

CLSM을 이용한 고해과정 중 섬유벽 두께 변화의 종이 특성 영향분석

김서환·박종문†·김철환*

Effects of Fiber Wall Thickness on Paper Properties Using CLSM*¹

Kim, Seo-Hwan, Park, Jong-Moon[†] and Kim, Chul-Hwan*

ABSTRACT

Refining in papermaking plays an important role in changing fiber properties as well as paper properties. The major effects of refining on pulp fibers are internal and external fibrillation, fiber shortening, and fines formation. Many workers showed that internal fibrillation of the primary refining effects was most influential in improving paper properties. In particular, refining produces separation of fiber walls into several lamellae, thus causing fiber wall swelling with water penetration. This leads to the increase of fiber flexibility and of fiber-to-fiber contact area. The importance of fiber flexibility lies in the development of fiber-to-fiber contact during drying. If the fibers are very flexible, they will be drawn into close contact with each other by the force of surface tension as the water is removed during the drainage process and drying stages.

In order to study the effect of fiber wall delamination on paper properties, cross-sectional images of fibers in a natural condition had to be generated without distortion. Finally, it was well recognized that confocal laser scanning microscope (CLSM) could be one of the most efficient tool for creating and quantifying fiber wall delamination in combination with image analysis technique.

In this study, the CLSM could be used not only to observe morphological features of transverse views of swollen fibers refined under low and high intensity, but also to investigate the sequence of fiber wall delamination and fiber wall breakage. From the CLSM images, increasing the specific energy of refining decreased the degree of fiber collapse, fiber cross-sectional area, fiber wall thickness and lumen area. High intensity refining produced more external fibrillation.

* 본 논문의 일부는 제4회 태평양지역 국제해부학대회에서 발표한 것임.

• 충북대학교 산림과학부(School of Forest Resources, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea)

• NICEM (National Instrumentation Center for Environmental Management at Seoul Nat'l University, Suwon 441-744, Korea)

† 주 저자(corresponding author): e-mail: jmpark@cubcc.chungbuk.ac.kr

1. 서론

섬유의 형태적, 물리적인 변화는 섬유강도, 섬유장, 섬유유연성, 섬유직경, 비표면적과 섬유간 결합 등에 영향을 주게 되며 종이의 최종물성에까지 커다란 영향을 미치게 된다.

고해에 의한 섬유의 변화는 내부피브릴화, 외부피브릴화, 단섬유화 그리고 미세분의 생성 등이 있는데 이러한 변화들은 각각이 아닌 복합적으로 결합하여 종이의 최종물성에 영향을 주게 된다. 고해의 효과중의 하나인 내부피브릴화는 고해공정중에 발생하는 섬유표면의 틈(crack)으로 물이 침투함으로써 섬유의 층간분리가 발생하고 섬유내 박막(lamella)의 분리는 점차 섬유 내강의 방향으로 확대가 되어 섬유의 횡단면적을 증가시키게 되며¹⁾ 섬유의 유연성을 증가시킨다. 내부피브릴화로 인해서 증가된 섬유의 유연성은 탈수 시에 섬유사이에서 발생하는 표면장력에 의해서 섬유간 접촉면적의 증대와 더불어 섬유간 결합면적의 증대를 유발하여 종이의 강도가 증가하게 된다.

고해의 효과를 관찰하기 위해서 많은 학자들에 의해서 여러 가지 방법들이 사용되어졌다. 간접적인 방법으로는 여수도, 보수성, 섬유장의 분포, 그리고 각종 물성측정등의 방법들이 사용되었으며 직접적인 방법으로는 광학현미경과 전자현미경을 이용한 고해섬유의 관찰이 많이 사용되었다. 최근에 개발된 펄프섬유가 물과 함께 있는 자연상태에서 관찰이 가능하고 펄프섬유를 광학적(optical)으로 절단하는 공초점 레이저 주사 현미경(CLSM)은 1995년에 Jang 등²⁾에 의해서 젖은 상태에서 섬유의 횡단면을 관찰하여 얻어진 디지털 이미지를 Image analyzer를 이용하여 화상처리한 후에 펄프섬유의 횡단면을 측정하여 내부피브릴의 측정 가능성을 보여주었다. 펄프섬유의 내부피브릴화를 정량화 하는 것은 섬유의 특성과 종이의 최종물성을 예측할 수 있다는 의의를 지닌다.

