一般報文

(平成6年6月6日受理)

パーフルオロアルカノイルパーオキサイドによる 絹の表面改質

大阪市立大学生活科学部 川瀬 徳三・花田 幸子
藤井富美子・皆川 基
奈良工業高等専門学校 沢田 英夫
日本油脂株式会社 松本 竹男・森屋 泰夫

Surface Modification of Silk Fabric with Perfluoroalkanoyl Peroxide

Tokuzo Kawase^{*1}, *Sachiko Hanada*^{*1}, *Tomiko Fujii*^{*1}, *Motoi Minagawa*^{*1}, *Hideo Sawada*^{*2},
Takeo Matsumoto^{*3}, and *Yasuo Moriya*^{*4}

^{*1} Faculty of Life Science, Osaka City University, 3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka, 558 Japan

^{*2} Department of Chemistry, Nara National College of Technology, 22 Yata, Yamatokouriyama, Nara, 639-11 Japan

^{*3} Tsukuba Research Lab., NOF Corporation, Tsukuba, 300-26 Japan

^{*4} Chemical Division, NOF Corporation, 1-10-1 Yurakucho, Chiyoda-ku, Tokyo, 100 Japan

Abstract: Perfluoroalkanoyl peroxides (PFPO) were applied to the surface modification of silk fabrics. The modification with PFPO proceeded under quite moderate conditions. PFPO reacted specifically with tyrosine residues of silk on the surface, and hydrophobic perfluoroalkyl groups were introduced to the surface effectively. The modification with PFPO influenced the wettability and electrostatic property of silk fabric. Based on the results of ESCA analysis, the amounts of fluorine atoms on the surface were less than those by the CF₄ plasma modification. Moreover, the PFPO modification did not influence significantly the bulk properties, such as tensile stress and fabric hand. On the other hand, the PFPO modification lowered the light-resistance of silk. A possible reason was proposed based on a molecular orbital calculation for perfluoroalkyl-substituted tyrosine.

(Received June 6, 1994).

1. 緒 言

フッ素化合物は一般に低表面エネルギーを有する事から、撥水・撥油を目的とした各種工業製品の界面制御への応用が検討されている。繊維の分野でも、撥水・撥油性の付与を目的として、含フルオロアルキルポリマーによる樹脂加工[1,2]、フッ素ガスによる直接フッ素化[3]やCF₄などのフッ化炭素モノマーを用いたプラズマ処理[4,5]などの表面フッ素化が研究されてきた。

しかし、樹脂加工では風合いの変化や洗浄などによる加工剤の脱落、直接フッ素化では排ガス処理、またプラズマ処理ではプラズマの表面エッチングによる外観の変化や強度の低下など[4]が問題として残されており、新

たな表面フッ素化の開発が望まれている。

本研究で用いるパーフルオロアルカノイルパーオキサイド (PFPO) [6]は、一般のアルカノイルパーオキサイドと異なり、電子吸引性の高いフッ素原子の導入により中央部のO-O結合の反結合性 $2p\sigma^*$ 軌道 (最低空軌道, LUMO) のエネルギー準位が著しく低下しているために特異な反応性を有している。例えば、通常、アルカノイルパーオキサイドの単独分解では脱炭酸を伴わないアシロキシル基 (RCOO-) の関与した生成物が得られるのに対し[7]、PFPOのフロン中での単独分解ではカップリング生成物のみが得られる[6]。

一方、Yoshidaら[8]はPFPOとベンゼン類との反応で、パーフルオロアルキル基が置換した生成物が収率良

く得られると同時に等モルのパーフルオロカルボン酸が副生する事から、図1に示すベンゼン類のHOMOとPFPOのLUMOとの相互作用による電子移動により反応が進行する事を明らかにしている。

Fig. 1 Mechanism of perfluoroalkylation of substituted benzene derivatives with perfluoroalkanoyl peroxide.

