トール油の利用に関する研究 (第 2 報)

トール油蒸留残留物のイオウによる硬化

中 里 敏*

Studies on the Utilization of Tall Oil II.

Hardening of Tall Oil Pitch in the Presence of Sulfur

Satoshi NAKASATO

緒 論

トール油の蒸留は広く行なわれているが、その際得られる黒カッ色、粘チョウ(稠)性の蒸留残留物(以下ピッチと称す)の量は粗トール油の性状、蒸留操作により相当異なるが、比較的多量で 19~32% といわれている¹⁾。このピッチの用途は少なく、乾燥性を利用したルーフィング、印刷インキの増量剤、あるいは不ケン化物中の β -シトステロールの採取などに用いられるに過ぎない。

著者はピッチにイオウを加えて加熱した際、一般の不飽和油脂の場合のごとくファクチスを生ぜず、著しく軟化点が上昇し、固化した樹脂状物質の生成することを知った。この生成物は接着剤、電気絶縁材料、塗料原料として利用できるのではないかと思われる。

乾性油をイオウとともに加熱してファクチスを製造することは古くから行なわれ、多くの報告もあり、また松根油ピッチのイオウによる硬化反応²⁾も報告されているがトール油ピッチとイオウとの反応の研究は見当らない。

粗トール油、蒸留トール油、トール油蒸留初留部、トール油ピッチのうち、イオウと加熱することにより硬化するのはピッチのみであり、ピッチ中の難エステル化酸性物質およびエステル結合が硬化に有効なことを認めた。

実験および結果

A 試 料

第 1 報³⁾の試料 1 の粗トール油(中和価 145.8, エステル価 2.4, ヨウ素価 155.3, 脂肪酸 39.0%, 樹脂酸 45.3%, 不ケン化物 15.7%) 5,200 g を 4 回に分けて 3 mm Hg で蒸留して、200°C までに留出したもの(16.2%)を初留とし、200~230°C の留分(45.9%)を室温(約 20~26°C)に 4 日間放置し、析出した樹脂酸をデカンテーションにより分離して得られた油状部を蒸留トール油

(粗トール油に対し 25%)とし、蒸留残留物としてフラスコに残ったピッチ(37.9%)をピッチ I とした。なお比較のため、工場において工業的に副生したピッチをピッチ II とした。各試料の性状、組成を表-1 に示す。

表-1

試 料	中和価	エステル価	ヨウ素価	脂肪酸 (%)	樹脂酸 (%)	不ケン 化物 (%)	外 観
初 留	116.0	—	184.8	47.9	13.7	38.4	橙色, 油状
蒸留トール油	177.0	—	187.5	41.5	35.6	22.9	黄色, 油状
ピッチ I	59.7	70.4	151.2	46.1	29.2	24.7	暗カッ色 粘チョウ
ピッチ II	29.3	60.0	150.0	44.0	21.2	34.8	暗カッ色 粘チョウ

樹脂酸の定量は初留の場合は ASTM により 15% 以下の場合⁴⁾を適用し、蒸留トール油では ASTM の Modified Wolff 法⁵⁾で定量した。

ピッチの場合は Wolff 法によりエステル化するとフラスコの底に多量のメタノール不溶物を生じ、算出される脂肪酸%は高く出るのでつぎのように行なった。すなわち Wolff 法に準じてエステル化、冷却したのち、フラスコ内容物を 500 cc 容分液漏斗に移し、硫酸ナトリウム 10% 溶液 200 cc, エーテル 100 cc を加えて振り、下層を除去、さらに洗液がメチルオレンジで中性を示すまで硫酸ナトリウム溶液 30 cc ずつで洗浄を繰り返す。エーテル溶液を 500 cc 容三角フラスコに移し、メタノール 20 cc を加え、チモールブルーを指示薬として N/2-カセイカリ-メタノール溶液で滴定して、Wolff 法と同様に樹脂酸を算出した。以上の方法で定量した場合は脂肪酸から生じた酸化酸の一部も樹脂酸として算出されることが考えられ、厳密には樹脂酸と呼ぶより、難エステル化酸性物質とでも称するのが正しいと思われるが、便宜上樹脂酸として取り扱った。

ピッチ中の各成分についての実験に使用した試料は Anderson ら⁶⁾の方法で分離した。その性状は表-2 に、また紫外外部吸収スペクトル(エタノール溶液)は図-1 に示すとおりである。

*工業技術院東京工業試験所第 5 部(東京都渋谷区幡ヶ谷本町 1 丁目)

Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo.

