

양전하 및 음전하를 띄는 나노 사이즈의 콜로이드 실리카를 이용한 종이 sheet의 Anti-slip 제어 효과

김형진¹⁾ · 이원노¹⁾ · 이종만²⁾

1) 국민대학교 임산공학과, 2) (주)나노텍

1. 서 론

최근 나노기술은 신소재, 전자통신, 의료, 농업분야, 생명공학, 항공우주, 에너지, 환경 등 산업전반에 포괄적으로 활용되고 있으며¹⁾ 특히 실리카를 원료로 한 나노 기술의 발달은 급속하게 변화하여 반도체뿐만 아니라 그에 따른 활용 분야도 광범위하게 적용되고 있다. 실리카(silica)는 통상적으로 규소산화물을 지칭하는 명칭으로 이산화규소(silicon dioxide) 뿐만 아니라 결정 구조상 4~6개의 산소 원자로 둘러싸인 모든 형태의 규소산화물을 지칭하는 것이다. 실리카는 그 source에 따라서 natural/synthetic, 결정성에 따라서 crystalline/amorphous, pore의 유무에 따라 nonporous/porous, pore의 크기에 따라 macroporous /microporous, 표면 특성에 따라 hydrophilic/hydrophobic으로 나누어진다. 이 중에서 synthetic silica는 광의적으로는 natural silica를 활용하여 보다 특수하고 복합적인 물성을 인위적으로 부여하여 제조되는 silica를 총칭하는 것으로서 분말 형태로 만들어지는 것이 보통이다.^{2,3)} 이러한 silica는 지금까지 제지산업에서 충전제(filler)로서 보류 및 탈수촉진제 등으로 많이 사용되어 왔고, 최근에는 일부 제지공정에서 이러한 silica를 지대나 포장용지의 미끄럼 방지제로서 사용하고 있다. 미끄럼 방지제는 주로 dryer군에서 sheet표면에 spray처리되어 제품화되고 있으나 dryer군의 높은 온도로 인한 silica가 서로 응집하여 응고되는 문제점을 야기하고 있다. 따라서 본 실험에서는 이러한 문제점의 해결방안으로서 sol-gel법을 적용하여 양전하 및 음전하를 지니는 nano 사이즈의 colloidal silica를 수초지 sheet의 습부 web상에 적용하여 종이의 anti-slip제어 효과를 유도하고자 하였으며, 이에 따른 영향을 분석 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시재료로는 국내 S사에서 분양받은 UKP 펄프를 사용하였다.

2.2 첨가제

2.2.1 양전하를 띄는 colloidal silica

Fig 1에서 나타낸 바와 같이 sol-gel법을 이용하여 nano-size로 제조한 silica sol은 입자의 형태가 구형이고, SiOH기와 OH⁻이온들은 입자의 표면에 존재하도록 특성을 부여하였다. 이때의 전기 이중층 구조는 Na⁺이온에 의해 형성되며, 콜로이드 안정성은 입자간의 음(-)전하에 의한 전기적 반발력에 의해 이루어진다.

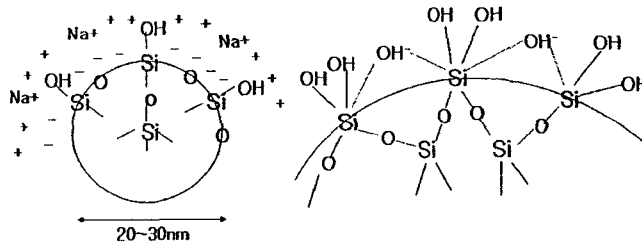


Fig 1. The surface structure of colloidal silica with negative charge

2.2.2 음전하를 띄는 colloidal silica

Fig 2는 음전하를 띄는 colloidal silica의 분자구조로서 입자 표면을 alumina층으로 코팅한 구조의 콜로이드 실리카로서 입자 표면의 전하를 ‘-’에서 ‘+’로 개질하였다. 전기 이중층 구조는 chloride(Cl⁻)이며, Al⁺이온의 양(+)전하에 의한 전기적 반발력에 의해 안정화 된다. 또한 순수한 무수규산의 콜로이드 용액으로 pH는 산성을 나타낸다. 본 실험에 사용한 미끄럼 방지제의 물리·화학적 특성은 Table 1과 같다.

