

# 伊藤 恵啓

目的別テーマ：機能性分子を利用した分子認識・変換素子開発

## 研究テーマ

15-3-25：光分解性繊維・高分子材料の創製

—分解機能を有する界面活性剤及び高分子材料の開発と応用—

## ABSTRACT

Environmental concern has become one of the main driving forces for developments of new materials with self-degradative or decontaminating functions. Based on the high photoreactivity of aromatic compounds, we have prepared surfactants and polymers with photosensitive groups and have examined their functionalities. In particular, surfactants containing benzyl, phenacyl, or acylbenzyl groups with good surface activities were photodegraded to change their solution properties largely. These surfactants could be used as an emulsifier for emulsion polymerization. It was found that UV-irradiation of the resulting latexes precipitates polymers almost quantitatively and removes surface-active or ionic residues from the polymer precipitates. Rapid and selective dechlorination of 1,3,5-trichlorobenzene (TCB) was performed in aqueous surfactant solutions in the presence of photosensitizers (dimethylaniline derivatives) and sacrificial reductants. New types of ionic surfactants containing base-hydrolysable groups were also found to have surface activity as good as traditional surfactants, which disappear under very mild conditions: room temperature below pH 10. The surfactants had potential applications in extraction and separation technology: e.g., elution of solids from solid-dispersed solutions, solvent-extraction of ionic substrates and their back-extraction into water phase, and cleavable emulsifiers.

## 研究目的

プラスチックに代表される合成有機化合物の多くは、分解性、安全性などの点で環境への悪影響が懸念されている。特に、廃棄物だけでなく使用中の製品からも排出あるいは溶出される有害有機物質による大気・土壌・水環境汚染は、環境問題として大きくクローズアップされている。大量の汚染物質の回収除去だけでなく、それらの排出を抑制する方法の開発が大きな課題である。また、製造工程で使用される様々な添加物が製品中に残存するために品質や安全性、耐久性が低下することが問題となっており、処理段階におけるこれら添加物の安全かつ迅速な除去法の開発が望まれている。

そこで本研究では、生分解性に乏しく環境負荷の大きな芳香族化合物がクリーンで迅速かつ大量処理が可能な光反応性を有していることに着目し、使用後の処理段階で自己分解することにより環境への負荷が低減される「光分解性環境低負荷型材料」(1)及び有害有機物質を光分解除去する「光分解性環境浄化型材料」(2)の開発を目的とする。また、上記と関連して、温和な反応条件で分解可能な「加水分解性環境低負荷型材料」(3)の開発とそれらの機能性材料としての応用を検討する。

## 5年間の研究内容と成果

### (1)「光分解性環境低負荷型材料」の開発

ベンジル誘導体が光分解することに着目し、これまでに種々のベンジル基含有ポリマー及び低分子化合物の光分解反応を詳細に検討してきた。そして、界面活性型ベンジルアンモニウム塩及び硫酸エステル塩(図1)が水溶液中において紫外光照射により迅速かつ効率良く分解し、疎水性有機成分(アルキルベンゼン)が凝集沈殿することを見出した。そこで、これらの光分解性界面活性剤の性能の向上を図る目的で、界面活性能、光分解性(光分解機構)を明らかにすると共に、長波長の紫外光(>280 nm)で分解可能なフェナシル基、アシルベンジル基を有する新規界面活性剤(図1)を合成した。その結果、汎用界面活性剤に代替可能で、紫外光照射によっ

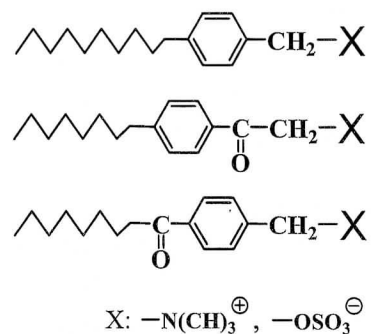


図1 光分解性界面活性剤の構造

でのみ分解可能な界面活性剤であることがわかった。

界面活性剤を乳化剤に用いた乳化重合が汎用ポリマーの合成に広く用いられているが、生成ポリマー中に残存する界面活性剤によるポリマーの性能低下が問題となっている。そこで、上記界面活性剤の反応性、物性変化を利用した機能性材料への応用を目的として、光分解性乳化剤としての利用を検討した。上記のベンジル型界面活性剤を用いてメタクリル酸メチル (PMMA) 等を乳化重合後、その溶液に光照射したところ、ポリマーをほぼ定量的に沈殿回収でき、かつ沈殿物からほとんど全てのイオン性化合物を除去できることがわかった (図2)。すなわち、光分解性界面活性剤が「重合乳化剤」、「光凝集剤」として働くと共に、ポリマー (製品) からの界面活性剤 (添加物) の除去法に適用できることが明らかとなった (図3)。

