(昭和60年4月13日受理)

アクリジンオレンジNの光退色速度に及ぼす
紫外線吸収基導入ポリマーの影響群馬大学工学部 鈴木洋正・石井美治
名古屋大学工学部 山下雄也THE EFFECT OF POLYMERS HAVING ULTRAVIOLET ABSORPTIVE
GROUPS ON PHOTOFADING RATE OF ACRIDINE ORANGE NBy Hiromasa Suzuki^{*1}, Yoshiji Ishii^{*1} and Yuya Yamashita^{*2}^{*1} (Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering,
Gunma University, Kiryu 376, Japan)^{*2} (Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464, Japan)

The photofading of Acridine Orange N in a dioxane-ethanol mixture has studied in the presence of polymers having ultraviolet absorptive groups. The results were compared with the measurements made in the presence of the corresponding ultraviolet absorptive molecules. The polymers used were: CMPT prepared by the reaction of 32.4% chloromethylated polystyrene (CMPSt), with 2-(2',4'-dihydroxyphenyl)benzotriazole, and CMPB prepared by the reaction of CMPSt with 2,4-dihydroxybenzophenone. CMPT contained 4.5% 2-(2'-hydroxyphenyl)benzotriazole (HBT) unit and 27.9% chloromethylstyrene (CMSt) unit and the rest 67.6% styrene (St) unit. CMPB contained 5.1% 2-hydroxybenzophenone (HBP) unit, 27.3% CMSt and the rest % St unit. The corresponding molecules used were 2-(2'-hydroxy-4'-methoxyphenyl)benzotriazole (HMBT) and 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone (HMBP).

In the case of irradiation with light of overall wavelengths under Xenon-arc lamp, CMPT and CMPB did not act as retarder for the photofading of Acridine Orange N in the solution, CMSt unit in these polymers underwent photochemical solvolysis in the solution to afford free HCl, which showed an accelerating action on the photofading rate of the dye. On the other hand, in the case of irradiation with light above 290 nm, to which CMSt is insensitive, the effects of CMPT and CMPB were similar to HMBT and HMBP; these worked as retarder on the photofading in the order: CMPT > HMBT > CMPB > HMBP.

HBT and HBP groups acted as both quencher and screener. The quenching effect was dominant under the low concentration of these additives, and the screening effect predominated under the high concentration of the additives.

(Received April 13, 1985)

1. 緒 言

先に著者らは、紫外線吸収基含有ポリマーの染料光退色に及ぼす影響について検討し、ポリマー側鎖に導入した紫外線吸収剤ユニット(2-ヒドロキシベンゾフェノン構造)が染料光退色抑制に有効であること^{1,2)}、また、ポ

リマー主鎖としてはメタクリル酸メチルユニットよりもスチレン(St)ユニットの方が光退色抑制に有利であることおよび市販の紫外線吸収剤である2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(HMBP)よりも紫外線吸収基含有ポリマーの示す優れた光退色抑制効果のいくつかの要因をポリマー効果と総称して説明した³⁾。

今までに使用した紫外線吸収基含有ポリマーは、すべて2-ヒドロキシベンゾフェノン(HBP)構造タイプのものであり、従って、本報では、典型的な紫外線吸収剤のもう1つのタイプの2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール(HBT)構造をポリマー鎖に導入し、このタイプの紫外線吸収基含有ポリマーの染料光退色に及ぼす効果について検討した。HBT構造は、クロロメチル化ポリスチレン(CMPS_t)に2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール(DHBT)を反応させることにより導入した。また、同様に2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン(DHBP)を反応させることによりHBP構造も導入可能であった。これらタイプの異なる2種の紫外線吸収基含有ポリマーの染料光退色に及ぼす効果の優劣、並びに対照物質の紫外線吸収剤である2-(2'-ヒドロキシ-4'-メトキシフェニル)ベンゾトリアゾール(HMBT)およびHMBPの効果についても合わせて比較検討した。染料としては、全般に耐光性のよくない塩基性染料の中で、前報¹⁾と同様に耐光堅ろう度が1級のアクリジンオレンジNを選び染料モデルとして使用した。

