

알칼리 제지공정의 안정화 양이온화제로써 PolyDADMAC 의 응용 (Application of PolyDADMAC (Diallyldimethyl ammoniumchloride) as a Stable Cationic Donor for Alkaline Papermaking)

손 동진 · 김 봉용

경북대학교 입산공학과

1. 서론

제지 공중 중 Wet-end에 첨가되는 약품의 경우 사용 목적에 따라 종이 물성 개선용 약품과 공정개선용 약품으로 나눌 수 있다. 종이 물성 개선용 약품으로는 건조 및 습윤 지력 증강제, 사이즈제 등을 들 수 있고 공정개선용 약품으로는 음이온성 오염원 조절제로 사용되는 강한 양이온성의 저분자량의 고분자와, 보류 및 탈수 향상제로 사용되는 약한 양이온성의 고분자량의 고분자를 들 수 있다. 이중 전자는 패치 기작에 따라 음이온성 오염원 및 충전제 입자들을 섬유 Table면에 결합시키는 역할을 하여 지료의 이온성을 높이는 역할을 하며 후자의 경우 고분자의 브리지 기작에 따라 섬유와 충전제의 플록을 형성시킨다.^{1,3)} 공정개선용 약품은 공정개선 뿐 아니라, 공정의 개선효과로 인한 종이의 물성 또한 크게 향상 시킬 수 있다. 예를 들어, 음이온성 오염원 조절체의 성능이 개선되면, 보류 및 탈수 향상제, 지력 증강제 및 사이즈제 등의 보류도를 개선시켜 종이의 물성 향상을 이룩할 수 있으며, 보류 및 탈수 향상제의 성능이 개선되면 Ash 보류도의 개선으로 종이의 광학적 특성인 백색도를 증가시킬 수 있다. 이와 같이 제지공정개선용 약품은 공정개선 뿐 아니라 종이의 물성에도 지대한 영향을 미치므로 각 약품의 특성을 이해하고 올바르게 사용하여야 한다. Polyamine 및 Polyethyleneimine계통의 고분자의 경우 음이온성 오염원 조절 및 보류제 등의 제지공정의 양이온화제로 많이 사용되어져 왔다.⁴⁾ 하지만, 지료의 pH가 높아질 경우 이온성 작용기의 활동도가 낮아져 알칼리 초지공정에 적용하기에 적합하지 않은 단점이 있다.²⁾ 이에 PolyDADMAC 고분자를 적용하여 pH에 따른 특성을 비교 관찰하였으며 특히, 음 이온성 오염원 조절제로 응용 및 양이온성 고분자 음이온성 PAM의 듀얼 보류 시스템에 응용 시의 거동을 관찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시 펄프 및 첨가제

실험실 초지는 코팅 잡지 고지의 미 인쇄된 부분을 채취하여 H제지에서 제공받은 백수로써 회석 및 해리하여 0.5% 농도의 음이온성 오염원이 풍부한 지료를 제조하여 사용하였다. 충전제로써 GCC를 전건펄프 대비 20% (w/w)를 투입하였다. pH는 황산(98%)과 NaOH (50% 용액)으로 조절하였으며 사용된 고분자의 분석은 Table-1과 같다.

Table-1. Analysis table of polymers

	unit	pAMINE	pDADMAC-L	pDADMAC-M	pDADMAC-H	PEI	A-PAM
T.S.	(%)	50	40	40	40	25	40
Vis.	cps	750	650	1,600	9,600	270	1050 (0.5%)
C.E.	Meq/g	7.51	6.46	6.43	6.44	10.85	-3.50
pH	~	4.50	5.00	5.00	5.00	8.10	7.50

2.2 pH에 따른 고분자의 특성 분석

고분자는 각각 0.5%, 0.005%로 회석되었다. 회석 후 황산과 가성소다를 투입하여 각각 pH 4, 7, 10의 고분자 수용액으로 제조한 후 1시간 동안 숙성하였다. 그 후 0.5% 수용액은 온풍 순환 건조기를 이용하여 65 °C 온도조건으로 12시간 동안 건조 후 FTIR 분석을 하였으며, 0.005% 수용액은 CAS (Charge analyzing system, AFG Germany)를 이용하여 이온성 분석을 하였다.

