報 文

不飽和トリアシルグリセリン薄膜の熱酸化反応 (第4報)
種々の金属板上におけるトリリノレノイルグリセリン薄膜の熱酸化反応

高岡 京・小林 光一・高砂子昌久・多留 康矩

武蔵工業大学化学 (〒158 東京都世田谷区玉堤1-28-1)

Thermal Oxidation of the Thin Film of Unsaturated Triacylglycerols. IV.

Thermal Oxidation of the Thin Film of Trilinolenoylglycerol on Metal Plates

Kyo TAKAOKA, Koichi KOBAYASHI, Masahisa TAKASAGO, and Yasunori TARU

Laboratory of Chemistry, Musashi Institute of Technology

(1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo, 〒158)

The thermal oxidation of the thin film (thickness, $168\ \mu\text{m}$) of trilinolenoylglycerol (TLNG) on metal plate cells (Pt, Fe, Al, Cu and Ni) in air was carried out by thermogravimetric analysis and elementary analysis. The weight of TLNG increased in the temperature range of 50°C to 200°C . Compositions of the weight-increased samples were determined by elemental analysis.

In the case of TLNG on Pt cell, 2 % and 4 % weight-increased samples (at 94°C and 106°C) contained 0.6 and 1.2 radicals of the hydroperoxyl group to 1.0 mol of TLNG, no thermal degradation reaction was observed. The degradation reaction of C-C and C-H bonds in the maximum weight-increased sample (6.1 %) (at 130°C) took place. The oxidation reaction of TLNG and degradation reaction of the oxidative TLNG proceeded simultaneously at over 130°C , corresponding to the maximum weight-increased sample.

In the case of TLNG on the Fe cell, the oxidation reaction of TLNG was accelerated by the Fe metal cell.

In the case of TLNG on the Al cell, change in the composition of TLNG was similar to that of TLNG on the Pt cell.

For TLNG on the Cu cell, the thermal polymerization reaction of TLNG was accelerated by the Cu metal cell.

For TLNG on the Ni cell, the catalytic effect of Ni metal for TLNG was similar to that of the Al metal cell.

1 緒 言

一般に、金属は油脂の酸化を促進する触媒効果を示す。特に、銅、真ちゅうは油脂の酸化に大きく影響を与えることが知られている。また、影響の少ない金属でも軟鉄>ステンレス>アルミニウムの順に酸化触媒効果を示す¹⁾。油脂を金属容器で加熱すると、器壁に沿って酸化重合物が生成し、特に空気、油脂及び金属の3相の接する場所ではこの重合物が多くなると報告されている²⁾。

しかし、油と金属の界面または空気、油及び金属の3相の界面における油の熱酸化変化について詳細な検討はされていない。

以上のモデルとして、空気及び窒素気流中で各種の金属板上の油脂の薄膜を加熱し、油の熱酸化変化を熱重量分析法及び元素分析法で追跡して検討して来た³⁾。

本論文では、金属として白金板 (以後 Pt と略す)、鉄板 (以後 Fe と略す)、アルミニウム板 (以後 Al と略す)、銅板 (以後 Cu と略す) 及びニッケル板 (以後 Ni と略す) を用いて、それらの金属セル板上に広げたトリリノレノイルグリセリン (以後 TLNG と略す) の薄膜

連絡者: 高岡 京

第3報: 油化学, 41, 1185 (1992)

を空気気流中で加熱し、熱酸化増量の測定及びその過程で試料を得て元素分析を行った。これらの結果より、各種金属セルが TLNG 薄膜の熱酸化増量及びそれらの組成変化（炭素、水素及び酸素）に与える影響を調べた。

2 実験方法

2.1 試薬及び測定装置

TLNG は純度 99 % のもの (SIGMA 社製) を使用した。

セル用の金属板は次のものを用いた。すなわち、Fe は [Fe, 99.49 % ; Mn, 0.33 % ; C, 0.15 % ; P, 0.03 %], Al は [Al, 99.50 % ; Fe, 0.35 % ; Cu, 0.05 % ; Mn, 0.05 % ; Ti, 0.03 % ; Si, 0.02 %], Cu は [Cu, 99.90 %] 及び Ni は [Ni, 99.192 % ; Cu, 0.100 % ; Mn, 0.300 % ; Si, 0.200 % ; Mg, 0.100 % ; C, 0.100 % ; S, 0.008 %] の組成のものを 9 mm ϕ の円盤状に切り抜いてアセトン及びエーテルで充分洗浄し、セル板として使用した。

