

## Polyvinyl Alcohol/Polyamide-epichlorohydrin 복합 지력증강제에 의한 종이 특성 향상

장윤재 · 이활종\* · 강호종†

광 에너지 소재 연구센터, 단국대학교 고분자시스템공학과, \*주티엔에프  
(2014년 2월 11일 접수, 2014년 3월 28일 수정, 2014년 4월 14일 채택)

### Enhancement of Paper Characteristics by Polyvinyl Alcohol/Polyamide-epichlorohydrin Coating as a Complex Strength Additive

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-do 448-160, Korea

\*TNF Corp., Jukjeon-dong, Sugi-ku, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-160, Korea

(Received February 11, 2014; Revised March 28, 2014; Accepted April 14, 2014)

**초록:** Polyvinyl alcohol/polyamide-epichlorohydrin(PVA/PAE) 복합 지력증강제 처리에 따른 종이의 건조 및 습윤 인장강도와 표면특성 변화를 살펴보았다. PVA/PAE 복합 지력증강제를 사용하는 경우, PVA와 PAE를 각각 첨가제로 사용하는 것에 비하여 건조 및 습윤 인장강도 증가와 함께 치수안정성이 우수해 짐을 알 수 있었으며 이는 PVA와 PAE의 물리적인 가교에 의한 결과로 해석할 수 있었다. PVA/PAE의 복합화는 PAE 지력증강제 처리에 의하여 발생하는 종이의 표면 거칠기의 증가를 최소화하며 동시에 사이징도 증가시켜 종이 인쇄 시 색농도 증가에 기여함을 알 수 있다.

**Abstract:** The effect of polyvinyl alcohol/polyamide-epichlorohydrin (PVA/PAE) complex strengthening additive on dry and wet strength and surface properties of paper was investigated. The enhancements of dry and wet strength and dimensional stability were found when PVA/PAE was applied as a complex strengthening additive compared with the cases of applying individual PVA or PAE. This was understood as physical crosslinking between PVA and PAE in the PVA/PAE complex strength additive. This complex strengthening additive also lowered surface roughness and increased sizing. As a result, PVA/PAE complex strengthening additive provided the distinctive gain dot in printed papers.

**Keywords:** polyamide-epichlorohydrin, polyvinyl alcohol, strengthening additive for paper, dry and wet strength, degree of sizing, surface roughness in paper.

## 서 론

종이 강도는 섬유 자체 강도와 섬유와 섬유 사이의 수소결합과 Van der Waals 결합에 의해 결정된다.<sup>1,2</sup> 종이의 강도를 증가시키기 위해서 섬유간 결합력을 증가시키는 것이 필요하며 이를 위하여 고해도를 증가시키는 것이 가장 일반적인 방법이나 고해도가 증가되면 보류도, 유연성, 압축성 등의 종이 고유 특성들이 저하되기 때문에 그 적용에 한계가 있다.<sup>3</sup> 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 고해에 의존하지 않고 셀룰로오스 섬유를 수소 결합하여 종이의 물성을 증가시키는 첨가제가 사용되며 이러한 첨가제를 지력증강제라 한다.

지력증강제는 건조상태의 지력을 증가시키는 건조 지력증

강제와 습윤 상태의 지력을 증가시키는 습윤 지력증강제로 나눌 수 있다.<sup>4</sup> 대표적인 건조 지력증강제로는 천연고분자로 전분이 있고 합성고분자로는 폴리아크릴아미드가 있다. 종이의 주성분인 섬유는 음전하를 띠고 있기 때문에 양성 전분의 과량 첨가에 의하여 지력증가 효과가 없어지며 보류도와 탈수성을 감소시키는 문제가 발생할 수 있다. 폴리아크릴아미드는 섬유의 수산기와 수소결합을 하여 지력을 증가시켜 건조 지력증강제로서 뿐만 아니라 보류향상제, 탈수제 등으로 사용되고 있다. 습윤 지력증강제는<sup>5,6</sup> 산성 조건하에서 사용하는 요소-포름알데히드(UF) 수지나 멜라민-포름알데히드(MF)와 같은 아미노 수지가<sup>7,8</sup> 저렴할 뿐 아니라 성능이 우수하나 최근 들어 환경친화적인 에폭시화 폴리아미드 레진인 polyamide-epichlorohydrin(PAE)가 습윤 지력증강제로 사용되고 있다.<sup>9</sup> PAE는 4차아민에 의해 강하게 양으로 하전되어 있는 고분자로 수산기(-OH)와 카르복실기(-COOH) 등 음전하

