

다접지의 지층간 전분분무 효율개선을 위한 전분 측정 및 새로운 기능성 첨가제의 적용

정소현¹⁾ · 김형진¹⁾ · 류정용²⁾ · 성용주²⁾ · 송봉근²⁾

1) 국민대학교, 2) 한국화학연구원 펄프제지연구센터

1. 서 론

우리나라의 종이 생산량은 2003년 기준 10,147천 톤에 달하고 있으며 이중 백판지, 라이너, 골심지 등의 판지 생산량은 4,949천 톤에 달하여 전체 지류 생산량의 48%를 차지하고 있다.¹⁾

판지에 포함되는 백판지, 라이너지, 골심지 등은 지층에 따라 차이는 있으나 50-100%의 국산폐지를 사용하고 있으며, 신문용지나 인쇄용지와 비교 했을때 상대적으로 저속으로 운전하면서 다접 초지한다.²⁻⁵⁾ 이는 다층으로 초지할 경우 고품량으로의 생산이 용이하고 저급 원료를 효율적으로 이용하여 생산비용을 줄일 수 있을 뿐 아니라, 물성 개선 및 새로운 기능성의 부여가 가능하다. 그러나 다층지는 단층지에 비해 층간 결합력이 약하다는 구조적인 문제점을 지니고 있으며 이러한 문제를 개선하기 위하여 미호화된 생전분을 층간에 분무하는 방법이 널리 사용되고 있다.^{6, 7)}

최근 초지 속도를 증가시키기 위하여 압착, 탈수를 보다 효과적으로 실시함에 따라 습지필의 건조시간 단축과 함께 층간에 분무된 전분의 호화에 필요한 수분과 전분 입자의 팽윤시간 단축이 초래되어 전분에 의한 층간 접착강도 향상효과가 크게 감소되었다.

또한 고속화와 함께 폐쇄화가 촉진됨에 따라 지필에 보류되지 못하고 백수에 잔존하는 전분의 양이 증가하게 되었다. 특히 미호화 상태로 이용되는 생전분은 분무 처리시 비산되거나 sheet에 보류되지 못하고 백수에 잔존하는 입상전분이 발생하기도 하는데 이러한 입상의 분무 전분은 폐쇄 백수시스템에서 short circulation 과정을 거쳐 지료에 재유입 되거나 폐수 처리장으로 도입된다. 만일 분무처리가 적합하지 못하여 입상전분이 지속적으로 백수에 축적되면 폭기조의 처리능력 저하⁹⁾ 및 악취 유발 등 폐수처

리 시스템에 문제를 야기할 수 있으며 축적된 전분이 anionic trash로 작용하여 습부의 각종 첨가제를 무력화시키는 부작용⁸⁾을 일으킬 수 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해서 먼저 도포면에서 전분의 호화 상태 및 분포상황 분석을 통해 분무조건을 최적화하여 층간 결합강도를 개선해야 한다. 또한 백수 내에 잔존하는 입상전분의 양을 측정하고 이를 바탕으로 전분의 투입양 조절 및 분무처리 효율을 개선하는 한편 적절한 백수 방류시기를 결정하여 백수 내에 전분이 축적되는 것을 방지하여야 한다. 하지만 전분의 분무양을 줄일 경우 제품의 층간 결합력을 약화시키는 역효과를 초래 할 수 있으므로 생전분 분무시 도포면의 전분 잔류율을 높여 생전분의 분무양 및 백수로 유입되는 전분의 양을 줄임과 동시에 층간 결합강도를 유지 할 수 있도록 해야 한다.

이에 본 연구에서는 도포면의 전분 분포 측정 및 백수 내에 존재하는 입상전분의 정량법을 확립하는 한편 새로운 기능성 첨가제인 PAM(acrylamide-acrylic acid copolymer)을 적용하여 전분의 처리량을 줄이고 표면에서의 전분보류를 높임과 동시에 지력증강 효율을 높일 수 있는 방안을 연구 하였다

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 전분

층간 분무처리용 전분으로는 아밀로스 비율이 24%, 평균 입경이 13.32 μ m인 천연 옥수수 생전분을 사용하였다.

