

Polyvinylamine의 지력증강 특성 연구

손동진[†] · 김봉용

(2005년 7월 8일 접수: 2005년 11월 15일 채택)

Study of Paper Strengthening Properties with Polyvinylamine

Dong Jin Son[†] and Bong Yong Kim

(Received on July 8, 2005: Accepted on November 15, 2005)

ABSTRACT

The purpose of this study was to confirm paper strengthening properties with recently commercialized polyvinylamine. Because of its high cationic charge density, polyvinylamine has been investigated as a size retention and surface coating aids. In this study, we tried to confirm polyvinylamine as wet-end additives to improve dry and wet strength using LBKP and BCTMP pulps. As a result, we found improvement of dry and wet tensile properties of polyvinylamine with BCTMP were much better than LBKP condition. This phenomena could be explained that ionic bonding of cationic charge of polyvinylamine with abundant anionic substances of BCTMP was a very important factor to improve dry and wet strength of paper.

Keywords: polyvinylamine, N-vinylformamide, dry strength, wet strength.

1. 서론

종이의 지력이 증가되면 인장강도 및 파열 강도를 증가시킬 뿐 아니라 두께, 불투명도 및 치수안정성을 개선시켜 제품의 품질을 향상시키고 동시에 고해 동력 절감, 저급 펄프 활용, 충전물의 첨가량 증량 등이 가능해져 품질 및 공정상 많은 이점을 제공한다.¹⁾

지력증강제는 사용목적에 따라, 건조 지력증강

제와 습윤 지력증강제로 나뉜다. 건조 지력증강제로는 양성 전분, 아크릴아미드계 고분자가 사용되며, 습윤지력증강제로는 Urea 및 Melamine계 포르마린 축합Resin과 poly-(aminoamide)-epi-chlorohydrin (PAE) Resin이 영구적 습윤지력증강제로 사용되어 왔고, glyoxalated acrylamide계 고분자가 일시적 습윤 지력증강제로 사용되어 왔다.¹⁻³⁾ 건조 및 습윤지력을 동시에 개선시켜 공정상의 많은 이점 뿐 아니라, 종이 수건, 밀크 박스,

• 경북대학교 임산공학과(Wood science and Technology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

† 주저자 (Corresponding author): E-mail: djison2000@yahoo.co.kr

여과지, 벽지, 포스터용지, 사진 인화지등의 특수지 제조에 응용 할 수 있다.³⁾ 건조 지력증강제의 단독 사용의 경우, 섬유사이에 수소결합 등의 화학결합을 제공하여 강도를 증진시키나, 이러한 결합은 물에 의하여 쉽게 파괴된다.¹⁾ 또한 포르마린 함유 습윤 지력증강제의 경우, 포르마린의 독성으로 인해 사용이 제약되어 왔으며 glyoxalated acrylamide 계는 glyoxal의 가교화로 인해 제품 자체의 보관 안정성이 매우 낮아 적용에 어려움이 있다.²⁾ 따라서 PAE계 resin이 습윤 지력을 증가시키는 제품으로 많이 사용되어 왔으나 잔류 epichlorohydrin 변성 물들의 독성문제에서 자유롭지 못하였다.²⁾ 최근에 N-vinyl formamide 단량체의 중합 및 가수분해 법으로 polyvinylamine이 상용화에 성공하여 다양한 종이 물성 개선제로 관심을 끌고 있다.⁴⁻⁸⁾ Robert Pleton 등은 신문지에 polyvinylamine을 함침 시켜 코팅제로써의 특성을 연구하였고,⁴⁾ Fei wang 등은 polyvinylamine의 강한 양이온성을 이용하여 사이즈 정착제로써의 특성을 연구하였다.⁵⁾ Josiane Widmaier 등은 유리섬유에 polyvinylamine의 흡착 거동을 연구하였고,⁶⁾ A. Shulga 등은 다양한 용액 상에서 셀룰로오스 와 polyvinylamine의 흡착을 동역학적으로 연구하였다.^{7,8)} 본 연구의 배경은 polyvinylamine의 양이온성 Charge density가 기존 제지 wet-end 첨가 고분자인 polyacrylamide (PAM)계 및 poly-(aminoamide)-epichlorohydrin (PAE) Resin 대비 매우 높음으로 인해 종이 물성 및 제지 공정 개선의 잠재성이 높지만, 상업화가 최근에 이루어져 이에 대한 연구가 다양하게 진행되지는 않았다. 따라서 본 실험에서는 polyvinylamine의 구조적 특징을 공시 펄프로 LBKP와 BCTMP를 사용하여 건조 및 습윤 지력 특성과 동시에 초지 시

