

산업용지 생산을 위한 UKP 중요 특성 선정과 분석 - 섬유유 화학적 특성과 산업용지 특성과의 관계 -

박창순*, 박종문, 채희재, 임중혁

충북대학교 임산공학과

1. 서론

종이 물성학의 역사는 매우 오래 되었으나, 과거에는 단지 종이 제품의 생산과 관련하여 주로 품질관리에만 국한되어 적용되어 왔다. 그러나 문명 및 산업의 급격한 발전과 더불어 종이의 용도가 매우 다양해졌을 뿐만 아니라 요구되는 종이 품질도 매우 까다로워지게 되어 단순한 품질관리로만으로는 소비자의 욕구를 채워줄 수 없을 뿐만 아니라 국제 경쟁을 하기 어렵게 되었다. 진정한 종이 물성학의 목적은 펄프의 원료인 목재의 성질, 각종 펄프화법 및 조건에 따른 펄프의 해부학적, 물리적, 화학적, 열적 및 전기적 특성, 고해처리에 따른 펄프 및 종이의 특성변화, 각종 첨가제에 의한 섬유간 결합 특성 및 기타 물성의 변화, 초지기로부터 최종적으로 건조되어 시트 상으로 나올 때까지의 제반 공정조건에 따른 종이의 성질 변화, 도공을 포함한 지류가공과 관련된 상호작용 및 종이의 품질이 가공적성 및 인쇄적성에 미치는 영향 등을 분석하고, 응용할 수 있도록 능력을 부여하는 것이다. 종이의 성질에 영향을 미치는 주요 인자로는 펄프섬유의 구조적, 화학적 성질, 섬유 간 결합정도, 섬유배향, 건조하는 동안 수축 억제 정도 등을 들 수 있다. 특히 화학적 성질은 펄프의 종류에 따라 상이성을 보이게 되는데 목재의 3요소 중 pulp의 주원료인 cellulose를 제외한 hemicellulose와 lignin은 microfibril 사이에 집중되어 있는 무정형의 물질로 섬유 간 접착제 역할을 하므로 이의 용해는 종이의 강도발현에 아주 중요하다. 또한 pulp내에 잔존하는 hemicellulose, lignin의 함량에 따라 종이의 강도 등의 특성이 변한다. 일반적으로 hemicellulose의 함량이 높으면 종이의 강도적 성질이 상승되며, 리그닌의 함량이 높으면 bulk가 상승하고 투기성이 좋아지는 특성을 가진다.

본 연구에서는 국내에 유통되는 UKP(Unbleached Kraft Pulp)의 화학적, 구조적 특성에 따라 변하는 수초지의 강도적 성질에 대해 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

국내에 유통되는 UKP 4종을 분양받아 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 화학분석

각 펄프 4종에 대하여 Klason lignin, Kappa 가, H-NMR(Nuclear Magnetic Resonance)을 측정하였다.

Klason lignin : TAPPI standard T 222 om-88에 의거하여 실험하였다. 각각의 공시 펄프(전건 기준) 2.0 g ± 0.1 g를 72% H₂ SO₄ 40 mL에 2시간동안 침지 하고, 증류수를 이용하여 3%로 희석한 뒤, Auto clave를 이용하여 100℃, 4 h으로 가열하고, 하루 동안 정치한 뒤, 1G3 Glass filter를 사용하여 정량하였다.

Kappa 가 : 증류수 125 mL, KMnO₄ 25 mL, H₂ SO₄ 25 mL, KI 5 mL, Na₂ S₂ O₃ 양을 측정하여 필요로 하는 펄프무게를 구한 뒤 Kappa No.를 계산하였다.

H-NMR : 각각의 공시펄프를(전건기준)40 mg으로 정량 한 뒤, 72% H₂ SO₄ 에 1 h 동안 반응 시켜 1차 가수 분해를 실시하고, D₂ O 2 mL를 첨가하고 120℃에서 2 h 동안 2차 가수분해를 실시하고 filtering 된 여액을 의뢰하였다. 실험방법을 다음과 같이 모식화(Fig.1~3)하였다.

