

마이크로파티클 보류 기작에 따른 섬유의 응집 및 종이 물성 변화

윤두훈 · 박종문[†]

(2004년 7월 23일 접수: 2004년 10월 29일 채택)

Fibers Flocculation and Physical Properties Changes of Paper Depending on Microparticle Retention Mechanisms

Doo-Hoon Yoon and Jong-Moon Park[†]

(Received on July 23, 2004; Accepted on October 29, 2004)

ABSTRACT

Flocculation of fibers and its distribution in paper are related to flocculation mechanisms, retention and drainage. Relationship between flocculation mechanisms and physical properties of paper has not been fully studied. In this study, flocculation of fibers was investigated by changing microparticles for flocculation mechanism analysis. When fillers were not added, formation and strength were deteriorated by 100, 300, or 500 ppm of linear PAM (all L-PAM), All L-PAM + 1200 ppm inorganic microparticle (1200-IM), all L-PAM + 120 ppm organic microparticle (120-OM), all L-PAM + 1200 ppm organic microparticle (1200-OM) because of too much flocculation. When 5, 15, 25% (od.w/w) fillers were added, retention and drainage process were not affected by the extent flocculation when 500 ppm L-PAM, 500 ppm L-PAM + 1200-IM, and 500 ppm L-PAM + 120 ppm OM were added.

Keywords: flocculation, fibers, fillers, PAM, inorganic microparticles, organic microparticles, physical properties

• 충북대학교 농과대학 산림과학부(School of Forest Resources, College of Agriculture, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea)

[†] 주저자(Corresponding author): E-mail: jmpark@cbu.ac.kr

1. 서론

다양한 용도에 맞는 종이를 생산하기 위해서는 예전과는 달리 식물의 섬유만으로 종이를 생산하는 것이 아니라, 소비자가 요구하는 제품 특성에 따라 다양한 기능을 종이에 부여하고, 초지기의 조업성을 향상시키기 위해 상당량의 비섬유상 물질을 첨가하여야 한다. 하지만 제지 공정에 첨가되는 많은 종류의 비섬유상 물질은 그 크기가 다양하고 실제로 습지가 형성되는 와이어나보다 작은 것도 많이 존재하며, 또한 섬유 중에서도 미세분이라고 불리는 아주 작은 크기의 섬유상 물질이 존재하고 있다.

이러한 작은 크기를 가진 섬유상 또는 비섬유상 물질의 보류는 여러 가지 측면에서 중요하다. 만약 첨가제와 미세분이 초지계에서 종이에 보류되지 않는다면 최종적으로 지료 조성부, 헤드박스, 와이어 간극, 싼 피트, 세이브 올 표면에 침적되고 와이어와 펄트의 막힘을 유발한다. 결국에는 습부 상의 문제를 일으키고, 초지기를 세우게 되고, 종이에 fish eye를 유발하게 된다. 값비싼 충전제 또는 다른 물질들을 포함하는 지료에서 첨가제들의 보류가 불완전하게 이루어지게 되어 환경적인 측면, 그리고 생산자의 경제적인 측면에서 문제를 발생시키기 때문에 제지 산업에서는 미세분과 비섬유상 물질을 보류시키는 것이 중요하다.¹⁾ 이에 본 연구에서는 종이 내에 분포하고 있는 섬유의 응집을 분석하고, 종이 물성과의 상관관계를 알아보고자 하였으며, 마이크로파티클을 변화하여 그에 따른 종이 내의 섬유 응집과 종이 물성과의 상관관계를 규명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시펄프

이번 연구에서는 공시 펄프로 칠레산 radiata pine SwBKP와 eucalypt HwBKP를 사용하였다.

2.2 보류제 및 충전제

종이의 응집을 형성하여 공정 및 강도적 특성 평가를 목적으로 사용한 보류제는 선형의 양이온성 폴리아크릴아마이드(cationic polyacrylamide, C-

PAM)와 무기·유기마이크로파티클을 사용하였다. 보류제의 자세한 물성은 Table 1과 같다. 또한 이번 실험에 사용된 충전제로는 Omya Korea Inc.사의 Hydrocarb 75F 중질탄산칼슘(ground calcium carbonate, GCC)를 사용하였다.

