木材のソーダ酸素蒸解に関する研究

第3報 ソーダ・酸素蒸解におけるリグニンの挙動について

香川大学農学部 十 河 村 男, 幡 克 美

Studies on Soda Oxygen Pulping of Wood

III. Behavior of Lignin during Soda Oxygen Pulping Process

Murao Sogo and Katsumi Hata

Faculty of Agriculture, Kagawa University

This study was carried out in order to obtain some information concerning the degradation of lignin in the soda-oxygen cooking of wood.

Red pine and beech wood meals were extracted with alcohol-benzene, and then cooked with NaOH to a relatively high residual lignin content. The partially-delignified wood meals were further delignified by cooking with NaOH and O_2 . On the one hand, the pre-extracted wood meals were delignified by cooking directly with NaOH and O_2 . The dissolved lignins in the black liquors of these cookings were isolated by the precipitation method with addition of HCl and the residual lignins in the cooked wood meals were isolated by the milled wood lignin preparation method, respectively (cf. Fig. 3), and the obtained lignins were studied for their properties (cf. Table 3 and 4 and Fig. 5 and 6).

When acidified, the black liquor of the cooking with NaOH and O_2 produced smaller amount of the precipitated lignin than did the black liquor of the cooking only with NaOH. The precipitated lignin from the black liquor of the soda-oxygen cooking contained more amount of the fractions of lower molecular weight side and possessed a larger number of weak-acidic dissociation groups as compared with the ordinary alkali lignin.

The dioxane lignin was cooked with the alkaline liquor of various pH values containing NaOH and $NaHCO_3$ in the presence of the pressured O_2 , and the obtained black liquors were studied for pH value, UV-absorption spectrum, and the fractionation curve obtained in the gel filtration (cf. Table 5 and 6 and Fig. 7~11). The results indicated that the degradation reaction of lignin was markedly effected by the pH value of cooking liquor. The higher the pH value of cooking liquor was, the lower molecular weight the lignin degraded into and the more hydrophilic properties the lignin had.

1. 緒 言

パルプのアルカリ性酸素漂白は、最近とくに大気・水質の汚濁防止上の意義が高く評価されている。一方、イオウを含まない蒸解液で木材からパルプを製造する方法の一つとして、ソーダ法——ソーダ・酸素法の2段蒸解によるパルプ製造法が Palenius⁽¹⁾, Worster^(2,3)によって提示された。著者らもこの蒸解法に準拠してアカマツ、ブナ材から未漂白のままでも新聞原紙あるいはそれ以上の白色度をもつパルプをクラフト法に近い収率で製造できることを認めた⁽⁴⁾。さらに、厚さ3 mm以下の木材チップ(ブナ、カシ、ラワン、

アカマツ)を直接ソーダ・酸素法で蒸解した場合でも、チップはほぼ均一に軟化し、機械力による解繊が可能で、黄白色のセミケミカルパルプが木材に対して80%以上という高収率で得られることを見出した⁽⁵⁾。

このソーダ・酸素蒸解における脱リグニン反応は、リグニンに関する数種のモデル物質についての実験結果からアルカリ性過酸化水素漂白の場合に近似するものと推察されている^(6,7)。すなわち、アルカリ性での O_2 はパーオキシラジカル、ヒドロキシラジカルとしてリグニンに作用し、リグニンは電子引き抜き作用をうけて共鳴安定化したフェノキシラジカル、キノイド構造、フェニル核の開裂(ムコ酸構造の生成、低分

子化)を経て可溶化し、さらに一部は芳香族酸、脂肪族酸類あるいは CO_2 にまで分解するものと類推されている。一方、クレオゾール⁽⁸⁾、バニルアルコール⁽⁹⁾についてみられるような酸化カップリング反応、 Na_2O_2 漂白時におけるキノン構造を経た重合物の生成⁽¹⁰⁾など、高分子化する反応も起こるようであり、リグニンモノマーの C_3 側鎖構造によって分解反応が大きく影響される。これらリグニンの低分子化と逆に高分子化する反応も、パルプ製造時に競合して起っているものと思われる。また、通常のソーダ蒸解時に認められているアルカリ性加水分解反応や、リグニンモノマーの C_3 側鎖の酸化分裂反応も脱リグニン反応上重要な部分を占めているものと考えられる。このようなソーダ・酸素蒸解におけるリグニンの分解機構の推察は、今のところ、限られたしかも簡単なリグニンモデル物質についての実験結果からの推定であって、リグニン自体の分解については未解明の点が多い。

