

## 골판지 고지의 물리화학적 처리에 의한 강도향상(제2보)

이 중 훈·서 영 범<sup>†</sup>·전 양·이 학 래\*<sup>1</sup>·신 중 호\*<sup>2</sup>

### Strength Property Improvement of OCC-based Paper by Chemical and Mechanical Treatments (II)

Jong Hoon Lee, Yung B. Seo<sup>†</sup>, Yang Jeon,  
Hak Lae Lee\*<sup>1</sup>, and Jong Ho Shin\*<sup>2</sup>

#### ABSTRACT

In the previous experiment,<sup>1)</sup> it was found that OCC pre-treatment with Hobart mixer at 20-25% consistency for 3 hrs or more followed by the application of the equal refining time, caused the increase of tensile strength, burst strength, compressive strength and tear resistance, compared to the no pre-treated. Four completely different fibers, which were Hw-BKP, Sw-BKP, White ledger, and OCC were selected for this experiment to investigate the effect of mechanical pre-treatment process on different fibers. From the experiment, it was found that the mechanical pre-treatment did not decrease fiber length at all, but decreased freeness, compared to the no pre-treated, when the same refining time was applied. WRVs of the pre-treated fibers were higher than the no pre-treated at the same freeness level. It was speculated that the mechanical pre-treatment induced only hydrophilic nature of fibers without damaging fiber length by delaminating fiber walls. The fiber surface area and the physical strength differences of handsheets will be discussed in the next publication.

#### 1. 서론

골판지 고지섬유의 경우 물리적 전처리와 고해 공정을 병행할 때, 강도적 성질이 향상되는 것을 제1보<sup>1)</sup>에서 보인 바 있다. 본 연구에서는 이러한 전처리방법을 일반화하여 다른 펄프에도 적용하여

보고 이러한 기술을 다른 종류의 섬유에도 적용할 수 있는지 여부를 검토하였다. 종이의 원료인 삼림자원이 한정되어 있는 우리 나라 현실에서 고지를 효과적으로 재생하여 사용하는 것도 중요하지만 다른 종류의 섬유도 그 잠재력을 모두 사용할 수 있을 때, 원료섬유의 효율적 이용으로 말미암

• 충남대학교 농과대학 임산공학과(Dept. of Forest Product, College of Agriculture, Chungnam National University, Taejon, 305-764, Korea).

\*1 서울대학교 농업생명과학대학 임산공학과(Dept. of Forest Product, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Suwon, 441-744, Korea).

\*2 한국화학연구소 펄프제지연구센터(Pulp and Paper Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon, 305-606, Korea).

† 주저자(Corresponding author): e-mail: ybseo@hanbat.chungnam.ac.kr

아 수입대체 효과는 물론 제품의 품질향상과 수익성 극대화에도 기여할 수 있겠다.

고지로부터 얻은 섬유는 초기 섬유장보다 섬유장이 짧아지고, 섬유의 각질화<sup>2,4-6)</sup>로 인하여 천연 펄프의 섬유보다 제반 물성이 저하되며, 이물질들이 많이 포함되어 있는 문제점이 있다. 국산 골판지 고지는 재활용률이 90% 가까운 상황이며 반복적인 재활용으로 인하여 강도저하 현상이 커져 적절한 물성을 얻기가 어려운 단점을 지니고 있다. 이러한 고지섬유를 물리적, 화학적 처리에 의해 섬유의 특성을 개선 또는 개질하는 일은 매우 중요하며 이에 대한 연구는 전세계적으로 많이 진행되어 왔다. 현재까지의 모든 연구결과는 섬유자체의 특성 개선보다는 제지공정을 변화시키거나 (Restraint drying, Press drying),<sup>7)</sup> 강도 향상제의 투입, 혹은 섬유분급처리(fiber fractionation)<sup>8)</sup>에 의해 종이의 물성을 개선하는 부분적인 성과를 얻고 있는 데 불과한 형편이다. 섬유자체를 변화시켜 각질화를 역전시키려는 생물학적, 화학적 노력은(알칼리 처리와 오존, 과산화수소, 산소를 이용한 처리, 효소)<sup>7)</sup> 현재까지 사실상 큰 효과를 보고 있지 못한 형편이다.

