

제지용 첨가제의 최근 개발동향

류정용[†] · 김형진* · 조병목**

한국화학연구원 바이오정밀화학연구센터, *국민대학교 임산공학과, **강원대학교 제지공학과
(2007년 11월 29일 접수)

The Trends of Recent Development in Papermaking Additives

Jeong-Yong Ryu[†], Hyoung-Jin Kim*, and Byoung-Muk Jo**

Center for Chemical Biotechnology Research, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Forest Products, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

**Department of Paper Science and Engineering, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea

(Received November 29, 2007)

본 총설은 최근 제지 분야에 적용되어 종이의 품질을 향상시키고 생산효율을 개선하는 등 제지산업의 경제성 향상을 이끌어 내거나 장차 이끌어낼 것으로 기대되는 새로운 제지용 첨가제를 소개하기 위하여 작성되었다. 본 총설에서는 최근 개발되어 제지 현장에 적용된 새로운 첨가제에 대한 소개뿐만 아니라 그 적용 원리, 방법, 조절 및 점검 방안과 향후 발전 방향에 대하여 논의하였다. 기본적으로 2000년대에 들어선 지난 수년 동안 제지산업의 기술개발 노력은 기 개발된 기술의 최적화를 통한 경제성 확보 및 종이 품질과 생산 효율의 개선에 집중되어 왔다. 따라서 제지용 첨가제 분야에 혁신적인 변화는 없었다고 볼 수 있으나 기술적인 측면에서 몇 가지 중요한 첨가제의 개발이 보고되었으며 이를 바탕으로 기존의 제지공정에 대한 보다 합리적인 관리가 가능하게 되었다고 할 수 있다.

The review is to introduce newly developed papermaking additives that has been applied to obtain a optimized papermaking production processes through paper quality and productivity improvements in recent years and near future. Not only the introduction of newly developed papermaking additives, but also the discussion on their application principles, methods, controls, inspections, and future development direction has been presented in the paper. The development of papermaking technology has focused on papermaking productivity, paper quality, and production effectiveness improvement through the optimization of the already developed technologies. It is thus concluded that even if noticeable innovative changes has not been in an area of papermaking additives, the development of several important papermaking additives in a technical aspect has been reported and improved the control and management of the papermaking system based on the development.

Keywords: papermaking additives, paper quality, productivity improvement, control, management

1. 서 론

제지공정은 기본적으로 지료라 불리는 섬유 현탁액을 여과하여 고화시키는 과정으로서 이것을 촉진시키기 위한 다양한 제지용 첨가제의 활용이 필수적이다. 최종 제품에 요구되는 품질과 원료 및 생산설비의 특성에 따라 종이 및 판지는 다양한 등급으로 구분될 수 있다. 다양한 종류의 종이 제품을 생산하기 위해서는 역시 다양한 종류의 제지용 첨가제가 사용되고 있다. 최근 들어 종이의 품질에 대한 소비자의 요구 수준이 높아지고 대다수 제지사들이 생산성 개선을 통한 이윤향상을 집요하게 추구하면서 동시에 갈수록 엄격해지는 환경규제 등에 대응해야 하는 상황으로 내몰림에 따라 점점 더 많은 종류의 제지용 첨가제를 사용하지 않을 수 없게 되었다.

제지공정에 사용되는 첨가제는 크게 세 가지로 구분할 수 있는데 일반 첨가제와 두 종류의 특수 첨가제, 즉 공정 조절제(process chemical) 및 기능성 첨가제(functional chemical)로 나눌 수 있다.

공정 조절제란 초지기의 속도를 빠르게 하거나 점착성 이물질로 인

한 운전효율 저감을 방지하고 건조부의 스팀효율을 개선하는 등의 생산성 향상을 목적으로 활용되는 약품으로서 보류향상제, 탈기제, 응결제, 정착제, 방부제 및 소포, 역포제 등을 들 수 있다.

기능성 첨가제는 종이의 색, 발수성, 강도 및 인쇄적성 등 품질을 결정하는 첨가제로서 염료, 안료코팅용 접착제, 지력증강제 및 사이즈제 등을 들 수 있다.

공정 조절제와 기능성 첨가제 사이의 구분은 명확하지 않은데 그 이유로 공정 조절제가 기능성 첨가제의 효과과 종이 자체의 품질에 직접적으로 영향을 미치는 경우가 흔하기 때문이다. 예를 들어 공정 조절제인 보류향상제의 경우 지료에 첨가된 충전제나 사이즈제 및 지력증강제의 효능에 현저한 영향을 미칠 뿐만 아니라 종이의 중요 품질인 지합과 투기성에도 영향하는 특성이 있다.

Moench과 Auhorn[1]은 제지 공정에 적용되는 각종 첨가제에 대하여 전체 제지공정의 원료로서 화학 첨가제는 무게 대비로 1%에 달하며 이러한 화학 첨가제의 90%는 기능성 첨가제(안료 코팅용 접착제, 사이즈제, 표백제, 지력증강제)에 속한다고 지적한 바 있다. 이 때 남은 10%는 공정 조절제로서 정착제, 응결제, 응집제 및 마이크로파티

[†] 교신저자 (e-mail: jyryu@krit.re.kr)

클 등을 포함한 보류시스템이 가장 크고 중요한 위치를 차지한다고 하였다. 또한 제지공정에서의 화학 첨가제 사용량이 향후 현저히 증가할 것이라고 예측하였으며, 2000년 기준으로 3.6백만 톤에서 2020년에는 6백만 톤 이상이 될 것이며 이러한 예측은 코팅지의 생산 증가에 따라 안료코팅용 접착제와 기타 코팅용 첨가제로서 윤활제, 점도 조절제 등의 사용량이 증가하는 상황을 고려한 결과라고 보고하였다.

