

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0094393 (43) 공개일자 2012년08월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) D21H 11/16 (2006.01) B27L 11/06 (2006.01) D21C 9/10 (2006.01) D21H 17/63 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0013884 (22) 출원일자 2011년02월16일 심사청구일자 2011년02월16일		(71) 출원인 경상대학교산학협력단 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동) (72) 발명자 김철환 경상남도 진주시 석갑로 58, 113동 504호 (신안동, 주공아파트) (74) 대리인 특허법인이룸

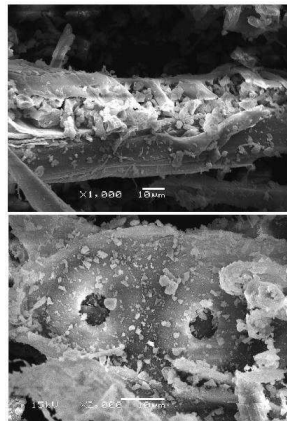
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제의 제조방법 및 이에 의해 제조된 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제

(57) 요약

본 발명은 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제의 제조방법 및 이에 의해 제조된 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제에 관한 것이다. 본 발명에 따른 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제를 첨가하여 제조된 종이 및 판지는 무기계 충전제를 첨가하여 제조된 종이 및 판지에 비하여 벌크가 상승하며, 강도의 저하가 낮아진다. 이는 종이 및 판지 제조 시 원료 절감을 위해 충전제 함량을 증가시키는데 있어서 무기계 충전제가 가지는 한계를 보완할 수 있을 것이다. 또한 본 발명의 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제는 무기계 충전제 보다 보류가 우수하여 백수의 탁도를 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 백수의 재활용이 용이할 것으로 기대된다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KRF-2007-521-F00022

부처명 교과부

연구사업명 지역대학우수과학자 지원사업

연구과제명 목질계 제지용 충전제 개발을 위한 기초 연구

주관기관 경상대학교

연구기간 2007.08.01 ~ 2010.07.31

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 목재를 분쇄하여 목분을 제조하는 단계;
- (2) 상기 목분을 표백 처리하는 단계; 및
- (3) 상기 표백 처리한 목분과 무기계 충전제를 60 ~ 80 : 20 ~ 40의 중량비로 혼합하고, 바인더로서 고분자 전해질을 첨가하여 표면개질 처리하는 단계;를 포함하는 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 (1) 단계는 목재를 칩화시킨 후, 20,000 ~ 30,000 rpm으로 30 ~ 90초 간 분쇄하는 것을 특징으로 하는 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 (2) 단계는

- (a) 10% 수산화나트륨(sodium hydroxide)을 목분 전체 중량에 대하여 4wt% 첨가하고, pH 11.5 ~ 12.5, 65 ~ 75℃에서 90 ~ 150분 동안 처리하는 단계;
- (b) 5% 차아염소산나트륨(sodium hypochlorite)을 목분 전체 중량에 대하여 1wt% 첨가하고, pH 11 ~ 11.5, 55 ~ 65℃에서 90 ~ 150분 동안 처리하는 단계;
- (c) 10% 이산화염소(chlorine dioxide)를 목분 전체 중량에 대하여 1wt% 첨가하고, pH 3.5 ~ 4.0, 75 ~ 85℃에서 150 ~ 210분 동안 처리하는 단계; 및
- (d) 10% 과산화수소(hydrogen peroxide)를 목분 전체 중량에 대하여 3wt% 첨가하고, 75 ~ 85℃에서 90 ~ 150분 동안 처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 (3) 단계에서 무기계 충전제는 경질탄산칼슘(PCC) 또는 중질탄산칼슘(GCC)인 것을 특징으로 하는 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 (3) 단계에서 고분자 전해질은 양이온성 PAM 또는 양이온성 전분인 것을 특징으로 하는 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 (3) 단계에서 상기 고분자 전해질이 양이온성 PAM인 경우, 양이온성 PAM의 함량은 표백 처리한 목분과 무기계 충전제의 혼합물의 전체 중량에 대하여 0.005 ~ 0.015wt%인 것을 특징으로 하는 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 (3) 단계에서 상기 고분자 전해질이 양이온성 전분인 경우, 양이온성 전분의 함량은 표백 처리한 목분과 무기계 충전제의 혼합물의 전체 중량에 대하여 0.20 ~ 0.30wt%인 것을 특징으로 하는 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제의 제조방법.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제.

청구항 9

제 8항의 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제를 포함하는 종이.

청구항 10

제 8항의 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제를 포함하는 판지.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제의 제조방법 및 이에 의해 제조된 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 분쇄한 목재를 표백 처리한 후 무기계 충전제로 표면 개질 처리하는 단계를 포함하는 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제의 제조방법 및 이에 의해 제조된 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종이 제조 시 종이의 불투명도를 향상시키고 인쇄잉크와의 친화력을 높이기 위해 탄산칼슘, 클레이, 탈크 등과 같은 무기계 충전제(inorganic filler)를 20 ~ 30%까지 첨가하고 있다. 무기계 충전제는 종이의 주원료인 펄프보다 저렴하기 때문에 고충전 기술을 적용하여 종이의 제조단가를 감소시키고자 하였다. 그러나 무기계 충전제와 셀룰로오스 섬유 사이의 화학적 결합이 거의 일어나지 않기 때문에 무기계 충전제를 섬유 네트워크에 최대로 보류시키기 위한 보류향상제의 사용이 필수적이다. 그럼에도 불구하고 초지기의 와이어 상에서 일어나는 탈수과정에서 많은 양의 충전제가 이탈되어 백수의 오염도를 가중시킬 뿐만 아니라 백수의 재활용에도 문제를 일으킨다. 실사 무기계 충전제가 섬유 네트워크에 보류된다 할지라도 이들 충전제가 섬유 간 수소결합을 방해하여 종이의 강도 감소를 초래하게 된다는 문제점이 있다.

[0003] 따라서 무기계 충전제와 달리 셀룰로오스 섬유와 높은 친화력을 갖는 유기계 충전제(organic filler)를 개발할 수 있다면 보류도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 백수의 탁도를 개선할 수 있고, 이에 더하여 종이의 물성 감소를 억제할 수 있어 종이 제조 공정에 중대한 변화를 불러일으킬 수 있다.

[0004] 일반적으로 목재 시료를 개질하는 방법으로는 화학적인 방법을 많이 사용하고 있고, 화학처리 목재의 대부분은 목재를 구성하는 셀룰로오스의 비결정 영역과 헤미셀룰로오스와 리그닌으로 약품이 침투하여 셀룰로오스의 -OH기를 제어함으로써 목재의 고유 성질을 변화시킬 수 있는데, 목재의 개질화를 위한 방법 중에는 열처리, 아민 또는 암모니아 처리 및 마이크로파(microwave) 등을 이용하는 방법들이 주로 사용된다.

[0005] 이러한 방법 중 알칼리 처리는 세포벽으로부터 헤미셀룰로오스 및 리그닌의 일부를 용출시켜 매트릭스에 공극을 형성시키고, 매트릭스 내에 배향된 마이크로피브릴의 경사나 굴곡 등의 형태가 변화하게 됨으로써 섬유에 가소성을 부여한다. 이 때 목재의 세포벽이 쉽게 팽윤되어 세포벽의 공극이 확대되고, 결국 다양한 제지용 첨가제와의 물리적인 결합이 더 쉬워질 것으로 예상할 수 있다. 이때 과도한 화학적 처리는 미세 목분 입자들의 섬유화를 가속화하여 충전제로서의 기능을 기대하기 어렵다. 목분 입자들을 충전제로 사용하기 위해서는 리그닌이 섬유 내에 일부 잔류되도록 하는 것이 바람직하므로 온화한 조건에서 화학적 개질을 하는 것이 가장 이상적이다.

[0006] 그러나 이와 같이 개질된 목분 분체는 셀룰로오스 섬유와의 결합력이 향상되지만, 종이의 불투명도 측면에서는 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 리그노셀룰로오스계 분체에 리그닌이 소량 포함되어 있을지라도 주로 셀룰로오스로 구성되어 있기 때문에 제지용 섬유에 근접한 굴절률을 가질 수 있다. 이것이 일반 무기계 충전제에 비하여 낮은 광산란계수를 갖게 하여 결국은 불투명도를 감소시키는 원인이 될 수 있다. 이러한 문제는 유기계 충전제의 개질 처리(modification)를 통하여 해결하고자 하였다.

[0007] 목분 분체가 셀룰로오스 섬유에 대한 보류가 우수하여 백수의 탁도를 개선하여 백수의 재활용을 더욱 용이하게 하고 종이 강도를 보전할 수 있는 긍정적인 측면이 더 강할 것으로 생각된다. 이러한 긍정적인 측면을 이용하여 현재 광범위하게 사용 중인 무기계 충전제를 최소로 사용하면서 무기계 충전제가 가지는 장점을 접목시킨 리그노셀룰로오스계 충전제(lignocellulosic filler)를 개발하기 위한 연구의 필요성이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명자들은 무기계 충전제에 비하여 리그노셀룰로오스계 유기 충전제가 가지는 문제점으로서 종이의 불투명도 감소, 낮은 광학적 특성, 종이의 강도 및 표면적 성질 등을 개선하기 위하여 연구하던 중, 표백 처리한 목분을 무기계 충전제로 표면개질 처리하여 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제를 제조하였으며, 상기 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제를 사용한 종이 또는 판지가 무기계 충전제에 비하여 물리적 특성, 광학적 특성 및 표면 특성이 향상되고, 종이의 탈수성 및 백수의 탁도가 개선됨을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제의 제조방법 및 이에 의해 제조된 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제를 제공하고자 한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제를 첨가하여 제조된 종이 및 판지는 무기계 충전제를 첨가하여 제조된 종이 및 판지에 비하여 벌크가 상승하며, 강도의 저하가 낮아진다. 이는 종이 및 판지 제조 시 원료 절감을 위해 충전제 함량을 증가시키는데 있어서 무기계 충전제가 가지는 한계를 보완할 수 있을 것이다. 또한 본 발명의 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제는 무기계 충전제 보다 보류가 우수하여 백수의 탁도를 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 백수의 재활용이 용이할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 리그노셀룰로오스계 충전제의 개질 처리 방법을 도식화한 도이다.
 도 2는 탄산칼슘을 첨가하여 혼성 개질 처리 한 목분 표면의 전자 현미경 사진이다.
 도 3은 무기계 충전제가 흡착된 리그노셀룰로오스계 충전제가 펄프 섬유에 결합되는 모습을 도식화 한 도이다.
 도 4는 본 발명이 일실시예에 따라 제조된 종이 단면의 SEM 사진(300배)이다.
 도 5는 리그노셀룰로오스계 충전제의 전자현미경 사진이다.
 도 6은 리그노셀룰로오스계 충전제 및 경질탄산칼슘(PCC)의 입도 분포를 나타낸 그래프이다.
 도 7은 PCC 입자들과 리그노셀룰로오스계 충전제 및 고분자 개질처리 된 충전제의 전자 현미경 사진이다.
 도 8(a)는 PCC가 첨가된 시트의 표면 구조를 고배율로 촬영한 사진이고, 도 8(b)는 고분자로 개질 처리된 리그노셀룰로오스계 충전제의 표면 구조를 고배율로 촬영한 사진이다.
 도 9는 (a) 리그노셀룰로오스계 충전제를 제조하는 과정; 및 (b) 고분자로 개질 처리 한 유기계 충전제 입자의 모식도이다.
 도 10은 (a) 섬유 사이에 보류된 PCC 입자의 모식도; 및 (b) 섬유 사이에 보류된 리그노셀룰로오스계 충전제의 모식도이다.
 도 11은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 충전제를 첨가한 종이의 유형별 벌크(bulk) 변화를 나타낸 그래프이다.
 도 12는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 충전제를 첨가한 종이의 유형별 열단장(breaking length)을 나타낸 그래프이다.
 도 13은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 충전제를 첨가한 종이의 유형별 파열강도(burst strength)를 나타낸 그래프이다.
 도 14는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 충전제를 첨가한 종이의 유형별 인장강도(tear strength)를 나타낸 그래프이다.
 도 15는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 충전제를 첨가한 종이의 유형별 휨강성(stiffness)을 나타낸 그래프이다.

- 도 16은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 충전제를 첨가한 종이의 유형별 백색도(brightness)를 나타낸 그래프이다.
- 도 17은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 충전제를 첨가한 종이의 유형별 투명도(opacity)를 나타낸 그래프이다.
- 도 18은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 표백 단계별 충전제를 첨가한 종이의 유형별 백색도(brightness)를 나타낸 그래프이다.
- 도 19는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 종이의 형광증백제 첨가량에 따른 백색도(brightness) 및 백감도(whiteness)를 나타낸 그래프이다.
- 도 20은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 종이의 평활도(smoothness)를 나타낸 그래프이다.
- 도 21은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 종이의 거칠음도(surface roughness)를 나타낸 그래프이다.
- 도 22는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 종이의 투기도(air permeability)를 나타낸 그래프이다.
- 도 23은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 충전제를 첨가한 종이의 유형별 탈수성(drainage rate)을 나타낸 그래프이다.
- 도 24는 본 발명의 일실시예에 따라 종이 제조시 DFS를 통해 탈수된 백수의 탁도(turbidity)를 측정한 그래프이다.
- 도 25는 리그노셀룰로오스계 증량제 입자 크기에 따른 판지의 벌크 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 26은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 충전제를 첨가한 판지의 유형별 열단장(breaking length)을 나타낸 그래프이다.
- 도 27은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 충전제를 첨가한 판지의 유형별 파열강도(burst strength) 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 28은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 충전제를 첨가한 판지의 유형별 인열강도(tear strength) 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 29는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 충전제를 첨가한 판지의 불투명도(opacity) 변화를 나타낸 것이다.
- 도 30은 리그노셀룰로오스계 증량제의 첨가 비율에 따른 판지의 벌크(bulk)를 나타낸 것이다.
- 도 31은 리그노셀룰로오스계 증량제의 첨가 비율에 따른 판지의 열단장(breaking length)을 나타낸 것이다.
- 도 32는 리그노셀룰로오스계 증량제의 첨가 비율에 따른 판지의 파열강도(burst strength) 변화를 나타낸 것이다.
- 도 33은 리그노셀룰로오스계 증량제의 첨가 비율에 따른 판지의 인장강도(tear strength)를 나타낸 것이다.
- 도 34는 목분 충전제의 첨가 비율에 따른 다층판지의 벌크(bulk) 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 35는 목분 충전제의 첨가 비율에 따른 다층판지의 열단장(breaking length)을 나타낸 그래프이다.
- 도 36은 목분 충전제의 첨가 비율에 따른 다층판지의 파열강도(burst strength) 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 37은 목분 충전제의 첨가 비율에 따른 다층판지의 인장강도(tear strength)를 나타낸 그래프이다.
- 도 38은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 충전제가 첨가된 종이의 탈수성(drainage rate)을 나타내는 그래프로써, 지료로 미표백 크라프트 펄프(UKP)를 사용한 경우이다.
- 도 39는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 충전제가 첨가된 종이의 탈수성(drainage rate)을 나타내는 그래프로써, 지료로 OCC를 사용한 경우이다.
- 도 40은 DFS를 통해 탈수된 백수의 탁도를 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명은

