

## 지료의 정전기적 특성이 종이물성에 미치는 영향(II)

이철환<sup>1)</sup> · 김도훈<sup>1)</sup> · 김정은<sup>1)</sup> · 류정용<sup>1)</sup> · 신종호<sup>1)</sup> · 송봉근<sup>1)</sup> · 최병동<sup>2)</sup>  
한국화학연구소 펄프제지연구센터<sup>1)</sup> · 신무림제지 연구소<sup>2)</sup>

### 1. 서 론

최근 제지공정은 환경보호를 위한 백수시스템의 폐쇄화와 재생섬유의 사용증가로 인해 초지공정의 효율성을 저해하는 가용성 성분 및 미세분의 함량을 증가시키는 결과를 초래하고 있다. 이러한 공정의 저해요소를 근본적으로 해결하기 위해서는 습부의 화학적 특성을 이해하고 최적화하기 위한 기술적 접근이 필요하다. 지료 조성을 구성하고 있는 펄프섬유, 미세분 및 충전제, 부유고형물의 효과적인 보류를 위해서는 섬유와 약품의 상호작용, 이온성 물질과 섬유의 상호작용 그리고 이온성 물질과 약품의 상호작용을 정량적으로 관찰할 필요가 있다. 이러한 지료 조성분간의 상호작용 또는 인자들은 직접적으로 측정할 수 없으나, 종이의 품질 특성 향상과 공정효율화를 위해 투입되는 기능성첨가제와 공정조절제는 섬유와 더불어 전하를 띠고 있기 때문에 여러 가지 방법에 의해 측정이 가능하다. 습부의 정전기적 특성을 관찰하기 위한 방법의 일환으로 최근 현장에서는 First Pass Retention, 양이온·음이온 요구량과 전하밀도 그리고 Zeta-Potential 등과 같은 공정변수의 효율적 관리의 필요성이 대두되고 있다. 이와 같이 공정내의 정전기적 특성을 분석 측정하는 것은 wet-end의 이해는 물론 공정에서 야기되는 문제의 원인을 규명하고 이에 대처하는 방법을 제시해주는 하나의 모델이라 할 수 있겠다.

일반적으로 Zeta-Potential은 전해질 용액 내에서 이온과 고분자간의 상호작용에 의하여 입자표면 가까이에 유도된 정전기적 전하밀도를 측정하는 것이다. 즉 Zeta-Potential은 입자의 순수한 표면전하와 정성적인 관계가 있다. 전하밀도는 용매에 녹아 있는 친수성 전해질의 양을 전하밀도를 알고있는 반대전하의 polymer로 적정하여 시료가 등전점을 얻는데 소요되는 당량(equivalent)의 고분자전해질 요구량으로 나타낸다.

본 연구에서는 초지 공정 중 습부에서 발생하는 여러 가지 정전기적 현상을 관찰하기 위한 일환으로, 공정상에 첨가되는 약품 첨가 전후의 지료의 양이온 요구량과 제타전위를 측정하여 공정약품의 효과와 지료 내에서의 거동을 관찰하고자 하였다. 또한, 이러한 지료내의 정전기적 특성이 종이 물성에 미치는 영향을 검토하고자 하였다. 먼저, 지료내에 존재하는 anionic trash의 제거를 위해 첨가되는 p-DADMAC의 양을 변화시키면서 Zeta-Potential과

양이온 요구량의 변화와 이에 따른 종이 물성과의 상관관계를 살펴보았다. 둘째, 양이온성전분의 첨가량 변화에 따른 정전기적 특성과 종이 물성을 측정하였다. 셋째, 실제 현장에서의 지료내의 정전기적 특성과 종이 물성과의 상관관계를 검토하기 위하여 약 30시간 동안 공정 모니터링을 실시하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

