

# PVAm 함침에 의한 라이너지 강도 향상

김혁중 · 원종명 · 조병욱<sup>†</sup>

접수일(2012년 2월 12일), 수정일(2012년 2월 19일), 채택일(2012년 2월 21일)

## Strength Improvement of Linerboard by impregnation with PVAm

Hyuk-Jung Kim, Jong Myoung Won, Byoung-Uk Cho<sup>†</sup>

(Received February 12, 2012, Received February 19, 2012, Accepted February 21, 2012)

### ABSTRACT

As a first step to apply PVAm (polyvinylamine) on packaging paper by surface treatment, three types of linerboards were impregnated with PVAm solution. The effect of PVAm pick-up on strength properties of linerboard was investigated. The pick-up of PVAm was controlled by varying concentration of PVAm solution. It was found that dry tensile strength, tensile energy absorption, burst strength and compressive strength of linerboard were increased by applying PVAm. In addition, wet tensile strength was significantly improved with increasing PVAm pick-up. However, folding endurance was found to be decreased with increasing PVAm pick-up.

**Keywords:** PVAm, linerboard, surface treatment, paper strength

## 1. 서 론

최근 흡쇼핑, 택배산업의 성장으로 인하여 포장용지의 수요가 많이 증가되고 있다. 대표적인 포장재인 골판지의 원재료인 라이너지는 주로 폐골판지를 원료로 재활용해서 제조되고 있다. 폐골판지를 섬유상 원료로

사용하는 문제점 중 하나는 종이의 강도가 저하된다는 것이다. 재생펄프의 사용으로 인해 섬유가 각질화되고, 장섬유 함량이 줄어들고, 단섬유화가 가속되면서 종이의 강도는 저하하게 된다.<sup>1,2)</sup> 우수한 강도를 요구하는 고급, 고강도 라이너지의 경우에 UKP (unbleached Kraft pulp)를 단독 또는 혼합 사용하여 제조하거나, UKP의 비싼 가격 때문에 UKP보다 저가이나 KOCC

• 강원대학교, 산림환경과학대학, 제지공학과 (Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, Gangwon-do, 200-701, Rep. Korea)

<sup>†</sup> Corresponding author: E-mail: bucho@kangwon.ac.kr

(Korean old corrugated container)보다 품질이 우수한 AOCC (American old corrugated container)를 원료로 사용하고 있는 실정이다. 국내 라이너지 업체들은 경쟁력을 향상시키기 위해서 보다 저가 저급의 원료를 사용해서 생산원가를 저감하도록 시도하면서 동시에 우수한 강도를 발현하도록 노력하고 있다.

제지공정에서 종이 강도를 향상시키는 데는 여러 가지 방법이 가능하다. 종이 강도를 향상시키기 위해서 가장 일반적으로 사용하는 방법은 고해도를 높이는 것이다. 그러나, 고해도가 높아지면 대부분의 강도는 향상되나, 인열강도와 별크가 감소하는 단점이 있다. 또한 고해를 많이 하면 고해에너지가 증가하여 생산비 증가를 초래하며, 지료 내 미세분 함량의 증가로 탈수 속도를 저하시켜 결국은 초지속도를 저하시키는 단점이 발생한다.<sup>3)</sup> 따라서 원료 내 미세분 함량이 높은 폐골판지를 원료로 재활용하는 경우에는 고해도를 높여서 강도를 향상시키는데 한계가 있다 하겠다.

고해도를 증가시키는 것이 외에 위에 언급한 문제를 최소화하면서 종이 강도를 향상시킬 수 있는 한 가지 방법은 지력증강제를 사용하는 것이다. 내침지력증강제로는 CMC (carboxyl methyl cellulose)나 vegetable gum, starch같은 천연 고분자 혹은 PAM(polyacrylamide)같은 합성고분자가 사용되어 왔다.<sup>4)</sup> 특히, 가격대비 만족도가 높은 양성전분 (cationic starch)이 가장 일반적으로 사용되고 있다. 그러나 이와 같은 지력증강제들은 종이의 강도를 일정 수준 이상 증가시키는데 한계가 있었다.

