

9 植物性油脂の水素添加と酸化重合

科学教育センター 安積典子

はじめに

油脂は人間の生活に欠かせない天然物である。食物、燃料、塗料、化粧品や薬品など、その用途は多岐に渡っている。学校教育においては、小中学校では理科や家庭科において、脂肪の栄養としての特質、消化の仕組み、構造についての基本的な知識等を学ぶ。高等学校の化学では、飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の違いなど、さまざまな油脂の種類や性質について分子構造と関連させて学ぶ。さらに工業原料としての油脂の用途や、加工法についても学ぶ。

高級脂肪酸3分子がグリセリン1分子にエステル結合したものを脂肪と言う。脂肪酸には、炭素鎖の中に不飽和結合がない飽和脂肪酸と、1つ以上の不飽和結合を有する不飽和脂肪酸がある。図1の分子構造からわかるように、飽和脂肪酸の炭素鎖はそれぞれ回転が自由で直線状に伸ばせるが、不飽和脂肪酸では炭素炭素二重結合の部位で固定され、折れ曲がる。この構造の違いにより、不飽和脂肪酸は飽和脂肪酸のように分子間が密に接触することが難しいため、飽和脂肪酸より融点が高くなる。生物は色々な脂肪酸を体内で合成することにより、その生存環境に適応している。例えば魚油は牛や豚などの油に比べて不飽和脂肪酸の割合が高いため、冷たい水の中でも流動性を失いにくい。

脂肪の中にどれくらいの $C=C$ 二重結合が存在しているかを表す値、脂肪 100 g に添加されるヨウ素の量 (g) を数値で表したものがヨウ素価である。ヨウ素は容易に $C=C$ 二重結合に付加反応するので、試料と

ヨウ素を混合し、消費された量を調べれば、どれだけの二重結合が試料油脂中に存在するかおおよそ調べることができる。ヨウ素価の測定には、ウィイス法、ハヌス法などの酸化還元滴定法が従来より用いられてきた(5)。しかし時間がかかり、技術的にも難しいため、近年は FTIR やラマンによる分光学的な測定法が主流になってきている。

主な植物油のヨウ素価を表1に示した。ヨウ素価 130 以上の油は乾性油と呼ばれ、空気中の活性酸素により $C=C$ 二重結合が酸化され、変質や重合を起こしやすい。その反面重合によって表面に乾燥被膜を形成するため、塗料や絵具、インキなどに利用される。ヨウ素価が 100 以下の油を不乾性油と呼ぶ。空気酸化によって変質しにくいいため、整髪料、潤滑油、高級な石鹸に用いられる。常温で固体のものは、滑沢剤やロウソクなどに利用される。液体状の触媒を用いて $C=C$ 二重結合に水素を添加させれば、融点の低い硬化油を人工的に合成できる。

表1 植物油のヨウ素価

不乾性油 (ヨウ素価 100 以下)

ヤシ油 15 ~ 25

パーム油 30 ~ 40

ひまし油 80 ~ 90

半乾性油 (ヨウ素価 100~130)

菜種油 100 ~ 120

大豆油 115 ~ 140

乾性油 (ヨウ素価 130 以上)

桐油 140 ~ 180

亜麻仁油 160 ~ 190

(天然物のため、産地や品種によりばらつきが大きい。公益財団法人日本油脂検査協会(1)、カネダ株式会社(2)、山桂産業(3)、ミヨシ油脂(4)の公開資料を参考とした)

