

알카리 전처리에 의한 NBKP의 형태학적 및 이화학적 변화

문성필[†] · 장민환^{*}

(2009년 9월 17일 접수: 2009년 11월 20일 채택)

Morphological and Physicochemical Changes of NBKP by Alkali Pretreatment

Sung Phil Mun[†] and Min Hwan Jang^{*}

(Received Sep. 15, 2009; Accepted Nov 17, 2009)

ABSTRACT

This study was carried out to prepare high porosity pulp for oil and air filter media from commercial grade NBKP with 6 - 20% NaOH treatment. The fiber width of NBKP remarkably decreased by NaOH pretreatment. The air permeability of the test sheet prepared from alkali-pretreated NBKP increased with increasing NaOH concentration up to 15%. The burst factor was greatly decreased by alkali pretreatment. By 15 - 20% NaOH pretreatment of NBKP, it could be possible to prepare a high porosity pulp. It seems that the high porosity of the pulp was due to a strong swelling and a great change of the cellulose crystalline lattice from cellulose I to cellulose II with NaOH treatment of NBKP. The study suggested that alkali- pretreated NBKP could be used for manufacturing oil and air filter media.

Keywords: *porosity, alkali pretreatment, NBKP, filter, cellulose I, cellulose II, swelling, crystalline lattice*

• 전북대학교 농업생명과학대학 목재응용과학과(Dept of Wood & Technology, Chonbuk National University, Jeonju, Jeonbuk 561-756, Korea)

* (주)크린앤사이언스(CLEAN & SCIENCE, Co. Ltd.)

† 교신저자(Corresponding author): E-mail: msp@chonbuk.ac.kr

1. 서론

일반적으로 자동차용 오일 및 공기 필터는 투기도가 양호한 펄프와 내열성, 내화학성이 우수한 합성섬유 등을 조합하여 제조된다. 현재 국내 수입되고 있는 필터의 경우, 이러한 투기도가 뛰어난 펄프 사용량이 높아 필터 원지의 투과성 대비 기공도의 분포와 크기가 우수하며, 결과적으로 필터의 주요 성능의 척도인 먼지 포집용량이 매우 높다. 그러나 이러한 고수명, 고효율의 필터의 주요 구성 섬유로 사용되는 펄프는 일반 제지용 NBKP에 비하여 2배 이상의 고가이며 대부분 수입에 의존하고 있다. 따라서 고성능 필터 제조에 필수적으로 사용되는 투기도가 양호한 펄프에 대한 연구개발이 필요할 것으로 사료된다.

한편, 지구상의 유기물로서 가장 많이 존재하는 천연 고분자인 셀룰로오스¹⁾는 높은 결정화도를 가진다. 이러한 셀룰로오스를 주성분으로 하는 섬유에 알카리를 처리하면 팽윤되고 고농도 알카리 처리에서는 셀룰로오스 결정격자가 셀룰로오스 I에서 II로 변한다. 이와 같이 알카리 처리에 의하여 셀룰로오스 결정격자의 변화는 물론 섬유 내부의 알카리 팽윤이 일어나면서 섬유 표면은 강하게 신장하여 평활해진다. 따라서 알카리 처리에 의한 이러한 섬유의 형태와 물성이 변화하므로 오래전부터 면의 가공에 사용되어 왔다.^{2,5)} 필터의 주요 원료로 사용되고 펄프는 주로 목재로부터 제조한 화학 펄프이며, 셀룰로오스를 주성분으로 하고 있다. 이들 펄프를 구성하는 주요 섬유의 형상은 펄프화 전에 비하여 많이 찌그러져 있어 그 표면적이 넓다. 따라서 필터 제조 시 이러한 펄프를 많이 사용하면 기계적 강도는 좋으나, 필터의 가장 중요한 특성인 투기도는 나빠진다. 본 연구는 기존에 필터 제조 시 많이 사용하는 제지용 NBKP에 다양한 농도의 알카리를 처리하여 이들 펄프의 주성분인 셀룰로오스의 팽윤을 조장하고 또한 결정격자를 변화시켰을 때 상술한 필터의 성능에 큰 영향을 미치는 투기도의 개선이 가능한 것인지를 확인하고자 하였다. 또한 이들 알카리 처리 펄프를 시트 상으로 하였을 때 섬유간의 공극에 미치는 영향에 대해서도 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

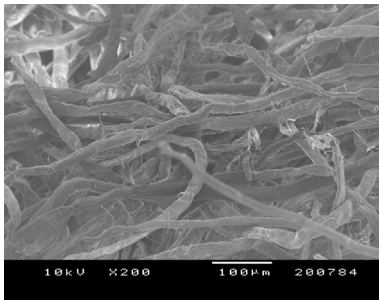
본 연구에 사용된 펄프는 2종류로 침엽수재 표백 크라프트 펄프(NBKP) 및 필터용 특수펄프(SFP)를 사용하였다. 이들 펄프는 (주)크린앤사이언스로부터 제공받았다. NaOH, H₂SO₄ 등의 시약은 시판 일급 시약을 그대로 실험에 사용하였다.

