

머 리 말

21세기 교과서 용지는 우수한 품질은 물론이려니와 친환경적이어야 하고 용지를 사용하는 학생들의 건강에도 부합되는 건강한 용지가 제조되어야 한다고 생각합니다.

이제까지 일반 인쇄용지를 만드는 제조방법에서 한발짝 벗어나 종이의 흰색을 더욱 희게 하는 형광증백제(형광염료, Optical Brightness Agent, OBA)의 사용을 규제하여야 한다고 생각합니다. 현재 형광증백제는 그 유해성이 완벽하게 규명된 것은 아니지만 많은 잠재성으로 인해 식품 포장에 사용되는 포장용지와 기저귀, 생리대와 같은 위생용지에 그 사용을 엄격히 금지하고 있습니다.

하지만 일반 인쇄용지를 제조하는 데 형광증백제를 금지하면 종이의 품질을 떨어뜨리게 됩니다. 그러므로 교과서 본문용지를 제조하는 데 있어 원지 제조시만 형광증백제를 적용하여 실제 인쇄가 이루어지고 사용하는 학생의 피부가 직접 접촉하는 도공층엔 형광증백제 적용을 규제하면 교과서를 사용하는 우리 아이들에게 좀 더 건강한 종이를 제공하게 될 것이라 생각합니다.

아울러 오래전부터 제기되고 있는 지구온난화와 녹색환경 문제의 대응 전략중 하나인 자원재활용 차원에서 고지를 일부 적용하는 연구를 진행해야 합니다. 그러한 차원에서 현재 재생용지 제조에 사용되는 탈묵, 표백처리한 재생펄프를 일부 적용하는 것도 중요한 과제라 생각합니다. 하지만 이런 탈묵공정에서 사용되는 탈묵약품과 표백약품에 의한 인체 유해성 또한 검증하여야 할 과제입니다.

따라서 이번 연구에서는 종이에 함유된 약품들이 과연 접촉에 의해서
문어나오는지와 이런 문어 나오는 약품의 양이 어느 정도 인지를 점검하였
습니다. 하지만 문어나온 약품의 유해성 여부는 아주 깊은 연구가 요구되
고 시간과 경비가 많이 소요되어 다음 과제로 남겨 두었습니다.

끝으로 값진 연구 결과를 얻기 위해 그동안 애쓰신 연구책임자를 비롯
한 공동연구자에게 진심으로 감사드리며, 앞으로 이 연구 결과가 교과서 행
정 당국과 연구기관, 교과서 출판사 등 관계자 여러분의 업무 수행에 많은
참고가 되기를 기원합니다.

2008년 11월

재단법인 한국교과서연구재단
이 사 장 곽 현 수

차 례

List of Table

List of Figure

I. 서 론.....	9
1. 연구목적 및 필요성.....	9
2. 이전 연구 및 국내외 기술 현황.....	10
3. 관련 법규.....	14
가. 식품공전.....	14
(1) 정의.....	14
(2) 재질규격 (mg/kg).....	14
(3) 용출규격 (mg/L).....	15
나. 제생용지 기준 · 규격.....	15
(1) 정의.....	15
(2) 섬유조성(%).....	15
(3) 품질.....	16

II. 재료 및 방법	17
1. 원지제작	17
가. 공시 재료	17
(1) 펄프배합비 및 고해도	17
(2) 재생펄프(DIP)	18
(3) Wet end 약품	18
(4) 형광증백제	18
나. 수초지 제조	19
(1) 캘린더링	19
(2) 원지물성 측정	20
2. 도공지 제조	20
가. 공시 재료	20
(1) 도공안료	20
(2) 바인더	21
(3) 기타 첨가제 및 OBA	21
나. 도공지 제작	22
(1) 도공액 제조	22
(2) 도공	22
(3) 도공지 캘린더링	22
(4) 도공지 물성측정	23
3 종이의 화학적 분석	24
가. 시료준비	24
(1) 도공지 자체 분석	24
(2) 도공지 마찰 실험 분석	24
나. 분석 방법	25

III. 결과 및 고찰	26
1. 형광 미투입 도공지 물성	26
가. 원지 및 도공지 평량	27
나. 도공지의 도공량 및 밀도	27
다. 도공지 인장강도 및 인장지수	29
라. Tensile stiffness와 열단장	30
마. Tear strength	31
바. Roughness and Gloss	32
사. 형광지수(Fluorescent Index, FI)	33
아. Brightness and Opacity	34
차. Rub Test	35
2. 형광 투입 도공지 물성	36
가. 원지 및 도공지 평량	37
나. 도공지 도공량 및 밀도	38
다. 도공지 인장강도 및 인장지수	39
라. Tensile stiffness와 열단장	40
마. Tear strength	41
바. Roughness and Gloss	42
사. Fluorescent Index	43
아. Brightness and Opacity	44
차. Rub Test	45
3. 도공지의 화학적 분석	46
가. 도공층 형광증백제 미투입 도공지 분석	46
(1) 중금속 분석	46
(2) 형광물질 분석	47
나. 도공층 형광증백제 투입 도공지 분석	48
(1) 중금속 분석	48
(2) 형광물질 분석	49
다. 농도 비교 결과	49

IV. 결 론	54
1. 재생용지 사용 부분	54
2. 형광증백제 사용 및 중금속 오염 부분	54
3. 재생용지의 교과서 용지 적용 제안	56
4. 재생용지의 규격 결정	57
가. 형광증백제	57
나. 4대 중금속	57
다. 용지의 품질기준	57
참고 문헌	58

List of Table

<Table-1> 중금속의 오염 원과 중독증상.....	13
<Table-2> 펄프 투입량과 고해도.....	17
<Table-3> 첨가제 종류 및 투입량.....	18
<Table-4> 수초지 조건.....	19
<Table-5> Properties of pigments.....	20
<Table-6> Properties of latex.....	21
<Table-7> Properties of additives.....	21
<Table-8> Formulation of coating color.....	22
<표- 9> 형광 미투입 용지 물성 종합.....	26
<표-10> 형광 투입 용지 물성 종합.....	36
<표-11> 형광 투입지와 미투입지의 OBA 농도 측정 결과.....	52
<표-12> 재생 교과서 용지 추진방안.....	56
<표-13> GR 마크 획득한 재생용지 생산 가능회사.....	56

List of Figure

<그림-1> 중금속 분석용 유도결합플라즈마 질량분석기.....	25
<그림-2> 형광물질 분석을 위한 UV/VIS 분석기.....	25
<Fig.-3> Basic Weight of base paper and coated paper.....	27
<Fig.-4> Coating weight and Density of coated paper.....	28
<Fig.-5> Tensile Strength and TEA index of coated paper.....	29
<Fig.-6> Tensile Stiffness and Breaking length of coated paper.....	30
<Fig.-7> Tear strength of coated paper.....	31
<Fig.-8> Roughness and Gloss of coated paper.....	32
<Fig.-9> Fluorescent Index of coated paper.....	33
<Fig.-10> Brightness and Opacity of coated paper.....	34
<Fig.-11> Fluorescent Index of rub test on coated paper.....	35
<Fig.-12> Basic Weight of base paper and coated paper.....	37
<Fig.-13> Coating weight and Density of coated paper.....	38
<Fig.-14> Tensile Strength and TEA index of coated paper.....	39
<Fig.-15> Tensile Stiffness and Breaking length of coated paper.....	40
<Fig.-16> Tear strength of coated paper.....	41
<Fig.-17> Roughness and Gloss of coated paper.....	42
<Fig.-18> Fluorescent Index of coated paper.....	43
<Fig.-19> Brightness and Opacity of coated paper.....	44
<Fig.-20> Fluorescent Index of rub test on coated paper.....	45

<Fig.-21> Concentrations of Heavy Metals on coated Fluorescent paper.....	46
<Fig.-22> Concentrations of Heavy Metals on not-coated Fluorescent paper.....	47
<Fig.-23> Concentrations of Fluorescent not-coated.....	48
<Fig.-24> Concentrations of Fluorescent on coated.....	49
<Fig.-25> Concentrations of OBA.....	50
<Fig.-26> Concentrations of CIE F D65 D65/10.....	51
<Fig.-27> Concentrations of R457 Four C.....	51

I. 서 론

1. 연구목적 및 필요성

최근 자원의 부족과 유가상승 등으로 인하여 제지 공장들은 원가절감의 많은 압박을 받고 있다. 특히 세계 자원의 고갈과 인근 중국의 자원 독점화로 인하여 종이의 주원료인 펄프 가격은 사상 최고가를 기록하고 있다. 하지만 우리나라 펄프 자급률은 20% 이하이다. 더욱이 여기에 사용되는 목재 칩 또한 대부분 수입에 의존하고 있다.

따라서 제지 공장에서는 고가인 고급펄프 사용을 줄이고 백색도가 다소 떨어지는 저가의 펄프 사용 비율을 올리고 있는 현실이다. 이런 백색도 저하를 해결하기 위해서 제지 공장에서는 형광증백제(형광염료, Optical Brightness Agent, OBA)를 다량 사용한다.

아울러 아이들이 사용하는 교과서 본문용지도 형광증백제를 적용하고 있지만 사용량 제한이나 규제는 전무하다. 현재 형광증백제는 그 유해성이 완벽하게 규명된 것은 아니지만 많은 유해 잠재성으로 인해 식품 포장에 사용되는 포장용지와 기저귀, 생리대와 같은 위생용지에 그 사용을 엄격히 금지하고 있다.

그러나 교과서 본문용지와 같은 인쇄용지에 100% 형광증백제를 금지하는 것은 불가능할 뿐만 아니라 용지가격의 막대한 상승원인이 될 것이다. 따라서 본 연구에서는 접촉에 의한 형광증백제의 검출여부와 그량을 규명코자 한다. 또한 원지층과 도공층에 각각 형광 증백제를 투입하여 접촉에 의해 묻어나지 않는 최소한의 사용량을 제시하고, 그 분석법을 다양하게 제시하였다.

또한 최근 환경문제와 함께 자원재활용에 대한 관심이 집중되고 있고, 일부 또는 전부 재생펄프를 사용한 재생용지 사용에 대한 관심이 커져가고 있다. 우리나라는 신문지, 골판지, 두루마리 화장지는 전량 재생용지로 만들고 있는 현실이다. 하지만 재생지 속에 함유된 잉크잔류물과 탈묵, 표백공정에서 사용되는 약품의 잔류가 어느 정도 인지 검증이 필요하다. 따라서 이런 잔류약품이 종이에 얼마나 함유되어 있는지와 마찰에 의해 묻어나오는지도 확인해 보고자 하였다.

따라서 본 연구에서는 1) 원지층과 도공층에 각각 형광증백제를 넣어 어떤 경우에 형광증백제가 마찰에 의해 묻어나오는지를 규명하였고 2) 고지를 탈묵, 표백처리한 재생펄프를 일부 혼합하여 종이를 제조한 다음 원지층에 함유된 잉크잔류물과 고지를 재생처리하는데 사용된 탈묵, 표백약품이 마찰에 의해 검출되는지도 확인코자 하였다. 또한 재생펄프가 혼합된 재생용지의 4대 중금속을 일반 인쇄용지와 비교 분석하였다.

2. 이전 연구 및 국내외 기술 현황

종이의 광학적 특성을 향상시키려는 목적으로 형광증백제를 사용하게 되면서 형광증백제만이 가지는 고유한 특성과 관련된 다양한 연구가 진행되어져 왔다.

대부분의 국가에서 형광증백제를 식품 포장용지에 사용하지 못하도록 규제하는 것은 아직 형광증백제가 인체에 미치는 영향에 대해서 명확한 규명이 되지 못한 상태라 할지라도 형광증백제의 인체 접촉에 의한 주의를 요하고 있음을 간접적으로 보여주고 있는 것이다(Roy, 1994).

형광증백제의 경우 우리나라는 식품공전의 제 7장 기구 및 용기·포장의 기준·규격에 의하면 불검출의 기준을 가지고 있다.

하지만 Rosenthal(1990)은 환경독성에 관한 연구결과 형광물질이 유해하지 않다고 결론지은바 있다. 또한 종이 제조에 사용되는 형광증백제는 97%가 제품에 잔류하고 약 3% 미만이 공정상의 백수와 함께 정수장 또는 폐수장으로 유입되지만 유출된 소량의 형광물질이라도 자연광에 의해 대부분 수시간 내에 분해되므로 환경적으로 유해한 작용을 하지 않는다고 밝힌바 있다 (Werthemann 등, 1995).

Dubreuil은 형광증백제가 태양광에 노출되었을 경우 태양광 안의 UV로 인해 변질되는데 이때의 저항성인 내광성과, 섬유상에서 용해될 때 내번짐성 등의 특징을 지니고 있으며, 일정량 이상의 형광증백제가 투입되면 더 이상 백색도가 증가하지 않는 포화 한계점인 녹화한계점이 발생하며, 다른 종류의 스펙트럼을 가지고 있지만 같은 색을 발현하는 광학적 이질성을 가지는 조건 등색 현상이 발생한다고 보고하였다.

Crouse 와 Snow는 형광증백제의 화학적 구조를 밝히고, 형광증백제의 농도를 달리하여 각 파장별로 상대적 방사량에 차이가 있다는 사실에 착안하여 형광증백제의 농도와 형광발현성과의 관계를 연구하였다. 또한, 양성 고분자 투입 수준을 달리한 상태에서 형광증백제를 일정하게 투입하고 이때 반사된 백색도를 측정함으로써 양성 고분자를 투입한 경우 백색도가 감소하는 소광효과가 발생한다고 보고하였다.

Hoick은 내침용, 표면처리용, 코팅용 등 용도별로 사용된 형광증백제의 특징을 조사하였고, 형광증백제가 유입되어 각 공정을 거치는 동안 형광증백제의 양이 어떻게 변화하는지 조사하였으며, 특히 형광증백제의 인체에 대한 유해성 등 환경적 영향에 관해 보고하였다.

Rohringer와 Fletcher는 분광광도계를 사용하여 형광증백제의 농도를 달리할 때 서로 다른 파장별로 흡광도 또한 증가하는 결과를 토대로, 스펙트럼의 강도로 형광물질의 양을 정량하는 기틀을 마련하였다.

Bristow Karipidis는 형광물질을 판별하는데 있어 ISO 백색도와 CIE 백감도를 이용한 방법에 따른 차이점을 조사함으로써, 광원의 특성에 따라 형광물질량의 측정을 구별하려는 시도를 하였다.

Bourgoing 등은 미표백 기계필프의 빛에 의해 유발되는 변색현상의 방지에 있어 형광증백제가 효과가 있으며, 이는 형광증백제의 슬폰기의 개수와 관련이 있다고 보고하였다.

Lee 등은 형광광도기, 분광광도기, 형광이미지복원현미경 등을 이용하여 형광증백제를 정량분석 하는 방법을 제안하였고, 형광방출량과 형광물질량과의 관계를 회귀식으로 표현하였다.

