

# 사이징과 고해에 따른 종이의 열화기구(제2보)

- 고해의 영향 -

김 봉 용

## Deterioration Mechanism of Paper According to Sizing and Beating (II)

- Influences of Beating -

Bong-Yong Kim

### ABSTRACT

Three kinds of papers were prepared from different beating degree of pulps. Physical and optical properties were examined to elucidate the deterioration mechanism of paper according to beating degrees. Changes of double folds, elongation, water retention value, DP, K/S value and visible, UV region light absorption spectra of those papers treated by UV light were studied. Double folds and brightness were decreased more rapidly by UV treatment with increasing of beating degree. The light absorption rates of pulps in visible and UV region were also increased with change of beating level. The formation of new hydrogen bonds and higher light absorption rate of pulps according to beating induced to absorb and interact with much UV light. These phenomena maybe brought about to accelerate paper deterioration by UV treatment both optical and physical properties.

### 1. 서론

종이로 만들어져 장기간 보존되고 전수되어야 하는 도서, 문헌 및 기록물 등이 열화에 의해 손상되는 문제는 현재 급속한 대책이 필요할 정도로 심각하다. 열화의 원인으로서 보존 상태와 관련되는 열, 습도, 빛, 미생물 등의 환경요인과 종이를 만드는 과정에서 펄프의 화학적, 기계적 처리

에 기인하는 제조 공정요인의 두가지로 크게 나눌 수 있겠다. 그러나 열화 대책으로서 환경요인을 조절하는 것은 간단한 것 같으나, 장기간이고 막대한 비용이 소요되기 때문에 현실적인 방법이 되지 못하므로 최근에는 종이 자체의 원료 및 제조 공정상의 대책을 중점적으로 연구하고 있는 실정이며 또한 종이 제조시 지료인 펄프에 가해지는 기계적, 화학적 처리는 종이의 수명에 직접적인 영향을 미치므로<sup>1)</sup> 처리 방법과 약품의 선택에 신

• 본 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의해 수행된 연구의 일부임.  
• 경북대학교 농과대학 임산공학과 (College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea).  
e-mail: bykim@bh.kyungpook.ac.kr

중한 접근과 연구가 필요하겠다. 또한 장기간에 일어나는 자연열화와 동일한 현상을 단기간에 생기게 하는 강제 열화환경을 설정하여 열화 시뮬레이션을 행하는 것도 중요하다. 본 연구에서는 지료에 가해지는 화학적 처리중 사이징에 관여하는 열화기구를 검토한 전보<sup>2)</sup>에 이어서 가장 중요한 기계적 처리인 고해에 수반되는 열화기구 검토를 시도 하였다. 강제열화 방법으로는 가슴가열 처리에 의해 일어나는 복잡한 열분해 및 함수율의 변화에 기인하는 수축, 팽창에 따른 종이 표면의 섬유구조, 섬유 집합형태 변화의 영향을 피하기 위하여 자외선에 의한 광열화 방식을 채택 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료

펄프 시료는 시판의 침엽수 크라프트 펄프를 이용하여 여수도 683ml CSF의 미고해 펄프와 PFI mill에 의해 고해 처리한 여수도 542, 220 ml CSF의 3종류의 펄프를 준비, 사용하였다. 또한 각 펄프 시료로부터 평량 60g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제조하여 20℃, 65% RH 조건의 항온항습실에서 자연건조하여 종이 시료로 사용하였다.

### 2.2. 자외선의 조사처리

자외선의 조사 램프는 주파장 365nm인 근자외선의 수는 램프 H-400P(Toshiba사)를 사용하여 환기가 양호한 열린 공간에서 시료가 열의 영향을 받지 않는 55cm의 조사 거리를 설정하여 수직 조사하였다. 펄프 시료를 조사할 때는 펄프를 가장 얇고 편편하게 퍼서 처리하고 자주 혼합하여 섞여 주므로서 가능한 한 균일한 조사가 되도록 하였다.

