-3 および Table-4 に示す結果を得た。また Table-3 における実験番号 1, 5 および 9 のガスクロマトグラムを示すと Fig.-4 のとおりである。ここに示した分析条件において $Tr=0.8$, $Tr=4.0$, $Tr=4.8$, $Tr=5.3$, $Tr=5.7$ および $Tr=9.5$ を持つ物質はそれぞれ未反応オレフィン, 主生成物のギ酸エステル, 酢酸エステル, *trans*-3-ノネン-1-オール, *cis*-3-ノネン-1-オールおよび未確認の高沸点成分に相当する, Fig.-4 の A (Table-3, 実験番号 1) では生成物のギ酸エステル, 遊離アルコールおよび高沸点成分の生成が認められ, Fig.-4 の B (Table-3, 実験番号 5) ではほとんど純粹の生成物酢酸エステルのみを生成する。また Fig.-4 の C (Table-3, 実験番号 9) の場合ではギ酸エステル, 酢酸エステル, および遊離アルコールの生成を示している。Table-3 および Table-4 における主生成物の収率は混合物の場合, ギ酸エステル, 酢酸エステルおよび遊離アルコールの総和を示したものである。

これらの結果からみると主生成物の収量大で高沸点残留物の生成が抑制される反応条件はかなり限定されたものとなり, このうちでオレフィン, パラホルムアルデヒ

ド, 無水酢酸のモル比が $1:1.25:0.5\sim0.75$ のとき最も良好な結果が得られ, また 1-オレフィン, 2-オレフィンおよび 3-オレフィンの反応性を比較すると同一条件ではオクテン-1 はオクテン-2 よりかなり反応性が大きく, ヘプテン-3 ではほとんど生成物は得られない。これらオレフィンの種類による反応性の差異はそれぞれの分極の大小に起因するものと考えられる。

本研究を行なうに当たり実験に協力された, 三村武夫, 高田泰範, 松田紘一の諸氏に深謝する。

(日本油化学協会, 日本化学会共催, 油脂討論会 (昭和 40 年 10 月) において講演) (昭和 41 年 3 月 11 日受理)

文 献

- 1) 平井, 佐々木, 松本ら, 油化学, **15**, 210 (1966)
- 2) A.T. Blomquist *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4972 (1957)
- 3) 須賀, 渡辺, 日化, **83**, 1142 (1962)
- 4) N.O. Brace *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4666 (1955)
- 5) A.T. Blomquist *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 78 (1955)
- 6) A.T. Blomquist *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4976 (1957)
- 7) 新井, 有合化, **21**, 349 (1963)

活性白土触媒によるオレイン酸および オレイン酸エチルの重合

御 園 生 晃

東京大学工学部 (文京区本郷 7 丁目 3)

The Polymerization of Oleic Acid and Ethyl Oleate by Activated Clay Catalyst.

Akira MISONO

Faculty of Engineering, The University of Tokyo (Hongō, Bukyō-ku, Tokyo)

Unsaturated acid and its esters can be polymerized by heating and with the use of proper catalysts. It was reported that oleic acid can be dimerized with BF_3 or organoperoxide catalysts. The author found that oleic acid and its esters can be polymerized by the activated clay catalyst. This paper deals with the studies of polymerization of oleic acid and ethyl oleate with the catalyst.

The effects of the amounts of catalyst and the reaction temperature on the yields of dimer and polymer, on the properties and structures of the products were studied. Besides the polymerization, such side reactions as decarboxylation, lactone formation, and isomerization were observed. Hydrogenation, accompanied with the dehydrogenetic dimerization, was also estimated from the formation of saturated acids.

Under the reaction condition of 210°C and 2 hr, about 25 % of dimer and 25 % of polymers were formed from oleic acid with the use of 50 wt % of activated clay to oleic acid. The main dimer was considered to have one double bond in its molecule, but the dimer which contains two double bonds was also formed by the selection of the reaction condition.

1 緒 言

不飽和脂肪酸およびそのエステルは加熱または適当な触媒により二、三量体を主とした重合体を生ずる。特にリノール酸などの高度不飽和脂肪酸およびそのエステルは容易に重合し、従来その研究報告¹⁾も多い。オレイン酸のようなモノエン酸はこれに比して重合しがたく過酸化化物または三フッ化ホウ素²⁾のようなルイス酸触媒を用いることにより初めて二、三量化する。これら脂肪酸重合体、特に二量体はダイマー酸とよばれ、ポリエステル原料、表面活性剤などに供されるが、その構造は原料、反応方法により多様である。著者は活性白土を触媒とした不飽和脂肪酸およびそのエステルの芳香族化合物に対する一連の付加反応を検討中、活性白土が不飽和脂肪酸およびそのエステルを容易に二、三量化しうることを見いだした。本報告はこれらの知見をもとに、活性白土触媒によるオレイン酸またはそのエチルエステルの重合反応につき、反応条件と収量、触媒量、生成重合体構造などの関連につき検討を加えたものである。その結果オレイン酸およびそのエチルエステルは活性白土 (50 wt%) を触媒とし、210°C で 2 hr 加熱することにより 45~55% の重合体を与えうること、またその重合体は三フッ化ホウ素触媒同様、分子中に 1 個の二重結合をもつ二量体を主成分とするが^{2), 3)}、そのほか過酸化化物触媒を用いて得られる二重結合 2 個をもつ二量体と同様の構造のものもあわせて生成することが認められた。また重合反応以外脱水、脱炭酸反応、ラクトン形成および異性化反応も併起することが未反応物留分の検討から確認された。

