Journal of Korea TAPPI
Vol.39.No.3, 2007
Printed in Korea

습윤 지력증강제로서 GPAM Emulsion의 특성

손동진 · 김학상 · 김봉용†

(2007년 7월 9일 접수: 2007년 8월 24일 채택)

Properties of GPAM Emulsion for a Wet Strength Agent

Dong Jin Son, Hak Sang Kim and Bong Yong Kim†

(Received July 9, 2007: Accepted August 24, 2007)

ABSTRACT

It has been problematic to repulp the dry broke treated with permanent wet strength agents like PAE, UF and MF. Solution type GPAM has the benefit of easy repulping but it has problems of cocross-linking and tends to gel. Therefore, the product concentration must be lower than 10% to reduce the gel generation problem. We developed emulsion type GPAM by an inverse emulsion technology to resolve both the repulping problem with permanent wet strength agents and the stability problem of GPAM solution products.

Keywords *: glyoxalated polyacrylamide, DADMAC, wet strength. repulping*

1. 서 론

종이의 습윤강도 증강용 고분자는 요소 포르말린 수지, 멜라민 포르말린 수지, PAE 수지 계통이 영구 습윤 지력증강제로 많이 이용되어 왔고, GPAM (Glyoxalated polyacrylamide)은 일시적 습강제로 이용되어왔다.[1-3] 요소 포르말린 수지와 멜라민 포르말린 수지의 경우 잔존 포르말린의 유해성으로, PAE계통의 고분자는 잔존 에피클로로히드린 변성물의 유해성으로 인해 사용 시 주의가 요구된다.[2] 영구적 습강제의 경우 잔존 미반응물질의 유해성 외에 강한 습강력에 의한 건조파지의 펄핑이 어려워 건조파지 발생 시 제지공장에서 큰 어려움을 겪고 있다.

요소 포르마린 수지 또는 멜라민 포르마린 수지가 습윤지력 증강제로 사용된 경우, 건조 파지는 고온의 약산성 조건에서 해리가 실시되며, PAE (Polyamide epoxide)계통의 고분자는 고온의 알칼리 조건에서 건조파지의 해리가 이루어진다. 이에 비해 GPAM 계통의

• 경북대학교 임산공학과(Department of Wood science and Technology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)
† 주저자(Corresponding author): E-mail; bykim@knu.ac.kr

습강제는 상온의 중성 조건에서도 쉽게 해리가 이루어지는 장점이 있다.[2] GPAM 계통의 습강제는 해리의 용이성, 건조지력의 증가 등 많은 장점에 비해 제품의 가교문제로 인해 제품의 농도를 높이기 어렵고, 보관 안정성이 매우 취약하여, 사용에 어려움이 있다.[2]

이에 본 연구는, GPAM을 에멀젼화시키는 기술을 도입하여, 제품의 농도를 높이고, 보관 안정성 또한 개선하여 기존의 액상형태의 GPAM의 단점을 개선시켜, 제지공장에서 사용 시 건조파지의 처리에 용이한 새로운 형태의 GPAM을 개발하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시 펄프 및 첨가제

실험실 초지는 ONP (Old newsprint)의 미 인쇄된 부분을 채취하여 H제지에서 제공받은 백수로 희석 및 해리하여 0.18% 농도의 음이온성 오염원이 풍부한 지료를 제조하여 사용하였다. 펄프 분석은 Morfi 섬유장 분석기, 여수도 측정기, pH meter, 전기전도도 측정기를 이용하여 분석 후 결과를 Table 1에 나타내었으며 사용된 고분자의 경우, PAE와 PVA (Polyvinylamine)는 상업용 제품을 제공받아 사용하였으며 GPAM은 실험실에서 중합하여 사용하였는데 제법은 다음과 같다. 먼저 hydrocarbon oil, span-80, acrylamide, 양이온성 모노머인 DADMAC (Diallyldimethylammoniumchloride), 물을 반응기에 투입한 후 homogenizer를 이용하여 유화 후, redox 개시제를 이용하여 중합을 하였다. 이 때 중합은 발열 반응으로써 발생하는 열은 물중탕에 의하여 제거하였다. 반응 조건은 모노머 용액의 pH는 4.5 이었고, 20℃의 온도에서 개시하였으며 최종온도 50℃에서 약 120분간 반응하였다. 중합 후, glyoxal을 투입하여 1일간 숙성 후 안정제로써 염산을 투입하여 제품 pH를 2~2.5로 유지하였으며 역상제로써 고 HLB (Hydrophile-lipophile balance) 비이온성 계면활성제를 투입하여 고분자를 수용액으로 만들기 용이한 에멀젼을 완성하였다. 이때 glyoxal 투입 전후의 에멀젼의 상태를 Turbiscan lab. 기기를 이용하여 변화를 관찰하였고, 사용한 고분자의 분석결과는 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Stock properties

