

양이온성 고분자 첨가에 따른 섬유의 응집 및 종이 물성 변화

윤두훈 · 박종문[†]

(2004년 9월 17일 접수: 2005년 1월 26일 채택)

Fibers Flocculation and Physical Properties Changes of Paper Depending on Cationic Polymer Addition

Doo-Hoon Yoon and Jong-Moon Park[†]

(Received on September 17, 2004: Accepted on January 26, 2005)

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 cationic polymers for flocculation mechanism analysis. Flocculation of stock and physical strength of paper were similar when using branched PAM and linear PAM with fillers and microparticles. Flocculation and physical strength were also similar when using branched PAM and linear PAM and microparticles without fillers. In that case excessive flocculation was not produced, so formation was improved but physical strength was decreased.

When using branched PAM instead of linear PAM with filler addition, drainage time was decreased, air permeability was improved, and physical strength was increased.

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

보류의 목적은 종이를 구성하는 각종 섬유 및 미세분을 서로 엉키게 하여 와이어로 빠지지 않고 최대한 많이 유지시키는 것이기 때문에 보류를 시키기 위해서는 다양한 보류기작을 적용하여 응집을 촉진시키는 것이 필수적이다. 이러한 목적을 달성하기 위해 제지 산업에서는 다양한 종류의 보류 시스템을 초지기의 특성과 제품의 품질 등을 고려하여 적용하게 된다. 다양한 보류 시스템을 대부분 음전하를 가지고 있는 지료 내에 투여하게 되면 서로 다른 전하들끼리 응집을 형성하게 된다. 이러한 응집은 제지 공정에 전반적으로 관련하고 있으며 그로 인해 제지 산업에서 매우 중요한 의미를 차지하고 있다. 응집은 지료가 조성될 때부터 완제품으로 출시될 때까지 공정효율성 측면에서나 제품 품질면에 많은 영향을 미친다.¹⁾

Shin 등²⁾은 매우 다분지형인 PAM이 보류, 탈수를 개선시킨다고 하였으며, 이는 PAM의 구조 변경이 제지 공정에 미치는 예라고 할 수 있다. 이에 본 연구에서는 선형과 분지형의 양이온성 고분자를 이용하여 고분자의 형태에 따라 종이 내에 분포하고 있는 섬유의 응집의 차이를 분석하고, 종이 물성과의 상관관계를 알아보기 위하여 선형의 골격에 측쇄 구조를 가지는 분지형 PAM을 적용하여 보류, 탈수 등의 공정실험과 강도 실험을 실시하였다.

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 선형과 분지형의 양이온성 폴리아크릴아마이드(cationic polyacrylamide, C-PAM)와 무기-유기마이크로파티클을 사용하였다. 보류제의 자세한 물성은 Table 1과 같다. 또한 이번 실험에 사용된 충전제로는 OMYA KOREA사의 Hydrocarb 75F 중질탄산칼슘(ground calcium carbonate, GCC)을 사용하였다.

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 고해하였다.

2.3.2 보류시스템의 적용

선형 C-PAM과 분지형 C-PAM을 적용하였을 때 종이 내부의 섬유 응집 분포와 종이 물성을 알아보기 위해 Table 2와 같은 보류 시스템을 적용하였으며 IM은 무기마이크로파티클(Inorganic microparticle)을 OM은 유기마이크로파티클(Organic microparticle)을 의미한다.

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 (Cibasc)	Medium	High
Branched C PAM	MP830 (Buckman)	10	700
Inorganic microparticle (IM)	HYDROCOL OTK (Cibasc)	0.7	-
Organic microparticle (OM)	POLYFLEX M8 (Cibasc)	7	200

Table 2. Classification of retention systems depending on C-PAM configuration

	PAM (ppm)	IM (ppm)	OM (ppm)	Filler (%)
TCP-1	Linear	500	-	15
TCP-2	Branch	500	-	15
TCP-3	Linear	500	1200	15
TCP-4	Branch	500	1200	15
TCP-5	Linear	500	-	120
TCP-6	Branch	500	-	120

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 습지가 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 계산하였다.

