

펄프와 정착제에 따른 중성사이징 특성

이 현철 · 김 봉용[†]

Characteristics of Alkaline Sizing Associated with Pulp and Size Fixing Agent

Hyun Cheol Lee and Bong Yong Kim[†]

ABSTRACT

AKD sizing behavior of handsheets, which were prepared from the different pulps with various AKD fixing agents, was studied in this investigation. AKD sizing performance could be improved by removal of fines in the stock, minimizing damage of fiber, using a suitable fixing agent and heat treatment. Fillers with low surface energy, like calcium carbonate and talc, showed quite positive effect in AKD sizing. When PAM was added to the DIP stock as fixing agent, it showed lower sizing degree than polyamine did. But in case of NBKP system, PAM was more effective than polyamine.

Keywords: alkaline sizing, AKD, fixing agent, heat treatment, talc, calcium carbonate

1. 서론

중성지(中性紙)라는 말은 이제 일반인들에게도 많이 익숙해진 단어이다. 중성초지 혹은 알칼리초지라고 부르는 중성지 제조방법은 근본적으로 초지시 지료계 내의 pH 상태에서 구분되어진 말이다. 이와는 상반되는 개념으로 산성지, 산성초지라는 것이 있다. 1800년대 초에 Illig에 의해 개발되어 약 170년에 걸쳐서 전세계적으로 제지기술을 주도해 온 산성초지는 알람이라는 만능첨가제와 더불어 확고부동의 위치를 지켜 왔었다.

산성지와 중성지, 산성초지와 중성초지를 구분하는 기준은 앞서 말한 바와 같이 지료계 내의 pH 상태이다. 그리고 지료계 내의 pH 상태를 결정하는 것은 사

이징 시스템이 무엇인가 하는 것이다. 1950년대부터 산성지의 문제점과 중성지의 필요성이 부각되었고, 기존의 로진-알람을 이용한 산성사이징과는 사뭇 다른 중성사이징이 개발되었다. 중성사이징을 이용한 중성초지를 할 경우 종이의 품질 향상과 생산 원가의 절감, 환경문제 해소와 같은 많은 장점들이 있음이 밝혀져 왔다.¹⁾ 하지만 현재 종이 제조에 있어 주류를 형성하고 있는 중성초지도 문제점이 없는 것만은 아니다. 약 품비용이 비싸고, 중성초지 자체만으로 특별한 부가가치를 높이는 것도 아니고, 무엇보다도 중성사이징에 대한 연구와 이해, 경험부족에 따른 제지공정에서의 각종 문제점 발생은 산성초지에서 중성초지로의 전환을 더디게 만들었다.

• 본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(1999-1-317-002-2) 지원으로 수행되었음.

• 경북대학교 농과대학 임산공학과(Department of Wood Science and Technology, College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea).

[†] 주저자(Corresponding author): e-mail: bykim@knu.ac.kr

국내에는 1980년대 중반 이후 본격적으로 중성초지에 관한 현장적용과 중성지생산이 가속화되어 왔다. 현재 거의 모든 지종이 중성초지 조건에서 생산되고 있으며 ASA(alkenyl succinic anhydride)와 함께 대표적 중성사이즈제로 널리 쓰이고 있는 AKD(alkyl ketene dimer)를 이용한 중성사이징이 주류를 이루고 있다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 가장 많이 사용되고 있는 AKD를 이용한 중성사이징의 효능을 파악하기 위하여 펄프와 정착제에 따른 다양한 실험을 통하여 AKD의 사이즈 발현 특성을 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시펄프로는 미세분이 적은 국내 H 제지회사에서 공급받은 미고해 침엽수 표백 크라프트 펄프(이하 NBKP)와 국산 신문고지를 사용하여 실험실에서 탈묵한 DIP를 사용하였다. 공시펄프는 모두 고해를 하지 않고 사용하였으며, 이것은 고해시 발생하는 미세섬유에 많이 정착되는 사이즈제가 초지시 미세섬유와 같이 유실됨으로 사이징 효능에 영향을 미치는 인자를 최대한 배제하기 위함이었다. 이때의 펄프 여수도는 NBKP가 750 ml CSF, DIP는 270 ml CSF이었다. 사용한 중성사이즈제는 시판의 AKD 에멀전이었으며, 정착제로는 PAM 및 분자량과 전하밀도가 서로 다른 3종의 Polyamine을 사용하였으며 이들의 특성은 Table 1에 나타내었다. 충전물로는 제지공장에서 사용하는 공업용 클레이, 탈크와 중질 탄산칼슘을 사용하였다.

