

## 오존처리 고수율 펄프의 고해 특성(Ⅱ)

-고해 후 발생된 미세섬유의 리그닌 분포-

윤승락

(2002년 8월 6일 접수; 2002년 11월 23일 채택)

## The Beating Properties of High Yield Pulp Treated with Ozone(Ⅱ)

-Distribution of Lignin in fine fibers produced after beating process-

Seung-Lak Yoon

(Received on August 6, 2002; Accepted on November 23, 2002)

### ABSTRACT

This research was conducted to investigate the morphological characteristics of fine fibers produced during beating process of high yield pulp treated with ozone and the distribution of lignin in the produced fine fibers. Thermomechanical(TMP) pulp and chemithermomechanical(CTMP) pulp of spruce and CTMP of white birch were beaten to reach 200ml CSF, and then the fine fibers were observed using ultraviolet microscope.

The fine fibers produced from TMP and CTMP of spruce using treated with ozone for 15 minutes were fragments of fiber surfaces or cell corners, and most of them contained lignin. However, lignin was not observed in the fibers after 15 minutes of ozone treatment. The fine fibers produced from CTMP of white birch were broken pieces or fragments of fiber surfaces or cell corners. The lignin was observed in the fibers until 5min of ozone treatment but no lignin was observed after 5 minutes of ozone treatment. Different morphological characteristics of TMP and CTMP explained both the different morphological characteristics and the distribution of lignin observed in the fine fibers produced from the beating process of TMP and CTMP treated with ozone.

**Keywords:** *High yield pulp, TMP, CTMP, Ozone treatment, Beating, Fine fiber, Lignin, Ultraviolet (UV) microscopy*

# 1. 서론

천연섬유는 강직하고 표면적이 적어서 섬유간 결합력이 상당히 약하다. 종이의 강도적 성질을 향상시키기 위해서는 제지공정 중의 고해는 매우 중요하다. 고해는 섬유를 형태적, 구조적으로 변화시키는 공정으로서 섬유의 외층 제거에 의한 소섬유화와 미세섬유의 발생, 섬유절단 등이 야기된다. 이 중 종이의 강도적 성질의 향상시키는 것은 섬유의 1차벽(P), 2차벽 외층(S<sub>2</sub>)을 제거시키고 세포벽이 가장 두꺼운 2차벽 중층(S<sub>2</sub>)을 노출시킴으로써 섬유의 팽윤과 소섬유화를 촉진시키는 것이다.

고해효과의 향상에 크게 영향을 주는 것은 섬유의 유연성이다. 고수율 펄프의 경우 일반적으로 섬유표면에는 세포간층 부분의 두꺼운 리그닌 층과 셀코너 층이 존재한다. 세포표면은 리그닌이 피복하고 있기 때문에 섬유는 매우 강직하다. 이러한 조건에서 고해를 하게 되면 섬유표면의 제거보다 섬유의 절단 및 섬유표면에 파편 등이 우선적으로 발생된다.

고수율 펄프의 강도적 성질을 향상시키기 위하여 오존을 처리하게 된다. 오존은 산화력이 강하기 때문에 세포표면과 세포벽 내의 리그닌의 발색단을 선택적으로 분해시켜 고해특성, 강도적 성질이 향상<sup>2,3,4)</sup> 된다. 강도적 성질의 향상 이외에 오존은 표백<sup>5,6,7,8)</sup>, 탈묵공정<sup>9,10)</sup>에도 많이 적용되고 있다.

전보<sup>11)</sup>에서는 오존처리 고수율 펄프(TMP, CTMP)의 2차 해섬 시 섬유의 손상정도를 검토하기 위하여 가문비나무 TMP, CTMP, 자작나무 CTMP를 200 ml가 되도록 고해한 후 발생하는 장섬유, 단섬유, 미세섬유의 섬유분포를 조사 하였다. 각각의 펄프는 오존처리 시간이 길어질수록 고해 시 발생된 28, 48 mesh 사이의 섬유장 분포는 섬유의 유연성이 부과되어 장섬유의 분포가 증가되는 경향을 나타낸다. 가문비나무 TMP, CTMP는 오존처리 시간이 길어 질 수록 고해 시 발생하는 100, 200 mesh 사이의 섬유장 분포가 증가되고, 자작나무의 CTMP는 감소되는 경향을 나타내고 있는데, 이러한 결과는 펄프의 종류보다는 수종에서의 차이로 추정되고 있다. 각 펄프는 오존처리 시

간이 길어 질 수록 고해 시 발생하는 200 mesh 이상의 섬유장 분포량은 감소되는 경향을 나타내고 있다. 즉, 오존처리에 의해 섬유표면의 리그닌이 용출로 섬유의 유연성이 향상되므로써 고해과정에서의 섬유는 물리적인 손상을 적게 받기 때문으로 추정된다.

