

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K12242

研究課題名（和文）イオン液体型架橋の相互作用を制御した自己修復性リグニンスルホン酸樹脂の開発

研究課題名（英文）Lignin sulfonic acid-based self-healing materials via bridging by using an ionic liquid-type dication

研究代表者

高橋 憲司（Kenji, Takahashi）

金沢大学・自然システム学系・教授

研究者番号：00216714

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：リグニンスルホン酸に含まれるスルホン酸基に対してイオン液体のカチオンで架橋構造を形成させ、新規材料を開発した。はじめに、架橋剤であるホスホニウム系のジカチオンを新規に合成した。さらにそのジカチオンのアニオンを水酸化物アニオンとし、リグニンスルホン酸と混合することで容易に複合体を作製することができた。小さな傷であれば加熱によって修復できることが分かった。

研究成果の概要（英文）：Lignin sulfonic acid was bridged via ion bonds by using ionic liquid-type dications and a new material was developed. First, we developed a novel phosphonium-type dication as an agent for bridging. The composite of lignin sulfonic acid and the dication was prepared just by mixing them. Small scratches were healed by heating.

研究分野：グリーンケミストリー

キーワード：リグニン イオン液体 バイオリファイナリー

1. 研究開始当初の背景

亜硫酸法によるパルプ製造工程で副産物として大量に生じるリグニンスルホン酸(図1)は現在、ほとんどが燃料として使われている。その原因は、リグニンスルホン酸は反応性に乏しく材料化しづらいことにある [リグニン利用の最新動向、2013年、CMC出版]。そこで、リグニンスルホン酸の機能性材料化への展開が強く求められている。

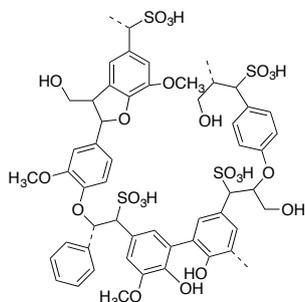


図1 リグニンスルホン酸の構造

2. 研究の目的

我々はこれまでイオン液体を用いたバイオリファインリーを行ってきた[例えば、K. Ninomiya, K. Takahashi et al., *Bioresour. Technol.*, 2012, 103, 259.]. イオン液体は常温で液体の有機塩であり、効率よくリグニンを抽出できる。また2014年に我々は、イオン液体を用いて植物バイオマスから効率よくリグニンを抽出し、そのまま1ポットでのリグニンのエポキシ樹脂化に成功している。そこで次に、工業的プロセスで生じるリグニンスルホン酸の有効活用への道を開拓しようと考えた。しかし、リグニンスルホン酸は反応性に乏しく、エポキシ基は導入困難であった。そこで、リグニンスルホン酸が含んでいる多量のスルホン酸基に注目し、イオン性の架橋剤を用いることを考えた。用いるイオ

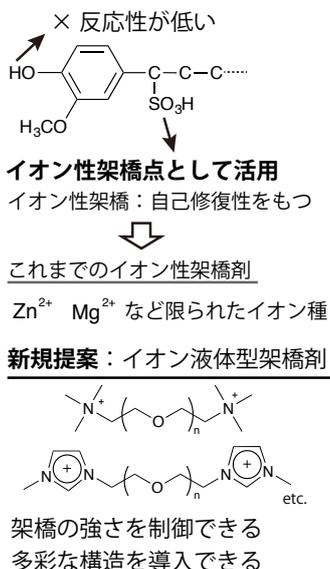


図2 本研究のストラテジー

ン性架橋剤としては、申請者がリグニン溶媒として利用していた「イオン液体型」のものが適していると発想した(図2)。イオン液体はリグニン溶媒として使えることからリグニンと親和性が高いと考えられる。加えて、有機イオンであることから様々な構造(オリゴエーテルなどのソフトセグメント)を容易に導入できることも大きなメリットである。そこで本研究においては、図3に示すようなイオン液体型のジカチオンを作製し、リグニンと複合化することで自己修復性の材料の作製を試みた。

3. 研究の方法 (図3)

ジエチレングリコール-2-クロロエーテルにヨウ化ナトリウムを2.2等量加え、アセトン中、70℃で20時間反応させた。これによりエーテルの両末端のクロロ基がヨード基に変換され、エーテルの反応性を上げることができた。次にヨード基をもったエーテルにトリヘキシルホスフィン(3)を3等量加え、アセトン中、90℃で24時間還流した。得られたホスホニウム型のイオン液体をアニオン交換することによりヒドロキシアニオンを有するジカチオンを得た。

