

三重大学生物資源学部 教授

船岡 正光

「植物系分子素材の  
高度循環活用システムの構築」

研究期間：平成11年11月1日～平成16年10月31日

## 1. 研究実施の概要

近年、環境保全、資源のリサイクル活用に関する活発な論議が展開されているが、重要なことは我々人間が人間社会のみに視点を置き解決策を論ずるのではなく、地球生態系における物質循環システム、そしてその速度を高度に制御している鍵物質の機能を解明し、いかにそれを再現する分子レベルでの精密炭素資源フローシステムを構築するかにある。

森林は、壮大な年月をかけ微少分子が巨大複合体（樹木）を経て再び分子へと転換される一つの流れとして捉えることができる。この流れは人間の流れ（平均寿命約80年）を大きく越えており、我々は森林の流れの一端しか見ることができない。現行の社会システムでは、その存在を強く認識できるステップ（樹木）のみ利用の対象となり、木材・紙としてのピンポイント的な活用後、そのほとんどが生態系の流れ（機能と時間）を無視した短絡ルート（燃焼廃棄）を経て、CO<sub>2</sub>へと転換されている。

C R E S T研究の目的は、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、分子複合体（木材・紙）としての利用後、脂肪族系および芳香族系機能性分子に転換し、生態系の流れに沿って持続的かつ前進型に逐次循環活用するシステム（循環型分子および循環型材料の設計、その誘導技術の開発、循環型材料をなめらかにフローさせる社会システム）を構築することにある。本研究では、上記目標達成に向け、要素技術である資源変換システムを中心とした『資源・変換システム解析グループ』、誘導される新素材（リグノフェノール）の循環設計と機能材料化を考究する『機能性材料設計グループ』、生態系機能素材としての活用（生態系へのフィードバック）を目指す『分子素材機能開発グループ』、の3研究グループを結成し、5年間にわたり集中的に検討を行った。

### 『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）へと変換する新しいシステム（相分離系変換システム）を開発した。システムはリグニンの機能変換と分離を同一媒体による1段処理で達成する **One Step Process** と、両ステップにおいて異なる媒体を用いる **Two Step Process** からなる。システムを具現化する第1号植物資源変換システムプラントを設計・建設（2001年8月完成）し、ベンチスケールでの変換試験を行った。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、2段法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、水層（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。

分子素材原料としての各種リグノセルロース系複合体の変換特性を比較解析した。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、含有される非糖質成分をあらかじめ除去することなく木本系とほぼ同質のリグノフェノールが誘導されることを確認した。GP(機械パルプ)は試薬とのアクセシビリティが高く、分子素材原料として非常に有効であること、さらに相分離過程における超音波エネルギーの付加は素材変換と分離を著しく促進するが、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。

相分離系変換システムにおける植物細胞壁複合系の迅速な解放は、天然リグニンのリグノフェノール転換【リグニンによる炭水化物拘束（ベルト効果）の消失】とそれによる糖質の自由膨潤に基づいており、遊離した糖質は効果的にオリゴマーへと移行した。

#### 『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クングユニット（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（セルロースーリグノフェノール系）へと変換され、優れた熱可塑性が発現した。本素材は石油系プラスチックと同様の成形加工が可能であり、さらにリグノフェノールの高分子高次構造および水酸基の機能制御によりその物性を任意に制御可能であることを確認した。

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（反応性機能変換素子）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

ール（安定機能変換素子）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その高分子高次構造を精密に設計することが可能であり、したがって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（ガラス，金属，タルクなど）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。しかも，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機能により複合体は容易にほぼ定量的に素材分離され，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。

リグノフェノールの高密度炭素構造を活用する機能性分子ふるい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。リグノフェノール炭素骨格の利用は，カスケード型利用における末端に位置づけられる。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，焼成温度の上昇（700℃まで）とともにミクロ孔容積は増加するが，800℃焼成膜では膜の緻密化が進行し，ミクロ孔容積が減少した。リグノクレゾール膜は透過速度の気体分子依存性が大きく，分子径の増加に伴い透過速度が大きく減少し，600℃，2時間焼成膜において優れた分離選択性が発現した。

触媒としてニッケル，助触媒としてナトリウムあるいはカルシウムを用いることにより，リグノフェノールから高結晶炭素が生成し，その電磁波シールド性能は実用レベルに達した。カルシウムの助触媒機能はナトリウムよりも高く，結果としてニッケル添加量の低減が可能であった。

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感光性能および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  $\mu$  m 幅まで再現可能であった。

リグノフェノールのエポキシ化反応条件を検討し，低温（55 - 60℃）条件下で水酸化ナトリウム量が少ない系で反応させることにより，副生物が少なく，エポキシ当量の小さい樹脂が得られることを示した。得られたエポキシ化合物を汎用エポキシ樹脂に添加しアミン硬化系における硬化物物性を検討した結果、少量添加において耐熱性向上に寄与することを明らかにした。。

リグノフェノールとポリアクリル酸エステルの複合化により，水酸基間の水素結合能力応用する新しいタイプの木材用接着剤を開発した。ポリヒドロキシアクリル酸エステルは生分解性を有しており，環境適合型の高い接着剤として期待される。

ポリウレタン系接着剤において、リグノフェノールをポリオールとして機能させることにより、耐熱性と共に接着強度が向上、さらに高温加熱時の分解性が向上することを明らかにした。接着剤として高性能（高強度、高耐熱性）であり、一方、接着剤として機能した後、加熱によって分解はく離が可能なリサイクル型接着剤として期待される。

三フッ化ホウ素・フェノールを用いる核交換反応系および熱的環境下でのリグノフェノール分子の解放パターンを解析した。1,1-bis(aryl)propane 型ユニットを主要構成単位とす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。

### 『分子素材機能開発グループ』

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。セルロースの可塑化は高分子リグノフェノールで効果的であったが、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。複合フィルムはオリジナルバイオポリエステルに匹敵する生分解特性を保持しており、新しいタイプの循環型バイオフィルムとしてその活用が期待される。

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。

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。酵素に対する生理機能に木本系および草本系リグノフェノールで差異はなく、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。酵素に対するこのようなりグノフェノールの生理機能を応用し、新しいタイプの脱着型バイオリアクターの設計が可能となる。

リグノフェノールの生態系での機能解析とその応用のため、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および金属元素吸着特性を検討した。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発現し、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。リグノフェノールの金属吸着特性はその分子構造により異なり、導入フェノール骨格の水酸基量と金属吸着量に相関が認められた。また金属の種類により吸着選択性があり、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。

これらの成果は、森林系分子素材、特にこれまで廃棄を余儀なくされていた芳香族系生体高分子、リグニンに機能性分子素材としての新たな価値を与えるものである。脂肪族系素材および芳香族系素材両者の機能的な利用システムの確立は、植物を起点とする石油に依存しない新しい持続的社会的システムの創成へとつながる。

## 2. 研究構想

近年、環境問題との関連で森林資源に関する論議が活発に行われている。しかしながら、ほとんどの論議の視点は森林の環境機能に集中している。

我々人類は太古の昔から森林資源を材料とする生活空間を構築しており、容易にこれらを他種材料に置き換えることはできない。さらに、現在様々な製品が誘導されている石油、石炭は化石資源であり、将来必ず枯渇することを考えるとき、末永く各種製品の原料として活用しうる資源は、持続性を有し、かつ化石資源の重要なルーツの一つでもある森林資源以外には見あたらない。したがって、地球環境を考えるとき、常に森林の環境および材料の両側面をみる必要があり、この両者をバランスよく機能させたとき、はじめて真の『豊かな人間生活』、『地球環境保全』の調和があると考えられる。

植物体は異種ポリマーの分子レベルでの高度な複合体として構築されており、この状態で材料として際立った特性を発現している。しかし、これは同時に蒸留、抽出等による成

分分離が困難なことを意味し、したがって、現行の利用プロセスでは、切削、接合加工等により目的とする形状の製品が誘導、利用後そのまま廃棄されており、さらにその過程で最終製品の量を上回る廃棄物を生み出している。これは石油にたとえると、地下から産出した原油（複合資源）を成分に分けることなくそのまま利用後廃棄していることになる。このような膨大な量の資源廃棄の上に成り立っている現行の植物資源利用システムを存続させる限り、いくら植林を繰り返しても将来の森林資源に対するニーズを満たすことは不可能であり、さらに植物資源が石油に代わる次世代のリニューアブル工業原料として期待される現在、将来永続的に環境保持および材料確保を両立させるためには早急に新しい効率的植物資源利用システムを構築することが必要である。

木質系廃棄物は、形状、外観を主とする任意に設定した製品基準から一部逸脱したにすぎず、決してそのリグノセルロース系複合体としての特性あるいは個々の構成素材特性が失われているわけではない。したがって、植物資源をポスト石油資源として活用するためには、新たな資源を山に求めるのではなく、一般家庭に散在している複合体としての木質製品（原油に相当）を、使用後次期工業原料として効果的に回収するシステムを早急に構築するとともに、それを構成素材へと精密に分離、さらに構造変換を行うことによって新たな素材を誘導、分子素材レベルで完全活用することが重要である。そして、現在からステップワイズに現行の石油由来製品を植物素材を出発物資として誘導、材料誘導原料としての植物素材の比率と高め、リニューアブル植物素材を原料とする工業システムへと順次転換する必要がある。

森林資源を複合体（木材、紙）から機能性分子へと転換し、その構造を活用する新しい植物系分子素材工業を創成するとともに、さらに最終的には単純分子（アルコール、ベンゼン、フェノールなど）へと転換後、化学工業へと持続的に原料供給するためには、現行のプロセスに欠落している以下の3つの **Breakthrough Technology** が必須となる。

#### 1. 細胞壁高分子複合系の解放システム（糖質およびリグニン系分子素材の誘導）

樹木細胞壁は単糖の脱水によって構築された多糖とフェノール系単量体の脱水素とカップリングおよび含酸素分子（官能基）の付加によって形成されたリグニンの高度な分子複合系として構築されている。細胞壁構造解放（構成高分子の遊離）において重要な点は、特性と反応性が根本的に異なる両構成素材個々に対し、いかに精密な機能変換を行うか、そしていかに低エネルギーでの分離を達成するかにある。

#### 2. 長期循環型素材（リグニン）の精密分子構造制御システム

樹木は炭水化物とリグニンの複合系で構築されているが、生態系における樹木の際立った耐久性はリグニンによって発現している。さらにリグニンは複合系（樹木中）において

機能した後、さらに土壌中においてフミン系物質のコアとして、植物栄養素、微量金属元素の固定化担体とし、その構造を転換しながら長期間機能している。したがって、一連の樹木芳香族系炭素フローの上流側に位置するリグニンには長期循環のために必要な様々な分子設計が組み込まれており、これがリグニンの機能を不明確、かつ複雑にしている主因である。生態系を攪乱することなくリグニンを機能的に活用するためには、リグニンに組み込まれている循環設計を解読するとともに、それを材料として効果的に逐次活用する精密な分子構造制御システムが必要となる。

### 3. リグニン系機能材料の開発とその持続的前進型活用システム

有機資源としての生態系における蓄積量は最大であるにもかかわらず、現行の社会においてリグニン系機能材料は皆無に近く、そのほとんどは構造が生かされることなく燃焼廃棄されている。したがって、リグニン資源の循環型有効利用を達成するためには、機能可変型リグニンを設計、誘導すること、そしてその機能を高度に生かす材料を開発すること、さらにそれらの材料間をネットワークで結び、分子構造を転換しながらリグニン資源が機能材料間をなめらかに下流側へフローするシステムを構築しなければならない。

CREST研究では、これらの要素技術達成に向け、分子機能変換と複合系解放システム開発を中心とした『資源・変換システム解析グループ』、誘導される新素材（リグノフェノール）の循環設計と機能材料化を考究する『機能性材料設計グループ』、生態系機能素材としての活用（生態系へのフィードバック）を目指す『分子素材機能開発グループ』の3研究グループを結成し、5年間にわたり森林資源の複合系レベルから機能性分子レベルまでのなめらかな循環系達成に向け集中的に検討を行った。

具体的な検討項目は以下の通りである。

#### 植物資源変換システムの確立

##### 1. システム設計

界面制御反応を応用する相分離系植物素材制御システム（相分離系変換システム）を開発する。システム構成媒体の特性とその資源変換効果、媒体リサイクルシステム、システムのマテリアルバランスを考究し、効率的変換システムを設計する。相分離系変換システムにおける物理エネルギーの効果、界面反応の制御と機能環境媒体の比重差を応用する低エネルギー型変換・分離システムを検討する。

##### 2. リグノセルロース系複合体の資源特性解析

植物系バイオマスの資源特性と相分離システムによる素材変換・分離効率、最適変換条

件を解析する。各種未利用植物資源の分子素材誘導原料としてのポテンシャル，誘導したリグニン素材の高分子素材特性を解析，起源植物（原料天然リグニン）の特性と誘導素材の機能相関を明確化する。

現行の工業システムから排出されるリグノセルロース系エミッションの複合構造を分子素材変換の立場から解析するとともに，最適な素材変換，分離条件の検討，誘導される分子素材の構造特性を解析し，持続的素材誘導原料としてのポテンシャルを評価する。

## 植物系高機能材料の創製

### 1. リグノセルロース複合系の可塑化と機能転換

炭水化物およびリグニンの反応速度差を利用し，相分離系変換システムにおける両者の変換レベルの精密制御システムを確立する。複合系を維持したまま主としてリグニン区分の可塑化を行うことにより，プラスチック成形加工が可能な新規循環型リグノセルロース材料を誘導する。

### 2. 循環型植物系複合材料の設計

有機・無機系各種素材とリグノフェノールのマッチング特性，複合化による機能発現，材料の循環特性を解析する。

### 3. 分子内機能変換素子の精密設計

機能の異なるスイッチング素子を設計，その分子内逐次誘導システムを検討し，リグニン系高分子の高次構造制御およびスイッチング機能の精密制御システムを確立する。

### 4. 機能可変型リグニン素材の設計と高機能材料化

分子内スイッチングユニットを組み込んだ機能可変型リグニン素材を合成，その素材特性，スイッチング機能，それに伴う高分子機能変換挙動を解析する。機能可変型リグニン素材を基本ユニットとする新規リサイクル型高分子材料を設計，リグニンユニットのスイッチング機能による高分子物性の変動，機能変換特性，リサイクル特性を解析する。

### 5. リグニン系高機能炭素材料の創製

リグノフェノールの高密度炭素構造を応用する機能性炭素材料（分子ふるい炭素膜，電磁波シールド材など）の創製に関し，原料リグニン素材の基本構造と誘導される炭素骨格構造との相関，および発現する新規機能について考究する。

### 6. リグニン系素材の電気化学材料への応用

リグノフェノールの潜在性フェノール活性および分子内共役構造を活用し，鉛蓄電池負極機能素材およびリグニン増感太陽電池への応用に関し，基礎的検討を行う。

## リグニン系分子素材の生理機能開発

### 1. リグニン系生体機能触媒の開発

リグニン素材のタンパク質に対する高吸着特性を活用し、各種酵素との複合体を設計、その触媒活性、持続性、安定性を解析、物質生産システムとして、また生物圏改良素材として機能的活用法を検討する。

### 2. リグニン系素材の酵素重合と新規材料化

生体触媒を用いるリグニン素材の効果的重合システムを考究する。これによって発現する新規機能を解析するとともに、リグニンの持つ長期循環機能を再現する新しい持続型機能性ポリマーを設計、誘導する。

### 3. 高機能生物系複合材料の構築

リグノフェノールを微生物ポリエステル等各種異種生物素材と複合化、その素材適合性を解析するとともに、新たに発現する機能を活用し、新規機能性生物材料を構築する。

### 3. 研究成果

#### 3. 1 細胞壁高分子複合系解放システムの確立（資源・変換システム解析グループ）

##### （1）研究内容および成果

##### 3. 1. 1 天然リグニンの基本構造と循環型リグニン系素材の設計

リグニンの高分子ネットワークは主に2つのルートにより構築される。第1は前駆体の酵素的脱水素およびそれに続くラジカル共鳴混成体のランダムなカップリングによるルートである。結果として各構成単位にはそのフェノール性水酸基、芳香核 C5 位および C1 位、側鎖 C $\beta$  位に隣接単位との接点形成される。しかしこれらの結合形成頻度は必ずしもランダムではなく、前駆体ラジカル濃度、ラジカルスピン密度、立体因子等が関与する結果、C $\beta$ -O-アリアルエーテル構造がもっとも高頻度で形成され、その量は全単位間結合の約 50%にも達する。第2のルートは前駆体 C $\beta$  ラジカル構造に含まれる活性キノンメチドの安定化に伴う構造構築メカニズムであり、結果として側鎖 C $\alpha$  位に多様な含酸素活性官能基が形成される。

分枝構造に関しては、構成単位がグアイアシル型かシリンギル型かによって異なる。芳香核 C3 および C5 位がメトキシ基で置換されているシリンギル単位はもっぱらそのフェノール性水酸基および側鎖 C $\beta$  位で隣接単位とリンクすることになり、結果としてリニア型に成長する。しかし、芳香核 C5 位がオープンなグアイアシル単位ではフェノール性水酸基、側鎖 C $\beta$  位でのリンクに加え、C5 位でのカップリングによって分枝構造が形成される。したがって、シリンギル型およびグアイアシル型両タイプからなる広葉樹リグニンに対し、もっぱらグアイアシル型構造からなる針葉樹リグニンではより分枝度が高く、構造的にリジッドとなる。

天然リグニンの構造は一見不規則かつ多様であるが、その形成メカニズムから構造を集約すると以下の特性が浮かび上がる。

- ① Building unit : Phenylpropanoid
- ② Activity : Phenolic (latent)
- ③ Polymer structure ( polymer subunits formed by dehydrogenative polymerization)  
Linear  $\rightarrow$  network : Syringyl type > Guaiacyl-syringyl type > Guaiacyl type
- ④ Major interunit linkage : C $\beta$ -O-aryl ether

- ⑤ Major linkage between polymer subunits : Benzyl aryl ether
- ⑥ Stability of interunit linkages : Benzyl aryl ether << Others
- ⑦ Most reactive site : Benzyl carbons

リグニン機能制御のポイントは、潜在性フェノール活性（アルキルアリールエーテルユニット）をいかに持続的に制御するか、そして活性ベンジル位による迅速な環境対応機能をいかに機能性素材開発を意図したリグニンの構造制御に活用するかにある。

リグニンを潜在性フェノール系高分子として長期間循環活用するため、次の1次構造制御を設計し、さらにその選択的構造変換システムを考案した。

#### 1 次変換設計

- ① C $\alpha$ -aryl ether units : 選択的切断 → ネットワークからリニアタイプへの変換

脱水素重合に伴い形成された2次的単位間結合のみを解放することにより、架橋密度を低下させ、リグニン構造にフレキシビリティを与える。

- ② Reactive benzyl carbon（環境対応サイト）：選択的フェノールグラフティングによる 1,1-bis(aryl)propane 型ユニットの構築

各構成単位が 1,1-ビス(アリール)プロパン型構造を形成し、構造および反応性の均一化、素材としての安定化が導かれる。これはリグニン母体のフェノール活性を大幅に変化させることなく、導入フェノール核によって総体としてのフェノール活性を高め、リグニンにフェノール系高分子としての特徴を与えることになる。さらに、C $\alpha$ 位に導入したフェノール核は側鎖に対しリグニン芳香核と対等な関係を形成することになり、導入フェノール核の特性はリグニンと構成単位レベルでハイブリッド化され、新たな機能が発現することになる。

- ③ C $\alpha$ -phenol-C $\beta$ -aryl ether units : 分子内機能変換（スイッチング）素子

上記変換によりリグニン分子内に高頻度で形成される本構造ユニットを、分子機能を切り替えるスイッチングユニットとして機能させる。

### 3. 1. 2 植物系分子素材の選択的変換・分離系の開発（相分離系変換システム）

樹木細胞壁は、モノマー間の脱水により構築された高分子鎖を持つ親水性炭水化物とフェノール系モノマーの脱水素とカップリング，そして含酸素置換基の付加により形成された3次元リグニンの高度な複合系により構成されている。この複合系を緩め，両者を完全分離するためには，炭水化物およびリグニン両者の解重合が必須となる。炭水化物の解重合には必ず加水が必要であり，一方リグニンの場合には加水は必要ではなく，むしろ脱水（含酸素ユニットの脱離）を必要とする。この全く異なる特性を有する素材に対し，個々にいかに選択的な変換を与えるか……ここに新しい変換技術を必要とする。

C R E S T 研究では，樹木構成炭水化物およびリグニンの機能変換と分離に対し，両素材個々に Solvolysis Control を行う新しい変換制御システム（相分離系界面制御システム）を考案した。基本原理は以下の通りである。

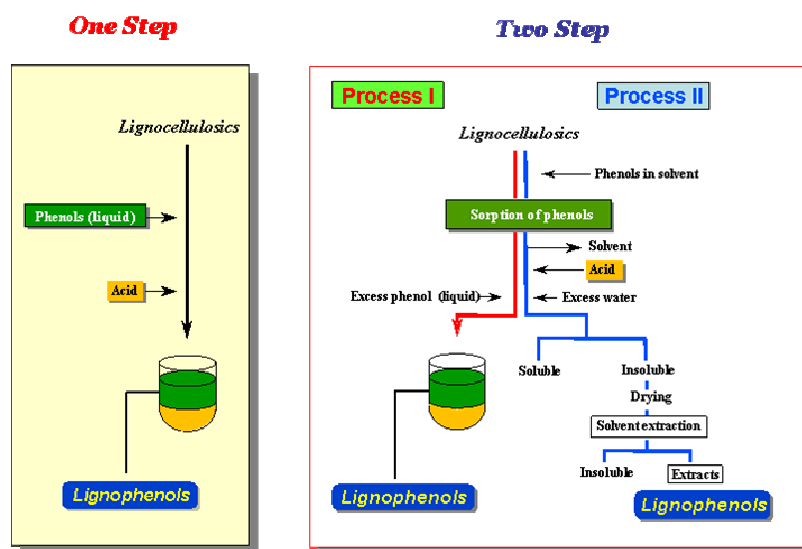


図 3.1.1 相分離系植物資源変換システム

システムは2種のプロセスからなる「1 段法（One step process），2 段法（Two step process）」。1 段法は，天然リグニンの機能変換と炭水化物とリグニンの分離を同一溶媒（環境）にて行う方法である。プロセスは極めてシンプルであるが，用いる溶媒は液体フェノール（常温）に限定される。2 段法は天然リグニンの機能変換と変換リグニンの分離に異種媒体を用いる手法である。1 段法より若干工程は多いが，使用フェノールを大幅に減少可能であり，さらに液体，固体全てのフェノール誘導体で天然リグニンを機能変換可能である。

プロセスの概要は以下の通りである。

## One Step Process

1. 構成炭水化物およびリグニンに常温で相互に混合しない機能環境媒体を個別に設定し、2相分離系を形成させる（リグニン：フェノール誘導体，炭水化物：高濃度酸水溶液）。
2. 界面での酸との接触により，以下の選択的な構造変換を行う。
  - ①リグニンC $\alpha$ -アリアルエーテルの選択的解裂による高分子ネットワークの解放
  - ②リグニン高活性サイト（C $\alpha$ ）への選択的なフェノールグラフティングによるビスアリアルプロパン型リニア系ポリマーへの転換
  - ③セルロースの膨潤，部分加水分解による高度な凝集構造の解放
3. リグニンの疎水性，炭水化物の親水性により両素材を異なる相（リグニン：有機相，炭水化物：水相）へ分離する。
4. 全ての変換は常温，常圧で行い，最終的な反応系の分離は両相の比重差を利用する。

変換・分離の流れは次の通りである。

- ・ 原料：リグノセルロース系素材であれば種類を問わない（針葉樹，広葉樹，草本，加工工程廃棄物など。製品廃棄物には他種素材が混入されているため個別に検討必要）。形状は，基礎試験の場合40メッシュパスサイズ程度にそろえるが，プラントでの変換では薄いフレック状の鉋屑程度の形状以下であれば変換可能である。
- ・ 第1工程（リグニン溶媒和）：木粉（1 g）に過剰量の液体フェノール（例えば *p*-Cresol）（5 ml）を加え，5～10分間常温にて攪拌する。
- ・ 第2工程（相分離系変換工程）：反応混合物に72%硫酸10 mlを加え，激しく攪拌する。反応系は2相分離系を形成する（硫酸層の内部にクレゾールの微粒子が分散）。クレゾールにて溶媒和された木粉粒子は界面にて硫酸と接触する。その結果，炭水化物の膨潤，部分加水分解，およびリグニン分子内においてサブユニット間をつなぐ活性ベンジルアリアルエーテルが解裂し，素材の強固な相互進入高分子網目構造が解放される。

親水性炭水化物は界面を通過し水相へと移行するが，疎水性リグニンは疎水性フェノール粒子内部に留まり，両素材の分離が進行する（常温，常圧における約30分間の攪拌により）。
- ・ 第3工程（分離工程）：反応系の攪拌を停止することにより，反応系は変換リグニン（リグノフェノール）を含む有機相（上層）と低分子炭水化物を含む水相（下層）に分離する。

## Two step process

基本プロセス（反応）は一段法と同様であるが、リグニン機能変換媒体（フェノール誘導体）の量を 1-2 mol/C9 まで減少可能である。

**Process I** : 相分離系変換後、異種液体フェノールにて変換リグニンを抽出する。

**Process II** : 相分離系変換後、反応液を大過剰の水中に投入し、リグニン区分を沈殿させる。乾燥後アセトンで変換リグニンを抽出する。

**Process III** : 相分離系変換後、反応系に低沸点有機溶媒（例えばヘキサン）を投入し、未反応フェノールを分離するとともに、リグニンを固状ベルトとし、回収する。

**Process I** は、リグニン高分子内部におけるフェノール誘導体の分布等の検定手段として有効であり、**Process II** は安価にリグノフェノールを大量合成する場合有効である。**Process III** では未反応フェノールを回収可能であり、さらにリグニンを固状とするため、回収が容易である。

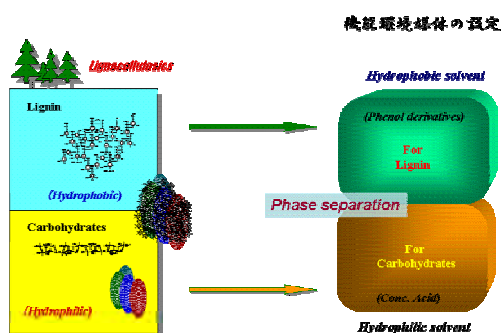


図 3.1.2 リグノセルロース系分子素材変換系の設計

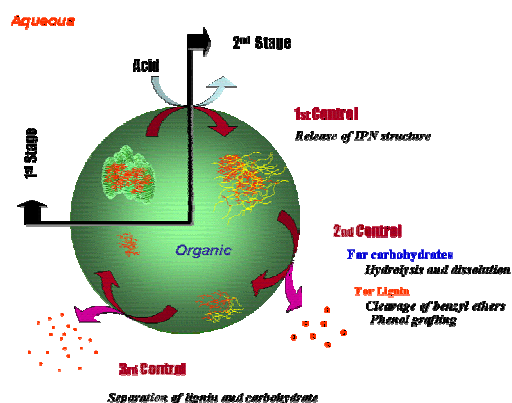


図 3.1.3 相分離反応系におけるリグノ

セルロース素材の機能変換と分離（1）

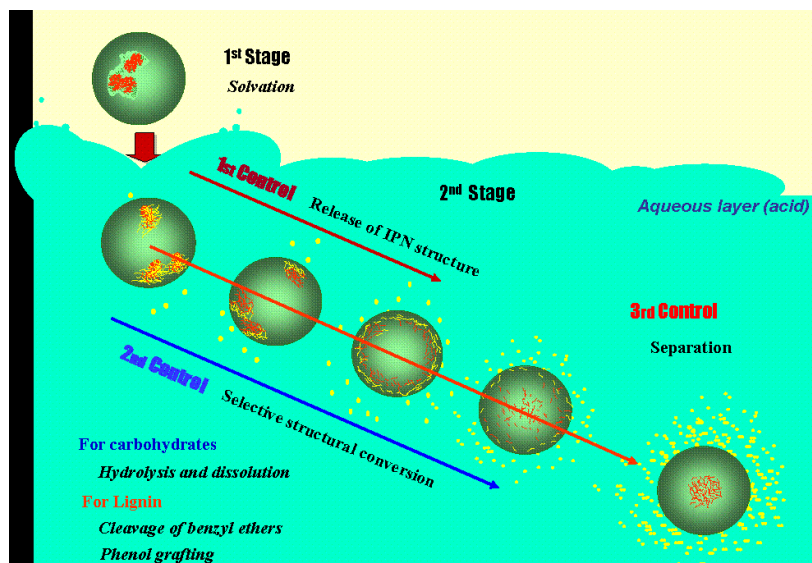


図 3.1.4 相分離反応系におけるリグノセルロース素材の機能変換と分離（2）

### 3. 1. 3 リグノセルロース系素材の変換・分離特性

#### リグニンの変換特性

針葉樹および広葉樹いずれの樹種からも高収率でリグノフェノールが誘導される。また、One step process, Two step process いずれを用いてもリグノフェノール収率にほとんど違いは認められない。

草本系試料には樹木に比べ多量の抽出物やタンパク質が含まれるが、相分離変換前にこれら副成分を除去する必要はなく、かつ樹木に比べてより低濃度の酸処理（65%硫酸）で効果的な素材の変換・分離が達成される。これは草本の場合、細胞壁高分子複合系がゆるく、かつリグニンの架橋密度が低いことに基づく。しかし籾殻など高灰分含有資源においては灰分の影響からリグノフェノールの分離特性は若干低くなる。

リグノフェノールは脱水素重合により構築された天然リグニンの基本結合系を高度に保持しており、その重量平均分子量は針葉樹系素材で 5,000~10,000, 広葉樹系素材で 3,000~5,000, 分子内における結合フェノールは、針葉樹系で約 0.6~0.7mol/C9, 広葉樹系で約 0.8~0.9mol/C9 であり、その約 80%は則鎖C $\alpha$ 位にC-C結合を介して導入されている。則鎖C $\gamma$ 位水酸基は高度に保持されている一方、ベンジル水酸基は消失しており、選択的なフェノールグラフティングが生じたことは明らかである。リグノフェノールは分子内にほとんど共役系を有しておらず非常に淡色であり、そのUVおよび $\Delta E_i$ スペクトルは、それぞれ 280nm および 300nm にシャープなピークを示し、従来のリグニン試料にみ

られる長波長側のピーク，ショルダーは全く認められない。さらに溶媒に対する溶解性は非常に高く，メタノール，エタノール，アセトンなどに速やかに溶解する。リグノフェノールは明確な固一液相転移点を有しており，針葉樹系素材で約 170℃，広葉樹系素材で約 130℃で速やかに流動し，冷却によりクリアなまま固化，高い粘結性を発現する。

リグノフェノールは，低分子画分ほどフェノール性水酸基量，導入フェノール量，さらにβ-エーテル結合の頻度が高くなる傾向を示す。分子量分画したリグノフェノールの SEC-MALLS 分析の結果，高分子画分ほど分子形態がコンパクトになる傾向を示す。