본 논문의 목적은 CLSM을 이용하여 고해처리에 의한 섬유의 형태적인 변화가 종이의 최종물성에 어떤 영향을 미치는 지를 관찰하여 섬유의 내부피브릴화와 여러 가지 강도변화와의 관계를 알아보고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시펄프

공시펄프로는 캐나다 Howesound사에서 제조한 침엽수 표백 크라프트 펄프를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 고해

TAPPI T248에 의거하여 Valley Beater를 이용하여 2.5kgf, 5.6kgf의 고해하중에서 20°SR, 40°SR, 그리고 70°SR이 되도록 고해하였다.

2.2.2 펄프섬유의 관찰

2.2.2.1 시료제작 및 CLSM에서의 관찰

물에 팽윤된 섬유를 100 mesh wire에서 농축한 후 1 l의 증류수에 0.01g Acridine Orange를 용해한 형광 염료 용액에 10~20분 동안 침지시켰다. 염색된 섬유들을 다시 100 mesh wire에서 거른 후 섬유들에 남아 있는 과량의 염료를 제거하기 위하여 증류수나 수돗물을 이용하여 세척을 하였다. CLSM을 이용하여 관찰하기 전에 물에 얹게 희석되어 있는 섬유를 현미경 slide상에 올려놓고 과량의 물을 여과지나 화장지를 이용하여 제거한 후 No. 1 cover slip을 덮은 후 관찰하였다. 특히 내부 피브릴화의 정량화에 이용되는 섬유는 scanning 방향에 대해 수직으로 배열된 섬유만을 이용하여 횡단면 화상을 얻었다.

2.2.2.2 CLSM이미지의 화상분석

섬유의 내부피브릴화를 정량화하기 위해서 이용된 화상 분석 프로그램은 독일 Kontron Elektronik사에서 제공되는 KS 400(ver. 3.0)을 이용하였다. KS 400에 의해 측정될 수 있는 섬유의 횡단면 치수는 Fig. 2에 나타내었으며, 각 치수 측정에 이용된 섬유의 개수는 150여개 정도였다.

2.2.2.3 펄프의 특성분석

고해에 의한 섬유장의 변화를 알기 위해서 Optest Equipment Inc.의 Fiber Quality Analyzer(FQA)를 사용하여 측정하였다. 섬유

에서 발생한 내부피브릴화의 정도를 알아보기 위해서 미세분을 제거하여 장섬유만으로 WRV를 측정하였다. WRV는 TAPPI UM 256에 의거하여 900G에서 30분간 원심분리 시킨 후 측정하였다.

2.2.3 물성측정

TAPPI 방법에 의거 조습처리 후, 겉보기밀도, 인장 그리고 파열강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고해에 의한 섬유의 변화

3.1.1 섬유의 형태적 변화

고해과정 동안에 펄프섬유는 회전하는 회전자(rotor)와 고정자(stator) 사이를 통과하면서 여러 가지 형태적·물리적인 변화가 발생하게 되는데 이런 변화들은 회전자와 고정자 사이를 펄프섬유가 통과할 때 가해지는 기계적인 충격에 의해서 발생한다. 기계적인 충격에 의해서 펄프섬유는 내부 및 외부피브릴화, 미세분의 생성 그리고 단섬유화 등이 발생한다. 섬유가 본래의 길이를 유지하지 못하고 고해과정 중의 기계적인 충격에 의해서 펄프섬유가 절단되는 현상이 발생하는데 이것은 동일한 여수도라도 고해하중이 다르면 섬유장의 분포가 다르게 나타나는 이유가 된다.³⁾ Fig. 1은 고해과정 중에 발생하는 섬유형태의 변화를 고해도에 따라서 나타낸 것이다. 고해의 초기 단계(I)에서, 섬유의

