< 綜 説 >

(受理: 平成 18 年 1 月 5 日)

再生可能な植物油脂ベースポリマーの開発
Development of Sustainable Plant Oil-Based Polymers宇 山 浩*
Hiroshi UYAMA

1. はじめに

平成 14 年暮れに日本政府の総合戦略「バイオマスニッポン」が発表され、バイオマスの利活用による持続的に発展可能な社会の実現がうたわれている。この戦略は、バイオマスの有効利用に基づく地球温暖化防止や循環型社会形成の達成、更には日本独自のバイオマス利用法の開発による戦略的産業の育成を目指すものである。また、地球規模での環境保護の観点から、バイオマス原料は日本のみならず、世界中から安価かつ豊富な資源の積極的な利用が求められている。

プラスチックは化学工業の主幹産業であり、我々の日常生活に欠かすことのできない材料である。現在のプラスチックの大部分は石油から作られているが、脱石油、地球環境保護の観点から好ましくない。そこで、近年、地球温暖化を抑制し、地球環境に優しいプラスチック材料として、天然物を中心とする再生可能資源を出発原料とする“バイオベースポリマー”が注目されてきた。バイオベースポリマーは自然界の物質循環の組み込まれるものであるため、二酸化炭素の増加につながらない（“カーボンニュートラル”）。そのため、バイオベースポリマーは循環型社会構築に大きく寄与する未来型材料として、その実用化が急務である。

バイオベースポリマーの代表例として、多糖系材料とポリ乳酸が挙げられる。前者は主鎖に糖骨格を有し、親水性を示すため、工業用途が限定されている。そこで既存のプラスチックに近い性質を示すポリ乳酸に関する研究が活発に行われ、ポリプロピレンをはじめとする幾つかの石油由来のプラスチックの代替を目指した用途開発が積極的に検討されてきた。しかし、ポリ乳酸は石油由来のプラスチックの 2 倍以上の価格であり、しかも、現時点では物性・機

能も石油由来のプラスチックの同等以下である場合が多い。そのため、実用化例の多くが環境対応を目指す企業の限定された用途や官による助成事業（愛知万博等）に留まっている。

本稿では第三のバイオベースポリマーとしての油脂ベース高分子の実用材料としての潜在性を述べる。植物油脂は全世界で年間約一億トン生産されており、汎用高分子材料の出発物質として高い潜在性を有している¹⁻³⁾。安価な大豆油等のトリグリセリドの不飽和基の反応を利用したアルキド樹脂が工業的に塗料として用いられている。顔料分散性や塗装性に優れ、仕上りの美観や耐久性も良い点に特徴がある。最近では大豆油の新聞インキとしての利用が社会的に注目されている。また、油脂から誘導化したポリオールを用いたポリウレタンも開発されている。ここでは筆者らが展開してきたエポキシ化植物油脂を出発原料とする油脂複合材料に関する研究を中心に紹介する。

2. 植物油脂-クレイナノコンポジット

ポリマー系ナノコンポジットの重要なナノフィラーとしてクレイ（粘土）が挙げられる⁴⁻⁶⁾。クレイは陶器や磁器の原料であり、カオリナイトと呼ばれる粘土鉱物が主成分である。ナノフィラーとしてはモンモリロナイトがよく用いられる。モンモリロナイトは火山灰中のガラス成分が分解して生成したもので、層状ケイ酸塩鉱物の一種であるス

宇 山 浩

略歴：1987年京都大学大学院工学研究科修士課程修了。同年花王株式会社研究員。1988年東北大学工学部助手。1997年京都大学工学研究科助手。その後、助教授を経て、2004年より現職。

趣味：音楽鑑賞

* 大阪大学 大学院工学研究科
大阪府吹田市山田丘 2-1 〒565-0871
Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita, 565-0871, Japan

