

활엽수 크라프트펄프 및 박테리아 셀룰로오스로부터 제조한 종이의 물성*1

조남석², 김영신², 박종문², 민두식², 안드레 레오노비치³

Mechanical Properties of Papers Prepared from Hardwood KP and Bacterial Cellulose*1

Nam-Seok Cho², Young-Sin Kim², Jong-Moon Park,
Du-Sik Min² and Andrzej Leonowicz³

Summary

Most cellulose resources come from the higher plants, but bacteria also synthesize same cellulose as in plants. Many scientists have been widely studied on the bacterial cellulose, the process development, manufacturing, even marketing of cellulose fibers. The bacterial celluloses are very different in its physical and morphological structures. These fibers have many unique properties that are potentially and commercially beneficial. The fine fibers can produce a smooth paper with enhanced its strength property. But there have been few reports on the mechanical properties of the processing of bacterial cellulose into structural materials.

This study were performed to elucidate the mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose. Also reinforcing effect of bacterial cellulose on the conventional pulp paper as well as surface structures by scanning electron microscopy were discussed.

Paper made from bacterial cellulose is 10 times much stronger than ordinary chemical pulp sheet, and the mixing of bacterial cellulose has a remarkable reinforcing effect on the papers.

*1 접수

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구과제(93-0500-05-01-3, 박테리아셀룰로오스의 복합시트제조 및 기능성 사이즈 연구 (제2보)) 연구비 지원에 의해 수행됨.

*2 충북대학교 농과대학, College of Agriculture, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

*3 폴란드 마리아큐리스클로도브스카 대학교, Dept. of Biochemistry, Maria Curie Sklodowska University, Lublin, 20-031, Poland

Mechanical strengthes were increased with the increase of bacterial cellulose content in the sheet. This strength increase corresponds to the increasing water retention value and sheet density with the increase of bacterial cellulose content. Scanning electron micrographs were shown that fine microfibrills of bacterial celluloses covered on the surfaces of hardwood pulp fibers, and enhanced sheet strength by its intimate fiber bonding.

Keywords: bacterial cellulose, mechanical property, reinforcing, specific surface area, water retention value

1. 서 언

고등식물의 세포벽의 주성분인 셀룰로오스는 식물체 중량의 약 반을 점하고 있어 지구상에 가장 많이 존재하는 천연유기물이다. 하등식물인 해조류 (*Valonia sp.*)나 세균(*Acetobacter sp.*)에 의해서도 셀룰로오스가 합성되고 있는 사실^{1,2)} 은 오래전부터 알려졌으나 이것을 공업적으로 이용하려는 시도는 극히 최근의 일이라 하겠다. 영국과 일본의 Yamanaka 등³⁾ 및 Shibazaki 등^{4,5)}에 의한 제품화 연구, 미국등지의 몇개 회사⁶⁾에서 박테리아 셀룰로오스를 생산하여 고부가가치의 신소재를 개발하기 위하여 연구에 힘을 기울이고 있으나, 고급 음향기와 점착제 분야 등 극히 제한된 분야에서 적용되는 정도에 머물고 있다. 다만 생물공학 부문의 선진 기업인 Cetus사에서 최근 세계 유수의 펄프제지 회사의 하나인 Weyerhaeuser사와 공동으로 박테리아 셀룰로오스를 제지산업에 적용하려는 연구를 수행^{6,7)} 중인바 아직은 가능성만 파악된 실정으로 미래 산업의 신소재로 밝은 전망이 기대되고 있다.

제지용 내침 원료로 사용되는 물질은 제조된 종이의 사용목적과 여러가지 복합적인 요소에 의하여 신중히 선택하여야 목적을 달성할 수 있다. 초지공정에 사용되는 주요 내침원료는 종이의 강도를 개선시키기 위한 습강도수지와 내수성과 인쇄적성을 개선하기 위한 내침사이즈제, 그리고 광물질 및 미세섬유의 보류를 향상시키기 위한 보류향상제 등으로 크게 대별되는데, 이들 내침제는 대부분 고분

자 수지류로 이루어져 있으며 수용액 상태에서 섬유 표면의 흡착이 유도된 후 사용목적이 기대되는 물질이다.

특히 최근들어 AKD(Alkyl Ketene Dimer), ASA(Alkyl Succinic Anhydride) 등 반응성 중성 사이즈제와 중성로진 사이징 기술의 개발로 종이의 품질 및 조업성 등을 향상시키는 중성초지 방식의 기술이 현장에 적용되고 있으며, 많은 연구도 이루어지고 있다. 박테리아셀룰로오스는 섬유상의 고분자 물질(중합도 2,500~9,000)로서(Huseman and Werner)^{8,9)} 식물체로 얻어지는 섬유소의 구조와 같은 마이크로피브릴을 형성하면서 얇은 불규칙한 network(Muhlethaler)²⁾로 구성되어 있고, 마치 식물세포벽의 1차벽과 거의 유사한 구조를 지닌 물질로서 종이의 주성분인 섬유소와 그 반응이 충분히 기대되는 물질이다(Gunther)¹⁰⁾. 그러나 아직껏 국내,외적으로 이 박테리아 셀룰로오스를 제지 원료화 시키려는 연구는 매우 부정적으로 평가되고 있다. 그 이유는 이 재료가 갖는 특성중의 하나인 물에 대한 분산성 및 용해성이 불량(Kuga)¹¹⁾ 하다는 사실과 생산단가가 매우 높기 때문이라는 경제적인 것에 기인하는 것으로 판단되어 진다. 이러한 특성으로 박테리아 셀룰로오스를 제지용 원료로 응용하는 기술은 아직 초보적인 단계에 머물고 있는 실정이다. 그 예를 들면, 미세한 섬유구조 및 미세한 공극구조를 이용한 반투막의 제조방법¹²⁾과 목재 펄프와 혼합하여 실험실적 종이 제조 및 종이 특성을 검토한 결과, 종이의 탄성율, 인장강도, 치수안