### 2.3. 중합도 및 보수도(WRV)의 측정

펄프의 중합도 측정은 자외선 조사 처리한 펄프를 용매치환 건조한 후 0.5몰의 동에칠렌디아민 용액에 용해시켜 고유점도를 측정하는 점도법을 이용하였고 고유점도로부터 중합도를 산출하였

다.<sup>3,4)</sup> 보수도의 측정은 펄프 시료 0.1-0.15g을 물에 침적 흡수시킨 후에 이 펄프의 매트를 G2 규격의 글라스필터 위에 형성시켜 원심 분리기를 이용 3000rpm에서 15분간 탈수시켜 다음 식에 의해 구하였다.

$$\text{보수도}(\%) = (A - B) \times 100/B$$

A : 원심 탈수후의 중량

B : 전건 중량

### 2.4. 자외선 및 가시광의 흡광도 측정

Shimazu UV-200, IR-435를 측정기기로 사용하였으며 침엽수 표백 크라프트펄프를 절건 시켜 0.1g을 72% 황산 3ml에 완전히 용해시킨 후에 증류수 10ml를 첨가 희석하여 측정하였고 흡광율은 측정된 흡광도로부터 Beer-Lambert법칙에 의해 유도되는 다음 공식에 의해 구하였다.

$$a = A / bc \quad a : \text{흡광율}$$

A : 흡광도

b : 시료의 광로장 (cm)

c : 시료의 농도 (g/l)

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 강도 물성의 변화

여수도가 다른 세 종류의 펄프로 만든 수초지의 자외선 처리에 의한 내절강도 변화를 대수로 취하여 플로트한 것을 Fig. 1에 표시하였다. 그리고 Fig. 1의 기울기로부터 구한 열화속도를 펄프의 여수도에 대해 표시한 것이 Fig. 2에 나타나 있다. 기계적 처리인 고해를 하여 여수도가 낮아 질수록 내절강도는 상당히 증가하고 이에 수반하여 열화속도도 증가하는 것을 알 수 있다. 펄프를 고해하여 만든 수초지의 가장 큰 물성 변화는 섬유 자체의 피브릴화에 따른 결합강도, 결합면적의 증가 및 불투명도의 감소라고 할 수 있는데 이러한 변화에 의해 자외선 조사 처리시 더 많은 빛의 통과와 흡수, 반응면적의 증가가 열화속도를 빠르게 하는 일차적인 원인 이라고 생각할 수 있겠다.

