

면 수초지의 지력 및 보류 향상을 위한 첨가제의 적용(제 1보)

- 첨가제에 따른 지력 및 보류도 특성 -

조유제¹ · 김강재 · 엄태진[†]

접수일(2013년 10월 4일), 수정일(2013년 10월 16일), 채택일(2013년 10월 19일)

Improvements of Strength and Retention of Cotton Handsheet by Additives(I)

- Characteristics of Strength and Retention by Additives -

Yu-Je Cho¹, Kang-Jae Kim and Tae-Jin Eom[†]

Received October 4, 2013; Received in revised form October 16, 2013; Accepted October 19, 2013

ABSTRACT

Various properties of cotton handsheet were measured to solve the problem of deformation while storing guar gum(natural polymer) and to improve strength and retention by synthetic polymers(A-PAM, C-PAM, CMC). The results of this study were summarized as follow.

The cotton handsheet with 0.2% of A-PAM showed the best tensile index and folding endurance. Retention of fines and fillers in pulp slurry with 0.2% and 0.3% of A-PAM were more excellent than that with guar gum.

Keywords: Cotton handsheet, anionic PAM, guar gum, retention, strength

1. 서 론

종이의 특수한 성질을 부여하거나 증진시키고, 그 밖의 필요한 목적을 위하여 다양한 종류의 약품들이 지

료에 첨가되고 있다. 일반적으로 건조 및 습윤지력 증강제, 내·외침 사이즈제, 충전제 및 염료와 같은 첨가제들이 사용되고 있으며, 보류 향상제, 탈기제, 슬라임 방지제, 피치 컨트롤제와 같은 약품들도 부가적으로 사

• 경북대학교 농업생명과학대학 임산공학과(Dept. of Wood Science and Technology, College of Agriculture and Life Science, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea)

¹ 한국조폐공사 제지본부(Korea Minting Security Printing & ID Card Operating Corp., 67, Yeomchang-ro 180beon-gil, Buyeo-eup, Buyeo-gun, Chungcheongnam-do)

[†] 교신저자(Corresponding Author): E-mail: tjeom@knu.ac.kr

용되고 있다. 이러한 첨가제들 중 고분자전해질은 지력증강제 및 보류항상제로 사용되기도 한다. 고분자전해질이란 물속에 용해되면 전하를 띠는 고분자물질을 말하며, 펄프섬유 간에 강한 수소결합을 형성함으로써 용지의 강도를 증가시키거나, 교질입자를 응집 혹은 분산시켜 보류도에 영향을 준다. 고분자전해질에 포함된 작용기는 크게 비이온성, 양이온성, 음이온성으로 대별할 수 있다. 이들 작용기는 고분자전해질이 수용액 상태에서 전하를 띠는 근본적인 원인이 된다.

은행권 용지는 유통과정에서의 내구성이 요구되어 일반 용지와는 달리 면섬유로 제조된다. 그리고 고품질의 용지 제조를 위하여 다양한 첨가제들이 사용되며, 위·변조방지 장치를 위한 보안요소들도 첨가된다. 면섬유의 표면은 cuticle 형태이며, 가운데 루멘(lumen)이 존재하고 겉모습은 리본형태의 꼬임이 있다. 면섬유는 95%의 cellulose, 1.3%의 단백질, 1.2%의 회분, 0.3%의 당류 등으로 구성되어 있다. 섬유장은 린트(lint)의 경우 2-5 cm의 장섬유로 구성되어 있고, 린터(linter)의 경우 2-5 mm로 침엽수의 섬유장과 유사하다. 하지만, 침엽수보다 2배 많은 α -cellulose를 가진다.¹⁾