고수율 펄프를 배합하지 않고 코팅도 하지 않는 wood-free 인쇄용지의 경우에도 인쇄적성 및 운전성 등을 향상시키기 위하여 종이 제조 시 내침 사이징이나 표면 사이징 처리를 해야하므로 이러한 측면에서의 화학 첨가제 사용량 증가를 예측할 수 있으며, 종이의 평량을 낮추고 충전제 함량을 늘리려는 현재의 추세를 고려해보면 지력증강제의 사용량 역시 증가할 것으로 볼 수밖에 없다.

상기한 관점에서 본 총설에서는 종이 제조공정의 습부에 적용되는 공정 조절제에 초점을 맞추어 최근에 개발된 제지용 화학 첨가제의 원리를 중심으로 논술하고자 한다.

1.1. 1980년대 말부터 1990년대에 걸친 제지환경의 변화

제지용 첨가제는 제지 공정의 생산효율 향상과 품질 개선을 위하여 적용되어 왔다. 지난 20년 동안 제지용 첨가제의 적용은 확대, 증가되어 왔으며 이에 발맞추어 연구개발을 지속한 결과 다양한 기능의 새로운 제지용 첨가제가 개발되기에 이르렀다.

그 동안 제지산업은 환경오염을 유발시킨다는 오명이 불식되지 못하였으며 그 와중에도 제지산업은 경제성을 향상시키고 갈수록 증대되는 소비자들의 품질요구에 대응하여야 했기에 다음과 같이 종이 원료인 지료의 구성 변화가 불가피 하였다.

먼저 펄프섬유를 무기 충전제로 대체하는 경향이 노골화 되었다. 이것은 전술한 경제성 측면과 환경오염 방지 및 품질 개선 측면에서 비롯된 결과로서 지료 구성의 현격한 변화였다. 이 밖에 재생섬유 사용량의 증가, 백색도 요구 수준의 증가, 공정수 폐쇄화, 저 평량화, 인쇄 속도의 증가, 인쇄 품질의 발전, 초지 속도의 증가 및 지층 형성부의 전단력 증가 등으로 말미암아 제지용 첨가제의 중요성은 더욱 증대되었으며 그 적용 역시 보다 복잡한 양상을 나타내게 되었다.

전술한 제지공정의 변화, 즉 원료 및 공정수의 품질은 저하되면서 종이는 얇고 보다 희어야 한다는 제지사의 요구에 제지용 첨가제 공급사들은 서로 상반되는 물성을 만족시키는 새로운 첨가제를 만들도록 요구받는 셈이었다.

예를 들어 종이의 평량을 낮추기 위해서는 불투명도의 저하를 만회할 수 있도록 충전제의 배합수준을 높여야 하는데, 이 경우 보류향상제 공급업체는 충전제의 배합비 증가로 보류시켜야 할 미세입자가 늘어난다는 점 이외에 기계적으로 여과되기 어려운 저 평량 조건에서 미세한 충전제 입자를 보류시켜야 한다는 이중의 부담을 지게 되었고 아울러 저평량 종이의 강도 또한 고려해야 하는 입장에 처할 수밖에 없었다. 이 밖에 저급의 원료를 사용하여 보다 흰 종이를 만들기 위해서 과산화수소 등을 사용하여 표백처리를 강화함으로써 공정수에 음이온성 오염물질이 더 많이 용출되어 전술한 바와 같이 보류시켜야 할 충전제의 배합비가 증가된 상태에서 보류향상제의 효능은 더욱 저하될 수밖에 없었다. 이 밖에 초지기의 운전속도를 증가시키기에 따라 지층 성형부의 전단력이 증가되고 보류에 악영향을 미치면서 공정수에 고질입자로 존재하던 점착성 이물질의 안정성이 저해되는 원인으로 결과적으로 보류 저하 및 이물질 침적이란 문제점이 조장되기에 이르렀다. 이러한 복합적인 문제를 해결하기 위한 새로운 차원의 보류향상 시스템이 요구되었던 바, 이 밖에도 종이의 요구 물성과 생산

여건이 상치되고 이로 인해 제지용 첨가제 공급사들이 새로운 첨가제를 개발하여야 했던 사례는 여러 가지를 들 수 있다.

1980년대 후반부터 1990년대에 걸쳐서 고수율 펄프를 배합하지 않는 wood-free 인쇄용지의 중성화가 이루어졌다. 이러한 초지 pH의 변화는 현재도 산업용지 분야에서 진행 중에 있으며 원래 경제적인 이유와 함께 종이의 질을 개선하려는 노력에서 시작되었으나 결과적으로 다양한 경로(예를 들어 충전제 혹은 코팅안료의 형태)로 도입되는 탄산칼슘을 충전제로 활용하는 길을 열었다는데 큰 의의가 있다. 물론 초지 공정의 중성화는 이전에 “만병통치약”으로 사용되어 온 제지용 황산알루미늄 대신에 새로운 첨가제들이 개발되어 이를 대체함에 따라 이루어진 것이라는 데 이견의 여지가 없을 것이다.

초지 공정의 중성화에 기여한 대표적인 첨가제는 반응성 사이즈제인 alkenyl succinic anhydride (ASA)와 alkyl ketene dimer (AKD)이다. 이와 더불어 강화로진 사이즈제의 양성 디스퍼전이 개발되면서 로진 soap 사이즈를 사용하는 경우보다 초지 pH를 높일 수 있었으며 이에 따라 알럼의 사용량을 줄이는 결과를 가져왔다. 이때 알럼의 점착성 이물질에 대한 응결 및 정착 작용을 대체하는 다양한 종류의 저분자량 양이온성 고분자 전해질이 첨가제로 요구되었으며 초지 공정의 중성화 기간 동안 개발되기에 이르렀다.

