

第 3 報

酸性亜硫酸塩蒸解に於けるリグニンのスルフォン化について

III. Sulphonation of Lignin in the Acid Sulphite Pulping.

1) 前報に於て中性亜硫酸塩蒸解に於けるリグニンのスルフォン化を未溶出の固態リグニンスルフォン酸に着目して研究した。その結果を通例の工業的酸性亜硫酸塩蒸解に於けるリグニンのスルフォン化と比較して中性亜硫酸蒸解の性格を明かにすることも目的とし同様な実験条件の下に酸性亜硫酸塩蒸解に於ける数字を求めて見た。

実 験 方 法

木材は前報と同じく北海道産ブナ、カバ、エゾ及び京都産アカマツを用い、そのアルコール-ベンゼン (1:1) 抽出木粉 1g を蒸解液 10ml と共に sealed tube 中で蒸解を行つた。蒸解液は Na_2CO_3 を秤量して水に溶し SO_2 を通じて至 SO_2 53.1g/l, Na 13.3g/l, pH=2 とした。1hr. を要して 120°C 上昇にし以後その温度に保ち、所定時間に取り出し木材残渣を分離しその S 及び CH_3O 含量を定量した。その方法は前報の通りである。

実 験 結 果

実験結果を Tab.1 及び Fig.1—4 にまとめる。

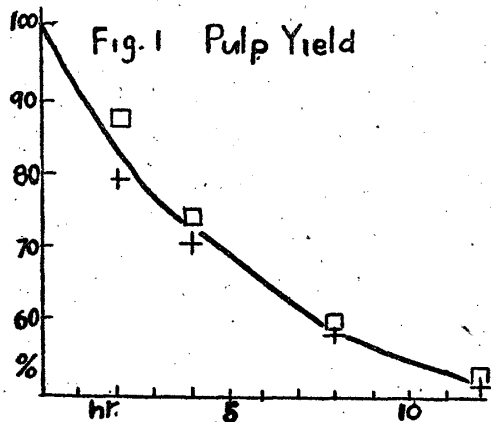
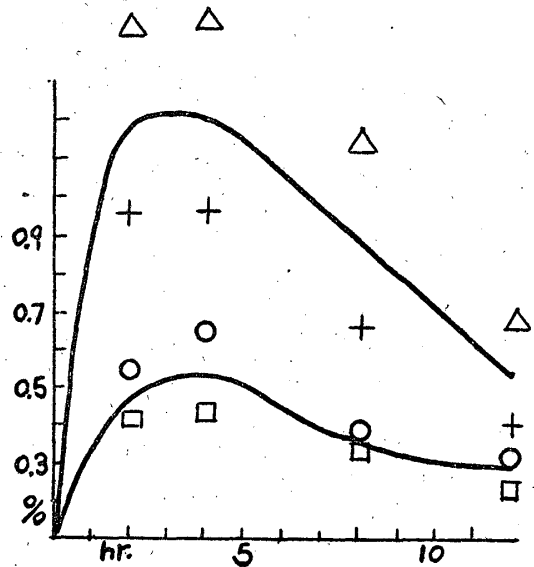
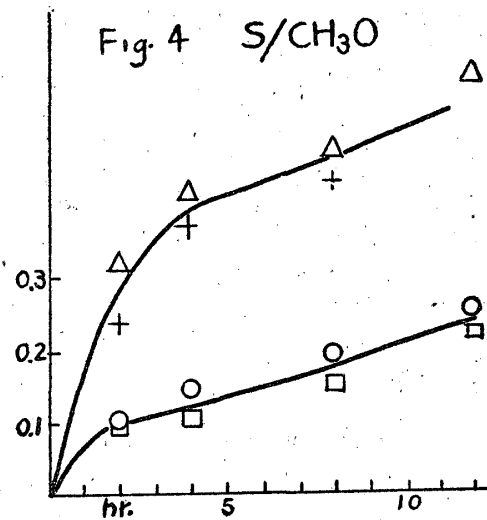
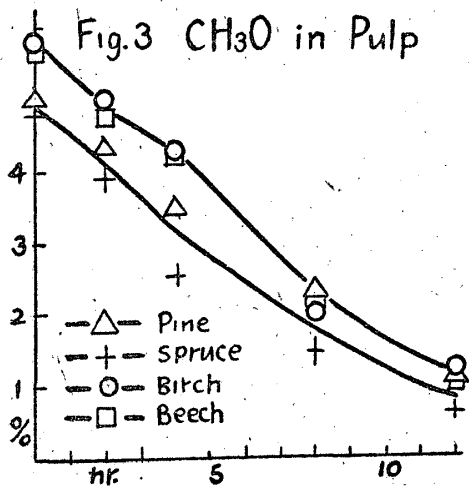


Fig. 2 Sulphur in Pulp



Tab. 1

	120°, 2h				120°, 4h		
	Pulp Yield %	S in Pulp %	CH ₃ O in Pulp %	$\frac{S}{CH_3O}$	Pulp Yield %	S in Pulp %	CH ₃ O in Pulp %
ブナ (Beech)	87.5	0.412	4.70	0.085	74.9	0.440	4.12
シラカバ (Birch)	85.6	0.546	5.01	0.10	68.4	0.645	4.28
アカマツ (Pine)	81.2	1.43	4.36	0.32	71.1	1.45	3.48
エゾ (Spruce)	79.7	0.953	3.90	0.24	70.3	0.967	2.53



