

# 알칼리 처리가 제지용 화학펄프의 특성에 미치는 영향

원종명<sup>†</sup> · 김민현

(2011년 9월 2일 접수: 2011년 9월 18일 채택)

## Effects of Alkaline Treatment on the Characteristics of Chemical Pulps for Papermaking

Jong Myoung Won<sup>†</sup> and Minhyun Kim

(Received September 2, 2011: Accepted September 18, 2011)

### ABSTRACT

The effects of alkaline treatment on the WRV, crystalline structure and sheet structure of softwood and hardwood bleached kraft pulp were investigated. Sodium hydroxide and sodium carbonate were used as chemicals for alkaline treatment and two levels of alkali dosage (5%, 10%) were applied respectively. Alkali treated and untreated pulp were refined to three levels (550, 450 and 350 mL CSF). WRV of the alkali treated pulps depended on the alkaline type and concentration. It was found that the crystalline structures of softwood and hardwood pulp were not changed by refining. Sodium carbonate and lower concentration of sodium hydroxide treatment did not cause any modification of cellulose crystalline structure, while higher concentration of sodium hydroxide treatment caused the partial modification of cellulose crystalline structure. Alkaline treatment of hardwood bleached kraft pulp led to the shrinkage of fiber diameter and bulky structure of sheet. Alkaline treatment of softwood bleached kraft pulp did not cause the significant change in fiber shrinkage and bulk of sheet.

**Keywords:** Alkaline treatment, refining, WRV, crystalline structure, SEM, shrinkage, bulk

## 1. 서 론

최근 중국 및 동남아 국가의 산업화와 더불어 제지산업도 급속히 발전되어 우리나라 제지산업에 대한 위협적인 요소로 작용하고 있으며, 또한 정보산업 분야에서

의 눈부신 발전과 우리의 일상생활에 있어서 긴밀한 수단으로 자리매김함에 따라 제지산업의 위축이 심각하게 우려되고 있다. 따라서 새로운 기능성을 지니는 고부가가치의 종이 및 용도 개발이 주요 관심 대상이 되고 있다. 이러한 추세에 적응하기 위해서는 기존의 제지기

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

<sup>†</sup> 주저자(Corresponding author) : E-mail: wjm@kangwon.ac.kr

술에 대한 관념과 시각을 완전히 다른 각도에서 검토하고 접근하기 위한 노력이 필요하다. 본 연구에서는 이러한 접근을 하기 위한 일환으로 제지용 화학펄프를 알칼리로 처리할 경우 수반될 수 있는 섬유 특성의 변화를 조사함으로써 제지 분야에서 응용할 수 있는 가능성을 검토하고자 한다.

펄프의 알칼리 처리는 제지산업에서 종이 및 필터 제조용 펄프 특성의 개선을 위한 일환으로 널리 사용되어 왔다. 그 대표적인 예로 설패펄프의 알칼리 처리에 대한 연구도 이미 국내에서 수행된 바 있으며,<sup>1)</sup> 재생섬유의 제지적성 개선용으로도 이미 적용되고 있다. 이와는 달리 인쇄필기용지의 범주를 벗어나 필터지와 같은 특수용지를 제조하거나 다른 용도로 사용하기 위해서는 가능성을 부여하거나 반응성을 향상시키기 위한 처리가 필요한데 그 대표적인 방법으로 알칼리를 이용한 머서화가 사용되고 있다. 특히 필터지를 제조할 때 알칼리를 이용한 머서화를 하거나, 셀룰로오스 유도체를 제조하기 위한 전단계로 알칼리 셀룰로오스로 만든다. 일반적으로 강한 알칼리 수용액으로 셀룰로오스 섬유를 처리하면 Cellulose I 상태의 천연 셀룰로오스가 Cellulose II로 전환되는 것으로 이미 잘 알려져 있다.<sup>2-5)</sup> 그러나 펄프를 머서화할 경우 제지용으로 사용하기에는 부적합하기 때문에 머서화보다는 온화한 조건의 적용이 필요하다. 따라서 본 연구는 머서화에 사용되는 조건보다 현저히 온화한 조건으로 처리하였을 때 알칼리의 종류 및 알칼리 농도가 제지용으로 사용되는 침엽수 및 활엽수 펄프의 결정구조와 제지특성에 어떤 영향을 미치는가를 조사하기 위하여 수행되었다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

본 연구의 수행을 위하여 공시재료로는 시판 침엽수 표백 크라프트 펄프(radiata pine, Pacifico Pulp, Chile) 및 활엽수 표백 크라프트 펄프(acacia, April, Indonesia)가 사용되었으며, 알칼리는 시약용 가성소다와 탄산소다가 사용되었다.