이번 연구에서는 먼저 연구<sup>1)</sup>에서 물리적 전처리의 효과를 확인한 국산고지를 포함하여 4가지 서로 다른 섬유들에(백상지 고지인 White ledger, 침엽수 및 활엽수 표백 펄프) 물리적 전처리를 같은 방식으로 적용시켜<sup>10)</sup> 전처리효과를 측정하고자 하였다. 물리적 전처리는 섬유를 20-25% 농도로 농축시킨 후 Hobart mixer에서 1-5시간 처리하였다. 이번 연구에서는 섬유장 분석과 WRV 분석을 통해 물리적 전처리가 섬유를 단섬유화하지 않으면서 물과 친화력은 높인다는 점을 제시하였고, 그 이유로는 물리적 전처리가 섬유 내의 약한 결합들을 파괴시켜서 일종의 내부 피브릴화를 촉진시키기 때문이라는 가설을 제시하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시펄프

본 연구에서 사용된 공시펄프는 2가지의 천연펄프(Sw-BKP, Hw-BKP)와 2가지의 재생펄프(OCC, White ledger)를 사용하였으며 각각의 특징은 Table 1과 같다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 섬유의 전처리

각각의 천연섬유(Sw-BKP, Hw-BKP)와 재생섬유(OCC, White ledger)는 Valley beater를 사용하여 농도 1.5%에서 하중을 가하지 않은 상태로 60분간 해리를 실시한 후(Fig. 1) 다시 25% 농도로 농축하고 이 시료를 control로 정하였다. 이 control 시료를 다시 상온에서 1시간, 3시간, 5시간 동안 Hobart mixer를 이용하여 물리적 전처리를 실시하였으며, 이를 전처리를 하지 않은 시료(control)와 비교하였다.

#### 2.2.2 섬유의 고해 및 여수도 측정

전처리된 섬유와 control 섬유는 Valley beater를 이용하여 하중을 가하지 않은 상태에서 농도 1.57%로 희석하여 해리한 후, 하중을 가하여 각각 10분, 20분, 30분 동안 고해를 실시하고 Canadian Freeness Tester를 이용하여 TAPPI Standard T227 om-88 방법에 의거 여수도를 측정하였다.

#### 2.2.3 섬유분석 및 수초지 제작

물리적 전처리 및 고해한 각각의 시료를 Fiber Quality Analyzer(FQA, Optest Equipment 사, Canada)를 이용하여 섬유장, 미세분의 함량, curl index 변화를 분석하였다. 고해 전후의 펄프의 보수도 측정은 무게를 알고 있는 filtering crucible을 이용하여 펄프 슬러리를 21±3°C에서 중력가속도 3000 G로 15분간 원심분리시키고 원심분리 직후의 무게와 이것의 전건무게를 측정하여 다음의 식을 이용하여 보수도를 구하였다.

$$WRV = \frac{W_2 - W_4}{W_4 - W_1} = \frac{W_5 - W_3}{W_3}$$

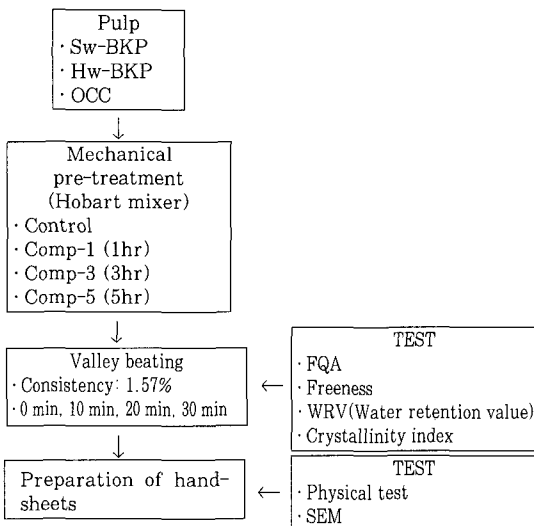
- 여기서,  $W_1$  = filtering crucible의 무게 (g)  
 $W_2$  = 원심분리 후 펄프의 filtering crucible의 무게 (g)  
 $W_3$  = 원심분리 후 건조된 펄프의 무게 (g)  
 $W_4$  = 원심분리 후 건조된 펄프와 filtering crucible의 무게 (g)  
 $W_5$  = 원심분리 직후 펄프의 무게 (g)

**Table 1. Characteristics of pulps used**

Pulp	Note
OCC (Old Corrugated Container)	OCC was liner base paper manufactured by 100% Korean recycled paper.
White ledger	Recycled fine paper
Sw-BKP	Softwood Bleached Kraft Pulp (maker : Arauco Co.)
Hw-BKP	Hardwood Bleached Kraft Pulp (maker : Cenzbra Co.)

