

급속경화형 AKD를 이용한 라이너지의 중성 사이징

이학래 · 서만석 · 신종호*¹ · 윤혜정[†]
(2005년 12월 10일 접수; 2006년 2월 20일 채택)

Neutral Sizing of Linerboard Using Fast Cure Type AKD

Hak Lae Lee, Man Seok Seo, Jong Ho Shin*¹, and Hye Jung Youn[†]

(Received on December 10, 2005; Accepted on February 20, 2006)

ABSTRACT

To overcome troubles in strength and process of linerboard caused by raw materials, a neutral sizing which is usual in fine paper making can be considered. A new sizing agent is necessary to show good performance in a system with high conductivity and COD. In this study, fast cure type AKD was examined as a new sizing agent and compared with conventional AKD. The effects of fixing agent addition and drying condition were also investigated. Fast cure type AKD which has a higher cationicity showed better sizing degree than conventional AKD in spite of low addition level and no curing treatment. And when fixing agent of sufficient amount was added, sizing degree was improved for both AKDs. High cationicity is a crucial factor for neutral sizing of linerboard for obtaining fast and stable sizing degree. Drying with temperature over 100°C was desirable for developing sizing degree.

Keywords: AKD, fast cure, sizing degree, linerboard, drying, fixing agent

1. 서론

로진과 알람을 근간으로 하는 산성 사이징 방식은 이백여 년 간 제지산업의 주된 사이징 방식으로 활용되어 왔으나 1970년대를 기점으로 하여 산성 사이징 방식에서 탈피하여 중성 혹은 알칼리 상태

에서 사이징 하는 기술로 변화되어 왔으며,^{1,2)} 지종에 따라서는 산성 초지에서 탈피하는 경향이 다르게 나타나고 있다. 예를 들어 우유포장지 등 액체 포장용지는 현재 완전 중성화되어 모두 중성 조건에서 생산되고 있으며, 탄산칼슘을 충전물로 사용하는 백상지와 석고보드원지는 대부분 중성화된

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Dept. of Forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul, 151-921, Korea)

*1 태광화학공업주식회사 (Taekwang Chemical Co., Korea)

† 주저자(Corresponding Author) :E-mail; page94@snu.ac.kr

상태이다. 이 밖의 지중을 살펴보면 재활용 섬유를 사용하는 라이너지는 해섬 직후 지료의 pH가 7.2이기 때문에 근본적으로 중성초지에 적합한 조건을 지니고 있으나 현재까지는 부분적으로 중성화된 상태이며, 실린더 보드, 재생 특수지 등은 탄산칼슘의 혼입에 따라 중성화가 진행되고 있다.

중성 초지기술의 가장 보편적 적용이 실현된 지중으로는 백상지를 들 수 있다. 백상지의 경우 미국에서는 최근 85% 이상이 중성 혹은 알칼리 초지되고 있으며 그 비율은 꾸준히 상승하고 있고, 국내에서도 약 90%가 중성 초지되고 있는 실정이다. 따라서 중성 초지 기술은 국내외를 막론하고 백상지 및 인쇄용지 분야에서는 크게 일반화된 기술이라 할 수 있다.

이에 반해서 산업용지의 경우에는 선진국에서는 중성 조건에서 초지되는 비율이 상당한 수준에 이르고 있으며 그 비율 역시 꾸준히 증가하고 있지만 국내에서는 아직 중성 혹은 알칼리 사이징을 실시하는 산업용지 공정은 극히 드문 실정이다. 산업용지의 산성초지 경향이 미국 등지에서 잔존하는 이유는 대규모 산업용지 생산공장이 펄프공장과 일관체제로 건설되어 있기 때문이다. 이 경우에는 크라프트 펄프 제조 시 부산물로 산성 사이징 원료로 사용되는 로진이 얻어지기 때문에 이를 이용하여 저렴하게 사이징하는 것이 경제적이므로 산성 사이징 방식이 자연스럽게 활용되고 있다 할 수 있다. 이러한 결과 미국 등지에 위치한 일관작업체제를 갖춘 펄프제조공장의 경우에는 주로 산성초지가 활용되고 있다.