강제열화 혹은 자연열화한 종이의 열화 정도를

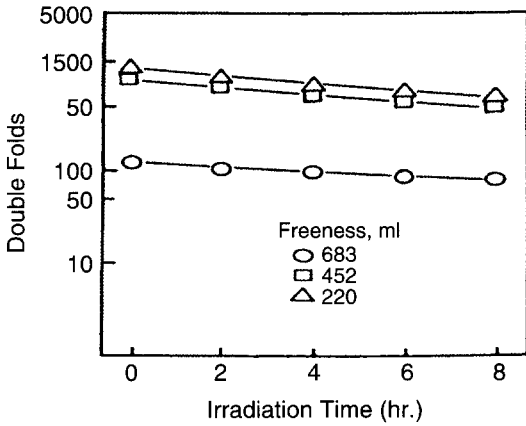


Fig 1. Double folds of papers vs. irradiation time

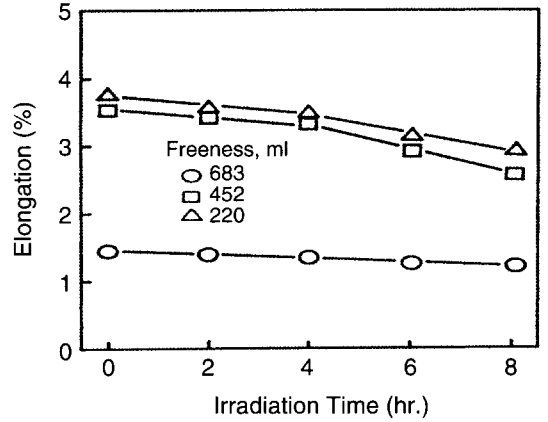


Fig 3. Elongation of papers treated by UV irradiation

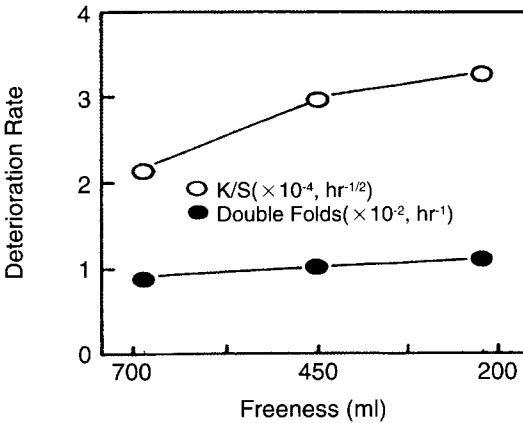


Fig 2. Deterioration rate of papers with change of pulp freeness

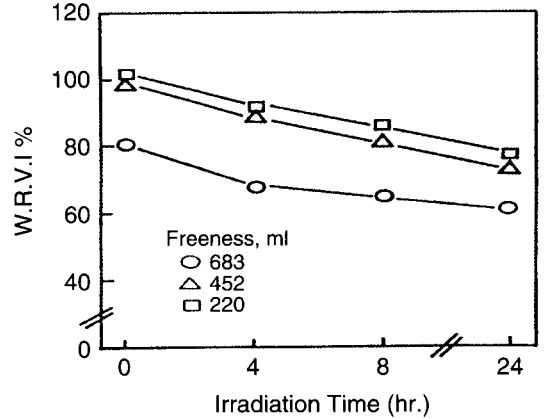


Fig 4. Water retention value of pulps treated by UV irradiation

평가하는 기준이 되는 강도 특성으로는 내절강도가 특히 많이 이용되는데 이것은 내절강도가 열화에 대해 가장 민감하고 변화가 크기 때문이다. 내절강도의 변화를 대수로 취하여 열화시간에 따라 플롯 하면 거의 직선화되고 이 직선의 기울기로부터 속도상수를 구하는 것이 가능하며 보편화되어 있다.<sup>5)</sup> 또한 일반적인 종이의 내절강도는 함수율의 변화에 상당히 민감하게 반응하며 같은 종이라도 조습환경의 습도가 높을수록 내절강도는 증가하는 것이 알려져 있다.<sup>7)</sup> 이것은 내절강도 측정시 종이는 접힘응력과 인장응력을 동시에 받기 때문에 함수율이 약간 높은 것이 접힘응력에 대한 저항성을 높일수 있기 때문으로 설명되어 진다.

그러므로 고해를 할수록 펄프의 표면적이 커지면서 표면에 친수성 수산기가 많이 노출되어 수분의존성이 높아지게 되는 것도 고해시 내절강도의 향상과 열화속도의 증가에 큰 영향을 미친 것으로 사료된다. Fig. 3에서는 자외선 처리에 의한 수초지의 신장율 변화를 볼 수 있는데 펄프의 고해도를 높이면 종이의 신장율이 대폭 커지는 반면에 자외선 처리에 따른 신장율의 감소폭도 커지는 것으로 보아 고해에 의한 종이의 유연성과 결합면적의 증가가 열화속도를 빠르게 하는 것으로 추정되므로 가능하면 고해를 하지 않거나 적게 하여 종이를 만드는 것이 열화를 억제하는 효과적인 수단이 될 수 있을 것으로 생각된다. Fig. 4에는 자

외선처리에 의한 보수도의 변화, Fig. 5에는 중합도의 변화를 표시하고 있다. 보수도는 고해에 의해 상당히 증가하나 고해 할수록 자외선에 의한 감소폭이 커지고 있다. 중합도의 경우는 고해 자체에 의한 차이는 거의 없으나 자외선조사에 의해서는 고해, 미고해 펄프 모두 대폭 감소하고 있는 것을 알 수가 있다. 보수도는 펄프 섬유 구조나 섬유간 결합과의 관계가 깊고 섬유의 팽윤성을 알 수 있는 좋은 지표가 되고 있다. Robertson<sup>6)</sup>은 팽윤한 펄프 섬유에 함유되어 있는 수분의 양은 섬유의 주성분인 셀룰로오스의 피브릴 간극, 비결정성 팽윤 탄수화물, 루멘, 벽공 및 기타 공극에 침투되어 있는 수분과 피브릴 또는 라멜라에 흡착되어 있는 수분의 양을 합친 것으로 정의 했다. Fig. 4에서 펄프를 자외선 처리하면 보수도가 저하하고 미고해보다 고해한 펄프의 저하 정도가 약간 큰 것은 자외선에 의해 고해 펄프의 팽윤성 저하 속도가 빨라지는 것과 관련이 있다. 이것은 자외선 처리한 종이의 조습후에 나타나는 흡수율의 감소, 흡수율의 저하 현상과 일치하며 자외선에 의해 견고한 새로운 수소결합의 생성에 기인하는 것으로 생각하면 고해한 펄프가 자외선에 의해 더 많은 새로운 수소결합이 형성되어 인장강도, 탄성계수가 일시적으로 증가하고 또한 기타 물성의 변화<sup>7)</sup>에 관여하는 것을 시사한다. Fig. 5의 중합도의 저하도 역시 고해 정도에 따라 약간의 차가 있으나 고해 할수록 약간 크게 저하한다. 이러한 현상은 내절강도의 저하 형태와 상관이 높은 것으로

보아 자외선 처리에 의한 인장강도, 내절강도 등의 강도 물성의 변화는 근본적으로 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스의 중합도 감소에서 기인하는 것으로 판단된다.

