

주요제지원료의 특성 및 고해가 종이의 pore structure 및 물성에 미치는 영향

남기영, 정순기, 원종명

Effect of raw materials of the papermaking and physical treatment on the pore structure and properties of the paper

Ki Young Nam*, Soon Ki Chung and Jong Myoung Won

Abstract

Paper is composed network of fibers. Since paper is plain, most cases paper is considered two-dimensional. But network of fibers creates a network of pores, and pores between fibers are most important part of the paper structure. So we have to make an approach to the paper by three-dimensionally. Pore structure in the Z-direction of the paper can affect directly not only basic properties of the paper such as density, porosity, opacity and strength but also coverage of the coating colors during coating and printing properties.

We studied effect of raw materials of the papermaking and physical treatment on the pore structure and properties of the paper.

Keywords : Pulp, filler, calendering, bulk, porosity, opacity, light scattering coefficient, pore, pore distribution

1. 서 론

종이는 가늘고 긴 형태의 섬유가 모여 network를 구성함으로써 형성된다. 섬유 network로 구성된 종이 sheet는 단순히 보면 2차원적인 형태이고, 많은 종이 품질 특성이 2차원적인 구조로 평가되어진다. 그러나, 종이는 3차원적인 구조로 해석하지 않으

면 안된다. 2차원 구조로만 생각할 경우 무시되어지는 중요한 종이의 품질특성 등이 있기 때문이다. 섬유 및 다른 부원료들이 network를 형성하면서 생긴 종이 두께 방향의 다공성의 구조가 종이의 밀도, 투기도, 불투명도, 제반 강도와 같은 종이의 기본 품질특성 뿐만 아니라, 가공시 코팅칼라의 coverage는 물론 인쇄품질특성에도 직접적인 영향을 주기 때문이다. 1)

1960년대 후반에 들어 펄프섬유의 다공성 구조를 정의하고자 하는 연구가 진행된 이후 수많은 연구들이 진행되어져왔고 2) 최근 연구범위는 펄프섬유 network의 pore structure 뿐만 아니라, 미세한 도공층의 pore 연구도 활발하게 이루어지고 있다.

본 연구에서는 종이의 주원료인 펄프의 종류, 펄프섬유의 물리적인 처리, 대표적 부원료인 내침충전제 처방이 종이 구조 즉, pore structure에 미치는 영향과 물리적, 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

종이의 pore structure를 연구하기 위한 공시재료로 주원료인 펄프는 침엽수표백크라프트펄프 (Radiatapine, Pacifico), 활엽수표백크라프트펄프 (Eucalyptus, VCP), 활엽수 표백화학열기계펄프 (Aspen, Temcell)를 사용하였다. 여수도에 따른 영향 연구에는 활엽수표백화학펄프를 실험실용 Valley beater를 이용하여 여수도 570, 490, 460, 400ml가 되도록 고해하여 사용하였다. 공시 내침용 충전제로는 중국산 Talc (Aihai), GCC (오미아 Hydrocarb 75F), PCC (오미아한국케미칼, Syncarb F0474 On-17)를 사용하였다. 본 연구에 사용된 공시재료의 기본 물성표가 표 1,2에 나타나 있다. 펄프 종류 및 여수도 변경 조건 이외의 수초 sheet 제작시 내침양성전분, 초지용 첨가제인 AKD와 보류제 등을 사용하였다.

Table 1. Fiber analysys result of Pulps

Item	Unit	SwBKP	HwBKP	BCTMP
Arithmetic AV	mm	0.94	0.59	0.45
L weighted AV	mm	1.83	0.73	0.78
W weighted AV	mm	2.24	0.84	1.00
Coarseness	mg/m	0.394	0.085	0.190
Pop. ≤0.25mm	%	34.9	13.5	40.8

Table 2. Basic properties of Fillers

Item	Unit	Talc	GCC	PCC
Shape	-	plate	rombohedral	Scalenohehdral
Brightness	%	88	93	94
Mean Diameter	μm	8.2	1.3	2.6
Particle Size $< 2\mu\text{m}$	%	7.6	66.7	25.8
Particle Size $< 2\mu\text{m}$	%	2.2	50.3	7.7

2.2 실험 방법

펄프 여수도에 따른 평가를 실시하기 위하여 실험실용 valley beater를 사용하여 고해를 실시하였다. 각 원료조건에 따른 지료는 실험실용 semi-automatic 수초지기를 이용하여 평량 60gsm을 목표로 수초하였다. 종이의 물성은 Tappi standard에 의거하여 bulk, 투기도, light scattering coefficient를 측정하였다. 종이의 pore는 AutoPore IV series Mercury Porosimeter를 이용하여 측정하였다. 이때 각 압력 조건에 따라 0.003~6 μm 범위와 3.6~900 μm 의 범위로 측정 후 측정 결과에 준하여 10마이크로미터를 기준으로 이상과 이하 pore size를 갖는 pore의 양과 total 양을 면적으로 계산하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 펄프 종류 및 여수도에 따른 Pore structure와 sheet 물성

