HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	烏賊油のマレイン酸化に就いて
Author(s)	松田, 敏雄
Citation	工學部研究報告, 8, 77-86
Issue Date	1953-09-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40431
Type	departmental bulletin paper
File Information	8_77-86.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

烏賊油のマレイン酸化に就いて

松田敏雄

(February 26, 1953)

Maleic Oils from Squid Oil

Toshio MATSUDA

Abstract

The squid oil is one of the chief marine products is Hokkaido districts and is now mainly used as a low grade paint oil.

But its film is very tacky and ill-smelling even after long exposition. Moreover it becomes yellow soon.

To modify these defects, squid oil was combined with maleic anhydride to produce a new type paint oil and the bodying properties of the products were studied.

According to the experimental results, these maleic oils had better bodying constants and drying properties than linseed oil or perilla oil, and formed excellent hard films

I. 緒　　言

烏賊油は鰊油なぞと共に，北海道特産の魚油の一つである。この油の最近の年産額はほぼ2,000噸を越え，重要な油脂資源となつて來ている。

而るにその産額が比較的最近まで少かつた所から世の注目する所とならず充分な研究がなされていない。採油條件の根本的な問題から應用方面に至るまで，充分探究する必要があるように思われる。

烏賊油は，その含有する高度不飽和酸の量が，他の魚油に比較して極めて多いので，そのままでは，他の魚油も同様であるが，あまり用途は廣くない。又，水素添加して一般の油脂と同様な用途に向けるにも，上述の理由から，水素の消費量が高く，且，生成脂肪酸もC_{20}以上のものを含み有利でない。從つて，その含有する高度不飽和酸をそのまま有効に用いる手段があるならば，それが最もよいように思われる。

事實，原油そのまま，又は多少加工して乾性油として最も多量に用いられている。しかし

單獨に用いると，この油特有の惡臭，乾燥後の黄化 (After yellowing)，もどり (After tackiness) 等の欠點をまぬがれない。これ等の欠點を除く手段も種々考えられているが，まだ理想的な方法は發見されていない。極めて原始的に，亜麻仁油や，荏油にこの油を添加して，混成油としても，勿論，使用に耐える乾性油とはなるが，亜麻仁油や荏油に劣ることは明である。又，この油に Ester 交換[1),2),3)]をほどこしても亜麻仁油や荏油に劣らぬ優秀な乾性油が得られるとのことであるが，費用の點から直ちに採用出來ない狀態にあるようである。

黄化 (After yellowing) 及もどり (After tackiness) 等の現象は，脫水ヒマシ油に少く，魚油，荏油，亜麻仁油等に多いといわれている。又，後藤田氏[4)]によれば，烏賊油のもどりの現象が，無聲放電による重合によつて除去されるとのことである。これ等のことから，上記の油の黄化や，もどりの現象が，高度の不飽和酸によつて多少の影響を受けているのではないかと思われる。

著者はこの考えの下に，高度不飽和酸に無水マレイン酸を作用させて，烏賊油の不飽和度の低下を行い，その黄化ともどりの欠點を除き，合せてその皮膜の硬度をあげようとして實驗を行つた。

辻本氏の報告[5),6)]を基礎として，烏賊油の高度不飽和酸の含有量を41%とした。無水マレイン酸がまづ高度不飽和酸にのみ反應するものと考えて，一定條件の下にマレイン酸化油を作り，數種の試料を得た。

實驗結果によれば，烏賊油の高度不飽和酸 1mol. に對し，無水マレイン酸 0.5～1.25mol. の間ではそのマレイン酸化油の粘度 η (poises) は次の式で表される。

$$\log \eta = kM + \log \eta_0$$

η ……無水マレイン酸 M mol. を加えた時のマレイン酸化油の粘度

M ……加えた無水マレイン酸の mol. 數

$$k \cdots\cdots \frac{\log \eta_2 - \log \eta_1}{M_2 - M_1}$$

η_0 ……無水マレイン酸を加えぬ場合の烏賊油の熱處理油の粘度

次に斯くして得た數種の烏賊油のマレイン酸化油を一般の乾性油と比較するために，250°C 及び 280°C の夫々の溫度で Bodying 行い，各々の油の Bodying constants を測定した。