하지만 국내의 산업용지 생산공정은 모두 펄프공장과 일관작업으로 구성되어 있지 않은 상태이므로 산성 사이징을 실시하는 것은 환경적으로나 공정 및 품질 향상을 통한 원가절감면에서도 불합리 것이 사실이다. 국내의 산업용지 생산공정이 중성 초지기술의 적용 시 얻을 수 있는 다양한 장점을 활용하지 않고 산성초지기술을 지금까지 유지하고 있는 것은 새로운 기술의 적용에 대한 인식 부족이 가장 큰 원인이라 할 수 있으며, 산성 방식으로도 큰 문제가 없이 제품을 생산해 왔다는 고정관념 때문이라 할 수 있다.

일반적으로 산성 초지기술을 중성 초지기술로

변환시키면 제품의 강도향상, 공정 폐쇄화를 통한 공정 청정화 및 친환경화, 탄산칼슘을 함유한 재생 자원의 활용도 증가에 따른 원가절감 및 품질 향상, 파지처리공정의 안정화, 사이징을 위한 알람이 필요치 않기 때문에 발생하는 침적물 누적 등 공정 트러블 감소 등 수 많은 이점을 얻을 수 있다고 알려져 있다.³⁾ 이러한 다양한 장점이 백상지 공정의 중성화 비율 급증의 원인으로 작용되어 왔던 것 또한 사실이다.

중성 초지기술이 제공하는 이러한 장점은 국내 산업용지 분야에서도 대부분 기대할 수 있을 것으로 판단되며, 이는 미주 지역 산업용지 생산공정의 중성화 경향에서도 유추할 수 있다. 더욱이 백상지 부분에서 얻을 수 있는 중성초지의 장점 이외에도 산업용지 생산 시에는 다층초지기술 활용에 따른 추가적인 장점을 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 즉 현재 표면 라이너지의 경우에는 3층 정도의 다층 초지기술을 적용하여 생산되고 있으며 이 가운데 표면층만이 사이징 처리되고 있는 실정이다. 다시 말하면 국내에서는 일반적으로 라이너지의 표층을 사이징하기 위해서 알람을 이용하여 헤드박스의 pH를 산성으로 조정하지만 사이징이 필요없는 중층과 이면층의 경우에는 중성 상태의 지료를 이용하기 때문에 표면층과 중층 및 이면층의 백수 혼합 과정에서 미정착 알람의 침전현상이 크게 발생하고 있으며, 특히 알람과 로진에 의한 침적물질의 누적에 따른 와이어 및 모포의 수명 단축, 무기 이온의 누적에 따른 공정수의 오염과 이에 따른 용수 사용량 증가 및 환경부하 증대 등 많은 문제점을 초래하고 있는 것이 현실이다.⁴⁾ 따라서 국내 산업용지도 충분히 중성초지화가 가능할 수 있는 조건이며, 열악해지는 원료 조건을 고려한다면 중성초지화가 시급히 국내에 정착되어야 할 것이다.

산업용지 제조공정의 중성초지화를 위해서 로진 사이즈제 대신에 AKD (Alkyl Ketene Dimer)를 사이즈제로 활용할 수 있다. 하지만 일반적인 AKD 사이즈제의 경우 사이징 발현속도가 낮아 신속한 사이징 효과 발현에 지장이 초래되고, 릴에서 충분한 사이즈도 발현이 이루어지지 않는다는 문제점을 안고 있다. 따라서 산업용지의 중성초지화를 위해서는 셀룰로오스와 반응성이 우수하고 사이징 발현

속도가 빠른 사이즈제를 적용하여 효율적인 사이징 공정을 유도해야 될 것으로 판단된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 간혹 ASA(Alkenyl Succinic Anhydride)가 사용되기도 하지만, ASA의 경우 너무 빠른 반응성과 침전물 등으로 인해 공정상에 어려움이 유발되기도 한다.⁵⁾ 따라서 본 연구에서는 AKD 사이즈제의 변형된 형태로서 빠른 사이징 발현을 유도한 급속경화형 AKD를 라이너지 생산에 적용하고, 일반형 AKD 사이즈제와 비교, 평가함으로써 그 적용 가능성을 평가하고자 하였다. 또한 건조방법, 건조온도, 건조시간에 따른 일반형과 급속경화형 AKD의 사이즈도 발현속도 변화를 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 공시펄프

수초지 제작을 위해 Sw-UKP(Unbleached kraft pulp)를 공시펄프로 사용하였다.

