

이산화염소 표백조건에 따른 삼 인피섬유의 표백효과

김준규 · 최경화¹ · 서진호¹ · 이명구[†]

접수일(2015년 8월 7일), 수정일(2015년 8월 18일), 채택일(2015년 8월 20일)

Bleachability of Hemp Bast Fiber by Chlorine Dioxide

Jun-Kyu Kim, Kyoung-Hwa Choi¹, Jin-Ho Seo¹ and Myoung-Ku Lee[†]

Received August 7, 2015; Received in revised form August 18, 2015; Accepted August 20, 2015

ABSTRACT

In this study, the effects of chlorine dioxide (D) bleaching conditions on the delignification of hemp bast fiber were elucidated. Chlorine dioxide bleaching was carried out through three stages (DED) and five stages (DEDED), respectively. Applied amounts of chlorine dioxide at D₁ and D₂ stages were varied to find the optimum bleaching condition. It was found that the optical properties of its handsheet as well as the delignification of hemp bast fiber increased as the concentration of chlorine dioxide at D₁ stage increased. It was also notable that the bleachability of the DEDED bleaching stages was slightly more effective than that of the DED bleaching stages. The burst index of the handsheets made with bleached hemp bast fiber was higher than that of the unbleached samples, but the burst index of these samples decreased as their delignification increased. These results indicated that the higher concentration of chlorine dioxide at D₁ stage was major factor to improve the bleaching efficiency of hemp bast fiber.

Keywords: *Hemp bast fiber, chlorine dioxide, ECF (Elementary Chlorine Free) bleaching, Kappa number, optical property*

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

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

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

1. 서론

최근 제지업계에서는 원가경쟁력 확보 및 시장 변화에 대응하기 위해 무기 충전제의 함량 증가, 폐지 사용량 증대, 비목재 펄프의 사용 등과 같이 목재 펄프의 대체자원 탐색에 주력하고 있다.¹⁾ 대체자원으로 활용되는 비목재 펄프는 주로 삼, 마, 닥 등이 있으며, 이 중 삼 인피섬유를 활용한 다양한 연구가 계속되고 있다. Correia 등²⁾은 삼 인피섬유의 알칼리 처리를 통해 종이에 대한 적용 가능성을 확인하였으며, Kamat 등³⁾은 대마의 펄프화 및 특성을 분석하여 특수지로서의 개발 가능성을 연구하였다. 기계지가 개발되기 이전에 종이의 원료로 주로 사용되었던 비목재 펄프 중 하나인 삼 인피섬유는 목재섬유에 비해 셀룰로오스 함량이 높고 리그닌 함량이 낮은 특성을 지닌다. 또한 섬유장이 길고 세포벽이 두꺼우며 유연성이 적어 강도 및 내구성이 좋은 종이를 제조할 수 있다.⁴⁻⁶⁾ 그러나 삼섬유는 기존의 표백 크라프트 펄프(bleached kraft pulp)에 준하는 광학적 성질을 만족하지는 못하며, 이를 개선하기 위해서는 복잡한 단계의 표백 과정을 거쳐야만 한다. Kim 등⁷⁾은 이산화염소 3단 표백을 실시하여 삼 인피섬유를 활용한 보존용지 개발 가능성을 연구하였으며 활엽수 표백 크라프트 펄프(hardwood bleached kraft pulp)와 혼합하여 수초지를 제조한 결과 삼 인피섬유의 혼합율이 증가함에 따라 백색도 값이 약 80%로 감소하는 경향을 보였다. 또한 Danielewicz 등⁸⁾은 삼섬유 및 크라프트 펄프 등의 수종에 따른 이산화염소 표백과 과산화수소 표백 등을 실시하여 백색도 등의 광학적 특성을 측정하고, 표백 시 이산화염소의 농도를 3%로 투입하여 약 90%의 백색도 값을 얻을 수 있었다. Correia 등⁹⁾은 삼섬유에 알칼리성 과산화수소 표백을 적용하여 삼섬유의 펄프 특성, 강도적 특성 등을 연구하여 캐나다 제지 업계에서 삼섬유의 적용 가능성을 확인하였다. 또한, Camarero 등¹⁰⁾은 삼 인피섬유, 케나프(*Hibiscus cannabinus* L.) 및 주트(*Corchorus capsularis* L.)에 과산화수소 표백을 적용 후 펄프 특성 및 광학적 특성 등을 연구하였으며 스페인 제지 업계에서 삼섬유와 같은 비목재 펄프의 적용 가능성을 확인하였다.

