

나노 콜로이달 실리카를 이용한 포장용지의 미끄럼특성 제어

이원노 · 김형진[†]

(2005년 3월 18일 접수: 2005년 8월 10일 채택)

The Control of Anti-slip Characteristics of Packaging Paper Using Nano-colloidal Silica

Won-No Lee and Hyoung-Jin Kim[†]

(Received on March 18, 2005: Accepted on August 10, 2005)

ABSTRACT

In this study, a nano-colloidal silica sol was applied to control the anti-slip property by spraying on kraft paper. Two kinds of nano-colloidal silica sol which have cationic and anionic charge were applied in kraft paper, and the friction and physical strength properties of kraft paper were investigated. The application of colloidal silica sol on wet web in wet-end process by spraying method was tried to improve the friction property and to avoid the general problems of machine contaminations caused by the scattering of sprayed silica particles in dryer part. The physical properties of sheet were also improved by the application of wet web spraying method, and the optimum conditions of wet web spraying operation were closely related with the conditions of pH and electrical charge of wet web and silica sol.

Keywords : nano-colloidal silica sol, friction, spraying treatment on wet web, anti-slip property.

• 국민대학교 임산공학과(Department of Forest Products, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea)

† 주저자(Corresponding author) : E-mail; hyjikim@kookmin.ac.kr

1. 서론

미끄럼 방지제는 크라프트지 및 라이너 등과 같은 포장 용지류를 이용하여 가공한 지대나 포장용 상자의 운송, 적재에 따른 미끄럼 현상을 제어하기 위한 목적으로서 사이즈 프레스를 이용하거나 건조부의 드라이어 드럼 균 사이에서 분무처리를 행하여 시트의 표면 마찰특성을 증대시키기 위하여 사용된다. 일반적으로 미끄럼 방지제를 이용한 표면 처리는 가공비용이 비교적 적고, 공정에 쉽게 적용할 수 있는 장점을 지니고 있으며, 공정에서 야기될 수 있는 문제점을 신속히 개선할 수 있어 제지공정에서 주로 도입하는 방법 중 하나이다.¹⁻⁴⁾ 미끄럼 방지제는 주로 실리카⁵⁾ 계통의 미세한 입도를 지닌 고흡분을 주 원료로 사용하고 있으며, 용도에 따라 포장용지의 silp 방지나 릴 운전 중에 야기되는 권취 시트의 미끄러짐 제어에 사용되거나, 제지공정의 충전제나 보류 및 탈수 촉진제로도 사용되고 있다.⁶⁾

미끄럼방지제의 표면처리 과정 중 기존의 분무 방식은 드라이어 드럼의 2군 또는 3군 등에서 시트의 표면에 미세노즐을 이용, 분무 처리하여 마찰특성을 부여하고 있다. 그러나 높은 온도가 요구되는 드라이어 드럼 균에서의 미끄럼 방지제 적용은 시트의 용도 및 초지 조건에 따라 적용한계와 많은 문제점을 발생시키고 있다. 특히 고온으로 인한 실리카의 응집은 드라이어 균의 구조에 따라 분무처리⁷⁾ 과정 중 비산된 미끄럼 방지제의 고흡분 입자들이 서로 응집하여 굳어지는 현상으로 인해 기계의 마모 및 부식을 야기시켜 초지기의 고장 및 수명을 단축시키며, 응집된 덩어리로 인해 처리된 시트

내에 반점을 발생하거나 오염물질의 전이를 야기시켜 제품의 품질을 저하시키기도 한다.

따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 개선하고자 sol-gel²⁾을 적용하여 제조한 새로운 유형의 양전하 및 음전하를 지니는 나노사이즈의 콜로이달 실리카를 습부 지필공정에 적용하여 미끄럼 방지효과의 발현 및 이에 따른 미끄럼 특성의 영향 분석, 제조된 시트의 물리적 특성을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

2.1.1 펄프

실험실용 수초지 제조에 사용한 펄프는 국내 A 사로부터 분양 받은 UKP를 이용하였으며 고히조건 및 여수도를 동일하게 조절하여 사용하였다.

