

## 건조수축 해석을 통한 종이의 벌크 및 강직성 향상

이진호<sup>1</sup> · 박종문<sup>2\*</sup>

(2011년 11월 16일 접수, 2011년 12월 12일 채택)

# Improvement of Paper Bulk and Stiffness by Using Drying Shrinkage Analysis

Jin-Ho Lee<sup>1</sup> and Jong-Moon Park<sup>2\*</sup>

(Received November 16, 2011; Accepted December 12, 2011)

### ABSTRACT

The maximum drying shrinkage velocity was proposed to verify bulk and stiffness improvement mechanism during drying according to papermaking parameters. It was based on the wet-web shrinkage behavior without the restraint of wet-web during drying, so intact drying impact could be measured. Bulking agent reduced the drying shrinkage and the maximum drying shrinkage velocity, so paper bulk increased and paper strength decreased. When adding cationic starch to stock with the bulking agent for strengthening, the bulk was increased further with additional decreasing of the drying shrinkage and the maximum drying shrinkage velocity. Paper strength also increased except tensile stiffness index with decreasing the drying shrinkage and the maximum drying shrinkage velocity. When using additional strength additives for strengthening of fiber interfaces extended by bulking agent and cationic starch, amphoteric strength additive increased paper stiffness without loss of paper bulk. It was considered that the added amphoteric strength additives were cross-linked to the stretched cationic starch and this cross-linking increased elasticity of fiber-polymer-fiber interfaces without changing the drying behavior. Paper bulk could be increased with decreasing the maximum drying shrinkage velocity. The drying shrinkage of paper also could be controlled by fiber-to-fiber bonding interfaces by the bulking agent. In this case, paper strength including stiffness was decreased by reducing fiber-to-fiber bonding but it could be improved by strengthening fiber-to-fiber interfaces with polymer complex without loss of bulk.

**Keywords:** *drying, shrinkage, velocity, bulk, stiffness, cross-linking, stretched*

1. 한국화학연구원 산업바이오화학연구센터(Korea Research Institute of Chemical Technology, Chemical Biotechnology Research Center, 141 Gaejeongro, Yuseong, Daejeon, 305-600, South Korea)

2. 충북대학교 농업생명환경대학 임산공학과 (Chungbuk National University, College of Agriculture, Life & Environment Science, Department of Forest Products & Engineering, Cheongju, Chungbuk, 361-763, South Korea)

\* 교신저자 (Corresponding Author): E-mail; jmpark@cbu.ac.kr

## 1. 서론

종이는 섬유 및 기타 충전물질이 포함된 현탁액 상태에서 탈수를 통해 지층을 형성한 후 건조 과정을 거치면서 형성되는 섬유 네트워크 구조체이며, 섬유간 결합을 형성하는 힘은 건조 과정 중 섬유의 수축 및 섬유간 수소 결합에 의해서 발생한다.

섬유간 결합에 있어서 중요한 거동은 건조 열에 의한 지필 및 섬유의 수축과 섬유간 결합에 의한 응력의 발생이며, 많은 연구자들<sup>1-9)</sup>에 의해 건조 중 발생하는 섬유의 활성화(activation)과 같은 섬유 자체의 변화와 이에 따른 종이의 강도적 변화에 대해 많은 연구를 수행해왔다. 건조 중 수축 제한에 의한 건조 스트레스의 부여는 인장 특성뿐만 아니라 인장 스티프니스(tensile stiffness)의 뚜렷한 증가를 야기하였다.<sup>10)</sup> 그 원인은 습지의 당김(draw)에 의한 지필의 스트레스 부여가 종이의 내부 구조뿐만 아니라 섬유간 결합 구조와 수소 결합에 영향을 미치게 되기 때문이다.<sup>11)</sup> 이와 같이 종이의 형성에 있어서 건조 과정에서 발생하는 섬유의 건조수축 거동은 종이의 구조뿐만 아니라 강도에 영향을 미치는 매우 중요한 현상이며, Vainio 등<sup>12)</sup>은 종이의 강도 발현과 섬유간 결합에 있어서 중요한 섬유의 활성화는 펄프의 특성에 따라 영향을 받지만, 건조와 건조 스트레스가 매우 중요한 인자라고 하였다.

종이의 건조 과정에 대한 스트레스를 평가하는데 있어서 이용되는 기존 방식은 건조된 종이에 대한 응력 완화 시험을 이용한 Kubát<sup>13)</sup>의 내부 응력법(internal stress)과 습지필의 건조 중 발생하는 응력을 로드셀을 이용하여 직접 측정하는 건조 응력법<sup>14-17)</sup> (drying stress)이 이용되고 있다. 건조 중 습지필이 받는 영향 정도를 평가하기 위해 응력을 이용하는 경우, 응력 완화 시험을 이용한 내부 응력법은 종이의 보관 시 온도와 습도의 이력현상에 따른 종이 내 응력의 소산이 발생하는 경우 응력 완화 계수에 영향을 미칠 수 있으며, 로드 셀을 이용한 건조 응력법은 강도가 약한 습지에 대한 로드 셀의 클램프의 고정에 의한 습지의 파괴와 고정된 로드 셀의 습지에 대한 건조수축의 제한에 따라 측정되는 응력이 영향을 받는 제한적인 측정 방식이라 할 수 있다.