### 2.2 실험 방법

펄프 섬유의 손상을 최소화하기 위하여 공시펄프를

약 1시간 물에 침지시켰다가 실험실용 해리기(pulp disintegrator, L&W, Sweden)로 5분간 해리시킨 후 알칼리를 전건펄프 기준 5% 및 10% 첨가하여 Jar tester로 100 rpm으로 교반하면서 1, 2 및 5시간 동안 상온에서 처리하였다. 이때 액비는 펄프가 약액과 균일한 반응을 할 수 있도록 1:50(2%)으로 조절하였다. 반응이 완료된 후 펄프의 pH가 7이 될 때까지 충분히 세척하여 WRV를 측정하고, 각 조건으로 처리된 펄프를 실험실용 고해기를 이용하여 550, 450 및 350 mL CSF의 수준으로 고해한 펄프에 대하여도 WRV를 측정하였으며, 실험실용 수초지기로 평량 60 g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제조하였다. 이때 고해를 할 경우 미세분의 영향 때문에 펄프 섬유 자체의 특성만을 관찰하기 어려운 문제는 있겠지만 실제로 제지특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 미세분이 포함된 상태로 WRV 측정 및 수초지를 실시하였다. 수초지는 항온항습실에서 1일간 조습을 실시한 후 X-ray 회절장치(D/MAX-2100V, Rigaku Instrument, Japan)를 이용하여 회절 곡선을 얻어 셀룰로오스의 결정구조 변화를 조사하였으며, 섬유간 결합 및 종이의 구조 변화에 미치는 영향을 시각적으로 판단하기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 이미지를 촬영하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 알칼리 처리가 펄프의 WRV에 미치는 영향

제지용 펄프의 섬유간 결합특성을 평가하기 위한 수단으로 유용하게 사용되는 WRV를 측정한 결과 Figs. 1~2에서 보는 바와 같이 활엽수 표백 크라프트 펄프를 가성소다로 처리한 결과 고해를 하지 않은 펄프의 경우 WRV가 상당히 개선되었다. 특히 5%보다는 10%로 장시간 처리할수록 높은 WRV가 얻어졌다. 하지만 고해가 진행됨에 따라 WRV의 차이가 줄어들었으며, 450 mL CSF의 고해 수준에서는 비슷한 WRV를 나타내었고, 350 mL CSF의 고해 수준에 달했을 경우 오히려 역전되는 결과를 나타내었다. 따라서 활엽수 표백 크라프트 펄프를 가능한 한 고해를 하지 않으면서 WRV를 개선해야 할 필요가 있을 경우에는 가성소다 처리가 유용한 수단으로 활용될 수 있으며, 고해를 하지 않을 경우에는 10%로 장시간 처리하는 것이 더 효과적임을 확인할 수 있었다. 한편 탄산소다로 활엽수 표백 크라프트

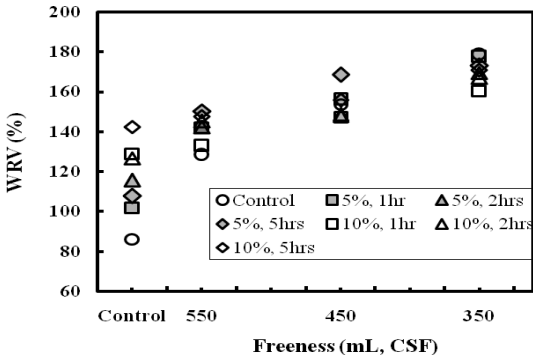


Fig. 1. Effect of sodium hydroxide treatment on the WRV of HwBKP.

