

지력증강제로서 Polyvinylamine의 특성 연구

Study of polyvinylamine as a paper strength aids

손동진 · 김봉용
경북대학교 임산공학과

1. 서 론

종이의 지력이 증가되면 인장강도 및 파열 강도를 증가시킬 뿐 아니라 두께, 불투명도 및 치수안정성을 개선시켜 제품의 품질을 향상시킴과 동시에 고해 동력 절감, 저급 펄프 활용, 충전물의 첨가량 증량 등이 가능해져 품질 및 공정상 많은 이점을 제공한다.¹⁾

지력증강제는 사용목적에 따라, 건조 지력증강제와 습윤 지력증강제로 나뉜다. 건조 지력증강제로는 양성 전분, 아크릴아미드 계 고분자가 사용되며, 습윤 지력증강제로는 Urea 및 Melamine계 포르마린 축합 Resin과 Poly-(aminoamidine)-epichlorohydrin (PAE) Resin이 영구적 습윤 지력 증강제로 사용되어 왔고, Glyoxalted acrylamide계 고분자가 일시적 습윤 지력증강제로 사용되어 왔다.^{1),2),3)} 건조 및 습윤 지력을 동시에 개선시켜 공정상의 많은 이점 뿐 아니라, 종이 수건, 밀크 박스, 여과지, 벽지, 포스터용지, 사진 인화지등의 특수지 제조에 응용할 수 있다.³⁾ 건조 지력증강제의 단독 사용의 경우, 섬유사이에 수소결합 등의 화학결합을 제공하여 강도를 증진시키나, 이러한 결합은 물에 의하여 쉽게 파괴된다.¹⁾ 또한 포르마린 함유 습윤 지력증강제의 경우, 포르마린의 독성으로 인해 사용이 제약되어 왔으며 Glyoxalted acrylamide계는 Glyoxal의 가교화로 인해 제품 자체의 보관 안정성이 매우 낮아 적용에 어려움이 있다.²⁾ 따라서 PAE계 Resin이 습윤 지력을 증가시키는 제품으로 많이 사용되어 왔으나 잔류 Epichlorohydrin 변성 물질의 독성문제로서 자유롭지 못하였다.²⁾ 최근에 N-vinyl formamide 단량체의 중합 및 가수분해 법으로 Polyvinylamine이 상용화에 성공하여 다양한 종이 물성 개선제로 관심을 끌고 있다.⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾ Robert Pleton 등은 신문지에 Polyvinylamine을 함침 시켜 코팅제로써

의 특성을 연구하였고⁴⁾, Fei wang 등은 Polyvinylamine의 강한 양이온성을 이용하여 사이즈 정착제로써의 특성을 연구하였다.⁵⁾ Josiane Widmaier 등은 유리섬유에 Polyvinylamine의 흡착 거동을 연구하였고⁶⁾, A. Shulga 등은 다양한 용액 상에서 셀룰로오스 와 Polyvinylamine의 흡착을 동역학적으로 연구하였다.⁷⁾⁸⁾ 본 연구는 최근 상업화 되어 다양한 용도로 응용이 기대되는 Polyvinylamine의 구조적 특징을 제지에 응용하여 건조 지력 및 습윤 지력증강제로서의 특성과 동시에 초지 시 보류 및 탈수성도 관찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시 펄프 및 첨가제

실험실 초지는 공시 펄프로 LBKP (표백 활엽수 크라프트펄프)와 BCTMP (표백 화학 열 기계펄프)가 사용되었다. 첨가제로 Polyvinylamine (PVA, 국외 F사), 양이온성 글리옥살화 아크릴아미드 고분자 (GPAM, 국외 F사), 음이온성 아크릴아미드 고분자 (APAM, 국외 F사), Poly-(aminoamide)-epichlorohydrin 수지(PAE, 국내 G사)가 사용되었다. 첨가제의 물성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Analysis table of polymer additives

Analysis Items	PVA	GPAM	PAE	APAM
Total solid (%)	25	7.5	12.5	15
Charge density (meq/g)	8.5	1.2	3.1	-3.8
Viscosity (cps)	800	18	45	2,200
pH (0.5%)	6.9	3.4	3.9	7.2

2.2. 고해

실험실용 Valley beater를 이용하여 TAPPI Standard T-OM 85에 따라 고해하였다. 여수 도는 LBKP의 경우로 350 ml CSF 로 조정 하였고, BCTMP의 경우 150 ml

CSF로 조정 하였다.

