

## 지료조성에 따른 종이의 사이징 특성

정상진 · 김봉용<sup>†</sup>

(2005년 2월 24일 접수: 2005년 5월 20일 채택)

## The Influence of Paper Stock Type on Characteristics of Sizing

Sang Jin Cheong and Bong Yong Kim<sup>†</sup>

(Received on February 24, 2005: Accepted on May 20, 2005)

### ABSTRACT

This study was carried out to investigate the influence of paper stock type and heat treatment on sizing effect. Various types of pulps were used to make handsheets sized internally with AKD(alkyl ketene dimer) and externally with CMC(carboxyl methyl cellulose). Most of the handsheets were treated with heat by dry oven(100°C, 30min) to evaluate the effect of heat treatment on sizing development.

Internal sizing development of newsprint was very bad, but the effect of heat treatment was much higher than those of NBKP, BCTMP. In case of surface sizing, newsprint was more effective compared to the other pulps. Considering above mentioned results, it seems that internal sizing slows down water into paper by molecular diffusion much more than capillary penetration, but surface sizing slows down capillary penetration. With regard to density, a higher thickness sheets showed high heat treatment effect on sizing, therefore it assumed that heat treatment effect on sizing had very close relationship with sheet density.

*Keywords : sizing, newsprint, NBKP, BCTMP, heat treatment, sheet density*

• 본 연구는 동일문화장학재단의 연구비 지원에 의하여 수행되었음

• 경북대학교 농업생명과학대학 임산공학과 (Department of wood Science and Technology, Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea)

† 주저자(Corresponding author): E-mail: bykim@knu.ac.kr.

## 1. 서 론

친수성의 셀룰로오스 섬유로 구성된 종이는 본질적으로 물을 잘 흡수하는 특성을 지니고 있다. 대부분 종이 제조 시 이러한 종이에 적정 내수성을 부여할 목적으로 화학첨가제를 이용하여 내첨 또는 외첨방식으로 사이징 처리를 하게 된다. 이러한 사이징의 적정 콘트롤은 종이의 용도에 따른 기본 물성의 확보와 후 가공에 미치는 영향 등을 고려한다면 상당히 중요한 요소라고 할 수 있다.

그러나 현재의 상황은 고지 및 저급원료의 다양 사용에 의한 원료사정의 악화, 공정수의 재순환에 의한 백수의 오염 및 다양한 첨가제의 사용에 따라 사이징 효능이 저하되고 있어 종이의 기본 물성의 확보가 어려워 근본적인 사이징 대책이 요구되는 시점이기도 하다.

한편 1980년 후반부터 중성조건에서의 효과적인 로진사이징을 하기 위한 연구가 본격화 되었고 1990년 이후 본격적인 중성사이징의 시대로 전환되었으며 현재 우리나라에서도 널리 사용되고 있는 사이징 방법이 되었다. 특히 대표적인 내첨 중성사이즈제인 AKD의 경우는 사이징시 펄프섬유에 정착된 AKD에 멀젼은 건조시 드라이어 실린더의 열에 의해 직경 0.2 ~ 2.0  $\mu\text{m}$ 의 입자로부터 단분자층으로 변화되어 섬유 표면을 피복시킨다고 생각할 수 있다. 따라서 이론적으로 펄프에 대해 0.02%를 첨가하면 펄프 표면을 피복시키는 것이 가능하지만 실제로 충분한 사이징 효과를 얻기 위하여서는 이보다 많은 0.05 ~ 0.2% 정도의 양을 첨가하여야 하는데 이는 에멀젼 입자의 불균일한 분산, 와이어상에서의 보류 손실, 물속에서 AKD 일부가 물과 반응하는 등의 이유 때문이다.<sup>5,8)</sup> AKD는 우수한 사이즈제이지만 반응성이 느리고 충분한 사이징 특성을 발현하기 위하여서는 상당한 열에너지가 필요하기 때문에 사이즈프레스 전에 종이의 온도를 8 5°C 이상 올려야 효과적인 사이징이 되는 특징을 가지고 있다.

일반적으로 이러한 중성초지는 산성초지에 비해 종이강도향상, 탄산칼슘의 이용, 에너지소비 감소, 폐수량 감소, 생산성 증가 등의 이점을 가져다주었다. 이러한 변화는 앞으로 고급펄프의 사용량 감소

와 함께 저급펄프 및 고지, 재생펄프의 사용량 증가로 이어질 것이다.

따라서 본 연구는 다양한 목적과 방법으로 사용되는 고지, 재생지, 저급펄프 등에 있어 여러 조건하에서 산성 및 중성 내첨사이징 특성과 표면사이징 및 열처리 효과 등에 따른 고찰을 통하여 특정 종이 제조 시 사이징 효능 증대를 위하여 가장 우선시되는 펄프배합 및 선정의 효율성을 증대시키는 기초자료로 활용하고자 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

#### 2.1.1 펄프 및 충전제

화학펄프는 국내 M사에서 공급받은 NBKP를 사용하였고, 기타 펄프로는 시중에 유통되고 있는 복사용지, 신문용지, 크라프트지와 국내에서 생산된 BCTMP를 사용하였으며 모든 펄프는 고해를 하지 않고 사용하였다. 또한 충전제로는 백상지에 사용되는 일반적인 공업용 분체인 GCC형  $\text{C}_6\text{CO}_3$  및 Clay를 단독 또는 혼합하여 사용하였다.