전처리 후 고해처리한 각각의 지료는 TAPPI Standard 원형수초지기를 이용하여 평량 60 g/m<sup>2</sup>으로 수초지를 제작하였다.

수초지로 제작된 각각의 시료들은 크기 약 5 mm×5 mm로 시편을 채취하여 SEM(Hitachi 3200, 가속전압 15 kV, WD 15 mm)에 의하여 섬유 표면의 관찰하였다.



**Fig. 1. The flowchart of pulp treatment process.**

2.2.4 수초지 물성측정

각각의 수초지는 TAPPI Standard T402 om-88에 따라 23±1℃, 상대습도 50±2%로 조절된 항온항습실에서 24시간 이상 조습처리를 실시한 후 물성을 측정하였다. 조습처리된 수초지는 인장강도(T489 om-88), 인열강도(T414 om-88), 파열강도(T403-85)를 측정하여 각각 열단장, 인열지수, 파열지수를 산출하였다.<sup>11)</sup>

3. 결과 및 고찰

3.1 섬유의 물리적 전처리에 의한 섬유장과 여수도의 변화

물에 현탁된 펄프섬유에 기계적인 힘을 가하여 적합한 제지특성을 갖도록 하는 것이 고해이다. 이러한 고해의 큰 특징 중에 하나가 고해를 진행할수록 섬유장이 짧아진다는 것이다. 이렇게 섬유장이 짧아지면 인열강도가 낮아지게 되고 탈수성이 저하되는 단점이 발생한다. 본 연구에서는 먼저 물리적 전처리 과정이 섬유장에 미치는 효과를 알아보았다. 물리적 전처리는 고해 전에도 전처리를 하지 않은 섬유보다 섬유장이 짧아지지 않았다. 고해를 진행함에 따라 섬유장이 저하되었으나, 물리적 전처리를 행한 것과 전처리를 하지 않은 섬유간의 섬유장 차이는 없음을 Table 2에서 보이고 있다. 즉, 같은 시간 동안(Valley beater로 0, 10분, 20분, 30분까지) 고해가 진행된다면 control(물리적 전처리를 받지 않은 섬유)이나 물리적 전처리를 받은 섬유나 섬유장의 차이를 통계적으로 찾아낼 수 없음을 Table 2는 보이고 있다. Table 2에서는 침엽수 Comp-2의 경우만 예외적으로 전처리를 한 섬유의 섬유장이 각각의 고해조건하에서도 control보다 섬유장이 길어짐을 보이고 있다. 이는 사실일 수 있으나 충분한 반복수가 부족한 때문으로 판단하는 것이 합리적이라고 생각된다. 물리적 전처리를 한 섬유의 여수도의 큰 변

화를 Table 3에서 보이고 있다. Table 3은 통계적으로 볼 때, 같은 시간 동안 고해를 한다면 Comp-2와 Comp-3의 경우 모두 여수도가 control보다 낮다는 사실을 보이고 있다. 섬유장과 여수도의 변화를 요약하면 물리적 전처리를 실시한 섬유는 일정시간 고해처리를 한다면 전처리정도가 더 심해질수록 여수도가 급격히 떨어지지만 섬유장의 경우 control과 다름이 없음을 알 수 있었다. 고해를 진행함에 따라 control과 평균 섬유장의 차이는 생기지 않지만 control보다 여수도가 더 급격히 떨어지는 섬유는 어떠한 종류의 섬유인가? 섬유장이 짧아지지 않으며, 미세섬유발생도 큰 차이를 보이지 않는다면 물리적 전처리가 섬유벽의 층간 분리를 촉진시켜 물과의 친화력을 높이기 때문이라고 추측할 수 있다. 바로 이것이 물리적 전처리를 실시한 섬유의 특징으로 볼 수 있으며,

Figs. 2-5는 그러한 경향이 생길 수 있음을 간접적으로 보이고 있다.

