

氏名 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

1 5年度研究テーマ

15-3-25：光分解性繊維・高分子材料の創製

—光分解性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 photo-reactivity of aromatic compounds, we have prepared surfactants and polymers with photosensitive groups and have examined their functionalities. Surfactants containing benzyl or phenacyl groups were photodegraded to change their solution properties largely. These surfactants were applied as an emulsifier for emulsion polymerization of methylmethacrylate or vinylacetate. The resulting latexes were photosensitive and coagulated during irradiation, that could be converted to be non-amphiphilic products. Rapid and selective dechlorination of 1,3,5-trichlorobenzene (TCB) was performed in aqueous surfactant solutions using *N,N*-Dimethylaniline (DMA) derivatives as a photosensitizer. DMA-containing polymers grafted onto cellulose films also decomposed TCB in water.

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。

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「環境低負荷型材料」(1)及び有害有機物質を分解除去する「環境浄化型材料」(2)の開発を目的とする：

- (1) 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。そこで本年度は、これらの光分解性界面活性剤の性能の向上を図ると共にこれらを利用した「環境低負荷型材料」の開発を目的とした。
- (2) 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光分解反応を検討した結果、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、光増感剤の添加により長波長光での分解と副反応の抑制が可能であることがわかった。そこで本年度は、分解性の向上を図ると共に上記反応を利用した「環境浄化型材料」の開発を目的とした。

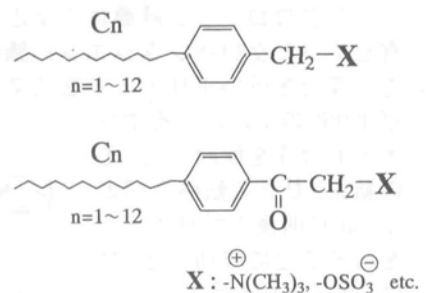


図1 光分解性界面活性剤の構造

一年間の研究内容と成果

(1)「環境低負荷型材料」の開発

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の光分解反応を詳細に検討するために、アルキル鎖長の異なる種々の界面活性剤を合成し、その光反応性を比較すると共に溶液物性変化(気泡力、透過率、導電率、pH etc.)を観測した。その結果、光分解性はミセル形成の有無(アルキル鎖長、基質濃度)にあまり影響されないのに対し、物性変化は大きく依存することがわかった。

上記のベンジル基含有界面活性剤は短波長の紫外光照射（～260 nm）でのみ分解が可能なることから、汎用の合成界面活性剤の代替品として使用することは困難である。そこで、長波長光（～300 nm）で分解可能なフェナシル基を有する新規界面活性剤（図1）を合成した。現在、それらの光反応性、光反応に伴う物性変化を調べている。

また、上記の反応性、物性変化を利用した「環境低負荷型材料」の開発を検討している。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、その際合成したポリマー中に残存する界面活性剤による性能の低下が問題となっている。そこで、界面活性剤の除去を目的として、上記の光分解性界面活性剤を用いてメタクリル酸メチル、酢酸ビニル等を乳化重合後、その溶液に光照射したところ、ポリマーが凝集沈殿することがわかった

（図2）。すなわち、界面活性剤が「光凝集剤」として働き、ポリマーからイオン性基を容易に除去できることが明らかとなった。また、この界面活性剤が光重合の乳化剤兼開始剤として機能することを見出した。現在、機能性接着剤やラテックスフィルムへの応用を検討中である。

（2）「環境浄化型材料」の開発

界面活性剤水溶液中での 1,3,5-Trichlorobenzene（TCB）の光反応において、光増感剤として *N,N*-Dimethylaniline 誘導体（*p*-置換体）を用いた場合に長波長光（>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。

上記反応の材料面への展開を図る目的で、*N,N*-Dimethylanilino 基を含むモノマーを表面グラフト重合したセルロースフィルムを作製し、それを増感剤とする TCB の光反応を検討した。その結果、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。現在、種々の表面改質法を用いて上記増感剤を担持した繊維・高分子材料の作製を検討中である。

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・高分子材料については、「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を考えており、土壌・水環境汚染問題の解決に繋がることを期待している。

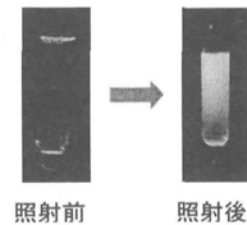


図2 PMMAラテックス溶液