

TECHNORIDGE

2010 287



研究紹介

バイオマスから機能性材料へ

TECHNORIDGE

2010 287



- 2 現在・将来のニーズに対応できる組織に
- 請川所長にインタビュー
- 4 米ぬか由来フェルラ酸を利用した機能性材料開発について
- 5 バイオベーススチレンモノマーの開発について
- 6 高分子材料向け紫外線吸収剤の開発について
- 7 新規光機能材料の開発について
- 8 機器紹介 / 新人紹介

平成 22 年度より工業技術センターの組織が変わりました。まず今回の組織改革の目的は？

組織改革の原点は、県内中小企業にとってより役に立つ組織にすることにあります。長期的に組織を健全に経営していくためには、常にその組織が本当に必要なかどうかを注視し、時代や必要性に応じて見直していかなければなりません。工業技術センターも、大正 5 年に工業試験場として設立されて以来一貫して県内中小企業の支援をしてきていますが、時代や必要性に応じた組織となるよう名称変更や統合、再編整備等を随時行いながら柔軟な対応をしてきました。今回の組織改革も、現在そして将来的に県内中小企業に本当に役に立つ組織にしていくための見直しです。

今回の組織改革のポイントは、第一に技術分野の変化への対応、第二に人員減少と業務量増大への対応です。昨今、センターの職員が減っていくなか、既存産業に対する技術支援は低下させず、かつ新しい分野を開拓することも求められています。これらの仕事を同時に可能にする組織にしていこうというのが、今回の組織改革の一番大きなドライビングフォースとなっています。

部の名称が 産業部となったのがまず目につきますが、組織改革の目的とどのように関係するのでしょうか？

今回の組織改革では、お客様に使っていただきやすいように、既存の産業分野に対応した部・グループを基本単位として構成しています。これによって従来産業が維持発展するための技術支援を行いやすい組織になると思います。また、「工業技術センターは単なる技術開発や研究をするための組織ではなく、県内産業の支援のための組織です。」という意識をセンターの職員が強く持つと共に、産業界に対しても示せるように名称をすべて 産業部としました。ただそのような産業別の組織の弱点としては、既存の産業分野に明確に対応しているが故に、新しい分野や融合分野の産業を起こすのはやや苦手になりがちなところがあります。その弱点を補うために、食品産業部と電子産業部の二つの部を新しい産業創成のための部と位置づけ、特に重点的に新しい分野を切り開いていくことを意識し活動を行っていきます。

その他、組織改革において力を入れた点はどこでしょうか？

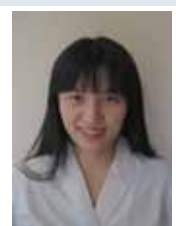
企画総務部の機能を強化しました。これは今まで弱かった企画立案能力を強化し、迅速かつ強力な組織運営の仕組みを作る



現在・将来のニーズに

対応できる組織に

請川所長にインタビュー



編集担当

たなか よしえ
多中良栄

ためです。これまでは企業さんから相談をお受けしてそれに対応するという仕事の仕方が多く、どちらかという受け身の組織でした。工業技術センターがしなくてはならないのは、一つは県内中小企業が今困っていることを支援すること、二つ目は企業の将来の発展のための支援を行うことです。産業の将来的な発展のためには、将来の潜在的なニーズを顕在化し、それに対応する技術開発が必要になります。先を見据えた技術開発や技術支援の企画立案は受け身の組織ではできません。将来の技術の流れを読み、和歌山県の産業の発展のため積極的に企画立案を行えるよう企画総務部を強化しました。

県としても食品開発や太陽電池、バイオマス利用などに新たに取り組んでいこうとしています。今回研究記事ではバイオマス素材について紹介されますが、まずエネルギーとしてのバイオマスに関してはどうお考えでしょうか？