この芳香族化合物との選択的な反応性に注目して、ポリスチレン[9]やポリエステル[10]などの芳香環を有する高分子材料の表面改質剤としての応用について検討し、PFPOは非常に温和な条件で反応し、優れた表面改質効果を与える事を報告してきた。

高級繊維の代名詞とされる絹は、蚕の品種や飼育条件により差異はあるが、化学組成的にはグリシン、アラニン、セリン、チロシンの4種のアミノ酸が全体の90%以上を占めており、この中で芳香環をもつチロシンは含有率10%とかなりの部分を占めている[11]。従って、PFPOを絹に応用すれば、PFPOはチロシンの芳香環と選択的に反応し、フルオロアルキル基を絹表面に導入できることが期待される。本研究では、PFPOの絹の表面改質剤としての可能性を検討する目的で、各種PFPOを用いて絹繊維の表面フルオロアルキル化を行い、表面特性を中心として改質にともなう各種繊維性能の変化について調べた。

2. 実験

2.1 試料

絹繊維試料は、絹12匁付羽二重(福井産・平織)で、織密度は経58本/cm、緯36本/cmで、糸は経2本撚、緯3本撚である。試料は炭酸ナトリウム0.1%owf(浴比1:30, 50℃)で2回洗浄し、温湯で充分洗浄後、

さらにエタノールで精製し風乾させた。

表面改質剤としては、表1に示すフルオロアルキル基(Rf)の異なる3種のパーフルオロアルカノイルパーオキサイド(PFPO)を常法[6]に従い合成し、単離することなくフレオン113溶液のまま用いた。

2.2 PFPOによるフルオロアルキル化

20×20cm²と10×10cm²に切断した絹布各1枚をPFPO濃度5-6%のフレオン113溶液200cm³中に浸漬し、35℃の温度条件のもとで反応時間を10分、30分、60分の3段階に変化させて改質を行った。反応終了後、絹布を引き上げフレオン113で洗浄し、風乾した。

2.3 測定

2.3.1 ESCA分析

フルオロアルキル化した絹布を島津X線光電子分析装置ESCA 750(X線源, MgK α)を用い、C_{1s}、N_{1s}、O_{1s}、およびF_{1s}について分析を行った。

2.3.2 引張り強度

引張り強度は、オリアントINTESCO Model 2050により測定した。縦糸および緯糸をつかみ間隔25mmで固定し、速度毎分30mmで試料を引張り、切断強度(g)を求めた。

2.3.3 広角X線回折

理学電機製X線回折装置を使用し、Cu-K α 線を光源として、一定長(2cm)の縦糸120本について広角X線写真を撮影した。測定に当たっては、X線入射部分の試料条件が出来る限り同じとなるように、長さ、本数などをそろえて行った。

2.3.4 めれ性

めれ性の評価は、試料布中への水の毛管上昇時におけるwetting force(F_w)測定から求まる見かけの接触角を用いて行った。以下にその原理を示す。

固体が液体に接触したとき、液体は固体の壁面をつたわって上昇もしくは下降する。このとき垂直方向に働く引力F_wは次式で表わされる[12]。

$$F_w = \gamma_{LV} P \cos \theta \quad (1)$$

ここで、 γ_{LV} は液体の表面張力、Pは固液界面の周開長である。

Table 1 List of Perfluoroalkanoyl Peroxides (PFPO)

Formula	Rf	Abbreviation
$\begin{array}{c} \text{Rf}-\text{CO}-\text{OC}-\text{Rf} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	C ₃ F ₇	Bis (heptafluorobutanoyl) peroxide
	C ₆ F ₁₃	Bis (tridecafluoroheptanoyl) peroxide
	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{F}_7-\text{O}-\text{CF}- \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	Bis (undecafluoro-2-methyl-3-oxa-hexanoyl) peroxide

Fig. 2 Typical diagram of wetting and transport of water by silk fabric.

完全に固体表面をぬらす液体では接触角 $\theta = 0$ ($\cos \theta = 1$) となる。このときの wetting force を F_0 とすると周囲長 P は

$$P = F_0 / \gamma_{LV} \quad (2)$$

で求まる。

この周囲長 P と表面張力の分かっている液体を用いたときの F_w を測定すれば、その液体と固体との接触角 θ は次式から求まる。

$$\cos \theta = F_w / P \gamma_{LV} \quad (3)$$

wetting force (F_w) の測定は、微小電子天秤 CAHN-2000 (CAHN 社) を使用した。50.0×5.0 mm² に切断した絹布 (周囲長 $P=1.00$ cm) の上端にフック状にした白金線を通し張力測定装置に垂直に吊り下げる。

