

# 컬화가 펄프 섬유의 특성에 미치는 영향

원종명<sup>†</sup> · 이재훈 · 한창석

(2000년 1월 30일 접수, 2001년 2월 15일 채택)

## Effect of Curling on the Characteristics of Pulp Fibers

Jong Myoung Won<sup>†</sup>, Jae Hoon Lee, and Chang Suk Han

(Received January 30, 2000; Accepted February 15, 2001)

### ABSTRACT

Recycling of wastepaper is very important for the environmental protection. However inferior strength and slower drainage characteristic that are brought by the hornification and the increase of fines respectively limited the increase of wastepaper recycling. The purpose of this study is to obtain some fundamental information that is helpful to develop the technologies which can improve the characteristics of recycled fibers. Softwood bleached kraft pulp was curled with Hobart mixer at several different consistency. The curlation of fibers can cause the internal fibrillation and decreasing the crystallinity without serious damage of fiber surface. Curl index, kink index, freeness and WRV were increased, but crystallinity was decreased with the increase of curlation consistency.

**Keywords:** Recycled fiber, Curlation, Internal fibrillation, Crystallinity, Freeness, WRV, Curl index, Kink index

### 1. 서론

산업의 급속한 발전과 더불어 지구 환경이 인류 및 지구상의 생물의 생존에까지 영향을 미칠 정도로 악화되고 있다. 이러한 환경 오염은 온실 효과에 의한 기온 상승, 오존층 파괴, 기후 급변 등을 수반하여 최근 전 세계적으로 각종 재해가 빈번히 발생하고 있다. 따라서 전세계 국가의 정부, 관련 연구소, 학계 및 시민단체에서 이러한 지구의 황폐화를 방지하기 위한 다양한 노력을 하고 있다. 특히 미국 임산물 연구소의 연구 결과<sup>1)</sup>에 의하여 밝혀진 바에 의하면 폐지를 재활용함으

로써 온실 가스 발생을 약 10% 정도 감소시키는 것이 가능하다. 따라서 폐지의 재활용률을 높일 수 있도록 제도적 및 기술적인 측면에서 적극적인 지원이 절실히 요구되고 있다.

그러나 폐지의 재활용을 극대화하는 데 있어서 가장 큰 문제는 일단 한 번이라도 리사이클된 제지용 섬유는 각질화<sup>2-4)</sup> 및 열화 현상으로 말미암아 버진 펄프보다 제지적성이 열등할 뿐만 아니라 대부분의 강도적 성질이 현저히 낮아지는 데 있다.<sup>5-8)</sup> 더욱이 전세계적인 폐지 사용량 증가 및 인쇄 방식의 발전과 더불어 폐지의 품질이 현저히 떨어지게 되었다. 따라서 이러한

• 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

문제를 감소시키기 위하여 재생섬유의 품질을 개선하기 위한 다양한 시도가 이루어졌다. 그 대표적인 예로써 섬유의 분별 및 재혼합,<sup>9-10)</sup> 알칼리 처리, sulfonation, 오존처리 등의 화학적 처리, 고해와 같은 기계적 처리,<sup>11-13)</sup> 카르복실기의 도입, 증강제 및 효소처리 등 다양한 방법들이 시도되었다.

재생섬유의 가장 큰 단점인 종이의 강도적 성질을 향상시키기 위하여 가장 널리 사용되고 있는 방법으로 고해를 들 수 있다. 그러나 재생섬유는 버진 펄프에 비하여 약하기 때문에 고해에 의하여 쉽게 파괴되는 단점을 지니고 있다. 따라서 재생섬유의 손상이 크고, 미세분의 발생이 심하여 제지공정에 악영향을 미치며, 섬유의 약화로 각종 문제를 수반한다.

