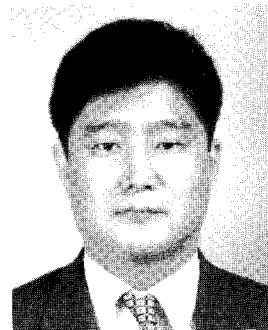


特別 寄稿

# 高強度 골芯紙의 製造技術 開發

(IV)



국립기술품질원 제지기술연구실  
농학박사 최정현

## 1. 서언

전보의 공정수질처리에 이어 이번 회에서는 고강도골심지를 제조하는데 있어 그간 각 기업이나 연구소에서 많이 검토해 온 약품에 의한 지력증강효과에 대하여 고찰해 보고자 한다.

일반적으로 지력증강제는 건조지력증강제와 습윤지력증강제로 구분하는데 통상적으로 현장에서 말하는 지력증강제는 건조지력증강제를 말한다. 습윤지력증강제는 건조자를 물에 다시 담근 후에 강도를 측정하는 이른바 습윤시의 강도를 증가시키는 것으로서 습윤지력증강제는 좀 더 특수한 용도, 예를 들어 과일재배용지, 혹은 방수포장지를 제조하는 경우 사용된다.

과일재배용지는 미성숙된 과일의 자외선흡수율을 높여 당도를 증진시키고 새나 벌레에 의한 피해를 줄이면서, 농약이 과일표면에 묻는 것을 줄일 수 있기 때문에 과수원 등에서 많이 사용하는 종이로서 노천에서 비를 맞아도 종이 강도를 상실하지 않아야

된다는 전제를 만족시켜야 한다. 따라서 이러한 용도의 종이를 제조할 때 사용되는 약품으로서 강도를 증진시킨다는 의미보다 수분에 대한 강도저하저항성을 가진다는 것이 보다 정확한 의미가 될 것이다.

다음 표 1에 현재 널리 쓰이고 있는 주요 지력증강제를 나타내었다.

현재 국내에서 지력증강제로 사용하는 것은 합성고분자인 폴리아크릴아마이드(PAM; Polyacrylamide)이 주종이나 고강도골심지 제조에 사용되는 것은 전분 혹은 변성전분의 일종인 산화전분이 가장 많이 사용되고 있다.

## 2. 골심지 제조 시 지력증강제의 응용

종이제조 시 사용되는 약품은 초지용약품과 2차가공용약품으로 대별할 수 있다. 초지용약품으로는 다시 원료에 직접 투입되는 약품으로 지력증강제나 사이즈제 등이 있으며, 공정에 사용되는 약품으로 탈기제, 청관제, pH조절제 등의 약품이 있다.

지력증강제 중에서 골심지 제조 시 사용되는 약품으로는 전분이 대표적인 약품이다. 골심지 제조공정에서 전분을 선호하는 이유는 다음의 몇 가지로 요약할 수 있는데 가장 큰 이유는 우선 전분의 가격이 저렴하고 안정되

표 1. 지력증강제

건조지력 증강제	습윤지력 증강제
전분, 변성 녹말 식물검, CMC PVA, 폴리아크릴아마이드	요소-포름알데하이드수지 멜라민-포름알데하이드수지 디알데하이드전분 폴리에틸렌이민 에폭시 폴리아미드 메티를화 폴리아미드

어 있으며, 둘째 전분의 분자구조가 종이원료인 셀룰로오스와 유사하여 전분투입이 수율증가와 동일하게 취급할 수 있으며, 세째 어떤 pH조건에서도 지력증강제를 투입하는 가장 큰 목적인 강도증가효과를 기대할 수 있다는 점이다.

반면에 전분을 사용할 경우 단점으로 첫째 초기속도의 저하를 들 수 있다. 종이의 원료인 셀룰로오스는 친수성이기는 하는 물에 용해되지는 않는다. 이에 반하여 전분은 적당한 온도 하에서는 물에 용해되기 때문에 건조 속도가 셀룰로오스보다는 느리기 때문에 결과적으로 전분을 공정 내에 투입 할 경우 건조속도가 느려지고 이는 초기속도의 저하로 나타나는데 생산성의 저하는 생산공정에서는 가장 큰 마이너스요인이다.

두번째로 전분분자는 셀룰로오스분자 보다는 미생물의 공격에 약한 경향을 보이는데 이는 폐수처리장에서 작용하는 미생물과 공정 중 발생하는 미생물과의 경쟁구조를 야기하여 결과적으로 폐수처리효율이 떨어지는 결과를 나타내어 BOD의 상승으로 나타나게 된다.

따라서 이러한 문제점을 해결하면서도 소기의 목적을 달성하기 위해서 공정 내로 투입되는 것을 피하고 후처리로 처리하여 BOD처리부담을 줄이는 방식인 사이즈프레스방식을 선택하는 공장이 늘고 있다.

