

섬유의 손상이 적은 한지 제조(제3보)

- K₂CO₃ 증자하여 제조한 한지의 열 열화특성 -

이 명 기 · 문 성 필*†

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

- Durability of Handmade Paper Prepared by Potassium Carbonate
Cooking under Heat Aging -

Myung Ki Lee and Sung Phil Mun*†

ABSTRACT

The durability of handmade paper prepared by potassium carbonate cooking of paper mulberry (*Broussonetia kazinoki* Sieb.) was investigated. The potassium carbonate paper before and after heat aging had better strength properties, breaking length and folding endurance than those of the soda paper, except for lower brightness. After 30 days of heat aging, these strength properties were still maintained. However, there was almost no difference in the infrared spectra and the crystallinities calculated by X-ray diffraction curves between the potassium carbonate paper and the soda paper. The durability of the potassium carbonate paper was thought to be due to decrease in the pulp damage caused by weak alkaline cooking condition. The results indicated that the paper prepared by the potassium carbonate cooking method could have better permanence than that prepared by the conventional soda cooking method.

1. 서론

근래 Mun¹⁾은 전통한지 제조시 靸皮纖維의 증

자를 위하여 사용된 잿물을 분석하고 그 성분을 검토하였다. 그 결과 잿물은 대부분 K 관련 염류로 이루어져 있었으며, 닥나무 인피섬유 증자에 사용된 잿물의 주성분이 약알칼리성의 K₂CO₃라는 것

• 본 연구는 통상산업부 공업기반기술개발사업 중 전통고유기술개발사업에 의하여 수행되었음. 본 논문은 1997년도 학술진흥재단 국내 박사후과정 지원 연구에 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

을 밝혔다. 잿물 중에는 이러한 K₂CO₃ 이외에도 많은 K관련 중성염이 존재하였으나, 이들은 다펀 인피섬유의 증자에 도움이 되지 못할 것으로 생각되었다. 따라서 K₂CO₃를 다펀 인피섬유의 증자약품으로 하여 기존의 NaOH 증자와 비교한 결과, K₂CO₃ 증자의 경우가 NaOH 증자보다 증자속도는 느렸지만, 인피섬유를 결속하는 주요성분인 펙틴을 용이하게 용출시킴에 의하여 높은 펄프수율임에도 불구하고 쉽게 解纖되는 펄프를 얻을 수 있었다. 따라서 전통잿물의 증해는 잿물 중의 K₂CO₃가 중요한 역할을 수행하는 것으로 생각되었다²⁾.

본 연구에서는 다펀 인피섬유를 K₂CO₃ 蒸煮하여 제조한 한지가 뛰어난 내구성을 가지는가를 검토하기 위하여 熱劣化를 실시하였다. 이러한 열 열화를 통하여 한지의 강도적 특성과 화학적 변성 등을 검토하여 그 결과를 기존의 NaOH로 증자하여 제조한 한지와 비교하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

다나무 白皮는 국산 1년생으로서 전주시 소재 고려특수한지 공업사로부터 구입하였다. 구입한 백피는 윗부분과 아랫부분을 제거하고, 나머지 부분을 20~30 cm 간격으로 절단하여 사용하였다.

2.2 백피의 蒸煮

4.3 L 용량의 스테인레스 스틸제 용기에 백피 200 g(o.d.)과 증자약품인 NaOH 또는 K₂CO₃ 750 mmol을 넣고 액비 15로 하여 증자액의 비중온도에서 1시간 증자하였다. 증자 후의 백피는 면으로 만든 자루에 넣고 廢液을 취한 후, 수돗물로 충분히 세정하였다. 증자 후의 폐액은 분석을 위하여 4℃의 냉장고에 보관하였다. 세정 후의 펄프는 원심탈수하고 이중 일부를 취하여 수율, Kappa가²⁾ 및 백색도²⁾를 측정하였다. 洗淨펄프 중 섬유화 되지 않은 부분과 미량의 흑티를 제거한 후 精選펄프를 취하여 칼비터로 해리 후 수초지하였다.

2.3 解纖 및 抄紙

정선펄프는 소용량(237 L)의 칼비터로 15분 간 해리시켰다. 초지에는 대나무로 만든 소형 초지발(63×45 cm)을 이용하였으며, 쌍발뜨기로 하였다. 이때 섬유의 균일한 분산을 위하여 폴리아크릴아미드(日本製鐵化學, 분자량 수백만)를 첨가하였으며, 그 농도는 0.015%로 하였다. 기준 평량은 20 g/m²로 하였다. 초지발을 이용하여 제조한 습지는 흡습지로 덮고 가압, 탈수시킨 후 표면온도 55℃의 熱板上에서 건조시켰다.

