

고해도와 충전제가 꺾련지의 물리성에 미치는 영향

김영호·성영숙·임광수

한국인삼연초연구소 화학부

EFFECTS OF FREENESS AND FILLER ON THE PHYSICAL CHARACTERISTICS OF CIGARETTE PAPER

Young-Ho Kim, Yeong-Suk Seong, Kwang-Su Rhim

Korea Ginseng & Tobacco Research Institute

Abstract

Extensive studies have been made of the effects of freeness and the calcium carbonate on the physical properties of hand-sheets from commercial flax, kenaf and NBKP.

As freeness increased, the hand-sheets from the pulps above showed higher retention rate of calcium carbonate, brightness, opacity and tensile strength but lower value of porosity. Among these, the retention rate(46%) showed the highest value in kenaf, the porosity(205 c.u.) in flax, and the opacity(67%) and the tensile strength(2.8kg) in NBKP respectively. Under the constant freeness, retention rate of calcium carbonate in hand-sheets increased until 1.4 times pulp weight was added in flax and kenaf but, in NBKP, decreased from the beginning of 0.8 times with the highest retention rate. Results above led to higher porosity, opacity, brightness but lowered tensile strength. Mixed pulp(Kenaf+NBKP) showed higher retention rate than each pulp. Pictures of X-ray diffraction and scanning electron microscope demonstrated that both of domestic and foreign calcium carbonates were calcite of spindle form. The brightness of foreign calcium carbonate was higher by 2% than that of domestic one. The average particle size of calcium carbonate was 2.1 μ m(domestic), 3.6 μ m(foreign).

서 론

펄런지에 사용되는 펄프는 주로 Flax, Kenaf, NBKP로 이들의 이화학적 특성의 형태, 강도 및 리그닌, 페토산 등의 함량차이가 펄런지 품질에 많은 영향을 준다. 원^{7,8)}에 의하면 Kenaf가 동일 고해도의 Flax보다 열단장은 높으나 불투명도 및 기공도는 낮다고 하였으며, 펄프 고해시 절단, 1차벽제거 및 fibril화로 인한 섬유장의 감소와 유연성 및 비표면적이 증가하고^{3a,9,12)} 초지시 섬유간 얽힘과 마찰 및 접촉면적의 증가 현상^{5,11)}이 일어나므로 펄런지 물성 및 외관에 영향을 준다고 하였다.^{2,4,16)}

첨가제로 사용되는 탄산칼슘은 제법상의 차이¹⁰⁾로 인해 입자의 형태, 크기 균질을 및 백색도 등이 다양하며¹⁹⁾ Miller¹⁶⁾와 Willet²⁴⁾ 등은 이들의 입자가 클수록, Casey³⁶⁾는 비중이 낮을수록 보유율이 높아진다고 하였다. 한편 입자크기가 작아지면 불투명도는 향상되며²³⁾ 보유함량이 증가하면 백색도는 높아지고 인장강도는 낮아진다고 보고되었다.^{1,6,18)}

최근 국내에서는 신²¹⁾이 고기공도 펄런지 제조를 위하여는 Flax보다 Kenaf가 양호하고 양²⁵⁾ 등은 충전제를 40% 첨가시 강도가 약40% 낮아지나 기공도는 높아지는 경향이라고 발표한바있다.

그러나 고해도와 충전제 첨가량을 상호 변화시키면서 수초지의 물리성 변화를 체계적으로 연구한 보문은 미흡하여 펄프의 고해도 변화에 따른 충전제의 보유율 및 일정고해도에서 충전제 첨가량 변화시 수초지의 물리성 변화와 혼합 펄프 사용시 국내외산 탄산칼슘의 영향, 차이 등을 비교하기 위하여 본연구를 수행하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

펄 프

본 실험에서 사용한 펄프는 Flax(Rossi사, 이탈리아), Kenaf (Phoenix사, 태국), NBKP(침엽

Table 1. Physical characteristics of various pulps

Item	Flax	Kenaf	NBKP
Initial freeness(°SR)	39	37	15
Freeness(°SR)	80	80	80
Burst factor	61.7	44.7	99.9
Tear factor	72.7	85.3	75.9
Breaking length(m)	7,757	7,039	10,183
Opacity(%)	50	56	36
Brightness(%)	65	74	83

수, North wood사, Canada)를 사용하였고 이들 펄프의 기본물리성은 표1과 같다(Table I).

충전제

충전제는 국산(태화사) 및 외산(백석사, 일본)의 탄산칼슘을 사용하였다.

2. 실험방법

충전제 분석

입도분석은 particle size analyzer(Micrometrics, 5000D, USA)로 결정형태는 X-ray diffractometer(Rikagu, Model 3A, 30KV, 15mA, Japan)로 백색도는 Hunter lab. colorimeter(Model D25L-p, Germany)로 입자모양은 주사전자현미경(DS-130 ISI, Japan)으로 관찰하였다.

