

# 목질계 제지용 충전제 개발을 위한 기초연구(I)

## A Basic study on developing lignocellulosic fillers for papermaking

김철환 · 신태기 · 정호경 · 서정민 · 박종열  
경상대학교 임산공학과

### 1. 서 론

제재소 또는 목재 가공공정에서 목분 및 목질계 폐기물이 대량으로 발생되고 있으며, 가공 전 목재의 원목 용적보다도 많이 배출된다. 또한 국내 임야에서 발생하는 폐잔재는 숲 가꾸기 사업, 간벌 과정 등에서 다량 발생하며, 이러한 간벌재는 대부분 미성숙 재료 이루어져 있어 물리적, 역학적 성질 등이 성숙재보다 뒤떨어지기 때문에 이를 활용하는 기술은 단순 연료화 등과 같이 원시적이면 미미한 수준이다.

이러한 목질계 폐기물은 미국에서 1960년대부터 산업폐기물로 분류되기도 하였고, 이들의 처리시 많은 비용과 노력을 필요로 한다. 본 연구개발에서는 이들을 실용적이고 경제적으로 재활용하기 위한 대책을 마련하기 위하여 제재소에서 발생하는 목분과 임야에서 대량 발생하는 폐잔재를 활용하여 미세 목분화와 화학적 처리를 통한 표면개질 처리 기술을 개발하고 한다.

화학처리 목재의 대부분은 목재내 비결정 영역의 -OH기를 제어하여 어느 정도의 성질을 변화시킬 수 있는데, 목재의 개질화를 위한 방법 중에는 열처리, 아민 및 암모니아 처리 및 microwave 등을 이용하는 방법들이 있다. 이러한 방법 중 알칼리 처리는 세포벽으로부터 헤미셀룰로오스 및 리그닌의 일부를 용출시켜 매트릭스에 공극을 형성시켜 매트릭스 내에 배향된 microfibril의 경사 또는 굴곡 등의 형태 변화가 가능하게 됨으로 가소성을 부여하여 세포벽이 쉽게 팽윤되어 세포벽의 공극이 확대되어 여러 가지 제지용 첨가제와의 물리적인 결합이 더 쉬워질 것이다. 이로써 개질된 목분 분체는

종이의 물리적 성질을 향상시키고, 종이의 지합을 개선하는 데 큰 도움을 줄 수 있을 것이다. 또한 목분 분체가 셀룰로오스 섬유에 대한 보류가 우수하여 백수의 탁도를 개선하여 백수의 재활용을 더욱 용이하게 할 수 있을 것이다. 이와 같이 목분을 이용한 목질계 분체(lignocellulosic fillers) 제조 기술을 개발하여 종이 및 판지에 사용되는 충전재 및 증량제의 용도로 사용하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

본 실험의 공시 재료로는 경남 산청군 소재의 경상대학교 덕산(지리산) 학술림에서 채취한 수령 15년 이상의 굴참나무(*Quercus variabilis*)와 소나무(*Pinus densiflora*)의 정상재 중 변재부를 시험편으로 하였다.

### 2.2 목재의 증해

목재를 연화 시키기 위해서 채취된 시편을 디스크 칩퍼(대일기공)를 이용하여 길이 20mm 두께 약 4-5mm의 칩을 제조하였다. 제조된 칩은 실험실용 다이제스터(대일기공)에서 180℃, 3-4 kg/cm<sup>2</sup>의 조건에서 2시간동안 각각의 활성알칼리도(0, 10, 20%)조건 속에서 증해 후 여분의 알칼리를 세척하기 위해 증류수에 30분씩 침지 후 세척을 3회씩 실시한 다음 건조기에서 일정 증량에 도달할 때까지 건조시켰다.

### 2.3 증해된 목재의 리그닌과 펜토산 함량 분석

증해시킨 후의 목재내의 펜토산 함량을 분석하기 위해서 TAPPI Test Method Pentosans in wood and pulp(T264 cm-97)에 따라 UV/VIS Spectrophotometer (U-3010, Hitachi, Japan)을 이용하여 분석하였고, 리그닌의 분석은 Klason lignin법을 사용 하였다.