Hunke와 Roick은 섬유친화성이 낮은 헥사타입의 형광증백제를 대체할 수 있는 테트라타입 수준의 섬유친화성을 지니고 헥사타입 형광증백제 수준의 성능을 지닌 새로운 테트라타입의 형광증백제를 개발하였다고 보고하였다. 이러한 형광물질을 영향을 감소시키기 위해서 위한 방법으로 UV 흡수물질을 활용하여 형광물질을 감추는 방법이 소개된 이래 (Weible, 1986) 다양한 기술이 보고되었다. 특히 dicyandiamide와 imidazoline으로 만든 고분자로 재활용 고지를 처리(Raspanti, 1980), dichlorisocyanuric acid 염으로 중성상태에서 30 분간 교반하여 형광염료를 제거(Umekawa 등, 1979)하는 방법과 오존이나 하이포염소산을 사용하여 형광증백제를 산화 시키는 방법(Roy, 1994) 등이 효과적이라 보고된바 있다.

현재 형광증백제에 대한 최소규정은 그 값이 정해져 있지 않으며, 현재 그 독성에 관한 연구도 많이 이루어지지 않은 상태이다. (참고-식품용포장재의 안전성과 특정물질 이행에 관한 연구 장미란, 2005)

또한 자연계에는 약 65개 정도의 금속 원소들이 존재하며 중금속과 금속의 분류는 정확하게 이루어지지 않고 있으나 중금속(heavy metal)은 일반적으로 비중(density)이 5.0 이상(4.0 인 경우도 있음)인 group으로, 지각에 미량 함유(지각 내 함유량 0.1% 이내)되어 있는 원소들을 말한다. 미량원소 또는 미량 영양소라고 부른다.

중금속은 크게 연, 철, 구리 및 코발트 등과 같이 생물체가 정상적인 생리 기능을 유지하기 위해 꼭 필요로 하는 필수 원소와 수은, 납, 카드뮴, 크롬,

알루미늄, 비소, 시안 등과 같이 환경공해물질로서 생체에 해로운 영향을 미치는 유해중금속(비필수 원소)등으로 분류되고 있다. 중금속은 미량이라도 체내에 축적되어 잘 배설되지 않고 장기간에 걸쳐 부작용을 나타내며, 환경에 배출된 중금속은 분해나 자정작용을 받지 않고 생물권을 순환하면서 먹이연쇄 현상이 일어나는 이른바 생물 농축 현상을 일으킨다. 이는 먹이 피라미드 상위로 갈수록 오염물질의 체내 농축이 심해지는 생물 농축현상으로, 먹이 피라미드 제일 위에 있는 인간이 가장 심한 피해를 입는다.

이들의 분류는 정확히 이뤄지지 않고 있다. 그러나 최근 인구의 증가와 환경오염의 결과로 중금속의 위험도 증가되고 있다. 이러한 이유로 유럽의회에서는 식품의 포장재료로 사용되는 재생종이의 중금속 함량에 대한 기준을 정하였다. (참고: Council of Europe : Draft resolution on paper and board used in food contact applications, April 20 (1993))

본 연구에서는 중요 4대 중금속으로 크롬, 카드뮴, 비소, 납 등 모두 4가지 원소이다.

<Table-1> 중금속의 오염원과 중독증상

원소	오염원	중독증상
카드뮴	카드뮴도금과 플라스틱, 제련소, 니코틴, 건전지 공장, 타이어 연소, 대기 농도 증가와 화학비료를 사용한 토양에서 재배된 작물을 섭취하였을 경우 중독되는 것으로 알려져 있다.	후각중추장애와 칼슘대사억제, 신장기능저하 증상 등이 나타난다. 또한 쉽게 피로를 느끼며, 체중감소와 피부염들을 유발하는 것으로 알려져 있으며, 심할 경우에는 목숨을 잃는 경우도 있다.
비소	비소는 오염된 바닷물에 사는 해산물, 새우, 굴, 홍합, 등을	비소의 경우 오염이 심하면 초기에는 구토, 설사, 복통,

	통해 섭취될 수 있다. 또한 토양이나 살충제, 비소처리가 된 벽난로를 지필 때 노출될 수 있다.	신장장애 등과 같은 증상이 나타나며, 피부염, 탈모, 호흡기 자극 등의 증상도 나타난다.
납	자동차 배기가스, 매연, 페인트, 살충제, 화장품, 비료, 도자기, 금속광택제, 오염공기 등과 같은 여러 가지 환경요인과 제련소, 건전지 공장 전기도금, 납가스 산업장노출 및 식품에 노출되어 호흡기와 소화기로 흡수된 경우에 납축적의 원인으로 문제를 나타내고 있다.	피로와 어지럼증 또는 두통과 같은 현상이 나타나며, 관절통 등의 증상이 나타나기도 한다. 또한 심할 경우 기억력 상실과 의식저하 등의 증상이 나타나며, 납이 과다하게 축적될 경우 철의 흡수를 저해하기도 하는 것으로 알려져 있다.

3. 관련법규

가. ; 식품공전 제7. 기구 및 용기포장의 기준·규격

종이제 또는 가공지제

(1) 정의

- (1) 종 이 제 : 펄프를 주원료로 하여 제조한 것
- (2) 가공지제 : 종이제를 주원료로 하여 적절하게 처리한 것

(2) 재질규격 (mg/kg)

- (1) PCBs(Polychlorinated biphenyls) : 10 이하

(3) 용출규격 (mg/L)

- (1) 비소 : 0.1 이하
- (2) 중금속 : 1.0 이하(납으로서)
- (3) 증발잔류물 : 30 이하
- (4) 포름알데하이드 : 4.0 이하
- (5) 형광증백제 : 불검출

즉, 식품공전 외 어떠한 규정도 없는 현실이다. 특히, 아이들이 사용하는 교과서 용지에 대한 규정이 없어 그에 대한 대안을 제시하고자 본 연구를 진행하게 된 것이다.

나. 재생용지 기준·규격

재생용지에 대한 규정은 별도로 없으며 지식경제부 산하 기관인 (사)자원순환산업진흥협회, 일명 GR 협회에서 제정한 재생용지인 인쇄용지(GR M 7002)가 있다.

(1) 정의

이 규격은 서적, 잡지 등의 인쇄에 사용되는 조이로서 국내폐지를 증량기준으로 원료의 30% 이상 사용한 종이에 대해서 규정한다.

(2) 섬유조성(%)

화학펄프 70% 미만, 국내폐지를 활용한 재생펄프 30% 이상

(3) 품질

백색도 %	비인열도 (가로방향)	인장강도 (세로방향) N	신장률 (세로방향) %	이물질 (0.08mm ² 이상)
65 이상	392 이상	29.4 이상	0.7 이상	8개 이하/m ²

II. 재료 및 방법

1. 원지제작

가. 공시 재료

(1) 펄프배합비 및 고해도

원지제조에 사용된 펄프는 표 2에서 보는바와 같이 침엽수표백크라프트펄프(NBKP) 5%, 활엽수표백크라프트펄프(LBKP) 80%, 표백화학열기계펄프(BCTMP) 15%를 혼합하여 사용하였다. 각 펄프의 고해는 펄프별로 분리고해를 하였으며, 각 펄프의 고해도는 침엽수표백크라프트펄프(NBKP)가 30°SR, 활엽수표백크라프트펄프(LBKP)가 28°SR 이었고 표백화학열기계펄프(BCTMP)는 펄프 자체 고해도가 높아 별도의 고해처리를 하지 않고 고해기에서 10분간 해리 후 사용하였다.

<Table-2> 펄프 투입량과 고해도

Pulp	투입량	고해도	비고
NBKP	5%	30°SR	활엽수표백크라프트펄프
LBKP	80%	28°SR	침엽수표백크라프트펄프
BCTMP	15%	자체	표백화학열기계펄프

(2) 재생펄프(DIP)

본 연구에서 사용된 재생펄프(Deinking Pulp)는 국내 N 제지사에서 분양받아 사용하였다. 분양받은 재생펄프에는 형광염료가 포함되어 있었다. 이를 임의로 제거하는 것은 불가능하였다.

(3) Wet end 약품

원지제조에 사용된 지료조성 약품은 표 3에서 보는 바와 같이 부원료로 충전제(filler, Talc+GCC), 증성사이즈제(AKD), 습윤지력증강제(Wet strength Agent), 양성전분(Cationic starch), 보류제(+PAM, -Silica), 형광증백제를 투입하였다.

<Table-3> 첨가제 종류 및 투입량

Content	Filler	AKD	Wet strength Agent	Cationic starch	+ PAM	- Silica
Input	18%	0.70%	0.50%	0.50%	400ppm	1000ppm

(4) 형광증백제

형광이란 어떤 물질이 일정한 파장을 갖는 빛을 흡수했다가 다시 방출할 때 그 빛의 파장이 변화하는 현상을 나타내며, 일반적으로 방출된 빛의 파장이 흡수된 빛의 파장보다 더 긴 경우를 의미하게 된다. 대개 형광증백제(Optical Brightening Agent or Fluorescence Whitening Agents)는 파장이 240-380 nm인 자외선을 흡수하여 기저상태에서 들뜬상태로 변환되고 이를 다시 방출할 때에는 파장이 400-500 nm인 파란색의 가시광선으로 방출시키는 물질을 말한다.

따라서 약간 노란색을 띠는 백상지에 형광증백제를 첨가하면 형광증백제가 자외선을 흡수한 다음 이를 파란색의 가시광선으로 변화시켜 다시 방출하므로 전 가시광선 영역에서 백상지의 광반사율이 거의 일정하게 되고 이로 인해 종이의 노란 기운이 가려지고 완전한 백색처럼 느껴지게 된다. 하지만 이러한 종이도 자외선이 없으면 형광증백제가 그 효과를 발휘하지 못해서 형광증백제

를 첨가하지 않은 종이와 동일하게 느껴진다.

실제로 교실의 창가에 앉은 학생이 보는 교과서는 많은 자외선을 받기 때문에 형광증백제가 첨가된 교과서를 보게 되면 눈이 부실정도로 교과서가 밝게 보이게 되는 것이고 안쪽에 앉은 학생은 형광증백제의 영향을 미치는 자외선량이 적어 종이의 색상을 노란색으로 느끼게 된다는 것이다.

이런 형광증백제는 백상지나 도공지 생산을 위한 제지산업뿐만 아니라 페인트, 세탁용 세제, 비누, 섬유산업 등 다양한 분야에 널리 사용되고 있다.

나. 수초지 제조

위 펄프와 부원료를 혼합하여 평량 60g/m^2 로 맞추어 제작하였다. 이때 형광염료를 펄프 대비 3000 ppm을 투입한 것과 하지 않은 것 두종류로 구분하여 제작하였다. 수초지 펄프배합비를 표 4에 나타내었다.

<Table-4> 수초지 조건

	형광 염료 투입				형광 염료 미투입			
현장 지료	100%	90%	70%	50%	100%	90%	70%	50%
DIP	0%	10%	30%	50%	0%	10%	30%	50%
OBA 투입량	3000 ppm				0 ppm			

(1) 캘린더링

위 제조한 수초지를 안료도공(코팅)을 위하여 실험실용 슈퍼캘린더(Supercalender, Beloit, Model 753, USA)를 사용하여 온도 70°C , 압력 100psi에서 2회 통과시켜 프리 캘린더링 처리하였다.

(2) 원지물성 측정

- 기 본 물 성 : BP평량, CP평량, 두께, Bulk
- 물리적 특성 : 인장강도, 신도, 열단장, 인열강도,
- 표 면 특 성 : Roughness, Gloss
- 광 학 특 성 : 색상(L*, a*, b*) Brightness, Whiteness, 불투명도, 형광지수(Fluorescence Index)

2. 도공지 제조

가. 공시 재료

(1) 도공안료

도공 안료는 중질 탄산칼슘 (GCC, Hydrocarb 60[®], Setacarb 95K[®], OMYA Korea), 클레이(Clay, Ultra Gloss E10[®], Engelhard)를 사용하였다.

<Table-5> Properties of pigments

Properties Pigments	Solid content (%)	pH	Mean Size (μ m)	Brightness (%)	Viscosity (cps)	Remark
GCC	75.09	9.53	0.42	91.70	267	OMYA KOREA
No. 1 Clay	99.38	7.25*	-	89.00	500*	Engelhard USA

* 72% slurry

(2) 바인더

바인더는 제지사에서 일반적으로 사용하는 (주)LG화학 매엽 오프셋 인쇄용 라텍스를 분양받아 사용하였다. 바인더의 물성은 표 6과 같다.

<Table-6> Properties of latex

Properties Additives	S.C(%)	Commercial Name	Company
Latex	50.1	Latex-802	(주)LG화학

(3) 기타 첨가제 및 OBA

기타 첨가제는 제지사에서 일반적으로 사용하는 제품을 사용하였다. 그 특성은 아래 표 7과 같다.

<Table-7> Properties of additives

Properties Additives	S.C(%)	Commercial Name	Company
Lubricant	55.0	NOPCOTE C-104	(주)한국산노프코
Insolubilizer	30.0	Insol-A	(주)새한산업
Thickener	30.0	JT-35	(주)정원화학
Optical Brightness Agent	26.3	White PL	(주)범진산업

나. 도공지 제작

(1) 도공액 제조

도공액은 Table 8의 배합비로 제조하였다.

(2) 도공

Pre, Top 각각 $10\text{g}/\text{m}^2$ 의 도공량으로 맞추어 실험실용 반자동 코터(K-control coater, RK Print Coat Instruments Ltd, U. K)를 사용하여 편면, 싱글 도공 하였다. 건조는 열풍 건조기(YJ-8600D, Yujin Electronics, Korea)에서 30초간 건조시켰다.

(3) 도공지 캘린더링

캘린더링은 실험실용 슈퍼캘린더(Supercalender, Beloit, Model 753, U.S.A.)를 사용하여 온도 70°C , 압력 250psi에서 4회 통과시켰다.

<Table-8> Formulation of coating color

(unit : pph)		
	형광염료 첨가	형광염료 미첨가
GCC 95	70	70
Clay	30	30
Latex	10	10
OBA	0.1	0
Dispersant	0.05	0.05
NaOH	0.05	0.05
Lubricant	0.5	0.5
Insolubilizer	0.5	0.5
Thickener	0.2	0.2
Solid contents(%)	68	68

(4) 도공지 물성측정

도공지의 물성은 거칠음도(roughness)는 PPS Tester(L&W, Model 165, Sweden), 백지광택(paper gloss)은 광택도 측정기(Gloss meter, Model T480A, Technidyne, Sweden), 백색도(brightness), 불투명도(opacity), 색도(color)는 분광광도계(Elrepho 3300, Datacolor International, U.S.A.)를 사용하여 측정하였다.

또한 위 분광분도계를 사용하여 형광지수((Fluorescence Index, FI)를 측정하였다. 즉, 종이의 백색도(brightness)를 형광증백제의 자외선 흡수 및 파란색 가시광선 방출을 고려하여 광원 C 조건에서 백색도와 400 nm cut-off 필터로 자외선이 제거된 백색도 차를 형광지수를 측정하였다.

