

고해와 수침시간이 섬유의 팽윤과 종이 물성에 미치는 영향

최은연 · 조병욱[†]

접수일(2013년 12월 10일), 수정일(2013년 12월 20일), 채택일(2013년 12월 23일)

Effect of Beating and Water Impregnation on Fiber Swelling and Paper Properties

Eun-Yeon Choi and Byoung-Uk Cho[†]

Received December 10, 2013; Received in revised form December 20, 2013; Accepted December 23, 2013

ABSTRACT

Effects of beating and water immersion time on fiber swelling and paper properties were elucidated for the fundamental study of producing high bulk paper. Chemical pulps were beaten for various freeness and the beaten pulp was immersed in water up to 24 hours. Fiber swelling was evaluated by measuring water retention value (WRV). It was found that fiber swelling, bulk and paper strength were quickly changed at the initial stage of beating. Immersion in water did not significantly increase WRV, paper density and strength, implying that soaking in water alone could not effectively swell fiber wall. In order to swell further, hydrogen bonds between fibrils in fiber wall and hence fiber wall structure shall be broken by mechanical force during beating.

Keywords: Bulk, swelling, beating, water impregnation, WRV

1. 서론

국내 제지산업의 가장 큰 특징으로는 종이의 원료 기반인 펄프를 대부분 수입에 의존하고 있다는 점이다. 이에 종이 원지의 원가는 국제 시장의 펄프 가격변동에 의해 상당한 영향을 받는다. 따라서 국내 제지산

업은 펄프의 사용량을 줄여 원가를 저감시키기 위해 많은 연구를 진행하고 있다. 펄프를 상대적으로 저가인 충전제로 대체하거나, 종이의 벌크(bulk)를 향상시키는 방법(하이벌크) 등이 연구되어 지고 있다. 벌크가 높은 것은 동일한 종이의 면적에서 종이의 두께가 두껍게 된다는 것을 의미한다. 종이의 벌크는 아트지, 신문용

• 강원대학교 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, Gangwon-Do, 200-701, Republic of Korea).

[†] 교신저자(Corresponding Author): E-mail: bucho@kangwon.ac.kr

지 같은 인쇄용지뿐만 아니라, 여과지 같은 특수지의 경우에도 중요한 물성으로 여겨지고 있다.

벌크를 증가시키는 방법으로는 초지 시 기계펄프를 첨가하는 방법과, PCC (경질탄산칼슘) 사용, 벌크 향상제를 첨가하는 등의 방법 등이 제안되어 사용되고 있다. 국내 백상지 제조업체들은 주로 표백 화학 열기계 펄프(BCTMP)를 사용하여 벌크를 향상시키고 있다. BCTMP같은 기계펄프는 리그닌 함량이 높아, 유연한 화학펄프보다 뻣뻣한 성질을 가지고 있어, 화학펄프보다 두꺼운 종이를 생산 가능하게 한다.^{1,2)} PCC는 그 형태적 특성 때문에 GCC (중질탄산칼슘)에 비해 종이의 색상, 벌크, 평활도를 향상시킬 수 있다고 여겨지고, 하이벌크지 생산에는 scalenohedral PCC가 주로 사용되고 있다.²⁻⁶⁾ 벌크 향상제는 각 분자에 친수성과 소수성을 가지는 구조를 가지고, 계면활성제와 같이 작용한다고 보고되었다.⁷⁾ 최적의 벌크 향상제가 사용되면, 종이의 벌크를 효과적으로 향상시킬 수 있는데, 이는 친수성 펄프 섬유가 소수성인 벌크 향상제 분자들에 의해서 부분적으로 도포되어 섬유 간 결합이 부분적으로 방해받게 되기 때문이다.⁷⁻¹²⁾ 또한 종이의 벌크특성은 원료 펄프의 고해조건, 지료특성과 압착탈수 조건, 캘린더링 조건 등 초지 조건에 의해서 영향을 받는다고 보고되었다.¹³⁻¹⁷⁾ 위에 언급한 여러 기술들이 사용되고 있으나 하이벌크지 (high bulk paper)의 생산에 관한 것은 뚜렷한 기술이 확립되지 않은 실정으로, 현장에서 하나 또는 여러 기술들을 같이 사용하여 종이의 벌크를 향상시키고 있고, 동시에 새로운 기술을 탐색하고 있는 실정이다.