2.3 음이온성 오염원 조절 시험

RDA-HSF (Retention & Drainage Analyzer)를 이용하여 음이온성 오염원 조절 실험을 실시하였다. 지료는 시험 전 가성소다를 이용하여 pH 7과 pH 10으로 조정 후 시험에 사용되었으며, 초지 시 지료의 농도는 0.5%이고, 지료 부피는 1,000 ml이다. 이때 감압 탈수 처리는 Main과 Sub tank의 진공압력을 동일하게 200 mmHg 탈수 조건으로 하였다. 지료 조성 순서는 먼저 지료 도입 후 1,000rpm으로 5초간 교반 후 GCC를 투입하고 다시 1,000 rpm으로 10초간 교반 후 양이온성 고분자 첨가제를 투입하였다. 그 후, 1,000rpm으로 20초 교반 후 평량 220 g/m² 으로 초지하였다. 이때, 탈수 여액을 LaMotte사의 2020 Turbidimeter를 이용하여 탁도를 측정하였고 CAS를 이용하여 이

온성을 측정하여 초기 지료의 음이온성 대비 변화된 음이온성을 % 로 나타내어 음이온성 오염원 제거능력의 척도로 하였다.

2.4 보류 탈수 시험

RDA-HSF (Retention & Drainage Analyzer)를 이용하여 보류 및 탈수 시험을 실시하였다. 지료는 시험 전 가성소다를 이용하여 pH 7과 pH 10으로 조정 후 시험에 사용되었으며, 초지 시 지료의 농도는 0.5%이고, 지료 부피는 1,000 ml이다. 이때 감압 탈수 처리는 Main과 Sub tank의 진공압력을 동일하게 200 mmHg 탈수 조건으로 하였다. 지료 조성 순서는 먼저 지료 도입 후 1,000rpm으로 5초간 교반 후 GCC를 투입하고 다시 1,000 rpm으로 10초간 교반 후 양이온성 고분자 첨가제를 투입하였다. 그 후, 1,000rpm으로 10초 교반 후 음 이온성 폴리아크릴아미드 고분자를 투입 후 1,000 rpm으로 10초간 교반 후 평량 220 g/m² 으로 초지하였다. 이때, 탈수 여액을 LaMotte사의 2020 Turbidimeter를 이용하여 탁도를 측정하였으며 초지 시 해압 곡선으로서 탈수도를 예측하였다. 제조된 습지필은 (주) GIST의 GDD 드럼 드라이어를 이용하여 105℃ 온도로 건조된 후, Techdyne color 2 model 150의 색도계를 이용하여 백색도를 측정하였고, 105℃온도의 온풍순환건조기에서 1시간 동안 건조 후 테시케이터에서 30분간 항정 후 OPR (One pass retention)을 측정하였고, 400℃온도의 Furnace에서 12시간 강열 후 30분간 항정 후 OPAR (One pass ash retention)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고분자의 이온성 및 FTIR 분석

Fig.-1은 pH 변화에 따른 polyamine, polyDADMAC, pEI의 이온성 변화를 나타낸다. Polyamine의 경우 pH 4와 pH 7 조건에서 안정성을 나타내나 pH 10에서 이온성이 눈에 띄게 낮아짐을 알 수 있고 pEI의 경우 pH 4에서 매우 높은 양이온 함량을 나타내나, pH 7, pH 10으로 변화함에 따라 급격히 이온성이 낮아짐을 알 수 있다. 이에 반해, polyDADMAC의 경우 pH 4, pH 7, pH 10으로 변화에 관계없이 매우 안정한 값을 나타냄을 알 수 있다. Fig.-2는 pH 7과 pH 10 조건에서의 FTIR 분석 결과를 나타낸다. polyamine의 경우 pH 7과 pH 10에서 비교 시 960과 990 cm⁻¹ 사이에서 peak 변화가 관찰되었고, pEI의 경우 pH 7과 pH 10에서 비교 시 1590과 1625 cm⁻¹ 사이에서 peak

