

「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

地球生態系物質循環システムの起点に位置する森林資源を分子素材レベルで機能材料として持続的にフローさせるため、分子複合系の効果的解放システム、構成素材の精密機能制御システムとして、新たに常温・常圧にて機能する相分離系変換システムを開発した。システム構成機能環境媒体の特性および変換条件と誘導素材の機能相関、変換系への物理エネルギー付加の効果、分子素材原料としての植物系バイオマスの特性を解析し、目的とする材料機能、カスケード利用ステップ、循環時間 (Time Factor) を考慮した効果的な植物資源変換システムを設計した。

新たに設計したリグニン系新素材 (リグノフェノール) の逐次精密機能変換システムを構築し、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) と複合化, それにより発現する新たな特性を解析することによって, 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提示した。

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, その機能特性を解析した。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生理機能, 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, 有機資源の循環起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, システム構成機能環境媒体の特性および変換条件と誘導素材の機能相関, 変換系への物理エネ

ルギー付加の効果，分子素材原料としての植物系バイオマスの特性に関し検討を加えた。システム構成フェノール系機能環境媒体は分子内スイッチング素子として機能し，さらにその反応性を選択することで高分子高次構造を制御し得る。したがって，天然リグニンの1次機能変換時にC1位フェノール核の構造を精密に制御することによって機能素材としての循環ステップ，循環時間，すなわちリグノフェノールのポテンシャルが決定される。スイッチング素子，反応性素子の分子内頻度は，1次相分離系変換時におけるコントロール素子とのブレンド比によって制御可能であるが，さらに精密なスイッチング機能の制御のため，相分離系を応用し1次素材のスイッチング構造をさらに2次変換する新たな反応システムを考究した。水系機能環境媒体の糖質加水分解能を制御することによって，セルロースの分子サイズを変化させることが可能であり，低加水分解型的水系機能環境媒体を選択すると，プラスチック特性を有するセルロースーリグノフェノール複合系が生成することを示した。

相分離系変換は常温，常圧において単純な攪拌操作のみで進行するが，系へ物理エネルギーを付加すると疎水性機能環境媒体が著しく微細化し，結果反応面積を増大させることによって反応時間を著しく短縮することが可能であった。

草本系リグノセルロースはリグニンの凝集力が小さく，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た。製紙原料であるパルプは反応表面が大きく，分子素材原料として非常に有効であり，古紙繊維に添着するインキは相分離系変換システム1段法を適用することにより効果的に植物素材と分離，回収可能であることを明らかにした。

II 『機能性材料設計グループ』

天然リグニンの循環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-yl 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 (アルキルアリエールエーテル) の持続的機能発現ユニットとしての活用，である。

天然リグニンの1次変換時にリグニンC1位導入フェノールの特性を制御し，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特性を解析した。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金属，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バイオ系高分子の結晶性制御素材として効果的であり、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p(3HB)の結晶性は大きく減少し、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。複合フィルムは生態系で効率よく生分解され、その過程で毒性を有する成分の生成は全く認められなかった。

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1 μ mの均一な炭化膜が形成され、気体分離能が発現すること、焼成温度の上昇と共に膜が収縮し緻密化する結果、気体透過性は焼成温度の上昇と共に極大値をとること、気体選択性は焼成温度の上昇と共に大きくなることを明らかにした。リグノフェノールを触媒としてニッケル、助触媒としてナトリウム、カルシウムの存在下900°C 1時間炭化すると結晶炭素が生成すること、その生成量はナトリウム、カルシウムの量によって大きく変化すること、最大生成量はニッケル量にかかわらず一定であり、Ni/Na, Ni/Caそれぞれ0.5, 1.0の時、炭化物のEMS性能がほぼ最大となり実用レベル（全周波数域で30dB）に達することを確認した。

リグノフェノールをポリアクリル酸エステルと複合化することによって、木材用接着剤として機能することを見出した。これは木材とリグノフェノール間、リグノフェノールとポリアクリル酸エステル間に働く水素結合が大きく関与しており、生分解性を有する循環型、環境適合型接着剤として期待される。

リグノフェノールの電子伝達系を活用し、色素増感太陽電池を構成した。天然リグニンから1次変換した高分子リグノフェノールで有機系色素に匹敵する電力が発生し、分子内スイッチング素子の活用による2次機能変換体ではさらにその機能の増幅が観察された。リグノフェノールのフェノール性水酸基、基本構成ユニットである1,1-bis(aryl)propane unitと酸化チタンの相互作用が関与していると考えられ、酸化チタン上のポリマー鎖に分散して存在する共役系が相補的に幅広い波長の光を吸収し、光電変換を行うと考えられる。優れた光電変換効率を有するリグノフェノール2次変換体は、カスケード利用の末端で生成する構造体であり、リグノフェノールの機能材料としてのフローの末端で持続的なエネルギー生産が可能であることを示している。