熱重量分析装置は、加熱測定の途中で急速冷却（液体窒素で急冷）して測定試料を取り出せるようにシリカの試料管を付けた高真空熱てんびん（島津製 TB 20 B を改良）を用いた^{3), 4)}。元素分析は CHN コーダー・MT-4 型（柳本製, Pregel-Dumas 法）を用いて炭素（以後 C と略す）と水素（以後 H と略す）の分析を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 Pt, Fe, Al, Cu 及び Ni セル上の TLNG 薄膜の加熱増量の測定

Pt セル上に TLNG 10 mg を均一になるように広げ（膜厚約 168 μ m）、空気気流中（30 mL/min）、20°C から 200°C 付近まで 2°C/min で昇温加熱して熱増量曲線（以後熱増量曲線とする）を得た。同じ測定条件で、Fe, Al, Cu 及び Ni の各セル上の TLNG の熱増量曲線を得て Fig.-1 A, B に示した。

また、同一温度における Pt セル上の TLNG の熱増量とその他の金属セル上のそれとの差と加熱温度との関係（以後熱増量差曲線とする）を得て Fig.-2 に示した。

2.2.2 Pt, Fe, Al, Cu 及び Ni セル上の熱増量 TLNG の元素分析

Pt セルの場合、2.2.1 と同じ方法で測定した熱増量曲線より、増量開始点、増量率 2 %, 4 %, 6.1 % [最高増量点]、2.0 % 及び増量率がゼロになった点の各温度を確認しておき、再び同じ測定条件で TLNG 10 mg を加熱して、先に熱増量曲線で確認した目標温度付近の増量点において加熱炉を急いで外し、試料管を液体窒素で急冷したのち室温に戻し、試料を取り出して元素分析を行った。

元素分析は熱増量 TLNG を正確に 2 mg 測り取り、

Pregel-Dumas 法で C 及び H の分析を行った。酸素（以後 O と略す）は 100 % から C と H の組成 (%) を差し引いた値とした。4 回分析を行い、値の近い 3 分析値を平均して C, H 及び O の分析値とした。

未加熱の TLNG の C, H 及び O の元素分析値を各々 100 に規格化し、各金属セル上の熱増量 TLNG の C, H 及び O の相対元素分析値を計算して TLNG の熱増量率との関係を示した。すなわち、Pt セル上の TLNG を基準とし、Fig.-3 A に Fe セル, Al セル, Fig.-3 B に Cu セル, Ni セル上の TLNG の O の相対元素組成変化と熱増量率との関係を示した。同様に各金属セル上の熱増量 TLNG の C 及び H の相対元素組成変化と熱増量率との関係を Fig.-4 A, B, C, D に示した。また、TLNG を加熱したとき、熱増量が総て酸素とし、それによって生成した TLNG のヒドロペルオキシド（以後 TLNGHPO と略す）が熱分解しないと仮定したとき、生成した TLNGHPO を含む TLNG の O, C 及び H の相対元素組成値と熱増量率との関係を Fig.-3 及び 4 に付記した。

また、各金属セル上の熱増量 TLNG の加熱温度と元素分析値との関係を O は Fig.-5, C 及び H は 6 A, B に示した。

3 結果及び考察

3.1 空気気流中種々の金属セル上の TLNG 薄膜の熱増量曲線とそれらに対する金属セルの影響

Fig.-1 A, B に 5 種の金属セル上の TLNG の熱増量曲線を示した。

熱分析 (TGA, DTA 及び DSC) では標準セルとして Pt セルを使用する。これは試料を加熱するとき Pt が最も影響の少ない金属と考えられているためである。それゆえ、Pt セルを用いたときの TLNG の熱増量は TLNG 薄膜そのものの熱増量とみなすことができる。この Pt セル上の TLNG の熱増量曲線を基準にして、他の各金属セル上の TLNG の熱増量曲線を比較検討した。