### 2.4 증해 처리한 목재의 분체화

각각의 조건으로 증해 처리된 목분의 분체화를 위해서 Wonder Blender mill (WB-08, Sanplatec Co., Japan) 사용하여 2500rpm의 속도로 목재 칩의 열 손상을 최소

화하기 위해 30초 이내로 건식 분쇄를 실시 한 후 40, 60, 80, 100mesh 체로 걸러낸 목분을 각각 사이즈 별로 보관하였다.

## 2.5 목분의 분쇄형태 관찰

조건별 증해 처리된 목분의 관능적인 분쇄형태를 관찰하기 위해 100mesh를 통과한 목분만을 모아서 전처리 없이 실체현미경(SZ-61, Olympus, Japan)으로 50배의 배율로 관찰 하였고 좀 더 자세한 관찰을 위해 전자주사현미경(JSM-6380LV, Jeol., Japan)으로 100, 200, 300배의 배율로 관찰 하였다.

## 2.6 분쇄된 목분의 입도분석

분쇄된 목분의 입도를 관찰하기 위해 100 mesh를 통과한 목분만을 모아서 입도 분석기(LS-230, Beckman Culture, USA) 가 사용되었다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3.1 리그닌과 펜토산 함량

펜토산을 분석함으로써 목분내의 헤미셀룰로오스의 양을 알 수 있는데 헤미셀룰로오스는 수분과의 친화력이 강하여 물에 의한 섬유 팽윤성을 증가시킴으로써 섬유의 유연성 및 이에 따른 섬유간 결합을 향상시키는 작용을 하며, 직접 수소결합을 하기도 하는 등의 중요한 역할을 한다. Fig 1은 증해 처리 후 목분 내의 펜토산 함량을 나타낸 그래프이다. 굴참나무의 경우 증해 처리 후에 활성 알칼리도에 상관없이 급격한 저하를 보이지만 소나무의 경우 거의 변화가 없다. 이는 리그닌 함량과 분포의 차이에 의해 상대적으로 많은 양의 리그닌을 가지고 있는 소나무에 있어서 고압 장시간 처리되는 동안 저분자화 된 리그닌이 재 축합하여 세포벽을 피복하는 효과로 헤미셀룰로오스의 추출에 저항성을 나타내기 때문이라 생각된다. Fig. 2는 증해 처리 후의 리그닌의 변화를 나타낸 그래프이다. 리그닌의 경우 증해를 거치면 리그닌의 함량이 오히려 증가하는데 이는 알칼리 양의 증가와 함께 고압, 고온에서의 탈 리그닌도 발생하지만 또한 다른 성분의 추출도 많아져서 전체적으로 리그닌이 함량이 상대적으로 증가된 것이다.

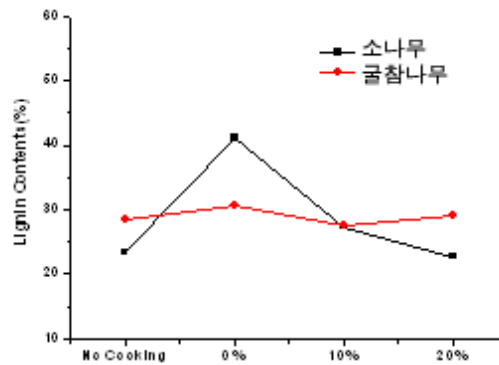
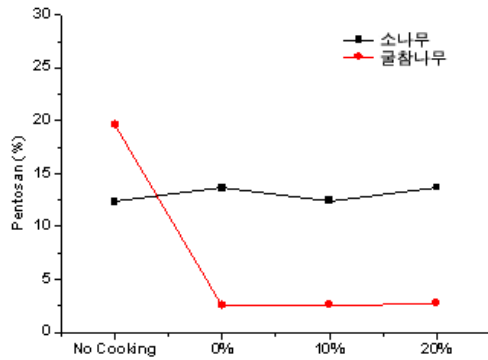