Inchworm (Berleigh 社) により 25 °C 恒温に保った水槽をゆっくりと上昇させ、試料の下端が水面に接触した瞬間に停止させる。吸水が飽和に達した後、水槽を一定速度で降下させ液面から布の下端が完全に離れるまで測定を続けた。

得られた典型的な吸水曲線を図 2 に示す。A-B 間は布が液体に接する前の張力ゼロを表す。B-D 間は、布が液体に接してから毛管上昇により吸水されていく過程を表す。B で下端が水面と接し、瞬時に C に到る。このときの B-C の力は、固体が液体に接したときにかかる前進の wetting force (F_A) である。C-D の緩やかな増加曲線は、飽和状態に到るまでの毛管上昇による吸水過程である。一方、D-E は液体から布を引き離す過程である。

本研究では、繊維集合体である布を直接用いているため周囲長 P はみかけの周囲長であり、式 3 から求まる接触角は見かけの前進接触角 ϕ_A である。

2.3.5 帯電性

帯電性は、JIS L1094-1988 に準拠して A 法の半減期測定法および B 法の摩擦帯電圧測定法により行った。A 法

の試験片の大きさは 45×45 mm² とし、B 法の試験片は 50×80 mm² とした。原則として 70 °C で 1 時間予備乾燥した後、温度 20±2 °C、相対湿度 20±2 % に保たれた恒温恒湿室に 24 時間以上放置し平衡状態とした。

A 法はオネストメーター (日本スタティック株式会社 Type S-4104) を使用し、印加電圧 +10 kV で行った。本研究では、3 分後の帯電圧を読みとり初期帯電圧に対する残存率の値で評価した。

B 法はロータリー型摩擦帯電圧測定機 (浅野機械製作株式会社) を使用し、摩擦布には JIS L0803 に規定された綿添白布を使用して摩擦開始から 60 秒後の帯電圧 (V) を測定した。

2.3.6 風合い

改質に伴う布の風合いの変化は、KES-F システムを用いて布の基本力学特性値を計測し、婦人外衣用薄地についての X_i , σ , C_i [13] の値を用いて風合い変換式から KOSHI, HARI, SHARI, FUKURAMI, KISHIMI の風合い値 (HV) を算出した。

2.3.7 耐光性

スガ紫外線ロングライフメーター (FA-5 型) を用い 50×50 mm² に切断した試験布を原布と一緒にカーボンアーク灯により照射時間 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 40 時間の 7 段階に分けて紫外線を照射し、黄変を評価した。紫外線照射後の試験布の黄変度は、色差計 $\Delta 80$ (日本電色) により L_{ab} 測色系の b 値を求め、未照射原布の b_0 値と比較することにより評価した。

2.4 分子軌道法計算

改質に伴う耐光性の変化を分子レベルで検討するために、モデル化合物にチロシンおよびトリフルオロメチルチロシンを選び、MM2 法 [14] により分子軌道計算を行った。

3. 結果および考察

3.1 PFPO による改質

緒言でも述べたように、PFPO は芳香族化合物と選択的に反応するという特異なパーオキシドである。絹を構成するアミノ酸の約 10% を占めるチロシンは、フェノ

Fig. 3 Scheme of modification of tyrosine residues in silk with PFPO.

ール基を持つことから、PFPOは図3のスキームでチロシンの芳香環と選択的に反応し、フルオロアルキル基が導入されることが期待される。

PFPOによる改質は、使用したPFPOの分解温度(Rfにより異なるが大体35℃付近)のフロン溶液に一定時

Fig. 4 ESCA survey spectra of silk fabrics modified with C6F13: (a) Original; (b) C6F13 for 10 min; (c) 30 min; (d) 60 min.

Fig. 5 Relation between ratio of F_{1s}/N_{1s} peak height in ESCA spectra of modified silk fabrics and time of treatment with PFPO.

