

종이의 물성에 영향을 주는 섬유특성의 정량적 해석(Ⅱ)

이강진·박종문*

Quantitative Analysis of Pulp Fiber Characteristics that Affect Paper Properties (II)

Kang-Jin Lee and Jong-Moon Park*

ABSTRACT

Refining is very important process of fibers treatment for proper paper properties. An extent of refining is usually measured by freeness, although freeness gives complicated meanings.

One of a direct way of studying the refining effects on pulp fibers is making photomicrographs of beaten fibers. The conventional microscopy like light microscopy(LM) and scanning electron microscopy(SEM) require to preserve the wet structure of pulp fibers morphologically since most of papermaking process is carried out almost entirely in water.

Recently developed microscopy, especially confocal laser scanning microscopy(CLSM), offers the possibility of examining fully hydrated pulp fibers. Cross-sectional images of wet pulp fibers are also generated using optical sectioning by CLSM and image analysis in order to verify and quantify the extent of fiber wall swelling indicating the internal fibrillation.

At low beating load such as 2.5 kgf, in the same freeness, breaking length is higher than that of high beating load such as 5.6 kgf. Fiber wall thickness at low beating load is greater than that at high beating load. This result is accounted for the fact that internal fibrillation in the low beating load was high.

1. 서론

펄프섬유의 고해정도의 평가는 대부분이 고해 후 펄프섬유의 변형 정도를 측정하는 것이다. 고해된 펄프섬유 변형의 대부분은 기기의 발달로 직접적인 방법으로 측정되나, 내부피브릴화의 정도를 측정하는 방법은 상당히 까다롭다. 지합 향상을 위해 섬유의 절단이 필요한 경우도 있지만, 고해의 진정한 목적은 펄프섬유의 절단보다는 피브

릴화를 극대화시키는 데 있다. 따라서 고해의 정확한 평가를 위해서는 피브릴화를 측정하는 방법에 대한 연구가 반드시 수행되어야 한다. 이들의 관찰을 위한 직접적인 방법으로 고해된 펄프섬유의 현미경 사진을 관찰하는 것이다. 특히 제지공정은 섬유를 대부분 물 안에서 처리하는 것이기 때문에, 고해시 형태학적으로 변화된 펄프섬유의 습윤 구조를 보존하면서 관찰하는 것이 좋다. 그러나 광학현미경(light microscopy)이나

• 본 연구는 한국과학재단 지정 충북대학교 첨단원예기술개발연구센터의 지원에 의한 것입니다.

• 삼화제지 제지연구소(Research Center, Sam Wha Paper Mfg. Co., Ltd., Eui-Joung Bu, 480-020, Korea).

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

SEM(Scanning Electronic Microscope)을 위해 습윤섬유 형태를 유지하기가 까다롭다. 섬유가 건조되면 펄프섬유의 찌부러짐(collapse)이나 일그러짐(distortion)이 일어나게 되어 고해의 주목적인 내부피브릴화에 의한 섬유의 팽윤 상태를 정확히 관찰하기가 어렵다.

특히 펄프섬유의 고해에 따른 팽윤 정도의 관찰을 위해서는 섬유의 횡단면의 거동을 얻어야 한다. Hiroki¹⁾는 펄프섬유의 횡단면을 얻기 위해 습윤섬유를 포름알데하이드로 embedding하고, 이를 극히 얇게 잘라 내어 TEM(Transmission Electronic Microscope) 촬영을 하였다. 또한 SLM(Scanning Laser Microscope)을 이용하여 습윤섬유의 건조과정도 관찰하였다. 또한 Moss²⁾는 LTSEM(Low Temperature SEM)이, Danilatos³⁾는 ESEM(Environment SEM)이, 그리고 Wilson⁴⁾은 CLSM(Confocal Laser Scanning Microscopy)이 습윤섬유를 관찰하기 위한 방법으로 유용함을 제안하였다. 그러나 여전히 습윤섬유의 팽윤 정도 관찰을 위한 횡단면의 관찰은 쉽지 않았다.

