

## 목질계 충전제 사용에 따른 도공지 원지의 색상 보완

윤명숙<sup>1</sup> · 유현진<sup>1</sup> · 정철현<sup>2</sup> · 박종문<sup>2†</sup>

접수일(2011년 12월 15일), 수정일(2012년 1월 29일), 채택일(2012년 2월 21일)

## Color Supplementation of Base Paper for Coating after Wooden Fillers Addition

Myung-Suk Yoon<sup>1</sup>, Hyun-Jin Yoo<sup>1</sup>, Chul-Hun Jung<sup>2</sup>, Jong-Moon Park<sup>2†</sup>

(Received Desember 15, 2011, Received January 29, 2012, Accepted February 21, 2012)

### Abstract

This study was carried out in order to analyze a repletion possibility about color change of base paper after elevated heat exposure when wooden fillers were added. Fillers may reduce production cost because its price is usually inexpensive than pulp with higher bulkiness. Wooden fillers have lower density than inorganic fillers, so they may increase bulk more than inorganic fillers. Never the less wooden fillers have disadvantage of yellow color by heat exposure, so the addition level should be carefully controlled.

Brightness and whiteness changes after elevated heat exposure depending on coating weight were analyzed. With wooden fillers addition, breaking length and surface strength decreased but bulkiness increased. As the exposure time of elevated heat increased the coating paper with wooden fillers addition had higher brightness and whiteness values than those of inorganic fillers.

*Keywords : base paper for coating, wooden fillers, color supplementation, coating*

---

1. 충북대학교 농업생명환경대학 목재종이과학과 (Chungbuk National University, College of Agriculture, Life & Environment Sciences, Department of Wood & Paper Science, Cheongju, Chungbuk, 361-763, South Korea)

2. 충북대학교 농업생명환경대학 임산공학과 (Chungbuk National University, College of Agriculture, Life & Environment Sciences, Dept. of Forest Product & Engineering, Cheongju, Chungbuk, 361-763, South Korea)

† 교신저자 (Corresponding Author): E-mail: jmpark@cbnu.ac.kr

# 1. 서론

우리나라는 소비량에 비하여 목재자원이 부족하여 제지산업의 주원료인 펄프의 자급률이 20% 이하에 불과하며, 부족한 펄프 대부분을 해외에서 수입하여 사용하고 있다. 이러한 실정에서 국내 임야의 숲 가꾸기 사업 및 간벌 과정 시 발생하는 폐잔재는 이용가치가 비교적 낮아 매년 약 1,000m<sup>3</sup> 이상이 방치되고 있으며, 목재를 가공할 때 생산되는 톱밥 및 목재 폐기물도 다량 폐기되고 있다. 목재 가공시 발생하는 부산물인 목분은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와 리그닌으로 구성되어 있어, 무기충전제에 비해 펄프 섬유와의 친화력이 우수하여 섬유 네트워크 내 보류가 더 많이 된다. 또한 목분의 비중은 무기충전제의 절반정도로 가벼워 무기충전제에 비하여 보류가 증가하여 백수를 재활용할 때 폐수 처리 부하가 감소한다. 목분을 충전제로 사용하여 얻어지는 여러 가지 경제적 장점 때문에 현재 소수의 국내의 판지회사에서 충전제로 사용하고 있다. 하지만 높은 백색도가 요구되는 백상지를 생산하기 위해서는 목분 사용으로 인해 종이의 색이 노랗게 변하고 반점이 발생하여 종이 품질의 저하가 우려된다. 표백한 목분을 사용할 수도 있으나 원가 상승이 부담되어 백상지 생산에서는 사용하지 않고 있다.

목재 자원의 부족으로 섬유자원 절감 및 생산 원가를 최소화하기 위해 펄프 대신 충전제를 사용하고 있다. 충전제는 종이의 광학적 특성, 지합, 인쇄적성 등의 향상 효과가 있지만, 다량 투입할 경우 종이의 물리적 손실과 지분 발생 등으로 사용량이 제한되고 있다.<sup>1,4)</sup>

