

# 건조 수축 해석을 통한 종이의 벌크 및 강직성 향상 기작 규명

이진호, 박종문

충북대학교 농업생명환경대학 목재종이과학과

## Verification of Improving Mechanism of Paper Bulk and Stiffness by using Drying Shrinkage Analysis

Jin-Ho, Lee and Jong-Moon, Park

Department of Forest Products, Chungbuk National University, Rural Development

### 1. 서론

종이는 섬유 및 기타 충전물질이 포함된 현탁액 상태에서 탈수를 통해 지층을 형성한 후 건조 과정을 거치면서 형성되는 섬유 네트워크 구조체이며, 섬유 네트워크를 형성하는 힘은 건조 과정에서 섬유간 수소 결합에 의해서 발생하게 된다. 종이의 건조 과정에서 네트워크 섬유에 발생하는 중요한 특성은 섬유의 활성화(activation)으로, 섬유는 건조 과정에서 섬유간 결합 및 수축을 통해 네트워크 내에서 활성화되어 섬유 내부적 구조 및 강도적 특성이 변화하며,<sup>1-4)</sup> 건조시 수축의 제한 정도에 따라 섬유의 활성화 정도는 달라지게 되며,<sup>5)</sup> 종이의 인장 특성은 건조 스트레스가 증가함에 따라 증가하고, 탄성 계수에 크게 영향을 미침에 따라 종이의 강도에 영향을 미치게 된다.<sup>6-9)</sup> Tensile stiffness의 경우 건조시 지필의 당김(draw)이 증가함에 따라 5배 까지 증가하기도 한다.<sup>10)</sup> 습지의 당김(draw)에 의한 지필의 스트레스 부여는 종이의 내부 구조뿐만 아니라 섬유간 결합 구조와 수소 결합에 영향을 미치게 된다.<sup>11)</sup> 이와 같이 종이의 형성에 있어서 건조 과정에서 발생하는 섬유의 건조 수축 거동은 종이의 구조 뿐만 아니라 강도에 영향을 미치는 매우 중요한 현상이며, Vainio등<sup>12)</sup>은 종이의 강도 발현과 섬유간 결합에 있어서 중요한 섬유의 활성화는 펄프의 특성에 따라 영향을 받지만, 건조와 건조 스트레스가 섬유의 활성화에 있어서 보다 중요한 인자라고 하였다.

종이의 건조 과정에 대한 영향을 평가하는데 있어서 이용되는 기존의 방식은

Kubát<sup>13)</sup>의 내부 응력법과 습지필의 건조 중 발생하는 응력을 로드셀을 이용하여 직접 측정하는 건조 응력법<sup>14-17)</sup>이 이용된다. 건조 스트레스를 평가하기 위해 힘을 이용하는 경우 온도와 습도 조건에 의한 종이내 응력이 소산이 발생되어 응력 완화 계수에 영향을 미칠 수 있기 때문에 내부 응력법을 이용하는 경우 오차를 발생 시킬 수 있으며, 로드셀을 이용한 건조 응력을 측정하는 경우 강도가 약한 습지의 로드 셀의 고정에 의한 습지의 파괴와 고정된 로드 셀의 습지에 대한 건조 제한에 의해 건조 응력이 영향을 받는 제한적인 측정 방식이라 할 수 있다.

종이는 건조 수축의 정도에 따라 종이의 구조적·강도적 특성이 영향을 받기 때문에 건조 거동의 평가에 있어서 건조 수축 거동을 이용하여 건조가 종이의 물리적 특성에 미치는 영향을 평가할 경우 건조 의한 종이의 강도적 특성뿐만 아니라 구조적 특성의 해석에도 유용할 것으로 판단된다. 이에 본 연구에서는 건조 변형 스트레스라는 개념을 도입하여 건조의 영향 평가 및 종이의 구조적·강도적 특성 해석에 이용하고자 하였으며, 이를 통해 종이의 구조적 특성인 벌크 향상 방안과 벌크 증가에 따라 발생하는 강직성의 저하 문제에 대한 적절한 강도 보강 방안을 모색하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법공시 펄프

### 2.1. 공시 재료

국내 S 사의 Sw-BKP 및 Hw-BKP를 분양 받아 공시 펄프로 사용하였다.