2.1.2 AKD 사이즈제 및 정착제

T사(주)에서 분양받은 기존의 일반형 AKD 사이즈제 (AKD-G)와 급속경화형 AKD 사이즈제 (AKD-F)를 사용하였으며, 정착제로서 B사(주)에서 분양받은 poly-DADMAC (poly diallyldimethylammomium chloride)을 사용하였다. AKD 사이즈제와 정착제의 특성이 Table 1에 나타나 있다.

Malvern사의 MASTER SIZER 2000을 사용하

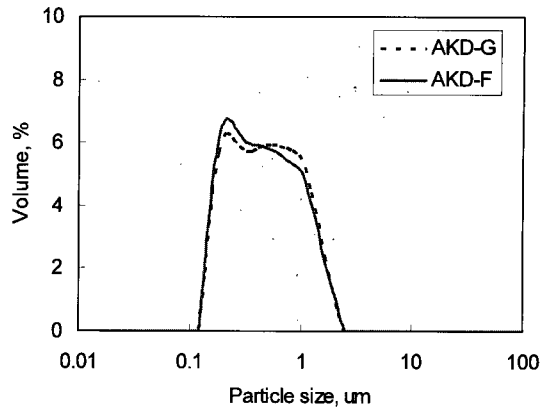


Fig. 1. Particle size of general type and fast cure type AKDs.

여 본 실험에 사용된 사이즈제의 입자 크기와 입도 분포를 분석하였다. Fig. 1은 일반형과 급속경화형 AKD 사이즈제의 입자분포를 나타낸 것이다. 일반형과 급속경화형 AKD의 평균입자 크기는 각각 0.51 μm , 0.47 μm 였으며, 사용된 사이즈제 모두 분산안정성이 우수한 것으로 판단되었다.

2.2 실험방법

2.2.1 UKP 펄프의 사이징

농도 5%인 UKP 펄프를 해리기를 사용하여 30000 rev으로 해리한 후 Valley beater에서 펄프의 여수도가 450 \pm 10 mL CSF가 되도록 고해하였다. 상수(tap water)로 지료의 농도를 0.5%로 희석한 후 DDJ에 넣고 600 rpm으로 교반하면서 15초 간격으로 정착제와 AKD 사이즈제를 첨가하였다. 약품첨가 후 800 rpm과 600 rpm으로 각각 15초씩 지료를 교반하고 수초하였다.

Table 1. Properties of chemicals used for experiment

Chemicals	Charge density (meq/g)	Viscosity (cPs) at 0.5%, 25°C	Zeta potential (mV)
AKD-G*	0.284	4.8	9.5
AKD-F**	0.295	6.5	13.9
poly-DADMAC	6.150	6.2	-

* AKD-G : General type AKD sizing agent

** AKD-F : Fast cure type AKD sizing agent

2.2.2 수초 및 사이즈도 평가

사각수초기를 이용하여 평량 100 g/m²의 종이를 수초하였으며 유압프레스로 압착한 후 130℃의 실린더 드라이어에서 건조하였다. 실린더 드라이된 종이는 105℃의 건조기에서 20분 또는 12시간 동안 열처리를 실시하였다. 실린더 드라이어를 통과한 종이와 105℃의 건조기에서 20분과 12시간 동안 열처리된 종이의 사이즈도를 T 441 om-98에 의거하여 콥 (Cobb) 사이즈도 측정법으로 평가하였다.

2.2.3 건조조건의 영향 평가

건조 방식의 영향을 보기 위하여, Table 2와 같이 상온 건조와 고온 실린더 건조를 실시하였으며, 실린더 건조의 경우 건조 온도 및 건조 시간을 달리 하였다. 상온건조는 프레스로 압착된 종이를 TAPPI Standard T 402 om-88에 따라 23±1℃, 상대습도 50±2%로 조절된 항온항습실에서 24시간 동안 놓아둠으로써 실시하였다.

