

製紙用 펄프 纖維의 아세틸화와 應用*1

元 鍾 鳴*2

Acetylation of Papermaking Pulp Fiber and its Application*1

Jong-Myoung Won*2

ABSTRACT

The acetylation of papermaking pulp fiber(SwBKP, SwUKP, HwBKP and HwBCTMF) is carried out to modify the characteristics of pulp and paper. The effects of the addition of acetylated pulp on the filler retention and paper properties were investigated. The acetylation depended upon pulp type and the content of short fiber and fines. The addition of acetylated SwBKP did not deteriorate the retention of clay, talc and calcium carbonate, while the retention of titanium dioxide was increased with the addition of 20% and above. The brightness, opacity, air permeability and tear strength were improved, but water resistance, burst strength and folding endurance were decreased by the addition of acetylated SwBKP and SwUKP. The tensile strength of SwBKP was increased until 20% of acetylated pulp is added, and then decreased. The tensile strength of SwUKP, however, was not changed until the acetylated pulp of 25% is added. The dimensional stability was improved by the addition of acetylated pulp and showed the different response to SwBKP and SwUKP.

1. 緒 論

제지산업은 종이의 품질 개선 뿐만 아니라 소비자의 요구를 충족시키기 위하여 많은 添加劑를 사용하고 있다. 불행하게도 이들 첨가제들은 대부분이 전기적으로 陰性을 띠고있어 종이의 주원료인 셀룰로오스와의 親和性이 적을 뿐만 아니라 保留가 불량하고, 水質汚染을 야기시켜 이들의 경제적인 이용에 많은 장애를 야기시킨

다. 제지업계에서는 이를 해결하기 위하여 추가적으로 電解質 및 高分子 物質들을 사용하고 있다. 이와 같은 각종 첨가제 및 약제의 사용은 제지공정상 濕部系를 더욱 복잡하게 만들어 종이의 품질관리에 많은 어려움을 야기시키고 있다. 이와 같은 문제점들을 해결함과 동시에 종이에 機能을 부여하거나 종이의 성질을 改善하기 위한 방법으로 섬유 자체에 機能基를 도입하는 방안을 고려할 수 있다. 그러나 이 방법은

* 1 接受 1992年 1月 27日 Received January 27, 1992.

이 논문은 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 지방대육성 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

* 2. 江原大學校 林科大學. College of Forestry, Kangweon National University, Chuncheon 200-701, Korea.

기술적으로는 가능하나 비용이 많이 들기 때문에 주로 特殊紙의 제조에 局限되어 왔다.

본 연구에서는 이들 여러가지 섬유 改質 방법중 저렴한 비용으로 섬유를 개질하여 종이의 성질을 개선 또는 변화시키기 위한 일환으로 제지용 펄프 섬유의 아세틸화 및 응용을 시도하였다. 셀룰로오스 섬유의 아세틸화가 製紙適性에 미치는 영향에 대한 초기 연구¹⁻⁴⁾에서 셀룰로오스의 아세틸화는 물에 의한 水和를 감소시킬 뿐만 아니라 纖維間結合을 방해한다는 사실이 밝혀졌으며, 그후 Mckenzie等⁵⁾, Higgins等⁶⁾, Higgins等⁷⁾, Mckenzie等⁸⁾, Meller等⁹⁾ 및 Klinga等¹⁰⁾은 아세틸화에 의한 섬유의 膨潤 및 水素結合 능력의 감소를 보고하였다. 이들은 종이의 겉보기 밀도가 아세틸화에 의하여 감소되었으며, 강도적성질들은 아세틸화 초기에는 약간 개선되었으나 그후 급격히 감소되었고, 종이의 인장강도와 겉보기밀도 사이에 상관관계가 없었음을 보고하였다. 또한 Herdle等¹¹⁾은 置換度 1.0 이하의 섬유의 아세틸화는 纖維間結合, 耐折度 및 耐열강도를 감소시켰으며, 引裂強度, 濕引張強度, 不透明度 및 剛度(Stiffness)를 증가시켰음을 보고하였다. Mckenzie^{12, 16)}는 최근 에스테르화 펄프로 만든 종이의 강도적성질에 대한 연구에서 강도적성질의 감소는 자유수산기의 에스테르기에 의한 치환에 기인된 것이 아니라 습윤 섬유의 유연성의 감소와 이에 따른 相對結合面積의 감소로 부터 비롯된 것이라고 보고했다. 아세틸화가 섬유의 특성 및 종이의 성질에 미치는 중요한 효과의 하나는 이미 앞에서 언급한 바와 같은 親水性의 감소로 부터 비롯된 收縮 및 膨脹의 감소¹³⁻¹⁶⁾와 치수의 安定效果¹¹⁾이다. 최근 Smith¹⁷⁻¹⁸⁾는 Cellulose acetate로부터 고도로 小纖維化시킨 피브렛(Fibrets)의 제조와 그 특성에 대한 보고에서 이 피브렛이 부직포 생산 원료로 뿐만 아니라 特殊紙 및 塗工用 顔料로 사용될 수 있는 가능성을 시사했다. 그러나 이것은 제지용 펄프 섬유를 용해시켜 再生시켰기 때문에 섬유 원래의 구조 및 특성을 거의 지니지 않기 때문에 제지용 원료로 사용하기에는 적합하지 않다.

