Journal of the Korean Conservation Science for Cultural Properties
Vol. 5, No. 1, 1996
Printed in the Republic of Korea

[報文]

개량펄프화법으로 제조한 새로운 한지의 특성

趙南奭
忠北大學校 林產工學科

Characteristics of New Hanji (Korean Paper) Produced by Modified Pulping Process

Cho Nam Seok
Dept. of Forest Products, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

□ ABSTRACT : In this study, bast fibers, woody parts and whole woods were pulped separately by alkali, alkali-hydrogen peroxide and sulfomethylated processes and their papermaking characteristics for the special Hanji were evaluated. Also properties of new Hanji products obtained from mixed stocks of various ratios were discussed.

Sulfomethylated pulps were shown higher brightness and sheet strengths than those from alkali and alkali-peroxide pulps. On the mechanical properties of Hanjis mixed with bast-and woody-parts pulps, and with bast and whole stem pulps, handsheet strengths were decreased with the increasing contents of woody and whole stem pulps. Various Hanjis could make by various mixing of separated cooked pulps. Especially an excellant Hwaseonji(calligrapy paper) could be made by one-stage cooking of whole stem of paper mulberry by sulfomethylated pulping method.

1. 序 論

저자 등[2]은 닥나무류의 해부학적, 화학적 성질 및 펄프화 특성에 관한 내용을 보고하였는데, 펄프의 수율에 있어서는 닥나무가 산닥나무나 삼지닥나무의 그것보다 높았다. 펄프화의 방법에 따라서는 설포메틸화법의 펄프수율이 가장 높은 결

과를 나타냈으며, 그 다음이 알칼리-과산화수소법, 그리고 알칼리법이 가장 낮은 수율을 결과하였다.

본 연구에서는 가장 펄프수율이 높고, 펄프화 특성이 우수한 닥나무 한 수종에 대하여 원료의 약 20%를 차지하는 인피부만을 사용하는 종래의 한지 제조법을 지양하고, 닥나무 전체를 원료로 하여 인피섬유 특유의 장섬유 부분과 목질부의 단섬유 부분을 효과적으로 조합한 새로운 유형의 한지제조 특성을 구명코자 하였다. 아울러 종래의 알칼리펄프화법으로 제조한 한지의 물성을 새로운 개량펄프화법인 알칼리－과산화수소 펄프화법과 설포메틸화법으로 만든 펄프로부터 제조된 한지의 물성을 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 수종

닥나무(*Broussonetia kazinoki* Siebold)는 충북대학교 부속연습림(충북 제원군 한수면 송계리)에서 5월중에 채취하여 공시하였다.

2.2 시료의 제조

인피부, 목질부, 전간부를 각각 음건하고 적당한 크기의 칩으로 조제하였다.

2.3 펄프화

2.3.1 알칼리 펄프화법[2-5, 10, 13]

- 증해약액 : NaOH
- 증해온도 : 150℃

2.3.2 설포메틸화 펄프화법[11, 12]

- 증해약액 : Na_2SO_3+Formaldehyde
- 증해온도 : 180℃

2.3.3 알칼리-과산화수소 펄프화법[2-9]

- 증해약액 : NaOH-H_2O_2
- 증해온도 : 150℃

2.3.4 펄프 수율 및 리그닌 함량측정

펄프수율은 증해가 끝난 후 유리 여과기 1G4를 사용하여 여과하고 충분히 수세한 후 건조하여 구하였으며, 리그닌 함량은 Klason법으로 정량하였고, 산가용성 리그닌량을 UV spectrum으로 측정하여 Klason 리그닌함량에 합하여 총 리그닌 함량으로 표시[2]하였다.

2.4 한지의 제조

2.4.1 고해

Beater, P F I Mill을 사용하여 고해처리하였다.

2.4.2 분산제

시판하는 Polyacrylamide(PAM)를 사용하였다.

2.4.3 한지의 초지 및 조습처리

펄프원료를 특수 제작한 한지초지기를 사용하여 수초지하였으며, 제조된 종이는 관계습도 65%, 온도 25℃의 조건에서 24시간 조습하였다.

2.4.4 한지의 특성 조사

밀도, 인장강, 파열강, 인열강, 내절도, 백색도 등을 KS규격으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 펄프화법과 탈리그닌

Table 1은 펄프제조방법에 따른 탈리그닌 효과를 나타낸 결과인바, 인피부의 경우는 150℃에서 최소한 92% 이상의 탈리그닌율을 나타냈으며, 거의 동일한 탈리그닌율에서도 설포메틸화법의 펄프수율이 10%나 높았다.