1930년대 Campbell은 섬유의 flexibility와 plasticity의 증가에 의하여 종이의 강도가 향상되며 압착과 건조과정에서 치밀한 구조의 종이를 형성한다고 하였고, 이러한 증가는 기계적인 처리에 의한 세포막 라멜라 구조의 분리에 의하여 이루어지며, 이러한 구조의 변화를 설명하기 위하여 "내부 소섬유화(internal fibrillation)"란 용어를 제안하였다.<sup>14)</sup> 따라서 본 연구에서는 섬유를 크게 손상시키지 않으면서 섬유의 유연성을 개선하여 종이의 강도적 성질을 개선할 수 있는 방법을 개발하기 위한 일환으로 섬유의 내부 소섬유화를 시도하고, 섬유의 특성 변화를 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

공시 펄프로는 침엽수 표백 크라프트 펄프를 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 섬유의 컬화 및 고해

SwBKP를 3% 농도로 해리하여 섬유간 결합에 영향을 줄 수 있는 미세분을 제거한 후 펄프 농도 5, 15, 30, 45%의 조건에서 Hobart mixer를 이용하여 30분간 처리하였다. 처리 후 각 펄프를 희석하여 펄프의 특성을 조사하였다. 비교를 위하여 펄프를 해리하여 미세분을 제거한 후 특성을 측정하였다. 또한 고해에 따른 섬유 특성의 변화를 컬화된 섬유와 비교하기 위하여 1% 농도에서 5, 10, 15, 30분간 고해를 실시하여

섬유의 특성을 조사하였다.

#### 2.2.2 섬유의 특성

상기 처리된 펄프에 대하여, 결정화도, 여수도 및 WRV를 측정하였으며, 섬유의 curl index와 kink index는 FQA(Op Test Equipment Inc.)를 사용하였다. 종이 내 섬유의 curl index는 Page 등이 제안한 방식<sup>15)</sup>으로 화상분석시스템을 이용하여 측정하였다. 섬유의 결정화도는 x-ray 회절장치(PW 1710)로 x-ray diffractogram을 얻은 후, Segal의 식에 의하여 산출하였다.

#### 2.2.3 섬유의 형상 변화 관찰

광학현미경과 화상분석시스템을 이용하여 섬유의 외부 형상을 관찰하였으며, 섬유의 내부 횡단면을 관찰하기 위하여 에탄올-아세톤 시리즈로 탈수시킨 후 Williams 등이 제안한 방식<sup>16,17)</sup>으로 Spurr Kit(Sigma)를 사용하여 포매(embedding)하고, 횡단면을 절단한 후 다시 용출시킨 후 코팅하여 주사전자현미경(모델: JSM-5410, 제작사: JEOL limited, 가속전압 20 kV)으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 섬유의 형상 변화

시판되는 화학 펄프는 펄프화 및 표백 공정 중 중·고농도 기계적 처리에 의하여 섬유 자체에 응력이 축적되어 섬유에 결함의 형태로 존재한다고 이미 보고된 바와 같이<sup>18)</sup> 본 연구에서도 미처리 침엽수 화학 표백 크라프트 펄프에서 일부 결함이 존재하는 것을 현미경적인 관찰을 통하여 확인할 수 있었으며, Figs. 2~5에서 볼 수 있듯이 섬유에 계속적인 기계적 압축력과 전단력을 가하는 컬화 처리에 의하여 섬유의 접힘, 구부러짐, 꼬임들이 증가되는 것이 관찰되었으나, 고해를 통하여 흔히 관찰될 수 있는 외부 소섬유화는 심하게 일어나지 않았다. Page 등은 섬유의 길이방향으로 분포한 node에서 심한 세포막의 탈층이 일어나, 섬유의 유연성을 향상시켜 주고 약품의 반응성을 향상시킨다고 제안하였는데<sup>14)</sup> 이러한 node는 Hobart mixer를 이용한 컬화 시 펄프 슬러리 농도가 증가할수록 정도가 심해짐을 관찰할 수 있었다.

시판 화학 펄프의 고해에 따른 섬유의 변형은 Figs.