이상과 같이 제지용 펄프 섬유의 아세틸화에 대한 연구는 주로 종이의 강도적성질의 감소 원인 및 치수 安定에 대하여 焦點이 맞추어졌으며, 아세틸화 펄프만을 사용하였다. 따라서 본

연구에서는 펄프 종류 및 고해가 아세틸화에 미치는 영향과 아세틸화 펄프의 혼합이 抄紙 特性 및 종이의 성질에 미치는 영향에 대한 연구를 실시하였다.

2. 材料 및 方法

2.1 供試펄프

아세틸화 실험용으로 침엽수 표백 및 미표백 크라프트 펄프, 활엽수 표백 크라프트펄프 및 활엽수 표백 화학열기계 펄프가 사용되었으며, 혼합抄紙 실험용으로 침엽수표백 및 미표백 크라프트 펄프가 사용되었다. 상기 펄프는 모두 市販용으로 한국제지 주식회사 및 온양펄프주식회사로부터 분양받았다.

2.2 펄프의 叩解

펄프의 叩解는 아세틸화용 및 抄紙用の 두가지 용도로 나누어 실시하였다. 아세틸화 펄프의 제조용으로는 상기 4종의 펄프를 叩解濃度 0.5%에서 실험실용 고해기(한국특수기계)를 사용하여 다음과 같이 4수준으로 고해를 실시하였는데, 활엽수 표백 화학열기계 펄프의 濾水度は 叩解前에 이미 275ml CSF에 달했기 때문에 두수준으로 조절하였다.

充塡劑의 보류 실험용으로는 침엽수 표백 크라프트펄프를, 종이의 光學的性質과 物性, 耐水性 및 치수 安定性 측정용으로는 침엽수 표백 및 미표백 크라프트 펄프를 사용하였으며, 이들 펄프의 濾水度は 400ml CSF로 조절하였다.

Table 1. Freeness of pulp used in acetylation.

Pulp	Freeness(ml CSF)
SwBKP	575, 400, 290, 120
SwUKP	520, 420, 230, 165
HwBKP	598, 400, 291, 210
HwBCTMP	275, 176

2.3 아세틸화 펄프 纖維의 製造

고해 효과를 최대한 살리기 위하여 Table 1과 같이 고해된 펄프를 무수에탄올로 1차 세척한 후, 다시 무수에탄올로 24시간 동안 침지 처리하고, Büchner funnel을 사용하여 여과한후

氣乾시킨 펄프를 진건중량 약 5g을 취하여 비이커에 담은후 약 15배의 무수초산을 가하여 5수준의 시간동안(5분, 30분, 2시간, 10시간, 48시간) 室溫에서 아세틸화를 실시하였다. 반응이 끝난 펄프는 Büchner funnel을 사용하여 거른후, 증류수로 세척하고, 이어서 무수에탄올로 세척 기건시켰다. 기건된 펄프는 transesterification법¹⁾을 이용하여 아세틸기를 定量하였다.

充填劑의 보류실험, 종이의 光學的性質과 物性, 耐水性 및 치수 安定性 실험용 APF의 製造는 2.2항의 조건으로 叩解된 펄프에 대하여 上記 방법을 동일하게 적용하되, 반응시간은 Table 4에 요약된 아세틸화 실험 결과를 근거로 하여 1.0% 이상의 아세틸기의 함량이 얻어질 수 있는 120분을 택하였으며, 본 연구에서는 펄프의 아세틸화도가 미치는 영향에 대하여는 다루지 않았다.

또한 섬유장분포가 아세틸화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Kajaani FS-200 섬유분석기를 사용하여 SwBKP(450ml CSF), HwBKP(450ml CSF) 및 HwBCTMP(176ml CSF)의 섬유장분포를 측정하였다.

2.4 충전제의 보류 실험

아세틸화 펄프의 添加가 각종 充填劑의 保留에 미치는 영향을 조사하기 위하여 다음과 같은 조건으로 초지를 실시한 후 TAPPI Standard T413om-85에 의거 灰分量을 측정하여 충전제의 保留도를 산출하였다.

Table 2. Loading condition. (Unit:%)

Pulp* ¹	100	95	90	85	80	75
APF* ²	0	5	10	15	20	25
Filler* ³	10	10	10	10	10	10

- *1. Softwood bleached kraft pulp
- *2. Acetylated softwood bleached kraft pulp
- *3. Clay, talc, calcium carbonate and titanium dioxide

2.5 混合抄紙 實驗

아세틸화 펄프의 添加가 종이의 物性, 耐水性 및 寸數 安定性에 미치는 영향을 조사하기 위하여

다음과 같은 조건으로 Noble & Wood Handsheet machine을 사용하여 혼합 抄紙를 실시하였으며, 평량은 60g/m²로 조절하였다.

