

종이의 구조 특성에 미치는 미세섬유의 영향

이진호 · 박종문[†]

(2006년 8월 2일 접수: 2006년 10월 26일 채택)

The Influence of Pulp Fines on Paper Structural Characteristics

Jin-Ho Lee and Jong-Moon Park[†]

(Received August 2, 2006: Accepted October 26, 2006)

ABSTRACT

Paper has fibers and fines network structure and it is strongly affected by interface bonding between fibers. Paper structural properties can be determined depending on the inter-fiber bonding. Fines play an important role in Campbell and consolidation effect through wet pressing and drying operations. The fines are essential for the formation of bonds between fibers and for the improvement of strength properties of papers. Since the fines are components of the pulp, there are always two factors to be considered: the quality and quantity of the fines. The quality of fines might be a potential variable to give a more accurate picture of the papermaking potential of the pulp. The object of this study is to investigate the effect of different types of pulp fines on the properties of paper and to access the potential of fines for controlling the bulk of paper.

Refined Sw-BKP, Hw-BKP and BCTMP fines were used to investigate the fines effect. Wet-web strength, breaking length, scattering coefficient, and hydrodynamic specific volume, and drying shrinkage were measured.

According to the results, chemical and morphological compositions of fines do not strongly affect to wet-web forming by their similar Campbell effect, but strongly affect to drying operation which forms hydrogen bonding among fiber-fines-fiber matrixes. Paper bulk should be controlled by the extent of hydrogen bonding between fibers during drying operation.

Keywords : network structure, inter-fiber bonding, fines quality, wet-web strength, hydrogen bonding, drying operation

• 충북대학교 농업생명환경대학 산림과학·지역건설공학부(School of Forest Resources and Rural Engineering, College of Agriculture, Life & Environment Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea).

* 이 논문은 2006학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2006).

† 주저자(Corresponding author): E-mail: jmpark@cbu.ac.kr

1. 서론

미세섬유에 관한 가장 일반적인 정의는 Bauer-McNett 분급기의 200메쉬를 통과한 셀룰로오스 물질이라는 것이다. Kaat¹⁾는 미세섬유에 대한 정의와 특성을 규명하기 위해 일반적으로 받아들여지는 방법이 아직 존재하지 않는다고 하였다. 미세섬유는 섬유 사이에 충전되어 종이의 강도적 특성을 향상시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

미세섬유는 펄프 성분 중의 하나로, 두 가지 인자가 항상 고려되어야 한다. 미세섬유의 양적인 측면과 질적인 측면이다. 비록 미세섬유의 양이 펄프와 종이의 특성을 결정짓는데 매우 중요한 인자이긴 하지만, 미세섬유의 질적인 측면 또한 매우 중요한 인자이다. 미세섬유의 질적인 측면이 펄프의 종이 특성 발현의 잠재성 파악에 핵심적 역할을 한다고 믿어진다. 미세섬유에 관한 많은 논문은 주로 원료 펄핑방식에 따라 발생하는 미세섬유의 특성에 관한 연구, 섬유 세포벽의 성상(각질화정도, 세포벽의 조도, 세포벽내 화학 조성)에 따라 고해에 의해 발생하는 미세섬유에 관한 연구 및 국내의 경우 고지 재생 방식에 따라 발생하는 미세섬유가 종이의 물리적 특성에 미치는 영향에 관한 연구가 주를 이루고 있다.²⁻¹¹⁾ 본 연구는 서로 다른 펄프 미세섬유가 종이의 형성과정에 있어서 습지 형성에 미치는 영향 및 섬유 네트워크 구조에 미치는 영향 평가를 통해 미세섬유가 종이의 bulk 특성을 조절할 수 있는가에 대하여 평가하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

2.1.1 미세섬유 분급

Sw-BKP, Hw-BKP 그리고 BCTMP 펄프를 실험실용 valley beater를 이용하여 350 ml CSF로 고해한 후, 200메쉬 스크린이 장착된 실험실용 분급기를 이용하여 고해된 지료를 세척, 정지, 농축하여 미세섬유를 준비하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 습지 물성 측정

