解説

色材, 77 (10), 451-455 (2004)

自然に学ぶ塗膜材料

—再生可能資源を利用した高性能コーティング材料の開発と応用—

宇山 浩*

1. はじめに

高分子材料は化学工業の主要分野を担うと共に、日常生活に欠かせないものである。日本では年間約1400万トン的高分子材料が製造されている。しかし、廃プラスチックにもとづく環境汚染は、炭酸ガス濃度の上昇による温暖化やフロンガスによるオゾン層の破壊と共に環境破壊に対する大きな原因の一つとして大きく社会問題化している。また、地球環境保護の立場から、毒性の危惧されるモノマーおよび触媒の使用、高エネルギーを必要とする高温、高圧下での製造方法は早急な改善を求められており、同時に有限資源である石油の替わりとなる高分子の出発物質に関する研究もきわめて重要である。最近、世界的に天然資源からの汎用高分子材料の開発が急速に進んでいるが、省資源の観点のみならず得られる高分子材料の多くが生分解性であることもその要因であろう。

代表的な再生可能資源である植物油の搾油量は全世界で年間2億トン以上であり、汎用高分子材料の出発基質として高い潜在性を有している¹⁾。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、仕上がり的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。

本稿では、筆者らの研究を中心に油脂を基盤とするコーティング材料に関する研究動向を解説する。また、油脂を利用したポリマー材料の最近のトピックスを紹介する。

2. コーティング材料

不飽和度の高い亜麻仁油を用いた有機無機ハイブリッド塗料 (Cramer Coating) が開発された。亜麻仁油とゾルゲル前駆体をよく混合し、薄膜を基板上に作製後、熱処理により厚さ数十ミクロンの硬化塗膜を得ている²⁾。チタニウムイソプロポキシドやジルコニウムイソプロポキシドを添加することで、亜麻仁油単独の硬化物より貯蔵弾性率や力学物性が向上した。亜麻仁油単独硬

化物のガラス転移温度は30°Cであるが、チタニウムイソプロポキシドを10%添加することにより57°Cまで上昇した。さらにジルコニウムイソプロポキシドを少量(1%)併用することで耐熱性がいっそう向上し、ヤング率も大幅に増大した。

安価な大豆油の単独硬化では十分な物性をもつ塗膜が得られないため、大豆油の吹込み油 (ポイル油) が用いられた³⁾。硬化物フィルムは柔らかく (鉛筆硬度: 6B)、酸化チタンナノ粒子 (粒径: 180 nm) を加えても硬度の向上は見られないが、さらに小さい粒子 (粒径: 32 nm) を用いると硬度の上昇が見られた。しかし、ゾルゲル前駆体を用いる場合に比べ、酸化チタン粒子の添加による塗膜の力学物性の顕著な向上は見られない。

世界最古の塗料である漆は耐久性に優れた環境調和型の天然塗料であり、酵素のはたらきにより常温で反応・硬化する。漆特有の官能美から日本では伝統工芸品の素材として古くから用いられており、漆工芸は日本文化の象徴的存在である。漆の主成分はウルシオールと呼ばれる3-アルケニルカテコール誘導体であり、漆塗膜を形成する主要素となる。ウルシオールは化学合成が非常にむずかしく、さらにかぶれの問題がある (漆によるかぶれはウルシオールに起因することが報告されている)。

筆者らは植物油由来の不飽和カルボン酸を組み込んだ新規塗膜材料を研究してきた。簡便に合成できるウルシオール類似体を不飽和カルボン酸から合成し、ラッカーゼ酵素を用いる硬化により高分子塗膜 (人工漆) を開発した (図-1)⁴⁻⁷⁾。ウルシオール類似体はリパーゼの位置選択的触媒能を利用して一段階で合成した。また、この類似体 (4-アルケニル体) はかぶれない。ウルシオール類似体は天然ウルシオールと同様に酵素作用により硬化し、漆と同等の物性を有する塗膜を与えた。本硬化系は有機溶媒を用いることなく穏和な条件で進行し、優れた光沢性および膜物性を有する塗膜を与えることから、環境調和型の硬化システムとして期待される。