硬化油はマーガリンやワックスなどに利用されている。

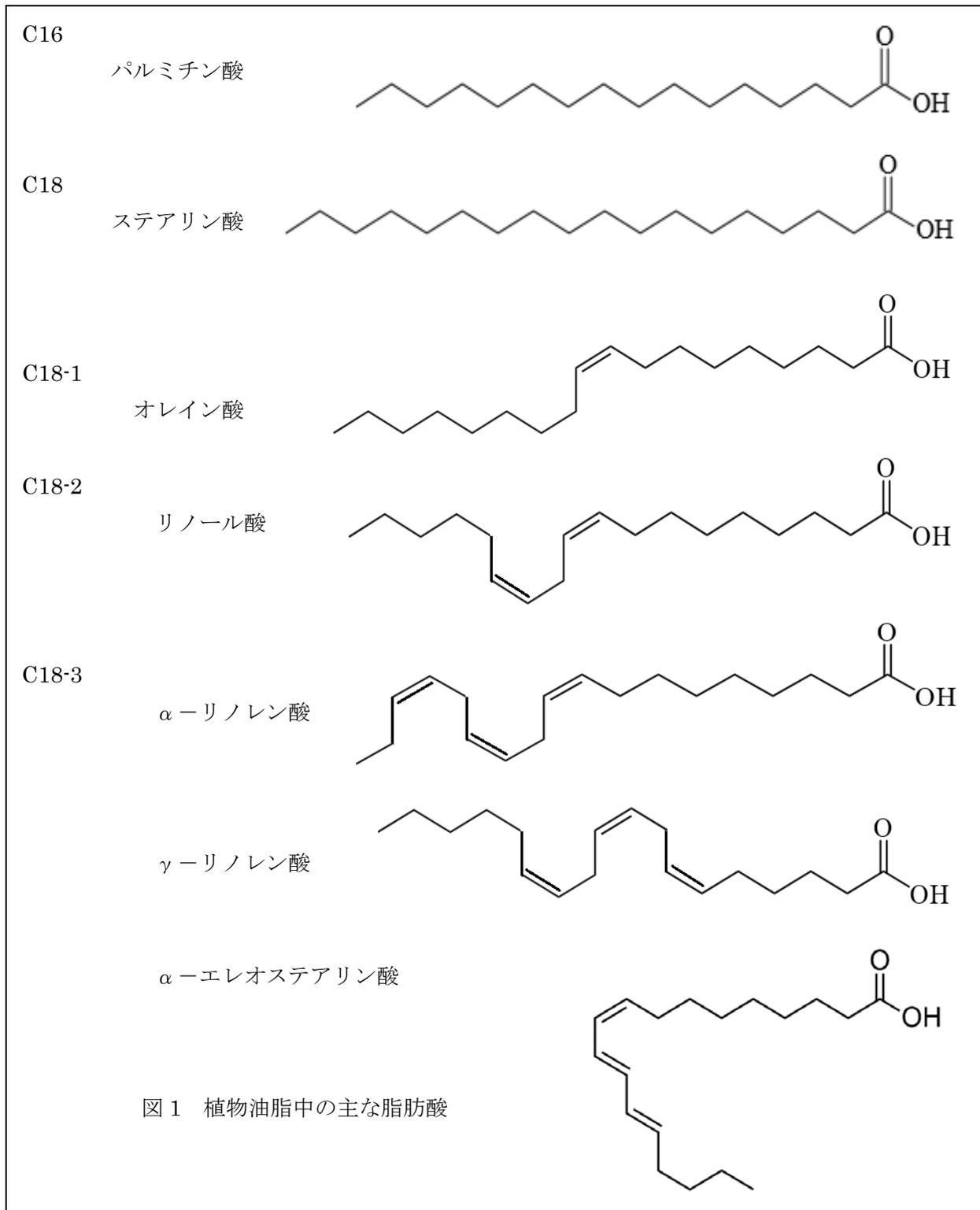


図1 植物油脂中の主な脂肪酸

1. 植物性油脂の水素化

油脂の工業的な加工として、植物油脂の C=C 二重結合に水素を添加して、マーガリンを合成する例が高校の教科書で紹介されている。水素化反応には、ラネーニッケルやパラジウムと言った金属触媒が必要である。反応の操作自体は簡単で、触媒を用いれば中学校、高校の実験室でも容易に油脂を硬化できる。一方、反応後の重金属触媒の処理が面倒で、放置すれば発火する危険性もある。井上らは、中学校、高等学校で安全に取り扱うことができるキチン担持パラジウム触媒を作成し、ニ

