

トール油の性状と乾性油への利用

竹下寿雄*・宮内徳之*・鎌田薩男**

(受理 昭和39年5月30日)

UTILIZATION OF TALL OIL FOR DRYING OIL AND CHARACTERISTICS OF TALL OIL

Toshio TAKESHITA, Noriyuki MIYAUCHI Satsuo KAMADA

The crude tall oil obtained from Sendai Factory of Chuetsu Pulp Co. was contained 43.5% of fatty acids, 48.5% of resinic acids and 8.0% of unsaponifiable matter.

Many drying oils were synthesized by selected esterification of the fatty acids of the purified tall oils with pentaerythritol and dipentaerythritol. The film properties from these drying oils were investigated. Most of which had not sufficient properties, but the film of the synthesized oil from esterification of the isomerized tall oil fatty acids with dipentaerythritol had better properties than that of linseed oil.

1. 緒言

トール油はクラフトパルプ製造の際、木材中にある脂肪性物質がアルカリ液による木材蒸解作業により石ケンとして分取される副産物である。その組成は脂肪酸(45~60%)、樹脂酸(30~45%)、および不ケン化物(7~11%)¹⁾であつて脂肪酸成分についてはNiesen²⁾、Anderson³⁾らの研究があり、オレイン酸、リノール酸を主成分とするもので、その他少量の飽和脂肪酸を含んでいる。その割合については使用木材の種類、伐採の季節、生育地の風土気候、蒸解の条件、廃液よりの採取などで異なり、その値は広い範囲にわたつていようである。本邦産トール油に関しては中里⁴⁾、松本ら⁵⁾の詳細な報告がある。トール油は古く第一次世界大戦前後からスカンジナビア諸国、およびドイツなどにおいて広く研究されたものであるが、その用途は石ケンその他切削油、織物工業用油などにむけられていた。近年、これが乾性油主としてアマニ油の代用として、印刷インキおよび塗料方面への利用について関心がもたれるようになってきたが、ことに油脂資源にとほしいわが国にとっては意義深いものと考えられる。塗料原料としてのトール油エステルについては、Muller⁷⁾、Aries⁸⁾らの研究があるが脂肪酸のみならず樹脂酸も同時にエステル化を行なわせ、乾燥性においてはあまりすぐれた結果を得ていない。Dumlap⁹⁾らは脂肪酸だけの選択エステル化を検討

し最後に樹脂酸を除去しているがその乾燥性までは調べていない。本邦産トール油の一つ、中越パルプ川内工場で副産された黒液石ケンを得たので、酸分解してトール油を製取し、その性状を明らかにし、工業的に安価なペンタエリトリット、ジペンタエリトリットを使用してトール油脂肪酸エステルをつくり、また共役酸型乾性油は非共役酸型乾性油と乾燥機構¹⁰⁾¹¹⁾も異なり、塗膜性状にも著しい向上が期待されるので¹²⁾、アルカリ異性化したものについても同様にエステル化を行い、それぞれの塗膜試験を行なつてみた。

2. 原料油およびその性状

この研究に使用したトール油は、中越パルプ川内工場のパルプ廃液として採取された褐色の泥状物、すなわち黒液石ケン(Black ligner soap)を9N硫酸で炭液ガスを通じながら分解し、酸洗浄脱水して得た粗トール油をさらに5 mmHg下減蒸留した150°C~230°C留分の精製トール油を試料とした。黒液石ケン200gに対して粗トール油94g、精製トール油33gを得た。その収率は石ケンに対し粗トール油47%、精製トール油16.5%になる。これらは特有な色および臭気を有する粘稠な液状であつて、その性状はASTA法¹³⁾によつて調べ第1表に示した。試料とした精製トール油をさらにBradley¹⁴⁾の方法でアルカリ異性化を行なつた。異性化条件は予備実験の結果からみて、180°C、4hrが良好であつたので500cc三ツ口フラスコに試料100g、エチレングリコール100g、水酸化ナトリウム40gを仕込み、ガス導入管、温度計を装置

* 応用化学教室, ** 九州大学工学部

し、ガス導入管からは精製水素ガスをフラスコの底部より吹き込み、かきまぜを続け、最初砂浴上で加熱、水分を除去してのち、油浴中還流冷却下で異性化させた。反応終了後少量の熱湯を加え内容物の固化を

防ぎ、10%硫酸で分解石油エーテル抽出した。温湯で中性になるまで洗浄してのち約120°Cの油浴中でエーテルおよび残存する水分を留去（最初常圧ついで減圧下）し異性化油を得た。その性状を第1表に示す。