今、再生可能エネルギーが切望されています。再生可能エネルギーにも色々あり、現在では太陽光発電と風力発電が比較的先を走っていますが、バイオマスに対する期待も非常に大きいです。なぜかという、電力は需要に応じて必要な量を発電し供給しなくてはならないので、平準化⁽¹⁾が非常に重要になります。今、基本的には原子力発電をベースロードとして、微粉炭火力発電負荷追従型の運転にし、平準化を行っています。バイオマスエネルギーは、既存の微粉炭火力発電所においてバイオマスと石炭を混合燃料として用いて発電を行うため、ほとんど初期投資がいらず、電力の平準化にも支障がありません。現段階ではコストと安定供給の問題がありますが、電力業界等もバイオマスに対し大きな期待を持っている状況です。

現在工業技術センターでのバイオマスに関する取り組みは？

和歌山県は森林が多く、間伐材という森林資源が豊富にあります。実際に間伐材を火力発電のバイオ

マス燃料として用いる場合、集荷や搬送、コストの問題など多くの課題があります。我々がしなくてはならないのは、コストダウンのための技術開発だと思います。実際、「平成 21 年度低炭素社会に向けた技術発掘・社会システム実証モデル事業」において、チップ化した間伐材を半炭化ブリケット燃料に加工して石炭火力発電所で石炭と混焼する一連の流れについて、間伐・燃料製造の実証と、LCA⁽²⁾による二酸化炭素排出削減効果を確認し、ビジネスモデルの最適化を行っています。

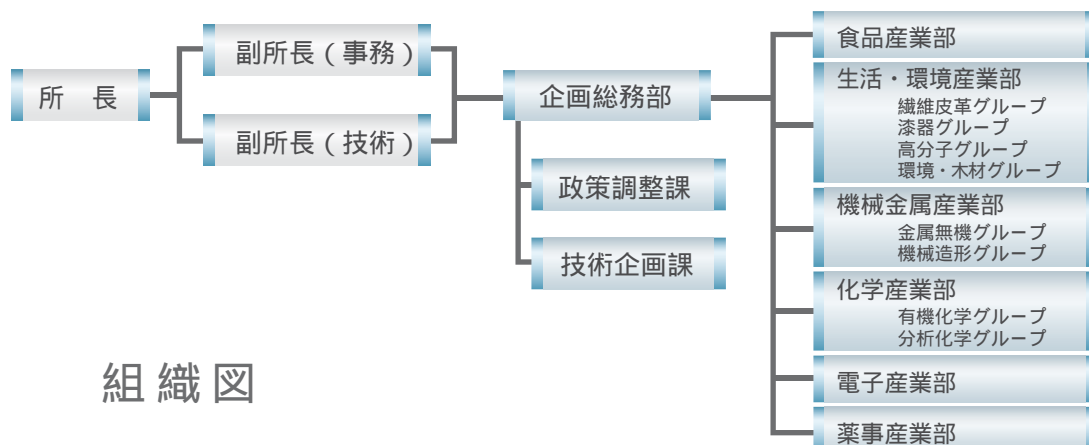
一方、エネルギーではなく素材としてのバイオマスの利用ですが、石油化学で作られているものの代用品を、すべてバイオマスから作る必要はないと思っています。ただ、石油とは違いバイオマスでは比較的分子の構造が綺麗に残されていますので、それを活かすことにより石油化学ではない面白い化学にもしていけるのではないかと思います。(p.4-7 バイオマス由来の機能性材料開発について研究成果紹介)

最後に工業技術センターのPRをお願いします。

工業技術センターは、県内中小企業支援を目的として活動しています。従来の大学等のように研究成果を産業に使ってもらおうという視点ではなく、中小企業の発展には何が必要かを考えそのための技術を蓄積・開発しています。中小企業の視点で考えそのニーズをとらえて支援を行えることが我々の存在意義だと思っています。県内中小企業の皆様、是非工業技術センターをご活用いただきますようよろしくお願い申し上げます。

