(昭和 33 年 3 月 18 日 受理)

でんぷんとアクリロニトリルとの反応による水溶性誘導体の製造

京都大学工学部 坂 口 康 義
繊維化学教室PREPARATION OF WATER SOLUBLE DERIVATIVES OF STARCH BY
REACTION WITH ACRYLONITRILE

By Yasuyoshi Sakaguchi

(Department of Textile Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan)

Starches were reacted with acrylonitrile in the presence of NaOH. By this reaction cyanoethyl (A) and carboxyethyl (B) ethers of starch were obtained. Derivatives in which B degree was higher than about 0.07 mole/base mole, and B degree/A degree was higher than 1 were soluble in cold water. No water soluble products could be obtained by reaction of starch with formaldehyde.

(Received March 18, 1958)

1. 緒 言

既報において¹⁾, でんぷんをモノクロル酢酸あるいはエチレンクロルヒドリンを用いてエーテル化を行つて, 適当条件下では冷水に溶解する誘導体が得られることを認めた。でんぷんをアクリロニトリル (以下 AN と略記) をアルカリの存在下で反応させると, 次式に示すようにまずシアノエチルエーテルが生成し, これはさらにケン化を受けて酸アミドを経てカーボキシエチルエーテルに変わる。

セルロースのシアノエチルエーテル化に関しては近年多数の研究が行われてきている。でんぷんについても若干の報告があり, 適当反応条件下で水溶性誘導体が得られることなどが認められている²⁾。しかしながら反応条件と生成物の組成, 水溶性との関係についてはあまり詳細でな報告がないので, この点に関して実験を行つた。またでんぷんをホルムアルデハイドと加圧下で反応させると, 水溶性誘導体が得られるという特許が発表されているが³⁾, この反応についても若干の実験を行つた。

2. 実験方法

原料としては断りのない限り市販の小麦でんぷんが用いられたが, ばれいしよでんぷんについても実験を行つた。これに NaOH 水溶液を加えて十分混和後, AN を加えて再びよく混和してから, 所定温度で反応を行つ

た。反応終了後のペーストはメタノール中に投じて生成物を沈でんさせ, 再沈でん法などによつて精製後 60°C で乾燥した。

生成物の組成は, キエルダール法による窒素の定量と電導度滴定法によるカルボン酸基の定量から, 酸アミドは存在していないと仮定して求めた。また生成物の 15°C の水に対する溶解性を定性的に調べて, ほぼ透明に溶解するものを○, かなり溶解するが溶液の濁りの大きいものを△, あまり溶解しないものを×で表わした。

3. 反応液の組成ならびに反応時間の影響

反応液の組成を広い範囲に変更して, 30°C で各種時間反応を行つて, 生成物の組成と水溶性がどのように変化するかを調べた。まずでんぷん濃度を一定に保ち, AN と NaOH の濃度を変えて実験を行つた。これらの結果を一括すると第 1 表の通りである。この表において, AN と NaOH の濃度はでんぷん 1 基本分子当りのモル数で表わしたが, でんぷん : AN : NaOH のモル比が 1 : 1 : 1 の場合の重量比は 1 : 0.327 : 0.247 である。またエーテル化度は基本分子当りのモル数で表わした。

第 1 表の結果から次のことが認められる。AN 濃度を一定にして NaOH 濃度を高めると, 一般に CN 結合量は低下して COONa 結合量は増加する。アルカリ濃度の低いときは反応時間をある程度以上長くしても, COONa 結合量はあまり大きくならず CN 結合量は大きく変化しない。他方アルカリ濃度の高い場合は, ある時間後は時間とともに CN 結合量は顕著に低下して, COONa 結合量もかなりの値に達する。しかしながら結合 CN と

第1表 反応液の AN および NaOH 濃度ならびに
反応時間の影響

(小麦でんぶん 9%, 反応温度 30°C)