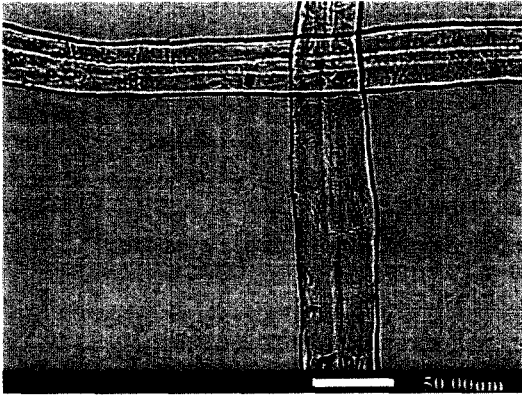


Fig. 1. Micrograph of untreated fibers ( $\times 450$ ).

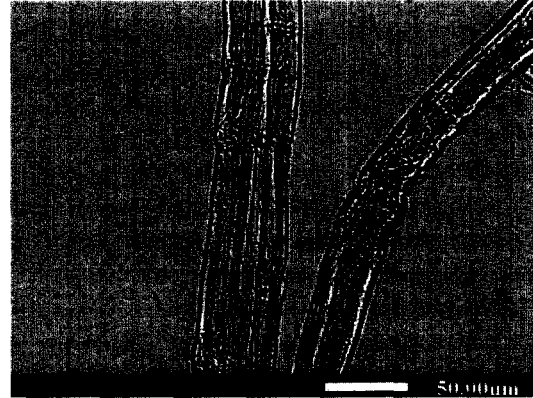


Fig. 2. Micrograph of curled fibers at 5% consistency (30 min.,  $\times 450$ ).

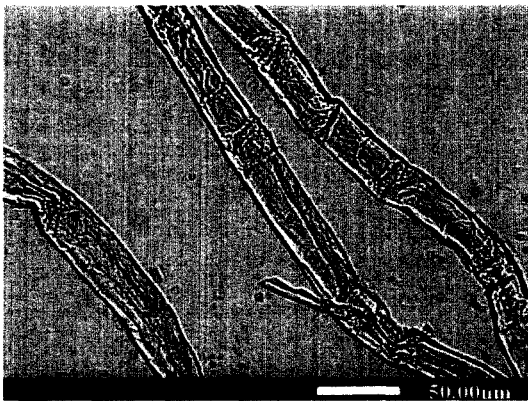


Fig. 3. Micrograph of curled fibers at 15% consistency (30 min.,  $\times 450$ ).

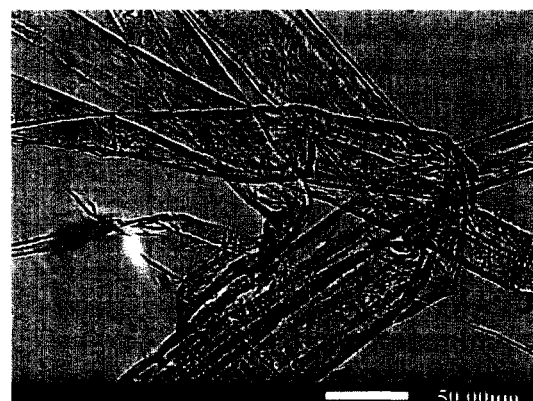


Fig. 4. Micrograph of curled fibers at 30% consistency (30 min.,  $\times 450$ ).

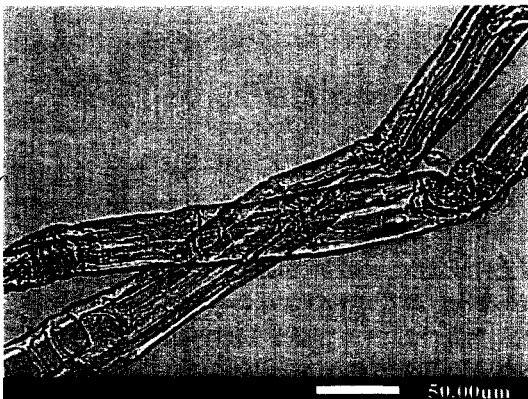


Fig. 5. Micrograph of curled fibers at 45% consistency (30 min.,  $\times 450$ ).

