

첨가제를 병용한 섬유의 물리적 전처리의 효과

서영범[†] · 이민구 · 하인호 · 조옥연

(2003년 7월 10일 접수; 2003년 10월 15일 채택)

Effect of Papermaking Additives on Fiber Mechanical Pretreatment

Yung Bum Seo[†], Min Gu Lee, In Ho Ha, and Wook Yeon Cho

(Received on July 10, 2003; Accepted on October 15, 2003)

ABSTRACT

In this study, fiber mechanical pretreatment before refining was executed with the addition of papermaking additives to find synergistic effects on fiber property improvement. Three fiber furnishes (SwBKP, KOCC, and BCTMP), and five different additives (CMC, CPAM, PEO, NaOH, Na₂O₂) were used. It was confirmed again that fiber mechanical pretreatment using Hobart mixer was a special way to modify fiber properties, where fiber WRV (water retention value) increases without losing fiber length. For SwBKP, addition of small amount of CMC (0.2% OD basis), and for KOCC, PEO (0.2% OD basis) caused additional significant improvement of the fiber furnish properties, respectively. Other additives did not cause adverse effects on the mechanical pretreatment, or better. For BCTMP, NaOH addition followed by mechanical pretreatment caused more than 20% improvement in tensile and tear strength simultaneously, compared to the control. The yellowing caused by the treatment of NaOH on BCTMP could be minimized by using Na₂O₂ without losing the positive effect of NaOH.

Keywords: Mechanical pretreatment, Refining, Hobart mixer, CMC, PEO, Strength

1. 서론

제지공정에서 섬유를 공정과 최종 필요물성에 적합하게 처리하는 조성공정의 중요성이 크게 강조되고 있다. 섬유자원의 부족으로 섬유자원을 더 효율적으로

쓰기 위한 노력들도 제지공장 현장에서 자주 목격할 수 있다. 이러한 노력의 일환으로 섬유에 약한 물리적인 충격 혹은 하중을 반복적으로 가하는 섬유 전처리 공정이 개발된 바 있다.¹⁻⁶⁾ 이렇게 전처리된 섬유들은 섬유장이 전처리 전보다 짧아지지 않았으며 섬유의 유

• 본 연구는 한국 과학재단 목적 기초연구(RO5-2001-000-01426-0) 지원으로 수행되었음.

• 충남대학교 농업생명과학대학 임산공학과 (Deep. of Forest Products, coll. of Agri., Chungnam Univ., Daejun, Yousung-Gu, Gung-Dong, Rep. of Korea)

[†] 주저자(Corresponding author; ybseo@cnu.ac.kr)

연성이 크게 증가한 것으로 나타났다. 이와 같이 섬유
의 물리적 전처리는 섬유벽의 층분리를 야기함으로써
섬유의 유연성 및 WRV (water retention value)를
증대시킴을 보고한 바 있다.¹⁻⁶⁾ 또 섬유의 물리적 전처
리는 섬유장을 보존하는 가운데 섬유의 유연성을 높임
으로서 종이의 인장강도와 인열강도를 동시에 높일 수
있음을 보인 바 있다.

이러한 물리적 전처리의 효과를 극대화하기 위하여
본 연구에서는 다양한 첨가제들을 물리적 전처리에 혼
합하여 사용하였다. 물리적 전처리에 추가적으로 사용
된 첨가제들로서는 CMC (carboxy methyl cellulose),
PEO (polyethylene oxide), CPAM (cationic
polyacryl amide), NaOH, Na₂O₂ 가 있다. CMC
는 섬유에 친수성을 더해 줄 수 있으므로 전처리 간에
추가적인 상승 효과가 있을 가능성을 기대하였으며,
CPAM 의 경우 섬유의 뭉침을 유도하므로 뭉쳐진 섬
유간의 물리적 충격이 더 효과적일 수도 있다고 판단
하였다. PEO 의 경우 전처리 공정간에 섬유간의 미끄
러짐이 발생할 가능성을 예상하였으며, 이러한 현상이
전처리에 어떠한 효과를 유발시킬 수 있을지 알아보고
자 하였다. NaOH는 섬유의 팽윤을 유도시키기 위해
서 사용하였으며, Na₂O₂는 섬유의 팽윤은 물론 알칼
리 처리에서 발생하는 섬유의 백색도 저하를 최소화
하기 위하여 사용하였다.

