

メタクリルアミドグラフト加工絹糸の力学的特性と内部充填 ポリマーの熱的特性

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	塚田, 益裕 山口, 雪雄
巻/号	56巻2号
掲載ページ	p. 157-161
発行年月	1987年4月

メタクリルアミドグラフト加工絹糸の力学的特性と 内部充填ポリマーの熱的特性

塚田益裕・山口雪雄

茨城県谷田部町・農林水産省蚕糸試験場 (〒 305)

(1986年9月18日 受領)

MASUHIRO TSUKADA and YUKIO YAMAGUCHI: Mechanical properties of methacryl amide-grafted silk fiber and thermal behavior of grafted methacryl amide polymer

The mechanical properties of grafted silk fibers containing more than 55% methacryl amide (MAA) polymer were studied by measuring the stress-strain. Thermal behavior of the MAA residues which were obtained after the removal of a large amount of silk fibroin was analyzed by differential scanning calorimetry. The size of the silk fibers increased with the increase in the graft percentage of MAA. The size of the silk fibers increased abruptly when the silk fibers contained more than 55% of the MAA polymer. There was a marked tendency for the increase in the size of the silk fibers to saturation when the percentage of grafting exceeded 70%. The MAA-grafted silk fibers showed a slightly extension at the breaking point compared with ungrafted silk fibers. However, the strength at the breaking point of the MAA grafted silk fibers was less than half that of the ungrafted fibers. DSC curves obtained from MAA-grafted silk fibers (110% degree of grafting) showed double peaks at about 289°C (A peak) and 331°C (B peak), attributed to the thermal decomposition of the MAA polymer and silk fibroin, respectively. The temperature of the A and B peak shifted to a lower value which decreased after silk fibroin was removed from the MAA-grafted silk fibers. On the other hand, the temperature of the A peak shifted to a higher value prior to that of the B peak as the grafting reaction proceeded. (*Sericultural Experiment Station, Yatabe, Ibaraki 305*)

高グラフト加工率を有するメタクリルアミド (MAA) 加工絹糸の力学的特性を検討した。さらに加工絹糸中における MAA ポリマーの充填機構を解明するため、絹フィブロインを順次除去して得られた繊維状残留物の熱的挙動を解明した。

MAA グラフト加工反応が進む初期の加工段階で繊維の繊度は急激に増大し、加工率が80%以上となると飽和状態に達した。デニール当たりに換算した絹糸の強力は、未加工絹糸の強力の半分以下にまで低下するものの、伸度は次第に増加した。50°C の酸沈法により絹糸中の絹フィブロインを順次取り除いた繊維状残留物における MAA ポリマーならびに絹フィブロインの熱分解温度はそれぞれ低温側に移行した。加工率が異なる絹糸の DSC 測定によると、グラフト加工率が増加すると絹フィブロインの熱分解温度の高温度側への移行に先立って、MAA ポリマーの熱分解温度は急激に上昇することが確認された。

著者ら (塚田ら, 1984) は先にスチレン加工絹糸におけるスチレン残留物の分子量と充填様式とを検討し、加工率が増大する初期の段階で加工絹より絹フィブロインのみを取り除いて得られたスチレン残留物の中心的な分子量が6万から12万へと急激に増

加することを明らかにした。

最近多く用いられているグラフト加工剤はメタクリルアミド(MAA)および2-ヒドロキシ-エチルメタクリレート (HEMA) であるが、これらのポリマーはいずれも分子鎖側に親水性基を有する点でスチ

Table 1. Physical properties of methacryl amide-grafted silk fibers depending on the graft-on % of the methacryl amide

Sample	Graft-on (%)	Water content (%)	Size (d)	Strength (g)	Strength (g/d)	Elongation (%)	Initial tensile resistance (g/d)
Control	0	10.2	56	200	3.6	21.3	54.1
Grafted fiber	55	12.5	81	193	2.4	20.3	41.6
Grafted fiber	70	13.6	124	219	1.8	24.7	30.7
Grafted fiber	110	15.2	131	200	1.5	24.4	25.7

レンの場合とは異なる。先に著者(塚田, 1985)は HEMA グラフト加工絹の構造特性を調べ、HEMA ポリマーの分子側鎖と絹フィブロインの分子主鎖あるいは分子側鎖間には水素結合力に由来する分子間力が働くことを推察した。

本研究では、親水性のアミド基を持った MAA によりグラフト加工した絹糸の力学的特性を明らかにするとともに、加工絹糸より絹フィブロインを完全に除去した MAA 残留物ならびに絹フィブロインを除去する過程で得られる絹フィブロインと MAA ポリマーとの混合物の熱的挙動を解明した。

