

오존處理 高收率펄프의 叩解 特性(I)^{*1}

- 오존處理 펄프 叩解後의 纖維長 分布 -

윤 승 락^{*2} · 小島康夫^{*3}

The Beating Properties of High Yield Pulp Treated Ozone(I)^{*1}

- Fiber Length Distribution of Ozonation Pulp for Beating -

Seung-Lak Yoon^{*2} · Yasuo Kojima^{*3}

ABSTRACT

This research has been examined to measure the degree of the fiber damage of ozonation high yield pulp in the beating process.

Ozone treated the TMP(Thermomechanical Pulp) and CTMP(Chemithermomechanical Pulp) of spruce and the CTMP of birch has been beaten to be reached 200 ml (freeness) of its content. It had been studied the forming of fiber distribution by treatment for long fiber, short fiber, fine with the above method.

As ozone treatment time gets longer, the pulp has showed the tendency of increasing the fiber content of 28, 48mesh. Ozone treated fiber has been increased long fiber content by being added softness.

By given longer ozone treatment time, the TMP and CTMP of spruce has showed the decreasing of fiber content. On the contrary, CTMP of birch has showed the increasing its fiber content. It had proved that the results of difference are rather closer to the species of tree than closer to the kinds of pulp.

The fiber content of over 200mesh which has created in beating process demonstrates the decreasing of its fiber content by getting longer ozone treatment time. The softness of fiber can be extracted by the lignin of fiber surface that had been formed by ozone treatment. Thus we assume that the fiber in the process of beating obtains less phsical damage.

Keywords : TMP, CTMP, hight yield pulp, ozone treatment, fiber length distribution

*1 접수 1997년 4월 18일 Received on April 18, 1997

*2 진주산업대학교 Chinju National University, Chinju 660-758, Korea

*3 북해도대학 Hokkaido University, Sapporo 060, Japan

1. 서론

高收率 펄프는 收率 60%이상의 GP(Ground wood Pulp), RMP(Refiner Mechanical Pulp), TMP (Thermomechanical pulp), CTMP(Chemithermomechanical Pulp), SCP(Semichemical Pulp) 등을 말하고 있다. 1950년 이전은 GP가 펄프생산의 주체를 이루고 있었으나 RMP(1950년대), TMP(1968년), 최근 CTMP가 개발되면서 高收率 펄프의 생산량이 증가되고 있다.

특히, TMP는 칩을 원료로하고, 종이의 강도가 높기 때문에 新聞用紙의 輕量化에 對應할 수 있는 펄프로서 생산량은 급속히 증가(Goldstein, 1989)되고 있다. 한편, CTMP는 TMP의 강도적 성질을 개선하기 위하여 化學的 前處理를 행한 후, 軟화된 칩을 해섬하기 때문에 短纖維의 발생이 적고, 柔軟한 長纖維가 많다. 이런 이유로 纖維間 結合력이 향상되어 강도적 성질이 우수한 펄프를 얻을 수 있다.

前報(尹·小島, 1993)에서는 오존에 의해 칩엽수 TMP, CTMP와 활엽수 CTMP의 탈리그닌 형태를 紫外線 현미경으로 관찰하여 5개의 타입으로 분류하였다. 세포벽 외층에 두터운 리그닌층을 갖고 있는 섬유를 A타입, 세포벽 외층에 얇은 리그닌층과 셀코너를 갖고 있는 섬유를 B타입, 1次壁까지 리그닌이 除去된 섬유를 C타입, 2次壁 中層까지 리그닌이 除去된 섬유를 D타입, 細胞壁 外層과 루멘에 리그닌이 除去된 섬유를 E타입으로 분류하였다.

칩엽수 TMP는 대부분 A타입에 속하며, 針·闊葉樹 CTMP는 B타입에 속한다. A타입의 경우에는 물리적 처리에 의한 펄프화 공정인데 비하여, B타입은 화학적 전처리후의 물리적 처리에 의한 공정으로서 섬유표면의 리그닌 분포가 다르다. A, B타입의 섬유에 오존을 처리하면 C, D, E타입의 섬유로 변한다. A~E타입의 섬유형태와 강도적 성질과의 관계는 섬유표면의 리그닌이 溶出되면 강도적 성질이 크게 향상된다.