아세틸화 침엽수표백 크라프트펄프(Acetylated SwBKP)는 未處理 침엽수 표백 크라프트펄프(Unacetylated SwBKP)와 혼합하였으며, 아세틸화 침엽수 未漂白 크라프트펄프(Acetylated SwUKP)는 未處理 침엽수 未漂白 크라프트펄프(Unacetylated SwUKP)와 혼합하였다.

Table 3. The blending condition of unacetylated and acetylated pulp. (Unit:%)

Pulp* ¹	100	95	90	85	80	75	0
APF* ²	0	5	10	15	20	25	100

- *1. Unacetylated softwood bleached and unbleached kraft pulp
- *2. Acetylated softwood bleached and unbleached kraft pulp

2.6 종이의 光學的 性質 및 物性 시험

혼합 抄紙된 종이에 대하여 TAPPI Standard에 의거 白색度(T452om-87), 不透明度(T425om-86), 密度(T220om-88), 透氣度(T460om-88), 引張強度(T494om-88), 引裂強度(T414om-88), 破張強度(T403om-85) 및 耐折度(T511om-88)를 측정하였다.

2.7 종이의 내수성 시험

종이의 내수성 시험은 KSM 7025에 의거하여 Stöckigt법에 의하여 실시하였다.

2.8 종이의 치수 安定性

종이의 치수 安定性은 TAPPI Useful method UM549에 준하여 關係濕度 25%, 50% 및 86%에서의 길이를 Screw comparator를 사용하여 측정하고, 關係濕度 25%에서 얻어진 길이를 基準으로 하여 길이의 변화량을 百分率로 표시하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 펄프의 아세틸화 特性

본 연구에서는 펄프의 아세틸화시 비용을 최

소화 하기 위하여 膨潤劑를 전혀 사용하지 않았으며, 펄프의 構造的 特性을 그대로 살리기 위하여 온화한 조건으로 반응을 시킨바 Table 4와 같이 針葉樹 크라프트 펄프의 경우에는 漂白의 유무 및 叩解 수준에 따른 아세틸화 경향이 뚜렷하지 않았으나 아세틸화 시간이 48시간에 달했을때 대부분이 2% 이상의 아세틸기 함량을 나타내었다. Christensen등¹⁹⁾에 따르면 헤미셀룰로오스, 全纖維素(holocellulose), 목재, 리그닌의 순으로 물과 결합할 수 있는 反應性을 지니는데 이는 곧 細胞膜을 구성하는 고분자 물질내의 水酸基와 물과의 水素結合에서 비롯되며, 비록 셀룰로오스가 많은 水酸基를 지니고 있기는 하지만 그중 65%가 결정구조를 지니고 있기 때문에 실제로 물과 결합할 수 있는 水酸基의 수가 적다.²⁰⁾ 펄프 섬유를 구성하는 고분자 물

나온 것이 당연한 결과임을 알 수 있다.

그러나 闊葉樹 漂白 크라프트 펄프는 針葉樹 표백 및 미표백 크라프트 펄프보다 아세틸화가 다소 容易하였으며, 闊葉樹 漂白 化學熱機械 펄프의 경우에는 반응 초기부터 아세틸화가 상당히 진행되어 5분동안 아세틸화 반응을 시켰을때 이미 4% 이상의 아세틸기 함량이 얻어졌고, 고해 수준 및 아세틸화 반응시간의 영향이 뚜렷하게 나타났다. 이와 같은 현상은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 闊葉樹 표백 크라프트 펄프의 纖維長 分布가 침엽수 표백 크라프트 펄프 보다 短纖維 쪽에 많이 분포되어 있으며, 闊葉樹 漂白 化學熱機械 펄프의 경우 이러한 현상이 더욱 顯著하여 펄프의 아세틸화가 단섬유, 특히 微細分에 의하여 크게 영향을 받음을 알 수 있다. 그러나 이 효과는 短纖維 및 微細分의 화학성분에 의하여 달라진다는 사실도 看過해서는 안된다.

Table 4. Effect of pulp type, freeness, and acetylation time on the content of acetyl group.

