

# 絹の Dithioglycolic Acid によるエステル化並びに Thioglycolic Acid Chloride によるアシル化及びこれらの絹の性質について

坂口 育三\*・石橋 博\*\*

Ikuzo SAKAGUCHI and Hiroshi ISHIBASHI : Esterification of Silk Fibroin with Dithioglycolic Acid and Its Acylation with Thioglycolic Acid Chloride and Some Properties of the Silk

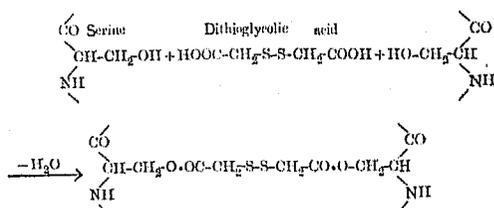
(1955年12月10日受理)

## 緒 言

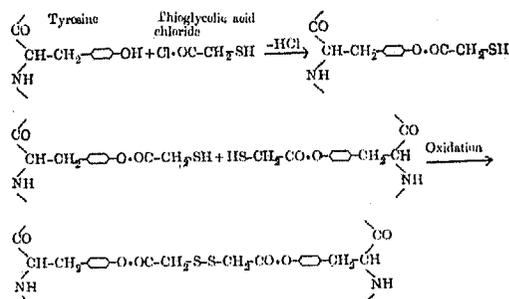
この実験は絹に羊毛の如く主鎖間に-S-S-結合を与えその性質を改変しようとして行つたものである。羊毛の優れた性質はポリペプチド主鎖間に存在する Cystine 結合によるところが大きいと言われている<sup>1)</sup>。このように主鎖間に架橋を形成し繊維の品質を向上せしめようとする試は多くなされた、すなわち再生繊維素のフォルムアルデヒド処理による耐皺性改良の試み<sup>2)</sup>や絹のフォルムアルデヒド処理<sup>3)</sup>又はヘキサメチレンテトラミン処理<sup>4)</sup>によるメチレン橋の導入、アセテートのダイソシアネート処理によるウレタン基の導入<sup>5)</sup>などがある。椛田、畔柳両氏<sup>6)</sup>はポリビニールアルコールのOH基を Thioglycolic acid (以下TGAと略記す)にてエステル化し後空气中の酸素又は酸化剤で酸化させることにより分子鎖間に-S-S-結合を形成せしめその不溶化の研究を行つた、更に桑村氏<sup>7)</sup>は P-toluenesulfonyl chloride を用い絹をトシル化し後にチオール化及び酸化して-S-S-架橋を導入している。

著者は先に絹フィブロイン分子中のセリン、スレオニン残基のアルコール性OH基をTGAにてエステル化し、後空气中の酸素で酸化させ架橋結合を行つて見た、その結果エステル化度はTGA液の濃度が高い程増加し(但し濃度の範囲8~74%において)又処理時間の長くなると共に増加し増加の傾向は初期に於て著しく60~120分間で飽和に達し含有セリンに対し最高29.8%のエステル化度を得た。又エステル化度19%の時に強度においては10.6%の増加率を示し伸度には11.6%の減少率を見た。但しTGA液の濃度が74%のような濃厚な時或はエステル化度が20%を越えるに従い繊維の膨潤脆化が甚だしくなり強度が次第に減少することを見た。

本実験はTGAを過酸化水素により酸化し二塩基酸である Dithioglycolic acid (以下DTGAと略記する)をつくり、これにより絹フィブロイン中のセリン、スレオニンなどをエステル化し同時に分子鎖間に-S-S-結合を形成することを試みた。セリン残基の場合を例にする



又 Thioglycolic acid chloride (以下TGAClと略記す)を用い絹フィブロイン中のセリン、スレオニンなどのOH基の外チロシンのOH基及び遊離のNH<sub>2</sub>基をもアシル化し、後空气中の酸素にて酸化することにより同様の架橋を形成することを試みた、今チロシン残基の場合を例とすれば次のようになる。



## 試料及び実験方法

1. 供試材料：本学部産の白色生糸を4本撚り合せ、生糸量に対し50倍量の蒸留水を加えオートクレーブを用い120°Cにて30分間2回精練を行つたものであり、繊維

\* 信州大学繊維学部 繊維化学科天然繊維化学研究室  
\*\* 神戸大学工学部 工業化学科高分子化学研究室

は 50.6 denier, 1 denier 当りの強力は  $3.66 \pm 0.09g$ , 伸度は  $16.12 \pm 0.58\%$  のものであった。