2.1.2 콜로이달 실리카

시트의 미끄럼 특성을 제어하기 위하여 sol-gel 법에 의해 nano-size로 제조한 콜로이달 실리카를 사용하였으며, 물리·화학적 특성은 Table 1과 같다.

2.2 실험방법

2.2.1 습지필의 표면도포에 의한 미끄럼 방지 처리

표면도포에 의한 미끄럼 방지처리는 Fig. 1에서와 같이 미세분무 노즐을 이용한 실험실용 분무장치를 이용하였다. 분무장치는 수초지기의 성형부 위에 설치하였으며, 탱크에 정량 펌프를 연결시켜

Table 1. The general characteristics of nano-sized colloidal silica

	SiO ₂ (wt%)	Na ₂ O (wt%)	pH	Size (nm)	Viscosity (cps)	Specific gravity	Appearance	Charge
ANS*	10	<0.2	9.5	20~30	below 5cps	1.1	colorless, transparent	-
CNS**	30	<0.02	3.2~5.0	10~20	below 20cps	1.2	colorless, transparent	+

ANS* : Anionic charged Nano Silica

CNS** : Cationic charged Nano Silica

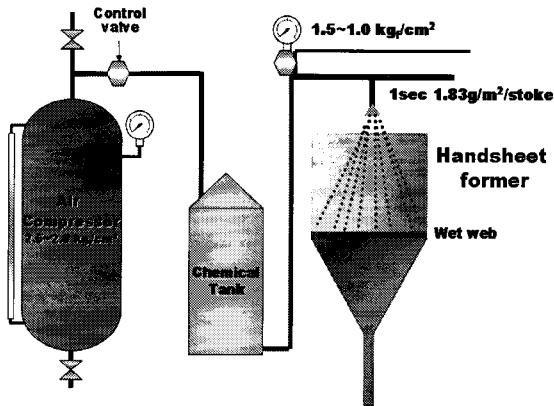


Fig. 1. Schematic diagram of spraying treatment of wet web with laboratory nozzle system.

일정 유량의 colloidal silica를 분무기로 이송하였다. 또한 순환 루프 상에 설치된 밸브를 조절하여 노즐로 공급되는 압력을 1.5~1.0 kg/cm²로 일정하게 유지시켰다. 증류수에 양전하 및 음전하를 띠는 colloidal silica를 농도 1%로 희석한 후 30분간 교반하여 tank에 충전시키고, 에어컴프레서로부터 공급되는 압력 2.5~2.0 kg/cm²의 압축공기와 혼합시켜 미분화한 다음 균일하게 web상에 분무되도록 하였다. 노즐의 이동 속도는 1초에 1회 왕복하도록 하여 분무량이 약 1.83 g/m²/stroke이 되도록 조절하였으며, 3회 반복하여 실험을 실시하였다. 실험에 사용한 분무조건은 Table 2에 나타났다.

Table 2. Spraying parameters of colloidal silica

Nozzle type	Hanmi AA-EF100
Consistency of colloidal silica, %	1
Spraying pressure, kg/cm ²	2.5~2.0
Spraying width, mm	300
Nozzle height from the wire of the handsheet former, mm	400
Nozzle angle to wire	90°

2.2.2 습지필의 pH 조절에 의한 콜로이달 실리카의 분무처리

공시 UKP를 실험실용 Valley beater로 여수도 330 ml CSF가 되도록 고해한 후, 평량 80 g/m²의 수초지를 제조하였다. 습지필의 pH 조건에 따른 콜로이달 실리카의 지층 내 특성을 평가하기 위하여 지료의 pH를 4, 7, 9 조건으로 정확히 조절하기 위하여 수초지기의 상부 수절선까지 물을 채운 다음 H₂SO₄ 0.1 N을 10배 희석하여 pH 4의 조건에서 90 ml, pH 7의 조건에서 6 ml, pH 9의 조건에서는 NaOH 0.1 N을 2배 희석하여 42 ml를 지료와 함께 첨가시켜 수초지기 내에서 충분히 반복 couching 처리하여 균일하게 교반되도록 하였다. 탈수 후 습지필 위에 Fig. 1의 분무장치를 이용하여 nozzle 분사를 행하였으며, 55 kg/cm²의 압력조건으로 3분간 습윤압착 처리 후, drum dryer를 이용하여 건조하였다.

