[農化 第 36 卷, 第 7 号, p. 617~620, 1962]

真空中前照射法によるアミロース-アクリルアミド系グラフト重合*

三 品 岡 良 (大阪大学産業科学研究所)

昭和 36 年 11 月 27 日 受 理

1. 緒 言

著者はさきにアミロース-アクリルアミド-水系⁽¹⁾およびアセチルアミロース-スチレン-N, N-ジメチルホルムアミド系⁽²⁾に γ 線照射してグラフト重合を行なった。しかしこれら共存照射法においては、モノマーの単独重合によりホモポリマーが多量生成した。そこで比較的ホモポリマー副生を抑制しうると考えられる真空中前照射法により、あらかじめ真空中でアミロースを γ 線照射して活性のラジカルを生成させた後、これにアクリルアミド溶液を加えて種々の温度でグラフト重合を行なわせ、その結果を共存グラフト法の場合と比較検討した。また前報の真空中前照射により生じたアミロースラジカルの電子スピン共鳴吸収の結果から計算したラジカル濃度と今回の実験結果とを対応させて考察を行なった。

2. 実験方法

1. 原料 : アミロースおよびアクリルアミドはいずれも前報⁽¹⁾と同じものを用いた。
2. グラフト重合 : 線量率 1×10^5 r/hr, 全線量 $0.4 \sim 1.8 \times 10^7$ r の ^{60}Co の γ 線を真空中 (10^{-2} mm), 常温において封管中でアミロースに照射し, 開封後直ちにアクリルアミド溶液を加え, ドライアイスアセトンで冷却して後真空 (10^{-2} mm) にし, 二度常温にもどして脱気し真空中で封入し, 一定温度に放置してグラフト重合を行なった。線量率測定, 照射方法等は前報⁽¹⁾に準じた。
3. グラフトポリマーの分離 : 前報の方法を一部改変した。すなわち前報ではグラフトポリマーを 100° と 110° の熱水で抽出し二つの分画 G_1 と G_2 に分離したが, この両者の性質は著しい相違がなかったため, 実験上の煩雑さを避けるため前操作を省略し, 110° の熱水抽出のみで全グラフトポリマーを分別した (第 1 図参照)。
4. グラフト収率, グラフト効率, 極限粘度数および溶媒溶質間相互作用係数, ヨード呈色度, β -アミラーゼ分解率, 赤外線吸収スペクトルはいずれも前報の方法に準じた。

* The Graft-Copolymerization of Amylose with Acrylamide by the Pre-irradiation Method in Vacuo.
 By Akira MISHINA (Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)

第 1 表 グラフト反応 (アミロース)

No.	全線量 $\times 10^{-6} r$	グラフト反応			グラフトポリマー (g)	グラフト収率 (%)	架橋ポリマー (g)	F 分画 (g)	ホモポリマー (g)	未反応アミロース (g)
		温度 (°C)	時間 (hr)	溶媒 (ml)						
0-a	0	35	330	水 4					0	
0-b	0	50	30	水 4					0	
0-c	0	35	330	メタノール 4					0	
0-d	18									
1	共存 0.46	室温	10	水 100	0.795 ^{a)}	79.5 ^{a)}	0	0.075	1.550	0.224
2	18	35	330	"	0.544	54.4	0	0.312	0.118	0.303
3	18	35	330	水 15	0.991	99.1	0.038	0.239	0.502	0.037
4	18	35	330	水 4	0.415	41.5	0.717	0.071	0.255	0.282
5	18	50	30	"	0.712	71.2	0.132	0.176	0.218	0.290
6	18	100	10	"	0.017	1.7	0.010	0.166	0.099	0.847
7	18	35	330	メタノール 4	0.381	38.1	0	0.146	0.024	0.512
8	4	35	330	水 100	0.246	24.6	0	0.272	0.017	0.660
9 ^{f)}	18	35	330	"	0.350	35.0	0	0.277	0.063	0.372

a) $G_1 + G_2$ b) 見掛け全重合率 = $\frac{\text{はじめ用いたアクリルアミド}-\text{未反応アクリルアミド}}{\text{はじめ用いたアクリルアミド}} \times 100$ c) G_1 のグラフトポリマー分画⁽¹⁾
d) G_2 のグラフトポリマー分画⁽¹⁾ e) 架橋ポリマーについての性質