펄프 제조과정에서 TMP는 1次 解纖時 섬유의 複合細胞間層, 또는 2次壁이 분리되기 때문에 TMP의 섬유표면은 두꺼운 리그닌층이 존재하는 複合細胞間層과 셀코너로 형성(尹等, 1989)되어 있다. CTMP의 경우는 대부분 섬유의 세포간층이 분리되기 때문에 섬유표면은 얇은 複合細胞間層과 셀코너로 형성(尹等, 1989)되어 있다.

TMP와 CTMP의 섬유표면에 부착되어 있는 리그닌

층의 구조가 다른 관계로 오존처리에 의한 섬유표면으로부터의 탈리그닌 과정 및 상태가 다르다. TMP는 섬유표면에 존재하는 복합세포간층과 세포코너의 리그닌은 오존에 의해 쉽게 용출되지 않는데 비하여, CTMP는 섬유표면으로부터의 탈리그닌이 쉽게 일어난다.

TMP섬유는 1次 解纖時 破壞된 纖維壁 部位의 리그닌이 오존처리에 의해 먼저 溶出되나, 細胞間層과 셀코너의 리그닌은 쉽게 용출되지 않는다. 그러므로, TMP 섬유는 표면으로부터 균일하게 리그닌이 용출되지 않는다. 그러나, CTMP 섬유표면의 리그닌은 균일하게 용출된 상태이다.

본 연구는 오존처리 高收率 펄프의 2次 解纖時 섬유의 叩解特性을 검토하기 위하여 叩解後 발생하는 長纖維, 短纖維, 微細纖維의 纖維分布에 대하여 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 供試樹種

본 실험에 사용된 수종은 수령 약 150년생인 가문비나무(*Picea glehnii* Masters)와 수령 135년생인 자작나무(*Betula maximowicziana* Regel)이다. 두 樹種은 실험용 칩제조기로 20×20×2mm의 칩을 만들어 공시재료로 사용하였다.

2.2 TMP 및 CTMP 제조

TMP는 Table 1의 1차 해섬조건에 의해 제조되었으며, CTMP는 全乾칩 400g을 Table 2의 증해조건에 의해 전처리후 TMP와 동일한 조건(Table 1)으로 해섬하였다. 제조된 펄프의 收率은 가문비나무의 TMP가 96.0%, CTMP는 87.3%이고 자작나무 CTMP는 89.0%였다.

Table 1의 2次 解纖이 끝난 가문비나무의 TMP와 CTMP는 12cut, 자작나무의 CTMP는 8cut의 후렛트 스크린에서 精選하였다.

Table 1. Refining conditions.

First refining	Asplund defibrator(D type) Temperature : 135°C Preheating time : 4 min Refining time : 3 min
Second refining	PFI mill Clearance : 0.5 mm Pulp concentration : 20% Freeness : 200ml

Table 2. Cooking conditions.

Chemical	3%-NaHSO ₃
Liquor to wood ratio	6 : 1
Temperature	145℃
Time to max. temp.	60min
Cooking time	Spruce - 20min Birch - 15min

2.3 오존處理

오존처리는 습수率 50~55%의 펄프 30g을 日本오존(株)의 O-3-2의 오존발생기를 사용하여 5, 15, 30, 45분간 처리하였다. 발생기의 전압은 100V, 산소유량 100 l/hr으로서, 이때의 오존 발생량은 3.8g/hr이었다. 오존처리후 1%-NaOH 용액으로 1시간동안 리그닌을 抽出하였다.

2.4 纖維長 分布

纖維長 분포 측정은 절건시료 5g의 펄프를 28~48~100~200mesh별로 분류되어 있는 Bauer McNett형 섬유분류 시험기를 이용하여 水量 1 l/분에서 20분간 분리하였다. 200mesh를 통과한 섬유를 微細纖維 시료로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 오존처리에 의한 가문비나무 TMP의 섬유분포 변화

Table 3은 가문비나무 TMP를 5, 15, 30, 45분간 오존처리하여 濾水度가 200ml가 되도록 明解하여 Bauer McNett형 섬유분류 시험기를 이용하여 각 mesh별로 섬유를 분리한 것이다.

