京都工芸繊維大学

氏　　名	いしもと　きよあき **石本　聖明**
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博甲第 654 号
学位授与の日付	平成 25 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　生命物質科学専攻
学位論文題目	Synthesis and Properties of Biobased Polymers Derived from Lactic Acid Macromonomers （乳酸マクロモノマーから誘導されたバイオベースポリマーの合成と性質）
審査委員	(主査)教授　小原仁実 教授　木村良晴 教授　山根秀樹 京都工芸繊維大学ナノ材料・デバイス研究センター特任教授　小林四郎

論文内容の要旨

資源循環型社会の構築のため、バイオマスの利用が促進されている。バイオマスの利用はエネルギー分野だけでなく、材料分野にも及んでいる。ポリ乳酸（PLA）は、その代表的な素材であるが、主として構造体として用いられている。

循環型社会構築のためには、構造体だけでなく多くの石油系プラスチックをバイオマス系の物に変換していくことが必要となる。塗料もその一つと言えるが、殆どの塗料は耐久性が求められるので、加水分解する PLA は利用が困難であった。さらに、近年では大気汚染防止の観点から、塗料の脱溶媒化が進められている。すなわち、水系のバイオマス系塗料が求められている。

本研究では、主鎖を炭素―炭素結合から成るアクリル樹脂とし、側鎖に PLA を有するグラフト共重合体を水系で合成している。主鎖にエステル結合を含まないので、側鎖の PLA が加水分解しても、塗膜物性の劣化を最低限に抑えられる。また、有機溶媒も用いていない。本論文の内容は、研究の位置づけを述べた第１章と全体の結論と将来の展望を述べた第５章を含む全５章から構成される。各章の内容は以下の通りである。

第１章

バイオマス化塗料とその塗料の開発現状について述べ、塗料のバイオマス化は開発段階であることを紹介した。これまでの研究/開発で不十分な点を整理し、本研究の目的と意義を述べた。

第２章

乳酸系マクロモノマーとブチルメタクリレート（BMA）を用いて、水系でのミニエマルション重合によりグラフトポリマーの合成と生成ポリマーの物性評価を行った。これまでに乳酸系マクロモノマーを用いて、グラフト重合が行われた例が幾つか報告されている。しかし、ほとんどが有機溶媒中での反応であり、PLA 鎖を有するマクロモノマーを用いてミニエマルション重合により水系で行われた報告はない。

第３章

バイオマス由来であるイタコン酸無水物（IAn）と乳酸を用いたグラフトポリマーの合成をマクロモノマー法とコポリマー法という２種類の方法で検討した。前者では、まず、ラクチドの開環重合により PLA を合成した。次に、IAn に OH 末端を有する PLA を付加し、前駆体であるマクロモノマーを合成した。そして、得られたマクロモノマーと種々のアルキル（メタ）アクリレートを用いてグラフト共重合を行った。数平均分子量（M_n）で十数万程度の生成ポリマーが高収率で得られ、ポリマー中の組成はモノマーの仕込み比にほぼ対応した結果を得た。後者では、IAn と BMA の共重合により得られたコポリマーを用いて、PLA と反応させることによりグラフトポリマーを合成した。M_n で数万程度を有するポリマーが得られたものの、ポリマー中の IAn が PLA と反応した割合は高々およそ 30%という結果を得た。マクロモノマー法のようなポリマーとモノマーの反応と異なり、コポリマー法ではポリマー間の反応であることが原因として考えられる。

これらのポリマーは主鎖が耐加水分解の炭素-炭素結合を有しているために長期安定性が期待できる。さらに、側鎖だけでなく、主鎖もバイオマス成分より構成されているので高いバイオマス比率を実現できる。

第４章

PLA 鎖長の異なるマクロモノマー（MMm: m=4, 6, 8, 12, 18, and 30）を、乳化系および有機溶液系でのグラフト共重合体の合成を行い、分子レベルでの重合挙動について検討した。また、生成ポリマーの物性の違いについて評価した。

乳化共重合により、MMm (m=4, 6, and 8)を用いた場合、平均粒子径 100-300 nm を有する安定なエマルションが形成された。粒子径は、界面活性剤の濃度(1 wt%および 3 wt%)に依存した。^{1}H および ^{13}C NMR 測定から、2 つのモノマー由来のビニル基が消失しており、また、ポリマー中の組成は仕込み比に対応しているため重合が効率よく進行したことを確認した。M_n で十数万程度のポリマーが得られ、素材として用いるのに十分であると考えられる。また、ガラス転移温度はおよそ 30 ℃ 付近にただ１つのみ観察され、これらのポリマーがアモルファスであり、相溶していることが示唆された。さらに、物性の測定を行った結果、PLA の含有率が同じ場合、PLA グラフト鎖の数とその鎖長の間で相関関係が見られた。

一方、MM12 を用いた場合、重合時に数%の凝集物の生成が確認された。原因として、界面活性剤を 3 wt%用いた場合でさえその量が十分でなかったこと、および PLA 鎖の疎水性による影響が考えられる。そこで、MMm (m=6, 12, 18, and 30)とアルキル（メタ）アクリレートの溶液重合から得られるグラフトポリマー、および MMm のホモ重合から得られる櫛形ポリマーについても検討した。

第５章　全体の結論及び将来の展望

開発段階にある塗料のバイオマス化が急がれている中、本研究成果は大変意義深いと考えられる。バイオマス由来の成形品をバイオマス化塗料でコーティングすることが期待される。

論文審査の結果の要旨

近年、バイオベースポリマーの研究は益々白熱している。しかし、バイオマス系の塗料となると、まだその研究例は殆どない。その理由は、マーケットサイズと言うよりは、技術的難易度にあると考えられる。すなわち、バイオベースポリマーの代表である PLA の利用を試みた先行例はあるが、塗膜劣化のため実際には普及していない。

本研究では、主鎖にアクリル樹脂を用い、長期的な安定性を確保した上で側鎖に PLA を用いてバイオマスの利用、すなわち石油資源の節減を企図している。また、その合成法として、マクロモノマー法を利用している。側鎖である PLA の鎖長により、塗膜の物性は異なることも明らかにし、学術的、産業的に高く評価できるものである。

本博士論文の内容は申請者を筆頭とする２報の論文と、共著者とする論文１報に掲載済みである。

1. Kiyoaki Ishimoto, Maho Arimoto, Hitomi Ohara, Shiro Kobayashi, Masahiko Ishii, Kouji Morita, Hirofumi Yamashita, and Naoya Yabuuchi, Biobased Polymer System: Miniemulsion of Poly(alkyl methacrylate-*graft*-lactic acid)s, *Biomacromolecules* 10, 2719–2723 (2009)

2. Tomoya Okuda, Kiyoaki Ishimoto, Hitomi Ohara, and Shiro Kobayashi, Renewable Biobased Polymeric Materials: Facile Synthesis of Itaconic Anhydride-Based Copolymers with Poly(L-lactic acid) Grafts, *Macromolecules* 45, 4166–4174 (2012)

3. Kiyoaki Ishimoto, Maho Arimoto, Tomoya Okuda, Syuhei Yamaguchi, Yuji Aso, Hitomi Ohara, Shiro Kobayashi, Masahiko Ishii, Koji Morita, Hirofumi Yamashita, and Naoya Yabuuchi, Biobased Polymers: Synthesis of Graft Copolymers and Comb Polymers Using Lactic Acid Macromonomer and Properties of the Product Polymers, *Biomacromolecules* 13, 3757–3768 (2012)