

報 文

天然ロジンのガスクロマトグラフィーとその熱変化について

藤田桂一 , 嶋田 勝

天然ロジン中の樹脂酸をジアゾメタンによりメチルエステル化し、ガスクロマトグラフィーによって主要な樹脂酸の分離を行ない、その組成について検討した。充填剤としては DEGS, SE - 30, Versamide900 を使用した。

またロジン中の樹脂酸は加熱されることによって異性化を起すことが知られているが、この加熱による異性化が、ガスクロマトグラムおよび赤外吸収スペクトルにどのようにあらわれるかを検討した。

その結果、ガスクロマトグラフィーにより各種天然ロジン中の主要な樹脂酸を分離、確認し得た。またそのピーク面積強度による組成比を測定することができた。しかしこれらの樹脂酸の一部は加熱により異性化を起し、その異性化は温度、時間の増加と共に著しくなり、レボピマル酸、パラストリン酸の減少、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸の増加がみられた。このためカラム温度 200 以上においてガスクロマトグラフィーを行なう時は、カラム通過中において相当の異性化が起り、原試料の樹脂酸組成と、ガスクロマトグラフィーによって得られた樹脂酸組成とは異なることが確認された。

1. 緒 言

天然ロジンには生ロジン、ガムロジン、ウッドロジン、トルオイルロジンのほかに熱処理ロジン、不均化ロジン、水添ロジン、重合ロジン等の改質ロジンがある。これらは多くの共通した樹脂酸を含有しているが、その含有量には著しい差がある。これらの含有樹脂酸の相違を検討するため、ロジン中の樹脂酸をジアゾメタンによりメチルエステル化し、ガスクロマトグラフィーによる樹脂酸の分離と確認を行なった。単一の樹脂酸あるいは一部のロジンについては、今までにいくつかの文献がみられる^{1)~7)}。樹脂酸の確認にはマススペクトルおよびこれらの文献を参考とした。

またロジン中の樹脂酸は熱により異性化を起すが、生ロジン、ガムロジン、トルオイルロジンが加熱温度、時間によりどのように変化していくかをガスクロマトグラムおよび赤外吸収スペクトルによって検討した。

重合ロジンについては平均分子量が他のロジンに比べて大きく、ガスクロマトグラフィー測定条件が他のものと異なるので本報告の対象からは除外した。

2. 実 験 方 法

2・1 装 置

ガスクロマトグラフィー測定のためには島津ガスクロマトグラフ GC - 5A 型を使用し面積強度の測定は記録計に付属しているディスカウント法積分計を利用した。

赤外吸収スペクトルの測定のためには、日立回折格子分光器 EPI - G₂型を使用し、測定は臭化カリ錠剤法によった。

マススペクトル測定には日立 K53 型ガスクロマトグラフを直結した日立 RUM - 6 型質量分析計を使用した。

2・2 試料のメチルエステル化

ロジン類のメチルエステル化はジアゾメタンにより次のように行なった。

2・2・1 ジアゾメタンの合成

200ml の三つ口フラスコに苛性ソーダ水溶液 (3 g / 10ml) とカルビトールのエチルエーテル溶液 (17.5g / 5ml) を入れ、100ml 容滴下口および冷却管をとりつけ、フラスコ内の混合溶液の温度を 60 付近に保ちながら、トルエンスルホニル - N - ニトロソアミドのエチルエーテル溶液 (10.8g / 70ml) を滴下し、生成するジアゾメタンをガラス管を使って約 100ml のエチルエーテル中に導入し、ジアゾメタンのエチルエーテル溶液を得た。

2・2・2 ロジンのメチルエステル化

メチルエステル化は小試料びんにロジンの数 mg をと

り、上記のジアゾメタン溶液 2 ~ 3 ml を添加した後、数時間放置して行なった。メチルエステル化の確認は赤外吸収スペクトルによった。

2・3 ロジンの熱処理

ロジンの熱処理は示差熱分析装置のガラスセルおよび加熱部を利用し、窒素ガス雰囲気中で一定時間、一定温度で行なった。

2・4 試料

生ロジン 直接松より採取したもので、弘前大学より提供を受けた

ガムロジン
中国産ロジン
ポルトガル産ロジン
トールオイルロジン A
トールオイルロジン B~D 播磨化成工業株式会社より提供を受けた

トールオイルロジン(熱処理)
ウッドロジン(USA)
水添ロジン
不均化ロジン
アビエチン酸(試薬)

"Starex" Tenneco Chem. Inc.
横浜税関より提供を受けた輸入試料である

3. 考察と結果

各種ロジンのガスクロマトグラフを測定し、その分離されたそれぞれのピークについて、従来知られている樹脂酸の相対保持時間、ロジンの樹脂酸組成、ガスクロマトグラフ直結マススペクトロメーターの測定結果から樹脂酸の種類の帰属を行なった。

充填剤としては DEGS (Polydiethylene glycol succinate), Versamide 900, Silicone SE-30 の三種を使用した。各樹脂酸の相対保持時間は Table 1 に示されている。いずれもデヒドロアビエチン酸を基準にしている。Versamide 900 は主要樹脂酸の分離能がよいようである。SE-30 ではパラストリン酸とイソビマル酸の分離はほとんどできなかった。DEGS ではアビエチン酸とデヒドロアビエチン酸の相対保持時間が他の充填剤に比べ逆になっている。パラストリン酸とイソビマル酸の分離は比較的行なわれている。

