

Polyamide-epichlorohydrin 지력 증강제 함유 폴리비닐알코올의 물성 연구

장윤재 · 이활종* · 강호종†

광 에너지 소재 연구센터, 단국대학교 고분자시스템공학과, *주티엔에프
(2013년 7월 6일 접수, 2013년 7월 17일 수정, 2013년 7월 20일 채택)

Physical Properties of Poly(vinyl alcohol) with Polyamide-epichlorohydrin as a Wet Strength Additive for Paper

Yunjae Jang, Hwaljong Lee*, and Ho-Jong Kang†

Center for Photofunctional Energy Materials, Dept. of Polymer Science and Engineering, Dankook University,
126 Jukjeon-dong, Sugi-ku, Yongin-si, Gyeonggi 448-160, Korea

*TNF Corp., 455-14 Chooja-ri, Opo-yup, Gwangju-si, Gyeonggi 464-909, Korea

(Received July 6, 2013; Revised July 17, 2013; Accepted July 20, 2013)

초록: 제지 공정에 있어서 지력 증강제로 사용되는 polyamide-epichlorohydrin(PAE)를 함유한 폴리비닐알코올(PVA)의 물성을 살펴보았다. PAE 첨가로 인하여 PVA의 용융과 결정화 열량이 감소될 뿐만 아니라 X-ray 결정 피크의 면적이 감소되는 것으로 보아 PAE에 의하여 PVA 가교가 진행됨을 알 수 있었다. 이러한 현상은 가수화도가 높은 PVA의 경우 더 두드러짐을 확인하였다. 하지만, 열처리에 의하여 PVA의 결정화가 일어나는 것으로 보아 PAE에 의한 PVA의 가교는 화학적 가교보다는 상대적으로 결합력이 약한 물리적 가교임을 알 수 있었다. PAE에 의한 PVA의 가교 및 결정화는 PVA의 열안정성, 기계적 강도를 증가시켜 이를 제지 공정의 지력 증강제로 사용할 경우, 종이의 건조 및 젖음 지력 향상에 효과가 있음을 알 수 있었다.

Abstract: The physical properties of poly(vinyl alcohol) (PVA) with polyamide-epichlorohydrin (PAE) for wet strength additives in paper industry were investigated. Upon introducing PAE to PVA, not only melting and crystallization enthalpy in DSC but also the area of diffraction peaks in XRD decreased, which represented the fact that PAE acted as a crosslinking agent for PVA. However, this crosslinking seemed to be physical crosslinking having relatively less bonding energy compared to chemical crosslinking since the crystallization in PVA was able to take place by thermal annealing. This physical crosslinking and crystallization by thermal annealing enhanced the thermal stability and mechanical strength in PVA and consequently, these improvements are desired in the paper manufacturing process to increase the dry and wet strength in the paper.

Keywords: polyamide-epichlorohydrin, poly(vinyl alcohol), crosslinking, crystallization, wet strength in paper.

서 론

종이는 인쇄 및 포장 용도뿐만 아니라 다양한 산업 소재로 사용되고 있어 용도에 따라 적합한 물성을 갖도록 제조되어야 하며 이를 위하여 종이 제조 공정 시 다양한 공정 조절제와 기능성 첨가제가 사용되고 있다. 특히 종이는 수소결합을 갖는 셀룰로오스 섬유질로 구성되어 수분 흡수에 의한 물성 저하와 제지 공정 시 수분이 건조되면서 발생하는 셀룰로오스 섬유의 층상 구조로 인하여 지력이 감소되며 따라서 이의 향상을 위한 첨가제가 필요하다.

종이의 지력 향상을 위하여 동물성 글루, ² 열처리, ³ 포름알데히드 ^{4,5} 등이 사용되어 왔으나 이러한 방법은 종이가 brittle 해지며 포름알데히드 냄새로 인한 환경적 문제점으로 인하여 최근 다양한 포름알데히드 열경화성 수지를 ^{6,7} 포함하여 polyamide-epichlorohydrin(PAE), ^{8,9} polyethyleneimine(PEI), glyoxalated-polyacrylamide(G-PAM), ¹⁰ 그리고 dialdehyde starch (DAS)와 같은 합성 고분자 수지가 종이의 젖음 지력(wet strength) 증강제로 사용되고 있다. 이중 polyamide-epichlorohydrin(PAE)는 양이온 특성을 갖는 3-hydroxyazetidinium 그룹을 가지고 있어 음이온 특성을 갖는 종이 섬유에 흡착되어 제지 공정의 건조과정에서 가교가 일어나 종이의 젖음 지력을 증가시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. ¹¹⁻¹³ 하지만, 최근 할로겐 함유 수지의 사용 제한성이 확대됨에 따라 이를

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dankook.ac.kr

대체 혹은 최소화할 수 있는 소재의 연구가 필요하다.

