

PVAm 적용이 백상지의 형광증백제 발현효율에 미치는 영향

조병욱[†] · 원종명

접수일(2016년 5월 16일), 수정일(2016년 6월 9일), 채택일(2016년 6월 14일)

Effect of PVAm Application for Fine Paper on Effectiveness of Optical Brightening Agent

Byoung-Uk Cho[†] and Jong Myoung Won

Received May 16, 2016; Received in revised form June 9, 2016; Accepted June 14, 2016

ABSTRACT

Effects of cationic polyvinylamine (PVAm) dry strength agent on effectiveness of optical brightening agent (OBA) during fine papermaking and the mechanism for brightness reduction of paper by PVAm was investigated by UV/Vis spectroscopy and turbidity measurement of OBA solution with PVAm. It was shown that PVAm reduced brightness of paper while opacity was not varied and tensile strength of paper was increased. Tetra-type OBA solution showed the peaks around the wavelength of 280 nm and 330 nm and the increase in the OBA concentration increased the UV absorbance in all wavelength. Addition of PVAm into the OBA solution decreased the UV absorbance at 280 nm. Turbidities of OBA and PVAm solutions were close to zero, respectively, while the turbidity value increased for the mixed solution of OBA and PVAm in various mixing ratios and the highest value was obtained when the mixing ratio of PVAm and OBA was 5:5, meaning that cationic PVAm formed complex with anionic OBA. In conclusion, cationic PVAm could form a complex with anionic OBA and that reduced UV absorbance, resulting in the reduced brightness of paper.

Keywords: PVAm (polyvinylamine), optical brightening agent (OBA), brightness, quenching, complex

• 강원대학교 산림환경과학대학 산림응용공학부 제지공학전공(Program of Paper Science & Engineering, Division of Forest Material Science & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, Gangwon-Do, 24341, Republic of Korea)

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

1. 서론

탄산칼슘 같은 충전제는 종이의 인쇄적성과 지합, 광학적 특성을 향상시키기 위해서 사용되어져 왔다.^{1,2)} 최근 동향 중 하나는 섬유보다 상대적으로 저가인 충전제를 많이 가능한 많이 첨가하여 생산원가를 저감시키고, 제지공장의 경쟁력을 강화하는 것이다. 충전제를 종이 내 30% 이상 첨가하는 고충전지를 제조하기 위하여 여러 기술들이 제안되어져 왔다.³⁾

고충전지 제조 방법 중의 하나는 지력증강제 사용을 최적화 하는 것이다. 지력증강제를 최적화하여 인열강도 저하, bulk 감소 등에 영향을 적게 미치면서 건조된 종이의 물리적 성질을 개선시킬 수 있다. 지력증강제로 전분이나 vegetable gum 같은 천연 고분자, CMC(carboxyl methyl cellulose)나 MC(methyl cellulose) 같은 셀룰로스 유도체, polyamine이나 PAM(polyacrylamide) 같은 합성고분자가 사용되어져 왔다.⁴⁾ 그 중 상대적으로 낮은 가격과 우수한 강도 향상 능력으로 인해서 양성 전분이 주로 이용되고 있다.

최근 PVAm(polyvinyl amine) 및 PA(polyamine) 등의 높은 전하밀도를 가지는 고분자전해질을 지력증강제로 사용하는 경우가 점차 증가하고 있다. 이러한 PVAm의 특성과 PVAm을 지력증강제로 사용한 경우는 여러 문헌상에서 보고되었다⁵⁻⁹⁾. 이전 연구 결과에서 크라프트지를 생산하는 공정에서 PVAm과 음이온성 PAM의 이중고분자 시스템을 내점으로 적용한 지력증강제를 적용하여 종이의 강도를 증가시킨 결과를 보고하였다.¹⁰⁾ 우수한 종이 강도 향상 효과로 인하여 백상지 제조 공장에서도 PVAm의 사용에 관한 관심이 증가하고 있으나, 백상지 제조에 PVAm을 지력증강제로 사용한 경우는 많이 보고가 되고 있지 않다.