최근에 PVAm (polyvinylamine)을 사용하는 건조지력증강제가 개발되어 적용되고 있다. PVAm이 습윤지력을 낸다는 것은 50여 년 전부터 알려진 사실이다.<sup>5)</sup> PVAm은 vinylformamide를 중합하여 poly(N-vinylformamide)(PNVF)를 제조한 후, 이를 가수분해시켜 제조되어왔다.<sup>6)</sup> 이는 BASF에 의해서 상업화되어 사용되고 있고, PVAm의 특성은 Pelton 연구팀에 의해서 많이 연구되어 왔다.<sup>7,8)</sup> 또한 여러 연구자들에 의해서 PVAm이 셀룰로오스 표면에 흡착되는 현상과 kinetics가 연구되어져 왔다.<sup>9-13)</sup> PVAm이 습윤지력을 발현하는 기작은 DiFlavio 등에 의해서 잘 설명되었다.<sup>6)</sup> 국내에서는 Son과 Kim<sup>14-15)</sup>에 의해서 PVAm을 건조지력증강제와 습윤지력증강제로 사용하였고, 여러 종류의 지료와 GPAM(glyoxalated polyacrylamide)또는 APAM

(anionic polyacrylamide)와 dual polymer system으로 사용하는 시스템을 시도하였다.

PVAm은 또한 PAM(polyacrylamide)을 원료로 사용하여 Hofmann rearrangement에 의해서 카르보닐기를 제거하여 생산될 수 있다.<sup>16)</sup> 이는 SNF에 의해서 상업화되어 사용되고 있다. Hofmann PVAm 지력증강제 시스템은 양이온성 PVAm과 음이온성 PAM의 dual polymer system으로 구성되어 있다. 이전의 연구에서 양이온성 PVAm과 음이온성 PAM의 지력증강제 시스템을 내침으로 크라프트지 생산공장에 적용하여 인장강도, 신장률, 인장에너지흡수를 향상시킬 수 있고, 고해도를 낮추고 PVAm 지력증강제를 사용하여 종이의 강도저하를 방지하면서 투기성이 높은 크라프트지를 생산할 수 있다는 가능성을 보였다.<sup>17)</sup>

PVAm 지력증강제는 양이온 전하밀도가 높아서, 이를 내침으로 적용하는 경우에 미세분과 충진제의 보류도 및 제품 생산 시 다른 공정 인자에 영향을 미칠 가능성이 있다. 표면사이징이나 와이어부 후단에서 스프레이를 활용하여 외침으로 적용하는 경우에 이러한 위험성은 감소한다 할 수 있겠다. PVAm을 외침으로 적용하는 경우는 많은 연구결과가 발표되고 있지 않은 실정이다. Pelton과 Hong은 PNVF를 가수분해하여 제조한 PVAm을 활용하여 외침으로 적용하는 연구를 수행하였다.<sup>18)</sup> 신문지를 PVAm 용액에 함침 시켜 인장강도와 습윤 인장강도, 내부결합강도를 증가시킬 수 있음을 보였다.

본 연구에서는 Hofmann PVAm을 외침용 지력증강제로 사용하는 경우에 라이너지의 강도적 특성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 외침으로 PVAm을 적용하는 첫 시도로 간편한 방법인 함침법을 선택하였다. 시판용 라이너지에 PVAm의 pick-up을 달리하여 함침시킨 후, 강도적 특성에 미치는 영향을 탐색하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시 재료

본 연구에 사용된 공시재료는 A제지로부터 시판되는 3종의 라이너지를 분양받아 사용하였다. 샘플A와 C는 표면지용 라이너지이고, 샘플B는 이면용 라이너지이다. 샘플A와 C에는 top층에 UKP가 일부 사용되어

상대적으로 우수한 강도를 나타내었고, 샘플B는 KOCC만으로 제조되어 상대적으로 강도가 낮았다. 샘플A의 평량은 173 g/m<sup>2</sup>, 샘플B와 C는 178g/m<sup>2</sup>이었다.

지력증강제로 사용된 PVAm (SNF 제조)은 E사로부터 분양받아 사용하였다. PVAm의 고형분 농도는 30%, active content 9%, 점도는 21 cPs이었고, 전하밀도는 7.1 meq./g로 양전하가 높은 편이었다.