한편 목질부에 있어서도 170℃, 60분(설포메틸화법은 180℃, 120분) 처리로 94% 이상의 높은 탈리그닌율을 달성할 수 있었고, 펄프수율에 있어서도 설포메틸화법이 54%로서 매우 높았다. 전간부에 있어서도 목질부의 결과와 유사하였다. 그리고 전통적인 인피섬유의 펄프화시 백피를 만들기 위해 일일이 사람 손에 의한 박피가 이루어지고 있는바, 본 실험에서는 온도를 170~180℃로 높이 올려줌으로서 수피로부터 기인되는 흑색 반점을 많이 줄일 수 있었다.

3.2 한지의 성질

3.2.1 단독초지시의 종이물성

닥나무의 인피부, 목질부 및 전간부로부터 제조한 종이의 성질을 각각 Table 2, 3 및 Table 4에 나타냈다. 전체적으로 수율이 높았던 설포메틸화 펄프의 강도가 가장 높았으며, 그 다음이 알칼리-과산화수소법, 알칼리법이 가장 낮은 강도를 보여 주었다.

종이의 밀도도 약간의 차이지만 알칼리법보다는 알칼리-과산화수소법과 설포메틸화법으로 만

Table 1. Pulping characteristics

Part	Pulping chemical	Temp. ℃	Time. min.	Yield(%)	Kappa No.	Delignification (%)
Best fiber	Alkali	150	60	38.1	9.6	95.8
	Alkali-H_2O_2	150	60	39.5	13.9	93.7
	Sulfomethyl	150	60	50.2	13.5	92.2
		170	60	45.2	13.7	92.9
Wood	Alkali	170	60	42.6	16.2	95.6
	Alkali-H_2O_2	170	60	44.2	15.3	96.2
	Sulfomethyl	180	120	54.0	16.6	94.3
Whole wood	Alkali	170	60	42.3	15.0	95.7
	Alkali-H_2O_2	170	60	44.7	15.2	95.4
	Sulfomethyl	180	120	51.2	16.5	94.3

Table 2. Physical and mechanical properties of bast fibers

Cooking method	Alkali	Alkali-H_2O_2	Sulfomethyl
Dispersant	PAM	PAM	PAM
Grammage, g/m^2	58.2	58.5	52.2
Density, g/cm^3	0.47	0.48	0.50
Breaking length, km	6.31	6.95	7.65
Burst index, mN.m^2/g	6.01	6.29	7.15
Brightness	23	31	42

Table 3. Physical and mechanical propertieso of woody parts

Cooking method	Alkali	Alkali-H_2O_2	Sulfomethyl
Dispersant	PAM	PAM	PAM
Grammage, g/m^2	58.4	52.6	50.7
Density, g/cm^3	0.48	0.50	0.52
Breaking length, km	3.31	3.95	4.32
Burst index, kPa.m^2/g	3.01	3.11	3.88
Brightness	38	41	63

Table 4. Physical and mechanical properties of whole woods

Cooking method	Alkali	Alkali-H_2O_2	Sulfomethyl
Dispersant	PAM	PAM	PAM
Grammage, g/m^2	64.5	62.7	61.3
Density, g/cm^3	0.58	0.60	0.63
Breaking length, km	7.15	7.57	8.11
Burst index, kPa.m^2/g	6.57	6.91	7.05
Brightness	36	40	60

든 종이가 높았는데, 이와 같이 밀도가 높다고 함은 단위면적당 함유되어 있는 섬유가 많고 섬유간 결합이 잘 일어났음을 시사하는 것으로서, 이로 인해 강도 또한 증가된 것으로 사료된다. 그리고 알칼리법 펄프에 비해서 설포메틸화법으로 만든 종이의 강도적 성질이 높은 이유는 펄프화 과정에서 설폰기가 도입되어 펄프 자체를 보다 친수성이 있게 하였고, 친수성으로 인한 섬유의 유연화가 증가되면서 지층형성시 섬유간을 더욱 밀착시켜 접촉면적을 증대시키는 결과를 가져옴으로써 종이의 강도가 향상된 것으로 생각된다.