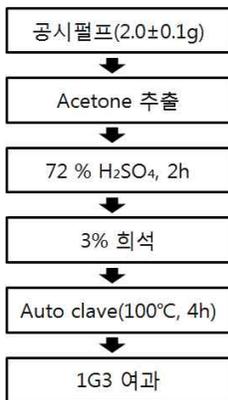


Fig.1. Klason lignin.



Fig.2. Kappa 가.

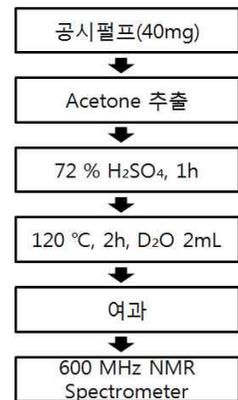


Fig.3. H-NMR.

2.2.2. 섬유분석

각 펄프 4종을 물에 해섬 시킨 후, 염색하여 Olympus SZX 12로 관찰 한 뒤, U-TVO-63*C를 이용하여 사진촬영을 실시하였다. 그리고 Morfi Labo(LB-01)를 이용하여 섬유의 특성을 파악하였다.

2.2.3 고해

각 펄프 4종에 대하여 각각 실험용 valley beater를 이용하여 지료농도를 1.4%로 하여 여수도 600 mL C.S.F.로 고정-고해하였다.

2.2.4 초지

실험실용 원형 수초지기를 이용하여 TAPPI standard T205 om-88에 의거하여 평량 80g/m²으로 수초하였다,

2.2.5 수초지 물성 측정

제조된 수초지는 TAPPI standard T402 om-83에 따라 온도 23±1℃, 상대습도 50±2%로 조습처리 한 후 SCAN-P67/P77 에 의거하여 L&W사의 tensile tester with fracture toughness를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Kappa 가 & Klason lignin

Kappa 가는 두 가지의 특별한 목적의 공장 관리를 위하여 사용되어지는데, 증해를 하는 동안 일어나는 탈 리그닌정도와 표백에 필요한 약품의 양을 결정하는 것이다. 펄프의 섬유는 리그닌과 비셀룰로오스성 성분들은 산성의 과망간산과 쉽게 반응한다. 이 반응은 Kappa가(K가) 또는 과망간산가(P가) 시험을 위한 근거를 제공해준다. 두 경우 모두 정확히 무게를 단 펄프시료를 조절된 조건 하에서 기지 량의 과망간산 용액과 반응을 시킨 후 역적정을 통하여 소비된 양을 측정한다. 정확한 Kappa 가를 측정하기 위해 KMnO₄ 의 용액을 25 mL, Na₂ S₂ O₃ 를 12.5 mL로 고정한 뒤 필요한 펄프의 무게를 구하였다. 리그닌의 백분율은 개략적으로 K가*0.15와 일치한다(본 실험에서 Klason 기대치라 명한다). Klason lignin은 목재 중의 탄수화물을 가수분해하여 리그닌을 잔사로서 정량하는 방법이다. 각 펄프의 Kappa 가와 Klason lignin의 값을 Table 1 에 나타내었다. 상위에서 언급했듯이 리그닌의 백분율은 K*0.15이지만 Klason 기대치와 Klason 리그닌의 함량은 정확히 일치하지는 않았다. 하지만 Kappa 가, 그로 유추된

기대치, 그리고 Klason lignin의 순위는 일치하였다. 일반적으로 펄프의 수율이 30%까지는 리그닌의 제거와 섬유유의 유연성 증가, 섬유 결합의 증가로 각 강도 값이 증가하지만 30%미만으로는 급격하게 감소한다. 실험결과로 A펄프와 B펄프의 Kappa가는 각각 23.27, 25.03으로 다른 펄프보다 낮게 나왔는데 이는 펄핑 시 과도한 증해로 인한 것으로 보이며, 강도 값이 다른 펄프 보다는 작게 나올 것으로 예상된다.

Calculate Kappa number as follows:

$$K = \frac{KMnO_4}{w} \quad L = \frac{w_1 - w_0}{w_0}$$

Table 1. Kappa No. & Klason lignin value of pulps

시료명	$KMnO_4$ (ml)	펄프무게(g)	Kappa 값	Klason 기대치	Klason
A	25	1.0743	23.27	3.72	2.86
B	25	0.9987	25.03	4.01	3.02
C	25	0.8173	30.59	4.89	3.56
D	25	0.6059	41.26	6.60	4.73

K= Kappa No.

