報 文

油脂を原料とした可塑剤の研究 (第3報)

オレイン酸, ロジン酸, オキシ酸と脂肪酸および
脂肪族アルコールを原料とした可塑剤の研究

村井孝一*・赤染義一*

Plasticizers from Fatty Oils III.

Plasticizer from Oleic Acid, Rosin Acid, Oxy Acids, Fatty Acids and Fatty alcohols.

Koichi Murai and Gi-ichi Akazome

ま え が き

本誌 1954 年 1 月号の第 1 報, および第 2 報に引き続いて, 主として油脂を原料とした可塑剤を合成し, 試験した結果について報告する。

今回はオレイン酸の各種アルコールのモノおよびジエステル, グリコール酸, 乳酸の各種エステル, ロジン酸エステル, およびオレイン酸, オレインアルコールの誘導体について合成, 試験を行い, オレイン酸およびロジン酸のエステルについてはアルコールの構造による可塑剤としての性質の差を比較し, またオレイン酸誘導体について比較を行った。

試 験 法

本誌 1954 年 1 月号に詳述した試験法によつて試験を行った。すなわち塩化ビニル樹脂 100 部に対して各種可塑剤 50 部を使用し溶媒法により可塑化フィルムを作り, K.S 式セニメーターを用いてフィルムの機械的性質を測定し, 可塑剤の効率その他を求めた。

樹脂はモンサント社製 VINIKA $\bar{P}=1500$ を使用した。

本報告の可塑剤はとくに示したもの以外はすべて当所で合成したものである。

実験結果および考察

1) オレイン酸エステル系可塑剤

オレイン酸と各種アルコールについて表—1 のごときエステルを合成し, 第 1 報の試験法にしたがつてフィルムを作った。

表—1 について見ると, 他に官能基を持たない飽和一価アルコールのオレイン酸エステルは混和性が少なく, 一次可塑剤として使用し得ない。

methoxyethyl oleate すなわち ethyleneglycol monomethylether のオレイン酸エステルは混和するが butoxyethyl ではすでに混和性は十分ではなく, また methoxypropyl, butoxypropyl oleate も不混和である。した

がつてエーテル基 1 個, エステル基 1 個のみのオレイン酸エステルは十分でなく, さらに他の官能基の導入が必要と考えられる。

ベンゼン核を持つた, phenyl, benzyl, phenoxyethyl は混和性は良く, また環状構造をもつ cyclohexyl oleate はやや混和性を増し, 環状構造の中にエーテル結合の入つた tetrahydrofurfuryl oleate の混和性は良い。したがつて環状構造は混和性に影響するところが大きいと考えられる。

さらに oleoyl acetyl glyceride のごとくエステル基が多くなると混和性は良くなるが, polyethylene-glycol oleate の場合のごとくエーテル基が多くなるも混和しない。

混和せる試料について可塑剤試験を行った。結果を表—2 に示す。また表—3 に耐寒度および可塑化効率を示す。

表—2 および 3 に見られるごとく, 長鎖状オレイン酸の一端につくアルコールの構造によつて, 可塑剤としての性質に著しい差が見られる。

試料のうち tetrahydrofurfuryl oleate が最も優れている。phenoxyethyl oleate と比較すると, 両者のアルコール部分はともにエーテル結合 1 個および環状構造を有するが, 可塑剤原料としては, 前者が優れていると考えられる。

