

- 研 究 -

機械パルプおよびリグニンモデル物質の光変色抑制 に及ぼすポリエチレングリコールの効果

峯村伸哉 梅原勝雄*1

Controlling the Photo-Induced Discoloration of Mechanical Pulp and Lignin Model Compounds with Polyethylene Glycol

Nobuya MINEMURA Katsuo UMEHARA

Sheets of mechanical pulp (GP) were coated with various amounts of the solutions of polyethylene glycol (PEG) whose molecular weight was different. Then the sheets were irradiated with a carbon arc lamp for 100 hours to examine the effects of the coating upon photo-induced discoloration. The results are summarized as follows:

The heavier molecule the solution had, the more effective the coating was for preventing the discoloration, but when the molecular weight was more than 10,000, the quantity of discoloration levelled off. The sheet, when coated with a large amount of PEG, became white after the irradiation, and when the coating amount was excessive, it became directly clear and wet after coating.

The UV light darkened the color toward yellowish brown, but the visible light in the region from 450 to 500 nm made it white, and the light above 500 nm and the infrared exerted no influence upon the discoloration. In general, PEG coating weakened darkening but intensified whitening. The coating also diminished photo-degradation.

Coating with other substances such as methacrylated and methylated PEG, a diol type of polypropylene glycol, and decyl alcohol as well as PEG together with peroxides and antioxidants was also found to be highly effective for controlling the photo-induced discoloration of the GP. Vinyl polymer, Paraffin and carbohydrate had no effect.

Also a filter paper was coated with lignin model compounds together with PEG and irradiated, and the following results were obtained.

PEG was highly effective for controlling the discoloration of the compounds containing an -carbonyl group or a ring-conjugated double bond. Veratrum aldehyde, when used in coating with PEG, did not have its color changed but a high molecular compound with an aromatic ring was produced.

In controlling the photo-induced discoloration, peroxide might be produced from PEG and a pigment structure or a leuco-pigment structure might be destroyed in that process. It is difficult to presume, however, that a hydroxyl group in PEG participates in the controlling or that the coating film of PEG shuts out oxygen in the air.

機械パルプシートに、平均分子量の異なるポリエチレングリコール(PEG)の水溶液をさまざまな量塗布し、カーボンアークフェドメータで照射して変色抑制効果を調べた。その結果次のようなことがわかった。

分子量が大きくなるほど抑制効果は高いが、10,000以上ではレベルオフする。

添着量が多くなると本来の色よりも白くなる。しかし多すぎるとぬれ色になる。

紫外光は黄茶方向への暗色化の作用をもち、可視光のうちの450~500nmは白色化の作用をもち、500nm以上の可視光および赤外光は変色に関与しない。PEGは暗色化の度合いを弱め、白色化の度合いを強める。

PEGは光分解による低分子化を抑える。

PEGのメタクリル化物およびメチル化物、ジオール型のポリプロピレングリコール、デシルアルコール、PEGと過酸化物質や酸化防止剤との併用なども高い変色抑制効果を示す。ビニル系ポリマー、パラフィン、炭水化物には効果が認められない。

リグニンモデル物質をPEGとともに紙に添着して照射した結果、次のようなことがわかった。

PEGはとくに -カルボニル基や環共役二重結合をもつ化合物に対して、高い変色抑制効果をもつ。

ベラトルムアルデヒドはPEGがあると光変色が抑えられるものの、芳香核をもつ高分子物質を生成する。

PEGの光変色抑制のメカニズムとしては、エチレンオキシド鎖からの過酸化物質の生成とこれによる着色構造の破壊が推察される。PEG分子中の水酸基の関与やPEG被膜による酸素の遮断という作用は考え難い。

1. はじめに

機械パルプは木材を摩砕したものであり、歩留まりが高い。このパルプは新聞紙や更紙のような比較的短期間の用途のものに使用が限定されているが、その大きな理由の一つは光変色が大きいためである。例えば窓際においた新聞紙は一日で茶色になる。このような光変色は高収率パルプやCTMPのように歩留まりのよい他のパルプでも認められる。色戻りあるいは黄変と呼ばれるこのような現象は、パルプの利用上の大きな障害の一つとなっている。

ポリエチレングリコール(PEG)は白色系の木材の光変色抑制に効果が認められており¹⁾、機械パルプに対しても適用可能であることが報告されている²⁾。そこで本論文ではこのPEGについて、分子量および添着量別の光変色抑制効果の比較、変色抑制が可能と思われる他物質との効果の比較、リグニンモデル物質に対する効果などについて述べ、光変色抑制メカニズムについても推論する。

なお、本報告の概要はACS/CSJ Chemical Congress 1979(ホノルル市)で述べたものであり³⁾、この一部

については報文になっている⁴⁾。

2. 実験方法

2. 1 パルプシートの調製

常法にしたがって調製したトドマツとエゾマツの機械パルプ (GP) を 6 : 4 の比率で混合し、水にけん濁した。そして、吸引ろ過法によりシート (厚さ0.3mm, 密度98g/m²) を調製した。

2. 2 薬剤の添着

平均分子量が200~10,000の PEG 4種類とエチレングリコールを水に溶かし、不揮発分換算で5および20g/m²となる量を前記の GP シートの表面に塗布した。このうち PEG 10000については、さらに10, 20, 40, 80g/m²となる試料も作製した。

PEG 誘導体, ポリプロピレングリコール (PPG), 脂肪族炭化水素, 過酸化物質, ビニル系高分子物質など20余種の化合物について、水に溶けるものは水溶液とし、溶けないものはメタノール溶液とし、水にもメタノールにも溶けないものはトルエンにけん濁して、不揮発分換算で10g/m²となる量を GP シートに塗布した。このうち過酸化物質と酸化防止剤については、PEG 添着後のものに2~10g/m²を塗布した。

α -カルボニル基, 環共役二重結合などをもつリグニンモデル物質17種類をろ紙 (東洋濾紙No.52) に添着した。不揮発分換算で、リグニンモデル物質のみを1g/m²添着する試料, これにさらに PEG 1000を5g/m²添着する試料を、いずれもメタノール溶液にして塗布した。なおベラトルムアルデヒド (VA) と PEG を一緒に添着する試料については、後者の量を0~50g/m²とするものも作製した。塗布後はいずれも暗所で風乾した。