이와 같이 삼섬유의 표백 연구는 대체자원으로서의 가능성을 확인할 뿐만 아니라 국내 농가의 신수요 창출의 기회로 작용할 수 있다. 국외의 경우 삼, 케나프, 주트 등의 비목재 펄프의 표백에 관한 연구가 활발히 진행되

고 있고, 다양한 분야에서의 적용가능성을 탐색하고 있는 반면 국내에서는 표백 자체에 관한 연구조차 소수에 의해서만 진행되고 있으며 비목재 섬유와 관련된 연구는 더욱 더 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 목재펄프의 대체자원으로서 광학적 특성이 우수한 삼 인피섬유를 제조하기 위해 이산화염소 표백을 실시하였으며 다단표백의 조건을 달리하여 각각의 표백 단계에 따른 광학적 특성을 평가하고자 하였다. 이를 위해 비목재 섬유인 삼 인피섬유를 증해하여 펄프를 제조하고, 표백 단을 변화시켜 표백 후 수초를 실시하여 광학적 성질 및 물리적 성질을 비교·분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

펄프 시료는 삼 인피섬유(hemp bast fiber, 충남 당진시)를 사용하였으며, 증해 및 표백 시약으로 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH, analytical reagent)과 이산화염소(chlorine dioxide, ClO₂, analytical reagent)를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 이산화염소 수용액의 농도는 3.54%이었다.

2.2 실험방법

2.2.1 삼 인피섬유 증해

삼 인피섬유의 증해를 위해 증해 전 삼 인피섬유를 길이 10 mm로 칩핑(chipping)하였으며, 펄핑 효율을 개선하기 위해 칩 농도 10%, 물 온도 40℃에서 4시간 동안 팽윤 처리하였다. 삼 인피섬유는 Table 1의 조건으로 소다 펄핑을 실시하였고 증해된 삼 인피섬유는 스크린 처리를 통해 정선하였다.

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 |

2.2.2 표백

삼 인피섬유 증해 후 삼 인피섬유 표백 시 이산화염소의 농도는 Table 2의 조건으로 각각 3단 표백과 5단 표백을 실시하였다. 표백 시 온도는 70℃에서 실시하였다.

Table 2. ECF bleaching conditions for hemp bast fiber

| Stage conditions | | | | | | |
|----------------------|----------------------|----------------|-----|----------------|-----|----------------|
| Stage | | D ₁ | E | D ₂ | E | D ₃ |
| 3(A) | ClO ₂ (%) | 1.5 | | 1.0 | | |
| | NaOH (%) | | 2.5 | | | |
| 3(B) | ClO ₂ (%) | 2.0 | | 0.5 | | |
| | NaOH (%) | | 2.5 | | | |
| 5 | ClO ₂ (%) | 1.5 | | 1.0 | | 0.8 |
| | NaOH (%) | | 2.5 | | 2.5 | |
| Basic conditions | | | | | | |
| Stage | | D ₁ | E | D ₂ | E | D ₃ |
| Pulp consistency (%) | | 3 | 10 | 6 | 10 | 6 |
| Time (min.) | | 60 | 60 | 150 | 60 | 150 |
| pH | | 3 | 11 | 3 | 11 | 3 |

2.2.3 카파값 및 점도 측정

삼 인피섬유 표백 시 각각의 표백 단계에 따른 탈 리그닌율을 비교분석하기 위해 TAPPI Standard T 236 om-99의 방법으로 카파값을 측정하였다. 또한 셀룰로오스의 분해 정도를 비교분석하기 위해 TAPPI Standard T 230 om-99의 방법에 의해서 점도를 측정하였다.

