塗料原料とする魚油塩素化物の製造に関する研究—X.

 γ 線照射による塩素化物の融点の変化

鈴木 康 策

(1961 年 2 月 14 日受理)

PREPARATION OF A COATING MATERIAL BY
CHLORINATION OF FISH OIL—X.
CHANGE IN MELTING POINT OF A CHLORINATION PRODUCT
CAUSED BY IRRADIATION WITH γ RAY

Kosaku Suzuki*

A chlorination product of shark oil dissolved in carbontetrachloride with or without addition of benzoyl peroxide was subjected to irradiation with γ ray by 3.3×10^7 r in a sealed glass tube in order to obtain a product improved in the stability against heat.

The irradiation proved, however, to have little effect on the melting point. The melting point of the product was raised to some extent only when the air in the sealed tube had been replaced by nitrogen before the irradiation, irrespective as to whether benzoyl peroxide had or had not been added to the sample.

CHARLESBY^{1),2)}が放射線照射によるポリステレンの架橋反応を認め、耐熱性が向上することを発表している。高分子化合物に対する放射線の作用がいろいろ研究されてきた。同氏³⁾はさらに、たとえ不飽和化合物でもその有する二重結合が分子の中央に位する場合には不飽和炭化水素化合物が達し得る架橋率は飽和炭化水素の架橋率とほとんど変わらないことを明らかにした。また放射線重合においては照射により生成したラジカルが反応を開始するが、桜田⁴⁾によれば放射線がラジカルを生成する能力は物質の不飽和度にはあまり関係しないといわれる。ポリ塩化ビニールは放射線照射により、架橋結合されることによつて、耐熱性を向上する代表的な物質である⁵⁾が、魚油塩素化物は炭素の長鎖に塩素を結合している点、ポリ塩化ビニールと構造上の類似点を持つている。魚油塩素化物に対する放射線照射の研究は報告されていないが、以上の諸点から見て、魚油塩素化物も放射線の照射によつて多少とも重合または架橋による融点の上昇を呈するのではないかと期待された。そこで耐熱性の向上を目的として γ 線の照射を行なつてみたが、結果はあまり期待にそわなかつた。

実験および結果

Table 1 に示すサメ油 8.0g を四塩化炭素 24cc に溶解し、これに過酸化ベンゾイルを加えることなく、あるいは 0.5g 加えて、それぞれ 50°C あるいは 60°C に加温しながら塩素通気によつて塩素化を行なえば、第 7 報⁵⁾に述べたように、それぞれ 54~55°C、あるいは 76~77°C の融点を有する魚油塩素化物を得る。Table 2 の実験において、この 2 種類

Table 1. A brief remark on the shark oil used in preparing the present sample.

Acid value	Iodine value	Sap. value
2.0	126.7	162.0

* 東京水産大学沼津実習場 (Numazu Fish. Lab., Tokyo Univ. Fish., Numazu, Shizuoka Pref. Japan).

Table 2. Melting point of chlorinated shark oil after irradiation with γ ray.

No.	Mixtures exposed to the irradiation				Melting point of the product
	Sample I	Carbon-tetra-chloride	Benzoyl peroxide	Sealed together with	
1	0.3 g	1.5 cc	0 g	air	> 50°C
2	"	"	0.05	"	52~54°C
3	"	"	0	nitrogen	62~64
4	"	"	0.05	"	"
Sample II					
5	0.3 g	1.5 cc	0 g	air	68~70°C
6	"	"	"	nitrogen	80~82

Sample I……a plain chlorination product. mp. 54~55°C.

Sample II……a chlorination product added with benzoyl peroxide. mp. 76~77°C.