2.2 실험방법

Standard hand sheet former를 사용하여 TAPPI Standard T205 om-88에 따라 수초지를 제조하였으며 최종 평량은 60g/m²에 맞추었다. 첨가제

는 충전물을 먼저 투입한 후 정착제와 사이즈제를 차례로 투입하였으며, 완성된 수초지는 상온에서 자연건조하였다. 사이즈도의 측정은 Stöckigt 사이즈도 시험법에 따라 측정값을 얻은 후 다음 공식을 이용하여 두께에 따른 차이를 보정하였다.

$$\text{Size도} = \text{측정시편의 Size도} \times \left(\frac{\text{기준시편의 두께}}{\text{측정시편의 두께}} \right)^2$$

자료의 전기적 성질 조사를 위해 DPCJ(Dynamic Paper Chemistry Jar)를 사용하여 750 rpm과 200 mesh 조건에서 여액을 받았으며, Zeta Meter사의 Zeta Meter기로 Zeta potential(이하 Z-potential)과 Electrophoresis mobility(이하 E-mobility)를 측정하였다. 정착제로 사용한 양이온성 폴리머의 전하밀도 측정은 측정하고자 하는 폴리머와 희석된 Toluidine blue의 혼합액에 1/400 N 농도의 PVSK(Polyvinyl potassium sulfate) 용액을 교반하면서 투입, 변색되는 시점까지 투입된 PVSK 양으로 계산하는 콜로이드 적정법²⁾에 의했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 펄프에 따른 사이징 특성

Fig. 1과 Fig. 2는 각각 PAM과 AKD 첨가량에 따른 NBKP와 DIP에서의 사이즈도 변화를 보여 준다. 두 펄프에서 모두, 첨가제 투입량의 증가에 따라 사이즈도도 증가하는 경향을 나타내었다. 상대적으로 DIP는 NBKP보다 사이즈도가 낮으며, 첨가량의 증가에 따른 사이즈도의 개선 정도도 낮은 것을 알 수 있다. 이는 버진펄프인 NBKP와는 달리 재생펄프인 DIP에 보다 많은 양의 미세분과 음이온성 트레쉬가 함유되어 있으며, 섬유 자체의 각질화나 노화 등에 의하여 섬유 결합력이 떨어지는 DIP의 펄프특성이 AKD의 정착효율을 NBKP보다 낮추게 하는 것도 한 원인으로 생각할 수 있다. 또한 상대적으로 카르복실기가 많지 않아

Table 1. Properties of size fixing agent

Polymer	Relative molecular weight	Charge density (meq/g)	Remark
Polyamine	Low	9.95	A
"	Medium	9.71	B
"	High	9.24	C
PAM	High	3.56	

Table 2. Changes of Z-potential with adding of various fillers in DIP

(AKD: 0.3%, Polyamine C: 0.2%)

(Z-potential: mv, E-mobility: microns/sec. per volts/cm)

Filler	Added amount (%)	Z-potential	E-mobility
CaCO ₃	0%	-19.7	-1.50
	2%	-18.9	-1.46
	4%	-16.2	-1.26
	6%	-16.1	-1.26
	8%	-15.6	-1.22
Clay	0%	-18.7	-1.45
	2%	-17.1	-1.43
	4%	-16.7	-1.34
	6%	-16.5	-1.35
	8%	-18.8	-1.44
Talc	0%	19.9	-1.50
	2%	-19.5	-1.52
	4%	-17.5	-1.40
	6%	-17.1	-1.41
	8%	-18.0	-1.43

