

목질계 제지용 충전제 개발을 위한 기초연구(Ⅱ)

- 목질계 충전제가 종이 물성에 미치는 영향 연구 -

김철환 · 이지영[†] · 이영록 · 정호경 · 백경길 · 이희진 · 곽혜정 · 강하륜 · 김성호
(2009년 2월 19일 접수: 2009년 5월 29일 채택)

Fundamental Study on Developing Lignocellulosic Fillers for Papermaking(Ⅱ)

- Effect of lignocellulosic fillers on paper properties -

Chul-Hwan Kim, Ji-Young Lee[†], Young-Rok Lee, Ho-Kyung Chung, Kyung-Kil Back, Hui-Jin
Lee, Hye-Joeng Gwak, Ha-Ryun Gang and Sung-Ho Kim
(Received February 19, 2009; Accepted May 29, 2009)

ABSTRACT

The purpose of this study was to investigate effects of lignocellulosic fillers made of wood powder and inorganic fillers, such as GCC and PCC, on physical properties of papers. Mechanical treatment and chemical treatment were carried out subsequently for generating lignocellulosic fillers, and then inorganic filler and wood powder were mixed together, and then mechanically treated for making lignocellulosic fillers covered with inorganic fillers. Consequently the particle size of lignocellulosic fillers was higher than that of inorganic fillers, which led to lumen loading and simultaneously surface coverage of fine inorganic fillers. Lignocellulosic fillers contributed to the increase of both bulk and opacity of handsheets dramatically, but some of properties including tensile strength, brightness and roughness decreased compared to inorganic fillers.

Keywords : lignocellulosic filler, wood flour, inorganic filler, physical properties

• 이 논문은 학술진흥재단의 2007년 지역대학우수과학자 지원사업의 일환으로 수행되었습니다.

*1 경상대학교 임산공학과/농업생명과학연구원(Dept. of Forest Sciences/IALS, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: paperyjy@gnu.ac.kr

1. 서론

현대 과학의 비약적인 발전으로 인해 다양한 소재의 원료 및 제품들을 우리 주위에서 손쉽게 찾아볼 수 있다. 그 중에서도 목재는 우리 주위에서 손쉽게 구할 수 있을 뿐 아니라 친환경적인 소재로 각광을 받고 있기 때문에 현재까지도 모든 분야에서 사용되어지고 있는 실정이다¹⁾. 하지만 목재 자체가 친환경적인 소재이지만 목재를 벌채함으로써 발생하는 환경적인 문제 때문에 전 세계적으로 목재의 사용량은 점점 줄어드는 실정이다. 탄소고정원으로써 또한 친환경 소재로써 매우 큰 관심을 받고 있는 목재이지만 일부 국가에서는 제재소나 펄프 공정의 칩 제조 공정에서 다량 발생하는 톱밥 등이 환경 폐기물로 지정되어 있기도 하다. 따라서 폐잔재 뿐만 아니라 목재 가공의 부산물인 톱밥의 활용도에 대한 연구가 매우 필요한 시점이다.

폐잔재로부터 제조하는 목재 부산물인 목분은 리그닌이 존재하지는 않지만 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스가 그대로 잔존하여 있기 때문에 일반 무기계 충전제에 비하여 펄프 섬유와의 친화력이 훨씬 더 우수하기 때문에 섬유 네트워크 내 보류가 훨씬 더 많이 이루어질 것으로 기대된다. 또한 목분의 비중 또한 일반 무기계 충전제의 절반에 불과할 정도로 가볍기 때문에 목분으로 제조한 유기계 충전제의 보류력이 무기계 충전제에 비하여 훨씬 더 우수할 것으로 예상되므로 무기계 충전제로 인한 종이의 강도적 성질, 초지기 와이어 마모도 등과 같은 요인에서 긍정적 효과를 얻을 수 있을 것이다.

국내 임야에서 발생하는 폐잔재는 숲가꾸기 사업, 간벌과정에서 다량 발생하며, 2002년 산지 폐잔재의 발생량은 67,000 m³으로 파악되었으며, 산지 폐잔재는 이용가치가 떨어져서 폐잔재의 이용률이 낮아 매년 약 1,000 m³ 이상의 목재가 산지폐잔재로 폐기되는 실정이다²⁾. 이러한 산지 폐잔재 및 목재를 가공할 때 생산되는 부산물(톱밥), 목재 폐기물을 이용하여 제지공정에서 사용되고 있는 무기계 충전제를 대체할 수 있는 방안을 모색하고자 목질계 제지용 충전제 개발을 위한 기초연구³⁾를 토대로 본 연구를 진행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서 공시재료로 경남 산청군 소재의 경상대학교 덕산(지리산) 학술림에서 채취한 수령 15년 생 미만의 굴참나무(*Quercus variabilis*)와 소나무(*Pinus densiflora*)를 사용하였다. 유기충전제의 개질 처리를 하기 위한 충전제로는 파우더 타입의 중질 탄산칼슘(GCC)과 경질 탄산칼슘(PCC)을 사용하였고, 보류제로는 양이온성 PAM을 사용하였다.

