

# AKD에 의한 TMP의 중성사이징

김 봉 용

(2001년 10월 20일 접수; 2001년 12월 10일 채택)

## Alkaline Sizing of TMP with AKD

Bong Yong Kim

(Received on October 20, 2001; Accepted on December 10, 2001)

### ABSTRACT

Alkaline sizing characteristics of TMP (thermomechanical pulp) handsheets with AKD (alkylketene dimer) were studied under various conditions. The sizing degree of TMP handsheet was much lower than that of chemical pulp. Especially, the sized TMP handsheet dried at 20°C showed no sizing features, but sizing degree of TMP handsheet was clearly increased by heat treatment at 105°C. The sizing effect of TMP was also improved by addition of CaCO<sub>3</sub>, but it was not affected by pH.

Therefore, sizing effect of TMP with AKD can be improved to some extent by controlling stock condition and heat treatment of handsheet.

**Keywords :** alkaline sizing, TMP, AKD, CaCO<sub>3</sub>, pH, heat treatment

### 1. 서 론

셀룰로오스 섬유와 화학적으로 반응하여 사이징 효과를 발휘하는 사이즈제를 반응성 사이즈제라 한다. 대표적인 반응성 사이즈제는 AKD(alkyl ketene dimer), ASA(alkenyl succinic anhydride) 등이 있으며 반응성이 강해 수산기 등 활성기와 매우 쉽게 반응하는 특징을 가지고 있다. ASA는 AKD보다 가격이 싸고 반응성이 강해 사이징 효과가 빠르고 알람의 존재하에서도 좋은 사이징 효과를 얻을 수 있으며 종이의 마찰계수가 높은 사이즈와 비슷할 정도로 높은 점 등 많은 이점이 있다. 그러나 ASA는 반응성이 크기 때문에 애밀젼의 활성이 수시간 내에 소멸되기 때문에

초지 직전에 유화시켜 사용하여야 하며 와이어 상에서의 보류가 좋지 않는 점과 공정상의 오염 등의 문제를 일으키기 쉬운 결점을 가지고 있다. 이러한 이유로 현장에서는 ASA보다 사용이 간편한 AKD를 훨씬 많이 사용하고 있는 실정이다.

AKD는 전형적인 내첨 중성사이즈제로 이용되며 초기 시 펠프 섬유에 정착된 AKD 애밀젼은 건조기의 열에 의해 직경 0.2~2.0μm의 입자로부터 단분자 층으로 변화되어 섬유 표면을 피복시킨다고 생각할 수 있다. 따라서 이론적으로는 펠프에 대해 0.02%를 첨가하면 펠프 표면을 피복시키는 것이 가능하지만 실제로 충분한 사이징 효과를 얻기 위하여서는 이보다 많은 0.05~0.2% 정도의 양을 첨가하여야 하는데 이는 에

• 경북대학교 농과대학 임산공학과(Department of Wood Science and Technology, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea, e-mail: bykim@knu.ac.kr)

멸전 입자의 불균일한 분산, 와이어 상에서의 보류 손실, 물 속에서 AKD 일부가 물과 반응하는 등의 이유 때문이다. AKD는 우수한 사이즈제이지만 반응성이 느리기 때문에 사이징 효과를 나타내기까지는 시간이 걸리고, 또한 충분한 사이즈 특성을 발현하기 위해 상당한 열에너지가 필요하기 때문에 사이즈프레스 전에 종이의 온도를 85°C 이상으로 할 필요가 있다. 그러므로 열에너지의 필요조건을 만족시키기 곤란한 초지기에서는 초지 직후 사이즈성이 불충분한 것이 많다.