2. 実 験

2.1 試薬および染料

St およびDHBP：前報¹⁾と同様に精製して使用した。

HMBP：市販1級品をメタノールより2回再結晶して用いた。m. p. 65.5~66.0°C (66.0°C³⁾)。

DHBT：*o*-ニトロアニリンとレゾルシンとから2', 4'-ジヒドロキシ-2-ニトロアゾベンゼンを合成し、これを亜鉛末で還元する方法により合成した⁴⁾。粗生成物をエタノール-水の混合溶媒から4回再結晶を行ない、淡黄土色の針状結晶を得た。m. p. 200.8~201.7°C (200.5~201.5°C⁴⁾)。元素分析値：C 63.86%, H 4.10%, N 18.86% (計算値：C 63.43%, H 3.99%, N 18.49%)。

HMBT：DHBTのジメチル硫酸によるメトキシ化によって合成した⁴⁾。エタノールより2回再結晶を行ない、淡黄色の針状結晶を得た。m. p. 128.0~129.5°C (128.5~130.0°C⁴⁾)。元素分析値：C 64.91%, H 4.55%, N 17.58% (計算値：C 64.72%, H 4.59%, N 17.42%)。

ポリスチレン(PS_t)：Stの懸濁重合により合成した⁵⁾。

CMPS_t：メチルクロロメチルエーテルを溶媒兼試剤とし、これとPS_tとを塩化亜鉛触媒により40°Cで9時間反応させた⁶⁾。反応液を大過剰のメタノールに注ぎ込み、ポリマーを単離した。これをジオキサンに溶解し、大過剰のメタノールに注ぎ、再沈殿させた。この操作を再度行ない、沈殿物を濾過した後、恒量になるまで室温で真空乾燥を行なってCMPStを得た。CMPStのNMR

スペクトルより求めたクロロメチル化率は32.4 mol% (2.71×10^{-3} mol/g)であった。

溶 媒：常法により精製して用いた。

染 料：アクリジンオレンジN(C. I. Basic Orange 14)は市販1級品をメタノールより3回再結晶して用いた。

2.2 紫外線吸収基含有ポリマーの合成

CMPS_t 2.00 g ($-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基量 5.4×10^{-3} mol)とDHBT 1.34 g (5.9×10^{-3} mol)をアセトン20 ml中に溶かし、炭酸カリウム1.05 g (7.6×10^{-3} mol)を加え、攪拌しながら還流下で5時間反応を行なった。冷却後、アセトン50 mlを反応液に加え、希釈した後、濾過した。濾液を大過剰のメタノール中に注ぎ、ポリマーを単離した。このポリマーを40 mlのジオキサンに溶かし、大過剰のメタノール中に注ぎ、再沈殿させた。再びポリマーをジオキサンに溶かし、酸性にした大過剰の水より再沈殿させた。更に中性下で2回再沈殿させた後、十分に水洗し、最後にメタノールで十分に洗浄した。恒量に達するまで室温で真空乾燥を行なって、2.10 gのポリマーを得た。このポリマーをCMPTと略記する。

また、CMPS_tとDHBPとを同様に反応させ、単離、精製してポリマーを得た。このポリマーをCMPBと呼ぶことにする。表1にポリマー中の紫外線吸収基含有量および置換率を示した。なお、この合成条件下では、ベンジアルアルコール型(Poly- -CH₂OH)あるいは架橋型(Poly- -CH₂OCH₂- -Poly)は生じないものとする⁶⁾。

Table 1 Polymer compositions.

Polymer	Functional group (mol %)		Degree of substitution (%)
	-CH ₂ Cl	UV absorber	
CMPS _t	32.4	0	0
CMPT	27.9	4.5	13.9
CMPB	27.3	5.1	15.7

2.3 染料の光照射

前報¹⁾と同様に、ポリマー等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、染料濃度は 1.85×10^{-5} mol/lとした。照射距離は、全波長の場合およびUVD2 ガラスフィルター($290 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$)使用の場合とも20 cmで行なった。