종이는 건조수축의 정도에 따라 종이의 구조적·강도적 특성이 영향을 받기 때문에 건조의 영향 평가에 있어서 건조수축 거동을 이용하여 건조가 종이의 물리적 특

성에 미치는 영향을 평가할 경우 건조에 의한 종이의 강도적 특성뿐만 아니라 구조적 특성의 해석에도 유용할 것으로 판단된다.<sup>18)</sup> 이에 본 연구에서는 최대 건조수축 속도라는 개념을 도입하여 건조의 영향 평가 및 종이의 구조적·강도적 특성 해석에 이용하고자 하였으며, 이를 통해 종이의 구조적 특성인 벌크 향상 방안과 벌크 증가에 따라 발생하는 강직성의 저하에 대한 적절한 강도 보강 방안을 모색하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시 재료

공시 펄프는 SwBKP(Pine, Canada) 및 HwBKP (Mixed, Moorim P&P)를 국내 S제지사로부터 분양받아 사용하였다. 종이의 벌크 향상제로는 K사의 Omnibulk 889(cationic surfactant, quaterized amide-imidazoline based mixture emulsion)를 사용하였으며, 강도 향상을 위한 천연 지력 증강제로 치환도 0.04와 0.06인 S사의 양성전분(Suncasta)을 사용하였고, 합성 지력 증강제로 K사의 건조 지력제 Baystrength 711 (polyacrylamide), 습윤 지력제 Parex 617 (polyamide-epichlorohydrine) 및 양쪽성 지력증강제 Baystrength 891 (polyacrylamide)을 사용하였다.

### 2.2 실험 방법

#### 2.2.1 최대 건조수축 속도 개념 및 측정

최대 건조수축 속도(maximum drying shrinkage velocity, MDSV)란 습지가 받는 건조의 영향 정도를 평가하기 위해 도입한 건조수축 거동에 기초한 개념으로, 하중이 주어지지 않은 상태로 습지를 열판에 접촉시켜 건조 시 시간에 따른 습지의 자유 수축량을 측정하여 시간-수축변형 곡선의 최대 기울기를 최대 건조수축 속도로 정의하였다.

$$MDSV = (d\varepsilon / dt)_{max} \quad (1)$$

여기서,

$(d\varepsilon / dt)_{max}$  : Maximum slope of time-shrinkage graph

$d\varepsilon$  : Drying shrinkage of linear part in time-shrinkage graph

$dt$  : Drying time of linear part in time-shrinkage

graph

이 경우 시간-수축량 곡선의 최대 기울기는 습지의 건조에 따른 최대 건조수축 속도가 되기 때문에, 건조 시 습지가 받게 되는 건조의 영향 정도에 대한 평가가 가능할 것으로 예상하였다. 최대 건조수축 속도를 이용한 건조의 영향 평가는 지필의 수축을 기초로 한 값이기 때문에, 종이의 구조에 대한 건조의 영향을 평가하는데 기존의 응력 기준의 건조 스트레스 평가 방법보다 효과적인 것으로 판단된다. 시간에 따른 습지의 건조 변형량을 측정하기 위해 Heat Shrinkage Analyzer (HSA, Emtec Electronic GmbH)를 이용하였으며, Fig. 1에 측정 장비와 건조 변형 스트레스의 측정 원리를 나타내었다.

측정 방식은 제작한 습지를 해부용 메스를 이용하여 60 mm × 200 mm로 재단한 후, HSA를 이용하여 110℃에서 2분간의 건조수축을 측정하였다. 이 때, 건조 시 니켈과 테프론으로 코팅된 구리 열판과 접촉한 습지 위에 열판 크기로 제작한 9 g의 16 메쉬 스테인레스 와이어를 올려 습지의 cockling 현상을 최소화하였다. 5회 반복 측정한 후 평균값을 이용하여 시간-수축변형 그래프의 최대 기울기를 계산하여 최대 건조수축 속도로 정의하였고, 수초지의 물성과 비교하여 지료의 특성이나 약품 투입에 따른 건조의 영향 정도를 평가하여 건조에 따른 수초지의 건조 거동 해석에 이용하고자 하였다.

2.2.2 지료 조성 및 압착 특성 변화에 따른 건조 거동 및 수초지 물성

최대 건조수축 속도와 종이 물성간의 상관관계를 평가하기 위해 Sw-BKP, Hw-BKP에 대해 고해 하중(5.6 및 2.8 kgf) 및 여수도를 600-300 ml CSF로 변화시켜 고

해에 따른 영향을 평가하였고, 습부 압착 횟수를 달리 하여 습부 건조도 39-46% 변화에 따른 공정의 영향을 평가하였다. SwBKP, HwBKP 및 BCTMP의 고해 후 미세분을 분급하여 미세분의 종류 및 함량(0-15%) 변화에 따른 영향을 평가하였다. 또한 고해된 SwBKP, HwBKP 및 BCTMP 펄프를 건조기를 이용하여 105℃에서 12시간 건조한 후 12시간 재습윤하는 처리를 3회 까지 반복하여 각질화에 따른 영향을 평가하였다.

2.2.3 내첨 약품에 따른 건조 거동 및 수초지 물성

이론적으로 종이의 두께가 증가하면 강직성이 증가한다. 다만 주의해야 할 것은, 이 경우 두께의 증가시 탄성계수의 손실보다 두께의 증가가 효율적인 경우에만 적용된다. 실제 초지의 경우 종이의 두께 증가시 섬유간 결합이 감소하게 되어 탄성이 감소하게 되는 경우가 일반적이며, 두께 증가 대비 탄성의 손실이 커서 stiffness의 감소가 일어난다. 현재 국내에서 종이의 벌크를 향상시키기 위해 사용하는 약품 대부분의 경우 섬유간 결합을 제한, 감소시키기 때문에 벌크는 증가하지만 탄성 감소가 발생하는 것이 현장의 상황이다. 따라서 이러한 경우, 즉 종이의 구조적 특성인 벌크 향상 방안과 벌크 증가에 따라 발생하는 강직성의 저하에 대한 적절한 강도 보강 방안을 모색하기 위해, 초지용 벌크 향상제 및 지력 증강제 투입에 따른 실험을 수행하였다.

