

天然樹脂の研究 IV*

鉄と不鹼化物がロジンの品質に およぼす影響

横 田 徳 郎⁽¹⁾
安 江 保 民⁽²⁾

1. 緒 言

市販ロジンの等級は、主としてその色調の濃淡によつて定められ、さらに軟化点、酸価等が二次的に品質を決定するための資料に用いられている。その理由はサイズ剤または塗料等に使用する場合、着色ロジンはいちじるしく製品の品質を低下させるためである。一般にロジンは温和な条件で蒸溜すれば着色しないが、この場合には高沸点成分の除去が十分に行われないうちに、淡色ロジンほど軟化点が低くなる傾向がある。ロジンの着色の原因として上記蒸溜条件のほか、採取時に混入する樹皮、泥などによる汚染または石油缶中の鉄錆などの影響があげられている。これらを除く目的で修酸による洗滌や水洗処理が行われている。しかるに汚染の程度の著しいものは、これらの処理を行つても完全にその影響を除去することができず、したがつて淡色ロジンがえられない場合が多い。そこで、われわれは従来いわれている鉄の混入が、ロジンの等級にどれくらい影響しているかを調査する目的で、各等級のロジン中に残存する鉄の含有量を調査した。ところでロジンの等級を識別するにはそのベンゾール溶液を沃度溶液と比較する方法があるが、この方法は両者の色が本質的に異なるため比較がはなはだ困難である。そのうえロジンのベンゾール溶液は放置すると着色する傾向があり、比較をさらに困難とする（国産松脂はこの傾向が強く、米国産松脂はこの傾向がないといわれている）。わが国においては、一般に標準の rosin sample を作り、それと比較して等級が決められているが、米国においては、ロジンとほとんど同じような可視部の吸収を示す standard glass を用い、それと比較する方法がとられている¹⁾。等級の決定には、後者のような測定者の主観のともなわない測定方法が望ましいわけであるが、一応われわれは、試料のロジンを標準ロジンと比較して格付けするとともに、PULFRICH の比色計を用いて、各波長の透過度を測定して、各種ロジンを比較する資料とした。

つぎに、問題となるのは軟化点であるが、これは蒸溜条件からみてロジン中の高沸点成分（不鹼化物）の量のいかんによるものと思われるが、不鹼化物の量を化学的に測定するには、比較的長時間を必要とし操作も煩雑であるために、酸価または鹼化価より樹脂酸の含有量を計算し、その価を 100 より引いたものを、不鹼化物の % とすることが、しばしば行われている。そこで、まず酸価から上記の計算を行う場合であるが、ロジン中の樹脂酸は分子量 302 のもののほかに、多少分子量の異なる樹脂酸が含有されているため、厳密にはこれは正しい方法とはいえないのであるが、そのほとんどが $C_{20}H_{30}O_2$ の樹脂酸からなり、

* 本研究の第 III 報は林試研報 95 (1957) p. 157~180

(1) 林産化学部木材化学科材質第一研究室長 (2) 林産化学部林産製造科特殊林産研究室員

ほかの酸はきわめて少ないことが知られているので、酸価 186 を用いて次式により樹脂酸の近似的含有量を求めることができる。

$$\text{樹脂酸 \%} = \frac{\text{ロジン酸価} \times 100}{186}$$

つぎに、鹼化価より不鹼化物含量を算出する場合について考えてみる。一般にロジンの酸価と鹼化価の間には 5 前後の差があり、その差はエステル価と称されている。他方ロジン中にはラク톤の存在する可能性が考えられるが、このものは直接滴定では、アルカリを消費せず、ブタノール性加里で鹼化してはじめて、アルカリを消費するといわれているので³⁾、この点よりみれば不鹼化物の価を算出するには、鹼化価を用いる方が合理的であるように考えられる。また、ロジン中に樹脂酸の過酸化物が存在する可能性もあつて³⁾、これが 1 モル以上の加里を消費し、この価がエステル価として現われることも考えられる。われわれの実験ではエステル価は常に 5 以下の価であつたが、まれには異常に高いエステル価が報告されている例もあるので⁴⁾、われわれは不鹼化物の % を求める場合酸価、鹼化価いずれを用いて計算した方が、より実測値に近い値を得るかを調査した。

ロジンの品質を判定する資料としては、色調や軟化点、酸価、鹼化価、不鹼化物の価が有効であるが、色調を除くほかの測定値はいずれも相互に関係している値と考えられ、特に軟化点は不鹼化物の量、したがつてさらに酸価、鹼化価と密接な関係があるものと思われるので、これらの間の関係を調査した。

