알칼리 및 설페이트 펄프化中의 리그린反應[*2]

尹 炳 虎[*3]

Lignin Reactions During Alkali and Sulfate Pulping [*2]

Byung-Ho Yoon[*3]

要 約

모델리그닌의 펄프化 處理 및 廢液리그닌의 反應生成物로부터 알칼리 및 설페이트 펄프化中에 일어나는 反應樣式을 調査한 것이다. 알칼리의 處理結果는 親核試藥에 의해 페놀레이트 이온이 生成, 퀴논메타이드 中間體를 걸쳐 C_6-C_3 單位의 α位 aryl은 脫離하여, 리그닌은 低分子化가 시작되고, 低分子生物은 縮合反応에 의해 極히 一部는 高分子化된다. 低分子化된 리그닌은 酸化에 의해 퀴노이드 着色構造를 形成한다. 페놀성의 一部 및 非페놀성리그닌은oxirane 와 thiirane의 中間體를 거쳐 C_6-C_3 單位의 β位의 arylether가 脫離된다. 그러나, hydrosulfide 이온은 hydroxide 이온 보다 強한 親核種이므로 thiirane의 中間體 生成이 容易하여 開裂이 더욱 促進된다.

低分子리그닌의 高分子縮合은 벤젠核의 2,6 位보다 5位에 縮合이 많이 일어난다.

緖 論

木材로부터 셀룰로오스를 가급적 損傷시키지않고 리그닌을 除去하는 過程은 오래 前부터 硏究되어 왔으며, 이 硏究는 主로 리그닌을 低分子化로의 直接分解誘導, 또는 親水性基의 導入이었다. 이러한 硏究가 繼續되어 왔으며, 지금까지도 完全히 解決되지 못한 것은 리그닌의 構造自體가 同一 모노리그닌의 結合이 아니며, 그 結合도 規則的이 아닐 뿐더러 리그닌과 炭水化物의 結合樣式도 不分明하여 리그닌의 生合性, 構造組成, 酸化 및 還元等의 手段으로 構造究明과 同時에 脫리그닌作用을 併行하여진 原因도 있다. 또하나의 原因은 細胞壁內에 藥品의 浸透내지는 擴散速度까지도 問題가 되며, 이것에 試藥의 濃度, pH 溫度, 時間等이 이에 加重할 뿐더러 纖維가 製品化되었을때의 收率, 引張強度, 破裂強度等의 無數한 條件을 수반하기 때문이다.

이와같은 어려운 여러가지의 條件에 滿足하게 木材로부터 리그닌을 除去하는 것은 容易한 處理가 아니어서 用途에 따라 生産된 펄프를 脫리그닌除去의 一環으로 2次的으로 漂白處理를 行하여 製品化한다.

그러나, 構造解明은 어느 程度 確實示되어 現在에 이르러서는 지금까지의 實驗結果를 토대로하여 W. G. Glasser[1]는 82單位의 高分子리그닌의 假想構造를 抽理했으며, 1960年부터는 簡單한 2量體 및 3量體리그닌의 合成도 긴 段階를 거치지않고 合成할 수 있는 많은 硏究가 進行되어 왔다. 따라서 本 調査는 簡單한 모델리그닌을 알칼리處理 및 설페이트펄프化處理를 行하여 生成된 分解物로부터 리그닌의 縮合形態, 리그닌의 反應機構 및 着色要因의 리그닌構造를 調査한 것을 要約하고저 한다.

1. Lignin 結合의 開裂[3,8]

리그닌의 結合은 炭素-炭素, 炭素 - 酸素 - 炭素 (ether 結合)로 되어 있으며 리그닌의 單量體 phen-

* 1 Received August 15, 1982.
* 2 本報는 木材科学国際学術심포지움(1982. 春川, 韓国)에서 発表.

* 3 江原大学校 林科大学 College of Forestry, Kangweon Nati. Univ. Chuncheon, Korea.

ylpropane을 C_9으로 基準할 때 水酸基 및 methoxyl 基를 除外한 alkyl－arylether, aryl－aryl diether, dialkyl ether 構造等의 酸素總計는 0.64～1.04에 이르고 있어[2] phenylpropane과 phenylpropane의 結合은 거의 에테르結合이 되어 있다고 볼 수 있다.

이와같은 見地에서 펄프化中에 高分子리그닌의 低分子化 또는 溶解는 에테르結合의 開裂을 생각하지 않을 수 없다. 지금까지 報告된 바에 의하면 에테르型 高分子리그닌中 β－arylether 型이 40%로 가장 많고 phenylcoumaran型, diaryl ether 型, pinorsinol 型이 各各 6%이며 其他 1－0－4, 5－0－4等으로 되어 있으며 Alkyl－arylether 인 메톡실基는 C_9個當 거의 한개씩으로 되어 있다.

알칼리 및 黃酸鹽펄프化에서는 蒸解液中에 $HO^{\ominus}$, $HS^{\ominus}$, $R-O^{\ominus}$, $R-S^{\ominus}$等이 主로 親核試藥으로 作用하지만 直接 리그닌에 공격하는 것이 아니고 퀴논메타이드나 에논型 構造를 공격하여 開裂反應이 始

Table 1. Nucleophile of pulping liquor.