지료 조성 및 약품의 투입을 위하여, SwBKP 및 HwBKP를 3 : 7로 혼합하여 실험용 해리기를 이용하여 해리한 후 Valley beater를 이용하여 400 ml CSF로 고해하여 공시 지료로 사용하였다. 벌크 향상용 약품인 K사의 Omnibulk 889는 투입 전 1%로 희석한 후 펄프 섬유 전건 대비 0.3, 0.45, 0.6%를 첨가하였다. 지력증강

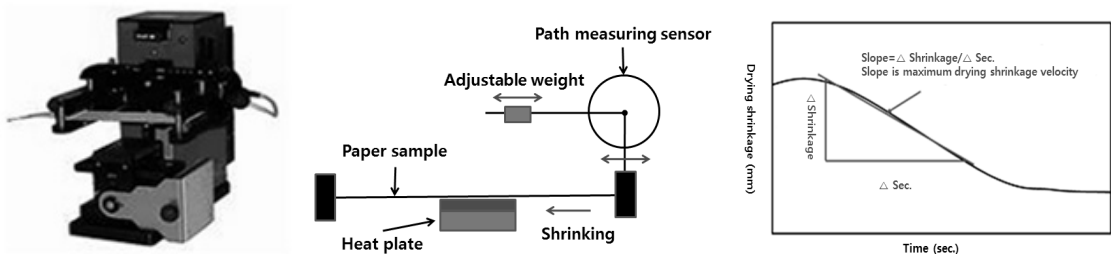


Fig. 1. Schematic illustration on measuring principle and definition of maximum drying shrinkage velocity by heat shrinkage analyzer system (HSA).

제의 경우 양성전분은 1%로 호화한 후 0, 0.5, 1.0, 1.5% 까지 전건 펄프 섬유 대비 투입하였고, 건조 지력증강제와 습윤 지력증강제는 고흥분 기준 1%로 희석 후 0.2, 0.4, 0.6% 및 0, 0.1, 0.3, 0.5%까지 전건 지료 대비 투입 하여, 각각의 약품에 따른 건조 거동 및 수초지 물성을 평가하였다.

벌크 향상제 및 지력 증강제의 투입을 위하여, 1%로 희석한 K사의 Omnibulk 889를 전건 지료 대비 0.3%로 고정 투입하여 3분간 교반 후, 1%로 호화한 양성전분을 전건 지료 대비 1% 투입하여 2분간 추가 교반하여 양성전분의 치환도별 영향을 평가하였다. 또한 지층 구조 변화에 따른 강직성 향상 방안으로 벌크 향상제 및 양성전분을 투입 후 양쪽성 지력 증강제를 전건 지료 대비 각각 0.1, 0.2, 0.3% 추가 투입하여 1분간 추가 교반 후 초지하였다.

2.2.4 수초지 제조

각각의 방법으로 조성된 지료를 이용하여 200 mm × 200 mm의 실험용 사각 수초지기를 이용하여 평량 100 g/m<sup>2</sup>으로 초지한 후 실험실용 roll press를 이용하여 45 ± 0.25%로 압착 탈수하여 습지를 제조하였다. 압착 탈수한 수초지를 각각 10장씩 제조하여 5장은 최대 건조 수축 속도의 평가에 사용하였고, 물성 평가용 수초지를 동일한 방식으로 5장을 제조하여 실험용 드럼 드라이기를 이용하여 110℃, 1분의 조건으로 건조 되도록 건조 속도를 조절하여 수초지를 제조하였다.

2.2.5 수초지의 물리적 특성 측정

제작한 수초지를 실험실용 인장강도 시험기 (Hounsfield test equipment)를 이용하여 열단장, 신장률, 탄성계수를 측정하였고, tensile stiffness index (TSI)를 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$Tensile\ stiffness\ index\ (MN\cdot m/kg) = E/\rho$$

여기서,

E : Elastic modulus, MPa

ρ : Paper density, kg/m<sup>3</sup>

3. 결과 및 고찰

3.1 최대 건조수축 속도와 수초지 물성간의

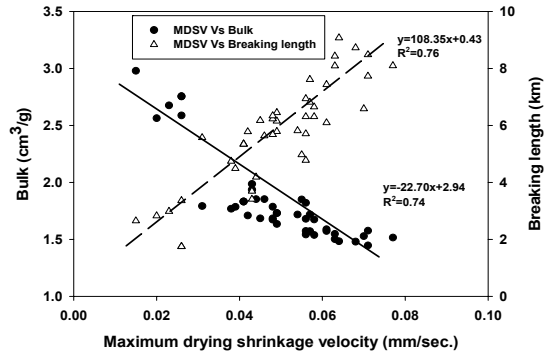


Fig. 2. Relationship between MDSV and physical properties of handsheets.