#### 2.1.2 사이즈제 및 정착제

중성사이즈제로는 알칼리도가 낮은 pH에서도 사이징이 잘되는 H사의 섬유 반응성 AKD(Alkyl ketene dimer) 에멀젼 사이즈제를 사용하였으며 AKD의 정착제로서는 저분자량의 양이온 농도가 높고 중성초지에 효과적인 양성수지를 사용하였다. 또한 산성 사이즈제로는 H사의 양이온성 에멀젼로진 사이즈제를 사용하였다. 그리고 표면 사이즈제로는 치환도가 높아 물에 용해되는 시약용 CMC(carboxymethyl cellulose)를 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 펄프의 해리

Tappi Standard Disintegrator에 의거한 표준 해리기를 사용하여 전건 펄프 30 g에 상온의 물을 첨가하여 해리농도 0.25%로 조정하여 교반용 날개의 회전이 3000 rpm에서 5000회 해리 하였다. 해리

시간은 약 30분 정도가 소요되었다.

### 2.2.2 내첨사이징 및 수초지 제조

내첨사이징은 0.15%펄프 슬러리에 AKD 애벌전과 정착제를 첨가하여 1분 이상 교반하여 실시하였으며 필요시 내첨사이징 후 충전제를 첨가하여 다시 2분 이상 교반하여 지료로 사용하였다. 수초지는 Tappi Standard Sheet Former를 사용하여 평량  $60 \text{ g/m}^2$  의 시트를 제조하여 상온 건조하였다.

### 2.2.3 수초지의 열처리

사이징에 미치는 열처리 효과를 파악하기 위한 열처리는 수초지를  $100^\circ\text{C}$  의 dry oven 속에 넣어 30분간 처리하였다.

### 2.2.4 표면사이징

농도 4%의 CMC 용액을 코팅 바를 이용하여 1회 수초지 위에 도포하였으며 자연 건조 하였다.

### 2.2.5 사이즈도 측정

갈색병에 보존된 암모늄티오시아네이트(ammonium thiocyanate) 2%수용액과 염화 제2철 1%수용액으로 종이의 정색반응을 이용한 스테키히트 사이즈도 시험(JIS P 8122)법에 의거 사이즈도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 펄프종류별 사이징 특성

#### 3.1.1 로진 사이징 특성

Fig. 1에는 세 종류 펄프의 로진사이징 효율을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 베진펄프로써 NBKP가 가장 좋은 로진 사이징 효율을 보여주고 있으며 특히 높은 로진 첨가량에서 재생펄프인 다른 두 펄프보다 NBKP가 훨씬 높은 사이징 효율을 보여주고 있다. 그러나 저급 기계펄프가 많이 함유되고 미세섬유가 많은 신문용지 펄프는 예상과는 달리 어느 정도의 사이즈도가 발현되고 있으나 화학펄프보다는 낮은 사이즈도를 나타내고 있

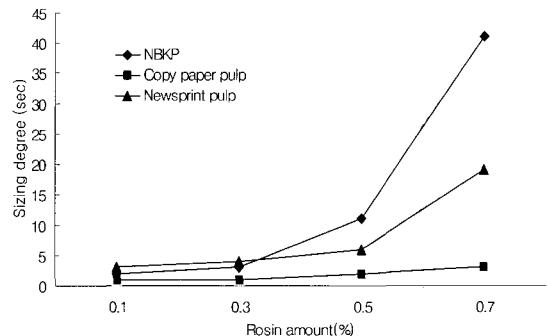


Fig. 1. Acid sizing degree with various pulps (fixing agent : 0.3%).

다. 이것은 로진자체의 보류도 관여하고 있지만 사이즈제의 존재위치, 수초지의 두께, 밀도 등의 구조적인 특성과 섬유간의 결합방식 등이 복잡하게 사이즈도에 영향을 미치고 있음을 암시하고 있다고 하겠다.

#### 3.1.2 AKD 사이징 특성

펄프 종류에 따른 중성사이징인 AKD에 의한 사이징 효과를 분석하기 위하여 NBKP, 복사용지, 신문용지, 크라프트지 및 BCTMP를 사용하여 내첨사이징을 실시한 결과를 Fig. 2에 표시하였다. 이 실험 결과 화학펄프로 구성된 NBKP, 복사용지, 크라프트지는 사이징 적성이 비교적 양호하여 AKD 첨가량이 증가함에 따라 상당히 증가하는 경향을 보였으나 BCTMP는 약간 낮은 사이징 특성을 보였고 특히 대부분 저급 재생펄프로 구성된 신문용지는 AKD 0.7%의 첨가 수준에서도 사이즈도가 5초 정도밖에 나오지 않는 아주 낮은 사이징 적성을 나타내고 있다. 일반적으로 기계펄프의 낮은 사이징 적성을 생각하여 BCTMP도 매우 낮은 사이징 효율을 예상하였으나 예상보다 훨씬 좋은 사이징 효율을 나타내고 있다. 단섬유와 많은 리그닌 함량이 사이징효율을 낮추는 주요인으로 생각하고 있는 것으로는 설명이 되지 않으며 BCTMP는 백색도가 높아 리그닌 함량이 상당히 낮은 것을 감안하면 수초지 자체의 구조적인 특성과 사이즈제의 존재위치 등의 다른 요인이 사이징 효능에 많은 영향을 미칠 것으로 생각된다. 가장 저급펄프인 신문용지의