2.2.3 수초지의 내마찰 및 물리적 특성 평가

30 cm × 30 cm로 제조된 수초지의 중앙 부위를 기준으로 좌우 edge부분을 5 cm씩 잘라낸 후 마찰 시험기의 load cell에 요구되는 10×10 cm의 시편을 재단하였다. 마찰특성은 TAPPI standards T816 om-92에 의거하여 평가하였으며, 각각의 시료 당 10회 반복 측정하여 평균하였다. 측정 시 마찰시험기(Toyoseiki friction tester TR)의 speed는 100 mm/min, length 25 mm, load cell 10 N(1 kg)의 조건으로 측정하였다. 또한 수초지의 물리적 특성을 평가하기 위하여 인장강도 및 신장율(L&W tensile strength tester)을 측정하였으며, 파열강도(L&W bursting strength tester), roughness (Bentsen tester), 회분 정량 및 SEM-EDAX을 이용한 colloidal silica의 섬유 내 분포특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분무처리에 의한 시트의 내마찰 특성

Fig. 2, 3 및 4는 ANS 및 CNS를 분무처리 한 시트의 정마찰 및 동마찰 계수와 roughness 특성

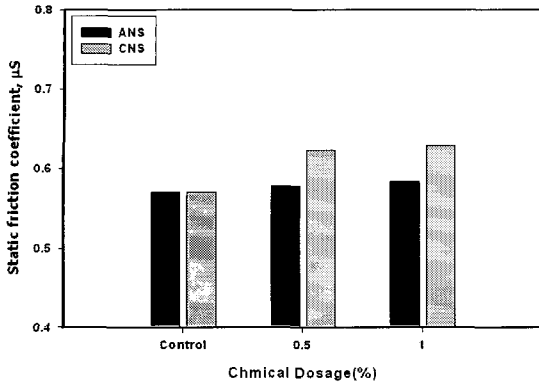


Fig. 2. Static friction coefficient of spray treated-sheets versus colloidal silica sol dosages.

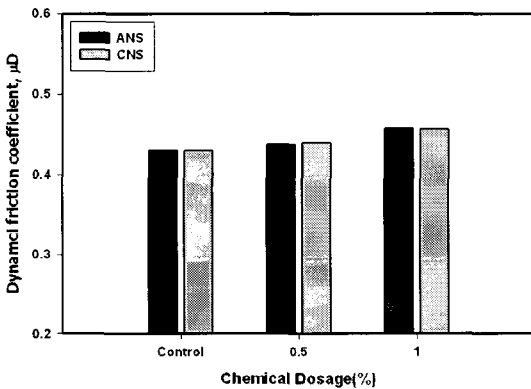


Fig. 3. Dynamic friction coefficient of spray treated-sheets versus colloidal silica sol dosages.

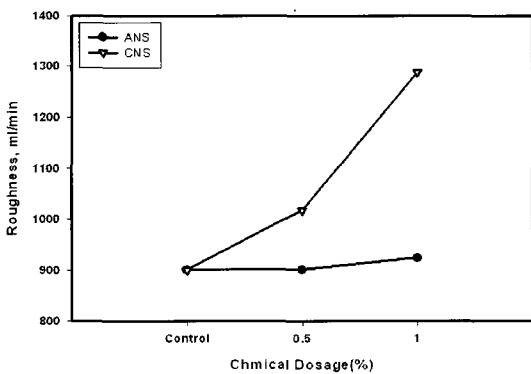


Fig. 4. Roughness of spray treated-sheets versus colloidal silica sol dosages.

을 나타낸 것이다. 실리카의 첨가비율에 따라 마찰 계수 및 시트의 roughness는 증가하는 경향을 나타냈으며, 특히 ANS보다 CNS로 분무처리 하였을 경우 마찰특성이 보다 우수함을 알 수 있었다.

