

絹繊維のグラフト重合に関する研究(1)

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
巻/号	394
掲載ページ	p. 248-252
発行年月	1970年8月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波事務所
Tsukuba Office, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council Secretariat



絹繊維のグラフト重合に関する研究

(I) 紫外線照射による絹繊維のスチレングラフト重合

今丸 溟*・渡辺 忠雄**・阿久根 了**

*福岡市・精華女子短期大学

**福岡市・九州大学農学部

(1969年9月9日受理)

Hiroshi IMAMARU, Tadao WATANABE and Satoru AKUNE: Studies on the graft polymerization onto silk fibre I. Graft polymerization of styrene onto silk fibre by UV irradiation.

天然繊維である絹繊維に放射線や紫外線の照射によりスチレン、ビニルモノマー、アクリル酸エステルなどをグラフト重合させ、絹繊維の改質を試みる研究が多く行なわれている。榎本ら¹⁾は放射線により、メタクリル酸メチル (MMA) を、石橋²⁾は紫外線あるいは重合触媒によりスチレンを絹繊維にグラフト重合させ、北村³⁾は乳化グラフト重合により絹繊維にスチレンをグラフト重合させる際の乳化剤の作用を検討した。著者らは、スチレン、ビニルモノマー、アクリル酸エステルなどが絹繊維と、どのような機構でグラフトし、絹繊維の性質を変化させるかを研究するために、まずスチレンを用いて絹繊維にグラフト重合を行ない、その物理的、化学的性質について検討したのでその結果について報告する。なお本研究を行なうにあたり試料生糸を提供していただいた片倉工業株式会社大宮研究所長中西正喜博士に厚くお礼申し上げる。

材料と方法

I. 試料および試薬

21中生糸20gを0.5%マルセル石鹼液1lに加え、沸騰湯煎中で、40分間加熱して精練した。さらに1回同一操作を繰返した後、精練液を汙別し0.06%、0.04%、0.02%の炭酸ソーダ液で順次洗浄して付着している石鹼を除き、つぎに微温湯で3回、冷水で2回洗って最後に酢酸で微酸性にした蒸留水に暫時

浸漬し、脱液後乾燥した。これをエーテル抽出し、精練繊維中に残存しているロウ質物および吸着された石鹼を除去し精練絹繊維を得た。ナイロン6は東洋レーヨン製フィラメント40デニール20gを2%の中性洗剤エマール(花王石鹼製)水溶液1lで、室温15分間、洗浄し、その後十分水洗乾燥した。スチレンモノマーは市販のもの(試薬一級)を2回真空蒸溜して用いた。重合開始剤として過硫酸カリ(試薬特級)、乳化剤として花王石鹼製のラウリル硫酸ソーダ(エマール#0)を使用した。

II. グラフト重合

径約5cm、長さ約20cmの石英試験管に、精練した絹繊維約0.4gを精秤(W₁)し、下記の反応液40ml(浴比1:100)を加え、十分振とう後、窒素ガス交換を行ない密封し、紫外線(2537Å)を照射した。重合反応日数は、室温で1, 3, 5, 7(日)とした。反応液の組成はつぎの通りである。

ラウリル硫酸ソーダ 0.5% (対反応液)、精製スチレンモノマー 1, 5, 10% (対反応液)、過硫酸カリ 2% (対モノマー濃度)、蒸留水。

紫外線照射は三田村理研工業製のFL-UV lamp(主波長2537Å)を使用した。照射距離を、10.5cm、照度4ルクスで行なった。それぞれ反応停止後、蒸留水で十分洗浄し、減圧乾燥した。乾燥後、ベンゼン:メタノール(容積比1:1)中に5時間浸漬し、ついでソックスレー抽出器で、30時間、アセト

ン抽出を行ない付着しているポリマーの除去を行なった。その後減圧乾燥し、恒量 (W_2) を求めた。グラフト率 (%) は下記の式により計算した。

$$\text{グラフト率} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 (\%)$$

Ⅲ. 強伸度測定

測定装置は新興通信工業製万能引張圧縮試験機を使用した。強伸度測定条件として、10cm 間隔にて下降速度 100mm/min, $20 \pm 2^\circ\text{C}$, 65%R.H. のもとで測定した。