고해 및 분급된 장섬유 Sw-BKP 85%에 Sw-BKP, Hw-BKP 그리고 BCTMP 미세섬유를 각각 15% 첨가하여 60 g/m²의 수초지를 제작하였다. 수초지 제작시 와이어 위에 14 cm × 2.5 cm의 주물 틀을 올린 후 탈수시켜 수초지를 제작하였다.¹²⁾ 습지의 고형분 농도는 18-50% 까지 실험실용 물 프레스를 이용하여 변화시켜 시험하였다. 습지 인장 시험은 Hounsfield 인장 시험기를 이용하여 head speed는 5 cm/min으로 시험하였다.

2.2.2 건조 후 물성 측정

TAPPI standard T402 om-83에 따라 온도 23±1°C, 상대습도 50±2%로 조습처리한 수초지를 L&W Tensile Tester를 이용하여 열단장(T)을 측정하였고, 산란계수를 측정하였다. 결합 강도(B)는 zero-span 인장강도(F)시험 후 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{F} + \frac{1}{B}$$

2.2.3 건조 수축률

습지를 압착한 뒤, 습지에 130 mm 떨어진 두 지점에 날카로운 송곳으로 표시한 후, 105°C 건조기에서 습지를 자유 건조시켰다. 지필이 전건된 후, 두 지점간의 거리를 측정하여 아래의 식을 이용하여 건조 수축률을 계산하였다.

$$\text{Dryingshrinkage (\%)} = \frac{130(\text{mm}) - \text{shrinkeddistance}(\text{mm})}{130(\text{mm})} \times 100$$

2.2.4 Klason lignin 정량

Sw-BKP, Hw-BKP 그리고 BCTMP 펄프 미세섬유를 동결 건조 후 TAPPI standard T 222-om-88에 따라 Klason lignin을 정량하여 미세섬유 내 리그닌량을 정량하였다.

2.2.5 SEM 이미지

Sw-BKP, Hw-BKP 그리고 BCTMP 펄프 미세섬유를 동결 건조 후 SEM 이미지를 촬영하였다.

2.2.6 수력학적 비용적 및 침강속도(Hydrodynamic specific volume and settling rate)

미세섬유의 특성을 평가하기 위해 Marton¹³⁾과 Luuko¹⁴⁾의 방법을 이용하여 수력학적 비용적과 침강속도를 측정하였다. 균일하게 분산된 미세섬유 (1.0 g/l)를 정치하여 미세섬유의 침강속도 및 수력학적 비용적을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 습지 물성

Fig. 1은 고해 후 분급 처리한 장섬유 지료에 미세섬유를 15% 처리한 후 습부 압착에 따른 습지의 강도 발현 과정을 나타낸 것이다. 20% 이하의 습지의 경우 습지의 강도가 너무 낮아 습지 강도를 측정할 수 없었으며, 20% 이상의 건조도에서 측정이 가능하였다. 미세섬유는 자체의 높은 비표면적에 의해 습지 상태에서 강한 Campbell effect를 기대할 수 있다. 미세섬유 존재에 따른 습지 강도 실험 결과 미세섬유 첨가에 따라 습지의 강도가 모두 증가하는 경향이 유사하였으며, BCTMP 펄프의 경우 미세섬유가 상대적으로 낮은 습지 강도 향상을 나타내었으나, 그 차이는 그리 크지 않은 것으로 나타났다. 신장률의 경우 장섬유만을 이용한 경우와 미세섬유를 처리한 경우가 습지의 건조도 증가에 따라 다른 경향을 나타내었는데, 이는 장섬유간에 작용하는 표면장력과 장섬유+미세섬유+장섬유간에 작용하는 표면장력의 차이에서 기인하는 것으로 판단된다.

낮은 건조도 조건에서의 섬유간 결합력은 Campbell effect에 의한 표면 장력의 힘이 수소 결합력보다 크게 작용하기 때문에, 습지 상태에서 펄프 미세섬유의 종류에 따른 습지 강도에 미치는 영향은 적고 미세섬유의 크기에 따른 영향은 클 것으로 판단된다.

