

# 絹の樹脂加工およびその他処理に関する研究 1. - プロビオラクトンによる処理について

誌名	蠶絲研究
ISSN	00364495
著者名	原,利光
発行元	農林省蠶絲試験場
巻/号	36号
掲載ページ	p. 58-64
発行年月	1960年12月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## 絹の樹脂加工およびその他処理に関する研究

### 1. $\beta$ -プロピオラクトンによる処理について

原 利 光

絹の樹脂加工およびその他処理に関する研究のなかで、 $\beta$ -Propiolactone (以下 PL と略す) による処理について実験を行なった。PL は四員環構造をもち、きわめて開環しやすく、反応条件によつてその開裂する位置もことなるという非常に興味ある化合物で、水をはじめ、アルコール、フェノール、アミン等多くの化合物と容易に反応し、また PL それ自身も付加重合して polyester acid を生ずることが知られている<sup>2)</sup>。

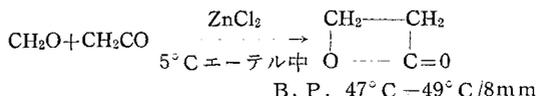
繊維と PL との反応については、すでに羊毛<sup>4)</sup> や綿<sup>5)</sup> においてこころみられ、特許や報告もあるが、絹についての報告はまだない。

しかし絹フィブロイン中の活性基も当然 PL との反応が予想され、それらの活性基をブロッキングすると同時に、さらに PL が付加重合して、いわゆる anchored-polymer が形成されるならば、絹繊維の諸性質にいかなる影響をおよぼすかを検討するために本実験を行なった。

### 試料および実験

1. 供試材料 絹繊維部機織研究室にて試織した10匁付平織り羽二重を試料とし、常法により精練し十分水洗したものをもちいた。なお比較のため市販25匁付平織り羽二重も同様に使用した。

2. PL とその合成 PL は KÜNG<sup>3)</sup>、HAGEMeyer<sup>3)</sup>、長久保らの方法にならつて次式により、フォルムアルデヒドとケテンからの合成をこころみた。



しかし、試作した装置では  $\text{CH}_2\text{O}$  と  $\text{CH}_2\text{CO}$  のモル比をコントロールすることがむずかしく収率も30%以上にはできなかつた。なお途中から関東化学KKから市販品を入手することができたので併せてもちいた。

3. 実験方法 絹繊維と PL とを反応させる方法としては、気相、液相両反応と、種々触媒の添加も考えられるが、本実験では無触媒にて、四塩化炭素またはベンゼン溶液中における液相反応を行なった。まず試料羽二重を 25 cm × 5 cm (約 0.5 g) 片に切り、

風乾状態そのままのものおよび、メタノール→無水エーテル→四塩化炭素またはベンゼンの順にそれぞれ2回(5時間, 17時間)ずつ溶媒置換を行なつて、膨潤脱水処理を行なつた両試料につきそれぞれ所定濃度のPL溶液 100 cc 中に投入し、加熱反応の場合は冷却管を付けて溶液が沸とうし環流する温度(B. P.)で、室温反応では密栓したまま時々しんとうしながら各所定時間反応を行なつた。反応終了後は、各試料とも吸着溶媒および未反応のPLあるいはPLホモポリマーを除去するため、ソックスレー抽出器をもちいて、アセトンで20時間以上抽出し(モノマー、ポリマーともにアセトンに可溶<sup>2)</sup>), さらに蒸留水にて24時間浸したのち水洗風乾した。各試料の反応量の表示は、反応前後の重量増加を原試料に対する百分率で示した。したがつて各試料の重量測定はすべて減圧下(3 mm)の五酸化リン上にて恒量を得るようにした。また強力伸度の測定は試料布のタテ糸を抜きとり、ショッパー型試験機にて測定し、その30本の平均値をもつて表わした。さらに紫外線の照射実験は絹繊維部の東洋理化学工業社製ウェザメーターをもちい、市販品25匁羽二重につき、表裏それぞれ40時間照射しその脆化度をタテ糸の強力伸度により、黄変度を肉眼により比較した。

