

「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

森林資源を複合系から分子素材レベルまで循環型に活用するため、その要素技術となる分子複合系の解放および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系のマテリアルバランスおよび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各種植物系バイオマスのポテンシャルを解析し、目的とする材料機能に最適な素材を提供する効果的な素材変換システムを提示した。

リグニン系素材（リグノフェノール）に組み込む機能変換素子の新たな分子内構築法を考案し、その循環特性、高次構造を任意に設定し得る新しいリグニン系高分子を設計した。さらに、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）との複合化により発現する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および電磁波シールド材料の設計、電子伝達系を活用するリグニン系光電変換デバイスの開発、分子構造の2次的制御とそれにより発現する新たな生理機能解析（酵素固定、金属元素吸着、酵素活性阻害など）を行い、さらに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考究した。

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、森林を起点とし人間社会を経由する有機分子のなめらかな持続的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』

リグノセルロース分子複合系の解放とリグニンの機能性素材化を同時に達成する相分離系変換システムについて、各種制御因子〔機能環境媒体の特性、物理エネルギー付加、原料バイオマス特性など〕の効果と系のマテリアルバランスを詳細に解析した。

木質分子複合系の場合、短時間の処理においてヘミセルロース系糖質の一部がリグニン

区分とともに有機層に存在するが、処理とともに水層に移行し、60分間の単純な攪拌処理によって構成炭水化物およびリグニンは極めて定量的に変換・分離されることを確認した。木質系原料であっても高収率パルプの場合は初期反応面積（アクセシビリティ）が大きく、また草本系原料ではリグニンの架橋密度が低く素材間凝集力が弱いいため、より緩和な条件で迅速に反応が進行する。さらに、系に超音波エネルギーを付加すると変換・分離特性は著しく促進され、木粉の場合約15分処理、パルプでは約5分間処理によってほぼ定量的な分離が達成された。これは超音波により有機層（疎水性粒子）が水中で微細化し、界面反応が促進されたことによる。

リグノフェノールのC1フェノール核は、そのフェノール性水酸基の位置および芳香核反応性を選択することにより分子内機能変換素子（分子量、フェノール活性、高次構造など）として機能する。その分子内分布頻度は天然リグニンの変換時におけるフェノール系機能環境媒体の組成により制御されるが、より精密な機能変換を意図し、C1フェノール核から出発する新たな逐次素子構築法を考案した。相分離系を活用することにより、C1位に選択的に芳香核を連結し得ること、C1位に結合したフェノール系連結側鎖のエクステンションに比例し、そのスイッチング機能と分子運動性は制御されることを確認した。

II 『機能性材料設計グループ』

リグノフェノール分子の潜在性フェノール構造（アルキルアリアルエーテル、メトキシル基）および1,1-bis(aryl)propane-2-yl ether unitを活用する逐次機能制御システムを考究した。

反応性C1変換素子を選択することによってリグノフェノールは循環型熱硬化性基材として機能し、一方安定型C1変換素子では循環型熱可塑性基材として機能する。両基材のブレンド、あるいは分子内における両素子のハイブリッド化により、リグノフェノールをマトリクスとする有機（セルロース、パルプなど）、無機（金属、ガラス、タルクなど）複合系の材料機能（強度、耐久性、リサイクル特性など）が精密に制御可能であることを確認した。

水系機能環境媒体の酸性度を制御することによって、プラスチック特性を有する高分子量セルロースーリグノフェノール複合系が誘導可能である。ベージュ色の粉体として得られる本複合体は、130～180℃において効果的に流動し、自由形状に成形可能である。その疎水性、膨潤性、循環性はリグノフェノール基材の特性により任意に制御することができ、リグノセルロース資源の機能材料としての全く新しい応用展開が期待される。

リグノフェノール分子内に高頻度で存在する一級水酸基およびフェノール性水酸基に着目し、循環型ポリエステル系リグニン高分子の誘導と機能について考究した。界面重縮合系、溶液重縮合系いずれにおいてもリグノフェノール水酸基はAzelaoyl chlorideおよびNonanoyl chlorideと効果的にエステル化され、それぞれリグノフェノールを基材とするネットワーク型、アルキル基グラフト型高分子へと変換された。これらの素材はけん化処理により効果的に解体され、再生したリグノフェノールC1フェノール核水酸基はオリジナル素材と同様にスイッチング素子として機能した。エステル化試薬のアルキル鎖長や反応