변화가 관찰되었지만, polyDADMAC의 경우 pH 변화에 따른 peak 변화가 없었다. 이는 pEI의 amine 작용기는 1~3급 아민으로 pH가 높아짐에 따라 수소 이온 농도의 감소로 이온성이 급격히 감소하고, polyDADMAC의 고리형 구조는 polyamine의 선형 구조 대비 pH 변동에 대한 안정성이 증대된 것으로 사료된다.

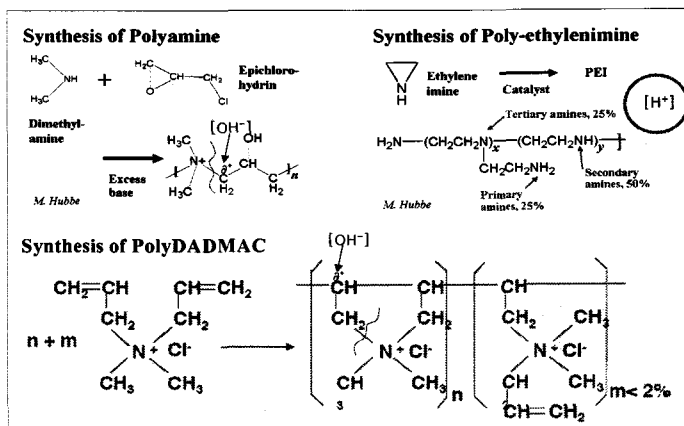


Fig.-1. Synthesis of polyamine, pEI, polyDADMAC

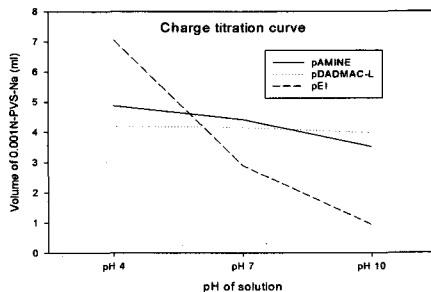


Fig.-2. % Charge titration curve by pH variation

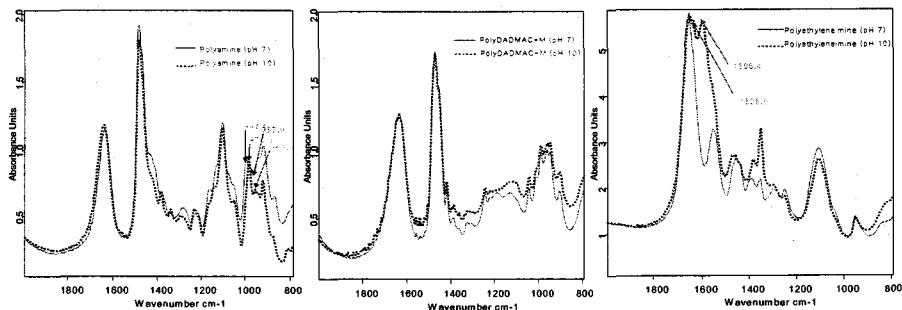


Fig.-3. FTIR graph of polyamine, polyDADMAC and PEI by pH variation

3.2 음이온성 오염원 조절제로서의 응용

pH에 따른 이온성 및 FTIR 분석 결과 polyDADMAC이 pH 변동에 매우 안정하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 pH 변동에 안정한 특성을 바탕으로 지료의 pH를 변동에 따른 음이온성 오염원 조절 시험을 실시하였다. 시험 결과 Fig.-3의 좌측에서와 같이 pH 7 지료 조건에서는 pEI의 음이온성 오염원 제거 능력이 비교적 우수한 경향을 나타내며 polyamine, polyDADMAC의 경우 유사하였으나 pH를 10으로 향상 시, pEI의 성능이 급격히 감소하였고 polyamine도 현저히 성능이 저하되었다. 하지만 polyDADMAC의 경우 성능의 저하 정도가 가장 낮았다. 이는 polyDADMAC이 알칼리 지료 조건에서도 매우 안정하게 반응함을 나타낸다. Fig.-3의 우측은 polyDADMAC의 분자량에 따른 pH별 음 이온성 오염원 제거능력을 나타내었다. pH 7 지료 조건에서 polyDADMAC의 분자량이 낮을수록 더욱 양호한 성능을 나타내었으며 pH 10 조건에서는 성능 변화의 폭이 더욱 좁았다. 이는 polyDADMAC의 분자량이 낮을수록 음 이온성 오염원과의 반응성 증대에 따른 결과로 예측해 볼 수 있으며 이러한 polyDADMAC의 안정한 특성을 Coated broke와 기계펄프의 음이온성 물질 처리에 응용 시 매우 효과적일 것으로 기대된다.

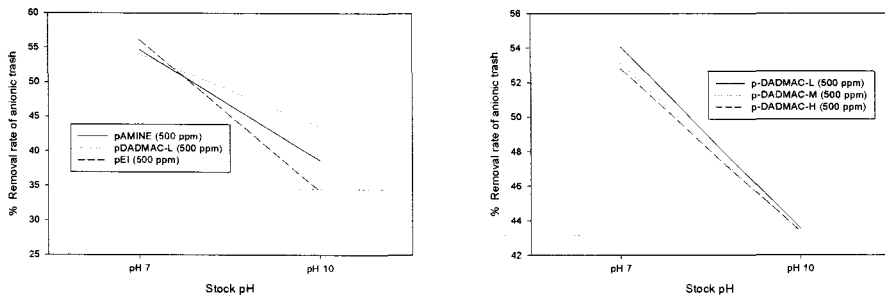


