

フォトクロミック材料を用いた光遮蔽による 植物性プランクトンの増殖抑制効果

九州大学工学部 学生員 ○衣川 圭 正会員 久場 隆広
フェロー 楠田 哲也

1. 緒言

湖沼やダム湖などの閉鎖性水域において、富栄養化に起因する水質の悪化が問題となっている。著者らは、光合成に必要な可視域の光を減ずることによって、植物性プランクトンの過剰な増殖を防ぎ、水質を改善することを目的として研究を行ってきた。そのアプローチとして、太陽光に含まれる紫外光で光着色（フォトクロミズム）を示し、可視域の光吸収が顕著となるフォトクロミックフィルムを水域に配置する方法を検討している。今回フォトクロミック分子として用いたスピロナフトオキサジン（SNOs、図-1）は、紫外光に反応し、図-1の◎部が開環することにより、可視光透過スペクトルが変化する¹⁾。本報では、フォトクロミックフィルムの着色挙動およびそのフォトクロミズム耐久性を調べ、水質保全への利用可能性について考察した。

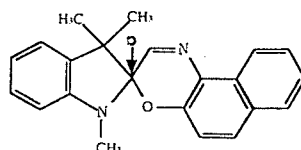


図-1 SNOsの構造式

2. 実験方法

①フォトクロミック(PC)フィルムの作製 PC分子を溶媒に溶かし高分子ポリマーでフィルム化した。直径30mmのフィルム形成用型枠にPC分子・ポリマー・溶媒を入れ、PC分子及びポリマーを溶媒に完全に溶かすために110℃で30分間加熱した。その後、暗所でゲル化させ、PCフィルムを作製した。本研究ではPC分子として1,3,3-トリメチルインドリノナフトスピロオキサジン（SNOs）を、ポリマーとしてポリメタクリル酸メチル（PMMA）あるいはポリビニルブチラール（PVB）を、溶媒としてトルエン、エタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、アセトンあるいはヘプタンを用いた。

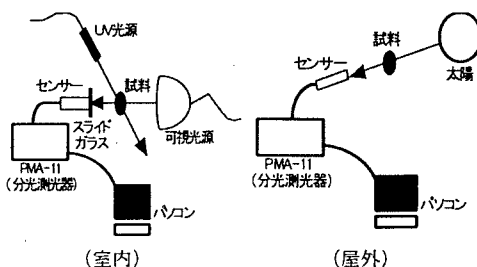


図-2 吸光吸収率の測定概略図

②フィルムの光学的性質の定量 PCフィルムに紫外光及び可視光（室内実験）、あるいは太陽光（屋外実験）を透過させ、マルチチャンネル分光測光システム（PMA-11 C5965-1B モデル、浜松ホトニクス）を用いて可視光の透過の様子を測定した（図-2）。室内実験における可視光源はレフ110Vランプ（東芝）、紫外光源としてショートアークUV特殊ランプ（住田光学ガラス）を用いた。PCフィルムのフォトクロミック特性は吸光吸収率を用いて評価した。ここでいう吸光吸収率とは、基準となるスペクトル（reference）とPCフィルムを透過した光のスペクトルを比較して百分率で表したものである。

③フォトクロミズム耐久性の検討 着色挙動の繰り返し耐久性を調べるために、PCフィルムを屋外に放置し、吸光吸収率の経日変化を室内実験において計測した。また、純水中に静置したフィルムについても同様の計測を行った。

3. 結果及び考察

①PCフィルムの性状 ポリマー・溶媒の組み合わせによってはフィルム化できないものも存在した（表-1）。大まかな傾向としてポリマーにPMMAを用いたフィルムは高強度・高耐水性を示し、PVBを用い

表-1 PCフィルム化に及ぼす
ポリマー・溶媒の影響

ポリマー	溶媒	成否	色
PVB	アセトニトリル	×	
PVB	ジメチルホルムアミド	×	
PVB	アセトン	×	
PVB	ヘプタン	×	
PMMA	エタノール	×	
PMMA	ジメチルホルムアミド	×	
PMMA	ヘプタン	×	
PVB	エタノール	○	青紫
PVB	トルエン	○	無色
PMMA	アセトニトリル	○	無色
PMMA	アセトン	○	青紫
PMMA	トルエン	○	無色

