(昭和41年7月18日受理)

羊毛繊維に対するビニールモノマーのグラフト共重合に関する研究

第3報 各種化学処理羊毛へのメチルメタアクリレートのグラフト共重合

群馬大学工学部応用化学科 新井 幸三・根岸 道治
高分子材料化学研究室
東洋紡績繊維研究所 市川林次郎
大同毛織株式会社天池研究所 岡田 定行

STUDIES ON THE GRAFT COPOLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS
IN WOOL FIBERS. (3). GRAFT COPOLYMERIZATION OF METHYL-
METHACRYLATE IN MODIFIED WOOL FIBERS.

By Kozo Arai*, Michiharu Negishi*, Rinjirō Ichikawa** and Sadayuki Okada***

* (Department of Applied Chemistry, Faculty of Technology, Gumma University,
Kiryu City, Japan)

** (Textile Research Institute, Tōyō Spinning Co., Ltd., Shiga Prefecture, Japan)

*** (Amaike Research Laboratory, Daidō Worsted Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, Japan)

In order to clarify the grafting mechanisms in aqueous lithium bromide-potassium persulfate redox system and potassium persulfate system. Methyl-methacrylate (MMA) grafting was performed onto modified wool and silk fibroin fibers at 30°C and 40°C. In the LiBr-K₂S₂O₈ system, MMA graft-on for wool is diminished by pre-treatment with aqueous bromine, peracetic acid, acetic anhydride, diazomethane, 2:4-dinitrofluorobenzene and nitric acid. On the other hand, in the K₂S₂O₈ system, the graft-on is diminished by acetic anhydride, 2:4-dinitrofluorobenzene and nitric acid, but not changed by diazomethane. In the LiBr-K₂S₂O₈ system, MMA graft-on for silk is diminished by the treatment with aqueous bromine, diazomethane, acetic anhydride and nitric acid. In the K₂S₂O₈ system, however, the graft-on is not changed by all the treatments except nitric acid leading to decrease. The grafting onto the wool fibers treated with absolute alcohol solution of bromine is not changed in both grafting system, until almost all the tyrosine is brominated to 3:5-dibromotyrosine. The graft-on, however, is sharply decreased when the oxidation of thiol groups must have occurred. The graft-on is not changed for silk fibers treated with absolute alcohol solution of bromine.

Acetylated wool has less graft-on because it has a lower concentration of persulfate inside the fibers compared with unmodified wool. Sharp decrease of graft-on for nitrated wool or silk seems to be due to the "retarder" effect of aromatic nitro compounds. By the treatment with diazomethane on wool fibers, the absorption of potassium persulfate is increased remarkably, but the graft-on does not change in the K₂S₂O₈ system. From these results, it is suggested that graft copolymerization is initiated within the fibers by the free radicals which are formed by the action of the sulfate ion or hydroxyl radicals on thiol groups but not on tyrosine residues. Thus, the thiol groups in wool fibers have an essential role on the grafting and even though a large amount of persulfate is absorbed the grafting is limited by the content of thiol groups. These results lead to the same conclusion as that of the treatment with thioglycolic acid, alkyl halide after reduction, and potassium cyanide in our previous report. Inhibition of homopolymerization in the LiBr-K₂S₂O₈ system is due to the bromination of monomers by liberated bromine. The liberated bromine will act to react with the easily oxidized component of wool or silk fibers. This consumption of bromine will contribute to proceed the graft copolymerization without homopolymerization regulating the bromination of monomers.

(Received July 18, 1966)

1. 緒 言

羊毛への過硫酸塩を触媒とするビニールモノマーのグラフト共重合については多くの研究報告があるが¹⁻⁶⁾、グラフト拠点については未だ決定的な結論が得られていない。前報において^{6,7)}、著者らは臭化塩と過硫酸塩を含む水溶液中でのレドックス系を利用し、比較的低温度において、ホモ重合体の生成なしに各種アクリレートのグラフト共重合反応を未還元および還元羊毛について試み、羊毛中のチオール基が SO_4^{2-} 、 OH^- あるいは Br^- からのラジカル移動によって、優先的にグラフト拠点を与えていると考えられる結果を得たが、本報告では羊毛中のシスチン、チロシンおよび遊離アミノ基などを対象とした各種の化学的改質羊毛繊維について、 $\text{LiBr-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 系および $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 系の両法によるグラフト率変化、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の繊維内吸収量および反応系の pH 変化などから、両法のグラフト反応機構および、グラフト拠点についてさらに明確な知見を得ようと試みた。またチオール基を含まない絹フィブロイン繊維についても若干比較研究を行なった。

