ヒマシ油から作るポリアミド

Polyamide Derived from Castor Oil

安田 真穂・宮保 淳

1. はじめに

近年、環境意識の高まりから化石資源を節約して地球温暖化ガスの発生を抑制する試みが各方面で行われている。高分子素材分野も例外ではなく、各種の低環境負荷素材が提案されている。この中でもポリ乳酸(PLA)は機械的強度が比較的優れていることから、多くのメーカーが新規用途開発を展開している。その一方、PLA が抱える欠点(耐熱性、耐衝撃性、加水分解性など)をいわゆる ABC 技術 (Alloy, Blend, Composite)により改善し、構造材料や耐久材料として使用する試みも積極的に検討されている。

一方、アルケマ社が50年以上にわたって製造・販売しているポリアミド 11 (PA11、製品名 Rilsan® B)は、ヒマシ油を原料とした、“炭素成分が100% 植物由来である機能性プラスチック”であり、過去20年以上燃料チューブやトラックのエアブレイキチューブ等の自動車用途を中心に様々な分野で使用されてきた。近年、それら機能面重視で採用されてきた用途に加え、非可食の植物由来プラスチックとしての注目が高まり、製品化されるケースも増えてきている。本稿では、これまであまり注目されてこなかった PA11 の植物由来機能性プラスチックとしての側面とともに、アルケマ社が進めている、PA11 成分を核としたヒマシ油由来プラスチックの材料開発戦略を紹介する。

2. PA11 とは

PA11 はヒマシ油から得られる 11-アミノウンデカン酸の縮重合によって得られる脂肪族 PA である。比較的長いメチレン鎖を有する PA であるため、他の PA に比べて融点が 185 度と低く、PA の特長(耐熱性や耐薬品性)とポリエチレンの特長(衝撃強度、寸法安定性等)を兼ね備えている。図 1 に PA11 の構造式を示す。

図 1 PA11 の構造式

MAHO YASUDA
京都テクニカルセンター マーケット
ディベロップメントリーダー
〒600-8815 京都市下京区中堂寺栗田町93
京都リサーチパーク SCB#3
Tel: 050-3419-5004
E-mail: Maho.yasuda@arkema.com

PA11 は商業的に安定入手可能な植物由来プラスチックである。生分解性プラスチックと植物由来プラスチックの中での位置付けは表 1 の通りである。PA11 には生分解性はない。しかしながら、ポリ乳酸と同様に植物を原料としたポリマーであることから、カーボンニュートラル¹⁾の点で石油由来のポリマーと比較して環境負荷が少ない樹脂といえる。

表 1 PA11 の生分解性と植物由来性の位置付け

	生分解性 あり	生分解性 なし
植物由来	ポリ乳酸など	ポリアミド 11
化石原料由来	脂肪族 ポリエステルなど	汎用樹脂 (PP,PE,PS など)

PA11 の歴史は古く、W. Carothers が PA66 を発見したわずか7年後の1938年に Organico 社の J. Zeltner と M. Genas が開発に着手している。その後、1944 年にはパイロットプラントが作られ、1955 年には商業生産が開始された。以来50年間にわたって自動車産業、一般産業、スポーツなど様々な用途で使用されてきたが、2000 年ごろから植物由来プラスチックとしての PA11 への注目が集まり始め、製品化されるようになった。このように50年以上、その性能を評価されて使用されていたものの、植物由来プラスチックとして認識された時期はポリ乳酸と比較して遅いといえる。このように PA11 は、現在市場で用いられている、あるいは評価されている他の植物由来プラスチックとは異なり、まずエンジニアリングプラスチックとしての地位が確立された後に植物由来であることが注目され、全く新しい市場を形成しつつあるという特徴を有している。

3. 原料としてのヒマシ油

ヒマ(トウゴマ、学名 Ricinus communis L.)はアフリカ原産で、熱帯および亜熱帯地方では多年生、温帯地方では

ATSUMI MIYABO
アルケマ株式会社 京都テクニカルセン
ター

1年生のトウダイグサ科に属する植物である。ヒマの種子は「ヒマシ」と呼ばれ、ヒマシ油の原料となる。半野生かあるいは副作物的栽培が多く、組織的な栽培は多くない。

ヒマシ(種子)の代表的生産地はインドと中国で、現在インドが世界最大の生産国となっている。2007年から2008年にかけての生産量は、インドが約91万トン、中国が約18万トン、ブラジルが約8万トンであり、全世界で約128万トンである。ひまし油は油脂としては粘度、比重ともに最大クラスであるのに加え、広い温度領域で高い流動性を保つため、各種工業用の原料としての用途は多い。

