

종이 제조와 고분자

김 현 기 · 하 성 민 · 유 영 찬

1. 서 론

종이는 주원료인 펄프를 물에 풀은 현탁액에 각종 첨가제를 투입하여 탈수와 압착 및 건조공정을 거쳐 제조된다. 종이의 주원료는 목재에서 만들어지는 펄프이지만, 펄프 단독으로는 좋은 품질의 종이를 제조할 수 없고, 초지공정의 생산성을 높게 유지할 수 없다. 제지산업에서 사용되는 약품은 제품의 경쟁력 강화, 다양화 및 차별화를 위한 목적으로 더욱 더 중요성이 증대되고 있으며, 이들 종류 또한 다양하게 존재한다. 제지용 첨가제 종류는 사용 공정에 따라 초지공정에서 조업성 향상을 위해 사용되는 약품과 가공공정에서 종이의 가치를 향상시키기 위해 사용되는 가공약품으로 나눌 수 있고, 또는 사용 용도에 따라 종이의 품질 특성을 변화시키기 위해 첨가되는 기능성 첨가제 (functional additives)와 공정의 효율화를 위해 첨가되는 공정 조절제 등으로 나눌 수 있다. 제지용 관련 약품은 탈목제, 표백제, 안정제, 방부제, 정착제, 지력증강

제, 탈수촉진제, 보류제, 사이즈제, 내수화제, 윤활제, 라텍스, 분산제 등 많은 종류가 있다.¹⁻³ 이와 관련하여 “초지용약품의 개요 및 기술동향”과 “제지가공약품 개요 및 기술동향”에 대하여 이미 기고된 바가 있으므로,^{4,5} 본 고에서는 제지약품 중에 합성 고분자로 이루어진 약품에 관하여 기술하고자 한다.

2. 본 론

2.1 정착제



하성민

1998 동국대학교 화학과 (학사)
2000 서울대학교 화학과 (석사)
2000~ 한솔케미언스 연구소 주임연구원
현재



김현기

1987 연세대학교 화학과 (학사)
1990 KAIST 화학과 (석사)
1994 KAIST 화학과 (박사)
1994~ 한솔기술원 선임연구원
1998
1998~ 한솔케미언스 연구소 선임연구원
현재



유영찬

1995 한양대학교 공업화학과 (학사)
1995~ 한솔케미언스 Technical Service 팀 대리
현재

Polymers for Paper Manufacturing Process

한솔케미언스 (Hyun Gi Kim, Sung Min Ha, and Young Chan You, Institute of Chemical Technology, Hansol Chemience Co., Ltd., 816 Yongamri, Bongdong Eup, Wanju Gun, Chunbuk 565-900, Korea)

초지공정에 있어서 여러 가지 크기, 모양, 조성을 가진 고체입자의 현탁액이 습지 형성부로 흘러들어간다. 초지 원료 중에는 완전한 모양을 가진 섬유 이외에 소형 목재 세포나 미세섬유가 상당히 존재하고 있으며, 안료나 충전물을 사용한 종이의 품종에서는 안료나 충전물도 미세입자로 간주되고 있다. 또한 종이에 성질을 부여하기 위해서 사이즈제, 전분, 지력증강제, 염료 등 다양한 것이 첨가된다. 위와 같은 약품은 섬유에 정착되어야만 효과를 얻을 수 있기 때문에, 이런 미세입자를 섬유에 정착시키기 위한 목적으로 투입되는 약품을 ‘정착제’라고 한다.

섬유나 미세입자들이 대체로 음이온성을 나타내기 때문에 정착제는 강한 양이온성을 띠는 물질이어야 충분한 효과를 발휘할 수 있다. 따라서 정착제로 사용되는 고분자에는 polyethyleneimine (PEI) 계열과 polyamine 계열이 많이 이용되고 있는데, PEI 계열은 3차 아민이 주종을 이루고 있기 때문에 양이온성의 크기(전하밀도, meq/g)가 pH 변화에 따라 달라진다. 그러나 polyamine 계열의 정착제는 대체로 4차 아민(암모늄염) 형태로 제품화되어 있기 때문에 pH의 변화에도 양이온성의 크기는 영향을 거의 받지 않는다. 따라서, 산성 초지에서는 PEI 계열의 제품이 많이 사용되어 왔지만, 중성 조건 하에서는 전하밀도가 급격히 떨어져 중성초지에서는 성능이 저하되는 단점을 가지고 있다. 이에 반해 polyamine 계열의 정착제는 중성 영역에서도 안정한 전하밀도를 유지하기 때문에 중성초지에 적합한 정착제로 사용되고 있다.

