

BCTMP, BKP 및 활석의 양성전분 흡착 특성과 콤포질 시스템에 대한 거동 연구 (제1보)¹

- 양성전분의 흡착특성 -

이 학래², 허 동명²

Studies on the Adsorption of Cationic Starches onto BCTMP, BKP and Talc and Their Responses to Compozil System (I)

- Adsorption Characteristics of Cationic Starches -

Hak Lae Lee² and Dong Myung Huh²

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the adsorption characteristics of cationic starches onto BKP, BCTMP and talc. Concentration of the unadsorbed cationic starch contained in the supernatant of the pulp or talc slurries was determined using a spectroscopy method and the adsorption isotherm of cationic starch was constructed.

When the equilibrium concentration of the cationic starch was low, almost complete adsorption of the starch onto BKP and BCTMP was observed. This indicates that electrostatic attraction is the main driving force for the adsorption of cationic starches onto pulps. BCTMP adsorbed greater amount of cationic starches than BKP since it contained more anionic functional groups on its surface.

The adsorption amount of the cationic starch increased as the cationicity of the starches decreased. Surface charge density of the pulp and starch adsorption increased as the pH of the pulp slurry increased.

Adsorption amount of the cationic starch onto talc was lower than that onto the pulp due to its low charge density and hydrophobic surface property.

*1. 이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

*2. 서울대학교 농업생명과학대학 임산공학과 (Department of Forest Products, College of Agriculture & Life Sciences, Seoul National University, Suwon, 441-744, Rep. of Korea)

1. 서론

지료 조성에 사용되는 원료의 종류는 지역적, 경제적 여건에 따라서 크게 달라진다. 예를 들어 지료 주성분의 하나인 충전물을 보면 북미와 서유럽 지역에서는 각각 백토와 탄산칼슘이 주로 사용되고 있지만, 한국을 비롯하여 핀란드와 극동 아시아의 몇 나라에서는 활석이 주된 충전물로 사용되고 있다. 이처럼 지역에 따라서 사용되는 제지용 원료가 다르다는 사실은 각 지역에 따라서 필요로 하는 제지기술 내용 또한 달라질 수 밖에 없다는 것을 의미한다.

지료 조성원료로는 펄프와 충전물 이외에도 내부 첨가제가 사용되고 있다. 이들 지료 내부 첨가제는 주원료에 비해서 사용량은 작지만 원가면에서 차지하는 비중이 크기 때문에 이들의 효율적 활용 방안을 모색하는 것이 제지산업의 경쟁력 확보를 위해서 매우 필요하다는 것은 부연의 여지가 없다. 제지용 첨가제의 대부분은 주원료인 펄프와 충전물에 흡착됨으로써 그 기능을 나타낸다. 따라서 고가인 제지용 첨가제를 적절히 활용하기 위해서는 이들과 주원료인 펄프와 충전물과의 상호작용을 검토하는 것이 필요하며, 이를 다시 말하면 각 지역에서 사용되는 주원료의 특성에 따라서 제지용 내부 첨가제의 효율적 활용을 위한 연구가 필요하다는 것을 의미한다.

양성전분은 제지공정에 사용되고 있는 다양한 내부 첨가제 가운데 가장 널리 활용되고 있는 물질로서 지료에 투입되면 원료 펄프나 충전물의 표면에 흡착됨으로써 그 효과를 나타내게 된다. 따라서 이들의 펄프와 충전물에 대한 흡착거동을 파악하는 것은 양성전분의 효율적 활용을 위해서 가장 기본적으로 요청되는 내용이라 할 수 있다.