AKD에 의한 종이 사이즈성의 발현기구의 구명은 여러 가지 분석기기를 사용하는 방법과 모델실험을 통하여 행하여졌으며 이러한 AKD에 의한 사이징 성능의 발현은 초지시 건조과정에서 주로 일어나는 AKD 분자와 셀룰로오스의 수산기 사이의 공유결합에 기인하는 것이라고 설명되고 있다.<sup>1~4)</sup> 그러나 실제 보류되는 사이트와 정확한 보류기구에 대해서는 아직까지 불분명한 점이 많이 남아 있다고 하겠다. 또한 와이어 상에서 미세섬유를 함유한 크라프트펄프와 기계펄프의 보류기구 연구<sup>5~6)</sup>에서는 AKD 사이징시 양이온성 PAE(polyamideamine epichlohydrin resin)의 사용에 의해 AKD의 보류가 높아졌고 결과적으로 종이의 사이즈도가 상당히 높아진 것을 확인할 수 있었다. 한편으로 AKD 사이징의 경우에 화학펄프에 비해 기계펄프의 사이징 효과가 상당히 떨어진다는 사실은 연구자와 현장 실무자에 의해 잘 알려진 사실이다. 이것은 기계펄프가 상대적으로 넓은 표면적을 갖고, 콜로이드성 물질 및 녹아 있는 음이온성 트래쉬 등이 많아 기계펄프의 사이징 효능을 저해시키는 것으로 설명되어지고 있다. 본 연구에서는 최근 가장 많이 사용되는 기계펄프인 미표백 TMP(thermomechanical pulp)를 원료로 하여 여러 가지 자료 조건하에서 사이징을 실시하여 기계펄프의 AKD 중성사이징 효과 및 영양 인자를 검토하였다. 여기에서 얻어진 결과는 향후 자원절약과 환경보전의 차원에서 기계펄프의 첨가량이 높아질 미래의 종이와 현재 기계펄프가 많이 함유되고 있는 중질지, 신문용지 등의 중성사이징 효능 향상에 많은 도움이 되길 기대한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

공시재료인 미표백 TMP는 공장에서 생산된 상업용 버진펄프로서 17%로 농축된 것을 사용하였으며 펄프

의 여수도는 약 205 mL CSF이었다. 또한 사용된 화학펄프는 PFI mill로 고해된 여수도 500 mL CSF의 활엽수 표백 크라프트펄프이었으며 AKD 에멀젼과 PAE는 상업용인 일본 PMC사의 제품을, 충전제로 사용된 CaCO<sub>3</sub>는 GCC를 사용하였다

## 2.2 수초지제조 및 분석

농도 0.15%의 펄프슬러리를 계속 교반하면서 기지의 AKD, PAE를 차례로 투입하고 난 후 30초 간 더 교반하였다. 지료의 pH를 조정할 필요가 있는 경우에는 알람과 NaOH를 사용하였다. 이 지료를 사용하여 TAPPI 법<sup>7)</sup>에 따라 평량 60 g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제조하였고 제조된 수초지는 20°C, 65%의 항온항습실에서 24시간 건조하였고 수초지의 열처리사는 드라이 오븐을 이용하여 105°C에서 행하였다. 한편의 수초지는 원형 드럼건조기의 표면온도 100°C에서 2분 간 건조되었다.

스테키히트법에 의해 사이즈도를 측정하였으며 수초지의 AKD 함량 측정은 PY-GC법<sup>8)</sup>에 의하였다. 수초지의 표면은 백금 코팅 후 SEM(S-4000, Hitachi Co.)에 의해 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 AKD 첨가량과 열처리에 의한 사이징 특성

Fig. 1은 같은 0.2% PAE 첨가 수준에서 AKD를 0.2에서 1.0%까지 증가시키면서 만든 TMP 지료로 수초지를 제조하여 상온에서 건조한 시료와 상온에서 건조 후 105°C에서 열처리한 시료의 사이즈도를 측정한 결과이고, Fig. 2는 AKD 0.1, 0.2%와 PAE 0.2, 0.4%로 변화 첨가시킨 TMP 수초지의 열처리 전후의 사이즈도를 측정한 결과를 각각 보여 주고 있다. 기계펄프인 TMP 사이징의 경우인 본 실험에서 정상적인 범위 내에서 AKD와 PAE 첨가량을 조절하여 보았으나 Figs. 1, 2에서 보는 바와 같이 수초지의 일반적인 건조의 경우, AKD 첨가량에 따라 아주 미세하게 사이즈도가 증가하는 경향을 보이고 있으나 전반적인 사이즈도가 매우 낮은 상태인 1~3초 정도를 나타내고 있어 TMP의 사이징 적성이 상당히 나쁜 것을 알 수가 있다. 이와 연관하여 실제 공장에서 사이징시에도

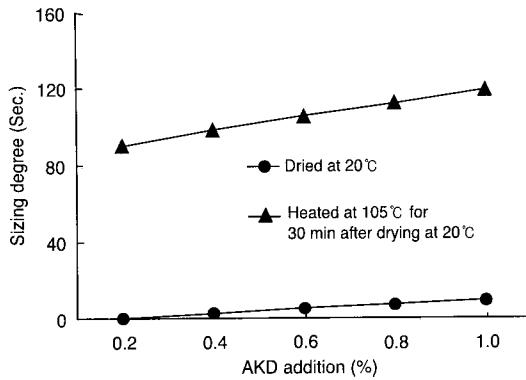


Fig. 1. Sizing degree of TMP handsheets with change of AKD addition amount at 0.2% PAE level.