2. 3 光照射および加熱処理

試料を、カーボンアーク光を光源とするフェドメータ (スガ試験機 K K 製 FA-25XC 型) に取り付け、100時間の光照射を行った。なおアーク光のうち300nm 以下の光は付属のガラスグローブでカットされている。光照射100時間後の300~700nm の受光量は、4.032cal/cm²である。なお必要に応じて、特定の

波長光をカットするフィルター (東芝化成工業 K K 製) で、試料を被覆して、照射した。

加熱処理には110℃の乾燥器を用いた。

2. 4 測色

所定時間の処理を行った試料の色は、光電色彩計 (スガ試験機 K K 製カラーコンピュータ SM-3 型) で測定した。表色には Lab 表色系を用いた。そして、光照射前の色に対する色差を下式から算出し、光変色度とした。

$$\Delta E_{11} = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

また、白色度 W を下式から算出した。

$$W = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2}$$

2. 5 光沢度および表面粗さの測定

試料の60度鏡面光沢度を、前述の光電色彩計付属のグロスメータを用いて測定した。

中心線平均粗さを、表面粗さ計 (小坂製作所 K K 製 SE-3C 型) を用いて測定した。

2. 6 1%水酸化ナトリウム可溶分の測定

JIS P 8006にしたがって1% NaOH 可溶分を測定した。

2. 7 メタノール抽出物の化学分析

VA の光照射物についてはメタノール抽出物を調製し、薄層クロマトグラフ (TLC) と分子量分布の測定を行い、紫外 (UV) および赤外 (IR) 吸収スペクトルを測定した。

TLC による分析にはシリカゲルのプレートを用い、シクロヘキサン:アセトン=5:1の溶媒で展開した。

分子量分布の測定には、ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置 (日本分光 K K 製 TRI ROTAR) を用いた。カラムには Shodex OH Pak を、移動相には水を用いた。

UV の測定はメタノール溶液で、IR の測定は KBr 錠剤法でそれぞれ行った。

2. 8 電子スピン共鳴スペクトル

PEG 添着の GP シート, および VA と PEG を一緒に添着したろ紙について、これらをそれぞれ細い短冊状に切って石英管に充填し、超高压水銀灯光 (254nm 以上の波長光で構成) で照射するときの経時的な電子

スピン共鳴 (ESR) スペクトルを、電子スピン共鳴装置 (日本電子 K K 製 JES-ME 型) で測定した。1 mw のマイクロ波を用い、 $3,273 \pm 50$ G の磁場で測定した。

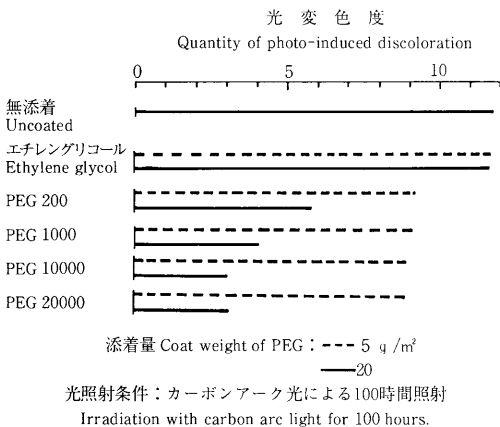
3. 結果および考察

3. 1 GP シートに及ぼす PEG の光変色抑制効果

第 1 図には、分子量の異なる PEG およびエチレングリコール (EG) が GP シートの光変色抑制に及ぼす効果を、コントロール (なにも添着しないもの) と比較して示した。添着量は 5 および 20 g/m^2 の二種類であるが、EG では全く効果が認められない。これに対し、PEG では、添着量が多い場合は、分子量が大きくなるにしたがって高い抑制効果が認められる。しかし $10,000$ 以上では効果に差がないことがわかる。

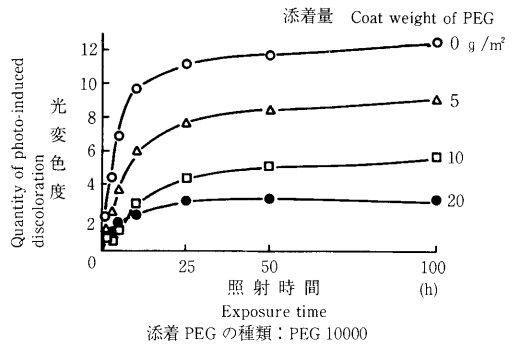
第 2 図は PEG 10000 の添着量を変えた GP シートを、100 時間照射するときの変色度を経時的にみたものである。照射初期に急激な変色を示すものの、25 時間を経過すると漸増ないしはほとんど一定となること、添着量が多いほど変色抑制効果が高いことなどがわかる。

第 3 図は PEG 10000 の添着量を $0 \sim 80 \text{ g/m}^2$ とするときの白色度の経時変化をみたものである。添着量が増



第 1 図 GP の光変色抑制に及ぼす PEG およびエチレングリコールの効果

Fig. 1 Effect of PEG and ethylene glycol on the control of the photo-induced discoloration of GP.

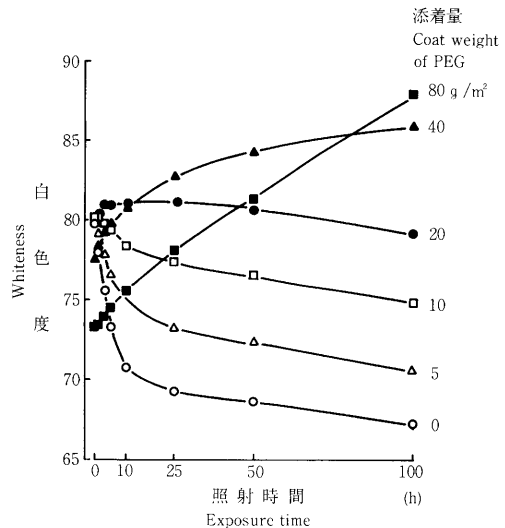


第 2 図 GP の照射に伴う PEG 添着量と光変色の関係

Fig. 2 Effect of coat weight of PEG 10000 on the photo-induced discoloration of GP when irradiated.