2.2 실험방법

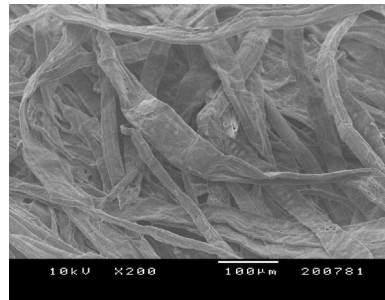
2.2.1 NBKP의 알카리 전처리

NBKP의 알카리 전처리를 위하여 일정량의 NBKP를 잘게 찢어 증류수에 24시간 침지시키고 블렌더로 2분간 해리한 후 면 자루에 넣고 탈수기에서 5분간 원심 탈수하였다. 충분히 탈수시킨 펄프는 잘게 찢은 후 플라스틱 백에 넣고 4°C의 냉장고에 저장하였다. 펄프의 함수율은 저장기간 중 수분 불균일로 조금씩 변동하므로 가끔 이 중의 일부를 취하여 105°C의 송풍 건조기에서 약 12시간 건조 후 측정하였다. 한편, 비교 펄프로 사용한 SFP의 경우도 상술한 것처럼 충분히 해리시킨 후 동일한 방법으로 함수율을 측정하고 냉장고에 보관하였다.

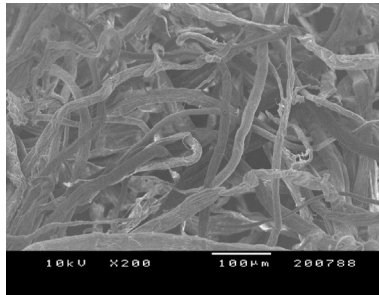
이들 해섬된 NBKP는 6 - 20%의 NaOH 농도로 처리하였다. 이때 펄프의 수분은 NaOH 농도 계산 시 보정하였다. 알카리 처리 액비는 12, 처리온도는 실온, 처리 시간은 30분으로 하였다. 알카리 처리 후 펄프는 여과지(No. 1 또는 2)가 깔린 부후너 여두로 옮겼으며, 과잉의 알카리 제거를 위하여 압착, 여과를 실시하였다. 그 후 펄프 중화를 위하여 알카리 처리 펄프를 실온에서 0.01 N H₂SO₄의 용액 중에 30분간 방치 후 여과하였으며, 여과중에 여과액이 중성이 될 때까지 0.01 N H₂SO₄용액으로 세정하였다. 중화 후의 펄프는 증류이온교환수로 충분히 세정, 탈수 시킨 후 함수율을 구하고 펄프 수율을 계산하였다. 알카리 처리는 전건 2g 및 10g의 두 가지 조건에서 실시하였으며, 2g조건의 경우 처리 후 여과 탈수하고 처리 펄프 전량을 송풍 건조기(105±1°C)에 넣어 알카리 처리에 의한 수율 변화 측정용 및 X선 회절 측정용 시료로 사용하였다. 그리고 10g 시료의 경우 알카리 전처리 후 일부는 함수율을 측정하고 나머지는 모두 시험용 필터 원지제조, 섬유폭 및 섬유 형태 분석을 위하여 사용하였다.



