

乾性油の自動酸化と乾燥剤の影響について

鈴木史郎

1 緒言

乾性油及び不飽和脂肪酸の酸化機構について近年数多くの文献がある。1)2)3)4)5)6)7)8)9)10) 酸化初期の段階に於いては先づヒドロパーオキサイド (*Hydroperoxide*) が生成し、これが分解すると同時に重合が起る訳であるが、この重合機構については二、三の説があり解明されていない。11) このような酸化重合機構の研究は、今後とも油脂及び合成樹脂の化学、工業に大いに貢献するであろう。12)

本研究は試料としてエノ油を使用し、自動酸化初期に於ける過酸化物 (*Peroxide*) の生成状態を主として追究し、併せて乾燥剤による影響を調べた。

2. 試料及び研究方法

試料としてエノ油 (*Perilla Oil*) を用いた。エノ油の特数及びその脂肪酸組成は次の通りである。13)

$$d_4^{15} 0.930 \sim 0.937, n_D^{25} 1.480 \sim 1.482,$$

酸価1~6, ケン化価188~197, ヨウ素価192~208, 不ケン化物0.4~1.5%, 飽和脂肪酸 (パルミチン酸, ステアリン酸) 3.5~7.6%, オレイン酸3.9~13.8%, リノール酸33.6~60.4%, リノレン酸23.3~49.0%。

自動酸化はFig.1に示す装置によつて行つた。実験は乾燥剤を使用した場合30°C, 65°C, 使用しない場合30°C, 65°C, 100°Cで行つた。測定は過酸化物 (P. O. V.), ヨウ素価 (I. V.) 酸化 (A. V.), ケン化価 (S. V.) 及び重量増加について行つた。P. O. V.

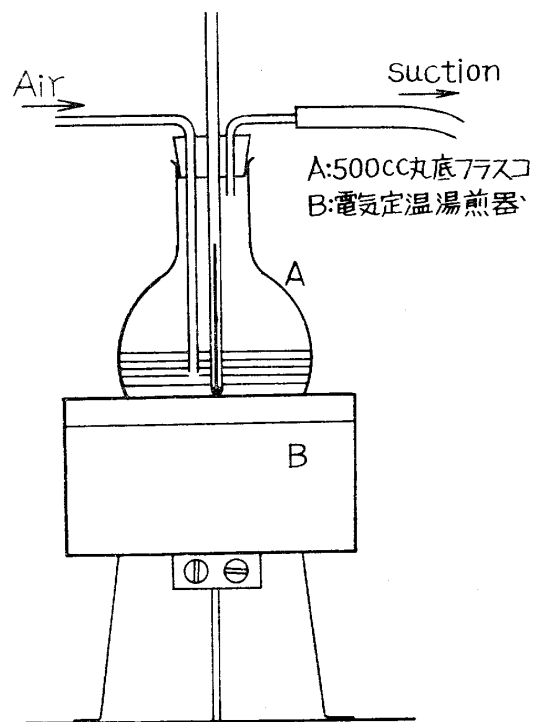


Fig. 1. 実験装置

Wheelerの方法¹⁴⁾によりI.V.はWijs法により, 他は常法によつて行つた。乾燥剤としてCo及びMnの金属石鹸, 即ちエノ油脂脂肪酸コバルト (*Co-perillate*), エノ油脂脂肪酸マンガン (*Mn-perillate*) を用いた。¹⁵⁾

3. 実験結果

(i) 30°Cに於ける自働酸化

Fig.2はA.V.—時間曲線,

Fig.3はS.V.—時間曲線,

Fig.4はI.V.—時間曲線,

Fig.5はP.O.V.—時間曲線,

Fig.6は重量増加—時間曲線を示す。

I・II・III.はエノ油のみ,Co0.1%添加,及びMn0.2%添加の場合を示す。(以下同様)

