Journal of Korea TAPPI
Vol.39.No.4, 2007
Printed in Korea

제지 원료의 특성 및 물리적 처리가 종이의 기공 구조 및 물성에 미치는 영향

남기영[*1] · 정순기[*1] · 원종명[†]

(2007년 9월 8일 접수:2007년 10월 26일 채택)

Effects of Raw Materials for Papermaking and Physical Treatment on the Pore Structure and Paper Properties

Kiyoung Nam[*1], Soonki Chung[*1] and Jong Myoung Won[†]

(Received September 8, 2007:Accepted October 26, 2007)

ABSTRACT

Effects of pulp type, refining and filler type on the pore characteristics and physical properties of paper were investigated. HwBKP, SwBKP and BCTMP are used to study the effect of pulp type in this study. The effects of each filler (PCC, GCC and talc) and the combination of PCC/GCC were also studied. Highest bulk, pore volume and light scattering are obtained from BCTMP and PCC. It was found that the pore size and pore volume are important in light scattering in paper structure. It was found that PCC was the most effective filler for the improvement of the bulk and light scattering because of the increase in pore volume which can scatter light, but the increase of PCC content was not so effective in the improvement of bulk.

Keywords : *HwBKP, SwBKP, BCTMP, talc, GCC, PCC, calendering, bulk, porosity, opacity, light scattering coefficient, pore volume, pore size distribution*

1. 서 론

종이는 가늘고 긴 형태의 펄프 섬유뿐만 아니라 미세분, 충전제 등이 네트워크를 형성함으로써 전형적인 기공 구조를 이룬다. 이러한 구조적 특성은 종이의 강도적 성질뿐만 아니라 광학적 성질, 전기적 성질 및 가공

• 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과 (Dept. of Paper Sci. & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)
*1 한국제지(주) 기술연구소 (Hankuk Paper Mfg. Co., Ltd., #350 Danwol-ri, Onsan-eup, Ulju-gun, Ulsan 689-892, Korea)
† 주저자 (Corresponding Author):E-mail; wjm@kangwon.ac.kr

적성에 지대한 영향을 미친다. 이러한 이유로 종이 제조 시 종이의 구조를 어떻게 이룰 것인지를 먼저 결정하고, 이에 따라 펄프, 충전제 등의 원료를 선택하고, 공정 조건을 정하게 된다. 또한 시트의 인쇄 품질을 개선하기 위하여 내부 사이징 및 표면 사이징을 통하여 유체의 침투 및 표면 강도를 조절해준다.

일반적으로 제지용 펄프는 수종뿐만 아니라 생육지역의 기후, 토양, 펄프화 방법 등에 따라서도 매우 다양한 구조와 특성을 지니며, 이들은 고해에 대하여도 매우 다양한 반응을 보이기 때문에 펄프의 선택 및 고해 방법과 정도에 따라 전혀 다른 기공 구조를 갖는 구조적 특성을 지닐 수 있다. 또한 대부분의 인쇄용지 제조 시 불투명도 및 인쇄품질을 개선하기 위하여 충전제가 사용되고 있다. 충전제가 처음에 사용된 목적은 원가 절감에 있었으나 후에 충전제를 사용함으로써 종이의 모세관 구조 및 표면 특성을 조절할 수 있음이 밝혀짐에 따라 충전제의 사용이 보편화되었다. 충전제의 경우에도 펄프와 마찬가지로 그 종류에 따라 각기 독특한 형태와 크기, 그리고 광 산란 특성을 지니고 있다. 따라서 이들 충전제의 효율적 활용을 통하여 다양한 특성을 지니는 종이의 제조가 가능하다.