폴리비닐알코올(PVA)은 우수한 기계적 강도, 유연성, 그리고 내흡수성 및 바인딩 특성을 가지고 있어 제지 산업에 표면 및 내부 sizing제 및 pigment 바인딩제로 널리 알려져 있다.¹⁴ 이와 함께 종이의 젖음 지력 향상을^{15,16} 위하여 사용되고 있으며 다양한 PVA의 공중합체 및 기능성 PVA가 제지 첨가제로 고려되어 지고 있다.^{17,18} 하지만, 이들은 가교를 동반하지 않은 PVA의 내흡수성 및 접착성에 의하여 지력 향상을 유도하고 있으며 가교가 동반된 젖음 지력 향상은 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 PVA에 소량의 PAE를 첨가하여 PAE에 의한 PVA의 물성 변화를 살펴보고 이러한 물성 변화가 종이의 건조 및 젖음 지력 향상에 미치는 영향을 살펴보았다.

실 험

본 연구에 사용한 PVA는 Kuraray사와 Aldrich사의 가수화도(degree of hydrolysis)가 98과 80%인 PVA를 각각 사용하였으며 PAE는 TNF사로부터 공급받아 사용하였다. PVA를 80 °C 증류수에 용해하여 10 wt%의 PVA 용액을 제조하고 PAE를 0-7.5 wt% 첨가하여 PAE가 함유된 PVA용액을 제조하였다. 종이의 젖음 지력을 확인하기 위한 코팅 용액으로는 위의 제조된 용액을 2% 수용액으로 희석시켜 사용하였다.

PAE가 함유된 PVA 필름을 제조하기 위하여 가베사의 bar coater(Comate 3100)를 이용하여 코로나 표면 처리된 두께가 25-50 μm 인 폴리에틸렌필름 위에 코팅하여 상온에서 건조하여 100 μm 의 두께의 PAE 함유 PVA 필름을 제조하여 25 °C와 180 °C로 10분간 건조한 후 이를 delamination하여 물성 분석 시편으로 사용하였다. 건조와 젖음 지력 시험 종이를 제조하기 위하여 Kraft 종이(Paperkorea Co., 80 g/m^2)를 11 \times 11 cm^2 로 절단하고 제조된 PAE 함유 PVA 2% 수용액에 30초간 담구어 둔 후 롤러를 사용하여 과량의 PVA 수용액을 제거하여 종이에 수용액이 100% wet pick up를 갖도록 만들어 상온에서 건조하고 180 °C에서 10분간 열처리하여 각각의 시편을 제조하였다.

PAE가 함유된 PVA 필름의 가교에 의한 열안정성을 확인하기 위하여, 10 mg의 시료를 TGA(Mettler TGA 50)를 사용하여 상온에서 800 °C까지 분당 20 °C로 가열하여 thermogram을 얻고 이들의 50% 분해온도를 얻어 상대 비교하였다. 가교와 결정화에 의한 PVA의 열적 특성을 확인하기 위하여 Mettler사의 DSC 822e로 시료 5~10 mg를 채취하여 25~200 °C까지 분당 20 °C로 승온시켜 용융엔탈피, 용융온도, 냉결정화 엔탈피와 냉결정화 온도를 측정하였다. PAE에 의한 PVA 결정 변화를 확인하기 위하여 copper target tube가 장착된 Rigaku사(Ultima IV) wide-angle X-ray diffraction(XRD)으로 2 θ scanning하여 결정 면 피크를 측정하여 이들의 변화

를 관찰하였다. PVA 필름의 기계적 물성을 분석하기 위해서 Lloyd 사의 UTM L10K를 사용하여 ASTM D 638에 따라 필름을 0.5 mm \times 30 mm 시편크기로 분당 20 mm/min로 당겨 인장강도와 신율을 확인하였다. 종이의 건조 및 젖음 지력은 ASTM D 828, ASTM D 829에 의하여 측정하였으며 이때 젖음 지력 실험은 건조된 PVA가 코팅된 종이를 24시간 동안 증류수에 담근 후 시행하였다.