- [0013] (1) 목재를 분쇄하여 목분을 제조하는 단계;
- [0014] (2) 상기 목분을 표백 처리하는 단계; 및
- [0015] (3) 상기 표백 처리한 목분과 무기계 충전제를 60 ~ 80 : 20 ~ 40의 중량비로 혼합하고, 바인더로서 고분자 전해질을 첨가하여 표면개질 처리하는 단계;를 포함하는 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제를 제공한다.
- [0017] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- [0018] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 (1) 단계는 목분을 제조하는 단계로서, 목재를 칩화시킨 후 20,000 ~ 30,000 rpm으로 30 ~ 90초 간 분쇄한다. 분쇄된 목분은 표준체를 사용하여 80 mesh를 통과하고 100 mesh에 잔류한 목분, 100 mesh를 통과하고 200 mesh에 잔류한 목분, 200 mesh를 통과하고 400 mesh에 잔류한 목분으로 분리한다.
- [0019] 상기 (2) 단계는 목분을 표백 처리하는 단계로서, 종이의 낮은 광학적 특성을 개선하기 위하여 기존의 2단 표백에서 4단 표백으로 표백단계를 늘렸으며, 상기 400 mesh에 잔류한 목분은 (a) 10% 수산화나트륨(sodium hydroxide)을 목분 전체 중량에 대하여 4wt% 첨가하고, pH 11.5 ~ 12.5, 65 ~ 75℃에서 90 ~ 150분 동안 처리하는 단계; (b) 5% 차아염소산나트륨(sodium hypochlorite)을 목분 전체 중량에 대하여 1wt% 첨가하고, pH 11 ~ 11.5, 55 ~ 65℃에서 90 ~ 150분 동안 처리하는 단계; (c) 10% 이산화염소(chlorine dioxide)를 목분 전체 중량에 대하여 1wt% 첨가하고, pH 3.5 ~ 4.0, 75 ~ 85℃에서 150 ~ 210분 동안 처리하는 단계; 및 (d) 10% 과산화수소(hydrogen peroxide)를 목분 전체 중량에 대하여 3wt% 첨가하고, 75 ~ 85℃에서 90 ~ 150분 동안 처리하는 단계를 통해 표백 처리한다.
- [0020] 상기 (3) 단계는 표백 처리한 목분을 표면 개질 처리하는 단계로서, 표백 처리한 목분과 무기계 충전제를 60 ~ 80 : 20 ~ 40의 중량비, 바람직하게는 70 : 30의 중량비로 혼합하고, 바인더로서 고분자 전해질을 첨가하여 표면 개질 처리한다.
- [0021] 상기 무기계 충전제는 경질탄산칼슘(PCC) 또는 중질탄산칼슘(GCC)을 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0022] 상기 고분자 전해질은 양이온성 PAM 또는 양이온성 전분을 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0023] 상기 표면 개질 처리 방법은 다음과 같은 두 가지 방법으로 이루어 질 수 있다.
- [0024] 첫 번째로, 상기 고분자 전해질이 양이온성 PAM일 경우, 표백 처리한 목분과 무기계 충전제의 혼합물에 양이온성 PAM을 혼합물 전체 중량에 대하여 0.005 ~ 0.015wt% 더 첨가한 후 1 ~ 3분 간 혼합하여 양이온성 PAM으로 개질 처리된 리그노셀룰로오스계 충전제를 제조할 수 있다.
- [0025] 두 번째로, 상기 고분자 전해질이 양이온성 전분일 경우, 표백 처리한 목분과 무기계 충전제의 혼합물에 양이온성 전분을 혼합물 전체 중량에 대하여 0.20 ~ 0.30wt% 첨가하고 20 ~ 28시간 동안 오븐에서 열처리 한 후, 20 ~ 40초 간 혼합하여 양이온성 전분으로 개질 처리된 리그노셀룰로오스계 충전제를 제조할 수 있다.
- [0026] 상기 방법으로 제조된 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제를 첨가하여 제조된 종이 및 판지는 무기계 충전제를 첨가하여 제조된 종이 및 판지에 비하여 벌크가 상승하고, 인장강도, 파열강도 및 인열강도의 감소폭이 줄어들어 물리적 특성이 향상되며, 불투명도, 백색도 및 백광도가 개선되어 광학적 특성도 향상된다. 따라서, 본 발명의 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제는 종이 및 판지 제조에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0027] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0028] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 본 발명에서 리그노셀룰로오스계 충전제의 재료가 되는 목재는 경남 산청군 소재의 경상대학교 덕산(지리산) 학술림에서 채취한 수령 15년생 미만의 굴참나무 (*Quercus variabilis*)와 소나무(*Pinus densiflora*)를 사용하였다. 유기 충전제의 개질처리를 하기 위한 충전제로는 분체 타입의 경질탄산칼슘(PCC, Precipitated Calcium Carbonate, D60, Polytech & net Co, Korea)과 중질탄산칼슘(GCC, Ground Calcium Carbonate, Hydrocarb-90K,

Omya, Korea)을 사용하였고, 목분 표면에 유기계 충전제인 PCC를 고착시키기 위한 바인더로는 고분자 전해질인 양이온성 PAM과 치환도(DS) 0.06인 양이온성 전분(Cationic starch, 60L, Daesang Co., Ltd, Korea)을 사용하였다. 또한 형광증백제는 국내 제지업체에 형광증백제를 납품하고 있는 K사의 D-FWA를 분양받아 사용하였고 보류제로는 양이온성 PAM을 사용하였다.

공시펄프로는 M제지회사에서 사용하고 있는 마켓 펄프인 침엽수 BKP(Hw-BKP, Hard Woob-Bleached Kraft Pulp)와 활엽수 BKP(Sw-BKP, Soft Woob-Bleached Kraft Pulp)를 혼합하여 사용하였고 판지 제조를 위해 OCC(Old Corrugated Container)와 침엽수 UKP(Unbleached Kraft Pulp)와 활엽수 UKP를 사용하였다. 이 때 UKP는 학술림에서 채취한 수령 15년생 미만의 오동나무(*Paulownia coreana*), 리기다 소나무 (*Pinus rigida*) 침을 다이제스터를 이용하여 제조하였다.

실시예 1. 목분의 표면개질 처리

1-1) 목재의 분쇄

본 발명의 유기계 충전제 시료를 얻기 위하여 상기 공시재료를 침화시킨 후 Wonder Blender(WB-01, Sanplatec corp., Japan)를 이용하여 25,000 rpm의 속도로 60초간 분쇄하였으며, 분쇄된 목분은 표준체를 사용하여 80 mesh를 통과하고 100 mesh에 잔류한 목분, 100 mesh를 통과하고 200 mesh에 잔류한 목분, 200 mesh를 통과하고 400 mesh에 잔류한 목분으로 분리하였다.

1-2) 목분의 표백

분급된 목분의 백색도를 향상시키기 위하여 하기 표 1의 조건으로 4단 표백을 실시하되, 200 mesh를 통과하고 400 mesh에 잔류한 목분만 표백을 실시하였다.

[표 1] 리그노셀룰로오스계 충전제 제조를 위한 표백 조건

	첨가량 (wt%)	농도 (%)	시간 (hr)	온도(℃)	pH
수산화나트륨 (Sodium hydroxide)	4	10	2	70	12.0
차아염소산나트륨 (Sodium Hypochlorite)	1	5	2	60	11-11.5
이산화염소 (Chlorine Dioxide)	1	10	3	80	3.5-4.0
과산화수소 (Hydrogen Peroxide)	3	10	2	80	

1-3) 충전제를 이용한 목분의 개질처리

상기 표백 처리한 목분(모입자)과 PCC(자입자)를 이용하여 하기 표 2의 조건으로 Wonder Blender(WB-01, Sanplatec Corp., Japan)를 사용하여 개질 처리하였다. 본 발명의 표면 개질 처리 단계는 도 1에 나타내었다.

목분의 표면개질상태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(JSM-6380LV, Jeol, Japan)과 전계방사형 주사전자현미경(JSM-6701F, Jeol, Japan)을 사용하였다.

[0042] [표 2] 리그노셀룰로오스계 충전제의 표면 개질 처리 조건

Composition	Core particle (organic filler)	Fine particle (inorganic filler)
	70%	30%
Binder	Cationic PAM(0.01%), Cationic Starch(0.25%)	

[0043]

[0044] **실험예 1. 무기계 충전제를 이용한 표면 개질 효과 실험**

[0045] 목질 입자의 표면을 무기계 충전제로 개질화 시킴으로써 리그닌이 제거되지 않은 리그노셀룰로오스계 유기계 충전제의 백색도를 높일 수 있다. 즉, 리그노셀룰로오스계 충전제와 탄산칼슘과 같은 무기계 충전제를 기계적으로 혼합한 후 리그노셀룰로오스계 충전제 입자만을 걸러 내면 무기계 충전제 입자들이 리그노셀룰로오스계 충전제의 내강, 벽공, 그리고 벽면의 갈라진 틈 사이에 들어갈 뿐만 아니라 표면에 달라붙어 리그노셀룰로오스계 충전제의 물성을 완전히 변화시킬 수 있을 것이다.

[0046] 본 발명의 리그노셀룰로오스계 충전제의 개질 효과를 알아보기 위하여 200 mesh 와이어를 통과한 목분을 제지용 중질탄산칼슘(GCC)과 혼합하여 기계적으로 혼합, 개질 처리한 리그노셀룰로오스계 충전제의 표면을 전자현미경으로 관찰한 사진을 도 2에 나타내었다. 도 2에 의하면, 미세한 중질탄산칼슘 입자들이 리그노셀룰로오스계 입자의 갈라진 틈과 벽공 사이로 들어가 가득 채워져 있을 뿐만 아니라 리그노셀룰로오스계 분체의 표면을 피복하고 있는 것을 쉽게 확인할 수 있다. 따라서 피복된 무기계 충전제로 인하여 리그노셀룰로오스계 충전제의 백색도가 훨씬 더 향상되는 효과를 얻을 수 있다.

[0047] 무기계 충전제가 리그노셀룰로오스계 분체의 표면에 흡착된 상태에서 리그노셀룰로오스계 충전제가 펄프 섬유에 결합되는 과정을 도 3에 나타내었다. 리그노셀룰로오스계 분체는 리그닌과 함께 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 포함하는 탄수화물로 구성되어 있기 때문에 펄프 섬유와의 친화력이 무기계 충전제에 비해서 훨씬 더 크다. 따라서 적은 양의 보류 향상제를 첨가하는 것만으로도 무기계 충전제가 결합되어 있는 리그노셀룰로오스계 분체의 보류를 상당히 개선할 수 있을 것으로 기대하고 있다. 이를 통해 무기계 충전제로 인한 강도 저하 현상, 보류 불량 문제 등이 해결될 수 있을 것으로 판단되었다.

[0048] 리그노셀룰로오스계 충전제를 첨가한 종이는 충전제 투입량이 증가할수록 벌크(bulk)가 증가하는데, 그 값이 초기 값보다 20% 가까이 증가한 반면에, 탄산칼슘을 첨가한 종이는 첨가량이 클수록 마이너스 값을 나타낸다. 도 4는 리그노셀룰로오스계 충전제를 첨가하지 않은 종지와 충전제를 첨가한 종지의 단면을 비교한 것으로서, 도 4(b)에 의하면 탄산칼슘보다 입도가 크고, 밀도가 작은 리그노셀룰로오스계 충전제들이 섬유 사이에 보류됨으로써 밀도가 높아지는 것을 방지함을 알 수 있다.

[0049] 또한 소나무보다는 참나무를 이용해 제조한 리그노셀룰로오스계 충전제의 벌크 효과가 더 뛰어난데 그것은 소나무에 비해 참나무를 이용한 리그노셀룰로오스계 충전제의 평균 입도가 높기 때문인 것으로 생각된다. 종이의 벌크가 높아지면 적은 원료로 같은 두께의 종이를 얻을 수 있으므로 원료 절감에 도움이 됨과 동시에 같은 평량에 대비하여 높은 가격의 펄프를 적게 사용할 수 있게 됨으로써 종이 건조에 소요되는 에너지를 절감할 수 있을 것이다.

[0050] 도 5는 양이온성 고분자를 첨가하지 않고, 분쇄한 목분과 충전제를 혼합하여 물리적인 충격을 가해 준 후 그 표면을 촬영한 것이다. 목분은 활엽수(Hw)로서 굴참나무를 사용하였고, 침엽수(Sw)로서 소나무를 사용하였으며, 무기계 충전제로 PCC 또는 GCC를 사용하였다. 도 5에서 볼 수 있듯이 물리적인 충격에 의하여 목분 표면의 갈라진 틈 사이로 무기계 충전제가 침투함으로써 목분과 충전제의 결합이 일어나고, 일부 충전제는 목재 표면에 물리적으로 고착된 것으로 보인다.

[0051] **실험예 2. 충전제의 입도 분석**

[0052] 분쇄한 본문의 입자 크기를 알기 위해 실시예 1에 따라 제조된 80 mesh를 통과하고 100 mesh에 잔류한 목분, 100 mesh를 통과하고 200 mesh에 잔류한 목분, 200 mesh를 통과하고 400 mesh에 잔류한 목분 및 고분자 전해

질로 개질 처리한 목분의 입도를 분석하였다. 이 때 사용된 입도 분석기(LS-230, Beckman culture, USA)는 측정 범위가 0.04 ~ 2000 μm 이고 분쇄된 목분의 분산용매로는 증류수를 사용하였다. 또한 무기계 충전제와 비교하기 위하여 경질탄산칼슘(PCC)을 사용하였다.

하기 표 3은 입도측정기로 측정한 리그노셀룰로오스계 유기계 충전제와 무기계 충전제인 PCC의 평균입자 크기를 보여준다. 80 mesh 와이어를 통과하고 100 mesh를 통과하지 못한 리그노셀룰로오스계 유기계 충전제의 평균 입도는 434.7 μm 이었고, 100 mesh 와이어를 통과하고 200 mesh를 통과하지 못한 리그노셀룰로오스계 유기계 충전제의 평균 입도는 약 320.1 μm 이었다. 또한 200 mesh 와이어를 통과하고 400 mesh를 통과하지 못한 리그노셀룰로오스계 유기계 충전제의 평균 입도는 124.7 μm 이었다.

고분자 전해질인 PAM으로 개질 처리한 유기계 충전제의 평균 입도는 66.18 μm 이었고, 전분으로 개질 처리한 유기계 충전제의 평균 입도는 59.41 μm 으로 입도의 차이는 크지 않았다. 200 mesh 와이어를 통과하고 400 mesh를 통과하지 못한 리그노셀룰로오스계 충전제 보다 더 작은 입도를 나타낸 이유는 개질 처리로 인한 분쇄의 정도가 많았기 때문으로 판단된다. 무기계 충전제인 PCC의 평균 입도는 5.073 μm 로 가장 낮은 입도를 보이고 있다.

[표 3] 충전제의 평균 입자 크기

	리그노셀룰로오스계 충전제			개질 처리 된 충전제		무기계 충전제
	100 mesh on	200 mesh on	400 mesh on	PAM-개질 된 충전제	Starch-개질 된 충전제	PCC
평균 입도(μm)	434.7	320.1	124.7	66.18	59.41	5.073

도 6은 충전제의 입도 분포를 그래프로 나타낸 것이다. 무기계 충전제인 PCC의 경우 유기계 충전제보다 비교적 균일한 크기로 평균 입도 범위에서 좁은 분포를 나타내는 것을 알 수 있다. 반면에 리그노셀룰로오스계 충전제는 평균 입도 범위에서 넓은 분포를 가지기 때문에 무기계 충전제에 비하여 입자들의 비유와 벌크에 좋을 것으로 판단되지만, 표면적 특성인 평활도, 거칠음도, 투기도가 불량할 것으로 예상할 수 있다. 또한 고분자로 개질된 리그노셀룰로오스계 충전제의 입자 크기 분포 곡선은 일반 리그노셀룰로오스계 충전제에 비하여 보다 더 작은 크기 쪽으로 편향되어 넓게 분포함으로써 미세한 무기계 충전제와 큰 유기계 충전제가 공존함을 알 수 있다.