종이를 구성하는 주성분은 펄프 섬유로, 이는 종이의 기본 골격을 형성한다. 따라서 펄프 섬유의 선정 및 처리 공정을 종이의 벌크를 높이는 쪽으로 조정하는 것이 중요하다 하겠다. 펄프에 물리적인 변형을 주는 고해공정은 종이의 구조와 벌크에 가장 크게 영향을 미치는 인자 중 하나이다. 펄프의 수화정도를 조절하여 종이의 벌크를 제어하기 위해서는 고해 공정 중에 섬유의 팽윤과 벌크가 어떻게 영향을 받고, 해리 또는 고해된 펄프를 제지 공정 중에 머신체스트 등의 저장 탱크에 저장 시, 저장시간이 종이의 벌크와 물성에 어떠한 영향을 미치는지를 알아야 한다. Lee와 Park은 벌크는 섬유의 고유성질 보다는 고해 후 섬유의 팽윤성에 의하여 영향을 받는다고 하였다.¹⁾ Olejnik는 35 °SR로 고해한

펄프를 70 분간 물에 침적시켜 놓았을 경우에 WRV가 4% 증가하고 인장강도를 7% 증가시킬 수 있다고 보고 하였다.¹⁸⁾

본 연구에서는 하이벌크지 제조를 위한 기초연구로 고해 공정 및 펄프가 물에 침적되어 있는 수침 상태에서 섬유의 팽윤성이 어떻게 변화하고, 종이의 벌크 및 강도적 특성에 어떠한 영향을 미치는지를 평가하고자 하였다. 또한 고해 중 발생하는 미세분의 영향도 탐색되어졌다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시재료로는 H사에서 분양받은 활엽수 표백 크라프트펄프 (LBKP, RIAU, Indonesia)와 침엽수 표백 크라프트펄프 (NBKP, PACIFICO, Canada)를 사용하였으며, 펄프의 특성은 Table 1과 같다. 섬유장 및 섬유폭, 조도 (coarseness), 컬 (average curl)은 MorFi Fiber Analyzer (TechPap, France)를 사용하여 분석하였고, 섬유벽 두께 분석은 MorFi WT (TechPaP, France)를 사용하였다.

Table 1. Characteristic of pulp fibers

Characteristics	LBKP	NBKP
Fiber wall thickness (μm)	4.81	4.42
Average fiber length (mm, length-weighted)	0.77	1.53
Fiber width (μm)	12.00	22.10
Coarseness (mg/m)	0.17	0.26
Curl (%)	7.04	9.06

2.2 실험방법

2.2.1 고해, 섬유분급 및 수침

분양받은 판상 형태의 펄프를 실험실용 표준 해리기 (Pulp disintegrator, L&W)에 넣고, 증류수를 사용하여 1.5% 농도로 조절 후 3000 rpm에서 30,000회 회전시켜 해리시켰다. 해리된 펄프를 실험실용 비터 (Valley beater)로 윽기고 농도를 1%로 조절 후, 지렛대에 하중을 걸지 않고 10분간 공회전시켜 펄프를 균일하게 분산시켰다. 베드플레이트의 지렛대에 하중 (54 N)을 가

하여 고해를 행하고, 캐나다 표준 여수도 (mL CSF)를 측정하고 온도와 농도를 보정하여 고해도를 평가하였다. LBKP의 경우 여수도가 500 mL (고해시간 12분), 400 mL (총 고해시간 30분), 300 mL CSF (총 고해시간 56분)가 되도록 고해하였다. Pre-beating으로 해리된 LBKP의 초기 여수도는 610 mL CSF이었다. NBKP의 경우 여수도가 600 mL (총 고해시간 35분), 500 mL CSF (총 고해시간 56분), 400 mL CSF (총 고해시간 80 분)가 되도록 고해하였다. Pre-beating으로 해리된 NBKP의 초기 여수도는 760 mL CSF이었다.

고해 시 발생하는 미세분의 영향을 평가하기 위해서 200 mesh 금망을 사용하여 지료 내의 미세분을 제거하였다.

