

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」  
平成11年度採択研究代表者

船岡 正光

(三重大学生物資源学部 教授)

## 「植物系分子素材の高度循環活用システムの構築」

### 1. 研究実施の概要

本研究は、地球生態系物質循環システムの始点に位置する森林資源を、複合体としての活用（木材工業）後、構成素材を機能性分子へと変換・解放し、新たに植物系分子素材工業を創成、最終的にポスト石油資源レベルまでカスケード的に長期循環活用するシステムの構築を意図している。

平成12年度においては、植物系分子素材の効率的フローを達成する要素技術となる相分離系変換システムに関し、システム構成機能環境媒体（フェノール誘導体および酸水溶液）のリサイクルシステムを組み込んだ新しい3相分離変換システムを構築、本システムを具現化する植物資源変換システムプラントを設計した。変換システムに対する植物系バイオマスの原料特性を解析し、個々のバイオマスに対応する最適変換条件を明確化した。

生態系長期循環資源であるリグニンを機能的に循環活用するため、リグニン分子内への機能変換素子の組み込みによる精密分子機能制御システムを開発した。さらに、誘導した機能制御リグニン素材（リグノフェノール）をマトリクスとする新規生物系機能材料を設計、その素材循環特性を解析した。リグニン資源循環活用システムにおける末端機能材料の一つとして、リグノフェノールの高密度炭素構造を活用する気体の精密分離膜、電磁波シールド材料を設計、その機能特性を考究した。

天然リグニンの生理機能開発と応用を意図し、活性の異なる各種リグノフェノール（ポリフェノール系）を合成、その構造と酵素固定化能、抗酸化能、血液凝固能に関し、基礎的に検討を加えた。分子内スイッチング素子を機能させることにより、リグニン素材の生体分子に対する生理機能を制御可能であることを確認した。さらにリグノフェノールを基材とする酵素による新しい機能性高分子合成システムについて考究した。

今後これらの基礎的知見をさらに発展、リンクさせ、植物資源を複合体レベルから分子素材レベルまで高度に循環活用するシステムの構築を目指す。

### 2. 研究実施内容

本研究は、Ⅰ『資源・変換システム解析グループ』、Ⅱ『機能性材料設計グループ』

プ』、Ⅲ『分子素材機能開発グループ』より構成されている。

#### I 『資源・変換システム解析グループ』

植物系分子素材の効率的フローを達成する要素技術となる相分離系変換システムに関し、システム構成機能環境媒体（フェノール誘導体および酸水溶液）のリサイクルシステムを組み込んだ新しい3相分離変換システムを構築した。システムは4工程より構成される：機能環境媒体によるリグニン溶媒和、過剰媒体分離、相分離系形成、素材変換、反応系分離。本システムにより反応系は3相に分離され、上層には未反応フェノールが抽出され、中相には変換リグニン素材（リグノフェノール）がベルト状に固相を形成する。さらに、下相には糖質を溶解した水相が分離する。下相は糖質区分を分離回収後、上相の回収フェノールとともに、次期バッチの相分離系変換処理（および工程）にて再利用する。さらに、本システムを具現化する植物資源変換システムプラントを設計、構築した。システムプラントは脱脂工程、リグニン溶媒和工程、相分離系変換工程、反応系分離工程、脱酸・洗浄工程、乾燥工程、抽出工程、精製工程、媒体回収工程より構成される。1バッチ5kgの植物体処理能力を有し、相分離系変換システム1段法、2段法いずれのプロセスにも対応する。現在三重大学キャンパス内にプラント建築中であり、2001年8月に完成予定である。

変換システムに対する植物系バイオマス（草本系、木本系）の原料特性を解析し、個々のバイオマスに対応する最適変換条件を解析した。木本系バイオマスの場合、素材変換効率は水系機能環境媒体の濃度に影響され、定量的分離には72%濃度の硫酸が必要であること、変換・分離速度は広葉樹でより高いことを認め、相分離系システムでの素材変換には細胞壁IPN（相互進入高分子網目）構造の解放がきわめて重要であることを確認した。

#### II 『機能性材料設計グループ』

リグニン資源をカスケード型に長期循環活用するため、1,1-bis(aryl)propane-2-O-aryl ether unitを分子内機能変換素子とするリグニン系高分子の新しい精密機能制御システムを開発した。活性フェノール核（活性素子）および安定フェノール核（安定素子）を機能制御ユニットとして保持したりグノフェノールを基材とする新しいリグニン系高分子高次構造制御システムを構築した。本システムにより、ネットワーク型、リニア型いずれのリグニン系高分子も構築可能であり、さらに両素子の分子内頻度を制御することにより、架橋密度等の精密制御が可能となる。

機能可変型リグニン素材をマトリクスとする循環型リグノセルロース系材料を構築した。リグノフェノールとパルプモールドを常温複合化すると、セルロース繊維の水素結合力とリグニン素材の凝集力により加圧成形工程なしに優れた機械