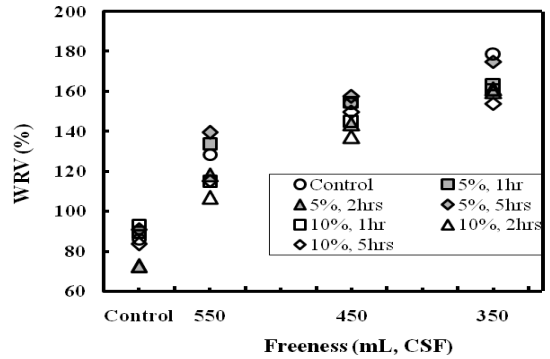


Fig. 2. Effect of sodium carbonate treatment on the WRV of HwBKP.

펄프를 처리하였을 경우 고해를 하지 않았을 때는 가성소다 처리 시와는 달리 뚜렷한 효과를 나타내지 않았으며 고해가 진행됨에 따라 미처리시보다 낮은 값을 나타내었고, 탄산소다 처리농도의 효과도 뚜렷한 차이를 나타내지 않았다. 이러한 결과가 얻어진 것은 탄산소다가 약 알칼리이기 때문에 활엽수 표백 화학펄프 표면의 반응성에 뚜렷한 영향을 미치지 못하여 오차 범위 내에 분포하였기 때문인 것으로 생각된다.

침엽수 표백 크라프트 펄프를 가성소다로 처리한 결과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 고해를 하지 않았을 때는 가성소다 처리 펄프의 WRV가 더 높은 값을 나타내었으며, 10% 처리시보다는 5% 처리시에 더 높은 WRV가 얻어졌다. 하지만 고해를 실시할 경우 이미 고해 초기에 가성소다 처리 펄프의 WRV가 역전되었으며, 350 mL CSF까지 고해가 진행될 경우 예상과는 달리 10% 농도 가성소다 처리 펄프의 WRV가 미처리 펄프와 유

사한 값을 나타낸 반면 5%농도 가성소다 처리 펄프는 훨씬 낮은 WRV가 얻어졌다. 한편 탄산소다로 침엽수 표백 크라프트 펄프를 처리하였을 경우에는 고해 여부에 관계없이 뚜렷한 변화가 관찰되지 않았다(Fig. 4). 이상의 결과로부터 침엽수 표백 화학펄프와 활엽수 표백 화학펄프가 가성소다와 탄산소다 처리에 대하여 각기 다른 반응을 나타내었으며, 특히 침엽수 펄프의 경우 활엽수 펄프보다 알칼리 처리에 의한 변화가 적다는 사실을 확인할 수 있었다. 이상과 같이 침엽수 펄프가 활엽수 펄프에 대하여 알칼리 처리에 대한 반응이 미미하거나 거의 나타나지 않은 것은 침엽수 펄프가 활엽수 펄프에 비하여 화학적 기계적 저항이 크기 때문인 것으로 사료된다. 또한 고해가 되지 않은 펄프의 경우 알칼리 처리에 의하여 WRV가 개선되었지만 고해가 진행됨에 따라 그 차이가 좁혀지거나 오히려 역전되는 결과가 나온 것은 균일한 반응을 위하여 2% 농도로 희석시

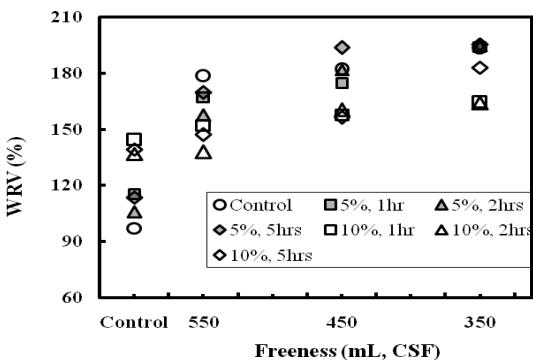


Fig. 3. Effect of sodium hydroxide treatment on the WRV of SwBKP.

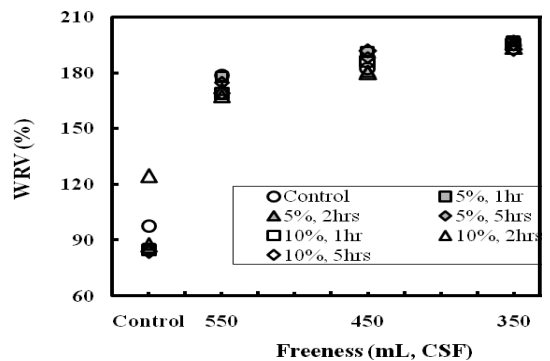


Fig. 4. Effect of sodium carbonate treatment on the WRV of SwBKP.