보류 및 탈수성을 관찰하여 종이 물성 개선제 및 제지 공정 개선제로서의 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시 펄프 및 첨가제

실험실 초지는 공시 펄프로 LBKP와 BCTMP가 사용되었다. 첨가제로 polyvinylamine (PVA), 양이온성 글리옥살화 아크릴아미드 고분자(GPAM), 음이온성 아크릴아미드 고분자(APAM), poly-(aminoamide)-epichlorohydrin 수지(PAE)가 사용되었다. 첨가제의 물성은 Table 1에 표시 하였으며 Fig. 1에는 polyvinylamine의 합성 반응을 나타내고 있다.

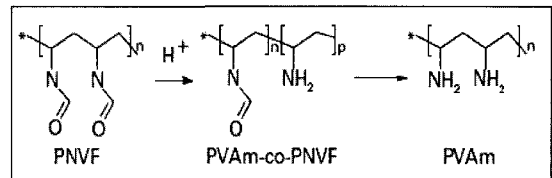


Fig. 1. Chemical reaction formula of polyvinylamine synthesis from poly N-vinylformamide.

2.2. 고해

실험실용 Valley beater를 이용하여 TAPPI Standard Method T-OM 85에 따라 고해하였다. 여수도는 LBKP의 경우는 350 ml CSF 로 조정하였고, BCTMP의 경우 150 ml CSF로 조정하였다.

Table 1. Analysis of polymer additives

Analysis Items	PVA	GPAM	PAE	APAM
Total solid (%)	25	7.5	12.5	15
Charge density (meq/g)	8.5	1.2	3.1	-3.8
Viscosity (cPs)	800	18	45	2,200
pH (0.5%)	6.9	3.4	3.9	7.2

2.3 초지 실험과 보류 및 탈수도 측정

Fig. 2는 RDA-HSF (Retention & Drainage Analyzer)를 모식화하여 나타낸 그림이다. 초지 시 지료의 농도는 0.18%이고, 지료 부피는 1,000 mL 이었다. 이때 감압 탈수 처리는 주 탱크와 보조 탱크의 진공압력을 동일하게 200 mmHg 탈수 조건으로 하였다. 지료 조성 순서는 먼저 지료 도입 후 1,000 rpm으로 10초간 교반 후 양이온성 고분자 첨가제가 투입되고, 필요에 따라 10초 후 음이온성 고분자 첨가제 투입 후 10초간 교반 후 평량 60 g/m²으로 초지하였다. 이 때, 탈수 여액의 탁도를 LaMotte사의 2020 Turbidimeter로 측정하여 지료의 보류도를 예측하였으며, 초지 시 해압 곡선으로서 탈수도를 예측하였다. 제조된 습지필은 드럼 드라이어를 이용하여 130℃ 온도로 건조 되었다.

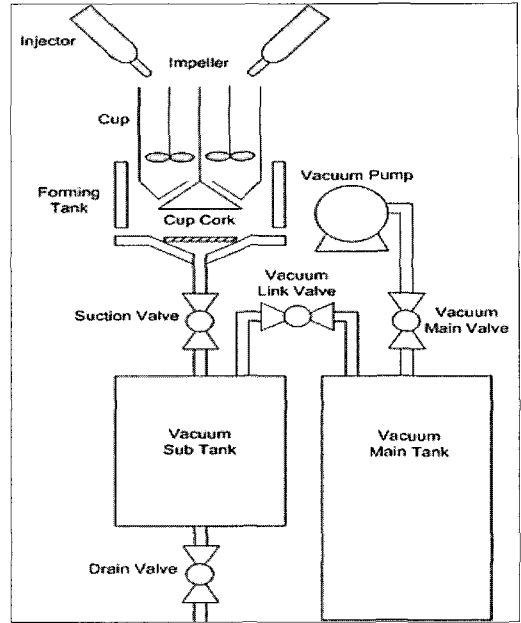


Fig. 2. Schematic drawing of RDA-HSF.