材料と方法

S 撚の精練絹糸を 2 本合糸した後、1m あたり 750 ~ 850 回の S 撚をかけた撚糸を材料とし MAA モノマーを用い前報(塚田・石黒, 1984)で述べた方法によりグラフト加工を行った。処理時間を延長することで、高加工率(55, 70, 110%)のグラフト加工絹糸を作製して供試した。加工率は前報(塚田・石黒, 1984)で述べた方法により求めた。

この加工絹糸については特記しない限り 50°C の 5% 水酸化ナトリウム水溶液により処理時間(1 ~ 30分)を変えることで酸沈反応(長峰・八田, 1979; 浜中, 1980)を除々に進行させた。この過程では絹フィブロインが順次除去され、MAA を主成分とする繊維状残留物が得られる。50°C で酸沈反応が穏やかに進行する場合、この繊維状残留物には絹フィブロインと MAA ポリマーの混合物が含まれ、100°C で 30 分行った場合には MAA 残留物のみとなる。

加工絹糸の強力、伸度ならびに初期引張抵抗度は先に述べた方法(塚田・青木, 1985)により測定した。

示差走査熱量測定(DSC)は理学電機製、Thermoflex DSC-10A を用いて、常法(塚田・石黒, 1984)により測定した。X線回折像の撮影には理学電機製 X線回折装置(RU-200)を用い、管電流 50mA、管電圧 50kv、Ni で濾光した $CuK\alpha$ 線により回折写真を撮影した。赤外吸収(IR)スペクトルは、試料を KBr 錠剤法により作製し、日本分光工業製 IR-G 型回折格子型分光計を用いて測定した。

結果と考察

1. 加工絹の力学的ならびに理化学的特性

グラフト加工率が異なる加工絹糸の力学的性質を調べた(Table 1)。グラフト加工反応が進み加工率が増加すると、絹糸繊維度は増大した。グラフト加工率が 55% 以上で絹糸繊維度は急激に増大し嵩高い絹糸となるが、この状態は、加工率 70% 以上で飽和状態に達した。グラフト加工率が 110% の絹糸繊維度は対照区の絹糸繊維度の約 2.3 倍となった。

デニール当たりの強力値(g/d)と比較すると加工率の増加に伴い絹糸の強力は次第に低下した。すなわち、110% のグラフト加工率を有する絹糸の強力は対照区の強力の半分以下にまで低下した。一方、高いグラフト加工率を有する絹糸の伸度は増加する傾向を示す。グラフト加工反応が進んだ絹糸の初期引張抵抗度は次第に低下することから、MAA グラフト加工により絹糸は柔らかくまた伸び易くなっていることが確かめられた。グラフト加工絹糸の水分率は 10.2%、加工率が 55, 70, 110% の絹糸の水分率はそれぞれ 12.5, 13.6, 15.2% であり、MAA グラフト加工により絹糸の吸湿性が向上する。なお、ここで見られた吸湿性向上の傾向は山口・浜中(1985)により報告された MAA グラフト加工による絹糸の水分率変化と符合しており、基本的には試

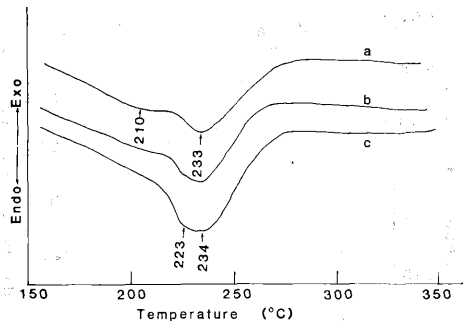


Fig. 1. DSC thermograms of the residues obtained after silk fibroin was removed by NaOH aqueous solution (5%) at 100°C for 30 min from methacryl amide-grafted silk fibers with different degrees of grafting. Grafting (%): a: 55, b: 70, c: 110.

料中に導入された親水性ポリマーの効果によるものと考えられる。

2. グラフト加工絹ならびにMAA残留物の熱分析

前項の加工絹糸の力学的特性変化は試料内におけるMAAポリマーの成長反応,ならびにMAAポリマーと絹フィブロイン分子鎖間の凝集状態の変化と密接に関連するものと予想される。この問題を検討するために次に酸沈法(100°C, 30分)により絹フィブロインを除去して得られたMAA残留物の熱的挙動を検討した。