관계

서로 다른 펄프, 여수도, 고해 조건, 습부 압착, 펄프 재생, 미세분의 종류 및 투입량에 따른 최대 건조수축 속도와 수초지의 물성간의 상관관계를 Fig. 2에 나타내었다. 최대 건조수축 속도가 높을수록 수초지의 벌크는 감소하고 열단장은 증가하는 경향을 나타냈으며, 상관계수는 0.74와 0.76으로 선형적인 상관관계를 나타내었다. 이는 최대 건조수축 속도가 지필의 수축에 기초한 값이기 때문에 지필의 수축이 증가되는 조건에서 섬유 및 섬유간 결합 부분의 수축성 증가에 의해 증가된다. 이러한 조건은 섬유의 팽윤성 및 섬유간 결합면적 또는 결합력 증가를 의미하기 때문에 최대 건조수축 속도와 수초지 물성 간에는 높은 상관관계를 가지게 된다. 다른 연구자들의 결과를 보더라도 건조 응력과 종이 물성간의 관계에 대해서 여러 연구자들은 제한된 건조 조건에서 발생하는 건조 응력은 고해의 정도와 섬유의 수축성과 매우 밀접한 관계를 가진다고 보고하였으며,<sup>19-23)</sup> Lindem<sup>24)</sup>은 건조 응력과 종이의 탄성계수는 밀접한 상관관계를 가진다고 하였다. 건조수축에 기초한 최대 건조수축 속도와 수초지의 물성 간에 높은 상관관계를 나타냄을 보아 건조 스트레스를 대신하여 최대 건조수축 속도를 이용한 건조의 영향 정도 평가가 가능할 것으로 판단된다.

3.2 벌크 향상제 및 지력 증강제 투입에 따른 건조 거동 및 수초지 물성

벌크 향상제 첨가에 따라 건조 수축량, 최대 건조수

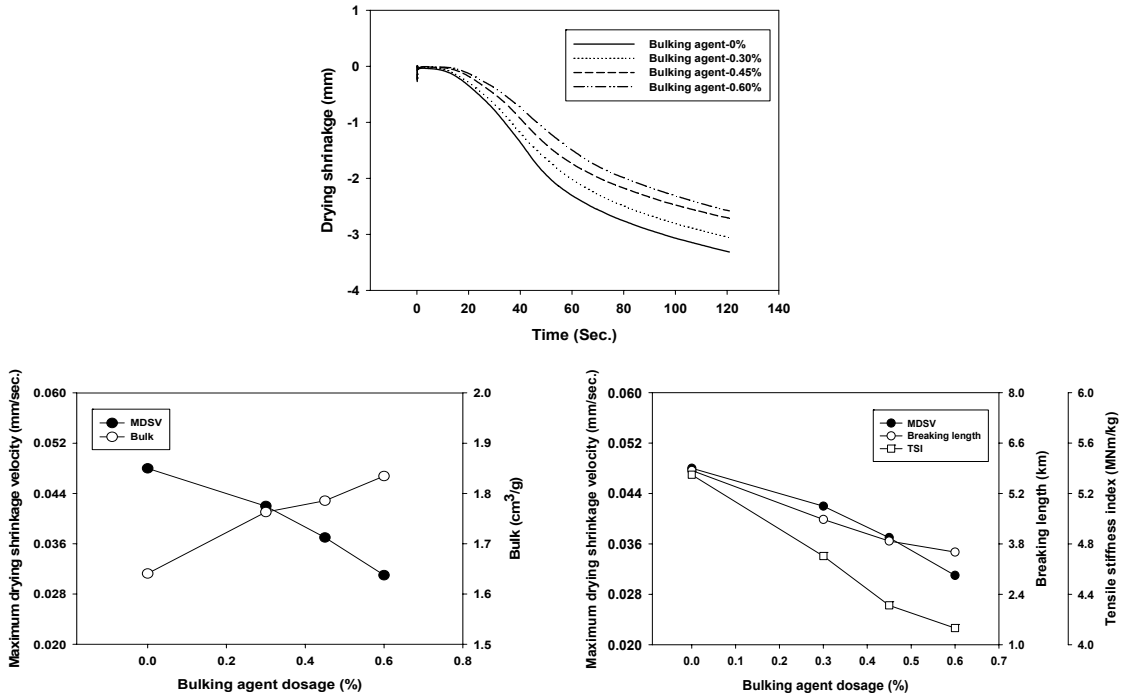


Fig. 3. Influence of bulking agent on MDSV and physical properties of handsheets.

축 속도 및 수초지의 물성 변화를 Fig. 3에 나타냈다. 벌크 향상제 첨가에 따라 습지필의 건조 수축량 감소와 이에 따른 최대 건조수축 속도가 감소하는 것으로 나타났으며, 수초지의 벌크는 증가하나 열단장과 강직성은 감소하는 경향을 나타내었다.

벌크 향상제는 분자의 한쪽이 양이온으로 치환된 계면활성제로 양이온화된 부분이 섬유와 결합하고 비이온성 부분이 섬유 외부로 배열함에 따라 습지필의 건조 시 섬유간 수소 결합을 제한함에 따라 벌크를 증가시키는 것으로 알려져 있으나, 그 기작은 명확하지 않다고 보고된 바 있다.<sup>25)</sup> 벌크 향상제 투입량 증가에 따라 최대 건조수축 속도가 감소하는 것으로 보아 벌크 향상제에 의한 섬유간 결합의 방해가 건조 과정 중에 발생하며, 이에 따라 건조 시 지필이 받는 스트레스 또한 작아짐을 예상할 수 있다. 벌크 향상제는 섬유간 결합 방해에 따른 종이의 물성을 발현하기 때문에 벌크 증가 및 종이의 강도적 특성의 저하가 발생하며 벌크 향상제에 의한 섬유간 결합 방해에 따른 습지필의 건조 수축 감소에 따른 구조적 벌크 증가가 벌크 향상제의 주요 거동임을 예상할 수 있다.