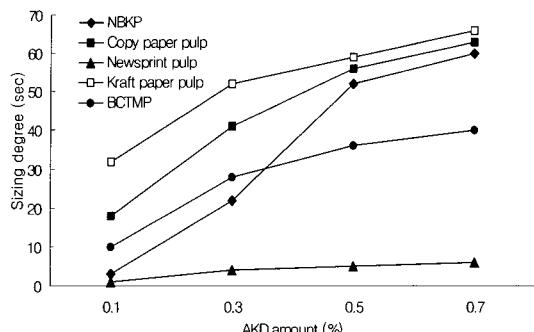


Fig. 2. Sizing degree with various pulps (fixing agent : 0.3%).

AKD사이징 효율이 제일 낮은 것도 앞에서 언급한 리그닌 함량보다는 섬유간의 결합양식 수초지의 두께, 밀도 등에 기인되는 구조적인 특성과 연관지어 설명하는 것이 설득력이 있을것 같다. 또한 이러한 결과를 펄프자체의 표면전하, 표면적의 차이 및 펄프에서 유래되는 콜로이드성 물질, 음이온성 트래쉬 등의 함량 차이 등에도 기인되는 복합적인 것으로 현장에서도 많이 경험하는 사실이라고 판단된다. 또한 종이의 액체침투는 모세관침투와 분자간 확산의 두 가지 기작이 있고 리그닌이 많고 결합이 되지 않아 기공이 많은 기계펄프 종이는 액체침투가 주로 모세관침투에 기인하고, 섬유간의 결합력이 좋고 친수성의 셀룰로오스로 구성된 화학펄프종이는 주로 분자간 확산에 의해 액체가 침투하는 보편적인 이론<sup>11)</sup>을 생각하면 Fig. 2의 결과는 내첨사 이징이 액체 침투기작을 변화 시킨 결과로 생각된다. 향후 자원절약과 환경보전의 차원에서 재생펄프와 기계펄프의 사용량이 증가될 미래의 종이 펄프 배합비를 감안하면 저급펄프의 사이징 효능향상 대책이 시급하다고 할 것이다.

### 3.2 열처리가 사이즈도에 미치는 영향

#### 3.2.1 로진 사이징과 열처리효과

특정한 조건하에서는 로진과 알럼을 사용하여 사이징된 시트로부터 캐처로서 알럼만을 사용하여 처리된 사이징되지 않은 시트로의 사이징 이동이 일어날 가능성이 있다. 본 연구에서는 로진산이 알럼과 셀룰로오스 섬유와 함께 상대적으로 약한 결

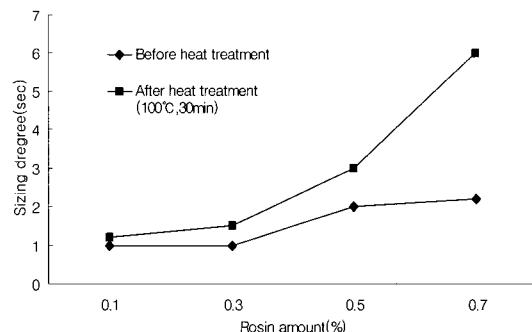


Fig. 3. Effect of heat treatment on acid sizing degree with Copy paper pulp (Alum : 0.3%).

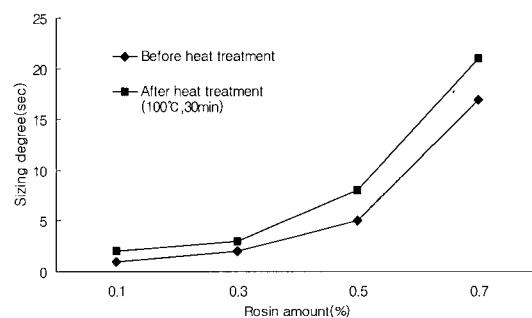
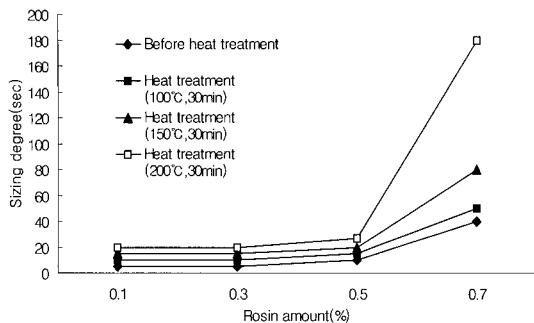


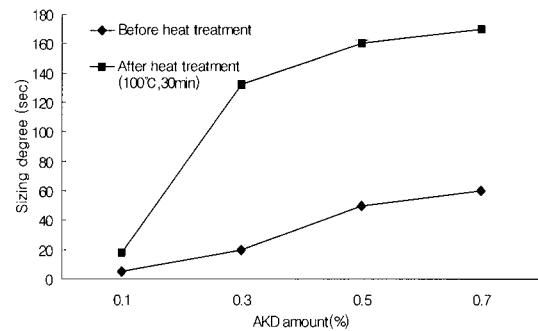
Fig. 4. Effect of heat treatment on acid sizing degree with Newsprint pulp (Alum : 0.3%).