2.4 使用機器

分光光度計は日立200型の紫外、可視吸収スペクトル測定用を使用した。

光照射装置はウシオ電機製(光源:キセノンランプ500 W)の染料光退色実験用を用いた。

3. 結果および考察

3.1 紫外線吸収基含有ポリマーの吸収スペクトル

紫外線吸収基含有ポリマーとこれらの対照物質のHMBT, HMBPおよびCMPStの吸収スペクトルを図1に示した。CMPTは344 nmに極大吸収波長(λ_{max})を有している。この吸収はHMBTの λ_{max} 344 nmと一致している。また、CMPBの λ_{max} 325 nmおよび287 nmもHMBPの λ_{max} 325 nmおよび287 nmと一致している。この吸収は前報¹⁾で示したHBP構造を含むモノマー(BPMA)とStとの共重合から合成した紫外線吸収基含有ポリマーの λ_{max} 325 nmおよび287 nmと完全に一致した。これらCMPTおよびCMPBの吸収ピークは、それぞれポリマー中の側鎖のHBT構造およびHBP構造に基づくものといえる。また、CMPTおよびCMPBでは低分子の紫外線吸収剤に見られない260 nm付近より短波長側に著しい吸収の増大が観察され、CMPStの

Fig. 1 Absorption spectra of ultraviolet absorbers in dioxane. — CMPT (0.10 g/l), - - - - - CMPB (0.09), - · - · - HMBT 2.95×10^{-5} mol/l, · · · · · HMBP 5.60×10^{-5} mol/l, — — — — — CMPSt 0.08 g/l.

それとよく類似している。従って、この吸収はCMPTおよびCMPBの主鎖(CMPSt ユニット構造)に基づくものといえる。

3.2 光退色スペクトル変化

3.2.1 全波長による光照射

全波長の照射光で行なった時のアクリジンオレンジNの光退色スペクトル変化について述べる。図2はアクリジンオレンジNのジオキサン-エタノール溶液中における光退色スペクトル変化である。可視吸収スペクトルは495 nmに λ_{max} を持ち、照射時間と共に λ_{max} はわずかにレッドシフトしながら吸収極大の低下を示した。

Fig. 2 Change in the absorption spectrum of Acridine Orange N in dioxane-ethanol with exposure to Xenon-arc lamp. Concentration of Acridine Orange N 1.85×10^{-5} mol/l.

Fig. 3 Change in the absorption spectrum of Acridine Orange N in dioxane-ethanol solution containing CMPT with exposure to Xenon-arc lamp. Concentration of Acridine Orange N 1.85×10^{-5} mol/l and concentration of CMPT 0.08 g/l.

HMBTあるいはHMBPを染料溶液に添加した時でも、図2の無添加の時と同一傾向であった。しかしながら、紫外線吸収基含有ポリマーを染料溶液に添加した場合には、図2と異なる光退色スペクトル変化を示した。即ち、図3に見られるようにCMPTを添加した時の光退色スペクトル変化は、照射時間が70分までは $\lambda_{\max}$ 495 nmをわずかにレッドシフトさせながら吸収極大の低下を示し、90分では逆に480 nmへブルーシフトして吸収極大の低下を示した。この様な可視吸収スペクトル変化はCMPBを添加した場合でも同様に観察された。

そこで、このブルーシフトが何に起因するかについて述べる。CMPTあるいはCMPB中には表1に示したようにHBT構造あるいはHBP構造が約5 mol %程度および未反応のクロメチル基が約27 mol %程度含まれている。即ち、これらポリマー鎖中には、CMPS_t(32.4 mol %)の84~86%に相当するクロメチル基が残存している。ブルーシフトは前述したようにHMBTあるいはHMBPを添加した場合でも、また、St-BPMA系の紫外線吸収基含有ポリマーを添加した場合¹⁾でも観察されなかった。従って、ブルーシフトはポリマー鎖中のHBT構造あるいはHBP構造の影響によるのではなく、ポリマー鎖中のCMPS_tユニット部分、即ち、残存クロメチル基の影響によって起きることが予測される。そこで、この点を明らかにするためにCMPS_tを添加して光退色スペクトル変化を調べた。その結果を図4に示した。 $\lambda_{\max}$ 495 nmは照射時間50分ではわずかにレッドシフトして吸収極大の低下を示し、逆に70分では490 nmに、90分では470 nmにブルーシフトしながら吸収

極大の低下を示した。このように、CMPS_tを添加した場合、予想通りブルーシフトが認められた。従って、CMPTあるいはCMPBの添加で観察されたブルーシフトは、これらポリマー鎖中の残存クロメチル基の影響によって起きることが判明した。