ANS 0.5% 및 1% 조건으로 분무처리 하였을 경우 정마찰 계수의 증가율은 1.3%, 2.2%의 증가율을 나타냈으나, CNS는 9%, 10%의 증가율을 나타냈다. Fig. 3은 동마찰계수에 대한 결과를 나타낸 것으로서 0.5% 및 1%조건으로 분무처리 하였을 경우 ANS는 1.7% 및 6.3% 증가하였으며, CNS는 2.3% 및 6.1% 정도 증가하였다. Roughness의 경우 CNS 1%로 분무처리 하였을 경우 약 45%의 증가폭을 보였다. 따라서 나노 실리카 졸을 이용한 습부공정에서의 표면 처리가 시트의 내마찰 특성에 개선 효과가 있음을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과는 실리카 나노입자가 시트의 roughness를 증가시켜 표면 특성에 영향한다고 사료된다.

3.2 습지필의 pH 조절에 따른 시트의 내마찰 특성

Fig. 5, 6 및 7은 분무처리 시 습지필의 pH조건에 따른 시트의 정마찰 및 동마찰 특성 변화와 roughness 특성을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 음(-)전하를 띄는 ANS를 분무처리 하였을 경우 정마찰계수는 습지필 조건이 pH 9 조건에서 pH 4 및 pH 7 조건보다 약 9.8% 정도 높은 증가율을 보였다. 이러한 결과는 음(-)전하를 띄는 ANS의 경우 최적 pH가 9 이기 때문에 pH 9 조건에서 가장 양호한 지층 내 결합을 형성하여 마찰특성에 영향을 미친것으로 사료된다. 또한 정마찰계수와 마찬가지로 동마찰계수의 경우에서도 pH 9조건에서 가장 우수한 결과를 나타냈다. 동일 pH조건에서는 양(+)전하를 띄는 CNS를 적용한 경우 음(-)전하를 띄는 ANS에 비해 평균 15% 정도 높은 마찰특성을 보였으며, 습윤 지필이 알칼리 조건일 때 보다 산성 조건일 때 마찰특성이 우수함을 확인하였다. CNS의 경우 가장 우수한 마찰특성은 pH 4 에서 나타났으며 control 조건에 비해 21% 정도 개선 효율을 나타냈다. 결과적으로 CNS의 경우 최적 pH조건이 3~5이기 때문에 산성 조건에서 가장 양호한 특성

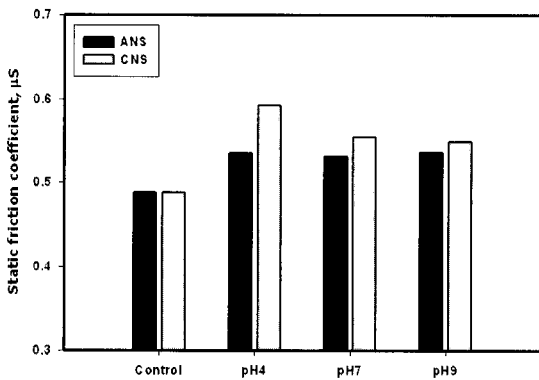


Fig. 5. Static friction coefficient of pH controlled sheets versus colloidal silica sol dosages.

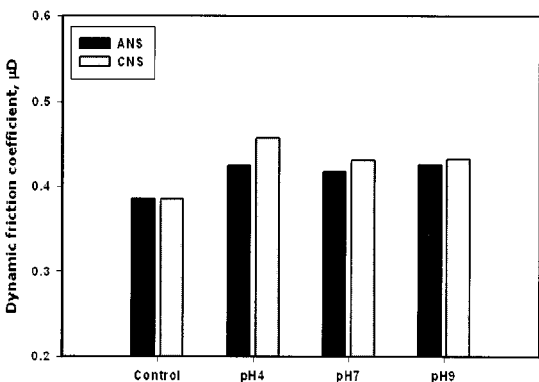


Fig. 6. Dynamic friction coefficient of pH controlled sheets versus colloidal silica sol dosages.

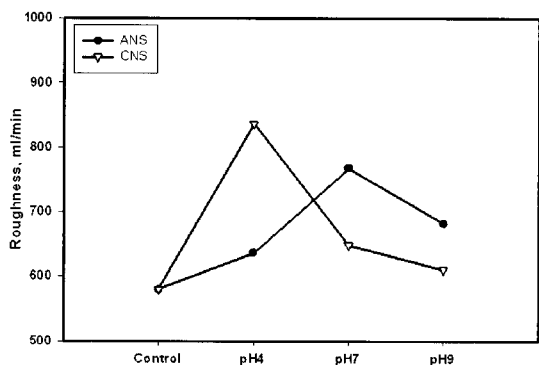


Fig. 7. Roughness of controlled sheets versus colloidal silica sol dosages.