(1) 電力の平準化：時間や季節に応じ変化する電力の消費量に合わせて電力供給量を調整し発電効率を上げるために、電力需要の少ない時間帯の電力を活用した揚水発電などの電力負荷平準化対策がとられている。

(2) LCA(ライフサイクルアセスメント)：製品の原料から廃棄にいたるライフサイクル全体で環境負荷・環境影響を評価する手法(TECHNORIDGE 2009, 283, p3 参照)



組織図

米ぬか由来フェルラ酸を利用した機能性材料開発について

和歌山県商工観光労働部 企業政策局 産業技術政策課 細田朝夫

(元 工業技術センター 化学技術部)

はじめに

産業革命以来、生活基盤の多くを化石資源に依存するようになり、その結果地球温暖化を筆頭に様々な環境問題が深刻化しています。こうした問題に対処するため、現在植物を原料とする化成品、プラスチックなどが大きな脚光を浴びています。一般に植物は、成長過程で光合成により大気中の二酸化炭素を吸収しているため、植物由来の化成品やプラスチックを燃やしても大気中の二酸化炭素量は増加しないとみなされているためです(カーボンニュートラル)。

政府でも「バイオマス・ニッポン総合戦略」がとりまとめられ、植物由来材料として例えば年間約 95 万トン生産される米ぬかなどの有効利用の促進などが取り上げられています。

和歌山県での取組

和歌山県工業技術センターでは築野食品工業(株)と共同で平成 2 年から米ぬかを起源とするフェルラ酸の製造技術開発に取り組み、化学合成品でしか得られなかった“純品のフェルラ酸”を大量かつ安価に取り出すことに成功しています⁽¹⁾。こうして得られたフェルラ酸は平成 6 年から製造販売が開始され、

天然物ということを利用して化粧品、食品添加物として利用が進められてきています。

持続可能な化学産業の構築に向けて

現在、化学工業で用いられる原料は、主に石油などの化石資源ですが、農作物などをリサイクルして化学工業の原料として用いることができれば、環境にやさしい持続可能な化学工業を構築することができます。すなわち大量に入手可能となった米ぬか由来フェルラ酸を機能性材料開発の原料として利用することで、持続可能な化学産業の構築に大きく貢献できることとなります。最近我々はこのような観点から、フェルラ酸を利用した各種機能性材料の開発を実施しており、本稿ではそれらの取組内容について以下に詳細に紹介したいと思います。なおこれらの成果は、平成 19 年度から 21 年度に行われた都市エリア産学官連携促進事業(発展型)において得られたもので、また研究開発の一部は築野食品工業(株)および新中村化学工業(株)との共同研究で実施されたものです。

(1) 谷口久次、野村英作、築野卓夫、南晴康、加藤浩司、林千恵子、特許第 2095088 号



米ぬか由来フェルラ酸を利用した各種機能性材料の開発

バイオベーススチレンモノマーの開発について

和歌山県商工観光労働部 企業政策局 産業技術政策課 細田朝夫

(元 工業技術センター 化学技術部)

はじめに

近年、化石系資源の枯渇問題や地球温暖化問題を背景に、カーボンニュートラルな製品の開発が進められています。樹脂原料の分野においても、ポリ乳酸を代表として様々な代替品が提唱されています。ヒドロキシスチレン類はフォトレジストなどの感光性材料や樹脂硬化剤などの原料として利用されていますが、近年、このような高付加価値材料においても環境負荷軽減への対応が望まれています。

このような背景のもと工業技術センターでは築野食品工業(株)と共同で、米ぬか由来のフェルラ酸を利用した新たな植物由来の芳香族系モノマー(バイオベーススチレンモノマー)の開発に取り組んできました。