Reagent (nucleophile)	Type s of reaction	Sites of attack	Initial intermediate(s) or product(s)
HO^-	proton abstraction	phenolic and aliphatic OH groups	phenolate and alcoholate structures
	nucleophilic addition	$C^{\delta+}$ in quinone methide intermediates	benzyl and cinnamyl alcohol structures
		other enone intermediates	hydroxy-enols
HS^-	nucleophilic addition	$C^{\delta+}$ in quinone methide intermediates	benzyl and cinnamyl thiol structures
		other enone intermediates	mercapto-enols
	nucleophilic displacement	methoxyl-C atom	methyl mercapton
$R-O^-$	nucleophilic displacement (NGP-reaction)	β－C atom in β-aryl ether structures	oxiranes
$R-S^-$	nucleophilic displacement (NGP-reaction)	β－C atom in β-aryl ether structures	thiiranes

作된다. 이들의 공격位置와 中間體는 表와 같다.[3]

리그닌中 p－hydroxy 혹은 p－alkoxyl aryl propane 基는 電子의 겹침(over lapping)으로 酸素에 非極性 電子帶를 갖고 있어 o, p, －位에 電子密度가 높게 된다. aromatic ring에 供役한 aliphatic 二重結合을 갖는 것은 電子密度가 β－炭素에 높게 되고, 이 높은 電子密度는 親電子試藥에 依한 攻擊을 받는 位置를 만들게 되어 開裂이 始作되나 α 및 γ炭素에 結合한 aryl 및 alkyl 型의 脫離는 퀴논메타이드型 中間體의 生成에 의하며, 이때 芳香核에 두개의 電子를 잃어버림으로서 α－炭素 또는 카보닐炭素에 낮은 電子密度의 重心荷電을 生成하게 되어 親核試藥의 攻擊을 받게 된다.

Ether 結合型 構造別의 分解機構는 α－aryl ether는 다음의 그림 1과 같이 溶液中에 phenolate anion이 生成되고 電子의 移動에 의해 methylene quinone 中間體를 生成함과 同時에 α位炭素에 結合된 aryl 構造는 쉽게 脫離된다.[4] (그림 1)

알칼리溶液中에서는 α位의 aryl 혹은 alkyl基가 일단 脫離되면 enol 化된 中間體가 生成되어 鹽基로서 反應하는 水酸基이온이 알칼리에 安定한 styrene, stilbene 혹은 1.4－diaryl－buta－1, 3－diene 構造等으로 되는 quinone methide中間體를 걸치게 되므로 이 以上의 開裂은 일어나지 않는다.[5] (그림 2, 3). 또한 sulfate 溶液中에서는 α位가 脫離되어 벤젠核의 2개의 電子를 損失함으로서 電子密度가 낮은 곳인 α位에 親核試藥의 攻擊位置를 주는 quinone methide 中間體를 生成하여 強한 親核으로서 作用하는 黃化水素이온은 olefin 系의 親核附加와 같이 benzyl mercaptide 中間體를 生成하게 된다.[6]

그림4, 5와 같은 構造는 epoxide 型 中間體를 形成하면서 β位의 aryl ether 는 開裂된다. 또한 α位가 黃化水素이온으로 置還되었을 때도 같은 方法으로 β와 arylether 및 알칼基는 脫離된다.

이와같은 oxirane의 中間體는 thiirane의 中間

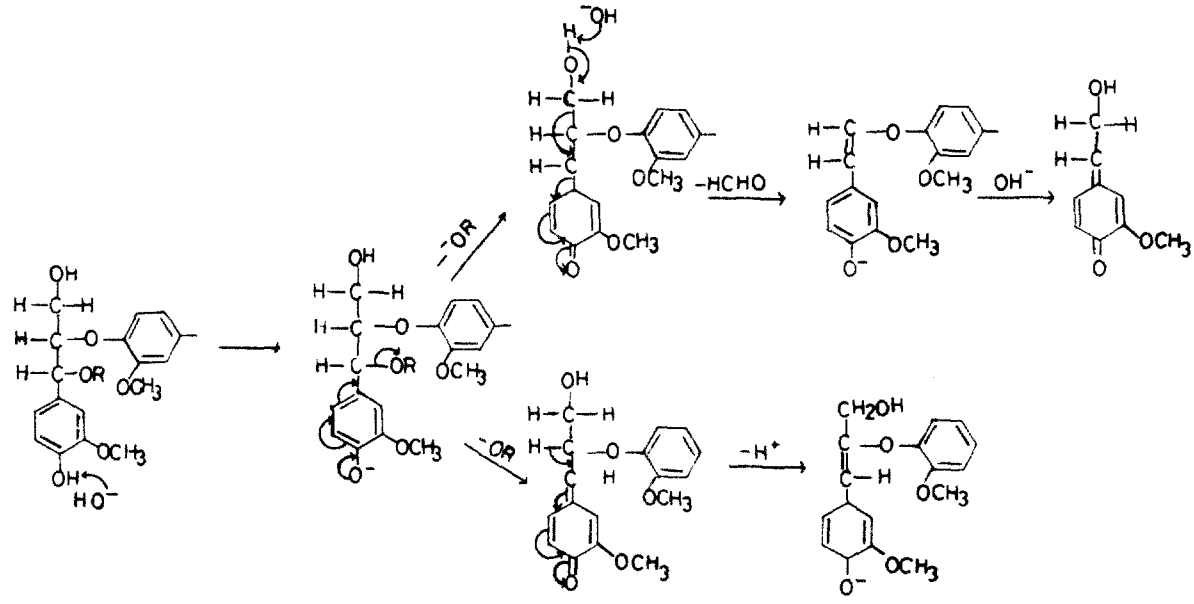

Fig. 1 Cleavage of a-arylether and formaldehyde.

