

親水化剤

「シヨ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステル」の開発

近年、フィルムや塗料などの分野で、防曇性や帯電防止性、防汚性といった機能を付与することが求められている。これらの機能を付与するためには、基材へ親水性を付与することが必要となる。ここでいう基材とは、例えば農業用フィルムや建材外壁といった、親水性の付与が必要となる材料である。要求される機能の高度化、用いられる基材の多様化により、より高い親水性をより高い耐久性で、幅広い材料に対し付与することが求められている。当社は、シヨ糖脂肪酸エステルで培ったシヨ糖加工技術と、基幹技術である界面活性剤の合成技術を組み合わせることで、シヨ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルを開発した。この素材が樹脂などの基材に対して高い親水性を与える優れた親水化剤として機能することを見出した。本稿では、フィルムや塗料向けの親水化剤として開発した、シヨ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルの技術について述べる。

1. 高い親水性、汎用性、長期耐久性が求められる親水化剤

樹脂などの基材に求められる機能として、防曇性、帯電防止性、防汚性がある。一般的に、基材表面を親水化することで、これらの機能を発現することが可能となる。各機能について簡単に述べる。

1.1 防曇性

一般的に、疎水性となる樹脂などの基材表面へ水分が接触し細かな水滴を形成することで、光が散乱し曇りが発生する。基材表面を親水性にすることで、水の濡れ性を向上し水滴の形成を抑制することで基材の曇りを防ぐ。

1.2 帯電防止性

樹脂は通常電気を通さない絶縁材料であり、静電気により容易に帯電する。静電気による帯電は、ほこりなどの汚れの付着や電子機器の破損などの原因となる。基材表面を親水性にすることで、空気中の水分を基材表面近傍へ呼び込み、薄い導電層を形成し、発生した電荷を即座に減衰する。

1.3 防汚性

一般的に汚れ成分は疎水性であることが多いことから、基材表面が疎水性であった場合、汚れ成分は剥がれにくくなる。例えば、外壁の塗料などの基材表面を親水性にすることで、汚れ成分が基材へ接触した

後、雨などの水と接触することで汚れ成分と親水化した表面の間に水が入り込み、汚れが落ちやすくなることで防汚性が発現する(図1)。

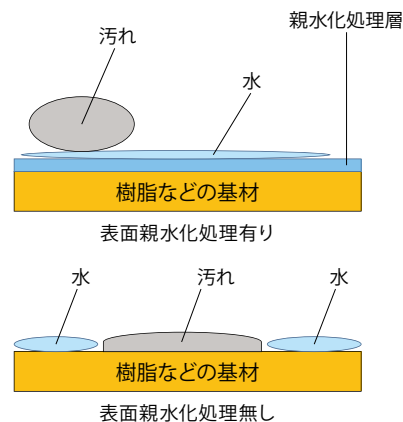


図1 基材表面の親水化による防汚性効果の発現機構

このように、基材の表面へ親水性を付与する剤は一般的に親水化剤と呼ばれ、要求される機能は多岐に渡る。これらの各機能に共通して、対象用途における要求の高度化から、近年高い親水性を付与し、より長い期間基材へ親水性を付与可能な親水化剤が求められている。また、基材自体も、耐熱性、機械的強度に優れたエンジニアリングプラスチックの台頭など多様化が進んでいることから、さまざまな基材に対し使用可能な汎用性も親水化剤に求められる要素となっている。

2. 親水化剤の種類

基材へ親水性を付与する親水化剤は、分子量や化学組成により大きく分けて3種類である。各親水化剤についてその特徴を簡単に述べる。

2.1 有機系低分子型親水化剤

- ・樹脂への相溶性が良く、幅広い基材へ適用可能
- ・基材表面近傍への局在化(ブリードアウト)により、少量を内部添加することで基材表面の親水性効果を発現
- ・長期の親水性発現が困難

2.2 有機系高分子型親水化剤

- ・樹脂への相溶性が低く、基材への導入が困難
- ・基材表面近傍への局在化を起こさないことから、親水性発現には多量の内部添加が必要
- ・優れた耐久性

2.3 無機系コート型親水化剤

- ・一度のコート処理で、長期的に親水性を付与することが可能
- ・限られた基材のみ適用可能
- ・加工法は表面コート限定(内部添加は不可)