양이온성 폴리머 투입시 카르복실기 자리에 AKD가 정착할 수 있는 양이온성 사이트의 형성³⁾이 NBKP보다 적은 DIP의 경우, AKD 보류가 떨어지게 되며 이것도 역시 사이징 효율의 차이로 나타날 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 3은 NBKP와 DIP에서의 열처리에 따른 사이즈도 변화를 나타낸다. 양쪽 모두 열처리에 의해 상당한 사이즈도 개선을 보였으며, DIP의 개선 정도가 NBKP보다 상대적으로 양호했다. 이와 같이 사이즈제의 열처리 효과는 펄프의 종류에 상관없이 발현되었으

며, 직접적인 사이즈제 투입량의 변화 없이도 사이즈도 향상에 긍정적 작용을 나타내었다. 이것은 AKD 사이징에 나타나는 weak bond에 의해 AKD 에멀전 입자가 열처리에 의해 기체 상태로 부근의 섬유로 전이되면서 사이즈제의 분산성이 좋아져 사이즈도 향상에 기여^{4,5)}한 것으로 보인다.

AKD 등을 이용한 중성사이징이 개발되기 전까지 탄산칼슘은 충전물로 사용되지 못하였다. 산성초지조건에서 탄산칼슘은 용해되면서 기포를 발생시키기 때문이었다. 그러나 제지산업의 경향이 산성에서 중성으로

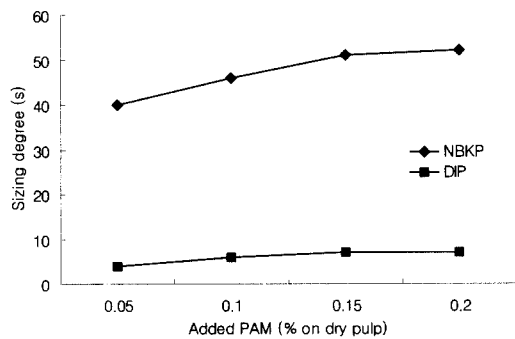


Fig. 1. Changes of sizing degree with adding of PAM (AKD: 0.3%).

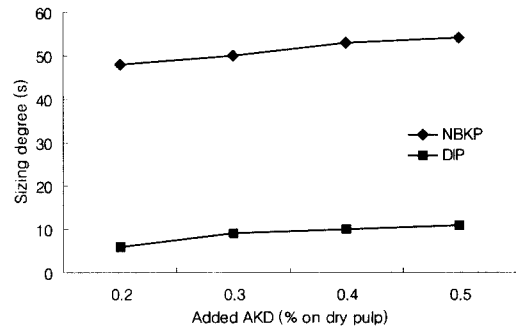


Fig. 2. Changes of sizing degree with adding of AKD (PAM: 0.3%).

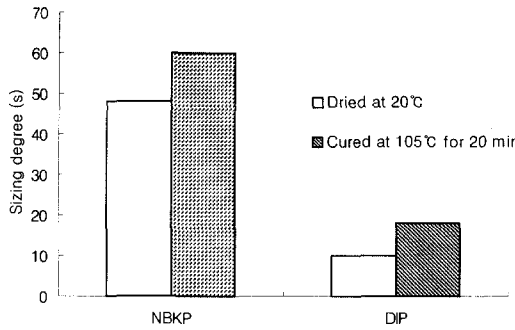


Fig. 3. Changes of sizing degree with and without curing.

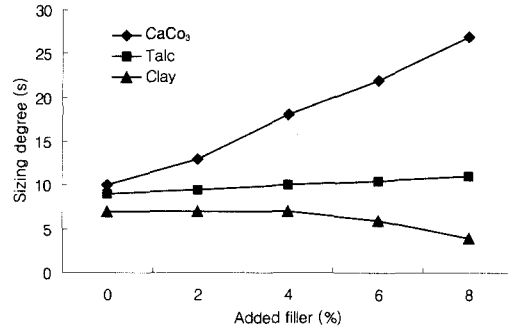


Fig. 4. Changes of sizing degree with adding of various fillers (Pulp: DIP, AKD: 0.3%, PAM: 0.2%).