## 実験結果

### 1. 絹繊維とPLとの反応

四塩化炭素およびベンゼン溶液中における絹繊維とPLとの反応で、適当な反応条件をしるために、膨潤脱水前処理の効果、溶媒、反応温度の影響について第1表のごとき実験を行なつた。

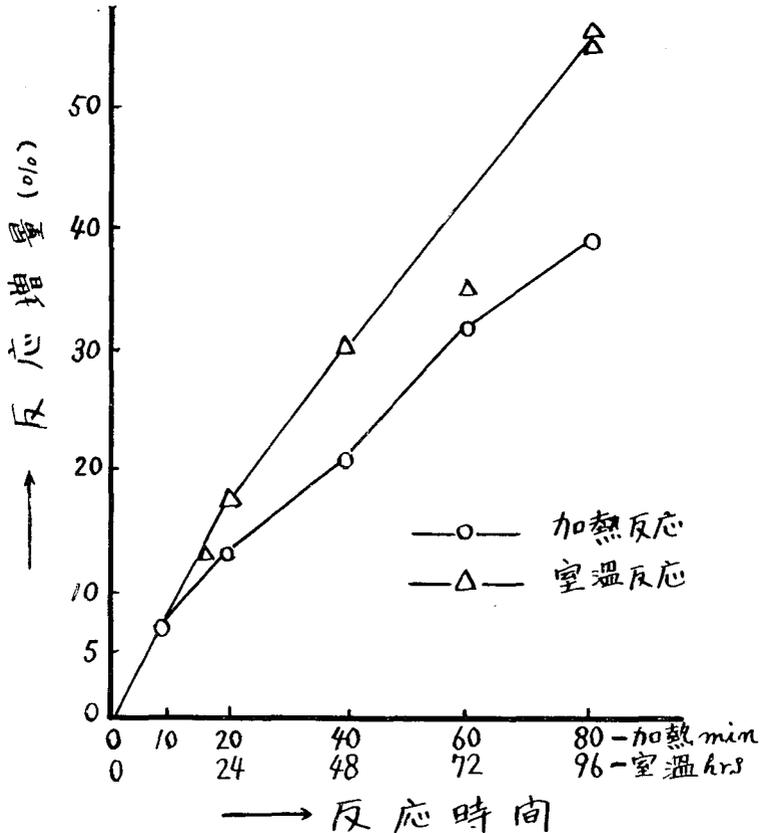
第1表 有機溶媒中における絹羽二重とPLとの反応  
(濃度はすべて 5% v/v Solution)

試料 No.	溶媒	前処理	反応 温度 (°C)	反 応 時 間	反応増量 (%)	
					アセトンExt	水 Ext
6	C	○	76	60min	36.00	32.77
15	C	—	76	60 "	9.08	8.62
9	C	○	室 温	90hrs	59.19	58.44
16	C	—	"	110 "	8.47	2.78
2	B	○	80	60min	14.54	8.96
5	B	○	80	60 "	16.36	11.66
17	B	—	80	60 "	5.87	2.57
8	B	○	室 温	90hrs	20.79	17.24
18	B	—	"	110 "	6.83	2.09

注. 1. 溶媒Cは四塩化炭素  
" Bはベンゼン

2. 前処理○は膨潤処理  
" —は無処理

DAUL<sup>1)</sup>らは縮とPLとの反応において、数種の炭化水素系有機溶媒中で加熱反応した結果、高温度(B.P.)のものほどその反応量も大きいと報告している。また著者もトルエン、キシレンをもちいて予備実験を行なった結果やはり同様であつた。しかし、第1表で明らかなごとく加熱、室温あるいは前処理の有無にかかわらず、いずれの場合も四塩化炭素はベンゼンより良溶媒であることがわかる。つぎに膨潤脱水処理は非常に大きく反応量に影響し、四塩化炭素ベンゼンいずれの場合も、室温下における反応において特にその差は大となる。また反応温度については高温ほど反応量も大であることは明らかであるが、室温における反応でもPL5%溶液(試料に対して10倍量のPL)で90時間という長時間反応を行なえば50%以上の反応量をあたえることが出来る。つぎに膨潤脱水処理を行なった試料をもちいて、四塩化炭素溶液中における加熱、室温下の反応時間と反応量との関係について行なった実験結果を第2表および第1図に示す。