결과 및 토론

Figure 1에 PAE가 함유된 PVA 필름의 TGA에 의한 50% 분해 온도를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PAE의 함량이 증가됨에 따라 분해온도가 증가됨을 알 수 있다. PAE에 의한 분해온도 증가는 가수화도가 높은 PVA에서 더 잘 일어남을 알 수 있다. 순수 PAE의 50%의 분해온도가 PVA 50% 분해온도인 333-344 °C보다 낮은 300 °C이므로 PAE 첨가에 의한 분해온도의 증가는 PAE에 의하여 PVA의 가교가 발현됨을 의미한다. 따라서 PVA의 hydroxyl기의 함량을 의미하는 가수화도는 PAE와의 가교에 영향을 줄 수 확인할 수 있다. 하지만, 180 °C에서의 열처리는 열분해온도를 크게 향상시켜주지 못하는 것으로 보아 열처리는 PAE에 의한 가교에는 큰 영향을 주지 못함을 알 수 있다. 열처리에 의한 다소간의 열안정성 증가는 열처리 시 발현되는 PVA 결정화에 의한 결과로 유추할 수 있으며 이는 열분석 및 X-ray 실험 결과로 확인할 수 있었다.

Figure 2에 PAE가 첨가된 PVA의 DSC thermogram으로부터 얻은 용융엔탈피, 용융온도, 냉결정화 엔탈피 그리고 냉결정화 온도를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PAE의 함량이 증가됨에 따라 용융엔탈피와 냉결정화 온도가 감소함을 알 수 있으며 용융온도와 냉결정화 온도 또한 감소함을 알

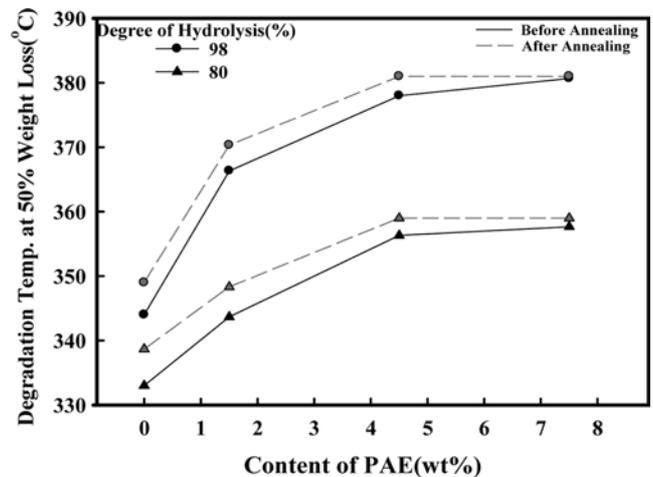


Figure 1. Degradation temperature at 50% weight loss for PVA film with PAE.

