

糖から拓くサステナブル材料の未来

モノペットシリーズの用途展開と高耐熱トレハロース誘導体の開発

天野 悠貴 | コア・マテリアル研究部
糖・セルロース誘導体グループ

材料に求められるのは、「軽さ」や「強さ」だけではない。原料から再利用まで、環境負荷を抑えることも重要になっている。植物由来の糖は、高機能樹脂の材料としてどこまで可能性を広げられるのか。ショ糖誘導体「モノペット®シリーズ」の新たな可能性を探るとともに、エンジニアリングプラスチック分野を見据えて開発した高耐熱性トレハロース誘導体について、その耐熱性や光学特性を評価した結果を紹介する。

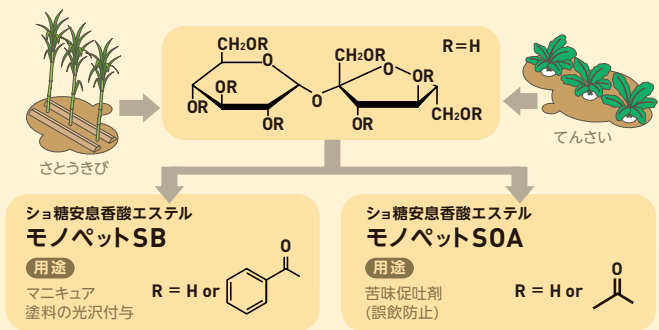


図1 当社のショ糖変性

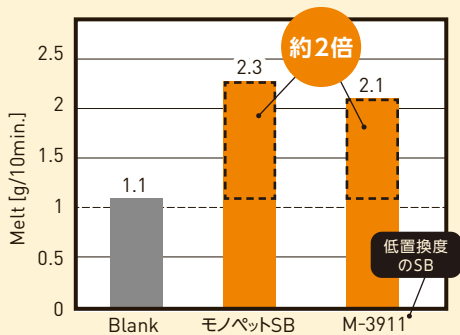


図2 樹脂流動性試験

樹脂: SBS 添加量: 20wt% 装置: フローインデックス試験機
試験条件: 160℃

はじめに

持続可能な社会の実現に向け、材料分野では環境に配慮した素材の開発が重要なテーマとなっている。樹脂分野では再生可能資源由来材料の活用が進む一方、添加剤についても環境負荷低減が求められている。また、エンジニアリングプラスチックやスーパーエンジニアリングプラスチックなどの高機能樹脂は、300℃を超える温度で成形される場合がある。そのため、これらに用いる添加剤には、成形工程において分解や変質を生じない高い熱安定性が必要となる。

当社ではこれまで、ショ糖を原料としたモノペットシリーズを展開してき

た。近年では、同シリーズが有する樹脂添加剤としての機能に着目し、新たな用途展開に向けた評価を進めている。さらに、その知見を基盤として、より高い耐熱性を有するトレハロース誘導体の開発にも取り組んでいる。本稿では、モノペットシリーズの樹脂添加剤およびコーティング材料としての用途解析結果と、高耐熱性糖誘導体をめざしたトレハロース誘導体の開発状況について紹介する。

モノペットシリーズ

当社では、ショ糖が有する水酸基(OH基)を安息香酸エステル化したモノペットSB(以下SB)および酢酸エステル化したモノペットSOA(以下SOA)を上市している。モノペットシリーズは、1970年代のSB、1980年代のSOA実用化以来、さまざまな用途で採用されてきた図1。

近年、環境負荷の低減や持続可能な社会の実現に貢献し得る材料として、再生可能資源を原料とするバイオベース材料への関心が高まっている。植物由来のショ糖を原料とするモノペットシリーズについても、その特長を生かした新たな用途展開が期待される。そこで当社では、モノペットシリーズの基本物性や樹脂との相溶性を改めて整理するとともに、樹脂添加剤としての機能評価を実施した。

