

박테리아 셀룰로오스의 첨가가 화학열기계펄프의 종이물성에 미치는 영향^{*1}

조 남 석^{*2} · 최 태 호^{*2} · 서 원 성^{*2}

Effect of Bacterial Cellulose Addition on the Property of Chemithermomechanical Pulp Sheet

Nam-Seok Cho,^{*2} Te-Ho Choi,^{*2} and Won-Sung Seo^{*2}

ABSTRACT

The bacterial cellulose(BC) has many unique properties that are potentially and commercially beneficial. In order to enhance inherently inferior physical property of chemithermomechanical pulp(CTMP) sheet, chemical pulp has been used widely. Bacterial cellulose also has an enhanced sheet strength because of its unique physical and morphological features. This study was carried out to investigate the effect of BC addition on physical properties of CTMP sheets. The effect of BC addition on its optical properties was also discussed.

The apparent density, internal bond strength, Young's modulus, tensile strength and folding endurance of CTMP sheet are increasing with increase of BC contents. This strength increase would be attributed to the increase of relative bonding sites among pulp fibers by addition of BC which has microfibrillar structure with very high specific surface areas. There were not so significant changes in opacity of CTMP sheet upto 20% addition level of BC, while over 40% addition, the opacity gradually decreased and levelled off. Porosity is decreased with addition of BC. This decrease would be attributed to densification of sheet by fine and filamentous structure of BC fibers.

1. 서 언

박테리아 셀룰로오스는 전보^{1,2)}에서 고찰한 바와 같이 극히 미세한 마이크로피브릴로 구성되어 있어 유연하며 리본상으로 비표면적이 매우 크고, 섬유간 수소결합에 관여하는 많은 수산기를 가지

고 있어 시트형성시 섬유간결합을 강고하게 하여 강인한 종이를 만든다.^{3,4)} 시트내 섬유의 결합은 시트를 형성하고 있는 섬유표면의 특성에 좌우되는데, 다시 말하면 섬유들끼리의 실질적인 접촉면적에 크게 영향을 받으며, 단위면적당 결합점의 수, 지층구조에서 단위면적당 결합 및 접촉하고 있는 섬유들의 수에 크게 영향을 받게 된다.^{5,6)}

*1 본 연구는 한국과학재단 특정기초연구과제(93-0500-05-02-3, 박테리아 셀룰로오스의 복합시트제조 및 기능성 사이즈 연구 (제3보)) 연구비 지원에 의해 수행됨.

*2 충북대학교 산림과학부 (School of Forest Resources, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea).

섬유간 결합강도를 크게 하는 방안으로서는 섬유를 고해하고 이로 인한 섬유표면 및 섬유내부의 피브릴화가 일어나면서 섬유의 결합면적이 증대하게 되고, 팽윤성이 커지면서 친수성이 높아지고, 섬유간 절단에 의한 미세섬유의 발생으로 섬유간의 공간이 채워지면서 접촉면적이 커지게 되어 자연스럽게 종이의 강도가 증진된다. 또 다른 강도증가방법으로서 지력증강제를 사용하는 방법이 있다.^{5,7)} 본 연구에서는 표백화학열기계펄프(bleached chemithermomechanical pulp, BCTMP)의 지질에 미치는 박테리아 셀룰로오스의 첨가효과를 알기 위하여 실시하였으며, 광학적 성질도 아울러 조사하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 박테리아 셀룰로오스의 해섬

박테리아셀룰로오스를 물로 잘 세척하고 5%의 아염소산나트륨을 사용하여 1시간 끓이고 세척하여 균체 및 불순물을 제거하였으며, 아세트산으로 중화시키고, 충분히 세척후 TAPPI 표준 해리기로 1시간 해리한 후 고속해리기를 사용하여 해섬하여 초지용 시료로 하였다.