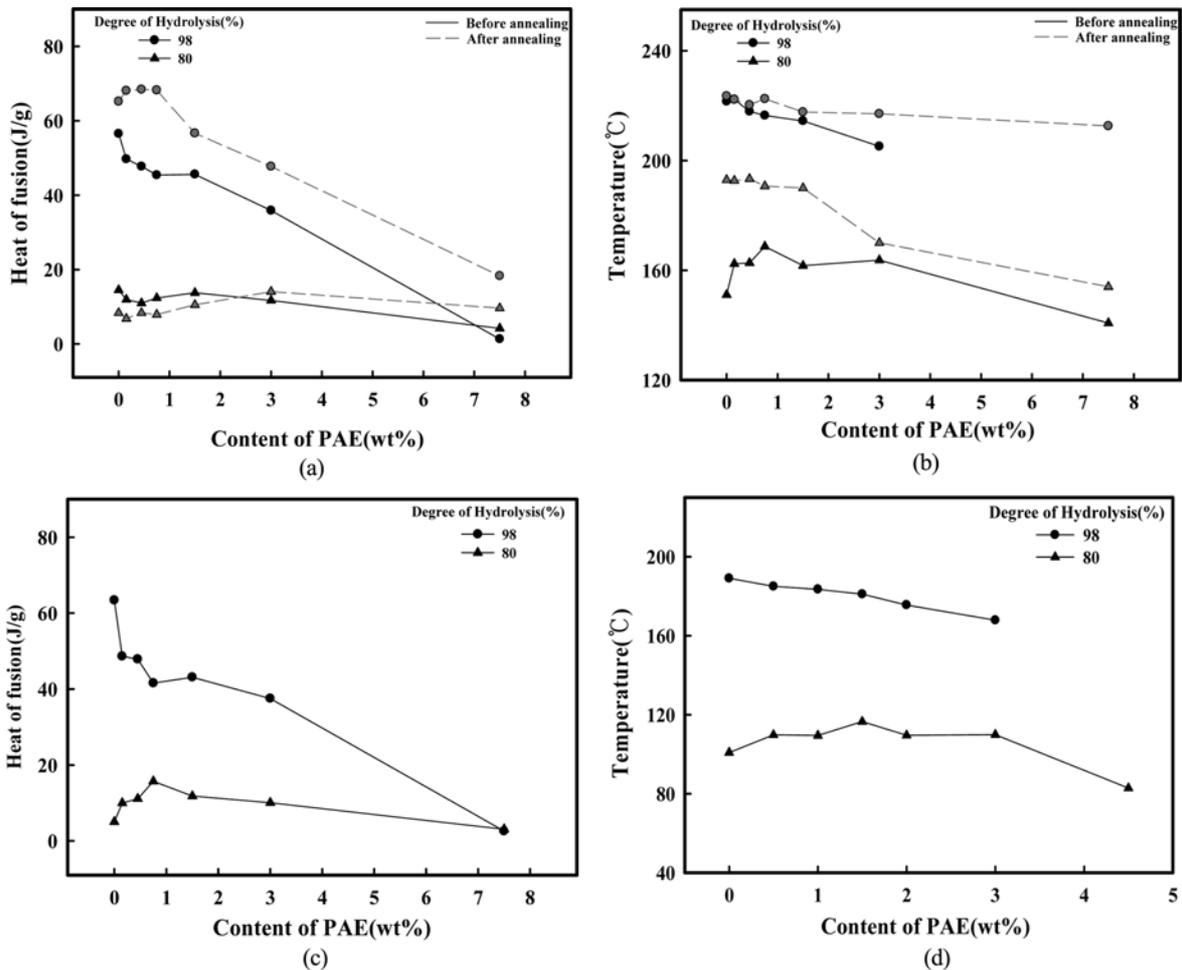


Figure 2. Thermal properties of PVA with PAE: (a) melting enthalpy; (b) melting temperature; (c) cold crystallization enthalpy; (d) cold crystallization temperature.

수 있다. 이는 PAE의 첨가에 의하여 PVA의 결정화가 방해됨을 의미한다. 이러한 결정화의 방해는 PAE의 단순 혼합에 의한 영향과 PAE에 의한 PVA의 가교로 해석할 수 있다. 특히 PAE의 함량이 7.5%가 되면 PVA가 거의 무정형으로 존재함을 알 수 있다. 언어진 필름을 180 °C에서 열처리한 경우, 그림에서 보는 바와 같이 열처리 전에 존재했던 PVA의 냉결정화 피크는 완전히 사라지며 용융엔탈피는 증가되는 것으로 보아 열처리에 의하여 결정화가 진행됨을 알 수 있다. 가수화도가 상대적으로 낮은 PVA의 경우, 열처리에 의한 용융엔탈피의 변화는 매우 작으나 용융온도가 현저히 증가됨을 알 수 있다. 열처리에 의한 결정화도(용융피크)의 변화는 PAE에 의한 PVA의 가교가 화학적 가교보다는 물리적 가교를 의미한다. 즉, 화학적 가교인 경우 열처리에 의해 결정화에 유리한 환경이 되더라도 화학적 가교의 상대적으로 강한 결합력에 의하여 결정화가 이루어지지 않는 반면 물리적 가교의 경우, 상대적으로 약한 가교 결합력에 의하여 가교 결합이 풀리면서 결정화가 진행됨을 알 수 있다. 이러한 PAE에 의한

결정화 변화는 가수화도가 높은 PVA에서 더 확실하게 확인되어지며 이는 PAE와 PVA의 가교는 PVA가 가지고 있는 hydroxyl기와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

Figure 3(a)에 PAE가 함유된 PVA의 2θ XRD 패턴을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PAE의 첨가에 의하여 PVA의 결정 면을 의미하는 19.4도의 (10 $\bar{1}$) 피크가 현저히 감소함을 알 수 있다. 이는 PAE의 첨가에 의한 가교에 의하여 PVA의 결정화가 방해됨을 의미한다. 180 °C에서 열처리한 경우 (10 $\bar{1}$)이외에도 16.0과 22.7°에서 각각 (100) 그리고 (200)의 crystalline reflection 피크가 확인되고 있으며 PAE의 함량이 증가됨에 따라 (100), (10 $\bar{1}$), 그리고 (200) 피크가 모두 감소됨을 보인다. 열처리 전에 미약했던 결정 피크들의 발현은 열처리에 의하여 PVA의 결정화가 일어남을 의미하며 생성된 피크가 PAE의 첨가에 의하여 감소됨은 PAE에 의한 물리적 가교가 열처리에 의한 결정화에 영향을 줄을 의미한다. 이러한 결과는 Figure 2의 열처리에 의한 용융엔탈피 및 냉결정화 엔탈피의 증가에서 언급된 바와 같이 PAE에 의한