실험예 3. 개질 처리된 리그노셀룰로오스계 충전제의 표면 관찰

실시예 1에 따른 개질 처리 된 목분의 표면 개질 상태를 확인하기 위하여 주사전자현미경(JSM-6380LV, Jeol, Japan)과 전계방사형 주사전자현미경(JSM-6701F, Jeol, Japan)을 사용하였다.

도 7은 PCC 입자들과 리그노셀룰로오스계 충전제, 그리고 그것들을 이용한 고분자 개질 처리된 리그노셀룰로오스계 충전제의 전자현미경 사진 및 이들을 첨가하여 제조한 종이의 표면 사진들을 함께 나타내었다. 개질 처리되기 전 리그노셀룰로오스계 충전제의 표면은 개질되는 동안, 목분 표면 혹은 목질부 자체에 큰 손상이 가해진 것을 쉽게 관찰할 수 있고, 고분자 개질 처리 과정 동안에는 이러한 손상 부위 사이로 PCC 입자들이 고착되어 충전제로서의 기능이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 리그노셀룰로오스계 충전제들을 첨가하여 제조한 종이의 표면은 PCC만 첨가된 종이의 표면과는 달리 충전제와 펄프 섬유 사이의 구분이 매우 어려웠다.

도 8(a)는 PCC가 첨가된 시트의 표면 구조를 고배율로 촬영한 것이고, 도 8(b)는 고분자로 개질 처리된 리그노셀룰로오스계 충전제의 표면 구조를 고배율로 촬영한 것이다. 섬유간 수소결합을 방해하는 무기충전제가 첨가된 시트의 표면과는 달리 리그노셀룰로오스계 충전제가 첨가된 시트의 표면에는 이웃한 섬유가 갖는 미세 피브릴들이 리그노셀룰로오스계 충전제 입자들과 결합되어 있는 것을 쉽게 관찰할 수 있다. 이것은 유기충전제의 첨가로 인한 종이의 강도적 성질 감소를 줄여 줄 수 있음을 의미한다.

[0062] 도 9(a)는 목재 칩에 물리적인 힘(전단력)을 가하여 리그노셀룰로오스계 충전제를 제조하는 과정이며, 도 9(b)는 이들 충전제를 고분자로 개질시킨 입자의 모식도를 나타낸 것이다. 도 7의 전자현미경 사진에서도 보았듯이 목분 표면이 갈라지고 손상을 입은 부분에 물리적인 힘을 가함으로 충전제가 갈라진 유기계 충전제의 틈(crevices) 속에 침투함으로써 목분과 충전제의 결합이 일어나는 동시에 고분자 바인더에 의해 유기계 충전제의 표면에 무기계 충전제가 고착되었다. 도 10(b)에 나타나는 고분자 개질 유기계 충전제는 도 10(a)의 일반 무기계 충전제와 달리, 섬유들 사이에 보류되더라도 미세 피브릴들에 의해 섬유 간 결합이 만들어질 뿐만 아니라 유기계 충전제의 표면에 PCC 입자들이 부분적으로 고착되어 있는 상태로 있기 때문에 빗을 산란할 수 있는 능력도 증가될 것으로 예상된다.

[0063] **실시예 2. 미표백 크라프트 펄프(Ubleached Kraft Pulp, UKP) 제조**

[0064] 2-1) 칩(Chip) 제조

[0065] 오동나무와 리기다 소나무를 50 cm의 길이로 절단하여 기건 상태까지 건조시킨 다음 약 3×2×0.2 cm의 크기로 칩화시켰다.

[0066] 2-2) 펄프화(Kraft pulping)

[0067] 다이제스트를 이용하여 활성 알칼리 농도를 35%, 황화도는 25%, 증해온도는 170℃, 증해 시간은 180분, 액비(Chip/Liquor)는 1 : 4의 펄핑 조건으로 크라프트 펄핑(kraft pulping)을 실시하였다.

[0068] **실시예 3. 종이 제조 I**

[0069] 개질 처리한 목분을 충전제로 사용가능성을 분석하기 위하여 Hw-BKP와 Sw-BKP를 실험실용 Valley beater를 이용하여 여수도 450 ml CSF로 고해시킨 후 혼합하였다. 다음으로 하기 표 4의 조건으로 실험실용 사각수초지기를 이용하여 평량 80 g/m²의 종이를 제조한 후 항온항습실에서 24시간 동안 조습처리를 하였다.

[0070] [표 4] 종이 I 에서 펄프와 충전제의 첨가 비율

Addition level	
Ratio of pulp	Hw-BKP : Sw-BKP = 8 : 2
PCC, Lignocellulosic filler, PAM-modified filler, Starch-modified filler	20% on OD pulp weight
Retention aid	0.02%

[0071]

[0072] **실시예 4. 종이 제조 II**

[0073] 목분의 표백 정도를 알아보기 위하여 Hw-BKP와 Sw-BKP를 실험실용 Valley beater를 이용하여 여수도 450 ml CSF로 고해시킨 후 혼합하였다. 다음으로 하기 표 5의 조건으로 실험실용 사각수초지기를 이용하여 평량 80 g/m²로 종이를 제조한 후 항온항습실에서 24시간 동안 조습처리를 하였다.

[0074] [표 5] 종이 II에서 펄프와 충전제의 첨가 비율

Addition level	
Ratio of pulp	Hw-BKP : Sw-BKP = 8 : 2
Lignocellulosic filler	
(Before bleaching, First stage bleaching, Second stage bleaching, Third stage bleaching, Fourth stage bleaching)	20% on OD pulp weight
Retention aid	0.02%

[0075]

[0076]

[0077] **실시예 5. 종이 제조 III**

[0078] 유기계 충전제를 첨가한 종이의 광학적 특성을 개선하기 위하여 내첨용 형광증백제인 D-FWA를 사용하였다. 유기계 충전제가 종이에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Hw-BKP와 Sw-BKP를 실험실용 Valley beater를 이용하여 여수도 450 ml CSF로 고해시킨 후 혼합하였고, 하기 표 6의 조건으로 실험실용 사각수초지기를 이용하여 평량 80 g/m²로 종이를 제조한 후, 항온항습실에서 24시간 동안 조습처리를 하였다.

[0079] [표 6] 종이 III에서 펄프, 충전제, 형광증백제의 첨가 비율

Addition level	
Mixing ratio of pulp	Hw-BKP : Sw-BKP = 8 : 2
PAM-modified filler	20% on OD pulp weight
Fluorescent whitening agents	0.2, 0.4, 0.6% on OD pulp weight
Retention aid	0.02%

[0080]

[0081] **실시예 6. 판지 제조 I**

[0082] 유기계 충전제의 입자 크기가 판지의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Hw-UKP와 Sw-UKP를 실험실용 Valley beater를 이용하여 여수도 500 ml CSF로 고해시킨 후 혼합하였고, 하기 표 7의 조건으로 실험실용 사각수초지기를 이용하여 평량 260 g/m²로 판지를 제조한 후 항온항습실에서 24시간 동안 조습처리를 하였다.

[0083] [표 7] 판지 I에서 펄프와 충전제의 첨가 비율

Addition level	
Ratio of pulp	Hw-BKP : Sw-BKP = 8 : 2
Lignocellulosic filler	
(200 mesh pass 400 mesh on, 100 mesh pass 200 mesh on, 80 mesh pass 100 mesh on)	10% on OD pulp weight
Retention aid	0.02%

[0084]

[0085] **실시예 7. 판지 제조 II**

[0086] 유기계 충전제의 첨가 비율이 판지의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Hw-UKP와 Sw-UKP를 실험실용 Valley beater를 이용하여 여수도 380 ml CSF, OCC는 여수도 480 ml CSF로 고해시켰다. 다음으로 하기 표 8의 조건으로 실험실용 사각수초지기를 이용하여 평량 250 g/m²로 판지를 제조하여 항온항습실에서 24시간 동안 조습처리를 하였다.

[0087] [표 8] 판지 II에서 펄프와 충전제의 첨가 비율

Addition level	
Hw-UKP : Sw-UKP = 8 : 2	
Mixing ratio of pulp	OCC 100%
Lignocellulosic filler (80 mesh pass 100 mesh on)	5%, 10%, 15% on OD pulp weight
Retention aid	0.02%

[0088]

[0089] **실시예 8. 판지 제조 III**

[0090] 유기계 충전제의 첨가 비율이 다층판지의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 실험실용 Valley beater를 이용하여 Sw-UKP는 여수도 450 ml CSF로, OCC는 여수도 480 ml CSF로 고해시킨 후 하기 표 9의 조건으로 실험실용 사각수초지기를 이용하여 Top층과 Back층은 60 g/m²으로 충전제(Filler)층은 180 g/m²으로 초지하였다. 제조한 각각의 층을 합지하여 판지를 제조한 후 항온항습실에서 24시간동안 조습처리 하였다.

[0091] [표 9] 판지 III에서 펄프와 충전제의 첨가 비율

Addition level	
Liner(Top), Liner(Bottom)	Sw-UKP 100%
Filler pile	OCC 100%
Lignocellulosic filler (80 mesh pass 100 mesh on)	5%, 10%, 15% on OD pulp weight
Retention aid	0.02%

[0092]

[0093] **실시예 9. 캘린더 처리**

[0094] 종이 표면의 평활도 개선을 위해 Soft&Super Calender(SMT, CO, LTD)를 이용하여 캘린더 처리를 하였고, 캘린더링 조건은 온도 21℃, nip압 0.127×100 kN, 속도 10.0 m/min 이었다. 이 때 동일한 벌크에서 비교 판단하기 위해 PCC를 첨가한 종이와 충전제를 첨가하지 않은 종이는 닙수를 2회로 실시하고 리그노셀룰로오스계 충전제를 첨가한 종이는 4회를 실시하였다.

[0095] **실험예 4. 개질 처리된 목분을 충전제로 첨가한 종이의 물리적 특성**

- [0096] 조습 처리된 종이의 평량을 측정된 후 물성을 분석하기 위하여 TAPPI Standard method에 의거하여 인장강도, 파열강도 및 인열강도, 평활도, 거칠음도 및 투기도를 측정하였다.
- [0097] 도 11은 무기계 충전제와 유기계 충전제의 첨가에 따른 종이의 벌크(bulk) 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 무기계 충전제의 밀도가 펄프 섬유보다 크기 때문에 동일 평량에서 무기계 충전제의 첨가량이 증가하면 종이의 벌크는 감소하게 된다. 도 11에서 볼 수 있는 바와 같이 개질 처리하지 않은 유기계 충전제가 가장 좋은 벌크를 나타내었고, 개질 처리한 유기계 충전제 역시 PCC와 충전제를 첨가하지 않은 종이보다 좋은 벌크를 나타내었다. 그 이유는 유기계 충전제의 입자가 무기계 충전제인 PCC의 입자보다 크기 때문에 섬유 네트워크 내에 형성된 공극을 통과하지 못하여 보류도가 증가하였고, 유기계 충전제가 무기계 충전제보다 입자가 크고 밀도가 작기 때문에 벌크가 증가되었을 것으로 사료된다. 또한 표면 특성을 개선하기 위하여 캘린더 처리를 하였는데 유기계 충전제를 첨가한 종이의 닙수는 4회로 PCC와 충전제를 첨가하지 않은 종이에 적용된 닙수인 2회보다 많음에도 불구하고 더 좋은 벌크를 나타내어 유기계 충전제의 벌크 유지 성능도 매우 우수하다는 것이 입증되었다.
- [0098] 도 12는 종이의 열단장(breaking length)을 나타낸 것으로서 충전제가 첨가됨으로서 섬유와의 결합력이 떨어져 강도 저하를 초래한다는 것을 알 수 있다. 그러나 동일 첨가량 수준에서 섬유와의 결합력이 더 우수한 유기계 충전제가 무기계 충전제에 비하여 더 높은 값을 나타내었다. 리그노셀룰로오스계 충전제와 같은 유기계 충전제의 경우 입자 크기가 PCC보다 더 크기 때문에 섬유 간 수소결합을 방해할 가능성이 더 낮다. 또한 고분자로 개질 처리된 유기계 충전제의 경우에는 유기계 충전제에 결합되어 있는 양이온성 고분자가 섬유 간 수소결합에 긍정적 영향을 미치기 때문에 인장강도를 향상시킨 것으로 보인다.
- [0099] 도 13 및 14는 각각 종이의 파열강도(burst strength)와 인열강도(tear strength)를 나타낸 것으로 유기계 충전제를 첨가한 종이가 PCC만을 첨가한 종이보다 파열강도와 인열강도의 감소폭을 줄여 주었다. 또한 고분자로 개질 처리된 유기계 충전제는 개질되지 않은 유기계 충전제보다 종이의 강도 향상에 더 크게 기여하였고, 특히 양이온성 전분으로 개질 처리한 유기계 충전제가 가장 높은 강도 값을 나타내었다. 이것은 전분이 유기계 충전제 표면에 PCC를 부분적으로 고착시킴으로써 섬유 간의 결합력을 더욱 더 증가시켰기 때문으로 판단된다.
- [0100] 도 15는 종이의 휨강성(stiffness)을 나타낸 것으로 유기계 충전제가 첨가된 종이의 휨강성이 PCC를 첨가한 종이보다 높았다. 또한 캘린더 처리 후에도 높은 휨강성을 유지하였다. 일반적으로 종이 혹은 판지에서 조지기, 인쇄기, 그리고 가공기기 상에서의 양호한 운전성을 위해 적절한 휨강성이 반드시 필요한 것으로 알려져 있다. 양이온성 고분자로 개질 처리된 유기계 충전제라 할지라도 PCC가 유기계 충전제의 표면을 부분적으로 덮고 있기 때문에 미개질된 유기계 충전제에 비하여 휨강성의 감소가 크게 나타났지 않다.
- [0101] **실험예 5. 개질 처리된 목분을 충전제로 첨가한 종이의 광학적 특성**
- [0102] 조습 처리된 종이의 평량을 측정된 후 물성을 분석하기 위하여 TAPPI Standard method에 의거하여 백색도, 백감도, 불투명도를 측정하였다.
- [0103] 빛이 종이에 비추어지면 일부는 반사되고 일부는 흡수되며, 나머지는 투과되는데, 이들 각 범주에 할당된 빛의 양과 반사 또는 투과된 빛 중에서 굴절?확산된 빛의 양에 의하여 광학적 성질이 결정된다. 이러한 광학적 성질을 알아보기 위하여 백색도(Brightness), 백감도(Whiteness)와 불투명도(Opacity)를 측정하였다.
- [0104] 도 16에서 볼 수 있듯이 무기계 충전제인 PCC를 첨가했을 때는 백색도가 향상되었지만 유기계 충전제를 첨가한 종이는 백색도가 감소하였다. 백색도는 일반적으로 펄프의 표백정도를 평가하기 위하여 고안한 것으로 목분의 표백정도가 마켓펄프와 비교하여 낮기 때문으로 판단된다. 또한 개질 처리로 인해 백색도가 다소 증가하였으나 이것은 PCC 첨가량이 증가하였기 때문으로 판단된다.
- [0105] 도 17은 충전제 첨가에 따른 종이의 불투명도를 나타낸 것인데 무기, 유기계 충전제를 첨가한 종이 모두 불투명도가 향상되었다. 리그노셀룰로오스계 충전제의 경우 표면 개질된 충전제가 비개질 충전제에 비하여 보다 양호한 광산란 효과를 나타내어 더 높은 불투명도를 보였다.
- [0106] 도 18은 목분의 표백정도를 알아보기 위하여 표백 단계별 충전제를 첨가한 종이의 백색도를 나타낸 것이다. 도 18에 의하면 1, 2단 표백 시 더욱 낮은 백색도를 나타내는데 그 이유는 목분에 잔류하고 있는 리그닌이 빠지면서 색을 어둡게 한 것으로 판단된다. 4단 표백 시 표백 전과 비교하여 높은 백색도를 얻을 수 있었다. 하지만 여전히 낮은 백색도를 나타냈었고 이를 보완하기 위하여 형광증백제를 첨가하여 유기계 충전제의 백색도

를 향상시키고자 하였다.