사이즈프레스로 도포하면 확실히 건조속도의 저하를 방지할 수 있으며, BOD의 부하는 종전과 동일한 것임에는 틀림이 없지만 속도저하를 완전히 방지할 수 있는 것은 아니기 때문에

이번에는 생각을 달리하여 전분 자체의 절대투입량을 줄이는 방식으로 전분의 개질기능화를 위하여 전분에 의한 공정장애를 최소화하는 방식도 실용화되어 있다.

전분의 변성방법은 대표적으로 효소변성, 산화변성, 에테르화, 카티온화, 알데하이드화, 인산화,  $\alpha$ 화, 하이드록시에틸화 등이 있다. 이들의 변성은 전분의 노화방지 또는 유동성을 개량하여 사용적성을 개량하기 위한 것으로서 효소변성, 또는 산화변성 처리에 의하여 전분분자를 절단하여 그대로 사용하든지, 더욱 더 화학변성을 일으켜서 유동성 화학물질로 개량하기 위한 변성처리를 할 수 있다. 지력증강제로 사용할 수 있는  $\alpha$ 화된 전분은 주로 옥수수전분이나 감자전분을 원료로 하며, 알데하이드화전분이나 하이드록시에틸화전분은 종이의 2차 가공처리 약품인 표면사이즈제로도 많이 쓰인다.

국내에서 라이너지나 크라프트지 등의 강도를 필요로 하는 종이의 제조 시 가장 많이 사용되는 약품은 합성고분자인 폴리아크릴아마이드로서 그 제법은 다음 그림 1에 나타낸 것처럼 아크릴아마이드모노머를 축중합한 것으로서 변성처리에 의하여 카티온화폴리

아크릴아마이드와 아니온화폴리아크릴아마이드를 제조할 수 있다. 이 고분자는 지력증강제 이외에도 보류향상제, 경우에 따라서는 펠트의 탈수제로도 사용할 수 있다.

현장에서 사용할 경우 카티온화폴리아크릴아마이드와 아니온화폴리아크릴아마이드의 비율은 대체로 1:2 정도가 적합하며, 사용 pH조건은 대략 5.0~5.5정도가 적당하기 때문에 황산반토로 pH를 현장조건을 조정한 다음 아니온화폴리아크릴아마이드를 먼저 투입한 다음 카티온화폴리아크릴아마이드를 투입하는 것이 일반적이다. 이때, 반응시간이 중요한 변수가 되기 때문에 체스트에서의 체류시간을 잘 확인하여 투입위치를 잘 선택하는 것만으로도 투입량을 상당히 줄일 수 있다.

다음 그림 2에 카티온화폴리아크릴아마이드에 의한 지력증강발현기작을 나타내었다.

전분이나 겉 또는 폴리아크릴아미드는 분자내에 수산기나 아미드기(-CONH<sub>2</sub>)를 가지는 고분자 화합물로서, 이 수산기나 아미드기는 그 자체가 상호간 또는 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스 분자중의 수산기와 수소 결합을 형성 할 수 있기 때문에, 섭유간