これらの結果は，リグノフェノールの高分子画分は主として縮合型構造に富む細胞間層リグニンから構成されており，一方，低分子画分にはエーテル結合に富む細胞間層由来のリグニンが多く含まれていることを示唆している。

天然リグニンのリグノフェノールへの変換，分離は，いかなるリグノセルロース原料からも迅速かつ定量的に進行するが，これは，反応初期における迅速なベンジルアリアルエーテル結合の解裂によるリグニンネットワークの解放とフェノール誘導体による活性点の安定化により，炭水化物の膨潤の際，リグニンのベルト効果が発現しなかったこと，および酸による炭水化物の膨潤と溶解により，リグノセルロース系複合体の組織構造が完全に破壊され，樹種間の差異が消失したことによる。このような特性は従来のリグニン誘導体と根本的に異なっており，相分離系変換処理の選択制を示す重要な効果の一つである。

Table 3.1.1 リグノフェノールの収率

| Species          |                                   | Treatment time (min) |        |
|------------------|-----------------------------------|----------------------|--------|
|                  |                                   | 20                   | 60     |
| Yezo spruce      | <i>Picea jezoensis</i>            | 99.15                | 108.19 |
| Japanese fir     | <i>Abies firma</i>                | 101.71               | 111.84 |
| Slash pine       | <i>Pinus elliptii</i>             | 105.34               | 116.66 |
| Japanese hemlock | <i>Tsuga sieboldii</i>            | 90.85                | 113.06 |
| Japanese cedar   | <i>Cryptomeria japonica</i>       | 108.83               | 110.31 |
| Japanese birch   | <i>Betula platyphylla</i>         | 118.19               | 102.95 |
| Japanese oak     | <i>Quercus mongolica</i>          | 107.70               | 109.30 |
| Apitong          | <i>Dipterocarpus grandiflorus</i> | 94.30                | 101.58 |
| Kapur            | <i>Dryobalanops aromatica</i>     | 97.66                | 93.94  |

Table 3.1.2 リグノフェノールの収率

| Process  | Phenol derivatives                | Wood species   | Lignophenol yields (% of klason lignin) |
|----------|-----------------------------------|----------------|-----------------------------------------|
| One step | <i>p</i> -Cresol                  | Yezo spruce    | 109.9                                   |
|          | <i>p</i> -Cresol                  | Japanese fir   | 111.8                                   |
|          | <i>p</i> -Cresol                  | Japanese cedar | 110.3                                   |
|          | <i>p</i> -Cresol                  | Japanese birch | 103.0                                   |
|          | <i>p</i> -Cresol                  | Japanese oak   | 109.3                                   |
|          | <i>p</i> -Cresol                  | Apitong        | 101.6                                   |
|          | Phenol                            | Yezo spruce    | 109.5                                   |
| Two step | <i>m</i> -Ethylphenol             | Yezo spruce    | 89.8                                    |
|          | <i>p</i> -Cresol                  | Yezo spruce    | 102.0                                   |
|          | Phenol                            | Yezo spruce    | 99.7                                    |
|          | <i>p</i> -Ethylphenol             | Yezo spruce    | 101.0                                   |
|          | <i>p</i> - <i>n</i> -Propylphenol | Yezo spruce    | 109.2                                   |
|          | Guaiacol                          | Yezo spruce    | 100.3                                   |

Table 3.1.3 リグノフェノールの特性

| Species                                        | Elemental composition (%) |     |      | Combined cresol |        |
|------------------------------------------------|---------------------------|-----|------|-----------------|--------|
|                                                | C                         | H   | O    | %               | mol/C9 |
| <b>Milled wood lignin</b>                      |                           |     |      |                 |        |
| Yezo spruce ( <i>Picea jezoensis</i> )         | 61.5                      | 5.8 | 32.7 |                 |        |
| <b>Lignophenols</b>                            |                           |     |      |                 |        |
| Yezo spruce ( <i>Picea jezoensis</i> )         | 66.8                      | 6.0 | 27.2 | 25.9            | 0.65   |
| Japanese fir ( <i>Abies firma</i> )            | 66.5                      | 5.8 | 27.7 | 25.0            | 0.62   |
| Japanese cedar ( <i>Cryptomeria japonica</i> ) | 66.2                      | 5.9 | 27.9 | 24.8            | 0.62   |
| <b>Milled wood lignin</b>                      |                           |     |      |                 |        |
| Japanese birch ( <i>Betula platyphylla</i> )   | 59.7                      | 6.1 | 34.2 |                 |        |
| <b>Lignophenols</b>                            |                           |     |      |                 |        |
| Japanese birch ( <i>Betula platyphylla</i> )   | 64.3                      | 6.0 | 29.7 | 30.9            | 0.90   |
| Japanese oak ( <i>Quercus mongolica</i> )      | 65.0                      | 6.1 | 28.9 | 26.0            | 0.81   |
| Apitong ( <i>Dipterocarpus grandiflorus</i> )  | 67.9                      | 6.1 | 26.0 | 33.2            | 0.92   |

## 炭水化物の変換特性

反応初期，水相には優先的に加水分解容易なヘミセルロース系の糖質が分離し，時間とともに結晶構造を有するセルロースの膨潤，加水分解により，グルコース系の糖質の比率が上昇した。一方，フェノール層には反応初期，リグニンと緊密な関係を有するヘミセルロース系の糖質が認められたが，処理時間の経過とともに減少した。フェノール相と水相の炭水化物，リグニン量の合計値は，1step系処理時間 20 min で 90%以上，処理時間 60 min で 96%であった。2step 系においては1step 系よりも若干収率は低くなり，処理時間 60 min で 87%となった。これは，1step 系ではフェノール誘導体の量が多いためリグニンの抽出効果が高くなったことによる。

水相において，炭水化物は分子量 2000 以下の低分子画分と分子量が 10 万以上の水溶性グルコースポリマーとして存在する。この高分子画分は，相分離処理時間の延長とともに徐々に減少，低分子画分へと移行した。

炭水化物の加水分解は，系を構成するフェノール誘導体の特性によって影響され，水相の炭水化物収率は木粉あたり 4-methylcatechol:68%，*p*-cresol:66%，2,4-xyleneol:63%と用いたフェノール誘導体の親水性が高くなるほど高くなった。その糖組成におけるグルコースの割合は，疎水性の高い 2,4-xyleneol を用いた場合では 70%であったが，親水性の高い 4-methylcatechol を用いた場合では 77%となり，セルロースの加水分解が促進されることが示された。

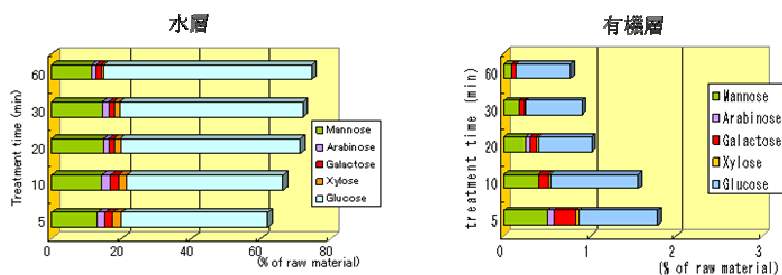


図 3.1.5 炭水化物の組成（1 段法）

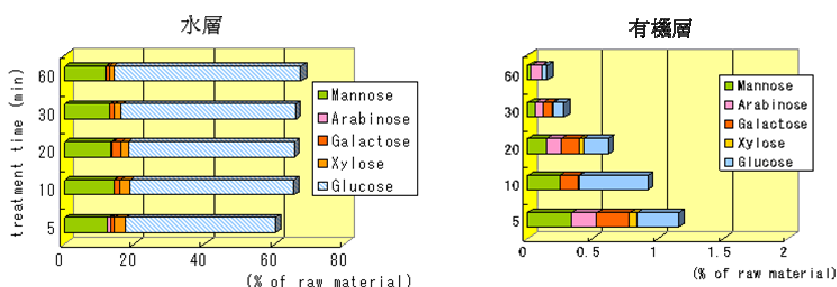


図 3.1.6 炭水化物の組成（2 段法）

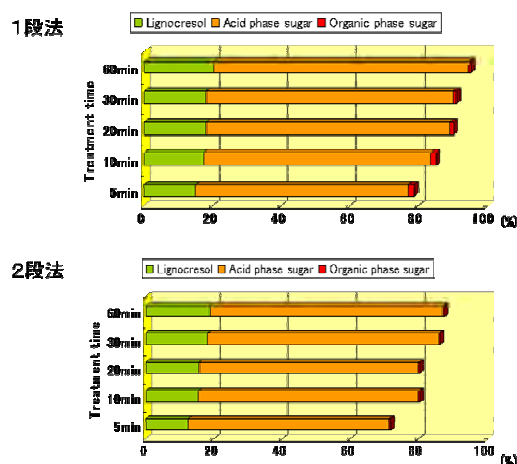


図 3.1.7 相分離系変換システムにおけるマテリアルバランス

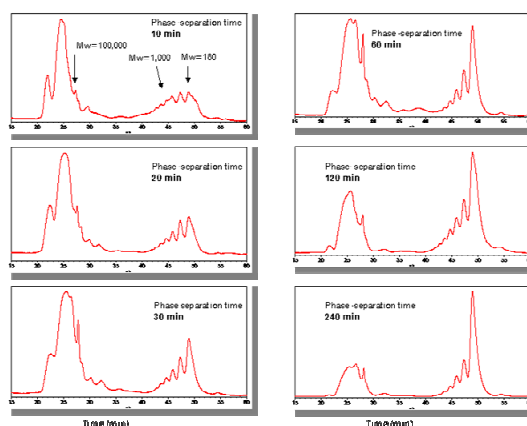


図 3.1.8 水層における炭水化物の分子量変化

## 素材変換・分離系の効率化

相分離系変換システムのキーポイントは、親水・疎水両相界面での素材と酸との短時間かつ効果的な接触にあり、したがって、水相中における疎水性フェノール誘導体の粒子サイズの微細化は反応表面を増大させ、結果変換反応が促進される。

**One step process** において、反応系に超音波を照射すると、その微視的攪拌効果により反応時間 15 分でリグノフェノールの収率が著しく上昇し、さらにその重量平均分子量は超音波を照射しないコントロールに比べて大幅に増大する。一方、**Two step process II** では超音波照射によって炭水化物の膨潤・加水分解が著しく促進され、水可溶性の低分子糖区分へと効果的に変換される。一方、高度に繊維化されたパルプ試料では、木粉試料に比べてごく短時間（2 分間）の超音波照射で収率がほぼ最大値を示し、超音波の反応促進効果がより顕著に認められた。

超音波照射処理により得られたリグノフェノールの性状はコントロールとほぼ同様であり、超音波キャビティの高温・高圧による影響はほとんど認められない。

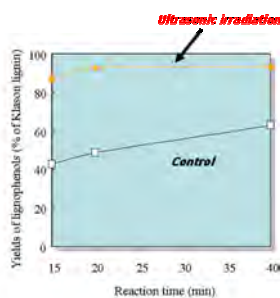


図 3.1.9 相分離反応系への超音波照射の効果

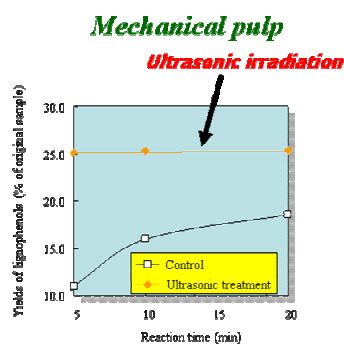
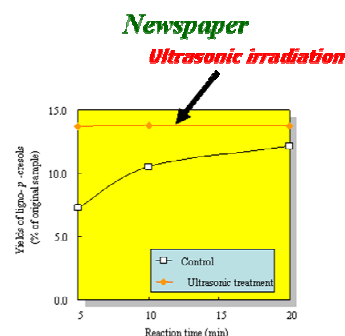


図 3.1.10 相分離系変換システムによるパルプ反応系への超音波照射の効果



### 3. 1. 4 変換システムプラントの構築

相分離系変換システムをマシンレベルで具現化する植物資源変換システムプラントを構築した。基本システムは上記ラボスケールシステムと同様であり、以下の行程からなる：

#### ① 脱脂工程

- ・ 木粉にアセトンを加え、抽出成分（樹液分）を分離。
- ・ 脱脂木粉にクレゾール/アセトン溶液を添加、湿潤。

#### ② 相分離系変換工程

- ・ 脱脂湿潤木粉に 7.2 %硫酸を加え、相分離変換反応を進行。

#### ③ 反応系分離工程

- ・ 遠心分離機で硫酸糖溶液とリグニン画分（リグノフェノール・炭水化物複合体）を分離。

#### ④ 脱酸・洗浄工程

#### ⑤ 乾燥・リグノフェノール抽出工程

- ・ リグノフェノール・炭水化物複合体に含まれる硫酸の水洗浄と乾燥
- ・ 洗浄リグノフェノール・炭水化物複合体にアセトンを加え、リグノフェノールを抽出。

#### ⑥ リグノフェノール精製工程

- ・ 溶媒沈殿法によりリグノフェノールを精製、分離。

#### ⑦ 媒体回収工程

- ・ 分離工程で生じた硫酸糖溶液を糖液と硫酸に分離。

#### ⑧ 活性炭排ガス処理プロセス

その他： 機材・資材及び配電盤収納庫



図 3.1.11 相分離系変換システムプラント  
(三重大学)



図 3.1.12 相分離系変換システムプラント  
(樹脂分抽出・溶媒和工程)



図 3.1.13 相分離系変換システムプラント  
(分離工程)



図 3.1.14 相分離系変換システムプラント  
(リグノフェノール精製工程)



図 3.1.15 相分離系変換システムプラント  
(糖質分離・酸回収工程)



図 3.1.16 相分離系変換システムプラント  
(排気ミスト浄化工程)



図 3.1.17 相分離系変換システムプラント  
(機材・配電盤収納庫, 研究棟)

本システムは **One step process** および **Two step process** のいずれにも対応する。円錐型リボン混合機に約 **2kg** のリグノセルロース試料（木粉など）とアセトンを投入，窒素雰囲気下にて連続的に攪拌する。**5～7%**程度の抽出成分がアセトン可溶区分として分離される。*p*-クレゾール-アセトン溶液を投入し，同様の操作によって，*p*-クレゾールを脱脂木粉に均一収着する。混合攪拌機にて最大 **3kg** のフェノール誘導体収着試料を酸と共に **30℃**条件下，強制攪拌し2相分離系を形成させ，選択的相分離変換反応を行う。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軸攪拌システムの採用により効率よく変換が達成されることを確認した。反応混合物を無孔式遠心分離機に移送し，水溶性糖区分を分離後，リグノフェノール-炭水化物複合区分（**LC 複合体**）の脱酸を行う。本処理により，従来法（自然沈降法）に比べて脱酸時間は大幅に短縮されるが，リグノフェノール-炭水化物複合体の木粉当たりの収率は約 **15%**にまで減少する。これは，遠心分離工程を繰り返し行ったことによる歩留まりに起因する。抽出工程，精製工程を経て誘導されたリグノフェノールの分子構造は，ラボスケール実験で得られる素材とほぼ同等である。分離した水相は拡散透析システムにより糖液と酸に分離される。**40%硫酸溶液**とグルコースの混合溶液を用いてのモデル試験では，約 **3%**の希酸糖溶液と約 **37%**の硫酸溶液へと分離可能であった。すなわち，糖溶液は後加水分解にてモノマーまで変換，さらなる工程を経てアルコール，乳酸などに資源化されるとともに，硫酸溶液は，濃縮工程を経て再利用可能である。

## (2) 研究成果の今後期待される効果

リグノセルロース系素材の精密機能制御のためにCREST研究において新たに開発した相分離系変換システムは、従来の高エネルギー処理を伴う化学プロセスとは全く異なり、常温常圧下で機能する選択的機能変換システムである。本プロセスのキーポイントは、植物体が親水性炭水化物および疎水性リグニンの複合体として構築されていることに着目、構成炭水化物およびリグニンに対し、それぞれ相互に混合しない機能環境媒体（リグニン；フェノール誘導体，炭水化物；酸水溶液）を設定し、異なる相で個々に精密構造変換することにある。結果として、糖質とともに定量的に得られる 1,1-bis(aryl)propane type polymer (リグノフェノール)は、天然リグニンの基本構造を高度に反映しており、この詳細な機能解析によって植物種間の生態系における機能差と環境対応メカニズムに関する情報が得られる。さらに、リグノフェノールに各種循環機能を付与することにより、構造・機能を精密に制御できる新規循環型素材が誘導され、植物素材の循環型材料としての新しい持続的活用が導かれる。

現在、植物系バイオマスの有効利用が重要視され、世界各国で大型プロジェクトが組織されている。しかし、そのほとんどは構成炭水化物の利用のみを対象としており、重要な芳香族資源であるリグニンはその特性が生かされることなく燃焼により廃棄されている。

生態系における機能と時間を再現する機能性分子としての森林資源の循環型応用システムは、世界にも例がなく、この技術開発によって植物を起点とする石油に依存しない新しい持続的社会システムが創成される。

### 3. 2 リグノセルロース系循環型材料の創製（機能性材料設計グループ）

#### （1）研究内容および成果

##### 3. 2. 1 リグニンの精密分子構造制御システム

リグニンは有機資源循環の上流側に位置付けられる長期循環資源である。したがって、その活用に際しては、分子の特性に深く関与する単位間主要エーテル結合を任意に精密制御し得るシステムが必須となる。

天然リグニンからリグノフェノールを誘導する際、環境対応部位（C $\alpha$ ）に任意のフェノール核を導入することが可能である。一方その隣接部位（C $\beta$ ）には単位間エーテル結合が高頻度で存在する。この分子内最多ユニット[1,1-bis(aryl)propane-2-O-aryl ether]をリグニン素材の機能可変ポイントとして位置づけ、C $\alpha$ フェノール核を隣接C $\beta$ エーテル結合の解裂スイッチとして選択的に機能させるシステムを開発した。これによって、リグニンの特性（分子量とフェノール活性）は自在に制御可能となる。フェノール核のスイッチング機能には、電子欠損した隣接炭素に対するフェノール核の求核攻撃性を活用し、その開始はフェノール核の塩基性と運動性によって制御する。立体的に隣接炭素攻撃が可能な *p*-アルキル置換フェノールはいずれもスイッチング素子として機能し、それによってフェノール活性が結合フェノールからリグニン母体へと交換され、その個所で分子鎖が解放される。

スイッチング素子の特性をさらに発展させることによって、リグニン系高分子の高次構造を制御することが可能である。芳香核上に活性ポイントを保持したフェノール核（反応性素子）は、架橋により隣接分子との接合ユニットとして機能し、リグノフェノール分子は安定な3次元構造へと生長するが、一方活性ポイントを有しないフェノール核（安定素子）を保持した素材では、分子末端でのみ結合が生じ、リニア型へと成長する。両素子の分子内頻度を制御することにより、あるいは反応性素子を保持したリグノフェノールおよび安定素子を保持したリグノフェノールの混合比を制御することにより、誘導される高分子の架橋密度をコントロールすることができ、様々な物性を有するリグニン系循環型機能材料を誘導することができる。さらに分子内部に安定素子を潜在性分子スイッチとして組み込んでおくことによって、使用後その高分子構造を解放し、新たな素材へと転換、新たな工業原料として用いることができる。

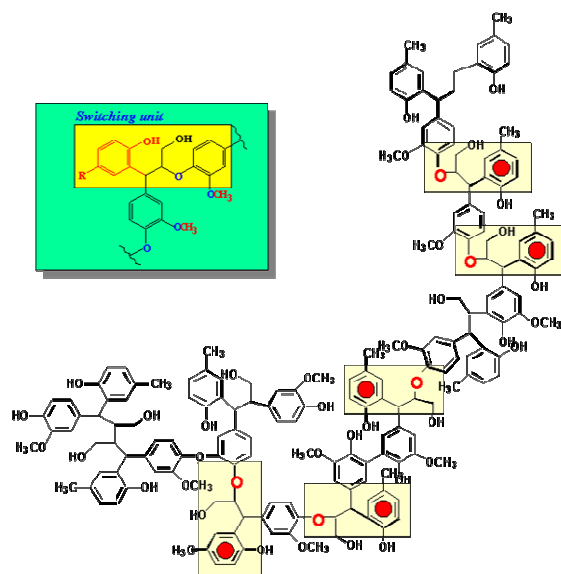


図 3.2.1 リグノフェノールの構造モデル

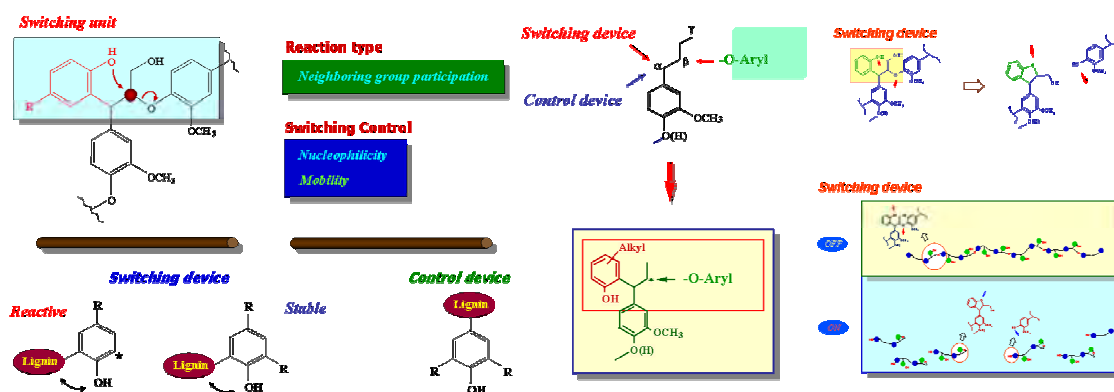


図 3.2.2 リグノフェノールの分子内スイッチング素子の設計

図 3.2.3 分子内スイッチング素子の機能

相分離工程にて天然リグニンを変換する際、長期視点でその循環活用システムを計画し、求めるリグニン素材の特性にしたがい、原料バイオマス、フェノール誘導体、酸を選択する。各因子の選択基準を以下に示す。

■原料バイオマス：針葉樹、広葉樹、草本により、天然リグニンの基本構造が異なる。リグノフェノールは原料天然リグニンの分子構造を反映する。

分子量： 針葉樹系＞広葉樹系

流動性（リニア性）： 広葉樹系＞針葉樹系

草本系は広葉樹系に近い特性を有する。

## ■フェノール誘導体

疎水性強調： アルキルフェノール誘導体（クレゾール，エチルフェノールなど）

親水性強調： 多価フェノール誘導体（カテコール，レゾルシノールなど）

循環性強調： *p*-置換フェノール誘導体（スイッチング素子）（*p*-クレゾール，2，4-キシレノールなど）

安定性強調： 2，6-置換フェノール誘導体（コントロール素子）（2，6-キシレノールなど）

ネットワーク構造形成： 反応性スイッチング素子（*p*-クレゾール，カテコールなど）

リニア構造形成： 安定スイッチング素子（2，4-キシレノールなど）

高次構造制御： 反応性素子+安定素子（分子内分布頻度を制御する）

分子機能制御（分子サイズ，フェノール活性など）： スwitching素子+ブロッキング素子（分子内分布頻度を制御する）

## ■酸

常温にてセルロース膨潤能およびリグニン変換能を備えている必要がある。

低分子量炭水化物確保： 65%濃度以上の硫酸，39%以上の超塩酸など。

長鎖セルロース確保： 85%濃度以上のリン酸など。

目的とするリグノフェノールの特性およびリグノセルロース資源の活用分野そしてそれらの循環ステップをあらかじめ詳細に計画，設定し，それにしたがって上記システム構成ユニットを選択，森林資源から最適な特性を保持した分子素材を誘導する。これによって長期循環資源であるリグニンを，エネルギーミニマム型に，そして様々な機能性素材として，姿を変えながら長く我々の生活空間を通してフローさせることができるようになる。

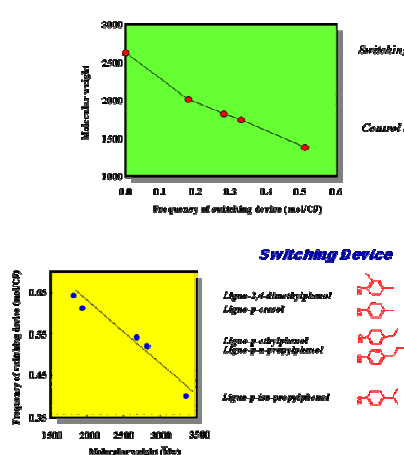


図 3.2.4 分子内スイッチング素子の頻度と制御分子量

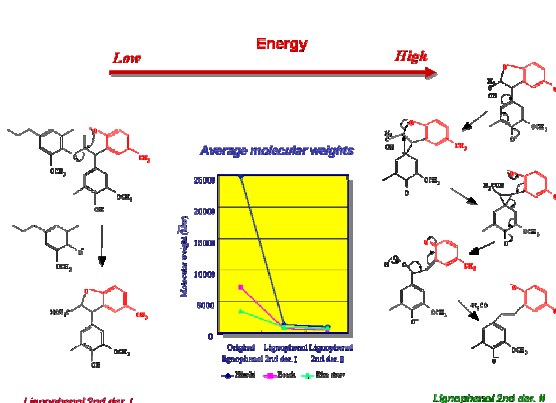


図 3.2.5 スwitching素子によるリグノフェノールの分子量制御

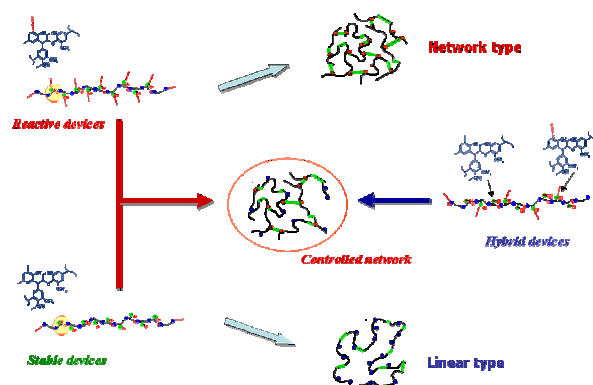


図 3.2.6 スイッチング素子の活用によるリグノフェノールの高次構造制御（１）

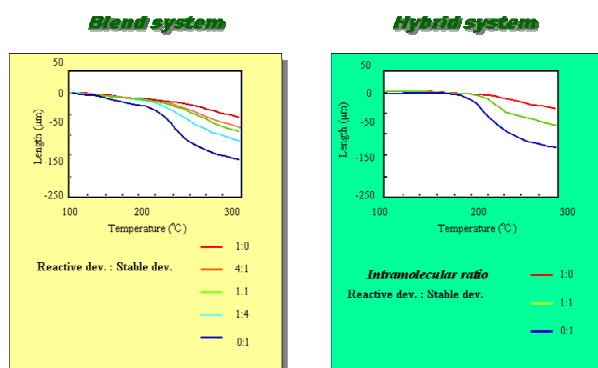


図 3.2.7 スイッチング素子の活用によるリグノフェノールの高次構造制御（２）

### 3. 2. 2 リグノセルロース系プラスチックの誘導

細胞壁構成セルロースおよびリグニンの環境応答速度差を応用し、相分離系処理における炭水化物の加水分解レベルを抑制しつつ高度な凝集構造を解放し、同時にリグニンのネットワーク構造をリニア系へと変換することにより、リグノセルロース系複合体にプラスチック特性が付与される。

リン酸を水系機能環境媒体とする相分離系処理により、ヘミセルロースが選択的に溶脱し、80～90%収率で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体（LC複合体）が得られる。LC複合体は170℃付近に明確な相転移点を有しており、リグノフェノールが内部可塑剤として機能する結果、この温度領域で総体としてなめらかに流動を開始する。アセチル化処理を行うと、流動温度は約50℃低温側にシフトし、熱圧成形により優れた耐水性、寸法安定性を有する高密度体が誘導される。一方、リグニンに反応性スイッチング素子を組み込んだLC複合体は、活性化処理（ハイドロキシメチル化）後、熱圧成形により内部に空隙を保持したまま固定され、木材様の質感、密度、呼吸

性，安定性を発現する。これは，内部リグノフェノールが架橋によりネットワーク構造を形成し，高度にセルロースを固定したことによる。

オリジナルLC体は，アセトン浸漬により速やかにリグノフェノール区分が溶出，ほぼ定量的に構成素材へと分離される。アセチル化体は，単純なクロロホルム浸漬により高密度，高硬度体にもかかわらず速やかに形状が崩壊，分散する。一方，架橋体は溶媒浸漬前後において全く変化を示さず，優れた耐久性を発現する。しかし，塩基性条件下，加熱を行うと，内部に組み込んだスイッチング素子が機能し，分子鎖が解放され，構成素材のリサイクルが可能である。

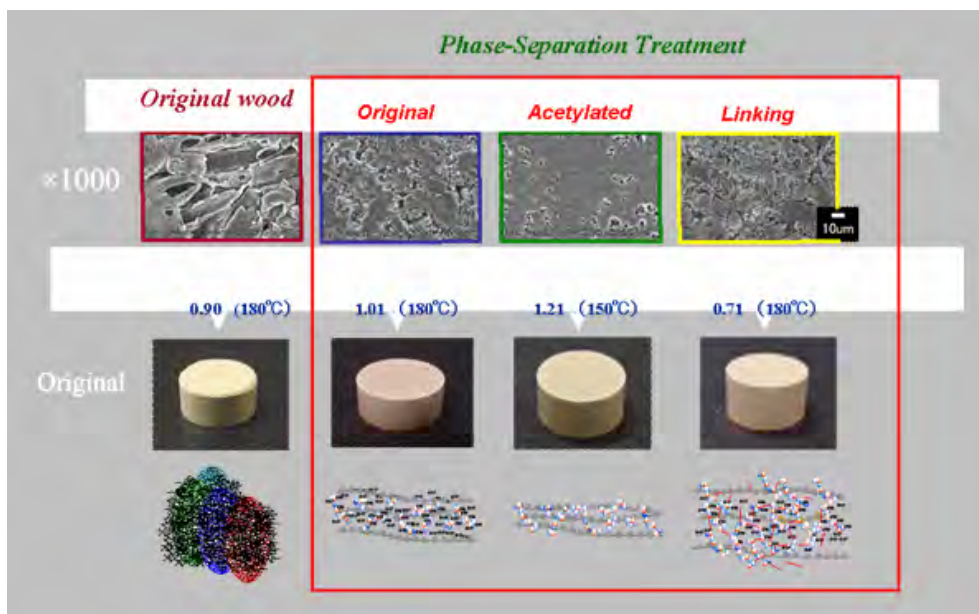


図 3. 2. 8 木粉およびプラスチック化LC複合体の電子顕微鏡写真

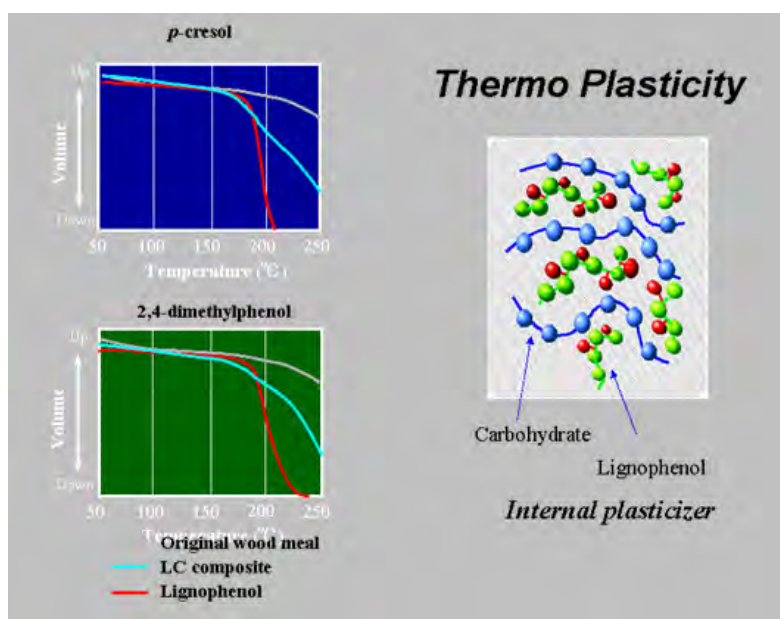


図 3. 2. 9 p-Cresol および 2, 4-Dimethylphenol 処理LC複合体の熱流動特性

### 3. 2. 3 リグノフェノールーパルプ複合系の機能

古紙繊維をリグノフェノールと複合化することによって、常温常圧で繰り返しリサイクル可能な循環型複合材料が誘導される。材料の基本コンセプトは、次の通りである：①水素結合による繊維自己集合体の構築，②リグノフェノールの充填による疎水特性と分子凝集力の付加，③素材間結合抑制。

