

リグニンの単離及び単離リグニンの反応性

(第二報) 二成分系混液に対する分離リグニンの溶解について

福渡七郎・井川 忠 (林産製造学研究室)

Shichiro FUKUWATARI and Atsushi IKAWA

Reactivity of Isolated Lignins (II)

Solubility of Isolated Lignins in the Binary Mixtures

緒 言

リグニンの単離と利用を考えると、植物体内にある天然のままのリグニンのみならず、分離されたリグニンが各種の溶剤やその混液などにどのように溶解するかは極めて重要な問題であるが、現在この方面に関する報告は比較的少ない。最近の報告として工業的なものもあるが⁽¹⁾入手は困難である。我々は、まずソーダ法リグニン、チオリグニン、糖化リグニンについて、(1) アセトン、(2) ジオキサン、(3) ジメチルスルホキシド、(4) メチルアルコール、(5) エチルアルコール、(6) ブチルアルコールの6種の有機溶剤の二成分系及び二成分系、特に水との混合液に対する溶解に関する若干の実験を行なったのでここに報告する。

I. リグニンの分離及び精製

主として試料として用いたリグニンは当地方の代表パルプ原木であるアカマツ、*Pinus densiflora* Sieb & Zucc. 樹齢15~30年より調製した。チップ採取高は0.5~7mの中央部位。全材または辺材より試料をとった。産地は当地、大隅山演習林である。

(a) ソーダ法リグニンの分離精製

上記アカマツチップ20~50×20~50×2~5mmの大きさのもの、絶乾重量500gr.に対し、活性アルカリNa₂Oとして、その21%を用い、蒸解液の活性アルカリ濃度、Na₂O、60g/l、蒸解温度170°C、主蒸解時間1.5~2時間の条件の下に蒸解のち、プフナー戸斗にて黒液を分離し、これにI-N-H₂SO₄液を加えて正確にpH3とし、アルカリリグニンを沈澱せしめた。これを50°Cに加熱しつつ一夜放置し、のち傾瀉法および遠心分離法(3,500~4,000 r.p.m. 15分)によってリグニン層を分離し、その沈澱層の液に約4倍量のpH3の硫

酸水溶液を加えて、再び同様に傾瀉、遠心法を3~5回くりかえし、さらに蒸留水にて2~3回洗滌し、洗滌上層液が淡黄色をおび、ややコロイド状を呈するまでつけた。ついで50°Cにて約48時間蒸発乾固せしめ粉末とした。これをさらに、有機溶剤などを用いて精製すべきであるが、本実験の目的を考慮し、今回は十分なる水洗を行なうにとどめた。本法によるリグニンの収率はアカマツ材中のリグニン含有より計算し、約76~83%に達した。分離されたリグニン分析の一例は、水分5.05%、メトキシル基15.4%、灰分2.85%であった。またpH3水溶液と水精製されたものの、Na含有量は分光光度計による分析値は0.1%であった。

(b) チオリグニンの分離、精製

上記と同じ、アカマツチップ⁽¹⁾の絶乾量500gr.をとり、活性アルカリ量を18%とし、同アルカリ濃度を50g/l、硫化度30~35%、蒸解の最高温度160~170°C、最高温度の保持時間2~4hr、全蒸解時間4~6時間にて蒸解したのち、前ソーダ法の場合と同様に分離、精製した。

(c) 木糖・硫酸リグニンの精製

本工場は木材糖化のパイロット小型工場にてえられた濃硫酸法木材糖化リグニンを試料にとり、これを精製した。まず、これを篩別し、60 mesh、100 meshを通る部

木糖・硫酸リグニンの分析結果

(水分; 12%) 1961.3

1. 灰分	0.85 (対無水物)
2. エーテル抽出物	0.97 "
3. アセトン抽出物	4.65 "
4. 温水抽出物	2.45 "
5. 硫酸リグニン	82.1 (対無水無灰82.7)
6. メトキシル基(-OCH ₃)	13.4 (対硫酸リグニン)

(研究室、堀江、菊田)

(1) West Virginia Pulp and Paper Co. Industrial Chemical Sales. Div. Bull. L-5.