건조시간에 따른 변화를 평가하기 위해 건조 실린더의 온도를 130℃로 유지하였으며, 동일한 건조 시간에서 건조온도에 따른 사이즈도의 변화를 평가하기 위해서 실린더 드라이어에 종이를 2회 통과시켜 건조하였다. 이 때 1회 통과 시간은 30초로 설정하였다. 각각의 경우 정착제 유무의 영향도 평가하였다. Table 2에서 콘트롤은 정착제를 첨가하지 않은 것이며, poly-DADMAC은 정착제를 첨가한 경우이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 일반형과 급속경화형 AKD의 사이즈도 평가

중성사이징 공정에서 활용되고 있는 일반적인

AKD는 사이징 발현속도가 느리기 때문에 최종제품이 생산된 후 충분한 사이즈도가 발현되지 못하는 단점이 있을 뿐 아니라 효과적인 사이징이 발현되었다고 할지라도 시간이 경과함에 따라 사이즈도가 저하되는 size reversion이 발생할 가능성도 있다. 본 실험에서는 기존에 사용되고 있는 일반형 AKD의 사이즈도 발현속도와 사이징 효과개선을 위하여 개발된 급속경화형 AKD 사이즈제의 사이징 효과를 분석하였다.

실제 공정에서 우수한 사이징 효과를 위해서는 건조 직후 사이즈도가 충분히 발현되어야 하기 때문에 실린더 건조 직후 즉, 열처리를 거치지 않은 수초지의 콥 사이즈도를 평가하여 Fig. 2에 나타내었다. 일반형 AKD의 경우 0.1% 첨가 시에는 사이즈도가 발현되지 못하였으나 0.2%, 0.3%로 첨가량이 증가함에 따라 사이즈도가 개선되었다. 반면, 급속경화형 AKD의 경우 0.1% 첨가량에서 콥사이즈도는 73 g/m²로서 일반형 AKD에 비해 우수한 사

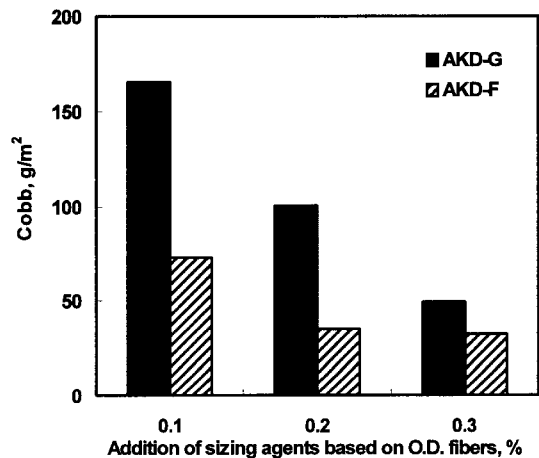


Fig. 2. Effects of AKD sizing agents on sizing development for cylinder dried handsheets.

Table 2. Drying conditions for sizing development

Drying condition	Drying temperature (°C)		Drying time (sec)	
	AKD-G	AKD-F	AKD-G	AKD-F
Chemicals				
Control	Air,80,130,160	Air,80,130,160	60,150,300,450	60,150,300,450
poly-DADMAC	Air,80,130,160	Air,80,130,160	60,150,300,450	60,150,300,450

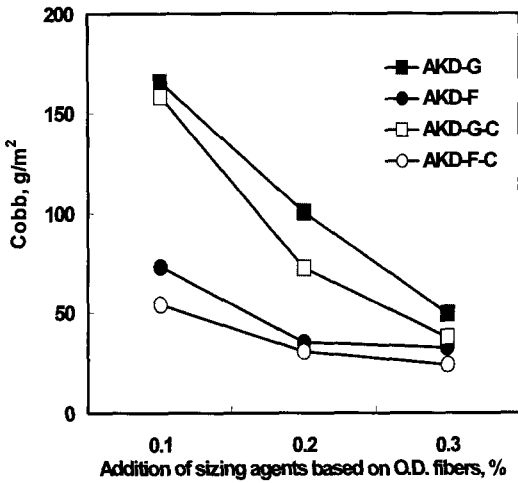


Fig. 3. Effect of curing of 20 minutes on sizing degree.