W= 12.5mL의 $Na_2 S_2 O_3$ 에 적정되는 펄프무게(g)

W_0 = 가수분해 전의 무게(g)

W_1 = 가수분해 후의 무게(g)

3.2 H-NMR analysis

목재와 펄프에서 정확한 탄수화물의 정량화는 펄프의 수율과 다른 물질적인 성질을 계산하기 위한 중요한 요소이다. 산 가수분해는 탄수화물분석을 위한 동일한 준비과정이다. 탄수화물은 72% $H_2 SO_4$ 으로 가수분해 하여 oligomer가 되며, 더 나아가 회석과 끓임을 통해 oligomer들은 monomer로 가수분해 된다. GC(Gas Chromatography)분석에서 이들의 단량체잔사들은 주입 전에 alditol-acetate로 중화되고 유도체가 된다. HPLC(High Pressure Liquid Chromatography)에서, 산 가수분해는 분석 전에 중화시켜야 하고, columns들은 전에 사용하였던 물질이 남아있지 않도록 알칼리를 통해 세척되어야 한다(Kiemle et al. 2004).

HPLC나 HP-AEC(High Performance Anion Exchange Chromatography)는 장시간의 분석시간을 필요로 한다.

H-NMR의 방법은 Buchert et al. (1995)와 Teleman et al. (1996)에 의해 소개되었다.

펄프표면의 xylan은 xylanase처리에 의해 벗겨지며 그리고 수용성의 탄수화물은 H-NMR에 의해 분석된다(Buchert et al. 1995). Arabinose, hexenuronic acid, 그리고 4-O-methyl glucuronic acid들이 확인되고 정량화된다. 또한 산 분해 생성물과 hexenuronic-substituted xylooligosaccharides도 H-NMR에 의해 분석된다(Teleman et al. 1996). 이 분석에서, hexenuronic은 glucuronoxyylan의 알칼리 분해생성물로부터 확인된다. 산 분해 생성물, xylan으로부터 나온 furfural, 2-furoic acid 그리고 5-formyl-2-furoic acid(from hexenuronic)들도 확인된다. 크라프트펄프의 탄수화물 구성은 산 가수분해를 통한 H-NMR에 의해 정량화 할 수 있다(Cópur et al.2003). 샘플은 72% H₂ SO₄ 으로 가수분해를 하고 그리고 회석한 뒤 Auto-Clave한다. H⁺의 피크 곡선을 적분하여 탄수화물 구성을 계산할 수 있다. 각 펄프의 H⁺의 peak curves와 적분 값을 각각 Fig. 4, Table 2에 나타냈다.

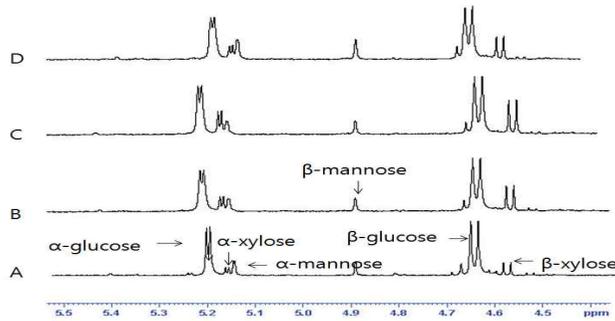


Fig.4. H⁺ peaks of pulps.

Table 2 . Integration of peak curves.

ID	a-glu	a-xyl	a-man	b-man	b-glu	b-xyl	b-glu	xyl	man	total	xylan	glucoman	cell	total
A	1	0.05	0.09	0.05	1.58	0.05	2.58	0.14	0.14	2.87	5.0	6.7	88.3	100
B	1	0.06	0.06	0.03	1.46	0.11	2.45	0.26	0.09	2.81	9.3	4.2	86.5	100
C	1	0.12	0.06	0.02	1.45	0.21	2.44	0.49	0.08	3.02	16.4	3.4	80.2	100
D	1	0.07	0.10	0.07	1.41	0.11	2.41	0.28	0.17	2.86	9.7	8.0	82.3	100