2. DTGA の製法及び定量法：約 80% の TGA に 30%  $H_2O_2$  の計算量を冷却しつつ徐々に加えることにより -SH 基を酸化して得た, DTGA の濃度の決定は Jones 氏の Reductor<sup>10)</sup> により亜鉛末を用い還元して TGA となし沃度滴定法によつて行つた。但し DTGA 液には過剰の  $H_2O_2$  及び未酸化の TGA が含まれないように調製した。

3. TGA Cl の製法：塩化カルシウムにて乾燥した TGA に計算量の 1.4 倍の Thionyl chloride を加え乾燥した場所にて 30 分間常温にて反応させ、過剰の Thionyl chloride を減圧蒸溜して除き更にクロロフォルムを加え洗滌してこれを減圧蒸溜して除き、苛性カリのデシケーターに入れ 10 分間吸引する、途中一度デシケーターの蓋を開けて換気する。これに更にクロロフォルムを加え同様の操作を繰返し Thionyl chloride を除いた。

4. エステル化及びアシル化の方法：前記精練絹糸 0.5g をとり各種濃度の DTGA 液 50cc を含む三角フラスコ中に一定時間浸漬する。温度は恒温槽により  $40^\circ C$  として行つた。後試料を取り出し水洗、乾燥シメタノールにて Soxhlet extractor を用いて抽出精製した。TGA Cl によるアシル化は苛性カリを入れた乾燥デシケーター中にて吸引しつつ室温で一定時間反応させた後エステル化の場合と同様に抽出精製し熱乾燥を行つた。

5. エステル化度及びアシル化度の測定法：前記処理試料を蒸発皿にとりこれに Denis Benedict の酸化剤（硝酸銅 25g, 塩化ナトリウム 25g, 硝酸アンモニウム 10g を水に溶解し 100cc とする）を 10cc 加えよく混和し湯浴上で蒸発乾固し後直火で漸次加熱し最後に灼熱する。冷却後残渣を 10% 塩酸 10cc に溶解し水にて 150cc となし、煮沸しながらこれに 5% の塩化バリウム液 10cc を徐々に加え生ずる  $BaSO_4$  の沈澱を秤量し硫黄の含量を求めこれよりエステル化度を計算した。すなわちエステル化度は絹フィブロイン中に含まれているセリン及びスレオニンのモル数に対する結合 TGA のモル数の  $\frac{1}{2}$  (DTGA は二塩基酸であるため) の割合を percent で示した。但しセリン及びスレオニンのモル数の計算は Tristram<sup>11)</sup> による絹フィブロインのアミノ酸分析値を用いた、すなわちセリンは 16.3%, スレオニンは 1.6% である。

6. 強力伸度の測定：Schopper's Tester を用い、 $18 \pm 2^\circ C$ , 関係湿度 54~60% に行い、測定は何れも 20 回行いその平均値に信頼係数 95% の信頼限界を付して示した。

7. アルカリ溶解度の測定法：予め関係湿度 65% の硫酸デシケーター中にて conditioning を行い、この試料を約 0.5g 精秤し、これを予め  $65^\circ C$  に保つた 0.1N 苛性ソーダ液（浴比 1:100）中に投入し正確に 1 時間処理した後水洗乾燥し再び関係湿度 65% のデシケーター中に放置して恒量となし前後における重量の減少率をもつてアルカリ溶解度とした。

8. 日光曝露試験：試料をキャビネ型のガラス板に重さならないように巻きつけ、直射日光に 50 時間曝し、表側の糸に就いてその強力伸度を測定した。

### 実験結果及び考察

#### 1. DTGA による絹のエステル化及びその性質

1.1. DTGA による絹のエステル化度：DTGA の各種濃度及び時間とエステル化度の関係を求めた結果は次の Fig. 1 の如くである。

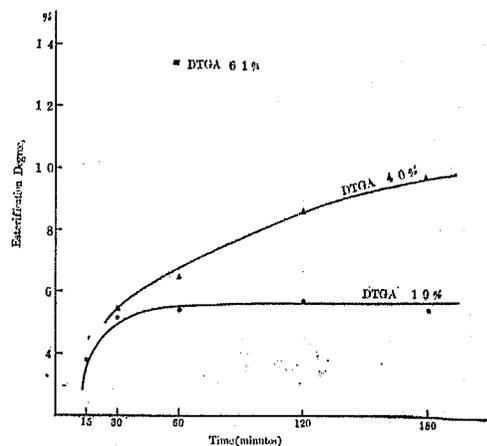


Fig. 1 Esterification degree of silk fibroin with dithioglycolic acid

この結果よりエステル化度は DTGA の濃度が増すに従つて多くなるが或る範囲にて止まるようである、これはエステル化は micell 内まで進みにくいものと想像される、

