

# 보류시스템, 고분자 전해질 분자량과 약품투입순서에 따른 보류, 탈수, 지합, 파괴인성의 변화

채희재 · 김문성 · 박창순 · 박종문<sup>†</sup>  
(2009년 4월 8일 접수: 2009년 5월 29일 채택)

## Retention, Drainage, Formation, and Fracture Toughness Depending on Retention System, Molecular Weights of Polyelectrolytes and Dosage Sequences

Hee-Jae Chae, Mun-Sung Kim, Chang-Soon Park, and Jong-Moon Park<sup>†</sup>  
(Received April 8, 2009; Accepted May 29, 2009)

### ABSTRACT

In order to produce high quality paper at the lowest cost in high speed, typically various polyelectrolytes as retention aids were used. Retention systems such as single polymer system, dual polymer system, and microparticle system were used. The objective of this study was to analyze the changes of retention, drainage, formation and fracture toughness depending on types of retention system, molecular weight of C-PAM and dosage sequences of agents. When single polymer system was applied, retention was increased with poor formation and drainage. When common microparticle system(C-PAM/bentonite) was used, high molecular weight PAM gave high retention and fast drainage, but poor formation. When the microparticle system with reverse dosage sequence(bentonite/C-PAM) was used, low molecular weight PAM gave high retention, fast drainage and good formation. When various retention agents were applied, fracture toughness was increased than that of blank. When using high molecular weight PAM and consequently causing excessive flocculation, fracture toughness was decreased.

**Keywords** : *retention system, retention, drainage, formation, fracture toughness*

---

• 충북대학교 농업생명환경대학 목재·종이과학과 (Chungbuk National University, College of Agriculture, Life & Environment Sciences, Dept. of Wood and Paper Science, Cheongju, Chungbuk, South Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: jmpark@cbu.ac.kr

## 1. 서론

오늘날 제지산업에서 가장 중요하게 요구되는 사항 중의 하나는 초지기의 고속화에 의한 단위시간당 생산량의 증대와 이를 통한 저비용 고품질의 종이생산이다. 따라서 고분자 전해질을 보류첨가제로 사용하여 보류, 탈수와 지합의 향상을 꾀하고, 동시에 공정 상에서 빈번히 발생하는 지절을 줄이기 위한 파괴인성에 대한 연구도 진행되고 있다.

그 동안 single polymer system, dual polymer system과 microparticle system의 장단점과 특성, 지합, 응집의 구조와 크기 및 강도, 폴리머의 분자량과 전하, 지층의 구조, 건조부 에너지의 절감, 지료농도, 종이의 물리적 특성, 회분 및 미세분의 두께방향의 균일한 보류, 사이즈제의 안정성 개선 등에 대해 많은 발표<sup>1-19)</sup>가 있었다. 또한, 고해와 압착에 의한 파괴인성의 변화에 대한 연구와 지절을 줄이기 위한 연구<sup>20-21)</sup>가 있었다.

본 연구는 파괴인성의 변화를 연구하기 위하여 microparticle system에 사용된 보류향상제의 분자량과 약품 투입 순서에 따른 보류와 탈수, 그리고 수초지의 지합 변화와 파괴인성을 분석하였다. 일반적으로 양이온성 물질을 먼저 첨가하여 지료조성물과 충분한 반응을 일으킨 후 음이온성 microparticle을 첨가하는데, 본 연구에서는 음이온성 bentonite와 cationic-PAM(C-PAM)의 투입순서를 달리하고, C-PAM의 분자량을 달리하여 보류, 탈수와 지합을 측정하고 난 후, 비파괴시험의 물성과 파괴시험의 물성을 분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 재료

지료는 다층판지의 filler층에 사용되는 OCC (old corrugated container)와 그것의 백수를 혼합하여 사용하였다. 본 실험에서 사용한 PAM (polyacrylamide)은 파우더형을 사용하였고, 상대적으로 고분자량의 PAM과 저분자량의 PAM을 사용하였다. 이들 PAM의 형상은 선형을 이용하였다. 이를 0.1%로 희석하여 고형분 대비 150 ppm을 첨가하였다. 본 실험에서 사

용한 bentonite는 1%로 희석하여 고형분 대비 800 ppm을 첨가하였다.

