

섬유의 손상이 적은 한지 제조(제2보)

- 닥나무 백피의 K_2CO_3 蒸煮 특성 -

문 성 필*† · 임 금 태

Manufacturing of Korean Traditional Handmade Paper with Reduced Fiber Damage (II)

- Potassium Carbonate Cooking of Paper Mulberry
(*Broussonetia kazinoki* Sieb.) -

Sung Phil Mun*† and Kum Tae Lim

ABSTRACT

Bast fibers of paper mulberry (*Broussonetia kazinoki* Sieb.) were cooked with a weak alkaline salt, potassium carbonate which has been known as a major inorganic component of the traditional lye, and its cooking characteristics were investigated. The bast fiber was easily cooked by potassium carbonate. The pulp yield was rapidly decreased up to 20~30 mmol of potassium carbonate, but the Kappa number was slowly decreased with increasing of potassium carbonate. The potassium carbonate pulps were easily defibered at low cooking chemical charge of 25 mmol and high pulp yield of about 80%. These results were confirmed that pectin was easily removed during the potassium carbonate cooking. In contrast, when sodium carbonate was used as a cooking agent, the bast fiber was only partially defibered. Thus, sodium carbonate was a less effective cooking chemical of the bast fiber. The results of this experiment indicated that potassium carbonate could not only be used as a good cooking agent of bast fiber, but also as an alternative agent of sodium hydroxide.

1. 서론

이전 전통한지 제조시 닥나무 韌皮纖維의 蒸煮

약품으로 사용된 잣물은 콩대, 메밀대, 고춧대, 목화대 등의 초분류 灰分으로부터 제조된 것으로 알려져 있다.^{1,2)} 이러한 전통잣물을 사용한 닥나무 인피섬유의 증지는 잣물제조의 번거러움과 근대

• 본 연구는 통상산업부 공업기반기술개발사업 중 전통고유기술개발사업에 의하여 수행되었음.

• 전북대학교 농과대학 임산공학과(Department of Forest Products & Technology, College of Agriculture, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea).

* 전북대학교 농업과학 기술연구소(The Institute of Agricultural Science & Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea).

† 주저자(Corresponding author): e-mail: msp@moak.chonbuk.ac.kr

Table 1. Cooking conditions of bast fiber

Bast fiber (g)	20.0(o.d.)
Cooking chemicals	K_2CO_3 , NaOH, Na_2CO_3
Chemical dosage (mmol)	~ 200
Liquor to bast fiber ratio	15
Cooking temperature (°C)	Boiling point of cooking liquor
Cooking time (min)	10 ~ 120

서양에서의 양지도입 및 값싼 화학약품의 출현으로 거의 사라졌으며, 오늘날에는 주로 NaOH를 사용하고 있다. 그러나 NaOH를 닥나무 白皮의 증자약품으로 사용하는 경우, 증자액의 높은 pH에 의하여 인피섬유를 구성하는 헤미셀룰로오스와 같은 탄수화물의 과다한 용출과 섬유의 손상으로 인하여 펄프수율이 낮고, 강알칼리성 폐수의 배출이 필연적으로 수반된다.³⁾ 또한 이들 한지는 섬유의 손상에 의하여 전통갯물을 사용하여 제조된 전통한지에 비하여 그 내구성이 떨어진다.³⁾

한편, 근래 Mun⁴⁾은 전통한지 제조시 사용된 갯물 및 다양한 草本類의 갯물을 분석하여 백피의 증자에 사용되어 온 전통갯물이 주로 약알칼리성의 K_2CO_3 로 이루어져 있으며, 나머지는 K관련 中性鹽類라는 것을 보고하였다. 일부 禾本科 식물의 수용성 회분의 경우 KCl과 같은 중성염이 주 성분으로 이루어진 경우도 있었지만, 실제 백피의 증자에는 약알칼리성의 K_2CO_3 가 유효하게 작용할 것으로 생각되었다. 따라서 본 연구는 전통갯물의 주성분으로 확인된 K_2CO_3 를 닥나무 백피 증자에 도입하여 그 증자 특성 및 현재 사용되고 있는 증자약품인 NaOH와의 대체 가능성에 대하여 검토하고자 하였다. 또한 K_2CO_3 와 유사한 Na_2CO_3 를 증자약품으로 사용하여 이들의 효과도 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 실험에 사용된 닥나무 白皮는 국산 1년생으로서 전주시 소재 고려특수한지 공업사로부터 구입하였다. 구입한 백피는 4~5 cm 간격으로 절단하고 균일하게 혼합한 후, 20 g(o.d.) 단위로 나누어 증자실험에 사용하였다.