실험에 사용된 Virgin 펄프로는 Hw-BKP, Sw-BKP 및 CTMP를 사용하였고 공정에서 발생한 미도공파지(Uncoated Broke : UB)와 도공파지(Coated Broke : CB)를 사용하였다. 충전제로는 중질탄산칼슘(평균입경 0.62  $\mu\text{m}$ )과 탈크(평균입경 11.57  $\mu\text{m}$ )를 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 Poly-DADMAC 첨가량 변화에 따른 정전기적 특성 및 종이물성

##### 2.2.1.1 지료조성

표백 활엽수 크라프트펄프(Hw-BKP)와 표백 침엽수 크라프트펄프(Sw-BKP)를 valley beater를 사용하여 각각 450 ml, 500 ml의 CSF가 되도록 고해하였으며, CTMP는 표준해리기를 사용하여 30,000 회전시키는 조건으로 해리하였다. 공정에서 발생한 미도공파지(UB), 도공파지(CB)는 저농도 펄퍼에서 농도 2%, 온도 50°C의 조건으로 30분간 해리하였다. 펄프는 Hw-BKP/Sw-BKP/CTMP/UB/CB (50/10/15/10/15)의 비율로 혼합한 후 농도 0.8%로 희석하였다. 충전제로는 CaCO<sub>3</sub>와 Talc를 각각 50:50의 비율로 혼합하였다.

##### 2.2.1.2 정전기적 특성 관찰

Poly-DADMAC의 첨가량 변화에 따른 지료의 정전기적 특성을 관찰하기 위하여 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 약품을 투입한 후 각각의 단계별 제타전위를 측정하였다. 이때, Poly-DADMAC의 투입량은 각각의 펄프에 대해 Table 1에 나타낸 바와 같이 투입하여 배합하였다. 약품의 투입량은 전건 펄프 대비 충전제 10%, Cationic Starch 0.6%, Sizing agent 0.1%, Alum 0.15%, C-PAM 0.02%, Bentonite 0.16% 이었다. 각 단계의 제타전위는 SZP 04 (Mütek, Germany)를 이용하여 측정하였으며, 이 지료를 100 mesh sieve를 이용하여 여과한 후 10 ml를 취하여 Particle Charge Detector (PCD 03 pH, Mütek, Germany)를 사용하여 양이온 요구량을 측정하였다.

Table 1. Addition Level of Poly-DADMAC into the pulps in stock preparation.

	I	II	III	IV	V	VI
Hw-BKP	0%	0%	0.05%	0.1%	0.15%	0.4%
Sw-BKP	0%	0%	0.05%	0.1%	0.15%	0.4%
CTMP	0%	0%	0.05%	0.1%	0.15%	0.4%
UB	0%	0%	0.05%	0.1%	0.15%	0.4%
CB	0%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%

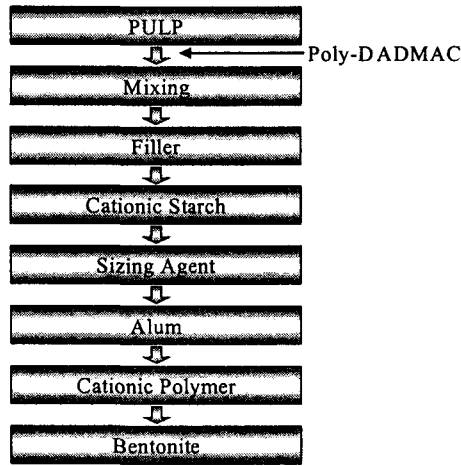


Fig. 1. Procedure of chemical addition in Papermaking.

### 2.2.1.3 수초지 제조 및 물성 측정

실험실용 원형 수초지기를 이용하여 평량 80 g/m<sup>2</sup>로 수초지하였다. 제조된 수초지의 사이즈도는 Stöckigt 시험법(KS M7025)에 의거하여 측정하였으며, 회화로 온도 400℃에서 48시간 연소시켜 회분함량을 측정하였다.