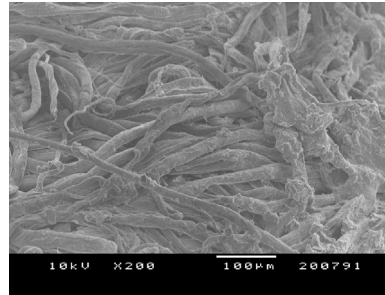
SFP



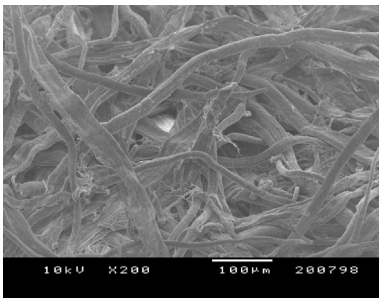
NBKP



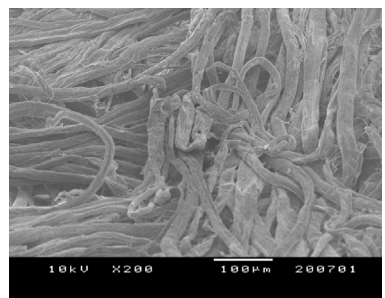
6% NaOH



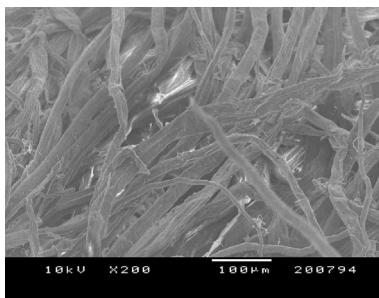
8% NaOH



10% NaOH



15% NaOH



20% NaOH

Photo 1. SEM images of SFP, NBKP and alkali-pretreated NBKPs.

2.2.2 주사전자현미경(SEM) 관찰 및 섬유 폭 측정

알카리 처리 전 후 펄프 및 SFP 섬유의 형상 및 그 변화를 비교하기 위하여 SEM(JEOL 5200, 일본) 관찰을 실시하였다. 입체적인 관찰을 위하여 시편을 왼쪽으로 45도 기울여 측정하였다. 각 펄프의 SEM사진(200배)에서 섬유의 폭을 버니어캘리퍼스로 10개 측정하고 이를 평균하여 섬유 폭으로 하였다.

2.2.3 X선 회절분석

평량 100 g/m²의 시험편을 만든 후 이를 X선 회절분석기(Shimadzu XRD 6000, 일본)에 장착, Cu(Ni 필터), K α =1.5418 Å, 관전압 40 kV, 회절각도 10 - 30°의 조건으로 분석하였다. 상세 분석 조건은 이전의 보고⁶⁾에 준하였다.

2.2.4 알카리 전처리 전후 펄프의 물성

TAPPI T 206(1997)에 따라 평량 100 g/m²의 시트를 수초지 하였으며, ISO 규격에 따라 시트의 두께, 투기도, 파열강도, 기공도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알카리 전처리 전후 NBKP 섬유의 변화

Photo 1은 필터용 특수 펄프인 SFP와 NBKP 섬유를 SEM으로 200배 확대한 것이다. SEM사진에서 SFP는 침엽수 가도관으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 즉, SFP는 침엽수재 유래 섬유인 것을 확인 할 수 있었다. NBKP의 경우 춘재부 및 추재부 가도관이 함께 있으나, SFP보다 육안으로 보아도 펄프 섬유가 찌그러져 있으며 그 폭이 매우 넓은 것을 알 수 있다. 이러한 섬유의 형태학적인 차이는 제조되는 필터에 큰 영향을 미친다. 즉, 제지용 NBKP의 경우 섬유 폭이 넓어 섬유간의 결합이 좋아지므로 필터의 강도는 높겠지만, 필터의 가장 중요한 특성인 투기도를 나쁘게 하는 원인이 된다. 또한 필터 원지의 경우 필터 제조 전에 수지 함침을 실시하므로 제지용과 같이 높은 강도를 필요로 하지는 않는다. 따라서 필터의 주 원료로 사용되는 고가의 SFP와 유사한 섬유폭의 펄프를 제조하기 위하여 알카리 처리를 생각하였다. 알카리 처

리는 세포 내강을 팽윤시켜 섬유 폭을 작게 할 수 있을 뿐만 아니라 섬유 표면의 긴축으로 양호한 투기도의 필터 제조가 가능할 것으로 사료되었다.