増量の開始温度は Fe セル上の TLNG が 50°C、他の金属セルでは 60°C であった。Al セル, Ni セル上では 105°C、Cu セル上では 110°C、Fe セル上では 120°C までの加熱温度においては、各金属セル上の TLNG の熱増量値が Pt セル上の TLNG より大きく、各金属セルの熱酸化促進の効果が見られた。

また、各金属セル上の TLNG の最高増量値の比較では、Pt セル上の TLNG が最も大きかった。熱増量曲線の最高増量値は熱酸化増量と熱分解減量の平衡点を示すと考えられる。それゆえ、各金属セル上の TLNG の最高熱増量値が Pt セル上のそれと比べて小さいということは、生成した TLNGHPO を分解する触媒効果が大いことを意味している。最高増量値から最高増量率を

Fig.-1 Thermogram of TLNG on metal cells under air.

計算し、Ptセル上のTLNGの最高増量率を100に規格化すると、Feセル上では95.9%、Alセル上では93.4%、Cuセル上では75.4%、Niセル上では80.3%を示した。Ptセル上とFeセル上の最高増量値の差は4.1%を示した。この値を基準にすると、各金属セルとPtセルとの差は、Cuセルでは6.0倍(Pt-Cu/Pt-Fe)、Niセルでは4.8倍(Pt-Ni/Pt-Fe)、Alセルでは1.6倍(Pt-Al/Pt-Fe)を示した。これらは、熱増量TLNGの分解促進効果を示している。

3.2 Ptセルを基準としたときの各金属セルの熱増量差曲線と加熱温度との関係

同一温度において、Fe、Al、Cu及びNiの各セル上のTLNGの熱増量とPtセル上のTLNGの熱増量との差をとって、それらの温度との関係をFig.-2に示した。これより、Ptセル上のTLNGの熱増量を基準として、各金属セルのTLNGに及ぼす影響と加熱温度との関係を検討した。

Fig.-2の熱増量差曲線を、TLNGの熱酸化増量初期の第1増量領域(50~100°C)、最高増量付近の第2増量領域(100~150°C)、熱分解が大きくなる第3増量領域(150~210°C)に分けて検討した。

第1増量領域では、各金属セルは酸化増量促進効果を示した。前半の50~80°C間でFeセルの増量差値が最も大きくCu>Ni>Alの順であるが、後半の80~100°C間ではCu>Fe>Ni=Alの順であった。Feセルでは各金

Fig.-2 Subtracted value of increased weight of TLNG on metal cells under air.

属セル中最も低温から増量を促進し始め、80°CまではTLNGに対する酸化増量促進効果が最も大きい。85°C付近よりCuセルの効果が最も大きくなった。Niセルは70°CまではCuセルと同じ効果を示すが、それ以上の温度ではAlセルの示す効果に近くなってくる。

第2増量領域では各金属セルの効果が大きく変化した。Ptセルを基準にして考えると、熱増量差値が正の値を示すのは、金属セルがPtセルよりも酸化増量を促進する効果を持っていることを示している。また、同様に熱増量差値が負の値を示すことは、その金属セルがPtセル以上の分解促進作用を示すことを意味している。それゆえ、熱増量差値がゼロを示す温度は、Ptセルと各金属セルの増量、減量の促進効果の逆転する温度に相当する。すなわち、Niセル(105°C)<Cuセル(110°C)<Alセル(113°C)<Feセル(122°C)の順で、Niセルが最も低温から効果を示し、次いでCuセル、Alセルの順で、Feセルが最も高い温度を示した。

また一方、Fig.-2において、熱増量差値が負で値が大きいほど分解反応の促進効果が大きいことを示している。その順序はCu>Ni>Al>Feの順であった。

第3増量領域は、熱増量TLNGの分解反応が最も激しくなる温度領域である。熱増量差値の負の値は150°C~180°C間ではNi>Fe>Cu=Alであるが、180°C~210°C間ではFe>Ni>Cu=Alであった。熱増量TLNGの分解促進効果はNiが大きい、180°C以上の温度になるとFeが大きい効果を示した。

第1,2,3増量領域を通じてNiセルは熱増量TLNGの分解促進効果を示した。Cuセルは100°C以下では酸化増量促進効果を示すが、130°C付近では分解促進効果が非常に大きくなる。Feセルは150°C付近までは金属セ

Fig.-3 Relation between the rate of increased weight and the rate of increased oxygen of oxidized TLNG on metal cells by TGA.

