

양이온성 지방산아민 벌키화제를 이용한 저밀도 종이 제조 (1)

- 처리제 농도 및 펄프 수종이 미치는 영향 -

남윤석 · 최경화¹ · 김해란² · 조준형[†]

접수일(2014년 7월 29일), 수정일(2014년 8월 14일), 채택일(2014년 8월 16일)

Manufacture of Low Density Paper by Cationic Fatty Acid Bulky Promotor Treatment (1)

- Effect of Its Concentration and Pulp Type -

Yun-Seok Nam, Kyoung-Hwa Choi¹, Hai-Lan Jin² and Jun-Hyung Cho[†]

Received July 29, 2014; Received in revised form August 14, 2014; Accepted August 16, 2014

ABSTRACT

As a part of the study on manufacture of low density paper by organic bulky agent treatment, the effects of cationic fatty acid bulky agent on physical and optical properties of handsheets were elucidated. The research on change of physical and optical properties of paper samples according to bulky agent concentration, pulp type, and pulp combination were carried out. The results demonstrated that an increase of the concentration of cationic fatty acid bulky agent was proportional to an increase of the bulky properties of paper samples while tensile strength decreased. Also, the more the treated concentration of cationic fatty acid bulky agent increased, the more the ISO brightness of paper samples decreased while the opacity increased. The effectiveness of bulky agent with softwood bleached kraft pulp (SwBKP) was higher than that with hardwood bleached kraft pulp (HwBKP). In addition, the effectiveness with mixed pulps was higher than that with single pulp.

Keywords: *Bulky agent, low density paper, cationic fatty acid amine, bulky agent concentration, pulp type*

• 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Science, Kangwon National University, Chunchon, Republic of Korea)

1 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University, Chunchon, Republic of Korea)

2 중국 동북 임업대 재료과학공정학원 제지학과(School of Material Science and Technology, Northeast Forestry University, Harbin, China)

† 교신저자(Corresponding author): E-mail: jhcho@kangwon.ac.kr

1. 서론

현재 전 세계적으로 자원 보존 및 환경오염 등 환경적인 규제가 심화되고 있으며, 국제 원료가격 또한 지속적으로 상승되고 있다. 따라서 국내 제지업계에서도 이에 발맞춰 폐지의 재활용 및 펄프 사용량 절감 기술개발 등 다양한 시도가 이루어지고 있다. 특히 국내 제지업계는 펄프의 대부분을 수입에 의존하고 있으므로 국가 경쟁력을 강화시키기 위해서 펄프의 사용량을 감소시켜 생산원가를 감소시킬 필요가 있다. 아울러 최근 제지업계에서는 정보통신의 발달에 따른 카탈로그, 서적 등 통신 판매용 인쇄용지가 증가함에 따라 이에 대한 비용절감을 위해 종이의 경량화가 요구되고 있으며 출판업계에서도 고급 경량 인쇄용지의 수요가 급증하고 있다.¹⁾ 따라서 적은 양의 펄프를 사용하여 종이의 두께를 동일하게 하는 저밀도 종이(하이벌크지) 제조기술 개발이 시급하다. 현재까지 저밀도 종이 제조를 위한 방법으로는 화학열기계펄프(chemithermomechanical pulp, CTMP)를 혼합하여 벌크 특성을 향상시키거나 중질탄산칼슘(ground calcium carbonate, GCC)보다 벌크 특성을 보다 개선시키는 침강성 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate, PCC)을 충전제로 사용하여 충전율을 높이는 방법 등의 연구가 주를 이루어왔다.²⁻⁸⁾

그러나 CTMP를 혼합하는 방법은 CTMP가 리그닌을 다량 함유하고 있는 기계펄프이기 때문에 착색 및 강도 손상 등 내구성에 문제가 발생할 수 있으며, PCC 충전율을 높이는 방법은 벌크특성 개선에 한계가 있다.⁹⁾ 이러한 문제를 해결하기 위해 최근 연구되고 있는 것이 벌키화제이다.⁹⁻¹²⁾