グラフト加工率の異なる絹糸ならびに同試料より絹フィブロインを完全に除去して得られたMAA残留物の熱的性質をDSCにより検討した(Fig. 1)。55%の加工率を有する試料より得られたMAA残留物のDSC曲線(a)には210°Cに吸熱ピークの痕跡が,また233°Cには明瞭な吸熱ピークが現れた。70%の加工絹糸より得られたMAA残留物(b)では210°Cの肩状吸熱ピークの強度が若干減少した。加工率110%を有する絹糸より得られたMAA残留物(c)では210°Cの吸熱ピークは現れなかった。また,試料(a, b, c)の溶解残留物に出現する主要な吸熱ピークの温度は233°Cであり,試料間に有意差は観察されなかった。なお,試料の作製条件(100°C, 30分)から考えて,MAAポリマーについては低分子化が進んでいるものと考えられる。

穏やかな条件で酸沈反応を進行させ,加工絹糸より絹フィブロインを順次取り除いて得られるMAA

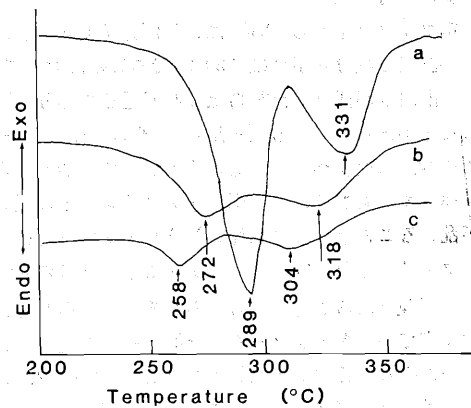


Fig. 2. DSC thermograms of the residues obtained after silk fibroin was removed by NaOH aqueous solution (5%) at 50°C for different times from methacryl amide-grafted silk fibers containing 110% methacryl amide polymer. Treatment time (min): a: 0, b: 1, c: 8.

残留物の熱的挙動を検討するには,高加工率の絹糸を用いることにより意図している特性の変化が一層明瞭に現れるものと考え,加工率110%の絹糸について検討した。

グラフト加工率が110%の加工絹糸および酸沈法で同試料より絹フィブロインを順次取り除いて得られたMAA残留物のDSC曲線をFig. 2に示す。加工絹糸のDSC曲線(a)には,試料中に充填したMAAポリマーの熱分解による吸熱ピークが289°Cに,絹フィブロインの熱分解が331°Cにそれぞれ現れた。加工絹糸(a)のDSC曲線上289°Cに認められる吸熱ピーク温度は,前報(塚田・石黒, 1984)で述べたグラフト加工率が46%の加工絹糸のピーク温度より約10°C高温側に移行していた。なおこれについてはFig. 3に関連して述べることとする。酸沈反応が進行する初期の過程で得られた絹フィブロインとMAAポリマーとの混合物(50°C, 1分の処理により,絹糸中に充填したMAAポリマー総量の0.2%が除去された)のDSC曲線(b)には,272, 318°Cとに幅広い吸熱ピークが,さらに同温度8分の酸沈反応で得られた同混合物(c)(MAAポリマーの除去率約7%)では258, 304°Cに2つの吸熱ピークが明瞭に観察された。Fig. 2で見られるとおり,酸沈反応が進むにつれてMAAポリマーならびに絹フィブロインの熱分解温度は,次第に低

温側に移行した。

絹フィブロインの DSC によれば分子配向程度の高い試料の熱分解温度は 320°C であるのに対して、分子配向度が低下した試料は 300°C 近辺で熱分解することが知られている (石川ら, 1972)。吸熱ピーク温度が低温側へシフトした原因としては酸沈反応が進行する過程において絹フィブロイン分子の配向が乱れることと、これに伴い MAA ポリマーと絹フィブロインの分子間力の低下が起こり、両者の凝集状態が疎となること等が考えられる。1 分程度の酸沈反応で MAA ポリマーの熱分解ピークの温度が加工絹のそれに比べ大幅に低下したこと (Fig. 2, b) は、酸沈反応が進むにつれて絹フィブロインと MAA ポリマーとの分子間力が弱まることを意味するものであろう。またこの結果、MAA ポリマーと絹フィブロインとの立体障害の程度が減少することとなり、これに応じて MAA ポリマーの熱分解が低温側に移行したものと考えられる。

ところで、MAA ポリマーの除去率が約 7% の繊維状残留物 (Fig. 2. c) の X 線回折写真に現れる主要な X 線回折斑点としては、グラフト未加工絹糸の場合と同様、赤道線上に 4.32Å の面間隔に対応し、 β 型結晶に特有の回折斑点 (清水, 1941) が観察されることから、50°C、8 分程度の酸沈反応では絹繊維の結晶構造の崩壊は起こらないことを示唆している。