表-2

試 料	中和価	ヨウ素価	アセチル価	外 観
脂 肪 酸	146.0	117.2	—	赤カッ色, 軟固体
樹 脂 酸	145.5	181.3	—	黒色, 粘チョウ, ピッチ状
不ケン化物	—	183.7	111.5	濃カッ色, 軟固体

図-1

B 反 応

試料約 20 g
を 300 cc 容ト
ールビーカーに
とり, 油浴中に
浸し, かきまぜ
ながら温度を上
げ, 油浴温度
130°C において
所要量の局方イ
オウ華を添加,
すみやかに所要
温度まで上げ,
所要時間その温
度を保持する。

C 生成物の
分析

アセトン抽出
物。

JIS K 6350-
1957 に準じ,
12 hr 抽出し

た。

全イオウ, 遊離イオウ。JIS K 6350-1957 によった。
結合イオウ。全イオウ-遊離イオウとした。
軟化点。JIS K 5902-1957 によった。

1) 試料別による反応

表-3 に示す条件により 得られた生成物の分析結果は
表-4 のとおりである。

以上の結果よりイオウ 20% を加え, 180°C に加熱す
るとピッチは硬化することを知った。

表-3

実験 番号	試 料	イオウ 添加量 (%)	反応 温度 (°C)	反応 時間 (min)	備 考
1	ピ ッ チ I	10	160	60	発ポウせず, 粘 チ ョ ウ
2	"	20	180	60	発ポウす, 硬化
3	"	10	180	60	発ポウせず, 硬化
4	ピ ッ チ II	10	180	60	" "
5	粗トール油	20	180	60	" 粘チ ョ ウ
6	初 留	20	180	60	" "
7	蒸留トール油	20	180	60	" "

表-4

実験 番号	アセトン 抽出物 (%)	全イ オウ (%)	遊離イ オウ (%)	結合イ オウ (%)	軟化点 (°C)
1	66.3	8.0	2.9	5.1	—
2	52.5	14.7	5.0	9.7	58.3
3	64.0	8.7	2.4	6.3	51.0
4	57.8	7.4	2.2	5.1	52.8
5	100	14.5	7.7	6.8	—
6	100	14.4	8.5	5.9	—
7	100	13.7	7.3	6.4	—

また粗トール油, 初留, 蒸留トール油が硬化しないこ
とより, 硬化に必要なのは樹脂酸のみではなく後記のと
おり酸化生成物およびエステル結合も必要と思われる。

2) 反応温度の影響

イオウ 20% をピッチ I に添加, 加熱時間 60 min,
加熱温度を 160, 180, 200 および 250°C とした場合の
結果を 表-5 に示した。実験 8 ではほとんど発ポウせず
実験 9 および 10 では発ポウし, さらに実験 11 では発
ポウはなはだしくアワがビーカーからあふれたので反応
を 5 min で中止した。

表-5

実験 番号	反 応 温 度 (°C)	アセトン 抽出物 (%)	全イオ ウ (%)	遊離イ オウ (%)	結合イ オウ (%)	軟化点 (°C)
8	160	68.1	14.7	5.0	9.7	49.5
9	180	55.5	15.1	5.3	9.8	59.5
10	200	53.7	15.2	5.2	10.0	60.0
11	250	60.2	16.4	7.8	8.6	47.5

180~200°C が適当と思われる。

3) イオウ添加量の影響

反応温度 180°C, 反応時間 60 min とし, イオウ添加
量を 10, 20, 30 および 40% と変化させて行なった結
果を表-6 に示す。

表-6

実験 番号	イオウ 添加量 (%)	アセトン 抽出物 (%)	全イオ ウ (%)	遊離イ オウ (%)	結合イ オウ (%)	軟化点 (°C)
12	10	65.6	8.5	2.7	5.8	52.5
13	20	53.7	14.7	5.2	9.5	59.5
14	30	45.2	21.5	6.9	14.7	58.5
15	40	45.5	26.1	7.0	19.1	58.5

イオウ添加量の増加とともに, 結合イオウは増加し,
アセトン抽出物は減少するが, 軟化点は上昇しない。こ
れは結合イオウの増加が必ずしも硬化に有効ではないこ
を示すもので, 適量は 20% と考えられる。

4) 反応時間の影響

ピッチ 100 g を 500 cc 容三口フラスコにとりかき
まぜ機, 温度計を取り付け, 他の一口は発生ガスを室外

に導くのに使用した。試料を 130°C まで加熱してこれにイオウ華 20 g を添加, すみやかに 180°C まで加熱し, 180°C になってから 30 min, 60 min, 120 min, 180 min 後にそれぞれ生成物を取り出した。その結果を表-7 に示す。

表-7

実験番号	反応時間 (min)	アセトン抽出物 (%)	全イオウ (%)	遊離イオウ (%)	結合イオウ (%)	軟化点 (°C)
16	30	59.6	15.2	7.1	8.1	53.5
17	60	53.9	14.6	5.0	9.6	60.0
18	120	52.3	14.6	4.8	9.8	60.5
19	180	50.9	14.6	4.7	9.9	60.5