2.4 인공열화시험

제작된 한지를 40×25 cm로 제단한 후, 105 ±1℃의 송풍건조기에 넣고 열에 의한 열화를 실시하였다. 열화는 최장 30일로 하였으며, 3일 또는 5일마다 물리적 성질을 검토하였다. 또한 균일한 열 열화를 위하여 주기적으로 포개진 시편의 위치를 바꾸어 주었다.

2.5 열화전후 한지의 물성

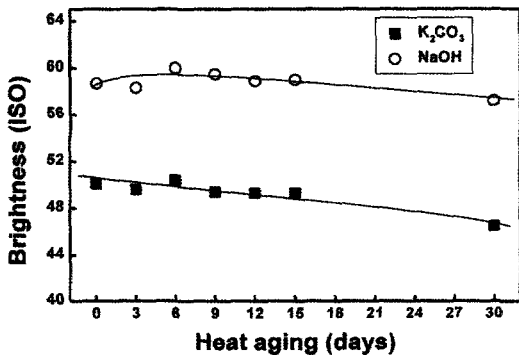
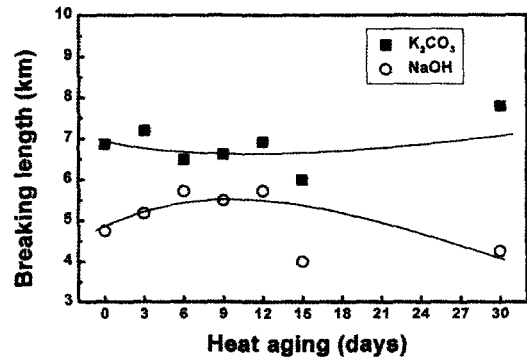
상술한 열화전후 한지는 20℃, 상대습도 65%에서 48~72시간 동안 조습처리하였다. 조습처리된 한지는 백색도, 裂斷長 및 耐折強度를 TAPPI 표준법에 준하여 측정하였다. 백색도 측정은 40×25 cm 크기의 한지를 여러 번 접어 평량이 240 g/m²가 되도록 하여 측정하였다. 내절도 측정은 시험편 고정시 가해지는 장력을 0.5 kgf로 고정하여 실시하였다. 이들 물성은 (주)한솔제지(현 PAPCO) 전주공장 내 품질관리실에서 측정하였다. 미열화 및 열화 한지의 pH는 일반적인 열침법으로 행하였으나, 추출시간을 2시간으로 하였다. 즉, 100 mL 용량의 삼각플라스크에 약 1 cm²의 크기로 절단한 시편 0.5 g과 50 mL의 증류이온교환수에 넣고 2시간 열수추출하였다. 추출 후 실온에서 방랭한 후, 추출액의 pH를 측정³⁾하였다.

2.6 열화전후 한지의 기기분석

Table 1. Results of potassium carbonate and soda cooking of bast fiber

Cooking chemical	Pulp yield (%)	Kappa No.	Brightness (ISO)
K ₂ CO ₃	68	14.8	47.3
NaOH	59	11.0	59.8

Bast fiber: 200.0 g(o.d.), Cooking chemical: 750mmol on bast fiber, liquor ratio: 15. Cooking time: one hour at boiling temperature.

**Fig. 1. The influence of heat aging on brightness.****Fig. 2. The influence of heat aging on breaking length.**

적외선 분광분석은 각 시료를 KBr과 혼합하여 잘 분쇄한 후 펠렛을 만들어 Shimadzu사의 FT-IR분광광도기(FTIR 8201 PC, Japan)로 행하였다. X선 회절은 시료를 글라스제 플레이트에 접착시킨 후 Rigaku사의 X선 회절기(Rigaku III-A, Japan)로 분석하였다. 이때의 분석조건은 Cu(Ni 필터), $K\alpha = 1.5419\text{\AA}$, 관전압 40 KV, 관전류 30 mA, 회절각도 5~40도로 하였다. 셀룰로오스의 결정화도는 Segal법⁴⁾으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 닥나무 백피의 K₂CO₃ 및 NaOH 증자