著者らは、ソーダ法(Aと略記)——ソーダ・酸素法(AO法と略記)の2段階蒸解時におけるリグニンの挙動を明らかにするために、アカマツ、ブナの脱樹脂木粉を2段階蒸解した際に溶出したリグニンと蒸解後の木粉中の残存リグニンについて諸性状をしらべた。さらにAO法蒸解における脱リグニン反応をより明らかにするために、木粉あるいはジオキサンリグニンを直接AO法蒸解した場合の結果について研究した。それらの結果について概要を報告する。

2. 実 験

2.1 蒸 解 試 験

木粉の蒸解試験……アカマツとブナの木粉(20~40メッシュ)をエタノール・ベンゼンで脱樹脂して、木粉試料とした。試料のリグニン含有量(硫酸法)はアカマツ27.1%、ブナ24.3%である。蒸解には2l容回転式蒸釜(ステンレス製、ガス導入口付)を使用、Table 1, 2に示した条件下に蒸解した。Table 1の第1段(A法)蒸解後の残木粉は十分水洗、風乾して第2段(AO法)蒸解に付した。AO法蒸解(No. 3, 4, 7~9, 11~13)では、木粉試料50gと薬液450mlを蒸釜に入れ、減圧後、室温下ゲージ圧7 kg/cm²まで O_2 を導入した。 O_2 の占める体積は1.5lで、約15.9gの O_2 を導入したことになる。なお、比較のために行なった無酸素下のソーダ法(AN法と略記、No. 5, 6, 10, 14,)では、木粉と薬液を上記と同様に蒸釜に入れ、減圧後、ゲージ圧0 kg/cm²まで N_2 を導入した。なお、No. 3-14では、それぞれ元の木粉に対して0.5%の MgCO_3 を添加した。

ジオキサンリグニンの蒸解……アカマツとブナの脱樹脂木粉からジオキサンリグニンを調製した⁽¹¹⁾。Table 5, 6に示した条件で、振とう式蒸釜(50 ml容)、あるいは回転式蒸釜(1l容)で、ジオキサンリグニンをAO法蒸解、比較のためのAN法蒸解を行なった。なお、最初の蒸解液のpHが8.5の場合はジオキサンリグニンが不溶のため、まず所定量の NaOH 液に溶解後、よく攪拌下に NaHCO_3 を加えてジオキサンリグニンをよく分散させて蒸解を開始した。

2.2 木粉蒸解後のリグニン試料の分離

蒸解 No. 1, 3, 9, 10 (Table 1, 2 参照)の廃液の可視部吸収スペクトルは、パルプ収率から廃液に溶出した全有機物の量を算出し、pH 10における $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ の曲線で比較した (Fig. 1)。

溶出リグニン試料……蒸解 No. 1~4, 9, 10, 13, 14の廃液について、Fig. 2に示した如く、夫々5% HCl を加えて pH 2.2 とし、生じた沈殿は0.01 M- HCl で注意深く洗浄した(0°C, 超遠心機使用)。この沈殿は室温下、 P_2O_5 と固形 NaOH 上で真空乾燥し、溶出粗リグニン量を測定、一方リグニン溶出率から廃液中に溶存する全リグニン量を算出、その差を水溶性リグニン量とした。粗リグニンはさらに10倍量の95%ジオキサンに溶解、15倍量のエーテルに注入して、ジオキサン可溶部、同不溶部、エーテル可溶部に区別、それらの割合を求め、溶出全リグニン量に対する割合として Fig. 3 に示した。なお、本実験ではジオキサン可溶部を溶出リグニン試料として諸性質をしらべた。

残存リグニン試料……木粉および蒸解後の残木粉から、Björkmanの方法に準じて磨砕リグニンを分離した。それらの収量から、試料木粉中のリグニン量(硫酸法)に対する割合を求め Fig. 3 に示した。

2.3 リグニン試料の分析

各リグニン試料の元素組成、 OCH_3 基量、紫外線吸収スペクトルおよび KBr 錠剤法による赤外線吸収スペクトルを測定した。また非共役型フェノール性 OH 基量の比較のため $\Delta e_{1\text{cm}}^{1\%}$ 曲線を求めた。 COOH 基とフェノール性 OH 基量は、石川ら⁽¹²⁾による $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 添加後の NaOH による電導度滴定法で求め、また全 OH 基は過剰の NaOH を加えた後、 HCl で逆滴定する方法で測定した。 CO 基はGiererらの方法⁽¹³⁾に準じ、試料をジオキサン・水(4:1)に溶解、塩酸ヒドロキシルアミン塩酸塩のエタノール溶液を注加、還流冷却下に加熱反応させ、遊離した HCl を NaOH で電導度滴定することによって求めた。これら官能基の量は、アカマツのリグニン試料で