전보에 이어 오존처리 고수율 펄프의 고해 특성 중 고해과정에서 발생하는 미세섬유의 형태 및 리그닌 분포를 구명하기 위하여 가문비나무의 TMP, CTMP와 자작나무의 CTMP를 여수도 200 ml가 되도록 고해한 후 발생하는 미세섬유에 대하여 자외선현미경으로 관찰하였다.

# 2. 재료 및 방법

## 2.1 공시수종

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

## 2.2 TMP 및 CTMP 제조

TMP(Thermomechanical Pulp)는 가문비나무 칩을 Table 1의 1차 해섬 조건에 의해 제조하였으며, CTMP(Chemithermomechanical Pulp)는 가문비나무와 자작나무 전건 칩 400 g을 Table 2의 증해조건에 의해 전처리 후 TMP와 동일한 조건(Table 1)으로 해섬 하였다. 제조된 펄프의 수율은 가문비나무

Table 1. Refining conditions

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

Table 2. Cooking conditions

Concentration of NaHSO <sub>4</sub> (%)	Liquor to wood ratio	Temperature(℃)	Time to max. temp.(min)	Cooking time(min)
3	6:1	145	60	15

TMP가 96.0%, CTMP는 87.3%이며, 자작나무 CTMP는 89.0%이다.

Table 1의 1차 해섬이 끝난 가문비나무의 TMP, CTMP는 12 cut, 자작나무의 CTMP는 8 cut의 후렛트 스크린에서 정선하였다. 2종의 정선펄프는 PFI mill을 사용하여 여수도 200 ml(Table 1)가 되도록 고해하였다.

### 2.3 오존처리

오존처리<sup>1)</sup>는 함수율 50~55%의 펄프 30 g을 일본 오존(주)의 O-3-2의 오존발생기를 사용하여 가문비나무 TMP 및 CTMP는 5, 15, 30, 45분간, 자작나무 CTMP는 5, 15, 30분간 처리하였다. 발생기의 전압은 100V, 산소유량 100 l/hr으로서, 이때의 오존 발생량은 3.8 g/hr이었다. 오존처리 후 1%-NaOH용액으로 1시간 동안 리그닌을 추출하였다.

### 2.4. 섬유장 분포

섬유장 분포는 절건시료 5 g의 펄프를 28-48-100-200 mesh별로 분류되어 있는 Bauer McNett형 섬유분류 시험기를 사용하여 수량 1 l/분에서 20분간 분리하여 200 mesh를 통과한 섬유를 미세섬유의 시료로 사용하였다.

### 2.5. 자외선 현미경 관찰

200 mesh를 통과한 미세섬유는 자외선 현미경(Carl Zeiss사 HPM-01형)의 280 nm에서 관찰하고, 동일 배율에서 촬영하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 가문비나무 TMP 미세섬유의 형태 및 리그닌 분포

가문비나무 TMP, 오존처리 TMP의 고해특성을 구명하기 위하여 PFI mill을 사용하여 여수도가 200 ml가 되도록 한 후 Bauer McNett형 섬유분류 시험기에서 섬유를 분리하였다. 200 mesh를 통과한 섬유의

형태 및 리그닌의 분포를 구명하기 위하여 자외선 현미경으로 관찰하고 촬영한 것이 Photo. 1이다. 사진 상에서 검게 보이는 부분은 리그닌이 존재하고, 희게 보이는 부분은 리그닌이 존재하지 않는 것이다.