정성의 향상을 보고한 연구¹³⁾ 및 건조에 의해 비교적 큰 비표면적에 의한 강한 섬유결합의 형성 및 내수성의 향상, 보류향상에 관한 연구¹⁴⁻²⁰⁾가 있다. 그러나 국내에서는 박테리아 셀룰로오스를 이용하여 제지용 원료로 개발 또는 적용하려는 연구가 매우 적은 실정이다.

박테리아 셀룰로오스의 특성을 개질하여 제지용 원료로서의 기능을 부여하면 이 재료가 가지는 특성(높은 팽윤성, 비표면적의 증대, 인장성, 섬유소와 동질의 구조성, 높은 탄성을, 치수안정성)으로 미루어 제지용 첨가제 및 고기능성 종이제조에 있어서 종이가 갖는 기능성을 높이고 고부가가치 제품 제조에 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 박테리아셀룰로오스시트의 물성을 활엽수화학펄프와 혼합초지한 종이의 물성과 비교하였으며, 아울러 백색도 등 광학적 성질 및 전자현미경을 사용한 시트표면의 특성도 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 공시재료

2.1.1 목재 펄프의 준비

혼합수초지의 물성에 미치는 박테리아셀룰로오스의 영향을 알기위하여 시판되고 있는 활엽수제 표백크라프트펄프(HwBKP)를 사용하였으며, 펄프해리기를 사용하여 충분히 해리한 후, 초지용 원료로 사용하였다. 펄프의 섬유장분석은 Kajanni FS-100를 사용하였으며, 그 결과는 표 1 과 같다.

Table 1. Characteristics of HwBKP

Arithmetic length, mm	0.26
L-weighted length, mm	0.45
W-weighted length, mm	0.57
Coarseness, mg/m	0.18

2.1.2 박테리아셀룰로오스의 준비

생산한 박테리아셀룰로오스를 5%의 NaOH 를 사용하여 60분간 가열처리하여 균체 및 불순물을 제거하였으며, 아세트산을 사용하여 중화시키고 충분히 수세하여 공시하였다. 정제된 시료를 고속 해리기를 사용, 30분간 해섬하여 박테리아셀룰로오스 초지용 시료로서 사용하였다.

2.2 수초지

진공펌프가 부착된 수초지기로서 membrane filter unit 를 이용한 간이 수초지기를 제작하고, 아스피레이타로 흡인여과시켜, 특수 강화여과지에 시트를 형성시키는 방법으로 초지하였다. 이 수초지장치에 300ml 의 지료를 넣고, 평량 20-30g/cm² 의 시트가 되도록 초지하였으며, 시트와 여과지의 접촉을 막기위하여 20 mesh 크기의 나이론천을 사용하였으며, 초지후 반대면에 크롬제 플레이트를 부착시켜, 95±2℃ 의 열풍건조기에서 30분간 건조시켜 시트를 제작하였다.

2.3 시트의 물리적·기계적 성질의 측정

제조된 시트는 관계습도 65%, 20±2℃ 에서 24 시간 조습처리한 다음, 인장강도는 Tappi Standard T 404 om-87 에 의거, Tensilon UTM-III 을 사용하여 정적 탄성율(Young's Modulus) 및 인장지수를 측정하였다. 막여과장치를 이용하여 초지하였으므로 시트의 지름이 75mm 밖에 되지 않아 span 길이를 30mm, 인장속도 3mm/min. 로 하였다. 정적탄성율은 (tensile stress)/(tensile strain) 로 나타내며, 계산은 F/(b x t).1/ (F: force, b: width, t: thickness, : strain) 로 하였다.

Scott Internal Bond Strength 는 Internal bond strength tester(Model B, Precision Scientific 사제)를 사용하여 측정하였으며, 내절강도는 Tappi T511 om-88에 의거, MIT 형 내절시험기를 사용하여 하중 4.9N으로 측정하였다. 백색도는 Tappi T452 om-83에 의거 Hunter 식 백색도측정기를 사용하여 측정하였다.

2.4 시트의 전자현미경적 특성

초지한 시트를 RMC Eiko 사의 Ion Coater(Model IB-3)을 사용하여 5mA 에서 6분 간 gold coating 한 다음, 일본 Akaishi사제의 전자현미경 (Model ISI-SS130)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알칼리처리가 박테리아셀룰로오스의 물성에 미치는 영향

일반 초지기를 사용하여서는 여수성이 불량한 박테리아셀룰로오스의 초지가 어려우므로 수초지 제조시 여수성 향상을 위하여 막여과장치(membrane filter unit)를 사용하여 초지하였다. 초지된 시트의 직경은 불과 75mm밖에 되지 않아 그에 상응하도록 시험편을 작성하여 강도실험에 공시하였다.