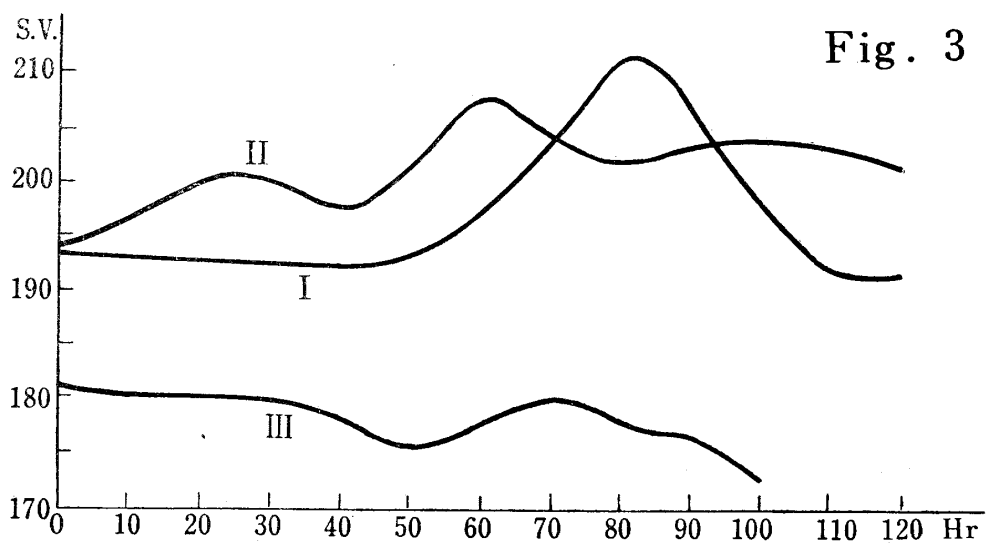
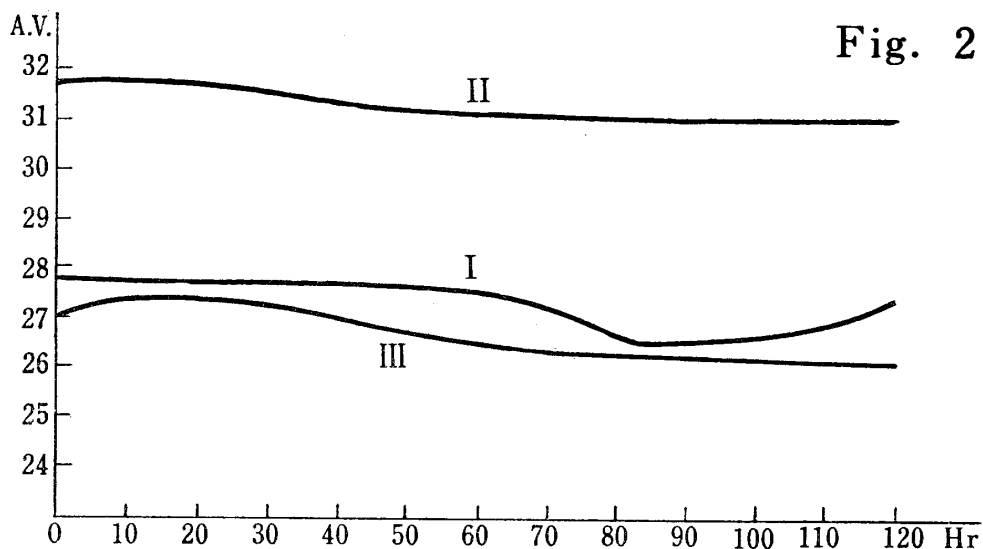