5. 電子スピン共鳴吸収よりラジカル濃度の計算 : 前報⁽³⁾の微分曲線を積分して吸収線の強度⁽⁴⁾を求める。照射直後の吸収強度を 100 とし, 330 時間放置後の吸収強度のこれに対する比を計算した。

3. 結果および考察

種々の条件下の実験例の主な結果を第 1 表に示す。No. 1 は比較のために示した前報⁽¹⁾におけるアミロース 1g, アクリルアミド 2g, 水 100ml, 全線量 $4.6 \times 10^6 r$ の共存グラフト重合の結果である。これと同一濃度条件における前照射法である No. 2 と比較すると明らかに, 前照射の場合は共存照射の場合に比してその約 40 倍の前照射全線量でもなお全重合率は低く, またグラフト収率も低い。しかし共存照射の場合に比してホモポリマーの生成量は非常に少なく, このためグラフト効率の高い値を示している。しかしグラフトポリマー中のポリアクリルアミドの割合は, 共存照射法に比べるとかなり少ない。これは共存照射法が均一系で行なわれるのに対し前照射法は不均一系でグラフトが行なわれるから, 主として幹ポリマーの表面にのみグラフトされるためと考えられる。一方極限粘度数も共存照射法に比べて低い値を示すのは, アクリルアミドを加えない No. 0-d の粘度が低いことからわかるように前照射法では照射中にかなりのアミロースの崩壊がおこるために, 生成したグラフトポリマーも共存照射法の場合に比べてかなり幹の短い形であるためと考えられる。また前照射の場合のグラフトポリマーの β -アミラーゼ最終分解率が非常に低いのは, グラフトした枝の妨害によるもの以外に, 前照射中において西村⁽⁶⁾が報告しているように β -アミラーゼ作用をうけない構造が分子中に生成したためもあるであろう。このことは No. 0-d の β -アミラーゼ最終分解率が低いことから考えられる。

次に溶媒の量を少なくして, 溶質濃度を増加させると No. 3 の如く全重合率, グラフト収率, グラフト効率も増加する。しかし少量の不溶性の架橋ポリマーが生成する。No. 4 のようにさらに溶質濃度を増加すると, 全重合率は No. 3 に比べて大して増加しないが, 架橋ポリマーの生成量が非常に増大し, そのためグラフト収率, グラフト効率は著しく低下する。No. 5, No. 6 は No. 4 と同一濃度においてグラフト時の温度と時間をかえた実験例で, これによると全重合率はグラフト重合温度が低いほど大きい。このことは前報⁽³⁾の電子スピン共鳴吸収法で, γ 線照射アミロースラジカルが高温で極めて不安定であることが認められたという事実と一致する。No. 4 は No. 5 よりも全重合率が高いにもかかわらずグラフト収率が低いのは, 架橋ポリマー量が多いためと考えられる。第 2 図 (a) に生成したグラフトポリマーの赤外線吸収スペクトルを示す。前報の共存照射法の場合はアミロースとポリアクリルアミドのおおのこのスペクトルの重ね合わせた形であったが, 真空中前照射の場合は新たに 1125 cm^{-1} 附近に著しい吸収がみられた。(b) は No. 4 の架橋ポリマーの吸収スペクトルである。これの 1670 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} 附近の CO および NH_2 の吸収は (a) に比して弱いから架橋はアクリルアミド側鎖の

ス 1 g, アクリルアミド 2 g)