各種ロジンのガスクロマトグラフィーの測定結果は Fig. 1 ~ 3 に示した。Table 2 は主要樹脂酸のピーク

Table 1 Relative retention time (average) for various resin esters on different liquid phase

Peak No. ※	Methylesters / Liquid phases	DEGS ⁽¹⁾	SE-30 ⁽²⁾	Versamide 900 ⁽³⁾
1	Tetrahydroabietate (?)	0.366	—	0.565
2	Pimarate	0.416	—	0.634
3	Dihydroabietate / Dihydropimarate	0.474	—	0.677 ^(a)
4	Palustrate / Levopimarate	0.580	0.889	0.791
5	Isopimarate	0.620	—	0.837
6	Abietate	0.917	1.186	1.151
7	Dehydroabietate	1.0	1.0	1.0
8	Neoabietate	1.069	1.351	1.309
u	Unknown	—	—	—

(a) Dihydroabietate

Column : Glass column , 3 mm(ID) × 2000mm

Column Temp : 180 , (Versamide 900 , 220)

Injection Temp : 200 , Carrier gas : He (70ml / min)

Detector : FID (Sensitivity 10M, Range 0.08V) Air , 900ml / min, H₂ , 45ml / min

Filler : (1) (Poly) Diethylene glycol succinate 10% , Chromosorb WAW , 80 / 100 Mesh

(2) SE-30 3% , Chromosorb WAW - DMCS , 80 / 100 Mesh

(3) Versamide 900 , 10% , Neopak IA , 40 / 60 Mesh

These peak Nos. correspond to ones in all gas chromatograms in this report

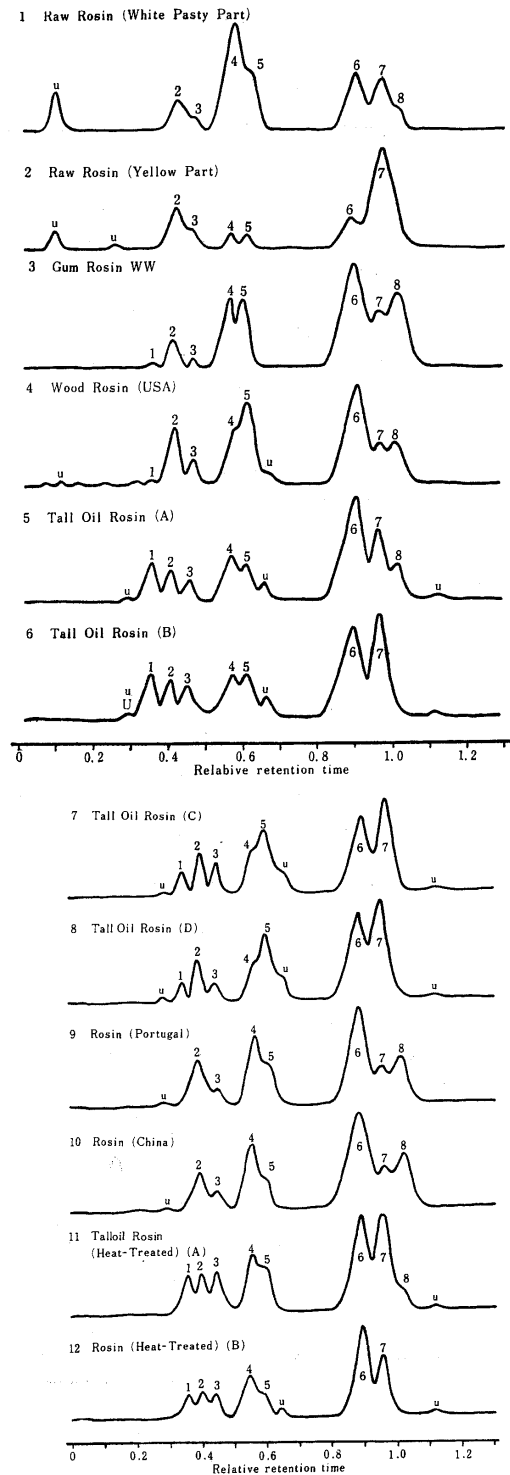


Fig.1 - 1 Gas chromatograms of various rosin
esters on DEGS liquid phase
Column temp. , 180

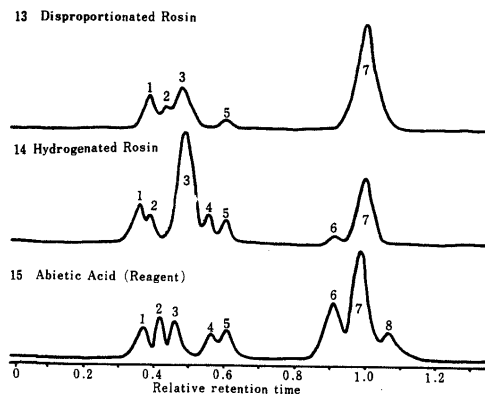


Fig.1 - 2 Gas chromatograms of various rosin esters on DEGS liquid phase
Column temp. , 180