2.2 목분의 개질처리

2.2.1 목분의 분쇄

유기충전제의 시료를 얻기 위하여 공시재료를 칩화시킨 후 Wonder Blender (WB-01, Sanplatec Corp., Japan)를 이용하여 25,000 rpm의 속도로 60초간 분쇄하여 표준체를 사용하여 200 mesh를 통과하고 400 mesh를 통과하지 못한 목분만을 사용하였다.

2.2.2 목분의 표백

분급된 목분의 백색도를 향상시키기 위하여 8%(W/V) 이산화염소를 10% 농도의 치료에 전건대비 2%를 첨가하여 반응온도 80°C에서 30분간 표백한 뒤 깨끗이 세척하여 동일한 조건으로 과산화수소 4%를 첨가하여 2단 표백을 실시하였다.

2.2.3 충전제를 이용한 목분의 개질처리

표백처리한 목분(모입자)과 탄산칼슘(자입자)를 이용하여 Table 1의 조건으로 Wonder Blender(WB-01, Sanplatec corp., Japan)를 사용하여 개질처리 하였다. 입도 분석기(MasterSizer 2000, Malvern, UK)를 이용

Table 1. Conditions of the modification of lignocellulosic filler

Composition	Core particle (organic filler)	Fine particle (inorganic filler)
	70%	30%
Run time	2 min	
Additive	Cationic PAM(0.01%)	

Table 2. Addition level of pulp and lignocellulosic filler in handsheet

Addition level	
Ratio of pulp	Hw-BKP:Sw-BKP = 7 : 3
Lignocellulosic filler and inorganic filler	10, 20, 30%
Retention aid	0.02%

하여 개질처리된 목분의 입도를 분석하였고 목분의 표면개질상태를 관찰하기 위하여 주사현미경(JSM-6380LV, Jeol., Japan)을 사용하였다.

2.3 개질처리된 목분을 이용한 수초지 제조 및 특성분석

2.3.1 수초지 제작

개질처리한 유기충전제의 사용가능성을 분석하기 위하여 Hw-BKP와 Sw-BKP를 실험실용 Valley Beater를 이용하여 여수도 450 mL CSF로 고해시킨 후 혼합하여 Table 2의 조건으로 실험실용 사각수초지를 이용하여 평량 80 g/m²으로 수초지를 제조하여 항온항습실에서 24시간동안 조습처리를 하였다

2.3.2 수초지의 물리·광학적 성질

조습처리된 수초지의 평량을 측정 후 물성을 분석하기 위하여 TAPPI Standard Method에 의거하여 인장강도, 인열강도, 평활도, 벌크, 회분함량 및 백색도, 불투명도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 개질처리된 목분의 입자크기 분포

무기충전제(GCC, PCC)와 개질처리된 유기충전제의 입도를 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 입도분포를 통해 무기충전제와 비교하면 전체적으로 개질처리된 유기충전제의 입도가 더 큰 것을 볼 수 있었다. 또한 수종별로 비교할 때 활엽수로 제조된 유기충전제의 크기가 더 작은 것을 볼 수 있었다. 침·활엽수의 비중 차이로 인하여 일정한 힘을 가하더라도 비

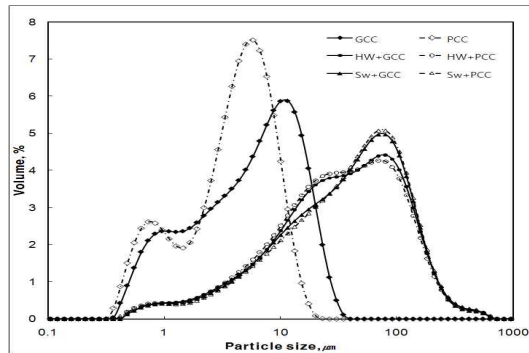


Fig. 1. Particle size distribution of lignocellulosic fillers and inorganic fillers.

