リグニンスルホン酸に関する研究

第3報 試料の分別と分別試料の性質*

館 勇**・中井章能**・大槻鎮雄**・小島義一***

Studies on Ligninsulphonic Acid

Part III : Preparation and Properties of Fractionated Samples

Isamu Tachi**, Akiyoshi Nakai**, Shizuo Otuki** and Yoshikazu Kojima***

** Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Kyoto University, Kyoto

*** Marubishi Oil Co., Osaka

A ligninsulphonate preparation purified by extraction with butanol as dicyclohexylamine salt of lignin-sulphonate from sulphite spent liquor, has been reprecipitated as a barium salt from aqueous solution by ethanol to yield a large number of fractions which has been characterized by molecular weight, sulphonate group content and viscosity in sodium chloride.

It has been found that the molecular weights of ligninsulphonates range from a few hundred to about one hundred thousand and that sulphonate group content changes with increase in the molecular weight. In fractions of lower molecular weight, the presence of individual ligninsulphonate has been supposed by relation of the molecular weights and the sulphonic equivalent weights.

The relationship between molecular weights and intrinsic viscosities in sodium chloride, has been explained by considering that ligninsulphonate molecules exist in solution as non-rigid and branched-chain polymers which are solvated and randomly coiled. From the variation of the constant a (in $[\eta] = K \cdot M^a$) with molecular weight, it may be concluded that the degree of molecular branching of the high molecular weight ligninsulphonates is greater than that of low molecular weight fractions, and that ligninsulphonates of molecular weights less than about 5,000 have linear or less branched-chain molecular structures.

I. 緒 言

リグニンスルホン酸の物理化学的性質については、おもにその SP 廃液よりの単離法ならびに分別法に関連して、従来多数の研究が報告されている¹⁻¹¹⁾。これらの研究ではリグニンスルホン酸の単離に透析法や沈澱法を用いている場合が多く、従っておもに高分子量区分のリグニンスルホン酸を対称にしている。

先に筆者等はリグニンスルホン酸をデシクロヘキシルアミン塩として廃液中からブタノール抽出によって単離する方法を提示し、この方法によると廃液中のリグニンスルホン酸の 95% 以上が容易に単離できることを明らかにした¹²⁾。従って、この単離法においては従来の透析残渣リグニンスルホン酸などと異なり、低分子量区分をも含んでほとんど全分子量の領域にわたるリグニンスルホン酸が得られる。

本報では、上記単離法で得たリグニンスルホン酸を分別溶解ならびに分別沈澱によってかなり多数の区分に分別し、各分別区分の分子量、スルホン基含量、粘度的性質などを求め、リグニンスルホン酸の二、三の物理化学的性質を全分子量の領域にわたって検討した。以下、その概要を説明する。

II. 実 験

A. 分別試料の調製

1. 試料の単離

既報の方法¹²⁾に従って、SP 廃液（既報¹²⁾で用いた

Fig. 1. Isolation of ligninsulphonates from sulphite spent liquor; DCHA: dicyclohexylamine; LSH-DCHA: dicyclohexylamine salt of ligninsulphonate; NaLS: sodium ligninsulphonate; LSH: ligninsulphonic acid; BaLS: barium ligninsulphonate

* 原稿受付 35. 3. 5

** 京都大学農学部

*** 丸菱油脂化学工業所

もの。比重 1.01, CH_3O 1.46%, CaO 0.98 %, 全 S 1.55 %, SO_3 0.083 %, 緩結合状態の SO_2 0.435 %, 遊離の SO_2 0.33 %) からリグニンスルホン酸 (LSH) を Ba 塩の形で単離した。そのフローシートを第1図に示した。すなわち, 上記廃液に硫酸 (廃液中の Ca にほぼ当量), ブタノール (廃液と同容), およびデシクロヘキシルアミン (DCHA, 廃液中のスルホン基の当量やや過剰) を加えて, リグニンスルホン酸デシクロヘキシルアミン塩 (LSH-DCHA) をブタノールで抽出した。ブタノール中の水に溶解している無機塩などの不純物を除去するために, 上記 LSH-DCHA のブタノール溶液を硫酸ソーダで完全に脱水した。さらに, このブタノール溶液に苛性ソーダ水溶液を加えて逆抽出し, リグニンスルホン酸ソーダ, NaLS 水溶液を得た。この NaLS 水溶液に残存するブタノールをベンゼンで抽出除去した後, カチオン交換樹脂 Amberlite IR-120 を通して脱灰し, 炭酸バリウムで pH 6.5 に中和した。最後に, このリグニンスルホン酸バリウム (BaLS) 水溶液を遠心分離して, 過剰の炭酸バリウムあるいは硫酸バリウムを沈澱除去した後, 減圧下で濃縮した。