1.2. 2000년대의 제지용 첨가제 현황

전술한 중성화와 같이 혁신적인 신기술이 보급되어 제지 공정의 큰 변혁을 불러왔던 과거와 달리 2000년대에 들어선 지난 수년간은 기존 기술의 최적화에 초점이 맞춰진 기간이었다고 할 것이다. 이러한 결과는 제지산업 전반에 중성화라든지, 탄산칼슘의 도입, 혹은 공정 폐쇄화 및 고속화와 같은 급격한 변화를 겪었던 1990년대와 달리 2000년대에 들어서서 별다른 기술의 변화가 없었기 때문일 것이다. 게다가 펄프, 제지산업의 수익 구조가 악화되는 시기였기에 원가 절감을 통한 경쟁력 확보가 주된 관심사일 수밖에 없었으므로 제지공정의 최적화는 피할 수 없는 과제였다.

여기서 기존 기술의 최적화란 기본적으로 첨가제의 원가를 낮추며 최종 제품의 품질을 개선할 뿐만 아니라 새로운 첨가제가 초지 환경에 미치는 영향을 좀 더 이해하여 그 효능을 높이고 초지기의 생산성을 확보하는 일련의 활동을 일컫는 것이다. 상기한 최적화 노력에 힘입어 파악된 각종 제지용 첨가제의 작용 원리 및 기초 지식이 추후 새로운 기술 혁신을 이루는데 활용될 것이라는 데에는 의심의 여지가 없다.

2. 본 론

2.1. 새로 개발된 보류향상제 및 보류시스템

최근 새로운 제지용 첨가제가 개발됨에 따라 pitch나 점착성 이물질의 정착이라든지 코팅파지의 처리 및 보류도 개선 측면에서 다양한 적용 방안이 강구되고 있다. 그러한 첨가제 중의 하나가 혼성 응결제(HYBRID coagulant)로서 DADMAC과 acrylamide를 공중합시켜 응결제의 분자량을 높인 경우이다[2]. 이렇게 DADMAC과 acrylamide를 공중합시켜 혼성 응결제를 구성하게 되면 전하밀도와 분자량을 모두 높일 수 있어서 기존의 mosaic adhesion에 의한 표면전하 중화 이외에 적지만 가교응집(bridging flocculation)을 유도할 수 있다는 장점이 있다. 원래 이러한 혼성 고분자 첨가제(HYBRID polymer)는 단일 보류향상제(single retention additive)로 개발되었지만 pitch나 점착성 이물질의 정착제로 많이 활용되고 있으며 몇몇 양이온성 응집제와 함께

보류 향상을 목적으로 혼용되기에 이르렀다.

Poly-vinylformamides와 그 가수분해물인 polyvinylamines은 응집제, 응결제 및 정착제로 사용이 가능하다고 하는 새로운 고분자 전해질 종류이다[3]. 이때 Poly-vinylformamides의 가수분해 정도를 조절함에 따라 양이온성 전하밀도와 분자량을 조절할 수 있다.

혼성 고분자 첨가제는 4급 암모늄 염(quaternary ammonium salt)을 포함하기에 지료의 pH에 상관없이 양이온성을 나타낸다는 장점이 있다. 실제로 polyvinylamine (PVAm)의 일급 amine이나 polyethylene imine (PEI)의 일, 이, 삼급 amine류는 초지 공정의 중성 전환, 즉 pH가 5 부근으로부터 7 혹은 그 이상으로 증가함에 따라 양이온성이 현저히 저하되는 단점이 있었다. 이처럼 초지 pH가 증가함에 따라 기존 정착제의 효능이 저하된다는 보고는 Richardson[4,5]과 Pruszyński[6] 등의 실험실적 보고와 실제 초지기에서의 경험을 통해 이미 소개된 바 있으며 또한 PEI를 기본으로 한 정착제 시스템을 적용하여 운전되던 초지기가 초지 pH를 중성화시키면서 생산 효율이 6% 이상 저하되었는데 4급 아민에 기초한 혼성 고분자 첨가제로 바꾸면서 그러한 손실을 다시 극복하게 되었다는 보고도 있었다[5].

Gerli 등은 Core Shell™이라 불리는 양이온성 폴리아크릴아미드계 응집제를 적용하였는데 고분자의 중합 과정 중 그 구조를 변환시킨 Core Shell™은 chain expansion 효과에 힘입어 개선된 효능을 보였다[7,8]. 전술한 혼성 응결제와 Core Shell 응집제를 함께 적용한 보류 시스템은 보류향상 및 지합 개선 측면에서 특허를 받은 바 있다[9].

2.2.1. 보류향상제에 영향하는 인자들과 그 제어방안

새로운 고분자 첨가제의 개발에 더하여 그러한 첨가제의 보류와 탈수성 개선 효능에 미치는 초지공정의 운전조건에 대하여 많은 고찰이 있었다. 극심하게 오염된 초지환경에서 유용하다는 PEO/cofactor에 관한 몇 편의 보고가 있었으며 새로운 cofactor를 탐색하는 노력 역시 수행된 바 있다[10-12]. 이들 보고에 의하면 PEO에 기초한 보류향상 시스템의 효능은 그 첨가량이 active content로 10 kg/t에 달할 때까지 증가하는데 이처럼 높은 첨가 수준은 실제 현장에서는 적용하기 어려운 정도일 뿐만 아니라 실제 양이온성 폴리아크릴아미드를 사용했다면 전하 역전이라는 역효과까지 초래할 수 있는 수준이다.