지력증강제의 종류를 달리하여 지료에 투입 시 습지필의 건조에 따른 최대 건조수축 속도와 열단장의 변화를 Fig. 4에 나타냈다. 지력증강제의 종류에 따라 다른 결과를 나타냈다. 양성전분의 경우 투입량 증가에 따라 최대 건조수축 속도가 감소하는 반면, 습윤 지력증강제의 경우 증가하는 것으로 나타났으며, 합성 건조 지력증강제(dry strength resin, DSR)의 경우 투입량 증가에 따른 최대 건조수축 속도의 변화가 크지 않았다. 최대 건조수축 속도에 따른 열단장의 변화의 또한 지력증강제의 종류에 따라 다른 거동을 나타냈다. 양성전분의 경우 최대 건조수축 속도가 감소하면서 열단장이 증가하였으며, 합성 건조 지력증강제의 경우 최대 건조수축 속도의 변화가 거의 없는 상태에서 열단장이 증가하는 반면 습윤 지력증강제(wet strength resin, WSR)의 경우 최대 건조수축 속도를 증가시키면서 열단장이 증가했다. 이는 지력 증강용 고분자마다 섬유 표면의 흡착<sup>26)</sup> 및 건조에 따른 고분자의 건조 경화 거동이 다르게 나타나며, 이에 따른 강도 발현 기작이 다르기 때문인 것으로 판단된다. 천연 지력증강제인 양성전분과 같이 분자량이 큰 경우 섬유 표면에서 돌출된 상태로 고분자가 존

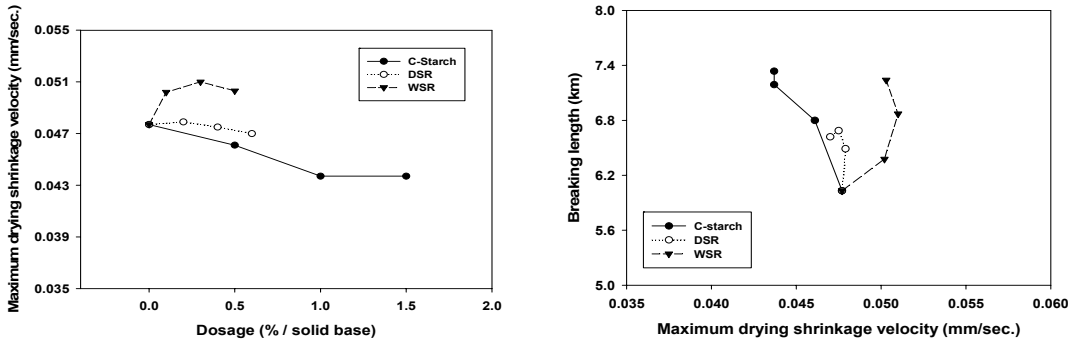


Fig. 4. Influence of strength additives on MDSV and breaking length of handsheets.

재할 수 있으며, 이에 따라 건조 시 섬유 및 섬유간 결합면에 대한 양성전분의 건조 고정의 영향이 크게 되어 습지필의 건조수축이 감소되면서 강도가 발현되는 것으로 판단된다. 이에 반해 분자량이 짧은 습윤 지력증강제의 경우 섬유 표면에 짧게 흡착되며, 습윤 지력증강제가 가지는 강한 공유 결합의 힘에 의해 섬유를 당기면서 건조되기 때문에 지필의 건조수축이 증가되면서 강도가 발현되는 것으로 판단되며, 합성 건조 지력증강제는 양성전분과 습윤 지력증강제의 중간적인 고분자 흡착 특

성과 종이의 특성을 나타내는 것으로 판단된다. 종이의 벌크 증가에 따른 강도 감소 부분의 회복을 위해 지력증강제를 선택하는 경우 종이의 건조 시 스트레스를 적게 발생시키며, 지필의 수축에 따른 구조의 고밀화를 유도하지 않는 양성전분이 타당할 것으로 판단된다.

### 3.3 벌크 향상제와 양성전분 투입에 따른 건조 거동 및 수축지 물성

Fig. 5는 벌크 향상제 및 치환도가 다른 양성전분을

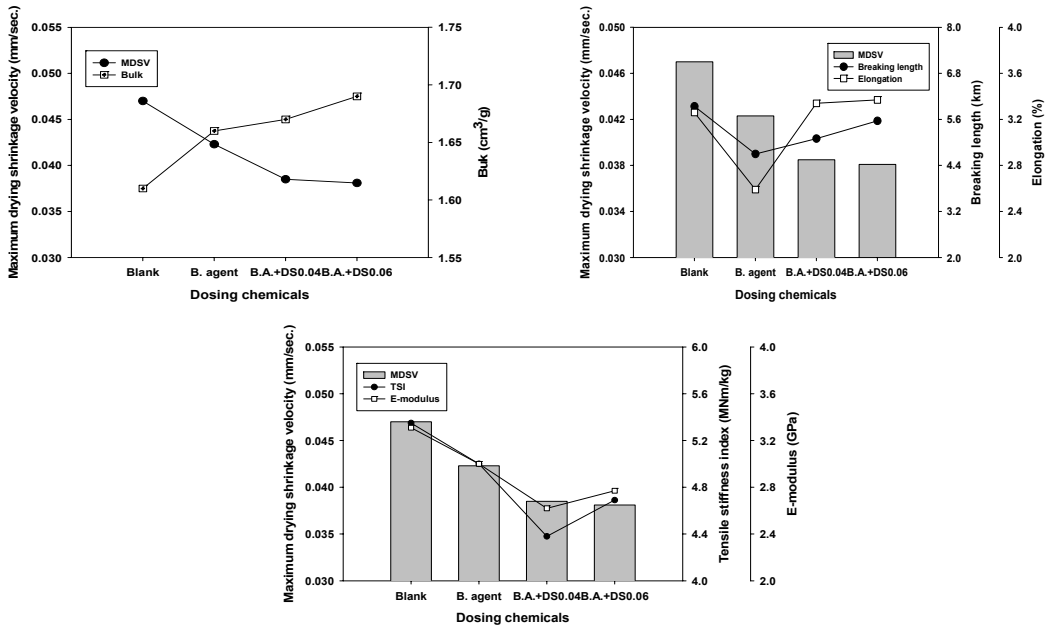
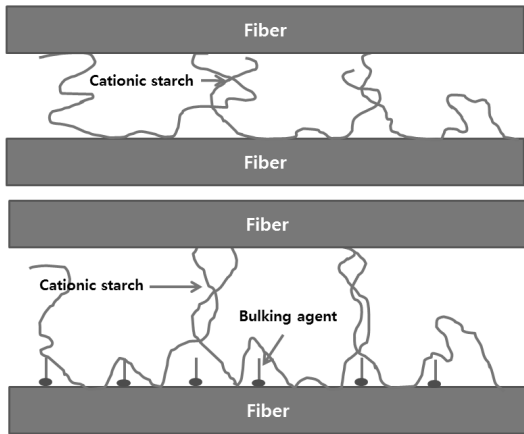