AN 濃度	NaOH 濃度	反応時 間, 時	エーテル化度			水溶性
			CN	COONa	CN+COONa	
1.8	0.5	3.5	0.780	0.015	0.795	×
1.8	1.0	3.5	0.684	0.024	0.708	×
1.8	2.0	3.5	0.609	0.060	0.669	×
1.8	4.0	3.5	0.474	0.114	0.588	×
1.8	4.0	16	0.018	0.354	0.372	○
1.2	0.5	3.5	0.105	0.014	0.119	×
1.2	4.0	3.5	0.342	0.114	0.456	×
1.2	4.0	16	0.000	0.243	0.243	○
0.6	0.25	3.5	0.324	0.018	0.342	×
0.6	0.5	1	0.240	0.012	0.252	×
0.6	0.5	2	0.231	0.018	0.249	×
0.6	0.5	3.5	0.261	0.018	0.279	×
0.6	0.5	16	0.246	0.039	0.285	×
0.6	0.5	90	0.255	0.066	0.321	×
0.6	1.0	3.5	0.249	0.021	0.270	×
0.6	2.0	3.5	0.198	0.093	0.291	×
0.6	2.0	16	0.258	0.099	0.357	×
0.6	2.0	16	0.054	0.090	0.144	○
0.6	4.0	3.5	0.192	0.141	0.333	×
0.6	4.0	16	0.000	0.204	0.204	○
0.25	0.5	3.5	0.198	0.017	0.215	×
0.25	2.0	16	0.060	0.063	0.123	△
0.25	4.0	3.5	0.129	0.120	0.249	×
0.25	4.0	16	0.000	0.120	0.120	○
0.12	0.5	3.5	0.105	0.014	0.119	×

COONa の和はある時間以後は減少しており, CN が COONa にケン化される反応の他に, エーテル結合の切断が起ることを示している。全エーテル化度は, 反応時間が比較的長い場合にはアルカリ濃度の高い方が低い。またアルカリ濃度を一定に保つて AN 濃度を高めると, エーテル化度は増大するがエーテル化度/AN 使用量の

第2表 反応液の でんぶん濃度の影響 (反応温度 30°C)

でんぶん 濃度 %	AN 濃度	NaOH 濃度	反応時 間, 時	エーテル化度			水溶性
				CN	COONa	CN+COONa	
36	0.6	0.5	3.5	0.345	0.069	0.423	×
36	0.6	0.5	16	0.283	0.085	0.368	×
54	0.6	0.5	3.5	0.165	0.084	0.249	×
54	0.6	0.5	16	0.135	0.114	0.249	△
36	0.25	0.5	16	0.110	0.072	0.182	△
36	0.12	0.5	16	0.017	0.060	0.077	×
54	0.12	0.5	16	0.019	0.083	0.102	×

値は低下する。COONa 結合量は, 反応時間の短い間は AN 濃度により大差ないが, 反応時間が長くなると AN 濃度とともに増大する。

次にでんぶん濃度を変更して反応を行つた。実験の条件ならびに結果は第2表に示す通りであり, 反応物質のモル比が同一の場合は濃度の高い方が COONa 結合量が大きく, 水溶性誘導体が得られやすい傾向が認められる。

4. 反応温度の影響

前述の実験ではすべて 30°C で反応を行つたが, 次に 50°C で反応を行つて, 反応の様子を 30°C の場合と比較した。これらの結果は第3表に示す通りである。30°C の場合と比べると, シアノエチルエーテル化の速度もこのエーテルのケン化速度もともに大きく, 水溶性誘導体が得られやすい。反応浴の組成および反応時間が生成物の組成に及ぼす影響は 30°C の場合と同様である。

第3表 50°C における反応
(小麦でんぶん 9%, * 印のみ 36%)