벌키화제는 크게 알킬 에스테르, 알킬 에테르, 알킬 아마이드 등의 유기계와 이산화규소(화이트 카본)등의

무기계로 구분할 수 있다. 유기계 약품은 액상 또는 예멸전 상태로 그대로 희석해서 사용 가능하며, 무기계는 슬러리 상으로 물에 분산시켜 사용하며 충전 보류제 등을 이용하여 펄프 섬유에 고착된다. 최근 연구결과에 의하면 유기계의 벌크특성 개선효과가 무기계보다 높은 것으로 나타났다.^{10,12)}

현재까지 제시된 벌키화제의 발현 메커니즘^{11,12)}을 살펴보면 Fig. 1에서 보는 바와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 소수성과 친수성기를 모두 가지고 있는 벌키화제를 펄프 슬러리에 첨가하면 벌키화제의 친수성기가 펄프의 수산기에 결합되어 펄프 표면을 소수성화시켜 펄프 섬유 간 수소 결합 형성을 방해함으로써 종이의 두께를 증가시킨다. 반면에 섬유 간 결합 형성을 방해하기 때문에 종이의 강도 저하가 발생될 수 있다. 그러므로 벌키화제를 이용한 저밀도 종이 제조 시 강도 저하를 방지하기 위한 적용 조건의 최적화 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 벌키화제를 이용한 저밀도 종이 제조 시스템의 최적화를 위한 연구의 일환으로 유기계의 양이온성 지방산아민류 벌키화제를 적용하여 벌키화제 처리 농도, 펄프 수중, 펄프 혼합비율 등에 따른 수초지의 벌크특성, 강도적 특성, 광학적 특성 등을 비교 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

펄프 시료는 침엽수 표백 크라프트 펄프(softwood bleached kraft pulp, SwBKP) 및 활엽수 표백 크라프트 펄프(hardwood bleached kraft pulp, HwBKP)를 사용하였으며, 양이온성 지방산아민류 계면활성제(cationic fatty acid amine type surfactant)를 벌키화제로 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 벌키화제 처리 및 수초지 제조

펄프 수중 및 벌키화제 농도에 따른 처리효과를 비교분석하기 위해 Table 1에서 보는 바와 같이 SwBKP와 HwBKP를 각각 또는 혼합하여 여수도 450 mL CSF가 되도록 고해하였고, 양이온성 지방산아민류 벌키화제를 펄프 전건무게 대비 0~1%의 농도로 처리한 후 자

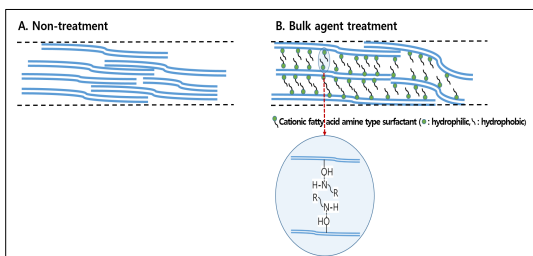


Fig. 1. The mechanism of bulk development by bulk agents for forming of paper web.

Table 1. Conditions of a bulk promoter treatment and handsheets manufacture

Conditions	Contents
Pulp type	Softwood bleached kraft pulp (SwBKP) Hardwood bleached kraft pulp (HwBKP) SwBKP+HwBKP (5/5) ¹⁾
Beating degree (mL CSF)	450
Bulk promoter concentration (%) ²⁾	0, 0.2, 0.6, 1.0
Basis weight of handsheets (g/m ²)	60

¹⁾ Treatment with only 1%

²⁾ Weight percentage based on oven-dry weight of pulp

력 교반기(electronic overhead stirrer)를 사용하여 800~1000 rpm으로 30분 간 교반하였다. 벌키화제가 처리된 각각의 지료는 보류탈수 분석기(retention & drainage analyzer, RDA)를 이용하여 평량 60 g/m²으로 수초지를 제조하였다.