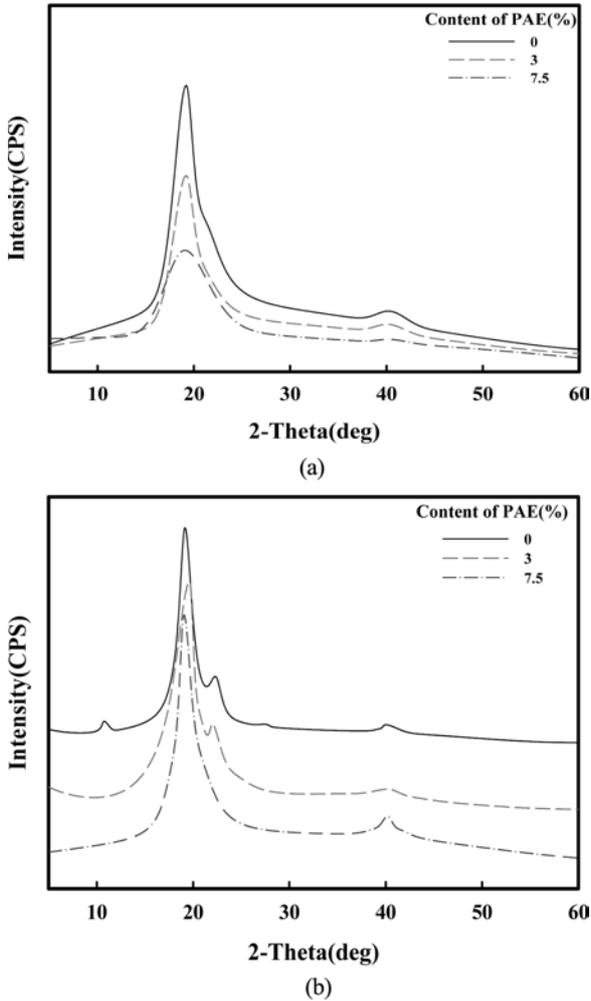


Figure 3. XRD of the PVA as a function of PAE content: (a) dried at 25 °C; (b) dried at 180 °C.

가교가 상대적으로 결합력이 약한 물리적인 가교임을 다시 한번 반증한다.

Figure 4에 PAE의 첨가가 PVA 필름의 기계적 특성에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PAE의 함량 증가에 의한 물리적 가교에 의하여 인장강도는 증가하는 반면 신율은 감소함을 알 수 있다. 가수화도가 높은 PVA가 Figure 2에서 확인된 바와 같이 높은 결정성에 의하여 인장강도가 상대적으로 크며 열처리에 의한 결정화도 증가에 의하여 인장강도가 더 향상됨을 알 수 있다. 반면, 신율은 감소됨을 알 수 있다. 가수화도가 낮은 PVA는 열처리에 의하여 필름이 brittle해져 부서지는 현상에 의하여 인장강도 및 신율 측정이 불가능하였다. 이러한 물리적 가교 및 결정화에 의한 PVA의 기계적 특성 증가는 이들 용액을 종이에 지력 증강제로 첨가했을 경우 건조 및 젖음 지력에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단된다.