(Unit:%)

Pulp	Freeness (ml CSF)	Acetylation time(min)				
		5	30	120	600	2880
SwBKP	575	0.8390	1.5324	1.7723	1.1266	2.5837
	400	1.2231	0.9837	1.0535	0.8359	2.3420
	290	-	1.5504	-	1.6863	2.0201
	120	1.1275	1.2139	1.4270	-	1.7143
	520	1.1008	0.9188	1.0940	-	2.3781
SwUKP	420	0.2751	0.9741	1.5188	0.9989	2.4410
	230	0.4211	0.8345	1.3991	1.7532	2.3991
	165	0.4239	1.3318	1.5171	1.8515	1.9588
HwBKP	598	2.0746	0.2938	0.8305	2.5405	2.6017
	400	1.1187	0.9409	1.8985	1.2232	3.0476
	291	1.1648	0.6952	2.3103	2.5028	2.7680
HwBCTMP	210	0.6872	1.3951	1.6048	2.0723	2.8570
	275	4.7024	4.8958	5.0360	5.1075	5.5582
	176	4.9382	4.9344	4.9923	5.3515	5.8982

질들의 이러한 특성을 고려할때, 화학펄프화시 반응성이 가장 큰 헤미셀룰로오스의 대부분이 제거되었기 때문에 펄프의 표백 유무 및 濾水度가 아세틸화에 별 영향을 미치지 못할 뿐만 아니라 膨潤劑를 사용하지 않았을 경우 아세틸화 반응이 매우 느리고, 아세틸화도가 매우 낮게

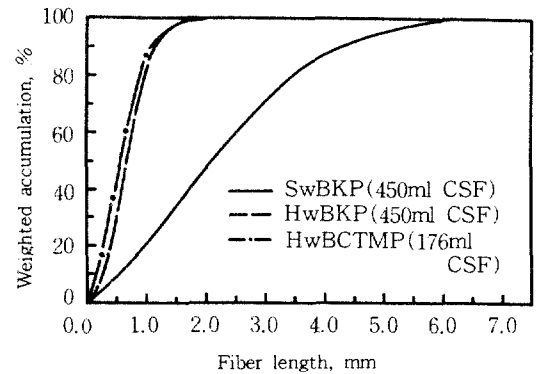


Fig. 1. Fiber length distribution of SwBKP, HwBKP and HwBCTMP.

3.2 아세틸화 펄프의 添加가 充填劑의 保留에 미치는 영향

充填劑의 保留는 충전제의 종류 및 입자 크기에 따라 달라질 수 있을 뿐만 아니라, 보류향상제의 사용에 의해서도 다른 결과를 나타낼 수 있다. 본 연구에서는 이러한 충전제 자체의 특성은 고려하지 않았으며, 단지 아세틸화 펄프의 첨가시 충전제의 保留 舉動을 관찰하기 위하여 보류향상제는 사용하지 않았다.

탄산칼슘과 백토의 경우에는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 아세틸화 펄프의 첨가에 따른 충전제

의 保留度가 거의 영향을 받지 않았으며, 활석의 경우에는 약간 개선되었다. 그러나 이산화티탄의 경우에는 아세틸화 펄프를 20% 가해줄때까지는 별다른 변화를 나타내지 않은 반면에, 그 이후에는 보류도가 개선되어 100% 아세틸화 펄프 사용시에는 약 23%정도 높았다. 따라서 보류향상제를 사용하지 않았을 경우에는 아세틸화 펄프의 사용이 충전제의 보류에 악영향을 미치지 않을 뿐만 아니라 이산화티탄을 충전제로 사용할 경우 오히려 보류도가 개선됨을 알 수 있었다. 그러나 이 결과를 실용화하기 위해서는 보류향상제의 사용이 미치는 영향에 대한 추가적인 연구가 요망된다.

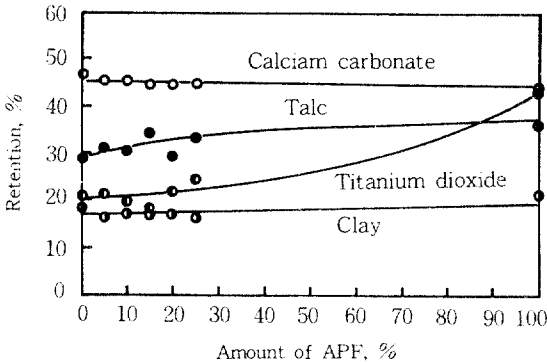


Fig. 2. Effect of acetylated SwBKP on the retention of fillers.

3.3 아세틸화 펄프의 추가가 종이의 光學的 性質에 미치는 영향

종이의 白色度는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 펄프의 표백 유무에 관계없이 아세틸화 펄프의 첨가에 의하여 모두 개선되었다. 이미 잘 알려져 있는 바와 같이 백색도는 比光散亂係數가 높을수록, 比光吸收係數가 낮을수록 높게 나타나는데, 아세틸화 펄프가 첨가될 경우 比光吸收係數는 거의 변화가 없지만 纖維間結合이 감소되어 빛이 散亂할 수 있는 부위가 증가되기 때문에 백색도가 증가된 것으로 사료된다. 따라서 본 연구결과에 따르면 充填劑를 사용하지 않고 단지 아세틸화 펄프를 사용함으로써 침엽수 표백 크라프트 펄프의 경우 약 10%, 미표백 크라프트 펄프의 경우 약 7%까지 백색도를 높일 수 있었으며, 인쇄적성은 단섬유 펄프를 사용함으로써 개선될 수 있을 것으로 사료된다.

