

# 化学パルプ製造に於ける脱リグニン機構に関する研究

## 第 2 報

### 中性亜硫酸塩蒸解に於けるリグニンのスルホン化について

北 尾 弘 一 郎

(木材化学第一研究室)

Koichiro KITAO : Study on the Delignification in the Chemical Pulping Process.  
II. Sulphonation of Lignin in the Neutral Sulphite Pulping.

亜硫酸塩蒸解液の反応がアルカリ性であつてもスルホン化反応は起り、pH 12 できさえも固結合硫黄が存すると HÄGGLUND 氏<sup>1)</sup>は述べ、MURDOCK 氏<sup>2)</sup>は中性亜硫酸塩蒸解に関する総説の中で、高温では酸性亜硫酸塩蒸解とほぼ同様のリグニンスルホン酸塩を作ると述べているが詳細は明かでない。近年セミケミカルパルプとして注目せられている中性亜硫酸塩蒸解法の条件に於て果してどの程度のリグニンのスルホン化が行われているかを知るため以下の研究を行つた。

#### 実 験 方 法

北海道産エゾ、カバ、ブナ、及び京都産アカマツを用いた。これらの鋸屑粉をアルコール—ベンゼン (1 : 1) で抽出したもの 1g と蒸解液 10ml とを多数の試験管に熔封し、小形オートクレーブに入れて加熱し、所定の時間に可及的速かにオートクレーブを冷却し試験管を開封し、木材残渣を濾別、洗滌、乾燥し分析した。蒸解液の組成は  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  160 g/l,  $\text{NaHCO}_3$  50g/l, pH = 8.2 とし、加熱は先ず 30min. を要して 115°C. に上昇、同温度に 1hr. 静置し、次に 1hr. を要して 166°C に上昇、同温度に所定時間保つた。この蒸解条件は工業的蒸解の一例<sup>3)</sup>になつたものである。工業蒸解では静置浸透の後に大部分の液を回収するのであるが本実験ではこれを行っていない。これは大きい差異である。木粉残渣 (パルプ) の S 含量の定量は SALVESON — HOGAN<sup>4)</sup> の  $\text{HClO}_4$ — $\text{HNO}_3$  酸化法によつた。CH<sub>3</sub>O の定量は VIEBOCK — SCHWAPPACH 臭素容量法<sup>5)</sup>によつた。

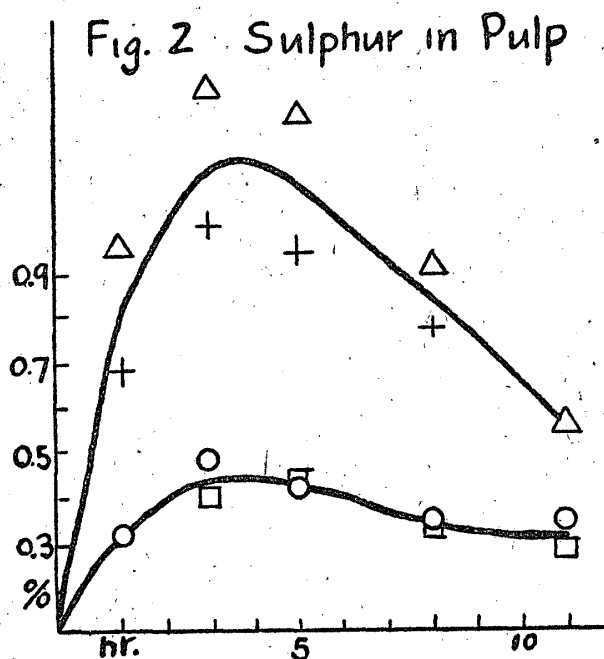
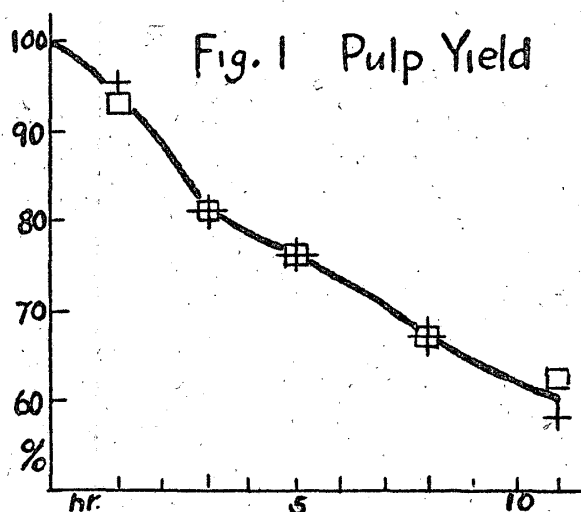
#### 実 験 結 果