### 2.2 실험방법

상대적으로 고분자량의 PAM과 저분자량의 PAM의 특성을 파악하기 위해 점도와 전하밀도를 측정하였다. 점도는 이들 PAM의 분자량을 가늠하기 위한 것으로 0.5%로 희석하여 Brookfield 점도계를 이용하여 측정하였다. 점도가 높을수록 분자량이 높다는 것을 의미한다. 전하밀도는 Mütek사의 PCD (particle charge detector)를 이용하여 적정하여 측정하였다. 점도와 전하밀도의 측정치를 Table 1에 나타내었다. 지료의 조합으로 지료와 백수를 일정량 배합한 후 농도와 회분을 측정하였다. 보류도 측정을 위해, 배합한 지료 1 L를 미리 프로그램을 짜둔 DFA (dynamic filtration analyzer)에 투입하고 각각의 처리를 하여 40 mesh 스크린을 빠져나오는 백수의 농도와 회분의 양을 측정하여 보류도를 계산하였다. 전체 1L의 지료 중에서 200 mL의 물이 빠져나온 멈추는 상태로 설정하였다. 보류도는 DFA에서 빠져나온 백수의 농도를 측정하여 일과보류도 (first-pass retention, FPR)를 계산하여 사용하였다. 회분의 보류도는 회화로에서 400°C에서 12시간 태운 후 무게를 측정하여 위와 같은 방법으로 계산하였다.

탈수 측정을 위해 배합한 지료 1 L를 위와 같은 방법으로 DFA에 투입하고 역시 같은 방법으로 약품을 투입하여 빠져 나오는 백수의 탈수 속도를 측정하여 그래프로 나타내었다. 지합 측정 및 물성평가를 위하여 retention drainage analyzer (RDA)를 이용하여 초지농도 0.68%로 평량 80 g/m<sup>2</sup>으로 제조하였으며 화상분석기의 한 종류인 2D-F sensor를 이용하여 종이 내에 분포하고 있는 섬유 응집을 분석하여 index값인 Lt값으로 지합을 측정하였다. 투기도는 TAPPI

Table 1. Properties of PAM

	Viscosity (cPs)	Charge density (meq/g)
High M.W. PAM	550	1.2
Low M.W. PAM	300	2.0

Standard T460 om-88에 의거하여 측정하였다. 종이의 인장 및 파괴시험은 SCAN-P67 / P77에 의거하여 L&W사의 tensile tester with fracture toughness를 이용하여 측정하였다. 파괴 인성은 시편 내부에 존재하는 결점이 진행하면서 최종적인 파괴에 이르기까지 소비하는 에너지를 의미한다. 파괴인성측정에 사용된 시편은 직사각형 형태로, 폭 50 mm 길이 100 mm의 시편을 이용하였으며 결점은 시편 중앙에 20 mm를 주어 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 자료

실험에 사용한 자료의 고형분 농도와 회분의 함량은 Table 2와 같았다.

#### 3.2 보류

##### 3.2.1 일과보류도

일과보류도를 Fig. 1에 나타내었다. 무처리(blank)에 비해 각각의 약품처리를 했을 때 보류도가 향상되는 것으로 나타났다. 일반적으로 싱글 폴리머를 사용했을 때 특히 상대적으로 높은 분자량을 가진 PAM을 단독으로 넣었을 때 높은 보류도를 보였으며, microparticle system으로 PAM/bentonite순으로 투입했을 때 보다 저분자량의 PAM과 bentonite의 투입순서를 반대로 적용하였을 때의 보류도가 더 높았다.