3. 開発品有機系低分子型親水化剤「シヨ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステル」

当社では、高い親水性を付与することが可能であり、かつ対象の基材に合わせ組成の最適化が可能な有機系低分子型親水化剤として「シヨ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステル」を新たに開発した。シヨ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルは黄色粘稠液体である(図2)。



図2 シヨ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルの外観

3.1 構造的特徴

本開発品は、シヨ糖およびアルキレンオキシド部位が親水性、末端の脂肪酸部位が疎水性を示す界面活性剤である(図3)。シヨ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルの構造的特徴は次のとおりである。

- ① シヨ糖骨格由来の高い親水性
- ② アルキレンオキシドの導入による、高い耐熱性
- ③ 脂肪酸の導入による、溶剤、樹脂への高い相溶性
- ④ 8つの水酸基による、化学組成の高い自由度

シヨ糖1分子中には水酸基が8つあり、化学修飾を行う場合モノ体(1置換)からオクタ体(8置換)まで幅広く合成を行うことが可能である。シヨ糖脂肪酸エステルに代表されるシヨ糖誘導体は、シヨ糖骨格に由来する高い親水性、安全性、加工の自由度を特徴とする。しかし、工業用材料としてこれを用いる場合には、シヨ糖を原料に用いていることから耐熱性が極めて低い。

そこで、当社は独自の技術を生かし、通常困難となるシヨ糖に対するアルキレンオキシド付加を行うことで、耐熱性を大きく向上させたシヨ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルを開発した。用いる処方にもよるが、シヨ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルは約200℃の温度下での加工が可能である。また、アルキレンオキシドや脂肪酸を導入することで、溶剤、樹脂に対し高い相溶性を示し、幅広い処方への適用が可能である。

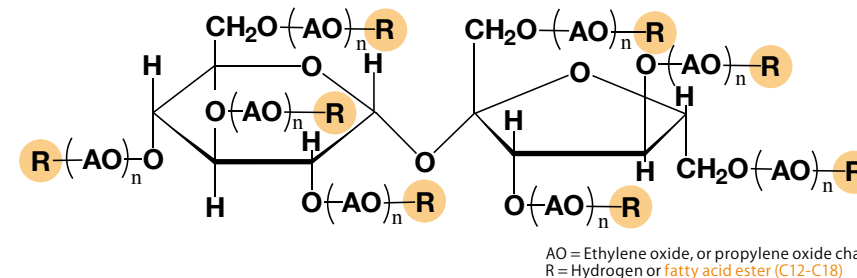


図3 シヨ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルの化学構造

3.2 親水性、帯電防止性評価

ショ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステル、および有機系低分子型親水化剤として一般的に使用されるソルビタンモノステアレートを用いて、樹脂フィルムへ各親水化剤を内部添加した際のフィルム表面の親水性、および帯電防止性について測定を行った。フィルム表面の親水性については、水滴接触角により測定を行った。表面の親水性が高い程、水滴が濡れ広がり、水滴のフィルムとの接触角は小さくなる。帯電防止性に関しては、フィルムの表面固有抵抗値を測定した。帯電防止性能が高い程、表面固有抵抗値は小さな値を取る。

表1 EVAフィルムの水滴接触角および表面固有抵抗値測定結果

親水化剤	水滴接触角 [°]	表面固有抵抗値 [Ω]
無し (ブランク)	90	7.5×10^{15}
ソルビタンモノステアレート	34	3.0×10^{12}
ショ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステル	9	6.1×10^{11}

測定条件
 ・対象樹脂：エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)
 ・親水化剤添加量：1phr
 ・フィルム作成方法：キャスト法



図4 ショ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルを内部添加したEVAフィルムの水滴接触角測定画像

表1のとおり、ショ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルを内部添加したフィルム表面は、非常に高い親水性を示した (図4)。また、同試験を親水化剤内部添加無し (ブランク) のフィルム、およびソルビタンモノステアレートを内部添加したフィルムに対し行っ

た結果、ショ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルを内部添加したフィルムが最も高い親水性を示した。帯電防止性能を表す表面固有抵抗値に関しても、ソルビタンモノステアレートが $3.0 \times 10^{12} \Omega$ に対し、ショ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルを添加したフィルムは $6.1 \times 10^{11} \Omega$ と1桁低い値を示した。

これらの結果から、ショ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルは一般的に用いられる有機系低分子型親水化剤と比較して、高い親水性を基材に対し付与可能であることが分かる。