第1図 反応時間と反応増量との関係

第2表 四塩化炭素 Solution 中における反応時間と反応量との関係

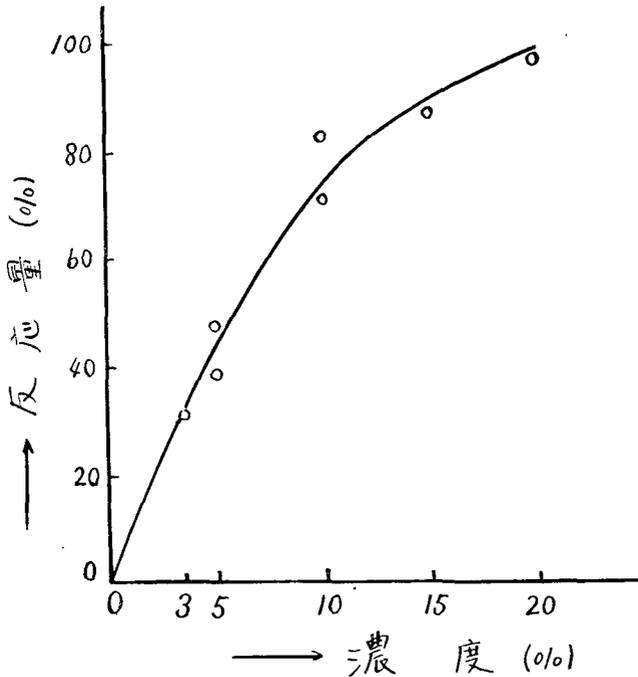
(加熱76°C反応)

(室温25°C反応)

試料	反応時間(min)	反応量(%)	試料	反応時間(hrs)	反応量(%)
1-11	10	7.47	2-1	20	13.87
1-12	20	13.60	2-2	24	16.96
1-13	40	20.84	2-3	48	30.49
1-6	60	32.77	2-4	72	34.84
1-14	80	39.48	2-5	96	57.37

注. 濃度はすべて 5% (v/v) Solution

いずれの場合も時間とともに反応量も増大する。しかし、この場合反応時の温度はいちじるしく反応量に影響する。また市販品25匁羽二重について、PL濃度と反応量についての実験結果を第2図に示す。高濃度において反応を行なえば100%に近い反応量を得られるが、試料布の外観、感触ともにいちじるしく変化する。

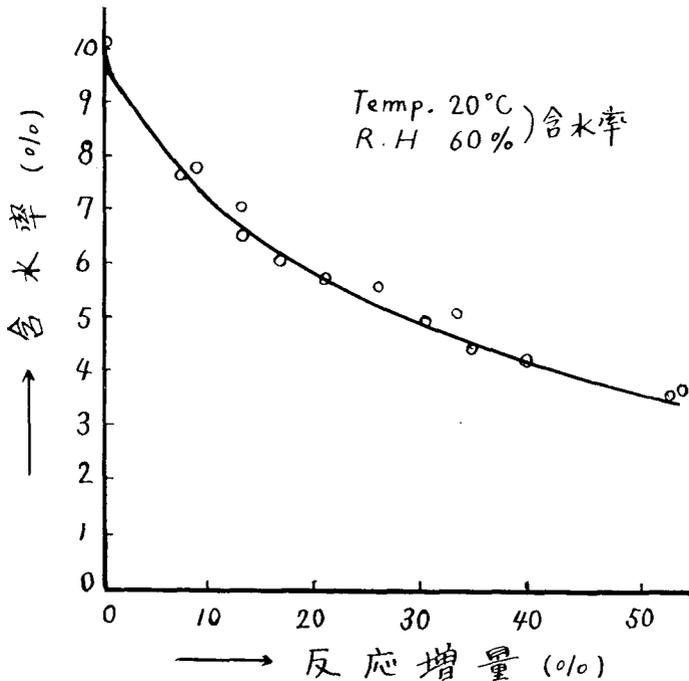
第2図 溶液濃度と反応量との関係  
(市販品25匁羽二重)