Fig. 4

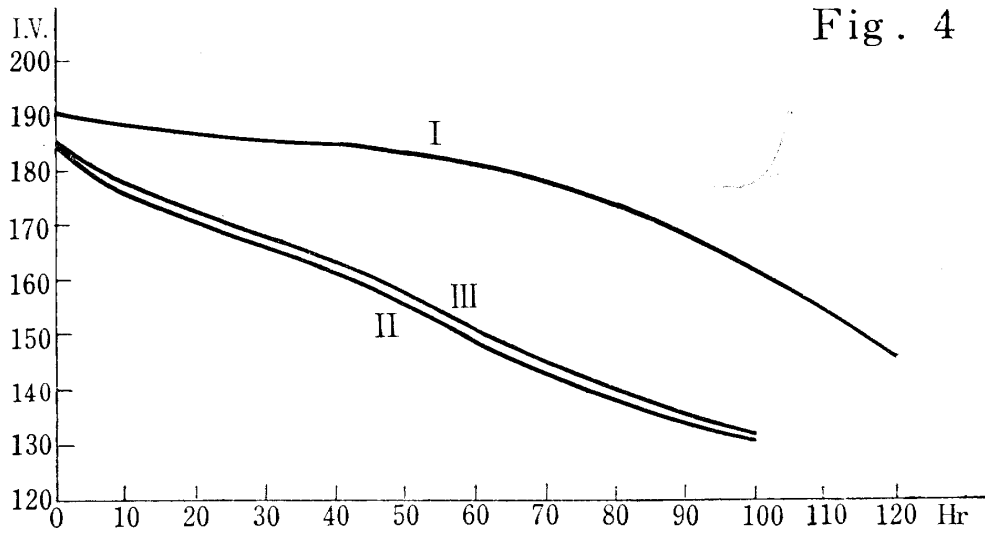


Fig. 5

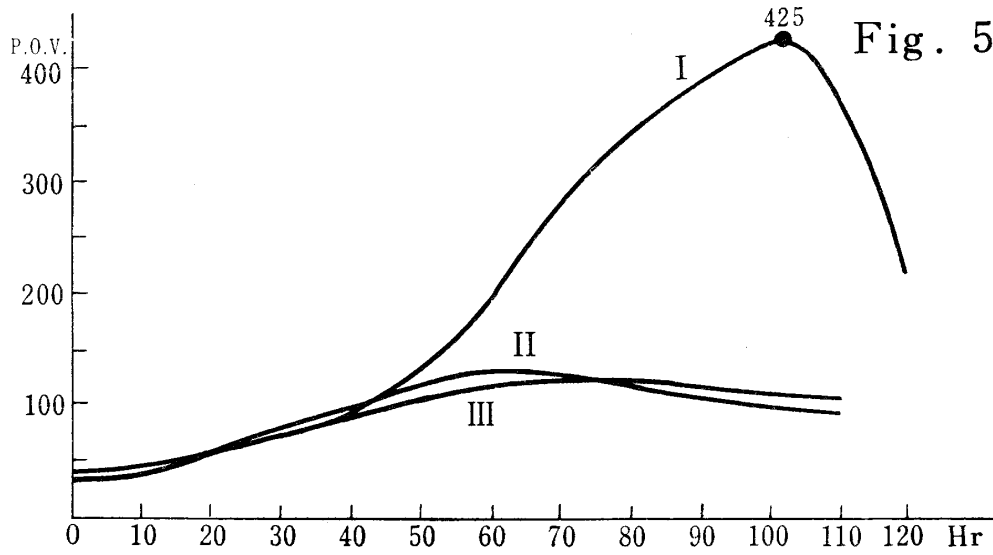
