

Transesterification of Lignocellulosic Biomass Using Ionic Liquids

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2019-07-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/00054655

This work is licensed under a Creative Commons
Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0
International License.



学 位 論 文 要 旨

Transesterification of Lignocellulosic Biomass Using Ionic Liquids

イオン液体を用いたリグノセルロース系バイオマスのエステル交換反応

金沢大学大学院自然科学研究科
自然システム学専攻

学籍番号： 1624062004

氏 名： 鈴木 栞

主任指導教員名： 高橋 憲司 教授

提出年月： 2019 年 1 月 9 日

Abstract: Cellulose triacetate was synthesized by a transesterification reaction of mild-acid pretreated lignocellulosic biomass with a stable acetyl donor of isopropenyl acetate in an ionic liquid (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, [Emim][OAc]), which enabled a complete dissolution of lignocellulose as well as an organocatalytic reaction. The homogeneous acetylation of pretreated bagasse (80 °C, 0.5 h) and subsequent precipitation process using methanol led to enriched cellulose triacetate with high degree of substitution (DS: 2.98) and glucose purity (~ 90%) along with production of lignin acetate. In the similar transesterification reactions, cellulose with both primary and secondary alcohols exhibited higher reactivity than xylan-based hemicellulose with only secondary alcohols. Interestingly, [Emim][OAc] better catalyzed the acetylation of such aliphatic hydroxyl groups than phenolic hydroxyl groups of lignin, despite of the inherently higher reactivity of phenol than alcohols. This contradiction was caused by another catalytic ability of [Emim][OAc] for a selective deacetylation of aromatic acetate. Consequently, these multifunction of [Emim][OAc] allowed a selective acetylation of aliphatic hydroxyl groups of lignin while phenolic hydroxy groups remained intact. Furthermore, the homogeneous transesterification in [Emim][OAc] was further applied to a direct conversion of bagasse with a mixed-bonding of decanoyl and acetyl groups into a functional lignocellulosic plastic with excellent thermal processability and mechanical property.

緒言

近年、地球温暖化の抑制や枯渇性資源の使用削減を推進すべく、カーボンニュートラルな特性を有し、非可食性の再生可能資源であるリグノセルロース系バイオマス(リグノセルロース)の活用が求められている。最も汎用な工業利用法は、リグノセルロースからセルロースを抽出するパルプ化である。リグノセルロースやセルロースは強固な分子内・分子間水素結合網を有するため、汎用溶媒に難溶性である。そのため、パルプ化工程では高温・高圧・強アルカリ条件下、ヘミセルロースやリグニンを溶出させることによって、高純度のセルロースパルプを製造している。また、セルロースの豊富な水酸基をアセチル化することによって、汎用なバイオマスプラスチックである酢酸セルロースに変換される。工業的なアセチル化工程では、難溶性のセルロースに対して、硫酸・酢酸・無水酢酸を用いた不均一反応によってセルロースの全水酸基をアセチル化した後、加水分解を行うことによって置換度(アセチル化率)の調整が行われる。リグノセルロースから酢酸セルロースを製造するための一連の工程は腐食性試薬を使用した過酷な条件を要し、非効率的である。さらに、貴重な芳香族高分子であるリグニンの有効利用は近年、大きな課題とされている。

そこで本研究では、常温常圧で液体状の有機塩であるイオン液体の利用に着目した。なかでも、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム酢酸塩([Emim][OAc])は水素結合受容性の高い酢酸アニオンを有するため、温和な条件下でリグノセルロースを可溶である。さらに、酢酸アニオンは求核性を有するため、セルロース水酸基に対するエステル交換反応の触媒として機能することが知られている。均一系の反応であるため、硫酸触媒や無水酢酸などの腐食性試薬を用いることなく、温和な条件下でエステル化が進行し、置換度の制御も容易である。

本研究の目的は、簡便で効率的な低環境負荷型のバイオマス変換プロセス、およびリグノセルロース由来の機能性プラスチックの開発である。基礎科学的な知見を集積すべく、第1章では [Emim][OAc]

を用いたリグノセルロース系バイオマスのエステル交換反応によって得られる材料の特性解析を、第 II 章では各成分の反応性調査とその制御を行った。第 III 章では主反応・副反応を含めた反応系全体の反応機構を解明した。第 IV 章では応用として、リグノセルロース系バイオマスの特性を生かした熱溶解成形性と機械的強度を兼ね備えた機能性材料の開発を試みた。

実験方法 (第 I 章)

バガスの直接アセチル化と多糖類・リグニン由来誘導体の分離

粒径 250 μm 以下のバガス 0.60 g を [Emim][OAc] 10 g に添加し、真空乾燥した後、ジメチルスルホキシド(DMSO) 15 mL を加え、Ar 雰囲気下、110 $^{\circ}\text{C}$ 、16 時間の加熱撹拌によって、完全に溶解した。温度を 80 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、過剰量のイソプロペニルアセテート(IPAc) 20 mL を加え、30 分間反応を行った(0.33 g, 単離収率: 48%)。反応溶液を多量のメタノールに滴下し、析出した多糖アセチル誘導体(PSAc)を濾別し、クロロホルム可溶分を回収した。一方、メタノール濾液は濃縮・精製した後、多量の精製水を用いた再沈殿操作によって、酢酸リグニン(LigAc)を回収した(0.14 g, 単離収率: 72%)。