켰기 때문에 실제 알칼리 처리농도는 2%와 1%에 지나지 않았기 때문인 것으로 사료된다.

### 3.2 알칼리 처리에 의한 펄프의 결정구조 변화

셀룰로오스 유도체를 제조하기 위한 전단계로서 반응성을 개선하기 위해 알칼리 셀룰로오스를 만들거나, 직물용 섬유에 기능성을 부여하고 품질을 개선하기 위하여 적용하는 머서화의 경우 일반적으로 셀룰로오스 I을 셀룰로오스 II로 전환시키는 현상이 수반된다. 이와 같은 머서화 과정에서 섬유는 일반적으로 수축되고 광택을 내는 특성을 지니게 된다. 본 연구에서는 머서화에 비하여 현저하게 낮은 알칼리 농도로 제지용 목재 화학펄프를 처리하였을 경우 어떤 변화가 수반되는지를 관찰하기 위하여 가성소다와 탄산소다로 처리하였다. 알칼리 처리와 기계적인 처리의 결과를 비교하기 위하여 침엽수 및 활엽수 표백펄프의 고해수준을 세 수준으로 조절하여 X-ray 회절곡선을 얻은 결과 Figs. 5~6에

서 보는 바와 같이 펄프 여수도를 350 mL CSF의 수준까지 고도로 고해를 실시하였음에도 불구하고 결정구조에 전혀 영향을 미치지 않음이 확인되었다. 5%와 10%의 탄산소다로 펄프를 처리한 경우에도 Figs. 7~8에서 보는 바와 같이 침엽수 및 활엽수 펄프 모두 결정구조의 변화가 관찰되지 않았다. 다소 흥미로운 사실은 5%의 가성소다로 처리시에는 결정구조의 변화가 관찰되지 않았으나 10% 가성소다 처리에서는 최대 피크 왼쪽에서 일부 약한 피크를 나타내 비록 낮은 알칼리 농도에서 처리하였음에도 불구하고 강 알칼리인 가성소다 처리시에는 일부 결정구조 변화가 일어날 수도 있음을 확인할 수 있었다(Figs. 9~10). 물론 이러한 결정구조의 변화는 이와 같이 매우 낮은 알칼리 농도로 처리할 경우 항상 일어난다고 볼 수 없기 때문에 큰 의미를 부여하기는 어렵다. 일반적으로 10% 이상의 가성소다 수용액으로 처리할 경우 Cellulose I에서 Cellulose II로 전환되는 것으로 알려져 있지만<sup>6)</sup> Cellulose II로 완전

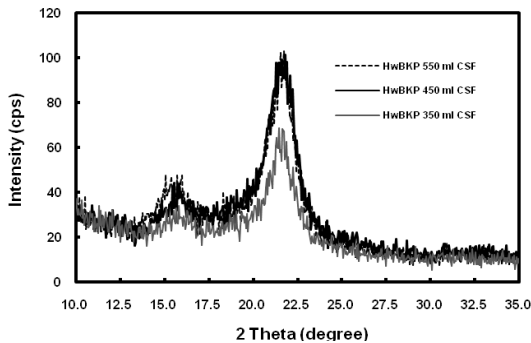


Fig. 5. Effect of refining on the crystalline structure of HwBKP.

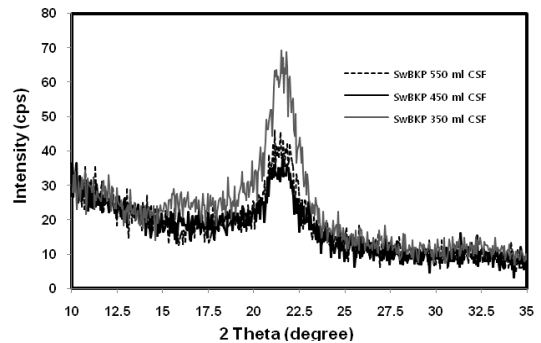


Fig. 6. Effect of refining on the crystalline structure of SwBKP.