고해도 변화시험

KSM 7036¹⁴⁾에 의거 실험실용 Niagara Beater(Japan)로 고해하고 Flax 펄프 및 Kenaf 펄프는 10분, NBKP는 20분 간격으로 지료를 채취 KSM 7030¹⁴⁾에 의해 수초지기(KUMAGAI, Japan)로 초지하였다. 또한 배간격마다 KSM 7024¹⁴⁾에 의해 쇼파 고해도측정기(Schopper freeness tester)로 고해도(Freeness, °SR)를 측정하고 충전제를 섬유전량(dry wt., g)에대해 현행 펄런지 제조시 적용되고 있는 약1.3배의 배율로 고정, 투입하고 25g/m²를 기본중량으로 초지하여 시료로 하였다.

탄산칼슘 첨가량 변화

NBKP와 Kenaf 펄프는 국내 필러지 업체에서 채택하고 있는 수준인 약 80°SR 및 60°SR에서 시험하였고 Flax는 Kenaf의 기공도와 비슷한 수준인 80°SR로 고정한다음 섬유전량에 대해 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 및 1.6배로 탄산칼슘을 첨가한뒤 25g/m²로 초지하여 시료로 하였다.

혼합펄프 시험

Kenaf와 NBKP를 각각 60°SR, 80°SR로 분리 고해후 Kenaf:NBKP의 혼합비율을 60 : 40%로 하였고 아울러 wood pulp(NBKP)의 함량비율을 점차 증가시키는 경향을 반영 40 : 60%로 혼합한 뒤 국, 내외산 충전제의 첨가배율을 섬유전량에 대해 0.8배로 고정하고 25g/m²로 초지하여 물리성 변화를 비교하였다.

수초지 물리성

수초지에 대한 기공도는 Heiner Borgwaldt사 기공도 측정기를 사용 CORESTA 단위로 측정하였으며 인장강도는 KSM 7012¹⁴⁾에 의한 방법으로 시료를 전처리 한다음 KSM 7014¹⁴⁾에 의해, 불투명도는 KSM 7038¹⁴⁾로 백색도는 KSM 7026¹⁴⁾로 측정하였다.

수초지내의 충전제 보유율은 산적정법²²⁾에 의해 탄산칼슘 함량을 측정하고 각구당 10매에 대한 평균치를 낸뒤 아래 공식을 적용하여 보유율을 계산하였다.

* 보유율(R.R, %) =

$$\frac{\text{Retained CaCO}_3(\text{g})}{\text{Added CaCO}_3(\text{g})} \times 100$$

여기서, RR(%)=Retention Rate of CaCO₃(g)

1. 충전제 특성

시험에 사용한 2종의 탄산칼슘을 분석한 결과 비중은 국산 2.530g/cc, 외산 2.542g/cc로 대차 없으나 입자는 그림1에서 보는 바와같이 외산은

4μ이상의 입자가 39%(평균입자경 3.6μ)로 국산에 비해 큰 입자가 많은것으로 나타났으며 국산 탄산칼슘은 1μ이하의 미세입자가 33%(평균입자경 2.1μm)로 분석되었다. 또한 백색도는 외산(96%)이 국산(94%)보다 2%더 높았다.

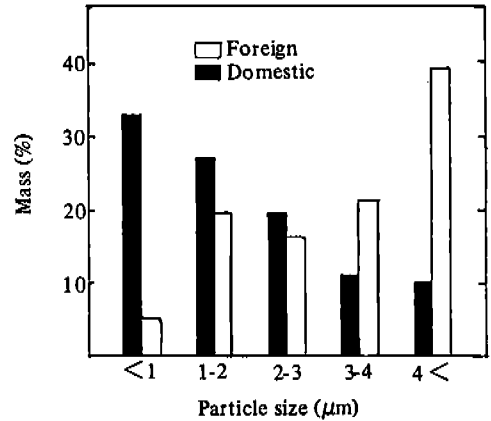


Fig.1. Distribution of particle size of domestic and foreign calcium carbonates.

X-Ray 회절분석에 의한 입자의 결정형태는 calcite 특성패턴(Fig. 2)을 나타냈으며 SEM (주사전자현미경)에 의해 형태를 확인한 결과 방추상임을 알 수 있었다(Fig.3).

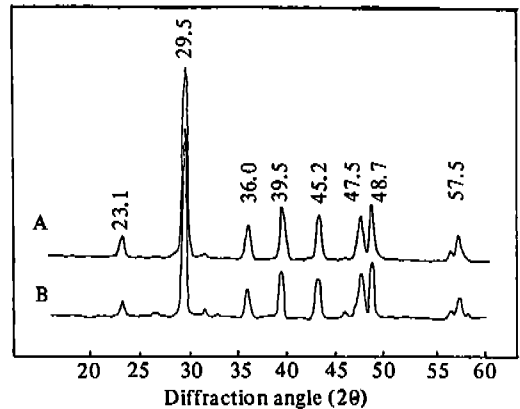


Fig.2. X-ray diffraction pattern of calcite calcium carbonates.

