リグニンスルホン酸に関する研究 (V)*

SP 排液よりリグニンスルホン酸の分離 (その2)

小島義一・林 暁・東辻 健・館 勇**

Studies on Ligninsulphonic Acid (V)

Extraction of Ligninsulphonic Acid with Dicyclohexylamine from Spent Sulphite Liquor (2)

Yoshikazu Kojima, Akira Hayashi, Ken Higashitsuji and Isamu Tachi

(Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, University of Kyoto)

It was shown, in previous report, that ligninsulphonic acid (LSH) could be extracted with butanol in presence of dicyclohexylamine (DCHA) and sulfuric acid from sulphite spent liquor.

In this report, the role of DCHA in LSH extraction was studied. Acidic groups of ligninsulphonic acid were sulphonic residue, carboxylic residue and phenolic residue. Among these three groups, it was found that phenolic group could not form stable DCHA-salt and other two could form.

However, the only salt of DCHA formed in extraction condition from sulphite spent liquor, was DCHA-sulphonate, and the solubility of LSH to butanol came from this DCHA-sulphonate formation.

Moreover, the addition of aromatic amine to LSH was analogous to that of DCHA.

緒 言

筆者等はこの一連の研究の第1報⁽¹⁾において、SP 排液から Dicyclohexylamine (DCHA) と硫酸を併用してブタノール抽出することにより高純度高収量にリグニンスルホン酸 (LSH) が得られることを報告した。またその後の報告⁽²⁾において DCHA 塩法により抽出された LSH の分別、分子量の測定などを行ない、SP 排液中の全 LSH の分布は従来の報告に比し低分子区分を多く含むことを見出した。

この DCHA 塩抽出法の最適条件の一例を示すと第1表の通りである。

Table 1.

Extraction of LSH with DCHA from SSL

BuOH: Same Volume to SSL

H₂SO₄: Eqv./CaO

DCHA: {1.4 Eqv./Sulphonic Acid→90% LSH
1.7 Eqv./Sulphonic Acid→95% LSH

pH: 1.5~2.5

即ちこの条件下で SP 排液はなお酸性であり、90% 以上の LSH を抽出するには排液中のスルホン基の当量より過剰の DCHA を必要とする。

この抽出法において、DCHA は LSH 中のスルホン酸と正規塩を作ってブタノールに溶出したものと推定

したが、LSH 中にはスルホン基以外にもフェノール基及びカルボキシル基も存在するといわれ⁽³⁾、LSH と DCHA の反応様式については種々の可能性が考えられる。更に後述する如く LSH とアミンの反応には LSH の酸根との正規塩以外にも、他の結合型式が推定或いは存在することが示されている。

LSH とアミンの反応としては、従来から LSH の定量法として知られている芳香族アミンによる沈澱反応がある。P. Klason⁽⁴⁾によれば LSH に β-naphthylamine を作用させると、次のような環状塩を形成し水に不溶性になり沈澱すると述べられている。

しかし S. V. Hintikka⁽⁵⁾ は LSH の芳香族アミン付加塩はスルホン基の正規塩であると考えた。また内田⁽⁶⁾は LSH-β-naphthylamine 塩の沈澱現象は主として塩析作用に基づくものであり、アミンのスルホン基に対する付加モル数は 0.9~1.10 になり、条件により必ずしも 1:1 にはならないが、スルホン酸の正規塩であると考えている。また千手⁽⁷⁾によれば LSH と高分子アミンである polyglycolglucosamine の反応生成物はアミンのスルホン基に対する比率は pH<4 では 1:1 であった。しかし pH が 10 を越すとフェノール基にもアミンが反応すると推定している。

