(昭和54年10月22日受理)

アストラゾンオレンジGの光退色速度に及ぼす 紫外線吸収剤の影響

群馬大学工学部 鈴木洋正・田中祥恵・石井美治

EFFECTS OF ULTRAVIOLET ABSORBERS ON THE PHOTOFADING RATE OF ASTRAZON ORANGE G

By Hiromasa Suzuki, Yoshishige Tanaka and Yoshiji Ishii

(Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering,
Gunma University, Kiryu-shi, Japan)

The photofading rate of Astrazon Orange G in a dioxane-ethanol mixture has been studied in the presence of polymers having certain ultraviolet absorption groups, *o*-hydroxybenzophenone (HBP) and phenyl benzoate (PB) (polymer K and polymer E respectively).

Polymer K and HBP show emission maxima at 495 and 470 nm, respectively and Astrazon Orange G has $\lambda_{\max}$ at 503 nm. Therefore, it is expected that energy transfer from such ultraviolet absorbers to Astrazon Orange G may occur, and hence the absorbers act as an accelerator on the photofading rate of the dye.

The effects of the absorbers, found by the rate measurements, are summarized as follows:

- (1) Polymer K and HBP act as retarder, while polymer E and PB act as accelerator.
- (2) The energy transfer from HBP group to the dye does not occur; Stern-Volmer plot (Fig. 9) shows that HBP group acts as quencher.

(Received October 22, 1979)

1. 緒 言

先に著者らは、ポリマー鎖中に導入した安息香酸フェニル構造が染料(メチレンブルー)光退色抑制に有効であることを報告した¹⁾。更にポリマー鎖中の安息香酸フェニル構造を光フリース転位により、紫外線吸収基として有効な*o*-ヒドロキシベンゾフェノン構造に変え、このポリマー鎖中の*o*-ヒドロキシベンゾフェノン構造(高分子紫外線吸収剤)は、メチレンブルーの光退色速度を著しく抑制し、*o*-ヒドロキシベンゾフェノンよりもその抑制効果は大であった。また*o*-ヒドロキシベンゾフェノン構造のものは、安息香酸フェニル構造よりも効果的であることを報告した²⁾。

ポリマー鎖に*o*-ヒドロキシベンゾフェノン構造を有するポリマーの発光スペクトルを測定した結果、353 nmの励起光で495 nmに発光ピークを観察した。そこで、本報では、この発光ピーク領域に吸収を持つ染料としてアストラゾンオレンジG($\lambda_{\max}$ 503 nm)を選び、この染

料の光退色におよぼす高分子紫外線吸収剤の効果について検討し、若干の新知見を得たので報告する。なお、対照物質としてポリスチレン・ポリマー鎖に安息香酸フェニル構造を有するポリマー、安息香酸フェニル、および*o*-ヒドロキシベンゾフェノンを使用し、染料光退色におよぼす効果についてもあわせて検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

o-ヒドロキシベンゾフェノン(HBPと略記する)；市販一級品をエタノールより再結晶して用いた。

安息香酸フェニル(PBと略記する)；市販一級品をエタノールより再結晶して用いた。

スチレン-*p*-ベンゾキシスチレン共重合体(ポリマーEと略記する)；前報¹⁾と同様にして調製し、*p*-ベンゾキシスチレン含有量19.8 mol %のものをを使用した。

Polymer E

高分子紫外線吸収剤(ポリマーKと略記する)；前報²⁾と同様にして、ポリマーEに紫外線を照射し、光フリース転位反応により調製した。転位率8.0%(HBPユニット含有量： 12.40×10^{-6} mol/g)のものを使用した。