아울러 위와 같은 방법으로 도공지를 마찰한 여과지의 형광지수 값도 측정하였다.

3 종이의 화학적 분석

가. 시료준비

(1) 도공지 자체 분석

분석재료로 사용한 도공지는 위 2.나.(2)에서 제작한 도공지를 사용하였다. 오염과 시료의 손실을 최대한 막기 위하여 정확히 무게를 측정하고 잘게 자른 시료를 폴리에틸렌 병에 넣었다.

이 때 사용한 재료와 기구는 다음과 같다.

- FALCON 사의 폴리에틸렌 50mL 과 15mL 폴리에틸렌 tube
- Mettler PB403-S 정밀 저울
- 3차 초순수 재조장치 Milli-Q plus 증류수기
- WAT 200510 0.45 μ m/PVDF Syringe Filter
- Agilent 8453 UV Detector
- 원심분리기 UNION 55R (3500rpm/30min/30min)
- 유도결합플라즈마 / 질량분석기 Shimadzu ICPM-8500

(2) 도공지 마찰 실험 분석

종이와 인체 접촉으로 인한 형광증백제의 문음현상을 알아보기 위하여 실험실용내마모도 측정기(Rub Tester, SMT, Japan)를 사용하였다. 고정판에 위에서 제조한 도공지를 부착하고, 왕복 운동하는 이동바에는 형광염료가 전혀 없는 순수한 천연펄프로만 만든 여과지(filter paper, Whatman 35)를 부착하였다. 이때 왕복 횟수는 50회였다. 하중은 기계 자중으로 하였다.

나. 분석 방법

종이의 화학적 분석은 형광을 나타내는 성분인 형광증백제의 함유량을 분석하였으며, 인체 유해 4대 중금속 성분도 분석하였다.

형광성분을 효과적으로 분석하기 위하여 종이를 잘게 자른 후 정확히 무게를 달아 폴리에틸렌 병에 담아 초음파기를 이용하여 30분간 추출한 후 진탕기(shaker)를 이용하여 다시 30 분간 용출하였다. 그 후 원심분리기를 이용하여 15분간 분리한 후, 다시 0.45um 시린지 필터를 이용하여 상층액만을 사용하여 UV를 이용하여 분석하였다.

또한 크롬과 비소, 납, 카드뮴 등 4가지의 중금속을 분석하기 위하여 3차 정제된 증류수와 3% 질산용액을 이용하여 1시간 용출한 후 유도결합플라즈마/질량분석기를 이용하여 분석하였다.



<그림-1> 중금속 분석용 유도결합플라즈마 질량분석기



<그림-2> 형광물질 분석을 위한 UV/VIS 분석기

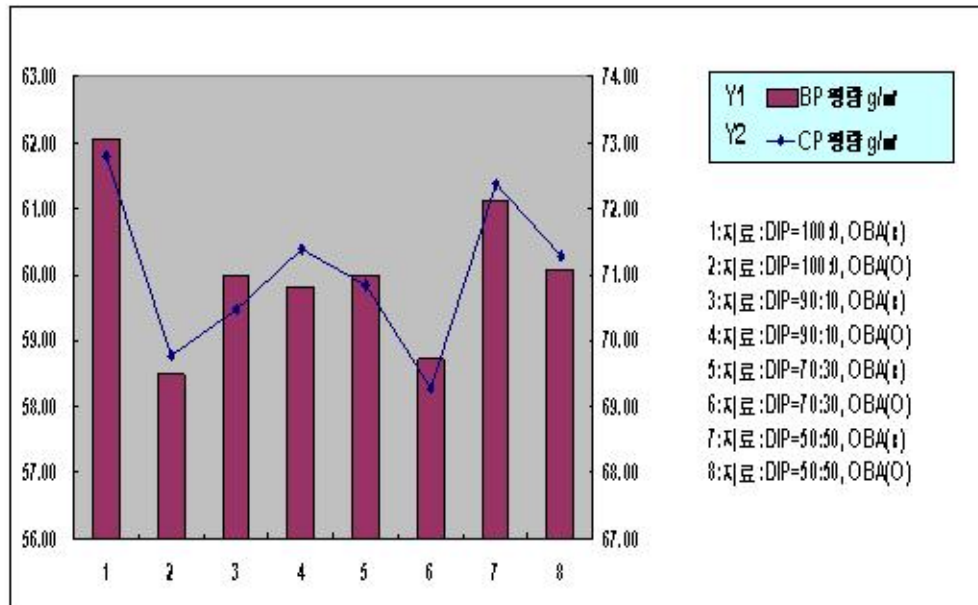
III. 결과 및 고찰

1. 형광 미투입 도공지 물성

<표-9> 형광 미투입 용지 물성 종합

INDEX	현장 지표		100%	100%	90%	90%	70%	70%	50%	50%
	DIP		0%	0%	10%	10%	30%	30%	50%	50%
	OBA 투입(to 지표)		X	O	X	O	X	O	X	O
	Index		1-X	2-X	3-X	4-X	5-X	6-X	7-X	8-X
기본 물성	BP 팽창	g/㎡	62.04	58.48	59.96	59.81	60.00	58.71	61.11	60.06
	CP 팽창	g/㎡	72.78	69.78	70.48	71.39	70.83	69.28	72.36	71.29
	도공량	g/㎡	10.74	11.30	10.52	11.58	10.83	10.57	11.25	11.23
	두께	μm	86.60	88.20	82.93	86.80	83.00	86.07	86.07	85.73
	Bulk	cm ³ /g	1.19	1.26	1.18	1.22	1.17	1.24	1.19	1.20
	밀도	g/cm ³	0.84	0.79	0.85	0.82	0.85	0.80	0.84	0.83
인장	인장강도/15mm	kgf	2.37	2.63	2.38	2.35	2.61	2.63	2.65	2.78
	신도	%	2.29	2.57	2.64	2.46	2.48	2.85	2.62	2.88
	TEA Index	J/kg	324.5	423.5	389.6	350.2	407.4	478.6	430.3	505.5
	Tensile Stiffness	MN/g	4.45	4.83	4.47	4.40	4.75	4.69	4.72	4.85
	열단장	km	2.17	2.51	2.25	2.19	2.46	2.53	2.45	2.60
인열	인열강도	gf	31.40	31.40	33.23	32.98	36.38	34.58	37.98	39.53
표면 특성	Roughness	μm	2.61	2.64	2.68	2.66	2.80	2.78	2.71	2.72
	Gloss	%	16.41	14.34	17.80	17.91	18.09	16.76	18.51	17.36
광학 특성	L*, C/2	L/D	93.88	93.83	93.83	93.84	93.92	93.93	93.98	93.96
	a*, C/2	R/G	0.55	0.66	0.58	0.68	0.67	0.77	0.88	0.89
	b*, C/2	Y/B	-0.20	-0.46	-0.35	-0.58	-0.68	-0.86	-1.20	-1.20
	CIE W 420 D65/10	%	78.56	78.69	78.12	78.33	77.96	77.71	77.23	77.14
	CIE W D65 D65/10	%	90.98	92.53	92.32	94.07	95.45	96.74	100.03	100.04
	CIE F D65 D65/10		12.43	13.84	14.20	15.74	17.49	19.03	22.80	22.90
	CIE F C C/2		6.88	7.76	7.86	8.69	9.76	10.79	12.95	13.00
	R457 420	%	83.46	83.42	83.24	83.31	83.27	83.22	83.11	83.07
	R457 D65	%	87.12	87.49	87.41	87.95	88.44	88.83	89.88	89.85
	R457 C		85.37	85.56	85.40	85.72	86.00	86.22	86.73	86.69
	R457 Four C		1.90	2.15	2.17	2.41	2.73	3.00	3.62	3.62
	CIE Fluor D65		0.42	0.40	0.39	0.40	0.34	0.64	0.62	0.75
	R457 Fluor C		0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.09	0.09	0.09
	Opacity	%	93.21	91.28	91.83	91.96	91.92	91.17	91.96	91.70

가. 원지 및 도공지 평량



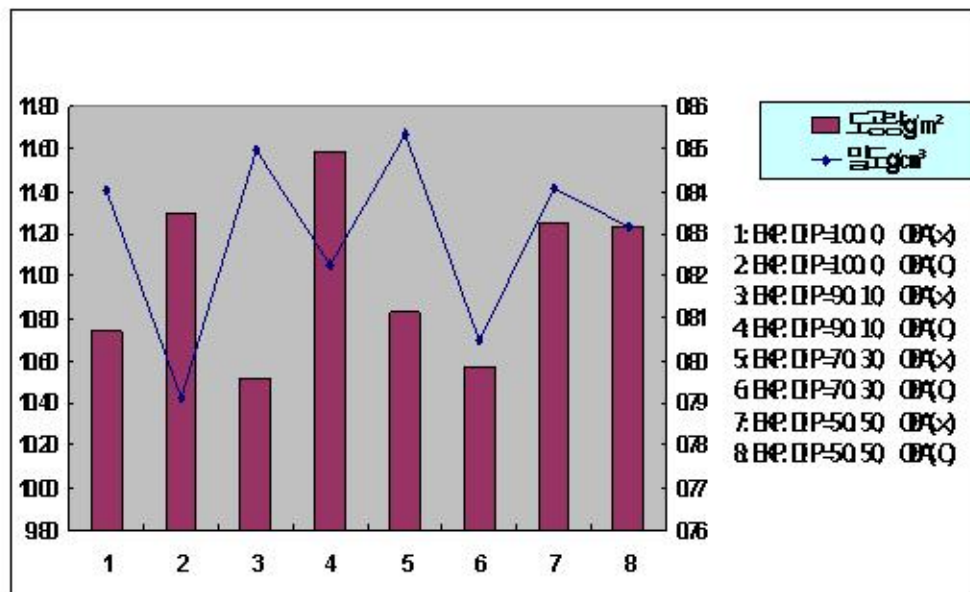
<Fig.-3> Basic Weight of base paper and coated paper

그림 3은 수초지한 원지 평량과 도공지 평량을 측정한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 수초지한 원지 평량은 교과서 용지 기준에 맞추어 58.5 g/m²에서부터 62.0 g/m² 제작되었다. 여기서 형광증백제를 넣은 원지 평량이 투입하지 않은 평량보다 낮은 경향을 보였다. 이는 형광증백제의 투여가 지료의 보류를 떨어뜨린다는 것을 증명하는 것이다. 또한 도공지의 평량은 69.3 g/m²에서부터 72.8 g/m²로 측정되었고, 원지 평량과 유사한 경향을 보였다. 이는 도공량을 일정하게 도포하였기 때문이다.

나. 도공지의 도공량 및 밀도

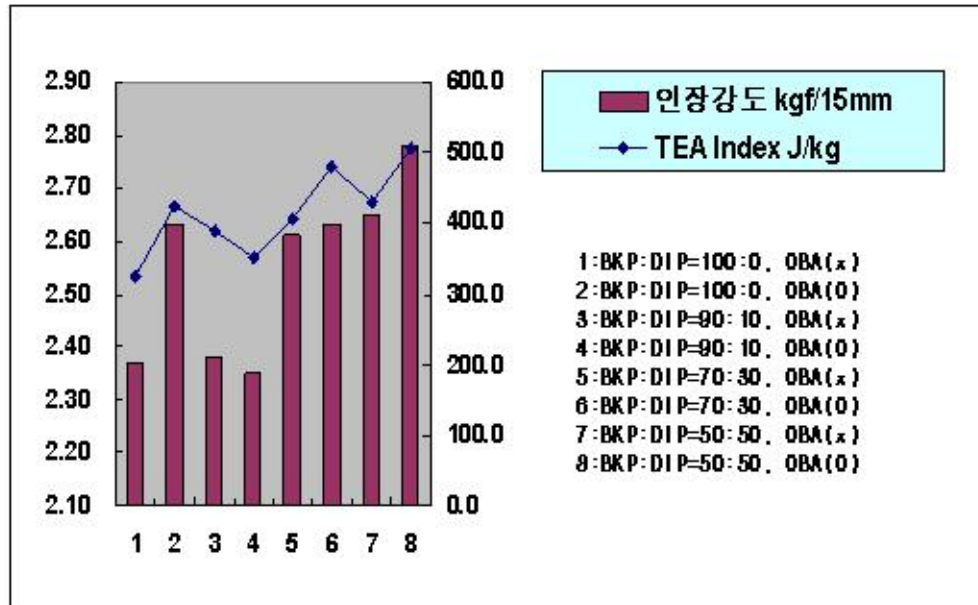
그림 4는 도공지의 도공량과 밀도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 도공량은 11-12 g/m²으로 비교적 일정하게 편면 도포가 되었다. 따라서 도공지의 밀도는 약 0.8 g/cm³ 내외로 일반적인 도공지의 물성을 나타내고 있다. 여기서 재생펄프 첨가량이 도공지의 밀도에 전혀 영향을 미치지 않고 있

음을 알 수 있다. 이는 통상 종이 제조에 비교적 섬유장이 짧은 재생섬유를 많이 사용하게 되면 종이의 밀도가 증가한다는 결과와 일치하지 않았다. 그 이유는 도공지 제조 후 종이의 평활도와 광택도를 증가시키기 위하여 캘린더링 처리를 하게 되는데 이때 일정한 압력에 의해서 그 효과가 감소되었기 때문이라 판단된다.



<Fig.-4> Coating weight and Density of coated paper

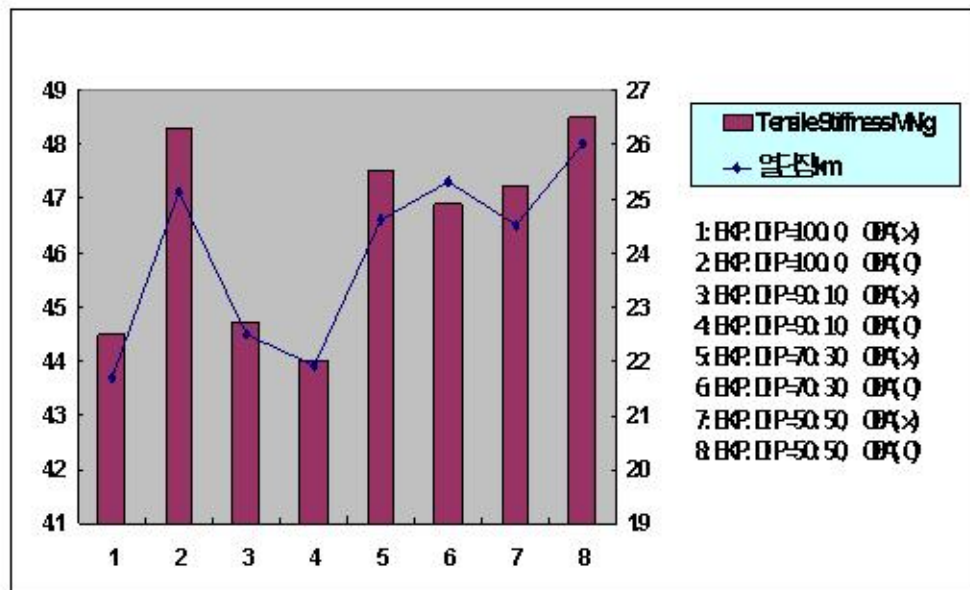
다. 도공지 인장강도 및 인장지수



<Fig.-5> Tensile Strength and TEA index of coated paper

그림 5는 도공지의 인장강도와 인장지수를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 전체적으로 재생펄프 함량이 많아질수록 인장강도와 인장지수가 높은 경향을 보였다. 이는 미세한 재생펄프의 비표면적이 증가하면서 수소결합이 증가하였기 때문이라 판단된다. 아울러 재생섬유의 함량이 50% 이상 일 때 오히려 인장강도가 최댓값을 보인 것은 재생섬유의 탈묵, 표백처리를 통해서 백색도 품질을 증가 시킬 수 있다면 사용량이 더 늘어날 수 있다는 것을 증명하는 결과이다.