Pruszyński는 공정수의 전기전도도와 양이온성 고분자 전해질 요구량이 주요 보류 시스템의 효능에 미치는 영향에 대한 보고에서 거의 모든 시스템이 몇 가지 오염원에 의해 그 효능이 저하될 수 있음을 지적한 바 있다[13]. 전기전도도가 높을 때 빚어지는 현상으로서 고분자 전해질의 conformation이 뻗치 못하고 쭈그러드는 문제점과 양이온성 고분자 전해질의 요구량이 많을 때 이를 중화시키기 위해 다량의 양이온성 첨가제가 소모된다는 문제점 등은 오염된 공정수 조건 하에서 양이온성 폴리아크릴아미드의 효능을 저하시키는 주된 이유들이다.

PEO 고분자나 cofactor가 지료의 표면에 흡착되는 특성은 공정수의 화학적 특성에 따라 다르며 PEO와 cofactor간의 상호작용 역시 공정수 조건에 영향 받기 때문에 PEO를 바탕으로 한 보류시스템 역시 초지공정의 화학적 특성에 민감하게 반응한다고 하겠다. Polverari[14]와 Tay[15] 및 Englezos[16] 등은 PEO를 활용한 보류 향상 프로그램의 효능을 강화하기 위해 polyacrylate polymer, bentonite 및 coagulant 등을 각각 활용할 수 있다고 지적한 바 있다. 그러나 어떤 경우든 PEO를 바탕으로 한 보류 향상 프로그램의 시장 점유율이 그 동안의 연구 활동에도 불구하고 큰 증가 없이 그대로라는 지적이 있었다. 이것은 전술한 바와 같이 PEO 프로그램이 초지계의 전단력과 화학적 특성에

너무 민감하고 지합에 악영향을 미치는 단점이 있기 때문이다.

2.2. 공정수 관리의 개선안

제지기술자들은 공정수 내에 포함된 음이온성 이물질이 생산 효율과 종이의 품질에 미치는 해로운 영향을 이해하고 있었기에 일반적으로 그러한 이물질의 초지계 내 유입을 제어하려는 노력을 기울여 왔다. 이러한 일련의 노력은 음이온성 이물질의 발생, 분석, 제거 기구 및 방법 그리고 이것이 종이의 생산 공정과 품질에 미치는 영향을 밝히기 위하여 수행되었던 연구 성과로부터 기인한 것이었다. 전술한 연구 성과를 바탕으로 특히 조성 공정의 경우에 음이온성 이물질의 유입을 막는 방안으로서 표백 이후 초지계로의 이물질 유입을 막는 지료의 고농축, 결절의 도입 등이 시도된 바 있다. 이에 따라 공정수의 관리에 현저한 개선을 이루게 되었으며 보류향상제가 얼마나 응집시킬 수 있는가 하는 여부는 보류 시스템의 선정에서 그다지 중요한 인자가 아닌 것처럼 여겨지게 되었다. 반면에 최종 종이의 품질에 영향하는 정도, 전단력에 저항하는 정도, 공정수 폐쇄화에 대응하는 정도 및 적용의 용이성과 원가 등이 보류향상제를 선택하는 중요한 기준이 되었다.

2.3. 신규 첨가제의 선별, 선정기술

새로운 보류 향상제를 평가하고 선정하는 기술은 보류 향상제의 개발과 효과적인 적용을 위하여 필수적이다. Focused beam reflectance measurement (FBRM)[17-19]라 불리는 응집 분석 기술이 적용됨에 따라 다단 첨가되는 보류 향상 시스템의 개개의 응집 정도 분석과 함께 전단력에 대한 저항성 및 회복력 등을 평가하게 되었다.

2.3.1. 고분자 전해질의 보류향상 기구 이해

전술한 새로운 측정기술에 더하여 지난 몇 년동안 많은 기초 연구가 수행되었으며 이를 통해 보류 향상제와 그 시스템의 기계적인 이해가 가능하게 되었다.

Wagberg[20]와 Nanko[21]는 섬유에 대한 고분자의 흡착 현상을 연구하였으며 Blanco[19]와 Hube[22]는 응집의 와해와 재응집 특성에 대한 보고를 한 바 있다. Stenius[23]는 고분자 전해질의 흡착에 따른 종이 물성 변화를 다루었으며 Eklund[24]와 Dunham[25]은 목재 섬유의 응집에 미치는 화학적 영향 인자를 연구한 바 있다.

전술한 연구의 성과는 실제 현장에 적용될 때 다음과 같은 의의를 갖는다. 고분자 전해질의 흡착에 대한 동역학적 이해가 이루어짐에 따라 제지 기술자들은 각종 첨가제가 최대의 효능을 거둘 수 있도록 첨가제의 혼합처리를 최적화하며 종이의 품질에 미치는 악영향을 최소화하는 최적 투입 방법을 고안할 수 있게 되었다.

아직까지 많은 관심과 개선 노력이 이루어지지 못한 부분은 고분자 첨가제의 적용 시 어떻게 전체 지료에 균일하게 적용하는가 하는 것이다. 이러한 물음에 대한 해답을 얻기 위해서는 고분자 첨가제의 흡착에 대한 동역학적 고찰과 함께 혼합 처리의 역학적인 면을 고려하여 주어진 흡착 시간에 얼마나 지료에 첨가제가 효과적으로 반응할 수 있는지 등에 대한 이해가 요구된다.

2.3.2. 마이크로 파티클 프로그램

새로운 마이크로 파티클 프로그램을 개발하고 그것이 어떻게 작용하며 종이의 품질에 어떤 영향을 미치는지 등에 대한 이해를 하기 위해 많은 연구가 이루어져 왔다. 최근 시장에 소개된 몇 가지 새로운 마이크로 파티클 프로그램을 살펴보면 아래와 같다.