(1) 福渡七郎・星野俊也：大陸科学院研究報告。Vol. 4. (1945). No. 11 p. 222

(2) 西日本木材化学糖化工場。1960年

分を多量の蒸留水にて洗滌し、洗滌液の pH を測定し、pH 値が一定 (pH = 4.3) 値に達するまで洗滌した。その分析結果は前表の如く、約15%程度の非リグニン物質をふくむと考えられる。しかし、メトキシ基の値は比較的高い値を示した。

II. 二成分系混液による溶解実験

(1) 実験方法

固体を溶剤に溶解せしめる実験方法としては攪伴棒を用い、攪伴を主とする方法 (A) と、混液を有栓フラスコに入れ、全体を振盪する方法 (B) とが普通に用いられる方法である。本実験では、前半に前者を、後半に後者を用いた。

前者の方法 (A) には、試料約 1 g を 40cc の太いガラス管にとり、溶剤 20cc を加え、廻転するガラス攪伴棒をもつゴム栓をし、これを 20°C に正確に調整された恒温水槽に入れ、30分~90分攪伴し、溶解を終ったのち、直ちに高速遠心分離機を用いて 12,000 r.p.m. にて 10~15 分間処理し、完全に分離したことを認めたとき、その透明な上澄液を 5cc~10cc を秤量管にとり、液の重量 w_1 を正確に測定したのち、電気恒温器中にて 40~50°C にて蒸発乾固し、最後に 105°C にて絶乾し、溶質重量 w_2 を秤量する。溶解度を 溶剤 100g 中に溶解する溶質の量、とする定義に従い次式で計算した。

$$\begin{aligned} \text{溶解度 } S_z^t &= \frac{\text{溶質 (g)}}{\text{溶剤 (g)}} \times 100 \\ &= \frac{100 \cdot w_2}{w_1 - w_2} \end{aligned}$$

ここに t は溶解温度を、Z は溶解時間を示す。このとき遠心分離と秤量に要する時間は等温でできるだけ短いことが望ましい。そしてここでは、後述の理由により飽和とは無関係な値として取扱う。

次に、B 法すなわち振盪法は、まず有栓三角フラスコ (100cc) に試料 1 g、溶剤 20cc を加え、あらかじめ 25°C に一定になるまでよく調整された電気恒温振盪機に入れ、70サイクルで振盪しつつ、所要の時間ののち、とり出し、以後は上記と同様に行なう。この方法は温度の厳密な調節に困難がある欠点をもつが、充分に一定温度に調節されると温度変化は少ない。しかし、操作が簡単、迅速、正確に行なうことができること、また揮発しやすい溶剤を用いる場合に安全であることなどの長所をもつ。高分子の溶解にはむしろこの方法が適当と思われる。

溶剤は本実験においては何れの場合も、有機溶剤と水との二成分系混液を用い、各成分を正確にピペットにとって、容積分率に相当す容量だけとって混和し、その一

部を用いた。分率の区分は必要に応じてその数を増加した。

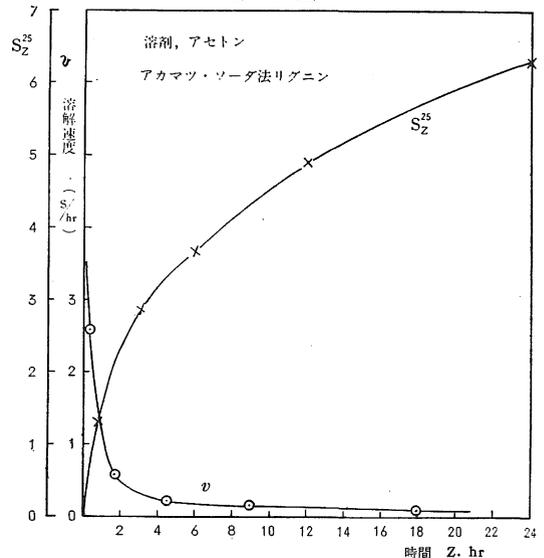
(2) 溶解度を決定する条件

高分子物質の溶解を厳密に比較することは困難な仕事である。それらの溶解度を決定する条件または因子は溶解のときの温度、時間の他に、粒子の大きさ、溶媒の純度、その他の諸性質である。溶媒に関するものをのぞいては、我々は温度を一応 25°C にとった。粒子の大きさ