### 2.2 실험 방법

분양받은 3종의 라이너지를 200 mm × 200 mm 크기로 재단하여 온도 23 ± 0.5°C, 상대습도 50 ± 1.0% 조건하에서 24시간 이상 조습처리한 후 무게를 측정하였다. 플라스틱 통에 PVAm 용액을 넣고, 라이너지를 PVAm 용액에 1분간 함침시킨 후, 용액에서 꺼내어, 여과지(300 mm × 300 mm)를 라이너지 양면에 대고 쿠치롤로 1회 프레스해서 과잉의 PVAm용액을 제거하였다. 무명천을 양쪽에 대고 150°C의 실험실용 실린더 건조기로 건조하였다. 제조된 샘플을 온도 23 ± 0.5°C, 상대습도 50 ± 1.0% 조건하에서 24시간 이상 조습처리하고 무게를 측정하였다. 라이너지 원지의 무게와 PVAm 함침된 라이너지의 무게 차이에서 PVAm의 pick-up량을 계산하였다. PVAm pick-up은 PVAm 용액을 증류수로 희석하여 PVAm 용액의 농도로 조절하였다. 농도가 높은 경우에 PVAm pick-up은 증가하였다.

조습 처리한 시편의 인장강도 (Tappi T494), 인장에너지흡수, 습윤인장강도, 파열강도 (Tappi T403), Short span 압축강도 (ISO 9895), 내절도 (Tappi T511)

를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 PVAm pick-up이 라이너지 강도에 미치는 영향

Figs. 1과 2는 기계방향(MD, machine direction)과 폭방향(CD, cross direction)에서 PVAm pick-up이 3종 라이너지의 인장강도에 미치는 영향을 보여준다. PVAm의 pick-up이 증가되었을 때 인장강도는 증가되는 경향을 보였다. 기계방향에서 샘플A의 경우, pick-up이 0.58%일 때 강도가 최대 15% 증가하였다. 샘플B와 C도 각각 1.32%일 때 11%, 0.69%일 때 13% 증가하였다. 폭방향에서 샘플A의 경우 pick-up이 0.31%일 때 최대 8%, 샘플B는 1.28%일 때 24%, 샘플C는 1.22%일 때 11% 증가하였다. 전체적으로 보면 MD에서 보다는 CD에서의 건조인장강도가 개선효과가 큰 것으로 나타난다. 이 결과는 PVAm을 외첨으로 적용해도 종이의 강도를 향상시킬 수 있음을 보여준다. 그러나 크라프트지에 내첨한 경우<sup>17)</sup>와 비교하면 강도증가 폭이 크지 않음을 알 수 있다. 이전 연구에서 Cho 등<sup>17)</sup>은 크라프트지에 양이온성 PVAm, 음이온성 PAM을 지력증강제로 적용한 경우에 인장강도는 기계방향에서 25.5%, 폭방향에서 48.4%가 증가되었다고 보고하였다. 내첨하는 경우가 강도향상폭이 더 큰 이유는 음이온성 PAM을 같이 사용하였기 때문으로 사료된다. 이 경우 섬유사이 거리가 더 긴 경우에도 섬유 간 결합을 야기할 수 있고,

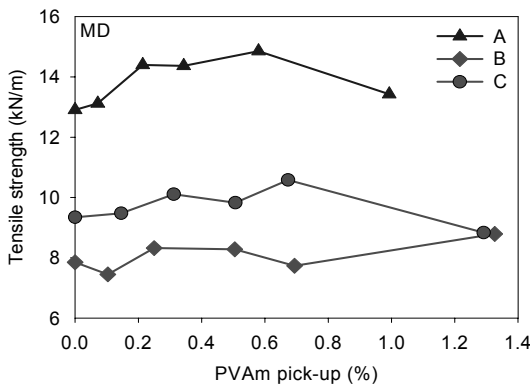


Fig. 1. Effect of PVAm pick-up on tensile strength of linerboards in MD.

