アルカリリグニンの利用に関する研究 (第5報) カラマツアルカリリグニンのゲル濾過について

関東学院大 工学部工業化学科 香 川 詔 士

Studies on the Utilization of Alkali Lignin. Part 5. Gel Filtration of Lignins Obtained by Alkaline Digestion of Larix Wood.

Shoji Kagawa

The Department of Industrial Chemistry, Kanto Gakuin University, Yokohama, Japan.

In order to investigate the properties of lignin in soda pulp waste liquor, Larix wood previously digested by 6% NaOH solution was isolated into PAL (pure alkali lignin). LAL (Larix alkali lignin=PAL) fractionated with organic solvents was investigated by gel filtration with CPG-10, dioxane-H₂O (1:1) being used as eluent. Also, these lignin fractions were analysed mainly by IR, UV, NMR, elemental analysis, -OMe and air oxidation.

In the case of the LAL fractionated by organic solvents, results obtained were as follow: (1) Remarkable change in gel filtration, IR spectrum, and NMR spectrum patterns were shown in ether-soluble fraction. (2) The value for the weight average molecular weight calculated from gel filtration data for water-insoluble and ether-insoluble fraction, comprising more than 82% of the substance, seems to be for water-insoluble fraction about 73,000 and ether-soluble fraction about 22,000. (3) The change in the amount of air oxidation products of each fraction except ether-soluble fraction was scarcely observed.

1. 結 言

さきに著者らは、カラマツを原木とするソーダパルプ製造時の蒸解廃液の有効なる利用法として蒸解薬劑の回収と廃液中のリグニンを分離する方法¹⁾ および分離したリグニンからバニリンの製造法²⁾ さらにその空気酸化生成物の確認法³⁾ 等について検討し、その結果を報告した。

本報では、前報¹⁾の実験で得た粗製アルカリリグニン(CAL)を精製し、カラマツアルカリリグニン(LAL)を単離し、その化学的性質を明らかにする目的から、有機溶剤分別試料について分子量および分子量分布測定を試みた。なお、一般的にリグニンの分子量は数千から数十万の範囲といわれ、その値は定まっていないが J. Marton ら⁴⁾は超遠心法によって Pine クラフトリグニンは 3,500、また Lindberg ら⁵⁾はゲル濾過法で Spruce ソーダリグニンが 20,000 である

等の報告がある。またリグニンの分子量については数多くの研究者によって種々の測定法が試みられてはいるが、リグニン試料すべてに有効なる方法は見い出されていないと考えられる。特にゲル濾過法によるリグニンの分子量測定は、リグニンとゲル及び溶離液との間に、吸着、分配、イオン強度、交差結合等の問題が存在し、正確な分子量測定には問題があろうと論じられていた。しかしこれらの点に関しては、Lindberg ら⁵⁾がゲル濾過法による結果を光散乱法および粘度法と比較検討し、ゲル濾過法においても充分信頼できる値が得られることを報告している。さらにゲルについても今まで Sephadex-ゲルが主に用いられてきたが、最近になりゲル濾過用として溶媒系に安定な Pore-Glass ゲル⁶⁾が用いられている。

そこで LAL の分子量測定を Controlled-Pore Glass ゲルを充填したゲル濾過法によって行ない、各種有機溶剤によって分別した LAL を比較検討し、そ

の結果の概要を報告する。

2. 実 験

2.1 LAL の調製

カラマツ材を 168°C、4 時間、ソーダ蒸煮し、既報¹⁾の方法にしたがって CAL を分離した。この CAL を 72% H₂SO₄ で処理し LAL を調製した。この LAL を Lindberg ら⁵⁾の方法にしたがって、水、エチルエーテル、アセトン、ジオキサンの各種溶剤に 4 時間常温で溶解させ、ガラスフィルター (1 G 4) で濾過し、不溶性 LAL と可溶性 LAL とに分別し供試料とした。この分別法を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Fractionation diagram for LAL.