백색도에 있어서는 인피섬유가 가장 낮았고, 목질부와 전간부는 거의 비슷하였다. 또한 펄프 제조방법에 따라서는 알칼리법은 23~38%(평균 36%) 정도의 백색도를 나타냈고, 알칼리-과산화수소법은 31~41%(평균 40%), 설포메틸화법은 61.3%의 높은 백색도를 나타냈다.

Fig. 1은 열단장에 미치는 펄프제조법의 영향을 도시한 것으로서, 목질부의 열단장은 3.31~4.32km로 가장 낮았고, 섬유가 긴 인피부는 6.31~7.65km였으며, 전간부에서는 7.15~8.11km로서, 설포메틸화 펄프가 가장 높은 열단장을 보여주었다. 열단장의 증가율이 인피부에서는 약 21%,

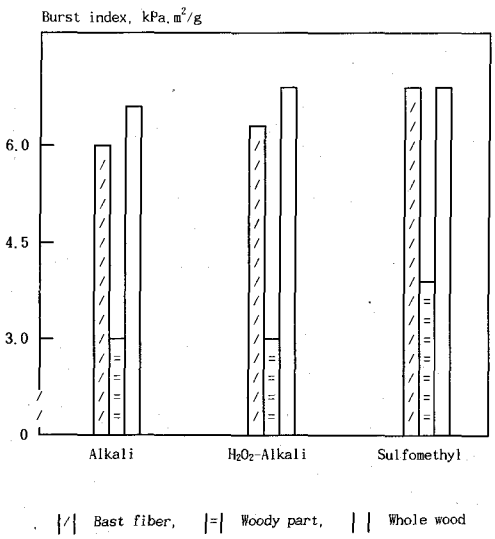

Fig. 1. Effect of cooking method on breaking length of Hanji

목질부 30.5%, 전간부에서는 13.4% 정도였다. 한편 목질부로부터 제조된 종이의 강도는 알칼리-과산화수소법의 경우 전간부 펄프의 그것보다 훨씬 낮았다.

Fig. 2는 파열강도를 측정한 결과로서 목질부 3.01~3.88mN.m^2/g으로 가장 낮았고, 인피부 6.01~7.15 mN.m^2/g, 전간부 6.57~7.05mN.m^2/g으로 가장 높았다. 설포메틸화법에 의한 강도 증가율은 알칼리법에 비해 7.3~28.9%였다.

한편 장섬유만으로 구성된 인피부의 강도가 가장 높을 것으로 예상했었으나, 실제로는 전간부의 강도가 인피부보다 높은 결과를 보여주었는바, 이는 장섬유에 의해 만들어진 종이가 충분히 지합을 형성시키지 못하였기 때문이며, 전간부의 경우 인피부의 장섬유와 목질부의 단섬유가 시트 형성시 좋은 지합을 형성시켜 밀도를 높여주어 종이의 강도 증진에 기여한 것으로 생각된다.

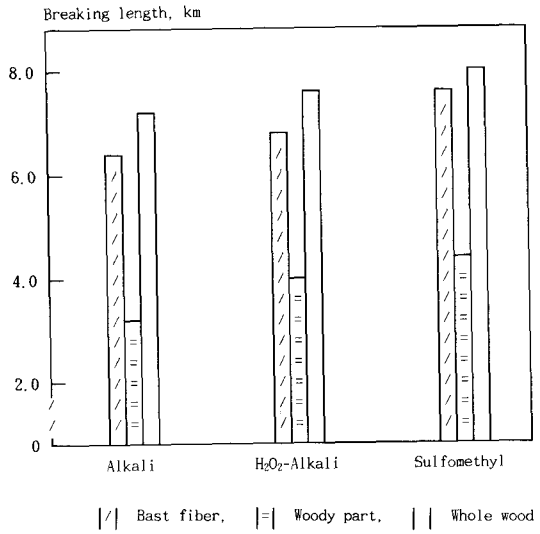

Fig. 2. Effect of cooking method on burst strength of Hanji

3.2.2 혼합초지시의 종이의 물성

한지제조를 위한 원료로서 펄프의 수율, 강도 및 백색도가 가장 우수하였던 설포메틸화펄프를 사용하여 충북대학교에서 특수지 초지용으로 설계 제작한 한지초지기를 사용하여 Table 5의 혼합비로서 초지하였으며, 인피부펄프와 전간부펄프의 배합에서 전간부펄프내에 이미 인피섬유가 약 20% 가량 함유되어 있기 때문에 인피부펄프를 80% 이상 혼합시키지 않았다. 그 물성을 측