Fig.-4. % removal rate of anionic trash by pH variation

3.3 양이온성 고분자, 음 이온성 폴리아크릴아미드 듀얼 보류시스템에 응용

C-polymer, A-PAM 이중 보류 시스템에 적용 시 pH 변동에 따른 보류 및 탈수를 관찰하였다. Fig.-4,5 의 경우 RDA-HSF를 이용하여 제조된 종이를 건조 후 무게를 지료의 농도로 환산하여 나타낸 보류도 및 강열 감량 후 Ash의 무게를 나타낸 것으로 pH 7에서는 pEI와 polyamine의 보류도 및 Ash 보류도 값이 양호하게 나타났지만 pH 10

에서 보류도 및 Ash 보류도 값의 저하 정도가 심하였다. 여기에 반해 polyDADMAC의 경우 pH 변동에 따른 보류도 및 Ash 보류도의 변화 정도가 심하지 않았다. Fig. 우측은 polyDADMAC의 분자량에 따른 보류도 및 Ash 보류도를 나타낸 것으로 pH 7 지료 조건에서는 서로 유사한 결과를 나타내었으나 pH 10 조건의 경우 분자량이 낮을수록 더욱 양호한 보류도 및 Ash 보류도 값을 나타내었다. 이는 polyDADMAC의 분자량이 낮을수록 반응성 증대에 따른 결과로 생각할 수 있다. Fig.-6은 RDA-HSF를 이용하여 제조된 종이의 백색도 값을 나타낸 것으로 pH 7 지료 조건에서는 pEI의 값이 매우 높게 나타났지만 pH 10조건에서는 급격히 낮아졌으며 polyDADMAC의 경우 pH 변화에 따른 백색도의 값이 매우 안정적이었다. 이는 polyDADMAC의 안정성에 의하여 pH 변동에 관계없이 종이의 품질을 균일하게 관리할 수 있음을 의미한다. Fig.-7은 RDA-HSF의 초지 시 해압 곡선으로 탈수도를 나타내었다. pH 7 지료 조건에서 pEI, polyamine 및 polyDADMAC의 해압 곡선이 유사하였지만 pH 10 지료 조건에서는 polyDADMAC의 경우 탈수도의 변화가 적었으나, polyamine과 pEI의 탈수도는 급격히 낮아졌으며 특히 pEI의 탈수도 저하는 현저하였다. 그리고 polyDADMAC의 분자량 변화에 따른 탈수 곡선을 살펴보면, 이전의 음 이온성 오염원 제거 능력 및 보류도, Ash 보류도 에서와는 반대로 polyDADMAC의 분자량이 높을수록 탈수도가 높아지는 결과를 나타내었다. 이는 보류도의 경우 저 분자량의 polyDADMAC에 의한 패치 기작에 의한 영향이 크며, 탈수도의 경우 고 분자량의 polyDADMAC에 의한 브리지 기작에 의한 영향이 큰 것에 따른 결과로 판단된다.

