

重縮合ポリマーの合成と評価

受託サービス概要

- 熔融重縮合法によりポリアミド・ポリエステル等の合成実験を受託します。
- ・ 検討対象のモノマーが組み込まれたポリマーを合成し、応用化（展開）の可能性を評価します。
- ・ 既存品あるいは市販品として入手できないオーダーメイドのポリマーを少量試作します。
- ・ 既存ポリマーの製造プロセスについて改良検討を行います。
- ・ 試作したポリマーの特性を迅速に評価します。

事例紹介 —バイオベースポリアミドの合成と評価—

■ バイオマス由来のセバシン酸を用いてポリアミドを合成し、特性を評価しました。

【概要】

持続可能な低炭素社会を構築するために、再生可能な有機資源を原料とするバイオベースポリマーの研究開発が活発に進められています。ヒマ（トウモロコシ）の種子から採取される「ひまし油」は、以前から塗料や可塑剤として使用されてきましたが、近年、非可食バイオマスとして見直されています。ひまし油をクラッキングするとウンデシレン酸が得られ、アミノウンデカン酸に変換されてポリアミド11の原料となります。いっぽう、アルカリで熱処理するとセバシン酸、オクタノール、グリセリンに分解されます。セバシン酸はバイオ由来の化学品として、エステル化して可塑剤（約40%）、ポリアミド610の原料（20%）、ポリエステルポリオールとしてウレタン原料（約20%）等に用いられます。今回、ひまし油由来のセバシン酸（伊藤製薬油(株)製）からバイオベースポリアミドを合成し、特性を評価しました。

【実験および結果】

1. バイオベースポリアミドの合成

ジアミン成分としては、メチレン鎖数が異なる1,6-ヘキサン(C6)、1,8-オクタン(C8)、1,10-デカンの各ジアミンを用い、3種類のポリアミド（其々 PA610、PA810、PA1010）をナイロン塩法により合成しました。装置は右の写真に示しました。

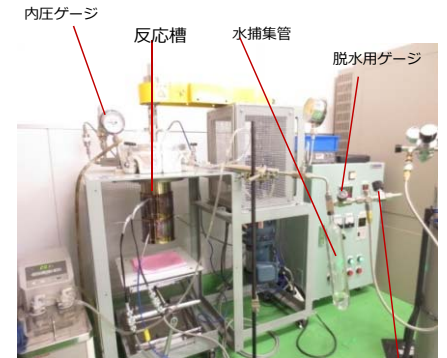


図1 ポリアミド合成装置

減圧、窒素加圧コック

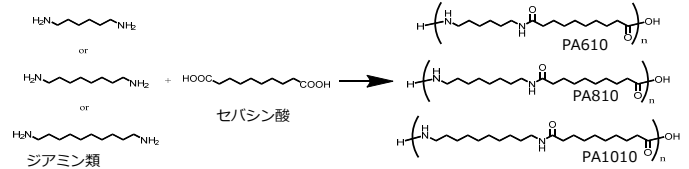


図2 セバシン酸を用いたポリアミドの合成スキーム

2. 特性評価

表1 各種ポリアミドの平均分子量及び融点

PA種	M _n ¹⁾	M _w ¹⁾	M _w /M _n ¹⁾	T _m (°C) ²⁾
PA610	23,000	37,200	1.62	225
PA810	22,600	43,200	1.91	209
PA1010	20,700	44,400	2.14	205
PA11 ³⁾	13,500	21,400	1.59	192

1) GPC分析：溶離液;HFIP(添加剤 5mmol/L トリフルオロ酢酸ナトリウム), カラム温度;40°C, 検出器;RI, 標準物質;PEO, カラム; Shodex GPC LF-404×2
 2) DSC測定：温度範囲;20°C~300°C, 昇温速度;10°C/min, 装置;パーキンエルマー社製Diamond DSC
 3) 比較品 (アルケマ社製 Rilsan PA11)

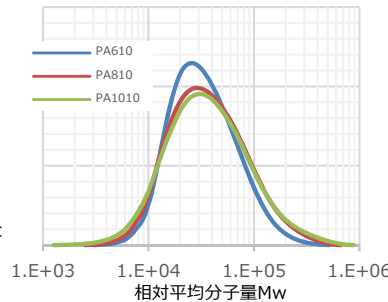


図3 GPCクロマトグラム(Mw分布)