#### 2.1.2. 지료 첨가 약품

2.1.2.1. Bulking agent- K사의 Omnibulk 889를 bulking agent로 사용하였다.

Table 1. Chemical characteristics of bulking agent

	Omnibulk 889
Composition	Cationic surfactant
Characteristic	Clear, yellow/bronze liquid
pH	5.0-8.0
Viscosity (cPs)	550-850
Charge 0.1% dilution (meq./L)	+1.046

### 2.1.2.2 지력 증강제

가. 양성전분- S사의 양성전분 (Suncasta) 중 치환도 0.04와 0.06 두 가지를 분양받아 1%로 희석한 후 항온수조를 이용하여 95℃에서 30분간 교반하며 호화하였다.

Table 2. Chemical characteristics of cationic starches

	D.S. 0.04	D.S. 0.06
Measuring temperature (℃)	79	79
Viscosity after 1% cooking (cPs)	6.0	55
Charge of 0.1% dilution (meq./L)	+0.544	+0.885

나. 합성 지력 증강제- K사의 건조 지력제 (Baystrength 711) 및 습윤 지력제 (Parez 617)를 사용하였다.

Table 3. Chemical characteristics of strength chemicals

	DSR	WSR
Composition	Cationic polyacrylamide	cationic polyamide-epi
Solid contents (%)	20	12.5
pH	2.3-2.7	3.8-4.8
Viscosity (cPs)	500-1750	30-70
Charge 0.1% dilution (meq./L)	+1.469	+1.520

## 2.2. 지료 조성

### 2.2.1. 지료의 고해

Sw-BKP 및 Hw-BKP를 3 : 7로 혼합하여 실험실용 해리기를 이용하여 해리 한 후 valley beater를 이용하여 400 ml CSF로 고해하여 공시 지료로 사용하였다.

### 2.2.2. Bulking agent의 투입

K사의 Omnibulk 889를 투입 전 1%로 희석한 후 지료 전건 대비 0.3, 0.45, 0.6%를 첨가하여 지료를 조성하였다. 약품은 고해된 지료에 투입량별로 투입한 후 실험실용 교반기를 이용하여 5분간 교반 후 초지하였다.

### 2.2.3. 양성 지력 증강제의 투입

양성진분은 1%로 호화한 후 0, 0.5, 1.0, 1.5%까지 전건 지료 대비 투입하였고, 건강제와 습강제는 고휘분 기준 1%로 희석 후 0.2, 0.4, 0.6% 및 0, 0.1, 0.3, 0.5%까지 전건 지료 대비 투입하였다.

### 2.2.4. Bulking agent 및 양성진분의 투입

K사의 Omnibulk 889를 1%로 희석한 후 전건 지료 대비 0.3%로 고정 투입하여 3분간 교반 후, 1%로 호화한 양성진분을 전건 지료 대비 1% 투입하여 2분간 추가 교반하여 양성 진분의 치환도별 영향을 평가하였다.

## 2.3. 수초지 제작

2.2의 방법으로 조성된 각각의 지료를 이용하여 200 × 200 mm의 실험실용 사각 수초지기를 이용하여 평량 100 g/m<sup>2</sup>으로 초지한 후 실험실용 roll press를 이용하여 45 ± 0.25%로 압착 탈수하여 습지를 제작하였다. 압착 탈수한 수초지를 각각 10장씩 제작하여 5장은 건조 변형 스트레스의 평가에 사용하였고, 물성 평가용 수초지를 동일한 방식으로 5장을 제작하여 실험실용 드립 드라이기를 이용하여 110℃, 1분의 조건으로 건조 되도록 건조 속도를 조절하여 수초지를 제작하였다.