加するにしたがって白色度の低下が抑えられること、 20 g/m^2 の添着の場合には照射初期に若干の白色度増加をみたと漸減すること、 40 および 80 g/m^2 の添着では経時的な白色度の増加傾向が認められることなどがわかる。ただ 40 および 80 g/m^2 の添着の場合 PEG を添着した時点で白色度が低下する。これはシートがいわゆるぬれ色の状態になって透明度が増すためである。これらから実際の添着に当たっては 20 g/m^2 程度が妥当と判断される。

3. 2 PEG 添着 GP シートの光変色に関する波長光



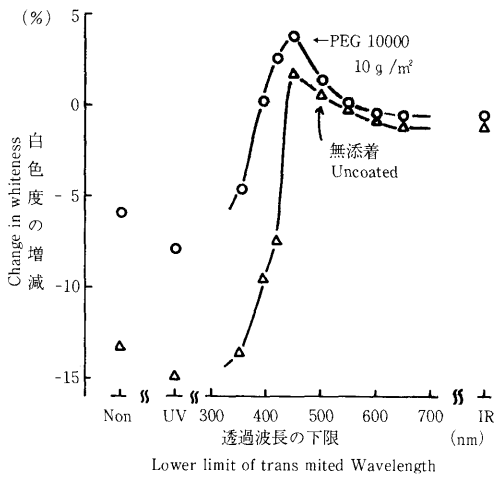
第 3 図 GP の照射に伴う PEG 添着量と光変色の関係

Fig. 3 Effect of coat weight of PEG on whiteness of GP when irradiated.

PEG 10000を0および10g/m²添着したGPシートを、種々の光カットフィルタで被覆して光照射し、光変色に関与する波長光を調べた。

第4図は光照射100時間後の白色度の増減をみたものである。PEGを添着したものもしないものも同じような傾向を示しているが、白色度の低下率はPEGを添着したものの方が低い。図から明らかなように、紫外光のみを照射したものが最も白色度の低下が大きい。また、透過波長の下限を上げるにしたがって、言い換えれば紫外光のカット域を可視光域の方へと広げていくにしたがって白色度の低下が少なくなり、450nm以下の光をカットした場合には、最も白色度が高くなるのがわかる。この時点での白色度はPEGの有無にかかわらず照射前よりも高い。PEG添着の試料では390nm以下の光をカットした時点ですでに白色度が照射前を上回る。

そして透過波長の下限を上げると、言い換えれば可視光のカット域を赤外域の方へと広げていくと、今度は白色度が下がり始め照射前の白さに収れんしてい



Non : フィルターなし No filter.
 UV : UV光のみを照射 Only UV was irradiated.
 IR : IR光のみを照射 Only IR was irradiated.

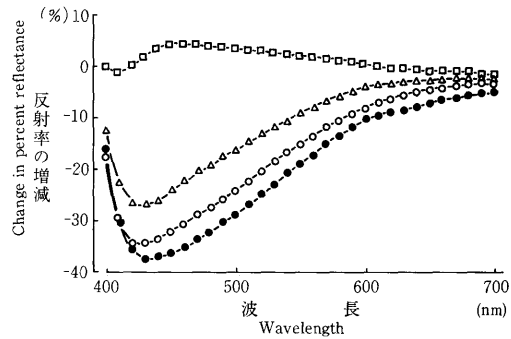
第4図 光カットフィルタで被覆したPEG添着GPの光照射100時間後の白色度に及ぼす照射波長の影響

Fig. 4 Effect of the irradiated wavelength on whiteness of GP coated with PEG and covered with light-cut filter when irradiated for 100 hours.

く。赤外光のみを照射した場合には照射前の白色度と同じになる。

これらのことから、紫外光は暗色化する働きのあること、400~500nmの光は明色化する働きのあること、PEGがあると暗色化の程度を弱める一方、明色化の程度を強めること、などがわかる。PEGを添着しない場合のこのような明色化については、すでに新聞紙で認められており⁵⁾、素材でも確かめられている⁶⁾。

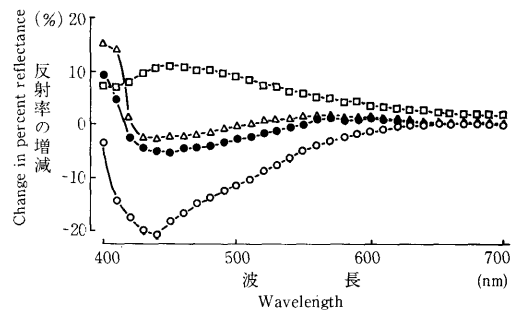
第5図および第6図は、光カットフィルタで覆って



□ : 430nm以上の波長光を照射 Irradiation with wavelength above 430nm
 △ : 360nm以上の波長光を照射 Irradiation with wavelength above 360nm
 ○ : UV光のみを照射 Only UV is irradiated.
 ● : フィルターなし No filter.

第5図 光カットフィルタで被覆したGPの光照射100時間後の反射率に及ぼす照射波長の影響

Fig. 5 Effect of the irradiated wavelength on photo-induced discoloration of GP covered with light-cut filter.



PEG添着量 Coat weight of PEG : PEG10000, 10 g/m²
 記号の表示は第5図に同じ。The meaning of symbols are the same as in Fig.5.

第6図 光カットフィルタで被覆したPEG添着GPの光照射100時間後の反射率に及ぼす照射波長の影響

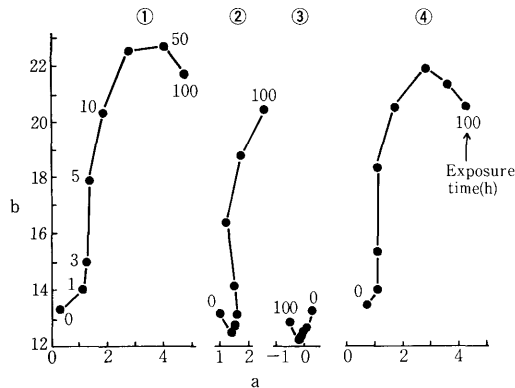
Fig. 6 Effect of irradiated wavelength on photo-induced discoloration of GP coated with PEG and covered with light-cut filter.

第1表 PEG添着GPシートの光照射100時間後の物性値の増減
Table 1 Change of properties of the PEG-coated GP sheets when irradiated for 100 hours.

PEG添着量 Coat weight of PEG(g/m ²)	重量 Weight (%)	光沢度 Gloss (%)	表面粗さ Center line average height (μ)	1%NaOH可溶分 Solubility in 1% NaOH(%)
0	-2.1	+0.5	+0.8	+24.3
10	-1.4	+0.1	+0.4	+17.8

表中の増減の数値は照射前の数値を基準にして算出
 The values were calculated on the basis of the values determined before irradiation.