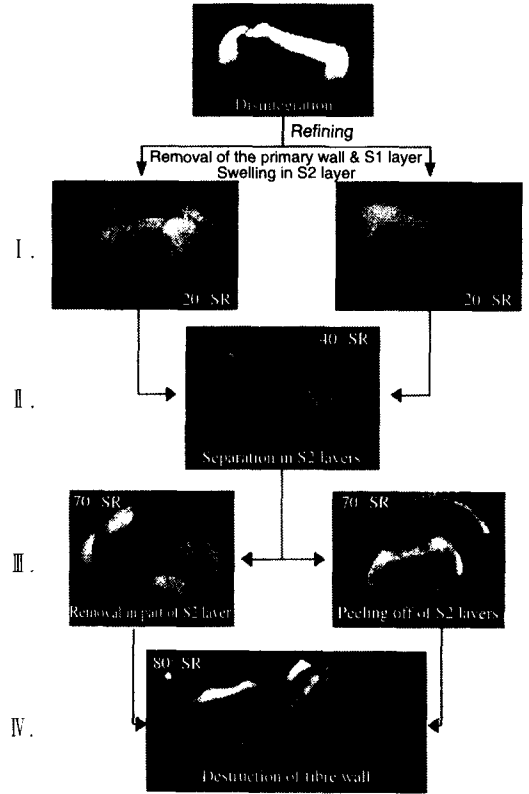


Fig. 1. CLSM images showing morphological change of fiber cross-sections in refining stages.

1차벽과 S1층이 제거되고 노출되어 있는 S2층으로 물이 침투하게 된다. 40°SR까지 고해가 진행되면(II), S2층에서의 피브린의 점차 간격이 넓어지며 심하게 분리되고 있다. 이것은 고해기 내의

Table 1. Effect of beating load on fiber length

Load (kgf)	°SR	Fiber length(mm)		
		Arithmetic average	Length weighted average	Weight weighted average
2.5	16	1.018	2.591	3.252
	20	0.758	1.985	2.766
	40	0.661	1.598	2.345
	70	0.605	1.327	1.975
5.6	20	0.697	1.642	2.373
	40	0.532	1.141	1.723
	70	0.388	0.715	1.075

바(bar)에 의해서 섬유에 지속적인 충격이 주어지게 되므로 섬유의 외벽이 완전히 제거되고 피브릴화는 점차 가속화되는 것이다. 40° SR에서의 macro-splitting은 III 단계에서 보여지는 것처럼 S2층으로부터 많은 부분이 제거되거나 분리되어지는 것을 유발할 수도 있다. S2층으로부터 제거된 이런 부분들이 과도한 고해가 진행되었을 때, 섬유벽 두께의 감소 요인이 된다. 70° SR을 지난 후에는(IV), 섬유벽이 완전히 분리가 되어서 더 이상 최초의 형태를 찾아보기가 힘들게 된다. 이렇게 형성된 섬유의 부분들은 초지기의 탈수성에 영향을 주는 2차 미세섬유가 된다.

3.1.2 고해에 의한 치수적 변화

CLSM을 이용하여 얻어진 화상들은 섬유와 배경의 경계가 명확하지 않다. 명확하지 않은 경계로 치수를 측정한다는 것은 매우 어려운 일이다. 그러므로 섬유와 배경의 경계면을 명확하게 하기 위해서 화상처리 기술이 필요하다. Robertson⁴⁾과 Jang^{등²⁾}은 이런 화상처리공정들이 빠르고 정확한 방법이라고 하였다.

Fig. 2는 CLSM과 화상처리 프로그램을 이용

하여 관찰한 섬유의 횡단면을 나타낸 것이다. CLSM을 이용하여 얻어진 이미지로부터 내강의 면적(LA), 섬유벽 면적(WA), center line perimeter(CP), 그리고 섬유벽두께 등을 측정하였다. 특히 본 논문에서 관찰하고자 하였던 내부피브릴화의 변화를 측정하는 것에는 Jang 등²⁾이 제안한 아래의 식을 이용하였으며 이들 측정치로부터 얻어진 결과에 대해서는 Table 2에 나타내었다.

$$WT = WA/CP$$

WT = Fiber wall thickness
 WA = Fiber wall area
 CP = Center line perimeter

섬유는 고해기 내의 고정자와 회전자 사이를 통과하면서 받게 되는 전단력에 의해서 많은 형태적 변형이 발생하게된다. Table 2에서는 고해의 하중에 의한 섬유형태 변화를 치수화하여 나타내었다. 섬유벽의 두께와 면적이 고해에 의해서 증가함에도 불구하고, 섬유의 두께와 폭은 커다란 변화가 없다. 섬유는 내강의 면적이 줄어들고 반대로 섬유벽 두께는 증가하는데 이것은 섬유의 층간