Polyamine 계열의 4차 아민(암모늄염)을 포함하는 고분자 합성법을 소개하면 다음과 같다.⁶

Polyamine 계열 제품의 주원료인 epichlorohydrin

(ECH)은 amine류와 반응성이 좋은 것으로 알려져 있다. ECH는 ammonia나 1차 amine, 2차 amine과 반응하여 고분자를 만들 수 있으나, 3차 amine의 경우는 고분자를 만들 수 없다. 특히, 2차 amine에 의한 고분자의 경우 4차 아민을 형성하기 때문에 안정한 전하밀도를 유지하는 고분자를 얻을 수 있다. 2차 amine으로 dimethylamine (DMA)을 사용할 경우 반응은 **그림 1**과 같이 진행된다.

위의 반응에서 분자량이 큰 고분자를 얻기 위해서는 가능한 ECH와 dimethylamine의 몰비를 같게 하여야 한다. ECH와 dimethylamine만 존재할 경우 가장 최적 조건으로 반응을 시킨다 하더라도 분자량이 10,000 이상을 넘지 못한다. 따라서 분자량을 크게 하기 위하여 functionality가 3 이상인 amine을 소량 첨가하면, 고분자의 선형성(linearity)은 떨어지지만 큰 분자량을 얻을 수 있다. 이 경우에도 분자량을 증가시키기 위해서는 ECH의 몰수를 amine의 총 몰수와 동일하게 투입해야 한다.

Functionality가 3 이상인 amine 중에 mono-methylamine의 경우 branching 정도는 작으나, 고분자량을 얻기 위해서는 많은 양이 필요하다. 그러나 ethylenediamine과 같은 polyfunctional amine을 사용할 경우에는 branching은 많이 일어나지만 적은 양을 투입해도 고분자량을 얻을 수 있다. 실제로 branching 효과 등에 의한 물성의 최적화를 위해 polyfunctional amine의 양은 총 amine 양의 5% 이내에서 사용되고 있다.

2.2 탈수축진제

헤드박스(H/B)의 지료는 대략 1% 이하의 고형분과 99% 이상의 물로 구성되어 있다. H/B 단계의 원료상태에서 99% 이상의 물을 제거시켜야 우리가 볼 수 있는 종이 상태를 얻을 수가 있으며, 탈

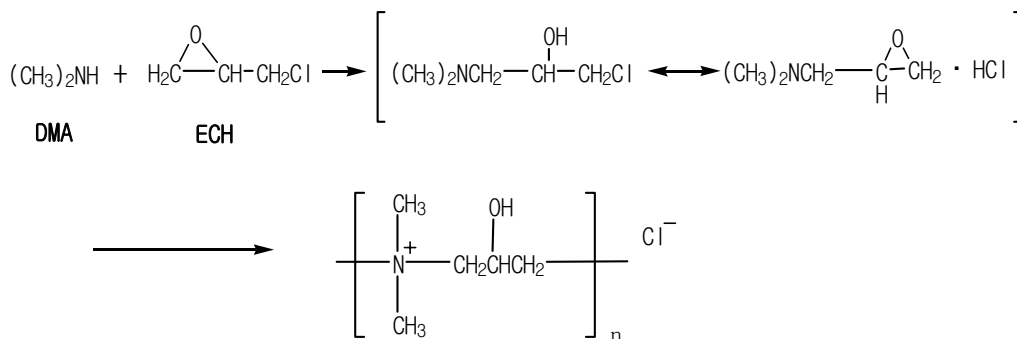


그림 1. Polyamine 계열 정착제 중합 반응.