2 実 験

2.1 原料および触媒調製

オレイン酸およびオレイン酸エチル：オレイン酸は市販品 (Armour 社製、米国) を再留し、195~202°C/3 mmHg の留分 (原料に対して収量 82.4%) を用いた。またエチルエステルは同上オレイン酸を常法によりエステル化して調製した。

活性白土：市販活性白土 (水沢化学株式会社製高温用商品名ガレオン H) を電気炉中で、250°C、2 hr 加熱脱水処理して賦活し使用した。

2.2 操作

温度計、還流冷却器、水銀封かくはん棒を付した 200 ml 三口フラスコに試料オレイン酸 50 g をとり、活性白土を試料に対し 30, 40, 50 および 70 wt% の各割合で加え、加熱温度および加熱時間をそれぞれ 210°C、2 hr と一定にし、油浴上で加熱反応させた。またオレイン酸およびオレイン酸エチルについて試料に対し活性白土 50 wt% を加え、180~240°C の各温度条件で 2 hr 反応を行なわせた。反応終了後反応液を温時吸引口過して活

性白土を除き、これをエステル化してエチルエステルとし減圧分留して未重合分と重合体に分離した。すなわち反応生成物エチルエステルは沸点~183°C/2 mmHg の前留分、183~275°C/2 mmHg の主留分およびそれ以上の残留分に 3 分された。

各反応生成物の特数測定、IR、UV スペクトルの測定などは常法によった。

3 実験結果および考察

3.1 白土量の影響

試料オレイン酸 [ケン化価 205.6 (理論値 198.6)、中和価 204.0 (198.6)、ヨウ素価 88.7 (89.9)] に対し白土量を 30, 40, 50, 70 wt% 使用し 210°C、2 hr 反応させ、反応物のエチルエステルを減圧分留した各留分の収量ならびに各特数を Fig. 1-a, 1-b, 1-c に示す。bp~183°C/2 mmHg 以下の前留分は沸点からオレイン酸の未重合物である。bp 183~275°C/2 mmHg の目的留分は Table 1 に示すように Rast 法による分子量測定結果からもオレイン酸エチル二量体の理論分子量 621.0 に近く、いずれも二量体留分であると推定された。また残留分は三量体を主とする成分である。

Table-1 Properties of main distillation fraction.

Reaction conditions			Main fraction		
Temp. (°C)	Time (hr)	Clay (%)	n_D^{20}	d_4^{20}	Molecular weight
210	2	70	1.4716	0.9224	621.6
210	2	50	1.4675	0.9139	615.1
210	2	40	1.4660	0.9164	565.2
230	2	50	1.4773	0.9239	603.6

オレイン酸に対し活性白土量を増大させた場合、二量体およびそれ以上の重合物の生成量はやや増加する。しかし活性白土量 50% 以上ではほとんど大きな影響を与えない。この反応で注目されることは反応生成物の各留分特に未反応部分と考えられる前留分の特数が使用活性白土量により著しい差を生じ、ケン化価、ヨウ素価ともに白土量の増加とともに低下することである。すなわち、前留分のケン化価は使用白土量 50% では原料オレイン酸に比し 15% 程度も減少しヨウ素価も 1/3 になる。白土量が 50% を越えた場合その変化は顕著でなく、ほぼ一定の平衡値に達す。ヨウ素価の減少はこの留分に原料オレイン酸に含まれる数% のステアリン酸が蓄積されたとしても不当に大きく、このようなヨウ素価、ケン化価の減少は、反応過程でオレイン酸が重合以外の脱炭酸反応、分子内成環のような副反応を激しく起こしていることを示唆する。二量体を主成分とする目的留分についても同様な傾向が認められる。この場合ケン化価の減少は前留分のそれとまったく同様な傾向を示す。しかしこの留分のヨウ素価の減少は前留分のそれに比しやや少な

Fig.-1 The effects of amounts of active clay on the polymerization of oleic acid.