Table 2. Changes of fiber cross-sectional shape with beating degree

Beating load	Freeness (°SR)	Fiber wall area (μm ²)	Center line perimeter (μm)	Fiber wall thickness (μm)	Lumen area (μm ²)	Fiber thickness (μm)	Fiber width (μm)	Fiber area (μm ²)	Fiber diameter (μm)
Low intensity (2.5kgf)	16	483.01 (6.31)*	71.29 (0.98)	6.74 (0.13)	129.56 (3.19)	19.61 (0.50)	42.69 (0.30)	612.57	27.94
	20	498.95 (8.16)	61.11 (0.38)	8.35 (0.08)	111.86 (7.60)	20.05 (0.62)	41.12 (0.43)	610.80	27.90
	40	496.12 (9.16)	60.45 (0.51)	8.45 (0.09)	110.85 (3.10)	20.06 (0.59)	41.43 (0.83)	606.97	27.81
	70	489.81 (9.33)	62.08 (0.23)	7.53 (0.08)	116.32 (5.78)	20.52 (0.23)	40.95 (0.95)	606.13	27.79
High intensity (5.6kgf)	16	483.01 (6.31)*	71.29 (0.98)	6.74 (0.13)	129.56 (3.19)	19.61 (0.50)	42.69 (0.30)	612.57	27.94
	20	495.81 (1.47)	61.21 (0.66)	8.28 (0.09)	112.27 (2.98)	19.62 (0.50)	41.11 (0.51)	608.08	27.83
	40	492.69 (7.46)	61.26 (0.91)	8.15 (0.10)	111.61 (7.62)	20.26 (0.91)	41.35 (0.70)	604.30	27.75
	70	487.82 (8.86)	65.37 (0.11)	7.44 (0.08)	118.66 (5.83)	20.63 (0.77)	42.00 (0.66)	606.48	27.80

*Mean standard deviation, fiber area=lumen area+fiber wall area

분리가 섬유의 외벽 쪽이 아닌 섬유의 내강방향으로 진행되고 있음을 나타내고 섬유의 층간분리는 고해가 진행됨에 따라서 점차 증가되고 있다는 것을 나타낸다. 고해에 의해서 섬유벽의 두께가 증가가 되는 것은 고해의 중요한 기작으로써 종이의 최종물성에 커다란 영향을 미친다. 섬유벽의 층간분리는 높은 하중에서보다 낮은 하중에서 더 많이 발생하였다. 낮은 하중에서의 고해가 더 많은 층간분리를 유발하는 것은 고해기 내에서 섬유에 전달되는 전단력과 매우 밀접한 관계를 가지고 있다.^{5, 6)} 높은 전단력을 받게 되는 섬유는 섬유의

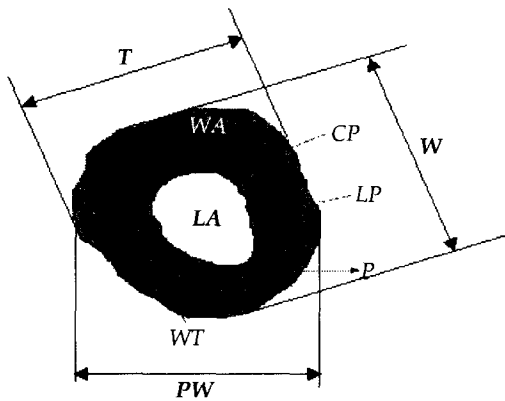


Fig. 2. Definition of lumen area (LA), lumen perimeter (LP), fiber wall area (WA), center line perimeter (CP), fiber width (W), fiber thickness (T), projected width (W) and fiber wall thickness (WT = WA/CP).

층간분리가 발생하게되는 여유가 없이 절단이 발생하기 쉬운 반면에 낮은 전단력에서는 섬유의 문지름 (bruising)이 발생함에 따라서 섬유의 층간분리가 발생하기 쉬운 상황이 된다.

