

리사이클링 횟수에 따른 장섬유와 미세섬유의 폴리아크릴아미드 흡착특성 및 종이의 물성 변화

주성범·이학래†

Effects of Recycling on the Adsorption of Cationic Polyacrylamide onto Fiber and Fines

Sung Bum Joo and Hak Lae Lee†

ABSTRACT

Adsorption of polymeric flocculants and dry strength agents onto the surface of papermaking fibers is critical for their effective utilization since the polymeric substances not adsorbed on fibers or fines keep recirculating in the papermaking system to cause various operational difficulties and loss of raw materials. Problems associated with the unadsorbed polymeric substances generate great attention because unprecedented interests in utilization of recycled papers and papermaking system closure. In this study, to understand the effects of recycling on the adsorption propensity of cationic polyacrylamide (PAM) dry strength resin onto hardwood bleached kraft pulp fibers and fines a systematic approach was followed.

Never dried bleached hardwood kraft pulp was recycled in two different ways. In mode one recycling experiment never dried pulp was beaten then recycled three times by employing simple drying and disintegrating steps. In mode two recycling experiment beating of the recycled pulp was carried out after each recycling step. Adsorption of cationic PAM on fibers and fines was evaluated employing Kjeldahl nitrogen analysis method. The influence of recycling on water retention value, carboxyl content, sheet density and tensile strength of the pulp was examined.

As the number of recycling increased, water retention value of the fiber was reduced due to hornification and this in turn caused a decrease in adsorption of cationic PAM. On the other hand, the carboxyl content of the recycled fibers increased because of the oxidation of fibers occurred during drying, and this caused an increase in adsorption of cationic PAM. Because of these two opposing factors the adsorption of the cationic PAM on the recycled fibers decreased and then increased slightly at third recycling step. Increase of PAM adsorption, however, did not provide any strength improvement for the recycled pulp fibers indicating greater influence of the hornification on interfiber bonding.

• 서울대학교 임산공학과 (Department of Forest Products, Seoul National University, Suwon, 441-744, Korea).

† 주 저자 (corresponding author): e-mail: lhakl@plaza.snu.ac.kr

1. 서론

종이의 원료인 펄프섬유는 리사이클링하게 되면 건조-재습윤 과정을 거치게 됨에 따라 섬유가 각질화되어 섬유 세포벽의 팽윤성과 비표면적이 감소되어 섬유간결합 형성능력이 저하될 뿐 아니라, 추후 리사이클링을 위해 고해할 경우 쉽게 파괴되어 많은 미세섬유를 생성하는 성질을 나타낸다.¹⁾

미세섬유는 천연펄프에 함유되어 있는 일차 미세섬유와 고해에 의하여 발생하는 이차 미세섬유로 크게 분류할 수 있으며²⁾ 이들 두 미세섬유는 그 성질에 있어서도 큰 차이를 나타낸다. 이차 미세섬유는 일차 미세섬유에 비하여 비표면적이 크며, 헤미셀룰로오스나 추출물질 등을 더 적게 포함하고 있어 일차 미세섬유와는 표면특성과 화학적 특성이 다르다.³⁾ 또 미세섬유는 리사이클링될 경우 장섬유에 비하여 각질화가 매우 심하게 발생하여 섬유간결합 능력을 대부분 소실하여 단순히 충전물과 같은 상태로 변화되는 특징도 지니고 있다.¹⁾

리사이클링에 따른 장섬유와 미세섬유의 성질의 변화는 종이의 강도적 성질 뿐 만이 아니라 첨가제의 흡착성능도 크게 변화시키게 된다.⁴⁾ 이는 각질화에 의해 발생하는 섬유의 비표면적과 섬유세포벽 공극의 감소⁵⁾ 그리고 섬유표면의 화학적 특성 변화⁶⁾는 첨가제가 흡착될 수 있는 섬유의 표면적과 섬유의 고분자 흡착특성을 변화시키기 때문이다.⁷⁾

리사이클링에 따른 펄프 섬유의 고분자 흡착력 변화는 최근들어 재생펄프의 사용량 증가와 백수 시스템의 폐쇄화에 따라 매우 중요한 문제로 대두되고 있다. 이는 고분자 첨가제의 효과가 최대한 발휘되기 위해서는 먼저 투입된 고분자 첨가제가 펄프 섬유에 흡착되는 것이 필요하기 때문이다. 첨가된 고분자 물질이 효과적으로 흡착되지 않을 경우에는 같은 효과를 얻기 위해서 더 많은 양의 고분자를 투입해야 하며, 또 흡착되지 않은 고분자 첨가제는 백수 시스템에 잔류하여 초기공정에 장애를 일으키기 때문이다.