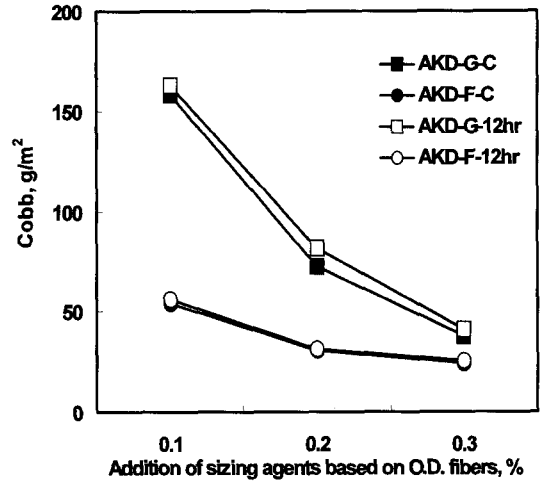


Fig. 4. Effects of curing of 12 hours on sizing degree.

이즈도를 나타내었으며 첨가량이 0.2%와 0.3%로 증가됨에 따라 콤파이즈도가 더욱 개선되었음을 알 수 있었다. 이러한 차이를 발생시키는 이유는 급속경화형 AKD가 제조 시 전하밀도가 높은 전분을 보호콜로이드로 도입하였기 때문에 Table 1에서와 같이 급속경화형 AKD가 전하밀도가 높으며 이는 결국 섬유로의 정착성을 증가시켰기 때문으로 판단된다. Walkden에 따르면 AKD 사이징 시 사이즈도가 보호콜로이드의 양이온 전하밀도에 의해 영향 받는다고 하였는데, 본 연구의 결과도 이와 비슷한 관점에서 이해할 수 있다.⁶⁾

Fig. 3은 AKD 사이징된 종이를 105°C의 건조기에서 20분 동안 열처리한 후 콤파이즈도를 측정된 결과이다. 일반형과 급속경화형 AKD로 사이징된 종이 모두 열처리에 의해 사이즈도가 개선되었지만, 열처리에 의한 사이즈도 증가 정도는 일반형에서 더욱 크게 나타났다. 특히, 일반형 AKD를 0.2% 이상으로 첨가한 경우 열처리에 의해 사이즈도가 더욱 개선되었다. 하지만, 12시간동안 장시간 열처리한 경우 오히려 사이즈도가 다소 감소하는 것으로 나타났다 (Fig. 4). 이상의 결과로부터 급속경화형 AKD가 일반형에 비해 섬유에의 정착을 촉진시켜 사이즈도 발현을 더욱 좋게 함을 알 수 있었다.

3.2 정착제의 영향

비슷한 입도를 가진 일반형과 급속경화형 AKD의 가장 큰 차이로 전하밀도를 꼽을 수 있다. 따라서 높은 전하밀도를 가진 양이온성 고분자 정착제를 활용함으로써 AKD 적용 시의 사이즈도를 높일 수 있는지에 대해 평가하였다.

정착제인 poly-DADMAC을 0.1% 첨가한 후 AKD 첨가량에 따른 수초지의 사이즈도를 Fig. 5에 나타내었다. 일반형 AKD를 0.1% 첨가했을 경우 사이즈도가 166 g/m² (Fig. 2)로 내수성이 낮았지만 정착제를 사용했을 경우 사이즈도가 33 g/m²로 크게 향상되었으며, 0.2% 첨가 시에는 급속경화형과 유사한 사이즈도를 보여주었다. 급속경화형 AKD도 정착제의 사용에 의해 사이즈도가 다소 개선되었다. Lindstrom 등도 보류제의 전하밀도가 AKD 보류에 긍정적으로 영향을 미침을 보고한 바 있다.⁷⁾ 즉, 사이즈제의 이온성 및 섬유로의 정착이 사이즈도 발현에 매우 중요한 역할을 함을 알 수 있었다.

일반형 AKD의 경우 정착제의 첨가와 열처리가 모두 사이즈도에 긍정적으로 영향하였으며 특히 첨가량이 적은 경우 그 효과는 우수하였다 (Fig. 6). AKD의 첨가량이 높은 경우와 급속경화형 AKD

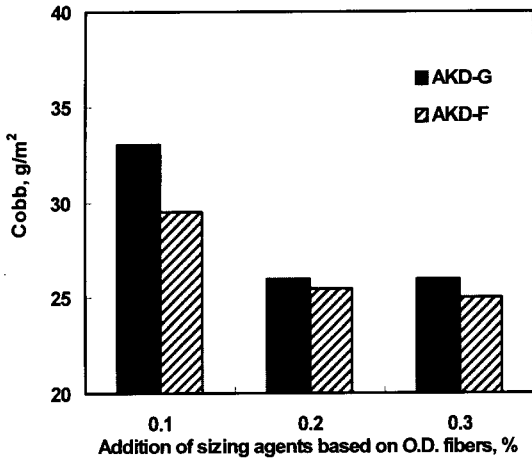


Fig. 5. Effects of addition of fixing agent on AKD sizing.