Items (unit)	Value
Stock consistency (%)	0.18
Stock pH	6.3
Stock conductivity (mS/cm)	136
Freeness (mL CSF)	288
Length weighted average fiber length (μm)	784.062
Average Width (μm)	21.71
Coarsness (mg/m)	0.1661
Kinked fibers (%)	15.077
Average Curl (%)	5.236
Rate in macrofibril length (%)	1.055
Break end (%)	33.979

2.2 초지 및 종이의 습윤강도 및 지합 시험

RDA (Retention & Drainage Analyzer)를 이용하여 수초지를 제조하였다. 초지 시 지료의 농도는 0.18%이고, 지료부피는 1,000 ml이다. 이때 감압 탈수처리는 main과 sub tank의 진공압력을 동일하게 200 mmHg 탈수 조건으로 하였다. 지료 조성 순서는 먼저 지료 도입 후 1,000 rpm으로 5초간 교반 후 습윤지력 증강 고분자를 투입하고 다시 1,000 rpm으로 20초간 교반 후 평량 60 g/m^2 으로 초지하였다. 제조된 습지필은 드럼 드라이어를 이용하여 105℃ 온도로 건조 된 후, 건조 인장강도, 습윤 인장강도를 측정하였다. 이 때 습윤 인장강도는 물에 5분간 적신 후 흡습지를 이용하여 표면의 물기를 제거한 후 측정하였으며 지합은 2D-F sensor를 이

Table 2. Properties of polymer

	unit	GPAM	PAE	PVA
Total solids content	%	37	12.5	26.5
Viscosity	cPs	5 (0.5%)	15	250
Charge density	meq/g	1.35	3.1	11

용하여 측정하였다.

2.3 종이 재해리 시험

종이를 상온의 물에 약 3시간동안 침지 후 pulp disintegrator를 이용하여 10,000 rpm에서 2 분간 해리한 후, 해리 지료를 Morfi를 이용하여 shive 분석을 통해 shive length weighted in area 수치를 도식화하여 해리도의 지표로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 GPAM Emulsion의 합성

GPAM의 경우 수용액상의 농도 10% 이하의 액상 제품들이 상업적으로 많이 사용되고 있으나 제품의 농도가 너무 낮고, 보관 안정성 또한 상온에서 약 3주 정도 밖에 되지 않으며 제품의 경시 변화가 심한 문제점이 있다. 이에 실험실에서 유화에 의한 역상 에멀젼으로 중합을 시도하였으며 30% 농도의 에멀젼상 제품을 제조할 수 있었다. 액상제품 대비 에멀젼 제품의 특징은 고분자가 W/O 미셀 내부에 존재하므로 제품의 gel화를 막을 수 있었으며, 실제 외부 점도를 관찰한 결과 초기 880 cPs에서 약 2개월 후 950 cPs 내외로 크게 상승하지 않았다. 이는 10%의 액상제품이 약 1개월 경과 시 초기 20 cPs에서 10,000 cPs 이상으로 변화 후 gel화 되는 것과 비교 시 겉보기 안정성은 많이 증가되었다. 하지만 성능의 경우 약 3주 경과되는 시점부터 급격히 저하되었는데, 에멀젼의 외관에는 크게 변화가 없더라도 미셀 내부에서는 제품간의 코크로스링킹이 일어나고 있음을 의미한다. 안정제로써 염산을 소량 투입하여 코크로스링킹되는 시간을 지연시켰지만 근본적인 해결책은 되지 못하였다. 그리고, glyoxal투입 후 amide 작용기와의 반응성 및 적절한 반응시간을 선정하기 위하여 glyoxal 투입 전후의 에멀젼을 Turbiscan lab 기기를 통해 분석한 결과 Fig. 1에서와 같이 glyoxal 투입 후 약 3시간 30분 경과 시까지 급격히 델타 BST가 증가된 후, 그 이후에는 변화 정도가 완만해졌다. 델타 BST는 투과율 및 back scattering의 변화량을 시간에 따라 적분한 값으로 시료의 변화정도를 간접적으로 측정하는 장치이다. 위의 결과는glyoxal과 amide 작용기와의 반응이 약 4 시간 정도면 충분한 것으로 판단되었다.

