

삼 인피섬유 혼합물이 종이의 보존 특성에 미치는 영향

김준규 · 최경화¹ · 이명구[†]

접수일(2014년 12월 10일), 수정일(2014년 12월 19일), 채택일(2014년 12월 21일)

Permanent Characteristics of the Handsheet Mixed with Hemp Bast Fiber

Jun-Kyu Kim, Kyoung-Hwa Choi¹ and Myoung-Ku Lee[†]

Received December 10, 2014; Received in revised form December 19, 2014; Accepted December 21, 2014

ABSTRACT

Despite the ubiquity of electronic media, paper is still the most generally readable carrier of information. Because paper materials are deteriorated by chemical, biological and physical factors over time, there have been major concerns about the decay of large collections of books, publications, old maps, historical artifacts, and written records. Therefore, manufacture of permanent paper has been a highly debated issue in paper conservation research. Through the use of permanent paper, our new records, journals, library books, art works, and all culturally and historically important documents can be preserved. In this study, handsheets were made of mixture of hemp bast fiber produced by soda pulping and HwBKP varying the amount of hemp. Physical, mechanical and optical properties of each handsheet were examined. As the ratio of hemp bast fiber increased, mechanical properties were improved significantly, but opacity decreased. After aging, the optical properties of the handsheets mixed with the hemp bast fiber more decreased than those of the non-mixed handsheet. The more mixture ratio of hemp bast fiber increased, the more decreasing rate of optical properties increased. As a result, it was confirmed that hemp bast fiber is a very promising resource for the manufacturing of permanent paper.

Keywords: *Hemp bast fiber, permanent paper, decreasing rate of mechanical property, decreasing rate of optical property*

• 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과 (Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Science, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea)

¹ 강원대학교 창강제지기술연구소 (Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea)

[†] 교신저자 (Corresponding Author): E-mail: mkleee@kangwon.ac.kr

1. 서론

전자매체의 대중화에도 불구하고 종이 는 아직도 정보를 전달하고 이를 기록하기 위한 주요 기록 매체로 사용되어져 왔다.¹⁾ 이러한 종이는 사용이 편리하고 여러 방면에서 활용도가 높은 장점을 갖지만, 유기물이라는 기질의 특성상 시간이 경과함에 따라 온도, 습도, 빛, 미생물 등 다양한 인자들에 의해 노화된다.²⁻⁴⁾ 이에 따라 최근, 중요 정보 및 문화를 기록하고 있는 종이 기록물의 반영구적인 보존을 위해 정부 및 도서관 등에서는 보존용지 사용의 중요성이 강조되어져 왔다.^{5,6)}

보존용지는 시간의 경과에 따라 노화되는 종이 특성을 최소화하여 제작된 종이로 보존성이 우수한 종이는 일반적으로 펄프의 리그닌 함량이 낮고, 화학펄프, 면, 닥 섬유 등의 원료로 초지하여 탄산칼슘 함량이 2-3%, pH 7.5 이상이어야 한다. 현재, 국내산 아티지나 일반 복사용지의 경우 어느 정도의 보존성을 가지고 있지만, 보존용지로 사용되기 위해서는 더 높은 보존성이 요구되는 실정이다.⁶⁾

또한, 최근 지구 온난화와 사막화의 가속화를 방지하기 위하여 산림 보호의 중요성이 강조되고 있다. 이에 따라 제지 산업에서는 비목재 펄프 원료를 이용하여 종이를 생산하기 위한 시도가 활발히 진행되고 있으며, 이 중 삼 인피섬유를 활용한 다양한 연구가 계속되고 있다.⁷⁻¹²⁾

기계가가 개발되기 전인 1883년까지 전 세계의 모든 종이의 75-90%는 삼으로 만들어졌다. 이와 같은 삼 섬유는 목재 섬유에 비해 셀룰로오스 함량이 높고 리그닌 함량이 낮으며 섬유장이 길고 세포벽이 두꺼우며 유연성이 적다는 특성을 가지고 있어 삼 섬유로 제조된 종이는 우수한 인장강도와 내구성 을 가지는 것으로 알려져 있으며,^{13,14)} 구텐베르크 성경(15세기), 킹 제임스 성경(17세기), 피츠 휴 러들로, 마크 트웨인, 빅토르 위고, 알렉산더 뒤마 등의 작품들, 루이스 캐롤의 "이상한 나라의 앨리스"(19세기) 등의 삼 섬유로 제조된 종이 기록물이 있다.¹³⁾