3.3 耐久性試験

冒頭で述べたとおり、親水化剤に対しては、高い親水性の付与と共に、長期に渡る耐久性が要求されている。実際の親水化剤の耐久年数に関しては、用いる基材、親水化剤の添加方法、添加量、使用する環境などにより大きく異なる。そのため一概に議論はできないが、処方の一例としてショ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルを内部添加したフィルムに対し、一度表面へブリードアウトした親水化剤を除去した後の表面の親水性回復効果について確認を行った。

表面へブリードアウトした親水化剤の除去方法として、以下2点の試験を行った。

- 試験① フィルム表面を、アセトンを含浸させたウェスにて拭き取りを行う。
- 試験② フィルムを一晩水槽中へ浸し、翌日引き上げ乾燥を行う。

これらの処理を実施した後、再度フィルム表面の接触角測定を実施した。結果を表2に示す。

表2 親水化剤を添加したフィルムの水滴接触角測定結果

フィルム処理条件	水滴接触角 [°]
親水化剤除去処理無し	9
試験① フィルム表面をアセトンにて拭き取り後測定	13
試験② フィルムを一晩水槽に浸した後測定	15

測定条件
 ・対象樹脂：エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)
 ・親水化剤：ショ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステル
 ・親水化剤添加量：1phr
 ・フィルム作成方法：キャスト法

表3 ショ糖、ショ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルの各溶媒に対する溶解性

親水化剤	トルエン	酢酸エチル	PGMEA	MEK	シクロヘキサノン	IPA	メタノール	DMSO	水
ショ糖	×	×	×	×	×	×	×	○	○
ショ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステル	○	△	△	○	○	○	○	○	△

※○=透明溶解、△=白濁分散、×=不溶 (10w/w%)
 ※PGMEA: 1-Methoxy-2-propyl acetate
 ※MEK: Methyl ethyl ketone
 ※IPA: Isopropyl alcohol
 ※DMSO: Dimethyl sulfoxide

結果として、フィルム表面をアセトンによる拭き取り、もしくはフィルムを水槽に浸すことでフィルムの表面の親水化剤を除去しても、親水化剤の回復、すなわち再ブリードアウトにより高い親水性が保持されることが分かった。

添加する親水化剤と基材樹脂との相溶性、基材表面へのブリードアウト性は、それぞれの化学構造、および溶解度パラメーター (Solubility Parameter, SP値) に大きく影響を受ける。樹脂と親水化剤のSP値が近すぎる場合、両者が非常に良く相溶することから樹脂表面へのブリードアウトは生じにくくなる。一方、樹脂と親水化剤のSP値が離れすぎると、両者を上手く混合することができなくなる。樹脂に対して適したSP値の親水化剤を選択することで、樹脂との相溶性、および表面ブリードアウト速度を調節し、良好な表面親水性、および長期耐久性を発現することが可能となる。ショ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルは、ショ糖由来の8つの水酸基により化学組成の高い自由度を有する。そのため、対象となる樹脂に対し適したSP値とするための細かな化学組成の調整を行い、さまざまな樹脂に対する親水化剤構造を提案することが可能である。

3.4 溶剤溶解性

ショ糖、およびショ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルの各溶剤に対する溶解性を表3に示す。

ショ糖は極めて高い親水性を有するものの、その極性の高さから溶媒溶解性に乏しく、DMSOや水といった限られた溶媒にしか溶解しない。この溶媒溶解性の乏しさが、工業材料へショ糖系の材料が広く適用されない一因であった。一方、ショ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルは、ショ糖骨格へアルキレンオキシド、および脂肪酸を導入することで、各種有機溶媒へ

の溶解性を大きく向上させている。トルエンやMEK、IPAといった溶剤塗料へ広く用いられる有機溶媒に対し、良好な溶解性を示す。

4. おわりに

ショ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルは高い親水性を基材へ付与できる優れた親水化剤である。樹脂への内部添加や、溶剤系・水系の塗料中へ配合することで、その効果を発揮する。高い親水性を有し、かつ多官能という特徴を持つショ糖を原料として用い、当社独自の技術でアルキレンオキシド、脂肪酸を導入することで溶剤や樹脂との相溶性を与え、幅広い用途へ適用可能な材料とした。

今後は、さまざまな基材に対し適したショ糖-アルキレンオキシド-脂肪酸エステルの組成を見出し、市場からの要求へ応え本技術を展開していく。



斉藤 大輔 さいとう だいすけ
 機能化学品開発研究部
 合成第一グループ
 主任研究員