

박테리아 셀룰로오스 시트의 물성에 미치는 충전제의 첨가효과*¹

조 남 석*² · 민 두 식*²

Effect of Filler Addition on Properties of Sheets Prepared from Bacterial Cellulose*¹

Nam-Seok Cho*² and Du-Sik Min*²

ABSTRACT

The bacterial cellulose has many unique properties that are potentially and commercially beneficial. In order to make opaque product from this cellulose, filling properties by fillers should be known. This study was performed to investigate the effect of filler addition on physical properties of sheets from bacterial cellulose. The effect of filling on its optical properties was also discussed.

The apparent density and internal bonding strength of bacterial cellulose sheet are decreasing with the increase of filler contents. Those adversely affect Young's modulus and physical property of the sheet, but these negative phenomena of the bacterial cellulose sheet by filler addition are not so sensitive compared to substantial decreasing of physical properties of ordinary hardwood KP. This strength decrease would be attributed to the decrease of relative bonding sites among pulp fibers. Concerned to optical properties, the bacterial cellulose sheet shows high increase of brightness and opacity according to filler loading, but no significant changes in porosity up to 17.3% loading because of fine and filamentous structure of bacterial cellulose fibers.

1. 서 언

박테리아 셀룰로오스는 미세한 피브릴과 매우 높은 결정성, 그리고 높은 탄성계수를 가지므로 종이의 강도적 성질을 향상시키는 역할을 한다.^{1,2)} 보통의 종이라 하더라도 충전제를 첨가하는 종이의 백색도, 불투명도 향상, 평활성, 인쇄적성을 비롯

한 많은 물성을 향상시켜줄 뿐 만 아니라, 값비싼 섬유를 대체할 수 있어 원가절감을 기하여 경제적으로 매우 유리하다. 이러한 충전제 첨가는 섬유 간 결합을 방해하여 종이의 강도를 저하시키며, 와이어의 마모, 지분의 발생 등 단점도 인정되고 있다.^{3,4)}

제지용 내침 원료로 사용되는 물질은 제조된 종이의 사용목적과 여러가지 복합적인 요소에 의하

*¹ 본 연구는 한국과학재단 특정기초연구과제(93-0500-05-02-3, 박테리아셀룰로오스의 복합시트제조 및 기능성 사이즈 연구 (제4보)) 연구비 지원에 의해 수행됨.

*² 충북대학교 농과대학 (College of Agriculture, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea).

여 신중히 선택하여야 목적을 달성할 수 있다. 초지공정에 사용되는 내부첨가제는 종이의 강도를 개선시키기 위한 지력증강제, 내수성과 인쇄적성을 개선하기 위한 내침사이즈제, 그리고 광물질 및 미세섬유의 보류를 향상시키기 위한 보류향상제 등으로 크게 대별되는데, 이들 내침제는 대부분 고분자 수지류로 이루어져 있으며 수용액 상태에서 섬유의 표면에 흡착이 유도된 후 사용목적이 기대되는 물질이다.

박테리아 셀룰로오스는 식물셀룰로오스와 같은 화학적구조를 지닌 고분자 물질로서 중합도는 2,500~9,000 정도이며, 식물셀룰로오스의 구조와 같은 마이크로피브릴을 형성하여 얇은 불규칙 network⁵⁾을 형성. 식물세포벽의 1차벽과 거의 유사한 구조를 지닌 물질로서 종이제조시 셀룰로오스섬유와 섬유간 결합을 형성한다.^{6,7)} 박테리아 셀룰로오스와 목재펄프와의 혼합초지시 종이의 강도적 성질이 크게 증가하였음을 전보^{8,9)}에서 이미 보고하였으며, 박테리아 셀룰로오스가 단독으로도 시트상으로 사용되고 있는바, 본 연구에서는 고중합도의 박테리아 셀룰로오스만으로 된 시트에 충전제를 어느정도까지 첨가할 수 있는지, 그리고 이러한 충전제의 첨가가 시트의 물성 및 광학적 성질에 미치는 효과를 알고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 박테리아 셀룰로오스 지료의 조성