い。二量体の生成が下記 a) のような形式を経るとすれば生成二量体は分子内に 1 個の二重結合を残し、ヨウ素価は 45 を示すことになる。

過酸化物を用いるオレイン酸のラジカル的二量化反応ではこれに反し、一分子内に 2 個の二重結合をもつ二量体の生成が報告されており、本反応での生成二量体が 50~60 のヨウ素価をもつことはルイス酸と考えられる活性白土の使用量の比較的小さい場合脱水素を伴うラジカル的二量化反応をも併起していることを示し b) のような四員環生成は起こったとしてもきわめて少ないと考えられる。

目的留分がかなりの沸点範囲にわたることからも、これらの二量化反応と同時に白土による二重結合の異性化、およびそれに伴う橋かけ位置のさまざまな生成物が形成されることが推定される。三量体以上を含むと考えられる残留分に関しても前記二留分と同様の現象が認められる。しかしケン化価の減少は前二留分よりやや大きく、脂肪酸の脱水、脱酸による不ケン化物の生成が大き

いことを示す。三量体以上の留分のヨウ素価の変化が二量体留分とほとんど同一であることからこれら多量体生成が脱水素を伴うラジカル機構による部分が多いことが推定される (a) 型三量体ではヨウ素価は 30 となる)。

3.2 反応温度の影響

活性白土量をオレイン酸 (ケン化価 206.8, 中和価 205.9, ヨウ素価 91.7) の 50 wt% 添加し反応温度 180, 210, 230°C の各場合につき反応時間 2 hr で反応物を検討した各反応物から白土を別後エチルエステル化し減圧分留した各留分の収量, 特数を Fig.-2-a, 2-b, 2-c に示す。各留分とも反応温度 230°C ではケン化価の減少が著しく、脱炭酸反応を主とする不ケン化物の生成が 230°C 近傍で増大することを示している。重合物の生成は 180°C 以上で大差なく、210, 230°C の条件下ではわずかに二量体の生成比が増す。これは前項で白土量が少ない場合と同様、温和な反応条件下では残存二重結合の多い二量体の生成が優先し、これはさらに同一反応条件下で三量化, 多量化するためであると考えられる。すなわち高温反応では a) のような二量体が多く生成し、これはさらに多量化しにくいいため、二, 三量体比が温度により変化する。各反応条件下の各留分のヨウ素価の変化も以上のことを裏づけている。なお未反応オレイン酸を含む前留分を回収し、再度白土触媒で同様に反応させてもほとんど重合体を生成しない。また前留分収量が反応温度差によらずほとんど一定であることから原料オレイン酸に対する二重結合の減少を伴う副反応がかなり顕著でこれら副反応と重合反応の競合は 180°C の反応

Fig.-2 The effect of temperature on the polymerization of oleic acid.

条件ですでに平衡に達していると考えられる。

3.3 オレイン酸エチルの加熱重合

オレイン酸の重合反応でカルボキシル基の脱水、脱炭酸反応がかなり著しいことを認めたので原料オレイン酸をあらかじめエチルエステルとし、ほかの反応条件は操作 Fig.-3-2 とまったく同様にして、その加熱反応物を検討した (Fig.-3-a, 3-b, 3-c 参照)。各条件下での各留分の特性値の変化はオレイン酸の場合とほぼ同様であるが明らかに各留分ともケン化価の減少が少なく、カルボキシル基の分解が抑制されることを示している。オレイン酸、オレイン酸エチルのいずれの場合もケン化価の減少率が多量体を主とする残留部に著しいことは多量体生成にこの種脱水、脱炭酸反応が関与することを示す。オレイン酸エチルの場合脱炭酸などの反応とともに重合反応もかなり温和になり、180°C では各種副反応、二量化も著しく少ない。180°C で生成される二量体のヨウ素価が高いことは、その生成量の少ないことからしても原料価中に数%含有されているリノール酸エチル同志またはこれとオレイン酸エチルの反応が優先していることにもよると考えられる。なおエチルエステルの場合二量体、三量体以上の生成比がオレイン酸と異なり前者がまず蓄積され次第に反応条件が苛酷になると三量体以上が増加する。

3.4 前留分の検討

前項各実験を通じてオレイン酸、オレイン酸エチルは原料の約 50% が未重合のまま残り、しかもその特性値からして著しい変化を受けている。これら重合反応に伴起する副反応を検討するため、反応温度 210°C、反応時

間 2 hr、白土量 70 wt% で反応させたオレイン酸未反応留分 (オレイン酸エチル相当留分) を分離、その組成を検討した。試料留分はつぎの特性値をもつ。

留出温度 78~183°C/0.5 mmHg (おもに 145°C 付近)、収量 48.0%, ケン化価 179.8, 酸価 6.7, ヨウ素価 20.8。このものを遊離脂肪酸とし、常法により不ケン化物、固体飽和脂肪酸を分離したところ、不ケン化物 8.4%, 固体飽和脂肪酸 9.7% (mp 46°C) を得、残余の液体脂肪酸分はつぎの特数を示した。