メクタイトに分類される。モンモリロナイトはケイ酸四面体層-アルミナ八面体層-ケイ酸四面体層の三層が積み重なったものであり、厚さ約 1nm、広がり 0.1~1 μ m という極めて薄い板状構造をとる。このケイ酸塩層の間にナトリウムイオンがあり、アミン化合物とのイオン交換により、容易に有機変性クレイが得られる。有機変性により有機物（特に疎水性化合物）との親和性が向上するため、ポリマー系ナノコンポジットでは有機変性クレイがよく用いられる。

植物油脂-クレイナノコンポジットは有機成分として主にエポキシ化大豆油 (ESO) を用い、有機修飾クレイの存在下、少量のカチオン性熱潜在性開始剤を添加して熱処理を行うことにより合成された (図 1)^{7,8)}。本ナノコンポジットの有機、無機原料は共に安価な天然素材である。オクタデシルアミン塩酸塩で有機化したモンモリロナイト (有機修飾クレイ, C18-Mont) を用いたところ、柔軟性に富む ESO-クレイナノコンポジットが得られた。TEM 観察からケイ酸塩層は数層単位でスタックしているものの、ポリマー中に均一に分散していることがわかった (図 2)。また、広角 X 線測定から、エポキシ化大豆油のインターカレーションにより有機変性クレイの層間距離が増大し、クレイ含量が少ない場合には良好な分散性が推察された。動的粘弾性測定からもナノコンポジットの均一分散が確認

され、クレイ含量が多いほど貯蔵弾性率が増大したことから、ポリマーマトリックス中でのケイ酸塩層による補強効果が示された。

油脂種の動的粘弾性挙動に対する影響が調べられた。全温度範囲でエポキシ化亜麻仁油を用いて作製したコンポジットの貯蔵弾性率が大豆油からのコンポジットより大きく、エポキシ化亜麻仁油 (ELO)-クレイコンポジットが優れた物性を有することがわかった。この違いは、亜麻仁油の不飽和度が大豆油より高いために (亜麻仁油の不飽和度: 7~8, 大豆油の不飽和度: 5~6)、有機ポリマーマトリックスの架橋密度が増大したことに起因すると考えられる。力学物性に関しては、クレイを多く添加するほど初期弾性率と破断応力が増大し、破断歪みはほぼ変化しなかった。

本ナノコンポジットを空気雰囲気下、900℃で熱処理することにより、多孔性セラミックが得られた。これは熱処理によって有機成分が分解し、マトリックス中に分散していたシリケート層が数層単位で凝集しながら残ったためであると考えられる。ポリマー-クレイナノコンポジットではポリマー単独よりガスバリア性が向上することが知られている。本ナノコンポジットの水蒸気バリア性が評価され、ESO 単独硬化物のフィルムよりもナノコンポジットフィルムの方が高いバリア性を示すことがわかった。これは、ポリマーマトリックス中にナノオーダーで分散したシリケート層を水分子が迂回して通るためと考えられる。

3. 植物油脂-シリカナノコンポジット

ゾルーゲル法を利用したナノコンポジットも活発に研究されている⁹⁾。ゾルーゲル法は、金属および無機化合物の溶液をゲルとして固化し、このゲルの加熱により酸化物の固体を作製する方法であり、基本的には無機ガラスを比較的低温で作製する方法として発展してきた。シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどの金属のアルコキシドが主に用いられる。

有機成分と無機成分を共有結合で介させることで無機成分をナノレベルで分散させる手法が提案された¹⁰⁾。有機成分として主に ESO を用い、エポキシ基含有シランカップリング剤 (GPTMS) 存在下、少量のカチオン性熱潜在性開始剤を添加して熱処理を行うことにより、油脂-シリカナノコンポジットが合成された (図 3)。本反応では GPTMS と ESO のエポキシ基が共重合し、さらに GPTMS のアルコキシシラン部位の重縮合により無機成分が凝集したナノドメインを形成すると考えられる。また、TEM 観察や EPMA によるシリコン原子のマッピングにより無機成分が良好に分散していることがわかった。

ナノコンポジットの塗膜物性が調べられた。ESO の単独硬化では十分な硬度を有する塗膜は得られなかったが (鉛筆硬度 2B)、GPTMS を 5% 添加するだけで鉛筆硬度