백상지에는 종이의 백색도를 향상시키기 위해서 형광증백제(optical brightening agent, OBA)를 일반적으로 사용하고 있다. 제지공장에서는 종이의 백색도 향상에 가장 효과가 좋다고 알려진 diaminostilbene 유도체 계통의 형광증백제를 주로 사용하고 있다.¹¹⁾ 형광증백제는 자외선 영역의 광을 흡수하여 가시광 영역의 단파장측(400-450 nm)에 형광을 나타내어 종이의 백색도를 증가시키는 역할을 한다. 고백색도의 고급인쇄, 필기용지의 수요가 증가함에 따라 형광증백제의 사용을 증가하고 있다. PVAm은 양이온성으로 전하밀도가 매우 높기 때

문에, 고급인쇄용지 제조 시 PVAm과 형광증백제를 동시에 사용할 경우에, PVAm의 사용이 형광증백제의 효율을 저하시키는 문제가 발생하여 백상지 제조에 사용하는데 제한이 되어 왔다.

본 연구에서는 PVAm의 사용이 종이의 강도 및 광학적 특성에 미치는 영향을 평가하였고, PVAm 사용이 종이의 백색도 저하시키는 기작을 밝혀내고자 하였다. 형광증백제의 효율에 미치는 영향을 평가하고자, PVAm 투입량이 형광증백제 용액의 자외선 흡광도에 미치는 영향을 평가하였다. 또한 PVAm과 형광증백제의 complex 형성을 평가하기 위하여 두 용액을 농도 별로 혼합하여, 탁도 변화를 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

활엽수 표백 크라프트 펄프(HwBKP)와 침엽수 표백 크라프트 펄프(SwBKP)는 국내 H사에서 분양받아 사용하였다. 충전제는 슬러리 형태의 PCC(평균입경: 2.2 μm)를 H사에서 분양받아 사용하였다. 충전제는 음이온성 PAM(polyacrylamide)과 양이온성 전분을 충전제 표면에 순차적으로 흡착시켜, 개질시켜 사용하였다. 음이온성 PAM(분자량: 100만 g/mol, 전하밀도: 3-5 meq/g, 다분지성)은 O사에서 분양받아 사용하였다. 양이온성 전분(치환도: 0.06)은 지력증강제용을 S사에서 분양받아 사용하였다. PAC의 농도는 12%, Al_2O_3 환산함량은 10.5%, %염기도 (percent basicity)는 44.7%, pH는 4.2 이었다. A-PAM은 파우더 형태로 분양받아 사용하였다. A-PAM의 평균분자량은 1천만-1.2천만 g/mol, 전하밀도는 -0.86 meq/g이었다. 음이온성 고분자상의 PAM인 micro-polymer는 35% 농도의 액상형태로 분양받아 사용하였다. Micro-polymer의 평균분자량은 6백만-7백만 g/mol, 전하밀도는 -1.58 meq/g이었다. 지력증강제로 사용된 PVAm(전하밀도: 7 meq/g) 및 anionic PAM(전하밀도: 3 meq/g, 다분지성)은 S사에서 분양받아 사용하였다. Amphoteric PAM은 분자량은 80-100만 g/mol으로 전하밀도가 0.5 및 1.0 meq/g인 것을 S사에서 분양받아 사용하였다. 형광증백제는 diaminostilbene 유도체 계통의 형광증백제로 술폰산기를 4개가지는 tetra-type OBA를 H사에서 분양받아 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 수초지 제작 및 물성 측정

HwBKP와 SwBKP는 각각 450 mL CSF로 고해 후, HwBKP와 SwBKP를 8:2 비율로 혼합하여 사용하였다. 3.5% 농도로 조절 후, 형광증백제를 펄프 대비 0.15% 첨가하고 1000 rpm에서 5분간 교반하였다. 지력증강제를 투입하고 1000 rpm에서 10분간 교반하여 혼합하였다. 지력증강제는 PVAm, amphoteric PAM 두 종류, 양성전분을 사용하였다. 충전제 개질은 이전 연구에 제시된 방법을 따랐다.¹²⁾ 지료를 0.3%로 희석 후, RDA(retention and drainage analyzer)를 이용하여 수초지를 제조하였다. RDA에 펄프 슬러리 (0.3%), 개질된 PCC, 보류제를 순차적으로 투입하고 초지하였다. 평량은 80 g/m²으로 조절하였고, 충전제는 펄프 대비 40%를 투입하였다. 보류제 투입 순서는 PAC, A-PAM, micro-polymer 순이었다. 투입 하는 동안 1000 rpm, 2000 rpm, 1000 rpm으로 각각 교반시켰으며, 첨가량은 각각 전진 펄프 대비 0.072%, 0.015%, 0.14%이었다. 초지된 종이는 온도 23±1°C, 상대습도 50±2%의 항온항습실에서 24시간 이상 조습처리 후 물성을 분석하였다. TAPPI test methods에 의해서 인장강도 및 내절도를 측정하였다. 종이의 불투명도와 백색도는 Elrepho 3300를 이용하여 측정하였다.

