

シヨ糖誘導体の基礎物性と応用

これまで人類は石油を原料とし多種多様の物質を合成、分離することで生活物資を生産し、現代社会を支えてきた。しかし石油は将来の枯渇が予想されていること、さらに二酸化炭素排出により地球温暖化へ影響することから、石油に依存しない社会への転換が必要である。石油に代わる代表的な生物資源としてセルロース、デンプン、シヨ糖（砂糖）が挙げられる。中でもシヨ糖はセルロースやデンプンと比較して低分子量の環構造を持ち、1分子中に反応性の高い水酸基を多く有するため、誘導体化することでこれまでの石油原料由来の化合物にない性能が現れる。

1. 当社のシヨ糖誘導体

当社は1971年よりシヨ糖誘導体の一種であるシヨ糖脂肪酸エステル¹⁾の製造販売を開始している。シヨ糖脂肪酸エステルはシヨ糖を親水基、脂肪酸を疎水基とする非イオン界面活性剤である。水と油の乳化、難溶性物質の可溶化、起泡力などの性能を持つことから、国内外で加工食品や製菓、乳製品などに使用されている。また、食品のみならず医薬・化粧品にも展開されるなど、応用の幅が広がっている。

このようにシヨ糖誘導体はその構造に由来する多様な性能を生かして広く展開されており、一つの用途にとどまらない大きな可能性を感じる。

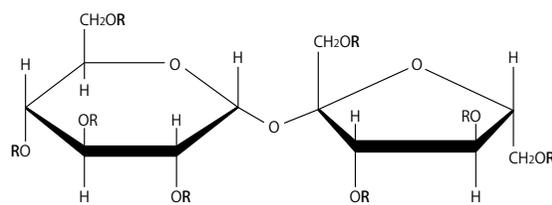
本稿では、シヨ糖誘導体の中から、安息香酸エステル、酢酸エステルの2種類について、基礎物性と樹脂添加剤や化粧品用途を想定した応用評価例について述べる。

2. シヨ糖安息香酸エステル、シヨ糖酢酸エステルの構造と基礎物性

2.1 構造

シヨ糖安息香酸エステル（以下SB）、シヨ糖酢酸エステル（以下SOA）は、植物由来であるシヨ糖を原料とし、1分子あたり8個ある水酸基を変性した疎水性のエステル化合物である。構造を図1に示す。SBとSOAはシヨ糖骨格に官能基が密集した、非常に特異的な分子構造といえる。常温域では固体であり、長期間保存しても構造変化のない安定した化合物である。

導入されるエステルは分布を持ち、エステル置換された量は平均置換度として表される。また、エステル種を選択することにより、さまざまなシヨ糖誘導体を



シヨ糖安息香酸エステル(SB) R = -CO-C₆H₄-OR
シヨ糖酢酸エステル(SOA) R = -CO-CH₃ OR

図1 シヨ糖安息香酸エステル、シヨ糖酢酸エステルの構造

合成することが可能であり、求められる性能に応じた幅広い製品設計を行うことができる。

2.2 基礎物性

2.2.1 溶媒への溶解性

各種溶媒への溶解性を表1に示す。水には溶解せず、アセトンやトルエン、クロロホルムのような塩素系溶媒など各種有機溶媒へは高濃度で溶解する。また、同じSBでも平均置換度が低いほど親水性溶媒への溶解性が向上し、平均置換度6のSBはエタノールだけでなく、エタノールと水の混合溶媒へも溶解する。このように平均置換度を制御することにより溶媒への溶解性を変化させることができる。

2.2.2 熱安定性

融点および熱分解温度を表2に示す。SB、SOAともに融点は約80℃、熱分解温度は200℃以上である。また、平均置換度7のSBは200℃以上の温度域でも一定時間良好な色相を保つことができる。耐熱性を必要とする樹脂材料への添加や加工温度の高いエンジニアリングプラスチック用添加剤へ応用できる可能性がある。

表1 各種溶媒に対する溶解性

シヨ糖誘導体 濃度	SB (平均置換度7)		SB (平均置換度6)		SOA (平均置換度8)	
	10wt%	50wt%	10wt%	50wt%	10wt%	50wt%
水	×	×	×	×	×	×
メタノール	△	△	○	○	○	○
エタノール	△	△	○	○	×	×
エタノール/水=90/10	×	×	○	○	×	×
アセトン	○	○	○	○	○	○
メチルエチルケトン	○	○	○	○	○	○
ジエチルエーテル	○	○	○	○	○	×
トルエン	○	○	○	○	○	○
塩化メチレン	○	○	○	○	○	○
クロロホルム	○	○	○	○	○	○