Ⅳ. 赤外線吸収スペクトル

測定装置は、絹繊維試料は Beckman 製の赤外分光光度計 IR-20 を、またナイロン試料は島津赤外分光光度計 IR-27G を使用した。試料の調製は KBr 錠剤法によった。約 1 mg の試料を 200~300 倍の KBr (200メッシュ以下) と、よく混合し、錠剤成型器に入れて、真空下で 10ton/cm², 10分間加圧して透明な錠剤を作った。

Ⅴ. アミノ酸分析

測定装置は、ヤマタケ・ハニウエル計機会社製 J153×67V 3H-(s) 自動アミノ酸分析機を使用し、分析に使用した試料はつぎのようにして調製した。よく洗浄した硬質試験管に、試料 5 mg を秤量し、200 倍量の定沸点塩酸 (6 N) を加え、空気を除去して密封し、110°C で 48 時間、加水分解を行なった。つぎに減圧蒸溜を繰返し大部分の塩酸を除き、

pH を 2 に調整した。さらに pH 2.2 の緩衝液を加えて正確に 5.0ml に希釈し、その一定量を取り分析に使用した。

結果と考察

1. 重合反応日数とグラフト率

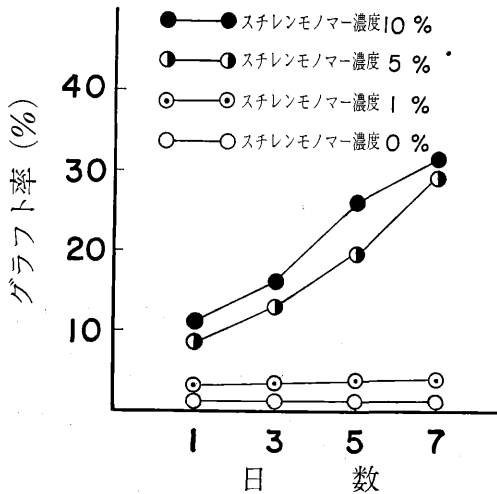
a) 絹繊維 重合反応日数とグラフト率との関係は第 1 図のごとくであった。すなわち、スチレンモノマーの濃度が 10% および 5% においては重合反応日数の増加に伴いグラフト率が増加したが、1% ではグラフト率の増加はほとんど認められなかった。

b) ナイロン 6 実験条件は絹と同様に行なった。第 2 図の結果から、1~10% までのものは、いずれも付着量が 1.2% 以内で絹と同一条件では、ナイロン 6 に対しスチレンは、グラフト重合が認められなかった。

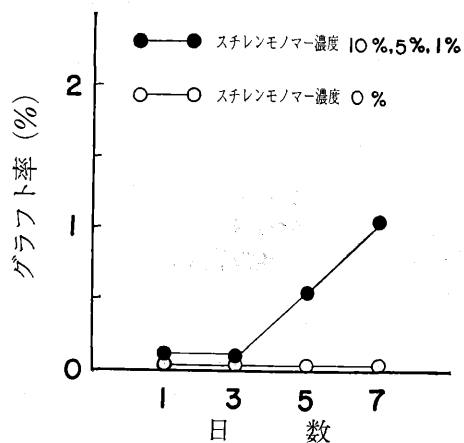
2. 強伸度測定

a) 絹繊維 絹繊維そのものは、紫外線によって脆化された。第 3 図からわかるようにグラフト重合した結果、強度は、スチレンモノマー濃度 0%, 1% でグラフトさせたものは、紫外線照射日数の増加に伴い、強度を低下するが、5%, 10% で処理したものは、やや上昇する傾向にあった。伸度は、モノマー濃度の増加につれて多少増加する傾向は認められたが、同濃度における重合反応日数の増加に伴う変化は著しくなかった (第 4 図)。