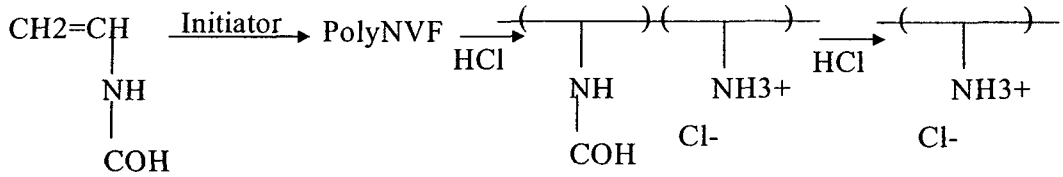


Figure 1. Chemical reaction formula of polyvinylamine synthesis from N-vinylformamide

2.3 초지 실험과 보류 및 탈수도 측정

Figure 2는 (주)GIST의 RDA-HSF (Retention & Drainage Analyzer)를 모식 화하여 나타낸 그림이다. 초지 시 지료의 농도는 0.18%이고, 지료 부피는 1,000 ml이다. 이때 감압 탈수 처리는 Main과 Sub tank의 진공압력을 동일하게 200 mmHg 탈수 조건으로 하였다. 지료 조성 순서는 먼저 지료 도입 후 1,000 rpm으로 10초간 교반 후 양이온성 고분자 첨가제가 투입되고, 필요에 따라 10초 후 음이온성 고분자 첨가제 투입 후 10초간 교반 후 평량 60 g/m² 으로 초지하였다. 이때, 탈수 여액의 탁도를 LaMotte사의 2020 Turbidimeter로 측정하여 지료의 보류 도를 예측하였으며, 초지 시 해 압 곡선으로서 탈수도를 예측하였다. 제조된 습 지필은 (주) GIST의 GDD 드럼 드라이어를 이용하여 130℃ 온도로 건조 되었다.

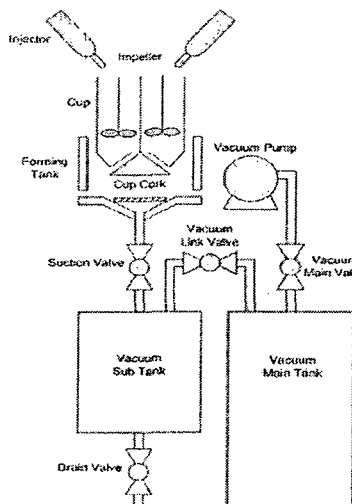


Figure 2. Schematic drawing of RDA-HSF

2.4 종이 물성 측정

TAPPI Standard T-494 OM01, TAPPI Standard T-456 OM03, TAPPI Standard T-403 OM02에 따라 종이의 건조 인장강도, 습윤 인장강도, 신장률 및 파열강도를 측정하였다. 습윤 인장강도 측정 시 함침 시간은 5분으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 보류 및 탈수도