2.2 펄프의 준비

수입되는 침엽수 표백화학열기계펄프를 대한제지로부터 입수하여 공시하였다. 공시펄프는 펄프해리기를 사용하여 충분히 해리한 다음, 초지용 원료로 사용하였다. 펄프의 특성은 Kajanni FS-100으로 분석하였으며, 그 결과는 Table 1과 같다.

2.3 수초지

펄프시트는 수초지기로서, membrane filter unit를 이용한 간이 수초지기를 제작하고, 펄프시트와의 접촉을 막기위하여 20mesh 크기의 나일론천을 망으로 사용, 진공펌프를 부착하여 수초지하였다. 초지후 열풍건조기에서 30분간 건조시켜 시트를 준비하였다.

2.4 종이의 물성시험

제조된 시트는 관계습도 65%, 20±3℃에서 24시간 조습처리한 다음, 인장강도는 Tappi Standard T 404 om-87에 의거, Tensilon UTM-III을 사용하여 정적 탄성율(Young's Modulus) 및 인장지수를 측정하였다. 종이 수초지장치를 이용하여 초지된 종이의 시료는 span 길이를 100 mm로 하였으며, 막여과장치를 이용하여 만든 종이의 경우는 시트의 길이가 75 mm 밖에 되지 아니하므로 span 길이를 30 mm로 하였고, 인장속도도 3 mm/min.으로 하였다. 정적탄성계수는 (tensile stress)/(tensile strain)로 나타내며, 계산은 $F/(b \times t) \cdot 1/\epsilon$ (F: force, b: width, t: thickness, ϵ : strain)로 하였다.

Scott Internal Bond Strength 는 Internal bond strength tester(Model B, Precision Scientific 사제)를 사용하여 측정하였으며, 내질강도는 TAPPI T511 om-88에 의거, MIT 형 내질시험기를 사용하여 하중 9.8N, 평량이 적은 시료에 대해서는 4.9N으로 측정했다. 백색도는 TAPPI T452 om-83에 의하여 Hunter 식 백색도측정기를 사용하여 측정하였고, 불투명도는 TAPPI T425 om-91, 투기도는 Denso-Aspero meter를 사용하여 측정하였다. 충전시킨 종이의 보류도는 TAPPI T413 om-93의 회분측정 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 박테리아 셀룰로오스의 첨가가 종이의 밀도에 미치는 영향

Fig. 1은 박테리아 셀룰로오스의 첨가가 종이의 밀도에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 박테리아 셀룰로오스의 첨가

Table 1. Pulp characteristics

Arithmetic fiber length, mm	0.32
L-weighted length, mm	0.51
W-weighted length, mm	0.66
Coarseness, mg/m	0.385

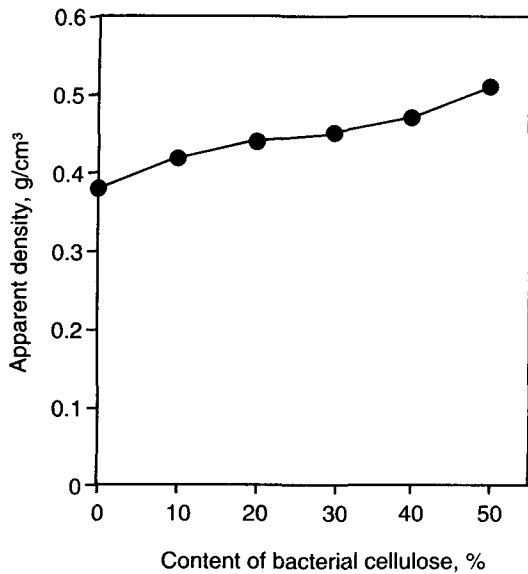


Fig. 1. Effect of bacterial cellulose addition on apparent density of CTMP hand-sheet.