2.2 증자

백피의 증자조건은 Table 1에 나타내었다. 증자에는 1 L 용량의 스테인레스 스틸제 비커를 사용하였으며, 증자 중에 시계접시를 덮어 증자액의 증발을 방지하였다. 증자 후 내용물은 면보자기에 넣고, 廢液을 제거한 후에 수도물로 세정하였다. 폐액은 실온으로 식힌 후에 pH를 측정하였고, 세정펄프는 잘게 찢어 50°C로 송풍건조한 후, 펄프수율을 측정하였다.

2.3 Kappa가 측정

증자 후 펄프의 Kappa가 측정은 TAPPI법 (T236 cm-85)에 준하였으나, 시료의 양을 고려하여 본 표준법을 절반으로 줄여 실시하였다.

2.4 백색도 측정

백색도 측정을 위한 시트의 평량은 250 g/m²으로 하였다. 시트의 제조를 위하여 블렌더에 증해된 펄프를 넣고 1분씩 2회 균일하게 解離시켰다. 해리된 펄프는 종이필터(No. 2)가 깔린 직경 11 cm 크기의 부후너 여두로 옮겨 감압·탈수하였다. 그 후 시트는 프레스로 가압탈수하고 50°C에서 송풍건조시키고 백색도를 측정하였다. 백색도는 (주)한솔제지(현 PAPCO)의 품질관리실에 있는 Technibrite Micro TB-1C(Technidyne Co., U.S.A.)로 측정하였다.

2.5 펙틴의 정량

100 mL 용량의 삼각 플라스크에 증자펄프 약 1.0 g을 넣고, 0.5% 수산암모늄(ammonium

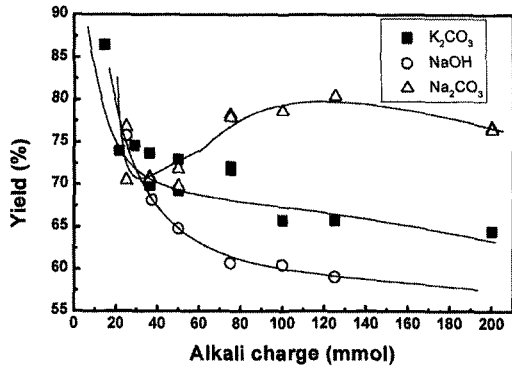


Fig. 1. Yield of bast fiber pulps cooked at varying alkali charges.

Cooking condition: Bast fiber 20.0 g(o.d.), liquor ratio 15, 1 hr at boiling temperature.

oxalate; AO 용액 50 mL를 첨가하였다. 유리 봉으로 펄프를 용액에 충분히 침지시킨 후, 비닐 랩과 알루미늄 호일로 입구를 봉하고 85℃ 항온건 조기에 넣어 36시간 처리하였다. 처리 후의 내용물은 종이필터(No. 2)가 깔린 2G3 글래스필터로 여과하고 잔사는 약 100 mL의 열수로 세정하였다. 여과액 및 洗淨液은 감압·농축한후 50 mL로 정용하였다. 본 용액에서 1 mL를 취하여 다시 10 mL로 정용하여 펙틴 정량용 시료로 사용하였다. 펙틴 정량에는 carbazole-황산법^{5,6)}을 사용하였다. 즉, 농황산 5 mL를 테프론마개가 있는 시험관에 넣고, 얼음수조에 5분 간 방치하였다. 이후 상기 AO 추출·희석용액 1 mL를 첨가하고, 다시 얼음수조에 10분 간 방치하였다. 첨가용액이 황산과 층이 이루어지도록 하였으며, 방치 중 처음에는 약하게, 이후에 강하게 진탕하였다. 그 후 이들 시험관은 비등수욕에 넣고 10분 간 가열 처리하였다. 10분 후 다시 얼음수조에 넣어 5분간 냉각시켰다. 여기에 미리 제조한 carbazole 시약 0.2 mL를 첨가한 후, 沸騰水浴에서 15분 간 처리하였다. 처리후의 시료는 다시 얼음수조에 5분, 20℃에서 5분 간 방치 후 530 nm에서의 흡광도를 분광광도계(Diode Array Spectrophotometer, Hewlett Packard 8452A, U.S.A.)로 측정하였다. 펙틴함량은 미리 표준 산성당(D-galacturonic acid)을 사용하여 작성한 검량선에 시료의 흡광도를 대입하여 구하였다.