2. 実 験

2.1 供 試 料

トップ羊毛 (メリノ種) はアセトンによるソックスレー抽出 24 時間後、冷水洗浄、風乾した。

絹フィブロイン繊維は常法により石ケン精練した絹糸を大量の蒸留水で 95°C 、5 時間洗浄後風乾した。

メチルメタアクリレート (MMA) は市販品をカセイソーダおよび水で洗浄後、無水硫酸ソーダで脱水、窒素気流中で減圧蒸留を行なった。過硫酸カリ、チオ硫酸ソーダ、チオグリコール酸は市販特級品をそのまま使用した。ジエチレングリコール・モノブチルエーテル (BC)、臭化リチウム、2,4-ジニトロフロロベンゼン、臭素、無水酢酸、氷酢酸は市販一級品をそのまま用いた。

2.2 羊毛および絹フィブロイン繊維の化学処理

臭素水処理：臭素濃度 (0.03~0.09%) を変化して処理を行なった。羊毛、絹両者とも臭素濃度が大きいところでは繊維の黄変があつた。

臭素酸カリ-硫酸系臭素化⁸⁾：羊毛 (0.15 g) あるいは絹 (0.1 g) を水 60 ml、臭素酸カリ 0.0083 mol/l 20 ml、10% 硫酸 10 ml 浴中に浸せき 0°C に保ちながら 10% 臭化カリ 10 ml を加えて、5~120 分処理した。処理時間の増加につれて繊維の黄変が著るしくなつた。

無水エタノール臭素溶液処理：Richards の方法に準じて行なった⁹⁾。臭素濃度、処理温度、時間を変えて各種臭素化羊毛、絹繊維を得た。すべての処理で繊維の変

色はほとんど認められなかつた。

ジアゾメタン処理¹⁰⁾、ジアゾメタン 0.0152 mol/l エーテル溶液を調製し¹¹⁾、溶比 20 倍で反応温度 20°C 、1~10 時間処理した。試料の変色はなかつた。また処理時間の増加につれて、ミロン反応の減少することを定性的に確認した。

過酢酸処理^{12,13)} 0.3 g 羊毛を 1.6% 過酢酸水溶液 25 ml 中で 20°C 、15~75 分処理した。過酢酸濃度は Greenspan の方法によつて定量した¹⁴⁾。処理による変色はほとんどなかつた。

2:4 ジニトロフロロベンゼン処理：Fritz らの方法に準じて行なった²⁰⁾。3 g 羊毛を 1.5 g 2,4-ジニトロフロロベンゼン、2 g 重炭酸ソーダを含む 120 ml 水溶液中に浸せき 60°C 、30 分反応後、0.1 N 塩酸洗浄、水洗風乾後、アセトンによるソックスレー抽出 24 時間行なった。処理羊毛繊維は濃黄色に着色した。

アセチル化¹⁵⁾：羊毛を無水酢酸および氷酢酸、等量混合液中 50°C 、5 時間溶比 40 倍で処理後 0.2% 酢酸ソーダ水溶液洗浄、水洗風乾した。処理によつてわずかに変色した。アセチル基含有率 5.78%、アセチル基の定量は Wolfram らの方法にしたがうて行なった⁵⁾。

ニトロ化¹⁶⁾：19% 硝酸水溶液中 20°C 、10-90 分処理した。羊毛の変色はないが、絹フィブロイン繊維は処理時間の増加につれて黄褐変が著るしくなつた。

還元処理：0.5 g 羊毛を 0.53 N-チオグリコール酸ソーダ水溶液 (pH 4.7) 50 ml 中 30°C 、24 時間処理後、100 ml 水、エチルアルコール、水と各 1 時間洗浄後、濾紙で過剰の水分を除き、過硫酸カリの吸収量およびグラフと反応に供した。

2.3 重合方法

$\text{LiBr-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 系： $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液にモノマーの可溶化剤としての BC および MMA を加え、50% 臭化リチウム水溶液を発熱をさけるため徐々に注ぎ入れて所定の均一安定な反応組成液を調製した。

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 系： $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液に BC および MMA を加えて均一安定な反応組成液を調製した。

反応液は一定の温度に保ち、試料を浸せきし、時々気泡を除去するため、かるく振とうし、一定時間反応を行なったのち水洗風乾した。 $\text{LiBr-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 系によるグラフト羊毛および絹糸は特にことわらないかぎり、アセトン抽出は行なわない⁶⁾。 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 系ではホモ重合体を除くためアセトンによるソックスレー抽出 24~30 時間行ない、各種化学処理繊維についての重量増加パーセントをグラフト率とした。

2.4 繊維への過硫酸カリ吸収量

0.5 g 羊毛および絹糸を一定濃度の $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液

50 ml 中に一定温度、一定時間浸せきしたのち消費された過硫酸カリの量を Kolthoff の方法に準じて定量し、繊維への吸収量を計算した¹⁷⁾。

3. 実験結果と考察

3.1 臭素水および臭素酸カリ～硫酸系による臭素化羊毛および絹フィブロイン繊維

臭素化羊毛および絹フィブロイン繊維のグラフト率変化を Table 1, 2, 3, 4 に示す。

Table 1. MMA graft-on for wool treated with aqueous bromine solution (LiBr-K₂S₂O₈ system)