Photo. 1의 1은 가문비나무 TMP 섬유 고해과정에서 발생된 미세섬유이다. TMP는 대부분 인접되어 있는 세포의 P층 혹은 S층이 박리<sup>2)</sup>되기 때문에 한 면의 표면은 두터운 리그닌 층<sup>3)</sup>이 피복되어 있고, 다른 면은 1, 2차벽이 노출되어 있기 때문에 매우 강직한 특징을 지닌다. 이러한 경우 고해 에너지를 충분히 흡수할 수 없기 때문에 섬유표면이 파손되어 1의 사진에서와 같이 섬유표면의 파편이 발생되며, 발생된 파편은 리그닌이 존재하고 있다.

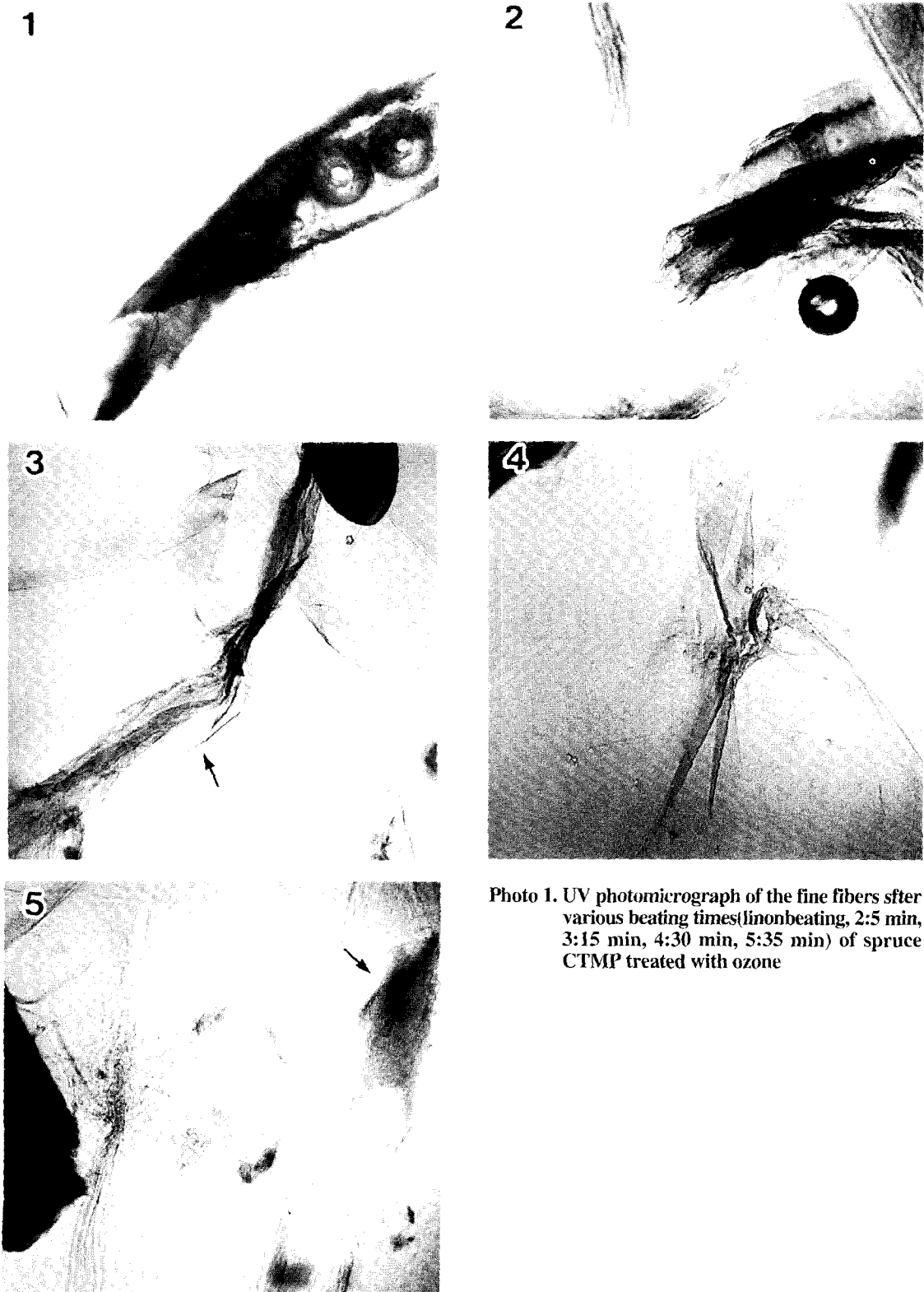
2는 5분간 오존처리 한 TMP의 고해과정에서 발생된 미세섬유이다. 5분 처리 후 섬유표면의 리그닌 분포는 오존을 처리하지 않은 TMP와 동일하다. 따라서 2에 나타난 사진은 섬유표면의 파편으로서 섬유표면이 벗겨진 것으로 추정되며, 전체적으로 검게 나타나기 때문에 리그닌이 존재하고 있다.

