

고분자와 Microparticle의 첨가량 변화가 보류특성 및 물성에 미치는 영향

이승현, 안경철, 김정섭, 조병묵
강원대학교 제지공학과

1. 서 론

최근 들어 나타나고 있는 제지원료의 변화와 초지공정의 발전에 따라 보류는 더욱 중요해지고 있다. 먼저 제지원료 측면에서 보면 미세섬유의 함량이 높은 기계펄프, 활엽수 펄프 및 고지의 사용이 증대되고 있으며, 펄프 가격의 상승에 따라 충전물의 사용비율도 증가하고 있어 지료 내 미세분 함량이 급속히 증가하고 있다. 제지공정 측면에서는 점차 초지기의 속도가 고속화됨에 따라서 와이어 상에서 고속 탈수 및 이에 따른 수력학적 전단력의 증가가 일반화되고 있다. 이러한 변화는 모두 초지공정 습부에서의 보류를 저하시키는 요인으로 작용하고 있다.

제지공정에서 사용되는 대표적인 보류시스템으로는 싱글폴리머 시스템(single polymer system)과 듀얼 폴리머 시스템(dual polymer system), 마이크로파티클 시스템(microparticle system)이 있다.

이 중 마이크로파티클 시스템은 음이온성 마이크로파티클(실리카 졸, 벤토나이트 등)과 양이온성 고분자(양이온성 전분, C-PAM 등)를 함께 사용하는 것을 특징으로 하고 있다. 마이크로파티클을 이용한 보류시스템은 먼저 양이온성 고분자 물질로 지료 조성분을 응집시킨 후 강한 전단력에 의해 이를 파괴시키고, 다시 강한 음전하로 하전된 미립의 마이크로파티클을 첨가하여 순간적으로 재 응집을 유도하는 방법이다.

본 연구에서는 초지공정의 보류시스템에서 주로 사용되고 있는 마이크로파티클 시스템에 의한 기작 중 C-PAM과 음이온성 벤토나이트(bentonite)를 사용하는 하이드로콜(hydrocol)방식을 사용하였으며, 양이온성 폴리머로 사용된 C-PAM과 벤토나이트의 첨가량과 첨가조건 등을 달리하여 보류에 미치는 영향을 알아보고 같은 조건일 때의 상황에 PCC를 첨가했을 때 보류와 물성에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

1. 공시재료

1.1 펄프

SwBKP와 HwBKP를 7:3의 비율로 혼합하여 사용하였다.

1.2 탄산칼슘(Precipitated calcium carbonate)

본 실험에 사용한 탄산칼슘은 B사로부터 분양 받은 것으로 그 기본 물성은 다음과 같다.

Table 1. Characteristics of precipitated calcium carbonate.

Solid contents(%)	59.85
Particle size(μm)	<2(74.3%)
	<1(42.3%)
Specific gravity	1.61
pH	8.88
Brightness	94.23

1.3 C-PAM

본 실험에서 사용한 양이온성 팜은 S사에서 분양 받은 C-PAM을 사용하였으며, 기본 물성은 다음과 같다.

Table. 2 Characteristics of PAM.

Molecular weight	100,000~500,000
Electric charge	Cationic
Density (%)	1~10
Condition	Emulsion
Solid content (%)	88
Viscosity (cPs)	73.5

1.4 벤토나이트

본 실험에 사용한 벤토나이트는 H사에서 분양 받은 벤토나이트를 사용하였으며 그 물성은 다음과 같다.

Table 3. Characteristics of Bentonite

State	Powder
Cationic exchange capacity	90
Density(kg/m ³)	940
pH	10
Swelling volume(ml/g)	20

Table 4. Chemical components of Bentonite.

Chemical Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
	56.8	15.6	8.0	3.7	2.3	2.9	0.5

2. 실험방법

2.1 수초지제작

TAPPI Test Method T205 SP-02에 의거하여 평량 60g/m²을 기준으로 수초지를 제조하였다. 수초지의 제조시 전건펄프 대비 각각의 조건에 맞게 보류향상제(C-PAM)와 충전제(PCC)의 순으로 첨가제를 투입하였다.

2.2 양이온성 고분자의 첨가

양이온성 PAM을 각각 1%로 희석하여 펄프 대비 0.05% 첨가하였으며, 첨가 후 1000rpm으로 15초간 교반을 하였으며, 양이온성 PAM첨가량별 실험의 경우 각각 펄프 대비 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5% 첨가하였다.