ル中最も熱増量促進効果が大きい、180℃を越えると分解促進効果が非常に大きくなった。

3.3 各種金属セル上の熱増量 TLNG の組成変化

各金属セル上の熱増量 TLNG の O, C 及び H の相対元素組成の変化とその熱増量率との関係のうち、O を Fig.-3 A, B に、C 及び H を Fig.-4 A, B, C 及び D に示した。また、増量が総て酸素としたときの増量に対応した TLNGHPO を含む TLNG の相対元素組成値 (O, C 及び H) とその熱増量率との関係を Fig.-3 及び 4 に付記して比較検討した。

3.3.1 Ptセル上の熱増量 TLNG 薄膜の組成変化

Fig.-3 及び 4 に 2 %, 4 %, 6.1 % (最高増量率), 2 % (190℃) 及び 0 % (210℃) の増量率と試料の相対元素分析値 (O, C 及び H) との関係を示した。

2 % 増量 TLNG (94℃) 及び 4 % 増量 TLNG (106℃) はともに無色透明の液体で、その相対元素組成値は、増量に対応した TLNGHPO を含む TLNG の相対元素組成値 (以後未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と略す) とほぼ一致するので、生成した TLNGHPO は分解していないと考えられる。2 % 増量及び 4 % 増量 TLNG において、TLNG 1 mol に対する生成ヒドロペルオキシル基 (以後 HPO 基と略す) は前者では 0.6 基、後者では 1.2 基であった。

6.1 % 最高増量 TLNG (130℃) は無色透明粘体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG との比較では、O は 1.24 倍を示し酸化反応が進んでいる。C では 0.96 倍、H では 0.98 倍を示し、少し C の減少を示したが大差はみられなかった。C-C 結合などの熱分解が起

Fig.-4 Relation between the rate of increased weight and elemental analysis of oxidized TLNG on metal cells by TGA.

こり始めていることを示している。

2 % 増量 TLNG (190℃) は黄褐色透明のゲルであった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG との比較では、O は 1.8 倍と大きくなり、酸化が進んでいることを示した。C とは H は 0.88 倍、0.89 倍とほぼ同じ割合で減少した。

増量率がゼロになった TLNG (210℃) は褐色のゲルであった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG との比較では、O は 2.2 倍を示し、酸化反応が激しくなっている。また、C は 0.86 倍、H は 0.82 倍で脱水素反応が起こっているものと考えられる。

2.0 及び 4.0 % 増量 TLNG では、増量相当の酸素が反応して TLNGHPO となっているが、6.1 % になると酸化が促進されると共に分解反応も起こっていると考えられる。分解反応は昇温と共に大きくなった。210℃では脱水素反応が起こっている。

3・3・2 Fe セル上の熱増量 TLNG 薄膜の組成変化

Fig.-3 A, 4 A, C に Fe セル上の TLNG の熱増量率 2 %, 4 %, 5.85 % (最高増量率), 4 % (152℃), 2 % (180℃) 及び 0 % (190℃) の各試料の O, C 及び H の相対元素組成と増量率の関係を示した。

2 % 増量 TLNG (90℃) は透明の液体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG との比較では、O は 1.08 倍、C は 0.99 倍、H は 0.98 倍を示し、熱分解はほとんど起こっていないと考えられる。O の分析値の計算値より、HPO 基/TLNG は 0.7 基に相当する。

4 % 増量 TLNG (103℃) は透明の液体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG との比較では、O は 1.13 倍、C は 0.98 倍、H は 0.98 倍を示した。酸素が少し増え始めている。

5.9 % 増量 TLNG (125℃) (最高増量率) は透明の液体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O は 1.17 倍、C では 0.98 倍、H でも 0.98 倍を示した。それゆえ、酸化反応が進んでいるが、C と H が同じ割合で変化しているので脱水素及び脱炭素反応は起こっていないと考えられる。