선진국에서는 이러한 필요성에 의해 펄프 및 백토의 양성전분 흡착거동에 관하여 연구가 활발하게 진행되고 있으나¹⁾, 국내에서는 아직까지 양성전분의 흡착과 관련된 연구가 발표된 바 없다. 특히 국내 제지산업에서는 외국과 달리 활석을 주된 충전물로 사용하고 있으며, 최근들어 인도네시아

산 화학펄프의 수입량이 급속히 증가하고 있으므로 이들에 대한 양성전분의 흡착 특성을 분석하는 것은 국내 제지산업의 발전을 위해서 매우 중요하다고 할 수 있다. 뿐만 아니라 국내 제지업계에서는 원가절감을 위해서 고수율펄프의 일종인 BCTMP의 사용량 역시 증가하고 있으므로 이들의 양성전분 흡착 거동을 이해하는 것은 매우 의미있는 일이라 하겠다.

이는 활석의 표면화학적 특성 및 보류 거동은 백토 혹은 탄산칼슘과는 크게 다르기 때문에²⁾ 백토와 탄산칼슘을 기질로 하여 조사한 선진 외국의 연구 결과를 국내 제지산업에 직접 활용하는 것이 불가능하며³⁾, 펄프 원료로 사용된 수종과 펄프의 종류, 수율에 따라서 그 표면화학적 거동이 변화되기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 지료 내부첨가제로 가장 널리 사용되고 있는 양성전분의 효과적 활용 방안을 모색하고자 국내 제지산업에서 주된 원료로 사용되고 있거나 앞으로 사용량이 증가할 것으로 예측되는 BCTMP와 인도네시아산 표백 크라프트 펄프 및 활석에 대한 양성 전분 흡착 특성을 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재 료

본 연구의 공시 펄프로는 Kajaani FS-100을 이용하여 측정된 중량 평균섬유장이 1.0mm이며, 미고해 여수도가 680mL CSF인 인도네시아 Riau & Allan사에서 생산한 활엽수 화학 크라프트 펄프(BKP)와 중량 평균섬유장이 0.71mm이며 미고해 여수도가 395 mL CSF인 Donohue Matane사의 활엽수 BCTMP를 사용하였다. 인도네시아산 BKP는 실험실용 Valley beater로 30분간 고해하여 여수도를 395mL CSF로 조정후 실험에 사용하였으며 BCTMP는 해리기로 섬유를 완전히 해리한 후 사용하였다.

양성전분으로는 질소함량이 0.45%와 0.60%인

감자전분을 시료로 사용하였다. 농도 2%인 양성전분 슬러리를 100℃에서 30분간 교반하면서 호화시키고 이를 0.5%로 희석하여 흡착실험에 사용하였다. 호화된 양성전분의 변화를 최소화하기 위해서 준비된 양성전분 호화액은 호화 후 8시간 이내에 실험에 사용하였다.

전분의 정량을 위해서 I₂ 1.3g과 KI 4g을 증류수 300mL에 용해시킨 요오드 용액을 사용하였다. pH는 HCl 또는 NaOH를 사용하여 조절하였다.

본 연구에 사용된 공시 펄프의 표면특성 분석을 위해서 펄프의 카르복실기 함량을 TAPPI Standard T237 om-88 방법에 의거하여 적정법으로 측정하였으며, 펄프의 표면전하를 PCD(Particle Charge Detector)로 측정하였다. 표면전하는 0.05%로 희석한 펄프 슬러리의 pH를 3-10 사이의 일정한 값이되도록 조정하고 0.001N Poly-DADMAC으로 적정하여 평가하였다. 적정을 통하여 얻어진 양이온 요구량(cationic demand)은 다음 공식을 이용하여 표면전하밀도로 환산하였다.

$$\text{Surface charge density } (\mu\text{eq/g}) = \frac{V \times M \times 1000}{G}$$

여기에서 V는 적정에 사용된 poly-DADMAC의 양 (mL), M은 poly-DADMAC의 농도 (meq/L), G는 섬유 전건무게 (g)이다.

Table 1. Basic properties of the pulps

Properties	BKP	BCTMP
Average fiber length (mm)	1.0 (0.62)*	0.71 14.52
Carboxyl content (meq/100g)	6.19	14.52
Charge density (pH 7) (μeq/g)	67.8	74.6

*Average fiber length after beating for 30 min.