実験結果の考察

前報と同様に各蒸解時間に於ける木材残渣のS及びCH₃O含量を定量し、これらを未溶固態リグニンスルホン酸のスルホン基及びCH₃O基と見なし、モル比S/CH₃Oを以てリグニンのスルホン化度を考察する。木材残渣のS含量が最初急速に増加し極大値に達しそれより比較的緩い傾斜をなして減少して行くことは(Fig. 2)中性亜硫酸塩蒸解の場合と同様に最初のスルホン化が著しく容易におこることを示している。中性亜硫酸塩蒸解の場合は針葉樹S/CH₃O約0.3、闊葉樹約0.1で示されるスルホン化度まで容易に到達しそれ以上は長時間蒸解しても(166°, 9hrs.)高まらないことを認めたが今回は僅かに120°, 2hrsの蒸解で既にその値に到達しその後も傾斜は稍緩慢になるとは言え上昇を続ける。これより中性亜硫酸塩蒸解は比較的高温に長時間蒸解されてもスルホン化の点より見れば酸性亜硫酸塩蒸解の極めて初期の程度にすぎないことがわかる。従来工業的亜硫酸蒸解の廢液より沈澱、塩析等の方法により分離されたリグニンスルホン酸のS/CH₃Oはおもむね約0.5(針葉樹)²⁾である。又たとえばRITTER, OLLEMAN, PENNISTON, WRIGHT³⁾氏等もリグニンスルホン酸の基本式をC₉H_{7.5}(OH)(OCH₃)(SO₃H)_{0.5}としている(針葉樹)。然るにTab.1ならびにFig.3に見られるようにS/CH₃Oの値は蒸解12hr.以内に容易に0.5に達しなおも上昇する傾向にあり0.5に止まる徴がない。更

$\frac{S}{CH_3O}$	120°, 8h				120°, 12h			
	Pulp Yield %	S in Pulp %	CH ₃ O in Pulp %	$\frac{S}{CH_3O}$	Pulp Yield %	S in Pulp %	CH ₃ O in Pulp %	$\frac{S}{CH_3O}$
0.10	60.2	0.347	2.21	0.15	53.6	0.242	1.05	0.22
0.14	54.6	0.390	1.97	0.19	51.2	0.320	1.23	0.25
0.41	57.3	1.14	2.32	0.47	53.0	0.678	1.14	0.57
0.37	58.8	0.663	1.49	0.43	52.7	0.405	0.66	0.59

に蒸解時間の長い実験により確かめたく思つたが、蒸解が進むにつれて木材残渣中の未溶出固態リグニンスルホン酸の量は急激に減少するので定量が困難となつて来る。上の実験は未溶出リグニンスルホン酸に関するものであるが溶出したリグニンスルホン酸は更にこれよりスルホン化度が高いことが想像される。従つて $S/CH_3O=0.5$ という値はパルプ製造の目的に適した蒸解条件ならびに蒸解時間に於けるスルホン化度であるというだけであつて或一定のスルホン化の段階に相当するものではなからうと考えられる。潤葉樹のスルホン化度と針葉樹のそれとを比較すると中性亜硫酸塩蒸解の場合と同様に潤葉樹のスルホン化度ははるかに低い。潤葉樹の S/CH_3O は初め針葉樹のそれの $\frac{1}{2}$ であるが終りには少しくその差が縮まるようである。潤葉樹のリグニンの CH_3O 含量は針葉樹のそれより大きいのはもちろんであるがそれを考慮に入れてもなお潤葉樹はスルホン化が遅いように思われる。

総 括

エゾ、アカマツ、カバ、ブナのアルコール-ベンゼン抽出材粉の Na base の亜硫酸蒸解の実験を行い、各蒸解時間に於ける木材残渣の分析を行い未溶出リグニンスルホン酸の S/CH_3O を求めた。この値は最初急速に針葉樹 0.3、潤葉樹 0.1 に達し、それ以後は稍緩慢になるとは言え一様な割合で上昇し、針葉樹の場合容易に 0.5 に達し、その点で停止することなく更に上昇する傾向にある。従つて $S/CH_3O=0.5$ という値は一定のスルホン化度に相当するものではない。潤葉樹に同様に $S/CH_3O=0.2$ に達し更に上昇する傾向である。針葉樹のスルホン化の方が潤葉樹のそれより速である。

Résumé

Alcohol-benzene-extracted wood meal of beech, birch, spruce and pine was digested with acid sulphite pulping liquor of sodium base. Sulphur and methoxyl in the resulting wood residue was determined. The ratio S/CH_3O at first reaches rapidly to 0.3, 0.1 (soft and hard wood), then it increases to 0.5, 0.2 and tends

to go further on without stopping at the point.

The sulphonation of soft wood lignin seems more rapid than that of hard wood.

文 献

- 1) 本誌
- 2) 八浜義和, 上代昌著 ; “リグニン化学” 昭21 P.251 (1946)
- 3) Ritter, Olleman, Pennington, Wright ; J. A. C. S., **72**, 1347 (1949)