xylan의 함량이 제일 많은 펄프는 C로 나타났다. 다른 펄프와는 다르게 C펄프는 glucomannan과 xylan의 비율이 약 1:5 정도로 hemicellulose의 함량이 높게 나왔다. 대체로 glucomannan과 xylan의 함량 비는 일반적으로 침엽수는 1:1, 그리고 활엽수는 약 1:5 정도 나타난다. Glucomannan의 경우 펄핑 시 셀룰로오스보다 먼저 분해가 되며, xylan은 안정화된 상태이므로 통상 xylan의 함량이 glucomannan함량보다 높은 비율을 차지한다. 하지만 A펄프의 경우에 역전되는 현상을 보이는데, 그 이유는 다른 펄프보다 침엽수재의 O-acetyl-galactoglucomannan의 함량이 많을 것으로 보인다. 그리고

hemicellulose의 함량이 많은 펄프는 고해가 쉽고, 투입된 기계적 에너지의 효과가 잘 나타난다. Hemicellulose는 물에 대한 친화성이 크기 때문에 섬유의 팽윤과 피브릴화를 증진시킨다. 위의 사실을 미루어 볼 때 C펄프는 2가지의 가설이 생기는데 첫째, hemicellulose의 함량이 높은 활엽수펄프일 가능성과 둘째, 높은 hemicellulose의 함량으로 인한 초지 시 높은 강도적 성질을 나타내리라 예상할 수 있다.

3.3 섬유 특성

종이의 특성은 주로 종이를 구성하는 여러 가지 섬유의 구조적 특성에 의하여 결정된다. 가장 중요한 두 가지 구조적 특징은 섬유장과 세포벽 두께이다. 섬유간의 결합을 위해 최소한도의 섬유 길이가 필요하다. 그리고 일반적으로 세포벽이 얇은 침엽수 가도관은 초지하는 동안 쉽게 찌부러져 리본 형태로 된다. 두꺼운 세포벽을 가지고 있는 가도관은 찌부러짐에 대한 저항이 커서 전자와 같은 정도로 섬유 간 결합에 기여하지 못한다. 세포벽 두께에 대한 섬유길이의 비는 가끔 상대 섬유 유연성의 지수로서 사용된다. 그러나 섬유의 거동에 대한 만족스러운 지표는 섬유의 조도에 의하여 설명할 수 있다. 섬유의 조도는 단위 길이 당 세포벽질의 중량으로 coarser fiber는 유연성이 떨어지고, 종이는 bulky해지지만 강도 값이 떨어지게 된다. 섬유장만 보았을 때는 A펄프로 초지 시 강도적인 측면이 우수하고, 섬유의 유연성 측면에서는 C펄프가 예상된다. 하지만 C펄프의 섬유장의 분포를 보면 다른 펄프와는 달리 1000 μ m 부근의 Peak값이 확연한 것을 미루어 보아 펄핑 시 활엽수재의 혼합이 예상된다.

Table 3. Properties of fibers

	length (μ m)	Width (μ m)	Coarseness (mg/m)	KinkAngle ($^{\circ}$)	Curl (%)
A초기	2047	22.8	0.3739	132.84	10.60
A600	1624	25.1	0.2263	131.9	6.68
B초기	1882	23.6	0.4329	132.31	10.41
B600	1527	26.1	0.2972	133.32	6.54
C초기	1680	21.1	0.2148	133.01	7.76
C600	1406	21.4	0.2031	132.07	5.89
D초기	1880	22.9	0.3680	134.37	9.40
D600	1560	24.2	0.2458	132.78	5.98

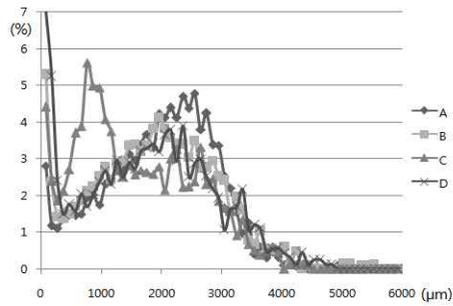


Fig.5. distribution of fibers.