AN 濃度	NaOH 濃度	反応時 間, 時	エーテル化度			水溶性
			CN	COONa	CN+COONa	
1.8	0.5	3	0.558	0.036	0.594	×
1.8	3.0	3	0.117	0.201	0.318	○
1.2	0.5	3	0.465	0.045	0.510	×
1.2	3.0	3	0.099	0.231	0.333	○
0.6	0.5	1	0.246	0.075	0.321	×
0.6	0.5	3	0.312	0.081	0.393	×
0.6	0.5	16	0.000	0.081	0.081	○
0.6*	0.5	16	0.069	0.078	0.147	○
0.6	1.0	3	0.216	0.111	0.327	×
0.6	1.0	16	0.000	0.120	0.120	○
0.6	2.0	3	0.087	0.162	0.249	○
0.6	2.0	16	0.000	0.177	0.177	○
0.6	3.0	1	0.198	0.108	0.306	×
0.6	3.0	3	0.051	0.258	0.309	○
0.6	3.0	16	0.000	0.168	0.168	○
0.25*	0.25	16	0.068	0.061	0.129	×
0.25	0.5	3	0.129	0.066	0.195	×
0.25	0.5	16	0.060	0.054	0.114	○
0.25*	0.5	16	0.021	0.069	0.090	△
0.25	3.0	3	0.048	0.141	0.189	△

5. 原料でんぶんの種類の影響

以上の実験においては原料として小麦でんぶんを用いた。次に原料でんぶんの影響を見る目的で, ばれいしよでんぶんを用いて若干の実験を行つた。この際水溶性エ

ーテルを得るために必要な AN と NaOH の最小使用量を知ることに主眼をおいて反応を行つて、生成物の水溶性のみを調べた。実験結果を一括すると第 4 表に示すよう、既報の他の誘導体の場合と同様に、ばれいしよでんぶんを用いる方が小麦でんぶんを原料にする場合よりも水溶性物が得られやすい。ばれいしよでんぶんを原料にすると、でんぶん 100g に対して AN と NaOH を約 10g ずつ使用することによつて水溶性エーテルを得ることができる。

第 4 表 原料でんぶんの種類の影響
(でんぶん濃度 36% ; 反応 50°C, 16 時間)

A N 濃 度	0.6	0.25	0.25	0.25	0.15	0.15	0.15
NaOH 濃 度	0.5	1.0	0.5	0.25	1.0	0.5	0.25
水溶性 ばれいしよ	○	△	△	×	△	×	×
	○	○	○	○	○	○	△

6. 反応生成物の組成と水溶性との関係

前述の結果より明らかなように、反応生成物の水溶性は結合 CN 量と COONa 量の両者によつて規定されている。表の結果に基づいて、生成物の組成と水溶性の関係を図示すると第 1 図の通りである。水溶性の領域と不溶性の領域が多少重なり合っているが、水溶性であるために必要な大よその組成は、結合 COONa 量が 0.07 モル/基本分子以上でかつ結合 COONa/結合 CN の値が 1 以上であると見なすことができる。なお生成エーテルは高分子電解質であるので、水溶液の粘度は高い。

Fig. 1 Relation between composition and solubility of reaction products

7. でんぶんとホルムアルデハイドとの反応

でんぶんにホルムアルデハイド (以下 FA と略記) を作用させると、次に示す 2 種類の置換が起り、構造 a が形成されると水溶性が向上することが期待される。

反応方法は他の誘導体の場合と同様であり、生成物の結合アルデヒド量 (重量%) を重亜硫酸ソーダ法によつて定量した。水溶性誘導体が得られやすいばれいしよでんぶんを原料に用いて、反応液の組成, pH, 時間, 温度を変更して反応を行つた結果を一括して示すと第 5 表に示す通りである。