2.2.2 자외선 흡광도 측정

Tetra-type OBA의 UV/vis 흡광도는 UV/Vis spectrophotometer(X-ma 3000PC, Human corporation, Korea)를 사용하여 측정하였다. OBA를 3차 증류수를 사용하여 10, 25, 50, 100 ppm으로 희석하고, 흡광도를 측정하였다. 또한 OBA 현탁액에 PVAm을 투입하고, UV 흡광도를 측정하였다. OBA 대비 PVAm 투입량은 1:1, 1:2, 1:3으로 조정하였다.

2.2.3 탁도 측정

OBA 현탁액과 PVAm 용액을 0.1%로 희석 후, 두 액을 여러 비율로 혼합시키고, 이 혼합액의 탁도를 Turbidity meter(AL450T-IR, AQUALYTIC, Germany)를 사용하여 측정하였다. OBA과 PVAm 용액의 혼합비율을 OBA 100%에서 PVAm 양을 10%씩 증가시키면서 변화시켰고, PVAm 100%까지 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PVAm이 종이의 강도 및 광학적 특성에 미치는 영향

Fig. 1에 네 가지 지력증강제 첨가량에 따른 인장강도의 변화를 나타내었다. 지력증강제 첨가량 증가에 따라 종이의 인장강도는 증가하였다. 인장지수는 양성전분을 펄프 전진무게 대비 1%를 첨가하였을 때, 44.6%로 가장 높은 증가율을 나타내었다. PVAm은 0.18% 첨가하여 인장지수를 23.5% 향상시켰고, 전하밀도가 낮은 amphoteric PAM은 0.15% 첨가하여 31.2%, 전하밀도가 높은 것은 0.15% 첨가하여 인장지수를 21.1% 증가시켰다. 본 연구에서 사용한 충전제는 일반적인 경질탄산칼슘이 아니라, 음이온성 PAM과 양이온성 전분으로 도포시켜 개질시킨 충전제이다. 각 샘플들의 회분량은 38±1.4%로 조절되었다. 또한 각 지력증강제는 개질된 충전제에 적합하게 최적화된 상태가 아니기 때문에, 어느 지력증강제가 효율성이 높는가 하는 문제는 이 논문에서 토론할 내용이 아니라고 판단된다.

백색도의 경우에 양이온 전하밀도가 높은 PVAm을 사용하였을 경우에 다른 지력증강제보다 백색도가 더 크게 감소한 것이 관찰되었다(Fig. 2). 양이온성 전분을 펄프대비 1% 투입하였을 경우에 백색도는 0.37% 감소하였고, 전하밀도가 낮은 (0.5 meq/g) amphoteric PAM을 0.09% 투입하였을 경우에 0.30%, 전하밀도가 10. meq/g으로 높은 amphoteric PAM을 0.15% 사용하였을 경우에 백색도는 0.55% 감소하였다. 반면에, 전하밀도가 7 meq/g으로 높은 PVAm의 경우는 0.05% 투입하였을 경우에 백색도가 3.03%, 0.11% 투입하였을 경우에 3.20% 감소하여, 감소가 두드러지게 나타났다. 두 가지 amphoteric PAM을 비교하였을 경우에도, 양이온성의 전하밀도가 높은 PAM을 사용한 경우에 백색도 저하가 높게 나타난 것을 알 수 있다. 이 실험결과들은 사용되는 지력증강제의 양이온성 전하밀도가 높을수록, 형광증백제를 사용하여 제조된 종이의 백색도 감소폭이 크다는 것을 나타낸다.

Fig. 3에 각 샘플들의 불투명도를 나타내었다. 지력증강제 종류나, 첨가량이 종이의 불투명도에 미치는 거의 없는 것으로 나타났다. 모든 샘플들의 평균 불투명도는 91.65%, 표준편차는 0.23%로 매우 균일한 값을 나타내

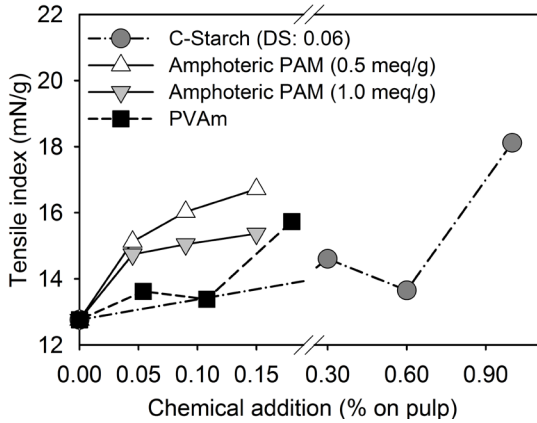


Fig. 1. Effect of the added amounts of various dry strength aids on tensile strength of handsheets.