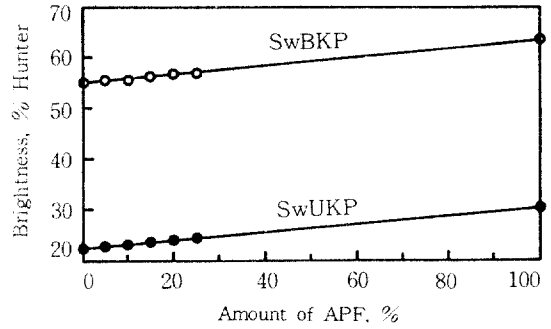


Fig. 3. Effect of acetylated SwBKP and acetylated SwUKP on the brightness of paper.

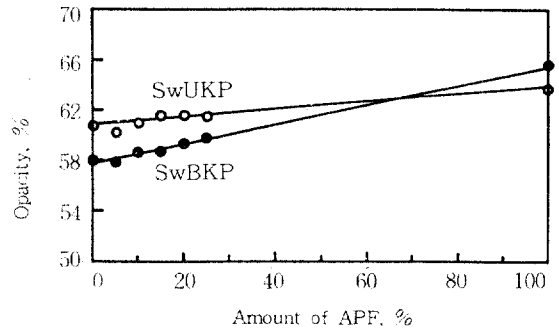


Fig. 4. Effect of acetylated SwBKP and acetylated SwUKP on the opacity of paper.

不透明度도 백색도의 경우와 마찬가지로 Fig. 4에서 보는 바와 같이 아세틸화 펄프의 첨가에 의하여 개선되어 아세틸화 펄프만을 사용하였을 경우¹¹⁾와 같은 경향을 보여주었다. 불투명도는 백색도와는 달리 比光散亂係數와 比光吸收係數가 모두 높을수록 유리하다. 따라서 미표백 펄프로 부터 만들어진 종이의 불투명도가 표백펄프의 것보다 높은 것은 쉽게 알 수 있다. 그러나 본 연구 결과 100% 아세틸화 펄프를 사용하였을 경우 표백 펄프로 만들어진 종이의 불투명도가 더높게 나타났는데, 이와같은 현상은 종이를 건조하는 동안 펄프에 결합되어 있던 아세틸기가 熱에 의하여 分解되어 초산(acetic acid)을 형성하고, 이것이 펄프내 殘存 리그닌의 酸加水分解를 야기시켜 종이의 색을 더 밝게 해주어 빛의 흡수가 현저히 감소되었을 뿐만 아니라 미표백 펄프의 보다 높은 섬유간 결합성 때문인 것으로 사료된다. 또한 아세틸화 펄프의 함량이

증가함에 따라 不透明度가 개선된 것은 백색도의 경우와 마찬가지로 펄프에 결합되어 있는 아세틸기가 纖維間結合을 방해하여 빛의 散亂을 增加시켜주는데서 비롯된 것으로 思料된다.

Table 5. Effect of the addition of acetylated pulp on the physical properties of paper

	APF(%) ^{*1}	Density ^{*2}	Permea ^{*3}	Tensile ^{*4}	Burst ^{*5}	Tear ^{*6}	Fold ^{*7}
SwBKP	0	0.4896	83.7	54.3	4.97	7.09	2.79
	5	0.5083	63.0	58.3	4.02	6.99	2.73
	10	0.4626	61.9	55.0	4.45	7.55	2.73
	15	0.4538	51.8	56.1	4.64	7.63	2.70
	20	0.5018	50.4	56.1	4.13	7.57	2.61
	25	0.5016	44.1	52.4	4.44	7.66	2.60
SwUKP	100	0.4517	7.1	39.5	3.03	10.5	2.18
	0	0.5034	138.1	59.0	5.13	6.81	2.87
	5	0.4941	96.1	61.0	5.26	7.01	2.70
	10	0.5268	32.9	60.4	4.77	7.16	2.79
	15	0.4985	74.2	56.8	4.29	6.96	2.71
	20	0.5164	59.3	58.1	4.76	7.03	2.76
	25	0.4918	52.2	58.8	4.48	7.34	2.70
	100	0.4260	9.0	36.7	2.90	9.06	1.80

- * 1. Acetylated pulp fiber,
- * 2. Density(g/cm³),
- * 3. Air permeability(seconds),
- * 4. Tensile index(N·m/g),
- * 5. Burst index(kPa·m²/g),
- * 6. Tear index(mN·m²/g),
- * 7. Log(Double fold)

3.4 아세틸화 펄프의 添加가 종이의 物性에 미치는 영향

아세틸화 펄프의 添加가 종이의 物性에 미치는 영향은 Table 5에서 보는 바와 같이 순수한 아세틸화 펄프만을 사용하여 종이를 만들었을 경우와는 다른 결과를 보여주었다. 즉 아세틸화 펄프만을 사용하여 만든 종이의 겉보기 密度는 기존 연구 보고⁵⁻¹⁰⁾와 같이 감소되는 결과를 보여주었으나, 이를 未處理 펄프와 混用하였을 경우에는 뚜렷한 변화가 나타나지 않았다.