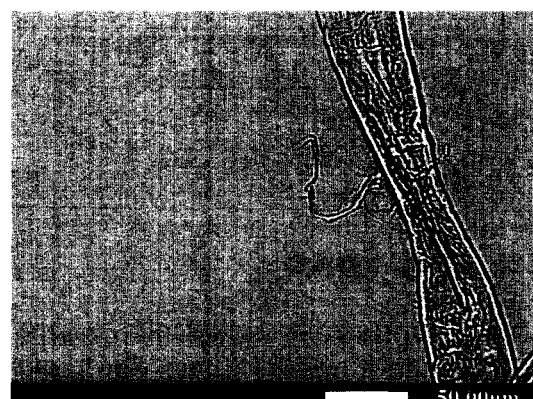


Fig. 6. Micrograph of beaten fiber (5 min.,  $\times 450$ ).

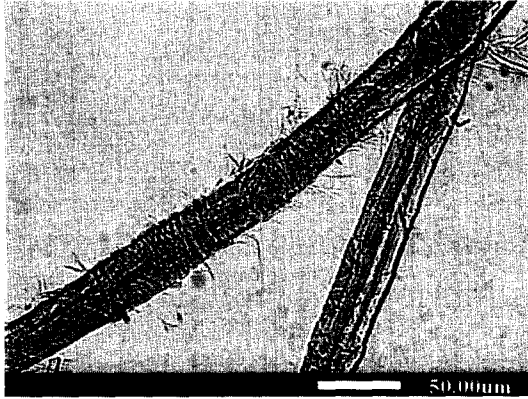


Fig. 7. Micrograph of beaten fibers (10 min., × 450).

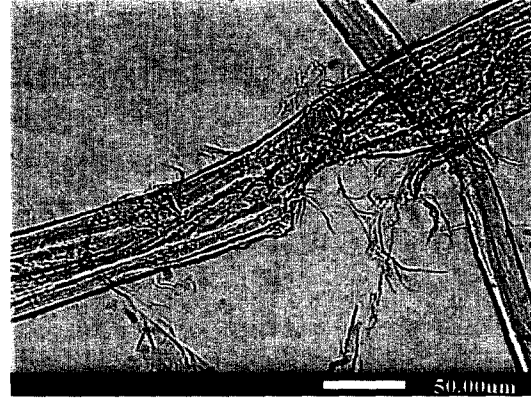


Fig. 8. Micrograph of beaten fibers (15 min., × 450).

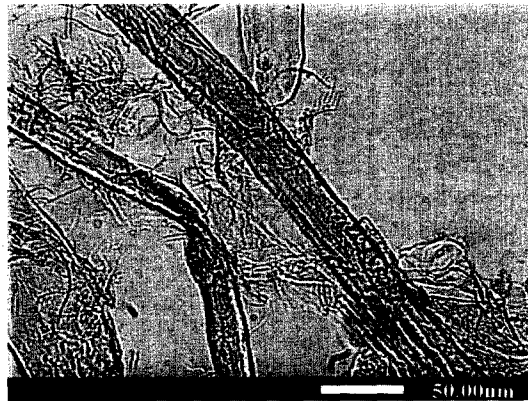


Fig. 9. Micrograph of beaten fibers (30 min., × 450).

6~9에서 보는 바와 같이 고해 초기에는 외부 소섬유화가 부분적으로 일어나지만 고해가 더욱 진행됨에 따라 컬화시와는 달리 외부 소섬유화 및 섬유의 손상이 크게 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. 만약 섬유의 각질화가 일어난 재생섬유를 고해처리할 경우 섬유의 손상은 더욱 심할 것으로 예상된다.