특히 생분해성 충전제로 각광 받는 유기충전제의 연구가 최근 들어 활발히 진행되고 있다. 펄프 섬유 혼합체(fiber-filler composite), 전분충전제(starch-based fillers) 등 많은 기술이 연구되었다.<sup>5-6)</sup> Shin 등<sup>7)</sup>에 의하면 소나무와 굴참나무의 목질계 분체 중 가장 낮은 입도를 갖는 목질계 분체는 중질탄산칼슘이나 탈크에 비해서 입자크기가 큰 입도분포를 나타냄을 발표하였고, 중질탄산칼슘을 목질계 분체와 혼합 후 기계적 분쇄시 목질계 분체의 입자 내 갈라진 틈이나 벽공 혹은 섬유내강의 탄산칼슘 충전 효과를 밝혀냈다. 또한 목질계 유기충전제의 전처리가 지력증가제 투입보다 상대적으로 수초지의 물성을 향상시킨다는 연구결과가 있었다.<sup>8)</sup>

채 등<sup>9)</sup>은 은행나무 잎을 분쇄하여 유기 충전제를 제조한 후 충전제로 첨가하여 곡류포장지에 대한 종이의 물성과 쌀바구미에 대한 기피 및 살충효과를 밝혀냈다. 그러나 유기충전제는 종이의 벌크, 불투명도를 향상시킬 수 있었지만, 광학적 특성 및 인장 특성의 감소 결과를 초래하였다.<sup>10-12)</sup> 이처럼 유기 충전제를 적용한 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만 유기 충전제를 도공지 원지에 적용한 후 광학적 특성 향상을 위한 도공기술과 종이의 견뢰도를 연구한 논문은 부족한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 유기충전제인 목분을 사용하여 도공지 원지로 사용할 수 있도록 함으로써 원가를 절감하는 방법으로서의 가능성을 분석하고자 한다. 또한 목분 사용으로 인한 도공지 원지의 색상 변화를 보완할 수 있는 방법으로 백색도가 높은 안료를 사용하여 표면 도공하였을 때 원지의 색상 보완 가능성을 검토하고, 보완된 종이의 열화도와 그에 따른 보존 성능을 연구하고자 하였다.

# 2. 재료 및 방법

## 2. 1 공시재료

### 2. 1. 1 펄프 및 안료

공시펄프는 국내 S사에서 공급받은 SwBKP(침엽수 표백크라프트펄프), HwBKP(활엽수표백크라프트펄프)를 사용하였다. 충전제용 목분은 현장에서 크라프트 펄프 생산에 사용하는 유칼립투스 칩으로 만든 목분으로 150 mesh를 통과하고 200 mesh에 잔류한 것을 사용하였다. 도공안료는 국내 O사에서 공급받은 PCC(침강탄산칼슘, Syncard F0474) 제품을 사용하였다. PCC의 색상특성을 Table 1에 나타내었다. 바인더는 국내 H사에서 공급받은 latex(라텍스)와 전분이 50:50으로 혼합되어 있는 제품(ECO 7000)을 사용하였다.

## 2. 2 실험방법

### 2. 2. 1 수초지 제조

**Table 1. Color properties of PCC**

Type	L*	a*	b*	Solid content (%)
PCC Slurry	0.91	0	-0.06	45

**Table 2. Formulations of coating color**

	PCC	Binder
Part	100	15

SwBKP와 HwBKP를 3:7로 혼합한 펄프를 실험실용 해리기를 이용하여 해리한 후 실험실용 Valley beater를 이용하여 400 mL CSF로 고해하였다. 이 혼합 펄프를 0.5%로 희석한 후 200 mm × 200 mm의 실험실용 사각 수초지기를 이용하여 평량 100 g/m<sup>2</sup>으로 초지한 후 압착, 탈수하여 수초지를 제조하였다. 치료량의 전건무게의 5, 7, 10%에 해당하는 목분량을 첨가하였으며 각각을 B-5, B-7, B-10으로 표시하였다. 도공시에는 목분 투입을 적정량인 7%로 고정하여 도공지를 제조하였다.

2. 2. 2 도공액 제조

도공량의 변화를 주기 위하여 도공액의 농도를 각각 25, 35, 45%로 제조하였다. 도공액의 배합비는 Table 2에 나타내었다.

2. 2. 3 도공지 제조

고형분 농도가 25, 35, 45%인 도공액을 전건무게 7%에 해당하는 목분을 첨가한 수초지에 도공하였으며, rod coter를 이용하여 핸드코팅하였다.