実験結果を Tab. 1, 及び Fig. 1—4 にまとめた。試料を取つた時間は Fig. 5 の蒸解曲線に示されている。

Tab. 1

	115°, 1h (I)				166°, 1h (II)			
	Pulp Yield %	S in Pulp %	CH <sub>3</sub> O in Pulp %	$\frac{S}{CH_3O}$	Pulp Yield %	S %	CH <sub>3</sub> O %	$\frac{S}{CH_3O}$
ブナ <sup>1)</sup> (Beech)	93.0	0.310	5.65	0.053	81.0	0.397	4.80	0.080
シラカバ <sup>2)</sup> (Birch)	92.0	0.313	5.70	0.053	79.7	0.482	4.94	0.097
アカマツ <sup>3)</sup> (Pine)	95.8	0.951	4.61	0.20	81.5	1.30	4.08	0.30
エゾ <sup>4)</sup> (Spruce)	95.5	0.689	4.35	0.15	81.0	1.00	3.62	0.26

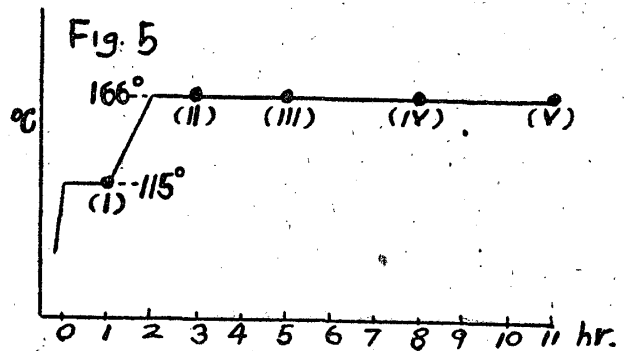
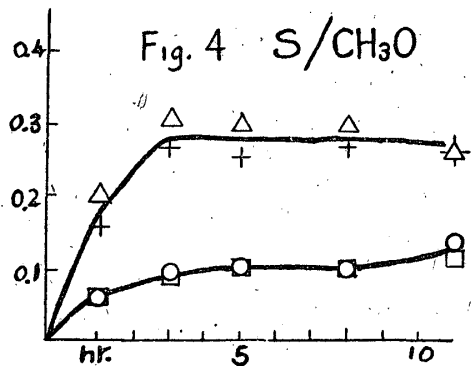
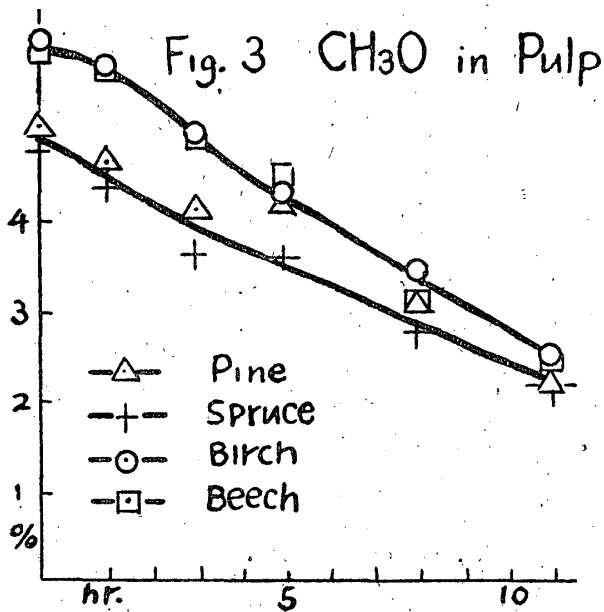
1) *Fagus crenata* 2) *Betula Tauschii* 3) *Pinus densiflora* 4) *Picea jezoensis*



### 実験結果の考察

実験結果の数字を見るとアカマツとエゾならびにブナとカバとではかなりの差があるが図示して見ると大きく針葉樹及び濶葉樹として概観してもよいようである。パルプ収量について樹種による差が僅少であつたことは興味がある。既述の如く中性亜硫酸塩蒸解は近年主としてアメリカで発達し、主として濶葉樹を原木として高収量に比較的的低級紙料を得る蒸解法として注目せられている。MURDOCK氏もその総説で触れている様に本法は中企業の性格を有すると考えられるから針葉樹、濶葉樹の区別なく混合蒸解し得ることが望ましいと思われるのに従来多く濶葉樹或は藁に行われて針葉樹の例が少ないように思われる。本法の創始者 RUE, WELL, RAWLING, STAID<sup>6)</sup>氏等は針葉樹も容易にこの処理にかけられるがそのパルプは針葉樹パルプとしての繊維の長さによつて *strength and flexibility* を有さないと言つている。我々も二、三の予備的蒸解実験を行つたが同じ条件ではるかに濶葉樹の方が早く軟化する傾向を示した。その原因は両者の木材

