물리적 전처리에 의한 펄프섬유의 구조적 변화

최찬호 · 서영범 · 전 양
충남대학교 임산공학과

1. 서 론

본 연구에서는 섬유를 물리적으로 연화시키는 방법으로써 섬유에 물리적인 압축과 비틀림을 반복하는 방법을 채택하여 섬유의 유연성을 향상시키고자 하였으며, 섬유내부의 약한 결합을 이루고 있는 부분을 물리적으로 파괴시킴으로써 내부피브릴화를 촉진시키는 방법을 채택하여, 물리적 전처리가 섬유특성에 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 세포내부관찰을 통해 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시펄프

본 연구에서 사용된 공시펄프는 Sw-BKP, Hw-BKP, BCTMP의 3가지 천연펄프와 OCC, White ledger의 2가지 재생펄프를 사용하였으며, 각각의 특징은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of used pulps

Pulp	Note
Sw-BKP	Softwood Bleached Kraft Pulp (from West Coast of U.S.A., Douglas fir, Brightness ISO 84.6)
Hw-BKP	Hardwood Bleached Kraft Pulp (from Georgia-Pacific Co. In U.S.A., mixture of maple, birch, and beech, Brightness ISO 90)
OCC (Old Corrugated Container)	OCC was liner base paper manufactured by 100% Korean recycled paper
White ledger	Recycled fine paper
BCTMP	Bleached chemical Thermo mechanical pulp

2.2 실험방법

2.2.1 섬유의 전처리

각각의 천연섬유(Sw-BKP, Hw-BKP, BCTMP)와 재생섬유(OCC, White ledger)는 valley beater를 사용하여 농도 1.57%에서 하중을 가하지 않은 상태로 60분간 해리를 실시한 후, 다시 25% 농도로 농축하고 이 시료를 control로 정하였다. 이 control 시료를 Hobat mixer(Figure 1)를 이용하여 상온에서 각각 1시간(TRT-1), 3시간(TRT-3)동안 물리적 전처리를 실시하였으며, 이를 전처리하지 않은 control 시료와 비교하였다.

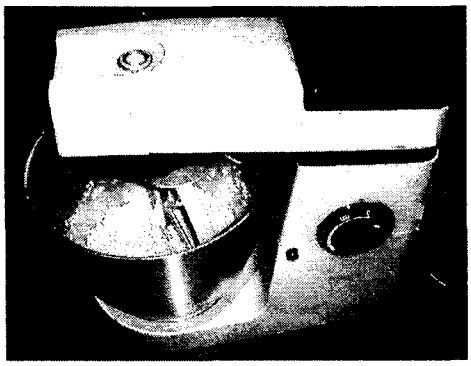


Figure 1. Hobart mixer.

2.2.2 섬유의 고해 및 여수도 측정

전처리된 섬유는 Valley beater를 이용하여 하중을 가하지 않은 상태에서 농도 1.57%로 희석하여 해리한 후, 하중을 가하여 각각 0, 10, 20, 30분 동안 고해를 실시하고 각 고해시간별로 채취된 고해지료의 여수도를 측정하기 위하여 Tappi standard T 227 om-92에 따라 여수도(CSF, Canadian standard freeness:이하 CSF로 표기함)를 측정하였다. 측정된 CSF는 보정표를 사용하여 지료농도 0.3% 및 지료온도 20℃의 값으로 수정하였다.

2.2.3 섬유장 분석

물리적 전처리후 고해처리한 각각의 시료를 Fiber Quality Analyzer (Optest Equipment 사, Canada)를 이용하여 섬유장, 미세분의 함량, curl index의 변화를 분석하였다.

2.2.4 보수도 측정

지료의 보수도(WRV, Water retention value)는 Jayme의 방식에 근거하였으며, 팽윤도라고도 불리우는 값으로써 일정시간동안 펄프섬유를 수분과 접촉시킨 뒤 섬유가 나타내는 수분 친화도를 측정하는 것이다. 이 실험에서는 물에 충분히 포화된 펄프섬유(전건중량 약 1g)를 무게를 알고있는 filtering crucible을 이용하여 펄프 슬러리를 21±3℃에서 중력가속도 4000rpm으로 15분간 원심분리시킨 뒤 잔존하는 수분의 양을 전건섬유 중량에 대해 다음의 식에 의해 백분율로 나타내었다.

$$WRV = \frac{W_2 - W_4}{W_4 - W_1} = \frac{W_5 - W_3}{W_3}$$

여기서 W_1 = filtering crucible의 무게 (g)
W_2 = 원심분리 후 펄프의 filtering crucible의 무게 (g)
W_3 = 원심분리 후 건조된 펄프의 무게 (g)
W_4 = 원심분리 후 건조된 펄프와 filtering crucible의 무게 (g)
W_5 = 원심분리 직후 펄프의 무게 (g)

여기에서 (W_5 - W_3)와 원심분리 직후 섬유에 잔존하는 수분량(g)에 해당한다.

2.2.5 비표면적 측정

물리적 전처리된 섬유들은 보수도와 마찬가지로 미세섬유의 영향과 물리적 전처리시 추출물의 영향을 배제하기 위하여 150mesh로 미세섬유를 제거하고 온수추출(hot water extraction)을 한 후 섬유들을 유기용매인 ethyl alcohol 시리즈(50%, 70%, 85%, 95%, 100%)로 치환한 다음 이를 다시 T-butyl alcohol로 치환하여 동결건조를 한 후 비표면적 측정기(surface area analyzer: ASAP 2000)를 이용하여 BET method로 비표면적(SSA, Specific surface area)을 측정하였다.