각각의 고유 특성을 갖는 침엽수표백크라프트펄프(SwBKP), 활엽수표백크라프트펄프(HwBKP), 표백화학열기계펄프(BCTMP)로 제작한 수초지의 물성을 비교한 결과, Bulk 특성은 BCTMP가 가장 우수하고, HwBKP, SwBKP 순이었으며, 종이의 투기도는 반대의 경향을 나타내었다. 이는 섬유 자체 특성으로는 SwBKP가 가장 굵고 긴 특성을 가지나 sheet를 형성하면서 가장 치밀한 구조를 가지고, 상대적으로 가장 짧은 섬유장으로 가지는 BCTMP가 좀더 bulk한 구조를 갖는다.(그림 1) 대표펄프로 HwBKP를 선정한 후 각각의 여수도별로 고해한 후 수초한 수초지의 물성 비교 결과를 그림 2에 나타내었다. 고해가 진행될수록 Bulk가 감소하고 투기도가 증가하였으며 불투명도와 light scattering coefficient가 감소하였다. (그림 1,2)

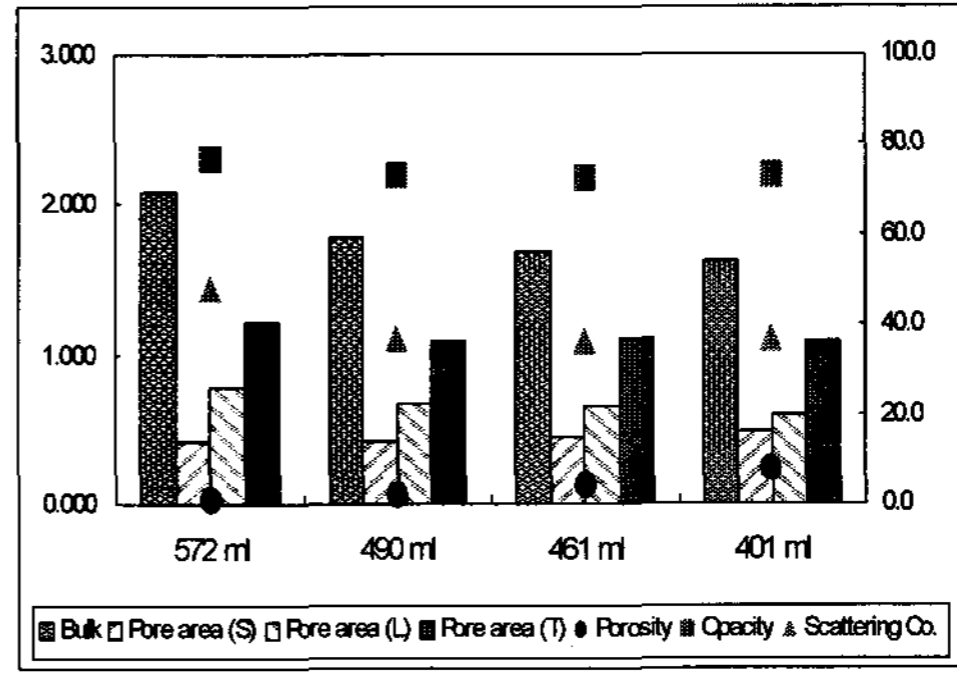
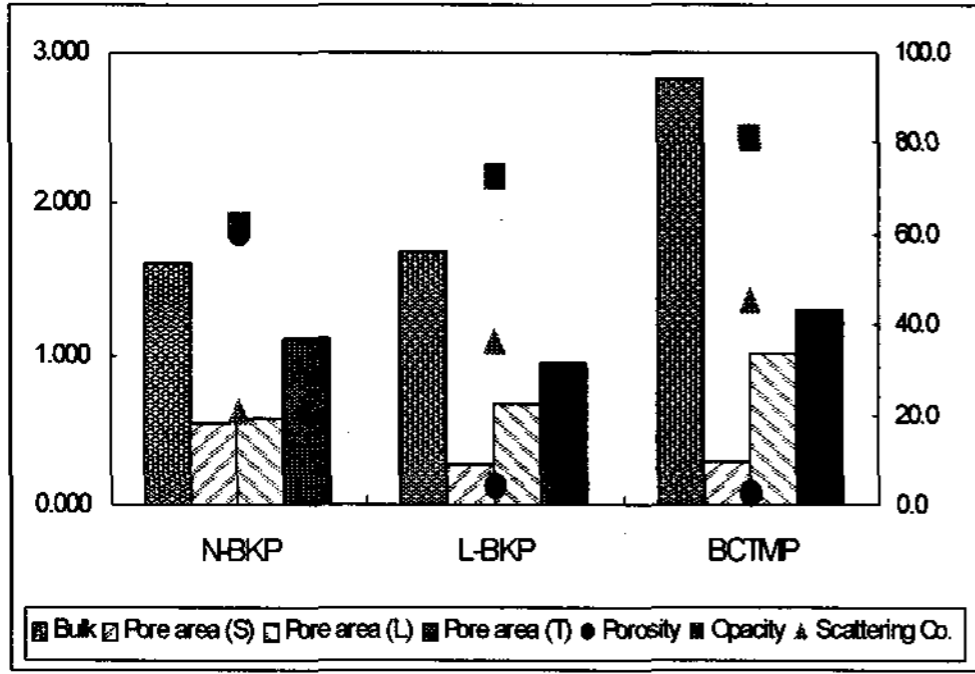