第 1 表

原 料 油	酸 価	ヨウ素価* (ウイイス)	ケン化価	樹脂酸価	樹 脂 酸 %	脂 肪 酸 %	不 ケ ン 化 物 %	屈 折 率 n_D^{20}	共 役 ジ エ ン 酸 %
粗 ト ー ル 油	162.3	169.4	191.6	90.2	48.5	43.5	8.0	1.4880	—
精 製 ト ー ル 油	180.3	152.4	189.3	61.2	32.9	58.9	8.2	1.4935	12.57
異 性 化 油	180.3	120.7	198.8	63.9	34.4	57.4	8.2	1.4963	29.01

* 反応時間 2 hr とす。

** 日立分光光度計 E P U-2 型、ヘキサン溶媒にて紫外部吸光度を測定し AOCS 法¹⁵⁾にて計算したものである。

精製トール油について不ケン化物を除去してのち、脂肪酸と樹脂酸を分離して、その性状を調べた。まず試料 10 g を 2 M 水酸化カリウム、エタノール溶液 30 cc で湯浴上 1.5 hr 還流加熱してケン化し不ケン化物をエーテル抽出¹³⁾した。その後ケン化液を 5%硫酸で分解して得た混合酸にメタノール 140 cc、硫酸 1 容メタノール 4 容の混液 10 cc を加え 2 min 間加熱してエステル化し脂肪酸メチルと樹脂酸カリ塩に分離し¹⁶⁾脂肪酸メチルはケン化、酸分解し、樹脂酸カリ塩は酸分解し脂肪酸、樹脂酸に単離した。これらの性状を第2表に示す。なお%は不ケン化物の値と樹脂酸価より計算によつて求めた値である。

第 2 表

	酸 価	ヨウ素価 (ウイイス)	%
脂 肪 酸	201.3	121.0	58.9
樹 脂 酸	198.3	124.0	32.9
不 ケ ン 化 物	—	184.2	8.2

分離した脂肪酸について紫外部吸光度を日立分光光度計 EPU-2 型によりヘキサン溶媒で共役酸を測定し、さらに 1.3 N 水酸化カリウム、エチレングリコールで精製水素ガス気流中で異性化し、メタノール溶媒で非共役酸を AOCS 法¹⁵⁾によつて測定しその組成

を計算した。その結果を第3表に示す。

第 3 表

%	飽和酸	オレイン酸	リノール酸	共役酸
脂 肪 酸	1.8	62.4	29.1	6.8

3. 多価アルコールと原料油のエステル化

エステル化に使用した多価アルコールのペンタエリトリットおよびジペンタエリトリットは広栄化学製品で、それぞれ m.p. 242~243°C、水酸基 49.7% (理論値 50%)、m.p. 219.5~222.1°C、水酸基 39.0% のものである。エステル化は Dumlap ら⁹⁾の方法にもとずいて行なつた。最初に最適温度条件を知るために精製トール油に対し 180°C、220°C、250°C についてペンタエリトリットによるエステル化を試みた。反応は 200 cc の三口フラスコに試料約 30 g を秤取しこれに当量のペンタエリトリットを加え、中央口にガス導入管を、また他の口に温度計、ガス流出管を備えたコルク栓を付し約 100°C の油浴に浸してすみやかに所定の温度に上昇させた。ガス導入管は先端約 1 mm のガラス管で底部より約 18 cc/sec の速度で炭酸ガスを通じ酸化防止とはげしいかきまぜを行ない多価アルコール

第 4 表

番 号	原 料 油	量 (g)	多 価 ア ル コ ー ル	量 (g)	反 応 温 度	反 応 時 間 (hr)
1	精 製 ト ー ル 油	29.17	ペ ン タ エ リ ト リ ッ ト	2.275	180°C	6
2	〃	29.22	〃	2.28	220°C	6
3	〃	27.52	〃	2.18	250°C	5
4	異 性 化 油	20.31	〃	1.58	180°C	6
5	〃	20.26	ジ ペ ン タ エ リ ト リ ッ ト	1.79	180°C	6