2.1.2 펄프

공시 펄프로는 판지를 생산하는 D사 초지기에서 SC 마닐라지 생산 시 SUB층 지료를 사용하여 크기 30cm×30cm, 평량 150g/m²으로 사각 수초 후 합지 하였다.

2.1.3 백수

현장 백수에 잔존하는 전분의 양을 측정하기 위하여 다겹지 층간에 옥수수 생전분을 분무하는 D사의 판지생산 초지기에서 SC 마닐라지 생산 시의 각층별 백수를 채취하여 전분의 양을 측정하였다.

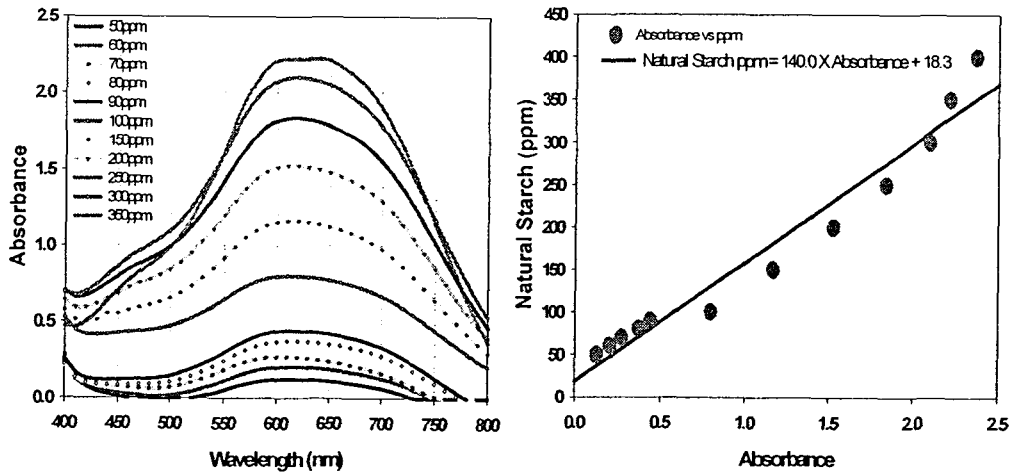
2.1.4 지력증강제

생전분 분무 시 층간결합력을 개선하기 위하여 사용한 PAM은 독일 CTP사가 제조한 acrylamide-acrylic acid의 공중합체로서 solid content가 40%인 유백색 액상을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 전분정량

청수에 옥수수 생전분을 50ppm에서 350ppm까지 50ppm단위로 첨가하여 95℃, 30분간 cooking하여 호화 시켰다. 호화된 전분용액 10g을 취하여 제조한 0.1N의 요오드 0.1g과 반응 시킨 후 UV-spectroscopy분석을 통해 흡광도를 측정한다. 이때 그림 1. (a)와 같이 X축을 파장범위, Y축을 흡광도로 하는 그래프에 생전분이 나타내는 고유의 파장과 첨가량에 따른 흡광도를 얻었다. 검량선을 그리기 위하여 생전분의 첨가량에 따른 가장 높은 흡광도 값을 측정하여 그림 1. (b)와 같이 X축을 흡광도, Y축을 전분 첨가량으로 하는 그래프를 얻은 후 각 점을 잇는 가상의 직선으로 검량선을 그리고 직선의 기울기에 대한 생전분의 검량식을 구했다.



(a) Absorbance of natural corn starch

(b) Measuring line

Fig. 1. Absorbance and measuring line of natural corn starch.

