

「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(木材)としての活用後、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13年度においては、リグノセルロース系複合体を分子レベルで精密にフローさせるための要素技術である相分離系変換システムについて、ベンチスケールの試験プラントを三重大構内に建設、その基礎的稼働試験を行った。システムを構成する水系および有機系機能環境媒体の特性コントロールによる複合素材の変換制御システムを考案するとともに、各種リグノセルロース系資源の分子素材原料としての特性、さらにそれらに対応する最適変換条件を解析した。

有機分子の生態系フローに高度に関与しているリグニンについて、その複合分子機能を逐次活用する新しい前進型精密活用システムを考究した。誘導した新素材リグノフェノールの分子構造分布パターンを詳細に解析するとともに、各種素材(炭水化物、バイオポリエステル、無機質、合成樹脂など)との複合機能、それにより発現する新たな特性を解析し、循環型分子集合化剤としてのリグノフェノールの特性と応用システムを検討した。

リグニン資源循環活用システムにおける最終ステップとして、その基本構成単位(1,1-bis(aryl)propane)の分子応答パターンを核交換法および熱的手法により解析し、最適な分子構造解法モードを明らかにした。リグノフェノールの高密度炭素骨格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。

リグニン素材の生理機能開発と生態系における機能的活用を意図し、その基本分子機能(フェノール活性、分子量、立体構造など)を分子内スイッチング素子により制御するとともに、それにより発現する酵素機能制御特性、抗酸化特性、金属元素吸着特性を解析した。生体触媒によるリグノフェノールの高分子構造制御システムについて基礎的に検討した。

今後は、上記各種研究をさらに発展させるとともに、結果を有機分子の流れとして融合させ、有機資源の循環基点である森林からの人間社会を経由するなめらかな分子素材循環システムの構築を目指す。

2. 研究実施内容

I 『資源・変換システム解析グループ』

リグノセルロース系複合体を構成分子素材に定量的に解放するとともに、リグニンを機能性分子素材(リグノフェノール)へと変換する相分離系変換システムについて、試験プラントの建設(2001年8月完成)とベンチスケールでの稼働試験を行った。システムプラントは、①脱脂工程、②リグニン溶媒和工程、③相分離系変換工程、④反応系分離工程、⑤脱酸・洗浄工程、⑥乾燥工程、⑦抽出工程、⑧精製工程、⑨媒体回収工程より構成され、これらはいずれも常温、常圧で機能する。1バッチ5kgの植物体変換能力を有し、相分離系変換システム1段法(リグニンの機能変換と抽出を同一媒体で行う)、2段法(リグニンの変換と抽出を異なる媒体で行う)いずれのプロセスにも対応する。システムのキーは、短時間に系の粘性が大きく変化する相分離処理をいかに効率よく達成するかにあるが、変形攪拌棒を2本装備し、反応層内を自転、公転する2軸攪拌システムにより効率よく変換が達成されることを確認した。反応系は、無孔式遠心機により有機層(未反応フェノール)、リグニンベルト、水槽(炭水化物)に分離され、遠心機内部に形成された未反応フェノール層はスキミングにより回収再利用され、さらに水相は分離後、拡散透析システムにより糖液と酸に分離される。

変換システムの効率化試験から、草本系リグノセルロースは、木本系と比較し低エネルギー処理で効果的に分子機能変換されること、GP(機械パルプ)は分子素材原料として非常に有効であること、相分離過程における超音波処理は素材変換と分離を著しく促進すること、さらに物理エネルギーの効果発現には細胞壁構造の膨潤が必須であることを明らかにした。

II 『機能性材料設計グループ』

天然リグニンの複合機能を逐次活用する新しいリグニン素材機能制御システムを考究した。システムのキーは、①天然リグニンの環境応答サイト(C1)の選択的制御、②リグノフェノール分子内に高頻度で存在する1,1-bis(aryl)propane-2-O-aryl ether unitの機能変換素子としての活用、③フェノール活性のブロッキングユニット(アルキルアリアルエーテル)の持続的機能発現ユニットとしての活用、である。

構成炭水化物およびリグニンの環境応答速度差を応用する新しいリグノセルロース系循環型プラスチック素材の誘導システムを考案した。相分離系変換過程における水系機能環境媒体の酸強度を制御し、炭水化物の加水分解を高度に抑制しつつリグニンのリグノフェノールへの変換を選択的に促進することにより、リグノセルロース系複合体はリニア系分子集合体へと変換され、優れた熱可塑性が発現する。