2. 2. 4 벌크 측정

수초지를 온도 23±1℃, 상대습도 50±2%에서 12시간 조습시킨 후 평량, 두께를 측정하여종이의 bulk를 계산하였다.

2. 2. 5 수초지의 인장강도 측정

수초지의 인장강도는 TAPPI standard T494 om-96에 의거 Hounsfield 인장 강도 측정기를 이용하여 측정하였다.

2. 2. 6 Wax pick test

종이의 표면강도를 측정하기 위하여 wax pick test를 실시하였는데, 우선 왁스를 알콜램프로 가열한 후 종이 표면에 수직으로 붙이고 15분후 빠른 속도로 당겨 분리하였다. 왁스에 부여된 2A-26A의 수치가 높아질수록 접착력이 높은 것으로, 종이의 표면이 뜯기지 않

는 가장 높은 왁스 번호를 보고하였다.

2. 2. 7 색차측정

수초지의 색상 측정은 Color-eye 7000A 분광광도계를 사용하여 각 처리 조건에 따른 L\*, a\*, b\*값을 측정하였고, ΔE(색차)와 백색도 및 백감도의 변화를 측정하였다. ΔE는 다음 식 (1)에 의하여 계산하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \tag{1}$$

$$\begin{aligned} \Delta L^* &= \Delta L^{*1} - \Delta L^{*2} \\ \Delta a^* &= \Delta a^{*1} - \Delta a^{*2} \\ \Delta b^* &= \Delta b^{*1} - \Delta b^{*2} \end{aligned}$$

여기서 윗첨자 1, 2는 열화 전과 열화 후를 뜻함.

2. 2. 8 열화실험

열화실험은 건식열화와 습식열화 두 가지를 실시하였다. 건식열화의 경우 105±2℃의 건조기에서, 습식열화는 80±0.5℃ 온도와 65±2% 상대 습도에서 처리하되, 공기가 각각의 시료 주위를 자유롭게 순환할 수 있도록 건조기에 고정시켰다. 건조기에서 24, 48, 72시간 동안 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 목분 첨가에 따른 bulk와 열단장의 변화

목분 첨가에 따른 bulk와 열단장의 변화를 Table 3에 나타내었다. 유칼립투스 목분의 함량에 따른 수초지 bulk변화를 실험한 결과, 목분의 함량이 증가함에 따라 종이의 bulk도 증가하는 경향을 보였다. 이는 목질계 유기충전제를 첨가한 대부분의 종이에서 그러하듯이 유

**Table 3. Changes of bulk and breaking length depending on wooden fillers addition**

	Blank	B-5	B-7	B-10
Bulk (cm <sup>3</sup> /g)	1.62	1.67	1.70	1.73
Bulk increment (%)	0	3.28	5.01	6.99
Breaking length (%)	0	-10.2	-16.4	-28.3

**Table 4. Coating weight of paper depending on solid contents of coating color**

	Blank	B-7	A	B	C
Wooden fillers addition	No	Yes	Yes	Yes	Yes
Solid contents of coating color (%)	-	-	25	35	45
Coating weight (g/m <sup>2</sup> )	-	-	5.17	7.44	9.60

칼립투스 목분이 종이의 섬유사이에 충전되어 종이의 두께가 증가하여 bulk가 상승하였다.

열단장은 섬유간 결합강도와 섬유자체강도에 영향을 받으므로, 목분 함량이 증가함에 따라 목분이 섬유간의 결합을 방해하여 열단장이 감소하였다.

### 3. 2 도공에 따른 변화

#### 3. 2. 1 도공량

공원지에 대한 도공의 효과를 알아보기 위하여 Table 4와 같이 도공액의 농도를 다르게 하여 도공하였다. 안료인 PCC slurry의 고형분 농도가 45%이었고 바인더를 포함한 도공액 제조 후의 고형분 농도를 25, 35, 45%로 달리 하여 도공한 도공지를 각각 A, B, C라고 표시하였다. 도공액의 농도가 증가함에 따라 종이에 보류하는 PCC의 양이 많아져 도공량이 증가하였다. 도공액의 고형분 농도가 증가하면 rod로부터 도공지 원지 표면으로 전달되는 도공액이 증가하며 도공액의 농도도 높으므로 도공량이 증가하는 것으로 판단된다.