以上の操作においては無機の陰イオンを除去するためのアニオン交換樹脂処理を行なわなかった。これはアニオン交換樹脂処理によって低分子量区分の LSH が失われる危険を考えたためである。上記操作中の① LSH-DCHA ブタノール溶液の硫酸ソーダによる脱水処理および② BaLS 水溶液の遠心分離処理によって, 無機の陰イオンはほぼ完全に除去されたものと考えられるが, さらに分別後のエタノールによる沈澱精製処理 (次節参照) を加えることによって完全に除去されるであろう。

以上の操作によって, 約 10 l の廃液から約 3.6 l の濃縮 BaLS 水溶液 (固形分 250g/l) を得た。

evapd.: evaporation under reduced pressure (40–45°C)

F.P.: fractional precipitation of BaLS from water by ethanol.

Fig. 2. Fractionation of barium ligninsulphonates.

2. 分別調製

分別操作は二段階に分けて行なった。すなわち, 前記 BaLS 水溶液に沈澱剤としてエタノールを用いて,

まず分別溶解法によって8区分に大別し、さらに各区分を分別沈澱法によりそれぞれ細分別して、結局総計36区分を得た。

分別操作の過程は第2図に略記した。分別溶解過程における沈澱と溶解液との分離には次の如き操作を用いた。すなわち、比較的分離が容易な高濃度エタノール溶液での分別の場合には、分離は濾過で行ない、濾過後沈澱をその分別に用いたと同濃度のエタノールの適量で洗滌し、その洗液と先の濾過液とを合わせて溶解区分とした。低濃度エタノール溶液での分別の場合には、分離がかなり困難になるので遠心分離によった。また、細分別時の分別沈澱過程における場合の分離操作も同様に行なった。

このようにして、最低区分(I-1)として95容量%エタノールに溶解する区分、最高区分(VIII-3)としては15%容量%エタノールで沈澱する区分を得た。

ついで、各細分別区分を適量の水に溶解した後エタノールで再沈澱せしめて、夾雑する炭水化物などの不純物を除去し精製した。この精製操作はそれぞれ二回行った。この精製操作の場合、再沈澱時のエタノール濃度はそれぞれの区分の分別時のエタノール濃度以上に高くする必要があることはいうまでもない。従って、最低区分“I-1”以外の各区分の精製は上記方法で完全に行ない得るわけであるが、95容量%エタノールに溶解する区分“I-1”の場合には上記再沈澱法による精製はかなりむずかしく、十分に行なうことができなかった。このため、“I-1”区分には糖スルホン酸などの夾雑物が含まれているであろうことは否定できない。

最後に、上記精製処理を経た各区分(BaLS)を水に溶解して減圧下でエタノールを蒸発除去し、カチオン交換樹脂を通した後、苛性ソーダでpH 6.5に中和してNaLSとし、減圧濃縮乾燥した。