2.2 ゲル濾過法

LAL のゲル濾過は CPG-10、展開溶媒ジオキサン・水 (1:1)、内径 1.3 cmφ、長さ 70 cm のカラムを用いて行なった。検出器は 280 nm と 260 nm の UV を備えたユビコン-540 (東洋科学製) によって行ない、各流出液 2 g をフラクションコレクターによって分取した。また用いた CPG-10 ゲルは、75 Å ($\overline{M}_w = 2 \times 10^3 \sim 10^4$ PS/THF), 240 Å ($\overline{M}_w = 9 \times 10^3 \sim 10^5$ PS/THF), 700 Å ($\overline{M}_w = 3 \times 10^4 \sim 10^6$ PS/THF) の 3 種の孔径で粒子サイズは全て 125~177 μ である。

2.3 赤外線吸収 (IR) スペクトル

使用測定装置は日立-285 形であり KBr 錠剤法によって測定した。

2.4 紫外線吸収 (UV) スペクトル

使用測定装置は東芝—ベックマン—DG-B 形分光光度計でジオキサン・水 (1:1) で定量的に希釈して測

定した。

2.5 核磁気共鳴 (NMR) スペクトル

測定法は横山ら¹⁰⁾の方法によって溶媒 DMSO 重水素置換を用い、濃度 1 % で内部標準物質としては TMS を用いた。NMR スペクトルメータは日本電子製 60 Mc, JNM-O-60 形である。

2.6 空気酸化

分別した各 LAL の空気酸化は著者らのバニリン製造条件²⁾に準じて行なった。分解生成物の定量はガスクロマトグラフィーによった。なお測定条件は既報³⁾の条件を用いた。

3. 結果と考察

3.1 LAL の溶解

各種有機溶剤に対する溶解性は Fig. 1 の数値で示す。この数値は LAL に対する重量百分率である。この結果より LAL の H₂O に対する溶解性は難であり、アセトンに対するそれは易であることが明らかで、H₂O、エーテルに不溶な LAL は全体の約 82% 以上になる。この結果は Lindberg ら⁵⁾の Spruce ソーダリグニン (140°C 蒸解) とほぼ一致している。

3.2 ゲル濾過

まず分子量分布の測定における標準試料として Pressure Chemical Co. の標準ポリスチレン (PS) 11 種を用いた。溶媒はジオキサンで 20°C、3 種類のゲル (75 Å, 240 Å, 700 Å) で、流速は 1.0 ml/min、濃度はジオキサンに対する飽和濃度とした。この PS によって得たカウント数と $\overline{M}_w$ との校正曲線を得、それを用いて LAL の平均分子量と分子量分布とを求めた。なおリグニンのような網状分子に対して線状分子の PS を用いることには問題があるが、一般に両者の間のゲル濾過における関係は明らかではないと考えられる。しかし最近になって M. Chang⁷⁾はゲル濾過のキャリブレーションカーブ作成について、標準試料の問題をセルローストリニート (CTN) と PS とを比較し、Mark-Houwink の式 KM^{1+a} で整理し、PS による場合が CTN に比べ若干分子量が高くなるがほとんど大差不いことを報告している。したがって本研究の場合も標準試料として PS を用いた。

ここで各 LAL の S-1~S-8 までの各ゲルにおける溶出曲線を比較してみる。まず Fig. 2 に 700 Å ゲルにおける溶出曲線を示す。このゲルの分子量分割範囲は $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ で、ブルーデキストラン (B. D., $\overline{M}_w = 2 \times 10^6$) の溶出位置は 46 ml であり、各 LAL は B. D. 位置より低分子側でほとんど同一位置に溶出し、大きな二つのピークとなって充分には分割され

Fig. 2 Gel filtration of LAL after fractionation in organic solvent.

ていない。ただ S-3 (エーテル可溶部) についてのみ高分子側ピークがショルダーとなり他の LAL とは異なった曲線を得た。またこの溶出曲線の高分子側ピーク (溶出量 74 ml 付近) の $\overline{M}_w$ は約 1.5×10^5 であり, 低分子側ピーク (溶出量 82 ml 付近) は約 2×10^4 である。次に 240 Å ゲルにおける溶出曲線を Fig. 3 に示す。この結果より, 700 Å における場合よりも各 LAL の分子量分割は明確で, 大体四つのピークに分割されることが明らかである。また S-3 以外の溶出パターンは同一である。S-3 については 700 Å のそれより高分子側ピーク (溶出量 60 ml 付近) がほとんど認められず, 低分子側ピーク (溶出量 90 ml 付近) が大きく現われている。したがって S-3 は他に比して低分子 LAL と推定できる。この 240 Å の分子量分割範囲が $9 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ であるため, 第一ピーク (溶出量 60 ml 付近) は B. D. の位置 (溶出量 58 ml) に近くその $\overline{M}_w$ は約 1.5×10^5 であり, 溶出量 86 ml 付近が約 8×10^3 である。そこで低分子側ピークの $\overline{M}_w$ を明確にするため, 分子量分割範囲が $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ である 75 Å ゲルで Fig. 4 に示すような溶出曲線を求めた。この結果各 LAL の高分子側はすべて B. D. の位置 (溶出量 48 ml) に溶出し, 低分子側のみ溶出量 68 ml 付近に溶出し, この位置の $\overline{M}_w$ は約 1×10^3 である。このゲルにおいても S-3 は低分子側に溶出した。

以上, 各種有機溶剤によって分別した LAL のゲル濾過による溶出曲線のパターンは S-3 以外ほとんど同一であることが認められた。そこで Fig. 5 に示すように 240 Å の溶出曲線を A, B, C, D の 4 区分の

Fig. 3 Gel filtration of LAL after fractionation in organic solvent.