### 3.2 광학적 물성의 변화

식물섬유로 만든 종이는 광산란성이 높은 물질이며 광의 반사, 흡수 및 투과량은 펄프의 종류와 광의 파장에 따라 틀리며 그외에 펄프의 여수도, 충전제, 착색제 등에 크게 영향을 받는다. 그중에서 여수도와 종이 열화와의 관계를 알아보기 위하여 자외선 처리시 여수도에 대한 백색도의 변화를 Fig. 6에 표시하였다. 고해 자체만으로도 종이의 백색도가 상당히 저하되며 자외선 처리에 의해 고해도가 높은 종이의 백색도 감소 폭이 약간 크나 세 종류의 수초지 모두가 감소하는 경향을 보이고 있다. 고해를 하면 섬유간 결합이 촉진되어 섬유간 결합 면적이 늘어나기 때문에 광학적 접촉 면적이 증가하여 불투명도는 감소하며 백색도의 감소는 가시광 영역의 전파장, 특히 백색도를 측정하는 457nm 부근의 광에 대한 불투명도의 저하에 기인한다. Fig. 7은 여수도가 다른 수초지의 자외선 처리에 의한 흡수계수(K)와 산란계수(S)를 측정하여 K/S 값을 구하고<sup>8)</sup> 이 K/S 값을 자외선 조사 시간의 평방근에 대해 플롯한 것이다. 열에 의한 강제열화는 열분해, 형상변화