3.4 현미경 관찰

각 펄프의 섬유 행태를 다음에 나타냈다. 여기서 주목할 점은 C펄프의 섬유이다. 앞서 화학분석(H-NMR)과 섬유특성에서 예견된 펄핑 시 활엽수재의 혼합가능성을 확인할 수 있었다. 다른 펄프는 침엽수재에서 발견되는 가도관이 주성분이지만, C펄프는 침엽수의 가도관과 활엽수재의 도관 및 기타성분을 볼 수 있다. 이 결과로 C펄프는 펄핑 시 활엽수재의 혼합으로 인해 xylan의 함량과 섬유장의 분포가 다른 펄프와 다른 양상을 보인다는 것을 알 수 있다.

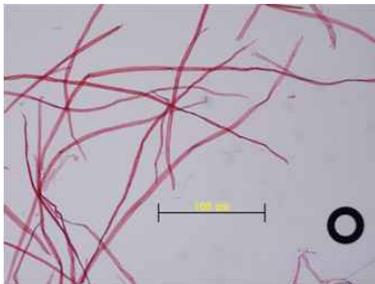


Fig.6. A pulp.



Fig.7. B pulp.

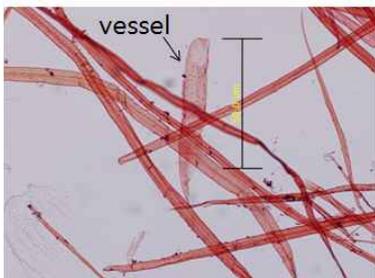


Fig.8. C pulp.

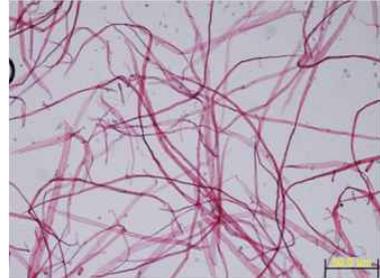


Fig.9. D pulp.

3.5 강도적 특성

각 펄프를 사용한 수초지의 물리적 강도 특성을 그림에 나타냈다. A펄프수초지가 가장 좋은 인장강도를 보였으며, 신장률은 B펄프수초지, 투기도는 D펄프수초지, 파괴인성은 B펄프수초지로 나타났다. Xylan의 함량은 C펄프가 다른 펄프에 비해 많은 함량비율을 보여 강도적 성질이 우수할 것으로 보였으나, 펄핑 시 활엽수재의 혼합으로 인한 xylan의 증가로 보이며, 그에 따라 강도적인 측면에서의 선전을 보이지 않았다. C펄프와 D펄프의 신장률이 낮은 이유는 각각 활엽수의 성분과 리그닌의 함량으로 설명할 수 있다. C펄프는 앞서 화학분석에서 본 것과 같이 펄핑 시 활엽수재의 첨가로 인해 섬유장의 감소로 인해 신장률의 값이 떨어졌으며, D펄프의 경우는 다른 펄프보다 리그닌의 함량이 많아 섬유 간 결합의 방해로 신장률이 감소했다. 투기도는 섬유의 꼬임성 정도와 리그닌의 함량으로 변화하게 된다. 섬유의 꼬임성이 많을수록 공극이 많이 생기되며, 그리고 리그닌의 존재는 섬유간의 결합을 방해 하므로 상대적으로 공극이 많이 발생한다. 각 펄프의 섬유특성에서 킬(%)의 함량은 거의 비슷하므로 많은 영향을 주지 못하지만 리그닌의 함량을 보면 다소 리그닌을 많이 함유한 D펄프가 투기도 측면에서는 가장 좋은 성질을 나타낸다. B펄프의 낮은 투기성의 이유는 고해를 하면서 다른 펄프보다 장시간의 시간이 필요했으며 그에 따라 미세분의 함량이 증가하여 투기성이 낮은 것으로 판단된다. 신장률이 좋은 A, B펄프가 파괴인성이 높았고, 신장률이 떨어진 C, D펄프는 다소 낮은 값의 파괴인성이 측정되었다.

