면섬유 고해 시 TiO_2 혼합처리가 종이물성에 미치는 영향

길정하 · 신현식 · 이진호¹ · 박종문^{2†}

접수일(2013년 3월 27일), 수정일(2013년 4월 9일), 채택일(2013년 4월 12일)

Effects of Beating of Cotton Linter Pulps with Titanium Dioxide on Paper Properties

Jung-Ha Kil, Hyeon-Sik Shin, Jin-Ho LEE¹ and Jong-Moon Park^{2†}

Received March 27, 2013, Received April 9, 2013, Accepted April 12, 2013

ABSTRACT

To improve the physical properties, such as swelling and flexibility, of the cotton fiber, sodium hydroxide or cellulase was used for pretreatment before the beating process. Titanium dioxide was blended during beating process to improve the fibrillation of cotton fibers and even distribution of fillers to cotton fibers. Blending with titanium dioxide during beating process, led to improve the tensile strength and beating degree. This treatment also improved the opacity, resulted by well dispersed titanium dioxide during blending. By the blending of titanium dioxide during beating process, similar impact of cotton fiber with cellulase or sodium hydroxide pretreatment was achieved. To improve the tensile strength and opacity of cotton paper simultaneously, titanium dioxide blending in during beating process was found as effective treatment.

Keywords : Cotton fibers, titanium dioxide, beating, opacity, tensile strength.

1. 서 론

종이 제조에 사용하는 섬유의 주 구성물질은 화학적으로 볼 때 지구상에서 가장 풍부한 천연고분자 유기물 중 하나인 셀룰로오스로서 태양에너지에 의해

매년 수천억 톤씩 생산되고 자연 법칙에 의해 생성, 분해, 이용, 생성의 사이클을 반복하는 거의 무한정한 자원이다. 그러나 산업화에 따른 세계적인 산림자원의 부족으로 인해 종이의 원료인 목재 채취가 갈수록 어려워지고, 대규모의 자연재해와 세계의 공장이라

• 한국조폐공사 (80-67 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-713, South Korea)

1. 주) 미보 (Meebo, #1811 Rosedale officetel, 724 Suseo-Dong, Gangnam-Gu, 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.sc.kr

는 중국의 고속경제성장에 따른 원료수급의 어려움 등으로 인해 목질 자원의 중요성이 점차적으로 높아지고 있다. 또한 미래의 에너지, 화학약품, 식량 등의 자원으로서 목질 자원과 셀룰로오스의 효율적인 사용이 필요하다. 무한경쟁의 치열한 산업 환경에서, 특히 동남아 및 중국 등 풍부한 자원과 저임금의 노동자, 환경오염에 대한 최소의 규제 등에 의한 낮은 비용구조의 저가 제품과 경쟁해야하는 상황에서 종이의 가격 경쟁력을 확보하기 위해 원료 절감 및 생산 원가 인하에 관심이 집중되고 있다. 그래서 경제적 또는 환경적 관점에서 목질자원의 사용량을 절감하기 위한 다양한 연구가 시도되었다. 목질자원의 절감 방안으로 섬유보다 가격이 저렴한 무기 충전제를 도입하기 시작하였으며, 무기 충전제를 사용함에 따라 표면 평활성 향상, 인쇄적성 개선, 촉감 향상, 백색도, 불투명도 및 광택도와 같은 광학적 특성 개선 등 부가적인 이득이 발생하는 이유로 그 사용량이 증대되고 있다.

무기 충전제를 사용하면서 비용 절감이나 종이의 광학적 특성 등이 바람직한 방향으로 개선되나 단점으로 인장 및 인열강도 등 일부 강도특성과 두께 감소가 유발된다. 무기 충전제를 사용함에 따른 종이 두께 감소는 무기 충전제 투입량만큼 비표면적이 큰 섬유를 적게 사용하기 때문에 발생한다. 무기 충전제 투입량의 증가에 따른 종이 탄성 저하와 두께 감소는 종이의 강직성을 떨어뜨리기 때문에 무기 충전제 사용에 따른 두께 감소를 줄이기 위해 벌크한 종이 제조용 첨가제를 사용하기도 한다. 그러나 벌크한 종이 제조를 위한 첨가제 사용은 섬유 간 결합면적을 감소시켜 강도 손실을 유발하게 된다. 무기 충전제 사용으로 인한 종이의 물리적 강도 손실은 섬유의 절대량 감소와 더불어 무기 충전제가 섬유 간 결합을 방해하기 때문에 발생한다. 무기 충전제가 종이의 물리적 강도 손실에 끼치는 영향은 무기 충전제의 종류, 모양, 입자의 크기 및 분포 등에 따라 다양하게 나타난다.¹⁾ 그리고 섬유들 사이에서 위치하는 무기 충전제의 부착형태에 따라 종이의 물리적 강도에 미치는 영향은 다소 다를 수 있다.²⁾ 무기 충전제의 영향에도 불구하고 고급용지나 일반 상업용 인쇄용지를 제조하는 과정에 무기 충전제의 사용이 필수적이며 섬유 사용량을 줄이고 무기 충전제 함량을 증가시킴에 따른 물리적 강도 보존 방안이 필요하다. 또한 무기 충전제의 효율적 사용방안이 요구되며 이에 대한 연구가 진행