박테리아 셀룰로오스를 5%의 NaOH 를 사용하여 60분간 가열처리하여 균체 및 불순물을 제거한 후, 아세트산을 사용하여 중화시키고 충분히 수세하여 공시하였다. 정제된 시료를 고속 해리기를 사용, 30분간 해섬하여 박테리아 셀룰로오스 초지용 시료로 사용하였다. 본 실험에서 사용된 충전제는 시판 탈크로서 입도분포는 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of talc

Brightness (%)	pH	Particle size(%)		
		< 0.2 μ m	2~10 μ m	> 10 μ m
89	9	3.00	33.9	63.10

2.2 수초지

진공펌프와 membrane filter unit 를 이용한 간이 수초지기를 제작하고, 아스피레이타로 흡인여과시켜, 특수 강화여과지에 시트를 형성시키는 방법으로 초지하였다. 이 수초지장치에 300ml의 지료를 넣고, 평량 20-30 g/cm²의 시트가 되도록 초지하였으며, 시트와 여과지의 접촉을 막기 위하여 20mesh 크기의 나이론천을 사용하였다. 초지 후 반대면에 크롬제 플레이트를 부착시켜, 95±2℃의 열풍건조기에서 30분간 건조하였다.

2.3 시트의 물성 측정

제조된 시트는 관계습도 65%, 20±2℃에서 24시간 조습처리한 다음, 인장강도는 TAPPI Standard T 404 om-87에 의거, Tensilon UTM-III을 사용하여 영율(Young's Modulus) 및 인장지수를 측정하였다. 막여과장치를 이용하여 초지하였으므로 시트의 지름이 75 mm 밖에 되지 않아 span 길이를 30 mm, 인장속도 3 mm/min.로 하였다. 영율은 (tensile stress)/(tensile strain)로 나타내며, 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{영율} = F / (b \times t) \cdot 1/\epsilon$$

(F: force, b: width, t: thickness, ϵ : strain)

Scott 내부결합강도와 내절강도(하중 4.9N)는 TAPPI 표준시험법으로 측정하였다. 백색도, 불투명도, 투기도 및 충전물의 보류도도 TAPPI 표준시험법에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 충전제 첨가가 종이의 밀도에 미치는 영향

Fig. 1은 종이의 밀도에 미치는 충전제 첨가효과를 나타낸 것으로서 시트 중에 충전제 함량이 높아갈수록 소폭이지만 밀도가 감소하는 것으로 나타났다. 일반적으로 목재펄프의 경우 충전제를

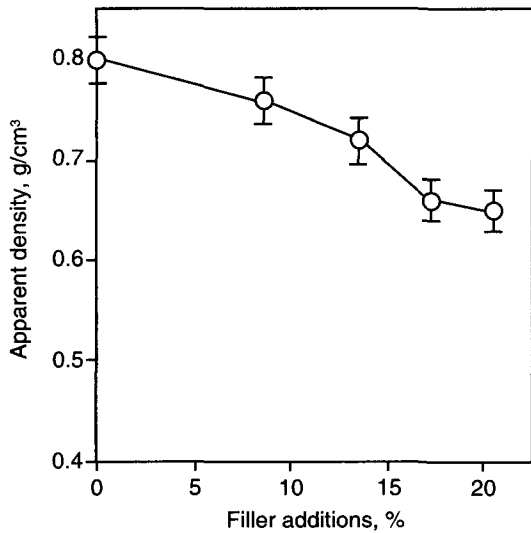


Fig. 1. The effect of filler addition on sheet density.