Bodying constants から見ると，0.75mol. (9.6%) の無水マレイン酸を添加したものは，亜麻仁油や，脫水ヒマシ油よりも勝れている。又，1.25mol. (15.7%) では，一般乾性油よりも相當大きな Bodying constant を示しているが，まだ Oiticica 油又は桐油には遠く及ばない。

乾燥皮膜の狀態は 0.5mol. (6.3%) では多少 tacky film を形成するが，0.75mol. 以上では硬度は昇り，亜麻仁油又は荏油よりも高い。

又，いうまでもなく，このマレイン酸化油も，一般のマレイン酸化油と同様に，酸基をアルカリで中和して水性塗料に，又は，酸基の半分を alcohol と反應せしめて，他をアンモニヤで中和して Emulsion 塗料とすることが出來る[7]。

II. 實　驗　の　部

1. 烏賊油マレイン酸化油の製造

原料には下の如き油脂恒數を有する烏賊油を用いた。

酸　價　3.7　　鹸化價　192.0

屈折率 n_D^{20} 1,4833　　比　重 d_4^{50} 0.9202

粘　度 η_{50} 0.188 (poises)

マレイン酸化油の製造では，烏賊油中の高度不飽和酸の量を前述の辻本氏の報告[5),6)]に基いて41%とした。そして，現在の處，無水マレイン酸がまづ高度不飽和酸のみに反應するものと考えて，無水マレイン酸の量を決めた。

辻本氏[6)]によると，高度不飽和酸の化學恒數は下記の通りである。

中和價　176.5　　沃素價　372

屈折率　n_D^{20} 1.4958

これから見ると，この酸の平均分子量はほぼ320である。無水マレイン酸の分子量98.6と上記の酸の平均分子量から無水マレイン酸の量が算出出來る。

第 1 表　烏賊油マレイン酸化油の製造條件

試料番號	原料烏賊油 (g)	無水マレイン酸の添加量			全加熱時間
		含有量 (g)	モル比	重量 %	
1	300	0	—	—	3時間25分
2	300	19	1 : 0.5	6·3	3時間40分
3	300	29	1 : 0.75	9.6	4時間15分
4	300	38	1 : 1	12.6	3時間25分
5	300	47	1 : 1.25	15.7	3時間50分
6	300	56	1 : 1.5	18.7	4時間10分

第 2 表　烏賊油マレイン酸化油の性狀

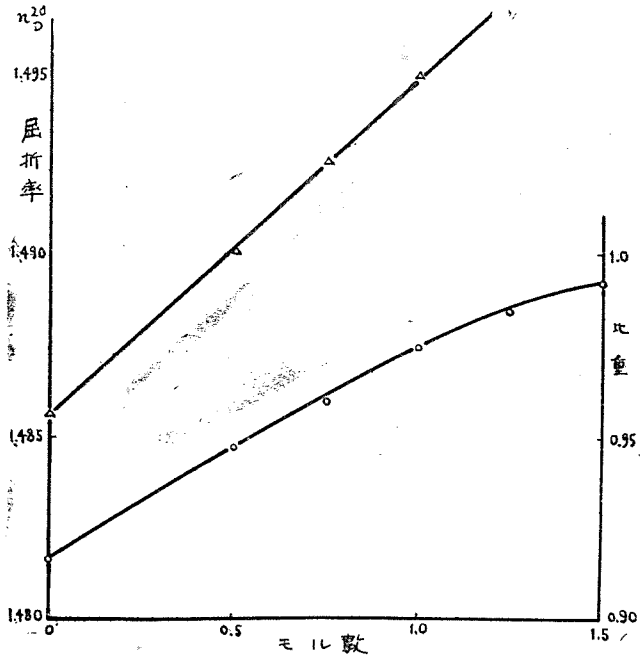
試料番號	酸　價	鹸化價	屈折率 n_D^{20}	比重 d_4^{50}	粘度	
					ν_{50} (stokes)	η_{50} (poises)
1	4.1	178.4	1.4857	0.9162	0.28	0.25
2	39.3	229.9	1.4908	0.9475	0.89	0.84
3	51.1	243.5	1.4925	0.9595	1.54	1.47
4	62.5	266.3	1.4949	0.9743	3.30	3.21
5	66.9	279.5	—	0.9837	5.39	5.30
6	76.0	287.7	1.4978	0.9918	26.11	25.89