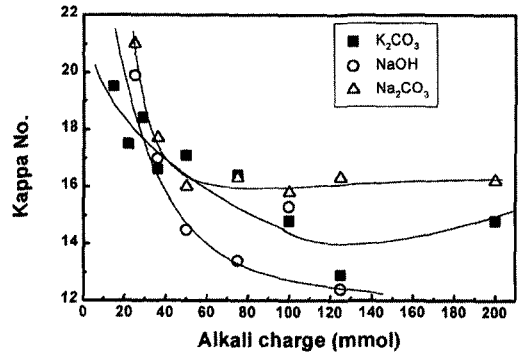


Fig. 2. Kappa number of bast fiber pulps cooked at varying alkali charges.

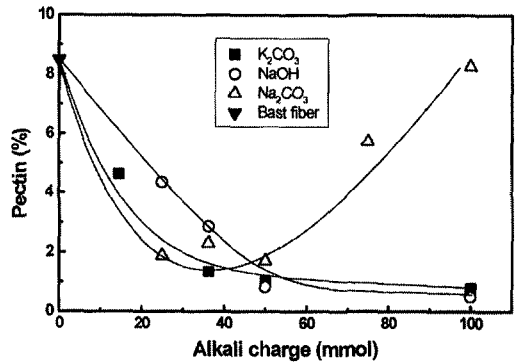


Fig. 3. Pectin content of bast fiber pulps cooked at varying alkali charges.

3. 결과 및 고찰

3.1 각각의 약품투여량에 따른 증자 특성

전통재질의 주성분인 K_2CO_3 와 현재 한지 제조 업체에서 주로 사용하고 있는 NaOH, 그리고 K_2CO_3 와 유사한 Na_2CO_3 을 백피의 증자약품으로 하여 이들 약품 투여량이 증자에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

3.1.1 NaOH 증자

일반적으로 다펜 백피의 증자에 사용되고 있는 NaOH의 경우 Figs. 1, 2 및 3에 나타난 것처럼 증자약품의 투여량이 약 50 mmol까지는 급격하게 펄프수율, Kappa가 및 펙틴함량이 감소

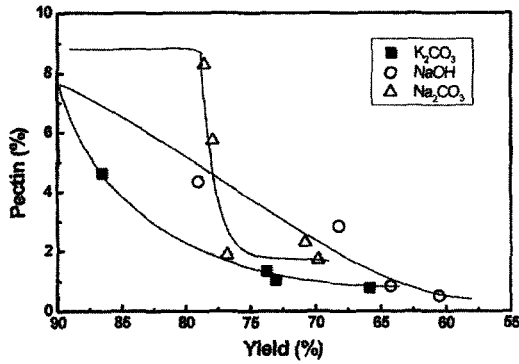


Fig. 4. Relation between pectin content and yield of bast fiber pulps cooked at varying alkali charges.

하였으나, 그 이상의 투여에서는 서서히 감소하였다. 본 결과로부터 다펀 백피의 경우 약 50 mmol이상의 약품투여는 과증해가 될 수 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 한지 생산공장에서 사용되는 NaOH 투여량은 정확하게 계량하지 않고 사용하는 경우가 많아 상세한 투여량을 계산하기는 어려우나, 개략적으로 백피에 대하여 10~15%를 사용하고 있다. 이러한 양은 본 백피 증자의 50~75 mmol에 해당하므로 알맞은 농도에서 증자가 행하여지고 있다고 생각되었다. 한편 탈펙틴 선택성은 Fig. 5에 나타난 것처럼 다음의 K₂CO₃ 증자와 유사하였다.