본 실험에서는 고해된 펄프를 단순히 탈수, 건조 및 재해리과정을 통하여 리사이클링시킨 경우와 건조 후 고해과정이 추가된 경우의 섬유특성과 건조지력증강제로 사용되는 양이온성 폴리아크릴아미드(cationic polyacrylamide : C-PAM)

의 흡착 특성 및 이에 따른 종이의 물성 변화를 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

펄프는 동해펄프(주)에서 분양받은 미건조 활엽수 표백 크라프트 펄프(Hw-BKP)를 사용하였다. 공시펄프의 기본적인 성질은 Table 1과 같았다.

지력증강제로는 동영화학(주)에서 분양받은 양이온성 PAM인 Suprex-505를, 지료의 pH 조절을 위해서는 NaOH를 사용하였다.

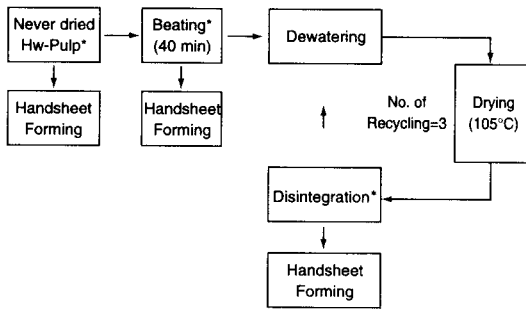
Table 1. Properties of hardwood bleached kraft pulp

Item	Value
Kappa Number	16
Coarseness	0.077 mg/m
Fiber Length	
• Arithmetic Average	0.53 mm
• L Weighted Average	0.74 mm
• W Weighted Average	0.88 mm
	Domestic Hardwood : 50%
Pulpwood	Imported Hardwood : 25%
	Eucalyptus: 25%

2.2 방법

2.2.1 초기 고해한 펄프의 단순 리사이클링을 통한 시료준비

공시펄프를 40분간 고해한 후 Fig. 1과 같이 단순히 열풍건조와 해리과정을 거쳐 3회 리사이클링시켰다. 미건조 활엽수 크라프트 펄프와 40분간 고해한 펄프를 이용하여 수초지한 후 물성을 평가하였으며, 각 리사이클링 단계 후의 펄프도 동일한 방법으로 초지하고 물성을 평가하였다. 또 각 리사이클링 단계의 펄프시료를 채취하여 고분자 흡착성, 보수도, 카르복실기 함량을 정량하였다.

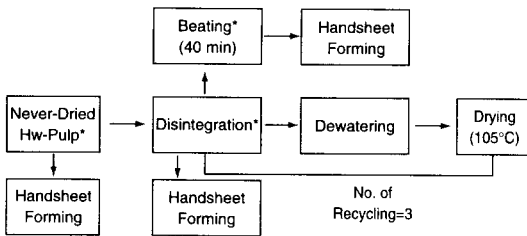


* Sample for C-PAM adsorption experiment

Fig. 1. Sample preparation process to evaluate the effect of recycling for initially beaten pulp.

2.2.2 미고해 펄프의 리사이클링을 통한 시료 준비

미고해 상태의 미건조 펄프를 Fig. 2와 같이 3회 리사이클링시키면서 각 단계에서 섬유와 미세섬유 함량 및 종이의 물성을 측정하였다. 또한 각 리사이클링 단계의 펄프를 40분간 고해한 후 고해된 섬유의 흡착력 및 종이의 물성 변화를 조사하였다.



* Sample for C-PAM adsorption experiment

Fig. 2. Sample preparation process to evaluate the effect of recycling for unbeat-en pulp.

2.2.3 해리, 고해, 탈수 및 건조

전술한 리사이클링 사이클 가운데 해리, 고해, 농축 및 건조는 다음과 같은 방법으로 실시하였다. 해리는 농도 2%인 펄프 원료를 해리기에 투입하고 미해리분이 완전히 사라질 때까지 실시하였으며, 고해는 TAPPI 표준시험법 T 200 om-

89에 의거하여 Valley beater로 행하였다. 해리 혹은 고해된 펄프는 탈수기를 사용하여 탈수시킨 후 105°C의 건조기에서 건조시켰다.

