

콜로이달 실리카에 의한 마이크로 파티클 시스템의 보류 효과 및 응집 기구

김향수 · 이학래[†]

(2002년 8월 7일 접수; 2002년 11월 23일 채택)

Retention Efficiency and Flocculation Mechanism of Microparticle Systems Based on Colloidal Silica

Hyang Soo Kim and Hak Lae Lee[†]

(Received on August 7, 2002; Accepted on November 23, 2002)

ABSTRACT

It is of critical importance to understand the characteristics of papermaking additives and their reaction mechanisms to fully utilize the benefits they provide. Among the papermaking additives, retention aids play critical roles in improving productivity, product quality and process economy. Diverse research efforts to understand the reaction mechanisms between cationic polymers and anionic microparticles have been made since microparticle retention systems were introduced into the market. And it is most commonly accepted that flocs formed by the addition of cationic polymers are dispersed by shear force and the broken flocs are reflocculated instantly with the addition of microparticles. There are still many unanswered questions, however, on the reaction phenomena between cationic polymers and anionic microparticles.

In this study, several cationic polymers including waxy maize starch, corn starch and guar gum were used to investigate their retention efficiency when they were used along with anionic colloidal silica.

Keywords : colloidal silica, starch, guar gum, polyacrylamide, microparticle, retention

1. 서론

제지공정에 사용되는 화학 첨가제는 공정 조절제와 기능성 첨가제로 나눌 수 있다. 보류향상제는 공정 조절제의 하나이지만 지료 구성 성분의 응집 정도를 변

화시키기 때문에 지합 및 기타 품질에 매우 큰 영향을 미치는 첨가제이다. 따라서 제지 공정의 효율화 및 품질 향상을 위해서는 적절한 보류향상제의 선정 및 활용이 매우 중요하다. 이를 위해서는 각 보류향상제의 작용 기작에 대한 정확한 이해가 선행되어야 하며, 이

• 서울대학교 농업생명과학대학 임산공학과 (Department of Forest Products, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Suwon 441-744, Rep. of Korea)

† 주저자(Corresponding author: lhakl@plaza.snu.ac.kr)

Table 1. The properties of the colloidal silica

Products	Solids Content (%)	Specific Surface Area (m ² /g)	Charge Density (meq/g)	Type
BMA 590	7.7	850	-1.194	Unstructured Sol
BMA 780	7.5	850	-1.104	Structured Sol

에 근거하여 실제 적용 시의 변화를 예측하고 최적 적용기술을 모색해야만 할 것이다.

현재 제지공정의 보류 향상을 위해서 알람 등 단순 전해질을 이용하는 방법, 고분자 전해질을 단독으로 사용하는 방법, 두 종류의 고분자 전해질을 병용하는 방법, 고분자 전해질과 마이크로 파티클을 활용하는 방법, 세 종류 이상의 고분자 전해질 혹은 마이크로 파티클을 병용하는 방법 등 매우 다양한 시스템이 소개되고 있다. 이들 보류향상제는 음이온성을 띤 섬유에 흡착되어 섬유간 가교를 형성하거나¹⁾, 이온 결합으로 지료표면에 흡착한 후 정전기적 인력에 의한 응집력을 나타낸다²⁾. 또 근래에 들어 많이 사용되고 있는 마이크로 파티클을 사용하는 보류 시스템은 강한 음전하를 띤 마이크로 파티클에 의해 발생하는 정전기적 인력을 이용하여 미세한 플록이 형성되도록 함으로써 보류, 탈수 및 지함 개선의 삼중 효과를 거둘 수 있는 효과적인 시스템이라고 보고되고 있으나³⁻⁶⁾, 타 보류 시스템에 비해 아직 그 작용 기구에 대한 체계적인 연구가 미진한 실정이다.

따라서 본 논문에서는 구조, 분자량, 치환도 등이 다른 양이온성 고분자와 음이온성 콜로이달 실리카와의 보류 작용기구를 밝히기 위한 기초연구로 먼저 이들의 보류효과를 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

2.1.1 콜로이달 실리카

음이온성 콜로이달 실리카로는 Eka Chemicals에서 제조된 BMA 590과 BMA 780을 사용하였다. 사용된 콜로이달 실리카는 Table 1에 제시된 것과 같이 BMA 590이 졸 타입인 것에 비해 BMA 780은 구조화된 형태로 제조된 것이다. 이들 콜로이달 실리카는 0.5%로 희석하여 실험에 사용하였다.

2.1.2 고분자 전해질

본 실험에 이용된 고분자 전해질은 Table 2에 나타내었다. 여기에서 보는 것과 같이 천연고분자인 양성 전분과 양성 구아검을, 그리고 합성 고분자인 양이온성 폴리아크릴아미드(polyacrylamide: PAM)를 사용하였다. 양성전분은 치환도 0.08과 0.15인 양성 옥수수 전분과 치환도 0.04인 양성 찰옥수수 전분을 이용하였다. 양성 구아검은 Eka Chemicals에서 생산된 것으로 치환도 0.08의 것을 이용하였다. 양이온성 PAM은 Eka Chemicals에서 생산된 고분자량 고전하 밀도의 BMB 2320과 Cytec Korea(주)에서 제조된 저분자량 저전하 밀도의 Accurac 181을 이용하였다.