종이 내에 형성된 기공은 종이의 구조적 특성의 변화뿐만 아니라 빛을 산란시켜주는 사이트로서 중요한 역할을 함으로써 종이에 의한 빛의 반사[1]뿐만 아니라 종이의 물성에도 중대한 영향[2]을 미치며, 도공 시 코팅 칼라의 커버리지 및 인쇄 품질에도 직접적인 영향[3]을 미친다. 이러한 이유로 종이의 기공 구조는 종이의 특성을 예측하는데 있어서 매우 중요한 성질로 평가되고 있으며, 특정 성질 및 가공적성을 지니는 종이를 제조하기 위해서는 필수적으로 고려되어야 한다. 이러한 중요성은 이미 오래전에 인식되어 1960년대 후반에 펄프 섬유의 다공성 구조를 정의하고자 하는 연구가 진행되었으며[4-5] 최근에는 펄프 섬유 네트워크의 기공 구조뿐만 아니라, 도공층의 기공에 대한 연구도 활발하게 이루어졌다.[6-9]

본 연구에서는 기공 특성에 대한 기초 자료를 확보하기 위하여 종이 제조에 있어서 주원료인 펄프의 종류와 이들의 고해 수준 및 충전제의 종류가 종이의 기공 특성, 종이의 물리적, 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

종이의 기공 구조 연구를 위한 공시 펄프로는 시판되고 있는 침엽수 표백 크라프트펄프 (Radiatapine, Pacifico), 활엽수 표백 크라프트펄프 (Eucalyptus, VCP), 활엽수 표백 화학열기계펄프 (Aspen, Temcell)를 사용하였다. 여수도에 따른 영향을 조사하기 위하여 활엽수 표백 화학펄프를 실험실용 Valley beater를 이용하여 여수도 570, 490, 460, 400 mL CSF가 되도록 고해를 실시하였다. 충전제로는 중국산 탈크 (Aihai), GCC (오미아코리아, Hydrocarb 75F), PCC (오미아코리아, Syncarb F0474 On-17)를 사용하였다. 본 연구에 사용된 공시재료의 기본 물성은 Table 1 및 2에 요약되었다. 펄프 종류 및 여수도 변경 조건 이외에 수초지를 제조하기 위하여 양성전분 (삼양제넥스, Sun Casta C6060, 치환도 0.06), AKD (태광화학, Expel 200D) 및 보류제 (Ciba Specialty Chemicals, Hydrocol system, Percol 63, Opazil-OTK) 등이 사용되었다.

2.2 실험 방법

펄프의 고해 수준이 미치는 영향을 조사하기 위하여

Table 1. Fiber characteristics of pulp

Pulp	SwBKP	HwBKP	BCTMP
Arithmetic Av. fiber length(mm)	0.94	0.59	0.45
Length weighted Av. fiber length(mm)	1.83	0.73	0.78
Width weighted Av. fiber length(mm)	2.24	0.84	1.00
Coarseness(mg/m)	0.394	0.085	0.190
≤0.25mm(%)	34.9	13.5	40.8

Table 2. Basic properties of fillers

Fillers	Talc	GCC	PCC
Shape	plate	rombohedral	Scalenohedral
Brightness(%)	88	93	94
Mean Diameter(㎛)	8.2	1.3	2.6
Particle Size <2㎛(%)	7.6	66.7	25.8
Particle Size <1㎛(%)	2.2	50.3	7.7

활엽수 표백 화학펄프를 실험실용 valley beater로 572, 490, 461, 401 mL CSF가 되도록 고해를 실시하였다. 각 조건에 대하여 실험실용 반자동 수초지기를 이용하여 평량 60 g/m^{2}의 수초지를 제조하였다. 종이의 물성은 TAPPI Standard에 의거하여 벌크, 투기도, 광산란계수를 측정하였다. 종이의 기공 특성은 AutoPore Ⅳ series Mercury Porosimeter를 이용하여 측정하였다. 이때 각 압력 조건에 따라 0.003~6 ㎛ 범위와 3.6~900 ㎛의 범위로 나누어 측정한 후 측정 결과에 준하여 10 ㎛를 기준으로 그 이상과 이하의 기공 크기를 갖는 기공의 양과 총 양을 면적으로 계산하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 펄프 종류 및 여수도에 따른 기공 구조와 종이 물성