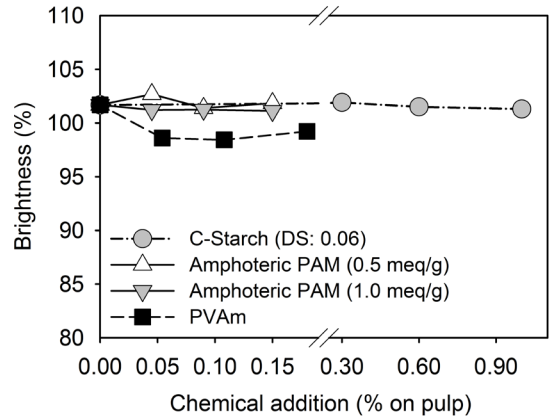


Fig. 2. Effect of the added amounts of various dry strength aids on brightness of handsheets.

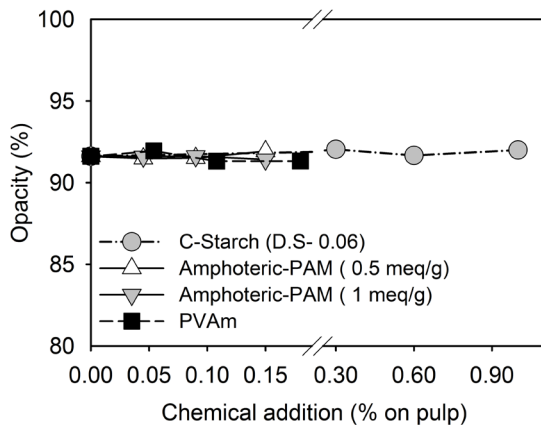


Fig. 3. Effect of the added amounts of various dry strength aids on opacity of handsheets.

었다. 이는 제조된 종이의 평량 및 충전제 함량, 충전제 분포가 거의 동일하여, 각 샘플들의 광산란계수가 거의 유사하다는 것을 의미한다. 또한 각 샘플들의 백색도 차이가, 각 샘플들의 충전제 함량이나 충전제의 분포도에 의해서가 아니라, 형광증백제의 효율 차이에 의해서 나타났음을 의미한다.

3.2 PVAm이 형광증백제의 자외선 흡광도에 미치는 영향

Fig. 4에 형광증백제 농도에 따른 UV 흡광도 변화를 나타내었다. Tetra type 형광증백제는 파장이 200 nm

와 280 nm에서 높은 피크를 나타내었으며, 330 nm에서 약한 피크를 나타내었다. Lee 등은 spectrofluorometer를 사용하여 형광증백제 용액의 형광방출(fluorescence emission)을 측정하였고, 이것이 형광증백제 농도와 직선적인 관계가 있음을 보였다.¹³⁾ 형광증백제 농도가 높아질수록 UV 흡광도가 높아짐을 알 수 있었다. 280 nm에서의 UV 흡광도와 형광증백제 농도와는 직선적인 상관 관계가 있음을 알 수 있다(Fig. 5). 이는 280 nm 파장에서의 UV 흡광도를 사용하여 용액 내 tetra-type 형광증백제의 농도를 정량할 수 있음을 의미한다.

형광증백제 용액에 PVAm을 투입하면서 형광증백제 농도에 따른 UV 흡광도 변화를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. PVAm 투입량이 0(Fig. 5에서 OBA)에서 형광증백제(OBA)대 PVAm 농도가 1:1 (Fig. 5에서 OBA:PVAm 1:1), 1:3(Fig. 5에서 OBA:PVAm 1:3)으로 높아짐에 따라 UV 흡광도가 감소하였음을 알 수 있다. 이는 전하밀도가 높은 PVAm이 형광증백제에 영향을 미쳐서 tetra-type 형광증백제의 UV 흡광도를 감소시켰고, PVAm이 형광증백제를 quenching 하였음을 나타낸다. 제지공정의 습부에 사용되는 높은 전하밀도를 가지는 양이온성 고분자 전해질들은 형광증백제를 quenching하여 형광증백제의 형광효과를 감소시킬 수 있다고 보고되었다.¹⁴⁾ 특히, polyethylene imine (PEI)같은 높은 양이온성 전하를 가지는 고분자들은 보류제로 제지공정 습부에 사용되었을 경우에, 형광증백제의 효율을 감소시킨다고 보고되었다.