2.2.4 미세분 함량 및 섬유 특성 측정

TAPPI 표준시험법 T261 cm-90에 의거하여 각 펄프에 함유된 미세분 함량을 측정하였으며, TAPPI 표준시험법 um-256과 237 om-88에 의거하여 각 시료의 보수도와 카르복실기 함량을 측정하였다.

2.2.5 양이온성 PAM의 흡착량 측정

농도 0.7%의 지료 2500 mL를 700 rpm으로 교반시키면서, 지료의 pH를 10으로 조절한 후, 양이온성 PAM을 펄프 전건중량에 대하여 1.5% 첨가하고 60분간 교반시켜 양이온성 PAM이 흡착되도록 하였다.

흡착이 완료된 지료를 4000 rpm에서 30분간 원심분리시켜 섬유를 분리시킨 후 건조시켰다. 고분자 흡착 후 미세섬유를 분리시키기 위해서는 흡착이 완료된 지료를 DDJ(Dynamic Drainage Jar)에 넣은 후 배수하여 미세분이 포함된 원료인 고 이를 원심분리기를 사용하여 4000 rpm에서 30분간 원심분리시켜 미세섬유분만 분리, 건조하였다.

전체섬유와 미세섬유에 흡착된 양이온성 PAM의 흡착량은 Kjeldahl법을 사용하여 측정하였다. 장섬유에 흡착된 양이온성 PAM의 양은 전체섬유에 흡착된 양이온성 PAM의 흡착량에서 미세섬유에 흡착된 양이온성 PAM의 흡착량을 제하여 구하였다.

2.2.6 수초지 및 물성 측정

TAPPI 표준시험법 205 om-81에 의거하여 양이온성 PAM을 첨가하지 않은 종지와 양이온성 PAM을 첨가한 종지를 각각 평량 87 g/m²으로 수초지하여 30 kg/cm²로 압착한 후 실린더 건조기로 건조시켰다. 준비된 수초지는 항온항습실에서 조습시킨 후 겉보기 밀도와 인장강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 초기 고해한 펄프의 단순 리사이클링에 따른 폴리아크릴 아미드 흡착특성 변화

초기 고해된 펄프가 리사이클링될 경우 섬유 양이온성 PAM 흡착량이 어떻게 변화하는지를 알아보기 위해서 Fig. 1에 나타난 과정을 통하여 리사이클링시키고 각 단계에서 시료를 채취하여 펄프의 보수도, 카르복실기 함량, 고분자 흡착특성을 평가하였다. 이 과정에서는 초기 고해 시 이차 미세섬유가 발생하기 때문에, 이러한 이차 미세섬유가 단순히 리사이클링될 경우 발생하는 변화도 함께 분석할 수 있다.

초기에 고해된 펄프를 단순히 리사이클링시킬 경우 발생하는 보수도 변화는 Fig. 3에 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 미건조 펄프를 40분간 고해하면 펄프의 보수도는 약 2배 증가하였으나 첫 번째 리사이클링 과정을 거치면 고해 전의 보수도로 다시 저하되었으며, 그 이후에는 리사이클링이 반복됨에 따라 보수도가 완만히 감소하였다. 이는 고해에 의한 섬유의 내부·외부 피브릴화에 의하여 나타나는 섬유의 보수도 증가는 리사이클링에 따라 발생하는 각질화에 의해 완전히 소멸됨을 보여주고 있다.

Fig. 4에는 초기에 고해처리한 펄프의 카르복

실기 함량이 리사이클링에 따라 변화하는 경향을 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 미건조펄프는 고해처리 후 카르복실기 함량이 크게 증가하였다. 이는 섬유의 비표면적이 고해에 의하여 크게 증가하여 섬유표면에 노출되는 카르복실기의 양이 많아진 때문이라고 생각된다. 그러나 펄프가 건조되면 카르복실기의 함량은 다시 감소하였다. 이는 리사이클링 시 섬유의 비표면적이 각질화에 따라 감소하여 표면에 노출된 카르복실기가 감소한 때문이라 판단된다.