2.2.2 수초지 특성 분석

펄프 수종 및 벌키화제 농도에 따른 처리효과를 비교분석하기 위해 제조한 수초지는 ISO 187에 의거하여 상대습도 50±2%, 온도 23±1℃로 조절된 항온항습실에서 24시간 이상 조습처리한 후 물리적, 강도적, 광학적 특성 등을 측정하였다.

벌크특성은 ISO 534에 의거하여 평량(A&D Phoenix GH-200, German) 및 두께(L&W Micrometer, Sweden) 등을 측정하여 수초지의 밀도를 분석한 후 역수를 취하여 계산하였다. 또한 강도적 특성은 ISO 1924-2에 의거하여 인장강도(L&W Tensile tester, Sweden)를 측정하였으며, 광학적 특성은 ISO 5631에 의거하여 각각 색도 및 색차(L&W Elrepho, Sweden)를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 벌키화제 처리 농도에 따른 효과 분석

3.1.1 물리적 성질에 미치는 영향 분석

SwBKP 및 HwBKP의 수초지 제조 시 양이온성 지방산아민류 벌키화제 처리 농도가 수초지의 물리적 성질에 미치는 영향을 분석하기 위해 밀도, 벌크, 인장강도 등을 비교분석하였다. 먼저 Fig. 2와 Fig. 3은 벌키화제 처리 농도에 따른 밀도 및 벌크 변화를 나타낸 그림

들이다. 그림에서 보는 바와 같이 SwBKP의 수초지 제조 시 벌키화제 처리 농도에 따른 밀도를 살펴보면 농도가 증가할수록 밀도가 감소되는 것으로 나타났다. 즉 벌키화제 처리 농도가 증가할수록 벌크 특성이 개선되었다. HwBKP의 수초지 역시 벌키화제 처리 농도 증

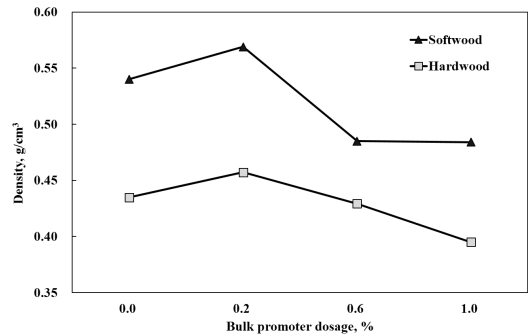


Fig. 2. Changes in the density of the SwBKP and HwBKP handsheets according to a bulk promoter concentration.

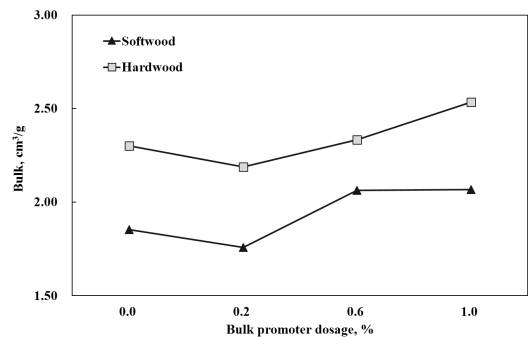


Fig. 3. Changes in the bulk of the SwBKP and HwBKP handsheets according to a bulk promoter concentration.

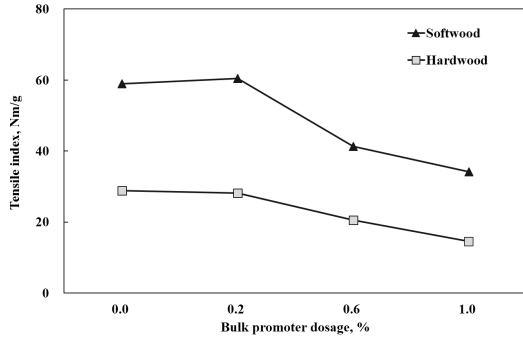


Fig. 4. Changes in the tensile index of the SwBKP and HwBKP handsheets according to a bulk promoter concentration.

