

トドマツバルサムの研究 (第3報)

トドマツバルサム粗ロジンに関する一二の知見

芝 本 武 夫
南 享 二
山 田 雅 之

Takeo SHIBAMOTO, Kyoji MINAMI and Masayuki YAMADA :

Studies on Todomatsu-balsam—III.

Some Observations on the Properties of Rosin of Todomatsu-balsam

既に第1報¹⁾に於て岩出はトドマツバルサム粗ロジンの性質について産地別に結果を報じているが、著者等は揮発性分を十分に除いた過熱水蒸気蒸溜残渣のロジンについて性質を調べた。結果は第1表に示す様に常圧の水蒸気処理のものと殆んど変わらない。僅かにエステル価が低いことが目立つ。

なお純粹成分単離のため結晶を得ようと試み、結局不成功に終つたが、そのうち溶解性に関する知見は応用面にも関係があり、掲げて参考に供する。ベンゼン・エーテル・ブタノール・アミアルアルコール・クロロホルム・醋酸エチルには一見溶解して均一液相を呈し、また熱時5%重曹水溶液に同様に溶解して均一液相を呈する。

試料採取に際し種々便宜を与えられた東大北海道演習林職員各位に厚く感謝する。また研究費の一部は文部省科学研究費によることを記し併せて謝意を表する。

実験の部

I. 試料の調製

北海道産トドマツバルサム (*Abies Mayriana* MIYABE et KUDO, *A. sachalinensis* MA-ST. の樹脂) を水蒸気蒸溜に附した残渣を粉末にし、3 昼夜硫酸上で減圧乾燥したものを Sample A とし、Sample A を更に 4~5 気圧、135~150°C の水蒸気で 15.5 時間水蒸気蒸溜を行い、その残渣を粉末にし、3 昼夜硫酸上で減圧乾燥したものを Sample B とする。

II. 性質

比重は塊状のもの約 6g について 18°C に於て Amsler 測容計により測定した。酸価は 1g の試料につき E. STOCK²⁾ にならい、鹼化価は 2g の試料につき H. SALVATERRA³⁾ に従い夫々測定した。旋光度は 1%クロロホルム溶液につき Lippich 偏光計により 26°C に於て測定した。

呈色反応 LIEBERMAN 反応; 赤褐色から緑褐色に変化する。Halphen-Hickes 反応; 淡橙色→緑色→紫色→藍青色。

第 1 表

| | 比 重 | 軟化点°C | 酸 価 | 鹼化価 | エステル価 | 旋光度 |
|----------|-------|--------|-------|-------|-------|-----|
| Sample A | 1.015 | — | 162.3 | 187.9 | 25.6 | 0 |
| Sample B | — | 90~190 | 164.5 | 172.6 | 8.1 | 0 |

溶解性

(1) 常温に於ける場合 樹脂の溶解度は甚だ変動の多いもので、易と難との語で表現するのが無難であるが、ここでは JES 等において試料の 10~15 倍の溶媒を用いて測定するのになり、10~20 倍量の溶媒を用いた場合の結果を数字にして表わした。第 2 表の如くである。

操作は Sample A を各種溶媒 10 cc と共に室温に於て、約 60 時間振盪し、可溶部分と不溶部分とを濾紙で分離し、不溶部分は 105°C で 24 時間乾燥し秤量した。なお均一の液相をなしてとけるものにはさらに試料を加えたが、表にかかげた量までは溶液の粘度を増すのみで溶解した。但し之が真の溶解か分散現象かは検討を要する。

第 2 表

| 溶 媒 名 | 溶媒量 (g) | 試料量 (g) | 不溶量 (%) | 備 考 |
|--|---------|---------|---------|--|
| 10%NaOH | 11.15 | 0.47 | 95.7 | 不溶部分は Gel 状 |
| 5%NaOH | 10.59 | 0.47 | 76.6 | 〃 |
| 1%NaOH | 10.12 | 1.42 | 44.4 | 不溶部分中に白色粒状部存し、溶液中ではさらさらしているが、濾過後は Gel 状になる |
| 10%KOH | 10.82 | 0.47 | 85.1 | 不溶部分は Gel 状 |
| 5%KOH | 10.46 | 0.47 | 43.8 | 不溶部分は黄色粉状 |
| 1%KOH | 10.08 | 0.94 | 55.3 | 〃 |
| 10%Na ₂ CO ₃ | 11.06 | 0.47 | 95.7 | 不溶部分は Gel 状 |
| 5%Na ₂ CO ₃ | 10.53 | 0.47 | 42.6 | 溶液中の不溶部は白色粒状部と黄色部あり、濾過後は Gel 状になる |
| 1%Na ₂ CO ₃ | 10.10 | 0.47 | 25.5 | 溶液中の不溶部は白色粒状、濾過後は黄色 Gel 状になる |
| 10%K ₂ CO ₃ | 10.90 | 0.47 | 80.9 | 不溶部分は Gel 状 |
| 5%K ₂ CO ₃ | 10.44 | 1.42 | 5.6 | 溶液中の不溶部は白色粒状、濾過後は黄色 Gel 状になる。 |
| 1%K ₂ CO ₃ | 10.07 | 0.94 | 24.5 | 不溶部分は白色粒状部と黄色 Gel 状部になる |
| 10%NaHCO ₃ | 10.73 | 0.47 | 93.6 | 不溶部分は黄色粉状 (原試料と殆んど不変) |
| 5%NaHCO ₃ | 10.35 | 0.47 | 72.3 | 〃 |
| 1%NaHCO ₃ | 10.06 | 0.47 | 59.6 | 〃 |
| 10%Na ₂ S | 11.15 | 0.47 | 53.2 | 不溶部分は粉状 |
| 5%Na ₂ S | 10.53 | 0.47 | 27.7 | 〃 |
| 1%Na ₂ S | 10.10 | 0.47 | 59.6 | 〃 |
| C ₆ H ₆ | 8.79 | 3.78 | 0 | 均一液相を呈し、試料の増加と共に粘度を増す |
| CH ₃ C ₆ H ₅ | 7.72 | 0.47 | 33.3 | 不溶部分は Gel 状 |
| Ligroin | 7.25 | 0.47 | 75.9 | 不溶部分は Gel 状の中に粒状部を含む |
| CHCl ₃ | 14.98 | 12.35 | 0 | 均一液相を呈し、試料の増加と共に粘度を増す |
| CCl ₄ | 15.85 | 0.47 | 34.0 | 不溶部分は Gel 状 |
| CS ₂ | 12.66 | 0.47 | 76.6 | 〃 |
| C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ | 7.19 | 11.91 | 0 | 均一液相を呈し、試料の増加と共に粘度を増す |