實驗の條件は，原油に一定量の無水マレイン酸を加えて，炭酸瓦斯を通じながら，180°C で1時間，次で直ちに 230°C に上昇せしめて，2時間加熱して反應せしめた。

實驗條件並に實驗結果のマレイン酸化油の性狀は第1表及び第2表の通りである。この內油の粘度は總て溫度 50°C で測定した。

2. 實驗結果の考察

このマレイン酸化油は常溫で總て流動する。酸價及鹸化價はほぼ期待した通りの變化で，加えたマレイン酸に比例して上昇している。比重は mol. 數の增加と共に上昇の割合が減少している。屈折率は第1圖に示すように横軸に mol. 數をとると殆と直線的に變化するが，1.5 mol. の點でこの線からはずれて來る。



第 1 圖 比重と屈折率の變化

最も特異な變化が生ずるのは粘度である。各々の試油の粘度 (poises) を Semi−*log* の圖表上に plot すると，第2圖の如く殆ど直線になる。

同圖から直ちに次のことがいえる。即ち，今烏賊油に無水マレイン酸 M_1 mol. を添加した場合のマレイン酸化油の粘度を η_1，M_2 mol. の場合を η_2 とし，

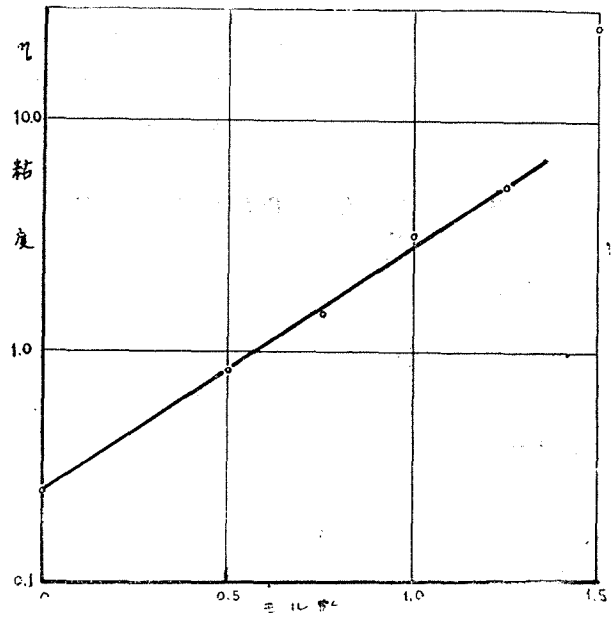
$$\frac{log\,\eta_2 - log\,\eta_1}{M_2 - M_1} = k$$

とおけば，M mol. 無水マレイン酸を加えた場合のマレイン酸化油の粘度 η は

$$log\,\eta = k\,M + log\,\eta_0$$

η_0……無水マレイン酸を加えぬ場合の熱處理油の粘度

で現わされる。但し，この式は無水マレイン酸の量が，0.5 mol. ～1.25 mol. の間で成立する。



第 2 圖　烏賊油マレイン酸化油の粘度變化

3.　マレイン酸化油の Bodying

烏賊油のマレイン酸化油を亜麻仁油，脱水ヒマシ油，桐油等と比較するために，Bodying を行い，その状態を調べた。

Bodying は各々のマレイン酸化油 120g を内容 200 c.c の三つ口フラスコに入れ，炭酸瓦斯を通じ，電氣 Heater で加熱して所要の溫度に保持した。Bodying の時間は油の粘度に從つて，5時間乃至2時間であつた。Bodying 中の試料は Bodying rate に從い，1時間毎，又は30分毎に採取した。一つの實驗に就いて大體4つの試料をとり，その粘度及比重を測定した。マレイン酸化油一種に就いて，250°C 及び 280°C の二つの Bodying を行つた。結果は第3表と第4表の如くである。

第 3 表　マレイン酸化油の Bodying 中の粘度變化

I 溫　度　250°C

試　料	No. 1				No. 2				No. 3			
測定事項 ＼ 時間 (h)	1	2	4	5	1	2	3.5	4.5	1	2	3	4
d_4^{50}	0.9273	0.9335	0.9398	0.9445	0.9537	0.9549	0.9592	0.9626	0.9643	0.9664	0.9700	0.9734
ν_{50} (stokes)	0.569	0.816	1.57	2.30	1.65	2.54	4.08	6.31	2.64	4.56	7.11	12.95
η_{50} (poises)	0.527	0.762	1.48	2.17	1.57	2.47	3.91	6.07	2.54	4.41	6.89	12.60