Figure 1. Effect of the different pulp types on the sheet properties and the pore structure

이를 구조적인 측면에서 해석해보고자 Mercury intrusion porosimeter 측정 결과와 비교해보았다. 각 펄프종류별 Bulk 특성은 10마이크로미터 이상의 pore 량과 동일한 경향을 나타내고 있으며 total pore의 양과는 일치하지 않는다.(그림3) 이는 펄프 고유의 특성으로 인해 sheet내 형성된 pore size 분포가 현저히 다르기 때문이다. 고해가 진행되면서 소섬유화가 되어 sheet의 밀도가 감소하고 그에 따라 특히 10~20 마이크로미터 영역의 pore가 크게 감소하고 1~10 마이크로미터 영역의 pore가 증가하여, Bulk와 pore 양과의 상관관계가 성립함을 확인하였다. 또한 bulk와 pore 사이즈와의 상관관계도 성립함을 보여준다(그림 4).

또한 투기성과 10 마이크로미터 이상의 large size pore양과 비례관계를 보임으로써, 이는 10 마이크로미터 이상의 pore는 surface porosity, 10 마이크로미터 이하의 pore는 internal porosity로 정의한 Moura 등의 연구 결과와 같은 해석을 할 수 있다. 3) Light scattering coefficient 역시 10 마이크로미터 이상의 large size pore양과 비례관계를 보였다. Alinec 등은 0.1 마이크로미터 이하의 pore에서는 빛의 산란이 일어나기 어렵다고 정의하였고 4), 빛의 산란에 최적의 pore size가 있음을 확인하였다.