침엽수 표백 크라프트펄프, 활엽수 표백 크라프트펄프 및 표백 화학 열기계펄프로 제조한 수초지의 물성을 비교한 결과 벌크 특성은 BCTMP가 가장 우수하고, HwBKP, SwBKP 순으로 벌크 수치가 낮아졌으며, 종이의 투기도는 반대의 경향을 나타내었다. 이는 섬유 자체 특성으로는 SwBKP가 가장 굵고 긴 특성을 가지나 시트를 형성하면서 가장 치밀한 구조를 가지고, 상대적으로 가장 짧고 경직한 섬유 특성을 지니는 BCTMP가 좀더 벌키한 구조를 제공하였다 (Fig. 1). 활엽수 표백 크라프트의 고해 수준을 달리하여 초지한 종이의 경우 Fig. 2에서 보는 바와 같이 고해가 진행될수록 벌크, 투기도, 불투명도 및 광산란계수가 감소되었다.

이를 구조적인 측면에서 해석해보고자 Mercury intrusion porosimeter로 기공 특성을 측정한 결과 각 펄프 종류별 벌크 특성은 10㎛ 이상의 기공 부피와 유사한 경향을 나타내었으나 총 기공 부피와는 동일한 경향을 나타내지 않았다 (Fig. 3). 이는 펄프 고유의 특성으로 인해 시트 내에 형성된 기공 크기의 분포가 현저히 다르기 때문인 것으로 사료되었다. 고해가 진행되면서 소섬유화가 증가되어 시트의 벌크가 감소되었다. 그에

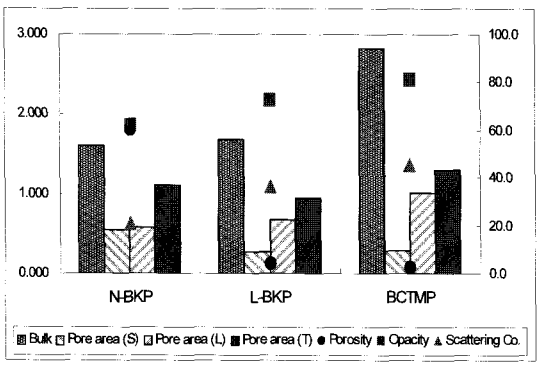

Fig. 1. Effect of the different pulp types on the sheet properties and pore structure.

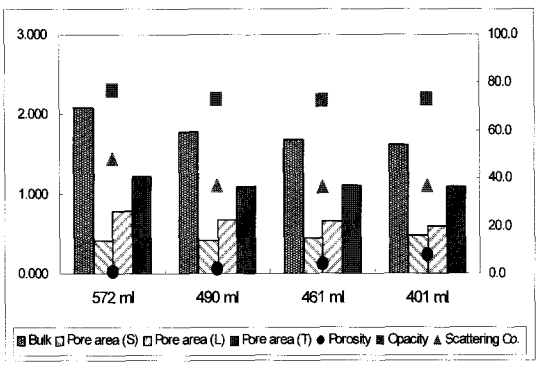

Fig. 2. Effect of the freeness on the sheet properties and pore structure.

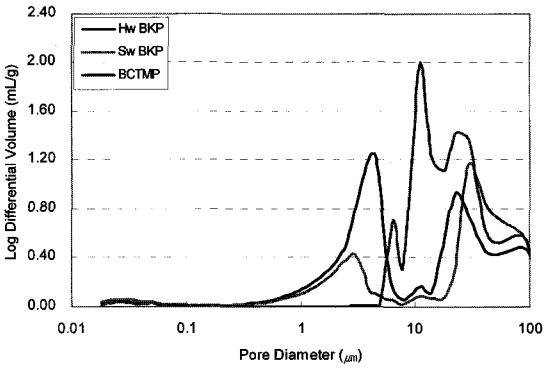

Fig. 3. Effect of pulp types on the pore size distribution.