이외에도 다양한 전처리 첨가제들이 사용될 수 있
으며, 섬유의 종류에 따라 효과적인 첨가제들이 제각기
다를 수도 있다는 개연성을 인정해야 할 것이다. 본 연
구에서는 화학펄프로서 침엽수 표백펄프를 사용하였
으며, 고지로서는 KOCC, 기계펄프로서는 BCTMP를
선택하여 실험에 임하였다. 서로 충분히 다른 성질을
지닌 이들 펄프들이 사용약품의 종류에 따라 다르게
반응할 것으로 예상되었다.

2. 재료 및 방법

실험에 사용된 섬유로는 SwBKP(캐나다산,
Hemlock, Douglas Fir, Red Cedar의 혼합)와
KOCC(국내 D 제지 제공), BCTMP(국내 S 제지 제
공, 침엽수종)를 사용하였다. 먼저 섬유의 물리적 전처
리를 위해 SwBKP, KOCC, BCTMP를 valley beater
를 이용하여 60분간 해리한 후, 농축기로 약 25%농
도로 농축시켰다. 농축 지료 중에서 대조구를 채취하
여 따로 보관하였으며, 나머지 농축 지료는 온도 20℃

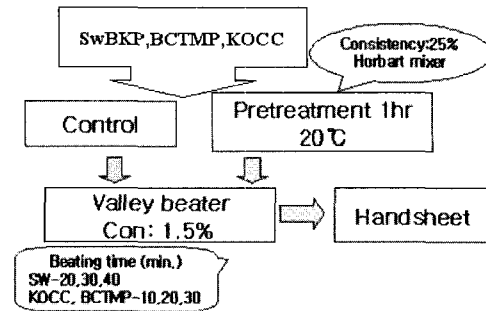


Fig. 1. Fiber pretreatment and beating process.

로 유지시키면서 각각의 첨가제를 첨가한 후 Hobart
Mixer를 이용하여 전처리를 1시간동안 실시하였고,
이때 가끔 물을 스프레이시켜 전처리 농도를 지속적으로
약 25%로 유지하였다.

사용된 첨가제들 중에서 CMC (carboxy methyl
cellulose)는 분자량 2500 - 3000 인 것을 사용하였
으며 전건 섬유에 대해 0.2%를 첨가한 후 전처리를 실
시하였다. PEO (polyethylene oxide)는 분자량 2000
만으로 전건 섬유에 대해 0.1%를 첨가한 후 전처리를
실시하였다. CPAM (cationic polyacrylamide)은 분
자량 700 만으로 전건 섬유에 대해 0.1%를 첨가한 후
전처리를 실시하였다. NaOH는 전건 섬유에 2%를 첨
가하여 전처리를 실시하였다. 고해처리 후 지료의 pH
를 황산을 사용하여 중성으로 맞추었다. Na₂O₂는 전건
섬유에 대하여 2%를 첨가하여 전처리 하였다. 고해가
끝난 후 지료를 물로 1회 세척하였다.

전처리를 실시한 지료는 농도 약 1.53%로 Valley
Beater를 이용하여 고해하였다. SwBKP의 경우는 0,
20, 30, 40 분으로, KOCC 와 BCTMP 의 경우 0,
10, 20, 30 분으로 고해시간을 조정하였다. 고해도중
각각의 지료들은 시간별로 샘플이 채취되었다. 지료
처리공정을 Fig. 1에 도시하였다.

섬유의 분석과 종이의 물성특성 측정은 TAPPI 표
준방식을 사용하였으며, 부득이한 경우 측정기기 고유
방식들도 병용하였다. 여수도는 TAPPI Standard
T227 om-92 에 따라 Canadian Standard
Freeness(CSF)를 측정하였다. 섬유장 분석은
MORFI LABO (TECHPAP사, 프랑스)를 사용하여
Fiber length (length weighted), curl index, 미세
분 양의 변화를 측정하였다. 지료의 보수도 (WRV,
water retention value) 측정은 TAPPI Useful
Method 256에 지정된 방식 (900 G, 21±3 °C, 30
min.) 으로 측정하였으며, 계산 방식은 다음과 같다.

$$WRV = \frac{A - A'}{A'}$$

A = 원심분리 후 펄프의 무게 (g)

A' = 원심분리 후 건조된 펄프의 무게 (g)