Table 2의 점도는 농도 0.5%인 시료를 Brookfield 점도계를 이용하여 20℃에서 측정한 결과이며, 전하 밀도는 PCD-03 입자전하측정기를 이용하여 농도 0.005 %인 시료 10 mL를 적정하여 측정하였다.

적용 시 PAM은 0.1%, 양성 전분과 양성 구아검은 0.5%의 농도로 희석하여 사용하였다.

Table 2. The properties of polyelectrolytes

Products	Solids Content (%)	Charge Density (meq/g)	Viscosity (cPs)	DS
Cationic PAM	BMB 2320	39.00	830	-
	Accurac 181	40.63	460	-
Guar gum	-	0.780	160	0.08
Cationic Starches	Corn starch A	-	22	0.08
	Corn starch B	-	35	0.15
	Waxy maize Starch	-	280	0.04

2.1.3 펄프와 충전물

침엽수 BKP는 EnerCell에서, 활엽수 BKP는 Arauco사에서 제조한 것이었다. 충전물로는 한국 Omya 사에서 제조한 슬러리 상태의 중질탄산칼슘 (GCC)인 Hydrocarb 75F를 이용하였다. GCC는 2 μm 이하의 입자가 75.1%, 1 μm 이하의 입자가 41.6%였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 보류도 측정

실험실용 Valley beater를 이용하여 460 ± 10 mL CSF가 되도록 고해한 침엽수 및 활엽수 표백 크라프트 펄프를 7:3의 비율로 혼합하였다. 혼합된 펄프의 미세분 함량을 측정한 결과 15.3%였다. 여기에 슬러리 상태의 중질탄산칼슘을 5%로 희석한 뒤 전건 펄프에 대하여 25% 첨가하였다. 충전물 25%를 첨가한 지료의 미세분 함량은 32.0%였다. 이와 같이 조성된 지료는 0.5%로 희석하였다.

보류도 및 양이온 요구량 등의 평가 방법은 Fig. 1에 제시된 것과 같이 실시하였다. 여기에서 보는 것과 같이 농도 0.5%인 지료 500 g을 DDJ에 넣고 800 rpm으로 교반하면서 중질탄산칼슘 25%를 투입하였다. 이후 15초간 교반하여 혼합하였다. 이 다음 양이온성 고분자와 음이온성 실리카를 Fig. 1과 같이 투입하였다. 경우에 따라서는 음이온성 실리카를 양이온성 고분자보다 우선 투입하여 투입 순서 변화에 따른 효과를 평가하였다. 이와 같이 투입순서를 양이온성 고분자 선투입의 경우와, 후투입의 경우로 나누어 평가하였다. 양이온성 고분자가 선투입 된 경우에는 고분자 투입 후 교반 속도를 1200 rpm으로 증가시켜 10초간 유지하였다. 양이온성 고분자를 후투입 한 경우에는 교반 속도를 800 rpm으로 일정하게 유지하였다.

2.2.2 점도 평가

모세관 점도계를 이용하여 양이온성 고분자와 음이온성 콜로이달 실리카 응집체의 점도를 측정하였다.

점도 측정용 시료는 다음과 같이 준비하였다. 먼저 양이온성 고분자 수용액의 농도를 0.1, 0.5, 1.0%로 희석한 후 10 mL 채취하였다. 여기에 음이온성 콜로

이달 실리카 10 mL를 첨가하여 총부피가 20 mL가 되도록 하였다. 첨가된 음이온성 콜로이달 실리카의 농도는 콜로이달 실리카의 양이 양이온성 고분자의 0~40% 범위가 되도록 조정하였다. 두 물질간의 반응에 의해 응집이 심하게 발생하는 경우에는 점도 측정이 불가능하였으므로, 이 경우에는 음이온성 콜로이달 실리카의 투입량 범위를 감소시켰다.

양이온성 고분자 수용액과 음이온성 콜로이달 실리카 혼합액 20 mL에 증류수 80 mL를 가하여 전체가 100 mL가 되도록 하고, 여기에서 10 mL를 취하여 점도계에 넣고 20 ± 0.1°C 에서 10분간 방치한 후 형성된 응집체의 점도를 평가하였다. 점도 평가는 Cannon Fenske 점도계를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 보류도

양이온성 고분자와 콜로이달 실리카를 사용한 보류 시스템의 보류 효과를 Fig. 1의 방법으로 평가하였다.