リグニンC1位導入フェノールの特性を制御することにより、高分子機能の異なるリグノフェノールを合成、その分子複合系マトリクスとしての機能を解析した。架橋機能を有するC1スイッチングフェノールを選択した場合、リグノフェノールは潜在的熱硬化型基材として機能し、一方スイッチング機能のみを有するC1フェノールを選択した場合、潜在的熱可塑性基材として機能する。分子内における両核の分布頻度あるいは両素材の複合比率の制御により、リグノフェノールをマトリクスとする

複合系の材料機能(強度、耐久性、リサイクル特性など)を精密に制御可能である。リグノフェノールは有機系素材のみならず無機質に対しても優れた結合能を有しており、たとえばタルクとの複合成型体は光沢のあるベージュカラーを呈し、優れた寸法安定性と耐水性を保持していた。しかし、単純な溶媒浸漬あるいはリグノフェノールのスイッチングにより複合体は容易に素材分離され、さらにこのリサイクル特性は両素材界面に膨潤性を有するセルロースを介在させることにより大幅に促進された。

リグノフェノールはセルロース誘導体との親和性に優れ、その複合化により分子間水素結合が断たれ著しく流動特性が改善、190 °Cにおいて一段の明確な相転移を示した。バイオポリエステル[p(3HB)]の場合、スイッチングによるリグノフェノール2次機能変換体の可塑効果が大きく、複合化により、フィルムの伸びはコントロールの20倍にも達し、さらにフィルムに優れた熱安定性と紫外線吸収能が付与された。

リグノフェノールの高密度炭素構造を活用する機能性分子ふり炭素膜および電磁波シールド用高結晶炭素の創製に関し、基礎的検討を行った。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ること、焼成温度の増加(700°Cまで)とともにマイクロ孔容積は増加するが、800°C焼成膜では膜の緻密化が進行し、マイクロ孔容積が減少すること、600°C、2時間焼成膜が最も優れた気体分離性能を示すことを明らかにした。さらに、リグニン炭の調製時ニッケルとともに助触媒としてナトリウム、カルシウムの添加が有効であること、カルシウムの助触媒機能はナトリウムより優れていることを確認した。

リグノフェノールのフォトレジスト材料への応用として、リグノフェノールを用いた感光膜の感光性能およびエッチング特性を解析した。3核体ノボラックの添加により耐エッチング性に優れたフォトレジストが得られ、ライン/スペースのパターンで30 μm幅まで再現可能である。

核交換系および熱的環境下で、エーテル結合系高分子であるリグノフェノールは従来のリグニンより容易にその構造が解放されること、C1結合フェノールが優先的に解放されること、その速度は芳香核塩基性に影響され、それとともにリグニン母体芳香核の遊離も促進されることを明らかにした。

III『分子素材機能開発グループ』

リグノフェノールを分子サイズにしたがって4分画し、その構造分布と機能パターンを解析した。リグノフェノールの約30%は画分 II(Mw 10,000)、約45%は画分 III(Mw 4,800)に分画され、低分子画分ほどC1結合フェノール核頻度は高く、高いフェノール活性を保持した。酵素固定化特性は低分子画分より高分子画分ほど高く、疎水性リグノフェノールの酵素親和性は、酵素との疎水会合により発現すること、C1フェノール核のフェノール活性は初期親和性に重要であり、その後疎水的会合により安定なリグノフェノール-酵素複合体が形成されることが示された。

草本植物はタンパク質などの木本植物にはない夾雑物を有するが、リグノフェノール合成の際特別の前処理なしにリグノフェノールを誘導可能である。これは相分離系の形成によりリグニンが高度にフェノール誘導体で保護されていることを示している。誘導された草本系リグノフェノールは木本系素材とほぼ同様の生理機能を有しており、天然リグニンのコアをなす区分に草本系と木本系

で大差はないことが示された。

リグノフェノールの生態系での機能解析とその活用のため、金属元素の吸着特性を検討した。リグノフェノールの分子構造により吸着特性は異なり、また金属の種類により吸着選択性があるが、工業リグニン試料と比較してアルミニウムに高い選択性があることを確認した。