A: domestic, B: foreign

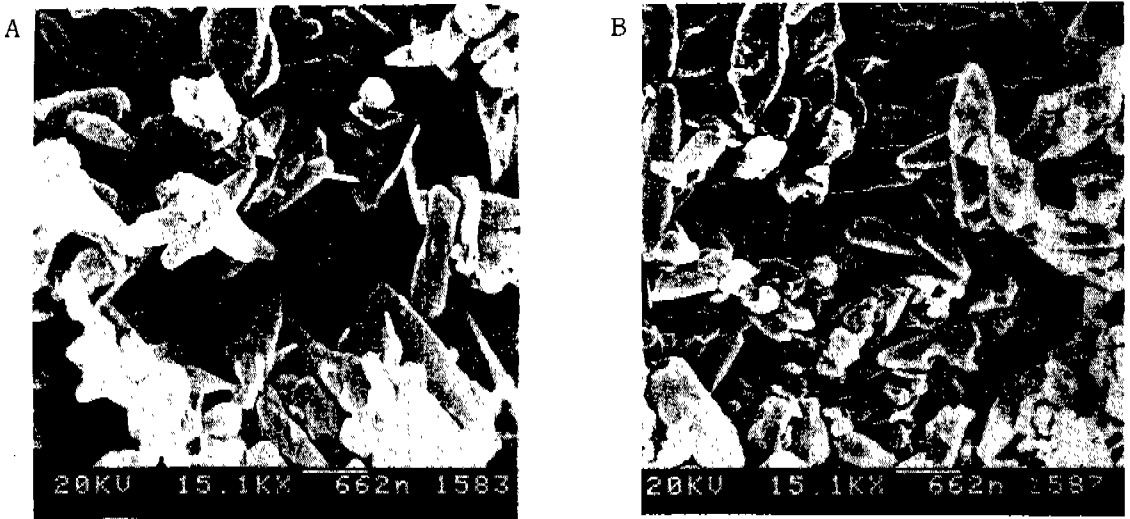


Fig.3. Scanning electron micrographs of calcium carbonate(x 15,000)
A: foreign(spindle form). B: domestic(spindle form)

2. 고해도 변화

고해의 특성

고해도를 증가 시켰을때의 물리성 변화는 그림4~9와 같다. Flax, Kenaf 및 NBKP의 고해시 Flax와 Kenaf의 고해도 상승율은 1.1°SR/min로 0.5°SR/min인 NBKP보다 높았으며 현미경으로 관찰한바에 의하면 fibrill화가 72°SR 전후에서 많이 발생하는 한편 NBKP는 고해도가 80°SR되는데 약130분이나 소요되었다. 이는 섬유가 부드럽고 fibrillation이 잘되는 인피섬유보다 목재 섬유가 강직하여 수분의 침투가 어려워 팽윤현상이 쉽게 일어나지 않으며 Lewis¹⁵⁾ 및 김¹³⁾에 의하면 리그닌 및 펜토산 함량이 고해시간에 영향을 준다고 보고하였는바 목재펄프와 마펄프의 고해속도가 차이가 나는것은 이 때문으로 판단된다.

그리고 펄프 공히 고해가 시작되어 일정시간까지는 고해도의 변화가 적으나 어느점에서 고해도가 급상승한후 다시 둔감해지는 경향, 즉 S형 곡선의 그래프가 되었다. 이는 고해초기에 세포벽 외부의 1차벽과 2차벽 내층이 고유의 ultra-structure로 인해 섬유의 팽윤을 억제시켜

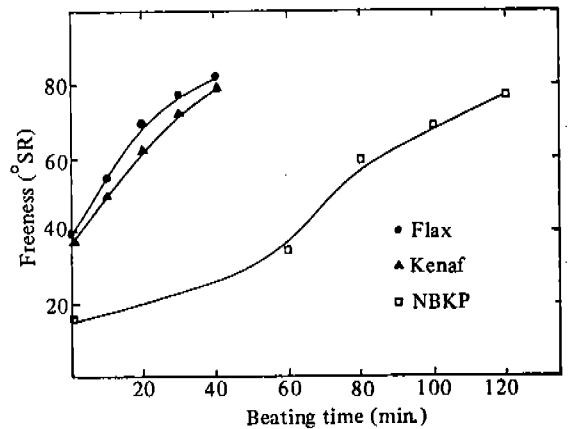


Fig.4. Relationship between freeness and beating time of various pulps.

고해의 효과를 떨어 뜨리기 때문에 초기에 고해율이 저하된다고 보고한 Rydhlo¹⁹⁾의 이론과도 일치하는 현상이다.