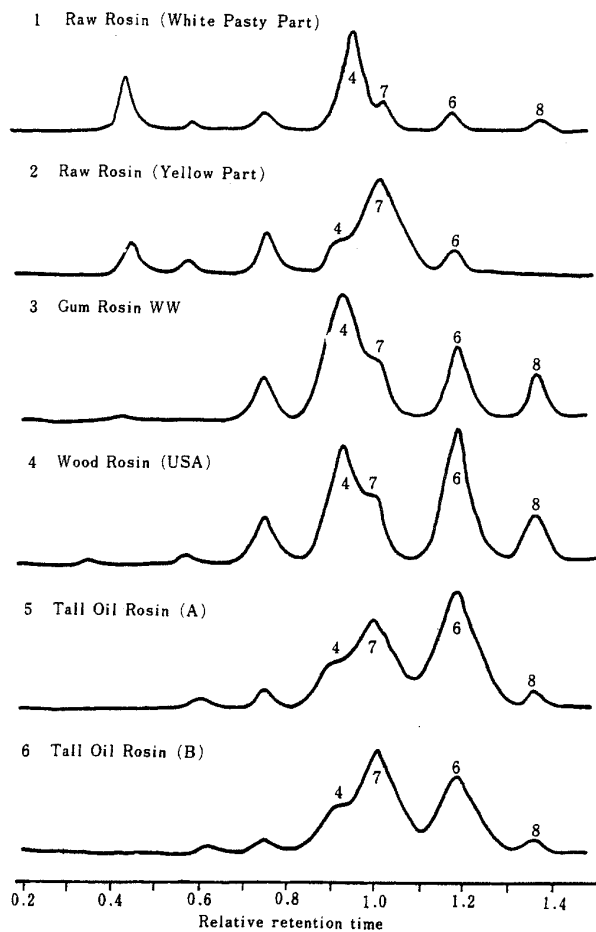


Fig.2 - 1 Gas chromatograms of various rosin esters on SE - 30 liquid phase
Column temp. , 180

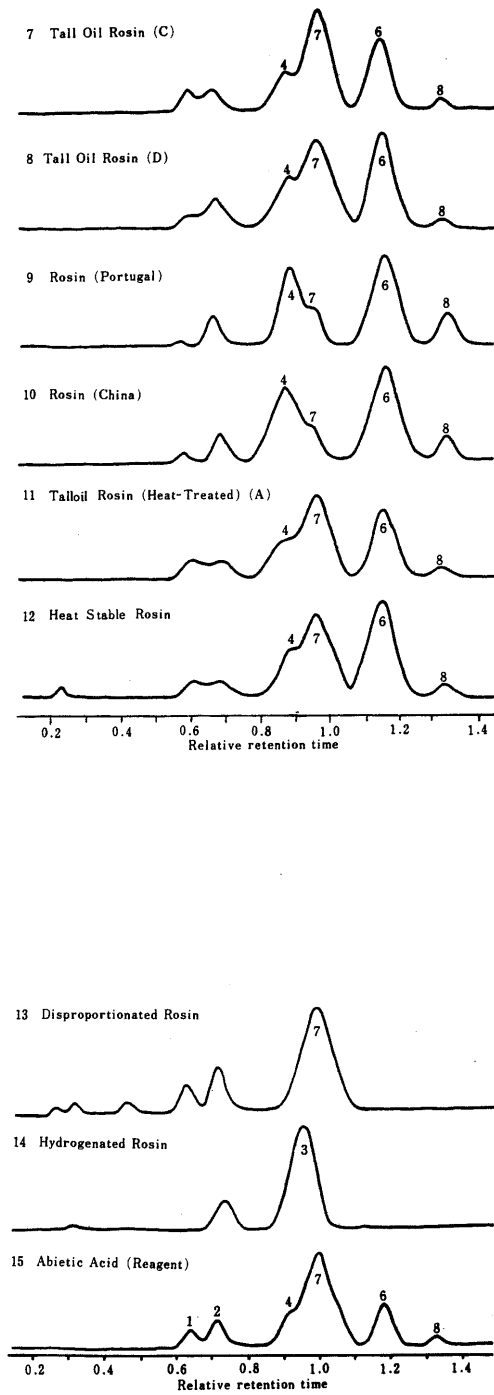


Fig.2 - 2 Gas chromatograms of various rosin esters on SE - 30 liquid phase
Column temp. , 180