2.2.4 수초지 제조

표백 후 각각의 표백 단계로 표백 처리된 삼 인피섬유를 사각 수초지기(20 × 20 cm)를 이용하여 평량 80 g/m²의 수초지를 제조하였다. 삼 인피섬유의 고해도는 450 mL CSF로 조절하였다.

2.2.5 물성 측정

각 수초지의 특성들을 분석하기 위해 ISO 187의 방법에 의거하여 온도 23.0±1.0℃, 관계습도 50.1±2%로 조절되는 항온항습실에서 24시간 이상 조습처리 하였다. 백색도는 TAPPI Standard 452 om-08의 방법

에 의해 측정하였으며, 색도는 TAPPI Standard 524 om-13의 방법으로 측정 하였고, 파열강도는 TAPPI Standard 403 om-10의 방법에 준해서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탈 리그닌 효율

삼 인피섬유의 표백 처리 단계에 따른 카파값의 측정 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 표백 단이 증가할수록 리그닌 제거 효율이 높은 경향을 보였으며 3단 표백에 있어 동일한 양의 이산화염소를 투입하였을 때, D₁의 농도가 더 높은 3(B)조건(1.09)이 3(A)조건(1.84)보다 더 낮은 카파값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. D₁단계의 이산화염소 농도가 높을 경우 탈 리그닌이 보다 많이 이루어지기 때문에 이 후 D₂단계에서 제거해야할 리그닌 함량이 낮아지므로 탈 리그닌효율이 개선되는 것으로 사료된다. Torres 등¹¹⁾과 Miao 등¹²⁾은 이산화염소 표백 시 D₁단의 농도가 높아질수록 탈 리그닌 효과가 개선되었다고 보고하였다.

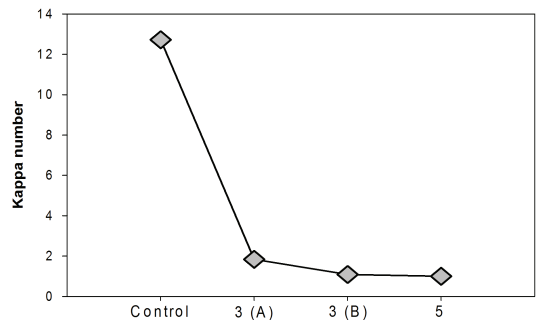


Fig. 1. Effect of ClO₂ bleaching condition on the Kappa number of bleached pulp.

3.2 셀룰로오스 분해 특성

삼 인피섬유의 표백 처리 단계에 따른 점도 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 탈 리그닌효율이 증가할수록 셀룰로오스의 점도가 감소되었다. 즉, 셀룰로오스의 분해가 발생되는 것으로 나타났다. 특히, D₁단의 이산화염소 농도를 증가시키거나 표백 단계를 증가시킬 경우 감소 경향이 보다 높게 나타났다. 일반적으로 이산화염소는 강한 친전자 표백 시약으로 표

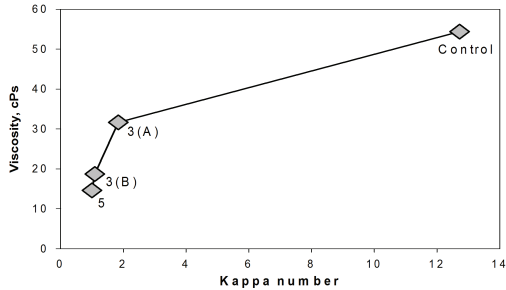


Fig. 2. Effect of ClO₂ bleaching condition on the Viscosity of bleached pulp.