未反応ア クリルア ミド (g)	アクリル アミド全 重合率 (%)	グラフトポリマーの性質							
		N ^{h)} (%)	PPA部 (%)	グラフト 効率 (%)	ヨード呈色度 λ_{max} , m μ	$E_{680m\mu}$	極限粘 度数 [η]	溶質溶媒間 相互作用係 数 (k')	β -アミラーゼ 最終分解率 (%)
2	0								
2	0								
2	0								
		(還元値 4.2%) ^{e)}			570	0.54	0.10	0.18	51.5
0.140	93.00	(8.25) ^{c)} (1.26) ^{d)}	(42.5) ^{c)} (6.5) ^{d)}	(6.6) ^{c)} (1.7) ^{d)}	(580) ^{c)} (592) ^{d)}	(0.47) ^{c)} (0.66) ^{d)}	(1.35) ^{c)} (2.78) ^{d)}	(0.34) ^{c)} (0.31) ^{d)}	(23.3) ^{c)} (29.5) ^{d)}
1.741	12.95	2.66	13.7	29.0	550	0.36	0.98	0.48	3.6
1.446	27.60	3.58	18.4	33.0	545	0.32	1.00	0.51	4.1
1.437	28.15	0.65 (6.90) ^{e)}	3.4 (36.6) ^{e)}	2.5 (46.8) ^{e)}	545	0.50	0.38	0.35	12.8
1.676	16.20	1.64 (6.26) ^{e)}	8.5 (32.2) ^{e)}	18.6 (13.2) ^{e)}	555	0.70	0.26	0.31	13.1
1.981	0.05								
1.977	1.15	0.15	0.8	12.9	560	0.47	0.12	0.25	33.4
1.923	3.85	0.40	2.1	6.6	565	0.48	0.14	0.27	16.8
1.870	6.50	1.11	5.8	15.2	555	0.42	0.44	0.37	13.4

f) γ 線照射後 330 時間室温に放置したアミロースを開始剤としてグラフト重合を行う g) Somogyi の比色法により測定⁽¹⁾

h) ケルダール法

0-a~0-c 未照射ポリマーを用いた対照実験 0-d アミロースのみを真空中照射した対照実験

第 2 図 赤外線吸収スペクトル
(a) グラフトポリマー (b) 架橋ポリマー

れぞれの対照よりもよい結果はえられなかった。

最後に No. 9 は照射後常温, 真空中で 330 時間放置したアミロースについて No. 2 と同一条件でグラフト重合を行なったものである。つまり幹ポリマーを照射後 330 時間常温で放置することによって重合に関与するラジカルが照射直後と異なっているかを知るために行なった実験である。No. 9 のアクリルアミド全重合率は No. 2 のその 50.4% である。一方前報のラジカルの電子スピン共鳴吸収より計算した照射後 330 時間放置されたものの照射直後のものに対するラジカル残存率は 39.8% で、この両者の値は定量的に対応せず、電子スピン共鳴吸収によるラジカル濃度の比はアクリルアミド全重合率の比よりも小さい。この理由は次のように考えられる。すなわち 10^7 r という高線量照射により多数のラジカルが生ずるが、それらの中には互に極めて近距離に存在するために、照射直後においてもグラフト重合には関与せず、むしろそれら近距離のラジカル同志で結合して安定化するものが相当量存在するであろう。330 時間放置の後にはこのような近距離ラジカルは、すでに優先的に安定化しているであろうから、残存ラジカルは、照射直後よりもより有効にグラフト重合に利用されるであろう。なおこのような近距離ラジカルが存在すれば、その双極子-双極子相互作用により、電子スピン共鳴吸収曲線が幅をもった非対称な形を示すといわれているが⁽⁶⁾、この実験でもこのような幅の広い曲線が得られた⁽³⁾ことから上の推論が支持される。

-CO-NH₂ 基を通して行なわれていることも考えられる。
次に No. 7 は No. 4 と同一条件で、ただ水の代りにメタノールを溶媒とした場合の、また No. 8 は No. 2 と同一条件でただ全線量を 4×10^6 r とした場合の例であるが、いずれもそ

