

분무방식에 의한 NFC(Nano-Fibrillated Cellulose)의 제지공정 적용 방안 탐색 연구

이광섭 · 김창근 · 이재훈 · 이태주 · 류정용^{1†}

접수일(2015년 7월 15일), 수정일(2015년 8월 20일), 채택일(2015년 8월 22일)

Studies on Application of Spray of Nano-fibrillated Cellulose to Papermaking Process

Kwang Seob Lee, Chang Geun Kim, Jae Hoon Lee, Tai Ju Lee and Jeong Yong Ryu^{1†}

Received July 15, 2015; Received in revised form August 20, 2015; Accepted August 22, 2015

ABSTRACT

In recent years, it had focused on the improvement of paper properties by addition of NFC (Nano-fibrillated Cellulose). Although the addition of NFC to wet-end of papermaking process could be suggested as a new solution to improve the strength properties of paper, it was not possible to avoid the bad drainage caused by the added NFC's choking pores of wet web. Instead of the direct addition to wet-end, spraying of NFC to web in wire-section was tried in this study and evaluated by checking various paper properties including surface smoothness, tensile strength, folding endurance and stiffness. According to the increase of spraying amount of NFC, above mentioned paper properties were enhanced without excessive deterioration of drainage. Compared with direct introduction to wet-end, spraying could be regarded as a more proper method to enhance the surface smoothness and strength properties of paper.

Keywords: Nano-fibrillated cellulose, grinding, strength characteristics, recycled pulp

• 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea)

1 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Science, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: jyryu@kangwon.ac.kr

1. 서론

원가절감 등의 목적으로 종이제품 생산 시 충전물 투입량을 증가시키려는 경향이 최근 두드러지고 있다. 일반적으로 종이내부에 충전물량이 증가하게 되면 종이의 불투명도 및 면성 등은 개선되지만 종이 강도가 급격히 감소되는 문제가 발생한다. 순환제지자원을 활용한 재활용 종이의 사용량 역시 증가하는 추세인데, 재생펄프는 각질화로 인해 천연펄프에 비해 섬유 결합성능 저하, 섬유장 감소 및 다량의 미세분을 포함하는 원료 특성을 갖는다. 따라서 재활용 종이는 천연펄프로 초지된 종いと 비교하여 낮은 강도물성을 나타낸다. 고해나 니딩과 같은 기계적 처리로 재생펄프 물성을 개선하는 방법을 고려할 수 있으나 그 효과는 미약한 실정이다.

종이 강도를 개선할 목적으로 다양한 지력증강제 등이 개발되어 온 바, 최근에는 나노셀룰로오스에 의한 종이 강도 개선 사례가 주목받고 있다. 나노셀룰로오스 중 하나인 NFC(nano-fibrillated cellulose)는 목재섬유를 그라인더나 호모게나이저 등으로 처리하여 제조되는데 구조적으로 높은 종횡비(aspect ratio)와 비표면적을 지니며 종이에 우수한 열안정성 및 기계적 강도를 부여해주는 것으로 보고되고 있다.¹⁾

NFC의 강도 개선효과에 대해서 많은 연구논문들이 보고되고 있는데,^{2,3)} Aspler 등²⁾은 제지와 판지산업을 습부 첨가제로서 NFC의 상업적 적용 잠재력이 큰 시장이라 보고한 바 있다. 이처럼 NFC의 첨가제로서 가치가 높지 평가된 바 있지만, Lindström 등³⁾은 NFC의 습부 적용 시 와이어 섹션 탈수특성이 저해되는 문제가 있음을 지적하였고 PFI(Paper and Fibre Research Institute) 연구진 역시 TMP 기반 지료에서 강도물성을 크게 개선시킬 수 있었지만 나노셀룰로오스의 매우 높은 보수성은 NFC의 상업적 적용에 있어 제한요인임을 보고하였다.⁴⁾ 실제 본 연구팀이 RDA(retention drainage analyzer) 수초 시 탈수성 변화를 살펴본 결과, 습부에 NFC 첨가량이 증가할수록 탈수성이 저하됨을 확인할 수 있었다. 이를 극복하기 위해서는 NFC를 지료 내 투입하는 전통적인 방법이 아닌 새로운 투입방법으로 대체되어야 한다고 판단된다.