Fig. 1. Pentosans of sawdust treated with NaOH Fig. 2. Lignin of sawdust treated with NaOH  
 3.2 증해 처리된 목분의 분쇄형태

Table. 1.과 2.는 각각 증해 조건별 굴참나무와 소나무의 분쇄 특성을 실제 현미경으로 관찰한 사진이다. 관찰 결과 굴참나무의 경우 무처리 상태에서 분쇄를 하였을 시

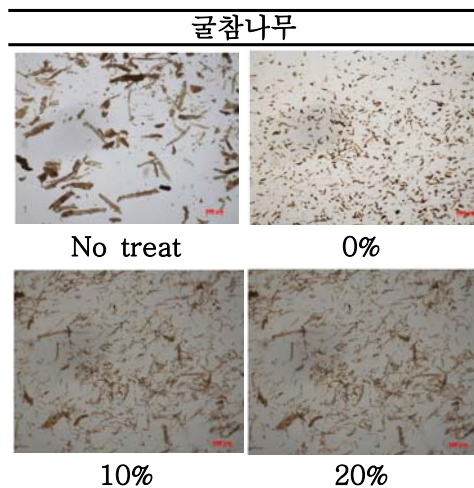


Table. 1. Stereoscopic microscope photograph of corkoak sawdust

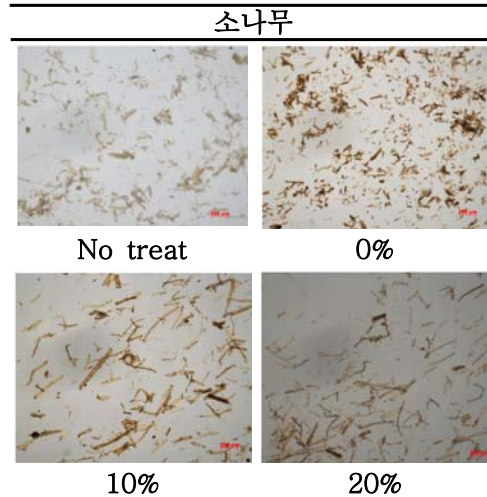


Table. 2. Stereoscopic microscope photograph of pine sawdust

전체적으로 결속 섬유들이 많이 나타나 미세한 입자를 제외하고는 너비 50 $\mu$ m 길이 200 $\mu$ m의 큰 섬유들이 많았고 알칼리 10%, 20% 조건에서 증해 처리를 하였을 시에는 각각의 섬유들이 해리되어 무처리 상태보다는 좀 더 길고 유연한 형태의 목섬유가 많이 나타났다. 하지만 알칼리 0%. 즉 물로만 증해를 거친 경우 입자가 작고 균일한 것

을 확인 할 수 있었는데 이는 리그닌이 고온·고압에서 용출되어 완전히 분리되지 않고 목재내부에 재 침착되어 분쇄 시에 목섬유의 경도를 높여줘 분쇄 효율을 높여준 것으로 판단된다. Table. 2는 소나무는 굴참나무와는 달리 무처리한 목분을 분쇄하였을 때 오히려 알칼리 10%, 20% 처리 했을 때 보다 더 잘게 분쇄된다. 알칼리 처리한 소나무는 분쇄 시에 조대한 섬유 각각 분리되면서 통틀어 가장 큰 섬유입자 형태를 나타내었다. 하지만 소나무 역시 알칼리 0%의 상태에서 분쇄를 했을 시 가장 작은 형태의 분쇄가 가능한데 이는 앞에서 굴참나무의 경우와 비슷할 것으로 추측된다. 또한 Table. 3과 4는 똑같은 조건으로 처리한 굴참나무와 소나무의 목분을 전자주사현미경으로 관찰한 사진이다. 굴참나무와 소나무 모두 알칼리에서는 결속섬유 없이 각각 헤리가 잘되어 표면이 거칠지 않은 상태였지만 무처리와 0%의 알칼리에서 증해한 목분