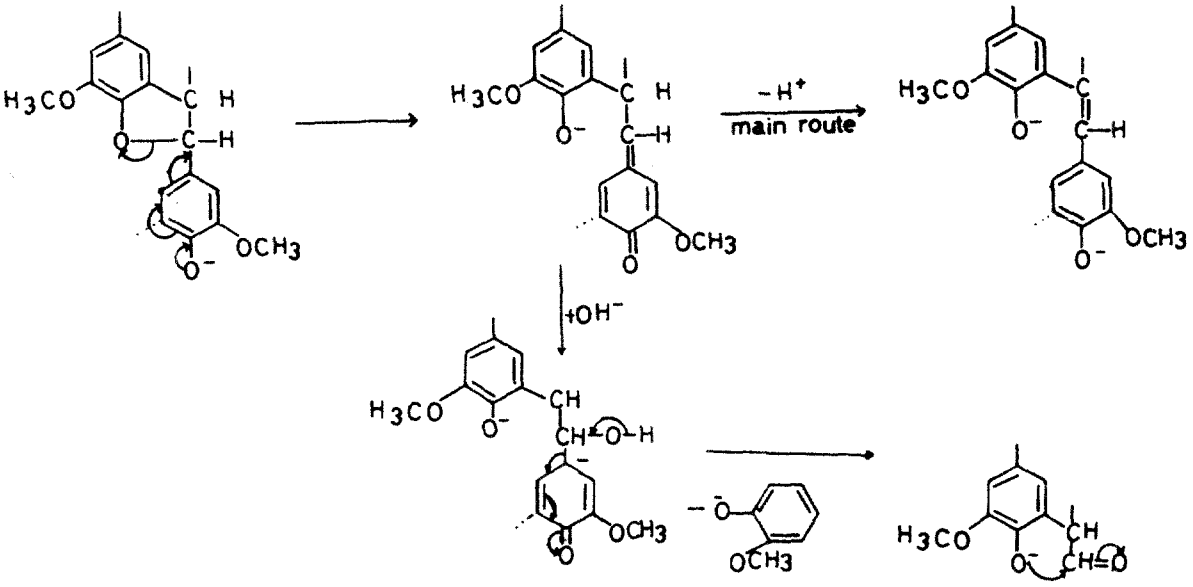

Fig. 2 Cleavage of phenylcoumaran unit.

體形成보다 미소하며 thiirane의 生成은 p-aroxyl 혹은 p-alcoxyl의 경우 兩者 共히 溶易하게 開裂을 促進시킬 수 있다.[7,17] 이 兩中間體는 蒸解液中에서 쉽게 反應하여 1. 2-glycol 및 1. 2-monothioglycol을 生成함으로서 알 수 있다.[8,9] 이와같은 開裂은 α位가 carbonyl 基로된 p-aroxyl aryl propane 構造에서도 같은 形態로 된다.

이 β-ether의 開裂은 알칼리에서는 hydroxyl 이온이 弱한 親核試藥이므로 開裂은 比較的 小量으로 일어나지만 sulfate pulp化中에서는 黃化水素나 硫黃이온은 hydroxyl 이온보다는 強한 親核性이므로 β開裂이 主反應生成物이 된다. 即, β-arylether의 結合開裂은 sulfide 이온의 存在에 의해 促進되며 反應生成物의 同定 및 styrene oxide 및

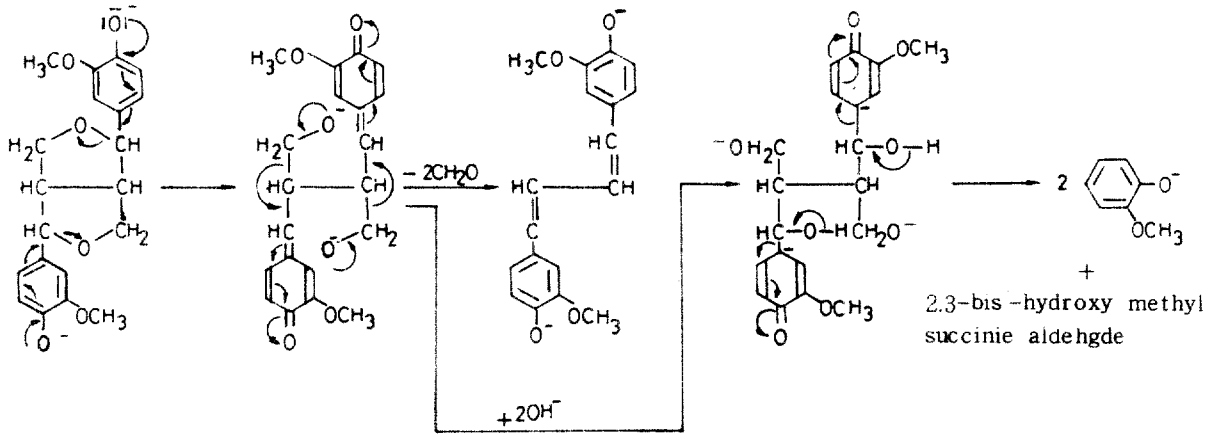

Fig. 3 Cleavage of pinoresinol.