ヒマの成熟した“さく果”の中にあるヒマシは、繊維質が多い殻皮と、油とタンパク質を含む核または内胚乳と呼ばれる部分とに容易に分けることができ、含油分は47～51%である。この油の中に約90%のリシノール酸トリグリセリドが含まれており、これがPA11のモノマー(11-アミノウンデカン酸)の原料となる。図2に概要をまとめた。

ヒマシ油はそれ単独で用いられる用途だけではなく、化学変換されることによってさらに多くの用途が生まれる。例えば、リシノール酸骨格で脱水反応が起こると共役二重結合を持つ脱水ひまし油が得られるが、この乾性油は塗料・印刷インキには不可欠の原料である。一方、ヒマシ油のリシノール酸骨格にはヒドロキシル基が存在することから、ヒマシ油をポリオール源として用いたウレタンフォームおよびウレタン塗料の需要が増えている。

4. ヒマシ油から PA11 の合成

PA11のモノマーである11-アミノウンデカン酸は、リシノール酸骨格を持つヒマシ油を改質することによって得られる。鍵となる反応は炭素数が18であるリシノール酸骨格を熱により炭素数11の物質と炭素数7の物質に分解する反応であるが、この際、リシノール酸骨格に存在するヒドロキシル基と二重結合が極めて重要な役割を果たす。図3にヒマシ油から11-アミノウンデカン酸への合成ステップを示す。

まず、ヒマシ油(リシノール酸トリグリセリド)をメタノールでエステル交換してリシノール酸メチルにする。このときに副産物としてグリセリンが発生する(ステップ①)。このリシノール酸メチルをクラッキング(加熱分解)することによって、ヘプチルアルデヒドとウンデシレン酸メチルができる(ステップ②)。これを加水分解すると、ウンデシレン酸とメタノールが得られ、メタノールは第一段階に再利用する(ステップ③)。次のステップでは、臭化水素を付加した後に(ステップ④)アンモニアで求核置換反応し、11-アミノウンデカン酸を得る(ステップ⑤)。これがPA11のモノマーである。

このようにして得られた11-アミノウンデカン酸を重縮合することによりPA11が得られる(図4)。11-アミノウンデカン酸は固相・無触媒で加熱するだけでも重合するが、工業的には触媒の存在下で重合が行われ、用途に応じた分

図2 ヒマからヒマシ油までの過程

図3 ヒマシ油から11-アミノウンデカン酸の合成ステップ

子量を持つポリマーが合成される。現在、アルケマ社はフランス・ノルマンディーのセルキニ工場、アメリカ・ペンシルベニア州のバズボロ工場、および中国・江蘇省の常熟工場の3箇所でPA11を生産しているが、商業規模で生産を行っているのは世界でアルケマ社のみである。単独生産の理由の一つとして、ヒマシ油から得られるリシノール酸骨格(炭素数18)を熱分解して11-アミノウンデカン酸(炭素数11)と副生成物(炭素数7)を得る量産技術、副生成物およびその誘導体の市場を共に有しているのがアルケマ社のみであることが挙げられる。

5. PA11の特長と物性

PA11の特性をよりよく理解するために、PA11のニートレジンとPA11コンパウンドの物性を表2に、耐加水分解性を図5にまとめた。PA11は複合化で様々な特性を付与することが可能なこと、また加水分解性に優れていることがわかる。また、表には記載されていないが劣化燃料を含む多くの化学薬品に対して耐性があり、PA11が燃料周りの押出成形材料に多く使用されているのはこのためである。比重は約1.02であり、ポリオレフィンと汎用のPA66等の中間に位置している。耐衝撃性は特に優れており、特に低温においても優れた耐衝撃性を示す。加工性については、ほとんど全ての成形加工が可能であり、アルケマでは、ペレットでは射出成形用、押出成形用の無可塑および可塑化グレード、ガラス繊維強化グレード、難燃グレード等を

図5 PA11の加水分解におけるアレニウスプロット

を全世界で市販している。また、PA11の粉体塗装(流動浸漬、静電塗装)グレード、Rilsan® Fine Powder(リルサンファインパウダー)では、植物由来プラスチック+脱溶剤のアプローチから技術開発を行っている。粉体塗装の際には、被膜対象となる金属の表面に溶剤系のプライマー処理を施す必要があるが、新規グレードではこのステップを省略することが可能となり、脱溶剤と生産効率の向上を同時に達成することが可能になった。