トロベンゼンを還元してアニリンを合成する実験(6)や、植物油脂の硬化実験(7)を学校現場向けに考案している。今回の研修で用いるのはそれとは別に、電気通信大学の牧が開発し、公開特許として大学 TLO キャンパスクリエイトが販売している高分子担持場パラジウム触媒である※。高分子にパラジウムを担持した触媒が、多孔性高分子の小さな袋に入っており、実験後の回収や保管が簡単である。

表 2 菜種サラダ油の脂肪酸組成 (重量%)

(平成 24 年度に日本で販売された JAS 規格品質上げ調査 公益社団法人日本油脂検査協会 (1) 公開資料より)

パルミチン酸 (C16)	3.8~4.3
パルミトレイン酸 (C16-1)	0.2
ステアリン酸 (C18)	1.7~2.2
オレイン酸 (C18-1)	59.9~64.6
リノール酸 (C18-2)	17.7~21.5
リノレン酸 (C18-3)	8.6~10.2
他	

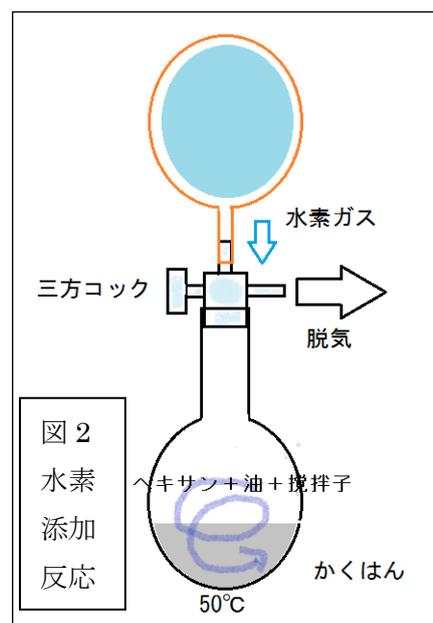
■ 実験 1 硬化油の作成と反応の進行度の測定

準備物

菜種油 (表 2) 溶媒 (ヘキサンなど) パラジウム触媒 水素ガス
 ゴム風船 三方コック付ナスフラスコ 水道アスピレータ 水冷トラップ
 スターラー 温浴 攪拌子 スタンド

操作

1. ナスフラスコに、植物油 3ml、ヘキサン 10ml、攪拌子、触媒を入れる。
2. 三方コックにアスピレータと水素ガスを充填した風船をつなぐ。(図 2)
3. ナスフラスコの内部をアスピレータで脱気したのち、水素ガス雰囲気にする。
4. 攪拌子を回転させながら 50℃ の湯浴で反応させる。
5. 1 時間後、フラスコから攪拌子と触媒を取り出し、少量のヘキサンで洗う。そのヘキサンをフラスコに戻し、中身を温かいうちにガラスフィルターでろ過する (ごく少量の触媒が残留しているため)
6. ろ過物をアスピレーターで吸引し、ヘキサンを除く。



ヘキサンは水冷トラップで回収する。

7. ヘキサンを取り除いた後の油を冷却し、硬化を確認する。反応の進行具合を NMR で測定する。あらかじめヨウ素価が分かっている原料油と極度硬化ナタネ油の NMR スペクトルデータと比較して、硬化油のヨウ素価を概算する。

■ 実験 2 水素添加量の測定 (ガスビュレット)