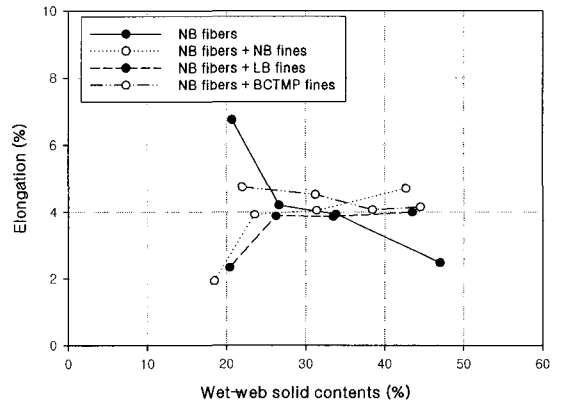
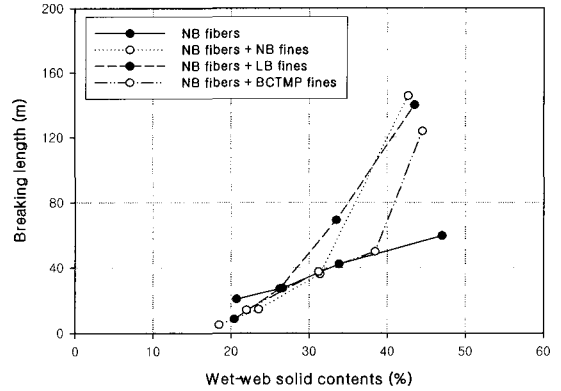


Fig. 1. The effect of fines on wet-web tensile properties.

3.2 건조 물성

Fig. 2는 미세섬유 첨가량에 따른 수초지의 건조

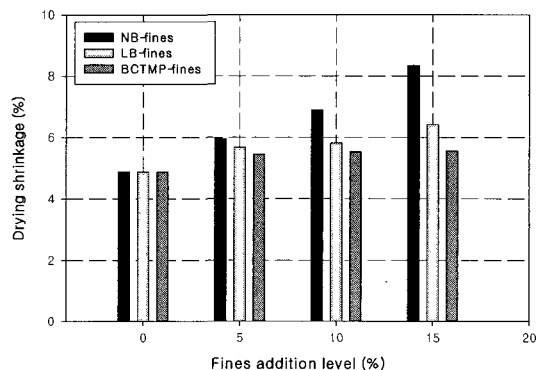


Fig. 2. Drying shrinkage depending on fines addition level.

수축률을 나타낸 것으로, 세 미세섬유가 각기 다른 건조 수축 거동을 나타내고 있다. 습부에서의 미세섬유는 첨가량 증가에 따라 유사한 물성 증가의 거동을 나타낸 반면, 건조부에서는 미세섬유의 특성에 따라 각기 다른 거동을 나타내는데, Sw-BKP 미세섬유의 경우 미세섬유의 대부분이 섬유 세포벽에서 발생된 피브릴성 미세섬유로 미세섬유에 의한 강한 섬유간 결합이 건조 중 발생되기 때문에 미세섬유 첨가량 증가에 따라 높은 건조 수축을 나타내는 것으로 판단되며, Hw-BKP의 경우 미세섬유내 섬유 세포벽 성분과 도관과 유세포와 같은 섬유 세포벽 이외의 성분이 포함되어 있어 건조 시 섬유간 결합을 Sw-BKP 미세섬유에 비해 저해하기 때문에 건조 수축이 Sw-BKP 미세섬유에 비해 낮아지는 것으로 판단되며, BCTMP 미세섬유의 경우 미세섬유내에 리그닌이 다량 포함되어 있어 건조 시 수소결합이 크게 발생되지 않기 때문에 미세섬유 첨가량 증가에 따라 건조 수축이 증가하지 않는 것으로 판단된다. 건조 수축의 결과, 표백 화학 침엽수 펄프 미세섬유의 경우 강한 건조 물성을 나타낼 것으로 예상되며, 표백 열기계 펄프의 경우 미세섬유 첨가에 따른 건조 물성의 변화가 거의 없을 것으로 예상된다. 표백 화학 활엽수 펄프 미세섬유의 경우 미세섬유 첨가에 따라 건조 물성은 증가하나 침엽수 펄프 미세섬유 만큼의 증가는 기대할 수 없을 것으로 판단된다.