따라서 본 연구에서는 친환경적 보존용지 개발 연구의 일환으로 수초지 제조 시 비목재 섬유인 삼 인피섬유를 혼합하여 혼합물에 따른 보존 특성을 평가하고자 하였다. 이를 위해 삼 인피섬유를 증해, 표백하여 펄프를 제조하고, 활엽수 표백 크라프트 펄프(hardwood

bleached kraft pulp, HwBKP)와 삼 인피섬유 혼합물을 변화시켜 수초한 후 수초지 특성을 비교분석하였다. 또한 삼 인피섬유 혼합물에 따른 보존특성을 분석하기 위해 건식 인공열화를 실시한 후 각 수초지의 물리적 및 광학적 특성을 분석하여 인공열화 특성을 비교·분석 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

펄프 시료는 삼 인피섬유(전남 보성군)와 활엽수 표백 크라프트 펄프(hardwood bleached kraft pulp, HwBKP)를 사용하였으며, 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH, analytical reagent)을 증해 시약으로 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 삼 인피섬유 증해

삼 인피섬유의 증해를 위해 삼 인피섬유는 길이 10mm로 칩핑(chipping)하였으며, 펄핑 효율을 개선하기 위해 칩 농도 10%, 물 온도 40℃에서 4시간 동안 선풍운 처리하였다. 이후 삼 인피섬유는 소다펄프화법에 의해 증해하였는데, 증해조건은 앞서 발표한 삼 인피

Table 1. Soda pulping condition for hemp bast fiber

Condition	Content
NaOH dosage (% on dry wood)	25
Liquor to hemp ratio	10:1
Cooking temperature (°C)	170
Heating time to cooking temperature (min.)	70
Cooking time at cooking temperature (min.)	60

Table 2. ECF bleaching condition for hemp bast fiber

	D	E	D
ClO ₂ (%)	1.5		0.8
NaOH (%)		2.5	
Consistency (%)	3	10	10
Temperature (°C)	60	70	70
Time (min.)	30	60	180
pH	2	11	4

섬유의 소다펄프화 최적화 연구¹¹⁾에 따라 Table 1의 조건으로 실시하였다. 또한 증해 된 삼 인피섬유는 정선 처리한 후 Table 2의 조건으로 이산화염소 3단 표백을 실시하였다.

2.2.2 수초지 제조

삼 섬유 혼합물에 따른 종이의 보존 특성을 평가하기 위해 HwBKP 수초지 제조 시 표백 삼 인피섬유 펄프의 혼합비율을 변화시켜 사각 수초지기(20 × 20 cm²)를 이용하여 평량 80 g/m²의 수초지를 제조하였다. HwBKP는 여수도 450 mL CSF로 고해하였으며, 삼 인피섬유의 고해도는 100 mL CSF였다.

2.2.3 인공열화 및 물성 측정

삼 인피섬유 혼합물에 따른 보존특성을 비교분석하기 위해 각 수초지 시료들은 105℃의 건조기에서 0일, 3일, 6일 동안 건식 인공열화 하였다. 인공열화 전후 각 수초지의 특성들을 분석하기 위해 ISO 187에 의거하여 온도 23.0±1℃, 관계습도 50.1±2%로 조절되는 항온항습실에서 24 시간 이상 조습처리 한 뒤, 벌크 및 지합 등의 구조적 특성, 인장강도 및 내절강도 등의 강도적 특성, 백색도 및 색도 등의 광학적 특성 등을 측정하였다. 자세한 측정항목 및 방법은 Table 3에 나타내었다. 각 종이 시료 물성들의 초기값이 다르기 때문에 열화특성을 보다 명확하고 용이하게 비교분석하기 위해 건식 인공열화 후 시료의 물성들의 변화율은 Eq. 1을 이용하여 각 종이 시료의 열화 전 초기값(100%)에 대한 감소율로 환산하였다.