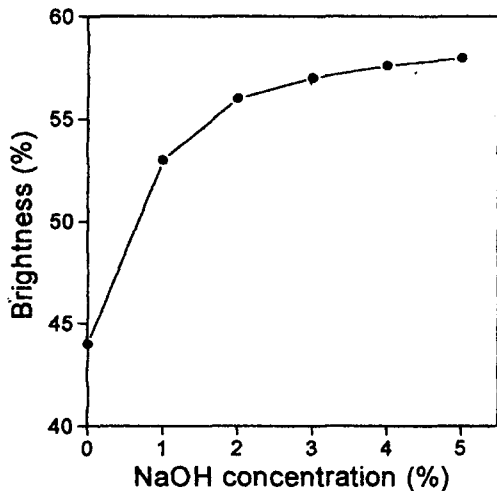


Fig. 1. Brightness of sheets made from bacterial cellulose by alkali treatment.

그림 1 은 알칼리농도를 증가시키면서 세척한 박테리아셀룰로오스를 사용하여 제작된 시트의 백색도를 측정 한 결과를 나타낸것이다. 가성소오다 처

리를 하지 않은 박테리아셀룰로오스의 백색도는 44% 정도였는데 대하여, 알칼리처리 농도가 증가됨에 따라 백색도가 증가하는 것으로 나타났다²³⁾. 예를 들면 1%의 알칼리농도로 처리함으로써 시트의 백색도가 53%로 급격한 증가를 나타냈으며, 알칼리농도 2% 이상에서는 백색도 증가가 둔화되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 알칼리 처리농도가 2% 이하로서 충분히 효율적인 백색도향상이 가능함을 나타내는 것이다. 이와같은 알칼리처리가 시트의 백색도를 높이는 작용은 전보²²⁾에서 고찰한 바와 같이 박테리아셀룰로오스에 포함된 비셀룰로오스성분 (Non-cellulosic components, NCC)의 제거때문인 것으로 생각된다.

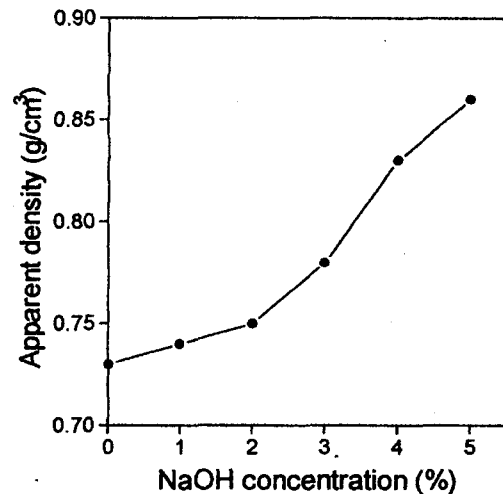


Fig. 2. Changes in sheet density from bacterial cellulose by alkali treatment.

그림 2 는 박테리아 셀룰로오스의 알칼리처리가 시트의 밀도증가에 미치는 영향을 나타낸것으로서 알칼리 무처리시의 밀도는 0.73으로서 목재펄프의 밀도보다는 매우 높은 것으로 나타났다. Gupta 등 (1991)⁸⁾은 박테리아셀룰로오스를 과산화수소와 아염소산나트륨으로 처리하여 인장강도의 현저한 증가결과를 얻었으며, 이는 이러한 약품처리로 박테리아셀룰로오스의 NCC 성분이 제거되었기 때문으

로 알고있다. 무처리시의 밀도는 알칼리처리 1 - 2 %의 농도까지도 큰 시트의 밀도변화가 나타나지 않았으나 3%를 지나면서 급격한 밀도증가를 나타내었다. 이러한 알칼리농도에 따른 시트의 밀도증가는 알칼리처리에 의한 셀룰로오스의 팽윤²³⁾과 NCC의 제거로 박테리아셀룰로오스를 구성하고 있는 미세한 피브릴들이 서로 긴밀하게 접근하여 강한 수소결합을 형성하기 때문으로 생각되며, 알칼리 농도가 높아지게 되면서 NCC의 유출이 계속되어 보다 순수한 셀룰로오스로 되기 때문으로 생각된다.

3. 2 박테리아셀룰로오스 첨가가 시트의 물성에 미치는 영향

박테리아셀룰로오스의 첨가가 시트의 밀도에 미치는 효과를 그림 3에 나타냈다. 시트밀도는 박테리아셀룰로오스의 첨가량이 증가함에 따라 증가되는 것으로 나타났다. 그리고 그 증가경과를 분석해보면 첨가량 50%까지는 직선적으로 밀도증가를 가져왔으며, 50-70%까지는 거의 동일한 밀도를 보이다가 80%의 첨가량부터 계속적으로 증가되

는 것으로 나타났다. 이와같은 시트의 밀도증가는 박테리아셀룰로오스의 피브릴이 펄프섬유와의 상호 밀착하여 강고한 결합을 형성하는 것으로 생각된다.

박테리아셀룰로오스는 비표면적이 매우 크고, 결정성이 높으며, 수소결합능이 매우 우수한 수산기가 마이크로피브릴의 표면에 균일하게 많이 존재한다. 따라서 인접한 펄프섬유와 결합하여 치밀한 종이구조를 형성하는 것으로 판단된다. 초지시 배수성이 매우 나빴으며, 이는 박테리아셀룰로오스의 피브릴이 목재펄프섬유에 비해 극히 미세한 마이크로피브릴로 구성되어 있기 때문에 박테리아셀룰로오스의 첨가량이 증가하면 할수록 여과성 및 배수성이 더욱 불량해지는 것으로 나타났다.