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hjkang@dku.edu

를 가지고 있는 셀룰로오스와 흡착하여 종이의 지력을 증가시킨다. 폴리비닐알코올(PVA)은 우수한 기계적 강도, 유연성, 그리고 내 흡수성 및 binding 능력을 가지고 있어 제지 산업에서 표면 및 내부 sizing제 및 pigment 바인딩제로 널리 사용된다.<sup>10</sup> 이와 함께 종이의 습윤지력 향상을<sup>11,12</sup> 위하여 사용되고 있으며 다양한 PVA의 공중합체 및 기능성 PVA가 제지 첨가제로 사용되고 있다.<sup>13,14</sup> 이러한 종이 지력첨가제는 각각 용도에 맞게 사용되어 왔으나 첨가제들의 복합화가 종이의 건조 및 습윤 지력에 미치는 영향에 대한 연구는<sup>15</sup> 많지 않다.

본 연구에서는 지력첨가제로 사용되고 있는 PVA와 PAE의 복합화가 종이의 지력 및 표면 특성에 미치는 영향을 이들을 각각 따로 사용하였을 때와 비교하여 살펴보고 복합화가 종이의 인쇄 특성에 미치는 영향을 함께 살펴보았다.

## 실 험

**재료 및 시편제조.** 본 연구에서는 PAPERCOREA사의 평량이 80 g/m<sup>2</sup>인 재활용 크라프트지(KP)를 PVA/PAE 복합 지력증강제를 표면 처리할 종이로 사용하였다. 가수화도가 98%인 Kuraray사 PVA와 Hercules사의 PAE를 공급받아 PVA와 PAE 각각 1-6 wt% 수용액을 제조하고 이를 각각 10/0, 7/3, 5/5, 3/7, 0/10으로 혼합한 복합 수용액을 제조하였다. 제조된 PVA, PAE 그리고 PVA/PAE 복합 수용액에 KP를 180초간 담구어 둔 후 꺼내어 롤러에 의하여 과량의 수용액을 제거하여 종이에 각각의 지력증강제 수용액이 100% wet pick up되도록 하여 KP를 표면 처리하였다. 복합 수용액이 처리된 종이 건조 시 쉘 생성을 방지하기 위해 표면 처리된 종이를 상온에서 건조하고 열처리에 따른 지력증강제의 특성 변화를 살펴보기 위하여 180 °C에서 10분간 건조하여 표면 처리된 KP를 함께 제조하였다. 습윤 지력 측정 시편은 표면 처리된 종이를 11×11 cm<sup>2</sup>로 절단하여 증류수에 24시간 동안 담구어 제조하고 이때 흡습지를 사용하여 과량의 수분을 제거하였다.

**종이 특성 분석.** PVA, PAE, PVA/PAE 복합 지력 증강제가 처리된 KP의 건조 및 습윤 인장강도를 분석하기 위해서 Lloyd 사의 UTM L10K를 사용하여 KS M ISO 1924-2과 KS M ISO 3781에 의하여 각각 건조 및 습윤 인장강도를 측정하였다. 표면 처리에 따른 KP의 치수안정성 변화를 확인하기 위해서 Mettler사의 TMA.SDTA840를 사용하였다. 각 종이는 5 mm×10 mm로 시편을 제작하여 질소기류 하(56 μL/min)에 승온속도 10 °C/min, 온도범위 25~130 °C 구간에서 길이의 변화를 측정하였다. Veeco사의 Dektak 150 surface profiler를 사용하여 표면 처리된 종이의 표면 거칠기를 측정했다. 이때 표면 처리된 KP를 유리판 위에 평평하게 부착시키고 표면 5000 μm 폭을 300초 동안 굽으며 스캐닝하였다. 표면 처리된 KP의 표면 이미지를 얻기 위해 FE-SEM(Hitachi s-4300)을 이용하여 가속 전압 10 kV로 측정 배율 300배에서