100時間の光照射を行ったGPシートについて、可視領域の各波長ごとの反射率の差を、照射前後で求めてプロットしたものである。PEGを添着していない第5図の場合、紫外光を含む光で照射すると、いずれも430nm付近の反射率が著しく低下し、橙色方向に変色していることがわかる。これに対しPEGを添着した第6図の場合、フィルターなしおよび360nm以下の光をカットして照射すると、430nm付近の反射率の低下はごくわずかになることがわかる。ただし紫外光のみを照射すると、第5図の低減度の半分程度とはいえ、430nm付近では顕著な反射率低下を示す。また430nm以下の光をカットした照射では、400~600nmの領域における反射率が、450nm付近に極大



①: UV光のみを照射 Irradiation with UV only.
 ②: 360nm以上の波長光を照射 Irradiation with wavelength above 360nm.
 ③: 430nm以上の波長光を照射 Irradiation with wavelength above 430nm.
 ④: フィルターなし No filter.
 図中の数字は照射時間を表す。Values in the figure represent exposure hour.

第7図 光カットフィルターで被覆したGPの光照射に伴うクロマティックネス指数の変化

Fig. 7 Change of chromaticness indexes of GP covered with light-cut filter when irradiated.

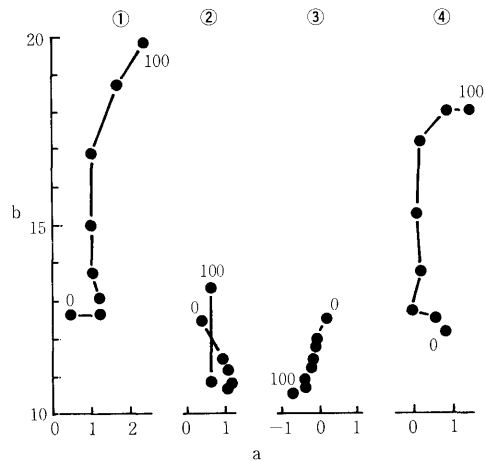
値をもつ正の値となり、明色化することがわかる。これらからPEGの添着は橙色方向への変色抑制と明色化に効果のあることがわかる。

第7図および第8図は、それぞれ第5図および第6図のシートについての、光照射に伴うクロマティックネス指数の経時変化をみたものである。

第7図はPEGを添着しない場合の結果であるが、紫外光を含む光で照射した場合は概してaもbも増加する方向、すなわち黄色~橙色方向に変色していくことがわかる。これに対しPEGを添着した第8図の場合は、紫外光のみおよびフィルターなしで照射したものは黄色方向に変色するものの、430nm以下の光をカットしたものは無彩色の方向に変色していくことがわかる。

3. 3 PEG添着GPシートの光照射に伴う物理化学的变化

光変色は試料表面の化学構造の変化を意味する。第1表には光照射100時間後の二、三の物性値を、照射



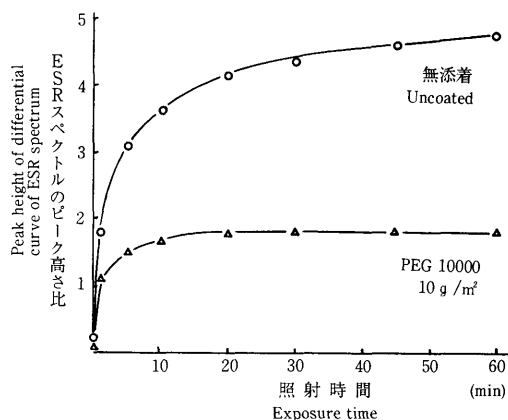
PEG添着量 Coat weight of PEG: PEG 10000, 10 g/m²
 記号は第7図に同じ。The meaning of symbols and values are the same as in Fig.7.

第8図 光カットフィルターで被覆したPEG添着GPの光照射に伴うクロマティックネス指数の変化

Fig. 8 Change of chromaticness indexes of GP coated with PEG and covered with light-cut filter when irradiated.

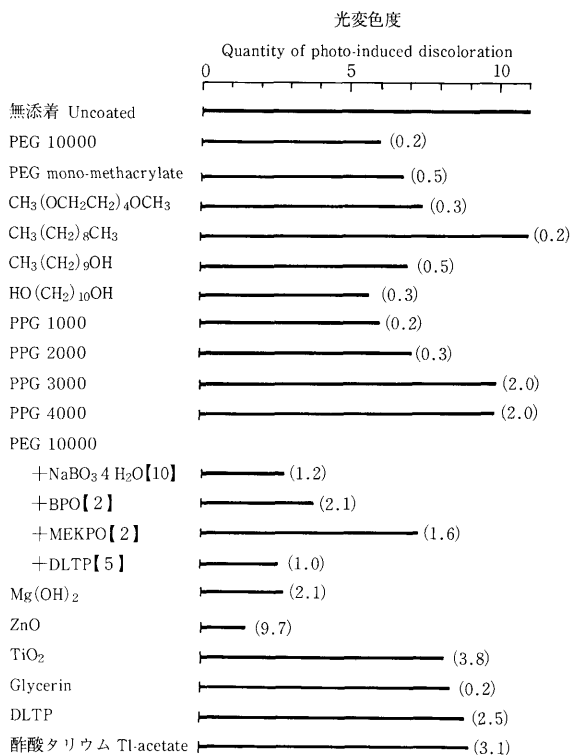
前の値と比較して示した。重量は PEG 添着の有無にかかわらず若干減少するが、その減少率は PEG を添着してある方が低い。1% NaOH 可溶分については PEG を添着したシートの方が、添着しないシートよりも少ない。可溶分量の増加は低分子化の進行を意味すると考えられるので、PEG は光分解を抑える働きをもつことが推測される。

第9図は GP シートを光照射するときの、経時的な ESR スペクトルのピーク高さ比を示したものである。ピーク高さはラジカルの生成量を意味すると考えられる。図から明らかなように、GP シートのみの光照射ではラジカルの経時的な増加が認められるが、PEG



第9図 PEG添着 GP の光照射に伴う ESR スペクトルのピーク高さ

Fig. 9 Change of peak height of ESR spectrum followed by light irradiation of GP coated with PEG.



薬剤添着量 Coat weight of chemicals : 10 g / m²

【 】内の数値は、併用薬剤の添着量

Values in 【 】 represent coat weight of chemicals when used together with PEG.

()内の数値は薬剤添着前後の色差を示す。

Values in () represent color difference before and after coating chemicals.

第10図 GP の光変色抑制に及ぼす各種薬剤の効果

Fig. 10 Effect of various chemicals on the control of the photo-induced discoloration of GP.