Concentration of bromine ^{a)} (%)	Weight increase after bromination (%)	Graft-on ^{b)} (%)
Untreated	—	101.1
0.03	0.28	97.2
0.06	1.20	90.4
0.09	1.90	85.7

a) Treatment: 30°C., 3 hr. Liquor ratio 200:1

b) Grafting: LiBr 27.5, K₂S₂O₈ 0.2, MMA 5.0, BC 22.5, H₂O 44.8% (by weight); 30°C., 3 hr. Liquor ratio 100:1

Table 2. MMA graft-on for wool treated with aqueous KBrO₃~H₂SO₄ solution (LiBr-K₂S₂O₈ system)

Time of treatment (min)	Weight increase after bromination (%)	Graft-on ^{a)} (%)
Untreated	—	102.0
10	4.07	64.0
30	5.8	42.5
60	6.8	5.5
120	10.1	-7.3

a) The same conditions as mentioned in Table 1.

Table 3. MMA graft-on for silk treated with aqueous bromine solution (LiBr-K₂S₂O₈ or K₂S₂O₈ system)

Concentration of bromine ^{a)} (%)	Weight increase after bromination (%)	Graft-on (%)	
		LiBr-K ₂ S ₂ O ₈ ^{b)}	K ₂ S ₂ O ₈ ^{c)}
Untreated	—	78.5	72.6
0.09	1.60	39.3	116.4
0.38	4.96	9.4	98.6

a) Treatment: 0°C., 30 min. Liquor ratio 100:1

b) LiBr 25.0, K₂S₂O₈ 0.2, MMA 5.0, BC 22.5, H₂O 47.3% (by weight) 40°C., 3 hr. Liquor ratio 500:1

c) H₂O 69.8, K₂S₂O₈ 0.2, MMA 5.0, BC 25.0% (by weight) 40°C., 3 hr. Liquor ratio 500:1 Soxhlet-extracted with acetone for 30 hr.

臭素水および臭素酸カリ～硫酸溶液処理によって、羊毛や絹フィブロイン中のチロシンの -OH に対し両オルト位が臭素化され

のような安定構造をとると考えられる¹⁸⁾。羊毛および絹のチロシン含有量はそれぞれ 26 および 73 mol/10⁶g であり、それらの両オルト位にのみ完全臭素化が行なわれるとして計算された重量増加の理論値はそれぞれ 4.1 および 11.5% であるが、少なくとも羊毛では Table 2 の結果からチロシン臭素化の他にシステイン、システインおよび他のアミノ酸残基の酸化反応も起こっているであろうと考えられる。いずれにしても、LiBr-K₂S₂O₈ 系によるグラフト率は羊毛、絹ともに臭素処理によって著しい減少を示している。

絹フィブロイン繊維は臭素処理後は LiBr-K₂S₂O₈ 系によるグラフ率は減少するが、K₂S₂O₈ 系ではむしろ増加傾向を示している。

LiBr-K₂S₂O₈ レドックス系によって発生する臭素は羊毛、絹繊維のある種のアミノ酸残基の酸化およびモノマーの臭素化反応によって消費されるが、水溶液系臭素化処理繊維はすでに臭素処理によるアミノ酸残基の酸化を受けているので、発生する臭素は重合反応を抑えるモノマーの臭素化反応に、より多く消費されるためにグラフ率の減少を示すのであろう。

3.2 無水エタノール臭素溶液処理羊毛および絹フィブロイン繊維

水溶液系臭素処理で起こる各種のアミノ酸の酸化反応を避けて、チロシン臭素化のグラフトにおよぼす影響を知るために無水アルコール系での臭素処理を試みた結果を Table 5 に示す。しかし微量の水分の存在によって、酸化を受けやすいチオール基やダイサルファイド結合の一部は酸化されてシステイン酸に変化することは避けられないかも知れない。これらの臭素化羊毛を用いてグラフトを行なった結果を Fig. 1 に示す。

LiBr-K₂S₂O₈ 系、K₂S₂O₈ 系いづれも羊毛チロシンのみが完全臭素化される理論的な重量増加率 (4.1%) に近い重量増加 3% 付近までグラフ率に変化なく、以後急激に減少する。このことからチロシンの臭素化そのものはグラフトには影響なく、グラフ率の急減領域は特にチオール基の酸化を伴った領域ではないかと考えられ、チオール基が主としてグラフ率の拠点になる可能性を支持する結果である。

Table 6 に無水アルコール中で臭素化された絹フィブロイン繊維のグラフ率を示す。

臭素化によって、LiBr-K₂S₂O₈ 系、K₂S₂O₈ 系ともに

Fig. 1. MMA graft-on vs. weight increase of wool treated with bromine in absolute alcohol.

Grafting conditions:—●—; LiBr-K₂S₂O₈: LiBr 27.5, K₂S₂O₈ 0.2, MMA 5.0, BC 22.5, H₂O 44.8 % (by weight), 30°C., 3 hr. Liquor ratio 100 : 1, —○—; K₂S₂O₈:H₂O 72.3, K₂S₂O₈ 0.2, BC 22.5, MMA 5.0 % (by weight), 30°C., 24 hr. Liquor ratio 100 : 1, Soxhlet-extracted with acetone for 24hr.