SEM 이미지를 얻었다. 표면 처리 종이의 사이징도를 측정하기 위하여 액체의 침투 특성을 이용한 스테키히트법을 사용하였다. 2% 티오시안산암모늄 용액 위에 KP를 띄우고 즉시 1% 염화철(III) 용액을 마이크로피펫을 사용하여 시편 위에 떨어뜨려 염화철 용액이 KP를 통과하여 티오시안산 암모늄과 접촉하여 적색 반점으로 변하는 시간 즉, 용액이 종이를 통과하는 시간을 측정하였다. 이와 함께 다양한 조성의 복합 지력증강제가 처리된 KP와 처리 전의 KP를 HP 잉크젯 프린터(HP psc 2410)로 인쇄한 후 GretagMacbeth사 Spectrophotometer(SpectroEye)를 이용하여 색농도(CMYK)를 측정하였다.

## 결과 및 토론

Figure 1은 PVA와 PAE 4 wt% 수용액으로 각각 표면 처리된 KP의 건조 및 습윤 인장강도를 측정 후 표면 처리되지 않은 KP의 인장강도와의 차이를 얻고 그 결과를 각각 50% 씩 더하여 얻은 복합 PVA/PAE의 예측 인장강도 결과(theoretical value)와 실험적으로 PVA/PAE 4 wt% 복합수용액으로 표면 처리된 KP의 건조 및 습윤 인장강도(experimental value)를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 지력증강제의 표면 처리에 의하여 건조 및 습윤 인장강도 모두가 증가됨을 알 수 있다. PVA와 PAE를 각각 지력증강제로 사용하는 경우, 건조 지력 증강에는 효과가 있는 반면 습윤 지력 증가에는 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 이는 건조 지력 증강제로 사용되는 PVA가 수분에 상대적으로 약함에 기인되는 결과이다. 하지만, 표면 처리된 KP를 열처리하면 PVA 결정화를<sup>16</sup> 유발시켜 건조 및 습윤 강도의 증가에 도움을 줄 수 있다. PVA/PAE 혼합 수용액으로 처리된 KP는 PVA와 PAE로 각각 처리된 KP에 비하여 월등히 우수한 인장강도를

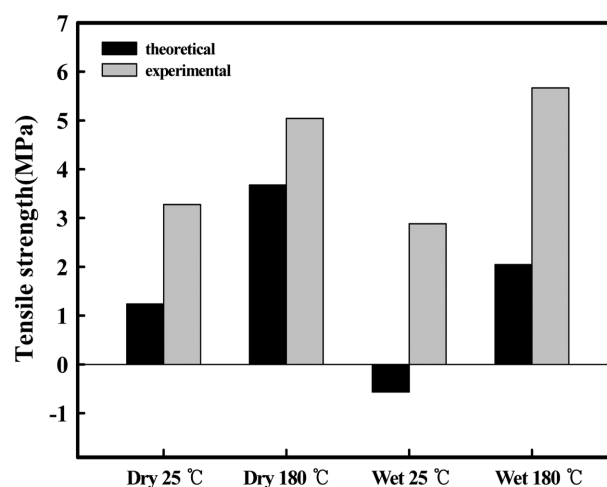


Figure 1. Effect of PVA/PAE (5/5) complex additive on tensile strength of the Kraft paper.

가짐을 알 수 있으며 특히, 습윤 인장강도의 증가가 두드러짐을 확인할 수 있다. PVA와 PAE의 복합화는 전보에서<sup>16</sup> 언급한 바와 같이 PAE는 습윤 지력증강제로 PVA는 건조 지력증강제의 역할을 하나 이들을 복합화하여 사용하는 경우, 습윤 및 건조 지력 증강제로 동시에 사용할 수 있음을 알 수 있으며 각각 사용하는 것보다 우수한 건조 및 습윤 인장강도를 얻는다. PVA와 PAE의 혼합이 아무런 영향을 주지 않는다면 예측 결과와 실험 결과가 유사한 인장강도를 보여야 하나 Figure 1에서 확인된 예측치와 실험치의 차이는 전보에서 확인된 바와 같이 PAE의 첨가가 PVA에 물리적 및 화학적 영향을 미침을 알 수 있다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 PVA/PAE 복합화가 습윤 지력에 더 효과적임을 알 수 있는데 이는 이들의 물리적 가교에 의하여 종이의 내수성의 증가에 따른 결과임을 다시 한 번 확인할 수 있다.