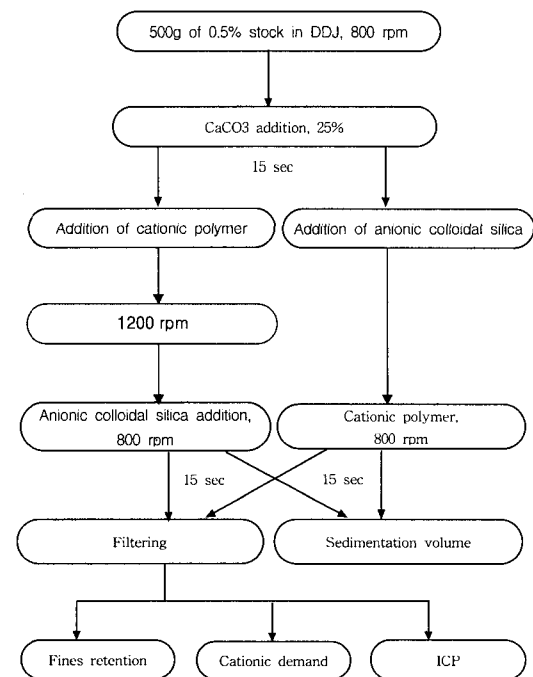


Fig. 1. Flow chart for the preparation of measuring methods.

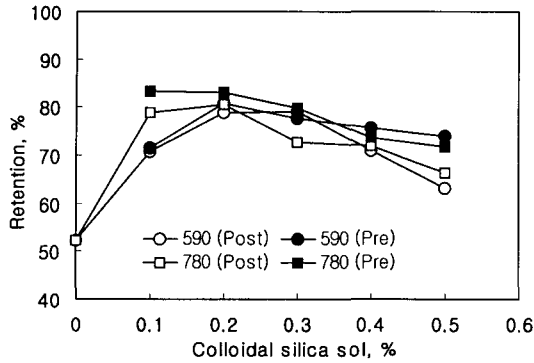


Fig. 2. Effects of the type, addition rate, and sequence of addition of anionic colloidal silica on fines retention. 1.0% of cationic starch was added.

본 실험에서는 양성 옥수수 전분, 양성 찰옥수수 전분, 양성 구아검의 세 가지 양이온성 고분자를 사용하였으며, 그 첨가량은 1.0%로 고정하였다. 음이온성 실리카는 단일 입자형 실리카와 구조화된 실리카의 두 종류를 사용하였고, 첨가량은 0~0.5% 범위에서 변화시켰다.

3.1.1 양성 옥수수 전분

치환도 0.08의 양성 옥수수전분과 음이온성 콜로이드 실리카를 사용하여 보류도를 평가한 결과는 Fig. 2와 같았다. 콜로이드 실리카가 투입되면 양성전분을 단독 투입했을 때에 비해 보류도가 크게 상승하였으

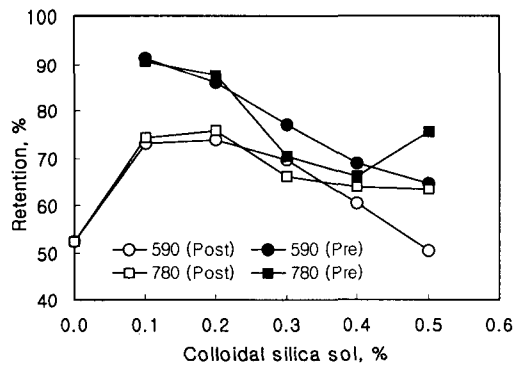


Fig. 3. Effects of the type, addition rate, and sequence of addition of anionic colloidal silica on fines retention. 1.0% of cationic waxy maize starch was added.

며, 0.1~0.2% 첨가수준에서 최대의 보류도를 나타내었다. 특히 구조화된 실리카를 소량 투입한 경우 매우 높은 보류도를 나타내었다. 그러나 구조화된 콜로이드 실리카는 첨가량이 증가함에 따라 보류도의 감소 현상이 나타났다. 이러한 경향은 콜로이드 실리카를 선투입한 경우 적게 나타났다. 즉, 콜로이드 실리카를 투입한 후 양성 옥수수 전분을 첨가한 경우가 콜로이드 실리카를 후투입한 경우보다 보류도가 높았으며, 실리카 첨가량의 증가에 따른 보류도의 감소 폭도 적었다. 이와 같은 결과는 양성 옥수수 전분의 선투입 시 1200 rpm의 고전단력을 가하였기 때문에 전분이 전단력에 의해 응집 능력을 상실하였기 때문으로 판단된다.^{5,9)}

3.1.2 양성 찰옥수수 전분

치환도 0.04의 양성 찰옥수수 전분을 이용하여 콜로이드 실리카를 이용한 보류시스템의 보류 효과를 평가하고 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다.

양성 찰옥수수 전분과 콜로이드 실리카를 이용한 경우에도 양성전분 단독 투입 시에 비해 콜로이드 실리카가 첨가되면 보류도가 상승하였다. 특히 콜로이드 실리카의 투입량이 낮은 경우 보류도 향상 효과가 높았다. 양성 찰옥수수의 경우에는 콜로이드 실리카의 투입량 증가에 따른 보류도 감소 현상이 뚜렷하였다. 이는 양성 찰옥수수 전분의 점도가 높고 표면 전하밀도가 낮기 때문으로 판단된다.