モノペットシリーズの用途解析

基本物性と樹脂相溶性

SBは光沢向上機能を有することから、化粧品や塗料をはじめとする用途で使用されている。一方、SOAは苦味促吐剤として採用されてきた。SBおよびSOAの基本物性を表1に示す。これらの性状、熱物性および各種溶媒への溶解性を基に、溶解度パラメータ(SP値)を活用したシミュレーションを行い、各種樹脂に対する相溶性を予測した。さらに、その予測結果を基に実際の樹脂への溶解性を評価した表2。

その結果、モノペットシリーズは幅広い樹脂に対して良好な溶解性を示した。このことから、SBおよびSOAは、従来用途に加えて樹脂添加剤としても活用できる可能性があると考え、その機能評価を進めた。

樹脂の流動性に与える影響

モノペットシリーズは低分子量の化合物であるため、樹脂に添加することにより、ポリマー鎖の運動性が変化し、ガラス転移温度(Tg)を低下させることが予想された。実際に、示差走査熱量測定(DSC)で添加前後のTgを測定したところ、モノペットシリーズを添加することで樹脂のTgが低下することを確認した表3。ただし、その効果

は樹脂の種類によって異なっていた。この違いには、SBおよびSOAと各ポリマーとの分子間相互作用や相溶性が影響しているものと推察される。

さらに、SBを添加した樹脂について、メルトフローレート(MFR)を用いて流動性を評価した。その結果、図2に示すように、SBの添加によって樹脂の流動性が変化することが確認された。

以上の結果から、モノペットシリーズは樹脂の流動性を制御し、成形加工性を向上させる添加剤として利用できる可能性が示された。樹脂流動性の向上により、成形条件の緩和や成形工程の省エネルギー化が期待される。

樹脂材料の高機能化と添加剤に求められる耐熱性

近年、CO₂排出量の削減に向けて、航空機、自動車および各種工業製品の軽量化が重要な技術課題となっている。その手段の一つとして、従来使用されてきたガラスや金属を、より軽量の樹脂材料に置き換える取り組みが進められている。

一方、ガラスから樹脂への置き換えでは透明性や寸法安定性、金属から樹脂への置き換えでは強度や耐熱性など、従来材料が有していた性能を維持することが必要となる。こうした要求に対応する樹脂として、エンジニ

アリングプラスチック(以下エンブラ)やスーパーエンジニアリングプラスチック(以下スーパーエンブラ)の活用が拡大している。それぞれの樹脂の特徴を表4に示す。

エンブラおよびスーパーエンブラに共通する特徴の一つとして、一般的な汎用樹脂と比較して成形加工温度が

高いことが挙げられる。高温での加工には多くのエネルギーが必要となることに加え、樹脂に配合する添加剤についても、成形温度において分解、変色または変質しないことが求められる。SBおよびSOAの熱分解温度を表5に示す。これらは原料であるショ糖よりも高い耐熱性を示すものの、適

表2 モノペットシリーズの各種樹脂との相溶性

樹脂	モノペットSB	モノペットSOA
PVC	○	○
PS	○	○
ABS	○	○
PMMA	○	○
PC	○	○

試験条件: 対樹脂10wt% 溶液キャスト法
評価: 溶剤除去後にDSCを測定し、ピークが分離しないものを○と評価

表3 モノペットシリーズによる樹脂のTg低下

樹脂	モノペットSB	モノペットSOA
PVC	○	○
PS	△	○
PMMA	△	○
PC	◎	◎*

試験条件: 対樹脂10wt%添加 ※PCは対樹脂20wt%添加
評価: Tg低下温度
◎=20℃以上 ○=10℃以上20℃未満 △=10℃未満

※ エンブラとはエンジニアリングプラスチックのこと

表4 各種プラスチックの特徴

項目	汎用プラスチック	エンブラ*	スーパーエンブラ
主な特徴	安価・成形しやすい	強度・耐熱性が高い	極めて高い耐熱性・耐薬品性
成形温度(℃)	約180~250	約250~300	約300~400以上
機械強度	△	○	◎
耐薬品性	△~○	○	◎
寸法安定性	△	○	◎
コスト	◎(安い)	○	△(高価)
主な用途	日用品、包装材、容器	自動車部品、機械部品、家電部品	半導体、医療、航空宇宙、自動車高温部品
金属代替用途	ほぼ無し	限定的	幅広い

