

CLSM을 이용한 어저귀(Indian mallow) 섬유 의 형태학적 특성과 물성

정선화*¹ · 조남석*² · 최태호*² · 이일로*²

*¹ 충북대학교 농업과학기술연구소, *² 충북대학교 임산공학과

1. 서 론

근년 생물학, 세포미생물학, 미생물학, 의학, 반도체 등의 분야와 함께 펄프 및 종이 연구 등 여러 분야에서 CLSM이 광범위하게 널리 사용되고 있다. 특히 펄프·제지분야에서는 비파괴적으로 종이에 광학적 주사를 할 수 있는 특징을 이용하여 CLSM을 이용한 고해상도의 이미지를 관찰하고 펄프 섬유의 3D 재구성에 유용한 도구로써 확립되어 왔다.^{1,2)} 또한 종이 내의 미세분 분포 및 종이의 양면성까지도 보여주는 기술이 개발되기에 이르렀다. 이러한 CLSM의 원리는 단일과장인 레이저광원을 사용하며, 오직 초점 영역에 놓여진 부분만 선택적으로 감지하므로써 보다 선명한 이미지를 얻을 수 있는 현미경이다.³⁾

CLSM은 종이의 z-방향에서의 구조를 연구하기 위한 좋은 수단이다. 섬유분포지수(FDI)는 종이의 z-방향에서의 섬유분포를 수치로 나타낸 것인데 종이의 기본적 고유구조와 종래의 고수시험법 사이의 관계를 알기 위하여 CLSM 영상을 정량화 시키고자 도입된 지수이다.⁴⁾ 본 연구에서는 국내에 자생하는 미이용상태의 어저귀(Indian Mallow, *Abutilon avicennae* Gaertner)의 인피섬유와 원료의 대부분을 차지하는 목질부 및 전간부를 전통적인 펄프화법인 알칼리법^{5~9)}과 고수율의 펄프화법으로 알려진 설포메틸화법^{10~12)}으로 펄핑한 다음 다양한 비율로 혼합초지하여 종이의 물리적·기계적 특성에 관하여 비교 검토하였다. 아울러 Image analyzer 및 CLSM을 이용하여 구한 섬유분포지수(FDI)가 섬유장 및 섬유 특성이 상이한 한지의 물성과 어떠한 관계를 나타내는가를 구명함으로써 종이의 새로운 품질 조사의 기초자료로써 활용하고자 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 어저귀

어저귀(Indian mallow, *Abutilon avicennae* Gaertner)를 충북대학교 부속농장에서 재배하여 공시재료로 사용하였다. 수확 후 기건하고 실온에서 보관하여 공시하였다.

2.1.2 형광염료

공초점 레이저 주사현미경(Confocal Laser Scanning Microscope, CLSM) 관찰을 위하여 형광염료인 Acridine Orange(tetramethyl-3,6-diaminoacrydinium chloride)를 사용하여 시료를 만들었다.

2.2 실험방법

2.2.1 어저귀한지의 제조

어저귀의 인피부, 목질부, 전간부를 서로 다른 조건에서 알칼리 펄프화법과 설포메틸 펄프화법으로 펄프화하였다(Table 1). 각각의 펄프들을 소정의 배합비(Table 2)로 혼합한 후 분산제인 PAM(polyacrylamide, 분자량 수백만, 중립상사)을 사용하여 TAPPI Standard 원형 수초지기를 이용, 평량 60 g/m²으로 한지를 초지하였다.

Table 1. Pulping characteristics of Indian mallow

Pulping method	Cooking chemicals	part	Liquor ratio	Temp. (°C)	Time (min)
Alkali	NaOH	Bast	1: 6	150	120(60/60)
		Woody core		170	120(60/60)
		Whole stalk		170	180(60/120)
Sulfomethylated	Na ₂ SO ₃ +HCHO	Bast	1: 6	170	180(60/120)
		Woody core		180	180(60/120)
		Whole stalk			

2.2.2 어저귀 한지의 물성

소정의 방법으로 抄紙된 수초지는 TAPPI Standard T 402 om-88에 의거 상대습도 50.0 ±2.0%, 온도 23.0±1.0℃로 조절된 항온항습실에서 24시간 이상 조습처리한 후, 평량, 두께 및 밀도와 광학적 성질로써 백색도와 불투명도를, 강도적 성질로써 인열강도, 열단장, 제로스펜 인장강도를 Tappi Test Methods¹³⁾에 의거 측정하였다.

