

## 양이온성 지방산아민 벌키화제를 이용한 저밀도 종이 제조 (3) - 펄프 고해도 및 벌키화제 처리 농도에 따른 영향 -

남윤석 · 최경화<sup>1</sup> · 김해란<sup>2</sup> · 조준형<sup>†</sup>

접수일(2016년 2월 03일), 수정일(2016년 2월 12일), 채택일(2016년 2월 16일)

### Manufacture of Low Density Paper by Cationic Fatty Acid Amine Bulky Promotor Treatment (3) - Effect of Pulp Beating Degree and Bulky Promotor Concentration -

Yun-Seok Nam, Kyoung-Hwa Choi<sup>1</sup>, Hai-Lan Jin<sup>2</sup> and Jun-Hyung Cho<sup>†</sup>

Received February 3, 2016; Received in revised form February 12, 2016; Accepted February 16, 2016

#### ABSTRACT

The effects of pulp beating degree and bulky promotor concentration on the properties of handsheet including a bulk and strength have been investigated during manufacturing of low density paper (high bulk paper) with cationic fatty acid bulky promotor. It was found that paper bulk increased with increasing cationic fatty acid bulky agent concentration, while tensile strength decreased. On the other hand the opacity of handsheets also increased with increasing cationic fatty acid bulky agent concentration, while brightness decreased slightly. With increasing pulp beating degree, paper bulk as well as tensile strength increased, while opacity decreased. Brightness did not show a significant difference with increasing pulp beating degree. The highest bulk and strength values were observed when 1.5% (SwBKP) and 2% (HwBKP) of bulky promotor was treated into the 450 mL CSF pulp slurry.

**Keywords:** *Cationic fatty acid amine bulky promotor, bulky promotor concentration, beating degree, bulk, strength, low density paper*

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

1 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University, Chuncheon, 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

전 세계적으로 환경 규제가 강화되면서 제지업계에서도 이에 대응하여 제조기술 및 자원절감기술 개발에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다. 특히 국내 제지업계의 경우 종이의 주원료인 펄프를 대부분 수입에 의존하고 있어 국가경쟁력 제고를 위해서는 펄프 사용량 저감을 통한 원가 절감 및 에너지 감축 방안을 마련하여야 한다. 따라서 기존의 종이 품질은 그대로 유지하면서 펄프 사용량을 감소시킬 수 있는 기술 개발이 필요하다. 이에 대한 하나의 방안으로 저밀도 조정제인 벌키화제를 적용한 하이벌크지 즉 저밀도 종이 제조 연구에 대한 관심이 높아지고 있다.

현재까지 시도되어진 저밀도 종이 제조를 위한 방법들은 화학열기계펄프(chemithermomechanical pulp, CTMP)를 혼합하거나, 중질탄산칼슘(ground calcium carbonate, GCC)보다 벌키한 특성을 부여하는 침강성 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate, PCC)을 충전제로 사용하거나,<sup>1-7)</sup> 펄프의 자체의 형상 및 특성을 변화시키거나, 초지공정에서 종이의 압착을 최소화하도록 공정을 제어하는 등 다양한 연구가 주를 이루어 왔다. 그러나 CTMP를 혼합하여 저밀도 종이인 하이벌크지를 제조하는 경우 CTMP가 리그닌을 다량 함유하고 있는 기계 펄프이기 때문에 착색 및 강도손상 등 내구성에 문제가 발생할 수 있으며, PCC 사용, 공정제어, 섬유특성 제어 등의 방법들은 벌크 개선효과가 제한적이거나 강도가 저하되는 등 다양한 문제점들을 가지고 있다.<sup>8)</sup> 이러한 문제를 해결하기 위해 최근 연구되고 있는 것이 벌키화제이다.<sup>8-13)</sup> 양이온성 지방산 아민류 벌키화제 적용이 종이의 벌크에 미치는 영향을 평가한 이전 연구결과, 우수한 벌크개선 가능성을 확인 할 수 있었다.