## 2.2.2 양이온성 전분의 첨가량 변화에 따른 정전기적 특성 및 종이물성

### 2.2.2.1 공시재료

실험에 사용된 Virgin 펄프로는 Hw-BKP, Sw-BKP 및 CTMP을 사용하였고 공정에서 발생한 미도공파지(UB)와 도공파지(CB)를 사용하였다. 충전제로는 중질탄산칼슘(평균입경

0.62  $\mu\text{m}$ )과 탈크(평균입경 11.57  $\mu\text{m}$ )를 사용하였다.

#### 2.2.2.2 정전기적 특성 관찰

양이온성 전분의 첨가량 변화에 따른 정전기적 특성을 관찰하기 위하여 양이온성 전분을 전건펄프 대비 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.6%, 1.0%, 1.5%, 2.0% 각각 첨가량을 변화시켜 앞선 실험에서와 같은 배합비로 지료조성을 하였다. 약품첨가후 각 단계의 제타전위는 SZP 04 (Mütek, Germany)을 이용하여 측정하였으며, 이 지료를 100 mesh sieve로 걸러 여과액 10 ml를 취하여 Particle Charge Detector (PCD 03 pH, Mütek, Germany)를 사용하여 양이온 요구량을 측정하였다.

#### 2.2.2.3 수초지 제조 및 물성 측정

실험실용 원형 수초지기를 이용하여 평량 80  $\text{g}/\text{m}^2$ 로 수초지하였다. 제조된 수초지의 사이즈도는 Stöckigt 시험법(KS M7025)에 의거하여 측정하였으며, 회화로 온도 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 48시간 연소시켜 회분함량을 측정하였다.

### 2.2.3 Mill trial

앞선 실험의 결과를 바탕으로 실제 제지현장에서의 지료내의 정전기적 특성과 사이즈도 및 보류도, 탈수도와와의 상관관계를 검토하기 위하여 On-line Charge Detector (PCT10, Mütek, Germany)를 이용하여 양이온 요구량을 측정함과 동시에 약품첨가 전후 각 단계에서 지료를 채취하여 SZP 04 (Mütek, Germany)을 이용하여 제타전위를 측정하였고, 이 지료를 100 mesh sieve로 걸러 여과액 10 ml를 취하여 Particle Charge Detector (PCD 03 pH, Mütek, Germany)를 사용하여 양이온 요구량을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Poly-DADMAC 첨가량 변화에 따른 정전기적 특성

#### 3.1.1 펄프 종류에 따른 정전기적 특성

Table 1에 따라 각각의 펄프에 Poly-DADMAC의 첨가량을 달리하였을 때의 제타전위와 양이온 요구량의 변화를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 약품 첨가량이 증가함에 따라 Zeta-Potential은 증가하고, 양이온 요구량은 감소하는 경향을

관찰하였다. 상대적으로 적은 anionic trash를 함유하고 있는 표백 침·활엽수 펄프에는 anionic trash와 반응하고 남는 대부분의 약품이 펄프에 흡착되어 제타전위의 변화가 크게 기여한 것으로 생각된다. 하지만 상대적으로 많은 anionic trash를 함유하고 있는 미도공과지와 CTMP의 경우에는 제타전위의 증가는 극히 미미하였고, 양이온 요구량의 감소는 상대적으로 크게 나타났다. 이 결과는 Poly-DADMAC이 섬유보다는 펄프중에 포함되어 있는 anionic trash와 반응하여 전하를 중화시키는데 기인한 결과로 사료된다. 하지만, 이러한 결과는 Poly-DADMAC의 약품 효율에 대한 정성적인 이해를 돕는 결과라고 사료된다.