間浸漬するだけで進行する[9,10]。これは、非常に穏和な条件であり、フロン自体はドライクリーニング溶剤として用いられるように絹繊維の変性を起こしにくいと考えられることから、PFPOによる改質は同じラジカル反応であるプラズマ法と比較すると表面形態の変化[4]などの問題は避けられると期待される。また、絹の改質加工では一般に重量変化が重要視されるが、本改質では変化は全く認められなかった。

まず、絹布にフルオロアルキル基が導入されていることを確認するために、ESCA表面分析を行った。Rf = C_6F_{13} のPFPOでのESCAスペクトルを図4に示す。改質絹布では F_{1s} のピークが690 eV付近に明瞭に現れていることから、表面がフルオロアルキル化されている事は明らかである。

ESCA分析に定量性を持たせるには、一定の基準ピークに対するピーク強度比の値を用いる必要がある。本研究では、改質剤PFPOには含まれず絹基質にのみ含まれる窒素原子を基準に選び、400 eV付近の N_{1s} ピークの高さを1として F_{1s} のピーク強度比(高さ比)を求め、PFPO改質により表面に導入されたフッ素量を表す尺度として採用した。

F_{1s}/N_{1s} ピーク強度比を反応時間に対して調べた結果を図5に示す。PFPOの種類に関係なく、処理時間とともに表面フルオロアルキル化が進行し、表面フッ素量が增大していることが定量的に示される。Rfによってラジカルの反応性に差はないと思われることから、同一時間であれば $C_3F_7 < CFO$ (F数=11) $< C_6F_{13}$ の順にRfのフッ素数が多いほど表面フッ素量は増大している。特に C_6F_{13} は短時間で増加量が大きく、表面フッ素量が高い。

しかし、 CF_4 プラズマ処理による絹の加工[4,5]では、ESCAスペクトルにおける C_{1s} ピークの形状からみるともっと多くのフッ素量が導入されている。これは、反応種が同じラジカル種であるとしても、PFPOは選択的にチロシンのみと反応するのに対し、 CF_4 プラズマは主鎖を中心としてランダムに反応するためと考えられる。

3.2 バルク構造変化

PFPOによるポリエステル改質では表面のみが有効にフルオロアルキル化された[10]が、本研究の絹の場合には、加工剤溶液が内部にまで浸透し内部のチロシンとも反応してバルク構造の変化を起こしている可能性もある。ESCA分析では、5-50 Åのごく表面の分析は行えるものの、内部のバルク情報については知ることが難しい。この点をX線回折像を観測して検討した。

表面フッ素量の多い C_6F_{13} による30分処理布とオリジナル絹布の2つの試料についての回折像を図6に示す。

Fig. 6 Wide-angle X-ray diffraction patterns of silk fibers: (a) original silk; (b) modified silk (C6F13, 30 min).

Table 2 Effect of PFPO Modification on Tensile Stress of Silk Fabric

Modification with PFPO	Tensile stress (g) ^{a)}	
	Warp	Weft
Original	163.2	295.2
C3F7		
10 min	157.3	294.2
30 min	158.8	303.2
60 min	163.2	298.6
C6F13		
10 min	162.8	299.4
30 min	164.7	296.8
60 min	165.2	304.6
CFO		
10 min	135.0	242.7
30 min	138.2	272.6
	(159.3) ^{b)}	(301.9) ^{b)}
60 min	135.6	275.8

^{a)} All values are the average of 5 measurements.

^{b)} Measured after washing with water.

この像は、試料絹糸の解熱をしないで測定した結果であり、繊維の微細構造の細かな変化まで議論は出来ないが、両者の間にはほとんど変化は認められなかった。

次に、引張り強度の変化を調べ、バルク構造の変化について検討した。表2に示すように、CFO改質試料の結果を除いては改質の前後で強度には大きな変化がみられない。これらのことから、PFPOの改質反応は表面のみで進行し、バルク構造の変化は無視できると考えられる。

なお、CFO改質試料では強度変化の著しいものも認

Table 3 Apparent Contact Angles for Water on Silk Fabrics Modified with PFPO at 25 °C

Modification with PFPO	Apparent advancing contact angle (deg)
Original	46.8
C3F7	
10 min	56.5
30 min	61.3
60 min	61.5
C6F13	
10 min	59.7
30 min	67.8
60 min	65.5
CFO	
10 min	52.9
30 min	58.5
60 min	62.8