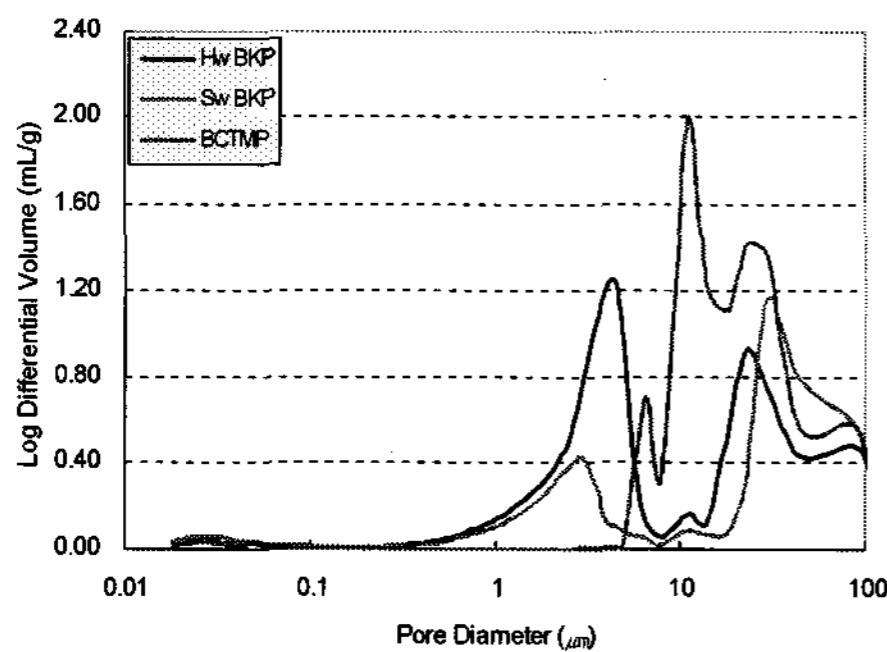


Figure 3. Pore distribution depending on pulp types

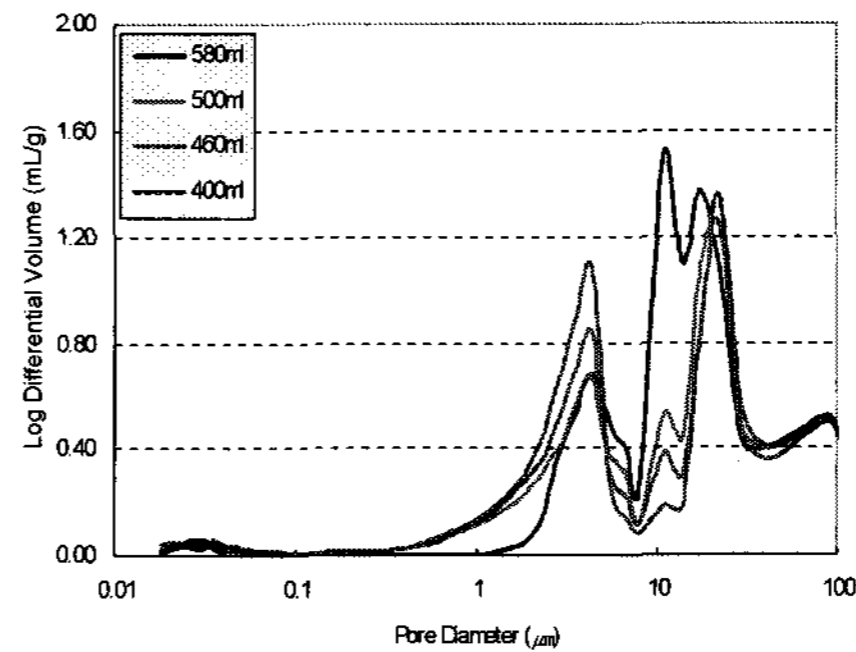


Figure 4. Pore distribution depending on freeness of HwBKP

3.2 내침충전제 종류에 따른 Pore structure와 sheet 물성

충전제를 넣지 않은 종이 sheet와 우리나라에서 가정 널리 사용되는 내침충전제인 Talc, GCC, PCC를 충전한 sheet의 제반 물성을 비교하였다.

Talc의 경우 자체 평균 입자크기는 가장 크나 Aspect Ratio가 큰 판상형으로 sheet내 부에서 밀도를 증가시키는 역할을 하며, 가장 평균 입자크기가 작은 GCC는 섬유 사이에 형성된 pore 부에 packing되는 효과가 있으므로 bulk 저하 효과가 가장 컸다. High Bulk를 내는데 유리한 입자 모양과 size를 갖는 PCC를 적용한 sheet의 bulk가 가장 높았다. 이는 Scalenohedral 형태의 PCC가 섬유 사이에 위치하여 섬유를 들어올리는 지지대 역할을 하고, commercial paper와 같은 과도한 Calendering을 하지 않으므로, 오히려 미충전지보다 다소 높은 Bulk 특성을 나타내었다. 그 외 light scattering coefficient와 opacity 역시 동일한 결과를 나타내었다.

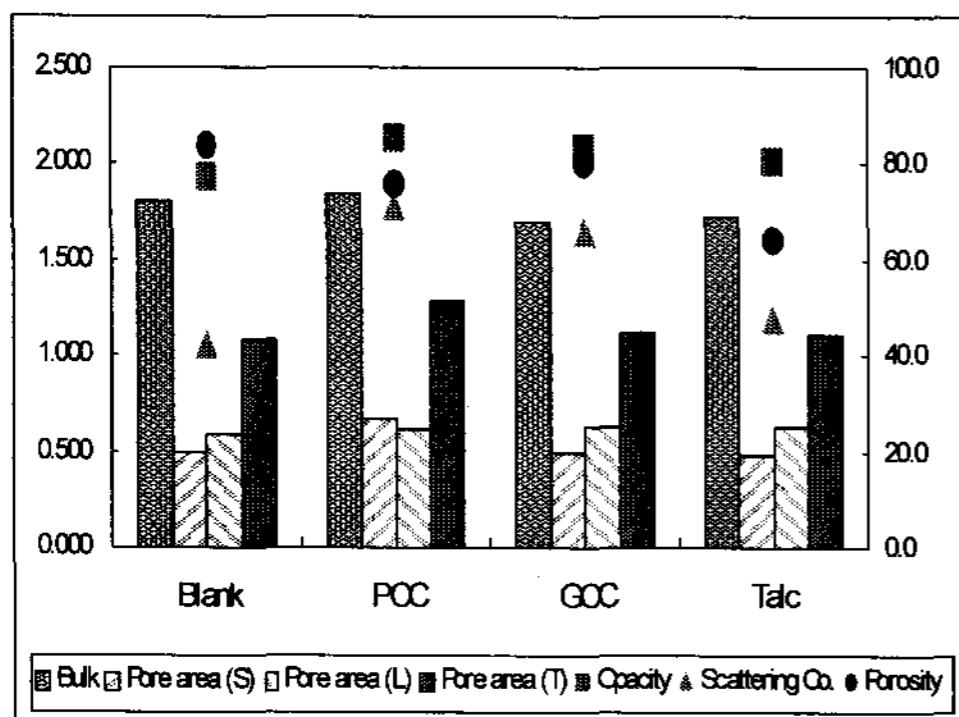


Figure 5. Effect of the different filler types on the sheet properties and pore structure