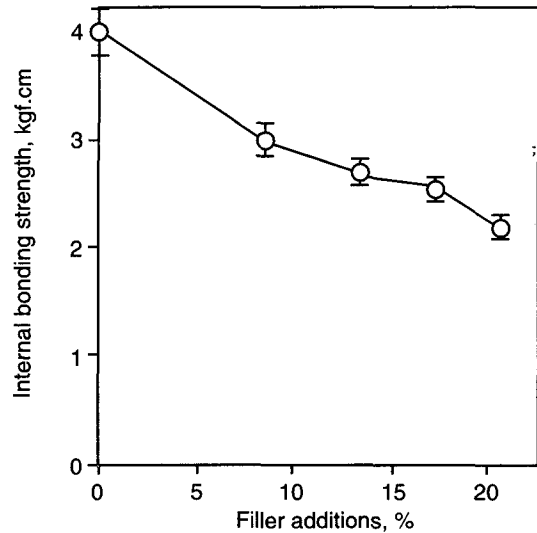


Fig. 2. The effect of filler addition on internal bonding strength.

첨가하면 섬유간의 공극을 미세한 충전제입자들이 채워 치밀하게 하는 작용을 하기때문에 시트의 밀도가 증가되는데 대하여, 박테리아셀룰로오스의 경우는 감소되는 정반대의 결과를 주었다.

桂撤 등¹⁰⁾에 의하면 충전제의 종류에 따라 시트의 밀도가 증·감되는 것으로 보고되는데, 예를 들면 충전제함량에 따라 탈크는 밀도를 크게 증가시키는데 대하여 clay는 감소시킨다고 하였다. 이는 입자의 크기와 시트내에서의 분포상태가 크게 기여하는 것으로 보고되는데, 박테리아 셀룰로오스의 경우에도 피브릴의 크기가 매우 작고 필름상 및 필라멘트상^{5,11)}을 이루기 때문에 충전제의 큰 입자들이 매울 공간이 상대적으로 없어서 오히려 시트의 표면에 충전제가 노출되는 것으로 생각된다. 전자현미경하에서도 대부분의 충전제입자가 시트의 표면에 노출되어 종이를 오히려 거칠게 해주는 것으로 관찰되었다.

3.2 충전제 첨가가 종이의 기계적 성질에 미치는 영향

종이의 물성에 미치는 충전제의 영향은 많이 검토되어 왔는 바, 충전제는 펄프에 비하여 저렴하기 때문에 충전물을 많이 첨가하게 되면 원가절감 효과를 거둘 수 있다. 그러나 충전물은 섬유간 수

소결합이 형성되는 것을 방해하는 작용을 하므로 충전물의 함량이 증가되면 종이의 강도가 저하된다.^{12,13)} 결국 종이의 물성에서 충전제의 영향이 종이를 구성하는 섬유들의 망상구조가 붕괴되고, 섬유간 및 충전제간의 상호작용으로 강도적 성질들이 감소하게 된다. 그리고 이러한 현상을 현미경적으로 관찰하거나 종이의 밀도, 강도, 광학적 성질 등을 측정하여 분석할 수 있다.¹⁴⁾

Fig. 2는 내부결합강도에 미치는 충전제함량의 영향을 나타낸 것으로서 충전제 첨가량이 증가함에 따라 비례적으로 감소하고 있다. 충전제함량이 처음의 8.5% 함유에서 본래강도의 약 25%가 감소되었으며 그 후 점차 그 감소속도는 낮아지는 것으로 나타났다. 충전제 첨가에 따른 목재펄프의 내부결합강도 감소는 박테리아 셀룰로오스 시트의 강도 감소보다 훨씬 낮은 것으로 나타났다. 그러나 20% 가량의 충전제를 함유한 박테리아 시트의 물성은 충전제를 첨가하지 않은 활엽수화학펄프의 강도보다 더 높은 강도를 나타냈다.⁹⁾

박테리아 셀룰로오스 시트의 영율에 미치는 효과는 밀도 및 내부결합 강도에서의 감소경향과 유사한 현상을 보여주었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 영율은 충전제함량이 증가함에 따라 현저히 감소되었는바, 충전제함량 13.5% 수준에서 본래 탄성계수의 약 30%나 감소되었다. 이에 대하여 목재펄프시트의 탄성계수 감소폭은 박테리아 셀