가에 따라 밀도가 감소되고 벌크가 증가되어 SwBKP의 경우와 유사한 경향을 나타냈다. 특히 SwBKP의 변화율이 보다 높게 나타났다.

Fig. 4에는 SwBKP 및 HwBKP의 수초지 제조 시 양이온성 지방산아민류 벌키화제 처리 농도에 따른 수초지의 인장강도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 SwBKP 및 HwBKP의 수초지 모두 벌키화제의 투입 농도가 증가할수록 인장강도는 모두 감소하는 경향을 보였다. 특히 SwBKP의 감소율이 보다 높게 나타났다.

이와 같은 결과들로 볼 때, 양이온성 지방산 아민류 첨가제를 이용한 저밀도 종이 제조가 가능하다고 생각되며, 종이의 강도 감소를 최소화시키기 위한 개선연구를 진행할 필요가 있을 것으로 판단된다.

3.1.2 광학적 특성에 미치는 영향 분석

SwBKP 및 HwBKP의 수초지 제조 시 양이온성 지방산 아민류 벌키화제 처리 농도가 수초지의 광학적 성질에 미치는 영향을 분석하기 위해 백색도 및 불투명도 등을 비교분석하였다. 벌키화제 처리 농도에 따른 백색도 변화를 Fig. 5에 나타냈다. 그림에서 볼 수 있듯이 벌키화제의 처리 농도가 증가할수록 백색도가 대체적으로 소폭 감소하는 경향을 나타냈다. 본 연구에서 사용된 양이온성 지방산 아민류 벌키화제의 경우 약간의 갈색을 띠고 있었다. 따라서 벌키화제가 자체적으로 가지고 있는 색 물질에 의해 처리 농도가 증가할수록 백색도가 감소되는 것으로 판단된다. 다음으로 양이온성 지방산아민류 벌키화제 처리 농도에 따른 불투명도

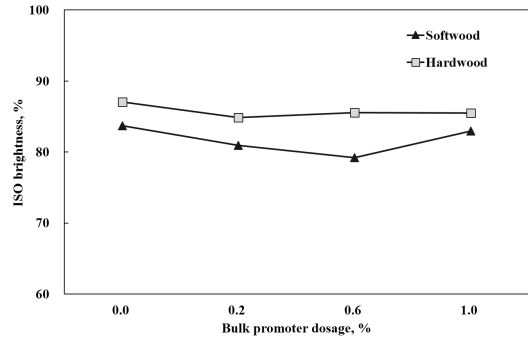


Fig. 5. Changes in the ISO brightness of the SwBKP and HwBKP handsheets according to a bulk promoter concentration.

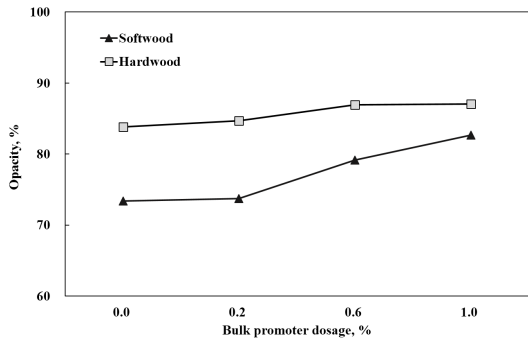


Fig. 6. Changes in the opacity of the SwBKP and HwBKP handsheets according to a bulk promoter concentration.

변화는 Fig. 6에 나타냈다. 벌키화제 처리 농도가 증가할수록 불투명도가 증가되었으며, 특히 SwBKP의 증가율이 보다 높게 나타났다. 이는 앞에서 언급한 벌크 개선 효과와 상통하는 결과로 종이의 벌크 특성의 증가에 기인하여 수초지의 비표면적이 증가하여 불투명도가 증가되는 것으로 볼 수 있다.