K₂CO₃ 증자하여 제조한 한지의 물성을 검토하기 위하여 다량의 닥나무 백피를 증자하였다. 증자조건은 기존의 증자약품인 NaOH로 증자할 경우 충분히 해섬되는 약품농도를 기준으로 하였다. 이러한 조건에서 K₂CO₃ 및 NaOH로 백피를 증

자하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. K₂CO₃ 증자 펄프는 NaOH 증자 펄프에 비하여 약간 높은 Kappa를 나타내었으나, 수율은 68%로서 NaOH의 59%보다 약 9% 높았다. 이러한 높은 수율임에도 불구하고 K₂CO₃ 증자 펄프는 용이한 해섬성을 나타내었다. 이러한 이유는 전보²⁾에서 나타낸 것처럼 K₂CO₃ 증자의 경우 인피섬유의 주요 결속 인자인 리그닌은 물론 펙틴을 용이하게 용출시키기 때문으로 생각되었다. 백색도는 NaOH 증자 펄프가 K₂CO₃ 증자의 것보다는 높게 나타났다. 이러한 이유는 NaOH의 경우 강알칼리성이므로 백피 중에 존재하거나 증자 중에 생성되는 착색물질을 광범위하게 용출시킬 수 있기 때문으로 생각되었다.

상술한 닥나무 백피의 각각의 펄프는 티를 제거하여 정선펄프를 제조하였으며, 이후 내구성을 검토하기 위하여 해섬 및 초지하였다.

3.2 K₂CO₃ 한지의 열 열화에 대한 내구성

닥나무 백피를 K₂CO₃ 및 NaOH로 증자하여

제조한 한지에 대한 열 열화전후의 백색도 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 열 열화전후 K₂CO₃ 및 NaOH 한지의 백색도는 큰 변화가 없었으며, 30일 간의 열 열화에서도 2포인트 이내의 변화가 관찰되었을 뿐이다.

Fig. 2는 열 열화전 후 한지의 裂斷長의 변화를 나타낸 것이다. 열화전 裂斷長은 K₂CO₃ 한지가 6.8 km로서 4.8 km의 NaOH 한지보다 매우 높은 수치를 나타내었다. 이러한 열단장의 경향은 30일 간의 열화처리 동안에도 유지되었다. 즉, 열 열화에 대한 K₂CO₃ 한지의 내구성이 뛰어난 것으로 생각되었다. NaOH 한지의 경우, 열 열화 12일까지 약간의 열단장 증가 현상이 관찰되었으나, 이후 다시 감소하였다. 그러나, NaOH 한지의 경우에 있어서도 열화 30일 후의 열단장이 여전히 열화전과 유사한 값을 나타내어 열 열화에 대한 높은 내구성이 있음을 알 수 있었다. 이처럼 열단장에 있어서 열화기간중 강도적 변화가 적거나 열화 초기에 오히려 증가하기도 하는 것은 열에 의한 섬유간 결합의 향상이 그 원인으로 지적되고 있다.⁵⁾

한편 Fig. 3은 열 열화전후 한지의 耐折強度 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 목재섬유는 引張強度와는 달리 열에 의하여 부서지기 쉬운 상태가 되므로 내절강도에 있어서 매우 민감하다고 알려져 있다.⁵⁾ 열 열화전후의 내절강도는 열화 일수에 따라 큰 차이가 관찰되었다. 열화 전 K₂CO₃ 한지의 내절강도는 NaOH 한지보다 약간 높았으며, 열화 3일째 급격하게 증가하였다. 이후 급격하게 저하하였으나, 열화 30일에도 여전히 높은 내절강도를 유지하고 있었다. NaOH 한지는 초기 3일째 급격한 내절강도의 저하가 관찰되었

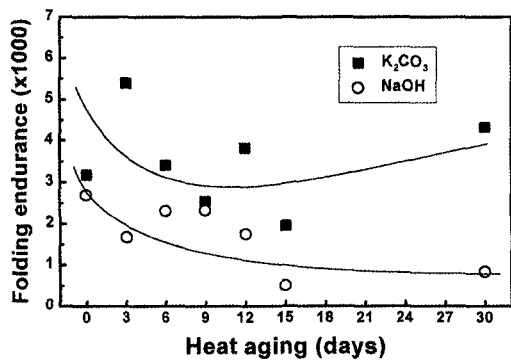


Fig. 3. The influence of heat aging on folding endurance.