1.2. エステル化絹の強力、伸度：強力伸度の変化を知りやすくするために無処理絹の強力及び伸度を 1.0 とした時の夫々の変化の比を夫々強度比、伸度比として表わした、すなわち

$$\text{強度比} = \frac{\text{エステル化絹の強度}}{\text{無処理絹の強度}}$$

$$\text{伸度比} = \frac{\text{エステル化絹の伸度}}{\text{無処理絹の伸度}}$$

その結果は Fig. 2. の通りである。

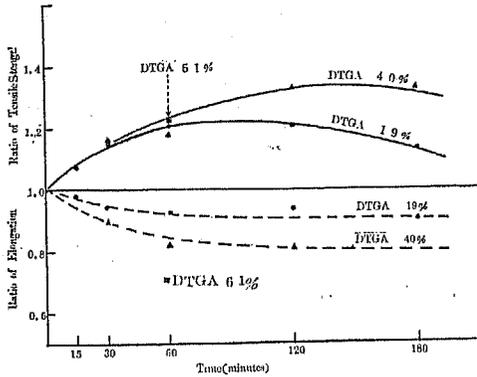


Fig.2 Ratio of tensile strength and elongation of esterified silk to untreated silk

強度は分子鎖間に架橋が出来るため増加するがエステル化度に比例して増加しない。すなわちエステル化が増加しても強力は或る程度以上増加しない。これはエステル化が行われる一方DTGAにより絹は膨潤脆化する現象を伴うためであると想像される。

なお61%DTGAにて60分間処理した場合の強度は19%のそれにて90分間処理した場合の強度と殆ど同じであるが伸度の減少の著しい点から処理時間に対する強度増加の極大点を通過した後であると考えられる、なおDTGAは濃厚になると固るため、処理を行うには61%の濃度はほぼ最大限であると思われる。

1.3. 日光曝露試験：エステル化絹を日光に曝露して強力、伸度の変化を見た、その結果は Table 1. の通りである。

Table 1. Changes in the tensile strength and elongation of esterified silk exposed to the sun-light.

Time of esterification	Tensile strength			Elongation		
	A Not exposed	A' Exposed	A'/A × 100	B Not Exposed	B' Exposed	B'/B × 100
Native silk	3.66 <sup>g/n</sup>	2.23 <sup>g/d</sup>	60.8	16.12%	4.94%	30.6
15min	5.40	3.49	64.6	16.87	6.23	36.7
30	3.75	2.61	69.8	14.23	5.84	41.0
60	4.19	2.65	63.0	15.31	5.36	35.0
120	3.91	2.86	73.3	16.14	5.99	36.9
180	3.86	2.70	69.9	15.25	5.54	36.4

Exposed for 50hours. Temp. of sunny place at 45°C. Exposed time : a. m. 9 ~ p. m. 4 on every day, Aug. 5 ~ 15, 1954.

この結果からエステル化絹は無処理絹に比して日光曝露による強伸度の減少が少しく少い、このことから絹の日光による脆化にはセリンのOH基も関与しているのではないかと思われる。

1.4. アルカリ溶解度：エステル化絹につきアルカリ溶解度を調べた結果は Table 2. の通りである。

Table 2. Alkali solubility of esterified silk.

Time of esterification	Solubility
Native silk	5.01%
15min	4.20
30	4.05
60	3.25
120	4.15
180	4.24

Alkali : 0.1N NaOH, Treatment : at 65°C, 1 hr.

すなわちアルカリ溶解度も減少する。このようにDTGAによりエステル化されることによりアルカリ溶解度が減少することは分子鎖間に主原子価結合による架橋が形成された

ためと想像される。絹の鎖状分子間に作用する凝集力は溶媒和によつて著しく減退し、組織は弛緩膨潤するが鎖状分子間に働く最も強い副原子価力である水素結合の数倍乃至10数倍の結合エネルギーを有する主原子価結合による架橋鎖を導入する時は溶媒和に比べて鎖状分子間に作用する結合力が大となり膨潤、溶解は低下する。しかしDTGAの反応時間が長くなると脆化により溶解度が再び増加する。

2. TGAClによる絹のアシル化及びその性質

2.1. TGAClによる絹のアシル化度：調製したTGAClに試料を加え常温にて1時間及び3時間反応させDTGAの場合と同様に処理した。反応はデシケーター中で行つた。なおTGAClは飽和をなし投入された試料は可成膨潤した、アシル化度はフェノール性OH及び遊離-NH<sub>2</sub>について考慮せねばならないがDTGA処理の場合と比較するため便宜上セリン及びスレオニンの

