

효소처리에 의한 재생섬유의 제지적성 개선

최윤성 · 원종명†

(2000년 12월 28일 접수, 2001년 2월 5일 채택)

Improvement of Papermaking Properties of Recycled Fiber with Enzyme

Yun-Sung Choi and Jong Myoung Won†

(Received December 28, 2000; Accepted February 5, 2001)

ABSTRACT

The effects of enzymatic treatment of recycled fiber were investigated to obtain the basic informations which can be used to improve the papermaking properties of recycled fiber. The recycled fibers were prepared by the repeated handsheet making and disintegrating of hardwood and softwood kraft pulp. Novozym 342, Dinimax and Pulpzyme HC were used for enzymatic treatment. The change of fiber length distribution, freeness, contact angle and crystallinity of pulp were measured. The brightness, opacity, breaking and tear index of paper were also measured.

The enzymatic treatment decreased long fiber fraction of recycled hardwood fiber, but increased long fiber fraction of recycled softwood fiber. Freeness was decreased with 0.1% enzyme and then increased again with the increase of the enzyme dosage. The improvement of flexibility of recycled fiber was obtained through the decrease of contact angle that is resulted from the decrease of crystallinity of fiber. Brightness and opacity were affected by the type of pulp and enzyme, and dosage of enzyme. Breaking length of recycled hardwood fiber was improved with enzymatic treatment, but breaking length of recycled softwood fiber was decreased except for 0.01% Pulpzyme treatment. Tear index was decreased with enzymatic treatment and the lowest decrease was observed with the treatment of Pulpzyme

Keywords: *Recycled fiber, Enzyme, Contact angle, Crystallinity, Freeness, Brightness, Opacity, Breaking length, Tear index*

• 강원대학교 산림과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea).

† 주저자(Corresponding author): e-mail: wjm@cc.kangwon.ac.kr

1. 서론

지구 환경의 급속한 악화와 더불어 인류의 생활환경 개선 및 생태계 보존을 위한 다양한 각종 조치 및 시민 운동이 활발히 전개되면서 제지산업에서도 이에 동참하지 않을 수 없게 되었다. 따라서 일부 제지 선진국에서는 제지회사에서 의무적으로 폐지를 혼용하도록 종용하고 있으며, 또한 시민단체들이 폐지를 사용하지 않은 종이의 불매운동을 전개함으로써 폐지의 사용량이 늘어나게 되었다. 이러한 추세는 현재 우리가 수입하여 사용하고 있는 폐지의 품질을 저하시켰을 뿐만 아니라 폐지의 가격을 상승시켜 폐지 사용의 장점을 크게 감소시키는 결과를 초래하였다. 물론 우리나라의 경우는 다른 국가에 비하여 비교적 폐지의 사용률이 높은 편이었으며, 비록 재생섬유의 품질이 각질화¹⁻³⁾ 및 열화 현상으로 말미암아 버진 펄프의 수준을 따라가지는 못하지만⁴⁻⁶⁾ 과거에는 폐지의 품질이 우수하여 제지 원료로 사용할 때 큰 문제가 되지 않았다. 그러나 전세계적인 폐지 사용량 증가 및 인쇄 방식의 발전과 더불어 폐지의 품질이 현저히 떨어지게 되었다.

따라서 이러한 문제를 감소시키기 위하여 제지산업계에서는 재생섬유의 품질을 개선하기 위한 다양한 시도를 하게 되었다. 그 대표적인 예로써 섬유의 분별 및 재혼합⁷⁾, 알칼리 처리, sulfonation, 오존처리 등의 화학적 처리⁸⁾, 고해와 같은 기계적 처리, 카르복실기의 도입, 증강제 및 효소처리 등 다양한 방법들이 시도되었다. 이들 방법 중 특히 효소처리에 의한 재생섬유의 제지적성 개선 및 탈묵 기술 개발에 대한 연구가 집중적으로 이루어졌으며⁹⁻¹³⁾, 효소처리에 의하여 얻어질 수 있는 품질개선 기구에 대하여 다양한 제시가 이루어졌다. 제안된 이들 기구의 대부분은 미세분 및 섬유 표면의 fibril 제거, 소섬유화 등에 국한되어 있기 때문에 재생섬유의 제지적성 개선을 설명하기에는 미흡하다. 따라서 본 연구에서 효소처리(cellulase-hemicellulase 및 xylanase)에 의한 재생섬유의 제

