

無水マレイン酸との反応による鯨油の高粘度化

岩田在博*, 小川友樹*², 吉田幸治*³, 藤永篤史*³

Viscosity Improving of Whale Oil Reacted with Maleic Anhydride
Arihiro Iwata, Tomoki Ogawa, Kouji Yoshida and Atsushi Fujinaga

Whale oil obtained from factories of marine products is known as a drying oil, which contains polyunsaturated fatty acids, such as EPA and DHA. Viscosity of whale oil was improved by the reaction with maleic anhydride. The reaction mechanism of whale oil and maleic anhydride was estimated by calculation methods of quantum chemistry. The result showed that ene adduction type reaction was occurred. It is expected that maleinized whale oil is used as a biodegradability paint coating materials.

1. 緒言

乾性油は光、熱、酸素によって硬化（乾燥）する油脂で、その性質を利用し塗料原料として応用されている¹⁾。さらに乾性油の乾燥性を向上させる目的として無水マレイン酸との反応によるマレイン化油が製造され、水性塗料として応用されている。DHA（ドコサヘキサエン酸）を豊富に含む烏賊油のマレイン化反応が報告されており²⁾、油脂単独で用いた場合の特有の悪臭、乾燥後の黄化等の欠点を改善できるとされている。このマレイン化反応は原料油脂の構造により Diels-Alder 反応やエン付加反応が進行すると報告されている³⁾。

鯨油は、EPA（エイコサペンタエン酸）や DHA などの高度不飽和脂肪酸を含む（図 1）。ハクジラ類のアカボウクジラの皮油からは高度不飽和脂肪酸が検出されず、またツチクジラやゴンドウクジラの皮油、さらに 0℃で分画した油脂の高度不飽和脂肪酸も含有率が低い。一般的にハクジラ類の鯨油は不乾性油に分類される。一方、ヒゲクジラ類由来の鯨油はハクジラ類に比べて高度不飽和脂肪酸が高く、鯨種によって乾性油または半乾性油に分類される。

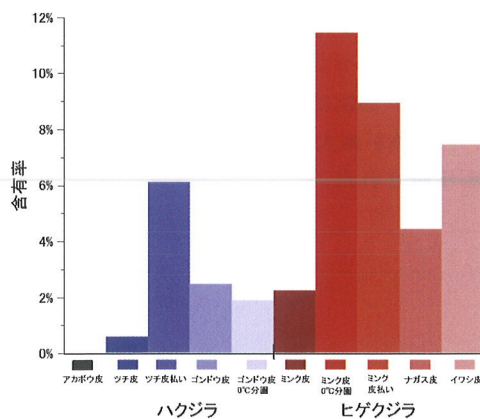


図 1 鯨油の高度不飽和脂肪酸含有率

ヒゲクジラ由来の鯨油は、光や酸素、ラジカル開始剤等によって硬化し、生分解性塗料原料への応用が期待できる（図 2）。本研究では、塗料の保持性を高める手法として無水マレイン酸との反応による鯨油の高粘度化を行った。

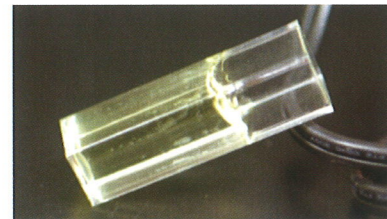


図 2 光や酸素によって硬化した鯨油

さらに分子軌道計算（MOPAC PM6 計算）により遷移状態の構造計算と生成物の予測を行った。

2. 実験方法

2・1 実験に利用した装置

ガスクロマトグラフ質量分析装置は、PerkinElmer 製 Clarus 600 GC/MS を用いた。粘度は（株）エイ・アンド・ディー製 SV-10A を用いて測定した。NMR は日本電子（株）製 FT-MY-60 で測定を行った。IR スペクトルは日本分光（株）製 FT/IR-6300 で測定を行った。分子軌道計算は、（株）富士通製計算化学ソフト SCGRESS MO Compact を用いた。