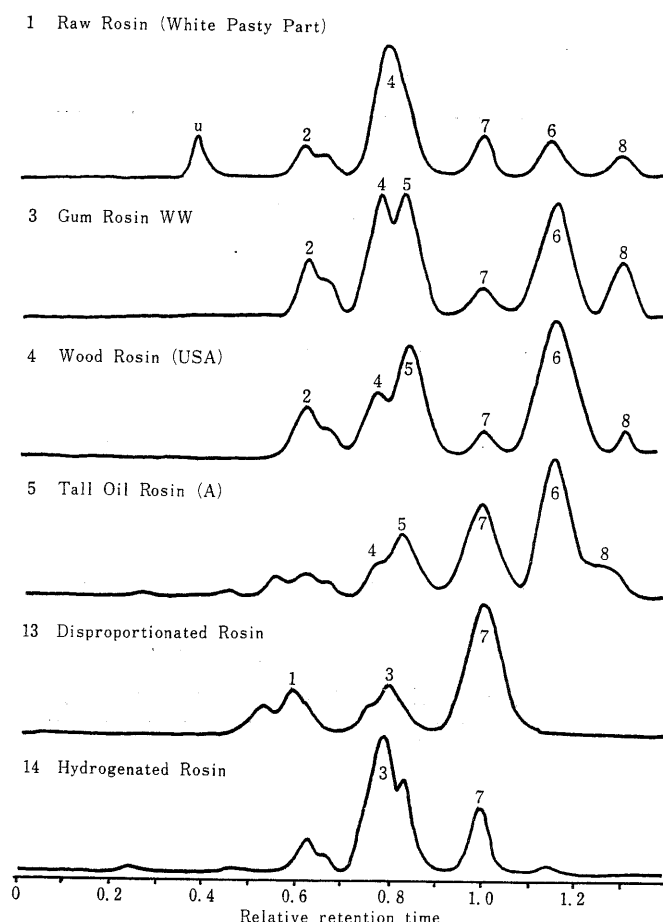


Fig.3 Gas chromatograms of various rosin esters on Versamide 900 liquid phase
Column temp. , 220

面積比を示す。

松から分泌された樹脂を、直接採取した生ロジンは、白色軟質部分と黄色の硬い部分から成っており、白色軟質部分にはレボピマル酸、パラストリン酸によるピークが強くみられこれは加熱処理することによって、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸に転移していく。これに反し、生ロジンの黄色の硬い部分はレボピマル酸、パラストリン酸が非常に少なく、デヒドロアビエチン酸が著しく増加している。もちろん白色ロジンも熱処理により黄色ロジンの樹脂酸組成に近づくが、自然放置されても黄色ロジンに変化していくことが予想される。

ガムロジンはパラストリン酸、イソピマル酸、ネオア

ビエチン酸が非常に多いことが特徴的である。

ウッドロジンはアビエチン酸が非常に多く、次にイソピマル酸が比較的多い。

ポルトガルロジン、中国ロジンは同様な組成を示し、パラストリン酸、アビエチン酸、ネオアビエチン酸が非常に多く特徴的なガスクロマトグラムのパターンを示す。

トールオイルロジンはパラストリン酸、イソピマル酸、ネオアビエチン酸は比較的少なく、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸が非常に多い。トールオイルロジンはその製造工程の相違、特に蒸留方法、その工程における温度と時間がアビエチン酸とデヒドロアビエチン酸の含有量の相違に影響を与えるものと考えられる。³⁾

熱処理トールオイルロジンは、トールオイルロジンの B~D と殆んど同じでありアビエチン酸とデヒドロアビエチン酸の含量が大体同量である。したがってトールオイルロジン B~D は熱処理ロジンと同様な熱履歴を経てきているのではないかと考えられる。

不均化ロジンはデヒドロアビエチン酸が主成分であり、アビエチン酸、ネオアビエチン酸のピークは殆んどみられない。そのほかテトラヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸のピークがみられる。

水添ロジンではジヒドロアビエチン酸（ジヒドロパラストリン酸と重なっていると思われる）が第一ピークとなり、テトラヒドロアビエチン酸が比較的少ない。これは水添に際してまずジヒドロアビエチン酸が生成し、テトラヒドロアビエチン酸の生成は比較的遅い段階において進行するようである。

試薬として購入したアビエチン酸も同様に測定してみたが、デヒドロアビエチン酸が非常に多く、アビエチン酸は比較的少なかった。これは試薬の貯蔵中に変化が起るのではないかと考えられる。

またメチルエステル化したガムロジンを室温（20～25）で放置しても 1 カ月の間にその組成が著しく変化することが認められた。Fig.4 はその変化の様子を示している。したがってロジンをジアソメタンによりメチルエステル化して、ガスクロマトグラフィーを測定するときはできる限りエステル化後短かい期間内に測定する必要がある。

樹脂酸は通常のガスクロマトグラフィーを行なう温度 200 付近でも樹脂酸の異性化が行なわれていることが知られている。⁸⁾ このため充填剤として DEGS, SE-30 を使用した場合には、不可逆的な異性化の行