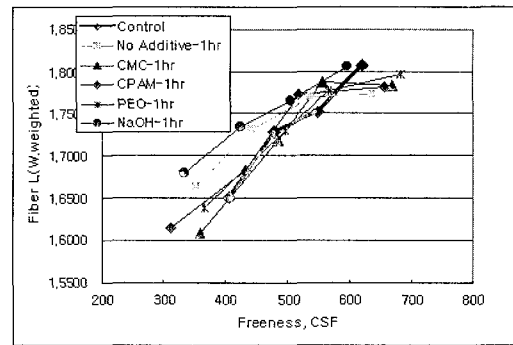
제조된 수초지는 TAPPI Standard T402 om-88 에 따라 23±1°C, 상대습도 50±2%로 조절된 항온 항습실에서 24시간 이상 조습처리를 실시한 후 물성을 측정하였다. 인장강도(T489 om-88), 인열강도(T414 om-88)를 측정하여 각각 열단장, 인열지수를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

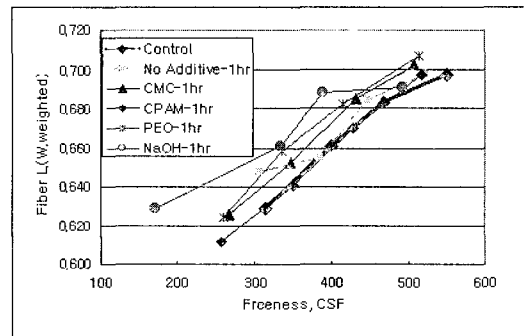
3.1 섬유 성질의 변화

SwBKP 와 BCTMP, KOCC 모두 물리적 전처리에 의한 섬유장의 변화를 발견할 수 없었다. 즉 본 실험에서 사용된 Hobart mixer를 사용한 물리적 전처리는 같은 여수도에서 섬유장의 변화가 없는 것을 보여주었다 (Fig. 2). 오히려 전처리를 실시한 섬유의 경우 동일 여수도에서 섬유의 길이가 더 길어진 것처럼 보이고 있다 (SwBKP 와 KOCC). 따라서 본 연구결과를 볼 때 전처리 기계는 섬유의 절단 없이 탈수효과와 물성을 증가시킬 수 있는 기계이므로 공장적용에 있어 Hobart mixer와 같은 기능을 하기 위한 대형기계의 설계를 한다면 섬유의 절단이 일어나지 않도록 기계를 설계하는 것이 필수적이다.

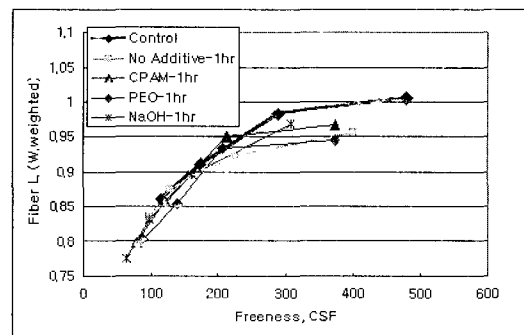
섬유장의 변화 없이 섬유도의 보수도(WRV)가 늘어나는 일은 섬유의 개질이라 부르지 아니할 수 없다. 평균 섬유장이 같은 조건에서 보수도가 늘어난다는 사실은 섬유의 내부 피브릴화 이외에는 설명이 매우 어렵다. 본 연구에서는 이러한 섬유장의 감소 없이 WRV의 증가를 추가적으로 피하기 위해 다양한 첨가제를 사용한 것이다. Fig. 3은 이러한 WRV의 변화를 여수도의 변화에 따라 나타내고 있다. 침엽수의 경우 그 효과가 KOCC 경우처럼 크게 나타나지 않았으나 지속적인 WRV의 증대를 보였다. BCTMP의 경우 가성소다와 Na₂O₂를 처리하는 경우 매우 두드러진 WRV의 증가를 보였으나, 다른 처리는 WRV에 영향을 주지 못했음을 알 수 있다. 결론을 미리 말한다면 BCTMP의 경우 약품처리가 없는 전처리는 WRV에 영향을 거의 주지 못하였다. 다만 이러한 Hobart mixer를



a) SwBKP



b) BCTMP



c) KOCC

Fig. 2. Length weighted fiber lengths of three furnishes. All furnishes were mechanically pre-treated for 1 hr except the 'control' furnish.

이용한 전처리는 섬유에 microcompression 을 많이 형성하는 것처럼 판단되었다 (8). 이러한 microcompression 이 수초지에서 인열강도의 증대에 크게 기여하는 것으로 나타났다.