第1表 アカマツ・ソーダ法・リグニンの溶解速度

実験	I	II	III	IV
溶剤	Acetone	EtOH:H ₂ O	BtOH	BtOH:H ₂ O
濃度		65 : 35		飽和溶液
時間 Z (分)	S _Z ²⁵	S _Z ²⁵	S _Z ²⁵	S _Z ²⁵
10	—	—	0,193	—
15	—	1,17	—	1,16
20	—	—	0,216	—
30	1,29	2,81	0,221	2,81
40	—	—	0,222	—
60	—	2,83	0,307	2,83
90	—	2,89	—	2,89
120	—	2,91	0,325	2,91
150	—	2,91	—	2,91
180	2,86	2,97	—	2,97
360	3,72	—	—	—
720	4,98	—	—	—
1,440	6,31	—	—	—
溶解法	攪伴	振盪	"	"

第1図



については、リグニンは多くの場合に微粉化する。また、我々がアカマツソーダ法のリグニン粉末を篩い分け、100メッシュを通過するもの80—100メッシュ、60—80メッシュの三種について溶媒にメチル・アルコールを用い、25°Cで行なった予備実験の結果は、我々の実験誤差の範囲において粒子の大きさの影響を十分に確認するに至らなかった。よって本実験では試料はメノー乳鉢で十分に微粉化し、100メッシュ以下の細粉を試料とすることにした。

次に溶解時間を決定するための溶解速度に関する二三の実験を行なった。実験Iは攪拌による溶解で、試料はアカマツソーダ法リグニン、溶剤はアセトン、温度25°Cの下に、溶解時間の経過とともに溶解していく溶質

重量を測定した。その結果、24時間後もなお溶解の進行することを認めたと、溶解速度は初速度は大きく、2時間の間に著しく減少し、4時間以後は溶解速度は小さいがなお漸減し、飽和状態に近づく。

実験IIは、同上のリグニン、100メッシュを通過するものを試料とし、溶剤はエチルアルコール、水65:35を用い、温度25°Cの下に、振盪法による溶解を行なった結果、溶解時間、30分にしてほぼ飽和状態に達した。

実験IIIはIIと同様の実験を行ない、溶剤としてブチルアルコールを用いた。その結果、振盪1時間ののち、ほぼ飽和状態に近づいた。

実験IVは、溶剤としてブチルアルコールに水を飽和せしめた液を用い、前と同様に実験し、振盪1時間にてほぼ飽和状態に近づいた。

以上の実験によると、溶解速度は溶剤によって著しく変化するので、飽和状態に近づけるには、各々の溶剤によってその所要時間を決定する必要がある。従って常に溶解時間を一定したときは、溶解度よりも溶解速度の比較を意味することとなる。また、完全な溶解度を求めることはリグニンの場合にも困難であり、我々はその実験された条件をよく考慮して、求められた数値を考察しなければならない。故に我々は溶解度の代りにS値として取扱うこととする。勿論、一定の温度と一定の溶解時間における溶解度ということは可能であることを認める。

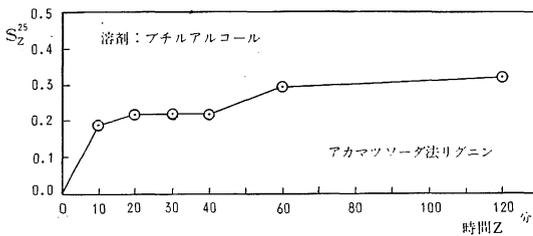
次に、問題となるのは、溶媒の純度であるが、我々は市販の最高純度の薬品を一応確認した上用いたが、完全な無水物をうることの困難なものも少なくない。厳密にはそれぞれについて補正を考慮しなければならない。