## 2.4. 건조 변형 스트레스 (drying deformation stress) 개념 및 측정

건조 변형 스트레스란 습지가 받는 건조의 영향 정도를 평가하기 위해 본 실험에 새로이 도입한 개념으로 건조 수축 거동에 기초한 값이다. 하중이 주어지지 않은 상태로 습지를 열판에 접촉시켜 건조 시 시간에 따른 습지의 자유 수축량을 측정하여 시간-변형량 곡선의 최대 기울기를 건조 변형 스트레스로 정의하였다.

$$\text{Drying deformation stress (DDS)} = (d\varepsilon/dt)_{\max} \quad \dots \dots \text{Eq. 1}$$

여기서,

$(d\varepsilon/dt)_{\max}$  : Maximum slope of time-shrinkage graph

$d\varepsilon$  : Drying shrinkage of linear part in time-shrinkage graph

$dt$  : Drying time of linear part in time-shrinkage graph

이 경우 시간-변형량 곡선의 최대 기울기는 습지의 건조에 따른 최대 건조 수축 속도가 되며, 이에 따른 건조 변형 스트레스는 습지의 수축 및 건조 속도를 나타내기 때문에 습지에 대한 건조 영향 정도의 평가가 가능할 것으로 예상하였다. 건조 변형 스트레스를 이용한 건조 거동의 평가는 지필의 수축을 기초로 한 값이기 때문에, 종이의 구조에 대한 건조의 영향을 평가하는데 응력 기준의 건조 스트레스 평가 방법보다 효과적일 것으로 판단된다. 시간에 따른 습지의 건조 변형량을 측정하기 위해 Heat Shrinkage Analyzer (HSA, Emtec Electronic GmbH)를 이용하였으며, Fig. 1에 측정 장비와 건조 변형 스트레스의 측정 원리를 나타내었다. 측정 방식은 제작한 습지를 해부용 메스를 이용하여 60 × 200 mm 로 재단한 후, Heat shrinkage analyzer (HSA, Emtec Electronic GmbH)를 이용하여 110℃에서 2분간의 건조 수축을 측정하였다. 건조 시 열판과 접촉한 습지 위에 열판 크기로 제작한 9g의 와이어를 올려 습지의 cockling 현상을 최소화하였다.

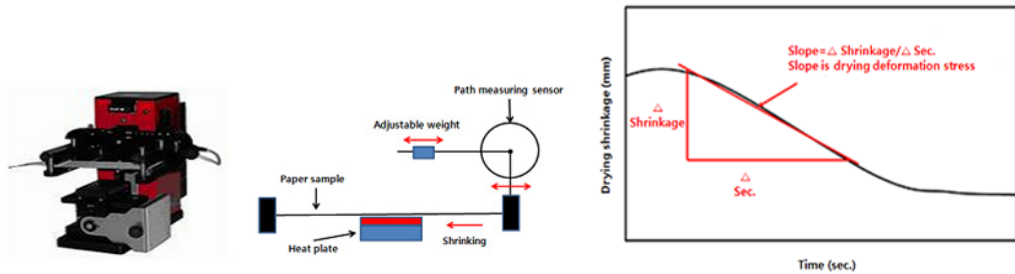


Fig. 1-1. HSA picture and schematic illustration on measuring principle and Definition of drying deformation stress by heat shrinkage analyzer system.

## 2.5. 수초지의 물리적 특성 측정

제작한 수초지를 실험실용 인장강도 시험기 (Hounsfield test equipment)를 이용하여 열단장, 신장률, E-modulus를 측정하였고, tensile stiffness index 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Bulking agent 투입에 따른 수초지의 건조 변형 스트레스 및 물성의 변화