6. PA11のエコプロファイル

エコプロファイル評価とは、ある製品が環境に及ぼす影響度を明らかにする手法であり、原料の抽出から製品に至るまでの全ての段階、つまりPA11の場合は“ヒマの栽培

図2 PA11の重合プロセス

表2 PA11およびその複合製品の代表物性値

	単位	PA11 ^{*1} BESNOTL	柔軟アロイ	強化PA11	強化難燃
密度		1.02	1.03	1.68	1.3
吸水率 (23°C50RH%)	%	0.9	0.4	-	
引張強度	MPa	58	43	167	135
引張伸び	%	>250	>200	3	3
曲げ弾性率	MPa	1000	200	15000	7200
シャルピー衝撃強度 ノッチつき (23°C)	kJ/m2	13	非破壊	24	8.5-13
シャルピー衝撃強度 ノッチつき (-30°C)	kJ/m2	15	5	-	7-10
荷重たわみ温度 高荷重	°C	53	約40	181	177
難燃性	UL94	HB	HB相当	HB相当	V0 (0.8mm)

図6 樹脂1 dm³の生産から排出されるCO₂量と地球温暖化係数(GWP)(相対値)

からポリマーまで”を対象としており、いわゆる“揺りかごから墓場まで”を扱う「ライフサイクルアセスメント」(LCA)とは異なる。エコプロファイルの4つの段階とその方法については、国際規格であるISO 14040～14043によって次のように定められている。

- (1) 調査の対象となるシステムの規定
- (2) インベントリー(システムに投入するエネルギーと原料、およびシステムから排出される固体状、液体状、および気体状の廃棄物についての詳細)
- (3) これらの投入物と排出物が環境に及ぼす潜在的な影響の評価
- (4) インベントリーの分析結果の解釈および影響評価

アルケマ社ではPA11の定量的環境負荷の測定を行うため、エコプロファイルを評価した。エコプロファイルにおける、インベントリーおよび環境への影響の評価(ステップ(2)および(3))については、Boustead Consulting社のデータベースおよびソフトウェアを用いて行われた。同社は、ライフサイクルアセスメントとエコプロファイルの分野で35年以上の経験を有しており、公的インベントリーデー

タの作成業者としては最大である。また、同社は欧州プラスチック製造連盟に対して主要なプラスチックのエコプロファイルを計算し、PlasticsEuropeのホームページ²⁾で公開している。今回アルケマ社では、主要なプラスチックに対して用いられているのと全く同じ手法をPA11に対して適用して環境負荷の評価を行い、樹脂1 dm³の生産から排出されるCO₂量と地球温暖化係数を計算した。その結果を図6に示す。排出されるCO₂量と地球温暖化係数について見ると、100年という評価対象期間で見た場合、PA11に対する地球温暖化係数は、他のPAや汎用エンジニアリングプラスチックと比較しても低い数値であることがわかる。以上の結果から、PA11は他のエンジニアリングプラスチックと比較して環境負荷の少ない樹脂であることが分かる。

また、これらの材料としての負荷の少なさに加え、他のエンジニアリングプラスチックに比して成形加工温度が低く、高速成形が可能であることから、加工時の環境負荷も少なくなると考えている。

図7 アルケマ社の植物由来プラスチック製品群－アルケマリニューアブルズ

表3 アルケマ社の植物由来プラスチック製品群－アルケマリニューアブルズニートレジンの物性

樹脂種	PA11	芳香族PA	エラストマー	エラストマー	非結晶PA
商品名	Rilsan® BMN	Rilsan® HT	Pebax® Rnew 63R53	Pebax® Rnew 35R55	Rilsan® Clear Rnew
融点(°C)	188	260	180	143	—
ガラス転移点(°C)	40	90-100	約20	<0	135
密度	1	1	1	1	1
曲げ弾性率(MPa)	1,000	1,800	245	30*	1,530
引張破断伸び(%)	300	10-140	>450	>800	>150
シャルピーノッチ付衝撃強度 23°C(kJ/m ²)	9	—	No break	No break	11
シャルピーノッチ付衝撃強度 -30°C(kJ/m ²)	8	—	No break	No break	10
ショアD硬度 (15s)	70-72	—	62	30	81
全光線透過率 (560nm、2mm) (%)					92
成形温度 (シリンダ/金型)(°C)	200-280/60	290-320/90	200-280/60	180-240/10-30	240-300/20-80
植物度 (%)	100	約70	77-81	>96	53-55