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

여기서, T = paper strength

B = bonding strength

F = fiber strength

2.3.7 파괴시험

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

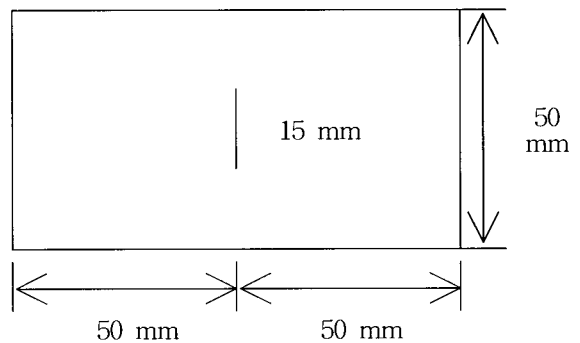


Fig. 1. Sample for fracture toughness measurement

3. 결과 및 고찰

3.1 응집특성

Figs. 2, 3은 충전제를 첨가하지 않았을 때와 첨가하였을 때 선형 PAM과 분지형 PAM의 응집을 마이크로파티클의 종류에 따라 나타낸 그래프이다. 서로 다른 응집 크기의 상대적인 발생빈도는 y축에 FN (relative frequency number of flocculation)

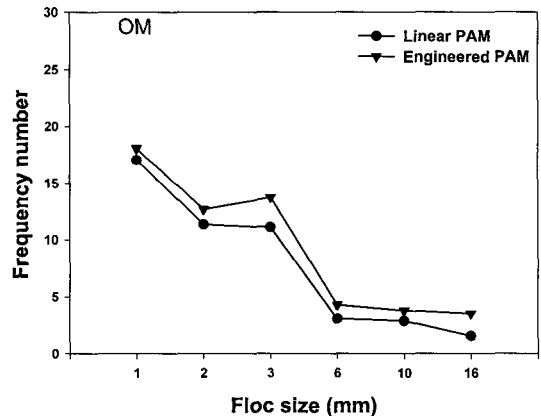
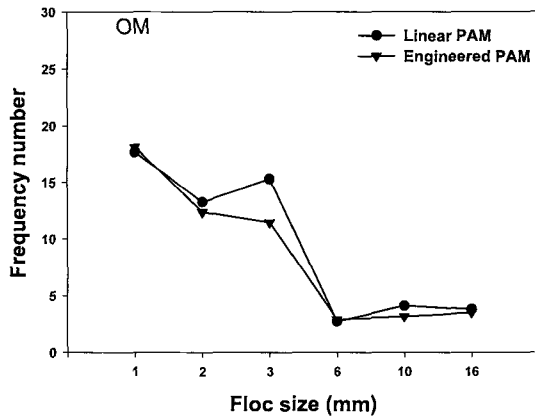
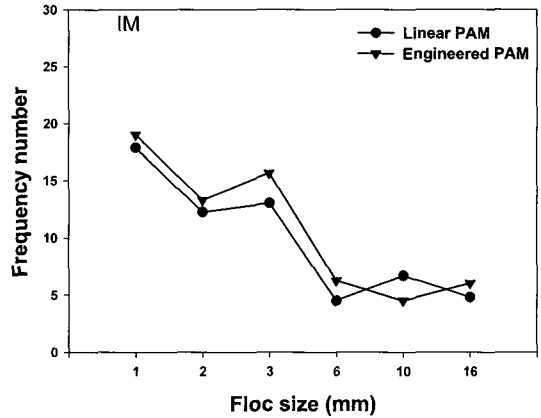
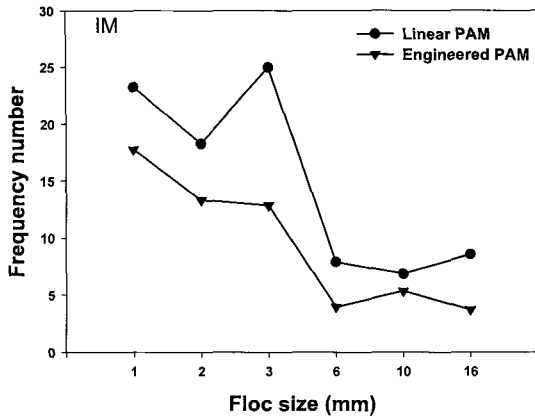


Fig. 2. Floc size depending on PAM configuration by inorganic and organic microparticle system when fillers were not added.