リグノフェノールを基材とする新しい機能性高分子材料の創製を意図し、その酵素による重合反応について基礎的に検討した。ペルオキシダーゼ酵素によりリグノフェノールは不溶不融のポリマーを与えること、その効果は C1 フェノール核の構造により影響され、カテコール核で効果が大きく、一方フロログルシノール核では重合せず分解が優先することを確認した。すなわち、リグノフェノールの酵素重合はリグニン母体よりもむしろ C1 フェノール核で優先的に進行するといえる。この結果は C1 フェノール核の反応性制御によりその高分子高次構造を精密に制御可能であることを示している。

3. 研究実施体制

(1) 資源・変換システム解析グループ

① 研究分担グループ長

船岡正光(三重大学、教授)

② 研究項目

植物系分子素材工業を構築するための要素技術である相分離系変換システムに関し、各種リグノフェノール合成系に対応する効率的資源変換システムおよびシステムプラントを設計・構築する。各種植物資源(木質系、草本系)の分子素材原料としての特性、最適変換システムを解析する

(2) 機能性材料設計グループ

① 研究分担グループ長

船岡正光(三重大学、教授)

② 研究項目

循環型リグニン素材の設計と合成、分子内機能変換素子の構築、その効果について基礎的検討を行う。構成分子素材の選択的構造制御による細胞壁 IPN 構造の解放、それに伴う資源特性変換を解析する。リグニン素材と有機・無機系素材とのマッチング特性、両者の複合化による循環型素材の構築に関し基礎的検討を加える。リグニン素材の高密度炭素構造を活用する機能性炭素材料の創製に関し、基礎的解析を行う。

(3) 分子素材機能開発グループ

① 研究分担グループ長

船岡正光(三重大学、教授)

② 研究項目

相分離系変換システムを応用する生理活性型リグニン素材の効率的合成システム、誘導された素材およびその2次機能変換体の生体系物質に対する生理機能、さらにリグノフェノール

ルを基材とする酵素による新しい機能性生理活性素材の誘導について基礎的検討を行う。

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- Nagamatsu Y. and M.Funaoka:Design and Application of Functionality Controllable Lignin Based Materials , Transactions of Materials Research Society of Japan, Vol.26 , No.3, 821-824 (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.26, No.3, 825-828 (2001)
- Ohmae E., M. Funaoka and S.Fujita:Functions of Biopolyester - Lignophenol Composites, Transactions of Materials Research Society of Japan,Vol.26, No.3, 829-832 (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ラー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)
- 永松ゆきこ, 船岡正光:『リグニン系ポリマーの高次構造制御と循環型複合材料の誘導』, 日本接着学会誌, Vol.37, No.12, 479-486 (2001)
- 船岡正光:『森林資源の新しいカスケード型フロー』, Cellulose Communications, Vol.8, No.3, 115-121 (2001)
- 迫田章義, 船岡正光ら:『ゼロエミッションのための未利用植物バイオマスの資源化』, 環境科学学会誌, Vol.14, No.4, 383-390 (2001)
- 船岡正光:『リグノセルロース -究極の複合体を解く-』, 未来材料, Vol.1, No.9, 24-33 (2001)
- 船岡正光:『森林資源 -分子レベルでの新しい循環型フロー-』, 現代化学, No.367, 28-35 (2001)
- Nagamatsu Y. and M. Funaoka: Functionality controllable polymers derived from native lignin, Journal of Advanced Science, Vol.13, No.3, 402-405 (2002)
- Nagamatsu Y. K. Mikame, E. Ohmae and M. Funaoka: Cascade-type of lignocellulosics

components through the phase-separation system, Journal of Advanced Science, Vol.13, No.3, 517-520 (2002)

- 船岡正光:『Lignocellulose ～複合体から機能性分子へ～』, 機能紙研究会誌, No.40, 61-68 (2002)
- Wang, X.-S., T. Suzuki, M. Funaoka, Y. Mitsuoka, T. Yamada, S. Hosoya : Nickel-catalyzed carbonization of lignocresol to produce crystallized carbon usable for electromagnetic shielding, Material Sci. Res. International, in press (2002)
- 船岡正光:『森林 ～その循環システムを材料へ～』, 化学と工業, No.7, 印刷中 (2002)

(2) 特許出願