넘어가고 난 후 탄산칼슘은 대표적인 충전물로 자리잡았으며, 중성사이즈제를 사용한 사이즈도 향상에 있어서는 충전물이자 첨가제로서 투입되어 그 효과를 확인시켜 왔다. Fig. 4는 DIP 사용시 충전물의 종류와 그 투입량에 따른 사이즈도의 변화를 나타낸다. 탄산칼슘은 DIP에서도 투입량이 증가할수록 사이즈도를 증가시키고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 충전물은 투입량이 증가할수록 사이즈도 발현에 부정적인 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 이것은 미세분과 동일한 작용에 의한 것으로 생각해 볼 수 있으며, Fig. 4의 클레이에서 확인할 수 있다. 본 실험에서 탈크는 투입량에 따른 사이즈도의 별다른 변화를 보이지 않았는데 NBKP에서도 동일한 현상을 볼 수 있었다. 충전물간의 사이즈도 차이는 각각의 충전물이 갖는 자유표면에너지의 특성에 따른 것으로 보여지며 상대적으로 높은 표면에너지를 가져 상대적으로 친수성이 높은 클레이의 경우 AKD의 사이징 효과를 감소시키는 것으로 보인다.^{6,7)}

Fig. 4와 동일한 조건으로 조성한 DIP 지료의 Z-potential과 E-mobility를 측정하여 Table 2에 나타내었다. 전반적으로 DIP의 펄프특성으로 인한 강한 음전하를 확인할 수 있다. 탄산칼슘의 경우에는 투입량에 따라 일정하게 감소하는 경향을 보였으나 탈크나 클레이의 경우 특이한 변화를 보이지 않았다. 전기적 중화에 의해 보류가 좋아져 백수로 유출되는 AKD의 양이 줄어들 것임을 예상할 때, 탄산칼슘을 사용하였을 때 Z-potential의 감소는 사이징에서 탄산칼슘의 효율을 높이는 간접적인 원인으로도 생각할 수 있다.

3.2 정착제에 따른 사이징 특성

Fig. 5는 사이즈제인 AKD와 정착제를 같이 사용한 경우의 사이징과 정착제 없이 AKD만을 사용한 사이징 효과를 비교하고 있다. 소량의 AKD일 때도 정착제의 도움으로 일정 수준의 사이즈도를 발현하는 것을

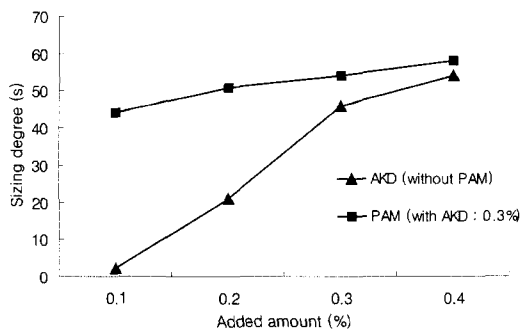


Fig. 5. Changes of sizing degree with and without PAM as a fixing agent (Pulp: NBKP).

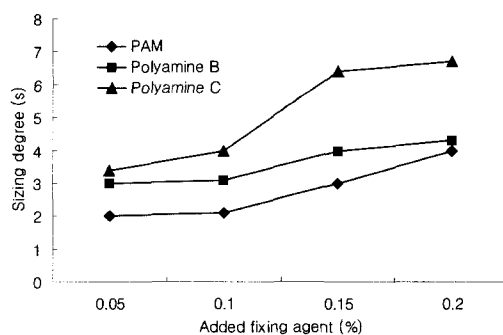


Fig. 6. Changes of sizing degree with adding of various fixing agents (Pulp: DIP, AKD: 0.3%).