량이 늘어감에 따라 시트의 밀도가 증가되는 현상을 볼 수 있었다. 이는 열기계펄프의 섬유가 비교적 화학펄프섬유에 비해 강직하며, 리그닌을 많이 포함하고 있으므로 섬유간 결합이 좋지 않아 매우 bulky한 종이를 만드는 데 대하여, 피브릴이 매우 가늘고 높은 강도를 가진 박테리아 셀룰로오스^{2,8,9)}가 첨가되면서 펄프섬유간의 공극을 메우고, 섬유간의 결합을 강고하게 해줌으로서 시트의 밀도를 높여주는 것으로 설명된다. 화학펄프에 박테리아 셀룰로오스 첨가시의 밀도증가²⁾보다는 증가 효과가 크지 않았다.

3.2 박테리아셀룰로오스의 첨가와 종이의 기계적 성질

3.2.1 내부결합강도

내부결합강도는 섬유간의 결합강도를 측정하는 것으로서 습지상태에서는 섬유간 결합이 매우 약하지만, 시트가 건조되면서 수소결합이 점차 확산되게 되어 강한 섬유간 결합을 하게 되어 강도가 증진되게 된다. 종이내 섬유의 결합은 시트를 형성하는 섬유표면의 화학적·물리적 성질에 좌우된다.

다시 말하면 섬유간의 접촉면적에 직접적으로

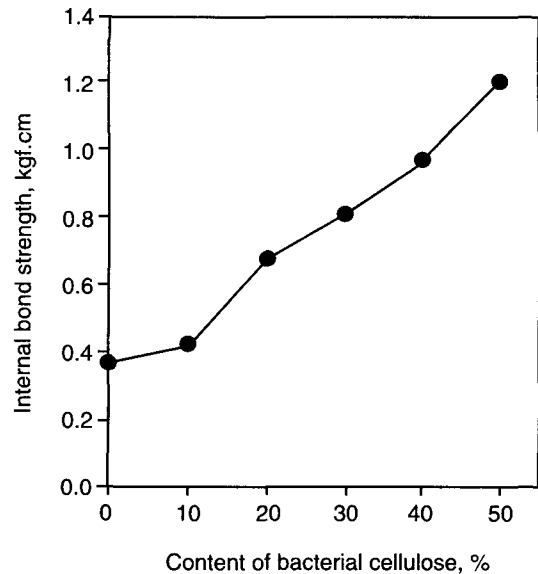


Fig. 2. Effect of bacterial cellulose addition on internal bond strength of CTMP handsheet.

영향을 받게 되며, 단위면적당의 결합수, 접촉되는 섬유의수에 크게 영향을 받게 된다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 박테리아 셀룰로오스의 첨가량이 증가함에 따라 내부결합강도가 점차 증가되는 현상을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 매우 미세한 피브릴로 구성되어 있는 박테리아 셀룰로오스의 비표면적이 매우 크고,^{2,10)} 상대적으로 펄프섬유와의 접촉의 기회, 접촉의 수, 접촉면적, 다시 말하면 단위면적당 접촉할 수 있는 섬유의 갯수가 많기 때문에 섬유간 결합이 커지는 것으로 설명된다. 그리고 나아가서는 수소결합을 할 수 있는 -OH 기가 마이크로피브릴의 표면에 많이 노출되어 있는 것도 내부결합강도를 증가시켜 주는 좋은 이유가 될 수 있겠다. 박테리아 셀룰로오스의 첨가량이 증가하면 내부결합강도도 계속 증가하여, 20% 정도 첨가되면 화학펄프의 강도에 필적하는 시트강도를 보여주었다.