強度と耐水性が発現、さらに使用後、構成素材を完全分離、再構成することが可能となる。また、リグノフェノールをマトリクスとするセルロースとの複合成型体では、リグノフェノールの2次高次構造制御により成型体の物性を大幅に変換することが可能であり、さらに分子内スイッチング素子の組み込みにより材料に素材解放機能（循環特性）を付与し得る。

リグノフェノールの構造可変機能を活用し、バイオポリエステルと高度な構造マッチング特性を有する2次素材を誘導した。リグノフェノール変換体の複合化により、バイオポリエステルの結晶化が高度に抑制されるのみならず、素材に紫外線吸収能が付与され、さらに単純な溶媒抽出により複合素材は完全に分離される。リグノフェノール誘導体のタンパク質固定化特性、金属元素補足能を活用する新しい土壌内機能型生物材料を提案した。

リグノフェノールの高密度炭素構造を活用する高機能分子ふるい炭素膜および電磁波シールド素材を創製した。多孔質アルミナ支持体にリグノフェノールを繰り返し焼成することにより均一なコート膜が形成され、従来の高分子膜に比べて優れた気体分離性能を発現すること、酢酸ニッケルと炭酸ナトリウムを共添加し炭化処理することにより、高結晶炭素構造が形成され、実用レベルの電磁波シールド特性が発現することを確認した。

リグノフェノールの高分子特性を活用し、ポジ型フォトレジスト材料として多用されているジアゾナフトキノン（DNQ）/ノボラック系への展開を行った。リグノクレゾールにノボラック3核体を20%添加することにより、市販フォトレジスト材料に匹敵する性能が発現することを認めた。

生理活性型リグニン素材の合成に関し、弱酸性機能環境媒体を用いる新しい相分離系変換システムを構築した。本システムを活用することにより、自由形状に繰り返し成型可能で、しかも構成分子素材に再分離し得る新しいリグノセルロース系循環材料が誘導される。

### III 『分子素材機能開発グループ』

天然リグニンの生理機能開発と応用を意図し、活性の異なる各種リグノフェノール（ポリフェノール系）を合成、その構造と機能相関を解析した。

リグノフェノール、特にリグノポリフェノールは際だった酵素固定化能を有し、しかも固定化酵素は高い活性を保持していることを確認した。固定化特性はハイブリッド化素材の水酸基置換パターンと分子内配向に依存し、酵素固定化能は疎水的会合現象に基づくことを明らかにし、バイオリアクター構成素材としての新しいリグニン活用分野を提示した。さらに、リグノフェノールが血液凝固促進作用を発現すること、金属元素に対する選択吸着特性を有することも基礎的に確認した。

フェノール活性を増幅させたリグノフェノールの抗酸化特性に関し、POV法およびTBA法による検定を行った。リグノフェノールはBHA同等あるいはそれに勝る抗酸化特性を有すること、針葉樹系素材の効果が高いこと、さらに分子内機能変換素子を活用し分子機能を2次制御した素材で最大の抗酸化効果が発現することを確認した。

天然リグニン単独での酵素重合生は極めて低く、2次機能変換は困難であるが、一方リグノフェノールはペルオキシダーゼ酵素により効果的に重合化、不溶性ポリマーを形成することを認め、リグノフェノールを基材とする新しい構造制御型機能性ポリマー誘導システムを提案した。

### 3. 主な研究成果の発表（論文発表）

船岡正光：『みんなで学ぶ総合的学習 環境 <sup>しんりん</sup> 森林とリサイクル』、pp.1-35, 国土社（2000）

Nagamatsu Y. and M.Funaoka : Design and Application of Functionality Controllable Lignin - Based Materials, Transactions of Materials Research Society of Japan, Vol.25, in press (2001)

Uehara M., Y. Nagamatsu and M.Funaoka : Functionality Control of Lignocellulosics through the Phase-Separation System, Transactions of Materials Research Society of Japan, Vol.25, in press (2001)

Ohmae E., M. Funaoka and S. Fujita : Functions of Biopolyester - Lignophenol Composites, Transactions of Materials Research Society of Japan, Vol. 25, in press (2001)

船岡正光：『新素材が作り出す世界 森林資源 - 林業と合成化学工業をつなぐ物質 - リグニン - 』、AERAMook（朝日新聞社）「工学がわかる」、46-48（2001）

船岡正光：『森林資源の機能制御と高度循環活用システム』、木材工業Vol. 56, NO.4, 156-161（2001）

永松ゆきこ、船岡正光：『機能性リグニン系ポリマーの設計とその機能制御 - 各種 p - アルキルフェノールの天然リグニンハイブリット化効果とその二次機能変換特性 - 』、繊維学会誌Vol. 57, NO.2, 54-59（2001）

永松ゆきこ、船岡正光：『リグニン系循環型素材の設計と誘導 - CI - フェノール核を活用した循環型高次構造設計 - 』、繊維学会誌Vol.57, NO.3, 75-81（2001）

永松ゆきこ、船岡正光：『相分離システムにて誘導したリグニン系素材の機能コントロール - 分子内スイッチング素子の構造とその機能 - 』、繊維学会誌Vol. 57, NO.3, 82-87（2001）