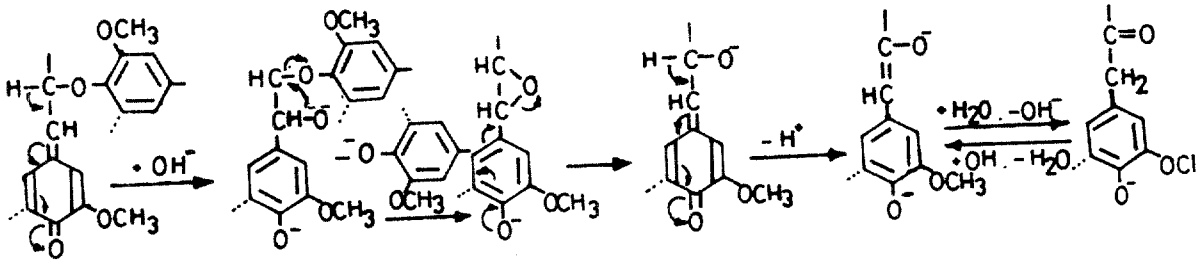

Fig. 4 Cleavage of β-arylether.

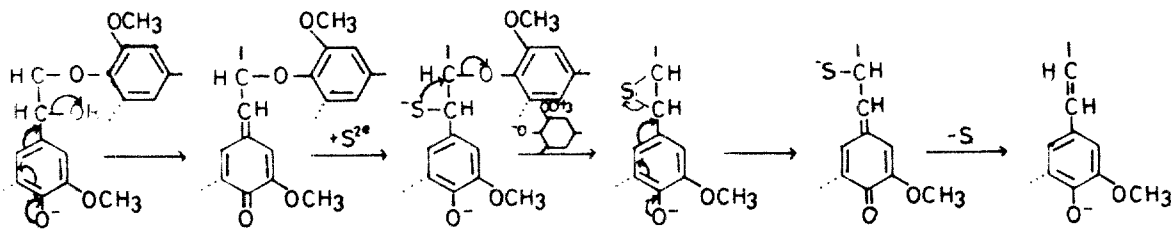

Fig. 5 Formation of episulfide and elimination of β-arylether

styrene sulfide 를 모델化合物로부터 oxirane 과 thiirane 이 形成됨을 알 수 있다.

Phenylpropane의 3位 또는 5位에 結合되어 있는 methoxyl 基(alkyl ether)는 알칼리溶液中에서는 水酸基이온의 攻擊으로 開裂되어 methanol 을 生成과 同時에 開裂되며 黃酸鹽溶液中에서는 hydrosulfide 이온에 의해 methyl mercaptane 이 主反應生成物이 되고 알칼리溶液에서 보다 開裂反應이 顯著히 크다. (그림 6).

炭素와 炭素의 開裂은 에테르의 開裂보다는 容易하지 않으며 炭素와 炭素의 開裂은 主로 側鎖에 일어난다. phenylpropane의 γ位炭素는 鹽基下에서의 役割은 縮合反應의 形態로 開裂된다. 그림 7 에서와 같이 α와 β사이의 2 重結合은 물의 附加로 alcoholate, 또는 hydroxylate 가 生成되어 電子의 移動에 의하여 開裂하여 vanilline 이나 veratryl aldehyde 等이 生成한다. 또한 벤젠核과 α位의 炭素도 물의 附加로 hydroxylate 를 形成하여 그림에서와 같이 開裂되어 guaiacol 이 生成된다. (그림 7, 8)

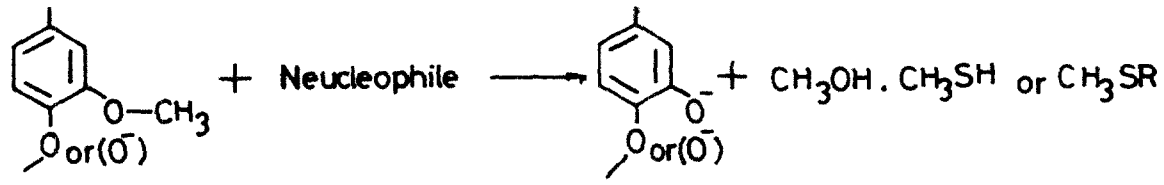

Fig. 6 Cleavage of methylether.

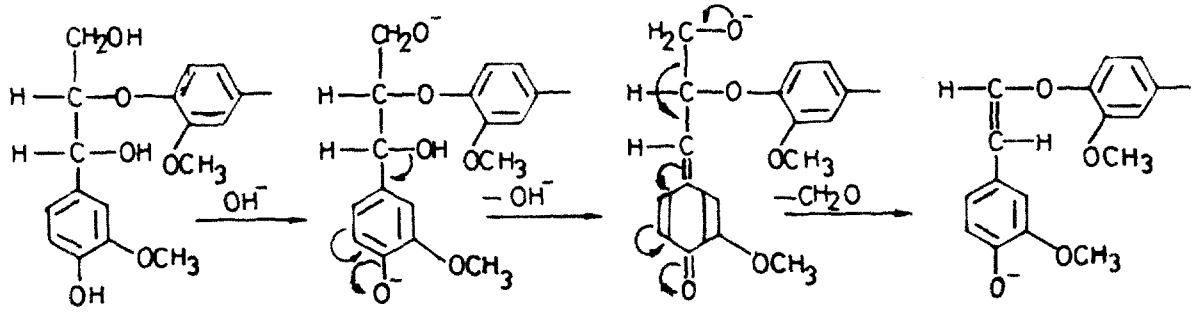

Fig. 7 Cleavage of carbon-carbon bond.