3은 15분간 오존 처리한 TMP에서 발생된 미세섬유로서 섬유표면이 벗겨진 것으로 추정된다. 또한 전체적으로 검게 나타나지만 명암의 밝기가 1, 2에서 나타난 미세섬유의 사진과 약간의 차이를 나타내고 있다. 특히 화살표시 부분은 희게 나타났으며, 오존처리에 의해 리그닌이 용출된 부분의 세포벽으로 생각된다.

4는 30분간 오존 처리한 TMP에서 발생된 미세섬유로서 1, 2, 3의 미세섬유 보다 형태가 작은 것이 발생되었다. 전체적으로 희게 나타나기 때문에 리그닌이 용출된 세포벽에서 발생된 것으로 추정된다.

5는 45분간 오존을 처리한 TMP에서 발생된 미세섬유로서 마이크로피브릴 상태이며, 전체적으로 희게 나타나고 있기 때문에 리그닌이 존재하고 있지 않다. 그러나, 일부분(화살표시)은 검게 나타났으며, 이 부분은 리그닌이 용출되지 않은 세포벽에서 발생된 것으로 추정된다.

오존처리 15분까지는 대부분 셀코너, 세포벽의 파편, 세포벽이 벗겨진 상태로 발생되었고, 세포벽의 리그닌은 용출되지 않은 상태이기 때문에 발생된 미세섬유에는 리그닌 존재하고 있다. 그러나, 오존처리 30분 이후부터는 세포벽의 리그닌이 대부분 용출되었기 때문에 발생된 미세섬유는 마이크로피브릴 상태로 리그닌은 존재하고 있지 않다. 오존처리 시간에 따른 섬유 표면에서의 리그닌 분포가 고해과정 중 발생하는 미세섬유의 형태도 크게 영향하고 있다.



### 3.2. 가문비나무 CTMP 미세섬유의 형태 및 리그닌 분포

Photo. 2는 가문비나무 CTMP에서 발생된 미세섬유의 자외선현미경 사진이다.

Photo. 2의 1은 가문비나무 CTMP에서 발생된 미세섬유로서 대부분 세포벽의 벗겨짐에 의한 것으로 화살표시 부분은 셀코너의 리그닌으로 추정된다. 전체적으로 검게 나타나기 때문에 리그닌이 존재하고 있다. 이것은 CTMP 표면에 리그닌이 존재하고 있기 때문이다.

2는 5분간 오존 처리한 CTMP에서 발생된 미세섬유로서 1의 미세섬유와 형태 및 리그닌의 분포가 유사하지만 셀코너의 리그닌은 발견되지 않았다. 이것은 5분의 오존처리 조건에서 섬유표면의 리그닌이 용출되지 않았기 때문이다.

3은 15분간 오존을 처리한 CTMP에서 발생된 미세섬유로서 2의 미세섬유와 형태는 유사하지만, 일부(화살표시)는 희게 보이고 있다. 섬유표면으로부터 리그닌이 용출된 부분에서 발생된 것으로 추정된다.

4는 30분, 5는 45분간 오존을 처리한 CTMP에서 발생된 미세섬유이다. 이 미세섬유는 마이크로피브릴 형태로 발생되었고, 리그닌은 존재하고 있지 않다. 4의 화살표시 부분은 리그닌이 용출되지 않은 부분에서 발생된 것으로 추정된다. 오존처리 30분 이상에서는 세포벽 표면에서 S<sub>2</sub>층까지 리그닌이 용출되기 때문에 리그닌은 존재하지 않았다.

오존처리 15분까지는 대부분 셀코너, 세포벽의 파편, 세포벽의 벗겨짐 상태로 발생되었다.