4 % 増量 TLNG (152℃) は透明のゲルであった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O は 1.49 倍、C では 0.92 倍、H でも 0.91 倍を示し、酸化反応及び分解反応が起こっていると考えられる。

2 % 増量 TLNG (180℃) は透明のゲルであった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O は 1.75 倍、C では 0.89 倍、H では 0.89 倍を示した。

増量ゼロの TLNG (190℃) では褐色の固体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O は 2.22 倍、C では 0.85 倍、H では 0.82 倍を示した。分解反応、脱水素反応が激しくなっていることを示している。

2.0 % 増量 TLNG は増量に相当する酸素と反応して未分解 TLNGHPO 含有 TLNG となっているが、4.0 % 増量 TLNG では他の金属セル上の TLNG と比べると既に O が少し大きくなっており、酸化促進効果が大い。この傾向は昇温と共に大きくなり、同一増量率の他の金属セル上の TLNG と比べて最も大きかった。また、190℃では脱水素反応が激しくなっている。

3・3・3 Al セル上の熱増量 TLNG 薄膜の組成変化

Fig.-3 A, 4 A, C に、Al セル上の TLNG の O, C 及び H の相対元素分析値と増量率との関係を示した。

2 % 増量 TLNG (90℃) は透明の液体であった。この試料の元素組成は未分解 TLNGHPO 含有 TLNG の相対元素組成値とはほぼ一致した。熱分解反応はまったく起こっていないと考えられる。HPO 基/TLNG は 0.5 基を示した。

4 % 増量 TLNG (104℃) は透明の液体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O は 1.10 倍、C は 0.98 倍、H は 0.98 倍を示し少し酸化反応が進んでいる。

5.7 % の TLNG (125℃) (最高増量率) は透明の粘体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O は 1.28 倍、C は 0.95 倍、H は 0.97 倍を示し、酸化反応が進んでいる。

4 % 増量 TLNG (150℃) は透明の粘体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O は 1.42 倍、C では 0.93 倍、H では 0.93 倍を示した。

2 % 増量 TLNG (180℃) は褐色の固体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O は 1.76 倍、C では 0.89 倍、H では 0.89 倍であった。

増量率ゼロの TLNG (206℃) は褐色の固体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O は 2.06 倍、C では 0.87 倍、H では 0.85 倍を示した。酸化反応が激しくなると同時に脱水素反応も起こっていることを示している。

2.0 % 増量 TLNG では増量に対応した TLNGHPO が生成しているが、4.0 % では酸化分解が少し始まっている。5.7 % 増量 TLNG ではかなり分解反応が起こっているが、このときの温度は 125℃と高く、温度の影響が大きいと考えられる。4.0 % (150℃), 2.0 % (182℃) では C が H に比べて小さく、脱炭素反応が少し起こっていると考えられる。

3・3・4 Cu セル上の熱増量 TLNG 薄膜の組成変化

Fig.-3 B, 4 B, D に Cu セル上の TLNG の O, C 及び H の相対元素分析値と増量率との関係を示した。

0.5 % 増量 TLNG (72℃) は透明の液体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O は 1.08 倍、C では 1.00 倍、H では 1.00 倍で、ほとんど分解反

応は起こっていない。O の分析値からの計算より、HPO 基/TLNG は 0.3 基生成したことに相当する。

2.5 % 増量 TLNG (91℃) は透明の液体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると O, C 及び H の分析値はほとんど同じ値を得た。HPO 基/TLNG は 0.6 基であった。

4.6 % 増量 TLNG (109℃) (最高増量率) は黄色の粘体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O は 1.22 倍、C では 0.97 倍、H では 0.97 倍を示した。

4.0 % 増量 TLNG (121℃) は褐色の粘体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O では 1.27 倍、C では 0.95 倍、H では 0.96 倍を示した。

2.0 % 増量 TLNG (182℃) は褐色の固体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O では 1.60 倍、C では 0.91 倍、H では 0.91 倍を示した。酸化反応が激しくなっており、外観も大きく変化している。

増量率ゼロ TLNG (205℃) は褐色の固定であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O では 1.97 倍、C では 0.88 倍、H では 0.87 倍を示した。