가문비나무 오존 未處理 및 處理 TMP는 48, 200mesh 이하의 섬유분포가 높다. 그러나, 오존처리 시간이 길어

지면(45分 處理) 28mesh의 섬유분포가 높은 경향을 나타내고 있다.

28, 48mesh의 섬유장 분포는 오존처리 시간이 길어지면 증가되는 경향을 보이고 있다. 이에 비하여 100, 200, 200mesh 이하의 섬유장 분포는 오존처리 시간에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 한편, 오존 미처리 섬유의 28mesh와 200mesh 이하의 섬유분포는 22.8%와 32.4%로 200mesh 이하의 섬유분포가 약 10% 높지만, 오존처리 시간이 증가되면서 28mesh의 섬유분포가 증가되었다. 이것은 섬유표면 및 纖維內의 리그닌이 溶出되므로써 섬유의 柔軟度가 증가되어 고해시 纖維表面의 損傷보다 휘브릴화가 容易하게 일어나기 때문으로 추정된다.

3.2 오존처리에 의한 가문비나무 CTMP의 섬유분포 변화

Table 4는 오존 미처리 및 처리 펄프를 濾水度가 200 ml가 되도록 고해하여 Bauer McNett형 섬유분류 시험기를 이용하여 각 mesh별로 섬유를 분리한 것이다.

Table 3의 가문비나무 오존 未處理 및 處理 TMP는 48mesh의 섬유분포가 높지만, CTMP의 경우는 28mesh의 섬유분포가 높은 경향을 나타내고 있다.

가문비나무 TMP와 같이 28, 48mesh의 纖維長 분포는 오존처리 시간이 길어지면 증가되는 경향을 보이는 반면, 100, 200, 200mesh 이하의 纖維長 분포는 오존처리 시간에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 한편, 오존 未處理 섬유의 28mesh와 200mesh 이하의 섬유분포는 50.9%와 18.8%로 28mesh의 섬유분포가 약 32% 높지만, 오존처리 시간이 증가되면서 28, 200mesh 이하의 섬유분포의 次는 증가되어, 오존처리 45분의 경우는 200mesh 이하의 섬유분포량에 비하여 28mesh의 섬유 분포량은 약 60%가 높다.

이것은 가문비나무 TMP에서 설명한 것처럼 오존처리에 의해 섬유표면 및 纖維內의 리그닌 溶出이 크게 영향

Table 3. The fiber length distribution of ozonation Spruce TMP for beating.

Ozone treatment time (min)	Fiber size(%)				
	28 mesh	48 mesh	100 mesh	200 mesh	>200 mesh
0	22.8	27.2	9.0	8.6	32.4
5	28.7	31.7	5.5	8.5	25.6
15	33.0	35.6	4.8	4.3	22.3
30	35.4	38.9	3.0	4.0	18.7
45	40.5	36.0	3.2	3.4	16.9

Table 4. The fiber length distribution of ozonation Spruce CTMP for beating.

Ozone treatment time (min)	Fiber size(%)				
	28 mesh	48 mesh	100 mesh	200 mesh	>200 mesh
0	50.9	11.9	9.3	9.1	18.8
5	55.7	14.1	7.0	9.8	13.4
15	55.1	17.9	6.7	9.5	10.8
30	58.3	17.4	6.3	7.5	10.5
45	65.7	15.7	6.5	4.9	7.2

Table 5. The fiber length distribution of ozonation Birch CTMP for beating.

Ozone treatment time (min)	Fiber size(%)				
	28 mesh	48 mesh	100 mesh	200 mesh	>200 mesh
0	11.8	30.6	9.6	19.6	28.4
5	20.7	40.2	10.4	5.0	23.7
15	27.1	41.4	13.5	5.2	12.8
30	27.5	46.0	14.8	6.0	5.7

한다. 특히, CTMP의 경우는 화학적 전처리 공정에 의해 纖維內 리그닌이 일부 용출된 B타입의 섬유로서, 섬유의 팽윤과 유연성 향상으로 1차 해섬시 섬유의 손상이 작기 때문에 TMP보다 28mesh의 분포량이 높다.