Table 4. MMA graft-on for silk treated with aqueous KBrO₃-H₂SO₄ solution (LiBr-K₂S₂O₈ or K₂S₂O₈ system)

Time of treatment (min)	Weight increase after bromination (%)	Graft-on (%)	
		LiBr-K ₂ S ₂ O ₈ ^{a)}	K ₂ S ₂ O ₈ ^{a)}
Untreated	—	57.3	100.8
5	3.63	10.6	—
	3.19	—	148.7
10	4.33	9.2	—
	3.03	—	150.6
30	5.82	2.0	—
	6.28	—	100.7
60	5.76	3.7	—

a) The same conditions as mentioned in Table 3.

Table 5. Extent of bromination of wool treated with bromine in absolute alcohol

Conditions of bromination			Extent of bromination	
Concentration of bromine (%)	Temperature (°C)	Time (hr)	Weight increase (%)	Extent of bromination ^{a)} (mol %)
0.1	25	22	1.23	30.0
0.2	25	22	2.69	65.5
0.3	12	24	4.40	107
0.3	25	28	6.20	151

a) Calculated from estimating that 3 : 5-dibromo-tyrosine is the only reaction product.

ほとんど影響されない。水溶液系臭素処理繊維の LiBr-K₂S₂O₈ 系でのグラフト率が急減する結果 (Table 3, 4)

とは非常に相違している。このことは LiBr-K₂S₂O₈ レドックス系によつて発生する臭素の消費がタンパク質繊維の酸化およびモノマーの臭素化反応によつて行なわれ、これがグラフト率に影響していることを示唆している。すなわち、水溶液系臭素処理を行なつた絹フィブロインには羊毛の場合と同じく、チロシンの臭素化とともにある程度ある種のアミノ酸構成単位の酸化が併起しており、LiBr-K₂S₂O₈ 系グラフトでは、発生臭素はアミノ酸の酸化よりも、モノマーの臭素化に多く消費されやすく、グラフト率の低下を招くのではないかと思われる。また、水系および無水アルコール系臭素化により絹フィブロイン繊維のグラフト率が K₂S₂O₈ 系では減少しないことはチロシンがグラフト拠点になることの可能性の少ないことを示している (Table 3, 4, 6)。

以上、水溶液系および無水アルコール系臭素化羊毛の LiBr-K₂S₂O₈ ならびに K₂S₂O₈ 系によるグラフト反性結果は前報の還元につづくメチル化羊毛および KCN 処理によるランチオニン化羊毛へのグラフト挙動に与えられたと定性的には全く同じ説明で矛盾なく説明される。

Table 6. MMA graft-on for silk treated with bromine in absolute alcohol (LiBr-K₂S₂O₈ or K₂S₂O₈ system)

Concentration of bromine ^{a)} (%)	Weight increase after bromination (%)	Extent of bromination ^{b)} (mol %)	Graft-on (%)	
			LiBr-K ₂ S ₂ O ₈ ^{c)}	K ₂ S ₂ O ₈ ^{c)}
Untreated	—	—	49.6	140.0
0.21	2.24	19.5	46.4	157.5
0.42	4.33	37.6	58.4	134.3
0.84	5.09	44.1	54.2	140.0
1.68	8.38	72.7	44.2	132.4

a) Treatment : 30°C., 120 hr., Liquor ratio 100 : 1

b) Calculated from estimating that 3 : 5-dibromo-tyrosine is the only reaction product.

c) The same conditions as mentioned in Table 3.

Table 7. MMA graft-on for wool treated with 1.6% peracetic acid (LiBr-K₂S₂O₈ system)

Time of treatment with peracetic acid (min)	Graft-on ^{a)} (%)
Untreated	72.6
15	78.4
45	32.7
60	56.8
75	49.5

a) The same conditions as mentioned in Table 1.

3.3 過酢酸処理羊毛

1.6% 過酢酸は定量的にシスチンをシステイン酸に酸化し、チロシンの酸化はないとされている¹³⁾。酸化時間が LiBr-K₂S₂O₈ 系によるグラフト率におよぼす影響を Table 7 に示す。過酢酸処理により羊毛へのグラフト率は減少傾向を示している。

処理によるシスチン量の減少は、LiBr-K₂S₂O₈ レドックス系によつて発生する臭素のモノマーへの臭素化反応を増大せしめ、またチオール基の酸化による減少もあろうが、これらがグラフト率の減少を招くものと思われる。

3.4 ジアゾメタン処理羊毛および絹フィブロイン

ジアゾメタンはチロシン、セリン、スレオニン、遊離アミノ基、およびカルボキシル基に反応するが、絹フィブロインについてはチロシンが優先的にメチル化するとされている¹⁹⁾。Table 8, 9 に示すように、グラフト率は羊毛、絹フィブロインとも、LiBr-K₂S₂O₈ 系で減少、K₂S₂O₈ 系ではあまり大きな変化はない。