합의 착화합물을 형성한다고 가정하고 100°C에서 30분 동안 열을 가해 주었다. 그 결과 Fig. 3에서 보는 것처럼 열처리한 복사용지가 열처리하기 전보다 약 10%정도 사이징 효과가 증가하고 있음을 알 수 있었다. Fig. 4에서의 신문용지 경우도 원료의 특이성에 따라 복사용지보다는 열처리 효과가 떨어지나 역시 로진사이징에도 어느 정도의 열처리 효과가 있음을 재삼 확인 할 수가 있었다. 이것은 열을 가한 후 착화합물의 로진산과 알럼 사이의 결합은 끊어지고 로진은 시트상에서 떨어져 중기 상태로 이동하기 때문에 나타나는 현상일 것이다.

Fig. 5는 열처리 온도조건에 따른 사이즈도 변화를 나타내고 있다. 로진산은 셀룰로오스와 함께 매우 약하게 수소결합된 착화합물을 형성한다. 그러나 이런 결합은 로진과 셀룰로오스상이 둘다 음이온성의 그물상 중심이기 때문에 불안정해져서 로진



**Fig. 5. Effect of heat treatment temperature on acid sizing degree with NBKP (Alum : 0.3%).**



**Fig. 6. Effect of heat treatment on sizing degree with NBKP (fixing agent : 0.3%).**

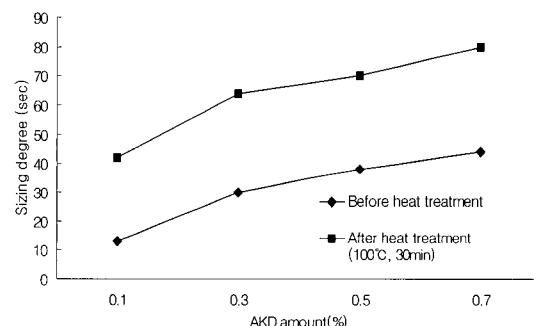
분자가 변경될 수도 있다.

이런 결과들을 고려해볼 때, 약한 결합의 사이징 치화합물에서는 사이징을 섬유에 부여하는 소수성 물들이 오래전부터 가정되어왔던 그 과정을 따르고 있다고 가정된다.

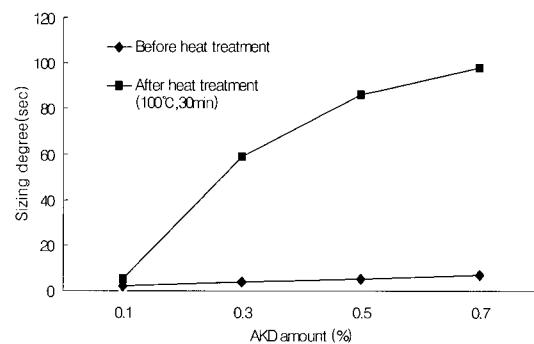
로진은 또한 수소 이온들과 반응하여 로진산을 형성하고 이것은 섬유에 침전하게 된다. 양성의 증기 압력을 갖는 로진산은 열을 받으면 증기상태로 이동할 수 있다. 100°C 이상의 가능하면 높은 온도에서 열처리되었을 때 사이징이 증가하게 되는데 이는 로진산이 시트에서 증기 상으로 더 많이 이동하기 때문이라고 생각된다.

### 3.2.2 AKD 사이징과 열처리 효과

증성사이즈제인 AKD는 30년 이상을 사이즈제로 사용되어왔고, 종이의 장기보관을 위한 특별한 작용성을 갖는 것으로 인식되고 있다. 실제로 AKD 사이즈제는 제지산업의 거의 모든 부분에서 사용된다. AKD는 로진사이즈와 같은 작용과정이 아닌 셀룰로오스와 반응을 하며, 사이즈제가 보통의 조건과는 매우 다른 초기공정, 즉 알람 투입없이 종이가 만들어지는 알칼리의 pH 범위나 온도에서 작용한다는 것이다. 그리고 종이 사이징을 위한 AKD는 지방산으로부터 얻어지며 어떤 지방산을 선택하느냐에 따라 AKD의 녹는점이 영향을 받는다. 불포화 지방산은 액체 AKD, 포화지방산은 고형 AKD를 만들어낸다. AKD는 보통 상업용 스테아르산



**Fig. 7. Effect of heat treatment on sizing degree with BCTMP (fixing agent : 0.3%).**

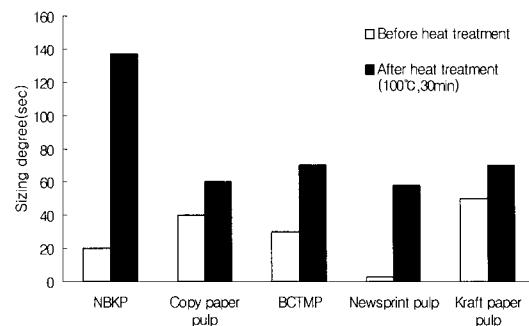


**Fig. 8. Effect of heat treatment on sizing degree with Newsprint pulp (fixing agent : 0.3%).**

(R=C14-C16)으로 만들며, 녹는점은 약 50°C 정도이다.

