

称号及び氏名	博士（工学） 森田 晃充
学位授与の日付	平成 26 年 3 月 31 日
論文名	「Development and Application of Polylactic Acid-based Coating Materials with High Durability」
論文審査委員	主査 辰巳砂 昌弘 副査 河野 健司 副査 松岡 雅也 副査 忠永 清治

論文要旨

近年、地球環境の悪化や石油資源の枯渇への懸念より、太陽光、風力、バイオマスといった再生可能資源を用いた「持続可能な循環型社会」の実現が強く望まれている。そこで、石油資源の維持や CO₂ などの温暖化ガス削減のため、石油代替技術やカーボンニュートラル材の開発に関する研究が盛んに行われている。

カーボンニュートラル材とは、ライフサイクルにおいて排出される CO₂ 量と吸収される CO₂ 量の増減に影響を与えない材料のことであり、ポリ乳酸(以下 PLA)、バイオエタノール、セルロース、大豆ポリオールといったバイオマス材料が注目されている。そこで、ポリエステル樹脂やアクリル樹脂、ウレタン樹脂といった石油由来材料がまだまだ多く使われている自動車用塗料分野において、バイオマス材料を用いた塗料を開発することで地球環境への負荷低減を目指す研究が多く行われている。

バイオマス材料の中でも PLA は代表的なバイオマスプラスチックであり、近年、PLA は成形材料、繊維、フィルム等種々の分野で実用化されており、自動車部品にも採用され始めているが、塗料用材料として一般的に普及するまでは至っていない。その理由として、石油由

来材料に比べ耐加水分解性に劣る、原料であるラクチドが高価といった点が挙げられる。PLA 中のエステル結合の繰り返し単位が大きくなるほど、エステル結合の加水分解による分子量低下が加速度的に進行してしまうため、PLA 部分が長鎖とならないような高分子構造を設計する必要がある。また、原料としてラクチドを用いることで高価となってしまうため、安価な乳酸を出発原料として塗料用 PLA 樹脂を設計する必要性も挙げられる。

もう一つの問題点として PLA が耐熱性や耐久性に劣ることが挙げられる。一般的に PLA の耐熱性を向上させる方法として結晶化度の増大、ポリ-L-乳酸 (PLLA) とポリ-D-乳酸 (PDLA) によるステレオコンプレックス化などが挙げられるが、溶剤溶解性や貯蔵安定性の低下が起こるため塗料用材料としては不適である。一般的に有機材料の耐熱性向上の手法として無機材料との複合化が盛んに行なわれている。そこで、塗料用材料として多く用いられている溶剤分散系のシリカナノ粒子を用いて、PLA 樹脂と複合化することで塗膜としての耐熱性および耐久性の向上を図ることができるかを検証する必要がある。ただし、塗料用シリカナノ粒子は塗膜化した後に白化などの外観不良発生が好ましくないため、易分散かつ数十 nm 以下の粒径であることが求められる。このようなシリカナノ粒子は PLA 樹脂と塗料用材料として用いるために、溶剤中で比較的高濃度で合成する必要がある。

本研究では、硬化塗膜が耐加水分解性に優れた特性を示すような分子構造をとり、原料に高価なラクチドではなく乳酸を用いた塗料用 PLA ポリオール樹脂の設計を行った。また、得られた PLA ポリオールへ反応性二重結合を導入することで紫外線 (以下 UV) 硬化型塗料用材料としての設計も行った。これらの PLA 材料を用いてポリイソシアネートによる 2 液硬化型塗膜や UV 硬化型塗膜の耐加水分解性や塗膜基本性能の評価を行った。

さらに、Stöber 法を用いて合成したシリカナノ粒子と反応性二重結合で修飾された PLA 樹脂との複合化を試み、塗膜の耐熱性向上やハードコートとしての評価を行った。