[0107] 표 10 및 도 19는 형광증백제의 첨가량에 따른 종이의 광학적 특성을 나타낸 것으로 형광증백제를 많이 첨가할수록 백색도 및 백감도가 증가하였다는 것을 알 수 있다. 백색도는 원래 펄프의 표백 정도를 평가하기 위하여 고안된 것으로 펄프를 표백할 때 일어나는 색의 변화에 가장 민감한 파장인 457 nm에 해당하는 빛의 반사율을 선택적으로 측정하여 얻어지고, 펄프 및 종이의 노란 정도가 얼마나 제거되었는가를 평가하는데 사용된다. 또한 백색도는 표준판으로 총 반사율이 97 ~ 98%인 산화마그네슘이 사용하는데 사람이 희게 느끼는 정도를 나타내는 것으로 제품 가치에 있어서 중요한 요소로 사용된다. 반면에 백감도는 백색광의 총반사율과 모든 파장에서의 반사율의 균일성에 의해 결정되는 광학적 특성으로서 가시광선 영역에서 반사율의 균일성을 의미한다.

[0108] 표 10에 의하면 백감도의 경우에 72.05에서 79.09로 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 유기계 충전제에 의해 낮아진 광학적 특성을 형광증백제로 충분히 보완이 가능하므로 높은 광학적 특성을 요구하는 백상지나 아트지에 사용 가능할 것으로 판단된다.

[0109] [표 10] 형광증백제 첨가량에 따른 종이의 백색도 및 백감도

	Control	0%	0.2%	0.4%	0.6%
Brightness(%)	80.30	74.14	74.77	75.63	77.45
Whiteness(%)	72.05	53.07	61.56	68.15	79.09

[0110]

[0111] 실험예 6. 개질 처리된 목분을 충전제로 첨가한 종이의 표면 특성

[0112] 종이의 표면 특성인 평활도, 거칠음도, 그리고 투기도는 각각 TAPPI Standard Method T 447 및 ISO 5627, TAPPI Standard Method T 555 및 ISO 8791, 그리고 TAPPI Standard Method T 538 및 ISO 5636에 근거하여 측정하였다.

[0113] 도 20 및 21은 종이의 평활도(smoothness)와 거칠음도(surface roughness)를 나타낸 그래프이다. 무기계 충전제인 PCC만을 첨가하였을 때는 PCC의 미세입자들의 섬유들 사이의 공극을 메우면서 표면 특성이 향상되었지만 비교적 조대한 입자들로 구성된 유기계 충전제를 첨가한 종이는 표면 평활성 및 거칠기가 감소되었다. 하지만 양이온성 고분자와 PCC로 개질 처리한 유기계 충전제를 종이에 첨가하였을 때는 개질 처리하지 않은 유기계 충전제보다 훨씬 더 향상된 평활도 및 거칠음도를 나타내었다. 평활도 개선을 위한 캘린더 처리를 하였을 경우에는 충전제의 종류에 관계없이 모두 유사한 평활도 및 거칠음도를 나타내었고, 이를 통해 리그노셀룰로오스계 충전제로 인한 종이의 표면 특성은 표면 평활성 개선을 위한 캘린더 처리를 통해 무기계 충전제를 첨가한 종이의 표면 특성 수준으로 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0114] 도 22는 충전제 첨가에 따른 투기도(air permeability)를 나타낸 그래프이다. 종이에 충전제가 첨가됨으로서 섬유 간의 결합력을 방해하고 그 사이에 공극이 생겨 투기 저항성이 낮아지는데 특히 유기계 충전제인 경우 PCC 보다 부피가 크고 결정 형태가 일정하지 않아 공극률이 더 높아져서 투기 저항성을 감소시킨 것으로 판단된다. 하지만 이 역시도 캘린더 처리를 통하여 보완 가능하다는 것을 알 수 있었다. 캘린더 처리 후 투기도는 PCC만을 처리한 종지와 리그노셀룰로오스계 충전제들을 처리한 종이 모두 유사한 값을 보였다.

[0115] 실험예 7. 개질 처리된 목분을 충전제로 첨가한 종이의 탈수성 및 탁도

[0116] 7-1) 탈수성 측정

[0117] 탈수성을 평가하기 위해 충전제가 혼합된 1%의 미만의 지료에 양이온성 PAM 0.02%를 투입한 후 DFS(Dynamic Filtration System, BTG, Switzerland)을 이용하여 800 rpm의 속도로 30초간 교반한 후 0.17 mm의 와이어를 통하여 60초간 배출되는 백수의 양을 측정하였다.

[0118] 도 23에 의하면, 무기계 충전제인 PCC의 경우 유기계 충전제의 비해 탈수성이 좋지 않았고, 충전제를 첨가하

지 않은 지료의 탈수성과 비교해 봤을 때 유기계 충전제가 첨가된 경우와 큰 차이를 보이지 않았다는 것을 알 수 있다. 이를 통해 유기계 충전제가 무기계 충전제인 PCC가 첨가된 지료에 비하여 탈수성이 우수하여 건조비용의 감소를 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

[0119] 7-2) 탁도 측정

[0120] 보류도를 측정하기 위해 탈수성 측정 시 DFS에서 와이어를 통해서 배출되는 백수를 휴대용 탁도계(P Compact, Aqualytic, Germany)를 이용해 탁도를 측정하였고 이를 통해 충전제의 상대적인 보류정도를 비교하였다.

[0121] 도 24는 DFS 통해 탈수된 백수의 탁도를 측정한 그래프이다. 일반적으로 무기계 충전제를 비롯하여 지료 중의 미세분의 보류를 측정하기 위한 지표로 탁도 값을 많이 사용하고 있는데 지료 중의 미세분이 보류가 불량할 경우 백수의 색이 탁하게 나오고, 이러한 백수로부터 탁도를 측정하게 되면 탁도가 매우 높게 나온다. 도 23에서 볼 수 있는 바와 같이 PCC와 같은 무기계 충전제를 첨가한 백수의 탁도가 리그노셀룰로오스계 충전제를 포함하는 백수의 탁도에 비하여 매우 높게 나왔다. 즉, PCC와 같은 미세 입자들이 섬유 네트워크 내에 보류가 잘 이루어지지 않아 백수와 함께 다량의 미세분이 유출된 것으로 보인다. 그러나 리그노셀룰로오스계 충전제들의 경우 미개질 유기계 충전제를 제외한 고분자 개질 유기계 충전제들은 유기계 충전제에 결합되어 있던 PCC 입자들이 탈리되면서 백수와 함께 유출되어 백수의 탁도를 증가시켰다. 그럼에도 불구하고 PCC만을 첨가한 지료보다는 훨씬 낮은 탁도를 나타내어 백수 재활용에 있어서 매우 효과적일 것으로 판단되었다.

[0122] 실험예 8. 증량제의 입자크기에 따른 판지의 물리, 광학적 특성

[0123] 8-1) 물리적 특성

[0124] 도 25는 리그노셀룰로오스계 증량제 입자 크기에 따른 판지의 벌크 변화를 나타낸 것이다. 80 mesh를 통과하고 100 mesh에 잔류한 목분을 증량제로 첨가한 판지가 가장 좋은 벌크를 나타내었고, 100 mesh를 통과하고 200 mesh에 잔류한 목분과 200 mesh를 통과하고 400 mesh에 잔류한 목분을 증량제로 첨가한 판지 역시 증량제를 첨가하지 않은 판지보다 더 높은 벌크를 나타내었다.

[0125] 즉, 리그노셀룰로오스계 증량제의 입자 크기가 작아질수록 판지의 벌크가 작아졌다. 이는 입자 크기가 작을수록 섬유 네트워크의 공극을 채우거나 이웃한 섬유들 사이에 위치하더라도 미세한 입자들이 섬유들 사이의 결합 거리에 미치는 영향이 작아서 보다 치밀한 구조를 만들기 때문이다.

[0126] 도 26은 판지의 열단장을 나타낸 것으로 80 mesh를 통과하고 100 mesh에 잔류한 목분과 100 mesh를 통과하고 200 mesh에 잔류한 목분을 증량제로 첨가한 판지가 200 mesh를 통과하고 400 mesh에 잔류한 목분을 증량제로 첨가한 판지보다 강도 값이 높았다. 증량제가 첨가됨으로서 섬유와의 결합력이 떨어져 강도의 저하를 가져오지만 80 mesh를 통과하고 100 mesh에 잔류한 목분과 100 mesh를 통과하고 200 mesh에 잔류한 목분을 증량제로 첨가한 판지와 증량제를 첨가하지 않은 판지와 열단장 값의 차이는 크지 않았다.

[0127] 일반적으로 첨가된 증량제의 입자 크기가 작을수록 섬유 사이에 보류되어 섬유 간 결합을 크게 방해하고, 결국 종이 강도의 감소를 초래한다. 그러나 리그노셀룰로오스계 증량제가 갖는 화학적 특성상 그 감소폭은 매우 작았기 때문에 증량제로서의 효과는 매우 우수한 것으로 판단되었다. 특히 판지의 내층에는 벌크가 우수한 기계펄프가 많이 사용되는데, 경제적으로 가치가 낮은 유기계 증량제를 벌크 개선제로 사용한다면 제조단가의 감소에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 보인다.

[0128] 도 27은 리그노셀룰로오스계 증량제의 입자 크기별 판지의 파열강도 변화를 나타낸 그래프이다. 증량제의 입자가 작아질수록 일반 무기계 충전제와 같이 종이의 강도에 부정적인 영향을 미쳤지만, 예상과는 달리 200 mesh를 통과하고 400 mesh에 잔류한 목분을 증량제로 첨가한 판지는 증량제를 첨가하지 않은 판지의 강도 수준으로 향상되었다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 리그노셀룰로오스계 증량제가 섬유 간 결합에 긍정적 영향을 미칠 수 있는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스가 여전히 포함되어 있기 때문에 200 mesh 와이어를 통과하는 미세한 증량제 입자들이 판지를 구성하는 섬유 네트워크의 공극을 메우고 섬유 간 수소결합에도 관여하여 파열강도의 향상에 기여한 것으로 보인다.

[0129] 도 28은 리그노셀룰로오스계 증량제를 첨가한 판지의 인열강도 변화를 나타낸 것이다. 유기계 증량제를 첨가한 판지의 인열강도는 근소한 차이로 감소경향을 보이고 있지만 아무 처리도 하지 않은 판지와 차이가 크지

않았다. 일반적으로 인열강도는 인장강도보다는 충전제에 영향을 덜 받지만 결합력이 없는 무기계 충전제의 경우 첨가량이 많을수록 부정적인 영향을 받을 수밖에 없다. 하지만 리그노셀룰로오스계 증량제의 경우 무기계 충전제와 달리 리그닌이 잔류하고 있더라도 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스와 같은 성분들이 섬유 간 결합에 긍정적 영향을 미치기 때문에 유기계 증량제로 인한 인열강도의 감소가 크게 나타나지 않았다.

[0130] 8-2) 광학적 특성

[0131] 도 29는 리그노셀룰로오스계 증량제의 입자 크기에 따른 판지의 불투명도 변화를 나타낸 그래프이다. 보통 판지는 미표백 크라프트 펄프(UKP)나 골판지 고지 등을 이용하여 고평량으로 제조되기 때문에 불투명도는 큰 의미를 갖지 않는다. 더군다나 증량제의 경우 고평량 판지에서 내층의 증량제로 사용하기 때문에 불투명도가 갖는 의미는 희석되기 마련이다. 도 29에서도 이와 같은 경향을 볼 수 있는데 아무 처리도 되지 않은 판지나 리그로셀룰로오스계 증량제가 첨가된 판지의 불투명도는 입자 크기에 관계없이 차이가 없는 것으로 나타났다.

[0132] 실험예 9. 리그노셀룰로오스계 증량제의 첨가 비율에 따른 판지의 물리적 특성

[0133] 목분 증량제의 첨가 비율에 따른 물리적 특성을 알아보기 위하여 80 mesh를 통과하고 100 mesh에 잔류한 목분을 실험에 사용하였다. 그 이유로는 다른 크기의 목분에 비해 벌크와 강도적 성질이 좋았기 때문이고 증량제로 사용할 시 분쇄로 인한 비용을 줄이기 위함이다.

[0134] 도 30은 리그노셀룰로오스계 증량제의 첨가 비율에 따른 판지의 벌크를 나타낸 것이다. UKP와 OCC를 원료로 제조한 한 판지 모두에서 증량제의 첨가비율이 증가할수록 벌크가 향상되는 것을 알 수 있었다. 조대한 크기의 증량제 입자들이 섬유 네트워크에 보류되면서 판지의 벌크 향상에 기여한 것으로 보인다. 따라서 판지의 강도 감소를 최소화 하면서 판지의 벌크를 개선할 수 있다면 주원료 사용량을 감소시키고 제조 단가를 줄이는데 큰 기여를 할 수 있을 것으로 보인다.

[0135] 도 31 내지 33은 리그노셀룰로오스계 증량제의 첨가량 증가에 따른 판지의 열단장, 파열강도 및 인열강도 변화를 나타낸 그래프이다. 증량제의 첨가비율이 증가할수록 증량제 입자들이 섬유간의 결합을 방해하여 강도 감소를 초래하였지만 UKP와 OCC의 원료별로 비교하여 보았을 때 그 감소폭은 크지 않았다. 또한 주원료인 펄프의 종류에 따른 인장강도와 파열강도의 차이는 크지 않았지만 UKP로 제조된 판지가 OCC로 제조된 판지보다 인장강도와 파열강도의 값이 다소 낮았는데, 이는 OCC를 구성하는 재생섬유에 미세 섬유들이 다량 함유되어 증량제의 조대 입자로 인한 섬유간 결합 거리의 감소를 상쇄하기 때문인 것으로 판단된다. 반면에 인열강도의 경우에는 UKP와 OCC로 제조된 판지의 인열강도 값이 인장강도와 파열강도와 달리 더 큰 차이를 나타내고 있다. 이는 활엽수 펄프로만 제조된 UKP가 침엽수 활엽수 펄프가 혼합되어 있는 OCC 펄프에 비하여 섬유장이 짧은 것에서 그 원인을 찾을 수 있다.

[0136] 결론적으로 리그노셀룰로오스계 증량제를 판지 제조에 사용하였을 때 판지의 강도 감소를 최소화 하면서 증량 효과를 기대할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0137] 실험예 10. 충전제의 첨가 비율에 따른 다층판지의 물리적 특성

[0138] 목분 증량제가 다층판지의 물리적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 충전제(filler)층에 80 mesh를 통과하고 100 mesh에 잔류한 목분을 첨가하였다.

[0139] 도 34는 목분 증량제의 첨가 비율에 따른 다층판지의 벌크 변화를 나타낸 것이다. 도 30의 단층판지와 동일하게 비율이 증량제의 첨가 비율이 증가함에 따라 판지의 벌크가 크게 향상되었다.

[0140] 도 35 내지 37은 열단장, 파열강도, 그리고 인열강도를 나타낸 것으로 5%를 첨가하였을 때는 약간의 강도 감소가 있었지만 전체적으로 증량제 첨가에 따른 강도 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 결론적으로 리그노셀룰로오스계 증량제를 사용했을 시 단층판지에서 첨가비율이 증가함에 따라 강도하락이 심하였지만 다층판지의 내층에 첨가하였을 경우 판지의 강도 측면에서 부정적인 영향을 거의 나타내지 않았다.