장섬유의 카르복실기 함량은 리사이클링 횟수가 2회와 3회일 경우 다시 증가하였다. 이는 Fig. 3에서 본 바와 같이 1회 리사이클링 이후에는 각질화가 심하게 발생하지 않기 때문에 비표면적 감소에 의한 카르복실기 감소 효과가 줄어든 반면, 건조과정에서 셀룰로오스 섬유에 카르복실기가 생성된 때문으로 믿어진다. 셀룰로오스가 대기 조건에서 가열되면 산화되어 카르보닐기와 카르복실기의 양이 증가한다는 사실은 McGinnis에 의해서 밝혀진 바 있다.⁶⁾ 이러한 리사이클링에 따른 카르복실기의 함량변화는 섬유의 음전하를 증가시키기 때문에 섬유의 양이온성 PAM 흡착량을 증가시킬 것으로 예상된다.⁸⁾

Fig. 5에는 초기에 고해된 펄프의 리사이클링에 따른 양이온성 PAM의 흡착량 변화를 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 미건조 표백크래프트 펄프를 고해하면 양이온성 PAM의 흡착량이

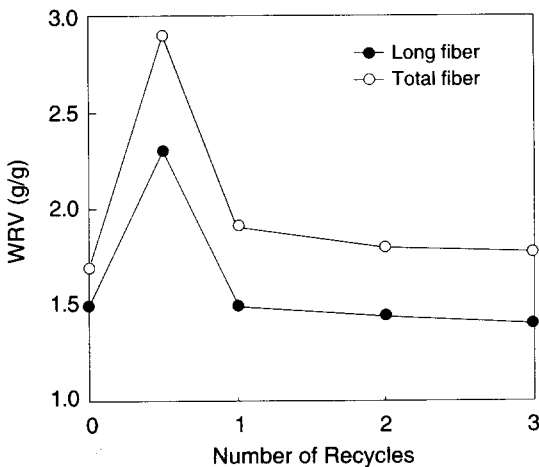


Fig. 3. Water retention values of initially beaten pulps versus number of recycles.

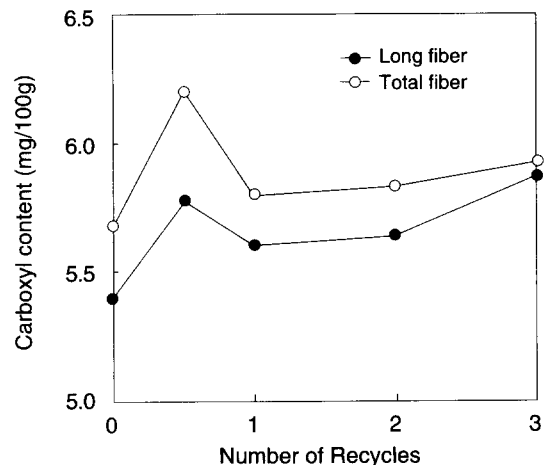


Fig. 4. Carboxyl contents of initially beaten pulps versus number of recycles.

급증하였다. 이는 앞의 Figs. 3-4에서 나타낸 바와 같이 고해에 의하여 섬유의 팽윤성과 카르복실기 함량이 크게 증가하였기 때문이라 판단된다. 즉 고해에 따라 섬유의 비표면적과 공극의 크기가 증가하여 양이온성 PAM이 흡착될 수 있는 면적이 늘어남으로써 양이온성 PAM의 흡착량이 높아졌다고 해석할 수 있다. 하지만 첫 번째 리사이클링 단계를 거친 펄프의 경우에는 고해와 정반대의 효과를 일으키는 각질화가 발생하여 양이온성 PAM의 흡착력이 크게 감소하였다.

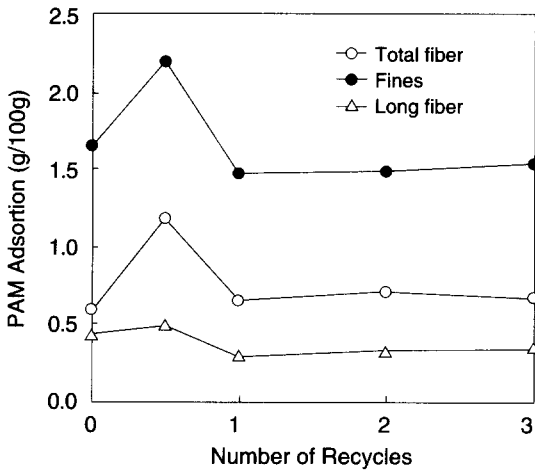


Fig. 5. The amount of PAM adsorbed onto the initially beaten pulp versus number of recycles.