그림 4는 박테리아셀룰로오스의 첨가가 시트의 정적탄성율에 미치는 영향을 나타낸 것으로서, 일반 수초지 시트로 부터 얻은 결과에서와 마찬가지로, 첨가량이 증가됨에 따라 탄성율이 비례적으로 증가하는 경향을 나타냈다. 그리고 박테리아셀룰로오스를 첨가로 밀도는 계속적으로 직선적인 증가를 나타냈다.

예비실험에서 초지한 박테리아셀룰로오스 100%

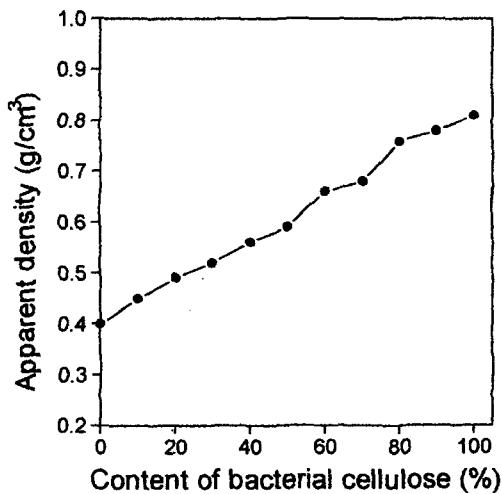


Fig. 3. Density of sheets made from bacterial cellulose and hardwood kraft pulp.

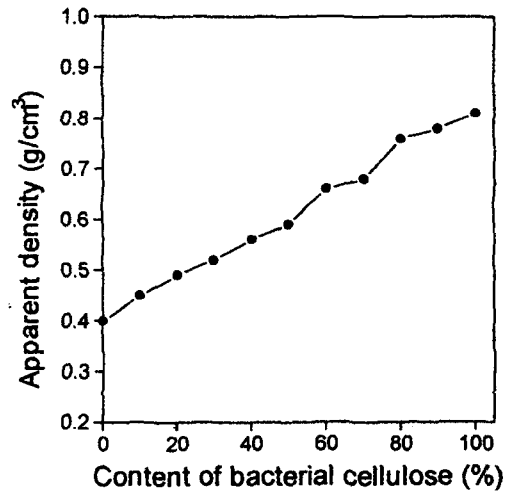


Fig. 4. Young's modulus of sheets made from bacterial cellulose and hardwood kraft pulp.

로 된 시트의 정적 탄성율이 4.85 GPa 였는데 대하여, 막여과법으로 초지한 시트의 강도는 2.9GPa 로서 매우 낮은 강도를 나타냈다. 이러한 결과는 전자의 경우 박테리아셀룰로오스의 해섬을 고속회전 밀을 사용한다에 대하여, 후자의 경우는 보통의 가정용 믹서를 사용하였기 때문으로 생각된다. 따라서 박테리아 셀룰로오스를 이용한 시트제조시 셀룰로오스의 전처리, 초지방법등에 따라 매우 달라지므로 이점을 고려하여 적정초지 조건을 구명하는것이 매우 중요할 것으로 생각된다.

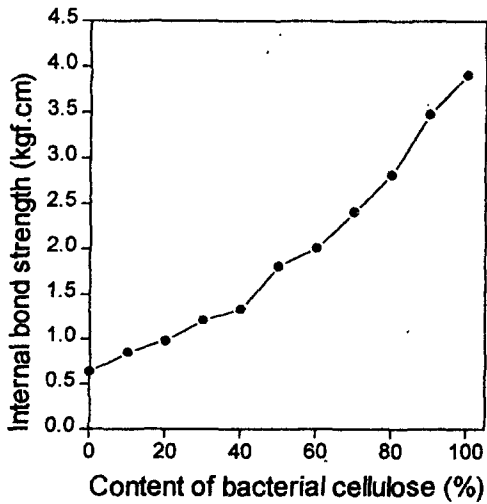


Fig. 5. Internal bond strength of sheets made from bacterial cellulose and hardwood kraft pulp.

그림 5 는 박테리아셀룰로오스의 첨가로 인한 내부결합강도의 변화를 나타낸 것으로서 셀룰로오스의 첨가량이 증가함에 따라 다른 강도적 성질과 마찬가지로 강도가 증가되는 현상을 보여주었다. 내부결합강도(Internal Bond)는 섬유간의 결합정도를 측정하는 것으로서 습지상태에서는 섬유간 결합이 매우 약하지만 건조되면서 수소결합이 형성되어 강한 섬유간 결합을 형성하게 되므로 밀도도 증가되고 아울러 모든 강도가 증가되는 것으로 설명되

어진다. 시트내 섬유의 결합정도는 시트를 형성하는 섬유의 화학적,물리적 성질에 의해 좌우되는데, 예를 들면 지층을 이룬 구조에서 단위면적당 결합 및 접촉하고 있는 섬유의 숫자가 크게 영향한다^{24, 25)}. 박테리아셀룰로오스의 첨가가 내부 결합강도를 증가시키는 이유로서는 박테리아셀룰로오스가 매우 미세한 마이크로피브릴로 구성되어 있어 섬유피브릴의 비표면적이 매우 크기 때문에 상대적으로 단위면적당 결합할 수 있는 섬유의 개수가 많아지게 된다. 또한 마이크로피브릴 표면에 수소결합을 할 수 있는 수산기가 많이 분포하여 내부결합강도를 증가시킨 결과로 판단된다.