Fig. 3. Floc size depending on PAM configuration by inorganic and organic microparticle system when fillers were added.

으로 나타내었다. 펄프와 미세분의 응집만을 고려한 상황에서는 무기, 유기마이크로파티클 모두에서 선형 PAM의 응집이 강하게 나타났지만, 충전제를 첨가하였을 경우 응집형성이 역전되는 경향을 나타내었다. 또한 분지형 PAM의 경우 충전제를 첨가하였을 때와 첨가하지 않은 경우의 응집 형성이 큰 차이가 나지 않는 것을 볼 수 있었다. 이는 선형 PAM의 경우 미세분과 결합할 수 있는 부분이 한정되어 있는 반면 분지형 PAM의 경우 선형 PAM보다 결합할 수 있는 부분이 더 많기 때문으로 사료된다.

3.2 습지형성속도

양이온성 고분자에 따른 습지형성 속도의 그래프를 Fig. 4에 나타내었다. 습지의 형성되는 시간은 탈수와 같은 개념이기 때문에 응집에 따라서 탈수 속도를 알아볼 수 있는 간접적인 지표라 할 수 있다.³⁾ 탈수 즉 습지가 형성되는 속도는 응집의 영향을 받기 때문에 충전제를 첨가하지 않았을 경우 응집 형성이 높은 선형 PAM을 적용하였을 때 습지가 형성되는 시간이 빨랐지만, 충전제의 첨가가 이루어진 경우는 응집 발생이 줄어든 선형 PAM보다 응집 형성이 많이 이루어진 분지형 PAM을 첨가한 경우 습지가 형성되는 시간이 빨랐다. 이러한 경향

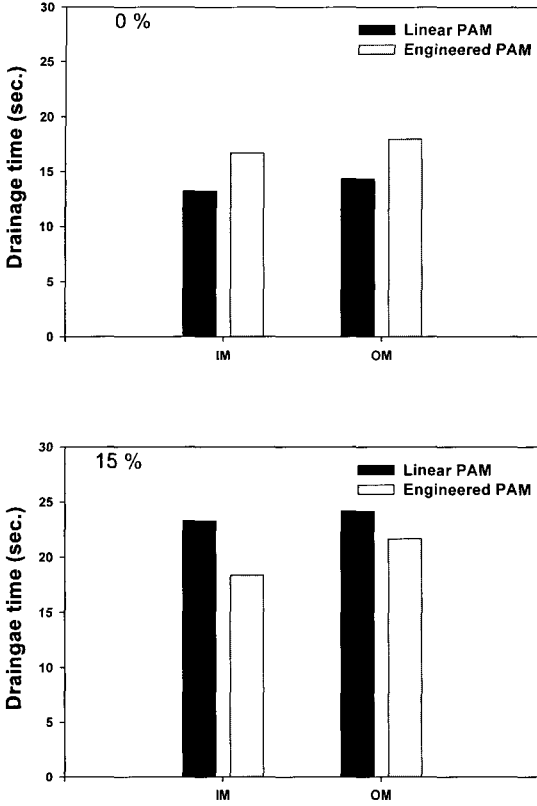


Fig. 4. Drainage time depending on PAM configuration and % filler addition.

은 무기와 유기마이크로파티클 모두에서 같은 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

선형 PAM을 첨가하여 초지한 종이의 응집 크기는 분지형 PAM의 경우보다 컸을 것이지만 보류된 충전제의 작용으로 응집의 크기가 작은 것처럼 보였을 것으로 생각된다. 응집이 크게 형성된 선형 PAM의 경우 콤팩트하게 압축되지 못한 상태여서, 충전제가 없는 조건에서 수초지를 한 경우 탈수성이 양호한 듯 보이나, 충전제를 첨가한 경우 충전제가 filtration 메카니즘으로 보류되면서 탈수성이 급격히 악화되고 표면층에 편재하게 되어, 투기도가 떨어지게 되는 것으로 판단된다.