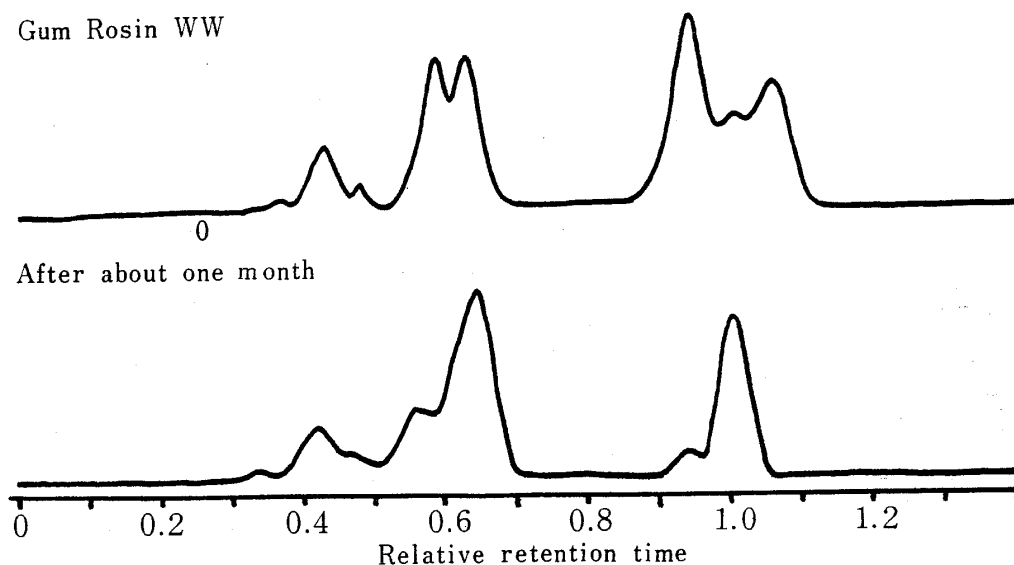


Fig.4 Gas chromatographic changes of resin ester (Gum Rosin WW) as time elapsed (about one month)

Table 2 Peak area intensity of various resin esters on DEGS liquid phase

Rosin Methylesters	Raw Rosin (White) Pasty Part	Raw Rosin (Yellow Part)	Gum Rosin W W	Wood Rosin (USA)	Tall Oil Rosin (A)	Tall Oil Rosin (B) ※	Tall Oil Rosin (C) ※	Tall Oil Rosin (D) ※
Tetrahydro- abietate (?)	—	—	—	—	4(%)	6(%)	3(%)	1(%)
Dextro- pimarate	5(%)	3(%)	5(%)	8(%)	4	5	6	4
Dihydroabietate/ Dihydropimarate	2	2	2	2	4	5	5	3
Palustrate/ Levopimarate	38	5	23	11	11	7	7	7
Isodextro- pimarate	4	4	18	20	6	7	9	11
Abietate	15	5	29	41	42	30	27	38
Dehydroabietate	9	58	5	8	19	31	33	29
Neoabietate	7	—	18	8	3	—	—	—
Unknown	—	—	—	—	—	—	—	—

Samples presented by Harima Chemical Co.

Rosin Methylesters	Rosin (Portugal)	Rosin (China)	Tall Oil Rosin (Heat- Treated) (A)	Heat Stable Rosin	Dispropor- tionated Wood Rosin	Hydro- genated Rosin	Abietic Acid (Reagent)	
Tetrahydro- abietate (?)	—	—	5(%)	4(%)	7(%)	8(%)	4(%)	
Dextropimarate	9(%)	9(%)	5	4	3	6	5	
Dihydroabietate/ Dihydropimarate	1	2	8	6	11	56 ^(a)	6	
Palustrate/ Levopimarate	22	23	8	10	—	11	4	
Isodextro- pimarate	4	—	6	4	2	3	5	
Abietate	37	43	30	35	—	—	16	
Dehydroabietate	5	4	32	25	63	14	49	
Neoabietate	16	15	—	—	—	—	—	
Unknown	—	—	—	—	—	—	2	

(a) Dihydroabietate.

なわれる 200 より低い温度 180 でガスクロマトグラフィーの測定を行なった。充填剤として Versamide 900 を使用した場合にはカラム温度 220 で行なった。これは熱変化の項でも述べるが、またアビエチン酸がデヒドロアビエチン酸に相当量変化していることが認められた。そのため DEGS, SE-30 を使用した場合のデータと樹脂酸組成が若干異なっている。

ガスクロマトグラフィーによって分離されたそれぞれのピークの確認には、ガスクロマトグラフ直結マススペ

クトメーターを使用した。樹脂酸のマススペクトル特徴ピークについては文献を参考とした。¹⁾ Fig.5 はガムロジン、市販のアビエチン酸試薬を DEGS を使用して、ガスクロマトグラフィーによって分離を行ない、それぞれのピークのスペクトル図である。いくらか他の樹脂酸のピークが重なっているが Table 3¹⁾ にみられる樹脂酸の特徴ピークがよくあらわれている。