希硫酸前処理バガスのアセチル化による高純度な酢酸セルロースの合成

3.0 g のバガスを 3.0 mol L⁻¹ の硫酸水溶液に浸漬させた後、PTFE 製の耐圧容器に移し、回転型オーブンで 160 $^{\circ}\text{C}$ 、20 分間加熱した。室温まで冷却した後、反応溶液から前処理バガスを濾別し、十分に精製水で洗浄し、減圧乾燥した(1.8 g)。前処理バガス 0.60 g のアセチル化及び多糖類・リグニン由来誘導体の分離工程はバガス同様であり、メタノール不溶分として酢酸セルロース(CelAc, 0.42 g, 単離収率: 61%)を、メタノール可溶分として酢酸リグニン(LigAc, 0.20 g, 単離収率: 82%)を得た。

結果と考察 (第 I 章)

酢酸セルロースの簡便かつ温和な合成法の確立を目的とし、[Emim][OAc]を使用してバガスの直接アセチル化を行い、PSAc 及び LigAc をメタノールへの溶解性の差を利用して分離した。得られた各誘導体の ¹H NMR スペクトルを図 1 に示す。メタノール不溶分として得られた PSAc は多糖骨格、及びアセチル基に基づく化学シフトを示したことから、主成分は CelAc 及び酢酸ヘミセルロース(HemiAc)であることが示唆された。メタノール可溶分として得られた LigAc はリグニンの芳香環、及びアセチル基由来の化学シフトを示した一方、多糖骨格に起因する明瞭なピークは検出されなかった。PSAc および LigAc のアセチル化率を算出したところ、98%及び 79%であった。以上の結果から、バガスに含まれる多糖及びリグニンは効率的にアセチル化された後、メタノールを用いた再沈殿によって PSAc と LigAc を容易に分離可能であることが示された。

続いて、バガスに含まれるヘミセルロースを選択的に加水分解した前処理バガスを出発原料として上述の合成・分離操作を行うことによって、高純度の CelAc の合成を試みた。前処理バガスのアセチル化後、メタノール不溶分として得られた CelAc の ¹H NMR スペクトルを図 2 に示す。セルロースの 6, 2, 3 位のアセチル基、セルロース骨格由来の化学シフトが明瞭に観測された一方、ヘミセルロース骨格に基づく化学シフトが完全に消失したことから、高純度な CelAc の合成を確認した(アセチル化率: 98%)。バガス由来 PSAc の組成はセルロース 60%、ヘミセルロース 29%であった一方、前処理バガス由来 CelAc の組成はセルロースが 91%に増加し、ヘミセルロースは 0.5%に減少した。CelAc の分子量分布(1.3 $\times 10^6$ gmol⁻¹, \bar{M}_w : 14)は PSAc (\bar{M}_w : 1.3 $\times 10^6$ gmol⁻¹, \bar{M}_w : 15)とほぼ同等であったことから、希硫

酸前処理はバガスに含まれるセルロースの分子量低下をもたらすことなく、続くメタノールへの再沈殿操作を経て、高純度かつ良好な収率での酢酸セルロース及び酢酸リグニンの分離・回収を可能とした。(参考論文参照)

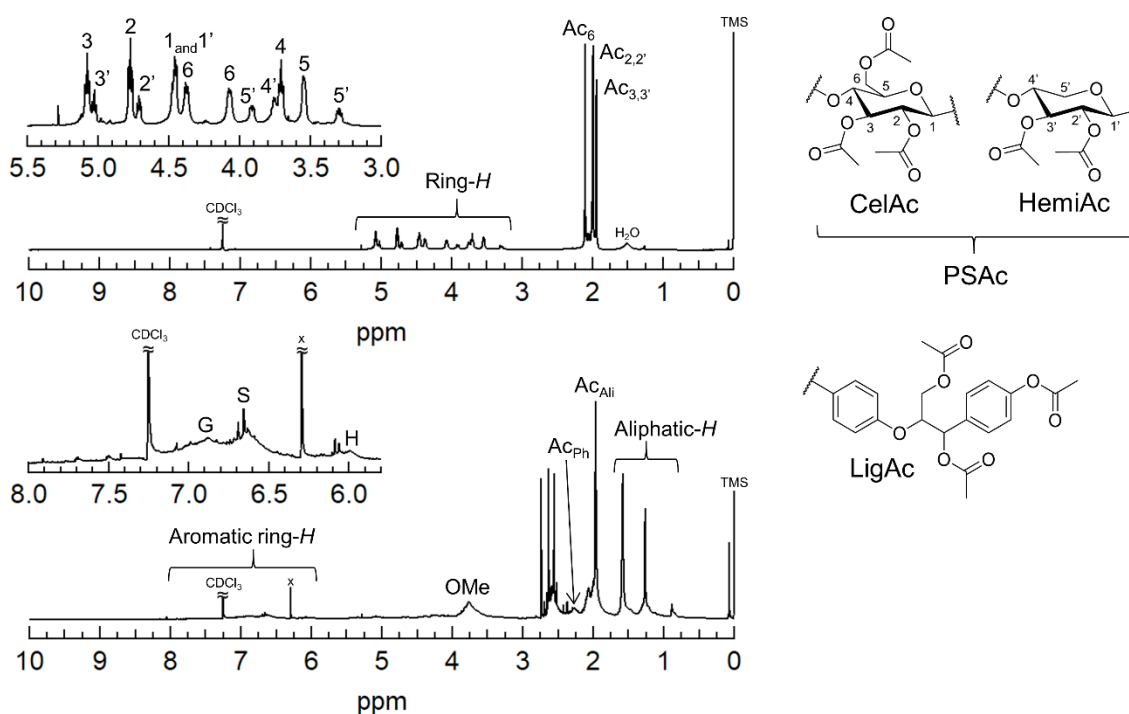


Figure 1 ¹H NMR spectra of PSAc in methanol-insoluble fraction (top) and LigAc in methanol-soluble fraction (bottom), which were synthesized from bagasse.