があると、光照射後の、早い時期からのラジカル増加が抑えられる。

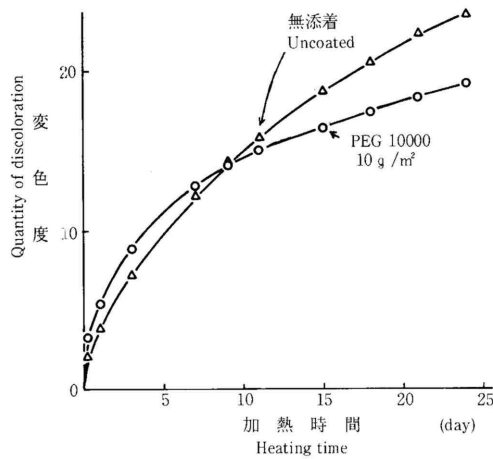
3. 4 GP シートの光変色抑制に及ぼす各種薬剤の効果

GP シートに対する PEG の光変色抑制に関連して、PEG の誘導体、PEG に構造が類似する化合物、PEG と過酸化物の併用などの効果を調べた。結果を第10図に示す。誘導体に関しては、PEG の末端の水酸基をメタクリル化したものおよびメチル化したものは、同じような効果をもつことがわかる。また構造が類似する化合物に関しては、酸素原子を含まない飽和炭化水素のn-デカンは全く効果がないものの、末端の水素が水酸基で置き代わったn-デシルアルコールおよび1,10-デカンジオールは PEG とほぼ同様の抑制効果をもつ。また PPG についてはジオールタイプの1,000と2,000が PEG と同じ抑制効果をもつが、トリオールタイプの3,000と4,000はほとんど効果がない。

過酸化物との併用では、過ホウ酸ナ

トリウム、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシドのいずれにも効果が認められるが、とくに過ホウ酸ナトリウムとの併用効果が大きい。また酸化防止剤のジラウリルチオジプロピオネート (DLTP) との併用効果も高い。PEG と他の物質の併用による抑制効果については、最近、1-チオグリセロール、アスコルビン酸、ホウ酸などにも認められている⁷⁾。

その他の化合物の効果については、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、グリセリン、DLTP、酢酸クリウムに効果のあることが認められるものの、添着処理時点での変色を考慮すると、水酸化マグネシウムとグリセリンが有効であるといえる。ただ前者は吸水性の高い物質であるため実用性は低い。なお、図には載せてないが、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、アラビアゴム、可溶性デンプン、カゼイン、流動パラフィン、塩化パラフィン、ヒドロキシエチルセルロースには効果が認められなかった。



第11図 PEG添着GPの110℃での加熱に伴う加熱時間と変色度の関係

Fig. 11 Relationship between heating time and discoloration of GP coated with PEG when heated at 110°C.

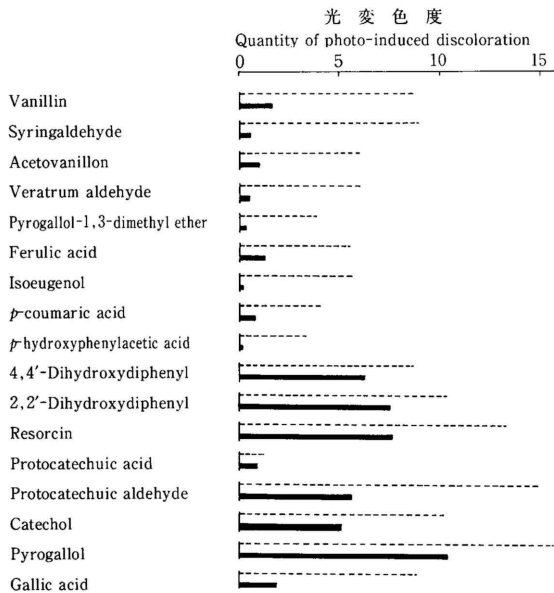
3.5 PEG添着GPシートの変色

第11図はPEG添着GPシートを110℃で加熱すると

きの経時変化を示したものである。時間の経過とともに変色度が高くなっている。PEGを添着しないシートと比べると、加熱後9時間を経過するとその変色度の増加割合はPEGを添着しないシートよりも低くなる。加熱変色は空気中の酸素が関与する酸化反応と考えられ、PEGがこの変色に対しても若干の抑制効果をもつと推測される。しかし変色度そのものが高いため、実用性はないと判断される。

3.6 リグニンモデル物質の光変色抑制に及ぼすPEGの効果

パルプの光変色に関する化学構造として、溶液の状態で行ったリグニンモデル物質の実験から、 1O_2 の供給源となる -カルボニル基と環共役炭素二重結合、ピフェニル構造、ラジカルの生成につながるフェノール性水酸基などが知られている^{8,9)}。第12図は、これらを含む17種類の化合物をろ紙に添着し、単独もしくは



第12図 各種リグニン物質添着ろ紙の光変色抑制に及ぼすPEGの効果
Fig. 12 Effect of PEG on control of the photo-induced discoloration of filter paper coated with various lignin model compounds.

はさらにPEGを添着して光照射するときの、100時間後の光変色度をみたものである。ろ紙に何も添着せずに光照射しても全く変色しないことは確かめている。単独照射の場合の変色度をみると、上述の化学構造をもつものはほぼ顕著な変色を示すことがわかる。またカルボキシル基が光変色に及ぼす影響を、構造の類似する化合物同士で比べてみると、ピロガロールと没食子酸、プロトカテキユ酸とプロトカテキユアルデヒドにみるように、概して変色を小さくするような方向に作用するようみえる。

第2表 リグニンモデル物質の光変色抑制に及ぼすPEGの効果

Table.2 Controlling effect of PEG on the photo-induced discoloration of lignin model compounds.