[0141] 이를 통해 리그노셀룰로오스계 충전제와 같은 유기계 증량제를 다층판지의 내층용 부원료로 첨가할 경우 판지의 강도 감소 없이 벌크 개선에 탁월한 효과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

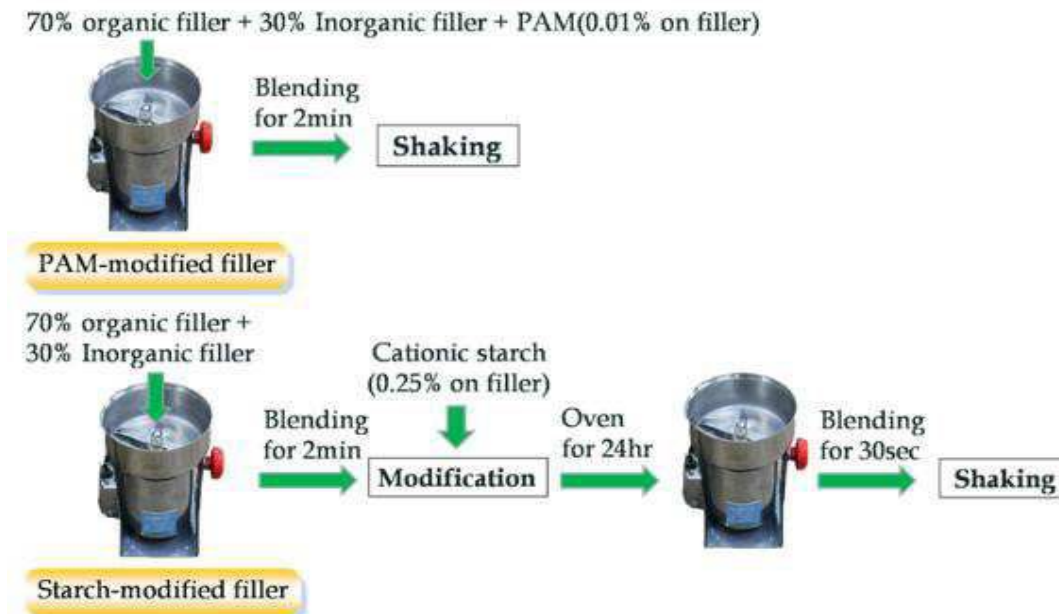
[0142] **실험예 11. 리그노셀룰로오스계 증량제를 첨가한 지료의 탈수성 및 탁도**

[0143] 도 38 및 39는 목분 증량제가 첨가된 지료의 탈수성을 나타내는 것으로 DFS를 통해 60초간 배출된 백수 무게의 양을 나타낸다. 도 38은 지료로 UKP를 사용한 지료의 탈수 그래프이고, 도 39는 지료로 OCC를 사용한 지료의 탈수 그래프이다. UKP와 OCC 지료 모두 유기계 증량제의 첨가에 따라 탈수 속도 면에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 고품량 지료에서는 유기계 증량제의 첨가에 탈수 속도에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

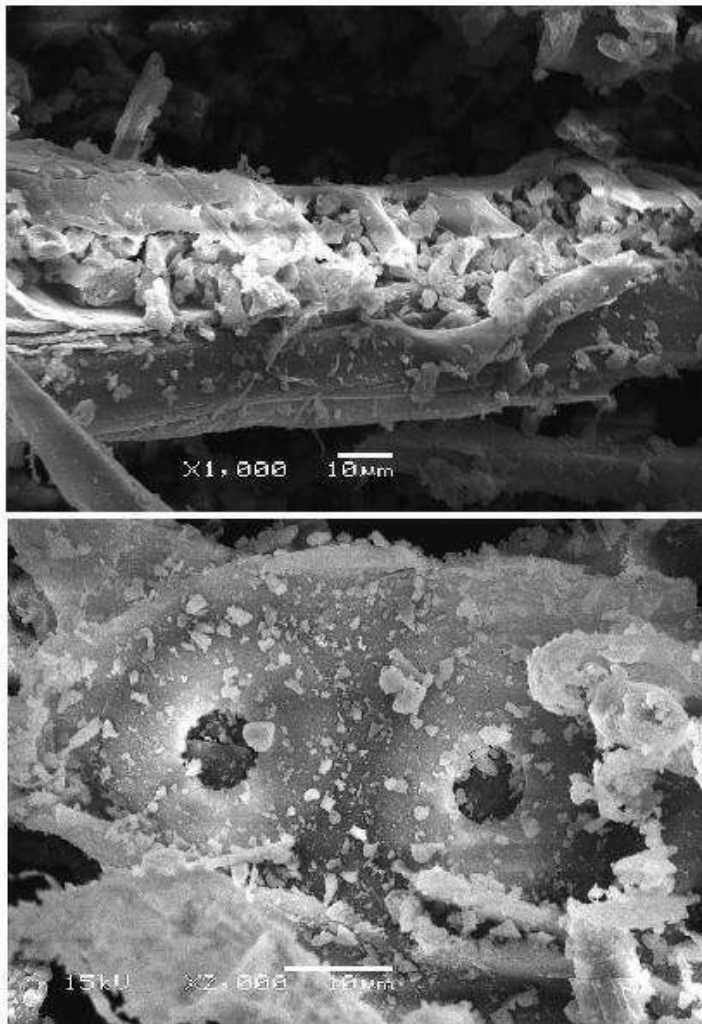
[0144] 도 40은 DFS 통해 탈수된 백수의 탁도를 측정된 것으로 조대한 입자들로 구성된 유기계 증량제를 첨가한 지료의 첨가 비율에 따른 탁도의 차이는 거의 나타나지 않았고, 미세분들이 다량 들어있는 OCC 지료가 UKP 지료보다 3배 이상 높은 탁도를 나타내었다. 이것은 증량제 첨가에 따른 차이가 아닌 주원료 자체가 갖는 원료적 특성에서 비롯된 것으로 볼 수 있다.