### 3.2. 섬유의 물리적 전처리에 의한 WRV의 변화

Figs. 2-5는 물리적 전처리와 고해를 실시할 때 여수도와 WRV의 변화를 나타낸 그래프들로서 고해가 진행되면서 여수도는 낮아지고 WRV는 상승하는 경향을 보이고 있다. 특히 같은 여수도에서 WRV를 보면 물리적 전처리를 실시한 섬유(Comp-1, Comp-2, Comp-5)가 처리하지 않은 섬유(control)보다 WRV가 높은 것을 알 수 있다. 이것은 물리적 전처리를 통하여 동일 여수도하에서도 종이의 강도적인 성질을 높일 수 있다

**Table 2. Calculated t-values\* for the fiber length differences between control and the mechanically pre-treated fibers at different refining levels (0, 10, 20, 30 minutes)**

Mechanical pre-treatment	Comp-1	Comp-2	Comp-3
Softwood	-2.923**	<b>4.136</b>	3.141
Hardwood	-0.457	2.413	-2.106
OCC	2.345	3.140	-0.493
WL	2.714	0.193	0.569

\* : After the fiber length differences between the control and the mechanically pre-treated fibers were calculated at each refining level, the hypotheses of zero fiber length differences between the control and other furnishes were tested using two-tailed t-test.

\*\* : This number is the calculated t-value after the fiber length differences between control and mechanically pre-treated fibers (Softwood and Comp-1 in this case) were evaluated. Critical t-value for 95% confidence limit is 3.182. Bold and italic number was shown only when t-value was over the confidence limit.

**Table 3. Calculated t-values\* for the freeness differences (CSF) between control and the mechanically pre-treated furnishes at different refining levels (0, 10, 20, 30 minutes)**

Mechanical pre-treatment	Comp-1	Comp-2	Comp-3
Softwood	-1.393**	<b>-3.320</b>	<b>-3.578</b>
Hardwood	-1.569	<b>-31.805</b>	<b>-8.062</b>
OCC	-2.397	<b>-3.517</b>	<b>-4.585</b>
WL	<b>-3.729</b>	<b>-5.891</b>	<b>-5.820</b>

\* : After the fiber length differences between the control and the mechanically pre-treated fibers were calculated at each refining level, the hypotheses of zero fiber length differences between the control and other furnishes were tested using two-tailed t-test.

\*\* : This number is the calculated t-value after the fiber length differences between control and mechanically pre-treated fibers (Softwood and Comp-1 in this case) were evaluated. Critical t-value for 95% confidence limit is 3.182. Bold and italic number was shown only when t-value was over the confidence limit.

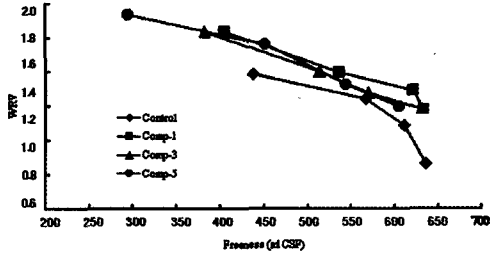


Fig. 2. Effect of mechanical pre-treatment on WRV (Sw-BKP) at different freeness levels.

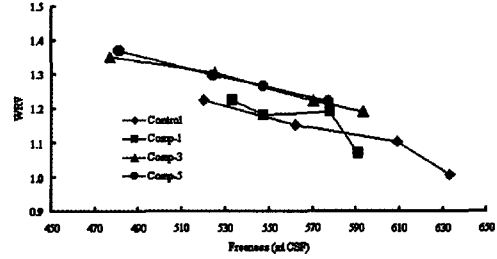


Fig. 3. Effect of mechanical pre-treatment on WRV (Hw-BKP) at different freeness levels.

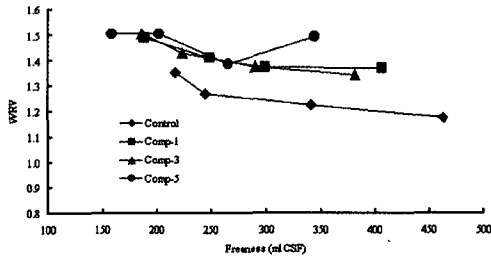


Fig. 4. Effect of mechanical pre-treatment on WRV (OCC) at different freeness levels.

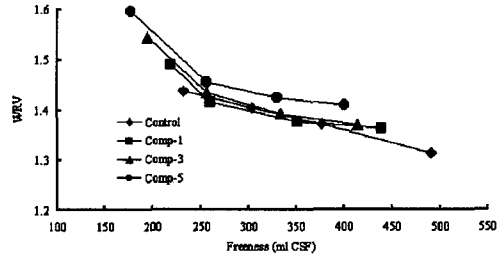


Fig. 5. Effect of mechanical pre-treatment on WRV (White ledger) at different freeness levels.

는 가능성을 나타내고 있다. 활엽수와 White ledger의 경우 WRV의 증가가 침엽수나 OCC에 비해 상대적으로 낮은 점도 보이고 있다.

