植物油脂をコアとする星型ポリ乳酸の開発

辻本 敬・寺田 貴彦

近年、地球規模で環境に対する関心が高まっており、高分子材料分野においても化石資源の枯渇や地球温暖化の防止対策からバイオマスの利活用が望まれている。油脂や糖質は地球上に無尽蔵に存在する水と二酸化炭素から合成される再生可能資源であり、これらを原料として利用することは持続可能な材料開発システムの構築に必須なものとして期待される。なかでもポリ乳酸は穀物類を出発物質に得られるバイオプラスチックであり、力学物性なども既存のプラスチックに近い性質を示すため、石油由来プラスチックの代替材料として注目されている。しかし、幅広い応用のためには結晶性が高く、耐衝撃性や耐熱性が低いなどの課題があり、複合化による物性改善が検討されている^{1), 2)}。筆者らはこれまで天然油脂を基盤とする機能性高分子材料の開発を行ってきた³⁾。また、ポリ乳酸についても多分岐型にすることで低融点、低結晶性ポリ乳酸となることを見いだした。本稿ではヒマシ油をコアとする多分岐型ポリ乳酸の合成について紹介する。

ヒマシ油はトウモロコシという植物の種子から採取される油脂であり、幅広い温度領域で高い流動性を有するため塗料や化粧品などの工業用原料として利用されている。合成反応はラクチドと開始剤を任意の割合で混合し、熔融重合により行った。NMR 測定の結果、ヒマシ油の水酸基に隣接するメチン由来のピークがシフトしており、ヒマシ油の水酸基を開始点に重合が進行していることが確認された。また、ラクチドの割合により分子量制御が可能であり、ヒマシ油の増加に伴い結晶化度が低下しワックス状となることがわかった。ここで測定された分子量は混合比から算出した値とよく一致しており、星型ポリ乳酸のみが得られたことが確認された。また、水酸基の数が多いヒマシ油オリゴマーを開始剤とした場合にはガラス転移温度などに大きな変化は見られなかったが、結晶性が著しく低下することがわかった。本結果は星型ポリ乳酸が天然資源のみから構成されているという利点にとどまらず、ヒマシ油に由来する流動性によりポリ乳酸の結晶性を抑制しており、ハイソリッド化や樹脂添加剤などへの応用が期待される。筆者らは反応プロセスの省資源化、省エネルギー化の観点から未精製乳酸発酵液を原料としても星型ポリ乳酸の合成に成功している。

以上で得られた星型ポリ乳酸の応用展開の一つとして末端水酸基をポリオール源とするウレタン原料があげられる。これまでもヒマシ油はウレタンフォームやウレタン塗料の合成原料として応用が検討されている⁴⁾。星型ポリ乳酸を用いた反応を行ったところ、ヒマシ油単独物を用いた場合と同様にウレタンフォームが得られた。また、このウレタンフォームはヒマシ油単独物を用いた場合と比較し、硬質であることがわかった。本結果はポリオール源となった星型ポリ乳酸の構造を変化させることで物性制御が可能であることを示唆している。

高分子材料分野におけるバイオマス原料の利用は物性・機能などの問題により、現状においては限定されていると言わざるをえない。しかし、バイオプラスチックにおいても分岐構造などのナノ構造を精密に制御する重合法を開拓することで溶液・熔融粘度、融点、および結晶性などのさまざまな特性制御が可能となる。バイオマス原料のさらなる利活用を促すためにも今後の応用展開が期待される。

文 献

- 1) P. Maiti, P. H. Nam, M. Okamoto, N. Hasegawa, A. Usuki: *Macromolecules*, **35**, 2042 (2002)
- 2) S. Serizawa, K. Inoue, M. Iji: *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 616 (2006)
- 3) T. Tsujimoto, H. Uyama, S. Kobayashi: *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 711 (2003)
- 4) 松永勝治: “最新ポリウレタン材料と応用技術”, CMC, 東京, 2005

Takashi TSUJIMOTO 龍谷大学理工学部物質化学科・助教, 工学博士, 専門は高分子化学.
Takahiko TERADA バイオベース(株)・研究開発部長, 専門は高分子化学.
Development of Star-Shaped Poly(lactide) with Plant Oil Core