ロジン中の樹脂酸は、ロジンを加熱すると加熱温度、時間によって、その性質組成が著るしく変化する場合が

多いことが知られている。⁸⁾筆者らは生ロジン(白色部分), ガムロジン, トールオイルロジンについて種々の温度, 時

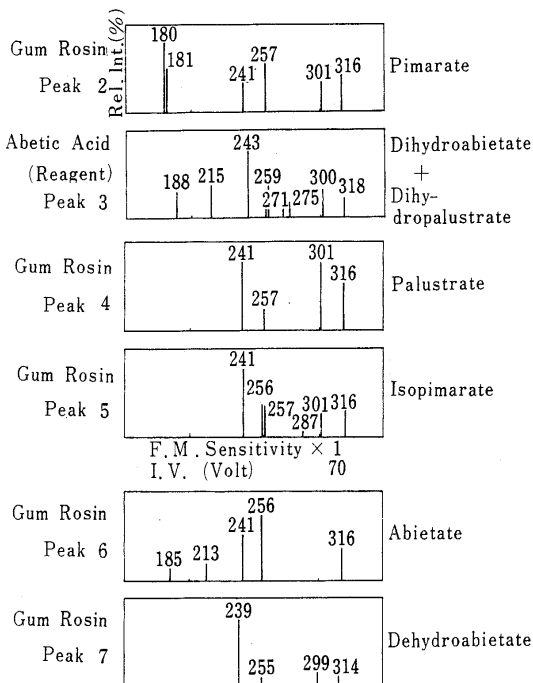


Fig.5 Mass spectra of characteristic peaks of gum rosin and abietic acid reagent

間で加熱処理を行ない,そのガスクロマトグラフィー, 赤外吸収スペクトルを測定して, もとのロジンと比較してみた。熱処理は2.実験方法で述べた方法にしたがって行なった。

生ロジン(白色部分)は Fig.6 にみられるように 100 , 25 分の熱処理では殆んど熱処理しなかったものと変わらなかった。ただしこれはガスクロマトグラフィー測定中の変化は無視している。200 , 25 分ではパラストリン酸, レボピマル酸がアビエチン酸に変化していることが, ピーク強度の変化から推察される。しかしデヒドロアビエチン酸はそれほど顕著な変化はしていない。300 , 25 分になるとデヒドロアビエチン酸の量が著しく増加してくる。またテトラヒドロアビエチン酸のピークが大きくなってきている。

ガムロジン (Fig.7) は 280 , 25 分の熱処理によって, ネオアビエチン酸, パラストリン酸のピークは著しく減少している。そしてデヒドロアビエチン酸は幾分増加している。300 , 15 分熱処理したものは 280 , 25 分のもとの主要ピークは大差はなかった。300 , 30 分になるとデヒドロアビエチン酸が増加し 60 分ではアビエチン酸は著しく少なくなり, パラストリン酸, イソピマル酸のピークも減少し, 120 分になるとこの2種の樹脂酸はさらに減少する。

トールオイルロジン (Fig.8) では 300 , 15 分で

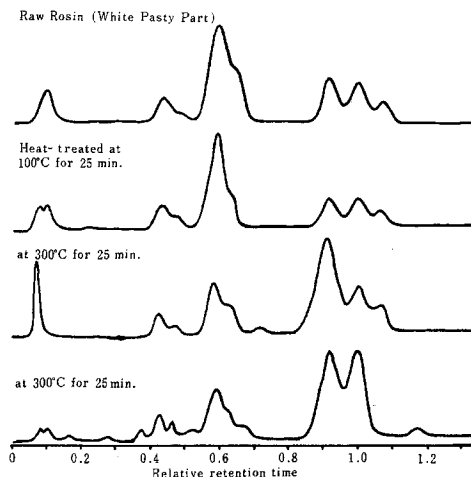


Fig.6 Gas chromatographic changes in raw rosin by heat-treatment (Esterified after heat-treatment)

Liquid phase : DEGS, Column temp. , 180

Table 3 Correlations of structure of abietic and pimaric-type methyl esters with mass spectra (Intensity for each fragment mass peak given as percentage of total ion intensity)

	Abietate	Palustrate	Dihydro palustrate	Dihydro abietate	Dehydro abietate	Pimarate	Iso- pimarate
M. W.	316	316	318	318	314	316	316
Parent mass	6.2	3.9	3.2	0.9	3.8	1.6	1.4
-CH ₃	0.7	5.1	6.4	0.5	4.0	0.9	0.9
- iso C ₃ H ₇	0.9	0.2	0.6	2.7	0.	—	—
-COOCH ₃	1.3	1.1	3.5	1.3	0.8	2.0	2.5
-HCOOCH ₃	5.8	0.3	2.1	0.8	0.1	0.4	1.9
-CH ₃ -HCOOCH ₃	4.0	4.8	14.4	1.3	26.9	0.8	4.2
- iso C ₃ H ₇ -HCOOCH ₃	2.6	0.1	1.3	4.5	0.5	—	—
- C ₂ H ₅	—	—	—	—	—	0.	0.6
-C ₂ H ₅ -HCOOCH ₃	—	—	—	—	—	0.06	0.6

アビエチン酸が著しく減少し、デヒドロアビエチン酸が増加している。300℃, 30分ではアビエチン酸は極めて少なくなり、テトラヒドロアビエチン酸のピークが顕著になる。60分, 120分でも加熱したが上記の反応は進行するが、60分と120分では著しい変化はみられなかった。またカラム温度を160℃, 180℃, 200℃, 220℃でガムロジンを測定してみた (Fig.9)。やはりパラストリン酸、ネオアビエチン酸の減少

が、そしてデヒドロアビエチン酸の増加がみられ、160℃のものとは220℃のものでは樹脂酸組成に相当差がみられる。

このようなロジンの熱変化は赤外吸収スペクトル (Fig.10, 11)にもあらわれ、特に900cm⁻¹付近, 1100~1200cm⁻¹, 1500cm⁻¹, 1600cm⁻¹, 1800cm⁻¹の吸収によくあらわれている。