2・2 実験に利用した試薬等

無水マレイン酸は市販のものをそのまま用いた。鯨油は水産加工会社から排出される油分を脱水、活性白土処理などの精製工程⁴⁾を組み合わせる実験に用いた。鯨油の脂肪酸組成は、水酸化カリウム存在下でメタノールと反応させ脂肪酸メチルエステルに誘導後、GC/MS により分析した。ヨウ素価はウィイス試液による滴定および NMR スペクトル⁵⁾から求めた。反応に使用した鯨油のヨウ素価はウィイス試液の滴定による方法で 173、NMR スペクトルから 147 と見積もられ、乾性油に分類されることを確認した。反応に使用した鯨油脂肪酸組成を表 1 に示す。

* 企業支援部材料技術グループ

*² 企業支援部環境技術グループ

*³ 株式会社吉田総合テクノ

表1 反応に使用した鯨油の脂肪酸組成

脂肪酸	含有率	
C14:0	ミリスチン酸	10.6%
C16:1	パルミトレイン酸	18.1%
C16:0	パルミチン酸	18.7%
C18:1	オレイン酸	26.9%
C18:0	ステアリン酸	5.4%
C20:5	エイコサペンタエン酸	3.3%
C20:1	ガドレイン酸	6.9%
C22:6	ドコサヘキサエン酸	9.1%
C22:1	エルカ酸	0.9%

3. 実験結果および考察

3・1 鯨油と無水マレイン酸の反応

マレイン化反応は文献記載の方法により行った²⁾。ナス型フラスコに磁気攪拌子、鯨油、無水マレイン酸を入れ、アルミブロックで230℃に加熱し、4時間攪拌してマレイン化鯨油を得た。反応はアルゴン中、空気中で行ったが、両者に違いは見られなかった。アルミブロックの温度が180℃以下の場合、粘度の増加が見られなかった。原料の鯨油と反応後のマレイン化鯨油の粘度を図3に示す。

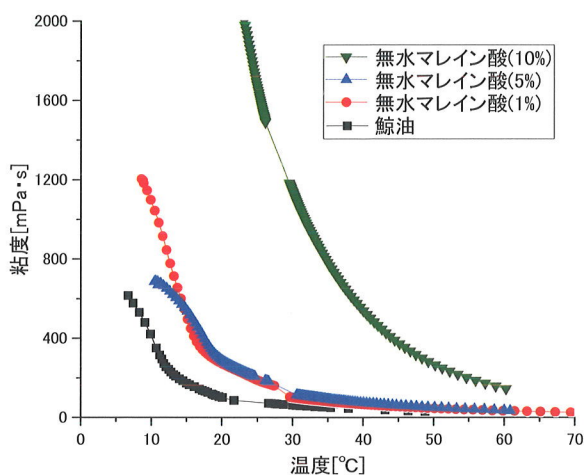


図3 鯨油およびマレイン化鯨油の粘度

無水マレイン酸の混合比が1~5%の場合、25℃の粘度が250~300 mPa·sと高粘度化された。無水マレイン酸の混合比が10%の場合は、ゲル化¹⁾が進行し粘稠な液体となった。この粘稠な液体は、キシレン等の溶剤への溶解性が低く塗料の原料として不適であった。塗料の原料としては無水マレイン酸の混合比は1~5%が適していることが分かった。

無水マレイン酸の混合比が5%のマレイン化鯨油について、反応の前後でIR吸収スペクトルを比較した(図4)。混合比は無水マレイン酸が1分子あたり鯨油がおよそ2分子に相当する。図4に示すように、反応の進行によりオレフィン由来である890 cm⁻¹および690 cm⁻¹付近のC-H変角振動の吸収が減少していることを確認した。このこ