0.5 及び 2.5 % 増量 TLNG はほとんど分解を起こしていない TLNGHPO を含んでいる。しかし、109℃の 4.6 % 増量 TLNG では酸化反応及び分解反応が起こっており、この温度以上では、他の金属セルと比較して O の組成値が小さくなっており、同時に C と H の減少がほぼ同程度でよく脱炭素反応、脱水素反応の傾向は見られない。また、他の金属セル上の TLNG 変化と比べると、Cu セル上の試料の外観は変化が大きく、増量曲線のピークが最も小さい。それゆえ、HPO 基またはバルオキシル基の O-O 結合の分解及びそれに伴う重合反応が起こっていることを示唆している。反応が昇温と共に激しくなり、Cu セルは熱重合反応を促進しているのではないかと考えられる。

3・3・5 Ni セル上の熱増量 TLNG 薄膜の組成変化

Fig.-3 B, 4 B, D に熱増量 TLNG の元素組成と増量率との関係を示した。

2 % 増量 TLNG (90℃) は透明の液体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG の元素組成の計算値とほぼ一致した。HPO 基/TLNG は 0.6 基であった。熱分解反応はまだ起こっていないと考えられる。

4 % 熱増量 TLNG (105℃) は透明の液体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O では 1.06 倍、C では 0.99 倍、H では 0.99 倍で、ほとんど同じ値を示した。

4.9 % 増量 TLNG (122℃) は透明の粘体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O では 1.26 倍、C では 0.96 倍、H では 0.98 倍を示し、酸化反応が促進されている。

4 % 増量 TLNG (140℃) は黄色のゲルであった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O では 1.37 倍、C では 0.93 倍、H では 0.97 倍を示した。酸化分解反応が起こっている。

2 % 増量 TLNG (178℃) は褐色のゲルであった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O では 1.63 倍、C では 0.90 倍、H では 0.94 倍であった。

増量率ゼロの TLNG (205℃) は暗褐色の固体であった。未分解 TLNGHPO 含有 TLNG と比較すると、O では 2.06 倍、C では 0.87 倍、H では 0.85 倍を示した。

2 及び 4 % 増量 TLNG は増量に相当する酸素が TLNG と反応して TLNGHPO となり、その分解反応はほとんど起こっていない。増量曲線のピークにあたる 122℃の 4.9 % 増量 TLNG では分解反応が起こっている。これ以上の温度では、昇温と共に分解が激しくなった。140℃、178℃では C が小さくなるので脱炭素反応が起こっており、205℃では H が小さくなるので脱水素反応が起こっているものと考えられる。

3・4 各種金属セル上の熱増量 TLNG 薄膜の元素組成の変化と加熱温度との関係

各金属セル上の TLNG の加熱温度と加熱の途中で得た試料の元素分析値との関係を、O については Fig.-5 に、C については Fig.-6 A に、H については Fig.-6 B に示した。

Fig.-5 の試料温度と O の含有率について検討した。

Fig.-5 Relation between the analytical value of oxygen and temperature of oxidized TLNG on metal cells.

Fig.-6 Relation between the analytical value of carbon and hydrogen and temperature of oxidized TLNG on metal cells.

各金属セル上で加熱した TLNG の 2.0 % 増量の試料は、元素分析の結果より、増量に相当する酸素が反応して生成した TLNGHPO を含んだ TLNG であった。その温度は、Pt セルの場合 94℃、Fe セルでは 90℃、Al セルでは 90℃、Cu セルでは 91℃ (2.5 % 増量温度)、Ni セルでは 90℃を示した。この温度ではいずれの金属セルの場合でも増量 (Fig-1, 2) は酸素によるもので、生成した TLNGHPO は分解していなかった。Fig.-2 の 90~94℃における増量は $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pt} = \text{Al}$ の順で、上記の酸素の反応した量に相当した。

4.0 % 増量の試料では Pt セル (106℃)、Ni セル (105℃) 上の試料の元素分析値は、増量に相当する酸素が反応した TLNGHPO を含んだ TLNG に一致するが、Fe セル (103℃)、Al セル (104℃)、Cu セル (109℃、4.6 % 増量) では、金属セルの触媒効果によりさらに酸化が進んでいる。