도면

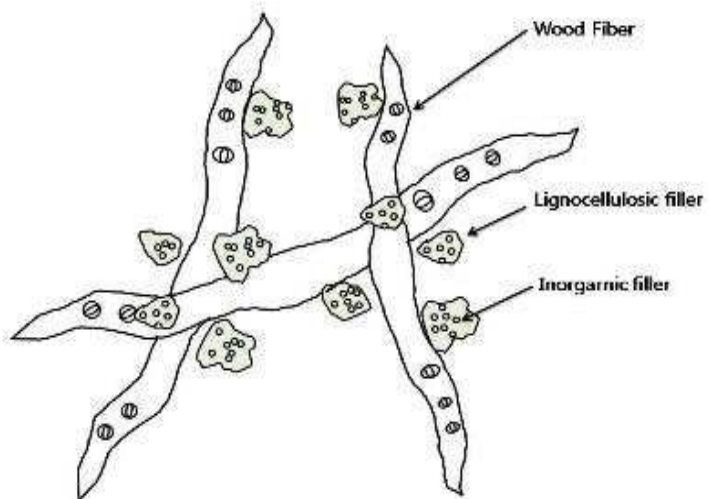
도면1



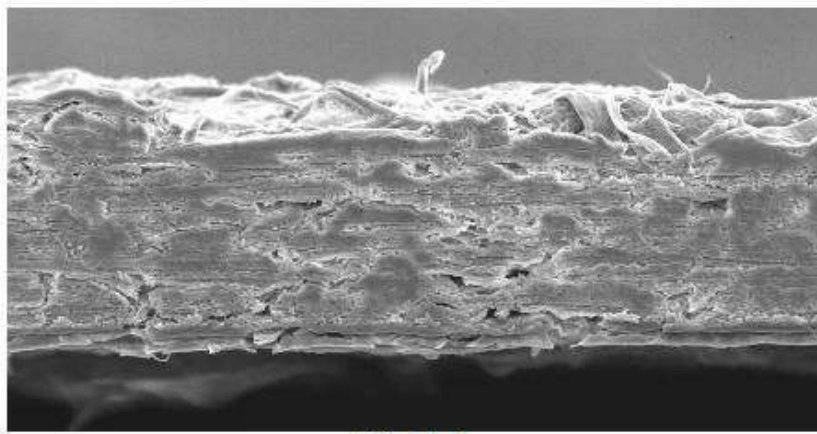
도면2



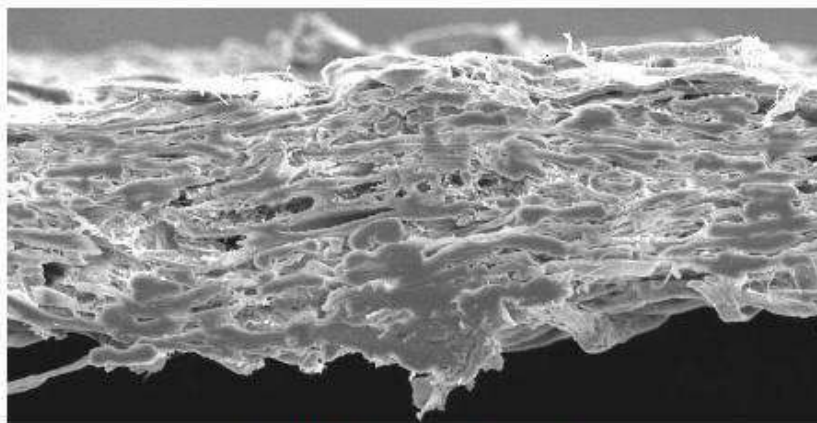
도면3



도면4

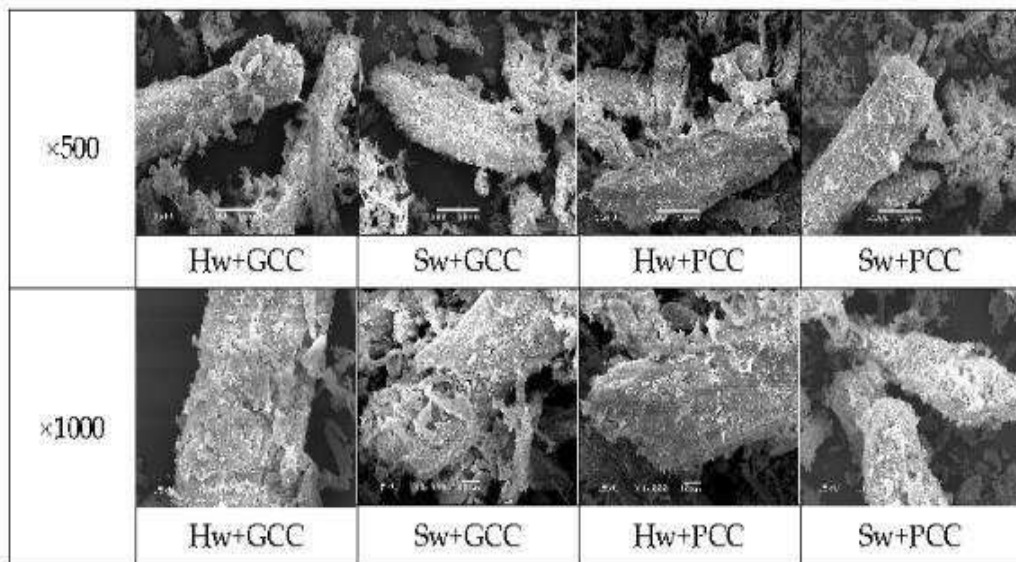


(a) blank

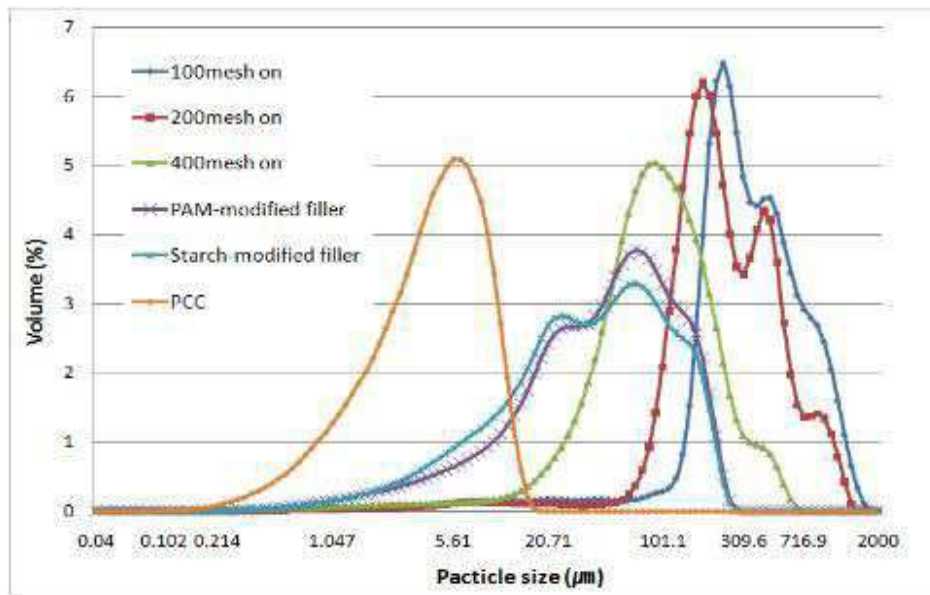


(b) 18% lignocellulosic filler

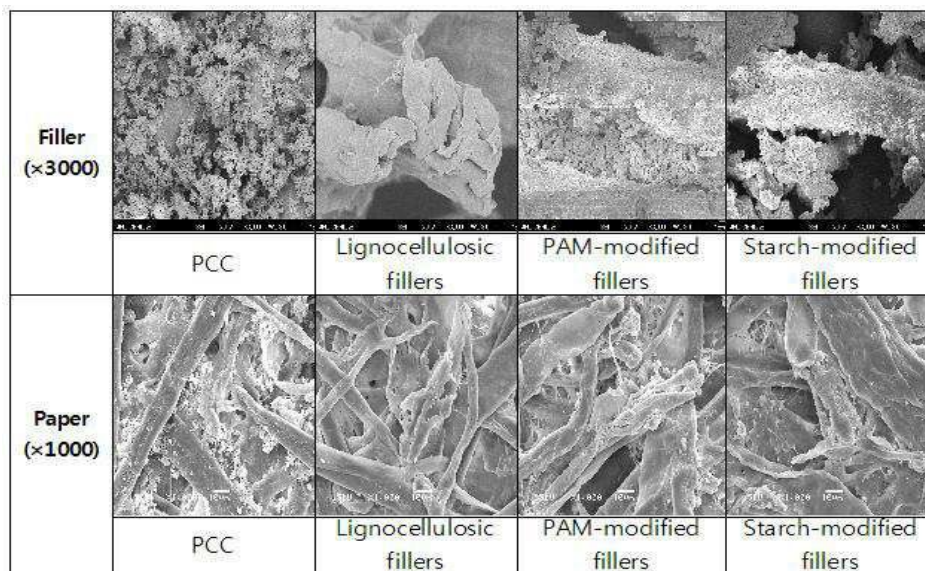
도면5



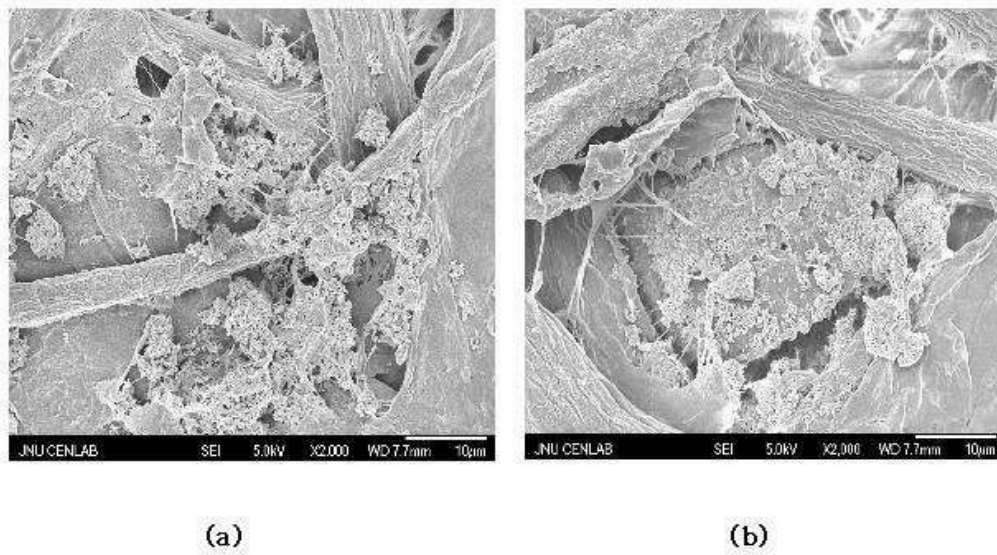
도면6



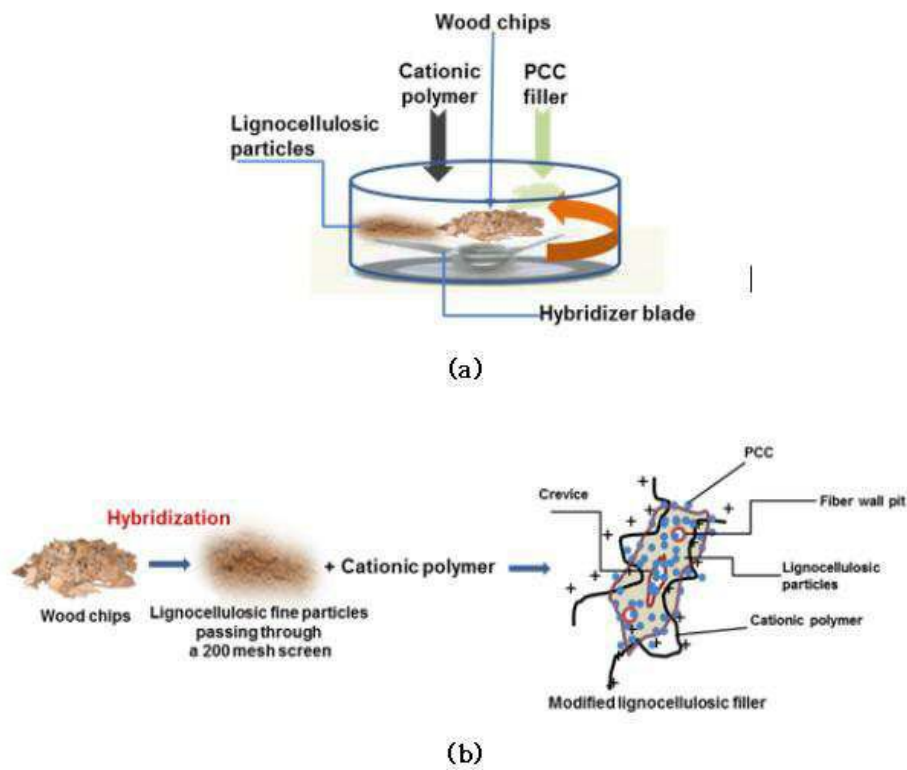
도면7



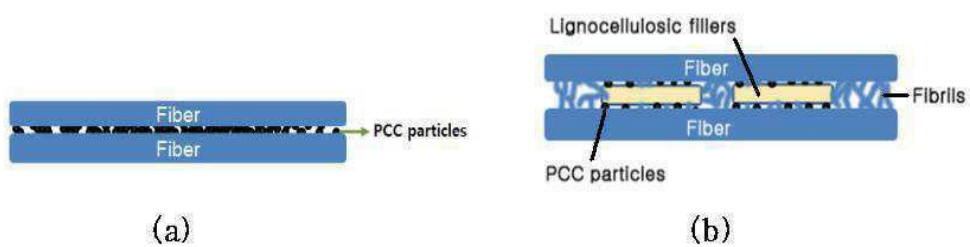
도면8



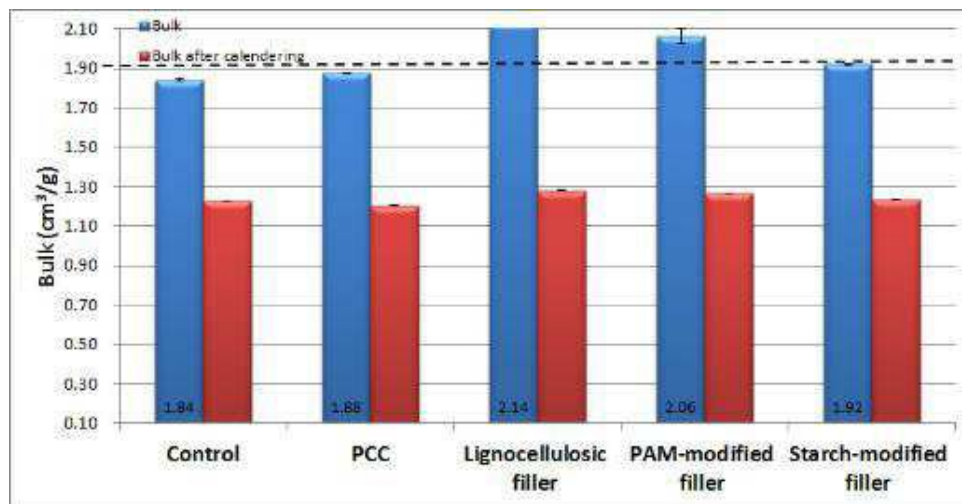
도면9



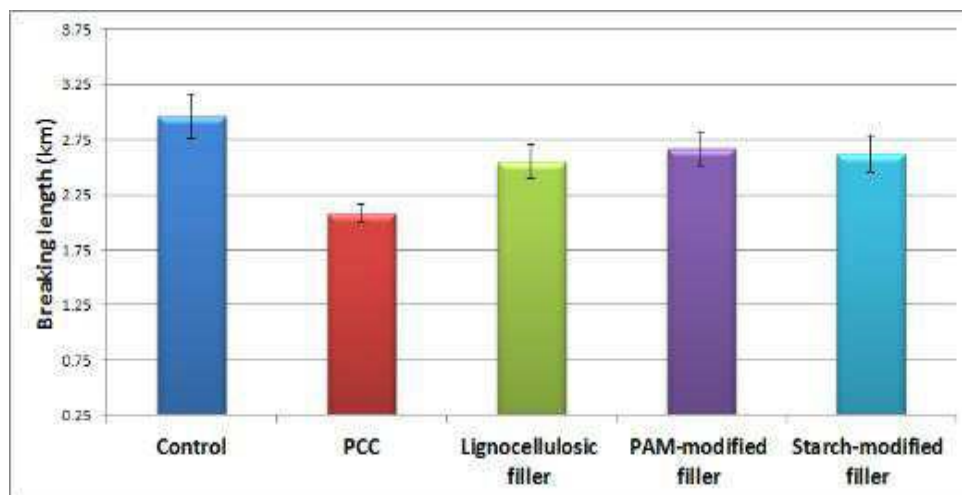
도면10



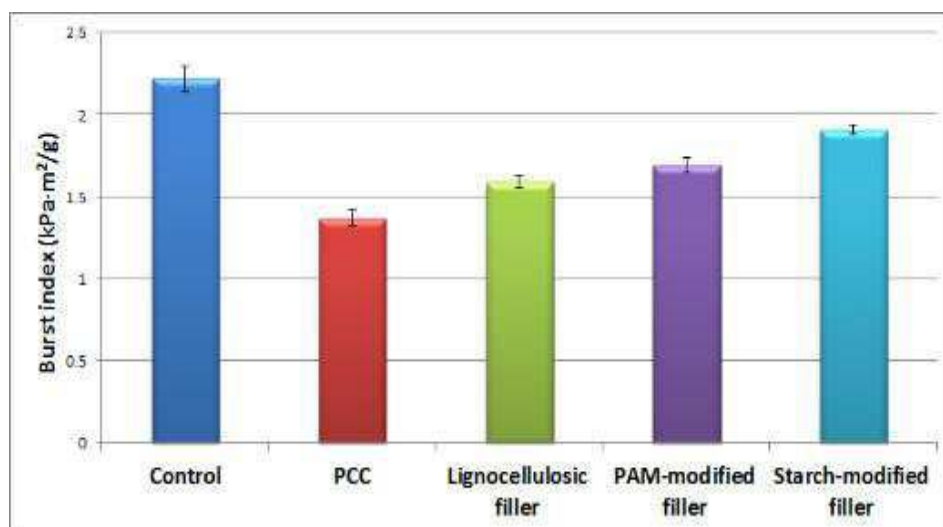
도면11