反応時間を長くするとアセトン抽出物は減少し, 軟化点もわずかに上昇する。反応の大部分は 60 min で完了すると思われる。

以上 1)~4) の結果からトール油ピッチの硬化にはイオウ添加量 20%, 反応温度 180°C, 反応時間 60 min が適当な条件であると推察した。

5) ピッチ中の成分別の反応

以上の実験でピッチにイオウを添加して加熱すると硬化することは確認したが, ピッチ中のどの成分が主として反応にあずかるかを知るためにつぎの実験を行なった。

すなわちピッチから分離した脂肪酸, 樹脂酸, 不ケン化物のそれぞれにイオウ 20% ずつを添加して, 180°C で 60 min 反応させて得られた生成物を分析して表-8 のとおりの結果を得た。

表-8

試料	アセトン抽出物 (%)	全イオウ (%)	遊離イオウ (%)	結合イオウ (%)	軟化点 (°C)
脂肪酸	100	15.4	9.2	6.2	—
樹脂酸	100	14.2	4.6	9.6	55.0
不ケン化物	100	15.6	7.3	8.3	54.0

以上の結果から硬化反応にあずかるのは難エステル化酸性物質, および不ケン化物であることがわかった。難エステル化酸性物質としては, 樹脂酸よりはむしろ脂肪酸, 樹脂酸の酸化生成物が硬化反応にあずかるものと思われる。軟化点, およびアセトン抽出物の収量から見てピッチの硬化はピッチ中の各成分に結合したイオウと, ピッチ中のエステル結合を持った物質との間にイオウ結合を生じ高分子化合物を形成して, 軟化点の上昇, アセトン不溶部の生成が起るものと推察される。

6) ピッチ中の樹脂酸の定量について

ピッチを ASTM の Modified Wolff⁵⁾ 法によりエステル化する際にフラスコ底部にメタノール不溶物を著量認めたが, A) 不溶物を別した溶液を滴定した場合,

B) 樹脂酸 15% 以下の場合の ASTM 法⁴⁾ に準じて滴定した場合, C) ピッチをケン化し, 生成物を酸で分解した試料を上記 Wolff 法に準じて滴定した場合, の三方法につき, 試料 1 g を中和するに要した KOH の mg は表-9 のようになる。

表-9

	ピッチ I	ピッチ II
A	25.4	17.4
B	54.3	30.5
C	58.7	39.4

すなわち, Aで示された

KOH は樹脂酸の中和に要するものであり, Bは酸化生成物を含む樹脂酸の中和に要するものである。前に

示した樹脂酸部の吸収においてアビエチン酸の吸収の少ないのもこのためと思われる。Cはケン化によりエステル, ラクトンを分解したあとの酸化酸および樹脂酸の中和に要するもので, これらの一部が, エステル, ラクトンとしてピッチ中に存在することは確かである。

総 括

トール油ピッチを接着剤, 電気絶縁材, 塗料原料として利用する目的で, ピッチをイオウと加熱して硬化させる実験を行なった。

粗トール油, 蒸留トール油では硬化を示さないが, トール油ピッチの場合は硬化する。いろいろの条件による生成物を分析した結果, 適当と思われる条件, すなわちピッチに対しイオウ 20% を添加し 180°C で 60 min 加熱することにより, 軟化点 58~60°C の黒カッ色の硬化樹脂状物質が得られることを知った。

さらにピッチを脂肪酸, 樹脂酸 (難エステル化酸性物質), 不ケン化物の各成分に分離して, それぞれを上記の条件で反応させると, 樹脂酸, 不ケン化物の場合は結合イオウも多く, 硬化する。しかし, これらの生成物も原ピッチからの生成物に比し, 軟化点は低く, アセトン不溶にならない。したがってトール油ピッチのイオウによる硬化は, イオウの結合した各成分と, 重縮合したそれらを含むエステル, ラクトンとの間にイオウ結合を生じ高分子化合物を生ずることによると推察される。

終りに御懇篤なる御指導を賜った当所第 5 部長土屋博士および試料を提供された荒川林産化学工業 K.K. に深謝する。

(昭和 33 年 9 月 13 日受理)

文 献

- 1) 荒川, 高井, 化学工業, **9**, 445 (1958)
- 2) 雨宮, 坂本, 工化, **53**, 159 (1950)
- 3) 中里, 東工試, **53**, 269 (1958)
- 4) ASTM D 1240-54
- 5) ASTM D 803-55 T
- 6) R.H. Anderson, D.H. Wheeler, *Oil and Soap*, **22**, 137 (1945)