그림 6 은 박테리아셀룰로오스와 크라프트펄프로 제조한 시트의 밀도 증가에 따른 정적 탄성계수 및 내부결합강도의 변화를 나타낸것으로서, 내부결합강도와 탄성계수 그리고 밀도등 3개 인자의 상관

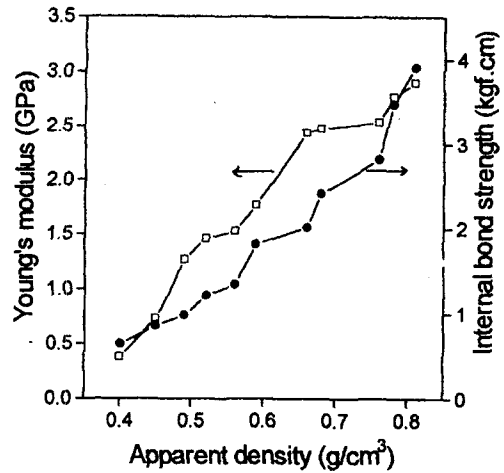


Fig. 6. Strength changes in sheets with increasing of sheet density.

관계를 확실하게 나타내는 결과라 할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 밀도가 증가함에 따라 탄성계수 및 내부결합강도 모두 직선적으로 증가되는 것으로 나타났다. 즉 시트의 밀도가 0.75까지는 완만한 증가현상을 보이고 있지만 0.75 이상의 밀도에

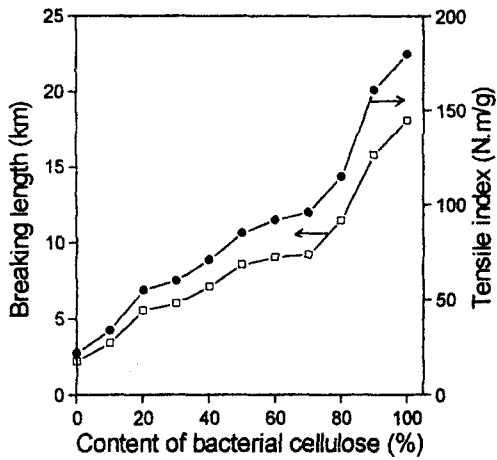


Fig. 7. Breaking length and tensile index of sheets made from bacterial cellulose and hardwood kraft pulp.

서는 급격한 강도의 증가를 결과하였다.

박테리아셀룰로오스의 첨가가 종이의 열단장 및 인장강도에 미치는 영향은 그림 7에서 보는 바와같이 밀도의 증가로부터 쉽게 이해할 수 있다. 지금까지의 영계수, 내부결합강도 등에서와 마찬가지로 박테리아셀룰로오스의 첨가량이 증가함에 따라 현저한 강도증가(그림 5 참조)를 결과하였다. 그리고 이러한 강도의 증가는 박테리아셀룰로오스 첨가량 60%까지는 완만하였으나, 70-80% 첨가범위에서 일시적으로 강도의 증가가 둔하게 나타났다가, 90% 이상 첨가함에 따라 다시 급격히 강도가 증가되는 현상을 보였다. 이처럼 열단장 및 인장지수가 박테리아셀룰로오스 70% 부터 급격한 증가를 보이는 것은 그림 3에서 분명하게 나타나는 바와 같이 시트의 밀도가 70 - 80% 첨가수준에서 급격하게 증가하였고, 이러한 밀도에서의 강도가 급격하게 증가되었음을 알 수 있다.

인장강도는 신문용지, 인쇄용지등에서 wet pressing 시 지질을 억제시키기 위한 중요한 인자이다. 이러한 인장강도를 향상시키는 방법으로서 섬유질의 고해, wet pressing증가, 장섬유함량 첨가 등 여러가지의 방법이 Scott(1985)²⁶⁾, Bither 및

Waterhouse(1991)²⁷⁾ Paavilainen(1994)²⁸⁾, Retulainen 및 Nurminen(1993)²⁹⁾ 등에 의해 연구되었는바, 인장강도에 가장 큰 영향을 주는 섬유간 결합을 높여주는 방법이 고해 및 wet pressing의 증가이다. 박테리아셀룰로오스가 섬유간 결합을 증가시키는 역할은 박테리아셀룰로오스 첨가시 미세한 셀룰로오스의 마이크로 피브릴이 섬유간 바인더의 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다.

박테리아셀룰로오스의 첨가가 종이의 모든 물성을 향상시키는것은 전술한 밀도의 증가와 함께 그림 8에서 보는바와 같이 박테리아셀룰로오스의 높은 보수도의 기여를 무시할 수 없다. 박테리아셀룰로오스의 보수도는 490%로서 크라프트펄프 82%의 무려 6배에 달하고 있으며, 이는 미세한 피브릴로 구성된 박테리아셀룰로오스 섬유의 표면적이 상대적으로 매우 높은 이유때문으로 생각된다. 이러한 높은 보수도는 섬유간 결합을 도와, 밀도 및 내부결합강도의 증가에 크게 기여하여, 결과적으로 높은 강도적 성질을 나타내는 것으로 생각된다.

그림 9는 내절도에 미치는 박테리아셀룰로오

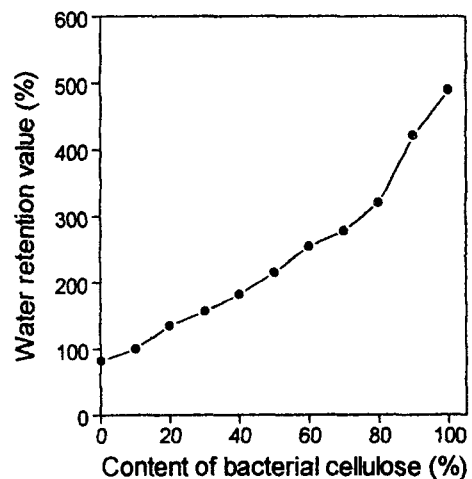


Fig. 8. Water retention value of pulps made from bacterial cellulose and hardwood kraft pulp.