또한 물에서의 침적시간이 펄프 섬유유의 팽윤에 미치는 영향을 평가하기 위하여, 표준해리기에서 해리하고 Valley beater에서 하중을 가하지 않고 pre-beating 후, 그리고 각 여수도별도 고해 후에 일정량의 지료를 채취하고, 이 지료들을 실온에서 1, 5, 24시간 동안 물에 침적된 채로 방치시킨 후, WRV (water retention value)를 측정하고 수초지를 제조하였다.

2.2.2 WRV 측정

펄프 섬유유의 WRV를 측정하여 섬유유의 팽윤정도를 평가하고자 하였다. 일정 시간 동안 물에 침적 후 채취한 샘플을 사용하여 TAPPI UM 256에 의거하여 WRV를 측정하였다. 지료 샘플을 채취 후, 전건 평량 1400 g/m² 정도의 지료를 filtering crucible를 사용하여 진공 탈수시켰다. 탈수 후 펄프 케이크이 형성된 filtering crucible을 원심분리기에 넣고 21±3℃에서 900 G로 30분간 원심 분리 후 펄프의 무게(W1)를 측정하고, 105℃에서 건조시켜 펄프 섬유유의 전건무게(W2)를 측정하고 Eq. 1에 의해서 WRV(%)를 계산하였다.

$$WRV(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100 \quad [1]$$

2.2.3 수초지 제작 및 종이 물성 측정

RDA(retention and drainage analyzer)를 사용하여 평량 80 g/m²으로 수초지를 제조하였다. 제조된 종이를 온도 23±1℃, 상대습도 50±2%의 항온항습실에서 24시간 조습처리 한 후 물성을 측정하였다. TAPPI

Standard Method에 따라 평량, 두께, 인장강도 (L&W tensile tester, Sweden)와 내절도(MIT folding tester, Tinius Olsen)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고해와 미세분의 영향

침엽수 표백 크라프트 펄프(NBKP)와 활엽수 표백 크라프트 펄프(LBKP)를 각각 400 mL CSF와 300 mL CSF 까지 고해하고 섬유유의 팽윤정도를 water retention value (WRV)를 측정하여 평가하였다. 또한 200 mesh 금망을 사용하여 미세분을 제거하고, 미세분의 영향을 평가하였다.

Fig. 1에 여수도에 따른 WRV의 변화를 나타내었다. 고해 초기에 여수도가 급격히 증가하고 이후에 기울기가 감소되는 것이 관찰되었다 (NBKP의 경우 600 mL CSF, LBKP의 경우 500 mL CSF까지 급격히 증가하였다). 이는 고해 초기에 섬유의 수화가 급격히 발생하고 이후에 둔화된다는 것을 의미한다. 또한 미세분의 존재는 WRV 측정값에 영향을 미치는 것이 관찰되었다. 미세분이 존재하면 미세분을 제거한 섬유보다 WRV 값이 높게 나타났다. 이는 친수성인 미세분이 물을 보유하기 때문에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 이 결과는 WRV 측정값이 섬유벌의 팽윤뿐만 아니라 섬유의 외부소섬유화나 미세분 존재에 의해서도 영향을 받을 수 있음을 보여준다. 침엽수 펄프는 활엽수 펄프보다 동일 여수도에서 높은 WRV 값을 나타내었다. 이는 동일 여수도에서 침엽수 펄프가 활엽수 펄프에 비해 의

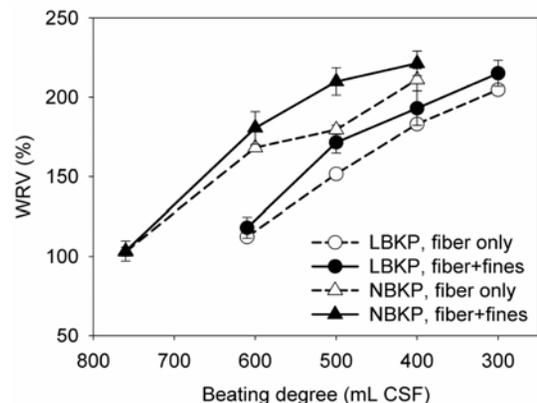


Fig. 1. Effect of freeness and fines on WRV.