*引張弾性率

7. PA11 を核とした植物由来プラスチックの材料設計

アルケマ社ではPA11のみならず、11-アミノウンデカン酸を始めとするヒマシ油由来物質をベースとした植物由来プラスチックの積極的な研究開発を行い、図7に示したArkema Renewables(アルケマリニューアブルズ)のラベルを用いたプロダクトポートフォリオの強化を行っている。表3にPA11のモノマーである11-アミノウンデカン酸をモノマーとして用いた製品群のベース樹脂の物性をまとめた。

以下に各々のベースレジンの特性を記載する。

〈エラストマー(Pebax® Rnew)〉

PA系エラストマー(ポリエーテルブロックアミド)であるPebax®(ペバックス)には現在ハードセグメントとして石油由来のPA12が主として用いられている。そこで、植物由来成分であるPA11をハードセグメントに用いた新製品をPebax® Rnew(ペバックスアールニュー)として2007年10月に上市した。ハードセグメントをPA11にすることにより、植物由来成分を導入することが可能になっただけでなく、耐衝撃性の向上にも寄与している。

また、Pebax® Rnewのソフトセグメントは石油由来であるため、柔軟銘柄ほど植物度が低くなってしまうという欠点があったが、2009年にソフトセグメントにも植物由来の成分を使用した100%植物由来の炭素から構成されるPebax® Rnew100も開発し³⁾、現在、用途開発中である。

〈ランダム共重合PA(Platamid® Rnew)〉

衣料や自動車内装用途向けのランダム共重合PAであるPlatamid®(プラタミド)に新規植物由来物質と11-アミノウンデカン酸をモノマーとして用い、100%植物由来の炭素から構成されるPlatamid® Rnew(プラタミドアールニュー)を開発した。現在、ホットメルト用途の開発を行っている。

〈高耐熱PA(Rilsan® HT)〉

高い耐熱性を付与するために芳香族成分をモノマーとして加えた、Rilsan® HTを2009年2月に上市した。Rilsan® HTは、融点260度と、高耐熱性でありながら、柔軟性と

軽量性にも優れた初の植物由来芳香族PAであり、主として高耐熱性が必要とされる金属部品の代替がターゲットである。

〈非晶PA(Rilsan® Clear Rnew)〉

2008年には非晶PAとしてRilsan® Clear Rnew(リルサシクリアアールニュー)を開発した。植物由来PAとしてはじめて、透明性(意匠性)とともに低環境負荷を訴求することが可能になった。着色性等の意匠性が非常に高く、収縮率も市場で筐体等に使用されているPCやABSに匹敵する低さであるため、寸法精度の要求が高い用途に適している。

8. 用途展開

前述のような活発な材料開発とユーザーによる積極的な用途開発が功を奏し、実際に採用に至るケースも着実に増えてきている。電気・電子分野では2006年12月に富士通(株)と(株)富士通研究所がPA11をパソコン(FMV-BIBLOシリーズ)のコネクタカバーに採用することを発表した⁴⁾。PA11が柔軟性と繰り返しの耐屈曲性に優れていることが採用の決め手となった。また、2008年2月にはソニー(株)がPA11をデジタルカメラのボディーキャップに採用した^{5,6)}のに引き続き、2009年には、欧州向けの有機ELの端子カバーにPA11が、リモコンの一部にPA11とABSのアロイが採用となった。ボディーキャップ用途では、植物由来であるというだけではなく、PA11を用いることによってパーツへの傷つきが低減された。

産業用途向けにはヘラマントイトン(株)が結束バンドにPA11を採用し、環境配慮製品(エコシリーズ)として2008年から市場展開している⁷⁾。植物由来プラスチックであることだけではなく、従来用いられているPA66(石油由来)と比較して柔軟性、耐衝撃性が高く、低吸水性で、自動車用途で特に要求される耐塩化カルシウム性にも優れていることが採用の決め手となった。

繊維用途では、ユニチカファイバー(株)(現ユニチカ(株)およびユニチカトレーディング(株))が2008年6月にPA11繊維(製品名キャストロン®)の製品化に成功した⁸⁾。自動車