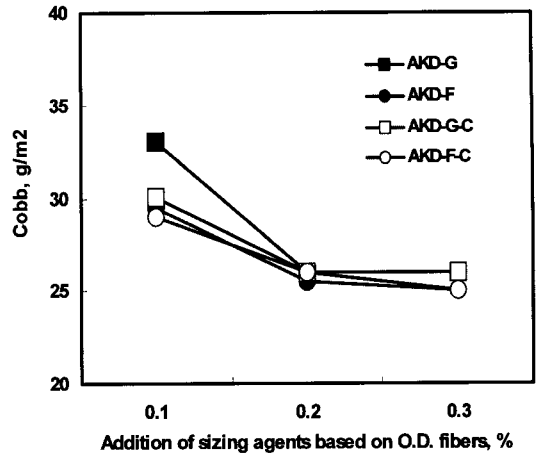


Fig. 6. Effects of curing of 20 minutes on AKD sizing with poly-DADMAC of 0.1%.

적용의 경우 본 실험에서 사용한 사이즈도 측정법인 Cobb 방법으로는 구별되기 어려울 정도로 높은 사이즈도를 나타내었다.

3.3 건조 조건의 영향

AKD 사이징은 건조 조건이나 건조 후 열처리 등에 의해 사이즈도의 발현이 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다. 따라서 일반형과 급속경화형 AKD를 적용한 각각의 수초지를 다양한 조건에서 건조시킨 후 종이의 사이즈도를 평가하였다.

Fig. 7은 0.1%의 AKD가 첨가된 수초지의 건조 방식에 따른 사이즈도를 보여주고 있다. 급속경화형과 일반형 AKD 모두 오븐에서의 열처리에 따라 사이즈도가 향상됨을 보여주었으며, 특히 상온에서 건조한 종이의 경우에도 오븐 열처리를 통해 사이즈도가 발현되었다. 즉 사이즈제의 종류와 첨가제 뿐 아니라 건조 조건에 의해서도 종이의 사이즈도를 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

3.3.1 건조온도의 영향

실린더 드라이어 온도를 80°C, 130°C, 160°C로 조절하여 건조시킨 종지와 압착된 종지를 23±1°C, 상대습도 50±2%에서 24시간 동안 상온 건조시키고 실린더 건조를 실시한 수초지의 사이즈도를 평

가하였다.

Fig. 8은 정착제 없이 AKD를 0.10% 첨가한 경우 실린더 드라이어 온도에 따른 콕사이즈도 결과이다. 건조온도가 변화된 경우 종지의 건조도 차이가 발생하여 사이즈도 역시 영향을 받았다. 80°C에서 건조된 종지는 사이즈도가 발현되지 않았으나 130°C, 160°C로 건조 온도가 증가함에 따라 사이즈도가 개선되었으며, 특히 급속경화형 AKD의 사이즈도 향상은 뚜렷하게 나타났다. 상온건조된 경우가 80°C에서 건조된 종지의 콕사이즈도 보다 낮았

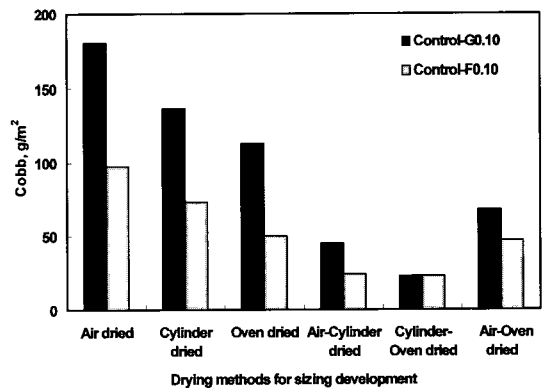


Fig. 7. Effects of drying methods on sizing development with AKD addition of 0.10%.