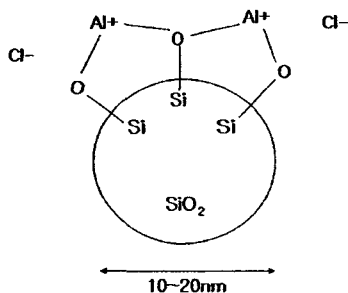


Fig 2. The surface structure of colloidal silica with positive charge

Table 1. The general characteristic of nano-size colloidal silica

| | SiO ₂ (wt%) | Na ₂ O (wt%) | pH | Size (nm) | Viscosity (cps) | Specific gravity | Apparent | Freezing point (°C) | Charge |
|------|---------------------------|----------------------------|---------|--------------|--------------------|---------------------|---------------------------------|---------------------------|--------|
| NNS | 10 | <0.2 | 9.5 | 20~30 | below 5cps | 1.1 | colorless and transparent | 0 | - |
| PNAS | 30 | <0.02 | 3.2~5.0 | 10~20 | below 20cps | 1.2 | colorless and transparent | 0 | + |

NNS : Negative Nano-Silica

PNAS : Positive Nano-Alumina Silica

2.3 실험방법

2.3.1 Nozzle 방식에 의한 분무처리

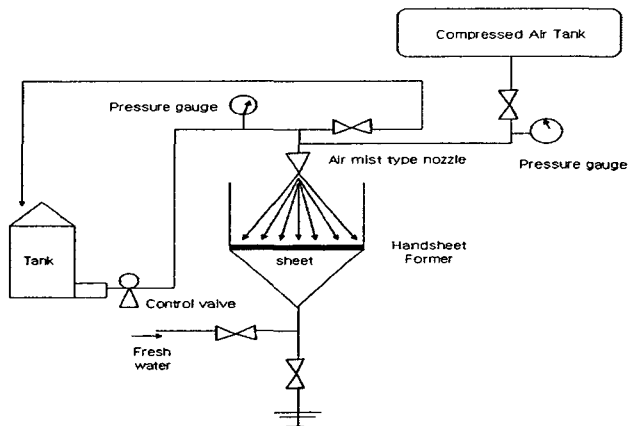


Fig 2. Schematic diagram of laboratory nozzle

초지된 습지필에 colloidal silica를 분무하기 위하여 Fig 2의 system을 지나는 실험 실용 분무장치를 이용하였다. 분무장치는 수초지의 몰더 위에 설치하였고 Fig 2에서와 같이 탱크에는 정량 펌프를 연결시켜 일정한 유량의 colloidal silica를 분무기로 이송하였으며, 순환 루프 상에 설치된 밸브를 조절하여 노즐로 공급되는 압력을 1.5~1.0kg/cm²로 일정하게 유지시켰다. 증류수에 양전하 및 음전하를 띄는 colloidal silica를 농도 1%로 희석한 후 30분간 교반하여 tank에 충전시키고, 에어 컴프레서로부터 공급되는 압력 2.5~2.0kg/cm²의 압축공기와 혼합시켜 미분화한 다음 균일하게 web상에 분무되도록 하였다. 노즐의 이동 속도는 1초에 1회 왕복하도록 하였으며 이때 분무량은 약 1.83g/m²/stoke이 되도록 하였으며, 3회 반복하여 실험을 실시하였다. Table 3은 실험에 사용한 분무조건을 나타냈다.

Table 3. Spraying parameters of colloidal silica

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

2.3.2 지료의 pH조절에 의한 수초지 제조

공시 펄프로서 UKP를 실험실용 Valley beater로 여수도 330ml CSF가 되도록 고해한 후, 평량 80g/m²의 수초지를 제조하였다. 수초지기는 30×30cm크기의 사각 수초지기를 사용하였으며, 초지시 지료의 pH를 조절하기 위해 지료의 pH를 pH 4, pH 7, pH 9로 정확히 조절하고 수초지기의 상부 수절선까지 물이 채워졌을 경우 H₂SO₄ 0.1N을 10배 희석하여 pH 4의 조건에서 90ml, pH 7의 조건에서 6ml, pH 9의 조건에서는 NaOH 0.1N을 두배 희석하여 42ml를 지료와 함께 첨가시켜 수초지기 내에서 충분히 반복 couching 처리하여 균일하게 교반되도록 하였다. 탈수 후 제조된 습지필 분무장치를 이용하여 nozzle 분사를 행하였으며, 55kg/cm²의 압력조건으로 3분간 pressing 한 후, 표면온도를 167℃로 유지시킨 drum dryer를 사용하여 건조하였다.