한편, 은행권 용지를 제조할 때 사용되는 첨가제로는 TiO₂, 습윤지력증강제로서 polyamidoamine-epichlorohydrin(PAE) 및 guar gum이 있다. PAE는 4원자 고리로 된 3-hydroxy-azetidinium (AZR)기를 70-80%를 가지는 구조이며, 평균 분자량은 6,700-230,000 g/mol 이다. Obokata 등²⁾에 의하면 습윤강도 발현기작은 PAE의 AZR기와 펄프 섬유의 carboxyl기 간의 공유결합이 형성된다. 그리고 PAE의 분자량은 용지의 습윤강도 증가에 많은 영향을 준다. PAE의 AZR기의 함량은 보류도와 직결되며, AZR기는 PAE를 합성하는 과정에서 polyamideamine 사이의 가교결합에 부분적으로 소모된다.³⁻⁷⁾

Chudzikowski에 의하면 guar gum은 산업에서 다양하게 사용되고 있다.⁸⁾ Guar gum 고유의 독특한 물성의 조합으로 인하여 산업응용에 있어서 가치 있는 보조제가 될 수 있다고 증명하였다. 제지산업에서는 보류항

상제, 분산제, 사이즈제, 코팅용으로 사용되고 있다. Guar gum은 수소결합의 특징이 있으며, 고해보조제로 사용되는 이유이다. 적은 양으로도 응집된 섬유들을 해체시키고 펄프 슬러리 내에서 균일하게 분산시킨다.⁹⁻¹¹⁾

Guar gum은 cellulose와의 결합력이 우수한 장점이 있지만 천연고분자의 단점인 불균일한 분자구조와 온도, 습도 등 환경에 변하기 쉬운 불안정성을 가진다. 이러한 점은 guar gum 제조의 균일성과 보관 상태가 용지의 특성과 직결된다는 것을 의미한다.

Polyacrylamide(PAM) 및 carboxymethyl cellulose(CMC)와 같은 합성고분자는 위와 같은 문제점들이 없으며 가공특성이 우수한 장점이 있다. PAM은 전체 보류항상제 사용량의 80% 이상을 차지한다. CMC는 알칼리 셀룰로오스와 모노클로로아세트산을 반응시켜서 제조되며 가용성 나트륨염과 가용성 암모늄염의 2가지 형태로 주로 사용되는데 주로 종이 제조 시 지력증강제나 표면처리제로 사용되고 있다.¹²⁻¹⁵⁾

본 연구에서는 현재 한국조폐공사(Korea Minting Security Printing & ID Card Operating Corporation, KOMSCO)에서 지력 및 보류항상제로 사용되고 있는 guar gum의 단점인 저장상의 변질 문제를 해결하고자 합성고분자인 anionic-PAM(A-PAM), cationic-PAM(C-PAM) 및 CMC로 면수초지를 제조하여 지력 및 보류 효과를 검증하고자 보류도, 강도 및 백색도를 측정하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 면섬유

본 연구에 사용된 면섬유는 린터(linter)로써 평균 섬유장이 3-4 mm이며 KOMSCO에서 분양받았다. 면섬유에 대한 일반적인 특성들을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of linter

	Ash, %	Organic extractives, %	Brightness, %	Freeness, mL CSF	Viscosity, cPs
Spec.	0.7 ↓	0.5 ↓	82 ↑	600 ± 20	45 ↑
Measured value	0.5	0.5	74	580	42

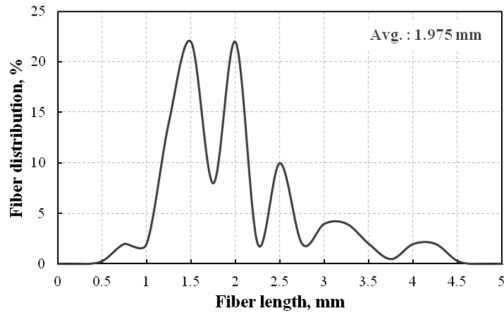


Fig. 1. The distribution of average fiber length from linter after beating.