판지 생산시 백수내의 전분은 생전분 분무 시 지필에 보류되지 못하고 유입된 입상 상태와 원료인 고지에서 도입된 산화전분 및 양성전분이 물에 용해된 상태로 혼합되어 존재할 수 있다. spray처리하는 생전분은 백수에서 granule상태로 존재하여 요오드에 의한 발색이 저하되므로 호화(95℃, 30min)를 실시하여 백수 내의 전분을 용해시킨 후 원심분리 하여 흡광도를 측정한다. 이때 이물질에 의한 흡광도를 고려하여 호화를 거치지 않고 측정한 흡광도를 빼준다. 측정된 흡광도를 생전분의 검량선 식 $140.0 \times \text{Absorbance} + 18.3$ 에 대입하면 백수에 존재하는 입상의 생전분을 간접 계량할 수 있다.

2.2.2 전분분포

판지 Sub층의 분무면에 존재하고 있는 생전분의 분포 및 호화상태를 측정하기 위하여 0.5N의 triiodide를 제조하여 전분을 염색한 후 광학현미경을 이용하여 transparent image와 reflect image를 비교하였다.

2.2.3 지력증강제의 적용

판지를 생산하는 D사의 1호기 Sub층 지료를 이용하여 평량 150g/m²으로 사각수 초 하여 합지하였다. 이때 슬러리탱크, 컴프레서, 분무노즐로 구성된 분무장치를 고안하여 NCS(natural corn starch) 및 전분과 PAM(acrylamide-acrylic acid copolymer)의 혼합액을 분무하였으며 혼합비율은 Table 1 과 같다.

Table 1. Starch and PAM spray mixing ratio in Lab test.

Mixing ratio	
Starch(%)	PAM(%)
1	0
2	0
4	0
2	0.2
3	0.1
0	0.4

3. 결과 및 고찰

3.1 판지 생산용 초지기 백수 분석

그림 2는 SC 마닐라지 초지 시 채취한 백수의 분석결과이다. Sub층 백수에서 620nm 파장에서 낮은 흡광도가 나타났으며 이는 지필에 분무된 생전분의 보류율이 높은 것으로 판단된다. filler층의 경우 나타난 흡광도는 생전분과 580nm의 산화전분과의 중간 부분에서 최고치를 나타내는 점으로 미루어 Stein-Hall 방식으로 조성된 골판지 접착제가 백수 중에 포함되어 있다고 여겨진다.

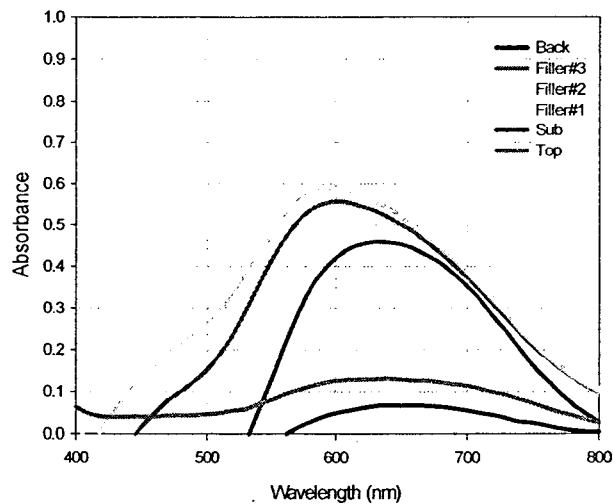
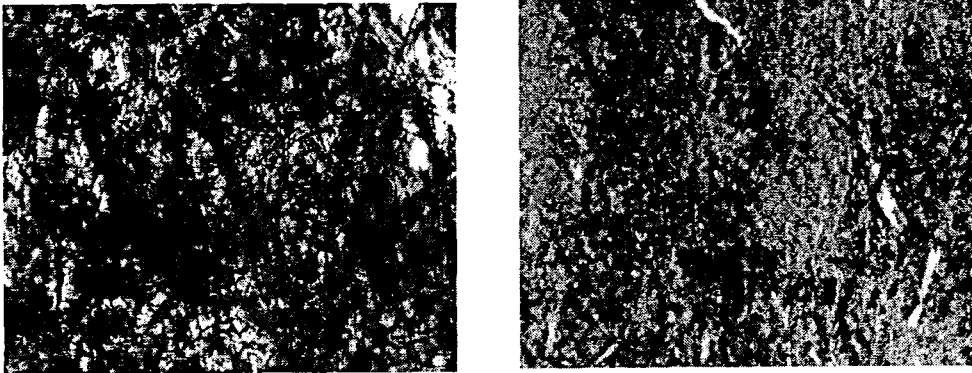