2.4 종이 물성 측정

TAPPI Standard T-494 OM 01, TAPPI Standard T-456 OM 03, TAPPI Standard T-403 OM 02에 따라 종이의 건조 인장강도, 습윤 인장강도 및 파열강도를 측정하였다. 습윤 인장강도 측정 시 함침 시간은 5분으로 하였다.

고분자 투입량에 따른 RDA-HSF 초지 시 백수를 탁도 분석한 결과로 보류도를 예측하였다. LBKP 화학펄프보다 BCTMP 기계펄프에서 PVA 단독 사용과 PVA와 APAM을 공동 사용하는 경우에서 보류도 개선이 확인 되었다. 이는 기계펄프의 경우, 많은 미세섬유와 리그닌과 헤미셀룰로스의 잔류로 인해 PVA의 강한 양이온성 작용기와의 이온 결합에 의한 현상에서 기인한다고 볼 수 있다. Fig. 4는 pH 변화에 따른 LBKP 및 BCTMP에 대한 PVA

3. 결과 및 고찰

3.1 보류 및 탈수도

Fig. 3은 LBKP와 BCTMP를 이용하여 다양한

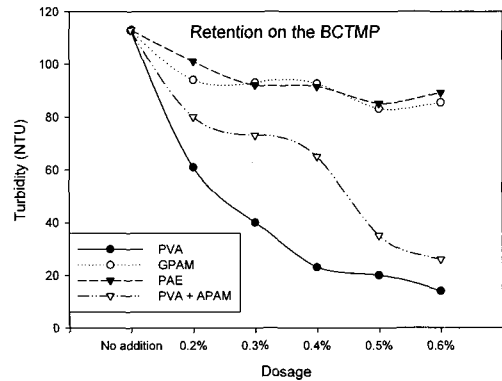
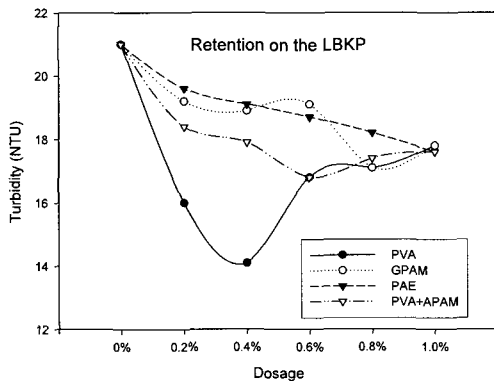


Fig. 3. Effect of Polymer additives on the retention of LBKP and BCTMP.

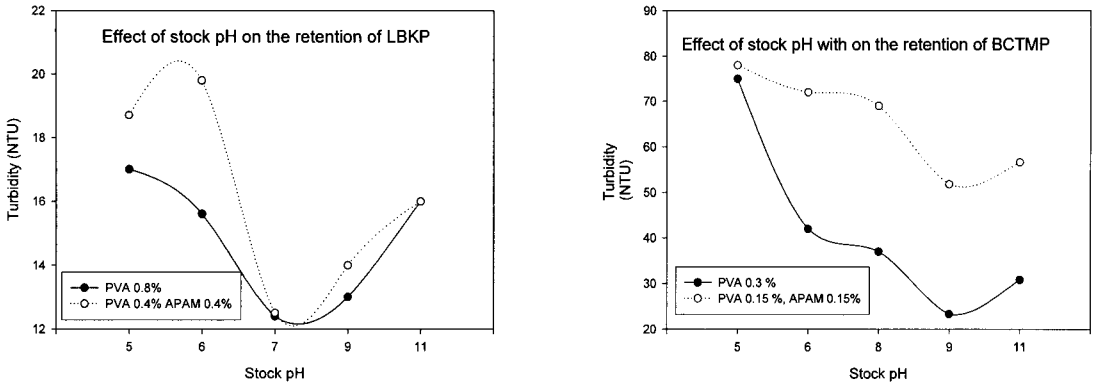


Fig. 4. Effect of stock pH with PVA vs. combination of PVA and APAM on the retention of BCTMP (pH was adjusted with Alum and NaOH).