Table 3. Changes of Z-potential with different conditions of polymer in DIP

(Z-potential: mv, E-mobility: microns/sec. per volts/cm)

Polymer	Added amount (%)	Z-potential	E-mobility
Polyamine B	0.00%	-18.3	-1.38
	0.05%	-6.36	-0.50
	0.10%	-6.05	-0.32
	0.15%	-2.36	-0.14
	0.20%	3.50	0.45
PAM	0.00%	-18.3	-1.42
	0.05%	-15.4	-1.20
	0.10%	-12.7	-1.13
	0.15%	-9.20	-0.93
	0.20%	-6.80	-0.64

확인할 수 있다. AKD의 투입량이 증가할수록 사이징도는 증가하는 경향을 양쪽 모두 보이고 있으나, AKD만을 사용하였을 경우 일정 수준의 사이징도를 얻기 위해 투입되어야 할 AKD의 양이 상대적으로 많음을 알 수 있다. AKD 사이징에 있어서 양이온성 고분자물질은 AKD와 결합한 미세분의 보류뿐만 아니라 AKD와 섬유와의 결합에 있어서도 효과를 보인다고 알려져 있다.⁸⁾

DIP를 지료로 지료에 대해 0.3%로 같은 양의 AKD를 넣고 세 종류의 정착제를 사용하여 각각 투입량을 늘려가며 시트의 사이징도를 측정하였다. Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 전체적인 사이징도는 무척 낮았으나 Polyamine C를 정착제로 썼을 경우 어느 정도의 사이징 효과를 볼 수 있었다. 높은 분자량을 가지고 있으면서 전하밀도도 높은 Polyamine C가 DIP에 있어서 미세분의 유출과 사이즈제의 정착에 가장 효과적으로

기여한 것으로 보인다. 다음으로 Polyamine C보다 상대적으로 분자량이 낮은 Polyamine B도 사이징도 발현에 어느 정도 효과가 기대되었다. 그러나 분자량이 높고 전하밀도가 낮은 PAM은 DIP의 사이즈 정착제로서의 효능은 상당히 낮으나 Fig. 7에서 NBKP에서는 PAM이 사이즈 정착제로의 효과가 인정되는 것으로 보아 펄프의 종류에 따라 정착제로서 폴리머의 종류, 분자량, 전하밀도 등이 영향하므로 적정 정착제의 선택이 필요한 것으로 생각된다. Table 3은 Polyamine B와 PAM의 투입량에 따른 전기적 특성을 조사한 것이다. Polyamine의 경우가 PAM보다 첨가량에 따른 Z-potential의 절대치가 빠르게 낮아짐을 알 수 있었다.

Fig. 7에서는 또한 미세분의 영향을 최소화하기 위해 미고해 NBKP를 사용하여 3.56 meq/g의 전하밀도를 갖는 PAM과 9.71 meq/g의 전하밀도를 갖는

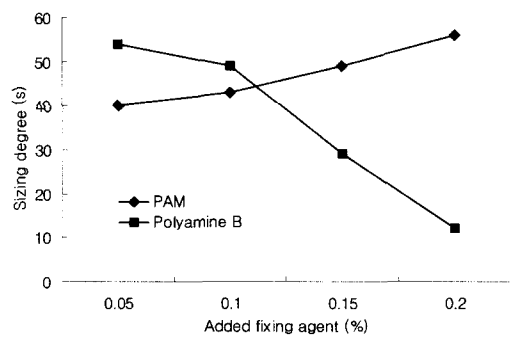


Fig. 7. Changes of sizing degree with adding of fixing agent (Pulp: NBKP, AKD: 0.3%).

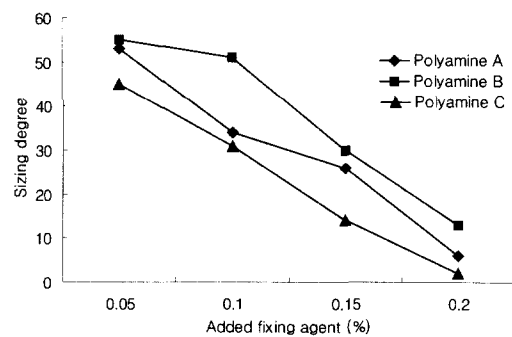


Fig. 8. Changes of sizing degree with adding of various polyamine fixing agents (Pulp: NBKP, AKD: 0.3%).