오존처리 15분의 섬유에서 발생된 미세섬유의 일부는 리그닌이 존재하고 있지 않다. 30분 이후부터는 리그닌이 존재하지 않은 마이크로피브릴 상태의 미세섬유가 발생되었다. TMP와 동일하게 오존처리 시간에 따른 섬유표면에서의 리그닌 분포가 고해과정 중 발생하는 미세섬유의 형태에 큰 영향을 미치고 있다.

### 3.3. 자작나무 CTMP 미세섬유의 형태 및 리그닌 분포

Photo. 3은 자작나무 CTMP에서 발생된 미세섬유의 자외선현미경의 사진이다.

Photo. 3의 1은 자작나무 CTMP에서 발생된 미세섬유이다. 발생된 미세섬유는 세포벽이 벗겨진 것으로, 화살표시 부분은 셀코너로 추정되며 전체적으로

검게 나타나고 있기 때문에 리그닌이 존재하고 있다. 그것은 CTMP의 섬유표면에는 리그닌과 셀코너가 존재하고 있기 때문이다.

2은 오존을 5분간 처리한 CTMP에서 발생된 미세섬유로서 리그닌이 존재하고 있지만 셀코너는 관찰되지 않았다. 그것은 오존처리에 의해 셀코너의 리그닌이 분해되었기 때문이다.

3은 오존을 15분간 처리한 CTMP에서 발생된 것으로서 마이크로피브릴 상태의 미세섬유이다. 일부는 검게 보이고 일부는 희게 보인다. 발생된 미세섬유는 부분적으로 리그닌이 존재하고 있다. CTMP의 경우는 오존처리에 의해 섬유표면으로부터 리그닌이 순차적으로 용출되는데 용출된 부분과 용출되지 않은 세포벽에서 발생되었기 때문으로 추정된다.

4는 오존을 30분간 처리한 CTMP에서 발생된 미세섬유로서 마이크로피브릴 상태이며, 리그닌이 존재하고 있지 않다. 그것은 오존을 30분간 처리하게 되면 섬유표면부터 S<sub>2</sub>층까지 리그닌이 용출되기 때문에 P, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>층에서 발생된 미세섬유는 리그닌이 존재하지 않았다.

오존처리 5분까지는 대부분 세포벽의 파편, 세포벽이 벗겨진 상태로 발생되었고, 세포벽의 리그닌이 용출되지 않은 상태이기 때문에 발생된 미세섬유에는 리그닌이 존재하고 있다. 오존처리 15분은 섬유표면의 리그닌이 용출된 상태이기 때문에 발생된 미세섬유는 부분적으로 리그닌이 존재하고 있다. 30분은 S<sub>2</sub>층까지 리그닌이 용출되었기 때문에 미세섬유의 리그닌은 존재하고 있지 않았다. CTMP도 TMP와 마찬가지로 오존처리 시간에 따른 섬유표면에서의 리그닌 분포가 고해과정 중 발생하는 미세섬유의 형태에 큰 영향을 미치고 있다.

### 3.4. TMP, CTMP의 미세섬유 형태 및 리그닌 분포의 비교

가문비나무의 TMP(Photo. 1), CTMP(Photo. 2)와 자작나무 CTMP(Photo. 3)의 고해과정 중 발생하는 미세섬유의 형태 및 리그닌의 분포를 비교하였다.

TMP는 물리적으로 섬유를 분리하기 때문에 세포간층에서 분리되는 것이 아니고 P, S<sub>1</sub>층에서 분리되어, 섬유표면에는 두꺼운 리그닌 층이 존재하며, 세포벽은 부분적으로 파괴되어 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>층까지 노출된다. CTMP는 화학적 전처리과정을 거쳐 물리적으로 섬유를 분리하기 때문에 대부분 세포간층에서 분리되며 섬유표면