められたが、これは改質反応後のフロン洗浄処理が不十分で、PFPOと芳香環との反応で副生する強酸のパーフルオロカルボン酸が微量残留していたために強度が低下したものと考えられた。そこで、フロン洗浄の後、さらに水洗を行ったCFO改質試料について強度を調べたところ、期待通り強度低下はほとんどなかった。

3.3 ぬれ性の変化

PFPOは表面のみをフルオロアルキル基により疎水化改質することから、表面が関与する諸特性のうち、特に水の関与した性質としてぬれ性に及ぼす影響について調べた。なお、吸湿性や透湿性については、いずれのPFPOも改質の前後でほとんど変化は認められなかった。

布の繊維構造・密度、糸密度、表面粗さなどが同じであれば、真の接触角 θ とは異なるが、見かけの接触角を用いて表面のぬれ性の比較が可能であると考え、本研究では水の試料布中への毛管上昇時における見かけの接触角 ϕ_A を求め検討した。

各改質絹布の見かけの前進接触角 ϕ_A の値を表3にまとめた。Rfの種類に関係なく改質により ϕ_A が増大している。そこで、ESCAによる各試料布の表面フッ素濃度(F_{1s}/N_{1s})に対して ϕ_A を図7にプロットした。明らかに表面フッ素量の増大とともに、見かけの接触角も増大している。布構造の変化は無視出来るので、この ϕ_A の変化は絹表面の自由エネルギーの変化、つまりフルオロアルキル基の導入による表面疎水化を示している。

測定法が異なるため単純には比較出来ないが、奥野と

Fig. 7 Relation between apparent contact angles for water on PFPO-modified silk fabrics and their F_{1s}/N_{1s} peak height ratios in ESCA spectra.

Table 4 Effect of PFPO Modification on Electrostatic Decay Property of Silk Fabric

Modification with PFPO	Degree of electrostatic decay after 3 min
Original	0.884
C3F7	
10 min	0.954
30 min	0.963
60 min	0.979
C6F13	
10 min	0.957
30 min	0.981
60 min	0.946
CFO	
10 min	0.954
30 min	0.923
60 min	0.929

澤[5]のプラズマ処理された絹布では水に対するみかけの接触角は 100° – 130° の値を示し撥水性になると報告されている。ESCA分析でも述べた様に、PFPO処理ではチロシンのみがフルオロアルキル化されるのに対し、プラズマ処理では高分子全体がフッ素化され、表面フッ素濃度が非常に高いためみかけの接触角に大きな違いが出たのであろう。この点はPFPOのRfを変えることにより解消出来ると考えている。

Fig. 8 Effect of modification with PFPO on friction electrification of silk fabric against cotton.

3.4 帯電性

表面を疎水化した場合、帯電に関係した性質にも影響することが予想される。そこで、摩擦帯電も含め帯電性の変化を測定した。なお、JIS法では 20°C 、40%での測定を規定しているが、影響を大きく反映させるために本研究では 20°C 、20%の条件下で測定した。

半減期法による測定では、未加工の絹布でも規定の測定時間範囲内では50%の低下(半減期)を示さなかったもので、測定開始後3分における初期帯電値に対する帯電残存率の値で評価した。結果を表4に示すが、表面フルオロアルキル化により、Rfの種類に関係なく明らかに制電性が低下している。

一方、綿を摩擦布とした摩擦帯電圧法による測定結果を図8に示す。未加工絹布の場合には、約 $+1000\text{ V}$ の値を与え、帯電序列通り正の帯電値であった。しかし、非常に奇妙なことに、表面がフルオロアルキル化されると -500 V – -1200 V と帯電序列からの予想に反して負の帯電圧値を与えた。

制電性の低下は疎水化で説明できるが、この摩擦帯電圧の符号の逆転現象はうまく説明できない。フルオロアルキル化による表面近傍の誘電率の変化が原因の1つと思われるが、さらに検討が必要である。

3.5 風合い

絹には独特の風合いがある。そこで、本研究の改質が絹の風合いにどのような影響を及ぼすか、KES-F法により布の基本力学特性および表面特性を測定し、婦人外衣用薄地として風合い値(HV)を算出して検討した。