지적성 및 종이의 강도적 성질의 변화를 조사함과 동시에 이들에 의하여 얻어질 수 있는 개선 기구를 규명하고자 수행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 공시펄프

본 연구에 사용된 재생섬유는 시판 활엽수 표백 크라프트 펄프(HwBKP)와 침엽수 표백 크라프트 펄프(SwBKP)를 각각 400 mL CSF로 고해하여 수초지하고, 열풍건조(100~105℃)시킨 후 이것을 해리하여 다시 초지하는 과정을 3회 반복하여 조제하였다.

2.1.2 효소

본 실험에 사용된 효소는 Novo Nordisk Korea사에서 분양받은 Novozym 342와 Pulpzyme HC 및 Denimax이며, 그 특성은 Table 1과 같다.

2.2 실험방법

2.2.1 효소처리

2.1.1항과 같이 조제된 재생섬유를 3% 농도로 조절하여 Table 2의 조건으로 처리하였다.

2.2.2 펄프 특성 조사

효소처리에 따른 펄프의 특성의 변화를 조사하기 위하여 각 효소처리 펄프에 대하여 섬유장 분포, 여수도,

Table 1. Characteristics of enzymes

Enzyme	Activity	Optimum pH	Remark
Novozym 342	90 (EGU/g)	6.5~7.5	Cellulase+hemicellulase
Denimax	90 (EGU/g)	6.5	Cellulase+hemicellulase
Pulpzyme HC	500 (EXU/g)	6~9	Xylanase

Table 2. Conditions of enzyme treatment

Pulp consistency(%)	Temperature(℃)	Dosage(%)	Reaction time(min)
3.0	45~50	0.01, 0.50, 2.00	30

WRV, 펄프의 유연성 및 결정화도를 측정하였다. 펄프의 유연성은 Mohlin의 방법¹⁴⁾을 사용하여 접촉각을 측정하였고, 결정화도는 x-ray diffractometer (PW 1710)로 x-ray diffractogram을 얻은 후, Segal의 식에 의하여 산출하였다.

2.3 종이 물성 측정

효소처리된 펄프를 이용하여 평량 60 g/m²의 수초지를 제조하여 TAPPI Standard에 의거 brightness, 불투명도, 열단장 및 인열지수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 섬유장 분포

효소처리에 따른 섬유장 분포의 변화는 Figs. 1~6과 같이 효소의 종류에 따른 차이는 그리 크지 않았으나, 펄프의 종류에 따라 다른 변화가 관찰되었다. 즉 활엽수 재생섬유의 경우에는 효소처리에 의하여 단섬유분이 증가되고, 장섬유분이 감소되는 경향을 보여 주었으며, 효소 첨가량이 0.01%에서 2%로 증가됨에 따라 단섬유분이 다소 증가되었다. 그러나 침엽수 재생섬유의 경우에는 이와 반대로 단섬유분이 감소되고, 장섬유분이 증가되는 경향을 나타내어 특히 침엽수 재생섬유와 같은 장섬유 펄프의 경우 효소처리를 통하여 미세분을 제거해줌으로써 탈수개선이 가능할 것으로 기대된다.

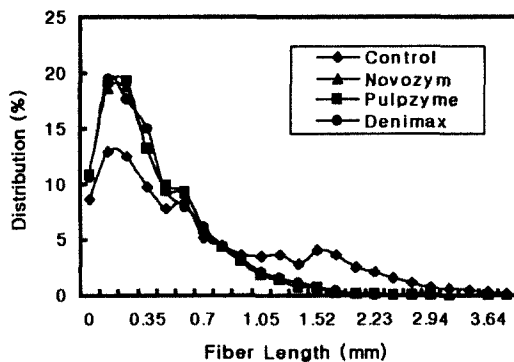


Fig. 1. Fiber length distribution of recycled HwBKP treated with 0.01% enzyme.