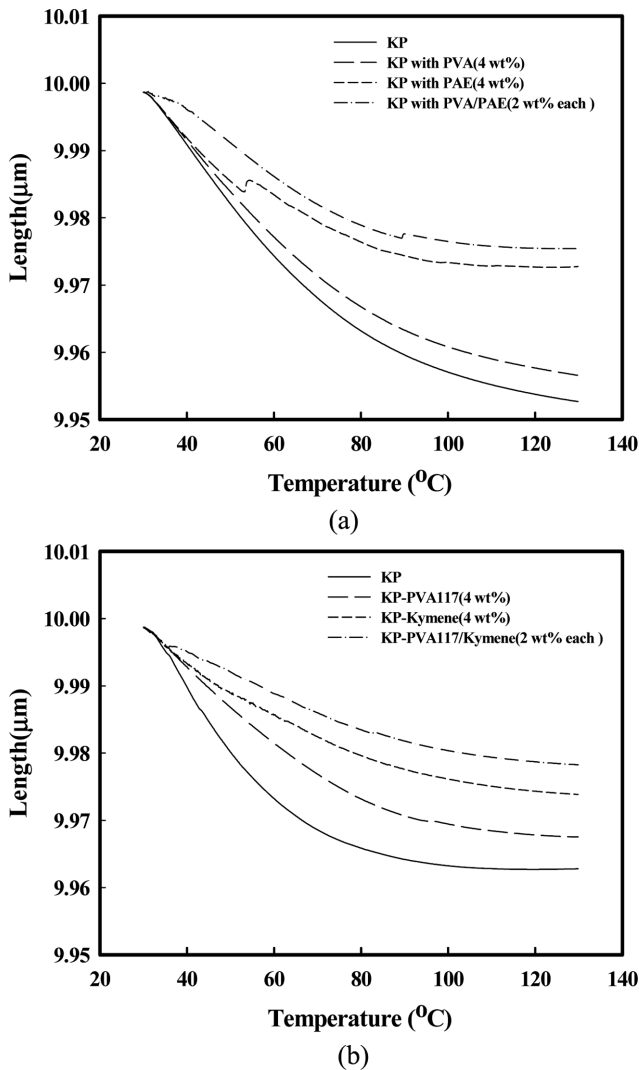
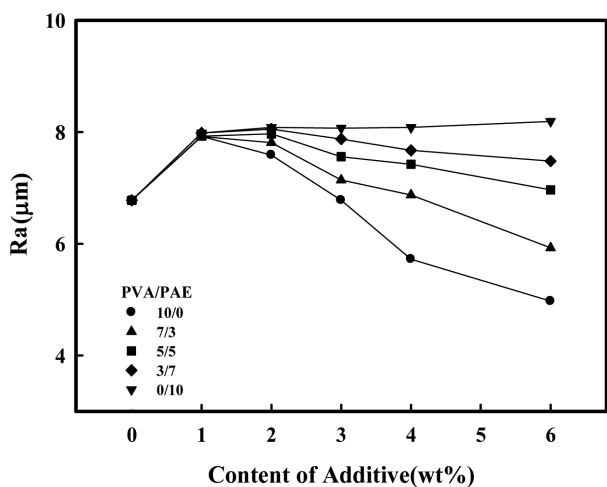


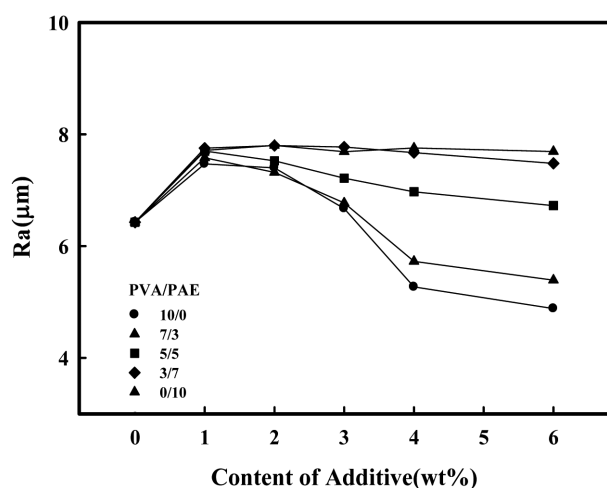
Figure 2. Dimensional stability of Kraft paper treated by PVA, PAE and PVA/PAE additives at (a) 25 °C; (b) 180 °C.