실리카의 구조적인 차이에 따른 보류도의 차이는 비교적 작았으나, 양성 옥수수 전분의 결과와 마찬가지로 투입 순서에 따른 영향은 매우 컸다. 이 경우에도 콜로이드 실리카를 선투입 한 경우 우수한 보류도를 나타내었다. 이것 또한 고전단력에 의한 전분의 파괴에 의해 양성 전분을 선투입할 경우 보류도가 저하된 때문으로 판단된다.^{5,9)}

3.1.3 양성 구아검

치환도 0.08의 구아검과 음이온성 콜로이드 실리카를 보류향상제로 이용하여 음이온성 콜로이드 실리카의 투입량과 투입순서에 따른 보류도 변화를 평가한 결과는 Fig. 4와 같았다. 옥수수 전분과 달리 양성 구아검의 경우에는 콜로이드 실리카의 첨가량이 증가함에 따라 지속적으로 보류도가 상승하였으며, 실리카의 구조적인 차이에 따른 보류 효과의 차이도 거의 없었다. 콜로이드 실리카의 투입순서에 따른 보류도의 차이도 옥수수 전분보다는 적게 나타났다. 이는 양성 구

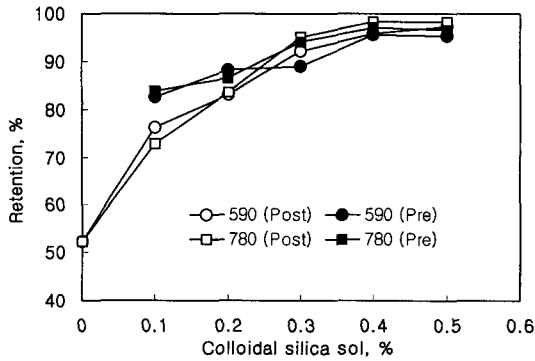


Fig. 4. Effects of the type, addition rate, and sequence of addition of anionic colloidal silica on fines retention. 1.0% of cationic guar gum was added.

아점이 전분에 비해 전단력에 대한 저항성이 크다는 것을 보여준다.

3.2 점도 평가

고분자 전해질이 콜로이드 실리카와 반응하면 콜로이드 실리카에 의해 분자 구조가 수축되거나 여러 개의 고분자가 서로 연결되는 변화가 나타날 수 있다. 이러한 변화는 사용된 고분자 또는 콜로이드 실리카의 종류와 특징에 따라 변화될 수 있다.

여기에서는 구조, 분자량, 치환도 등이 다른 양이온성 고분자와 음이온성 콜로이드 실리카 사이의 반응거

동을 점도 평가를 통하여 조사하였다. 그리고, 전해질 농도를 달리하여 고분자의 콘포메이션 변화를 유도한 뒤 콜로이드 실리카를 반응시켜 음이온성 콜로이드 실리카에 의한 점도 변화를 독립적으로 평가하였다.

이를 위해 양이온성 고분자로는 천연고분자인 DS 0.08과 DS 0.15의 양성 옥수수 전분과 DS 0.04의 양성 찰옥수수 전분, 그리고 DS 0.08의 구아검을 이용하였다. 그리고, 합성 고분자로는 양이온성 PAM을 이용하였다. 이들 고분자 전해질과 음이온성 콜로이드 실리카를 반응시켜 응집체를 유도한 다음 모세관 점도계를 이용하여 점도를 평가하였다.

3.2.1 양성전분

치환도 0.08과 0.15인 양성 옥수수 전분과 음이온성 콜로이드 실리카와의 반응에 따른 점도 변화를 평가하였다.

치환도 0.08인 양성전분 수용액의 농도를 0.1%, 0.5%, 그리고 1.0%로 일정하게 한 뒤 음이온성 콜로이드 실리카와 반응시킨 후 점도를 평가한 결과 Fig. 5와 같았다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 실리카 첨가량이 증가함에 따라 점도는 지속적으로 감소하였다. 이것은 음이온성 콜로이드 실리카에 의해 양성전분의 분자구조가 압축된 때문으로 판단된다. 이러한 경향은 양성전분의 농도가 높아질수록 더욱 뚜렷하였다. 그러나 음이온성 실리카의 첨가량이 과도하게 증가하면 육안으로도 확인 가능한 응집체가 형성되어 모세관 점도계의 모세관을 폐쇄시켜 점도 측정이 불가능하였다. 이는 콜로이

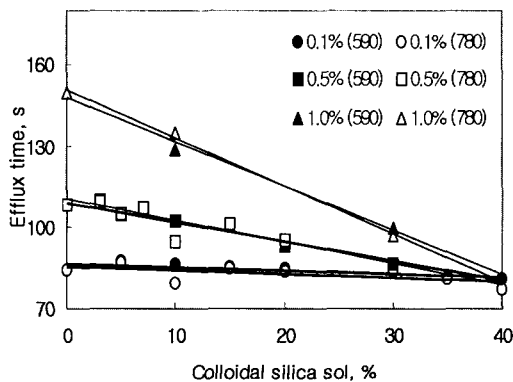


Fig. 5. Efflux time as a function of the addition levels of colloidal silica for cationic corn starch with the degree of substitution 0.08.