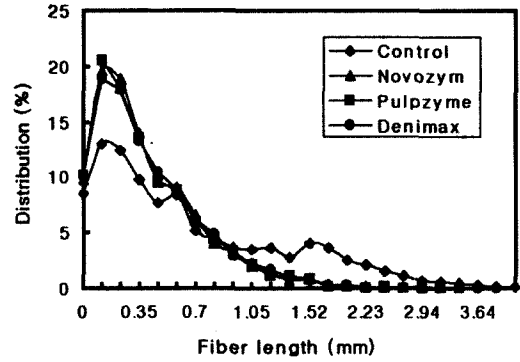


Fig. 2. Fiber length distribution of recycled HwBKP treated with 0.5% enzyme.

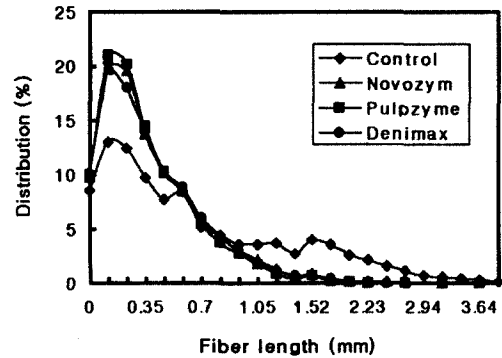


Fig. 3. Fiber length distribution of recycled HwBKP treated with 2% enzyme.

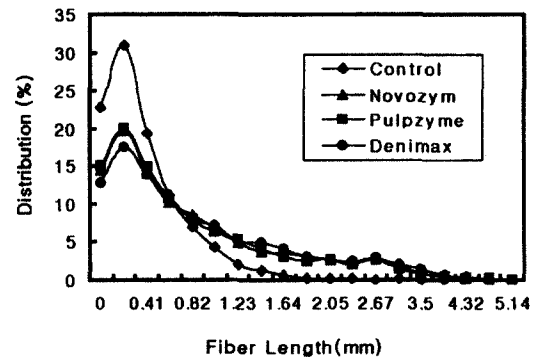


Fig. 4. Fiber length distribution of recycled SwBKP treated with 0.01% enzyme.

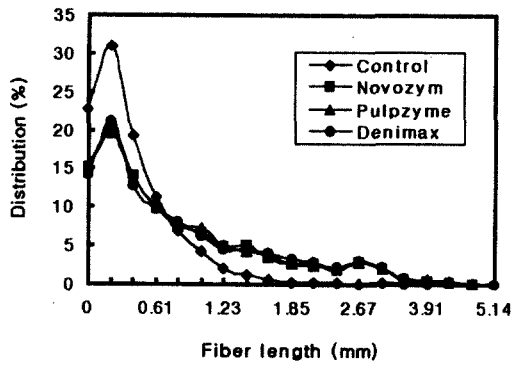


Fig. 5. Fiber length distribution of recycled SwBKP treated with 0.5% enzyme.

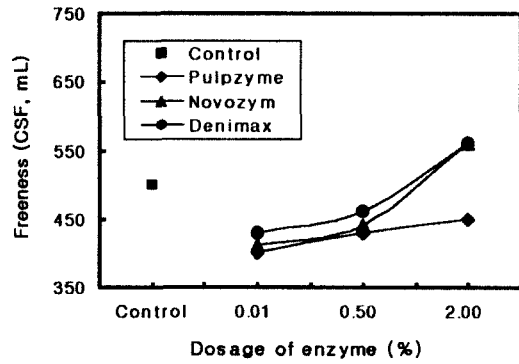


Fig. 8. Freeness of recycled SwBKP treated with enzyme.