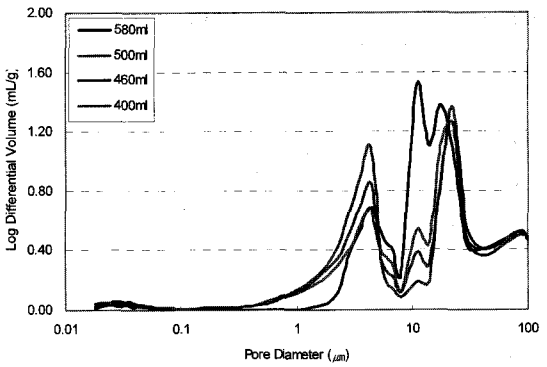

Fig. 4. Effect of the freeness of HwBKP on the pore size distribution.

따라 특히 10~20 ㎛ 영역의 기공의 분포가 크게 감소하고 1~10 ㎛ 영역의 기공이 증가하여, 벌크와 기공 크기의 사이에 밀접한 관계가 있음이 확인되었다 (Fig. 4). 또한 투기성이 10 ㎛ 이상의 큰 기공의 부피와 비례관계를 보여 주었는데, 이는 10 ㎛ 이상의 기공이 표면의 다공성으로, 10 ㎛ 미만의 기공은 내부 구조의 다공성으로 정의한 Moura 등의 연구 결과[10]와 일치하고 있음을 알 수 있다. 광산란계수 역시 10 ㎛ 이상의 기공 부피와 비례관계를 보였다. Alince 등[11]은 0.1 ㎛ 이하의 기공에서는 빛의 산란이 일어나기 어렵다고 정의하였고, 빛의 산란에 최적의 기공의 크기가 있음을 확인하였다.

3.2 충전제 종류가 기공 구조와 종이 물성에 미치는 영향

충전제가 종이의 기공 구조 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 충전제를 첨가하지 않은 종이 시트와 우리나라에서 가정 널리 사용되는 충전제인 탈크, GCC, PCC를 충전제로 사용한 종이의 제반 물성을 비교한 결과 탈크의 경우 자체 평균 입자 크기는 가장 크나 aspect ratio가 큰 판상형으로 시트 내부에서 밀도를 증가시키는 역할을 하며, 가장 평균 입자크기가 작은 GCC는 섬유 사이에 형성된 기공부에 패킹되는 효과가 있기 때문에 벌크 저하 효과가 가장 컸다. PCC를 충전제로 사용한 시트의 경우 가장 높은 값의 벌크가 얻어져 벌크를 향상시키는데 있어서 유리한 입자 모양과 크기를 갖고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 Scalenohedral 형태의 PCC가 섬유 사이에 위치하여 섬유를 들어올리는 지지대 역할을 하여 미충전지보다 다소 높은 벌크 특성을 나타내었다. 그 외 광산란계수와 불투명도 역시 유사한

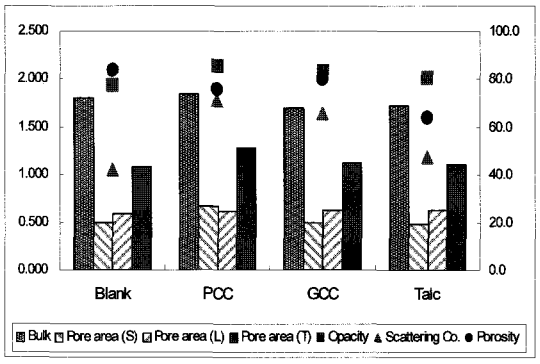

Fig. 5. Effect of the different filler types on the sheet properties and pore structure.

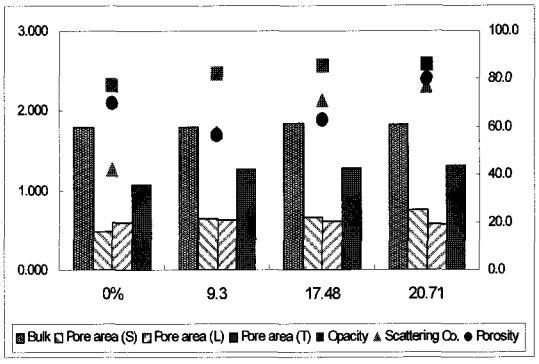

Fig. 6. Effect of the PCC contents on the sheet properties and pore structure.