複合素材の密度，強度は繊維の高次構造，リグノフェノールの複合化量およびその高分子構造を制御することによって任意に変化させることができ，加熱，加圧を行うことなく木材と同等あるいはそれを越える物性（MOR60～80）を発現させることが可能である。複合体は木材様の外観を呈し，すぐれた形状安定性を保持しているが，単純な溶媒浸漬によって複合体は構成素材にほぼ定量的に再分離，新たな材料へと繰り返し再構築可能である。

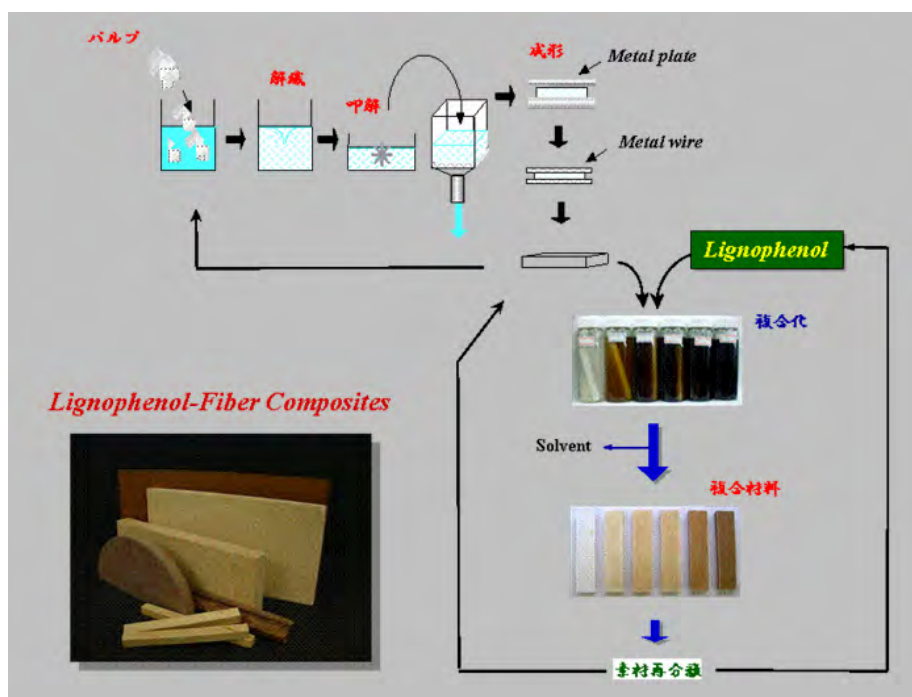


図 3.2.10 リグノフェノールーパルプ複合体の調製



図 3.2.11 リグノフェノールーパルプ複合体

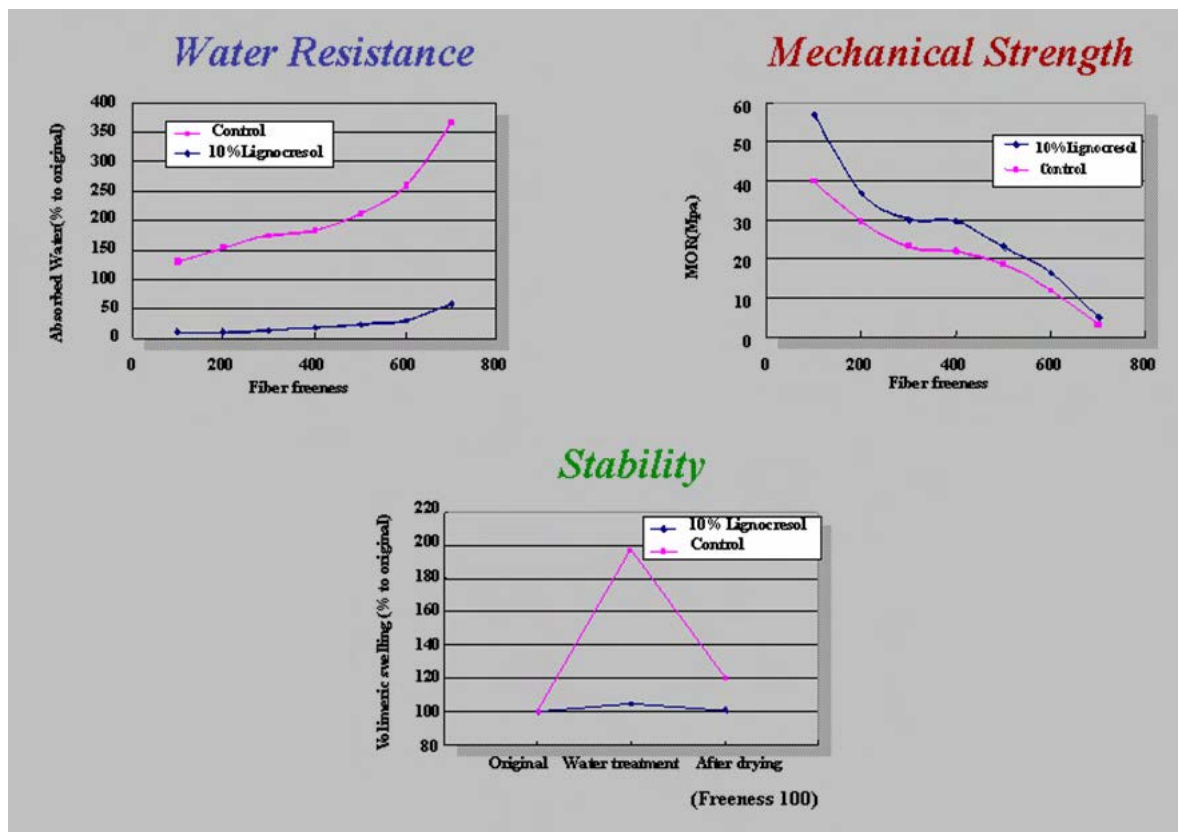


図 3.2.12 リグノフェノールパルプ複合体の物性

### 3. 2. 4 リグノフェノールをマトリクスとする循環型複合素材の創製

オリジナルリグノフェノール素材の高粘結性を活用し、加圧、加熱プロセスを経ることなくリサイクル可能なリグノフェノールファイバー成形体を調製可能であるが、さらにリグノフェノールに架橋構造を形成させることによって、材料としての物性を制御することができる。高吸水および膨潤性のセルロースパウダーはリグノフェノールのマトリクス構造において効果的に拘束され、得られた複合成形体はコントロール素材に比べて明らかに強度および寸法安定性の向上が認められた。また寸法安定性は、マトリクス素材の架橋密度の増加により飛躍的に向上した。マトリクスのスイッチング機能発現により、低架橋構造を有するものは極めて緩和な条件下でその複合構造を解放可能であり、一方、高架橋体であってもより高エネルギー条件を与えることで、スイッチング素子の自由度が向上し、その複合構造を解放可能であることが示された。この結果は、リグノフェノール単体での高次構造設計で得られた知見と何ら矛盾するところがなく、すなわちリグノフェノールを精密分子設計の下、用途に応じて活用することにより様々な特性を有する複合系を形成可能であることを示している。

各種無機材料（タルク、ガラス系粉末、金属粉）の表面にリグノフェノールを均一収着させ、加熱圧縮成形することにより、架橋リグノフェノールをマトリクスとした複合成形体が誘導可能である。単体では凝集不可能な無機素材もリグノフェノールとの複合化によって効果的に集合化され、表面平滑性の高い成形素材が得られた。表面平滑性、ブリネル硬度などの特性は、用いる無機素材の粒子形状がより微細化し、複雑化するほど向上する傾向が認められた。また、その吸水率は用いた無機材料の親水性に依存して増加したが、体積膨張率はいずれの成形体においても極めて低かったことから、リグノフェノールマトリクス高次構造と無機素材とが強固な複合系を形成していることが示唆された。リグノフェノールマトリクスのスイッチング機能発現による複合成形体のリサイクル特性は、リグノフェノールマトリクスの架橋密度だけでなく、用いる無機素材のアルカリ試薬に対する膨潤性に大きく依存し、アルカリ非膨潤性のタルクの場合は、アルカリ膨潤性のセルロースを10%介在させることにより、強固な三次元構造を形成したマトリクスから解放することが可能となった。

これらの結果から、リグノフェノールをマトリクス材料として各種素材と組み合わせることにより、新たな機能を有する複合素材を誘導することが可能であり、その際、リグノフェノールの高次構造制御および素材の選択により、その物理的特性およびリサイクル特性を自在に制御し得ることが示された。

### 3. 2. 5 リグニン系ポリエステル型材料の創製とその機能

リグノフェノールの多様な水酸基パターンを活用し、二塩素酸アゼラオイルジクロリド (AC) および一塩素酸 ノナノイルクロリド (NC) との反応によりポリエステル型リグノフェノール高分子の誘導を試みた。界面重縮合条件および溶液重縮合条件いずれもリグノフェノールは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高分子 (LP/AC) およびアルキル基グラフト型高分子 (LP/NC) へと変換された。LP/AC は耐溶媒性、熱安定性に優れた特性を発現し、また界面重合法にて得られたポリマーはマイクロカプセル状を呈していることが示された。一方、LP/NC はその水酸基が長い炭化水素鎖を有するエステル基でブロックされた結果、オリジナルリグノフェノールの有する熱軟化点は大幅に低下し、高い熱可塑性を有していた。また、オリジナルリグノフェノールが溶解し得るアセトン、THF などに比べてさらに疎水性の高い広範囲の汎用的溶媒に溶解可能となった。得られた反応物は緩和なアルカリ条件下にてけん化され、さらに 140℃ アルカリ条件下においてはリグノフェノールのスイッチング機能も発現され、再びアルカリ可溶化可能であるとともに、その後、リグノフェノールと NC および AC を分離可能であった。これらの結果から、リグノフェノールを基材とするポリエステル型高分子素材が誘導可能であり、かつ塩素酸のアルキル鎖長や反応サイト数をコントロールすることにより、様々な特性を有する素材が可能であるといえる。また、けん化あるいはスイッチング機能により素材は高い循環特性を有しており、カスケード型利用システムに適した素材である。

### 3. 2. 6 リグノフェノール - 合成高分子複合系の機能

#### ～循環ユニットとしての新しい展開～

リグノフェノールから工業製品へのルートが開拓されれば、石油から合成製品という現在の資源の流れに変わる資源循環システムとなりうる。さらに、廃棄建材などの環境問題に対する解決策にもなる。

リグノフェノールは、工業原料として次の構造的特徴を有している。

- ① フェノール核を多数有しており、ノボラック樹脂の性質を含んでいる。実際、アルカリ水溶液に可溶であることは、リグノフェノール骨格中のフェノール成分によるものである。この構造類似性からは、ノボラック代替材料としての用途が考えられる（リグノフェノールのエポキシ化、フォトレジスト材料への展開）。
- ② リグノフェノールは天然リグニンの基本骨格を保持しているため、リグニンの接着機能を受け継いでいることが期待される（熱可塑性ポリマーとの複合化による木材用接着剤への展開）。

- ③ リグノフェノール構造中に多数存在するアルコール性およびフェノール性水酸基の化学反応性に着目すると、天然物由来のポリオールであると考えることができる（リグノフェノールを硬化剤とするポリウレタン系接着剤への展開）。

## エポキシ樹脂の合成と物性

低温エポキシ化反応：リグノクレゾールをエピクロルヒドリンに溶解させ、減圧下（100mmHg）、55～60℃で還流させた。所定量の 20%水酸化ナトリウム水溶液を滴下し還流脱水反応を行った。反応終了後、ろ過したろ液からエピクロルヒドリンを減圧留去し、エポキシ化リグノフェノールを得た（茶褐色固体）。また、常圧下、同様の反応も行った（高温反応系）。

硬化物の作製：合成したエポキシ樹脂を所定割合でビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、エピコート 828）に混合し、硬化剤として当量のジアミノジフェニルメタンを加えた。注型、あるいは標準鋼板試験板を接着し、120℃／1 時間、150℃／1 時間、180℃／2 時間、硬化させた。

硬化物物性：動的粘弾性（室温・200℃、昇温 2℃/分）、破壊靱性（試験速度 10mm/分、3 点曲げ）、引張りせん断強度（1.6×25×100mm 鋼板、引張り速度 5mm/分）を測定した。

合成条件と諸物性を Table 3.2.1 に示す。また、硬化物について、動的粘弾性測定より求めたガラス転移温度を図 3.2.13 に示す。5%、10%含量で最高値を示し、その後低下する様子が見られる。これは EP-LP が比較的エポキシ当量の小さな高分子量化合物であり、DGEBA の海の中でゲル化すると絡み合いの効果により少量添加では三次元網目構造の運

Table 3.2.1 反応条件とエポキシ樹脂の性質

| RUN No.                                     |                 | 1     | 2     | 3     | 4       |
|---------------------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|---------|
| Feed (g)                                    | Lignophenol     | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0     |
|                                             | NaOH            | 2.0   | 1.0   | 0.5   | 0.5     |
|                                             | Epichlorohydrin | 300   | 300   | 300   | 300     |
| Reaction temperature (°C)                   |                 | 55-60 | 55-60 | 55-60 | 115-120 |
| Reaction time (hr)                          |                 | 2     | 2     | 2     | 2       |
| Yield (g)                                   |                 | 2.32  | 4.22  | 4.73  | 4.55    |
| Insoluble materials in reaction mixture (g) |                 | 4.02  | 1.41  | 1.20  | 0.98    |
| Property of epoxy resin                     | E.E.W           | 878   | 818   | 782   | 1267    |
|                                             | Mn              | 2340  | 2470  | 2380  | 1360    |
|                                             | Mw              | 6190  | 7580  | 7730  | 7690    |
|                                             | Mw/Mn           | 2.64  | 3.07  | 3.23  | 5.56    |

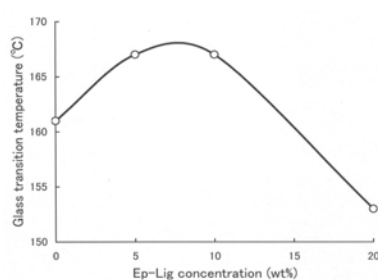


図 3.2.13 硬化 EP-LP/DGEBA の Tg

動性を制限するためと考えられる。一方、20%添加になると、今度は架橋点間距離の長い EP-LP が系全体の架橋密度を低下させるために耐熱性が低くなったものと思われる。破壊靱性値および引張せん断接着強さに対してはあまり影響が見られなかった。

## 印刷用フォトレジスト材料

感光膜の作製：感光膜は樹脂と感材（DNQ誘導体）をエチルセロソルブに溶かし、アルミ板にスピンコートを用いて塗布した後、5分間赤外線ヒータにより乾燥し、さらに80℃のオーブン中で30分間乾燥した。膜厚は全ての場合で、約2μmであった（重量法）。

感度曲線：樹脂と感材の比を7:3に固定して作製した感光膜を露光し、現像液の希釈度8倍の条件下、現像後の残膜量から膜厚を求め、元の膜厚に対する割合を規格化膜厚とし、これを露光量に対しプロットすることにより感度曲線を得た。また、樹脂としてリグノフェノールに対し3核体ノボラックを9:1及び8:2の割合で混合したものも用いた。

図3.2.14にリグノフェノール系（H）とKR-100系の感度曲線を示した。リグノフェノール2種の差はあまり見られず、KR-100系に比べ溶解性と感度が劣っていた。リグノフェノールはノボラックに比べ相対的にフェノール性水酸基が少なく、また低分子量成分がないことが原因と考えられる。そこで、2種のノボラック3核体をリグノフェノールに添加したところ、いずれも添加量が増えるにつれて感度、溶解性が向上した。またmpmよりもrprの方が効果的であることが分かる。これはmpmよりもrprの方がフェノール性水酸基量が多い事が原因と考えられる。rprを20重量%添加することにより溶解性と感度がKR-100系を上回った。

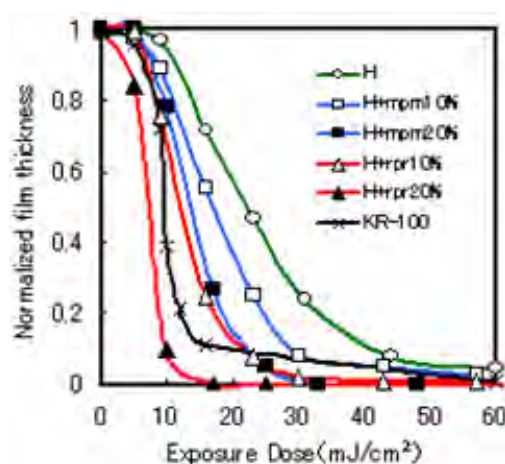


図 3.2.14 露光特性曲線

## プリント配線用フォトレジスト材料

材料：基板にはエポキシ樹脂系銅張り積層板（0.6mm厚、銅箔厚18μm、新神戸電機(株)製）を用いた。銅のエッチング溶液用の塩化第2鉄、35%濃塩酸は市販品をそのまま用いた。

プリント配線用フォトレジストの感光性能とエッチング特性：感光試験は、印刷用のときと同様の操作を行った。また、それぞれの系につき10×2.5cmの感光膜試験片を作製し、

200 $\mu$ m/200 $\mu$ m から 30 $\mu$ m/30 $\mu$ m まで測定できるライン/スペースのテストパターンでマスクして露光し、現像した試験片を用いてエッチング条件の最適化を行った。エッチング溶液として、塩化第 2 鉄/水/濃塩酸を 30/70/5 の水溶液を用い、温度とエッチング時間について最適化した。

まず針葉樹リグノクレゾールのみを用いた場合、感光膜は形成されるものの現像液にさらすと膜が剥離してしまい、感度曲線は得られなかった。添加剤として 3 核体を加えたときも同様の結果であった。広葉樹リグノクレゾールのみを用いた場合、市販のフォトレジストに比較して感度は劣るもののフォトレジスト材料として用いることが分かった。さらに感度の向上を目指し、印刷用の場合と同様に 3 核体ノボラック rpr および mpm を添加したところ、添加量の増加に伴い感度が向上した。エッチング条件の最適化を行った結果、B に rpr を添加したものが、感光性能、耐エッチング性ともに最も優れており、30 $\mu$ m 幅まで配線回路形成が可能であることが分かった (図 3.2.15)。

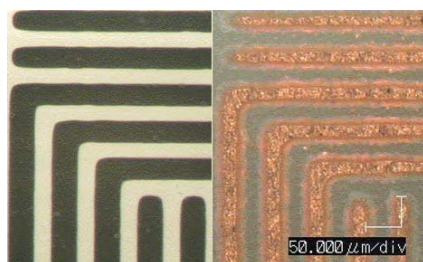


図 3.2.15 パターンフィルムとエッチングイメージ露光特性曲線  
( 30mm/30mm, line/space)

#### 水素結合型木材用接着剤

試薬：リグノフェノールと複合化するポリマーとしてポリヒドロキシアクリル酸ナトリウム 30wt%水溶液 (PEILPLAC5000、PHAS と略、分子量 3-7 万) を用いた。

混合比：両ポリマーを種々の組成比でサンプルビンに加え攪拌混合した。

接着試験：引張りせん断強度 (100×25mm、厚 5mm、木材、引張り速度 1mm/分) を測定した。

各リグノフェノールについて、引張りせん断強度を組成比にプロットしたグラフを図 3.2.16 に示す。針葉樹リグノカテコールのとき、最大値は 3.9MPa であり、木材用接着剤として十分な値が得られた。また、それぞれの最大値は、広葉樹リグノクレゾール、針葉樹リグノレゾルシノール、針葉樹リグノカテコールの順に大きくなっている。針葉樹リグノカテコール、針葉樹リグノレゾルシノールとも、広葉樹リグノクレゾールに比較してフェノール性水酸基がより多く含まれており、リグノフェノールと木材試験片および PHAS との間の水素結合がより有効に働いたと考えられる。

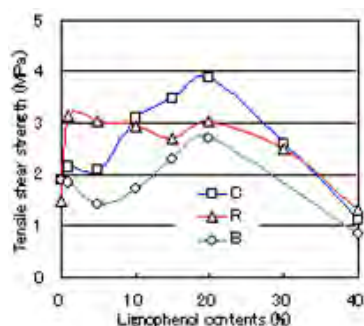


図 3.2.16 LP-PHAS系接着剤の引張強さ

### ネットワークポリマー型接着剤

混合比：100℃でポリオールに種々の組成比でリグノフェノールを溶解させ、さらに当量のイソシアネートを混合し、すぐに接着および硬化物の作成を行った。

接着試験：引張りせん断強度（1.6×25×100mm、鋼板、100℃1 時間、120℃2 時間硬化、引張り速度 5mm/分）を測定した。

TDI系の引張りせん断強度の結果を図 3.2.17 に示す。リグノフェノール含量の増加に伴って、8.3 MPa から最大値 20.7 MPa まで約 3 倍向上した。リグノフェノールの種類による影響も、ほとんど差が見られなかった。これは、予想通りに架橋密度の増加がそのまま接着強度の向上に繋がっているものと考えられる。また、ガラス転移温度の測定から、リグノフェノール含量が増加するにつれてガラス転移温度が上昇した。さらに、TG/DTA測定からは、リグノフェノール含量により、高温加熱時の熱分解性が向上することも示された。

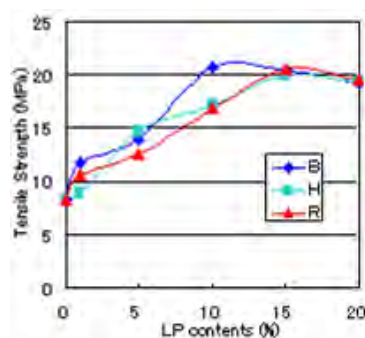


図 3.2.17 LP変性ポリウレタンの引張り強さ

### 3. 2. 7 リグニン系色素増感太陽電池

リグノフェノールは循環型炭素資源である木材中の天然リグニンから、フェノール類と強酸による相分離系変換システムによって常温・常圧下で合成される淡色の天然リグニン-フェノール誘導体ポリマーである。リグノフェノール構造中の芳香環に存在する豊富な $\pi$ 電子とその光励起プロセスに注目し、溶液系または固相 UV/vis 分析や蛍光分光分析、電気化学分析等を行い、その応用としてリグノフェノールを光増感剤とする色素増感太陽電池を調製し、性能について検討した。リグノフェノールは構造中の芳香環による紫外線吸収と、共役系並びに水酸基を介した水素結合による可視光吸収を示した。また、励起したリグノフェノールは緩和プロセスとして様々な波長の蛍光を示し、蛍光同調スペクトルでは様々な Stokes シフトを有し複数の緩和過程の存在を示唆した。リグノフェノール色素増感太陽電池は光の照射によって安定した起電力、電流値を示した。ヒノキ-リグノ-*p*-クレゾール二次機能変換体 (140 °C 処理) を用いた太陽電池において 150 W の Xe ランプ照射下 (可視光照射下) で、0.48 V、4.3 mAcm<sup>-2</sup>、ff = 0.54、 $\eta$  = 0.8 %を示した。電池の性能にはリグノフェノールのフェノール性水酸基並びに基本構造である 1,1-bis(aryl)propanyl 構造と酸化チタンの相互作用が関与していると考えられる。ポリマー鎖に分散して存在する短い共役系が水素結合の影響を受けて可視光領域の光を吸収し効果的に光電変換を行うと推察される。また、リグニン構造に差がある針葉樹、広葉樹の間に顕著な電池性能の差がないことから、共通のリグノフェノールユニット構造が寄与すると考えられる。また分子内スイッチング素子を活用しその機能を2次的に変換することによって電池性能は大幅に向上した。天然リグニン誘導体の電子制御や光エネルギー変換素子への応用はリグニンの新用途として期待できる。

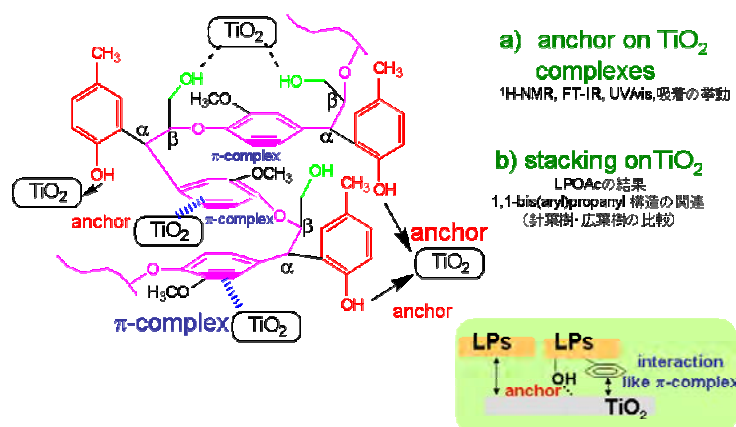


図 3. 2. 18 リグノフェノール-酸化チタン複合メカニズム

### 3. 2. 8 リグニン系機能性分離膜の創製

膜分離法は、省エネルギーで、装置がコンパクト、常温常圧に近い温和な条件で操作でき、環境汚染源となる物質を副生しない環境調和型プロセスである。

これまで膜分離法の発展は、膜素材の改良と膜形態の設計技術の進歩により成し遂げられてきた。主に用いられてきた膜材料は、高分子材料であったが高分子膜では透過係数の大きな膜は分離係数が小さくなる傾向があり、高選択かつ高透過性の分離膜を得るためには新しい分子設計指針が求められている。高分子膜による気体の分離機構は溶解－拡散機構で説明されるが、高分子膜の分離性能のより一層の向上のためには、これまで吸着分離に開発されてきた活性炭やゼオライトの分子ふるい能を膜に導入した分子ふるい膜を創製することが有効であると思われる。近年、世界各国で急速に、このような分子ふるい膜に関する研究が進められつつある。このための膜素材として有力な分子ふるい炭素(MSC)は分子径に近い細孔を有し、その細孔径分布が狭いため、分子ふるい作用による分離機能を利用した吸着分離に実用化されている。

このような観点から、これまでの各種高分子膜、およびフェノール樹脂を前駆体とする分子ふるい炭素膜やゼオライト膜の創製研究の実績を基に、新規な高選択性分離膜の創製を目的としてハイブリット型リグニン素材の分離機能性について基礎的検討を行った。

#### 1. 最適製膜条件

コート製膜のための支持体として、 $\alpha$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、ムライト、多孔質ガラスおよび多孔質シラスポーラスガラスについて検討し、入手が比較的容易で、開孔率が大きく、細孔径分布の小さい $\alpha$ -アルミナ多孔質体を今回の支持体として選定した。溶媒としては沸点が高く溶解性の良いMEKやTHFを用いて、15－35wt%のコート溶液から作製した焼成膜の表面は黒色平滑光沢面であった。図3.2.19にSEM写真の例を示す。膜表面には支持体の凹凸は現れておらず平滑で、断面写真から膜厚は約1～1.5ミクロンで十分に薄膜化できた。

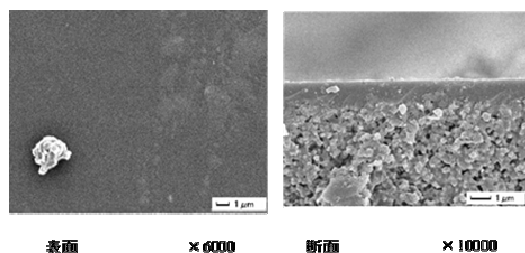


図 3.2.19 リグノフェノール 500℃ 1 時間焼成膜 (4 回コート)

## 2. 焼成条件

フェノール樹脂は、360℃付近まで重量がなだらかに減少し、その後は徐々に減少し結果として 800℃到達時で 45%の重量減少を示した。フェノール樹脂の 360～430℃での重量減少は約 10%であった。一方、リグノクレゾールはフェノール樹脂よりも重量減少が大きく、340～440℃付近での重量減少が約 30%で、その後は 800℃までで 60%近くの重量減少を示した。

## 3. 発生ガス

リグノクレゾールは 360～430℃の温度範囲において、3-メチルフェノールと 2,6-ジメチルフェノールの発生が最も多かった。一方フェノール樹脂ではより低分子量のフェノールが最も大量に発生しリグノクレゾールの場合のような高分子量のガスの発生は少なかった。以上の結果は、リグノクレゾールとフェノール樹脂の不活性ガス中での熱処理において、リグノクレゾールの方が大きな重量損失を示すことと対応している。示差熱天秤－質量分析同時測定装置を用いてヒノキ由来のリグノフェノールの発生ガスを分析した。300℃付近から発生ガス量が急増し一酸化炭素、フェノール、メチルフェノール、メトキシメチルフェノールなどが主な発生ガスであった。300℃～400℃でのガスの急激な発生は熱重量分析時に観測されたリグノフェノール重量の急激な減少と対応している。400℃～800℃では引き続き一酸化炭素が発生したが、600℃以降でのフェノール類の大きな発生は無かった。