### 3.2 섬유의 소섬유화

컬화에 의한 섬유의 내부 소섬유화 정도를 조사하기 위하여 섬유의 횡단면에 대하여 주사전자현미경 사진을 촬영한 결과 Figs. 10~12에서 보는 바와 같이 컬화시 펄프의 농도가 높아질수록 현저하게 내부 소섬유화가 증가되었다. 이와 같은 현상은 결정화도의 감소

현상(Fig. 13)을 통하여 확인할 수 있었다. 그러나 비록 동일 농도에서 컬화 처리를 하였다고 할지라도 섬유의 특성에 따라 내부 소섬유화의 정도나 형태가 다르게 나타났다. 한편 외부 소섬유화의 경우 처리 농도 15%까지는 거의 일어나지 않았으며, 컬화 처리 농도가 증가됨에 따라 다소 증가되었다. 그러나 고해를 실시하였을 경우에는 Figs. 14~16에서 보는 바와 같이 비록 고해시간이 증가됨에 따라 내부 및 외부 소섬유화가 현저하게 증가되는 것이 관찰되었으며, 일정 시간 이상 처리시에는 섬유의 손상이 심하였다. 이상의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 고해는 심한 섬유의 손상을 가져오며, 각질화(hornification)된 재생섬유의 가장 큰 단점인 종이의 강도를 개선하기 위하여 이와 같은 기계적 처리를 행할 경우 수반되는 섬유의 손상은 초지시 탈수 특성을 크게 악화시키고, 섬유의 수명을 단축시키는 결과를 초래하게 될 것이다.

### 3.3 섬유의 컬과 킹크

종이 내에서의 섬유 컬은 컬화 처리 농도 15%까지는 완만하게 증가하였으며, 그 이후 컬화 농도가 증가할수록 보다 급격히 컬 지수가 증가하였다(Fig. 17). 그러나 FQA로 측정된 섬유의 컬 지수는 컬화 농도 15%까지는 증가하다가 그 이후는 처리 농도가 증가됨에도 불구하고 거의 변화를 나타내지 않았다. 섬유의 변형 상태를 나타내는 kink index는 Fig. 18에서 보는 바와 같이 FQA를 측정된 curl index와 유사한 경향을 나타내어 섬유의 curl index와 kink index 사이에 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다.

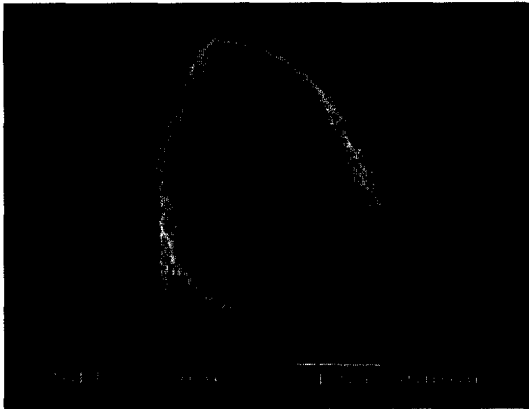


Fig. 10. Scanning electron micrograph of the cross section of fiber curled at 15% consistency.

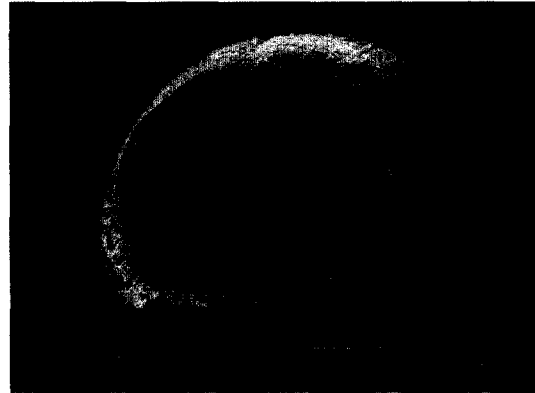


Fig. 11. Scanning electron micrograph of the cross section of fiber curled at 30% consistency.