は 180 g, プナでは 200 g 当りのモル数で比較した (Table 4)。

リグニン試料およびジオキサンリグニン蒸解反応液については, セファデックス G100 を用いてゲル濾過分別曲線を求めた。カラム 2×40 cm, 試料添加量 2 mg/0.5 ml, 溶媒 (1 l 中 NaOH と NaHCO₃ 各 0.3 g を含む水溶液) の流量 110 ml/hr., 東洋科学産業製ユビコン 540 M 型 (フィルター 280 m μ) を使用して吸光度を記録した。

3. 結果と考察

3.1 木粉の蒸解試験

先ず, A 法蒸解でリグニンのほぼ $\frac{1}{2}$ 量を溶出除去しておくとき, 第 2 段で A O 法蒸解するとリグニン量の少ないパルプを収率よく収得できた (Table 1)。そのパルプの白色度は, プナでは 61, アカマツでは 49 であった。前報⁽⁴⁾で, チップから出発した 2 段蒸解試験結果よりも収率, リグニン溶出率の点で勝った結果が

Table 1 The results of two stage cooking for wood meals of pine and beech

Cooking No.	Species	Cooking condition *1					Cooking results			
		NaOH on wood	MgCO ₃ on wood	Cooking liq. to wood	Initial O ₂ on gage	Cooking Max. temp. Time	pH of black liq.	Pulp yield *2	Lignin in pulp	Removal rate of lignin *2
		%	%		kg/cm ²	°C hr.		%	%	%
(First stage, Soda cooking)										
1	Pine	16.8	—	5.5 : 1	—	170 2.0	13.0	61.9	21.2	51.5
2	Beech	14.2	—	5.5 : 1	—	170 2.0	11.0	64.7	18.1	51.7
(Second stage, Soda oxygen cooking)										
3	Pine	9.0	0.5	9 : 1	7.0	110 1.5	9.8	46.6	3.1	94.3
4	Beech	9.0	0.5	9 : 1	7.0	110 1.5	9.4	50.2	2.6	94.7
(Second stage, Soda cooking in the presence of N ₂)										
5	Pine	9.0	0.5	9 : 1	N *3	110 1.5	13.8	60.3	20.6	54.1
6	Beech	9.0	0.5	9 : 1	N	110 1.5	13.5	59.6	16.7	59.0

*1 Rotary autoclave, capacity 2000 ml

wood meals used: 250 g in cooking No. 1 and 2, 50 g in cooking No. 3~6

*2 Based on the original wood, or the lignin in original wood

*3 Initial N₂ pressure on gage: 0 kg/cm² at 20°C

Table 2 The results of soda-oxygen and soda (in the presence of N₂) cookings for wood meals of pine and beech

Cooking No.	Species	Cooking condition *1					Cooking results			
		NaOH on wood	MgCO ₃ on wood	Cooking liq. to wood	Initial O ₂ on gage	Cooking Max. temp. Time	pH of black liq.	Pulp yield *2	Lignin in pulp	Removal rate of lignin *2
		%	%		kg/cm ²	°C hr.		%	%	%
7	Pine	21.0	0.5	9 : 1	7.0	110 1.5	10.1	73.8	21.0	42.8
8	Pine	25.0	0.5	9 : 1	7.0	110 1.5	12.0	71.0	20.5	46.3
9	Pine	21.0	0.5	9 : 1	7.0	120 1.5	9.1	69.4	20.0	48.8
10	Pine	21.0	0.5	9 : 1	N *3	120 1.5	13.4	78.8	27.5	20.0
11	Beech	9.0	0.5	9 : 1	7.0	110 1.5	8.7	87.8	20.8	24.9
12	Beech	18.0	0.5	9 : 1	7.0	110 1.5	10.0	75.6	19.2	40.2
13	Beech	18.0	0.5	9 : 1	7.0	120 1.5	8.9	73.2	17.5	47.3
14	Beech	18.0	0.5	9 : 1	N *3	120 1.5	13.1	77.3	24.2	23.0

*1 Wood meals used: 50 g

*2 and *3=The same as those in Table 1

1, 3, 9, 10: Cooking number in Table 1 and 2

* Based on organic substance calculated from the pulp yield shown in Table 1 and 2

Fig. 1 Visible light absorption spectra of black liquor (pH 10)

示されたことは、本実験では脱樹脂した木粉試料を使用したことにもとづくものと考えられる。

蒸解 No. 3, 4 と No. 5, 6 の廃液の pH に差異がみられ、AO法蒸解では有機酸の生成量が多く、アカマツよりもブナの場合に有機酸の生成量が多い。この結果は、針葉樹と広葉樹のチオリグニンのアルカリ性酸素処理時における酸素吸収量を比較した場合、広葉