3.1.2 K₂CO₃ 증자

K₂CO₃ 증자의 경우 약 30~40 mmol의 약품투여량에서 펄프수율 및 펙틴함량의 급격한 감소가 수반되었으나, Kappa는 100 mmol까지 계속 저하하였다(Figs. 1, 2). 흥미로운 사실은 K₂CO₃ 증자의 경우, 약품투여량이 NaOH 증자보다 적고 펄프수율이 70~80%로 높음에도 불구하고 해섬이 용이하다는 것이다. 이러한 사실은 Fig. 3에 나타난 것처럼 20~40 mmol의 적은 약품투여량으로 증자된 경우라도, K₂CO₃ 증자 펄프중의 펙틴함량이 대응하는 NaOH증자 펄프의 펙틴함량보다 현저하게 낮음에 그 원인이 있다고 생각되었다. 이러한 사실을 보다 상세하게 검토하기 위하여 펙틴함량과 펄프수율과의 관계를 검토하였다. Fig. 4에 나타난 것처럼 K₂CO₃ 증자의 경우, 이미 펄프수율이 약 75% 범위에서 NaOH

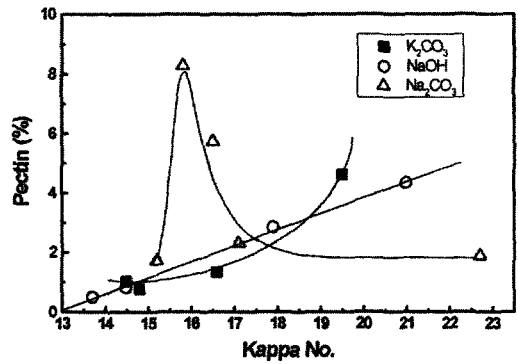


Fig. 5. Relation between pectin content and Kappa number of bast fiber pulps cooked at varying alkali charges.

증자시 펄프수율 65%의 경우와 유사한 펙틴함량을 나타내어 저농도의 약품투여량에서도 뛰어난 펙틴 제거능력을 가지고 있다는 것을 본 결과에서 확실하게 알 수 있었다. 일반적으로 식물계에 널리 분포되어 있는 펙틴질은 주로 細胞間層이나 어린세포의 1차벽 구성물질로 알려져 있다.⁷⁾ 목재에 있어서 이들 펙틴의 함량은 낮지만, 섬유간 접착에 기여한다고 알려져 있으며,⁸⁾ 대마, 아마 및 저마와 같은 식물섬유에 있어서는 중요한 섬유 결합물질⁹⁾이다. 다펀 靱皮纖維의 경우, 다량의 펙틴이 존재하며, 이러한 물질이 인피섬유 상호간을 結束시키는데 중요한 역할을 수행하는 것으로 생각된다. 따라서 본 결과에서 백피의 K₂CO₃ 증자시 용이한 해섬성은 이러한 K₂CO₃의 뛰어난 탈펙틴능력 때문으로 생각되었다.

3.1.3 Na₂CO₃ 증자

K₂CO₃ 증자의 비교로서 나타난 Na₂CO₃ 증자의 경우, K₂CO₃ 및 NaOH 증자와는 매우 상이한 결과를 나타내었다. Fig. 1의 펄프수율과 약품투여량의 관계에서 Na₂CO₃ 증자의 경우, 약품투여량이 약 40 mmol까지는 수율의 급격한 저하가 일어났지만, 그 이상에서는 도리어 수율이 급격하게 증가하여 약 100 mmol이상부터는 일정한 수율을 유지하였다. Kappa의 경우에는 약 40 mmol의 투여까지는 급격히 감소하는 경향을 나타내었으나, 그 이상의 투여량부터는 거의 일정하였다. Na₂CO₃ 증자 펄프의 펙틴함량은 약품투여량 약 20~40 mmol까지 급격하게 감소하였으

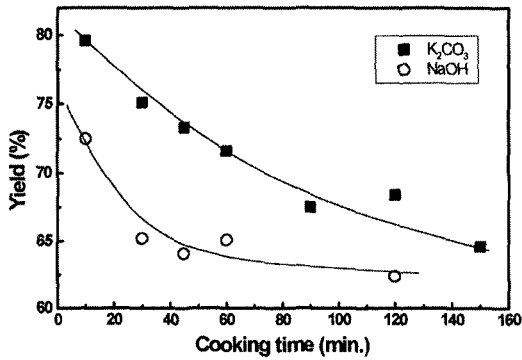


Fig. 6. Changes in pulp yield after potassium carbonate and sodium hydroxide cooking of bast fiber.

Cooking condition: Bast fiber 20.0 g(o.d), 36.2 mmol, liquor ratio 15.

