報 文

不飽和トリアシルグリセリン薄膜の熱酸化反応 (第6報)

減圧熱重量分析法によるトリオレオイルグリセリンの熱酸化反応の検討

高岡 京・高砂子昌久・小林 光一・多留 康矩

武蔵工業大学化学教室 (〒158 東京都世田谷区玉堤 1-28-1)

Thermal Oxidation of Thin Film of Unsaturated Triacylglycerols. IV.

Study of Thermal Oxidative Polymerization of Trioileoylglycerol by Vacuum Thermal Gravimetric Analysis

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

Laboratory of chemistry, Musashi Institute of Technology

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

The thermal oxidative polymerization and degradation of thin films of trioileoylglycerol (TOG) under an air were investigated by vacuum thermogravimetric analysis (VTGA) using dynamic thermal programs.

The following results were obtained :

- 1) The logarithmic initial rate of the thermal oxidative polymerization of TOG was in proportion to the reciprocal of the absolute temperature of the reaction. From Arrhenius plots, apparent activation energies were 29 and 9 kcal/mol at 80°C to 130°C and 140°C to 230°C, respectively.
- 2) The composition of the thermal oxidative polymer of TOG was determined from a curve of the rate of weight loss from 270°C to 450°C.
- 3) The relationship between logarithmic initial rate of thermal oxidative degradation and reciprocal of the reaction temperature of TOG could be expressed as an expression of proportion.

1 緒 言

油脂の薄膜の酸化に関する研究のなかでは、“いためもの”における油脂の劣化や酸化油の毒性に関するものなど¹⁾がみられ、多くの知見が得られている。しかし、これらの研究では油脂薄膜厚と酸化反応との関係は十分に検討されていない。一方、油脂の耐熱性や品質管理などに熱てんびん、DSCの併用による微量熱分析が行われ、詳細な検討がなされている²⁾。

著者らは不飽和油脂の表面層の熱酸化反応を検討するため、そのモデルとして不飽和トリアシルグリセリン薄膜を用い、その熱酸化反応を微量熱重量分析法及び元素分析法で検討してきた³⁾。これらの研究では、試料量が微量であるため、分析法が限られてくる。また、再現性の良い測定結果を得るためには中間処理操作をなるべく

さけ、連続で分析できる必要がある。減圧熱重量分析法は、最適の減圧度と昇温速度の選択により微量のアシルグリセリンや脂肪酸の混合物の分離分析に適した方法である⁴⁾。それゆえ、油脂薄膜を微量熱重量分析法で加熱処理し、そのまま連続で分析できる減圧熱重量分析法の適用を考えた。この方法により油脂薄膜の熱変化を動的に再現性よく追跡することができるようになった。

以上のことより、微量熱重量分析法で熱酸化したトリリノレオイルグリセリン薄膜を連続で減圧熱重量分析することにより熱酸化重合及び熱酸化分解の測定を行い、その過程を検討して報告した⁵⁾。

今回は微量熱重量分析-減圧熱重量分析の方法を用いてトリオレオイルグリセリン薄膜の熱酸化反応を検討した。

2 実験及び結果

2・1 試 料

連絡者：高岡 京

前報：第5報，油化学，42，217（1993）

トリオレオイルグリセリン（以下 TOG と略す）は純度 99 % のもの（SIGMA 社製）を使用した。

2.2 装置及び実験方法

熱てんびんは TG-20 B（島津製）を減圧熱てんびんに改良したものを用いた⁵⁾。

白金セル板（9.0 mm ϕ ）に TOG を均一になるように広げ、カセットメータを用いてセル板が水平となるように調節しながら取り付けた。試料の膜厚はそれの体積（比重と重量から計算）をセル板の表面積で除して得た。TOG 薄膜を微量熱重量分析法（以後 TGA と略す）で熱処理し、そのまま連続で減圧熱重量分析法（以後 VTGA と略す）により減量曲線及び減量速度曲線を得て、熱酸化重合物及び熱酸化分解物の測定を行った。