나, 이후 약간 증가하다가 다시 감소하였다. 그러나, 열화 30일 후의 내절강도는 열화 전에 비하여 50%이하로 매우 낮았다. 내절강도의 경우 상술한 열단장에 비하여 많은 반복실험을 하였음에도 불구하고 결과에 있어서 변이가 컸다. 그럼에도 불구하고 K₂CO₃ 한지는 열 열화전후 모두 NaOH 한지보다 내절강도에 있어서 모두 높은 값을 나타내어 열화에 대하여 매우 뛰어난 성질을 가지고 있음을 알 수 있었다. K₂CO₃ 한지의 이러한 뛰어난 내구성은 백피의 증자시 K₂CO₃가 NaOH보다 약알칼리성이므로 섬유의 손상이 적어 결과적으로 각각의 섬유강도가 높음에 그 원인이 있다고 생각되었다. 한편, Fig. 4는 열화전후 한지의 pH 변화를 나타낸 것이다. NaOH 한지의 경우 열화 30일 후에도 처음과 유사한 pH를 유지하였으나, K₂CO₃ 한지는 약간 낮게 나타났다. 이러한 이유는 K₂CO₃ 한지의 경우 NaOH 한지보다 헤미셀룰로오스 함량이 높고 따라서 이들 헤미셀룰로오스의 열분해에 의하여 pH 저하를 초래한 것으로 생각되었으나, 이에 대해서는 앞으로 계속적인 검토가 필요할 것으로 생각되었다.

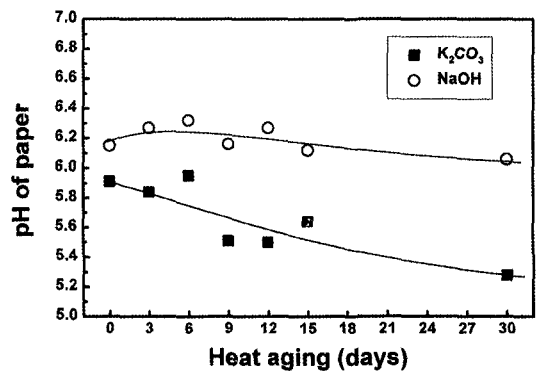


Fig. 4. The influence of heat aging on pH of handmade papers.

3.3 기기분석에 의한 열화전후 한지의 특성

상술한 것처럼 열 열화전후에 있어서 K₂CO₃ 한지는 NaOH 한지보다 양호한 耐久性을 나타내었다. 이러한 내구성을 보다 상세하게 검토하기 위하여 열화전후 한지에 대한 X線 回折 및 赤外線 分光分析을 행하였다.

셀룰로오스의 결정성의 변화를 확인하기 위해서

X線 回折分析을 실시하였다. Fig. 5에 열화전후 한지에 대한 X선 회절도를 나타낸 것이다. 본 결과로부터 열화에 따른 특별한 변화는 관찰되지 않았으나, 셀룰로오스의 結晶領域에 해당하는 부분이 열화의 진행과 함께 좁아짐을 알 수 있었다. 그러나, Segal식에 따라 계산한 결정화도는 Table 2에 나타낸 것처럼 K_2CO_3 한지의 경우 열화전후의 결정화도 변화는 거의 관찰되지 않았다. 한편, NaOH 한지의 경우 열화 전에 비하여 結晶化도가 약간 낮아졌으나, K_2CO_3 한지의 결정화도와 큰 차이를 나타내지 않았다. 이러한 결과로부터 30일 정도의 열 열화로는 본 한지를 구성하는 셀룰로오스의 열화가 어렵다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 열 열화 전 및 열화 30일 후 K_2CO_3 한지와 NaOH 한지의 적외선 분광 스펙트라를 나타내었다. 본 결과에서 열화 30일 후에도 적외선 분광 스펙트럼에는 특별한 변화를 찾아내기 어려웠다. 이러한 이유는 X선 회절분석에서 예상한 것처럼, 105℃에서 30일 간의 열처리가 300년 이상의 열화에 해당되지만, 이 정도의 처리로는 한지 섬유를 구성하는 성분의 열화는 매우 어렵다는 것을 나타낸다.