図1 植物油脂-クレイナノコンポジットの合成

図2 ESO-クレイナノコンポジットのTEM写真

図3 植物油脂-シリカナノコンポジットの合成

図4 ESO-シリカナノコンポジットの動的粘弾性挙動：(A) 貯蔵弾性率，(B) $\tan \delta$

図5 植物油脂-シリカナノコンポジット合成に用いられるシランカップリング剤

はHとなった。また、GPTMSの添加量に伴い、ユニバーサル硬度とヤング率が実用レベルまで向上した。一方、GPTMSを添加しても塗膜の弾性は保持された。更にいずれの場合も透明性と光沢性の優れた塗膜が得られた。ELOを用いた場合にも透明な塗膜が得られ、GPTMSの添加により塗膜物性の向上が見られた。ELOから得られたナノコンポジットの硬度とヤング率は大豆油由来のナノコンポジットより大幅に増大したが、これは亜麻仁油の不飽和度が大豆油より高いためと思われる。

動的粘弾性評価では油脂単独硬化物と比較してESO-シリカナノコンポジットの高温部での貯蔵弾性率が上昇しており、シランカップリング剤の添加による補強効果が示された(図4)。また、GPTMSの添加量に伴いガラス転移温度の上昇が見られた。ELOを用いた場合、ナノコンポジットのガラス転移温度は上昇したが、油脂種による補強効果の違いは見られなかった。また、初期弾性率と破断

応力もGPTMSの添加に伴い、大幅に向上した。尚、GPTMSの代わりにテトラエトキシシランを用いたところ、このような物性向上は見られなかった。これらの結果はナノコンポジットの機能向上に有機ポリマーと無機ドメイン間の共有結合形成が重要な役割を果たすことを示している。また、活性汚泥中においてBOD法により生分解性が評価された。分解は徐々に進行し、50日後に50%以上が分解し、本ナノコンポジットの高い生分解性が明らかとなった。シランカップリング剤構造の影響が調べられた(図5)¹¹⁾。シクロヘキセンエポキシ基を有するシランカップリング剤を用いた場合に硬化膜硬度、ガラス転移温度ともに最も高かった(図6)。また、全てのシランカップリング剤で添加量による物性の直線的相関が見られた。

近年、籠型シルセスキオキサン(POSS)が機能材料の前駆体として注目されており、籠型構造に起因する特徴ある物性がPOSSを含むハイブリッドで見出されている¹²⁾。

図6 シランカップリング剤構造の物性に及ぼす影響：(A) ユニバーサル硬度，(B) ガラス転移温度 (◆：GPTMS, ●：ECTMS, ■：TESOX)

図7 植物油脂-シリカナノコンポジット合成に用いられる POSS 誘導体

最近, POSS を利用することで無機成分のナノ構造を制御したナノコンポジットが開発された。エポキシ基含有の POSS (図 7) を用い, エポキシ化油脂との反応が行われ, 透明なナノコンポジットが得られた。GPTMS を用いた場合と同様, エポキシ化油脂単独の硬化物と比較して, 塗膜物性の向上が見られた。エポキシ基を 8 個有する POSS (2) を用いて作製したナノコンポジットのほうがエポキシ基を 3 個有する POSS (1) よりも, 鉛筆硬度, ユニバーサル硬度, ヤング率の向上が顕著であった。また, ELO を用いた場合, ESO から合成したナノコンポジットより鉛筆硬度, ユニバーサル硬度, ヤング率に優れていた。これは ELO のほうが油脂中のエポキシ基数が多いためと思われる。一方, W_e/W_{tot} は ELO を用いた場合に大幅に低下し, 柔軟性については ESO を基盤とするナノコンポジットが優れていた。