3.3 보류도

Figs. 5, 6은 양이온성 고분자에 따른 회분함량과 보류도를 나타낸 그래프이다. 선형 PAM의 경우 충

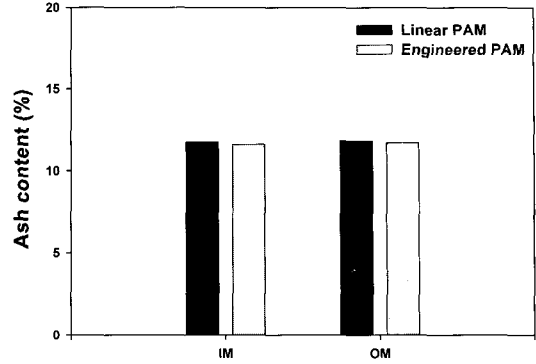


Fig. 5. Ash content depending on PAM configuration.

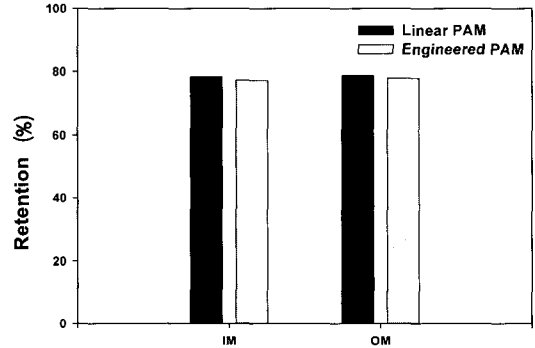


Fig. 6. Retention depending on PAM configuration.

전제의 양이 증가할수록 응집의 발생이 줄어들며 보류도가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 분지형 PAM의 경우에 있어서도 선형 PAM과 비슷한 회분함량과 보류도를 볼 수 있었다. 이는 분지형 PAM의 경우 응집의 발생이 크게 줄어들지는 않지만, 선형 PAM에 비해 더 강한 응집을 형성하지도 않기 때문에 비슷한 보류도를 나타내는 것으로 사료된다.

3.4 구조적 특성

Figs. 7은 양이온성 고분자를 달리하였을 때 각 시편의 투기도를 나타낸 그래프이다. 여기서 볼 수 있듯이 분지형 PAM의 경우 종이 내부 구조가 더 다공성의 구조를 나타내고 있음을 알 수 있었으며, 이는 분지형 PAM의 구조 때문으로 사료된다. 분지

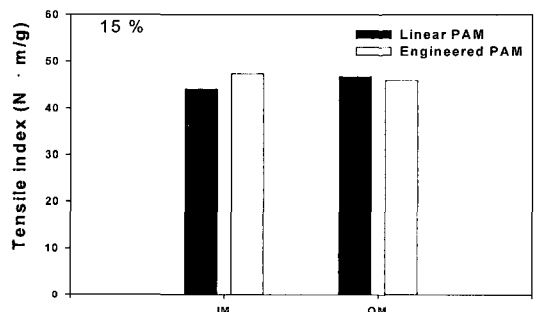
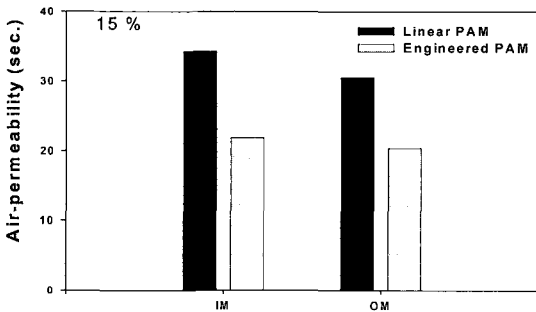
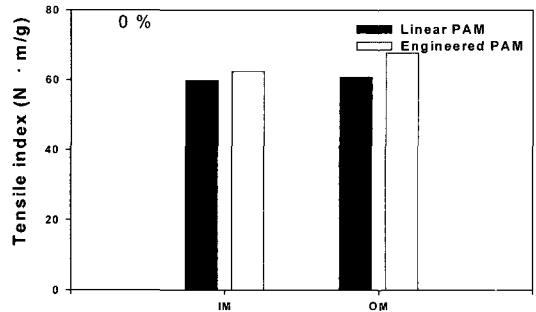
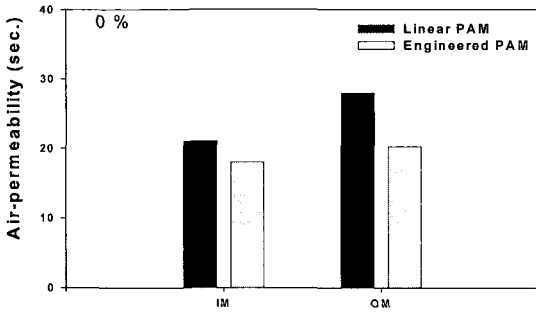