Figure 3은 LBKP와 BCTMP를 이용하여 다양한 고분자 투입량에 따른 RDA-HSF 초지 시 백수를 탁도 분석한 결과로 보류도를 예측하였다. LBKP 화학펄프보다 BCTMP 기계펄프에서 PVA 단독 사용과 PVA와 APAM을 공동 사용하는 경우에서 보류도 개선이 확인 되었다. 이는 기계펄프의 경우, 많은 미세섬유와 리그닌과 헤미셀룰로스의 잔류로 인해 PVA의 강한 양이온성 작용기와 이온 결합에 의한 현상에서 기인한다고 볼 수 있다. Figure 4는 pH 변화에 따른 LBKP 및 BCTMP에 대한 PVA 단독 사용 조건 및 PVA와 APAM을 함께 사용 하는 경우의 보류도 결과이다. LBKP의 경우 pH 7에서 pH 8 사이에서 우수한 성능을 나타내었고, BCTMP의 경우 pH9에서 가장 우수한 성능을 나타내었다. 이는 각 지료 별 함유 성분의 차이로 인해 최적 pH 조건이 다르다고 판단된다. Figure 5는 LBKP와 BCTMP를 이용하여 다양한 고분자 투입량에 따른 RDA-HSF 지필 형성 시 진공 압력의 해 압 되는 그림으로서 탈수도를 예측한 결과이다. LBKP 화학펄프의 경우 PVA의 투입량 증가에 따른 변화가 관찰되지 않았으나, BCTMP 기계펄프의 경우 PVA의 투입량이 증가함에 따라 탈수도의 개선이 확인되었다. 이는 위에서 설명한 것처럼 Polyvinylamine의 양이온성 작용기와 BCTMP 기계펄프에 잔류하는 헤미셀룰로오스와 리그닌의 음이온성 작용기와 강한 이온결합으로 인한 응집현상에서 기인한다고 할 수 있다.

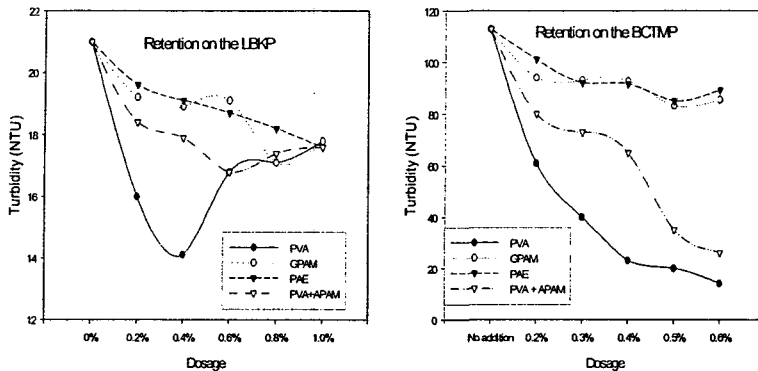


Figure 3. Effect of Polymer additives on the retention of LBKP /BCTMP

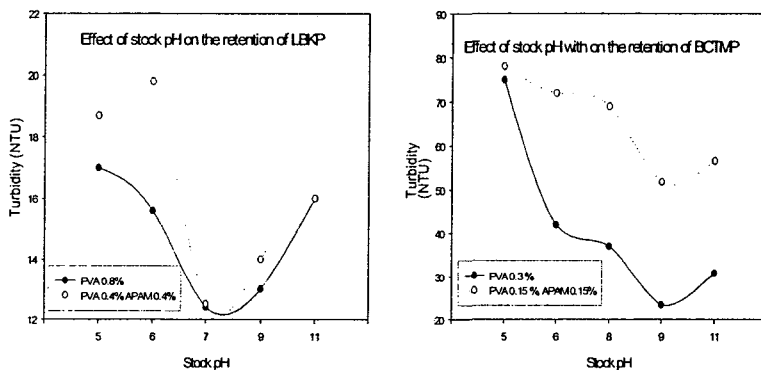


Figure 4. Effect of stock pH with PVA vs. combination of PVA and APAM on the the retention of BCTMP (pH was adjusted with Alum and NaOH)

