

## 산성 사이징된 재활용 섬유와 중성 사이징의 상용성

서만석 · 이경호 · 이학래<sup>†</sup>

접수일(2016년 4월 4일), 수정일(2016년 4월 14일), 채택일(2016년 4월 18일)

### Compatibility of the Recycled Linerboard Made in Acid Sizing System under Neutral or Alkaline Papermaking Conditions

Man Seok Seo, Kyong Ho Lee and Hak Lae Lee<sup>†</sup>

Received April 4, 2016; Received in revised form April 14, 2016; Accepted April 18, 2016

#### ABSTRACT

Neutral or alkaline papermaking provides many advantages in paper strength and processing conditions. It also provides the opportunity of using calcium carbonate fillers in papermaking. These diverse advantages have made almost all paper machines of printing and writing papers run under neutral and alkaline conditions. On the other hand, linerboard machines, which use recycled papers as a raw material, are running under acid conditions using a rosin sizing system. Because the recycled raw materials used by the linerboard industry contain significant amounts of alkaline papers, the linerboard industry has an interest in the possibility of using the neutral or alkaline papermaking opportunity. In this study, the compatibility of the recycled linerboards under neutral or alkaline papermaking conditions was examined by recycling them under various pH conditions. The sizing degree of the papers recycled under neutral or alkaline was significantly lower than that of acid formed papers indicating that during the neutral or alkaline recycling process the rosin sized papers lost their sizing efficiency. Recycling of acid formed linerboards under neutral or alkaline conditions increased the amount of foam, and the foam contained substantial amount of solid materials derived from the acid sizing systems. Use of cationic polyelectrolytes including PEI and poly-DADMAC improved the sizing degree of the recycled papers under neutral and alkaline conditions. PEI decreased the foam generation as well while poly-DADMAC did not show any reducing effect of the foam. These results suggest that PEI forms coordinate bonds with rosin acid and precipitate them onto

---

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부(Department of Forest Sciences, CALS, Seoul National University, Seoul 08826, Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부(Department of Forest Sciences, CALS, Seoul National University, Seoul 08826, Korea)

the surface of recycled fibers, while the reaction products between poly-DADMAC and rosin acid ions still remain water soluble under neutral or alkaline conditions.

**Keywords:** White waste paper, fluorescent whitening agent, fluorescence index, surfactant, disintegration

## 1. 서론

일반적으로 산성초지기술을 중성초지기술로 전환시키면 제품의 강도향상, 공정폐쇄화를 통한 공정 청정화 및 탄산칼슘을 함유한 재생자원의 활용도 증가와 같은 다양한 이점을 얻을 수 있다.<sup>1)</sup> 하지만 충전물을 사용하지 않는 산업용지의 경우에는 탄산칼슘 사용에 따른 이점을 얻을 수 없어, 전통적으로 사용하던 로진-알람에 의한 산성사이징 방식이 오랜 동안 채용되고 있다. 이러한 산성 사이징 방식은 원료나 공정 변화에 대한 사이즈도의 변화가 적어 품질의 균일성을 확보하기에 매우 적합한 방식이기 때문이다. 또한 사이즈도가 즉각적으로 발현되기 때문에 제품의 내수성에 대한 경시변화가 없으며, 포장재로 사용될 경우 종이의 마찰계수를 크게 저하시키는 AKD와는 달리 마찰계수를 저하시키지 않기 때문에 포장재로서 매우 적합한 특성도 가지고 있다. 그러나 날로 열악해지고 있는 고지자원의 품질저하에 의해 발생하는 산업용지의 강도저하 등 문제점을 극복하기 위해서는 국내 산업용지공정의 중성화가 강도하락을 방지할 수 있는 방안이 될 수 있다고 판단된다.

로진과 알람으로 사이징된 고지를 중성초지 조건에서 재활용할 경우에 계 내의 pH 등 공정 변화에 의해 로진-알람 침전물을 구성하는 로진이 로진비누로 변화되어 기포를 발생시키며 알람은  $Al(OH)_3$ 의 침전물 형태로 변화되어 침전물을 발생시키고<sup>1,2)</sup> AKD 사이징 효과를 저해하는 등 공정 및 품질상의 문제를 유발할 우려가 있다고 예단하고 산업용지 초지계의 중성화를 주저하는 경향이 있다.

본 연구에서는 산업용지 공정의 중성화 시에 발생할 것으로 추정되는 거품 현상 등 문제점의 실제 발생 여부를 구명하고, 발생할 경우 그 기작을 밝히며, 이들의 효율적 제어 방안을 확립함으로써 산업용지 생산공정의 중성화를 위한 기초를 마련코자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 재료

공시펄프로서 S사로부터 분양받은 북미산 미표백크라프트 펄프를 사용하였다. 산성 초지 시 사용되는 검화로진과 알람을 이용하여 사이징 원료로 사용하였다. 사이징 과정에서 지료의 pH는 NaOH와 HCl을 사용하여 조절하였다. 고분자 정착제로는 poly-DADMAC (polydiallyl dimethyl ammonium chloride)과 PEI (polyethylene imine)을 사용하였다.