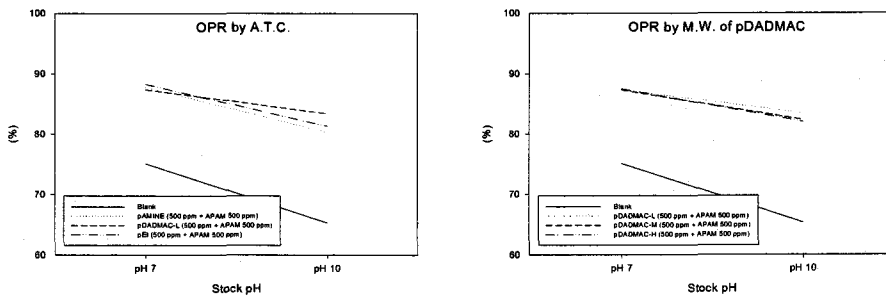


Fig.-5. One pass retention by pH variation

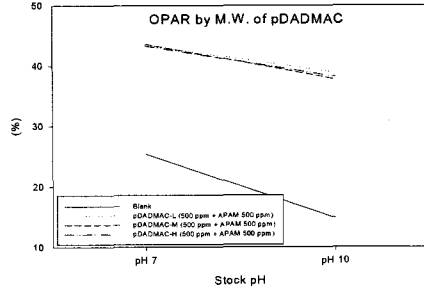
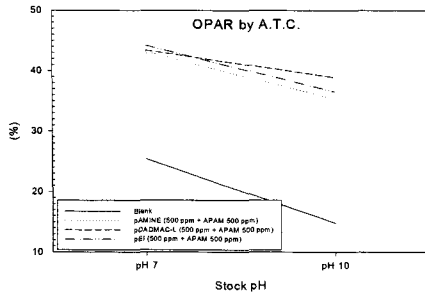


Fig.-6. One pass ash retention by pH variation

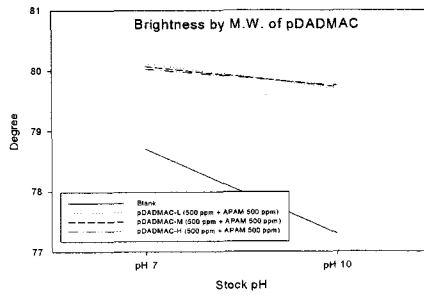
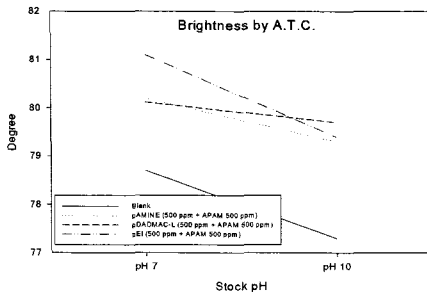