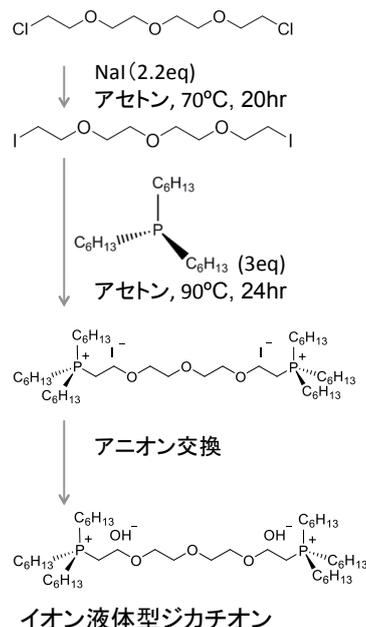


図3 合成スキーム

4. 研究成果

リグニンスルホン酸/ジカチオン複合体は、リグニンスルホン酸とジカチオンを混合し、乾燥させることで作製した。ジカチオンによる分子間の結合を確認するために、樹脂の水溶性の変化を調べた(図4)。リグニンスルホン酸とリグニンスルホン酸/ジカチオン複合体とアルカリリグニン/ジカチオン複合体の三つの樹脂を超純水中に浸け、3時間後に観察した。リグニンスルホン酸はジカチオンと

複合化させることにより、水に溶けなくなることが確認された。またジカチオンと結合できないアルカリリグニン/ジカチオン混合物は水中へ一部溶解した。したがって、リグニンスルホン酸分子間がジカチオンによりつながっていることが示唆された。



図4 リグニンスルホン酸、リグニンスルホン酸/ジカチオン複合体、アルカリリグニン/ジカチオン混合物の水への溶解性

熱可塑性について、融点測定装置を用いて目視にて確認した(図5)。リグニンスルホン酸とジカチオンの混合比を変化させて、0:1から1:0までの7パターンの樹脂を作製した。図5に記載されているこれらの混合比はリグニンスルホン酸に含まれるスルホ基のモル数とジカチオンに含まれるヒドロキシアニオンとのモル数の比である。リグニンスルホン酸は加熱しても軟化することなく、200℃で炭化した。またイオン液体は室温でも高温でも液体であった。リグニンスルホン酸/ジカチオン複合体については、加熱前は固めの樹脂であったのに対し、120℃から150℃の間で全て軟化した。また軟化した状態から室温まで冷却すると、全て元の硬さまで硬化した。またこの現象は3回反復して行うことができ、これらの複合体は熱可塑性をもっていることが確認された。

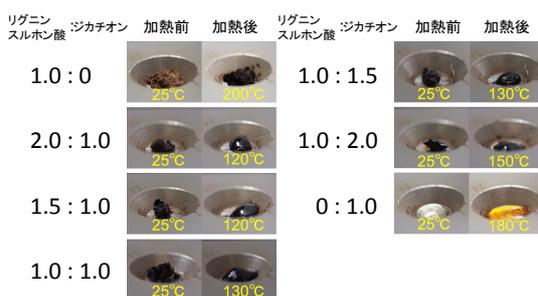


図5 様々な混合比におけるリグニンスルホン酸/ジカチオン複合体の熱可塑性の確認

リグニンスルホン酸/ジカチオン複合体は熱によって細かい傷が修復されることが分かっている。詳細な自己修復性についてはさらに今後検討していく。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- 1) Kosuke Kuroda*, Ken Inoue, Kyohei Miyamura, Heri Satria, Kenji Takada, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, Efficient hydrolysis of lignocellulose by acidic ionic liquids under low-toxic condition to microorganisms, *Catalysts*, 7, 108 (2017) DOI: 10.3390/catal7040108 (査読有り)
- 2) Kosuke Kuroda*, Kai Shimomura, Tatsuo Ishijima, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, Effective Dissolution of Biomass in Ionic Liquids by Irradiation of Non-thermal Atmospheric Pressure Plasma, *Aust. J. Chem.* 70, 731-734 (2017) DOI: 10.1071/CH16554 (査読有り)

[学会発表] (計2件)

- 1) ○K. Kuroda, K Miyamura, H. Satria, Y. Tsuge, K. Ninomiya, K. Takahashi, "Extremely biocompatible cellulose solvents: what is the key structure of ionic liquids to satisfy both low toxicity and cellulose dissolution ability?", The 97th Annual Meeting of The Chemical Society of Japan-Asian International Symposium, Tokyo, Japan, 16-19th, March. 2017 **Invited**
- 2) ○酒井啓基・黒田浩介・仁宮一章・高橋憲司、「リグニンスルホン酸の熱可塑性樹脂化へ向けたイオン液体型架橋の提案」、第6回イオン液体討論会、同志社大学今出川キャンパス、2015年10月26~27日

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 憲司 (Kenji TAKAHASHI)

金沢大学・自然システム学系・教授

研究者番号: 00216714

(2) 研究分担者

黒田 浩介 (Kosuke KURODA)

金沢大学・自然システム学系・特任助教

研究者番号: 10748891

仁宮 一章 (Kazuaki NINOMIYA)
金沢大学・新学術創成機構・准教授
研究者番号：10379125

遠藤 太佳嗣 (Takatsugu ENDO)
金沢大学・自然システム学系・特任助教
研究者番号：50743837

覚知 亮平 (Ryohei KAKUCHI)
金沢大学・自然システム学系・特任助教
研究者番号：00743816

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：

(4) 研究協力者 ()