ケン化価 209.1, 中和価 183.6, ヨウ素価 21.1,

$[d_4^{20}]$ 0.8946, $[n_D^{20}]$ 1.4530。

このものは IR スペクトルで 10.4 μ 付近の二重結合に帰因する吸収以外 5.6 μ 付近にラクトンのかかなり強い吸収を示す。Benedikt 法⁹⁾ によりこのものを分離したところ 15.0% のラクトンを生じ、このものの IR スペクトルから γ ラクトンであることを確認した。 γ ラクトンの生成はその機構からして白土の接触作用による二重結合の γ 位置への移動とその位置での水酸基の生成を前提すると考えられるが、アセチル価測定、IR スペクトルからは水酸基の存在がほとんど認められず生成機構については不明である。液体脂肪酸分から γ ラクトンさらに分離した残分は当然未反応オレイン酸を主とするものと考えられたが、分析結果は下記のものであった。

ケン化価 202.7, ヨウ素価 18.6, 中和価 198.5,

d_4^{20} 1.4528, 融点 16°C。

元素分析結果: C 76.542, H 12.451, O 11.007 すなわち $C_{18}H_{32}O_2$ 相当の組成をもつ。またピリジンヒドロキシルアミン法によるカルボニル基の定量分析値は 0

Fig.-3 The effects of temperature on the polymerization of ethyl oleate.

であり含有酸素はカルボン酸として含まれることがほぼ確認された。この液体脂肪酸はオレイン酸としては不当にヨウ素価が低く、ステアリン酸はすでに分離済みであり、 C_{18} より炭素数の少ない、または分岐などにより融点の下がった飽和脂肪酸が存在することを示唆する。それゆえ液体脂肪酸分(ラクトン未分離)を臭素付加し、不飽和酸分の臭素付加物が高沸点であることを利用して飽和脂肪酸分を分留分離したところ、83.1%の収量で下記持数をもつ留分を得た。留出温度 $90 \sim 156^\circ\text{C}/0.5 \text{ mmHg}$ (おもに $135 \sim 140^\circ\text{C}$)。

ケン化価 200.6, 中和価 185.0, ヨウ素価 8.7,
 d_4^{20} 0.8747, n_D^{20} 1.4468。

このものにはラクトン 20% 蒸留時加熱によりいくぶん脱臭素がなされて生じた不飽和脂肪酸約 10% を含む。このものの IR スペクトルは少量のこれら含有物の特性吸収以外は $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ の吸収のみでほかの特別な吸収は認められず飽和脂肪酸であることを示唆している。すなわちこれらの実験結果からして、白土を触媒としてオレイン酸を加熱重合させる場合、重合反応以外に不ケン化物, γ ラクトンの生成, 二重結合の異性化, 移動, およびオレイン酸の脱水素を伴う二量化と関連して生成すると考えられる飽和脂肪酸の生成(または分子内環化によるものもあろう)などがほぼ確認された。また生成する飽和脂肪酸が低融点のことから活性白土触媒の反応ではクラッキングによる C_{18} より炭素数の少ない脂肪酸の生成および分岐反応などによる側鎖をもつ脂肪酸の生成が推定された。

4 総 括

オレイン酸またはそのエチルエステルを活性白土の存在で 200°C 前後に加熱すると約 50%が重合する。オレイン酸を原料とし白土 50%, 反応温度 210°C の例によれば未重合物:二量体:三量体以上の生成物の比は $5:3 \sim 2:2 \sim 3$ でその組成比は反応条件差によってもあまり変化しない。生成二量体はおもに 1 分子中に二重結合一つをもつものであるが同時に脱水素反応を伴う二量化により 2 個の二重結合をもつものも生成している。これら重合反応と平行してオレイン酸, オレイン酸エチルは脱炭酸, 二重結合の移動による異性化, ラクトン生成の諸反応を起こすことを確認した。また分岐, 水添などの反応によると考えられる低融点飽和脂肪酸の生成も認められた。

(昭和 41 年 6 月 8 日受理)

文 献

- 1) C.G. Goebel, *Am. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 65 (1947); B. Chowdhury et al., *J. Indian. Chem. Soc.*, **12**, 446 (1935); D. Swern et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **34**, 470 (1953)
- 2) A.V. Topchiev, T.P. Vishnyakova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **71**, 493 (1950); *ibid* **71**, 685 (1950) A.V. Topchiev, T.P. Vishnyakova, *Zh. Obshchch. Khim., mosk*, **21**, 1618 (1951)
- 3) E.N. Frankel et al., *Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 418 (1960)
- 4) Benedikt, *Monatsch.*, **11**, 71 (1890)