고해도별 탄산칼슘 보유율 변화

펄프별 탄산칼슘 보유율을 보면 고해도 80°SR에서 Kenaf가 48%, Flax가 43%, NBKP 32%순으로 Kenaf 보유율이 가장 높았다(Fig.5)

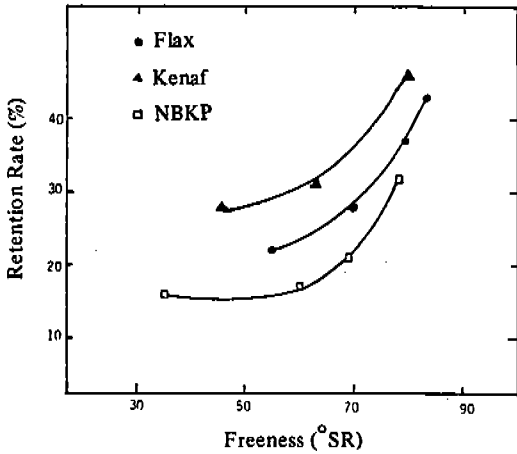


Fig. 5. Effect of freeness on retention rate of calcium carbonate in hand sheets. Addition rate of calcium carbonate was fixed on 1.3 times of the pulp weight.

고해도별 물리성변화

펄프별 기공도를 동일고해도 즉, 70°SR에서 비교하면 Flax 397, Kenaf 121, NBKP 68cm/min.c.bar(CORESTA Unit)순으로 작았으며, 고해도 50°SR 전후하여 급격한 변화를 보여주는 것은 앞에서 설명한 초기의 고해 저해현상에서 벗어나는 점으로 추측할 수 있다(Fig.6).

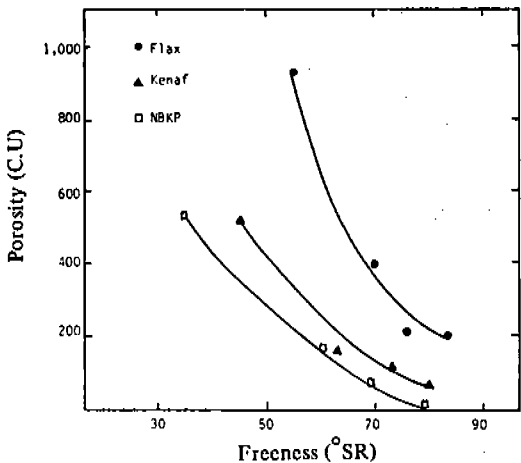


Fig. 6. Effect of freeness on the porosity of hand sheets. (Filler addition as in Fig. 5).

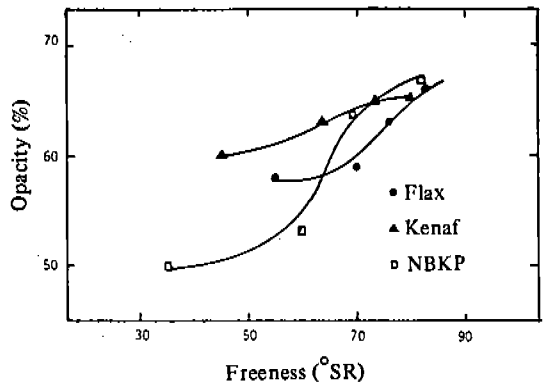


Fig. 7. Relationship between freeness and opacity of hand sheets. (Filler addition as in Fig. 5).

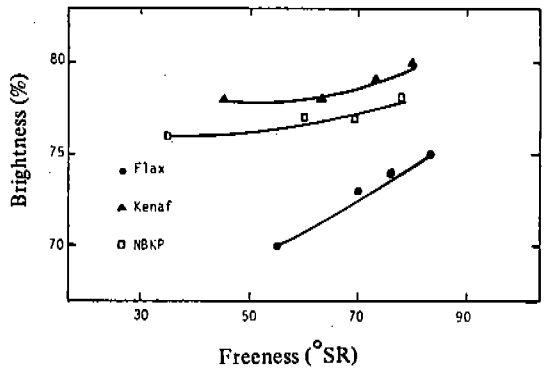


Fig. 8. Relationship between freeness and brightness of hand sheets. (Filler addition as in Fig. 5).

고해도별 펄프지의 불투명도는 대차없이 65% 전후로 NBKP가 조금 높은것으로 나타났으며 (Fig. 7) 백색도는 고해도가 높아질수록 향상됨은 물론, 보유율이 가장 높은 Kenaf가 80을 나타냈고, 보유율이 32%인 NBKP는 79로, 보유율이 43%인 Flax보다 오히려 높은것은 표1에서 펄프 자체의 백색도차이 때문이다(Fig. 8)

고해도가 증가하면 fibril화가 진행되어 섬유간 결합면적이 증대되고 이에따른 결합력이 증가하여 강도가 점차로 높아지는데 NBKP는 섬유의 강인성으로 인해 가장높은 강도를 보여주었고 Kenaf, Flax순으로 낮았다(Fig. 9).

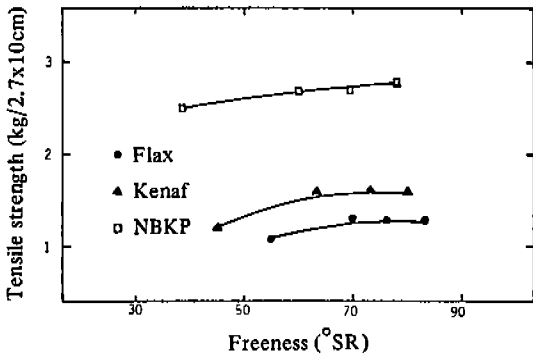


Fig.9. Relationship between freeness and tensile strength of hand sheets. (Filler addition as in Fig.5).