処理時間の増加につれて、ミロン反応の減少が処理羊毛および絹ともに認められたことからチロシンのメチル化によつても K₂S₂O₈ 系グラフト率にあまり変化ないことはやはり臭素化処理の場合と同じく、チロシンのグラフト拠点になる可能性は少ないことを示している。また、ジアゾメタン処理による各種アミノ酸のメチル化は LiBr-K₂S₂O₈ レドックス系によつて発生する臭素の消費を減少せしめる結果、モノマーの臭素化が多く行なわれるようになって LiBr-K₂S₂O₈ 系でのグラフト率を減少させるものと思われる。

3.5 2:4 ジニトロフロロベンゼン処理羊毛

2:4 ジニトロフロロベンゼンは遊離アミノ基あるいはチロシンと反応するとされている²¹⁾。この羊毛処理が LiBr-K₂S₂O₈ および K₂S₂O₈ 系のグラフト率におよぼす影響を Table 10 に示す。

両系におけるグラフト率の減少は K₂S₂O₈ の吸収量の著しい減少と重合抑制剤として作用することが考えられるジニロフェニール基の導入によるものと思われる²⁵⁾。

3.6 アセチル化羊毛および絹フィブロイン

アセチル化羊毛の LiBr-K₂S₂O₈ および K₂S₂O₈ 系におけるグラフト率を Table 11 に示す。本実験のアセチル化条件では、遊離アミノ基がアセチル化され、チロシンのアセチル化反応はほとんど起こっていないとされている¹⁵⁾。アセチル化羊毛のグラフト率の減少は過硫酸カリ吸収量の減少が主な要因であつて、遊離アミノ基のグラフト反応への直接の影響はないであろうと考えられる。その理由は Table 11 に見られるように未処理およ

Table 8. MMA graft-on for wool treated with diazomethane (LiBr-K₂S₂O₈ or K₂S₂O₈ system)

Time of treatment with diazomethane ^{a)} (hr.)	Graft-on (%)	
	LiBr-K ₂ S ₂ O ₈ ^{b)}	K ₂ S ₂ O ₈ ^{c)}
Untreated	89.9	87.4
1	67.4	90.5
3	68.7	101.3
5	51.7	89.2
10	48.4	108.1

a) Concentration of diazomethane 0.0152 mol/l, 20°C., Liquor ratio 20 : 1.

b) The same conditions as mentioned in Table 1.

c) H₂O 72.3, K₂S₂O₈ 0.2, BC 22.5, MMA 5.0% (by weight) Liquor ratio 100 : 1. 30°C., 24 hr. Soxhlet-extracted with acetone for 24 hr.

Table 9. MMA graft-on for silk treated with diazomethane (LiBr-K₂S₂O₈ or K₂S₂O₈ system)

Time of treatment with diazomethane ^{a)} (hr)	Graft-on (%)	
	LiBr-K ₂ S ₂ O ₈ ^{b)}	K ₂ S ₂ O ₈ ^{b)}
Untreated	54.2	126.3
1	18.2	142.2
3	20.6	119.8
5	14.0	108.8
10	15.9	111.8

a) The same conditions as mentioned in Table 8.

b) The same conditions as mentioned in Table 3.

Table 10. MMA graft-on for wool treated with 2:4-dinitrofluorobenzene (LiBr-K₂S₂O₈ or K₂S₂O₈ system)

Sample	Graft-on (%)	
	LiBr-K ₂ S ₂ O ₈ ^{b)}	K ₂ S ₂ O ₈ ^{b)}
Untreated	81.5	65.9
Treated ^{a)}	~ 7.2	2.5

a) 3 g of wool fibers were treated with 120 ml. of aqueous solution containing 1.5 g of 2:4-dinitrofluorobenzene and 2 g of sodium bicarbonate, at 60°C. for 30 min.

b) The same conditions as mentioned in Table 8.

びアセチル化羊毛を還元処理してもほとんど同程度にグラフト率を増加し得るからである。また、この事実はチオール基濃度が反応を優先的に支配しているとする従来の著者らの見解をさらに明瞭に裏付けるものである。

次にアセチル化絹フィブロインの LiBr-K₂S₂O₈ 系に

Table 11. MMA graft-on for wool acetylated, reduced or reduced after acetylation (LiBr-K₂S₂O₈ or K₂S₂O₈ system)

Sample	Graft-on (%)	
	LiBr-K ₂ S ₂ O ₈ ^{d)}	K ₂ S ₂ O ₈ ^{e)}
Untreated	96.8	12.2
Acetylated ^{a)}	79.8	5.4
Reduced ^{b)}	179.0	148.0
Reduced after acetylation ^{c)}	176.0	148.1

- a) Acetylated in mixture of acetic anhydride and acetic acid (1:1 by weight) for 5 hr at 50°C. Acetyl content was 5.78%.
- b) Treated with 0.53 N-sodium thioglycollate solution (pH 4.7) at 30°C. for 24 hr. Liquor ratio 100:1.
- c) The same conditions as mentioned in the above each procedure.
- d) The same conditions as mentioned in Table 1.
- e) H₂O 72.3, K₂S₂O₈ 0.2, BC 22.5, MMA 5.0% (by weight) Liquor ratio 100:1. 30°C., 3 hr. Soxhlet-extracted with acetone for 24 hr.