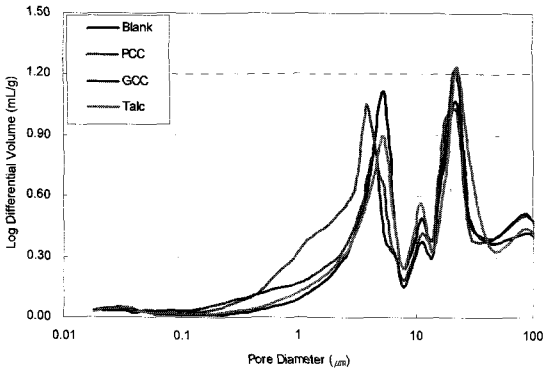

Fig. 7. Effect of the different filler types on the sheet properties and pore structure.

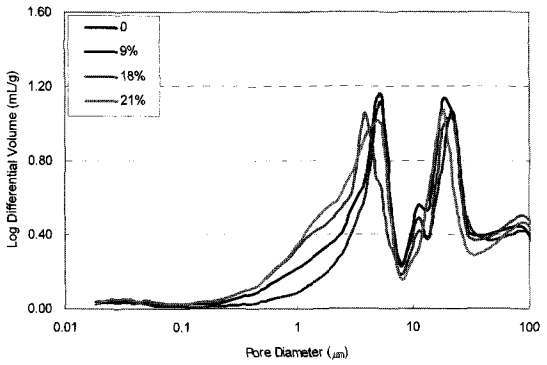

Fig. 8. Effect of PCC contents on the pore size distribution.

경향을 나타내었다.

수은 압입법을 이용하여 다른 종류의 충전제를 사용한 종이의 기공 특성을 측정한 결과 총 기공 부피는 PCC에 의하여 가장 큰 값이 얻어졌고, GCC, 탈크, 미충전지의 순으로 부피가 감소되었다. 탈크, GCC로 충전한 시트의 경우에는 10㎛ 이상의 기공이 소폭 증가하였으며, 이와 비례하여 광산란계수와 불투명도도 증가되었다. 특이한 것은 PCC를 충전제로 사용할 경우 10㎛ 이상의 기공은 탈크, GCC와 유사한 수준을 나타내었으나, 10㎛ 미만의 기공은 매우 큰 폭으로 증가하였다. 탈크와 GCC의 경우 펄프 섬유 네트워크에 의하여 형성된 기공 사이에 위치하거나 펄프 섬유와 같은 배열로 기공을 메우는 역할을 하는 반면 PCC의 경우 섬유 사이에 위치하여 새로운 기공을 형성시킴으로써 벌크를 증가시켜주는 방법으로 총 기공 부피를 증가시키는 방식으로 시트의 구조를 변화시켜 주었다. 그 효과를 비교하기 위하여 PCC 투입량을 달리한 결과, PCC 투입량이 증가됨에도 불구하고 벌크의 증가는 미미하였으나 기공의 부피가 증가되어 광산란계수가 비례하여 증가하는 경향을 나타내었다.

3.3 캘린더링의 영향

이미 전술한 바와 같이 종이의 기공 특성이 제지 시 사용되는 각종 원료의 특성뿐만 아니라 고해에 의하여도 조절될 수 있음이 확인되었다. 그러나 대부분의 종이가 초지, 압착, 건조 과정을 거쳐 진정한 의미의 종이로서의 형태와 성질을 지닌다고 하더라도 종이 표면이 거칠고, 두께가 균일하지 않기 때문에 이러한 결함 부분을 개선하기 위하여 캘린더링 공정을 거치게 된다. 이 과정에서도 종이의 기공 구조 및 밀도의 변화가 수반