3. 충전제 첨가량 변화

충전제의 첨가량에 따라 보유율 및 수초지의 물리성이 변화하는데 Flax의 경우 75°SR의 고해도에서는 미세소섬유 및 fibrillation이 활발히 진행되어 탄산칼슘의 보유율이 45%로 가장 높았고 Kenaf의 경우 65°SR에서는 약간의 fibril 현상과 절단현상만이 발견되어 36%의 보유율을 보여주었으나 NBKP는 82°SR의 높은 고해도에서도 근소한 소섬유 및 fibril 현상을 현미경 관찰 (Fig.11)에 의해 확인할 수 있었다.

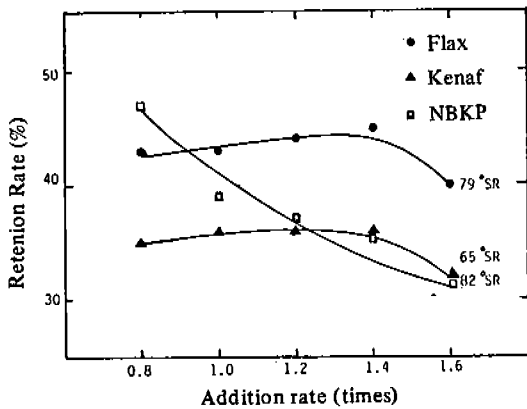


Fig.10. Relationship between retention rate of calcium carbonate and addition rate. Addition rate is expressed as the weight ratio of input calcium carbonate to pulp.

또한 탄산칼슘이 fibril화된 섬유가닥 주위에 결착되어 있음을 보여주며 fibril화가 많이 진행된 펄프가 보유율이 높은 결과와도 일치하였다. 아울러 Flax와 Kenaf 펄프는 탄산칼슘을 1.4배 첨가 할때까지 보유율이 점차 증가하다가 1.6배에 이르러 보유율이 떨어진 반면 NBKP는 0.8배에서 가장 높고 첨가로 감소하는 경향의 특이한 결과를 보여주었다.

또한 탄산칼슘의 첨가배율이 약1.4배 정도가 첨가효율면에서 가장 양호한것으로 나타났으며 그림12는 국내외산 탄산칼슘의 보유율을 비교한 것으로 80°SR의 동일 고해도상에서 외산탄산칼슘이 국산에 비해 약20% 높은 보유율을 보였는 바 이는 초지 공정시 충전제의 입자크기가 보유율에 영향을 준다고 보고한 Miller,¹⁶⁾ Willet²⁴⁾의 결과와도 일치하며 국산보다 외산이 더큰 입자가 많음을 보여주는 입도분석표(Fig.1)와도 관련이 있었다.

물리성 변화

대체로 탄산칼슘의 함량이 증가하면 섬유간에 공극을 형성하기 때문에 기공도가 높아진다고 인정되어 온것과 같이 Flax, Kenaf는 충전제 첨가배율에 따라 기공도가 증가하는 경향을 보여주었으나 82°SR의 NBKP는 치밀한 수목지로 형성되어 1.6배의 탄산칼슘 첨가에도 불구하고 기공도를 측정치 못하였다(Fig.13).

충전제 보유율이 높아짐에 따라 불투명도와 백색도가 펄프종류에 관계없이 증가하는 경향을 보였는데 이는 탄산칼슘의 백색도가 펄프보다 높고, 굴절율이 1.65 정도로 섬유의 굴절율인 1.53 정도보다 높기 때문에 수목지에 많이 보유될수록 백색도 및 불투명도가 향상되는 것이다 (Fig.14, 15).

충전제 무첨가시 Flax는 54, Kenaf 48, NBKP는 29에서 1.6배 첨가하였을때 69, 65, 62로 불투명도가 증가되었으며 백색도는 Flax 68에서 79로, Kenaf는 65에서 84로, NBKP는 73에서 79로 향상되었으나 NBKP 자체의 백색도가 83으로 타펄프보다 높았음에도 불구하고 그리 높지않은 백색도를 나타낸것은 특이한 결