#### 3. 2. 2 표면강도

각각의 종이 표면강도를 wax pick test로 측정된 값을 Table 5에 나타내었다. 목분을 충전제로 첨가한 종이 B-7은 무처리 종이 blank에 비해 2단계 내려간 수치를 나타내었다. 목분이 종이의 섬유사이에 충전되어 섬유간의 결합을 방해하기 때문에 판단된다. 도공지 A, B, C의 경우 목분을 첨가하지 않은 원지(blank)보다 표면강도가 저하되었고, 또한 목분을 전건무게의 7% 첨가한 수초지보다도 표면강도가 크게 저하되었으며, 도공량에 따른 큰 차이는 보이지 않았다. 도공지는 중

**Table 5. Critical wax strength number of papers**

	Blank	B-7	A	B	C
Critical wax strength no.	13A	11A	6A	6A	6A

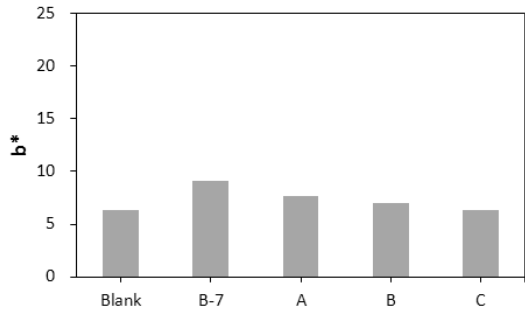
이 표면에 안료를 도공하여 비도공지에 비해 표면강도가 감소하는 것으로, 바인더의 성능과 첨가량을 조절하거나 증점제를 사용하여 보수성을 높여 바인더 이동을 줄여 표면강도를 향상시킬 수 있을 것이라 판단된다.

### 3. 3 광학적 특성 변화

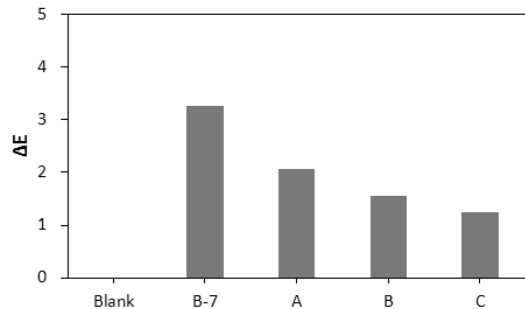
#### 3. 3. 1 도공에 의한 광학적 특성변화

목분을 충전제로 첨가한 도공지의 색상 보완 가능성을 파악하기 위해 L\*, a\*, b\* 값과 백색도, 백감도를 측정하였다. 목분을 첨가함으로써 가장 두드러진 변화인 yellowness를 Fig. 1에 나타내었다. 목분을 첨가한 B-7의 경우 b\* 수치가 증가하였고, 도공량이 증가함에 따라 감소하였다. 특히 C의 경우 blank의 수치와 유사하게 감소하는 것을 확인하였다.

ΔE 값을 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 색의 차이를 느낄 수 있는 ΔE 값은 2 이상으로 알려져 있다. B-7의 ΔE는 3이상으로 높아졌으나, 도공량을 증가시



**Fig. 1. Changes of b\* of handsheet according to coating weight.**



**Fig. 2. ΔE changes of handsheet according to coating weight.**

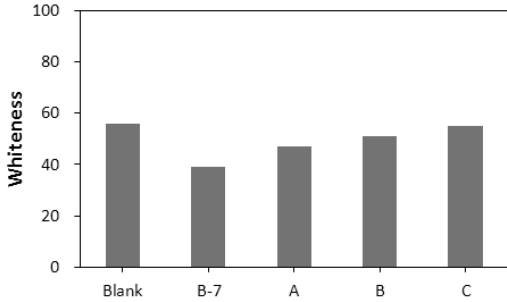


Fig. 3. Changes of handsheet whiteness according to coating weight.

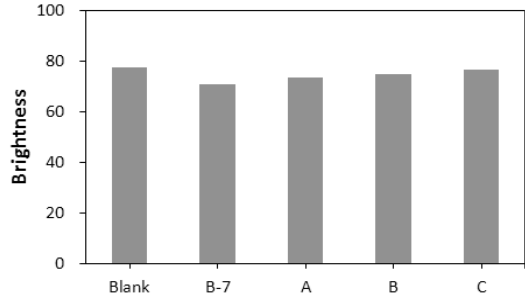


Fig. 4. Changes of handsheet brightness according to coating weight.