은행권 용지의 원료인 linter는 여수도가 600±20 mL CSF로 수초지 제조가 어려워 Valley beater를 이용하여 7.75 kg의 하중으로 15분간 고해시켰으며 이때의

평균 섬유장은 Image analyzer(i-solution, iMT)를 이용하여 100개 이상의 시료를 선별하여 측정된 후 평균 값을 계산하였다. 섬유장 분포는 Fig. 1과 같으며 평균 섬유장은 1.975 mm였다.

2.1.2 습윤지력증강제 및 충전제

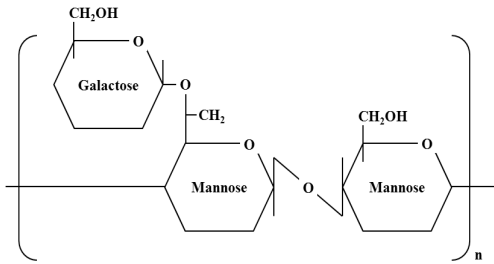
은행권 용지용 수초지를 제작하기 위해 사용된 습윤 지력증강제와 충전제는 Table 2와 같이 PAE와 이산화 티탄(TiO₂)를 사용하였으며 각각 전건펄프 대비 1.0%와 5.0%를 투입하였다.

2.1.3 첨가제

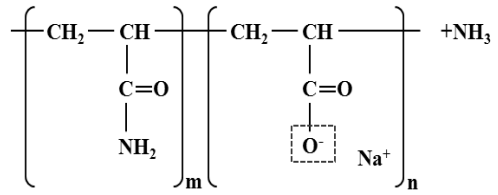
기존 은행권 용지에 투입되는 지력 및 보류 향상용 첨가제인 guar gum을 대체할 첨가제인 2종의 PAM과

Table 2. The characteristics of wet strength agent and filler

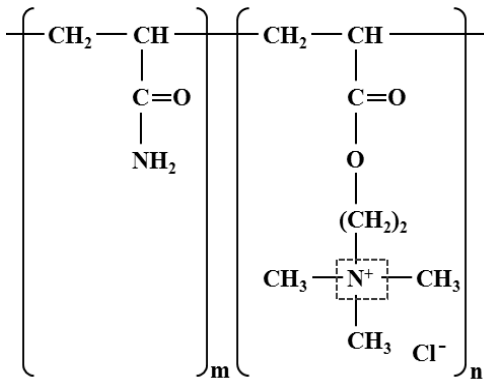
Agent	Viscosity, cPs	Solid content, %	Added content, %	Molecular weight, g/mol
PAE	33 - 55	12.5 ± 1.0	1.0	150,000
TiO ₂	-	-	5.0	-



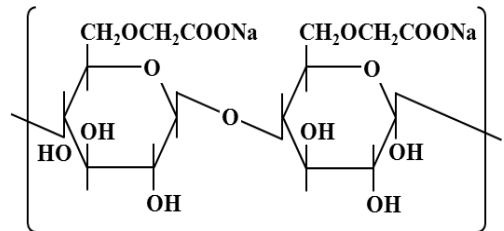
Guar gum



A-PAM



C-PAM



CMC

Fig. 2. Chemical structures of additives.

Table 3. The additives for improve of strength and retention

Agent	Viscosity, cPs	Solid content, %	Added content, %	Molecular weight, g/mol
Guar gum	400 - 800	2.0 ± 0.3	0.2	250,000
A-PAM	200 - 300	8.0 ± 0.5		12,000,000
C-PAM	50 - 100	4.0 ± 0.2	0.1 - 0.3	6,000,000
CMC	-	-		500,000

Table 4. ISO standards for measurement of cotton handsheet

Measurement	Standard	Instrument	Unit
Tensile index	ISO 1924-1	Hounsfield H-500M, England	N · m/g
Folding endurance	ISO 5626	MIT tester, Korea	log ₁₀ N
Retention	-	Weight method	%
Ash	ISO 1762	Ash furnace(600 ± 25 °C)	%
Brightness	-	JX-777, Japan	%
FE-SEM	-	S-4300, Japan	×1,000

CMC를 본 연구에 사용하였으며 기존 guar gum의 투입량인 0.2%를 기준으로 하여 대체 첨가제인 3종은 0.1-0.3%로 투입농도를 달리하여 본 연구에 사용하였다(Table 3 참조).