본 연구에 사용된 펄프의 기본 물성은 Table 1에 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 BCTMP가 BKP에 비해서 카르복실기의 함량과 표면 전하밀도가 높게 나타났다.

2.2 방법

호화된 전분 용액을 농도 0.0001 - 0.01%가 되도록 희석하고 요오드 용액을 투입한 후 UV-Visible 분광광도계를 이용하여 600nm에서의 흡광도를 측정하여 양성전분의 농도에 따른 검량선을 작성하였다.

펄프에 대한 양성전분의 흡착성을 평가하기 위해서 먼저 펄프를 충분히 세척하여 펄프에 흡착된 금속이온을 제거하였다. 세척 시에는 우선 펄프를 0.1M HCl 용액에 30분간 침지하고 이를 Buchner funnel로 옮겨 증류수로 충분히 세척한 다음 0.1M NaOH로 펄프 슬러리의 pH를 7로 조절하였다.

양성전분의 첨가량 변화에 따른 펄프의 양성전분 흡착량을 정량하기 위해서 농도 0.5%인 양성전분 용액을 세척한 펄프 슬러리에 전건 섬유에 대해 BKP의 경우에는 7%까지, BCTMP의 경우에는 10%까지 첨가하고 30분간 교반하면서 흡착되도록 하였다. 이 때 지료의 농도는 1%로 조절하였다.

흡착이 완료된 지료는 200메쉬 와이어를 이용하여 여과하여 일정량의 여액을 취하고 이를 4000rpm에서 30분간 원심분리시켰다. 원심분리 후 상등액에 iodine stain을 첨가하고 600nm에서의 흡광도를 측정하여 흡착량을 정량하였다. 전분의 흡착량은 미리 작성된 검량선으로부터 상등액에 존재하는 양성전분의 농도를 구하여 다음 공식에 의해 계산하였다.

$$\text{Adsorbed amounts (mg/g)} = \frac{(C_i - C_{eq}) \times V}{G}$$

여기에서 C_i는 투입된 전분의 농도 (mg/L), C_{eq}는 흡착 후 원심분리된 상등액의 전분 농도

(mg/L), V는 총시료의 부피 (L), G는 전건 펄프 섬유유의 무게이다 (g).

지료의 농도 변화가 양성전분의 흡착에 미치는 효과를 파악하기 위하여 지료의 농도를 0.7%로 조절하여 같은 방법으로 실험을 실시하였다.

pH에 따른 양성전분의 흡착량은 HCl 또는 NaOH 용액을 이용하여 펄프 슬러리의 pH를 4-10으로 조절한 위와 같은 방법으로 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 검량선 작성

Figs. 1-2에는 각각 질소함량 0.45%와 0.60%인 양성전분 용액의 농도에 따른 흡광도 측정 결과를 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 두 종류 양성전분 모두 농도와 흡광도 간에는 직선적인 관계를 나타내었다. 또 회귀직선의 R² 값은 모두 0.99 이상으로 양성전분 용액의 농도와 흡광도 사이에는 매우 높은 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