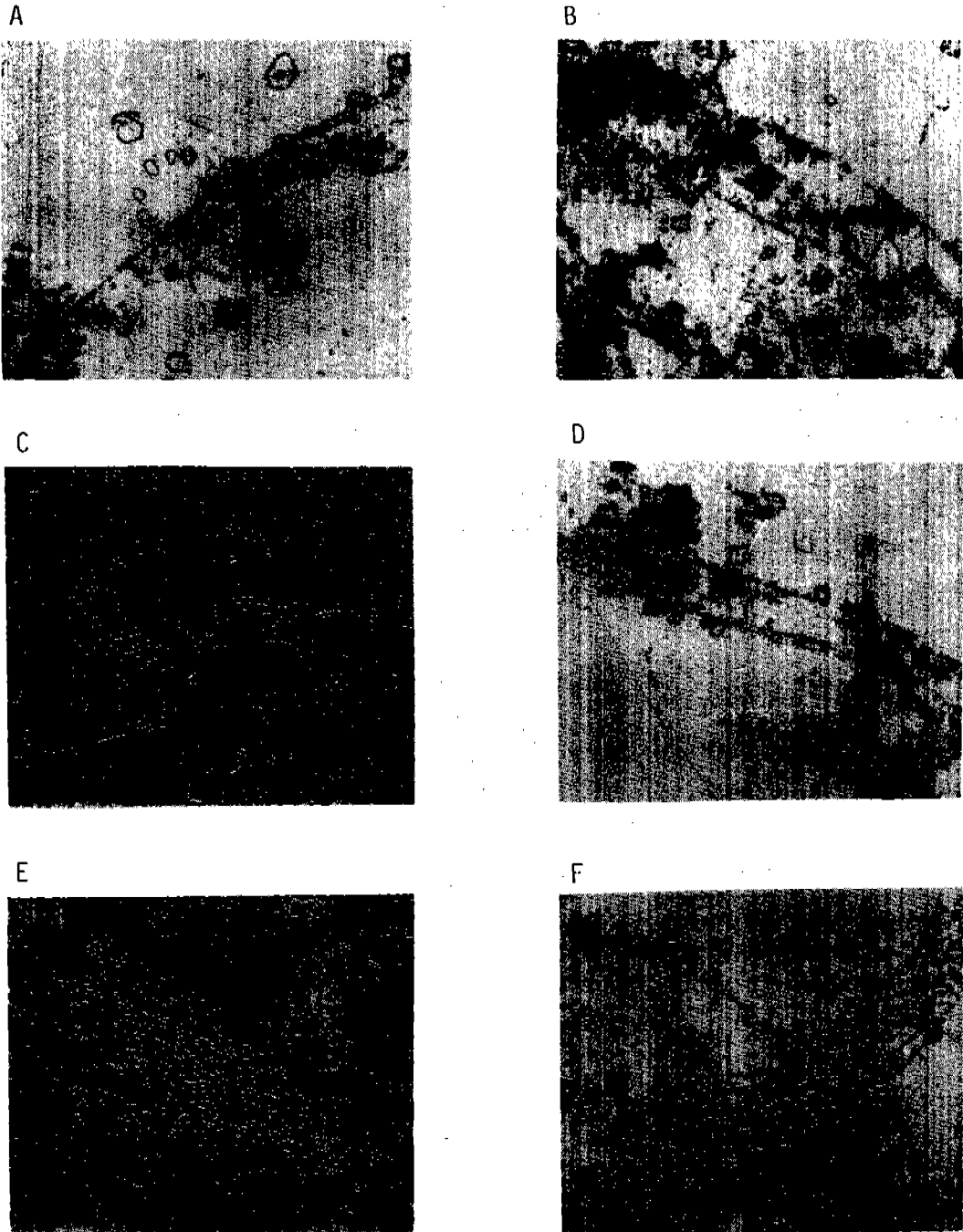


Fig.11. Micrographs of fibrillation of various pulps(x400). Fibrillation increased with increasing freeness. The filler fixed on fibrillated fibers.

A: Flax beaten to 45°SR.

B: Flax 78°SR.

C: Kenaf 50°SR.

D: Kenaf 72°SR.

E: NBKP 34°SR.

F: NBKP 74°SR.

과이다. 또한 충전제를 첨가치 않았을때 인장강도는 Flax 2.6kg, Kenaf 3.2kg, NBKP 4.6kg이었으나 탄산칼슘 함량이 많이 보유될수록 강도가 Flax 1.5, Kenaf 1.5, NBKP 2.6kg으로 저하되는 경향을 나타냈는데 이는 탄산칼슘이 섬유 사이에 보유되어 섬유간 결합할 수 있는 접촉면적이 감소, 강도가 저하된 것이라 생각된다 (Fig.16).

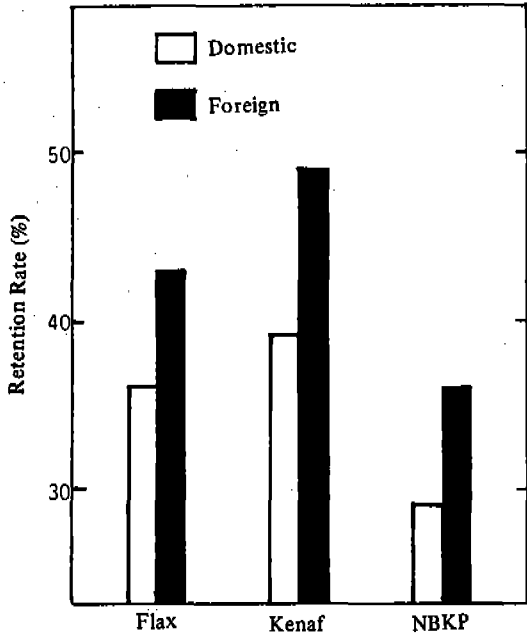


Fig.12. Comparison of the retention rate in the domestic and foreign calcium carbonate under the same freeness(80°SR).