나, 이후에는 급격하게 증가하였다. 펄프 중의 펙틴함량과 펄프수율과의 관계를 보면, Fig. 4에 나타난 것처럼 펄프 수율이 약 77~80%까지 펙틴함량이 원래 백피중에 존재하는 양과 거의 같은 상태를 유지하고 있었다. 즉, 펄프수율 77% 이상에서는 거의 펙틴제거가 이루어지지 않았다. 그러나 증자가 조금 더 진행되어 수율이 77% 이하로 되면, Fig. 4에 나타난 것처럼 수% 수율 저하와 더불어 거의 수직적으로 급격한 펙틴함량의 감소가 관찰되었다. 또한 상술한 것처럼 Na_2CO_3 증자의 경우, K_2CO_3 증자와 같이 낮은 약품투여량에서 수율, Kappa가 및 펙틴이 저하하였으나, 이상하게도 K_2CO_3 증자 펄프처럼 용이하게 해섬이 이루어지지 않았다. 그리고 보다 높은 약품투여량에서는 펄프의 해섬이 더욱 불량하였으며, 섬유의 감축이 뺏뺏하였다. 따라서 Na_2CO_3 증자에 있어서 적정약품투여량은 매우 중요하며, 유사한 약알칼리성 약품임에도 불구하고 K_2CO_3 증자와는 매우 상이한 증자 거동을 나타내었다. 이러한 상이한 蒸煮變動은 Na 및 K 이온이 증자시 펙틴 및 리그닌에 미치는 영향과 용해도에 있어서 상이함에 의한 것으로 생각되나, 이에 대해서는 계속적인 검토가 필요할 것으로 생각되었다. 한편, 탈펙틴 선택성은 Fig. 5에 나타난 것처럼 NaOH 및 K_2CO_3 증자의 경우와는 달리 매우 상이하였다. 즉, Kappa가 높음에도 불구하고 펙틴함량이 낮으며, 펙틴함량이 높음에도 불구하고 Kappa가 낮았다. 이상의 결과로부터 Na_2CO_3 는 닥나무 백피 증자시 섬유를 결속하는

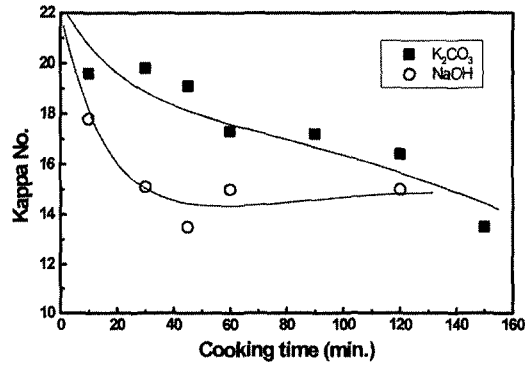


Fig. 7. Changes in Kappa number after potassium carbonate and sodium hydroxide cooking of bast fiber.

펙틴 및 리그닌을 동시에 제거하기 어려울 뿐만 아니라, 약품투여량에 매우 민감하여 이와 유사한 K_2CO_3 보다 증자에 도입하는 데 많은 문제가 있을 것으로 생각되었다. 따라서 이하 K_2CO_3 증자에 대하여 보다 상세한 검토를 행하였다.

3.2 일정 약품투여량에서 K_2CO_3 증자 특성

K_2CO_3 증자는 상술한 것처럼 소량의 약품투여량에서 고수율임에도 불구하고 용이한 해섬성과 낮은 펙틴함량을 나타내어, 섬유의 손상이 적은 한지제조에 적합한 증자법으로 생각되었다. 따라서 K_2CO_3 의 적정투여량으로 생각된 36.2 mmol을 기본 조건으로 하여 증자시간에 따른 증자 특성을 기존에 사용되고 있는 약품인 NaOH와 비교 검토를 행하였다.

K_2CO_3 증자의 경우, 증자시간이 길어짐에 따라 펄프수율은 서서히 감소하였다. 그러나, NaOH 증자의 경우, 증자 초기 30분까지 급속하게 증자가 일어났으나, 30분 이후에는 펄프수율의 저하가 미미하였으며(Fig. 6), Kappa가도 유사한 경향을 나타내었다(Fig. 7). 이러한 경향은 상술의 3.1에서 언급한 것처럼 증자약품의 pH에 따른 탄수화물의 용출 속도 및 섬유의 손상 그리고 탈리그닌 및 탈펙틴에서의 차이 때문일 것으로 생각되었다. 따라서, 전통한지 복원시 잿물의 농도에 따라 백피의 증자시간을 달리하였겠지만, 일반적으로 백피 증자시 NaOH를 증자약품으로 사용하는 것보다 증자시간을 길게 한 이유가 탈펙틴능은