Fig. 3은 분급된 장섬유에 미세섬유를 5, 10, 15% 첨가함에 따른 수초지의 열단장과 결합강도의 변화를 나타낸 것으로, 미세섬유에 따라 차이를 나타내었다. 표백 화학 펄프 미세섬유인 Sw-BKP와 Hw-BKP 미세섬유의 경우 첨가량 증가에 따라 강도를 증가시키지만, 표백 기계 펄프 미세섬유인 BCTMP 미세섬유의 경우 첨가량 증가에 따라 강도를 증가시키지 못하는 것으로 나타났다. 표백 화학 펄프간에서 수종의 차이를 나타내었는데, 침엽수 펄프가 활엽수 펄프보다는 높은 강도 증가율을 나타내었다.

Fig. 4는 미세섬유와 섬유를 혼합 초지한 수초지의 미세섬유 증가에 따른 열단장과 산란계수의 변화를 나타낸 것으로, 실험에 사용된 세 미세섬유가 각기 다른 거동을 하고 있었다. 표백 화학 펄프 미세

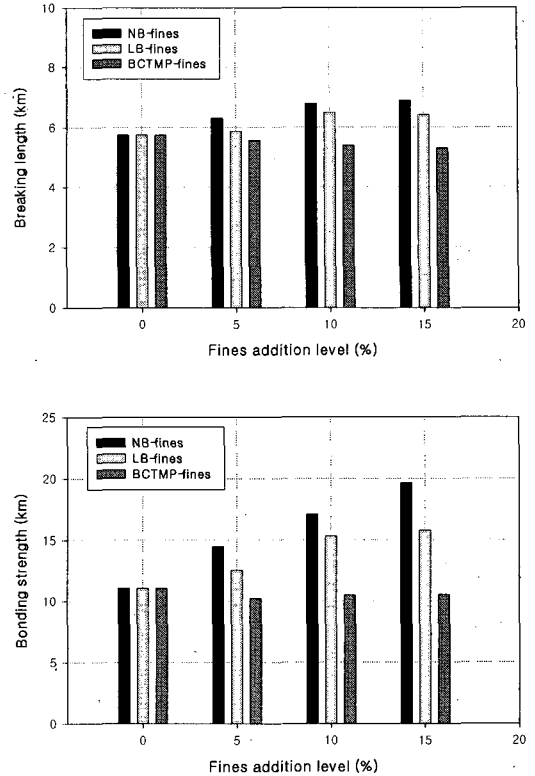


Fig. 3. The effects of fines on dry strength of handsheets.

섬유의 경우 첨가량 증가에 따라 강도의 증가를 나타내지만, 섬유 사이에서의 거동 및 강도 증가량은 차이가 있음을 알 수 있다. 산란계수는 섬유와 섬유,

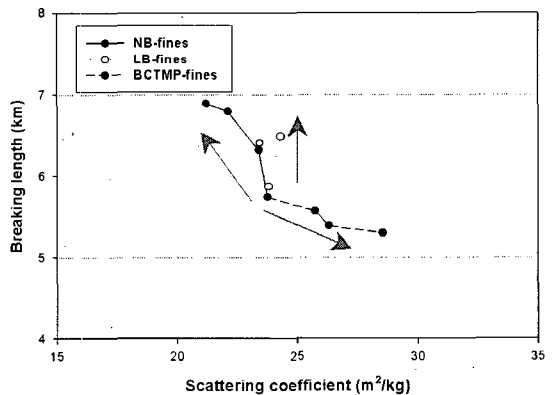


Fig. 4. Effect of fines on breaking length and light scattering coefficient of the fibers/fines mixed handsheets.