またリグニンをアミンと反応させると、リグニンブ

* 原稿受付 35. 8. 2

** 京都大学 農芸化学科林産化学研究室

ラステックスが製造出来ることが知られており、スルホン基の有無に関せずアミンが反応することが示されている⁽⁸⁾。

しかしこのような樹脂製造の場合と異なり、筆者等の行った DCHA 塩抽出法の如き温和な反応条件下では樹脂化の如き反応が起っているとは考えられず、LSH の酸根に対するアミンの正規塩の生成と考えられる。このことは LSH-DCHA 塩ブタノール溶液からのアルカリ抽出結果からも推定出来る所である。

筆者等はこの DCHA 塩抽出法における LSH のブタノールへの溶出効果が DCHA 塩の生成によるものであることを確かめ、その際の DCHA の挙動を調べる為に本実験を行なった。

実験及び考察

〔I〕 硫酸添加の効果

前報において SP 排液に硫酸を添加することにより、硫酸カルシウムの沈澱を生成し分離がよくなることを示したが、硫酸の添加により抽出時の排液の pH は明らかに酸性であり、硫酸のみの添加で DCHA を使用しなくても若干の LSH が抽出されることが示されている。硫酸を更に増加した時の効果を調べてみると第2表の通りである。

Table 2.
Effect of H_2SO_4 /50 ml SSL

H_2SO_4 (1:1)ml	LSA yield %
0.26	4.80
0.84(a)	15.0
1.00	18.9
1.50	23.0
5.00	33.4
10.00	78.5

(a) equivalent to CaO

即ち相当量の硫酸を使用すれば、DCHA を使用しなくても 80 % 程度の LSA がブタノールに抽出される。しかしこの硫酸酸性の SP 排液からの抽出ブタノール層を芒硝で脱水すると、LSH は沈澱する。DCHA を併用した時にはこのようなことは起らず、LSH と DCHA は化学的に結合してブタノール可溶性を与えていることは明らかである。

〔II〕 抽出時における DCHA の挙動

次に DCHA 塩法による LSH 抽出の際の DCHA の分配、挙動を調べる為に抽出各成分の行方を追求した。抽出条件は第1図の通りである。

即ち 90 % 以上の LSH を抽出する最適条件の一例と考えられる抽出条件下で実験を行なうと、加えた DCHA の 86 % はブタノール層に移り、更にその大部

分は脱水しても LSH と共にブタノール溶液として存在する。このブタノール溶液にエーテルを加えて沈澱する LSH (LSH-DCHA I として表示) の分析結果によると、S: 4.28 %, N: 2.07 % であり、S を全部スルホン基に由来すると考えてスルホン基に対する DCHA の付加モル数は 1.10 となる。即ち DCHA の大部分は LSH と同一挙動を示し、更に得られた LSH-DCHA 塩は苛性ソーダ抽出を行なうと、N 含量は 0 となりアミンは全部遊離することが判る。このことから LSH と DCHA は化学的結合、多分正規塩を作っていることが裏付けられる。

〔III〕 LSH の電導度滴定

LSH は亜硫酸蒸気により導入されたスルホン基の他にフェノール基を含み、更にカルボキシル基の存在も推定されている。

また LSH 水溶液を強アルカリで電導度滴定すると、強酸のスルホン基と弱酸のフェノール基が区別定量できることが知られている。しかしカルボキシル基とフェノールの分離定量については従来確実な方法は知られておらず、カルボキシル基の量のみならずその存否についても確実なことは判っていない現状である。

前報⁽²⁾で報告した分別 LSH 中の 1 フラクション (VI-6) をカチオン交換樹脂 IR-120 により遊離形となし、約 5 % 水溶液にして 0.5 N 苛性ソーダで滴定を行なうと第2図点線の如くなる。同時に同一条件下に pH 滴定を行ないその滴定曲線も併記した。滴定は炭酸ガスの影響を除くため窒素ガス中で行なった。

一方 DCHA 塩法による抽出時の LSH と DCHA

の関係を調べるために、LSH の DCHA による滴定曲線を描くと第 2 図実線の如くなる。LSH-DCHA 塩は水に殆んど不溶であり、実際の抽出時には水飽和ブタノール中での反応になっている。この滴定実験では LSH 及び DCHA 共 80% メタノール溶液として滴定を行なった。