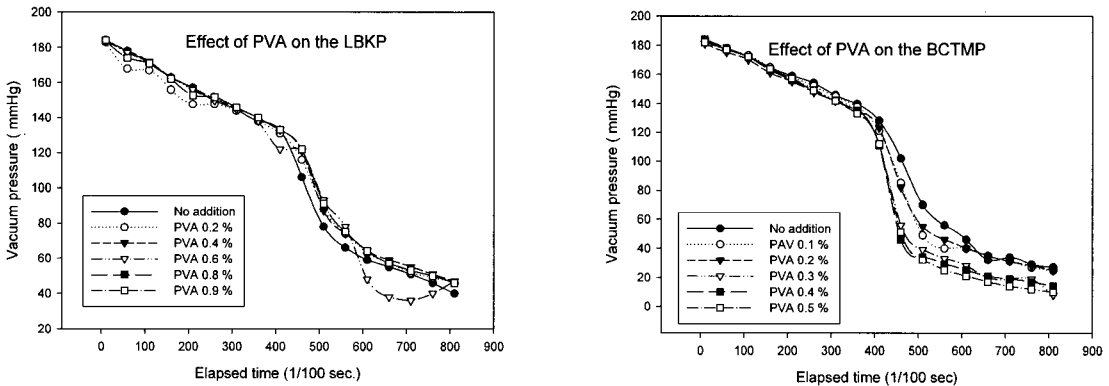


Fig. 5. Effect of polyvinylamine on the drainage of LBKP and BCTMP.

단독 사용 조건 및 PVA와 APAM을 함께 사용하는 경우의 보류도 결과이다. LBKP의 경우 pH 7과 pH 8 사이에서 우수한 성능을 나타내었고, BCTMP의 경우 pH9에서 가장 우수한 성능을 나타내었다. 이는 각 치료 별 함유 성분의 차이로 인해 최적 pH 조건이 다름을 예측하게 한다. Fig. 5는 LBKP와 BCTMP를 이용하여 다양한 고분자 투입량에 따른 RDA-HSF 지필 형성 시 진공 압력의 해 압 되는 그림으로서 탈수도를 예측한 결과이다. LBKP 화학필프의 경우 PVA의 투입량 증가에 따른 변화가 관찰되지 않았으나, BCTMP 기계필프의 경우 PVA의 투입량이 증가함에 따라 탈수도의 개선이 확인되었다. 이는 위에서 설명한 것처럼 polyvinylamine의 양이온성 작용기와 BCTMP 기

계필프에 잔류하는 헤미셀룰로오스와 리그닌의 음이온성 작용기와의 강한 이온결합으로 인한 응집현상에 기인한다고 할 수 있다.

3.2 첨가제의 종류 및 치료 조건에 따른 종이 강도

Fig. 6은 LBKP치료에 GPAM 및 PVA와 APAM을 함께 사용하는 경우의 인장강도가 높고 PVA 단독사용 및 PAE 사용의 경우 상대적으로 인장강도가 낮았다. 반면에 BCTMP를 치료로 사용하는 경우 PVA단독 사용 및 PVA와 APAM을 함께 사용하는 경우의 인장강도가 GPAM혹은 PAE를 사용한 경우보다 상대적으로 높게 나타났다. 이는 BCTMP의 경우 LBKP보다 상대적으로