OHに対するエステル化度をもつて示した、その結果は Table 3 の通りである。

**Table 3.** Acylation degree of silk with thioglycolic acid chloride.

Treatment time	Weight of silk	Mol of serine in silk	Mol of threonine in silk	Weight of BaSO <sub>4</sub>	Weight of Combined S	Mol of combined S	Acylation degree
1hr	0.544 <sup>g</sup>	$8.39 \times 10^{-4}$	$0.73 \times 10^{-4}$	0.0189 <sup>g</sup>	0.0026 <sup>g</sup>	$0.811 \times 10^{-4}$	8.89%
3	0.347	$5.35 \times 10^{-4}$	$0.46 \times 10^{-4}$	0.0233	0.0032	$1.00 \times 10^{-4}$	17.21

すなわちアシル化により硫黄の結合はDTGAの場合よりも少しく多くなつた、これはアルコール性OHのみならずフェノール性OH或は遊離-NH<sub>2</sub>にも結合するためであろう。

次にTGA Clにて処理する場合はアシル化が起ることによつて塩化水素が発生し絹を脆化させるので塩化水素

の除去剤として pyridine を TGA Cl 50cc に対し 15cc 加えた pyridine はこの外絹の膨化剤及び酸クロリッドの稀釈剤をも兼ねる目的で加えた。この液に試料を投入し常温でデシケーター中で処理した。前のTGA Clの場合と同様にアルコール性OHに対するエステル化度をもつて示した。結果は Table 4 の通りである。

**Table 4.** Acylation degree of silk with thioglycolic acid chloride in the case that pyridine was added.

Treatment time	Weight of silk	Mol of serine in silk	Mol of threonine in silk	Weight of BaSO <sub>4</sub>	Weight of combined S	Mol of combined S	Acylation degree.
1hr	0.616 <sup>g</sup>	$9.50 \times 10^{-4}$	$0.83 \times 10^{-4}$	0.0230 <sup>g</sup>	0.0032 <sup>g</sup>	$0.987 \times 10^{-4}$	9.55%
3	0.674	$10.30 \times 10^{-4}$	$0.90 \times 10^{-4}$	0.0212	0.0029	$0.910 \times 10^{-4}$	8.13

2.2. アシル化絹の強力, 伸度: アシル化絹を 105°C にて 3 時間熱処理したものを関係湿度 65% のデシケーター中にて conditioning をなし強力, 伸度を測定した。こ

の熱処理は  $-SH + HS \longrightarrow -S-S-$  への変化を目的としたものである。この結果は Table 5 及び Table 6 の通りである。

**Table 5.** Tensile strength and elongation of acylated silk.

Time of acylation	Tensile strength	Elongation	Tensile strength ratio	Elongation ratio
Native silk	$3.66 \pm 0.09^{g/d}$	$16.12 \pm 0.58\%$	1.00	1.00
1hr	$5.08 \pm 0.03$	$10.82 \pm 0.61$	1.39	0.67
3	$3.29 \pm 0.41$	$10.08 \pm 0.38$	0.89	0.62

**Table 6.** Tensile strength and elongation of acylated silk in the case that pyridine was added.

Time of acylation	Tensile strength	Elongation	Tensile Strength ratio	Elongation ratio
Native silk	$3.66 \pm 0.09^{g/d}$	$16.12 \pm 0.58\%$	1.00	1.00
1hr	$4.50 \pm 0.14$	$11.73 \pm 0.17$	1.23	0.73
3	$4.08 \pm 0.08$	$10.31 \pm 0.72$	1.12	0.64

この結果から TGA Cl 1 時間処理により可成の強度の増加が見られるが 3 時間処理により非常に減少する。これは始め分子鎖間に主原子価結合が導入され強度が増加するものと考えられるが、処理時間が長くなると時間の経過に伴つて脆化が起ること、組織の弛緩が起る鎖状分子の配列度の低下に伴つて強度の減退が起るものと思われる Table 5 と Table 6 を比較するとアシル化により発生する塩化水素が絹を脆化する作用をすることが推察される。