섬유와 미세섬유, 미세섬유와 미세섬유간의 계면에 의해 결정되는 값으로 계면의 면적이 증가하면 산란계수는 증가한다. Sw-BKP 미세섬유의 경우 첨가량 증가에 따라 섬유 사이의 계면 감소에 따른 강도 증가를 나타내는 반면, Hw-BKP 미세섬유의 경우 계면의 큰 차이 없이 강도 증가를 나타내고 있으며, 첨가량 증가에 따른 강도 증가 또한 Sw-BKP보다 떨어지는 것을 알 수 있다. BCTMP 미세섬유의 경우 첨가량 증가에 따라 섬유간 계면 증가 및 강도 감소를 나타내고 있는 것으로 나타났다. 표백 화학 펄프간 강도 발현의 차이는 펄프 수종의 차이에 따른 미세섬유 성상의 차이에 기인한 것으로 판단되며, 표백 화학 펄프와 표백 열기계 펄프간의 차이는 펄핑 방식의 차이에 기인한 미세섬유의 화학적 조성 및 형태적 특성의 차이에 의한 영향인 것으로 판단된다.

3.3 미세섬유의 특성 비교

Figs. 5와 6은 미세섬유의 화학적 조성 특히 Klason 리그닌 함량과 형태적 특성을 비교한 것이다. 미세섬유 내에 리그닌 함량을 나타내는 Klason 리그닌의 경우 화학 표백 펄프 미세섬유는 리그닌이 거의 없음에 반해 표백 열기계 펄프는 다량의 리그닌을 포함하고 있는 것으로 나타났다. SEM 촬영 결과 침엽수 펄프 미세섬유의 경우 피브릴이 대부분을 차지하고 있는 반면, 활엽수 펄프 미세섬유의 경우 도관 또는 유세포에서 기인한 덩어리 형태

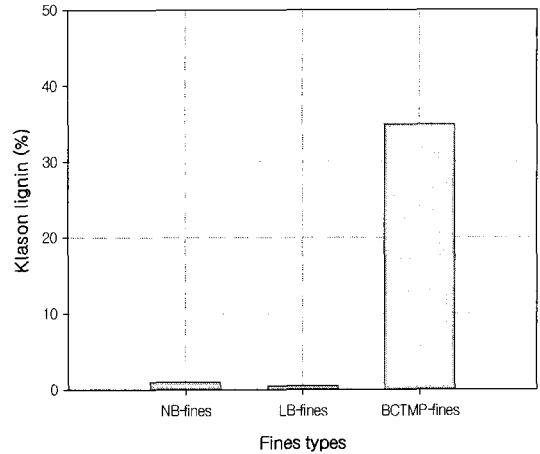


Fig. 5. Klason lignin contents(%) of Sw-BKP, Hw-BKP and BCTMP fines.

의 입자가 다수 관찰되었으며, 열기계 펄프 미세섬유의 경우 피브릴 형태의 미세섬유와 판상 형태의 조각이 관찰되었다. 위와 같은 미세섬유의 화학적 성분 차이 및 형태적 차이에 따라 종이 내의 미세섬유 거동이 달라지는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 미세섬유의 특성을 분석하기 위하여 hydrodynamic specific volume(HSV) 및 침강 속도를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 침강 현상은 입자의 유연성에 크게 영향을 받는 현상으로, 얇고 유연한 입자가 두껍고 강직한 입자보다 침강 저항이 크다. 리그닌이 없는 피브릴성 Sw-BKP 미세섬유가 가장 높은 HSV를 나타냈으며 가장 느린 침강