Table 1. Electrical and physical properties of retention aids

	Commercial name (Company)	Charge density (milli eq./g)	Molecular weight (million)
Linear C-PAM	PERCOL 63 (Ciba)	Medium	High
Inorganic microparticle (IM)	HYDROCOL OTK (Ciba)	0.7	-
Organic microparticle (OM)	POLYFLEX M8 (Ciba)	7	2

2.3 실험방법

2.3.1 지료조성

공시 펄프를 실험실용 Valley beater(23 L)를 이용하여 TAPPI standard T248 hm-85에 의거하여 여수도 350 mL CSF가 되도록 고해하였으며 각 실험에 대하여 적용한 보류기작은 Table 2, 3과 같다

Table 2. Classification of retention systems without fillers

	PAM (ppm)	IM (ppm)	OM (ppm)	Filler (%)
T-1	100	-	-	-
T-2	300	-	-	-
T-3	500	-	-	-
T-4	100	1200	-	-
T-5	300	1200	-	-
T-6	500	1200	-	-
T-7	100	-	120	-
T-8	300	-	120	-
T-9	500	-	120	-
T-10	100	-	1200	-
T-11	300	-	1200	-
T-12	500	-	1200	-

Table 3. Classification of retention systems with fillers addition

	PAM (ppm)	IM (ppm)	OM (ppm)	Filler (%)
TCC-1	500	-	-	0
TCC-2	500	-	-	5
TCC-3	500	-	-	15
TCC-4	500	-	-	25
TCC-5	500	1200	-	0
TCC-6	500	1200	-	5
TCC-7	500	1200	-	15
TCC-8	500	1200	-	25
TCC-9	500	-	120	0
TCC-10	500	-	120	5
TCC-11	500	-	120	15
TCC-12	500	-	120	25

2.3.2 보류시스템의 적용

충전제를 첨가하지 않은 상태에서 보류시스템에 따른 섬유응집과 물성을 알아보기 위해 Table 2와 같은 보류시스템을 적용하였다. 이때 사용한 C-PAM은 선형이었으며 IM은 무기마이크로파티클(inorganic microparticle)을 OM은 유기마이크로파티클(organic microparticle)을 의미한다.

충전제를 첨가하였을 때 종이내의 응집 분포와 종이의 물성을 알아보기 위해 적용한 보류시스템은 Table 3에 나타내었으며, 이때에도 선형 C-PAM을 사용하였다.

2.3.3 수초지

Valley beater로 고해한 펄프를 0.3%로 희석한 후 HwBKP와 SwBKP의 혼합비를 8:2로 조절하여 TAPPI standard T248 om-81에 의거하여 평량 120 g/m²의 수초지를 제작하였다.

2.3.4 응집 및 지합측정

제작한 수초지의 응집 및 지합을 측정하기 위해 2D-F sensor를 이용하여 응집의 크기와 발생 빈도 그리고 formation index(L.T. value)를 측정하였다.

2.3.5 탈수 특성 및 보류도

적용한 보류제의 탈수 특성을 측정하기 위해 습

지가 형성되는 시간을 측정하였다.

2.3.6 강도적특성

제조한 수초지를 TAPPI standard T402 om-83에 따라 조습 처리한 후 T220 om-83에 의거 강도 측정용 시편을 준비한 후, L&W tensile & fracture tester를 이용하여 T494 om-85에 의거하여 인장 강도를 측정하였고, T220 sp-96에 의거하여 인장 지수로 환산하였다. 제로-스팬(zero-span) 인장강도는 Pulmac사의 zero-span tester를 이용하여 측정하였고, 간단한 Page equation을 이용하여 결합 강도를 측정하였다.

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{B} + \frac{1}{F}$$

여기서, T = paper strength
 B = bonding strength
 F = fiber strength.

2.3.7 파괴시험

파괴인성(fracture toughness index)의 측정은 Fig. 1과 같은 시편을 제작하여 L&W tensile & fracture tester를 이용하여 파괴시험을 실시하였다.

