

# デンプン存在下でのエチルアクリレートの重合

工業化学科 重 政 好 弘

(1970年9月8日 受理)

## Polymerization of Ethylacrylate in the presence of Starch

by

Yoshihiro SHIGEMASA

(Received September 8,)

### Summary

Polymerization of ethylacrylate was investigated in aqueous solution at 60°C. Ammonium persulfate was added as an initiator.

By addition of starch, the yield of polymer decreases with the rise of starch concentration, while it increases in the absence of catalyst.

Experiments for the determination of grafting efficiency were performed on the polymers prepared in different concentrations of starch and catalyst by fractionation technique.

From these data, it was found that grafting efficiency rises in direct proportion to starch concentration, and moreover, the proper range of catalyst concentration gives the highest efficiency at each starch concentration.

In addition, some discussions were made on stability of emulsion and film-formability of these polymers.

### 要 旨

水溶性デンプンの存在下で、エチルアクリレート（以下 EA と略記）の水溶液重合を行なった。触媒には過硫酸アンモニウム（以下 APS と略記）をもちい、重合温度は 60°C とした。（1）EA モノマーの重合率についてはデンプン濃度が高くなると減少する傾向がみられた。しかし、無触媒の場合にも重合が進行しその場合はデンプン濃度の増加とともに重合率は増大した。（2）重合生成物を分別し、この重合の内容に検討を加えたところ、グラフト効率については、デンプン濃度の上昇とともに、高くなり、さらに添加した触媒濃度の適当な範囲内では高いグラフト効率を得られることをみとめた。なお、生成エマルジョンは非常に安定で、相分離あるいはエマルジョン粒子の沈降を生じなかった。また、フィルム形成能はデンプン濃度に大きく依存した。

### 1 緒 言

デンプンに対する各種ビニルモノマーのグラフト重合

については、1958年 Kaizerman の報告<sup>1)</sup>をはじめとし、多数の研究がなされている<sup>2-8,11,12)</sup>。中でも、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレートについては多数の検討がなされ、Brockway らはメチルメタクリレートを  $H_2O_2 - F^{II}$  系で重合を行ない、グラフト物の生成の確認、ホモポリマーの抽出法およびデンプン濃度、モノマー濃度、触媒濃度がグラフト効率などにおよぼす影響について系統的に研究している<sup>6,11,12)</sup>。

一方、水溶性デンプンをもちいて、水媒体中でビニルモノマーの重合を行なうと、デンプンが保護コロイドとなり、安定したエマルジョンが得られる。この場合デンプンは保護コロイド作用とともにグラフト重合の幹ポリマーともなり得る。

本報告においては触媒として APS をもちい、これまであまり研究されていない EA の水溶性デンプンに対するグラフト重合を行ない、触媒濃度およびデンプン濃度がグラフト効率、グラフト率におよぼす影響について検討した。また、生成エマルジョンの放置安定性、皮膜

形成能についても観察した。

## 2 実験方法

### 2.1 試薬

EA モノマーは常法通り精製蒸留した。APS は 40°C で再結晶してもちいた。デンプンは和光純薬 K.K. (試薬 1 級) の溶性デンプンをそのままデシケーターで乾燥してもちいた。

### 2.2 重合

デンプンを仕込んだ 3 つ口フラスコに所定量の水を加え、加温して 70°C で溶解し、重合温度 60°C まで冷却する。重合容器を窒素置換した後、モノマー、重合開始剤の順に加え、攪拌速度 350rpm で重合を行ない、重合率は重量法によりもとめた。

### 2.3 グラフトポリマーの分離

生成エマルジョンを風乾し、そのうちの数グラムについて、冷却管をつけたフラスコ中、熱水で 5 時間還流をつづけ、不溶解部と溶解部とに分け、不溶部はさらに 1 時間還流をして、ホモデンプンをとり除いた。ついで、不溶解部をメタノールで 15 時間還流し、ホモポリエチレンアクリレート (以下 HPEA と略記) を除去した。不溶解部はさらに 5 時間還流をくりかえし、メタノール液を水に投入し、残存 HPEA の有無を検討した。なお、デンプンと PEA との混合物から上記の方法で PEA を除去する場合、除去に要する時間は PEA の重合度にあまり関係なく、どれも 15 時間で完全に PEA は除去できた。