第 2 図から判る通り、強酸の滴定曲線として現われるスルホン基量は苛性ソーダ、DCHA 共、同じに測定されるが、弱酸部は DCHA 滴定の方が苛性ソーダの場合より遙かに少なくでる。DCHA は弱塩基であり、解離度の少ないフェノールの如き弱酸を完全に滴定することは出来ず特にスルホン基、カルボキシル基等が共存する時には、既に生成したこれ等両酸の DCHA

塩の加水分解作用の為に、フェノールへの DCHA の付加は事実上起り得ないことが推定される。従って苛性ソーダの場合に比べ少ない DCHA 滴定の弱酸基の中和線は、カルボキシル基或いはそれに相当する強さをもつ弱酸の中和であり、通常の $pK_a=10$ 程度のフェノール基を含まないことが推定される。この関係の詳細については次報において検討する。

[IV] LSH と DCHA の結合割合

実験Ⅲにおいて、LSH の各酸基に対する DCHA の結合状態を滴定曲線より吟味したが、その状態が実際に単離した LSH-DCHA 塩においても同様であるかどうかを確かめる為に以下の実験を行なった。

精製 LSH (Ⅵ-6) 0.8 g を 10 ml の水に溶解し、1.1 mol/ SO_3H の DCHA を加え 15 ml のブタノールを加えて抽出する。ブタノール層を脱水後攪拌しながら過剰のエーテル中に注ぎ、LSH-DCHA 塩を沈澱させ、沈澱は再びメタノールに溶解後エーテル中で沈澱さす。この操作を 3 度繰返し乾燥後元素分析すると第 3 表Ⅱの如くである (この試料を LSH-DCHA Ⅱとする)。即ち DCHA はスルホン基に対して 1.04 モル結合している。

次に前実験の電導度滴定図に基づき、80% メタノール中で DCHA をスルホン基の中和の終了する $\text{pH}=4.25$ 迄、弱酸の中和の終了する $\text{pH}=9.0$ 迄、更に過剰の $\text{pH}=10.0$ 迄加え、そのまま減圧下に濃縮乾固後メタノールに溶かしエーテル中で沈澱精製する。この操作を 2 回繰返し試料Ⅲ、Ⅳ、Ⅴを得る。分析結果は第 3 表ⅢⅣⅤの通りである。

この結果スルホン基に当量の DCHA を加えたⅢは、精製しても N/S 即ちアミン/スルホン基は 1.01 で、スルホン酸 DCHA 塩が生成しこれは安定であることが判る。一方カルボキシル基を主体とする弱酸基の中和を完了する $\text{pH}=9.0$ 迄 DCHA を加えたⅣ (スルホン基にに対し 1.33 mol の DCHA) では、精製後アミン/スルホン基は 1.08 にしかならない。また更に過剰の DCHA (スルホン基にに対し 2 mol) を加えたⅤでは

アミン/スルホン基が 1.27 となり (更に精製を繰返すともっと減少したものと考えられる)、何れもカルボキシル基を中和した時の 1.33 の値に達しない。フェノール基に DCHA が付加しないことは前の電導度滴定図からも明らかであるが、カルボキシル基を主体とする

Table 3. N/S Ratio in LSA-DCHA Preparation

Sample No.	Amine	Preparing Method	N content	S content	N/S
I	DCHA	Exted. from SSL	2.07	4.28	1.10
II	DCHA	Reexted. LSA	1.97	4.44	1.04
III	DCHA	Neutralized to pH 4.2	2.08	4.86	1.01
IV	DCHA	" 9.0	2.20	4.78	1.08
V	DCHA	" 10.0	2.55	4.52	1.57
VI	β -N.A.	Reacted in 80% MeOH	2.30	4.40	1.19
VI-a	β -N.A.	Heated on water bath	1.89	4.72	0.93
VI-b	β -N.A.	Heated with excess β -N.A.	2.11	4.65	0.99
VII	Aniline	Reacted in 80% MeOH	2.37	4.97	1.09
VII-a	Aniline	Heated on water bath	1.92	5.12	0.84
VII-b	Aniline	Heated with excess Aniline	2.03	5.04	0.95