김에 따라 감소하였으며 도공지는 모두 2이하로 나타났다.

백색도 및 백감도를 Figs. 3과 4에 나타내었다. 전 가시광선 영역의 반사특성인 백색도가 457 nm 단일파장의 반사특성인 백감도보다 더 큰 변화를 보였다. 백색도와 백감도는 도공량을 증가시킴에 따라 증가하였고,  $b^*$ 값과 같이 백색도와 백감도도 C의 경우 blank의 값과 유사한 수치로 감소하였다.

3. 3. 2 가속 열화에 의한 광학적 특성변화

가속열화에 따른 색차, 백색도와 백감도를 Figs. 5-12에 나타내었다. Figs. 5-12를 보면 전체적으로 시간경과에 따른 고온·고습조건 열화방법이 단순히 고온의 조건보다 변색이 더 큰 것으로 나타났다. 일종의 화학적 반응인 변색은 수분이 함유된 조건에서 열화반응이 더 크게 일어나는 것으로 판단되었다.

수초지에 도공처리를 실시하지 않은 경우와 실시한 경우 각각 열화시켰을 때  $b^*$ 의 값을 Figs. 5와 6에 나타내었다.  $b^*$ 는 열화시간 경과에 따라 전체적으로 증가하였고, 도공지의 경우 blank와 B-7에 비해 낮은 증가율을 보였지만 열화가 진행될수록 더 높은 값을 나타냈다.

도공, 미도공 수초지의 열화처리 전후  $\Delta E$ 의 값을 Figs. 7과 8에 나타내었다. 고온·고습조건 열화방법의 경우 blank 값과 B-7의  $\Delta E$  값이 도공지보다 높은 2이상으로 나왔다. 도공을 통해 표면의 안료가 열화를 완화시키는 것으로 판단된다. 고온 열화방법은 모든  $\Delta E$  값이 2이하로 색의 차이를 느낄 수 없는 정도였다.

백감도 및 백색도를 Figs. 9-12에 나타내었다. 백감도가 백색도보다 더 큰 변화를 보였다. 시간경과에 따라 백색도와 백감도는 일정하게 감소하였고, 특히 고온·고습조건 열화방법의 경우 열화 전 blank의 값이 도

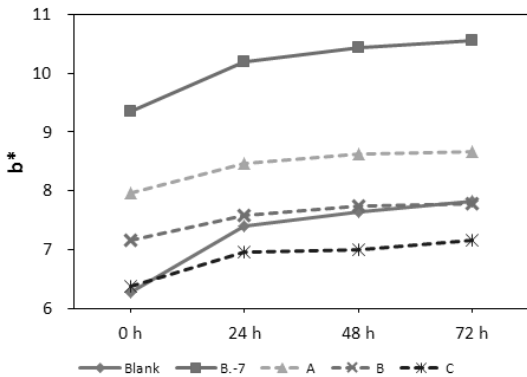


Fig. 5. Changes of handsheet  $b^*$  by accelerated aging at 80°C, 65% RH depending on aging time.

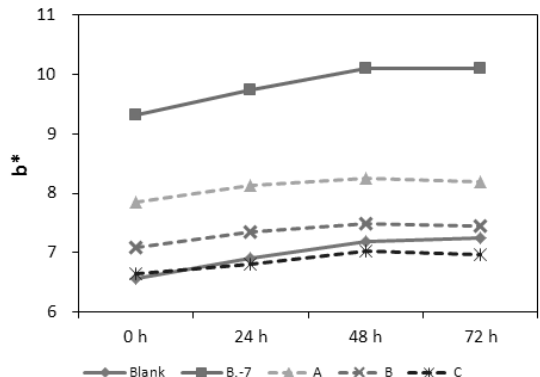


Fig. 6. Changes of handsheet  $b^*$  by accelerated aging at 105°C, 0% RH depending on aging time.