라. Tensile stiffness와 열단장

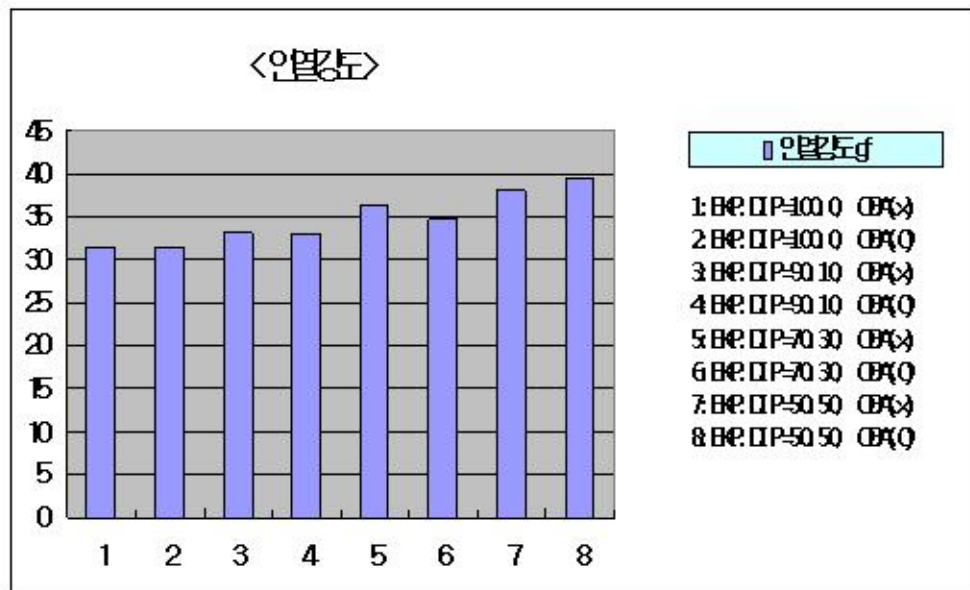


<Fig.-6> Tensile Stiffness and Breaking length of coated paper

그림 6은 도공지의 인장 스티프니스와 열단장을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 위 인장강도와 인장지수와 같은 경향을 보였다. 전체적으로 재생펄프 함량이 많아질수록 스티프니스와 열단장이 높은 경향을 보였다. 이는 미세한 재생펄프의 비표면적이 증가하면서 수소결합이 증가하였기 때문이라 판단된다. 아울러 재생섬유의 함량이 50% 이상 일 때 오히려 인장강도가 최댓값을 보인 것은 재생섬유의 탈묵, 표백처리를 통해서 백색도 품질을 증가시킬 수 있다면 사용량이 더 늘어날 수 있다는 것을 증명하는 결과이다.

그러나 단섬유인 재생섬유가 많아질수록 스티프니스가 감소한다는 예전의 연구와 다른 결과를 보였는데 이는 본 실험에 사용된 재생섬유가 장섬유인 소나무로 제조한 펄프를 재생처리한 고지를 사용했기 때문이라 생각된다.

마. Tear strength

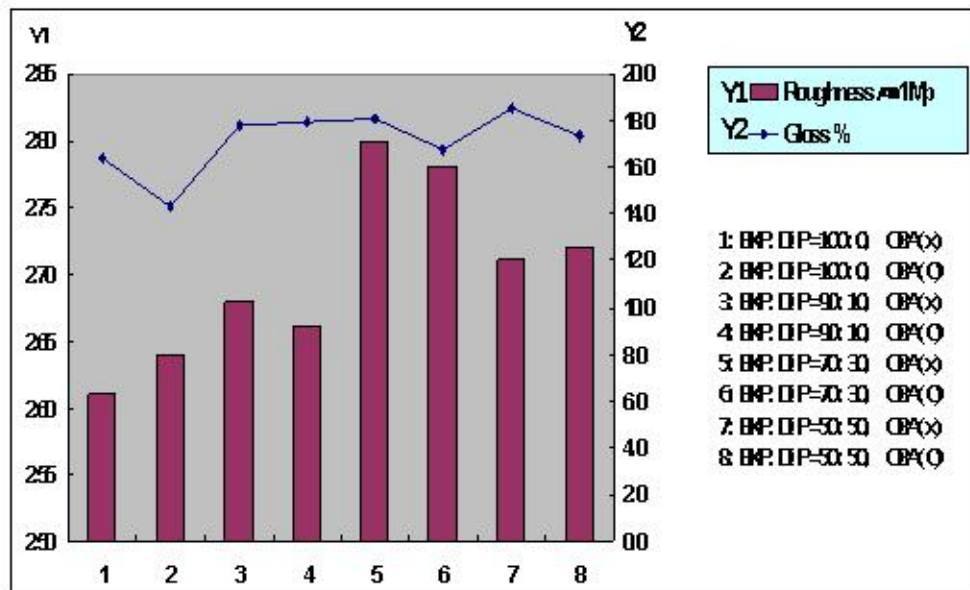


〈Fig.-7〉 Tear strength of coated paper

그림 7은 도공지의 인열강도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 위 인열강도는 위 인장강도, 인장지수, 열단장 그리고 인장 스티프니스와 유사한 경향을 보였다. 전체적으로 재생펄프 함량이 많아질수록 인열강도가 증가하는 경향을 보였다. 이는 미세한 재생펄프의 비표면적이 증가하면서 수소결합이 증가하였기 때문이라 판단된다. 하지만 인장강도에 비해 그 차이가 심하지 않은 것은 인열강도는 섬유와 섬유의 수소결합력 뿐만 아니라 섬유 개개의 강도 또한 중요한 인자이기 때문이다. 재생하지 않은 침엽수, 활엽수 펄프 보다 물리적, 화학적 재생 공정을 거치면서 섬유 개개의 강도가 많이 약해졌기 때문이다.

이는 운전 오프셋 인쇄공정에서 다소 문제가 될 수 있는 종이 지질 문제가 없다는 것을 증명하는 것이다.

바. Roughness and Gloss



<Fig.-8> Roughness and Gloss of coated paper

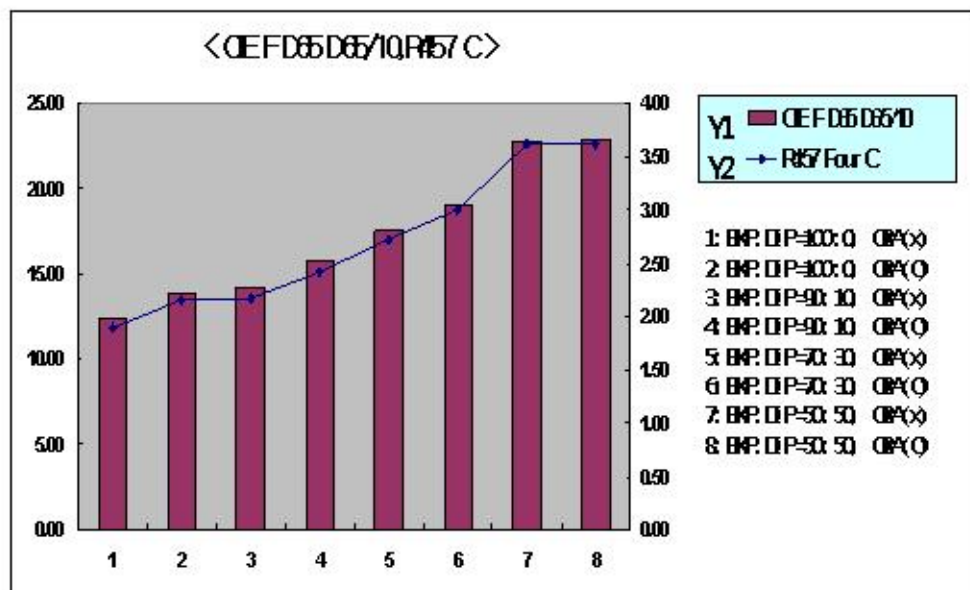
그림 8은 인쇄적성 및 종이의 외관특성과 매우 밀접한 도공지의 거칠음도와 광택도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 거칠음도는 2.6 μm ~2.8 μm 로 재생섬유 배합비에 따른 큰 차이는 없었다. 하지만 재생섬유량이 증가할수록 거칠음도가 다소 떨어지는 경향을 보였다. 이는 재생섬유가 많이 함유될수록 코팅공정에서 원지층의 섬유가 도공액의 수분을 흡수하면서 부풀어 오르는 현상이 다소 증가하였기 때문이라 판단된다. 하지만 그 차이는 매우 미약해서 용지의 인쇄적성엔 문제가 되지 않을 것이다.

광택도는 재생 섬유의 함유량에 따른 차이가 없었다. 이는 전체적으로 광택도가 매우 낮았기 때문이다. 실제 사용하는 교과서 본문용지의 광택도 규격은 23% 내외이다. 또한 캘린더링 공정을 거치면서 재생섬유의 부풀음 현상도 사라졌다고 볼 수 있다.

사. 형광지수(Fluorescent Index, FI)

그림 9는 본 연구의 주요 목적의 하나인 도공지의 형광지수를 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 도공지의 CIE 형광지수와 R457 형광지수 모두 재생펄프 첨가량이 늘어날수록 증가하는 경향을 보였다. 이는 이번 실험에 사용된 재생펄프에 과량의 형광염료가 함유되어 있었기 때문이다. 신문지 공장에서 재생펄프를 제조할 때, 탈묵후 지료에 형광증백제를 다소 과량 투여한다. 그 이유는 중간 탈수과정에서 형광증백제가 빠져나가기 때문이다. 또한 형광증백제가 백색도를 증가시키는 일종의 표백제 역할을 한다고 볼 수 있다.

그리고 원지를 제조할 때 형광증백제를 투여한 것이 하지 않은 것에 비하여 다소 높게 나왔다. 따라서 원지층에 형광증백제를 투입하는 것으로도 도공지의 백색도를 증가시킬수 있다는 것을 확인할 수가 있었다.

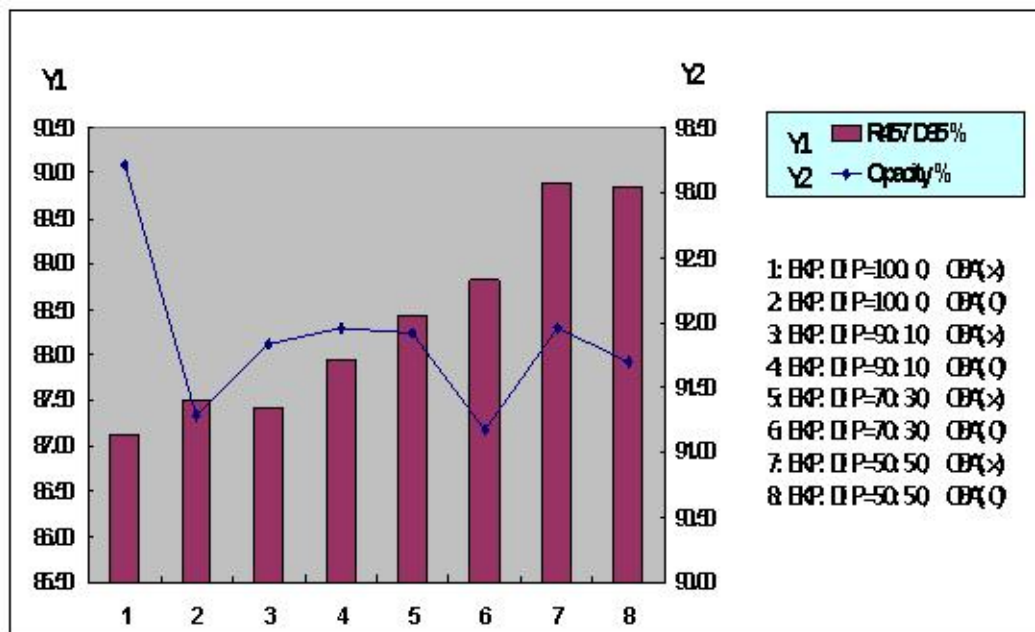


<Fig.-9> Fluorescent Index of coated paper

아. Brightness and Opacity

그림 10은 도공지의 백색도와 불투명도는 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 도공지의 백색도는 재생펄프의 사용량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 이는 이번 실험에 사용된 재생펄프에 과량의 형광염료가 함유되어 있었기 때문이다. 이 결과는 앞의 형광지수 결과와도 일치한다.

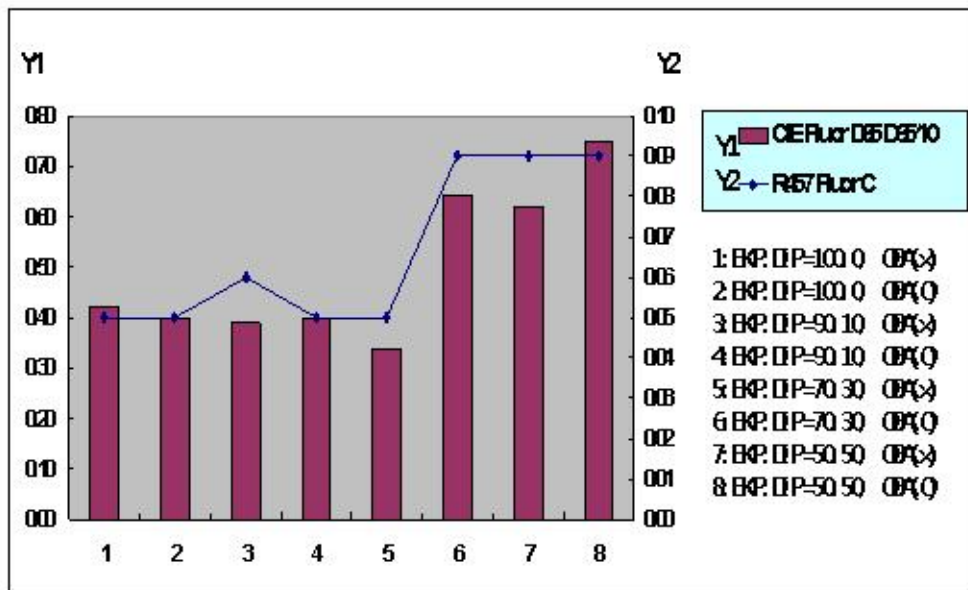
그러나 용지의 불투명도는 특별한 경향성을 보이지 않았다. 오히려 재생섬유가 30~50%로 과량 들어간 도공지가 경향성은 없지만 낮은 값을 보였는데, 이는 단섬유인 재생섬유가 광산란을 증가시켜 불투명도를 향상시키는 공극을 채웠기 때문이라 판단된다. 그러므로 단섬유인 재생펄프를 30% 이상 과량으로 사용할 때는 용지의 불투명도에 관심을 가져야 한다.