중이 작을 경우 힘을 어느 정도 흡수하므로 비중이 큰 활엽수 유기충전제에 가해지는 힘이 비중이 작은 침엽수 유기충전제에 가해지는 힘보다 더 커서 유기충전제의 입자크기가 작아졌을 것이라 생각되어진다. 그리고 동일수종에서 입도분포가 다른 GCC와 PCC로 처리된 유기충전제들간에는 거의 동일한 입도분포를 나타내었다. 이는 개질처리된 유기충전제의 입도는 무기충전제가 아닌 목분에 의해 좌우된다는 것을 반영하는 것으로 무기충전제가 목분 표면에 정착이 잘 이루어졌기 때문이라고 판단된다.

3.2 개질처리된 목분의 표면관찰

굴참나무와 소나무를 물리적인 힘에 의하여 분쇄시킨 후 목분과 무기충전제를 혼합하여 다시 물리적인 충격을 가해 줌으로 인해 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 목분 표면의 손상된 부분에 물리적인 힘을 가함으로 충전제가 손상된 목분표면에 침투함으로써 목분과 충전제의 결합이 일어나고 일부는 목재표면에 충전제가 고착된 것으로 생각된다.

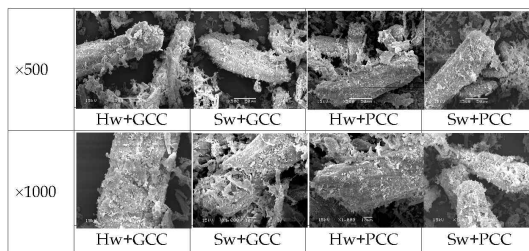


Fig. 2. Scanning electron micrographs of lignocellulosic fillers.

3.3 수초지의 물리·광학적 성질

3.3.1 물리적 성질

수초지를 제조하였을 때 실질적인 충전제의 함량을 알아보기 위하여 회분을 정량하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 무기 충전제인 GCC는 첨가량 대비 약 65-70%가 보류되었고, 유기충전제는 첨가량 대비 약 45-50%가 보류되었다. 하지만 유기충전제는 무기충전제와 목분이 혼합되었기 때문에 보류도는 더욱 더 향상되었을 것으로 판단된다.

Fig. 4는 충전제의 첨가에 따른 수초지의 두께변화를 나타낸 것이다.

일반적으로 무기충전제(GCC)를 첨가할수록 두께가 감소되지만 개질처리된 유기충전제는 첨가량이 증가할수록 두께가 증가하였다. 그 이유는 개질처리된 유기충전제 자체의 입자가 무기충전제의 입자보다 크고 입자가 크므로 인해 지로네트워크내에 공극을 통과하지 못하여 보류도가 증가하였을 것이라 생각되고 개질처리된 유기충전제가 섬유와 섬유사이에 들어가 비교적 무기충전제보다 큰 입자크기 때문에 두께가 증가했을 것이라 생각되어진다.

일반적으로 무기 충전제의 종류에 따라 종이에 존재하는 회분이 증가할수록 섬유간의 결합저하에 따른 강도와 종이의 벌크 등과 같은 물리적인 성질은 저하된다^{4,6)}. Fig. 5는 인장지수를 나타낸 것으로 현재 제지공장에서 널리 사용하고 있는 GCC를 기준으로 보았을 때 목분과 PCC를 혼합하여 개질처리한 유기충전제는 무기충전제보다 대체적으로 강도가 저하되었지만, 목분과 GCC를 혼합하여 개질처리한 유기충전제는 무기충전제보다 강도 저하가 둔화되었다. 그 이유는 목분과 GCC를 혼합하여 개질처리한 유기충전제가 보류도가 조금 더 높아서 유기충전제에 포함되어 있는 목분이 섬유와 결합하여 강도의 저하를 둔화시킨 것이라 판단된다. Fig. 6은 인열지수를 나타낸 것으로 유기충전제를 첨가한 종이보다 무기충전제를 첨가한 종이보다 인열강도가 저하되었다. 하지만 침엽수의 목분과 무기충전제로 제조된 유기충전제를 함유하고 있는 수초지에서 인열강도는 충전제의 함량보다 섬유장의 길이 및 섬유의 배열에 더 큰 영향을 받기 때문이라 판단된다. Fig. 7은 종이의 평활도를 나

타낸 것으로 무기충전제는 첨가량이 증가할수록 평활도가 향상되었고 개질처리된 유기충전제는 첨가량이 증가할수록 평활도가 감소하였다. 개질처리된 유기충전제에 포함되어 있는 목분의 부피가 무기충전제보다 클 뿐만 아니라 결정형태가 일정하지 않아 섬유간 결합을 방해할 뿐만 아니라 섬유 사이에 위치하면서 섬유간 간격을 벌려줌으로 인해 공극률을 높여주는 역할을 한 것으로 판단된다.