Fig. 4 Gel filtration of LAL after fractionation in organic solvent.

fraction に分割し, 700 Å, 75 Å 等の結果を考慮して Lindberg ら⁵⁾ の方法すなわち各ピークの $\overline{M}_w$ と各 fraction の百分率とから各 LAL の平均分子量を算出して Table 1 に示す。この計算例を S-2 について (1) 式で示す。

$$\overline{M}_w = (150,000 \times 38 + 40,000 \times 36 + 8,000 \times 13 + 1,000 \times 13) \times 0.01 = 72,500 \quad \dots\dots (1)$$

この結果より, LAL の平均分子量の値としては 69,160 を得る。この値は Marton, Lindberg らに比べて多少大きい, パルプ廃液中のリグニンの分子量としては, 蒸解中において木材より溶出したリグニンが熱, アルカリ等によって縮重合を起こすものと考えるとほぼ妥当であろう。また Lindberg らがこのよう

Fig. 5 Separation of elution curve.

にして算出した $\overline{M}_w$ は試料の $\overline{M}_w$ の最高値として得られるが、粘度の高くない場合はほぼ一致すること、さらに光散乱法と比べれば多少大きくなる程度であり、会合効果は逆に光散乱法より起こりにくいと論じていること等からカラマツソーダパルプ廃液から分離した LAL の平均分子量として妥当であろう。

また各 LAL の $\overline{M}_w$ 値を比較してみると、S-3 は他に比べて約 1/3 の値となっている。この起因についてはリグニン分子を構成するフェニールプロパン体の側鎖 α 位の炭素に結合した水酸基、あるいはそのエーテルはかなり反応性に富むことが知られており、寺島ら⁹⁾ がベンジルエチルエーテルによるリグニンの加溶媒分解について報告しているように、リグニン分子中の活性なエーテル型構造との間に交換反応が起こり、ある程度の選択性を持つ緩徐な加溶媒分解が起こり、リグニンが低分子化するとともにリグニンと炭水化物との結合も切断されてリグニン可溶化をもたらすものと考えられる。

3.3 赤外線吸収スペクトル

各 LAL の IR スペクトルを Fig. 6, Fig. 7 に示す。

パターンにはほとんど変化が認められなかった。そこで Sarkanen ら⁹⁾ の半定量的な方法にしたがって、 $1,500\text{ cm}^{-1}$ のグテヤシル核 (Gu 核) に基づく吸収に対する相対強度を測定した。 $1,035\text{ cm}^{-1}$ は Gu 核の平面変形によるものであり、 $1,270\text{ cm}^{-1}$ は Gu 核の CO-伸張の破壊によるもの、また $1,335\text{ cm}^{-1}$ はシリギル核 (Sy 核) の CO-伸張の破壊、 $1,430\text{ cm}^{-1}$ はメトキシル基 (OMe 基) の CH_3 による吸収、 $1,605\text{ cm}^{-1}$ は芳香核の骨格振動であり、 $1,665\text{ cm}^{-1}$ 、 $1,715$

Table 1 The average molecular weight values calculated from elution curve.

Sample	Fraction*				$\overline{M}_w$
	A	B	C	D	
S-0	45	44		11	85,210
S-2	38	36	13	13	72,570
S-3		52		48	21,480
S-4	38	36	14	12	72,640
S-5	40	36	12	12	75,480
S-6	39	37	12	12	74,380
S-7	34	40	15	11	80,100
S-8	36	40	17	7	71,430

* percentage at peak in elution curve.

cm^{-1} は共役カルボニル及び非共役ケトン、共役酸、これらのエステルに由来する吸収、 $1,730\text{ cm}^{-1}$ は非共役カルボン酸とそのエステル及びラク톤の吸収とされている¹³⁾。