전처리의 기계적 효과만을 보기 위해서는 그림들에

서 'No additive-1' 와 'Control' 의 크기를 비교해야 한다. SwBKP 와 KOCC 에서는 정도의 차이는 있지만 확실한 WRV 의 증대를 나타냈다. BCTMP 에서는 전처리가 WRV를 증대시키지 못하였다. 침엽수의 경우 CMC 와 CPAM 이 추가적인 WRV 의 증대를 주었다. KOCC 와 BCTMP 의 경우 동일하게 NaOH 의 첨가가 우수한 효과를 나타내었다. 특별히 BCTMP 의 경우 NaOH 첨가시 나타나는 황변 현상을 최소화하기 위해 Na_2O_2 를 사용하였는데 역시 우수한 효과를 나타내었다. KOCC 의 경우 CMC, CPAM, PEO 의 뚜렷한 효과를 볼 수 없었지만 NaOH 이외에도 PEO 가 수초지의 성질에서는 우수한 강도적 성질을 보였다.

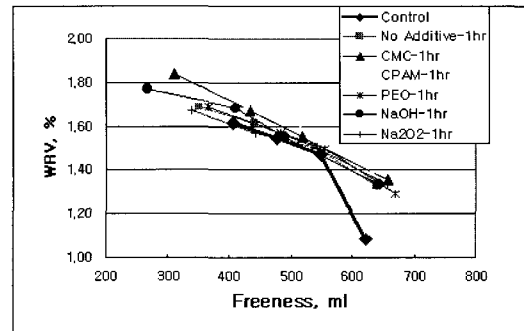
3.2 수초지의 물리적 성질

표백 침엽수 (SwBKP)의 경우 CMC 처리가 인장강도의 증대를 가져왔으며, 물리적 전처리는 단순 CMC 처리보다 우수하지 못한 것으로 Fig. 4에 나타났다. 하지만 Fig. 5에는 CMC 처리에 의한 인장강도의 증대가 인열강도의 감소를 가져왔음을 보이고 있다. 즉 첨가제 단순 첨가에 의한 인장강도의 증가는 Fig. 6과 같은 인장-인열 그래프에서 동일 직선을 만들게 된다. 하지만 전처리를 실시한 지료들은 Fig. 6에서 우수한 특성을 나타내었다. 이와 같이 섬유지료의 개질에는 인장-인열의 그래프를 활용하는 것이 매우 유용하다 하겠다. 여기서 'Control' 은 물리적 전처리를 하지 않은 지료이며, 'CMC-No Curl' 은 CMC 만 투여하고 전처리를 하지 않은 지료를 의미한다. 'Curl' 지료는 CMC 첨가 없이 전처리만 실시한 지료이며, 'CMC-Curl' 지료는 CMC 첨가와 Curl 처리가 동시에 이루어진 지료이다. 물리적 전처리가 실시된 지료들은 모두 인장강도와 인열강도가 동시에 증가하게 된다. 이후로는 인장-인열 그래프로 물리적 전처리 혹은 첨가제 처리의 우수성을 판단하도록 한다.

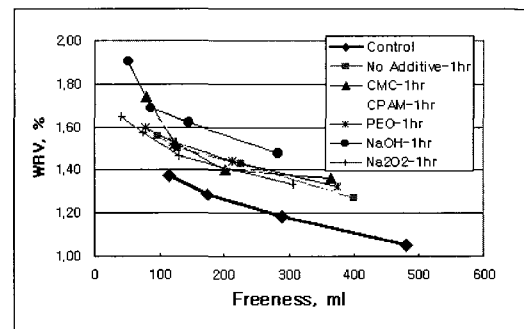
SwBKP 에 있어서는 PEO 와 NaOH 도 우수한 결과를 내었지만 CMC 와 CPAM 을 첨가한 물리적 전처리가 물리적 전처리만을 실시한 경우보다 인장-인열 그래프에서 특별히 더 우수한 물리적 성질을 나타내었다. KOCC 의 경우 PEO 가 특별히 인장-인열 그래프에서 우수한 성질을 나타내었다 (Fig. 7). CMC 나 CPAM, NaOH 의 경우도 우수한 성질을 나타내었으나 PEO 첨가 후 전처리를 실시한 경우 가장 우수한 것으로 실험결과가 나타났다.