スチレンモノマーの製造について

ヒドロキシ桂皮酸誘導体は特定の条件で脱炭酸反応を起こし、対応するヒドロキシスチレン誘導体に変換できることが知られています。フェルラ酸はヒドロキシ桂皮酸の一種であることから、上記反応をフェルラ酸にうまく適応できれば、植物由来のスチレンモノマーが効率良く得られることとなります。そこで各種条件で上記の脱炭酸反応の検討を行ったところ、非極性有機溶媒中、塩基触媒の存在下で加熱することで容易に脱炭酸反応が進行し、4-ヒドロキシ-3-メトキシスチレン(慣用名4-ビニルグアイアコール)が高収率で得られることがわかりました。またそのままアセチル化反応を行うことで、フェノール性ヒドロキシル基が保護された比較的安定な4-アセトキシスチレン誘導体が高収率で得られることもわかりました(図1)。

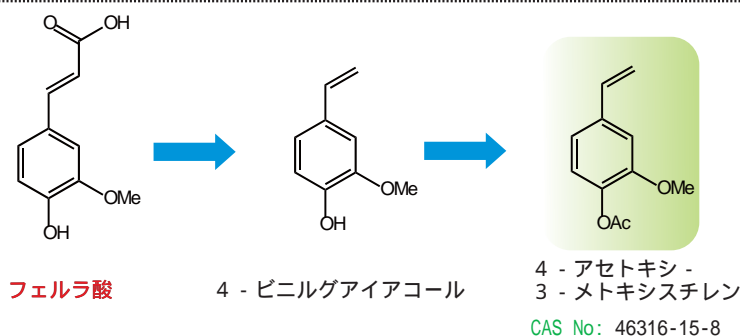


図1 ヒドロキシスチレン類の合成スキーム

スチレンモノマーの性質について

得られた4-アセトキシ-3-メトキシスチレンの重合反応性を調べたところ、無置換のスチレンに比べ向上していることがわかりました。また汎用的に用いられる他のモノマー類(スチレン、メチルメタクリレート)との共重合反応についても、特に問題なく進行し対応する重合物が収率良く得られてきました。さらに単独重合で得られるホモポリマーは非常に透明性の高い、硬い重合物(図2)でガラス転移点も110以上を示すこともわかりました。このようにフェルラ酸から得られるスチレンモノマーは、高い重合反応性を示し、耐熱性、透明性に優れた成形物を与えることから、樹脂原料として充分利用可能であることが判りました。本化合物は天然由来の特徴的な化学構造に起因する興味深い物性の発現も期待されることから、現在は重合物の性質についても検討を続けています。

終わりに

本研究で得られたスチレンモノマーは原料、製造法の両面から環境への負荷を低減した材料であり、数少ない植物由来芳香族系モノマー(ポリマー)として環境への配慮が重視される用途での展開が期待される化合物です。開発品にご興味ございましたら是非ご連絡ください。

* これらの内容の一部については特許として出願し、公開されています。(特開2009-057294)



図2 重合物の成形例

高分子材料向け紫外線吸収剤の開発について

化学産業部 有機化学グループ 森 一

はじめに

太陽光線の中に含まれる紫外線は比較的強いエネルギーを持っているため、人体や各種材料への影響が大きく、紫外線をカットできる紫外線吸収剤の開発が各分野で進められています。米ぬかから得られるフェルラ酸は UV-B 領域 (280-315 nm) に吸収極大を有する優れた紫外線吸収剤であり、これまでに化粧品などへの応用が進められています。工業技術センターでは、新中村化学工業 (株) と築野食品工業 (株) と共同で、フェルラ酸エステルを紫外線吸収部位、(メタ) アクリロイル基を重合性官能基として備える新規な紫外線吸収剤の開発を行ってきました。このように重合反応性を有し、高分子量化が可能な紫外線吸収剤は幾つか上市されていますが、化合物の合成は多段階の反応による煩雑な工程が必要な場合も多くなっています。フェルラ酸は紫外線吸収に必要な構造をすでに持っていることから、ほとんど手をかけることなく効率的に目的物を合成できる利点があります。