樹チオリグニンが O_2 を多く吸収すること⁽⁸⁾と一致し、広葉樹リグニンが分解され易いことを示唆している。

木粉を直接AO法蒸解した際の結果は Table 2 に示したように、無酸素状態でのAN法蒸解結果に比べてリグニン溶出率の点で明確な優位性が示された。Samuelson ら⁽¹⁴⁾は、液比 70:1 で、0.5~4% NaOH 水溶液で木粉をAO法蒸解した結果を報告しており、NaOH 濃度を高めると脱リグニン反応を促進させるが、反面において著しく炭水化物の損傷をまねき、収率も低下することを認めている。一般に、ホロセロースは中性あるいは酸性媒体中においては酸素に対して安定であるが、アルカリ性の媒体中では酸素によって徐々に酸化をうけて糸状分子が切断し、重合度が低下することは、よく知られており、この重合度の低下がマグネシウム塩の添加によって抑制できることは、酸素・アルカリ蒸解上意義が大きい。ここでは、木粉中のリグニンのほぼ1/2量が溶出する蒸解条件を求め、その際に溶出したリグニンあるいはパルプ中に残存したリグニンの性状をしらべ、2段蒸解における場合と比較し、AO法蒸解におけるリグニンの挙動を知るために行なった実験であって、リグニン溶出率をこれ以上向上させようとする試みは行なわなかった。

なお、蒸解廃液の可視吸収スペクトルは Fig. 1 に例示したように、極大をもたず、通常のA法あるいはAN法蒸解にくらべて、AO法蒸解廃液は明らかに淡色であった。

3.2 溶出リグニンおよび残存リグニンの分離

リグニン溶出率が近似する蒸解条件、すなわちA法では、No. 1, 2, 第2段目のAO法では、No. 3, 4, 直接木粉をAO法蒸解した No. 9, 13 で溶出あるいは残存したリグニンを分離し、それらの性質をしらべることによって、AO法蒸解におけるリグニンの挙動についての知見を得ようとした。さらに比較のために

Fig. 2 Isolation of lignin preparations

Fig. 3 Yield of dissolved lignin and residual lignin

AN法蒸解 (No. 10, 14) の場合についても実験した。これらリグニン試料の分離, 試料の略号は Fig. 2 に示した。なお, 溶出あるいは残存リグニンのうちで本実験に使用したリグニン試料の収量は Fig. 3 に示す如く, 溶出あるいは残存リグニンを代表するものとは言いがたく, とくにAO法蒸解での溶出リグニンについては, 今後さらに水溶部について精査する必要がある。ちなみに, 0.3% リグニンアルカリ水溶液に, 0.2N- H_2SO_4 を加えたときに沈殿を生ずる pH を比較したところ, ALあるいはNLでは pH 5.5~6.5であったが, OL, A-OL では pH 3.5 以下にしないと沈殿を生じず, AO法での溶出リグニンが親水性に富むことが想像される。

3.3 溶出および残存リグニンの性状

3.3.1 光学的性質

各リグニン試料の UV 吸収スペクトル (pH 6), $\Delta\epsilon$ $\frac{1}{\text{cm}}$ 曲線を測定した結果を例示すると Fig. 4 のように MWL, AL, A-OL で相違が認められる。さらに可視部の吸収スペクトルは, 極大を示さないで 450 $\text{m}\mu$ における吸光係数を求めた。それらの結果を一括して Table 3 に示した。A法, AO法ともに蒸解溶出したリグニンでは, 280 $\text{m}\mu$ の吸光係数が元の木粉のリグニン (MWL) に比して高くなり, AO法溶出リグニンではA法のそれに比して吸光係数はやや小さく, 280/260($\text{m}\mu$) の吸光比も小さく, とくに第

Fig. 4 UV-absorption spectra and $\Delta\epsilon$ curves of lignin preparation from pine

2段目のAO法蒸解で溶出した A-OL では肩状を示し, フェニル核構造に大きな変化のあったことが推察される。Norrström⁽¹⁵⁾によると, 亜硫酸塩法, 硫酸塩法蒸解において廃液リグニンの 280 $\text{m}\mu$ の吸収は, 蒸解の進行にともなって増加することが認められており, 本実験におけるNLとALでも同様の傾向が示された。しかし, ALとA-OL, NLとOLの吸光係数を比較した場合には, 彼の指摘した傾向は認められず, AO法とA法とで溶出リグニンに化学構造上の差異の