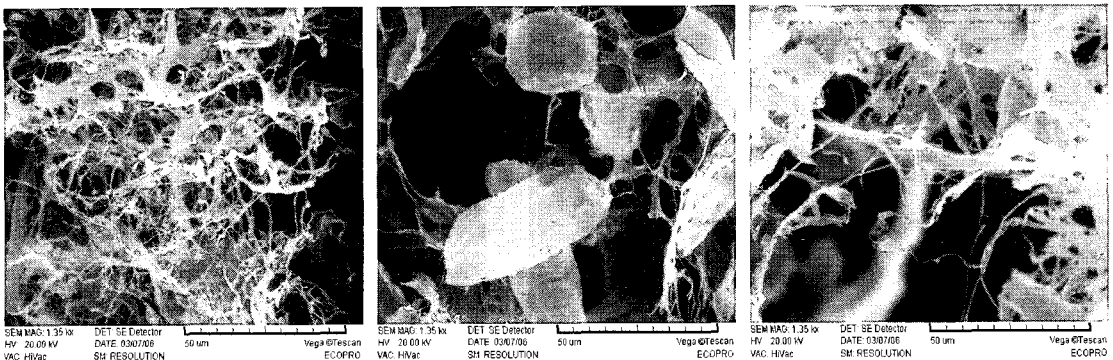


Fig. 6. SEM images of (a) Sw-BKP, (b) Hw-BKP and (c) BCTMP fines.

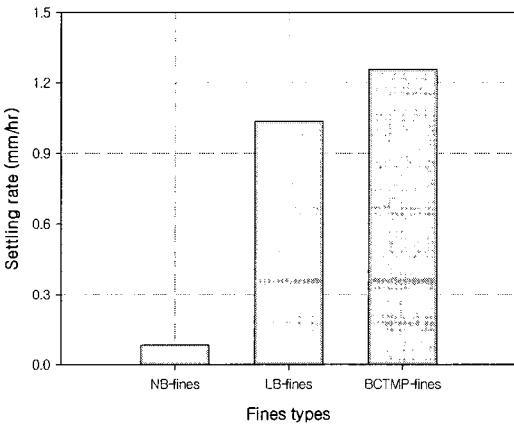
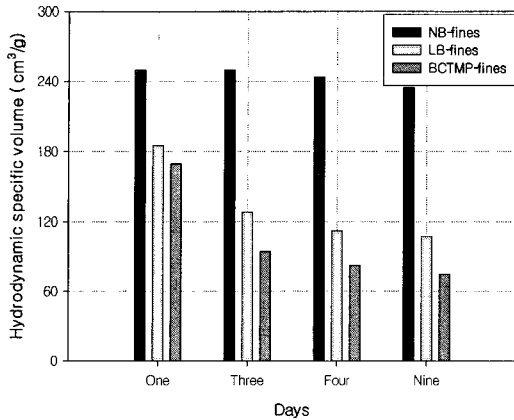


Fig. 7. The HSV and settling rate of Sw-BKP, Hw-BKP and BCTMP fines.

속도를 나타내었다. 리그닌이 다량 함유되고 피브릴과 플레이크가 혼합된 BCTMP 미세섬유의 경우 가장 낮은 HSV 및 가장 빠른 침강 속도를 나타내었다. 리그닌이 없는 피브릴과 플레이크가 혼합된 Hw-BKP 미세섬유의 경우 BCTMP 미세섬유와 유사한 침강 거동을 나타내었다.

결합 강도와 HSV의 비교 시, 높은 HSV 값을 나타내는 미세섬유의 경우 높은 결합 잠재능력을 가지지만, 낮은 HSV 값을 가지는 미세섬유의 경우 낮은 결합 잠재능력을 가지는 것을 알 수 있으며, 미세섬유의 종이 내 거동은 미세섬유가 가지는 화학적, 형태적 특성에 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

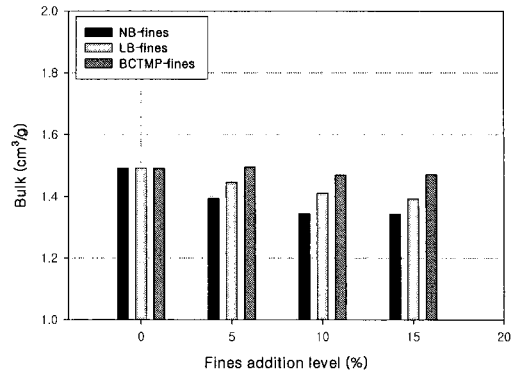


Fig. 8. Effect of fines on bulk properties of fibers/fines mixed handsheets.