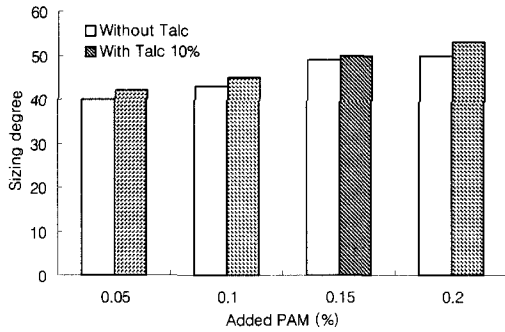


Fig. 9. Changes of sizing degree with and without Talc (Pulp: NBKP, AKD: 0.3%).

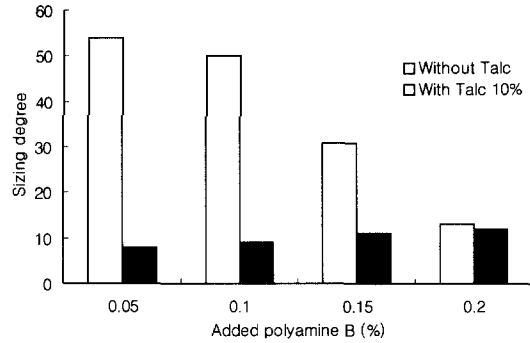


Fig. 10. Changes of sizing degree with and without Talc (Pulp: NBKP, AKD: 0.3%).

Polyamine B를 첨가하면서 AKD 사이징 효과를 비교하였다. 치료로 DIP를 사용하였을 때와는 달리 PAM은 확실한 사이즈도 발현 효과를 보여 주고 있으나 Polyamine의 경우 소량 투입시에만 사이즈 정착 효과를 보여 주고 있으며 투입량이 많아짐에 따라 사이즈 효과가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. DIP와 같이 음전하를 띄는 미세분이 많은 펄프와는 달리 미고해 NBKP에 고전하밀도의 Polyamine이 과량 투입되면 전기적 상충작용도 사이즈제 정착효능을 낮추는 원인으로 생각할 수 있겠다.

세 종류의 Polyamine의 성능을 알아보기 위해 미고해 NBKP를 치료로 하여 투입량을 늘려 보았다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 세 종류 Polyamine 모두 0.05% 투입시 가장 높은 사이즈도를 보였고, 투입량이 증가할수록 사이즈도는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 사이즈도의 급격한 감소는 Polyamine의 높은 전하밀도가 하나의 원인이 될 수 있다고 생각된

다. 즉 Polyamine을 정착제로 미세분이 적은 펄프에 사용하는 경우 과량 투입될 때 AKD 자체의 결합력마저 약화시킬 수 있으므로 사전에 충분한 예비실험이 있어야 하겠다.

Fig. 9와 Fig. 10은 미고해 NBKP에 충전물로 탈크를 넣었을 때의 PAM과 Polyamine B의 사이징 효능을 비교한 것이다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 PAM의 경우 투입량이 증가할수록 사이즈도도 증가하였으며, 탈크의 첨가에 따라 사이즈도에 약간의 긍정적 효과가 나타났다. Polyamine의 경우 탈크가 없을 때에는 0.05% 투입시 최대를 보이고 투입량 증가에 따라 사이즈도가 떨어지는 경향을 보였으나, 탈크가 10% 첨가된 치료의 사이즈도는 현격한 저하를 나타냈다. 그러나 탈크가 없을 때와는 달리 첨가량이 증가하면서 약간의 사이즈도 증가현상을 보이는 특징을 보였다. 그러므로 Polyamine을 정착제로 사용할 경우에는 충전물 첨가에 따른 사이징 효율의 상당한 감소가 예상

Table 4. Changes of Z-potential with different conditions of polymer in NBKP

(Z-potential: mv, E-mobility: microns/sec. per volts/cm)

Polymer	Added amount (%)	Without Talc		With Talc 10%	
		Z-potential	E-mobility	Z-potential	E-mobility
Polyamine B	0.05%	10.80	0.75	10.7	0.82
	0.10%	15.01	1.16	11.5	1.01
	0.15%	17.49	1.37	12.0	1.14
	0.20%	17.75	1.40	12.5	1.20
PAM	0.05%	6.28	0.19	6.02	0.47
	0.10%	10.06	0.55	8.10	0.71
	0.15%	12.13	0.85	10.71	0.83
	0.20%	13.93	1.01	12.7	0.93

되어 신중한 대처가 필요하다고 하겠다.