Fig. 2. Difference between before and after gelatination treatment

3.2 전분의 호화상태 및 분포

그림 3은 SC 마닐라지의 Sub 층을 분리하여 요오드로 염색 후 transparent image와 reflect image로 관찰한 결과이다. Transparent image는 지필의 층간에 남아서 층간 결합력을 향상시켜주는 전분과 아니라 지필 내부에 있는 전분까지 모두 보이기 때문에 층간에만 분포되어 있는 전분의 호화 상태나 분포상태를 정확히 확인하기

가 어려웠다. 또 두꺼운 샘플에서는 빛이 투과하지 못해서 이미지가 어둡게 나오는 단점이 있는 것을 확인했다. 반면에 reflect image는 전분의 호화와 분포 상태가 더 명확하게 관찰되는 것을 확인할 수 있었다.



a. Transparent image

b. Reflect image

Fig. 3. comparisons of starch distribution of Sub layer in duplexboard.

3.3 PAM(acrylamide-acrylic copolymer) 적용

그림 4는 마닐라지 초지시 현장 Sub층 지료를 이용하여 전분 및 전분과 PAM의 혼합액을 혼합비율에 따라 적용시켜 얻은 층간 결합강도의 결과이다. 스프레이 한 전분량이 증가 할수록 층간 접착 강도는 증가하는 것을 알 수 있었다. 전분을 분무하지 않고 PAM 0.4%만 첨가한 경우 층간 결합력이 증가하였지만, 전분과 함께 사용했을 경우에는 층간 결합력을 더욱 높이는 상승효과를 기대할 수 있었다. 이때 혼합비는 전분 3%와 PAM 0.1%의 혼합액에서 가장 우수한 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 그림 5는 전분 4% 및 PAM 0.1% 전분 3%의 혼합액 분무면을 0.5 N로 염색 후 150배 확대하여 관찰한 결과이다. 검은 점상으로 보이는 전분 입자들이 그림 (a)의 전분 4%보다 그림 (b)의 전분 3%와 PAM 0.1%의 혼합액 분무 시 더 많은 양이 분포하는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 PAM 첨가로 인해 생전분의 보류가 증가하는 것을 보여주는 것으로서 층간에 보다 많이 잔류된 전분에 의해 층간결합강도가 향상됨을 알 수 있었다.