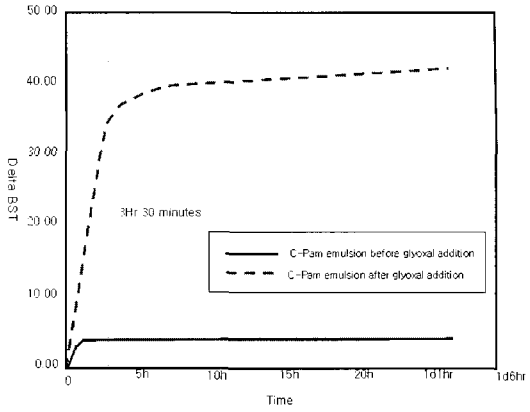

Fig. 1. Glyoxalation of CPAM emulsion.

3.2 종이의 물성

RDA를 이용하여 평량 60 g/m^2 수초지를 제조한 후, 인장강도, 습인장강도 및 지합을 측정하였다. Fig. 2에서와 같이, 건조 인장강도의 경우 GPAM emulsion이 가장 우수하였고 PAE와 PVA 순이었다. PVA는 강한 양이온성 작용기에 의하여 섬유와 미세분간의 응집이 유발됨으로 인해 응집체 사이에서 결합이 저하되는 현상에 의하여 건조 인장 강도의 증가 정도가 상대적으로 미약하고, GPAM의 경우 폴리아크릴아미드와 펄프 섬유간의 수소결합 유발로 가장 좋은 건조 인장강도 값을 나타내었다. 습윤 인장강도의 경우, PAE가 월등히 우수하게 나타났고 GPAM emulsion과 PVA 순으로 나타났다. GPAM은 호모크로스링킹과 코크로스링킹을 나타내지만, 헤미 아세탈 결합 또는 아세탈 결합과 같은 결합을 가지기 때문에 보다 쉽게 결합이 끊어지고, 물에 침투가 용이하여 습강력을 잃게 되는 것으로 설명된다. 습강력은 두 가지 기작에 발현되는데, 첫째 물속에서 섬유간의 결합을 보호해 주어야 하고, 둘째 물에 의하여 결합이 파괴되지 않는 강한 결합을 형성해야 한다.[4] PAE의 경우 암모늄염에 의한 양전하가 고분자 주쇄 상에 매우 많이 위치하고 있으므로 강하게 양으로 하전 되는 성질을 가진 고분자이고 또한 염화 아제티디늄은 잔존하는 이차 아민과 반응하여 물에 녹지 않는 호모크로스링킹을 형성하여 습강도를 증가시킨다. 그리고 섬유의 수산기와 반응하지는 않지만 카르복실기와 반응하여 에스테르 결합을 형성하고, 섬유의 팽윤을 억제하고 섬유 사이에 새로운 공유결합을 형성함으로써 습