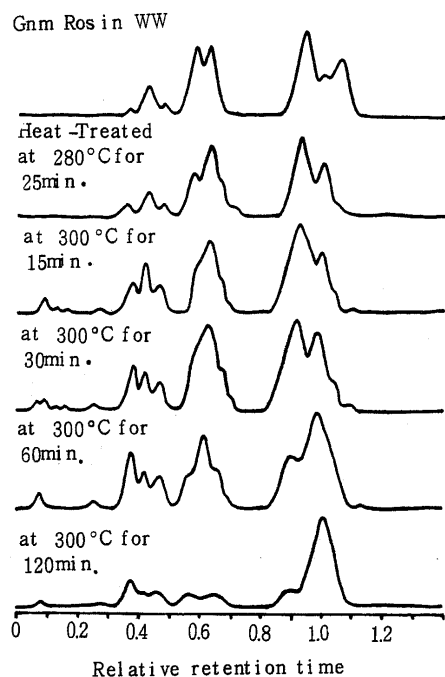


Fig.7 Gas chromatographic changes in gum rosin WW by heat-treatment (Esterified after heat-treatment)
Liquid phase : DEGS, Column temp. , 180

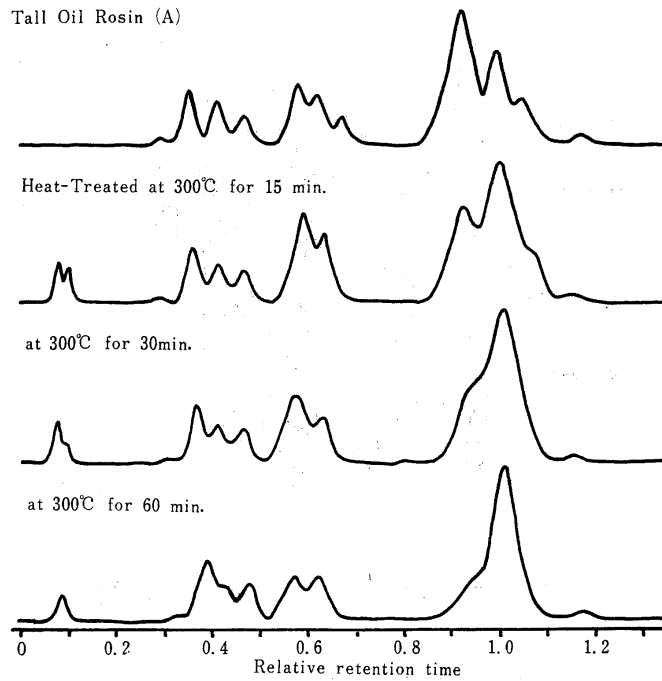


Fig.8 Gas chromatographic changes in tall oil rosin(A) by heat - treatment (Esterified after heat - treatment)
Liquid phase :DEGS, Column temp., 180

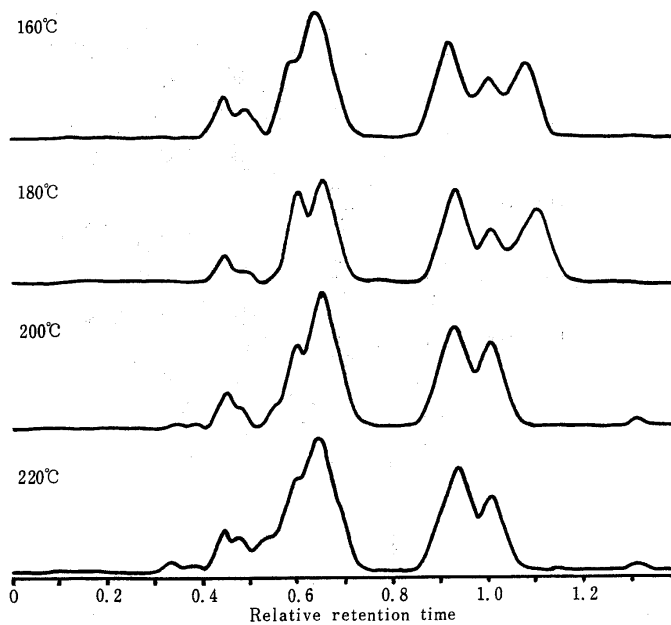


Fig.9 Gas chromatographic changes in gum rosin WW ester by different column temperature
Liquid phase : DEGS