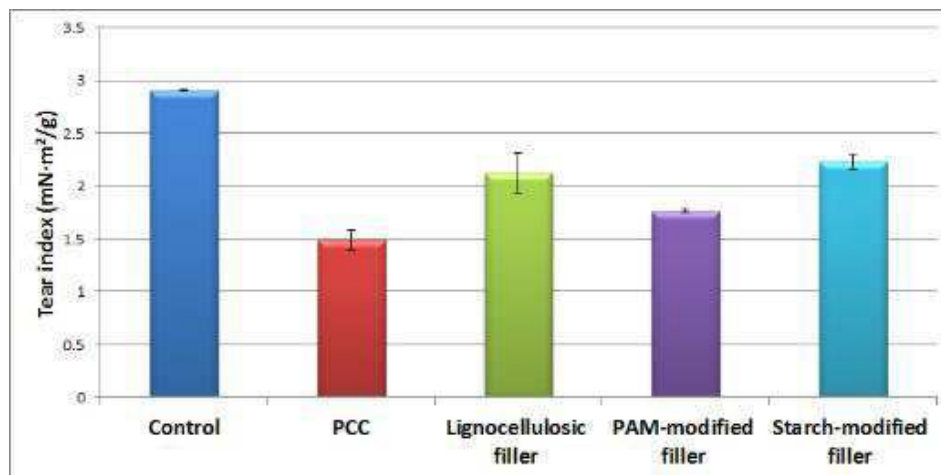
도면12



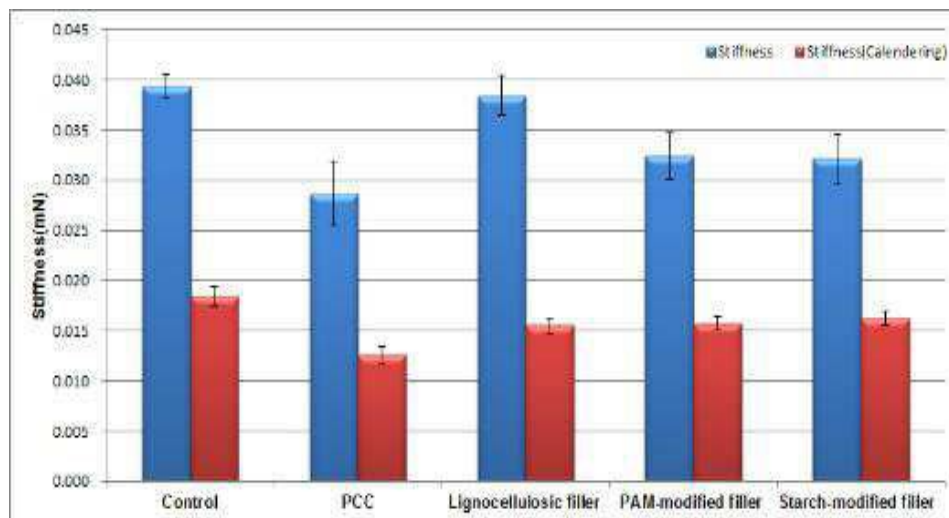
도면13



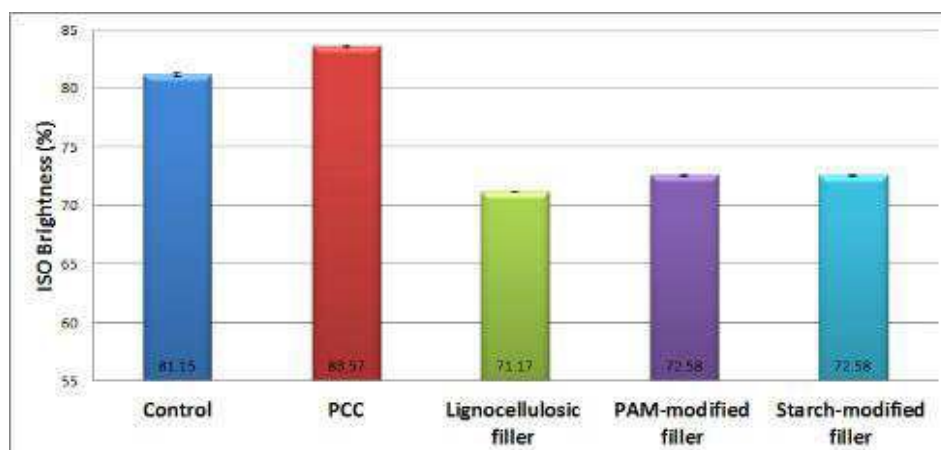
도면14



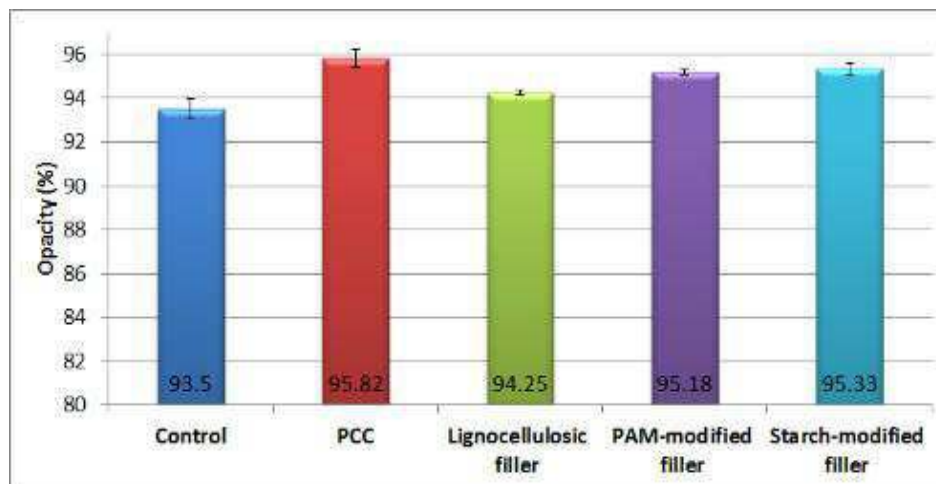
도면15



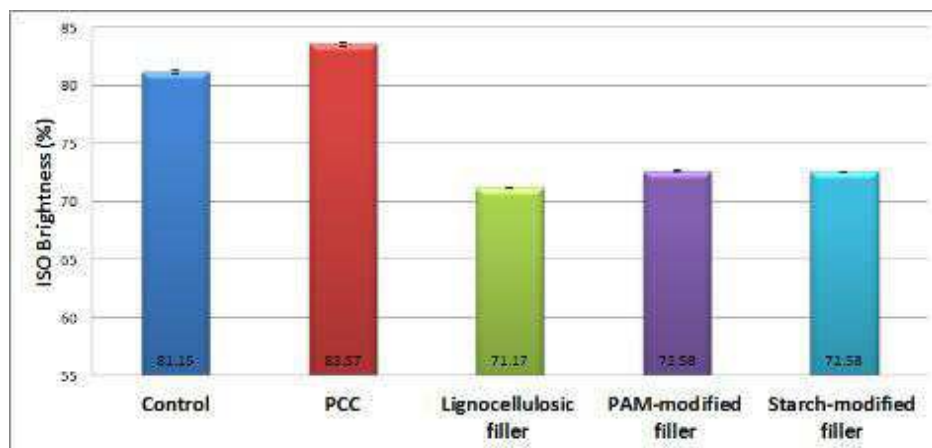
도면16



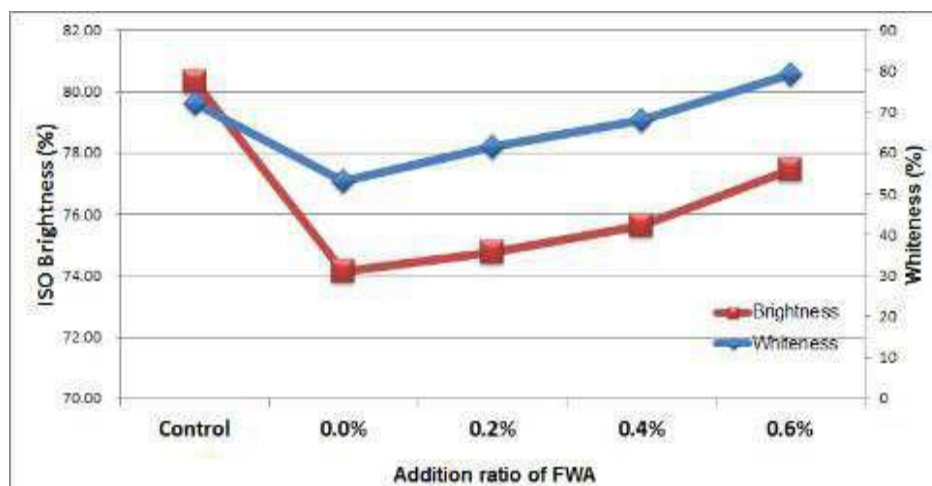
도면17



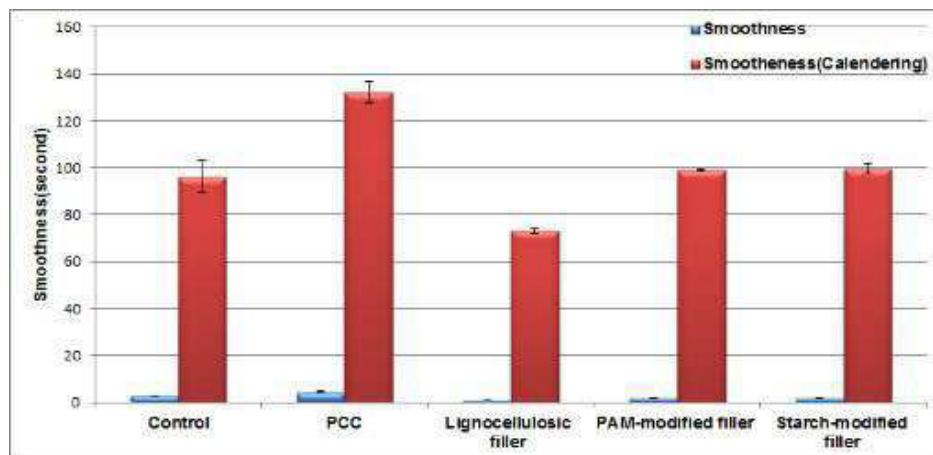
도면18



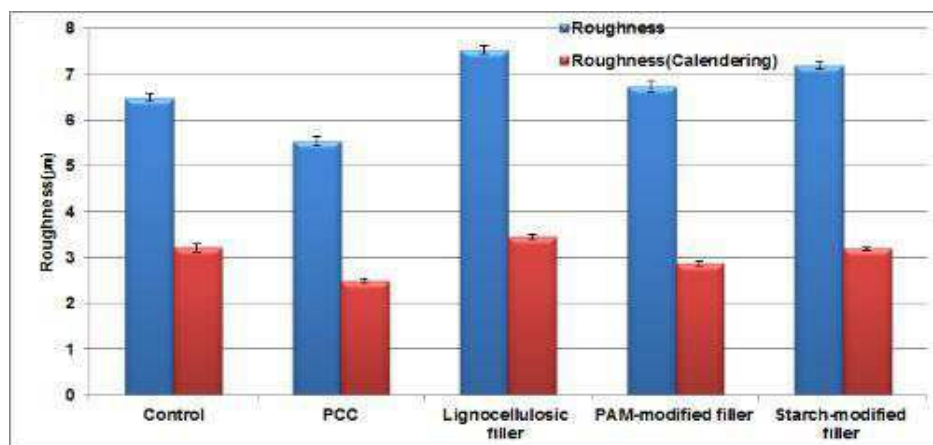
도면19



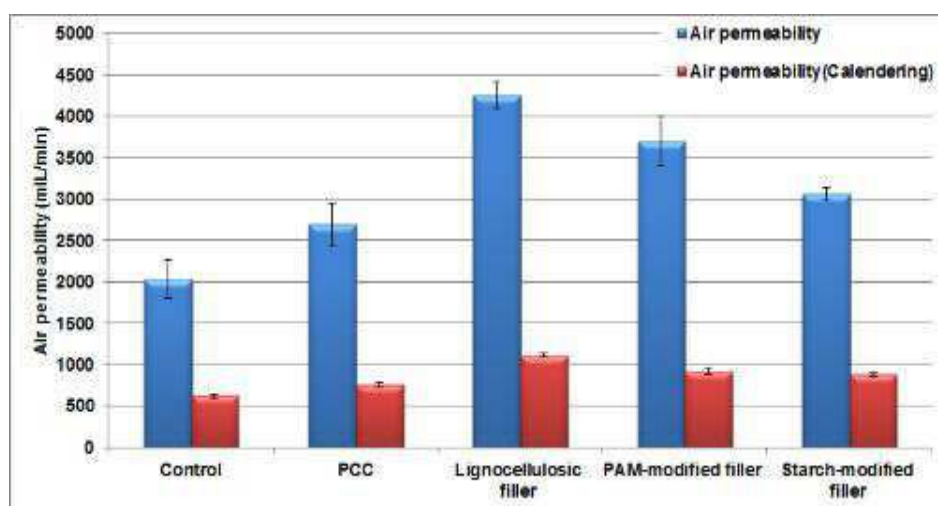
도면20



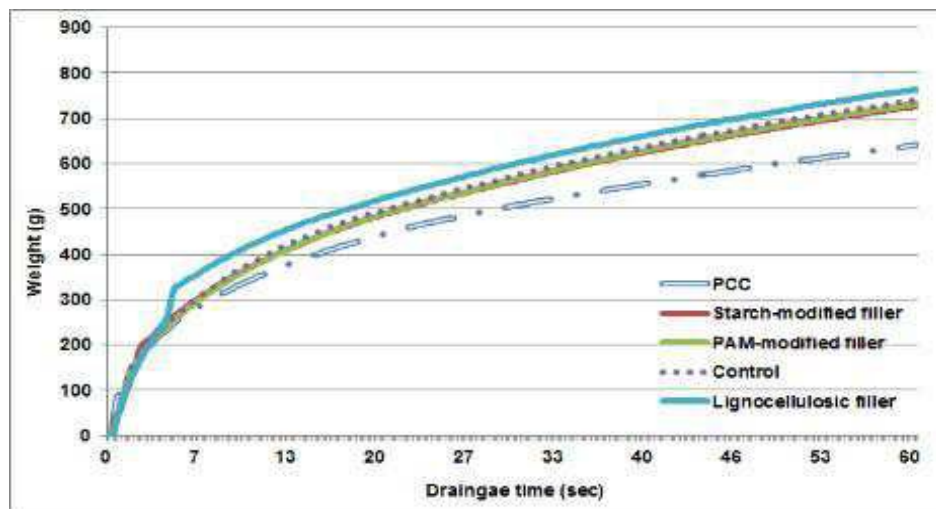
도면21



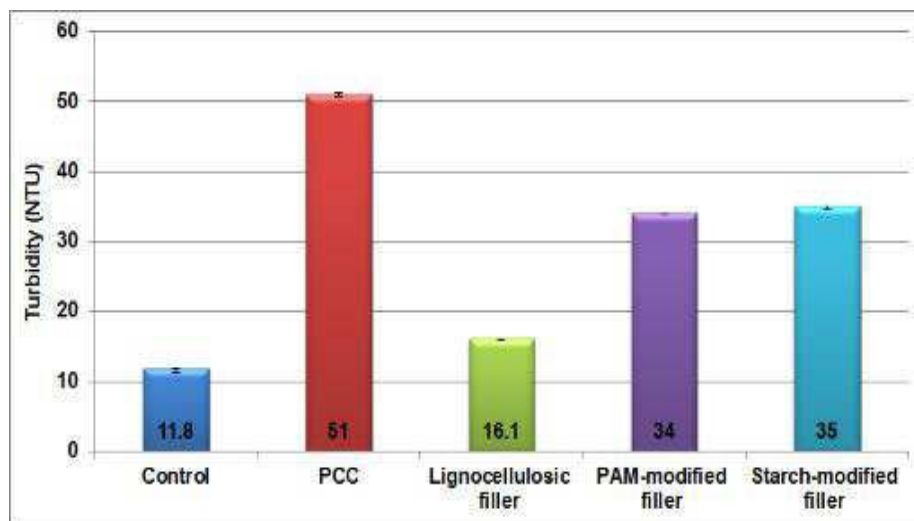
도면22



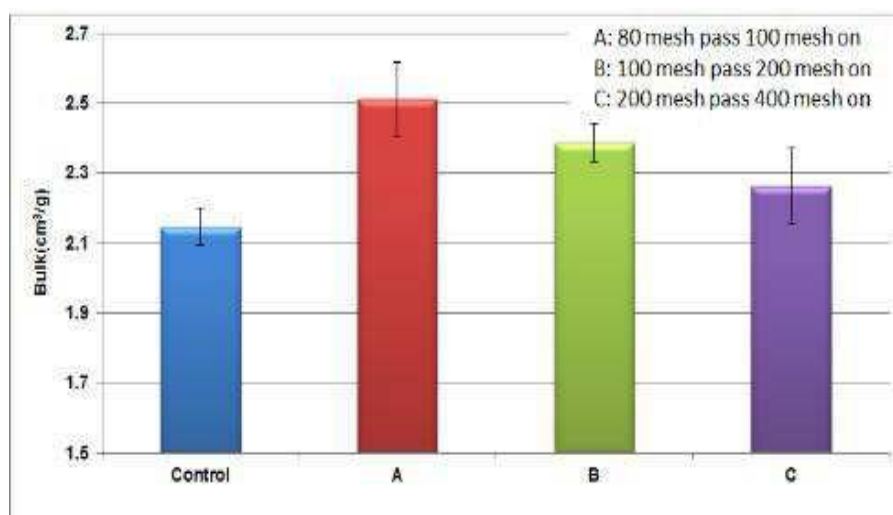
도면23



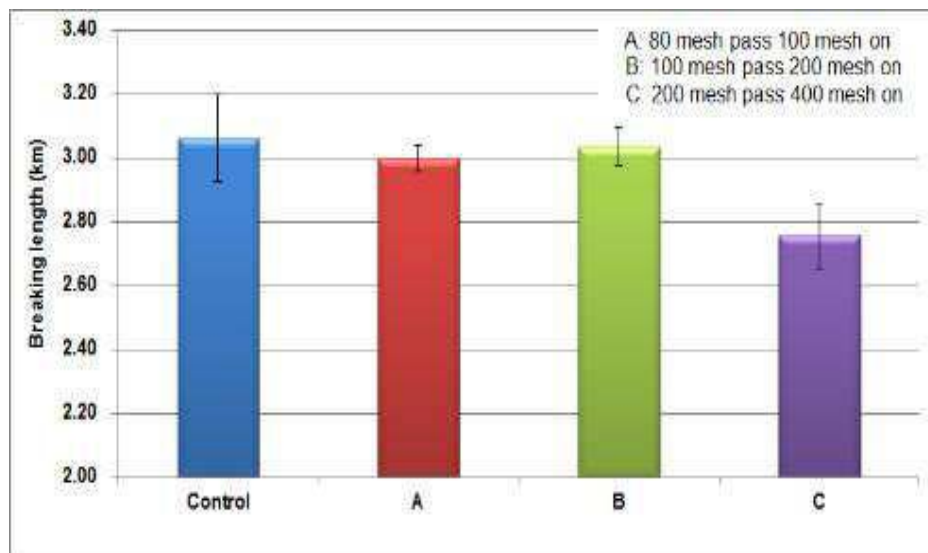
도면24