Polymer K

ポリスチレン(PStと略記する)；スチレンモノマーをアゾビスイソブチロニトリル触媒で重合して得たものを使用した。

染料；市販品アストラゾンオレンジG(C. I. Basic Orange 21)を π -ブタノールより2回再結晶して用いた。

溶媒；常法により精製して用いた。

2.2 使用機器

日立分光光度計124型；紫外、可視吸収スペクトル測定用。

日立ケイ光分光光度計MPF-2A型；発光スペクトル測定用。

キセノンランプ500W，東芝製；光照射用。

2.3 染料の光照射

前報²⁾と同様に、ポリマーあるいは低分子モデルのジオキサン溶液と染料のエタノール溶液を容積割合で15:1に混合し、染料濃度 1.3×10^{-6} mol/lとして、この溶液を石英セルに入れ、光源(キセノンランプ)より25 cmの距離で光照射を行なった。また照射光波長を変えるために硫酸ニッケル溶液フィルター(50% aq. $220 \text{ nm} < \lambda < 360 \text{ nm}$)、UVD・2ガラスフィルター($290 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$)およびVY・42ガラスフィルター($400 \text{ nm} < \lambda$)を使用し、照射距離は15 cmとした。これらのフィルターの光透過曲線は前報²⁾に示した。

3. 結果および考察

3.1 染料の吸収スペクトルおよび紫外線吸収剤の発光スペクトル

アストラゾンオレンジGの吸収スペクトルおよびポリマーK(高分子紫外線吸収剤)の発光スペクトルを図1に示した。発光スペクトルは、ポリマーKのフィルムを用い、室温で測定した。 λ_{max} 353 nmの励起光で495 nmに発光ピークを示した。またHBPはPStと混合し、フィルムにして測定し、 λ_{max} 335 nmの励起光で470 nmに発光ピークを観察した。

Fig. 1 Absorption spectrum of Astrazon Orange G and emission spectrum of polymer K film.

-----: Emission spectrum of polymer K film
——: Absorption spectrum of polymer K film
— · —: Absorption spectrum of Astrazon Orange G

一方アストラゾンオレンジGは、503 nmに λ_{max} を示した。図1から明らかなように、ポリマーKの発光スペクトルとアストラゾンオレンジGの吸収スペクトルとの重なりが非常に大であることがいえる。励起エネルギーの移動の一例として、ドナー分子の発光スペクトルとアクセプター分子の吸収スペクトルの重なりが大きいほど効率よくエネルギー移動がおきるということがよく知られている^{3~6)}。従ってアストラゾンオレンジGは、紫外線吸収剤からのエネルギー移動を受ける可能性のある染料として考えられるので、この染料を使用した。

3.2 光退色スペクトル変化

アストラゾンオレンジGの光退色スペクトル変化について、その一例を図2に示した。図2はアストラゾンオレンジGのジオキサン-エタノール溶液中における光退

Fig. 2 Change in absorption spectrum of Astrazon Orange G in dioxane-ethanol with exposure to Xenon-arc lamp.

Dye concentration: 1.3×10^{-5} mol/l
Exposure time (hr.)

——: 0
-----: 1
— · —: 2

色スペクトル変化である。可視吸収スペクトルは503 nmに $\lambda_{\max}$, 480 nmにショルダーを持ち、照射時間と共に $\lambda_{\max}$ は変化することなく、吸収極大の低下を示した。

ポリマーK, ポリマーE, PSt, HBPまたはPBを添加物として染料溶液に加えたどの系でも、可視吸収スペクトル変化は図2の無添加の場合と同じ挙動であった。ただし、紫外部のスペクトルに注目すると、ポリマーKを添加した系では、 $\lambda_{\max}$ 350 nmに吸収を示した。これは前報²⁾で述べたポリマーKのHBP構造に基づく吸収である。また低分子モデルHBPを添加した系では、335 nmに吸収ピークを示した。ポリマーEおよびPBを添加した系では、光照射に伴い、それぞれ350 nmおよび335 nmに吸収ピークが新しく出現した^{1,2)}。このことは、光照射に伴い、染料の光退色と並行して、添加物ポリマーEおよびPBの光フリース転位反応がおきていることを示している。