Kim⁵⁾은 CLSM을 이용하여 고해된 펄프섬유의 횡단면을 쉽게 얻을 수 있으며, 관찰에 유용함을 제시하였다. CLSM은 손쉽게 펄프섬유의 횡단면을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 관찰하고자 하는 어떤 면도 컴퓨터 조작에 의해 쉽게 얻을 수 있다고 하였다.

이러한 내부피브릴화의 관찰의 가능성은 동일 여수도에서의 고해하중에 따른 종이특성의 차이를 밝히는 또 다른 증거를 제시하였다. Danforth,⁶⁾ Claudio-da-Silva,⁷⁾ Levlin,⁸⁾ Sinkey,⁹⁾ Abitz와 Luner¹⁰⁾는 고해하중을 작게 하는 것이 종이의 강도특성을 높인다고 하였다. 그리고 이러한 종이강도의 차이를 고해하중이 작아짐에 따라 섬유가 받는 하중이 가벼워지므로 섬유장이 보호되면서 피브릴화가 많이 진행되어 섬유의 유연성이 증가하기 때문이라 하였다. 즉 펄프섬유의 외부피브릴화와 내부피브릴화를 정량화할 수 있다면, 고해의 보다 정확한 평가를 수행할 수 있을 뿐만 아니라 고해하중에 따른 종이물성의 차이도 구명할 수 있다.

따라서 본 연구는 현미경적 방법을 통하여 내부피브릴화를 정량화를 시도하였고, 이를 통해 고해하중에 따른 종이물성의 차이를 구명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시펄프

이전의 연구¹¹⁾에서와 같이 공시펄프로는 Howe sound사에서 제조한 상품명 "Howe Sound 400"의 혼합 침엽수 표백 크라프트 펄프(Softwood Bleached Kraft Pulp)를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 고해

TAPPI T248에 의거, 실험실용 Valley 비터를 이용하여 고해하중을 2.5 kgf, 4.0 kgf, 5.6 kgf으로 변화시키면서 32° SR과 40° SR이 되도록 고해하였다.

2.2.2 종이의 물성 측정

TAPPI 방법에 의하여 측정용 시편을 준비하여 조습 처리하고, 길보기밀도, 인장강도, 인열강도, 파열강도를 측정한 후, 열단장, 인열지수, 파열지수를 계산하였다.

2.2.3 WRV의 측정

미세섬유의 영향을 배제한 진정한 피브릴화를 측정하기 위하여 미세섬유를 제거한 장섬유분만의 WRV(water retention value)를 측정하였다. WRV는 TAPPI UM256에 의거하여 900 g로 30분간 원심분리시킨 후 측정하였다. 미세섬유 제거는 지료를 0.1%로 희석하여 200 mesh 스크린을 이용, 미세섬유를 걸러내었다. 이러한 과정은 여과되어 나온 물이 맑아졌다고 판단될 때까지 반복하였다.

2.2.4 펄프섬유의 현미경적 관찰

2.2.4.1 SEM을 이용한 외부피브릴화의 관찰
건조한 종이시편을 각 고해하중별로 0.2×0.2 mm² 길이의 정사각형으로 잘라 SEM으로 관찰하였다.

2.2.4.2 CLSM을 이용한 내부피브릴화의 관찰
 각 고해하중별로 얻은 습윤 펄프섬유를 형광염색제(0.01% Acridine orange) 희석액에 넣고 교반하면서 30분 동안 방치하여 형광 염색하였다. 염색된 펄프섬유를 100 mesh 스크린 위에 올려 놓고 3분의 세척단계를 거쳤다. 이들 시료의 일부를 슬라이드글라스 위에 올려 놓고 커버글라스를 덮었다. 그리고 펄프섬유의 습윤 상태를 유지하기 위해 슬라이드글라스 주위를 봉했다. CLSM 관찰 시 $\times 60$ oil immersion objective에서 10회의 scanning을 통해 화상을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고해하중에 따른 종이강도의 변화