カシューナッツ殻液 (油) に含まれる主成分 (アナカルド酸) の加熱処理により得られるカルダノールはメタ位に0~3個の不

〔氏名〕 うやま ひろし
〔現職〕 大阪大学工学研究科物質化学専攻教授
〔趣味〕 読書
〔経歴〕 昭和60年京都大学工学部卒, 昭和63年東北大学工学部助手, 平成12年京都大学工学研究科助教授, 平成16年より現職

平成16.7.7受理

Learning from Natural Curing System—Development of High-performance Coating Materials Based on Renewable Resources—
Hiroshi UYAMA

*大阪大学工学研究科物質化学専攻

大阪府吹田市山田丘2-1 (〒565-0871)

図-1 人工漆の合成

図-2 カルダノールポリマーの合成と硬化

飽和基を有するフェノール脂質である。カルダノールは食用カシューナッツを得る工程で多量に生成する副産物であり、その有効利用が望まれていた。このカルダノールの重合をペルオキシダーゼモデル錯体である鉄サレンを用いて行うことにより、可溶性ポリマーが高収率で得られた^{8,9)}。不飽和基は重合に関与せず、側鎖に不飽和基を有するポリフェノールが生成する(図-2)。生成ポリマーは熱処理あるいはナフテン酸コバルト触媒により容易に硬化し、光沢性の優れた硬化膜が生成した。本塗膜の物性は天然漆に匹敵し、広義に人工漆とみなされる。

また、植物油脂由来の不飽和カルボン酸を側鎖に導入したフェノール誘導体の酸化重合により硬化性ポリフェノールを合成し、その硬化により塗膜を得た(図-3)。リノレン酸を用いた場合にもっとも硬度が高く、ポリフェノール側鎖の不飽和度に塗膜物性が依存することがわかった^{10,11)}。また、亜麻仁油、魚油の還元アルコールを導入したナフトール誘導体を合成し、鉄サレン錯体を用いて酸化重合を行った。フェノール誘導体と同様に官能基選択的にナフトール部位が重合し、硬化性ポリマーが得られた(図-4)¹²⁾。本ポリマーからの塗膜は非常に硬度が高く、これはポリナフトール部位の剛直性によるものと推測される。

また、リパーゼ触媒を用いて新しい硬化性ポリエステルを開発した。長鎖不飽和カルボン酸存在下にセバシン酸ジビニルとグリセリンの重合を行ったところ、側鎖に不飽和基をもつポリエステルが一段階で合成された^{13,14)}。さらにリパーゼ触媒作用を利用して側鎖不飽和基をエポキシ基に変換した¹⁵⁾。これらの反応性ポリエステルは加熱処理により容易に硬化し、光沢性に優れた架橋塗

図-3 不飽和基含有フェノール誘導体の酸化重合

図-4 不飽和基含有ポリナフトールの官能基選択的合成

膜を与えた。さらに本硬化膜は良好な生分解性を示した。

3. グリーンナノコンポジット

上述の結果は植物油脂を基盤とするポリエステル系材料に生分解性を付与できる可能性を強く示唆するものである。そこで筆者らは植物油脂を基盤とする架橋高分子材料の創出に着手し、エポキシ化油脂と無機化合物とのナノコンポジット化による生分解性ハイブリッド材料(「グリーンナノコンポジット」)を開発した。植物油脂-シリカ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、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合成した(図-5)¹⁶⁾。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。反応前後にFT-IR測定を行ったところ、エポキシ基に由来するピークが大きく減少したことが確認された。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。

油脂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はHに向上した。また、GPTMSの添加量にともない、ユニバーサル硬度とヤング率が共に向上した。一方、GPTMSを添加しても塗膜の弾力性は保持された。さら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。エポキシ化亜麻仁油(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