○: 溶解 △: 一部溶解 ×: 溶解しない

表2 融点と熱分解温度

項目	シヨ糖誘導体	SB (平均置換度7)	SB (平均置換度6)	SOA (平均置換度8)
融点(℃)		約80	約80	約80
熱分解温度(℃)		約280	約230	約230

表3 各種樹脂との相溶性(添加量10wt%)

樹脂	シヨ糖誘導体	SB (平均置換度7)	SB (平均置換度6)	SOA (平均置換度8)
ポリ塩化ビニル(PVC)		○	○	○
ポリスチレン(PS)		○	○	○
アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)		○	○	○
ポリメタクリル酸メチル(PMMA)		○	○	○
ポリカーボネート(PC)		○	○	○

○: 相溶 ×: 非相溶

2.2.3 樹脂との相溶性

各種樹脂との相溶性を表3に示す。ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリカーボネート(PC)など、多様な樹脂と相溶する。さらに樹脂の透明性を損ねることがないため、透明度が要求される光学フィルム、包装材料用途にも展開できる可能性がある。

このように、SB、SOAは、溶媒や樹脂との相性に優れていることから、さまざまな材料への展開が期待できる。次項では各種用途を想定した応用評価結果を示す。

3. 応用例

3.1 樹脂のガラス転移点制御

PCをはじめとするエンジニアリングプラスチックやPMMAなどのアクリル系樹脂は、優れた耐熱性、耐候性、機械特性を持つことから、自動車部品や電子部品など、幅広い分野で使われている。一般的にガラス転移点(Tg)は樹脂の機械特性に大きな影響を及ぼす。しかしながら、前述のような樹脂のTgは100℃前後を超えることが多く、用途や加工性を制限する一つの要因となっている。Tgを制御することができれば物性を改良でき、樹脂の使用分野をさらに広げることができる。なおかつ、熔融時の粘度低下により流動性が向

上し、樹脂成型加工性が上がるなどの効果が得られると予測できる。

表4に、樹脂へSB、SOAを所定量添加した際のTg低下を未添加の樹脂と比較して示す。PS、PMMAでは未添加と比較しTgが5~10℃低下し、特にPCでは20℃以上のTg低下がみられた。さらに、SBよりもSOAの方が低添加量で高い効果を示した。安息香酸エステルよりも酢酸エステルの方が柔軟な構造であり、効率的に可塑剤として働いていると推測する。

効果の高かったPCについて、SBおよびSOAを10wt%添加した際の常温での引張強度、引張弾性率を、未添加時からの変化率として表5に示した。SBを添加した場合は引張強度、引張弾性率ともに低下したが、SOAを添加した場合は値が若干ではあるが上昇した。

これらのことから、SBやSOAを樹脂に添加することで、樹脂の硬度調整、加工性の向上などの効果が得られることが分かった。

表4 各種樹脂に添加した際のガラス転移点(Tg)低下 (添加量20wt%、但し*は10wt%)

樹脂	シヨ糖誘導体	SB (平均置換度7)	SB (平均置換度6)	SOA (平均置換度8)
ポリカーボネート(PC)	◎	◎	◎*	◎*
ポリスチレン (PS)	△	△	○	○
ポリメタクリル酸メチル(PMMA)	△	△	○	○

未添加と比較した低下温度: ◎: 20℃以上 ○: 10~20℃ △: 10℃以下

表5 引張強度および引張弾性率 (PCに10wt%添加、未添加時と比較した変化率: %)

項目	シヨ糖誘導体	SB (平均置換度7)	SB (平均置換度6)	SOA (平均置換度8)
引張強度		-14	-9	3
引張弾性率		-22	-3	4

表6 透湿度変化率 (添加量10wt%、温度40℃、湿度90%、5時間静置、未添加時と比較した変化率: %)

樹脂	シヨ糖誘導体	SB (平均置換度7)	SB (平均置換度6)	SOA (平均置換度8)
ポリカーボネート(PC)		-16	-26	-12
ポリスチレン (PS)		0	0	21

3.2 樹脂フィルムの透湿度調整

近年、光学フィルム、バリアフィルムなどの用途で、電装部品の保護や耐久性向上のため水蒸気透過性の低減が高いレベルで要求されている。一方、食品用包装材料やレインウェアなどの衣料品では、ガスや水分が適度に透過できるように水蒸気透過性の制御が求められる。これら要求事項に対し、前者ではアルミやシリカの蒸着やスパッタリング、フィルムの積層などによる表面加工が、後者ではフッ素系フィルムのラミネートや微多孔質加工処理などが行われる。これら後処理に加え、樹脂そのものの性質を制御することも重要である。