BCTMP 의 경우 매우 독특한 실험결과가 나타났

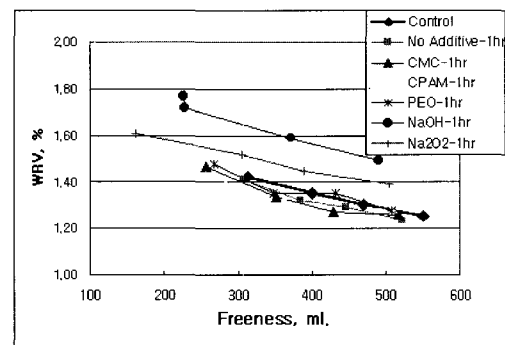
다. Fig. 8은 오로지 NaOH 의 처리가 인장강도의 증대를 가져왔으며, 물리적 전처리는 인장강도에 기여한 바가 없음을 나타내고 있다. 하지만 Fig. 9은 BCTMP 에 대한 물리적 전처리가 인열강도의 큰 증가를 가져왔음을 보이고 있다. 즉 물리적 전처리가 인장강도의 변화 없이 인열강도를 5-20% 증가시킬 수 있음을 보



a) SwBKP



b) KOCC



c) BCTMP

Fig. 3. WRVs (water retention value) of three furnishes. All furnishes were mechanically pre-treated for 1 hr except the 'control' furnish.

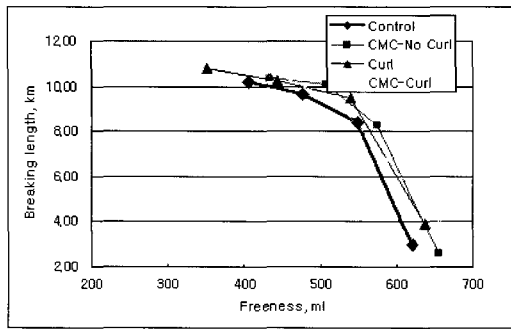


Fig. 4. Breaking length vs. freeness curve of SwBKP (CMC).

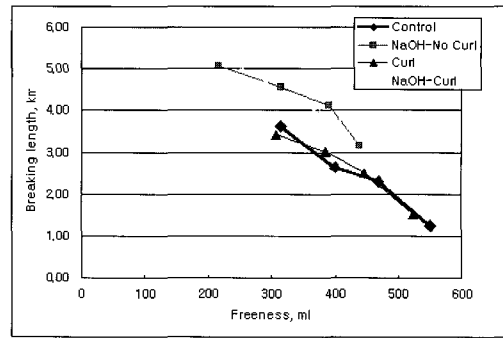


Fig. 8. Breaking length vs. freeness curve of BCTMP (NaOH).

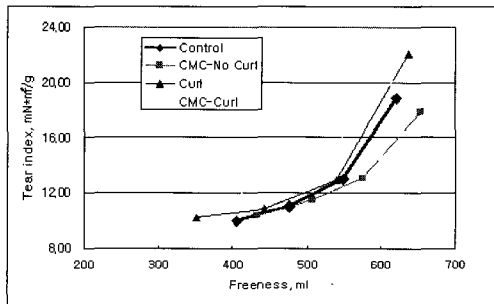


Fig. 5. Tear index vs. freeness curve of SwBKP (CMC).

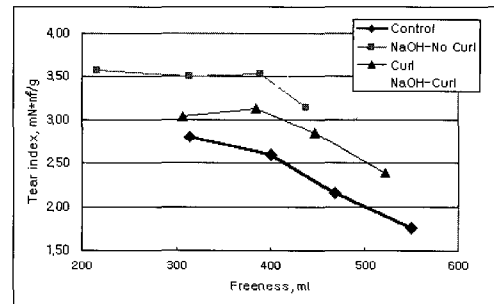


Fig. 9. Tear index vs. freeness curve of BCTMP (NaOH).

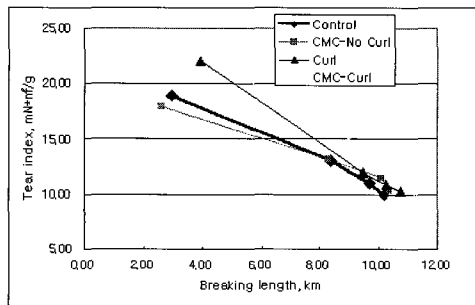


Fig. 6. Tear index vs. breaking length curve of SwBKP (CMC).