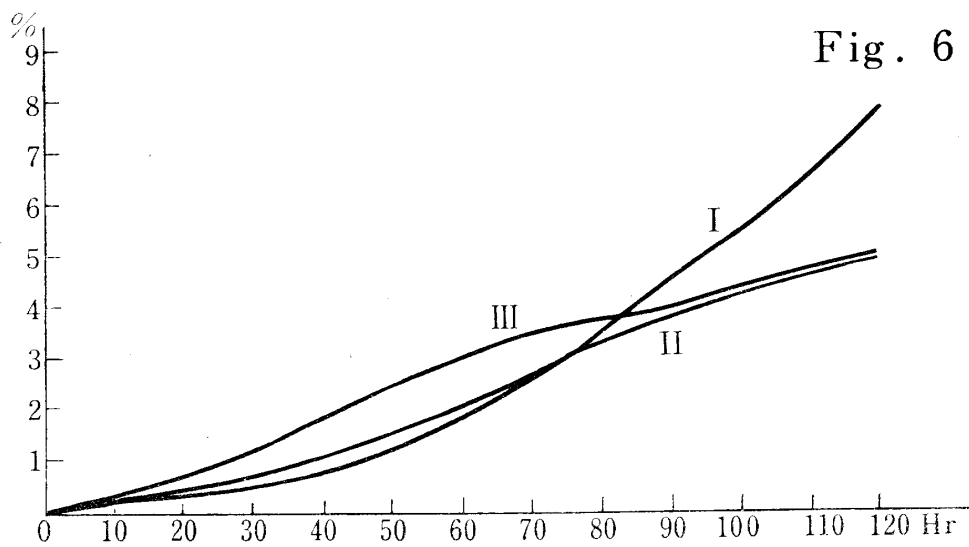
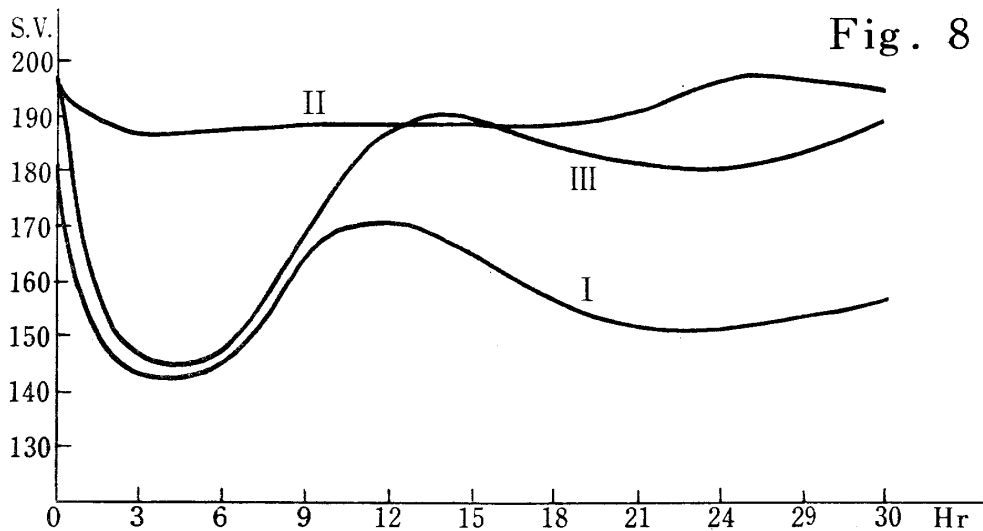
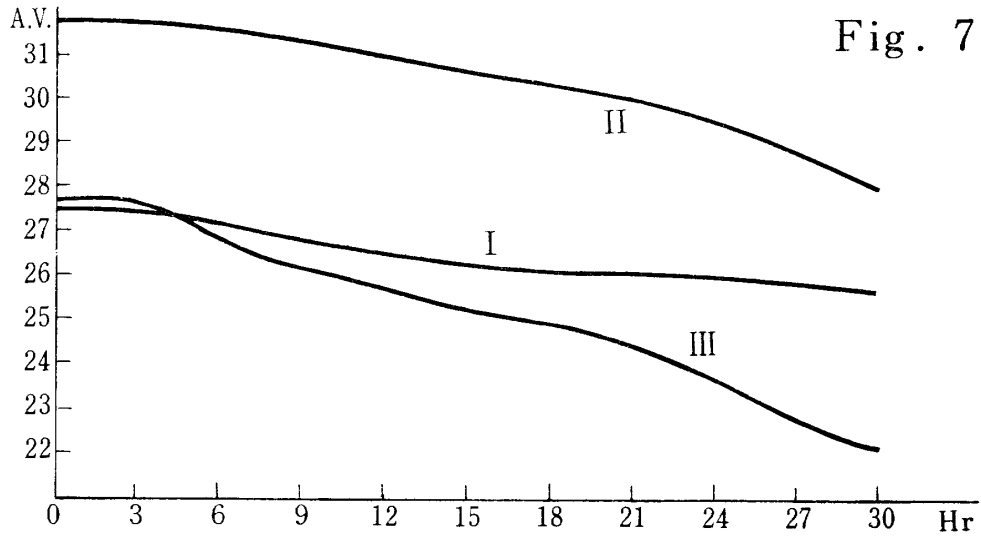