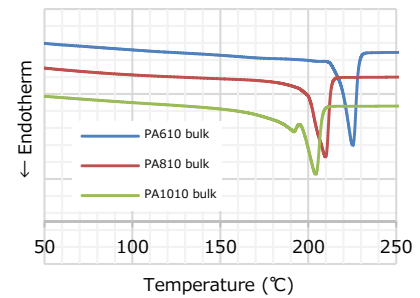


図4 DSCチャート

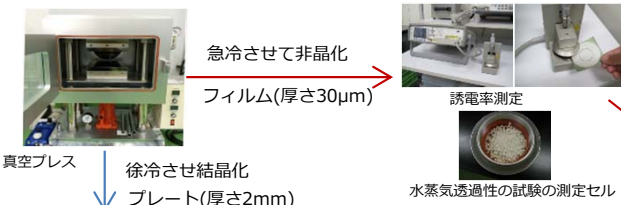


表3 結晶化PAの動的粘弾性 (E', E'' & E' peak)¹⁾

PA種	メチレン/ アミド炭素比	E' peak (°C)	E' (at 25°C) (GPa)	E' (at -40°C) (GPa)
PA610	7	32	1.75	2.35
PA810	8	27	1.63	2.74
PA1010	9	37	1.53	1.86
PA11 ²⁾	10	33	1.68	2.54

1) 測定温度; -50°C~200°C, 周波数; 1Hz(曲げモード), N2下, 昇温速度;4.0°C/min, 装置; 株式会社ハイテックサイエンス製EXSTAR DMS6100
 2) 比較品 (アルケマ社製 Rilsan PA11)

表4 結晶化PAの力学特性¹⁾

PA種	メチレン/ アミド炭素比	引張強さ (MPa)	引張弾性率 (MPa)	引張破壊ひずみ (%)
PA610	7	49.3	2390	4.2
PA810	8	49.7	1530	63
PA1010	9	47.4	2050	8.6
PA11 ²⁾	10	45.1	1430	44

1) 試験方法; JIS K7162準拠, 測定温度; 23°C, 試験速度; 2mm/min, 周波数; 1Hz
 2) 比較品 (アルケマ社製 Rilsan PA11)

表2 非晶PAフィルムの誘電特性およびガスバリア性

PA種	メチレン/ アミド炭素比	比誘電率 ¹⁾ ε	誘電正接 ¹⁾ tanδ	酸素透過係数 ²⁾ (mol·m/m ² ·s·Pa)	水蒸気透過係数 ³⁾ (mol·m/m ² ·s·Pa)
PA610	7	4.95	0.0651	1.86×10 ⁻¹⁷	92.7
PA810	8	4.39	0.0485	3.02×10 ⁻¹⁷	78.2
PA1010	9	4.30	0.0480	6.63×10 ⁻¹⁷	70.7
PA11 ³⁾	10	4.41	0.0549	5.97×10 ⁻¹⁷	66.8

1) 測定方法; LCRメータによる自動平衡ブリッジ法(JIS C6481準拠), 測定温度; 23°C, 周波数; 1MHz, 装置; アジレント・テクノロジー社製プレジジョンLCRメータ E4980A
 2) 測定方法; 差圧法(JIS K7126-1準拠), 測定温度; 25°C, 試験差圧; 1atm, 検出器; ガスクロ(TCD)
 3) 比較品 (アルケマ社製 Rilsan PA11)

まとめ

- ・ ひまし油由来のセバシン酸ならびに炭素数が6から10の脂肪族ジアミンを用いて、常法（ナイロン塩法）に従いMw 40,000前後のバイオポリアミドPA610、PA810及びPA1010を合成しました。
- ・ 脂肪族ポリアミドの物性を定量的に比較する場合、骨格中のメチレン炭素数とアミド炭素数の比率が目安となります（比が小さいとアミド基濃度が高い）¹⁾。PA610は、この比が7と最も低く、PA810やPA1010に比べて融点及び引張弾性率が高くなる傾向を示しました。
- ・ 非晶フィルムの誘電特性やガスバリア性についても、アミド基濃度が高いほど比誘電率や誘電正接、水蒸気透過性は高くなり、逆に、酸素透過性は水素結合の影響を受けて低くなる傾向（酸素バリア性が高まる）がみられました。

【参考文献】 1) 宮保 淳; 工業材料, Vol.61(3), p.44 (2013)