본 연구에서는 양이온성 지방산 아민류 벌키화제를 이용한 저밀도 종이 제조기술 개발을 위한 연구의 일환으로 벌키화제 적용 시 펄프 고해도 및 벌키화제 적용 농도가 침·활엽수 표백크라프트펄프 수초지의 벌크 특성, 강도적 특성, 광학적 특성 등의 변화에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

저밀도 종이 제조를 위해 본 연구에 사용한 펄프시료는 국내 H사에서 분양받은 활엽수 표백크라프트펄프(hardwood bleached kraft pulp, HwBKP, Eucalyptus, Brazil)와 침엽수 표백크라프트펄프(softwood bleached kraft pulp, SwBKP, Pine, Canada)이며, 벌키화제는 양이온성 지방산아민류 계면활성제(cationic fatty acid amine type surfactant)를 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 벌키화제 처리 및 수초지 제조

양이온성 지방산 아민류 벌키화제 처리 시 펄프 고해도 및 벌키화제 처리농도가 미치는 영향을 평가하고자 하였다. 이를 위해 먼저 HwBKP와 SwBKP를 고속 해리기(Lorentzen & Wettre disintegrator)로 해섬하였으며, ISO 5264-1에 의거하여 각 펄프 시료들을 여수도 400, 450, 500 mL CSF가 되도록 각각 고해하였다. 또한 벌키화제 처리 농도에 따른 효과를 분석하기 위해 여수도를 달리하여 고해된 각 펄프 시료에 양이온성 지방산 아민류 벌키화제를 펄프 전건무게 대비 0-2%의 농도로 침

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

| Conditions                                     | Contents   |
|--|--|
| Pulp type                                      | Softwood bleached chemithermomechanical pulp (SwBCTMP) |
|  | Hardwood bleached chemithermomechanical pulp (HwBCTMP) |
| Beating degree (mL CSF)                        | 400, 450, 500  |
| Bulk promoter concentration (%) <sup>1)</sup>  | 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0                                  |
| Basis weight of handsheets (g/m <sup>2</sup> ) | 60   |

<sup>1)</sup> Weight percentage based on oven-dry weight of pulp

가하고 자력 교반기(electronic overhead stirrer)를 사용하여 600 rpm으로 10분 동안 교반시킨 후 30분간 정지하였다. 벌키화제가 적용된 각각의 지료는 보류탈수 분석기(retention & drainage analyzer, RDA)를 이용하여 평량 60 g/m<sup>2</sup>으로 수초지를 제조하였다.

### 2.2.2 수초지 특성 분석

벌키화제 적용 시 펄프 고해도 및 벌키화제 적용농도가 수초지 특성 변화에 미치는 영향을 평가하기 위해 SwBKP와 HwBKP 수초지의 광학적, 강도적 특성을 분석하였다. 각 수초지 시료들은 물성 측정에 앞서 ISO 187에 의거하여 상대습도 50±2%, 온도 23±1℃로 조절한 항온항습실에서 24시간 이상 조습처리하였다.

벌크특성은 ISO 534에 의거하여 평량(A&D Phoenix GH-200, German) 및 두께(Lorentzen & Wettre Micrometer, Sweden) 등을 측정하여 수초지의 밀도를 분석한 후 역수를 취하여 계산하였다. 또한 강도적 특성은 ISO 1924-2에 의거하여 인장강도(Lorentzen & Wettre Tensile tester, Sweden)를 측정하였으며, 광학적 특성은 ISO 7810, 9416, 2470-1에 의거하여 불투명도, 광산란계수 및 백색도(Lorentzen & Wettre Elrepho, Sweden)를 분석하였다.

본 실험에서 분석한 특성들은 각 조건에 따른 수초지에 대하여 6회 이상 반복 측정한 후 평균화 하여 평균값들로 나타내었다.