絹糸中における MAA ポリマーの充填状況と熱的特性とを検討するため、酸沈反応による処理を施さない加工絹糸そのものの DSC 測定を行い、250~290°C に現れる充填 MAA ポリマーの熱分解ピーク (A ピーク) および絹フィブロインの熱分解ピーク (B ピーク) の温度とグラフト加工率との関係を調べ、その結果を Fig. 3 に示した。Fig. 3 には本実験で用いた加工絹糸の測定結果の他、前報 (塚田・石黒, 1984) で述べた低加工率 (50% 以下) のグラフト加工絹糸の測定結果についても併せて示した。グラフト加工率が 60% 以下では B ピークの温度はほぼ 320°C と一定した値を示すのに対して、加工率が 60% 以上となるとこの B ピークの温度は次第に高温側へと移行した。これに対して、A ピークの温度はグラフト加工率が 70% までは急激に高温側へ移行する。グラフト加工率が 80% 以上となると A ピークの熱分解温度はほぼ 290°C となった。まずグラ

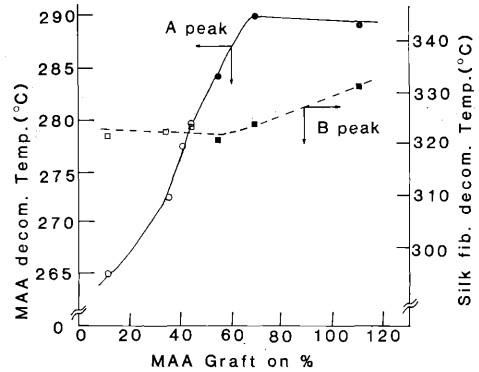


Fig. 3. Plots of thermal decomposition temperature of silk fibroin (□, ■) and polymerized methacryl amide (○, ●) of grafted silk fibers as a function of the methacryl amide grafting %. (□, ○) were determined previously (Tsukada-Ishiguro, 1984). For details on A peak, B peak, see the text.

フト加工による A ピークの温度変化について考察する。著者らは先にスチレン加工絹より採取したスチレン残留物の分子量変化を高速液体クロマトグラフィーにより検討し、加工率が 24%~55% の範囲で試料内に充填したスチレン残留物の中心的な分子量は 6 万から 12 万へと急激に増加することを明らかにした (塚田ら, 1984)。本研究結果から明らかなように、グラフト加工の過程で A ピークの熱分解温度が急激に上昇したのは (Fig. 3), グラフト加工率が 13~70% であり、上記スチレン残留物の分子量が急激に増加した加工率の範囲と対応している。絹糸中におけるスチレングラフト重合反応の機構、ならびにグラフトポリマーの成長様式が MAA ポリマー加工の場合にもあてはまるものと仮定すれば、グラフト加工率の増加に伴う A ピークの温度の上昇は試料に充填した MAA ポリマーの分子量の増加と関係あることが伺われる。なお、この考え方の妥当性については MAA ポリマーの分子量を測定するなどして検討する必要があるであろう。MAA ポリマーの分子側鎖には CONH₂ があることから、著者 (塚田, 1985) が先に HEMA グラフト加工絹について推察したのと同様に、グラフト反応が進行するにつれて絹フィブロイン分子と MAA ポリマー分子の側鎖部分との分子間相互作用が強まることとなり、MAA 残留物の熱分解温度ならびに絹フィブロインの熱分解温度が

共に上昇したものと推察される。Fig. 3に見られたとおり、グラフト加工率が增加することによるMAAポリマーの熱分解ピークの上昇は、絹フィブロインとMAAポリマーの分子側鎖部分との相互作用の強化に加え、試料内において次第に成長するMAAポリマー鎖が絹フィブロイン分子鎖に対し立体障害の効果を与えるようになったことと関連しているものと考えられる。絹フィブロインと全く相互作用を持たないMAA残留物の熱分解は230°C (Fig. 1)で起こるのに対して、試料中に充填しているMAAポリマーは絹フィブロイン分子と相互作用を有するが故に、MAAポリマーの熱分子運動性自体も制約を受け、MAA残留物単独の熱分解温度よりも高温度側に移行したのと考えられる。

文 献

- 浜中 裕 (1982) : 京染と精練染色, **33**, 174-180.
石川 博・塚田益裕・土井詔功・近田淳雄・平林 潔 (1972) : 織学誌, **28**, 91-98.
長峰秋夫・八田義一 (1979) : 京都市染織試験場報告, 昭和54年度, 93-98.
清水正徳 (1941) : 日蚕雑, **10**, 475-496.
塚田益裕 (1984) : 日蚕雑, **53**, 380-386.
塚田益裕・青木 昭 (1985) : 日蚕雑, **54**, 17-20.
塚田益裕・石黒善夫 (1984) : 日蚕雑, **53**, 121-126.
塚田益裕・小松計一・石黒善夫 (1984) : 日蚕雑, **53**, 463-464.
山口雪雄・浜中 裕 (1985) : 日蚕雑, **54**, 325-326.