$$Decreasingrate (\%) = 100 - \left(\frac{V_{(after\ aging)}}{V_{(before\ aging)}} * 100 \right) \tag{1}$$

여기서, $V_{(before\ aging)}$: 열화 전 각 시료의 초기값
 $V_{(after\ aging)}$: 열화 후 각 시료의 측정값

3. 결과 및 고찰

3.1 삼 인피섬유 혼합물이 수초지 특성에 미치는 영향

삼 인피섬유와 목재섬유 혼합 초지 시 보존용지에 적합한 삼 인피섬유 혼합율을 탐색하기 위하여 혼합 수초 후 두께, 벌크 등의 구조적 특성과 인장강도, 내절강도 등의 강도적 특성, 색도, 백색도, 불투명도 등의 광학적 특성을 분석한 결과는 다음과 같다.

3.1.1 구조적 특성

삼 인피섬유의 혼합율이 증가할수록 수초지의 두께 및 벌크가 증가하는 경향을 보였다(Figs. 1과 2). 이는 상기 언급된 바와 같이 삼 인피섬유의 세포벽이 두껍고

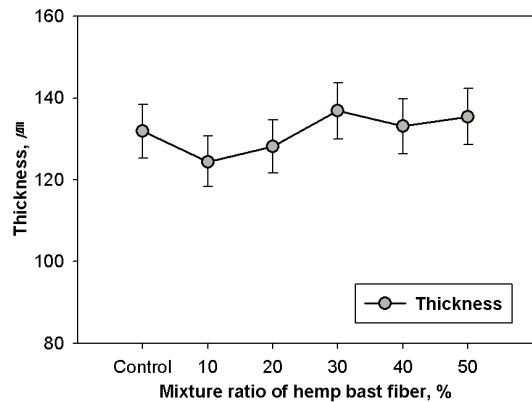


Fig. 1. Change of the thickness of handsheet as a function of mixture ratio of hemp bast fiber.

Table 3. Measurement methods of handsheet sample

Composition		
Physical property	Thickness	ISO 534
	Apparent density (bulk)	ISO 534
Mechanical property	Tensile strength, Tensile index	ISO 1924-2
	MIT folding endurance	ISO 5626
Optical property	Colorness (L* a* b*)	ISO 5631
	ISO brightness	ISO 2470
	Opacity	ISO 2471

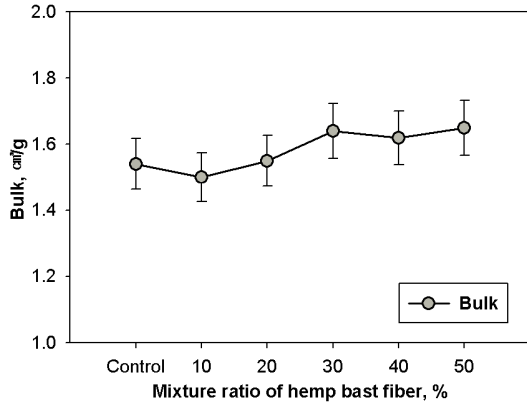


Fig. 2. Change of the bulk of handsheet as a function of mixture ratio of hemp bast fiber.

유연성이 낮은 것에 기인하여 삼 인피섬유의 혼합율이 증가할수록 벌크가 증가하는 것으로 판단된다.¹⁴⁾

3.1.2 강도적 특성

삼 인피섬유와 HwBKP의 혼합율을 변화시켜 제조한 수초지의 인장강도 및 내절강도를 측정된 결과는 Figs. 3과 4에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 삼 인피섬유의 혼합율이 증가할수록 수초지의 인장강도 및 내절강도는 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 삼 인피섬유의 섬유장이 길고, 분자량이 높은 것에 기인한 결과로 판단된다.^{14,15)} 일반적으로 수초지의 강도적 특성은 펄프 셀룰로오스 섬유장과 분자량에 비례한다.¹⁶⁻¹⁸⁾

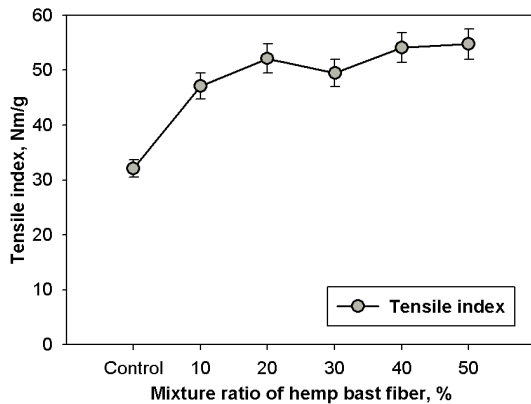


Fig. 3. Change of the tensile index of handsheet as a function of mixture ratio of hemp bast fiber.