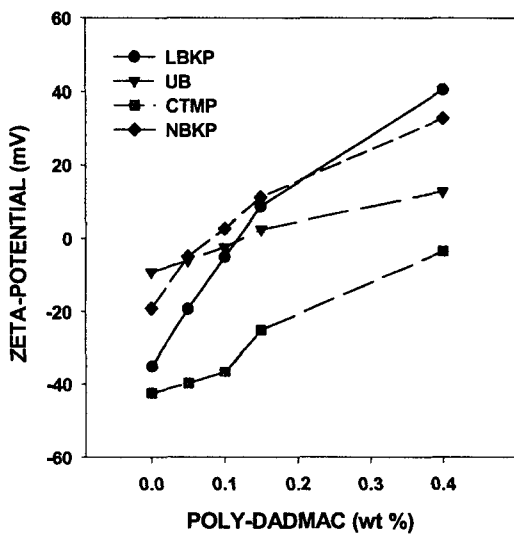


Fig. 2. Effect of Poly-DADMAC Addition level on zeta potential.

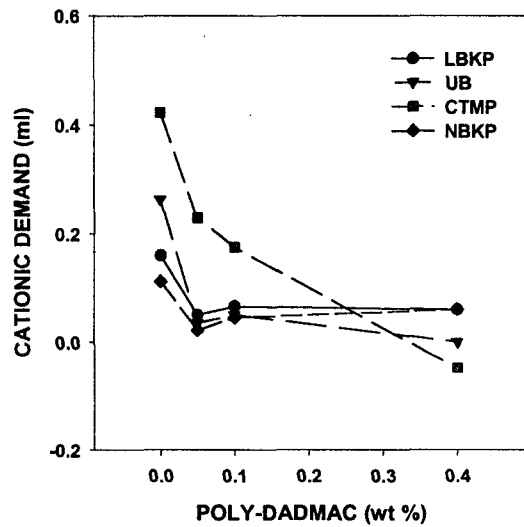


Fig. 3. Effect of Poly-DADMAC Addition level on cationic demand.

### 3.1.2 정전기적 특성에 따른 종이 물성

Fig. 1에 따라 약품을 투입하여 Poly-DADMAC의 첨가량에 따른 제타전위와 양이온 요구량을 측정한 결과를 Fig. 4. 에, 제타전위와 제조된 수초지의 사이즈도의 관계를 Fig. 5 에 나타내었다. Poly-DADMAC의 첨가량이 증가함에 따라 제타전위는 0으로 근접하다 일정 이상 투입하면 전하역전에 의해 + 값을 나타내는 것을 관찰할 수 있었다. 이에 반해 양이온 요구량은 약품 첨가량이 증가하여도 뚜렷한 하향곡선을 나타내지는 않았다. 이러한 상반된 결과는 Poly-DADMAC의 약품 효율에서 기인한 결과로 생각되어진다. 즉 Poly-DADMAC은 먼저 선택적으로 용해성 음이온 물질과 반응하고 이후 비표면적이 큰 미세섬유와 filler들과 반응하며, 이러한 물질과의 전하중화 후 잔량만이 섬유표면에 흡착되는 것으로 사료된다.

다. 제타전위와 사이즈도의 관계를 살펴보면 과량의 약품첨가에 의하여 초지계가 과도하게 양이온화 되어 제타전위가 +쪽으로 반전되고 사이즈도는 급격히 저하됨을 관찰할 수 있었다. 이는 과량의 약품 첨가에 의한 계내의 보류 시스템의 저하 때문으로 사료되며, 제타전위를 0 ~ -8 mV 부근으로 조절할 경우 초지 조업성이 향상된다는 일반적인 이론을 뒷받침하는 결과라고 생각된다. 따라서, 약품의 과다한 투입으로 초지 공정 시스템의 전하를 적절히 관리하지 못한다면 약품 효율 및 기타 제반 물성의 저하를 가져온다는 것을 시사하는 결과라 생각된다.