- Ultra POSITEK[®][8] - 응집제와 함께 colloidal borosilicate nano-size particle를 적용하는 프로그램.
- Mosaic[26] - synthetic inorganic anionic material, inorganic cationic boehmite 및 두 종류의 cationic emulsion polyacrylamides의 네 가지 구성분으로 이루어진 마이크로 파티클 프로그램.
- Polyflex - 음이온성 고분자 마이크로 파티클[27,28].
- 양이온성 마이크로 파티클로서 유기[29] 및 무기 물질과 양성화된 montmorillonite clays[30]를 사용하는 프로그램.

전술한 바와 같이 새로운 마이크로 파티클이 개발되었음에도 불구하고 제지시장은 여전히 기존의 bentonite, colloidal silica 및 colloidal borosilicate-based microparticle 프로그램이 장악하고 있다.

화학생분, 크기 및 전하밀도의 차이에 근거할 때 전술한 마이크로 파티클들의 작용 양식이 서로 다를 것이라 추측할 수 있다.

벤토나이트의 경우 마이크로 파티클이라기보다는 견고한 무기성 가교응집 촉진제로 구분된다. 벤토나이트를 사용하여 만들어진 종이의 품질을 colloidal borosilicate 마이크로 파티클 프로그램을 사용하여 만든 종이의 품질과 비교했을 때 전술한 차이를 확실히 설명할 수 있다[31]. 즉, 벤토나이트를 사용하여 보류시킨 종이에 비하여 Ultra POSITEK borosilicate 나노입자를 보류 향상제로 사용하여 제조한 종이는 지합이 우수하며 기공도가 낮고 표면이 매끄러운 특징이 있었다.

2.4. 향후 전망

보류, 탈수 촉진 프로그램 분야의 향후 발전 동향을 예측한다면 무엇보다 지합에 미치는 악영향을 최소화시키며 종이의 품질을 개선시키면서 다양한 생산 조건에 대응하는 보류, 탈수촉진용 첨가제의 개발에 집중될 것으로 판단된다. 상기한 측면에서 고분자 전해질의 conformational rigidity를 줄이고 흡착 특성을 개선하는 연구가 이미 시도되고 있다[32,33].

2.4.1. 보류향상 프로그램의 새로운 적용 방안

새로운 보류 향상제의 개발과 아울러 종이의 품질과 생산성 개선 및 원가 절감 측면에서 기존의 첨가제를 보다 잘 적용하고자 하는 연구가 수행되었다. 지료의 특정 성분에 대한 선택적인 적용 기법 및 개개 첨가제의 상승 효과를 극대화시키는 새로운 적용법이 고안되었으며 현재 놀라운 효과를 거두고 있다. 그 예로 응결제를 사용한 비응집성 전처리로 분자량이 높은 첨가제의 투입 수준을 낮추면서 충전제의 보류도를 높이고 지합의 변화 없이 종이 품질을 유지하는 연구가 보고되었으며[34], Swerin[35]은 양이온성 응집제와 저분자량 응결제 혹은 HYBRID 고분자를 순차적으로 투입하는 것이 아니라 먼저 혼합하여 투입하는 경우의 보류도 개선 효과를 “site blocking mechanism”을 통해 설명한 바 있다. 이 경우 첨가제 효율이 개선됨에 따라 PCC를 충전제로 사용하는 전화번호부 용지 등의 응집제 투입수준을 50% 정도 절감시킬 수 있다고 하였다.

2.4.2. 첨가제 투입 상황의 실시간 감시 및 제어

신뢰할 수 있는 현장 감시, 분석기기의 개발 및 진보에 따라 종이의 품질과 생산성에 영향을 미치는 불안정 요소들을 실시간으로 살필 수 있게 되었다. 습부의 안정적이고 체계화된 관리를 위하여 Nalco사에서는 GENIOUS라 불리는 프로그램을 개발한 바 있다. 이처럼 현장의 습부에 대한 감시, 조절 기술이 연구되는 만큼 백수의 농도와 전하 측정에 대한 논의 역시 활발히 이루어지게 되었으며 실제로 많은 공장이 백

수의 농도를 실시간으로 조정하는 시스템을 채택하게 되었다. 전하밀도의 경우 많은 연구보고가 있었음에도 불구하고 closed loop control을 목적으로 실시간 전하 측정을 실시하는 공장이 아직 많지 않다. 전술한 공정관리와 관련한 몇몇 예는 이미 보고된 바 있다[36,37]. Lindstrom이 거론한 바와 같이 최소한 음이온성 용존 이물질의 함량이 적은 경우에는 ζ -potential로 표현되는 표면전하에 대한 이해가 매우 중요하다[38]. Gill은 전술한 감시 및 조정 설비를 활용하여 조치기의 습부를 안정화시키는 매우 우수한 사례를 보고한 바 있다[39].

2.4.3. 사이징

사이징 처리의 목적은 종이 내부로의 액체 침투를 막는 것이다. 이러한 처리를 통해 종이는 액상의 수분에 대한 저항성을 갖게 되고 추후 적용되는 안료코팅이나 표면 사이징과 같은 후 가공에 대한 처리 적성이 개선된다. 사이징제는 종이의 초지 시 투입되거나(내침 사이징) 종이의 표면에 발려질 수 있는데(표면 사이징), 최근에는 speed sizer와 같은 사이즈 프레스 기술의 발전에 힘입어 표면 사이징 처리를 선호하는 경향이 뚜렷해지고 있다. 표면 사이징 처리는 초지기의 운전성이나 적용의 경제성 측면에서 내침 사이징 보다 우수한 장점이 있다. 상용화된 사이즈제로서 중요한 것들을 예로 든다면 여전히 로진 사이즈제와 AKD, ASA 등을 내침 사이즈제로 들 수 있으며 styrene-maleic anhydride (SMA), polyurethanes 및 전분이 표면 사이즈제의 대표적인 예로 거명될 만큼 최근 신규 사이즈제의 개발은 미미하였다.