2.3 벤토나이트 첨가

음이온성 고분자로 사용한 벤토나이트는 펄프 대비 0.3% 첨가하였으며, 첨가 후 1000rpm으로 15초간 교반을 하였으며, 벤토나이트 첨가량별 실험의 경우 각각 펄프 대비 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5% 첨가하였다.

2.4 수초지의 회분 함량 측정

충전제의 보류도를 간접적으로 측정하기 위하여 제조된 수초지를 TAPPI Test Method T413 om-02에 의거하여 900℃로 한 시간 동안 완전 연소 시킨 후 데시케이터에서 30분간 방냉 시킨 다음 회분함량을 측정하였다.

2.5 수초지의 광학적 특성 측정

Elrepho 3000을 사용하여 수초지의 백색도와 불투명도를 측정하였다.

2.6 수초지의 물리적 특성 측정

제조된 수초지의 물리적 특성을 TAPPI Test method에 따라 측정하였다. 각각의 측정 방법은 Table 3과 같으며, 측정된 강도는 index로 변환하였다.

Table 3. Test Methods.

Tensile index	T403 om-97
Tear index	T414 om-98

3. 결과 및 고찰

1. 보류향상제의 첨가량 및 충전제 첨가에 따른 백색도 변화

1.1 백색도

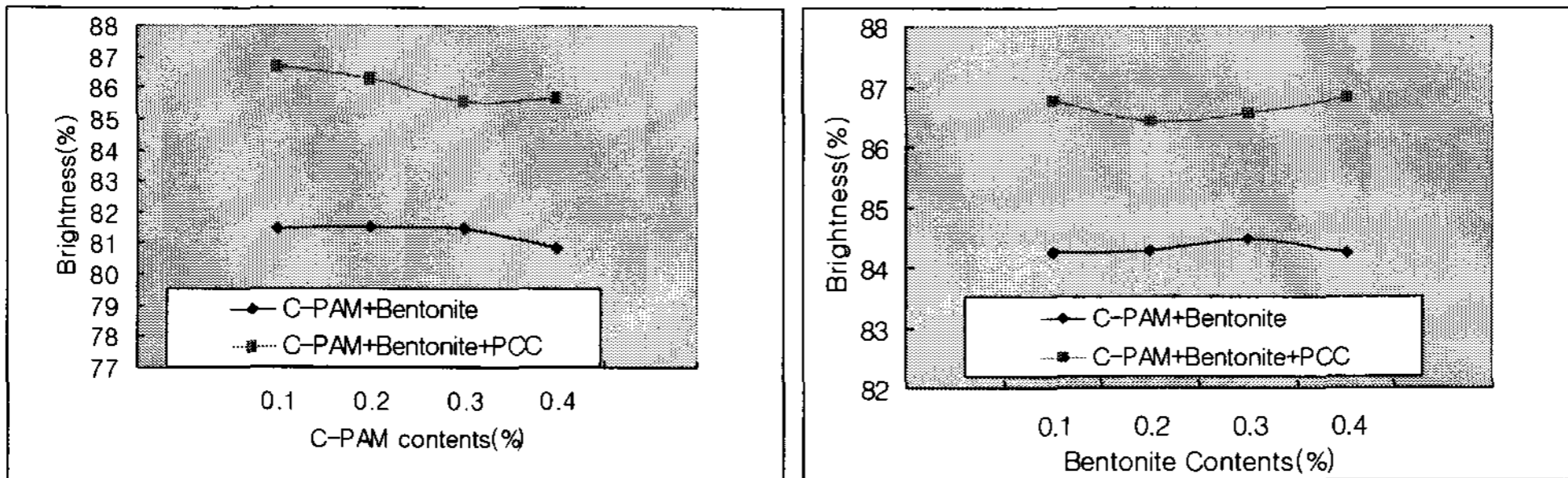


Fig.1 Changes of Brightness by addition level of C-PAM contents.

Fig.2 Changes of Brightness by addition level of Bentonite contents.

Fig. 1과 Fig. 2 모두 백색도를 측정 한 것이다. Fig. 1은 C-PAM의 첨가량을 변화시키고 PCC를 일정하게 투입하여 비교한 그래프이고

Fig. 2는 Bentonite를 변화시키고 PCC를 일정하게 투입했을 때의 변화를 나타낸 그래프이다. 두 그래프 모두 같은 조건에서 충전제를 투입하였을 때 백색도가 현저하게 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 충전제의 입자크기가 펄프 섬유에 비하여 매우 작고 단위 중량당 표면적이 커서 광산란계수를 증가시키기 때문이다. C-PAM을 일정하게 첨가하고 Bentonite를 0.4% 첨가했을 때 가장 높은 백색도를 나타내었고 Bentonite를 일정하게 첨가하고 C-PAM을 0.3% 첨가했을 때 가장 낮은 백색도를 나타내었다.