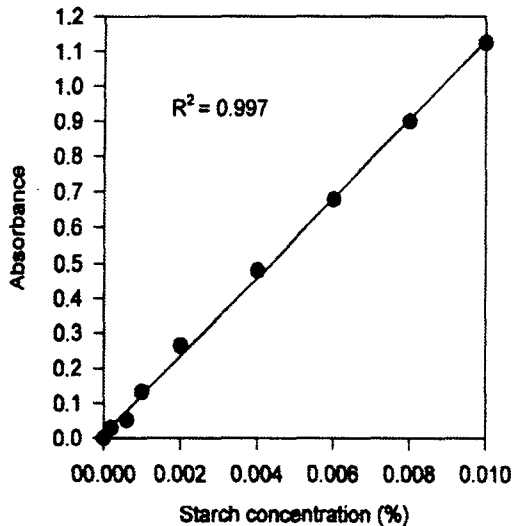


Fig. 1. Calibration curve of the cationic starch with 0.45% nitrogen contents

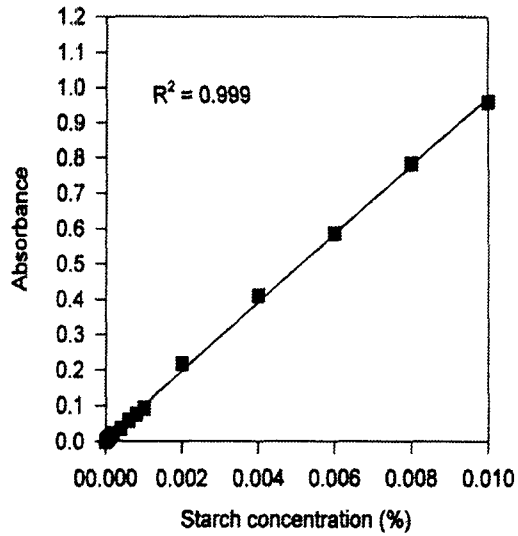


Fig. 2. Calibration curve of the cationic starch with 0.60% nitrogen contents

3.2 BKP와 BCTMP의 양성전분의 흡착 거동

Figs. 3-4에는 표백 크라프트 펄프와 BCTMP에 대한 양성전분의 흡착등온선을 도시하였다.

여기에서 보는 바와 같이 두 펄프 모두 양성전분 첨가량이 증가할수록 흡착량은 급속히 증가하다가 평형 농도가 일정 수준 이상에 도달하면 흡착량의 증가는 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 양성전분이 소량 투입된 경우에는 펄프섬유 표면의 음전하와 정전기적으로 반응하여 거의 모두 흡착되지만 섬유 표면이 흡착된 전분 분자에 의해 포화된 다음에는 더 이상 효과적인 흡착이 일어나지 못한다는 것을 보여주고 있다.

BKP의 경우에는 양성전분의 투입량이 3-4% 수준에서 흡착 등온선의 기울기 변화가 크게 발생하였으며, BCTMP의 경우에는 양성전분의 투입량이 6-7% 도달하였을 때 흡착 등온선의 기울기 변화가 크게 나타났다. 즉 두 펄프의 흡착량을 비교할 경우 BCTMP가 BKP에 비해 양성전분의 흡착량이 높은 것으로 나타났다. 이는 앞의 Table 1에서 본 바와 같이 BCTMP의 카르복실기 함량과 전하밀도가 BKP에 비해 크기 때문인 것으로 판단된다.

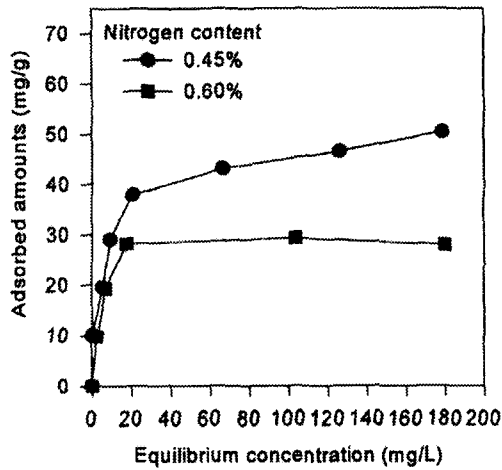


Fig. 3. Adsorption isotherms of cationic starches onto BKP.

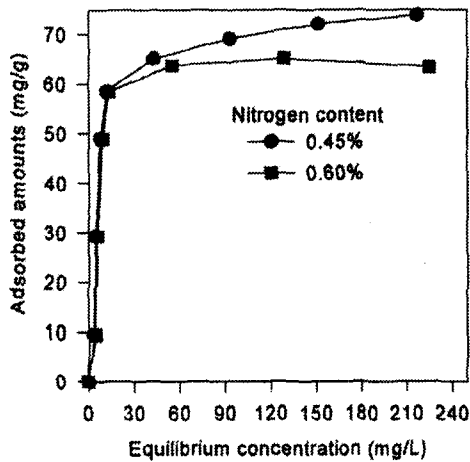


Fig. 4. Adsorption isotherms of cationic starches onto BCTMP.

