

Wax계 발수제의 내열성 향상을 위한 연구

강효필

자경케미칼(주) 개발부

1. 서 론

제지산업 뿐만 아니라 섬유, 피혁, 건축 등의 여러 산업 분야에서 광범위하게 사용되고 있는 발수제는 새로운 type의 신소재 개발과 다양한 발수 처리 기술의 발달에 따라 급속히 성장하고 있다. 그러나 국내 제지산업에 사용되고 있는 발수제는 타 산업분야와 달리 다양한 소재 적용이 이루어지지 않고, 거의 wax계 발수제에 국한되어 사용되고 있다. 이는 wax 계 발수제의 장점인 고속 도공 효과와 경제성에 기인되었다고 사료된다. 또한 과거와 달리 특수지(내유·내수 겸용)에 대한 수요 증가와 원지에 대한 가공기술(인쇄, coating)의 발달은 wax계 발수제 만으로는 이러한 변화에 충분히 대처할 수 없게 되었으며 특히 wax계 발수제의 커다란 단점인 낮은 melting point(60°C)으로 인한 고온에서의 발수도 저하 현상은 후 가공시의 커다란 문제점으로 대두되었다. 이러한 단점을 개선코자 zirconium, aluminium 등의 금속염을 사용하거나 기타 resin계 등의 여러 첨가제를 사용하여 내열성을 향상시키고자 하는 시도가 있었으나 사용상의 문제점과 물성 변화에 의한 2차적인 문제 발생으로 인해 커다란 효과를 얻을 수 없었다. 그러므로 본 실험에서는 최근 발수제 분야에서 각광을 받고 있는 여러종류의 불소화합물과 기타 첨가제 등에 의한 내열성을 시험하여 제지 산업 분야에 맞는 내열성 발수제 개발의 가능성을 가늠코자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

본 실험에 사용된 발수제는 wax emulsion 제조시 각각의 첨가제들을 일정량씩 균일하게 첨가하여 제조하였으며 실험에 사용된 원지는 동일 회사의 제품을 사용하여 시험하였다. 또한 발수제에 의한 내열성 변화실험은 같은 조건 하에서 일정량을 균일하게 도공한 후 온도 변화에 따른 여러시험 조건에서 발수도, size도, 접촉각 등을 측정하여 자료화 하였다.

2.1 공시재료

- 1) 원지 : K liner ($180\text{g}/\text{m}^2$, O社)
- 2) Wax : paraffin wax를 사용
- 3) 발수제의 제조

wax emulsion 제조시 각각의 첨가제를 고형분 대비로 일정량씩 첨가하여 유화시켜 사용.

- 4) Bar coating (adsorption amount : $3\text{g}/\text{m}^2$)
- 5) Coating 후 원지처리 : 100°C , 135°C , 170°C

표 1. 발수제 제조

	첨가제의 종류	첨가량[%]		비 고
		Paraffin wax	Additives	
1	Polyethylene wax	34%	15% (각 첨가제의 active 대비)	10%로 dilution한 후 coating
2	Anionic S/B latex			
3	Resin-based 화합물 (Anionic polyacrylamide resin)			
4	Fluorochemical 화합물 (불소 화합물)			
5	Paraffin wax	40%		

2.2 발수 및 발유도 측정 및 평가 방법

- 1) 발수도 (KSM 7057)
- 2) Stöckigt sizing degree (water resistance)
- 3) Cobb size test (T441-os-77)
- 4) Contact angle measurement (Image analyzer)
- 5) Oil repellency (TAPPI UM-557)

3. 결과 및 고찰

3.1 각 발수제의 발수도와 size도

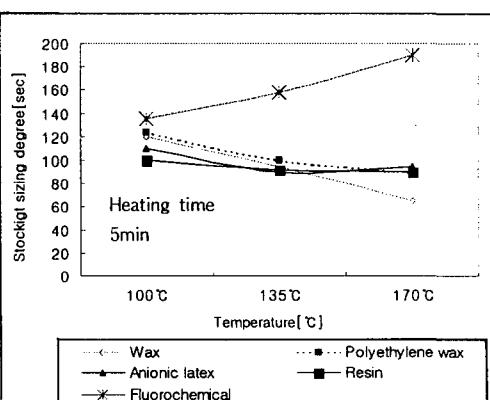
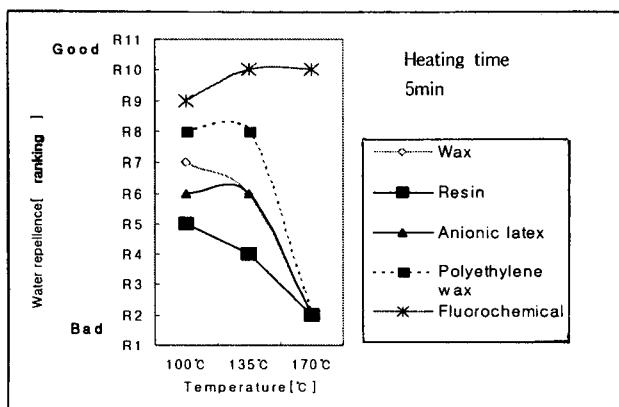


그림 1. Effect of various additives on water repellency.