Fig.-7. Brightness by pH variation

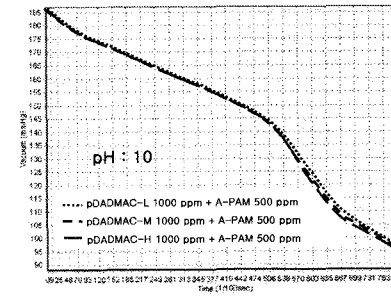
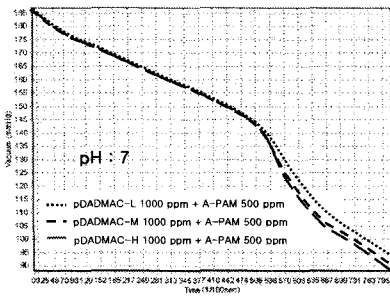
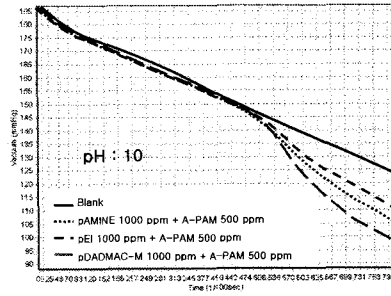
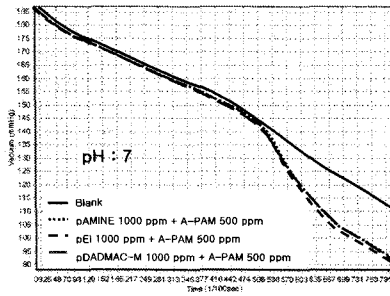


Fig.-8. Drainage by pH variation

4. 결론

본 연구에서 polyDADMAC의 pH 변화에 따른 이온특성, 음이온 오염원 제거능력 및 보류제로써의 특성을 확인하였다. 기존의 제지공정의 양이온화제로 많이 사용되는 polyamine 및 pEI 대비 polyDADMAC은 아래와 같은 특성을 나타내었다.

1. pH변화에 따른 이온성 및 FTIR peak 분석 시, polyamine과 pEI는 pH를 높임에 따라 이온성은 낮아지고 FTIR peak의 변화가 관찰되었지만, polyDADMAC의 경우 pH 변동에 따른 이온성 변화가 적고 FTIR peak의 변화가 관찰되지 않았다.

2. 음이온성 오염원 제거시험 결과, pH 7 조건에서는 pEI의 성능이 약간 우수하며 polyamine과 polyDADMAC의 성능이 유사하게 나타났지만, pH 10으로 상승 시 성능이 다소 감소하였고 polyDADMAC의 경우 pH 변동에 대하여 안정한 성능 경향을 나타내었다. polyDADMAC의 분자량 별로 관찰 시, polyDADMAC의 분자량이 낮을수록 우수한 결과를 나타내었다.

3. C-polymer, A-PAM 이중 보류시스템에 적용 결과, pH 7 지료 조건에서는 탁도, 보류도, Ash 보류도 및 백색도가 유사하게 나타났지만 pH 10으로 변동함에 따라 polyDADMAC 보다 pEI와 polyamine의 성능 저하 정도가 심하였다. polyDADMAC의 분자량에 따른 보탁도, 보류도, Ash 보류도 및 백색도의 값을 보면 polyDADMAC의 분자량이 낮을수록 우수한 결과를 나타내었고 탈수도의 경우, pH 7 지료 조건에서는 pEI 및 polyamine의 성능이 polyDADMAC보다 약간 우수하게 나타났으나 pH 10 지료 조건에서는 polyDADMAC이 탈수 성능을 유지함에 반해 pEI 및 polyamine은 급격한 탈수도 저하를 나타내었다. polyDADMAC의 분자량에 따른 탈수도 결과는 polyDADMAC의 분자량이 높아질수록 양호한 탈수도를 나타내었다.

인용 문헌

1. CHE ON AU, Application of Wet-end paper chemistry, Blackie Academic & Professional, pp. 6-25 (1995).
2. Robert E. Cates, Chemical processing aids in papermaking: A practical guide, Tappi press, pp. 103-109 (1992).
3. Leo Neimo, Papermaking chemistry, Fapet Oy, pp. 50-51 (1999).
4. J. C. Roberts, Paper chemistry second edition, Blackie Academic & Professional, pp. 68-69 (1996).