물리적 전처리를 실시한 섬유가 같은 고해 조건에서 control보다 빠른 속도로 여수도를 떨어뜨리며, 같은 여수도하에서도 WRV가 control보다 높다면, 같은 고해시간에서의 WRV 차이는 매우 클 것이라 판단된다. Figs. 6-7은 그러한 변화를

침엽수와 OCC에서 보이고 있다. 물리적 전처리가 섬유의 결정영역의 양의 변화를 미치는지 X-ray diffraction으로 측정하였으나 통계적으로 구별할 수 있는 차이를 나타내지 않았다. 네 가지 섬유들의 물리적 전처리 전과 후의 모습을 전자현미경 사진을 구별하려고 하였으나 눈에 띄는 큰 차이는 보이지 않았다. Fig. 8은 White ledger의 물리적 처리 전과 후의 모습을 보이고 있다.

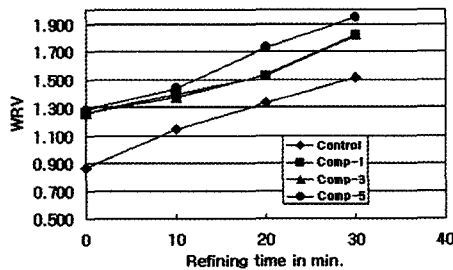


Fig. 6. Change of WRV at different refining time (Softwood).

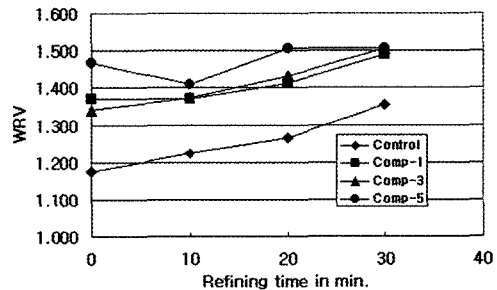


Fig. 7. Change of WRV at different refining time (OCC).

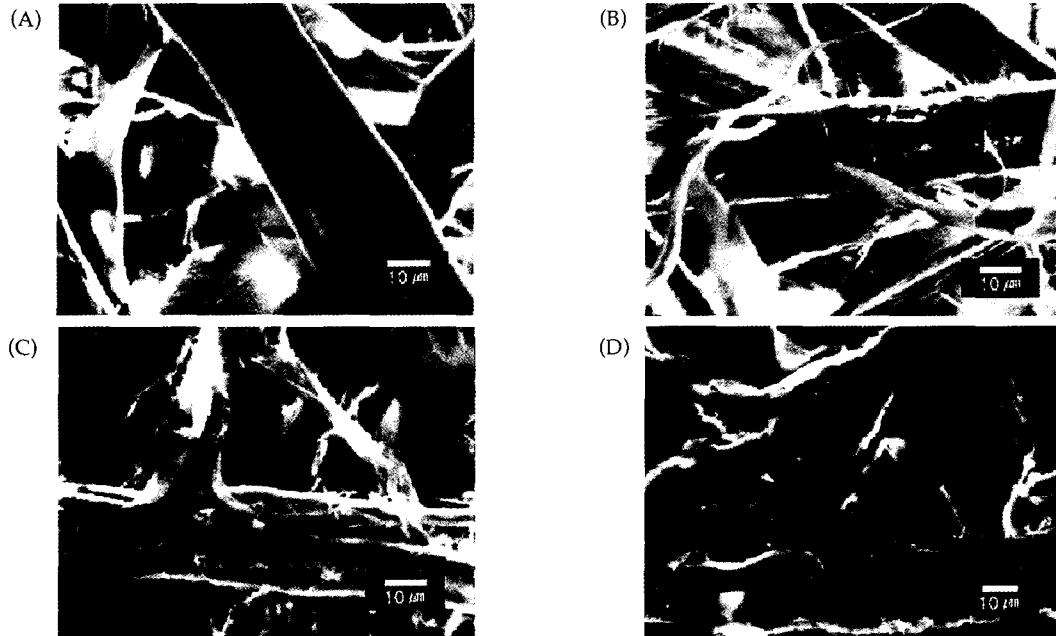


Fig. 8. Scanning electron micrographs of White ledger fiber surface.