두 그래프를 비교하였을 때 보류향상제의 일정한 투입량에 대비해 충전제를 첨가했을 때는 백색도가 월등히 상승한다는 것을 확인할 수 있었다.

1.2 불투명도

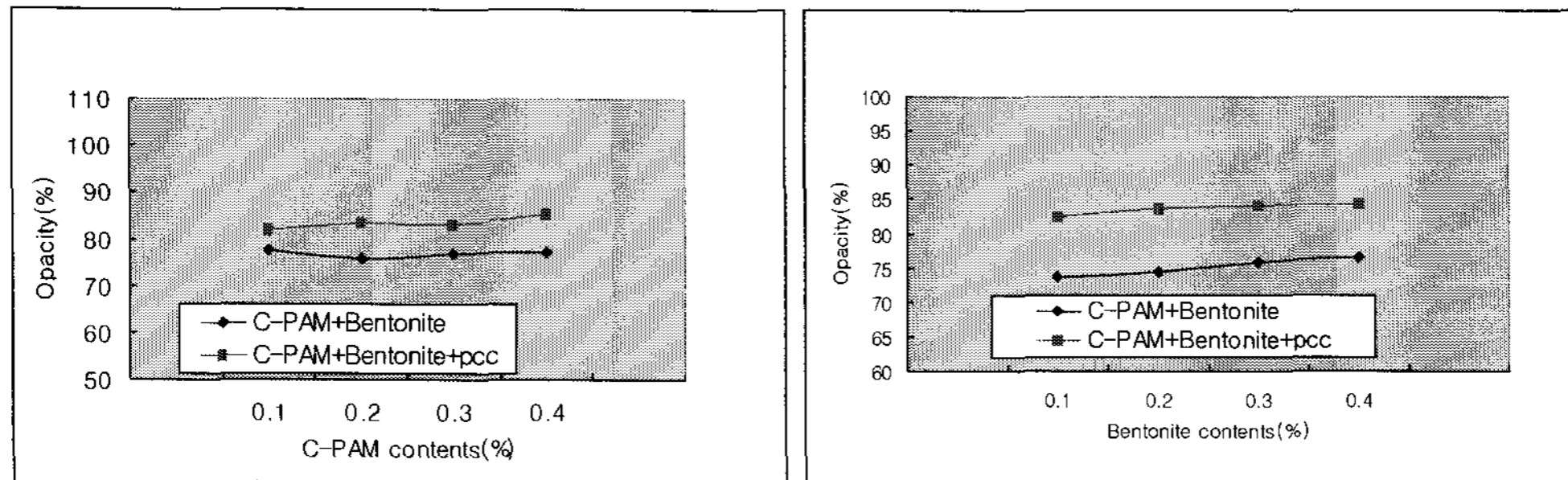


Fig. 3 Changes of Opacity by addition level of C-PAM contents. Fig. 4 Changes of Opacity by addition level of Bentonite contents.

Fig. 3과 Fig. 4는 불투명도를 측정하는 것이다. 충전제를 첨가했을 때가 첨가하지 않았을 때 보다 높은 불투명도를 나타내었다. 두 그래프 모두 변화율이 거의 없지만 충전제를 첨가했을 때가 항상 높은 불투명도를 유지하였고 C-PAM과 Bentonite의 첨가량의 높아질수록 미미하게 불투명도가 상승하였다. 이것은 PCC의 굴절률이 펄프보다 높기 때문인 것으로 생각된다.