Fig. 1은 고해가 진행됨에 따른 인장강도의 변화를 보여 주고 있다. 고해의 정도를 여수도로 x축에, 인장강도를 열단장으로 환산하여 y축에 나타내었다. 동일 여수도 조건에서, 고해하중을 작게 한 경우가 열단장이 크게 나타났다. 이러한 동일 여수도에서의 고해하중에 따른 종이강도의 차이를 Danforth,⁶⁾ Claudio-da-Silva,⁷⁾ Levlin,⁸⁾ Sinkey,⁹⁾ Abitz와 Luner¹⁰⁾는 피브릴화의 차이로 설명하였다. 즉 2.5 kgf의 낮은 고해하중으로 고해를 하게 되면 5.6 kgf의 높은 고해하중일 때보다 펄프섬유의 피브릴화가 많아져 열단장이 높아진다는 것이다. 따라서 이들 고해하중에 따른 종이강도의 차이를 설명하기 위해서 피브릴화의 정도를 측정하는 것은 매우 중요하다.

3.2 SEM을 이용한 외부피브릴화의 관찰

Fig. 2는 고해하중을 달리한 조건에서 40° SR까지 고해한 후의 펄프섬유를 SEM을 이용하여 $\times 40$ objective로 관찰한 결과이다.

(a)는 고해하중을 2.5 kgf로 낮은 경우로, S1층의 외부피브릴화가 세포벽의 박리 형태로 떨어져 다른 섬유와 광범위하게 결합되는 형태로 나타났다. (b)는 고해하중이 높은 5.6 kgf의 경우로, 가는 마이크로피브릴들이 주위로 많이 뿔쳐 나온 형태를 보여 주고 있다. 그러나 이는 단지 시각적 관찰이고 단편적인 관찰일 뿐이므로 외부피브릴화

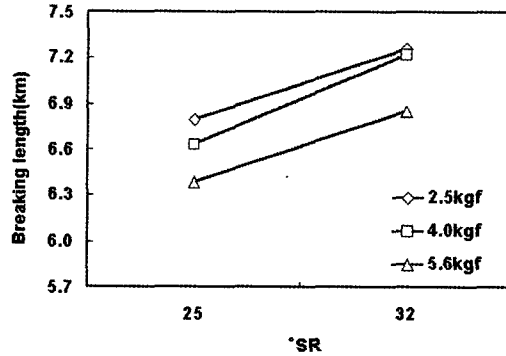


Fig. 1. Effect of beating load on breaking length.

의 정도를 단정지을 수는 없겠다.

따라서 본 연구에서는 고해하중에 따른 외부피브릴화의 차이를 알아보기 위하여 장섬유분(long fiber fraction)만의 WRV를 측정하였다. 이는 Casey¹²⁾의 보고처럼 WRV가 미세섬유의 SSA(Specific Surface Area)에 크게 영향을 받기 때문이다.

Fig. 3은 고해하중에 따른 장섬유분의 WRV를 나타낸 것이다. 고해정도를 여수도로 x축에, 그리고 장섬유분의 WRV를 y축에 나타내었다. 2.5 kgf의 고해하중에서 장섬유분의 WRV가 크게 나타났는데, 이는 낮은 고해하중에서 피브릴화가 많이 진행되었음을 의미한다.

Stevens¹³⁾는 외부피브릴화는 섬유 표면에 붙어 있는 섬유상 라멜라나 피브릴화이며, 이들이 고해중 떨어져 미세섬유를 형성한다고 하였다. 즉 고해하중이 낮은 경우 동일 여수도까지 도달하는데 고해시간이 길어짐에 따라 마이크로피브릴들이 미세섬유화되어 외부피브릴화가 작아짐도 고려되어야 하겠다.

외부피브릴화는 펄프섬유의 비표면적 측정으로 보통 이루어지고 있으며, 현미경적 방법을 이용한 관찰은 보통의 현미경으로도 쉽게 관찰된다. 그러나 섬유의 마이크로피브릴화된 부분이 광범위하므로 이를 수치화하는 것은 어렵다. 그러나 CLSM을 이용하면 수치화의 가능성을 보여 주고 있으며, 현재 연구가 계속 진행 중이다.