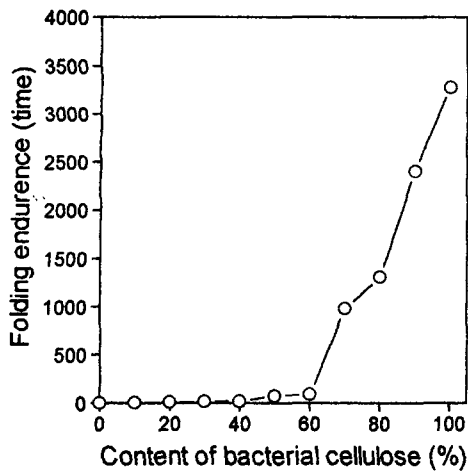


Fig. 9. Folding strength of sheets made from bacterial cellulose and hardwood kraft pulp.

스의 첨가효과를 나타낸것으로서 첨가량 60%까지는 서서히 증가하는 것으로 나타났는데, 예를 들면 박테리아셀룰로오스 미첨가 및 10% 함유한 시트가 4회정도의 낮은 내절도를 나타내는데 대하여 20% 첨가시 3배, 40% 첨가시 5배, 60%에서 23배 정도였으며, 70% 첨가함에 따라 246배, 90% 첨가시 600배의 높은 강도증가 효과를 보여주었다. 내절도는 종이의 물성가운데 여러가지 인자가 작용하는 것으로서 인장강도, 압축강도, 신장율등이 영향을 받으며, 부적절한 섬유결합, 지합불량이 내절도의 감소를 가져오게 되고, 종이의 함수율에 따른 내절도 변화가 매우 예민하다. 또한 고해를 하게 되면 피브릴화에 의해 섬유간결합의 증가²⁵⁾로 증가하게 되는 결과로 나타난다. 박테리아셀룰로오스의 첨가로 내절도가 급격히 증가되는것은 섬유간 결합을 강력하게 해 줌으로서 내절도가 상승하는 것으로 생각된다.

3. 3 종이의 전자현미경적 특성

사진 1 - A 는 활엽수 화학펄프의 시트사진으로서 박테리아셀룰로오스의 섬유보다 상대적으로 매우 큰 섬유들이 서로 얽혀 시트를 형성하고 있음을

알 수 있으며, 이러한 시트의 구조에서는 섬유간에 강고한 결합이 이루어진 모습을 느낄 수가 없었다. 그리고 시트중에는 비교적 폭이 넓은 도관세포의 모습도 보인다.

사진 1 - B 는 이 활엽수화학펄프에 40%의 박테리아셀룰로오스를 첨가하여 만든 시트의 현미경사진이다. 사진에서 크라프트펄프의 섬유들이 박테리아셀룰로오스의 필립상 구조에 덮여 있는 모습이 관찰된다. 커다란 목재섬유들이 상호 겹치면서 생긴 공간을 박테리아셀룰로오스의 미세 입자들이 효과적으로 잘 공간을 채워주고 있음을 알 수 있으며, 내부에도 들어가겠지만 상당부분이 표면을 덮어 균일한 시트의 표면구조를 형성하고 있음이 관찰된다.

사진 1 - C 는 80% 박테리아셀룰로오스 첨가 시트로서 사진 1 - B 의 표면과 큰 차이가 없을 정도로 섬유간 공극을 효과적으로 채우면서 섬유 표면을 덮어 충분한 섬유간결합 및 가교역활을 담당하고 있음을 볼 수 있으며, 박테리아셀룰로오스의 첨가량이 증대됨에 따라 표면의 평활성이 더 커지는것을 구별할 수 있을 정도였다. 결국 이러한 종이의 구조가 박테리아셀룰로오스의 첨가로 매우 높은 밀도증가를 가져오고, 이러한 결과가 내부결합강도를 높여주게 되며, 결과적으로 탄성율을 비롯한 인장계수 등 모든 기계적 성질을 향상시킨것으로 기대되고 있다. 이러한 치밀한 표면구조는 섬유리 광학적 성질을 변화시킬 것으로 예상된다.

사진 1 - D 는 박테리아셀룰로오스를 해섬후 마여과장치를 이용하여 제조한 100% 박테리아셀룰로오스시트의 표면을 관찰한 것으로서, 매우 길고 미세한 피브릴들이 상호 얽혀 시트를 이루고 있음을 알 수 있다. 부분적으로는 피브릴이 모습이 보이지 않고 필립상으로 되어져 시트를 형성하고 있다. 결국 이러한 피브릴상, 필라멘트상 및 필립상의 박테리아셀룰로오스의 구조가 시트형성시 결합능력을 부여하는 것으로 생각된다. 이사진은 2,000배로 확대한 것으로서 개개 피브릴의 크기가 얼마나 작다는것을 알 수 있다.