섬유의 층간분리는 섬유를 유연하게 만들어 탈수가 발생함에 따라서 섬유간 접촉면적을 더 넓게 하고 섬유간 결합강도를 증가시킨다. 최종적으로 이런 일련의 과정은 섬유의 강도를 향상시키게 된다. 그러나 내부피브릴화가 많이 발생하는 낮은 하중에서의 고해일지라도 과도한 고해는 오히려 역효과를 나타내게 만든다. 최초로 섬유는 원래의 형태를 유지하지만 고해기 내의 기계적인 충격에 의해서 점차 그 형태를 잃어버리게 된다. Table 2에서 나타난 것처럼 섬유벽의 두께는 최초로 증가하다가 후에 감소하는 경향을 나타내는데 그 정도는 높은 하중에서 고해하는 것이 현저하게 나타난다. 또한 섬유벽의 두께는 고해하중에 따라서 차이가 발생하게 된다. 이것은 기계적인 충격에 의해서 섬유는 점점 더 약해지게 되는데 이렇게 약해진 섬유에 지속적인 충격을 주게되면 섬유의 약해진 부분중의 일부가 섬유로부터 떨어지게 되기 때문이다. 이런 현상은 고해하중이 높을수록 더욱 심화되어서 나타나게 된다. Fig. 3은 이런 현상을 도식적으로 나타낸 것이다.

3.2 종이물성에 미치는 내부피브릴화의 영향

3.2.1 인장강도에 미치는 내부피브릴화의 영향

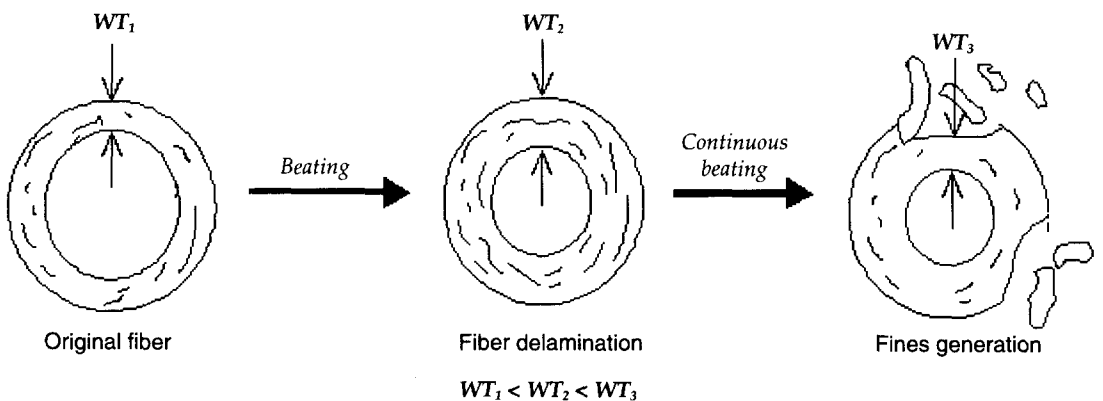


Fig. 3. Demonstration of fiber wall destruction during beating.

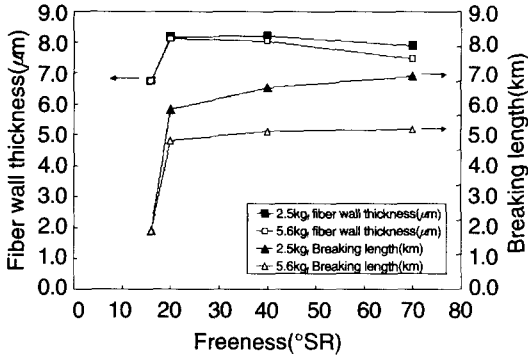


Fig. 4. Effect of beating degree on fiber wall thickness and breaking length correlated with beating load.