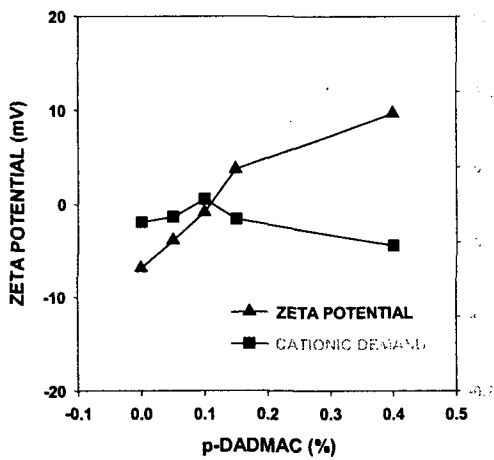


Fig. 4. Effect of p-DADMAC Addition level on Zeta-Potential & Cationic Demand.

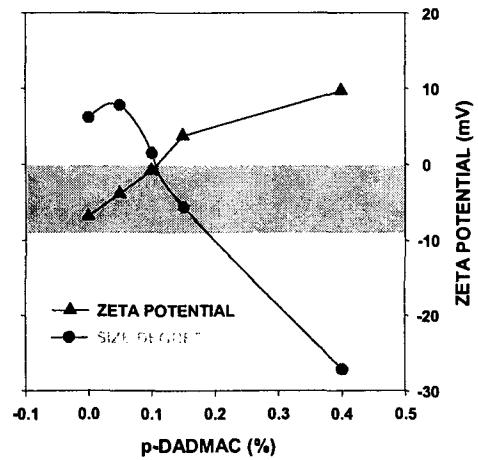


Fig. 5. Effect of p-DADMAC Addition level on Size Degree.

### 3.2 양이온성 전분의 첨가량에 변화에 따른 정전기적 특성 및 종이물성

#### 3.2.1 제타전위 및 양이온 요구량

양이온성 전분의 첨가량 변화에 따른 제타전위와 양이온 요구량의 변화를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 약품의 첨가량이 증가할수록 제타전위는 양전하 방향으로 급격한 상승을 나타내고, 양이온 요구량은 소폭 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만, 양이온성 전분의 첨가량이 1.5 wt% 이상인 지점에서는 지료의 백수가 양이온성을 띄고 있는 것으로 보아 첨가된 전분이 펄프중에 흡착되고 일부는 백수중에 잔류하고 있음을 관찰하였다. 음이온성 트래쉬를 다량 함유하고 있는 지료에 Poly-DADMAC를 투입하여 이미 부분적으로 전하를 중화시켰기 때문에, 투입된 양이온성 전분의 대부분은 펄프에 흡착된 것으로 사료된다. 하지만, 과량의 약품 첨가는 전하거동에 영향을 미치지 못하는 것으로 생각되어진다. 이러한 결과는

Fig. 7에서도 확인할 수 있었다. 양이온성 전분의 첨가량이 증가하여도 수초지의 사이즈도는 크게 향상되지 않았다. 이는 역시 0 ~ -8 mV 범위의 제타전위가 약품효과를 향상시킨다는 이론을 뒷받침하는 것으로 생각된다. 또한 실제로 필요 이상으로 첨가된 전분은 보류되지 않고 소모될 가능성이 높아 오히려 공정 효율을 저해할 수 있다고 사료된다. 따라서, 약품 첨가 단계 전후의 정전기적 특성을 관찰하여 약품 효율을 증대시키기 위한 공정관리가 필요하다고 생각된다.

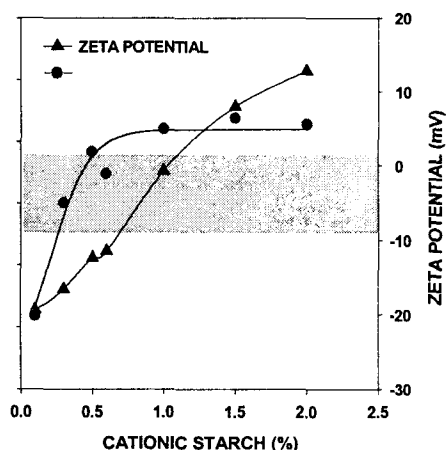
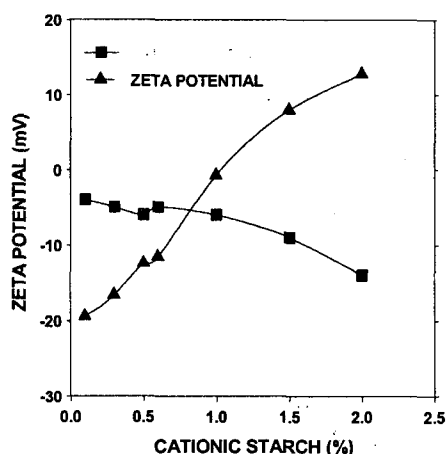