을 나타냈다. 또한 CNS는 양(+)전하를 띄기 때문에 섬유 표면의 free hydroxyl group와의 정전하적 결합이 ANS보다 우수하며, 섬유간 수소결합을 촉진함으로써 ANS를 분무처리 한 조건보다 우수한 마찰특성을 나타냈다고 판단된다. 또한 이러한 결과는 Fig. 7에 나타난 roughness 결과에서도 확인할 수 있었으며, 역시 CNS의 경우 pH 4에서 ANS의 경우 pH 9에서 가장 높은 증가율을 나타냈다. 이상의 결과로서 음(-)전하를 지니는 ANS의 경우 증성초지 조건의 공정에서 우수한 마찰특성을 부여할 수 있을 것으로 사료되며, CNS는 산성초지 조건을 지니는 공정에서 효과적인 것으로 판단된다.

3.3 습지필의 분무처리에 의한 시트의 표면 분석

SEM-EDAX (JSM-5410)를 이용하여 섬유 표면에서의 silica입자 분포를 확인하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타냈다.

사진 (a)는 분무 처리한 시트에서의 섬유 구조를 나타낸 것이며, (b)는 섬유 표면에서의 산소 분포상태를 나타낸 것이며, (c)는 실리카 입자의 분포상태를 나타낸 전자현미경 이미지로서 실리카 입자의 분포 상태가 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 섬유표면의 실리카 입자 흡착 상태 및 모양을 관찰하기 위하여 고배율의 단층 촬영이 가능한 주사전자현미경(Hitachi S-4300)을 이용하여

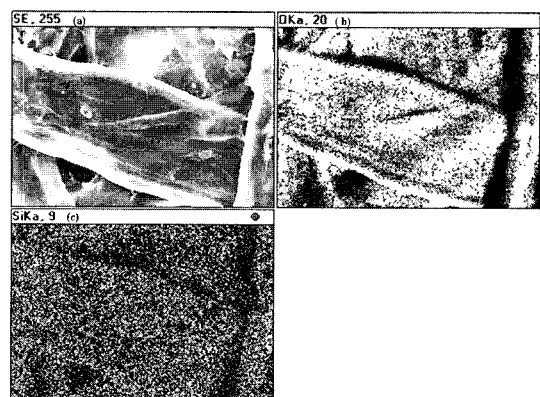


Fig. 8. SEM-EDAX images of sheet surface sprayed with ANS.

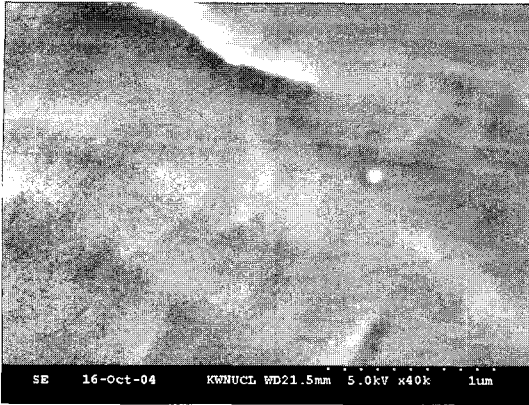


Fig. 9. High resolution SEM image of sheet surface sprayed with 1% ANS. (magnification x40,000)

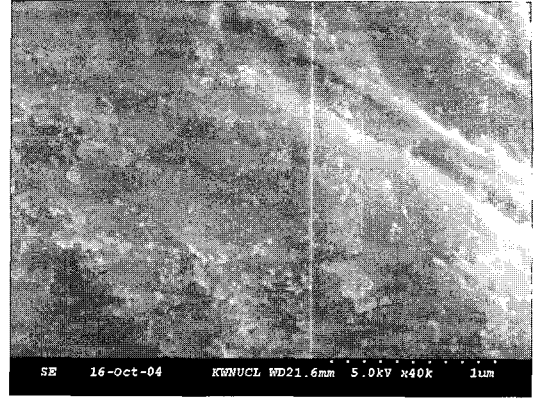


Fig. 11. High resolution SEM image of sheet surface sprayed with 5% ANS. (magnification x40,000)