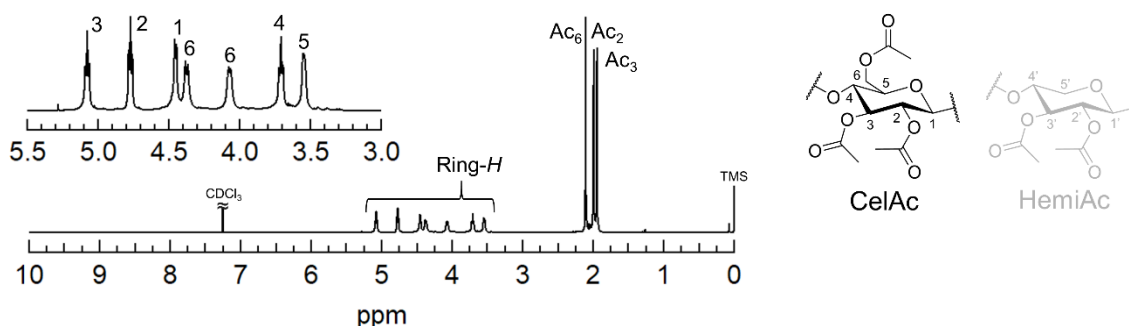


Figure 2 ¹H NMR spectrum of CelAc derived from mild-acid pretreated bagasse.

実験方法 (第II章)

セルロース・キシランのアセチル化

セルロース(Avicel®) 0.60 g またはヘミセルロースの主成分であるキシラン(ブナ材由来)のアセチル化(50-80 °C, 5-180 分間)を Experimental I と同様の手順で行った。反応後、メタノールへの再沈殿によって、CelAc または酢酸キシラン(XylAc)を回収した。アセチル化率は、各生成物中の未反応水酸基をベンゾイル化した後、¹H NMR の積分比から算出した。

リグニンのアセチル化

コリン酢酸/DMSO 処理を施したバガスの酵素糖化残渣リグニン(ILE リグニン) 0.60 g のアセチル化

(25–80 °C, 5–60 分間)を Experimental I と同様の手順で行った。リグニン由来誘導体の分離工程はバガス同様であり、メタノール濾液から LigAc を回収した。アセチル化率は生成物中の未反応水酸基を重リン酸化した後、³¹P qNMR の積分比から算出した。

バガスの直接アセチル化とアセトン・メタノールを用いた段階的な各成分由来誘導体の分離

バガス 0.60 g のアセチル化(50 °C, 2, 3, 4 h)を Experimental I と同様の手順で行った後、反応溶液を 200 mL のアセトンに滴下し、析出した HemiAc(0.30, 0.14, 0.16 g, 単離収率:116, 52, 62%)を濾別した。アセトン濾液を濃縮し、多量のメタノールを用いた再沈殿によって CelAc(0.31, 0.47, 0.43 g, 単離収率: 79, 118, 108%)を回収し、メタノール濾液から LigAc(0.11 g, 単離収率: 85, 84, 85%)を回収した。

結果と考察 (第 II 章)

酸やハロゲン系溶剤を使用しない、より低環境負荷な酢酸セルロースの精製プロセスを実現すべく、バガスに含まれるセルロースとヘミセルロースのアセチル化率を制御し、アセトンへの溶解性に差を作る分離プロセスを考案した。そこでまず、アセチル化率の制御にあたり、バガス中の各成分の[Emim][OAc]/DMSO 混合系における均一系エステル交換反応における反応性を調査した。

図 3 にセルロース及びキシランのアセチル化率の温度・時間依存性を示す。60–80 °C の温度条件下では、セルロース、キシラン双方のアセチル化率は 1 時間以内に 95%を上回り、良好な反応性が示唆された。一方、反応温度を 50 °C に低下させたところ、セルロースとキシランのアセチル化速度に明瞭な相違が観測され、1 級アルコールを有するセルロースの優位性が示された。

各反応条件下にて得られた置換率(DS)の異なる CelAc 及び XylAc のアセトンに対する溶解性試験を行ったところ、DS: 2.5–2.8 の CelAc はアセトンに可溶であった一方、XylAc は DS に関わらず微溶もしくは不溶であった。つまり、バガスの直接アセチル化の反応条件を 50 °C に設定した場合、セルロースは比較的良好に反応しアセトン可溶となる一方、キシランを主成分とするヘミセルロースのアセチル化は緩やかに進行し、アセトン不溶分として分離が可能であることが示唆された。