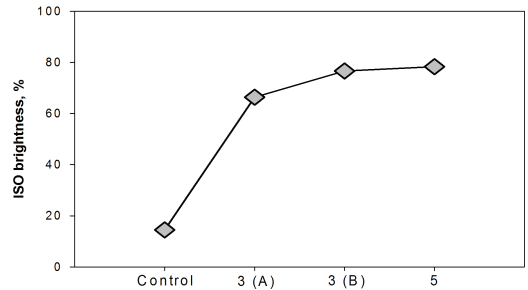


Fig. 3. Effect of ClO₂ bleaching condition on the ISO brightness of handsheet.

백 과정에서 리그닌뿐만 아니라 셀룰로오스의 분해를 일으킨다. Miao 등¹²⁾은 표백 농도가 증가할수록 셀룰로오스의 분해가 촉진된다고 보고하였다. 따라서 추후 삼 인피섬유의 이산화염소 표백 시 셀룰로오스의 분해를 최소화시키는 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

3.3 수초지 특성

3.3.1 광학적 특성

이산화염소 표백 조건에 따른 삼 인피섬유 수초지의 광학적 특성 변화 분석을 위해 백색도, 색도(L*, a*, b*) 및 색차(ΔE) 등을 분석한 결과는 다음과 같다. 먼저 Fig. 3에서 보는 바와 같이, 백색도의 경우 DED 3단 표백 시 3(B)조건(76.62%)이 3(A)조건(66.38%)보다 백색도가 높게 나타났다. 즉, D₁단의 농도가 높을수록 백색도가 보다 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 5단 표백한 펄프의 백색도(78.31%)가 3단 표백한 펄프의 백색도(76.62%)보다 높게 나타났으나 그 차이는 크게 나타나지 않았다. Miao 등¹²⁾과 ATEs 등¹³⁾은 삼 섬유의 이산화염소 표백 시 D₁단의 농도를 달리하여 표백 후 백색도를 측정하고, D₁단의 농도가 높을수록 더 높은 백색도를 얻을 수 있다고 보고하였다.

이산화염소 표백 조건에 따른 삼 인피섬유 수초지의 색도(L*, a*, b*) 변화는 Figs. 4-6에 나타내었다. Fig. 4에서 보는바와 같이 백색도와 마찬가지로 DED 3단 표백 시 D₁단의 농도가 높을수록 보다 높은 L*을 나타냈다. 또한, 5단 표백(92.72)이 3단 표백(92.35)보다 높게 나타났으나, 그 차이는 크게 나타나지 않았다. a*값은 이산화염소 표백에 의해 모두 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 5). 그러나 백색도, L*값, b*값 등과 달리 DED 3단 표백 시 D₁단의 농도가 높을수록 그 감소율이 낮게

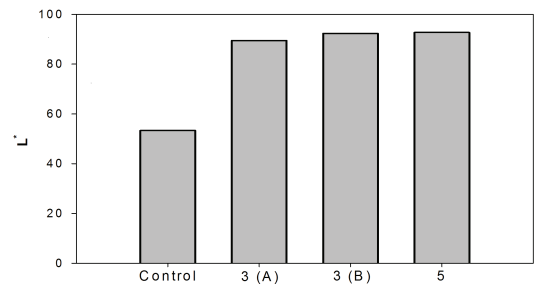


Fig. 4. Effect of ClO₂ bleaching condition on the L* value of handsheet.

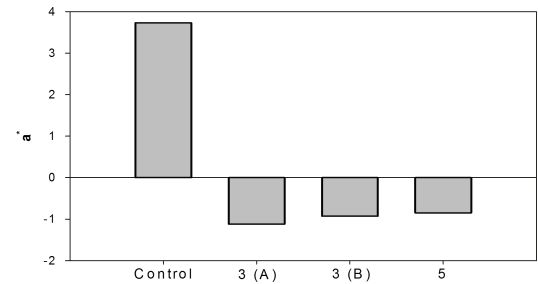


Fig. 5. Effect of ClO₂ bleaching condition on the a* value of handsheet.