2) ロジン酸エステル系可塑剤

松脂の主成分であるロジン酸について表—4 のエステルを合成した。

表—4 に合成したエステルは, かなり高い酸価を有しているが, 可塑剤としての傾向のみを知るための実験故にそのまま使用した。

いずれも塩化ビニル樹脂を混和する。

可塑化フィルムについて試験を行った結果を表—5 に示す。

表—5 に見られるごとく, ロジン酸エステルは他の可塑剤に比し著しく固い。したがつていままで行つてきた

* 日本油脂株式会社研究所 (大阪市西淀川区佃町)
Nihonyushi Co., Ltd.,

表 1

	分子量	沸 点 (°C/mm Hg)	混 和 性	測 定 値				計 算 値	
				酸価	エステル価	ヨウ素価	屈折率 n_D^{25}	エステル価	ヨウ素価
3-5-5 trimethylhexyl oleate	409	200~205/0.5	不 混 和	2.9	143	56.2	1.4530	137	62.1
methoxyethyl "	340	190~197/1.0	混 和	9.2	156	73.3	1.4511	165	74.6
ethoxyethyl "	355	180~190/1.0	不 混 和	10.0	151	70.8	1.4500	158	71.6
methoxypropyl "	355	172~181/0.3	"	14.5	146	70.8	1.4488	158	71.6
butoxypropyl "	397	191~194/0.5	"	5.9	140	83.4	1.4498	142	64.0
cyclohexyl "	365	209~216/1~2	一部混和	1.1	160	60.0	1.4839	154	69.5
phenyl "	359	204~216/1~2	混 和	2.0	152	64.2	1.4811	156	70.7
phenoxyethyl "	403	216~222/0.3	"	5.8	132	74.5	1.4835	139	63.1
benzyl "	373	220~230/1.5	"	1.2	154	73.9	1.4840	151	68.0
tetrahydrofurfuryl "	367	202~206/3	"	2.0	152	64.2	1.5107	153	69.3
methoxypolyethylene glycol "	614	未 蒸 留	不 混 和	4.3	104	38.3	1.4542	92	41.3
polyethylene glycol "	929	"	"	6.4	105	46.1	1.4380	121	54.6
oleoyl acetyl glyceride	441	"	混 和	1.1	319	58.1	1.4568	382	57.6

methoxy polyethylene glycol 分子量 350, polyethylene glycol 分子量 400 を使用.

表 2

温度(°C)	強 度 (kg/cm ²)				伸 度 (%)				モジュラス (kg/cm ²)		残存歪(%)	
	-40	-15	5	25	-40	-15	5	25	50%	100%	直後	2時 間後
methoxyethyl oleate	312	234	194	168	154	180	239	350	79	96	63	36
phenyl "	322	229	188	143	67	179	231	293	70	89	64	28
phenoxyethyl "	276	235	196	171	151	167	212	314	99	117	75	31
benzyl "	263	204	141	121	57	179	194	237	69	87	78	38
tetrahydrofurfuryl "	315	216	208	170	128	241	322	410	46	67	35	3
oleoyl acetyl glyceride	280	212	182	127	39	85	137	181	72	99	59	14

表-3

	耐寒度 dT_n/dT	可塑性 効 率
methoxyethyl oleate	2.2	1.14
phenyl "	2.7	1.10
phenoxyethyl "	1.7	1.24
benzyl "	2.3	1.09
tetrahydrofurfuryl "	2.1	0.94
oleoyl acetyl glyceride	2.3	1.13

表 4

	沸 点 (°C/mmHg)	混和 性	酸価	エステル 価	屈折率 n_D^{25}
rosin acid methyl ester	188~192/3	混和	3.7	37.0	1.5294
" " butyl ester	209~213/3	"	17.8	38.9	1.5128
" " ethoxyethyl ester	213~217/3	"	16.1	34.2	1.5107
" " tetrahydrofurfuryl ester	216~221/3	"	21.7	40.7	1.5230

表 5

(温度°C)	強 度 (kg/cm ²)				伸 度 (%)				モジュラス (kg/cm ²)		残 存 歪 (%)	
	-40	-15	5	25	-40	-15	5	25	50%	100%	直後	2時 間後
rosin acid methyl ester	356	414	393	267	0	5	9	69	測定不能			
" " butyl "	433	358	329	288	8	42	120	408	178	201	93	54
" " ethoxyethyl "	488	387	340	295	7	47	196	213	171	203	95	12
" " tetrahydrofurfuryl "	450	433	303	269	7	34	55	225	199	235	99	15