多糖類と異なり、リグニンは分子内に脂肪族水酸基(AliOH)、芳香族性水酸基(PhOH)、及びカルボキシル基(COOH)の 3 種類の水酸基を有する。図 4(左)に全水酸基の変換率の反応温度・時間依存性を示す。[Emim][OAc]/DMSO 混合系は室温(25 °C)でのアセチル化をも可能とし、温度の増加に伴い全水酸基の変換率が増加した。80 °C の温度条件下では、反応時間 5 分で全水酸基の変換率が飽和に達し、最大変換率は 79%にとどまり、PhOH 及び COOH の低変換率(図 4, 右)が原因であることが示唆された。しかしながら、LigAc^{LE-lig}の全水酸基の内、約 7 割が AliOH であることにくわえ、比較的低分子であるため、アセトンや DMSO などの有機溶媒に対する溶解性は比較的良好であった。

以上の検討を踏まえ、バガスの直接アセチル化(50 °C, 2–4 h)を行った後、アセトン及びメタノールを用いた三成分由来誘導体の分離を試みた。アセトン可溶かつメタノール不溶分として得られた CelAc は、反応時間の延長に伴いセルロース純度が 76%から 84%に増加した。反応条件や精製法に対する改善の余地が示唆されたが、50 °C の温和な条件下によって得られたバガス由来の多糖アセチル誘導体はアセトンへの再沈殿操作によって、酢酸セルロースと酢酸ヘミセルロースをある程度分離可能であることが示された。

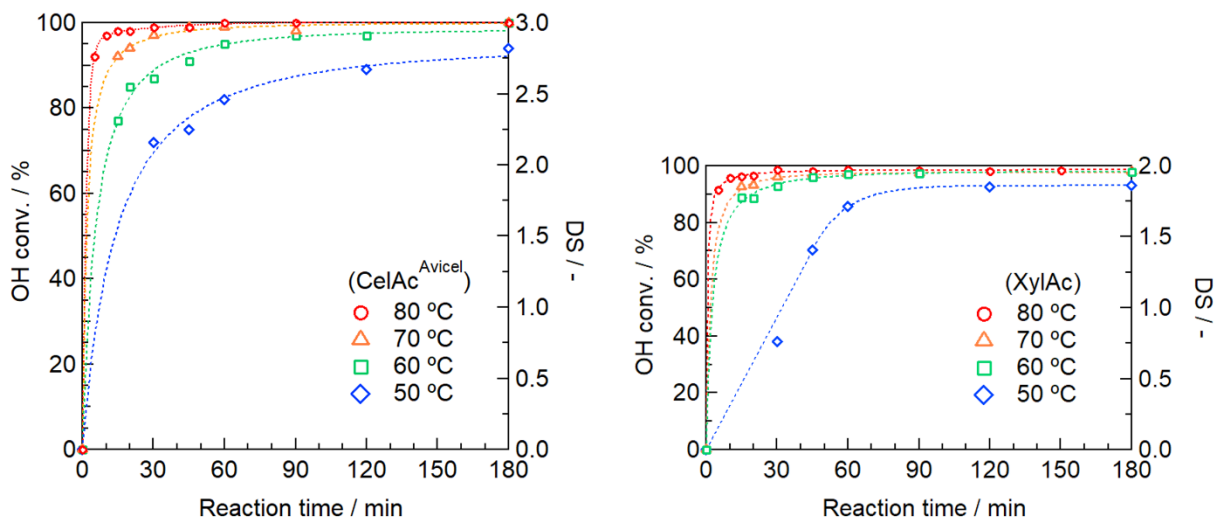


Figure 3 OH conv. and DS of CelAc^{Avicel} (left) and XylAc (right) at 50–80 °C for 5–180 min.

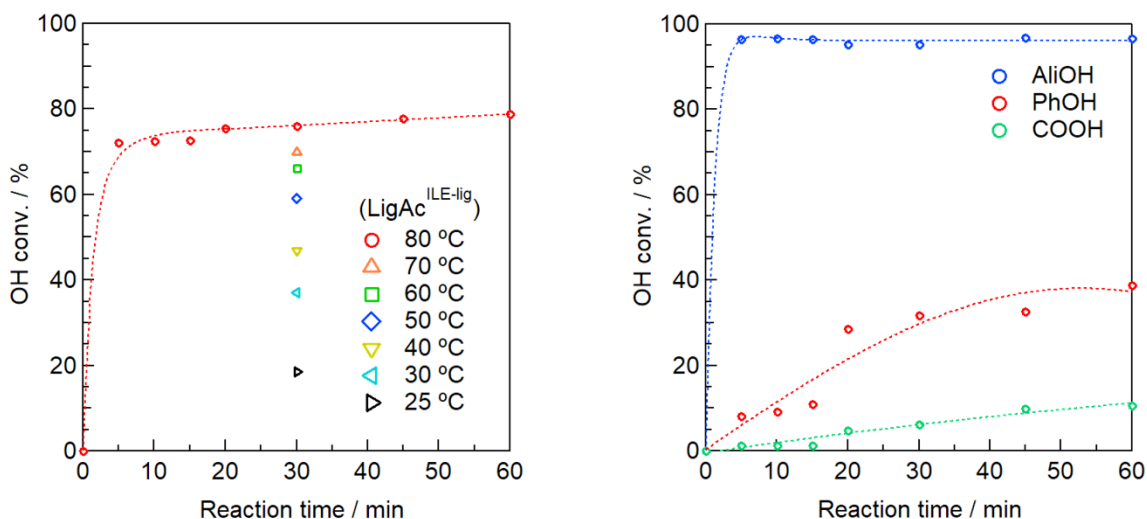


Figure 4 Conv. of total OH of LigAc^{ILE-lignin} at 25–70 °C for 30 min and at 80 °C for 5–60 min (left) and the detail conv. of AliOH, PhOH, and COOH of LigAc^{ILE-lignin} at 80 °C for 5–60 min (right).