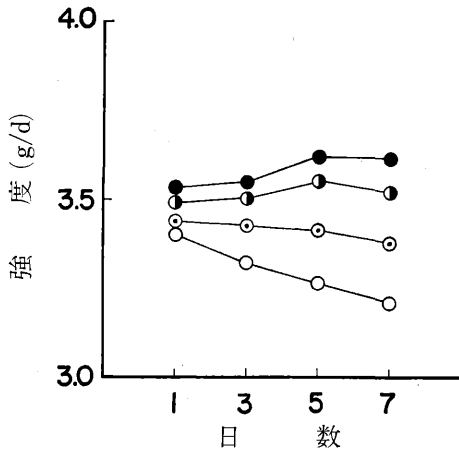
b) ナイロン 6 強度および、伸度に著しい変化



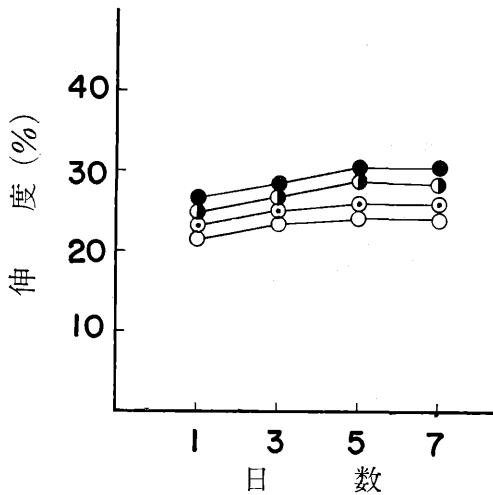
第 1 図 絹に対するスチレンのグラフト率と重合反応日数



第 2 図 ナイロン 6 に対するスチレンのグラフト率と重合反応日数



第3図 絹に対する重合反応日数と強度の関係 (記号は第1図に同じ)

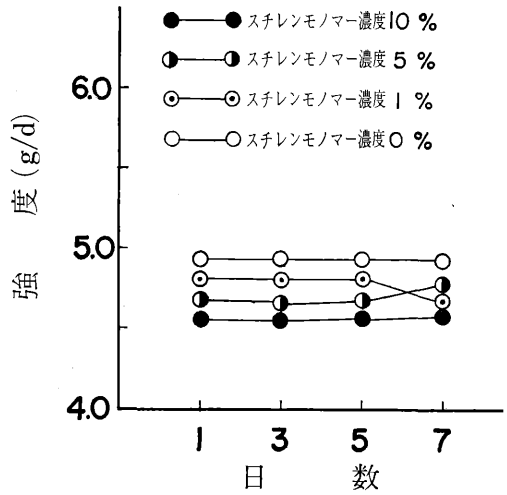


第4図 絹に対する重合反応日数と伸度の関係 (記号は第1図に同じ)

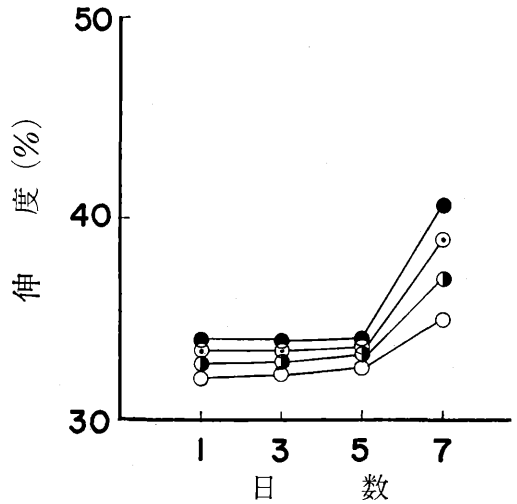
はみられなかった (第5図, 第6図)。

3. 赤外線吸収スペクトル

a) 絹繊維 結果を第7図A~Dに示した。赤外線吸収スペクトルの測定に供試した絹繊維はすべて5日間紫外線 (主波長2537Å) を照射したものである。第7図-Dはグラフト率20%の絹繊維を使用した。第7図-Cは、絹繊維と20%に相当するポリスチレンを混合したもののスペクトルである。第7図-Bにポリスチレンの赤外線吸収スペクトルを示した。そのスペクトルの主な吸収の帰属を示すと第1