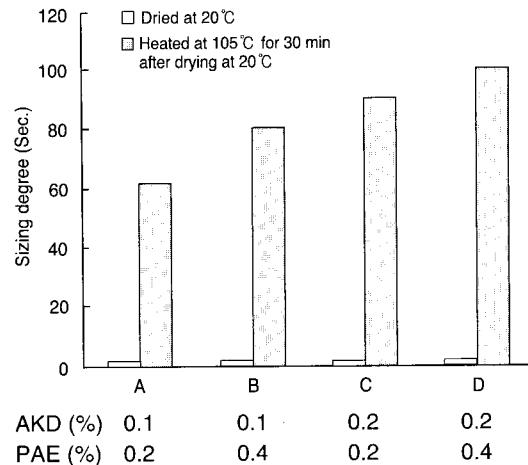


Fig. 2. Sizing degree of TMP handsheets with change of PAE, AKD addition level.

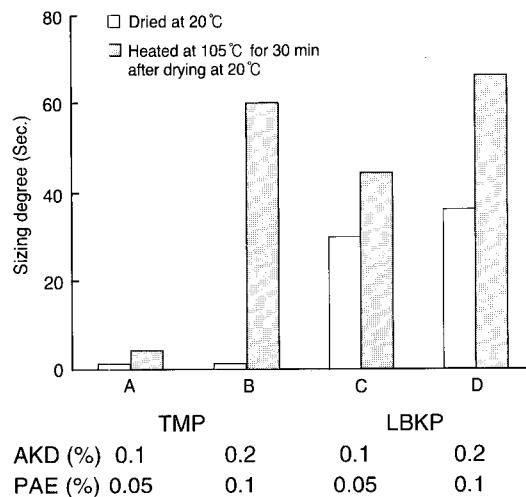


Fig. 3. Comparision of sizing degree between TMP and LBKP of handsheets with change of AKD, PAE addition level.

TMP를 비롯한 기계펄프의 사이징 특성이 화학펄프와 비교하여 매우 나쁜 것은 익히 잘 알려져 있는 사실이다. 그러나 이 수초지를 105°C에서 30분간 열처리한 후의 사이즈도는 80초 이상으로 AKD와 PAE의 첨가량 증가에 따라 서서히 증가하고 있음을 알 수가 있겠다. 이런 결과로 보아 섬유 사이에 존재하는 AKD에 멀접 입자는 건조온도에 따라 내수성능이 달라지며 고온의 열처리에서 사이징 효과가 상당히 높은 것으로 보아 기계펄프인 TMP는 수초지의 건조온도 및 열처리 방법에 의해 화학펄프 이상으로 사이징 적성을 향상시킬 수 있음을 시사하고 있다.

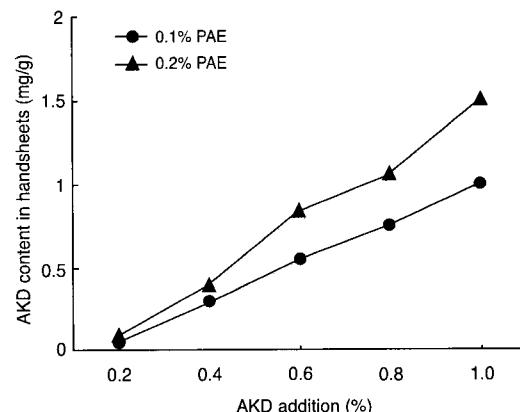
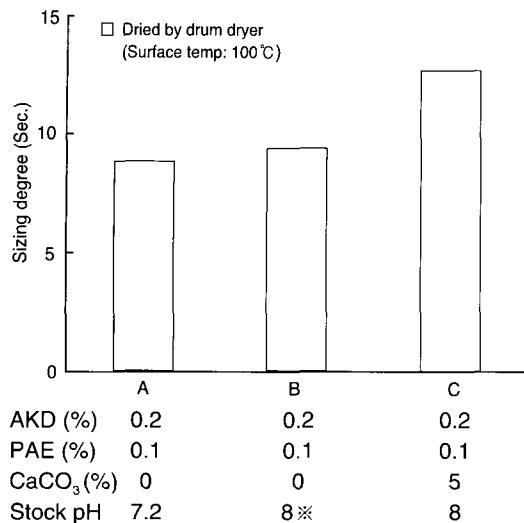


Fig. 4. AKD content in TMP handsheets with change of AKD and PAE addition level.