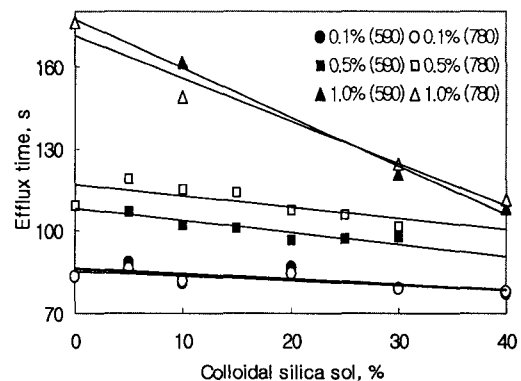


Fig. 6. Efflux time as a function of the addition levels of colloidal silica for cationic corn starch with the degree of substitution 0.15.

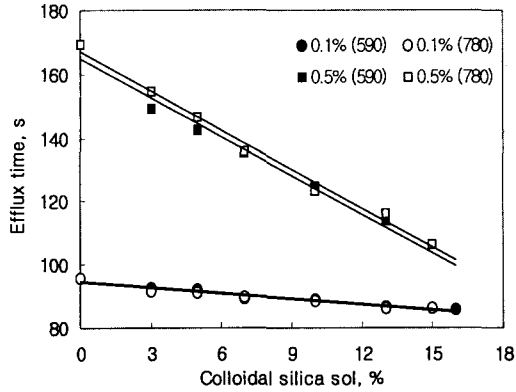


Fig. 7. Efflux time as a function of the addition levels of colloidal silica for cationic waxh maize starch with the degree of substitution 0.04.

달 실리카의 함량이 증가할 경우 전분 분자간 응집이 발생된다는 것을 뜻한다. 콜로이달 실리카의 종류에 따른 점도 차이는 거의 나타나지 않았다.

치환도 0.15의 양성 옥수수 전분에 앞에서와 동일한 방법으로 콜로이달 실리카를 적용하고 점도를 측정된 결과 Fig. 6과 같은 결과를 얻었다.

치환도 0.08의 전분인 결과와 마찬가지로 음이온성 콜로이달 실리카 첨가량이 증가함에 따라 점도가 감소하였다. 치환도 0.08의 양성 옥수수 전분에 비해 치환도 0.15의 양성 옥수수 전분의 경우 측정 시간이 길게 나타났는데, 이것은 치환도 0.08의 양성 전분에 비해 치환도 0.15의 경우 점도가 더 높았기 때문인 것으로 판단된다. 앞서 언급한 것과 같이 양성 옥수수 전분의 농도가 고농도일수록 콜로이달 실리카의 첨가량 증가에 따른 점도 감소 경향이 뚜렷했다.

음이온성 콜로이달 실리카의 구조적 차이에 따른 옥수수 전분의 점도 변화는 거의 나타나지 않았다.

3.2.2 양성 찰옥수수 전분

치환도 0.04의 양성 찰옥수수 전분을 콜로이달 실리카와 반응시키고 점도 변화를 측정된 결과 Fig. 7과 같았다.

여기에서 보는 것과 같이 음이온성 콜로이달 실리카의 첨가량이 증가함에 따라 모세관 통과 시간이 급격히 감소하였다. 콜로이달 실리카는 아밀로펙틴 분지 내로 침투가 충분히 가능할 만큼 작은 크기를 가지고 있다. 따라서 양이온성 찰옥수수 전분의 아밀로펙틴

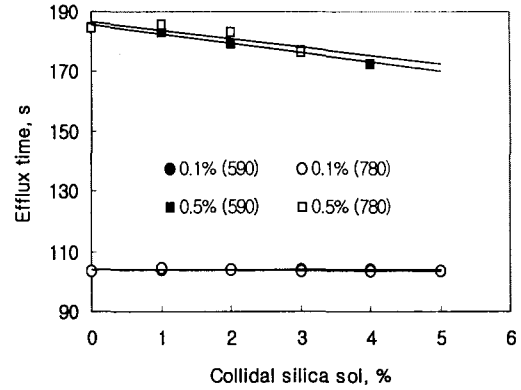


Fig. 8. Efflux time as a function of the addition levels of colloidal silica for cationic guar gum with the degree of substitution 0.08.

분지 내로 음이온성의 콜로이달 실리카가 침투함으로써 급격한 분자 구조의 수축현상이 일어나 점도가 저하된 것으로 판단된다. 그러나 음이온성 콜로이달 실리카 첨가량이 증가하면 작은 응집체가 용액 내에 고르게 형성되는 것으로 미루어보아 아밀로펙틴과 콜로이달 실리카의 반응에 의하여 전분 분자의 응집도 발생된다고 판단된다. 콜로이달 실리카의 구조적인 차이에 따른 점도 측정 시간의 차이는 거의 나타나지 않는 것으로 나타났다.