紫外線吸収能力について

具体的な目的物として、フェルラ酸類とアクリル酸誘導体との反応で得られる化合物を設計しました。これらの化合物はフェルラ酸を原料に僅か二段階以内で合成できることが特徴です。その紫外線吸収スペクトル測定の結果を図 1 に示します。フェルラ酸自体は先にも述べたように UV-B 領域の強い吸収帯をもっていますが、合成した化合物 **1**、**2** もフェルラ酸の持つ吸収帯を維持していることがわかります。また市販の紫外線吸収剤と比較するとヒドロキシベンゾフェノン系の化合物とほぼ同等の吸収帯を有しており、モル吸光係数 (光の吸収しやすさの尺度) は

2 倍近くあることが分かりました。さらにこの化合物を重合することで得られるポリマーについても、紫外線吸収領域が変化することが無く、重合後もその能力が維持されていることを確認しています。

その他の特徴について

開発化合物の構造上の特徴としては、フェノール性ヒドロキシル基が封鎖された構造をもっていることが挙げられます。フェノール性ヒドロキシル基は種々の金属と錯体を形成し、着色することが知られているため、このヒドロキシル基を封鎖することで変色が軽減されることが期待されます。そこで開発したポリマーを有機溶媒 (ジクロロメタン) に溶解し、金属イオン (Ti(IV)イオン) 添加による変色の有無を比較しました (1)。その結果、既存のフェノール性ヒドロキシル基を有する化合物の場合には変色しますが、開発化合物は殆ど変色しないことが明らかになりました (図 2)。

終わりに

開発化合物は天然由来のフェルラ酸を原料にした化合物であることから、環境にやさしい材料であるということが一つの特徴ですが、それ以外にも紫外線吸収剤として興味深い性質を持っています。今後このような特徴を活かした用途展開をして行く予定ですので、ご興味ございましたら是非ご連絡ください。

(1) Clariant(Japan) K. K PA News (2005)

* これらの内容の一部については特許として出願し、公開されています。(特開 2009-215189)

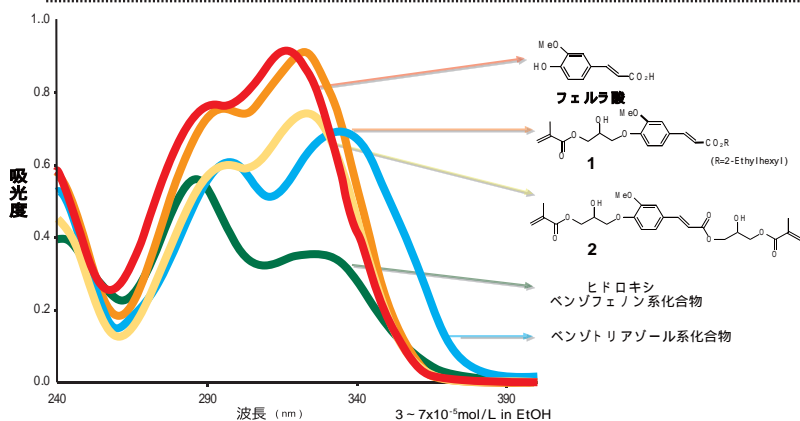
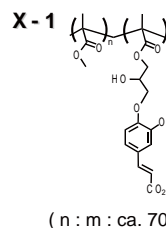
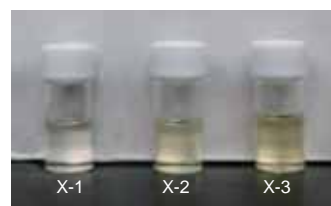