Table 3 UV- and visible light-absorption spectra of lignin preparations

Lignin	$E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (pH 6, 280 m μ)	280/260 m μ (pH 6)	$\Delta\epsilon \frac{1\%}{1\text{cm}}$ (295~300 m μ)	$E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (450 m μ)	
				pH 12	ph 4.5
Pine					
MWL	177	1.20	28.2	5.5	1.6
Residual lignin					
MWL	201	1.14	44.0	13.8	2.3
MWL	208	1.11	38.6	14.5	5.2
MWL	187	1.13	24.4	8.1	1.9
Dissolved lignin					
NL	186	1.24	28.0	10.1	8.1
AL	211	1.10	58.5	14.8	10.7
A-OL	196	0.98	9.6	12.8	6.8
OL	183	1.04	5.2	7.6	3.7
Beech					
MWL	129	1.25	18.3	3.9	1.1
Residual lignin					
MWL	156	1.32	16.8	4.6	1.4
MWL	172	1.12	28.9	13.3	5.2
MWL	134	1.10	13.2	3.8	1.0
Dissolved lignin					
NL	153	1.14	23.4	11.8	6.9
AL	185	1.04	53.0	24.5	15.4
A-OL	162	0.95	4.8	10.4	5.4
OL	138	1.04	4.1	4.7	2.5

あることが考えられる。また、アカマツの場合に比し、全般的にブナリグニン試料の吸光度が小さいのは、 OCH_3 基量すなわちシリングル核の存在にもとづくもの⁽¹⁶⁾であろう。

非共役型フェノール性 OH 基にもとづく $\Delta\epsilon$ 曲線の 295~300 m μ の極大吸収は、MWL に比べて AO 法蒸解後の残存リグニンでも低下がみられたが、溶出リグニンでは著しい低下が認められ、一度可溶化したリグニンは何らかの急速な変質をうけることを示唆しており、リグニンを過醋酸で酸化した場合⁽¹²⁾に類似している。

可視部の吸収スペクトルは、A 法の場合に比べて AO 法で溶出したリグニンの吸収が小さく、また残存リグニンにおいても木粉を直接 AO 法蒸解した後の MWL_{OR} の吸光度が小さい。このことは高収率パルプを AO 法蒸解で製造する際のパルプの白色度⁽⁵⁾との関連で意義がある。

IR 吸収スペクトルについては、Fig. 5 に例示した。AO 法、A 法蒸解ともに、残存リグニンにおいては、1,660 cm^{-1} の吸収がやや不明瞭になり、3,440 cm^{-1} の吸収がやや大となっている。一方、溶出リグニンにお

いては、1,660 cm^{-1} の吸収が認められず、AO 法蒸解での溶出リグニンでは、1,710 cm^{-1} とともに 1,735 cm^{-1} における吸収は大となり、COOH 基の増加を示唆した。A-OL では OL よりもスペクトルがやや緩慢であり、

Fig. 5 IR- absorption spectra of lignin preparations from pine

Table 4 Analytical compositions and functional groups of lignin preparations

Lignin	C ₉ Formulas				Functional groups*				
	C	H	O	OCH ₃	OCH ₃	CO	COOH	ph. OH	total OH
Pine									
MWL	9	8.47	2.73	0.91	0.88	0.22	—	0.28	0.83
Residual lignin									
MWL	9	8.37	2.90	0.81	0.78	0.09	0.12	0.28	0.86
MWL	9	8.78	2.95	0.87	0.83	0.08	0.18	0.36	1.02
MWL	9	8.22	3.49	0.78	0.72	0.02	0.14	0.35	1.04
Dissolved lignin									
NL	9	8.41	2.99	0.77	0.74	0.05	0.13	0.29	0.87
AL	9	8.29	2.75	0.73	0.72	0.04	0.19	0.40	0.91
A-OL	9	8.52	3.79	0.78	0.70	0.11	0.28	0.50	1.22
OL	9	8.14	3.82	0.79	0.71	0.13	0.20	0.47	1.10
Beech									
MWL	9	8.10	2.97	1.46	1.40	0.33	—	0.26	0.99
Residual lignin									
MWL	9	8.39	3.21	1.38	1.31	0.09	0.12	0.28	0.82
MWL	9	7.80	3.16	1.23	1.21	0.05	0.17	0.37	1.04
MWL	9	8.35	3.55	1.41	1.30	0.06	0.16	0.34	1.07
Dissolved lignin									
NL	9	8.35	3.29	1.25	1.20	0.07	0.12	0.27	0.89
AL	9	8.00	2.87	1.18	1.20	0.03	0.18	0.36	1.11
A-OL	9	7.76	3.49	1.14	1.06	0.12	0.23	0.48	1.28
OL	9	8.11	3.73	1.29	1.19	0.12	0.18	0.42	1.14

