

습윤 지력 증강제로써 GPAM Emulsion의 특성

Properties of GPAM Emulsion as a Wet Strengthening Aid.

손 동진, 김 학상, 김 봉용
경북대학교 임산공학과

1. 서 론

종이의 습윤 강도 증가용 고분자는 요소와 멜라민 의 포르말린 수지, PAE 계통이 영구 습윤 지력 증강제로 많이 이용되어 왔고, GPAM은 일시적 습강제로 이용되어왔다.^{1,3)} 영구적 습강제로써 요소와 멜라민 수지 및 PAE 계통의 고분자가 주로 많이 사용되고 있으며 요소 포르말린 레진과 멜라민 포르말린 레진의 경우 잔존 포르말린의 유해성으로, PAE계통의 고분자는 잔존 에피클로로히드린의 유해성으로 인해 미국의 경우 직업위생안전관리국 (OSHA)에 의하여 엄격히 관리되고 있다.²⁾

이러한 영구적습강제는 잔존 미 반응 물질의 유해성 외에 강한 습강력에 의한 건조 파지의 재 고해가 어려워 건조 파지 발생 시 제지 공장에서 큰 어려움을 겪고 있다. 요소 포르말린 레진과 멜라민 포르말린 레진은 고온의 비교적 산 분위기에서 건조파지의 재고해가 이루어지고, PAE계통의 고분자는 고온의 알칼리 분위기에서 건조파지의 재고해가 이루어지며, 이러한 영구적 습강제들은 공히 천천히 숙성되므로 인해, 건조 파지 발생 직후 재고해를 하는 것이 가장 유리하다.²⁾ 이에 비해 글리옥살 부가 양이온성 PAM은 파지의 재고해가 비교적 쉬우나 제품의 가교 문제로 인해 제품의 농도를 높이기 어렵고, 보관 안정성 또한 상온에서 3-4주 정도로 매우 취약하여, 사용에 어려움이 있다.²⁾

이에 본 연구는, G-PAM을 에멀전화 시키는 기술을 도입하여, 제품의 농도를 높이고, 보관 안정성 또한 높여 기존의 G-PAM의 단점을 개선 시켜, 제지 공장에서 사용 시 건조 파지의 처리에 용이한 새로운 형태의 GPAM을 개발 하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시 펄프 및 첨가제

실험실 초지는 ONP의 미 인쇄된 부분을 채취하여 H제지에서 제공받은 백수로써 희석 및 해리하여 0.5% 농도의 음이온성 오염원이 풍부한 지료를 제조하여 사용하였으며 펄프 분석은 Morfi, CSF등을 이용하여 분석 후 결과를 Table-1에 나타내었으며 사용된 고분자의 경우, GPAM Emulsion은 실험실 규모에서 합성하여 실험에 사용하였고, PAE와 PVA는 상업용 제품을 제공받아 사용하였으며 분석결과는 Table-2에 나타내었다.

Table-1. Analysis table of stock

Items (unit)	Result
Stock consistency (%)	0.18
Stock pH	6.3
Stock conductivity (mS/Cm)	136
ml CSF	288
Lenght weighted in lenght(micron)	784.062
Average Width(micron)	21.71
Coarsness(mg/m)	0.1661
Kinked fibers(%)	15.077
Average Curl(%)	5.236
Rate in length of MacroFibrills (%)	1.055
Percent of break end (%)	33.979

Table-2. Analysis table of polymers

	unit	GPAM	PAE	PVA	Remarks
Total solid	%	37	12.5	26.5	
Viscosity	cps	5 (0.5%)	15	250	
Cationicity	meq/g	1.35	3.1	11	

2.2 초지 및 종이의 습윤강도 및 지합 시험

RDA-HSF (Retention & Drainage Analyzer)를 이용하여 수초지를 제조하였다. 초지 시 지료의 농도는 0.18 %이고, 지료 부피는 1,000 ml이다. 이때 감압 탈수 처리는 Main과 Sub tank의 진공압력을 동일하게 200mmHg 탈수 조건으로 하였다. 지료 조성 순서는 먼저 지료 도입 후 1,000rpm으로 5초간 교반 후 양이온성 고분자 첨가제를 투입하고 다시 1,000rpm으로 20초간 교반 후 평량 60 g/m² 으로 초지하였다. 제조된 습지필은 (주) GIST의 GDD 드럼 드라이어를 이용하여 105°C 온도로 건조된 후, 건조인장강도, 습윤 인장강도를 측정하였다. 이 때 습윤 인장강도는 물에 5분간 적신 후 흡습지를 이용하여 표면의 물기를 제거한 후 측정하였다. 그리고 지합은 2D-F sensor를 이용하여 측정하였다.