3.3 光退色曲線

アストラゾンオレンジGの光退色スペクトル変化を基にして光退色曲線を求めた。即ち、アストラゾンオレンジGの $\lambda_{\max}$ 503 nmにおける未照射時の光学密度を D_0 、照射 t 時間後における光学密度を D_t とし、光学密度の相対変化で退色率($\%$)を示し、退色率を F とおくと次式となり、 F を照射時間に対してプロットし、光退色曲線とした。

$$F(\%) = \frac{D_t}{D_0} \times 100$$

図3は添加物としてPSt, ポリマーEおよびポリマーKをそれぞれ加えた系の光退色曲線である。PStを添加した系では、無添加の系よりも速く退色し、ポリマーEを添加した系では、更に一層速く退色している。一方、ポリマーKを添加した系では、著しく退色が遅くなっている。従って、ポリマー鎖中のHBP構造は、染料の光退色抑制効果を示し、PStおよびポリマー鎖中にPB構造を持つポリマーEは、逆に光退色促進効果を示すことがわかった。

そこで、つぎにHBP構造およびPB構造の効果をより一層明らかにするために、低分子モデルHBPおよびPBを添加物として用いて、染料光退色におけるそれらの濃度依存性について検討した。その結果を図4および図5に示した。図4から明らかのように、HBPの濃度が増大するにつれて、光退色は著しく遅くなり、光退色抑制効果は増大した。一方、PBを添加した場合には、図5に示されるように、PB濃度が増大するに伴い、光退色は速くなり、光退色促進効果が増大した。

つぎに、HBP構造が高分子鎖中に存在する場合と低分子として存在する場合で、どちらが光退色抑制に効果

Fig. 3 Photofading curves of Astrazon Orange G in dioxane-ethanol solution containing polymers.

Additive concentration: 0.4 g/l

Additive
—×—: None
—○—: Polymer K
—●—: Polymer E
—△—: PSt

Fig. 4 Effect of *o*-hydroxybenzophenone concentration on photofading curves of Astrazon Orange G.

Additive	Conc. (mol/l)
—×—: None	0
—●—: HBP	5.6×10^{-5}
—◐—: HBP	5.6×10^{-4}
—○—: HBP	5.6×10^{-3}

的であるかについて検討した。結果を図6に示した。図6から明らかのように、HBPの系よりもポリマーKの系の方が光退色は遅く、従って、HBPよりもポリマーKの方が一層効果的であることがわかった。

つぎに、アストラゾンオレンジGの光退色におよぼすHBP構造およびPB構造と照射光との関係を知るために、照射光波長を変えて実験した。アストラゾンオレンジ

Fig. 5 Effect of phenyl benzoate concentration on photofading curves of Astrazon Orange G.

Additive	Conc. (mol/l)
—x—	None 0
—●—	PB 5.6×10^{-5}
—◐—	PB 5.6×10^{-4}
—○—	PB 5.6×10^{-3}

Fig. 6 Effect of *o*-hydroxybenzophenone unit concentration on photofading curves of Astrazon Orange G.

Additive	Conc. (mol/l)
—x—	None 0
—●—	HBP 5.6×10^{-5}
—○—	Polymer K 5.6×10^{-5}

ジGの吸収は、294 nmにショルダー、 $\lambda_{\max}$ 275 nm ($\epsilon_{\max}$ 7000)および230 nmにショルダーを示し、HBPの吸収は、 $\lambda_{\max}$ 335 nm ($\epsilon_{\max}$ 4700)および $\lambda_{\max}$ 263 nm ($\epsilon_{\max}$ 1300), PBの吸収は、 $\lambda_{\max}$ 234 nm ($\epsilon_{\max}$ 14000)であったので、紫外部の光を照射することにより、添加物の効果が一層明瞭になると考えられる。結果を図7および図8に示した。図7は220 nm $< \lambda <$ 360 nmの照射光で行なった無添加、HBP添加およびPB添加におけるアストラゾンオレンジGの光退色曲線である。無添加の系と比較して、HBPを添加した系では光退色は著しく遅くなり、逆にPBを添加した系では著しく速く光退色した。

Fig. 7 Effect of irradiation using nickel sulfate solution filter on photofading curves of Astrazon Orange G.