3.2.3 양이온성 구아검

치환도 0.08의 선상 양성 구아검과 콜로이달 실리카를 반응시켜 모세관 점도계로 유출 시간을 측정된 결과 Fig. 8과 같았다.

양성 구아검의 적용 결과 콜로이달 실리카가 첨가됨에 따라 양성 옥수수 전분과 양성 찰옥수수 전분과 마찬가지로 모세관 점도계 유출 시간이 감소했다. 양성 구아검의 농도가 0.1%인 경우에는 음이온성 콜로이달 실리카 첨가량이 증가되어도 5% 이하까지는 첨가량 변화에 의한 통과 시간의 변화가 거의 없었다. 반면에 양성 구아검의 농도가 0.5%인 경우에 실리카 첨가량의 증가에 따라 급격한 감소 경향을 나타냈으며 실리카 첨가량이 5% 이상으로 증가하면 커다란 응집체가 형성되어 점도 측정의 재현성이 없었을 뿐 아니라 측정 자체가 불가능한 경우도 많았다. 즉, 분지상의 양성 찰옥수수 전분의 경우에는 달리 양성 구아검은 실리카의 농도가 낮은 경우에는 점도 측정 시간의 변화가 거의 없다가 첨가량이 일정 수준 이상으로 증가하면서

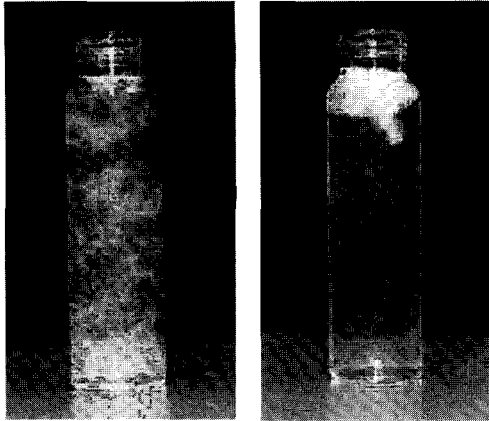


Fig. 9. Floccs formed after mixing cationic waxy maize starch(left) and cationic guar gum(right) with anionic colloidal silica.

급격한 응집 현상을 나타냈다. 이것은 선상 고분자인 양성 구아검의 경우 콜로이달 실리카와 반응함으로써 분자 구조의 수축 뿐만 아니라 일정 비율 이상의 콜로이달 실리카가 투입될 경우 마이크로 파티클을 매개로 한 고분자쇄 간의 결합이 급속히 발생할 수 있다는 것을 시사하고 있다.

다음에 제시된 Fig. 9는 농도 0.5%인 양이온성 찰옥수수 전분과 구아검에 음이온성 콜로이달 실리카를 양이온성 고분자의 고편분율 기준으로 20% 첨가한 결과이다.

분지상의 양성 찰옥수수 전분과 선상의 양성 구아검이 콜로이달 실리카와 반응할 경우 Fig. 9와 같이 뚜렷한 응집 특성의 차이를 나타내었다. 즉 다분지상의 양성 찰옥수수 전분의 경우 용액 내에서 작은 응집체가 고르게 형성되었으나 구아검의 경우에는 콜로이달 실리카의 첨가량에 의해 한 덩어리의 커다란 응집체가 형성되었다. 이는 선상의 구아검은 음이온성 콜로이달 실리카와 반응하여 분자간의 응집이 더욱 많이 일어날 수 있음을 보여준다.

이러한 결과를 토대로 고분자 분자구조에 따른 콜로이달 실리카와 반응 기작 차이는 Fig. 10에 모식적으로 나타내었다. Fig. 10에 제시된 것과 같이 분지상의 고분자인 경우에는 작은 크기의 콜로이달 실리카가 분지 내로 침투하여 정전기적 인력에 의해 분지 수축이 주로 발생된다고 믿어진다. 반면 선상 고분자의 경우에는 실리카의 첨가량에 따라 선상 고분자의 콘포메이션 변화 뿐 아니라 마이크로 파티클을 매개로 한 응집을 형성하기도 한다. 그러나 마이크로 파티클이 크게

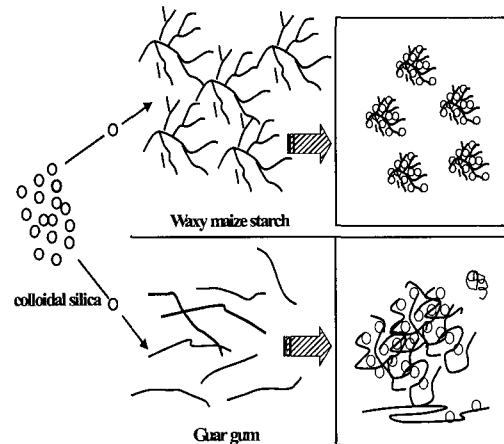


Fig. 10. Reaction mechanisms between highly branched or linear shape cationic polymers and anionic colloidal silica.