図-5 植物油脂—シリカナノコンポジットの合成

図-6 植物油脂—クレイナノコンポジットの合成

図-7 植物油脂—クレイナノコンポジット写真

カップリング剤の添加による補強効果が示された。また、GPTMS の添加量にともな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、ヤング率と破断応力も GPTMS の添加にともない、大幅に向上した。なお、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。以上の結果から、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はたすことが明らかとなった。また、活性汚泥中において BOD 法により生分解性の評価を行った。分解は徐々に進行し、50 日後に 50% 以上が分解した。よって、本ナノコンポジットの高い生分解性が明らかとなった。GPTMS 以外にオキセタン基を有するシランカップリング剤を用いても、同様のナノコンポジットが得られ、油脂単独硬化物より物性・機能の向上が見られた¹⁷⁾。

ポリマー—クレイナノコンポジットは、ポリマーに少量のクレイを添加するだけで物性・機能が飛躍的に向上するため、従来の無機複合材料に替わる新規高性能材料として注目されている。最近、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステルとクレイからの生分解性ナノコンポジットが報告された¹⁸⁻²¹⁾。筆者らは有機修飾クレイ存在下にエポキシ化油脂の硬化を行い、エポキシ化油脂—クレイナ

ノコンポジットを開発した (図-6)^{22,23)}。なお、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 (イオン交換) したモンモリロナイト (有機修飾クレイ) を用いたところ、柔軟性に富む ESO—シリカナノコンポジットが得られた (図-7)。ナノコンポジットの広角 X 線測定を行ったところ、有機修飾クレイを 5% 添加した場合にはピークがほぼ消失し、良好な分散が推測された。有機修飾クレイを 10% 以上用いた場合には有機修飾クレイの層間距離が 19 Å から 37 Å に増大し、ESO のインターカレーションが確認された。また、本ナノコンポジットの TEM 観察により、シリケート層が数層単位でスタックしているものの、ポリマー中にほぼ均一に分散していることがわかった (図-8)。

本ナノコンポジットの動的粘弾性測定により、均一構造のナノコンポジットの生成が確認された。ガラス転移温度以上では貯蔵弾性率がほぼ一定であり、エポキシ基がほぼ定量的に反応したことがわかった。また、クレイ含有量が多いほど貯蔵弾性率が大きくなり、ポリマーマトリックス中でのシリケート層による補強効果が示された。ELO を用いた場合も同様にクレイナノコンポジットが得られ、貯蔵弾性率は ESO—ナノコンポジットより高くなった。また、クレイ含有量の増加にともない、ガラス転移温度も上昇した。この挙動は本ナノコンポジットに特有のものであり、

図-8 植物油-クレイナノコンポジットの TEM 写真

図-9 植物油-クレイナノコンポジットの焼成物の SEM 写真

多くのクレイナノコンポジットではこのようなガラス転移温度の上昇は見られない。さらに本ナノコンポジットの TG 分析により、比較的良好な耐熱性が明らかとなった。

ポリマー-クレイナノコンポジットは高いガスバリア性を有することが知られている。そこで本ナノコンポジットの水蒸気透過性をしらべたところ、ESO 単独硬化体より優れたバリア性が見られた。また、本ナノコンポジットを 900°C で熱処理したところ、約 250 nm 幅の数層のシリケート層からなる多孔性材料の生成が確認された (図-9)。この多孔体セラミックには低熱伝導性、低誘電性等が期待される。

4. 油脂を用いた機能性ポリマー

エポキシ化油脂を用いた熱硬化性ポリマーとして、エポキシ樹脂に配合することで物性の制御が試みられている²⁴⁾。あらかじめ、ESO とトリエチレンテトラミンと反応させた後にビスフェノール A ジグリシジルエーテルを添加して硬化物を作製したところ、相分離したネットワークが生成した。生成硬化物の物性を評価したところ、衝撃強度の向上が見られた。また、魚油をジビニルベンゼン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエンとカチオン共重合した硬化材料が合成された²⁵⁾。両者の混合比によりゴム状ポリマーから強固なプラスチックまで得られ、ガラス転移温度は 50°C~110°C であった。