図 1. 各種化合物の紫外線吸収スペクトル



X-2 ヒドロキシベンゾフェノン系化合物

X-3 ベンゾトリアゾール系化合物



ポリマー溶液 (0.5 wt% in CH₂Cl₂) に Ti()イオンを含む溶液を添加

Ti

図 2. 金属イオンによる着色の様子

新規光機能材料の開発について

化学産業部 有機化学グループ 三宅靖仁

はじめに

米ぬか由来のフェルラ酸は、主に UV-B 領域 (280-315 nm) の紫外線を吸収する天然の紫外線吸収剤として知られています。しかしながら近年、スキンケアだけでなくプラスチックの劣化を防ぐための工業用分野においても、UV-B 領域よりもさらに長波長側の紫外線、すなわち UV-A 領域 (315-400 nm) の紫外線を吸収するような材料の開発が求められています。またそうした工業用分野では、300 を超えるような高い耐熱性も求められています。そこで、米ぬか由来のフェルラ酸を原料にして、耐熱性が高く、かつ広い領域で紫外線を効率よく吸収するような材料の開発をめざして検討を行いました。

高機能紫外線吸収剤の開発について

フェルラ酸は天然中において、フェルラ酸が2つ結合した「2量体」としても存在していることが知られています。これらの2量体は紫外線吸収部位を2つ有することから、新しい光機能材料への応用が期待できます。そこでこの2量体をヒントに、さらに紫外線吸収部位を拡大したような材料を新たに設計し、その紫外線吸収能について検討を行いました。具体的には、下の図に示されるタイプB(改良型2量体)およびタイプA(改良型4量体)を設計・合成しました。これらの紫外線吸収スペクトルを左下に示します。図に示すとおり、フェルラ酸では360 nmあたりに吸収端を有するのに対し、タイプBでは吸収端が400 nmあたりにまで広がっていることが分かりました。またその際の吸光度も向上しており、紫外線吸収部位の拡大による紫外線吸収能への影響も確認できました。

またタイプAでは、タイプBよりさらに広い吸収波長と高い吸光度を持つことを確認することが出来ました。

さらに原料となるフェルラ酸は融点(194)以上に加熱すると容易に分解しますが、タイプBタイプAと構造を改良することで耐熱性を大幅に向上させることができました。これは高温での成型加工が必要な樹脂系への添加も可能となるため、広範な用途での利用が期待できます。

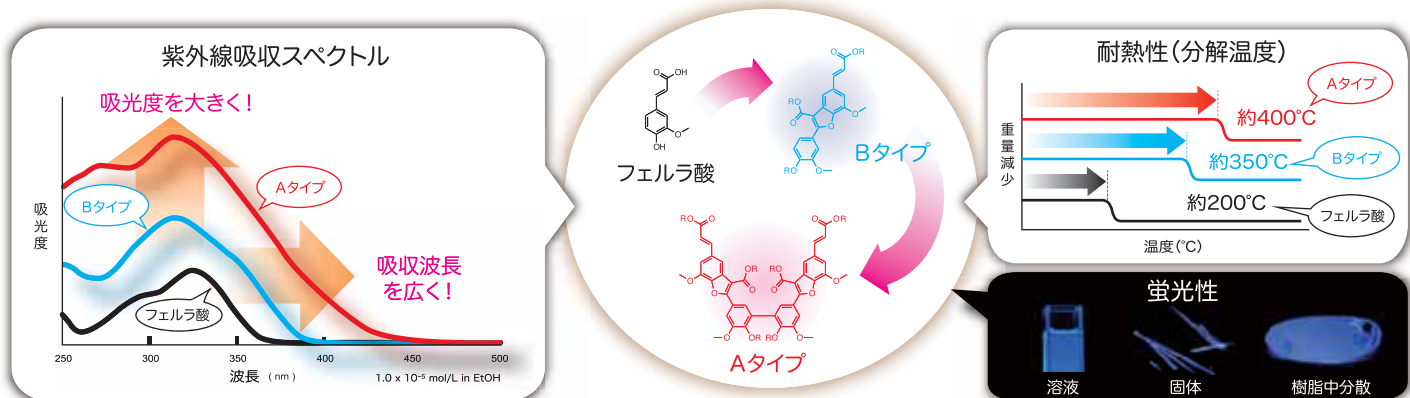
新規光機能材料について

今回開発しました材料の中には、吸収した紫外線を蛍光として放出する化合物があることも分かりました。通常希薄な溶液で蛍光を発する化合物は多いのですが、今回開発した化合物は、溶液状態、固体状態(結晶)さらには樹脂中に分散した状態でも蛍光を発する材料であることが分かりました。