2. 보류향상제의 첨가량 및 충전제 첨가에 따른 Formation 변화

2.1 Formation

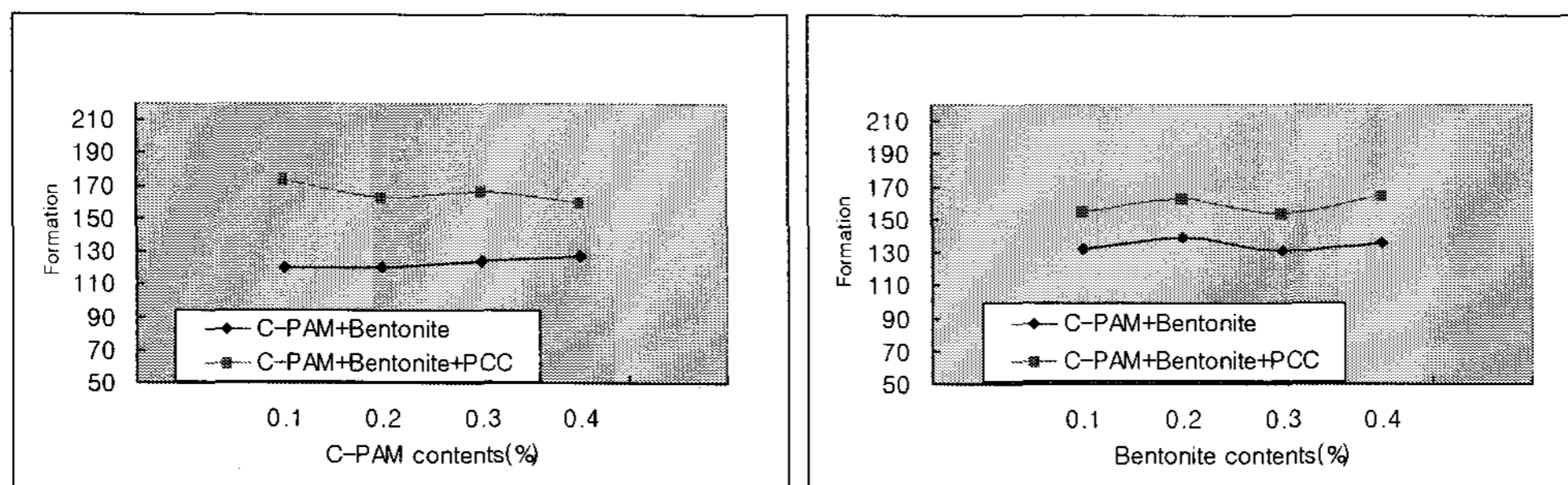


Fig. 5 Changes of Formation by addition level of C-PAM contents. Fig. 6 Changes of Formation by addition level of Bentonite contents.

Fig. 5와 Fig. 6에서 확연하게 나타나듯이 PCC를 첨가했을 때 Formation이 상승했다. 먼저 PCC를 사용하지 않고 C-PAM의 첨가량을 증가시킨 경우에는 아주 약간의 증가를 나타내었지만 충전제를 첨가한 경우에는 C-PAM의 첨가량이 늘어날수록 조금씩 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 충전제를 첨가한 경우에는 첨가하지

않은 경우보다 계속해서 높은 Formation을 유지했다. Bentonite를 증가시키며 첨가할 때는 두 곡선이 같은 형태로 나타났고 가장 많은 보류향상제를 첨가했을 때 가장 높은 수치를 나타내었으므로 보류향상제가 Formation에 상승효과를 주는 것을 확인 할 수 있었다.

3. 보류향상제의 첨가량 및 충전제 첨가에 따른 물리적 강도 변화

3.1 인열강도

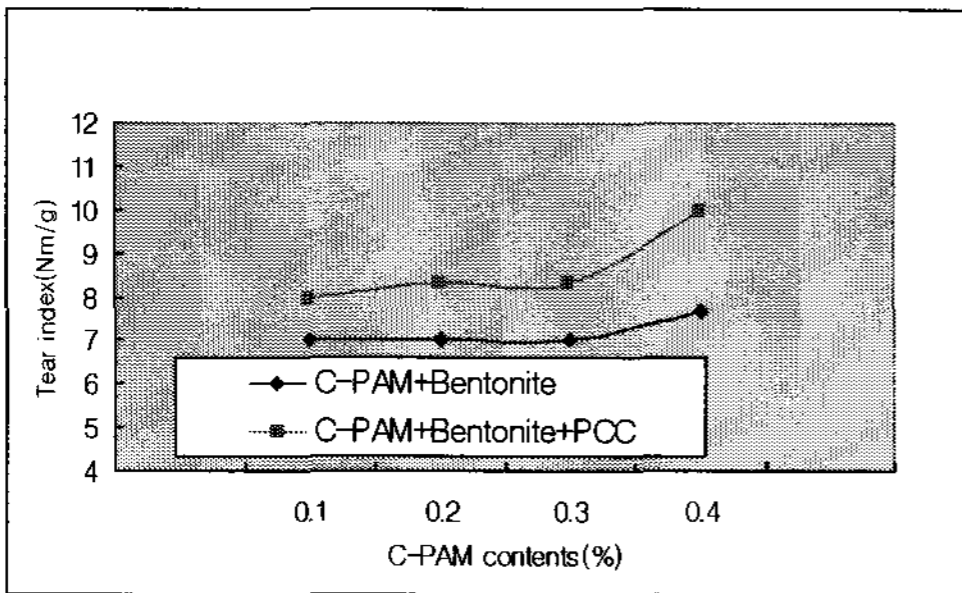


Fig 7. Changes of Tear index by addition level of C-PAM contents.