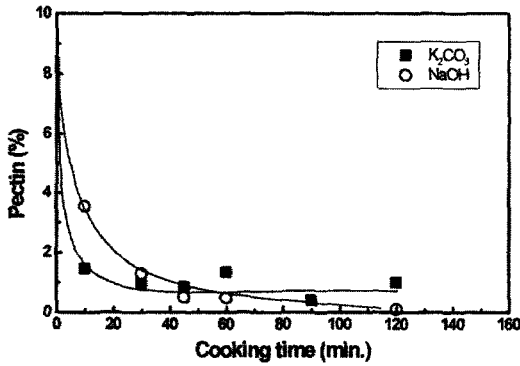


Fig. 8. Changes in pectin content after potassium carbonate and sodium hydroxide cooking of bast fiber.

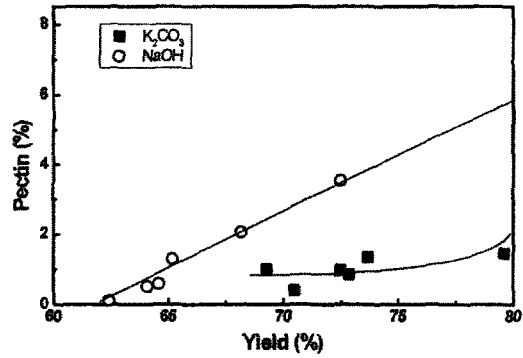


Fig. 9. Relation between pectin content and yield of bast fiber pulps cooked at varying times.

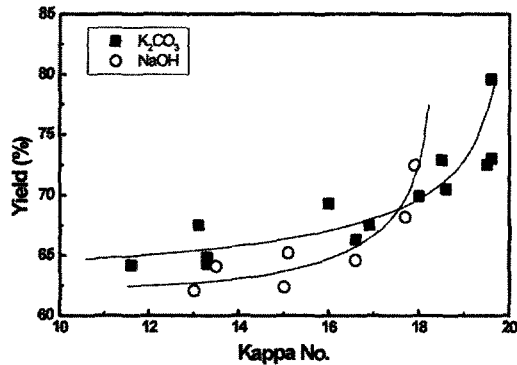


Fig. 10. Relation between yield and Kappa number of bast fiber pulps cooked at varying times.

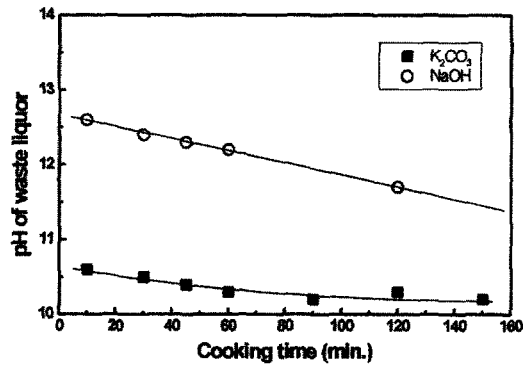


Fig. 11. Changes in pH of waste liquor after potassium carbonate and sodium hydroxide cooking of bast fiber.

뛰어나지만, 탈리그닌이 느린 K_2CO_3 의 증자 특성 때문에 생각되었다.

3.1에서 나타낸 것처럼 백피의 K_2CO_3 증자의 뛰어난 탈펙틴능은 Fig. 8에 나타낸 일정 약품투여량에서 펙틴 용출속도에서도 잘 알 수 있었다. 즉, K_2CO_3 증자의 경우 단지 증자시간 10분에 약 80% 이상의 펙틴이 제거되었으며, 이러한 결과는 동일 시간에서의 NaOH의 증자시보다 훨씬 빠른 것이다. Fig. 9는 탈펙틴 선택성을 나타내었다. 본 결과에서 K_2CO_3 증자의 경우 상술한 것처럼 펄프수율이 80%로 높음에도 불구하고 펙틴함량은 매우 낮으며, 이와 유사한 펙틴함량의 NaOH 증자에서는 펄프수율이 약 65%로 매우 낮았다. 따라서 K_2CO_3 증자의 경우 뛰어난 탈펙틴능이 증자시간의 변화 조건에서도 다시 한 번 확인되었다.