NBKP를 6 - 20%의 NaOH로 처리하면 Photo 1에 나타난 것처럼 대부분의 섬유가 수축되어 가도관 폭이 좁아져 있음을 확인 할 수 있다. 그러나 6% 이상으로 알카리 농도를 증가시켜도 그 폭의 변화는 거의 없는 것 같았다. 이러한 SEM 관찰 결과를 수치화하여 상호비교하기 위하여 SEM 사진 상의 각 섬유의 폭을 측정하였다. 정확한 섬유폭의 측정을 위해서는 처리 펄프를 해리하여 적어도 50개 이상의 섬유에 대하여 그 폭을 측정해야 한다. 그러나 SEM 사진 상의 섬유를 적어도 10개 이상 측정하면 섬유폭의 변이는 크지만, 다량으로 측정한 결과와 유사한 값을 얻을 수 있었으므로 본 방법으로 섬유폭을 계산하였다. 본 방법의 또 하나의 이점은 알카리 처리 펄프의 건조 후 상태를 측정하므로 필터의 상태를 직접적으로 판단할 수 있다는 점이다. 미처리 NBKP의 가도관 폭은 평균 28 μ m로 일반적으로 온대산 침엽수재의 접선방향 가도관 폭 20 - 40 μ m⁷⁾의 범위 내에 있었다. Fig. 1에 나타난 것처럼 6%의 알카리 처리에 의하여 NBKP의 섬유폭은 급격하게 좁아졌다. 즉, 미처리 NBKP의 경우 가도관 폭이 28 μ m에서 알카리 처리에 의하여 17 μ m로 줄었다. 이후 알카리 농도를 8%에서 20%로 높여도 거의 유사한 섬유 폭이 유지 되었다. 이러한 이유는 찌그러진 가도관 섬유가 알카리 처리에 의하여 셀룰로오스

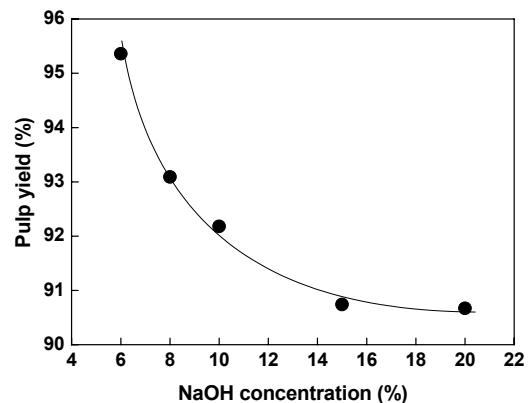


Fig. 1. Changes in pulp yield on the treatment of NBKP with different concentrations of NaOH.

가 팽윤되어 회복되기 때문으로 생각된다. 이러한 섬유폭은 비교를 위하여 나타낸 SFP의 그것보다 보다 작았다.

이상과 같이 알카리 처리에 의하여 NBKP는 용이하게 섬유가 팽윤하여 섬유폭이 줄어들었으며, 이러한 현상은 섬유를 중화시켰음에도 유지 되었으므로 이들 섬유의 SFP 대체 가능성이 크게 기대되었다.

한편 NBKP를 6-20%의 NaOH로 처리할 경우 Fig. 2에 나타낸 것처럼 펄프 수율은 15% NaOH 처리까지 급격하게 낮아지다가 이후 일정하게 된다는 것을 알 수 있다. 이러한 알카리 처리에 의하여 펄프 성분의 손실은 최대 약 9% 정도였다. 이러한 펄프 성분의 손실은 고농도 알카리 처리에 의하여 NBKP중의 헤미셀룰로오스, 저분자 셀룰로오스, 추출성분 또는 수용성 무기성분 등에 의한 것으로 생각되지만, 그 중에서도 헤미셀룰로오스의 용출이 주 원인으로 생각되었다. α-셀룰로오스 정량 시 17.5%의 NaOH를 사용하는데 이때 상당량의 헤미셀룰로오스가 용출된다고 알려져 있다. 따라서 본 실험의 15% 및 20%의 NaOH 처리 농도는 α-셀룰로오스 정량 조건⁸⁾과 유사하므로 NBKP중의 다량의 헤미셀룰로오스 제거가 필연적으로 일어나 수율에 있어서의 저하가 일어난 것으로 사료되었다.

3.2 알카리 전처리 전후 NBKP의 X선 회절도

Fig. 3은 SFP와 알카리 처리 전후 NBKP의 X선 회

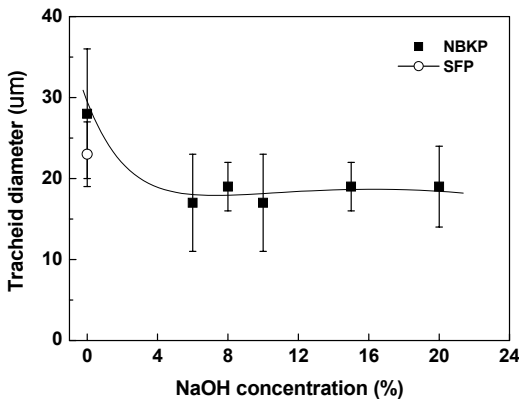


Fig. 2. Changes in tracheid diameter on the treatment of NBKP with different concentrations of NaOH.