활엽수 크라프트펄프 및 박테리아 셀룰로오스로부터 제조한 종이의 물성

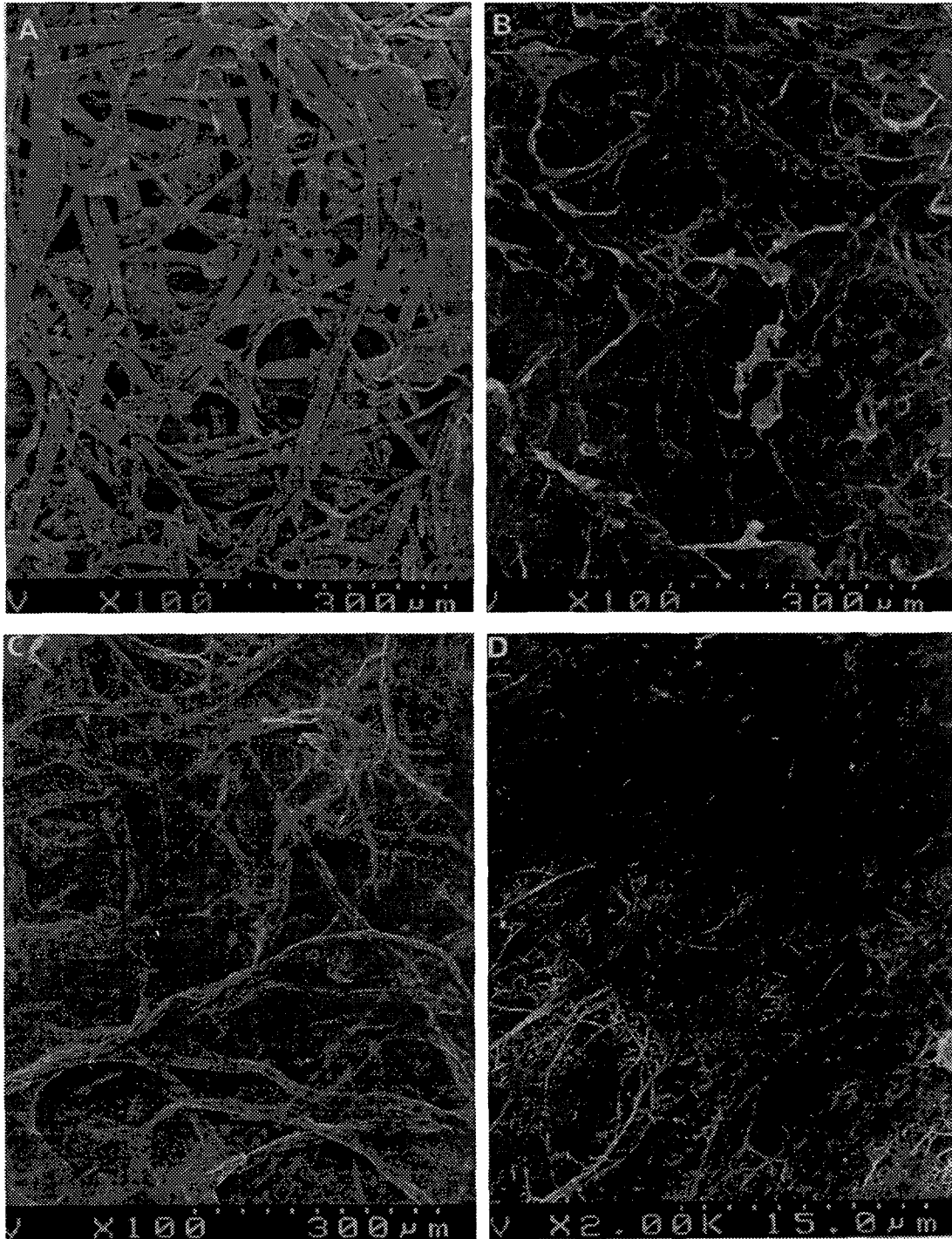


Photo 1. Scanning electron micrographs of sheets containing bacterial celluloses.

A: 100 % kraft pulp sheet, B: 20% BC containing sheet
C: 40% BC containing sheet, D: 100% BC sheet

4. 결론

박테리아셀룰로오스의 알칼리처리와 관련하여, 미처리 박테리아셀룰로오스의 백색도는 44% 정도였는데 비하여, 알칼리처리하므로써 백색도가 증가하였고, 알칼리의 농도가 높아질수록 백색도도 증가하는 것으로 나타났다. 알칼리처리로 시트의 밀도 역시 증가하였는데, 이는 알칼리처리로 인하여 박테리아셀룰로오스의 NCC가 제거됨으로써 박테리아셀룰로오스를 구성하고 있는 미세한 피브릴들이 서로 긴밀하게 접근하여 강한 수소결합을 형성하기 때문으로 생각된다.

활엽수화학펄프와 혼합하여 제조한 시트의 밀도는 박테리아셀룰로오스의 첨가량이 증가함에 따라 비례적으로 증가되는 것으로 나타났다. 종이의 열단장, 인장지수, 영계수, 내부결합강도, 내절도 등 모든 기계적 성질도 현저한 증가를 경과하였다. 이와같은 강도증가는 박테리아셀룰로오스가 비표면적이 매우 크고, 결정성이 높으며, 수소결합능이 매우 우수한 수산기가 마이크로피브릴의 표면에 균일하게 많이 존재하며, 팽윤성도 높고 건조시에는 인접하는 목재펄프의 섬유표면을 강하게 끌어 접촉시키는 것으로 생각된다. 한편 박테리아셀룰로오스의 보수도가 매우 높게 나타났으며 섬유간결합에도 보수도의 공헌이 매우 큰것으로 사료된다.