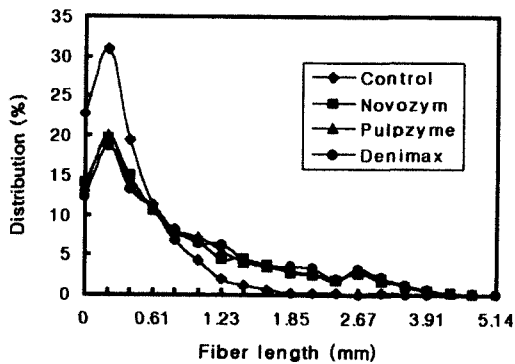


Fig. 6. Fiber length distribution of recycled SwBKP treated with 2% enzyme.

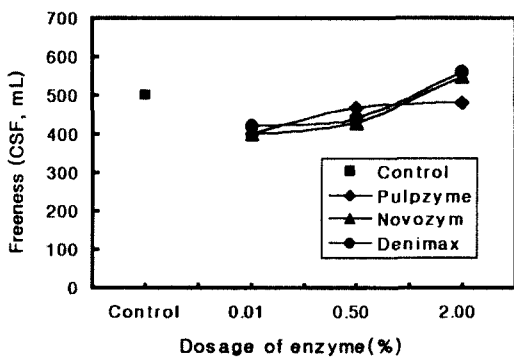


Fig. 7. Freeness of recycled HwBKP treated with enzyme.

3.2 여수도

펄프의 여수도 변화는 Fig. 7 및 Fig. 8과 같이 소량(0.01%)의 효소처리시에는 침·활엽수 재생섬유 모두 여수도가 약 100 mL 정도 감소되었다가 효소의 첨가량이 증가됨에 따라 다시 여수도가 증가되는 현상을 나타내었다. 이와 같은 결과는 최 등¹²⁾이 이미 보고한 바와 같이 소량의 효소 첨가시에는 고해에 의한 소섬유화와 비슷한 작용이 일어나지만, 효소 첨가량이 증가됨에 따라 소섬유 및 미세분이 제거되었기 때문인 것으로 해석될 수 있다. 효소의 종류에 따른 여수도의 변화는 효소 0.5%까지는 뚜렷한 차이를 나타내지 않았으나 2.0% 첨가시에는 xylanase인 Pulpzyme의 경우 여수도의 증가가 적게 일어났으며, 특히 침엽수 재생섬유의 경우 현저하였다. 이와 같은 결과가 나타난 것은 효소의 특성이 선택적 반응성 및 펄프 섬유의 특성에서 비롯된 것으로 사료된다.

3.3 펄프의 유연성

효소처리에 따른 재생섬유의 유연성의 변화를 조사하기 위하여 Mohlin의 방법⁵⁰⁾을 사용하여 접촉각을 측정된 결과 Fig. 9 및 Fig. 10과 같이 활엽수 재생섬유의 경우에는 Pulpzyme과 Novozym의 처리에 의하여 접촉각이 감소되어 유연성이 개선되었음이 확인되었으나, Denimax의 처리는 거의 효과가 확인되지 않았다. 그러나 침엽수 재생섬유의 경우에는 본 연구에서 사용된 3가지 효소 모두 효소 첨가량이 증가됨에 따라 접촉각이 감소되어 유연성이 개선되었다.

효소처리한 재생섬유의 결정화도의 변화를 측정하

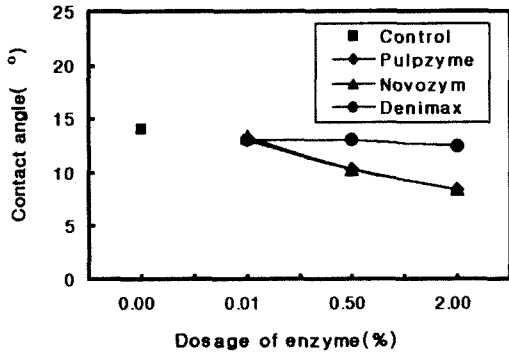


Fig. 9. Flexibility of recycled HwbKP treated with enzyme.