本論文は 5 章から構成されている。

第 1 章は、本論文の緒言であり、研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第 2 章では、前述のように高分子主鎖が PLA の場合、エステル結合の繰り返し数が多くなり、加水分解が起こると塗膜劣化が急速に進んでしまうと考えられるため、主鎖がアクリル、側鎖が PLA となるような櫛型構造の PLA 側鎖アクリルポリオールを設計し、硬化塗膜の耐加水分解性や塗膜基本性能の評価を行った。側鎖が PLA であるような櫛型アクリルポリマーを合成するためには、PLA の末端にアクロイル基が導入された PLA マクロモノマーの合成が必要であった。そこで、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下 HEMA)部と PLA 部からなる HEMA 変性 PLA マクロモノマーを合成した。PLA 末端への二重結合導入源として HEMA を用いたのは、PLA 原料であるラクチドの開環重合により HEMA を PLA 末端に導入することが出来るからである。この場合、官能基率ほぼ 100%、重合度 4~10 の HEMA 変性 PLA マクロモノマーを合成することができた。これをアクリルモノマーと共重合させることで PLA 側鎖アクリルポリオールを得ることができた。得られた PLA 側鎖アクリルポリオールまたは直鎖状 PLA をイソシアネート硬化させた塗膜について加水分解劣化挙動を評価したところ、直鎖状 PLA 塗膜では試験開始 10 日後から急激に塗膜架橋密度が減少したが、PLA 側鎖アクリルポリオール塗膜においては試験開始 40 日経過後も初期の架橋密度をほぼ維持していることがわかった。これらの結果より、PLA 側鎖アクリルポリオール塗膜のほうが加水分解による劣化が抑制されることがわかった。側鎖に PLA 鎖を導入することで、もし PLA 側鎖が加水分解されたとしても、アクリル主鎖が PLA 側鎖よりも圧倒的に長ければ、アクリル主鎖は加水分解されずに残り、加水分解による分子量低下に伴う塗膜劣化は抑制できることがわかった。

次に、耐湿試験時の塗膜中エステル結合の加水分解挙動を FT-IR 測定により調べた。耐湿

試験 30 日後では、直鎖状 PLA 塗膜の方が PLA 側鎖アクリルポリオール塗膜に比べ、OH 基および COOH 基に帰属されるピークの増加割合が大きくなった。直鎖状 PLA 塗膜では、塗膜の加水分解速度が相対的に大きく、架橋密度の急激な減少につながったと考えられる。また、硬化剤込みの塗膜中に占める植物由来成分の重量%を「バイオマス度」とした場合、バイオマス度が約 50wt%の塗膜も基本塗膜性能を満足することがわかった。

第 3 章では、PLA 系塗料用材料の低コスト化と硬化物の高架橋密度化による耐加水分解性の向上を目的として、安価な乳酸とペンタエリスリトールなどの多価アルコールを脱水重縮合することで星型 PLA ポリオールを設計した。得られた星型 PLA ポリオールの分子量は M_w 1,700、 M_n 1,400、 $M_w/M_n=1.2$ であり、バイオマス度は約 88wt%であった。また、DSC 測定により非晶質性が確認され、さらに、溶剤溶解性は良好であった。星型 PLA ポリオール単独塗膜は耐加水分解性試験を含む短期性能は満足したが、促進耐候性試験を満足しなかった。これは促進耐光性試験中において、塗膜中の PLA 由来のエステル結合部分が加水分解されたためと考えられた。そこで、塗膜中のエステル結合濃度を小さくするため、アクリルポリオールを配合したところ、塗膜のガラス転移温度および架橋密度が増加し促進耐光性を含む塗膜性能を満足することがわかった。この際の塗膜のバイオマス度は約 30wt%であった。以上より、星型 PLA ポリオールは安価な乳酸を出発原料としているため低コスト化を達成でき、2液硬化系塗料用材料として応用できた。しかも、多官能であるため、硬化塗膜が高架橋密度となり耐加水分解性能向上を達成することができた。