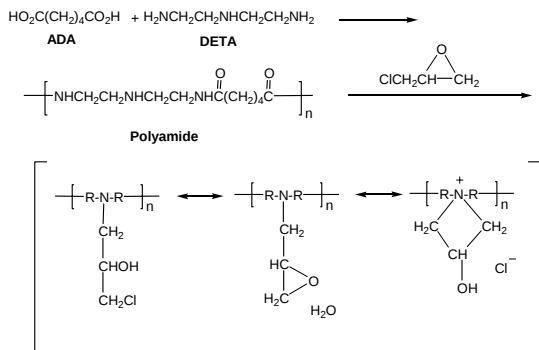


그림 3. 에폭시화 polyamide 레진 형태의 습윤지력 증강제.

하면 반응이 진행되면서 자체적인 반응 및 섬유와의 반응이 진행되어 가교결합을 생성하여 종이 가 물에 젖었을 때에도 강도를 유지하도록 한다.⁷⁻⁹

글리옥실화 폴리아크릴 아미드 레진은 그림 4에서 나타난 것과 같이 아크릴아미드와 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드 (diallyldimethylammonium chloride, DADMAC)를 공중합하여 얻은 양이온성 고분자에 글리옥살을 첨가하여 제조한다.¹⁰

2.4 건조지력 증강제

건조지력 증강제는 주로 판지 및 라이너지에 사용되어 건조상태에서 종이의 강도를 증가시켜 주는 약품이다. 종이의 강도는 섬유간 결합의 대소에 지배되고, 섬유간 결합의 강도는 결합 내부에 형성된 수소결합의 수와 질에 직접 관계가 있다. 건조지력 증강제는 최근 고지 이용의 증가, 판지의 경량화, machine의 고속화에 따라 사용량이 증가되고 있다. 건조지력 증강제는 크게 전분과 그 각종 가공제품, polyvinyl alcohol, 각종 polyacrylamide 등이 있다.

Polyacrylamide는 분자량에 따라 여러 가지 용도로 사용될 수 있는 수용성 고분자이다. 건조지력 증강제로서의 polyacrylamide는 분자량이 낮은 경우에는 섬유의 세공에 들어가 버리기 때문에 지력제로서의 효과가 없는 반면에 분자량이 거대해지면 응집작용이 커서 종이의 지합을 어렵히고, 이 또한 지력효과는 낮아진다.

지력제로서 적절한 분자량은 20-50만으로 되어 있다. 그러나 분자량 분포와 지력효과를 상세히 검토한 연구는 쉽지 않다. Polyacrylamide 단일중합체는 중성으로 되어 있어 펄프에 거의 정착하지 않기 때문에, 양이온, 음이온, 또는 양성화가 이루어져야만 펄프에 정착하여 지력효과를 발현할 수 있다. 음이온성 polyacrylamide 경우에, 음이온성 poly-

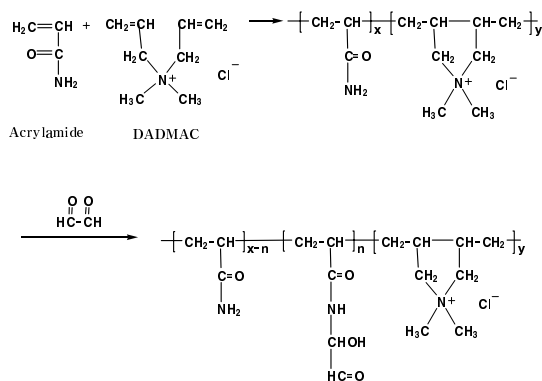


그림 4. 글리옥실화 polyacrylamide 레진 형태의 습윤지력 증강제.

acrylamide 단독으로는 펄프에 정착하지 않기 때문에 alum (aluminium sulfate)을 사용하여 적당한 pH로 조정하여야만 한다.

Polyacrylamide계 지력증강제로서 음이온성 polyacrylamide가 많이 사용되어 왔으나, 백수 순환의 강화에 의한 미세성분, 용해성분의 초지제로의 축적, 초지 pH의 상승 경향 (특히 중성화로의 이행), 고지배합에 의한 강도저하 등의 요인으로 음이온성 polyacrylamide-alum 계에서는 만족한 결과가 얻어지지 않았으며, 다음과 같은 연구의 필요성이 대두되었다.

- 양이온성 또는 양성 polyacrylamide의¹¹ 이용
- 양이온, 음이온의 양지력제 혼합처방
- Methylenbisacrylamide 등으로 가교시킨 고밀도형 polyacrylamide

이러한 형태의 polyacrylamide는 현재 많이 사용되는 제품들 중에서 주종을 이루고 있다.