##### 3.2.2 백수의 회분함량

Fig. 2는 회분 및 미세섬유 등이 보류되지 못하고 빠져 나온 백수를 건조시킨 후 도가니에 담아 회화로에서 태워 남은 ash함량을 측정한 결과의 그래프이다. 무처리시에 비해 회분함량이 줄었다는 것은 그만큼

**Table 2. Solid contents and ash content**

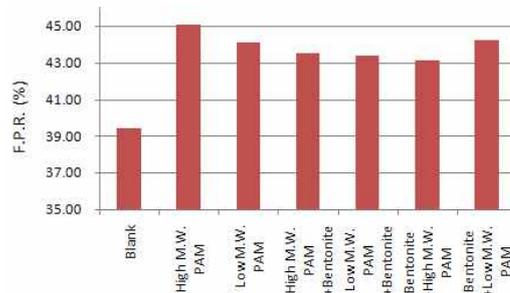
	Solids content (%)	Ash content (%)
OCC	4.53	17.7
White water	0.35	50.5
Mixed stock	0.68	32.8

큼 지필에 충전제가 많이 보류되어 남아 있음을 뜻하는 것이다. 무처리 시에 비해 각각의 보류 system으로 처리하였을 때 백수의 회분함량은 감소하였는데 그만큼 sheet에서 충전제가 많이 보류되었음을 뜻한다. 백수의 회분함량이 bentonite를 첨가한 후 저분자량의 PAM을 처리하였을 때에 가장 낮았다.

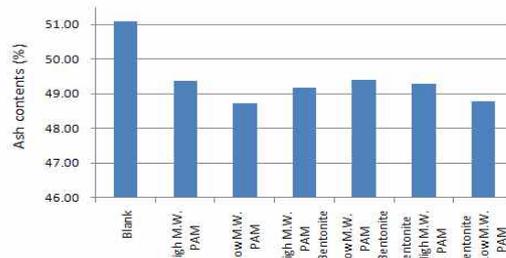
#### 3.3 탈수

Figs. 3-8에 각각의 보류시스템을 적용하였을 때의 탈수곡선을 나타내었다. Single polymer system에서 고분자의 PAM과 저분자의 PAM을 첨가하였을 때의 탈수곡선을 나타내었다. 무처리 시에 비해 탈수시간이 빨라짐을 알 수 있었다. 상대적으로 저분자량의 PAM을 처리하였을 때 빠른 탈수시간을 나타내었다.

또한 고분자의 PAM을 처리하였을 때에 비해 상대적으로 저분자의 PAM을 먼저 투입하고 bentonite를 나중에 처리한 것이 보다 빠른 탈수시간을 나타내었다. 이는 저분자량의 PAM이 고분자의 PAM에 비해 보다 작고 많은 응집을 만들어서 응집간의 공극으로 탈수가 빠르게 진행된 결과라고 판단된다.



**Fig. 1. First-pass retention.**



**Fig. 2. Ash contents in drained water.**

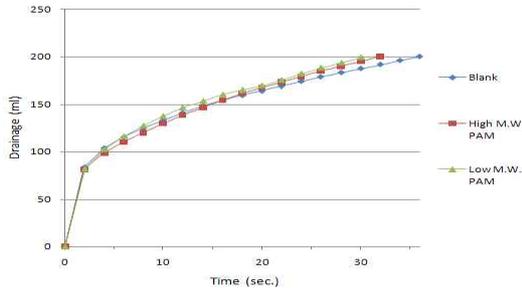


Fig. 3. Drainage curve of single polymer system.

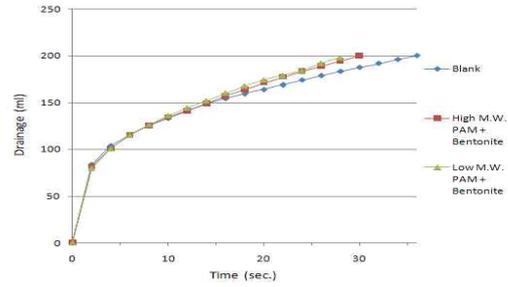


Fig. 4. Drainage curve of microparticle system depending on the molecular weight.