BCTMP는 카르복실기를 함유한 헤미셀룰로오스의 함량이 높을 뿐 아니라 리그닌에 술폰산기가 포함되어 있으며 과산화수소 표백과정에서도 카르복실기가 생성되므로 근본적으로 BKP에 비해서 다량의 음이온성 작용기를 함유하고 있어⁹⁾ 양성전분의 흡착이 더욱 효과적으로 발생할 수 있는 표면 특성을 지니

고 있다. 물론 두 펄프의 비표면적도 흡착 등온선의 형태에 큰 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

양성전분의 치환도에 따른 흡착량을 비교해보면 치환도가 낮은 양성전분의 흡착량이 더 많은 것으로 나타났다. 다시 말하면 치환도가 높을수록 섬유와 반응하여 표면의 음전하를 중화시키는데 더 적은 양의 양성전분이 필요하였다. 이는 양이온성이 강한 양성전분의 경우에는 분자가 더욱 팽창된 상태로 존재할 뿐 아니라 섬유 표면의 음전하를 중화시키는 능력이 크기 때문이라고 판단된다.

pH 변화에 따른 두 펄프의 표면전하밀도의 차이는 Fig. 5에 나타내었다. 여기에서 보는 것과 같이 모든 pH 범위에서 BCTMP의 표면전하가 BKP에 비해서 더욱 강한 음이온성을 띠고 있었다. 이는 전 pH 범위에서 BCTMP가 BKP에 비해서 양성전분의 흡착성이 높을 것임을 보여주는 것으로 전술한 바와 같이 BCTMP에는 음이온성을 나타내는 술폰산기와 카르복실기의 함량이 높기 때문이다.

펄프 슬러리의 pH가 산성에서 알칼리성으로 변화하게 되면 섬유표면에 함유된 음이온성 작용기인 카르복실기와 술폰산기의 해리가 증가하여 섬유의

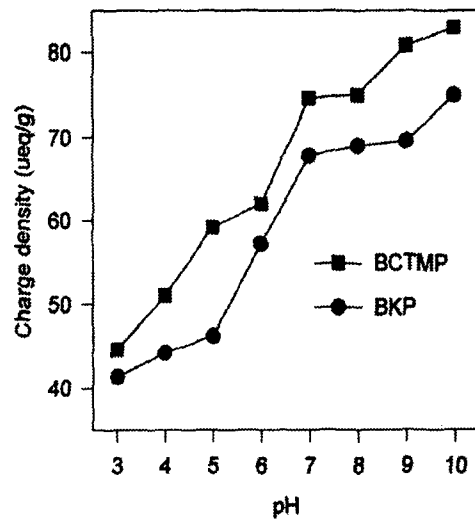


Fig 5. Surface charge density of the pulps as a function of pH.

음전하밀도가 높아지게 된다. 이러한 pH에 따른 표면전하밀도의 증가는 Fig. 5에서도 확인할 수 있다. 이들 음이온성 작용기의 해리는 pH가 7 정도에 도달하면 거의 완료되기 때문에 알칼리 영역에서는 pH 증가에 따른 펄프 섬유층의 음전하밀도 변화가 적게 발생한 것으로 생각된다. 일반적으로 펄프 표면에 존재하는 모든 음이온성 작용기가 표면전위 측정 시 반응하는 것은 아니다. 카르복실기는 pH에 따라서 20-50%만이 이온교환 반응을 일으킬 수 있다⁸⁾. 이는 섬유층의 내부에 존재하는 카르복실기는 이온교환에 참여하지 못하기 때문이다. 따라서 알칼리 처리에 의해서 섬유층의 팽윤이 진행된다면 많은 음이온성 작용기가 이온교환을 일으킬 수 있다. Fig. 5에서 알칼리 영역에서의 전하밀도 증가 현상이 완만히 지속된 것은 섬유층의 팽윤에 따른 이와 같은 이온교환능력의 향상 때문이라고 생각된다.