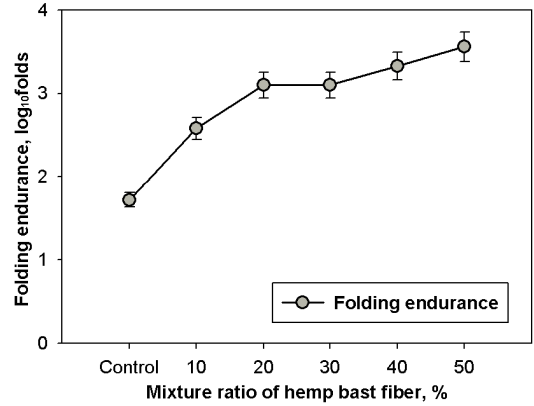


Fig. 4. Change of the folding endurance of handsheet as a function of mixture ratio of hemp bast fiber.

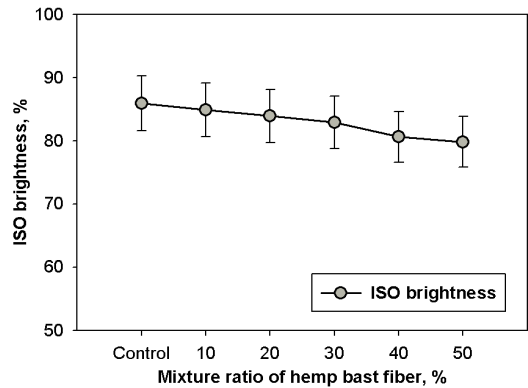


Fig. 5. Change of the brightness of handsheet as a function of mixture ratio of hemp bast fiber.

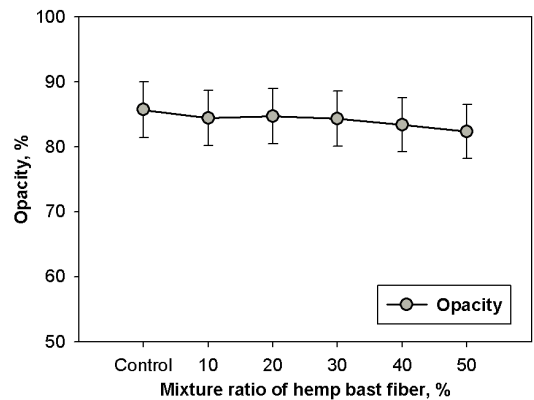


Fig. 6. Change of the opacity of handsheet as a function of mixture ratio of hemp bast fiber.

3.1.3 광학적 특성

삼 인피섬유와 HwBKP의 혼합율을 변화시켜 제조한 수초지의 백색도, 불투명도 등의 광학적 특성을 측정된 결과는 Figs. 5와 6에 나타내었다.

먼저 백색도의 경우 삼 인피섬유의 혼합율이 증가할수록 소폭 감소되는 경향을 보였다(Fig. 5). 이러한 결과로 볼 때, 삼 인피섬유의 백색도가 HwBKP에 비해 낮은 것으로 판단된다. 즉 삼 인피섬유 펄프 내 잔존 리그닌 함량이 HwBKP에 비해 높은 것으로 판단된다. 불투명도 또한 감소하는 경향을 보였지만 큰 차이를 보이지 않았다(Fig. 6).

3.2 삼 인피섬유 혼합율이 수초지 보존 특성에 미치는 영향

삼 인피섬유와 HwBKP의 혼합율을 변화시켜 수초지 후 105℃에서 건식 인공열화 후 인장강도, 내절강도 등의 강도적 특성과 색도, 백색도 등의 광학적 특성을 측정된 결과는 다음과 같다.