たフィルムは低耐水性であった。また、溶媒にエタノール・アセトンを用いたものは薄い青色を呈した。

②光学的性质 SNOs：PMMA：トルエン＝ 1：20：200g の比率で作製した PC フィルムの光学的性质の測定結果を図-3～図-5 に示した。可視光を PC フィルムに透過させた結果（reference：フィルムを透過させない可視光スペクトル）を図-3 に、紫外光及び可視光を PC フィルムに透過させた結果（reference：SNOs を含まないフィルム(non-PC フィルム) に可視光のみを透過させたもの）を図-4 に示した。PC フィルムに太陽光を透過させ、フィルムが十分に青く着色された時点（約 5 秒）での吸光吸収率（reference：non-PC フィルムに太陽光を透過させたときのスペクトル）図-5 に示した。図-3 に示す吸光吸収率のグラフより、紫外光照射しない場合は可視域の光の透過は良好であることが分かる。図-4 から、吸収のピークが 600nm 付近にあり、90%程度可視光の吸収があることが分かる。ピークは SNOs の置換基を変えることにより制御できる可能性がある¹⁾。図-5 から、太陽光によっても室内実験と同様の吸収効果（600nm 付近で吸収極大）が得られることが分かる。屋外実験は光強度の弱い冬期（12 月下旬）に行ったものであり、光強度の強い夏期に行った場合には PC フィルムの吸収効果は更に上がると予想される。

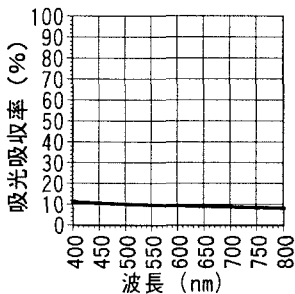


図-3 非紫外光照射の PC フィルムの吸光吸収率

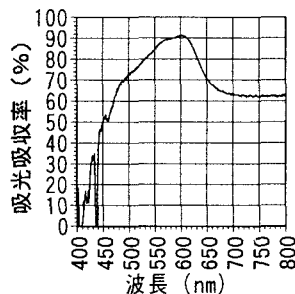


図-4 紫外光照射後の PC フィルムの吸光吸収率

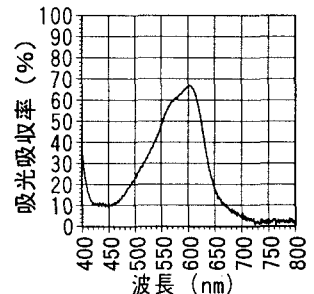


図-5 太陽光下での PC フィルムの吸光吸収率

③PC分子濃度の影響 PC 分子（SNOs）濃度をポリマー（PMMA）濃度の 3.3、5.0、6.6、10.0 % に変化した PC フィルムを作製した。その際、トルエンを溶媒とした。室内実験法（PC フィルムに可視光のみを透過させた時のスペクトルを reference）により吸光吸収率を測定した結果、もっとも吸光吸収率の高い PC フィルムは PC 分子濃度が 5.0 % のものであった。その PC フィルムでは、吸光吸収率のピークは 70.03 % (599nm) であった。また、溶媒・ポリマーによって吸収の度合は異なることが分かった。

④フォトクロミズム耐久性の検討 図-6 に繰り返し耐久性実験における吸光吸収率（600nm）の経日変化を示す。実験に用いた組成は SNOs：PMMA：トルエン＝ 1：15：150g(sample1)及び SNOs：PVB：エタノール＝ 1：20：200g(sample2)とした。sample1 の PC フィルムの繰り返し耐久性は、屋外の激しい天候の移り変わりにもかかわらず良好であった。sample1 ほど sample2 は繰り返し耐久性が良くなかった。純水中に静置したときも sample1 は良好な耐久性を見せたが、sample2 は耐久性が悪かった。PVB とエタノールを用いたフィルムは、耐水性が劣ること及び非紫外光照射下でも薄い青色を呈していることが、sample2 の PC フィルムの繰り返し耐久性を弱めていると思われる。

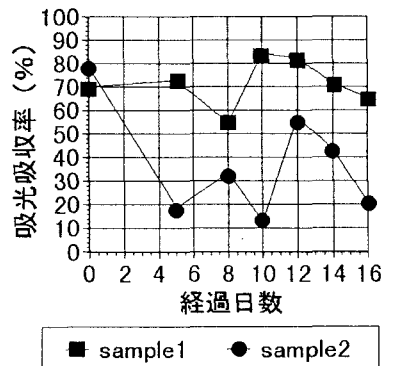


図-6 フォトクロミック耐久性

4. 結論

波長 600nm における日射量の約 90%を PC フィルムにより抑制可能であった（図-4 より）。また、繰り返し耐久性も良好であった。閉鎖性水域の水質改善の第一の方法は、栄養塩類の流入をカットすることである。しかしながら、すでに富栄養化が顕著な湖沼を対象とする場合、及び下水処理場が高度処理の能力を有するまでのつなぎの期間には、PC フィルムを水域に配置し水質保全を計ることは有用であろう。

[参考文献]

- 1) 日本化学会編：有機フォトクロミズムの化学、季刊化学総説 NO.28、pp.71～88、1996