本研究の実施にあたり不鹼化物、色調の測定は久武寿恵子、長沢定男両氏の御助力を煩わしたほか、安倍前林産化学部長、藤田前特殊林産研究室長には終始御教示を仰いだ。また、ロジンの作製にあつて種々御便宜を与えられた玉木前岡山営林署長、河野前岡山林産化学工場主任各位に厚く御礼申し上げる。

2. 試料および実験方法

(1) 試料

試料に用いたロジンは、大阪営林局三次営林署において昭和 27 年に採取された生松脂を、同局岡山林産化学工場において昭和 28 年に蒸溜したものである。蒸溜装置は容量約 1 トンの batch 式ステンレス製蒸溜釜を用い、蒸溜条件をできるだけ等しくして製造したロジンを用いた。

(2) 実験方法

ロジンの色調は、松脂業界で一般に用いられている標準ロジンと比較して、等級を定めるとともに、PULFRICH* の比色計によつて可視光線の透過度を測定した。用いたフィルターは K₁, K₂, K₃, K₄, K₅, K₆ である。試料ロジンを長さ 3 cm, 巾 2.5 cm, 厚さ 0.5 cm の中空の測定枠にできるだけ着色させないよう熔融して流しこみ、表面を平にして測定に供した。対照としては、ロジンを流しこまない空のままの測定枠を用いた。

鉄の測定は、ASTM の方法によつた¹⁾。すなわち、ロジン約 5 g を灰化し、HCl (1 : 1) 水溶液 5 cc で完全に溶解せしめ、水で薄めて正確に 50 cc とし、その 10 cc を取つて、hydroxylamine hydrochloride の 5% 水溶液 2 cc, 0-phenanthroline の 0.1% 水溶液 5 cc および酢酸ソーダ 100 g を水 400 cc に溶解した溶液 5 cc を加えて発色せしめ、PULFRICH の比色計でフィルター K₄ における透過度を測定した。別に、既知量の鉄を含む各種濃度の溶液を同様発色せしめて、その透過度をグラフにしておいたもの

* CARL ZEISS 製

から、測定溶液中の鉄の含有量を求めた。

酸価はロジン 0.3~0.5 g を 10 cc の酒精に溶解し、1/10 N KOH 酒精溶液でフェノールフタレインを指示薬として滴定して求めた。

鹼化価はロジン約 1 g を 10 cc の酒精に溶解し、1/2 N KOH 酒精溶液 10 cc を加えて 1 時間煮沸し鹼化後、1/10 N H_2SO_4 でフェノールフタレインを指示薬として滴定した。別に blank test を行つて、その差から鹼化価を求めた。

軟化点は、Ball and Ring Method により測定した。

不鹼化物の定量は、ASTM の定量方法にしたがつた¹⁾。すなわち、ロジンを鹼化し、液々抽出装置を用いて 6 時間エーテルで抽出し、抽出液は分液ロートに取つて、1% NaOH 50 cc を加えて振盪し、下層液は別の分液ロートに取つて、50 cc のエーテルで抽出し、最初のエーテル抽出液と合わせ、50 cc の水で 3 回洗滌した。芒硝で脱水後エーテルを溜去し、100 mmHg, 70°C で減圧下に乾燥した。1 時間後秤量し、1/10 N KOH で滴定して酸価を求め、その価からなお不鹼化物中に残っている樹脂酸の量を計算により求めて、不鹼化物の量から差し引き真の価を求めた。

3. 実験結果および考察

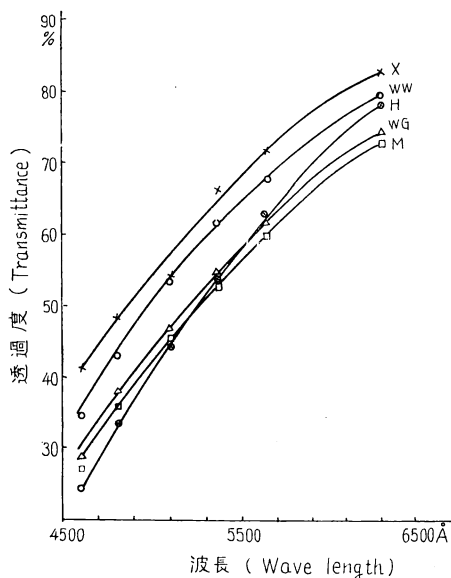
(1) ロジンの色と鉄の含有量

第 1 図は、standard sample と比較することによつて、等級を決めたロジンの可視光線の透過度で、H 以外は等級と透過度が比例しており、かつ全般的に長波長の方が透過度が高くなっている。