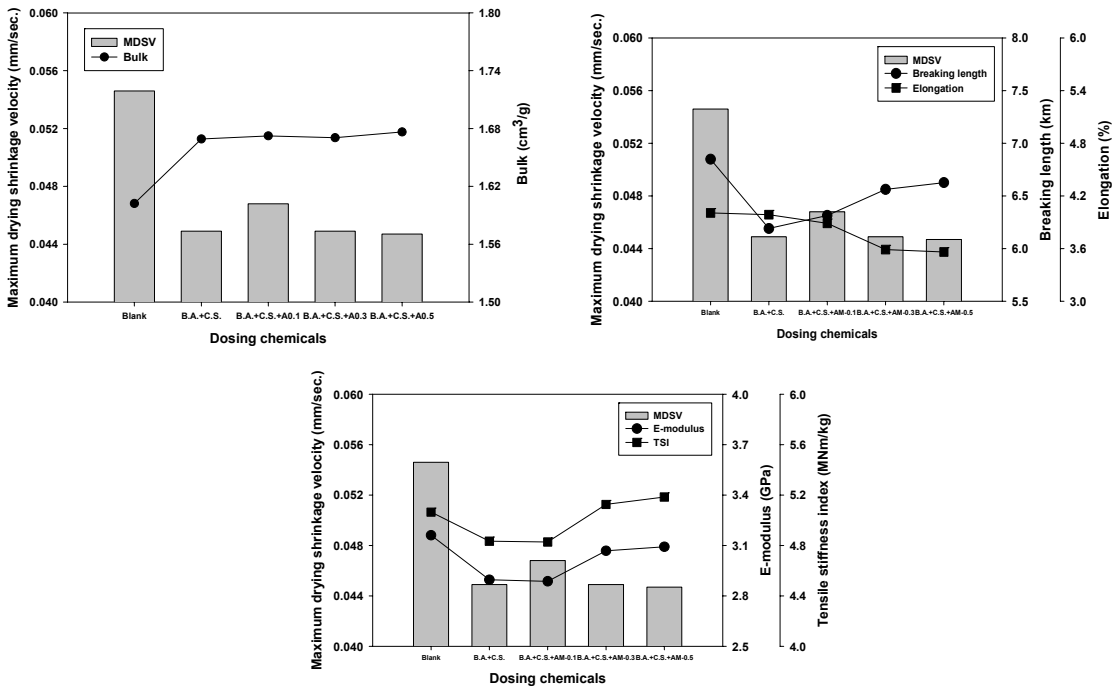
Fig. 5. Changes of MDSV and physical properties of handsheets according to bulking agent and c-starches.



**Fig. 6. Illustrations of different C-starch adsorption according to applying bulking agent.**

추가 투입함에 따른 최대 건조수축 속도와 수초지의 물성 변화를 나타낸 것으로, 벌크 향상제 투입 이후 양성전분을 투입함에 따라 추가적인 최대 건조수축 속도의 감소가 나타나며 이에 따른 추가적인 벌크의 증가를 나

타내었다. 양성전분에 따른 비교 시 치환도가 0.04에서 0.06으로 높아짐에 따라 최대 건조수축 속도의 감소와 추가적인 벌크 증가 효과가 높아지는 것으로 나타났다. 강도적 특성의 경우 벌크 향상제 투입에 따른 열단장 및 탄성의 저하가 발생하며, 양성전분의 투입에 따라 열단장 및 신장률은 회복되나 수초지의 탄성적 특성은 양성전분 추가 투입에 따라 회복되지 못하고 추가적인 감소가 나타났다. 이는 벌크 향상제가 양성전분의 섬유 정착에 영향하였기 때문으로 판단된다. Fig. 6에 묘사한 것처럼 벌크 향상제와 양성전분이 함께 투입하는 경우, 벌크 향상제가 섬유 표면에 먼저 고정된 후 정착되는 양성전분에 대하여 벌크 향상제의 공간 확보 특성 때문에 섬유 표면의 외부로 펼쳐지게 된다고 판단된다. 또한 건조 시 섬유 표면 외부로 펼쳐진 양성전분은 펼쳐진 상태에서 경화 및 고정되기 때문에 섬유간 결합면의 공간 확장에 따른 추가적인 벌크 증가와 종이의 소성적 강도 부분의 향상만이 나타난 것으로 판단된다. 또한 치환도가 높을수록 벌크의 증가폭이 큰 것은 양성화에 따른 양성전분 사이의 정전기적 반발 효과로 섬유 표면에서 외



**Fig. 7. Effect of amphoteric strengthening agent on elastic properties of bulking and c-starch added handsheet.**

부로의 신장 효과가 커지기 때문으로 판단된다.