리사이클링 2회와 3회에서는 양이온성 PAM의 흡착량이 미세하게 증가하였다. 이는 리사이클링에 따른 섬유 팽윤성 감소에 의한 흡착력 감소 효과와 셀룰로오스 열화에 의한 카르복실기 증가에 의한 흡착력 증가효과가 서로 상쇄되었기 때문이라고 판단된다.

3.2 초기 고해한 펄프의 단순 리사이클링에 따른 물성 변화

Figs. 6-7은 3.1과 동일한 조건으로 양이온성 PAM을 흡착시킨 후 수초지한 종이의 겉보기밀도와 인장강도의 변화를 리사이클링 횟수에 대해 조사한 것이다. 양이온성 PAM을 첨가하지 않은 수

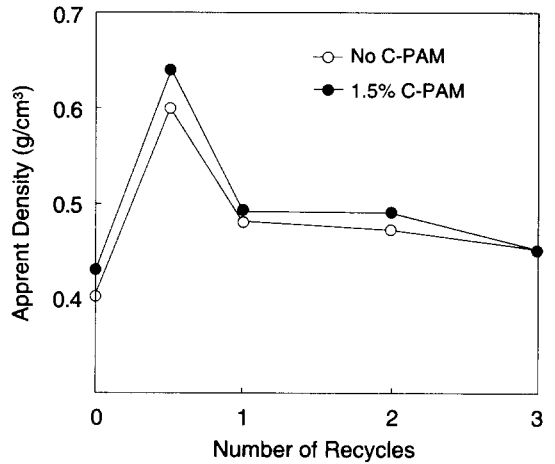


Fig. 6. Effect of recycling on apparent density of handsheets made from initially beaten pulp.

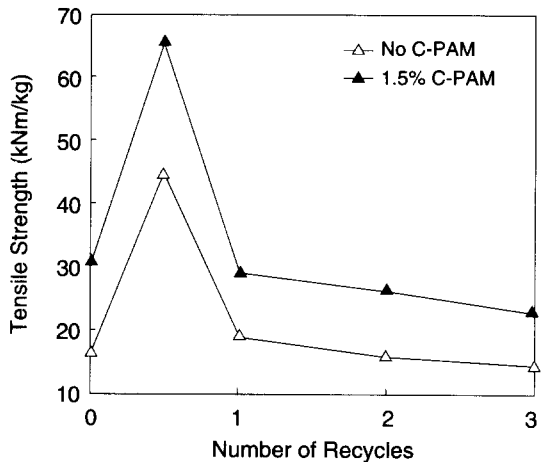


Fig. 7. Effect of recycling on tensile strength of the handsheets made from initially beaten pulp.

초지의 겉보기밀도와 인장강도는 Fig. 3의 보수도 곡선과 완전히 같은 경향을 나타내었는데, 이는 섬유의 보수도, 즉 섬유의 팽윤성 및 유연성에 의하여 섬유간 결합능력이 크게 좌우됨을 보여주는 것이다.

양이온성 PAM을 1.5% 첨가한 수초지의 겉보기밀도와 인장강도는 양이온성 PAM을 첨가하지 않은 종이에 비하여 각각 3~5%, 50~100% 정도 증가하였으며, 그 경향은 양이온성 PAM을 첨

가하지 않은 종이와 동일하였다.

Figs. 6-7에서 주목할 점은 양이온성 PAM을 첨가한 종이와 첨가하지 않은 종이 사이의 겉보기 밀도와 인장강도의 차이이다. 양이온성 PAM의 흡착이 가장 크게 발생한 고해 직후의 펄프에서는 PAM의 첨가 유무가 종이의 겉보기밀도와 인장강도에 매우 큰 영향을 끼치는 것으로 나타났다. 이는 PAM의 흡착량에 비례하여 종이의 강도적 성질이 직선적으로 증가한다는 일반적인 견해와 일치하고 있다. 하지만 리사이클링 3회에서는 리사이클링 1회나 2회에 비하여 양이온성 PAM의 흡착량이 약간 높게 나타났음에도 불구하고 겉보기 밀도와 인장강도는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이는 3회의 리사이클링을 거치면서 섬유 유연성이 계속 감소하면 PAM의 지력증강효과도 적게 나타난다는 사실을 보여주는 것으로 해석할 수 있다.