3.2 펄프 혼합 비율에 따른 효과 분석

3.2.1 물리적 성질에 미치는 영향 분석

양이온성 지방산아민류 벌키화제 처리 농도에 따른 벌크 특성 분석 결과, 앞에서 언급된 바와 같이 처리 농도가 증가할수록 벌크가 개선되었다. 즉 처리농도 1%에서의 벌크 특성이 가장 높게 나타났다. 따라서 본 연구에서는 양이온성 지방산아민류 벌키화제를 이용한 저밀도 종이 제조 시 펄프 혼합 비율이 수초지의 물

리적 특성에 미치는 영향을 평가하기 위해 SwBKP 100%, HwBKP 100%, SwBKP 50%/HwBKP 50% 등의 단일·혼합 펄프 지료에 1% 벌키화제를 첨가하여 수초지를 제조한 후 각 수초지 시료의 밀도, 벌크, 인장강도 등을 비교분석하였다.

펄프 혼합 비율에 따른 밀도 및 벌크 변화를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타냈다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 펄프 혼합 비율에 따른 밀도를 살펴보면 SwBKP 100%, HwBKP 50%/SwBKP 50%, HwBKP 100% 순으로 HwBKP 100%일 때의 밀도가 가장 낮게 나타났다. 벌크 또한 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 HwBKP 100%, HwBKP 50%/SwBKP 50%, SwBKP 100% 순으로 HwBKP 100%일 때의 벌크가 가장 높게 나타나 밀도에 상응하는 결과를 나타냈다.

1% 벌키화제 처리 시 펄프 혼합 비율에 따른 각 수초지 시료의 초기 값에 대한 밀도 감소율 및 벌크 증가율을 살펴보면, HwBKP 50%/SwBKP 50%의 혼합 펄프

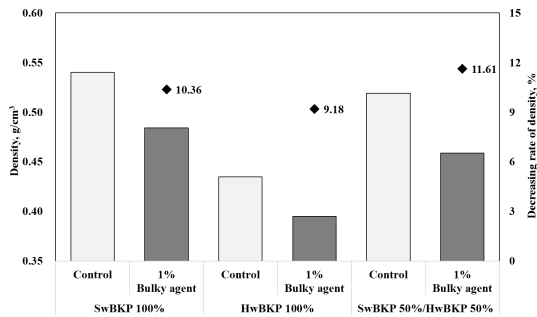


Fig. 7. Effect of pulp types on handsheets density after 1% bulky agent treatment (Left: Density; Right: Decreasing rate of density).

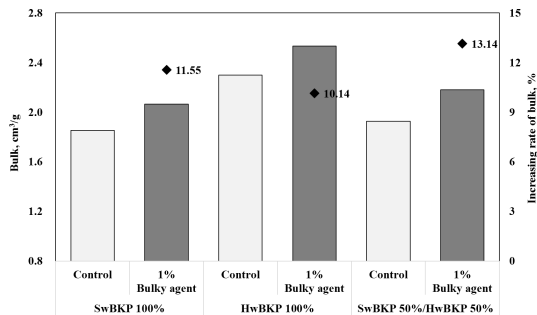


Fig. 8. Effect of pulp types on handsheets bulk after 1% bulky agent treatment (Left: bulk; Right: Increasing rate of bulk).

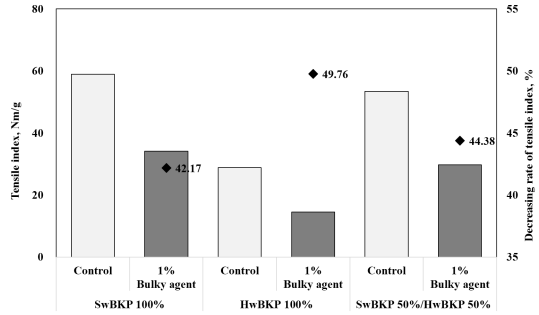


Fig. 9. Effect of pulp types on handsheets tensile index after 1% bulky agent treatment (Left: tensile index; Right: Decreasing rate of tensile index).