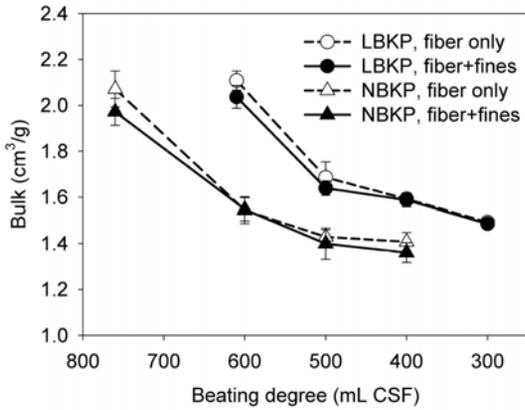


Fig. 2. Effect of freeness and fines on bulk.

부소섬유화 및 내부소섬유화가 많이 발생하여 물에 수화될 수 있는 부위가 많아지기 때문이 아닌가 사료된다.

종이의 벌크는 고해 초기(NBKP의 경우 600 mL CSF, LBKP의 경우 500 mL CSF까지)에 급격히 감소하고 이후에 감소 기울기가 둔화되는 것이 관찰되었다 (Fig. 2). 섬유유가 물로 팽윤(내부소섬유화)하게 되면 섬유유층의 횡강성을 감소시켜서 섬유유의 유연성과 collapsibility를 향상시킨다.¹⁹⁾ Rusu 등은 내부소섬유화가 많이 발생할수록 섬유유의 bendability가 증가된다고 보고하였다.²⁰⁾ 섬유유의 유연성이 증가될수록 섬유 간 결합도 증가하게 되고, 종이 제조 과정 중에 좀 더 치밀한 시트 구조를 형성하게 되고, 결과적으로 종이 벌크는 감소하게 된다. 종이의 벌크는 섬유유의 수화된 정도 (WRV 값)과 거의 직선적인 관계가 있는 것으로 나타났다 (Fig. 3). 동일 여수도에서 비교하면 활엽수 펄프가 높은 벌

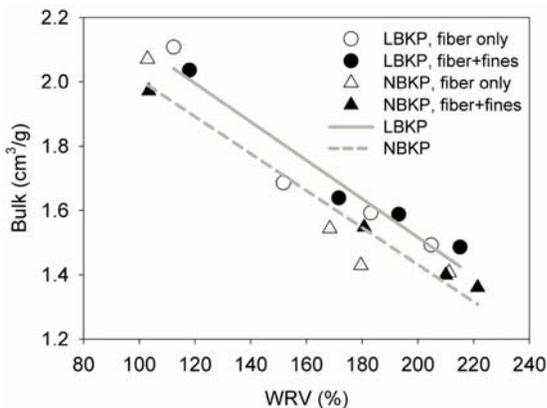


Fig. 3. Relationship between WRV and bulk.

크 값을 나타내었고, 동일 WRV에서 비교하여도 활엽수 펄프가 높은 벌크를 나타내었다 (Figs. 2와 3). 이는 연구에 사용된 활엽수 펄프의 섬유유층이 침엽수 펄프의 섬유유층보다 두꺼웠기 때문으로 사료된다. 이 결과는 활엽수 펄프가 침엽수 펄프보다 종이의 벌크 향상 측면에서는 더 유리하다는 것을 보여주고, 일반적으로 제지 공장에서 벌크를 향상하기 위해서 활엽수 펄프를 사용한다는 사실과도 일치한다. 고해를 하지 않은 경우에, 미세분을 제거한 지료로 제조한 종이의 벌크가 미세분이 포함된 지료로 제조한 종이의 벌크보다 조금 낮았다 (Fig. 2): 침엽수 펄프의 경우 0.1 높았고, 활엽수 펄프의 경우 0.07 높게 나타났다. 그러나 고해가 진행됨에 따라 두 지료로 제조한 종이 사이에 벌크의 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다. 이는 미세분이 섬유유의 팽윤 및 유연성 변화에 비해 벌크에 미치는 영향은 상대적으로 적다는 것을 의미한다.