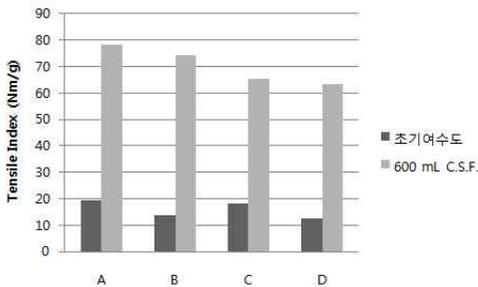


Fig.10. Tensile Index.

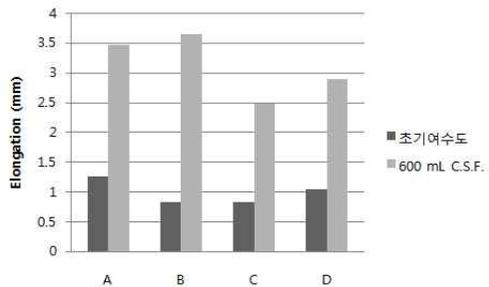


Fig.11. Elongation.

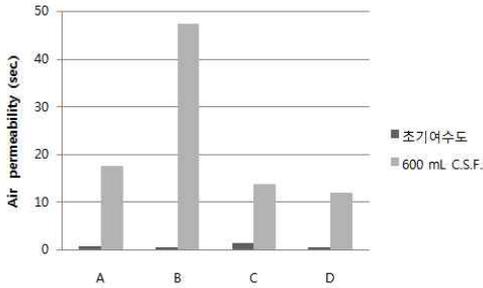


Fig.12. Air permeability.

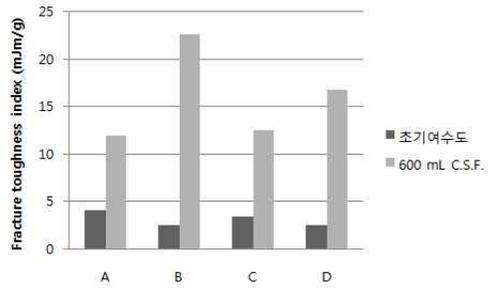


Fig.13. Fracture toughness index.

4. 결론

국내에 유통되는 UKP의 리그닌 함량, hemicellulose의 함량, 섬유의 특성, 강도적 성질에 대해 실험하였다. 리그닌의 함량은 D펄프가 제일 많았으며, 그에 따라 좋은 투기성을 보이지만 인장강도와 신장률, 그리고 파괴인성에서는 리그닌의 영향으로 인한 섬유 간 결합의 방해로 fiber bonding strength의 감소를 가져다 주었으며 다른 펄프보다 강도적 성질이 떨어졌다. H-NMR 분석결과 hemicellulose의 함량은 C펄프가 제일 높아 강도적 성질이 우수할 것으로 보였으나, 섬유장 및 현미경 분석을 통해 C펄프는 펄핑 시 침엽수외의 활엽수재의 혼합으로 인해 기인한 것이라 다른 펄프보다 높은 hemicellulose의 함량을 보인 것이며, hemicellulose의 함량에 따른 강도적 성질의 향상여부판단은 다소 난해한 경향으로 보인다. 하지만 H-NMR도 펄프의 특성을 알아보는 좋은 방법이 될 수도 있다고 생각되며, 각 펄프의 리그닌 함량, 섬유의 특성, 현미경적 분석, H-NMR를 통해 펄프를 선정하는데 도움이 될 것이다.

5. 참고문헌

1. Buchert J, Teleman A, Harjunpaa V, Tenkanen, Viikari L, Vuorinen T, Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp, Tappi 78(11):125-130, 1995.
2. Cöprü Y, Kiemle D, Stipanovic, Koskinen J, Makkonen M, H-NMR spectroscopic determine of carbohydrates and yield in pine and maple pulps, Pap puu-Pap Tim 3:158-162, 2003.
3. Gary A. Smook, Handbook for pulp & paper technologists 3rd edition, 2002.

4. 이진호, 박종문, 섬유 특성에 따른 종이의 물리적, 파괴 역학적 특성변화, J. of K TAPPI Vol. 35 No. 3 (101) 2003.
5. 이진호, 박종문, 고해와 압착에 의한 파괴 인성과 파괴 신장률의 변화(섬유 활성화와 미세분 활성화), J. of K TAPPI Vol. 36 No. 4(107) 2004.