2.3.3 수초지의 마찰 특성 및 물리적 특성 평가

제조된 수초지는 중앙을 기점으로 좌우 edge부분을 5cm씩 잘라낸 후 마찰시험기의 load cell에 요구되는 10×10cm의 크기로 재단하였다. 마찰계수 평가는 Tappi standards T816 om-92방법에 의거하여 Toyoseiki friction tester TR을 사용하였으며, 측정 횟수는 각 측정 당 10회 반복하여 평균하였다. 측정 시 마찰시험기의 speed는 100mm/min, length는 25mm, load cell 10N(1kgf)의 조건으로 측정하였다. 그 외 수초지의 물리적 특성을 평가하기 위하여 인장강도 및 신장율은 L&W tensile strength tester로 측정하였으며, 파열강도는 L&W bursting strength tester, roughness는 Bentsen tester기를 사용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Sheet의 마찰 특성

Fig 3과 4는 pH 및 전하별 특성에 따른 수초지 sheet의 정적·동적 마찰계수 값의 결과이다. 그림에서와 같이 (-)전하를 띄는 NNS를 표면처리 하였을 경우 정적 마찰계수가 무처리에 비해 평균 9% 정도 증가하였으며, 지료의 조건이 pH 9인 경우 pH 4 및 pH 7보다 다소 증가된 9.8% 정도의 증가율을 보였다. 이러한 결과는 (-)전하를 띄는 NNS의 경우 최적 pH가 9 이기 때문에 섬유와의 반응 효과가 가장 높았던 것으로 사료된다. 동적 마찰계수의 경우에서도 pH 9조건에서 가장 높은 값을 나타냈다. 동일 조건에서 (+)전하를 띄는 PNAS를 적용한 경우 (-)전하를 띄는 NNS에 비해 평균 15% 높은 마찰특성을 보였으며, 알카리 조건 보다 산성 조건에서 적용하였을 경우 마찰특성이 우수함을 확인하였다. 가장 우수한 마찰특성은 pH조건 4 에서 나타났으며 21% 정도의 증가된 효율을 나타냈다. 이러한 결과는 PNAS의 경우 최적 pH조건이 3~5이기 때문에 산성 조건에서 가장 양호한 결과를 나타냈다고 판단된다.

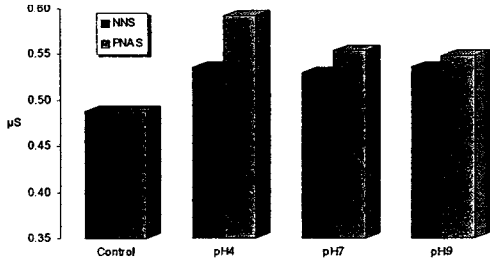


Fig 3. Effect of static friction on pH and charge condition

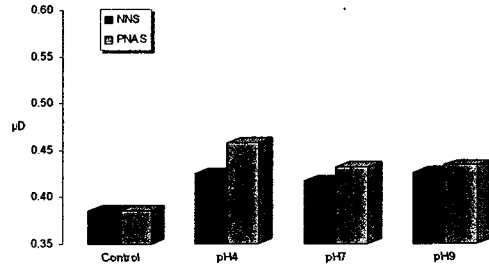


Fig 4. Effect of dynamic friction on pH and charge condition

3.1 SEM-EDAX에 의한 sheet의 표면분석

콜로이달 실리카의 spray처리에 의한 종이의 표면구조를 확인하기 위하여 SEM-EDAX(JSM-5410)를 이용하여 섬유 표면 구조를 분석하였다. Fig 5는 섬유 및 silica가 섬유의 표면에 분포된 형태를 나타낸 것이다. 사진(a)는 SEM에 의한 섬유의 구조이고 사진(b)는 섬유에 있는 산소의 distribution상태를 나타내고 있다. 사진(c)는 실리카 입자가 섬유에 분포되어 있는 형상을 보여주고 있다. 실리카 입자의 표면 분포 모양을 확인하기 위하여 SEM-EDAX(Hitachi S-4300)를 이용하여 sheet의 표면 구조를 분석하였으며 Fig 6과 7에 나타냈다.