基本力学特性および表面特性値について、改質で変化が認められる項目とほとんど変化がない項目との2つに分けると、曲げヒステリシス(2HB/B)、せん断剛性(G)、せん断ヒステリシス(2HG/G)、引張レジリエンス(RT)、摩擦係数(MIU)については改質により変化が認められたが、曲げ剛性(B)、圧縮レジリエ

Table 5 Effect of PFPO Modification on Hand Value of Silk Fabric

Modification with PFPO	Hand Value					
	Koshi	Hari	Shari	Fukurami	Shinayakasa	Kishimi
Original	7.60	8.39	10.20	8.14	4.12	4.32
C3F7						
10 min	8.09	9.00	9.92	6.00	3.72	4.14
30 min	8.47	8.79	9.14	7.20	4.06	2.45
60 min	8.44	8.60	9.63	8.17	4.27	2.36
C6F13						
10 min	7.46	8.90	10.03	6.43	4.07	3.16
30 min	8.18	8.90	10.32	7.28	3.70	3.44
60 min	7.62	8.71	9.81	8.05	4.01	4.20
CFO						
10 min	8.26	8.65	9.76	6.36	3.86	3.17
30 min	7.94	8.82	9.38	6.60	3.88	3.99
60 min	7.93	8.41	9.80	5.22	3.95	2.76

ス (RC), 圧縮仕事量 (WC/T), 表面凹凸変動 (SMD), 厚さ (T) および重量 (W) にはほとんど変化はなかった。

これらの値から算出した風合い値を表5に示す。項目別にみると, KOSHI, HARI, SHARI, SINAYAKASA について未加工布とそれほど差が認められない。一方, FUKURAMI と KISIMI では, 有意の変化が認められるものもある。しかし, 全体として差はそれほど小さくなく, 風合いに与える影響はそれほどないものと考えられる。

3.6 耐光性

絹の黄変現象はさきわめて複雑であるが, 主として芳香族アミノ酸のチロシンやトリプトファンなどの酸化で形成された黄褐色のメラニン色素や黒褐色のフミン質に起因すると考えられている[15]。この考えをもとに, 絹繊維の黄変ならびに脆化防止として, 化学処理による光活性基の不活性化 (Blocking) が研究されているが, 実用に供するには十分ではないとも言われている[16]。

ところで, フルオロアルキル基は強力な電子吸引性の官能基であり, 導入により化合物の反応性を低下させ化学的に安定化させることが知られている。本研究のチロシンの選択的フルオロアルキル化を一種の Blocking とみなせば, 絹の耐光性向上の可能性がある。この点について, 紫外線照射による黄変を時間的に追跡して検討した。なお, 黄変の評価は, L_{ab} 測色系における b 値の変化から行った。その結果を図9に示す。

予想に反し, フルオロアルキル化をすると未改質絹布

Fig. 9 Effect of time of irradiation by carbon arc on Δb of PFPO modified silk fabrics.

よりも b 値は大きくなる結果が得られた。この傾向は, 照射時間が長くなるに従い顕著となった。ところで, CFO 改質試料は他の PFPO 処理試料と比べ初期の黄変が著しかったが, CFO 改質試料 (30分処理) についてフロン洗浄後水洗を行ったところ他の PFPO 処理試料と b 値にほとんど差がなかった。従って, 絹に残留したパーフルオロカルボン酸は強度低下だけでなく二次的に黄変を促進すると考えられる。

紫外線照射にともなう絹糸の引張り強度の変化を調べた結果, 照射により強度は著しく低下した。照射前および40時間照射後の強度を b 値に対しプロットして図10に示す。両者の間には明らかな負の相関関係があり, フルオロアルキル化によって黄変ならびに脆化現象が強く現れる結果となっており, 予想とは大きく異なった。

この理由について, 黄変はチロシンの光励起が引き金

Fig. 10 Relations between tensile stress and b value for PFPO-modified fabrics with and without carbon arc irradiation.

Fig. 11 Energy diagrams of HOMO and LUMO of un-substituted tyrosine (Tyr) and CF_3 -substituted tyrosine (F-Tyr).