되었으며 지속적으로 필요하다.³⁻⁸⁾

특히 본 연구에서는 높은 물리적 특성이 요구되는 면섬유 소재의 고급용지에서 불투명도를 인장강도의 저하없이 개선을 하고자하며 고급용지에 적용되는 광산란계수가 높은 이산화티탄을 사용하여 실험하고자 한다. 면섬유를 고해하기 전에 NaOH나 셀룰라아제를 처리하여 섬유의 팽윤과 유연성을 증대시켜 고해효과를 높이고 이에 따른 강도향상을 하고자 하며, 더불어 면섬유 고해 과정에서 TiO₂를 투입하여 고해효과를 촉진시키고 또한 섬유상에 TiO₂를 로딩하여 효과적인 보류를 기하면서, 강도적 손실을 최소화하는 방안에 대한 실험을 진행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 펄프로는 국내 K사에서 사용하고 있는 면 린터 섬유 100%로 제조한 면펄프와 TiO₂를 사용하였으며 그 특성은 Tables 1과 2와 같다.

2.2 실험방법

2.2.1 섬유의 고해

실험용 표준 해리기로 해리한 후 실험용 Valley beater를 이용하여 고해하중 및 고해시간을 10 kgf - 40 분, 15 kgf - 25분으로 고해하였으며, 고해농도는 0.9% - 1% 범위에서 고해를 진행하였다. 고해과정에서 TiO₂의 투입은 펄프 중량 대비 5, 10, 15%를 투입하였으며, 고해기에 TiO₂를 투입하는 시간은 고해하중 15 kgf의 경우에는 고해 시작 후 10분, 10 kgf는 고해 시작 후 30분이 지난 뒤에 투입하였다. 고해도는 Schopper-Riegler

Table 1. Properties of cotton pulp.

Viscosity (cPs, 0.5% CED)	Brightness (%ISO)	Beating degree (°SR)
46.3	71.1	18 - 20

Table 2. Properties of TiO₂.

Composition	Refractive index	Particle size (μm)	
		d ₅₀	d ₉₀
Anatase	2.55	1.19	14.97

법으로 측정하였으며 탈수시간은 TAPPI 시험법에 따라 측정하였다.

2.2.2 NaOH 전처리

면펄프를 실험용 표준 해리기로 해리한 다음 6% NaOH 용액에 투입하였다. 투입한 후 상온에서 3시간 동안 침지하였으며 침지하는 동안에 균일한 처리를 위해 교반을 하였으며 침전이 되지 않을 정도로 느리게 (50 rpm) 프로펠러를 회전시켰다. 전처리 후에는 충분히 세척한 후 묽은 초산을 서서히 가하여 pH 7-8의 범위가 되도록 중화 처리하였다.

2.2.3 셀룰라아제 전처리

섬유의 셀룰라아제 전처리는 면펄프를 실험용 표준 해리기로 해리한 후 Buckman사에서 분양받은 셀룰라아제인 Maximyze[®] 2535를 전건지료 대비 0.3% 투입한 다음 pH 7의 항온수조에서, 온도 45-55℃조건으로 30분간 반응시켰다. 셀룰라아제로 처리한 섬유는 효소의 반응 증지를 위해 15% NaOH 용액에 담근 후 10분간 교반한 후 5% 초산(Acetic acid)을 서서히 가하여 pH 7-8의 범위로 중화처리한 후 세척하였다.