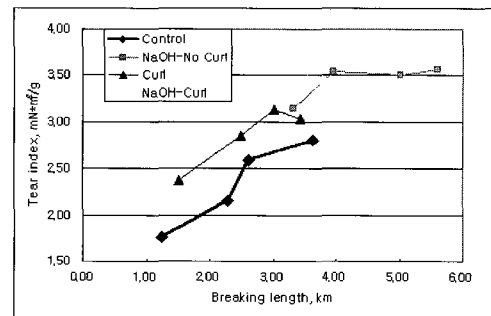


Fig. 10. Tear index vs. breaking length curve of BCTMP (NaOH).

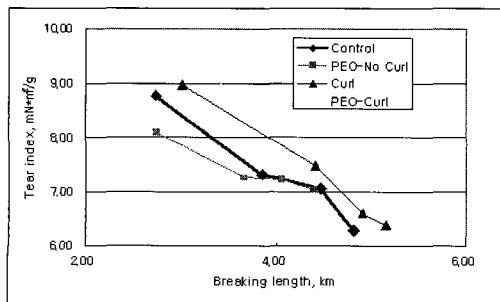


Fig. 7. Tear index vs. breaking length curve of KOCC (PEO).

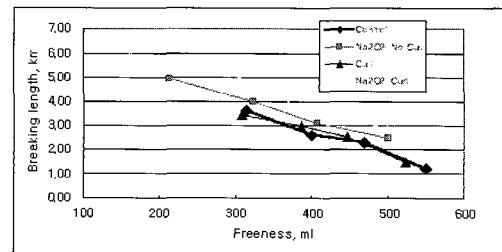


Fig. 11. Breaking length vs. freeness curve of BCTMP (NaOH).

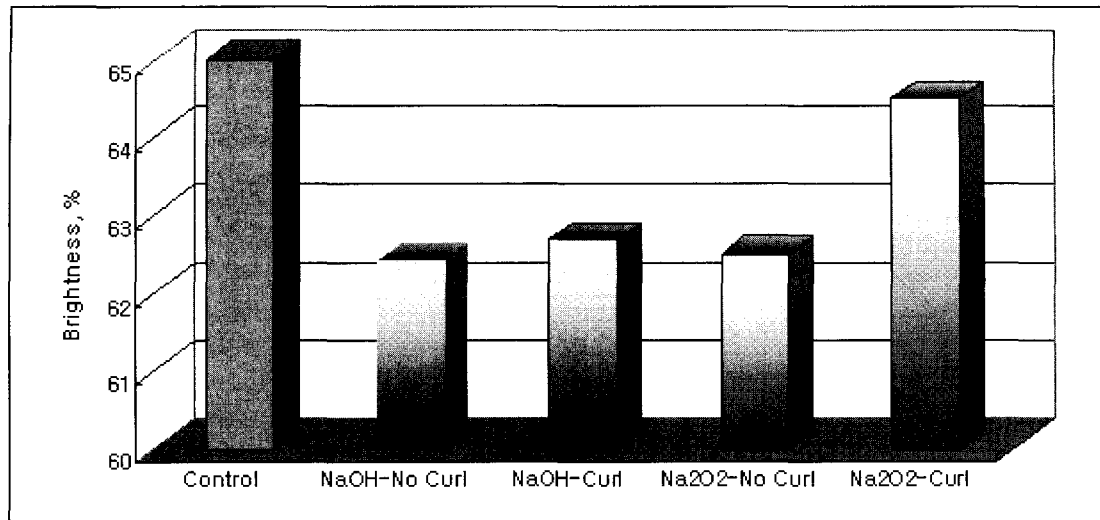


Fig. 12. Change of brightness by the treatment of NaOH and Na2O2.
No curl : No mechanical pretreatment
Curl : Mechanical pretreatment

이고 있다. 종합적으로 살펴보면 Fig. 9 에서와 같이 BCTMP 에서의 물리적 전처리는 인열강도를 높이며, NaOH 의 첨가는 인장강도를 높이고 있음을 보이고 있다. 두 가지 처리를 합하는 경우 Control 에 비해 인장강도와 인열강도를 동시에 20% 이상 증대시킬 수 있음을 그래프는 보이고 있다 (Figs. 7-9).