2.4.4. ASA, AKD

전술한 바와 같이 내침 사이즈제의 종류는 별다른 변화가 없었으나 최근 ASA의 경우 소수성 backbone을 보다 분자량이 큰 사슬로 바꾸는 연구가 수행되었으며 AKD의 경우 불포화 탄화수소 사슬을 붙이는 시도가 이루어졌다. AKD의 소수성 사슬이 불포화 탄화수소를 포함하게 되면 그 성상이 고상으로부터 액상으로 바뀌게 되고 이에 따라 AKD 적용 종이의 고질적인 문제점이던 표면 미끄러움이 해소되는 효과가 있었다. 최근에는 기존에 AKD를 사용하던 몇 개 지종에 ASA가 대신 적용되는 경향이 있다. 석고보드(Gypsum wallboard) 원지를 생산하는 업체의 경우 ASA를 사이즈제로 사용해왔으나 최근에는 이를 보다 다루기 쉬운 cationic dispersed rosin size로 대체하여 ASA의 가수분해산물로 인한 침착 오염을 절감하려는 시도가 있었다.

ASA의 적용과 관련하여 가장 눈에 띄게 향상된 기술은 ASA의 질과 적용 기법이 개선됨에 따라 침착 오염 없는 적용이 가능해졌다는 부분이다.

Sizing reversion과 fugitive sizing 문제는 1990년대 중반에 주된 이슈가 되었으나 최근에는 그 관심이 줄어든 상태이다. 그러나 AKD의 작용 메커니즘에 대한 이해에 대해서는 여전히 많은 관심이 집중되고 있으며[40], AKD의 보류 기작[41]과 AKD 에멀전의 안정성 향상[42] 및 ASA의 사이즈 효과를 개선하기 위한 유효용 전분의 최적화[43] 등에도 연구가 수행된 바 있다.

2.4.5. 전분

감자 전분은 분자량이 크고, 인산기가 많으며 점도가 높다는 몇 가지 독특한 특성이 있는데 이로 인해 옥수수, 찰옥수수, 타피오카 및 기타 전분의 유도체보다 제지공정에 유리하다고 알려졌다. 제지 공정에 사용되는 전분의 유도체는 양성화 전분, 하이드록시알킬화 전분, 산화전분 및 전분 아세테이트 등이다. 전분은 제지 공정에 내침되어

섬유간 결합을 유도하고 종이 표면에 적용되어 표면 사이징 처리나 코팅 color의 접착제로 사용된다. 사이즈 프레스에 적용되는 주된 약품으로 ethoxylated 전분이나 산화전분을 들 수 있는데 이러한 전분의 장점은 가격이 저렴하며 물에 쉽게 분산된다는 점 등이다. 반면에 주된 단점으로는 섬유에 대한 친화력이 낮으며 공정 백수에 축적되어 공정 폐수의 생물학적 산소요구량을 증가시킨다는 점이다. 양성화 전분은 전술한 문제점을 극복하는 대안이 될 수 있으나 여전히 종이에 발수성을 부여하지는 못하기 때문에 대부분의 경우 값비싼 합성 표면 사이즈 약품을 전분과 함께 적용하여 종이에 발수성 부여하고 있다.

양이온성을 띠지 않는 선형의 필름 성형 고분자로서 CMC (carboxymethyl cellulose)나 hydroxyethylcellulose, sodium alginate 및 polyvinyl alcohol 등이 전분과 혼합되어 사용되고 있다. 최근에 키토산과 키토산 혼합물을 혼용한 표면 사이징 처리가 보고된 바 있다[44].

전분을 강도 향상이나 표면 강도 개선 및 음이온성 이물질 제어를 목표로 특별히 강한 양이온성의 고분자 전해질로 변성시키려는 노력은 계속되어왔다[45]. 음이온성의 용존 및 교질상 이물질이 존재하는 조건에서 강도 개선을 목적으로 전분을 적용하는 경우에는 지료에 유기 혹은 무기 정착제를 첨가하여 섬유로의 전분 흡착을 도모하는 전처리가 필요하다[46]. 만일 전술한 전처리 없이 전분을 적용한다면 탈수가 불량해지고 음이온성 이물질과 전분의 혼합물이 오염물질로서 발생하는 문제점이 있다.

2.4.6. 합성 고분자 사이즈제

주된 합성 고분자 사이즈제로는 Styrene Maleic Anhydride (SMA), Styrene Acrylic Emulsion (SAE), Styrene Acrylic Acid (SAA) 및 Polyurethane (PUR) 등을 들 수 있다. 지난 몇 년 사이에 표면 사이즈제로서 Ethylene Acrylic Acid (EAA)가 소개된 바 있다. 이러한 고분자 사이즈제는 양이온성 에멀전의 형태로 제조되며 고수율 펄프를 원료로 한 지종의 약한 사이즈처리를 목적으로 습부에 사용된다고 보고된 바 있다[47].