<Fig.-10> Brightness and Opacity of coated paper

차. Rub Test

그림 11은 도공지의 표면을 여과지로 왕복 50회 문지른 다음 여과지의 표면에 형광지수 값이다. 그림에서 보는바와 같이 도공층에 형광증백제를 넣지 않아 형광지수가 매우 낮은 값을 보이고 있다. 또한 원지층에 재생펄프 함유량이 10% 이하로 낮을 때는 마찰에 의해서 원지층의 형광증백제 유무가 큰 차이가 없었으나, 재생펄프 30% 이상 함유할 때는 형광증백제를 넣은 것이 미약하지만 더 많이 묻어 나오는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 직접 접촉하지 않는 원지층이라도 과도한 형광증백제의 적용은 규제하여야 한다.



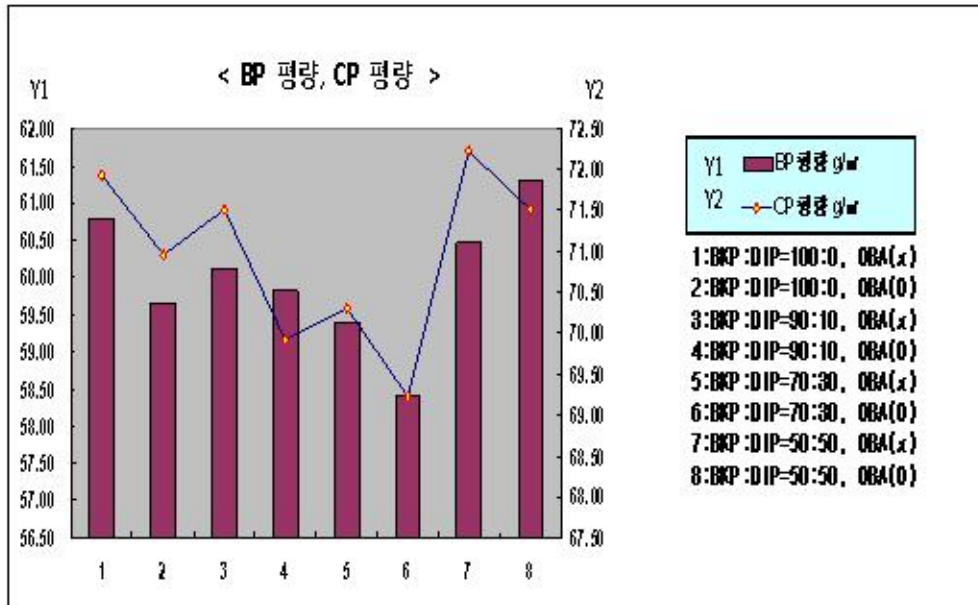
<Fig.-11> Fluorescent Index of rub test on coated paper

2. 형광 투입 도공지 물성

<표-10> 형광 투입 용지 물성 종합

INDE X	현장 지료		100%	100%	90%	90%	70%	70%	50%	50%
	DIP		0%	0%	10%	10%	30%	30%	50%	50%
	OB A 투입		X	O	X	O	X	O	X	O
	Index		1-O	2-O	3-O	4-O	5-O	6-O	7-O	8-O
기본 물성	BP 평량	g/㎡	60,80	59,65	60,11	59,81	59,39	58,41	60,47	61,30
	CP 평량	g/㎡	71,94	70,96	71,50	69,93	70,30	69,24	72,22	71,51
	도공량	g/㎡	11,14	11,31	11,39	10,12	10,91	10,83	11,75	10,21
	두께	μm	87,06	85,20	87,47	83,33	87,33	83,93	87,93	88,33
	Bulk	cm ³ /g	1,21	1,20	1,22	1,19	1,24	1,21	1,22	1,24
	밀도	g/cm ³	0,83	0,83	0,82	0,84	0,80	0,82	0,82	0,81
인장	인장강도/15mm	kgf	2,34	2,62	2,51	2,46	2,52	2,61	2,66	2,88
	신도	%	2,36	2,37	2,48	2,30	2,43	2,79	2,75	2,81
	TEA Index	J/kg	337,4	383,5	381,4	351,8	382,6	467,5	455,1	513,5
	Tensile Stiffness	MN/g	4,43	4,71	4,56	4,62	4,71	4,79	4,66	4,97
	열단장	km	2,19	2,46	2,34	2,35	2,39	2,51	2,46	2,68
인열	인열강도	gf	32,98	31,93	32,18	31,68	37,70	35,33	39,25	41,38
표면 특성	Roughness	μm	2,58	2,64	2,70	2,83	2,87	2,91	2,83	3,10
	Gloss	%	16,38	16,48	17,51	15,61	18,96	16,43	17,48	16,66
광학 특성	L*, C/2	L/D	94,16	94,15	94,22	94,10	94,21	94,22	94,21	94,29
	a*, C/2	R/G	1,00	1,10	0,94	1,16	0,97	1,07	1,12	1,14
	b*, C/2	Y/B	-2,27	-2,54	-2,28	-2,59	-2,32	-2,52	-2,59	-2,64
	CIE W 420 D65/10	%	77,10	77,60	77,16	77,55	76,52	76,45	75,93	76,09
	CIE W D65 D65/10	%	107,53	108,67	107,55	109,70	108,12	109,74	110,84	110,82
	CIE F D65 D65/10		30,43	31,07	30,39	32,16	31,60	33,29	34,91	34,73
	CIE F C C/2		17,79	18,42	17,85	18,71	18,68	19,63	20,51	20,70
	R457 420	%	83,36	83,48	83,46	83,37	83,24	83,24	83,03	83,22
	R457 D65	%	93,35	93,72	93,51	93,77	93,58	94,13	94,33	94,56
	R457 C		88,71	89,02	88,85	88,92	88,81	89,10	89,12	89,38
	R457 Four C		5,35	5,55	5,39	5,55	5,57	5,86	6,09	6,16
	CIE fluor D65 1,25		1,72	1,06	1,47	1,68	2,14	2,62	2,68	
	R457 Fluor C		0,18	0,23	0,14	0,21	0,23	0,30	0,36	0,37
	Opacity	%	92,06	91,79	92,16	91,96	92,02	90,85	90,93	91,37

가. 원지 및 도공지 평량

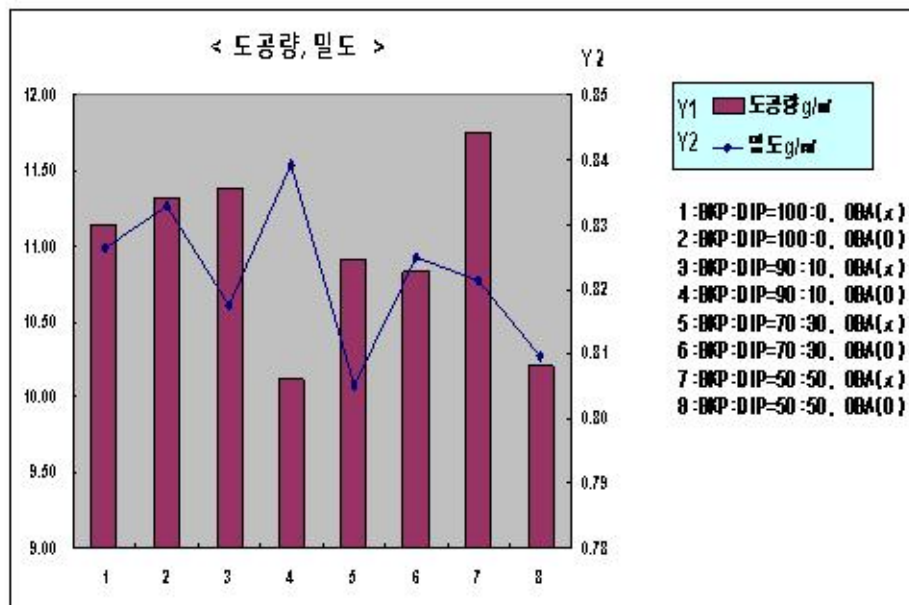


<Fig.-12> Basic Weight of base paper and coated paper

그림 12는 수초지한 원지 평량과 도공지 평량을 측정한 것이다. 그림에서 보는바와 같이 수초지한 원지 평량은 교과서 용지 기준에 맞추어 58.4 g/m²에서부터 61.3 g/m² 제작되었다. 여기서 형광증백제를 넣은 원지평량이 투입하지 않은 평량보다 낮은 경향을 보였다. 형광증백제의 투여가 지료의 보류를 떨어 드린다는 것을 증명하는 것이다. 이는 앞의 도공층에 형광증백제를 투입하지 않았을 때와 동일한 결과이다. 또한 도공지의 평량은 69.4 g/m²에서부터 72.2 g/m²로 측정되었고, 원지 평량과 유사한 경향을 보였다. 이는 도공량을 일정하게 도포하였기 때문이다.

나. 도공지 도공량 및 밀도

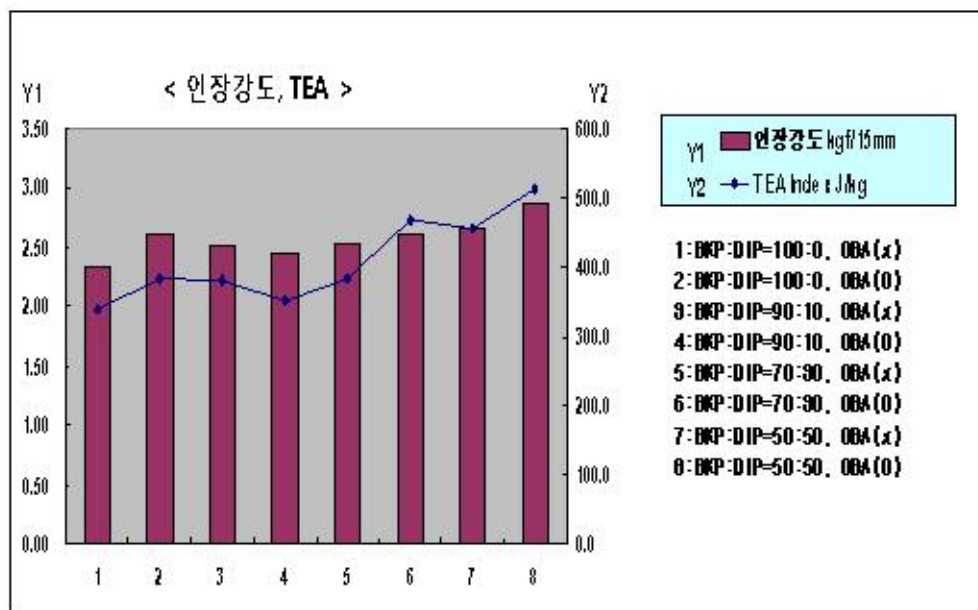
그림 13은 도공지의 도공량과 밀도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 도공량은 10.12~11.75 g/㎡으로 비교적 일정하게 편면 도포가 되었다. 따라서 도공지의 밀도는 약 0.8~0.84 g/㎤ 내외로 일반적인 도공지의 물성을 나타내고 있다. 여기서 재생펄프 첨가량이 도공지의 밀도에 전혀 영향을 미치지 않고 있음을 알 수 있다. 이는 통상 종이제조에 비교적 섬유장이 짧은 재생섬유를 많이 사용하게 되면 종이의 밀도가 증가한다는 결과와 일치하지 않았다. 그 이유는 도공지 제조 후 종이의 평활도와 광택도를 증가시키기 위하여 캘린더링 처리를 하게 되는데 이때 일정한 압력에 의해서 그 효과가 감소되었기 때문이라 판단된다.



<Fig.-13> Coating weight and Density of coated paper

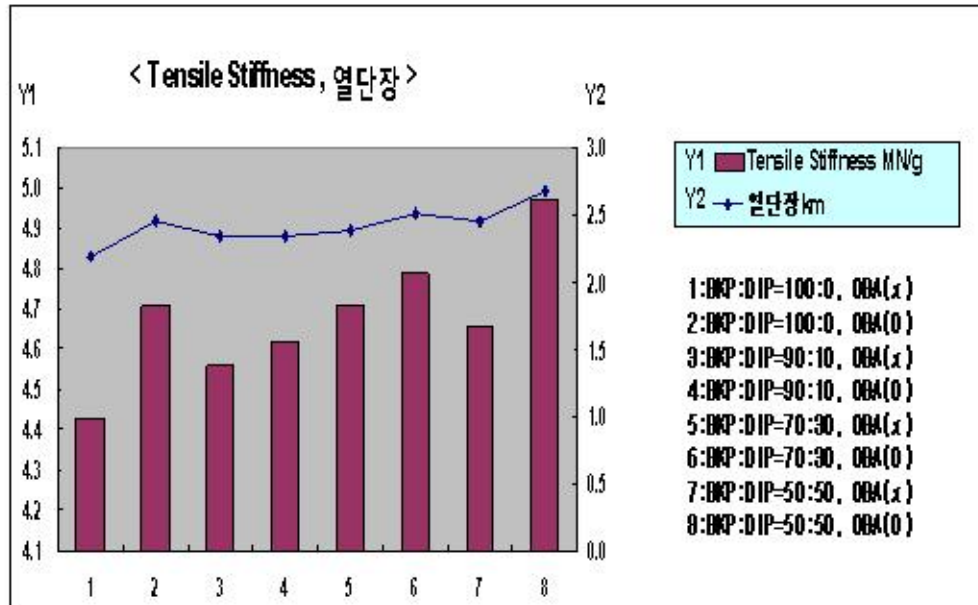
다. 도공지 인장강도 및 인장지수

그림 14는 도공지의 인장강도와 인장지수를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 전체적으로 재생펄프 함량이 많아질수록 인장강도와 인장지수가 높은 경향을 보였다. 이는 미세한 재생펄프의 비표면적이 증가하면서 수소결합이 증가하였기 때문이라 판단된다. 아울러 재생섬유의 함량이 50% 이상 일 때 오히려 인장강도가 최댓값을 보인 것은 재생섬유의 탈묵, 표백처리를 통해서 백색도 품질을 증가 시킬 수 있다면 사용량이 더 늘어날 수 있다는 것을 증명하는 결과이다. 이는 앞서 도공층에 형광증백제를 첨가하지 않은 결과 유사한 결과를 보이고 있다.