となっているものと仮定し、フルオロアルキル化によるチロシンの反応性の変化について分子軌道法の立場から検討を加えた。なお、計算プログラムの都合上、チロシン (Tyr) と *o*-トリフルオロメチルチロシン (F-Tyr) をモデルとして計算を行った。結果を図11に示す。

最高被占軌道 HOMO および最低空軌道 LUMO の軌道の対称性には大きな変化は認められなかったが、両軌道のエネルギー準位はフルオロアルキル化により大きく変

化した。HOMO は、フルオロアルキル化により元のチロシン自体の値よりも低くなり、予想通り化学的に安定化したことを示している。一方、F-Tyr の LUMO のエネルギーも負の値 (-0.6744 eV) となり、Tyr の反結合性から結合性に転じ安定化されている。その結果、HOMO-LUMO 遷移に必要なエネルギーが Tyr の 9.005 eV から F-Tyr では 8.882 eV と小さくなっている。このことは、後者の方がより低いエネルギーの光により HOMO-LUMO 遷移を起こすことを意味する。しかも、励起状態である LUMO が安定準位であることを含めて考えると、光励起種が無置換の Tyr よりも F-Tyr の方が多くかつ寿命が長いことを示唆しており、黄変がより起こりやすくなったと説明される。

4. 結 論

パーフルオロアルカノイルパーオキシド (PFPO) による絹の表面改質を試みた結果、PFPO は非常に温和な条件で絹に含まれるチロシンを選択的にフルオロアルキル化した。改質反応は表面において有効に進行しバルクにはほとんど影響しなかった。フルオロアルキル化により表面は疎水化され帯電性には大きな変化が認められた。プラズマ処理と比べるとぬれ性への影響は小さいが、強度変化などは起こさず風合いへの影響も小さかった。しかし、フルオロアルキル化により耐光性は低下した。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、装置の使用に便宜を御図り下さいました大阪府立産業技術総合研究所の木村裕和氏、日本化学繊維検査協会の広田利幸氏、天野行夫氏に感謝いたします。また、分子軌道計算において御世話になりました、大阪市立大学理学部の吉田潤一氏に謝意を表します。

本研究の一部は、平成 5 年度繊維学会年次大会研究発表会 (平成 5 年 6 月、東京) で発表した。

文 献

1. E. Kissa, "Handbook of Fiber Science and Technology: Vol. II, Chemical Processing of Fibers and Fabrics, Functional Finishes Part B" (M. Lewin and S. B. Selilo, Eds.), Marcel Dekker, New York, p.143 (1984).
2. T. Kawase, Y. Doko, T. Fujii, and M. Minagawa, *Sen'i Gakkaishi*, **49**, 267 (1993).
3. a) L. H. Hayes and D. D. Dixon, *J. Fluoro. Chem.*, **10**, 1 (1977); b) L. H. Hayes and D. D. Dixon, *Text. Res. J.*, **47**, 277 (1977).

4. T. Yasuda, M. Gagzicki, and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **38**, 201 (1984).
 5. 奥野温子, 澤 裕子, 家政誌, **45**, 303 (1994) .
 6. Z. Chegxue, Z. Renmo, P. Heqi, J. Xianshan, Q. Yangling, W. Chengjiu, and J. Xikui, *J. Org. Chem.*, **47**, 2009 (1982).
 7. R. Hiatt, "Organic Peroxides II" (D. Swern, Ed.), Wiley Interscience, Chap.8 (1971).
 8. M. Yoshida, H. Amemiya, M. Kobayashi, H. Sawada, H. Hagii, and K. Aoshima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 234.
 9. K. Ogino, M. Abe, K. Morikawa, H. Sawada, and M. Nakayama, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **40**, 1115 (1991).
 10. T. Kawase, T. Fujii, M. Minagawa, H. Sawada, and M. Nakayama, *Text. Res. J.*, **64**, 375 (1994).
 11. 皆川 基, 「絹の科学」, 関西衣生活研究会, p.40 (1980).
 12. B. Miller, "Surface Characteristics of Fibers and Textiles", Part II (M. J. Schick, Ed.), Marcel Dekker, New York, p.417 (1977).
 13. S. Kawabata and M. Niwa, *J. Text. Inst.*, **80**, 19 (1989).
 14. W. Thiel, QCMP 002.
 15. R. S. Asquith, L. Hirst, and D. E. Rivett, *Text. Res. J.*, **40**, 285 (1970).
 16. 皆川 基, 「絹の科学」, 関西衣生活研究会, p.476 (1980).
-