Fig. 7. Air permeability depending on PAM configuration and % filler addition.

Fig. 8. Tensile index depending on PAM configuration and % filler addition.

형 PAM의 경우 축쇄구조를 가지고 있기 때문에 선형 PAM의 경우보다 종이 내부 밀도가 더 낮아진 것으로 사료된다.

3.5 종이의 강도적 특성

Figs. 8, 9는 양이온성 고분자의 적용을 달리하였을 때 각 시편의 강도 값을 나타낸 그래프이다. 충전제를 첨가하지 않았을 때 응집이 크게 형성된 선형 PAM의 경우 분지형 PAM을 적용하였을 때보다 낮은 강도 값을 보였으며, 이는 지합의 영향이 크기 때문으로 사료된다. 충전제를 첨가하였을 때 유기 마이크로파티클을 적용한 시편의 강도 값이 분지형 PAM 적용 시편이 선형 PAM 적용 시편보다 낮게 나타났다. 이는 선형 PAM을 적용하였을 때보다 응집의 형성에 의해 지합이 나빠졌기 때문이며, 무기 마이크로파티클의 경우 분지형 PAM의 강도가 높게 나온 것은 지합이 크게 나빠지지 않았으며, 결합 강도가 선형 PAM보다 분지형 PAM을 적용했을 때 더 크기 때문으로 사료된다. 양이온성 고분자를

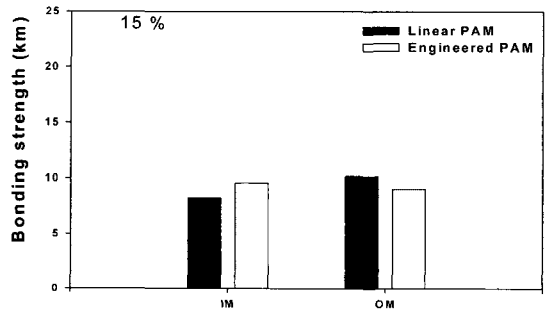
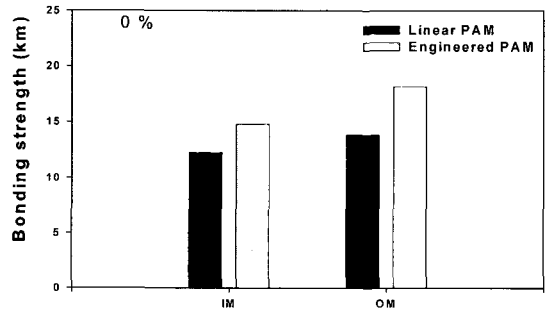


Fig. 9. Bonding strength depending on PAM configuration and % filler addition.