### 2.4 定義

ここでもちいる重合率、グラフト効率などはこの領域の研究例での定義にしたがいつぎのようきめた。

$$(1) \text{ 重合率} = \frac{\text{重合したモノマー (g)}}{\text{仕込んだモノマー (g)}} \times 100 (\%)$$

$$(2) \text{ グラフト効率} = \frac{\text{グラフト量 (g)}}{\text{重合したモノマー (g)}} \times 100 (\%)$$

$$(3) \text{ グラフト率} = \frac{\text{グラフト量 (g)}}{\text{幹ポリマー (g)}} \times 100 (\%)$$

グラフト量 = グラフトしたモノマー

### 2.5 生成エマルジョンの放置安定性

生成エマルジョン約 15ml を試験管にとり、コルク栓をして、室温で生成物の沈降状態をしらべ、放置安定性とした。安定性の基準は相分離およびエマルジョン粒子の沈降状態で判断した。

### 2.6 生成エマルジョンの皮膜形成能

生成したエマルジョンをガラス板上で、室温で自然乾

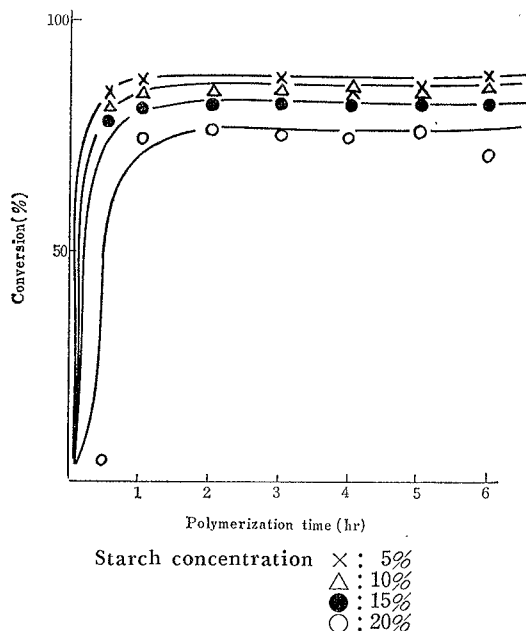
燥し、皮膜形成状態を観察した。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 重合率および重合速度

Fig. 1 は種々の段階のデンプン濃度で重合を行ない、その重合率曲線をしめたものである。なお、触媒濃度は一定 (1%) に保っている。この図ではデンプン濃度が高くなるにつれて重合速度、重合率ともに減少する傾向がみられ、20% のデンプン濃度のものは、ややはっきりとした重合率の低下がみとめられた。この現象はデンプンによる重合系の粘度に起因することも推測されるが、ここでは傾向をしめすにとどめておく。また Fig. 2 にしめすごとく、デンプン濃度を 15% にしておいて、触媒濃度を 0.1, 0.5, 1.0% と増大していくと重合率、重合速度はともに上昇する。ここで興味あることは、開始剤を入れない場合、デンプン濃度の増大とともに重合率が上昇するということである (Fig. 3)。この傾向はデンプンがあたかも弱い開始剤の働きをもつ可能性を示唆するが、このことは井本ら<sup>5)</sup>もみとめている。

なお、重合の進行につれ、生成エマルジョンが大きなたまりを作る傾向があり、均一な安定したエマルジョンを得るため高速かきまぜを行なった。このことにつき山崎らは、メチルメタクリレートの重合におけるかきま



EA monomer ; 9.4%, APS catalyst ; 1.0%  
Polymerization temp. ; 60°C Atmosphere ; N<sub>2</sub>

Fig. 1. Effects of starch concentration on the conversion in the presence of 1.0% catalyst.

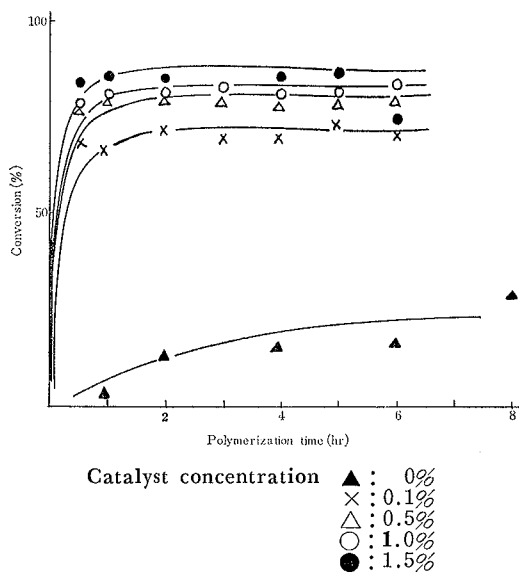


Fig. 2. Effects of APS concentration on the conversion.