Table 2. Mixing ratios of pulps

Hanji samples	Pulps(%)		
	Bast fiber	Woody core	Whole stalk
B100:C0	100	0	
B60:C40	60	40	
B40:C60	40	60	
B0:C100	0	100	
B100:W0	100		0
B60:W40	60		40
B40:W60	40		60
B0:W100	0		100

2.2.3 CLSM 측정용 시료

1×1cm 크기의 종이 샘플을 취하여, 좀더 효율적인 염색을 위해 15분간 감압을 실시한 다음, 1 l의 증류수에 0.01g의 acridine orange를 용해한 형광염료 용액에 약 10분 동안 침적시킨 후, CLSM 관찰을 위한 슬라이드를 제작하였다.

2.2.4 CLSM 관찰 및 FDI 산출

공초점 레이저 주사현미경을 사용하여 증류수에 침윤시킨 섬유의 단면 화상을 관찰하였다. CLSM으로부터 얻은 영상은 이를 정량화시키기 위하여 image processing program인 ImagePro를 사용하여 흑백으로 이루어지는 raw gray 영상으로 전환시켰으며, 전환된 면적을 섬유분포면적으로 측정하였다. 그리고 각각의 시트에서 축적된 영상을 주사한 각 층의 섬유분포면적의 단위는 pixel로 측정하였다. 각 시트로부터 주사한 층의 수를 섬유분포지수¹⁴⁾ 계산에 사용하였다. FDI는 종이의 物性和 시트를 구성하는 요소들의 형태적 특성과의 관계를 정립하는 목적으로 사용코자 하였으며, 그 계산식은 다음과 같다.

$$FDI = A_{FD} / N_{ML}$$

A_{FD} = fiber distributed area.

N_{ML} = number of measured layer by scanning.

$$A_{FD} = [A_S / A_T] \times 100$$

A_S = sum of fiber measured area from all layers.

A_T = total area in calculation.

3. 결과 및 고찰

3.1 어저귀한지의 CLSM 특성

CLSM을 이용하여 한지의 두께 방향으로 섬유의 분포를 알아보기 위하여 ×200 배율로 관찰한 화상을 두께방향으로 2 μm 간격씩 스캐닝하여 모든 화상을 하나의 파일에 저장하였다. 이 파일에 있는 여러 장의 화상들을 축적하여 하나의 화상으로 만들었으며 이러한 축적된 화상은 SEM사진과 같은 고화질을 가진다. 또 한지를 횡 방향으로 스캐닝하여 섬유의 단면을 관찰하였다. 관찰된 화상은 한지의 두께방향 섬유들의 지층 형성 특성을 보여준다.

장섬유인 인피부와 함께 단섬유인 목질부 및 전간부 펄프가 혼합된 한지의 CLSM 화상이 양호한 지합력을 보여 두께 방향에서도 섬유들이 치밀하게 배열되어 있음을 알 수 있었는데 이는 장섬유와 단섬유가 함께 공존해 있음으로 섬유간 공극이 적고 두께 방향으로 섬유들간의 결합이 더 치밀함을 알 수 있었고, 특히 목질부만을 단독으로 처리한 한지의 화상이 가

장 치밀한 두께방향의 형태를 나타냈다. 펄프화법에 있어서는 설포메틸 펄프화법으로 초지한 한지의 화상이 알칼리 펄프화법으로 초지한 한지의 화상도다 양호한 결합상태를 나타냈는데, 이는 설포메틸 펄프 제조시 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의 붕괴가 적었고 섬유에 설폰기가 도입됨에 따라 섬유의 친수성이 향상되어 섬유의 유연성의 증가를 가져와 섬유간 결합이 보다 양호했기 때문으로 생각된다.

3.2 섬유분포지수(Fiber distribution index, FDI)

섬유분포지수(FDI)는 CLSM 화상에서 한지의 두께 방향으로 섬유의 분포를 측정할 수 있는 유효한 지표이다. 여기서 얻은 섬유의 전체 면적과 스캐닝한 층의 개수를 이용하여 섬유 분포지수를 구하였다. Table 3, 4, 5, 6은 두 종류의 펄프화법으로 초지한 어저귀한지에 있어 측정된 층의 개수와 섬유분포지수를 나타낸 것이다.

두 종류의 한지 모두 측정된 층의 개수는 인피부 단독 초지한 한지가 가장 많았고 단섬유 인 목질부 및 전간부 펄프가 혼입됨에 따라 점점 줄어들다가 단섬유 단독으로 초지했을 때 가장 낮은 값을 나타냈다. 섬유분포지수는 반대로 인피부 보다는 목질부와 전간부가 혼입된 한지가 더 높게 나타났으며, 목질부 보다는 전간부의 섬유분포지수가 높게 나타났다.