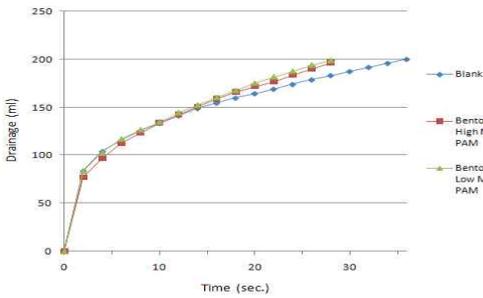


Fig. 5. Drainage curve of reverse dosage sequence depending on molecular weight.

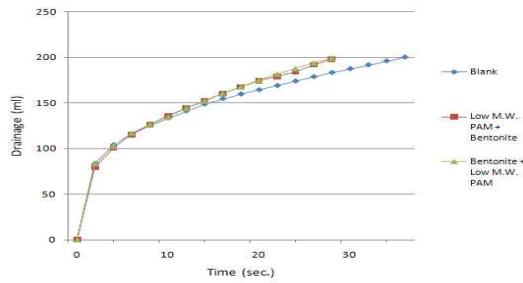


Fig. 6. Drainage curve of microparticle system and reverse dosage sequence by the low M.W. PAM.

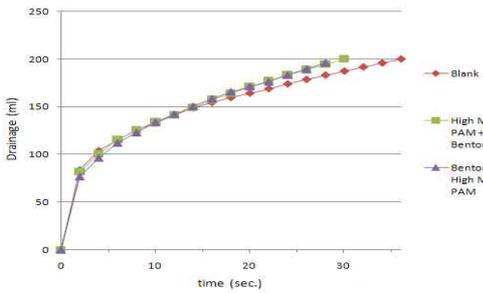


Fig. 7. Drainage curve of microparticle system and reverse dosage sequence by the high M.W. PAM.

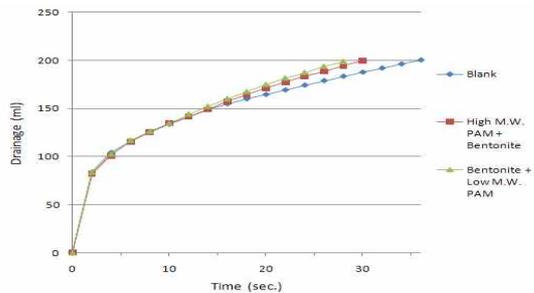


Fig. 8. Drainage curve of microparticle system the high M.W. PAM and reverse dosage sequence by the low M.W. PAM.

Bentonite를 먼저 첨가한 후 각각의 PAM을 투입한 경우 역시 고분자의 PAM에 비해 저분자의 PAM을 나중에 첨가하였을 때 보다 빨리 탈수가 됨을 볼 수 있었다. PAM을 나중에 투입한 경우에서 탈수시간이 약간 빨라짐을 알 수 있었다. 고분자의 PAM을 먼저 투입한 것과 저분자의 PAM을 나중에 투입한 것의 탈수 그

래프를 비교해보면, 저분자의 PAM을 나중에 투입한 것이 탈수가 빠름을 알 수 있었다.

### 3.4 지합

종이의 지합은 최근 초지기의 고속화로 초지조건이 악조건으로 가는 추세에 맞추기 위해 전단력을 많

이 주어 지합을 불량하게 제작하였다. Fig. 9는 RDA를 이용하여 종이를 제작한 후 화상분석기의 한 종류인 2D-F sensor를 이용하여 지합을 Lt값으로 나타낸 그래프이다. Lt값은 높을수록 지합이 악화되었다는 것을 나타낸다. 무처리에 비해 Lt값이 올라간 이유는 그만큼 지료가 응집하여 지합에 악영향을 끼쳤기 때문이다.