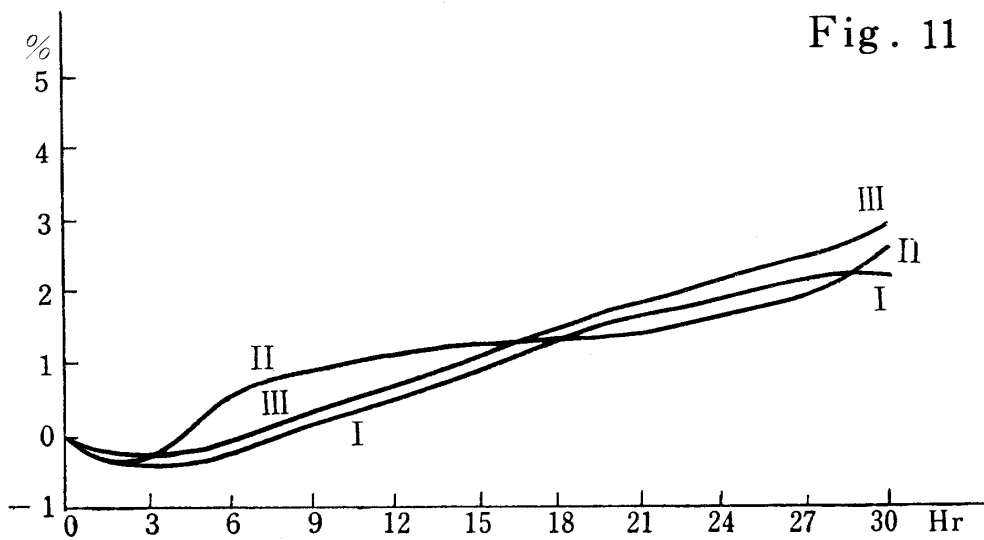
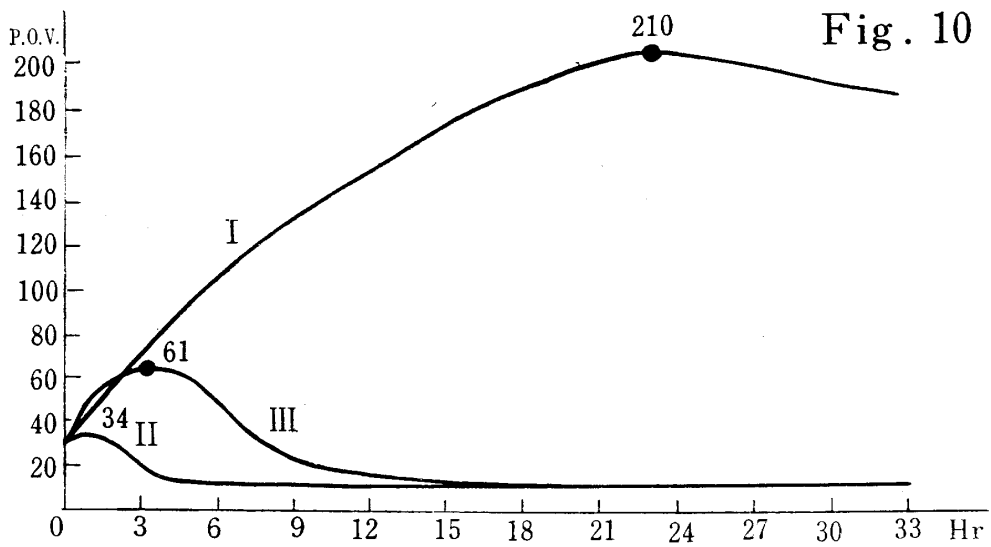
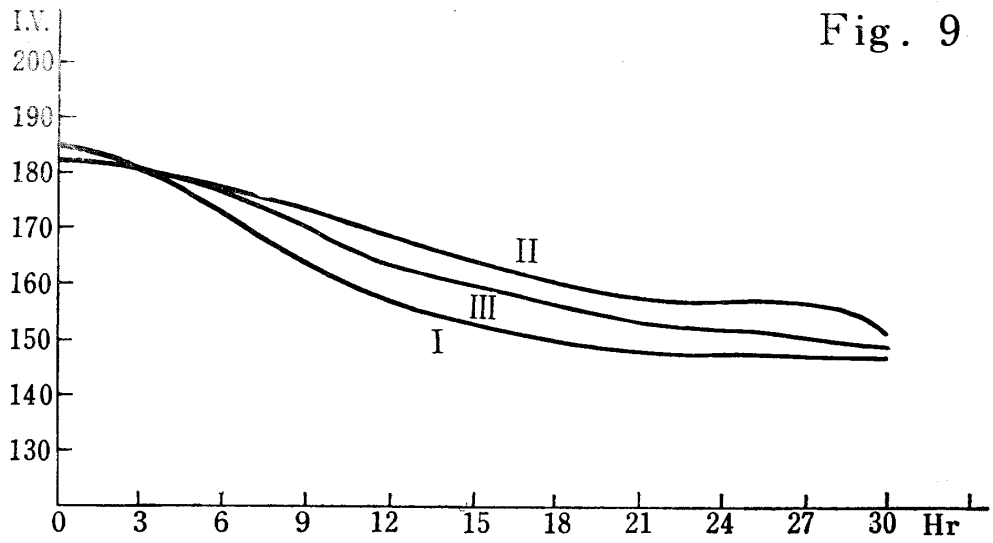
Fig. 6