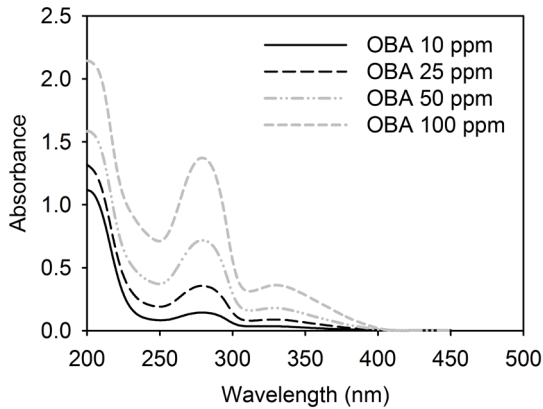


Fig. 4. Effect of the concentration of optical brightening agent (OBA) on UV spectrum.

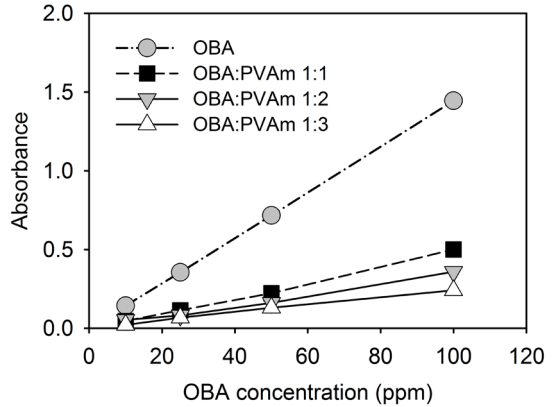


Fig. 5. Effect of the concentration of optical brightening agent (OBA) and PVAm on UV absorbance at 280 nm.

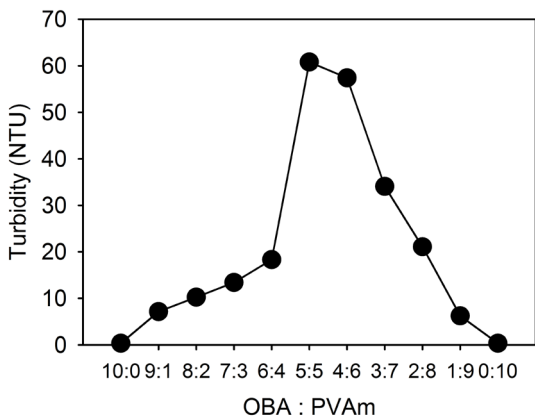


Fig. 6. Effect of the mixing ratio between optical brightening agent (OBA) and PVAm on turbidity.

3.3 PVAm와 형광증백제의 complex 형성

Fig. 6는 0.1%로 희석된 형광증백제와 PVAm을 여러 비율로 혼합하였을 경우, 혼합액의 탁도를 측정된 결과를 보여준다. 탁도는 입자의 수뿐만 아니라, 입자의 반경에 의해서도 영향을 받는다. 일반적으로 입자크기가 커지면 탁도값도 증가하게 된다.¹⁴⁾ Cheng 등¹⁵⁾은 탁도의 표준편차가 입자의 크기에 비례한다고 보고하였다: 탁도 표준편차가 클수록 입자크기가 크다. 형광증백제 100%이거나 PVAm 용액 100%일 경우에 용액의 탁도는 0 NTU에 가까웠다. 즉, 형광증백제 입자나 PVAm 입자가 탁도계의 빛을 산란시키지 못할 정도로 작았다는 것을 의

미한다. 형광증백제 입자와 PVAm 입자가 혼합되면서 탁도값이 증가되었고, 가장 높은 탁도는 형광증백제와 PVAm의 혼합비가 50:50인 경우 나타났다. 이 실험결과는 음이온성 형광증백제과 양이온성 PVAm이 complex를 형성하였고, complex 입자 크기가 빛을 산란시킬 정도로 커졌다는 것을 나타낸다. 즉, PVAm이 형광증백제를 quenching 하였다라는 것을 의미한다. 이것이 PVAm 사용 시, tetra 형광증백제의 효율이 감소하여 백색도가 저하하게 된 주요 원인 중 하나라고 판단된다.