한편, K_2CO_3 증자의 경우 상술한 것처럼 증자시간 10분까지 급속하게 펙틴이 용출되었지만, 이후에는 일정하였다. 그러나 10분 이후의 증자시간에는 리그닌이 선택적으로 제거되고 있다는 것을 Fig. 7로부터 알 수 있었다.

Fig. 10은 탈리그닌 선택성을 나타내었다. Kappa가 높을 경우 탈리그닌 선택성은 K_2CO_3 증자의 경우가 NaOH에 비하여 약간 떨어졌지만, 그 이후에는 높은 선택성을 유지하였다. 즉, K_2CO_3 증자에 의하여 NaOH 증자보다 해섬가능한 범위에서 높은 수율의 펄프를 얻을 수 있어 매우 유리할 것으로 생각되었다.

Fig. 11은 증해 후 폐액의 pH를 나타내었다. NaOH 증자폐액의 pH는 증자시간이 늘어남에 따라 서서히 감소하였으나, 그 pH는 여전히 강알

칼리성을 유지하였다. 그러나 K_2CO_3 증자 후의 폐액은 약 10 정도의 약알칼리성을 나타내었다. 이론상 pH를 1 낮추기 위해서는 원액에 대해서 10배의 물이 필요하므로 약알칼리성의 폐액을 방출하는 K_2CO_3 를 현재의 한지 제조공장에서 사용한다면, 강알칼리성 폐액의 처리에 따른 경제적, 환경적 문제점들을 감소시킬 수 있을 것으로 생각되었다. 이상의 결과로부터 백피의 K_2CO_3 증자는 기존의 NaOH 증자에 비하여 많은 장점을 가지고 있어 앞으로 NaOH와 대체할 수 있는 가능성이 높을 것으로 생각되었다.

4. 결론

전통갯물의 주성분인 K_2CO_3 를 닥나무 백피의 증자에 도입하고 그 증자 특성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 백피의 K_2CO_3 증자에 의하여 낮은 약품투여량과 높은 펄프수율에서 용이하게 해섬되는 펄프를 얻을 수 있었다.
- 2) Na_2CO_3 는 K_2CO_3 와 유사함에도 불구하고 백피의 증자가 매우 어려웠다. 이러한 이유는 Na_2CO_3 증자시 일정 수율에서 펙틴이 거의 제거되지 않거나 탈리그닌이 어렵기 때문으로 생각되었다.
- 3) 낮은 약품투여량에서 백피를 K_2CO_3 증자함에 의하여 낮은 펙틴함량을 가진 해섬가능한 펄프를 얻을 수 있었으나, 충분한 탈리그닌을 위해서는 NaOH 증자의 경우보다 긴 증자시간을 필요로 하였다.
- 4) 전통갯물의 주성분인 약알칼리성의 K_2CO_3 는 백피 증자에 대하여 뛰어난 증자약품으로서 사용될 수 있을 뿐만 아니라 기존의 NaOH와 충분히 대체 가능한 약품이라는 것이 본 연구에서 증명되었다.

謝辭

본 연구는 통상산업부 공업기반기술개발사업 중 전통고유기술개발사업에 의하여 수행되었다. 백색도 측정기를 사용하게 해 주신 전주시 소재 한솔제지 주식회사(현 PAPCO: Pan Asia Paper Co.)에 감사드립니다.

인용문헌

1. 조형균, 한국전통기술의 국제화에 관한 연구-한지분야, 한국과학재단 보고서, 과제번호 95-04 (1996).
2. 정동찬, 화학세계 37(7):42 (1997).
3. 전철, 한지제조 이론과 실제, 86, 원광대학교 출판부, 익산 (1996).
4. Mun, S. P., J. Korea TAPPI 31(1):89 (1999).
5. 大木道則 外 3人 編集, 化學大辭典(下), 2,492, 株式會社 東京化學同人, 東京 (1989).
6. Whistler, R. L., Wolfrom, M. L., Bemiller, J. N., and Shafizadeh, F., Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. I, pp. 481-482, Academic Press Inc., London (1962).
7. 中野準三 外 3人 共著, 木材化學, 117, 二出版株式會社, 東京 (1983).
8. Alkorta, I., Gabisu, C., Llama, M. J., and Serra, J. L., Process Biochemistry 33(1):21 (1998).
9. 三井哲夫, 滿田久輝, 秦忠夫, 農藝化學實驗書, 第3卷, 第25刷, 1,357, 産業 書株式會社, 東京 (1986).