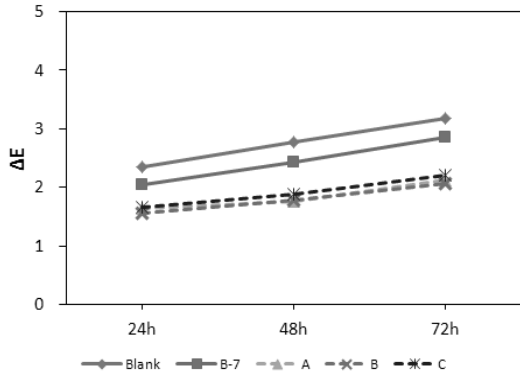


Fig. 7. Changes of handsheet  $\Delta E$  by accelerated aging at 80°C, 65% RH depending on aging time.

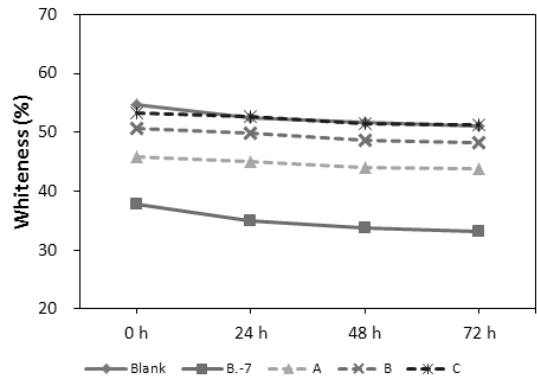


Fig. 10. Changes of handsheet whiteness by accelerated aging at 105°C, 0% RH depending on aging time.

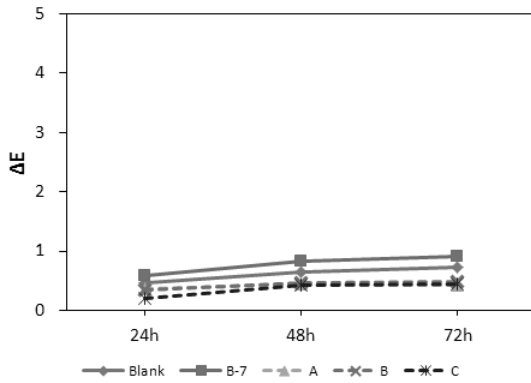


Fig. 8. Changes of handsheet  $\Delta E$  by accelerated aging at 105°C, 0% RH depending on aging time.

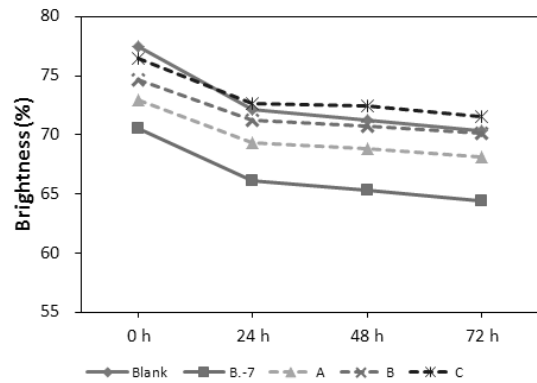


Fig. 11. Changes of handsheet brightness by accelerated aging at 80°C, 65% RH depending on aging time.

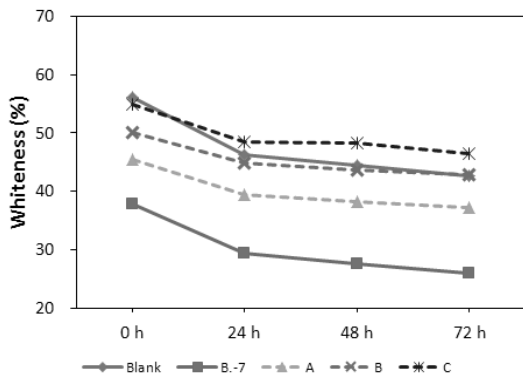


Fig. 9. Changes of handsheet whiteness by accelerated aging at 80°C, 65% RH depending on aging time.

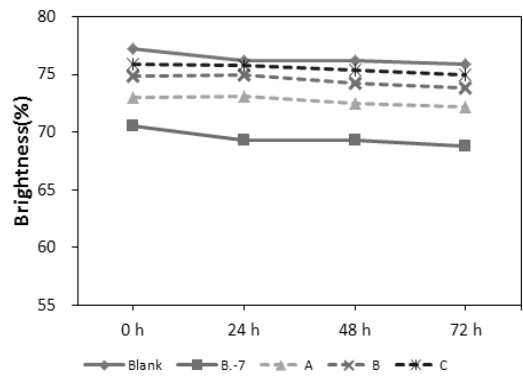


Fig. 12. Changes of handsheet brightness by accelerated aging at 105°C, 0% RH depending on aging time.