2.3 종이 재 해리 시험

종이를 수돗물에 약 3시간 침지 후 10,000rpm mixer기를 이용하여 2분간 해리한 후, 해리 지료를 Morfi를 이용하여 Shive 분석을 통해 Shive length weighted in area 값을 플로팅하여 해리도의 지표로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 GPAM Emulsion의 합성

GPAM의 경우 수용액상에서 7~10%의 농도의 제품들이 상업적으로 많이 사용되고 있으나 제품의 농도가 너무 낮고, 보관 안정성도 상온에서 약 3주 정도 밖에 되지 않으며 제품의 경시 변화가 심한 문제점이 있다. 이에 Acrylamide, cationic monomer, 기름, 계면활성제등으로 유화 후 중합을 시도하였으며, 중합 완료 후 Glyoxal을 첨가 하여 반응을 시켰다. 이때 Active polymer함량은 30% 이었고 약 24시간 반응 후, 안정화제를 일정량 투입한 후 Inversing agent를 투입하여 GPAM emulsion을 제조 하였다. 제품 함량은 많이 올릴 수 있었으나, 보관 안정성은 아직 4~5주로 현저한 개선을 이룰 수 없었으며 추가적인 개선 실험이 요구된다.

3.2 종이의 물성

RDA를 이용하여 평량 60 g/m^2 수초지를 제조한 후, 인장강도, 습인장 강도 및 지합을 측정하였다.