종이의 인장강도는 고해 초기에 급격히 증가하고 그 이후에 증가속도가 둔화되었다 (Fig. 4). 미세분을 함유한 지료가 미세분을 제거한 지료보다 높은 인장강도를 나타내어 미세분이 섬유유층 결합에 영향하고 있음을 보여준다. 섬유유층이 상대적으로 긴 침엽수 펄프가 활엽수 펄프보다 우수한 인장강도를 나타내었다. 그러나 동일 벌크 상에서 비교한 경우에 침엽수 펄프와 활엽수 펄프는 거의 유사한 인장강도를 나타내었다 (Fig. 5). 인장강도가 증가함에 따라 벌크는 거의 직선적인 감소를 보였다. 이 결과는 종이의 강도가 벌크의 증가와 함께 감소하고, 침엽수 화학 펄프와 활엽수 화학 펄프가 동일한 벌크에서 비슷한 강도를 나타낸다고 보고한

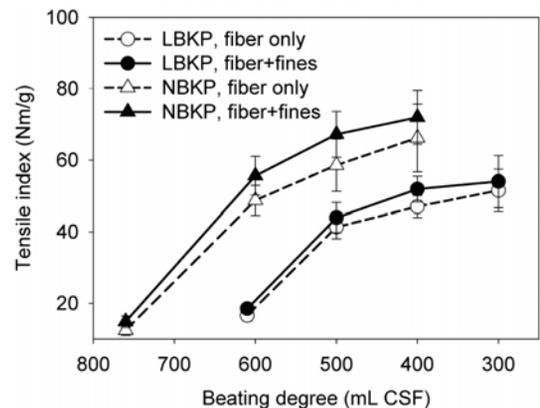


Fig. 4. Effect of freeness and fines on tensile strength.

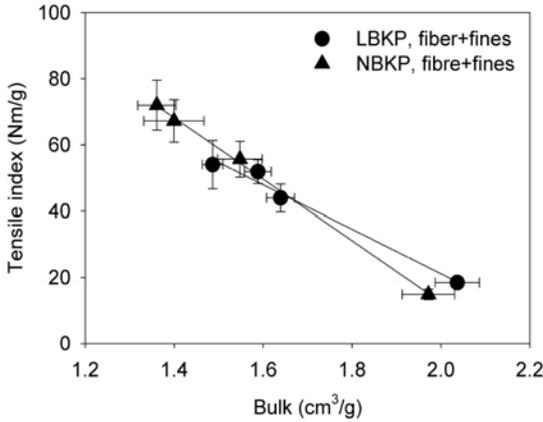


Fig. 5. Relationship between bulk and tensile strength.

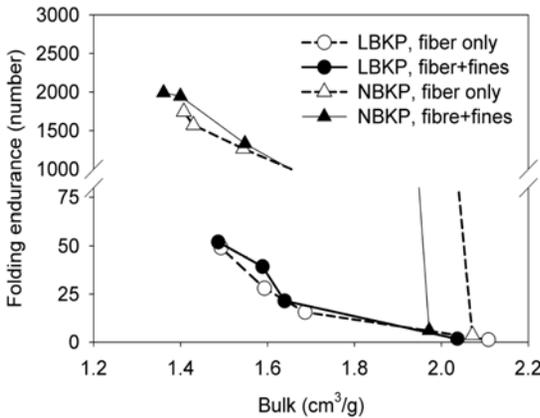
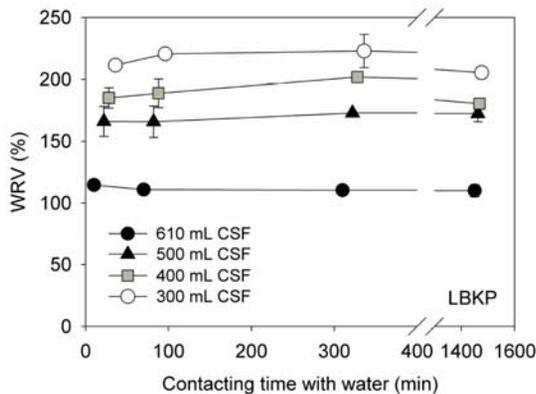


Fig. 6. Relationship between bulk and folding endurance.