벌크 향상제에 의한 강도 손실 회복을 위한 양성전분을 투입하는 경우, 추가적인 벌크 향상 및 인장 특성은 향상되나 탄성 및 강직성이 회복되지 않기 때문에 강직성 회복을 위한 방안이 요구된다.

Fig. 7은 벌크 향상제와 양성전분이 투입된 지료에 양쪽성 지력증강제를 추가 투입함에 따른 최대 건조수축 속도 및 수초지 물성의 변화를 나타낸 것이다. 양쪽성 지력증강제 추가 투입에 따라 최대 건조수축 속도와 수초지의 벌크의 변화는 없는 것으로 나타났으며, 열단장의 경우 증가하는 경향을 나타내며 신장률은 감소하는 경향을 나타내었다. 수초지의 탄성 계수 및 TSI는 증가하는 경향을 나타내었다. 양쪽성 지력증강제 투입에 따라 최대 건조수축이 변화하지 않음을 보아 양쪽성 지력증강제 투입 시 확장된 섬유-고분자-섬유간 결합면의 건조수축에 영향을 하지 않음을 예상할 수 있으며, 열단장 증가 시 신장률 감소와 함께 탄성계수 및 TSI가 증가하는 것으로 보아, 양쪽성 지력증강제 투입에 따라 섬유 네트워크가 강화됨을 예상할 수 있었다.

이 경우 Fig. 8에 묘사한 것과 같이 벌크 향상제 및 양성전분이 섬유 사이의 결합 부분에 공간을 확보하고 양쪽성 지력증강제가 양성전분 사이에 가교처럼 결합하여, 섬유-고분자-섬유의 결합 부분에 양성전분과 양쪽

성 지력 증강제간의 고분자 그물을 형성하여 건조 고정되기 때문에 섬유-고분자-섬유 결합 부분의 강화에 따라 종이의 탄성을 증가시킨 것으로 판단된다.

벌크 향상제에 의해 섬유간 결합 부분의 공간이 확보된 경우, 양성전분만 투입한 경우 섬유간 결합 부분에 공간이 확보된 상태에서 고정되어 열단장과 같은 강도는 증가할지라도 확장된 결합 부분의 공간 확보에 의해 탄성력이 증가하지 못하지만, 양쪽성 지력증강제가 투입되어 양성전분과 그물을 형성하는 경우 섬유-고분자-섬유간 결합 부분에 존재하는 고분자 복합체가 건조 시 강화되는 효과에 의해 섬유간 결합 공간의 탄성력이 강화되어 벌크가 증가한 상태에서 열단장 및 탄성 계수가 증가하는 것으로 판단된다.

## 4. 결론

종이의 두께 향상을 위해 사용하는 벌크 향상제는 섬유 표면을 개질하여 섬유간 결합을 억제함에 따라 종이의 벌크가 향상되는 것으로 나타났으며, 이는 최대 건조수축 속도의 감소에서 나타나는 바와 같이 건조 시 스트레스를 적게 받기 때문인 것을 알 수 있었다. 강도 향상을 위해 투입하는 지력증강제의 경우, 양성전분은 최대 건조수축 속도를 감소시키며 강도를 향상시키는 것으로 나타나, 건조 시 지필의 수축에 의한 스트레스를 적게 유발하여 종이의 벌크를 손상시키지 않으면서 지력을 증강시킬 수 있는 적절한 지력증강제로 판단되었다.

벌크 향상제의 벌크 증가에 따른 강도 저하를 보상하기 위해 양성전분을 도입한 경우 벌크 향상제가 양성전분의 섬유에 대한 흡착 거동에 영향하여 양성전분을 섬유 표면 외부로 펼치는 효과가 발생하였고, 추가적인 최대 건조수축 속도의 감소와 벌크의 향상이 나타났으며, 인장 특성은 회복되나 탄성 및 강직성은 회복되지 않고 추가적으로 감소하였다.

벌크 향상제와 양성전분에 의한 섬유간 결합 공간의 확보에 따른 강직성 손실을 보상하기 위해 양쪽성 지력증강제를 투입하는 경우, 벌크 향상제와 양성전분에 의해 조절된 건조수축 및 종이의 벌크에 변화를 일으키지 않으며, 종이의 열단장, 탄성 계수 및 강직성을 증가시키는 결과를 나타내었다. 이는 추가 투입된 양쪽성 지력증강제에 의해 섬유-고분자-섬유간 결합 부분에

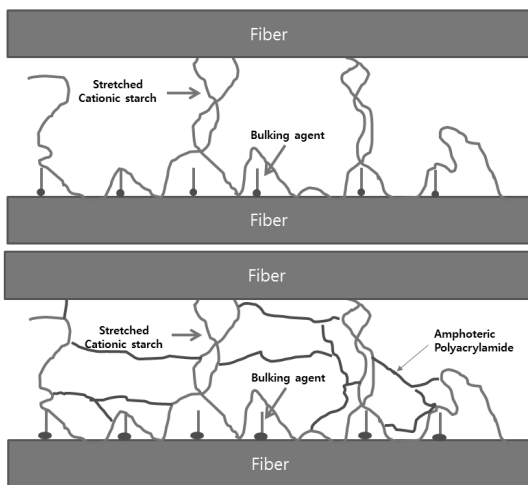


Fig. 8. Schematic illustration of strengthening onto stretched fiber to fiber interface by cross-linking between C-starch and amphoteric DSR.



서 양성전분과 고분자 그물을 형성하여 양성전분과 양쪽성 지력증강제간 고분자 그물의 탄성력 증가에 의해 종이의 강도 및 강직성이 향상되는 것으로 판단되었다.