## 4. 炭化膜の気体透過性能

リグノクレゾール4回コート膜の未焼成膜と 500～800℃で焼成した膜の各気体透過速度を比較した。未焼成膜では気体の透過速度は非常に遅く、各気体の透過速度比（理想分離係数）も低いものであった。いずれの焼成膜も未焼成膜に比べ透過速度は大幅に増加した。焼成により膜が多孔質化したものと考えられる。また、各気体の透過速度比はメソ孔（孔径 2－50 nm）を気体が透過する場合に予測されるクヌーセン拡散値を超える高い分離性能を示し膜にミクロ孔（孔径 2 nm以下）が形成されている。気体透過速度は気体分子径の増加とともに減少し分子ふるい的な挙動を示した。特に 600℃2時間焼成膜で高い分離係数が得られた。焼成膜は全ての気体に対して活性化拡散挙動を示した。Hinoki の膜の気体透過速度のアレニウスプロットから求めた各気体透過の活性化エネルギーは分子径の大きな N<sub>2</sub>,CH<sub>4</sub>で大きく、他の気体に比べて CO<sub>2</sub>の活性化エネルギーが小さいことから CO<sub>2</sub>では表面拡散の寄与が大きいと考えられる。

選択透過性能の優れていた 600℃焼成膜（Hinoki）を用いて混合気体 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>（モル比 20/80）と CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>（モル比 50/50）の透過実験を行った。CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>の場合、1時間焼成膜では単成分と混合気体で CO<sub>2</sub>透過速度はほぼ同じだが N<sub>2</sub>の透過速度は混合気体の方が減少し、その結果 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>の分離係数は上昇した。細孔内に吸着した CO<sub>2</sub>分子により N<sub>2</sub>分子の透

過が阻害されたためと考えられる。一方、2 時間焼成膜では混合気体の場合  $N_2$  の透過速度は減少したが、 $CO_2$  の透過速度もわずかに減少し、単成分と混合気体の場合で分離係数の違いはほとんどなかった。 $CO_2/CH_4$  では単成分の場合に比べ、混合気体では  $CO_2$  と  $CH_4$  の両方の気体透過速度が減少した。 $CO_2$ 、 $CH_4$  とともに細孔内に競争吸着して細孔を閉塞した結果、どちらの分子も透過速度が減少したものと考えられる。

リグノクレゾール (Hinoki) 粉末を  $500^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$  で 1 時間焼成し、 $N_2(77K)$ 、 $MeOH$ 、 $EtOH$ 、 $1-C_4H_9OH(298K)$  の吸着実験を行った。 $500^{\circ}C \rightarrow 600^{\circ}C \rightarrow 700^{\circ}C$  と焼成温度が高くなるにつれて  $N_2$  の吸着量は増加した。しかし、 $800^{\circ}C$  焼成粉末では最も吸着量が少なくなった。Dubinin-Astakhov プロットから求めた全マイクロ孔容積は  $500^{\circ}C \rightarrow 600^{\circ}C \rightarrow 700^{\circ}C$  と焼成温度の増加に伴い増加したが  $800^{\circ}C$  焼成では最も低い値を示し、気体透過速度の焼成温度依存結果と一致していた。

## 5. 炭化膜の気体分離性能の比較

フェノール系リグニン素材を前駆体とする炭素膜は石油由来の合成高分子膜やこれらを前駆体とする炭化膜と比較してすぐれた気体選択透過性を示し有望な膜素材であることが明らかになった。またこれまでの検討結果から焼成条件としては  $600^{\circ}C$  2 時間焼成膜がもっとも優れた分離選択性を示した。代表的な分離系である二酸化炭素/メタンについて膜性能の比較を図 3.2.20 に示す。管状炉焼成膜と比較すると、高周波誘導過熱により焼成した膜は分離性は少し小さく、透過性が非常に大きくなった。管状炉を用いた焼成時の膜の収縮・緻密化の影響がないためと思われる。

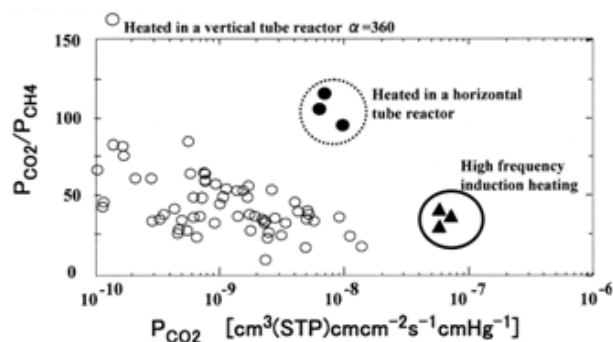


図 3.2.20 二酸化炭素/メタン分離における膜性能(35°C)の比較

○はポリイミド他の高分子膜

バイオマス資源から誘導されたリグノフェノール類を前駆体とする炭化膜は、近年世界各国で研究がすすめられているサブナノ細孔を有するマイクロ多孔体膜として利用可能である。

### 3. 2. 9 リグニン系機能性炭素材料の創製

#### 1. リグノクレゾールの結晶炭素原料としての適性

硫酸とクレゾールによる相分離法を適用して木材から回収したリグノクレゾール (LC) をニッケル単独またはナトリウムと共に添加した後 900℃で 1 時間炭化し、得られた炭化物の炭素の結晶構造と 50-800MHz における電磁波シールド (EMS) 性能を調べた。比較のために他の 4 種単離リグニンについても同様の炭化と測定を行った。LC 炭化物は、Ni 単独の添加は効果がなかったが、Ni8-9wt%+Na8-10wt%の共添加によって顕著に結晶炭素 (T 成分) を生成し EMS の実用基準 (800MHz で 30dB) をクリアした。この Ni+Na 添加 LC 炭の EMS 性能は対応する他のリグニン炭のそれと同等かそれ以上であった。Ni 無添加でもそのユニークな構造から生ずる LC 炭は、他のリグニン炭より炭素の結晶性が高く EMS 性能も高かった。これらの結果は LC がニッケル触媒炭化によって EMS 材料へ転換するのに適した原料であることを示している。

#### 2. ニッケル触媒炭化におけるカルシウムの助触媒効果

50-800MHz で実用レベルの電磁波シールド性能を有する乱層構造炭素 (T 成分) を持つ炭化物が、Ni と Ca を共添加したリグノクレゾールの 900℃炭化で製造された。このリグニン炭化物は対応する酸脱灰したアルカリリグニン炭化物よりシールド性能が高かった。T 成分の生成は Ni の単独添加では起こらないことから、Ca が Ni 触媒の凝集を抑制するような助触媒作用を発揮することで説明される。

#### 3. ニッケルの触媒作用に及ぼすカルシウム共添加の効果 (I)

Ni 触媒炭化によるリグノクレゾール (LC) からの効果的な EMS 用結晶炭素 (T 成分) 製造のために、共添加した Ca の助触媒作用を 900℃, 1 時間の反応で調査した。その結果、T 成分生成と EMS 性能の点で Ni と Ca の適正添加量は共に炭化物に対して 8%であり、その Ca/Ni 比 1 が他の Ni 添加量でも最適となることがわかった。同様の様相が比較に用いた酸脱灰アルカリリグニン (DAL) でも観測された。これらの結果は以前に提案した Ni と Ca 間の相互作用を支持し、Ca の役割が明確になった。

#### 4. ニッケルの触媒作用に及ぼすカルシウム共添加の効果 (II)

リグノクレゾール (LC) からの電磁波シールド (EMS) 用結晶炭素 (T 成分) の製造を目的とする Ni 触媒炭化における Ca の助触媒作用を明らかにするために、900℃・1 時間で調製した Ni8%+Ca0-20%含有 LC 炭の XPS スペクトル測定と SEM-EDX 観察を行った。その結果、Ni と Ca の複酸化物(NiO)<sub>x</sub>(CaO)<sub>y</sub> の存在可能性が示され、以前に提案し

Ca の Ni に対する作用機構の妥当性が証明された。また, Ca の他の作用として炭素マトリックス内部の炭素原子の拡散移動の容易化が新たに提案された。さらに, T 成分生成と炭の EMS 性能の点で最適である Ni3%+Ca3%を添加した LC と酸脱灰アルカリリグニン (DAL) の 700-950℃の 1 時間, 900℃の 0-1.5 時間炭化を行い, T 成分の生成に及ぼす温度, 時間の影響を調べた。得られた結果は, LC 炭, DAL 共に実用レベルの EMS 性能を有する炭を得るには 800℃-1 時間, 900℃-0 時間の処理で十分であることを示した。このより低温短時間炭化の成功は, Ni+Ca 触媒炭化の操業実現の有望性をさらに高めた。

#### 5. ニッケル-カルシウム炭化の全リグノフェノール対応性

樹種, 分離に用いた酸、精製度, 導入フェノールの種類が異なるリグノフェノール (LPs) 11 種に Ni と Ca を共に 3wt%添加して 700-900℃の 1 時間炭化を行い, 上記の違いが結晶炭素 (乱層構造炭素, T 成分) の生成に及ぼす影響を調べた。その結果, 700, 800℃では不十分であったが, 900℃炭化では全ての LPs 炭で T 成分が効果的に生成し, その平均結晶子径 Lc とグラファイトとのピーク強度比 RPI から推測した 50-800MHz における電磁波シールド性能は実用レベルにあると判定された。従って, 上記の違いは重大ではなく, Ni+Ca 系触媒炭化は全 LPs 対応型であることが明らかになった。また, ブナ LPs は針葉樹 LPs より RPI が高く, 導入フェノール基として 2,4-キシレノールが適することがわかった。さらに, ヒノキ 4 種炭の中で分離用にリン酸を用いたリグノカテコール (LCa) は硫酸を用いたリグノフェノール (LP), リグノクレゾール (LCr), LCr と炭水化物との複合体 (LCr・CH) より収率が高く, RPI が小さいことがわかった。この LCa の熱分解抑制は, XPS, SEM-EDX 測定によれば, 残留 P が Ca と化合物を形成する結果 Ni の触媒活性が低下するためと説明される。対照的に, 他の 3 種炭に残留する S は Ca に捕捉され, Ni の活性低下は深刻ではなかった。

### 3. 2. 10 リグノフェノール構成ユニットの特性

#### 1. 核交換反応系に対する応答

各交換反応とはジフェニルメタン型構造を有する分子に三フッ化ホウ素およびフェノールからなる核交換試薬を作用させ, 選択的に構成芳香核を他種芳香核と交換しモノマーとして遊離させる手法である。

母体芳香核であるグアイアコールの遊離量は導入フェノール核頻度の高いリグノレゾルシノールで若干高いが, 導入フェノール核の種類, 導入量と無関係にほぼ一定しており, リグノフェノール分子内において母体芳香核はほぼ同様の形態で存在しているといえる。一方, 母体芳香核の遊離率は導入フェノール核のそれに比較して低い値を示した。これは,

両芳香核のリグノフェノール中での存在形態の相違に基づく。導入フェノール核は母体リグニンと1点で結合しているのに対し、母体芳香核はそのフェノール性水酸基および芳香核C5位で隣接ユニットと結合しており、リグノフェノール分子内におけるその自由度は導入フェノール核の方が高い。

リグノレゾルシノールからのレゾルシノール核遊離率は他と比較して非常に高く、芳香核塩基性が高いフェノール核は迅速に核交換される。

## 2. 熱適応性

リグノフェノールの熱分解—GC/MS測定により、250℃でわずかではあるが導入フェノール核の遊離が認められた。一方、母体芳香核（グアイアシル核、シリギル核）は350℃で初めて遊離され、1,1-bis(aryl)propane 構成芳香核の内、導入フェノール核の方がより低エネルギーで遊離されることが示された。

導入フェノール核の検出量は、その塩基性が高いほど多く、芳香核の解裂速度は芳香核の反応性と相関を持つことが示された。

## (2) 研究成果の今後期待される効果

これまでリグニンの利用を意図し、様々な誘導体化が試みられ、また利用分野が提案されている。しかしこれまでの方向は概してリグニンが生態系において本来発現しているその分子機能を積極的に活用するものではない。天然リグニンから出発した新たなそして積極的な分子設計はほとんどなされておらず、既に複雑な2次変性を被った工業リグニンを既存製品への代替原料として増量剂的に用いる範疇のものである。

C R E S T 研究においては、リグニンが生態系において発現しているその機能を分子レベルで理解するとともに、それを機能材料として生かす分子設計、循環型材料化を行った。

本研究において構築したリグニンの精密機能制御システムとリグニンの応用技術は、全く新規な **Breakthrough Technology** であり、これらを緻密な材料ネットワークでリンクさせることによって、森林を起点とする、そして生態系を攪乱しない新たな機能材料としてのリグノセルロース系炭素フローが構築されると確信する。

### 3. 3 リグノフェノールの生理機能開発（分子素材機能開発グループ）

#### （1）研究内容および成果

##### 3. 3. 1 セルロースーリグノフェノール複合フィルムの機能

Cellulose diacetate (CDA) から調製したフィルムは、分子内における非晶領域および結晶領域の存在により TMA において約 186℃および 225℃において 2 段階の相転移が観察された。リグノフェノール(オリジナル)を複合化すると、1 段階目の相転移温度は約 8℃低下したが、なお 2 段階の相転移を示した。リグノフェノール 2 次誘導体(オリジナル), (アセテート)では、ともに低温側の相転移温度は 20℃程度低下したが、200℃以上の高温領域ではコントロールと同様の相転移パターンを示した。一方、リグノフェノール(アセテート)複合素材においては、170℃に明確な 1 段階の相転移が観察された。

TG において、CDA は約 310℃にて重量減少が観察され、CDA の分解が示された。リグノフェノール(オリジナル)複合素材はコントロールと同様の分解パターンを示し、リグノフェノール 2 次誘導体の場合も分解開始温度は若干低下したが、コントロールの分解パターンと類似した。リグノフェノール(アセテート)複合素材は約 210℃にて急激な分解が起こり、昇温とともにゆるやかな重量減少が観察された。リグノフェノール(アセテート)のみでは 320℃まで分解は観察されなかったことから、この減少はセルロースに基づくといえる。

これらの熱挙動の相違は、複合体内でのセルロースチェーンとリグノフェノール分子の存在形態に起因すると考えられる。水酸基を有するオリジナル試料では、CDA 分子同士の水素結合は抑制されるが、CDA 分子とリグノフェノール分子間で水素結合が生じると考えられる。一方、水酸基をブロックしたバルキーなリグノフェノール(アセテート)が CDA 分子間に内在することで、CDA 分子同士の水素結合が抑制され、結晶構造が消失、複合素材として一体構造体を形成したと考えられる。このため、リグノフェノール(アセテート)複合体の TMA パターンにおいて明確な 1 段階の相転移が観察され、CDA より 100℃低い温度にて分解が開始されたといえる。2 次誘導体(アセテート)は分子サイズが小さいため、ジアセテート分子の水素結合形成過程で分子間から抜け出し、その形成を抑制することが困難であったといえる。

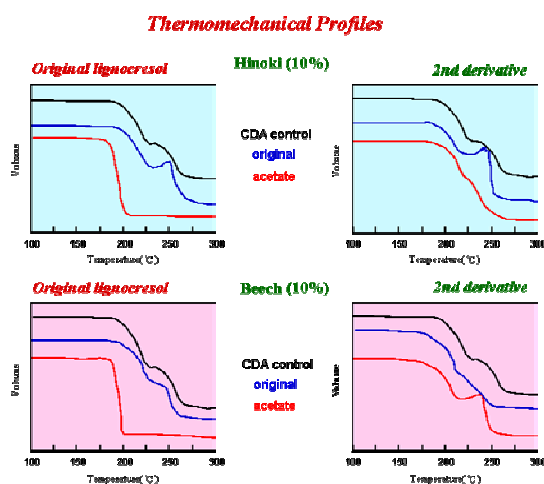


図 3.3.1 リグノフェノール-セルロース  
複合系の熱流動性

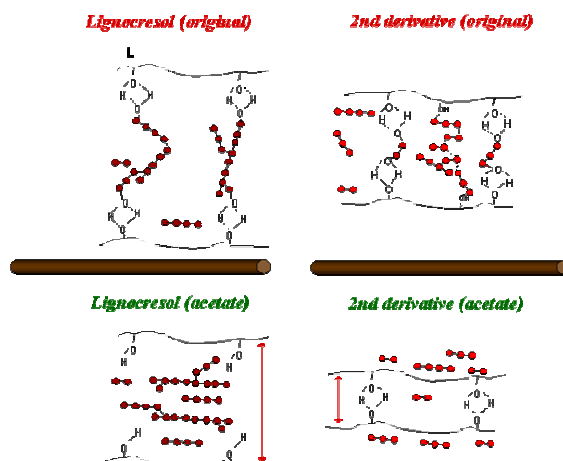


図 3.3.2 リグノフェノール-セルロース  
複合化メカニズム

### 3. 3. 2 リグノフェノール - p(3HB) 複合系の機能

#### 1. 複合フィルムの熱的特性

ブナ (*Fagus crenata*) およびヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*) 脱脂木粉から相分離系変換システム Two step process II にてリグノフェノール (LP) を誘導し、隣接基関与反応にて LP の 2 次機能変換を行った。LP とバイオポリエステルとの複合フィルムを誘導し、その熱的特性および生分解特性について基礎的に検討を加えた。

BHA やトリアセチン等のアシルグリセロール類の複合フィルムは、昇温過程にて添加剤が留出し、バイオポリエステル分子鎖の再結晶化が促進された。一方、LP 複合フィルムは、このような LP の留出は観察されず、複合フィルムとして一体構造を形成し、優れた熱安定性、寸法安定性を発現した。バイオポリエステルの結晶化阻害効果は、オリジナル LP に比べ、LP 2 次機能変換体で高いことが、軟化温度のシフトから示された。

#### 2. 脂肪族系および芳香族系可塑剤の構造と複合フィルムの特性

バイオポリエステルの可塑剤として知られているアシルグリセロール類やフェノール系化合物について、その可塑効果を検討した。アシルグリセロール類の添加では、アシル基が長くなるにしたがい可塑効果は低下した。最も可塑効果の高かった tripropionin で 100% の伸び率であったのに対し、ブナ LP 2 次機能変換体複合フィルムは 400% の伸び率を示し、優れた可塑効果が認められた。

アルキルフェノールの添加では、アルキル側鎖の延長に伴って伸び率は低下したが、

phenol に比べ *p*-cresol 複合フィルムにおいて伸び率は高く、添加したフェノールにおけるメチル基の存在が可塑効果に影響を及ぼすと考えられる。また、複合化率が低い場合において、添加剤中のメトキシ基の存在が可塑効果に寄与すると考えられる。同じ C6-C3 構造間で比較すると、4-*n*-propylphenol より isoeugenol において優れた伸び率が示され、平面型構造を有する分子が PHB 可塑剤として効果的に機能したといえる。bisphenol A 複合フィルムは 20% の添加量で 290% の伸び率を示し、ダイマー程度の分子がバイオポリエステルの可塑剤として効果的であることがわかった。熱分析においても、bisphenol A 複合フィルムは LP 複合フィルムと同様の傾向を示し、LP 2 次機能変換体の 2 量体程度の画分が可塑効果に寄与していることが示唆される。

### 3. 複合フィルムの生分解特性

生分解試験において、コントロールは 20 週間の土壌埋没にてその重量の約 40% が消失し、分解性が認められた。一方、BHA、トリアセチンおよび bisphenol A 複合フィルムはコントロールフィルムに比べ重量減少率が大きく、これは添加剤が土壌中に留出すること起因すると考えられる。オリジナル LP はバイオポリエステルとの相溶性が低く、その複合フィルムは脆いため、微生物による分解より物理的な欠損が優先的に生じ、重量減少が大きかった。一方、LP 2 次機能変換体複合フィルムはコントロールフィルムと同様の重量減少パターンを示した。土壌埋没フィルムの IR 測定において、埋没前後で化学構造の顕著な差異は観察されなかった。また DSC 測定において、コントロールフィルムでは結晶化エネルギーに変化はなく、結晶化度の変化は明らかでなかった。土壌埋没において、LP は一部重合し、LP 2 次機能変換体は低分子画分が土壌中へ留出したことが考えられる。

### 4. リグノフェノールの構造と可塑剤としての機能

針葉樹、広葉樹 LC および L24X を合成、メチロール化および熱架橋した。スイッチング機能の発現により架橋体を解体し、そのバイオポリエステル可塑剤としての機能を検討した。LC は主に主鎖に存在するリグニン母体フェノール性芳香核に加え、クレゾール核上に 1 ポイントの活性サイトを有するため、素材総体として芳香核反応性が高く、したがって高頻度でメチロール基が導入される。LC-HM を熱架橋することにより、ネットワーク型構造を形成し、アセトンや THF に不溶となる。また、導入クレゾール核間やクレゾール核とリグニン母体芳香核間での架橋によりクレゾール核（スイッチング核）が拘束された結果、スイッチング機能が制限され効果的な構造解体が困難となる。したがって、リグノクレゾール架橋・スイッチング処理体は多分散性を示し、重量平均分子量も大きかった。ブナに比べてヒノキは溶媒への溶解性が低く、スイッチング反応後の分子量がより大きいことから、ヒノキの架橋体は高度に 3 次元ネットワークを形成したといえる。これは

ヒノキ素材がより多くの活性サイトを有していることに起因する。一方, L24X は導入 2,4-キシレノール核上に活性ポイントはなく, 主に末端のリグニン芳香核に活性サイトを有しているため, リニア型へと高分子化し, 溶媒への溶解性が高かった。また, 2,4-キシレノールは架橋に関与しないため, 効果的にスイッチング機能が発現し低分子化された。活性サイトの多いスグにおいてよりメチロール基の導入量が高く, 架橋度が高かった。したがって, ブナリグノクレゾール架橋・スイッチング処理体複合フィルムはコントロールの 2 倍の伸び率を示したのに対して, 同様のヒノキリグノクレゾール誘導体複合化によりフィルムの伸び率はコントロールフィルムを下回った。一方, 最も低分子量で 2 量体程度の分子を多く有するブナリグノ 24X 架橋・スイッチング処理体複合フィルムにおいて, コントロールフィルムの 7.5 倍という高い伸び率を示した。

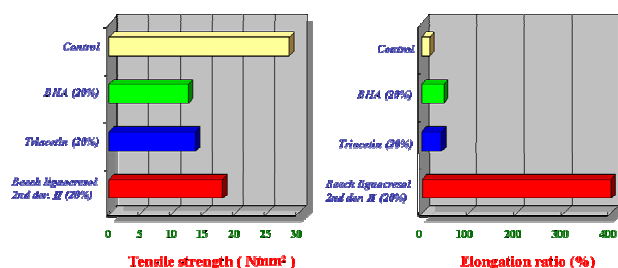


図 3.3.3 p(3HB)-リグノフェノール複合フィルムの機能

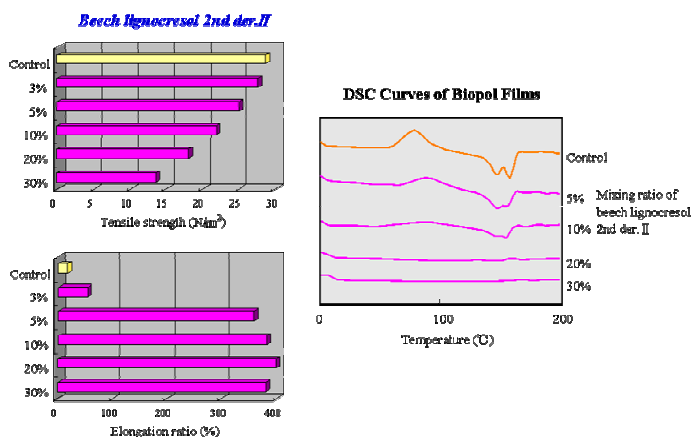


図 3.3.4 p(3HB)-リグノフェノール複合フィルムの機能

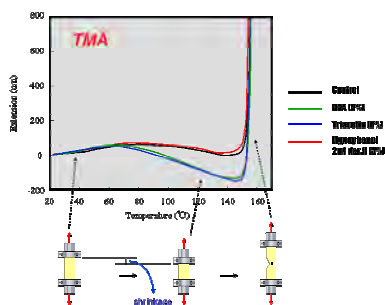


図 3.3.5 p(3HB)-リグノフェノール

複合フィルムのTMA

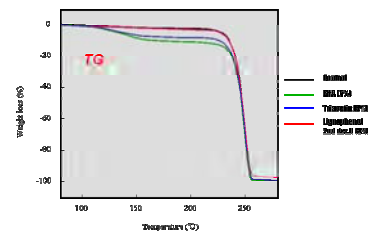


図 3.3.6 p(3HB)-リグノフェノール

複合フィルムのTG

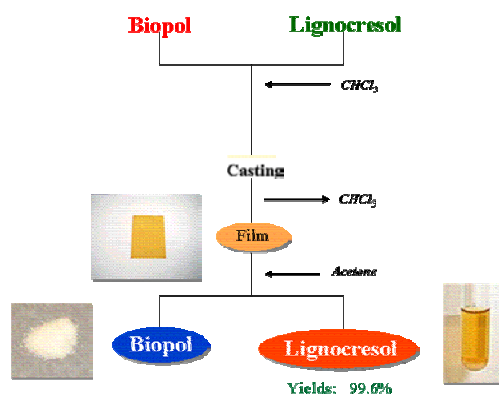


図 3.3.7 p(3HB)-リグノフェノール複合フィルムのリサイクル特性

### 3. 3. 3 リグノフェノールー酵素複合系の機能（I）

多価フェノール誘導体がタンパク質に対し高い親和性を有することは、古くから知られている。しかし、リグノフェノールは1価フェノール導入物であっても従来のリグニン試料と比較して5～10倍より高い活性を示す。この活性はリグノポリフェノールではさらに高く、特にカテコール、レゾルシノール、ピロガロール導入物ではリグノモノフェノールの5倍以上の活性を示す。本機能がリグニンに導入したフェノール核により発現していることは明らかであるが、導入フェノール量が同じであってもその活性はリグニン起源樹主で異なり、タンパク質吸着活性の発現は、導入フェノール誘導体の構造とそのリグニン分子内での配向に基づくといえる。リグノフェノール誘導体のタンパク質吸着活性は、合成時フェノール核を選択するのみならず、導入フェノール核のフェノール活性を2次的にコントロールすることにより制御可能であり、さらに分子の再配列により、オリジナルリグノフェノールの約7倍、従来のリグニン試料に対し約70倍までその活性を増幅させることが可能である。

リグノフェノールタンパク質間の親和性を、タンパク質の等電点付近で最大となり、さらにその最大吸着量はタンパク質の種類によりほとんど影響されない。リグノモノフェノールタンパク質複合体は、水系においていかなる pH 領域でも完全に安定であったが、媒体を有機溶媒系に変換することによって完全に分離した。これらの挙動は、リグノフェノールのタンパク質アフィニティーには、フェノール性水酸基が重要な役割を果たしているが、吸着現象にはさらに電荷に影響されない因子、すなわち疎水結合が重要に機能していることを示している。

一般に酵素を不溶性担体に固定化すると、その自由度の制限により活性は大幅に低下する。しかし、リグノフェノール誘導体に  $\beta$ -グルコシダーゼを固定化し、その特性を検定したところ、固定化に伴う活性低下は非常に小さく、しかも活性発現パターンは遊離酵素とよく相関した。これはリグノフェノールの酵素固定化形態が従来の固定化と根本的に異なることによる。リグノフェノールによるタンパク質の固定化は、巨大なタンパク質分子にリグノフェノール分子が集合することにより発現している。したがって、この場合固定化後も酵素に自由度低下が小さく、また疎水的相互作用により固定化するため、酵素の立体構造に与える影響が小さく、基本的に酵素をネイティブ状態のまま不溶化するためである。このようなリグノフェノールのタンパク質に対する機能は、タンパク質・酵素の吸着固定化体としてこれまでに検討されたフェノール系高分子物質の中で非常に特異的であり、しかも完全脱着性を備えているところから、タンパク質の精製、除去、アフィニティークロマト、バイオリアクター担体など様々な分野でバイオリサイクル素材として応用可能と思われる。

### 3. 3. 4 リグノフェノール酵素複合系の機能 (I I)

相分離変換システムを応用することによって、特性の異なるリグノフェノールを誘導可能であり、また得られたリグノフェノールの特性を活用して自在にその機能を変換することが可能である。草本植物資源から水溶性リグノポリフェノールとリグノモノフェノールから水溶性カルボキシメチル (CM) 化リグノフェノール誘導体、2 種類の水溶性リグノフェノールは、ユニークな生体機能素材としての特性を示した。植物起源、官能基の違いに関わらずいずれの水溶性リグノフェノール誘導体も酵素毎に与える作用は、それぞれ同じ傾向、パターンを示し、特にトリプシン、HIV プロテアーゼには阻害作用を示した。リグノフェノールに導入された官能基の違いによって酵素に対する作用の程度は異なり、リグノフェノールへの CM 基の導入がより高い酵素阻害効果を与え、標準のプロテアーゼ阻害剤に匹敵する阻害活性を示し、かつ CM 化誘導体は *in vitro* において高い HIV ウイルス増殖抑制作用も示した。さらに、水溶性リグノフェノールの各種抗酸化活性を検討した結

果、持続型の抗酸化活性は認められた。フェノール性水酸基がブロックされているCM化誘導体の持続性はリグノポリフェノールに比べ優れていた。

CM化リグノフェノールは生体機能素材としての特性だけでなく、導入CM基を活用することによってエポキシ化合物などとの架橋が可能になる。低置換度の水不溶性または高置換度の水溶性CM化リグノフェノールを水溶性エポキシ化合物で架橋することによって高吸水性ハイドロゲルが誘導された。このハイドロゲルはオリジナルリグノフェノールに比べ非常に高いタンパク質吸着能を発現した。この高タンパク質吸着能発現はタンパク質とのイオン吸着が大きく影響しているため、タンパク質複合体のpH安定性はオリジナルの複合体に比べ低く、pH環境の変化で吸着したタンパク質は脱着した。

### 3. 3. 5 リグノフェノールの酵素重合

リグノフェノール誘導体の酵素重合は、従来のリグニン試料に比べて効率よく進行し、不溶性のポリマーを与えた。特にリグノカテコールは、ペルオキシダーゼ、漆ラッカーゼでの処理によって、ネットワークポリマーへと変換された。原料リグノカテコールは200℃付近から流動が起こり明確な相転移を示したが、単独ポリマー、ウルシオールとのコポリマーでは相転移現象は観測されなくなった。このことは、高度な架橋構造を形成していることを示す。高分子化によりリグノフェノールのタンパク質吸着性は低下したが、ポリリグノカテコールはなお活性を発現していることを確認した。ウイルスやタンパクの吸着選択性を付与できれば血液中のウイルスを体外で選択的に除去し、再び体内に戻すことができるような新しい生理活性材料へと応用が期待される。