공지와 비슷하였지만 열화가 진행될수록 더 많은 감소를 보였다.

### 4. 결론

본 연구에서는 유기충전제인 목분을 도공용 원지에 첨가하되 열화에 의한 황변이 예측되므로 그 색상을 보완하기 위하여 도공량을 달리 하였을 때 백색도와 백감도의 변를 분석하였다. 목분을 충전제로 첨가한 도공지 원지로서의 수초지의 물리적 특성과 도공 및 열화에 의한 광학적 특성변화의 결과는 다음과 같았다.

유기충전제인 목분을 첨가함에 따라 목분이 종이의 섬유 사이에 충전되어 bulk가 증가되는 반면, 섬유간의 결합을 방해하여 열단장 및 표면강도가 감소하였다. 목분을 첨가하여 yellowness가 증가한 종이를 도공한 결과, 목분을 첨가하지 않은 종지와 색차값이 적은 것으로 나타났다. 색차 값은 실제로 색의 차이를 느낄 수 없는 정도이므로 도공을 실시하는 방법으로 색상보완이 가능하다고 판단되었다.

시간경과에 따른 열화의 경우 80℃, 65% RH의 고온, 고습조건이 105℃ 고온조건에 열화방법보다 광학적 특성의 변화가 큰 것으로 나타났으므로, 종이의 광학적 특성은 온도보다습도의 영향이 크다고 판단되었다. 열화가 진행될수록 도공지는 비도공지에 비해 더 높은백색도와 백감도를 나타내었다. 도공지는 표면의 도공층이 열화의 영향을 완화시켜 열화에 직접적으로 영향을 받지 않으므로써 보존성을 높일 수 있을 것으로 판단되었다.

### 사사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(This work was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education, Science and Technology (No. 2011-0026734).

### 인용문헌

1. Kim, G. C., Park, H. J., and Jung, I. S., Investigation on the significance and necessity for recycling of wood wastes, J. of the Korea Furniture Society 20(1): 31-41(2009).
2. 이학래 외, 제지과학, 광일문화사, pp. 286-293(1996).
3. Shen, J., Song, Z., Qian, X. and Liu, W., Modification of papermaking grade fillers: A brief review, Bioresources 4(3):1190-1209(2009).
4. Han, Y. R., and Seo, Y. B., Effect of particle shape and size of calcium carbonate on physical properties of paper, J. of Korea TAPPI 29(1):7-12(1997).
5. Yoon, S.-Y., Bonding Material Coated Clay for Improving Paper Properties, Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology, pp. 177-178.
6. Mollaahmad, M. A., Sustainable Fillers for Paper, Master Thesis, Luleå University, pp. 16-31(2008).
7. Shin, T. G., Kim, C. H., Chung, H. K., Seo, J. M., and Lee, Y. R., Fundamental study on developing lignocellulosic fillers for papermaking ( I ), J. of Korea TAPPI 40(2):10-15(2008).
8. Chae, H. J., and Park, J. M., Study on drainage and physical properties of KOCC handsheet containing pretreated wooden fillers, J. of Korea TAPPI 43(3):23-29(2011).
9. 채희재, 박종문, 박창순, 임중혁, 은행나무 잎을 첨가한 항충지대지의 물성 및 싹바구미 살충효과, 한국펄프·종이공학회, 2010 추계학술발표논문집, pp. 193-198(2010).
10. Kim, C. H., Lee, J. Y., Lee, Y. R., Chung, H. K., Back, J. K., Lee, H. J., Gwak, H. J., Gang, H. R., and Kim, S. H., Fundamental study on developing lignocellulosic fillers for papermaking ( II ), J. of Korea TAPPI 41(2):3-6(2009).
11. 이영록 외, 개질 처리된 유기 충전제가 종이에 미치는 영향, 한국펄프·종이공학회, 2009 춘계학술발표논문집, pp. 119-126(2009).
12. 서정민, 목질계 유기충전제가 종이 및 판지의 특성에 미치는 영향, 경상대학교 석사논문, pp. 14-46(2011).