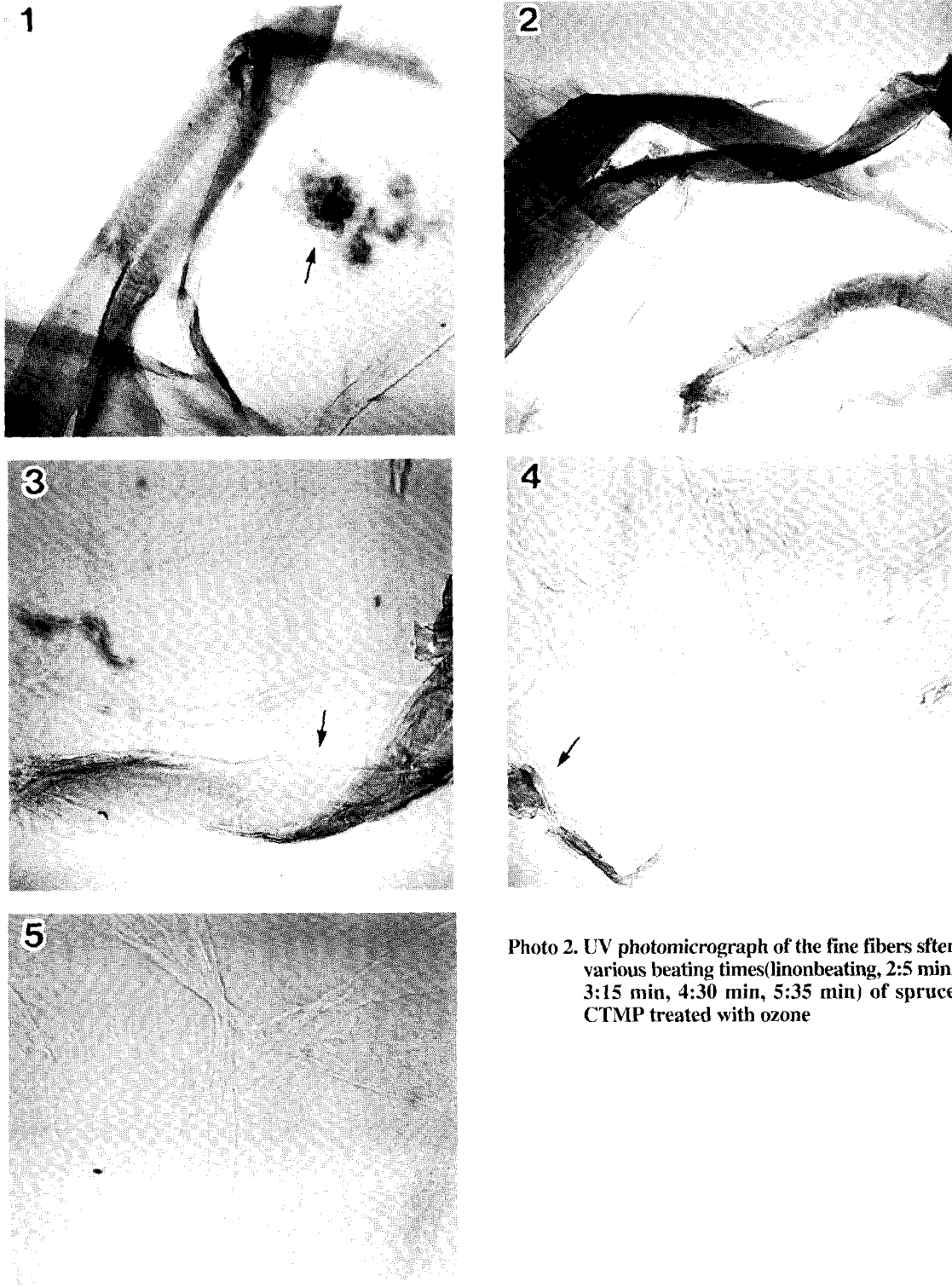


Photo 2. UV photomicrograph of the fine fibers after various beating times (linonbeating, 2:5 min, 3:15 min, 4:30 min, 5:35 min) of spruce CTMP treated with ozone