(3) アセトン・水二成分系に対する各種リグニンの溶解。

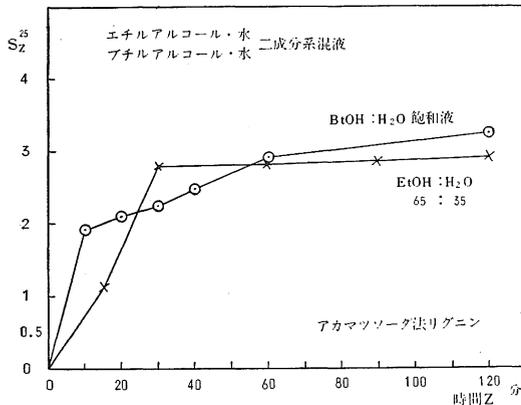
(a) アカマツ・ソーダ法リグニンの溶解

アセトンに水を加え、その分率を6段階に分け、25°Cにて、30分間攪拌溶解した結果の溶解度の値は、第2表の通りである。アセトンに水を加えていくとその溶解力

第2図



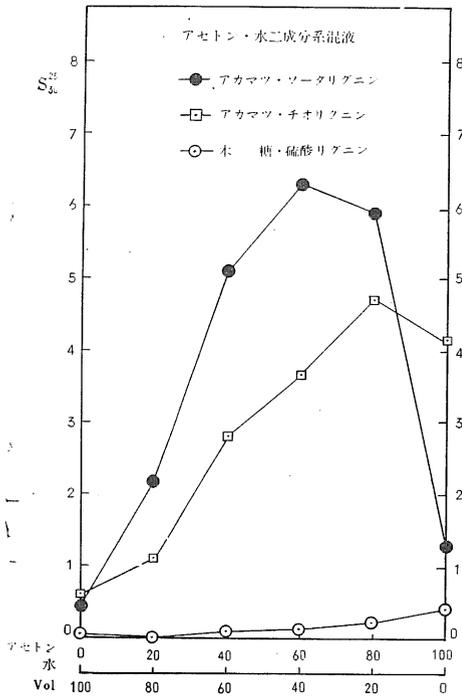
第3図



第2表 アセトン・水混液に対するアカマツ・ソーダ法リグニン及びチオリグニンの溶解 25°C 30分

実験番号	Acetone : H ₂ O 容積混合比	アカマツ・ソーダリグニン		アカマツ・チオリグニン		木糖・硫酸リグニン		
		測定回数	S ₃₀ ²⁵	測定回数	S ₃₀ ²⁵	測定回数	S ₃₀ ²⁵	
							対木糖リグニン	対硫酸リグニン (計算値)
1	100 : 0	2	1.29	2	4.13	2	0.41	0.49
2	80 : 20	1	5.50	2	4.70	1	0.23	0.27
3	60 : 40	1	6.28	2	3.67	1	0.12	0.14
4	40 : 60	1	5.10	1	2.82	1	0.09	0.11
5	20 : 80	1	2.16	1	1.09	1	0.01	0.15
6	0 : 100	1	0.44	1	0.60	1	0.05	0.06

第 4 図



は増大し、容積比、Acetone:水、60:40において、 $S_{30}^{25} = 6.28$ を示した。恐らく、65:35付近において最大値(約6.5)を示すものと思われる。

(b) アカマツ・チオリグニンの溶解

上の同じ実験の結果、チオリグニンは水に対してはソーダ法リグニンとほぼ同程度の溶解性をもつが、アセトンに対しては比較的よくとけるに拘らず、水添加の効果は少なく、アセトン:水、80:20の容積比の付近において、最大値 $S_{30}^{25} = 4.7$ を示すにとどまった。

(c) 木糖硫酸リグニンの溶解

木材糖化の際えられた硫酸リグニンは、未糖化分を計算に加えても、その溶解性は低く本実験の範囲において

は水添加の効果は認められなかった。アセトンに対する溶解性は、 $S_{30}^{25} = 0.41$ にすぎない。

(4) ジオキサン水二成分系に対する分離リグニンの溶解

(a) アカマツ・ソーダ法アルカリリグニンの溶解

ジオキサンはよく知られた優れた溶剤であるが、本実験においても大きい値を示し、 $S_{30}^{25} = 5.23$ に達した。水の添加効果はさらに詳細な実験を行なう必要が認められる。

(b) アカマツ・チオリグニン

チオリグニンはアセトンよりもジオキサンによく溶解し、 $S_{30}^{25} = 9.5$ に達した。またソーダ法リグニンよりもよく溶解することはアセトンの場合と同じである。水添加の効果については、ジオキサン:水、60:40のとき一つの極大点を示したことは、アセトンのときと同様であるが、さらに詳細な実験を行なう必要が認められる。

ジオキサン $O < \begin{matrix} CH_2CH_2 \\ | \\ CH_2CH_2 \end{matrix} > O$ はエチレンオキサイド

$O < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} >$ の重合によってえられ、エチレングライコールの無水物と見られる。今後、ジオキサンの溶解機作について考察をすすめる必要がある。