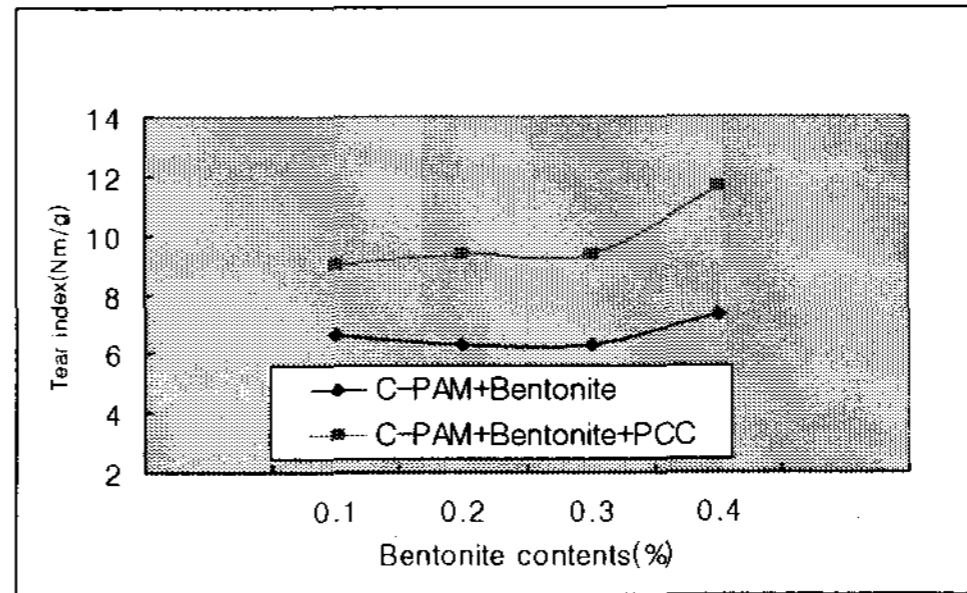


Fig 8. Changes of Tear index by addition level of Bentonite contents.

Fig. 7과 Fig.8은 인열강도의 변화를 나타낸 것이다. C-PAM을 증가시키면서 실험한 결과에서는 PCC를 투입하지 않았을 때는 조금씩 떨어지다가 다시 증가하였고 PCC를 첨가했을 때는 C-PAM이 0.4%일 때 가장 높은 수치를 나타내었다. 이는 C-PAM이 일정량 이상으로 투입이 되었을 때 높은 인열강도를 얻을 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

또한 Bentonite를 증가하였을 때는 미미하게 증가하다가 C-PAM과 마찬가지로 Bentonite가 0.4%일 때 가장 높은 수치를 나타내었다. 이것은 Bentonite가 일정량 이상 투입될 시 높은 인열강도를 얻을 수 있다고 사료된다. 일정량 이상 투입되지 않을 시는 변화가 미미했는데 이것은 인열강도에 영향을 주는 인자는 주로 방향성이며 첨가제보다는 주로 종이 파괴부위에 관여된 섬유 수, 섬유장, 섬유강도 및 함수율 등에 의해 영향을 받기 때문에 그 감소폭이 미미했던 것으로 사료된다.