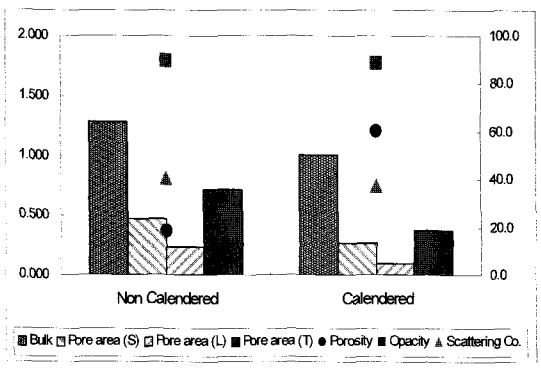

Fig. 9. Effect of the calendering on the sheet properties and pore structure.

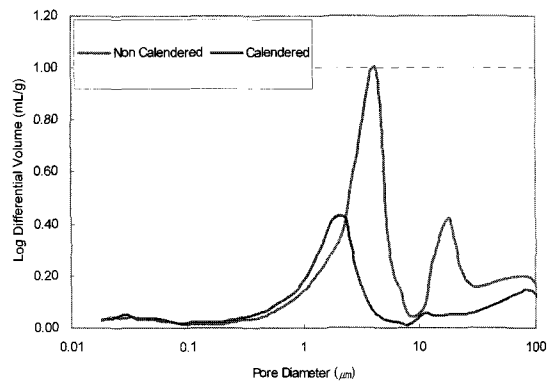

Fig. 10. Effect of calendering on the pore size distribution.

된다. 따라서 공장에서 실제 생산되는 종이의 특성을 시뮬레이션하기 위하여 실험실용 캘린더로 처리를 한 후 기공 특성 및 물성을 측정하였다.

종이의 벌크는 예상했던 바와 같이 캘린더링 처리에 의하여 감소되었는데, 수은 압입법으로 기공 특성을 측정한 결과 캘린더링을 실시함에 따라 총 기공 부피가 큰 폭으로 감소하였다. 캘린더링에 의하여 10 ㎛ 이상의 기공뿐만 아니라 10 ㎛ 미만의 기공도 감소되었는데, 특히 약 5 ㎛ 이상의 기공이 큰 폭으로 감소하고 약 1~5 ㎛의 기공이 다수를 이루고 있었다. 이와 같이 5 ㎛ 이상의 기공이 크게 감소함과 동시에 광산란계수도 감소한 결과를 통하여 작은 크기의 기공보다는 큰 기공이 빛의 산란에 더 영향을 미침을 재삼 확인할 수 있었다.

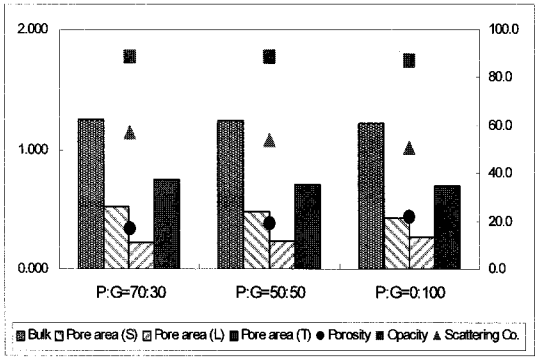

Fig. 11. Effect of the PCC/GCC ratio of the commercial paper on the sheet properties and pore structure.

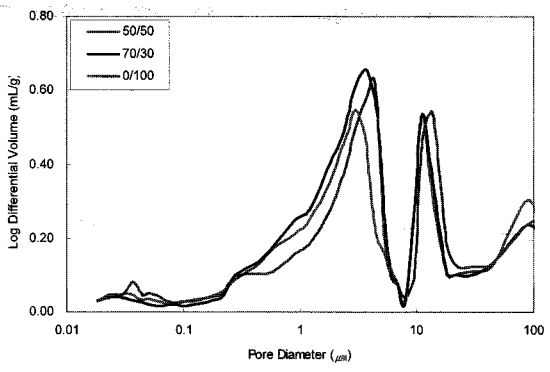

Fig. 12. Effect of the PCC/GCC ratio on the pore size distribution.