3.3 미고해 펄프의 리사이클링에 따른 폴리 아크릴 아미드 흡착특성 변화

미고해 펄프를 리사이클링 시켰을 경우 또 각 리사이클링 단계의 펄프를 일정한 시간 동안 고해 하였을 경우 양이온성 PAM의 흡착특성 변화를 분석하기 위하여 Fig. 2에 나타난 과정을 통하여 리사이클링 시키고 각 단계에서 시료를 채취하여 펄프의 보수도, 카르복실기 함량, 고분자 흡착특성을 평가하였다.

Fig. 8에는 미고해 미건조 펄프를 단순히 리사이클링하였을 경우의 보수도와 각 리사이클링 단계의 펄프를 40분간 고해하였을 경우의 보수도 변화를 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 미고해 펄프는 리사이클링됨에 따라 보수도는 계속적으로 감소하였다. 이는 초기 고해된 펄프의 경우 첫 번째 리사이클링에서 보수도의 감소가 매우 심하게 발생하지만, 그 이후의 리사이클링에서는 보수도가 거의 감소하지 않아 리사이클링 2, 3회 후에도 미고해펄프와 거의 같은 수준의 보수도를 나타낸 Fig. 3의 결과와 상당히 다른 결과이다. 이는 초기 고해에 의하여 발생한 섬유의 피브릴화는 리사이클링이 반복되어도 완전히 상실되지 않음을 보여주고 있다.

각 리사이클링 단계의 펄프를 고해하였을 경우의 보수도 변화 현상도 미고해펄프와 비슷한 경향

을 나타내었다. 리사이클링에 따라 펄프의 각질화가 더욱 진행되었기 때문에 일정 시간 고해를 하여도 리사이클링 전의 보수도 수준으로 회복되지는 않았으나 리사이클링 횟수에 관계없이 고해의 보수도 증가 효과는 비슷하게 나타났다.

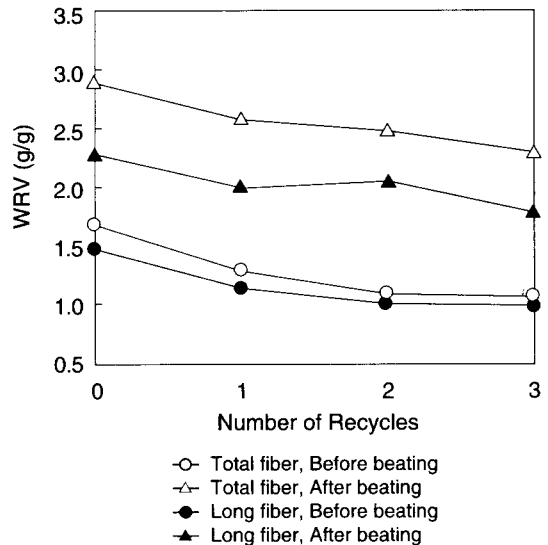


Fig. 8. Effect of number of recycles and beating on water retention value for never dried Hw pulp.

Fig. 9는 각 단계 펄프의 카르복실기 함량을 나타내고 있다. 미고해 펄프의 경우 리사이클링 1회에서는 각질화에 의한 섬유의 팽윤성 및 비표면적 감소로 인하여 카르복실기 함량이 감소하였으나 그 이후에는 셀룰로오스의 산화로 인하여 카르복실기의 함량이 증가하였다. 반면에 리사이클링 후 40분 동안 고해한 경우에는 리사이클링 2회까지 펄프의 카르복실기 함량이 감소하였으나, 리사이클링 3회부터 다시 증가하였다. 이는 1, 2회 리사이클링 단계에서는 카르복실기 함량이 높은 섬유의 일차세포벽(primary wall)이 고해에 의하여 섬유로부터 제거됨으로써 펄프의 카르복실기 함량이 감소하지만 리사이클링 단계가 반복되면 셀룰로오스의 산화가 섬유세포벽 내부까지도 충분히 진행되어 일차세포벽이 고해에 의해 제거되더라도 고해된 펄프의 카르복실기가 증가한 때문으로 생각된다.