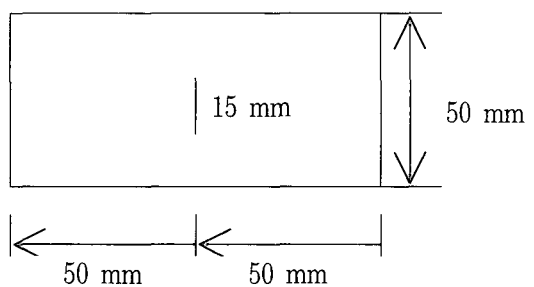


Fig. 1. Sample for fracture toughness measurement.

3. 결과 및 고찰

3.1 보류시스템에 따른 섬유응집과 물성

3.1.1 응집특성

PAM의 양에 따른 각각의 응집의 크기와 각 시편의 지합을 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 서로 다른 응집크기의 상대적인 발생빈도를 y축에 FN(relative frequency number of flocculation)으로 나타내었다. 표준편차의 개념을 이용한 것이므로 지합이 우수한 경우 L.T. value가 낮고, 지합이 불량한 경우 L.T. Value가 높게 나타난다. PAM을 100 ppm 적용하였을 때 음이온과 결합할 수 있는 양이온의 양이 충분하지 않아 각 보류기작별로 응집의 차이는 크게 나타나지 않는 것을 알 수 있었다. 하지만 PAM의 양이 증가할수록 응집의 발생이 차이가 나타나는 것을 볼 수 있으며 무기와 유기마이크로파티클의 응집 크기 비교 시 무기마이크로파티클의 응집 크기가 월등히 큰 것을 알 수 있었다. 이에 따라 무기마이크로파티클을 적용한 종이의 지합이 유기마이크로파티클을 적용한 종이에 비해 크

게 나쁘다는 것을 알 수 있으며 지합은 어떤 시스템을 적용하더라도 응집이 형성되는 것과 비례하여 저하되는 것을 알 수 있었다. 또한 무기마이크로파티클이 유기마이크로파티클에 비해 응집의 발생 빈도가 높은 것을 볼 수 있는데 이는 무기마이크로파티클의 첨가량이 많기 때문에 많은 응집을 형성한다고 볼 수 있다.

3.1.2 습지형성속도

각 보류기작을 적용하였을 때 각각의 습지 형성 시간을 Fig. 3에 나타내었다. 습지의 형성되는 시간은 탈수와 같은 개념이기 때문에 응집에 따라서 탈수속도를 알아볼 수 있는 간접적인 지표라 할 수 있다.²⁾ PAM의 첨가량이 증가할수록 전체적으로 탈수시간이 짧아지는 경향을 나타내었다. 이는 PAM의 첨가가 점차 증가하면서 응집이 크게 형성