사이징효과는 최종적으로 종이와 반응된 AKD 양에 의해 결정된다. 일정수준 까지는 AKD 투입량에 따라 사이징 발현속도가 빨라진다. OPR (one pass retention)을 증대 시킬수록 백수중의 AKD 입자의 응집현상 감소로 사이즈도 분포가 개선된다. AKD 사이즈도 발현 속도는 온도가 높을수록 pH가 높을수록 빨라진다.

Figs. 6-8은 NBKP, 복사용지, BCTMP 및 신문용지펄프의 AKD 투입량에 따른 열처리 효과를 각각 나타내는 그림이다. 그리고 Fig. 9는 동일 AKD 투입량에서 상기 펄프들을 드라이 오븐에서 100°C 30분간 열처리한 후의 사이즈도 증가분을 표시한 그림이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 베진 펄프인 NBKP의 열처리후의 사이즈도 증가가 크다. 그러나 신문용지의 열처리효과와 비교하여 보면 신문용지의 경우는 열처리 전에는 AKD 0.1%에서 0.7%투입량까지에서 사이즈도가 거의 나타나지 않으나 열처리 후에 60 - 100초의 사이즈도가 발현되는 것으로 보아 열처리 효과는 기계펄프이며 저급 펄프로 구성된 신문용지가 가장 큰 것을 알 수가 있다. 이러한 신문용지의 사이즈도 발현 효능의 불량과 열처리 효과의 우수함은 일반적으로 설명되는 열처리에 의한 AKD 에멀젼의 용해와 페침현상<sup>3)</sup> 외에도 기계펄프와 재생펄프로 구성된 신문용지 특유의 구조적 특성에 기인되는 AKD 존재위치, 펄프와의 결합방식 등이 복합적으로 작용하여 신문용지의 열처리 효과를 극대화 시키고 있다고 판단된다. 이러한 맥락에서 열처리가 문자 간 확산에 의한 액체침투보다 모세관 침투에 의한 액체 침투를 더욱 방지하는 기능을 하는 것으로도 볼 수 있다.



**Fig 9. Effect of heat treatment on sizing degree with various pulps (AKD : 0.3%, fixing agent : 0.3%).**

### 3.3 종이두께 및 밀도가 사이즈도 및 열처리 효과에 미치는 영향

Table. 1에 각각 다른 다섯 가지 펄프시트의 두께와 밀도를 측정한 결과와 아울러 열처리 전후의 사이즈도 변화 및 열처리 후 사이즈도 증가율을 표시하였다. 특히 AKD 중성사이징에 있어서 사이즈도 발현에 미치는 열처리 효과는 상당한 수준이라는 것을 앞장의 결과에서 이미 나타내었다. 이러한 열처리 효과에 미치는 펄프시트의 물리적 특성을 규명하기 위하여 시트의 두께와 밀도를 측정한 것이다. Table 1에서 보는 바와 같이 열처리 후 사이즈도 증가율은 신문용지, NBKP, BCTMP 및 복사용지의 순서였다. 그 중 신문용지의 열처리 전과 비교하여 열처리 후의 사이즈도 증가율은 2,850%로 가장 많은 증가율을 보였다. 이러한 증가율의 차이

**Table 1. Effect of heat treatment on sizing degree and physical properties of handsheets (AKD : 0.3%, fixing agent : 0.3%)**

Pulps	Sizing degree (sec)		Increasing rate(%)	Thickness (mm)	Apparent density (g/cm <sup>2</sup> )
	Before	After heat treatment			
NBKP	20	136	580	0.142	0.423
Copy paper	41	72	75.6	0.109	0.550
BCTMP	29	67	131	0.122	0.492
Newsprint	2	59	2850	0.147	0.408
Kraft paper	51	67	31.4	0.109	0.550

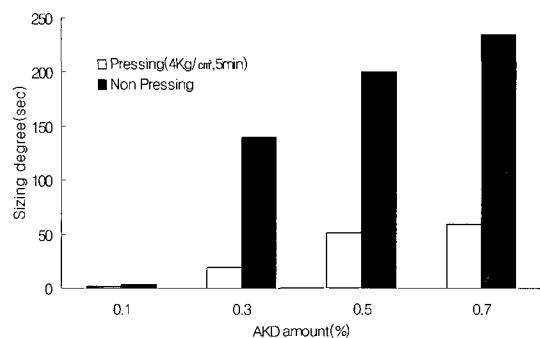
**Table 2. Effect of pressing and non pressing on sizing degree and physical properties of handsheets  
(AKD : 0.3%, fixing agent : 0.3%)**

Pulps	Pressing (4Kg/cm <sup>2</sup> )	Thickness (mm)	Apparent density (g/cm <sup>2</sup> )	Sizing degree(sec)		Increasing rate(%)
				Before	After heat treatment	
NBKP	○	0.104	0.576	55	75	36.4
	×	0.205	0.293	167	238	42.5
News print	○	0.129	0.465	3	47	1466
	×	0.228	0.263	2	120	5900

는 사용한 펄프의 종류와 리그닌, 셀룰로오스의 함량 및 재생펄프의 배합 등의 펄프의 화학적인 특성과도 상관이 있을 것으로 판단된다. 그러나 여기서는 물리적 특성인 두께와의 관계를 알아보기 위하여 각 시트의 두께를 측정하였다. Table 1에서 표시된 것과 같이 열처리 전, 후 사이즈도 증가폭의 순서는 시트의 두께와 정의 관계에 있는 것을 확실히 볼 수 있다. 즉 사용펄프의 종류에 상관없이 시트의 두께가 두꺼우면 사이즈도에 미치는 열처리의 효과가 더욱 커진다는 사실을 알 수가 있다. 두께가 크다는 것은 밀도가 작은 것을 의미하며 또한 섬유간의 결합면적이 작고 기공이 많은 시트를 의미한다. 이러한 상대적으로 다공성의 공간에 존재하는 사이즈 제가 열에 의해 녹고 퍼짐에 따라 더욱 자유롭게 이동하여 액체의 모세관 침투를 자연시키는 효과가 커져 열처리 효과가 증대되는 것으로 생각된다.

