

自然に学ぶ塗膜材料

—再生可能資源を基盤とする高性能コーティング材料の開発—



研究ノート

宇山 浩*

Learning from Natural Curing System

—Development of High-performance Coating Materials Based on Renewable Resources—

Key Words : Renewable Resources, Green Nanocomposites, Plant Oils, Artificial Urushi

1. はじめに

高分子材料は化学工業の主要分野を担うとともに日常生活には欠かせないものである。しかし、そのほとんどが産出量の有限な化石資源を利用しており、その枯渇が危惧されている。また、高分子材料の廃棄に基づく環境汚染は炭酸ガスによる温暖化やフロンガスによるオゾン層の破壊とともに大きな社会問題となっている。一方、油脂や糖類、タンパク質等の天然資源は再生産が可能であるため、工業分野における有効利用が強く望まれている。さらに生物由来の原料から生産された高分子材料は毒性が少なく、高い生分解性を有する等の利点も有している。近年、これらの再生可能な天然資源を利用した開発研究は活発に行われているが、高機能化や高性能化が課題となっている。また、従来製品と比較し高価格であるという問題点も挙げられ、現在、産学両面において解決しなければならない緊急性の高い社会的研究課題である。

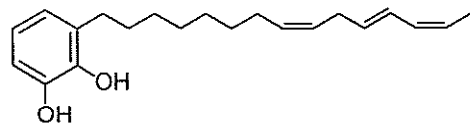
植物油脂は全世界で年間約一億トン生産されており、汎用高分子材料の出発物質として高い潜在性を有している。最近では大豆油の新聞インキとしての利用が社会的に注目されている。また、油脂から誘導化したポリオールを用いたポリウレタンが米国で

開発された。本稿では、筆者らの油脂を基盤とする新規コーティング材料に関する研究を紹介する。

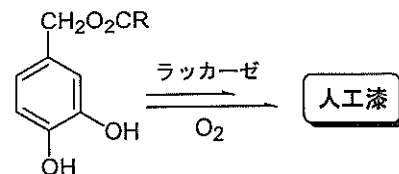
2. 人工漆

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、酵素の働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難しく、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)。

筆者らは植物油脂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



天然ウルシオール (*R. vernicifera*)



ウルシオール類似体

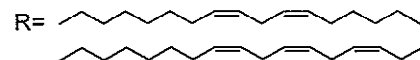


図1 人工漆



* Hiroshi UYAMA
1962年5月生
昭和62年京都大学・大学院工学研究科・
合成化学専攻・博士前期課程修了
現在、大阪大学・大学院工学研究科・
応用化学専攻、教授、博士(工学)、高
分子材料化学、グリーンポリマー
TEL 06-6879-7364
FAX 06-6879-7367
E-Mail uyama@chem.eng.osaka-u.
ac.jp

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)¹⁾。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、優れた光沢性及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²⁾。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。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。

3. グリーンナノコンポジット

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2)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。

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力性は保持された。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。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

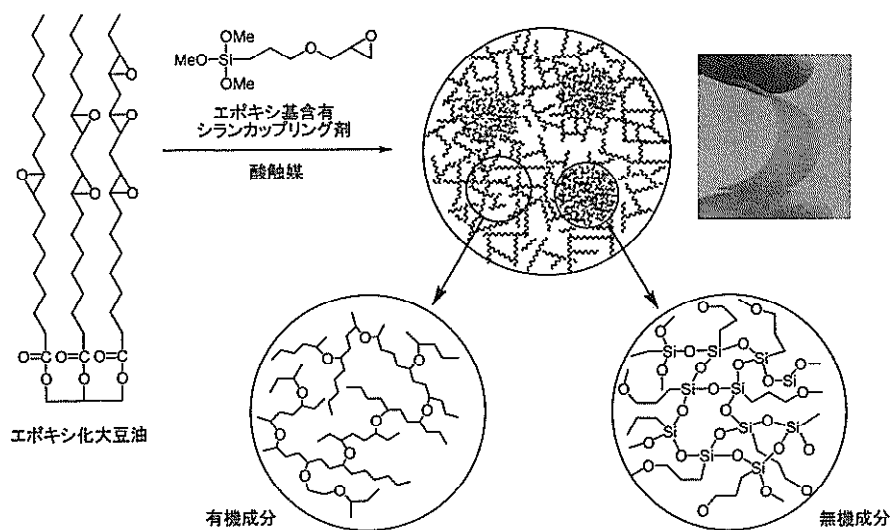


図2 植物油脂-シリカナノコンポジット

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。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、ヤング率と破断応力も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。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果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。

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。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3)⁴⁾。尚、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)

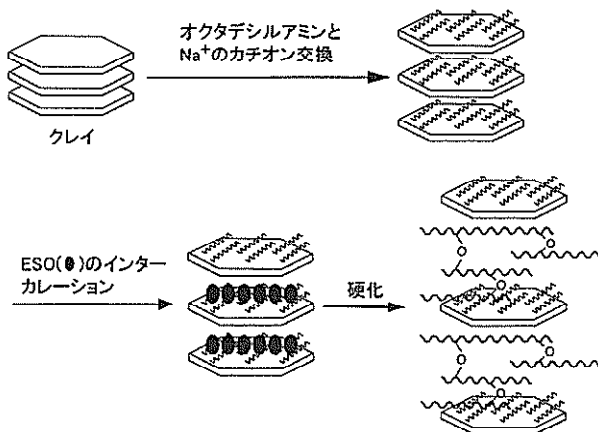


図3 植物油脂-クレイナノコンポジット

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。ナノコンポジットの広角X線測定により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、ポリマー中にはほぼ均一に分散していることがわかった。

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調べたところ、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℃で熱処理したところ、約250nm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。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. 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。油脂の単独重合体に足りない物性・機能を複合化、特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。

参考文献

- 1) S. Kobayashi, H. Uyama, R. Ikeda, *Chem. Eur. J.*, 7, 4754 (2001).
- 2) R. Ikeda, H. Tanaka, H. Uyama, S. Kobayashi, *Macromol. Rapid Comm.*, 21, 496 (2000).
- 3) T. Tsujimoto, H. Uyama, S. Kobayashi, *Macromol. Rapid Commun.*, 24, 711 (2003).
- 4) H. Uyama, M. Kuwabara, T. Tsujimoto, M. Nakano, A. Usuki, S. Kobayashi, *Chem. Mater.*, 15, 2492 (2003).

この記事をお読みにになり、著者の研究室の訪問見学をご希望の方は、当協会事務局へご連絡ください。事務局で著者と日程を調整して、おしらせいたします。

申し込み期限：本誌発行から2か月後の月末日

申し込み先：生産技術振興協会 tel 06-6395-4895 E-mail seisan@maple.ocn.ne.jp

必要事項：お名前、ご所属、希望日時(選択の幅をもたせてください)、複数人の場合は

それぞれのお名前、ご所属、代表者の連絡先

著者の都合でご希望に沿えない場合もありますので、予めご了承ください。