の溶解を促進して 6 hr 反応させた。第 4 表に反応条件、その他をまとめて示す。

少量の試料を所定の温度に達してのち、一定時間ごとに採取し酸価および樹脂酸価を測定して反応の進行状況を調べた結果を第 5 表に示す。

第 5 表

番号	時間(hr)	酸価						
		0.5	1	2	3	4	5	6
1	酸 価	138.5	111.6	99.6	87.5	82.4	79.1	74.1
	樹脂酸価	59.4	57.6	60.5	58.5	58.5	59.1	59.9
2	酸 価	92.7	78.1	65.9	52.9	45.8	38.1	37.9
	樹脂酸価	58.0	56.7	54.5	48.0	39.9	39.9	36.1
3	酸 価	69.9	38.7	33.6	23.8	16.5	9.5	
	樹脂酸価	55.1	44.4	34.9	21.1	15.7	9.7	
4	酸 価		115.4		86.5			66.7
5	酸 価			82.9		71.5		69.8

以上の結果 1 は酸価の減少は極めておそいが樹脂酸部はほとんどエステル化されていない。しかし 6 hr 反応終了後未反応の脂肪酸がかなり残存している。2、

3 は時間と共に著しく酸価が減少し、特に 3 においてはその減少が顕著であつたので 5 hr で中止したがそれにつれて又樹脂酸もエステル化されている。この場合は脂肪酸はほとんど残存しない。番号 1 の条件で処理したものは樹脂酸部と遊離の脂肪酸を除去すればエステル化したものは全部トール油脂肪酸エステルとなるので、この条件にもとずいて異性化油約 20 g に対し、当量のペンタエリトリットおよびジペンタエリトリットで前記同様にエステル化を行なつた。酸価減少度を第 5 表に示す。この際樹脂酸価は試料が少なかつたため測定しなかつたがほとんどエステル化されないものと考えてよい。かくして得た生成油は 70°C ~ 110°C の留分の精製ガソリン 50 cc に溶解したのち残存している酸を当量の水酸化ナトリウムを含む 50 cc の水溶液で分解し中性になるまで温湯洗浄して樹脂酸部を分離した。洗浄の際エマルジョンを形成して分離しない時は少量のエタノールを加えて分離を促進させた。洗浄液は 140°C の油浴中にクライゼンフラスコで毛細管より炭酸ガスを通じながら最初は常圧、つづいて 5 mmHg 減圧下にガソリンを留去して精製した。合成油の性状を第 6 表に示す。

第 6 表

番号	酸 価**	最終酸価*	ヨウ素価 (ウィイス)	ケン化価	樹脂酸価***	最終樹脂酸価*	屈折率 n_D^{20}
1	5.6	74.1	109.9	160.9	13.4	59.9	1.4857
2	24.5	37.9	110.0	162.8	11.8	36.1	1.4859
3	10.3	9.5	107.0	163.3	8.3	9.7	1.4901
4	5.9	66.7	110.1	150.4	4.3	—	1.4880
5	5.4	69.8	105.0	146.2	5.4	—	1.4890

* 最終酸価、最終樹脂酸価はエステル化終了時において測定した酸価、樹脂酸価のことである。

** 合成油は ASTM 法によるメタノール溶剤に溶解しない故これを 1 : 1 メタール、エチルエーテル混液に溶解して後 ASTM 法に準じて酸価を測定した。

*** 樹脂酸価測定も ASTM 法によるメタノール溶剤に溶解しないため 2 min 煮沸してメチルエステル化させたものを酒精カリで滴定する前に不溶性の油を等容の 1 : 1 メタノール、エタノール混液に溶解させそのものと合して ASTM 法にもとずいて滴定を行つた。

4. 合成油の塗膜試験

前項で得た各脂肪酸エステルに乾燥剤として Pb 0.5 %, Co 0.05 %, Mn 0.025 % のナフテン酸塩をベンジン 20 % 溶液の形で加えよく溶解して後 10×15 cm のガラス板にドクターブレードで厚さ 0.025 mm に塗布し、20°C 75 % 湿度の恒温恒湿器中に静置して指触および硬化乾燥時間を測定した。また塗布後 2 日間放置したものを、さらに 24 hr 上記恒温恒湿器中に放置して得た塗膜について耐水性、耐熱湯性、耐アルカリ

性を調べた。これらの結果を比較のため調べたアマニ油と併せて第 7 表に示す。

耐水性は塗膜の約 6 割を 20°C の水に浸し浸水塗面にかすかな白化が現われるまでの時間とそのまま 24 hr 放置したのちの状態および白化したものについては、これを取り出し軽く水をふきとり上記恒温恒湿器中にたてかけて白化の回復に要する時間を測定した。耐アルカリ性は 1 % 水酸化ナトリウム水溶液を 20°C に保ち塗膜の約 6 割を浸してその変化を観察した。硬度はマルテンス引掻き硬度計で 0 g より 0.5 g