3.2 인장강도

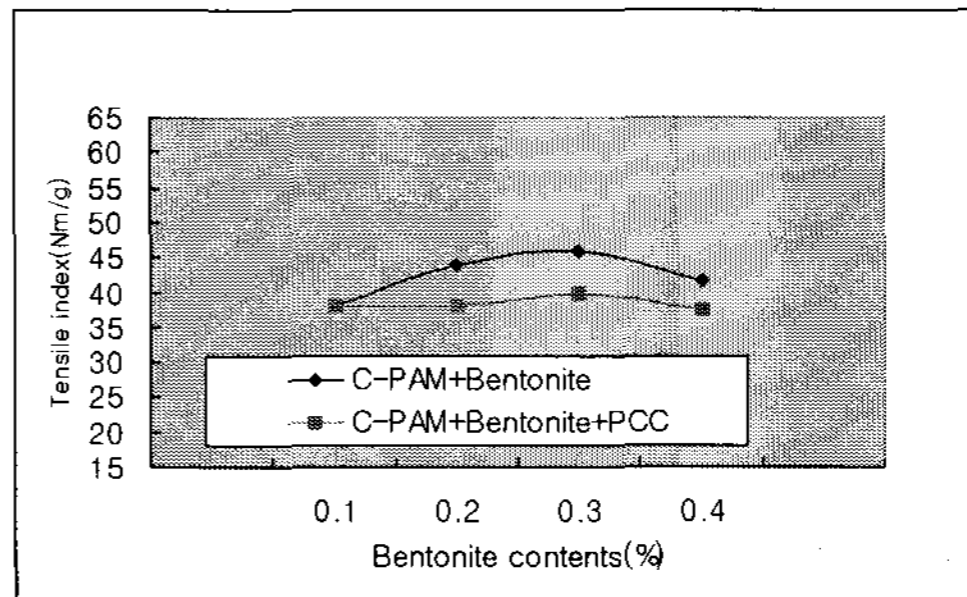
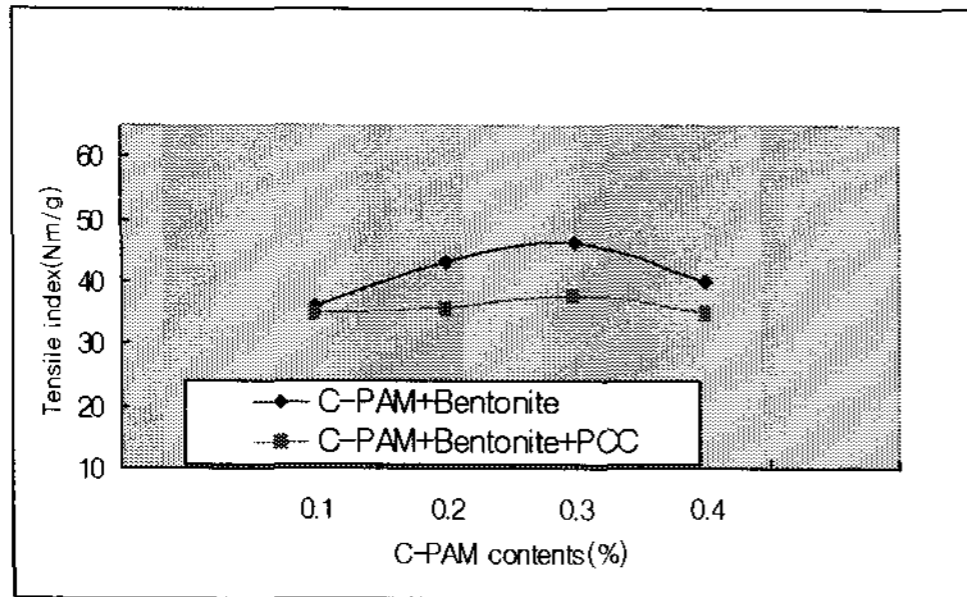


Fig 9. Changes of Tensile index by addition level of C-PAM contents.

Fig 10. Changes of Tensile index by addition level of Bentonite contents.

Fig. 9는 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. 먼저 충전제를 사용하지 않고 C-PAM을 증가하면서 사용한 경우에는 인장강도가 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내었고 충전제를 첨가한 경우에는 보류항상제만을 사용했을 때보다 인장강도가 감소하는 결과가 나타났다. Fig. 10은 Bentonite를 증가하면서 사용한 경우인데 일정한 형태로 미미하게 증가하다가 Bentonite를 0.4%첨가했을 때는 상승했던 인장강도가 다시 떨어지는 결과를 나타냈다. 이 그래프에서는 충전제가 첨가되었을 때 확연하게 인장강도가 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 인장강도는 인열강도와 다르게 충전제를 첨가했을 때가 첨가하지 않았을 때보다 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