試料	No. 4				No. 5				No. 6		
測定事項 \ 時間 (h)	1	2	3	4	1	2	3	4	0.5	1	2
d_4^{50}	0.9789	0.9828	0.9846	0.9865	0.9891	0.9916	0.9933	0.9953	0.9981	1.003	1.008
ν_{50} (stokes)	6.76	11.72	20.52	31.11	17.69	29.16	51.69	93.07	58.37	92.07	237.2
η_{50} (poises)	6.61	11.52	20.20	30.69	28.91	28.91	51.34	103.8	58.25	92.39	239.0

第 4 表 マレイン酸化油の Bodying 中の粘度變化
II 溫 度 280°C

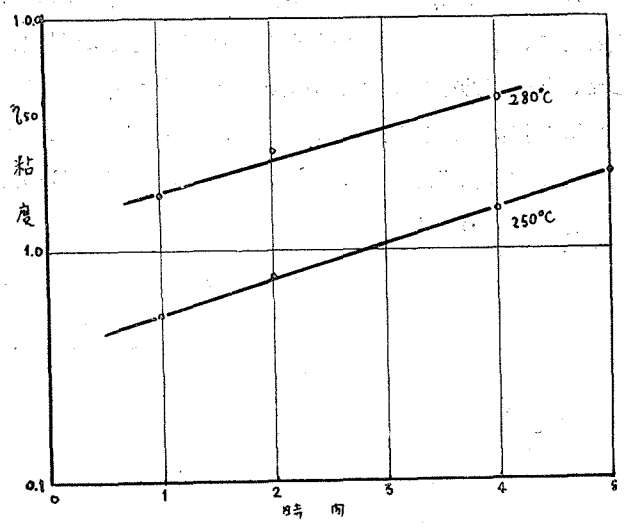
試料	No. 1				No. 2				No. 3			
測定事項 \ 時間 (h)	0	1	2	4	1	2	3	4	0.5	1	2	4
d_4^{50}	0.9282	0.9391	0.9437	0.9652	0.9652	0.9690	0.9707	0.9725	0.9716	0.9750	0.9780	0.9816
ν_{50} (stokes)	0.500	1.80	2.76	6.84	6.84	14.62	20.76	31.82	7.15	14.93	38.29	167.91
η_{50} (poises)	0.464	1.69	2.60	6.60	6.60	14.16	20.15	30.94	6.95	14.55	37.44	164.82

試料	No. 4			No. 5		
測定事項 \ 時間 (h)	0.5	1	2	0.5	1	1.5
d_4^{50}	0.9851	0.9888	0.9920	0.9927	0.9962	0.9986
ν_{50} (stokes)	19.15	48.66	191.9	45.27	138.4	360.3
η_{50} (poises)	18.90	48.11	190.4	44.93	137.8	359.8

4. 實驗結果の考察

一般に乾性油の性狀は加熱によつて變化する。比重は昇り，屈折率は conjugated oil の場合は下り，unconjugated oil の場合には上昇する。然し，最も顯著に變化するのはその粘度で，一般に Bodying の溫度が高い程，粘度の上昇も激しくなる。そして12～14°Cの溫度差でほぼ倍の Bodying rate を示すようになる。[8)]

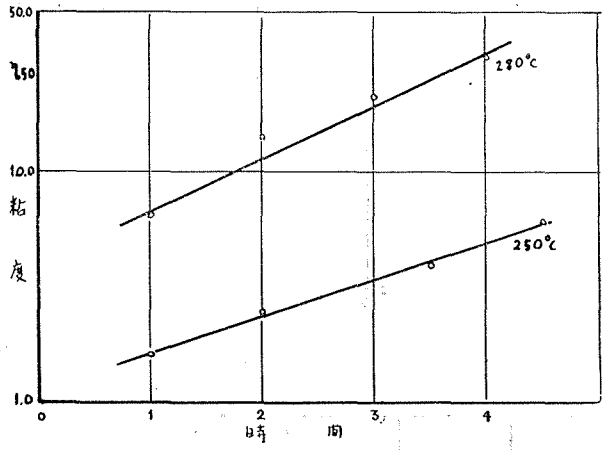
粘度を時間に對して plot すると上向に急昇する曲線が得られるが，粘度の對數を時間に對して