Fig. 10은 양이온성 PAM의 흡착량의 변화를

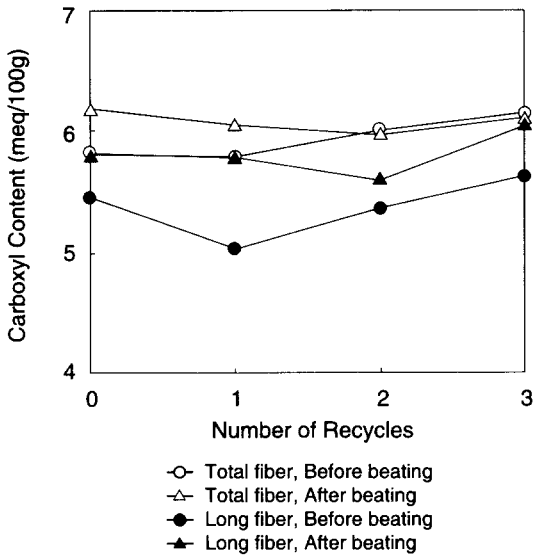


Fig. 9. Effect of number of recycles and beating on carboxyl content for never dried Hw pulp.

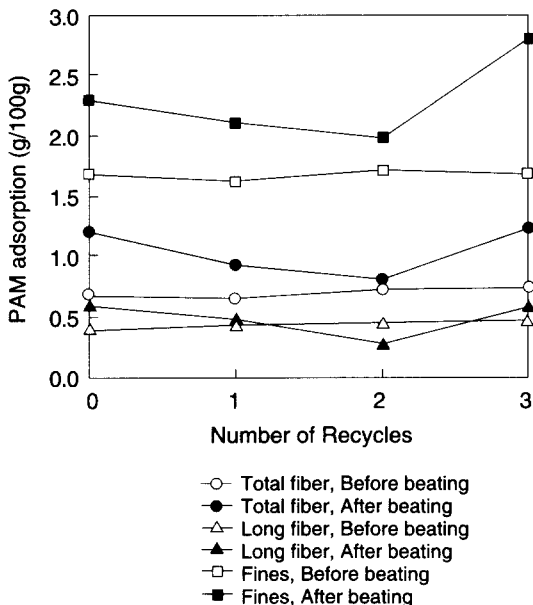


Fig. 10. Effect of number of recycles and beating on PAM adsorption for never dried Hw pulp.

리사이클링 단계에 따른 흡착량의 변화가 크지 않았다. 다만 섬유의 보수도와 카르복실기 함량의 감소가 비교적 크게 발생한 리사이클링 1회에서만 미세한 흡착량의 감소가 발생하였으며, 그 이후에는 카르복실기 함량의 증가에 의하여 흡착량이 미세하나마 증가하였다. 반면에 각 리사이클링 단계의 펄프를 일정시간 고해한 경우의 양이온성 PAM 흡착량 변화는 카르복실기 함량의 변화경향과 마찬가지로 리사이클링 3회에서 흡착량이 크게 증가하였다. 또 모든 경우에 있어 미세섬유는 장섬유에 비하여 PAM 흡착량이 3배 정도 높게 나타났다.

3.4 미고해 펄프의 리사이클링에 따른 물성 변화

Figs. 11-12에는 2.2.2의 방법으로 리사이클링 시킨 펄프로 제조한 종이의 겉보기밀도 변화와 인장강도의 변화를 나타내었다. 양이온성 PAM의 첨가 유무에 관계없이 모든 펄프는 리사이클링됨에 따라 겉보기밀도 및 인장강도가 각질화에 의한 섬유간 결합력의 약화로 계속적으로 감소하였다. 이는 Fig. 7에서 설명한 바와 같이 리사이클링 2회와 3회에서 양이온성 PAM의 흡착량이 약간 증가하였음에도 불구하고 섬유의 스티프니스 증가에 따른 섬유간 결합 저하현상에 따라 나타난 현상으로 판단된다.

각 단계의 펄프를 일정시간 고해한 경우도 마찬가지로의 경향을 나타내어 리사이클링 1회에서 강도가 크게 감소하였으며, 그 이후에는 완만하게 감소하였다. 이는 리사이클링에 의하여 각질화가 발생한 펄프는 리사이클링 전과 동일한 고해처리를 행하더라도 리사이클링 전의 강도수준까지 회복시킬 수 없다는 것을 말해 주고 있다. 또한 Fig. 8의 경우와 마찬가지로 리사이클링 3회에서 양이온성 PAM의 흡착량이 증가하여도 겉보기밀도와 인장강도는 증가하지 않았다.