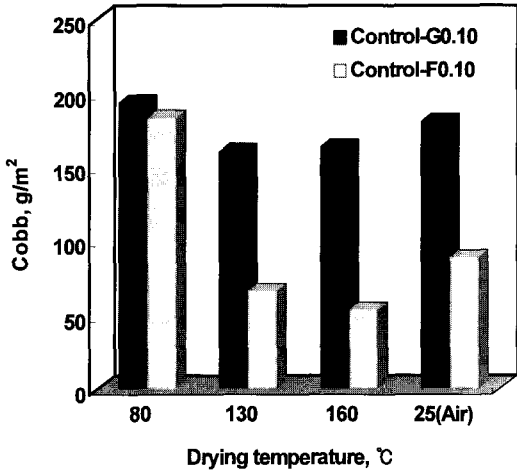


Fig. 8. Effects of drying temperature on AKD sizing without addition of fixing agent.

는데 이는 80°C에서 건조된 직후의 종이 건조도가 상온건조된 종이보다 낮았기 때문으로 판단된다.

Fig. 9는 정착제와 AKD를 각각 0.1%와 0.05% 첨가한 후 실린더 드라이어의 온도에 따른 수초지의 콕사이즈도 결과를 보여주고 있다. 80°C 및 100°C의 온도 조건에서 사이징이 발현되었지만 품질

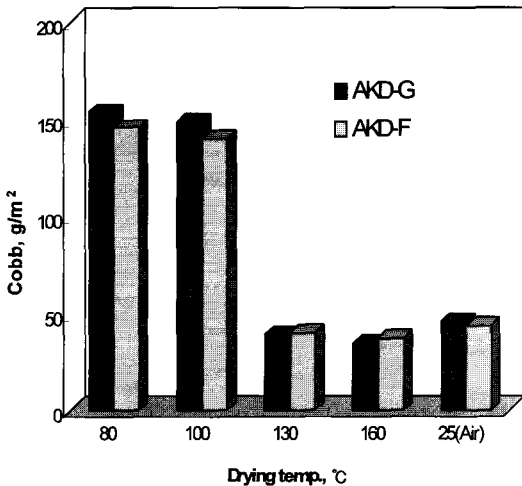


Fig. 9. Effects of drying temperature on AKD sizing with addition of fixing agent.

기준에 못 미치는 미약한 수준이었으며, 130°C 및 160°C로 건조온도가 증가함에 따라 일반형, 급속경화형 AKD의 사이즈도가 50 g/m²이하로 개선되었다. 정착제가 사용된 경우 일정 수준 이상의 충분한 온도 조건에서 건조한 경우 사이즈제 종류에 따른 영향은 나타나지 않았다.

3.3.2 건조시간의 영향

Fig. 10은 AKD를 0.1% 첨가한 후 130°C에서 건조할 때 건조시간에 따른 콕사이즈도 변화를 도시한 결과이다. 여기에서 보는 것과 같이 건조시간이 증가함에 따라 사이즈도가 개선되었으며 급속경화형 AKD에 의한 향상이 뚜렷하였다. 일반형, 급속경화형 AKD 모두 건조시간을 150초까지 증가시킬 때 콕사이즈도가 향상되었으나 그 이상의 건조시간은 사이즈도를 변화시키지 않았다.

정착제와 AKD가 각각 0.10%와 0.05% 첨가된 수초지의 건조시간에 따른 콕사이즈도가 Fig. 11에 나타나 있다. 정착제 활용으로 인해 건조시간이 60초인 경우에도 급속경화형 AKD가 포함된 수초지는 77 g/m² 이하의 콕 사이즈도를 보여 주었으며, 150초 이후에는 사이즈도가 일정하게 유지되었다. 건조시간이 150초 이상인 경우에는 AKD 종류에

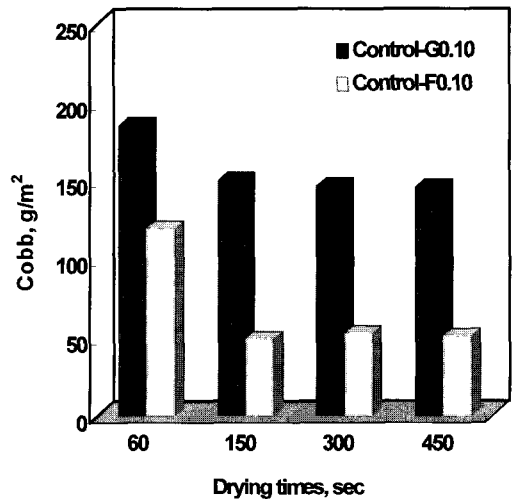


Fig. 10. Effects of drying times on AKD sizing without addition of fixing agent.