Fig. 10. High resolution SEM image of sheet surface sprayed with 1% CNS. (magnification x50,000)

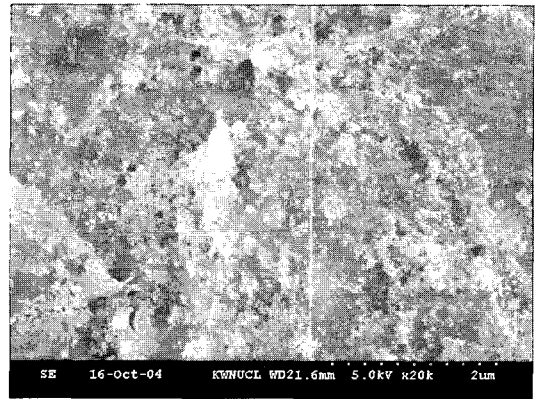


Fig. 12. High resolution SEM image of sheet surface sprayed with 1% CNS. (magnification x40,000)

Figs. 9~12와 같은 섬유표면구조의 정밀 이미지를 얻었다. Fig. 9 및 10은 ANS와 CNS 1%를 각각 시트의 습지필에 분무 처리한 경우로서, 섬유 표면에서의 실리카 입자 모양은 관찰하기 어려웠으며 첨가비율을 5%로 높여 분무처리 한 결과 Fig. 11 및 12에서와 같이 지층 표면에 분포된 실리카 입자의 모양을 관찰할 수 있었다. 또한 습윤지필에 분무 처리를 행하였을 경우 음전하를 지니는 실리카의 착체 형상보다 양전하를 지니는 실리카의 착체가 섬유표면에 더욱 강하게 응집되어 있음을 관찰할 수 있었다.

3.4 습지필의 pH조절에 따른 물리적 강도 특성

Fig. 13 및 14는 습지필의 pH 조절에 따른 인장강도 및 신장을 변화를 나타낸 결과이다.

습지필에 ANS를 분무처리 하였을 경우 인장강도는 습지필의 초지조건 pH 7에서 9.1%의 강도 증가율을 보였으며, 초지조건 pH 4 및 pH 9에서는 무처리 조건과 비교했을 때 강도변화의 차이는 거의 나타나지 않았다. 또한 CNS를 분무 처리한 경우에는 습지필의 초지조건 pH 4, pH 7 및 pH 9 조건 모두 인장강도의 변화가 거의 나타나지 않았다. 신

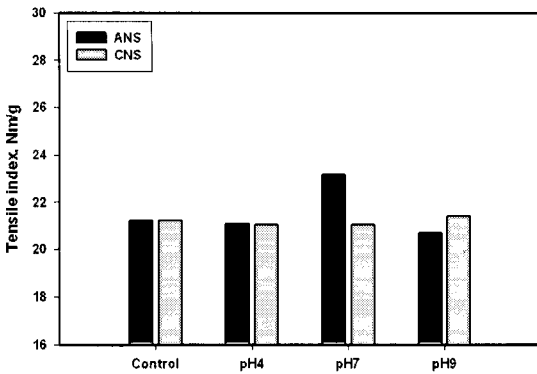


Fig. 13. Changes in tensile index according to the control of pH conditions of wet web during spraying colloidal silica sol.

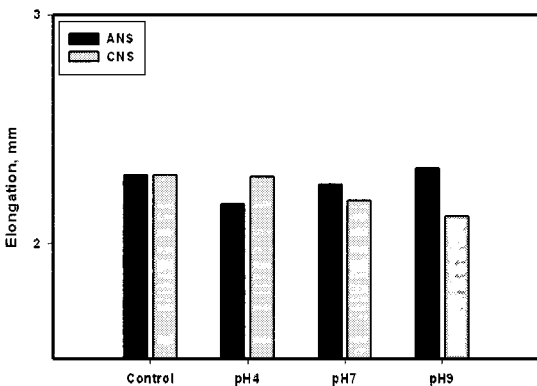


Fig. 14. Changes in elongation according to the control of pH conditions of wet web during spraying colloidal silica sol.