ESO の誘導化によるアクリル誘導体や大豆油マレイン酸エステル誘導体が開発された²⁶⁾。この油脂変性アクリル誘導体の単体重合体はガラス転移温度は -10°C で、スチレンと共重合する。この共重合体のガラス転移温度や力学物性は仕込み比により制御された。また、油脂変性アクリル誘導体の重合体をガラス繊維や天然繊維 (亜麻、麻) で補強した高性能コンポジットも開発されている²⁷⁾。

5. おわりに

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、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。油脂の単体重合体に足りない物性・機能を複合化、とくにナノコンポジット化により高性能化・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材料開発が発展することを期待している。

文 献

- 1) 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)
- 2) C. R. Wold and M. D. Soucek : *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 382 (2000)
- 3) D. Deffar, G. Teng and M. D. Soucek : *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 204 (2001)
- 4) S. Kobayashi, R. Ikeda, H. Oyabu, H. Tanaka and H. Uyama : *Chem. Lett.*, 1214 (2000)
- 5) R. Ikeda, T. Tsujimoto, H. Tanaka, H. Oyabu, H. Uyama and S. Kobayashi : *Proc. Jpn. Acad.*, **76B**, 155 (2000)
- 6) S. Kobayashi, H. Uyama and R. Ikeda : *Chem. Eur. J.*, **7**, 4754 (2001)
- 7) R. Ikeda, H. Tanaka, H. Oyabu, H. Uyama and S. Kobayashi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1067 (2001)
- 8) R. Ikeda, H. Tanaka, H. Uyama and S. Kobayashi : *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 496 (2000)
- 9) R. Ikeda, H. Tanaka, H. Uyama and S. Kobayashi : *Polymer*, **43**, 3475 (2002)
- 10) T. Tsujimoto, R. Ikeda, H. Uyama and S. Kobayashi : *Chem. Lett.*, 1122 (2000)
- 11) T. Tsujimoto, R. Ikeda, H. Uyama and S. Kobayashi : *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3420 (2001)
- 12) T. Tsujimoto, H. Uyama and S. Kobayashi : *Macromolecules*, **37**, 1777 (2004)
- 13) T. Tsujimoto, H. Uyama and S. Kobayashi : *Biomacromolecules*, **2**, 29 (2001)
- 14) T. Tsujimoto, H. Uyama and S. Kobayashi : *Macromol. Biosci.*, **2**, 329 (2002)
- 15) H. Uyama, M. Kuwabara, T. Tsujimoto and S. Kobayashi : *Biomacromolecules*, **4**, 211 (2003)
- 16) T. Tsujimoto, H. Uyama and S. Kobayashi : *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 711 (2003)
- 17) H. Uyama, T. Tsujimoto and S. Kobayashi : *Network Polym.*, **25**, 124 (2004)
- 18) S. T. Lim, Y. H. Hyun, H. J. Choi and M. S. Jhon : *Chem. Mater.*, **14**, 1839 (2002)
- 19) S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto and K. Ueda : *Nano Lett.*, **2**, 1093 (2002)
- 20) B. Lepoittevin, N. Pantoustier, M. Devalckenaere, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jérôme and P. Dubois : *Macromolecules*, **35**, 8385 (2002)
- 21) S. S. Ray, K. Okamoto and M. Okamoto : *Macromolecules*, **36**, 2355 (2003)
- 22) H. Uyama, M. Kuwabara, T. Tsujimoto, M. Nakano, A. Usuki and S. Kobayashi : *Chem. Mater.*, **15**, 2492 (2003)
- 23) H. Uyama, M. Kuwabara, T. Tsujimoto, M. Nakano, A.

- Usuki and S. Kobayashi : *Macromol. Biosci.*, **4**, 354 (2004)
- 24) D. Ranta : *Polym. Int.*, **50**, 179 (2001)
- 25) F. Li, D. W. Marks, R. C. Larock and J. U. Otaigbe : *Polymer*, **41**, 7925 (2000)
- 26) S. N. Khot, J. J. Lascalea, E. Can, S. S. Morye, G. I. Williams, G. R. Palmese, S. H. Kusefoglu and R. P. Wool : *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 703 (2001)
- 27) G. I. Williams and R. P. Wool : *Appl. Composite Mater.*, **7**, 421 (2000)
-