Table 12. MMA Graft-on for Acetylated Silk (LiBr-K₂S₂O₈ System)

Sample	Graft-on (%) ^{a)}
Untreated	50.2
Acetylated ^{b)}	43.1

- a) The same conditions as mentioned in Table 3.
- b) Acetylated in acetic anhydride at 25°C. for 72 hr. Acetyl content was 0.27% corresponding to 6.3 mol/10⁵ g silk.

おけるグラフト率を Table 12 に示す。

絹フィブロイン中の遊離アミノ基は非常に少なく 0.1 % (6.2 mol/10⁵ g) 程度といわれている²³⁾。本実験条件ではチロシンのアセチル化は起こらないとされているが²³⁾、アセチル基の分析結果も 0.27% (6.3 mol/10⁵ g) で遊離アミノ基のすべてがアセチル化されたと考えられる。グラフト率はわずかに減少するにすぎないが、これは羊毛の場合と同じく過硫酸カリの吸収量の減少に原因するのである。

3-7 ニトロ化羊毛および絹フィブロイン

ニトロ化羊毛および絹フィブロイン繊維のグラフト率変化をそれぞれ Fig. 2 および 3 に示す。

チロシンは硝酸によって -OH に対しオルト位 1ヶがニトロ化され次のような安定構造をとると考えられている²⁴⁾。

Table 13. Effects of reduction-oxidation of wool or on grafting (LiBr-K₂S₂O₈ or K₂S₂O₈ system)

Treatment	Graft-on (%)	
	LiBr-K ₂ S ₂ O ₈ ^{d)}	K ₂ S ₂ O ₈ ^{e)}
Untreated	64.2	12.2
Reduced ^{a)}	259.5	148.0
Oxidized after reduction ^{b)}	32.3	4.3
Nitrated ^{c)}	~0	~0
Reduced after nitration	92.0	42.5
Oxidized after nitration and reduction	0.4	~0

- a) Reduction: The same conditions as mentioned in Table 11.
- b) Oxidation: Treated with 2% H₂O₂ solution at 19°C. for 20 hr.
- c) Nitration: Treated with N-HNO₃ at 70°C. for 1 hr. The resulting material was discoloured golden yellow.
- d) LiBr 20, H₂O 52.3, K₂S₂O₈ 0.2, MMA 5.0, BC 22.5% (by weight) Liquor ratio 100:1, 30°C., 3 hr. Soxhlet-extracted with acetone for 24 hr.
- e) The same conditions as mentioned in Table 11.

Fig. 2. MMA graft-on for wool treated with nitric acid at various time (LiBr-K₂S₂O₈ or K₂S₂O₈ system)

HNO₃-treatment: Treated with 19% HNO₃ at 20°C. Grafting: The same conditions as mentioned in Fig. 1, -●-●-; LiBr-K₂S₂O₈, -○-○-; K₂S₂O₈.

ニトロ化羊毛, 絹いずれにおいても, また, LiBr-K₂S₂O₈ および K₂S₂O₈ いずれの反応系にてもグラフト率の著るしい減少を示している。しかし過硫酸カリの吸収

Fig. 3. MMA graft-on for silk treated with nitric acid at various time (LiBr-K₂S₂O₈ or K₂S₂O₈ system)

HNO₃-treatment: Treated with 19% HNO₃ at 20°C.

Grafting: The same conditions as mentioned in Table 3.

量は後述するようにニトロ化によつて増加する。これらの結果からニトロ化によるグラフト率の減少はオルトニトロフェノール基の重合反応に対する抑制作用に基づくものとして説明される^{26,27)}。

3.8 未処理およびニトロ化羊毛の還元-酸化処理

グラフト反応に対するチオール基およびオルトニトロフェノール基の役割をさらに明瞭にするために、未処理およびニトロ化羊毛のチオグリコール酸による還元およびそれにつづく過酸化水素による酸化を行なつて、これらがグラフト率におよぼす影響を見た。LiBr-K₂S₂O₈およびK₂S₂O₈いずれの系においても、未処理羊毛ならびにニトロ化羊毛の還元によるグラフト率の増加が、その酸化処理によるチオール基の再架橋によつて再び減少することが知れる。チオール基がグラフトの拠点として主要な役割を果していることがここにも明瞭である。Table 13 のニトロ化条件では、チロシンのニトロ化は効果的に起こり、シスチンの酸化はないといわれている²⁵⁾。ニトロ化羊毛の還元によつても未処理還元羊毛の1/3にグラフト率がとどまっていることから、さきに考察したニトロフェノールの禁止剤の効果がより明確になった。

