

光分解性・光反応性繊維の開発

伊藤恵啓

信州大学 繊維学部 機能高分子学科

1. 緒言

廃棄プラスチックの処理問題に関連して、光分解性ポリマーが注目されている。本研究では、ベンジル化合物の光分解性に着目し、汎用の合成高分子・繊維に光分解性を付与することで、特定の条件下で光分解可能な新規材料を開発することを目的としている。本年度は、種々のベンジルエステル構造を有する低分子モデル化合物及びポリマーを合成し、光分解反応に及ぼす置換基効果を詳細に検討した。また、界面活性型化合物の光反応についても調べた。

2. 実験方法

低分子モデル化合物及びモノマーは対応するベンジルアルコールと酸クロリドより合成した。ポリマーはラジカル共重合することで得た。低分子モデル化合物、ポリマーの溶液（メタノール（MeOH）または塩化メチレン（CH₂Cl₂））およびキャストフィルムを 500W 高圧水銀灯（>250 nm）を用いて照射し、GC、GC-MS、HPLC、UV、IR の各測定により光分解生成物の同定及び定量を行った。また、ポリマーの主鎖切断率を GPC 測定により見積もった。Fig. 1 に用いた化合物の代表例を示す。

3. 結果と考察

低分子モデル化合物の溶液中における光分解反応

いずれのエステルも MeOH 中で光照射すると、ベンジルラジカル及びカチオン中間体を経由する生成物を与えた (Fig. 2)。ベンジルのメチレン部分にメチル基を導入すると、エステルの分解率が低下すると共に生成物分布も大きく変化した。また、これらの値はカルボン酸の構造にも依存した。以上の結果は、エステル結合まわりの立体障害の増加に伴うコンフォメ

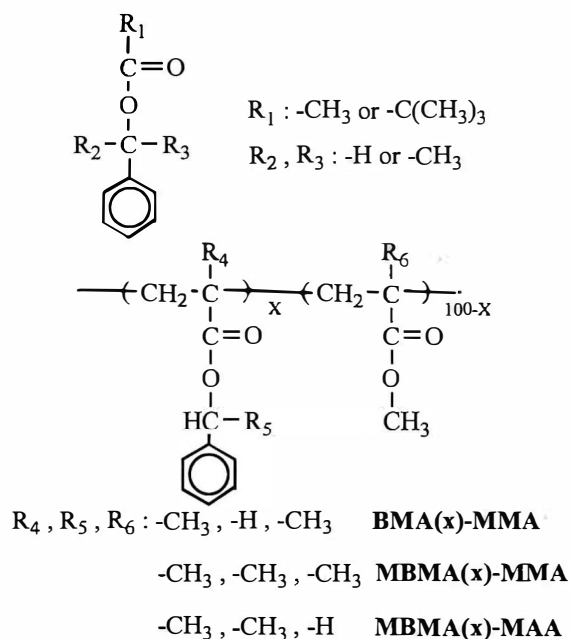


Fig. 1 Structure formulae and abbreviation for benzyl esters

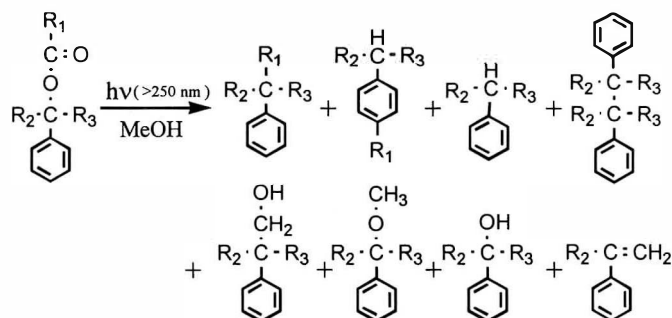


Fig. 2 Photolysis of benzyl esters

ーションの制限、反応性の変化で説明することができる。CH₂Cl₂ 中の光照射ではラジカル生成物のみが検出された。

ポリマーの塩化メチレン中の光分解反応

ポリマーの場合にもモデル化合物と同様の化合物が生成することから、低分子と類似の機構により分解が起こっていると予想される。エステルの分解率、脱炭酸反応後の再結合体の収

率を求めることはできなかったが、生成物分布はいずれのポリマーも同様の傾向を示し、低分子とポリマー、置換基、共重合組成、モノマーの違いはほとんど見られなかった。一方、主鎖分解率はポリマー構造に大きく依存した。メタクリル酸エステル系ポリマーでは主鎖切断が比較的効率よく起こるのに対し、アクリル酸エステル系ポリマーでは切断がかなり抑えられた (Fig. 3(b))。また、両ポリマー系で逆の組成依存性を示した。このような違いは、分解によってポリマー主鎖に生成するラジカル中間体の安定性と主鎖の運動性の違いにより説明することができる。

ポリマーのキャストフィルムの光分解反応

フィルム状態では、溶液中と比較すると主鎖切断率は低下するものの、メタクリル酸エステル系フィルムでは分子量の低下が確認された。一方、アクリル酸エステル系フィルムでは分子量分布が広がると共に THF に不溶な部分が生じ、架橋反応が起こっていることがわかった (Fig. 3(c))。

界面活性剤型化合物の光分解反応

ベンジルアンモニウム基を有するカチオン性界面活性剤および高分子電解質が水溶液中で容易に光分解した。そこで、2, 4, 6-トリクロロフェノール (TCP) を共存させて光反応を行った結果、TCP を効率良く誘発分解することがわかった。現在、分解機構の解明と共に、反応条件の最適化を検討中である。

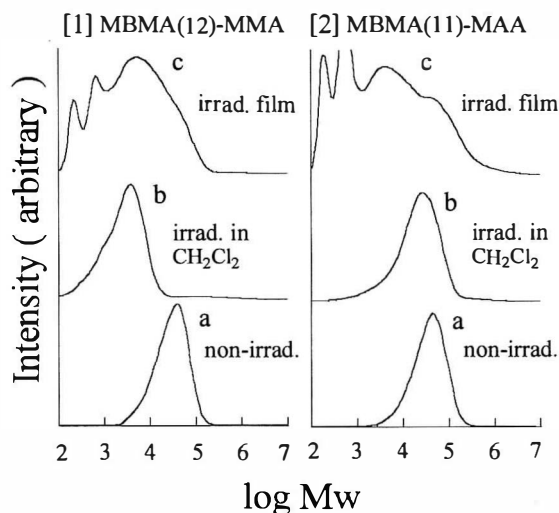


Fig. 3 GPC charts for [1] MBMA(12)-MMA and [2] MBMA(11)-MAA: (a) non-irrad.; (b) irrad. in CH_2Cl_2 ; (c) irrad. film.

4. 結論

ベンジルエステル基を側鎖に含むポリマーの光分解反応を検討し、主鎖切断率を共重合組成やエステルの構造によってある程度制御できることを明らかにした。また、上記タイプの光分解性界面活性剤を用いることにより排水中に含まれる有害有機化合物を分解・除去できる可能性が示された。