Fig. 6. Effect of C-Starch Addition level on Zeta-Potential & Cationic Demand. Fig. 7. Effect of C-Starch Addition level on Size Degree.

### 3.2.2 정전기적 특성에 따른 종이 물성

양이온성 전분의 첨가량 변화에 따른 수초지의 지합과 회분함량을 측정하여 각각 Fig. 8 과 Fig. 9에 나타내었다. 양이온성 전분의 첨가량이 과도하게 증가하게 되면 수초지의 지합과 회분함량은 저하되는 결과를 관찰할 수 있었다. 이와 같은 결과는 양이온성 고분자의 첨가량이 지나치게 많을 경우 가교 형성 기구에 의하여 응집이 지나치게 일어나 지합이 나빠진 결과에 기인한 것으로 사료된다. 또한 공정의 시스템이 과도한 약품 첨가로 인해 지표 표면에 양이온성이 흡착될 수 있는 음이온성 부위가 적기 때문에 수초지의 지합이 저하된 것으로 생각된다. 양이온성 전분의 첨가량이 1.0 wt% 지점에서부터 회분함량이 감소하는 결과를 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 양이온성 전분의 과도한 첨가로 인해 강한 정전기적 상호작용으로 Macro 단위의 Floc이 형성되어 섬유 미세분이나 filler가 백수로 유출된 결과로 생각된다.

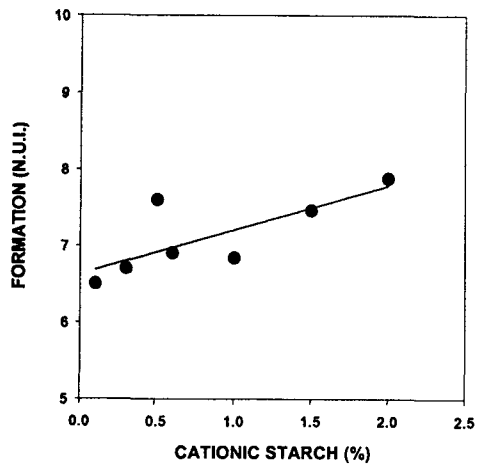


Fig. 8. Effect of C-Starch Addition level on Formation.

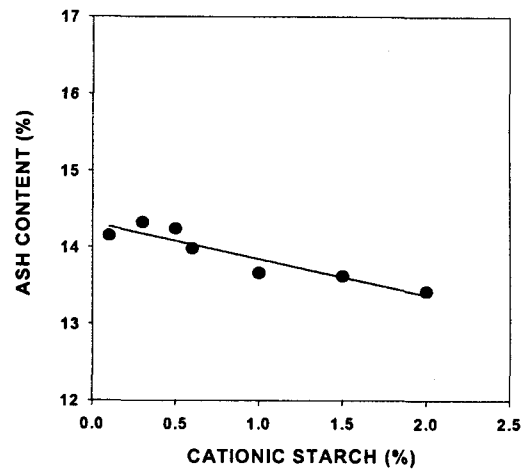


Fig. 9. Effect of C-Starch Addition level on Ash Content.