また、星型 PLA ポリオールの末端に無水コハク酸を付加し、さらにグリシジルメタクリレートが付加することで反応性二重結合を有する多官能星型 PLA オリゴマーを得た。得られた多官能星型 PLA オリゴマーは上記付加反応の段階ごとに分子量ピークが高分子量側にシフトしており、付加反応が進行していることがわかった。得られた多官能星型 PLA オリゴマーの分子量は M_w 2,800、 M_n 2,600、 $M_w/M_n=1.3$ 、バイオマス度が約 41wt%、平均官能基数が約 4.6、平均二重結合当量が約 416 であった。多官能 PLA オリゴマーに多官能ウレタンアクリレート配合した塗膜は付着性を満足し、また、鉛筆硬度はポリカーボネート基板の鉛筆硬度が HB よりも高い F を示したことより、ハードコート性を有していることがわかった。この際の塗膜のバイオマス度は約 44wt%であった。以上より、バイオマス材料である多官能星型 PLA オリゴマーは UV 硬化型塗料用材料として適用できることがわかった。反応性二重結合を導入することで、焼付硬化型塗料よりも CO_2 や揮発性有機化合物の排出量が少なく環境に優しい塗料である UV 硬化型塗料用材料としても応用できた。

第 4 章では、塗料用 PLA 材料の耐熱性や耐久性を向上させるために、シリカナノ粒子との複合化を試みた。Stöber 法によって、一般的に作製されるよりも小さな数十 nm 程度のシリカナノ粒子の作製を行い、出発原料の組成を検討することで一次粒子径が 10 nm 程度で、粒子濃度が最大 4 wt%のシリカナノ粒子を得ることができた。得られたシリカナノ粒子へ反応性二重結合を導入するために、メタクリロキシ基を有するシランカップリング剤である 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのほかに少量の水を加えることにより、粒子濃度を小さくすることなく、より多くの反応性二重結合を粒子表面に導入できた。得られた反応性二重結合を有するシリカナノ粒子と第 3 章で得られた反応性二重結合を有する多官能星型 PLA オリゴマーを複合化することで、無機-有機ハイブリッド UV 硬化塗膜を得ることができた。配合したシリカナノ粒子の反応性二重結合修飾量が大きいほど、ハイブリッド塗膜の鉛筆硬度が増加した。また、熱重量測定では、塗膜中のシリカナノ粒子含有量増加に伴い、熱重量減少が高温側にシフトしており、ハイブリッド塗膜の耐熱性が向上することがわかった。

第 5 章では、本論文で得られた結論の総括を行った。

審査結果の要旨

本論文は、ポリ乳酸（PLA）からなる耐久性に優れた塗料用材料の開発とその応用に関する研究成果をまとめたもので、次のような結果を得ている。

- (1) 高分子主鎖が PLA の場合、加水分解による塗膜劣化が急速に進行してしまうため、主鎖がアクリル、側鎖が PLA であるような櫛型アクリルポリマーを設計した。この PLA 側鎖アクリルポリマー合成するために、PLA の片末端にアクリロイル基が導入されたマクロモノマーを設計し、このマクロモノマーと他のアクリルモノマーの共重合により PLA 側鎖アクリルポリオールを開発した。この PLA 側鎖アクリルポリオールの硬化塗膜は、直鎖状 PLA の硬化塗膜よりも、加水分解劣化が抑制されることを見出した。
- (2) PLA 系塗料用材料の低コスト化と硬化塗膜の高架橋密度化による耐加水分解性向上のために、安価な乳酸と多価アルコールの脱水重縮合により星型 PLA ポリオールを開発した。この星型 PLA ポリオールは多官能であるため、硬化塗膜の耐加水分解性能が向上し、2液硬化型塗料用材料として応用できることを見出した。
- (3) 星型 PLA ポリオールの末端に無水コハク酸とグリシジルメタクリレートを付加することで反応性二重結合を導入した多官能星型 PLA オリゴマーは UV 硬化型塗料用材料として応用できることを見出した。
- (4) 塗料用 PLA 材料の耐熱性や耐久性を向上させるために、反応性二重結合を有するシリカナノ粒子を合成した。出発原料の組成および合成条件の検討により、Stöber 法で一般的に作製されるよりも小さな一次粒子径が 10 nm 程度で、粒子濃度が最大 4wt% のシリカナノ粒子を得ることが可能となった。また、反応性二重結合を有する星型 PLA オリゴマーと複合化した無機-有機ハイブリッド UV 硬化塗膜は耐熱性や耐久性が向上することを見出した。

これらの諸結果は、耐久性に優れたポリ乳酸からなる塗料用材料に関して貴重なデータを提供し、カーボンニュートラル材料として、塗料分野でのポリ乳酸材料の発展に大きく貢献するところである。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。