종이 인쇄공정에서 종이의 인장강도와 함께 종이의 치수안정성 또한 고려되어야 한다. 인쇄공정 종류에 따라 종이에 열이 가해지기도 하며 이에 따른 종이 치수 변형이 최소화되어야 한다. 일반적으로 고분자 필름은 유기물 특성상 온도가 증가함에 따라 팽창이 일어나 치수가 증가하나 종이의 경우 Figure 2와 같이 수축이 일어남을 알 수 있다. 이는 종이 형성과정에서 셀룰로오스 섬유가 층상구조를 이루고 있으며 층마다 결합하는 에너지가 달라 변형률에 차이가 있어 쥘이 생김으로 수축이 발생하게 된다. Figure 2에서 보는 바와 같이 표면 처리되지 않은 KP보다 KP에 PVA, PAE, PVA/PAE를 표면 처리한 순으로 치수안정성이 개선됨을 보인다. 결정화와 물리적 가교보다 화학적 가교를 하는 PAE를 처리한 종이가 더 우수한 치수안정성을 가지며 두 첨가제를 같이 사용하여 물리적 가교를 동시에 유발시킨 종이의 치수 안정성이 가장 우수함을 알 수 있다. Figure 2(b)는 180 °C에서 열처리된 PVA, PAE, PVA/PAE 표면 처리된 종이는 열처리에 의한 PVA의 자체 가교 및 PVA/PAE의 물리적 가교에 의하여 셀룰로오스와 첨가제의 결합력이 강해져 열처리 전에 비하여 보다 우수한 치수안정성을 보임을 알 수 있다.

기계적 특성, 치수안정성과 함께 종이의 가장 중요한 기능 중에 하나인 인쇄성을 좌우하는 요인으로 표면 특성은 매우 중요하다. Figure 3은 surface profiler를 이용하여 지력증강제로 표면 처리된 KP의 표면 거칠기를 측정하여 1 wt%의 PVA와 PAE의 표면처리에 의하여 종이 표면 거칠기가 다소 거칠어져 과도한 표면 거칠기로 인한 잉크의 번짐을 예측할 수 있다. PAE의 경우 첨가량을 더 증가시켜도 표면 거칠기에는 변화가 없는 반면 PVA의 경우 첨가량 증가에 따라 표면 거칠기가 감소하는 것을 알 수 있다. 첨가제의 종류에 상관없이 소량의 첨가제가 셀룰로오스 표면에 코팅됨에 따라 표면이 거칠어짐을 보이나 PAE는 PVA와는 달리 섬유간의 비인더 역할이 아니라 화학적인 결합에 의한 습윤 강도를 증가시키기 때문 첨가 함량이 종이의 표면 특성에 큰 영향을 미치지 않는 반면 PVA의 경우 PVA가 KP 표면에 코팅되어 섬유 사이 공극에 채워지면서 표면 사이징제 역할을 동시에 하여 첨가량이 증가함에 따라 표면 거칠기가 감소됨을 알 수 있다. PVA와 PAE를 혼합하여 사용하는 경우에도 PVA의 함량에 따라 변하는 거칠기 값을 확인할 수 있고 열처리의 경우 각각 첨가제에 따른 함량의 증가는 같은 경향성을 보이며 종이에 수분이 제거됨에 따라서 거칠기 값이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 따라서 종이의 강도 증가를 위한 PVA의 첨가는 인쇄 시 잉크의 망점 높낮이 차에 의해 선명함이 떨어지는 것을 방지해주며 종이의 친수성과 공극 크기로 인한 잉크의 과도한 번짐 현상을 막아주어 종이의 인쇄성을 향상시킬 것으로 예측된다. 이러한 PVA에 의한 표면 거칠기의 감소는 PVA와 PAE를 혼합하여 사용하면 이들 간의 가교에 의하여 PVA의 흐름특성이 떨어지며 표면사이징 효과가 감소되어 결



(a)



(b)

Figure 3. Surface roughness of Kraft paper treated by PVA, PAE and PVA/PAE at (a) 25°C; (b) 180°C.