그러나 破裂指數 및 耐折度는 아세틸화 펄프의 첨가량이 증가됨에 따라 모두 감소되었으며,

透氣度 및 引裂指數는 개선되어 Herdle等¹¹⁾의 보고와 일치하고 있다. 이와 같은 결과는 아세틸화 펄프가 첨가됨에 따라 水素結合을 할 수 있는 水酸基의 함량이 상대적으로 감소되어 섬유간결합이 감소된데서 비롯된 것으로 사료된다. 아세틸화 펄프의 첨가에 의한 섬유간결합이 감소된 원인은 두가지로 나누어 설명될 수 있다. 첫번째 원인은 아세틸화에 의한 섬유유연의 conformability의 감소^{12, 16)}를 들 수 있다. 즉 펄프의 水酸基가 보다 極性이 낮은 ester基에 의하여 置換됨으로써 물이 可塑劑로 작용할 수 있는 가능성을 감소시키기 때문에 섬유유연의 濕潤可塑性(Wet plasticity)을 감소시키고 결국 섬유간결합을 감소시키는 원인이 된다. 두번째 가능한 원인은 섬유유연과 결합되어 있는 ester基가 水酸基간의 水素結合을 입체적으로 방해하는 steric hindering effect이다.

한편 引張指數는 漂白펄프의 경우 아세틸화 펄프 20%를 가할때까지는 머처리 펄프보다 우수한 것으로 밝혀졌으며, 그 이후 감소하기 시작하여 아세틸화 펄프만을 사용하였을 경우 약 27% 정도 낮은 값이 얻어졌다. 그러나 未漂白 펄프의 경우에는 아세틸화 펄프를 25% 가할 때 까지 引張指數가 거의 영향을 받지 않았으나, 아세틸화 펄프만을 사용하였을 경우에는 약 38% 낮은 값을 나타내었다. 이와 같이 아세틸화 펄프만을 사용하였을 때는 기존 연구 보고²⁻¹⁰⁾와 같이 引張指數가 현저히 감소하였으나, 20-25%의 아세틸화 펄프를 未處理 펄프에 혼합 사용하였을 경우에는 引張指數가 거의 영향을 받지 않거나(미표백 크라프트 펄프), 다소 改善되는(표백 크라프트 펄프) 경향을 보여주었다. 따라서 인장강도가 중요한 用途의 경우 아세틸화 펄프의 혼용이 가능함을 알 수 있다.

3.5 아세틸화 펄프의 添加가 종이의 耐水性에 미치는 영향

종이의 耐水性은 수분의 浸透에 대한 종이의 抵抗性을 秒로 표시한 것으로 사이즈도를 意味하지만, 본 연구에서는 사이즈를 하지 않았기 때문에 耐水性이란 用語를 사용하였다. 아세틸화 펄프의 添加는 전반적으로 내수성의 감소를 가져왔으나, 抄紙에 사용된 펄프의 종류에 따라 다른 舉動을 보여주었다. 즉 침엽수 표백 크라

프트 펄프의 경우에는 아세틸화 펄프를 5%添加할때까지 耐水性이 급격히 감소하였으며, 그 이후는 다소 완만한 감소 경향을 보여주었다. 그러나 침엽수 미표백 크라프트 펄프의 경우에는 아세틸화 펄프를 25%添加할때까지 耐水性이 급격히 감소하였고, 그 이후 완만하게 감소되었다(Fig. 5). 이와 같은 현상은 Table 5에서 보는 바와 같이 아세틸화 펄프의 첨가에 의한 미표백 크라프트 펄프의 透氣度の增加가 표백 크라프트 펄프의 것보다 현저히 높은 결과와 밀접한 관계가 있다.

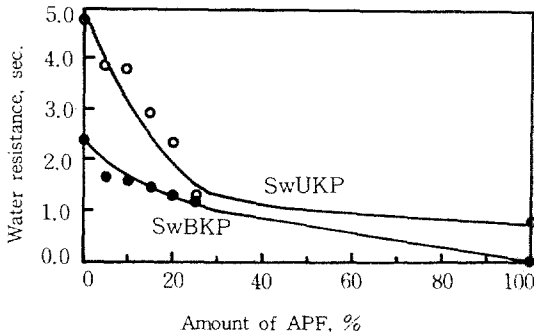


Fig. 5. Effect of acetylated SwBKP and acetylated SwUKP on the water resistance of paper.