3.3 pH에 따른 BKP와 BCTMP의 양성전분의 흡착특성

염산용액과 가성소다 용액으로 pH를 조절한 농도 1%인 펄프슬러리 100mL에 양성전분을 50mg 투입하고 30분간 흡착시켜 pH 변화에 따른 펄프의 양성전분 흡착특성을 조사하고 그 결과를 Figs. 6-7에 나타내었다.

Fig. 6에서 볼 수 있는 것과 같이 질소함량이 0.6%인 양성전분의 경우에는 pH가 4에서 10으로 증가됨에 따라서 흡착량이 거의 직선적으로 증가하였다. 이는 섬유층 표면에 함유된 음이온성 작용기인 카르복실기의 해리가 증가하여 섬유층의 음전하밀도가 높아지기 때문이라고 해석할 수 있다. 다시 말하면 펄프 슬러리의 pH가 증가함에 따라서 펄프 표면의 음전하밀도가 증가하고 이것이 다시 양성전분의 흡착량을 증가시켰다고 할 수 있다. 즉 양성전분의 흡착특성은 섬유층 표면의 전하밀도에 직접적인 영향을 받는다고 할 수 있다.

하지만 질소함량이 0.45%인 양성전분의 경우에는 BKP 슬러리의 pH가 7 이상을 넘어 알칼리 영역으로 이동할 경우에는 흡착량 증가 경향이 감소

하였다. 이는 본 실험에서 투입된 양성전분의 농도가 50mg/g이었기 때문에 더 이상의 흡착이 불가능하였기 때문이라고 생각된다.

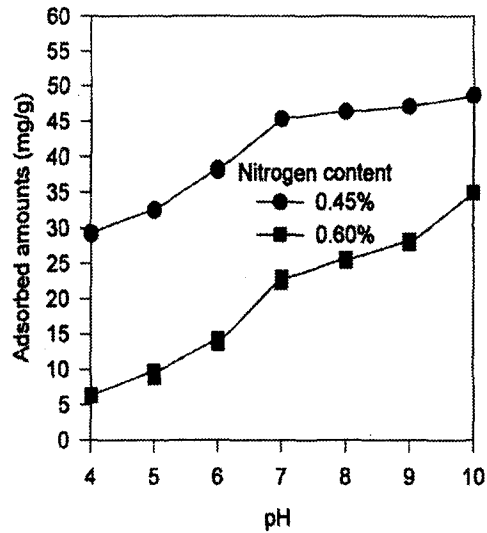


Fig. 6. Effect of pH on the adsorption of cationic starches onto BKP.

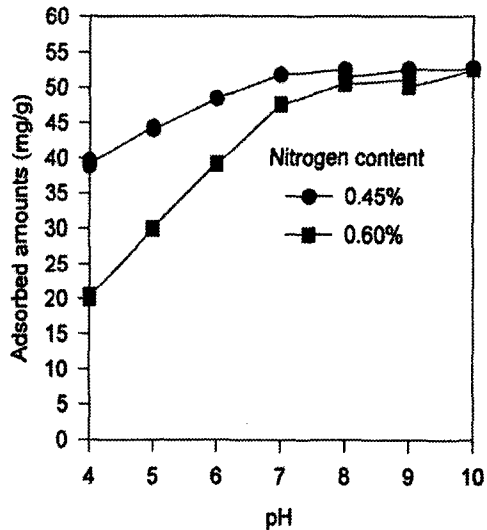


Fig. 7. Effect of pH on the adsorption of cationic starches onto BCTMP

BCTMP의 경우에는 BKP에 비하여 동일한 pH 수준에서의 양성전분 흡착량이 BKP에 비해서 크게 높게 나타났다. 이러한 결과는 Figs. 3-4의 결과와 일치하는 것이다. BCTMP 슬러리의 경우에는 알칼리 영역에서는 두 가지 양성전분 모두 펄프 표면에 완전히 흡착되는 것으로 나타났으며 산성 영역에서는 펄프 표면의 음전하밀도가 낮은 관계로 완전한 흡착이 발생하지 못하는 것으로 나타났다.