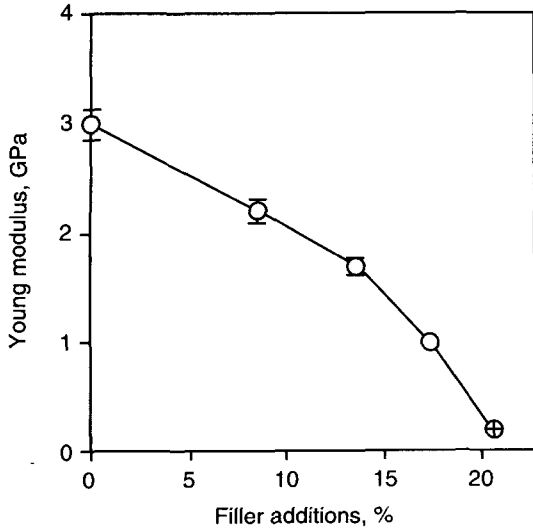


Fig. 3. The effect of filler addition on Young's modulus.

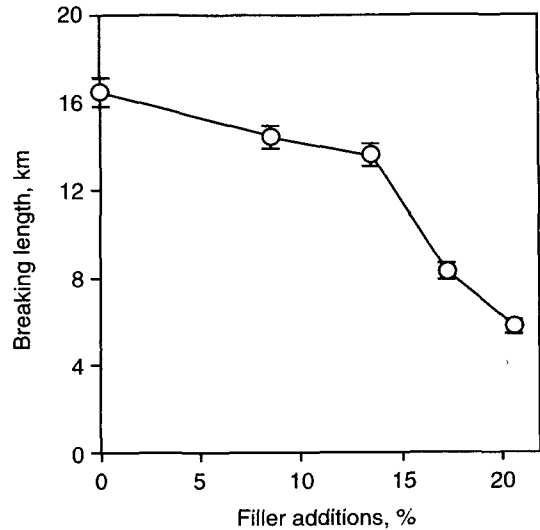


Fig. 4. The effect of filler addition on breaking length.

로오스에 비해서는 크지 않았다.⁹⁾

Fig. 4는 충전제 함량에 대한 열단장변화를 나타낸 것으로서, 충전제함량 증가에 따라 비례적으로 강도감소가 일어남을 알 수 있었다. 종이의 강도는 주로 섬유간 결합에 의해 발현되는 것으로 설명되지만, 충전제를 함유하고 있는 종이의 경우는 상대적으로 강도발현의 주원인인 섬유결합 면적이 감소되어 강도가 감소하게 된다. 종이의 경우 충전제를 첨가하였을 경우 인장강도는 내절강도에 비례하는 것으로 보고¹⁵⁾되고 있어서, 열단장의 감소로부터 내절강도의 감소가 예측된다.

내절강도에 미치는 충전제 첨가효과를 Fig. 5에 나타냈는바, 기타 강도와 동일하게 시트내 충전제함량이 증가함에 따라 내절도의 감소가 현저하게 일어났다. 다른 강도와는 달리 충전제 첨가에 따른 내절도 감소폭이 특히 현저하였는데 8.5% 충전제첨가로 내절도가 1/4로 감소되었으며, 17.3% 충전으로 내절강도가 거의 한 자리숫자까지 감소되는 결과로부터 내절강도는 섬유간 결합면적과 깊은 관계가 있음을 알 수 있었다.