2.2.6 주사전자현미경(SEM) 관찰

Control 및 물리적 전처리(TRT-3)를 실시한 섬유를 채취하여 SEM(Hitachi 3200, 가속전압 15kV, WD 15mm)에 의하여 섬유의 표면 및 단면을 관찰하였다.

2.2.7 공초점 주사 전자현미경 관찰

공초점 주사 전자현미경(CLSM, Confocal laser scanning microscope) 관찰을 위해 전처리된 섬유들은 24시간 동안 물에 침지시킨 후, Disintegrator를 이용하여 75,000 revolution에서 해리하여 100 mesh 와이어 상에 거른 후 섬유의 횡단면 화상을 얻기 위해서 형광염료인 Acridine Orange를 1 *l*의 증류수에 0.01 g을 희석하여 이 형광염료에 3분 정도 침지시킨다. 염색된 섬유는 다시 100 mesh 와이어 상에서 거르고 과량의 염료를 제거하기 위해 증류수를 이용하여 와이어상에서 반복 세척을 한 후 형광 염색된 섬유는 슬라이드 상에서 건조 전의 섬유 횡단면을 관찰하였다. 이때 scanning하는동안 cover slide가 움직이는 것을 막기위해 메니큐어로 cover slide의 가장자리를 봉한 후 horizontal scanning 방향에 직각으로 배열된 섬유를 선발하여 섬유의 횡단면 화상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 섬유장 및 미세섬유의 변화

물에 현탁된 펄프섬유에 기계적인 힘을 가하여 적합한 제지특성을 갖도록 하는 것이 고해이다. 이러한 고해의 특징 중에 하나가 고해를 진행할수록 섬유장이 짧아진다는 것이다. 다섯가지의 섬유에 물리적 전처리를 실시하였을 때 섬유들의 섬유장은 각각 표백 크라프트 침엽수 펄프가 2.810mm (Weight weighted length) 로 가장 길었고 다음이 OCC 로서 1.998mm, White ledger 1.659mm, BCTMP 0.889mm, 표백 크라프트 활엽수의 경우 0.854mm로 각각 나타났다. 또한, 물리적 처리를 실시(TRT-1, TRT-3)하였을 때의 Figure 2에서 보는 바와 같이 섬유장의 변화는 거의 나타나지 않았다. 이는 물리적 전처리는 섬유장의 변화를 야기시키지 않는다라는 사실을 확인할 수 있었다. Figure 3에서와 같이 150mesh로 미세분을 제거한 후 온수추출한 섬유들의 섬유장의 변화도 그 감소폭이 매우 적음을 확인할 수 있었다. Figures 4～5에서 보는 바와 같이 미세섬유의 변화도 섬유장과 마찬가지로 그 감소폭이 미비하였다.

또한, 물리적 전처리를 실시한 섬유가 control보다 섬유장이 짧아지지 않았으며, 미세섬유 발생에서도 큰 차이를 보이지 않았는데 이는 물리적 전처리에 의해 섬유벽의 층간 분리가 촉진되어 물과의 친화력을 높혔기 때문이라고 사료된다. 본 실험에서 사용된 물리적 전처리 방식은 전처리를 하지 않은 섬유보다 평균 섬유장이 전혀 짧아지지 않았다. 이것은 실험에 사용된 다섯 가지 섬유에 공통적이었다.

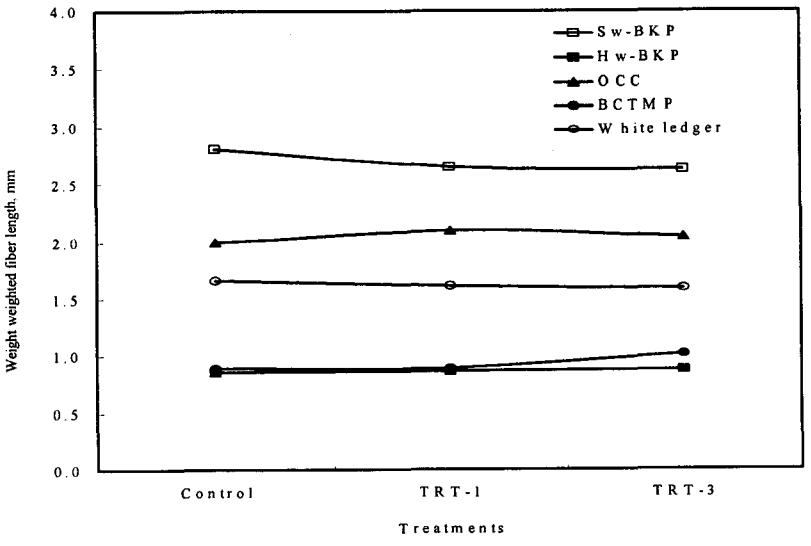


Figure 2. Effect of mechanical pre-treatment on fiber length.

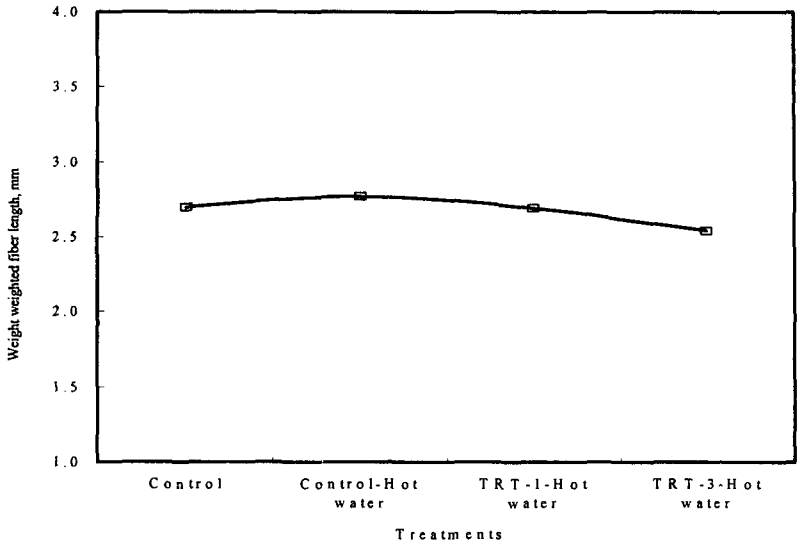


Figure 3. Effect of mechanical pre-treatment on fiber length(Sw-BKP :+150mesh) measured after hot water extraction.