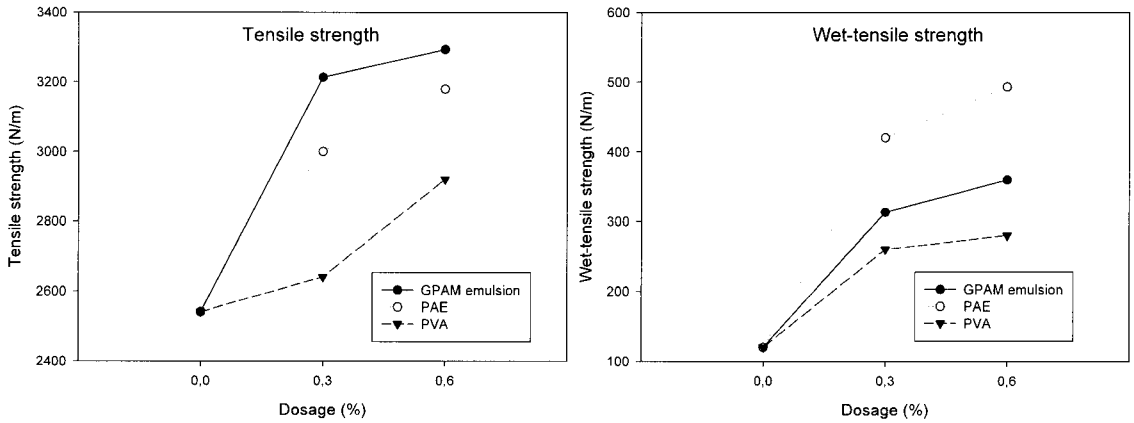

Fig. 2. Tensile and wet-tensile strength for various wet strength agents.

강도를 증가시키는 것이며[5] PVA는 강한 양이온성 고분자로써 펄프 섬유, 미세분, 음이온성 물질과 응집을 유발함으로 인해 습윤 강도적 특성이 가장 낮게 나타났다.

GPAM emulsion의 경우, Fig. 3 좌측 그림에서와 같이 지료 pH 변화에 따른 습윤강도 특성을 보면 pH 4에서 5의 약산성 조건에서 가장 우수한 습강력을 나타내었고 이는 pH가 상승할 경우 고분자 자체의 가교반응으로 인한 폴리머와 펄프섬유간의 반응이 저하됨에 따라 성능이 저하되는 것으로 여겨진다. 고온에서 숙성 후 습윤 강도 특성을 관찰했을 때, Fig. 3의 우측 그림에서 보듯이 PAE의 curing 효과가 가장 크게 나타났고 PVA, GPAM emulsion순으로 나타났다. 이는 PAE의 경우, 종이 제조 후 숙성 조건에 따른 종이 물성의 경시 변화가 큼을 나타내며 GPAM emulsion의 종이 물성이 가장 안정적임을 나타내며 제지 공장에 적용 시 품질 안정화에 기여할 것으로 여겨진다. Fig. 4에서와 같이 지합 측정 결과, PAE, GPAM emulsion의 경우 지합이 양호하게 나타났지만, PVA는 종이의 지합이 매우 불량하게 나타났다. 이는 PVA의 강한 양이온 작용기와 섬유 입자, 미세분, 음 이온성 물질과의 응집현상에 의한 것으로 판단된다.

3.3 종이의 재해리 시험 결과

종이를 상온의 물에 3시간 동안 침지한 후 pulp disintegrator를 이용하여 10,000 rpm에서 강한 교반력

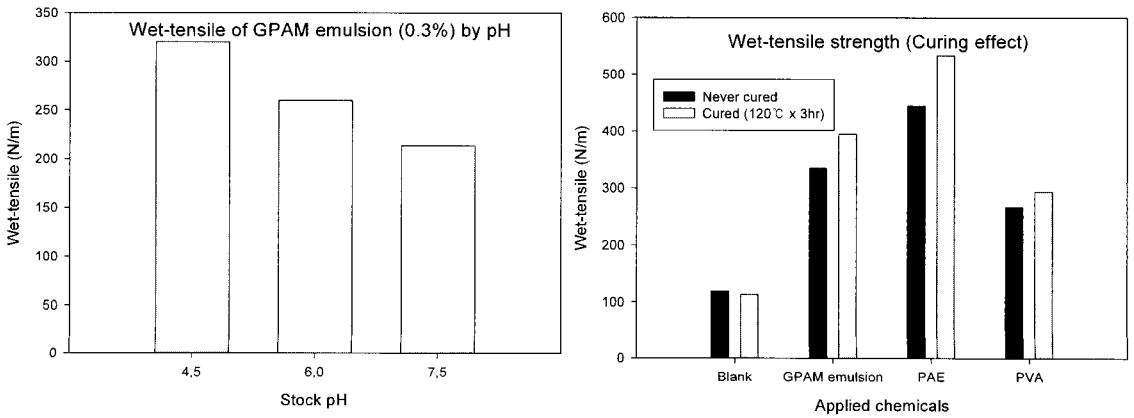

Fig. 3. Wet-tensile strength for various pHs and curing effects for various wet strength agents.