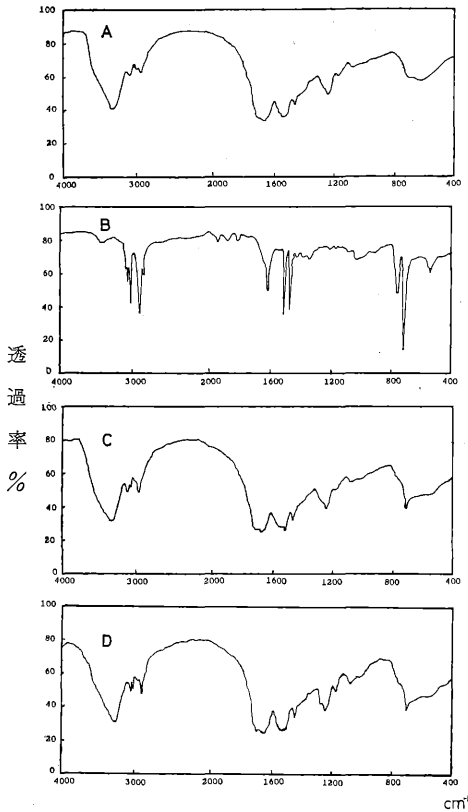


第5図 ナイロン6に対する重合反応日数と強度の関係



第6図 ナイロン6に対する重合反応日数と伸度の関係 (記号は第5図に同じ)

表^{3,5)}のごとくである。絹繊維とポリスチレン混合物の吸収スペクトル (第7図-C) をみると、3300 cm^{-1} ~2850 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} ~1600 cm^{-1} , 950 cm^{-1} ~700 cm^{-1} の領域において、絹繊維の吸収帯に、ポリスチレンの特性吸収帯である3026 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} , 1495 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 770 cm^{-1} , 700 cm^{-1} がただ重なり合っただけであらわれている。それに比較し、スチレン処理した絹繊維のスペクトルをみる



第7図 赤外線吸収スペクトル
 A：絹繊維
 B：ポリスチレン
 C：絹繊維とポリスチレンの混合
 D：スチレングラフト絹繊維

と、 $3300\text{cm}^{-1}\sim 2850\text{cm}^{-1}$ 、 $1700\text{cm}^{-1}\sim 1500\text{cm}^{-1}$ におけるスチレンの吸収は、絹繊維を構成しているNH伸縮振動、CH伸縮振動、C=O伸縮振動、NH変角振動による吸収により、強く打ち消されており、スチレンのスペクトル吸収帯は、ほとんどあらわれていない。しかし絹繊維の吸収の比較的弱い所に、スチレンのCH伸縮振動(2924cm^{-1})および変角振動(1450cm^{-1})、ベンゼン環に隣接したCH面外変角振動(700cm^{-1})などの特異的な吸収が低波数側にずれてあらわれている。特に第7図-Cでは、 1495cm^{-1} にポリスチレンの吸収帯が、あらわれているが、スチレングラフト絹では、消えている。なお詳細な検討は必要であるがポリスチレンと絹繊維との反応が推定される。

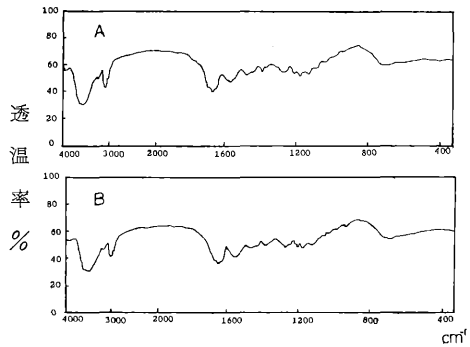
第1表 ポリスチレンの特性吸収帯

吸収帯位置 (cm ⁻¹)	帰 属
3026	C-H 伸縮振動 (ベンゼンリング)
2924	C-H 伸縮振動 (-CH ₂ -)
2850	C-H 伸縮振動 (>CH-)
1603	Benzene ring rocking
1495	C-bending
1450	C-H 変角振動 (はさみによる)
1028	C-H 伸縮振動
906	C-H 面外変角振動
770	C-H 伸縮振動
700	ベンゼンリング >CH- 面外変角振動

b) ナイロン6 スチレン処理したナイロン6と無処理のナイロン6の赤外線吸収スペクトルは第8図 A, B の通りであった。スチレン処理したナイロン6のスペクトルでは、ほとんどスチレンの吸収はあらわれず、無処理のナイロン6のスペクトルと同じであった。つまりこの条件ではスチレンはナイロン6にグラフトしないものと考えられる。