3.3 CLSM을 이용한 내부피브릴화의 관찰

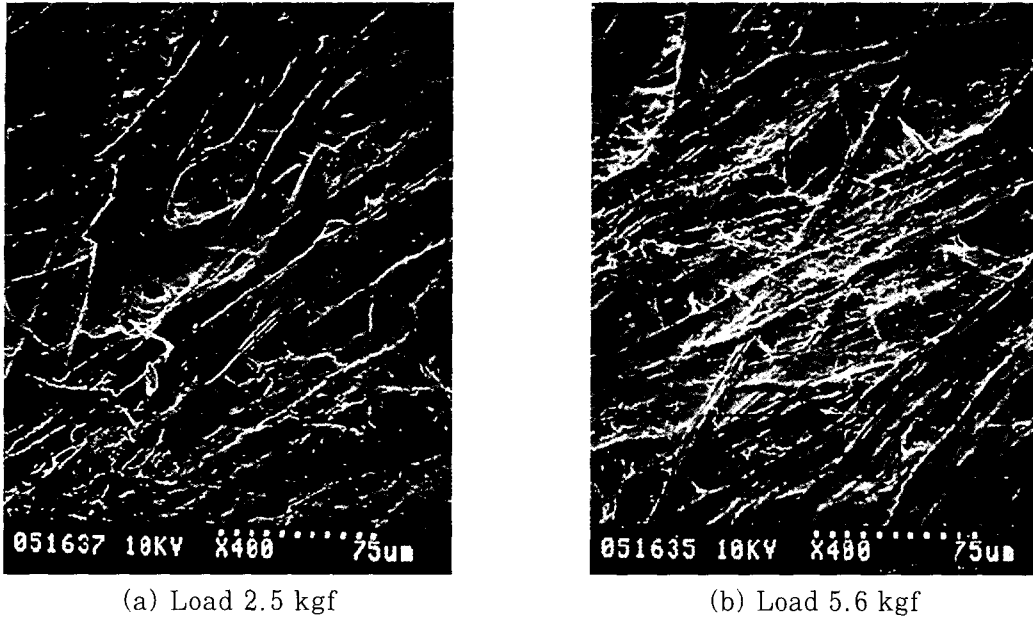


Fig. 2. SEM images of dry paper in the different beating load conditions.

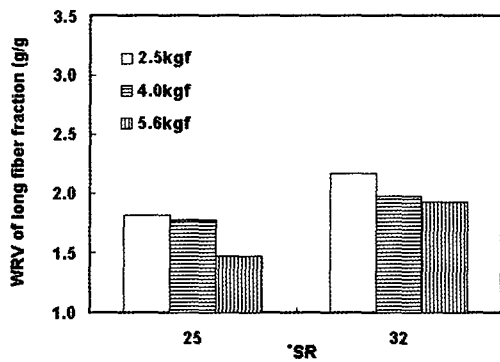


Fig. 3. Effect of beating load on WRV of long fiber fraction at the same wetness.

3.3.1 횡단면을 얻기 위한 cross-sectioning

현미경을 이용한 내부피브릴화의 관찰을 위해서는 펄프섬유의 횡단면을 얻는 것이 선행되어야 한다. 고해가 진행되면 펄프섬유의 세포벽, 특히 S₂ 층이 박리(delamination)되어, 이들 박리층 속으로 물분자가 들어가 팽윤하게 된다. 그리고 이러한 팽윤은 세포벽의 두께를 증가시키게 된다. 따라서 이러한 팽윤의 정도를 관찰하면 내부피브릴화의 정도를 알 수 있다.

CLSM은 고해된 펄프섬유의 횡단면을 특수한 embedding 처리나 절단(sectioning)을 하지 않고도 쉽게 얻게 해 준다.

Table 1. Measurement value of internal fibrillation using CLSM at 32 ° SR

Load (kgf)	Fiber wall thickness(μm)								Avg.
	Sample								
	1		2		3		4		
	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	
5.6	5.5	3.7	9.1	5.0	5.5	6.4	6.1	4.3	5.7
2.5	17.6	10.1	11.9	5.5	8.2	3.7	7.3	5.5	8.7

3.3.2 내부피브릴화의 정량화

고해에 의한 펄프섬유의 내부피브릴화는 세포벽의 팽윤으로 나타난다. 즉 세포벽의 두께(fiber wall thickness)를 측정할 수 있으면 내부피브릴화를 정량화할 수 있는 것이다. CLSM의 프로그램 내의 화상분석 기능을 이용하여 세포벽의 두께를 측정하였다. 전체 화상 중 중간 영역을 택해 세포벽의 두께를 측정하였다. 이는 횡단면상의 양쪽 끝 부분은 완전히 수직된 펄프섬유를 vertical sectioning하지 않는 한 다른 이미지의 영향을 받기 때문이다.