Fig. 12. Scanning electron micrograph of the cross section of fiber curled at 45% consistency.

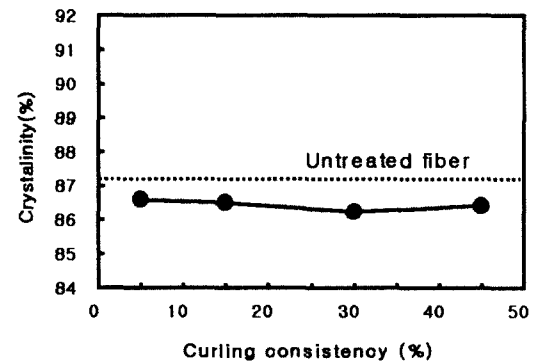


Fig. 13. Effect of curling consistency on the crystallinity.



Fig. 14. Scanning electron micrograph of the cross section of fiber beaten for 5 min.

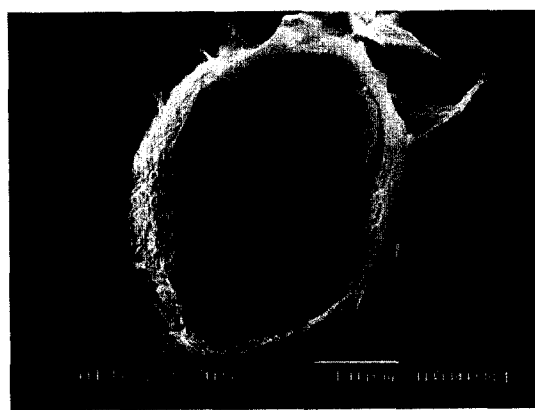


Fig. 15. Scanning electron micrograph of the cross section of fiber beaten for 15 min.



Fig. 16. Scanning electron micrograph of the cross section of fiber beaten for 30 min.

### 3.4 여수도와 WRV

컬화에 의한 여수도의 변화는 Fig. 19와 같이 컬화 농도가 증가됨에 따라 완만하게 증가되었다. 이와 같은 결과가 얻어질 수 있는 것은 Seth 등<sup>18)</sup>이 보고한 바와 같이 섬유 축 방향으로의 압축과 심한 접힘을 일으키는 기계적 처리가 가하여졌을 때 섬유의 순응성 등과 같은 다른 요소를 무시한다면 컬과 kink를 함유한 섬유에 대하여 여수도를 측정할 경우 벌키한 매트(mat)를 형성하여 물 빠짐이 쉬워지고, 그 결과 여수도가 증가될 것이기 때문이다. Fig. 20의 여수도와 컬 지수와의 관계는 이러한 가설을 증명해 주었다.

한편 섬유간 결합 특성을 나타내는 WRV는 Fig. 21과 같이 컬화 농도가 증가됨에 따라 증가되는 경향을 나타내었다. Fig. 20 및 Fig. 21과 같이 여수도가 증

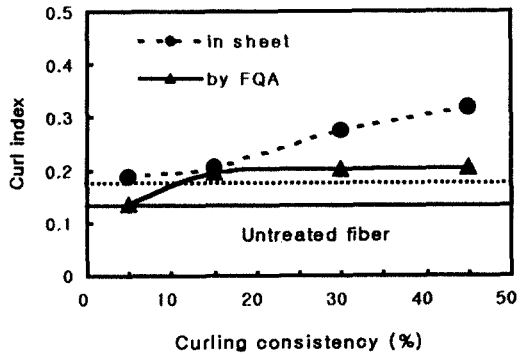


Fig. 17. Effects of curling consistency on curl index.