実験方法 (第 III 章)

モデル低分子化合物を用いたエステル交換反応の *in situ* ¹H NMR 解析

フェノール及び2-フェネチルアルコール(2-PA) (各 0.64 mmol), 両者の等量混合物(各 0.64 mmol)を DMSO-*d*₆ 1.5mL に溶解し, 1 当量の[Emim][OAc] (0.64 mmol) 及び 1 当量の IPAc またはフェニルアセテート(PhOAc) (各 0.64 mmol) をエステル化剤として添加し, 80 °C, 10 時間または 24 時間加熱した。アセチル化率及びエステル化剤の減少率は *in situ* ¹H NMR の積分比から算出した。

クラフトリグニンの脂肪族水酸基の選択的アセチル化

クラフトリグニン 6.0 g を [Emim][OAc] 100 g に添加し, 真空乾燥した後, DMSO 150 mL を加え, Ar 雰囲気下, 110 °C, 2 時間の加熱攪拌によって完全に溶解した。温度を 80 °C に設定し, リグニンの AliOH に対して 3 当量の IPAc 5.3 mL を加えてアセチル化(1 時間)を行った。続けて, リグニンの PhOH に対して 2 当量の精製水 0.74 mL を添加し, 芳香族性アセチル基の脱アセチル化(1 時間)を行った。反

応溶液を急冷した後、多量の多量の精製水を用いた再沈殿操作によって、選択的アセチル化クラフトリグニン(LigAc^{Selective})を回収した(5.4 g, 単離収率: 84%).

比較のため、クラフトリグニンの全水酸基に対して 50 当量の IPAc 220 mL を使用し、80 °C, 1 時間アセチル化を行い、同様の回収手順によって、アセチル化クラフトリグニン(LigAc^{Full})を調整した。

結果と考察 (第 III 章)

リグニンの芳香族水酸基の低置換率の原因解明を目的とし、PhOH 及び AliOH のモデル低分子化合物としてフェノール及び 2-PA のアセチル化反応(80 °C, 10 時間)を in situ ¹H NMR によって解析した (図 5, ○). 2-PA は緩やかなアセチル化率の増加傾向を示した一方、フェノールのアセチル化は急速に進行した後、IPAc の減少に伴いアセチル化率が低下する現象が観測された。つまり、PhOH は本質的に AliOH よりも高い反応性を有する一方、[Emim][OAc]の PhOAc に対する選択的な脱アセチル化触媒作用が PhOH 変換率の低下をもたらしたことが示唆された。(副論文参照)

[Emim][OAc]の AliOH 及び PhOH に対するアセチル化触媒能と PhOAc に対する脱アセチル化触媒能を利用することによって、リグニン中の脂肪族水酸基の選択的なアセチル化が可能ではないかと考えた。まずモデル実験として 2-PA とフェノールの等量混合物を調整し、2-PA に対して 1 当量の IPAc を添加し、同様に in situ ¹H NMR を用いて両者のアセチル化挙動を観測した(図 5, ●). 予想通り、80 °C, 24 時間の加熱後の 2-PA 及びフェノールのアセチル化率は 98.8%及び 0.4%であり、選択的なアセチル化を実現した。興味深いことに、2-PA 単体の場合と比較すると、添加した IPAc 濃度は同量であるにも関わらず、等物質量のフェノールが共存した場合、2-PA のアセチル化が加速することが示された。この傾向は、反応性に富むフェノールと IPAc が反応初期において急速に反応し、生成した PhOAc が IPAc よりも高活性なエステル化剤として機能したことを示唆する。その検証として、80 °C, 10 時間の加熱条件下、2-PA に対して 1 当量の PhOAc または IPAc をエステル化剤として使用した際の 2-PA のアセチル化率、及びエステル化剤の減少率を比較した(図 6)。PhOAc

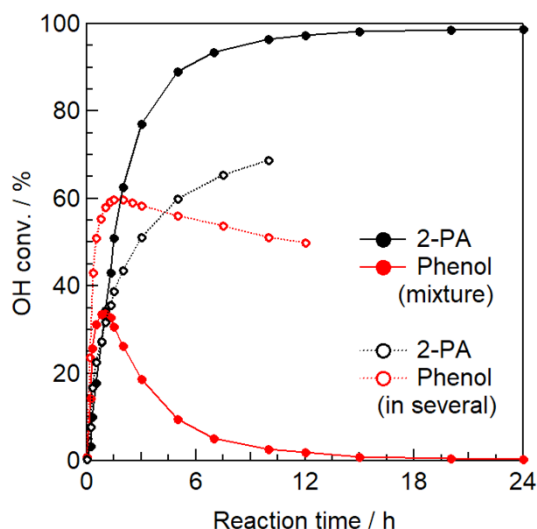


Figure 5 OH conv. of a molar equivalent mixture of 2-PA and phenol with IPAc (1 eq./[2-PA]) as an acetyl donor in [Emim][OAc] (1 eq./[2-PA]) and DMSO-*d*₆ at 80 °C 24 h, compared with results in the similar reactions of phenol and 2-PA in several