準備物

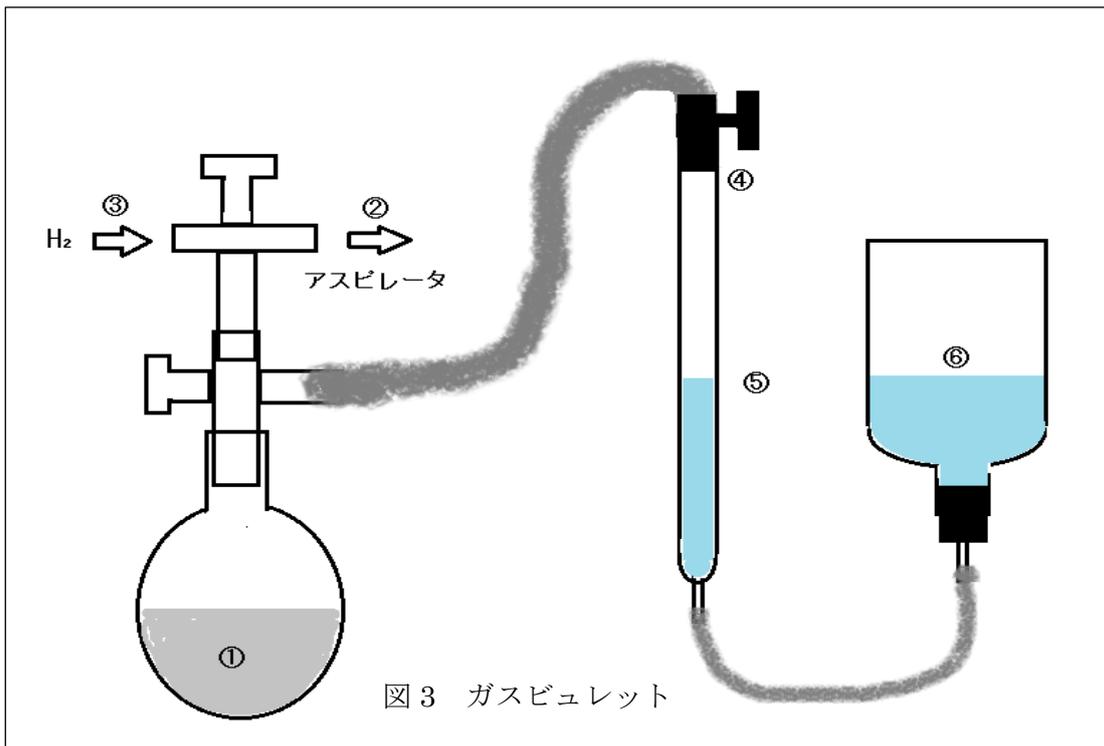
植物油 (菜種油など) 溶媒 (ヘキサンなど) パラジウム触媒 水素ガス
ゴム風船 三方コック付ナスフラスコ 水道アスピレータ 水冷トラップ
スターラー 攪拌子 スタンド ガスビュレット

操作

1. ナスフラスコに、植物油 3ml を入れ、質量を測定する。ヘキサン 10ml、攪拌子、触媒を入れる。
2. フラスコをガスビュレット装置につなぐ (図 3)。
3. アスピレータで装置を脱気し、水素コックを開ける。数回同じ操作を繰り返し、装置内に水素を充填する。(表 3)
4. 攪拌子を回転させながら室温で反応させる。スターラーのモーターの熱などで、フラスコ内の温度が上がらないように装置を工夫する。
5. 10 分ごとにガスビュレットのメモリを読み、ヘキサンの蒸気圧 (13~20.7kPa(15.8~20°C)(8)) を補正して、反応した水素の量を計算する。
6. 1 時間後、フラスコから攪拌子と触媒を取り出し、少量のヘキサンで洗う。そのヘキサンをフラスコに戻し、グラスフィルターでろ過する (ごく少量の触媒が残留しているため)
7. ろ過物をアスピレーターで吸引し、ヘキサンを除く。ヘキサンは水冷トラップで回収する。
8. 常温、1 気圧下の反応であるため実験 1 に比べて反応は遅く、1 時間程度の反応時間では硬化の確認には至らない。しかし測定した水素の吸収量から、反応率を計算できる。時間があれば併せて NMR も測定し、結果を比較する。