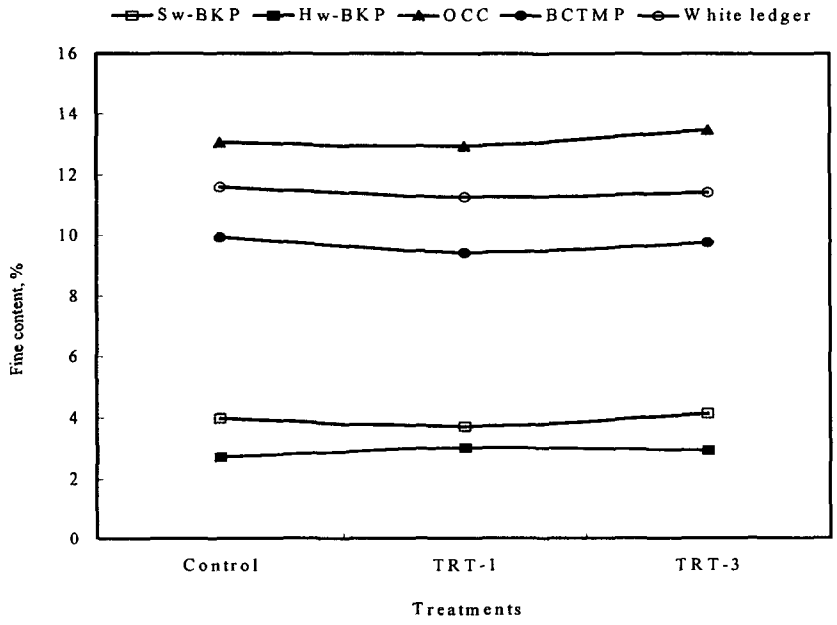


Figure 4. Effect of mechanical pre-treatment on fine content.

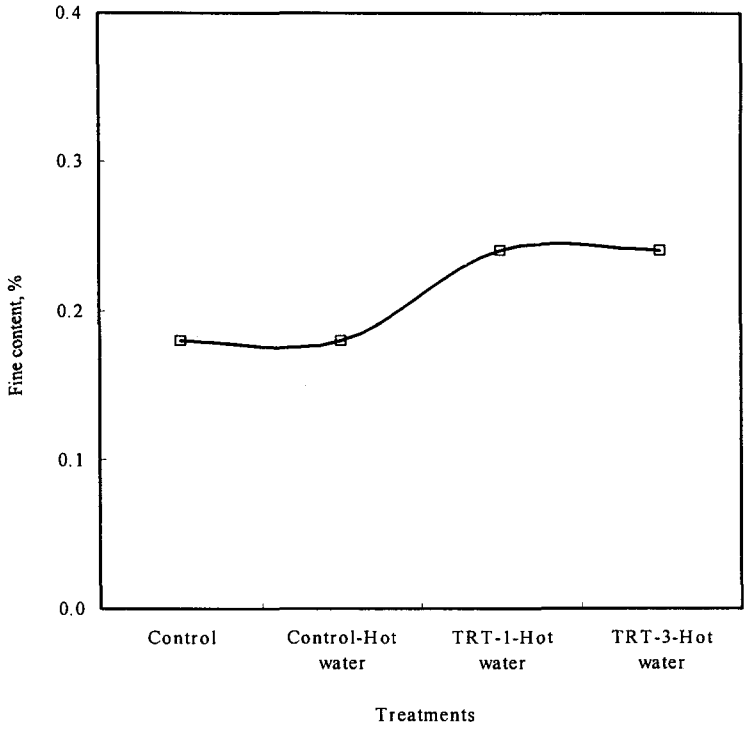


Figure 5. Effect of mechanical pre-treatment on fine content (Sw-BKP :+150mesh) measured after hot water extraction.

3.2 보수도의 변화

Figure 6은 물리적 전처리에 따른 보수도(WRV)의 변화를 나타낸 그래프로서 처리가 진행될수록 WRV는 상승하는 경향을 보이고 있다. 특히 물리적 전처리를 실시한 섬유(TRT-1, TRT-3)가 처리하지 않은 섬유(control)보다 WRV가 높은 것을 알 수 있다. 이것은 물리적 전처리를 통하여 섬유내부의 형태적 변화로 말미암아 내부의 비표면적이 상승하였다는 사실을 알 수 있었다. 섬유장이 짧아지지 않으며, 미세섬유 발생에 큰 차이를 보이지 않았는데 이는 섬유벽의 층간 분리를 촉진시켜 물과의 친화력을 높이기 때문에 WRV의 상승을 가져왔다고 사료된다. 바로 이것이 물리적 전처리를 실시한 섬유의 특징이라고 볼 수 있다.