2.2 면 수초지의 제조

면 펄프 60 g에 물 20 L를 넣어 0.3%의 농도로 고해를 실시하여 330 mL CSF로 여수도를 조절하였다. 제조된 펄프 슬러리에 각각의 첨가제를 투입하여 평균 평량 90 g/m²의 면 수초지를 제조하였다.

2.3 지력 및 보류도 평가

제조된 면 수초지는 ISO 규격에 의거하여 강도(인장지수, 내절도), 보류도, 회분, 백색도 및 FE-SEM을 측정하였으며 각각의 기준은 Table 4와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1 지력 효과

Fig. 3은 첨가제의 종류와 농도에 따른 면 수초지의 인장지수를 측정된 것이다. Guar gum을 0.2% 첨가하여 제조한 면 수초지의 인장지수는 35.34 Nm/g이며 이와 비교하여 C-PAM은 첨가량에 따라 기존 첨가제인 guar gum과 유사한 강도를 보이고 있다. CMC는 첨가량을 늘렸음에도 guar gum보다 낮은 강도를 보이며 무처리 면 수초지의 강도와 비슷한 수치를 보였다. 하지만 A-PAM은 0.1% 투입하였을 때 guar gum의 값과 비슷하였으며 0.2% 이상에서는 상당히 강도가 개선된 효과를 얻을 수 있었다. 이것은 양이온성을 띠는 습강

만 A-PAM은 0.1% 투입하였을 때 guar gum의 값과 비슷하였으며 0.2% 이상에서는 상당히 강도가 개선된 효과를 얻을 수 있었다. 이것은 양이온성을 띠는 습강

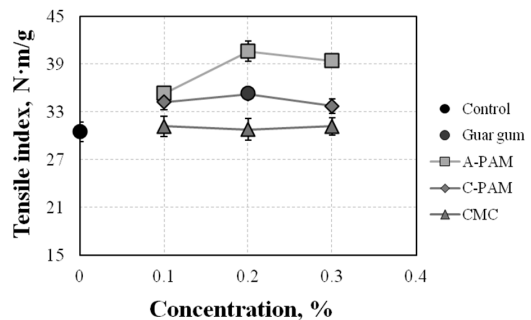


Fig. 3. Tensile index of cotton handsheet by additives.

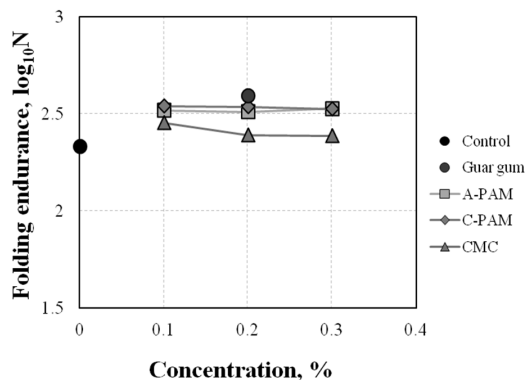


Fig. 4. Folding endurance of cotton handsheet by additives.

제인 PAE와의 결합력이 우수하여 강도향상의 효과를 보이는 것으로 판단된다.¹⁶⁾

Fig. 4는 첨가제의 종류에 따른 면 수초지의 내절도를 측정된 결과이다. 내절도에서는 A-PAM과 C-PAM을 첨가하였을 때 기존의 guar gum(2.59)과 유사한 수치인 2.51-2.54를 보였지만 CMC를 첨가하였을 때에는 guar gum보다 낮으며 control보다는 조금 향상된 결과를 보였다.