건조지력 증강제 사용비율을 보면 미국에서는 전분계 지력증강제가 95%이상을 차지하며, 합성고분자가 약 4%, 기타 식물성 검류가 1%를 차지하고 있는 것으로 알려졌다. 일본의 경우 polyacrylamide계 합성고분자가 건조지력 증강제 대부분을 차지하고 있는 것으로 추정된다.

2.5 보류제

종이는 물에 현탁된 지료를 와이어 상에서 탈수시켜 지필을 형성시키는 과정을 거쳐 제조된다. 제지용 지료 내에는 각종 펄프 섬유 뿐만 아니라 충전물, 사이즈제, 각종 예멀전 제품 및 고분자물질 등과 같이 그 크기가 와이어 눈금보다 작은 성분도 많이 포함되어 있다. 이들은 탈수 전 와이어의 눈금보다 큰 장섬유에 흡착되던가 혹은 서로 응집하여 그 크

기가 증대되지 않으면 지필에 잔류하지 못하고 와이어를 통과하여 백수 속으로 유출되어 초지계 내부를 순환하게 된다. 이를 방지하기 위하여 화학적 방법에 의하여 교질상의 지료 조성분을 응집시키는 것이 필요하며, 이를 통하여 각종 지료 조성분이 백수로 유출되지 않도록 하는 과정 또는 현상을 보류(retention)라고 한다.

가장 일반적으로 사용되는 무기염류계 보류제로는 alum (황산알루미늄)이 있고, 유기고분자전해질계 보류제로는 polyacrylamide계, polyethyleneimine, polyamide-amine, polyethyleneoxide, 양성전분 등이 있다.

보류제는 모든 지종에서 기본적인 처리제로 사용되는데, 이것은 초지기의 생산성향상, 높은 수력학적 전단력의 새로운 헤드박스, 높아지는 무기물 충전제와 함유량, 펄프원료 및 에너지가격의 급상승, 날로 엄격해지고 있는 폐수방출의 규제 등이 이유로 지적되고 있다.

초지 공정의 효율적 운전에는 직결된 일과 보류도 향상을 위해 다음과 같이 다양한 보류 시스템이 고안되어 활용되고 있다.

- 1) 단순 전해질 사용
예) alum 등
- 2) 고분자 보류제의 활용
예) PEI, 양이온성 polyacrylamide 등
- 3) 이중 고분자 시스템
예) PEI + 음이온성 polyacrylamide 등
- 4) 마이크로 파티클 시스템
예) hydrocol, composil, hydrosil 등

보류제의 대표적인 합성고분자인 polyacrylamide계에서 음이온성 PAM (polyacrylamide) 보류제는 acrylamide와 acrylic acid를 공중합하여 얻은 분자량이 1,200만~2,000만 정도 되는 고분자를 말한다. 양이온성 PAM 보류제로는 acrylamide와 [2-(acryloxy)ethyl]trimethylammonium chloride 또는 [2-(methacryloxy)ethyl]trimethylammonium chloride를 공중합시켜서 얻은 고분자를 사용한다.¹² 이때 양이온성 고분자의 분자량은 400만~800만 사이의 제품이 사용되고 있다.

2.6 표면 사이즈제

종이 표면에 도포되어 물과 용제가 종이로 침투하는 것을 방지하기 위해 사용되는 약품을 표면 사이즈제라고 한다. 기존 내침 사이즈제의 공정오염 문제를 해결할 수 있으며, 초기 사이즈도 발현이 특

히 우수하고 인쇄적성을 향상시킨다.

가장 많이 사용되는 표면 사이즈제는 전분이며 기타 동물성 아교질, 메틸셀룰로스 (MC), 카르복시메틸셀룰로스 (CMC), 폴리비닐알콜 (PVA) 및 왁스유화액 등이 있고, 기능성 고분자수지에는 스티렌아크릴계, 아크릴계, 스티렌말레인산계, 올레핀계가 있다. 소수기에 스티렌, 올레핀 등을 친수기에는 음이온성인 카르복실기, 양이온성인 아미노기 등을 선택하여 지층 내에 침투한 경우, 음이온성 표면 사이즈제인 경우에는 지층 내의 Al³⁺ 이온, 폴리아미드 폴리아민 등의 양이온부와 결합하고, 양이온성 표면 사이즈제인 경우에는 펄프 섬유 등 음이온부와 결합하며 그 후 건조 공정에서 소수부가 배향, 사이즈 효과를 발휘한다. 사이즈 성능에는 소수부, 친수부의 구조물성, 양자의 밸런스 및 종이 속의 alum 양이 관계한다.