物質名 Compound	抑制率*(%) Controlling rate*
バニリン Vanillin	82
シリンガルアルデヒド Syringaldehyde	93
アセトバニロン Acetovanillon	83
ベラトルムアルデヒド Veratrum aldehyde	92
ピロガロール-1,3-ジメチルエーテル Pyrogallol-1,3-dimethyl ether	91
フェルラ酸 Ferulic acid	75
イソオイゲノール Isoeugenol	97
p-クマリン酸 p-Coumaric acid	80
p-ヒドロキシフェニル酸 p-Hydroxyphenylacetic acid	94
4,4'-ジヒドロキシジフェニル 4,4'-Dihydroxydiphenyl	28
2,2'-ジヒドロキシジフェニル 2,2'-Dihydroxydiphenyl	28
レゾルシン Resorcin	43
プロトカテキユアルデヒド Protocatechuic aldehyde	25
プロトカテキユ酸 Protocatechuic acid	63
カテコール Catechol	51
ピロガロール Pyrogallol	34
没食子酸 Gallic acid	80

*第12図の、リグニンモデル物質のみの場合の光変色度(L)と、リグニンモデル物質とPEGが共存する場合の光変色度(LP)とから、次式を使って算出：

The controlling rate was calculated using the following equation on the basis of photo-induced discoloration of lignin model compound(L) in Fig.12 and that of lignin model compound with PEG(LP)：

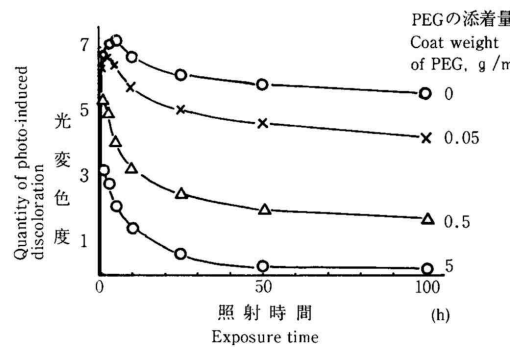
$$(L-LP) \div L \times 100$$

PEGがあると、いずれも単独の場合よりも変色が小さくなる。第2表の値は、第12図の結果をもとに算出したPEGの変色抑制率である。 - カルボニル基、環共役二重結合をもつ化合物に対してPEGは高い抑制効果をもつが、水酸基のみをもつ化合物に対しては概してあまり大きな効果をもたないといえる。

3.7 VA - PEG添着ろ紙の光照射に伴う物理化学的变化

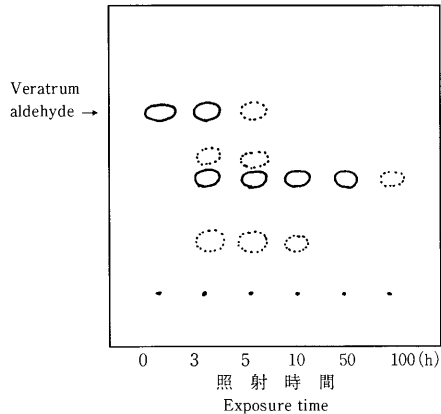
第13図は、 - カルボニル基はもつがフェノール性水酸基はもたないVAをろ紙に添着し、これにさらにさまざまな量のPEGを添着して、光照射したときの変色度をみたものである。いずれも照射初期に急激な変色をした後すぐに退色しているが、退色の程度はPEG添着量の多いほど大きくなっている。光変色度が3以下の場合には肉眼で変色をほとんど確認できない。図中のPEG添着量5g/m²のものは肉眼ではどの照射時間の場合でも、変色していないように見える。

第13図で光照射100時間後の変色度が最も小さかった添着量のものについて、経時的にメタノール抽出物を調製しTLCで調べると第14図のようになる。光照射とともにVAが速やかに消失して行くこと、光変色度が減少し始めるにしたがってRfがVAよりも小さい物質が出現し消失していくことなどがわかる。VAのみの光照射ではベラトル酸の生成が確認されている¹⁰⁾ので、照射初期のスポットにはこれが含まれて



第13図 PEGの添着量 0.5 g/n VAの添着量 coat weight of VA : 1 g/m² ベラトルムアルデヒド (VA) 添着ろ紙の光変色抑制に及ぼすPEG添着量の影響

Fig.13 Effect of Coat weight of PEG 1000 on the control of the photo-induced discoloration of filter paper coated with veratrum aldehyde (VA).

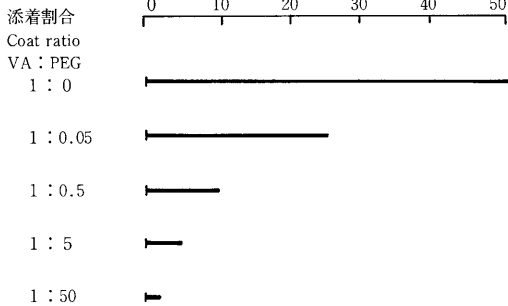


VAの添着量 Coat weight of VA: 1 g/m²
PEGの添着量 Coat weight of PEG1000: 5 g/m²

第14図 光照射した PEG-VA 添着ろ紙のメタノール抽出物の TLC

Fig. 14 TLC of methanol extract of filter paper coated with VA and PEG, and irradiated.

TLC上でVAが認められなくなるまでの照射時間
Exposure time at which VA is recognizable on TLC (h)



添着量は第14図に同じ。Coat weight is the same as in Fig.14.

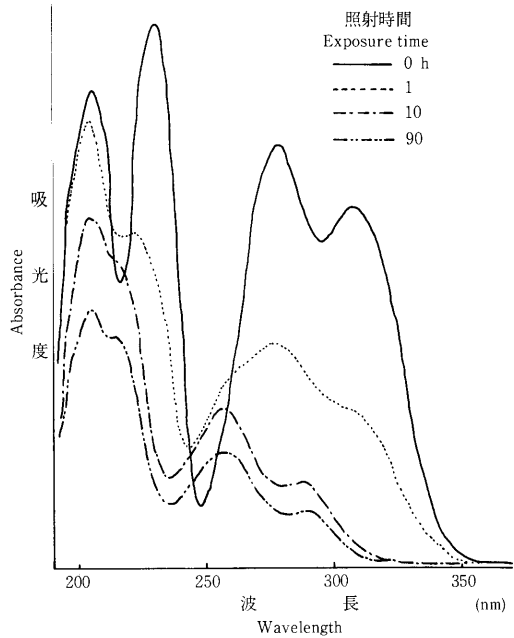
第15図 PEG-VA 添着ろ紙の光照射に伴う PEG 添着量と VA の消失時間との関係

Fig. 15 Relationship between disappearing time of VA on TLC and coat weight of PEG of filter paper coated with VA and PEG.