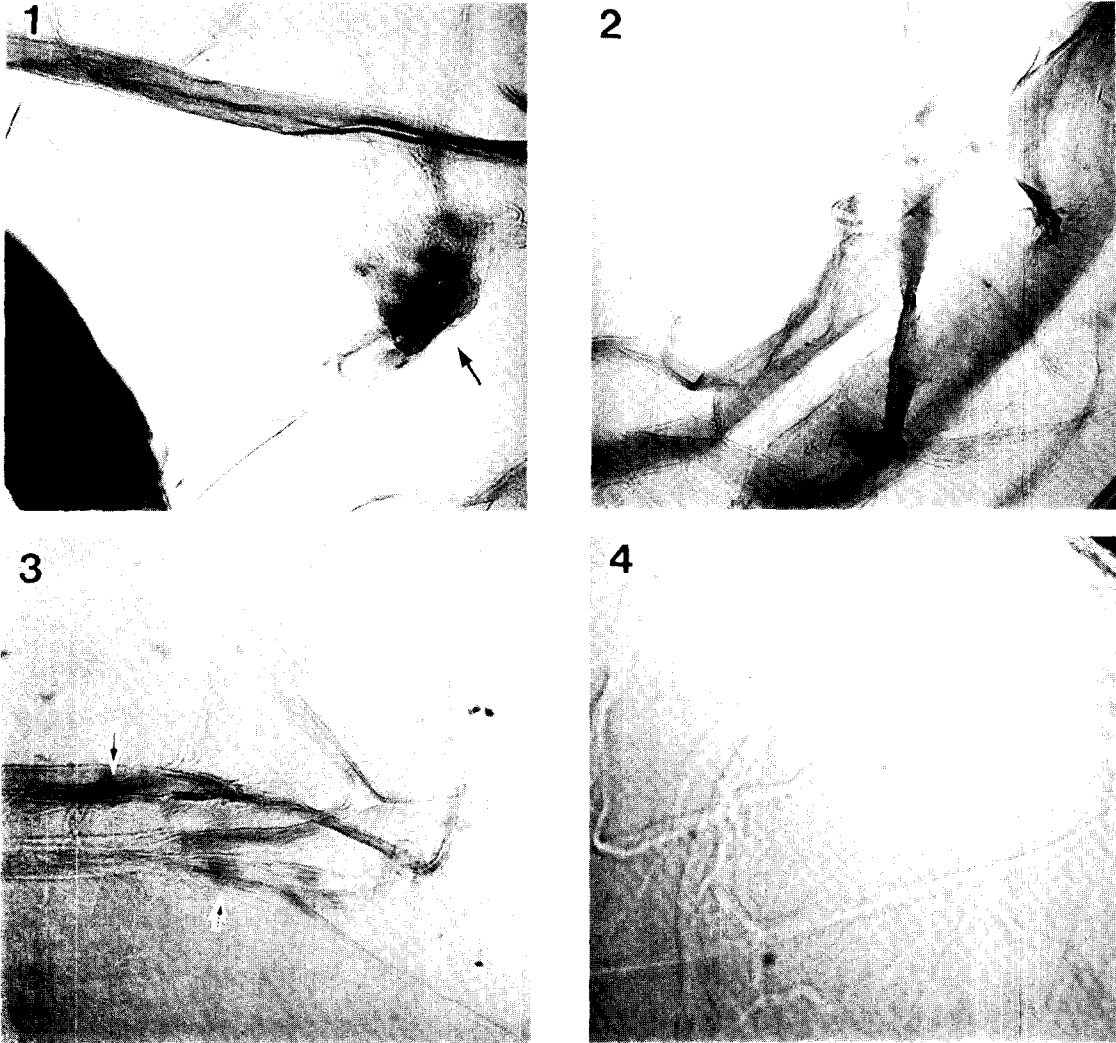


Photo 3. UV photomicrograph of the fine fibers after various beating times(linonbeating, 2:5 min, 3:15 min, 4:30 min) of birch CTMP treated with ozone

은 파괴되지 않고 얇은 리그닌층이 존재"하고 있다. 제조과정에서 TMP, CTMP의 형태가 다르기 때문에 오존처리 과정에서의 섬유표면으로부터의 탈리그닌 과정도 다르다. TMP는 파손된 섬유표면에서 우선적으로 리그닌이 용출되어 섬유표면으로부터 불규칙적으로 리그닌이 용출되는데 반하여 CTMP는 섬유표면으로부터 순차적으로 리그닌이 용출"된다.

TMP, CTMP 모두 미세섬유에는 셀코너가 존재하고 있고, 오존처리 초기의 양 펄프에서 발생된 미세섬유는 셀코너, 섬유표면의 파편, 세포벽이 박피되어 박막 상태로 발생된다. 그러나, 오존처리 시간 30분 이후의 TMP 미세섬유는 마이크로피브릴 상태로 발생되

며, 부분적으로 리그닌이 존재하고 있는데 반하여, 가문비나무 CTMP는 30분, 자작나무 CTMP는 15분부터 마이크로피브릴 형태로 발생되었다. 그 것은 오존처리에 의해 섬유내의 리그닌 분포의 양상이 TMP와 CTMP가 나르기 때문에 고해과정에서 발생하는 미세섬유의 형태 및 리그닌의 분포에서 차이점을 보이고 있다. 한편, 섬유의 유연성과도 밀접한 관계가 있다고 추정된다.