### 3. エステル化絹及びアシル化絹の X 線の吟味

DTGA 及び TGA Cl の反応が絹のミセル内にまで及

んでいるか或はミセル表面及び非結晶領域に留まるのみか、更にこれらの処理によりミセルの配列に乱れを生ずるか否かなどを知るために X 線廻折写真を撮り検討して見た。エステル化絹及びアシル化絹の X 線干渉図は干渉点の相互の位置は何れも無処理絹のそれと同じであることからエステル化の反応は前記の処理条件においてはミセル内に及ぶことなく非結晶領域及びミセル表面において反応するのみである。しかるに赤道線上の鮮鋭な最大強度の干渉点 A<sub>0</sub> の Debye-Scherrer 環に沿つての弧の角巾 (Angular Breadth) を測定した結果は Table 7 の如くである。

**Table 7.** Anglar broadness of X-Ray diffraction pattern  $A_n$  on equatorial line.

Treatment	Sample		Anglar broadness radian
	Treatment time	Degree of esterification	
Native silk			0.645
19%DTGA	2hr	5.69%	0.645
61%DTGA	1	13.45	0.655
TGACl	3	17.21	0.784
TGACl add pyridine	3	8.13	0.811

この結果から19%DTGA処理においてはミセルの配列状態には変化が認められないが61%DTGAにて処理した絹に於ては少しく変化が起り、TGACl処理及びこれにPyridineを加えた区はミセルの配列が乱れていることが分る。すなわちこのミセルの配列度の乱れは強度の減少の原因の一つとなるものと考えられる。

### 総 括

絹をDithioglycolic acidにてエステル化し、又Thioglycolic acid chlorideを用いてアシル化を行いそれらの絹の性質を調べた、その結果は次の通りである。

1. 絹のエステル化度はDithioglycolic acidの濃度が高い程増加する。
2. 絹の強度はエステル化度或はアシル化度の進むに従って始め増加するが反応量に比例して増加せず、Dithioglycolic acidの濃厚な場合或はThioglycolic acid chlorideの作用時間が長くなると強度は減少する。
3. 絹の伸度はエステル化或はアシル化により分子鎖間に架橋が形成されることにより減少する。
4. 日光曝露による強伸度の減少はエステル化絹は無処理絹に比して少い。
5. エステル化絹のアルカリ溶解度は無処理絹に較べて少い。しかし反応時間の長いものは脆化が起り溶解度が増加する。
6. 本実験における絹のエステル化及びアシル化の反応はX線干渉図より検討した結果ミセル表面反応であり、処理液が濃厚な場合にはミセルの配列度が乱れることが知つた。

本実験のX線廻折写真を撮るにあたり呉祐吉教授の御好意と沢路雅夫助手の御援助を得た、こゝに両先生に対し厚く謝意を表す。

### 文 献

- 1) M. HARRIS, L. R. MIZELL and FOUNT : Ind. Eng. chem. 34, 888, (1942)
- 2) X. ESCHALIER, : B. P. 25, 647, (1906)
- 3) 奥正己・清水周 : 繊維学会誌, 10, 68 (1954)
- 4) ———— : 同上 10, 487 (1954)
- 5) 神谷正文・城吉男 : 同上 9, 467 (1953)
- 6) ———— : 同上 10, 423 (1954)
- 7) ———— : 同上 10, 508 (1954)
- 8) 榎田一郎・畔柳浩二 : 高分子化学 7, 255 (1950)
- 9) 桑村常彦 : 工化 56, 699 (1953)
- 10) TREDWELL & HALL : Analytical chem. 7, 2, 539, (1935)
- 11) G. R. TRISTRAM : Advances in Protein chem. 5, 83~153 (1950)

### Summary

Silk fibroin was esterified with dithioglycolic acid or acylated with thioglycolic acid chloride and then some properties of the silk fibroin were studied. The results obtained in this experiment were as follows :

1. The degree of esterification was increased with the concentration of dithioglycolic acid.
2. At first the tensile strength of the silk increased with the progress of esterification or acylation, but not increased in proportion to these treatments. When the concentration of dithioglycolic acid was increased or the time of the treatment with thioglycolic acid chloride was long, the tensile strength decreased.
3. The elongation of the silk decreased because chemical bonds were built between the molecular chains.
4. When silk was exposed to the sunlight, the decrease of the tensile strength and elongation of esterified silk was smaller than that of native silk.
5. On the solubility in alkali, esterified silk was lower than native silk, but when the treatment time was longer, samples were degenerated and their solubility increased.
6. The X-Ray diffraction patterns of the silk showed that the esterification and acylation are the reactions on the surface of silk fibroin micelles and in case of concentrated reagents, the orientation of the micelles is irregular.

(Laboratory of Natural Textile chemistry, Faculty of Textile and Sericulture, Shinshu University.)