Fig. 2는 bulking agent 첨가시 건조에 따른 수초지의 건조 수축량의 변화를 나타낸 것으로 bulking agent 첨가에 따라 건조 수축량이 감소하는 것으로 나타났으며, bulking agent 투입량 증가에 따라 건조 변형 스트레스 및 종이의 강도적 특성이 감소하는 것으로 나타났다. Bulking agent는 분자의 한쪽이 양이온으로 치환된 계면활성제로 양이온화된 부분이 섬유와 결합하고 비이온성 부분이 섬유 외부로 배열함에 따라 습지필의 건조 시 섬유간 수소 결합을 제한하는 것으로 알려져 있다. 실험 결과 bulking agent 투입량 증가에 따라 건조 수축성의 감소가 나타남으로 보아 bulking agent에 의한 섬유간 결합의 제한이 건조 과정 중에 발생하며, 이에 따라 건조시 지필이 받는 건조 스트레스 또한 적어짐을 예상할 수 있다. Bulking agent는 섬유 표면에 결합하여 섬유간 결합을 제한하며, 섬유간 결합의 제한에 따른 건조 수축 거동 및 종이의 물성을 발현하게 되기 때문에 bulk 증가에 따른 종이의 강도적 특성의 저하가 발생하며 bulking agent에 의한 습지필의 건조시 수축의 감소가 bulking agent의 주요 거동임을 예상할 수 있다.

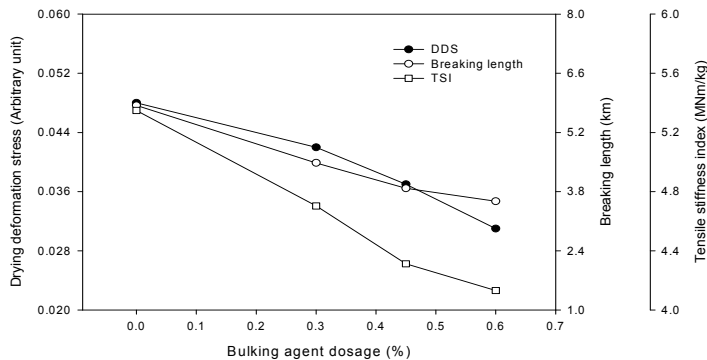


Fig. 2. Changes of DDS and papers physical properties depending on bulking agent.

### 3.2. 양성 지력 증강제가 건조 변형 스트레스에 미치는 영향

Fig. 3은 지력 증강제의 종류를 달리하여 지료에 투입시 습지필의 건조에 따른 건조 변형 스트레스와 열단장의 변화를 나타낸 것으로, 지력 증강제의 종류에 따라 다른 결과를 나타내었다. 양성전분의 경우 투입량 증가에 따라 건조 변형 스트레스가 감소하는 반면, 습윤 지력 증강제의 경우 건조 변형 스트레스가 증가하는 것으로 나타났으며, 건조 지력 증강제의 경우 투입량 증가에 따른 건조 변형 스트레스의 변화가 크지 않게

나타났다. 건조 변형 스트레스에 따른 열단장의 변화의 경우 지력증강제의 종류에 따라 다른 거동을 나타냈다. 양성전분의 경우 건조 변형 스트레스가 감소하면서 열단장이 증가하였으며, 건조 지력증강제의 경우 건조 변형 스트레스의 변화가 거의 없는 상태에서 열단장이 증가하는 반면 습윤 지력증강제의 경우 건조 변형 스트레스를 증가시키면서 열단장이 증가하였다. 이는 지력 증강용 고분자마다 건조 시 고분자의 건조 경화 거동 및 이에 따른 강도 발현 기작이 다르기 때문인 것으로 판단되며, 이는 고분자의 전하적 특성과 분자량의 차이에 기인한 것으로 판단되었다. 양성전분과 같이 분자량이 큰 경우 섬유 표면에서 돌출된 상태로 고분자가 존재할 수 있으며, 이에 따라 건조 시 섬유 및 섬유간 결합면에 대한 양성전분의 건조 고정의 영향이 크게 되어 습지필의 건조 수축이 감소되면서 강도가 발현되는 것으로 판단된다. 이에 반해 분자량이 짧은 습윤 지력 증강제의 경우 섬유 표면에 짧게 흡착되며, 습윤 지력 증강제가 가지는 강한 공유 결합의 힘에 의해 섬유를 당기면서 건조 고정되기 때문에 지필의 건조 수축이 증가되면서 강도가 발현되는 것으로 판단되며, 건조 지력 증강제는 양성 전분과 습강제의 중간적인 고분자 흡착 특성과 종이의 특성을 나타내는 것으로 판단된다.