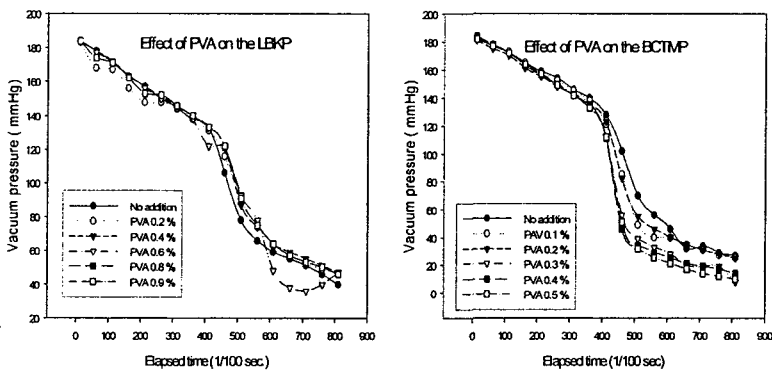


Figure 5. Effect of Polyvinylamine on the drainage of LBKP/ BCTMP

3.2 첨가제의 종류 및 지료 조건에 따른 종이 물성 거동

Figure 6은 LBKP지료 조건에서 PVA와 APAM을 함께 사용하는 경우의 인장강도가 높고 PVA 단독사용 및 PAE 사용의 경우 상대적으로 인장강도가 낮게 나타났다. 반면에 BCTMP지료 조건에서 PVA단독 사용 및 PVA와 APAM을 함께 사용하는 경우의 인장강도가 GPAM혹은 PAE를 사용한 경우보다 상대적으로 높게 나타났다. 이는 BCTMP의 경우 헤미 셀룰로오스와 리그닌 함량이 높은 관계로 PVA의 강한 양이온성 작용기와 헤미셀룰로오스와 리그닌 등의 음이온성 작용기와의 이온결합에 의한 강도 증진으로 예측 할 수 있다. 또한, BCTMP 지료 조건에서 GPAM을 사용하는 경우가 PVA와 APAM을 함께 사용하는 경우 혹은 PVA 단독사용 경우 보다 인장강도가 낮게 나타났다. 이는 GPAM의 낮은 이온성 함량으로 인해 헤미셀룰로오스와 리그닌등과의 반응성이 낮아지기 때문인 것으로 보인다.

Figure 7은 건조 신장률을 나타낸 것으로 LBKP, BCTMP 지료 조건 모두 PVA와 APAM을 함께 사용 하는 경우 및 GPAM을 사용 하는 경우의 신장률이 높게 나타났다. 이는 아크릴 아미드 작용기를 포함한 경우 펄프 섬유와의 수소 결합으로 인해 건조 신장률이 증가 하는 것으로 볼 수 있다.

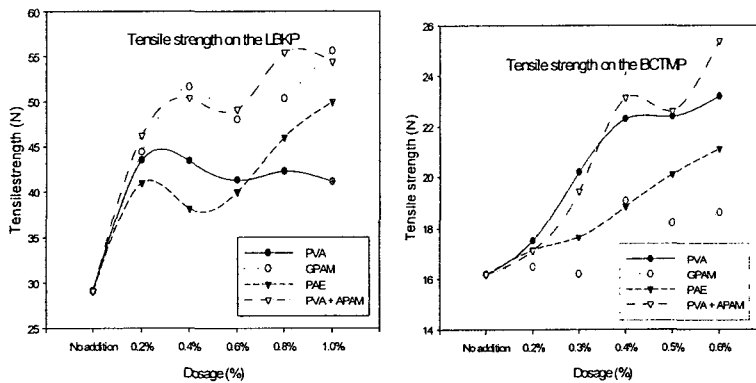


Figure 6. Effect of Polymer additives on the tensile strength on the LBKP / BCTMP

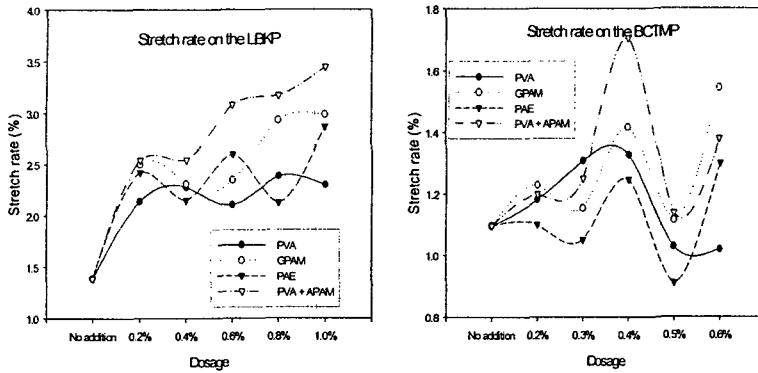


Figure 7. Effect of Polymer additives on the stretch rate on the LBKP / BCTMP

Figure 8은 파열강도 값을 측정한 것으로 PVA와 APAM을 함께 사용하는 경우가 가장 높은 파열강도 값을 나타내며 이 또한 위의 인장강도 및 신장률 결과와 유사하다고 할 수 있다.