Figures 5와 6에 PAE가 첨가된 PVA 2% 수용액을 지력 증

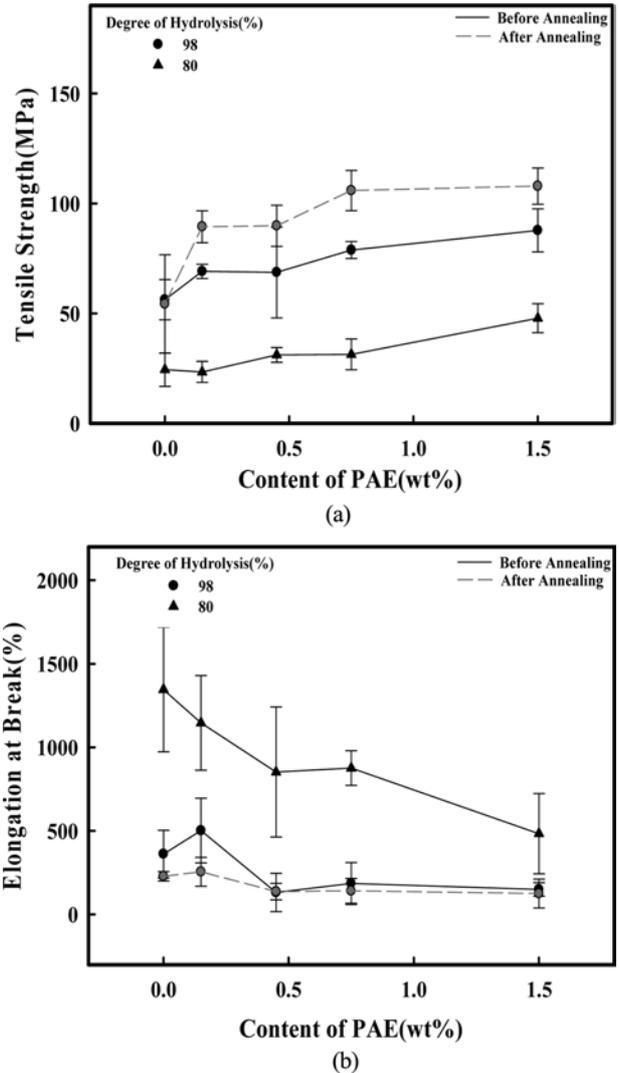
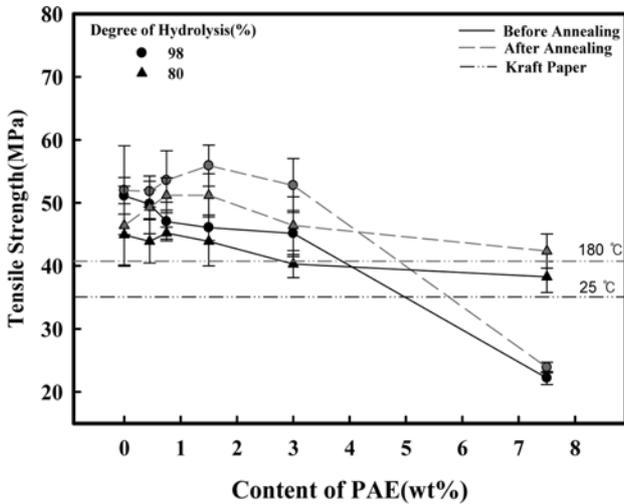
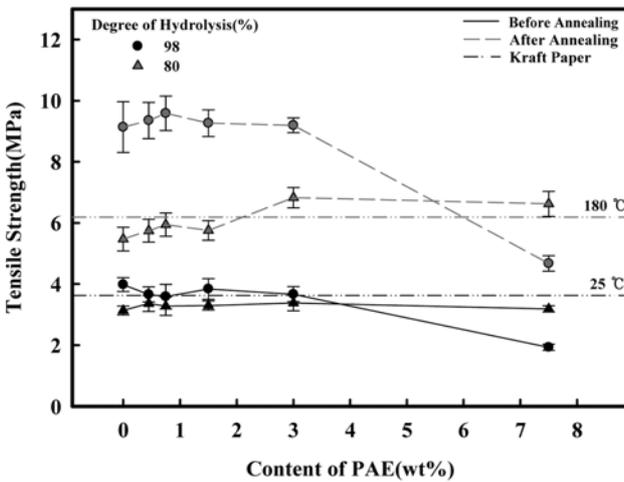


Figure 4. Mechanical properties of PVA with PAE; (a) tensile strength; (b) elongation at break.

강제로 사용한 Kraft 종이의 건조와 젖음 상태에서 인장강도와 신율의 변화를 PAE의 첨가량에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 종이에 PVA 첨가에 의하여 건조 상태 인장강도는 증가하는 반면 젖음 상태의 인장강도에는 큰 영향을 주지 못함을 알 수 있다. 건조 상태의 인장강도는 가수화도가 높은 PVA를 사용하는 경우 더 증가됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 PVA가 제지공정 과정에서 건조에 의한 층상 구조를 갖는 셀룰로오스 섬유들의 바인더 역할을 하여 건조 상태에서 인장강도가 증가됨을 알 수 있다. 하지만, 젖음 상태에서는 첨가된 PVA의 고유적 친수성에 의하여 종이 수분을 더 많이 흡수하여 PVA가 셀룰로오스 섬유의 바인더 역할을 하지 못하여 인장강도 증가에 도움을 주지 못함을 알 수 있다. 열처리에 의하여 종이에 포함된 수분이 제거됨에 따라 열처리된 종이 자체의 인장강도가 증가하며 PVA 지력 증강