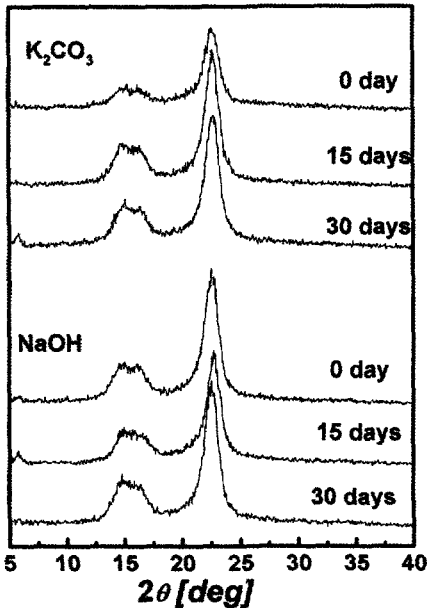


Fig. 5. Xrd patterns of handmade papers before and after heat aging.

Table 2. Crystallinity of handmade papers before and after heat aging

	Heat aging (days)	Crystallinity (%)
K_2CO_3	0	73
	15	72
	30	74
NaOH	0	78
	15	72
	30	73

Heat aging was carried out in a forced convection oven at $105 \pm 1^\circ C$.

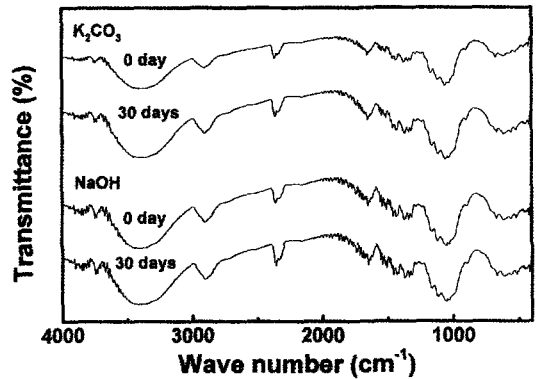


Fig. 6. FT-IR spectra of handmade papers before and after heat aging.

이상의 결과로부터 K_2CO_3 한지는 NaOH 한지보다 비록 백색도는 약간 낮지만, 온화한 증자로 인하여 섬유의 손상이 적어 뛰어난 내구성을 나타내는 것으로 생각된다. 따라서 잣물로 증자한 한지가 백색도는 낮지만, 내구성이 뛰어나다는 것을 본 연구결과로부터 일부 확인할 수 있었으며, 또한 앞으로 K_2CO_3 를 잣물 및 기존의 NaOH 代用 증자약품으로 사용 가능할 것으로 생각되었다.

4. 결론

증자약품으로 K_2CO_3 를 사용한 펄프화법에 의해 제조된 한지를 동일조건에서 NaOH를 사용하여 제조된 한지와 열 열화에 의한 그 내구성을 검토하고 상호 비교하였다.

- 1) K_2CO_3 증자 펄프는 NaOH 증자보다 펄프 수율이 높았으며, 백색도는 약간 낮았다.
- 2) K_2CO_3 한지는 NaOH 한지보다 열단장과 내 절강도가 높았다.
- 3) K_2CO_3 한지는 NaOH의 한지보다 열 열화에 따른 강도적 특성이 뛰어나 열화에 따른 내구성이 좋은 것을 확인하였다. 이러한 이유는 K_2CO_3 가 NaOH보다 약알칼리성으로 온화한 증자가 가능하여 결과적으로 섬유에 손상이 적었기 때문으로 생각되었다.
- 4) 열화전후 K_2CO_3 및 NaOH 한지의 셀룰로오스의 결정화도 및 관능기 등은 큰 변화가 없었다. 즉, 열 열화에 의한 구조적 변화는 적은 것으로 생각되었다.

謝 辭

본 연구는 통상산업부 공업기반기술개발사업 중 전통고유기술개발사업에 의하여 수행되었다. 본

연구수행에 있어서 한지 물성측정을 위하여 제반 측정기기를 사용하게 해 주신 전주시 소재 (주)한솔제지(현 PAPCO)에 감사드립니다. 또한 내구성 실험을 위한 균일한 평량의 한지제작과 많은 조언을 주신 전주시 소재 고려특수한지 공업사의 오성근 사장님께 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Mun, S. P., J. Korea TAPPI 31(1):89 (1999).
2. Mun, S. P., and Lim, K. T., J. Korea TAPPI 31(3):83 (1999).
3. 박상진 외 3인 공역, 목재과학 실험서(일본목재학회 편), 587, 도서출판 광일문화사, 서울 (1993).
4. Segal, L., J. J. Creely, Jr. A. E., and Martin C. M. Conrad, Textile Res. J. 29:786 (1959).
5. Roberson, D. D., Tappi 59(12):63 (1976).