Table 1은 화상분석 기능을 이용하여 세포벽의 두께를 측정한 결과이다. 섬유의 횡단면에서 팽윤이 가장 많이 일어난 부분을 최대값으로, 가장 적게 일어난 부분을 최소값으로 하였다.

고해하중이 높은 5.6 kgf의 경우보다 고해하중이 낮은 2.5 kgf의 경우가 평균치를 비교해 보았을 때 152% 정도 내부피브릴화에 의한 세포벽의 팽윤이 더 진행되었음을 정량적으로 알 수 있었다. 따라서 고해하중이 낮은 쪽의 종이 강도특성이 증가한 원인은 내부피브릴화가 많이 진행되었기 때문이라고 판단된다.

4. 결론

고해에 있어서 펄프섬유의 피브릴화는 고해의 일차적인 목적이며, 종이의 강도특성 발현에서 가장 중요한 인자 중 하나이다. 특히 피브릴화 중 내부피브릴화는 종이특성에 크게 영향을 끼친다. 이러한 내부피브릴화의 직접적인 측정과 정량화를 시도하였다.

CLSM과 화상분석 기법을 이용하여 내부피브릴화에 의한 펄프섬유 세포벽의 팽윤을 수치화함으로써 내부피브릴화의 효과를 정량적으로 나타낼 수 있었다. 그 결과 2.5 kgf의 낮은 고해하중에서 고해한 경우, 5.6 kgf의 높은 고해하중의 경우보다 내부피브릴화에 의한 펄프섬유의 세포벽 팽윤 정도가 크다는 것을 정량적으로 알 수 있었다. 고해하중에 따른 열단장의 차이는 내부피브릴화 정도인 세포벽의 팽윤의 차이가 영향을 끼친 것으로 판단된다.

인용 문헌

1. Nanko, H. and Ohsawa, J., Fundamental of Papermaking, Baker, C. F. & Punton, V. W.(eds), Vol. II, MEP. Limited, London, pp. 783-830 (1989).
2. Moss, P. A., A Study of the Frozen Hydrated Structure of Pulp, Ph. D. Thesis, Dept. of Paper Science, pp. 1-97 (1990).
3. Danilatos, C. D., Foundation of ESEM, Academic Press Inc., pp. 110-250 (1988).
4. Wilson, T., Confocal Microscopy, Academic Press, (1990).
5. Kim, C.-H., Use of Microscopic Techniques to Study Refining Effects on Pulp Fibers, Ph. D. Thesis, Dept. of Paper Science (1997).
6. Danforth, D. W., Pira International Conference: Advances in Refining Technology, Birmingham, England, Dec. 9-11 (1986).
7. Claudio-da-Silva, E., Jr., Pira International Conference: Advances in Refining Technology, Birmingham, Dec. 9-11 (1986).
8. Levlin, J. -E., Pira International Conference: Advances in Refining Technology, Birmingham, England, Dec. 9-11 (1986).
9. Sinkey, J. D., International Symposium: Fundamental Concepts of Refining, IPC, Appleton, WI, Sept. 16-18, 1980.
10. Luner, P. and Abitz, P., The Effect of Refining on Wet Fiber Flexibility and Its Relationship to Sheet Properties, Fundamental of Papermaking, Baker, C. F. & Punton, V. W., Vol. I, MEP. Limited, London, pp. 67-86 (1989).
11. Lee, K.-J., and Park, J.-M., J. of Korea TAPPI 30(2):47 (1998).
12. Casey, J. P., Pulp and Paper, 3rd Ed., A Wiley-Interscience Publication, pp. 839-840, 918 (1980).
13. Stevens, M. V., Pulp and Paper Manufacture Vol. 6. Stock Preparation, pp. 187-219 (1992).