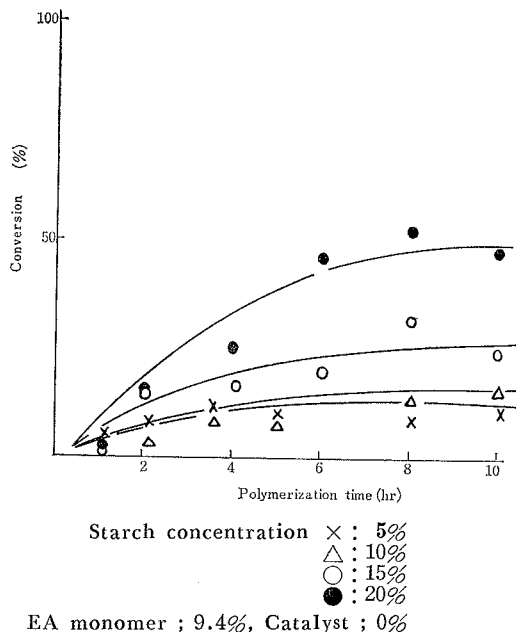


Fig. 3. Effects of starch concentration on the conversion in the absence of catalyst.

Table 1. Polymerization of EA in the presence of starch

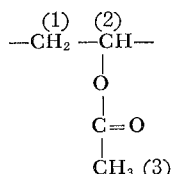
Exp. No.	Starch (%)	Catalyst (%)	Conversion (%)	Film formability	HPEA (g)	Grafting efficiency (%)	Grafting (%)
1	5	0.1	88.5	○	22.3	10.0	16.7
2	10	0.1	79.0	○	16.6	26.9	20.0
3	15	0.1	72.0	△	11.5	45.3	20.4
4	20	0.1	77.0	×	7.2	67.1	24.1
5	5	0.5	87.0	○	20.3	17.1	27.0
6	10	0.5	89.5	○	16.9	33.3	28.0
7	15	0.5	82.0	△	12.1	47.5	24.4
8	20	0.5	80.8	×	5.1	77.8	29.5
9	5	1.0	84.5	○	17.3	27.2	43.4
10	10	1.0	85.0	○	14.1	41.3	33.0
11	15	1.0	83.0	△	11.5	50.8	26.4
12	20	1.0	76.0	×	3.6	83.2	29.9
13	5	1.5	89.0	○	20.1	19.9	33.1
14	10	1.5	88.0	○	17.2	30.7	26.0
15	15	1.5	87.0	△	16.8	31.4	27.0
16	20	1.5	80.0	×	11.5	49.2	18.5

EA monomer concentration ; 9.4%, Atmosphere ; N<sub>2</sub>  
Polymerization temp. ; 60°C, Time ; 6hrs  
Film formability ; ○ : Yes, △ : Not good, × : No

ぜ速度の影響を検討し、はげしいかきまぜは重合速度を低下させると報告している<sup>10)</sup> が本研究においては、重合はすみやかに進行した。

### 3.2 グラフト効率, グラフト率

デンブンプン濃度, 触媒濃度とグラフト効率, グラフト率との関係をしめたものが Table 1 である。グラフト効率は、一般に、1次ラジカルあるいはポリマーラジカルの幹ポリマーに対する連鎖移動定数と生成したグラフトポリマーの反応性によってきまる。連鎖移動の起こりやすさはポリマーラジカルと幹ポリマーの構造によって決まるので、共鳴安定化ならびに極性効果に基づいて遷移状態の活性化エネルギーをもっとも低下させるような特定の位置の結合がもっともおこりやすい。連鎖移動が水素引き抜きで進む場合には、たとえばポリ酢酸ビニル<sup>13)</sup> については、水素原子の引き抜かれやすさは(3)>(2)>(1)の順である。この順は生成幹ラジカルの安定性から理解される。デンブンプンにおいては、