(ii) 65°Cに於ける自働酸化

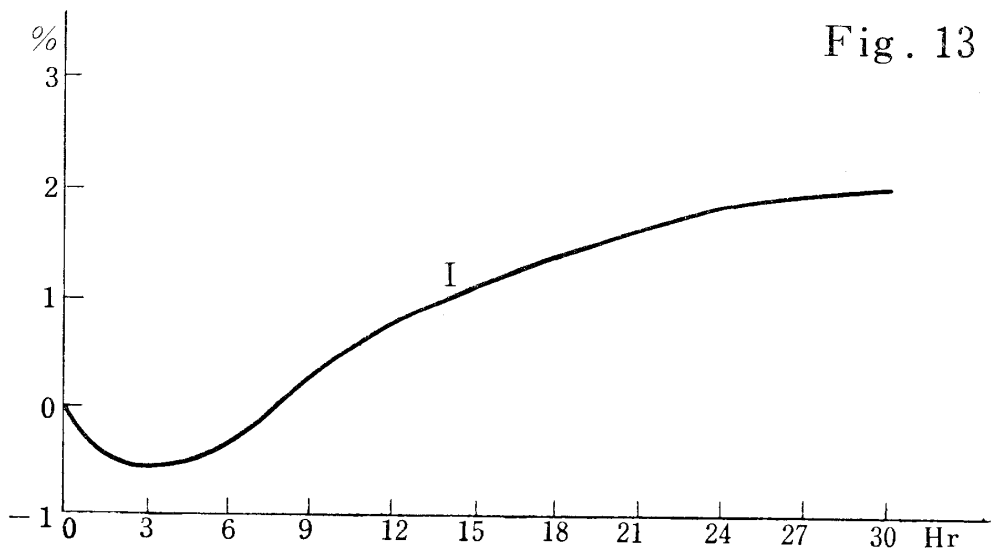
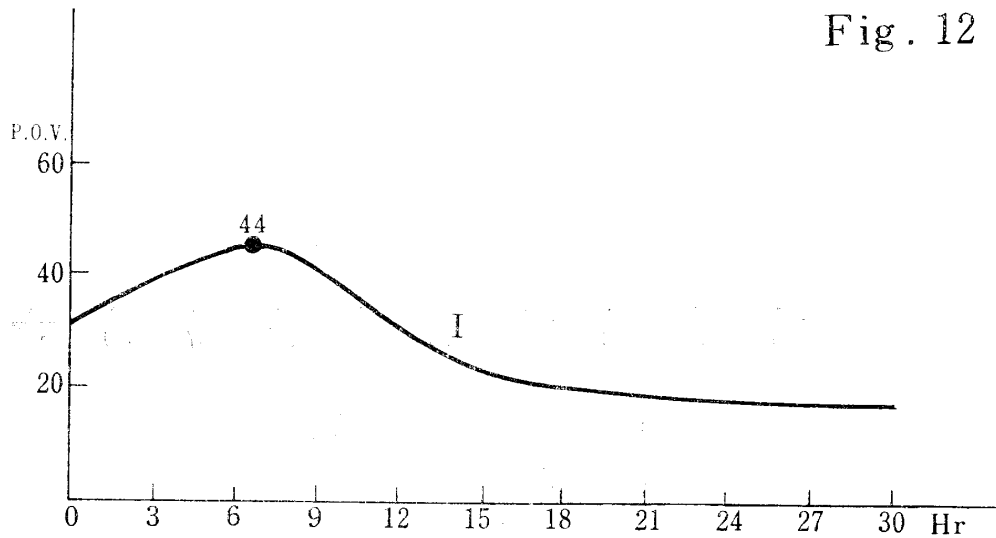
Fig.7はA. V.—時間曲線, Fig.8はS. V.—時間曲線, Fig.9はI. V.—時間曲線, Fig.10はP. O. V.—時間曲線, Fig.11は重量増加—時間曲線を示す。





(iii) 100°Cに於ける自働酸化

Fig.12はP.O.V——時間曲線, Fig.13 は重量増加——時間曲線を示す。この場合赤褐色の著るしい変色が見られた。又, 20時間以後より粘度の増大が目立つた。