* E.M.W.: 180(Pine), 200(beech)

2 段蒸解後に溶出したリグニンはかなり変質の大きいことが示された。

3.3.2 元素組成, 官能基および分子量分布

元素組成と官能基を測定した結果を Table 4 に示した。A O 法蒸解後のリグニン試料では, 酸素量の増加がみられ, OCH₃ 基量の低下が示された。また, 溶出リグニンでは CO 基, COOH 基, フェノール性 OH 基などの増加が明らかに認められ, IR 吸収スペクトルで認められた結果と一致し, これら弱酸性解離基の増大はリグニンの親水性に大きく関与⁽¹⁷⁾していると考えられる。

次に分子量分布についての知見をうるために, ゲル濾過分別曲線を求め, アカマツの場合を Fig. 6 に例示した。高分子量区分と低分子区分では吸光係数に相違のあること, また AL と OL あるいは A-OL ではリグニン分子の形状に差異のある危険もあるので, この分別曲線から直接分子量分布を知るのは困難であろう。しかし, AL に比べて A-OL では高分子量区分が多いようであり, A 法蒸解後の残存リグニンは A O 法蒸解したとき高分子量のままでも弱酸性解離基を多く

Fig. 6 The results of gel-filtration on sephadex G-100 (lignin preparation from pine)

生じて可溶化したものと推察される。また、OLはA-OLよりも低分子化しているようで、AO法蒸着廃液中のリグニンには水溶性区分が多いこと (Fig. 3) を考慮すると、木粉中のリグニンはAO法蒸着で容易に低分子化し、弱酸性解離基に富んで水溶性になることが指摘される。なお、ブナの場合についても、ほぼ同様の傾向が認められたが、アカマツの場合に比して低分子領域に分子量分布を有していた。

3.4 ジオキサンリグニンのソーダ・酸素蒸解

緒言でも述べたように、AO法蒸解におけるリグニンの分解機構は、数種の簡単なリグニンのモデル物質を用いた実験結果から推定されている現状であり、高分子プロトリグニンがどのような経路で溶出するかに

ついては不明の点が多い。ここでは、アカマツとブナのジオキサンリグニンを用いてAO法蒸解したときの反応液のpH、分子量的変化およびUV吸収スペクトルなどを測定し、リグニンの挙動について知見を深めようとした。

3.4.1 アルカリ濃度の影響

Table 5 に示した条件でAO法蒸解した。ジオキサンリグニンをNaOH添加率30%でAN法蒸解した際には反応液のpHは13.4であるのに対して、AO法蒸解反応液ではpH低下が著しく、NaOH添加率120%という過大なアルカリを使用することによってはじめに反応液のpHを10.3に保つことができた。すなわち、AO法蒸解すると、酸性の分解物質あるいはリグ

Table 5 Cooking of dioxane lignin with the liquor of various alkali concentration in the presence of oxygen

Cooking condition *1					Reaction mixture			
Dioxane lignin	Cooking liquor				Initial O ₂ on gage	pH		Signature
	NaOH	NaOH on DL	MgCO ₃	Volume		Pine	Beech	
g	g	%	mg	ml	kg/cm ²			
0.5	0.15	30	2	5	N *2	13.4	13.4	DLN ₃₀
0.5	0.15	30	2	5	7	7.9	7.5	DLO ₃₀
0.5	0.20	40	2	5	7	8.1	7.9	
0.5	0.30	60	2	5	7	8.9	—	
0.25	0.30	120	2	5	7	10.3	10.1	DLO ₁₂₀

*1 Rocking autoclave (capacity 50 ml), 120°C, 1 hr.

*2 Initial N₂ pressure on gage: 0 kg/cm² at 20°C

Fig. 7 The results of gel-filtration for cooking mixture of pine dioxane lignin

Fig. 8 UV-absorption spectra and $\Delta\epsilon$ curves of cooking mixture of pine dioxane lignin

ニン分子中の弱酸性解離基の生成量の多いことが特徴的に示された。それら反応液のゲル濾過分別曲線とUV吸収スペクトルは Fig. 7, 8 に示した。AN法蒸解すると、もとのジオキサニリグニンに比して吸光係数の増大と僅かながら非共役型フェノール性OH基の増加が示され、分子量的にはやや高分子量区分の量の増加がみられた。一方、AO法蒸解ではNaOH添加率によって、添加率30%では木粉をAO法蒸解して溶出したリグニン試料 (Table 3, Fig. 6) と近似した結果が示されたが、NaOH添加率120%で反応液のpHを10.3に保った場合のUV吸収スペクトルでは280 m μ の吸収が不明瞭化し、低波長側の吸光度が極度に減少し、 $\Delta\epsilon$ 曲線も295~300 m μ 付近の吸収が