第 5 表 でんぶんとホルムアルデハイドとの反応

反応温度 °C	でんぶ ん濃度 %	FA 濃度 %	pH	反応時間 分	結合アル デハイド %
140	45	15	4.5	60	10.8(0.65)
140	45	15	7	5	5.0(0.29)
140	45	15	7	15	14.9(0.95)
140	45	15	7	60	13.9
140	45	15	10	60	12.0
95	45	15	7	15	3.6(0.20)
95	45	15	7	60	5.9
95	45	5	7	60	2.1(0.12)
95	30	20	7	120	10.3
95	20	22	7	120	13.5
95	10	26	7	120	13.5
95	10	26	7	30	3.9
70	45	15	7	15	2.0
70	45	15	7	90	9.0
70	10	26	7	90	8.0
40	45	15	7	240	0.9

(結合アルデハイドの項で括弧内に示した数値は、生成物の構造が a の $n=1$ であると仮定して算出した基本分子当りのモル数である。)

第 5 表から明らかなように、pH 7 付近で高温で反応を行うと、比較的短時間内に結合アルデハイド量 10% 程度のものが得られる。しかしながらこの表に示した生成物はいずれも冷水にほとんど溶解せず、また大部分は 95°C の水によつても膨潤するのみで、溶解性は原料でんぶんよりも悪い。分子間に b の架橋構造が形成されることをさけるために、でんぶん濃度を低くして反応を行つても好結果は得られない。

次に反応液のアルカリ濃度を前述よりも高めて反応を行つた。結果の詳細は略すが、たとえばでんぶん濃度を 40%、FA 濃度を 17% にして NaOH で中和後 0.2% の Na_2CO_3 を加えた液を 85°C で 4 時間反応を行うと、結

合アルデヒド量は約1.5%と中性付近の反応液の場合よりも著しく低下する。このような条件で得られた誘導体は、95°Cの水にはほぼ溶解するが冷水には溶解しにくい。このように実験範囲では水溶性物を得ることはできなかった。ただし、でんぶんとFAは高温では中性付近でも比較的容易に反応することは、興味ある事実であると表えられる。

8. 総 括

でんぶんとアクリロニトリルをアルカリの共存下で反応を行つた。この際シアノエチルエーテル化ならびにこのエーテルのカーボキシエチルエーテルへのケン化反応が起る。適当条件ではニトリルとNaOHを各でんぶんの10%程度使用することによつて、水溶性エーテルが得られる。生成物が水溶性であるために必要な大よその組成は、カーボキシエチル化度が0.07モル/基本分子以

上、カーボキシエチル化度/シアノエチル化度の値が1以上である。またでんぶんとホルムアルデヒドとの反応についても実験を行つた。反応は高温で中性付近でかなりの程度に進行するが、水溶性誘導体を得ることはできなかった。

御指導を賜つた桜田教授に深く感謝する。

文 献

- 1) 坂口、石津；本誌，14，814 (1958)
- 2) A. D. Houk; Can. P., 434619; Röhm; Brit. P., 564585; C. H. Bock; U. S. P., 2316128, 2316129; J. H. Greager; J. Soc. Dyers & Col., 67, 66 (1951)
- 3) J. Lolkema; Dutch. P., 60681, 64994, 66492, 67265; U. S. P., 2542932, 2562558; W. A. van der Meer; Dutch. P., 67471; Dan River Mills; Brit. P., 661376.

ユネスコ・クーポン制度について

(科学技術者のために)

ユネスコ・クーポン制度とは 為替管理の壁をとり除いて教育、科学、文化に関する出版物（学会誌、学会費等を含む）、映画フィルム、科学資材の輸入を容易にするため、ユネスコが実施している国際的な制度であつて、この制度に加入している国には上記のものの代金を送るとき、ユネスコ・クーポンをわが国では円で購入して、これを先方の学会や商社に送ればよいのである。また外国からクーポンで代金を送つて来たとき、これは円で支払われることになっている。

ユネスコ・クーポンで購入できるもの

(A) 出 版 物

(B) 映画フィルム

(C) 科学資材（光学機械、秤および衡器、電気測定器、温度計、恒温装置、化学薬品、実験室用ガラス器具など）

詳細は日本学術振興会（東京都台東区上野公園日本学術会議内）にお問合せ下さい。