3.6 종이의 치수 安定性

아세틸화 펄프의 첨가에 의한 종이의 寸數 變化量은 펄프의 漂白 유무에 따라 다른 결과가 얻어졌다. 표백 크라프트펄프(Fig. 6)의 경우 관계습도 86%에서의 치수 變化量은 10%의 아세틸화 펄프가 첨가될때까지는 뚜렷한 변화가 관찰되지 않았으나, 15%첨가시 갑자기 증가되었다가 다시 감소되어 未處理 펄프보다 낮은 값을 나타내었다. 그러나 관계습도 50%에서의 寸數 變化量은 아세틸화 펄프가 15% 첨가될때까지 계속 증가하다가, 그 이후 감소되었다. 이와 같은 현상은 아세틸화 펄프가 소량일때는 아세틸기가 섬유간 水素結合의 일부를 방해하여 물이 침투할 수 있는 공간을 만들어주기 때문에 오히려 치수 變化量이 증가되지만, 아세틸화 펄프의 첨가량이 더욱 증가됨에 따라 섬유간 수소 결합 뿐만 아니라 물과 결합할 수 있는 水酸基의 현저한 감소에서 비롯된 것으로 사료된다.

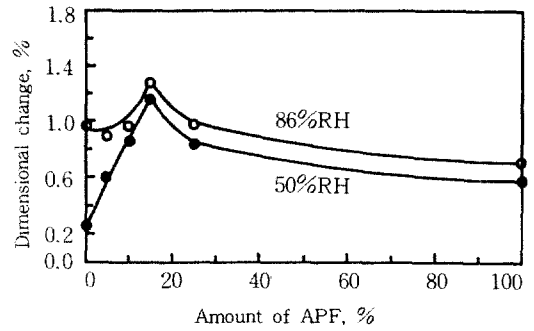


Fig. 6. Effect of acetylated SwBKP on the dimensional change of paper.

본 결과에서 특히 흥미로운 것은 관계습도 50%에서의 치수 變化量이 아세틸화 펄프의 첨가에 의하여 오히려 증가된 반면, 관계습도 86%에서의 치수 變化量은 비록 아세틸화 펄프가 15% 첨가될때까지는 증가되었지만 그 첨가량이 더욱 증가됨에 따라 미처리 펄프보다 낮은 값을 나타낸 것이다. 이상의 결과를 考察하여 볼때 침엽수 표백 크라프트 펄프의 경우 아세틸화 펄프의 첨가가 종이의 치수 變化量에 미치는 영향은 관계습도에 따라 각기 다르게 작용한다는 사실 뿐만 아니라 종이의 用途에 따라 적절히 이를 조절할 필요가 있음을 알 수 있다.

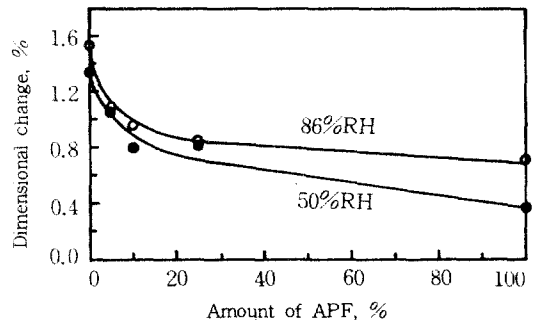


Fig. 7. Effect of acetylated SwUKP on the dimensional change of paper.

未漂白 크라프트 펄프의 경우에는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 표백 크라프트 펄프와는 달리 관계습도와 관계없이 아세틸화 펄프의 첨가에 의하여 치수 變化量이 모두 감소되어, 아세틸화에 의하여 종이의 收縮 및 膨脹이 감소된다는 기존 報告^{11, 13-15)}와 일치하는 결과를 나타내었

다. 미표백 크라프트 펄프는 표백 크라프트 펄프보다 리그닌과 헤미셀룰로오스가 다량 함유되어있기 때문에 치수 變化에 더욱 복잡하게 작용하기 때문에 간단한 해석이 불가능하나 이들 두 성분과 아세틸기와 의 복합작용에 의하여 치수 安定 效果가 얻어진 것으로 사료된다.

4. 結 論

제지용 펄프 섬유 자체의 改質을 통하여 종이의 성질을 改善 또는 變化시키기 위한 一環으로 펄프의 아세틸화를 試圖하였으며, 아세틸화 펄프의 混用이 抄紙 特性 및 종이의 性質에 미치는 영향에 대하여 연구를 遂行한 바 그 結果는 다음과 같다.