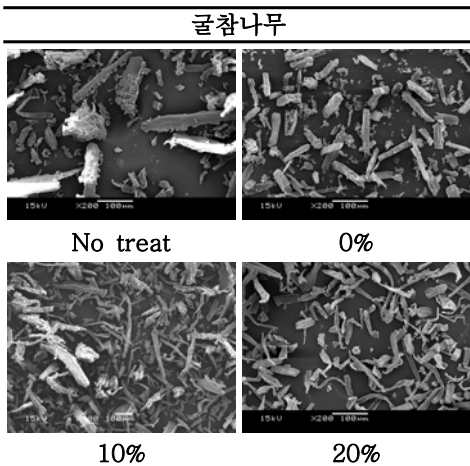


Table. 3. SEM photograph of cork oak sawdust

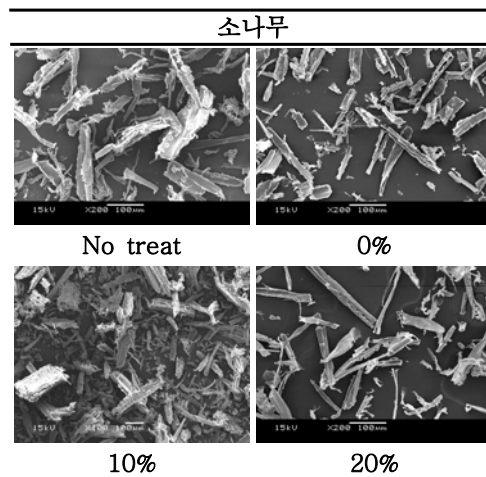


Table. 4. SEM photograph of pine sawdust

의 경우 분쇄된 표면이 매우 거칠고 섬유의 찢어짐 또한 불균일한 형태로 나타났다. 그리고 실체현미경으로 관찰했을 때와 마찬가지로 굴참나무와 소나무 모두 무처리 > 10% > 20% > 0% 의 순서로 나타났고, 전체적으로는 굴참나무 쪽에서 작은 분체들이 더욱 많이 나타났다.

### 3.3 증해 처리된 목분의 입도 분석

실체현미경과 전자주사현미경을 통해서 목분의 분쇄특성과 각 조건별 목분의 형상을 살펴보았지만 전체적으로 목분의 크기를 알기 위해서 입도분석을 실시하였는데 Fig. 3

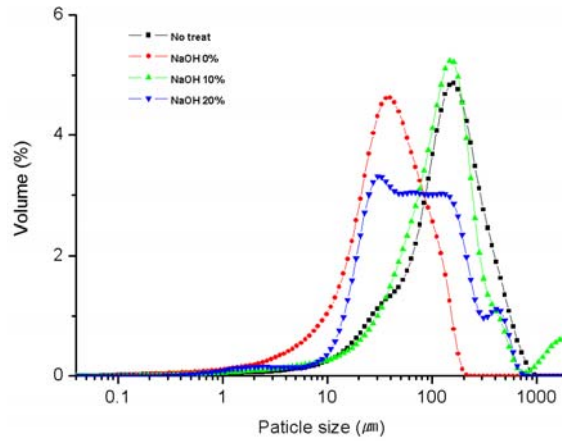


Fig. 3. Particle analysis of cork oak sawdust

의 굴참나무의 입도분석 그래프를 보면 알칼리를 처리하지 않고 증해 처리한 목분의 입도가 가장 낮은 것을 알 수 있다. 그리고 Fig. 4는 소나무의 입도 그래프 역시 굴참나무와 마찬가지로 알칼리 처리를 하지 않고 증해 처리한 목분의 입도가 가장 낮은 것을 알 수 있다.