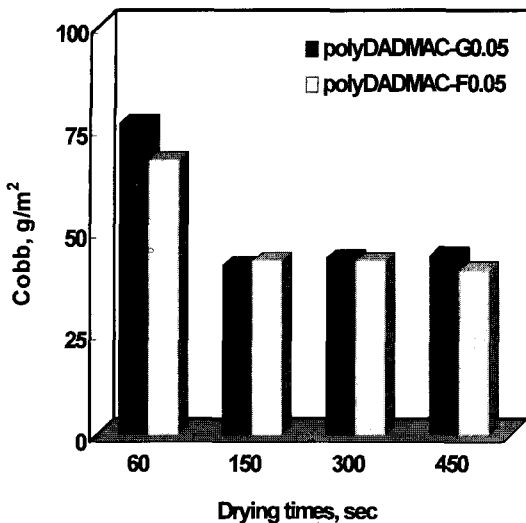


Fig. 11. Effects of drying times on AKD sizing with addition of fixing agent.

따른 차이가 나타나지 않았다.

4. 결론

재활용 원료의 지속적인 사용 증대에 따른 강도 감소와 산성 초지 시 유발될 수 있는 공정 오염 등의 문제를 극복하기 위해서는 산업용지의 중성 초지화가 요청된다. 산업용지의 중성초지를 성공적으로 이루기 위해서는 사이징 효과의 발현이 빠른 새로운 중성 사이징제가 필요하다. 본 연구에서는 이러한 목적으로 개발된 급속경화형 AKD의 적용성을 기존의 일반 AKD와 비교하여 평가하였으며, 중성 사이징 시 효과적인 사이징 발현을 위한 적절한 건조조건을 탐색하고자 하였다. 그 결과, 높은 양이온성을 띠는 급속경화형 AKD는 일반형에 비해 섬유에 대한 정착성이 우수함으로써 적은 투입량과 별도의 열처리 없이도 충분히 사이징도가 발현되었

으며, 정착제 및 열처리는 그 효과를 증대시켰다. 일반 AKD의 경우 적절한 정착제의 사용과 오븐에서의 충분한 열처리를 통해 사이징이 발현되었다. 대체로 100°C 이상의 온도에서 건조하고, 충분한 시간을 두어 건조할 경우 AKD가 신속한 사이징 효과를 나타내었다. 이상의 결과로부터 급속경화형 AKD는 산업용지에 적용하기에 적절할 것으로 판단되지만, 이후 열악한 라이너지 공정조건에서의 반응성이 검토되어야 할 것으로 보인다.

사 사

본 연구는 산업자원부 청정생산기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

인용문헌

1. Crouse, B. and Wimer, B., Alkaline sizing : overview, 1990 Neutral/Alkaline Papermaking Short Course, TAPPI Press, p.5-38 (1990).
2. Wiley, T., Converting to alkaline: U.S. fine paper and board mills step up pace, Pulp and Paper, 62(12):43-45 (1989).
3. Abell, S., Alkaline papermaking and rosin size, 1985 Alkaline Papermaking Conference, TAPPI Press, pp.31-36 (1985).
4. Dumas, D.H., An overview of cellulose-reactive sizes, Tappi J. 64(1):43 (1981).
5. Farley, C.E. and Wasser, R.B., Sizing with alkenyl succinic anhydride, in "The Sizing of Paper", TAPPI Press (1989).
6. Walkden, R.C., Alkaline sizing today with ketene dimer emulsions, TAPPI Annual Meeting, TAPPI Press, pp.1-2 (1989).
7. Lindstrom, T. and Soderberg, G., On the mechanism of sizing with alkyl ketene dimers, Parts 3-4, Nordic Pulp and Paper Research Journal (2):31-45 (1986).