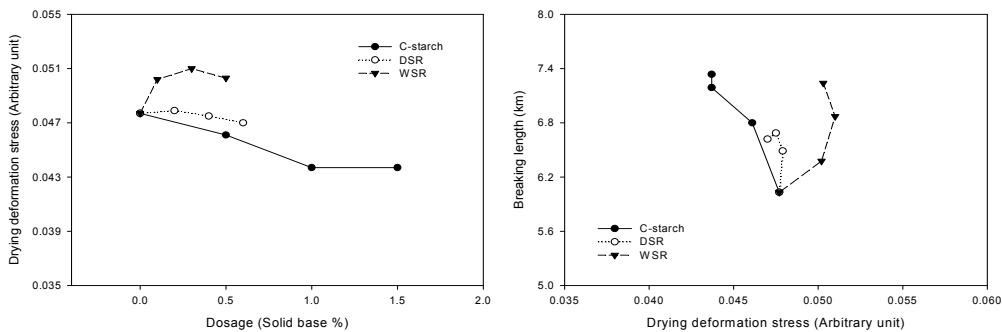


Fig. 3. Changes of drying deformation stresses and breaking lengths depending on dosage of different strength chemicals.

### 3.3 Bulking agent 및 양성전분에 따른 건조 거동 및 지력 증강 효과

Fig. 4는 bulking agent 및 양성 전분을 추가 투입한 경우에 건조 변형 스트레스와 bulk의 변화를 나타낸 것으로, bulking agent 투입이후 양성 전분을 투입함에 따라 추가적인 건조 변형 스트레스의 감소와 bulk의 증가가 나타남을 알 수 있다. 이는

bulking agent가 양성 전분의 섬유 정착에 영향하였기 때문으로 판단된다.

Fig. 5는 양성전분만을 투입한 경우와 bulking agent와 양성전분을 모두 투입한 경우에 섬유 표면의 bulking agent와 양성전분의 정착거동을 모사한 것이다. Bulking agent와 양성전분이 함께 투입되는 경우 bulking agent가 섬유 표면에 먼저 고정된 이후 정착되는 양성전분에 대하여 bulking agent의 공간 확보 특성에 의해 섬유 표면의 외부로 신장 (stretch)시키게 된다. 건조 시 섬유 표면 외부로 신장된 양성전분은 건조 시 섬유 표면 외부로 신장된 상태에서 경화 및 고정되게 된다. 이와 같이 Bulking agent 투입 이후에 양성전분을 추가 투입한 경우 양성전분의 외부 신장에 따라 부가적인 건조 수축 제한과 벌크 향상이 나타나는 것으로 판단된다. 또한 치환도가 높을수록 벌크의 증가폭이 큰 것은 양성화에 따른 양성 전분간의 정전기적 반발 효과로 섬유 표면에서 외부로의 신장 효과가 커지기 때문으로 판단된다.

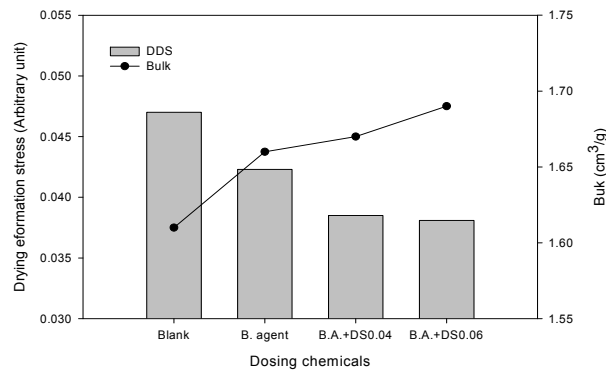


Fig. 4. Changes of paper bulk and DDS according to chemical agents.