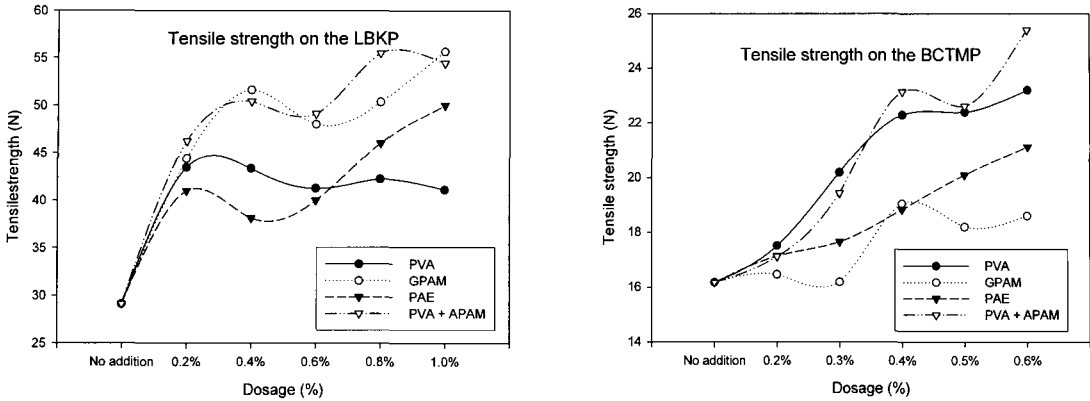


Fig. 6. Effect of Polymer additives on the tensile strength with LBKP / BCTMP.

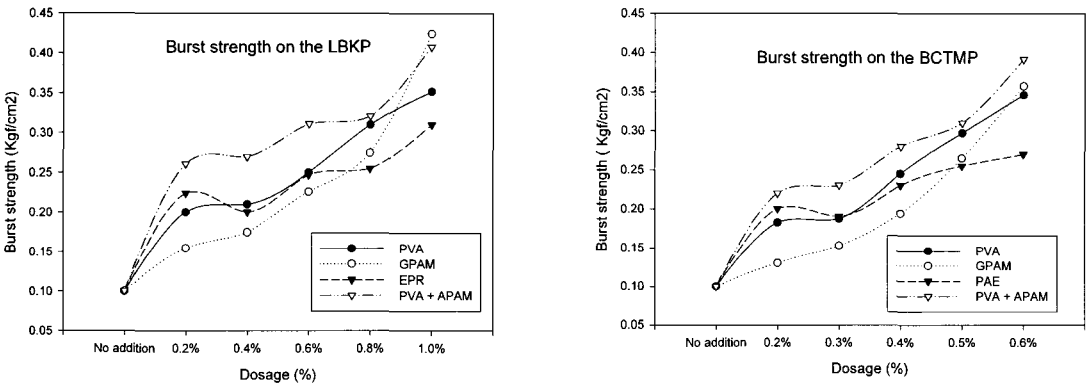


Fig. 7. Effect of Polymer additives on the Burst strength with LBKP / BCTMP.

헤미셀룰로오스와 리그닌 함량이 높은 관계로 PVA의 강한 양이온성 작용기와 헤미셀룰로오스와 리그닌 등의 음이온성 작용기와의 이온결합에 의한 강도 증진으로 예측할 수 있다. 또한, BCTMP에 GPAM을 사용하는 경우가 PVA와 APAM을 함께 사용하는 경우 혹은 PVA 단독사용 경우 보다 인장강도가 낮게 나타났다. 이는 GPAM의 낮은 이온성 함량으로 인해 헤미셀룰로오스와 리그닌등과의 반응성이 낮아지기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 7은 파열강도 값을 측정 한 것으로 PVA와 APAM을 함께 사용하는 경우가 가장 높은 파열강도 값을 나타내며 실험결과는 인장강도 결과와 유사하게 나타났다.

Fig. 8의 경우 습윤 지력을 측정 한 것으로서

PAE 사용의 경우 LBKP와 BCTMP에 관계없이 성능이 우수하게 나타났으며, PVA 단독 사용의 경우 BCTMP에 적용 시 양호한 성능을 나타냄을 알 수 있다. PAE의 경우 위의 건조지력 시험에서는 성능적으로 열세이었지만 습윤지력이 매우 우수한 것으로 보아, PVA, GPAM계 고분자와는 성능 발현 메커니즘이 다른 것으로 판단된다. BCTMP 지료 조건에서 GPAM 혹은 PVA와 APAM을 함께 사용한 경우 습윤지력이 감소함을 나타내는데 이는 아크릴아미드 성분에 포함된 아미드 작용기와 셀룰로오스와의 수소결합은 건조 강도 개선에는 도움이 되나, 물에 대한 저항력이 낮아 습윤지력 개선에는 도움이 되지 않는 것으로 사료된다.