| | | | | |
|--|-------|-------|------|-----------------------|
| CH ₃ COCH ₃ | 7.90 | 0.94 | 16.0 | 不溶部分は白色粉状 |
| CH ₃ OH | 7.91 | 0.47 | 23.4 | " |
| C ₂ H ₅ OH | 7.89 | 0.47 | 36.2 | " |
| C ₄ H ₉ OH | 8.10 | 4.20 | 0 | 均一液相を呈し、試料の増加と共に粘度を増す |
| C ₅ H ₁₁ OH | 8.17 | 4.12 | 0 | " |
| CH ₃ COOH | 10.49 | 0.47 | 14.9 | 不溶部分は白色粉状 |
| CH ₃ COOC ₂ H ₅ | 9.01 | 11.76 | 0 | 均一液相を呈し、試料の増加と共に粘度を増す |
| Terpentine oil | 8.68 | 0.47 | 36.2 | 不溶部分は Gel 状 |

なおこれらの有機溶媒に対する不溶部分のうち、白色粉状を示すものについて軟化点及び酸価を測定した。第3表参照。

第 3 表

| | 軟 化 点 | 酸 価 |
|-------------------|----------------------------------|-------|
| メタノール不溶部分 | 185~193°, 200° 附近で黄変 | 126.1 |
| アセトン不溶部分 | 186~195°, 195° 附近で黄変 | 101.6 |
| メタノール不溶, アセトン可溶部分 | 180~182°, 182° 附近で黄変, 205° 附近で発泡 | 141.6 |

(2) アルカリと煮沸した場合 Sample B を各種アルカリ 10 cc と砂浴上で一時間加熱し、冷却後可溶部分と不溶部分とを濾紙で分ち、可溶部分に 10 % 塩酸を酸性になるまで加え、生じた淡黄色の塊状物を吸濾し、濾液の中性になるまで水洗し、素焼板上で乾燥し秤量した。酸性部分に相当するので軟化点を測定した。第4表参照。

冷時に比べれば明らかに溶解度を増す。特に著しい事は 5 % 重曹水溶液に溶解する事である。

第 4 表

| 溶 媒 名 | 試 料 量 (g) | 可 溶 量 | | 可 溶 物 の 軟 化 点 °C | 不 溶 量 % |
|-------------------------------------|--------------|-------|-------|------------------------|------------|
| | | g | % | | |
| 1%NaOH | 0.988 | 0.035 | 3.5 | 125~240 | 96.5 |
| 0.5%NaOH | 1.080 | 0.275 | 25.5 | 93~170 | 74.5 |
| 10%Na ₂ CO ₃ | 1.003 | 0.243 | 24.2 | — | 75.8 |
| 1%Na ₂ CO ₃ | 1.043 | 0.880 | 84.4 | 112~190 | 15.6 |
| 0.5%Na ₂ CO ₃ | 1.097 | 0.230 | 21.0 | 110~220 | 79.0 |
| 10%NaHCO ₃ | 1.199 | 0.945 | 78.8 | 115~180 | 11.2 |
| 5%NaHCO ₃ | 0.999 | 1.000 | 100.0 | 88~180 | 0 |
| 1%NaHCO ₃ | 1.178 | 0.335 | 28.4 | 90~190 | 71.6 |

減圧蒸溜

Sample B 2g をゼーベルコ
ルベンにとり 4/100 mmHg 圧下
で蒸溜した。沸点 135~160°C
を示す。溜出重量 0.48 g, 黄色
飴状で結晶せず。酸価 101.6。

文 献

- 1) 岩出亥之助: 演習林, (5), 7 (1948)
- 2) E. STOCK: Farb. Ztg., 34, 1727 (1929)
- 3) H. SALVATERRA: Chem. Ztg., 43, 765 (1919)

Résumé

Solubility of rosin of Todomatsu-balsam was determined.