表—6

	分子量	沸 点 (°C/mmHg)	混 和 性	測 定 値				計 算 値	
				酸 価	エステル価	ヨウ素価	屈折率 n_D^{25}	エステル価	ヨウ素価
oleyl acetyl glycolate	368	194~200/1	混 和	1.3	293	68.3	1.4558	305	68.9
butyl lauroyl "	315	181~185/3	"	3.4	385	—	1.4392	357	—
2-ethylhexyl lauroyl "	371	198~206/0.3	"	0.5	301	—	1.4421	303	—
methyl stearoyl "	357	201~203/1.5	不 混 和	6.3	278	—	—	315	—
methyl oleoyl "	355	196~200/1	混 和	8.5	312	69.8	1.4527	317	71.6
ethyl stearoyl lactate	384	186~190/0.5	一部混和	4.4	288	—	1.4420	292	—

表—7

温度(°C)	強 度 (kg/cm ²)				伸 度 (%)				モジュラス (kg/cm ²)		残存歪 (%)		耐寒度 (dT _n /dT)	可塑化 効率
	-40	-15	5	25	-40	-15	5	25	50%	100%	直後	2時間後		
oleyl acetyl glycolate	278	215	186	154	84	145	241	312	64	84	49	15	1.9	1.07
butyl lauroyl "	423	186	165	131	20	102	152	171	83	108	55	18	4.3	1.18
2-ethylhexyl lauroyl "	326	223	168	143	91	143	208	286	58	79	45	7	2.8	1.04
methyl oleyl "	364	227	192	161	134	181	208	277	65	87	49	12	3.1	1.08

耐寒度および可塑化効率は計算できない。

ことに methyl ester については、混和するにもかかわらず伸度がほとんどない。

この結果については、ロジン酸の主成分である abietic acid が複雑な環状構造を持つため、分子中にエステル結合1個にもかかわらず混和し、また可塑化樹脂が固いのではないかと考えられる。

3) オキシ酸エステル系可塑剤

オキシ酸エステル系可塑剤としては、第1報に Ricinoleic acid 系可塑剤について報告を行つたが、本報告においては glycolic acid すなわち $\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ と乳酸の OH および COOH 基をそれぞれ脂肪酸およびアルコールを用いてエステル化した表—6 のごとき可塑剤を合成した。

炭素数 18 の alkyl chain をもつものは混和性が悪い。また methyl stearoyl glycolate と methyl oleoyl glycolate は分子量もほぼ同様でエステル基の位置も同じであり、二重結合のみの差であるが、混和性に著しい差がある。このことは、第2報に報告した methyl cetyl phthalate と methyl oleyl phthalate の場合と同様に、二重結合の存在が混和性を向上するものと考えられる。

混和せる試料について可塑剤試験を行つた結果を表—

7 に示す。

表中 butyl lauroyl-glycolate はやや悪い結果を示している以外は、いずれも比較的良好な結果を与えている。oleyl acetyl glycolate と methyl oleyl glycolate は $-\text{C}-\text{O}-$ の方向が逆である外は分子構造も相似しており、第2報の 1-4 butyleneglycol di 2 ethylhexoate と di 2-ethylhexyl succinate の場合と同様に常温強伸度、可塑化効率について差は認められなかった。

総 括

オレイン酸エステル系可塑剤として、tetrahydrofurfuryl oleate が最もよい結果を得た。また methoxy ethyl oleate, phenoxyethyl oleate, oleoyl diacetyl glyceride も考えられるべき油脂系可塑剤である。

オキシ酸エステル系可塑剤としてはとくに注目すべき可塑剤としての結果は得られなかった。

ロジン酸エステルは特殊な性質を樹脂に与える可塑剤と考えられる。むしろ充填剤として考慮するべきものではないだろうか。

終りに本研究に当り、種々御教示を得た京大辻教授、ならびに発表の許可をいただいた当社野崎常務、武井研究所長に深謝致します。

(昭和 29 年 10 月 16 日受理)