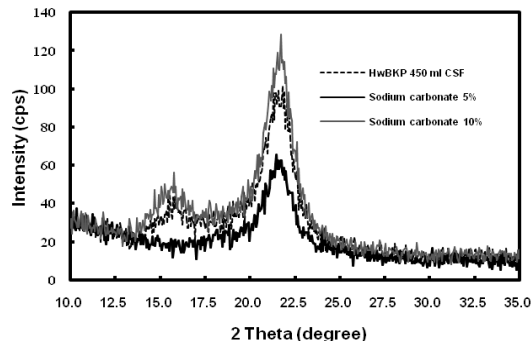


Fig. 7. Effect of sodium carbonate on the crystalline structure of HwBKP.

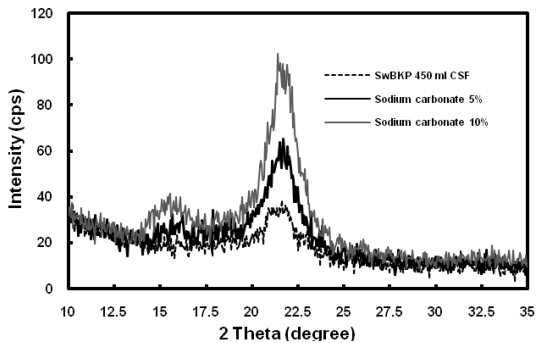


Fig. 8. Effect of sodium carbonate on the crystalline structure of SwBKP.

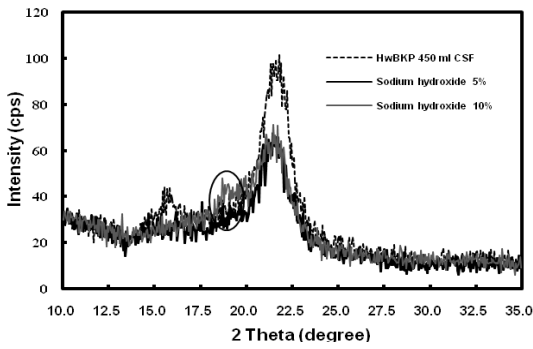


Fig. 9. Effect of sodium hydroxide on the crystalline structure of HwBKP.

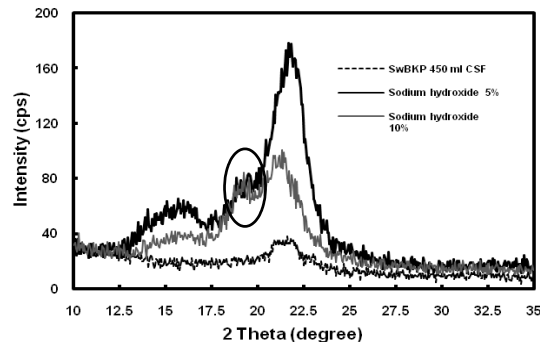


Fig. 10. Effect of sodium hydroxide on the crystalline structure of SwBKP.