과적으로 표면 거칠기 감소가 둔화됨을 알 수 있다.

Figure 4는 KP와 PVA, PAE, PVA/PAE(5/5) 복합 지력증강제로 표면 처리된 KP의 SEM 이미지를 나타내었다. KP는 섬유와 섬유 사이 공극이 많이 존재하는데 반면, 첨가제로 표면 처리된 KP는 공극이 현저히 줄어들음을 알 수 있으며 PAE 보다는 PVA와 PVA/PAE로 표면 처리된 종이의 표면이 섬유 사이를 더 잘 연결하여 공극이 없는 구조를 형성함을 알 수 있다. 열처리된 KP도 같은 경향을 보이나 열처리로 인해 섬유가 수축되어 더 밀집되어 있는 구조를 보인다. 이러한 밀집된 구조는 종이 강도를 증가시키거나 구조의 밀집화로 종이 표면 거칠기가 줄어들음을 알 수 있다.

Figure 5는 스테키히드 방법으로 측정된 PVA, PAE, PVA/PAE로 표면 처리된 KP의 사이징도 즉, 내수성을 나타내었다. 2 wt% 이하의 첨가제로는 표면 처리된 종이의 사이징도는 표면 처리 전에 비하여 크게 증가하지 않음을 알 수 있으

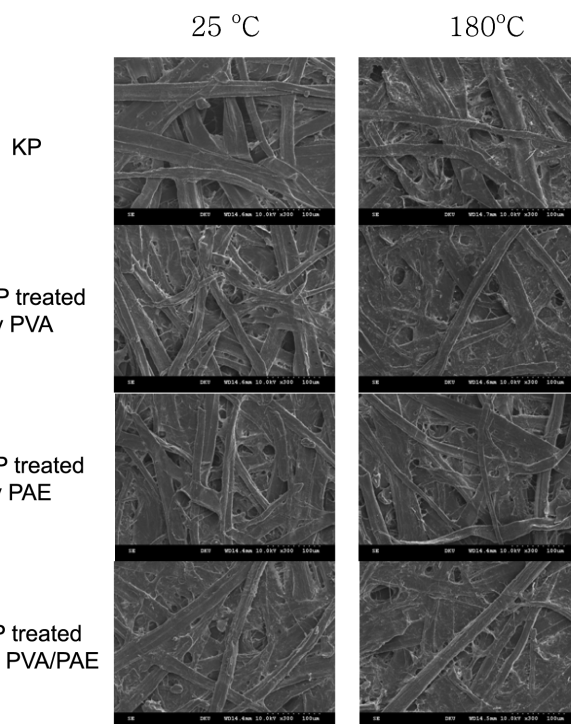
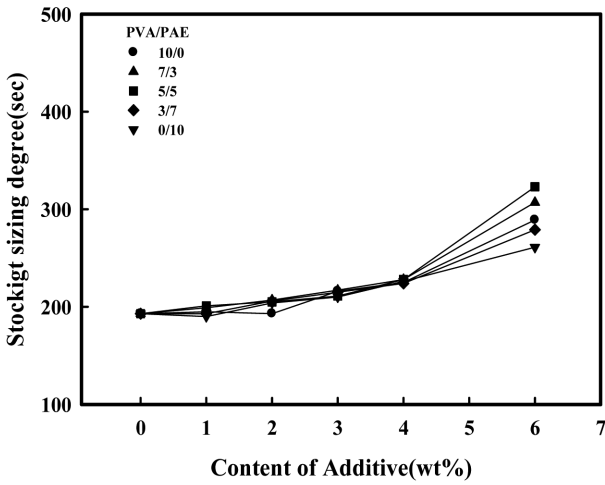