(a)

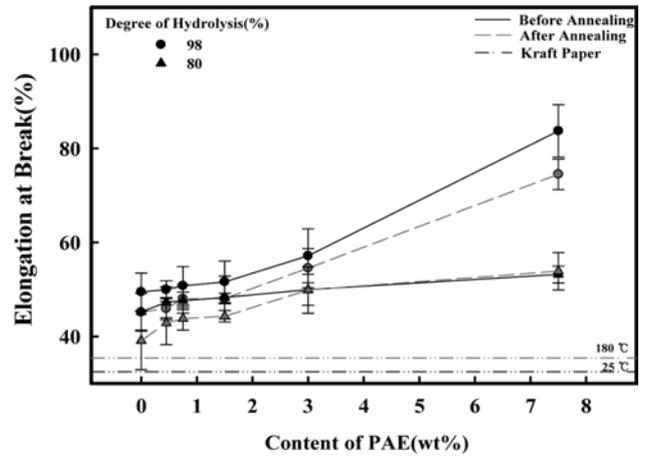


(b)

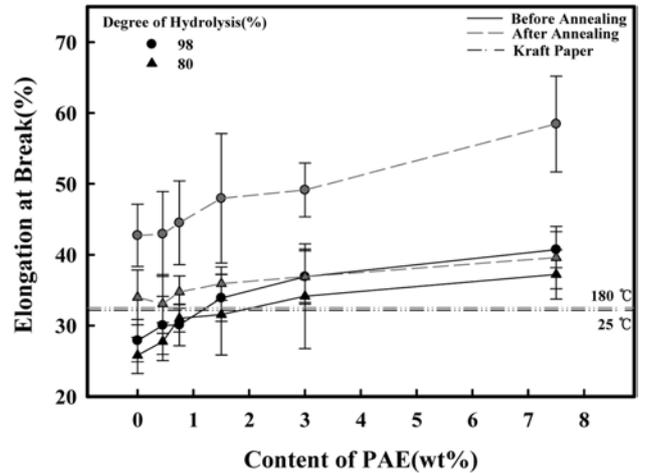
Figure 5. Tensile strength of Kraft paper treated with 2.0% PVA with PAE: (a) dry strength; (b) wet strength.

제를 처리한 종이의 건조 및 젖음 인장강도 또한 현저히 증가됨을 알 수 있다. 가수화도가 높은 PVA를 사용하는 경우 앞에서 확인된 열처리에 의한 PVA의 결정화 증가에 의하여 친수성이 현저히 감소되며 따라서 건조 및 젖음 상태 모두 인장강도가 증가됨을 알 수 있다. PVA의 가교를 위하여 첨가된 PAE는 Figure 4(a)에서 확인된 바와 같이 PVA와 물리적 가교를 함에도 불구하고 셀룰로오스 섬유와 PVA의 바인딩에 의하여 좌우되는 인장강도의 증가에는 큰 영향을 미치지 못하며 과량의 PAE 첨가는 오히려 건조 및 젖음 인장강도를 감소시킴을 알 수 있다. 이는 PAE가 PVA와의 가교에 영향을 미쳐 PVA의 셀룰로오스 섬유와의 바인딩 특성을 저하시키는 것으로 유추할 수 있다.

Figure 6에 PAE가 첨가된 PVA를 지력 증강제로 사용하는 경우 종이의 신율 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같



(a)



(b)

Figure 6. Elongation at break of Kraft paper treated with 2.0% PVA with PAE: (a) dry strength; (b) wet strength.