나타났다. 또한 5단 표백(-0.85)보다 3단 표백(-0.93)의 경우 a*값의 감소율이 적게 나타났다. a*값은 붉은색을 대변하는 값으로, 결과적으로 리그닌 제거 효율이 높을수록 붉은색 계통의 착색구조의 제거는 용이하지 않은 것으로 보인다. b*값은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 백색도와 마찬가지로 DED 3단 표백 시 D₁단의 농도가 높을수록 b*값의 감소가 보다 높게 나타났다. 또한 5단 표백 조건(3.41)이 3단 표백 조건(4.34)보다 감소폭이 높게 나타났으나, 그 정도는 큰 차이가 없었다.

이산화염소 표백 조건에 따른 삼 인피섬유 수초지의

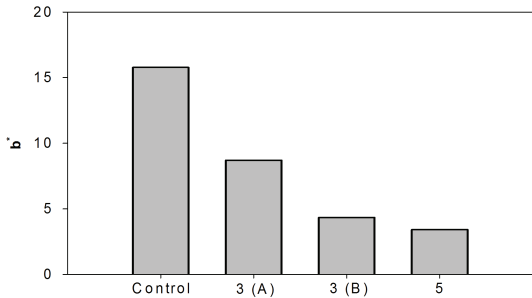


Fig. 6. Effect of ClO₂ bleaching condition on the b* value of handsheet.

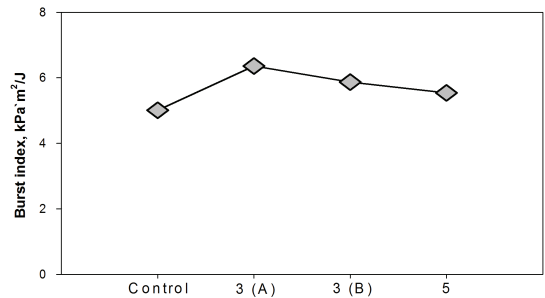


Fig. 8. Effect of ClO₂ bleaching condition on the Burst index of handsheet.

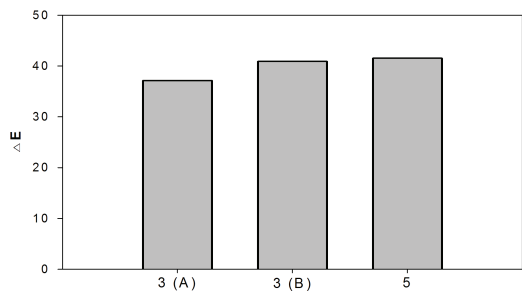


Fig. 7. Effect of ClO₂ bleaching condition on the ΔE of handsheet.

색차(ΔE)는 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 DED 3단 표백 시 D₁단의 농도가 높을수록 표백에 의한 색차가 보다 높게 나타났고, 5단 표백 조건(41,52)이 3단 표백 조건(40,91)보다 높게 나타났으나 그 차이는 역시 크게 나타나지 않았다.

3.3.2 강도적 특성

이산화염소 표백 조건에 따른 삼 인피섬유 수초지의 파열강도는 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 이산화염소 표백에 의해 각 수초지의 파열강도는 증가하는 것으로 나타났다. 특히, 3단 표백 시 D₁단의 농도가 낮은 3(A)조건 수초지(6.36 kPa · m²/J)가 3(B)조건의 수초지(5.87 kPa · m²/J)보다 높은 파열강도 값을 나타냈다. 또한 3단 표백한 수초지(5.87 kPa · m²/J)의 파열강도가 5단 표백한 수초지(5.54 kPa · m²/J)보다 높게 나타났다. 즉, 셀룰로오스 분해와 상응하는 결과를 나타냈다. 셀룰로오스의 점도가 낮음에도 불구하고 파열강도가 보다 높게 나타난 것은 표백에 의해 리그닌이 제거되어 셀룰로오스 섬유 간 결합 용적이 증가되고 셀룰로오스 섬유의 유연성이 증가되는 것에 기인한 것으로 판단

된다. Young 등¹⁴)과 Wathen 등¹⁵)의 연구결과에 따르면 표백 시 D₁단에서 대부분의 리그닌이 제거됨으로 인하여 섬유의 유연성이 증가하여 강도가 증가하지만, 그 이후 표백 조건이 강화될수록 셀룰로오스의 분해가 발생하게 되어 강도가 점차 감소한다고 보고한 바 있다.