표면 사이즈제는 종이의 표면에 도포되고 표면의 세공을 막아 섬유 표면에 부착 또는 연속 필름을 형성시켜서 침수를 막을 뿐 아니라 표면 강도를 강하게도 하고 인쇄적성의 향상 외에 갖가지 광범위한 목적으로 사용된다.

최근 관심을 끌고 있는 표면 사이즈제 중에 SAE (styrene acrylate emulsion) 계열 제품이 있다. 이 제품은 styrene과 아크릴 단량체 (특히 butyl acrylate monomer)를 주된 단량체로 하고 기능성에 따라 푸마르산 (fumaric acid), 이타콘산 (itaconic acid), 하이드록시에틸아크릴레이트 (2-hydroxyethylacrylate), 아크릴산 (acrylic acid) 등을 소량 첨가하여 유화중합하면 얻을 수 있다.¹³

SAE계 표면 사이즈제는 내침 사이즈제를 다량으로 사용한 경우 초지계의 더러워짐이라든가, 거품 문제, pH 또는 염농도 변화에 따른 조업성 문제 등에 장점을 가지고 있다. 또한 표면 사이즈제는 사이즈제의 전체 비용 절감을 위해, 내침 사이즈제와 병용해서 사용되는 경우도 있다.

3. 결 론

종이를 제조할 때 다양한 목적으로 여러 종류의 고분자들이 사용되고 있다. 이 중에서도 합성고분자들은 여러 종류가 존재하지만 공통적인 특징은 대부분 수용성 고분자이며, 전해질 고분자로 이루어져 있다는 것이다. 제지용 합성고분자는 이미 알

려져 있는 방법으로 쉽게 제조할 수 있지만, 모든 약품이 중합 만으로 제품화 될 수는 없다. 제지공정 조건은 공장마다 원료가 다르고, 장치마다 특성의 차이가 있기 때문에 적절한 약품의 선정이 필요하다. 전해질 약품들이 가지고 있는 특성 중의 하나인 전하밀도가 다르고, 또한 전하밀도를 조절할 수 있기 때문에, 제지공정에서 적합한 전하량을 선정하여 투입하는 것도 중요하다. 제지용 약품의 개발은 단순한 고분자 합성보다는 약품 적용기술이 더욱 요구되었기 때문에, 지금까지 국내 제지약품 부문의 연구개발은 제지공학 측면에서 많이 접근되었다. 그러나, 앞으로는 화학적 측면에서도 이 부문의 연구개발이 더욱 활발히 이루어져야 할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. B. E. Doiron, "Retention of Fines and Fillers During Papermaking", ed. by J. M. Gess, p. 159 ~ 176, Tappi Press, 1998.
2. "국내제지 산업 및 제지용 약품시장 현황", 테이코산업연구소 (2001).
3. 이학래, "제지 과학 : 고분자전해질", p. 145~171, 광일문화사, 1996.
4. 이학래, *화학세계*, **38**(10), 34 (1998).
5. 남춘래, *화학세계*, **38**(10), 37 (1998).
6. N. Vorchheimer, "Polyelectrolites for Water and Wastewater Treatment: Synthetic Polyelectrolites", ed. by W. L. K. Schwoyer, p. 1 ~ 45, CRC Press, Inc., 1981.
7. N. A. Bates, *Tappi*, **52**(6), 1157 (1969).
8. N. A. Bates, *Tappi*, **52**(6), 1162 (1969).
9. J. F. Miller, U. S. Patent 4,853,431 (1989).
10. A. T. Coscia and L. L. Williams, U. S. Patent 3,556,932 (1971).
11. S. Kawakami, S. Ura, N. Jinno, S. Isaoka, and W. Tohoma, U. S. Patent 4,251,651 (1981).
12. P. Flesher and A. S. Allen, U. S. Patent 4,506,062 (1985).
13. 川喜田 正之, 日本公開特許公報 平8-85705 (1996).