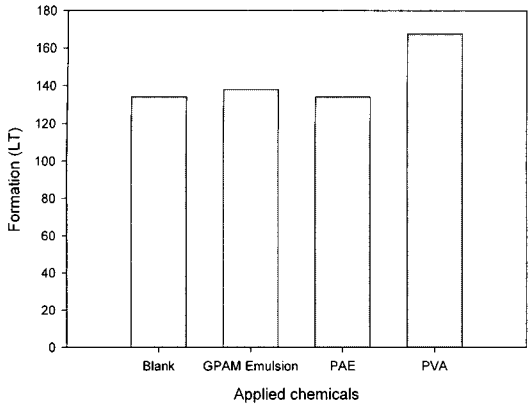

Fig. 4. Sheet formation by various wet strength agents.

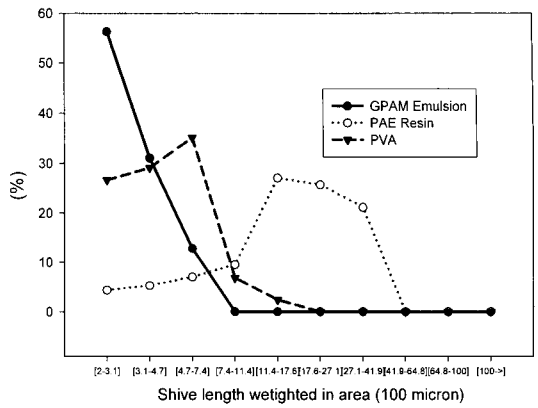

Fig. 5. Shive distribution after repulping for various wet strength agents.

으로 2분간 전단력을 가하여 해리하였다. 해리 후 Morfi를 이용하여 shive 분석을 실시하였다. Fig. 5에서 보듯이 GPAM의 경우 shive의 분포가 대부분 100~300 micron으로 비교적 작은 크기로 관찰됨으로 인해 비교적 해리가 쉬움을 알 수 있고, PVA, PAE의 순으로 큰 shive가 많이 관찰되었다. 특히 PAE의 경우 200에서 300 micron이하 크기의 섬유의 분포는 10% 이하로 매우 낮고 1,000에서 4,000 micron대의 일정 크기 이상의 shive가 많이 관찰되었다. 이는 해리가 매우 어려움을 나타내는데 PAE와 펄프섬유간의 결합이 상대적으로 강함을 알 수 있다.

4. 결 론

상기 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

GPAM emulsion은 기존의 액상 GPAM대비 함량을 약 4배 이상 향상시켰고 Turbiscan lab 분석결과 glyoxal과 amide작용기와의 반응시간은 약 3시간 30분 정도로 보이며, 이후에 안정제를 투입하여 glyoxal과 amide작용기간의 크로스링킹 반응을 억제하여 안정성을 증대하였다. 이러한 GPAM을 적용 시 건조지력과 습윤지력을 동시에 개선시키면서도 지합이 우수한 특성을 관찰하였고, 숙성 온도와 시간에 따른 습윤강도의 경시변화가 적은 장점을 발견하였다. 또한 물에 침지 시 시간경과에 따른 해리 특성이 좋아져 제지공정에서 발생하는 습강지의 건조파지 처리에 매우 효과적일 것으로 여겨진다. 따라서 GPAM 에멀젼의 glyoxal과 amide작용기간의 과도한 크로스링킹을 제어할 수 있는 안정화제의 개발이 추가적으로 필요하며 향후 제지공정의 물성 개선제로서 다양하게 적용 가능할 것으로 사료된다.

인용문헌

1. Roberts, J. C., Paper chemistry, 2nd edition, Blackie Academic & Professional, London, pp. 99-110 (1996).
2. Robert, E. Cates, Chemical processing aids in paper making: A practical guide, TAPPI Press, Atlanta, pp. 129-148 (1992).
3. CHE ON AU, Application of wet-end paper chemistry, Blackie Academic & Professional, London, pp. 104-117 (1995).
4. 조중연, 민춘기, 신준섭, 지료화학, 용인송담대학 출판부, 용인, pp. 154-155 (2000).
5. 이학래, 이복진, 신동소, 임기표, 서영범, 원종명, 손창만, 제지화학, 광일문화사, 서울, pp. 324-327 (2000).