以上のようにして、SP廃液からNaLSの形で36区分の分別試料を調製した。

B. 分別試料の諸性質の測定

1. 分子量の測定

低分子量区分の分子量は前報¹³⁾で提示した方法で測定した。すなわち、エチレンカーボネートを溶剤に用いて融点降下法で直接測定したLSH-DCHAの分子量と元素分析で求めたLSH-DCHAのN含量とから算出した。その測定結果ならびに計算結果は前報¹³⁾の第2表に示したので、省略する。ただし、前報では、LSH-DCHAの分子量の測定値からLSHの分子量の算出までにとどまっているので、このLSHの分子量からNaLSの分子量の算出式を次に示しておく。

$$MW_{NaLS} = MW_{LSH} + 22$$

$$\times \frac{MW_{LSH-DCHA} \times \frac{DCHA}{LSH-DCHA}}{181}$$

この式で MW_{NaLS} , MW_{LSH} , $MW_{LSH-DCHA}$ はそれぞれNaLS, LSH, LSH-DCHAの分子量、22はNaとHとの原子量の差、181はDCHAの分子量、 $DCHA/LSH-DCHA$ はLSH-DCHA中のDCHAの重量分率で、前報にのべたようにLSH-DCHAのN含量より計算で求められるものである。従って、上式の右辺の分数項はLSH-DCHA中のDCHAの付加モル数を表わしている。この場合、NaLSもLSH-DCHAもLSHをそれぞれ同一のpH値に中和して調製されたものであることを前提にすることは前報にのべた通りである。

高分子量区分の分子量は浸透圧法で直接測定した。すなわち、NaLSの解離を抑制するために0.5Nの塩化ナトリウム溶液中で、半透膜に脱硝コロジオン膜を用いてZimm-Myerson型の浸透圧計で測定した。

また、上記二つの測定法ではかなりの障害を生じる、いわゆる低分子量区分と高分子量区分との中間の区分の分子量は、後述の0.5N塩化ナトリウム溶液での固有粘度と分子量との関係曲線を用いて間接的に求めた。

2. スルホン基含量の測定

NaLSのスルホン基含量をS含量より求める場合、通常の重量法では分析誤差の原因となるような操作が多く、再現性のある値を得るにはかなりむずかしい。一方、分析精度の上から、元素分析法を考える場合、NaLSの如きアルカリ金属含有有機化合物のS定量については従来満足すべき方法がない。最近にいたって菅氏等¹⁴⁾は新方法を提案し、満足すべき結果を得ているが、方法自体かなり高度の操作を必要とし一般的に容易に利用するにはややむずかしい。そこで、本実験では前報¹³⁾でのべたLSH-DCHAにおいてDCHAがLSHのスルホン基に付加結合していると仮定して、LSH-DCHA中のDCHAのモル数でもってスルホン基のモル数を表わすことを考えた。

第1表はNaLSの含量(菅氏等の方法で元素分析した値)から求めたスルホン基のモル数と、LSH-DCHAのN含量から求めたDCHAの付加モル数とを比較したものである。この表に見られるように、両者は分析誤差のオーダーでよく一致しており、NaLSのスルホン基含量はLSH-DCHAのN含量の測定から推定することがほぼ可能であることを示している。

この場合、LSH-DCHAは先にのべたごとくLSHをDCHAでpH 6.5に中和後、エタノール溶液から

Table 1. Determination for sulphonate group contents of sodium ligninsulphonates.

Fractions	Mol. wt.	NaLS ¹⁾			LSH-DCHA ²⁾			DCHA LSH-DCHA mol
		S % Found	SO ₃ Na % Calcd.	SO ₃ Na NaLS mol	Mol. wt.	N % Found	DCHA % Calcd.	
II - 1	630	7.10	22.85	1.39	850	2.27	29.36	1.38
III - 3	3500	6.92	22.25	7.56	4,780	2.18	28.25	7.47
VI - 1	10,300	6.99	22.50	22.5	13,700	2.17	28.00	21.2
VII - 2	55,800	5.61	18.05	97.9	75,300	2.01	26.00	100.8

1) Sodium ligninsulphonate, which was prepared by neutralizing the ligninsulphonic acid with sodium hydroxide to pH 6.5.

2) Dicyclohexylamine salt of ligninsulphonate, which was prepared by neutralizing the ligninsulphonic acid with dicyclohexylamine to the same pH value and then was purified by reprecipitation with ether from the ethanol solution.

Table 2. Molecular weights, sulphonate group contents and viscosities of sodium ligninsulphonate fractions.