Additive	Conc. (mol/l)
—x—	None 0
—●—	PB 5.6×10^{-5}
—○—	HBP 5.6×10^{-3}

Fig. 8 Relation between F (%) and exposure energy.

Additive concentration: 5.6×10^{-3} mol/l

Additive	Filter
—x—	None VY-42
—○—	HBP VY-42
---x---	None UVD-2
---●---	HBP UVD-2
---x---	None NiSO ₄ aq.
---◐---	HBP NiSO ₄ aq.

なお、PBを添加した系の光退色スペクトル変化は、光照射に伴い335 nmに吸収ピークが出現し、その吸収ピークは増大した。このことは、染料の光退色と並行して、PBの光フリース転位反応が著しくおきていることを示している。

つぎに、290 nm $< \lambda <$ 400 nmおよび400 nm $< \lambda$ の照射光で行なった結果を図8に示した。図は照射時間を照射エネルギー値(mW·min/cm²)に換算し、この照射エ

エネルギー値に対して $F(\%)$ をプロットしたものである。また、図7の無添加およびHBP添加の系の光退色曲線も照射エネルギー値に換算しなおし、再プロットした。図8は、染料が光退色する場合の波長依存性を明示している。即ち、 $400\text{ nm} < \lambda$ の可視光では、染料はあまり光退色せず、 $290\text{ nm} < \lambda < 400\text{ nm}$ の紫外光では、かなり光退色し、 $220\text{ nm} < \lambda < 360\text{ nm}$ の紫外光では、著しく光退色することがわかった。また、HBPは、紫外光において顕著な光退色抑制効果を示すが、可視光においては、その効果は見られないといえる。

つぎに、HBP構造の光退色抑制効果が励起染料分子の消光に起因するものと考え、光化学反応の量子収率に対する消光剤の効果を表現する Stern-Volmer プロットについて検討した。

$$\frac{\phi_0}{\phi_A} = 1 + M[Q] \quad (1)$$

消光剤を加えたときの光化学反応の量子収率を ϕ_A 、消光剤不在のときの光化学反応の量子収率を ϕ_0 とし、消光剤濃度を Q 、 M を定数とすると、Stern-Volmer プロットの関係式は(1)式³⁾で表わされる。図4の光退色曲線を基にして、相対的量子収率 ϕ_0/ϕ_A を(2)式³⁾に従って求め、HBP濃度に対してプロットすると図9のようになった。

$$\frac{\phi_0}{\phi_A} = \frac{\text{HBPを入れないで2時間照射後の消失染料濃度}}{\text{HBPを入れて2時間照射後の消失染料濃度}} \quad (2)$$

HBP濃度が $5.6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ までは、縦軸の1を通る直線となるが、この直線上には、HBPの高濃度 ($5.6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) における ϕ_0/ϕ_A の値は乗らないことを示している。従って、HBPは低濃度側では(1)式を満足するので、この範囲では消光剤として作用し、染料の光退色抑制効果に寄与しているものと考えられる。

以上の結果から、若干の考察を述べる。励起エネルギーの移動としては、例えば、励起分子のエネルギーがい

ったん光として放出され、それが他分子に吸収されるという理論、即ち、ドナー分子の発光スペクトルとアクセプター分子の吸収スペクトルの重なりが大きいほど効率よくエネルギー移動がおきることがよく知られている^{4~7)}。そこで、本実験に使用した添加物ポリマーKおよびHBPは、それぞれ495 nmおよび470 nmに発光ピークを示し、アストラゾンオレンジGは λ_{max} 503 nmであったので、ポリマーKおよびHBPはドナー分子に、アストラゾンオレンジGはアクセプター分子にそれぞれ対応するものと考えられ、従って、ドナー分子からアクセプター分子へのエネルギーの移動が期待される。そして、HBP構造から染料へのエネルギー移動がおきれば、染料の光退色は速くなり、HBP構造は光退色促進効果を示すものと考えられる。しかしながら、実験結果は、HBP構造の著しい光退色抑制効果を示している。従って、今回行なったエネルギー移動の可能なドナー分子とアクセプター分子の組合せの系でも、前報²⁾におけるエネルギー移動の不可能なアクセプター分子(メチレンブルー、 λ_{max} 656 nm)の系と同様に、HBP構造が吸収した紫外部の光エネルギーは染料へは移動しないといえる。HBP構造の光退色抑制効果は、前報²⁾で説明したHBP構造による内部フィルター作用および前述したHBP構造の消光剤としての作用によると考えられる。また、ポリマーKとHBPの効果の差異、即ち、ポリマーKの方が光退色抑制に一層効果的であったことは、前報²⁾で記述したポリマー効果により、紫外線吸収効果を高めたことによると考えられる。