2.2.4 수초지 제조

고해를 완료한 지료는 섬유농도를 0.5% 수준으로 희석한 후 양이온성 폴리아마이드(polyamide)계 수지를 전건지료 대비 1%를 투입하여 원형수초지기로 평량은 80 g/m²을 기준으로 초지하였으며 실험실용 물프레스를 이용하여 45±0.3%로 압착부 출구건조도를 고정하였다. 건조는 실험실용 원형 드라이어를 이용하여 105℃, 3분 동안 건조하였다. 제작된 수초지는 23℃, 50%RH의 항온항습 조건에 24시간 조습처리한 후 특성평가를 진행하였다.

2.2.5 섬유와 종이의 특성 측정

고해에 따른 섬유 평균길이는 L&W Fiber Tester로 측정하였다. 수초지한 종이는 두께, 겉보기 밀도, 평량, 인장강도, 백색도, 불투명도, 회분 등의 특성들을 KS ISO 규격에 따라 측정하였으며, 투기도는 L&W Densometer로 측정하였다. 종이 표면 관찰은 주사전자현미경(Hitachi S-3200)으로 관찰하였다.

본 연구에서 비교 기준은 고해 전·후에 특별한 처리

과정 없이 고해를 진행하고 TiO₂를 고속해리기에서 10분간 분산한 후 고해진 지료에 투입하는 충전제 혼입방식이며, 이렇게 조성한 지료로 초지한 종이이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 면섬유의 전처리에 의한 영향

3.1.1 NaOH 전처리에 의한 영향

면섬유의 알칼리 처리는 1851년 존머서(John Mercer)에 의해 발명되었으며 머서화(mercerization)를 통해 면섬유가 팽윤됨에 따라 단면의 형태가 리본모양에서 원형으로 변하고 섬유의 외측에 존재하는 천연꼬임이 없어지게 되어 광택이 나타나게 된다. 또한 셀룰로오스 체인 간의 배열이 달라져 결정영역이 비결정영역으로 변환되면서 염색성 등 화학적 반응성이 증진된다. 셀룰로오스 섬유가 알칼리 용액을 만나게 되면 길이방향으로 수축하고, 단면의 면적은 증가한다.⁹⁾ 변화 과정에 대한 농도와 온도의 영향은 농도가 증가할수록 팽윤은 감소하고, 온도가 높아지면 증가하는 것으로 알려져 있으며,¹⁰⁾ 알칼리 이온에 따른 수화정도는 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ 이다.¹¹⁾ 활엽수 펄프에 NaOH를 처리하면 WRV의 증가를 초래하지만 고해가 진행됨에 따라 그 효과가 상쇄되는데 고해를 최소화하면서 WRV를 개선할 필요가 있을 경우 NaOH 처리가 효과적인 수단이라는 보고도 있다.¹²⁾

NaOH 전처리한 지료와 처리하지 않은 지료의 고해 특성은 초기에 유사한 경향을 보이나 고해가 진행될수록 NaOH 전처리한 지료의 탈수는 처리하지 않은 지료보다 지체되었다. 또한 고해도 역시 동일시간을 기준으로 증가하였으며 이는 Table 4와 같다. 이것은 NaOH 전처리 지료가 처리하지 않은 지료에 비해 상대적으로 쉽게 단섬유화 또는 피브릴화가 유도되었기 때문으로 판단되며 이는 Table 3의 섬유특성과 Fig. 1의 SEM 관

Table 3. Properties of cotton fibers depending on pretreatment.

Pretreatment	Length (μm)	Width (μm)	Fines (%)
Blank	1.323	28.07	6.50
NaOH	1.318	28.75	5.45
Cellulase	1.222	27.73	6.23

Table 4. Properties of cotton pulps depending on beating conditions.

	Beating load(kgf)	Beating time(min.)	Beating degree(°SR)	Drainage(s)
Blank	10	40	36	9
NaOH pretreatment	10	40	43	10
Blank	15	25	48	17
NaOH pretreatment	15	25	51	24
Blank	15	20	36	9
Cellulase	15	20	48	15

찰을 통한 표면의 섬유 이미지에서 확인할 수 있었다.