Fractions	Weight % based on total fractions	Molecular ¹⁾ weight	Sulphonate group content					Viscosity in 0.5 N NaCl	
			LSH-DCHA		SO ₃ Na NaLS mol	Density of SO ₃ Na mol %	Sulphonic Equivalent Weight	[η] 100 cc/g	K
			N % Found	DCHA % Calcd.					
(I - 1)	(4.60)	(220) a	(4.04)	(52.53)	(1.18)	(0.537)	(187)	—	—
I - 2	0.72	425 a	2.22	28.87	0.91	0.214	467	0.0038	950
I - 3	2.28	550 a	2.24	28.90	1.19	0.216	462	0.0055	327
II - 1	5.29	630 a	2.27	29.36	1.38	0.219	453	0.0062	255
II - 2	1.58	900 a	2.21	28.55	1.90	0.212	474	0.0085	119
II - 3	3.86	1350 a	2.18	28.25	2.82	0.209	480	0.0103	63.2
III - 1	3.60	2180 a	2.18	28.25	4.53	0.208	481	0.0126	60.4
III - 2	1.02	2620 a	2.18	28.25	5.44	0.208	482	0.0145	48.0
III - 3	7.30	3600 a	2.18	28.25	7.47	0.208	482	0.0161	28.2
IV - 1	3.42	3610 a	2.18	28.25	7.45	0.206	485	0.0178	21.1
IV - 2	5.87	5220 c	2.19	28.30	10.8	0.206	485	0.0196	17.1
IV - 3	5.75	5950 c	2.20	28.40	12.3	0.208	480	0.0205	16.7
V - 1	1.68	6500 c	2.18	28.25	13.5	0.208	482	0.0213	14.8
*V - 2	1.68	5000 c	2.15	27.78	10.1	0.202	495	0.0190	24.2
V - 3	0.81	7100 c	2.20	28.40	14.7	0.208	483	0.0220	11.5
V - 4	1.80	8600 c	2.18	28.25	17.9	0.208	481	0.0235	10.2
V - 5	1.69	8300 c	2.19	28.30	17.2	0.208	481	0.0232	11.0
V - 6	1.17	9100 c	2.16	27.89	18.6	0.204	490	0.0240	12.1
V - 7	4.15	9800 b	2.15	27.78	19.8	0.202	495	0.0249	11.8
VI - 1	1.91	10300 b	2.17	28.00	21.2	0.206	488	0.0255	11.4
VI - 2	1.47	11300 c	2.19	28.30	23.6	0.209	479	0.0265	12.1
VI - 3	1.73	12600 b	2.20	28.40	26.3	0.209	480	0.0285	10.3
VI - 4	3.53	12500 c	2.16	27.89	25.5	0.204	491	0.0280	11.3
VI - 5	1.24	13700 c	2.18	28.25	28.4	0.207	484	0.0290	9.2
VI - 6	4.83	13900 b	2.13	27.52	27.8	0.200	500	0.0296	8.4
VII - 1	1.15	10200 b	1.98	25.57	18.6	0.182	550	0.0236	11.7
VII - 2	3.46	16600 c	2.11	27.30	33.0	0.199	504	0.0310	7.3
VII - 3	2.97	18900 b	2.10	27.15	36.5	0.199	502	0.0328	7.0
VII - 4	1.15	20300 c	2.13	27.52	40.7	0.200	498	0.0336	7.1
*VII - 5	1.82	11000 b	1.87	24.15	18.7	0.170	590	0.0246	12.5
VII - 6	0.37	22200 c	2.08	27.00	43.5	0.196	512	0.0348	7.8
VII - 7	2.19	24700 b	2.03	26.20	46.5	0.188	532	0.0362	7.0
VII - 8	1.59	29900 b	2.03	26.20	56.2	0.188	533	0.0396	6.5
VIII - 1	1.58	32800 b	2.00	25.85	60.7	0.185	540	0.0402	5.7
VIII - 2	9.50	55300 b	2.01	26.00	100.8	0.181	555	0.0435	6.4
VIII - 3	1.23	68100 b	1.96	25.10	120.7	0.177	565	0.0454	5.8

1) Molecular weight determination:

a: calculated from N content and molecular weight of LSH-DCHA, while the latter was determined by cryoscopic method in ethylene carbonate.

b: determined by osmotic pressure measurement in 0.5 N sodium chloride solution.

c: estimated from $[\eta] = K \cdot MW^a$ (see Fig.3).