Table 2에는 NBKP와 신문용지 시트를 제조할 때 압착한 것과 압착하지 않은 시트의 열처리 전후의 사이즈도 증가상태를 나타낸 것이다. 이 실험도 같은 펄프의 시트를 인위적으로 두께의 차이를 만들어 두께의 차이가 열처리 효과에 미치는 영향을 확인하기 위함이었다. Table. 2에서 보는 바와 같이 NBKP, 신문용지 시트 모두 비압착시 압착한 경우 보다 시트의 두께가 2배 가까이 커졌으며 두께가 큰 시트가 상대적으로 열처리의 효과가 증대하였으며 특히 신문용지의 경우는 NBKP 시트 대비 사이즈도 증가에 미치는 열처리 효과는 상당히 큼을 알 수가 있다.

Fig. 10에는 AKD 첨가량에 따른 NBKP의 사이즈도에 미치는 열처리 효과를 나타내었는데 AKD



**Fig. 10. Comparison of sizing degree between pressing and non pressing of handsheets with NBKP (fixing agent : 0.3%).**

첨가량의 증가에 비례하여 어느 정도 열처리 후의 사이즈도가 서서히 증가하는 현상을 알 수가 있었다. 이러한 결과로 보아 AKD 중성 사이징한 시트의 열처리에 의한 사이즈도 증가효과는 상당히 크며 시트의 두께, 밀도와도 밀접하게 관련되어 있음을 알 수 있었다.

### 3.4 충전제가 사이징에 미치는 영향

Fig. 11-12는 충전제를 첨가한 NBKP 수초지에서 열처리 전과 후에 대한 사이즈도 변화를 나타내었다. Fig. 11에서 보면 CaCO<sub>3</sub>을 첨가할수록 조금씩 사이즈도 발현이 향상됨을 알 수 있다. 100°C에서 30분 동안 열처리한 수초지는 사이즈도 증가의 폭이 열처리 전보다 아주 작았으며 열처리 전에는 CaCO<sub>3</sub> 첨가량의 증가에 따라 사이즈도가 어느정도 올라갔다가 첨가량 10%를 지난 후에는 완만한

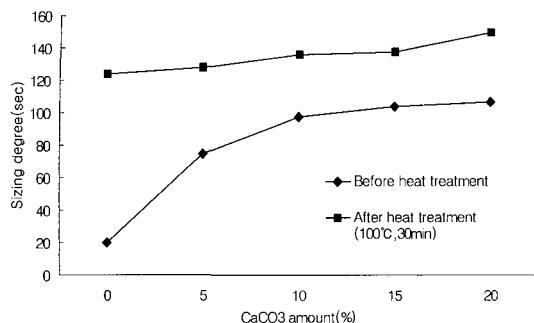


Fig. 11. Effect of  $\text{CaCO}_3$  on sizing degree with heat treatment in NBKP (AKD : 0.3%, fixing agent : 0.3%).

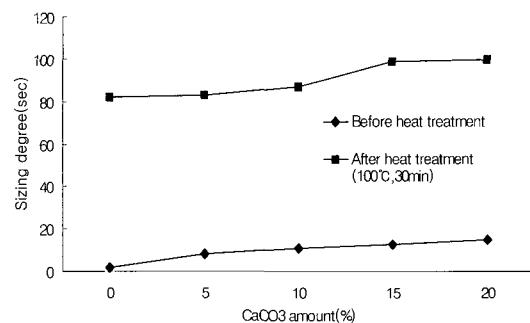


Fig. 13. Effect of  $\text{CaCO}_3$  on sizing degree with heat treatment in Newsprint pulp (AKD : 3%, fixing agent : 0.3%).

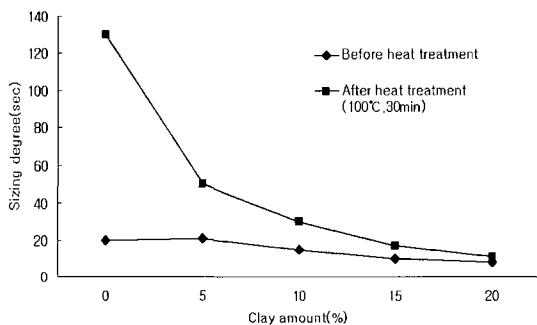


Fig. 12. Effect of Clay on sizing degree with heat treatment in NBKP (AKD : 3%, fixing agent : 0.3%).