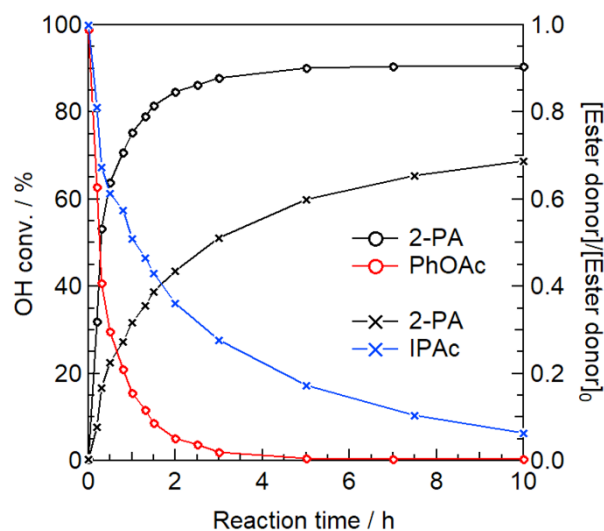


Figure 6 OH conv. of 2-PA with PhOAc or IPAc (each 1 eq./[2-PA]) as acetyl donors in [Emim][OAc] (1 eq./[2-PA]) and DMSO-*d*₆ at 80 °C for 10 h

は IPAc よりも迅速に 2-PA と反応し、2-PA のアセチル化速度の顕著な増加が明らかとなった。以上の結果から推察すると、リグニンは分子内に AliOH 及び PhOH を有するため、仮に添加する IPAc を極少量とした場合においても、PhOH から効率的に生成される PhOAc を経由して、AliOH のアセチル化が迅速に進行することが予想される。良好な反応速度を維持したままエステル化剤の少量化が実現されれば、プロセス自体のタイムコストパフォーマンスや廃棄物削減の面で有利であることにくわえ、副反応の抑制やアセチル化の選択性の向上も期待できる。

パルプ工程の副生成物として得られるクラフトリグニンは、過酷な反応工程に伴い低分子化や縮合するため、天然のリグニンの 3-5 倍程度の PhOH を有する。そこで、上述のモデル実験を応用し、クラフトリグニンの全水酸基に対して僅か 1.2 当量(3 eq./[AliOH])の IPAc を使用し、80 °C、総計 2 時間の反応によってクラフトリグニン中の選択的アセチル化を行ったところ、AliOH の変換率は 99.5%を示した一方、PhOH の変換率は 10.8%であった。留意すべき点は、リグニンの変換率の算出は水酸基の減少率から概算された数値であり、アセチル化に限らず、分子内の縮合によって消失した PhOH 量も変換率に含まれる。LigAc^{Selective} の ¹³C NMR スペクトル(図 7)において、芳香族性アセチル基のカルボニル炭素(C=O_{Ph})及びメチル炭素(CH₃Ph)に基づく明瞭な化学シフトが観測されなかったことから、脂肪族アセチル基の選択的なアセチル化を確認した。得られた LigAc^{Selective} は LigAc^{Full} 同様に、有機溶媒に対する良好な溶解性及び熱溶融性(ガラス転移温度: 108 °C, 熱流動開始温度: 127 °C)を発現した。反応性に富む PhOH を多く有するため、毒性の高いフェノール樹脂を代替する環境かつ人体に優しい熱硬化性樹脂への応用や、リグノセルロース系バイオマス中のリグニン生来の機能を反映した接着剤や相溶化剤など、機能性材料としての発展が期待される。

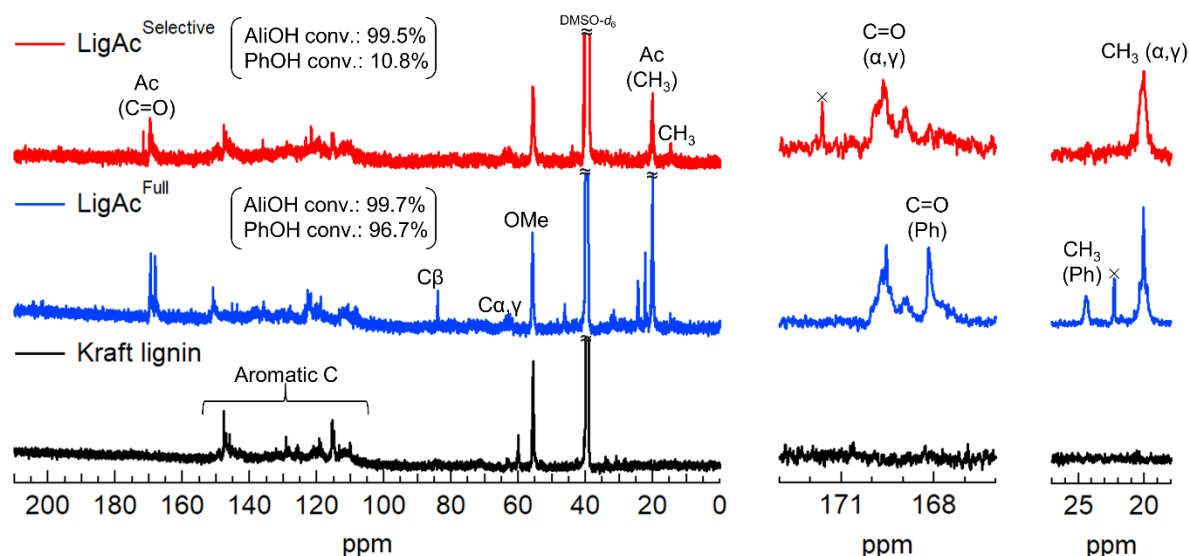


Figure 7 ¹³C spectra of LigAc^{Selective}, LigAc^{Full}, and Kraft lignin measured in DMSO-*d*₆ at 70 °C.