Fig. 4과 고해하중에 따른 섬유벽 두께와 인장강도의 변화를 나타낸 것이고 Fig. 5는 섬유벽 두께와 인장강도의 상관관계를 나타낸 것이다. Fig. 5에서, 인장강도와 섬유벽 두께는 매우 높은 상관관계를 나타내고 있다. Fig. 4에서, 5.6kgf의 고해하중에서는 고해 초기단계에 섬유벽 두께가 증가하는 경향을 보인 후, 점차 감소하는 경향을 보인다. 하지만 40°SR에서 두 개의 고해하중을 서로 비교하면, 5.6kgf에서 고해한 펄프섬유는 감소하기 시작하는데 반하여 2.5kgf에서는 근소하지만 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 5.6kgf에서는 고해작용이 초기에는 섬유를 펴주는(straighten) 역할과 충전분리가 동시에 발생하다가 점차로 고해가 진행됨에 따라서 지속적인 격렬한 충격에 의한 섬유의 손상과 절단이 발생하기 때문이다. 2.5kgf에서는 고해의 전단력이 외부피브릴을 발생시키더라도 심각하게 발생시키지 않기 때문에, 초기에 증가하던 섬유벽 두께가 지속적으로 증가한 후, 점차로 외부피브릴화가 많이 발생하기 때문인 것으로 생각된다. 이것은 내부피브릴화는 저전단에서 많이 발생한다는 것을 뜻하며 저전단에서는 섬유의 절단보다는 섬유의 문지름(bruising)에 의한 충전분리가 많이 발생한다는 것을 뜻한다. 섬유벽 두께와 인장강도를 나타낸 Fig. 4에서, 20°SR을 지난 이후의 5.6kgf는 섬유벽 두께가 감소함에도 불구하고 인장강도는 근소하지만 지속적인 증가를 보여주고 있다. 또한 40°SR이후부터 세포벽 두께가 감소하는 2.5kgf에서도 역시 인장강도는 여전히 증가하는 경향을 보인다. 이것은 섬유벽 두께

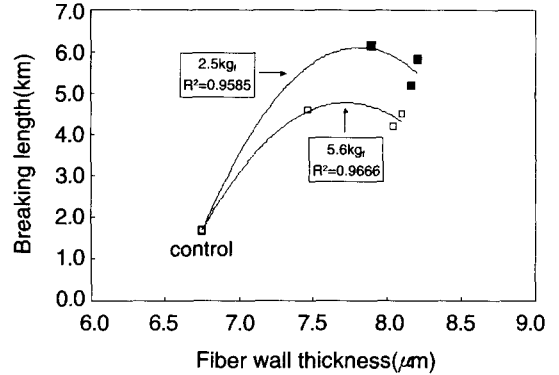


Fig. 5. Relationship of fiber wall thickness and breaking length.

가 감소함에도 인장강도가 여전히 증가하고 있는 것의 가장 커다란 이유는 미세섬유의 존재 때문이 아닌가 생각된다.

3.2.2 파열강도에 미치는 내부피브릴화의 영향

Fig. 6은 섬유벽 두께와 파열강도의 상관관계를 나타낸 것이다. 종이의 파열강도는 결합강도, 비표면적, 섬유유연성, 섬유장과 섬유강도에 영향을 받는다⁸⁾. 섬유벽 두께가 인장강도에 영향을 미치는 것과 마찬가지로 파열강도에도 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 섬유벽의 두께증가가 많은 저전단에서의 강도는 고전단에서의 강도보다 월등하게 높음을 알 수가 있으며 섬유벽의 두께가 증가함에 따라서 파열강도의 증가가 함께 이루어지고 있음을 알 수가 있다.

3.2.3 WRV에 미치는 섬유형태의 영향

Fig. 7은 섬유벽 두께와 WRV의 관계를 나타낸 것으로 미세섬유의 영향을 제외한 섬유자체의 WRV를 알아보기 위해서 900G에서 장섬유만으로 측정하였다. WRV는 섬유유연성의 유용한 측정방법으로써 2.5kgf와 5.6kgf 모두에서 고해도가 높을수록 증가하는 경향을 보이다가 섬유벽 두께가 감소하는 40°SR이후에는 감소하기 시작한다. 2.5kgf에서 측정한 WRV는 5.6kgf에서 고해 처리된 펄프섬유보다 높은 값을 나타내는데 이것은 충전분리가 많이 발생한 펄프섬유의 섬유벽 사이에 물이 존재하기 때문이다. 5.6kgf와

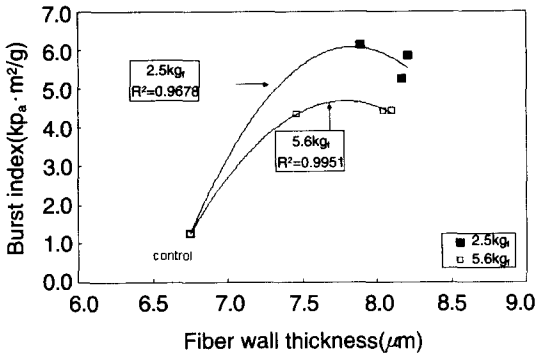


Fig. 6. Effect of fiber wall thickness on burst index.