(c) 木糖硫酸リグニン

ジオキサンにおいても、木材糖化の硫酸リグニンはアセトンと同程度にししか溶解せず、 $S_{30}^{25} = 0.44$ である。また、水添加の効果もこの範囲の実験では認められなかった。

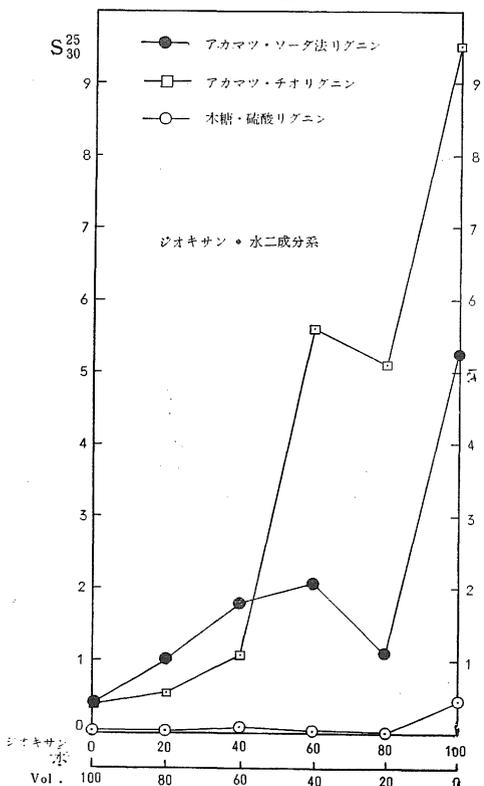
(4) ジメチルスルホキシド水の二成分系に対する溶解

ジメチルスルホキシド ($(CH_3)_2SO$, (DMSO)) は最近、注目されている新しい溶剤である。特にクラフト法パルプ廃液より比較的容易にかつ大量に生産される見込みがあり、すでに合成繊維工業の一部にも利用されつつあるので、両方面よりその物性の研究も進められつつある。ただ吸湿性であり、着色性が甚だしいので、この

第 3 表 ジオキサン・水混液に対する各種リグニンの溶解 S_{30}^{25}

実験番号	ジオキサン:水 容積混合比	アカマツ・ソーダリグニン		アカマツ・チオリグニン		木糖・硫酸リグニン		
		測定回数	S_{30}^{25}	測定回数	S_{30}^{25}	S_{30}^{25}		
						木糖リグニン	硫酸リグニン (計算)	
1	100:0	2	5.23	2	9.54	2	0.44	0.53
2	80:20	1	1.42	1	5.12	1	0.01	0.01
3	40:60	1	2.11	1	5.60	1	0.02	0.02
4	60:40	2	1.79	2	0.60	1	0.07	0.09
5	20:80	1	1.01	1	0.54	1	0.02	0.05
6	0:100	1	0.44	1	0.39	1	0.05	0.06

第 5 図



実験にも障害となった。

使用した DMSO は林純業工業 K K, 及び片山化学工業 K K のもので、比重は 1.1 であり、その沸点 189°C に達したので、ほぼ純品に近いと見てそのままを使用した。なお文献によれば、その透電恒数⁽¹⁾⁽²⁾45、pH は中性である。溶解力は選択性があり、リグニンに対する溶解力の程度を知るのが本実験の目的であるが、その後、著者らの実験によっても、木材よりリグニンの抽出に適することが認められた。

本実験では、DMSO : 水の容積分率は 7 段階に分けて溶解度を測定し、溶解時間は 90 分とした。

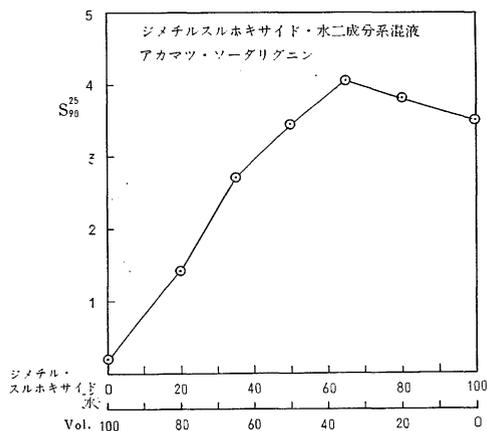
(a) アカマツ・ソーダ法リグニンの溶解

実験の結果は、DMSO は特に大なる溶解力を示さず、中位と認められた。S₉₀²⁵ の値は 3.48 である。DMSO に水を加えるとその溶解力は上昇するが著しくはない。DMSO : 水の容積分率 65 : 35 のとき最大値 S₉₀²⁵ = 4.03 を与えた。水添加の効果の型は第 6 図に示すごとく、アセトン型に類似し、その分子構造が、アセトン (CH₃)₂CO と類似していることと考えると、