いる可能性が高い。

第15図は PEG の添着量を変えて光照射するとき、TLC 上で VA が認められなくなるまでの時間をみたものである。PEG が多いほど VA の消失が早くなるのがわかる。

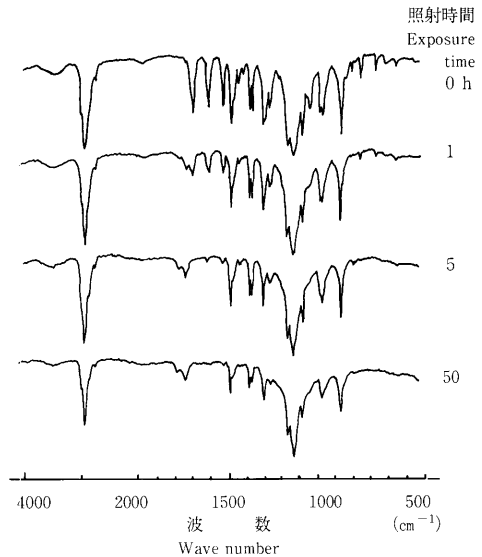
第16図および第17図は、第14図のメタノール抽出物の UV および IR スペクトルである。UV スペクトルでは照射初期には、VA の芳香核に基づくベンゼノイ



添着量は第14図に同じ。Coat weight is the same as in Fig.14.

第16図 PEG-VA 添着ろ紙の光照射に伴うメタノール抽出物の UV スペクトル

Fig. 16 UV spectra of methanol extract of filter paper coated with VA and PEG, and irradiated.



添着量は第14図に同じ。Coat weight is the same as in Fig.14.

第17図 PEG-VA 添着ろ紙の光照射に伴うメタノール抽出物の IR スペクトル

Fig. 17 IR spectra of methanol extract of filter paper coated with VA and PEG, and irradiated.

ド吸収帯が278nmに、 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移の吸収帯が307nmに認められるが、やがて消失し、256nmと290nmに新しい吸収帯が現われる。新しい吸収帯はこれらの浅色移動によるものかも知れない。

第17図のIRスペクトルでは、芳香核に基づく $2,900\text{cm}^{-1}$ 、 $1,500\text{cm}^{-1}$ 、 $1,120\text{cm}^{-1}$ などの吸収帯は照射時間が経過してもほぼそのまま認められるが、 α -カルボニル基に基づく $1,700\text{cm}^{-1}$ の吸収帯は消失し、これに代わって $1,750\text{cm}^{-1}$ に新しい吸収帯が出現している。この吸収帯に帰属する構造としてはエステルがある。

第18図は、第14図における光照射前と100時間照射後のメタノール抽出物の分子量分布曲線である。示差屈折計(RI)による検出で、照射前の試料に認められるPEGのピークは、照射後ではブロードになっている。一方、254nmのUV検出器による検出では、照射前のものにはPEGの溶出位置前にはピークが認めら

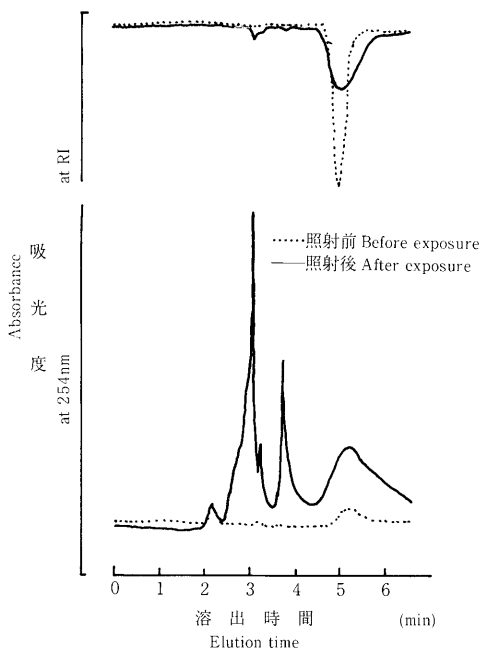
れないが、照射後のものには大きなピークが認められる。このピークの溶出物は明らかに芳香核をもつ高分子の物質である。

第14図から第18図までの結果から、VAをPEGの存在下で光照射すると光変色が抑制されること、変色という目に見える変化はないものの無色の高分子物質が生成しており、これに対するPEGの何らかの関与が推定されること、この物質はエステル結合を含んでいる可能性があること、などがわかる。

第19図にはろ紙にVAとPEGを添着して光照射するときの、経時的なESRスペクトルのピーク高さ比を示す。図から明らかなように、ろ紙にVAとPEGを添着して光照射すると、VAのみを添着して光照射する場合に比べて、ラジカルの生成量がかなり抑えられる。前述の第9図のGPシートの結果と同じになっている。なお、ろ紙のみの光照射でも若干のピーク高さの増加が認められるが、この場合でもPEGがあると、ピーク高さは抑えられていることがわかる。

3. 8 PEGの光変色のメカニズム

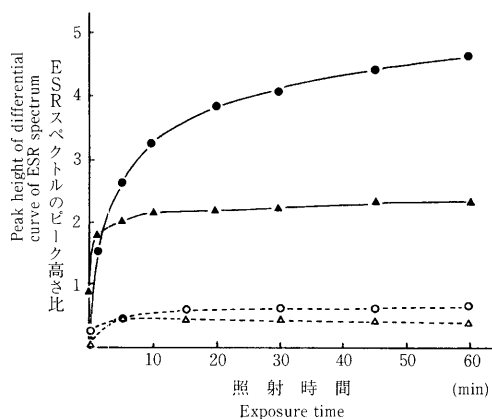
PEGを添着した材面は光照射で白色化する。したがってトドマツやエゾマツのような白色系の木材の変



添着量は第14図に同じ。Coat weight is the same as in Fig.14.

第18図 PEG-VA添着ろ紙の光照射100時間後のメタノール抽出物の液体クロマトグラフ

Fig. 18 Molecular weight distribution curves obtained from methanol extract of filter paper coated with VA and PEG, and irradiated for 100 hours.



添着物質●：VA、△：PEG、▲：VA+PEG、○：なし control
添着量は第14図に同じ。Coat weight is the same as in Fig.14.

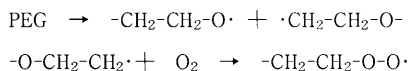
第19図 PEG-VA添着ろ紙の光照射に伴うESRスペクトルのピーク高さ

Fig. 19 Change of peak height of ESR spectrum followed by light irradiation of filter paper coated with PEG and VA.