Won 등²¹⁾의 결과와 일치한다. 이 결과는 고해도의 조절에 의해서 종이의 벌크를 향상시키기 위해서는 종이 강도의 감소가 수반되어야 함을 의미한다. 내절도는 고해가 진행됨에 따라 거의 직선적으로 증가되었다 (Fig. 6). 동일 벌크에서 침엽수 펄프로 제조한 종이의 내절도가 활엽수 펄프로 제조한 종이보다 우수한 것을 알 수 있다. 이는 침엽수 펄프의 긴 섬유장 때문으로 판단된다.

3.2 수침시간의 영향

제지 공정에서 펄프는 고해되고 여러 체스트를 거쳐서 헤드박스로 보내지게 된다. 이 동안에 펄프는 물과 접촉한 상태로 존재하게 되고, 펄프의 팽윤 및 종이의 물성에 영향을 미칠 수 있다. Olejnik는 물에서의 1시간 정도의 자유팽윤(물에서의 침적)에 의해 WRV가 4% 정도 증가되었고, 이후 팽윤속도가 둔화된다고 보고하였다.¹⁸⁾ 물에서의 침적시간이 펄프 섬유의 팽윤과 종이의 물성에 미치는 영향을 탐색하고자, 활엽수 화학 펄프와 침엽수 화학 펄프를 해리하고, 각 여수도 별로 고해한 펄프를 최대 24시간 동안 물에 침적시켰다. 1, 5, 24시간에 채취한 자료의 WRV를 측정하여 섬유의 팽윤정도를 평가한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 각 고해도 별로 수침 시작점이 다른 것은 펄프를 해리하고 각 여수도로 고해하는 데 걸린 시간을 포함시켰기 때문이다. WRV는 여수도가 낮아질수록 증가하는 경향을 보였다. 그러나 물과의 접촉시간이 증가함에도 WRV의 뚜렷한 증가는 관찰되지 않았다. 이 결과는 펄프 섬유를 상온의 물에 침적시켜 두는 정도로는 펄프의 팽윤

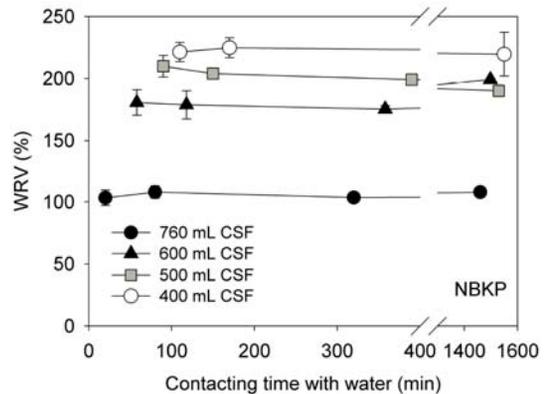


Fig. 7. Effect of water immersion time on WRV for LBKP (left) and NBKP (right).

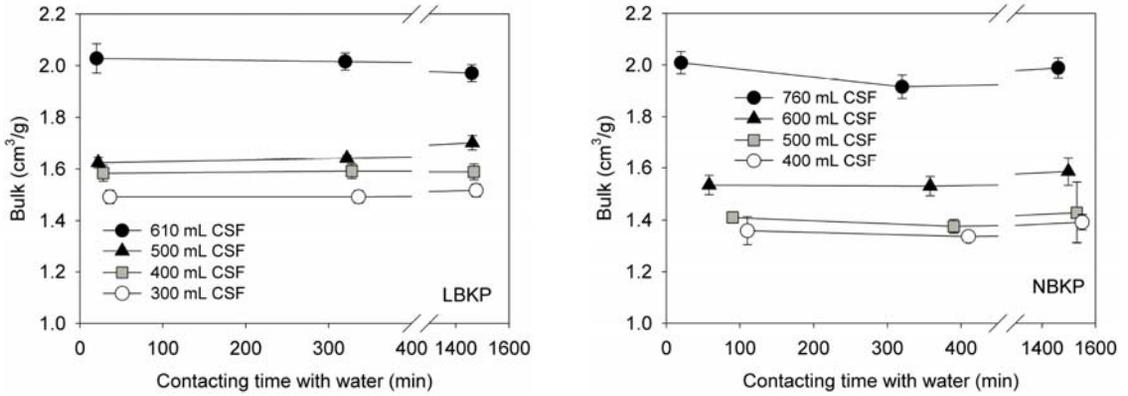


Fig. 8. Effect of water immersion time on bulk for LBKP (left) and NBKP (right).