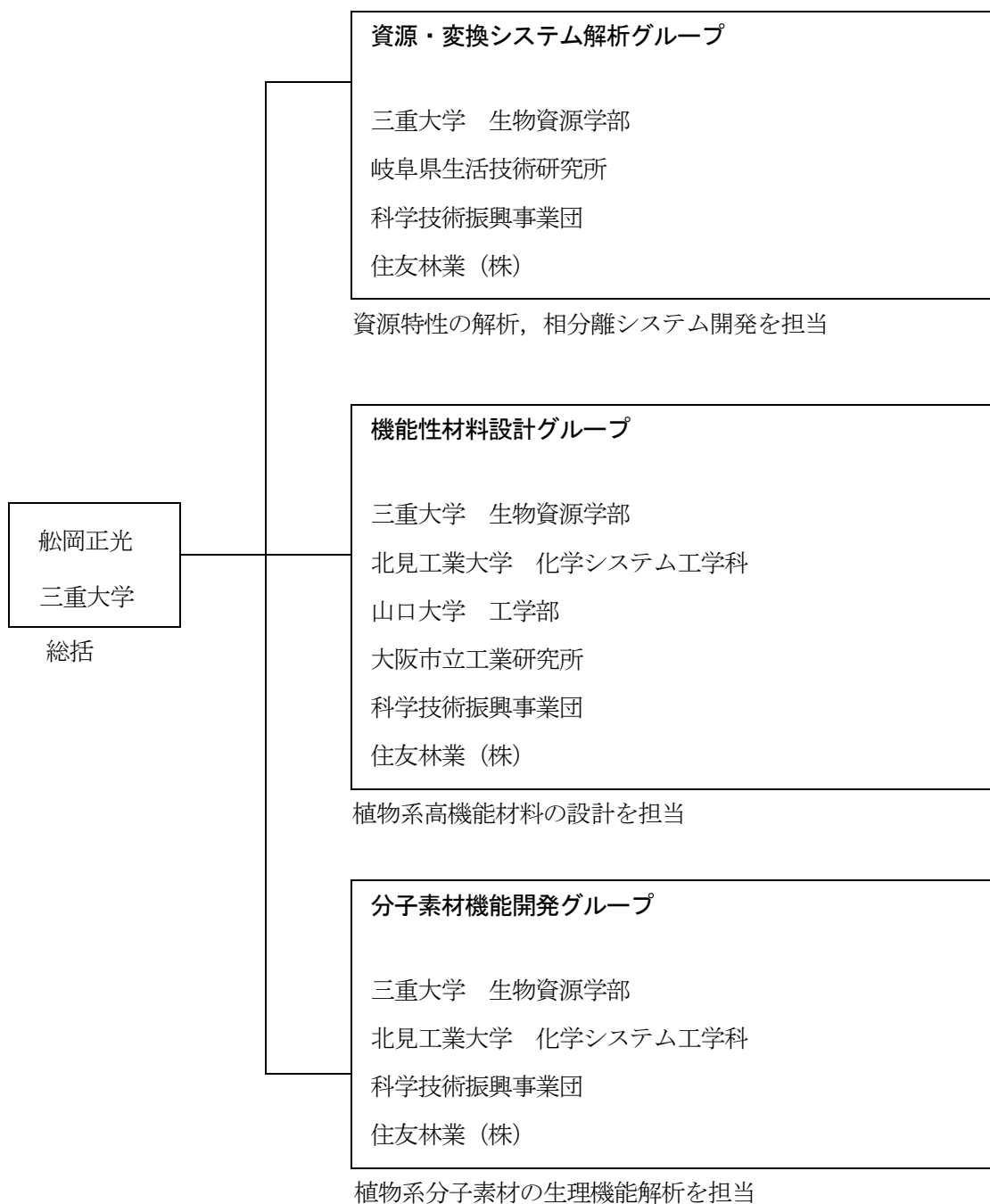
## （２）研究成果の今後期待される効果

リグニンのルーツは芳香族アミノ酸である。窒素が離脱した後その芳香環には複数個のフェノール性水酸基が付加され活性多価フェノールとなるが、その後そのほとんどはブロックされ、比較的安定な潜在性フェノール系高分子（リグニン）として樹木中で長期間機能する。その後、フィールドは土壤中に移り、分子内アルキルアリアルエーテルは徐々に脱アルキル化酵素の作用を受け、多価フェノール活性が再生、フミン系物質として植物栄養素、微量元素元素の吸着固定等に対し長期間持続的に機能する。脱アルキル化により循環速度制御機構の解除された活性多価フェノール環の一部は酸化され、芳香環が解裂、脂肪族化合物へと転換され、その後最終的に  $\text{CO}_2$  へと転換される。 $\text{CO}_2$  は地球外エネルギーをパワーソースとする植物の光合成機能によりポンプアップされ、再び森林とリンク、ここで壮大な炭素循環システムの輪が形成されることになる。

このような樹木のサイクルは我々人間の循環サイクルを大きく超えており、したがって、我々は樹木のみを森林資源として認識している。今回CREST研究で見いだしたリグニンの生態系機能素材としての特性は、リグニンを機能材料として活用しながら、最終的に生態系へフィードバックさせるために必須となる技術である。生態系循環資源の利用において、その利用ルートの中に生態系を組み込まない従来のピンポイント的な利用・廃棄システムは、必ず生態系の攪乱を導き、環境破壊を引き起こすことになる。

#### 4. 研究実施体制

##### (1)体制



(2)メンバー表

資源・変換システム解析グループ

| 氏名    | 所属                | 役職       | 研究項目           | 参加時期          |
|-------|-------------------|----------|----------------|---------------|
| 船岡正光  | 三重大大学             | 教授       | 資源解析, 変換システム設計 | H11,11～H16,10 |
| 田村博巳  | 三重大大学             | 院生(博士)   | 資源変換, 素材分析     | H14,4～H16,10  |
| 竹内健悟  | 三重大大学             | 院生(修士)   | 変換システム解析       | H16,4～H16,10  |
| 宮坂知佳  | 三重大大学             | 院生(修士)   | 変換システム解析       | H15,4～H16,10  |
| 金田哲也  | 三重大大学             | 院生(修士)   | 資源変換, 素材分析     | H15,4～H16,10  |
| 森田修治  | 三重大大学             | 院生 (修士)  | 変換システム解析       | H11,11～H13,3  |
| 上原みよ子 | 三重大大学             | 院生 (修士)  | 植物素材分析         | H13,4～H15,3   |
| 坂口雄悟  | 三重大大学             | 院生 (修士)  | 植物素材分析         | H13,4～H15,3   |
| 米本孝子  | 三重大大学             | 院生 (修士)  | 植物素材解析         | H14,4～H16,3   |
| 西 智広  | 三重大大学             | 院生 (修士)  | 植物素材解析         | H14,4～H16,3   |
| 三亀啓吾  | 三重大大学             | CREST研究員 | 植物素材分析         | H12,4～H16,10  |
| 永松ゆきこ | 住友林業 (株)<br>三重大大学 | CRES研究員  | 資源変換, 素材分析     | H11,11～H16,10 |
| 大前江利子 | 三重大大学             | CREST技術員 | 資源変換, 素材分析     | H11,11～H16,10 |
| 青柳 充  | 三重大大学             | CREST研究員 | 変換システム解析       | H14,4～H16,10  |
| 永松和成  | 三重大大学             | CREST研究員 | 変換システム解析       | H14,4～H16,10  |

機能性材料設計グループ

| 氏名    | 所属              | 役職       | 担当する研究項目  | 参加時期          |
|-------|-----------------|----------|-----------|---------------|
| 船岡正光  | 三重大学            | 教授       | 循環材料設計    | H11,11～H16,10 |
| 鈴木直之  | 三重大学            | 助教授      | 材料物性解析    | H11,11～H16,10 |
| 田村博巳  | 三重大学            | 院生(博士)   | 高分子機能開発   | H14,4～H16,10  |
| 竹内健悟  | 三重大学            | 院生(修士)   | 素材合成, 材料化 | H15,4～H16,10  |
| 宮坂知佳  | 三重大学            | 院生(修士)   | 複合材料開発    | H15,4～H16,10  |
| 村雲 功  | 三重大学            | 院生(修士)   | 高分子機能開発   | H16,4～H16,10  |
| 任 浩   | 三重大学            | 院生(修士)   | 複合材料開発    | H16,4～H16,10  |
| 金田哲也  | 三重大学            | 院生(修士)   | 複合材料開発    | H16,4～H16,10  |
| 上原みよ子 | 三重大学            | 院生 (修士)  | 複合材料開発    | H13,4～H15,3   |
| 坂口雄悟  | 三重大学            | 院生 (修士)  | 複合材料開発    | H13,4～H15,3   |
| 鈴木 勉  | 北見工業大学          | 教授       | 炭素系材料開発   | H11,11～H16,10 |
| 吉田 孝  | 北見工業大学          | 教授       | 高分子構造制御   | H11,11～H16,10 |
| 喜多英敏  | 山口大学            | 助教授      | 炭素系材料開発   | H11,11～H16,10 |
| 長谷川喜一 | 大阪市立工業<br>研究所   | 主任研究員    | 高分子機能開発   | H11,11～H16,10 |
| 門多丈治  | 大阪市立工業<br>研究所   | 研究員      | 高分子設計     | H13,4～H16,10  |
| 三亀啓吾  | 住友林業(株)<br>三重大学 | CREST研究員 | 機能性高分子設計  | H12,4～H16,10  |
| 永松ゆきこ | 三重大学            | CREST研究員 | 循環材料設計    | H11,11～H16,10 |
| 大前江利子 | 三重大学            | CREST技術員 | 循環材料設計    | H11,11～H16,10 |
| 青柳 充  | 三重大学            | CREST研究員 | 循環材料設計    | H14,4～H16,10  |
| 永松和成  | 三重大学            | CREST研究員 | 循環材料設計    | H14,4～H16,5   |

分子素材機能開発グループ

| 氏名    | 所属     | 役職       | 担当する研究項目  | 参加時期          |
|-------|--------|----------|-----------|---------------|
| 船岡正光  | 三重大学   | 教授       | 素材機能設計    | H11,11～H16,10 |
| 田村博巳  | 三重大学   | 院生(博士)   | 高分子機能制御   | H14,4～H16,10  |
| 宮坂知佳  | 三重大学   | 院生(修士)   | 機能性素材合成   | H15,4～H16,10  |
| 竹内健悟  | 三重大学   | 院生(修士)   | 複合素材開発    | H15,4～H16,10  |
| 村雲 功  | 三重大学   | 院生 (修士)  | 高分子機能開発   | H16,4～H16,10  |
| 上原みよ子 | 三重大学   | 院生 (修士)  | 高分子機能開発   | H13,4～H15,3   |
| 坂口雄吾  | 三重大学   | 院生 (修士)  | 生理機能解析    | H13,4～H15,3   |
| 米本孝子  | 三重大学   | 院生 (修士)  | 生理機能解析    | H14,4～H16,3   |
| 西 智広  | 三重大学   | 院生 (修士)  | 生理機能開発    | H14,4～H16,3   |
| 藤田修三  | 三重短期大学 | 教授       | 生理機能解析    | H11,11～H13,4  |
| 吉田 孝  | 北見工業大学 | 教授       | 高分子機能解析   | H11,11～H16,10 |
| 三亀啓吾  | 三重大学   | CREST研究員 | リグニン系素材開発 | H12,4～H16,10  |
| 永松ゆきこ | 三重大学   | CREST研究員 | 機能性材料合成   | H11,11～H16,10 |
| 大前江利子 | 三重大学   | CREST技術員 | 生理機能解析    | H11,11～H16,10 |
| 青柳 充  | 三重大学   | CREST研究員 | 機能性材料合成   | H14,4～H16,10  |
| 永松和成  | 三重大学   | CREST研究員 | 機能性材料合成   | H14,4～H16,10  |

(3) J S Tが雇用し派遣する研究員等

|       | 現職        | 派遣先  | 担当する研究項目  | 参加時期         | 備考         |
|-------|-----------|------|-----------|--------------|------------|
| 永松ゆきこ | 科学技術振興事業団 | 三重大学 | 資源変換・機能開発 | H13,4～H16,10 | CREST研究員   |
| 青柳 充  | コクヨ (株)   | 三重大学 | 資源変換・機能開発 | H14,4～H16,10 | CREST研究員   |
| 永松和成  | 科学技術振興事業団 | 三重大学 | 変換システム解析  | H14,4～H16,10 | CREST研究員   |
| 大前江利子 | 科学技術振興事業団 | 三重大学 | 変換システム解析  | H13,4～H16,10 | CREST技術員   |
| 三亀啓吾  | 住友林業 (株)  | 三重大学 | 資源変換・機能開発 | H12,4～H13,9  | CREST研究員   |
| 前田美代子 | 科学技術振興事業団 | 三重大学 | 研究事務処理    | H12,1～H16,10 | CREST研究補助員 |

## 5. 研究期間中の主な活動

### (1) シンポジウム, チームミーティング等

| 年月日         | 場所                              | タイトル                          | 趣旨               | 内容   | 参加人数 |
|-------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------|------|------|
| 2000/4/28   | 三重大学生物資源学部(津市)                  | 第1回研究報告会                      | 第1回チームミーティング・公開  | 研究会議 | 30   |
| 2000/9/28   | 仙台国際センター(仙台市)                   | 第2回研究報告会                      | 第2回チームミーティング・非公開 | 研究会議 | 11   |
| 2001/2/5    | 三重大学講堂<br>三翠ホール(津市)             | 植物資源の新しい流れ<br>ー複合体から機能性分子素材へー | 第1回公開シンポジウム      | 研究報告 | 220  |
| 2001/10/18  | 飛騨・世界生活文化センター(岐阜・高山市)           | 第3回研究報告会                      | 第3回チームミーティング・公開  | 研究報告 | 70   |
| 2002/4/5    | 三重大学医学部<br>看護学科棟3F<br>第1講義室(津市) | 第4回研究報告会                      | 第4回チームミーティング・公開  | 研究報告 | 140  |
| 2002/10/3   | 毎日西部会館(北九州市)                    | 第5回研究報告会                      | 第5回チームミーティング・非公開 | 研究会議 | 20   |
| 2003/3/14   | 科学技術振興事業団資源循環研究事務所              | 第6回研究報告会                      | 第6回チームミーティング・非公開 | 研究会議 | 15   |
| 2003/12/12  | 三重大学総合研究棟Ⅱ(津市)                  | 第7回研究報告会                      | 第7回チームミーティング・公開  | 研究報告 | 80   |
| 2004/5/26   | 神戸国際会館6号会議室(神戸市)                | 第8回研究報告会                      | 第8回チームミーティング・非公開 | 研究会議 | 18   |
| 2004/9/16   | KKR ホテル札幌<br>4階会議室(札幌市)         | 第9回研究報告会                      | 第9回チームミーティング・非公開 | 研究会議 | 18   |
| 2004/10/7-8 | 三重大学講堂<br>三翠ホール(津市)             | 最終報告講演会 森林を起点とする新しい分子の流れ      | 第2回公開シンポジウム      | 研究報告 |      |

(2)招聘した研究者等

なし

## 6. 主な研究成果物、発表等

### (1)論文発表 (国内 57 件、海外 31 件)

1. Masamitsu Funaoka : Design and synthesis of functional lignin-based polymers, *Research Signpost*, 2, 211-234(1999)
2. 船岡正光：夢ある未来の鍵は木 ―分子レベルのリサイクル―，森の風プロジェクト，1-110 (1999)
3. 船岡正光：機能可変型リグニン系ポリマー，高分子化工，48，66-73 (1999)
4. 船岡正光：みんなで学ぶ総合的学習④ 環境 森林とリサイクル，国土社，1-40 (2000)
5. 船岡正光：森林とリサイクル，株式会社アルヒーフ，1-40 (2000)
6. 船岡正光：天然リグニンから誘導される機能性複合素材，コンバーテック，4，2-6 (2000)
7. Yukiko Nagamatsu and Masamitsu Funaoka : Design and Application of Functionality Controllable Lignin -Based Materials, *Transactions of Materials Research Society of Japan*, 26, 821-824 (2001)
8. Miyoko Uehara, Yukiko Nagamatsu and Masamitsu Funaoka : Functionality Control of Lignocellulosics through the Phase-Separation System, *Transactions of Materials Research Society of Japan*, 26, 825-828 (2001)
9. Eriko Ohmae, Masamitsu Funaoka and Syuzo Fujita : Functions of Biopolyester - Lignophenol Composites, *Transactions of Materials Research Society of Japan*, 26, 829-832 (2001)
10. 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 工学がわかる (朝日新聞社)，46-48 (2001)
11. 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，56，4，156-161 (2001)
12. 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，57，54-59 (2001)
13. 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―C I-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，57，75-81 (2001)
14. 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，57，82-87 (2001)
15. 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，37，479-486 (2001)
16. 船岡正光：森林資源の新しいカスケード型フロー，Cellulose Communications, 8, 3, 115-121 (2001)
17. 迫田章義，船岡正光 他：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，環境科学会誌，14，4，383-390 (2001)
18. 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，1，9，24-33 (2001)
19. 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，367，28-35 (2001)
20. Hidetoshi Kita, Koji Nanbu, Makoto Yoshino, Kenichi Okamoto and Masamitsu Funaoka : Preparation of carbon membranes from lignin-based materials and their permeation properties, *Preprints of Polymeric Materials : Science and Engineering American Chemical Society*, 85, 296-296 (2001)
21. Yukiko Nagamatsu and Masamitsu Funaoka : Functionality controllable polymers derived from native lignin, *Journal of Advanced Science*, 13, 402-405 (2002)

22. 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)
23. 船岡正光 : Lignocellulose ～複合体から機能性分子へ～, 機能紙研究会誌, 40, 61-68 (2002)
24. 船岡正光 : 森林 ～その循環システムを材料へ～, 化学と工業, 55-7, 782-785 (2002)
25. 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)
26. 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, 3, 69 (2002)
27. 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, 2, 423-426 (2002)
28. Xiao-Shui Wang, Tsutomu Suzuki, Masamitsu Funaoka, Yoshihiko Mitsuoka, Tetsuo Yamada and Syuji Hosoya : Nickel-Catalyzed Carbonization of Lignocresol to Produce Crystallized Carbon Usable for Electromagnetic Shielding, *Materials Science Research International*, 8, 249-255 (2002)
29. 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)
30. 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, 3, 15-24 (2002)
31. 船岡正光 : リグニン その長期循環設計を材料へ, *Techno-Innovation*, 12, 26-30 (2003)
32. 船岡正光, 門多丈治, 長谷川喜一 : 新しい時代の感光性樹脂ー光反応性樹脂の応用ー, 新しい時代の感光性樹脂 3 リグニン由来の感光性樹脂, 株式会社シーエムシー出版, 223-237 (2003)
33. 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)
34. 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ーリグノフェノール-無機質複合系の機能特性ー, ネットワークポリマー, 24, 2-12 (2003)
35. 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ー超音波によるリグニンのリグノフェノールへの変換ー, ネットワークポリマー, 24, 30-39 (2003)
36. 船岡正光 : リグノセルロース 複合体から機能分子への新しい流れ, グリーンプラジャーナル, 10, 12-15 (2003)
37. 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)
38. 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, 40, 21-26 (2003)
39. Yukiko Nagamatsu and Masamitsu Funaoka : Design and Function of Lignin-Based Recyclable Composites, *Materials Science Research International*, 9, 108-113 (2003)

40. Zuyong Xia, Takashi Yoshida and Masamitsu Funaoka : Enzymatic synthesis of polyphenols from highly phenolic lignin-based polymers (lignophenols) , *Biotechnology Letters*, 25, 9-12 (2003)
41. Zuyong Xia, Takashi Yoshida and Masamitsu Funaoka : Enzymatic degradation of highly phenolic lignin-based polymers (lignophenols), *European Polym. J.*, 39, 909-914 (2003)
42. Shuzo Fujita, Eriko Ohmae and Masamitsu Funaoka : In vitro the Antioxidant Activity of Lignophenol from Beech (*Fagus crenata* Blume) and Hinoki (*Cryptomeria japonica* D.Don), *J. Jpn. Assoc. Dietary Fiber Res.*, 7, 13-19 (2003)
43. 青柳 充, 船岡正光 : 天然リグニン誘導体リグノフェノールを用いた光増感太陽電池の開発, 化学工学会エネルギー部会シンポジウム講演論文集, 3, 1, 119-122 (2003)
44. 永松和成, 永松ゆきこ, 大前江利子, 青柳 充, 三亀啓吾, 船岡正光 : 相分離系変換システムによるリグノセルロースの機能制御と素材分離, 化学工学会エネルギー部会シンポジウム講演論文集, 3, 1, 95-98 (2003)
45. Yukiko Nagamatsu and Masamitsu Funaoka : Design of recyclable matrixes from lignin-based polymers, *Green Chemistry* , 5, 595-601 (2003)
46. 鈴木 勉 : ニッケル触媒炭化による木材のエネルギー変換とマテリアル変換, 農林水産技術ジャーナル, 26, 6, 20-25 (2003)
47. Kazunari Nagamatsu, Yukiko Nagamatsu and Masamitsu Funaoka : Conversion of Lignocellulosics by Phase-Separation System-Effect of Ultrasonic Irradiation-, *Bioresources Technology*, (2004), in press
48. Mitsuru Aoyagi and Masamitsu Funaoka : A new polymeric photosensitizer for dye-sensitized solar cell with porous TiO<sub>2</sub> from forest carbon resources, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164, 53-60 (2004)
49. Xiao-Shui Wang, Tsutomu Suzuki and Masamitsu 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)
50. Xiao-Shui Wang, Tsutomu Suzuki and Masamitsu Funaoka : Production of Crystallized Carbon for Electromagnetic Shielding from Lignocresol by Nickel-Catalyzed Carbonization-Influence of Calcium Co-loading (II), *Journal of Wood Science*, (2004) in press
51. Keigo Mikame and Masamitsu Funaoka : Conversion pattern of lignocellulosics in the phase-separation system, *Ed.T.Ona Improvement of Forest Resources for Recyclable Forest Products*, 129-136 (2004)
52. 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)
53. 門多丈治, 長谷川喜一, 船岡正光 : リグノフェノールを硬化剤に用いたポリウレタン系接着剤, 日本接着学会誌, 40, 380-384 (2004)
54. Eriko Ohmae, Masamitsu Funaoka and Syuzo Fujita : Mechanical and Thermal Properties of Biopolyester-Lignophenol Films , *Materials Science Research International*, 10, 78-83 (2004)
55. Miyoko Uehara, Yukiko Nagamatsu and Masamitsu Funaoka : Plasticization of Lignocellulosics through the Phase-Separation System for the Resources Circulation, *Materials Science Research International*, 10, 84-89 (2004)
56. Hidetoshi Kita : Gas and vapor separation membranes based on carbon membranes, *Chapter 14 of the 'Material Science of Membranes for Gas and Vapor Separation'* Wiley, (2004)
57. Norio Seki, Kuniyasu Ito, Toshio Hara and Masamitsu Funaoka : Synthesis of

- Lignophenol-Based Network Polymer with Hydrogel Property, *Trans. MRS-J*, 29, 5 (2004) in press
58. Yukihiro Akao, Norio Seki, Yoshihito Nakagawa, Hong Yi, Kenji Matsumoto, Yukie Ito, Kuniyasu Ito, Masamitsu Funaoka, Awake Maruyama, Makoto Naomi and Yoshinori Onawa : A highly bioactive Lignophenol derivative from bamboo lignin exhibits a potent activity to suppress apoptosis induced by oxidative stress in human neuroblastoma SH-SY5Y cells, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, accepted
  59. Zuyong Xia, Takashi. Yoshida and Masamitsu Funaoka : Peroxidase-Catalyzed Polymerization of Highly Phenolic Lignin-based Macromonomers (Lignophenols), To be published (2004)
  60. 船岡正光, 青柳 充 : 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, 60-64 (2004)
  61. 門多丈治 : 接着 リグノフェノールの木材用接着剤への応用, 高分子刊行会, 48, 2, 63-67 (2004)
  62. D. Parajuli, K. Inoue, K. Ohto, T. Oshima, A. Murota, M. Funaoka and K. Makino : Gels of lignin derivatives for adsorption of metal ions, *Reactive and functional polymers*, in press (2004)
  63. Durga Parajuli, Katsutoshi Inoue, Masayuki Kuriyama, Masamitsu Funaoka and Kenjiro Makino : Reductive Adsorption of Gold(III) by Crosslinked Lignophenol, *Chem. Lett.*, in press (2004)
  64. 船岡正光, 永松ゆきこ : 高分子の架橋と分解 -環境保全を目指して-, 第 9 章 4 天然素材リグニンを利用する機能性材料の開発, 株式会社シーエムシー出版, 6 月, 280-290 (2004)
  65. 鈴木 勉 : エレクトロニクス用カーボン技術大全集, バイオマスからの電磁波シールド用結晶炭素の製造, (株)情報技術協会, 8 月, 541-552 (2004)
  66. 永松ゆきこ, 船岡正光 : ウッドケミカルスの新展開, 第 3 章 1 循環型ウッドプラスチックの設計と誘導, 株式会社シーエムシー出版, (2004)
  67. 永松ゆきこ, 船岡正光 : ウッドケミカルスの新展開, 第 5 章 3.1 リグノセルロース系循環材料への展開, 株式会社シーエムシー出版, (2004)
  68. 永松ゆきこ, 船岡正光 : ウッドケミカルスの新展開, 第 5 章 3.2 有機・無機質集合化材への展開, 株式会社シーエムシー出版, (2004)
  69. 三亀啓吾, 船岡正光 : ウッドケミカルスの新展開, 第 5 章 2.1 酵素複合系の機能変換, 株式会社シーエムシー出版, (2004)
  70. 三亀啓吾, 船岡正光 : ウッドケミカルスの新展開, 第 6 章 3.1 糖質の精密制御, 株式会社シーエムシー出版, (2004)
  71. 青柳充, 船岡正光 : ウッドケミカルスの新展開, 第 3 章 4 機能性塗料の新展開, 株式会社シーエムシー出版, (2004)
  72. 青柳充, 船岡正光 : ウッドケミカルスの新展開, 第 5 章 4.1 光電変換デバイスの設計と構築, 株式会社シーエムシー出版, (2004)
  73. 大前江利子, 船岡正光 : ウッドケミカルスの新展開, 第 5 章 2.4 バイオポリエステル可塑剤への応用, 株式会社シーエムシー出版, (2004)
  74. 吉田 孝, 船岡正光 : ウッドケミカルスの新展開, 第 5 章 2.3 酵素による重合制御, 株式会社シーエムシー出版, (2004)
  75. 鈴木 勉, 船岡正光 : ウッドケミカルスの新展開, 第 5 章 5.2 電磁波シールド材料の開発, 株式会社シーエムシー出版, (2004)
  76. 喜多英敏, 船岡正光 : ウッドケミカルスの新展開, 第 5 章 5.1 機能性分離膜の創製, 株式会社シーエムシー出版, (2004)
  77. 関 範雄, 船岡正光 : ウッドケミカルスの新展開, 第 5 章 3.5 H I V プロテアーゼ活

- 性阻害剤としての機能，株式会社シーエムシー出版，(2004)
78. 長谷川喜一，船岡正光：ウッドケミカルスの新展開，第 5 章 3.3 機能性接着剤への展開，株式会社シーエムシー出版，(2004)
  79. 長谷川喜一，船岡正光：ウッドケミカルスの新展開，第 5 章 3.4 感光性材料への展開，株式会社シーエムシー出版，(2004)
  80. 藤田修三，船岡正光：ウッドケミカルスの新展開，第 5 章 2.6 持続的抗酸化剤としての機能，株式会社シーエムシー出版，(2004)
  81. 井上勝利，船岡正光：ウッドケミカルスの新展開，第 5 章 2.5 金属元素吸着固定化体としての機能，株式会社シーエムシー出版，(2004)
  82. 寺田正幸，船岡正光：ウッドケミカルスの新展開，第 5 章 4.2 鉛蓄電池負極材料への応用，株式会社シーエムシー出版，(2004)
  83. 近藤和博，船岡正光：ウッドケミカルスの新展開，第 10 章持続的工業システムの展開，株式会社シーエムシー出版，(2004)
  84. 船岡正光：ウッドケミカルスの新展開，第 1 章ウッドケミカルスの潜在量とそのポテンシャル，株式会社シーエムシー出版，(2004)
  85. 船岡正光：ウッドケミカルスの新展開，第 2 章循環資源としての新しい視点，株式会社シーエムシー出版，(2004)
  86. 船岡正光：ウッドケミカルスの新展開，第 4 章 1 界面制御反応による精密リファイニング，株式会社シーエムシー出版，(2004)
  87. 船岡正光：ウッドケミカルスの新展開，第 5 章 1 天然リグニンの構造と循環型リグニン素材の設計，株式会社シーエムシー出版，(2004)
  88. 船岡正光：ウッドケミカルスの新展開，株式会社シーエムシー出版，(2004)

## (2)口頭発表

### ①招待、口頭講演（国内 222 件、海外 18 件）

#### 招待講演（主なもの，2000～2003）

1. 船岡正光：森林資源リグニンからの機能性ポリマー設計，高分子学会東海シンポジウム，名古屋，2 月 1 日 (2000)
2. 船岡正光：夢ある未来の鍵は木，三重県環境先進県づくり研修，津，3 月 (2000)
3. 船岡正光：植物系素材の循環型材料化，日本材料学会複合材料部門講演会，大阪，6 月 (2000)
4. 船岡正光：リグニンの機能と高度循環活用システム，第 1 回環境適合性有機材料フォーラム，6 月 (2000)
5. 船岡正光：植物系分子素材の高度循環活用と環境保全，森林先端技術協議会講演会，6 月 (2000)
6. 船岡正光：森林 ～循環資源としての地域性と普遍性，三重大学公開講座『21 世紀のパラダイム ―地域に根ざした科学―』，津，7 月 (2000)
7. 船岡正光：夢ある未来の鍵は木 ～木材の夢の再生法～，平成 12 年度四日市市民大学，四日市，8 月 10 日 (2000)
8. 船岡正光：リグニンの機能とその高度循環活用システム，高分子学会東海ミニシンポジウム，名古屋，9 月 (2000)
9. 船岡正光：樹木が長生きする理由 ～そのすばらしい環境対応メカニズム～，三重大学生物資源学部公開講座（21 世紀の地球環境と資源循環），津，9 月 16 日 (2000)
10. 船岡正光：森林資源のポテンシャル，学振第 156 委員会講演会，豊橋，10 月 (2000)