第 7 表

番 号	乾 燥 時 間		耐 水 性			耐 熱 湯 性			耐アルカリ性	塗膜硬度 (g)
	指触乾燥 (hr)	硬化乾燥 (hr)	白化時間 (min)	24 hr 後 状 態	回復時間 (min)	白化時間 (min)	15 min 後 状 態	回復時間 (min)		
1	—	硬化せず	15	塗膜破壊	—	瞬時	塗膜破壊	—	23 sec 白化	—
2	—		22		—	0.1			15 sec 白化	—
3	—		23		—	瞬時			20 sec 白化	—
4	20.6	22.2	30	著しく白化	25	0.4	塗膜破壊	—	1.3min白化	0.5
5	20.5	21.0	163	著しく白化	16	2.5	著しく白化	1	10.5minか	1.0
アマニ油	3.3	4.0	155	著しく白化	13	0.5	著しく白化一部塗膜はく離	変質	3 min 白化	5.0

ずつ荷重を増してはじめて肉眼で認める傷を生じた際の荷重で表わした。第7表の結果から次のことがいえる。トール油の脱樹脂酸エステル化油およびその異性化エステル化油に対しての乾燥性の度合いを見たが、前者はなんら硬化せず乾性油としての利用はほとんど認めがたいが、しかし異性化すれば性質の著しい向上が見られる。またその異性化においてはアルコールの多価化が塗膜性状に著しい向上を示している。すなわち4, 5を比較してみると、その乾燥性および塗膜硬度には余り差異はないが、耐水性、耐熱湯性は5の方がすぐれている。しかしアマニ油と5とでの比較では5は単に耐熱湯性が優るのみで、乾燥性、塗膜硬度ではまだアマニ油におよばない。

5. 総 括

(1) 中越パルプ川内工場の黒液石ケンより得た粗トール油は、脂肪酸 43.5%, 樹脂酸 48.5%, および不ケン化物 8.0%の組成であり、減圧蒸留した 150°C ~ 230°C 留分の精製トール油は脂肪酸 58.9%, 樹脂酸 32.9%, および不ケン化物 8.2%で、その脂肪酸成分については飽和酸 1.8%, オレイン酸 62.4%, リノール酸 29.1% および共役酸 6.8% が含まれていることを知った。

(2) 上記トール油の減圧蒸留精製したもの、またその異性化したものについてペンタエリトリット、ジペンタエリトリットを使用して選択的にエステル化させ、あとで樹脂酸を除去したものの合計5種を合成した。

(3) 合成油の塗膜性状をアマニ油と比較検討した

結果、ペンタエリトリットによる選択エステル化の効果は余り上らなかつたが異性化した場合の油については著しい向上が見られる。特にペンタエリトリットを使用するよりジペンタエリトリットを使用した方が一層よい。即ちアルコールの多価化がかなりの貢献をすることを知った。

文 献

- 1) H. Heller: Chem. ztg. **63**: 77 (1939).
- 2) H. Niesen: Fette. u. Seifen. **44**: 426 (1937), **47**: 296 (1940).
- 3) R. H. Anderson, D. H. Wheeler: Oil. & Soap **22**: 137 (1945).
- 4) 中里: 東工試. **53**: 269 (1958).
- 5) 松本・平井: 油脂化協. **3**: 270 (1954).
- 6) 松本・平井・田村: 工化. **58**: 291 (1955).
- 7) R. H. Muller, P. L. Eress, E. E. Mc Smeenly: Ind Eng Chem. **42**: 532 (1950).
- 8) R. S. Aries, M. Wolkstein: TAPPI. **38**: 691 (1955).
- 9) L. H. Damlap, L. V. Hissel, T. L. Maxwell: J. Am. Oil Chem. Soc. **27**: 361 (1950).
- 10) 竹下・田中: 油化学. **6**: 139 (1957).
- 11) 竹下・田中: 油化学. **7**: 17 (1958).
- 12) J. C. Cowan: Ind. Eng. Chem. **41**: 294 (1949).
- 13) A. S. T. M. Tentative Method of Testing Tall Oil. Designation. D. 803—44 T.
- 14) T. F. Bradley: Ind. Eng. Chem. **34**: 237 (1942).
- 15) Official and Tentative Method of the Am. Oil Chemists' Soc. Cd 7-48 (1950).
- 16) 喜多: 油化学及試験法, 764 (1957).