3.2.2 정적 탄성계수

Fig. 3은 박테리아 셀룰로오스와 BCTMP로 제조한 시트의 밀도가 증가됨에 따른 정적 탄성계수의 증가현상을 나타낸 것이다. 내부결합강도와 탄성계수 그리고 밀도등 3개 인자의 상관관계를 확실하게 나타내는 결과라 할 수 있다. 박테리아

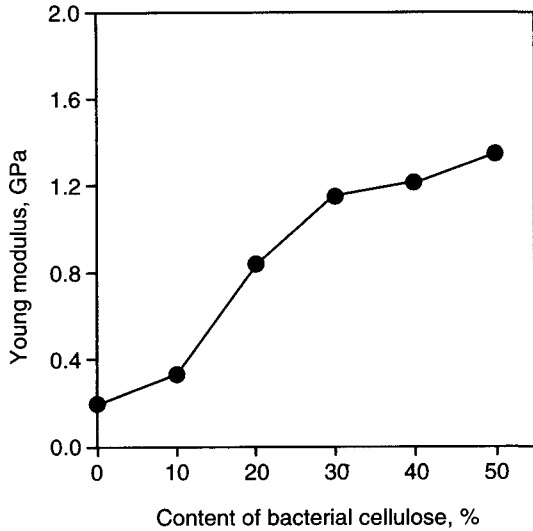


Fig. 3. Effect of bacterial cellulose addition on Young's modulus of CTMP handsheet.

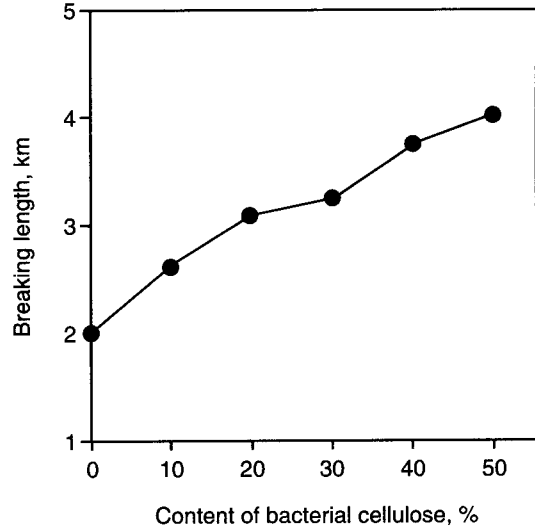


Fig. 4. Effect of bacterial cellulose addition on breaking length of CTMP handsheet.

셀룰로오스 10% 첨가에서는 소폭의 탄성계수 증가를 가져왔으나, 20%~30%로 첨가량이 증가되면서 급격한 강도증가를 가져왔으며, 40% 첨가량부터는 다소간 완만한 증가현상을 나타냈다.

3.2.3 열단장

박테리아 셀룰로오스의 첨가가 종이의 열단장에 미치는 영향은 밀도의 증가로부터 쉽게 이해할 수 있는 바와 같이 지금까지의 영계수, 내부결합강도 등에서와 마찬가지로 현저한 증가(Fig. 4 참조)를 결과하였다. 그리고 강도의 증가는 박테리아 셀룰로오스 첨가량 50%까지는 계속하여 완만한 증가를 보여주었다. 20% 정도의 박테리아 셀룰로오스 첨가로 CTMP이지만 화학펄프에 필적하는 강도를 나타냈다.

3.2.4 인장지수

Fig. 5는 박테리아 셀룰로오스의 첨가량이 증가됨에 따라 인장지수가 직선적으로 증가하는 것을 나타낸 것이다. 박테리아셀룰로오스의 첨가량 30%까지는 시트의 인장지수가 계속적으로 증가하다가, 30~40% 첨가범위에서 일시적으로 강도의 증가가 둔하게 나타났으며, 40% 이상 첨가함에 따라 다시 급격히 강도가 증가되는 현상을 보였