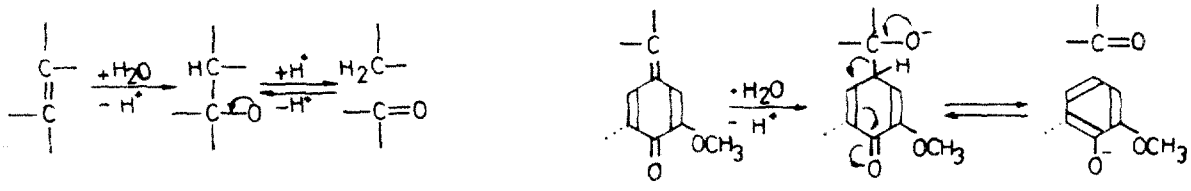

Fig. 8 Cleavage of carbon-carbon bond.

2. 着色構造의 生成 [10]

리그닌은 元來 280 nm의 紫外線吸收領域을 갖고 있으므로 눈에 보이지 않는 色을 갖고 있으나, 未漂白펄프로부터 리그닌을 除去하든가 혹은 強한 酸化劑, 또는 還元劑를 處理함으로서 펄프는 白色으로된다. 따라서 蒸解中에 發色團과 助色團의 錯體가 리그닌分子의 페놀기로부터 生成, 이것에 의해 可視領域의 吸收가 생기며 펄프中에는 着色構造가 存在하고 있음을 생각할 수 있다.

이 리그닌이 펄프中에 着色에 寄與하는 것은 80～95 %이며 이 以外에도 炭水化物이 5～15 % 抽出物이 1～2 %이다.[11]

이 펄프中의 重要한 着色原因은 리그닌에 由來하고 있다. 따라서 이들 未漂白펄프中의 着色構造를 究明하기 위한 手段의 一還으로 各種 리그닌의 着色原因을 調査해 보면, 變質이 적은 MWL리그닌은 크림色으로 100 %가 퀴노이드構造에, 리그노설폰산의 色은 80～90 %가 퀴노이드構造와 리그닌－金屬 chelate 錯物에 由來하며 크라프트리그닌은 兩因子에 基因하지만 50 %에 지나지 않고, 소다리그닌은 거의 퀴노이드 構造에 由來하며 검은色에 가까운 것이다. 即 芳香族核에 共役한 二重結合, 酸化에 의한 퀴논메타이드, 갈론, 카테콜構造에 形成된 金屬걸테이트錯物形態의 構造 및 自由 radical 構造에 基因하는 것으로 大別할 수 있으며[12] 모델리그닌의 펄프化 또는 廢液으로부터 生成되는 構造는 o, p－dihydroxy stilbene 型, p,p－dihydroxy stilbene 型, 1,4－bis (p－hydroxyphenyl)－buta－1,3－diene 型 및 diaryl methane 型 構造 等이다. 이들의 化合物이 空氣中의 酸素에 의해 酸化되어 quinones 型 構造를 生成하여 着色構造를 이루게 되며 phenyl propane의 벤젠核 3位에 結合된 methyl 基의 脫離로 生成된 catechol 型 構造는 重金屬이온과 結合

하여 着色하게 되며 catechol , hydroxy－substituted stilbene , diaryl butadiene과 diarylmethane 等의 lecuo發色團은 quinone 着色構造로 酸化되고 또는 다시 光과 酸素가 個別的으로 또는 共同으로 作用하며 安定한 공명 semiquinone 構造로 되어 着色하게 된다. 上記 리그닌의 分解産物의 發色團 및 助色團 構造의 生成過程은 앞에서 反應機構를 說明하였으며 着色物質의 同定은 α位(aldehyde) 를 ^{13}C 로 處理한 바닐린알코올을 使用하여 着色物質에서 diaryl methane 및 이에 共役된 芳香核이 methylen 炭素에 基因되는 吸收가 檢出되고 또한, aldehyde 基 및 carbonyl 의 炭素의 chemical shift 로부터 퀴노이드 構造가 生成하고 있음을 確實히 하고 있다. 또한 guaiacyl glycerol－β－arylether 의 α位 및 γ位를 ^{13}C 으로 標識한 化合物을 알칼리 處理 混合物로부터는 다음 그림 9 같이 生成된 構造가 檢出되어 이들이 着色構造에 基因하는 것으로 생각된다.[13,10] 단, 후자의 경우는 γ位의 formaldehyde가 脫離되어 다리의 역할로 diaryl methane 型 構造를 形成하는 것이 報告되어 있다. 이들이 酸化되어 着色構造를 하고 있다. (그림 9, 10).