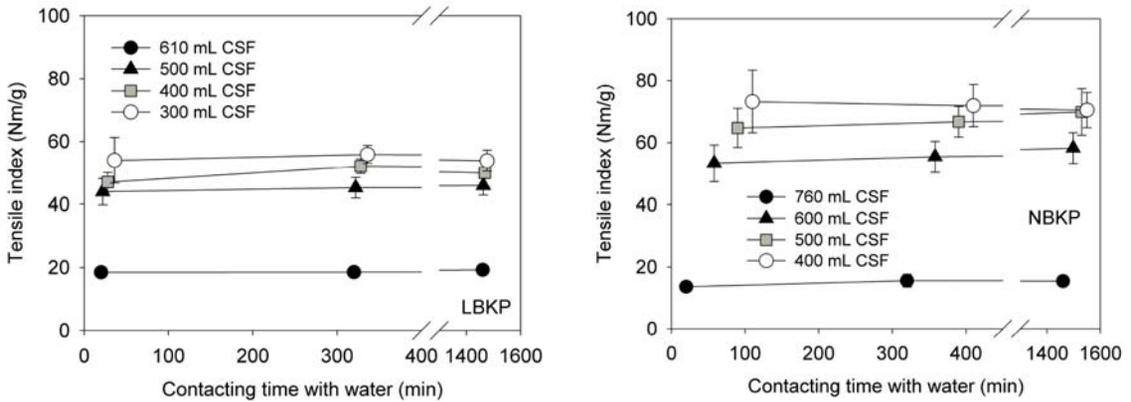


Fig. 9. Effect of water immersion time on tensile strength for LBKP (left) and NBKP (right).

이 크게 발생하지 않는다는 것을 의미한다. 본 연구에서는 Olejnik¹⁸⁾과 같이 정교한 실험이 이루어지지 않는 못하였으나, 물에의 침적시간의 영향은 고해에 의한 영향에 비해서는 무시할 정도로 작다고 결론 내릴 수 있다. 즉, 제지 공정 중에 저장탱크 등 헤드박스로의 이송 중에 물과의 접촉에 의해서 발생하는 펄프 섬유유 의 팽윤 정도는 기계적인 처리(즉, 고해)에 의해서 발생하는 펄프의 팽윤에 비해서 작다고 판단된다. 또한 위 실험 결과는 펄프 섬유유를 효과적으로 팽윤시키기 위해서는, 물리적인 힘(고해)에 의해서 섬유유를 구성하는 피브릴 간의 수소결합을 깨뜨려 섬유유 내에 공극을 발생(내부 소섬유화)시켜야 한다는 것을 의미한다. 섬유유에 물리적인 힘에 의해서 공극이 발생한 이후에, 물이 공극으로 침투하여 섬유유 의 팽윤이 발생하게 될 것으로 사료된다.

물에서의 침적시간 증가는 종이의 벌크에 큰 영향을 주지 못하였다 (Fig. 8). 이는 물에서의 침적이 펄프 섬유유 의 팽윤에 거의 영향을 못 미쳤기 때문에 사료된다. 섬유유 의 팽윤 정도에 변화가 없었고, 결과적으로 섬유유 의 유연성과 종이의 밀도에도 뚜렷하게 영향을 미치지 못한 것으로 사료된다. 이는 섬유 유 결합면적에도 영향을 거의 영향을 미치지 않기 때문에 수침시간이 길어져도 인장강도에는 큰 영향이 없었다 (Fig. 9).

4. 결론

하이벌크지 제조를 위한 기초연구로 고해 및 수침 상태가 섬유유 의 팽윤성과 종이의 벌크 및 강도적 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 고해도가 증가함에 따라

섬유의 팽윤성 및 종이물성은 증가하였고, 벌크는 감소하였다. 이 특성들은 고해 초기에 급격하게 변화하고 이후에 둔화되는 경향을 나타내었다. 미세분이 벌크에 미치는 영향은 섬유의 소섬유화에 비해서 상대적으로 작다고 판단된다. 섬유의 팽윤 정도는 물에 침적된 상태에서는 거의 변화하지 않는 것으로 나타났다. 이는 고해 시 가해지는 물리적인 힘에 의해서 섬유벽의 피브릴간 결합이 깨어져 공극이 형성되어야 물이 침투해서 섬유가 팽윤될 수 있다는 것을 의미한다.