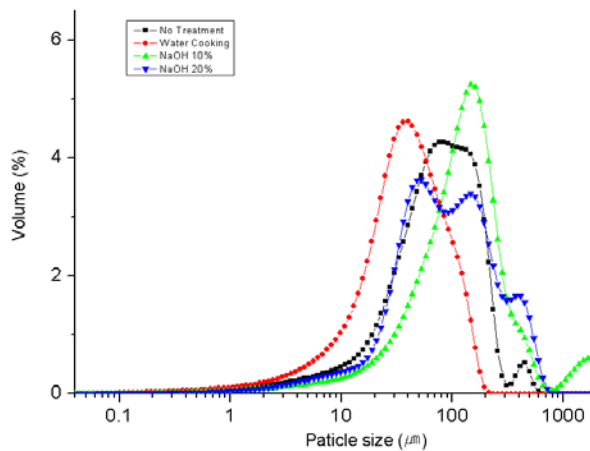


Fig. 4. Particle analysis of pine sawdust

Fig. 5.는 입도가 가장 낮았던 알칼리를 처리하지 않은 증해 처리된 목분을 제지용

충전제로 널리 사용되는 Talc와 PCC와 입도를 비교 분석한 그래프이다.

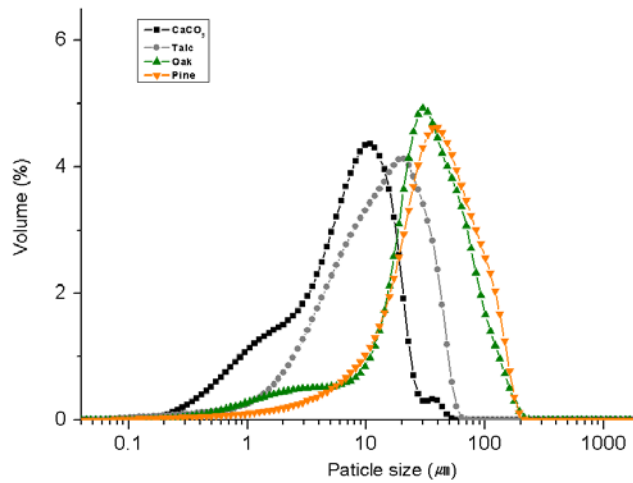


Fig. 5. Particle analysis of Sawdust and fillers

굴참나무와 소나무는 비슷한 입도분포를 나타내었지만 PCC와는 상당한 차이가 있었고 Talc와는 차이가 나지만 근사한 입도 분포를 나타내었다.

#### 4. 결 론

증해 조건에 따라 소나무의 펜토산 함량은 큰 변화가 없지만 굴참나무의 경우 큰 차이를 나타내었다. 알칼리도 0% 즉 NaOH를 첨가 하지 않은 상태에서 증해를 할 경우 가장 낮은 입도의 목분을 얻을 수 있었는데 목분의 입도가 제지 충전제로 널리 사용되는 PCC에는 준하지 못하지만 Talc에는 근접하는 입도를 얻었다. 또한 입도가 낮은 목분을 얻기 위해서는 오직 물로만 증해하는 방법이 가장 바람직할 것으로 생각되지만 리그닌의 함량이 높아지고 펜토산의 양이 줄기 때문에 펜토산의 함량을 유지하면서 리그닌의 양을 줄일 수 있는 새로운 방법을 모색 할 필요가 있다고 생각된다.

#### 인용문헌

1. 이화형, 이원용, 박상진, 홍병화. 목재물리 및 역학, 향문사, 1989, pp82~102
2. W. J. Kim, Waste-wood collected system improvement & recycled promotion plan, Korea Forest Research Institute (2000).
3. 신동소 외 7명, 입산화학, 1983, pp37
4. Won-Joung Hwang, Nam-Hun Kim, Utilization of Domestic Small Timbers, J. Kor For. En. 18(2): 70-77. 1999
5. L. avérous, F.le Digable, Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers, Carbohydrate Polymers, Volume 66, Issue 4, 2006, pp480-493
6. Browning, B. L., The chemistry of wood. Inter Science publishers. New York. pp564-569(1963).
7. Wenzl. H. F., The chemical technology of wood, Academic press, New York. pp178-237(1975).
8. J-K Yang, J-P Chang, B-K Lim, J-Y Lee, Utilization of Ligno-cellulosic Biomass, Journal of Korea TAPPI 29(4):18-27(1997).