Table 5. The mixture ratios of pulp components for various Hanjis

Hanji Name	Pulp resources(%)		
	Bast	Woody	Whole stem
Hanji 1	100	0	
Hanji 2	80	20	
Hanji 3	60	40	
Hanji 4	40	60	
Hanji 5	20	80	
Hanji 6	0	100	
Hanji 7	80		20
Hanji 8	60		40
Hanji 9	40		60
Hanji 10	20		80
Hanji 11	0		100

정한 결과는 Table 6에 나타냈다. 비교를 위하여 Table 6의 아랫부분에 시판되고 있는 창호지, 화선지 및 장판지의 물성을 함께 표시하였다.

인피부만으로 초지한 Hanji 1의 경우, 강도가 목질부가 10~20% 함유된 Hanji 2 및 전간부로만 초지한 Hanji 11 보다 낮은 강도를 나타내고 있다. 가장 높은 강도는 Hanji 9였고, 전간부펄프(Hanji 11) 및 이들 전간부펄프가 혼합된 한지의 강도가 목질부펄프가 혼합된 한지보다 높은 강도를 보여주었으며, 인피펄프 20%와 목질부펄프 80% 혼합된 Hanji 5의 강도가 가장 낮았다. 특히 Hanji 11은 펄프자체가 충분한 인피를 함유하고 있으므로 별도의 단섬유 목질부펄프를 사용하지 아니하더라도 일단증해로 간단히 우수한 강도를 가진 화선지를 제조할 수 있었다.

종이의 강도는 단섬유만의 강도에 관계하지 않고, 섬유의 길이, 섬유의 접촉에 의한 마찰 및 섬유의 가교 등 3요소가 연합하여 강도를 발현시키는 바, 개개의 섬유가 아무리 강인하다고 하더라도 상기한 3조건이 적당히 구비되어 있지 아니하면 종이의 강도는 약해진다.

장섬유로 구성된 인피부만으로 초지한 종이가 목질부가 섞인(20~60%) 종이보다 강도가 낮게 나타났는데, 이는 장섬유가 고해의 작용으로 섬유의 피브릴화가 일어났다고 할지라도 초지시 장섬유들에 의해 섬유간에 형성된 공극이 많이 남게 되며, 결과적으로 섬유간 결합면적이 감소되었기 때문으로 생각된다. 이에 대하여 목질부와 인피부가 혼합 초지됨으로서 목질부가 가지고 있는 단섬유 펄프가 장섬유에 의해 형성된 섬유간 공간을 메꾸면서 접착제의 역할을 하기 때문에 강도 증가를 결과했다고 생각된다.

화선지 등급으로 사용할 수 있는 조합으로서는 전간부펄프가 혼합된 한지 전부(Hanji 7, 8, 9, 10, 11)와 목질부를 20% 섞은 Hanji 2였으며, 시판되고 있는 화선지보다도 훨씬 높은 강도를 가지고 있었다. 백색도는 시판화선지보다 다소

Table 6. Physical and mechanical properties of various Hanjis

Hanji Name	Density (g/cm^3)	Grammage (g/m^2)	Breaking length (km)	Burst Index ($kPa.m^2/g$)	Brightness (%)
Hanji 1	0.21	35.8	1.53	2.15	62.3
Hanji 2	0.22	34.0	2.25	2.16	60.2
Hanji 3	0.22	32.7	1.78	1.94	60.3
Hanji 4	0.22	32.0	1.63	1.19	60.6
Hanji 5	0.21	34.0	1.34	0.76	60.4
Hanji 6	0.82	76.9	9.00	5.85	53.1
Hanji 7	0.21	33.9	4.83	2.09	62.5
Hanji 8	0.22	34.7	5.19	2.29	61.7
Hanji 9	0.26	34.2	7.30	2.33	61.4
Hanji 10	0.34	35.9	4.89	2.59	59.2
Hanji 11	0.40	36.8	5.39	2.58	57.5
Changhoji	0.26	33.2	7.15	3.30	67.3
Whasonji	0.38	28.7	2.23	0.90	78.8
Jangpanji	1.10	164	9.83	8.77	–
Jangpanji	1.31	570	16.06	10.85	–

낮았다. 목질부펄프가 40% 이상 혼합된 한지는 그 강도가 상당히 낮았다.