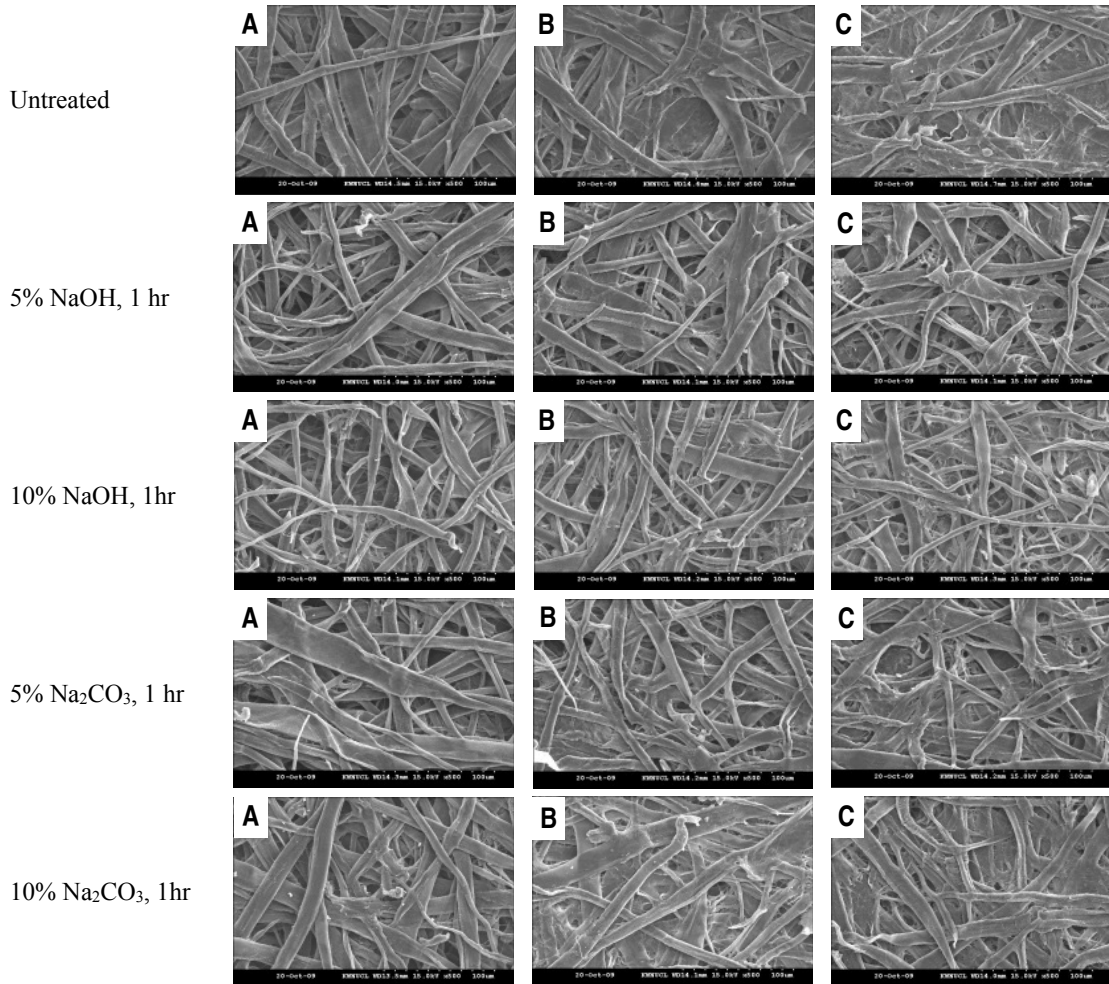


Fig. 11. SEM image of HwBKP sheet treated with NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(A:550mlCSF,B: 45 ml CSF, C : 350 ml CSF).

히 전환되는 가성소다의 농도는 셀룰로오스의 종류와 전처리 조건에 의하여 달라진다고 보고된 바 있다.<sup>7-8)</sup> 결국 알칼리 처리에 의한 결정 구조의 변화는 셀룰로오스의 알칼리 반응성이 얼마나 수월한가에 따라 낮은 알칼리 농도에서도 셀룰로오스 결정 구조의 변화가 가능할 수 있다는 것을 의미한다. 그뿐만 아니라 펄프의 종류 및 처리 조건에 따라 좌우로 다소 전이되거나 확산되는 경향을 보이고 있어서 정확히 어느 지점에서 피크가 얻어진다고 표현하기 어렵다. 이러한 현상은 본 연구를 통하여 얻어진 결과에서도 확인될 수 있었다. 이러한 이유로 단순히 셀룰로오스 I에서 셀룰로오스 II로 전환되었는지 여부를 확인하기 위한 방법으로 가장 큰 피크

왼쪽 어깨 쪽에 작은 피크가 발생하는지의 여부를 이용하기도 한다.<sup>9)</sup>

### 3.3 알칼리 처리 펄프 시트의 SEM 사진

펄프 및 알칼리의 종류와 알칼리 처리농도가 침엽수 및 활엽수 표백 크라프트 펄프의 제지특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 알칼리 처리 및 미처리 펄프를 세 수준으로 고해하여 제조한 수초지의 주사전자현미경 사진을 촬영한 결과 Figs. 11~12에서 보는 바와 같이 매우 흥미로운 현상이 관찰되었다. 활엽수 표백 크라프트 펄프의 경우 낮은 알칼리 농도로 처리하였음에도 불구하고 알칼리의 종류에 관계없이 모두 섬유 방향