4. グラフト絹繊維のアミノ酸分析

スチレンが絹繊維を構成しているどのアミノ酸残基にグラフトしているかをみるためにアミノ酸分析を行ない、その結果を第2表に示した。無処理の絹繊維と比較し、スチレングラフトした絹繊維では、構成アミノ酸のうちとくに水酸基を有するアミノ酸、すなわち、セリン、チロシンが著しく減少している。一般にチロシン、セリン、スレオニンなどのアミノ酸は紫外線照射、加水分解によって、破壊されやすいのでその点について検討を行なった。すな



第8図 ナイロン6の赤外線吸収スペクトル
 A：スチレン処理 B：無処理

第2表 スチレン処理絹のアミノ酸量比
(Aspの量を1.0としたときの他のアミノ酸量比)

アミノ酸	無処理の絹	モノマー濃度0%	モノマー濃度5%	モノマー濃度10%
Asp	1.0	1.0	1.0	1.0
Thr	0.5	0.5	0.5	0.4
Ser	8.6	6.2	5.0	4.2
Glu	0.8	0.8	0.8	0.8
Gly	27.4	27.0	26.6	26.3
Ala	19.6	19.6	19.2	18.6
Val	1.3	1.3	1.3	1.3
I-leu	0.4	0.4	0.4	0.4
Leu	0.3	0.3	0.3	0.3
Tyr	8.0	5.8	2.7	2.4
Phe	0.4	0.3	0.4	0.4

わち、第2表のモノマー濃度0%がその値であるが、それを考慮に入れても、チロシン、セリンなどはなお減少していることがわかった。ポリスチレンの結合したチロシン、セリンは塩酸加水分解において分解し、液中に遊離されず残渣に残るためと推測される。なお加水分解後の残渣量は、無処理絹、モノマー濃度0%のものは痕跡程度であったが、モノマー濃度5%のものについては19%、モノマー濃度10%のものについては24%であった。

摘 要

絹繊維にスチレンモノマーを用いて紫外線(主波長2537Å)照射することにより、グラフト重合を行なわせ、物理的、化学的な検討を行なった。

1. グラフト率: グラフト率はスチレンモノマー

濃度の増加に伴い増加した。またスチレンモノマー濃度10%および5%においては重合反応日数の増加に伴いグラフト率が増加したが、1%ではほとんど増加しなかった。

2. 強度: スチレンモノマー濃度0%の絹繊維が照射日数の増加に伴って低下するのにくらべ、スチレン処理した絹繊維では、5%、10%の場合やや上昇がみられた。

3. 伸度: スチレンモノマー濃度0%の絹繊維が照射日数の増加につれ低下するのにくらべ5%、10%では著しい変化はみられなかった。

4. 赤外線吸収スペクトル: スチレン処理した絹繊維では、スチレンと絹繊維が反応していることが推定された。

5. アミノ酸分析: スチレンは絹繊維を構成しているアミノ酸のうち、水酸基を有するチロシン、セリンにグラフトすることが推定された。

6. ナイロン6にスチレンは、絹と同一条件ではグラフトしないことがわかった。

文 献

- 1) 榎本 睦・田中彰子 (1963): 蚕糸研究, (47) 99-103, 104-109.
- 2) 石橋 博 (1967): 日蚕雑, 36, 445-446. シンポジウム要旨.
- 3) 鎌田 仁 (1958): 高分子実験学講座7 (高分子材料試験法) 253-292.
- 4) 北村愛夫 (1966): 日蚕雑, 35, 59-65.
- 5) 中西香爾 (1960): 赤外線吸収スペクトル一定性と演習— 南江堂, 東京.