<Fig.-14> Tensile Strength and TEA index of coated paper

라. Tensile stiffness와 열단장

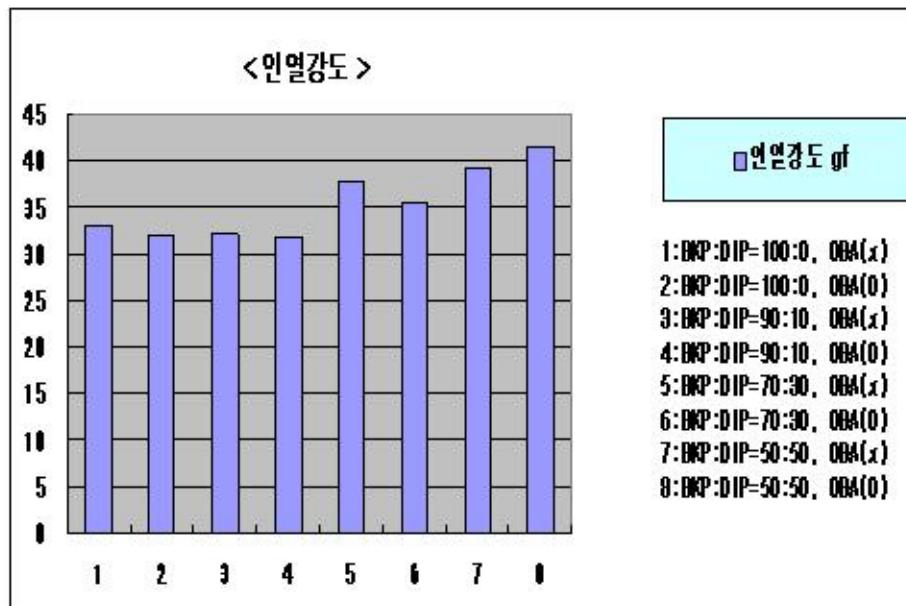


<Fig.-15> Tensile Stiffness and Breaking length of coated paper

그림 15는 도공지의 인장 스티프니스와 열단장을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 위 인장강도와 인장지수와 같은 경향을 보였다. 전체적으로 재생펄프 함량이 많아질수록 스티프니스와 열단장이 높은 경향을 보였다. 이는 미세한 재생펄프의 비표면적이 증가하면서 수소결합이 증가하였기 때문이라 해석할 수 있다. 아울러 재생섬유의 함량이 50% 이상일 때 오히려 인장강도가 최댓값을 보인 것은 재생섬유의 탈묵, 표백처리를 통해서 백색도 품질을 증가시킬수 있다면 사용량이 더 늘어날 수 있다는 것을 증명하는 결과이다.

그러나 단섬유인 재생섬유가 많아질수록 스티프니스가 감소한다는 예견의 연구와 다른 결과를 보였는데 이는 본 실험에 사용된 재생섬유가 장섬유인 소나무로 제조한 펄프를 재생처리한 고지를 사용했기 때문이라 생각된다.

마. Tear strength

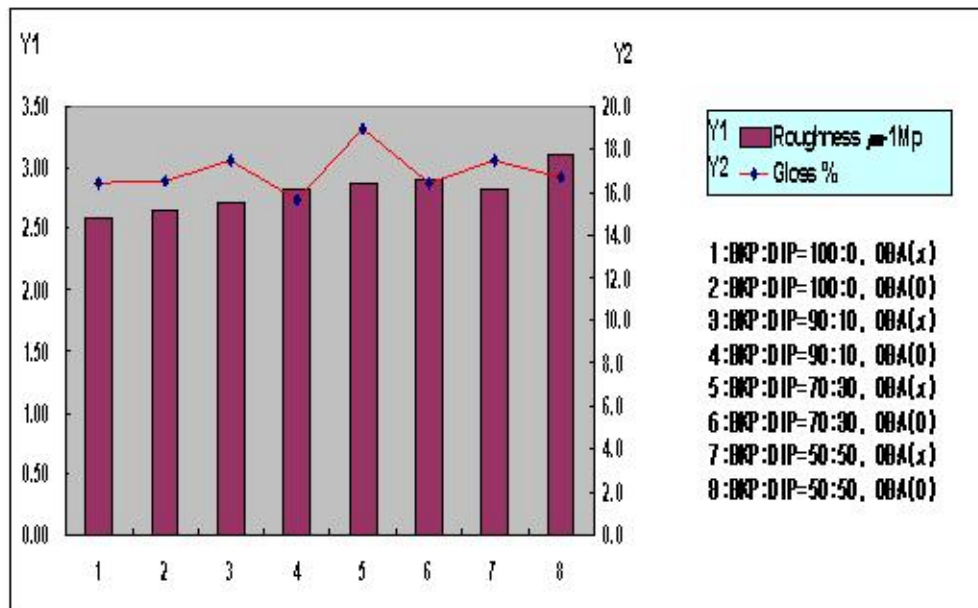


<Fig.-16> Tear strength of coated paper

그림 16은 도공지의 인열강도를 나타낸 것이다. 그림 16에서 보는 바와 같이 위 인열강도는 위 인장강도, 인장지수, 열단장 그리고 인장 스티프니스와 유사한 경향을 보였다. 전체적으로 재생펄프 함량이 0%와 10%일 때는 거의 유사한 강도를 보였고, 재생펄프 함량이 30% 이상 많아질수록 인열강도가 증가하는 경향을 보였다. 이는 미세한 재생펄프의 비표면적이 증가하면서 수소결합이 증가하였기 때문이라 판단된다. 하지만 인장강도에 비해 그 차이가 심하지 않은 것은 인열강도는 섬유 개개의 수소결합력 뿐만 아니라 섬유 개개의 강도 또한 중요한 인자이기 때문이다. 재생하지 않은 침엽수, 활엽수 펄프 보다 물리적, 화학적 재생 공정을 거치면서 섬유의 강도가 많이 약해졌기 때문이다.

이는 운전 오프셋 인쇄공정에서 다소 문제가 될 수 있는 종이 지질 문제가 없다는 것을 증명하는 것이다.

바. Roughness and Gloss

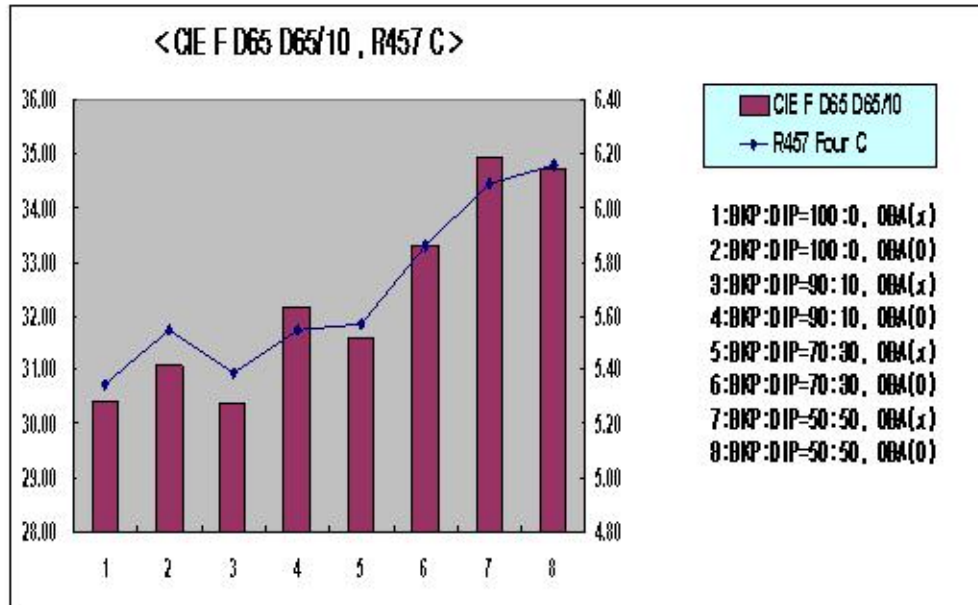


<Fig.-17> Roughness and Gloss of coated paper

그림 17은 인쇄적성 및 종이의 외관특성과 매우 밀접한 도공지의 거칠음도와 광택도를 나타낸 것이다. 그림 17에서 보는 바와 같이 거칠음도는 2.5 μm 내외로 전형적인 교과서 용지 거칠음도 규격을 보여주고 있으며 재생섬유 배합비에 따른 거칠음도나 광택도의 큰 차이는 없었다. 하지만 재생섬유 양이 증가할수록 거칠음도가 다소 떨어지는 경향을 보였다. 이는 재생섬유가 많이 함유될수록 코팅공정에서 도공액의 수분을 흡수하면서 섬유층이 부풀어 오르는 현상이 다소 증가하였기 때문이라 판단된다. 하지만 그 차이는 매우 미약해서 용지의 인쇄적성엔 문제가 되지 않을 것이다.

광택도는 재생 섬유의 함유량에 따른 차이가 없었다. 이는 전체적으로 광택도가 매우 낮았기 때문이다. 실제 사용하는 교과서 본문용지의 광택도 규격은 23% 내외이다. 또한 캘린더링 공정을 거치면서 재생섬유의 부풀음 현상도 사라졌다고 볼 수 있다.

사. Fluorescent Index



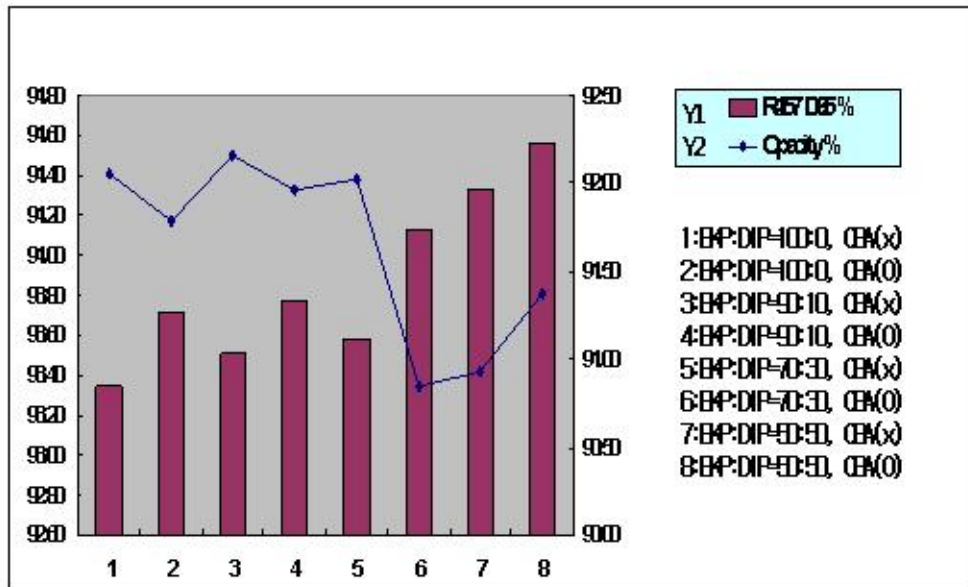
<Fig.-18> Fluorescent Index of coated paper

그림 18은 본 연구의 주요 목적의 하나인 도공지의 형광지수를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 도공지의 CIE 형광지수와 R457 형광지수 모두 재생펄프 첨가량이 늘어날수록 증가하는 경향을 보였다. 이는 이번 실험에 사용된 재생펄프에 과량의 형광염료가 함유되어 있었기 때문이다. 또한 도공층에 형광증백제를 넣지 않았을 때와 비교해서 약 2-3배 높은 결과를 보였다. 따라서 원지를 제조할 때를 제외한 도공역에 형광증백제를 첨가하는 것은 백색도 향상에는 좋을지 모르지만 종이의 건강성에 있어선 많은 문제점이 있다고 할 수 있다.

아. Brightness and Opacity

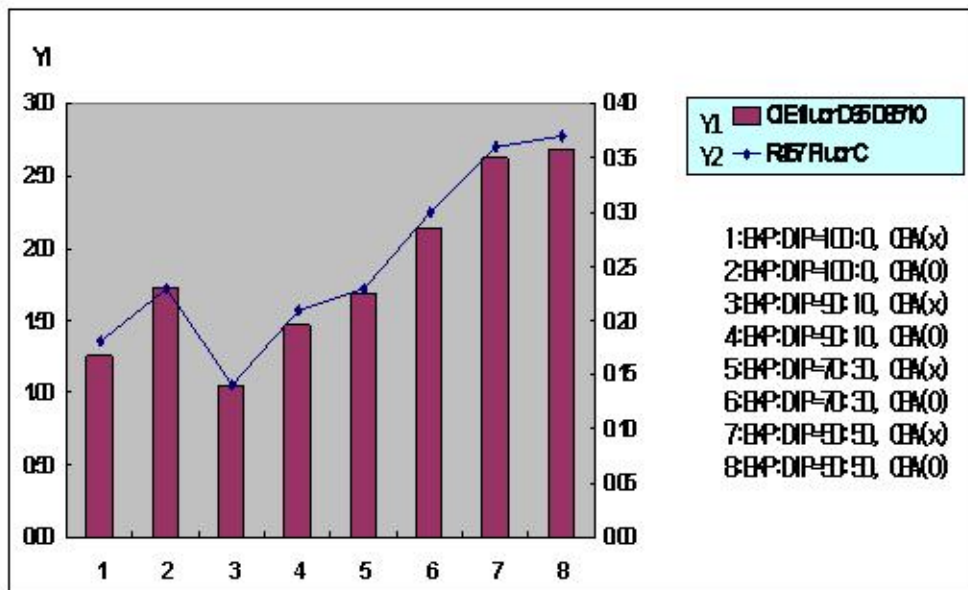
그림 19는 도공지의 백색도와 불투명도는 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 도공지의 백색도는 재생펄프의 사용량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 또한 도공층에 형광증백제가 첨가되었기 때문에 미첨가 일 때보다 백색도가 약 5% 이상 높은 결과를 보였다. 특히, 재생섬유가 50%일 때 가장 높은 백색도 값을 보였는데 이는 이번 실험에 사용된 재생펄프에 과량의 형광염료가 함유되어 있었기 때문이다. 이결과는 앞의 형광지수 결과와도 일치한다.

그러나 용지의 불투명도는 앞의 도공층 형광증백제 미첨가와 달리 재생섬유 30% 이면서 원지층에 형광증백제가 투입된 시료부터 불투명도가 약 1% 떨어지는 결과를 보였다. 이는 단섬유인 재생섬유가 광산란을 증가시켜 불투명도를 향상시키는 공극을 채워 공극이 감소하면서 불투명도가 감소하였고, 아울러 종이의 백색도가 증가면서 빛의 투과성이 증가하였기 때문이라 판단된다.