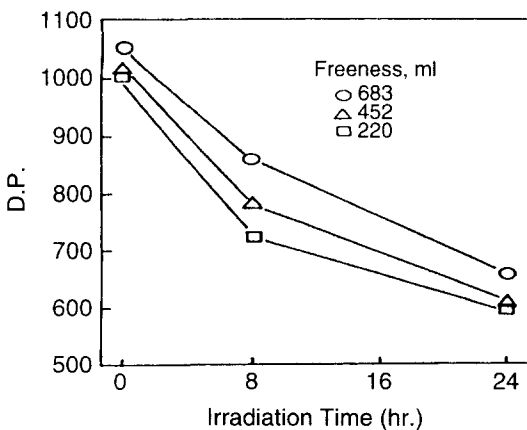


Fig 5. Degree of polymerization of pulps treated by UV irradiation

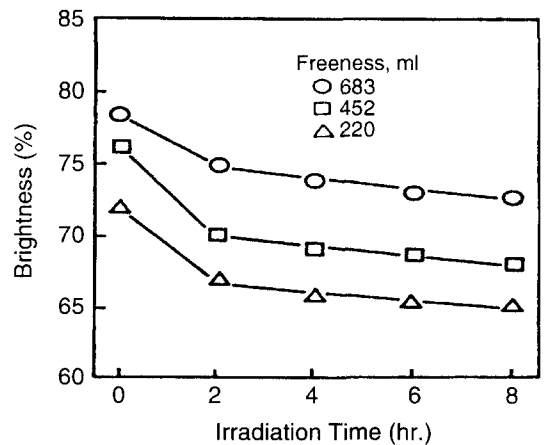


Fig 6. Brightness of papers treated by UV irradiation

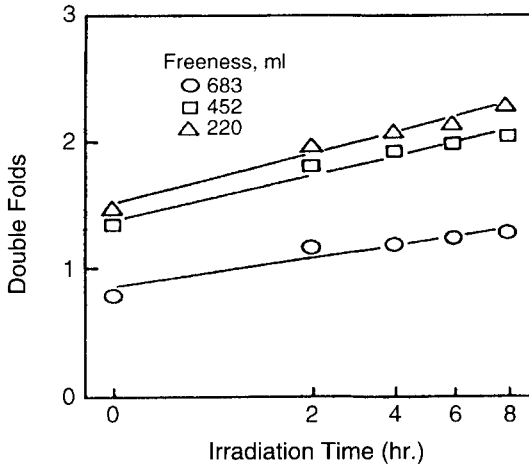


Fig 7. K/S value of papers vs. root of irradiation time

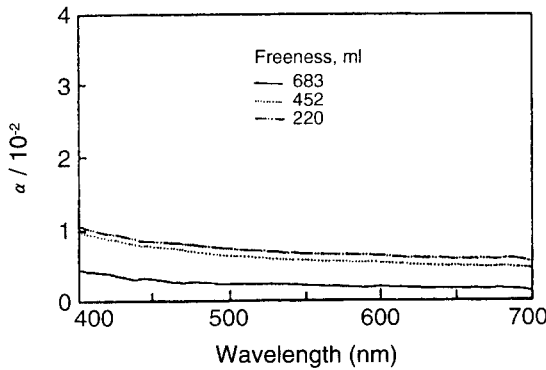


Fig 8. Visible region absorption spectra of pulps with change of beating degree

등 복잡하므로 실제의 자연열화와는 본질적으로 다른데 비하여 광열화는 단순한 고분자의 주쇄 절단에 대부분 기인하므로 Leary<sup>9)</sup>는 셀룰로오스의 물리적 성질에 관해서는 열열화 보다는 광열화가 보다 자연열화에 가까운 변화 형태를 나타낸다고 보고하면서 열화 연구에 있어 광열화의 중요성을 강조 하였다. 광열화에 의한 변색속도는 열화 초기에 상당히 크고 전체의 변화는 열화 시간의 평방근에 비례하며, 특히 K/S 값의 변화를 열화 시간의 평방근에 대해 플로트 하면 직선이 되기 때문에 이 직선의 기울기가 종이 변색 속도의 기준으로 사용되고 있다. Fig. 7의 기울기인 변색 속도는 Fig. 2에 표시되어 있는데 펄프의 고해에 의해 종이의 변색속도가 증가하는 것을 알 수가

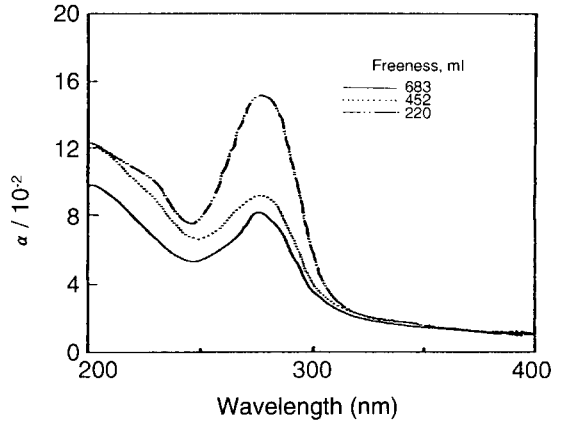


Fig 9. UV region absorption spectra of pulps with change of beating degree

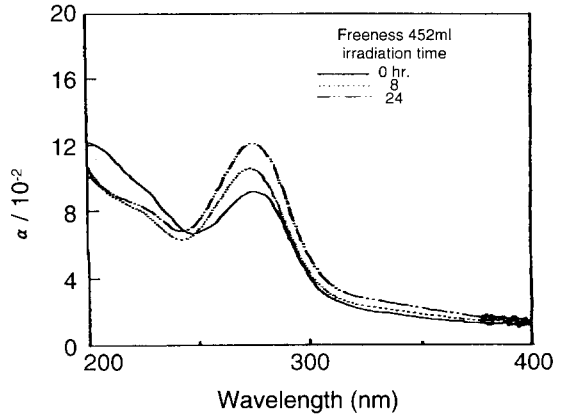


Fig 10. UV region absorption spectra of pulps treated by UV irradiation

있다. 고해를 하면 섬유간 결합 면적이 많아짐에 따라 광산란 양이 감소하고 흡광량이 많아지므로 고해가 광열화를 촉진시키는 원인이 될 수가 있다.<sup>8)</sup> Fig. 8은 펄프의 여수도에 의한 가시광의 흡광량 변화를 Fig. 9는 단파장인 자외선광의 흡광량의 변화를 나타내고 있다. 또한 Fig. 10은 여수도 452ml인 펄프의 자외선처리 시간에 의한 자외선 광의 흡광량을 표시하고 있다. 어떤 물체가 특정 파장의 광을 선택적 혹은 불균일하게 흡수하면 색을 띠게 된다. 그러나 색은 물체 고유의 속성일 뿐만 아니라 물체와 입사하는 광이 상호 작용하여 생기는 결과이므로 광의 성질이 변하면 물체의 겉보기 색도가 변하는 특징을 가지고 있다. Fig. 8, 9에서 보는 바와 같이 고해를 하면

가시광과 자외선광의 흡광율이 모두 증가하고 에너지 준위가 높은 자외선광 특히 파장 280nm 부근의 흡광율이 상당히 증가하는 것으로 보아 고해에 의해 착색 및 당 변질물의 증가를 예상할 수 있으며 이러한 당 변질물의 생성과 흡광율의 증가가 광열화를 촉진하는 원인이 되는 것으로 생각할 수 있다.