3.4 Mill 적용 결과

GCC와 PCC 혼합비를 달리하여 공장에서 실제로 생산된 백상지의 제반 물성과 기공 특성을 측정한 결과를 비교하였다. 이미 전 항에서 언급된 바와 같이 PCC가 GCC보다 벌크 향상에 효과적이므로 동일 벌크에서 비교하기 위하여 캘린더의 선압을 조절하였다. PCC와 GCC의 혼합 비율을 0/100, 50/50, 70/30%로 달리 적용한 결과, PCC 비율이 증가할수록 평균 기공 직경과 10 ㎛ 이상의 기공이 감소되었고, 10 ㎛ 이하의 기공은 증가하였으며, 총 기공의 부피도 증가되었다. 이상의 결과를 통하여 실험실적인 결과가 공장에서 얻어진 결과와 일치하는 경향이 얻어짐을 확인하였다.

4. 결 론

펄프 종류, 고해 수준 및 충전제의 종류를 변화시켜 제조한 종이의 기공 구조 특성과 물성을 측정한 결과 이들 주요 원료 및 충전제에 의하여 기공의 특성과 종이 물성이 매우 밀접한 관계를 유지하며 변화될 수 있음을 확인할 수 있었다. BCTMP가 가장 높은 벌크, 기공 부피 및 광산란 특성을 나타내었으며, 침엽수 표백 크라프트펄프가 가장 낮은 값을 나타내었다. 충전제의 경우 PCC가 벌크, 기공 부피 및 광산란에 있어서 다른 충전제에 비하여 유리함이 확인되었다. 특히 빛의 산란은 5 ㎛ 이상의 비교적 큰 기공이 영향을 미치며, 벌크는 총 기공 부피와 밀접한 관계가 있음을 보여주었다. 그러나 PCC의 경우에는 PCC의 함량이 증가됨에도 불구하고 벌크의 수준이 크게 증가되지 않았으나 총 기공 부피는 증가되어 빛의 산란에 기여함이 확인되었다.

인용문헌

1. Won, J.M., Pore structure and reflectivity of light of paper, Journal of KTAPPI 38(3):7-12(2006).
2. Won, J.M. and Song, J.Y., Effects of modification method of pore structure on the physical properties of paper, Proceedings of Spring Conference of KTAPPI, pp. 234-245(2006).
3. Niskanen, K., Kajanto, I. and Pakarinen, P., Paper Physics, Papermaking Science and Technology, The Finish Paper Engineer's Association and TAPPI, pp.

14-28 (1998).
4. Allen, G.G., Ko, Y.C. and Ritzenthaler, P., The microporosity of pulp, Tappi J. 74(11):202-203 (1991).
5. Stone, J.E. and Scallan, A.M., The effect of component removal upon the porous structure of the fiber wall of wood, Part 2. Swelling in water and the fiber saturation point, Tappi J. 50(10):496(1967).
6. Ellis, K. and Fripiat, J., Void volume characterization of coated paper, Proceedings of International Printing and Graphic Conference, pp. 149-158(1996).
7. Fukui, T., Terao, T. and Yamamoto, M., Effect of porous structure of coated layer on ink setting, Proceedingd of 50th APPITA Annual General Conference, pp. 335-339(1996).
8. Donigian, D.W., Wise, K.J. and Ishley, J.N., Coating pore structure and offset printed gloss, Proceedings of TAPPI Coating Conference, pp. 39-48(1996).
9. Terao, T., Yamamoto, M. and Fukui, T., Effect of porous structure of coated layer on ink setting, Japan Tappi 51(9):1349-1355(1997).
10. Moura, M.J., Ferreira, P.J. and Figueiredo, M.M., Mercury instrument porosimetry in pulp and paper technology, Powder Technology 160:61-66(2005).
11. Alince, B., Porubska, J. and Van de Ven, T.G.M., Light scattering and microporosity in paper, JPPS 28(3):93-98(2002).