4. 보류항상제의 첨가량 및 충전제 첨가에 따른 회분 함량 변화

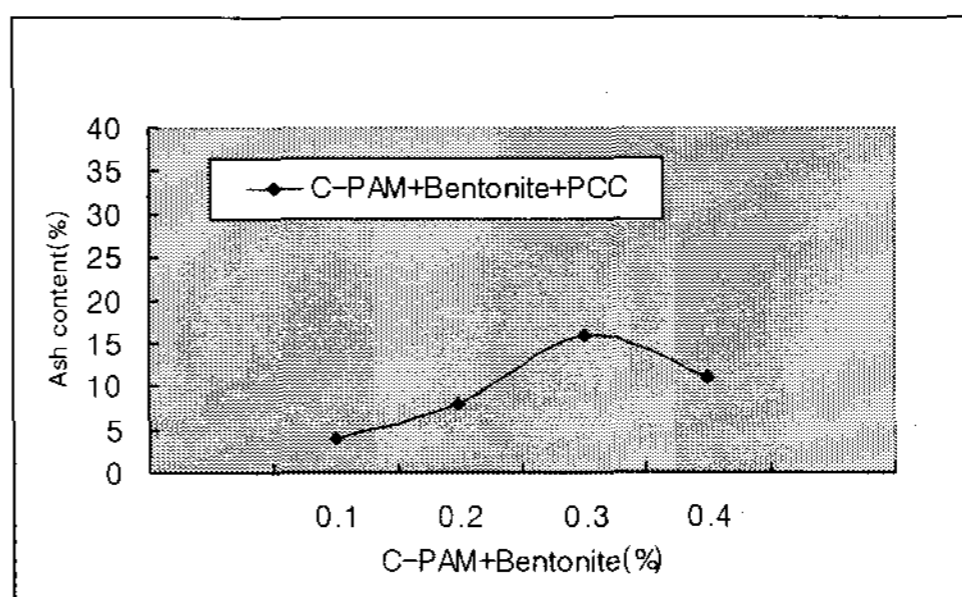
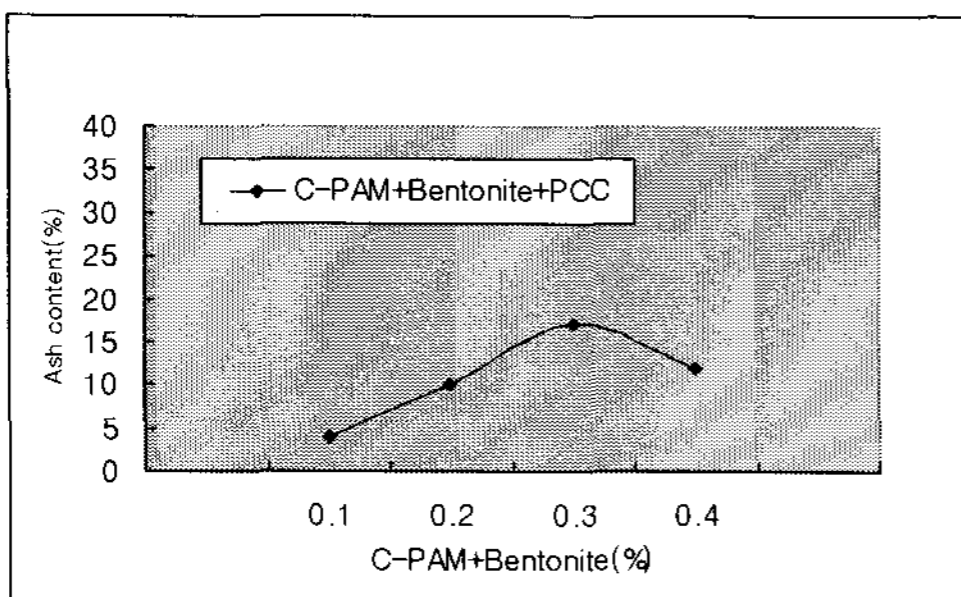


Fig 11. Changes of Ash contents by addition level of C-PAM contents.

Fig 12. Changes of Ash contents by addition level of Bentonite contents.

Fig. 11과 Fig.12 모두 회분함량을 측정된 것으로 Fig. 11은 C-PAM의 첨가량을 증가시키면서 회분함량을 측정된 것이고 Fig.12는 일정한 C-PAM의 첨가량에

Bentonite의 첨가량을 증가시키면서 투입했을 때의 회분을 측정하였다. 두 그래프에서 공통적으로 나타난 것은 C-PAM이 0.3%일 때 가장 높은 회분율을 나타내고 0.4%이상으로 투입될 시는 회분율이 떨어져 보류가 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 Bentonite가 과량 첨가되었을 경우 C-PAM의 결합면적을 감소시켜 충전물의 보류를 오히려 방해했기 때문이라고 사료된다.

4. 결 론

고분자와 마이크로파티클의 첨가량 변화와 충전제의 혼합에 따른 종이의 물리적 특성 및 보류도를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

백색도와 불투명도는 충전제가 첨가되었을 때 광학적 특성이 크게 개선되었음을 확인할 수 있었다. 보류향상제의 첨가량과 상관없이 충전제가 첨가되면 광학적 특성이 개선되는 것을 확인할 수 있었고 백색도의 경우 충전제가 광성의 산란을 증대시키는 표면적이 크기 때문이며, 또 다른 하나는 섬유간의 결합을 감소시키기 때문에 산란되는 섬유의 표면적을 증대시키기 때문에 백색도가 증가하는 것으로 사료된다.

불투명도의 경우도 백색도와 마찬가지로 충전제를 첨가했을 때와 첨가하지 않았을 때 차이가 크게 났는데 이것은 공기와 펄프간의 굴절율의 차이에 따라 결정되고 충전제는 빛을 산란하는 면적을 증가시켜 불투명도를 증가시키기 때문으로 사료된다.