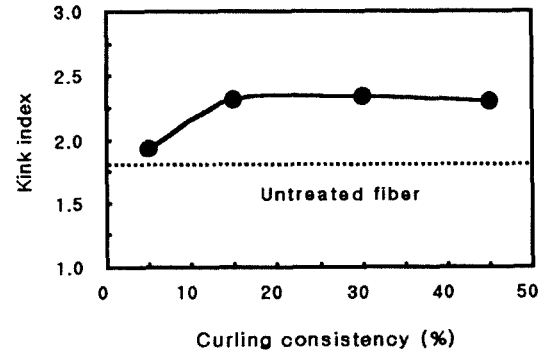


Fig. 18. Effects of curling consistency on kink index measured by FQA.

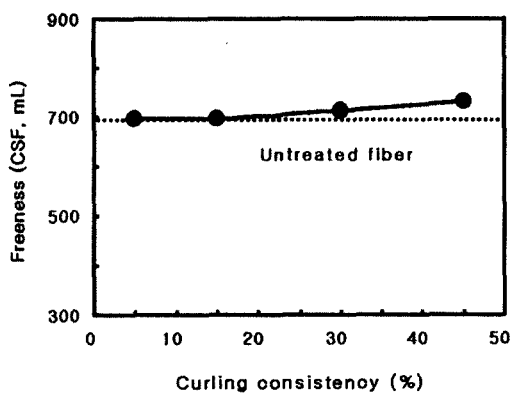


Fig. 19. Effects of curling consistency on the freeness.

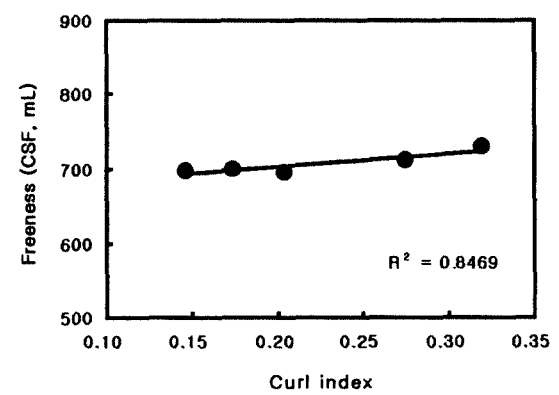


Fig. 20. Relationship between freeness and curl index.

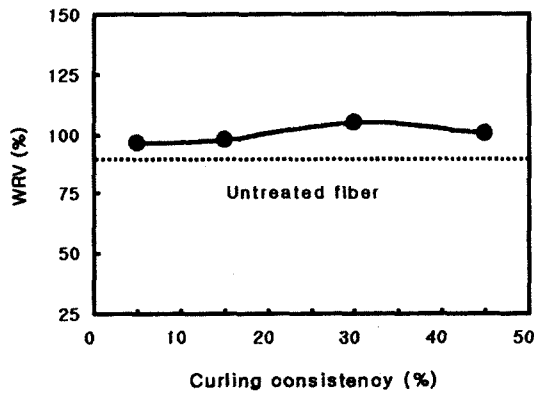


Fig. 21. Effects of curling consistency on WRV.

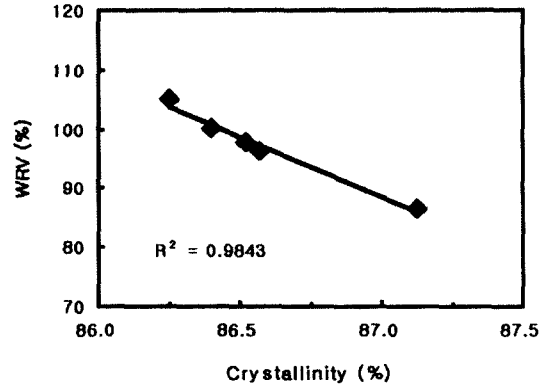


Fig. 22. Relationship between WRV and crystallinity.