2.4.7. 지력 증강제

최근 Wagberg[48]는 다양한 습윤 및 건조 지력증강제의 적용법과 그 작용 기구에 대하여 총설을 낸 바 있는데 근래에 들어 새로운 지력제가 개발된 것은 아니지만 몇 개의 후보 지력제가 출현하였다고 보고하였다. Polyvinyl amines (PVAm)은 습윤지력증강제로서 거론되고 있으며[3], Pelton은 이러한 측면에서 PVAm과 CMC의 complex를 연구한 바 있다[49]. 일급 아민으로 고치환된 전분이 종이의 습윤 지력을 개선한다는 보고가 있었으며[42], 고수율 펄프를 사용하는 지종의 습지필 강도를 개선하는데 chitosan이 효과적이라는 초기 연구 결과도 보고된 바 있다[50].

미호화 입자상 전분을 재생판지에 적용한 사례가 두 번 보고되었는데 두 경우 모두 차가운 전분 슬러리를 화학적 전처리로 개질함에 따라 그 보류 및 지력 증강 효과를 향상시키고 공정수의 생물학적 산소 요구량을 낮출 수 있었다고 한다. Szymanski[51]는 bentonite micro-particle를 활용한 전처리를 보고한 바 있으며 Pruszyński[52]는 다양한 전처리 방법을 제시하였는데 먼저 소량의 지료와 전분을 함께 처리한 후 다시 나머지 지료에 섞는 방법을 소개하기도 하였다.

2.4.8. 효소

지난 몇 년 동안 제지분야에 효소를 활용하는 사례는 증가세를 보였다. 이러한 효소의 제지분야 적용사례로 탈리그닌화를 촉진한다든

가 여수도를 높이고 섬유의 고해적성을 개선하며 피치를 줄이는 처리 등을 들 수 있다. 최근 흥미로운 두 가지 사례가 소개되었는데 첫 번째는 polygalacturonic acids의 제어에 사용되는 pectinase이다. Thornton은 과산화수소 표백과정에서 발생하는 음이온성 이물질의 절반이 polygalacturonic acids로부터 비롯된다고 보고하고[53] 이를 분해하는 pectinase를 적용하여 양이온성 고분자 전해질 요구량을 절감하는 성과를 거둔 바 있다. 전술한 pectinase는 polygalacturonic acids의 분해를 촉진하여 단순한 당으로 전환시킴에 따라 더 이상 양이온성 고분자 전해질을 요구하지 않도록 처리하는 효과가 있다. Reid[54]는 처음으로 pectinase를 실제 제지공정에 적용하였으며 평상의 제지공정 온도 및 pH조건 하에서 15 min의 반응시간으로 약 50%의 양이온성 고분자 전해질 요구량을 절감시켰다. Parallel Britt Jar를 이용한 평가를 통해 보류 향상세의 효능이 증대되는 효과를 확인하였으며 이 때 종이의 강도는 변화가 없음을 최초의 현장 평가를 통하여 확인하였다. 두 번째로 효소를 활용한 사례는 점착성 이물질의 제어를 위해 esterase를 사용하는 것이다[55,56]. Esterase는 에스테르 결합을 가수분해하는데 폴리비닐아세테이트의 경우 폴리비닐알콜과 아세트산으로 나뉘게 되어 제지공정에서 덜 해롭게 변화시킬 수 있다.

2.4.9. 기타 첨가제

섬유 간 결합을 막아 종이의 불투명도를 증가시키고 이에 따라 TiO₂의 첨가량을 줄이는 첨가제가 개발되었는데 이러한 debonding material은 재생 지종의 경우 종이 두께를 두껍게 하고 강성을 향상시키는 효과가 있다고 한다. Jokinen[57]은 기존의 형광증백제와 달리 “greening” 효과가 없는 새로운 형광증백제가 개발되었음을 보고하였는데 대부분의 tetrasulfo계열 형광증백제는 적은 첨가수준에서도 “greening” 효과를 피하기 어려운 단점이 있었다. 새로운 형광증백제는 스틸벤에 기초한 stilbenic OBA와 distyrylbiphenyl계 제품이었다.

3. 결 론

새로운 혁신적인 기능의 첨가제가 개발되지는 않았지만 2000년대에 들어서도 원가 절감과 기존 시스템의 최적화를 목표로 제지용 첨가제에 대한 연구개발이 지속되었으며 종이의 품질 및 경제성이 제고된 만큼 이를 바탕으로 우리의 제지산업은 미래의 여건 변화에 효과적으로 대응할 수 있게 되었다.

참 고 문 헌

1. D. Moench, 88th Annual Meeting, PAPTAC, Montreal, C109 (2002).
2. R. La Roux, R. Armstrong, P. Pruszyński, M. Polverari, and J. Lin, *Pulp and Paper Canada*, **98**, 54 (1997).
3. A. Esser, P. Bauman, and H. Meixner, 87th Annual Meeting, PAPTAC, Montreal, C211 (2001).
4. D. Richardson, N. Moore, A. Featherstone, T. Parsons, R. Lorz, A. Esser, P. Bauman, and J. Adlam, *APPITA 2002*, Rotorua, 265 (2002).
5. D. Richardson, N. Waller, T. Parsons, J. Stallard, M. Young, T. Watkins, and A. Dechandt, *APPITA 2003*, Melbourne, 219 (2003).
6. A. Dechandt, T. Watkins, and P. Pruszyński, *APPITA 2003*, Melbourne, 211 (2003).
7. A. Gerli, S. Berkhout, and X. Cardoso, *Core ShellTM: PIRA Int. Conf.*, Helsinki (2000).