Figure 7에서 보는 바와 같이 150mesh로 미세분을 제거한 후 온수추출한 후에도 WRV의 변화는 물리적 전처리를 실시한 섬유(TRT-1, TRT-3)가 처리하지 않은 섬유(control)보다 WRV가 높은 것을 알 수 있다. 이것은 미세섬유의 영향없이 섬유자체의 층간분리에 의해 야기된 것이라고 판단된다. 또한 섬유장이 다소 긴 침엽수와 OCC의 경우 WRV의 향상이 크게 나타났으나 섬유장이 그보다 짧은 활엽수나 white ledger의 경우 WRV 의 향상이 두드러지지는 않았다. 이것은 Hobart mixer의 물리적처리 구조상 섬

유장이 짧은 섬유에는 제대로 물리적 힘이 전달되지 못했기 때문으로 판단된다. 따라서 물리적 전처리 효과는 섬유의 종류에 따라 달라질 수 있으며, 물리적 전처리는 섬유들이 효과적인 물리적 응력을 받을 수 있도록 설계되어야 한다는 사실을 알 수 있었다.

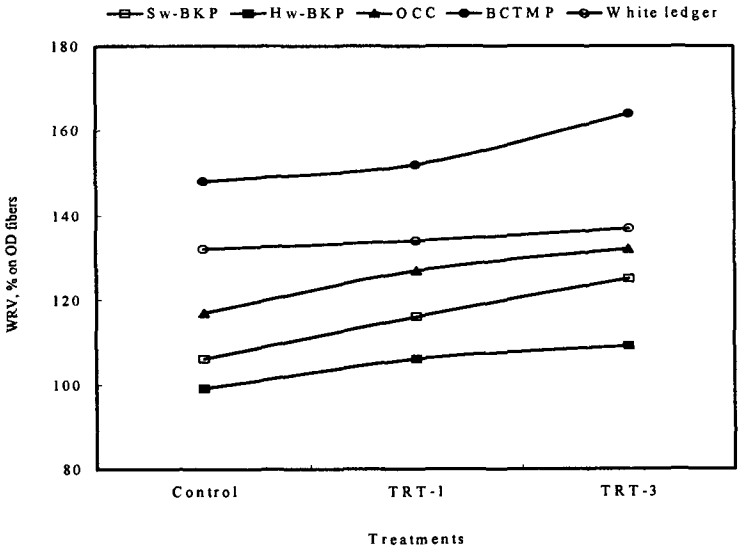


Figure 6. Effect of mechanical pre-treatment on WRV.

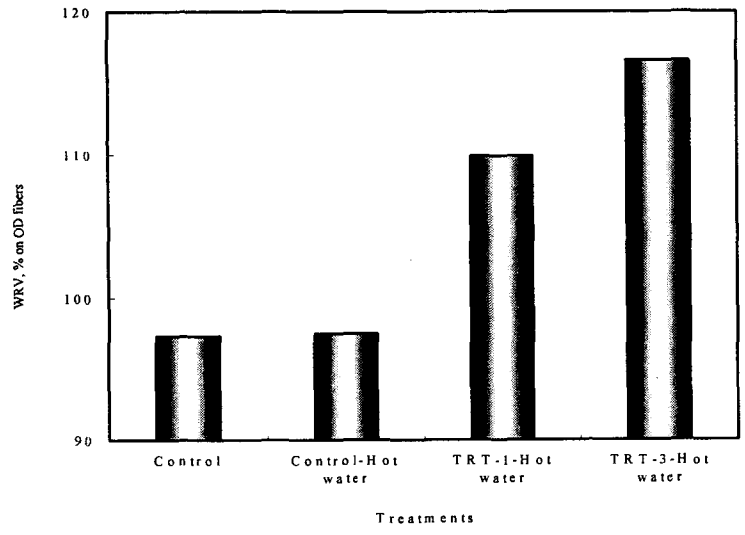


Figure 7. Effect of mechanical pre-treatment on WRV (Sw-BKP :+150mesh) measured after hot water extraction.

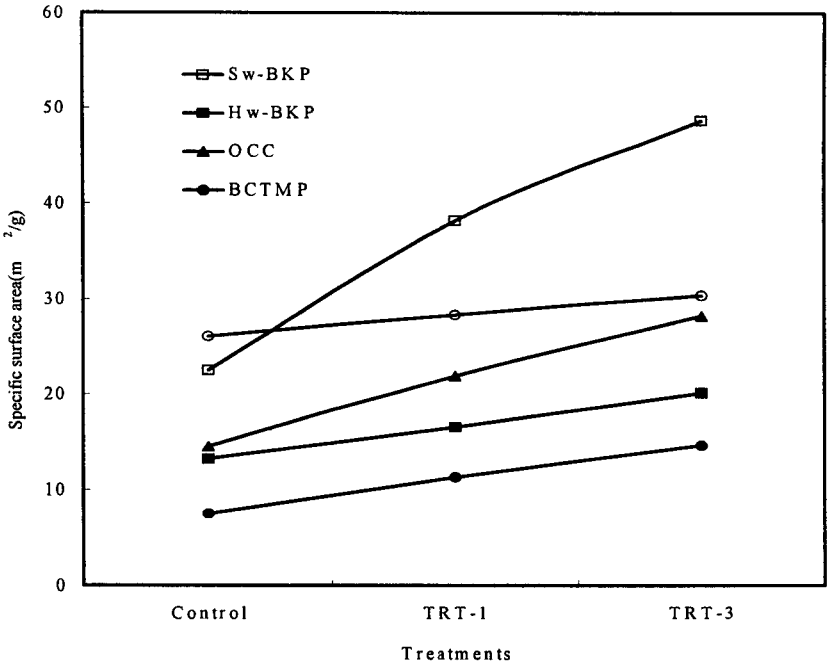


Figure 8. Effect of mechanical pre-treatment on specific surface area.