表 3 ガスビュレットの操作

- ①に試料と攪拌子を入れる。
- ②より装置内を脱気する。⑤の液面が④まで上がったなら、黒いコックを閉める。
- ③より水素を入れる。
- 脱気と水素の吹込みを数回繰り返す。
- ④を開け、①の攪拌を開始し、⑤と⑥の液面の高さを等しくして最初の目盛を読み取る。
- ①の温度を室温に保ちつつ、一定時間ごとに目盛を読み取る。読み取る時は、⑤と⑥の高さを等しくすること。



注意：水素ガスを用いる実験は、爆発が起こらないよう十分な注意が必要である。火気を近づけないことは言うまでもないが、火花などを不用意に飛ばさないよう気を付けたい。また同時に、ヘキサンが引火性の有機溶媒であることも忘れてはいけない。

2. 植物油の酸化重合

桐油や亜麻仁油など、ヨウ素価 130 以上のを乾性油と言う。乾性油は、空气中に放置すると酸素と反応してラジカル重合反応が進行し、乾燥固化する。乾燥した油が防水性の丈夫な被膜となるため、油絵の具、塗料、インキ等に用いられている。またかつては和傘や雨合羽などの防水紙（桐油紙）、レインコートやテーブルクロスなどの撥水布も作られていた。乾性油の酸化は徐々に進行する。速度は温度に依存し、また日光にさらしても進行が速くなる。油の塗り方にもよるが、乾燥が最も速い桐油でも常温下で乾燥に 1 日以上を要する。桐油が、よりヨウ素価の高い亜麻仁油よりも乾燥しやすいのは、3 個の共役二重結合を持つエレオステアリン酸を 80% も含有するためと考えられる (10)。

ここで行う実験 3 では、桐油にアゾ系ラジカル反応開始剤を添加し、10 分程度で桐油の硬化被膜を生成させる（一般的には亜鉛、鉛、コバルトなどの重金属の脂肪酸塩を、乾燥促進剤（ドライヤー）として塗料や油絵具に用いる）。アゾ系ラジカル反応開始剤は、熱や光によりアゾ基が分解してフリーラジカルを発生する。実験 4 では桐油を紙や布に塗って、ものづく

表 4 桐油の脂肪酸組成比
(重量%) (9)

α-エレオステアリン酸	80
リノレン酸	3
リノール酸	4
オレイン酸	8
ステアリン酸	1

りを行う。ホットプレートで加熱すると1時間程度で乾燥するが、室温で放置する場合は数日を要する。アイディアを活かして、文化祭などに利用できれば楽しい。

■ 実験3 重合開始剤を用いた迅速な酸化硬化膜生成

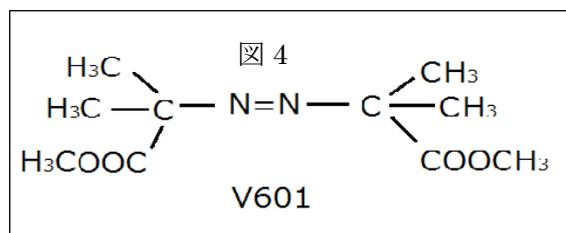
準備物

桐油、重合開始剤 (V601、図4)、小型酸素スプレー缶、小型窒素スプレー缶
スクリー管 20ml3本、駒込ピペット 2ml、パスツールピペット、
鍋 (沸騰水蒸気加熱のため)

この実験は、「化学と教育」2013年6月号308pの論文「キリ油を用いた乾性油の迅速な硬化実験」(東京理科大学 河野貴弘、井上正之)に紹介されている方法(10)を元を実施します。