測定したロジン中の灰分は 0.04% 前後含まれており、その灰分は発光スペクトルの分析結果によれば鉄以外に Sn, Ca, Mn, Mg 等が含まれていた。第 1 表に示されているように、ロジン中の鉄の含有量は 8.5 p. p. m. から最高 52.6 p. p. m. で、含有量はきわめて微量であるにもかかわらず、その量の多寡が、ロジンの色調に鋭敏に影響していることが認められ、すなわち、X 12.80 p. p. m., WW 18.98 p. p. m., WG 35.51 p. p. m., M 40.50 p. p. m., H 47.76 p. p. m.

であつた。ロジンの着色に及ぼす鉄の作用は現在のところ明らかでないが、樹脂酸の酸化を促進する触媒の効果をもっているのではないかと考えられる。

ロジンへ鉄が混入する経路は、生松脂を運搬するために用いられた石油缶のメツキがとれ、露出した鉄がさびて生松脂中に混入するものと思われる。すなわち、さびた石油缶に入れられ



第 1 図 ロジンの透過度
Fig. 1 Transmittance of visible light through solid rosins

第 1 表 ロジンの等級と鉄の含有量
Table 1. The relation between rosin grade and Fe-content

ロジンの等級 Rosin grade	X	WW	WG	M	H
鉄含有量 Fe-content p. p. m.	17.1	11.8	43.2	48.2	47.8
	8.5	10.8	41.3	41.5	52.6
		18.3	34.0	38.3	42.9
		20.9	13.6	34.0	
		33.1	40.6		
平 均 Average			34.3		
			41.6		
	12.80	18.98	35.51	40.50	47.76

第 2 表 ロジンの軟化点、酸価、鹼化価、不鹼化物の値
Table 2. Softening point, acid number, saponification number and unsaponifiable matter of rosin

試料番号 Sample No.	軟化点 Softening Point °C	酸価 Acid No.	鹼化価 Saponification No.	エステル Ester No.	不鹼化物 Unsaponifiable Matter %			不鹼化物の計算値と 実測値との差 Difference of Unsap. Matter between the calculated values and the determined values	
					計 算 値 Calculated from		実測値 Determined (D)	(A)—(D)	(S)—(D)
					酸価より Acid No. =(A)	鹼化価より Sapon. No.=(S)			
35	77.0	167.71	168.17	0.46	9.84	9.59	9.98	-0.14	-0.39
36	77.5	166.23	169.62	3.39	10.63	8.81	9.03	1.60	-0.22
43	75.0	164.74	165.65	0.91	11.44	10.94	10.01	1.43	0.93
48	77.0	164.74	166.08	1.34	11.44	10.71	8.13	3.31	2.58
60	76.5	165.28	168.80	3.62	11.15	9.25	8.77	2.38	0.48
81	74.0	162.33	164.36	2.03	12.73	11.64	12.46	0.27	0.82
84A	78.0	168.82	170.55	1.73	9.25	8.31	7.57	1.68	0.74
84B	75.5	165.84	166.96	1.12	10.84	10.24	9.37	1.47	0.87
84C	76.0	167.16	168.87	1.71	10.13	9.21	8.50	1.63	0.71
112	74.5	161.95	164.90	2.95	12.94	11.34	10.77	2.17	0.57
200	78.0	167.94	169.94	2.00	9.72	8.64	7.66	2.06	0.98
201	77.5	167.49	170.60	3.11	9.96	8.28	8.13	1.83	0.15
202	77.0	168.56	169.45	0.89	9.38	8.90	7.83	1.55	1.07
203	77.0	167.29	170.51	3.22	10.06	8.33	8.29	1.77	0.04
204	77.0	168.12	169.19	1.07	9.62	9.04	8.02	1.60	1.02
205	76.0	166.64	170.43	3.79	10.41	8.37	6.71	3.70	1.66
206	77.0	167.37	169.22	1.85	10.02	9.02	8.23	1.79	0.79
207	77.5	169.33	170.92	1.59	8.97	8.11	7.50	1.47	0.61
208	77.0	168.74	171.26	2.52	9.29	7.93	7.65	1.64	0.28
209	79.0	169.83	171.23	1.40	8.70	7.94	6.85	1.85	1.09
210	77.5	169.12	171.50	2.38	9.08	8.11	7.68	1.40	0.43
211	78.0	169.35	172.82	3.80	8.96	6.91	6.94	2.02	-0.03
平均値 Average								1.75	0.62