이상의 인장지수와 내절도의 결과로 보아 CMC는 PAM 계열의 첨가제에 비해 가장 낮은 강도를 보이고 기존의 guar gum과 비교하여도 개선된 효과를 찾을 수 없어서 은행권 용지의 첨가제로서의 사용이 어려울 것으로 예상된다.

3.2 보류도

Fig. 5는 첨가제의 농도에 따른 면 수초지의 보류도를 측정된 그래프이다. 기존 첨가제인 guar gum의 보류도(94.67%)에 비해 양이온성인 C-PAM과 CMC는 같은 양이온성을 띠는 PAE와의 반응성이 떨어져 보류도가 낮아지는 것으로 보이나 A-PAM은 0.2% 및 0.3%

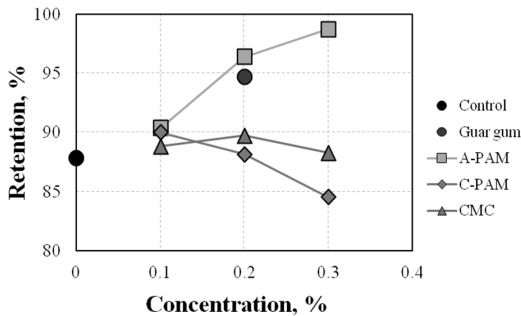


Fig. 5. Retention of cotton handsheet by additives.

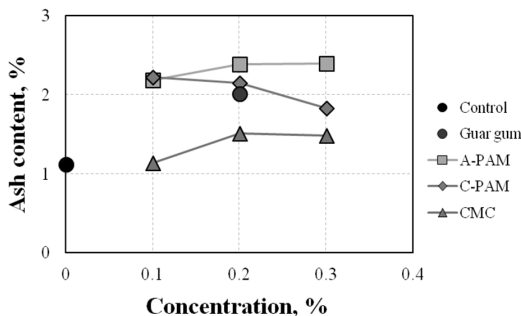


Fig. 6. Ash content of cotton handsheet by additives.

첨가하였을 때 guar gum에 비해 보류도가 크게 향상되었다. 이는 A-PAM이 강한 음이온성을 보이기 때문에 PAE와의 반응성이 커져 보류도가 높아진 것으로 보인다.¹⁷⁾

Fig. 6은 첨가제별로 제조된 면 수초지의 회분량을 측정된 것이다. Guar gum의 회분량은 약 2%로 대부분이 TiO₂로 구성되어 있다. CMC는 첨가량에 따라 서서히 증가하는 것으로 보이나 guar gum에 비해 낮은 회분량을 보이고 있으며 C-PAM은 첨가량이 늘어날수록 회분량은 점차 감소되었다. 반면에 A-PAM을 첨가하였을 때에는 0.1%만 첨가되어도 2.19%로 기존의 첨가제보다 높은 회분량을 보였고 0.2% 이상일 때에는 기존의 guar gum을 첨가한 면 수초지에 비해 약 18% 정도 TiO₂가 더 잔존해 있어 높은 회분량을 보였다.

3.3 백색도와 회분의 상관관계

Fig. 7은 첨가제에 따른 면 수초지의 백색도와 회분과의 상관관계를 나타낸 그래프이다. 회분은 TiO₂의 함량을 의미하며 이는 백색도와 관련이 있다. 전체적으로 회분의 양이 증가됨에 따라 백색도는 증가하는 것으로 나타났다. 하지만 control의 회분과 백색도 증가에 비해 첨가제를 투입한 면 수초지에서는 눈에 띄는 백색도 증가가 나타나지 않았다. 다만 CMC를 처리하였을 때에는 회분의 양이 control보다 많았음에도 백색도는 저하되는 것으로 나타났다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 투입한 첨가제의 자체 색상에 의한 것으로 첨가제를 투입하지 않은 control에 비해 미색을 띠는 첨가제들이 투입되면서 백색도의 저하가 나타난 것으로 예상되나 더욱 정확한 결과를 위해서는 첨가제의 투입량에 따른 백색도 변화에 대한 연구가 필요할 것으로