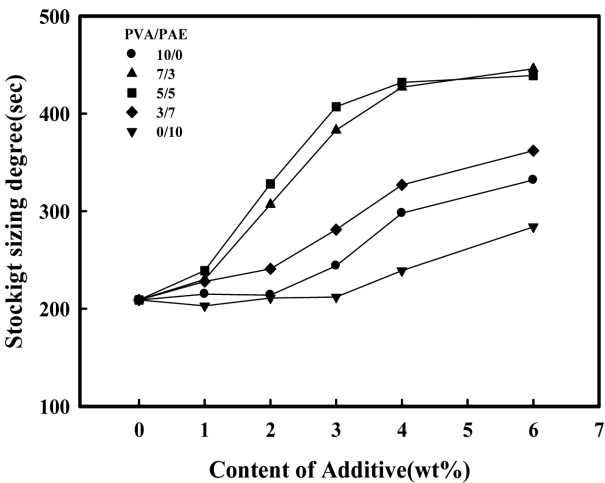
Figure 4. SEM microphotographs of Kraft paper (KP) treated by PVA, PAE, and PVA/PAE.

며 함량을 증가시켰을 경우 PVA, PAE 그리고 PVA/PAE 모두 사이징도가 증가됨을 알 수 있다. 이는 모든 첨가제가 섬유와 섬유 사이의 공극을 감소시키고 섬유 표면에 코팅되기 때문에 섬유의 물에 의한 팽윤을 방지하기 때문이다. 특히 사이징제로 사용되는 PVA에 의한 공극 감소가 두드러져 함량에 의한 사이징도 증가가 가장 큼을 알 수 있다. 열처리를 하는 경우 PVA의 결정화에 의하여 친수성이 감소되며 따라서 사이징도가 현저히 증가됨을 알 수 있다. PVA/PAE를 혼합하여 사용하는 경우, PAE와 섬유의 화학적 결합과 PVA와 PAE의 물리적 가교가 동시에 발생되면서 현저하게 사이징도를 증가시켰음을 알 수 있다.

Figure 6은 PVA, PAE, PVA/PAE 지력증강제로 표면 처리된 KP의 인쇄 시 색농도(CMYK)의 함을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 표면 처리가 된 KP가 표면 처리되지 않은 KP보다 색농도가 우수함을 알 수 있다. PAE의 경우 양전하성을 띠고 있어 음이온성인 잉크의 고착이 빠르게 진행되어 소량 표면 처리에 의하여 인쇄성이 우수해진 것으로 보이고 PVA는 표면의 거칠기를 낮추어 번짐 현상(feathering)을 방지하여 인쇄성이 증가하는 현상을 보이며 지력증강제의 양이 증가될수록 그 특징이 잘 나타난다. PAE의 경우, 종이를 열처리하였을 때 인쇄성이 현저히 감소함을 보이는데 이는 화학적 가교로 인해 양전하성을 띠지 못하여 나타나는 현상과 PAE 필름형성 감소에 따른 잉크 흡수의 증가로 생



(a)



(b)

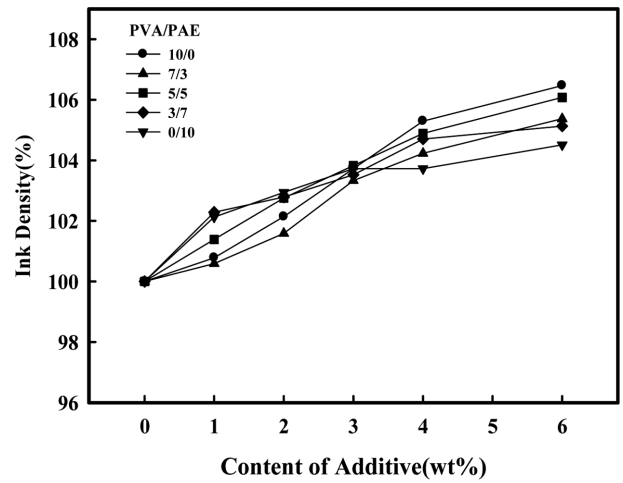
Figure 5. Degree of Stockigt sizing in Kraft paper treated by PVA, PAE, and PVA/PAE at (a) 25 °C; (b) 180 °C.

각된다. PVA/PAE 복합 지력증강제를 사용하는 경우 인쇄성이 PVA를 단독으로 사용하는 것보다 낮음을 알 수 있으며 이는 복합화에 따른 표면 소수성이 증가하기 때문으로 판단된다.