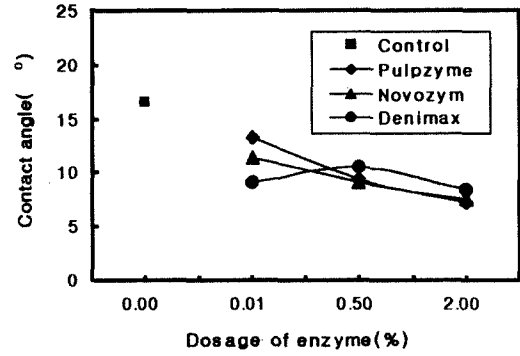


Fig. 10. Flexibility of recycled SwbKP treated with enzyme.

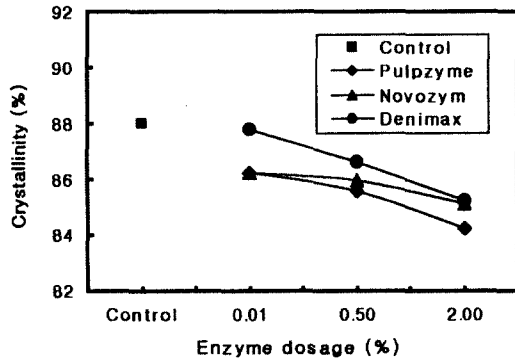


Fig. 11. Crystallinity of recycled HwbKP treated with enzyme.

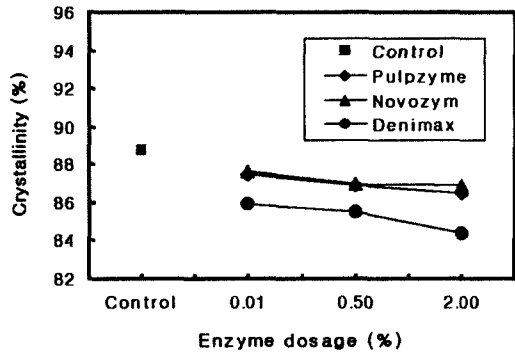


Fig. 12. Crystallinity of recycled SwbKP treated with enzyme.

결과 Fig. 11 및 Fig. 12에서 보는 바와 같이 효소 첨가량이 증가함에 따라 결정화도가 감소되었다. 이와 같은 결과는 효소처리에 의하여 펄프 섬유 결정 영역이 파괴되었음을 의미한다. 따라서 Fig. 9 및 Fig. 10에서 나타난 접촉각 감소의 상당 부분이 결정화도 감소에 의하여 비롯된 것임을 알 수 있다. 그러나 효소 처리 효과는 펄프의 종류에 따라 다르게 나타났다. 즉 활엽수 재생섬유의 경우에는 특히 xylanase인 Pulpzyme에 의한 결정화도 감소가 크게 나타난 반면에 침엽수 재생섬유의 경우에는 이와 반대의 경향을 나타내었다.

3.4 종이의 물성

효소처리한 재생섬유로 만든 종이의 brightness는 Fig. 13 및 14와 같이 침엽수 재생섬유와 활엽수 재생

섬유가 다소 다른 결과를 나타내었다. 즉 활엽수 재생섬유의 경우에는 cellulase와 hemicellulase의 혼합물인 Novozym과 Denimax로 처리했을 때 효소 0.01% 첨가시 brightness가 다소 감소되었다가 효소 첨가량이 증가됨에 따라 다시 증가되어 효소를 처리하지 않았을 때와 비슷한 값을 나타내었지만, xylanase인 Pulpzyme 처리시에는 효소 첨가량 증가와 더불어 계속 감소되는 경향을 나타내었다. 반면에 침엽수 재생섬유의 효소처리시에는 효소 첨가량 0.5%까지 거의 변화를 나타내지 않다가 2% 첨가시 감소되었고, 효소 종류에 따른 차이가 확인되지 않았다.