인열강도는 C-PAM을 증가시키면서 실험한 경우와 Bentonite를 증가시키면서 실험한 두 가지 경우 모두 0.4%일 때 급격한 증가를 보여주었다. 이는 보류향상제의 투입량이 0.3%이하일 때는 인열강도에 미치는 영향이 미미하지만 0.4%일 때 가장 높은 인열강도를 얻을 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다. 이것은 인열강도에 영향을 미치는 주요인자가 충전제의 함량보다는 섬유의 배향성과 종이 파괴부위에 관여된 섬유의 수, 섬유장, 섬유강도, 및 함수율 등이기 때문으로 사료된다.

인장강도는 인열강도와는 다르게 0.3%까지 미미하게 증가하다가 0.4%부터 하락하는 결과를 얻을 수 있었는데 C-PAM을 증가시키면서 실험한 경우나 Bentonite를 증가시키면서 실험한 경우 모두 충전제가 투입되었을 때 변화가 거의 없이 일정한 값을 나타내었는데 이 결과는 마이크로파티클을 이용하여 종이의 특성을 상승시키면서 일정한 인장강도를 얻으려 할 때 사용하면 유용할 것이라는 결론을 얻었다.

Formatoin의 경우도 충전제가 첨가되었을 경우와 첨가되지 않은 경우에 상반되는 결과를 나타내었다. 충전제가 첨가되는 경우가 더 높은 Formatoin을 얻을 수 있었고

C-PAM을 증가시키면서 실험한 경우는 점차적으로 Formatoin이 떨어지고 Bentonite를 증가시키면서 실험한 경우는 0.4%이상으로 첨가될 때 높은 Formatoin을 얻을 수 있었다. 마이크로파티클을 이용하여 종이를 생산하고 높은 Formatoin을 얻기 위함이라면 C-PAM의 양을 최소화하면서 충전제를 투입하는 것이 효과적이라는 결론을 얻을 수 있었다.

보류도를 측정하기 위한 회분함량 측정에서는 C-PAM과 Bentonite가 0.3% 첨가될 때 가장 높은 보류도를 나타내었다. 하지만 그 이상으로 투입되는 경우 보류도는 오히려 감소하는 것으로 나타났다. C-PAM을 증가시키거나 Bentonite를 증가시키는 경우 모두 0.3%에서 최적의 효과를 나타냈으므로 마이크로파티클을 이용하면서 보류도를 상승시키는 경우에는 첨가량이 0.3%가 최적이라는 결론을 얻을 수 있었다.

5. 참 고 문 헌

- 1)조헌정 • 윤병호 외 2. “펄프 • 제지공학”.
- 2)이학래 • 이복진 외 5. “제지 과학”
- 3)Ain R L, Laleg M. "INTERDEPENDENCE OF RETENTION IN THE MANUFACTURE OF SC PAPER". Pp. Pua vol. 68, no.11, 1986, pp 801-802, 805-808. (1986)
- 4)Hooimeijer A. "RETENTION". Paper presented at Flocculation Control in the Paper Industry Conference held 10-11 March 1992 at Leatherhead, UK, paper 06, 13pp. (1992)
- 5)Tang Y; Sun Y-X. "The measuring and control of paper ash content".China Pulp Pap. vol. 15, no. 5, Sept. 1996, pp 48-51. (1996)
- 6)Harben P. "Calcium carbonate in paper-PCC versus the competitor". Ind. Minor. no. 366, Mar. 1998, pp 39, 41, 43-45,47-49. (1998)
- 7)Benoit E. Dorion. "Retention aid system". TAPPI PRESS 174-176 (1996)
- 8)Fritz Hedborg. Mordic Pulp and Paper Research Journal No.4 254-259 (1996)
- 9)The Effect of Retention System on Retention of Calcium Carbonate and Mechanical and Optical Characteristics of Papers (Ⅱ) : Journal of Korea Tappi Vol.27, No4, 995

- 10) Effects of Retention System on the Characteristics of Flocculation and Retention :
Journal of Korea TAPPI Vol.33. No.3, 2001
- 11) Liu, J.T. 1986. The role of cationic polyacrylamide as a dewatering aid in reed pulp. J. TAPPI 69(2) : 86-89
- 12) Andersson, K. Nordic pulp and paper Research Journal No.4 243-259 (1986)
- 13) Moore, E.E. 1976. Charge relationships of dual polymer retention aids. J. Tappi 59(6) : 120-122