이 건조 상태의 경우 PVA의 첨가에 의하여 신율이 현저히 증가되며 PAE의 양을 증가시키기에 따라 신율 증가가 일어남을 알 수 있으며 인장강도와 마찬가지로 가수화도가 높은 PVA를 사용했을 때 신율 증가가 두드러짐을 알 수 있다. 하지만, 열처리의 경우, 열처리에 의한 PVA의 결정화 증가에 의하여 열처리 전에 비하여 신율이 오히려 감소하나 지력 증강제를 첨가하지 않은 종지와 비교하면 지력이 현저히 증가됨을 알 수 있다. 젖음 상태의 경우, 열처리를 하지 않으면 오히려 지력 증강제를 첨가하지 않은 종지에 비하여 신율이 감소됨을 보인다. 이는 인장강도에서와 같이 PVA의 친수성에 의하여 종지의 흡수력이 오히려 증가되며 따라서 신율 감소를 초래하는 것으로 판단된다. 하지만, 열처리에 의한 결정화에 의하여 친수성이 감소되면 지력 증강제가 첨가되지 않은 종지에 비하여 신율이 월등히 증가됨을 알 수 있으며 이러한 증가는 PAE의 함량이 증가되어 PVA와의 가교가 동반되는 경우 더 커짐을 알 수 있다. 또한 PAE의 PVA와의 가교

특성과 함께 양이온적인 특성을 갖는 PAE 3-hydroxyazetidinium 그룹이 셀룰로오스 섬유 표면의 음이온적인 성질과 결합 증가는 인장강도 증가에는 영향을 미치지 못하지만 신율 증가에 도움을 준 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 PVA를 종이의 지력 증강제로 사용하기 위하여 PVA에 PAE를 첨가하여 PAE가 PVA의 물성에 미치는 영향을 살펴보고 이러한 물성 변화가 종이의 지력에 미치는 영향을 살펴보고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PAE를 PVA에 첨가하면 PVA의 열안정성 증가 및 결정화 감소를 초래하는 것을 확인할 수 있으며 이러한 결과로 보아 PAE가 PVA의 가교에 영향을 미침을 알 수 있었다.

2. 열처리에 의하여 PVA의 용융엔탈피 및 X-ray 결정 2θ 피크가 증가됨을 확인하여 PVA의 결정화가 일어남을 알 수 있으며 따라서 PAE에 의한 PVA의 가교는 화학적 가교가 아닌 상대적으로 약한 결합을 갖는 물리적인 가교임을 확인할 수 있었다.

3. PAE에 의한 가교와 열처리에 의한 PVA의 결정화는 PVA의 기계적 특성을 현저히 증가시킴을 알 수 있었다.

4. PAE가 첨가된 PVA 용액으로 처리된 종이는 PVA의 종이의 셀룰로오스 섬유와의 바인딩 특성, PAE와 종이의 이온 결합 그리고 PAE에 의한 PVA의 가교 및 PVA 결정화에 의하여 종이의 건조 및 젖음 지력 특히 신율이 현저히 증가됨을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 2011년도 글로벌 전문기술개발 사업(과제번호: 10039462)에 의하여 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. C. Robert, *The Chemistry of Paper*, The Royal Society of Chemistry, London, 1996.
2. C. S. Maxwell and W. F. Reynolds, *Tappi J.*, **33**, 179 (1950).
3. R. G. Anderson and E. L. Back, *Tappi J.*, **58**, 156 (1975).
4. A. J. Stamm, *Tappi J.*, **42**, 44 (1959).
5. D. F. Caulfield and R. C. Weatherwax, *Tappi J.*, **59**, 114 (1976).
6. A. J. Lindh, S. E. Church, and V. Stannett, *Tappi J.*, **41**, 465 (1958).
7. A. Jurecic, C. M. Hou, K. Sarkanen, C. P. Onofrio, and V. Stannett, *Tappi J.*, **43**, 861 (1960).
8. H. H. Espy and T. W. Rave, *Tappi J.*, **71**, 133 (1988).
9. N. A. Bates, *Tappi J.*, **52**, 1157 (1969).
10. C. E. Farley, "Glyoxated Polyacrylamide Resin", in *Wet-Strength Resins and Their Application*, Lock L. Chan, Editor, Tappi Press, Atlanta, 1994.
11. P. Mendes, M. N. Belgacem, C. A. V. Costa, and A. P. Costa, *Cellulose Chem. Technol.*, **37**, 439 (2003).
12. H. H. Espy, *Tappi J.*, **78**, 90 (1995).
13. L. Nabzar, E. Pefferkorn, and R. Varoqui, *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 380 (1984).
14. C. A. Finch, *Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1973.
15. C. T. Toland, U.S. Pat. 2,402,469 (1946).
16. H. B. Kinsley, U.S. Pat. 5,328,567 (1992).
17. W. E. Carroll, G. Davidowich, G. D. Miller, L. M. Robeson, and J. G. Smigo, U.S. Pat. 5,281,307 (1993).
18. T. L. Pickering and L. M. Robeson, U.S. Pat. 5,380,403 (1993).