사 사

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2012R1A1A1043193).

Literature Cited

- Lee, J.-H., and Park, J.-M., Effect of stock characteristics on paper bulk, In Proceedings of 2005 Fall Conference of Korea TAPPI, pp. 350-356.
- Nam, K. Y., Chung, S. K., and Won, J. M., Effect of raw materials for papermaking and physical treatment on the pore structure and paper properties, Journal of Korea TAPPI 39(4):7-13 (2007).
- Laufmann, M., Forsblom, M., Strutz, M., and Yeakey, S., GCC vs. PCC as the primary filler for uncoated and coated wood-free paper, Tappi J. 83(5):76 (2000).
- Lorusso, M., Optimization of calcium carbonate for fillers in woodfree applications, In Proceeding of the Int. Conference Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper, September 17-19, 2003, City Hotel Bratislava, Bratislava, Slovak Republic.
- Maloney, T. C., Ataide, J., Kekkonen, J., Fordsmann, H., and Hoeg-Petersen, H. Changes to PCC structure in papermaking, In Proceeding of XIX National Technicelpa Conference, Lisbon, Portugal (2005).
- Lee, T.-J., Seo, J.-H. and Kim, H.-J., Morphological analysis of engineered PCC by gas-liquid mixing conditions, Journal of Korea TAPPI 43(3):113-120 (2011).
- Asakura, K., and Isogai, A., Effects of internal addition of fatty acid diamide salts on sheet properties, Nordic Pulp and Paper Research J. 18(2):188-193 (2003).
- Noda, T., Enomae, T., and Isogai, A., The effect of di(oleamidoethyl)ammonium salt addition at the wet-end on drainage and sheet properties, Nordic Pulp and Paper Research J. 20(4):430-435 (2005).
- Ikeda, Y., Ishibashi, Y., Tadokoro, T., and Takahashi, H., Paper bulking promoter, US Patent 6,346,169 B1 (2002).
- Ohashi, R., Ryu, Y., Nakamura, M., Ishida, M. and Nanri, Y., Bulky flexible paper and process for producing the same, US Patent US 2004/0040681 A1 (2004).
- Ono, H., Watanabe, M., Nonomura, F. and Nanri, Y., High-bulk, wood containing printing paper, US Patent US2005/0103458 A1 (2005).
- Lee, J.-H., and Park, J.-M. Improvement of paper bulk and stiffness by using drying shrinkage analysis, Journal of Korea TAPPI 43(4):49-58 (2011).
- Sousa, G. B. A., Abreu, C. T., Amaral, J. L., and Brás, C., Office paper bulk optimization in a paper machine using multivariate techniques, O PAPEL 72(8):50-55 (2011).
- Sung, Y. J., and Keller, D. S., Evaluation of the changes in local paper structure and paper properties depending on the forming elements types, Journal of Korea TAPPI 41(1):17-23 (2009).
- Won, J. M., Factors in calendering, Journal of Korea TAPPI 38(1):70-77 (2006).
- Won, J. M., Calendering type and its effect on paper properties, Journal of Korea TAPPI 38(2):72-86 (2006).
- Youn, H. J., Lee, H. L., Chin, S. M., and Jung H. D., A change of z-directional structure in multi-ply sheet by calendering, Journal of Korea TAPPI 37(3):23-32 (2005).
- Olejnik, K., Effect of the free swelling of refined cellulose fibers on mechanical properties of paper, Fibers & Textiles in Eastern Europe 20(1):113-116 (2012).
- Lammi, T., and Heikkurinen, A., Changes in fibre wall structure during defiberation, 11th Fundamental Research Symposium, Cambridge, UK, September, Vol. 1, 641-662 (1997).

20. Rusu, M., Mörseburg, K., Gregersen, Ø., Yamakawa, A., and Liukkonen, S., Relation between fibre flexibility and cross-sectional properties, *Bioresources*, 6(1):641-655 (2011).

21. Won, J. M., Shin, D.-J., and Kim, H.-B., Effects of refining and blending of pulps on the physical properties of paper, *Journal of Korea TAPPI* 41(2):7-12 (2006).