### 2.2.3 수초지 단면 분석

고해도 450 mL CSF를 가지는 SwBKP 및 HwBKP 펄프 슬러리에 벌키화제 1%를 첨가하여 제조한 수초지 및 벌키화제 미처리 수초지의 단면을 비교 관찰하기 위해 고분해능 주사전자현미경(ultra high resolution scanning electron microscope, UHR-SEM, Hitachi S-4800, Japan)을 사용하였다. 각 수초지 시료는 클립퍼를 사용하여 고정시킨 후 Dorco사의 stainless blade를 이용하여 단면을 절단한 후 골드 코팅 처리하였다. UHR-SEM의 가속전압은 5.0 kV, WD(working distance)이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 벌크 특성에 미치는 영향

양이온성 지방산아민류 벌키화제 적용 시 펄프 고해도 및 벌키화제 적용농도가 HwBKP와 SwBKP 수초지의 벌크 및 밀도에 미치는 영향을 분석한 결과는 Figs. 1과 2에서 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 벌키화제를 처리하지 않은 경우 HwBKP 수초지의 벌크 특성이 SwBKP 수초지에 비해 높게 나타났다. 벌키화제 처리 시에는 SwBKP 및 HwBKP 수초지 모두 벌키화제의 농도가 증가할수록 벌크가 증가되었다. 즉, 밀도는 벌키화제 농도 증가에 따라 감소되었다. 특히 HwBKP 수초지의 벌크 증가가 SwBKP 수초지보다 조금 더 높게 나타났다.

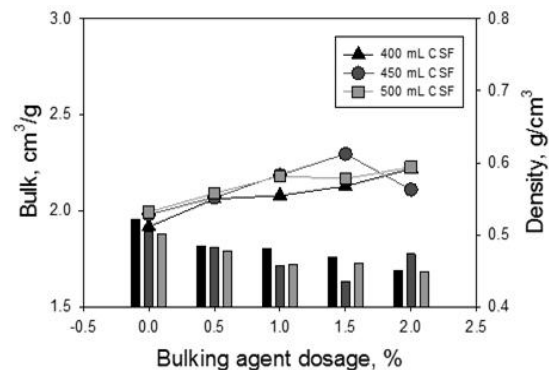


Fig. 1. Changes in the bulk and density of SwBKP handsheets according to the bulk promoter concentration (line: bulk, bar: density).

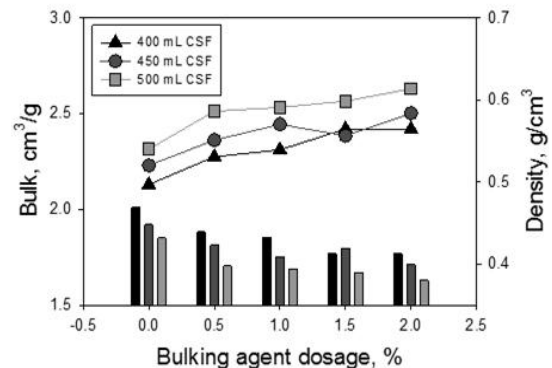


Fig. 2. Changes in the bulk and density of the HwBKP handsheets according to the bulk promoter concentration (line: bulk, bar: density).

펄프 고해도에 따른 효과를 살펴본 결과, 여수도가 높은 펄프 수초지 즉 고해가 될 뻔 펄프 수초지의 벌크가 보다 높게 나타났는데, 고해도별 벌키화제 첨가에 따른 벌크 개선효과는 고해도가 낮을수록 조금 더 높게 나타났다. 이러한 결과는 벌키화제의 친수성 부분과 결합할 수 있는 섬유의 친수성 부분 즉 셀룰로오스 수산기가 고해에 의해 증가되는 것에 기인된 결과로 판단된다.

### 3.2 인장지수에 미치는 영향

양이온성 지방산아민류 벌키화제 적용 시 펄프 고해도 및 벌키화제 적용농도가 HwBKP와 SwBKP 수초지의 인장강도에 미치는 영향을 분석한 결과는 Figs. 3과 4에서 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 벌키화제를 처리

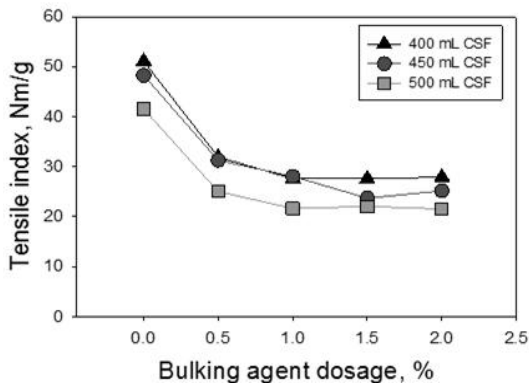


Fig. 3. Changes in the tensile index of SwBKP handsheets according to the bulk promoter concentration.