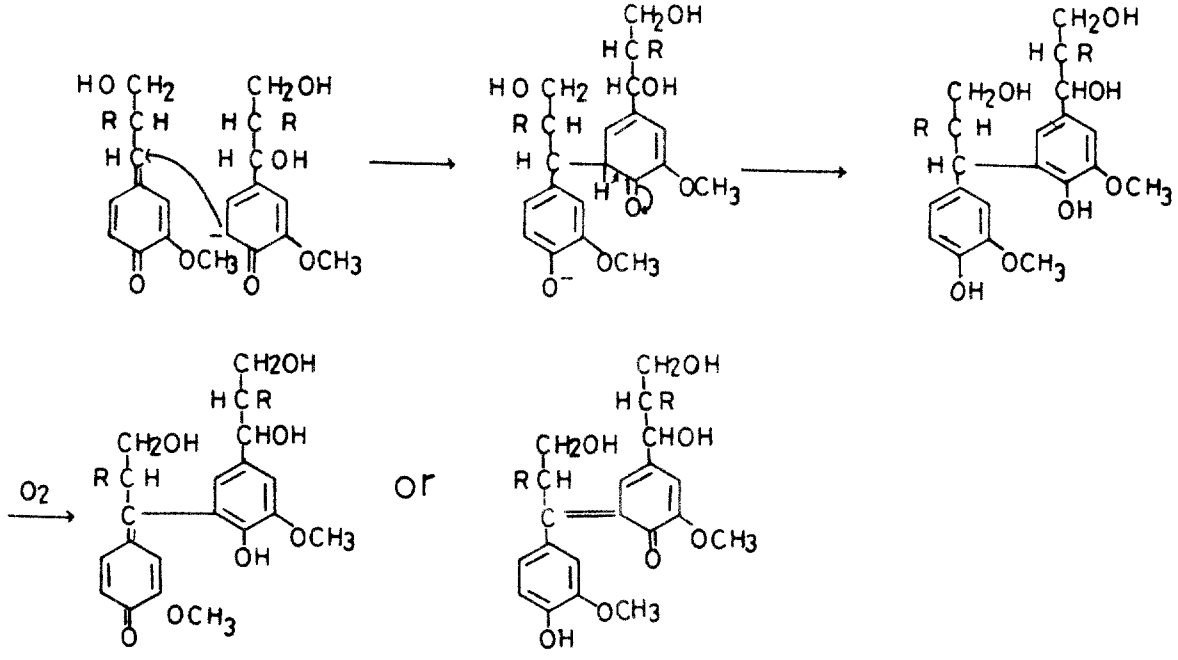

Fig. 9 Formation of quinoid structures.

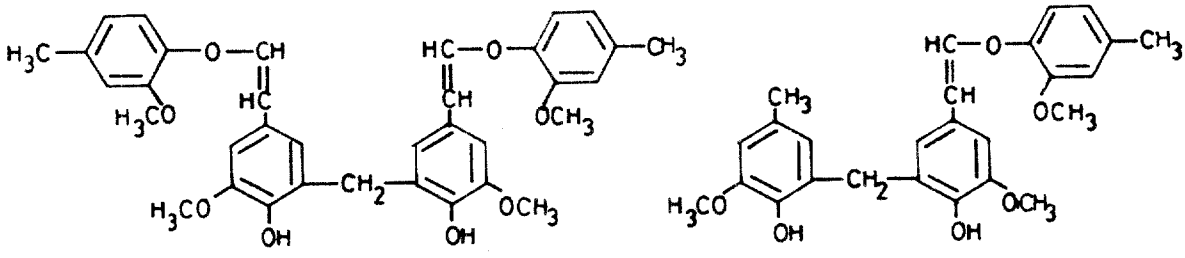

Fig. 10 Methane type structure from formaldehyde

3. 벤젠核 5位의 縮合

木材中의 protolignin의 分子量은 直接測定이 不可能하지만 MWL 의 리그닌은 15000 ～ 16000의 分子量을 갖고 있다.[16] 이와같은 리그닌은 소다펄프, 크라프트펄프化中에 低分子化되었다가 다시 一部는

縮合에 의해 高分子化 되고 있다. 따라서, 이들이 어떠한 形態로 縮合되어 가는 지를 確實히 하기 위해 다음 表의 左側의 모델化合物을 使用, 설페이트펄프化處理하여 生成物을 中和, 抽出하여 以後 과망간산酸化시킨 生成物을 調査한 結果 많은 種類의 모델化合物이 isohemipinic acid로 變換하고 있다. 따라서 表Ⅱ의 生成物中에 isohemipinic acid의 生成은 guaiacyl 核 5位에, 7位의 formaldehyde가 縮合, α-(hydroxy aryl)-aldehyde 構造의 生成 및 其他 5位에 縮合된 構造가 生成된 後 水酸基로 酸化되었다는 것을 證明한다. 벤젠核 5位에 縮合의 量은 表의 各 試料의 全 메틸에스테르를 100으로 한 경우 isohemipinic acid dimethyl ester, veratric acid methyl ester, o-veratric acid methyl ester가 主反應生成物로서 모델化合物에 따라 다르며 vanillin, eugenol, ferulic acid, dehydrodiisoeugenol, guaiacyl glycerol-β-guaiacyl ether 等의 構造가 5位에 置還型 構造를 갖고 있음이 確實하며[14,15] 또한 側鎖에 carbonyl基를 갖는 化合物 ω-(2-methoxy phenoxy)-acetovanillon 및 側鎖中에 2重結合이 없는 1-n-propyl guaiacol 等은 5位에 置還型 構造가 小量으로 生成된다.