サイト数の選択により、様々な特性を有する素材が誘導され、新たな循環型リグニン系ポリエステル素材としての活用が期待される。

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倍にも達した。この可塑効果はリニア型高分子化体であっても発現し、カスケード型循環活用の下流側における応用システムとして効果的に活用し得る。複合フィルムはコントロール同様生態系で効率よく生分解され、毒性物質の生成は認められなかった。

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。炭素膜生成に関し、高周波誘導加熱法は従来の管状炉焼成に比べて短時間で製膜が可能であること、炭素膜の気体透過性が高周波誘導加熱法で作成した膜では従来法に比べ大きく増加すること、また高速昇温による炭化膜形成法では、昇温による前駆体の熱分解を伴う多孔質化と膜の収縮・緻密化の段階を分けることが可能となり、炭素膜生成機構の詳細な解明に役立つことを明らかにした。電磁波シールド性能に関し、900℃炭化において原料リグノフェノールの起源樹種、精製度、C1フェノール核はほとんど影響せず、いずれも50-800MHzにおける電磁波シールド性能は実用レベルにあることを確認した。

ポリオールとしてリグノフェノールを用いることにより、ポリウレタン系接着剤を誘導し得る。リグノフェノールの使用により、耐熱性ととも、接着強度も向上し、さらに高温加熱時の分解性が向上、高強度・循環型の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。機能発現には水素結合の形成に伴う酸化チタン表面への吸着、錯体形成、共役系のスタッキング等が考えられ、リグノフェノールの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に基づく効果である。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』

水溶性リグノフェノール誘導体 [リグノポリフェノール、カルボキシメチル(CM)化誘導体] を合成し、その過酸化脂質生成抑制能、ラジカル消去能、活性酸素消去能から、抗酸化活性を評価した。水溶性誘導体は抗酸化活性を有しているが、その機能発現は緩慢であり、持続性に優れていることを明らかにした。CM化リグノフェノールから誘導したハイドロゲルは、分子内カルボキシル基とタンパク質間相互作用により優れたタンパク質吸着能を発現した。

リグノフェノールの金属元素吸着特性を検討した。リグノフェノール主要構成ユニット

[1,1-bis(aryl)propane]におけるグラフティング芳香核上の水酸基数の増大、およびスイッチング素子[1,1-bis(aryl)propane 2-O-aryl ether]の活用による二次構造、分子量の制御によって、リグノフェノールの金属元素に対する親和性の向上が認められること、リグノフェノールの吸着パターンは、その分子量および主要構成ユニットのフェノール活性によって異なることを明らかにした。

リグノフェノールのタンパク質との相互作用について基礎的に解析した。リグノフェノールのタンパク質吸着量は導入フェノール核の水酸基数と相関して増加し、両者の相互作用は電氣的な引き合いと疎水会合によって発現することを確認した。リグノフェノールはタンパク質の外面に吸着するため、様々な外的因子に対する防御効果が発現し、その結果リグノフェノール-タンパク質複合体はプロテアーゼに対して高い安定性を示すこと、リグノフェノール-ガラス複合系に固定化した酵素はネイティブ酵素と同等の活性を保持し、pH、温度変化に対して優れた安定性を示すことを明らかにした。

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。ラッカーゼ酵素によりリグノカテコールは収率よく熱的安定性の高いポリマーを与えること、またウルシオールとの共存下では収率よく共重合体が形成されることを確認した。