エーテルで再沈澱せしめて精製調製したものである。従って、LSH-DCHA においては DCHA はスルホン基のみに付加結合しているとの前記の仮定にはかなり疑義があり、おそらくスルホン基以外の微量に存在するといわれている弱酸基（カルボン酸など）にも付加していると考えるのが妥当であろう。この観点より、精確には DCHA の付加モル数をスルホン基のモル数と見なすことは正しくない。しかし、上表に示された一致から、スルホン基以外の弱酸基にも DCHA が付加しているとしても、その量はきわめてわずかであつて分析誤差の範囲内に入っているとすれば、DCHA の付加モル数でスルホン基モル数を表わすことは近似的には許容されるものと思われる。この意味で本実験では上述の便法を用いてスルホン基含量を求めた。

すなわち、NaLS のスルホン基モル数は NaLS の分子量とその NaLS より調製した LSH-DCHA の N 含量とから次式で算出される。

$$\frac{\text{SO}_3\text{Na}}{\text{NaLS}} (\text{wt. } \%) = \frac{A \times \frac{103}{181}}{\left(A \times \frac{22}{181} \right) + (100 - A)} \times 100$$

$$\frac{\text{SO}_3\text{Na}}{\text{NaLS}} (\text{mol}) = \frac{\text{MW}_{\text{NaLS}} \times \frac{\text{SO}_3\text{Na}}{\text{NaLS}} (\text{wt. } \%) \times \frac{1}{103}}{103}$$

ここで A は DCHA の LSH-DCHA 中の重量%で、 $N (\text{wt. } \%) \times 181/14$ で求められ、103 は SO_3Na のグラム当量である。

なお、スルホン基モル数よりスルホン基密度、(mol %) ならびにスルホン基当量を算出した。

3. 塩化ナトリウム溶液中の粘度の測定

NaLS の解離を抑制するために 0.5 N 塩化ナトリウム溶液を用い、25°C で粘度測定を行なった。 η_{sp}/C の点綴直線より、固有粘度 $[\eta]$ および Huggins 常数 k を求めた。

III. 実験結果ならびに考察

測定結果は一括して第 2 表に示した。

先にのべたように、95% エタノールに溶解する最低区分 1-1 は精製が十分にない得なかったのかかなりの夾雑物を含んでいるものと考えられ、このことは分析結果に歴然と表われている。すなわち、その分子量が LSH の構成単位と見なされているフェニールプロパン二量体よりはるかに小さいこと、酸性基の量が LSH の構成単位から考えれば非常に多いことなどが挙げられる。1-1 区分の夾雑物は多分炭水化物、おそらく糖スルホン酸がおもなものと考えられるが、この問題はいずれ後日とり上げてみたいと思う。

上記 1-1 以外の他のすべての区分の精製はほとんど完全に行ない得たものと思われる。その根拠は次のごとき点にある。これら区分の NaLS より調製した LSH-DCHA の窒素の元素分析において灰分の存在がほとんど見られなかったことは無機塩が十分に除去されていることを物語っている。また、 CH_3O 基量（たとえば 1-2 で 11.74%，II-1 で 11.42%），分子量，スルホン基当量の分析結果はこれら区分が NaLS 以外の夾雑物をほとんど含んでいないことを暗示しているし、さらに第 1 表で示したように硫黄含量と酸性基量（LSH-DCHA 中の DCHA モル数）とが近似的にはほぼ一致することは弱酸基が非常に少ないことを表わしており、カルボキシル基をもつ炭水化物などが夾雑していないことを示している。以上のごとく、本実験の NaLS 分別試料は 1-1 区分を除いてほとんど完全に精製されていると見なすことができよう。