Table 2. Amonunts of aromatic acids in methylation-oxidation products of cooked models.[14]

Sulfate cooked models	Isohemipinic acid (%)	Veratric acid (%)	o-Veratric acid (%)
Creosol	1.3	98.7	trace
Vanillyl alcohol	43.7	43.3	4.4
Vanillin	0.4	99.6	0
Acetovanillone	trace	99.9	trace
1-*n*-Propylguaiacol	1.3	98.7	trace
Isocugenol	3.6	91.0	trace
Engenol	4.4	88.1	1.8
Ferulic acid	4.4	94.2	0.1
Propiovanillone	trace	99.8	trace
Guaiacylacetone	0.5	89.5	0.2
5-*n*-Propylvanillin	76.2	0.8	0
5-Allylvanillin	63.0	3.8	0
Dehydrodihydrodiisoeugenol	45.2	47.5	0
Dehydrodiisoeugenol	5.6	59.3	0.4
ω-(2-Methoxyphenoxy)-acetovanillone	1.5	84.5	1.4
ω-(2-Methoxyphenoxy)-a	2.3	95.0	1.7
Guaiacylglycerol-β-guaiacyl ether	15.0	81.0	4.0

5位의 置換型 構造는 γ位의 포름알데히드가 脫離하여 相當量이 縮合하여 高分子化되는 것은 側鎖 ^{14}C로 α, β, γ 및 methoxyl 基에 라벨된 ferulic acid를 물에 溶解, 木材中에 투여 14日間 新進代謝를 시킨 木粉으로 處理, 알칼리 및 설페이드處理를 하여 이들의 放射能을 照射의 結果로는 側鎖γ位 炭素는 리그닌의 低分子化와 함께 脫離하고 脫離한 炭素의 一部는 溶出리그닌의 芳香核과의 縮合反應에 의해 高分子化를 가져온다.[15] 縮合의 程度를 알기 위해 몇가지 모델리그닌의 蒸解處理後 分子量 分布에서 바닐린알코올이 980, dehydrodiisoeugenol 743, guaiacyl glycerol-β-guaiacyl ether 416의 分子量이 되며 이 分子量은 表2에서 isohemipinic acid의 量을 換算하면 縮合量이 計算된다.

元來 benzene 核의 5位는 ortho와 meta位置에 各各 전자공여성基인 水酸基와 메톡실基가 있을 뿐더러 벤젠核의 1位에는 側鎖가 있어 立體的인 障害로 5位에 縮合이 가장 쉽게 일어난다. 그러나 縮合程度는 pH에 의해 달리한다.

또한 Freudenberg는 酵素에 의한 脫水素縮合을 5-D-coniferyl alcohol을 使用하여 調査한 結果 45%의 coniferyl 單位가 置還되고 있고 바닐린의 2, 5, 6의 重水素置還을 置還基의 導入없이 直

接 行할 경우 全體를 100 으로 하여 5 位가 90 % 程度 置還된다.[18]

바닐린알코올의 경우 알칼리로 處理하여 縮合의 樣式은 그림과 같은 공명構造가 生成되어 V에 IV의 構造의 攻擊에 의해 VI이 生成되며 III에 V 構造의 親核攻擊에 의해 VII이, 이 구조에 V의 부가에 의해 VIII生成된다. 이와같이 高分子化 되어 가고 있다.

페닐프로판 單位에서도 다음 그림 12 와 같이 縮合된다고 생각된다.