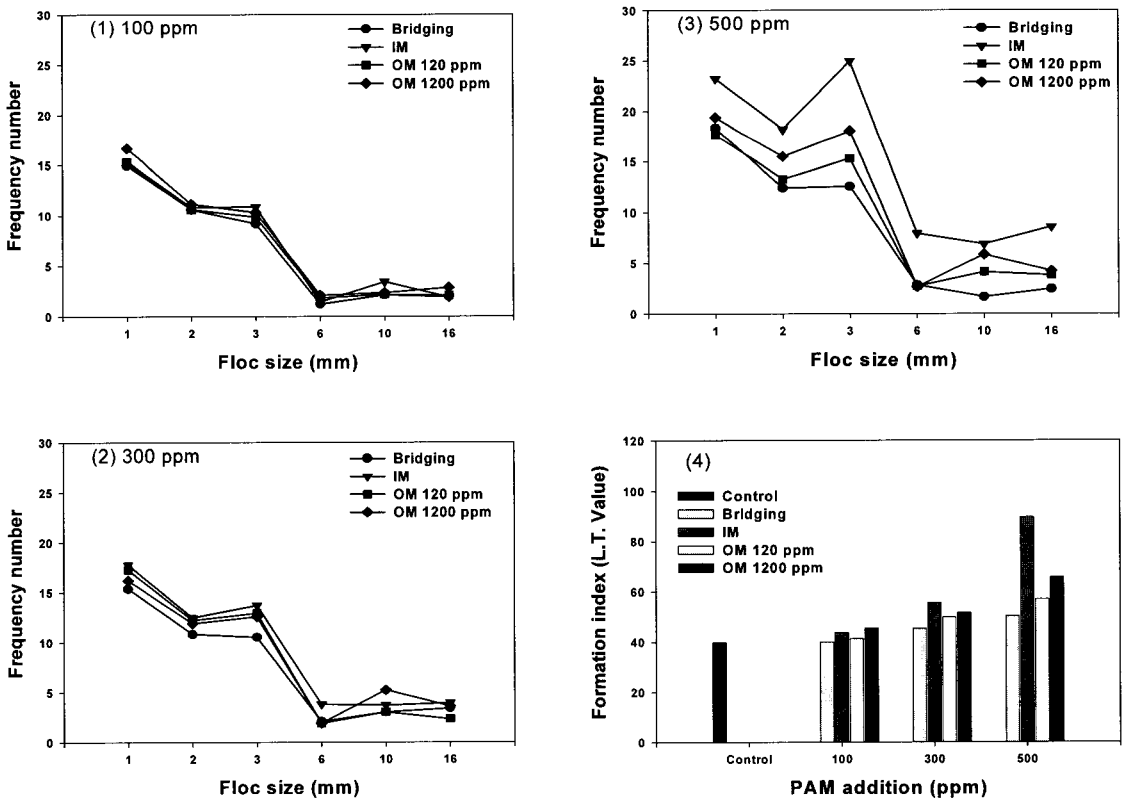


Fig. 2. Floc size and formation depending on retention systems with linear PAM when fillers were not added.

되면서 물과 결합되지 않도록 하였기 때문이다.³⁾ 유기마이크로파티클의 경우 적은 첨가량으로도 탈수시간의 개선이 이루어지는 것은 충전제가 첨가되지 않았기 때문에 강한 전하밀도를 가지는 유기마이크로파티클이기 때문에 적은 첨가량으로도 탈수를 촉진시킬 수 있는 충분한 응집을 형성하기 때문에 사료된다.⁴⁾

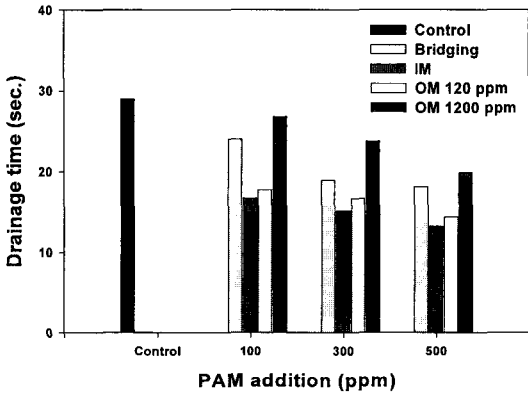


Fig. 3. Drainage time depending on retention systems with linear PAM when fillers were not added.

3.1.3 종이의 강도적 특성

Fig. 4는 각 보류기작을 적용한 종이의 인장강도 시험 결과로서 무기마이크로파티클의 강도 값이 낮게 나온 것을 볼 수 있다. 이는 가교결합 시스템이나

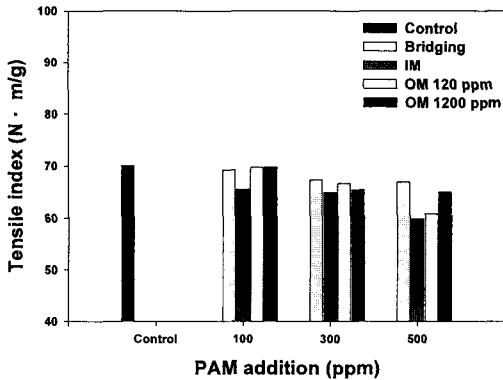


Fig. 4. Tensile index depending on retention systems with linear PAM when fillers were not added.

유기마이크로파티클보다 응집 형성이 많이 되어 지합이 크게 저하되었기 때문에 사료된다. 인장강도는 시편 전영역에 걸쳐 고른 응력을 받기 때문에 응집이 크게 형성된 무기마이크로파티클 시편은 이미 지합이 크게 악화되어 있기 때문에 낮은 강도를 나타내게 되며, 이와 같은 이유로 Fig. 5에 나타낸 결합강도 역시 응집의 형성에 따라 낮은 강도를 나타내는 것으로 사료된다.