4. 결론

이산화염소 표백 조건을 달리하여 삼 인피섬유의 표백을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

동일 농도로 삼 인피섬유의 이산화염소 표백을 할 경우, 이산화염소 표백 첫 단의 이산화염소 농도 비율이 보다 높을수록 탈 리그닌율이 높게 나타났으며, 더불어 수초지의 광학적 특성 또한 우수한 것으로 나타났다. 반면, 표백 효율 증가에 따라 셀룰로오스의 분해가 발생되었으나 미표백 펄프 수초지에 비해 표백 수초지의 강도적 특성이 높게 나타났다. 따라서 이산화염소 표백 조건을 달리하여 80% 수준의 백색도를 가지는 삼 인피섬유 펄프 제조가 가능하다고 판단된다.

Literature Cited

1. Won, J. M., Non-wood resources as a raw material for papermaking, Proceedings of 2005 Spring Conference of the Korea TAPPI, pp. 56-67 (2005).
2. 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).
3. Kamat, J., Effect of harvesting time on the physical, chemical and pulping properties of hemp (*Cannabis sativa* L.), Master Thesis, Faculty of Forestry, University of Toronto, Canada (2000).
 4. Fatima, M. C. C., Fibre characteristics and chemical pulping of Canadian industrial hemp (*Cannabis sativa* L.), Master Thesis, Faculty of Forestry, University of Toronto, Canada, p. 37 (1999).
 5. Herer, J., The Emperor Wears No Clothes, Ah Ha Publishing, USA (1985).
 6. 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).
 7. Kim, J. K., Choi, K. H., and Lee, M. K., Permanent characteristics of the handsheet mixed with hemp bast fiber, Journal of Korea TAPPI 46(6):71–77 (2014).
 8. Danielewicz, D. and Surma–Slusarska, B., Oxygen delignification and bleaching of industrial hemp pulps, Fibres & Textiles in Eastern Europe 19(1):84 (2011).
 9. Correia, F., Roy, D. N., and Goel K., Fibre characteristics and chemical pulping of Canadian industrial hemp (*Cannabis Sativa* L.), Master Thesis, University of Toronto, Canada (1999).
 10. Camarero, S., García, O., Vidal, T., Colom, J., C del Rio, J., Gutiérrez, A., Gras, J. M., Monje, R., Martínez, M. J., and Martinez, Á. T., Efficient bleaching of non-wood high-quality paper pulp using laccase–mediator system, Enzyme and Microbial Technology 35(2):113–120 (2004).
 11. Torres, A. L, Roncero, M. B., Colom, J. F., Pastor, F. I. J., Blanco, A., and Vidal, T., Effect of a novel enzyme on fibre morphology during ECF bleaching of oxygen delignified Eucalyptus kraft pulps, Bioresource Technology 74(2):135–140 (2000).
 12. Cheng, M., Hui, L.-F., Liu, Z., and Tang, X., Evaluation of hemp root bast as a new material for papermaking, BioResources 9(1):132–142 (2013).
 13. Ateş, S., Deniz, İ., Kirci, H., Atik, C., and Okan, O. T., Comparison of pulping and bleaching behaviors of some agricultural residues, Turkish Journal of Agriculture and Forestry 39:144–153 (2015).
 14. 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).
 15. Wathen, R., Studies on fiber strength and its effect on paper properties, Doctoral Thesis, Helsinki University of Technology, Finland (2006).