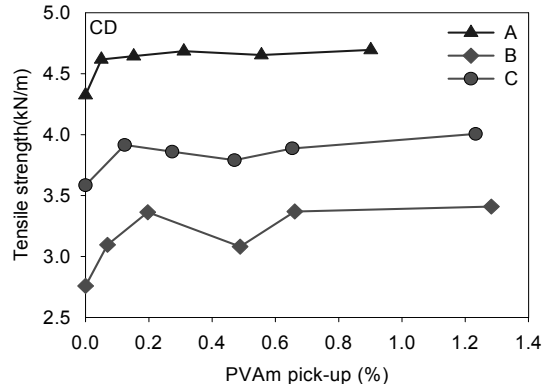


Fig. 2. Effect of PVAm pick-up on tensile strength of linerboards in CD.

결과적으로 종이의 강도는 증가하게 된다.

PVAm의 pick-up이 증가하면서 기계방향의 인장에너지흡수(TEA, tensile energy absorbtion)는 증가하는 경향을 보였다 (Fig. 3). 샘플A의 경우 PVAm pick-up이 0.35%일 때 인장에너지흡수는 49% 증가하였고, 샘플B는 1.32%일 때 47%, 샘플C는 0.67%일 때 76% 증가하였다. 폭방향에서는 기계방향에서보다 강도 증가폭이 적었고, PVAm pick-up에 따라 초기에 오히려 감소하는 구간도 있었다 (Fig. 4). 샘플A의 경우에 PVAm pick-up이 0.05%일 때 인장에너지흡수는 10% 증가하였고, 샘플B는 1.28%일 때 29%, 샘플C는 1.23%일 때 6% 증가 되었다. 인장에너지흡수의 경우에도 내침하는 경우와 비교하면 기계방향에서는 증가폭이 유사하

였고, 폭방향에서는 작았다. 크라프트지에 양이온성 PVAm, 음이온성 PAM을 지력증강제로 적용한 경우 인장에너지흡수는 기계방향에서 48%, 폭방향에서 54% 증가되었다고 보고하였다.<sup>17)</sup>

파열강도의 경우에도 PVAm을 함침 적용함에 따라 라이너지의 강도는 증가하였다 (Fig. 5). 샘플A는 pick-up이 증가하면서 강도가 향상되며, pick-up이 0.21%일 때 파열강도가 최대 8% 증가하였다. 샘플B와 C도 마찬가지로 PVAm pick-up이 1.32%와 1.29%에서 강도가 최대 25%와 16% 증가 하였다. PVAm pick-up이 0.2%정도의 초기에 강도가 급격히 증가하고 그 이후에는 서서히 증가하였다.

압축강도의 경우에도 PVAm pick-up이 증가함에 따라

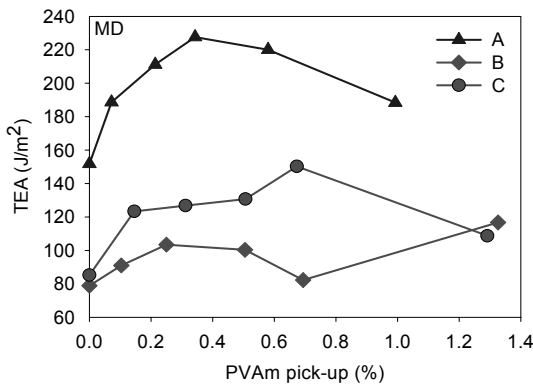


Fig. 3. Effect of PVAm pick-up on tensile energy absorption (TEA) of linerboards in MD.

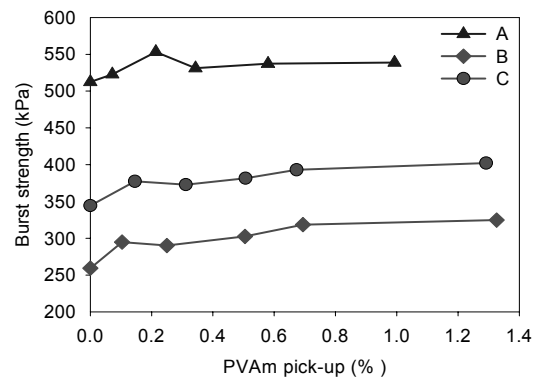


Fig. 5. Effect of PVAm pick-up on burst strength of linerboards.