Zimmermanら⁷⁾の報告では、 $\lambda_{\max}$ 279 nm ($\epsilon_{\max}$ 1900)の3-メトキシベンジルクロリドを光照射した結果、ジオキサソーン水混合溶媒中では、3-メトキシベンジルアルコールと3-メトキシベンジジオキサソンを、エタノール-水混合溶媒中では、3-メトキシベンジルアルコールと3-メトキシベンジルエチルエーテルを生成すると述べている。即ち、光化学的な加溶媒分解生成物とHClを生成する。従って、全波長照射の条件下では、光照射に伴い染料の光退色以外にポリマー鎖中のCMPS_tユニット部分の光化学的な加溶媒分解も起きてHClを生成し、このHClの染料に及ぼす影響が出現したために、ブルーシフトを伴う光退色スペクトル変化を示したものである。そこで、その確認実験は、i) CMPTあるいはCMPS_tのジオキサソーン-エタノール溶液を光照射した後、ポリマーを分離除去した溶液のpH測定、塩素イオン定性およびバイルシュタイン試験を行ない、HClの存在を確認した。従って、これらの定性試験結果よりポリマーが光化学的な加溶媒分解を起こしてHClを生成するということが確認された。ii) 染料の光退色スペクトル変化に及ぼすHClの影響について実験した。その結果を図5に示した。 $\lambda_{\max}$ 492 nmは、照射時間が20分では473 nmに、50分では470 nmにブルーシフトしながら吸収極大の低下を示し、50分以降はシフトせず

Fig. 4 Change in the absorption spectrum of Acridine Orange N in dioxane-ethanol solution containing CMPS_t with exposure to Xenon-arc lamp. Concentration of Acridine Orange N 1.85×10^{-5} mol/l and concentration of CMPS_t 0.22 g/l.

Fig. 5 Change in the absorption spectrum of Acridine Orange N in dioxane-ethanol solution containing HCl with exposure to Xenon-arc lamp. Concentration of Acridine Orange N 1.85×10^{-5} mol/l and concentration of HCl 0.06 mol/l.

Fig. 6 Change in the absorption spectrum of Acridine Orange N in dioxane-ethanol solution containing CMPT and HCl with exposure to Xenon-arc lamp. Concentration of Acridine Orange N 1.85×10^{-5} mol/l and concentration of CMPT 1.0 g/l and HCl 0.06 mol/l.

に吸収極大の低下を示した。このように塩酸を添加した場合、照射初期において顕著なブルーシフトが認められた。また、CMPT 残存下で塩酸を添加した時の可視部における染料の光退色スペクトル変化(図6)は、図5と同一傾向であった。以上のことから、CMPT あるいは CMPB 添加で見られたブルーシフトは、ポリマーの光分解に伴って遊離した HCl の影響である。

3.2.2 290 nm $< \lambda < 400$ nm による光照射

ポリマー鎖中の残存クロロメチル基の光分解に伴う影響を排除するために、290 nm $< \lambda < 400$ nm の照射光で実験を行なった。染料の光退色スペクトル変化はCMPT あるいは CMPB を添加した場合でも図2と同一傾向を示し、全波長による光照射で見られた図3のようなブルーシフトは予想通り出現しなかった。従って、この照射光領域では、ポリマー鎖中の残存クロロメチル基は安定であり、クロロメチル基は染料の光退色に影響を及ぼさず、ポリマー鎖中の HBT 構造あるいは HBP 構造のみに基づく効果が期待される。

3.3 光退色曲線

前報¹⁾と同様にアクリジンオレンジ N 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、アクリジンオレンジ N の $\lambda_{\max}$ 495 nm における未照射時の光学密度を D_0 、照射 t 時間後の光学密度を D_t とし、(1)式から染料残存率を求め、照射時間に対してプロットを行ない光退色曲線とした。但し、塩酸添加系の場合には、 $\lambda_{\max}$ 492 nm の光学密度を基準にした。

$$\text{染料残存率}(\%) = \frac{D_t}{D_0} \times 100 \quad (1)$$

3.3.1 全波長による光照射

図7に全波長を光照射した時の光退色曲線を示した。CMPT を添加した系では、無添加系と比較して異なる形の光退色曲線を示した。即ち、無添加系と比較して光退色速度は、照射時間の50分から加速しはじめ、70分から90分にかけて一層の加速傾向を示している。CMPB 添加系でも同傾向であった。CMPS_t 添加系では CMPT 添加系と同傾向の光退色曲線であるが、照射時間の50分から70分にかけて著しい加速傾向を示して退色している。塩酸添加系では、無添加系よりも退色は速く、特に照射初期において顕著である。即ち、塩酸は染料の光退色を促進することを示している。従って、CMPT 添加系および CMPS_t 添加系において、それぞれ70分および50分から退色が著しく加速されたことは、前述したようにポリマー鎖中のクロロメチル基の光分解に起因して生じた HCl の影響により、この時点から光退色が促進されたためである。即ち、生じた HCl の染料への吸収スペクトルの影響をも含むので、HCl 生成初期においては、(1)式より求めた染料残存率(%)は見掛け上小さい値を示し、加速的傾向の光退色曲線を示したものとする。