弱酸には、滴定曲線からは DCHA 塩が出来る筈であるのに有機溶剤による精製により、その当量に当る 1.33 より低い値になる原因は炭酸ガスの影響であると考えられる。即ち水中での炭酸の第 1 段の解離は $pK_a \approx 6.3$ であり、カルボン酸の $pK_a \approx 5.0$ に近いが、DCHA で滴定される弱酸中には炭酸よりも弱い酸基が含まれていることは十分考えられる。従って精製中特に減圧濃縮の際にキャピラリーから吹込まれる空気中の炭酸ガスにより、遊離 DCHA、及び炭酸と同等或いはそれより弱い酸と塩を生成していた DHCA は DCHA- H_2CO_3 塩となり、これはメタノール、エーテルにも一部可溶であり溶解して除かれる。更に試料の乾燥は真空中で行なうが、DCHA- H_2CO_3 塩は非常に昇華性であり、この際にも昇華により除かれると考えられる。

このことは有機溶剤中の精製及び真空デシケーター中での乾燥により得られた試料Ⅳ、Ⅴを、80%メタノール中で再び DCHA で滴定してみると、弱酸部分迄完全に中和してあったにもかかわらず、第 3 図に示す如く精製後には DCHA で中和される弱酸基が一部再生していることから示される。

Fig. 3
Titration of LSA-DCHA Ⅳ + Ⅴ

このように DCHA は、LSH のスルホン基、カルボキシル基とは正規塩を作るがフェノール基は作らず、この関係を利用して電導度滴定を行えばカルボキシル基の定量の可能性が考えられ、それについては次報で報告する。またカルボキシル基を中心とする弱酸の DCHA 塩は、空気中の炭酸ガスの影響の為に一部外れる可能性があることが判った。

一方 $pH=2$ 前後で行なわれる DCHA 塩抽出法による LSH の抽出の際には、カルボキシル基の DCHA 塩生成は不可能と考えられ、スルホン酸塩のみが主体と考えられる。

〔Ⅴ〕 芳香族アミンの LSH への付加

以上の実験から、LSH に対する DCHA の付加はスルホン基に対する DCHA 塩の生成、及びカルボキシル基を主体とする通常フェノールよりも強い弱酸に対する塩の生成よりなりたち、フェノール基には結合しないことが判った。

前述の通り、SP 排液中の LSH 定量法として β -naphthylamine 等の芳香族アミン付加物を作り、その沈澱量から LSH の量を計算する方法が以前より行われているが、その際における付加形式についてもこれを確かめる為に、0.4 g LSH を 5 ml の水に溶解しスルホン基の 2.5 当量の β -ナフチルアミン、及びアニリンを 25 ml メタノールに溶解後加え、一夜放置後減圧乾固し、メタノールに溶解後エーテル中で 2 度精製し試料Ⅵ、Ⅶを作った。次に LSH の定量法に近い条件として、Ⅵ、Ⅶの一部をとり含水メタノールにとかしウォーターバス上で 1 時間加熱(試料Ⅵ-a、Ⅶ-a)、更に他の一部は含水メタノール過剰の β -ナフチルアミン、アニリンを加えて同様に 1 時間加熱する(試料Ⅵ-b、Ⅶ-b)。これ等を精製し N. S. の分析を行なうと第 3 表の通りである。