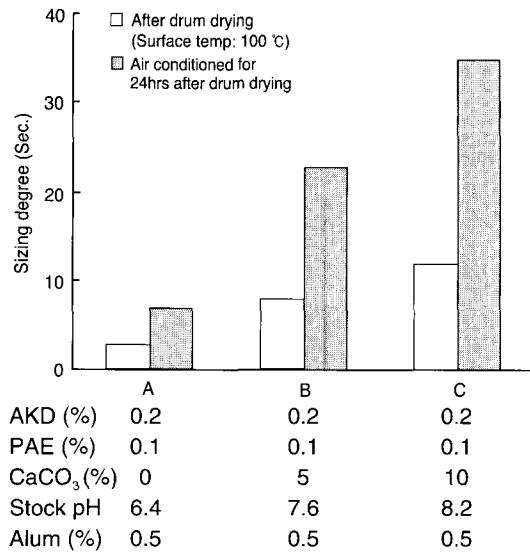
Fig. 3에서는 화학펄프와 TMP의 열처리 전후의 사이징 특성을 비교하여 보여 주고 있다. 이 그림에서 보면, 동일 사이즈제 첨가량에서 화학펄프는 TMP보다 상온에서 건조시에는 훨씬 높은 30초 이상의 사이즈도를 보이고 있으나 TMP의 경우는 사이즈도가 거의 나타나고 있지 않는 경우를 보여 주고 있어 TMP가 난 사이징 특성을 갖는 펄프임을 알 수가 있다. 그러나 105°C에서 30분 간 열처리한 전후를 비교하면 화학펄프는 사이즈도가 비교적 적게 증가하였으나 TMP의 경우는 굉장히 많이 증가하여 화학펄프의 열처리한 펄프의 사이즈도와 비슷한 수치를 나타내고 있다. 이것은 일반적으로 알려지고 있는 TMP는 화학펄프보다



**Fig. 5. Sizing degree of TMP handsheets at different CaCO<sub>3</sub> level and stock pH. (\*NaOH was added to adjust pH. 8).**

미세섬유와 음이온성 트래쉬가 많아 AKD의 보류가 낮은 점을 감안하더라도 열처리 후의 두 펄프의 사이즈도가 비슷하게 발현되었다는 것은 TMP에 보류된 AKD는 보통의 사이즈도 발현에 필요한 이상의 양은 된다는 것을 의미하며 이러한 결과는 보류된 AKD 양의 문제도 중요하지만 사이징에 더 큰 영향을 미치는 것으로 생각되는 건조온도 및 열처리를 비롯하여 AKD의 섬유와의 결합형태, 존재위치 및 펄프의 형태와 특성, 섬유의 결합상태 등이 미묘하지만 복합적으로 관여하고 있음을 시사하고 있다.

Fig. 4에는 PAE 0.1%, 0.2% 수준에서 AKD 첨가량 증가에 따라 TMP 수초지에 보류되는 AKD의 함량 변화를 보여 주고 있다. AKD 첨가량의 증가에 따라 AKD의 보류량이 서서히 증가하는 경향을 보이고 있으며 증가하는 정도는 PAE 0.1%보다 0.2%에서의 보류량 증가가 조금 큰 것을 보여 주고 있다. 사이징 효능을 높이기 위하여서는 사이즈제가 펄프에의 정착량이 많고 보류율이 높아야 되는 것은 가장 기본이 되는 요건이다. 이 그림에서 보면 0.1% PAE 수준에서 AKD 0.2% 첨가시 TMP 수초지에서 AKD의 보류율은 수초지에 잔류된 AKD의 양/펄프 지료에 첨가한 AKD의 양은 약 26%이고 같은 사이즈제와 정착제 수준에서 표백 화학펄프 수초지에서 AKD 보류율은 50% 전후인 것으로 보아 상기첨가 수준에서 화학펄프와 비교하여 TMP에의 AKD 보류율이 반 정도로 상당히 낮은 것을 알 수 있으며 이것도 TMP의 사이징