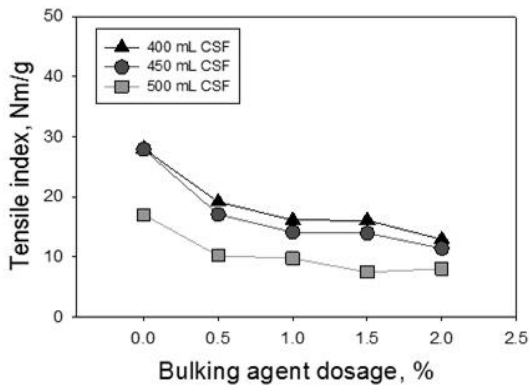


Fig. 4. Changes in the tensile index of HwBKP handsheets according to the bulk promoter concentration.

하지 않은 경우 SwBKP 수초지의 인장강도가 HwBKP 수초지에 비해 높게 나타나 벌크와 상반되는 결과를 나타냈다. 벌키화제 처리 시에는 SwBKP 및 HwBKP 수초지 모두 벌키화제의 농도가 증가할수록 인장강도가 감소되었다. 특히 SwBKP수초지의 강도 저하가 HwBKP 수초지보다 높게 나타났다.

고해도에 따른 효과를 살펴본 결과, 여수도가 낮은 펄프 수초지 즉 고해가 더 된 펄프 수초지의 인장강도가 보다 높게 나타났는데, 고해도별 벌키화제 첨가에 따른 인장강도 저하폭은 여수도가 낮을수록 조금 더 높게 나타났다. 이러한 결과로 볼때 벌크 개선과 비례하여 인장강도의 저하가 발생하는 것으로 판단된다.

### 3.3 광학적 특성에 미치는 영향

양이온성 지방산아민류 벌키화제 적용 시 펄프 고해도 및 벌키화제 적용농도가 HwBKP와 SwBKP 수초지의 광학적 특성에 미치는 영향을 분석한 결과는 Figs. 5-8에서 보는 바와 같다. 먼저 Figs. 5와 6은 펄프 고해도 및 벌키화제 적용농도에 따른 백색도를 분석한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 벌키화제를 처리하지 않은 경우 HwBKP 수초지의 백색도가 SwBKP 수초지에 비해 높게 나타났는데 이는 SwBKP의 리그닌 함량이 HwBKP보다 높은 것에 기인된 결과로 볼 수 있다. 벌키화제 처리 시에는 HwBKP 수초지의 경우 벌키화제의 농도가 증가할수록 백색도가 감소되었지만 반면에 SwBKP의 경우에는 앞서 언급한 바와 같이 HwBKP에 비해 상대적으로 리그닌 함량이 많은 것에 기인한 결과로서 경향성 있는 백색도의 감소 또는 증가를 나타내지는 않았다. 이와 같은 결과로서 HwBKP 수초지의 경우에는 본 연구에서 사용된 양이온성 지방산 아민류 벌키화제의 경우 연갈색의 에멀전 타입으로 벌키화제가 자체적으로 가지고 있는 색 물질에 의해 SwBKP에 비해 상대적으로 많은 영향을 받음에 따라 적용 농도가 증가할수록 백색도가 감소되는 것으로 판단된다. 또한 고해도에 따른 백색도 변화는 나타나지 않는 것으로 나타났다.