11. 船岡正光：木質資源の機能制御と高度循環活用システム，愛知県ベンチャー研究開発工房研修，刈谷，10月25日（2000）
12. 船岡正光：リグニン～その環境対応機能と高度循環活用システム，天然由来化合物を基盤とする機能性超分子材料研究会，神戸，11月17日（2000）
13. 船岡正光：森林資源の役割とその長期循環活用，三重県川越高校進学セミナー，川越，12月18日（2000）
14. 船岡正光：リグニン～資源循環制御機構とその高度活用～，けいはんな RSP 事業研究会（バイオマスを資源とする環境調和材料の開発），京都，12月19日（2000）
15. 船岡正光：リグニン～その機能と高度循環活用～，東レ技術講演会，大津，1月25日（2001）
16. 船岡正光：木質資源の新しいリサイクルシステムについて，三重県環境職員協議会講演会，津，2月22日（2001）
17. 船岡正光：森林資源～そのポテンシャルと高度循環活用～，徳島県地域研究開発促進拠点支援事業，徳島，3月12日（2001）
18. 船岡正光：リグニン～その機能と精密構造制御システム～，トヨタ中研講演会，名古屋，3月20日（2001）
19. 船岡正光：森林資源～そのポテンシャルと精密機能制御システム～，高機能材料設計プラットフォーム研究体講演会，名古屋，3月28日（2001）
20. 船岡正光：夢ある未来の鍵は木～分子レベルのリサイクル～，日本樹木リサイクル協会講演会，高槻，4月13日（2001）
21. 船岡正光：森林資源～そのポテンシャルと前進型長期循環活用～，第11回生体・環境保全交流会，船橋，5月18日（2001）
22. 船岡正光：リグニン～その資源機能と逐次精密構造制御システム～，日本接着剤工業会講演会，尼崎，5月29日（2001）
23. 船岡正光：資源循環型社会とは～森林からのメッセージ～，住友林業（株）筑波研究所講演会，つくば，6月11日（2001）
24. 船岡正光：森林系分子素材の循環機能とその機能的活用，名古屋工業大学特別講義，名古屋，6月（2001）
25. 船岡正光：木材成分生まれの新素材が環境を変える，21世紀大学（循環型社会を実現する新科学技術），名古屋，6月28日（2001）
26. 船岡正光：環境と植物資源，三重県鈴亀教育研究会教官研修会，亀山，6月13日（2001）
27. 船岡正光：植物素材に基づく循環型複合材料の構築，循環型生産システム技術研究会，岡山，6月25日（2001）
28. 船岡正光：天然リグニンからのポリマー合成，京都府グリーンベンチャー研究交流会，京都，7月10日（2001）
29. 船岡正光：木材由来リグニン系高機能素材の多段階利用技術，広島県木質高機能化技術講習会，広島，8月2日（2001）
30. 船岡正光：森林資源の新しい循環型活用，コクヨ技術講演会，大阪，8月4日（2001）
31. 船岡正光：森林資源～分子レベルでの新しいフロー～，繊維学会夏期セミナー，岡山，9月13日（2001）
32. 船岡正光：長期循環資源 Lignin～その設計図を読む～，関西バイオポリマー研究会，大阪，9月19日（2001）
33. 船岡正光：森林資源～その精密分子機能制御とカスケード型循環活用システム～，日本学術会議醣酵学・農産物利用学研究連絡委員会シンポジウム（生物資源とポスト石油化学時代の産業科学），東京，9月21日（2001）
34. 船岡正光：植物素材の構造と機能，岐阜大学特別講義，岐阜，9月25-26日（2001）
35. 船岡正光：木材再生について，住宅月間中央イベント 住宅生産者のための総合セミナー，名古屋，10月4日（2001）
36. 船岡正光：材料循環における森林の役割，文部省科学研究費補助金研究成果公開講演

- 会（21世紀循環型社会における森林の可能性），津，10月15日（2001）
37. 船岡正光：森林資源の精密機能制御と逐次循環活用システム，国際連合大学ゼロエミッションシンポジウム（ゼロエミッション経済と生物資源の利用），東京，10月25日（2001）
  38. 船岡正光：森林系分子素材の精密機能変換と前進型フロー～，日本木材学会バイオマス変換研究会，京都，10月31日（2001）
  39. 船岡正光：Kignocellulose ～複合体から機能性分子素材へ～，第40回機能紙研究会，松山，11月8日（2001）
  40. 船岡正光：リグニンの環境対応機能と新しい構造制御システム～，高分子学会ポリマー材料フォーラム，名古屋，11月29日（2001）
  41. 船岡正光：持続的会社とは ～森林に学ぶ～，三重大学生物資源学部創設80周年記念講演会，津，12月8日（2001）
  42. 船岡正光：森林資源～リグニンの精密機能制御と新しい前進型活用～，山形大学ベンチャービジネスラボラトリー講演会，米沢，12月13日（2001）
  43. 船岡正光：植物資源～その機能と新しい循環活用～，樹木リサイクル講演会（1），名古屋，12月20日（2001）
  44. 船岡正光：森林資源の新しい循環型フロー，岡山県久世町講演会，久世，1月17日（2002）
  45. 船岡正光：リグニンの基本設計と工業的循環活用，樹木抽出液利用研究会，岐阜，2月18日（2002）
  46. 船岡正光：植物資源の新しい応用システム，樹木リサイクル講演会（2），名古屋，2月22日（2002）
  47. 船岡正光：リグノセルロース系リサイクル複合材料の設計と合成，ポリマーフロンティア21（高分子学会），東京，3月15日（2002）
  48. 船岡正光：生態系長期循環資源の設計図をよむ ～リグニンの環境対応機能とその応用，日本油化学セミナー，名古屋，6月11日（2002）
  49. 船岡正光：木質素材の機能変換と持続的活用，積水化学技術講演会，京都，6月24日（2002）
  50. Masamitsu Funaoka : Design and Synthesis of Functional Lignin-Based Polymers, Special lecture in Hamburg University, July (2002)
  51. Masamitsu Funaoka : Successive Flow of Forest Resources, Tampere University of Technology, August (2002)
  52. Masamitsu Funaoka : Recyclable Materials Derived from Forest Resources, Helsinki University of Technology, Helsinki, August (2002)
  53. Masamitsu Funaoka : Total Utilization of Lignocellulosics, Latvian State Institute of Wood Chemistry, August (2002)
  54. Masamitsu Funaoka : Cascade-Type Utilization of Lignocellulosic Components, Zeroemission Balticum Forum, August (2002)
  55. 船岡正光：リグノセルロース系リサイクル複合材料の設計と合成，高分子学会高分子同友会，9月18日（2002）
  56. 船岡正光：森林系分子の機能とポテンシャル，高知大学特別講演，9月26-28日（2002）
  57. 船岡正光：森林資源の持続的フロー ～植物系分子素材工業の創成，CREST 資源循環・エネルギーミニマム型システム技術公開シンポジウム，東京，9月30日（2002）
  58. 船岡正光：森林～究極の循環設計図を読む～，東京電力科学ゼミナール，11月（2002）
  59. 船岡正光：リグニン ～その長期循環設計を材料へ～，エコマテリアル研究会，東京，11月12日（2002）
  60. 船岡正光：究極のリサイクル ～樹木を分子に解体する～，日本板硝子技術講演会，津，11月28日（2002）
  61. 船岡正光：Lignin-Its Functions and Successive Flow-, IUPAC Polymer Conference,

Kyoto, 12 月 3 日 (2002)

62. 船岡正光：リグノセルロース資源の持続的フロー ～キーマテリアルリグニンの構造制御と逐次循環活用，高分子講演会，12 月 (2002)
63. 船岡正光：新しい持続的社会の構築に向けて，第 6 回九州芸術工科大学産学連携活動促進公開セミナー，福岡，12 月 19 日 (2002)
64. 船岡正光：森林資源を機能性分子へ～工学と農学の新しい接点～，高知工科大学特別講義，2 月 2-5 日 (2003)
65. 船岡正光：森林資源のなめらかなフローのために，徳島木質資源利用研究会，徳島、2 月 20 日 (2003)
66. 船岡正光：天然リグニンからの機能性複合素材について，日本環境資源生活文化振興会セミナー，東京，2 月 14 日 (2003)
67. 船岡正光：植物資源の新しい循環活用システム，静岡県富士工業技術センター『紙関連技術講演会』，富士，2 月 25 日 (2003)
68. 船岡正光：資源循環型社会とは～森林に学ぶ～，林業改良普及協会，東京，3 月 7 日 (2003)
69. 船岡正光：森林資源の新しい都市循環システム，名古屋工業大学特別講義，名古屋，7 月 (2003)

## 口頭講演

1. 永松ゆきこ, 船岡正光(三重大): リグノフェノールを原料とする高分子合成—分子内機能制御ユニットの設計とその効果, 第 49 回ネットワークポリマー講演討論会, 東京, 10 月 21-22 日 (1999), 口頭
2. 大前江利子, 船岡正光, 柴原佳余(三重大), 藤田修三(三重短): ネットワーク制御によるリグニン素材のバイオポリエステルとのマッチング, 第 49 回ネットワークポリマー講演討論会, 東京, 10 月 21-22 日 (1999), 口頭
3. 船岡正光(三重大): 森林資源リグニンから誘導される機能性ポリマーの世界, 高分子学会東海シンポジウム, 名古屋, 2 月 1-2 日 (2000), 口頭
4. 永松ゆきこ, 船岡正光(三重大): 循環型リグニン系素材の誘導—構造制御ポイントの設計とその機能—, 第 50 回日本木材学会大会, 京都, 4 月 3-5 日 (2000), 口頭
5. 大前江利子, 船岡正光(三重大), 藤田修三(三重短): リグニン系素材と生体高分子のマッチング特性, 第 50 回日本木材学会大会, 京都, 4 月 3-5 日 (2000), 口頭
6. 森田修治, 船岡正光(三重大): 相分離システムを応用する各種リグノポリフェノールの合成とその素材特性, 第 50 回日本木材学会大会, 京都, 4 月 3-5 日 (2000), 口頭
7. 森田修治, 船岡正光(三重大): 素材機能変換による細胞壁 IPN 構造の解放とその複合材料特性, 第 50 回日本木材学会大会, 京都, 4 月 3-5 日 (2000), 口頭
8. 木下剛志, 江端康高, 永松ゆきこ, 船岡正光(三重大): 媒体回収システムを組み込んだ効率的植物素材変換・分離システム, 第 50 回日本木材学会大会, 京都, 4 月 3-5 日 (2000), 口頭
9. 森田修治, 船岡正光(三重大): 細胞壁高次構造の解放によるリグノセルロース系循環型複合素材の誘導, 第 49 回高分子学会年次大会, 名古屋, 5 月 29-31 日 (2000), 口頭
10. 大前江利子, 船岡正光(三重大), 藤田修三(三重短): リグノフェノールとバイオポリエステルのマッチングとそのリサイクル特性, 第 49 回高分子学会年次大会, 名古屋, 5 月 29-31 日 (2000), 口頭
11. 永松ゆきこ, 船岡正光(三重大): スイッチング素子を有するリグニン系高分子の合成とその循環素材特性, 第 49 回高分子学会年次大会, 名古屋, 5 月 29-31 日 (2000), 口頭
12. 森田修治, 船岡正光(三重大): 天然リグニンをバックボーンとするポリフェーノール系高分子の合成とその機能, 第 49 回高分子学会年次大会, 名古屋, 5 月 29-31 日 (2000), 口頭
13. 森田修治, 船岡正光(三重大): 相分離システムを応用する植物細胞壁 IPN 構造の解放と機能変換, 平成 12 年度繊維学会年次大会, 京都, 6 月 7-9 日 (2000), 口頭
14. 永松ゆきこ, 船岡正光(三重大): 分子内変換素子によるリグノフェノールの機能・循環制御, 平成 12 年度繊維学会年次大会, 京都, 6 月 7-9 日 (2000), 口頭
15. 大前江利子, 船岡正光(三重大), 藤田修三(三重短): 天然リグニンの逐次機能変換によるバイオポリエステルとの相溶化, 平成 12 年度繊維学会年次大会, 京都, 6 月 7-9 日 (2000), 口頭
16. 喜多英敏, 真野 真, 田中一宏, 岡本健一(山口大), 船岡正光(三重大): フェノール樹脂を前駆体とする炭化膜の創製と透過物性, 第 49 回高分子討論会, 仙台, 9 月 27-29 日 (2000), 口頭
17. 船岡正光, 永松ゆきこ, 大前江利子, 森田修治, 史 端甫(三重大): 相分離系変換システムを応用する天然リグニンの精密機能制御とその高度循環活用システム, 第 49 回高分子討論会, 仙台, 9 月 27-29 日 (2000), 口頭
18. 王 曉水, 光岡喜彦, 鈴木 勉(北見工大), 船岡正光(三重大), 中西喜美雄(北見工大), 二俣正美(北見工大): リグニン系機能性炭素材料の創製—リグノクレゾール炭化物の電磁波シールド性能—, 日本木材学会北海道支部平成 12 年度研究発表会, 札幌, 10 月

- 20 日 (2000), 口頭
19. 永松ゆきこ, 船岡正光(三重大): 機能可変型リグニン素材をマトリクスとする複合体の設計とその特性, 第 50 回ネットワークポリマー講演討論会, 大阪, 10 月 26-27 日 (2000), 口頭
  20. 田村博巳, 船岡正光(三重大), 寺田正幸(新神戸電機株), 木村隆之(新神戸電機株): 鉛蓄電池電極用リグニン素材の設計とその効果, 第 50 回ネットワークポリマー講演討論会, 大阪, 10 月 26-27 日 (2000), 口頭
  21. 森田修治, 永松ゆきこ, 船岡 正光(三重大): 植物細胞壁構成素材の機能変換と凝集構造の解放による新規循環型材料化, 第 50 回ネットワークポリマー講演討論会, 大阪, 10 月 26-27 日 (2000), 口頭
  22. 藤田修三(三重短), 大前江利子, 船岡正光(三重大): 天然リグニンから誘導したフェノール系リグニン素材の抗酸化特性, 第 50 回ネットワークポリマー講演討論会, 大阪, 10 月 26-27 日 (2000), 口頭
  23. 三亀啓吾(科技団), 船岡正光(三重大): 相分離系植物資源変換システムにおける細胞壁 IPN 構造の解放メカニズム, 第 50 回ネットワークポリマー講演討論会, 大阪, 10 月 26-27 日 (2000), 口頭
  24. 大前江利子, 船岡正光(三重大), 藤田修三(三重短): 天然リグニンの逐次機能制御によるバイオポリエステルとの相溶化とその材料特性, 第 50 回ネットワークポリマー講演討論会, 大阪, 10 月 26-27 日 (2000), 口頭
  25. 関 範雄, 伊藤国億(岐阜生研), 船岡正光(三重大): 相分離システムによる草本系リグノフェノール誘導体の誘導, 第 45 回リグニン討論会, 愛媛県, 10 月 26-27 日 (2000), 口頭
  26. 永松ゆきこ, 船岡正光(三重大): 機能可変型リグニン素材—その特性と応用—, 第 12 回日本 MRS 学術シンポジウム, 川崎, 12 月 7-8 日 (2000), 口頭
  27. 上原みよ子, 森田修治, 永松ゆきこ, 船岡正光(三重大): 相分離系変換システムを応用するリグノセルロース系複合体の機能制御, 第 12 回日本 MRS 学術シンポジウム, 川崎, 12 月 7-8 日 (2000), 口頭
  28. 大前江利子, 船岡正光(三重大), 藤田修三(三重短): リグノフェノール—バイオポリエステル複合素材の誘導とその機能, 第 12 回日本 MRS 学術シンポジウム, 川崎, 12 月 7-8 日 (2000), 口頭
  29. 喜多英敏, 南部光司, 岡本健一(山口大), 船岡正光(三重大): リグニン系機能性分離膜の創製, 化学工学会第 66 年会, 広島, 4 月 2-4 日 (2001), 口頭
  30. 永松ゆきこ(科技団), 森田修治, 船岡正光(三重大): 酸およびフェノールを機能環境媒体とする植物細胞壁構造の解放, 第 51 回日本木材学会大会, 東京, 4 月 2-4 日 (2001), 口頭
  31. 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): 天然リグニンの逐次機能制御とその高分子構造制御システムへの応用, 第 51 回日本木材学会大会, 東京, 4 月 2-4 日 (2001), 口頭
  32. 三亀啓吾(科技団), 船岡正光(三重大): 相分離系変換システムにおける植物構成素材の変換パターン, 第 51 回日本木材学会大会, 東京, 4 月 2-4 日 (2001), 口頭
  33. 上原みよ子(三重大), 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): 相分離系変換システムによる植物細胞壁構成素材の選択的機能化と循環型植物材料の創製, 第 51 回日本木材学会大会, 東京, 4 月 2-4 日 (2001), 口頭
  34. 田村博巳, 船岡正光(三重大), 寺田正幸, 木村隆之(新神戸電機株): リグノフェノールをエキスパンダーとする持続性シール鉛蓄電池の開発, 第 51 回日本木材学会大会, 東京, 4 月 2-4 日 (2001), 口頭
  35. 前田佳宏(三重大), 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大): リグノフェノールの複合化によるセルロースの機能変換, 第 51 回日本木材学会大会, 東京, 4 月 2-4 日 (2001), 口頭

36. 史 端甫, 船岡正光(三重大): 新規リグノセルロース系循環型材料の創製ーバイオファイバーの構造と機能ー, 第 51 回日本木材学会大会, 東京, 4 月 2-4 日 (2001), 口頭
37. 鈴木直之, 西尾麻里, 石野友彦, 史 端甫, 船岡正光(三重大): 新規リグノセルロース系循環型材料の創製ーリグニン系素材の特性と複合体物性ー, 第 51 回日本木材学会大会, 東京, 4 月 2-4 日 (2001), 口頭
38. 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大), 藤田修三(三重短): リグニン系バイオポリエステル可塑剤の誘導, 第 51 回日本木材学会大会, 東京, 4 月 2-4 日 (2001), 口頭
39. 関 範雄, 伊藤国億(岐阜生研), 船岡正光(三重大): 親水性リグノフェノールの合成と特性, 第 51 回日本木材学会大会, 東京, 4 月 2-4 日 (2001), 口頭
40. 吉田 孝(北見工大), 夏祖 勇(北大), 船岡正光(三重大): リグノフェノール誘導体の酵素重合, 第 50 回高分子学会年次大会, 大阪, 5 月 23-25 日 (2001), 口頭
41. Hidetoshi Kita, Koji Nanbu, Makoto Yoshino, Kenichi Okamoto(山口大) and Masamitsu Funaoka(三重大): Preparation of Carbon Membranes from Lignin-based Materials and their Permeation Properties, 222nd ACS National Meeting, USA(Chicago), August 26-30 (2001), Oral
42. 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): 高度循環型リグニン系素材の誘導ー機能変換素子の組み込みによる高分子構造機能制御ー第 50 回高分子討論会, 東京, 9 月 12-14 日 (2001), 口頭
43. 三亀啓吾(科技団), 船岡正光(三重大): リグノフェノールの分子量と高分子機能, 第 50 回高分子討論会, 東京, 9 月 12-14 日 (2001), 口頭
44. 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大), 藤田修三(三重短): リグノフェノールーバイオポリエステル複合フィルムの特性ー温度ー物性相関ー, 第 50 回高分子討論会, 東京, 9 月 12-14 日 (2001), 口頭
45. Zuyong Xia, Takashi Yoshida(北見工大) and Masamitsu Funaoka(三重大): Enzymatic Polymerization of Lignophenol Derivatives, 第 50 回高分子討論会, 東京, 9 月 12-14 日 (2001), 口頭
46. 喜多英敏, 濱野剛央, 吉野 真, 岡本健一(山口大), 船岡正光(三重大): リグニン系機能性分離膜の創製(II), 第 50 回高分子討論会, 東京, 9 月 12-14 日 (2001), 口頭
47. 上原みよ子(三重大), 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): Phase-Separation System を応用する植物細胞壁高次構造の解放と高度循環材料化, 第 50 回高分子討論会, 東京, 9 月 12-14 日 (2001), 口頭
48. 藤田修三(三重短), 井藤篤男(榊マルトー), 船岡正光(三重大): リグノフェノール誘導体の金属吸着性について, 第 50 回高分子討論会, 東京, 9 月 12-14 日 (2001), 口頭
49. 鈴木 勉, 王 暁水(北見工大), 船岡正光(三重大): リグニン系機能性炭素材料の創製ーリグノクレゾール炭化物の電磁波シールド性能, 第 50 回高分子討論会, 東京, 9 月 12-14 日 (2001), 口頭
50. 関 範雄, 伊藤国億(岐阜生研), 船岡正光(三重大): 草本系リグノフェノールの機能, 第 50 回高分子討論会, 東京, 9 月 12-14 日 (2001), 口頭
51. 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): リグニン系ポリマーをマトリクスとする新規リサイクル型複合素材の創製, 第 45 回日本学術会議材料研究連合講演会, 東京, 9 月 18-19 日 (2001), 口頭
52. 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大), 藤田修三(三重短): リグノフェノールの複合化によるバイオポリエステルの機能化, 第 45 回日本学術会議材料研究連合講演会, 東京, 9 月 18-19 日 (2001), 口頭
53. 上原みよ子(三重大), 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): 相分離システムを応用するリグノセルロースのプラスチック化, 第 45 回日本学術会議材料研究連合講演会, 東京, 9 月 18-19 日 (2001), 口頭
54. 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): リグノフェノールのリサイクル特性とその応用,

- 平成 13 年度繊維学会秋季研究発表会, 長野, 9 月 20-21 日 (2001), 口頭
55. 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大): リグニン系バイオポリエステル可塑剤の機能, 平成 13 年度繊維学会秋季研究発表会, 長野, 9 月 20-21 日 (2001), 口頭
56. 喜多英敏(山口大), 船岡正光(三重大): ナノスペースを利用した新しい分離膜—リグニン系機能性炭化膜の創製—, 第 31 回木材の化学加工研究会, 京都, 10 月 11-12 日 (2001), 口頭
57. 三亀啓吾(住林株), 船岡正光(三重大): リグノフェノール誘導体の構造と機能—分子量とタンパク質固定化特性—, 第 51 回ネットワークポリマー講演討論会, 横浜, 10 月 25-26 日 (2001), 口頭
58. 坂口雄吾(三重大), 三亀啓吾(住林株), 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): リグノフェノール誘導体の構造特性—構成芳香核の構造と開裂パターン—, 第 51 回ネットワークポリマー講演討論会, 横浜, 10 月 25-26 日 (2001), 口頭
59. 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): リグノフェノール—セルロース系複合体のリサイクル特性, 第 51 回ネットワークポリマー講演討論会, 横浜, 10 月 25-26 日 (2001), 口頭
60. 上原みよ子(三重大), 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): 細胞壁構成素材の変換と組み替えによるリグノセルロースのプラスチック化, 第 51 回ネットワークポリマー講演討論会, 横浜, 10 月 25-26 日 (2001), 口頭
61. 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大), 藤田修三(三重短): バイオポリエステル可塑剤としてのリグノフェノール誘導体の特性, 第 51 回ネットワークポリマー講演討論会, 横浜, 10 月 25-26 日 (2001), 口頭
62. 船岡正光(三重大): リグニンの環境対応機能と新しい構造制御システム, 第 10 回ポリマー材料フォーラム, 名古屋, 11 月 29-30 日 (2001), 口頭
63. Hidetoshi Kita, Takeo Hamano, Makoto Yoshino, Kenichi Okamoto(山口大) and Masamitsu Funaoka(三重大): Reserch and Development of New Lignin-Based Membranes, The 13th Symposium of The Materials Research Society of Japan, Kanagawa, December 20-21 (2001), Oral
64. 永松ゆきこ(科技団), 三亀啓吾(住林株), 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大), 近藤和博, 五十嵐理子(荏原製作所): 相分離反応系を応用する植物資源変換システムプラントの構築, 化学工学会第 67 年会, 福岡, 3 月 27-29 日 (2002), 口頭
65. 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大): リグニン素材によるバイオポリマーの機能変換, 化学工学会第 67 年会, 福岡, 3 月 27-29 日 (2002), 口頭
66. 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): 天然リグニンの逐次精密機能制御と循環型材料化, 化学工学会第 67 年会, 福岡, 3 月 27-29 日 (2002), 口頭
67. 上原みよ子(三重大), 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): 細胞壁複合構造の制御によるリグノセルロースのゼロエミッション化, 化学工学会第 67 年会, 福岡, 3 月 27-29 日 (2002), 口頭
68. 三亀啓吾(住林株), 船岡正光(三重大): 相分離系変換システムによるリグノクレゾール構成素材の機能変換パターン, 化学工学会第 67 年会, 福岡, 3 月 27-29 日 (2002), 口頭
69. 濱野剛央, 吉野 真, 喜多英敏, 岡本健一(山口大), 船岡正光(三重大): リグノフェノールを前駆体とするミクロ多孔体膜, 化学工学会第 67 年会, 福岡, 3 月 27-29 日 (2002), 口頭
70. 大島達也, 大渡啓介, 井上勝利, 室田敦史(佐賀大), 船岡正光(三重大): ポリフェノールを固定化したリグニンによる重金属イオンの吸着・除去, 化学工学会第 67 年会, 福岡, 3 月 27-29 日 (2002), 口頭
71. 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): リグノフェノールをマトリクスとする無機質複合体, 第 52 回日本木材学会大会, 岐阜, 4 月 2-4 日 (2002), 口頭
72. 永松ゆきこ, 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大), 三亀啓吾(住林株), 近藤和博,

- 五十嵐理子(荏原製作所)：相分離系植物変換システムの設計と構築，第 52 回日本木材学会大会，岐阜，4 月 2-4 日 (2002)，口頭
73. 三亀啓吾(住林株)，船岡正光(三重大)：リグノフェノールの高分子構造と機能，第 52 回日本木材学会大会，岐阜，4 月 2-4 日 (2002)，口頭
74. 大前江利子(科技団)，船岡正光(三重大)，藤田修三(三重短)：生物系リニア型高分子可塑剤としてのリグノフェノールの特性，第 52 回日本木材学会大会，岐阜，4 月 2-4 日 (2002)，口頭
75. 坂口雄吾，船岡正光(三重大)：リグノフェノール誘導体の熱的挙動—構成芳香核の構造と開裂パターン—，第 52 回日本木材学会大会，岐阜，4 月 2-4 日 (2002)，口頭
76. 斉藤 猛(三重県科技セ)，船岡正光(三重大)：木質材料とリグニン誘導体の複合化，第 52 回日本木材学会大会，岐阜，4 月 2-4 日 (2002)，口頭
77. 伊藤国億，関 範雄(岐阜生研)，船岡正光(三重大)：親水性リグノフェノールの合成とその生体酵素への作用，第 52 回日本木材学会大会，岐阜，4 月 2-4 日 (2002)，口頭
78. Norio Seki, Kuniyasu Itoh(岐阜生研) and Masamitsu Funaoka(三重大)：Conversion into Lignophenols from Herbaceous Lignocellulosics Using Phase-Separation System and its Characteristics, 223rd ACS National Meeting, USA(Florida), April 7-11 (2002), Oral
79. 永松ゆきこ(科技団)，船岡正光(三重大)：リグニンの機能を応用する循環系接着剤の設計と合成，平成 14 年度繊維学会年次大会，東京，5 月 22-24 日 (2002)，口頭
80. 上原みよ子(三重大)，永松ゆきこ(科技団)，船岡正光(三重大)：リグノセルロース系プラスチックの設計と機能，平成 14 年度繊維学会年次大会，東京，5 月 22-24 日 (2002)，口頭
81. 三亀啓吾(住林株)，永松ゆきこ，大前江利子(科技団)，船岡正光(三重大)，近藤和博，五十嵐理子(株荏原製)：植物素材制御システムの設計，平成 14 年度繊維学会年次大会，東京，5 月 22-24 日 (2002)，口頭
82. 三亀啓吾(住林株)，船岡正光(三重大)：リグノフェノール誘導体の構造分布，平成 14 年度繊維学会年次大会，東京，5 月 22-24 日 (2002)，口頭
83. 大前江利子(科技団)，船岡正光(三重大)，藤田修三(三重短)：リグニン複合バイオポリエステルの機能，平成 14 年度繊維学会年次大会，東京，5 月 22-24 日 (2002)，口頭
84. 坂口雄吾，船岡正光(三重大)：リグノフェノールの分子構造開放パターン，平成 14 年度繊維学会年次大会，東京，5 月 22-24 日 (2002)，口頭
85. 喜多英敏，濱野剛央，吉野 真，岡本健一(山口大)，船岡正光(三重大)：リグニン系機能性分離膜の創製 (3)，第 51 回高分子学会年次大会，横浜，5 月 29-31 日 (2002)，口頭
86. 永松ゆきこ(科技団)，船岡正光(三重大)：無機質結合剤としてのリグノフェノールの特性，第 51 回高分子学会年次大会，横浜，5 月 29-31 日 (2002)，口頭
87. 永松ゆきこ(科技団)，三亀啓吾(住林株)，大前江利子(科技団)，船岡正光(三重大)，近藤和博，五十嵐理子(株荏原製)：相分離系資源変換プラントの設計—木質複合体を機能性分子へ—，第 51 回高分子学会年次大会，横浜，5 月 29-31 日 (2002)，口頭
88. 三亀啓吾(住林株)，船岡正光(三重大)：リグノフェノールの分子構造と機能相関，第 51 回高分子学会年次大会，横浜，5 月 29-31 日 (2002)，口頭
89. 大前江利子(科技団)，船岡正光(三重大)，藤田修三(三重短)：リグニン誘導体による生物系結晶性高分子の可塑化とその特性，第 51 回高分子学会年次大会，横浜，5 月 29-31 日 (2002)，口頭
90. 坂口雄吾，船岡正光(三重大)：リグノフェノールの構造と分子開裂パターン，第 51 回高分子学会年次大会，横浜，5 月 29-31 日 (2002)，口頭
91. 光岡喜彦，王 暁水，羅 偉民，山田哲夫，鈴木 勉(北見工大)，船岡正光(三重大)：バイオマスからの電磁波シールド用高結晶炭素の製造，日本エネルギー学会 80 周年記念大会，東京，8 月 1-2 日 (2002)，口頭

92. 喜多英敏, 濱野剛央, 南部光司, 吉野 真, 岡本健一(山口大), 船岡正光(三重大): リグニン系機能性分離膜の創製, 化学工学会第35回秋季大会, 神戸, 9月18-20日 (2002), 口頭
93. 長谷川喜一, 門多丈治(大阪工研), 船岡正光(三重大), 鷺見 章(東亜合成株): 植物資源由来リグノフェノールを用いた接着剤, 第52回ネットワークポリマー講演討論会, 大阪, 10月17-18日 (2002), 口頭
94. 三亀啓吾(住林株), 船岡正光(三重大): リグノフェノールの分子構造特性—細胞壁構成リグニンとリグノフェノールの関係—, 第52回ネットワークポリマー講演討論会, 大阪, 10月17-18日 (2002), 口頭
95. 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): 無機質複合系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, 第52回ネットワークポリマー講演討論会, 大阪, 10月17-18日 (2002), 口頭
96. 永松和成(科技団), 船岡正光(三重大): 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, 第52回ネットワークポリマー講演討論会, 大阪, 10月17-18日 (2002), 口頭
97. 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大), 藤田修三(三重短): バイオポリエステル複合系の生分解特性, 第52回ネットワークポリマー講演討論会, 大阪, 10月17-18日 (2002), 口頭
98. 上原みよ子(三重大), 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): 相分離系界面制御システムを応用するリグノセルロース系プラスチックの誘導—超音波エネルギーと素材変換パターン—, 第52回ネットワークポリマー講演討論会, 大阪, 10月17-18日 (2002), 口頭
99. 坂口雄吾(三重大), 船岡正光(三重大): リグノフェノール誘導体の熱的および化学的分子解放モード, 第52回ネットワークポリマー講演討論会, 大阪, 10月17-18日 (2002), 口頭
100. Tsutomu Suzuki, Xiao-Shui Wang(北見工大) and Masamitsu Funaoka(三重大): Nickel-Catalyzed 900 °C -Carbonization of Lignocresol to Produce Crystallized Carbon, International Symposium on Biotechnology, Metal complex and Catalysis, China(Haikou), November 24-27 (2002), Oral
101. Masamitsu Funaoka(三重大): Lignin—Its Functions and Successive Flow—, IUPAC Polymer Conference on the Mission challenges of Polymer Science and Technology(IUPAC-PC2002), Kyoto, December 2-5 (2002), Oral
102. 三亀啓吾(住林株), 船岡正光(三重大): リグノフェノールの高分子構造特性, 日本化学会第83春季年会(2003), 東京, 3月18-21日 (2003), 口頭
103. 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): 1,1-ビスアリアルプロパン型リグニン系ポリマーを原料とするリサイクル型マトリクス素材の創製, 日本化学会第83春季年会(2003), 東京, 3月18-21日 (2003), 口頭
104. 永松和成(科技団), 蒔田真治, 船岡正光(三重大): 超音波による相分離系植物資源変換システムの効率化, 日本化学会第83春季年会(2003), 東京, 3月18-21日 (2003), 口頭
105. 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大), 藤田修三(三重短): リグノフェノール—バイオポリエステル複合系の機能, 日本化学会第83春季年会(2003), 東京, 3月18-21日 (2003), 口頭
106. 青柳 充(科技団), 船岡正光(三重大): リグノフェノールを用いた多孔質酸化チタン薄膜色素増感太陽電池の開発, 日本化学会第83春季年会(2003), 東京, 3月18-21日 (2003), 口頭
107. 三亀啓吾(住林株), 船岡正光(三重大): リグノフェノールの高分子構造分布, 第53回日本木材学会大会, 福岡, 3月22-24日 (2003), 口頭
108. 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): リグノフェノール-ガラス複合体のリサイク