本実験で用いた単離法および分別法によって 425~68,100 の範囲の分子量が得られている。この分子量の最低値は LSH の構成単位とされているフェニールプロパン二量体の分子量にほぼ一致しており、McCarthy 等¹¹⁾が廃液をクロマト法で分別した場合の最低区分の分子量の値ともオーダーの点で合致している。従来の透析残渣 LSH の最低分別区分の分子量は 5,000~6,000 の間の値が得られており^{8,9)}、本実験の場合分子量 5,000 以下の区分は全区分の約 40% を占めることから、透析法で廃液から LSH を単離するときには廃液中の全 LSH の半分近くが透析除去されていることが指摘されるであろう。また、本実験で得られた各区分は極度の高分子量 (VIII-1, 2, 3) 区分を除いてはかなり狭い分子量の幅を持っており、このことは各区分が分子量的にそう不均一ではないことを示しており、今後の物理化学的研究の試料には好都合なものであらうと思う。極度の高分子量区分の VIII 区分では分別時のエタノール濃度が非常に低く溶液相と沈澱相との分離が容易でなく、分別をこまかくするのが困難であったため、それら区分の分子量の幅はかなり広がっている。従って、分子量の最高値は最高区分の値 68,100 よりも高く、おそらく 100,000 近い値であらうと推定される。

第 2 表に見られるごとく、分子量の増大に伴ってスルホン基含量は減少しており、従来の研究結果^{2,6,8,9)}と一致している。低分子量区分においてはフェニールプロパン 2 個に対してスルホン基 1 個の割合でスルホン化されており、最高分子量区分においては大体フェニールプロパン 10 個に対して 4 個のスルホン基が結合している割合になっている。分子量が増大する

につれてスルホン化される機会が少なくなるわけであるが、その差はあまり大きくなく、近似的には高分子量区分と低分子量区分との NaLS の間には化学組成上極端な差異はないと見なすことができよう。

分別においては、溶液のエタノール濃度が減少するにつれてそれにとける NaLS の分子量は漸次増大しており、本実験で用いた分別はほぼ分子量にもとずいて行なわれたことが分かる。しかし、先にのべたごとく NaLS の分子量とスルホン化度とは逆比例的な関係にあること、ならびに第2表において分別が分子量の順序に従わない低分子量値を示す区分(*印の区分、V-2, VII-1, VII-5)のスルホン化度がスルホン化度の順序より外れて低いこと、などから考えて、NaLS の水溶性は分子量のみでなくスルホン化度にも影響されることが推定される。すなわち、NaLS の水溶性は分子量とスルホン化度との相互効果にもとづくものと見なされ、厳密には本実験の分別が分子量にのみもついたものとはいえない。先に指摘したように、分子量とスルホン化度との間には逆比例の関係があるから、水溶性を基準とする分別は便宜的に分子量分別(あるいはスルホン化度にもとづく分別)となるわけである。たとえば、アセチルセルロースの場合には溶剤と沈澱剤との組み合わせによって分子量と置換基のいずれかにもとづく分別が行ない得ることが報告されているが¹⁵⁾、このような試みは上にのべた諸点(特にスルホン化度の幅があまり広くないこと)からして LSH の場合にはかなりむづかしいものと思われる。

NaLS の解離を抑制してその電気的粘性効果を打ち消すために、0.5 N 塩化ナトリウム中で粘度を測定した。この場合、全区分の NaLS において η_{sp}/C と C との間に Huggins 式が成立した。従って、0.5 N 塩化ナトリウム中では NaLS のスルホン基にもとづく電気的粘性効果はほぼ完全に抑制できたと思なしてよい。 η_{sp}/C の濃度依存性を表わす Huggins 常数 k は均質構造の重合同族列では恒数として与えられるはずである。第2表に見られるように、 k はかなり広範囲に変化しており、このことは NaLS がその分子量によって分子形態の上ではかなり不均一であることを示している。次に、分子量と $[\eta]$ との関係を表式

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

に従ってプロットし、その結果を第3図に示した。図より明らかなごとく、分子量と $[\eta]$ との間の全体の傾向は分子量 1,000 付近を境にして $a=1.0$ および $a=0.42$ の2本の直線(実線で示している)で近似的に代表させることができる。さらにこまかく観察すると、分子量 1,000 付近以上の領域においては分子量 1,000~

Fig. 3. Relation between number-average molecular weights and intrinsic viscosities in 0.5 N sodium chloride for fractionated sodium ligninsulphonates.