<Fig.-19> Brightness and Opacity of coated paper

자. Rub Test



<Fig.-20> Fluorescent Index of rub test on coated paper

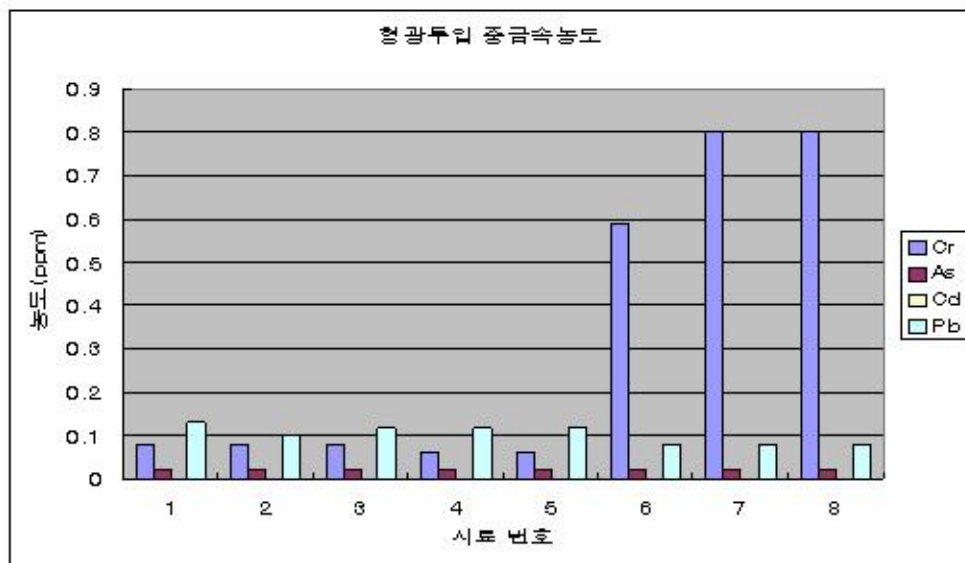
그림 20은 도공지의 표면을 여과지로 왕복 50회 문지른 다음 여과지의 표면을 측정 한 형광지수 값이다. 그림 20에서 보는 바와 같이 도공층에 형광증백제를 투입되어 형광지수가 매우 높은 값을 보이고 있다. 도공층에 형광증백제를 넣지 않았을 때와 비교해서 약 3배 높은 형광지수 값을 보이고 있다. 또한 원지층 재생펄프 함유량이 증가하면서 여과지에 묻어나오는 형광증백제량이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 10% 이하로 낮을 때는 마찰에 의해서 원지층의 형광증백제 유무가 큰 차이가 없었으나, 재생펄프 30% 이상 함유할 때는 형광증백제를 넣은 것이 미약하지만 더 많이 묻어 나오는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 도공층에 형광증백제를 넣는 것은 물론이려니와 직접 접촉하지 않는 원지층이라도 과도한 형광증백제의 적용은 규제하여야 한다.

3 도공지의 화학적 분석

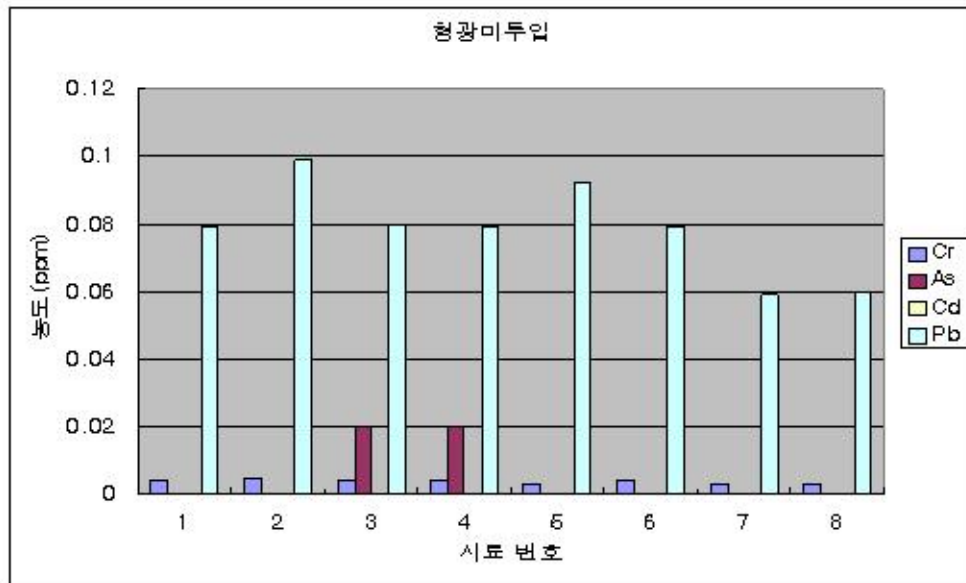
가. 도공층 형광증백제 미투입 도공지 분석

(1) 중금속 분석

도공층에 형광증백제를 전혀 첨가하지 않은 시료에 대한 중금속 분석 결과 인체에 유해한 수준은 아닌 것으로 나타났다. 크롬을 비롯한 비소 그리고 카드뮴의 경우에는 거의 검출이 되지 않은 것에 비하여 납의 경우는 약간 검출되는 것으로 나타났다. 납의 경우에 검출 농도는 0.059 ~ 0.99 ppm 정도로 검출되었으며, 재생펄프의 농도에 크게 의존하지 않고 골고루 검출되는 양상을 나타내고 있다. 다음 그림에서는 4가지 중금속의 검출 농도를 나타낸 그래프로 납을 제외한 나머지 3가지 금속은 모두 검출한계 이하 수준으로 검출되는 것을 보여주고 있다.



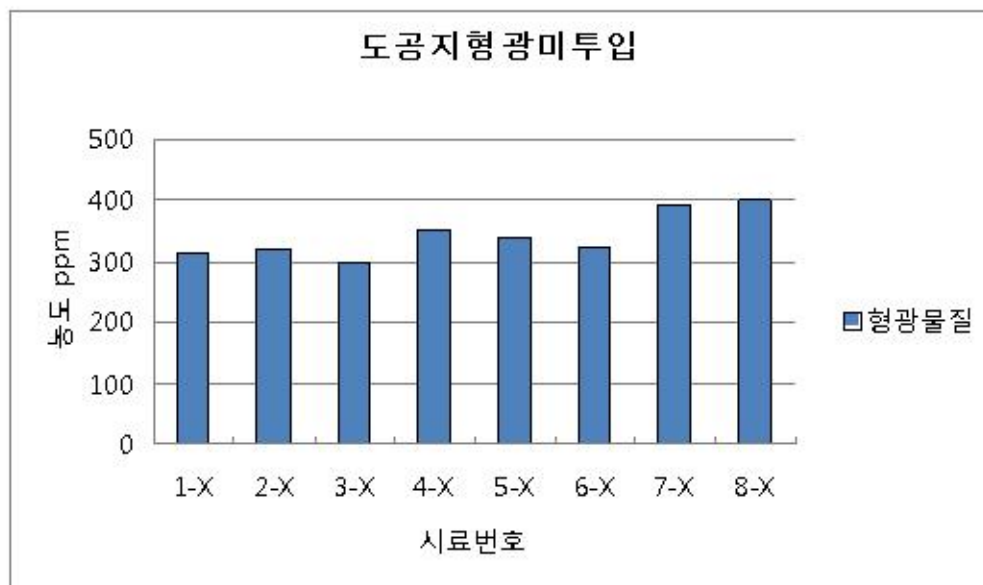
<Fig.-21> Concentrations of Heavy Metals on coated Fluorescent paper



<Fig.-22> Concentrations of Heavy Metals on not-coated Fluorescent paper

(2) 형광물질 분석

형광물질의 검출 결과, 시료의 종류에 따라 약간 다른 값으로 검출되었으나, 유의 수준에서 벗어나는 결과를 보이진 않았다. 형광물질의 경우 300 ~ 401 ppm 정도로 검출되었으며, 개체간의 오차는 거의 없었다. 다음 그래프에 8가지의 결과를 나타내었다.



<Fig.-23> Concentrations of Fluorescent not-coated.

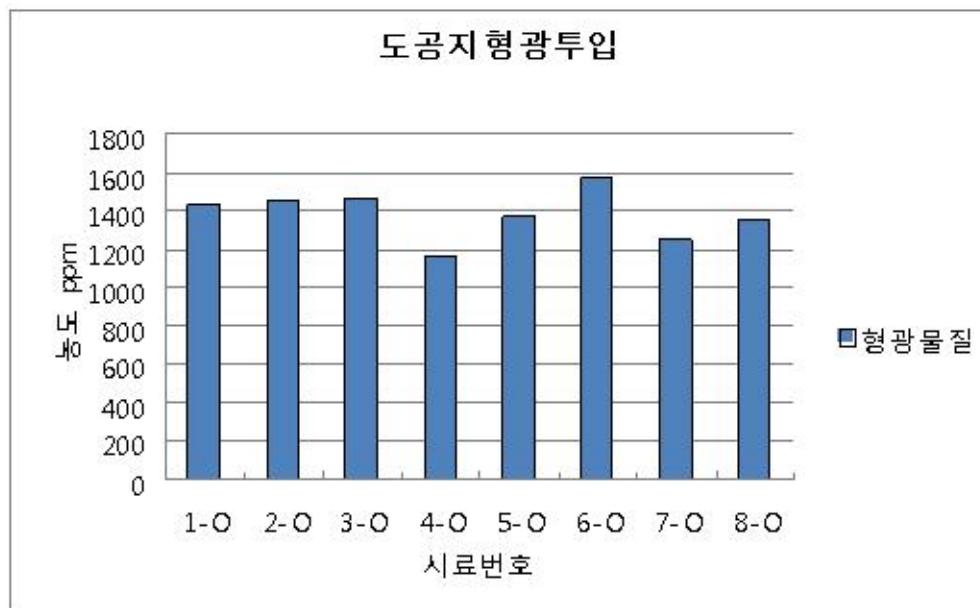
나. 도공층 형광증백제 투입 도공지 분석

(1) 중금속 분석

도공층에 형광증백제를 첨가하여 가공한 시료에 대한 중금속 분석결과는 도공지에 형광물질을 투여하지 않은 물질에 비하여 다소 높게 나타나는 경향이 있었다. 일단 크롬의 경우 형광 미투여 시료에서는 검출한계 이하로 검출되었으나, 도공지의 형광증백제 첨가인 경우는 0.06 ~ 0.08 ppm 수준으로 검출되었다. 그러나 비소와 카드뮴의 경우에는 거의 검출이 되지 않았으며, 납의 경우는 검출되는 것으로 나타났다. 납의 경우 검출 농도는 0.07 ~ 0.12 ppm 정도로 검출되었으며, 재생탈묵펄프의 농도에 크게 의존하지 않고 골고루 검출되는 양상을 나타내고 있다. 다음 그림에서는 4가지 중금속의 검출 농도를 나타낸 그래프로 납과 크롬만이 검출 값을 가지고 비소와 카드뮴의 경우에는 검출한계 이하 수준으로 검출되는 것을 보여주고 있다.

(2) 형광물질 분석

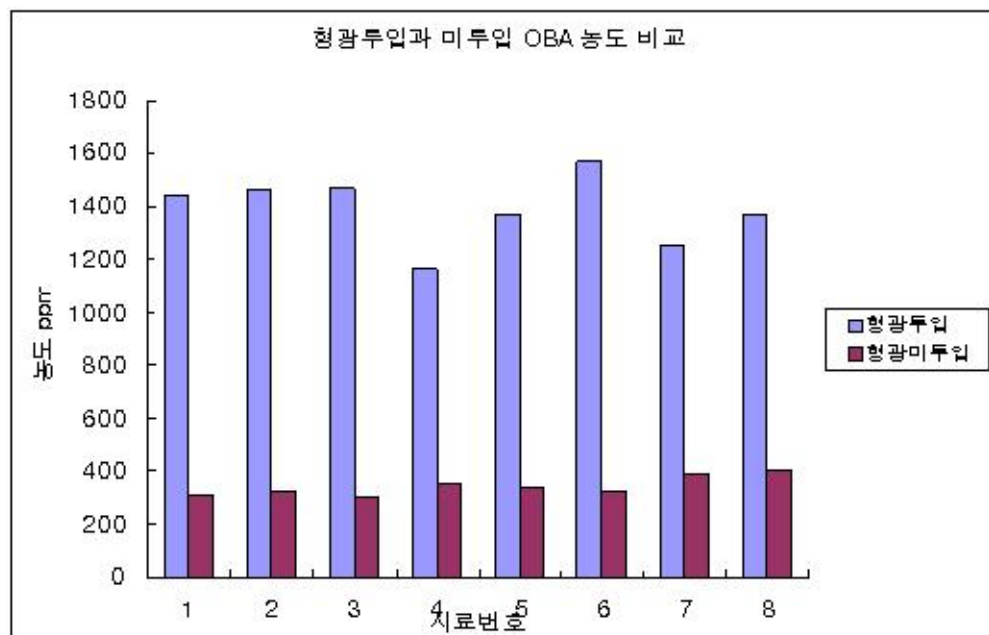
형광물질의 검출 결과, 시료의 종류에 따라 약간 다른 값으로 검출되었으나, 유의 수준에서 벗어나는 결과를 보이진 않았다. 형광증백제의 검출결과를 비교한 결과 전체적으로 도공층에 투입한 것이 투입하지 않은 것에 비하여 검출농도가 높게 나타났다. 검출농도는 코팅제에 투입한 것이 8개의 시료에서 약 1162~1468 ppm 정도이고, 형광증백제를 사용하지 않은 것의 농도는 300 ~ 401 ppm 사이로 약 3배 정도의 차이가 있는 것으로 나타났다. 이에 대한 결과는 다음 그림에 나타내었다.



<Fig.-24> Concentrations of Fluorescent on coated.