- ル機能, 第 53 回日本木材学会大会, 福岡, 3 月 22-24 日 (2003), 口頭
109. 永松和成(科技団), 蒔田真治, 船岡正光(三重大): 相分離系植物資源変換システムにおける物理エネルギーの効果, 第 53 回日本木材学会大会, 福岡, 3 月 22-24 日 (2003), 口頭
  110. 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大), 藤田修三(三重短): リグノフェノールーバイオポリエステル複合系の生分解特性, 第 53 回日本木材学会大会, 福岡, 3 月 22-24 日 (2003), 口頭
  111. 青柳 充(科技団), 船岡正光(三重大): リグノフェノールを用いた色素増感太陽電池の開発, 第 53 回日本木材学会大会, 福岡, 3 月 22-24 日 (2003), 口頭
  112. 米本孝子, 船岡正光(三重大), 藤田修三(青森県保大): リグノフェノールと金属元素の相互作用, 第 53 回日本木材学会大会, 福岡, 3 月 22-24 日 (2003), 口頭
  113. Masamitsu Funaoka(三重大): Sustainable Flow of Forest Resources in Molecular level, Integrative Approaches towards Sustainability, Latvia, March 27 (2003), Oral
  114. 増山和晃, 松井未来生(三重科振セ工研), 船岡正光(三重大): リグノフェノール誘導体の金属元素吸着特性, 第 52 回高分子学会年会, 名古屋, 5 月 28-30 日 (2003), 口頭
  115. 鈴木 勉, 王 暁水, 羅 偉民, 山田哲夫(北見工大), 船岡正光(三重大): バイオマスのニッケル触媒炭化による電磁波シールド用結晶炭素の製造, 木質炭化学会設立総会, 東京, 6 月 25 日 (2003), 口頭
  116. 永松和成, 永松ゆきこ(科技団), 蒔田真治(三重大), 船岡正光(三重大): 超音波による相分離系植物資源変換システムの効率化, 化学工学会第 36 回秋季大会, 仙台, 9 月 12-14 日 (2003), 口頭
  117. 永松和成, 永松ゆきこ, 大前江利子, 青柳 充(科技団), 三亀啓吾(住林株), 船岡正光(三重大): 相分離系植物資源変換システムによるリグノセルロースの機能制御と素材分離, 化学工学会第 36 回秋季大会, 仙台, 9 月 12-14 日 (2003), 口頭
  118. 青柳 充(科技団), 船岡正光(三重大): 天然リグニン誘導体リグノフェノールを用いた光電変換プロセスの開発, 化学工学会第 36 回秋季大会, 仙台, 9 月 12-14 日 (2003), 口頭
  119. 喜多英敏, 濱野剛央, 吉野 真, 岡本健一(山口大), 船岡正光(三重大): リグニン系分子ふるい炭素膜による気体分離, 化学工学会第 36 回秋季大会, 仙台, 9 月 12-14 日 (2003), 口頭
  120. 永松和成, 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): 相分離系植物資源変換システムの効率化, 第 52 回高分子討論会, 山口, 9 月 24-26 日 (2003), 口頭
  121. 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): リグニン系高分子素材の精密構造制御とその機能, 第 52 回高分子討論会, 山口, 9 月 24-26 日 (2003), 口頭
  122. 青柳 充(科技団), 船岡正光(三重大): 天然リグニン誘導体リグノフェノールをポリマー系光増感剤とした色素増感太陽電池の開発, 第 52 回高分子討論会, 山口, 9 月 24-26 日 (2003), 口頭
  123. 喜多英敏, 濱野剛央, 竹尾和也, 吉野 真, 岡本健一(山口大), 船岡正光(三重大): リグニン系分子ふるい炭素膜による気体分離, 第 52 回高分子討論会, 山口, 9 月 24-26 日 (2003), 口頭
  124. 王 暁水, 鈴木 勉(北見工大), 船岡正光(三重大): ニッケル触媒炭化によるリグノフェノールからの電磁波シールド用結晶炭素の製造—カルシウム共添加の効果, 第 52 回高分子討論会, 山口, 9 月 24-26 日 (2003), 口頭
  125. 関 範雄, 伊藤国億(岐阜生研), 船岡正光(三重大): 水溶性リグノフェノールの生理機能—草本系リグノフェノールの HIV プロテアーゼ阻害活性—, 第 52 回高分子討論会, 山口, 9 月 24-26 日 (2003), 口頭
  126. 竹田景一, 勝田剛弘, 日下 肇, 吉田 孝(北見工大), 船岡正光(三重大): リグノフ

- フェノール誘導体の酵素重合, 第 52 回高分子討論会, 山口, 9 月 24-26 日 (2003), 口頭
127. 斉藤 猛(三重科振セ工研), 船岡正光(三重大): リグノフェノール誘導体による木質材料の表面改質, 第 52 回高分子討論会, 山口, 9 月 24-26 日 (2003), 口頭
128. Yukiko Nagamatsu(科技構) and Masamitsu Funaoka(三重大): Design and Application of Recyclable Lignin-Based Materials, The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials, Yokohama, October 8-13 (2003), Oral
129. 永松和成, 永松ゆきこ(科技構), 竹内健悟, 船岡正光(三重大): 超音波による相分離系変換システムの効率化と原料特性, 第 53 回ネットワークポリマー講演討論会, 横浜, 10 月 23-24 日 (2003), 口頭
130. 青柳 充(科技構), 船岡正光(三重大): 天然リグニン誘導体リグノフェノールを用いた光増感太陽電池の開発, 第 53 回ネットワークポリマー講演討論会, 横浜, 10 月 23-24 日 (2003), 口頭
131. 大前江利子(科技構), 船岡正光(三重大), 藤田修三(青森県保大): ネットワーク制御によるリグノフェノールのバイオポリエステル可塑化特性, 第 53 回ネットワークポリマー講演討論会, 横浜, 10 月 23-24 日 (2003), 口頭
132. 三亀啓吾(住林株), 船岡正光(三重大): リグノフェノールの機能と高分子構造特性, 第 53 回ネットワークポリマー講演討論会, 横浜, 10 月 23-24 日 (2003), 口頭
133. 永松ゆきこ(科技構), 船岡正光(三重大): リグニン系高分子をマトリクスとした無機系複合材料の設計とその機能, 第 47 回日本学術会議材料研究連合講演会, 京都, 10 月 29-30 日 (2003), 口頭
134. 大前江利子(科技構), 船岡正光(三重大), 藤田修三(青森県保大): リグノフェノール-Poly (3-hydroxybutyrate) 複合系の材料特性, 第 47 回日本学術会議材料研究連合講演会, 京都, 10 月 29-30 日 (2003), 口頭
135. 永松ゆきこ(科技構), 船岡正光(三重大): リグノフェノールを基材とするポリエステル型高分子の設計, 日本化学会第 84 春季年会講演(2004), 西宮, 3 月 26-29 日 (2004), 口頭
136. 三亀啓吾(住林株), 船岡正光(三重大): 相分離変換システムにおけるリグノセルロース構成分子の機能変換・分離パターン, 日本化学会第 84 春季年会講演(2004), 西宮, 3 月 26-29 日 (2004), 口頭
137. 青柳 充(科技構), 船岡正光(三重大): 天然リグニン誘導体リグノフェノール-酸化チタン光増感太陽電池の開発, 日本化学会第 84 春季年会講演(2004), 西宮, 3 月 26-29 日 (2004), 口頭
138. 永松和成(科技構), 竹内健悟, 船岡正光(三重大): 相分離系界面反応制御によるリグノセルロース系素材の選択的機能変換, 日本化学会第 84 春季年会講演(2004), 西宮, 3 月 26-29 日 (2004), 口頭
139. 大前江利子(科技構), 船岡正光(三重大), 藤田修三(青森県保大): 逐次機能制御によるリグノフェノールの PHB 可塑化特性, 日本化学会第 84 春季年会講演(2004), 西宮, 3 月 26-29 日 (2004), 口頭
140. 竹内健悟(三重大), 永松和成(科技構), 船岡正光(三重大): リグノセルロース資源の持続的フロー製紙用パルプの分子素材原料としてのポテンシャル, 日本化学会第 84 春季年会講演(2004), 西宮, 3 月 26-29 日 (2004), 口頭
141. 宮坂知佳(三重大), 永松ゆきこ(科技構), 船岡正光(三重大): 機能性リグニン系ポリマーの設計—相分離系変換システムを応用した分子内スイッチング素子の精密構造制御—, 日本化学会第 84 春季年会講演(2004), 西宮, 3 月 26-29 日 (2004), 口頭
142. 村雲 功(三重大), 青柳 充(科技構), 船岡正光(三重大): リグノフェノール—導電性高分子ポリアニリン複合系の機能, 日本化学会第 84 春季年会講演, 西宮, 3 月 26-29 日 (2004), 口頭
143. 永松ゆきこ, 大前江利子, 永松和成, 青柳 充(科技構), 船岡正光(三重大), 三亀啓

- 吾(住林柊): 各種リグノセルロース系素材の相分離系変換システムによる資源変換効率, 化学工学会第 69 年会, 堺, 4 月 2-4 日 (2004), 口頭
144. 三亀啓吾(住林柊), 船岡正光(三重大): 相分離系変換システムにおけるリグノセルロース素材の分離挙動と物質収支, 化学工学会第 69 年会, 堺, 4 月 2-4 日 (2004), 口頭
  145. 青柳 充(科技構), 船岡正光(三重大): 天然リグニン誘導体リグノフェノールを光増感剤として用いた光電変換プロセスの開発, 化学工学会第 69 年会, 堺, 4 月 2-4 日 (2004), 口頭
  146. 喜多英敏, 濱野剛央, 古賀智子, 岡本健一(山口大), 船岡正光(三重大): リグニン系分子ふるい炭素膜による気体分離(II), 化学工学会第 69 年会, 堺, 4 月 2-4 日 (2004), 口頭
  147. 井上勝利, 栗山正之, 田村暢康, 大渡啓介, 大島達也(佐賀大), 船岡正光(三重大), 牧野賢次郎(南山曹ミクロン): 化学修飾リグニンの金属吸着特性, 化学工学会第 69 年会, 堺, 4 月 2-4 日 (2004), 口頭
  148. Takashi Yoshida, Keiichi Takeda, Takahiro Katsuta(北見工大) and Masamitsu Funaoka(三重大): Urushi laccase-catalyzed Polymerization of lignocatechol, 5th International Symposium on the New Horizon of Bioscience in the Field of Forest Products, Korea, April 22-23 (2004), oral
  149. Tsutomu Suzuki, Xiao-Shui Wang, Mitsumori Miyamoto, Tetsuo Yamada(北見工大) and Masamitsu Funaoka(三重大): Nickel-catalyzed carbonization of woody biomass to produce crystallized carbon for electromagnetic shielding, 5th International Symposium on the New Horizon of Bioscience in the Field of Forest Products, Korea, April 22-23 (2004), oral
  150. 青柳 充(科技構), 船岡正光(三重大): 天然リグニン誘導体リグノフェノール-TiO<sub>2</sub>-電極を用いた木質系光電変換デバイスの開発一, 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸, 5 月 25-27 日 (2004), 口頭
  151. 永松ゆきこ(科技構), 船岡正光(三重大): リグニン系ポリエステル型材料の創製とその機能, 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸, 5 月 25-27 日 (2004), 口頭
  152. 永松和成(科技構), 竹内健悟, 船岡正光(三重大): 植物系分子複合体の相分離系機能制御システムー超音波エネルギーによる反応制御と素材特性ー, 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸, 5 月 25-27 日 (2004), 口頭
  153. 大前江利子(科技構), 船岡正光(三重大), 藤田修三(青森県保大): リグノフェノールの構造と PHB 可塑剤としての機能, 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸, 5 月 25-27 日 (2004), 口頭
  154. 三亀啓吾(住林柊), 船岡正光(三重大): 相分離系変換システムにおけるリグノセルロース成分の挙動ー処理条件と変換・分離特性ー, 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸, 5 月 25-27 日 (2004), 口頭
  155. 西 智広, 船岡正光(三重大), 三亀啓吾(住林柊): リグノフェノール-多孔質ガラス複合系による酵素機能制御, 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸, 5 月 25-27 日 (2004), 口頭
  156. 竹内健悟(三重大), 永松和成(科技構), 船岡正光(三重大): リグノセルロース系複合材料の分子素材原料としての特性ー相分離系変換システムにおける素材変換・分離挙動ー, 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸, 5 月 25-27 日 (2004), 口頭
  157. 宮坂知佳(三重大), 永松ゆきこ(科技構), 船岡正光(三重大): 相分離系変換システムを応用したリグノフェノールの機能変換ー分子内スイッチング素子の機能制御ー, 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸, 5 月 25-27 日 (2004), 口頭
  158. 村雲 功(三重大), 青柳 充(科技構), 船岡正光(三重大): リグノフェノールを用いた導電性高分子ポリアニリンの機能制御, 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸, 5 月 25-27 日 (2004), 口頭
  159. 金田哲也, 船岡正光(三重大): 分子機能変換によるリグノセルロース系プラスチック

- の誘導, 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸, 5 月 25-27 日 (2004), 口頭
160. 米本孝子(三重大), 永松ゆきこ(科技構), 船岡正光(三重大), 藤田修三(青森県保大): リグノフェノール誘導体の構造とその金属吸着特性, 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸, 5 月 25-27 日 (2004), 口頭
  161. 永松ゆきこ(科技構), 市川智也, 船岡正光(三重大): リグニン-ファイバー系循環材料の設計とその機能, セルロース学会第 11 回年次大会, 仙台, 7 月 15-16 日 (2004), 口頭
  162. 三亀啓吾(住林株), 船岡正光(三重大): 相分離系変換システムにおけるリグノセルロース構成分子の分離・変換挙動と物質収支, セルロース学会第 11 回年次大会, 仙台, 7 月 15-16 日 (2004), 口頭
  163. Takashi Yoshida, Kei-ichi Takeda, Takahiro Katsuta(北見工大) and Masamitsu Funaoka(三重大): Enzyme-catalyzed polymerization of lignophenols, 3rd International Symposium on High-Tech Polymers and Polymeric complexes, China, July 16 (2004), Oral
  164. Hidetoshi Kita, Tomoko Koga, Kazuhiro Tanaka, Ken-ichi Okamoto(山口大) and Masamitsu Funaoka(三重大): Molecular sieve carbon membrane from lignin-based materials by rapid pyrolysis, 8th International Conference on Inorganic Membranes, Usa(Ohio), July 18-22 (2004), Oral
  165. Masamitsu Funaoka(三重大): Design and Synthesis of Lignin-Based Structure Controllable Polymers, XIII International Materials Research Congress 2004, Mexico(Cancun), August 22-26 (2004), Oral
  166. 永松ゆきこ, 青柳 充, 大前江利子(科技構), 船岡正光(三重大), 三亀啓吾(住林株): 相分離系変換システムによるリグノセルロース系資源を起点とした新しい物質循環システム, 第 53 回高分子討論会, 札幌, 9 月 15-17 日 (2004), 口頭
  167. 永松ゆきこ, 青柳 充, 大前江利子(科技構), 船岡正光(三重大), 三亀啓吾(住林株): 循環型リグニン系ポリマーの設計とその応用, 第 53 回高分子討論会, 札幌, 9 月 15-17 日 (2004), 口頭
  168. 関 範雄(岐阜生研), 船岡正光(三重大): リグノフェノールの逐次機能変換とその機能, 第 53 回高分子討論会, 札幌, 9 月 15-17 日 (2004), 口頭
  169. 古賀智子, 喜多英敏, 田中一宏, 岡本健一(山口大), 船岡正光(三重大): 高周波誘導加熱法によるリグニン系分子ふるい炭素膜の創成, 化学工学会下関大会, 下関, 9 月 27 日 (2004), 口頭
  170. 永松ゆきこ(科技構), 船岡正光(三重大): リグノフェノールのエステル化パターンとその機能コントロール, 第 54 回ネットワークポリマー講演討論会, 吹田, 10 月 21-22 日 (2004), 口頭
  171. 宮坂知佳, 船岡正光(三重大): C1 位スイッチング素子の逐次フェノール化によるリグノフェノールの機能制御, 第 54 回ネットワークポリマー講演討論会, 吹田, 10 月 21-22 日 (2004), 口頭

②ポスター発表 (国内 86 件、海外 22 件)

1. 大前江利子, 船岡正光, 柴原佳余(三重大), 藤田修三(三重短): リグニン機能制御体を **Compatibilizer** とする新しいバイオポリエステル素材, 第 8 回ポリマー材料フォーラム, 横浜, 10 月 27-29 日 (1999), ポスター
2. 永松ゆきこ, 船岡正光(三重大): 天然リグニンを出発物質とする新しい循環型高分子基礎素材, 第 8 回ポリマー材料フォーラム, 横浜, 10 月 27-29 日 (1999), ポスター
3. Norio Seki(岐阜生研) and Masamitsu Funaoka(三重大): Separation of Functional

- Lignin Derivatives from Lignocellulosics and Their Utilization, Proceedings of the Fourth International Conference on Ecomaterials, Gifu, November 10-12 (1999), poster
4. Masamitsu Funaoka and Yukiko Nagamatsu(三重大) : Multi-Step Utilization of Lignocellulosics through the Phase-Separation System, Proceedings of the Fourth International Conference on Ecomaterials, Gifu, November 10-12 (1999), poster
  5. 史 端甫, 江端康高, 大野亜紀子, 永松ゆきこ, 船岡正光(三重大) : 循環型リグノセルロース系材料の誘導—ファイバー素材の特性と物性相関—, 第 50 回日本木材学会大会, 京都, 4 月 3-5 日 (2000), ポスター
  6. 史 端甫, 江端康高, 大野亜紀子, 永松ゆきこ, 船岡正光(三重大) : リグニン—セルロース系循環型複合材料の創製—ファイバー素材の高次構造と複合体物性—, 第 49 回高分子学会年次大会, 名古屋, 5 月 29-31 日 (2000), ポスター
  7. Masamitsu Funaoka, Yukiko Nagamatsu, Eriko Ohmae and Shunji Morita(三重大) : Stepwise functionality Control of Native Lignin for the Cascade-Type Utilization, 6th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, France, September 3-6 (2000), poster
  8. 藤田修三(三重短), 大前江利子, 船岡正光(三重大) : 天然リグニンより合成したリグノフェノール誘導体の抗酸化特性, 第 49 回高分子討論会, 仙台, 9 月 27-29 日 (2000), ポスター
  9. 三亀啓吾(科技団), 船岡正光(三重大) : 相分離系変換システムにおける植物体構成素材の挙動と物質収支, 第 49 回高分子討論会, 仙台, 9 月 27-29 日 (2000), ポスター
  10. 大前江利子, 船岡正光(三重大), 藤田修三(三重短) : リグニン資源の逐次機能変換とカスケード型高度活用, 第 49 回高分子討論会, 仙台, 9 月 27-29 日 (2000), ポスター
  11. 史 端甫, 船岡正光(三重大) : リグノフェノールをマトリクスとする循環型複合植物素材, 第 49 回高分子討論会, 仙台, 9 月 27-29 日 (2000), ポスター
  12. 永松ゆきこ, 船岡正光(三重大) : リグニン高分子のカスケード型精密構造制御システム, 第 49 回高分子討論会, 仙台, 9 月 27-29 日 (2000), ポスター
  13. 伊藤国億, 関 範雄(岐阜生研), 船岡正光(三重大) : 親水性リグノフェノールの生体機能特性, 第 49 回高分子討論会, 仙台, 9 月 27-29 日 (2000), ポスター
  14. 関 範雄, 伊藤国億(岐阜生研), 船岡正光(三重大) : 相分離システムによるリグノセルロース系複合体の変換特性, 第 49 回高分子討論会, 仙台, 9 月 27-29 日 (2000), ポスター
  15. 史 端甫, 船岡正光(三重大) : 循環型リグニン—ファイバー複合材料の特性—ファイバーの高次構造と複合体物性—, 第 50 回ネットワークポリマー講演討論会, 大阪, 10 月 26-27 日 (2000), ポスター
  16. 長谷川喜一, 門多丈治(大阪工研), 船岡正光(三重大) : リグノクレゾールを出発原料としたエポキシ樹脂の合成と物性, 第 50 回ネットワークポリマー講演討論会, 大阪, 10 月 26-27 日 (2000), ポスター
  17. 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大) : 機能可変型リグノフェノールを応用する高分子構造制御システム, 第 50 回高分子学会年次大会, 大阪, 5 月 23 日 (2001), ポスター
  18. 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大), 藤田修三(三重短) : 天然リグニンの逐次機能制御によるバイオマテリアルの新しい機能化システム, 第 50 回高分子学会年次大会, 大阪, 5 月 23-25 日 (2001), ポスター
  19. 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大) : 相分離系変換システムを応用する植物細胞壁 IPN 構造の選択的解放—フェノール系環境機能媒体の特性とその効果—, 第 50 回高分子学会年次大会, 大阪, 5 月 23-25 日 (2001), ポスター
  20. 史 端甫, 船岡正光(三重大) : リグニンおよびバイオファイバーを原料とする循環型生物材料の設計と構築, 第 50 回高分子学会年次大会, 大阪, 5 月 23-25 日 (2001),

ポスター

21. 永松ゆきこ, 三亀啓吾, 大前江利子(科技団), 史 端甫, 田村博巳, 船岡正光(三重大): 相分離系変換システムを経由する植物資源の新しいフロー, 第 50 回高分子学会年次大会, 大阪, 5 月 23-25 日 (2001), ポスター
22. 三亀啓吾(科技団), 船岡正光(三重大): 相分離変換システムにおける植物構成炭水化物の機能変換挙動, 第 50 回高分子学会年次大会, 大阪, 5 月 23-25 日 (2001), ポスター
23. 上原みよ子(三重大), 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): 植物細胞壁構成素材の機能変換と新しい循環型植物材料の誘導, 第 50 回高分子学会年次大会, 大阪, 5 月 23-25 日 (2001), ポスター
24. 田村博巳, 船岡正光(三重大), 寺田正幸, 木村隆之(新神戸電機株): 電極用リグニン系素材の設計と高持続性シール鉛蓄電池の誘導, 第 50 回高分子学会年次大会, 大阪, 5 月 23-25 日 (2001), ポスター
25. 喜多英敏, 南部光司, 吉野 真, 岡本健一(山口大), 船岡正光(三重大): リグニン系機能性分離膜の創製, 第 50 回高分子学会年次大会, 大阪, 5 月 23-25 日 (2001), ポスター
26. 関 範雄, 伊藤国億(岐阜生研), 船岡正光(三重大): 相分離システムによる草本系天然リグニンからリグノフェノールへの変換, 第 50 回高分子学会年次大会, 大阪, 5 月 23-25 日 (2001), ポスター
27. 伊藤国億, 関 範雄(岐阜生研), 船岡正光(三重大): 機能性リグノポリフェノールの特性, 第 50 回高分子学会年次大会, 大阪, 5 月 23-25 日 (2001), ポスター
28. 長谷川喜一, 門多丈治(大阪工研), 船岡正光(三重大): リグノクレゾールのフォトレジスト材料への展開, 第 50 回高分子学会年次大会, 大阪, 5 月 23-25 日 (2001), ポスター
29. 史 端甫, 船岡正光(三重大): 構造可変機能を有する循環型リグニン・ファイバー複合材料の誘導—ファイバー素材の起源と複合体物性—, 第 50 回高分子討論会, 東京, 9 月 12-14 日 (2001), ポスター
30. Masamitsu Funaoka(三重大), Keigo Mikame(住林株), Yukiko Nagamatsu and Eriko Ohmae(科技団): Cascade-Type Flow of Lignocellulosic Components through the Phase-Separation System, The Fifth International Conference on ECOMATERIALS, U.S.A(Honolulu), October2-4 (2001), poster
31. Yukiko Nagamatsu(科技団) and Masamitsu Funaoka(三重大): Functionality controllable Polymers Derived from Native Lignin, The Fifth International Conference on ECOMATERIALS, U.S.A(Honolulu), October2-4 (2001), poster
32. 船岡正光(三重大), 三亀啓吾(住林株), 永松ゆきこ, 大前江利子(科技団): 植物資源変換システムプラントの設計と構築, 第 51 回ネットワークポリマー講演討論会, 横浜, 10 月 25-26 日 (2001), ポスター
33. 門多丈治, 長谷川喜一(大阪工研), 船岡正光(三重大): リグノフェノールを用いたフォトレジスト材料, 第 51 回ネットワークポリマー講演討論会, 横浜, 10 月 25-26 日 (2001), ポスター
34. 永松ゆきこ(科技団), 三亀啓吾(住林株), 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大): 植物資源変換システムプラントの構築—Phase-Separation system—, 第 10 回ポリマー材料フォーラム, 名古屋, 11 月 29-30 日 (2001), ポスター
35. 永松ゆきこ(科技団), 上原みよ子, 船岡正光(三重大): リグニン系循環型高分子素材の設計と特性, 第 10 回ポリマー材料フォーラム, 名古屋, 11 月 29-30 日 (2001), ポスター
36. 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大): バイオポリエステル可塑剤としてのリグノフェノールの特性, 第 10 回ポリマー材料フォーラム, 名古屋, 11 月 29-30 日 (2001), ポスター

37. 上原みよ子(三重大), 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): 加水分解制御相分離処理による熱可塑性リグノセルロースの誘導とそのリサイクル特性, 第 52 回日本木材学会大会, 岐阜, 4 月 2-4 日 (2002), ポスター
38. Hidetoshi Kita, Takeo Hamano, Makoto Yoshino, Kenichi Okamoto(山口大) and Masamitsu Funaoka(三重大): Carbon Membranes Derived from Lignin-Based Materials, 223rd ACS National Meeting, USA(Florida), April 7-11 (2002), poster
39. 長谷川喜一, 門多丈治(大阪工研), 船岡正光(三重大): リグノフェノールを用いたプリント配線用フォトレジスト材料, 第 51 回高分子学会年次大会, 横浜, 5 月 29-31 日 (2002), ポスター
40. 夏 祖勇, 吉田 孝(北見工大), 船岡正光(三重大): ペルオキシダーゼによるリグノフェノール誘導体の分解, 第 51 回高分子学会年次大会, 横浜, 5 月 29-31 日 (2002), ポスター
41. 上原みよ子(三重大), 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): 構造可変リグノセルロース材料の設計とそのリサイクル特性, 第 51 回高分子学会年次大会, 横浜, 5 月 29-31 日 (2002), ポスター
42. Hidetoshi Kita, Koji Nanbu, Makoto Yoshino, Kenichi Okamoto(山口大) and Masamitsu Funaoka(三重大): Preparation and permeation properties of Carbon Membranes from Lignin-Based Materials, 7th International Conference on Inorganic Membranes, China(Dalian), June 23-26 (2002), poster
43. 夏 祖勇(北大院), 吉田 孝(北見工大), 船岡正光(三重大): リグノフェノール誘導体の酵素重合と材料化, 第 51 回高分子討論会, 北九州, 10 月 2-4 日 (2002), ポスター
44. 長谷川喜一, 門多丈治(大阪工研), 船岡正光(三重大), 鷺見 章(東亞合成株): リグノフェノールを用いた木工用接着剤, 第 51 回高分子討論会, 北九州, 10 月 3 日 (2002), ポスター
45. 鈴木 勉, 王 曉水(北見工大), 船岡正光(三重大): リグノフェノールからの高結晶炭素の製造, 第 51 回高分子討論会, 北九州, 10 月 2-4 日 (2002), ポスター
46. 喜多英敏, 濱野剛央, 吉野 真, 岡本健一(山口大), 船岡正光(三重大): リグニン系機能性分離膜の創製(4), 第 51 回高分子討論会, 北九州, 10 月 2-4 日 (2002), ポスター
47. 関 範雄, 伊藤国億(岐阜生研), 船岡正光(三重大): 相分離変換システムによる草本系リグノフェノールの誘導と資源特性, 第 51 回高分子討論会, 北九州, 10 月 2-4 日 (2002), ポスター
48. 永松和成(科技団), 三亀啓吾(住林株), 永松ゆきこ, 大前江利子, 青柳 充(科技団), 船岡正光(三重大): 相分離系界面制御法によるリグノセルロースの変換—システムプラントの設計—, 第 51 回高分子討論会, 北九州, 10 月 2-4 日 (2002), ポスター
49. 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): リグノフェノールをマトリクスとする循環型複合系の設計と機能, 第 51 回高分子討論会, 北九州, 10 月 2-4 日 (2002), ポスター
50. 三亀啓吾(住林株), 船岡正光(三重大): 天然リグニンの傾斜構造とリグノフェノールの構造分布, 第 51 回高分子討論会, 北九州, 10 月 2-4 日 (2002), ポスター
51. 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大), 藤田修三(三重短): リグノフェノール-バイオポリエステル複合系の生分解パターン, 第 51 回高分子討論会, 北九州, 10 月 2-4 日 (2002), ポスター
52. 上原みよ子(三重大), 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): リグノセルロース系プラスチックの生理機能, 第 51 回高分子討論会, 北九州, 10 月 2-4 日 (2002), ポスター
53. 坂口雄吾, 船岡正光(三重大): リグノフェノールの構造と熱的応答性, 第 51 回高分子討論会, 北九州, 10 月 2-4 日 (2002), ポスター
54. 米本孝子(三重大), 藤田修三(三重短), 船岡正光(三重大): リグノフェノール誘導体の金属元素固定化特性, 第 51 回高分子討論会, 北九州, 10 月 2-4 日 (2002), ポスター
55. 西 智広, 船岡正光(三重大): リグノフェノール-酵素複合系の生理機能, 第 51 回高分子