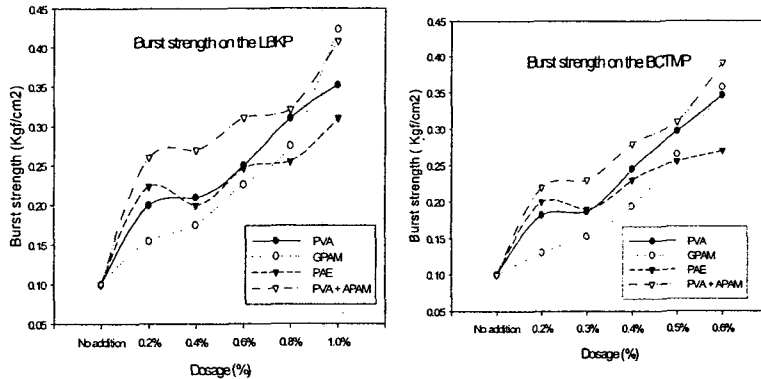


Figure 8. Effect of Polymer additives on the Burst strength on the LBKP / BCTMP

Figure 9, Figure 10의 경우 습윤 지력 및 습윤 신장률을 측정 한 것으로서 PAE 사용의 경우 LBKP, BCTMP에 관계없이 성능이 우수하게 나타났으며, PVA 단독 사용의 경우 BCTMP에 적용시 양호한 성능을 나타냄을 알 수 있다. PAE의 경우 위의 건

조 지력 시험에서는 성능적으로 열세 이었지만 습윤 지력이 매우 우수한 것으로 보아, PVA, GPAM계 고분자와는 성능 발현 메커니즘이 다른 것으로 판단된다. BCTMP 지료 조건에서 GPAM혹은 PVA와 APAM을 함께 사용한 경우 습윤 지력이 감소함을 나타내는데 이는 아크릴아미드 작용기와 셀룰로오스와의 수소결합은 건조 강도 개선에는 도움이 되나, 물에 대한 저항력이 낮아 습윤 지력 개선에는 도움이 되지 않는 것으로 판단된다.

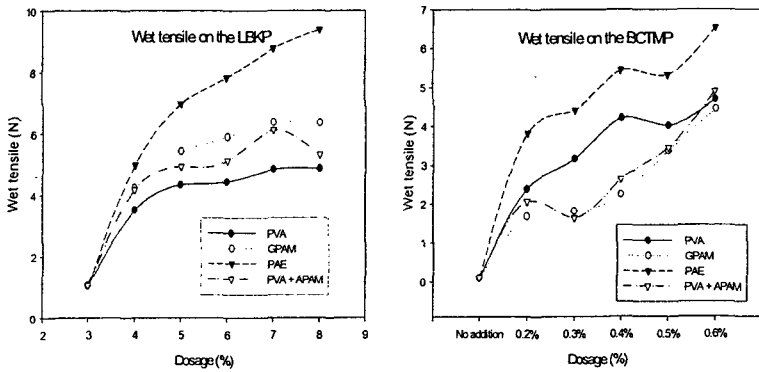


Figure 9. Effect of Polymer additives on the wet tensile strength on the LBKP / BCTMP

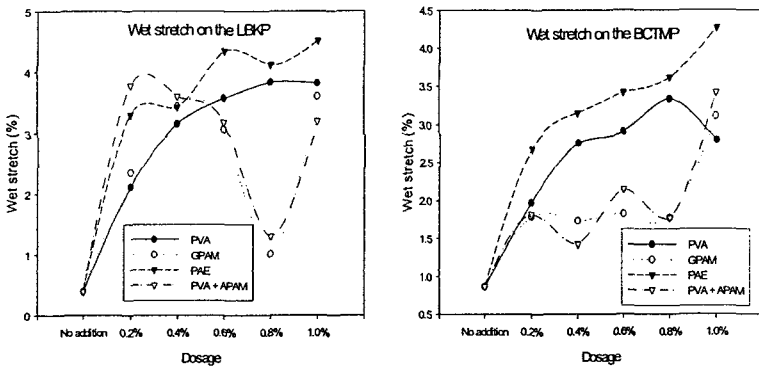


Figure 10. Effect of Polymer additives on the wet stretch on the LBKP / BCTMP

4. 결 론

본 연구는 PVA의 건조 및 습윤 지력증강제로서의 가능성을 확인하는 실험이었다. 기존의 건조 및 일시적 습윤 지력증강제인 GPAM 과 영구 습윤 지력증강제인 PAE 대비 PVA는 아래와 같은 특성을 나타내었다.