合成したCMPT等の中に Poly- -CH₂OH 型のもは存在しないと推定したが、念のために、この型の染料光退色への影響を調べるために、モデルの *p*-メチルベンジルアルコールを添加して光照射実験を行なった。その結果、この光退色曲線は無添加系のそれと一致した。従って、仮に Poly- -CH₂OH 型が含まれていても、

Fig. 7 Effects of additives on photofading of Acridine Orange N in dioxane-ethanol with exposure to Xenon-arc lamp without glass filter (light of overall wavelengths).

× without additive, O CMPT (0.08 g/l), ● CMPS_t (0.22 g/l), Δ HCl (0.06 mol/l).

染料光退色への影響はないといえる。

3.3.2 290 nm < λ < 400 nm による光照射

ポリマー鎖中の残存クロメチル基の影響を受けない 290 nm < λ < 400 nm の照射光で得られた光退色曲線の一例を図 8 に示した。図は CMPT を添加した場合の光退色曲線である。添加濃度 (HBT ユニット濃度) が増す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。図 7 と同じような光退色曲線が CMPB を添加した場合でも、また低分子の HMBT あるいは HMBP を添加した場合でも得られた。期待通り染料の光退色は、ポリマー鎖中のクロメチル基の影響を排除すれば、HBT 構造および HBP 構造の影響により著しく抑制される。

Fig. 8 Effect of CMPT on photofading of Acridine Orange N in dioxane-ethanol with exposure to Xenon-arc lamp using UVD2 glass filter (light of 290 nm < λ < 400 nm).

D_0 : Optical density of starting point of irradiation.

D_t : Optical density after irradiation for t hours.

Concentration of CMPT as HBT unit (mol/l):
 × 0, ▲ 0.5×10^{-4} , △ 1.0×10^{-4} , ● 3.0×10^{-4} ,
 ◐ 6.0×10^{-4} , ○ 12.0×10^{-4}

つぎに、HBT 構造および HBP 構造の光退色抑制効果を比較するために、得られた光退色曲線から各添加物濃度の影響が最もよく現われる照射時間 26 時間における染料残存率を表 2 に示した。HBT 構造および HBP 構造とも添加物濃度の増大と共に染料残存率の値は大きくなり、退色し難くなる傾向である。即ち、濃度依存性のある光退色抑制効果を示した。CMPT と CMPB を、また、HMBT と HMBP を比較すると、ポリマーおよび低分子の場合とも HBP 構造よりも HBT 構造の方がやや大きい抑制効果を示した。また、ポリマーと低分子を比較した場合、その抑制効果は、ポリマーの CMPT および

Table 2 Relation between photofading of Acridine Orange N and additive concentration after 26 hours exposure to 290 nm < λ < 400 nm light.

Additive	$D_{26}/D_0 \times 100$ (%)					
	Additive Conc. (10^{-4} mol/l)					
	0	0.5	1.0	3.0	6.0	12.0
CMPT	47.8	66.5	76.1	90.4	95.5	97.0
CMPB	47.8	63.2	72.0	84.1	91.6	93.0
HMBT	47.8	64.5	74.2	89.2	93.9	95.3
HMBP	47.8	56.2	63.0	73.1	81.9	83.6

CMPT の方がそれぞれの低分子のものよりも大きいことから、HBT 構造および HBP 構造とも低分子で存在するよりもポリマー鎖中に存在する方が退色抑制に優位である。このことは、側鎖に HBP 構造を有する St-BPMA 系紫外線吸収基含有ポリマーが HMBP よりも大きな抑制効果、即ち、ポリマー効果を示すという結果²⁾と一致した。