8. A. Gerli and X. Cardoso, *PIRA Conference*, Barcelona (2003).
9. J. Wong Shing, R. Gray, A. Zelenev, and J. Chen, *US Patent* 6,592,718, issued July 15, (2003).
10. L. Allen, M. Polverari, B. Levesque, and W. Francis, *TAPPI J.*, **82**, 189 (1999).
11. G. Laivins, M. Polverari, and L. Allen, *JPPS*, **27**, 190 (2001).
12. S. Goto, T. Miyaniishi, and R. Pelton, *Nordic Pulp and Paper Research J.*, **15**, 339 (2000).
13. P. Pruszyński and R. Jakubowski, *APPITA 2002*, Rotorua, 323 (2002).
14. M. Polverari, J. VU, M. Aston, and J.-F. Naud, *89th Annual Meeting*, PAPTAC, Montreal (2003).
15. S. Tay, G. Shields, and K. Loucks, *Coating/Papermakers Conference*, New Orleans (1998).
16. D. Triglydias, P. Englezos, and I. Thorburn, *TAPPI J.*, **84**, 53 (2001).
17. J. Alfano, P. Carter, and J. Whitten, *JPPS*, **25**, 189 (1999).
18. A. Gerli, B. Keiser, and M. Strand, *TAPPI J.*, **83**, 59 (2000).
19. A. Blanco, C. Negro, E. Fuente, and J. Tijero, *5th International Paper and Coating Symposium*, Montreal, 141 (2003).
20. L. Wagberg, *Nordic Pulp and Paper Res. J.*, **15**, 586 (2000).
21. H. Nanko and S. Pan, *5th International Paper and Coating Symposium*, Montreal, 245 (2003).
22. M. Hubbe, *Nordic Pulp and Paper Research J.*, **16**, 369 (2001).
23. K. Koljonen, A. Vainio, E. Hitunen, J. Laine, and P. Stenius, *5th International Paper and Coating Symposium*, Montreal, 223 (2003).
24. L. Baghello and D. Eklund, *JPPS*, **25**, 246 (1999).
25. A. Dunham, K. Tubergen, S. Govoni, and J. Alfano, *JPPS*, **26**, 95 (2001).
26. R. Cavarrubias and S. Paracki, *APPITA 2002 Rotorua*, 315 (2002).
27. D. Honig, E. Harris, L. Pawlowska, M. O'toole, and L. Jackson, *TAPPI J.*, **76**, 135 (1993).
28. D. Honig, *Nordic Pulp and Paper Res. J.*, **15**, 536 (2000).
29. H. Ono and Y. Deng, *11th Fundamental Research Symposium*, Ca, brodge, 1097 (1997).
30. W. Liu, Y. Ni, and H. Xiao, *JPPS*, **29**, 145 (2003).
31. A. Gerli and S. Berkhout, *Paperi ja Puu*, **83**, 532 (2001).
32. P. Carter, A. Dunham, S. Govoni, J. Morra, and J. Davis, *TAPPI Papermakers*, Vancouver, 499 (2000).
33. T. Kitaoka and H. Tanaka, *J. Wood Science*, **47**, 322 (2001).
34. T. Tomney, P. Pruszyński, R. Armstrong, and R. Hurley, *Pulp and Paper Canada*, **99**, 274 (1998).
35. A. Swerin, G. Glad-Nordmark, and L. Odberg, *JPPS*, **23**, 389 (1997).
36. S. Renaud, T. Burke, and R. Berger, *88th Annual Meeting*, PAPTAC, Montreal, 229 (2002).
37. T. Rantala, T. Ojala, H. Kumpulainen, M. Wolfensperger, and K. Van Pembrook, *89th Annual Meeting*, Montreal (2003).
38. T. Lindstrom, *5th International Paper and Coating Symposium*, Montreal, 1 (2003).
39. R. Gill, Aylesford Newsprint: *Paper Technology*, April, 24 (2002).
40. A. Isogai, *JPPS*, **25**, 251 (1999).
41. S. Champ, *5th International Paper and Coating Symposium 2003*, Montreal, 285 (2003).
42. Y. Chew, J. Peng, J. Roberts, H. Xiao, K. Nurmi, and K. Sundberg, *5th International Paper and Coating Symposium*, Montreal, 331 (2003).
43. H. Lee, J. Kim, and H. Youn, *5th International Paper and Coating Symposium*, Montreal, 293 (2003).
44. M. Laleg, *87th Annual Meeting*, PAPTAC, Montreal, C67 (2001).
45. M. Antal, I. Pikulik, and M. Laleg, *5th International Paper and Coating Symposium*, Montreal, 239 (2003).
46. V. Bobacka, N. Kreutzman, and D. Eklund, *JPPS*, **25**, 100 (1999).
47. P. Rankin, *89th Annual Meeting*, PAPTAC, Montreal (2003).
48. L. Wagberg, *5th International Paper and Coating Symposium*, Montreal, 281 (2003).
49. X. Feg and R. Pelton, *5th International Paper and Coating Conference*, Montreal, 361 (2003).
50. M. Laleg and I. Pikilik, *Nordic Pulp and Paper Res. J.*, **7**, 174 (1992).
51. M. Szymanski and B. Doiron, *86th Annual Meeting*, PAPTAC, Montreal, A293 (2000).
52. P. Pruszyński and co-authors, *Starch retention in paper and board production*, US 5,942,087.
53. J. Thornton, R. Ekman, B. Holmbom, and C. Eckerman, *Paperi ja Puu*, **75**, 426 (1993).
54. I. Reid and M. Ricard, *Enzyme and Microbial Technology*, **26**, 115 (2000).
55. D. Jones and J. Fitzhenry, *Pulp and Paper*, **2**, 28 (2003).
56. J. Fitzhenry, P. Hoekstra, and D. Glover, *89th Annual Meeting*, PAPTAC, Montreal (2003).
57. O. Jokinen, R. Baak, G. Traser, and P. Rohringer, *Woch, Paper*, **9**, 590 (2000).