각 시편의 파괴인성을 Fig. 6에 나타내었다. 파괴인성의 경우 종이가 결점을 가진 상태에서 시험을 하기 때문에 파괴시험은 제지 공정의 지질 문제나 운전성 등의 평가에 이용되고 있다.⁵⁾ 큰 변화를 보이지 않은 유기마이크로파티클 120 ppm의 경우를

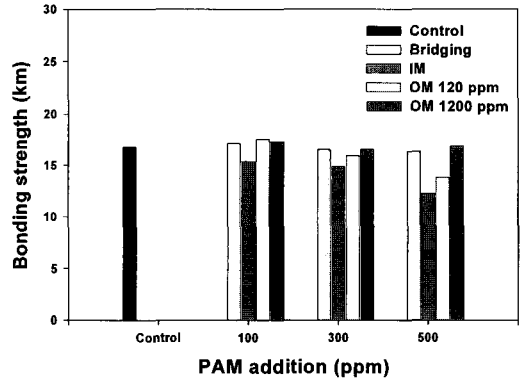


Fig. 5. Bonding strength depending on retention systems with linear PAM when fillers were not added.

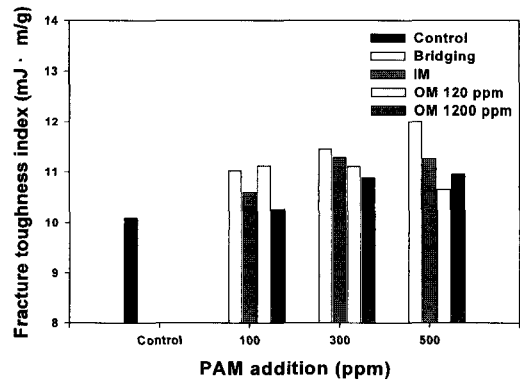


Fig. 6. Fracture toughness index depending on retention systems with linear PAM when fillers were not added.

제외하고 PAM 첨가량 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다. 인장강도나 결합강도는 응력이 시편 전반에 고르게 분포하고, 종이의 응집으로 인하여 지합이 크게 나빠져 강도가 저하되는 경향을 보였지만 파괴시편의 경우 응집이 결점 끝에 집중되어 진행하기 때문에 응집이 오히려 응력을 분산시켜 주었기 때문에 강도가 상승하는 것으로 사료된다.

3.2 충전제 첨가에 따른 섬유의 응집과 물성

3.2.1 응집특성

Fig. 7은 충전제로 GCC(Ground Calcium Carbonate)의 첨가량을 달리 하였을 경우 응집이 형성된 발생빈도를 나타낸 그래프이다. 충전제가 첨가됨으로 인해 응집의 발생 빈도가 줄어드는 경향을 나타내고 있다는 것을 알 수 있으며 이는 가교 결합 시스템보다 마이크로파티클 시스템에서 더 큰 경향을 나타내고 있는 것을 볼 수 있었다. 이는 무기

마이크로파티클의 전하밀도가 유기마이크로파티클보다 약하기 때문에 충전제의 첨가로 인해 응집을 형성하는 힘이 약하기 때문으로 사료된다.

3.2.2 습지형성속도

충전제의 첨가에 따른 습지 형성 시간을 Fig. 8에 나타내었다. 유기마이크로 파티클의 경우 충전제의 첨가량이 증가하더라도 탈수속도가 빠른 것을 볼 수 있었으며, 이는 강한 전하밀도로 인해 응집 발생빈도가 줄어들지 않았기 때문으로 사료된다.