水酸基の水素原子が引き抜かれ、そこに連鎖移動が起こると考えられる。

また、グラフト効率は、一般に、幹ポリマー濃度とともに増大することが知られている。しかし、井手らは乳化剤をもちいたポリビニルアルコール（以下 PVA と略記）の存在下におけるアクリル酸エステルの APS による重合で、グラフト効率は PVA 濃度にほとんど依存せず、むしろ PVA 濃度の高いところで低下する傾向があり、この原因として乳化剤の効果を考え、かつグラフト効率が触媒濃度とともに増大することから、グラフト重合が APS と PVA との直接反応あるいは1次ラジカル機構によることをしめすと述べている<sup>9)</sup>。このほか、Brockway は、レドックス系でメチルメタクリレートでデンブンプン存在下において重合を行ない、モノマー濃度が高いところではグラフト効率が低くなることから、重合の後半においては、ホモポリマーの生成が多くなり、単位グラフト鎖に対するグルコース量が一定であることからグラフト活性点は新らしく生じないと述べている<sup>6)</sup>。すなわち、グラフトポリマーの生成機構がポリマーラジカルのデンブンプンに対する連鎖移動のみと考えるよりは、1次ラジカル機構をも含めたものであることを暗示している。著者の実験では、デンブンプン濃度の高いほど

グラフト効率は高くなっている。また、グラフト効率と触媒濃度との関係は Table 1 から明らかのごとく、触媒濃度0.5~1.0%でグラフト効率ももっともよいようである。これらのことを考え合わせると、グラフト化の大部分がポリマーラジカルによる連鎖移動の結果おこっていて、1次ラジカルの寄与もあることを暗示しているように思われる。

なお、無触媒系でグラフト効率, グラフト率について、詳細な検討を加えてみることは、グラフト重合の解明に1つの大きな手がかりを与えるものであると思われる。

### 3.4 生成エマルジョンの放置安定性, 皮膜形成能

生成エマルジョンの安定性は、非常にすぐれており、相分離はみられなかった。しかし、エマルジョン自体は日数が経過すればかなり粘ちょうになった。このことはデンブンプン水溶液の粘度が時間とともに増大することからうなづける。そして、エマルジョンのすぐれた安定性はこの高粘度に起因すると思われる。このような現象のためグラフト化物がエマルジョンの安定性におよぼす効果については、今後の研究に期待するものである。また、皮膜形成能については、デンブンプン濃度が大きな因子となっているようである。グラフト物の効果について検討してみることも興味あることである。

付記：種々ご鞭撻をいただいた酒沢干嘉弘教授に深謝の意を表すると同時に、本研究を行なうにあたり実験に協力された大槻辰男君に感謝いたします。

### 文 献

- 1) Mino, G., and Kaizerman, S. ; J. Polymer Sci., **31**, 242 (1958).
- 2) Guest, D.J. ; Brit. Pat. 809745 (1959).
- 3) Mishina, A. ; J. Agr. Chem. Soc. Japan, **35**, 40 (1961).
- 4) Kimura, S., and Imoto, M. ; Makromol. Chem., **42**, 140 (1960).
- 5) Kimura, S., Takitani, T., and Imoto, M. ; Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 2012 (1962).
- 6) Brockway, C. E. ; J. Polymer Sci., A-1 **2**, 3721 (1964).
- 7) Fanta, G. E., Burn, R. C., Russell, C.R. and Rist, C. E. ; J. App. Polymer Sci., **13**, 133 (1969).
- 8) Brockway, C. E., and Seaberg, P.A.; J. Polymer Sci., A-1 **5**, 1313 (1967).

- 9) 井手文雄, 中野信太郎, 中塚和夫 ; 高化, **26**, 575 (1969).
- 10) 山崎信助, 福田稔, 浜島求女 ; 高化, **25**, 276 (1968).
- 11) Brockway, C. E., and Moser, K. B. ; J. Polymer Sci., A-1, 1025 (1963).
- 12) Brockway, C. E. ; J. Polymer Sci., A-2, 3733 (1964).
- 13) Welch, F. J. ; J. Polymer Sci., **61**, 243 (1962).