TMP, CTMP 모두 섬유표면, 섬유내의 리그닌 존재 유무가 고해특성에 밀접한 영향을 주며, 마이크로피브릴 상태로 발생하는 미세섬유는 강도 향상"에 큰 영향을 준다고 사료된다.

## 4. 결론

오존 처리 고수율 펄프의 고해 특성 중 고해과정에서 발생하는 미세섬유의 형태 및 리그닌 분포를 자외선현미경으로 관찰하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 가문비나무 TMP와 CTMP는 오존처리 15분까지의 섬유에서 발생하는 미세섬유는 셀코너, 섬유표면의 파편 및 박피 된 것으로서 대부분 리그닌이 존재하고 있다. 오존처리 15분 이후의 섬유에서 발생된 미세섬유는 리그닌이 존재하지 않은 마이크로피브릴 상태의 미세섬유가 발생되었다.
2. 자작나무 CTMP는 오존처리 5분까지의 섬유에서 발생된 미세섬유는 셀코너, 섬유표면의 파편 및 박피된 것으로서 대부분 리그닌이 존재하고 있지만, 오존처리 5분 이후의 섬유에서 발생된 미세섬유는 리그닌이 존재하지 않은 마이크로피브릴 상태의 미세섬유가 발생되었다.
3. TMP, CTMP는 섬유의 형태가 다르기 때문에 오존 처리에 의한 섬유내의 탈리그닌 양상이 다른 관계로 고해 시 발생하는 미세섬유의 형태, 리그닌 분포에 차이를 나타내고 있다.

## 인용 문헌

1. 尹承洛, 小島康夫, 香山 彊, 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(1989).
2. 小島康夫, 尹承洛, 香山 彊, 廣葉樹CTMP의改質に關する研究(3) -CTMP-O<sub>3</sub>プロセスによる製造したパルプの特性評價-, 紙パ技協誌, 42(10):53~62(1999).
3. 尹承洛, 小島康夫, 高收率펄프 纖維의 리그닌 分布와 物理的 性質과의 關係, 펄프·종이기술, 25(1):34~41(1993).
4. Lindholm, C.-A., Ozone treatment of mechanical pulp(Part II) Influence on strength properties, Paperi ja Puu-Paper och Tra, 59(2):47~62(1977).
5. Bennington, C. P. T., Zhang, X.-Z. and Heinigen A.R.P., Effect of Fiber-Width Distribution on Ozone Bleaching, J. Pulp and Paper Science, 24(4):124~129(1999).
6. Axegard, P., Bergnor, E., Ek, M. and Ekholm, U., Bleaching of softwood kraft pulps with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and ClO<sub>2</sub>, Tappi J. 79(1):113~118(1996).
7. 小島康夫, 最近のオゾン漂白技術, 紙パ技協誌, 47(3):35~55(1993).
8. 宮西孝側, 直井志津雄, パルプ・オゾン漂白の導入との効果, 紙パルプ技術タイムス, 44(6):43~47(2001).
9. 新井喜明, 古紙のオゾンによる脱墨について, 紙パルプ技術タイムス, 42(11):30~31(1999).
10. 원종명, 윤승락, 小島康夫, White ledger 오존 탈목의 현미경적 관찰, 펄프·종이기술, 32(2):40~44(2000).
11. 尹承洛, 廣葉樹CTMP의改質に關する研究, 北海道大學大學院 博士學位 論文, 1~185 (1991).
12. 윤승락, 小島康夫, 오존처리 고수율 펄프의 고해특성(I) -오존처리 펄프 고해후의 섬유장 분포-, 목재공학, 25(2):75~80(1977).
13. Sundholm, J., Papermaking Science and Technology(5) Mechanical Pulping, Gummerus printing:35~39(1999).
14. Kojima, Y., Yoon, S. L. and Kayama, T., Delignification from the Cell Wall of Wood Fibers with Ozone, Mokuzai Gakkaishi, 34(8):697~701(1988).