불투명도는 Fig. 15 및 16과 같이 활엽수 재생섬유의 경우에는 소량(0.01%)의 효소로 처리했을 때는 3종의 효소에서 모두 불투명도가 개선되었다. 그러나 효소 첨가량이 증가함에 따라 Pulpzyme의 경우에는 불투명도가 계속 완만한 증가를 보여 준 반면, Novozym과 Denimax의 경우에는 다시 감소되는 결과를

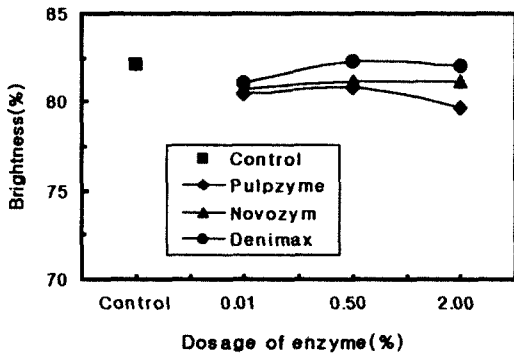


Fig. 13. Brightness of recycled HwBKP treated with enzyme.

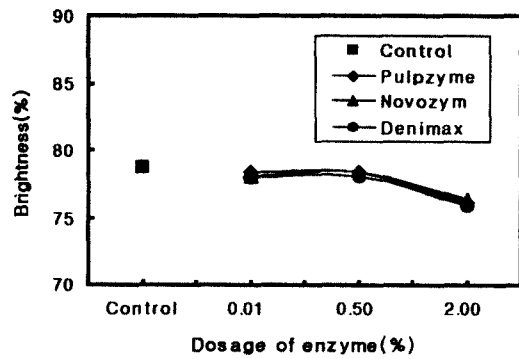


Fig. 14. Brightness of recycled SwBKP treated with enzyme.

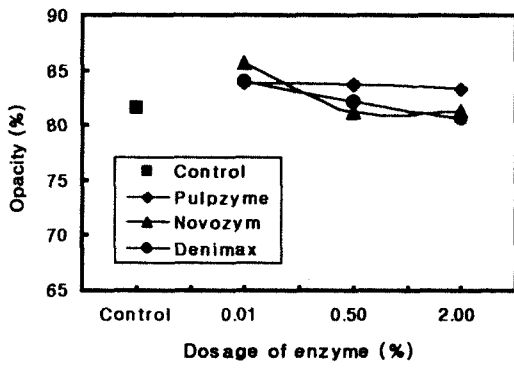


Fig. 15. Opacity of recycled HwBKP treated with enzyme.

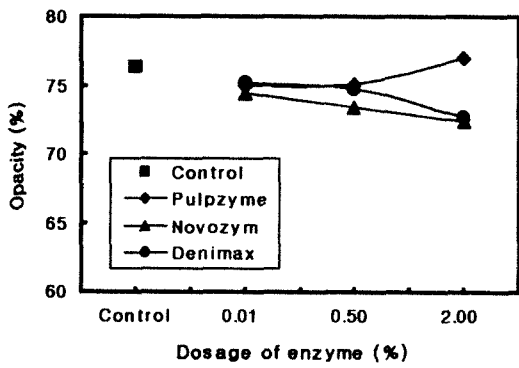


Fig. 16. Opacity of recycled SwBKP treated with enzyme.

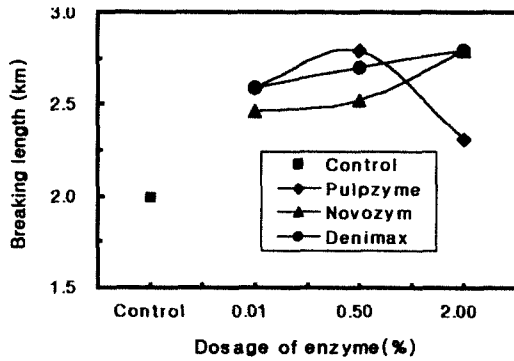


Fig. 17. Breaking length of recycled HwBKP treated with enzyme.