3.2.1 강도적 특성

건식 인공열화 시 혼합율에 따른 인장강도 및 내절강도 등의 강도적 특성 변화를 Figs. 7과 8에 나타내었다. 건식 인공열화 시 강도적 특성 변화는 열화 전 초기 값(100%)에 대한 감소율로 나타내었다.

건식 인공열화 시 각 시료의 인장지수는 열화 시간이 경과함에 따라 증가 후 감소하는 경향을 나타내는데, 삼 인피섬유를 혼합한 수초지의 변화율이 혼합하지 않은 수초지보다 낮게 나타나 삼 인피섬유 혼합처리가 종이의 보존 특성을 개선시키는 것으로 나타났다. 특히 10%를 혼합하였을 때의 인장지수 변화율이 가장 낮게 나타났다. 그러나 6일 동안 인공열화 된 시료의 인장강도 값이 열화 전 시료 값에 비해 높게 나타나 보다 정확한 열화 특성을 분석하기 위해 추후 인공열화 기간을 연장하여 연구할 필요가 있을 것으로 판단된다.

내절강도의 경우 열화시간이 증가함에 따라 감소하였는데 삼 인피섬유 혼합율 50%를 제외하고 모두 삼 인피섬유를 혼합한 수초지 시료들의 내절강도 감소율이 혼합처리 하지 않은 수초지보다 낮게 나타나 인피섬유 혼합처리가 종이의 보존 특성을 개선시키는 것으로 나타났다. 특히 10%를 혼합하였을 때의 내절강도 감

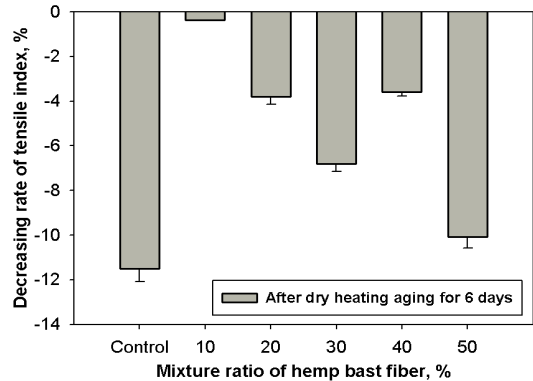


Fig. 7. Decreasing rate of tensile index as a function of mixture ratio of hemp bast fiber.

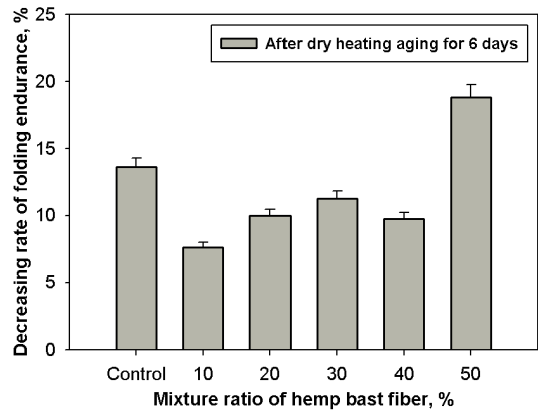


Fig. 8. Decreasing rate of folding endurance as a function of mixture ratio of hemp bast fiber.

소율이 가장 낮게 나타났다.

이와 같은 결과들로 볼 때, HwBKP 수초지 제조 시 삼 인피섬유를 혼합하는 것이 수초지의 보존 특성을 개선시키는 것으로 판단되며, 특히 10% 혼합할 경우의 보존 특성이 가장 우수한 것으로 보인다. 혼합율이 증가할수록 수초지의 강도적 특성이 증가된 것과는 달리 혼합율이 가장 낮은 수초지의 보존 특성 개선 효과가 가장 좋은 것은 상기 기술된 바와 같이 삼 섬유 내 리그닌에 기인된 결과로 판단된다. 리그닌은 종이의 주요 열화 원인 물질로 알려져 있다.¹⁹⁾

3.2.2 광학적 특성에 미치는 영향

건식 인공열화 시 삼 인피 섬유 혼합율에 따른 백색

도 및 색차(ΔE)등의 광학적 특성 변화를 Figs. 9와 10에 나타내었다. 건식 인공열화 시 백색도 변화는 열화 전 초기값(100%)에 대한 감소율로 나타내었다.