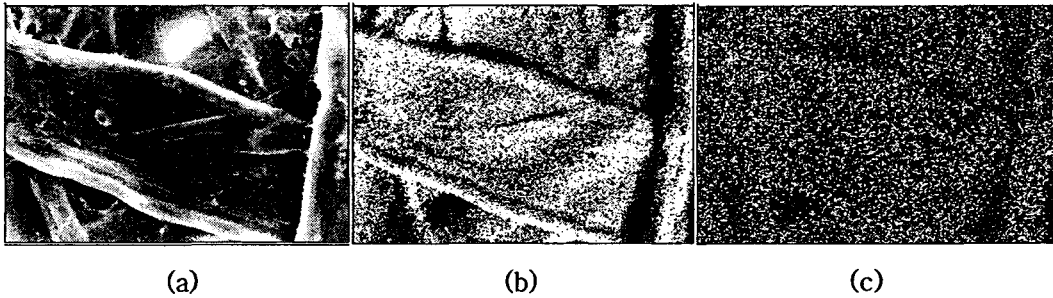


Fig 5. SEM-EDAX photograph of silica-sprayed sheets

Fig 6 및 7은 각각 NNS와 PNAS를 sheet의 습부 web에 분무 처리한 것으로서, 섬유의 표면에서 실리카 입자가 응집되어 있는 모습을 나타내고 있다. 그림에서 관찰할 수 있는 바와 같이 Fig 6에서의 NNS처리에 의한 음전하를 지니는 실리카의 착체 형상보다 Fig 7

에서의 PNAS 처리에 의한 양전하를 지니는 실리카의 착체가 섬유에 더욱 강하게 응집되어 있음을 관찰 할 수 있었다. 이는 PNAS가 NNS보다 고형분 함량이 높을 뿐 아니라 입자경도 크기 때문에 보다 명확한 구조를 나타낸 것으로 사료되며, 이에 따른 내마찰저항 또한 PNAS가 NNS보다 높게 나타났다.

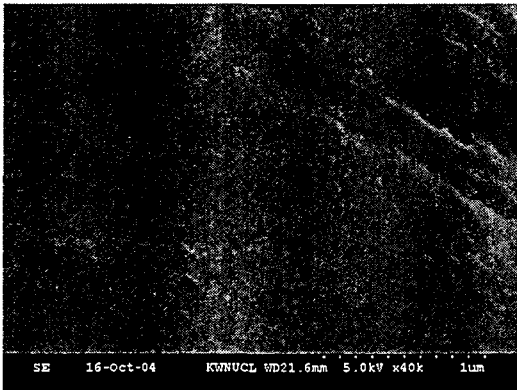


Fig 6. SEM-EDAX photograph treated with 3% NNS spray

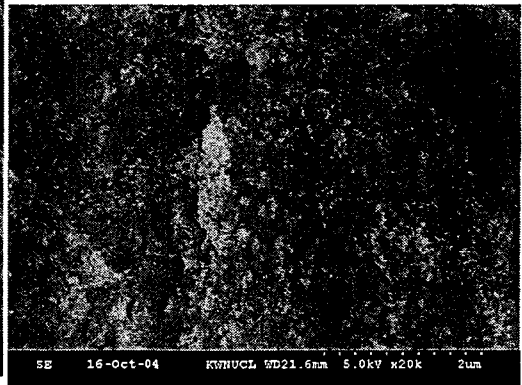


Fig 7. SEM-Edax photograph treated with 3% PNAS spray

3.2 수초지의 인장강도 및 신장율 변화

Fig 8과 9 콜로이달 실리카를 분무 처리한 수초지의 인장강도와 신장율 변화를 나타낸 것이다. NNS처리한 경우 인장강도는 pH 7 조건에서 9.1%의 높은 강도 증가율을 나타냈다. 또한 초지조건 pH 4 및 pH 9 조건에서는 미처리에 비해 강도변화 차이는 나타나지 않았다. PNAS처리한 경우 초지조건 pH 4, pH 7, pH 9 조건 모두 인장강도의 변화가 나타나지 않았다. 신장율의 경우 NNS 처리시 pH 9 조건에서 1.3% 정도의 증가율을 보였으며, PNAS 처리시 지료의 pH 가 높아짐에 따라 신장율은 다소 감소되었다.