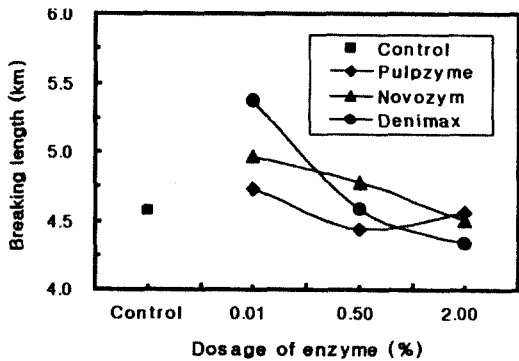


Fig. 18. Breaking length of recycled SwBKP treated with enzyme.

나타내었다. 그러나 침엽수 재생섬유의 경우에는 소량의 효소로 처리했을 때도 3종의 효소에서 모두 불투명

도가 감소되었으며, Novozym과 Denimax의 경우 효소 첨가량 증가와 더불어 계속 감소되었으나,

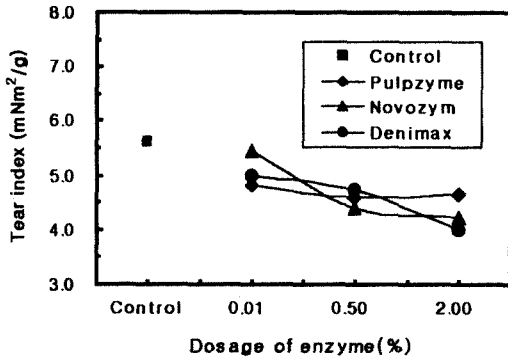


Fig. 19. Tear index of recycled HwbKP treated with enzyme.

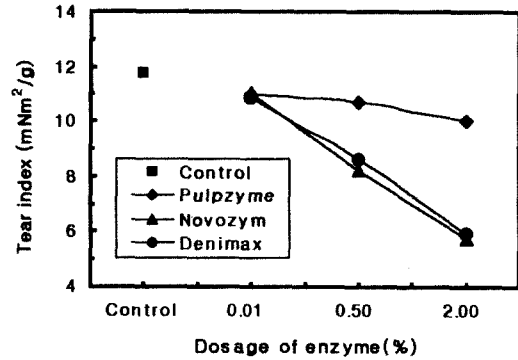


Fig. 20. Tear index of recycled SwbKP treated with enzyme.

Pulpzyme의 경우에는 다시 불투명도가 개선되었다.

활엽수 재생섬유의 효소처리는 Fig. 17과 같이 효소의 종류 및 첨가량에 관계없이 열단장을 개선시켜 주었으며, Pulpzyme의 경우 0.5% 첨가시 가장 높은 개선 효과를 나타내었다. 그러나 침엽수 재생섬유의 경우에는 Fig. 18에서 보는 바와 같이 소량(0.01%)의 효소처리시 효소의 종류에 관계없이 열단장이 개선되었으나, 첨가량이 증가됨에 따라 감소되는 경향을 나타내어 지나친 효소처리는 침엽수 재생섬유의 열단장 개선에 도움이 되지 않는 것으로 확인되었다.

인열지수는 Fig. 19 및 20에서 보는 바와 같이 침·활엽수 재생섬유에서 모두 감소되는 경향을 나타내었다. 활엽수 재생섬유를 소량(0.01%)의 Pulpzyme으로 처리했을 때는 인열지수가 가장 많이 감소되었으나, 효소 첨가량의 증가에 따른 변화는 거의 무시될 정도로 적었다. 그러나 Novozym과 Denimax의 경우에는 효소 첨가량이 증가됨에 따라 본 연구 범위에서는 계속 인열지수가 감소되는 결과를 나타내었다. 한편 침엽수 재생섬유의 경우에는 활엽수의 경우와 달리 Novozym과 Denimax에 의하여 효소 첨가량이 증가됨에 따라 인열지수가 급격하게 감소된 반면, Pulpzyme으로 처리했을 때는 효소 첨가량의 증가에 따른 인열지수의 감소가 그다지 크지 않았다.