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、その構造分布を天然リグニンとの比較の下に解析した。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。C1フェノール核のC2への隣接基効果（スイッチング機能）を活用しC2-アリアルエーテルの頻度を検定した。低分子画分ほどC2-アリアルエーテルの頻度は高く、一方SEC-MALLS分析の結果、高分子画分ほど分子形態がコンパクトであることが示唆された。これらの結果から、リグノフェノールの高分子画分は縮合型構造に

富む細胞間層リグニンに富み、低分子画分は2次壁区分を代表することが示唆された。

リグノフェノールは生体系高分子、たとえばタンパク質と高い親和性を有し、脱着型バイオリクター担体として活用可能であるが、その生理機能としてHIV-1プロテアーゼに対し高い阻害効果を有することを明らかにした。リグノポリフェノールの阻害活性は起源植物種により異なったが、カルボキシメチル化誘導体の場合、起源植物、分子量の違いによる阻害活性に変化はなく、HIV-1プロテアーゼの阻害剤としてはカルボキシメチル化が効果的であることを指摘した。

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。さらにリグノフェノール、その2次機能変換体を架橋すると吸着体としての安定性が上昇し、土壌改良材、金属元素回収材等への活用が期待される。

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

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（三重大学生物資源学部、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

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（三重大学生物資源学部、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。

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（三重大学生物資源学部，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. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- Yukiko Nagamatsu and Masamitsu Funaoka: Functionality controllable polymers derived from native lignin, *Journal of Advanced Science*, 13, 402-405 (2002)
- Yukiko Nagamatsu, Keigo Mikame, Eriko Ohmae and Masamitsu Funaoka: Cascade-type of lignocellulosics components through the phase-separation system, *Journal of Advanced Science*, 13, 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)
- 船岡正光：『森林 ～その循環システムを材料へ～』，*化学と工業*，Vol. 55-7, 782-785 (2002)
- Hidetoshi Kita, Takeo Hamano, Makoto Yoshino, Kenichi Okamoto and Masamitsu Funaoka: Research and development of new lignin-based gas separation membranes: *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 27, 423-426 (2002)
- 門多丈治, 長谷川喜一, 船岡正光, 内田年昭, 北嶋幸一郎：リグノフェノールを用いたフォトレジスト材料，*ネットワークポリマー*，23, 142-149 (2002)
- Hidetoshi Kita, Koji Nanbu, Takeo Hamano, Makoto Yoshino, Kenichi Okamoto and Masamitsu Funaoka: Carbon molecular sieving membranes derived from lignin-based materials, *Journal of Polymers and the Environment*, 10, 69-75 (2002)
- Hidetoshi Kita, Takeo Hamano, Makoto Yoshino, Kenichi Okamoto and Masamitsu Funaoka, Research and development of lignin-based gas separation membranes, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 27, 2, 423-426 (2002).
- Hidetoshi Kita, Takeo Hamano, Makoto Yoshino, Kenichi Okamoto and Masamitsu Funaoka, Carbon membranes derived from lignin-based materials, *Preprints of Polymeric Materials: Science and Engineering, American Chemical Society*, 86, 376-376 (2002)
- Xiao-Shui Wang, Noriyasu Okazaki, Tsutomu Suzuki and Masamitsu Funaoka:

Effect of Calcium on the Catalysis of Nickel in the Production of Crystallized Carbon from Lignocresol for Electromagnetic Shielding, *Chemistry Letters*, 32, 42-43 (2003)

- Xiao-Shui Wang, Tsutomu Suzuki, Masamitsu Funaoka, Yoshihiko Mitsuoka, Tetsuo Yamada and Shuji Hosoya: Nickel-catalyzed carbonization of lignocresol to produce crystallized carbon usable for electromagnetic shielding, *Materials Science Research International*, 8, 249-255 (2002)
- 船岡正光：リグニン その長期循環設計を材料へ, *Techno-Innovation*, Vol.12, (2002)
- 永松ゆきこ, 船岡正光：リサイクルマトリクスとしてのリグノフェノールの応用 — リグノフェノール-無機質複合系の機能特性—, *ネットワークポリマー*, 24, 2-12 (2003)
- 永松和成, 永松ゆきこ, 船岡正光：相分離系植物資源変換システムへの物理エネルギー付加の効果—超音波によるリグニンのリグノフェノールへの変換—, 24, 30-39 (2003)
- Yukiko Nagamatsu and Masamitsu Funaoka: Design and Function of Lignin-Based Recyclable Composites, *Materials Science Research International*, 9, 108-113 (2003)
- Zuyong Xia, Takashi Yoshida and Masamitsu Funaoka, Enzymatic degradation of highly phenolic lignin-based polymers (lignophenols), *European Polymer Journal*, 39, 909-914 (2003)
- Zuyong Xia, Takashi Yoshida and Masamitsu Funaoka, Enzymatic synthesis of Polyphenols from highly phenolic lignin-based polymers (lignophenols), *Biotechnology Letters*, 25, 9-12 (2003)

(2) 特許出願

平成14年度特許出願件数 ; 6件 (研究期間累積件数 : 7件)