3.4 光退色抑制効果の機構

前報²⁾において、HBP 構造の光退色抑制効果の原因を明らかにするために、Stern-Volmer プロットを試みた。その結果、紫外線吸収剤の添加濃度が高くなると、相対的量子収率 (ϕ_0/ϕ_A) の値は直線上に乗らずに下側にずれた。このことから、HBP 構造は消光作用と共に内部フィルター作用も示すが、低濃度側では前者の寄与が大きく、また、高濃度側では後者の寄与が大きいと説明した²⁾。

ポリプロピレンの光安定化において、J. P. Guillary⁸⁾は HBT 誘導体ではフィルター作用を示すが、HBP 誘導体ではフィルター作用以外に励起ポリマーの消光剤としての作用もあると述べており、N. S. Allen⁹⁾は HBT 誘導体および HBP 誘導体による三重項消光を主張している。また、I. H. Leaver¹⁰⁾は羊毛の光酸化において、HBT 誘導体が黄変防止に有効であり、そのメカニズムは HBT 誘導体による三重項消光によると述べている。

以上のことから、HBT 構造の染料光退色抑制効果は、HBT 構造の消光作用に起因することが期待される。この点を確認するために、また、HBT と HBP 構造の効果を比較検討するために、前報²⁾と同様に Stern-Volmer プロットを検討した。Stern-Volmer プロットの関係式は (2) 式で表わされる。ここで ϕ_0 および ϕ_A は消光剤不存のときおよび消光剤を加えたときのそれぞれの光化学反応の量子収率とし、 Q は消光剤濃度および M は定数とする。

$$\frac{\phi_0}{\phi_A} = 1 + M(Q) \quad (2)$$

相対的量子収率 ϕ_0/ϕ_A は、それぞれの添加系における染料の吸収光量に基づき、照射時間 26 時間後の消失染料濃度から求めた。即ち、添加物の吸収が Beer 則に従うものと仮定し、染料と添加物の混合溶液中の一成分(染料)の吸収光量を単独(染料)溶液での値を基準にして、290 nm~400 nm の各 10 nm の波長ごとに求めた¹¹⁾。この紫外部全体における染料の吸収光量は、無添加時を 1 とした場合、5 種の添加濃度の小さい方から順に、HBT 構造では 0.606, 0.432, 0.219, 0.142 および 0.09, HBP 構造では 0.739, 0.583, 0.349, 0.251 および 0.180 とした。この染料の吸収光量と染料残存率(表 2)を基にして、添加物による抑制を内部フィルター作用および消光作用の寄与に分割し、染料の吸収光量単位当りの消失染料濃度(%)を求め表 3 に示した。なお、無添加時の消失染料濃度を 100% として示した。相対的量子収率 ϕ_0/ϕ_A は、表 3 を基にして(3)式^{2,13)}に従って求め、HBT あるいは HBP ユニットの濃度に対してプロットすると図 9 のようになった。

$$\frac{\phi_0}{\phi_A} = \frac{\text{添加物を入れないで 26 時間照射後の消失染料濃度}}{\text{添加物を入れて 26 時間照射後の消失染料濃度}} \quad (3)$$

HBT 構造の場合、(2)式を満足する直線関係を示している。また HBP 構造でも同一傾向を示している。従って、HBT 構造は HBP 構造と同様に消光作用を示すことがわかった。添加系中の染料の吸収光量を考慮した場合、退色抑制効果は、消光作用では低濃度ほど抑制される染料量は多く、従って、その作用の寄与は低濃度側の方が有利である。しかしながら、内部フィルター作用では当然のことながら高濃度側ほど、その寄与が大であると考ええる。

Table 3 Dye loss after 26 hours exposure to 290 nm < λ < 400 nm light^{a)}.

Additive	Dye loss (%)					
	Additive Conc. (10^{-4} mol/l)					
	0	0.5	1.0	3.0	6.0	12.0
CMPT	100	64.2	45.9	18.6	9.7	5.2
CMPB	100	70.5	53.7	30.4	16.2	9.7
HMBT	100	68.0	49.3	20.5	12.7	6.7
HMBP	100	83.9	71.0	51.6	34.7	25.0

^{a)} Dye was Acridine Orange N and the dye loss was calculated on the basis of the dye to be absorbed from 290 nm to 400 nm in the additive dye solutions. The number indicated the dye loss in the no additive dye solution as 100%.

Fig. 9 Stern-Volmer plots.