例えば、TGA より、空气中（30 mL/min）、TOG 5.0 mg（膜厚約 85 μ m）を 180°C に加熱し、2 min 後に加熱炉を急いで外し、試料部を液体窒素で急冷したのち室温に戻した。同時に熱てんびんの内部を 10^{-4} Torr とし、安定させた後室温から 500°C まで 5°C/min の昇温速度で加熱して減量曲線及び減量速度曲線を得て Fig.-1 A に示した。同様の方法で、TOG 5.0 mg を 180°C で、それぞれ 4 min、6 min 及び 8 min 定温加熱し、試料を急冷後室温に戻して、それぞれを VTGA により分析して減量曲線及び減量速度曲線を得た。結果を Fig.-1, B, C 及び D に示した。

Fig.-1 Vacuum thermal gravimetric analysis of heating TOG under air.

2.3 TOG の熱酸化重合物の測定

加熱した TOG には、TOG、酸化 TOG、熱酸化重合物及び熱分解物（一部は TGA で加熱中に気化）が含まれる。TOG と酸化 TOG の留出終了温度は、減量曲線及び減量速度曲線において減量速度が小さくなる 270°C ~ 280°C と考えられる。この留出終了温度はトリステアロイルグリセリン⁴⁾、トリリノレオイルグリセリン⁵⁾及びトリリシノレオイルグリセリンの測定結果とほぼ一致した。それゆえ、この温度以下のものを TOG 及び酸化 TOG、以上のものを熱酸化重合物とした。

TOG 5.0 mg を次の条件で定温加熱し、それを VTGA で分析して得た減量曲線及び減量速度曲線より熱酸化重合物を測定した。

定温加熱条件は、加熱温度が 80°C ~ 230°C の範囲で、加熱時間を 1 min ~ 120 min として行った。すなわち、80°C ~ 120°C の範囲では加熱温度を 10°C ごとにとり、加熱時間を 2 min ~ 120 min、130°C では 2 min ~ 40 min、140°C では 2 min ~ 35 min、150°C では 2 min ~ 30 min、160°C では 2 min ~ 20 min、170°C では 2 min ~ 15 min、180°C 以上の温度では 2 min ~ 10 min の範囲とし、その加熱時間の範囲で 4 ~ 6 点の時間を選んで加熱処理した。これらの減量曲線より TOG の熱酸化重合物の重量 %（以後 wt % と略す）を測定した。これらより、加熱温度をパラメーターとして、熱酸化重合物の wt % と加熱時間との関係を Fig.-2 A 及び B に示し

Fig.-2 Relationship between heating time and thermal polymerized products of TOG under air.

Fig.-3 Arrhenius plot of thermal polymerization of TOG under air.

た。また、これより得た TOG の熱酸化重合物の反応速度定数の対数値と絶対温度の逆数との関係をFig.-3 に示した。

2.4 VTGA の減量速度曲線による TOG の熱酸化重合物の検討

加熱温度 100℃、(加熱時間 60 min, 90 min 及び, 120 min) (以下同様)、140℃ (5 min, 10 min, 20 min), 180℃ (2 min, 4 min, 6 min) 及び 220℃ (1 min, 2 min, 3 min) の条件で加熱した TOG の減量速度曲線の 240℃~420℃間の部分を Fig.-4 に示した。

2.5 TOG の定温加熱による熱酸化分解物の測定

定温加熱時の減量と VTGA より得た減量曲線における 190℃以下の減量を合わせて、TOG の定温加熱における熱分解物とした。すなわち、TOG の VTGA の減量曲線では、190℃以下の温度領域で減量がみられない。それゆえ、加熱 TOG の減量曲線で 190℃以下でみられる減量は、加熱時に生成した熱酸化分解物の一部が気化しないで残留したものと考えた。

加熱温度をパラメーターとして TOG の熱酸化分解物の wt % と加熱時間との関係を Fig.-5 に示した。さらに、熱酸化分解反応速度定数の対数値と絶対温度の逆数とより得た Arrhenius plot を Fig.-6 に示した。

3 考 察

3.1 空気気流中 TOG 薄膜の定温加熱酸化により生じた熱酸化重合物及び熱酸化分解物

Condition of Vacuum TGA: Vacuum 10^{-4} Torr, Heating rate $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Fig.-4 Vacuum thermogravimetry of heated TOG under air.