色抑制手法としては、PEG 塗布は効果的な方法である。しかし、ヤマグワやローズウッドのような濃色系木材に対しては逆効果となる¹⁾。新聞紙は本来の色が白色系であるため PEG 塗布は有効な光変色抑制法となる。

PEG 添着材が白色化するメカニズムについて考えてみると、第 1 図で低分子より高分子の PEG の方が変色抑制効果が高いことや、第 10 図で水酸基をメタクリル化あるいはメチル化しても PEG の効果は変わらないことから、PEG の水酸基はこのメカニズムには関与しないらしいことがわかる。また、ポリビニルアルコールや酢酸ビニル、流動パラフィンなどが全く効果がないことから、フィルム形成による空気中の酸素の遮断という考え方も成り立たないであろう。

ところで、PEG に構造が類似するポリオキシメチレンは、光照射でラジカルを生成することが知られている¹¹⁾。また PEG の製造工場では、PEG が含浸した布切れやかんな屑を光のあたるところに放置しておくと、発火の危険があるとのことで、その取り扱いには十分な注意を払っているようである。さらにまた、アルコールで飽和したパルプを近紫外光で照射すると白色度が大幅に向上することが知られており、この理由としてアルコールから生成した過酸化物が着色構造を破壊することが考えられている¹²⁾。このようなことを総合すると、光照射で PEG のエチレンオキシド鎖がきれて、次のような反応によって過酸化ラジカルが生成することが考えられる。



そして、PEG から生成したこれらのラジカルと木材の光照射で生成したラジカル、あるいは着色（前駆）構造とが結びつき、共役系の切断による浅色効果、あるいは分解などによって淡色化することが考えられる。

そしてまた、ESR スペクトルにおけるレベルオフ、IR スペクトルにおけるエステル結合の生成、分子量分布曲線における高分子物質の生成、PEG 添着 GP シートのアルカリ可溶分の測定結果などを考慮する

と、PEG を含浸した GP の光照射においては、PEG のラジカルと GP のラジカルから、エステル結合のような形を含む高分子物質の生成が推定される。

3. 9 PEG の光変色抑制効果の応用

新聞紙に対する PEG のこのような光変色抑制効果は、新聞紙以外の分野でも応用できよう。すなわちリグニンまたはこの漂白分解物質を含むパルプが原料として使われる紙製品の使用分野、例えば書籍、ノートや、博物館でのこれらの保存展示には有効であると思われる。通常、新聞そのものは読んでしまえばそれで不用であり、よほどのことがない限り保存はしない。すなわちこの場合には、光変色はあまり問題にならない。したがって、買い手が決まるまで変色しては困るものや、長期保存を必要とするものなどが、実際の応用対象になるであろう。

4. 結 論

パルプおよびリグニンモデル物質の光変色抑制を、主に PEG の添着を中心に検討した結果、次のようなことがわかった。

- (1) GP シートの光変色抑制に関して、PEG を含むさまざまな薬剤の効果を比較検討した結果、薬剤添着前後の色差が小さく、抑制効果の大きいものとして、PEG、PEG の末端水酸基をメタクリル基またはメチル基で置き換えたもの、ジオール型の PPG、高級脂肪族アルコール、水酸化マグネシウムなどに効果が認められた。PEG に過酸化物あるいは酸化防止剤を組み合わせるとさらに抑制効果が高くなった。
- (2) PEG の分子量別の効果をみると、平均分子量が大きくなるにしたがって効果は高くなるものの、20g/m²の添着の場合は、10,000以上でレベルオフした。
- (3) PEG の添着量別の効果をみると、添着量が多くなるにしたがって変色が抑えられる。そして20g/m²を超えるような添着量では、もとの色よりも白くなる。しかし40g/m²を超えるような添着量では、添着直後の色に透明感が増し、いわゆる‘ぬれ色’となる。
- (4) 照射波長別の GP の変色挙動をみると、紫外光には黄茶方向への暗色化の働きがあること、可視光の

450~500nmには白色化の働きがあること、500nm以上の可視光および赤外光は変色には関与しないことがわかる。PEGを添着しておくことで暗色化の度が小さくなり、白色化の度合いが大きくなる。

(5) PEGを添着して照射したGPは、添着しないで照射したGPに比べ、重量の損失や1% NaOH可溶分が少ない。PEGは光分解による低分子化反応を抑制すると思われる。

(6) リグニンモデル物質をPEGとともにろ紙に添着して照射すると、PEGのない場合に比べ光変色はかなり小さくなる。とくに α -カルボニル基や環共役二重結合をもつものに対する効果が高い。

(7) VAをPEGとともにろ紙に添着し照射して、経時ごとのメタノール抽出物の物理化学的变化を調べると、変色という目に見える変化は生じないが、芳香核をもつ高分子物質が生成する。

(8) PEGの変色抑制のメカニズムとして、PEG分子中の水酸基の関与やPEG被膜による酸素の遮断といった作用は考え難い。照射でエチレンオキシド鎖から過酸化物が生成し、それが着色構造ないしこの前駆体を分解するか、あるいはこれと結合して、光に安定な形に変わるのでないかと思われる。

(9) PEGは加熱変色の抑制にはほとんど効果がない。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、GPの提供をいただいた山陽国策パルプ株式会社、分子量分布を測定していただいた日本分光株式会社、ESRスペクトルを測定していただいた日本電子株式会社にそれぞれ深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 峯村伸哉, 梅原勝雄: 林産試験場月報, No.315, 1-5 (1978)
- 2) Mineura, N.: *Mokuzai Gakkaishi*, **24**(8), 587-588 (1978)
- 3) Mineura, N.: Umehara, K.: ACS/CSJ Chemical Congress. 'Cellulose, Paper and Textile', Honolulu, 94, (1979)
- 4) 峯村伸哉, 梅原勝雄: 古文化財の科学, **31**, 55-57 (1986)
- 5) Leary, G. Y.: *Tappi*, **50**(1), 17-19 (1967)
- 6) 梅原勝雄, 峯村伸哉: 林産試験場月報, No.292, 5-10 (1976)
- 7) Janson, J.; Forsskahl, I.: *Nordic Pulp and Paper Res. J.*, No. 3, 197-205 (1989)
- 8) Lin, S.Y.; Kringstad, K. P.: *Tappi*, **53**(4), 658-663 (1970)
- 9) Kringstad, K. P.; Lin, S. Y.: *Tappi*, **53**(12), 2296-2301 (1970)
- 10) Gellersedt, G.; Pettersson, E. L.: *Acta Chem. Scan.*, **29**(10), 1005-1010 (1975)
- 11) Rånby, B.; Rabek, J. F.: "Photodegradation, Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers", Wiley, New York, 1975, p.210
- 12) Green, J. D.: *J. Wood Chem. Technol.*, **6**(1), 45-71 (1986)

—利用部長—

—*1性能部 接着塗装科—

(原稿受理 平 3.3.6)