증가하면 전체적으로 하나의 응집체가 형성된다고 판단된다.

3.2.4 양이온성 폴리아크릴아미드

Brookfield 점도가 460 cPs, 830 cPs인 양이온성 PAM을 이용하여 콜로이달 실리카와의 반응에 따른 점도 변화를 평가하였다.

먼저, 농도 1.0%인 저분자량 저전하밀도의 양이온성 PAM과 콜로이달 실리카의 반응에 따른 점도 변화는 Fig. 11과 같았다.

Fig. 11에서 보는 바와 같이 음이온성 콜로이달 실리카의 첨가량이 증가함에 따라 점도는 빠르게 감소하였다.

반면에 고분자량 고편분율의 양이온성 PAM은 Fig. 12에서 보는 것과 같이 콜로이달 실리카의 첨가량이 증가함에 따라 점도가 크게 증가한 후 다시 감소하였다.

Fig. 12에서 보는 것과 같이 음이온성 콜로이달 실리카를 소량 첨가한 경우에는 초기 양이온성 PAM 단독 존재 시보다 통과 시간이 증가하여 약 5% 첨가 시 최대를 나타낸 후 감소하였다. 콜로이달 실리카의 종류에 따른 차이는 거의 나타나지 않았다. Figs. 11-12는 PAM의 분자량과 전하밀도가 높은 경우에는 콜로이달 실리카의 첨가에 의한 PAM 분자간 응집이 발생되지만 분자량과 전하밀도가 낮은 경우에는 분자의 수축 현상이 더욱 크게 발생함을 보여주고 있다.

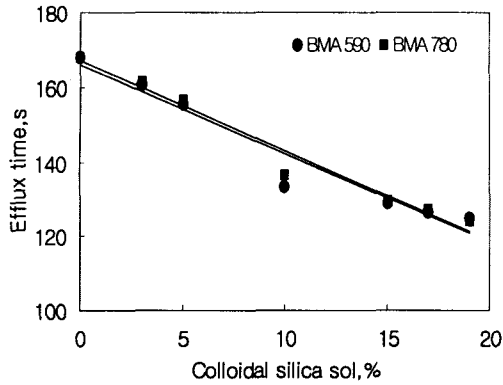


Fig. 11. Efflux time as a function of the addition rate of colloidal silica for a low molecular weight low charge density cationic PAM was used.

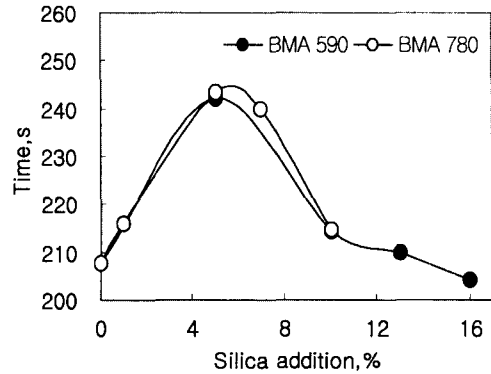


Fig. 12. Efflux time as a function of the addition level of colloidal silica for high molecular weight and high charge density cationic PAM was used.

3.3 전해질의 영향

제지 공정에 첨가되는 고분자는 계 내에 잔류되어 있는 이온들에 의해 반응 특성이 달라진다. 대이온의 존재는 고분자쇄를 더욱 수축된 형태로 콘포메이션의 변화를 유발하기 때문에 고분자의 보류 및 탈수 효과를 저하시킨다.¹⁰⁾ 이러한 이온에 의한 양이온성 고분자의 콘포메이션 변화는 콜로이드 실리카와의 반응 거동에 영향을 미칠 것으로 판단되어 이온의 존재에 따른 점도 변화를 평가하였다.

본 실험에서는 치환도 0.08의 양성전분을 이용하여 평가하였다. 전해질로는 pH에 영향을 미치지 않는 NaCl을 이용하여 전기전도도를 변화시킨 후 실험을 진행하였다.

양이온성 고분자의 콘포메이션 변화를 유도하기 위하여 전기전도도를 조절한 증류수에 양이온성 고분자를 먼저 투입하고, 음이온성 콜로이드 실리카를 투입한 후 점도를 평가하였다. 온도 설정은 앞서와 동일하도록 20±0.1 °C로 조절하였다. 전기전도도에 따른 양이온성 고분자의 점도 변화를 측정된 결과를 Fig. 13에 제시하였다.