消失して、355~360 m μ の吸収が強く示され、また分子量的には相当低分子化していることが明らかになった。したがって、AO法蒸解時のアルカリ濃度(pH)によってリグニンの分解反応に大きな変異のあることが示唆された。

3.4.2 反応液の pH の影響

前項で、AO法蒸解において反応液のpHがリグニンの酸化分解反応に大きく影響することが推察されたので、Table 6 に示した如く、NaOHとNaHCO₃によってpH 13.5, 10.4, 8.5の蒸解液を調製し、AO法蒸解した。なお、pH 8.5の場合にはジオキサニリグニンをよく分散させて蒸解を開始したが、蒸解後にはほとんど溶解していた。

Table 6 Cooking of dioxane lignin with the alkaline liquor of various pH values containing NaOH and NaHCO₃ in the presence of oxygen

Cooking condition *1							Reaction mixture		
Dioxane lignin	Cooking liquor					Initial O ₂ on gage	pH		Signature
	NaOH	NaHCO ₃	MgCO ₃	Volume	pH		Pine	Beech	
g	g	g	mg	ml		kg/cm ²			
1.0	3.0	2.2	10	200	13.5	N *2	13.4	13.4	DLN _{b-13}
1.0	3.0	2.2	10	200	13.5	7	13.2	13.1	DLO _{b-13}
1.0	2.0	5.5	10	200	10.4	7	10.0	—	DLO _{b-10}
1.0	0.4	7.0	10	200	8.5	7	8.4	8.5	DLO _{b-8}

*1 Rotary autoclave (capacity 1,000 ml), 120°C, 1 hr.

*2 Initial N₂ pressure on gage: 0 kg/cm² at 20°C

Fig. 9 Visible light absorption spectra of cooking mixture of pine dioxane lignin

Fig. 10 UV-absorption spectra and $\Delta\epsilon$ curves of cooking mixture of pine dioxane lignin

以下アカマツジオキサンリグニンについての結果を例示して記述したが、ブナのジオキサンリグニンについても、全く同一の傾向が示されたことを付言しておく。

可視部の吸収スペクトルは Fig. 9 に例示したように、AO法蒸解すると淡色化し、とくに DLO_{b-13} で

Fig. 11 The results of gel-filtration for cooking mixture of pine dioxane lignin

Fig. 12 UV-absorption spectra of some fraction of the gel-filtration for DLO_{b-13} shown in Fig. 11

は $450\text{ m}\mu$ 以上での吸光度は pH に関係なく淡色であった。

UV吸収スペクトル上で比較すると (Fig. 10), DLO_{b-8} では $280\text{ m}\mu$ の吸収は肩状であり、 $\Delta\epsilon$ 曲線も DLO_{30} (Fig. 8) に近似していたが、pH の高い蒸解反応液 DLO_{b-10} , DLO_{b-13} では、 $280\text{ m}\mu$ の吸収が認められなくなり、ほぼ $260\text{ m}\mu$ に肩状の吸収をもち、低波長域の吸光度が著しく低下した。

また、ゲル濾過分別曲線 (Fig. 11) でも、 DLO_{b-13} ではかなり低分子化しているようであり、 DLO_{b-10} さらに DLO_{b-8} と反応液の pH が低くなるにつれて高分子量領域に分子量分布が示され、 DLO_{b-8} においては DLO_{30} (Fig. 7) よりも低分子量区分と高分子量区分の分割が判然と示された。また、反応液を HCl 酸性にした場合のリグニン沈殿生成量においても、 $DLO_{b-13} < DLO_{b-10} < DLO_{b-8} < DLN_{b-13}$ の傾向が認められ、分子量分布上での差異との相関性が示された。

次に、ゲル濾過分別した各区分の UV 吸収スペクトルを DLO_{b-13} と DLO_{b-8} について比較した。 DLO_{b-8} の場合は、すべての分別区分で $280\text{ m}\mu$ に肩状の吸収を有しており、各区分による相違は判然としなかった。一方、 DLO_{b-13} については Fig. 12 に示したように、各区分ともに $280\text{ m}\mu$ の吸収は判然とせず、 $260\sim 265\text{ m}\mu$ に肩状あるいは極大をもち、低分子量区分には $230\text{ m}\mu$ 、さらに $310\text{ m}\mu$ 付近にも吸収が示された。なお、前記のように、ブナのリグニンでも同様な特徴がみられた。このような UV 吸収スペクトル上で特徴を示す分解物質については、リグニンモデル物質で示されたエポキシ化合物あるいはムコン酸構造物質^(7,18)の生成反応などを参考にして追究したい。