用する樹脂や成形条件によっては、エンブラやスーパーエンブラの加工温度域で分解する可能性がある。

そこで当社では、モノペットシリーズで培った糖のエステル化技術を活用し、エンブラの成形温度域にも耐え得る高耐熱性添加剤の開発に着手した。

トレハロースへの着目

トレハロース誘導体の合成と熱分解温度

モノペットシリーズのさらなる耐熱性向上に向け、母骨格となる糖の構造を変更することを検討した。新たな母骨格として、ショ糖と同じ非還元性二糖類であり、糖類の中でも比較的高い熱安定性を示すトレハロースに着目した。トレハロースは、ショ糖とは異なり対称性の高い構造を有しており、これが、誘導体化後の耐熱性や樹脂中での機能に影響を与えることが期待された。

既存材料との比較を行うため、当社が有するエステル化技術を用いて、トレハロースの安息香酸エステルおよび酢酸エステルを合成した。得られた化合物を、それぞれL-5096

(トレハロース安息香酸エステル)およびL-5097(トレハロース酢酸エステル)とした。合成した化合物の熱分解温度を測定した結果を、**表6**に示す。L-5096およびL-5097は、対応するショ糖誘導体であるSBおよびSOAと比較して高い熱分解温度を示した。

以上の結果から、糖骨格をショ糖からトレハロースに変更することによって、誘導体の耐熱性を向上できることが明らかとなった。

高温保持時の着色評価

熱分解温度の評価に加えて、実際の樹脂への混練工程を想定した高温保持試験を実施した。各種糖誘導体化合物を200℃で30分間保持し、加熱前後の着色状態を比較した**図3**。

ショ糖誘導体の一部では、若干の着色が認められた一方、トレハロース誘導体では、同一条件下において明確な着色は確認されなかった。この結果から、トレハロース誘導体はショ糖誘導体よりも高温環境下での安定性に優れ、透明性が求められる用途を含め、より広い範囲の樹脂材料に適用できる可能性が示された。

トレハロース誘導体の樹脂添加評価

トレハロース誘導体は、高温保持後にも着色が認められなかったことから、透明樹脂用添加剤としての展開が期待される。そこで、トレハロース誘導体を各種透明樹脂に添加し、光学特性に与える影響を評価した。

屈折率に与える影響

トレハロース誘導体であるL-5096およびL-5097と、既存のショ糖誘導体であるSBおよびSOAについて、化合物単体の屈折率を測定した。その結果を**表7**に示す。

測定の結果、糖の母骨格をショ糖からトレハロースに変更しても、誘導体単体の屈折率に大きな違いは認められなかった。

面内位相差に与える影響

次に、各糖誘導体が延伸フィルムに光学特性に与える影響を評価した。各種樹脂に糖誘導体を添加し、溶液キャスト法によってフィルムを作製した。得られたフィルムを一軸延伸した後、位相差測定装置を用いて面内位

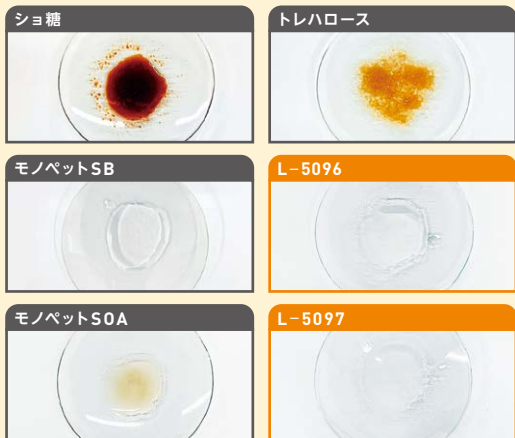


図3 各種糖誘導体の着色検証

相差を測定した。延伸条件と面内位相差との関係を**図4**に示す。

その結果、ショ糖誘導体と比較して、トレハロース誘導体を添加したフィルムで大きな位相差が発現する傾向が認められた。同様の傾向がポリスチレン(PS)や酢酸セルロース(TAC)でも見られた。位相差は、主として延伸にともなう樹脂分子鎖の配向によって発現する。今回の結果から、トレハロース誘導体が樹脂分子鎖の配向挙動に何らかの影響を与えている可能性が考えられる。また、ショ糖とは異