第 4 表 ジメチルスルホキサイド・水混液に対する アカマツ・ソーダ法リグニンの溶解 25°C 90分

実験番号	DMSO : 水 容積混合比	測定回数	溶解度 S ₉₀ ²⁵	
			平均値	
1	100 : 0	3	3.93 3.10 3.43	3.48
2	80 : 20	3	3.78 3.82 3.87	3.82
3	65 : 35	2	4.07 4.00	4.03
4	50 : 50	3	3.65 2.85 3.56	3.34
5	35 : 65	3	2.66 2.70 2.62	2.66
6	20 : 80	3	1.09 1.66 1.34	1.36
7	0 : 100	3	0.20 0.23 0.24	0.22

第 6 図



これらの溶解現象が、溶剤の分子構造と関係のあることを知る。ただし、電子廻析法による構造の比較によれば、アセトン分子は平面構造であるに対し、DMSO 分子はピラミッド型構造である。DMSO は水との関係においてアセトンと類似しているが、二成分系の溶解力はむしろアセトンの方がすぐれている結果を示した。

(1) 国策パルプ工業 K K, 中央研究所, 文献抄。
 (2) R. A. Hoverale and P. G. Sears J. Phys. Chem. 60, 1579 (1956)

(1) O. Bastiansen and H. Vieröoll. Acta Chem. Scand 2, 702 (1948)

(第4表参照)

(6) メチルアルコール水二成分系混液に対するリグニンの溶解

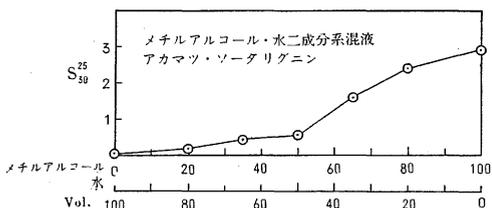
アルコールとして、メチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコールとその水との二成分系混液についてリグニンの溶解力を比較した。アルコールは局法一級または精溜したものを用いた。

メチルアルコールが、アカマツソーダ法リグニンを溶解する力は、アルコールとしては最も大きい。他の溶剤に比して低位であり、 $S_{30}^{25} = 1.43$ である。且つ本実験の範囲においては、水を加えた効果は示されていない。少量の水の含有量について今後の精細な実験をまたねばならない。

第5表 メチルアルコール・水混液に対するアカマツ・ソーダ法リグニンの溶解 25°C 30分

実験番号	メチルアルコール：水 容積混合比	測定回数	S_{30}^{25}	
			測定値	平均値
1	100 : 0	2	1.39 1.47	1.43
2	80 : 20	3	1.20 1.22 1.13	1.18
3	65 : 35	3	0.736 0.737 0.848	0.777
4	50 : 50	3	0.232 0.293 0.275	0.266
5	35 : 65	3	0.217 0.219 0.224	0.220
6	20 : 80	3	0.075 0.120 0.109	0.101
7	0 : 100	2	0.025 0.020	0.023

第7図



(7) エチルアルコール水二成分系混液に対するリグニンの溶解

エチルアルコールは一成分系においてはメチルアルコ

ールよりもさらに低い溶解力を示した。用いた試料は同じアカマツソーダ法リグニンであって、 $S_{30}^{25} = 0.70$ (実験I) 及び1.16 (実験II) である。

しかるに、水の添加により著しく溶解力を高めた。

攪伴溶解法による実験Iにおいて、エチルアルコール：水の容積混合比、65：25において、 $S_{30}^{25} = 2.86$ を示した。容積比75：25付近においてはさらに増大し、最大値に達すると考えられたので、さらに詳しい次の実験を試みた。