4. 総 括

まずアミロースのみを真空中で γ 線照射し、これにアクリルアミド溶液を加えて、この前照射によりすでに生じているラジカルによるグラフト重合を行なった。この方法は共存照射法に比べると副生するホモポリマーの量は少ないが、グラフト収率は低く、また前照射中にアミロースの γ 線による崩壊も著しかった。つぎにこの方法で溶質濃度を高くした実験においては架橋ポリマーが生成し、グラフト収率、グラフト効率をさらに低下させた。

また前照射後 330 時間常温に放置したアミロースを用いて、同様のグラフト重合を行なったところ、照射直後のアミロースを用いた場合の 50.4% のアクリルアミド全重合率を得た。しかし 330 時間後のアミロースラジカルの活性を電子スピン共鳴吸収によって求めると、照射直後のその 39.8% である。この差は照射直後にはグラフト重合に関与しないラジカルもかなり生成しており、これが時間とともに優先的に安定化するためであろうと推定した。

終りに終始懇切なる御指導をいただいた大阪大学産業科学研究所二国二郎教授、 γ 線照射の便宜を与えられた浅田常三郎教授、赤外線吸収スペクトルの測定に援助された工学部応用化学教室園田昇博士に深謝する。また研究費の一部は文部省科学試験研究費の援助によるものである。

(1) 三品岡良 : 本誌, 35, 40 (1961).	(1960).
(2) 三品岡良 : 本誌, 35, 915 (1961).	(5) 西村明美 : 本誌, 35, 510 (1961).
(3) 三品岡良 : 本誌, 36, 620 (1962).	(6) D. J. E. Ingram : "Free Radical as Studied by Electron Spin Resonance", 1958, p. 123.
(4) 大西俊一 : 最新の化学とその応用, 12, 60	

〔農化 第 36 卷, 第 7 号, p. 620~623, 1962〕

γ 線照射によりアミロースに生じたラジカルの 電子スピン共鳴吸収*

三 品 岡 良 (大阪大学産業科学研究所)

昭和 36 年 11 月 27 日 受 理

1 緒 言

照射糖類の電子スピン共鳴吸収 (以後 ESR と略称) についてはすでにいくつかの報告^(1~6)がある。しかしアミロースについてはいまだその例を見ない。著者⁽⁷⁾はアミロースと種々のビニルモノマー系のグラフト重合について研究を行ないつつあるが、これにはまず γ 線照射によってアミロースに生ずるラジカルについての知見をうる事が大切であると考え、アミロースに γ 線を照射してその生成ラジカルを ESR で調べてみた。

2. 実 験

〔1〕 原料の調製

a. ラセン構造アミロース : 前報⁽⁷⁾のごとく市販のジャガイモデンプンより Schoch⁽⁸⁾の方法によって分別、精製したもの。

b. 重水素化アミロース : ラセン構造アミロース 0.1 g に昭和電工株式会社製の重水 20 ml を加え、 10^{-2} mm 減圧下で封管し、これを 110° , 18~20 ポンドの圧力下で 2 時間オートクレーブして重水素化し、重水を減圧留去後、真空凍結乾燥したもので、重水素化の行なわれたことは赤外線吸収スペクトルで確認した。

c. 対照加熱アミロース : 重水素化アミロース調製と同じ操作を重水の代わりに水を用いて行なったもの。

〔2〕 γ 線照射 前報と同じく大阪大学放射線実験所のプールの中で ^{60}Co を線源として全線量 1.8×10^7 r, 線量率 1×10^5 r/hr, 常温で 10^{-2} mm 減圧下で照射した。

〔3〕 ESR の測定 桑田らの報告⁽⁹⁾に記載されたごとく、高周波磁場変調方式の装置 (大阪大学理学部広田研究室内) で ESR 分光器は波長 3 cm の矩形型空洞共振器をもつ反射型のもので、磁場の変調周波数 455 kc/sec で測定はすべて常温で行なった。

* Electron Spin Resonance of Free Radical formed in Amylose by γ -Irradiation.

By Akira MISHINA (Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)