3.5 수초지의 벌크 특성

벌크는 종이의 구조적 특성을 개략적으로 이해할 수 있는 중요한 특성이며 많은 특성을 좌우하는 겉보기 밀도의 역수이다. Fig. 8은 미세섬유 첨가에 따른 종이의 벌크 변화를 나타낸 것으로 결합성이 강한 Sw-BKP 펄프 미세섬유의 경우 첨가량 증가에 따라 섬유간 계면 감소에 따른 섬유 네트워크의 고밀화를 가져오는 반면, BCTMP 펄프 미세섬유의 경우 첨가량 증가에 따라 섬유간 계면의 변화가 거의 일으키지 않기 때문에 섬유 네트워크의 고밀화에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으며, Hw-BKP 펄프 미세섬유의 경우 섬유 네트워크의 고밀화는 가져오지만 수종의 특성에 따라 Sw-BKP 펄프 미세섬유 만큼의 영향은 나타나지 않는 것을 알 수 있었다.

5. 결론

섬유와 미세섬유로 구성된 네트워크 매트릭스 구조인 종이는 섬유 사이의 계면 결합 강도에 의해 크게 영향을 받으며, 종이의 구조적, 물리적 특성은 섬유간 계면 결합 강도에 의해 결정된다고 할 수 있다. 미세섬유는 작은 입자적 특성에 의해 지필의 고형화 단계에서 Campbell effect에 중요한 역할을 하게 된다. 실험 결과 미세섬유의 화학적, 형태적 차이는 습지 형성 단계에서는 크게 영향을 미치지 않았으나, 건조 단계에서의 섬유간 실제적 수소 결

합에 대해서는 큰 차이를 나타냄을 알 수 있었으며, 미세섬유의 물리적 특성은 침강법을 통한 HSV 및 침강 속도 비교를 통해 비교적 쉽게 구별할 수 있는 것으로 나타났다. 또한 종이의 구조적 특성인 bulk는 건조 과정에서의 섬유간 수소 결합의 정도에 따라 조절될 수 있는 것으로 나타났다.

인용문헌

1. Kaat, M., A-200 Problem, The Institute of Paper Chemistry (1984).
2. Giertz, H. W., Preprint: Int'l Symposium of Fundamental Concepts of Refining, The Institute of Paper Chemistry, Appleton, WI., Sept. 16-18 (1980).
3. Molina-Mancebo, R. and Kroska, P., *Papir a Celluloza* 36(11): (1981).
4. Sandgren, B. and Wahren, D., *Svensk Papperstidning* 63(24): 879 (1960).
5. Htun, M. and de Ruvo, A., *Svensk Papperstidning* 81(16): 507-510 (1978).
6. Bambacht, J. P. and Unbehend, J. E., SUNY CESF Report 70 Chapter IX and report 72, Chapter VIII.
7. Steenberg, B., Sandgren, B. and Wahren, D., *Svensk Papperstidning* 63(12): 395-397 (1960).
8. Sandgren, B. and Wahren, D., *Svensk Papperstidning* 63(23): 854-858 (1960).
9. Yllner and Enstrom, *Svensk Papperstidning* No. 15: 594 Aug. (1957).
10. Kibblewhite, R. P., *Papper och tra (Papperi ja Puu)* No. 8: 519-526 (1975).
11. Lobben, T. H., *Norsk Skogindustri* 32(4): 80-84 (1978).
12. Seth, R. S., Barbe, M. C., Willams, J. C. R. and Page, D. H., The strength of wet-webs : A new approach, *Tappi* 65(3): 135-138 (1982).
13. Marton, R., and Robie, J. D., Characterization of mechanical pulps by a setting technique, *Tappi* 52(12): 2400-2406 (1969).
14. Luuko, K., Fines quantity and quality in controlling pulp and paper quality, *International Mechanical Pulping Conference*, 67-75 (1999).