나타낸 것이다. 무처리 펄프의 경우 전반적으로

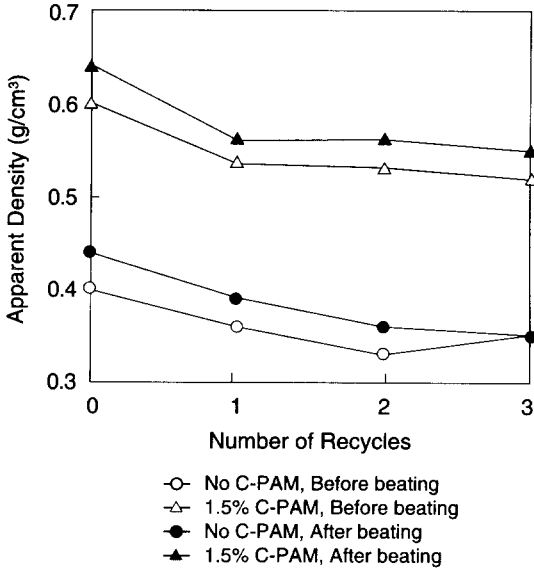


Fig. 11. Effect of recycling, beating and PAM addition on apparent density of handsheets.

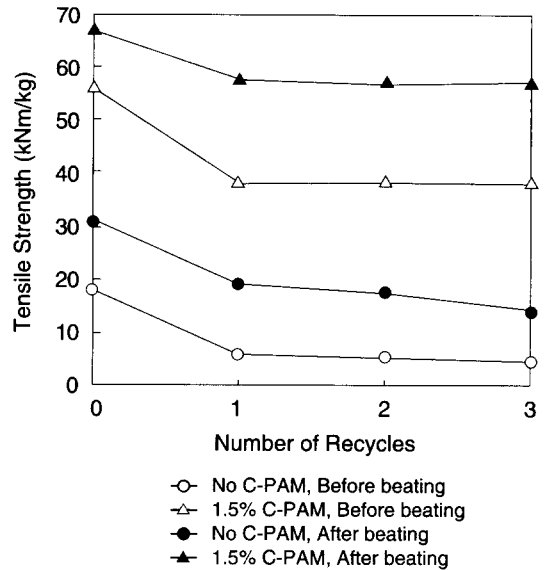


Fig. 12. Effect of recycling, beating and PAM addition on tensile strength of the handsheets.

4. 결론

리사이클링에 따른 양이온성 PAM에 대한 섬유 흡착력 변화와 그에 따른 종이의 물성변화를 평가하기 위하여, 3가지 과정에 의하여 리사이클링된 펄프에 일정한 조건 하에서 양이온성 PAM을 첨가하여 흡착량을 측정 후 수초지하여 물성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1. 리사이클링 초기에는 각질화에 의한 섬유의 팽윤성 및 비표면적 감소로 양이온성 PAM의 흡착량이 감소하였으나, 리사이클링이 반복됨에 따라 카르복실기가 생성되어 섬유표면의 음전위가 강해져 흡착량이 미세하게 증가하였다. 그러나 리사이클링 후반에 흡착된 양이온성 PAM은 섬유의 각질화에 의해 강도 증가 효과가 크게 나타내지 못하였다.

2. 고해에 의하여 리사이클링된 펄프의 양이온성 PAM 흡착량과 강도를 향상시킬 수 있으며, 고해를 행한 경우 섬유의 유연성이 증가하기 때문에 흡착된 양이온성 PAM의 강도 증가 효과도 큰 것으로 나타났다.

인용문헌

1. Laivins G. V. and Scallan A. M., The mechanism of hornification of wood pulp, in "Products of Papermaking", Vol. II, Pira International, pp. 1235-1260 (1993).
2. Mancebo R. and Krokoska P., Papir a celuloza 36(11):V75 (1985).
3. Hawes J. M. and Doshi M. R., The contribution of different types of fines to the properties of handsheets made from recycled paper, in "Recycled Paper Technology", TAPPI Press, pp. 253-262 (1994).
4. Klungness J. H. and Exner M. P., Tappi, 63(6):73 (1980).
5. Stone J. E. and Scallan A. M., Cell. Chem. & Tech., 2(3):343 (1968).
6. McGinnis G. D. and Shafizadeh F., Alkaline pulping, in "Pulp and Paper", Vol 1., pp. 377-491, Wiley-Interscience (1960).
7. Marton J., Tappi, 63(2):121 (1980).
8. Lindström T., S remark C., Heinegard C. and Martin-Löf S., Tappi, 57(12):94 (1974).