기포발생 평가를 위해 Fig. 1에 나타난 기포발생장치를 사용하였다.<sup>3)</sup> 이는 백수를 저장할 수 있는 사각형의 수조 내에 비스듬한 차단층을 설치하고 이곳으로 원심펌프에 의해 이송되어 분출되는 백수가 발생시키는 기포를 측정하였다. 기포발생 실험 시에는 분출량과 분출 시간은 일정하게 유지하였다.

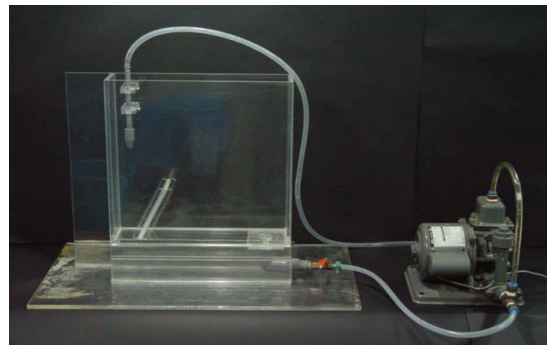


Fig. 1. Foaming cell for measurement of foam generation.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 기포발생 평가

미표백크라프트펄프를 농도 5%가 되도록 해리기에 넣고, 20000 rpm의 조건에서 해리한 다음 상수로 0.5%가

되도록 지료를 희석하였다. 희석된 농도 0.5%의 지료 4 L에 검화 로진과 알람을 전건섬유 대비 각각 1%와 1.15% 첨가하였다. 이 다음 NaOH와 HCl로 지료의 pH를 5.5, 7.0, 8.5의 세 수준으로 조절하였으며 5분 동안 교반하였다. 교반이 완료된 지료를 200 mesh 와이어로 여과한 후 3 L의 여액을 기포발생 장치에 투입하고, 백수를 순환시켜 발생하는 거품의 부피를 측정하였다. 또한 각 pH 조건에서 양이온성 고분자인 poly-DADMAC과 PEI를 첨가하고 이에 따른 기포발생을 측정하였다.

### 2.2.2 사이즈도 측정

2.2.1에서 3 L의 여액을 받아낼 때 얻어진 섬유패드를 희석하여 평량 100 g/m<sup>2</sup>의 종이를 수초하였으며 TAPPI 시험법 T441 om-98에 의거하여 종이의 콕 사이즈도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 pH에 따른 로진 및 알람의 형태 변화

산성 사이징 시 로진분자는 알람에 의해 로진-알람 침전물의 형태로 변화되어 섬유에 흡착됨으로써 물에 대한 저항성을 발현시킨다. 로진-알람 침전물은 산성영역에서 침전물 형태로 존재하지만 알칼리 영역에서는 로진분자가 검화되어 물에 용해된다. 따라서 로진-알람 침전물을 함유한 지료의 pH를 높이면 용수 내로 용출된 로진 분자의 농도가 증가되며 계면활성제와 같은 역할을 하게 된다.<sup>4,5)</sup> Fig. 2는 로진-알람 침전물을 함유한 지료의 pH를 7.0과 8.5로 높이고 3 L의 여액을 받아내어 기포발생기로 처리한 경우 기포발생기 내의 액면으로 부상된 로진의 침적물 사진을 보여주고 있다. 여기에서 보는 것과 같이 pH가 7 또는 8.5의 경우에는 여액의 액면에 로진이 다량 부상되었으나 pH가 산성의 경우에는 이러한 현상이 나타나지 않았다. 이는 중성 이상의 pH 조건에서만 로진이 섬유 표면으로 분리되고, 기포 발생과 함께 대기에 노출되어 건조되면 침적물의 형태를 유지하기 때문에 판단된다. pH가 높은 조건에서 로진이 섬유로부터 분리될 경우 재활용된 원료를 가지고 초지한 종이의 사이징 효과가 저하되며 계 내에 용해되어 존재하는 로진에 의해 후에 첨가될 약품의 효력이 감소될 수 있다.<sup>6)</sup> 이러한 가능성은 산성초지된 원료를 중성조건에서 재활용할 경우에는 적절한 대응책을 마련하는 것이 필요함을 보여준다.