**Fig. 6. Sizing degree of TMP handsheets at different alum, CaCO<sub>3</sub> level and pH.**

효율을 낮추는 중요한 이유가 된다고 생각할 수 있다. TMP의 이러한 낮은 AKD 보류율임에도 불구하고 Fig. 3의 결과에서 보듯이 AKD 0.2%, PAE 0.1% 수준에서 열처리 전의 0초에 가까운 TMP 사이즈도가 열처리 후에 60초 정도로 수직 상승하여 화학펄프 열처리 후의 사이즈도와 비슷하다는 사실은 TMP와 같은 고수율펄프의 사이징 효율 향상을 위하여서는 열처리 공정이 반드시 필요함을 말하여 주고 있다고 하겠다.

### 3.2 탄산칼슘 첨가와 pH에 따른 사이징 특성

Fig. 5에서는 TMP 슬러리에 AKD 0.2%, PAE 0.1%의 동일 첨가 수준에서 CaCO<sub>3</sub>의 첨가 유무와 pH를 변화시킨 지료로 만든 세 종류 TMP 수초지의 사이즈도 변화상태를 나타내고 있다. 수초지의 건조는 표면온도가 100°C 정도 되는 드럼 건조기를 사용하였다. 전반적으로 동일 사이즈제 수준에서 보면 상온에서 건조한 수초지보다 표면 온도가 높은 드럼 건조기로 건조한 수초지의 사이즈도가 높게 나타나고 있으나 상온에서 건조 후 105°C에서 열처리한 수초지보다는 상당히 낮게 나타나고 있어 건조온도와 방법, 열처리의 유무에 따라 사이즈도의 효과가 매우 낮게 나타나고 있고 이러한 인자가 TMP 수초지의 사이즈도 발현에 영향을 미치는 중요한 인자임을 알 수가 있다.

또한  $\text{CaCO}_3$ 의 첨가 없이 지료의 pH가 7.2인 것과 NaOH 첨가하여 pH 8로 조정된 지료로 만든 수초지의 사이즈도는 후자가 1~2초 높은 상태를 보여 주고 있어 지료의 pH가 사이즈제 보류 등의 형태에 작게나마 영향을 미치고 있음을 알 수가 있다.  $\text{CaCO}_3$ 만 5%로 첨가하여 지료의 pH가 5가된 수초지의 사이즈도는  $\text{CaCO}_3$ 를 첨가하지 않은 수초지보다 4~5초 정도의 높은 사이즈도를 보이고 있어  $\text{CaCO}_3$ 의 효과를 어느 정도 인정할 수 있겠다. 이러한 효과는 사이즈제의 보류가  $\text{CaCO}_3$  첨가에 따라 미미하나마 약간 높아지는 현상<sup>9)</sup>에 기인한다고 볼 수도 있다. 일반적으로 충전제 첨가에 의한 사이징 효과는 충전제의 자유 표면에너지에 영향을 받으며 소수성인 낮은 표면에너지를 갖는 탈크와  $\text{CaCO}_3$  등은 사이징 효과를 좋게 하고 상대적으로 표면에너지가 높은 카울린 클레이에는 사이징 효과를 나쁘게 하는 기작이 인정되고 있다.<sup>9)</sup>

Fig. 6은  $\text{CaCO}_3$ 의 첨가 유무에 따른 알람에 의한 사이징 효과를 나타내고 있다. 동일 사이즈제 첨가와 같은 알람 0.5% 수준에서  $\text{CaCO}_3$ 의 5%, 10% 첨가는 상당한 사이징 효과를 보이고 있다. 더욱이 드럼 건조기로 건조한 TMP 수초지를 상온에서 24시간 에어 컨디셔닝 하였을 경우는  $\text{CaCO}_3$ 가 첨가되고 알람이 투입된 경우가 알람만 첨가된 경우보다 사이즈도가 상당히 높아지는 현상을 볼 수가 있다. 이 경우의 pH는  $\text{CaCO}_3$ 를 투입한 경우가 약간 높은 상태를 유지하였다. 이러한 결과로 보아 AKD 사이징에서의 알람의 효과는 극히 미미하다고 생각되나  $\text{CaCO}_3$ 가 첨가되면 사이징 효과를 높이는 표면에너지가 낮은  $\text{CaCO}_3$ 의

보류를 알람이 증대시키므로 사이징에 긍정적인 효과가 나타난다고 판단된다.