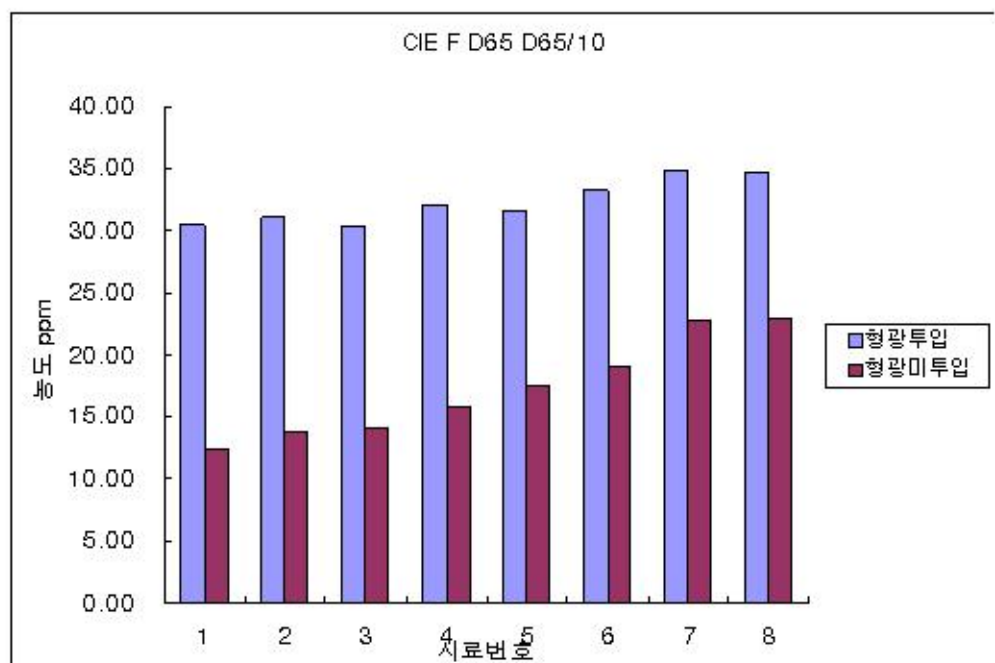
다. 농도 비교 결과

도공지에 형광증백제 미투입과 투입한 것의 형광물질 검출 비교 그림은 다음과 같다. 도공지에 형광증백제를 투입한 제품이 그렇지 아니한 제품에 비하여 약 3배에서 4배 정도의 많은 양의 형광물질이 검출되는 것으로 나타났다.

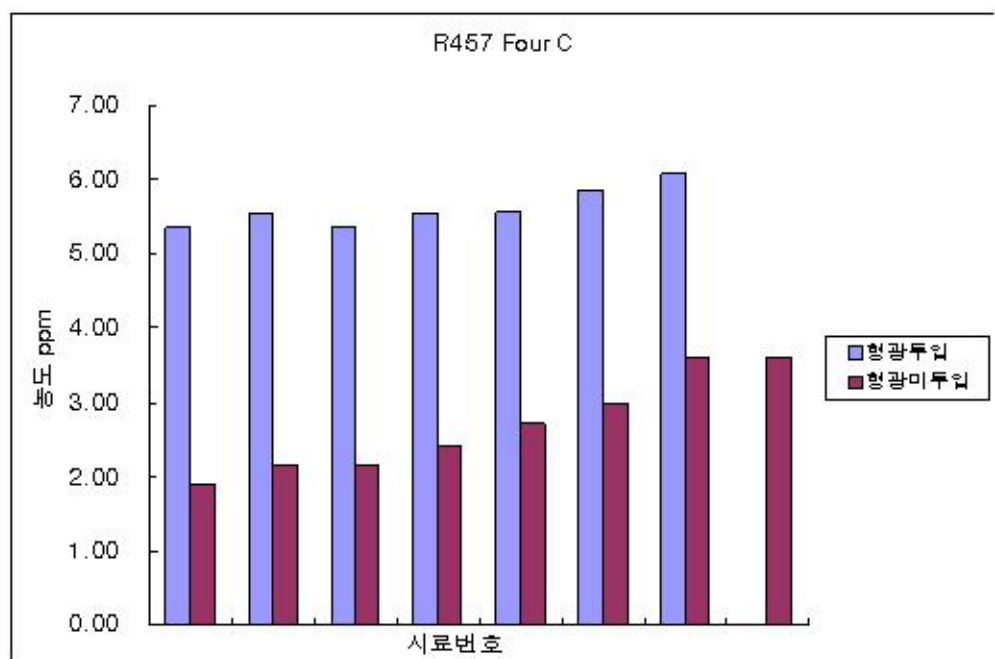


<Fig.-25> Concentrations of OBA

이러한 결과는 CIE F D 65 값을 측정한 결과와 매우 유사한 결과를 보였다. 실제 형광증백제를 투입한 시료의 경우 측정치는 30.39 ~ 34.73 그리고 형광증백제를 투입하지 아니한 것의 결과는 12.43 ~ 22.90 으로 다소 낮게 나타났다. 또한 R457 Pour의 결과도 실제 형광증백제 투입한 것은 5.35 ~ 6.16 으로 투입하지 아니한 것은 1.90 ~ 3.62 로 투입한 것에 비하여 약 25 ~ 35 % 수준에 그친 것으로 나타났다. 이러한 결과를 토대로 그래프를 그려본 결과 다음과 같다.



<Fig.-26> Concentrations of CIE F D65 D65/10



<Fig.-27> Concentrations of R457 Four C

마찰 후의 농도를 측정한 결과 형광증백제 투입시료의 검출농도 범위는 113 ~ 277 ppm 이고 형광증백제를 투입하지 않은 것은 203 ~ 342 ppm 정도로 나타났다. 이 결과로 보아 마찰 후의 농도는 코팅지에 형광증백제를 투여한 것과 그렇지 아니한 것에 상관없이 검출되는 것으로 나타났다.

그리고, 1, 2번 3번과 4번 그리고 5, 6번 7, 8번도 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 그 결과를 다음의 표에 나타내었다.

<표-11> 형광 투입지와 미투입지의 OBA 농도 측정 결과

Color 형광 투입								
현장 지료	100%	100%	90%	90%	70%	70%	50%	50%
DIP	0%	0%	10%	10%	30%	30%	50%	50%
원지 OBA 투입	X	O	X	O	X	O	X	O
Index	1-O	2-O	3-O	4-O	5-O	6-O	7-O	8-O
실제측정농도ppm	1437	1459	1468	1162	1369	1571	1254	1363
마찰후 농도측정	242	277	113	147	187	196	218	264

Color 형광 미투입								
현장 지료	100%	100%	90%	90%	70%	70%	50%	50%
DIP	0%	0%	10%	10%	30%	30%	50%	50%
원지 OBA 투입	X	O	X	O	X	O	X	O
Index	1-X	2-X	3-X	4-X	5-X	6-X	7-X	8-X
실제측정농도ppm	313	319	300	351	339	324	391	401
마찰후 농도측정	201	286	255	321	342	205	203	256

본 연구에서는 이러한 결과를 토대로 탈묵재생펄프의 혼합여부에 따른 실험도 함께 수행하였다. Index 번호 1번과 2번은 혼합을 하지 않은 것이고 3번과 4번은 각각 10% 의 비율로 탈묵재생펄프를 첨가한 것 그리고 5번과 6번은 30% 비율로 첨가한 것 나머지 7번과 8번은 50 % 비율로 첨가한 것이다. 실제 이들의 중금속 농도를 측정하기 위하여 물에 용출한 후 유도상플라즈마분광/질량분석기(ICP/MS)를 이용하여 미량까지 검출하였다. 이러한 것을 이번 실험에서 선정한 중금속은 인체 내 독성이 알려진 크롬, 비소, 카드뮴, 납 (Cr, As, Cd, Pb) 4가지 원소를 분석하였다. 비소와 카드뮴의 경우 검출한계 이하로 거의 측정되지 않았으며, 크롬과 납 등도 낮은 농도로 검출되었다. 납의 경우 검출된 농도는 0.06에서 0.12 ppm 정도이며, 탈묵 재생펄프의 혼합여부에 상관없이 나타났다. 탈묵재생펄프 용지의 사용 여부보다는 도공층의 형광증백제 투입이 더 많은 영향을 미치는 것으로 나타났다.

따라서, 시료의 1번부터 8번까지 탈묵재생펄프 혼합여부에 상관없는 것으로 나타났다.

IV. 결 론

위 실험을 토대로 한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 재생용지 사용 부분

- 일부 재생펄프를 혼합하여 만든 용지의 물리적 특성과 100% 천연펄프로 만든 용지의 물리적 특성 차이는 크지 않았다.
- 종이의 표면 특성도 재생펄프를 혼합하여 만든 용지와 100% 천연펄프로 만든 용지의 차이가 없었다.
- 광학적 특성에서 100% 천연펄프로 만든 용지와 재생펄프를 혼합하여 만든 용지의 특성에서 색상을 나타내는 L, a, b는 차이가 없었으나 형광값은 재생펄프 함량이 많을수록 커지는 경향을 보였다. 이는 재생섬유에 과량의 형광이 존재하기 때문이다.
- 이는 사용하는 재생펄프가 백상지고지를 원료로 하였기 때문이다.

2. 형광증백제 사용 및 중금속 오염 부분

- 원지층에만 형광증백제를 사용하고 도공층에 형광증백제를 사용한 종이는 Rub 결과 묻어 나오지 않는 것으로 나타났다.
- 원지층과 도공층 모두 형광증백제를 사용한 종이는 Rub 결과 묻어나오는 것으로 확인되었다

- 원지층에 형광증백제가 함유된 재생펄프를 50% 이상 사용한 종이는 Rub 결과 묻어나오는 것으로 확인되었다. 이는 사용한 재생섬유에 과량의 형광염료가 남아 있었기 때문이다.
- 증금속 분석결과 탈묵 재생펄프를 넣은 도공지와 탈묵 재생펄프를 첨가하지 아니한 도공지의 증금속 분석 차이가 거의 없는 것으로 나타났으며, 검출된 수준은 위험한 수준이 아니며, 단순 마찰에 의하여 용출되는 수준은 아닌 것으로 판단되어진다.
- 화학분석 결과 원지에 형광염료를 첨가한 것과 첨가하지 않은 것의 Rub 테스트 결과 차이가 없는 것으로 나타났다.
- 화학분석 결과 도공층에 형광증백제를 넣었을 경우 도공층에 도포하지 아니한 제품에 비하여 형광염료의 검출도 높게 나타났으며, 납 성분도 다소 많이 검출되었다. 이러한 결과로 미루어 탈묵 재생펄프의 혼합여부 보다는 도공층의 형광증백제 투입이 실제 더 많은 영향을 미치는 것으로 나타났다.
- 재생 탈묵펄프 적용은 교과서 본문용지 물성 특성에 문제점이 없었고, 안전성도 확인되었다.
- 원지층에 형광 증백제를 투입하는 것은 문제가 되지 않으나, 도공층에 형광증백제를 넣는 것은 위해성에 영향을 미칠 것으로 사료된다.
- 현재 사용하는 교과서 용지는 모두 표면안료 코팅을 한 제품이다. 제조 과정에서 원지와 코팅에 대한 별도 관리가 가능하다. 따라서 원지층에만 형광증백제를 넣고 도공층에는 넣지 말아야 한다.

3. 재생용지의 교과서 용지 적용 제안

؛ 위 연구 결과 일부 재생펄프를 혼합한 재생용지의 물리적, 표면적, 광학적 특성이 100% 천연펄프를 사용한 용지와 차이가 없었으며 4대 중금속과 오염도 아무런 문제가 없는 것으로 판명되었다.

- 재생용지를 교과용도서용지에 적용시 추진 방안

<표-12> 재생 교과서 용지 추진방안

구 분	내 용	비 고
우선 적용	교사용 지도서 초중고 전체 사회, 환경계열 과목	
품질	기존 교과부 용지 규격 적용	
개발	개발기간이 따로 필요 없이 사회적 합의와 교과부 승인에 의하여 즉시 적용 가능함	
기타 고려사항	초등학교 전 과목에 적용할 경우 젊은 학부모들이 교과서 용지에 대한 민감한 반응을 보일 수 있어 고등학교, 중학교에 우선적용하고 점진적으로 안정성이 확보된 후 초등학교까지 확대 하는 것이 바람직하다 판단됨	

<표-13> GR 마크 획득한 재생용지 생산 가능회사

구 분	생산능력	비율	설 비	기타
전주페이퍼(주)	300ton/일	61%	3호기, Gate Roll	재생펄프 30%
대한제지(주)	190ton/일	39%	1호기, Gate Roll	재생펄프 100%

4. 재생용지의 규격 결정

(가) 형광증백제

(1) 형광지수(FI)로 규제 가능

: 모든 제지사들이 미국과 스웨덴에서 만든 Elrepho라는 색상 관련 측정기를 보유하고 있어 간단한 조작으로 품질관리가 가능하다.

(2) 안정성이 확실히 입증되지 않은 상황에 피부와 직접 접촉하는 도공층에 대한 규제가 필요하다.

(나) 4대 중금속

: 최소한 현재 산업자원부 용역으로 연구 중인 포장용지에 대한 규정이 결정되면 이에 준해서 함량을 정해야 한다.

(다) 용지의 품질기준

(1) 현재 교과부에서 시행하고 있는 교과서 본문용지의 규정으로 적용해도 생산가능하다.

(2) 별도의 규정을 정하는 것은 생산업체, 제지전문가, 인쇄 전문가, 교과부 담당자 등의 모여 협의후 결정하는 것이 바람직하다.

< 참고 문헌 >

1. 이지영, 임형우, 윤혜정, 이학래 (2005). 형광염료의 정량분석법에 대한 연구. 한국 펄프·종이공학회 2005 춘계학술발표논문집, 4, pp233-239
2. 이지영, 손창만, 서동준 (2006). 형광염료의 효율적인 적용방안에 대한 연구. 한국 펄프·종이공학회 2006 추계학술발표논문집, 10, pp. 123-123
3. 엄보영 (2004). 식품용 종이포장재 중에 오염물질 함량 및 식품으로의 이행량 측정. 미출판 박사학위 논문. 세종대학교 대학원, 서울.
4. 장미란 (2005). 식품용 종이포장재의 안전성과 특정물질 이행에 관한 연구. 미출판 석사학위 논문. 부경대학교 대학원, 부산.
5. 전대훈 (2007). 국내 식품용기포장재의 안전관리 현황. 한국펄프·종이공학회 2007 추계학술발표논문집, pp123-131
6. 기술표준원장 (2008). GR M 7002 인쇄용지 품질규격. 과천: 기술표준원.
7. 소비자안전센터 생활안전팀 (2006). 업소용 위생용품 안전성 실태조사. 서울: 식약청.
8. 서울대학교(2006). 유해물질제거 및 유용물질회수 공정기술; 위생용지의 형광물질 함량 저감을 위한 원질 및 초지공정수 처리 기술개발. 환경부.
9. Ji Young Lee, Hak Lae Lee, Hye Jung Youn, Hyung Woo Lim (2006). A Study on the Removal of Fluorescent Whitening Agents from Recycled Fibers. 2006 *PAN PACIFIC CONFERENCE Proceedings Vol. 1*. pp. 117-121
10. Sarkar. A. K. (1971). *Fluorescent Whitening agents*. Merrow publishing.
11. Wickerstrom, W. A. (1969). *Tappi* 58(2) :222
12. Wickerstrom, W. A. (1972). *Tappi* 60(11) :158

13. Esa Lehtinen (2000). *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*. Finland. Tappi Press.
14. Bourgoing, S., Leclerc, E, Martin, P. and Robert, S., (2001) Use of fluorescent whitening agents to inhibit-induced colour reversion of unbleached mechanical pulp, *J. Pulp & Paper Sci.* 27(7):240.
15. Kulter, J., Thorsheim, H., Gholson, A. and Vincent, F., (1996) The use of recovered fiber in food contact grade, 1996 TAPPI Recycling Symposium Proceedings, TAPPI PRESS.