第3表 PL反応絹繊維の強伸度

試料	反応量 (%)	強度 (g)	伸度 (%)	比強度 (%)	比伸度 (%)
未処理	—	106.27	11.88	100	100
1-11	7.47	101.18	10.90	95	92
1-12	13.60	92.28	10.02	87	84
1-8	17.24	105.17	11.84	99	100
1-6	32.77	96.91	9.76	91	82
1-13	32.80	98.83	10.18	93	86
1-14	39.48	97.80	9.98	92	84
2-9	58.44	95.41	9.62	90	81

## 2. PL反応絹繊維の性質

四塩化炭素およびベンゼン中にて反応して得られた種々反応量のことなる試料布のタテ糸の強力および伸度の測定結果を第3表に示した。強力伸度ともにPL反応によつて低下する傾向にあるが、その反応量と低下の割合は一定の関係にない。つぎに 20°C,



第3図 PL反応絹繊維の吸水性

第4表 PL反応絹繊維の紫外線による脆化  
(市販品25刈羽二重のタテ糸)

試料	反応量 (%)	強度 (kg)	伸度 (%)
無照射	0	43.05	18.36
照射	0	27.63	11.46
No. 9	23.74	24.55	10.98
" 1	30.74	29.15	13.24
" 4	40.52	26.03	11.32
" 3	45.81	28.65	12.28
" 6	85.82	27.93	11.66
" 5	95.82	26.17	11.00

RH, 60%における各試料の含水率を図示すると第3図のごとき曲線をたどつて含水率は減少し, 50%反応量において原試料の約30%までに低下する。また市販品25刈羽二重のPL反応試料の紫外線照射による強伸度の変化を測定した。第4表に示すようにいずれも未処理照射試料との差は認められない。黄変度についても同様であつた。PLと絹繊維との反応において, 繊維内に入りうるPL量は限られていると思われるので, 50~90%という高反応量の試料布はその大部分が繊維表面に反応増量していると考えられるが, 紫外線防止にはなんら効果は認められなかつた。

#### 総 括

1. 四塩化炭素, ベンゼンを溶媒とし, 絹繊維にPLを反応せしめた。種々条件をかえて反応を行なつたが, いずれの場合も四塩化炭素の方がその反応量は大きであつた。またPLと絹繊維との反応機構については明らかでないが, その反応は温度, 時間, 濃度に関係し, 高濃度にて反応を行なえば90%以上の反応増量をあたえることもできる。しかしその外観, 触感ともにいちじるしく変化し, プラスチック様の感をあたえる。50%以下の反応量では原試料との外見上の差は認められない。

2. PL反応絹繊維の強力, 伸度, 吸水性および紫外線防止効果を実験した結果, PL反応絹繊維はその反応量の増加にしたがつて吸水性はいちじるしく低下し疎水性となるが強力, 伸度ともに低下する。また紫外線による脆化防止, 黄変防止にはなんの効果も認められなかつた。

なお終りに, PL合成について, 指導いただいた東工大資源研, 長久保氏および終始ご助言いただいた榎本氏に深く感謝する。

#### 文 献

1. DAUL G.C., R.M. REINHARDT and J.D. REID 1954. Text, Res. J., 24: 738.
2. GRESHAM, T.L., J.E. JANSAN and F.W. SHAVER 1948. J. Am. Chem. Soc.

70 : 998.

3. HAGEMeyer, JR 1949. Ind. Eng. Chem. 41 : 765.
4. JONES, H.W. and H.D. LUNDGREN 1950. U.S.P., 2, 517, 573, Aug.—9.  
ROSE and LUNDGREN 1953. Text. Res. J. 23 : 930.
5. KÜNG 1944. U.S.P., 2, 356, 459 Aug.—22.