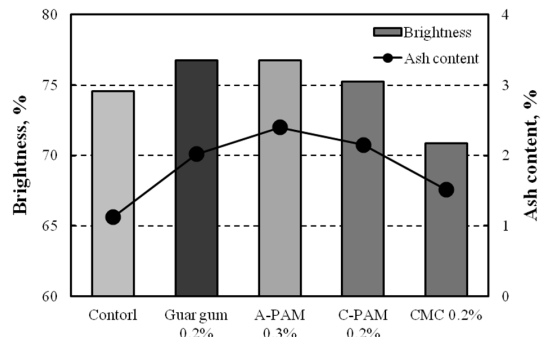


Fig. 7. The correlation of brightness and ash content.

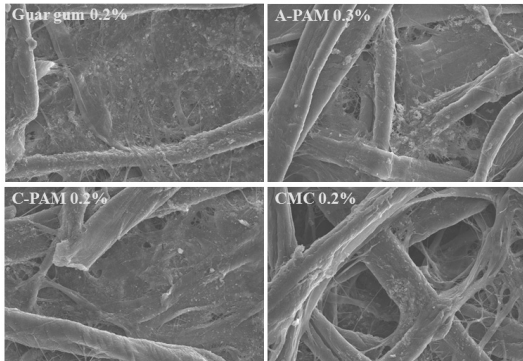


Fig. 8. Surface image of cotton handsheet with additives.

보인다.

3.4 면 수초지의 표면 특성

첨가제가 처리된 면 수초지의 표면을 1,000배율로 관찰한 사진들을 Fig. 8에 나타내었다. 기존의 첨가제인 guar gum을 처리하였을 때에는 수초지 표면에 TiO_2 가 고르게 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 반면 A-PAM을 처리한 면 수초지는 guar gum을 처리한 면 수초지와는 달리 TiO_2 의 분산 상태가 고르지 못하며 첨가제에 의해 오히려 TiO_2 간의 결합이 더욱 많이 이루어진 것을 확인할 수 있다.

C-PAM을 처리한 면 수초지는 TiO_2 의 분산 상태는 용이하나 보류도의 결과와 같이 적은 양의 TiO_2 가 분산되어 있었다. 하지만 CMC를 처리하였을 때에는 TiO_2 의 분산상태가 주로 섬유 표면에 분포하고 있는 것으로 나타났다. 이상의 결과로 미루어 보면 기존의 guar gum에 비해 TiO_2 의 분산 상태가 고르지 못하지만 이것은 첨가제의 분자량과 점도를 조절하면 TiO_2 의 결합력을 낮춰 분산상태를 고르게 할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

현재 은행권 용지의 지력 및 보류향상제로 사용되고 있는 guar gum의 단점인 저장상의 변질 문제를 해결하고자 합성고분자인 A-PAM, C-PAM 및 CMC를 처리한 면 수초지를 제조하여 지력 및 보류 효과를 검증한 결론을 요약하면 다음과 같다.

1. Guar gum과 비교하여 A-PAM, C-PAM, CMC 중 인장지수는 A-PAM 0.2%가 가장 좋으며, 내절도는 A-PAM과 C-PAM이 유사한 강도를 나타내었다.
2. A-PAM 0.2% 이상일 때 보류도가 guar gum보다 향상되었으며, 미세섬유와 TiO_2 의 보류(회분)가 모두 향상되어 guar gum을 대체할 수 있을 것으로 보인다.
3. C-PAM 0.1%와 0.2%에서는 guar gum보다 TiO_2 의 보류가 증가되지만, 미세섬유 손실로 전체 보류도는 감소하였다.
4. CMC를 제외한 2종의 PAM은 회분(TiO_2)의 양이 guar gum을 첨가하였을 때보다 증가하였으며 그 중에서도 양이온성을 띠는 PAE와의 결합력이 가장 좋은 A-PAM을 사용하였을 때 백색도의 상승률이 가장 높았다.
5. Guar gum을 처리한 면 수초지에서는 TiO_2 의 분산상태가 가장 고르게 나타났다. 반면 A-PAM 및 CMC를 처리하였을 때에는 섬유 위주로 TiO_2 가 분산되어 있었으며 특히, C-PAM을 사용하였을 때에는 TiO_2 의 분산상태는 고르게 나타났으나 그 양이 너무 적었다.