3.9 繊維への過硫酸カリ吸収量

各種化学処理繊維への過酸カリ吸収量を Table 14 に示す。過硫酸塩の吸収量が減少するのは、アセチル化およびジニトロフェニル化である。ニトロ化では吸収量は増加し、ジアゾメタン処理、還元処理では顕著な増大を示す。過硫酸塩の吸収量がいかに増大しても、グラフト

に大きく影響するとはかぎらない。たとえば、ジアゾメタン処理では還元処理羊毛に近い吸収量を示しても、グラフト率にあまり変化はない (Table 8, K₂S₂O₈系)。これはチオール基含有量がグラフト率を支配し、繊維内触媒量の増大に必ずしも関係しない例である。またニトロ化羊毛の吸収量は増加しているが、グラフト率は顕著な減少を示している (Fig. 2, Table 8)。ニトロ化処理によるチオール基の酸化も考えられるが、前に考察したようにニトロフェノールの重合抑制効果による例であろう。

絹フィブロインは羊毛の約 1/10 の過硫酸塩を吸収するにすぎない。ニトロ化絹糸の場合も羊毛と同様、吸収量の増加があるが、グラフト率は顕著な減少を示している (Fig. 3)。

3.10 LiBr-K₂S₂O₈ 系グラフト反応における pH の影響

LiBr-K₂S₂O₈ 系グラフト反応における pH の影響を Table 15 に示す。

LiBr-K₂S₂O₈ レドックス系では pH 10.3 において誘導期なしに直ちにホモ重合反応が開始される。発生する臭素は次の反応によつて消費され、モノマーの臭素化が起こり難くなり、ホモ重合体を生成しやすくするためであろう。

酸性側では臭素発生が多くグラフト率は減少し、中性付近が最大のグラフト率を示している。

4. グラフト重合反応機構の考察

過硫酸塩を触媒とするビニルモノマーのグラフト共重合反応は未処理羊毛よりも還元羊毛において、いつそう容易に行なわれるが、これは羊毛繊維の膨潤、accessibility の増加によるよりはむしろチオール基の効果であることを前報において明らかにしたが、チオール基は触媒の分解を促進し、触媒ラジカル移動あるいは生成ポリマーラジカル (P·) からの連鎖移動などによつてグラフトが開始されるものと考えられる。

LiBr-K₂S₂O₈ レドックス系による羊毛繊維へのグラフト反応の主要なものは次のごときものと考えられる。

基本反応

Table 14. Absorption of persulfate by untreated and modified wool and silk fibroin fibers

Sample	Concentration of persulfate	Amount of persulfate absorbed in ^{a)}				
		30	60	120	180	300 (min)
WOOL	$\times 10^8 \text{ mol/l}$	$\times 10^4 \text{ equiv/g}$				
Untreated	7.76	0.173	0.234	0.640	0.965	2.08
Acetylated ^{b)}	"	0.127	0.153	0.330	0.410	—
Reduced ^{b)}	"	7.45	9.55	12.40	12.60	—
Reduced after acetylation ^{b)}	"	4.52	7.70	10.02	11.80	—
Untreated	7.39	—	—	—	—	1.88
2 : 4-dinitrophenylated ^{c)}	"	—	—	—	—	0.23
Methylated by $\text{CH}_2\text{N}_2^{\text{d)}$	"	—	—	—	—	8.83
Untreated	3.32	—	—	0.26	—	0.46
Nitrated ^{e)}	"	—	—	1.45	—	3.50
SILK		$\times 10^5 \text{ equiv/g}$				
Untreated	3.32	—	—	0.26	—	0.77
Nitrated ^{e)}	"	—	—	0.51	—	1.53

a) Measured at 30°C. for WOOL and 40°C. for SILK.

b) The same conditions as mentioned in Table 11.

c) The same conditions as mentioned in Table 10.

d) Treated for 5 hr. with the same conditions as mentioned in Table 8.

e) Treated for 60 min with the same conditions as mentioned in Fig. 2.

Table 15. Effects of initial pH of reaction medium on graft-on for wool

pH value ^{a)}	Graft-on ^{b)} (%)	Br ₂ liberation	Formation of homopolymer in reaction medium
1.6	105.1	Observed	more inactive
5.1	110.1	Observed	increasing
7.6	113.6	Observed	pH value
8.7	116.1	Observed	none
9.6	98.5	none	none
10.3	53.6	none	Observed instantly without induction period.

a) Regulated by adding HCl or NaOH

b) LiBr 27.5, K₂S₂O₈ 0.2, MMA 5.0, BC 22.5, H₂O 44.8% (by weight)

Liquor ratio 100:1, 40°C., 3 hr.