3.3 섬유내부 비표면적의 변화

본 연구에서는 전처리를 행한 섬유들과 전처리를 하지않은 섬유들간에 내부 비표면적의 변화를 알아보고자 하였다. 그 이유는 전처리를 실시한 섬유들이 섬유장이나 미세섬유의 양에 있어서 전처리하지 않은 섬유들과 큰 차이를 보이지 않는데 비해 WRV값은 큰 차이를 보이기 때문이다. 이는 내부피브릴화로 인한 내부표면적의 증가에 따른 결과라 예상된다. 그 결과를 확인하고자 섬유의 비표면적 측정을 시도하였다. 현재 섬유의 표면적을 측정하하기 위한 다양한 측정방식들이 존재하지만 그 중에서 BET측정법으로 알려진 질소흡착법과 air permeability측정방법이 가장 정확한 방식으로 알려져 있다. BET방식은 이러한 비표면적을 측정하는 가장 일반적인 방법으로 액체질소 온도에서 얻은 질소의 흡착등온선을 해석하여 표면적을 결정하는 방식이다. 따라서 본 연구에서는 내부 표면적이 균일하지 않은 섬유의 변형을 방지하기 위하여 섬유를 유기용매로 치환한 후 동결건조를 하여 변형이 야기되지 않은 상태에서 표면적을 측정하였다. 그 결과 Figure 8에서 보는 바와 같이 물리적 처리가 진행될수록 표면적은 상승하는 경향을 보이고 있다. 특히, 물리적 전처리를 실시한 섬유(TRT-1, TRT-3)가 처리하지 않은 섬유(control)보다 내부표면적이 높은 것을 알 수 있다. 이것은 물리적 전처리를 통하여 섬유내부의 형태적 변화로 말미암아 내부표면적이 상승하였다는 사실을 알 수 있었다. 또한 WRV측정결과와 마찬가지로 활엽수와 White ledger, BCTMP의 경우는 표면적의 증가가

침엽수나 OCC에 비해 상대적으로 낮은 결과를 보이고 있다. Figure 9에서와 같이 물리적 전처리된 Sw-BKP 섬유를 150mesh로 미세분을 제거한 후 온수추출한 후 섬유들의 표면적의 변화도 확인할 수 있었다. 이는 물리적 전처리는 섬유내부의 비교적 약한 결합을 깨뜨려 섬유 내부표면적의 증가를 가져왔다라는 사실을 알 수가 있었다.

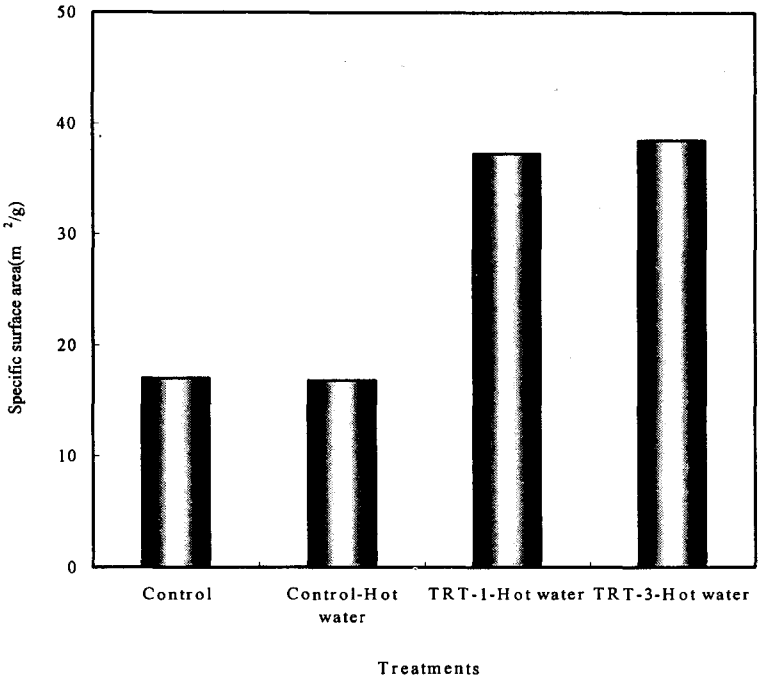
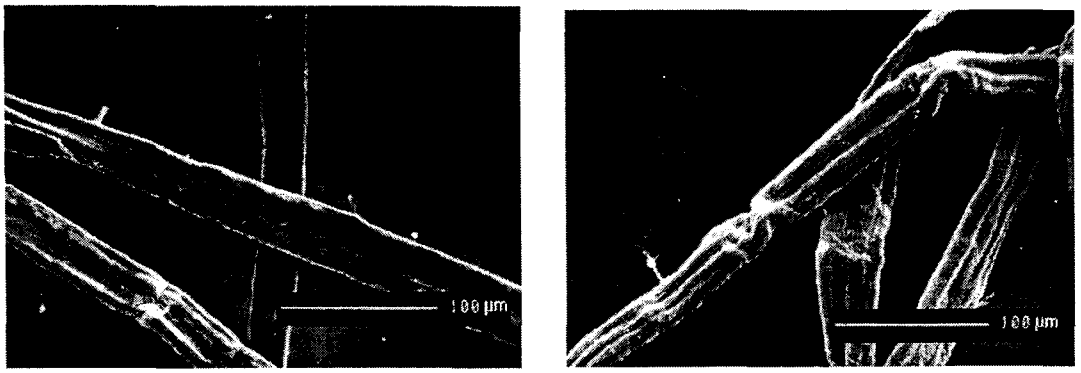


Figure 9. Effect of mechanical pre-treatment on specific surface area(Sw-BKP:+150mesh) measured after hot water extraction.