振盪溶解法による実験IIにおいては、同上リグニン100メッシュを通過するものを試料とし、振盪時間60分、溶剤は、11分率の二成分混液を用いた。最大値として、エチルアルコール水の容積比、75：25のとき $S_{60}^{25} = 3.36$ を与えた。エチルアルコールは実験室で精溜したものをを用いたが、なお正確な含有水分の補正を必要とする。

第6表(1) エチルアルコール・水二成分混液に対するアカマツ・ソーダ法リグニンの溶解 (1) 25°C 30分

実験番号	エチルアルコール：水 容積混合割合	測定回数	S_{30}^{25}	
			測定値	平均値
1	100 : 0	3	0.714 0.686 0.690	0.697
2	80 : 20	3	2.798 2.466 2.716	2.660
3	65 : 35	3	3.123 3.001 2.458	2.861
4	50 : 50	3	1.227 1.379 1.321	1.309
5	35 : 65	3	0.796 0.611 0.771	0.726
6	20 : 80	3	0.336 0.428 0.359	0.375
7	0 : 100	2	0.020 0.025	0.023

(8) ブチルアルコール水の二成分系混液によるリグニンの溶解

ブチルアルコールと水とは任意に溶解せず、文献によれば、⁽¹⁾ n-ブチルアルコール $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ (比

(1) I. Mellan : Industrial Solvents. Vol. 5. p. 166 (1959)

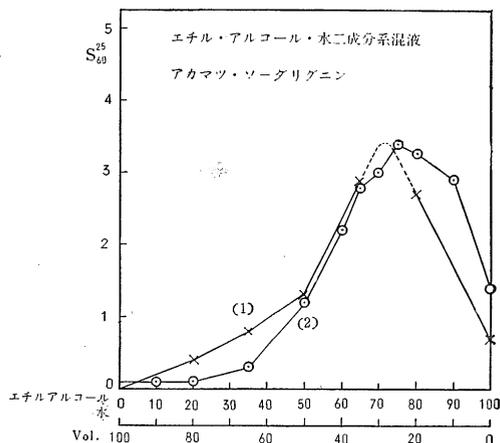
第6表(2) エチルアルコール・水二成分混液に対するアカマツ・ソーダ法リグニンの溶解 (2)
25°C 30分

実験 番号	EtOH : 水 容積混合比	測定 回数	S ₆₀ ²⁵	
				平均値
1	100 : 0	3	1.436 1.420 1.410	1.422
2	90 : 10	3	2.864 2.859 2.897	2.874
3	80 : 20	3	3.282 3.268 3.240	3.263
4	75 : 25	3	3.337 3.383 3.370	3.363
5	70 : 30	3	3.000 2.994 3.009	3.004
6	65 : 35	3	2.785 2.778 2.779	2.780
7	60 : 40	3	2.188 2.175 2.258	2.207
8	50 : 50	3	1.303 1.140 1.205	1.216
9	35 : 65	3	0.305 0.300 0.271	0.292
10	20 : 80	3	0.124 0.092 0.117	0.111
11	0 : 100	3	0.052 0.055 0.051	0.054

重0.81) に対する水の溶解度は20.1%重量 (20°C) 容積比76 : 24であり、水に対するn-ブチルアルコールの溶解度は7.8%重量 (20°C) である。従ってこの範囲以外の割合では混液は二層に分かれる。

実験に用いた試料は、アカマツ・ソーダ法リグニンであり、溶解速度の実験により溶解振盪時間は60分とした。ブタノールのリグニン溶解力は低く、S₆₀²⁵ = 0.24% であるにもかかわらず、水の添加は著しくその溶解力をたかめ、ブチルアルコール : 水の容積混合化、85 : 15のとき、S₆₀²⁵ = 2.49 に達し、水飽和溶液においては2.83 に達した。