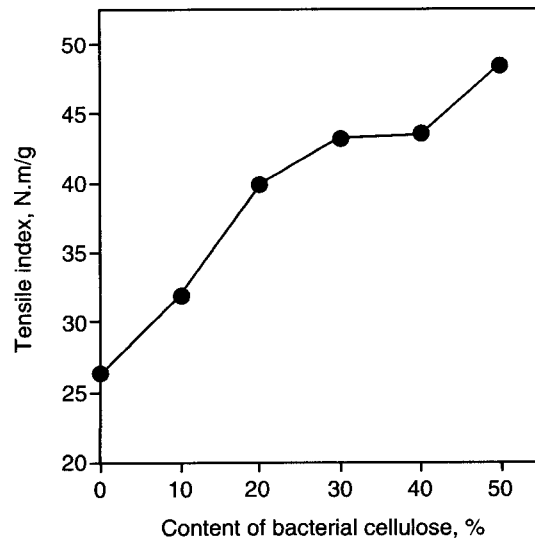


Fig. 5. Effect of bacterial cellulose addition on tensile index of CTMP handsheet.

다. 이처럼 열단장 및 인장지수가 박테리아 셀룰로오스 첨가로 인하여 급격한 증가를 보이는 것은 Fig. 1 및 Fig. 2에서 분명하게 나타나는 바와 같이 시트의 밀도가 40% 첨가수준에서 급격하게 증가하였고, 이러한 밀도의 증가가 강도의 증가를 가져옴을 알 수 있었다.

인장강도는 신문용지, 인쇄용지등에서 지절을 억제시키기 위한 중요한 인자인바, 이러한 인장강도를 향상시키는 방법으로서 섬유 고해, wet pressing증가, 장섬유함량 첨가 등 여러가지의 방법이 있는 바, 섬유간 결합을 높여주는 방법인 고해 및 wet pressing의 증가도 한 방법이다.¹¹⁻¹⁴⁾ 박테리아 셀룰로오스가 섬유간 결합을 증가시키는 역할은 미세한 셀룰로오스의 마이크로 피브릴이 섬유간에서 바인더의 역할을 하기 때문인것으로 생각된다.

3.2.5 내절강도

내절강도는 여러가지 강도와 관련이 있는 중요한 물성으로서, 특히 지함이나 카튼팩과 같은 지종에 매우 중요하며, 은행권에서 가장 중요한 성질의 하나이다. 내절도와 관련되는 물성으로서는 인장강도, 압축강도, 신장율 등이 있으며, 종이의 유연성에도 크게 영향 받는다.⁵⁾ 그리고 부적절한 지함 및 섬유간 결합, 함수율의 변화에 매우 민감하다.

CTMP 시트의 내절강도에 미치는 박테리아 셀룰로오스의 첨가효과를 Fig. 6에 나타냈는바, 기타 강도와 동일하게 시트내 박테리아 셀룰로오스

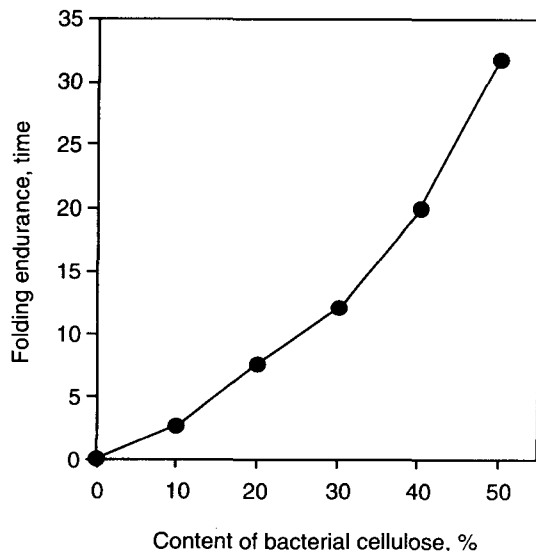


Fig. 6. Effect of bacterial cellulose addition on folding strength of CTMP handsheet.

의 함량이 증가함에 따라 현저한 내절도증가가 일어났다. 내절강도의 증가는 박테리아 셀룰로오스의 강력한 섬유간 결합 및 결합면적의 증대에 기인하는 것으로 생각된다.