Fig.-5 Relationship between heating time and thermal degradative products of TOG under air.

3・1・1 TOG 薄膜の定温加熱による熱酸化重合物と加熱温度との関係

Fig.-1, A, B, C 及び D に, TOG の 85 μm の薄膜を空気中 (30 mL/min) 180°C で 2 min~8 min 加熱したときの VTGA による減量曲線及び減量速度曲線を示した。240°C 付近に TOG の留出を示すピークがあり, 熱酸化重合物の留出は 270°C または 280°C 付近より 400°C の広い範囲で見られた。

2 min 加熱 TOG (A) の減量速度曲線では, 熱酸化重合物は少ないが 280°C~400°C の広い温度範囲で留出している。

4 min 加熱 TOG (B) では 250~260°C にかけて小ピークが生じている。TOG と同じ条件で VTGA を行ったトリリシノレオイルグリセリンの減量速度曲線は, 260°C 付近にピークがあり, 280°C で留出が完了した。それゆえ, 250°C~260°C の小ピークは TOG の酸化により生じたヒドロキシ TOG 類ではないかと考えられる。熱酸化重合物は 2 min 加熱試料よりも多くなりピークも 310°C にみられた。

6 min 加熱 TOG (C) 及び 8 min 加熱 TOG (D) では TOG の留出ピークの裾が広がりヒドロキシ TOG 類と考えられるピークはすそに含まれている。TOG の熱酸化物の生成が多くなっていることを示している。280°C 付近より留出する熱酸化重合物も増加しており, 減量速度曲線の主ピークも少し高温側に移動し, 酸化及び熱酸化重合物の進んだ生成物の存在が示唆された。

Fig.-2 A 及び B に, 加熱温度をパラメーターとして, TOG の熱酸化重合物の wt % と加熱時間との関係を示した。2 A には加熱時間が 2 h まで測定してあるが, 加熱温度が高くなると短時間で熱酸化反応が進むので, 2 B では 420 s 以下の短時間加熱のときの測定結果を拡大して示した。

加熱温度が 80°C~100°C, 加熱時間が 20 min~120 min では, 生成した熱酸化重合物の wt % と加熱時間は直線の関係を示した。同様に, 加熱温度が 110°C では 1 min~90 min, 120°C では 1 min~60 min, 130°C では 1 min~30 min, 140°C では 1 min~25 min, 150°C では 1 min~15 min, 160°C 及び 170°C では 1 min~10 min, 180°C では 1 min~8 min, 190°C 及び 200°C では 1 min~5 min, 210°C~230°C では 1 min~3 min それぞれ加熱したとき生成した熱酸化重合物の wt % と加熱時間はそれぞれ直線関係を示した。

100°C で加熱したときの反応速度定数 (4.3×10^{-4} wt %/s) を基準にすると, 110°C では 2 倍, 120°C では 9 倍であるが, 130°C では 23 倍と急増した。140°C では 30 倍, 160°C では 51 倍, 180°C では 70 倍, 200°C では 93 倍, 220°C では 133 倍を示し, TOG の薄膜の空気気流中の熱酸化重合反応は加熱温度に大きく影響を受けることを示

している。

100°C~230°C の定温加熱温度の範囲における熱酸化重合反応速度定数の対数と定温加熱の絶対温度の逆数との関係を Fig.-3 に示した。80°C から 130°C の温度領域における TOG の熱酸化重合反応の見かけの活性化エネルギーは 29 kcal/mol を, また 140°C から 230°C 間の見かけの活性化エネルギーは 9 kcal/mol を示した。見かけの活性化エネルギーが 29 kcal/mol を示す反応は, 定温加熱温度が 80°C~100°C では 360 min, 110°C では 90 min, 120°C では 60 min, 130°C では 30 min の反応であり, 熱酸化重合反応の見かけの活性化エネルギーと考えられる。b) しかし, 加熱温度が 140°C~230°C の範囲では, 加熱時間が 140°C で 1 min~25 min, 150°C で 1 min~15 min, また 160°C 以上の温度では 1 min~10 min の反応で熱酸化重合の初期反応に相当している。それゆえ, 見掛けの活性化エネルギーが 9 kcal/mol と小さい値を示しているのは, 熱酸化反応の見掛けの活性化エネルギーに相当し⁶⁾, 熱酸化についでほぼ同時に熱重合反応を起こしているものと考えられる。