위에서 보는 바와 같이 용액의 전기전도도가 증가함에 따라 점도 측정 시간이 감소하였다. 이것은 대이온이 첨가됨에 따라 전기 이중층의 수축이 일어났거나, 고분자의 콘포메이션의 변화가 일어났기 때문으로 판단된다. 증류수에 비해 전기전도도가 1000 μS/cm으로 증가될 때 전기전도도의 증가에 따른 점도 측정 시간의 변화가 크게 나타난 것으로 보아 계 내에 전해질

이온의 유무가 고분자의 콘포메이션 변화에 미치는 영향이 큼을 알 수 있다. 하지만 이러한 영향은 전기전도도가 상승함에 따라서 감소되었다.

음이온성 콜로이드 실리카의 첨가에 따른 양이온성 고분자의 콘포메이션이 변화는 증류수의 경우에는 적었으나 전기전도도가 1000 μS/cm, 2000 μS/cm인 경우에는 초기에 급격히 나타났으며 첨가량이 증가하면 감소폭이 둔화되었다. 이것은 양이온성 고분자가 전해질에 의해 어느 정도 수축되지 않았을 때에는 음이온성 콜로이드 실리카에 의한 분자 구조의 변화가 쉽게 발생함을 보여주고 있다. 반면에 전도도 상승에 따른 콘포메이션 변화가 과도하게 진행되면 마이크로파티클에 의한 추가적 변화는 발생하지 않는다고 판단된다. 즉 음이온성 콜로이드 실리카에 의한 분자쇄의 수축이 효과적으로 일어나기 위해서는 분자쇄의 형태

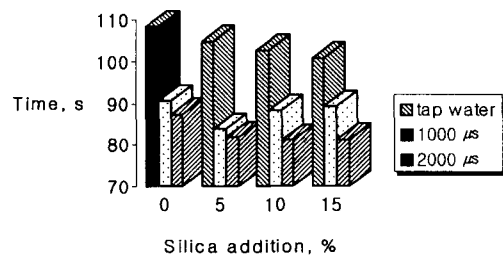


Fig. 13. Effects of silica addition and conductivity on the efflux time for cationic corn starch with the degree of substitution 0.08.

가 이에 적합하게 수축되지 않은 형태로 존재하는 것이 필요하다고 판단된다.

4. 결론

마이크로파티클 보류 시스템을 구성하는 양이온성 고분자와 음이온성 콜로이드 실리카의 종류에 따른 보류 효과를 평가하였다. 또 모세관 점도계를 이용하여 이들의 반응에 따른 점도 변화를 측정하였다. 양이온성 고분자로는 양성 옥수수 전분과 분지상의 양성 찰옥수수 전분, 선상의 양성 구아검, 그리고 PAM을 이용하였다.

분지상의 양성 찰옥수수 전분의 경우 콜로이드 실리카가 첨가되면 분지 내로의 침투되기 때문에 정전기적 인력에 의해 분지의 수축이 이루어짐으로써 작은 응집체가 고르게 형성되었다. 선상의 구아검의 경우 콜로이드 실리카에 대해 전체적으로 큰 응집체를 형성하였으며, 형성된 응집체는 전단력에 의한 영향이 적었다.

양이온성 고분자의 형태에 따라 콜로이드 실리카와의 반응에 차이를 나타내었다. 콤포질 시스템의 경우 양이온성 고분자의 형태가 선상 형태보다는 분지상의 구조를 가지는 것이 보다 작은 응집체를 형성하는 특징이 있었다.

인용문헌

1. Wagberg, L., Bjorklund, M., Asell, L. and Swerin, A., On the mechanism of flocculation by microparticle retention aids system, Tappi Journal 79(6) : 157-164 (1996).
2. Gallagher, T. M., High performance alkaline retention programs, TAPPI 1990 Neutral/Alkaline Papermaking Short Course, 141-144, TAPPI Press.
3. Jaycock, M. J., and Swales, D. K., The theory of retention, Paper Technology 35(8): 26-33 (1994).
4. Liu, J., New aspect of the microparticle retention mechanism, Paper Technology 40(3):41-45 (1999).
5. Brouwer P. H., The Relationship between zeta potential and ionic demand and how it affects wet-end retention., Tappi Journal, 74(1):171-179 (1991).
6. Andersson K. and Lindgren E., Important properties of colloidal silica in microparticulate systems, Nordic Pulp Paper Res. J., 12(1):15-22 (1997).
7. Swerin, A. Odberg, L., Flocculation of cellulose fibre suspension by model microparticulate retention aid systems, Nordic Pulp Paper Res. J., 8(4):389-398 (1993).
8. Durand, G., Lfuma, F. and Audebert, R., Flocculation and adsorption properties of cationic polyelectrolytes toward Na-montmorillonite dilute suspensions, J. Colloid Interface Science 119(2):474-780 (1987).
9. Eriksson, L. and Alm, B., Effects of polyelectrolyte characteristics and flocculation conditions on fine particle floc properties, Nordic Pulp Paper Res. J., 8(1):153-157 (1993).
10. Buontempo, J. T., Sherman L. M. and St. John, M. R., The effects of salts on the performance of cationic flocculants used as retention aids for alkaline fine paper. TAPPPI Papermakers Conference Proceedings, 49-57, TAPPI Press (1996).