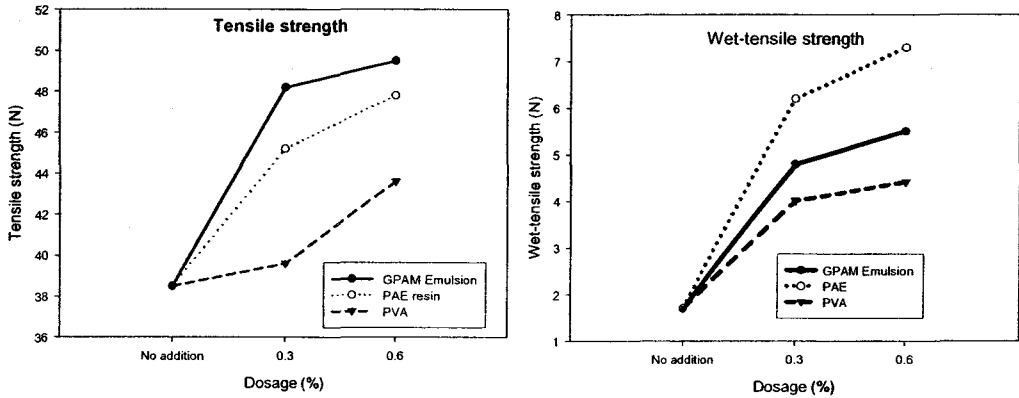


Fig-1. Tensile and wet-tensile properties by different wet-strengthening agents

Fig- 1. 예서와 같이, 건조 인장강도의 경우 GPAM Emulsion이 가장 우수하였고 PAE와 PVA 순이었다. PVA는 강한 양이온성 작용기에 의하여 섬유와 미세분간의 응집이 유발됨으로 인해 건조 인장 강도의 증가 정도가 상대적으로 약하고, GPAM의 경우 폴리아크릴아미드와 펄프 섬유간의 수소결합 유발로 가장 좋은 건조 인장강도 값을 나타내었다. 습윤 인장강도의 경우, PAE가 월등히 우수하게 나타났고 GPAM Emulsion과 PVA 순으로 나타났다. GPAM은 호모크로스링킹과 코크로스링킹을 나타내지만, 헤미 아세탈결합 또는 아세탈 결합과 같은 결합을 가지기 때문에 보다 쉽게 결합이 끊어지고, 물에 침투가 용이하여 습강력을 잃게 되는 것으로 설명되며 습강력의 발현 요소는 크게 두 가지로 나눌 수가 있다. 첫째, 물속에서 섬유간의 결합을 보호해 주어야 하고, 둘째, 물에 의하여 결합이 파괴되지 않는 강한 결합을 형성해야 한다.⁴⁾⁵⁾ PAE의 경우 암모늄염에 의한 양전하가 고분자 주쇄 상에 매우 많이 위치하고 있으므로 강하게 양으로 하전 되는 성질을 가진 고분자 이고 또한 염화 아세트디남은 잔존하는 이차 아민과 반응하여 물에 녹지 않는 호모크로스링킹을 형성하여 습강도를 증가시킨다. 그리고 섬유의 수산기와 반응하지는 않지만 카르복실기와 반응하여 에스테르 결합을 형성하고, 섬유의 팽윤을 억제하고 섬유 사이에 새로운 공유결합을 형성함으로써 습강도를 증가 시키는 것이며⁶⁾ PVA는 강한 양이온성 고분자로써 펄프 섬유, 미

세분, 음이온성 물질과 응집을 유발함으로 인해 습윤 강도적 특성이 가장 낮게 나타났다.

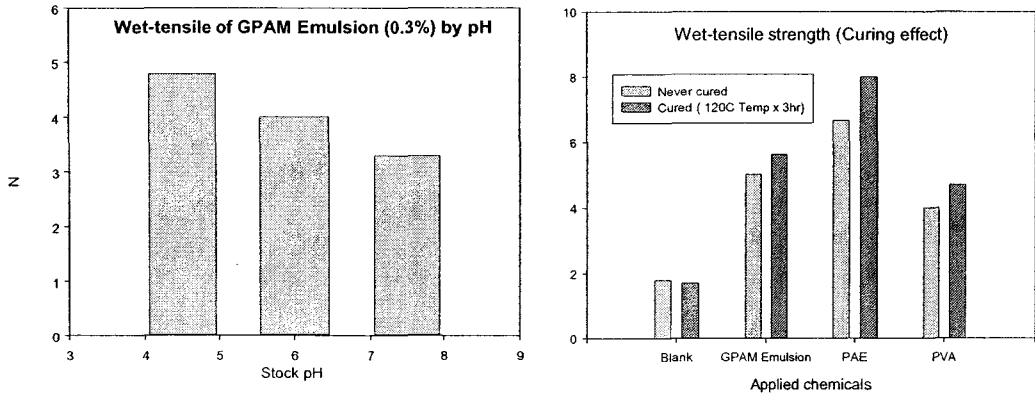


Fig-2. Wet-tensile properties by different pH and curing effect by different wet-strengthening agents

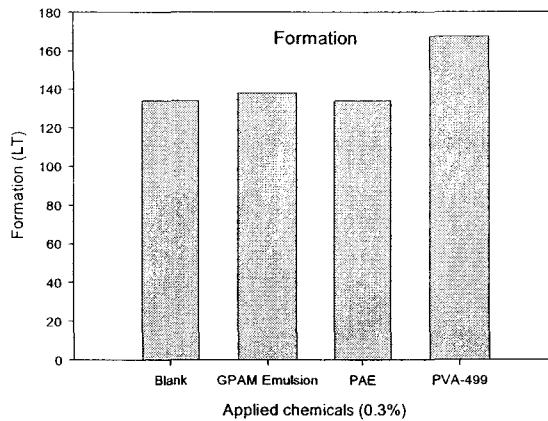


Fig- 3. Formation by different wet-strengthening aids

GPAM Emulsion의 경우, Fig- 2. 와 같이 지료 pH 변화에 따른 습윤강도 특성을 보면 pH4~5의 약산 분위기에서 가장 우수한 습강력을 나타내었고 이는 pH가 상승할 경우 폴리머 자체의 가교반응으로 인한 폴리머와 펄프섬유간의 반응이 저하됨에 따라 성능이 저하되는 것으로 여겨진다. 고온에서 숙성 후 습윤 강도적 특성을 관찰했을 때,