繊維外反応

繊維内反応

反応(3)は速かに進行し、発生する臭素は(4)および(7)によつて消費される。(4)は重合反応を抑制し、(7)は繊維内部における臭素濃度を減少させ、重合反応を促進する。この2種の反応が適度に起こればホモ重合体の生成なしにグラフト反応が進行することになろう。反応(7)によつて、繊維内部の臭素濃度を適当に減少させるような化学処理を行なつたものはグラフト反応を容

易にするであろう。たとえば還元処理によるチオール基の増加はグラフト拠点を与える以外に、反応(7)によるグラフトへの促進効果も同時に付与されるであろう。また反応(7)があまり行なわれないような化学処理、例えば酸化反応を伴う水溶液系の臭素化や各種アミノ酸残基のメチル化が起こるジアゾメタン処理などは(7)による臭素消費を少くして(4)の反応が優勢になり、グラフト反応を起こし難くするであろう。

絹フィブロイン繊維についても同様なことがいえる。絹繊維の水溶液系臭素化処理 (Table 3, 4) およびジアゾメタン処理 (Table 9) では K₂S₂O₈ 系ではグラフト率に増加傾向さへ示すが、LiBr-K₂S₂O₈ 系では減少傾向を示しているが、この減少は反応(7)に原因するのであつて、グラフト拠点濃度の減少によるものではないと思

われる。無水エタノール系臭素処理によつて酸化反応を伴わずにチロシンの臭素化を行なつた絹糸は、両グラフト系のグラフト率に減少傾向が見られない (Table 6) ことから明らかであり、チロシンの安定化によつて期待されるグラフト率の減少がないことなどからチロシンのグラフトへの寄与は薄いと思われるが詳細は次報に報告する。

5. 総 括

各種の化学的改質羊毛および絹フィブロイン繊維へのメチルメタアクリレート のグラフト共重合反応を行ない、ホモ重合反応なしにグラフト共重合反応の可能な $\text{LiBr-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 系およびホモ重合体の生成をみる $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 系を用い比較検討した結果、

(1) 羊毛ではチオール基が優先してグラフト拠点を与えていることが知れた。

(2) 絹フィブロイン中のチロシンのグラフトへの寄与は薄い。

本研究の要は昭和41年4月3日、日本化学会(東京)において発表した。この機会に実験に熱心にあつた小滝正友君に感謝する。

文 献

- 1) G. W. Madaras and J. B. Speakman; *J. Soc. Dyers Colourist*, 70, 112 (1954)
- 2) Valentine; *J. Text. Inst.* 47, T1 (1956)
- 3) K. Lohani, L. Valentine, and C. S. Whewell; *ibid* 49, T 265 (1958)
- 4) A. Schöberl und D. Wagner; *Melliand Textilberichte* 41, 984 (1960)
- 5) L. J. Wolfram and J. B. Speakman; *J. Soc. Dyers Colourist*, 77, 477 (1961)
- 6) M. Negishi, K. Arai, S. Okada and I. Nagakura; *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 3465 (1965)
- 7) M. Negishi, K. Arai and S. Okada; *J. Appl. Polymer Sci.*, in press
- 8) 村瀬; 織学誌, 6, 334 (1950)
- 9) H. R. Richards and J. B. Speakman; *Nature*, 171, 751 (1953)
- 10) 桑村, 中村, 根岸; 織学誌, 13, 54 (1957); 15, 191 (1959)
- 11) Th. De Boer and H. J. Backer; *Recueil*, 73, 229 (1954)
- 12) P. Alexander, D. Carter and C. Earland; *J. Soc. Dyers Colourist*, 67, 23 (1951)
- 13) P. Alexander and D. Gough; *Biochem. J.*, 48, 504 (1951)
- 14) E. P. Greenspan; *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 907 (1946)
- 15) H. L. Needles; *Text. Res. J.*, 35, 953 (1965)
- 16) 前田, 村瀬; 蚕糸品質向上理化学研究中間報告(第2報), 蚕糸調査会発行 (1949)
- 17) I. M. Kolthoff and E. M. Carr; *Anal. Chem.*, 25, 298 (1953)
- 18) L. Pauling; *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, p. 325 (1940)
- 19) H. A. Rutherford, W. I. Patterson and M. Harris; *Am. Dyestuff Repr.* 28, 583 (1940)
- 20) E. R. Fritz und H. Zahn; *Biochem. Z.* 327, 126 (1955)
- 21) F. Sanger; *Biochem. J.*, 39, 507 (1946)
- 22) 鈴木; 蚕糸品質向上理化学研究中間報告(第2報) p. 224 (1949)
- 23) E. Carr; *Text. Res. J.*, 8, 125 (1938)
- 24) T. B. Johnson, A. H. Hill and L. P. O'Hara; *J. Am. Chem. Soc.*, 37, 2170 (1915)
- 25) H. Zahn und K. Kohler; *Z. Naturf.*, 56, 137 (1950)
- 26) F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. I. Medalia and E. J. Meehan; *Emulsion Polymerization*, Interscience Publishers, INC., p. 205 (1955)
- 27) 小竹, 小島; 織学誌, 21, 464 (1965)
- 28) N. Inamoto and O. Simamura; *J. Org. Chem.*, 23, 408 (1958)