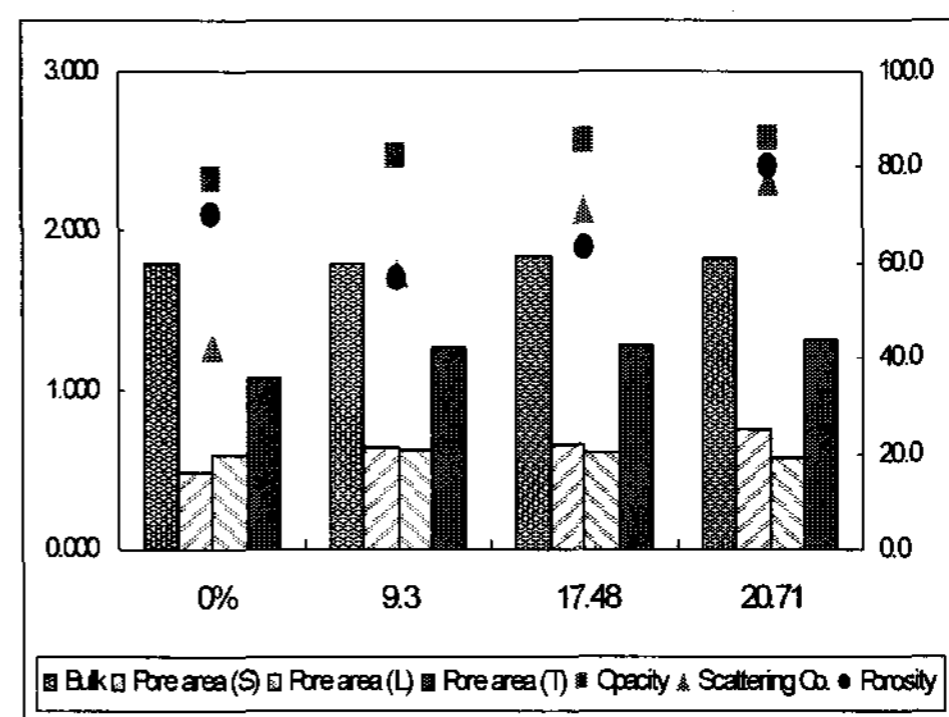


Figure 6. Effect of the PCC contents on the sheet properties and pore structure

Mercury intrusion을 이용한 Pore structure 확인 결과 Total pore volume은 filler로 충전한 sheet들이 증가하여 PCC, GCC, Talc, 미충전지의 순의 Pore 양을 나타내었다. Talc, GCC로 충전한 sheet의 경우 10 마이크로미터 이상의 큰 pore가 소폭 증가하였다. 그와 비례적으로 light scattering coefficient와 opacity도 증가하였다. 그러나 특이한 것은 PCC를 적용한 경우 10 마이크로미터 이상의 pore는 Talc, GCC 수준이나 10 마이크로미터 이하의 pore가 가장 큰폭으로 증가하였다. Talc와 GCC의 경우 fiber network에 형성된 pore 사이에 위치하거나 pulp와 같은 배열로 pore를 메우는 역할을 하는 반면 PCC의 경우 섬유 사이에 위치하여 pore를 형성시킴으로써 bulk를 내는 데

카니즘으로 total pore의 양을 증가시킴으로써 sheet structure를 변화시켰다. 이를 확인하고자 PCC 투입량을 달리하여 비교한 결과, PCC 투입량이 증가할수록 동일한 결과를 나타내었다. High Bulk에 유리한 PCC이므로 bulk 저하는 미미하였으나 PCC 투입량 증가에 따른 pore량 증가로 인해 light scattering coefficient가 비례적으로 증가하였다.

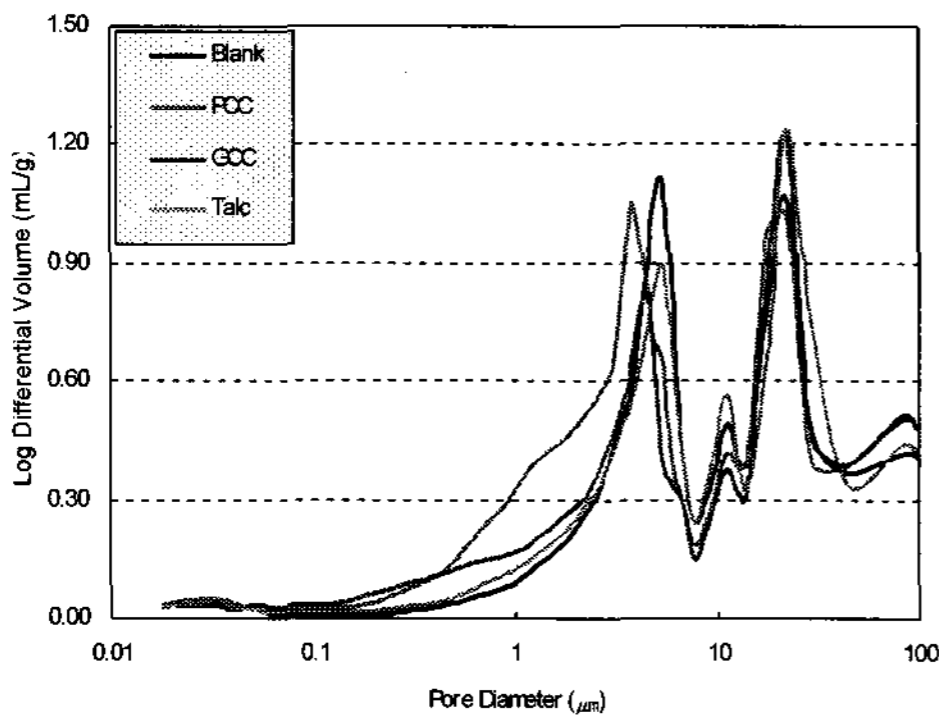


Figure 7. Effect of the different filler types on the sheet properties and pore structure