4. 결론

PVAm의 사용이 종이의 강도 및 광학적 특성에 미치는 영향을 평가하고자, 여러 지력증강제를 사용하여 수초지를 제작하고, 종이의 인장강도 및 백색도, 불투명도에 미치는 영향을 분석하였다. 또한 PVAm 사용이 종이의 백색도를 저하시키는 기작을 밝혀내고자, 형광증백제 용액 및 PVAm 용액의 UV 흡광도를 분석하였고, 형광증백제와 PVAm의 혼합 비율이 탁도에 미치는 영향을 분석하여, 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1) PVAm은 종이의 강도를 향상시킬 수 있으나, 형광증백제 사용 시 형광증백제의 효율을 감소시켜서 종이의 백색도를 감소시켰다. 또한 종이의 불투명도에는 크게 영향을 미치지 않았다.

2) 형광증백제 대비 PVAm의 투입비율이 높아질수록 UV 흡광도가 감소하는 경향을 보였다. 또한 Tetra-type 형광증백제와 양이온성의 PVAm이 혼합됨에 따라, 혼합액의 탁도는 증가하였다. 이는 음이온성 형광증백제와 양이온성 PVAm이 결합하여 complex를 형성하고, 이것이 형광증백제의 형광효과를 저해시켰고, 따라서 종이의 백색도를 저하시키는 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 2013년도 지식경제부 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No.2013201010211B).

Literature Cited

1. Bohmer, E., Filling and loading, In Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology, Casey, J. P. (ed), John Willey & Sons Inc., USA (1981).
2. Gill, R. A., and Hagemeyer, R. W., Fillers for paper, In Pulp and Paper Manufacture, Kocurek, M. J., (ed), Vol. 6, TAPPI Press, USA, pp. 19-38(1992).
3. Choi, D.-C., Won, J. M., and Cho, B.-U., Effect of mixing shear on flocculation of anionic and cationic starch adsorbed PCC and its effect on paper properties, Journal of Korea TAPPI 47(2): 52-59(2015).
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. Geffroy, C., Labeau, M. P., Wong, K., Cabane, B., and Cohen Stuart, M. A., Kinetics of adsorption of polyvinylamine onto cellulose, Colloids and Surfaces A 172: 47-56(2000).
6. Shulga, A., Widmaier, J., Pefferkorn, E., Champ, S., and Auweter, H., Kinetics of adsorption of polyvinylamine on cellulose fibers I - Adsorption from salt-free solutions, J. Colloid and Interface Science 258: 219-227(2003).
7. Shulga, A., Widmaier, J., Pefferkorn, E., Champ, S., and Auweter, H., Kinetics of adsorption of polyvinylamine on cellulose fibers II - Adsorption from electrolyte solutions, J. Colloid and Interface Science 258: 228-234 (2003).
8. Notley, S. M., Chen, W., and Pelton, R., Extraordinary adhesion of phenylboronic acid derivatives of polyvinylamine to wet cellulose: a colloidal probe microscopy investigation, Langmuir 25(12): 6898-6904(2009).
9. 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).
10. 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).
11. Shi, H., Liu, H., Ni, Y., Yuan, Z., Zou, Z., and Zhou, Y., Review: Use of optical brightening agents (OBAs) in the production of paper containing high-yield pulps, BioResources 7(2): 2582-2591(2012).
12. Choi, D.-C., Choi, E.-Y., Won, J. M., and Cho, B.-U., Paper strength improvement by anionic PAM and cationic starch adsorbed PCC, Journal of Korea TAPPI 45(1): 59-66(2013).
13. Lee, J. Y., Youn, H. J., and Lee, H. R., Fundamental study for quantitative analysis of the fluorescent whitening agent (FWA) content of paper and process water, BioResources 7(1): 315-326(2012).
14. Shaw, D. J., Introduction to colloid and surface chemistry, Butterworth-Heinemann Ltd., Great Britain, 4th Ed., pp. 54-63(1991).

15. Cheng, W. P., Chen, W. Y., Yu, R. F., and Hsieh, Y. J., The relationship between particle size and turbidity fluctuations in coagulation process, *J. Residuals Science & Technology* 7(2): 987-994(2010).