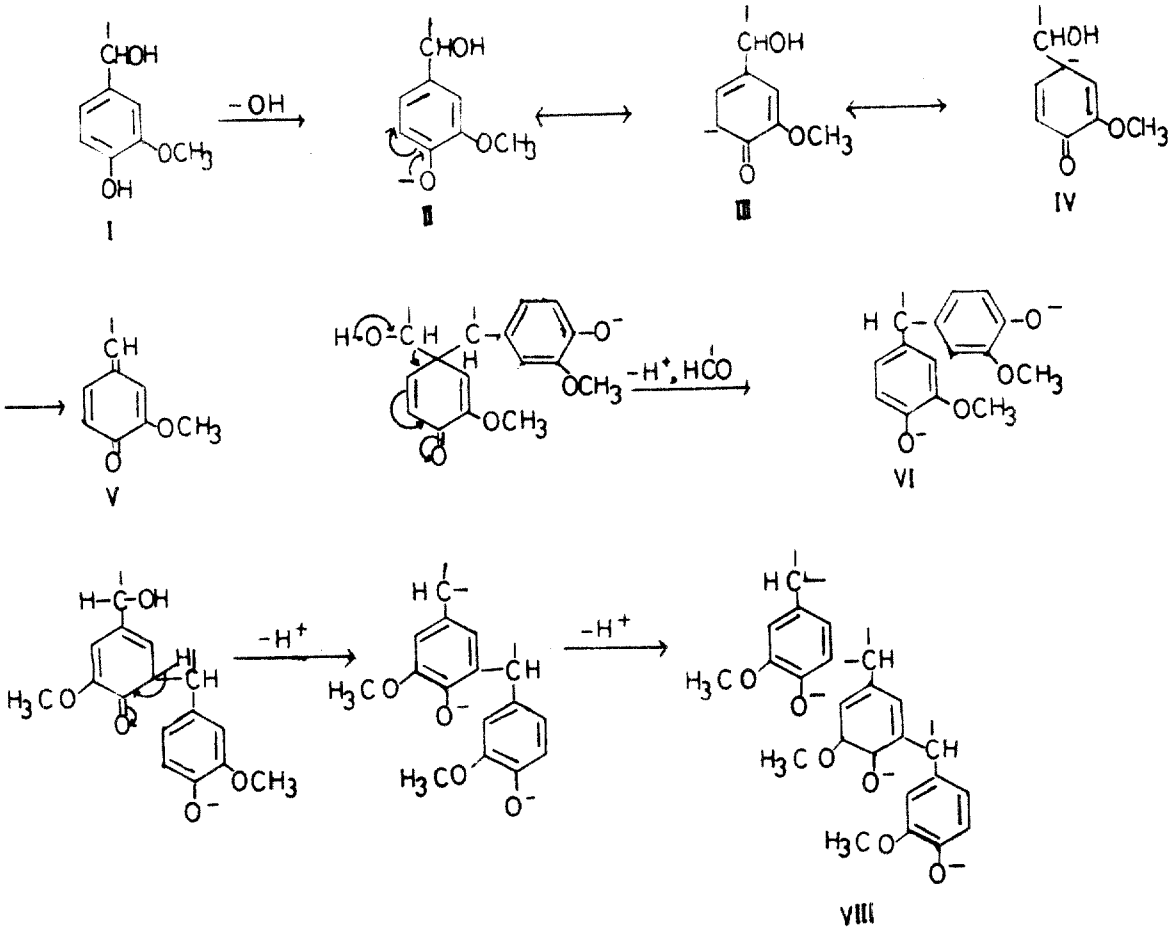

Fig. 11 Condensation reaction of phenyl unit.

結 論

이 調査는 알칼리 및 설페이트펄프化中에 일어나는 反應을 調査한 것이다. 上記 兩 펄프化中에 guaiacylglycerol – α –aryl ether 型 構造에서 α – aryl 의 脫離는 親核試藥의 攻擊에 의해 phenolate 가 生成된 後 quinone methide 中間體를 거쳐 分解가 始作되고 guaiacyl glycerol – β – aryl ether 의 β –aryl 은 各各 epoxide, episulfide (알칼리中에는 一部) 中間體를 形成함에 의해 脫離된다.

그러나, 非 phenol 性 리그닌의 경우는 epoxide 와 episulfide 가 開裂의 主反應經路를 거치게 된다. 이러한 反應經路를 걸쳐 生成된 分解物이 空氣中의 酸素에 의해 quinoid 構造 및 radical 構造로 리그닌은 着色하게 된다. 또한 高分子리그닌은 펄프化中에 低分子化되어 溶出되지만 一部는 벤젠核 5 位에 結合하여 高分子化되며 γ 位의 formaldehyde는 脫離하여 벤젠核 5 位와 5 位사이에 교량의 役割로 作用하고 있다.

그러나, 이들의 結果는 廢液리그닌으로부터 單離된 것도 있으나 一部는 리그닌 모델化合物로부터 實驗하여 얻은 結論이므로 더욱 確固한 證明을 하기

위해서는 廢液리그닌 및 未漂白펄프로부터의 着色構造의 単離 내지는 検出이 要求된다.

引 用 文 献

1) W.G. Glasser and H.R. Glasser : Holzforsh., 28, 5 (1974)
2) B.L. Browning : "The chemistry of wood", : Wiley interscience, p. 276 (1963)
3) J. Gierer : Holzforsh., 36, 55 (1982)
4) S. Patai : The Chemistry of the ether likage, Wiley interscience, p. 21-80 (1967)
5) H. Nimz : Chem. Ber. 98, 3160 (1965)
6) 久保田尙志 : 有機反應經路の調べ方, 東京化學同人, p. 25-28 (1974)
7) H.O. House : Modern Synthetic Reactions W.A Benjamin, p. 269-319 (1972)
8) J. Gierer : Srensk Papperstidn. 18, 571 (1970)
9) 中野準三 : 木材誌 13, 208 (1967)
10) B-H Yoon: Dessertation, Nagoya, Univ. (1981)
木材工學會誌 9, 1 (1981)
11) H. Norrstrom, Svensk Papperstidn., 72, 32 (1975)
12) S. I. Falkenhag, J. Marton and E. Adler, Advan. Chem. Ser., 59, 75 (1966)
13) 安田征市, 尹炳虎, 寺島典二, 木材誌, 25, 771 (1979)
14) 玉生征人, 寺島典二, 木材誌, 15, 120 (1969) 16. 284 (1970)
15) 寺島典二, 荒水廣, 菅沼伸夫, 木材誌, 23, 343, 348 (1977)
16) E. Adler : Wood Sci. Techol. 11, 169 (1977)
17) J. Gierer and I. Noren : Holzforsch., 36, 123 (1982)
18) K. Freudenberg and V. Jovanovic Chem. Ber. : 96, 2178 (1963)