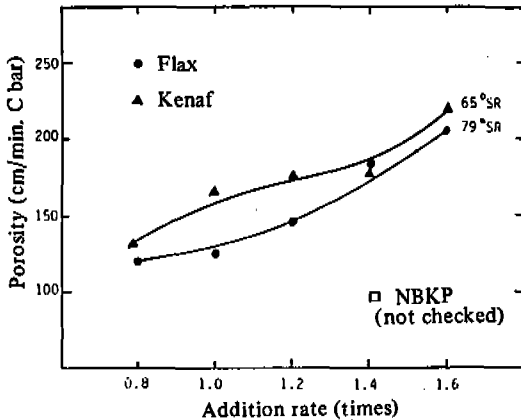


Fig.13. Relationship between porosity and addition rate of calcium carbonate.

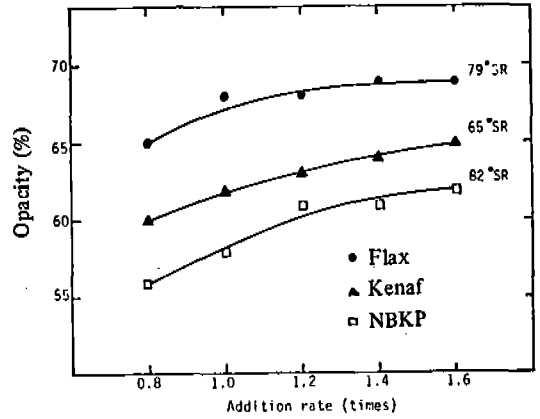


Fig.14. Relationship between opacity and addition rate of calcium carbonate.

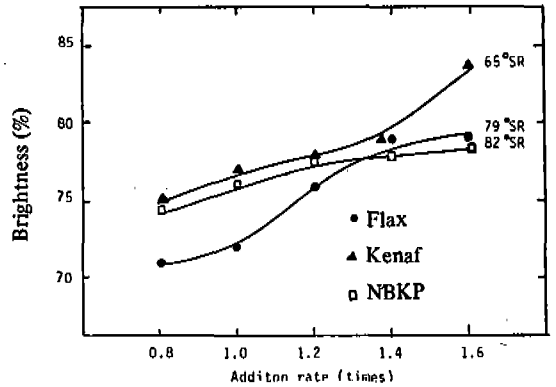


Fig.15. Relation between brightness and addition rate of calcium carbonate.

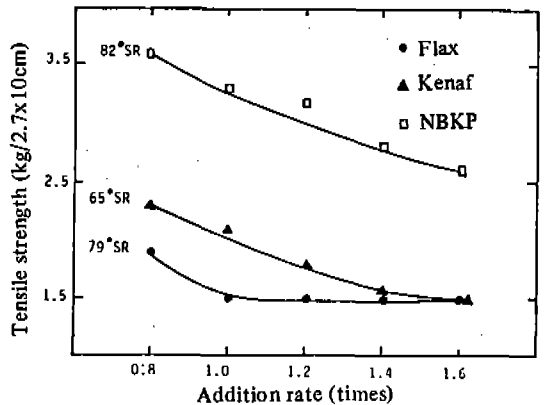


Fig.16. Relation between tensile strength and addition rate of calcium carbonate.

Table2. Physical properties of hand sheets made of mixed pulp. Addition rate of calcium carbonate was fixed to 0.8 times of pulp weight and two kinds of calcium carbonate were compared.

(Hand-sheet weight 25g/m²)

Mixing Ratio	Addition Rate (times)	Kinds of CaCO ₃	Retention Rate (%)	Porosity (c.u.)	Opacity (%)	Brightness (%)	Tensile strength (kg/2.7x10cm)
*1 Kenaf60:	0.8	D*3	49	91	62	73	2.3
*2 NBKP40		F*4	51	119	61	77	2.3
NBKP60:	0.8	D	53	70	60	75	2.4
Kenaf40		F	57	102	59	77	2.4

*1: Kenaf65°SR, 2: NBKP82°SR, 3: Domestic 4: Foreign

4. 펄프 혼합시험 및 물리성 변화

다음의 표2는 혼합펄프의 물리성을 비교한 것으로 보유율이 펄프자체의 것보다 약10%이상 향상되었음을 나타내는데 이는 고해정도의 특성과 펄프의 물성 즉, 다양한 섬유장, 폭, 소섬유 및 개열정도가 다른 섬유끼리 효과적으로 혼재 결합되어 입자크기가 다양한(0.4~9 μ) 충전제를 더 많이 보유하기 때문으로 추측된다 (Table 2).

또 기공도에서 외산충전제 첨가시 국산의 것보다 조금 높은것은 보유율이 더높은 때문은 물론 입도분포표(Fig.1)에서 볼때 외산의 큰 입자가 섬유사이에 더큰 공극을 형성키 때문으로 사료되며 백색도는 외산의 것이 조금 높은 수치를 보였다.