3.2.3 종이의 강도적 특성

충전제 첨가에 따른 인장강도의 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 충전제가 첨가될수록 나타나는 변화는 응집의 영향이라기보다는 충전제의 영향이 크기 때문에 점점 강도는 낮아지는 것을 볼 수 있다. 또한 응집의 발생빈도가 줄어들기 때문에 특별한 지합의 편차가 이루어지지 않아 보류기작에 따른 강도의

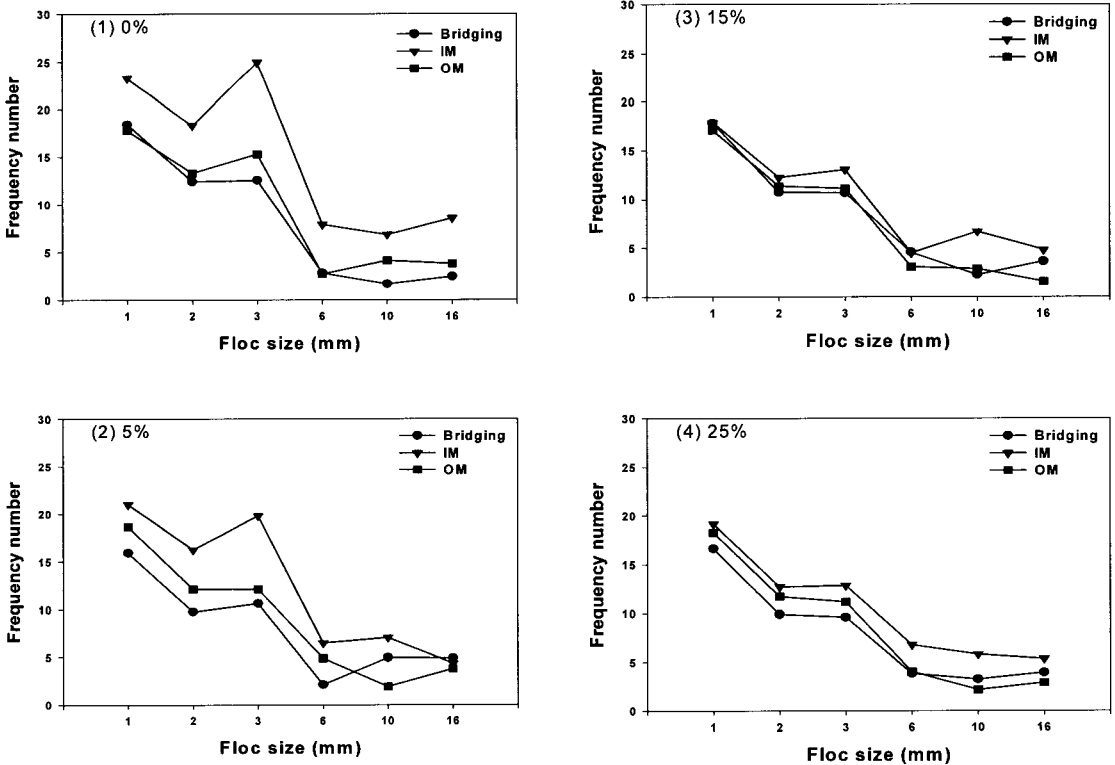


Fig. 7. Floc size depending on % filler addition and retention mechanisms.

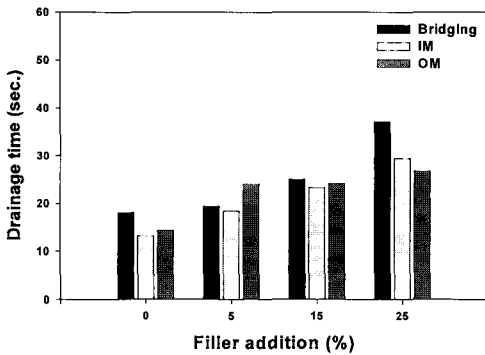


Fig. 8. Drainage time depending on % filler addition and retention mechanisms.

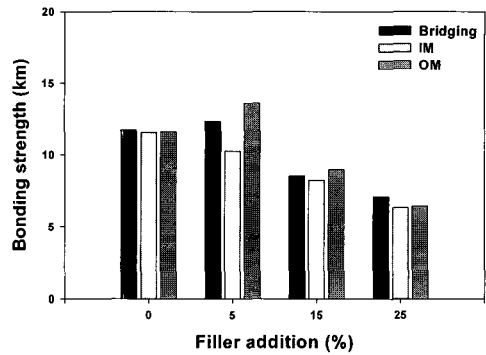


Fig. 10. Bonding strength depending on % filler addition and retention mechanisms.