とから、鯨油や無水マレイン酸のオレフィン部位が反応していることが示唆された。

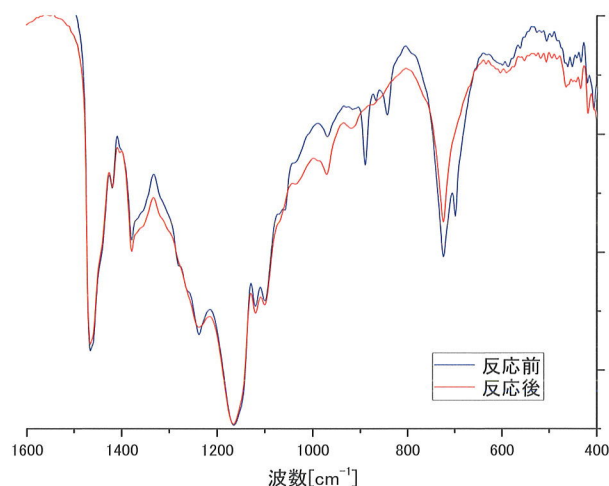


図4 反応前後のIR吸収スペクトルの比較

3・2 鯨油モデル分子

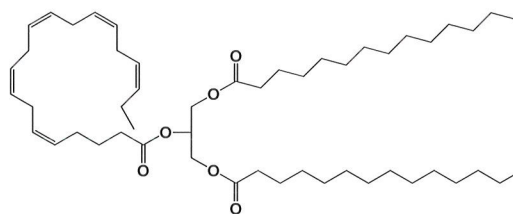


図5 鯨油のモデル分子

鯨油の構造は、グリセリンの2位に高価不飽和脂肪酸が結合し、1位と3位は飽和脂肪酸あるいは1価の不飽和脂肪酸であるとされている。そこで、構造計算のために2位にEPA, 1位と3位にラウリン酸を結合させたトリグリセリド(図5)を鯨油のモデル化合物とした。

3・3 遷移状態構造と反応経路の推測⁶⁾

計算化学ソフトSCGRESS M0 Compactを用い、PM6計算により、無水マレイン酸と鯨油モデル分子の最適構造を計算した。次に無水マレイン酸のC=C結合を鯨油モデル分子のオレフィン部位に接近させ遷移状態の探索を行った(図6)。生成熱が極大となる1.7 Å付近で遷移状態となることが示唆された。

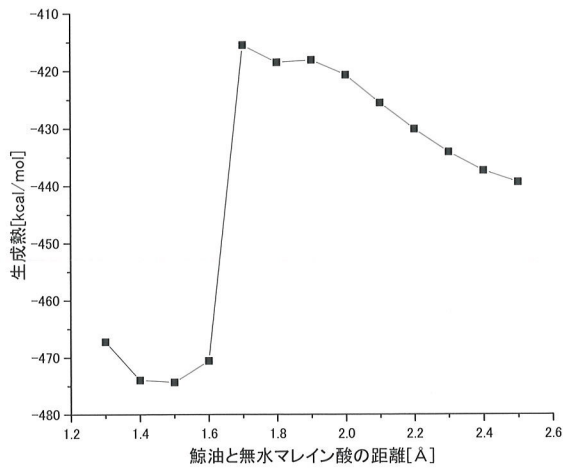


図6 マレイン化反応のエネルギー曲面

遷移状態の最適化構造を求めると、鯨油と無水マレイン酸の距離は1.77 Åであった(図7)。このシミュレーションによる生成物の構造は、鯨油のEPA部分の ω -3位に無水マレイン酸がエン付加したものであり(図8)、文献³⁾に記載されている構造と一致する。このエン付加体(4.82 debye)は、原料鯨油(2.95 debye)に比べると双極子モーメントが増大することから粘度が高くなるものと考えられる。また、エン付加体は加水分解による開環等の反応により硬度が高い被膜の形成が期待される¹⁾。