그림 2. Effect of various additives on stockigt sizing degree.

발수도는 물에 대한 반발력을 R1~R10의 등급으로 표시하며 발수도가 높을수록 높은 것으로 표시하는데 그림 1, 2는 온도 변화에 따라 각 첨가제들의 발수 정도를 나타내는 그 래프로 100°C에서의 발수효과는 fluorochemical > polyethylene wax > paraffin wax >

latex > resin 의 순이었으며 paraffin계 wax보다 polyethylene wax가 더 좋은 결과를 나타내었다. 또한 paraffin계 발수제는 100°C에서 R8의 발수도를 나타내었으나 온도가 상승함에 따라 R2로 급격히 발수도가 저하되었다. 이의 보완을 위해 첨가한 여러 첨가제 중 불소화합물을 제외하고는 뚜렷한 내열성을 나타내지 못하였는데 이는 사용 불소 화합물의 경화온도가 기타 여러 첨가제보다 높기 때문이라 사료된다..

3.2 발유도

발유성(oil repellency)은 oil에 대한 저항력을 Kit No.로 나타내며 Kit No.가 클수록 저항력이 큰 것이다. 시험 결과 불소계 발수제만이 효과를 나타내었으며 불소계 발수제의 kit No.는 135°C에서 3, 170°C에서 5로 온도가 증가함에 따라 오히려 높은 발유도를 나타내었다.

* Toluene : Castor oil : Heptane의 비를 조절하여 발유성 검토

3.3 Contact angle

접촉각 측정 결과 역시 paraffin wax에 비해 불소 화합물을 혼합한 발수제의 내열성이 가장 우수하였으며 타 첨가제는 뚜렷한 효과를 나타내지 못하고 오히려 떨어지는 결과를 나타내었다.

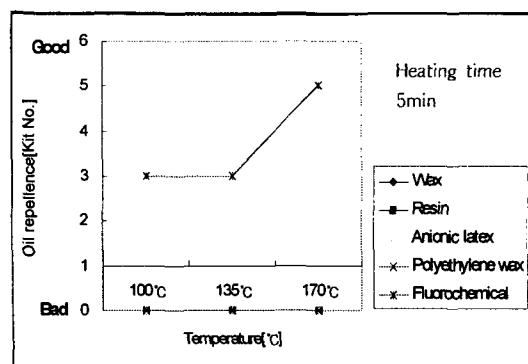


그림 3. Effect of various additives on oil repellency.

표 2. Result of Contact angle measurement

	100°C	170°C
Paraffin wax	108°	70°
Resin	106°	81°
Latex	100°	80°
Polyethylene wax	112°	73°
Fluorochemical	114°	120°

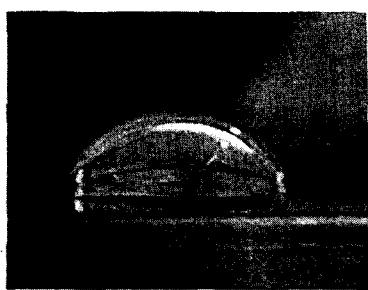


그림 4. Wax emulsion(100°C).

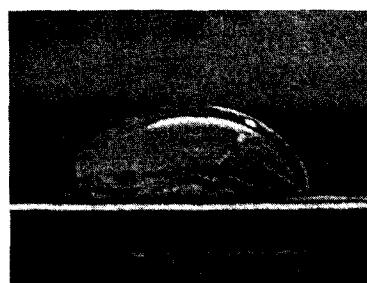


그림 5. Wax emulsion(170°C).

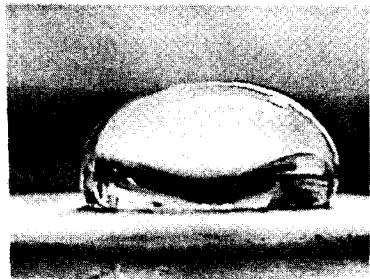


그림 6. Wax emulsion mixed with latex(100°C).