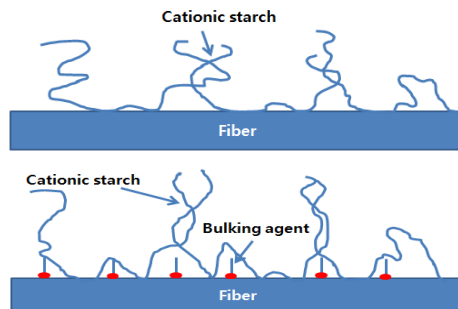


Fig. 5. Illustrations of different C-starch absorption according to applying bulking agent.



Fig. 6은 약품 투입에 따른 열단장, TSI 및 탄성 계수를 나타내었다. 열단장의 경우 bulking agent에 의한 결합면적 감소로 무처리 대비 80% 수준의 강도 감소가 나타나며, 양성전분을 추가 투입에 따라 강도가 향상되어 D.S. 0.04의 경우 85% 수준 및 D.S. 0.06의 경우 94% 수준의 강도 회복을 나타내었다. 신장률 역시 bulking agent 투입 시 감소되나 양성전분 투입에 따라 신장률이 회복 되는 것을 알 수 있다. 이에 반해 강직성의 경우 bulking agent 투입에 의해 7% 정도의 강직성 감소가 나타나나, 양성전분 투입에 따라 강직성은 열단장과는 다르게 회복되지 않고 추가적인 강직성의 감소를 나타내었다. 치환도가 높은 양성 전분이 강직성의 감소폭이 적게 나타났으며, 탄성 계수 역시 강직성과 동일한 결과를 나타내었다. 이는 bulking agent 투입 후 양성전분 투입 시 섬유간 계면에서 양성전분이 신장된 후 건조 고정 되기 때문에 섬유간 계면의 확장에 따라 종이의 두께는 증가하지만 양성전분에 의해 확장된 결합 계면의 탄성 감소가 발생하여 종이의 강직성이 감소하는 것으로 판단된다.

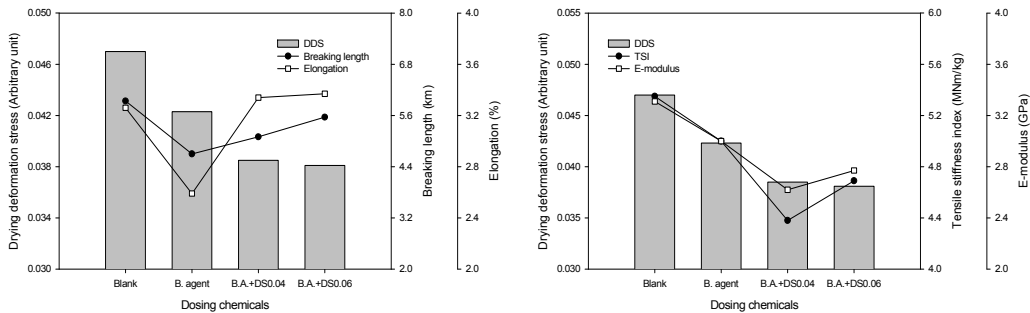


Fig. 6. Changes of paper physical properties depending on chemical agents.

#### 4. 결론

종이의 두께 향상을 위한 방법 중 bulking agent를 이용한 방법을 적용한 결과 bulking agent의 섬유 표면 개질에 의해서 섬유간 결합을 제한함에 따라 제한된 섬유간 결합정도 만큼의 건조 수축의 감소 및 건조 변형 스트레스의 감소에 따라 종이의 벌크를 향상시키는 것으로 나타났다. Bulking agent의 벌크 향상 기작은 섬유간 결합 제어를 통한 건조 수축성의 제한에 따른 것이기 때문에 강도적 손실을 동반하여 적절한 강도 보상 방안이 요구되었다.

Bulking agent의 섬유간 결합 계면의 제한에 따른 강도 저하를 보상하기 위해 양성진분을 도입한 경우 bulking agent가 양성진분의 섬유에 대한 흡착 거동에 영향하여 양성진분을 섬유 표면 외부로 신장시키는 효과가 발생하여, bulking agent의 계면 결합 제어와 양성진분의 건조 고정 효과가 복합적으로 발생하여 건조 변형 스트레스의 감소와 벌크의 추가적인 향상이 나타났다.