アクリジンオレンジ N の光退色は励起三重項状態から起き¹²⁾、また前述のように HBT 誘導体はフィルター作用⁸⁾ばかりでなく三重項の消光⁹⁾の作用を示すこと、そして Stern-Volmer プロットの結果から、HBP 構造は HBP 構造と同様に低濃度側ではアクリジンオレンジ N の励起三重項を消光する作用が優位であり、高濃度側ではむしろ染料の励起種の生成を抑制する内部フィルター作用が優位であると推察される。そして、この両者の作用が染料光退色抑制に寄与するといえる。染料の励起三重項の消光については、各種の三重項消光剤添加による確認実験を行ない検討する予定である。

Stern-Volmer プロットの直線の傾きについて若干述べる。傾きが大きいかほど励起染料分子の添加物により消光される割合が大きいこと、即ち、添加物による染料光退色抑制が大であることを示す¹³⁾。図 9 の直線の傾きは CMPT > HMBT > CMPB > HMBP の順に小さくなり、光退色実験結果(表 2)の順序と一致する。従って、HBT 構造の方が HBP 構造よりも消光の効率がよいためには前者の方が優位な抑制効果を示したものと考えられる。しかし、前者の方が何故消光の効率がよいかについては現在の所、明らかではない。また、HBT 構造および HBP 構造とも低分子よりもポリマーの方が消光の効率がよいので、優位な抑制効果、即ち、ポリマー効果を示したものと考えられる。この消光の効率は、低分子よりもむしろポリマーの方が染料と相互作用しやすいため有利になると推察される¹⁴⁾。この点に関しては、紫外線吸収基含有ポリマーの染色等の別の角度から更に検討を加え報告する。

4. ま と め

(1) CMPS_t と DHBT あるいは DHBP との反応によりポリマー鎖中に紫外線吸収基(HBT 構造あるいは HBP 構造)を導入した。その置換度は 14~16mol% であり、これら紫外線吸収基含有ポリマー(CMPT および CMPB)中には CMPS_t の約 85mol% 程度に相当するクロロメチル基が残存した。

(2) アクリジンオレンジ N の光退色において、全波長による光照射の場合には、CMPT および CMPB の光退色抑制効果は見られなかった。その原因は、これらポリマー鎖中の残存クロロメチル基の光分解に起因して生ずる HCl の光退色促進効果が出現したためである。しかし、残存クロロメチル基の光分解を引き起こさない 290 nm 以上の光照射の場合には、CMPT および CMPB とともに光退色抑制効果を示した。

(3) 紫外線吸収剤の光退色抑制効果は、HMBP < CMPB < HMBT < CMPT の順に大であった。

(4) HBT 構造は HBP 構造と同様に、消光作用および内部フィルター作用を示した。

付 記: 本研究の一部は、昭和 56 年 6 月 23 日、第 23 回染色化学討論会(東京)で発表した。

文 献

- 1) 鈴木洋正, 田中祥恵, 石井美治, 繊維誌, **39**, T-118 (1983)
- 2) 鈴木洋正, 石井美治, 山下雄也, 繊維誌, **41**, T-131 (1985)
- 3) J. VanAllen, J. F. Tinker, *J. Org. Chem.*, **19**, 1243 (1954)
- 4) M. Karvas, J. Holoick, *Chem. Prum.*, **17**, 543 (1967)
- 5) 星野敏雄, 依田直也, 「高分子合成実験法」, 東京化学同人, p. 145 (1967)
- 6) G. D. Jones, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2686 (1952)
- 7) H. E. Zimmerman, V. S. Sandel, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 915 (1963)
- 8) J. P. Guillory, C. F. Cook, *J. Polym. Sci.*, **11**, 1927 (1973)
- 9) N. S. Allen, J. Homer, J. F. McKellar, *Makromol. Chem.*, **179**, 1575 (1978)
- 10) H. Leaver, J. P. Waters, N. A. Evans, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 153 (1979)
- 11) 山田仁穂, 正泉寺秀人, 内田光則, 五十嵐 博, 日化, **1974**, 566
- 12) F. Millich, G. Oster, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1357 (1959)
- 13) 根来健二, 西原邦夫, 日化, **1978**, 602
- 14) 鈴木洋正, 佐藤 誠, 佐藤伸次, 田中祥恵, 石井美治, 第 26 回染色化学討論会プログラム, p. 77 (1984)