3.3 오존처리에 의한 자작나무 CTMP의 섬유분포 변화

Table 5는 자작나무 CTMP를 5, 15, 30분간 오존처리하여 濾水度가 200ml가 되도록 叩解한 後 각 mesh별 로 섬유를 분리한 것이다.

Table 4의 가문비나무 CTMP는 28mesh의 섬유분포가 높은 경향을 나타내는데 반하여 Table 3의 가문비나무 TMP와 자작나무 CTMP는 48mesh의 섬유분포가 높은 경향을 나타내고 있다. 자작나무 CTMP의 48mesh의 섬유분포가 높은 것은 針葉樹보다 葉樹의 섬유길이가 짧기 때문으로 추정된다.

자작나무 CTMP와 오존처리 CTMP는 28, 48, 100mesh의 纖維長 분포는 오존처리 시간이 길어지면 증가되는 경향을 보이는 반면, 200, 200mesh 이하의 纖維長 분포는 오존처리 시간에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 한편, 오존 미처리 섬유의 48mesh와 200mesh 이하의 섬유분포는 30.6%와 28.4%로 48mesh의 섬유분포가 약 2% 높지만, 오존처리 시간이 증가되면서 48mesh의 섬유분포는 증가되었다. 오존처리 30분의 경우는 200mesh 이하의 섬유 분포량에 비하여 48mesh의 섬유 분포량은 약 40%가 높다.

이것은 가문비나무 TMP, CTMP와 같이 纖維表面 및 纖維內의 리그닌 분포가 크게 영향한다고 사료된다.

3.4 오존처리 펄프 叩解後의 長纖維 분포

오존 미처리 및 처리된 가문비나무, 자작나무의 TMP, CTMP를 濾水度가 200ml가 되도록 일정하게 고해한 후 Bauer McNett로 섬유분리한 Table 3, 4, 5의 28, 48mesh를 長纖維 분포로 하였다. 오존처리 시간별 각 펄프의 長纖維 분포는 Fig. 1과 같다.

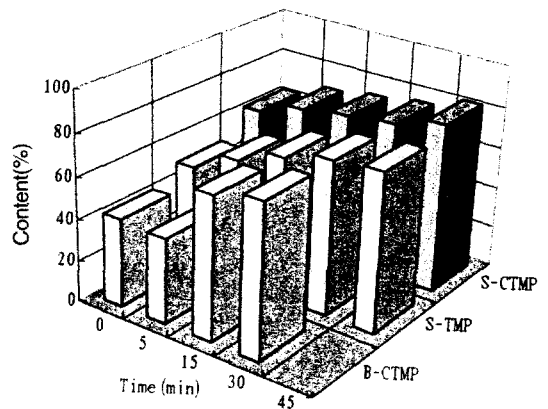


Fig. 1. The long fiber distribution of beating after on high yield pulp treated ozone. Notes: S: spruce, B: Birch.

오존 未處理 및 處理 펄프의 叩解 後 장섬유 분포는 가문비나무 CTMP, TMP, 자작나무 CTMP 順으로 높았다. 이것은 자작나무보다 가문비나무의 纖維長이 길기 때문에 추정된다. 가문비나무 펄프별로 비교하면 TMP 보다 CTMP의 섬유분포가 높다.

각 펄프 모두 오존처리 시간이 길어지면 장섬유의 분포는 증가되는 경향을 나타내고 있다. 이것은 오존처리에 의한 섬유표면의 탈리그닌이 促進되기 때문에 추정된다. 纖維表面에 존재하고 있는 리그닌의 용출은 섬유표면에 친수성 셀룰로오스를 노출시킴으로써 유연성은 크게 향상된다. 이런 상태에서 고해중 섬유에 가하는 物理的 힘을 흡수함으로써 섬유의 파괴보다 피브릴化가 진행된다고 사료된다. 고해과정에서 소비되는 에너지는 대부분 섬유의 표면 구조변화, 세포벽 구조변화에 크게 영향(小島 等, 1988)하므로 섬유의 유연성은 고해특성을 좌우한다.