종이의 구조적 특성인 벌크는 습지필의 건조수축에 영향을 받는 인자이기 때문에 건조 시 습지필의 수축을 감소시킴에 따라 증가시킬 수 있으며, 이에 따른 강도적 특성의 감소는 건조수축에 영향하지 않는 섬유간 결합 부분에서의 고분자간 결합에 따른 탄성 증가를 통해 지필의 수축에 따른 벌크의 손상 없이 강직성의 회복이 가능함을 알 수 있었다.

## 사 사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(This work was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education, Science and Technology (No. 2011-0026734)).

## 인용문헌

- Giertz, H. W., Contribution to the theory of tensile strength, 1964 EUCEPA/European TAPPI Conference Proceedings on Beating, EUCEPA, Venice, Italy, pp. 39-47.
- Giertz, H. W. and Rødland, G., Elongation of segments-bonds in the secondary regime of the load/elongation curve, 1979 International Paper Physics Conference Proceedings, CPPA, Harrison Hot Springs, Montreal, Canada, pp. 129-136.
- Lobben, T. H., The tensile stiffness of paper, Part 1, A model based on activation, Norsk Skogindustri 29(12):311-315 (1975).
- Retulainen, E., The Role of Fiber Bonding in Paper Properties, Laboratory of Paper Technology, Reports, Series A 7, Helsinki University of Technology, Espoo, p. 63 (1997).
- Tanaka, A., Hiltunen, E., Kettunen, H., and Niskanen, K., Inter-fiber bonding effects of beating, starch or fillers, Nordic Pulp and Paper Research J., 16(4): 306-312 (2001).
- Htun, M., The Influence of Drying Strategies on the Mechanical Properties of Paper, Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, p. 31 (1980).
- Htun, M., and Ruvo, A. D., Relation between drying stresses and internal stresses and the mechanical properties of paper, In Fiber-Water Interactions in Papermaking, 1977 Trans. Symp. Oxford, , Tech. Div., British Paper and Board Industry Federation, London, pp. 477-487.
- Walström, T., Lundh, A., Hansson, T. and Fellers, C., Biaxial straining of handsheets during drying-effect on delamination resistance, Nordic Pulp Paper Research J. 15(3):237-242 (2000).
- Zhang, G., Niskanen, K., Laine, J. E., and Paulapuro, H., Effect of relaxation during drying on the final sheet properties, Appita J. 54(2):126-130 (2001).
- Walström, T, Influence of Shrinkage and Stretch during Drying on Paper Properties, Licentiate Thesis, Royal Institute of Technology, Department of Pulp and Paper Chemistry and Technology, Division of Paper Technology, Stockholm, Sweden, 1999.
- Niskanen, K., Strength and fracture of paper, In Products of Papermaking, Vol. 2, Baker, C. F. (ed.), Transactions of the 10th Fundamental Research Symposium, Oxford, Pira International, UK, pp. 641-725 (1993).
- Vainio, A., and Paulapuro, H., Interfiber bonding and fiber segment activation in paper, BioResources 2(3):442-458 (2007).
- Kubát, J., A Similarity in the Stress Relaxation Behaviour of High Polymers and Metals, Ph. D. Thesis, University of Stockholm, Sweden (1965).
- Htun, M., and Ruvo, A. D., Correlation between the drying stress and the internal stress in paper, Tappi J. 61(6):75-77 (1978).
- Htun, M., and Ruvo, A. D., The influence of drying strategies on the relationship between drying shrinkage and strain to failure of paper, In Role of Fundamental Research in Papermaking, Mechanical Engineering Publications, Ltd., London, p. 385 (1983).

16. Htun, M., and Fellers, C., The control of mechanical properties by drying restraints, In *Paper Structure and Properties*, Bristow, A. J., and Kolseth, P. (ed.), Marcel Dekker, New York, pp. 311-326 (1986).
17. Htun, M., Hasson, T., and Fellers, C., STFI Publication No. D 281, STFI, Stockholm, p. 18 (1987).
18. 이진호, 건조 수축 해석을 통한 종이의 건조 스트레스 평가와 벌크 및 강직성 향상 기작 규명, 2011년 농학 박사학위논문, 충북대학교 (2011).
19. Ivarsson, B. W., Introduction of stress into a paper sheet during drying, *Tappi J.* 37(12):634 (1954).
20. Kim, C. Y., Page, D. H., El-Hosseiny, F., and Lancaster, A. P. S., The mechanical properties of single wood pulp fibers **III**, The effect of drying stress on strength, *J. Appl. Polym. Sci.* 19:1549-1562 (1975).
21. Brecht, W., Gerspach, A., and Hildenbrand, W., Drying tensions, Their influence on some paper properties, *Das Papier* 10:454-458 (1956).
22. Lyne, L. M., and Gallay, W., The effect of drying and heating on the swelling of cellulose fibres and paper strength, *Tappi J.* 33(9):429 (1950).
23. Barkas, W. W., The swelling of wood under stress; A discussion of its hygroscopic, elastic and plastic properties, The Swedish Forest Products Research Lab. Report No. 61 (1950).
24. Lindem, P. E., Paper surface properties versus stress during drying, *TAPPI 1991 International Paper Physics Conference Proceedings*, Vol. 1, TAPPI Press, Atlanta, p. 327 (1991).
25. Kazumichi, A., and Akira, I., Effect of internal addition of fatty acid diamide salts on sheet properties, *Nordic Pulp and Paper Research J.* 18(2): 188-193 (2003).
26. Fleer, G. J., and Scheutjens, J. M. H. M., Modeling polymer adsorption, steric stabilization and flocculation, *Surfactant Science Series*, 47:209 (1993).