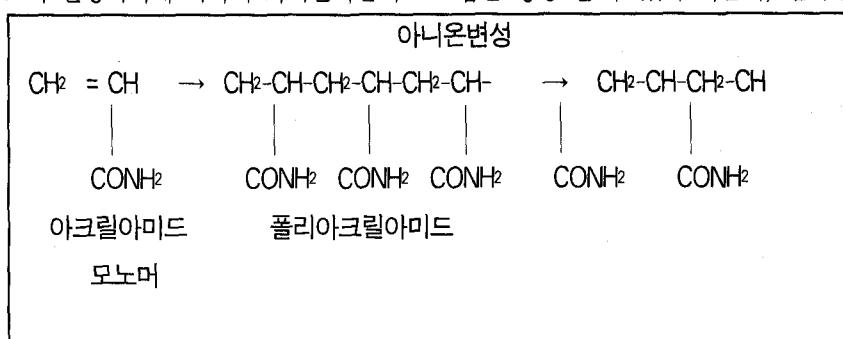


그림 1. 아크릴아미드계 지력증강제의 제법

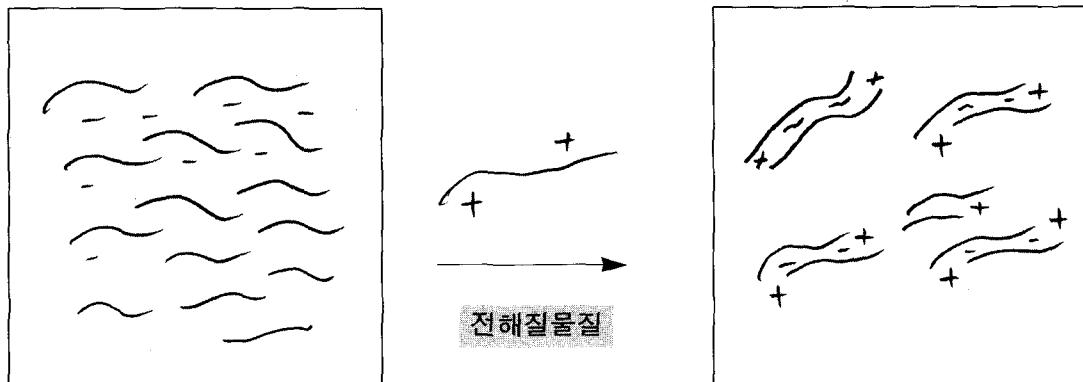


그림 2. 카티온화폴리아크릴아마이드의 지력증강발현기작

에 작용하는 수소결합의 수효를 증가시키고 다시 고분자 사이에 작용하는 분자간 응집력과 함께 종이의 건조강도를 늘려주는 것으로 생각되고 있다.

국내에서는 거의 사용되지 않지만 식물검(gum)도 그 자체로 혹은 유도체의 형태로 사용할 수 있다. 이것은 로우커스트·빈이라 불리우는 다년생 콩과식물의 종자 배유를 정제한 것으로서, 갈락토만난의 일종이다.

이들은 미리 호화하여 자료에 첨가하든지 또는 분말대로 자료에 첨가하여 불리는 방법, 또는 생전분과 병용하는 등의 사용법이 있다.

주로 골심원지, 라이너지의 지력증강제로서 쓰인다. 식물검은 지력증강제 외에도 그 응집작용을 이용하여 종이 속에 있는 미세물의 수율향상이나 지필도 향상제로서 사용된다.

습윤지력증강제는 멜라민 포름알데하이드 수지 등을 펄프 슬러리중에 첨가하면 종이를 물속에 담그더라도 건조한 종이가 가지고 있는 강도의 15~30% 정도가 남아있으며, 거의 이 정도의 효과를 주는 것을 습윤·지력 증강제라 부르고 있다.

이같은 내수효과는 최근에는 수지와 셀룰로오스 간의 화학반응보다는 수지사이의 반응이 우선하여 내수결합이 형성된다고 생각되고 있다.

멜라민 - 포름알데하드 및 요소포름알데아이드수지의 경우를 보면 양자는 제지 이외의 용도로서 보오드의 내수성 접착이나 섬유제품의 방축(방축) 가공제로서 대량으로 이용되고 있었으나, 최근 유리 포르말린의 규제가 시행됨에 따라 사용량은 감소되고 있으며 제지용에서도 같은 경향이다.

요소 또는 멜라민을 포름알데하이드와 반응시키면, 메티톨화된 디메틸로 요소나 트리메티톨멜라민을 생성한다. 이 메티톨 화합물을 자료 중에 첨가하여 초기하고, 건조시키면 같은 메티톨기 간에 탈수반응을 일으켜 축합된다. 아울러 삼차원화된 망목 구조를 한, 내수성이 있는 고분자 화합물이 되어 종이에 내수성이 부여된다. 이 약품들은 폐수장운전 시 활성오니의 활동성에 많은 영향을 미치기 때문에 상당한 주의를 요한다.

에폭시화 폴리아미드 폴리아민수지는 비포름알데하이드수지로서 요소나

멜라민수지의 분야에 깊이 침투해 들 어가고 있다. 요소나 멜라민 수지에 비하여 습윤강도는 훨씬 뛰어나지만 사용 시 거품이 많이 이는 경향이 있다.

폴리에틸렌 이민은 요소 및 멜라민 포름알데하이드수지와 마찬가지로, 이 수지도 건·습 강도를 높여 준다. 또한 응집력이 높기 때문에 자료의 여수성 향상제 또는 전료나 미세섬유의 수율향상제로서도 쓰인다. 자료의 pH는 알칼리성 쪽이 좋다.

이러한 습윤지력증강제의 지력증강 효과는 펄프 슬러리 중에 첨가된 수지가 셀룰로오스 분자 간에 형성되고 있는 내수성이 빈약한 수소결합 영역을 피복보호 하든지, 또는 수소결합 영역 내에서, 수지간의 경화반응이 일어나면서 3차원화 망목구조를 취하여, 섬유를 고정함으로써, 침입된 물분자에 의한 섬유의 부풀음이나 섬유간 수소 결합이 깨어지는 것을 방지하여 습윤강도를 냅과 아울러, 건조강도도 증가시킨다고 생각되고 있다.