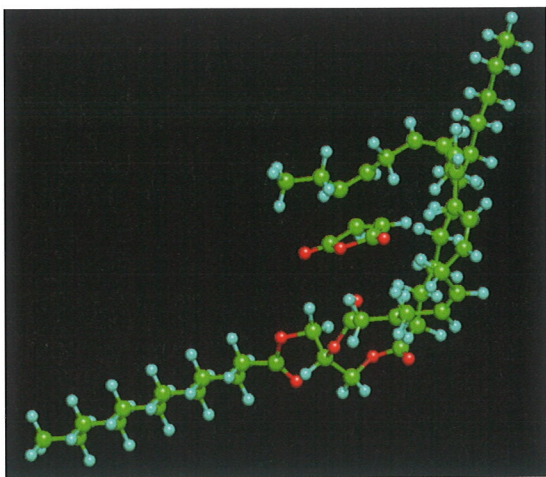


図7 鯨油と無水マレイン酸の反応の遷移状態構造

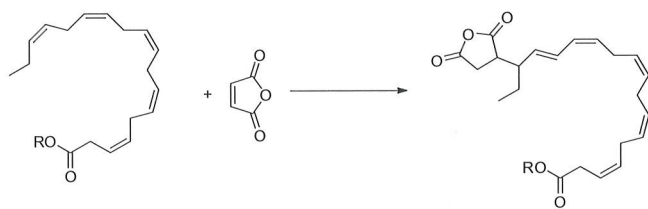


図8 鯨油と無水マレイン酸の反応式

極限反応座標の解析を行い、出発系、遷移状態、生成系のエネルギーを求めた(図9)。マレイン化反応の活性

化エネルギーは、28 kcal/mol と見積もられ、きわめて反応が進行しにくいことがわかる。実際に油脂とマレイン酸の反応には200℃以上の加熱が必要である¹⁾。生成物はEPA部位の共役化を伴うため、出発系よりも生成系の方が安定になると考えられる。

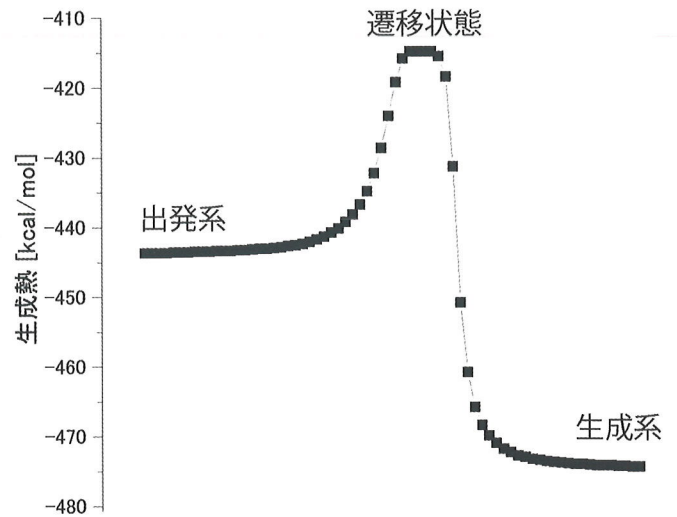


図9 マレイン化反応の固有反応座標の解析

4. 結 言

無水マレイン酸の混合比を1~5%としたマレイン化鯨油は25℃の粘度が250~300 mPa・sとなり、塗料の原料として利用できることがわかった。分子軌道計算(MOPAC PM6 計算)で反応経路の推測を行ったところ、鯨油の高度不飽和脂肪酸のオレフィン部位へ無水マレイン酸がエン付加した生成物であると推測された。

今後は、塗料メーカーの実用試験により柔軟性を持った生分解性塗料として活用が期待される。

本研究の一部は、平成27年度下関市地域資源事業、平成27年度やまぎん地域企業助成金(研究開発部門)によるものである。

参考文献

- 1) 塗料原料便覧，一般社団法人日本塗料工業会編，第9版，p.1-23 (2014)。
- 2) 松田敏雄：鳥賊油のマレイン酸化に就いて，北海道大学工学部研究報告，**8**，p.77-86 (1953)。
- 3) 長倉 稔：不飽和脂肪酸のマレイン化反応について，色材協会誌，**52**(3)，p.131-142 (1979)。
- 4) 藤井 久：鯨の化学，幸書房，p.44-56 (1989)。
- 5) 岩田在博，小川友樹，細谷夏樹，吉田幸治，藤永篤史：鯨油の水素添加反応，山口県産業技術センター研究報告，**27**，p.14-16 (2015)。
- 6) 染川賢一：有機分子の分子軌道計算と活用，九州大学出版社，p.155-163 (2013)。