終わりに

天然中に存在しているフェルラ酸2量体をヒントに、天然由来物質を出発原料として、耐熱性に優れ、また紫外線吸収能に優れた新しい材料を得ることができました。さらにこれらの材料は様々な形態で蛍光を発する材料であることが分かり、今後センシング材料や有機EL材料などへの展開も期待できます。これらのサンプルにご興味をいただきましたら、工業技術センターまでご連絡いただければ幸いです。

* これらの内容の一部については特許として出願し、公開されています。(特開 2009-209120)



米ぬか由来フェルラ酸を原料とした各種光機能材料の開発

設備機器

財団法人JKAの自転車等機械工業振興補助事業

この設備の仕様は？

機器名：自動燃焼装置付イオンクロマトグラフシステム

製品名（メーカー）：自動燃焼装置 SQ-5, HSU-35（株式会社ヤナコ機器開発研究所）
イオンクロマトグラフ ICS-2100（日本ダイオネクス株式会社）

この設備の特徴・用途は？

- 試料を燃焼し、補集液に吸収されたイオン成分を測定する装置です。
- 金属材料、高分子材料、各種工業材料や製品に含まれるイオン成分が分析できます。
- RoHS 指令等で規制されている臭素化合物（臭化物イオンとして）やイオン性物質の定量分析が可能です。

詳しくは、化学産業部 分析化学グループまでお問い合わせください。



この設備の仕様は？

機器名：マイクロビッカース硬度計

製品名（メーカー）：微少硬さ試験機 HM-221（株式会社ミットヨ）

この設備の特徴・用途は？

- ダイヤモンドの圧子を試料に押し込み、できたくぼみの大きさから試料の硬さを求める装置です。
- 金属、セラミックスなどの比較的硬い材料の測定に向いています。
- 微小荷重での測定が可能のため機械部品などの微小部分、メッキや表面コーティング等の薄膜、熱処理の焼き入れ性などの評価が可能です。

詳しくは、機械金属産業部 金属無機グループまでお問い合わせください。



技術情報誌
編集・発行 / テクノリッジ
和歌山県工業技術センター
和歌山市小倉60番地

発行日 / 2010年5月25日
T E X / 0773-33483521
A E L / 7777-8801

新人紹介  平成 22 年 4 月 和歌山県 新規採用

食品産業部



藤原 真紀 （専門分野：農芸化学）

略 歴

平成 19 年 3 月 大阪府立大学大学院 農学生命科学研究科博士後期課程 修了
平成 19 年 9 月 （独）農研機構 食品総合研究所 特別研究員

「微生物や酵素の研究を通して皆様の問題解決に貢献する仕事を行いたいと考えています。」



片桐 実菜 （専門分野：食品工学）

略 歴

平成 20 年 3 月 京都大学大学院 農学研究科食品生物科学専攻修士課程 修了

「現場に近い研究者として、県内産果樹の有効な活用法を考えていきたいと思っています。」

電子産業部



森 岳志 （専門分野：有機合成、高分子化学）

略 歴

平成 22 年 3 月 筑波大学大学院 数理物質科学研究科博士後期課程 修了

「材料開発や試験を通して県内産業の発展を支援していきたいです。」

住所 / 印刷株式会社
TEL / 和歌山県海南市南赤坂5-3-1
073-4835211

「県内企業の皆様のお役に立てるよう努力いたしますので、
ご指導ご鞭撻を賜りますようお願いいたします。」