만약 양성전분의 투입량을 증가시킨다면 펄프 슬러리의 pH 변화에 따라서 양성전분의 흡착량은 계속적으로 증가될 것이라 예측되지만 그 증가 경향이 직선적인 것인지 여부에 대해서는 추후 확인이 필요하다고 믿어진다. 이는 표면전하밀도가 극히 높은 경우에는 표면에 흡착된 양성전분이 더 이상의 흡착을 방해함으로써 섬유유의 음이온성 작용기의 기능이 직접 흡착에 영향하지 못하는 경우도 발생할 가능성이 있기 때문이다. 하지만 pH가 증가될 경우 흡착량이 투입량에 도달한 후 더 이상 증가하지 않았다는 것은 본 실험 결과의 정확성을 보여주는 것이라 하겠다.

3.4 펄프 슬러리의 농도에 따른 양성전분의 흡착특성 변화

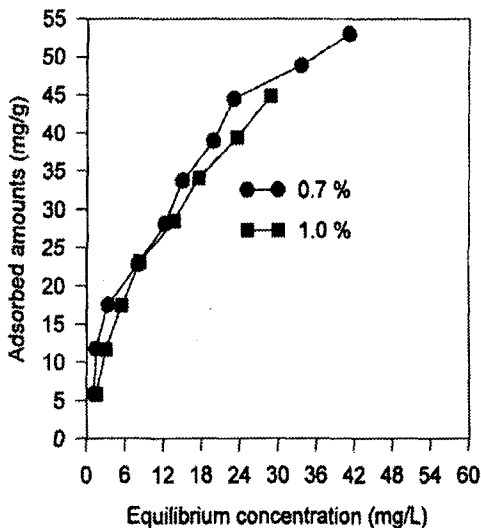


Fig. 8. Effect of pulp slurries concentration on adsorption of the cationic starch onto BKP

Fig. 8에는 질소함량 0.45%인 양성전분의 표백 크라프트 펄프에 대한 흡착 등온선을 나타내었다. 여기에서 보는 것과 같이 표백 크라프트 펄프의 농도가 낮을수록 양성전분의 흡착량이 약간 높게 나타났으나 유의차는 인정되지 않았다. 따라서 양성전분의 흡착특성을 구명하기 위해서는 효과적인 혼합이 행해진다면 펄프 슬러리의 농도는 큰 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다.

3.5 활석의 양성전분 흡착 특성

Fig. 9에는 활석에 대한 두 가지 양성전분의 흡착 등온선을 도시하였다. 활석의 양성전분 흡착 등온선 역시 펄프와 마찬가지로 양성전분의 투입량이 낮은 경우에는 흡착 비율이 높게 나타났으며 양성전분의 투입량이 높아지면 흡착 비율이 저하되었다. 하지만 활석에 대한 양성전분의 흡착 등온선은 Y축에 밀착되어 나타나지는 않았다. 이는 양성전분의 투입량이 낮은 경우에도 투입된 전분이 완전히 활석에 흡착되지는 않았다는 것을 의미한다. 다시 말하면 활석은 펄프에 비하여 양성전분의 흡착성이

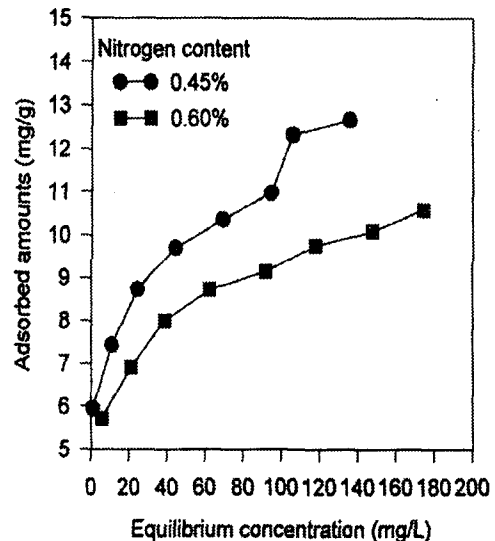


Fig. 9. The adsorption of cationic starches onto talc.