4,000 の範囲および分子量約 35,000 以上の範囲が $a=0.42$ の直線よりはずれており、これらの範囲はそれぞれ $a=0.51$ および $a=0.27$ の直線(点線で示している)で近似することができる。結局、分子量と $[\eta]$ との関係は近似的には $a=1.0$ (分子量 1,000 以下), 0.51 (1,000~4,000), 0.42 (4,000~35,000) および 0.27 (35,000 以上) の4本の直線で表わすことができる。先に Gardon 等¹⁰⁾が NaLS 分子の分子量 4,000~58,000 の範囲内における分子量と $[\eta]$ との関係について報告した結果は、本実験の分子量 4,000 以上の領域で得られた結果とよく一致している。

従来^{8, 10, 11)}から、溶液中の NaLS 分子は屈曲性の鎖状分子と考えられており、この推論は本実験の結果の説明からも支持することができる。本実験のとき塩化ナトリウム溶液中では、スルホン基の解離が抑えられるとともに、多分塩化ナトリウムの滲透圧のために、分子鎖は自由にしかもはなはだしく折れまがって密にコイル化されているであろう。一般に屈曲性の鎖状高分子を考えると、屈曲のゆるやかなしかも少ない糸まり状分子モデル(すぬけ分子)には $a=1.0$ 、屈曲が強く自由にコイル化した糸まり状分子モデル(等価球の分子モデル)には $a=0.5$ の値が与えられている¹⁶⁾。この考え方をういて実験結果は次のように説明できる。

分子量 1,000 以下の低分子量領域($a=1.0$)では、NaLS 分子はいわゆる“すぬけ分子”モデルと考えられ、屈曲の非常にゆるやかなしかも屈曲の少ない鎖状構造を示し、分子鎖長が分子量に比例するという Staudinger 則が満足される。このような分子形態は鎖状低分子物質において一般に見いだされているものである。鎖員数が増加すると分子鎖の屈曲が著しくなり、分子は自由にコイル化し密な糸まり構造をとる。NaLS 分子の屈曲性のこのような著しい変化が、分子量 1,000 付近(フェニールプロパン 4~5 箇)という

かなり低い領域ですでに起こることについての合理性は簡単に判定しがたい。

分子鎖が自由に屈曲してコイル化構造を示す領域で分子量の増大につれて α の値が 0.51, 0.42, 0.27 と順次変化することについては次のように考えられる。理論は全く自由に屈曲してコイル化する鎖状分子に対しては $\alpha=0.50$ であることを要求する。 $\alpha=0.42$ あるいは $\alpha=0.27$ のとき $\alpha<0.50$ であることは、分子が自由屈曲よりもなお著しく屈曲したことを意味するものであり、その原因として分子内相互作用が考えられる。すなわち、溶剤の溶解力があまり大でないときには屈曲した 1 箇の分子内において各部分に牽引力が作用し、分子をより盛に屈曲せしめることが考えられる。高分子量区分の NaLS ほど溶解性が低下しているから、同一溶媒でも高分子量区分の NaLS にとっては貧溶媒になる傾向にあり、上記推察は一つの合理性がある。他の一つの原因として分子の分岐が考えられる。同一分子量でも直鎖状分子よりも分岐分子がより低い粘度を与えることは一般によく知られたことで、分子鎖の分岐のため分子内相互引力作用が大となり、分子がより密に屈曲するものと考えられる。NaLS 分子はその分子量の増大につれて分岐性が大きくなると推定されているから、この推論もまた一つの合理性がある。しかし NaLS, あるいはその誘導物質が結晶しがたい点から、分岐鎖は短いものと思われ、従って $\alpha<0.50$ の原因が NaLS 分子の分岐構造にのみあると判断することは問題がある。