4. 考 察

(i) 酸 価

30°Cでは乾燥剤の有無に拘わらずその変化は殆ど見られなかつた。しかし65°Cの場合は両者共に可なりの減少を示した。高温程, 加水分解, 脂肪酸の分解, その他の複雑な反応が激しく行われるものと思われる。

(ii) ケン化価

酸価同様加水分解等によつて影響を受ける。30°Cの場合、乾性油のみでは酸化初期には殆んど、その変化が見られないが、後に著るしい増加を示し、乾燥剤を加えた場合には複雑な変化を示す。これはそれ丈、反応機構が複雑化しているものと思われる。又、Co, Mnの作用機構が全く異なる事も示されている。65°Cの場合は乾燥剤の有無に拘わらず複雑な変化を示し、高温酸化の激しさが推察される。

(iii) ヨウ素価

何れの場合に於いても時間の経過と共に減少している。30°Cに於いては乾燥剤を用いない場合 P.O.V. の上昇と共に I.V. の減少しているのがはつきり示されている。乾燥剤を使用した場合はCo, Mn の別なく始めから著るしく減少している。65°Cでは三者共著るしい減少を示し、乾燥剤を使用しない方が却つて低い値を持つている。

(iv) 過酸化物価

過酸化物価は油中の活性酸素、即ちパーオキサイド（又はヒドロパーオキサイド）の含有量を示すものである。何れの場合も極大値を持つが、乾燥剤を使用すると極大値に達する時間が著るしく短縮されているし、極大値も小さくなつている。高温の場合程この傾向がはつきり表われている。又、乾燥剤別では65°Cに於いて明らかにCoの方が優れている事が確められる。

以上の結果はPower 16), Muller 17)等の述べる処とよく一致している。

(v) 重量増加

30°Cに於いては50時間後から重量増加の傾向がよく表われている。乾燥剤を使用すればこの時期が幾分か短縮される。又、この増加量は大体 P.O.V. に比例しているから吸収酸素量を示しているのではなからうか。65°Cに於いては何れの場合にも始めの3時間に揮発生成物の発生によつて重量の減少が見られ、以後は大体一樣に増加している。増加量は30°Cの場合よりも著るしい。

又、乾燥剤使用の場合30°Cでは40時間頃より、65°Cの場合では18時間頃より著るしい粘度の増加を認めた。

5. 結論及び摘要

以上の結果より乾燥剤の効果として次の諸点を認めた。

i) induction periodを短縮する。

ii) 過酸化物 (*Peroxide*) の生成を速めると共に、その分解をも促進する。

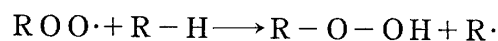
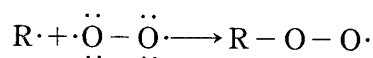
iii) 重合を促進する。

iv) 高温程その作用が効果的である。

v) MnよりCoの乾燥剤が強い作用を持つ。

以上の諸点は今日一般に認められている事である。

緒言で述べたヒドロパーオキシドの生成機構を示すと次のようになる。18)



何等かの遊離基 ($X\cdot$) が作用して $R\cdot$ を生じ、これが空気中の酸素と作用しパーオキシド ($R-O-O\cdot$) となる。これが更に残存分子と反応しヒドロパーオキシド ($R-O-OH$) となり、一方に再び遊離基 ($R\cdot$) を生じ、更にこのような反応が繰り返される訳である。乾燥剤はその重金属イオンによつて、この反応を促進する。

乾燥剤の作用機構に関して Muller は次のように述べている。17)19)

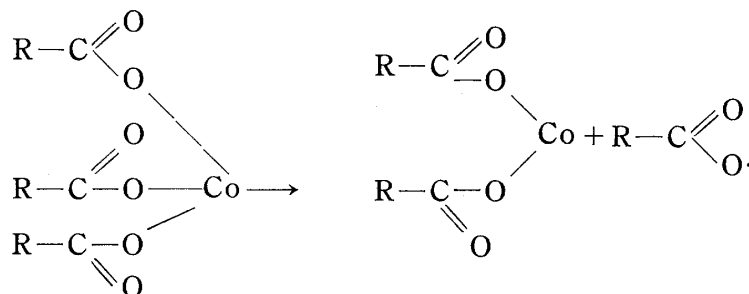
ドライヤーは乾性油中の天然抗酸化剤を破壊し、酸化誘導期を短縮し、次いで触媒として酸素吸収速度 (*Peroxide* の生成) を促進する。