- 子討論会, 北九州, 10 月 2-4 日 (2002), ポスター
56. Kiichi Hasegawa, Joji Kadota(大阪工研) and Masamitsu Funaoka(三重大) : Application of Lignophenol to Positive-type Photoresists , IUPAC Polymer Conference on the Mission challenges of Polymer Science and Technology(IUPAC-PC 2002), Kyoto, December 2-5 (2002), Poster
  57. Hidetoshi Kita, Masahiro Hamano, Koji Nanbu, Makoto Yoshino, Kenichi Okamoto(山口大) and Masamitsu Funaoka(三重大) : Novel Carbon Membranes derived from Lignin-based Materials, The First International Conference on Green & Sustainable Chemistry(GSC Tokyo 2003), Tokyo, March 13-15 (2003), Poster
  58. Tsutomu Suzuki, Xiao-shui Wang(北見工大) and Masamitsu Funaoka(三重大) : Production of Crystallized Carbon from Lignocresol for Electromagnetic Shielding, The First International Conference on Green & Sustainable Chemistry (GSC Tokyo 2003), Tokyo, March 13-15 (2003), Poster
  59. Zuyong Xia, Takahiro Katsuta, Takashi Yoshida(北見工大) and Masamitsu Funaoka(三重大) : Peroxidase-catalyzed polymerization of highly phenolic lignin-based macromonomers(lignophenols), The First International Conference on Green & Sustainable Chemistry (GSC Tokyo 2003), Tokyo, March 13-15 (2003), Poster
  60. Norio Seki, Kuniyasu Itoh(岐阜生研) and Masamitsu Funaoka(三重大) : Characteristics of Herbaceous Lignocellulosic Resources for Phase-Separation System and Derived Lignophenols, The First International Conference on Green & Sustainable Chemistry (GSC Tokyo 2003), Tokyo, March 13-15 (2003), Poster
  61. Kiichi Hasegawa, Joji Kadota(大阪工研) and Masamitsu Funaoka(三重大) : Application of Lignophenol to Positive-type Photoresists, The First International Conference on Green & Sustainable Chemistry (GSC Tokyo 2003), Tokyo, March 13-15 (2003), Poster
  62. Kazunari Nagamatsu(科技団) and Masamitsu Funaoka(三重大) : Conversion of lignocellulosics by phase-separation process – Effect of ultrasonic irradiation –, The First International Conference on Green & Sustainable Chemistry (GSC Tokyo 2003), Tokyo, March 13-15 (2003), Poster
  63. Yukiko Nagamatsu(科技団) and Masamitsu Funaoka(三重大) : Design of Recyclable Matrixes from Lignin-Based Polymers, The First International Conference on Green & Sustainable Chemistry (GSC Tokyo 2003), Tokyo, March 13-15 (2003), Poster
  64. Eriko Ohmae(科技団), Masamitsu Funaoka(三重大) and Syuzo Fujita(三重短) : Functions of Lignophenol-Biopolyester Composites , The First International Conference on Green & Sustainable Chemistry (GSC Tokyo 2003), Tokyo, March 13-15 (2003), Poster
  65. Mitsuru Aoyagi(科技団) and Masamitsu Funaoka(三重大):Dye-sensitized solar cells of porous titanium dioxide with lignophenols, The First International Conference on Green & Sustainable Chemistry (GSC Tokyo 2003), Tokyo, March 13-15 (2003), Poster
  66. Keigo Mikame(住林株) and Masamitsu Funaoka(三重大) : Conversion pattern of lignocellulosics in the phase-separation system , The First International Conference on Green & Sustainable Chemistry (GSC Tokyo 2003), Tokyo, March 13-15 (2003), Poster
  67. 永松和成, 永松ゆきこ, 大前江利子, 青柳 充(科技団), 船岡正光(三重大), 三亀啓吾(住林株) : 相分離系システムプラントによるリグノセルロースの変換と分離, 第 53 回日本木材学会大会, 福岡, 3 月 22-24 日 (2003), ポスター

68. 永松和成, 永松ゆきこ, 大前江利子, 青柳 充(科技団), 船岡正光(三重大), 三亀啓吾(住林株): 相分離系植物資源変換システムのマテリアルフローとそのプロセス制御, 第 52 回高分子学会年会, 名古屋, 5 月 28-30 日 (2003), ポスター
69. 永松ゆきこ(科技団), 船岡正光(三重大): 機能可変型リグニン系ポリマーをマトリクスとするリサイクル型ガラス系複合材料の創製, 第 52 回高分子学会年会, 名古屋, 5 月 28-30 日 (2003), ポスター
70. 永松和成(科技団), 蒔田真治, 船岡正光(三重大): 界面反応制御による相分離系植物資源変換プロセスの効率化, 第 52 回高分子学会年会, 名古屋, 5 月 28-30 日 (2003), ポスター
71. 三亀啓吾(住林株), 船岡正光(三重大): SEC-MALLS によるリグノフェノールの高分子構造解析, 第 52 回高分子学会年会, 名古屋, 5 月 28-30 日 (2003), ポスター
72. 大前江利子(科技団), 船岡正光(三重大), 藤田修三(青森県保大): P(3HB)可塑剤としてのリグノフェノールの特性, 第 52 回高分子学会年会, 名古屋, 5 月 28-30 日 (2003), ポスター
73. 米本孝子, 船岡正光(三重大), 藤田修三(青森県保大): リグノフェノール誘導体の構造と金属元素吸着パターン, 第 52 回高分子学会年会, 名古屋, 5 月 28-30 日 (2003), ポスター
74. 西 智広, 船岡正光(三重大): リグノフェノールータンパク質複合体の機能, 第 52 回高分子学会年会, 名古屋, 5 月 28-30 日 (2003), ポスター
75. 青柳 充(科技団), 船岡正光(三重大): 天然リグニン誘導体リグノフェノールをポリマー系光増感剤とした色素増感太陽電池の開発, 第 52 回高分子学会年会, 名古屋, 5 月 28-30 日 (2003), ポスター
76. 喜多英敏, 濱野剛央, 吉野 真, 岡本健一(山口大), 船岡正光(三重大): リグニン系分子ふるい炭素膜による気体分離, 第 52 回高分子学会年会, 名古屋, 5 月 28-30 日 (2003), ポスター
77. 関 範雄, 伊藤国億(岐阜生研), 船岡正光(三重大): リグノフェノールから高吸水性ゲルの創製, 第 52 回高分子学会年会, 名古屋, 5 月 28-30 日 (2003), ポスター
78. 長谷川喜一, 門田丈治(大阪工研), 鷺見 章(東亜合成株), 船岡正光(三重大): リグノフェノールの木材用接着剤への応用, 第 41 回日本接着学会年次大会, 吹田, 6 月 26-27 日 (2003), ポスター
79. Mitsuru Aoyagi(科技団) and Masamitsu Funaoka(三重大): A new polymeric photosensitizer for dye-sensitized solar cells with porous TiO<sub>2</sub> from forest carbon resources, Dye Solar Cell Osaka ICP-21 Pre-symposium, Osaka, July 25 (2003), Poster
80. Masamitsu Funaoka(三重大), Yukiko Nagamatsu(科技構), Keigo Mikame(住林株), Kazunari Nagamatsu, Eriko Ohmae and Mitsuru Aoyagi(科技構): Cascade-Type Flow of Lignocellulosics in Molecular Level, The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials, Yokohama, October 8-13 (2003), Poster
81. Norio Seki, Kuniyasu Ito(岐阜生研), Toshio Hara(九州大) and Masamitsu Funaoka(三重大): Synthesis of Lignophenol-Based Network Polymer with Hydrogel Property, The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials, Yokohama, October 8-13 (2003), Poster
82. 永松ゆきこ(科技構), 船岡正光(三重大): 1,1-Bis(aryl)propane 型リグニン系ポリマーの逐次構造制御, 第 53 回ネットワークポリマー講演討論会, 横浜, 10 月 23-24 日 (2003), ポスター
83. 長谷川喜一, 門田丈治(大阪工研), 船岡正光(三重大): リグノフェノールを硬化剤に用いたポリウレタン系接着剤, 第 53 回ネットワークポリマー講演討論会, 横浜, 10 月 23-24 日 (2003), ポスター
84. Keigo Mikame(住林株) and Masamitsu Funaoka(三重大): Conversion pattern of

lignocellulosics in the phase-separation system, The 4th The Improvement of Forest Resources for Recyclable Forest Products Symposium, Fukuoka, November 9-11 (2003), Poster

85. 永松ゆきこ(科技構), 船岡正光(三重大): リグノフェノール-無機複合系の設計とその特性, 第12回ポリマー材料フォーラム, 豊中, 11月27-28日(2003), ポスター
86. 青柳 充(科技構), 船岡正光(三重大): 天然リグニン誘導体リグノフェノール-酸化チタン光電変換デバイスを用いた色素増感太陽電池の開発, 第12回ポリマー材料フォーラム, 豊中, 11月27-28日(2003), ポスター
87. 勝田剛弘, 日下 肇, 吉田 孝(北見工大), 船岡正光(三重大): ペルオキシダーゼによるリグノクレゾールの酵素重合, 第38回高分子学会北海道支部研究発表会, 札幌, 2月3日(2004), ポスター
88. 竹田景一, 太田智之, 吉田 孝(北見工大), 船岡正光(三重大): リグノカテコールの漆ラッカーゼによる酵素重合, 第38回高分子学会北海道支部研究発表会, 札幌, 2月3日(2004), ポスター
89. 古賀智子, 喜多英敏, 岡本健一(山口大), 王 曉水, 鈴木 勉(北見工大), 船岡正光(三重大): リグニン系分子ふるい炭素膜-製膜条件の検討, 第53回高分子学会年次大会, 神戸, 5月25-27日(2004), ポスター
90. 勝田剛弘, 吉田 孝(北見工大), 船岡正光(三重大): リグノフェノール誘導体の酵素重合, 第53回高分子学会年次大会, 神戸, 5月25-27日(2004), ポスター
91. 永松ゆきこ(科技構), 竹内健悟, 船岡正光(三重大): 超音波によるリグノセルロースの相分離系変換制御, セルロース学会第11回年次大会, 仙台, 7月15-16日(2004), ポスター
92. 金田哲也(三重大), 永松ゆきこ(科技構), 船岡正光(三重大): リグノセルロース系プラスチックの誘導とその材料特性, セルロース学会第11回年次大会, 仙台, 7月15-16日(2004), ポスター
93. 門多丈治, 長谷川喜一(大阪工研), 船岡正光(三重大): 植物資源由来リグノフェノールを硬化剤とするポリウレタン系接着剤, 第53回高分子討論会, 札幌, 9月15-17日(2004), ポスター
94. 永松ゆきこ(科技構), 船岡正光(三重大): リグノフェノールをバックボーンとするポリエステル型素材の設計とその機能, 第53回高分子討論会, 札幌, 9月15-17日(2004), ポスター
95. 大前江利子(科技構), 船岡正光(三重大), 藤田修三(青森県保大): リグノフェノールのカスケード活用とPHBの機能化, 第53回高分子討論会, 札幌, 9月15-17日(2004), ポスター
96. 青柳 充(科技構), 船岡正光(三重大): リグノフェノールの光励起プロセスの応用-森林資源由来循環型ポリマーを用いたサステナブルエネルギー変換-, 第53回高分子討論会, 札幌, 9月15-17日(2004), ポスター
97. 竹内健悟(三重大), 永松ゆきこ(科技構), 船岡正光(三重大): 製紙用リグノセルロース系繊維の分子素材ポテンシャル, 第53回高分子討論会, 札幌, 9月15-17日(2004), ポスター
98. 金田哲也(三重大), 永松ゆきこ(科技構), 船岡正光(三重大): 循環型リグノセルロース系プラスチックの誘導とその機能, 第53回高分子討論会, 札幌, 9月15-17日(2004), ポスター
99. 三亀啓吾(住林株), 船岡正光(三重大): 相分離系変換システムにおけるリグノセルロース分子の分離・変換制御, 第53回高分子討論会, 札幌, 9月15-17日(2004), ポスター
100. 宮坂知佳(三重大), 永松ゆきこ(科技構), 船岡正光(三重大): C1 フェノール核を活用したリグノフェノールの逐次構造制御, 第53回高分子討論会, 札幌, 9月15-17日(2004), ポスター

- 101.田村博巳, 船岡正光(三重大): Pb 固定化体としてのリグノフェノールの特性, 第 53 回高分子討論会, 札幌, 9 月 15-17 日 (2004), ポスター
- 102.勝田剛弘, 吉田 孝(北見工大), 船岡正光(三重大): リグノフェノール誘導体の酵素重合とポリフェノールの性質, 第 53 回高分子討論会, 札幌, 9 月 15-17 日 (2004), ポスター
- 103.竹田景一, 勝田剛弘, 吉田 孝(北見工大), 船岡正光(三重大): リグノカテコールのラッカーゼ酵素重合によるポリマー生成とその性質, 第 53 回高分子討論会, 札幌, 9 月 15-17 日 (2004), ポスター
- 104.喜多英敏, 古賀智子, 岡本健一(山口大), 船岡正光(三重大): 高周波誘導加熱法により作製したリグノクレゾールを前駆体とする分子ふるい炭素膜, 第 53 回高分子討論会, 札幌, 9 月 15-17 日 (2004), ポスター
- 105.鈴木 勉, 王 暁水, 高澤直弘(北見工大), 船岡正光(三重大): ニッケル触媒炭化によるリグノフェノールからの電磁波シールド用結晶炭素の製造, 第 53 回高分子討論会, 札幌, 9 月 15-17 日 (2004), ポスター
- 106.大前江利子(科技構), 船岡正光(三重大), 藤田修三(青森県保大): 循環型リグノフェノール-PHB 複合系の材料特性, 第 54 回ネットワークポリマー講演討論会, 吹田, 10 月 21-22 日 (2004), ポスター
- 107.三亀啓吾(住林株), 船岡正光(三重大): ネットワーク型リグノセルロース材料の相分離系処理による機能制御, 第 54 回ネットワークポリマー講演討論会, 吹田, 10 月 21-22 日 (2004), ポスター
- 108.青柳 充(科技構), 船岡正光(三重大): リグノフェノールの光励起プロセスの活用, 第 54 回ネットワークポリマー講演討論会, 吹田, 10 月 21-22 日 (2004), ポスター

### (3) 特許出願 (国内 10 件、海外 2 件)

#### ① 国内

1. 鈴木 勉, 王 暁水, 船岡正光「電磁波シールド材料及びその製法」科学技術振興事業団, 特願 2001-148074 (JST A151-P10)
2. 船岡正光, 永松ゆきこ「リグニン系マトリックスを有する複合材料」科学技術振興事業団, 特願 2002-235216 (JST A152-P32)
3. 船岡正光, 永松ゆきこ「リグニンのフェノール誘導体の生産方法」科学技術振興事業団, 特願 2002-284309 (JST A152-P31)
4. 船岡正光, 鷺見 章「ポリフェノール系複合樹脂組成物およびそれを成分とする接着剤」, 科学技術振興事業団・東亜合成株式会社, 特願 - (JST A152-P34)
5. 船岡正光, 永松ゆきこ, 猪野寿一「リグニン系マトリックスを有するガラス複合材料」, 科学技術振興事業団, 特願 2002-290321 (JST A152-P37)
6. 船岡正光, 永松ゆきこ, 永松和成「リグニンのフェノール誘導体の生産方法」, 科学技術振興事業団, 特願 2002-302149 (JST A152-P36)
7. 船岡正光, 青柳 充「リグニン誘導体を用いた光電変換素子及び光電気化学電池」, 科学技術振興事業団, 特願 2003-032891 (JST A152-P39)
8. 船岡正光「ポリウレタン組成物」, 科学技術振興機構, 特願 2003-361790 (JST A152-P56)
9. 船岡正光, 青柳 充, 村雲 功「導電性ポリアニリン組成物、その製造方法およびポリアニリンドーパント%」, 科学技術振興機構, 特願 2004-67999 (JST A152-P60)
10. 船岡正光, 青柳 充, 村雲 功「導電性複合材料およびその製造方法」科学技術振興機構, 特願 2004-68000 (JST A152-P61)

## ② 海外

1. Masamitsu Funaoka, Mitsuru Aoyagi 「リグニン誘導体を用いた光電変換素子及び光電気化学電池」, 科学技術振興機構, PCT/JP2004/001336 (JST A152-08US(PCT))
2. Masamitsu Funaoka, Yukiko Nagamatsu, Tosikazu Ino 「リグニン系マトリックスを有するガラス複合材料」, 科学技術振興事業団・日本板硝子(株), PCT/JP03/11704 (JST A152-07US)

## (4) 新聞報道等

### ① 新聞・マスコミ報道

#### 新聞・雑誌報道

1. 船岡正光, 古紙から木質素材が作れる 分子レベルで木のリサイクル, 週刊住宅情報, 3 月 (1999)
2. 船岡正光, 次世代天然素材『リグニン』実用化へ共同研究, 日本経済新聞, 4 月 (1999)
3. 船岡正光, 『次世代の天然素材』リグニン直接抽出 三重大実用化へ共同研究, 日経産業新聞, 4 月 (1999)
4. 船岡正光, 研究最前線ーリグニン使って資源循環ー, 朝日新聞, 6 月 19 日 (1999)
5. 船岡正光, 究極のリサイクル リグニンで紙から木に逆戻り, 朝日新聞科学誌, サイエンス, 8 月 (1999)
6. 船岡正光, 木材分解して結合〜夢の再生法〜, 朝日新聞, 1 月 18 日 (2000)
7. 船岡正光, 廃材分解し工業原料へ リグニン利用 三重県 研究開発準備, 毎日新聞(夕刊), 2 月 3 日 (2000)
8. 船岡正光, 2000 県予算 山は動いたか!? 資源循環型社会を構築, 産経新聞, 2 月 28 日 (2000)
9. 船岡正光, NEW TECHNOLOGY, MORE WOOD FROM RAW WOOD "WASTE", LOOKJAPAN, 5 月 (2000)
10. 船岡正光, 地域活性化に係る事例調査(2) 循環型経済社会の扉を開く三重県の社会実験ー船岡正光教授に聞くー, マンスリーきんき(経済産業省), No.369, 6 月 (2000)
11. 船岡正光, 三重大 産学協同のリサイクルシステム 木材の未利用成分リグニン「素材原料で多段階活用」, 日刊工業新聞, 7 月 14 日 (2000)
12. 船岡正光, リグニンの新技術、産学官で開発へ「木くず、古紙から建材、車内装材」, 中日新聞, 7 月 19 日 (2000)
13. 船岡正光, 時の話題 本当のリサイクル資源実用化研究進む, WOODMIC, 18, 8 月 (2000)
14. 船岡正光, 木材・リグノフェノール誘導体ー生分解プラの可塑剤にー分解後は土壤栄養保持材, 日刊工業新聞, 8 月 29 日 (2000)
15. 船岡正光, 紙から木を作る! 究極のリサイクルシステムの可能性, 農林経済, 9 月 11 日 (2000)
16. 船岡正光, 木材のリグニン「高機能素材で多段階再利用」, 日刊工業新聞, 10 月 3 日 (2000)
17. 船岡正光, 人にやさしい技術ー127 再生木材を可能にしたリグニンの分解技術, WEDGE, 11 月, (2000)
18. 船岡正光, リグニンで完全循環型リサイクル素材, 日刊木材新聞, 12 月 12 日 (2000)
19. 船岡正光, 木材からプラスチック 林野庁の資源循環型プロジェクト, 毎日新聞夕刊(大

- 阪版), 1月12日(2001)
20. 船岡正光, 木のプラスチック 商品化へ, 毎日新聞朝刊(東海版), 1月13日(2001)
  21. 船岡正光, 新世紀を担う11 環境 再利用分子レベル, 朝日新聞, 1月15日(2001)
  22. 船岡正光, 木質資源の循環利用, 林経新聞, 1月24日(2001)
  23. 船岡正光, 廃材等から新素材開発 リサイクル可能のウッドプラスチック 携帯, パソコン向け期待, 日刊木材新聞, 1月27日(2001)
  24. 船岡正光, 廃材から作る人工木材, 日本経済新聞, 2月(2001)
  25. 船岡正光, 廃材から作る人工木材 木から抽出「リグニン」で繊維接着, 読売新聞夕刊, 5月2日(2001)
  26. Masamitsu Funaoka, Scientist develops artificial timber, THE DAILY YOMIURI, May 15(2001)
  27. 船岡正光, 地球を救うリグニン「廃材・木くずが木質素材に生まれかわる」, 新建新聞, 5月25日(2001)
  28. 船岡正光, 廃材・木くずが木質素材に生まれかわる 廃木材R実証プラント建設『プラスチック代替材を生産』, 週刊循環経済新聞, 6月4日(2001)
  29. 船岡正光, 機能性木質新素材技術研究組合 半永久的にリサイクル可能ー荏原など17社で組合発足ー, 週刊循環経済新聞, 7月2日(2001)
  30. 船岡正光, 廃木材からプラを生産 自然界にゴミはない, 週刊循環経済新聞, 7月16日(2001)
  31. 船岡正光, リグニンから新素材 木材を核に脱石油社会へ, 日刊木材新聞, 8月11日(2001)
  32. 船岡正光, 廃材リサイクルで新素材, 朝日新聞(夕刊), 9月3日(2001)
  33. 船岡正光, リグニン活用の完全リサイクル新素材 実証プラントが始動, 日刊木材新聞, 10月20日(2001)
  34. 船岡正光, 循環型社会のモデルに, 日刊木材新聞, 1月25日(2002)
  35. 船岡正光, 木材の未利用成分・リグノフェノール 機能性材料と複合化, 日刊工業新聞, 7月2日(2002)
  36. 船岡正光, 廃木材粉碎原料でリグノフェノール, 化学工業日報, 7月12日(2002)
  37. 船岡正光, 木材の未利用成分原料 フォトレジスト材開発, 日刊工業新聞, 7月22日(2002)
  38. 船岡正光, 木から化学製品、古紙から「木」 北九州に実用化施設, 西日本新聞, 1月7日(2003)
  39. 船岡正光, 北九州に2プラント 荏原、電発などバイオマス転換実用化へ, 日刊工業新聞, 1月15日(2003)
  40. 船岡正光, 廃木材や古紙をプラ原料に 三重大学など北九州市に実証プラント, 週刊循環経新聞, 2月10日(2003)
  41. 船岡正光, バイオマス新時代③ 石油に代わる新原料 樹木が含むリグニン, 山陽新聞, 2月25日(2003)
  42. 船岡正光, 遊歩道 バイオマス新時代<265> 木に含まれるリグニン 石油に代わる新原料, 静岡新聞(夕刊), 3月8日(2003)
  43. 船岡正光, 遊歩道 バイオマス新時代③ 石油に代わる原料 木材から「夢の物質」, 福井新聞, 3月31日(2003)
  44. 関 範雄, 船岡正光, 植物から生成高吸水性素材 オムツや吸着剤に応用へ, 中日新聞, 5月8日(2003)
  45. 船岡正光, 木材再利用へ新技術 船岡・三重大教授が講演, 読売新聞, 8月8日(2003)
  46. 船岡正光, 環境リサイクル産業を促進 大牟田市などセミナー参加は100人超える, 有明新報, 8月8日(2003)
  47. 船岡正光, 木の大切さなど学ぶ エコサンクセンターで折り紙船の実験教室, 有明新報, 8月10日(2003)

48. 船岡正光, 自然崩壊性プラ実用化へ「リグニン」使用 太陽や雨水で分解, 中部経済新聞, 9月5日(2003)
49. 船岡正光, リグノフェノール取り出し技術 J パワー北九州で実証, 日刊工業新聞, 12月1日(2003)
50. 船岡正光, 実証プラントが完成 木材成分原料に化学製品を精製, 西日本新聞, 12月20日(2003)
51. 船岡正光, 資源環境化学 リグニン生かし樹木を循環活用, 中日新聞, 3月23日(2004)
52. 船岡正光, 科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 CREST 研究成果から わが国の基礎研究を支えるプロジェクト, 科学新聞, 3月26日(2004)
53. 船岡正光, こどもタイムズ 水漏れしない木のひみつ, 中日新聞, 4月4日(2004)
54. 船岡正光, 失敗伝説 リグニン 「ページ色」に興奮, 読売新聞(夕刊), 5月8日(2004)
55. 船岡正光, 木の可能性を探る 津で森林資源活用フォーラム, 伊勢新聞, 5月23日(2004)

テレビ, ラジオ等

1. 船岡正光, おはよう日本 シリーズ研究最前線, NHK総合, 2月18日(1999)
2. 船岡正光, NHK 特集 産学連携ビジネス, NHK BS, 1月8日(2000)
3. 船岡正光, こんばんは6時です 廃材から新エネルギー, NHK総合, 7月11日(2000)
4. 船岡正光, サンエンスアイ にっぽん名物研究室(材料工学特集) 紙から再生木材を生み出せ, NHK 教育 9月9日(2000)
5. 船岡正光, Japan Video Topics Ministry of foreign affairs, Japan, 外務省, 11月(2000)
6. 船岡正光, ダヴィンチの予言 #58 リサイクル, テレビ朝日, 11月25日(2000)
7. 船岡正光, たけしの万物創世紀 21世紀を担う日本人科学者たち, テレビ朝日, 12月19日(2000)
8. 船岡正光, JNN プロジェクト 未来予想図, TBS, 1月4日(2001)
9. 船岡正光, Qっと!サイエンス どうしてできたの?紙から木材, テレビ大阪, 2月18日(2001)
10. 船岡正光, 出動!子供科学博士 #22 紙から再生木材!? 夢のリサイクル技術を探れ!, JST, 9月(2001)
11. 船岡正光, テクノ探偵団 #177 分子に分解する究極の技 ~リサイクル~, テレビ東京, 9月15日(2001)
12. 船岡正光, ダヴィンチの予言 #58 リサイクル, テレビ朝日, 11月25日(2001)
13. 船岡正光, 多田しげおの気分爽快!ウッドプラスチックについて, 中部日本放送(CBC ラジオ), 2月13日(2002)
14. 船岡正光, 発掘!あるある大辞典 リサイクル, フジテレビ, 3月10日(2002)
15. 船岡正光, サイエンス ZERO バイオマスで次世代のエネルギーを生み出せ, NHK 教育テレビ, 1月7日(2004)

## ② 受賞

平成 15 年 6 月 20 日

第 83 回日本化学会春季年会(平成 15 年 3 月 20 日、早稲田大学)講演奨励賞受賞

「天然リグニン誘導体リグノフェノールを用いたナノ多孔質酸化チタン色素増感太陽電池の開発」三重大生物資源 CREST JST 青柳 充、船岡 正光

平成 16 年 10 月 21 日(木)

第 28 回合成樹脂工業協会（関西大学）学術奨励賞

「機能性リグニン系ポリマーの設計に関する研究」

三重大生物資源 CREST JST 永松ゆきこ

#### (5)その他特記事項

研究成果，技術を広く，効果的に社会に展開するため，5 年前より『リグノフェノール研究会』を主宰している。現在，約 50 社が参加しており，森林系分子素材の前進型逐次循環活用を目指して定期的な技術交流，意見交換を行っている。

このリグノフェノール研究会から発展した事業化レベルの動きとしては，平成 13 年度に林野庁の大型プロジェクト（木質資源循環利用技術開発事業）として 5 年間の活動が開始された。参加企業は以下の通りである。

- ・ 積水化学工業（株）
- ・ （株）荏原製作所
- ・ コクヨ（株）
- ・ コスモエンジニアリング（株）
- ・ 大成建設（株）
- ・ 電源開発（株）
- ・ 東洋樹脂（株）
- ・ 名古屋港木材倉庫（株）
- ・ （株）マルトー
- ・ （株）ザナジェン
- ・ 協和発酵工業（株）
- ・ （株）アイワ
- ・ 日精樹脂工業（株）
- ・ アイカ工業（株）
- ・ （株）ウッドワン
- ・ 住友林業（株）
- ・ 大建工業（株）
- ・ （協）ラテスト
- ・ （株）昭和丸筒
- ・ ヤスハラケミカル（株）

森林を起点とする分子レベルでのなめらかな機能性材料としての炭素循環を具現化すべく、林業、木材工業関連の企業から合成化学工業関連企業までがネットワークを組み、機能を切り替えながら循環させる新しい前進型循環システムの構築を目指し、検討を続けている。本事業の一環として、2003年12月、北九州市若松（電源開発）に事業化レベルの植物資源変換システムプラントが完成した。2001年にCREST研究において三重大キャンパスに建設した第1号変換システムプラントの拡大版である。現在、効率的な変換条件設定のための基礎試験が行われている。



第2号植物資源変換システムプラント（北九州市）

## 7. 結び

森林資源を機能性分子へと転換する相分離系変換システムに関しては、1988年夏にその基本原理を見いだして以来、学生とともに小規模な基礎研究を続けてきた。しかし限られた研究設備、経費の中でシステムを詳細に検証することはできず、それなしに社会システムへの発展、展開を論議することはできなかった。

平成11年にCREST研究テーマとして採択していただき、以来院生を中心としたフレッシュな研究チームを結成し、ロマンを持って研究を続けてきた。森林資源は石油と異なり資源循環の始点（複合体の状態、石油では原油にあたる）において一般家庭に入ってしまう。したがって、森林資源の真の分子レベルでの循環系を構築するためには、専門家のみならず一般の人々全てが生態系におけるその循環系とポテンシャルを深く理解することが必須となる。したがって、学会を中心とした従来の研究活動に加え、一般市民を対象にした講演等に関しても研究の一環としてとらえ、積極的に研究の公開を行ってきた。さらに森林資源を木材から機能性分子まで逐次循環活用するためには、林業から合成化学まで多くの企業が循環ネットワークを組まなければならない、そのためには従来木材を活動の対象としていない企業、研究者にその意義と重要性を認識してもらう必要がある。この観点から、学会活動も木材などの天然物に特化した学会（例えば木材学会）だけではなく、広く他分野の学会（日本化学会、高分子学会、化学工学会など）に出席し、研究の公開と討論そして普及に努めてきた。

研究成果、技術を広く、効果的に社会に展開するため、5年前より『リグノフェノール研究会』を主宰している。現在、約50社が参加しており、定期的な技術交流、意見交換を行っている。このリグノフェノール研究会から発展した事業化レベルの動きとしては、平成13年度に林野庁の大型プロジェクト（木質資源循環利用技術開発事業）として5年間の活動が開始された。参加企業は20社で、森林を起点とする分子レベルでのなめらかな炭素循環を具現化すべく、林業、木材工業関連の企業から合成化学工業関連企業までがネットワークを組み、機能を切り替えながら循環させる新しい前進型循環システムの構築を目指し、検討を続けている。

CREST研究に引き続き、SORST（発展・継続）研究にも採択していただき、さらに発展的な研究の展開を目指している。SORST研究では、森林系分子素材の機能的活用分野をさらに広げ、緻密なマテリアルネットワークの構築を目指すとともに、より効果的な分子変換を行うため、変換装置の改良とシステムの連続化に取り組みたい。さらに、森林系分子素材を合成化学の原料レベルまで持続的かつなめらかにフローさせるために必要な **Final Breakthrough Technology**（分子構造の完全解放システム）に関し、集中的に検討を行いたい。

これまでの研究支援に対し、厚くお礼申し上げますとともに、引き続き今後ともよろしく  
お願いいたします。



植物資源変換システムプラント（2001年8月 三重大学）



船岡研究室