- (A): Valley beating 10 min, Comp-5 (No pre-treatment)  
 (B): Valley beating 30 min, Comp-5 (No pre-treatment)  
 (C): Valley beating 10 min, Comp-5 (mechanical pre-treatment 5hrs)  
 (D): Valley beating 30 min, Comp-5 (mechanical pre-treatment 5hrs)

물리적 전처리를 실시한 섬유의 경우 섬유벽이 좀 더 복잡하게 분리, 파괴된 모습을 보이고 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 네 가지의 섬유에 물리적 전처리를 실시하였을 때, 섬유의 형태와 섬유와 물과의 관계변화에 초점을 두고 실험을 실시하였다. 네 가지 섬유들의 섬유장은 각각 표백 크라프트 침엽수 펄프가 고해 전의 경우 2.744 mm(Weight weighted length)로 가장 길었고 다음이 OCC로서 2.033 mm, White ledger, 1.591 mm, 표백 크라프트 활엽수의 경우 0.837 mm로 각각 나타났다. 물리적 전처리 후에도 전처리 전의 섬유장과 통계적인 차이를 볼 수 없었으며, 10분, 20, 및 30분 고해 후의 섬유장을 비교하는 경우에도 물리적 전처리와 전처리를 하지 않은 섬유간의 섬유장의 차이를 찾아낼 수 없었다. 단 침엽수

의 경우 물리적 전처리를 3시간 실시한 섬유가 전처리를 하지 않은 섬유보다 고해 후에 섬유장이 더 길게 나타난 예가 한 가지 있었으나 이것은 충분한 측정 반복수의 부족에 기인한 것으로 판단된다.

물리적 전처리효과 중에서 수초지의 강도적 성질의 변화는 다음 논문에서 또다시 상세히 발표할 예정이다. 본 실험의 결론을 몇 가지로 요약하면 다음과 같다.

1. 본 실험에서 사용된 물리적 전처리 방식은 전처리를 하지 않은 섬유보다 고해를 하지 않든지, 고해를 같은 시간 하든지 평균 섬유장이 전혀 짧아지지 않았다. 이것은 실험에 사용된 네 가지 섬유에 공통적이였다.
2. 물리적 전처리를 Hobart mixer에서 3시간 이상 실시한 섬유들은 같은 시간 고해조건하에서 여수도(Freeness)가 전처리를 하지 않은 섬유보다 통계적으로 볼 때 많이 떨어졌다. 결론 1과 결합하면, 같은 여수도에서 물리적 전

- 처리를 실시한 섬유의 길이가 길다고 볼 수 있다.
3. 물리적 전처리를 실시한 섬유는 같은 여수도에서 전처리를 하지 않은 섬유보다 WRV가 높았다. 한 가지 자료 내에서 여수도의 상대적 차이가 탈수성의 차이를 의미할 수 있다면, 같은 탈수도하에서 물리적 전처리를 실시한 섬유들은 보다 높은 인장강도, 파열강도(WRV가 높음)를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.
  4. 섬유장이 다소 긴 침엽수와 OCC의 경우 WRV의 향상이 크게 나타났으나 섬유장이 그보다 낮은 활엽수나 White ledger의 경우 WRV의 향상이 두드러지지 않았다. 이것은 Hobart mixer의 물리적 처리 구조상 섬유장이 짧은 섬유에 제대로 물리적 힘이 전달되지 못했기 때문으로 판단된다.

## 인 용 문 헌

1. 이종훈, 서영범, 전양, 펄프·종이기술 32(1):10 (2000).
2. Mckinney, R. W. J., Technology of paper recycling, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall (1995).
3. De Ruvo, A., Htun, M., and Ehrnrooth, E., EuCePa Symposium Proceedings, EuCePa, Paris (1978).
4. Scallen, A. M., and Tigerstrom, A. C., JPPS. 18(5):188-193 (1992).
5. van Wyk, W. and Gerischer, G., Paperi Ja Puu, 64(9):526-533 (1982).
6. Howard, R. C., Pulp and Paper Science J. 16(5):143 (1990).
7. Springer, Edward L., 1993 TAPPI Recycling Symposium, TAPPI Press, Atlanta, pp. 163-171.
8. Minor, J. L., Scott, C. T., and Atalla, R. H., 1993 TAPPI Recycling Symposium, TAPPI Press, Atlanta, pp. 379-385.
9. Veverka, A. C., Pulp and Paper Science J. 64(9):97 (1990).
10. 신동소 외 6명, 제지과학, pp. 71-143, 광일문화사 (1996).
11. Scott, W. E., Properties of Paper: An Introduction, TAPPI Press, Atlanta (1989).