(誘導期)

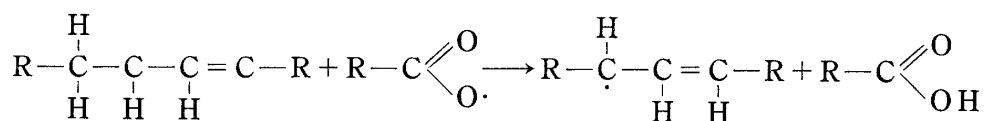
a. ドライヤー金属の酸化—還元機構により抗酸化剤を酸化。

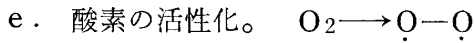
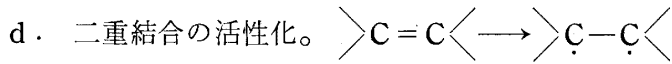


b. ドライヤーが分解して遊離基生成。



c. 脂肪酸遊離基が水素を奪う。



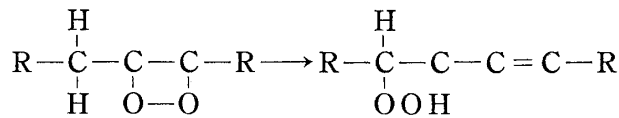


(初期酸化)

a. 活性酸素が二重結合に付加。

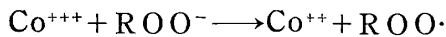
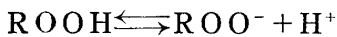
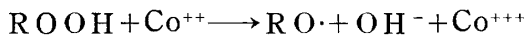
b. 酸素が活性二重結合に付加。

a. bにより $\text{R}-\underset{\text{O}-\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$ が生成し、次いでヒドロパーオキサイドをつくる。



(過酸化物の分解)

a. Coが過酸化物を分解



b. 炭素鎖分裂

c. 過酸生成

(重合)

a. エーテル結合生成による重合。

b. 炭素-炭素結合生成による重合。

c. パーオキサイド結合による重合

d. その他の結合の生成

以上の如くでパーオキサイドの分解及び重合の過程では思索的な段階である。しかし Mueller, 20) 竹下等²¹⁾ はその後更に乾性油皮膜の酸化過程を赤外線吸収スペクトルで追及している。

6. 文 献

- 1) P. O. Power : Ind. Eng. Chem., 41, 304 (1949)
- 2) D. H. Wheeler : J. Am. Oil Chemists Assoc., 27, 440 (1950)
- 3) C. E. H. Bawn : J. Oil and Colour Chem. Assoc., 36, No. 398, 443

- (1953)
- 4) S. S. Chang & F. A. Kwmmmerow : J. Am. Oil Chem. Soc., 30,403
(1953)
 - 5) D. H. Wheeler et al. : J. Am. Oil Chem. Soc., 30, 61 (1953)
 - 6) L. A. O'Neill : Chem. and Ind., 384 (1954)
 - 7) R. T. O'Conner : J. Am. Oil Chemist's Soc., 32, 624 (1955)
 - 8) B. Lathlean : Paint J. Australia New Zealand, 3, No. 1, 12~13, 15~18 (1958)
 - 9) O. S. Privett : J. Am. Oil Chemists' Soc., 36, 507 (1959)
 - 10) F. R. Mayo : Ind. Eng. Chem., 52, 614 (1960)
 - 11) 竹下寿雄 : 色材協会誌, 34, 515~519 (1961)
 - 12) 小森三郎 : あたらしい油脂化学技術 (1965)
 - 13) (共立社) 化学大辞典 (1963)
 - 14) D. H. Wheeler : Oil and Soap, 9, 87~97 (1932)
 - 15) 新井洋吉 : 金属石鹼 (1949)
 - 16) P. O. Power : Ind. Eng. Chem., 41, 304 (1949)
 - 17) E. R. Muller : Ing. Eng. Chem., 46, 562 (1954)
 - 18) 穴戸圭一 : 工業化学概論下巻, P. 21~23 (1961)
 - 19) 児島修二他 : 塗装便覧 P. 40~41 (1957)
 - 20) E. R. Muller et al.: Ind, Eng. Chem., 49, 210 (1957)
 - 21) 竹下, 田中 : 油化学, 6, 139 (1957)