166°, 3h (Ⅲ)				166°, 6h (Ⅳ)				166°, 9h (Ⅴ)			
Pulp Yield %	S %	CH <sub>3</sub> O %	$\frac{S}{CH_3O}$	Pulp Yield %	S %	CH <sub>3</sub> O %	$\frac{S}{CH_3O}$	Pulp Yield %	S %	CH <sub>3</sub> O %	$\frac{S}{CH_3O}$
76.3	0.399	4.50	0.085	67.0	0.315	3.14	0.097	62.0	0.279	2.41	0.11
74.6	0.420	4.26	0.095	64.2	0.346	3.40	0.098	59.0	0.334	2.47	0.13
76.3	1.23	4.06	0.29	67.4	0.900	2.95	0.29	61.0	0.567	2.12	0.26
76.0	0.94	3.59	0.25	66.7	0.765	2.77	0.26	60.0	0.550	2.11	0.25



解剖学的構造の差異による浸透の難易によるかも知れないが或は本質的なリグニンのスルホン化の差によるのではないかと疑問を抱いた。然し後述の如く反つて針葉樹リグニンの方がスルホン化が速である様な結果を得た。

実験の結果木材残渣の固結合硫黄の含量は蒸解開始後次第に増加し間もなく極大に達し後再び低下する。その傾向は針葉樹同方向である。木材残渣のSならびにCH<sub>3</sub>Oは木材残渣中に存する未溶出のリグニンスルホン酸に結合しているものである。木材残渣のSが極大に達した後続いて低下するのはリグニンスルホン酸の溶出のためであるのはもちろんであるが、リグニンの最初のスルホン化が著しく速いことをも示すものの如くである。木材残渣のS含量が直ちにリグニンのスルホン化度を示すものでないのはもちろんである。メトキシル基の脱離はこの様な条件下では起らないとの仮定の下にモル比 S/CH<sub>3</sub>O がスルホン化度を示すものである。

Fig. 4 に示されている如く、 $S/CH_3O$  は蒸解開始後間もなく、即ち  $166^\circ C$  の最高温度に達した後約 1hr. にして針葉樹約 0.3, 濶葉樹約 0.1 に達し、それ以後は非常に緩漫に上昇するか或はむしろ停止してしまふ如く見える。針葉樹リグニンはリグニン構成単位 ( $C_9$ ) につきメトキシル基約 1 個, 濶葉樹は約 1.5 個が存在する故に上のスルホン化の程度は針葉樹では構成単位 3 個に対して  $SO_3H$  基約 1 個, 濶葉樹では 6—7 個に対して約 1 個に相当する。この程度までは中性亜硫酸塩蒸解のような極めてスルホン化作用の弱い条件でも容易にスルホン基が導入されることを示している。それと同時にこの条件ではそれ以上にスルホン化が進まないことを示している。又濶葉樹の方が反つて針葉樹よりスルホン基の導入され方がはるかに低いことは濶葉樹の方が速に軟化されると考えられるのに対して興味ある事実である。

### 總 括

カバ, ブナ, アカマツ, エゾのアルコール—ベンゼン抽出材粉の中性亜硫酸ソーダ蒸解について、各蒸解時間に於ける木材残渣の S 及び  $CH_3O$  含量を分析し、モル比  $S/CH_3O$  を未溶出リグニンスルホン酸のスルホン化度と見なした。濶葉樹の  $S/CH_3O$  は針葉樹のそれよりはるかに低かつた。蒸解開始後短時間で針葉樹は  $S/CH_3O$  0.3, 濶葉樹は 0.1 に達するがそれ以上は蒸解時間が長くても上昇しない。

### Résumé

Alcohol-benzene-extracted wood meal of beech, birch, spruce, and pine was digested with neutral sulphite pulping liquor containing  $Na_2SO_3$  and  $NaHCO_3$  and having pH 8.2 in small glass sealed tubes heated in a small autoclave.

The pulp-yield, sulphur and methoxyl in the resulted wood residue was determined. The ratio  $S/CH_3O$  represents the degree of sulphonation of the undissolved lignosulphonic acid of the solid phase. The ratio of hard wood was considerably lower than that of soft wood. At relatively short time after start the ratio of soft wood came to 0.3 (0.1 in the case of hard wood). After then the ratio did not increase further.

### 文 献

- 1) E. Hagglund ; Holzchemie 2 Aufl. S. 150, (1938)
- 2) H. Murdock ; Paep. Trade J, 124, No. 4, 54 (1947)
- 3) R. S. Aries ; idid 128, No. 2, 21 (1949)
- 4) J. R. Salvesson, D. Hogan ; Anal. Chem., 20, 909 (1948)
- 5) E. P. Clark ; Assoc. Offic. Agr. Chem., 15, 136 (1932)
- 6) J. D. Rue, S. D. Wells, F. G. Rawling, J. A. Staid ; Paper Trade J., 83, No. 13, 50 (1926)