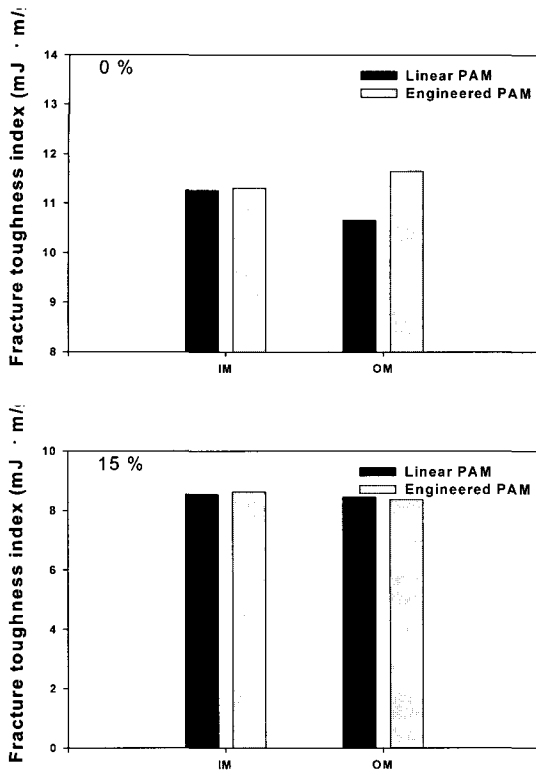


Fig. 10. Fracture toughness depending on PAM configuration and % filler addition.

변경하였을 때 파괴시험의 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 종이가 결점을 가진 상태에서 시험을 하기 때문에 파괴시험은 제지 공정의 지질 문제나 운전성 등의 평가에 이용되고 있다.⁴⁾ 파괴시험은 충전제를 첨가하였을 때나, 첨가하지 않았을 때나 양이온성 고분자의 영향을 크게 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 양이온성 PAM이 달라짐에 따라 응집의 변화도 크게 있었지만 어느 정도 이상의 응집이 형성되었기 때문에 시편의 지합의 저하가 이루어지게 되어 비슷한 파괴인성을 나타낸 것으로 사료된다. 또한 충전제를 첨가하였을 경우에는 응집의 변화와 지합의 변화가 비슷하게 나타났기 때문에 역시 비슷한 파괴인성을 나타낸 것으로 사료된다.

4. 결론

양이온성 고분자를 선형과 분지형을 사용하여 보류와 탈수 그리고 종이 강도에 미치는 영향을 알아보았다. 분지형 PAM의 경우 충전제를 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때 큰 응집의 변화가 일어나지 않거나 응집의 형성이 약간 더 발생하는 경향을 보이며, 그에 따라 응집의 발생이 줄어들지만, 큰 지합의 저하가 이루어지지 않고도 탈수나 보류에 큰 저하가 발생하지 않는 것을 볼 수 있었다. 이는 선형 PAM과 유기마이크로파티클을 사용하였을 때와 비슷한 거동이며, 강도적 특성은 선형 PAM과 분지형 PAM 모두 어느 정도 이상의 응집을 형성하였기 때문에 큰 차이가 없었으며, 파괴인성의 경우에도 비슷한 경향을 나타내었다. 결론적으로 양이온성 고분자의 변화에 의해 응집 형태가 달라짐을 알 수 있었으며, 양이온성 고분자의 구조적인 차이에 따라 종이의 투과성의 차이가 나타났으며, 충전제를 첨가하지 않았을 때 응집의 발생에 따른 종이의 강도적 차이는 있었지만, 충전제의 첨가로 인한 강도의 편차가 줄어들을 알 수 있었다.

인용문헌

1. Blanco, A., Negro, C., Tijero, J., Developments in Flocculation, pp. 1-5, Pira International, Surrey (2001).
2. Shin, J. H., Han, S. H., Sohn, C. M., Ow, S. K., Mah, S. K., Highly branched cationic polyelectrolytes : filler flocculation. Tappi J. 80(11):179-185 (1997).
3. Unbehnd, J. E., Tappi Home Study Course on Wetend Chemistry, D-1 (1990).
4. Youn, H. J., Shin, D. S., Effect of beating and pressing on fracture toughness of paper, J. Korea Tappi, 32(4):1-9 (2000).