第 3 圖 No.1 烏賊原油加熱處理の粘度變化

plot すると直線になる。この方法で試料油 No. 1 から No. 6 までの Bodying 中の粘度變化を時間に對して plot すると第 3 圖から，第 8 圖までの如くになる。

No. 1 は原油の熱處理油であるが，溫度の上昇によつて直線の傾斜がかえつて低下している。低溫の場合には，寧ろ亞麻仁油[9] よりも勝れた傾斜を示しているが，高溫になつて低下しているのは，その組成分子，並びにその構造の相異に起因するのであろう。烏賊油が永く tacky film を示しているのも同じ原因によるのではなかろうか。第 4 圖の No. 2 では添加量が僅か 0.5mol.(6.3%)であるにも拘わらず，直線の傾斜に明かに變化が見える。然し低溫の場合は原油と殆ど變化がなく，唯全般的に粘度が上昇しているに過ぎない。又皮膜の硬度もあまり昇らず，多少 tacky な film を作る。No. 3 になると原油 (No. 1) との相異は相當明かになつて來ていて，脫水ヒマシ油[7] を越す程になつている。Mol. 比が 1:1 (No. 4) のものは一般の乾性油よりもかなり良好な狀態を示し，皮膜も軟調さが全くなくなつて，光澤も非常によい。No. 5 は Bodying の狀態も，皮膜も優秀になつて來ているが，Bodying する前の元の油の粘度も極めて高く，取扱いに多少不便を感ずる。



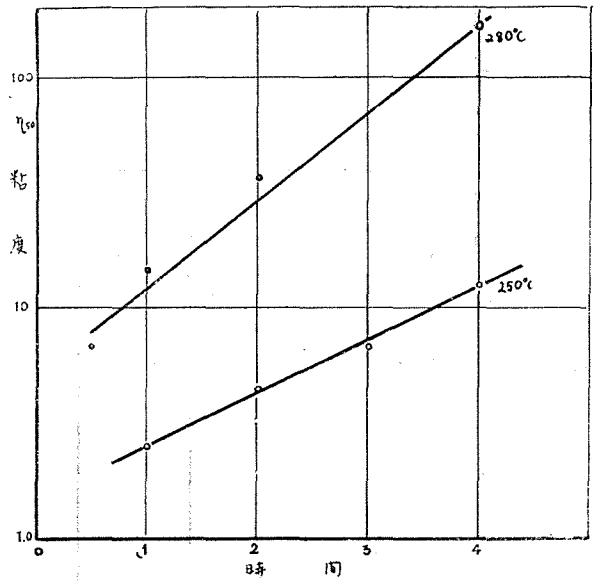
第 4 圖　*No.*2 のBodying 中の粘度變化

No. 6 は高溫 (280°C) では試料の採取が出來ない程高粘度であつた。然し最後まで gel 化してはいない。

今，各圖の直線の傾斜から Bodying constants K を次式に從つて計算すると第 5 表のようになる。

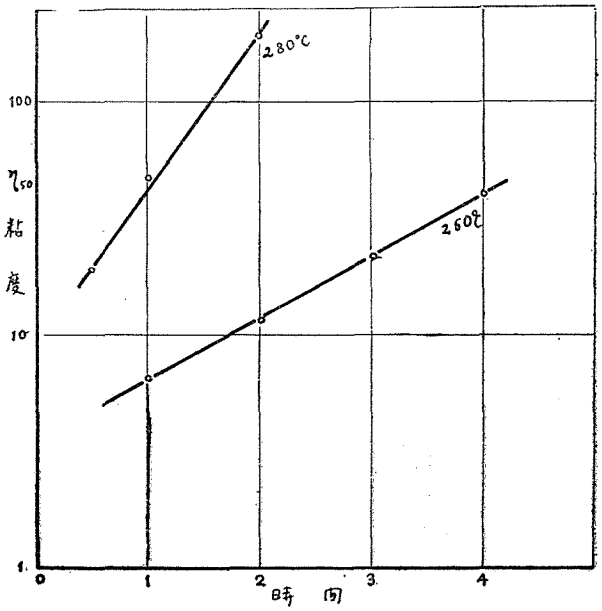
$$K=(log\ \eta_2 - log\ \eta_1)/(t_2-t_1)$$