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

- Y. Nagamatsu, M. Funaoka: Design and function of lignin-based recyclable composites, *Material Science Research International*, 9, 108-113 (2003)
- S. Fujita, E. Ohmae, M. Funaoka: *In vitro* the antioxidant activity of lignophenol from beech (*Fagus crenata Blume*) and Hinoki (*Cryptomeria japonica D. Don*), *日本食物繊維研究会誌*, 7, 13-19 (2003)
- 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—, *ネットワークポリマー*, 24, 30-39 (2003)
- 船岡正光: リグノセルロース 複合体から昨日分子への新しい流れ, *グリーンプラジャーナル*, No.10, 12-15 (2003)
- 船岡正光: 樹木 その循環システムを材料へ, *Culture, Energy and Life*, 67, 26-29 (2003)
- 船岡正光: ウッドプラスチック 分子レベルでの新しい展開と可能性, *こうしょう*, No.40, 21-26 (2003)
- 船岡正光: リグニン由来の感光性樹脂, 『新しい時代の感光性樹脂—光反応性樹脂の応用—』シーエムシー出版, 223-237 (2003)
- X.-S. Wang, N. Okazaki, T. Suzuki, M. 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).
- Z. Xia, T. Yoshida and M. Funaoka: Enzymatic degradation of highlyphenolic lignin-based polymers (lignophenols), *European Polym. J.*, 39, 909 ~ 914 (2003).
- Y. Nagamatsu, M. Funaoka: Design of recyclable matrixes from lignin-based polymers, *Green Chemistry*, 5, 595-601 (2003)
- Z. Xia, T. Yoshida and M. Funaoka: Enzymatic degradation of highly phenolic

lignin-based polymers (lignophenols), *European Polymer Journal*, 39, 909-914 (2003)

- Z. Xia, T. Yoshida and M. Funaoka: Enzymatic synthesis of polyphenols from highly phenolic lignin-based polymers (lignophenols), *Biotechnology Letters*, 25, 9-12 (2003)
- M. Funaoka: Lignin: its functions and successive flow, *Macromol. Symp.*, 201, 213-221 (2003)
- M. Uehara, Y. Nagamatsu, M. Funaoka: Plasticization of lignocellulosics through the phase-separation system for the resources circulation, *Materials Science Research International*, 10, 84-89 (2004)
- E. Ohmae, M. Funaoka, S. Fujita: Mechanical and thermal properties of biopolyester-lignophenol films, *Materials Science Research International*, 10, 78-83 (2004)
- 青柳 充, 船岡正光 : フェノール系リグニン誘導体を光増感材とする光電変換プロセスの開発, *ケミカルエンジニアリング*, 49, 308-313 (2004)
- M. Aoyagi, M. Funaoka: A new polymeric photosensitizer for dye-sensitized solar cell with porous TiO₂ from forest carbon resources, *J. Photochemistry and Photobiology A ;Chemistry*, 164, 53-60 (2004)
- X.-S. Wang, T. Suzuki, M. Funaoka: Production of crystallized carbon for electromagnetic shielding from lignocresol by nickel-catalyzed carbonization -Influence of calcium co-loading (I), *Materials Science Research International*, 10, 48-52 (2004).
- X.-S. Wang, T. Suzuki, M. Funaoka: Production of crystallized carbon for electromagnetic shielding from lignocresol by nickel-catalyzed carbonization -Influence of calcium co-loading (II), *Materials Science Research International*, 10, in press (2004).
- N. Seki, K. Ito, T. Hara and M. Funaoka: Synthesis of lignophenol-based network polymer with hydrogel property, *Transactions of the Material Research Society of Japan*, in press (2004)
- Y. Akao, N. Seki, Y. Nakagawa, H. Yi, K. Ito, M. Funaoka, M. Naoi, Y. Nozawa: Conversion of native lignin into the highly active lignophenol derivatives and their attenuating activity of apoptosis induced by oxidative stress in human dopaminergic neuroblastoma SH-SY5Y cells, *J. Neurochemistry*, in press (2004)
- 門多丈治、長谷川喜一、船岡正光、鷺見章 : 植物資源由来リグノフェノールを用いた接着剤, *日本接着学会誌*, 40, 101-105 (2004)
- K. Mikame, M. Funaoka: Conversion pattern of lignocellulosics in the phase-

separation system, 「Improvement of forest resources for recyclable forest products」 Springer, 129-136 (2004)

- H. Kita: Gas and vapor separation membranes based on carbon membranes, *Material Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, in press (2004)
- 門多丈治: リグノフェノールの木材用接着剤への応用, *接着*, 48, 63-67 (2004)
- D. Parajuli, K. Inoue, K. Ohto, T. Oshima, A. Murota, M. Funaoka, K. Makino: Gels of lignin derivatives for adsorption of metal ions, *Reactive and functional polymers*, in press (2004)
- 船岡正光, 永松ゆきこ: 天然素材リグニンを利用する機能性材料の開発, 『高分子の架橋と分解 —環境保全を目指して—』シーエムシー出版, 印刷中 (2004)

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数: 6件 (CREST研究期間累積件数: 12件)