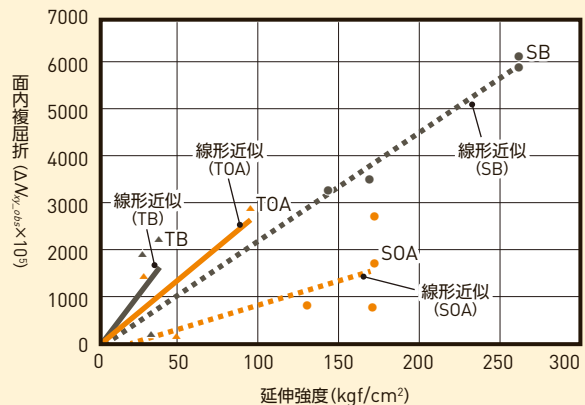


図4 面内位相差測定結果(PC)

糖誘導体化合物添加によるPC樹脂の位相差向上能。試験条件：溶液キャスト法にて製膜、一軸延伸を経て位相差測定を実施。使用樹脂：タフロン®A 2200(出光興産株式会社製)
TB=トレハロース安息香酸エステル(L-5096) TOA=トレハロース酢酸エステル(L-5097)

なるトレハロースの対称性の高い分子構造が、延伸時の配向挙動に関与している可能性もある。光学ディスプレイ分野では、用途に応じてフィルムの位相差を精密に制御することが求められる。トレハロース誘導体によって位相差の発現挙動を変化させることができれば、樹脂、添加剤および加工条件を組み合わせた光学設計の自由度を高められる可能性がある。

おわりに

当社の基盤技術である水酸基変性技術を糖骨格に適用したモノペットシリーズについて、樹脂添加剤としての機能解析を行った。その結果、モノペットシリーズは幅広い樹脂に対して相溶性を示し、樹脂のガラス転移温度や流動性に影響を与えることが確認された。

さらに、エンブラなどの高温成形材料への適用をめざし、糖の母骨格としてトレハロースを用いた新規誘導体を開発した。これらは、既存のショ糖誘導体と比較して高い耐熱性と高温保持時の色調安定性を示した。また、透



天野 悠貴
Yuki Amano
事業本部
コア・マテリアル事業部
コア・マテリアル研究部
糖・セルロース誘導体グループ
主任研究員

明樹脂への添加評価では、樹脂の屈折率に大きな影響を与えることなく、延伸フィルムの位相差発現性を変化させる可能性が示された。

今後は、各種樹脂に対する相溶性、成形加工性、熱安定性および光学特性の評価をさらに進め、トレハロース誘導体の機能発現メカニズムを明らかにしていく。当社は、「高機能」と「環境調和」を両立する材料への市場ニーズを捉え、新たな糖誘導体の分子設計と材料特性の追究を通じて、顧客の技術課題に応えるマテリアルソリューションの提案をめざしていく。

表5 モノペットシリーズの熱物性

母骨格	 ショ糖	
置換基	ベンゾエート (モノペットSB)	アセテート (モノペットSOA)
融点(℃)	約85	約80
5%重量減少温度(℃)	333	296
10%重量減少温度(℃)	343	311

加熱によって試料重量が5%および10%減少した温度を計測。温度が高いほど熱安定性が高いことを示す。

表6 トレハロース誘導体の熱物性

母骨格	 トレハロース	
置換基	ベンゾエート (L-5096)	アセテート (L-5097)
融点(℃)	約95	約70
5%重量減少温度(℃)	366	304
10%重量減少温度(℃)	375	318

表7 各種糖誘導体の屈折率

材料	屈折率 (25℃)
モノペットSB	1.58
モノペットSOA	1.47
L-5096	1.57
L-5097	1.46