尚この際過剰のアミンと共に加熱したⅥ-b、Ⅶ-b はメタノールに不溶であり、粉砕後アルコール、エーテルで洗滌した試料を分析した。

この結果をみると、芳香族アミンは DCHA よりも 80%メタノール中で更に弱い塩基であるが、LSH に対する付加は DCHA と同様にスルホン基に対する塩が主体であり、一部弱酸にも塩を形成していることが判る。加熱によりアミンの付加モル数が減少するのは矢張り炭酸ガスの影響であると考えられる。加熱後のアミンの付加モル数が 1 より小さくなるのは芳香族アミンは $pK_b \approx 10$ 程度の弱塩基であり、スルホン基との塩が一部加水分解され易い為に精製によりアミンの減少が起ったものと考えられる。

要 約

実験が示す如く DCHA 塩抽出法による SP 排液からの LSH の抽出は、LSH 中のスルホン基、カルボキシル基に対する DCHA 塩の形成により、ブタノール可溶性が生じて抽出が行なわれるものであり、実際の抽出条件ではスルホン酸 DCHA 塩が主体である。

(754 頁へつづく)

激に低下している。クロス方向についてははっきりした傾向がつかめない。

§4 結 論

小型の糊貼り袋の破袋試験を行い、落下途中の紙の各種静的強度の変化から、破袋と相関のある強度の判定、並びに破袋試験の解析を試みた。

その結果は次のようなものである。

- 1) 落下回数の増加とともに直線的にしかも大きく減少する強度が破袋試験と一番相関が高いと考えられるが、この仮定からみると、縦伸び、横伸びが破袋との相関が高く、引裂き、破裂ではそれがあまり認め

められない。

- 2) 強度試験では処女紙の強度よりも、むしろ強度の低下率が重要な意味を持ち、低下率の大きい紙が破袋までの落下回数が低い。
- 3) 縦と横の長さの違った、いわゆる長方形の袋を落下させた場合、長い方に衝撃エネルギーがより多く加わる。
- 4) 傾向としていえることであるが、袋の縦方向に紙のマシン方向をもって来て作ったものが、袋の横に紙のマシン方向をもって来て作った袋よりも破袋までの落下回数が多い。
- 5) 3) と 4) から衝撃エネルギーの多く加わる方を紙のマシン方向にするのが望ましいと結論できる。
- 6) 袋の直接落下面と、その反対側とを比較すると、反対側に衝撃エネルギーが多く加わる。
- 7) 袋の端と中央部とを比較すると、端にエネルギーが多く加わっている。

文 献

- (1) J. Bergstrom, “紙袋の動的条件下での実用的強度—統計学的検討—”: Svensk Papperstidning 61(1958): 5, 119.
- (2) O. Andersson and C.-B. Ihrman, “動的荷重下の袋紙の挙動—(第1報) 紙袋の落下試験と関連しての2, 3の観察”: Svensk Papperstidning 62(1959): 9, 303.

リグニンスルホン酸に関する研究 (744頁より)

そしてフェノール基に対する塩の生成は考慮する必要なく、正規塩以外の付加反応は少なくとも室温下における反応では起っていない。

このことは β -ナフチルアミン、アニリン等の芳香族アミンの場合も同様であると考えられる。

後 記

この研究の費用の一部は文部省科学試験研究費補助金を使用した。

引 用 文 献

- (1) 館勇, 林暁, 小島義一, 東辻健: 紙パ技協誌 (第1報: 紙パ技協誌第14巻第112号)

- (2) 館勇, 中井章能, 小島義一: 紙パ技協誌 (投稿中・第3報)
- (3) J. L. Gardon and S. G. Mason: Can., J. Chem. 33 1477 (1955)
- (4) P. Klason: Ber., 53 706, 1864 (1920)
- (5) S. V. Hintikka: Cellulosechem. 4 93 (1929)
- (6) 内田潤一: 工化 44 1075 (1941)
- (7) 千手諄一: Bull. Chem. Soc. Japan 25 131 (1952), 26 143 (1953)
- (8) S. I. Aronovsky: Paper Trade J., 113 No. 7 27 (1941)