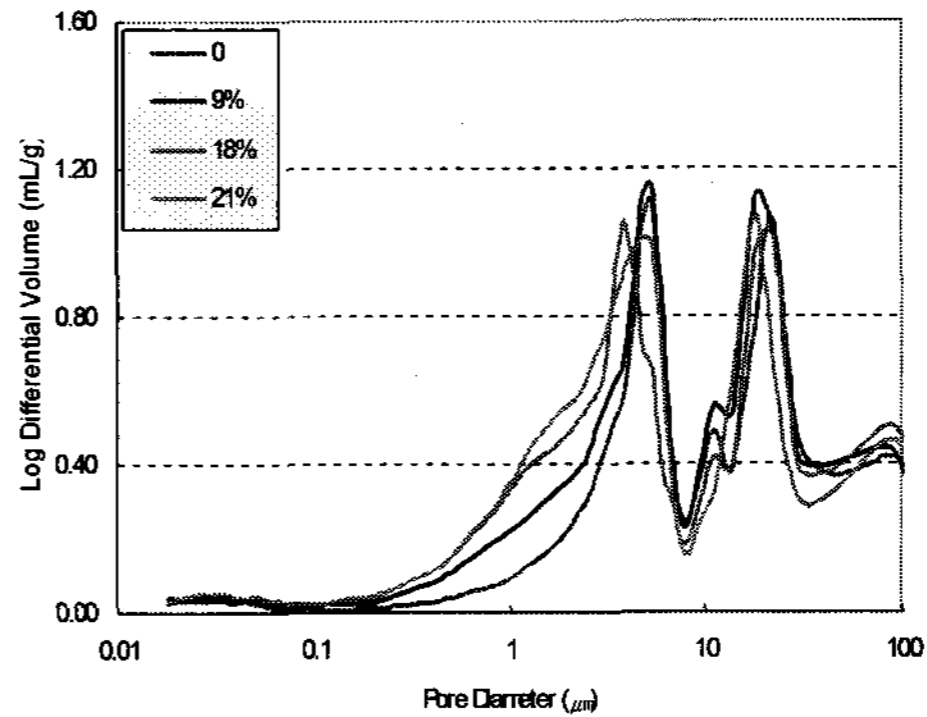


Figure 8. Pore distribution depending on PCC contents

3.1.5 Calendering의 영향

종이의 pore structure에 영향을 미치는 인자는 크게 원료적 특성과 기계적 특성으로 구분 지을 수 있다. 본 실험에서는 원료특성 이외에 영향을 줄 수 있는 물리적인 압축을 배제하였으나, commercial paper의 경우 과도한 pressing 또는 calendering 과정을 거치면서 밀도가 증가, 즉 pore structure가 변화하게 된다. 따라서 Lab에서 commercial paper의 pore 특성 변화를 simulation 하기 위하여 calendering 실시 전, 후의 특성을 비교하였다.

Bulk 특성은 calendering을 함에 따라 당연히 감소하였고, 특이사항으로는 mercury intrusion 측정 결과 calendering을 실시함에 따라 total pore의 양이 큰 폭으로 감소하였다. 10 마이크로미터 이상과 이하의 pore가 모두 감소하였으며 특히 약 5마이크로미터 이상의 pore가 큰폭으로 감소하고 약 1~5 마이크로미터의 pore가 다수를 이루고 있었다. 따라서 light scattering coefficient가 감소하였다.