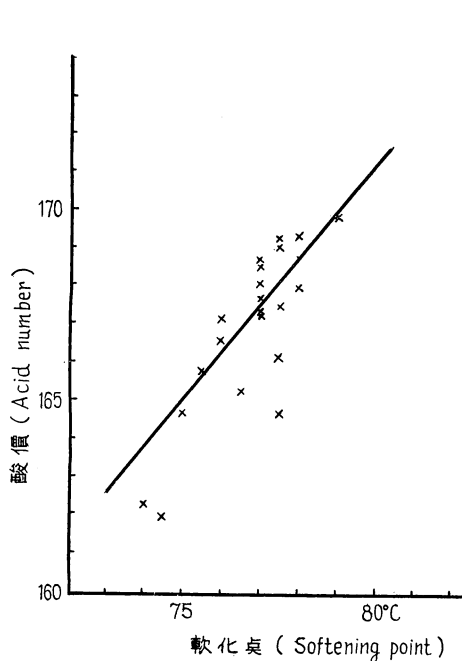
ていた生松脂は、蒸溜前からすでにいちじるしく着色しており、その後の硫酸処理や水洗処理によつても除去されず、着色ロジンを生ずる。

(2) 酸価および鹼化価より算出した不鹼化物含有量と実測値

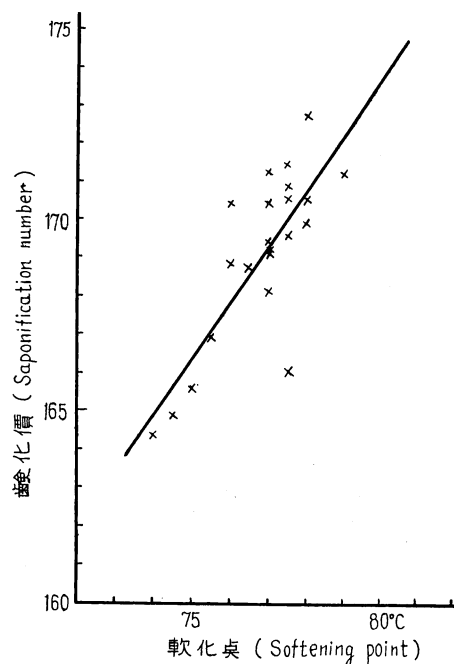
実測した不鹼化物の量は 6.71~12.46% の範囲であつた。一方鹼化価よりの計算値は 6.91~11.64%，酸価からの値は 8.70~12.94% であつた（第 2 表）。酸価、鹼化価からの計算値はほとんどいずれの場合も実測値より高い値となり、I. E. KNAPP 等の計算値が実測値より低い値となるという結果⁵⁾とは、まったく逆の傾向であつた。実測値と計算値との差の平均は、酸価においては 1.75%，鹼化価においては 0.62% となり、後者の場合が実測値に近い値を示す。しかし、実測値とはかなり差があるので、正確な値をこの計算から求めることはできないが、おおよその不鹼化物含有量を求めることができ、しかもその場合鹼化価を用いる方が、実測値により近接した値となる。

(3) 軟化点と酸価、鹼化価、不鹼化物の関係

22 種のロジンについて測定した軟化点、酸価、鹼化価、不鹼化物の値を第 2 表にあげた。酸価と軟化点の関係は、第 2 図に示すようにほぼ直線的な傾向が見られ、軟化点の上昇とともに酸価も上り、その度合は軟化点 1 度につき、酸価 1.3 の上昇であつた。鹼化価と軟化点の関係は、第 3 図に示したように同じく直線的傾向がみられ、軟化点 1 度の上昇で鹼化価は 1.4 上昇することが認められた。軟化点と不鹼化物の関係は、第 4 図に示したような結果となり、軟化点の上昇とともに不鹼化物の量は明らかに減少する傾