펄프 고해도 및 벌키화제 적용농도에 따른 각 수초지의 불투명도 및 광산란지수의 변화는 Figs. 7과 8에 나타났다. 벌키화제 미처리 시 펄프 수종별 불투명도 및 광산란지수는 백색도와 마찬가지로 HwBKP 수초지가 SwBKP 수초지보다 높게 나타났다. 또한 HwBKP 및 SwBKP 수초지 모두 제조 시 벌키화제 적용농도가 증가할수록 광산란지수가 증가하였으며, 이와 함께 불투명도

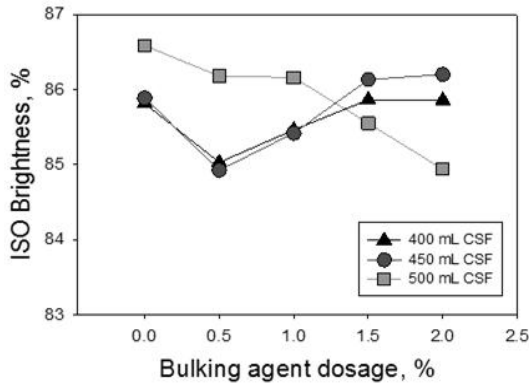


Fig. 5. Changes in the ISO brightness of SwBKP handsheets according to the bulk promoter concentration.

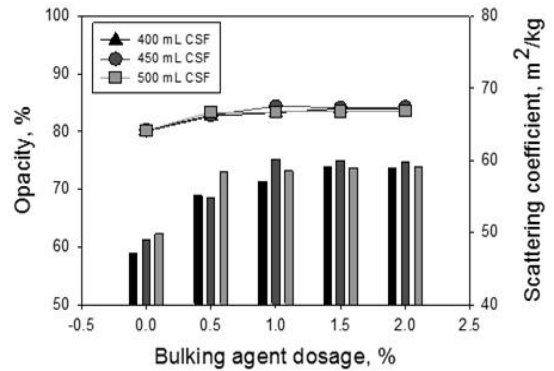


Fig. 8. Changes in the opacity and scattering coefficient of HwBKP handsheets according to the bulk promoter concentration (line: opacity, bar: scattering coefficient).

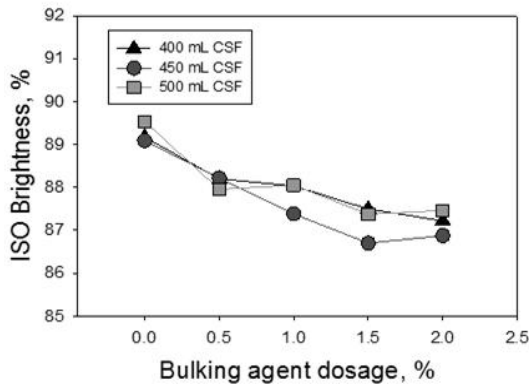


Fig. 6. Changes in the ISO brightness of HwBKP handsheets according to the bulk promoter concentration.

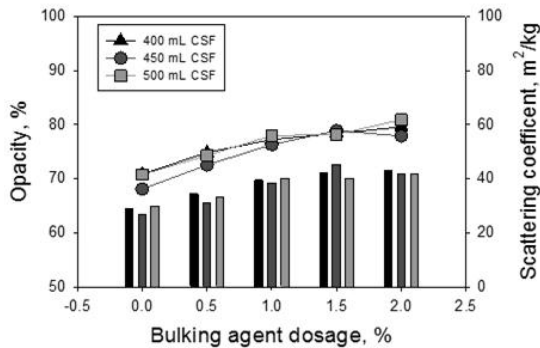


Fig. 7. Changes in the opacity and scattering coefficient of SwBKP handsheets according to the bulk promoter concentration (line: opacity, bar: scattering coefficient).

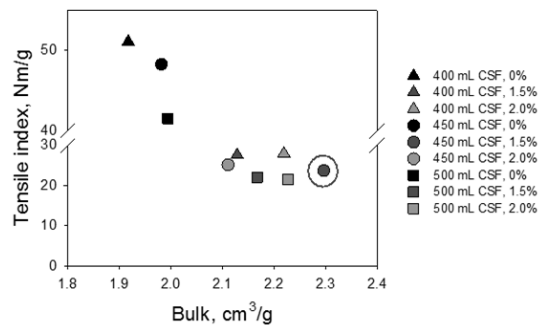


Fig. 9. Changes in the bulk and tensile index of SwBKP handsheets according to the freeness.