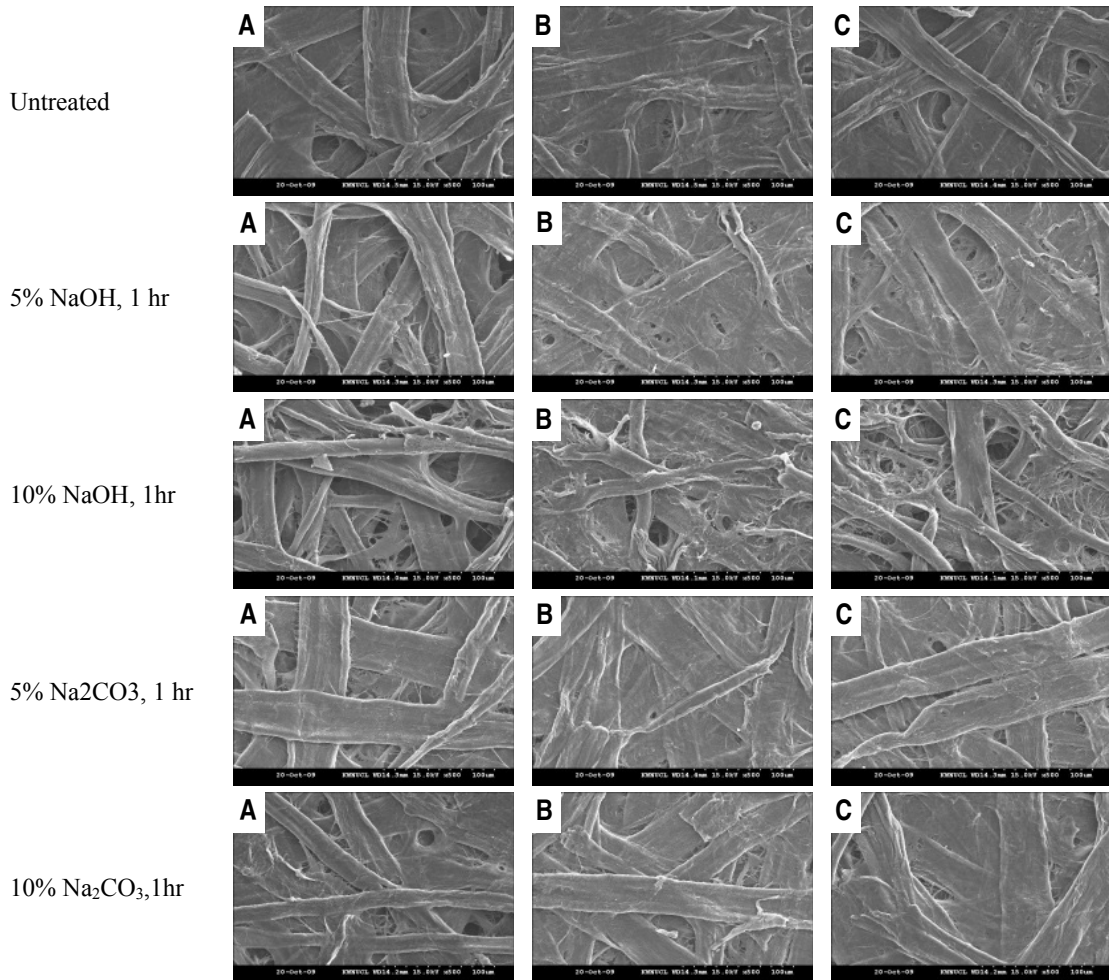


Fig. 12. SEM image of SwBKP sheet treated with NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(A:550mlCSF,B: 45 ml CSF, C : 350 ml CSF).