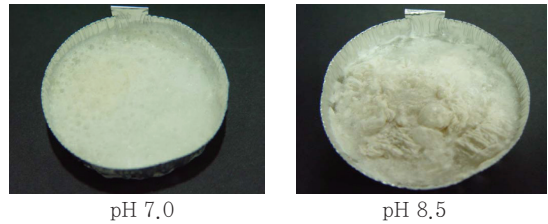


Fig. 2. Rosin curd obtained after aeration experiments with white water at pH 7.0 and 8.5. The curd consisted of rosin and alum were obtained after drying the surface foam. No curd was obtained at pH 5.5.

### 3.2 중성 및 알칼리 영역에서 양이온성 고분자의 영향

3.1의 실험에서 로진-알람으로 구성된 응집물이 기포 발생 시 나타나는 현상은 중성 및 알칼리 영역에서 이들이 섬유에 정착되지 않은 상태로 존재하지 못하고 섬유표면으로부터 분리되기 때문이다. 이처럼 로진물질이 재활용 섬유로부터 분리되면 거품을 발생시킬 뿐 아니라 백수 재활용 공정에 문제를 일으키며, 공정설비에 부착되어 장애를 발생시킬 수 있다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 방안으로 양이온성 고분자인 poly-DADMAC과 PEI를 각각 0.5% 첨가하여 로진의 섬유에 대한 재흡착을 유도하였다. 알람의 경우에는 pH가 중성 또는 알칼리 상태에서는 양이온성으로 존재하지 않기 때문에 분리된 로진비누와 배위결합 할 수 없으며, 결과적으로 침전물로 변화된다. 하지만 양이온성고분자의 경우에는 중성 또는 알칼리성 상태에서도 양이온성을 나타내므로 이온화된 검화 로진분자를 정전기적으로 포집할 수 있는 기능을 나타낼 것으로 예상되었다.

Fig. 3은 두 고분자 첨가에 따른 콕사이즈도 결과를 세 pH 조건에서 초지된 종이를 이용하여 평가한 결과이다. 로진, 알람 사이징의 경우 pH 5.5와 7.0에서는 우수한 사이즈도를 나타내었으나 알칼리 영역인 pH 8.5에서는 섬유로부터 로진이 분리되어 사이즈도가 급격히 저하되는 결과를 보였다. 자세히 보면 중성조건에서는 산성조건에서보다 콕 사이즈도가 낮게 나타났다. 이는 중성조

건에서 발생된 거품 내의 침전물 함량이 알칼리성보다는 현저히 적었으나 산성상태보다는 많았다는 Fig. 2의 결과와 잘 부합한다.

알칼리 조건에서 poly-DADMAC과 PEI를 첨가한 경우 사이즈도가 향상되었다. 이는 계 내에 용출된 로진을 이들 고분자가 섬유에 재정착시키고 있음을 의미한다. 특히 poly-DADMAC보다는 PEI에 의한 콕사이즈도 향상이 현저하게 우수하게 나타났다. 콕사이즈도 결과로 살펴볼 때 로진은 PEI에 의해서 섬유에 더 용이하게 또는 효과적으로 흡착된다고 판단된다. 이는 PEI가 로진의 카르복실기와 효과적인 배위결합을 한다는 것을 의미한다. 하지만 로진과 결합을 하는 poly-DADMAC의 경우 사이징 개선 효과가 적었다.

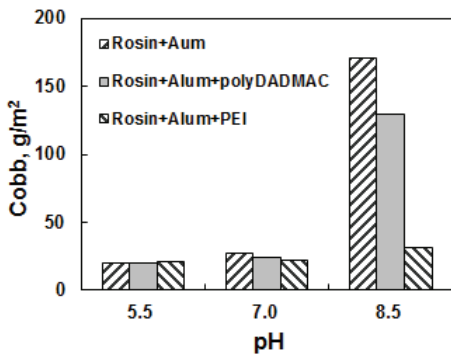


Fig. 3. Effect of two cationic polymers on Cobb sizing development under acidic, neutral and alkaline pH.

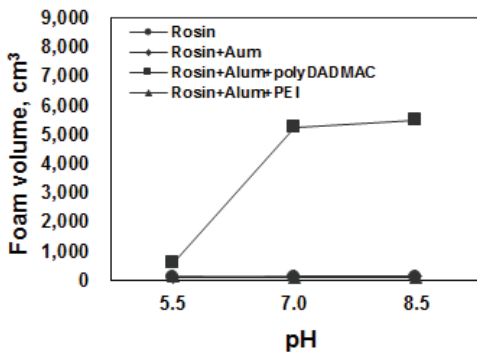


Fig. 4. Effect of cationic polymer on foam generation.

### 3.3 pH에 따른 기포발생 현상

중성 및 알칼리 영역에서 poly-DADMAC과 PEI의 활용으로 사이즈도가 향상되었으나 기포발생 실험결과 Fig. 4-5에 나타난 바와 같이 기포발생량이 증가하였다. 고분자 가운데 PEI가 poly-DADMAC에 비해 거품발생이 작아 고분자에 따라 차이가 있었다.