또한 증가하였다. 이러한 결과는 벌크 개선효과가 일치하는 결과로서 벌크 개선에 따라 종이 내 공극이 많아지고 이에 따라 광산란지수 및 불투명도가 증가되는 것으로 판단되었다.

### 3.4 벌크와 인장지수

양이온성 지방산아민류 벌키화제 적용 시 펄프 고해도 및 벌키화제 적용농도가 HwBKP와 SwBKP 수초지의 벌크 특성 대비 인장지수를 비교 분석한 결과는 Figs. 9와 10에서 보는 바와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 벌크 개선을 대비 강도 저하가 가장 낮은 조건은 SwBKP 및 HwBKP 모두 여수도 450 mL CSF, 벌키화제 적용

농도 SwBKP는 1.5%, HwBKP는 2%일 때의 조건으로 나타났다. Figs. 11과 12는 여수도 400 mL CSF를 가지는 SwBKP 및 HwBKP 펄프 슬러리에 벌키화제 1%를 첨가하여 제조한 수초지 시료의 단면을 미처리한 수초지 시료의 단면과 비교분석한 SEM 이미지이다. SEM 분석 결과에서도 벌키화제 처리한 종이의 두께가 보다 벌크함을 확인 할 수 있었다.

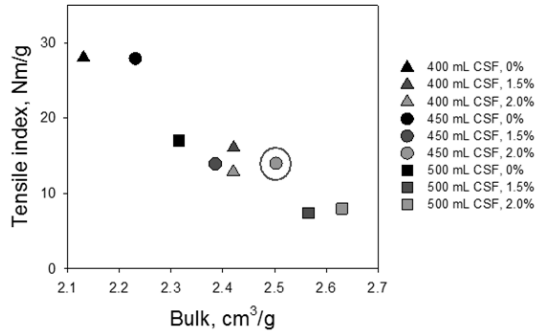


Fig. 10. Changes in the bulk and tensile index of HwBKP handsheets according to the freeness.

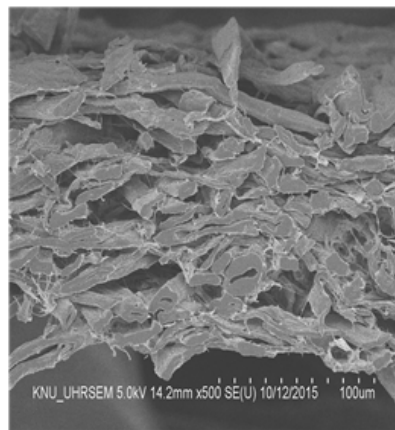
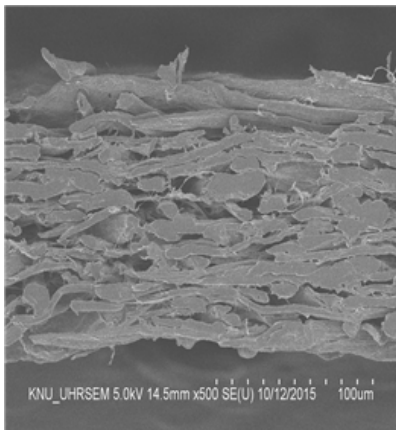


Fig. 11. SEM images of SwBKP handsheets before (left) and after (right) bulky agent treatment.