実験方法 (第 IV 章)

バガスの二段階エステル交換反応による長鎖/短鎖混合エステルの導入

バガス 6.0 g を [Emim][OAc] 100 g に添加し、真空乾燥した後、DMSO 150 mL を加え、Ar 雰囲気下、110 °C、16 時間の加熱攪拌によって完全に溶解した。温度を 80 °C に設定し、バガスの全水酸基量に

対して 0.25 当量のビニルデカノエート 4.2 mL を加えてデカノイル化(30 分間)を行った後、過剰量の IPAc 200 mL を加えてアセチル化(1 時間)を行った。反応溶液をアセトンに滴下し、アセトン不溶の未反応物を除去した後、アセトン濾液を濃縮し、多量の精製水を用いた再沈殿操作によって、アセチル化デカノイル化バガス(BagAcDe)を回収した(9.5 g, 単離収率: 88%)。

比較のため、同様の反応を行い、アセトン不溶分を除去した後、再沈殿の溶液をメタノールに変更することによって、多糖類混合エステル(PSAcDe)及びリグニン混合エステル(LigAcDe)を合成した。出発原料をセルロースパルプ、もしくはキシランに変更することによって、セルロース混合エステル(CelAcDe)及びキシラン混合エステル(XylAcDe)も同様に合成した。

結果と考察 (第 IV 章)

Experiment(1)のバガスの直接アセチル化によって得られた PSAc は分子量が高く、HemiAc と CelAc の混合物であったため有機溶媒に対する溶解性や熱溶解性に乏しいといった難点を有していた。そこで熱溶解性の改善、及び有機溶媒に対する溶解性の向上を狙いデカノイル基などの長鎖エステル基の導入に着目した。過剰な長鎖エステル基の導入はセルロース系材料を軟質化し、機械的強度の低下をもたらす一方、アセチル基などの短鎖エステルと組み合わせる導入することにより、熱溶解性と機械的強度の両立が可能となる。さらに本研究では、リグノセルロース系バイオマスが本質的に有するヘミセルロース及びリグニンを天然の可塑剤として利用できないかと考えた。

リグノセルロース系バイオマス成分の組成が異なる試料を合成し、各成分が熱的・機械的特性に及ぼす効果を調査した。表 1 に、各生成物のアセチル基及びデカノイル基の置換率(DS_{Ac} , DS_{De}), 5%重量減少温度($T_{d-5\%}$), 熱溶解開始温度(T_{flow}), 曲げ強度, 曲げ弾性率を示す。[Emim][OAc]/DMSO 混合系における均一系エステル交換反応はエステル化剤の添加量による置換度制御が容易であり、アセチル基及びデカノイル基の比率が出発原料に関わらず概ね一致したことを確認した。

窒素雰囲気下における TG 測定において、CelAcDe は 349 °C の高い熱安定性を示したが、XylAcDe (237 °C) 及び LigAcDe (194 °C)は耐熱性が比較的低いことが示された。BagAcDe 及び PSAcDe の $T_{d-5\%}$ はそれぞれ 237 °C 及び 266 °C であったことから、XylAcDe と比較すると、LigAcDe はより顕著に樹脂の耐熱性の低下をもたらすことが示唆された。

定圧荷重条件下におけるフローテスターを用いた熱流動性測定では、BagAcDe 及び PSAcDe はどちらも高分子量体(M_w : $\sim 1.5 \times 10^6$ g mol⁻¹)であるにも関わらず、200 °C 未満の比較的低い温度領域において、良好な熱流動が観測された。図 8 に、フローテスター測定後に回収した試料の写真を示す。CelAcDe (M_w : 1.0×10^6 g mol⁻¹)は熱溶解時の粘度が高く、215 °C で熱流動を開始し、直径 1.0 mm のダイ穴から流出した直後に硬く凝集した一方、PSAcDe の T_{flow} は 195 °C に低下し、棒状の剛直で脆い成形体となった。BagAcDe は PSAc よりもさらに低い 160 °C で熱流動を開始し、熱加工性に優れる汎用な熱可塑性樹脂であるポリプロピレン(NOVATECH FY-6, T_{flow} : 180 °C)を上回る熱溶解特性を示した。さらに、得られた成形体は巻取りが可能な程に柔軟であった。なお、LigAcDe は室温下で軟質かつ粘着質であったため、正確な T_{flow} は測定困難であった。以上の結果を踏まえると、XylAcDe 及び LigAcDe どちらも CelAcDe に対する可塑剤として機能し、LigAcDe は熱流動開始温度のより顕著な低下をもたらすとともに、樹脂の柔軟性に寄与することが示唆された。

各生成物の T_{flow} を参考に、短冊形試験片を射出成形によって作製し、三点曲げ試験(N=5)から強度、

弾性率を測定した。熱流動特性と機械的強度はトレードオフの関係にあることが示唆されたが、BagAcDe はポリプロピレン(NOVATECH FY-6, 曲げ強度: 51 MPa, 弾性率: ~ 1600 MPa)と同等の曲げ強度, 弾性率を示したことから, 良好な熱溶融成形性と機械的強度を兼ね備えたバイオマスプラスチックであると言える。



Figure 8 Pictures of lignocellulose mixed esters in the form of strings, which were molded through flow tester using the die with 1.0 mm of hole diameter.