Table 3. FDI derived from CLSM images of Hanjis(AK-B:C)

Item	Sheet name			
	AK1	AK3	AK4	AK6
Mixing ratio(%)	B100:0	B60:C40	B40:C60	B0:C100
Number of measured layer, N_{ML}	50	46	36	23
Fiber Distribution Index	0.36	0.60	0.75	1.2

※ AK: alkali pulp, B:bast fiber, C:woody core

Table 4. FDI derived from CLSM images of Hanjis(AK-B:W)

Item	Sheet name			
	AK1	AK10	AK9	AK7
Mixing ratio(%)	B100:W0	B60:W40	B40:W60	B0:W100
Number of measured layer, N_{ML}	50	44	40	33
Fiber Distribution Index	0.36	0.65	0.81	1.0

※ AK: alkali pulp, B:bast fiber, W:whole stalk

Table 5. FDI derived from CLSM images of Hanjis(SM-B:C)

Item	Sheet name			
	SM1	SM3	SM4	SM6
Mixture ratio(%)	B100:C0	B60:C40	B40:C60	B0:C100
Number of measured layer, N_{ML}	72	55	51	28
Fiber Distribution Index	0.45	0.65	0.85	1.30

※ SM: sulfomethylated pulp, B:bast fiber, C:woody core

Table 6. FDI derived from CLSM images of Hanjis(SM-B:W)

Item	Sheet name			
	SM1	SM10	SM9	SM7
Mixture ratio(%)	B100:W0	B60:W40	B40:W60	B0:W100
Number of measured layer, N_{ML}	72	47	41	33
Fiber Distribution Index	0.45	0.72	0.86	1.10

※ SM: sulfomethylated pulp, B:bast fiber, W:whole stalk

3.3 섬유분포지수와 강도적 성질

Table 7. R^2 values from FDI and each properties.(Bast:Core)

Properties	AK	SM
Apparent density	0.99	0.97
Thickness	0.95	0.97
Opacity	0.49	0.55
Tear index	0.97	0.92
Breaking length	1.00	0.98
Zero-span strength	0.94	0.91

일반적으로 R^2 값은 예측을 위한 직선 회귀방정식을 사용할 때 상관계수를 나타내는 것으로써, 각각의 펄프화법에 있어 인피부에 대한 목질부 혼합초지시에 섬유분포지수(FDI)와 물리적인 특성과의 상관관계를 Table 7에 나타내었다. 밀도와 열단장, 제로스펜 인장강도에 있어서는 인피부에 목질부 펄프의 혼합량이 증가함에 따라 결정계수도 증가하는 비례적인 상관관계를, 두께와 불투명도 및 인열강도에서는 단섬유의 혼합량이 증가할수록 결정 계

수 값은 낮아지는 반비례적인 상관관계를 나타내었다. 펄프화법별로는 대동소이하하였다.

Table 8. R^2 values from FDI and each properties.(Bast:Whole)

Properties	AK	SM
Apparent density	0.95	0.98
Thickness	0.78	0.84
Opacity	0.88	0.92
Tear index	0.99	1.00
Breaking length	0.97	0.96
Zero-span strength	0.85	0.83

Table 8은 설포메틸 펄프화법에 의한 인피부와 전간부의 혼합초지에 있어 섬유분포지수와 한지의 물리적인 성질과의 상관관계를 나타낸 것으로써, 모든 강도에서 고도의 상관관계를 보여주고 있다. 알칼리 펄프화법에 비해 설포메틸 펄프화법으로 초지한 한지의 섬유분포지수와 물리적인 성질 사이에 더 높은 상관관계를 보였다

4. 결 론

본 연구는 어저귀를 펄프화하여 한지를 만들었을 때 종이를 구성하는 장섬유인 인피부 펄프와 단섬유로 구성된 목질부 펄프를 혼합 초지하여 이들의 배합비에 따른 물성의 변화를 측정하고, 종이의 z-방향에서의 상이한 구조를 관찰하기 위하여 CLSM 기술을 적용하였고, FDI를 전통적인 종이 물성과의 상관관계를 측정하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

4.1 CLSM을 이용하여 한지의 두께 방향으로 지층 구조를 관찰한 결과, 인피부, 목질부 및 전간부 펄프로 초지한 한지를 다양한 지층형성을 나타냈으며, 인피부가 50~72층, 전간부가 32~33층, 목질부가 23~28층의 순서로 나타났고, 펄프화법별로는 설포메틸 펄프화법에 의한 펄프로 초지한 한지의 층(layer)의 개수가 28~72층으로 알칼리 펄프화법의 펄프로 초지한 한지의 층(layer) 개수 23~50 보다 많아 온화한 펄프화법으로 인해 셀룰로오스의 붕괴가 적어 지층을 형성한 layer의 개수가 많음을 알 수 있었다 .