Table 4에서는 NBKP 지료에서 Polyamine B, PAM 투입시의 전기적 성질을 보여 주고 있다. 전체적으로 양전하밀도가 높은 Polyamine 사용시의 Z-potential과 E-mobility가 높게 나타났다. 그러나 탈크의 투입 전과 투입 후를 비교하였을 때, PAM을 사용하였을 경우에는 탈크의 유무에 상관없이 수치상 별다른 차이가 없었으나 Polyamine을 사용하였을 경우에는 투입량에 따라 탈크를 넣은 쪽의 수치 증가율이 현저히 떨어지는 경향을 보였다. 이것은 Polyamine의 정착능력이 PAM과 비교할 때 외부조건, 특히 충전물에 불안정하다는 것을 보여 준다고 생각된다.

4. 결론

AKD를 이용한 중성사이징의 사용은 보고되고 있는 몇몇 문제점에도 불구하고 지중에 상관없이 폭 넓게 응용될 수 있다. 다만 그 특성을 정확히 파악하고 올바른 사용조건을 만들어 주는 것이 선행되어야 할 것이다. 본 연구에서 펄프와 정착제의 특성에 따라 AKD 사이즈도의 발현과 효능을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 미세분의 제거, 섬유손상의 억제, 적절한 정착제 사용, curing과 같은 조건들이 갖추어질 때 AKD의 사이징 효율을 보다 높일 수 있을 것이다.
2. 충전물을 사용할 때 충전물의 표면에너지를 고려하면 보다 높은 사이즈도를 얻을 수 있을 것으로 판단되며, 표면에너지가 낮은 탄산칼슘이나 탈크는 사이즈도 발현에 긍정적 작용을 하였다.
3. NBKP에서 사용되는 일반적인 정착제(PAM)는 DIP에서는 동일한 성능을 기대하기 힘들었으며, 정착제의 전하밀도와 분자량을 조절함으로써 미세분의 보류, AKD와 섬유간의 결합을 유도할 수 있을 것으로 판단된다.
4. Polyamine을 사이즈 정착제로 사용할 경우, 소

량투입만으로 일정수준의 사이즈도를 나타낼 수 있으며 특히 DIP의 사이징에 상당히 효과적이었음을 알 수 있었다. 그러나 사용량과 충전물의 첨가에 매우 민감하게 반응하였다.

인용문헌

1. Dumas, D. H., An overview of cellulose-reactive sizes, *J. TAPPI*, 64(1):43 (1981).
2. Tanaka, H., Swerin, A., and Odberg, L., Redistribution of adsorbed polyelectrolytes from cellulosic fibers, *J. Nord Pulp & Paper Research*, 10(4):261 (1995).
3. Isogai, A., Kitaoka, C., and Onabe, F., Effects of carboxyl groups in pulp on retention of alkylketene dimer, *Journal of pulp and paper science*, 23(5):215 (1997)
4. Lund, R. C., Studies on the mechanism of AKD sizing, 1985 Alkaline papermaking pp. 1-5. TAPPI Press (1985).
5. Gess, J. M., and Lund, R. C., The strong bond/weak bond theory of sizing, *J. TAPPI*, 74(1):111 (1991).
6. Marton, J., and Marton, T., Effect of fillers on rosin sizing of paper, *J. TAPPI*, 66(12):68 (1983).
7. Kim, B. Y., and Isogai, A., Alkaline sizing of mechanical pulp, *J. Korea TAPPI*, 32(12):1 (2000).
8. Isogai, A., Effect of cationic polymer addition on retention of alkylketene dimer, *Journal of pulp and paper science*, 23(6):276 (1997).

•접수 2001년 3월 13일

채택 2001년 6월 10일

•Received on March 13, 2001

Accepted on June 10, 2001