操作

1. 3本のスクリー管にそれぞれ、駒込ピペットで桐油を3滴(70mg相当)ずつ入れる。飽和V601-酢酸エチル溶液をパスツールピペット1滴ずつ加える。
2. 1番めのスクリー管に酸素、2番めのスクリー管に窒素をスプレー缶から吹き込み、それぞれに蓋をする(酸素雰囲気と窒素雰囲気)。3番めのスクリー管には、気体を吹き込むことなく蓋をする(空気雰囲気)。
3. 各スクリー管を、蓋をしたまま、鍋を用いて沸騰水蒸気中で10分加熱する。
4. 加熱終了後、各サンプル管を流水で冷却し、内部の油の様子を観察する。



■ 実験4 桐油の硬化を利用した防水紙、撥水布づくり

準備物

桐油、ヘキサン、さまざまな布や紙
キムワイプ、ハサミ、金網、アルミホイル、ホットプレート

操作

1. アルミホイルの上に紙や布を置き、キムワイプに浸み込ませた桐油を表裏に塗る。均一に、厚塗りしないのがコツ。
2. ホットプレートの上に金網を置き、温度を80°C前後に調節して、1.を並べる。
3. 徐々に油の硬化と乾燥が始まる。様子を見て裏返し、1時間ほど放置する。
4. 好みの形に切り抜いて完成。水をかけて、防水性、撥水性を確認する。

注意：桐油に含まれるエレオステアリン酸には毒性があるので、食べないこと。加熱中は目を離さないこと。桐油や亜麻仁油が付着した布を積み上げて長時間放置すると、高温になり自然発火する場合がある（11）。未乾燥の油が付着した布や紙を捨てる時は水をかけ、空気を遮断して捨てること。桐油は酸化が速く、密栓した状態で冷蔵庫保存しても、開封後は徐々に瓶の中で固まる。瓶の中を窒素雰囲気にするか、早めに使い切ること。

謝辞

実験プランを作成するに当たり、電気通信大学量子物質工学科の牧昌次郎先生、大学院修士2回生の小林義尚さん、東京理科大学理学部化学科の井上正之先生、大学院修士2回生の河野貴弘さんに多くの貴重なご助言を頂きました。心より感謝申し上げます。

参考文献・書籍・ウェブサイト 等

- 1) 公益財団法人日本油脂検査協会ウェブサイトより 統計・調査資料のページ
<http://www.oil-kensa.or.jp/statistics/statistics.html>
- 2) 株式会社山桂産業ウェブサイトより 「脂肪酸組成とヨウ素価の分析例」
<http://www.yamakei.jp/shibousansosei.html>
- 3) 株式会社カナダウェブサイトより 「油脂ごとの脂肪酸組成表」
http://food.oil.kaneda.co.jp/contents/market/food_oil/soseiyou.html
- 4) ミヨシ油脂株式会社ウェブサイトより 「脂肪酸、グリセリン、工業油脂その他カタログ」
http://www.miyoshi-yushi.co.jp/_userdata/yuka/yushi.pdf
- 5) 『基礎食品学実験書 第2版』 中村カオル、滝田聖親、渡部俊弘 三共出版 (2002) p. 160
- 6) 「キッチンに担持したパラジウム触媒を用いるニトロベンゼンの接触水素還元」
伊藤優一、井上正之 「化学と教育」58巻第10号 p. 486 (2010)
- 7) 阿比留大輔、井上正之 「化学と教育」、投稿中
- 8) 化学物質安全情報研究会編 (1999) 化学物質安全性データブック (改訂増補版),
オーム社
- 9) 『新版 脂肪酸化学』 稲葉恵一、平野二郎編 幸書房 (1990) p. 5
- 10) 「キリ油を用いた乾性油の迅速な硬化実験」 河野貴弘、井上正之 「化学と教育」
61巻6月号 p. 308 (2013)
- 11) 独立行政法人国民生活センターのページより 「木材塗料の使用後の自然発火に注意！」
<http://www.kokusen.go.jp/news/toryou.html>

※株式会社キャンパスクリエイト 開放特許「高分子シート担持型パラジウム水素化触媒」
電気通信大学 量子物質工学科 牧昌次郎
http://www.open-innovation-portal.com/open/uploads/paradium_.pdf