

## ■ 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。

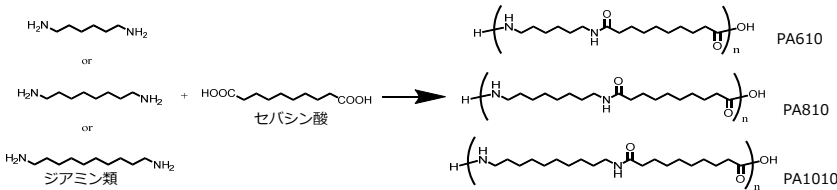


図1 セバシン酸を用いたポリアミドの合成スキーム

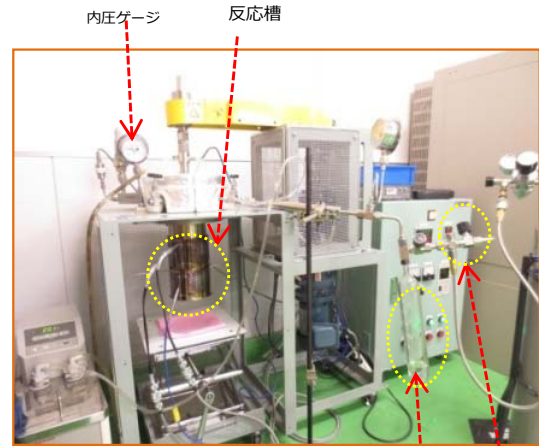


図2 ポリアミド合成装置

### 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。

### 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 <sub>n</sub> <sup>1)</sup>	M <sub>w</sub> <sup>1)</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>1)</sup>	T <sub>m</sub> (°C) <sup>2)</sup>
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 <sup>3)</sup>	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)

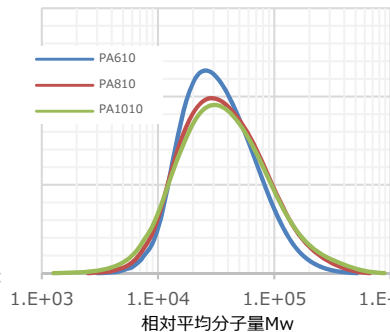


図3 GPCクロマトグラム(Mw分布)

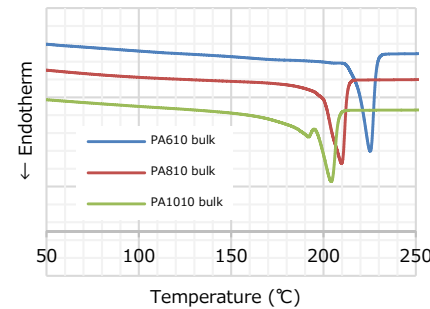


図4 DSCチャート

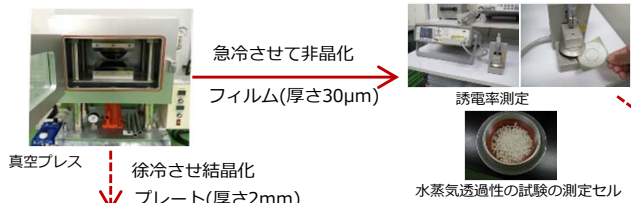


表3 結晶化PAの動的粘弾性 (E', E'' & E' peak)<sup>1)</sup>

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 <sup>2)</sup>	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<sup>1)</sup>

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 <sup>2)</sup>	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 <sup>1)</sup> ε	誘電正接 <sup>1)</sup> tanδ	酸素透過係数 <sup>2)</sup> (mol·m/m <sup>2</sup> ·s·Pa)	水蒸気透過係数 <sup>3)</sup> (mol·m/m <sup>2</sup> ·s·Pa)
PA610	7	4.95	0.0651	1.86×10 <sup>-17</sup>	92.7
PA810	8	4.39	0.0485	3.02×10 <sup>-17</sup>	78.2
PA1010	9	4.30	0.0480	6.63×10 <sup>-17</sup>	70.7
PA11 <sup>3)</sup>	10	4.41	0.0549	5.97×10 <sup>-17</sup>	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基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）。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)