Table 1 Thermal and mechanical properties of lignocellulose mixed esters

Product	DS _{De} ^a / %	DS _{Ac} ^a / %	T _{d-5%} ^b / °C	T _{flow} ^c / °C	Flexural strength ^d / MPa	Flexural modulus ^d / MPa
BagAcDe	22	76	237	160	52±1	1639±41
PSAcDe	22	77	266	195	81±3	3000±101
CelAcDe	20	78	349	215	106±2	3478±84
XylAcDe	24	75	237	215	— ^g	— ^g
LigAcDe	22	64 ^e	194	~ 30 ^f	— ^g	— ^g

^a Determined by ¹H qNMR. ^b Measured by TGA under N₂ atmosphere (heating rate: 10 °C min⁻¹). ^c Measured by flow tester under a constant pressure of 4.9 MPa (heating rate: 3 °C min⁻¹). ^d Determined by a three-point bending test (bending speed: 5 mm min⁻¹, N=5). ^e Deacetylation of phenolic moieties catalyzed by [Emim][OAc] might result in increasing the content of unreacted PhOH groups. ^f OH content Not accurately determined because of the softening nature at r.t. ^g Not applicable due to the lack of enough thermal processability ($\Delta T_{d-5\%} - T_{flow}$).

総括

溶媒かつ触媒として機能するイオン液体[Emim][OAc]を用いたリグノセルロース系バイオマスの均一系エステル交換反応は, 腐食性試薬や酸触媒を利用することなく, 温和な条件下での簡便かつ効率的な材料変換プロセスを可能とした。多糖類(セルロース, ヘミセルロース)及びリグニン中の脂肪族性水酸基(1級・2級アルコール), 及びリグニン特有の芳香族性水酸基はエステル交換反応に対する反応性が異なることを発見した。混合物であるリグノセルロースの反応においても, 均一反応の利点を生かした精密な置換度制御が可能であることを実証した。さらに, 本反応系において, フェニルエステルはビニルエステルよりもエステル化剤として効果的であることを発見し, エステル化剤の少量化と反応時間の短縮による反応工程のさらなる効率化を実現した。また, リグノセルロース由来材料は, 組成やエステル基の種類・置換度によって物性が大きく変化する。特に, リグニンはその混入量に応じて材料全体の熱安定性や機械的強度の低下をもたらす一方, 良好な熱溶融成形性や柔軟性などの機能性を発揮することを発見した。これらの理由から, リグノセルロースを出発原料とした材料変換プロセスでは, 用途に応じた材料設計に対応可能であることが望ましく, 簡便な再沈殿操作による生成物の分離・精製, 再沈殿溶媒の選択によって組成(純度)を調整可能であることは本プロセスの特色である。[Emim][OAc]の再利用や大量合成を見据えた連続生産型プロセスへの応用などの課題は残ったが, リグノセルロース独自の機能を有する新規材料の開発と実用化に向けて, さらなる進展が期待できる。

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

Transesterification of Lignocellulosic Biomass Using Ionic Liquids

イオン液体を用いたリグノセルロース系バイオマスエステル交換反応

2. 論文提出者 (1) 所属 自然システム学専攻
 (2) 氏名 鈴木 栗

3. 審査結果の要旨（600～650 字）

非可食性の再生可能資源であるリグノセルロース系バイオマスは、石油資源代替としての利用が期待されている。主成分であるセルロースは、溶媒かつ触媒として機能するイオン液体を用いることでエステル交換反応が進行し、熱可塑化が可能である。しかし、リグノセルロースバイオマスは、セルロースやヘミセルロースなどの多糖類に加えて芳香族性ポリマーであるリグニンが物理的また化学的に絡合した複雑な構造を有しており、全成分を有効活用しうる化学変換法は未開発であった。このような背景のもと、学位申請者である鈴木栗氏は、溶媒かつ触媒として機能するイオン液体による均一系エステル交換反応をリグノセルロースに応用し、低環境負荷型の化学変換・分離精製プロセスを開発して樹脂の熱的・力学的特性を明らかにした。はじめに、バイオマス 3 成分を同時に高効率でアセチル化できる反応条件を明らかにした。また、有機溶媒に対する溶解性の差を利用して各成分のアセチル化物を高純度で分離するプロセスの開発にも成功した。さらに、リグニンモデル分子を用いて、脂肪族水酸基のアセチル化が芳香族性水酸基からのアセチル基転移反応によって迅速に進行することも新たに見出した。本技術をバイオマスの混合エステル化に応用することで他種類の混合エステル体の合成が可能であることを実証し、それらの熱的・力学的特性を明らかにした。これらの成果の持つ工学的意義は極めて高く、博士（工学）に値するものと判断された。

4. 審査結果 (1) 判定（いずれかに○印） 合格 ・ 不合格
 (2) 授与学位 博士（工学）