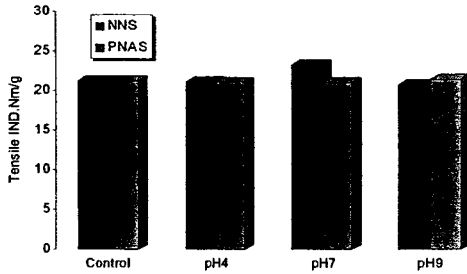


Fig 8. Effect of tensile index on pH and charge condition

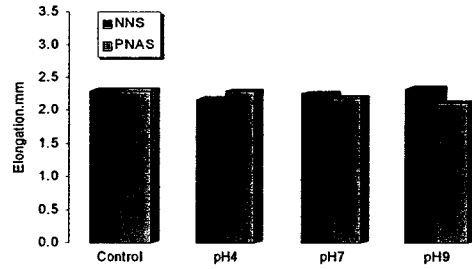


Fig 9. Effect of elongation on pH and charge condition

3.3 수초지의 파열강도 및 roughness 변화

Fig 10은 콜로이달 실리카를 분무 처리한 수초지의 파열강도 특성을 나타낸 것으로서 NNS 처리의 경우 초지조건 pH 7에서 강도 증가율 5.0%를 나타냈으며, 초지조건 pH 4 및 pH 9 조건에서 각각 2.5% 및 3.6%의 증가율을 보였다. PNAS처리 경우 초지조건 pH 4 및 pH 9에서 평균 5.5%의 증가율을 나타냈으며, pH 7 조건에서는 2.5% 정도 향상되었다. Roughness의 경우 NNS 처리시 초지조건 pH7에서 약 32%의 roughness value의 상승을 야기했으며, pH 4 및 pH 7의 조건에서 각각 9.7% 및 17.6% 정도 상승폭을 나타냈다. PNAS 처리의 경우 초지조건 pH 4에서 알카리 조건으로 갈수록 roughness는 감소되는 경향으로 나타났으며, 산성조건일 때 roughness value 44%, pH 7 및 9 조건에서 각각 11.7%, 5.3%의 상승폭을 유도했다.

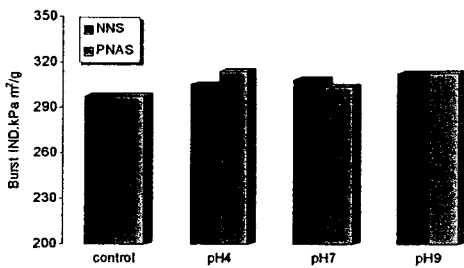


Fig 10. Effect of burst index on pH and charge condition

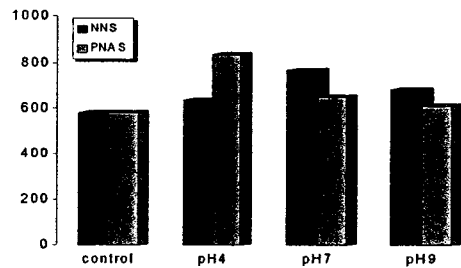


Fig 11. Effect of roughness on pH and charge condition

4. 결 론

음전하 및 양전하를 띄는 콜로이드 실리카를 나노 사이즈로 제조하여 종이 sheet에 처리 하였을 때 나타나는 마찰특성을 평가하였다. 본 연구에서는 기존 초지공정의 건조부에서 적용하던 방식과는 달리 습부공정의 습윤 web에서 나노 콜로이드 실리카를 nozzle분사하여 sheet의 미끄럼 제어효과 효율을 평가하고자 하였다. 음전하 및 양전하를 띄는 콜로이드 실리카를 습윤 web에 처리하였을 경우 마찰계수가 증가하는 것을 확인 하였고, 콜로이드 입자의 전하 특성 및 pH 조건에 따라 내마찰 효율의 차이가 나타남을 확인하였다. 또한 colloidal silica를 습윤 web에 적용 하였을 경우 건조 시트의 강도적 특성 개선 되는 것을 확인하였다.

참고문헌

1. 이승우 · 이치한 공역. “분자가 만드는 나노의 불가사의”, 일본 문부성 후원 제14회 [대학과과학]공개 심포지엄 조직 위원회 편집.
2. 박재형 · 정수철 · 오철 · 신승일 · 임승순 · 오성근, W/O EMULSION을 이용한 구형 실리카 입자의 제조와 크기 제어-J. Korean Ind. Eng. Chem.,Vol.13, No.6, October 2002, 502-508
3. 김종협 · 김보윤 · 이한철 · 장윤희. 인하대학교 화학공학과. Sodium silicate를 이용한 colloidal silica 제조 및 물성연구 2PB-13
4. Ryu Yeong Yong Improvement of plybond strength of two-ply sheets by spraying starch blends. 8.1997.
5. R. K. Iler, The Colloid Chmistry of Silicates, University Press, Ithaca, N, Y.,1955.