表6に、PC、PSへSB、SOAを10wt%添加したフィルムについて、40℃、湿度90%の条件で5時間静置した際の透湿度を、シヨ糖誘導体未添加のフィルムとの相対値で示す。PCに添加した場合、未添加の場合と比較していずれも透湿度が低下した。特に平均置換度6のSBで最も低い値を示した。一方、PSに添加した場合、SBは変化がなかったものの、SOAは上昇した。このようにPCとPSで違う傾向を示したのは、樹脂中のエステル結合の有無やシヨ糖誘導体の官能基種、置換数の差に由来する立体パッキング性が異なるためであると推測している。

このように、使用する樹脂に合わせて最適なシヨ糖誘導体を選択することで、フィルムの透湿度を調整することが可能となる。

3.3 光沢度向上作用

SBは熔融・固化すると透明なガラス様結晶を形成する。この性質を利用し、塗料の光沢度向上に関する評価を行った。

常温乾燥塗料を想定した表7のモデル処方に平均置換度7のSBを所定量添加し、ウェット膜厚100μmにてガラス板に塗布して常温で一昼夜乾燥させた。

光沢度を測定した結果を図2に示す。塗布していないガラス面の光沢度を100としたときの数値であり、数値が大きいほど光沢性に優れる。図2より、SBの配

表7 常温乾燥塗料モデル処方

短油アルキド樹脂 (固形分 50%)	40wt%
顔料 (酸化チタン or 弁柄)	40wt%
キシレン	20wt%
	100%

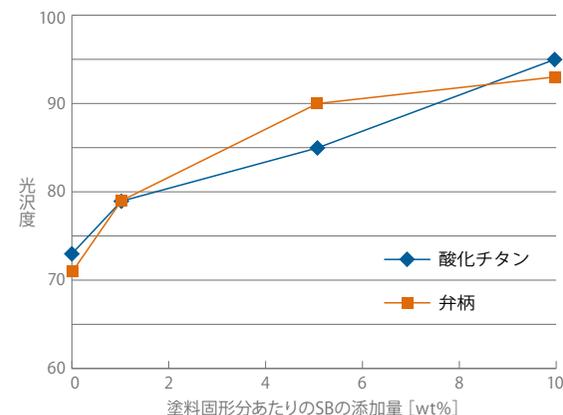


図2 常温乾燥塗料の光沢度

合量増加とともに光沢度が向上することが分かる。この性質を利用し、塗料やマニキュアなどの意匠性向上や褪色防止、フィルムなどの表面コートなどに展開できる可能性がある。

3.4 髪のカール保持力

平均置換度6のSBはエタノールやエタノール/水混合溶媒に溶解することから、化粧品用スプレーへの展開が考えられる。さらに疎水性化合物であることから、湿度に対する耐性を付与する効果も期待できる。

ヘアセット用のスプレーを想定し、湿度に対する髪型の保持力の評価を行った。

スタイリングした髪に表8のような平均置換度6のSBを0~10wt%含むモデルスプレーを噴射した。そして高湿度環境下で静置することで髪のカール状態が保持されるかを観察した。図3に、25℃、湿度90%の状態での6時間静置した際の様子を示す。SB未添加のカールの長さを100としたときの長さを相対値で表している。未添加に対し、SBを添加することでカール保持力が向上しており、さらにSBの添加量を増加させ

表8 ヘアスプレーモデル処方

アクリル系アニオン樹脂*1	60wt%
トリオクタン酸グリセリル	0.2wt%
SB (平均置換度6)	0~10wt%
エタノール	残
原液/噴射剤*2	60wt%/40wt%

*1 (アクリル酸アルキル/ジアセトンアクリルアミド) コポリマーAMP
*2 ジメチルエーテル



図3 髪のカール保持力 (未添加時と比較した相対値)

ることで高湿度状態でもカールの長さが保持される傾向にある。また、シャンプーで洗い流した際には未添加と同等の洗い上がり性であることを確認している。長時間、高湿度でカール保持力を発揮するヘアスプレー用途への応用が期待できる。

4. おわりに

本稿で述べたシヨ糖安息香酸エステル、シヨ糖酢酸エステルはそれぞれモノペットSB、モノペットSOAとして製品化している。これらの製品は溶媒への溶解性、熱安定性、樹脂との相溶性といった特長を生かし、樹脂添加剤、塗料添加剤、化粧品用途など、さまざまな分野へ展開できる可能性を秘めている。今後、対象分野をさらに広げて評価を進めることで、本化合物を含めたシヨ糖誘導体の特長を最大限に生かせる分野を追究していく。



畑 俊一郎 はたしゅんいちろう
機能化学品研究所
合成研究第一グループ
主任研究員