박테리아셀룰로오스와 활엽수화학펄프를 혼합. 초지함으로서 커다란 목재섬유들이 상호 겹치면서 생긴 공간을 박테리아셀룰로오스의 미세 입자들이 효과적으로 잘 공간을 채워주고 있음을 알 수 있으며, 내부에도 들어가겠지만 상당부분이 섬유간 공극을 효과적으로 채우면서 섬유표면을 덮어 충분한 섬유간결합 및 가교역활을 담당하고 있음을 볼 수 있었으며, 균일한 시트의 표면구조를 형성하고 있음이 관찰되었다. 결과적으로 박테리아셀룰로오스의 첨가로 매우 높은 밀도증가와 내부결합강도를 높여주게 되고, 결과적으로 탄성율을 비롯한 인장계수 등 모든 기계적 성질을 향상시킨것으로 생각된다.

박테리아셀룰로오스와 활엽수화학펄프를 혼합.

초지한 시트의 표면을 전자현미경으로 관찰한 결과, 미세하고 비표면적이 큰 박테리아셀룰로오스가 섬유간 공극을 효과적으로 채울뿐 만 아니라 섬유 표면을 덮어 섬유간 결합 및 가교역활을 하고 있음을 볼 수 있다. 또한 균일하게 시트의 표면구조를 형성하고 있음이 관찰되었다.

인용문헌

1. Brown, A.J. 1886. J. Chem. Soc. 49:432-441
2. Muhlethaler, K. 1949. The structure of bacterial cellulose. Biochemica et Biophysica Acta 3:527-535
3. Yamanaka, K. Watanabe, N. Kitamura, M. Iguchi, S. Mitsunashi, Y. Nishi, M. Uryu. 1989. The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose. J. Mat. Sci. 24:3141-3145
4. Y. Nishi, M. Uryu, Yamanaka, K. Watanabe, N. Kitamura, M. Iguchi, S. Mitsunashi, 1989. The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose. Part 2. Improvement of the mechanical properties of sheets and their applicability to diaphragms of electroacoustic transducers. J. Mat. Sci. 25:2997-3001
5. Shibazaki H., S. Kuga, and F. Onabe. 1994. Mechanical properties of papersheet containing bacterial cellulose. Japan Tappi 48(12):93-102
6. Johnson and Johnson Products. 1984. Japan Pat. Showa 59-120159
7. Johnson, D.C. and A.R. Winslow. 1990. Bacterial cellulose has potential application as new paper coating. Pulp

- Paper 5:105-107
8. Gupta M.K. and D.C. Johnson, 1991. Bacterial cellulose having enhanced brightness properties, PCT/US 91/02592
 9. Husemann E. and R. Werner. 1969. Makromol. Chem., 59,43
 10. Gunther., Inter. Kongr. 1960. Elektronen-Elektronenmikroskopie, Berlin, Verhandl. 1,724
 11. Kuga Shigeru, 1992. Bacterial cellulose, The possibility of raw material for papermaking fiber. Mokchae Hong Hak 20(2):3-8(1992)
 12. Masson C.R. and H.W. Melville, 1949. J. Polymer Sci., 4:323
 13. Shibasaki H., S. Kuga, and M. Usuda. 1991. Molecular permeability of bacterial cellulose membrane. Proc. Ann. Meeting the 41st Japan Wood Res. Soc., Matsue, Japan (Apr. 1991), p.323
 14. Lee, Y.K., S. Kuga, F. Onabe and M. Usuda. 1991. Electrostatic interactions between coating color composition as studied by TEM. Japan Tappi 45(10):66-73
 15. 工業技術院. Sony(株). 味ノ素. 1989. 日本公開特許 昭和 61-281800
 16. 味ノ素. 三菱製紙. 1989. 日本公開特許 平 1-156600
 17. Kai, Akira. 1989. Present prospect and problems of study on bacterial cellulose. Japan Tappi 43(5):1-13
 18. Watanabe, K. and S. Yamanaka. 1991. Petrotech 14(5):42-45
 19. Takai M. 1992. Biosynthesis and application of bacterial cellulose. Sen-i Gakkaishi 48(4):153-157
 20. Kitamura, N. and T. Katsura. 1989. Preparation of sheet substrates containing bacterial cellulose additives. Jpn Kokai Tokkyo Koho 5
 21. Kai, A. 1985. Sheet structure of bacterial cellulose in nascent fibril during initial synthetic stage. The Proc. Ann. Conf. Japan Mokuzaigakkaishi 35:258
 22. 민두식, 조남석, 최태호. 1997. 박테리아셀룰로오스의 생산 및 개질. 한국펄프 종이공학회지 29:(in press)
 23. Kai A. and P. Xu, 1991. "Structure of alkali-swelling bacterial cellulose - brightness complex." polymer J, 23(1):1-6
 24. Casey J.P., 1981. Pulp and Paper, Johns Wiley & Sons, Vol. II, 919-935
 25. Page D.H. and Tydeman, 1965. Physical process occurring during the drying phase. Transaction of the Symp. Technical Sec. British Paper and Board Makers' Association, Vol. 1:371-392(1965)
 26. Scott W.E., 1985. Properties of paper: An Introduction, Tappi Press, 58
 27. Bither T.W. and J.F. Waterhouse, 1991. Strength development through refining and wet pressing, Tappi J. 74(11):201-208
 28. Paavilainen L., 1994. Bonding potential of softwood sulfate fibers, Paperi Puu Timber 76(3):162-173
 29. Retulainen, E. and I. Nurminen, 1993. Effects of sodium chlorite delignification and alkaline extraction on bonding of CTMP fibers and the efficiency of dry strength additives, Paperi Puu Paper Timber 75(7):499-504