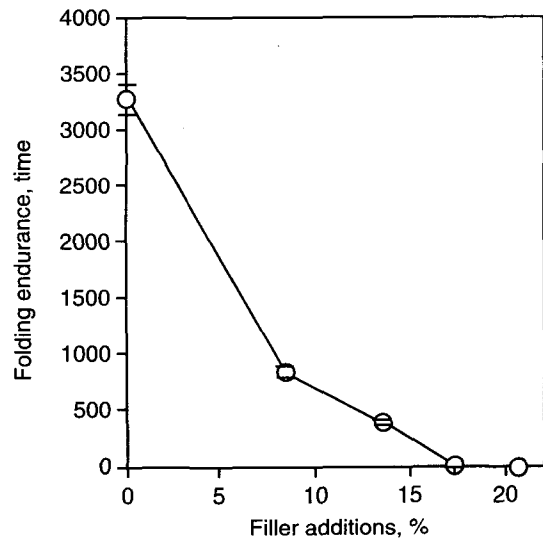


Fig. 5. The effect of filler addition on folding endurance.

3.3 충전제 첨가가 종이의 광학적 성질에 미치는 영향

종이를 제조하는 과정에서 충전제의 사용은 종

이의 백색도, 불투명도, 광택, 평활성 및 인쇄적성을 향상시킨다. 특히 평량이 낮은 종이의 불투명도를 개선하기 위해서는 충전제의 사용이 매우 중요한 포인트이다.

3.3.1 백색도

충전된 종이는 시트 표면에 노출된 충전제의 표

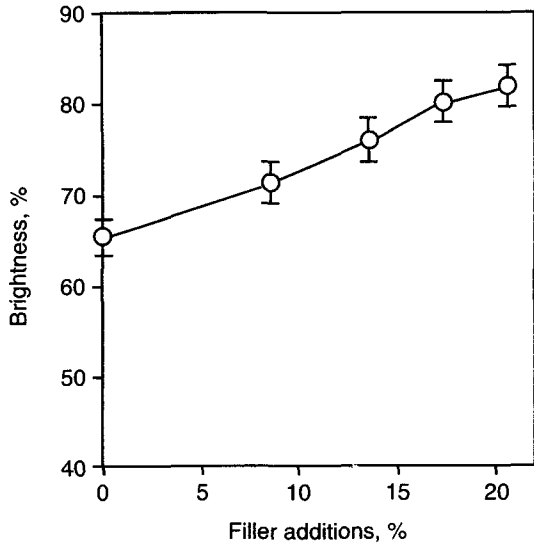


Fig. 6. Relationship between brightness and filler addition.

면이 섬유와 광학적인 접촉을 하지 않아서 산란이 일어나게 되는데, 사용한 충전제의 산란계수는 입자의 크기에 크게 영향을 받게 된다. 충전제의 영향은 결국 충전제가 가지는 고유의 굴절계수 (refractive index)에 좌우되는데, 굴절계수는 입자에 의존되며, 입자의 크기에 있어서도 입자경 및 입자들의 분산정도가 매우 중요하다.^{4,16,17)}

Fig. 6은 백색도에 미치는 충전제 첨가량의 영향을 나타낸 것으로서, 충전제 함량이 증가함에 따라 시트의 백색도가 증가하는 것으로 나타났다. 박테리아 셀룰로오스의 백색도는 65% 밖에 되지 않았는데 충전제 첨가로 약 80%까지 상승시킬 수 있었다. 이는 첨가한 탈크의 백색도와 광산란의 증가로 인한 결과라 생각된다.

3.3.2 불투명도

불투명도에 영향하는 인자들로서는 평량 및 고해, 초지시의 wet pressing, 사용된 펄프 섬유, 그리고 충전제의 효과등을 들 수 있다. 펄프원료의 성상이 불투명도에 크게 영향을 주는데, 섬유의 미세한 정도, 섬유의 직경이 직접적으로 관여하고 섬유장은 큰 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다.¹⁸⁾ 고해는 섬유의 표면적을 증대시키는 작용을 가지므로 불투명도의 증가에 기여하게 되며, 섬유간 결합면적의 증가는 섬유간의 광접촉면