본 연구에서는 재생펄프 지료의 RDA 초지 시 프레스 탈수 전 습지필에 분무형태로 SwBKP NFC 현탁액을 적용함에 따른 물성변화를 분석하면서 탈수저항 없이 제지

공정 습부에 효율적으로 NFC를 적용하는 방안을 탐색하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

NFC를 제조하기 위한 공시펄프로 국내 J사로부터 분양받은 침엽수 표백 크라프트(SwBKP)를 사용하였고, RDA 초지를 위한 지료 역시 DIP 100% 지료와 DIP+TMP가 70/30%로 혼합된 지료를 국내 J사로부터 분양받아 사용하였다. 분양받은 지료 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Properties of stock

Items	Unit	DIP (100%)	DIP+TMP (70/30%)
Solid content	%	3.82	3.03
pH		7.24	7.64
Freeness	mL, CSF	475	423
Fiber	%	75.3	76.4
Fines	%	24.7	23.6

2.2 실험방법

2.2.1 NFC 제조

실험용 비터기를 이용하여 SwBKP를 3시간 동안 고해 처리하여 여수도 0 mL CSF가 되도록 고해한 후, 화학약품에 의한 전처리 없이 Super Masscolloider(Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan)를 이용한 그라인더 기계적 방법에 의해 지료농도 1.45% 조건으로 그라인더 스톤 압력게이지를 [-]10단계로 고정하고 0.75 L/min 유량조건으로 20회 통과토록 처리하여 NFC를 제조하였다. 그라인더 상부로 처음 주입된 지료가 그라인더 스톤을 통과하면 1회 처리된 나노피브릴화 셀룰로오스라고 규정하였다. Fig. 1은 제조된 NFC의 주사전자현미경 사진이며, 그 특성은 Table 2에 나타낸 바와 같다.

2.2.2 NFC 스프레이 분사 처리

NFC의 습부 분무적용 효과를 살펴보기 위하여 먼저 습지필을 준비한 후 NFC를 그 위에 분무하고 각 분무량

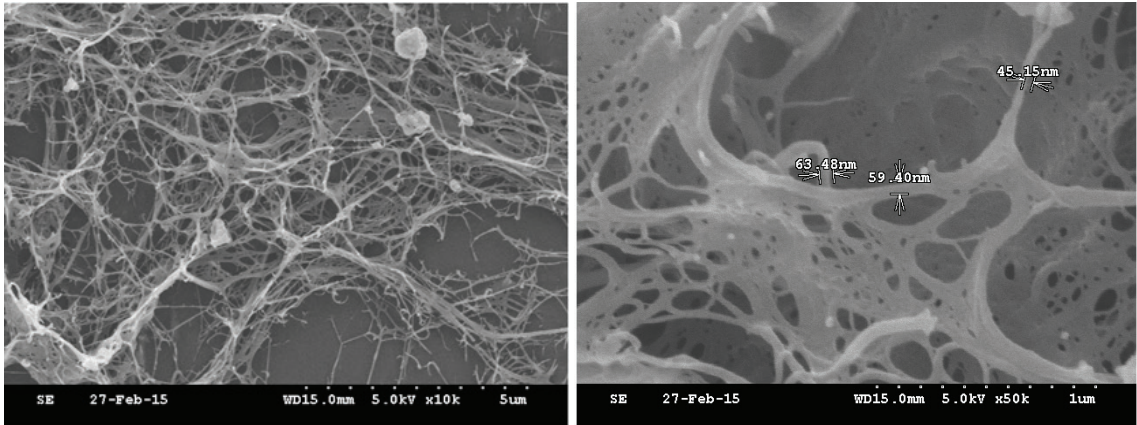


Fig. 1. SEM image of nano-fibrillated cellulose. Magnification: ×10,000 (Left), ×50,000 (Right).