1. 針葉樹 및 闊葉樹 크라프트 펄프의 경우에는 표백 유무, 반응시간 및 고해 수준이 아세틸화에 뚜렷한 영향을 미치지 않았으며, 闊葉樹 표백 크라프트 펄프의 아세틸화가 針葉樹 표백 크라프트 펄프보다 容易하였다.
2. 闊葉樹 漂白 化學熱機械 펄프는 크라프트 펄프보다 아세틸화가 훨씬 容易하였을 뿐만 아니라, 叩解時間 및 反應時間의 효과도 뚜렷하였다.
3. 아세틸화 펄프의 添加는 대부분의 充填劑의 保留에 별 영향을 미치지 않았으나, 이산화탄소의 保留는 아세틸화 펄프를 20% 이상 가해줌으로써 改善되었다.
4. 아세틸화 펄프의 첨가는 종이의 白色도와 不透明度를 개선시켜주었다.
5. 아세틸화 펄프의 첨가는 종이의 겉보기 密度에는 뚜렷한 영향을 미치지 않았으나, 透氣도와 引裂強度를 개선시켰으며, 破裂強度와 耐折度는 감소시켰다. 종이의 引張強度는 針葉樹 未漂白 크라프트 펄프의 경우에는 아세틸화 펄프가 25% 첨가될때까지는 별 영향을 받지 않았으나, 針葉樹 漂白 크라프트 펄프의 경우에는 아세틸화 펄프가 20% 첨가될때까지는 미치리 펄프보다 높았으며, 그 이후 감소되었다.
6. 종이의 耐水性은 아세틸화 펄프의 첨가에 의하여 모두 감소되었으나, 펄프의 표백유무에 따라 그 정도가 다르게 나타났다.
7. 針葉樹 未漂白 크라프트 펄프의 경우 종이의 치수 安定性은 關係濕度에 관계없이 아세틸화 펄프의 첨가에 의하여 모두 개선되었다. 그러나

針葉樹 漂白 크라프트 펄프의 경우 關係濕度 50%에서는 치수 安定性이 전반적으로 감소된 반면, 關係濕度 86%에서는 아세틸화 펄프가 25% 첨가될때까지는 오히려 감소되다가 그 이후 개선되었다.

8. 이상의 결과를 考察할때 종이의 強度의 性質을 별로 劣化시키지 않으면서도 약 25%의 아세틸화 펄프의 사용이 가능하며, 펄프의 種類 및 종이의 用途에 따라 아세틸화 펄프 사용량의 적절한 조절이 요구됨을 알 수 있었다. 또한 아세틸화 펄프를 제지산업에서 實用化하기 위해서는 펄프의 아세틸화도에 따른 抄紙 特性 및 종이의 성질에 미치는 영향, 아세틸화 펄프의 混用이 사이징, 充填 및 印刷適性에 미치는 영향에 대한 연구가 요망된다.

謝 辭

본 연구의 수행을 위한 펄프를 분양해주신 한국제지주식회사 이복진 과장, 온양펄프 주식회사의 손상돈 주임, 纖維分析을 도와주신 한국제지주식회사 정순기 대리, 手抄紙의 제조에 도움을 주신 온양펄프주식회사의 이상희 주임, 손상돈 주임, 김용식 주임, 종이의 物性 測定을 도와주신 한국화학연구소의 손창만 박사께 深甚한 謝意를 표합니다. 또한 본 연구의 수행을 위하여 刻苦의 수고를 해준 한은미양과 바쁜 가운데도 연구를 어려움 없이 진행할 수 있도록 도움을 준 김형진군에게 진심으로 감사드립니다.

參 考 文 獻

1. Brown, C. and H. A. Harrison, 1940. *Proc. Tech. Sect. P.M.A.* XXI : 225.
2. Bletzinger, J. C. 1943. *Ind. Eng. Chem.* 35 : 474.
3. Aiken, W. H. 1943. *Ind. Eng. Chem.* 35 : 1206.
4. Harrington, J. J. 1944. *Tech. Assoc. Papers Series* 27 : 441.
5. Mckenzie, A. W. and H. G. Higgins. 1955. *Aust. J. Appl. Sci.* 6(2) : 208.
6. Higgins, H. G., A. W. Mckenzie, and K. J.

- Harrington. 1958. *Tappi* 41(5) : 193.
7. Higgins, H.G., K.J. Harrington, and A. W. McKenzie. 1957. *Proc. Aust. Pulp and Paper Ind. Co-operative Research Conf.* 16 : 92.
 8. McKenzie, A.W., K.J. Harrington, and Higgins, H.G. 1957. *Proc. Aust. Pulp and Paper Ind. Co-operative Research Conf.* 16 : 123.
 9. Meller, A., W.E., Cohen, H.G. Higgins, and G.M. Stewart. 1960. *Appita* 13(6) : 19.
 10. Klinga, L.O. and E.L. Back. 1966. *Svensk Papperstidn.* 69 : 64.
 11. Herdle, L.E. and W.H. Grigg. 1965. *Tappi* 48(7) : 103A.
 12. McKenzie, A.W. 1987. *Appita* 40(4) : 273.
 13. Stamm, A.J. and Beasley, J.N. 1961. *Tappi* 44 : 271.
 14. Dieterle, W. 1955. *Bull. Swiss Electrotechn. Inst.* 46(22) : 1045.
 15. Dieterle, W. 1962. *Insulation* 19.
 16. McKenzie, A.W. 1990. *Personal Communication.*
 17. Smith, J.E. 1988. *Nonwovens World* 11 : 40.
 18. Smith, J.E. 1988. *Tappi* 71(12) : 185.
 19. Christensen, G.N. and K.E. Kelsey. 1959. *Holz als Roh-und Werkstoff* 17(5) : 178.
 20. Stamm, A.J. 1964. *Wood and Cellulose Science.* Ronald Press Co. : 549.