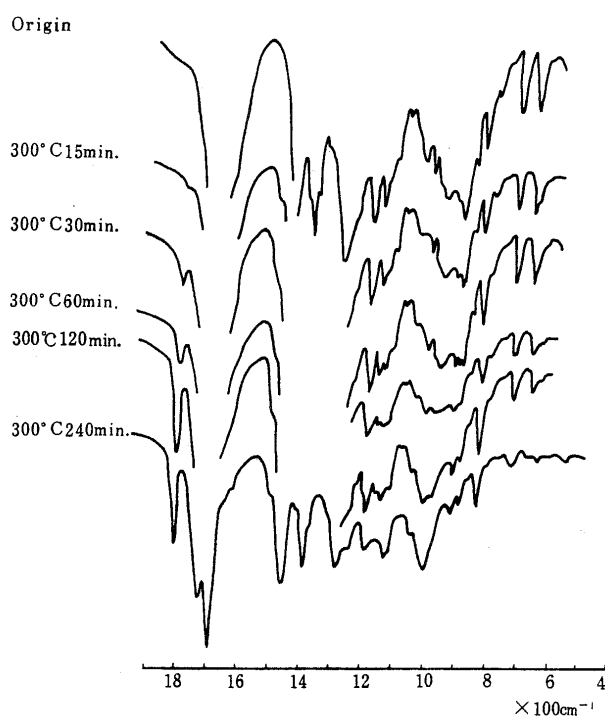


Fig.10 IR spectra of heat - treated products of gum rosin

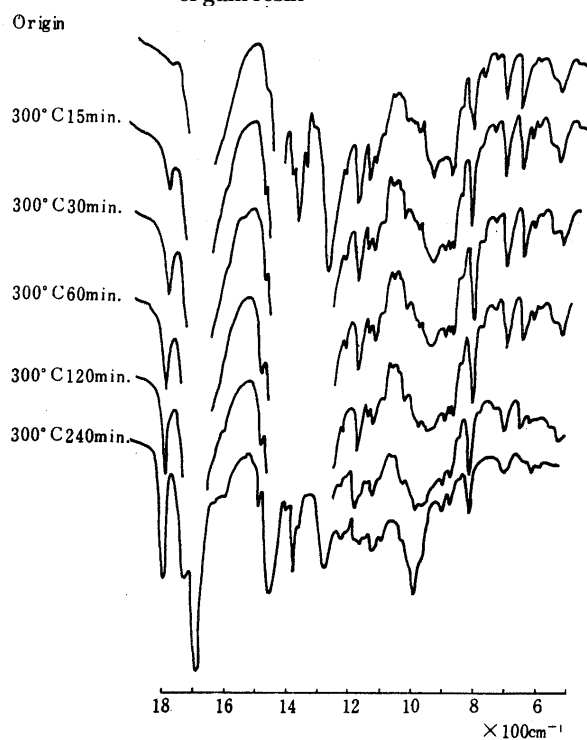


Fig.11 IR spectra of heat - treated products of tall oil rosin

4. 結 論

天然ロジン中の樹脂酸は、ガスクロマトグラフィーによって分離され、その相対的な含有量を知ることができた。これによって各種天然ロジンの樹脂酸の特徴を知ることができる。また樹脂酸はその温度が200℃を越すと分析中異性化の現象が著しく起ることがわかった。したがってガスクロマトグラフィーを行なう場合は200℃以下で、できるだけ低い温度で行なう必要がある。

また天然ロジンはその性質を改善するため熱処理が行

なわれるが、これらの熱処理により樹脂酸組成の変化していく様子をガスクロマトグラムのおうで、また赤外吸収スペクトルの900 cm^{-1} 付近、1100 cm^{-1} ～1200 cm^{-1} 、1500 cm^{-1} 、1600 cm^{-1} 、1800 cm^{-1} の吸収の変化から知ることができた。

終りに本研究に当ってガスクロマトグラフ直結質量分析計の測定に御協力頂いた大野分析官、種々の試料を提供して頂いた荒川林産株式会社、播磨化成工業株式会社、生ロジンを提供して頂いた弘前大学、試料入手に御協力頂いた横浜、大阪税関分析室の方々に感謝いたします。

文 献

- 1) C.A.Gence : *Anal. Chem.* , **31** , 1750 (1959) .
- 2) J.A.Hudy : *Anal. Chem.* , **31** , 1754 (1959) .
- 3) F.H.M. Nestler, D.F.Zinkel : *Anal. Chem.* , **35** , 1747 (1963) .
- 4) T.W. Brooks , G.S.Fisher , N.M.Joye , Jr : *Anal. Chem.* , **37** , 1063 (1965) .
- 5) C.W.J.Chang , S.W.Pelletier : *Anal. Chem.* , **38** , 1247 (1966) .
- 6) F.H.M. Nestler , D.F.Zinkel : *Anal. Chem.* , **39** , 1118 (1967) .
- 7) D.F. Zinkel , L.C.Zank : *Anal. Chem.* , **40** , 1144 (1968) .
- 8) P. W. サンダーマン (荒川守正訳) : “ 天然樹脂 ” P124 , 359 , 北尾書籍貿易 (1965) .

Gas Chromatographic Investigation on Natural Rosins and Their Changes by Heat-Treatment

Keiichi FUJITA, Masaru SHIMADA

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken

Resin acids in natural rosins were investigated by gas chromatography after esterification by diazomethane. DEGS, SE-30 and Versamide 900 liquid phases were used for gas chromatography. Since it is well known, however, that isomerisation of rosins occurs by heat-treatment, such behavior was also studied by means of IR spectrography and gas chromatography. Resin acids in rosins were separated and identified by gas chromatography and from their peak area intensity the content of each resin acid was measured. The isomerisation occurred with increasing temperature and time, showing the decrease of abietic acid and dehydroabietic acid. During gas chromatographic operations, some isomerisation took place and, as a result, the heated rosin in higher column temperature indicated the differences with the original composition.

Received Oct. 1, 1971