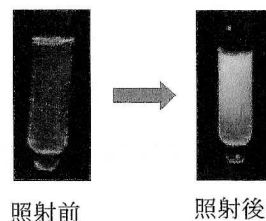


図2 PMMAラテックス溶液

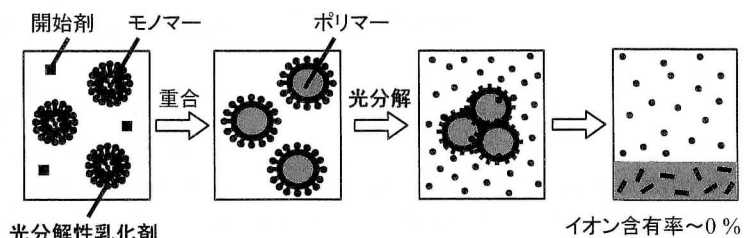


図3 光分解性界面活性剤を用いた乳化重合

### (2) 「光分解性環境浄化型材料」の開発

水溶液に溶解あるいは分散した芳香族塩素化合物が紫外線照射により脱塩素化

(低毒性化) することに着目し、種々の界面活性剤水溶液中における Trichlorobenzene (TCB) の光分解反応を詳細に検討した結果、比較的高濃度 ( $10^{-3}$  M) の基質が分解可能であること、分解率、生成物収率が界面活性剤や添加剤 (水素源) の種類、濃度に依存することがわかった。また、さらなる分解性の向上を目指して、光増感剤として *N,N*-Dimethylaniline 誘導体を用いた光反応を検討した結果、長波長光 ( $>280$  nm) での効率良い分解と副反応の抑制の両方を達成できることがわかった。さらに、還元剤の添加による反応のさらなる効率化、増感剤の再生が可能であることを見出した。また、TCB を用いたモデル実験により、界面活性剤による有害物質の抽出→光分解・低毒化→界面活性剤の再利用のリサイクルシステムの構築が可能であることが示された。また、上記反応の材料面への展開を図る目的で、光増感剤を固定化したポリマーフィルムを用いて TCB の光反応を検討した結果、反応率は低いものの副反応を伴わない脱塩素化が可能であること、増感剤と反応物とを容易に分離できることがわかった。

### (3) 「加水分解性環境低負荷型材料」の開発

化学分解性界面活性剤としてこれまで多くの加水分解性界面活性剤が報告されてきたが、合成が複雑、分解条件が厳しい (加熱、強酸・強アルカリ条件) 等実用化に向けての課題は多い。そこで、アルカリ加水分解可能なイオン性界面活性剤 (図4) を合成し、界面活性能、加水分解性を調べた結果、これらの界面活性剤は、汎用界面活性剤に代替可能であり、かつ非常に温和な条件下 (室温、pH 10 以下) で加水分解することがわかった。また、抽出・分離用助剤としての応用を検討し、室温、弱アルカリ条件下において、水中から固体基質を容易に溶出分離できること、種々のイオン性基質 (低分子色素、高分子イオン等) を効率良く溶媒抽出 (有機溶媒により抽出後水層に逆抽出) できることを明らかにした。また、上記界面活性剤を重合乳化剤に用いることにより、ポリマーからイオン性成分を容易に除去できることがわかった。

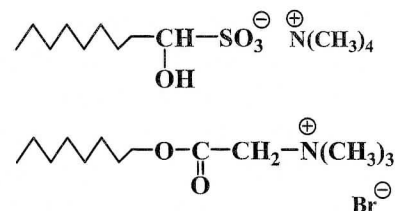


図4 加水分解性界面活性剤の構造

## 展望

本研究で開発した光分解性界面活性剤は、環境負荷が大きいことから現在使用が規制されている芳香環を有する汎用界面活性剤の代替品としての利用だけでなく、迅速でクリーンかつ on-off 応答性のある光反応の特性を利用した様々な「環境低負荷型材料」の開発が期待できる。また、これらの分解性基を有する繊維・高分子材料も界面活性剤と同様、凝集・分離・回収可能な材料として様々な応用が期待される。

増感剤を含む界面活性剤や繊維・高分子材料では、「環境浄化型材料」として、汚染された土壌や廃棄物からの有害物質の濃縮 (吸着) → 光分解・無害化 → 分離・後処理 → 再利用のリサイクルシステムの構築により土壌・水環境汚染問題の解決に繋がることが期待される。

今回開発した加水分解性界面活性剤は、従来の加水分解性界面活性剤に比べて、合成の容易さ、効率の点で優れていることから、ポリマーラテックス製品からの界面活性剤の簡便な除去法として、また有用物質・有害物質の分離・回収等の分野での応用が大いに期待できる。