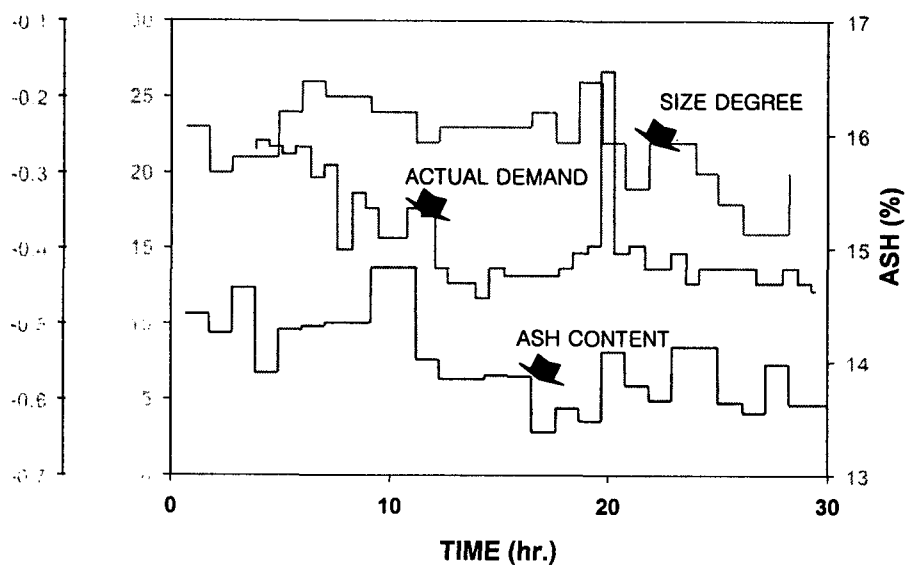


Fig. 10. Correlation between actual cationic demand and paper properties.

### 3.3 Mill trial.

#### 3.3.1. 현장의 정전기적 특성 모니터링

실제 현장에서 정전기적 특성과 이에 따른 종이 물성과의 상관관계를 살펴보기 위하여 정



전기적 특성과 사이즈도 및 보류도의 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 지료의 실제 양이온 요구량이 증가할수록 사이즈도와 회분함량이 감소함을 알 수 있었다. 이는 동일한 약품이 첨가된다 하더라도 시스템의 정전기적 특성이 적절히 조절되지 못한다면 약품의 보류율이 떨어지게 된다는 것을 나타내는 결과라고 생각된다.

#### 4. 결 론

지료의 정전기적 특성과 이에 따른 종이 물성과의 관계를 검토하기 위해 p-DADMAC의 첨가량과 양이온성 전분 첨가량을 각각 달리하여 제타전위와 양이온 요구량을 측정하고 이와 동일한 조건으로 제조한 수초지의 물성을 비교한 결과, 지료의 제타전위와 양이온 요구량과 같은 정전기적 특성은 최종 완성된 종이의 물성과 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 지료의 정전기적 특성은 각종 목적에 부합하는 종이를 생산하기 위해 투입되는 약품의 효율을 측정할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 공정효율화와 약품효율을 증대하기 위해서 공정에서 이러한 제타전위와 양이온 요구량과 같은 정전기적 특성을 관리하고 조절한다면 보다 쉽게 공정을 관리할 수 있다고 생각된다.

#### 참고문헌

1. 김정은, 이철환, 류정용, 신중호, 송봉근, 춘계학술발표논문집, 한국펄프·종이공학회(2000).
2. Lydia Bley, 제지기술, 12, p. 63(1998)
3. Scott, W. E., *Principles of Wet End Chemistry*, 33 (1996).
4. Strazdins, E., *Proceedings of the Tappi Papermakers Conference*, 503 (1992).
5. Brouwer, P. H., *Tappi Journal*, 74(1): 170 (1991).
6. Pietschker, D. A., *Tappi Journal*, 68(4): 84 (1985).
7. Scott, W. E., *Tappi Journal*, 67(11): 72 (1984).

본 연구는 과학기술부의 기술용역개발사업(과제번호 : KO-9902)의 연구비 지원에 의해 수행된 결과의 일부분임.