一方、PB構造はアストラゾンオレンジGの光退色を促進させた。しかしながら、前報のメチレンブルーの場合^{1,2)}には、PB構造は光退色抑制効果を示した。このように、PB構造の効果は、染料によっては逆転する場合もあるということがわかった。しかし、光退色スペクトル変化からみると、アストラゾンオレンジGの光退色と並行してPB構造の光フリース転位もおきており、この挙動は前報のメチレンブルーの場合^{1,2)}においても同様であった。従って、PB構造の作用については、つぎのように説明される。前報で述べたようにメチレンブルーの場合^{1,2)}には、PB構造は紫外光を吸収して光フリース転位をおこし、この光フリース転位反応とメチレンブルーの光分解反応との間には相互作用はなく、紫外部の光エネルギーは前者の反応に消費され、また、生成したHBP構造は更に紫外線吸収効果を高めることにより、メチレンブルーの光退色抑制に効果的に作用したものと説明した。本実験で使用したアストラゾンオレンジGの場合には、PB構造は光フリース転位をおこし、この光フリース転位反応過程で生ずる中間体⁸⁾ $(\text{O}^{\bullet})-\text{CO}^{\bullet}$ 、

Fig. 9 Stern-Volmer plots.

がアストラゾンオレンジGの光退色を促進したものと考ええる。即ち、この中間体の光退色促進効果が、光フリース転位生成物であるHBP構造の光退色抑制効果よりも非常に大きいために、アストラゾンオレンジGの光退色は速くなったものと考ええる。この点に関しては更に詳細に検討し、次報で報告する。

4. ま と め

(1) アストラゾンオレンジGは、HBP構造(ポリマーK, HBP)の発光領域に $\lambda_{\max}$ を持つので、両者の混合系では、HBP構造からのエネルギー移動がおき、染料自体の光退色は促進されることが期待された。しかし、実験結果から、HBP構造は著しい光退色抑制効果を示した。従って、HBP構造からアストラゾンオレンジGへのエネルギー移動はおきていないといえる。

(2) 染料は紫外光で著しく退色した。そして、HBP構造は紫外光による染料の退色を著しく抑制した。

(3) 光退色抑制効果を光退色曲線より比較するとポリマーKの方がHBPよりもやや大であった。

(4) PB構造(ポリマーE, PB)は、逆に染料の光退色速度を促進した。

付記：本研究の一部は、昭和51年4月3日、日本化学会第34春季年会(平塚)で発表した。

文 献

- 1) 鈴木洋正, 田中祥恵, 石井美治, 織学誌, **35**, T-208 (1979)
- 2) 鈴木洋正, 田中祥恵, 石井美治, 織学誌, **35**, T-296 (1979)
- 3) 根来健二, 西原邦夫, 日化, **1978**, 602
- 4) Th. Förster, *Z. Elektrochem.*, **64**, 157 (1960)
- 5) J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley-Interscience, New York, p. 518 (1970)
- 6) 小泉正夫, 「光化学概論」, 朝倉書店, p.292 (1964)
- 7) 中田尚男, 「有機光化学反応」, 丸善, p.16 (1968)
- 8) R. A. Finnegan, J. J. Mattice, *Tetrahedron*, **21**, 1015 (1965)