4. 결론

본 연구는 침엽수 및 활엽수 표백 크라프트 펄프를 인위적으로 리사이클 처리하여 cellulase와 hemicellulase 혼합물(Novozym, Denimax)과 xylanase(Pulpzyme)로 처리하여 섬유의 특성 변화 및 종

이 물성 변화에 미치는 영향을 조사하였다.

재생섬유의 효소처리는 활엽수 재생섬유의 경우 장섬유분을 감소시키고, 단섬유분을 증가시킨 반면에, 침엽수 재생섬유의 경우에는 이와 반대의 결과를 나타내었다. 재생섬유의 여수도는 소량(0.01%)의 효소처리시 약 100 mL 정도 감소되었다가 효소의 첨가량이 증가됨에 따라 다시 여수도가 증가되었다. 또한 재생섬유의 유연성 개선 효과를 나타내는 점축각의 감소가 관찰되었으며, 이러한 현상은 결정화도의 감소와 관련이 있음이 확인되었다.

효소처리한 재생섬유로 만든 종이의 brightness는 펄프의 종류뿐만 아니라 효소의 종류 및 첨가량에 따라 다른 결과를 나타내었다. 불투명도는 활엽수 재생섬유의 경우 다소 개선되거나 현상을 유지했으나, 침엽수 재생섬유의 경우에는 2%의 Pulpzyme으로 처리했을 때를 제외하고 모두 감소되는 결과를 나타내었다. 종이의 열단장은 활엽수 재생섬유의 경우 효소처리에 의하여 모두 개선되었으나, 침엽수 재생섬유의 경우에는 소량(0.01%) 처리시에만 개선 효과가 확인되었다. 인열지수는 효소처리를 함으로써 모두 감소되었으며, 침엽수 재생섬유의 경우 xylanase 처리시 감소 정도가 가장 적게 나타났다.

인용 문헌

1. Carlsson, G. and Lindström, T., Homification of cellulose fibers during wet pressing, svensk Papperstidning 87(15):R119 (1984).
2. Howard, R. C. and Bichard, W., The basic effects of recycling on pulp properties, JPPS 18(4):J151

- (1992).
3. Bouchard, J. and Douek, M., The effects of recycling on the chemical properties of pulps, *JPPS* 20(5):J131 (1994).
 4. Hartler, N. and Teder, A., Effect of drying on the properties of papermaking pulps, *Paper Technology* 4(4):389 (1963).
 5. Bovin, A., Hartler, N. and Teder, A., Changes in pulp quality due to repeated papermaking, *Paper Technology* 14(5):261 (1973).
 6. Horn, R. A., What are the effects of recycling on fiber and paper properties?, *Paper Trade Journal* 159(7):78 (1975).
 7. LeBlanc, P. and Harrison, R. H., Fractionation of secondary fibers, *Tappi* 58(4):85 (1975).
 8. Sachs, I. B., Hexamethyldisilazane treatment to restore strength of recycled fiber, *Wood and Fiber Science* 20(3):336 (1988).
 9. Jeffries, T., Klungness, J. H., Sykes, M. S. and Rutledge-Cropsey, K. R., Comparison of enzyme-enhanced with conventional deinking of xerographic and laser-printed paper, *Tappi Journal* 77(4):173 (1994).
 10. Prasad, D. Y., Heitmann, J. A. and Joyce, T. W., Enzyme deinking of black and white letterpress printed newsprint waste, *Progress in Paper Recycling* 1(3):21 (1992).
 11. Xia, Z., Beaudry, A. R. and Bourbonnais, Effects of cellulases on the surfactant-assisted acidic deinking of ONP and OMG, *Progress in Paper Recycling* 5(4):46 (1996).
 12. Choi, Y. S. and Won, J. M., Effects of xylanase treatment on recycled pulp properties, *Journal of Korea TAPPI* 30(3):77 (1998).
 13. Welt, T. and Dinus, R. J., Enzymatic deinking - A review, *Progress in Paper Recycling* 4(2):36 (1995).
 14. Steadman, R., Measuring the flexibility of paper-making fibers, *STFI meddelande D333* (1989).