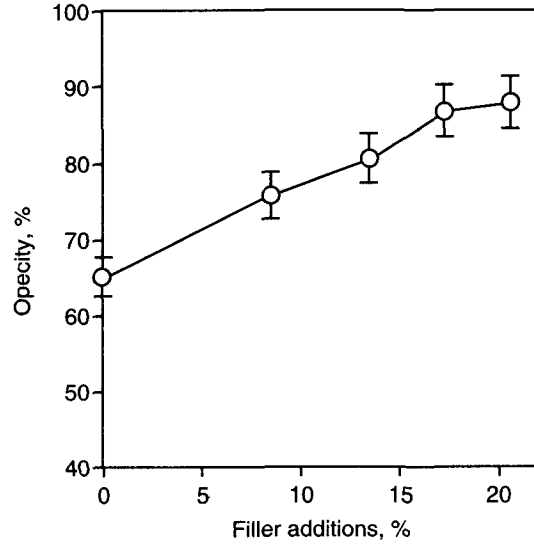


Fig. 7. The effect of filler addition on opacity.

적(optical contact area)을 증가시키게 되므로 시트의 불투명도가 저하하게 된다.¹⁹⁾ 광산란특성을 가지는 충전제의 첨가는 결과적으로 시트의 광산란계수를 증가시키게 되므로 불투명도의 증가로 나타나게 된다.

Fig. 7에서 알 수 있는 바와같이 박테리아 셀룰로오스의 불투명도는 62% 정도로서 보통 목재 펄프시트의 75~85%에 못미칠 정도로 낮은값을 보이지만 충전제의 첨가량이 증가함에 따라 85% 이상의 좋은 불투명도를 보이고 있다. 이는 목재 펄프의 경우는 충전제함량의 증가에 따른 시트두께의 감소가 일어나지만, 박테리아 셀룰로오스 시트의 경우는 두께가 오히려 증가되어 섬유-충전제 간의 광산란이 오히려 증가되는 것이 주 원인으로 생각된다.

3.3.3 투기도

Fig. 8은 충전제 첨가와 투기도와의 관계를 나타내는 것으로서, 박테리아 셀룰로오스로 제조한 종이는 피브릴이 미세하고 필름상 혹은 필라멘트상을 이루면서 조밀한 시트를 만들기 때문에 충전제를 첨가하더라도 투기도에는 직접적인 영향이 없는 것으로 나왔다. 그래서 충전제 함량이 17% 정도로 매우 높은 수준에서도 투기도를 유지하고 있지만, 충전제의 함량을 약 20% 수준까지 높이면 충전제 입자에 의한 표면 평활도가 감소

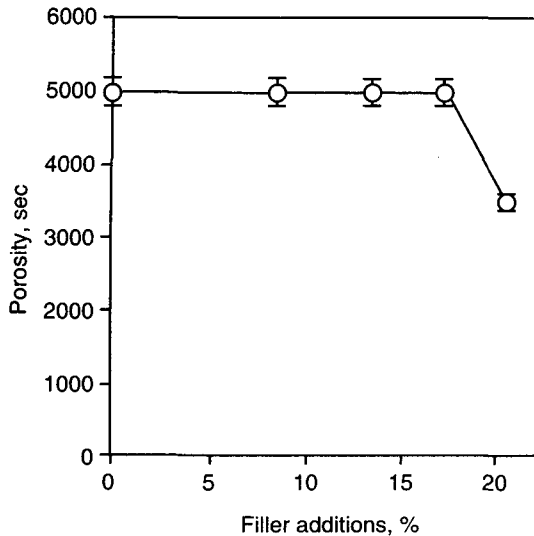


Fig. 8. The effect of filler addition on porosity.

되면서, 투기도의 감소를 일으키게 된다. 그리고 부분적으로는 섬유간 결합을 방해하므로써 시트 전체의 평활성을 감소시키는 원인도 관여할 것으로 추측되고 있다.