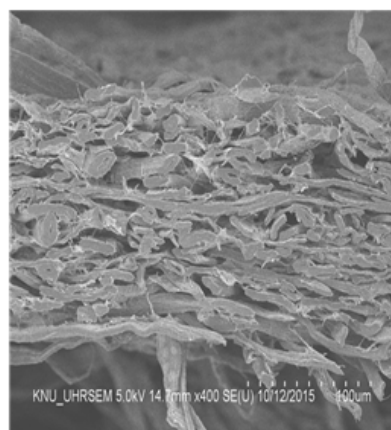
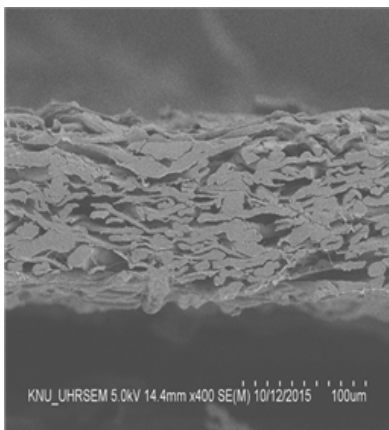


Fig. 12. SEM images of HwBKP handsheets before (left) and after (right) bulky agent treatment.

## 4. 결론

양이온성 지방산아민류 벌키화제 적용 시 펄프 고해도 및 벌키화제 적용농도가 HwBKP와 SwBKP 수초지의 벌크 특성, 강도적 특성, 광학적 특성 등에 미치는 영향을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

양이온성 지방산아민류 벌키화제 처리 시 벌크, 불투명도, 광산란계수는 증가되었으며, 백색도 및 강도는 감소되었다. 특히 벌키화제 적용농도가 증가될수록 그 효과가 증가하는 것으로 나타났으며, SwBKP 수초지의 변화가 HwBKP 수초지에 비해 대부분 높게 나타났다.

또한 고해도에 따른 효과를 살펴보면 벌키화제를 미처리한 수초지 시료들의 경우 고해에 의해 벌크는 감소되고 반면에 강도는 증가되었는데, 벌키화제 적용농도 증가에 따른 효과는 고해한 펄프의 벌크 개선효과가 미고해한 펄프보다 그 변화폭은 높게 나타났다. 이러한 결과는 전술한 바와 같이 고해에 의해 증가된 셀룰로오스의 수산기가 벌키화제의 친수성 부분과 보다 많이 결합되는데 기인한 결과로 사료된다.

펄프 고해도 및 벌키화제 적용농도에 따른 벌크 개선율 대비 강도 저하율이 가장 낮은 최적 조건을 살펴본 결과, 펄프 여수도 450 mL CSF, 벌키화제 적용농도 SwBKP는 1.5%, HwBKP는 2% 일 때 벌크 개선율 대비 강도 저하율이 가장 낮게 나타났다.

## 사 사

2015년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비로 연구하였음(관리번호- 520150267).

## Literature Cited

1. Ono, H., Watanabe, M., Nonomura, F. and Nanri, Y., High-bulk, wood containing printing paper, US patent, US007404876B2 (2008).
2. 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, 313 (2009).
3. Nam, K. Y., Chung, S. K. 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).
4. 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, 127-134 (2013).
5. 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).
6. 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 KTAPPI 41(1): 17-23 (2009).
7. Eber, R. J. and Janda B. W., Multiple layer fibrous web products of enhanced bulk and method of manufacturing same, US patent, US005102501A (1992).
8. Takashi O., Challenge to the development of bulky paper in NPI(Nippon Paper Industries Co. Ltd), Japan TAPPI Journal 61(1): 50-53 (2007).
9. Kubota, K., Hiraisi, A., Hamada, Y., Nishimori, T. and Takahashi, H., Lighter Weight and improved Paper Production by Using Noble "Bulking Promoter" Japan TAPPI Journal 55(4): 451-455 (2001).
10. Hailan, J. and Okayama, T., Effects of Internal Addition of Bulking Promoter on Low-density and Porous Structure of Hand-sheet, Seni'i Gakkaishi 65(5): 139-145 (2009).
11. Ikeda, Y., Ishibashi, Y., Tadokoro, T. and

- Takahashi, H., Paper bulking promoter, US patent, US 006576085B2 (2003).
12. Sone, N., Matsushima, T. and Kawamura, M., Paper Caliper Increaser “PT Production Line”, Japan TAPPI Journal 59(9): 1328–1336 (2005).
13. Tomoda, Y., Tanaka, T. and Mukougawa, Y., Density Decreaser for Paper, Japan TAPPI Journal 60(8): 1161–1166 (2006).