高分子量領域における $\alpha<0.50$ の原因が NaLS 分子の溶解力の低下にもとづく分子内相互作用にあるのか、あるいは NaLS 分子の分岐構造にあるのかは、本実験の粘度測定の結果のみからは容易に判断できない。しかし、極度の高分子量領域において $\alpha=0.27$ のとき低い値が得られることから、おそらく、上述の二つの要素が重なり合っているものと考えられる。McCarthy や Gardon 等が推定しているように、NaLS 分子はその分子量の増大とともに分岐構造をとると考えても妥当性を欠くことはない。ただ、分子量約 4,000 ないし 5,000 以下の低分子量領域の NaLS 分子は分岐鎖のない、もしくは分岐しても極めて少ない、ほとんど直鎖状構造を示すであろうことは本実験結果から結論することができる。

VI. 総 括

1. SP 廃液から LSH を DCHA 塩にしてブタノールで抽出して BaLS として BaLS 単離後、エタノールを沈澱剤に用いて分別溶解および分別沈澱によ

て 36 区分の分別試料 (NaLS の形で) を得た。この方法で廃液中の LSH を全分子量領域にわたって単離分別することができた。

2. 各分別試料について分子量、スルホン化度および塩化ナトリウム溶液中の粘度を測定した。

3. 得られた分子量分布範囲は 425~68,100 であり、スルホン化度は分子量の増大につれて低下するが、その分布の幅はかなり狭く、スルホン基当量として 450~570 であった。また、スルホン化度を LSH-DCHA の DCHA の付加モル数より近似的に求める方法を提示した。

4. 分子量と塩化ナトリウム中の固有粘度の関係を求め、NaLS 分子が屈曲性の鎖状分子であると考えてその分子構造について若干の推論を試みた。

(付記) NaLS の S 量測定にあたり、元素分析をしていただいた武田薬品工業株式会社研究所朝日豊博士ならびに菅正己氏に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 京極, 檀, 八浜; 工化, **56**, 208 (1953)
- 2) 京極, 中島, 八浜, 工化, **61**, 1087 (1958)
- 3) 京極, 八浜; 第 3 回リグニン化学討論会 (1958)
- 4) D. E. Pennington & D. M. Ritter; J. Am. Chem. Soc., **69**, 665 (1947)
- 5) E. D. Olleman, D. E. Pennington & D. M. Ritter; J. Colloid Sci., **3**, 185 (1948)
- 6) A. E. Markham, Q. P. Peniston & J. L. McCarthy; J. Am. Chem. Soc., **71**, 3599 (1949)
- 7) B. Ivarson; Svensk Papperstidn., **51**, 1 (1951)
- 8) J. Moacanir, V. F. Felicetta, W. Haller & J. L. McCarthy; J. Am. Chem. Soc., **77**, 3470 (1955)
- 9) J. L. Gardon & S. G. Mason; Can. J. Chem., **33**, 1477 (1955)
- 10) J. L. Gardon & S. G. Mason; Can. J. Chem., **33**, 1491 (1955)
- 11) V. F. Felicetta, A. Ahola & J. L. McCarthy; J. Am. Chem. Soc., **78**, 1899 (1956)
- 12) 館, 林, 小島, 東辻, 本誌, 第 1 報
- 13) 館, 中井, 小島, 本誌, 第 2 報
- 14) 菅, 塚本; 日本分析化学会第 8 年会で報告 (1959)
- 15) A. J. Rosenthal & B. B. White; Ind. Eng. Chem., **44**, 2693 (1952)
- 16) W. Kuhn; Kolloid-Z., **68**, 2 (1934); P. Debye; J. Chem. Phys., **14**, 636 (1946); W. Kuhn & H. Kuhn; Helv. Chim. Acta, **30**, 159 (1947); P. Debye & M. Bueche; J. Chem. Phys., **16**, 573 (1948); J. G. Kirkwood & J. Riseman; J. Chem. Phys., **16**, 565 (1948) など。