3.1.2 셀룰라아제 전처리에 의한 영향

펄프에 효소처리하는 선행연구 결과를 보면 포플러 APMP 펄프에 효소처리 시 여수도(CSF)는 25 - 55 ml 범위에서, 고해 에너지는 12.5 - 22.0%까지 감소하였다고 한다. 셀룰라아제, 자일라나제 처리 모두 물리적 강도 및 백색도에서 우수하였으며, 물리적 특성에서 셀룰라아제가, 백색도에서 자일라나제가 보다 우수하였고, 섬유분적 결과에서 섬유장은 부분적으로 증가하였으나 섬유 폭과 미세분은 감소하였고, 섬유의 비틀림은 증가하였다고 한다.¹³⁾ 이러한 것을 바탕으로 면 섬유에 셀룰라아제 전처리를 실시하였으며 전처리 결과 셀룰라아제 전처리와 처리하지 않은 지료의 고해특성은 초기 유사한 경향을 보이나, 고해가 진행될수록 셀룰라아제 전처리한 지료에서 고해도의 급격한 증가를 보였으며 탈수 속도는 전처리하지 않은 지료에 비해

서서히 증가하였다. 이러한 결과는 셀룰라아제에 의한 섬유의 가수분해로 인한 미세섬유함량이 적은 상태에서 고해가 진행되었고, 팽윤된 섬유들의 단섬유화가 급속히 진행되었기 때문으로 판단되며 이는 Table 3의 섬유특성시험 결과와 Fig. 1의 SEM 관찰을 통한 표면의 섬유 이미지에서 확인할 수 있었다.

3.2 TiO₂ 혼합고해에 따른 영향

고해처리할 때 TiO₂의 첨가에 따라 NaOH나 셀룰라

Fig. 1. SEM photograph of handsheet structure by beating of conventional method (top), beating after NaOH treatment (left) and cellulase (right).

Fig. 2. Changes of beating degree according to beating pretreatment depending TiO₂ addition.

Fig. 3. Changes of drainage according to beating pretreatment depending TiO₂ addition.

아제 전처리한 경우와 하지 않은 경우 모두에서 고해도가 높아졌다. 이 때 TiO_2 첨가량의 증가에 따른 고해 촉진효과는 선형적으로 비례하지 않았다. 특히 전처리하지 않은 경우에는 TiO_2 의 투입량 증가에도 고해도의 변화는 미미한 것으로 나타났다. 그리고 탈수시간의 변화도 고해도와 유사한 경향을 보이는 것을 Figs. 2와 3에 나타내었다.

3.3 전처리 및 TiO_2 혼합고해에 따른 종이 특성의 변화

종이의 구조적 측면에서 고해 공정 중 TiO_2 를 투입한 경우와 섬유만 단독 고해하는 기존 방법과 비교하여 겉보기 밀도는 Fig. 4에서 나타난 것과 같이 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. 다만 전처리없이 TiO_2 혼합고해한 경우 가장 높은 겉보기 밀도를 보였다. 투기도는 겉보기 밀도와 대체로 반대의 경향을 보이며 섬유만 단독 고해한 기존 방법이 가장 높은 값을 나타냈으며 Fig. 5와 같다. 전처리 조건에 따른 종이 구조적 특성은 셀룰라아제 전처리한 경우 TiO_2 의 투입률이 5%일

Fig. 4. Changes of density depending on TiO_2 content and stock preparation conditions.

Fig. 5. Changes of air permeance depending on TiO_2 content and stock preparation conditions.

Fig. 6. Changes of tensile property depending on TiO_2 content and stock preparation conditions.

경우 다소 낮으나 투입률이 높아지면서 차이가 없었다. 이것은 전처리에 의한 섬유의 영향이 고해가 진행되면서 상당부분 매몰됨을 알 수 있었다.

Fig. 6에서 인장강도의 변화를 보면 섬유 단독 고해 방법과 TiO_2 를 투입하고 혼합고해한 경우는 확연한 차별성을 보이고 있다. TiO_2 혼합고해한 조건 모두에서 섬유단독 고해보다 높은 인장강도를 보였으며 이것은 TiO_2 혼합고해에 따라 고해도 증가로 인하여 인장강도가 증가한 것으로 판단된다.

3.4 TiO_2 혼합고해에 따른 광학적 특성의 변화

백색도의 경우 전처리 조건 및 혼합고해에 따른 변화를 찾기에 어려웠으며 단지 TiO_2 의 투입률이 높아질수록, 백색도도 함께 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 불투명도의 경우 기존 방법이 가장 낮은 값을 보이며, NaOH 전처리한 경우가 가장 높은 값을 보였다. 이것은 Figs. 7과 8에서 나타났다. 이러한 결과는 고해효과 상승과 TiO_2 의 응집을 억제하여 미분화와 함께 분산성이 좋아짐에 따른 영향으로 판단된다.