먼저 건식 열화 시 각 시료의 백색도는 열화 시간이 경과함에 따라 감소되었으며 혼합율이 증가할수록 백색도 감소율이 증가되는 것으로 나타났다(Fig. 9). 색차(ΔE) 또한 건식 열화 시 감소하였으며 백색도와 마찬가지로 삼 인피섬유의 혼합율이 증가할수록 감소폭이 높게 나타났다. 이러한 결과는 상기 기술된 바와 같이 삼 인피섬유 내 잔존하는 리그닌에 의한 것으로 판단된다.

이와 같은 결과들로 볼 때 HwBKP 수초지 제조 시 삼 인피섬유 혼합율이 높을수록 수초지의 광학적인 열

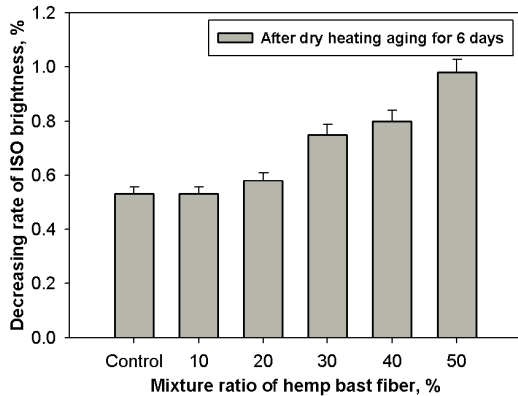


Fig. 9. Decreasing rate of ISO brightness as a function of mixture ratio of hemp bast fiber.

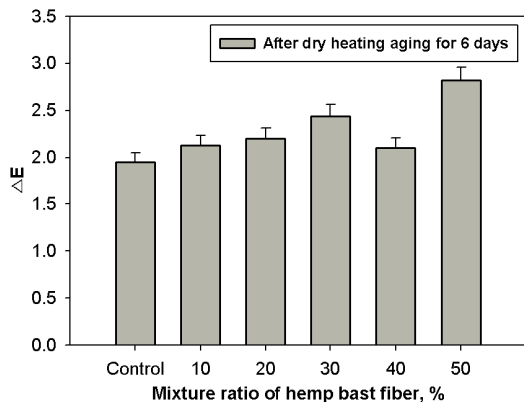


Fig. 10. Change of color deviation (ΔE) as a function of mixture ratio of hemp bast fiber.

화를 가속화시키는 것으로 보인다. 따라서 삼 인피섬유 혼합에 따른 광학적 열화를 방지하기 위해 추후 삼 인피섬유의 표백 효율을 개선시키기 위한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

비목재 섬유인 삼 인피섬유와 일반 목재 섬유인 HwBKP를 혼합 수초하여 친환경적 보존용지를 제조하기 위해 삼 인피섬유와 HwBKP의 혼합율을 달리하여 수초지를 제조한 후 구조적, 강도적, 광학적 특성을 분석하고, 105℃의 조건으로 0일, 3일, 6일 동안 건식 인공열화 시킨 후 강도적, 광학적 특성을 분석하여 혼합율에 따른 각 수초지 시료의 보존 특성을 비교분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

삼 인피섬유 혼합율이 증가할수록 수초지의 벌크, 내절강도, 인장지수 등의 구조적, 강도적 특성들이 개선되었으나, 광학적 특성은 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때, 섬유장이 길고 분자량이 높은 삼 인피섬유를 혼합하여 물리적 특성이 개선되는 것으로 보이지만 HwBKP에 비해 리그닌 함량이 많은 삼 인피섬유를 혼합하여 광학적 특성이 저하되는 것으로 판단된다.