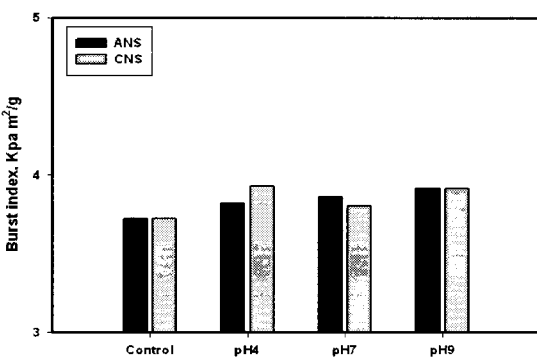


Fig. 15. Changes in burst index according to the control of pH conditions of wet web during spraying colloidal silica sol.

장율의 경우 ANS 분무처리 시 pH 9 조건에서 1.3% 정도 증가를 나타냈으며 pH 4 및 pH 7 조건에서는 미세한 증가를 나타냈으며, CNS 분무처리 경우 치료의 pH가 높아짐에 따라 신장율은 다소 감소되었다. Fig 15는 파열강도 특성을 나타낸 것으로서 ANS를 분무처리한 경우 초지조건 pH 7에서 5.0%의 강도 증가율을 나타냈으며, 초지조건 pH 4 및 pH 9에서는 각각 2.5% 및 3.6%의 증가율을 보였다. CNS의 경우 초지조건 pH 4 및 pH 9에서 평균 5.5%의 증가율을 나타냈으며, pH 7 조건에서는 2.5% 정도 향상된 결과를 나타냈다.

4. 결론

포장용지의 미끄럼 특성을 제어하기 위하여, 기존 초지 공정의 건조부에서 분무도포 방식의 비산에 따른 초지용구 오염 등의 문제점을 해결하고자 본 연구에서는 습부 web공정의 습윤 지필에 나노 콜로이달 실리카를 분사시켜 시트의 미끄럼성 제어 효과와 물리적 특성에 대하여 평가하고자 하였다. 음전하 및 양전하를 띄는 콜로이달 실리카를 습윤 지필 상에서 분무처리 하였을 경우 마찰특성이 증가하는 것을 확인 하였고, SEM-EDAX에 의한 시트의 표면을 분석한 결과 콜로이달 입자가 섬유 표면에 부착되어 있음을 확인 할 수 있었다. 또한 콜로이달 실리카의 전하 특성 및 습윤 지필의 pH 조건에 따라 내마찰 특성의 차이가 나타남을 확인하였다. 음(-)전하를 띄는 ANS의 경우 최적 pH가 9이기 때문에 중성초지 조건에 의한 수초지 제조 시 셀룰로오스 섬유와의 반응성이 우수하였고, CNS의 경우 최적 pH조건이 3~5이기 때문에 산성 초지 조건에서 양호한 결과를 나타냈다. 또한 colloidal silica를 습윤 web상에 분무 적용 하였을 경우 건조 시트의 제반 물리적 강도특성이 향상되는 것을 확인하였다.

인용문헌

1. Anna, J., Christer, F., Dennis, G., Urban, H., Paper friction-influence of measurement conditions. Tappi J. 81(5):175 (1998).
2. 김태훈, 박상준, 박상권, 임종주, W/O

- Microemulsion을 이용한 나노 실리카 입자 제조. *Applied chemistry*, 5(1): 195-198 (2001).
3. Dennis E. Gunderson, Concerning coefficient of friction, *Tappi J.* 83(6): 39 (2000).
 4. Inoue M., Gurnagul N. and Aroca P., Static friction properties of linerboard. *Tappi J.* 73(12):81 (1990).
 5. Iler, R. K., *The colloid chemistry of silicates.* University Press, Ithaca, N.Y. (1955).
 6. Choong-Hyun Ham and Hak-Lae Lee., Flocculation and retention phenomena of microparticle retention systems based on cationic guar gums and colloidal silicas. *J. Korea TAPPI* 33(4):1 (2001).
 7. Ryu, J. Y., Improvement of plybond strength of two-ply sheets by spraying starch blends. Ph.D. Thesis, Seoul National University. (1977).