하지만 NaOH를 BCTMP 에 직접 처리하는 경우 황변을 피할 수 없다. 이러한 문제를 해결하기 위해 Na2O2를 사용하였으며 그 결과는 Fig. 10과 같이 NaOH 에 상당하는 우수한 성질을 나타내었다. 또 백색도의 변화도 Fig. 11에 나타내었다. 그래프에서와 같이 백색도의 감소도 최소로 할 수 있었다. BCTMP 에서 CMC, PEO, CPAM 등의 사용은 그 효과가 매우 미미하였다.

4. 결론

섬유지료에 대한 물리적 전처리는 섬유의 보수성 (WRV)을 향상시키지만 섬유장광 여수도를 유지시킴으로서 섬유의 성질을 개질시킬 수 있는 유용한 섬유 처리방식임을 본 실험에서 거듭 확인하였다. 이러한 물리적 전처리와 병행하여 제지산업에 많이 쓰이는 첨가제들을 전처리 과정에 첨가함으로써 상승효과를 확인하기 위해 본 실험을 실시하였다. 사용된 첨가제로

는 먼저 셀룰로오스의 변성체인 CMC, 섬유간의 마찰을 적게 만들 수 있는 PEO, 섬유간의 뭉침을 유도하는 CPAM, 섬유의 팽윤을 조장하는 NaOH, 섬유의 팽윤과 함께 표백 효과를 지닌 Na2O2 등이 사용되었다. 셀룰로오스 분해 효소도 연구 초기에 사용되었지만 고해 전처리에 셀룰로오스 분해 효소가 사용되는 경우 발생하는 문제점들을 참고하여7) 본 실험의 결과 분석에서는 제외되었다. 실험결과를 정리하면 다음과 같다.

1. 사용된 첨가제는 사용된 섬유지료의 종류에 따라 현저한 결과의 차이를 나타내었다. 즉 천연펄프 (virgin pulp, 이 실험에서는 SwBKP), 고지 (KOCC), 기계펄프 (BCTMP) 에 동일하게 우수한 효과를 나타내는 첨가제들은 존재하지 않았다.

2. 침엽수에서는 물리적 전처리에 CMC 처리를 함께 실시하는 경우, 인장, 인열 모두 우수한 결과를 나타내었다. CPAM 이나 PEO 도 물리적 전처리의 단독 처리보다는 우수한 결과들을 나타내었다.

3. KOCC 의 경우 물리적 전처리의 효과가 매우 크며, 첨가제의 첨가는 큰 효과를 나타내지 못하였다. 그 이유 중의 하나로는 KOCC 의 불순물들이 첨가제의 효과들을 떨어뜨릴 수 있다는 개연성을 들 수 있다.

NaOH 와 PEO는 그러한 가운데에서도 긍정적인 효과를 발휘하였다.

4. BCTMP 에는 오직 팽윤제만이 큰 변화를 야기시켰다. NaOH 처리와 물리적 전처리를 병행하는 경우 인장강도와 인열강도가 처리하지 않은 지료에 비해 20% 이상 동시에 증대될 수 있음을 보였다.

5. BCTMP 에 NaOH를 사용하면 백색도의 저하가 야기되었다. 그러한 경우 Na₂O₂를 사용함으로써 강도의 증대를 얻으며, 백색도의 저하를 최소로 할 수 있었다.

인용문헌

1. Lee, J.H., Seo, Y.B., and Jeon Y., J. of Korea TAPPI, Vol.3 2(1): 10 (2000).
2. Lee, J.H., Seo, Y.B., Jeon, Y., Lee, H.L., and Shin, J.H., J. of Korea TAPPI, Vol. 32(2): 1 (2000).
3. Lee, J.H., Seo, Y.B., Jeon Y., Lee, H.L., and Shin, J.H., J. of Korea TAPPI, Vol. 32(2): 8 (2000).
4. Omholt I., 1999 TAPPI International Paper Physics Conf. Proceedings, pp.499-515 (1999).
5. Tasman, J.E., Pulp and Paper Mag. Canada, 67(Dec.): T-554 (1966).
6. Seo, Y.B., Choi, C.H., Seo S.W., Lee, H.L., Shin, J.H., Tappi J., Vol. 1 (1): 8 (2002).
7. Seo, Y.B., Shin, Y.C., Jeon, Y., Tappi J., Vol. 83 (11): 1 (2000).
8. Page, D.H., Seth, R.S., Jordan, B.D., and Barbe, M.C., Papermaking Raw Materials, Vol. I, Transactions of the 8th fundamental research symposium held at oxford: Sept. 1985, Mechanical Engineering Publishing LTD : 183-227.