エポキシ基含有 POSS の添加による油脂硬化物の補強硬化が動的粘弾性測定から評価された。POSS の添加によりガラス転移温度が上昇し, ガラス転移温度以上での貯蔵弾性率が大幅に向上し, 初期弾性率, 破断応力の向上も見られた。一方, エポキシ基を持たないオクタフェニル POSS 誘導体 (3) を添加して得られたコンポジットの物性はエポキシ化油脂単独の硬化物とほぼ同じであった。これらの結果から, エポキシ基を有する POSS を用いて有機成分と無機成分間に共有結合を介することにより物性が

図8 ESO-POSS ナノコンポジットの TEM, EPMA 写真

向上したことがわかった。

POSS 成分のマトリックスポリマー中における分散性が TEM と EPMA を用いて調べられた。TEM 測定では POSS 同士の重合による数十 nm の無機成分が観測され, EPMA では試料中にシリカ成分が均一に分散していることがわかった (図 8)。これらの結果はエポキシ基含有 POSS を用いた場合に無機成分が有機ポリマーマトリックスにナノレベルで分散していることが示すものである。更にこの無機成分の良好な分散性が物性の向上にむすびついたものと考えられる。

4. 植物油脂-生分解性ポリマー複合材料

代表的な生分解性ポリエステルであるポリ (カプロラクトン) (PCL) は融点 60°C の結晶性ポリマーであり¹³⁾, 耐

図9 セミ IPN 型植物油脂-PCL 複合材料の合成

図10 ESO-PCL 複合材料の動的粘弾性挙動

熱性の低さが問題視されている。ESO 硬化ポリマーネットワーク中にナノレベルで PCL を分散化させる手法が開発された。ESO に PCL を溶解させ、触媒を加えて加熱するという簡便な方法により、セミ IPN 型の ESO-PCL 複合材料が合成された (図 9)。

得られたセミ IPN 化物の動的粘弾性測定が行われ、PCL の添加量が増加するにつれて常温領域の貯蔵弾性率 (E') が増加し、高温領域では減少した (図 10)。これは PCL の融点 60°C であるためと思われる。また、貯蔵弾性率と損失弾性率の比で表される $\tan \delta$ のピークは低温側にシフトした。これは PCL のガラス転移温度 (-60°C) がエポキシ化大豆油硬化物のガラス転移温度より低いためである。更にガラス転位を示すピークが単分散であったことからエポキシ化大豆油硬化物と PCL は良好に分散していることが示唆された。

エポキシ化油脂の単独硬化では架橋密度が高いために十分な延性は得られない。しかし、PCL を添加することによって架橋密度が減少し、歪みやすくなるために延性の向上が期待される。このセミ IPN 化物の一軸伸長試験では、PCL の添加量が増加するにつれて、破断強度、初期弾性率及び破断歪みが大幅に増加した (図 11)。これらの結果から、複合化により油脂硬化ポリマーの硬く脆い欠点が解消し、セミ IPN 化により油脂硬化ポリマーの力学特性が大幅に向上すると同時に、セミ IPN 化により耐熱性に劣る PCL の融点以上での使用が可能となり、耐熱性が著し

図11 ESO-PCL 複合材料の歪み-破断応力曲線

く改善されることがわかった。

5. 植物油脂-ロジン誘導体複合材料

天然物であるロジン (松脂) の各種誘導体は比較的安価であり、接着・粘着力を付与できることから、工業的に幅広く用いられる樹脂改質剤である。ロジン系添加剤 (ロジンペンタエリトリールエステルおよびロジン変性フェノール樹脂) を導入することにより、機械的特性に優れた新しい複合材料が開発された。これらのロジン誘導体を含む ESO にカチオン熱潜在性開始剤を添加し加熱処理を行い、透明な樹脂硬化物が得られた (図 12)。