Table 2 によれば各 LAL とともに定量的にも顕著な差は認められなかった。なお、この場合 $1,500\text{ cm}^{-1}$ に帰属する Gu 核の量は空気酸化の結果から S-3 以外はほとんど変化なしと考えてよい。しかし S-3 についてのみ OH に帰属する $3,400\text{ cm}^{-1}$ の吸収と、CH に帰属する $2,930\text{ cm}^{-1}$ の吸収強度が他の LAL とは逆転し、さらに $1,370\text{ cm}^{-1}$ 付近のアセチル基による CH 変形が認められ、 $1,430\text{ cm}^{-1}$ の OMe 基による吸収が他に比較して小さい。またカルボニル基やエステルに由来する吸収帯が他に比して比較的強く、特に $1,770\text{ cm}^{-1}$ には強い吸収が認められる。この付近の吸収が強くあらわれるのは、リグニンが加溶媒分解を受け低分子化された場合に起こりうるとされおり⁹⁾、先のゲル透過の結果とも一致する。

3.4 紫外線吸収スペクトル

各 LAL の UV スペクトルを Fig. 8 に示す。パターンはほぼ同じであるが、S-3 については 280 nm での吸光度の増加が若干認められた。これはリグニンの核開裂というような大きな変化を伴わない、おそらく側鎖に関連する構造的変化によるものと考えられる。また各 LAL の $d\epsilon_{\text{max } 300}/\epsilon_{\text{max } 280}$ の値を Table 3 に示す。この値は試料リグニン中のフェノール性水酸基を意味するがほとんどその値に変化がない。したがって各 LAL のフェノール性水酸基量には変化がないものと考えられる。

Fig. 6 IR Spectra of soluble LAL.

— S-2, --- S-8
 - - - S-4, S-6

3.5 エーテル可溶 LAL (S-3)

以上ゲル透過, IR スペクトル, UV スペクトル等の結果から, 各種有機溶剤によって分別した LAL で特に S-3 (エーテル可溶 LAL) は他の LAL とは異なる形態を有することが明らかとなった。そこで S-3 と他の LAL とを比較してみる。

S-3 の比較対照として S-2 (H₂O 不溶 LAL) を用いる。まず両 LAL の元素分析値および OMe 基定量結果から C, 当りの組成式を計算してみると以下のよ

Fig. 7 IR Spectra of insoluble LAL.

— S-5, --- S-7
 S-3

うになる。

S-2 については, ある程度針葉樹リグニンとして妥当な分析結果¹⁾であるといえよう。S-3 については OMe 基が減少し, これは IR スペクトルの結果と一致している。

Table 2 Results calculated from the IR spectra.

Sample	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8
Wave number							
1335/1500 cm ⁻¹	0.57	0.53	0.64	0.67	0.64	0.56	0.63
1665/1500	0.44	0.50	0.51	0.54	0.54	0.54	0.51
1715/1500	0.61	0.92	0.72	0.77	0.73	0.83	0.70
1730/1500	0.65	0.85	0.75	0.80	0.76	0.87	0.77
1770/1500		0.96					

Table 3 Aromatic hydroxyl contents calculated from $(\Delta\epsilon_{\max} 300/\epsilon_{\max} 280)$ values.

Sample						
S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8
0.65	0.64	0.63	0.64	0.63	0.63	0.74

Fig. 8 UV Spectra of LAL.

つぎに NMR スペクトルによる比較を行なう¹²⁾。

Fig. 9 に S-2, S-3 のスペクトルを示す。各シグナルの帰属は横山らの DMSO 溶媒におけるリグニンモデル物質¹¹⁾, MW リグニン, チオリグニン¹⁰⁾等の NMR スペクトルを参考にした。その結果, 化学シフト $\delta=6.55\sim 7.40$ ppm 付近のシグナルは芳香核の水素であるが, S-3 においては S-2 に比較して高磁場側に若干シフトしている。また S-3 には $\delta=5.15\sim 5.45$ ppm に微少のシグナルが認められる。この帰属は側鎖脂肪族の α -水素, α -カルボニル基の β -水素, α -アルコール性水酸基等が考えられる。さらに化学シフト $\delta=3.83$ における OMe 基の水素のシグナルは, S-2 においては幅広くそして大きくあらわれているが, S-3 においては小さくあらわれている。これは OMe 基の含有量の相異と考えると, 先の OMe 基定量の結

Fig. 9 NMR spectra of LAL.

Fig. 10 GLC of LAL oxi. products.