절도를 나타내었다. 제지용 표백 화학펄프인 NBKP의 경우 일반적으로 α-셀룰로오스가 85%이상으로 이루어져 있다. 즉, NBKP의 대부분이 셀룰로오라고 볼 수 있으며, 알카리를 처리하지 처리하지 않은 경우 셀룰로오스 I의 전형적인 X선 회절도를 나타내었다. 그러나 알카리 처리 농도가 높아짐에 따라 셀룰로오스 I의 전형적인 결정영역인 (200)면과 (110)면의 피크 강도가 서서히 낮아지거나 사라지고 새롭게 12.0도 및 19.9도에서 피크가 나타났다. 새롭게 나타난 이들 피크는 셀룰로오스 II의 특징이며, 셀룰로오스의 고농도 알카리 처리에 의하여 나타난다.⁹⁻¹¹⁾ 이러한 셀룰로오스 II의 특정 결정 영역은 10% 이상의 NaOH 처리에서부터 서서히 증가하였다. 한편, 수입 SFP의 X선 회절상은 NBKP에 NaOH 10-15% 처리한 펄프의 X선 회절도와 유사하였다. 이러한 결과로부터 SFP는 일반 침엽수재 화학펄프의 머서화(mercerization) 또는 이들 화학펄프의 표백 시 알카리 추출 공정 강화에 의하여 제조되었을 가능성이 있는 것으로 생각되었다.

머서화는 일반적으로 면사 또는 면직물을 고농도 NaOH 용액에 일정시간 침지하여 섬유를 팽윤시키기 위해 사용하는데 셀룰로오스 분자가 고농도 NaOH 용액에 의하여 알카리 셀룰로오스로 변하면

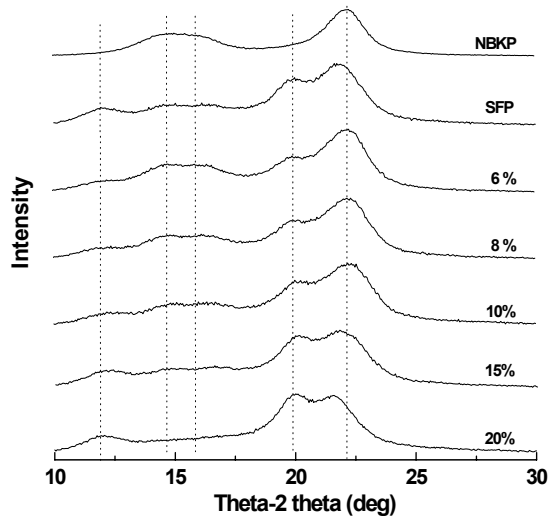


Fig. 3. Changes in X-ray diffraction patterns on the treatment of NBKP with different concentrations of NaOH.

Table 1. Physical properties of NBKP prepared by various concentrations of alkali pretreatment

Physical properties	SFP	NaOH (%)						
		NBKP	6	8	10	15	20	
Basis weight (g/m ²)	103.2	99.4	98.4	103.6	100.4	98.1	98.3	
Thickness (mm)	0.65	0.45	0.59	0.66	0.68	0.71	0.73	
Air permeability (sec, Gurley type)	0.7	3.9	1.0	0.9	0.9	0.7	0.7	
Pore size (μm)	max	110.6	66.0	92.1	92.1	100.5	107.9	110.6
	mean	100.5	55.8	81.9	81.9	88.4	96.1	100.5
Burst factor (kg/cm ²)	0.3	1.0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	

NaOH pretreatment time: 30 min., Liquor ratio: 12.

서 섬유 분자간의 강력한 수소결합이 깨진다. 이때 밀집되어 있던 섬유 분자 사이로 NaOH 용액이나 물 등이 비교적 쉽게 침투할 수 있게 되어 섬유는 팽윤된다. 팽윤 과정에서 결정구조가 셀룰로오스 I에서 셀룰로오스 II로 변화하고 단면은 팽윤에 의해 원형으로 변하면서 천연꼬임이 풀려 섬유가 원통 모양으로 변화된다. 이러한 머서화에 의해 섬유의 광택 및 투명도가 증대되고 염색성 및 치수 안정성이 향상되며 화학적 반응성, 흡수성, 촉감 등이 개선된다고 보고²⁻⁵⁾되고 있다. 따라서 찌그러진 NBKP가 알카리 처리에 의하여 원형으로 변하면 필연적으로 필터 성능의 주요 물성인 투기도의 개선이 가능할 것으로 사료되었다.