이와 같이 bulking agent에 양성진분을 투입한 경우 양성진분에 의한 종이의 소성적 강도 향상은 가능하나 섬유간 결합 계면의 확장에 따른 섬유간 결합 계면의 탄성 감소와 강직성의 손실이 발생하기 때문에 강직성의 향상을 위한 섬유-고분자-섬유 결합 계면의 탄성 향상 방안이 요구되었다.

#### 인용문헌

1. Giertz, H. W., Contribution to the theory of tensile strength, EUCEPA/European TAPPI Conference on Beating, Venice, Italy, September 1964, Proceedings, EUCEPA, pp. 39-47 1964.
2. Giertz, H. W. and Rødland, G., Elongation of segments-Bonds in the secondary regime of the load/elongation curve, Proceedings, 1979 International Paper Physics Conference, Harrison Hot Springs, Canada, CPPA, Montreal, pp. 129-136 1979.
3. Lobben, T. H., The tensile stiffness of paper, Part 1, A model based on activation, Norsk Skogindustri 29(12): 311-315 1975.
4. Retulainen, E., The Role of Fiber Bonding in Paper Properties, Laboratory of Paper Technology, Reports, Series A 7, Helsinki University of Technology, Espoo, p. 63 1997.
5. Tanaka, A., Hiltunen, E., Kettunen, H., and Niskanen, K., Inter-fiber bonding effects of beating, starch or fillers, Nordic pulp and paper Research Journal, 16(4): 306-312 (2001).
6. Htun, M., The Influence of Drying Strategies on the Mechanical Properties of Paper, Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, p. 31, 1980.

7. Htun, M., and Ruvo, A. D., Relation between drying stresses and internal stresses and the mechanical properties of Paper, In Fiber-Water Interactions in Papermaking, Trans. Symp. Oxford, September, 1977, Tech. Div., British Paper and Board Industry Federation, London, pp. 477-487 (1978).
8. Walström, T., Lundh, A., Hansson, T. and Fellers, C., Biaxial straining of handsheets during drying-Effect on delamination resistance, Nordic Pulp Paper Resraech Journal, 15(3): 237-242 2000.
9. Zhang, G., Niskanen, K., Laine, J. E., and Paulapuro, H., Effect of relaxation during Drying on the final sheet Properties, Appita J. 54(2):126-130 2001.
10. Walström, T, Influence of shrinkage and Stretch during Drying on Paper properties, Licentiate Thesis, Royal Institute of Technology, Department of Pulp and Paper Chemistry and Technology, Division of Paper Technology, Stockholm, Sweden, Summary p. 14 and five paper, 1999.
11. Niskanen, K., Strength and fracture of Paper, In: Products of Papermaking, Vol. 2, Baker, C. F. (ed.), Transactions of the 10th Fundamental Research Symposium, Oxford, UK, September 1993, Pira International, Leatherhead, UK, pp. 641-725 1993.
12. Vainio, A., Paulapuro, H., Interfiber bonding and fiber segment activation in paper, BioResources 2(3): 442-458 2007.
13. Kubát, J., A Similarity in the Stress Relaxation Behaviour of High Polymers and Metals, Ph. D. Thesis. University of Stockholm, Sweden (1965).
14. Htun, M., and Ruvo. A. D, Correlation between the drying stress and the internal stress in paper, Tappi J. 61(6):75-77 (1978).
15. Htun, M., and Ruvo, A. D., The influence of drying strategies on the relationship between drying shrinkage and strain to failure of paper, In Role of Fundamental Research in Papermaking, Mechanical Engineering Publications, Ltd., London, p. 385 (1983).
16. Htun, M., and Fellers, C., The control of mechanical properties by drying restraints, Paper Structure and Properties, Bristow, A. J., and Kolseth, P. (ed.),

pp. 311-326, Marcel Dekker, New York (1986).

17. Htun, M., Hasson, T., and Fellers. C., STFI Publication No. D 281, STFI, Stockholm, p. 18 (1987).