第2図 酸価と軟化点との関係
Fig. 2 Relation between acid number and softening point of rosin



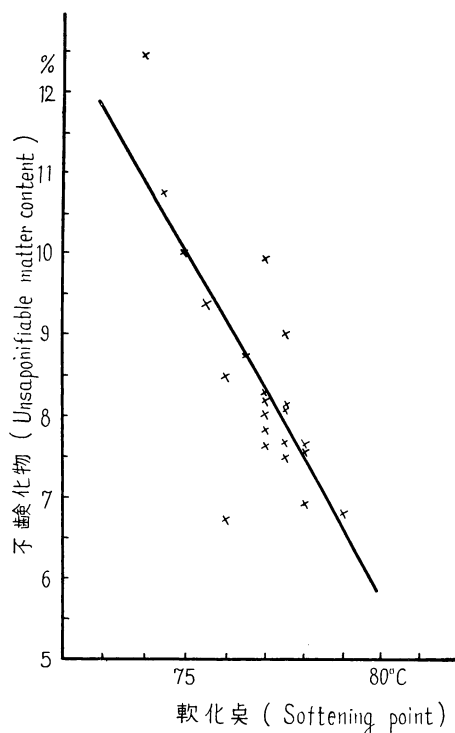
第3図 鹼化価と軟化点との関係
Fig. 3 Relation between saponification number and softening point of rosin

向を示し、その度合は1度につき0.85%であつた。生松脂中に含まれている樹脂酸は abietic acid, levopimaric acid, neoabietic acid, palustric acid, isodextropimaric acid, dextropimaric acid でこれらのうち abietic acid 型の樹脂酸は蒸留中に異性化して abietic acid となるが、さらにその一部は熱変化により tetrahydroabietic acid, dihydroabietic acid, dehydroabietic acid が形成される⁹⁾。ロジンの軟化点は、これらの酸の含有状態により影響される可能性があるが、えられた結果からみると、軟化点は含有される樹脂酸の状態によるよりもむしろ不鹸化物の量に、より大きく支配されていると考えることができる。

4. 総 括

ロジンの品質は色調、軟化点、酸価、鹼化価、不鹸化物等によつて判定されるが、これらについて調査した結果次のような知見をえた。

(1) 同一条件で蒸留した場合ロジンの色は、それに



第4図 不鹸化物含量と軟化点
Fig. 4 Relation between unsaponifiable matter and softening point of rosin

含まれている鉄の量が多いほど着色する傾向がある。

(2) ロジンの不鹸化物含有量を計算により求める場合には、鹼化価を用いた方がより実測値に近い値となる。

(3) ロジンの軟化点と酸価、鹼化価、不鹸化物とは密接な関係があり、前二者は軟化点が上昇するにしたがい高くなるが、不鹸化物の量は逆に減少する。

文 献 (Literature)

- 1) American Society for Testing Materials: ASTM Standard, Part 4, (1952) p. 613, p. 623, p. 633.
- 2) FLECK, E. E. and PALKIN, S.: J. Am. Chem. Soc., 60, (1938) p. 2621.
- 3) KIRK, R. E. and OTHMER, D. F.: Encyclopedia of chemical technology, 11, New York (1953) p. 793.
- 4) WOLFF, H.: Die natürlichen Harze, (1928) p. 64.
- 5) KNAPP, I. E.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, (1937) p. 315.
- 6) FLECK, E. E. and PALKIN, S.: J. Am. Chem. Soc., 61, (1937) p. 247.

Studies on Natural Resins IV

Influence of iron and unsaponifiable matter- contents upon the property of rosin

Tokuo YOKOTA and Moritami YASUE

(Résumé)

The property of rosin is generally determined by its color-grade, softening point, acid number, saponification number and unsaponifiable matter content. It is already known that the color-grade of rosin is heavily influenced by its metallic impurities, especially by the iron content. On the other hand, it is assumed that the softening point is closely related to the unsaponifiable matter of rosin. Pine oleoresins obtained from Japanese pine trees contain an appreciable amount of oily unsaponifiable sesquiterpene compounds, and as they can hardly be removed from rosin by the ordinary steam-distillation process, the softening point rosin often shows relatively low values.

The authors' experiments have shown that the color-grade of rosin determined by comparison with the standard rosin samples, agreed reasonably well with transmittance-curves of visible lights measured by the PULFURICH's photometer (Fig. 1), and the color-grade of rosin was much lowered by the presence of iron (Table 1). The unsaponifiable matter contents calculated from the acid number or saponification number were compared with the experimental values (Table 2). When the saponification number is used for the calculation, the difference between the determined and the calculated values gives a smaller value than when the acid number is used. The softening point of rosin becomes higher with the increase of the acid number and the saponification number, but lower with the increase of unsaponifiable matter in rosin (Fig. 2, 3 and 4).