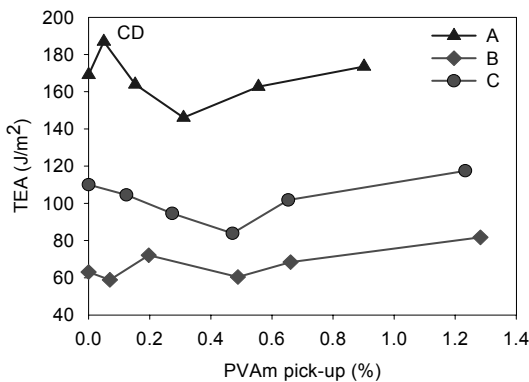


Fig. 4. Effect of PVAm pick-up on tensile energy absorption (TEA) of linerboards in CD.

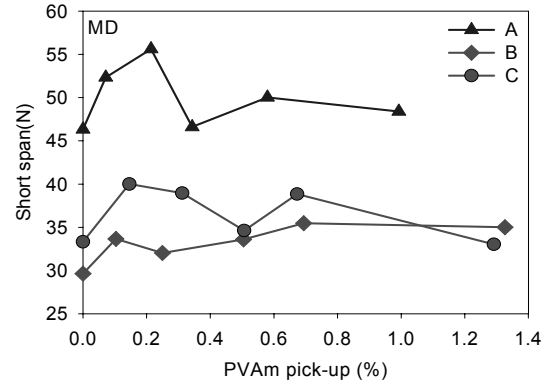


Fig. 6. Effect of PVAm pick-up on short span compressive strength of linerboards in MD.

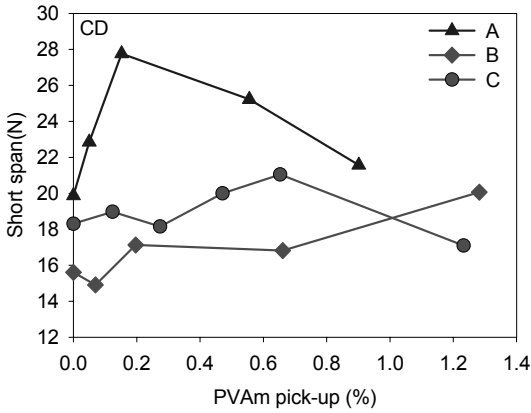


Fig. 7. Effect of PVAm pick-up on short span compressive strength of linerboards in CD.

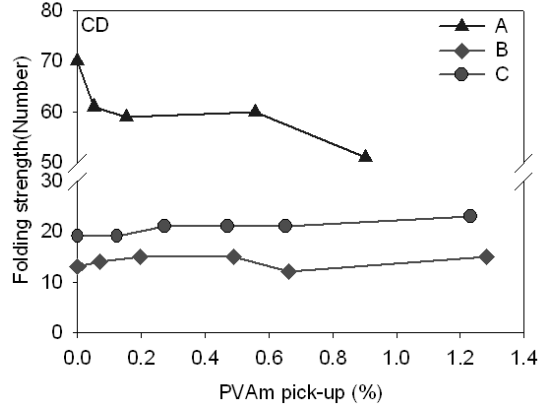


Fig. 9. Effect of PVAm pick-up on folding strength of linerboards in CD.

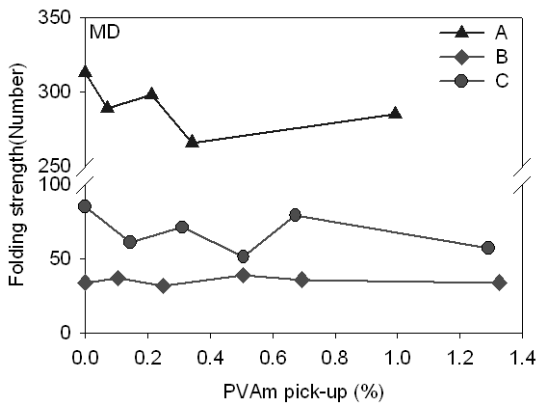


Fig. 8. Effect of PVAm pick-up on folding strength of linerboards in MD.