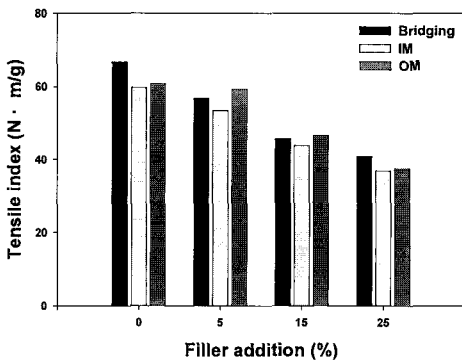


Fig. 9. Tensile index depending on % filler addition and retention mechanisms.

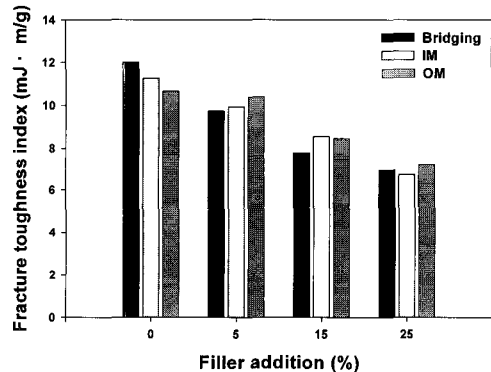


Fig. 11. Fracture toughness index depending on % filler addition and retention mechanisms.

변화도 크지 않은 것을 볼 수 있다. Fig. 10에서 볼 수 있듯이 충전제의 첨가로 인해 결합강도가 감소하는 경향을 나타내며 이는 충전제가 섬유-섬유간 결합을 방해하기 때문으로 사료된다.

충전제의 첨가에 따른 파괴결과를 Fig. 11에 나타내었다. 충전제 첨가에 따른 파괴인성의 결과는 다른 강도적 특성과 같은 결과를 나타내고 있다. 이는 다른 강도에서와 마찬가지로 충전제의 첨가에 따라 종이의 결합성이 많이 약화되었기 때문으로 사료된다. 충전제를 첨가하지 않았을 때는 응집에 의해 응력 집중의 확산이 방해받아서 파괴인성이 증가하는 경우도 나타났지만 충전제의 첨가에 의해 응집의 발생빈도가 많이 줄어들었기 때문에 응집에 의한 영향을 거의 찾아볼 수 없다는 것을 알 수 있

었다.

4. 결론

충전제를 첨가하지 않고 선형 PAM과 무기, 유기마이크로파티클을 적용하여 지료를 응집시켰을 때 응집지수와 강도와의 비교를 통해 응집이 종이의 물성에 크게 관여하고 있음을 알 수 있었으며, 크게 발생한 응집은 종이의 탈수에도 큰 도움이 되지 않으며, 오히려 강도를 떨어뜨리는 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 또한 선형 양이온성 고분자일 때 충전제 첨가로 인해 전하밀도가 약한 무기마이크로파티클의 경우 섬유의 응집의 발생이 줄어들고, 응집 발생빈도와 강도는 충전제의 첨가량이 증

가되면서 결합력의 약화로 인해 떨어지는 경향을 보이고 있다. 이로 인해 충전제에 의해 응집 형성 자체가 차단되어 응집이 종이 물성에 영향을 미치는 것보다 충전제가 미치는 영향이 더 크다는 것을 알 수 있었다.

인용문헌

1. Swanson, J. W., *Colloid Chemistry of Papermaking Materials*, pp. 224-225, Tappi Press, Atlanta (2003).
2. Unbehend, J. E., *Tappi Home Study Course on Wetend Chemistry, D-1* (1990).
3. 이학래 외, *제지과학*, 광일문화사, p. 223 (1996).
4. Honig, D. S., Harris, E. W., Pawlowska, L. M., O'Toole, M. P., Jackson, L. A., *Formation improvements with water soluble micropolymer systems*, *Tappi J.* 76(9): 135-143 (1993).
5. Youn, H. J., Shin, D. S., *Effect of beating and pressing on fracture toughness of paper*, *J. Korea Tappi* 32(4):1-9 (2000).