このように、AO法蒸解における蒸解液の pH が、リグニンの酸化分解反応に大きな差異をもたらすことは、AO法蒸解によるパルプ製造時のアルカリ濃度との関連において興味深い。

4. 要 約

ソーダ・酸素蒸解におけるリグニンの分解、溶出反応についての知見をうるために、まず、アカマツとブナの脱樹脂木粉についてソーダ法—ソーダ・酸素法の2段階蒸解試験を行ない、また、直接木粉をソーダ・酸素蒸解した。それらの蒸解によって溶出したリグニンおよび蒸解後の残木粉中の残存リグニンを分離して、その諸性状をしらべた。その結果、ソーダ・酸素蒸解で溶出したリグニンは、通常のソーダ法蒸解で溶出したリグニンに比して、HCl 酸性にしたとき沈殿しない区分が多く、沈殿したリグニンは比較的分子量低

域に分子量分布をもち、弱酸性解離基を多く有していた。

次に、ジオキサソリグニンを種々の pH の蒸解液でソーダ・酸素蒸解し、蒸解反応後の pH, UV 吸収スペクトル, ゲル濾過分別曲線を求めた。その結果、リグニンの分解反応は、蒸解液の pH に大きく影響され、蒸解液の pH を高く保つ場合はリグニンは低分子化し、親水性も増大することを認めた。

本報告の概要は第 17 回リグニン化学討論会 (昭和 47 年 11 月 5 日, 京都) で発表した。

謝 辞

本研究における機器分析の一部は工業技術院四国工業試験所で行ない、実験の一部には当研究室 原 道義, 山口茂広両君の協力を得た。ここに記して感謝致します。

参 考 文 献

- 1) I. Palenius and L. Hiisvirta: Pulp and Paper Mag. Canada, 71 (21), 63 (1970)
- 2) H. E. Worster, M. F. Pude and R. E. Harrison: Ibid., 72 (12), 69 (1971)
- 3) L. A. Cox and H. E. Worster: Tappi, 54, 1890 (1971)
- 4) 幡 克美, 十河村男: 紙パ技協誌, 26, 449 (1972)
- 5) 幡 克美, 十河村男: 同誌, 27, 35 (1973)
- 6) T. Norin: Svensk Papperstidn., 74, 767(1971)
- 7) C.W. Bailey and C.W. Dence: Tappi, 52, 491 (1969)
- 8) K. Kratzl, J. Gratzl and P. Claus: Advance in Chem. Series, 59, 157 (1966)
- 9) 飯山賢治, 中山忠光, 中野準三: 第 15 回リグニン化学討論会講演要旨集, 71 (1970)
- 10) 石川久雄, 沖 妙: 紙パ技協誌, 18, 477 (1964)
- 11) B.L. Browning: Methods of Wood Chemistry II, 732, John Wiley & Sons (1967)
- 12) 石川久雄, 大久保克美, 沖 妙, 渡部純子: 紙パ技協誌, 19, 393 (1960)
- 13) J. Gierer und S. Soderberg: Acta Chem.Scand., 13, 127 (1959)
- 14) O. Samuelson and L. A. Sjöberg: Svensk Papperstidn., 75, 583 (1972)
- 15) H. Norrström: Ibid., 73, 619 (1970)
- 16) K.V. Sarkanen, H.M. Chang and G.G. Allan: Tappi, 50, 587 (1967)
- 17) M. Kudo and T. Kondo: Tappi, 54, 2046 (1971)
- 18) R.C. Eckert, H.M. Chang and W.P. Tucker: Tappi Chromophore seminar, Raleigh, N. C., U. S. A., April (1972)

(原稿受付 昭 47. 11. 20)

2nd International Symposium Pulp and Paper Process Control

主 題: "Profit from Process Control"

共 催: The Technical Section, Canadian Pulp and Paper Association
The Instrument Society of American Pulp and Paper Division

期 間: 1973 年 4 月 2 日~5 日

場 所: The Queen Elizabeth Hotel in Montreal
紹介先: Mr. R.A. Joss.

Technical Section, C.P.P.A.
2300 Sun Life Building,
Montreal 110, Quebec.

5th International Fundamental Research Symposium

主 題: "The Fundamental Properties of Paper Related to its Uses"

主 催: Technical Section, The British Paper and Board Markers' Association

期 間: 1973 年 9 月 16 日~21 日

場 所: Cambridge

照会先: Technical Section, BPBMA
Plough Place, Fetter Lane
London EC 4 A 1 AL