낮은 것으로 평가되었다. 이는 활석과 양성전분 사이의 흡착 반응이 정전기적인 상호작용에 의해서 지배되지 않음을 보여준다.

본 연구에서는 활석 자체의 흡착특성을 평가하기 위하여 600℃에서 4시간 동안 회화시켜 표면에 잔류하는 분산제와 유기물을 모두 제거시킨 활석을 사용하였다. 분산제를 함유하고 있지 않은 활석은 표면 전하밀도가 2.4meq/100g 정도로 매우 낮으므로 양성전분과 정전기적 상호작용을 일으킬 가능성은 펄프에 비해 크게 낮다고 할 수 있다. 또 활석 표면은 소수성이기 때문에 친수성의 양성전분에 대한 친화성이 부족하여 극성 상호작용에 의한 흡착 가능성도 낮다.

전분의 치환도에 따른 활석에 대한 흡착거동은 펄프의 경우와 같이 치환도가 낮은 경우에 더 많은 양이 흡착되었다.

4. 결 론

지료 내부첨가제로 가장 널리 사용되고 있는 양성전분의 효과적 활용 방안 모색하고자 국내 제지 산업에서 주된 원료로 사용되고 있거나 앞으로 사용량이 증가할 것으로 예측되는 BCTMP와 인도네시아산 표백 크라프트 펄프 및 활석에 대한 양성 전분 흡착 특성을 연구하였다. 양성전분의 흡착량은 흡착 후 시료를 원심분리하여 상등액 내의 전분 함량을 분광학적 방법으로 측정하여 평가하였다.

그 결과 양성전분의 투입량이 적은 경우에는 표백 크라프트 펄프와 BCTMP에 의해 거의 완전히 흡착되는 것으로 나타났으나 섬유 표면이 양성전분으로 포화되면 흡착량이 완만히 증가하는 경향을 보였다. 두 펄프 가운데에서 BCTMP가 크라프트 펄프에 비해서 음전하밀도가 높은 관계로 더 높은 흡착특성을 나타내었다.

치환도가 낮은 양성전분이 치환도가 높은 양성전분보다 펄프에 대한 흡착량이 크게 나타났으며 pH가 높아질수록 흡착량이 증가하였다. 이러한 사실은 펄프에 대한 양성전분의 흡착 특성이 주로 정전

기적 상호작용에 의한다고 평가되었다.

활석은 표면전하밀도가 낮고 소수성인 관계로 양성전분 흡착 등온선의 기울기가 완만한 형태를 보였다.

참고 문헌

1. Marton, J., Tappi 63 (4): 87 (1980).
2. Marton, J., and Marton, T., Tappi 59 (12): 121 (1976).
3. Nedelcheva, M. P., and Stoikov, G. V., J. Colloid Interface Sci., 66, 3, 475 (1978).
4. Harvey, R. H., Tappi J., 68 (3), 76 (1985).
5. Strazdoms, E., Tappi 57 (12): 76 (1974).
6. Gill, G.J., Talcs in Pigment for Paper, Edited by Hagemeyer, R.W., 223, TAPPI Press, Atlanta, GA (1984).
7. Gill, R.A., Hagemeyer, R.W., and Scott, W.E., Dyes, Fillers & Pigments, 1, TAPPI Press, Atlanta, GA (1990).
8. Sjostrom, E., Nordic Pulp and Paper Res. J., 4(2): 90 (1989).