3.4 주사전자현미경(SEM)에 의한 섬유표면 및 단면 관찰

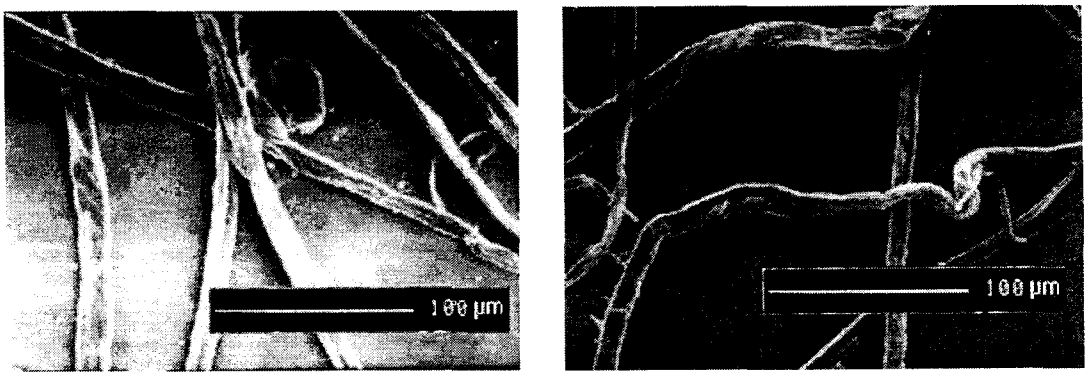
물리적 전처리된 각각의 섬유들의 표면적인 형태의 변화를 관찰하고자 주사전자현미경(SEM)을 이용하였다. Photos 1~6은 각각의 섬유가 물리적 전처리에 의하여 변화되는 섬유형태를 비교하고자 물리적 전처리를 실시하지 않은 섬유(control)와 물리적 전처리를 실시한 섬유(TRT-3)를 비교 관찰하였다. 그 결과 물리적 전처리에 의해 섬유표면에 많은 할렬과 찌그러짐이 발생한 것을 관찰하였다. 물리적 전처리 섬유(TRT-3)는 압축, 전단력을 심하게 받은 영향으로 인하여 섬유표면에 할렬과 찌그러짐이 관찰되었으며, 처리를 가하지 않은 섬유(control)와 비교해볼 때 물리적 전처리한 섬유가 많이 찌그러진 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 전처리과정에서 섬유에 강한 압축과 전단력이 가해져 섬유내부의 결합이 파괴되고 섬유표면에 압축과 전단력에 의해 아코디언처럼 주름이 잡

힌 형태의 microcompression이 형성되었기 때문이라고 사료된다. 또한, Photo 6에서 보는 바와 같이 물리적 전처리를 통하여 섬유벽의 층간분리로 인해 섬유가 연화됨으로써 섬유의 유연성의 증가로 인해 섬유의 접촉면적이 증가하여 섬유의 WRV 및 표면적의 증가를 가져왔을 것이라고 사료된다.



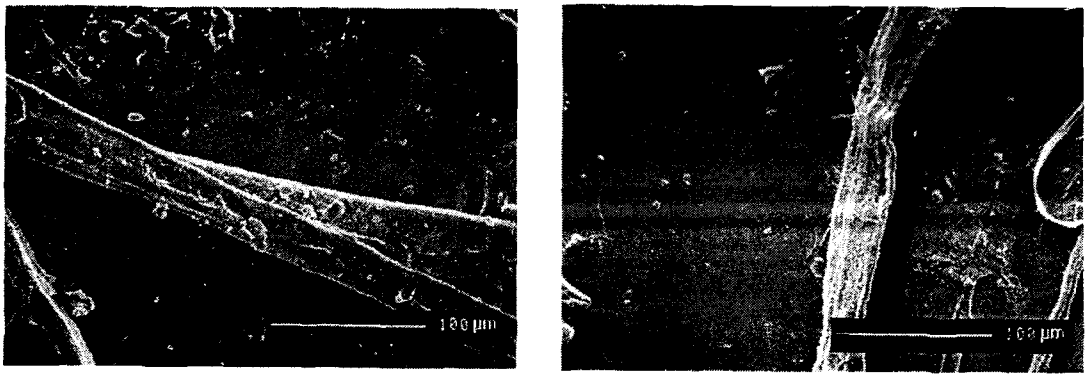
Control TRT-3

Photo 1. Scanning electron micrographs of Sw-BKP fibers surface.



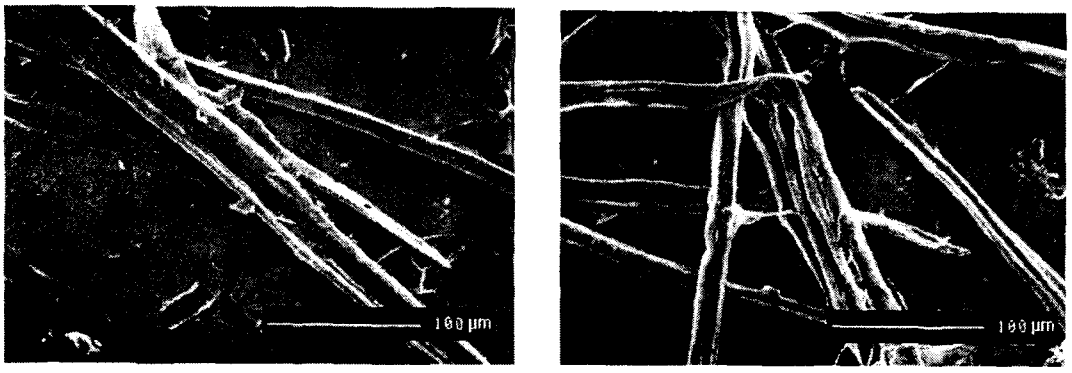
Control TRT-3

Photo 2. Scanning electron micrographs of Hw-BKP fibers surface.