1. LBKP 지료조건 보다는 음이온성 미세섬유와 헤미셀룰로오스, 리그닌 함량이 높은 BCTMP 지료 조건에서 PVA의 강한 양이온성 작용기의 이온 반응에 의하여 지필 형성시 보류도를 개선시킴과 동시에 탈수성을 개선하였으며, pH 조건은 LBKP의 경우 pH 7에서 8이며, BCTMP의 경우 pH9에서의 보류도가 최적 이었다.

2. LBKP 지료조건 보다는 BCTMP 지료조건에서 PVA의 건조 및 습윤 지력이 함께 증대됨이 관찰되었다.

3. PVA 단독 사용 보다 PVA와 APAM을 함께 사용하는 경우 LBKP, BCTMP 지료 조건에서 건조 지력 개선 효과가 뛰어났으며 습윤 지력의 경우는 이와 반대로 나타났다. 이는 건조 지력 증강 발현시 AAM 작용기와 셀룰로오스와의 수소결합이 도움이 되는 것을 나타내며 이러한 수소결합은 습윤 지력에는 도움을 주지 못하는 것을 나타낸다.

4. GPAM은 BCTMP조건 보다 LBKP 조건에서 건조 및 습윤 지력이 우수하게 나타나는데 이는 GPAM의 양이온성 Charge density가 1.2 meq/g로 상대적으로 낮아 BCTMP의 음이온성 작용기의 리그닌과 헤미셀룰로오스와의 반응성이 낮음에 기인한다.

5. PAE의 경우 건조 지력은 열세이나 습윤 지력은 매우 높게 나타났다. PAE의 Charge density가 3.1 meq/g로 GPAM보다 높고 PVA보다는 낮으므로, PAE의 습윤 및 건조 지력 발현 메커니즘이 GPAM, PVA와는 다를 것을 암시한다.

상기 시험을 종합할 때 PVA는 강한 양이온성 작용기의 영향으로 경제성이 높은 BCTMP 펄프의 사용함량을 높이면서도 보류, 탈수, 건조 지력 및 습윤 지력을 동시에 높일 수 있는 잠재성 이 높아 보인다. 향후 PVA의 이온 성 및 분자량을 변화 시켜 가며 다양한 지료 조건에서의 종이 물성의 특성 변화를 연구할 가치가 있는 것으로 사료된다.

5. 참고문헌

1. J. C. Roberts, Paper chemistry second edition, Blackie Academic & Professional, p 83~119, 1996
2. Robert E. Cates, Chemical processing aids in paper making: A practical guide, TAPPI press, p 130~145, 1992
3. Application of wet-end paper chemistry, Blackie Academic & Professional, p 91~119, 1995
4. Robert Pleton et al, Some properties of newsprint impregnated with polyvinylamine, TAPPI J. Vol 1, No. 10, (2002)
5. Fei wang et al, Vinylformamide-based cationic polymers as retentin aids in alkaline papermaking, TAPPI J. Vol 2, No 12. (2002)
6. Josiane Widmaier et al., Reformation of polyvinylamine adsorbed on glass fibers, Journal of Colloid and Interface Science 264 (2003) 277~293
7. A. Shulga et al, Kinetics of adsorption of polyvinylamine on cellulose fibers
1. Adsorption from salt-free solutions, Journal of Colloid and Interface Science 258 (2003) 219~227
8. A. Shulga et al, Kinetics of adsorption of polyvinylamine on cellulose fibers
2. Adsorption from electrolyte solutions, Journal of Colloid and Interface Science 258 (2003) 228~234