用途、スポーツ・レジャー用途だけでなく、産業用途にも積極的な用途開発を行っている。スポーツ分野では、Pebax® Rnew(エラストマー)を採用する動きが広がっている。2008年11月にはミズノ(株)が全世界で発売する高機能ランニングシューズ4機種にPebax® Rnewを採用開始し、現在も継続して使用中である。一方、軽量化と低温衝撃性が必須となるスキーブーツでも採用が進んでいる。ATOMIC社(RENUシリーズ⁸⁾)とSCARPA社(Eco range)が2009年最新モデルにPebax® Rnewを使用している(図8)。

図8 SCARPA社 Eco range

自動車分野では、前述したようにRilsan® B(PA11)は、その極めて高い耐燃料油特性を背景とした燃料部品用途があるが、更なる用途を開拓するため、新製品のRilsan® HTの押出部品用途、Pebax® RnewやPlatamid® Rnewの採用検討を行っている。

このように、11-アミノウンデカン酸を核としたヒマシ油由来エンジニアリングプラスチックの採用は着実に広がっており、植物由来機能性プラスチックとしての市場が確実に形成されつつある。

9. おわりに

当社は、大量に生産し大量に消費される汎用ポリマーでなく、耐熱性、耐衝撃性、耐薬品性などを活かした、植物由来機能性プラスチックによる高機能製品の生産を目指す。具体的には、柔軟性が必要な部品、耐熱・耐薬品性が必要な各種機能パーツといった、これまで植物由来の材料を使用することが困難とされていた分野での、高い植物比率が必要とされる用途がターゲットとなろう。新製品の開発により、透明性等の意匠性を加えることも可能となり、高耐熱性の植物由来プラスチックの製品の設計も可能になった。また、日本の電気・電子メーカーや自動車メーカーは、相次いで植物由来プラスチックを用いた部材を発表しているが、高機能部品に植物由来プラスチックの使用が可能となれば、その市場は飛躍的に拡大する可能性がある。電気・電子産業、自動車産業共に日本を始めとするアジア地域は世界をリードする立場にあることから、アジア発の新規用

途が世界に広がる可能性を秘めているといえよう。

アルケマ社はPA11およびヒマシ油由来物質をベースとした植物由来プラスチックを“植物由来エンジニアリングプラスチック”として他の植物由来プラスチックでは達成困難な分野に市場を広げていきたいと考えている。今後新しい用途に積極的に採用されるようになり、それによりさらに植物由来プラスチック全体の使用が促されるシナジー効果を期待したい。このためには、植物由来プラスチックを用いて新しい用途を開発したいと考えているユーザーとの緊密な連携が不可欠である。PA11およびヒマシ油由来物質をベースとした植物由来プラスチックにご興味のある方は是非弊社にコンタクトして頂きたいと願っている。

引用文献

- 1) 植物により固定化された二酸化炭素が、植物→プラスチック→製品→焼却・コンポスト・埋立のサイクルで一定量循環し、二酸化炭素を増加させないという考え方で、地球温暖化という観点から有効な手段とされている。
- 2) Plastic Europe Association “Eco-profiles of the European Plastics Industry” Plastic Europe Association : <http://lca.plasticseurope.org/index.htm> (参照 2010-2-15).
- 3) Arkema Press release “Pebax® Rnew100, high performance 100% bio-sourced thermoplastic elastomers 2009-10-5.” http://www.arkema.com/sites/group/en/press/pr_detail.page?p_filepath=/templatedata/Content/Press_Release/data/en/2009/091005_pebax_rnew100_high_performance_100_bio_sourced_thermoplastic_elastomers.xml (参照 2010-2-15).
- 4) 富士通株式会社・富士通研究所. “PRESS RELEASE (環境) ひまし油を原料とした植物性プラスチックを開発”. 2006-12-7. <http://pr.fujitsu.com/jp/news/2006/12/7.html> (参照 2010-2-15).
- 5) ソニー株式会社. “プレスリリース” ソニー製品情報. 2008-2-1. <http://www.sony.jp/CorporateCruise/Press/200802/08-0201/> (参照 2010-2-15).
- 6) 藤平裕子、稲垣靖史、野口 勉: マテリアルライフ学会誌, 21, [3], 131 (2009).
- 7) ヘラマンタイトン株式会社. “ヘラマンタイトンのエコシリーズ” <http://www.hellermannntyton.co.jp/solution/eco.html> (参照 2010-2-15).
- 8) ユニチカ株式会社. “'09-'10年秋冬 ユニチカ・アクティブスポーツウェア素材の販売展開について” ニュースリリース [製品・事業・サービス] 繊維事業. 2008-6-25. <http://www.unitika.co.jp/news/news-data/fiber-00178.html> (参照 2010-2-15).