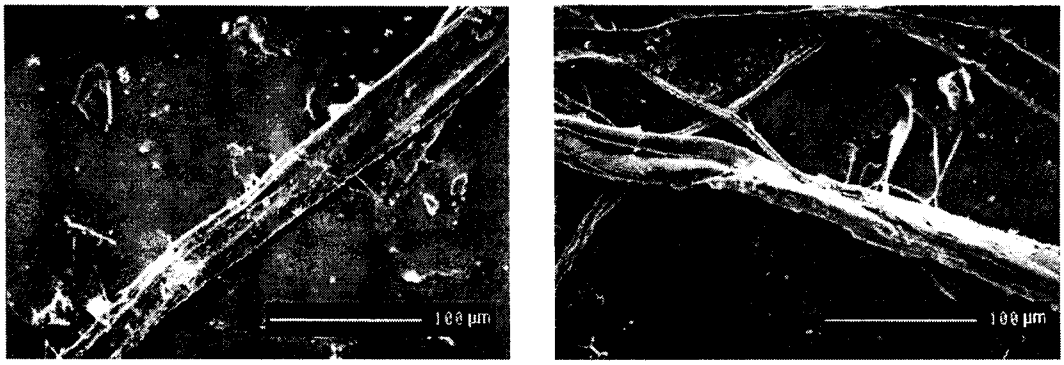
Control TRT-3

Photo 3. Scanning electron micrographs of OCC fibers surface.



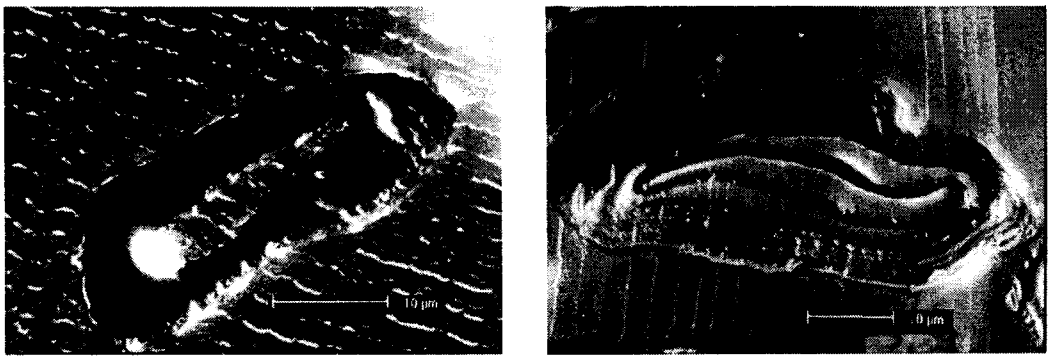
Control TRT-3 .

Photo 4. Scanning electron micrographs of BCTMP fibers surface.



Control TRT-3

Photo 5. Scanning electron micrographs of white ledger fibers surface.



Control TRT-3

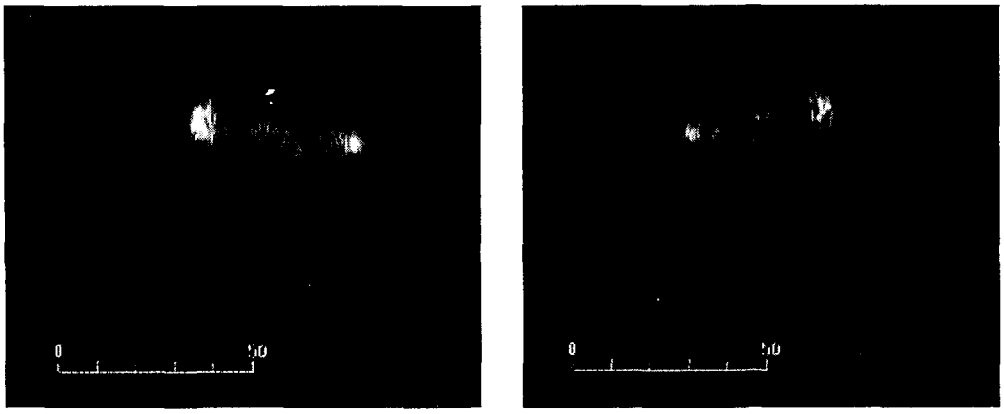
Photo 6. Scanning electron micrographs of Sw-BKP fibers cross section.

3.5 공초점 주사전자현미경 관찰

침엽수의 가도관과 활엽수의 목섬유를 통틀어 목재섬유(wood fiber)라고 하며, 이것은 일반적으로 목재펄프를 의미한다. 목재 중의 리그닌을 제거하면 목재섬유가 분리되는데 목재섬유는 세포벽(cell wall)으로 구성되어 있으며, 세포막은 그 형성과정에 따라 1차막(primary wall, P layer) 과 2차막(secondary wall, S layer)으로 구분된다. 1차막은 형성층에서 세포분열에 의하여 만들어진 세포가 크기를 증가해가는 과정, 즉 표면생장에 의하여 일정한 크기에 도달했을 때의 막을 가리킨다. 세포막의 최외층에 있는 얇은 막으로서 1차막의 마이크로피브릴은 대체로 망상으로 배열되어 있고, 대부분 두께가 0.1 ㎛ 이하이며 내역(inner surface)과 외역(outer surface)으로 구분하기도 한다. 2차막은 세포막의 비후생장, 즉 부가생장에 의해 형성된 층으로서 박층(lamella)으로 구성되어 있다. 이 층은