3・1・2 TOG の熱酸化重合物

Fig.-4 A, B, C 及び D に, 加熱温度 100°C (加熱時間 60 min, 90 min 及び 120 min 以下同様), 140°C (5 min, 10 min, 20 min), 180°C (2 min, 4 min, 6 min) 及び 220°C (1 min, 2 min, 3 min) で熱酸化処理した TOG の減量速度曲線の 240°C~420°C の範囲を示した。A, B, C 及び D の減量速度曲線群はいずれも異なった変化に示しており, 加熱温度が高くなるにつれて反応が複雑になっていることを示している。

100°C で熱酸化した TOG の減量速度曲線群 (Fig.-5 A) では 4 ピーク (280°C, 300°C, 320°C 及び 340°C) がみられた。各ピークは TOG の熱酸化重合物に相当する。加熱時間 60 min のときは 280°C に主ピークが, 310°C に小ピークがあり, 比較的簡単な曲線を示した。しかし, 90 min, 120 min 加熱試料では 300°C にピークが現れて大きくなり, 280°C のピークはショルダーとなった。この 310°C のピークが主生成物となっている。VTGA の減量速度曲線では, 分子量が大きくなり, また極性基が増加するほど高温で留出する。それゆえ, 280°C 留出物がダイマーに, 300°C 留出物がその酸化物に相当するのではないかと考えられる。

140°C で熱酸化した TOG の減量速度曲線群 (B) では, 280°C, 300°C, 330°C 及び 350°C にピーク及びショルダーがみられた。5 min 加熱では, 100°C, 120 min 加熱試料の熱重合物とほぼ同じ曲線を示したが, 20 min 加熱でもほぼおなじ形の曲線となり, 熱重合物の量は増加しているが, ほぼ同じ熱重合物が生成しているものと考えられる。

180°C で熱酸化した TOG の減量速度曲線群 (C) では

(A) 及び (B) の曲線群よりも複雑になり、また加熱時間によってピークの形状が大きく変化している。2 min 加熱では 300℃ に主ピークがあるが、4 min では 310℃、6 min では 320℃ に主ピークが移動し、生成量も多くなった。このピークは (A) 及び (B) でみられる 300℃ のピークの TOG のダイマー酸化物よりも更に酸化が進んだダイマーではないかと考えられる。また、380℃ に小ピークが生じており、これがトリマーに相当するのではないかと考えられるが今後の検討課題である。

220℃ で熱酸化した TOG の減量速度曲線群 (D) では、1 min から 3 min の加熱時間で減量速度曲線が大きく変化しており、熱酸化重合反応の激しさを示している。すなわち、1 min では 300℃ をピークとする単純な曲線であるが、2 min では主ピークに 310℃、340℃、370℃ に小ピークを示す曲線となっている。3 min では主ピークが 330℃ にあり、300℃、370℃ 及び 390℃ に小ピークを示す曲線となった。

以上の結果を概略すると、100℃ 及び 140℃ では、まず 280℃ にピークをもつ生成物が生じるが、時間とともに 300℃ にピークをしめす生成物が主生成物となっている。しかし、加熱温度が 180℃ 及び 220℃ と高くなると 320℃ 及び 330℃ で留出する成分が主生成物となった。また 370℃～380℃ により分子量の大きい成分の留出がみられた。

3.2 TOG の定温加熱による熱酸化分解

Fig.-5 に定温加熱 (100℃～230℃) による TOG の熱酸化分解物の wt % と加熱時間 (120 s～720 s) との関

Fig.-6 Arrhenius plot of thermal degradation of TOG under air.