또한 미세입자가 많을수록 빛의 산란 및 굴절 현상으로 인하여 불투명도가 높아지는 경향과 같이 국산 탄산칼슘을 사용한 수록지가 미미한 차이이지만 더 높은 수치를 보여주어 Staff⁽²³⁾의 보고를 뒤받침할 수 있으며 인장강도는 NBKP의 함유율이 높았을때 조금 강한 결과를 나타냈다.

결론

Flax, Kenaf 및 NBKP의 고해도 및 탄산칼슘 함량이 물리성에 미치는 영향을 연구하였다.

펄프의 고해도가 높아질수록 탄산칼슘의 보유율, 백색도, 불투명도 및 인장강도는 증가하였으나 기공도는 낮아지는 경향으로 보유율은 Kenaf(46%)가, 기공도는 Flax(205cm/min.c.bar)가 불투명도 및 인장강도는 NBKP(67%, 2.8kg/2.7x10cm)가 가장 높았다.

일정 고해도에서 탄산칼슘 첨가량을 증가시키면 Flax와 Kenaf는 섬유건량의 1.4배 첨가시까지 보유율이 향상되었으나 NBKP는 0.8배 첨가 이후 점차 감소하였다. 이때 이들의 기공도, 백색도, 불투명도는 높아진 반면 인장강도는 낮아졌다.

Kenaf와 NBKP를 혼합 국내외산 탄산칼슘을 비교하였을때 보유율과 기공도는 외산 첨가시, 불투명도는 국산의 경우에 더 높았으며 펄프 자체의 것보다는 펄프혼합시에 더높은 경향을 나타냈다. 본 실험에 사용한 국내외산 탄산칼슘은 모두 calcite형으로 입자의 크기는 국산(2.1 μ m)보다 외산(3.6 μ m)이 더 컸으며 백색도도 2%

더 높았다.

참 고 문 헌

1. Aarefjord, "Properties of fillers and filler combinations", The Norwegian pulp and paper Research Institute, No.9(1972).
2. Bell, J.H.B., The effect of Beating on Fibrous cellulose, J. Soc. Chem. Ind., 52, (1933).
- 3a. Casey, J.P., Pulp and paper Vol. III, third Ed.
- 3b. Casey, J.P., Pulp and paper Vol. II, Second Ed. p.1011-1012(1960).
4. Corte, H. and H. Schaschek, Das papier, (21/22), p.519(1955).
5. Gallay, W., Fundamentals of paper making fibers (Ed. F. Bolam, Tech. Sect. B.P & B.M.A., Kenley), p.377(1958).
6. Heath, H.D. and B.T. Hofreiter, Tappi, 61(12), 21-23(1978).
7. Hiroshi Hara 紙々技協誌第30卷第10號 p.37~42(1976).
8. Hiroshi Hara, 紙々技協誌第32卷第10號 (1978).
9. Hiroshi Hara and Raysabro oye, 紙々技協誌第30卷第1號 p.52~57(1979).
10. Hwang, Y.Y., J. of Tappik, Vol.2, No.1 p.12-16(1970).
11. Jayme, G. and G. Hungers, Das papier, 11(7/8), p.140(1957).
12. Kong, Y.T., P.J. Jeon and D.S. Shin J. of Tappik, Vol.8, No.2, p.16-22(1976).
13. Kim B.T., W.K. Cho and B.S. Lee J. of Tappik, Vol. 5, No.1, p.31-39(1973)
14. Korea Industrial Standard(韓國工業規格)
KSM 7012:試驗用紙의 前處理
KSM 7014:종이 및 판지의 引張強度 試驗方法
KSM 7024:Pulp의 濾水度 試驗方法
KSM 7026:종이 및 Pulp의 Hunter 自色度 試驗方法
KSM 7030:Pulp試驗用 手抄紙 製造方法
KSM 7036:Pulp의 實驗的 叩解方法
KSM 7037:手抄紙 物理性 試驗
KSM 7038:종이의 不透明度 試驗方法
15. Lewis, H.F. and C.A. Richardson, Paper Trade J., 109, No.14, p.188-190(1939).
16. Miller, L.U., CPPA Technol. Sect. Paper Disc., No.4, D97(1971).
17. Nissan, A.H., Tappi, 39(2), 93(1956).
18. Riddell, M.C., B. Jenkins, Rivers, A., and Waring, I., Paper technol., 17(2), 76(1976).
19. Rydholm, S.A., Pulping Processes, Interscience, publishers Inc., New York, 1124~1180(1965).
20. Shin, D.S. et al. 林産化學, 郷文社刊 p.264-266(1983).
21. Shin, J.S., 忠南大學校 碩士學位 論文 (1984)
22. Smell-Ettre, Encyclopedia of industrial chemical analysis, Vol.10, p.38.
23. Staff, R.E. and R.H. Young, Tappi, 59(12), 103(1976).
24. Willets, W.R., Tappi, 54(1), 85(1971).
25. Yang, K.K., K.H. Lee, and S.H. Kim, 韓國人參煙草研究所 報告書, p.262-270(1981).