세포막 중에서 가장 두꺼운 층이며, 2차막은 보통 3층으로 구성된다. 세포막을 구성하고 있는 화학성분 중에서 골격물질이라고 할 수 있는 셀룰로오스 분자가 집합하여 이루어진 것으로서 전자현미경으로 볼 수 있는 섬유상인 마이크로피브릴(microfibril)의 배열이 세포축에 대하여 거의 직각에 가까운 극히 얇은 층으로서 1차막과 구별하기 어렵고 4~6개의 박층으로 구성된다. S_2층과의 사이에 이행층을 구분하는 경우도 있다. 세포막층의 구조와 피브릴 배열에 있어 중층(middle layer, S_2 layer)은 마이크로피브릴이 세포축에 대하여 10-30°의 각도로 배열되고, 박층의 수가 춘재의 경우 30-40 층, 추재의 경우 150 층 이상에 달하며, 세포막 중에서 가장 두꺼운 층으로서 전체 세포막 두께의 70-80%가 S_2 층으로 구성된다. S_1 층과 마찬가지로 S_3 층과의 사이에 이행층을 구분하는 경우도 있다. 내층(inner layer, S_3 layer)은 S_1 층과 같이 극히 얇은 층으로서 마이크로피브릴이 세포축에 대하여 거의 직각으로 배열된다. 일반적으로 고해가 진행되는 동안에 섬유표면에 틈(crack)이 생기게 되고 그 사이로 침투한 물이 섬유내에서 새로운 층(lamella)을 형성하면서 층 사이를 더욱 더 벌어지게 한다. 이로인해 새로운 층은 섬유의 팽윤을 발생시키고 섬유간 결합 및 섬유유연성의 증가를 가져오게 된다.

Photo 7은 공초점 주사전자현미경(CLSM, Confocal laser scanning microscope)에 의해 관찰된 Sw-BKP의 처리전(control)과 물리적 전처리(TRT-3)의 세포 횡단면을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 물리적 전처리전(control) 보다 물리적 전처리(TRT-3)의 세포 횡단면은 고해 중에 발생하는 섬유의 층간분리(delamination)가 일어나 섬유의 횡단면적의 증가를 보이고 있으며 이로 인해 섬유의 유연성이 증가하여 섬유의 WRV 및 내부표면적의 증가를 가져왔을 것이라 사료된다. 이는 앞서 관찰한 photo 6의 결과와 유사하였다.



Control TRT-3

Photo 7. CLSM images of Sw-BKP fiber before(control) and after(TRT-3) pre-treatment.

3.6 펄프섬유 특성변화 요약

일반적으로 고해가 진행되면 펄프섬유를 소섬유화시킴으로써 비표면적이 증가되어 섬유간 결합이 증가되고, 종이의 강도가 개선되는 것으로 알려져 있다. Figures 10～14는 물리적 전처리(TRT-1, TRT-3)를 한 섬유와 처리하지 않은 섬유(control)를 고해하였을 때 WRV, 비표면적, 여수도, 섬유장의 변화를 물리적 전처리를 실시한 섬유(TRT-1, TRT-3)와 비교하여 나타낸 그래프들로서 고해가 진행되면서 여수도는 낮아지고 섬유장은 짧아지며 WRV와 비표면적은 상승하는 경향을 보이고 있다. 그러나 물리적 전처리를 실시한 섬유(TRT-1, TRT-3)가 처리하지 않은 섬유(control)보다 여수도 및 섬유장을 유지한채 WRV 및 비표면적이 높은 것을 알 수 있다. 이것은 물리적 전처리를 통하여 동일 여수도 하에서도 종이의 강도적인 성질을 높일 수 있다는 가능성을 나타내고 있다. 그러나 활엽수, white ledger 및 BCTMP의 경우 WRV의 증가가 침엽수나 OCC에 비해 상대적으로 낮은 경향을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 다섯가지의 섬유에 물리적 전처리를 실시하였을 때, 섬유의 형태와 섬유와 물과의 관계변화에 초점을 두고 실험을 실시하였다. 다섯가지 섬유들의 섬유장은 각각 표백 크라프트 침엽수 펄프가 2.810mm (Weight weighted fiber length)로 가장 길었고 다음이 OCC로서 1.998mm, White ledger 1.69mm, BCTMP 0.889mm, 표백 크라프트 활엽수의 경우 0.854mm 로 각각 나타났다.

본 실험의 결론을 몇 가지로 요약하면 다음과 같다.

1. 물리적 전처리의 효과는 전처리 장치, 전처리 조건, 섬유의 종류에 따라 달라질 수 있음을 확인하였다. 즉, 물리적 전처리는 섬유의 종류에 따라 그 처리효과가 달라졌으며, 모든 섬유들이 효과적으로 물리적 충격을 받을 수 있는 조건이 필요하며물리적 전처리장치는 섬유들이 효과적인 물리적 응력을 받도록 설계되어야 한다.
2. 물리적 전처리를 한 섬유는 전처리를 하지않은 섬유보다 평균섬유장이 전혀 짧아지지 않았다. 이것은 실험에 사용된 5가지 섬유에 대해 공통적인 결과였다.
3. 물리적 전처리는 섬유내부의 비교적 약한 결합을 깨뜨려 섬유 층박리 현상을 일으킴으로써 섬유의 내부표면적의 증가를 가져오는 것으로 판단되었다.
4. 물리적 전처리를 실시한 섬유는 전처리를 하지 않은 섬유보다 WRV 및 내부표면적을 높이는 결과를 보였다.
5. 물리적 전처리는 섬유의 내부와 표면에 많은 microcompression 을 형성시켰다.