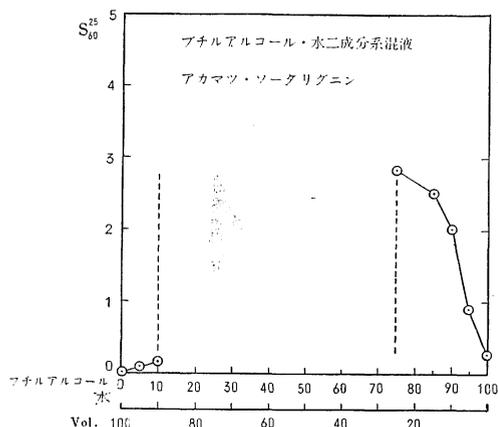
第8図



第7表 ブタノール・水混液に対するアカマツ・ソーダ法リグニンの溶解 25°C 60分

実験 番号	ブチルアルコール : 水 容積混和比	測定 回数	S ₆₀ ²⁵	
				平均値
1	100 : 0	3	0.254 0.244 0.233	0.2437
2	95 : 5	3	0.730 1.089 0.826	0.8781
3	90 : 10	3	1.92 2.00 2.21	2.05
4	85 : 15	3	2.46 2.46 2.55	2.49
5	水飽和溶液	1	2.83	2.83
:	:	:	:	:
6	10 : 90	3	0.151 0.159 0.160	0.157
7	5 : 95	3	0.077 0.084 0.084	0.082
8	0 : 100	3	0.019 0.019 0.019	0.019

第 9 図



第 8 表 各種溶剤に対するアカマツ・ソーダ法アルカリリグニンの溶解

溶 剤	S_{25}^0	一成分溶剤 S' 値	水との二成分系混液における最大 S	最大 S を示す容積比 混 合 比
1. ジオキサン $O < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \quad \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > O$	S_{30}^{25}	5.23	—	—
2. ジメチルスルホキサイド CH_3SOCH_3	S_{90}^{25}	3.48	4.03	65 : 35
3. アセトン CH_3COCH_3	S_{30}^{25}	1.29	6.28 (6.5)	60 : 40 (65 : 35)
4. メチルアルコール CH_3OH	S_{30}^{25}	1.43	—	—
5. エチルアルコール CH_3CH_2OH	S_{60}^{25}	1.16	3.36	75 : 25
	S_{30}^{25}	0.70	3.40	75 : 25
6. ブチルアルコール $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	S_{60}^{25}	0.24	2.83	76 : 24

III. 総 括

本実験においては、6種の有機溶剤と水との二成分混液に対する、各種のリグニン、主としてアカマツ・ソーダ法アルカリリグニンの溶解反応を調べた。その結果、一成分の溶剤としてはジオキサンが最も大きい溶解力を示し、構造の類似したアセトンとジメチルスルホキサイドとは類似した溶解度分率曲線を示し、二成分の容積比の一定 (65 : 35付近) のところで最大値を示した。ジメチルスルホキサイドはリグニンに対し特にすぐれた溶解力をもつ結果は与えなかった。アルコール類は一成分としては低い溶解能を示したが、メチルアルコールはそのうちで最も大きい値を示し、エチルアルコールとブチルアルコールは水添加によって著しく溶解力を増大し、二成分の容積比75 : 25付近にて最大値を与えた。溶解速度は溶剤によってそれぞれ異なることを示したので、一定の溶解時間における溶解度を直ちに比較することはできない。溶解の方法としては、攪拌棒によるよりも振盪による方法が利点が多いと思われた。

三種のリグニンの中ではチオリグニンがよく溶解し、硫酸リグニンは著しく溶解しがたい。温和な条件で分離されたリグニンの方が溶解しやすい結果を示している。

× × ×

謝辞 本実験を進めるに当り、井川 忠君はアセトン、ジオキサンについて、高田賢人君はメチルアルコール、エチルアルコール⁽¹⁾、松浦吉之君はエチルアルコール⁽²⁾、ブチルアルコール、国本充君はジメチルスルホキサイドとアセトンについてそれぞれ、実験を分担協力された。また研究に協力された久下助教、試料の工業木糖リグニンを提供された西日本木材化学KKに謝意を表する。

Summary

Solubilities, of the alkali lignins by soda process, of the thiolignins and of the sulfuric acid lignins from the wood hydrolysed by the strong acid process, in the binary mixtures of water and solvents, e. g. acetone, dimethylsulfoxide, methyl alcohol, are measured at 25°C.

Acetone-water, dimethylsulfoxide-water, as well as ethylalcohol-water binary mixture, showed maximum solubilities at a certain volume ratio. The solubility curve of lignin against the volume ratios of the dimethylsulfoxide-water mixtures is very similar to that of acetone-water mixture, but it has not showed a specially excellent solvent power comparing with those of the acetone or dioxane.