에 적용할 때 가장 높은 벌크 개선 효과를 보였다. 따라서 혼합 펄프 지료에 벌키화제를 처리하는 것이 저밀도 종이 제조에 효과적일 것으로 판단된다.

벌키화제 처리 농도 1%일 때의 펄프 혼합 비율에 따른 인장강도 특성을 Fig. 9에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 SwBKP 100%, HwBKP 50%/SwBKP 50%, HwBKP 100% 순으로 SwBKP 100%일 때의 인장강도가 가장 높게 나타났다.

1% 벌키화제 처리 시 펄프 혼합 비율에 따른 각 수초지 시료의 초기 값에 대한 인장강도 감소율을 살펴보면, HwBKP 100% 49.76%, HwBKP 50%/SwBKP 50% 44.38%, SwBKP 100% 42.17%로 SwBKP 100%일 때의 인장강도 감소율이 가장 낮게 나타났다.

이와 같은 결과들을 종합하여 본 결과, 벌크 개선 효과가 가장 높았던 HwBKP 50%/SwBKP 50%일 때의 인장강도 감소율이 단일 펄프의 경우보다 낮거나 거의 유사한 것으로 나타났다. 즉 양이온성 지방산아민류 벌키화제 처리 시 HwBKP와 SwBKP를 혼합할 경우 벌키화제를 처리할 경우 벌크 개선 효과가 높을 뿐만 아니라 강도 감소율이 낮아지는 것으로 나타났다.

3.2.2 광학적 성질에 미치는 영향 분석

양이온성 지방산아민류 벌키화제를 이용한 저밀도 종이 제조 시 펄프 혼합 비율이 수초지의 광학적 특성에 미치는 영향을 평가하기 위해 SwBKP 100%, HwBKP 100%, SwBKP 50%/HwBKP 50% 등의 펄프 지료에 1% 벌키화제를 첨가하여 수초지를 제조 한 후 각 수초지 시료의 백색도 및 불투명도 등을 비교분석하

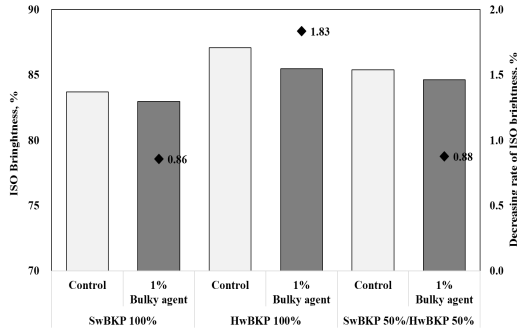


Fig. 10. Effect of pulp types on handsheets ISO brightness after 1% bulky agent treatment (Left: ISO brightness; Right: Decreasing rate of ISO brightness).

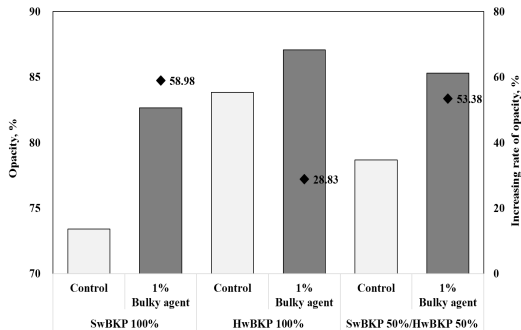


Fig. 11. Effect of pulp types on handsheets opacity after 1% bulky agent treatment (Left: opacity; Right: Increasing rate of opacity).

였다. 먼저 Fig. 10은 펄프 혼합 비율에 따른 백색도 변화를 나타낸 그림이다. 상기 기술된 바와 같이 벌키화제가 지니는 색 물질에 기인하여 벌키화제 처리 후 백색도가 소폭 감소되었으며, 특히 HwBKP 100%일 때의 감소율이 가장 높게 나타났다.