3.3 불투명도

불투명도에 영향을 주는 인자는 평량과 밀도, 고해와 지함, 충전제, 섬유등을 들 수 있다. 인쇄시 불투명도가 중요시 되는 것은 불투명도가 뒤비침(show through)에 영향을 주기 때문이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 CTMP의 불투명도는 90%를 상회하였으며, 박테리아 셀룰로오스를 20% 첨가하더라도 큰 불투명도의 변화는 없었으며, 40% 첨가수준에서 불투명도가 레벨오프하는 경향으로 나타났다.

그리고 순수 박테리아 셀룰로오스 시트의 경우는 60%로서 거의 반투명한 종이가 얻어졌다. 이러한 경향은 박테리아 셀룰로오스의 첨가가 섬유간 결합의 증가, 밀도의 증가를 결과¹¹⁾하게 되며, 결과적으로 광산란계수가 낮아지면서 많은 양의 빛을 통과시키게 되어 불투명도가 떨어지게 되는 원인을 제공하게 되는 것이다.

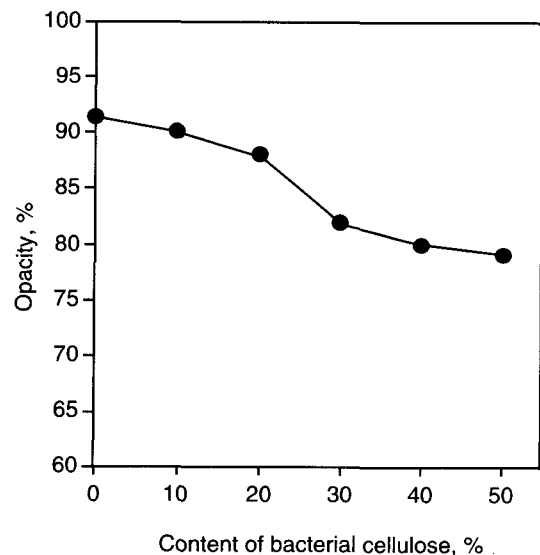


Fig. 7. Effect of bacterial cellulose addition on opacity of CTMP handsheet.

3.4 투기도에 미치는 영향

Fig. 8은 시트의 투기도를 나타낸 것으로서 10%의 박테리아 셀룰로오스 첨가까지는 투기도가 그다지 감소되지 않았으나, 20% 첨가시 14배, 30% 첨가시 60배 이상의 투기도 감소를 가져왔고, 박테리아 셀룰로오스의 첨가량이 증가할 수록 크게 감소되는 것으로 나타났다. 박테리아 셀룰로오스의 첨가량이 증가할 수록 투기도가 크게 감소되는 원인은 박테리아 셀룰로오스 섬유피브릴의 미세한 필라멘트상의 구조가 시트를 치밀하게 하였기 때문으로 생각된다.

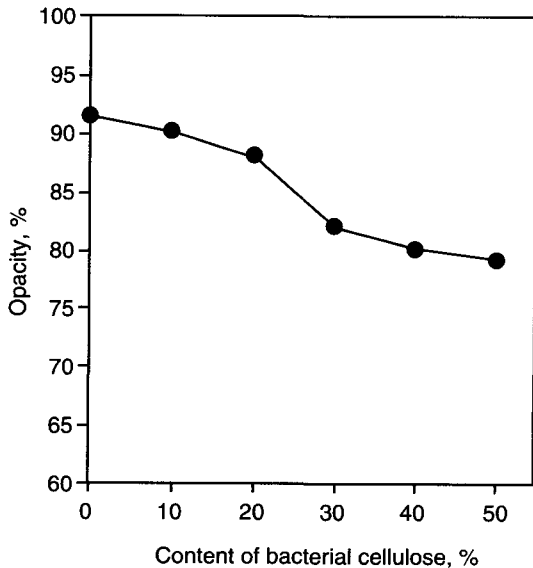


Fig. 8. Effect of bacterial cellulose addition on porosity of CTMP handsheet.