그림 7. Wax emulsion mixed with latex(170°C).

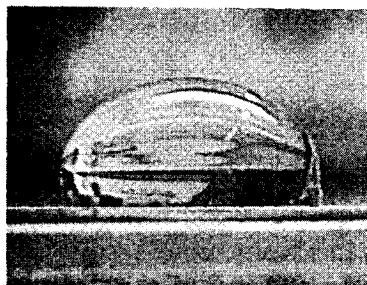


그림 8. Wax emulsion mixed with fluorochemical(100°C).

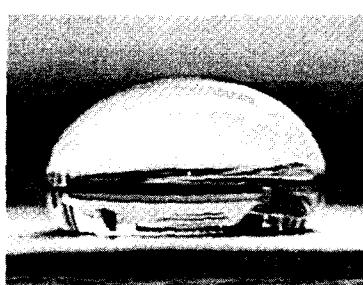


그림 9. Wax emulsion mixed with fluorochemical (170°C).



그림 10. Contact angle of wax emulsion mixed with resin (100°C).



그림 11. Contact angle of wax emulsion mixed with resin (170°C).

3.4 이온성에 따른 불소계 발수제의 발수도

가장 발수성이 우수한 첨가제인 불소계 발수제를 이온성에 따라 제조하고 각 이온성에 따른 발수도 영향을 고찰코자 시험하였다. 시험 결과 양이온, 비이온, 음이온의 순으로 발수 효과가 증대되었으며 또한 curing 온도가 고온으로 갈수록 발수효과가 증가되는 결과를 나타내었다.

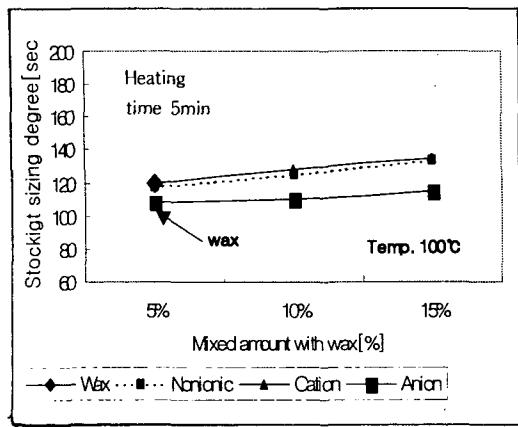


그림 12. Effect of ionic property on water repellency.

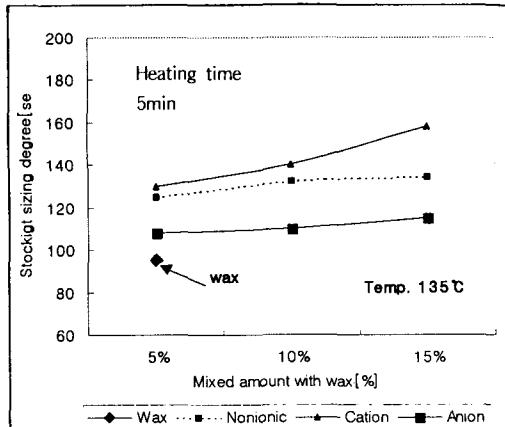


그림 13. Effect of ionic property on water repellency.

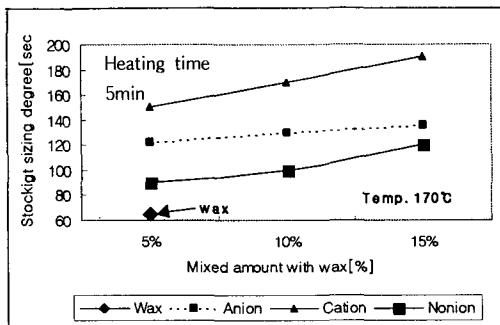


그림 14. Effect of ionic property on water repellency.

4. 결 론

- 100°C, 135°C에서의 발수도는 polyethylene wax, fluoroochemical, paraffin wax계 발수제 보다 우수한 발수도를 나타내었다.
- 170°C의 고온으로 갈수록 latex, resin, polyethylene wax의 첨가제가 함유된 발수제의 발수성은 저하되었으나 fluoroochemical이 함유된 발수제의 경우 고온으로 갈수록 발수성이 향상되었다.
- Oil에 대한 반발력(발유도)은 fluoroochemical 만이 효과를 나타내었다.
- fluoroochemical 중 양이온을 띤 화합물이 가장 우수한 결과를 나타내었다.