Table 6에서 나타낸 미표백 펄프의 백색도는 목질부펄프 100%인 Hanji 6은 53.1%, 전간부 펄프 100% 한지(Hanji 11)는 57.5%, 인피부 100% 한지(Hanji 1)는 62.3%로서 전체적으로 매우 높은 백색도를 결과하였으며, 인피부 함량이 높을수록 백색도가 높은 것으로 나타났다. 따라서 목질부 펄프 및 전간부 펄프는 미표백인체로, 인피부펄프도 가벼운 표백만으로 높은 백색도를 가진 다양한 품질의 한지를 제조할 수 있을 것으로 생각된다.

창호지의 물성은 평량에 다소 차이가 있어 엄밀하게는 말할 수 없지만 인피펄프 40%, 전간부 펄프 60% 혼합된 한지(Hanji 9)가 시판 창호지보다 우수한 물성으로 나타났으며, 장판지는 합지에 의해 제조되므로 몇매의 한지를 합지한다면 소정의 장판지 강도는 간단히 달성할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 結 論

본 연구는 닥나무의 약 20%를 점유하는 인피부만을 사용하는 종래의 한지제조법으로부터, 지금까지 이용되지 않았던 목질부를 포함한 닥나무 전체를 원료로 한 펄프를 제조한 다음, 이들로부터 제조한 한지의 특성을 구명코저 하였는바, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

알칼리법으로 초지한 종이보다 알칼리－과산화수소법 및 설포메틸화법으로 초지한 종이의 밀도 및 강도가 높았으며, 특히 설포메틸화법으로 만든 종이의 강도는 알칼리법의 그것보다 10~30% 증가되었다. 백색도는 인피섬유가 12~42%로서 가장 낮았고, 알칼리－과산화수소법이 31~41%, 설포메틸화법의 종이는 42~63%의 백색도를 나타냈다.

인피부만으로 초지한 관례적인 한지의 강도보다 목질부 펄프를 10~30% 함유시켜 혼합초지한 종이의 강도가 훨씬 우수하였으며, 대부분의 종이가 시판되고 있는 화선지의 강도와 같거나 우수한 물성을 보여주었다. 백색도에 있어서는 목질부만으로 초지한 종이가 63%의 가장 높은 백색도를 나타냈으며, 목질부 및 전간부 펄프의 혼합비가 높아갈수록 백색도가 증가되었다.

결론적으로 닥나무의 인피부와 목질부를 함께 펄프화하여 초지함으로써 별도의 목재펄프를 섞지 아니하고도 일단처리로서 우수한 물성을 가진 다양한 품질의 한지를 제조할 수 있었다.

參 考 文 獻

1. 신동소외 4인. 임산화학, pp. 143-170, 향문사 (1983)
2. 최태호, 조남석. 닥나무류를 이용한 새로운 한지개발에 관한 연구(제1보), -해부학적, 화학적 성질 및 펄프화 특성-, 펄프 종이기술 24(1):32-40 (1992)
3. Flemming, B.I., G. Kubes, J.M. Macleod & H.I. Bolker. Soda pulping with anthraquinone, Tappi 61(6):43-46(1978)
4. Fullerton, T.J. Soda pulps with A Q. Appita 32 (2):117-118(1978)
5. Ghosh, K.L., V. Venkaresh and J.S. Gratzl. Quinone additives in soda pulping of hardwoods, Tappi 61(8):57-59(1978)
6. Mita, A., S. Kashiwabara. Hydrogen peroxide-alkaline pulping(1) Japan Tappi 37:262 (1982)

7. Mita, A., S. Kashiwabara. Hydrogen peroxide-alkaline pulping(2) Japan Tappi 37:537 (1982)
8. Mita, A., S. Kashiwabara. Hydrogen peroxide-alkaline pulping(3) Japan Tappi 39:251 (1984)
9. Mita, A., S. Kashiwabara. Hydrogen peroxide-alkaline pulping(4) Japan Tappi 39:585 (1984)
10. Obst, J.R. Quinones in alkaline pulping, Tappi 62(1):55-59(1979)
11. Ohi, H., J. Nakano and A. Ishizu. Sodium sulfite-formaldehyde-quinone cooking of softwood, Japan Tappi 41(8):66-74(1987)
12. Ri, S. and J. Nakano. High yield pulp production by modified sulfite process, Japan Tappi 28(7):38-44(1974)
13. Yaguchi, T. Mechanism of rapid delignification during alkaline cooking with addition of THAQ, Mokuzaigakkaishi 25(3): 239-242(1979)