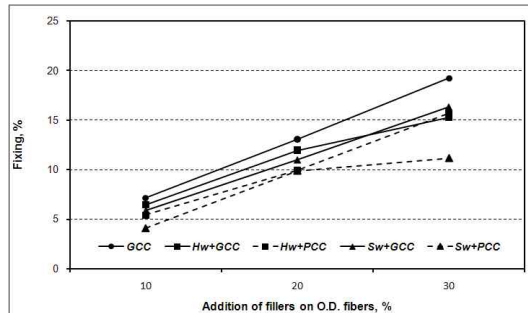


Fig. 3. Fixing fillers as a function of filler addition.

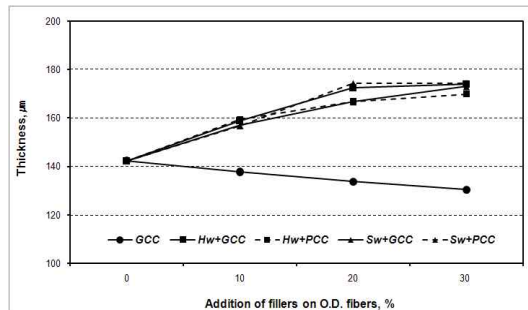


Fig. 4. Thickness of handsheets as a function of filler addition.

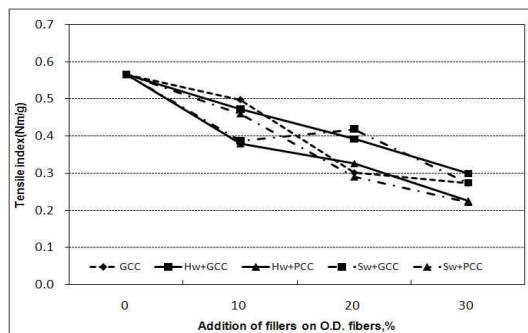


Fig. 5. Tensile index of handsheets as a function of filler addition.

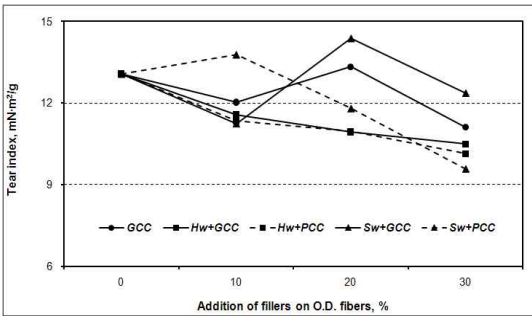


Fig. 6. Tear index of handsheets as a function of filler addition.

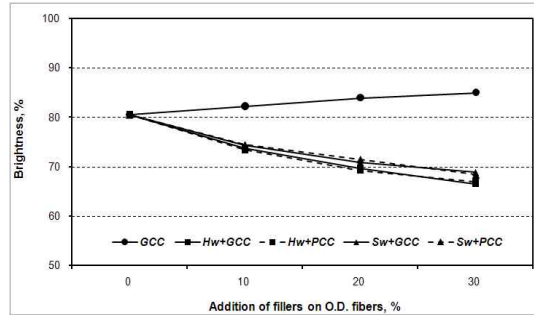


Fig. 8. Effect of filler addition on brightness of handsheets.

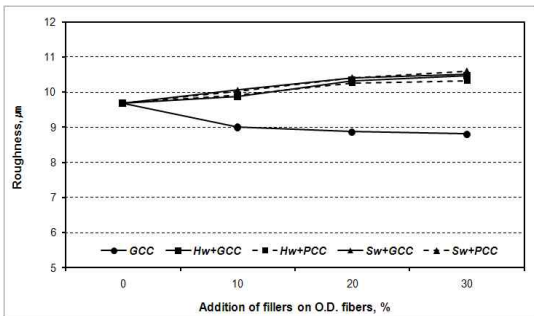


Fig. 7. Roughness of handsheets as a function of filler addition.

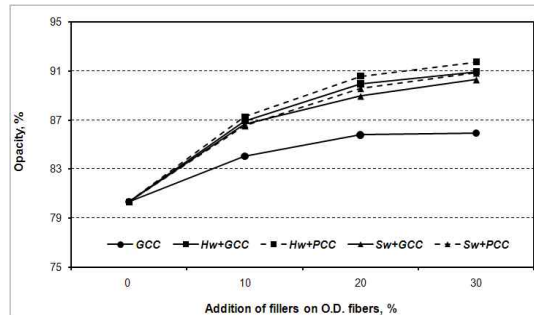


Fig. 9. Effect of filler addition on opacity of handsheets.