가되면서 동시에 WRV가 증가된 것은 내부 소섬유화가 일어남으로써 섬유 내의 비표면적이 증가하고, 결정화도가 감소(Fig. 22)되었으나, 이미 언급한 바와 같이 여수도 측정시 벌키한 매트를 형성하여 탈수가 용이하게 이루어졌기 때문인 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

지구 환경 보호를 위한 운동의 일환으로 폐지의 재활용을 증대시키기 위해서 가장 시급한 과제는 섬유를 크게 손상시키지 않으면서 섬유간 결합 특성을 개선해 주는 것이다. 본 연구에서는 이러한 목적을 달성하기 위한 기초 자료를 얻기 위하여 컬화에 의한 섬유 특성 변화를 조사하기 위하여 침엽수 표백 크라프트 펄프의 컬화를 시도한 결과 컬화에 의하여 섬유를 크게 손상시키지 않으면서 내부 소섬유화의 형성이 가능한 것으로 확인되었고, 여수도와 WRV가 모두 증가되었다.

#### 인용 문헌

- Ince, P. J., Skog, K. E. and Heath, L. S., Recycling in the big picture - the really big picture, *Resource Recycling*, 14(6):41 (1995).
- Lyne, L. M. and Gallay, W., The effect of drying and heating on the swelling of cellulose fibers and paper strength, *Tappi*, 33(9):429 (1950).
- Carlsson, G. and Lindström, T., Hornification of cellulosic fibers during wet pressing, *Svensk Papperstidning*, 87(15):R119 (1984).
- Laivins, G. V. and Scallan, A. M., The influence of drying and beating on the swelling of fines, *JPPS*, 22(5):J178 (1996).
- Bovin, A., Hartler, N. and Teder, A., Changes in pulp quality due to repeated papermaking, *Paper Technology*, 14(5):261 (1973).
- Horn, R. A., What are the effects of recycling on fiber and paper properties, *Paper Trade Journal*, 159(7):78 (1975).
- Chatterjee, A., Roy, D. N. and Whiting, P., Effect of recycling on strength, optical and surface properties of handsheets, *Proceedings of 78th Annual Meeting, Technical Section, CPPA*, p. A277 (1992).
- Minor, J. L. and Atalla, R. H., Strength loss in recycled fibers and methods of restoration, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 266:215 (1992).
- LeBlanc, P. and Harrison, R. H., Fractionation of secondary fibers, *Tappi* 58(4):85 (1975).
- Abubakr, S., Scott, G. and Klungness, J. H., Fiber fractionation as a method of improving handsheet properties after repeated recycling, *Proceedings of TAPPI Recycling Symposium*, p. 309 (1994).
- Lee, J.H., Seo, Y. B. and Jeon, Y., Strength property improvement of OCC-based paper by chemical and mechanical treatments(I), *J. Korea TAPPI*, 32(1):10 (2000).
- Lee, J.H., Seo, Y. B., Jeon, Y., Lee, H. L. and Shin, J. H., Strength property improvement of OCC-based paper by chemical and mechanical treatments(II), *J. Korea TAPPI*, 32(2):1 (2000).

13. Lee, J. H., Seo, Y. B., Jeon, Y., Lee, H. L. and Shin, J. H., Strength property improvement of OCC-based paper by chemical and mechanical treatments(III), *J. Korea TAPPI*, 32(2):8 (2000).
14. Page, D. H. and J. H. De Grace, The delamination of fiber walls by beating and refining, *Tappi*, 50(10):489 (1967).
15. Page, D. H., Seth, R. S., Jordan, D. S, and Barbe, M. C., *Papermaking Raw Materials*, Vol. 1, pp. 183-227, Mechanical Engineering Publication LTD. (1985).
16. Williams, G. J., Drummond, J. G. and Cisneros, H. A., A microscopical approach for examining fibre and paper structure, *JPPS*, 20(4):110 (1994).
17. Williams, G. J., and Drummond, J. G., Preparation of large section for the microscopical study of paper structure, *JPPS*, 26(5):188 (2000).
18. Seth, R. S., Francis, D. W. and Bennington, C. P. J., The effect of mechanical treatment during medium stock concentration, *Appita*, 46(1):54 (1993).