4.2 알칼리 및 설포메틸 펄프화법으로 제조한 어저귀한지를 CLSM을 이용하여 두께방향으로 스케닝하여 얻은 여러 장의 화상을 하나로 축적한 화상과 횡 방향으로 스케닝한 화

상에서 인피부만을 단독으로 초지한 한지에 비해 단섬유인 목질부 및 전간부 펄프의 혼합량이 증가할수록 CLSM 화상에서 보여지는 결합력이 양호함을 보여 두께 방향에서도 점점 더 치밀해짐을 보였고, 목질부 단독 초지시 두께 방향의 형태가 가장 치밀한 형태를 나타냈으며, 설포메틸 펄프화법으로 초지한 한지의 화상에서 보다 더 양호한 결합력을 보여주었다.

4.3 종이의 기본적 고유구조와 종래의 종이 시험법 사이의 관계를 알기 위하여 CLSM 영상을 정량화시키고자 도입된 지수인 섬유분포지수(FDI)는 인피섬유만을 단독 초지했을 때 보다 단섬유인 목질부 및 전간부 펄프의 혼합량이 증가할수록 높은 값을 나타냈고, 목질부를 혼합초지했을 때보다는 전간부 혼합초지에서, 그리고 알칼리 펄프화법보다는 설포메틸 펄프화법에서 높은 FDI를 나타냈다.

4.4 산출된 FDI와 종이의 물성과의 관계에서는 알칼리 펄프화법보다는 설포메틸 펄프화법으로 초지한 한지와와의 관계에서 대부분의 물리적인 특성이 높은 상관관계를 나타냈다.

인용문헌

- 1) Kim, C. H. et al., Application of CLSM in the field of pulp and paper, Paper Science Symposium Proceedings, Atlanta, Georgia, pp. 1-17(1998).
- 2) Beland, M. C., and Mangin, P. J., Surface Analysis of Paper, Connors, T. E. and Banerjee, S., Eds., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, pp. 1-40(1995).
- 3) Kim, C. H., Park, J. M., and Kim, S. H., Effect of fiber wall thickness on paper properties using confocal laser scanning microscopy, IAWA J., 19(4), (1998).
- 4) 방명혁, 공초점 현미경(CLSM)과 섬유분포지수(FDI)에 의한 케냐프 인피와 목부 혼합펄프의 초지 특성 분석, 충북대학교 대학원 석사학위논문(1999).
- 5) Flemming, B. I., G. Kubes, J. M. Macleod, and H. I. Bolker, Soda pulping with antraquinone, Tappi J. 61(6) : 43-46(1976).
- 6) Fullerton, T. J., Soda pulps with AQ, Tappi J. 32(2) : 117-118(1978).
- 7) Ghosh, K. L., V. Venkaresh, and J. S. Ggratzl, Quinone additives in soda pulping in hardwoods, Tappi J. 61(8) : 57-59(1978).
- 8) Obst, J. R., Quinones in alkaline pulping, Tappi J. 62(1) : 55-59(1979).
- 9) Yaguchi, T., Mechanism of rapid delignification during alkaline cooking with addition of THAQ, JPPS 25(3) : 239-242(1979).
- 10) De Groote, R. A. M. C., M. G. Neumann, J. R. Lechat, A. A. S. Curvelo, and

- J. Alburda, The sulfomethylation of lignin, Tappi J. 70(3) : 139-140(1987).
- 11) 大井 洋, 中野準三, 石津 敦, 針葉樹材のキノン添加亞硫酸ナトリウム・ホルムアルデヒド蒸解に関する研究, JPPS 41(8) : 708-716(1987).
 - 12) 李宗藩, 中野準三, サルファイト改良法による高歩留パルプの製造について, JPPS 28(7) : 322-328(1974).
 - 13) Tappi Press, Tappi Test Methods, Atlanta(1992).
 - 14) Pang, M. H., J. M. Park, N. S. Cho, Application of Confocal Laser Scanning Microscopy and Fiber Distribution Index to Study Kenaf Handsheet Properties, Korea Tappi 31(3) : 54-59(1999)