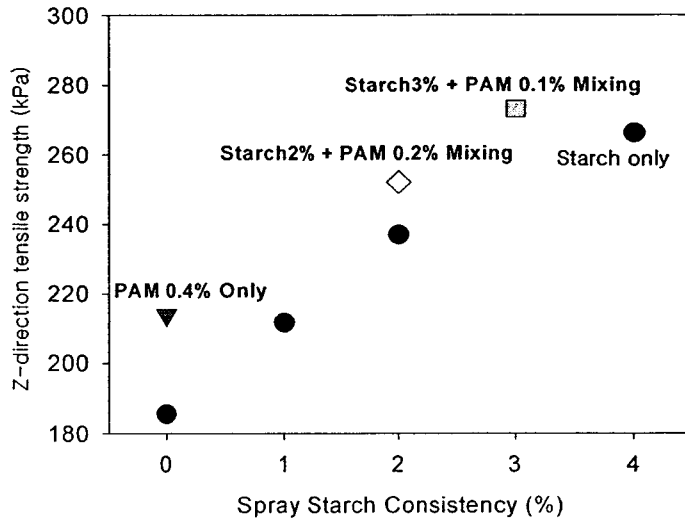
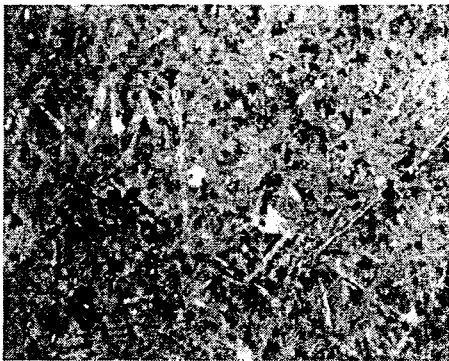
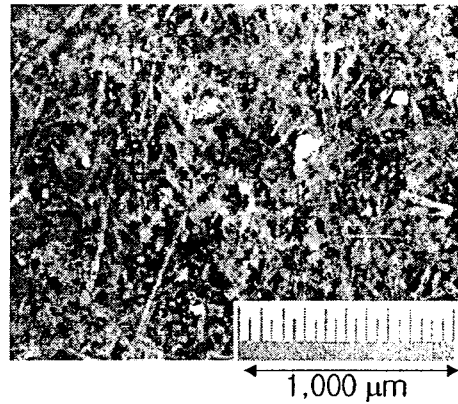


Fig. 4. Effect of PAM addition on ZDT



(a) Starch 4%



(b) Starch 3% with PAM 0.1%

Fig. 5. Starch distribution in Sub-stock by adding starch 4% and starch 3% with PAM 0.1%

4. 결 론

D사의 판지생산 초지기의 경우 백수 내에는 산화전분 함량이 많으며 이는 음이온성 전해질로서 양이온성 첨가제를 무력화시키는 문제점이 있다. 또한 Filler층에서 나타난 전분은 Stein-Hall방식으로 조성된 골판지 접착제로부터 기인하는 것으로 판단된다. 따라서 층간에 분무된 생전분은 대부분 종이에 보류된다고 사료된다.

Transparent image보다 reflect image가 지필의 층간에 남아있는 전분의 분포나 호화 상태를 확인하는 방법으로 적합한 것을 확인하였다.

PAM을 전분과 혼합하여 분무하였을 경우 전분의 보류가 개선되어 층간 결합력을 높이는 상승효과를 유도할 수 있었으며 이로서 전분 분무량을 25% 정도 절감 할 수 있었다. 이는 혼합 분무시 PAM이 분무된 층간 종이표면에 잔존하는 전분 입자의 수를 증가시키기 때문이다. PAM을 전분과 혼합하여 사용했을 때 가장 높은 강도효율을 얻을 수 있었고 PAM만 사용했을 경우 자체의 결합력이 있었지만 그 효율은 미미하였다.

5. 인용문헌

1. 통계자료. 한국제지공업연합회
2. Attwood, B. and Moore, G., Pira International (1995).
3. Bryn Davies, R. F., Paper Technol Ind. 18, no. 6: 186-188 (1977)
4. Davies, B., Paper Technology and Industry 18 (7) : 186(1977).
5. Müller, H., The 21st International Conference on Pulping and Papermaking Technology Proceedings, p. 41, Korea TAPPI, Seoul (1994).
6. Duggan, A. P., Paper Technol. Ind., 27(3) : 110-112(1986).
7. Beals, C. T., Dry Strength Additives (Tappi), Chap. 2: 33-65 (1980).
8. Springer, A. M., and Wegner, T. H., Tappi J., 67(2) : 104 - 108 (1984).
9. Hofreiter, B. T., and Fecht, R. G., Tappi J., 62(4) : 53-56 (1979).