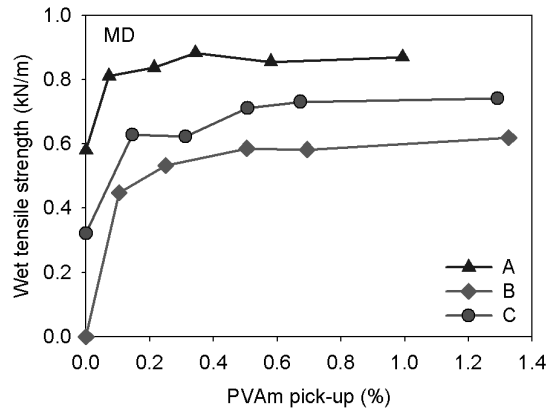


Fig. 10. Effect of PVAm pick-up on wet tensile strength of linerboards in MD.

향상된 것이 관찰되었다 (Figs. 6과 7). 샘플 A의 경우 PVAm pick-up이 0.2%까지는 강도가 향상되나 그 이후에는 감소하는 경향을 보였다. 기계방향에서 PVAm pick-up이 0.21%인 경우 압축강도는 최대 20% 증가하였고, 폭방향의 경우 pick-up이 0.15%인 경우 최대 41% 증가하였다. 샘플B와 C의 경우에 pick-up에 따라 압축강도가 향상되었다. 기계방향의 경우 샘플B는 pick-up이 0.69%일 때, 압축강도는 19% 향상되었고, 샘플C는 0.16%일 때 14% 증가하였다. 폭방향에서 샘플B는 pick-up이 1.25%인 경우 압축강도는 28% 증가하였고, 샘플 C는 0.65%에서 20% 증가하였다.

내절도는 PVAm pick-up 증가에 따른 강도 향상을 관찰할 수 없었다 (Figs. 8과 9). 강도가 높은 샘플 A의

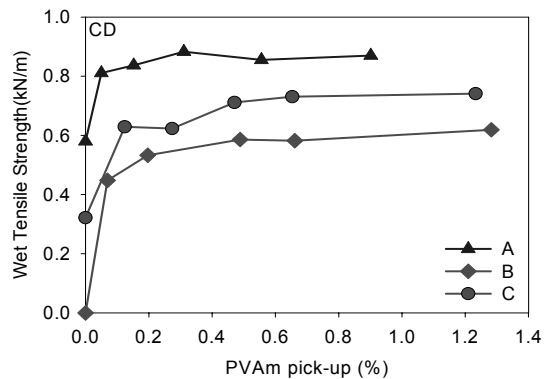


Fig. 11. Effect of PVAm pick-up on wet tensile strength of linerboards in CD.

경우에는 PVAm pick-up이 증가함에 따라 내절도가 감소하였고, 샘플B와 C에서는 내절도에 큰 변화가 없었다.

습윤인장강도는 PVAm pick-up이 증가하면서 뚜렷하게 개선되는 경향을 보였다 (Figs. 10과 11). 샘플A의 경우 기계방향에서 PVAm pick-up이 0.57%일 때 습윤인장강도가 37% 증가하였고 폭방향에서 pick-up이 0.34%일 때 51% 증가하였고, 샘플C는 기계방향에서 0.69%일 때 221% 증가하였고 폭방향에서 0.63%일 때 131% 증가하였다. Pick-up 0.2-0.3%까지는 습윤인장강도가 급격히 증가하나, 그 이후에는 서서히 증가하였다. 습윤강도가 향상되면 종이 수분에 노출되는 인쇄공정의 경우에 fiber rising 또는 linting 등의 문제가 감소될 가능성이 있다고 사료된다. PVAm이 습윤지력증가를 나타내는 것은 PVAm이 정전기적 결합과 공유결합에 의해서 섬유 간 결합을 증가시키기 때문이라고 DiFlavio 등은 제안하였다.<sup>6)</sup>

#### 4. 결론

포장용지의 지력향상을 위해 PVAm을 외첨으로 적용하기 위한 첫 단계로서 라이너지를 PVAm 용액에 함침시키고, PVAm pick-up이 라이너지의 강도적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 인장강도 (MD 11-15%, CD 8-24%), 파열강도 (8-25%), 압축강도 (MD 14-20%, CD 20-41%)는 PVAm pick-up과 함께 증가하였다. 특히 습윤인장강도 (MD 37-221%, CD 51-131%)가 많이 증가하여, 습윤지력을 요하는 지종에 유리할 것으로 판단된다. 반면에 내절도는 거의 변화가 없거나 강도가 저하되는 경향을 보였다.