고분자의 PAM을 단독으로 사용하였을 때 가장 나쁜 지합을 나타내었다. Single polymer system의 단점은 지합이 나쁜 것인데, 응집의 크기가 크기 때문이라고 판단되었다. 반면에 bentonite/저분자PAM을 사용하였을 때가 가장 지합이 좋았다. 이는 음전하를 띤 지료에 음이온성 bentonite가 서로 반발하여 산재되어 있다가 분자량이 낮은 PAM을 만나 보다 작은 응집을 만들기 때문이라고 판단되었다. Single polymer system보다는 microparticle system이, microparticle system보다는 약품투입순서를 바꾸었을 때에 더 향상된 지합을 보였다. 또한 고분자의 PAM보다는 저분자의 PAM이 지합을 향상시킴을 알 수 있다.

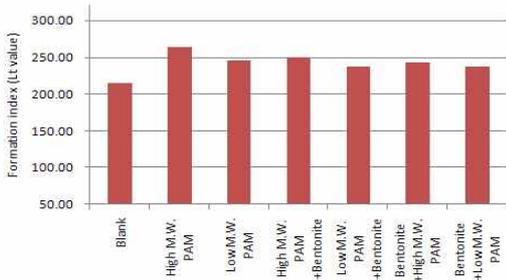


Fig. 9. Formation index (Lt value) of handsheets by RDA.

### 3.5 투기도

Fig. 10은 종이의 기공성을 측정한 투기도의 그래프이다. 무처리는 미세분과 충전제가 보류되지 못했기 때문에 공기가 투과되는 시간이 짧았고, 고분자의 PAM과 bentonite/저분자 PAM을 처리한 것이 가장 오랜 시간이 걸렸다. Fig. 2와 비교해 봤을 때 보류가 많이 될수록 종이의 구조는 치밀해지고 공기가 투과하는 시간이 오래 걸렸다는 것을 알 수 있다.

### 3.6 비파괴 시편과 파괴시편의 물성평가

일반적으로 충전제의 함량이 높을수록 지료의 강도는 저하되는데, 고분자 전해질을 이용하여 미세분과 회분의 보류를 향상시킨 비파괴시편과 파괴시편의 물성을 평가하였다.

Fig. 11은 비파괴시편의 인장지수를 나타내었다. 분자량이 낮은 PAM을 단독으로 처리하였을 때의 인장강도 값이 가장 높게 나왔고 microparticle system과 투입순서를 바꾸었을 때의 값은 무처리에 비해 증가함을 알 수 있다. Fig. 2를 미루어 보았을 때 회분

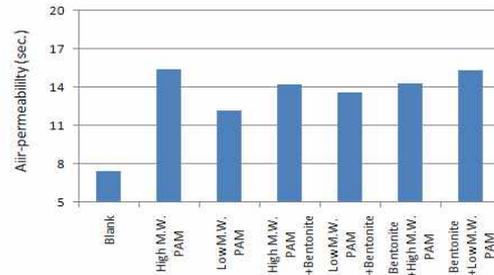


Fig. 10. Air-permeability of handsheets by RDA.

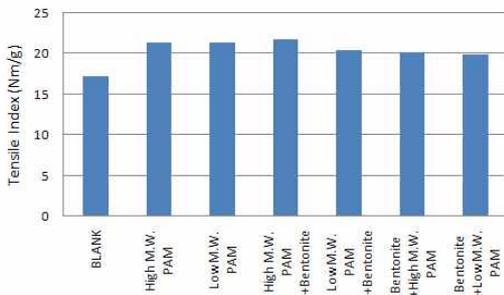


Fig. 11. Tensile index of handsheets.