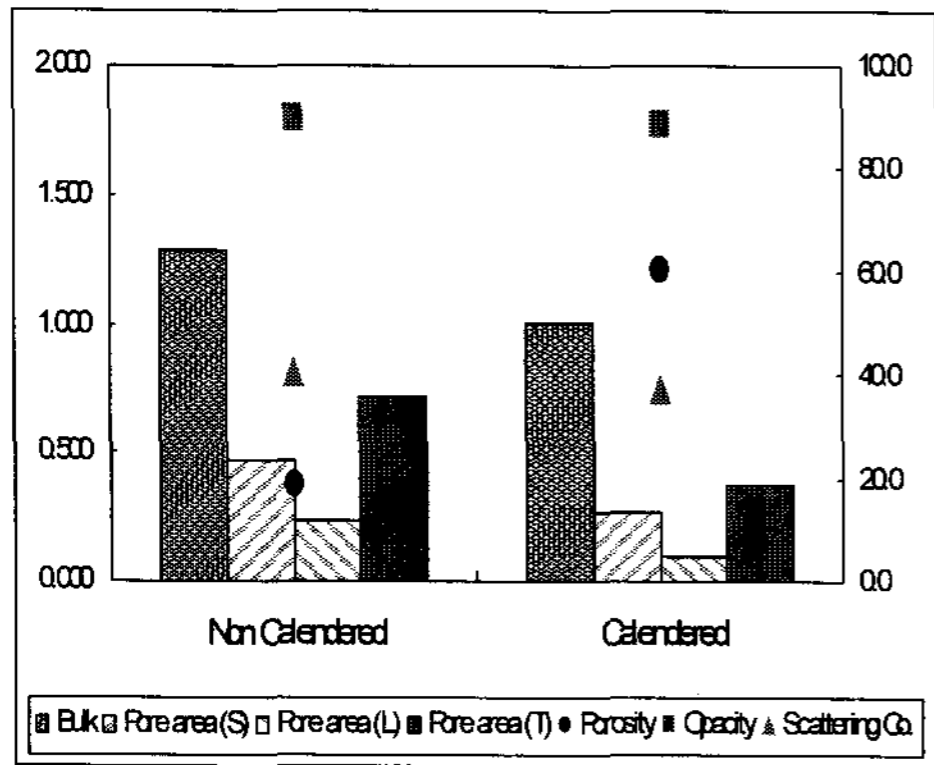


Figure 9. Effect of the calendaring on the sheet properties and pore structure

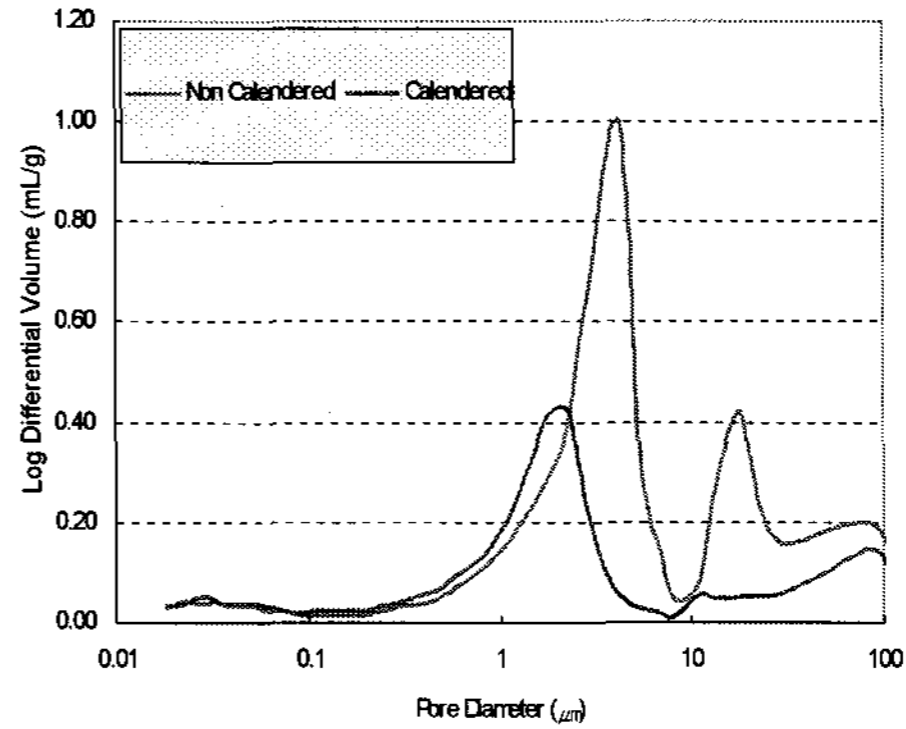


Figure 10. Pore distribution depending on calendaring

3.1.6 Mill 적용 결과

서로다른 내침충전제인 GCC와 PCC 투입비를 달리하여 생산한 commercial paper인 백상지의 제반 물성과 pore structure를 비교하였다. mill에서는 PCC 및 GCC 투입비율에 따른 Bulk차가 발생할 것으로 예상되므로, 이를 상쇄하고자 Machine Calender 선압을 달리하여 Pore structure를 유사한 수준으로 맞추고자 하였다. PCC와 GCC의 투입비율을 0/100, 50/50, 70/30%로 달리 적용한 결과, PCC 비율이 증가할 수록 평균 pore 직경은 감소하였고, 10마이크로미터 이상의 pore가 감소하고 10 마이크로미터 이하의 pore가 증가하며 총 pore의 면적이 증가하였다. 따라서 mill에서도 Lab과 동일한 결과를 나타내었다.