이상의 결과를 바탕으로 각 알카리 처리 펄프를 원료로 시험용 시트를 수초지하여 그 물성을 검토하였다.

3.3 NBKP의 알카리 전처리 농도에 따른 물성

6 - 20%의 NaOH를 NBKP에 처리하고 평량 100 g/m²의 시편을 수초지한 후 이에 대한 물성을 측정하였다.

Table 1에 나타난 것처럼 NaOH 처리 농도가 높아질수록 시트의 두께가 두꺼워지고 투기도가 좋아졌다. 파열강도는 6%의 NaOH 전처리만으로 70%의 강도적 손실이 발생하였다. 기공도 측정 결과로부터 얻어진 공극 크기 역시 알카리 처리농도의 증가와 함께 증가하였다. 이상의 결과로부터 알카리 처리농도 15 - 20%에서 수입 SFP와 유사한 물성치를 얻을 수 있었

다. 알카리 처리에 따른 물성 변화는 상술한 것처럼 섬유의 팽윤과 셀룰로오스 결정격자의 비틀림, 그리고 섬유 표면의 긴장에 의하여 섬유간 수소결합 부위가 적어지고 따라서 섬유간에 많은 공간이 발생하기 때문으로 생각되었다.

4. 결론

일반 제지용 NBKP를 6 - 20%의 NaOH로 처리하면 섬유폭이 급격하게 줄어들었다. 알카리 전처리에 따라 펄프 수율은 급격하게 낮아졌으며, 15% NaOH 처리 이후부터 일정해졌다. 이러한 사실은 헤미셀룰로오스 및 저분자 셀룰로오스 등의 용출에 기인하는 것으로 생각되었다. 알카리 전처리 농도의 증가와 함께 NBKP를 구성하는 셀룰로오스의 결정구조가 I에서 II로 변화되는 것을 X선 회절 결과에서 알 수 있었다. 필터 성능에 있어서 중요한 요소인 투기도는 알카리 전처리 농도의 증가와 함께 증가하였으며, 15% 알카리 처리 이상에서 비교로 나타낸 SFP와 유사한 결과를 알 수 있었다. 본 연구 결과로부터 고가의 SFP는 15 - 20%의 알카리 전처리 한 NBKP로 대체 가능성이 시사되었다.

사사

본 연구는 2007년도 중소기업청지원 산학공동기

술개발 사업에 의하여 수행되었다.

인용문헌

1. Fengel D. and Wegener, G., Wood, Walter de Gruyter, Berlin, New York, p. 66 (1984).
2. 서용부, 실 머서화 가공, 한국섬유공학회지 24(6):163-168(1987).
3. 노세극, Mercerization 가공에 대해서, 한국섬유공학회지 31(11):817-823(1994).
4. 조환, 최신 섬유 가공학, 형설출판사, pp. 73-77 (1992).
5. 송경현, 양진숙, 홍영기, 이래연, 정병철, 알칼리 종류에 따른 머서화 가공면포의 물성 변화에 관한 연구, 한국섬유공학회지 35(2):105-110(1998).
6. Jahan, M. S. and Mun, S. P., Effect of tree age on the cellulose structure of Nalita wood (*Trema orientalis*), Wood Sci. Technol. 39(5):367-373(2005).
7. 박상진, 이원용, 이화형, 목재조직과 식별, 향문사, p. 99 (1987).
8. 윤병호 외 10명, 임산화학 실험서, 향문사, pp. 96-97 (1998).
9. Kim, N. H., Sugiyama, J. and Okano, T., X-ray and electron diffraction study of Na-cellulose I -Formation and its reconversion back to cellulose I-, Mokuzai Gakkaishi 36(2):120-125(1990).
10. Kim, N. H., Sugiyama, J. and Okano, T., X-ray and electron diffraction study of Na cellulose I -The effect of Washing temperature on the structure of Na-cellulose I-, Mokuzai Gakkaishi 37(7):637-643(1991).
11. Kim, N. H., An investigation of mercerization in decayed oak wood by a white rot fungus (*Lentinula edodes*), J. Wood Sci. 51(3):290-294(2005).