

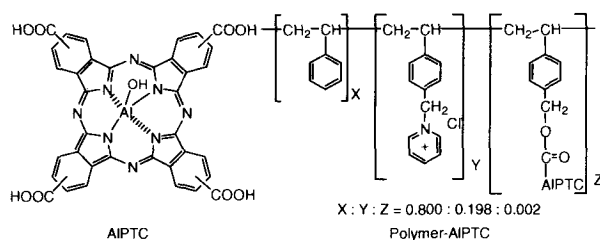
# 環境浄化繊維の開発

白井汪芳・木村 睦・英 謙二・山本浩之・平井利博・  
濱田州博・鳥海浩一郎・小林 聡・金 亨彦  
信州大学繊維学部機能高分子学科

## 1. 緒言

現在、環境汚染が大きな社会問題となっており、中でも有機塩素化合物の消却によって発生するダイオキシンは、強い毒性、発ガン性、体内蓄積性を有しているため、ダイオキシン除去に対し早急な対策が必要となっている。また、ダイオキシンの前駆体であるポリクロロフェノール類も同様に、自然界での分解速度が遅く生態系への高濃度蓄積による環境問題を引き起こしている。一方で、石油などの化石燃料に変わる次世代のクリーンエネルギーとして、太陽光の有効利用に関する研究が多くなされている。これは、二酸化炭素などによる地球温暖化のような環境問題の解決にもつながるだろう。

ここでは、新しい高分子固体光増感剤を合成し、フェノールの光酸化反応について検討した。



## 2. 実験

スチレンと 4-クロロメチルスチレンの共重合体 (St-co-CMSu) は、過酸化ベンゾイルを重合開始剤としてフリーラジカル共重合によって合成した。また、ポリスチレン標準物質を用いた GPC 測定により、平均分子量は  $8.0 \times 10^4$  であった。St-co-CMSu 担持アルミニウムフタロシアニン (Polymer-AIPTC) は、DMSO 中で反応させることによって得られた。

フェノールの光酸化反応は、25°C、空気下、水溶液中で行った。サンプル溶液は、3ml の pH = 7 に調製した緩衝溶液に、Polymer-AIPTC フィルム 8.4 mg 或いは AIPTC  $1.0 \times 10^{-5}$  M, PhOH  $1.0 \times 10^{-3}$  M を加えて調製した。反応は可視光 ( $\lambda > 440$  nm) 照射にともなう UV-スペクトルによって追跡した。

## 3. 結果と考察

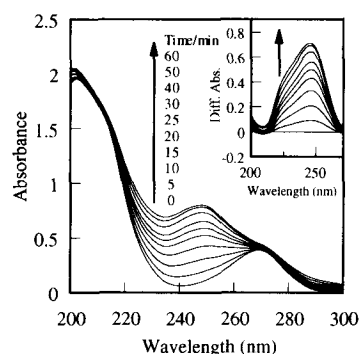
Polymer-AIPTC の DMF 中における吸収スペクトルは、688nm (モル吸光係数約 40,000) に吸収極大を持ち、この値は低分子の AIPTC とほぼ同様であった。また、ピリジンで 4 級化した St-co-CMSu および AIPTC は水溶性であったにもかかわらず、Polymer-AIPTC は水に不溶であった。これは、一部の AIPTC が架橋していることを示唆する。

**Table 1** Initial formation rates at pH 7 for polymer-AIPTC and AIPTC systems

	Initial Rate <sup>a</sup> (M min <sup>-1</sup> )	[BQ] <sup>b</sup> (mol dm <sup>-3</sup> )
Polymer-AIPTC <sup>c</sup>	$1.05 \times 10^{-6}$	$3.39 \times 10^{-5}$
NaN <sub>3</sub> <sup>c,d</sup>	$1.71 \times 10^{-9}$	$2.03 \times 10^{-7}$
Under Ar	—	—
AIPTC	—	—

<sup>a</sup> Experimental errors are within  $\pm 5\%$ . <sup>b</sup> After irradiation for 120 min. <sup>c</sup> In oxygen-saturated aqueous solution.

<sup>d</sup> [NaN<sub>3</sub>] =  $2.0 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>.



**Fig.1.** UV spectral change upon visible light irradiation to aqueous solution at pH = 7 containing Polymer-AIPTC and PhOH. Inset: differential spectral change.

Fig. 1 は、Polymer-AIPTC 系における可視光照射に伴う UV スペクトルとその差スペクトル変化を示した。光照射をしたとき 248 nm に新しい吸収バンドが現れ、その吸収は光照射とともに増加した。これは、1,4-ベンゾキノン (BQ) の吸収極大と一致し、光酸化反応における生成物が 1,4-ベンゾキノンであることを示している。一方、低分子化合物である水溶性 AIPTC を光増感剤として用いた場合、pH = 7 の反応は全く起こらなかった。つまり、AIPTC は高分子に担持することによって光触媒として機能を発現する。また、NaN<sub>3</sub> 存在下或いは無酸素状態で、反応はほとんど起こらなかった。従って、本系における反応は Scheme 1 のように、エネルギー移動によって生成した一重項酸素によって反応が進行し、電子移動反応を通じた反応はほとんど起こっていないことがわかった。

**Scheme 1**