それゆえ、この 5 種の金属セル上の TLNG の酸化増量過程では、100℃付近までは酸素と反応して TLNGHPO となり、分解しないで TLNG に溶解していると考えられる。しかし、103~106℃では、Pt セル及び Ni セル上の加熱 TLNG は未分解 TLNGHPO 含有 TLNG であるが、Fe セル、Al セル及び Cu セルでは酸化分解反応が始まっている。

125℃付近までは、Ni セル上の 4 % 増量 TLNG を除くと、すべて Pt セル上の TLNG より O の含有率が大きく、Fe セル、Cu セルは酸化促進効果を示している。しかし、125℃より高い温度になると Cu 及び Ni セルの O の含有率は Pt セルの場合より小さくなり、HPO 基またはペルオキシ基を分解促進する効果を示していると

考えられる。Al セルでは、180℃までは Pt セル上の TLNG の O の含有率とほぼ同じであるが、205℃では小さくなった。Fe セルでは Pt セルとほぼ同じか、少し大きい値を示したが、190℃では大きくなっている。

Fig.-6 の TLNG の加熱温度と C, H の含有率について、Pt セル上の加熱 TLNG を基準にして検討した。

C 及び H の元素分析値は 125℃付近までは、いずれの金属セル上の TLNG も大きな変化はなく、TLNGHPO の生成反応に関した変化と考えられる。

125℃より高い温度においては、Cu セル上の加熱 TLNG は、C の含有率が大きく、H では Pt セルの場合とほぼ同じ結果を示し、脱炭素反応や脱水素反応はあまり起こっていないようである。それゆえ、Cu セル上の TLNG は主に熱重合反応が起こっているものと考えられる。

これに対し、Fe セル上の加熱 TLNG では、C の変化は Pt セル上の TLNG とほぼ同じであるが、H では小さくなっており、脱水素反応が起こっていると考えられる。Ni セル、Al セル上の TLNG の C と H の変化は Pt セルのそれと類似した結果を示した。

4 結 論

Pt, Fe, Al, Cu, 及び Ni の各セル板上の TLNG 薄膜を、空気気流中 (30 mL/min) 定速昇温加熱 (2℃/min) して、TLNG の酸化増量に及ぼす金属セルの影響を調べた。

1) 室温から 100℃の温度範囲では、各金属セル上の TLNG は増量 (2 % 増量) に相当する酸素と反応して TLNGHPO を生成し、分解しないで TLNG に溶解し

ている。

2) 103~109℃の4%増量の加熱 TLNG のうち, Pt セル, Ni セル上の加熱 TLNG は増量に相当する酸素と反応して TLNGHPO を含んだ TLNG となっているが, Fe セル, Al セル及び Cu セル上の TLNG はさらに酸化分解反応が進んでいる。

3) 125℃以上の温度では酸化分解反応が進み, さらに脱炭素反応, 脱水素反応も起こっていると考えられる。

4) Pt セル, Al セル及び Ni セル上の TLNG は 125℃以上の温度では類似の変化をしているが, 酸化分解の促進効果は Ni セルが大きかった。

5) Fe セル上の TLNG は 125℃以上では酸化分解反応と同時に脱水素反応も起こっている。

6) Cu セル上の TLNG は 125℃以上では酸化分解反応と共に熱重合反応が起こっていると考えられる。

この研究の一部に対し種々ご討論を戴いた故外山修之先生に深謝申し上げます。この研究の一部は第12回油化学討論会・研究発表会(1973); 第14回油化学討論会・研究発表会(1975)で発表した。

[平成4年(1992年)9月24日受理]

文 献

- 1) 熊沢 恒, 油化学, **9**, 324 (1960); 太田静行, 油化学, **12**, 436 (1963); 湯木悦二, 油化学, **16**, 449 (1967)
- 2) S.W. Arenson, E.G. Heyl, Oil & Soap, **21**, 60 (1944)
- 3) 高岡 京, 高砂子昌久, 小林光一, 多留康矩, 西山秀作, 油化学, **41**, 397 (1992); **41**, 636 (1992); 高岡京, 高砂子昌久, 小林光一, 多留康矩, 油化学, **41**, 1185 (1992)
- 4) K. Takaoka, K. Kobayashi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1447 (1986)