### 3.3 광의 반응성 변화

고해를 하면 할수록 백색도와 불투명도가 저하하고 동시에 광산란계수가 감소하며 광흡수계수가 약간 증가하는 것을 알 수가 있다. K-M 이론<sup>10)</sup>의 다층구조 이론에 기초하여 Scallan 등<sup>11)</sup>은 종이를 구성하고 있는 다수의 섬유는 두께 방향으로 서로 평행하게 중첩 적층되어 층상 구조를 하고 있으므로 층상 모델을 설정하여 단위층의 두께와 중복된 수, 각 층간 결합의 정도, 광 흡수 및 산란계수, 불투명도 등의 광학적 특성의 상호 작용을 설명하고 있다. Fig. 11은 이러한 다층 이론에 입각하여 종이를 다층 모델로 설정하고 미고해 펄프와 고해 펄프로 만든 종이의 광 흡수량의 변화에 의한 광의 반응성 변화를 표시한 것이다. 펄프를 고해 할수록 종이의 투명도가 증가하여 광의 투과량이 많게되며 종이 내부에 존재하고 있는 보다 많은 광 흡수 물질과 접촉 반응하므로 광의 반응성이 증가하게 된다. 그러므로 고해를 하게 되면 이러한 종이의 광의 반응성의 증가가 광열화의 촉진을 가져오는 중

요한 원인이 되는 것으로 사료된다.

## 4. 결론

종이 제조공정에 있어 필수불가결한 펄프의 기계적 처리인 고해가 종이의 열화에 미치는 영향과 이에 수반되는 열화 현상을 구명하기 위하여 여수도가 다른 펄프로 수초지를 제조하여 자외선 조사 처리에 의한 수초지의 강도, 물리 및 광학적 특성의 변화를 조사하고 그 원인을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 고해에 의해 종이의 섬유간 결합강도와 결합면적이 증가하면 자외선 처리에 의해 신장율의 감소, 보수도 및 중합도의 저하가 증대되어 내절 강도가 크게 감소하였다.

(2) 광학적 특성의 변화는 고해에 의한 종이의 표면과 지층 내부에 있어서 결합 면적 및 공극면적의 변화에 크게 영향하는 것으로 사료되며 이에 따라 백색 도가 다소 저하하고 광산란계수가 크게 감소하였다. 그리고 광흡수계수와 투명도가 증가하기 때문에 광에너지를 흡수할 수 있는 관능기와 의 반응 기회가 많아지므로 열화되기 용이한 것으로 판단되었다.

## 인용문헌

1. Usuda, M., Korea Tappi. J. 38(1): 48(1984).
2. Kim, B. Y., Korea Tappi. J. 30(2): 24(1998).
3. Tappi Standard., T-230.
4. SCAN, C 15 : 62.
5. Browing, B. L., and Wink, W. A., Tappi. J. 51(4) : 156(1968).
6. Robertson, A. A., Tappi. J. 59(12): 63(1976).
7. Kim, B. Y., Isogai, A., Onabe, F., and Usuda, M., Japan Tappi. J. 44(2): 242(1990).
8. Kim, B. Y., Korea Tappi. J. 25(4): 27(1993).
9. Leary, G. J., Tappi. J. 50(1): 17(1967).
10. Casey, J. P., Pulp and Paper Vol.(3). P. 1858.
11. Scallan. A. M., et al., Tappi. J. 59(10): 102 (1976).

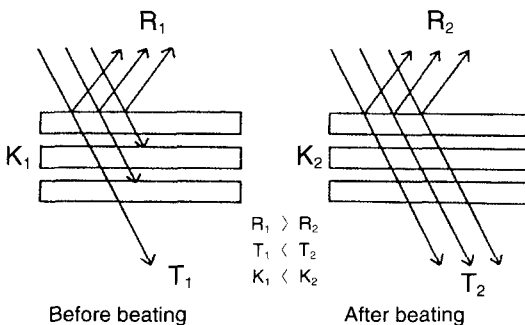


Fig 11. Schematic representation of light absorption of papers by multilayered concept in the K-M theory