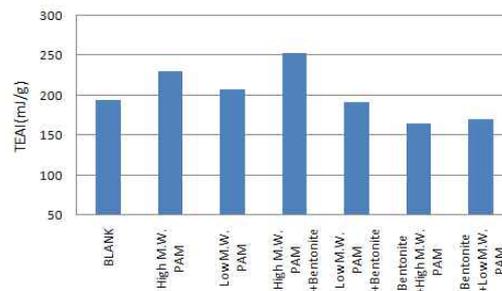


Fig. 12. TEA index of handsheets.

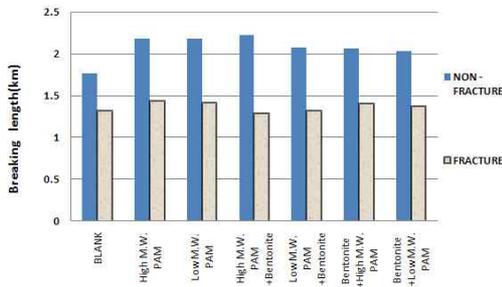


Fig. 13. Breaking length of handsheets.

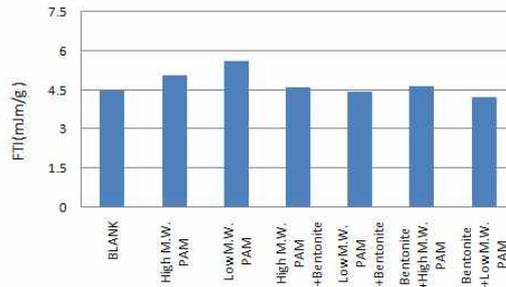


Fig. 14. Fracture toughness index of handsheets.

의 함량이 증가했음에도 인장강도가 올라갔음을 알 수 있다.

Figs. 12-13은 비파괴 시편의 TEA와 열단장용 그래프 프로 나타낸 것이다. 무처리에 비해 전해질처리를 한 것이 열단장이 증가하였으며 고분자의 PAM을 이용하여 microparticle system으로 처리한 것이 열단장이 가장 높았고 TEA값이 가장 높았다.

Fig. 13은 비파괴시편의 열단장과 파괴시편의 열단장을 비교한 것이다. 시편에 결점을 주어 인장시험을 한 결과, 비파괴시편에 비해 파괴시편의 값이 저하됨을 볼 수 있고, 고분자의 PAM을 이용하여 microparticle를 적용한 시편에서 파괴를 주었을 때 열단장이 크게 저하됨을 볼 수 있다.

파괴인성 측정결과를 Fig. 14에 나타내었다. 파괴인성이라는 것은 종이에 결점이 주어진 상태의 강도 측정법으로, 섬유 결합특성, 종이의 구조, 응력집중현상 등에 따라 결점에 저항하는 정도가 달라져 파괴인성이 달라진다. 결점의 끝부분에서 시작되는 결점의 진행에 대항하는 응력을 측정하는 방법이다. 보통 응집된 부분보다는 응집되지 않은 비교적 약한 부분으로 결점이 진행된다. 저분자의 PAM을 단독으로 사용하였을 때 파괴인성 값이 가장 높게 나왔고 microparticle system과 투입순서를 바꾸었을 때의 값은 무처리와 거의 차이가 없었다. 하지만 Fig. 2에서 탈수된 물의 ash함량이 낮다는 것은 그만큼 지필에 많은 회분이 보류되었다는 것을 알 수 있다. 지필에 보류된 회분의 함량을 생각했을 때 각각의 처리를 통해 파괴인성 값도 개선되었음을 알 수 있다.

### 4. 결론

지료의 보류, 탈수와 지합은 보류제에 의한 응집에 기인하고 응집이 크면 보류와 탈수는 향상되지만 지합은 악화되는 경향을 보인다. Single polymer system에서 고분자의 PAM을 사용한 경우, 높은 보류도를 보였으나 탈수와 지합은 다른 처리에 비해 불량하였다. Microparticle system의 약품투입순서를 바꾸었을 때, 바꾸기 전에 비해 좋은 보류와 탈수, 그리고 지합을 얻을 수 있었고, 분자량이 보다 낮은 PAM을 첨가하여 보다 작고 많은 응집을 이루었을 때 좋은 보류와 탈수를 얻는 경향을 보였다. Single polymer system 보다는 micro particle system이, microparticle system 보다는 약품투입순서를 바꾸었을 때 더 향상된 탈수와 지합을 보였다. 약품투입순서를 바꾸었을 때, 고분자의 PAM보다는 저분자의 PAM이 보다 향상된 탈수와 보류, 지합을 보였다.