향으로 수축이 일어났으며, 알칼리 처리를 하지 않은 펄프에 비하여 벌키한 시트 구조가 얻어졌으나 알칼리 처리의 효과는 전술한 WRV 변화와 마찬가지로 고해가 진행될수록 감소되었다. 펄프 시트의 벌크에 미치는 알칼리의 영향은 가성소다 처리가 탄산소다보다 현저하였다. 가성소다에 의한 활엽수 표백 크라프트 펄프 섬유 수축은 알칼리 농도가 높을수록 섬유의 수축이 더 많이 일어났지만 탄산소다의 경우에는 그 영향이 뚜렷하지는 않았다. 가성소다 처리에 의한 섬유의 수축은 종이 제조 시 섬유간 결합 가능성을 그만큼 감소시키는 결과를 가져다 주기 때문에 활엽수 표백 펄프의 경우 벌크 향상에는 도움이 되겠지만 강도적 성질 측면에서는 다소 불리할 것으로 예상된다. 침엽수 표백 크라프트 펄프의 경우에는 10% 가성소다로 처리했을 경우 낮은 고해 수준에서 시트의 구조가 벌키해지는 현상이 관찰되었지만 활엽수 펄프와 마찬가지로 고해가 진행됨에 따라 그 차이가 감소되는 것을 알 수 있었다. 그러나 탄산소다의 경우에는 10%로 처리하였음에도 불구하고 그 영향이 매우 미미하였다.

#### 4. 결론

최근 제지시장의 변화와 관련하여 신제품 개발 및 새로운 기능 부여하거나 새로운 가능성을 강구하기 위한 노력의 일환으로 펄프를 매우 낮은 농도에서의 알칼리 처리 시 펄프 섬유에서 일어나는 특성 변화를 조사하고 그 현상을 이용하기 위한 방안을 강구하기 위하여 가성소다 및 탄산소다를 이용한 알칼리 처리를 시도하였다.

본 연구 결과에 의하면 알칼리 처리에 의한 펄프 섬유의 특성 변화는 펄프의 종류, 알칼리 종류 및 처리 조건에 의하여 다른 결과가 얻어질 수 있음이 확인되었다. 활엽수 펄프의 경우에는 가성소다 처리 시 WRV의 증가를 가져왔으나 고해가 진행됨에 따라 그 효과가 상쇄됨이 확인되었으며, 탄산소다는 뚜렷한 변화를 가져오지 않았다. 따라서 고해를 최소화하면서도 WRV를 개선할 필요가 있을 경우에는 가성소다 처리가 효과적인 수단으로 활용될 수 있음을 확인할 수 있었다. 고해 및 매우 낮은 농도에서의 알칼리 처리는 침엽수 및 활엽수 펄프의 결정구조의 변화를 가져오지 못했으나 가성소다 처리 시 일부 결정구조 변화의 징후가 관찰되었다.

이상과 같은 결과에도 불구하고 특히 가성소다로 처리한 펄프로 시트 제조 시 활엽수 펄프 직경의 현저한 수축 및 시트 구조의 벌키화 현상이 관찰되었다.

#### 인용문헌

1. Cha, J.I. and Shin, D.S., Effect of alkali treatment on the properties of pine groundwood pulp, *Journal of Korea TAPPI* 15(2):24-30(1983).
2. Zugenmaier, P., Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers, *Progress in Polymer Science* 26(9):1341 - 1417(2001).
3. Jähn, A., Schröder, M.W., Fütting, M., Schenzel, K. and Diepenbrock, W., Characterization of alkali treated flax fibers by means of FT Raman spectroscopy and environmental scanning electron microscopy, *Spectrochimica Acta, Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58(10):2271 - 2279(2002).
4. Dinand, E., Vignon, M., Chanzy, H. and Heux, L. Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I→cellulose II, *Cellulose* 9:7 - 18(2002).
5. Mun, S.P. and Jang, M.H., Morphological changes of NBKP by alkali pretreatment, *Journal of Korea TAPPI* 41(4):58-64(2009).
6. Jähn, A., Schröder, M.W., Fütting, M., Schröder, K. and Diepenbrock, W., Characterization of alkali treated flax fibres by means of FT Raman spectroscopy and environmental scanning electron microscopy, *Spectrochimica Acta Part A* 58:2271-2279 (2002).
7. Edward, H.G.M., Farwell, D.W. and Webster, D., FT Raman microscopy of untreated natural plant fibers, *Spectrochimica Acta Part A* 53:2383-2392(1997).
8. Oh, S.Y., Yoo, D.I., Shin, Y.S., Kim, C.H., Kim, H.Y., Chung, Y.S., Park, W.H. and Youk, J.H., Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, *Carbohydrate Research* 340:2376-2391(2005).
9. Mann, J., Modern methods of determining crystallinity in cellulose, *Proceedings of the Wood Chemistry Symposium*, p. 95(1961).