Fig. 7. Changes of opacity depending on TiO_2 content and stock preparation conditions.

Fig. 8. Changes of brightness depending on TiO₂ content and stock preparation conditions.

4. 결 론

면섬유와 TiO₂를 충전제로 사용하는 고급종이에서 요구되는 높은 불투명도를 충족하면서 강도는 기존의 공정과 대등한 수준의 물성을 구현하기 위해 고해하기 전 NaOH 처리 또는 셀룰라아제 처리를 하고 추가적으로 고해과정에 TiO₂를 적정량 투입하여 고해를 진행하였다. 이렇게 조성된 지료로 수초지 제조 후 종이의 광학적, 물리적 특성을 평가한 결과는 다음과 같았다.

NaOH나 셀룰라아제 전처리 후 고해할 경우 전처리 없이 동일조건으로 고해한 지료에 비해 섬유 길이가 짧아지고 섬유 폭의 감소하여 고해도와 탈수시간이 증가하였다.

고해과정에서 TiO₂를 혼합고해한 경우 치밀한 구조를 가지고 낮은 투기도를 보이며 다른 조건과 비슷한 인장강도를 가지지만 불투명도는 가장 우수한 값을 보였다.

NaOH 또는 셀룰라아제 전처리한 후 TiO₂를 혼합고해한 경우 고해도가 증가하였으며 이는 TiO₂의 미립자가 고해 촉진 효과를 유발한 것으로 판단되었다. 고해도 증가에 따라 인장강도가 향상되었다. 동시에 불투명도가 증가하였으며 이는 고해기에 의한 TiO₂의 응집을 억제시켜 미분화되어 섬유 사이에 분산성을 개선함으로써 불투명도가 증가한 것으로 판단된다.

따라서 면섬유의 고해 시 TiO₂의 혼합처리를 함으로써 고해시간 단축을 통한 고해에너지 절감과 인장강도와 불투명도를 동시에 향상할 수 있을 것으로 판단된다.

인용문헌

1. Beazley, K.M., Dennison S.R. and Taylor J.H., The in-

fluence of mineral fillers on paper strength: Its mechanism and practical means of modification, ESPRI European Meeting, Brussels. vol. 11:217-238 (1979).

- Fellers, C., Ankerfors M., Girlanda O., and Lucisano M., Delamination resistance of paper - A literature review. STFI- PACKFORSK (2007).
- I'anson, S. and Eghterafi A., Prediction of optical properties of titanium dioxide filled papers by image analysis, International Paper Physics Conference, pp. 247-251 (1991).
- Adams, J.M., Particle size and shape effects in materials science: Examples from polymer and paper systems, Clay Minerals 28:509-530 (1993).
- Gigac, J., Kuna V. and Schwartz J., Effect of fibers on the optical and mechanical characteristics of paper, Tappi J. 78(2):162-167 (1995).
- Kling, M., Stiffening of cellulose fibers a comparison between crosslinking the fibre wall and lumen loading, Lulea University of Technology (2001).
- Lin, T., Yin X., Retulainen E. and Nazhad M.M., Effect of chemical pulp fines on filler retention and paper properties, APPITA J. 60(6):469-473 (2007).
- Lee, J.Y., Kim, C.H., Gwak, H.J., Chung, H.K., Back, K.K., Lee, H.J., Kim, S.H. and Kang, H.R., Improvement of paper strength using pretreated precipitated calcium carbonate (PCC), J. Korea TAPPI 42(1):41-47 (2010).
- Krassig, H., Cellulose-structure, accessibility and reactivity, Polymer Monographa, vol. 11, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam (1993).
- Warwicker, J.O., Swelling of cotton in alkalis and acids, J. Appl. Polym. Sci. 13(1):41-54 (1969).
- Warwicker, J.O., Jeffries R., Colbran R.L. and Robinson R.N., A review of the literature on the effect of caustic soda and other swelling agents on the fine structure of cotton, Shirley Institute Pamphlet No. 93, Shirley Institute, Manchester (1966).
- Won, J.M. and Kim M.H., Effects of alkaline treatment on the characteristics of chemical pulps for papermaking, J. Korea TAPPI 43(3):106-112 (2011).
- Yang, G., Lucia L.A., Chen J., Cao X. and Liu Y., Effects of enzyme pretreatment on the beatibility of fast-growing Poplar APMP pulp, BioResource 6(3):2568-2580 (2011).