係を示した。

すなわち、TOG を 120℃ で 2 min～10 min、130～150℃ で 2 min～8 min、160～180℃ で 2 min～6 min、190～210℃ で 2 min～4 min、220℃ で 1 min～3 min 及び 230℃ で 1 min～2 min 加熱酸化したときの熱酸化分解物の wt % と加熱時間とは直線関係を示した。また、100℃ 及び 110℃ では 2 min～60 min (Fig.-5 では 12 min 以下を示した。) 加熱したとき、熱酸化分解物の wt % と加熱時間も直線関係を示した。

これらの熱酸化分解速度定数の対数と定温加熱の絶対温度の逆数との関係を Fig.-6 に示した。130℃ を境として 2 本の直線で表される。Fig.-3 の熱酸化重合反応における Arrhenius plot においても 130℃ を境にして 2 本の直線で表されるので熱酸化分解反応と熱重合反応がともにこの温度付近で反応機構が変わることを意味しているがその詳細はわからない。

熱酸化分解反応の見かけの活性化エネルギー値は、100℃ から 130℃ では 75 kcal/mol、130℃ から 220℃ 間では 17 kcal/mol を示した。高温側の熱分解反応は反応開始初期の値であり、見かけの活性化エネルギーが小さいのは酸化による分解が中心になっているためと考えられる。

4 結 論

TOG の薄膜 (85 μm) を TGA で空気気流中 (30 mL/min)、80℃ から 230℃ まで 10℃ の間隔の各温度で 1 min～120 min それぞれ加熱し、各試料を急冷して連続で VTGA (10⁻⁴ Torr) により減量曲線及び減量速度曲線を得て熱酸化重合物及び熱酸化分解物を測定した。

1) 反応の初期における熱酸化重合物量 (wt %) と加熱温度は直線関係を示した。加熱温度が高くなると熱酸化重合速度は急増し、100℃ のときの速度を基準にすると、140℃ では 30 倍、180℃ では 70 倍、220℃ では 133 倍を示した。これらの Arrhenius plot より見かけの活性化エネルギーは加熱温度が 80℃～130℃ では 29 kcal/mol、140℃～230℃ では 9 kcal/mol を示した。

2) VTGA による減量速度曲線より TOG の熱酸化重合物の組成を検討した。加熱温度が 100℃ 及び 140℃ では重合物の減量速度曲線は類似するが、180℃、220℃ では大きく変化した。

3) 反応の初期における熱酸化分解物量 (wt %) と加熱温度は直線関係を示した。これらの Arrhenius plot において 130℃ に折点がみられ、熱酸化重合反応との関連がみられた。

この研究の一部に対し、御討論を戴いた故外山修之先生に深謝申し上げます。また、この研究の一部は日本化学会第 37 春季年会 (1978) にて発表した。

[平成 4 年 (1992 年) 9 月 21 日受理]

文 献

- 1) たとえば, 太田静行, 妻鹿絢子, 渋谷輝子, 油化学, 15, 533 (1966); 太田静行, ニューフードインダストリー, 12, 8 (1970); R. Usuki, H. Fukui, M. Kaneda, *Fette Seifen Anstrichm.*, 81, 494 (1980)
 - 2) たとえば, M. Mikula, A. Khayat, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62, 1694 (1985); 牛草寿昭, 丸山武紀, 新谷 勲, 松本太郎, 油化学, 36, 332, 584, 857 (1987); 37, 514, 742 (1988); 38, 147 (1989); 牛草寿昭, 丸山武紀, 新谷 勲, 油化学, 41, 1125 (1992)
 - 3) 高岡 京, 高砂子昌久, 小林光一, 多留康矩, 油化学, 41, 397, 636, 1185 (1992); 42, 36 (1993); 高岡京, 高砂子昌久, 小林光一, 多留康矩, 太田静行, 油化学; 42, 217 (1993)
 - 4) 高岡 京, 高砂子昌久, 小林光一, 多留康矩, 油化学, 41, 1144 (1992)
 - 5) K. Takaoka, K. Kobayashi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 1447 (1986)
 - 6) 小川芳郎著“有機化合物の酸化と還元” 南江堂 (1963) p. 23; 神谷住男著“有機酸化反応” 技報堂 (1973) p. 34; 日本化学会編“化学便覧, 基礎編Ⅱ” 丸善 (1975) p. 1118
-