4. 결론

CTMP에 박테리아 셀룰로오스의 첨가가 종이의 밀도, 내부결합강도, 정적탄성계수, 인장강도, 내절강도 등을 현저히 증가시켰다. 이는 열기계펄프의 섬유가 비교적 화학펄프섬유에 비해 강직하며, 리그닌을 많이 포함하고 있으므로 섬유간 결합이 좋지 않아 매우 bulky 한 종이를 만드는데 대하여, 피브릴이 매우 가늘고 높은 강도를 가진 박테리아 셀룰로오스가 첨가되면서 펄프섬유간의

공극을 메우고, 섬유간의 결합을 강고하게 해줌으로서 시트의 밀도를 높여주어 시트의 강도를 증가시키는 것으로 생각된다. 박테리아 셀룰로오스는 매우 미세한 피브릴로 구성되어 있어 비표면적이 매우 크고, 펄프섬유와의 단위면적당 접촉할 수 있는 섬유의 수가 많기 때문에 섬유간 결합을 크게하여 내부결합강도를 증가시킨다. 이러한 내부결합강도의 증가가 CTMP 시트의 강도적 제성질의 향상에 기여하는 것으로 사료된다.

박테리아 셀룰로오스의 첨가에 따른 종이의 불투명도에 있어서는 CTMP의 불투명도가 91.5% 였는데, 박테리아 셀룰로오스를 20% 첨가하더라도 불투명도의 감소가 서서히 나타났으며, 30% 첨가로 급격한 저하를 가져와, 40% 이상의 첨가수준에서 불투명도가 레벨오프하는 경향으로 나타났다.

시트의 투기도는 박테리아 셀룰로오스 10% 첨가까지는 그다지 감소되지 않았으나, 20% 첨가시 14배, 30% 첨가시 60배 이상으로 투기도가 감소되었으며, 박테리아 셀룰로오스의 첨가량이 증가할수록 크게 감소되는 원인은 박테리아 셀룰로오스 섬유피브릴의 미세한 필라멘트상의 구조가 시트를 치밀하게 하였기 때문으로 생각된다.

인용문헌

1. Min, D.S., Cho, N.S. and Choi, T.H., Korea Tappi 29(3):26(1997).
2. Cho, N.S. Kim, Y.S., Min, D.S. and Leonowicz, A., Korea Tappi 29(4):53(1997).
3. Yamanaka, S., Watanabe, K., Kitamura, N., Iguchi, M., Mitsunashi, S., Nishi, S. and Uryu, M., J. Materials Sci. 24:3141(1989).
4. Shibasaki, H., Kuga, S. and Onabe, F., Japan Tappi 48(12):93(1994).
5. Casey J.P., Pulp and Paper, Johns Wiley & Sons, Vol.II, 919-935(1981).
6. Page D.H. and Tydeman, H., Transaction of the Symp. Technical Sec. British Paper and Board Makers' Association, Vol.1:371 (1965).
7. Reynold W.F., Drying Strength Additives, Tappi Press, pp.2-3(1980).
8. Brown, R.M., Jr. Willison, J.H.M. and Richardson, C.L., Proc. National Acad. Sci.,

- U.S.A. 72:4565(1976).
9. Muhlethaler, K., *Biochem. Biophys. Acta.* 3:527(1949).
10. Johnson, D.C. and Winslow, A.R., *Pulp Paper* 5:105(1990).
11. Scott W.E., *Properties of paper: an Introduction*, Tappi Press, 58(1985).
12. Bither T.W. and Waterhouse, J.F., *Tappi J.* 74(11):201(1991).
13. Paavilainen L., *Paperi Puu Timber* 76(3) :162(1994).
14. Retulainen, E. and Nurminen, I., *Paperi Puu* 75(7):499(1993).