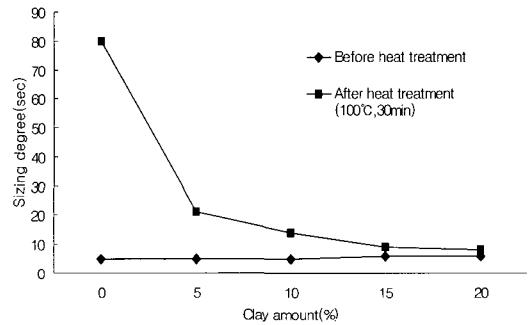


Fig. 14. Effect of Clay on sizing degree with heat treatment in Newsprint pulp (AKD : 0.5%, fixing agent : 0.3%).

변화를 보였다. 이에 반하여 Fig. 12에서는 Clay를 첨가할수록 사이즈도가 감소되는 경향을 보였으며 특히 열처리 후에는 그 감소폭이 상당히 크게 나타났다. Fig. 13-14는 충전제를 첨가한 신문용지의 열처리 전과 후에 대한 사이즈도 변화를 나타내었다. Fig. 13에서 보면  $\text{CaCO}_3$ 가 첨가될수록 조금씩 사이즈도가 커짐을 알 수가 있다. 특히 열처리하고 난 후의  $\text{CaCO}_3$ 을 첨가한 신문용지의 사이즈도는 상당히 크게 나타났다. Fig. 14는 Clay의 첨가량이 많아질수록 신문용지의 사이즈도가 점점 감소되는 경향을 보였고, 열처리 전에는 거의 변화가 없었으며 주목할 점은 열처리후의 사이즈도는 열처리 전에 비해 상당히 크다는 것이다. 이것은 AKD 에열 전 사이즈제가 수초지속에 존재하고 있다가 열처리

로 인하여 녹아서 퍼짐 등의 이동에 의해 사이즈도가 증가하는 것을 알 수가 있다.

이런 점으로 볼 때 탄산칼슘은 중성초지시 사이즈도를 증가시키는 매우 바람직한 충전제임을 알 수 있다. 이러한 충전제에 의한 사이즈도의 증가 혹은 감소효과는 충전제 자체의 표면에너지에 많이 좌우된다고 알려져 있는데  $\text{CaCO}_3$ 은 표면에너지가 작고 Clay는 표면에너지가 큰 것이 사이징에 영향을 미친다고 생각된다. 그러나  $\text{CaCO}_3$ 의 경우는 산성영역에서는 쉽게 분해되기 때문에 중성초지시에만 사용하여야 하는 특징도 있다.

탄산칼슘과 AKD 사이즈제를 사용한 중성초지는 인쇄필기, 복사용지 및 지도 용지 등을 만드는 일반적인 제지공정에서 많이 사용한다. 적은 양의

AKD 사이즈제 사용과 알럼의 제거에 의한 중성공정은 산성공정에 비해 많은 장점을 가지고 있다.

### 3.5 CMC에 의한 표면사이징의 효과

표면사이징을 하는 이유는 종이 표면층에 직접 약품을 사용하므로 그 효과가 우수하고 사용되는 고가의 약품 수율이 100% 가깝게 얻을 수 있다는 장점 때문이다. 표면사이징에 사용되는 전분은 종이표면층에 수소결합을 보강해 줌으로써 종이 표면 강도를 높여주기는 하나 종이표면층에 발수성을 주기에는 부족하다. 이것을 보강하는 것이 바로 표면사이즈제이다.

표면사이즈제는 발수성을 가진 약품으로 종이표면에 내수성 필름을 형성하여 수분 흡수를 감소시키는 효과를 발휘한다. 사이징의 기능은 친수성인 페프 셀룰로오스의 친수성기를 화학적으로 봉쇄하여 소수성으로 바꾸어 줌으로써 수분침투와 흡수를 방지하는데 이것이 사이징의 원리이다. 표면사이징을 하는 또 다른 이유는 종이의 표면적성을 향상시키며 표면강도나 인쇄적성과 같은 물리적 특성을 향상시키고 여러 가지 기능성 약품이 혼합된 표면사이즈 액을 초기기 공정중 종이표면에 부착시켜서 종이표면의 공극을 메우고 기공도를 감소시켜서 요구되는 적성을 향상시킬 목적으로 행하여진다.

Fig. 15는 사이징을 전혀 하지 않은 시트와 단지 CMC로 표면사이징만 했을때의 사이징 효과를 비교한 그림이다. 그리고 Fig. 16은 AKD로 내첨사이징 한 후 표면사이징한 시트의 사이즈도 비교 그림이다. Fig. 15-16에서 알 수 있는 바와 같이 표면사이징만 했을 경우에는 NBKP는 사이징 효과가 전혀 없고, 신문용지는 보통의 사이징 효과를 나타내고 있다. 내첨, 표면사이징을 같이 하였을 때는 NBKP도 표면사이징의 효과가 좋았고 신문용지는 내첨사이징의 효과는 거의 없으나 내첨사이징을 했을 경우가 내첨사이징을 하지 않았을 경우보다 표면사이징의 효과가 더욱 좋았다. Fig. 17에는 NBKP의 내첨사이징의 정도에 따른 표면사이징의 효과 그림인데 내첨사이징의 정도가 높아지면 표면사이징의 효과도 좋은 것을 알 수 있다.