1% 양이온성 지방산아민류 벌키화제 처리 시 펄프 혼합 비율에 따른 불투명도 변화는 Fig. 11에 나타내었다. 벌키화제 처리 시 SwBKP 100%, HwBKP 50%/SwBKP 50%, HwBKP 100% 순으로 SwBKP 100%일 때의 불투명도 증가율이 가장 높게 나타났다.

4. 결론

양이온성 지방산아민류 벌키화제를 적용하여 벌키

화제 처리 농도, 펄프 수종, 펄프 혼합비율 등에 따른 수초지의 벌크특성, 강도적 특성, 광학적 특성 등을 비교 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 양이온성 지방산아민류 벌키화제 처리 시 벌크 특성 및 불투명도가 증가되어 벌크 개선 효과가 있음을 알 수 있었으며, 처리 농도가 증가될수록 그 효과가 증가하는 것으로 나타났다. 반면에 갈색을 띠는 벌키화제 적용으로 인해 백색도는 소폭 감소되었다.
- (2) HwBKP보다 SwBKP에 적용 시 보다 높은 벌크 특성 개선 효과를 나타냈다. 또한 각 펄프를 단일 처리한 경우보다 혼합 처리(SwBKP 50%/HwBKP 50%)한 경우 벌크 개선 효과가 우수할 뿐만 아니라 인장강도 감소율도 비교적 낮게 나타나 벌키화제 적용 시 혼합펄프를 이용하는 것이 더 좋은 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 2013년도 강원대학교 전임교원 기본연구비 지원 사업(과제번호:C1010197-01-01)에 의해 수행되었습니다.

Literature Cited

1. Kim, D. H., Gu, B. T., Kim, J. E., Ryu, J. Y., Shin, J. H., and Song, B. K., Changes in physical and optical properties according to a light weight of paper, Proceedings of 2000 Spring Conference of the Korea TAPPI, Korea TAPPI Press, Seoul, pp. 91-95 (2009).
2. Ono, H., Watanabe, M., Nonomura, F., and Nanri, Y., High-bulk, wood containing printing paper, US patent, US007404876B2 (2008).
3. Gwak, H. J., Lee, J. Y., Kim, C. H., Back K. K., Shin, J. H., Lee, H. J, Kim, S. H., Shim, S. Y., and Kang, H. Y., Improvement of paper bulk and properties using modified precipitated calcium carbonate (PCC), Proceedings of 2009 Fall Conference of the Korea TAPPI, Korea TAPPI Press, Seoul, p. 313 (2009).
4. Nam, K., Chung, S., and Won, J. M., Effects of raw materials for papermaking and physical treatment on the

- pore structure and paper properties, *Journal of Korea TAPPI* 39(4):7-13 (2007).
5. Nam, K., Chung, S., and Won, J. M., Effect of raw materials of the papermaking and physical treatment on the pore structure and properties of the paper, *Proceedings of 2003 Fall Conference of the Korea TAPPI*, Korea TAPPI Press, Seoul, pp. 127-134 (2013).
 6. Sousa, G. D. A., Abreu, C. T., Amaral, J. L., and Bras, C., Office paper bulk optimization in a paper machine using multivariate techniques, *O PAPEL* 72(8):50-55 (2011).
 7. 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).
 8. Eber, R. J., and Janda B. W., Multiple layer fibrous web products of enhanced bulk and method of manufacturing same, US patent, US 5102501 A (1988).
 9. Takashi O., Challenge to the development of bulky paper in NPI(Nippon Paper Industries Co. Ltd), *Japan TAPPI Journal* 61(1):50-53 (2007).
 10. Ikeda, Y., Ishibashi, Y., Tadokoro, T., and Takahashi, H., Paper bulking promoter, US patent, US 006576085B2 (2003).
 11. Sone, N., Matsushima, T., and Kawamura, M., Paper caliper increaser "PT production line", *Japan TAPPI Journal* 59(9):1328-1336 (2005).
 12. Tomoda, Y., Tanaka, T., and Mukougawa, Y., Density decreaser for paper, *Japan TAPPI Journal* 60(8):1161-1166 (2006).