오존처리 화학펄프는 오존처리 시간이 길어지면 인열強度는 감소(Proctor, 1974; Sanusi, 1984)한다. 그러나, 오존처리 高收率 펄프는 오존처리 시간에 비례적으로 증가(尹, 1990)된다. 이것은 인열強度가 長纖維 분포와 밀접한 관계가 있기 때문이다.

3.5 오존처리 펄프 叩解 後의 短纖維 분포

오존처리 시간별 고해 펄프의 短纖維(48~200mesh) 분포는 Fig. 2와 같다. 여기에서의 短纖維는 대부분 펄프를 고해할 때 섬유가 切斷된 섬유가 대부분이다.

오존 미처리 및 처리 펄프의 叩解 後 短纖維 분포는 가

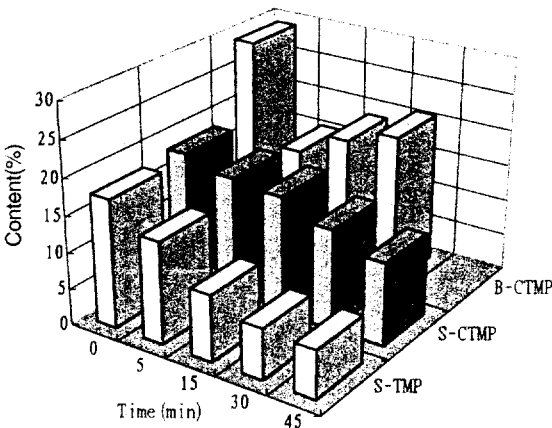


Fig. 2. The short fiber distribution of beating after on high yield pulp treated ozone. Notes: S: Spruce, B: Birch.

문비나무 TMP, CTMP, 자작나무 CTMP 順으로 높았다.

가문비나무에서 TMP와 CTMP를 비교하면 TMP보다 CTMP의 단섬유 분포가 높았다. 가문비나무 TMP, CTMP는 오존처리 시간이 길어지면 短纖維 분포가 감소되는데 비하여 자작나무 CTMP는 오존 5분처리 펄프가 미처리 펄프보다 약 2배 감소되다가 처리시간이 길어지면 조금씩 증가되는 경향을 보이고 있다.

가문비나무 TMP, CTMP의 경우 오존처리 시간이 증가되면 섬유장 분포가 감소되는 이유는 오존처리에 의해 섬유표면의 리그닌이 용출되면서 섬유의 柔軟性이 附與되는 관계로 섬유의 절단이 적어 진다고 추정된다.

오존처리에 의한 자작나무 CTMP의 단섬유의 분포는 가문비나무 TMP, CTMP와 다른 경향을 나타내고 있다. 이런 결과는 針·闊葉樹 樹種別 섬유길이의 차이로 추정된다.

3.6 오존처리 펄프 叩解 後의 微細纖維 분포

오존처리 시간별 펄프의 200mesh 이하의 섬유를 微細纖維로 하였다. 그 결과는 Fig. 3과 같다. 여기에서의 微細纖維는 펄프의 고해과정에서 섬유의 표면 혹은 섬유가 부스러지면서 생기는 破片과 피브릴化 과정에서 微細纖維의 非結晶領域에서 절단되어 생긴 것을 말한다.