η_1, η_2, は時間 t_1, t_2 (分) における油の粘度 (poises)

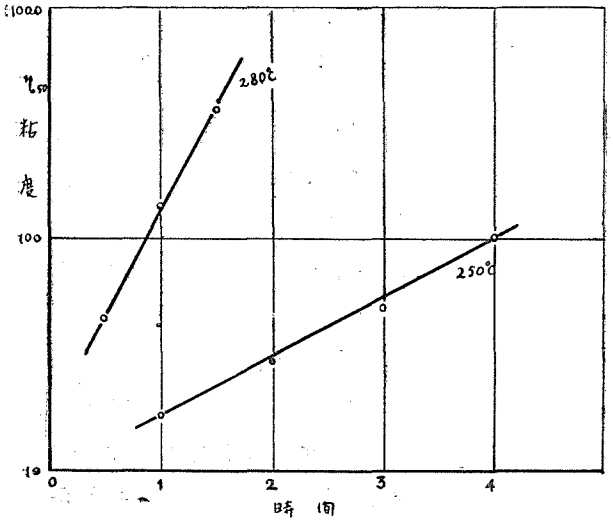


第　5　圖

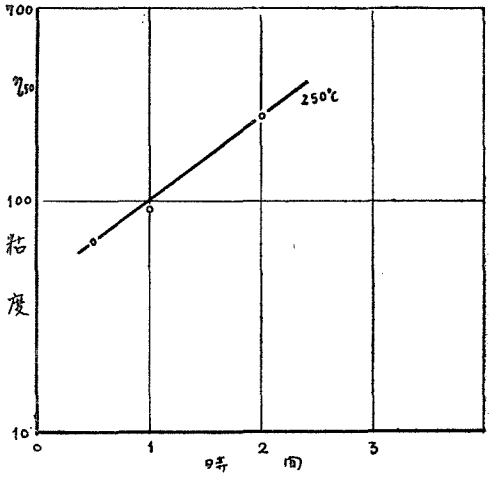
No. 3 の Bodying 中の粘度變化



第 6 圖 *No.* 4 の Bodyiug 中の粘度變化



第 7 圖 *No.* 5 の Bodyiug 中の粘度變化

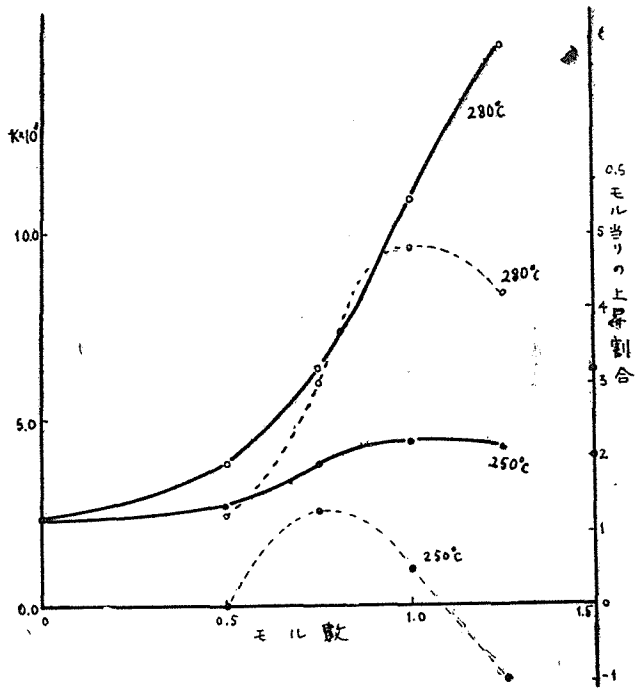


第 8 圖 *No.*6 の Bodyiug 中の粘度變化

第 5 表 Bodying Constants

試　　油	$K_{250}\times10^3$	差	$K_{280}\times10^3$	差
No. 1 ……	2.6	—	2.4	—
No. 2 ……	2.6	0.1	3.9	1.5
No. 3 ……	3.9	1.0	6.4	2.5
No. 4 ……	4.4	0.5	10.9	4.5
No. 5 ……	4.3	-0.1	15.1	4.2
No. 6 ……	6.3	2.0	—	—