#### 사사

본 연구는 2010년도 강원대학교 학술연구조성비로 연구하였음 (This study was supported by 2010 Research Grant from Kangwon National University). PVAm을 무상 분양하여 주신 OCI-SNF(주)에 감사드립니다.

#### 인용 문헌

1. Kato, K.L. and Cameron, R.E., A review of the relationship between termally-accelerated ageing of paper and hornification, *Cellulose* 6:23-40 (1999).
2. Nazhad, M.M., Recycled fiber quality - a review, *J. Ind. Eng. Chem.* 11(3):314-329 (2005).
3. Scott, W.E., Principles of wet end chemistry, TAPPI Press, Atlanta, USA, pp. 49-59, (1996).
4. Ketola, H. and Andersson T., Dry-strength additives, In *Papermaking Science and Technology*, Neimo, L(ed.) Vol. 4, Fapet Oy, Finland, pp. 269-287 (1999).
5. Weisgerber, C.A., Paper of high wet strength and processes therefor, USP 2,721,140 to Hercules Powder Company, October 18 (1955).
6. DiFlavio, J.-L. Bertoia, R., Pelton, R. and Leduc, M., The mechanism of polyvinylamine wet-strengthening, *Proceedings of 13th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, UK, pp. 1293-1361 (2005).
7. Hong, H. and Pelton, R., The surface tension of aqueous polyvinylamine and copolymers with N-vinylformamide, *Colloid Polymer Sci.* 280: 203-205 (2002).
8. Chen, X. Wang, Y. and Pelton, R., pH-dependence of the properties of hydrophobically modified polyvinylamine, *Langmuir* 21(25): 11673-11677 (2005).
9. Geffroy, C., Labeau, M.P., Wong, K., Cabane, B., and Cohen Staurt, M.A., Kinetics of adsorption of polyvinylamine onto cellulose, *Colloids and Surfaces* 172: 47-56 (2000)
10. Shulga, A., Widmaier, J., Pefferkorn, E. Champ, S. and Auweter, H., Kinetics of adsorption of polyvinylamine on celulose fibers I - Adsorption from salt-free solutions, *J. Colloid and Interface Science* 258: 219-227 (2003).
11. Shulga, A., Widmaier, J., Pefferkorn, E. Champ, S. and Auweter, H., Kinetics of adsorption of polyvinylamine on celulose fibers II - Adsorption from electrolyte solutions, *J. Colloid and Interface Science* 258: 228-234 (2003).
12. Chen, W., Leung, V., Kroener, H. and Pelton, R., Polyvinylamine-phenylboronic acid adhesion to celulsoe hydrogel, *Langmuir* 25(12): 6863-6868 (2009).
13. Notley, S.M., Chen, W. and Pelton, R., Extraordinary adhesion of phenylboronic acid derivatives of polyvinylamine to wet cellulose: a colloidal probe micro-

- scopy investigation, *Langmuir* 25(12): 6898-6904 (2009).
14. Son, D.J. and Kim, B.Y., Study of paper strength properties with polyvinylamine, *Journal of Korea TAPPI* 37(4): 26-31 (2005).
  15. Son, D.J. and Kim, B.Y., Improvement of wet-end performance and paper strength with polyvinylamine, *Journal of Korea TAPPI* 37(5): 63-69 (2005).
  16. Tanaka, H. and Senju, R., Preparation of polyvinylamine by the Hofmann degradation of polyacrylamide, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 49(10): 2821-2823 (1976).
  17. Cho, B.-U., Ryu, J.-Y. Son, D.J. and Song, B.-K., Application of cationic PVAm-anionic PAM dry strength aids system on a Kraft paper mill, *Journal of Korea TAPPI* 42(3): 50-57 (2010).
  18. Pelton, R. and Hong, J., Some properties of newsprint impregnated with polyvinylamine, *TAPPI J.* 1(10): 21-26 (2002).