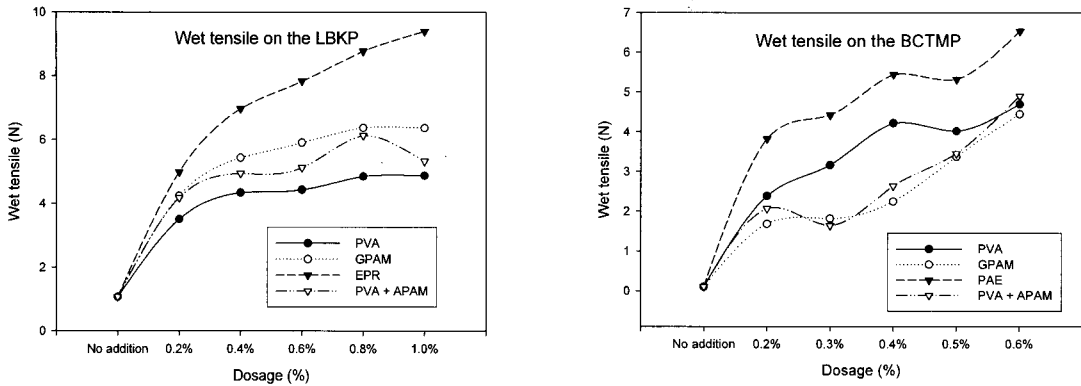


Fig. 8. Effect of Polymer additives on the wet tensile strength with LBKP and BCTMP.

4. 결론

본 연구에서 PVA의 건조 및 습윤지력증강제로서의 가능성을 확인하였다. 기존의 건조 및 일시적 습윤지력증강제인 GPAM과 영구 습윤지력증강제인 PAE 대비 PVA는 아래와 같은 특성을 나타내었다.

1. LBKP 치료조건 보다는 음이온성 미세섬유와 헤미셀룰로오스, 리그닌 함량이 높은 BCTMP 치료 조건에서 PVA의 강한 양이온성 작용기의 이온반응에 의하여 지필 형성 시 보류도를 개선시킴과 동시에 탈수성을 개선하였으며, pH 조건은 LBKP의 경우 pH 7~8이며, BCTMP의 경우 pH 9에서의 보류도가 최적이었다.

2. LBKP 치료조건 보다는 BCTMP 치료조건에서 PVA의 건조 및 습윤 지력이 함께 증대됨이 관찰되었다.

3. PVA 단독 사용 보다 PVA와 APAM을 함께 사용하는 경우 LBKP, BCTMP 치료 조건에서 건조 지력 개선 효과가 뛰어났으며 습윤 지력의 경우는 이와 반대로 나타났다. 이는 건조 지력 증강 발현 시 아크릴아미드 성분에 포함된 아미드 작용기와 셀룰로오스와의 수소결합이 도움이 되는 것을 나타내며 이러한 수소결합은 습윤 지력에는 도움을 주지 못하는 것으로 사료된다.

인용문헌

1. J. C. Roberts, Paper chemistry second edition, Blackie Academic & Professional, pp. 83-119 (1996).
2. Robert E. Cates, Chemical processing aids, in paper making: A practical guide, Tappi press, pp. 130-145 (1992).
3. Application of wet-end paper chemistry, Blackie Academic & Professional, pp. 91-119 (1995).
4. Robert Pleton et al, Some properties of newsprint impregnated with polyvinylamine, Tappi J. 1(10): 21-26 (2002).
5. Fei wang et al, Vinylformamide-based cationic polymers as retention aids in alkaline paper making, Tappi J. 86(12): 21-26 (2003).
6. Josiane Widmaier et al., Reconfirmation of polyvinylamine adsorbed on glass fibers, Journal of Colloid and Interface Science, 264: 277-293 (2003).
7. A. Shulga et al, Kinetics of adsorption of polyvinylamine on cellulose fibers 1. Adsorption from salt-free solutions, Journal of Colloid and Interface Science 258: 219-227 (2003).
8. A. Shulga et al, Kinetics of adsorption of polyvinylamine on cellulose fibers 2. Adsorption from electrolyte solutions, Journal of Colloid and Interface Science 258: 228-234 (2003).