그림 3에 내수화 결합의 생성을 나타내었다.

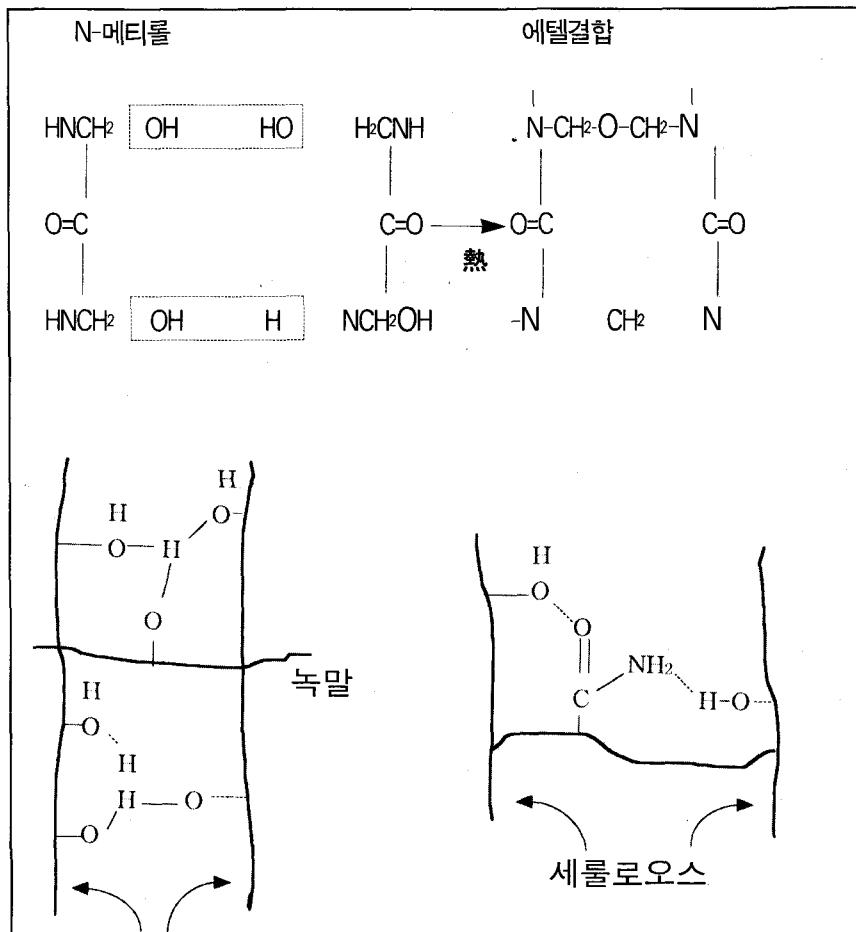


그림 3. 내수결합의 생성

### 3. 맷 음 말

고강도 골심지를 제조함에 있어 약품을 투입하는 경우 각각 약품의 종류와 특성에 대하여 간략하게 기술하였다. 고강도 골심지가 현재 사용되는 농산물포장이나 특수한 용도에만 사용될 것이 아니라 외국의 골판지제품과 대등하게 경쟁하기 위해서는 필수적인 것이며 적어도 현재의 제품품질보다는 개선시켜야 하기 때문에 현장에서의 경험과 연구가 병행되어야 할 것으로 생각된다. 이러한 관점에서 약품과 이와 관련된 설비 등 여러가지를 종합적

으로 검토해 볼 필요가 있다.

통상적으로 고강도골심지를 제조하는데 사용하는 약품으로 가장 일반적인 것은 전분이며, 현장에서 발생할 수 있는 문제점으로는 내첨방법으로 적용할 경우 초지속도의 저하와 BOD의 상승이 가장 큰 문제점이며 이를 효과적으로 대응할 수 있는 방법 중에서 가장 현실성이 있는 방법으로는 사이즈프레스에 의한 도포방법이 있다. 또 이를 개선할 수 있는 방법으로는 전분을 개질기능화하여 전분투입량을 줄이는 것이 현재로서는 최선의 방법이라고 생각된다.

전분을 어떠한 방법으로든 지료에 투입할 경우 건조지력증강효과와 더불어 약간의 내수효과도 기대할 수 있는데 이는 투입된 지력증강제가 원료인 셀룰로오스 분자 간에 형성되고 있는 내수성이 빈약한 수소결합 영역을 피복보호하면서 셀룰로오스의 수소결합 영역 내에서 경화반응이 일어나면서 3차원화 망목구조를 취하여 섬유를 고정하여 경과적으로 외부에서 침입하는 물분자에 의한 섬유의 부풀음이나 섬유간 수소결합이 깨어지는 것을 방지하는 역할도 기대할 수 있을 것으로 생각된다.