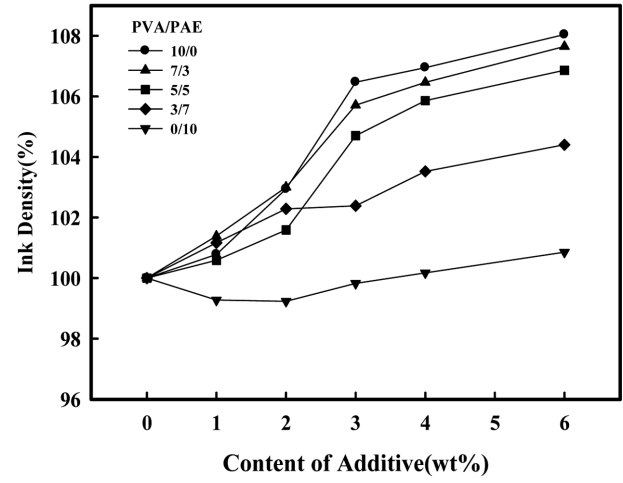
### 결론

본 연구에서는 PVA/PAE 혼합물을 크라프트 종이의 복합 지력증강제로 적용하여 이들의 복합화가 종이의 기계적 특성과 표면 특성에 미치는 영향 그리고 이에 따른 인쇄성 변화를 살펴본 다음 결론을 얻을 수 있었다.

PAE와 PVA의 혼합에 따른 물리적 가교에 의하여 PVA/PAE 복합 지력증강제는 PVA 및 PAE 지력증강제에 비하여 우수한 건조 및 습윤 인장강도 증가를 보여줌을 알 수 있으며 특히 습윤 인장강도 증가에 효과적임을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Figure 6. Gain dots on Kraft paper treated by PVA, PAE and PVA/PAE at (a) 25 °C; (b) 180 °C.

PVA/PAE 복합 지력증강제를 적용하는 경우, PVA와 PAE를 각각 사용한 경우에 비하여 보다 우수한 치수안정성을 유지시켜 주며 이 또한 PAE와 PVA의 물리적 가교로 해석할 수 있었다.

소량의 PVA, PAE 그리고 PVA/PAE 지력증강제의 표면 처리는 종이의 표면 거칠기를 증가시키나 PVA의 경우 4 wt% 이상의 첨가에 의하여 종이의 섬유에 공극을 줄여주는 역할을 하여 표면 거칠기가 낮아짐을 알 수 있어 PVA/PAE의 복합화에 의하여 지력증강제 첨가에 따른 표면 거칠기의 증가를 최소화할 수 있음을 알 수 있었다.

복합 지력증강제에 의한 표면 처리는 사이징도, 거칠기 특성에 영향을 미쳐 보다 우수한 인쇄특성을 보이며 표면 처리 후 열처리하는 열처리에 의한 PAE의 양이온성 특징이 사라져 지력증강제가 인쇄성에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.

**감사의 글:** 본 연구는 2011년도 글로벌 전문기술개발 사업에 의하여 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. J. C. Roberts, *The Chemistry of Paper*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 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. J. M. Park, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **5**, 3 (2002).
5. J. C. Roberts, *Paper Chemistry*, Blackie Academic & Professional, London, 1996.
6. K. J. Hipolit, *Chemical Processing Aids in Papermaking: A Practical Guide*, TAPPI Press, Atlanta, pp.129-148 (1992).
7. D. F. Caulfield and R. C. Weatherwax, *Tappi J.*, **59**, 114 (1976).
8. M. Dunky, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **18**, 95 (1998).
9. H. E. Herbert, *Tappi J.*, **78**, 4 (1995).
10. C. A. Finch, *Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications*, John Wiley & Sons, New York, p. 277 (1973).
11. A. J. Lindh, S. E. Church, and V. Stannett, *Tappi J.*, **41**, 9 (1958).
12. A. Jurecic, C. M. Hou, D. Sarkanen, C. P. Donofrio, and V. Stannett, *Tappi J.*, **43**, 10 (1960).
13. C. T. Toland, U.S. Patent 2,402, 469 (1946).
14. H. B. Kinsley, U.S. Patent, 5,328, 567 (1992).
15. D. J. Son and B. Y. Kim, *J. Korea TAPPI*, **37**, 63 (2005).
16. Y. Jang, H. Lee, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **37**, 730 (2013).