Literature Cited

1. Meloy, G. S., The establishment of standard grades for American cotton linters, Miscellaneous publication No. 10(1927).
2. Obokata, T., Yanagisawa, M., and Isogai, A., Characterization of polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin : roles of azetidinium groups and molecular mass of PAE in wet strength development of paper prepared with PAE, J. of Applied Polymer Sci. 97(6):2249-2255 (2005).
3. Lindstrom, T., Wågberg, L., and Larsson, T., On the nature of joint strength in paper, STFI-Packforsk report, Innventia, Stockholm (2005).
4. Yoon, S., Analysis on adsorption equilibrium of polyamide-epichlorohydrin in aqueous fibrous suspension by colloid titration, J. Ind. Eng. Chem. 13(3):345-351 (2007).
5. Yoon, S., and Chai, X., Retention rate phenomena for polyamide-epichlorohydrin polymer in papermaking fibrous colloidal suspension, J. Ind. Eng. Chem.

- 13(2):237-243 (2007).
6. Obokata, T., and Isogai, A., Deterioration of poly-amideamine - epichlorohydrin (PAE) in aqueous solutions during storage: structural changes of PAE, *J. of Polymers and the Environment* 13(1):1-6 (2005).
 7. Qian, L., Guan, Y., He, B., and Xiao, H., Synergy of wet strength and antimicrobial activity of cellulose paper induced by a novel polymer complex, *Materials Letters* 62(21-22):3610-3612 (2008).
 8. Chudzikowski, R. J., Guar gum and its applications, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 22:43-60 (1971).
 9. Wang, Q., Ellis, P. R., and Ross-Murphy, S. B., Dissolution kinetics of guar gum powders—II. Effects of concentration and molecular weight, *Carbohydrate Polymers* 53(1):75-83 (2003).
 10. Wang, Q., Ellis, P. R., and Ross-Murphy, S. B., Dissolution kinetics of guar gum powders—III. Effect of particle size, *Carbohydrate Polymers* 64(2):239-246 (2006).
 11. Chudzikowski, R. J. Guar gum and its applications, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 22:43-60 (1971).
 12. Fatehi, P., Kititerakun, R., Ni, Y., and Xiao, H., Synergy of CMC and modified chitosan on strength properties of cellulosic fiber network, *Carbohydrate Polymer* 80:208-214 (2010).
 13. Baker, C., Methylcellulose & sodium carboxymethylcellulose: Use in paper conservation, *The Book and Paper Group ANNUAL 1*, The American Institute for Conservation (1982).
 14. Cho, B.-U., Ryu, J.-Y., Son, D.-J., and Son, B.-K., Application of cationic PVAm - anionic PAM dry strength aid system on Kraft paper mill, *Journal of Korea TAPPI* 42(3):50-57 (2010).
 15. Barba, C., Montané, D., Rinaudo, M., and Farriol, X., Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses (CMC) from non-wood fibers I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis, *Cellulose* 9:319 - 326 (2002).
 16. Yokota, S., Matsuo, K., Kitaoka, T., and Wariishi, H., Retention and paper-strength characteristics of anionic polyacrylamides conjugated with carbohydrate-binding modules, *BioResources* 4(1):234-244 (2009).
 17. Main, S., and Simonson, P., Retention aids for high-speed paper machines, *TAPPI J.* 82(4):78-84 (1999).