또한 건식 인공열화 시 삼 인피섬유 혼합율에 따른 열화 특성을 비교·분석한 결과 삼 인피섬유를 혼합한 수초지의 강도적 특성 감소율이 혼합하지 않는 수초지보다 낮게 나타나 삼 인피섬유 혼합처리가 종이 보존 특성을 개선시키는 것으로 나타났다. 특히, 10% 혼합 처리시의 감소율이 가장 낮은 것으로 나타났다. 그러나 광학적 특성의 경우 삼 인피섬유를 혼합한 수초지의 노화도가 혼합처리 하지 않은 수초지보다 높게 나타났으며, 특히 혼합율이 증가할수록 광학적 특성 감소율이 높게 나타났다. 이러한 결과는 삼 인피섬유 내 잔존하는 리그닌에 의한 영향으로, 추후 삼 인피섬유의 표백효율을 개선시키는 연구가 필요할 것으로 판단된다.

Literature Cited

1. Menart, E., Bruin, G. D., and Strlic, M., Dose-response functions for historic paper, Polymer

- Degradation and Stability 96:2029-2039 (2011).
2. Cunha, G. M., Methods of evaluation to determine the preservation needs in libraries and archives: a RAMP study with guidelines, UNESCO, Paris (1988).
 3. Kundrot, R. A. and Zicherman, J. B., Paper permanence, In Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Ed. Beal F. C., Elsevier Press, London, England, pp. 6678-6682 (2001).
 4. Choi, K. H. and Park, J. H., Effects of cooking chemicals and 'Hobun' on the property of lining paper, Surface and Interface Analysis 44:1522-1526 (2012).
 5. Carter, H. A., The chemistry of paper preservation-Part 5. Permanent paper-, Journal of Chemical Education 84(12):1937-1940 (2007).
 6. Youn, H. J. and Cho, H., The requirements for permanent paper and evaluation of permanence of domestic printing and writing papers, Journal of Korea TAPPI 40(2):73-79 (2008).
 7. Correia, F., Roy, D. N., and Goel, K., Chemistry and delignification kinetics of Canadian industrial hemp, Journal of Wood Chemistry and Technology 21(1): 99-111 (2001).
 8. Correia, F., The characterization of hemp (*Cannabis sativa* L.) chemical pulp and paper, The thesis for the degree of doctor of Philosophy, Faculty of Forestry, University of Toronto, Canada (2004).
 9. Yoon, S. L. and Lee, M. K., Effective utilization of hemp fiber for pulp and papermaking (I)-Morphological characteristics of hemp fiber-, Journal of Korea TAPPI 42(1):7-12 (2010).
 10. Lee, M. K., Kim, J. S., and Yoon, S. L., Effective utilization of hemp fiber for pulp and papermaking (II), Journal of Korea TAPPI 43(5):27-33 (2011).
 11. Lee, D. H. and Lee, M. K., Manufacture of specialty paper with hemp bast fiber cultivated in Korea (Part 1) - Characteristics of hemp-wood paper by soda pulping -, Journal of the Korea TAPPI 45(6):30-35 (2013).
 12. Kamat, J., Effect of harvesting time on the physical, chemical and pulping properties of hemp (*Cannabis sativa* L.), The thesis for the degree of Master of Science in Forestry, Faculty of Forestry, University of Toronto, Canada (2000).
 13. Herer, J., The Emperor Wears No Clothes, Ah Ha Publishing, US (1985).
 14. Bowyer, J. L., Industrial Hemp (*Cannabis sativa* L.) as a Papermaking Raw Material in Minnesota: Technical, Economic, and Environmental Considerations, Department of Wood & Paper Science Report Series (2001).
 15. Keller, A., Leupin, M., Mediavilla, V., and Wintermantel E., Influence of the growth stage of industrial hemp on chemical and physical properties of the fibres, Industrial Crops and Products 13:35-48 (2001).
 16. Young, J. H., Fiber preparation and approach flow, In Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Ed. Casey, J. P., A Wiley-Interscience Publication, New York, pp. 821-914 (1980).
 17. Robinson, J. V., Fiber bonding, In Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Ed. Casey, J. P., A Wiley-Interscience Publication, New York, pp. 915-964 (1980).
 18. Wathén, R., Studies on fiber strength and its effect on paper properties, The thesis for the degree of Doctor, Helsinki University of Technology, Finland (2006).
 19. Zervos, S., Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: A literature review, In Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses, Nova Science Publishers, Inc, New York, pp. 155-204 (2010).