の内容物を時計皿上に移して、加熱蒸発し、薄膜状に得られた魚油塩素化物を掻き取り、定温加熱1分後、倍率200倍の顕微鏡で熔融の有無を観察し、また、その融点を測定した。結果をTable 2に示したが、No. 1, 2のように空気の接触下に照射を受けるとかえって融点が低下する。しかし、過酸化ベンゾイルの添加によって低下の程度が減殺されることも判明した。空気を窒素で置換しておけばNo. 3, 4のように、融点は若干(8°C)上昇した。ただし、融点上昇についての過酸化ベンゾイル添加の効果は見られなかった。No. 5, 6の実験においては照射に当たり、特に過酸化ベンゾイルを加えなかったが、その試料IIはサメ油に過酸化ベンゾイルを加えて塩素化してつくられたものである。サメ油8gに対する過酸化ベンゾイルの使用量は0.5g⁶⁾であるが、塩素化生成物の収量は魚油の200%以上に達するから、1.6g以上の塩素化物に対して過酸化ベンゾイルが0.05gの割合となり、Table 2のNo. 2(またはNo. 4)に比べれば、過酸化ベンゾイルの割合がはなはだ少ない計算になる。それでもNo. 6のように、No. 4のものに比べれば、融点のはるかに高いものが得られる。ゆえに、過酸化ベンゾイルは γ 線照射のとき使用するよりも、魚油の塩素化のときに使用するほうが、生成物の融点上昇のためには有効である。しかし、 γ 線照射は魚油塩素化物の融点を上昇せしめる手段としては、あまり有効とは認めがたい。照射線量が $3.3 \times 10^7 r$ に達しても生成物の融点上昇がわずかに数度に過ぎないからである。

考 察

物質に対する放射線照射の効果は一般に分子の主鎖の切断、架橋反応、側鎖の分解などが相伴なつて起り、そのいずれが主となるかによつて機械的、熱的性質の向上または劣化をもたらすものとされている⁷⁾。空気中の酸素は一般に劣化のほうに作用する。本実験において照射による魚油塩素化物の融点上昇効果はあまり著しくはないことが判明したが、同時にまたこれは照射線量が不足であつたためであるとは考えられない。すなわち、高分子化合物の放射線重合は桜田⁴⁾によれば、 $10^6 r$ 単位の線量が必要であるというが、本実験は $3.3 \times 10^7 r$ の照射を行なっている。魚油塩素化物には γ 線による反応性があまりないのであろう。炭素長鎖

に塩素原子を結合しているといつても、ポリ塩化ビニールは $\left(-CH_2-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}- \right)_n$ の構造を有し、塩素の結合が規則的であるが、魚油塩素化物における塩素の結合は不規則であると考えられ、かつまた分子構造のなかには、 $\left(-CH_2-\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}- \right)$ や、 $\left(-CH_2-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}- \right)$ のような結合様式も含まれている可能性がある。前者はポリ

の塩素化物を使用した。すなわち、前者を試料Iとし、後者を試料IIとした。これらの試料をTable 2に示すような四塩化炭素溶液とし、過酸化ベンゾイルをさらに添加したりあるいは添加することなく、内径0.8cm、長さ10cmのガラス管に封入した。ただし、ガラス管内の空気をそのままにして、あるいは空気を窒素で置換したのちに溶封した。その区別はTable 2に示したとおりである。これらの封管を線量率12万r/時の場所に静置し、Co-60の γ 線を照射し、照射線量が $3.3 \times 10^7 r$ に達したとき照射を中止し、各封管

塩化ビニリデンの単位構造で、後者はポリビニールアルコールの単位構造であり、両者ともに放射線照射により崩壊するような種類の分子構造として知られている⁵⁾。その他魚油塩素化物はグリセリンと炭素鎖とから成るエステル結合をも持つていて、不規則な雑多な構造から構成されているため、 γ 線照射による重合の行なわれる割合が低く、総括的に見たとき、著しい融点上昇が起らないのであると考えられる。

要 約

魚油塩素化物を四塩化炭素溶液として、 γ 線を線量 $3.3 \times 10^7 \text{ r}$ だけ照射したが、空気との接触下に照射された試料については塩素化物の融点はかえつて降下し、窒素中で照射したときは照射したときは数度の融点上昇が認められた。照射に当たり、過酸化ベンゾイルを添用したが、融点上昇に対する効果は認められなかった。

γ 線照射によつて魚油塩素化物の融点を著しく上昇することはむずかしいようである。

本研究に対し御指導をいただいた本学岡田教授、ならびに照射実験を担当していただいた本学平野敏行氏に御礼申し上げます。

文 献

- 1) CHARLESBY, A.: Proc. Roy. Soc., A 215, 187 (1952).
- 2) ———: J. Polym. Sci., 11, 513 (1953).
- 3) ———: Radiation Research, 2, 96 (1955).
- 4) 桜田一郎: 化学と工業, 11, 955 (1958).
- 5) 篠原健一: ———, 11, 684 (1958).
- 6) 鈴木康策: 本誌, 26, 508 (1960).
- 7) 田畑米穂・但馬義夫: 繊維誌, 16, 66 (1960).