Fig-3에서 보듯이 PAE의 Curing 효과가 가장 크게 나타났고 PVA, GPAM Emulsion 순으로 나타났다. 이는 PAE의 경우, 종이 제조 후 숙성 조건에 따른 종이 물성의 경시 변화가 큼을 나타내며 GPAM Emulsion의 종이 물성이 가장 안정적임을 나타낸다. 지합 측정 결과, PAE, GPAM Emulsion의 경우 지합이 양호하게 나타났지만, PVA는 종이의 지합이 매우 나쁘게 나타났다. 이는 PVA의 강한 양이온과 섬유입자, 미세분, 음이온성 물질과의 응집현상에 의한 것으로 판단된다.

3.3 종이의 재 해리 시험 결과

종이를 수돗물에 30분간 침지한 후 10,000 rpm shaker를 이용하여 강한 교반력으로 3분간 전단력을 가하여 해리하였다. 해리 후 Morfi를 이용하여 Shive분석을 실시하여 Shive의 분포도 비교를 통해 펄프의 해리도를 분석하였다. Fig- 4에서 보듯이 결과적으로 GPAM Emulsion의 Shive의 표면적에 대한 길이 분포가 가장 낮은 것으로 보아 해리가 잘되는 것을 알 수 있고 PVA, PAE의 순서로 해리도가 낮았다. 특히 PAE의 경우 200~300 micron이하의 작은 섬유의 분포는 10% 이하로 매우 낮고 1,000~4,000 micron대의 일정 크기 이상의 Shive가 많이 관찰되었다. 이는 해리가 매우 어려움을 나타내는데 PAE와 펄프섬유간의 결합이 상대적으로 강함을 알 수 있다.

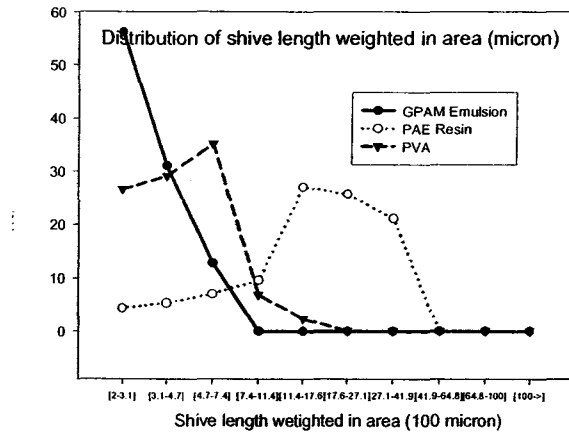


Fig- 4. % Shive distribution after re-pulping by different wet-strengthening agents

4. 결 론

상기 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

GPAM Emulsion은 기존의 액상 GPAM대비 Active 함량을 약 4배 정도 향상 시켰지만, 보관 안정성은 크게 개선시키지 못하였다. 하지만, 건조 지력과 습윤지력을 동시에 개선시키면서도 지합이 우수한 특성이 있고, 숙성 온도와 시간에 따른 습윤강도의 경시 변화가 적은 장점이 있으며 물에 침지 시 시간 경과에 따른 헤리 특성이 좋아져 제지 공정에서 발생하는 습강지의 건조 파지 처리에 매우 효과적일 것으로 판단된다. 따라서, 향 후 제품의 안정성을 좀 더 개선한다면 GPAM Emulsion을 제지공정의 물성 개선제로 다양히 적용 가능할 것으로 판단된다.

인용 문헌

1. J. C. Roberts, Paper chemistry second edition, Blackie Academic & Professional, pp. 99-110 (1996).
2. Robert E. Cates, Chemical processing aids in paper making: A practical guide, Tappi press, pp. 129-148 (1992).
3. Application of wet-end paper chemistry, Blackie Academic & Professional, pp. 104-117 (1995).
4. Paper chemistry, Blackie Academic & Professional, pp.76-89 (1992)
5. 조중연 외, 지료화학, pp. 153-172, 용인송담대학 출판부, (2000)
6. 이학래 외, 제지화학, pp. 324-330, 광일문화사, (2000)