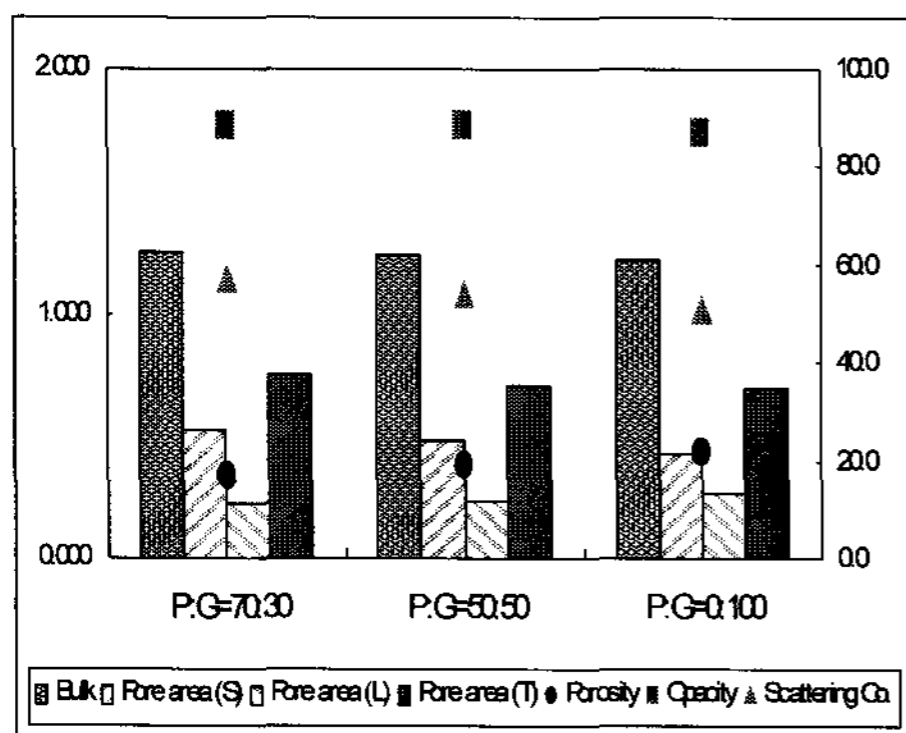


Figure 9. Effect of the PCC/GCC ratio of the commercial paper on the sheet properties and pore structure

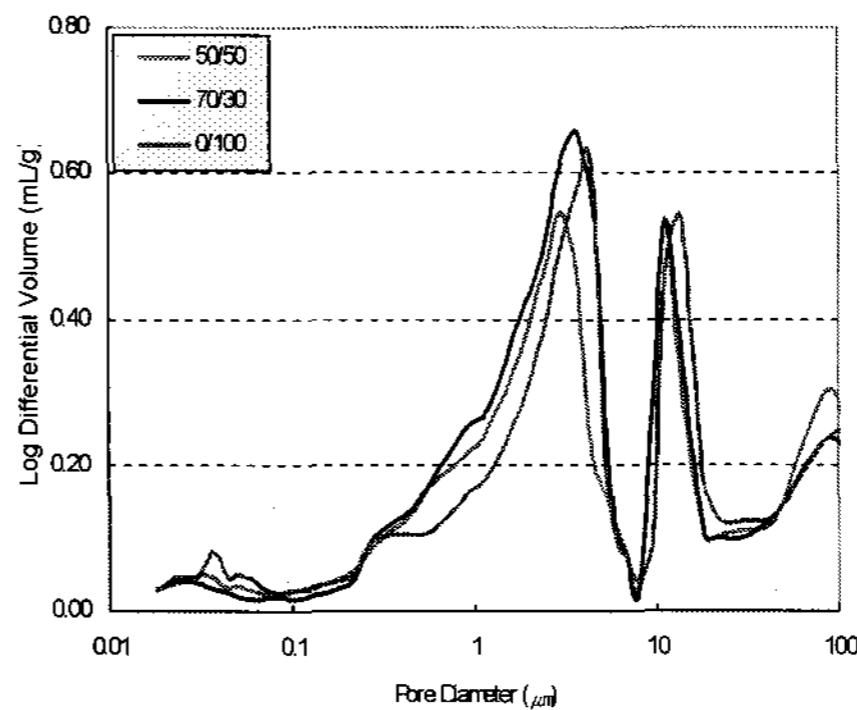


Figure 10. Pore distribution depending on the PCC/GCC ratio of the commercial paper

4. 결 론

서로 다른 제지용 주요원료와 제조조건을 달리한 종이의 물성과 pore structure를 분석한 결과, 각 조건별 pore structure와 종이 물성간의 상관관계가 밀접함을 확인하였다. 서로 다른 원료조건 조합에 따른 새로운 structure를 형성한 sheet에서 mercury intrusion porosimeter 측정 결과에 의하여 pore size를 10 마이크로미터 이상과 이하의 영역으로 구분 지을 경우, 10 마이크로미터 이상의 large pore는 bulk에, 10 마이크로미터 이하의 small pore는 광학적 특성에 조금더 밀접한 특성을 보이는 것을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. Niskanen, K.,Kajanto,I. and Pakarinen,P., Paper physics, Papermaking science and technology, The Finish Paper Engineer's Association and Tappi, 14-28 (1998)
2. Allen, G.G., Ko, Y.C. and Ritzenthaler, The microporosity of pulp, Tappi J. 74(11):202-203 (1991)
Stone,J.E. and Scallan,A.M., Tappi J. 50(10):496 (1967)
3. Moura, M.J., Ferreira, P.J. and Figueiredo, M.M., Mercury instrument porosimetry in pulp and paper technology, Powder Technology 160 : 61-66 (2005)
4. Alince,B.,Porubska,J. and Van de Ven, T.G.M., Light scattering and microporosity in paper, JPPS 28(3) 93-98 (2002)