Fig. 15-16의 결과를 검토하여 보면 액체침투가 분자간 확산에 의해 주로 지배되는 NBKP보다 모

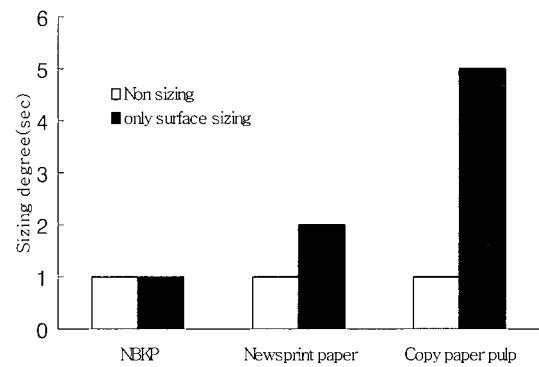


Fig. 15. Effect of only surface sizing with 4% consistency of CMC.

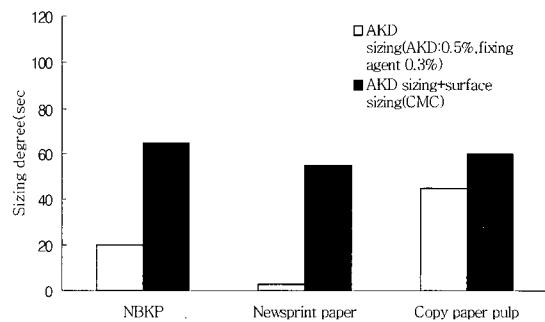


Fig. 16. Effect of surface sizing with 4% consistency of CMC.

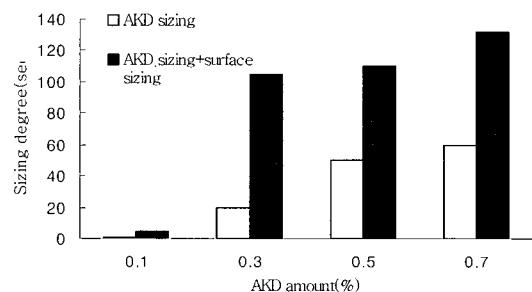


Fig. 17. Effect of surface sizing with 4% consistency of CMC in NBKP.

세관 침투에 의해 많이 지배되는 저급펄프인 신문용지의 표면사이징 효과가 큰 것으로 보아 표면사

이정은 분자간 확산 기작보다는 모세관 침투에 의한 액체의 이동을 더 많이 방지시키는 효과<sup>11)</sup>를 볼 수 있는 것으로 추측된다.

## 4. 결 론

펄프에 따른 전반적인 사이징 특성은 기계펄프와 재생펄프가 많이 함유된 저급펄프의 경우에는 AKD에 의한 사이징 효능이 화학펄프보다 상당히 낮게 나타났다. 그러나 사이징 한 시트의 열처리에 의한 사이즈도의 증가효과는 저급펄프로 구성된 신문용지가 가장 크게 나타났고 베진펄프인 NBKP도 복사용지와 크라트지보다 상대적으로 높은 열처리 효과를 보였다. 이러한 결과는 종이 제조에 사용되는 펄프의 특성, 사이즈제의 종류 및 정착 기작에 따라서 액체 침투의 두 가지 큰 메커니즘이 모세관 침투와 분자간 확산에 의한 수분의 침투를 지연시키는 효과가 다르게 나타나기 때문인 것으로 판단되었다. 또한 상기 결과는 이러한 인자 외에도 펄프 자체의 특성, 종이 제조시 섬유간 결합양식 및 음이온성 트래쉬를 포함한 백수의 특성 등 복합적으로 기인되는 것으로 생각된다. 또한 시트 두께와 사이징 효능과의 관계에서는 두께가 큰 것이 열처리에 의한 사이즈도의 증가폭이 더욱 큰 것이 확인되어 사이징 효능과 밀도 사이에도 상관관계가 있음이 확인되었다.

## 인용문헌

1. Lindstrom, T. and Soderberg, G., On the mechanism of sizing with alkylketene dimers, *Nordic Pulp Paper Science*, 1(1):26 (1986).
2. Isogai, A., Effect of cationic polymer addition on retention of alkylketene dimer, *Journal of Pulp and Paper Science*, 23(6):J276 (1997).
3. Kim, B. Y. and Isogai, A., Alkylketene dimer sizing of mechanical pulp, *Appita J.*, 54(2):116 (2001).
4. Isogai, A., Mechanism of paper sizing by alkylketene dimers, *Journal of Pulp and Paper Science*, 25(7):251 (1999).
5. Dumas, D.H., An overview of cellulose reactive sizes, *Tappi*, 64(1) (1981).
6. Huang, T. and Lepoutre, P., Effect of basestock surface structure and chemistry on coating holdout and coated paper properties, *Tappi*, 81(8):145-152 (1998).
7. 신동소 외, 제지과학, 광일문화사 (1996).
8. Marton, J., Practical aspects of alkaline sizing, *Tappi*, 74(8):187-192 (1991).
9. Marton, J. and Marton, T., Effect of fillers on rosin sizing of paper, *Tappi*, 66(12) (1983).
10. Shimada, K., Dumas, D. and Biermann, C. J., Properties of candidate internal sizing agents versus sizing performance, *Tappi*, 80(10):171-184 (1997).
11. Kim, B.Y. and Bousfield, D.W., Characterization of base paper properties on coating penetration, *J. of KTAPPI*, 35(5):17-25 (2003).