2.5kgf에서, 고해진 펄프섬유는 20°SR까지는 층간분리가 발생하였으나 그 이후로는 층간분리가 발생하는 동시에 외부피브릴화가 발생함으로써 비표면적의 증가를 유발하여 WRV는 증가하는 경향을 나타낸다. 그러나 40°SR이후부터는 과도한 고해에 의해 섬유벽의 파괴와 더불어 섬유의 일부분이 떨어져 나감에 따라서 WRV는 감소하게 된다.

4. 결론

고해는 섬유의 지속적인 기계적 충격을 가함으로써 섬유의 형태적·물리적인 변화를 발생시켜 초지시 종이의 최종물성에 커다란 영향을 미친다. 이러한 고해에는 많은 형태적 변화가 있겠지만 내부피브릴화는 종이의 강도에 많은 영향을 준다는 것은 오래 전부터 연구되어져 왔다. 본 논문에서는 최근에 개발되어 사용되고 있는 CLSM을 이용하여 내부피브릴화의 정량화를 시도하였으며 내부피브릴화가 종이의 강도에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

고해하중을 달리하여 해리, 20, 40 그리고 70°SR까지 Valley Beater에서 펄프를 고해하였으며 섬유의 내부피브릴화는 CLSM을 이용하여 수치적으로 정량화하였다. 섬유벽의 두께의 경우 2.5kgf에서 고해한 것이 더 높은 값을 나타내었다.

내부피브릴화가 강도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 인장강도, 인열강도, 파열강도와 WRV를 측정하였으며 내부피브릴화가 많이 발생한 2.5kgf에서의 값들이 5.6kgf보다 높게 나타났

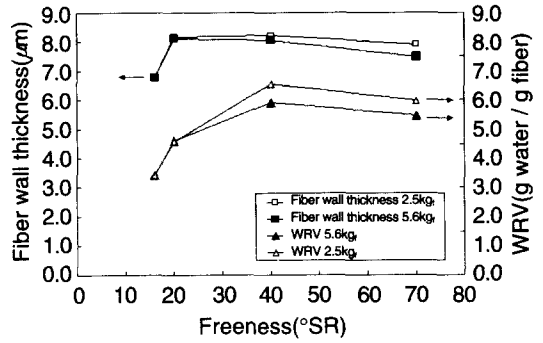


Fig. 7. Effect of beating load on fiber wall thickness and WRV.

다. 이것은 내부피브릴화가 외부피브릴화보다 종이의 강도발현에 많은 영향을 미친다는 것을 의미한다. 그러나 이러한 결과가 외부피브릴화가 종이의 강도발현에 전혀 영향을 주지 않는다는 것은 아니다. 인장강도에서 섬유벽의 두께가 감소하고 있음에도 강도가 근소하나마 지속적으로 증가하고 있다는 것은 외부피브릴과 미세섬유의 영향때문으로 생각되어진다.

인용문헌

1. Kibblewhite, R. R., *Appita* 26(3):196 (1972).
2. Jang, H. F., Howard, R. C., and Seth, R. S., *Tappi J.* 78(12):131 (1995).
3. Moss, P. A., Ph. D. thesis, Dept. of paper science, UMIST(1990).
4. Robertson G., Jang, H. F., and Seth, R. S., *Tappi J.* 74(10):217 (1991).
5. Baker, C. F., *Tappi J.* 78(2):147-153 (1995).
6. Abitz, P., and Luner, P., *Fundamentals of Papermaking*, Ed, Baker, C. F., and Punton, V. W., Vol. 1., 67, Mechanical Engineering Publications Limited, London (1987).
7. Young J. H., *Pulp and Paper*, Ed, Casey, J. P., Vol. 2., 821, A Wiley-Interscience Publication, NewYork (1980).
8. Kibblewhite, R. P., *Fundamentals of Papermaking*, Ed, Baker, C. F. and Punton, V. W., Vol. 1., 121, Mechanical Engineering Publications Limited. (1987).