Fig. 7에는 0.2% AKD, 0.1% PAE 수준에서 활엽 수 표백 크라프트펄프의 여수도에 따른 사이징 효과를 나타내고 있다. 고해를 하여 여수도가 낮아짐에 따라 사이즈도가 약간씩 떨어지는 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 고해에 따른 사이즈제 보류율의 미미한 차이와 수초지의 두께, 밀도 등의 차이에 기인하는 복합적인 결과로 판단되며 특히 스테키히트 사이즈도는 종이 두께의 영향을 많이 받는 방법<sup>10)</sup> 중의 하나이다.

## 4. 결 론

고수율펄프인 TMP의 중성사이징 특성을 구명하기 위하여 현재 국내에서 가장 많이 사용되고 있는 중성 사이즈제인 AKD를 이용하여 여러 가지 지료 조건으로 사이징 효과를 실험, 분석한 결과 다음과 같은 사항을 확인할 수 있었다.

TMP의 AKD 사이징 효과는 화학펄프와 대비하여 수초지를 상온에서 건조하였을 경우에는 매우 낮았으나 드럼 건조 또는 105°C에서의 열처리시 사이즈도의 상당한 향상을 볼 수 있었다. 특히 105°C에서 열처리 후의 TMP 사이즈도는 화학펄프와 동일한 정도를 나타내는 것으로 보아 적절한 건조 방법이 TMP의 AKD 사이징 효과를 극대화할 수 있을 것으로 보인다.

동일 PAE 수준에서 AKD 첨가량의 증대에 따라 비례적으로 수초지의 AKD 함량이 증가하는 것을 확인 할 수 있었으나 특히 상온 건조시 사이즈도 발현과 꼭 일치하지는 않았다. 또한  $\text{CaCO}_3$ 의 첨가는 사이징 효과에 긍정적으로 작용하였으며 pH는 실험범위 내에서 높은 쪽이 사이즈도에 약간 유리하였으나 효과는 상당히 미미하였다.

## 인 용 문 헌

1. Lindstrom, T., and Soderberg, G., On the mechanism of sizing with alkylketene dimers, Nordic Pulp Paper Science. J., 1(1):26 (1986).
2. Roberts, J. C., and Garner, N., The mechanism of alkylketene dimer sizing of paper, Tappi, 68(4):118 (1985).
3. Odberg, L., Lindstrom, T., Liedberg, B., and Gustavsson, J., Evidence for  $\beta$ -ketoester formation

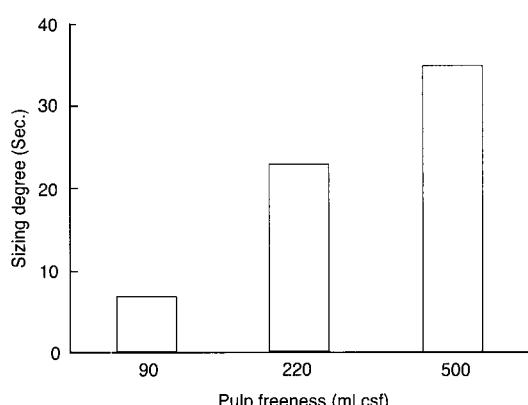


Fig. 7. Sizing degree of LBKP handsheets dried at 20°C in different beating degree with 0.2% AKD and 0.1% PAE addition level.

- during the sizing of paper with alkylketene dimers, Tappi, 70(4):135 (1987).
4. Bottorf, K. J., AKD sizing mechanism, Tappi, 77(4): 105 (1994).
  5. Isogai, A., Effect of cationic polymer addition on retention of alkylketene dimer, Journal of Pulp and Paper Science, 23(6):J276 (1997).
  6. Kim, B. Y., and Isogai, A., Alkylketene dimer sizing of mechanical pulp, Appita J., 54(2):116 (2001).
  7. Tappi Test Method, Forming handsheets for physical testing of pulp, T-205 om-88 (1994).
  8. Ishida, Y., Ohtani, H., Tsuge, S., and Yano, T., Determination of rosin sizing agents in paper by pyrolysis-gas chromatography combined with on-line methylation, Tappi, 77(3):177 (1994).
  9. Marton, J., and Marton, T., Effect of fillers on rosin sizing of paper, Tappi, 66(12):68 (1983).
  10. Washburn, E. W., Dynamics of capillary flow, Phys. Rev., 17:374 (1921).