これらの複合材料の動的粘弾性測定では (図 13)、ESO-ロジンペンタエリトリールエステル系硬化物は ESO 単

図12 植物油脂-ロジン複合材料の合成

図13 ESO-ロジン複合材料の動的粘弾性挙動：
(A) ESO 単独硬化物, (B) ロジン変性エステル添加, (C) ロジン変性フェノール樹脂添加

図14 ESO-ロジン複合材料の力学特性：(A) ESO 単独硬化物, (B) ロジン変性エステル添加, (C) ロジン変性フェノール樹脂添加

独硬化物と比較してゴム領域における貯蔵弾性率が小さく、より柔軟であることがわかった。 $\tan \delta$ カーブは高温側へシフトし、ガラス転移温度がより高いことが明らかとなった。また一軸伸張試験により、ロジンペンタエリトリートールエステル添加系はESO 単独硬化物に比べて弾性率が小さく柔軟であるとともに、破断ひずみが約10倍向上し、機械的特性に優れることが明らかとなった(図14)。

ESO-ロジン変性フェノール樹脂系硬化物は、ロジンペンタエリトリートールエステル添加系と同様に、ESO 単独硬化物と比べてゴム領域における貯蔵弾性率が小さく、より柔軟であることがわかった(図15)。また、 $\tan \delta$ カーブはロジンペンタエリトリートールエステル添加系に比べて

図15 ESO-ロジン変性エステル複合材料の柔軟性

高温側へシフトし、ガラス転移温度がより高いことがわかった。一軸伸張試験から、ロジン変性フェノール添加系はロジンペンタエリトリートールエステル添加系と同様に、ESO 単独硬化物と比べて破断ひずみが向上し、機械的特性に優

れるとともに、ロジンペンタエリトリールエステル添加系とは異なって、弾性率および引張強度が ESO 単独硬化物に比べて大きくなることが明らかとなった。

6. おわりに

植物油脂を利用する高分子材料、複合材料は古くから研究されてきたが、実用的物性が得られにくいことから、実用化例は多くない。しかし、持続的社会構築に向けた再生可能資源からの材料開発が社会的に望まれており^{14~16)}、油脂を高分子材料の原料として見直すべき時期が来ていると考えている。油脂の単独重合体に足りない物性・機能を有機あるいは無機物とのナノレベルでの複合化により高性能化・高機能化が可能であろう。また、油脂の組成を遺伝子レベルで改質する技術を利用することにより、高分子原料用に Tailor-Made な油脂の開発も可能である。今後、幅広い分野の研究者が結集して油脂を基盤とするバイオベース材料の開発が益々発展することを期待している。

文 献

- 1) D. L. Kaplan, *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer, New York, 1998.
- 2) U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J. O. Metzger, M. Rüschen, Klaas, H. J. Schäfer, and M. P. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 2206 (2000).
- 3) A. K. Mohanty, M. Misra, and G. Hinrichsen, *Macromol. Mater. Eng.*, **276/277**, 1 (2000).
- 4) M. Biswas and S. S. Ray, *Adv. Polym. Sci.*, **155**, 170 (2001).
- 5) M. Kawasumi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 819 (2004).
- 6) A. Usuki, N. Hasegawa, and M. Kato, *Adv. Polym. Sci.*, **179**, 135 (2005).
- 7) H. Uyama, M. Kuwabara, T. Tsujimoto, M. Nakano, A. Usuki, and S. Kobayashi, *Chem. Mater.*, **15**, 2492 (2003).
- 8) H. Uyama, M. Kuwabara, T. Tsujimoto, M. Nakano, A. Usuki, and S. Kobayashi, *Macromol. Biosci.*, **4**, 354 (2004).
- 9) 中條 澄, ポリマー系ナノコンポジット, 工業調査会, 2003 年
- 10) T. Tsujimoto, H. Uyama, and S. Kobayashi, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 711 (2003).
- 11) H. Uyama, T. Tsujimoto, and S. Kobayashi, *Network Polymer*, **25**, 124 (2004).
- 12) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, and H. W. Roesky, *Chem. Rev.*, **96**, 2205 (1996).
- 13) <http://www.daicel.co.jp/celgreen/>
- 14) M. S. Lindblad, Y. Liu, A.-C. Albertsson, E. Ranucci, and S. Karlsson, *Adv. Polym. Sci.*, **157**, 141 (2002).
- 15) S. Mecking, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 1078 (2004).
- 16) T. Iwata, *Macromol. Biosci.*, **5**, 689 (2005).