4. 결론

충전제 첨가가 박테리아 셀룰로오스로부터 초지 한 종이의 물성에 미치는 영향을 분석, 검토하였으며 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

충전제 첨가에 따라 시트의 밀도 및 내부결합강도가 감소되었는데, 내부결합강도의 경우 충전제 함량 8.5% 수준에서 본래강도의 약 25%가 감소되었다. 그러나 20% 가량의 충전제를 함유한 박테리아 시트의 물성은 충전제를 첨가하지 않은 활엽수화학펄프의 강도보다 더 높았다. 충전제첨가가 영율의 현저한 감소를 보여주고 있는데, 충전제함량 13.5% 수준에서 본래 영율의 약 30%나 감소되었으며, 이러한 영계수의 감소가 열단장, 내질강도 등을 현저히 감소케 한 것으로 생각된다. 충전제첨가에 따른 강도감소의 주 원인은 섬유결합 면적의 감소이며, 결과적으로 종이를 구성하는 섬유들로서 이루어진 망상구조를 충전제가 붕괴시키므로써 섬유간 및 충전제간의 결합을 방해하여 강도를 감소시키는 것으로 생각된다.

충전제 첨가가 종이의 광학적성질에 미치는 영향

에 있어서는 충전제의 백색도가 높아, 박테리아 셀룰로오스 시트의 백색도가 높은 수준으로 증가하였고, 불투명도도 시트의 두께증가 및 충전제의 높은 굴절계수로 인하여 증가되었다. 투기도는 17.3%의 충전제 첨가수준에서는 큰 감소가 없었다. 충전제 함량이 이 이상으로 높아지면 표면의 평활도감소로 인하여 투기도가 낮아진다고 생각된다.

인용문헌

1. Yamanaka, S., Watanabe, K., Kitamura, N., Iguchi, M., Mitsuhashi, S., Nishi, Y. and Uryu, M., *J. Materials Sci.* 24:3141(1989).
2. Shibasaki, H., Kuga, S. and Onabe, F., *Japan Tappi* 48(12):93(1994).
3. Gill R.A., Hgemeyer, R.W. and Scott, W.E., *Introduction to the basis of filler used in papermaking, Dyes, Fillers and Pigments, Short Course*, p.1-12(1990).
4. Clark J. d' A., *Pulp Technology and Treatment for Paper*, Miller Freeman Publications Inc., p.664-668(1985).
5. Muhlethaler, K., *Biochem. Biophys. Acta.* 3:527(1949).
6. Muhlethaler K., *Biochim. Biophys. Acta.* 3:15(1949).
7. Gunther, A., *Inter. Kongr. Elektronenmikroskopie 4*, Berlin, 1958, *Verhandl.* 1, p.724(1960).
8. Min, D.S., Cho, N.S. and Choi, T.H., *Korea Tappi* 29(3):26(1997).
9. Cho, N.S. Kim, Y.S., Min, D.S. and Leonowicz, A., *Korea Tappi* 29(4):53(1997).
10. 桂撤, 村上浩二, *紙・パ技協誌* 40(12):57(1986).
11. Brown, R.M., Jr. J.H.M. Willison and C.L. Richardson, *Proc. National Acad. Sci., U.S.A.* 72:4565(1976).
12. Beazley K.M., and H. Petereit. *Wochbl. Papierfab.* 103:143 (1975), In J.P. Casey. *Pulp and Paper III*, p.1528 (1979). John Wiley & Sons, USA.
13. Davidson, R.R. *Paper Technology* 6(2):107, T-13 (1965). In J.P. Casey. *Pulp and Paper III*, p.1528 (1979). John Wiley & Sons, USA.

14. Roberts J.C., Paper Chemistry, Chapman and Hall, p.177(1991).
15. Eklund, D. and Tom, L., Paper Chemistry: An Introduction. DT Paper Science Publications. p.5(1991).
16. Goodwin L., Finding of the Perfect Filler, Dyes, Fillers and Pigments, Short Course, p.71(1990).
17. 村上浩二, 紙工技協誌 43(9):8(1989).
18. Casey J.P., Pulp and Paper, Johns Wiley & Sons, Vol.III, p.1881(1981).
19. Casey J.P., Pulp and Paper, Johns Wiley & Sons, Vol.II, p.919(1981).