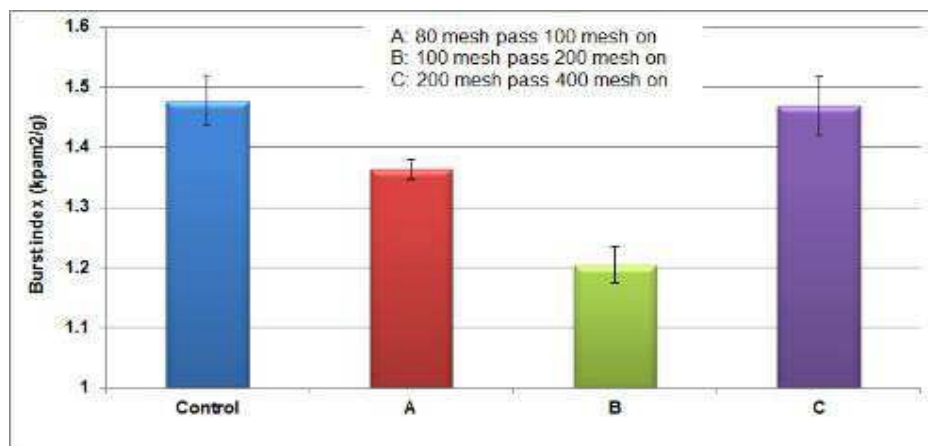
도면25



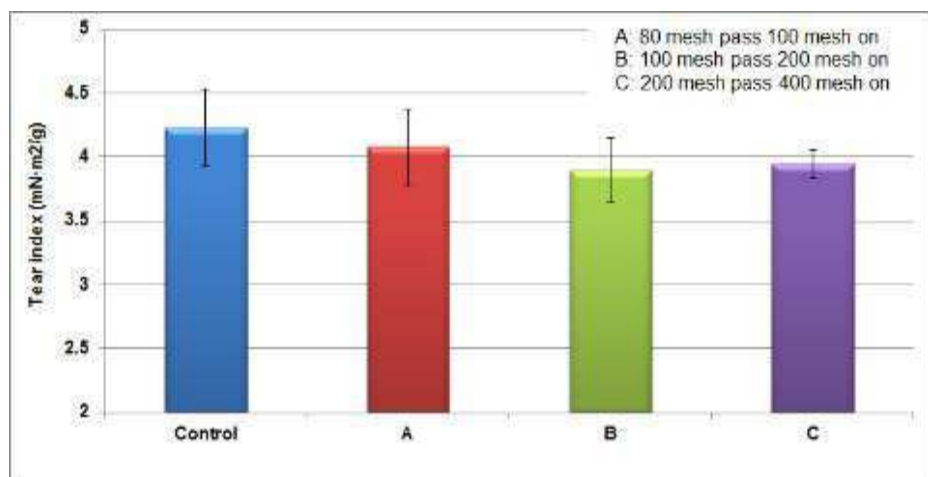
도면26



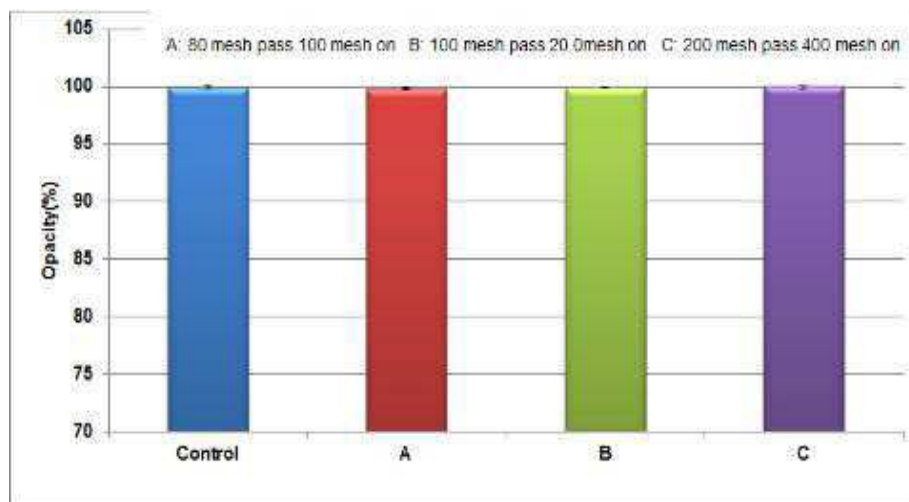
도면27



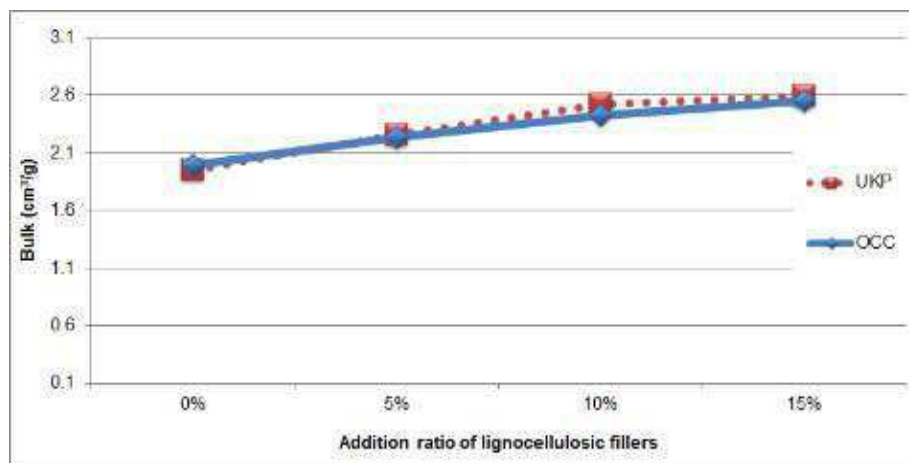
도면28



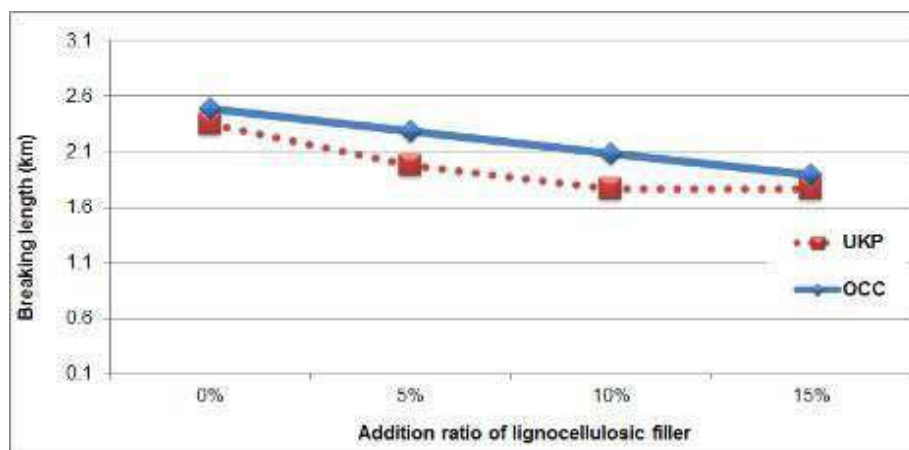
도면29



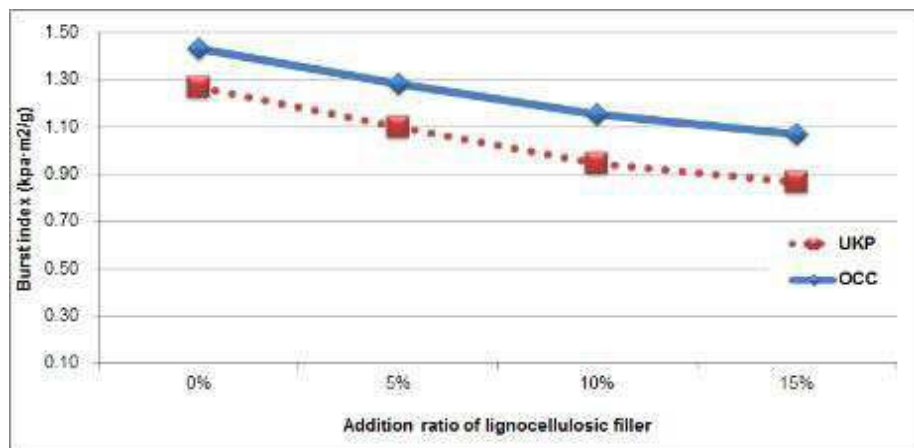
도면30



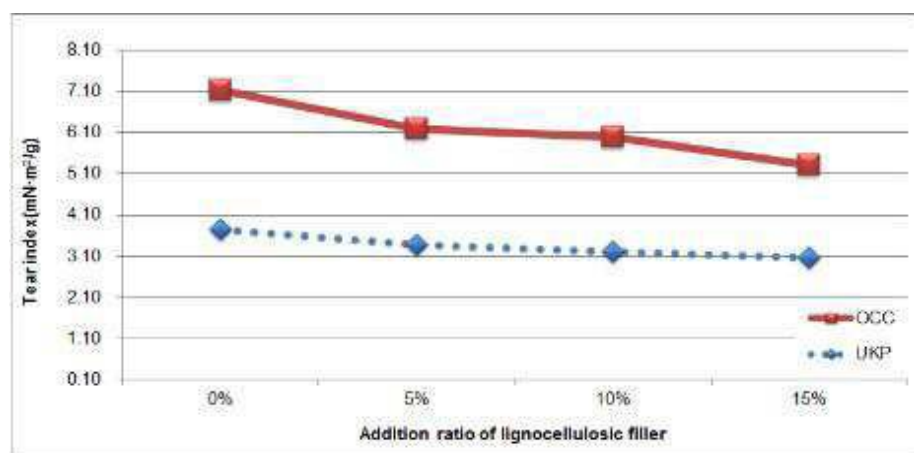
도면31



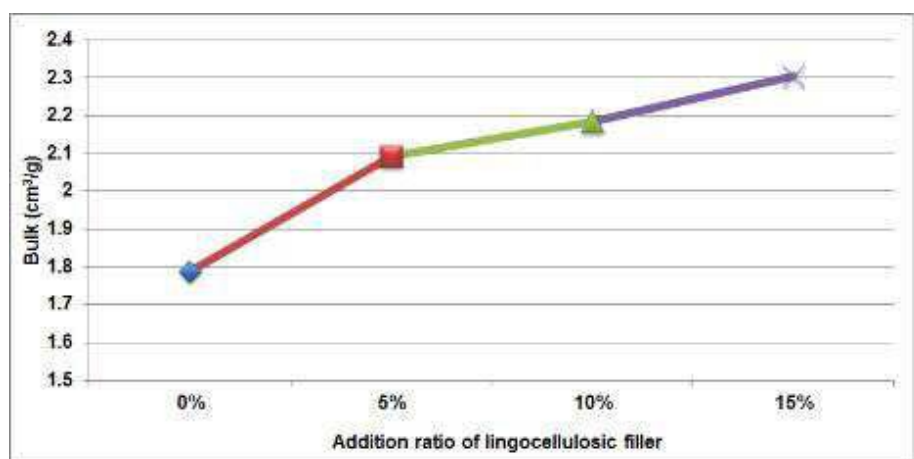
도면32



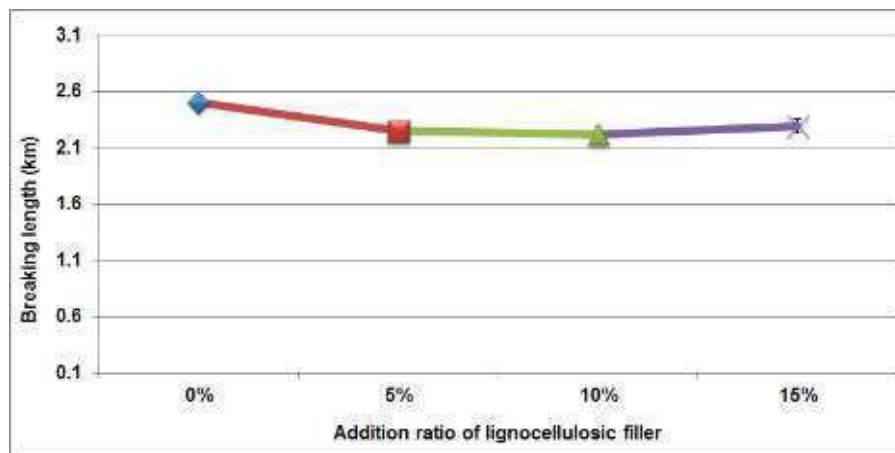
도면33



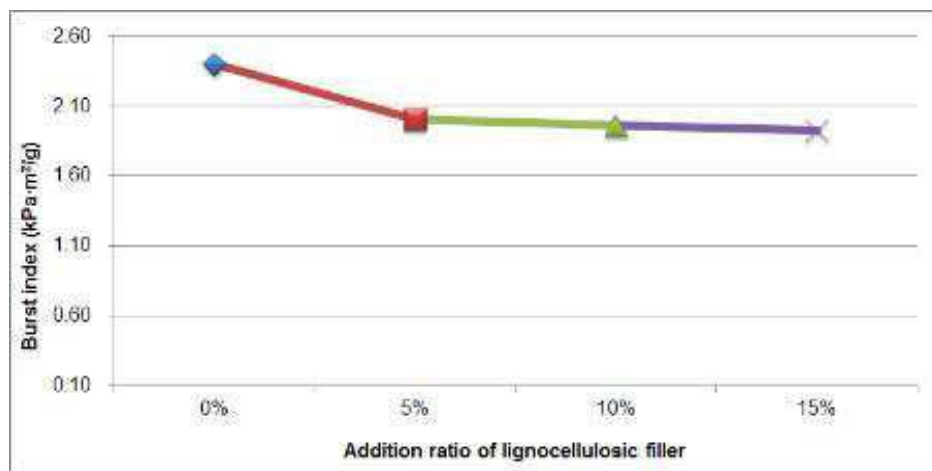
도면34



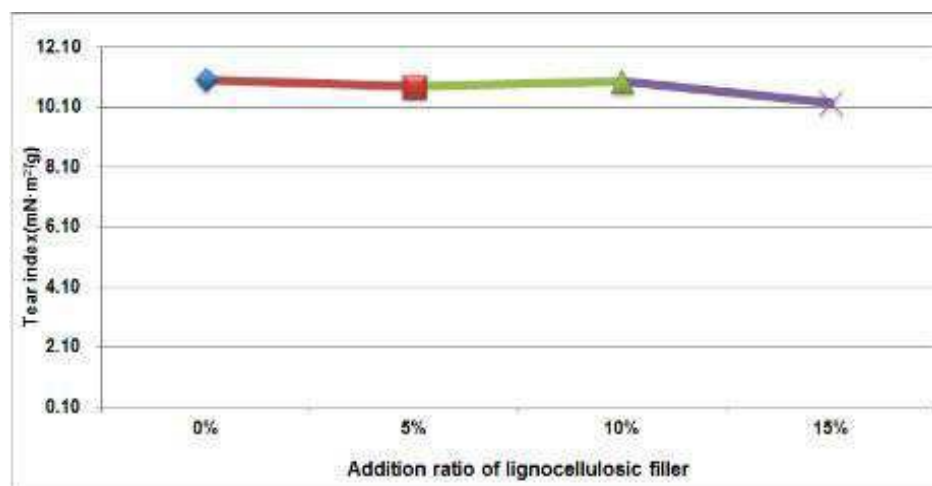
도면35



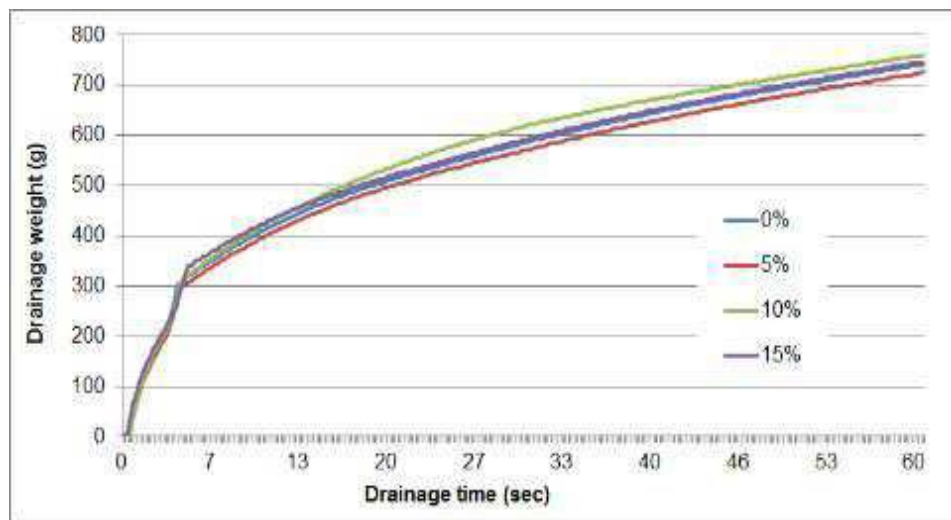
도면36



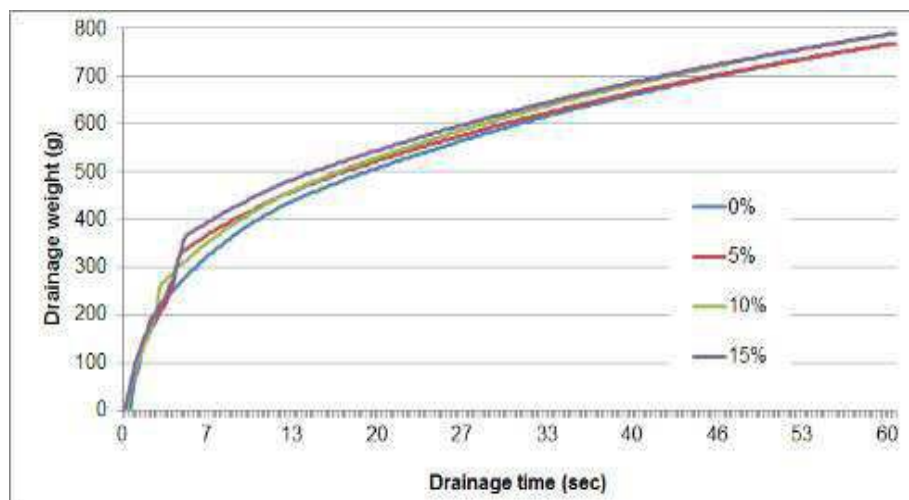
도면37



도면38



도면39



도면40