これを圖示すると，第9圖のようになる。0.5mol. 當りの Bodying constants の上昇の割合は，この場合 0.75mol. と 1mol. の間に最もよい點のあることを示している。

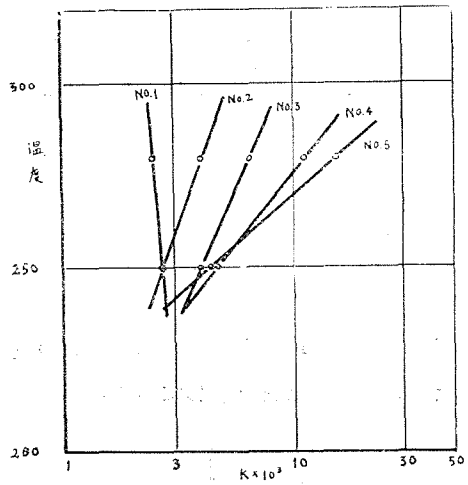


第 9 圖 Bodying Constants K の變化

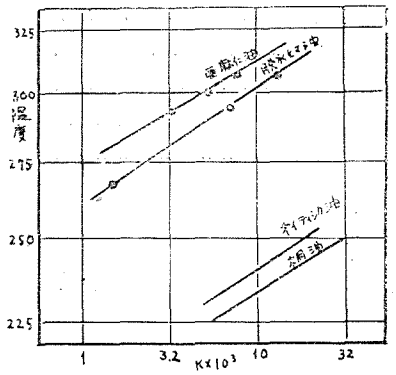
無水マレイン酸の添加効果を更に明かにするために，*log K* が温度に對して殆ど直線的に變化すること[9]を利用して第10圖を作つて見た。

この圖から直ちに，無水マレイン酸の添加によつて，烏賊油が改良されてゆく狀態がよく解る。原油は熱硬化性が極めて悪く，無水マレイン酸の添加によつてその硬化性が次第に增加している。第11圖は亞麻仁油，脫水ヒマシ油，oiticica 油，桐油の $K\times10^3$—温度圖である。これ等の圖を比較すると，烏賊油のマレイン酸化油は Bodying constants の上では明かに改良され，皮膜の狀態も優秀であるが，熱硬化性の點から，まだ改良の餘地のあることを示して

いる。



第10圖 K×10³ の温度による變化



第11圖 K×10³ の温度による變化

III. 結　　言

實驗結果から見ると，烏賊油は無水マレイン酸の添加によつて，その乾燥性，皮膜の硬度強度，熱硬化性等が非常に改良される。然し添加量及びその効果から考えて，0.75mol.～1mol. (ほぼ 10～13%) 附近に最適の點があるようである。無水マレイン酸は烏賊油とは明かに反應しているが，その高度不飽和酸と結合しているか否かは現在の所不明である。

今後は，無水マレイン酸の結合によつて增加したその Functionality を利用して，油の中にアルキツドレヂン樣のものを生成させ，更に油の硬度を高め，乾燥性の改良を圖ることや，マレイン酸化油の分子構造を明かにして，これを本質的に變化させ，油に熱硬化性を附與するような問題があると思われる。

終りに，大塚教授及び高田助教授に原料の入手及びその他の點で，終始一方ならぬ御援助に預つたことを深く感謝致します。

文　　献

1) E. W. Eckey; Ind, Eng. Chem., **40**, 1183 (1948)
2) S. E. Freeman; U. S. patent 2,200,390
3) S. E. Freeman; U. S. patent 2,200,391
4) 後藤田 (鐵道技研); 私信
5) 辻　本; 工業試驗所報告 22, 12號 (昭2)
6) 辻　本; 工業試驗所報告 25, 4號 (昭4)
7) S, Bolley; Ind. Eng. Chem., **41**, 287 (1949)
8) Mikusch; Ind. Eng. Chem., **32**, 1061 (1940)
9) P. O. Power; J. Am. Oil Chem. Soc., **27**, 470 (1950)