고분자전해질의 응집에 의한 물성을 측정하여 보았더니 비파괴시편의 물성은 고분자전해질에 의해 영향을 받았다. 파괴시편의 파괴인성은 보류된 회분의 함량에 크게 영향을 받지 않았음을 알 수 있었다.

### 사사

이 논문은 2007학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2007).

## 인용문헌

1. Didato, D. T., The use of single polyacrylamide retention system, 1991, Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, pp. 445-448.
2. Moore, E. E., Drainage and retention mechanism of papermaking systems treated with cationic polymers, Tappi J. 58(1):99-101(1975).
3. Moore, E. E., Charge relationships of dual polymer retention aids, Tappi J. 59(6):120-122(1976),
4. McCourt, A. M., Food P. A and Cauley. T. A., A practical view of a microparticle system in supercalendered paper, Tappi J. 76(10):165-168(1993).
5. Liu, J. T., The role of cationic polyacrylamide as a dewatering aid in reed pulp, Tappi J. 69(2):86-89 (1986).
6. Andersson, K. Nordic., Pulp and paper Research J. No.4, pp. 243-259(1986).
7. Lindstrom, T., 1989, In Fundamentals of Papermaking, Mechanical Engineering Publications LDT., London, pp. 311.
8. Duffy B. P., 1993, A microparticle retention approach to papermaking, Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, pp. 171-175.
9. Moberg, K., 1993, A visual perspective on microparticles, Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, pp. 115-127.
10. Krogerus, B., 1994, Impact of retention polymers on flocculation, retention, drainage and sheet formation, Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, pp. 445-452.
11. Bernier E. Dorion., 1996, Retention Aid System, TAPPI PRESS, pp. 174-176.
12. Hedborg F., Nordic Pulp and Paper Research J., No.4, pp. 254-259(1996).
13. Wagberg, L., Bjorklund, M., Asell, L. and Swerin, A., On the mechanism of flocculation by microparticle retention aids system, Tappi J. 79(6):157-164(1996).
14. Andersson, K. and Lindgren E., Important properties of colloidal silica in microparticulate systems, Nordic Pulp Paper Research J. 12(1), pp. 15-22(1997).
15. Swerin, A., Sjodin, U. and Odberg, L., Flocculation of cellulosic fiber suspensions by model microparticle retention aids systems, Nordic Pulp and Paper Journal No.1, pp. 22-29(1997).
16. 이학래 외, 1996, 제지과학, 광일문화사, pp. 199-232.
17. 조현정 외, 1995, 펄프·제지공학, 선진문화사, pp. 254-265.
18. Leo Neimo, 1999, Papermaking Science and Technology, Book 4.
19. 편집실, 1995, 마이크로파티클 시스템을 이용한 보류 및 탈수 향상기술, 제지기술 제2호, pp. 26-34.
20. 윤혜정, 신동소, 고해와 압착처리가 종이의 파괴인성에 미치는 영향, 펄프·종이기술 (J. of KTAPPI) 32(4):1-9(2000).
21. 이진호, 박종문, 고해와 압착에 의한 파괴 인성과 파괴 신장률의 변화, 펄프·종이기술 (J. of KTAPPI) 36(4):9-15(2004).
22. 이지영, 이학래, 윤혜정, 백수의 수질이 양이온성 PAM의 흡착에 미치는 영향, 펄프·종이기술 (J. of KTAPPI) 37(1):1-9(2005).