果と一致する。S-3 には $\delta=0.60\sim1.75$ ppm にシグナルが表われ、特に $\delta=1.17$ ppm に鋭いシグナルが認められる。これらの帰属はほとんど脂肪属の水素に由来するものと考えられている。そして S-2 にはこの付近のシグナルは認められない。したがって S-3 すなわちエーテル可溶 LAL は他の LAL とは異なり、脂肪属を主としたリグニンであろうと推論する。

さらに空気酸化生成物のガスクロマトグラムを Fig. 10 に示す。この結果より S-2 の生成物については既報³⁾の結果と一致する。一方、S-3 についてはフェノール類、フェノン類の生成は S-2 と同一であるが、Gu 核に由来するバニリンの生成が認められず、バニリンの t_R より遅い位置に X なる成分、さらに $t_R=40$ min 付近に Y なる成分が生成している。これら X, Y 両成分については現在検討中であるが、他の S-3 の生成物はカラマツの NaOH 蒸煮によって生成された成分³⁾、すなわち、グアヤコール、*o*-クレゾール、アセトバニロン、*o*-iso-プロピルフェノール、2-ヒドロキシプロピオフェノン等とほぼ一致する。したがって NMR スペクトルと同様にエーテル可溶リグニンは低分子リグニンでアリファティックな構造形態を持つものと考えられる。

4. 結 言

カラマツソーダパルプ廃液より分離したカラマツアルカリリグニンを、各種有機溶剤によって分別した試料の特性を、ゲル透過、IR、UV、NMR の各スペクトル、空気酸化生成物等で検討した結果を次に要約す

る。

(1) ゲル透過法において CPG-10 ゲル使用の可能性を論じ、リグニンの分子量および分子量分布測定に簡便であることを認めた。

(2) カラマツアルカリリグニンの分子量分布を測定し、その平均分子量は約 73,000 であり、エーテル可溶リグニンは低分子化されており、その分子量は約 22,000 であることを認めた。

(3) エーテル可溶リグニンの分子形態は加溶媒分解を受け低分子化し、主にアリファティックな構造形態を形造っているものと推論される。

今後さらにエーテル可溶リグニン (S-3) については、モデル物質等を検討し空気酸化分解から追究する予定である。

(本稿の要旨は第 19 回リグニン化学討論会で講演したものである。)

謝 辞

本研究を公けにするにあたり、種々ご援助頂いた関東学院大学教授、荻野典夫博士、ならびに試料調製をして頂いた現、横浜染整センター、長谷川 修、小畑和敏両君に感謝いたします。

(原稿受付 49.11.19)

文 献

- 1) 香川詔士：紙パ技協誌，24，6，298 (1970)
- 2) 香川詔士：ibid.，25，10，506 (1971)
- 3) 香川詔士：ibid.，26，11，550 (1972)
- 4) J. Marton et al. : Tappi., 47，8，471 (1964)

- 5) J.Lindberg et al. : Suomen Kemistilehti, B. (1967)
38, 95 (1965)
- 6) F.R.Dintzis : J. Chromatography, 88, 77 (1974)
- 7) M.Chang : Tappi, 55, 8, 1253 (1972)
- 8) 寺島典二, 他 : 木材学会誌, 20, 1, 31 (1974)
- 9) K.V.Sarkanen : Tappi., 50, 572, 583, 587
- 10) 横山晋, 他 : 工化誌, 72, 1, 353 (1969)
- 11) 横山晋, 他 : ibid., 72, 1, 346 (1969)
- 12) D.Gagnaire, et al. : European Polymer Journal, 7, 965 (1971)
- 13) C.Simionescu : Buletinul Institutului Politehnic Din Iasi, XV (XIX), 107 (1969)

“産業紙及び特殊紙”

本書の各編には下記の如く、多種類の産業紙及び特殊紙について最新の技術が詳細に記述されていて、誠にこの方面に関する良書と考えますので、ここに改めて御紹介致します。

No.	巻 名	本の大きさ	ページ	主 な 記 述 内 容
第1巻	生産技術編	B4判	314	コーテッド紙, ホットメルト塗工, 水溶性塗料, ペースト分散塗料など
第2巻	生産編	〃	318	紙加工機, ラミネーティング, 含浸紙, 樹脂処理紙, フィルムなど
第3巻	応用編	〃	354	高光沢紙, 装飾紙, 壁紙, アスファルト防水紙, はく離紙, カーボン紙, 金属フォイル紙, 贈答用包装紙など
第4巻	製品開発編	〃	244	スパンボンド製品, 不織布, 押出し塗工, パルプモールドディングなど

- ・価 格: 第1, 2, 3巻 1,700円 (送料を含む)
第4巻 1,600円 (〃)
(但し須田町の申込先で御購入の分は、各巻共100円引き)
- ・申込先: (〒101)
東京都千代田区神田須田町1-5 新須田町ビル (電話 (03) 253-6221)
四国製紙㈱内 加藤恵美子宛
- ・送 金: 現金書留
- ・なお現物見本は紙パルプ技術協会事務所内にも展示。