오존 未處理 및 處理 펄프의 叩解 後 微細纖維 분포는 가문비나무 CTMP, 자작나무 CTMP, 가문비나무 TMP 順으로 높았다. CTMP보다 TMP의 微細纖維 분포가 높은 경향을 나타내고 있다. 그리고, 각 펄프 모두 고해처리에 의해 발생하는 미세섬유의 분포는 오존처리 시간이

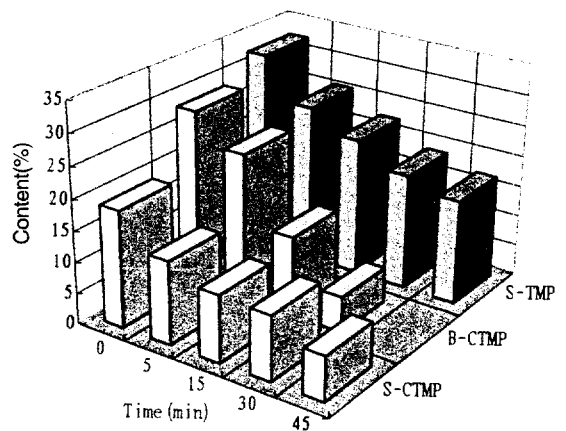


Fig. 3. The fine distribution of beating after on high yield pulp treated ozone. Notes: S: Spruce, B: Birch.

길어질수록 작아지는 경향을 나타내고 있다.

이러한 현상은 CTMP 섬유가 TMP 섬유보다柔軟性이 좋고, 오존처리 시간이 길어질수록 섬유표면의 리그닌이 용출됨으로써 섬유의柔軟性和壓縮性이 향상되어 卍解時纖維表面 혹은纖維全體에 받는損傷이 적어지기 때문에 추정된다.

한편, 오존처리 펄프에서 발생하는 미세섬유는 시트形成時纖維間結合력을 증가시키는 역할을 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

오존처리 高收率 펄프의 2次解織時纖維의損傷정도를 검토하기 위하여 가문비나무 TMP, CTMP, 자작나무 CTMP를 200ml가 되도록 고해한 후 발생하는長纖維, 短纖維, 微細纖維의 섬유분포를 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 각 펄프는 오존처리 시간이 길어질수록 고해시 발생되는 28, 48mesh의 섬유 분포량은 증가되는 경향을 나타내고 있다. 즉, 섬유의柔軟性이附與되어 섬유의 손상이 감소되는 관계로長纖維의 분포량이 증가되었다.
2. 가문비나무 TMP, CTMP는 오존처리시간이 길어질수록 고해시 발생되는 100, 200mesh의短纖維 분포량은 감소되고, 자작나무의 CTMP는 증가되는 경향을 나타내고 있다. 이것은 펄프종류보다 針·闊葉樹 樹種別에서의 差異가 영향한다고 사료된다.
3. 각 펄프는 오존처리 시간이 길어질수록 고해시 발

생되는 200mesh 이하의 微細纖維 분포량은 감소되는 경향을 나타내고 있다. 즉, 오존처리에 의해 섬유표면의 리그닌 용출로 섬유의柔軟性이 향상되므로서 고해과정에서의 섬유는物理的인損傷을 적게 받기 때문에 추정된다.

참 고 문 헌

1. Goldstein, G. 1989. High yield pulping-recent trends. Internation Symposium on Wood and Pulping. *Chemistry* : 81~85
2. Proctor, A. R. 1974. Ozone gas treatment of high kappa kraft pulp. *Pulp & Paper Magazine of Canada* 75(6) : 210~214
3. Sanusi Djamel, 小島康夫, 香山 彊. 1984. 赤ラワン材化學パルプのオゾンと過酸化水素による漂白. *紙バ技協誌* 38(11) : 60~67
4. 小島康夫, 尹承洛, 香山 彊, 堀野政司, 竹田昌史. 1988. Sulfite系前處理CTMPの物理的特性. *紙バ技協誌* 42(3) : 49~60
5. 尹承洛, 小島康夫, 香山 彊. 1989. 高收率パルプの紫外線顯微鏡觀察. 北海道大學 農學部 練習林研究報告 46(2) : 405~424
6. 尹承洛. 1990. 廣葉樹CTMPの改質に関する研究. 北海道大學 農學部 練習林研究報告 47(2) : 479~534
7. 尹承洛, 小島康夫. 1993. 高收率펄프纖維의 리그닌 分布와 物理的 性質과의 關係. *韓國 펄프·종이工學會誌* 25(1) : 34~41