특히 poly-DADMAC을 첨가한 경우 중성 및 알칼리 영역에서의 기포 발생은 제어가 불가능한 수준으로 높게 나타났다. 이는 음이온성을 띤 로진 분자가 poly-DADMAC에 의해 매우 안정한 기포를 만들 수 있는 상태로 유지되지만 PEI가 존재하는 경우에는 계면활성제의 역할을 할 수 없는 상태로 변화된다는 것을 보여준다.

Fig. 5는 poly-DADMAC을 첨가한 pH 7의 백수를 1분간 순환시킨 다음 발생된 기포의 사진을 보여준다. 여기에서 보는 것과 같이 통제가 불가능한 수준의 많은 양의 거품이 발생하였다.

Fig. 6은 pH 8.5에서 poly-DADMAC 첨가에 따른 기포발생량 측정 결과로서 poly-DADMAC을 과량 첨가할 경우 미흡착된 로진과 함께 기포발생량이 크게 증가시켰다. 즉 거품의 안정화를 위해서는 로진분자만이 존재하는 것보다는 일정한 양 이상의 poly-DADMAC이 공존할 때 거품의 생성 및 안정화가 더욱 촉진될 수 있음을 보여준다.

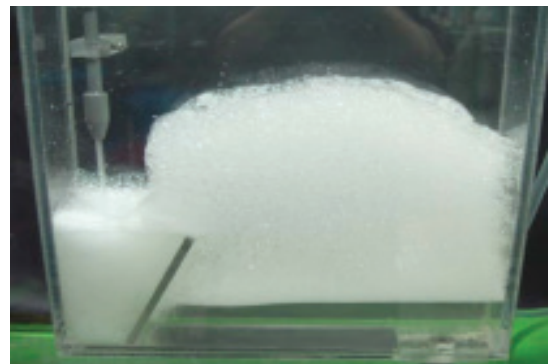


Fig. 5. Effect of cationic polymer on foam generation for 1 minute at pH 7.0.

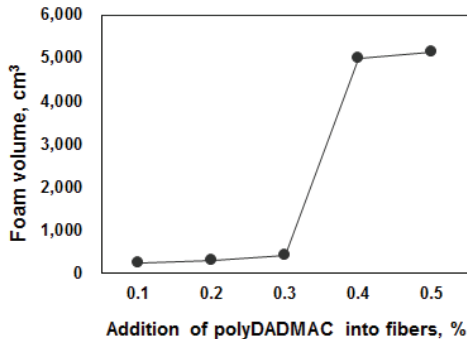


Fig. 6. Effect of poly-DADMAC addition on foam generation for 1 minute at pH 8.5.

#### 4. 결론

산업용지 공정의 중성화를 위한 기초 연구의 일환으로 산성 사이징된 원료와 중성 사이징 시스템의 상용성을 검토하였다. 중성초지 시스템에 산성 사이징된 재활용 섬유가 도입됨에 따라 섬유로부터 분리된 로진이 계 내에 증가하게 되어 중성초지의 효율성과 사이징 효과를 저하시켰다. 중성 및 알칼리 조건에서 양이온성 고분자인 PEI의 활용으로 로진의 보류와 사이즈도를 향상시킬 수 있었다. 알칼리 초지시 발생하는 기포발생 문제는 고분자 종류에 따라 다른 양상을 나타내었다. poly-DADMAC은 기포발생을 심화시켰으나 PEI는 기포문제를 발생시키지 않았다.

#### Literature Cited

1. Lee, H. L., Fundamentals of rosin and alkaline sizing, *J. KTAPPI*, 21(1):32-38 (1989).
2. Marton, J., Fundamental aspects of the rosin sizing process, *Nordic Pulp and Paper Res. J.*, 4(2):77-80 (1989).
3. Lee, H. L., and Lee, J. H., Development of multi-functional mulch papers and evaluation of their performance (part 3) -Defoaming treatment during trial production of mulch papers and their influence on wet end system - *J. KTAPPI*, 32(3):25-31 (2000).
4. Kitaka, T., Isogai, A., and Onabe, F., Sizing mechanism of emulsion rosin size-alum system, *Nordic Pulp and Paper Res. J.*, 10(4):253-260 (1995).
5. Gees, J. M., Rosin sizing of papermaking fibers, *TAPPI J.*, 72(7):77-80 (1999).
6. Wang, F., and Tanaka, H., Mechanisms of neutral-alkaline paper sizing with usual rosin size using alum-polymer dual retention aid system, *JPPS*, 27(1):8-13 (1994).