3.3.2 광학적 성질

종이의 광학적 성질은 종이의 외관을 크게 좌우하기 때문에 가끔 물리적 성질 보다 중요한 성질로 간주되기도 한다. 빛이 종이에 비추어지면 일부는 반사되고 일부는 흡수되며, 나머지는 투과되는데, 이들 각 범주에 할당된 빛의 양과 반사 또는 투과된 빛 중 굴절 확산된 빛의 양에 의하여 광학적 성질이 결정된다.⁷⁾ 이러한 광학적 성질을 알아보기 위하여 백색도와 불투명도를 측정하였다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 무기충전제는 충전제의 함량이 증가할수록 백색도가 향상되었지만 개질처리된 유기충전제는 충전제의 함량이 증가할수록 감소하였다. 백색도는 일반적으로 펄프의 표백정도를 평가하기 위하여 고안한 것으로 유기충전제에 포함된 목분의 표백정도가 낮아서 백색도가 감소되었다고 판단된다. Fig. 9는 수초지의 불투명도를 나타낸 것으로 개질처리된 유기충전제나 무기충전제 모두 첨가량이 증가할수록 불투명도가

향상되었다. 하지만 무기충전제의 첨가량이 30%일 때 충전제를 첨가하지 않은 종이보다 불투명도는 약 6.5% 증가하였지만, 개질처리된 유기충전제를 30% 첨가하였을 때는 약 12.5% 증가하였다. 그 이유는 Fig. 2에서 보았듯이 개질 처리된 유기충전제를 사용하였을 경우 벌크가 크게 향상되어 빛을 산란시켜주는 계면이 늘어나고 굴절률이 증가함과 동시에 굴절각이 다양해짐으로 인해 빛의 산란이 증가하기 때문에 불투명도가 증가된 것으로 판단된다.⁸⁾

4. 결론

물리적인 힘을 이용하여 개질처리된 유기충전제는 목분의 표면에 무기충전제를 상당량 고착시킨 것을 육안으로 관찰할 수 있었고, 개질처리된 유기충전제의 입도는 무기충전제에 비해 큰 것으로 측정되었다. 개질처리된 유기충전제 자체의 백색도도 낮지만 무기충전제를 목분에 100% 고착시키지 못하여 종이

의 백색도를 저하시키는 결과를 초래하였다.

개질처리된 유기충진제를 사용함으로 인하여 종이의 벌크, 불투명도를 향상시킬 수 있었지만, 종이의 백색도 및 인장강도를 감소시키는 결과를 초래하였다. 이러한 물리·광학적 성질로 미루어 보아 개질처리된 유기충진제는 높은 백색도를 요구하지 않는 백판지의 bottom층에 사용한다면 원료와 건조에너지의 절감뿐만 아니라 초지기 와이어의 마모도를 줄이는 등 높은 경제적인 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 앞으로 물리적인 개질처리 뿐 아니라 화학적인 개질처리를 병행하여 백색도를 높이면 백상지, 아트지 등의 지종에도 유용하게 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

인용문헌

1. Jang, C.S., A study in Technical Development and Practical Use of Korean-type Mobile Carbonization Apparatus for the Field Utilization of Logging Residues, annual report from Korea Rural Economic Institute, p23 (2004).
2. Kim, W.J., Waste-wood collected system improvement & recycled promotion plan, annual report from Korea Forest Research Institute (2000).
3. Tae-Gi Shin, Chul-Hwan Kim, Ho-Kyung Chung, Jung-Min Seo and Young-Rok Lee., Fundamental Study on Developing Lignocellulosic Fillers for Papermaking (I), KTAPPI J., 40(2):8-15 (2008).
4. Subramanian, R., Maloney, T. and Paulapuro, H., Calcium carbonate composite fillers, TAPPI J., 4(7):23-27 (2005).
5. Xu, Y., Chen, X. and Pelton, R., How polymers strengthen filled papers, TAPPI J. 4(11): 8-12 (2005).
6. Zhao, Y., Hu, Z., Ragauskas, A. and Deng, Y., Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler, TAPPI J. 4(2):3-7 (2005).
7. Levlin, J-E and Söderhjelm, L., Papermaking Science and Technology, Vol.17. Pulp and Paper Testing, TAPPI&PI (1999).
8. Cho, J.H., Studies on properties of printing paper and printing properties by surface modification of pigment for papermaking (I), J. Korean Ind. Eng. Chem. 14(2):165-169 (2003).