Table 2. Properties of NFC

Pass (ea)	Low shear viscosity (cPs, 60 RPM, No.4 spindle)	Solid content (%)
20	5,019	1,45

에 따른 종이의 특성변화를 분석하였다.

J사로부터 분양받은 DIP 100% 지료와 DIP와 TMP의 혼합 지료를 농도 0.3%로 희석한 후, RDA를 이용하여 농도가 7-10%인 습지필을 제조하였다. 분무기를 이용하여 0.5% 농도로 희석된 NFC 현탁액 분무량을 전건 무게로 0, 0.25±0.1, 0.5±0.1, 1±0.1 g/m² 되도록 습지필에 균일하게 분무하였다. 이렇게 준비된 습지필 상, 하단에 합습지를 덧대고 무게 11 kg의 쿠우치롤을 이용하여 압착하였다. 쿠우치된 습지필 시편을 10 kgf/cm² 압력으로 2분간 압착을 한 후 실험실용 실린더 드라이어 건조기를 이용하여 건조하였다.

Fig. 2는 NFC 현탁액 분무 시 습지필 표면에 분산되는 정도를 살펴보기 위하여 NFC 현탁액을 0.5% 농도로 조정된 후, NFC 분무량이 단위 면적당 전건무게로 0.25±0.1, 0.5±0.1, 1±0.1, 2±0.1 g/m²이 되도록 PET(polyethyleneterephthalate) 필름에 각각 분사하였다. 나노수준으로 미분화된 NFC 비표면적은 145-150 g/m² 인 것으로 보고된 바 있는데,⁵⁾ Fig. 2에서 보는 바와 같이 NFC 분사량이 소량임에도 불구하고 매우 큰 비표면적 특성으로 PET 필름 표면이 충분히 커버되고 있다.

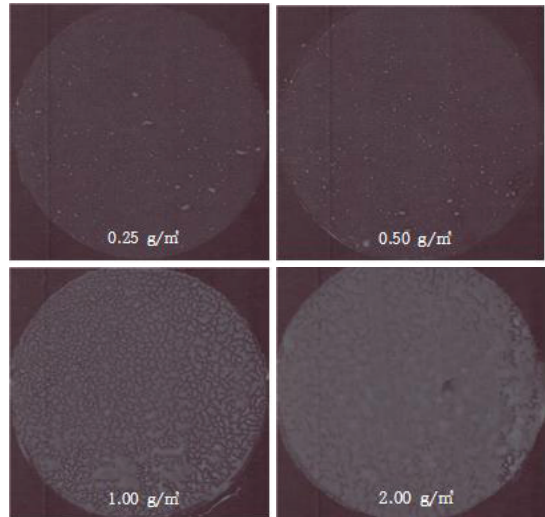


Fig. 2. Surface coverage by spray with NFC.

2.2.3 종이물성 분석

RDA 초지된 종이는 온도 23±1℃, 상대습도 50±2% 조건에서 24시간 이상 조습처리한 후 물성으로 TAPPI Test Methods에 의거하여 PPS 거칠음도, Bentsen 평활도, 인장강도, 휨강성, 내절도 등을 측정하였다. 광학적 특성은 L&W사의 Elrepho Spectrophotometer를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 NFC 스프레이 적용에 따른 수초지 표면, 외관특성

Figs. 3과 4는 NFC 투입량에 따른 PPS 거칠음도와 Bentsen 평활도 분석 결과이다. PPS 거칠음도와 Bentsen 평활도 값은 면이 평활할수록 감소하게 되는데 NFC 투입량이 증가할수록 표면평활성이 개선되었다. 그리고 Fig. 5는 NFC 분무량 증가에 따른 투기저항성 결과이다. 분무량 증가에 따라서 투기저항성이 직선적으로 증가하였다. NFC의 특징 중 하나는 섬유가 미분화되면서 비표면적이 증가하고 종횡비가 커지면서 섬유상호간 결합능력이 증가하여 치밀한 네트워크 그물망 구조를 형성하는 것이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이, NFC가 수초지 표면에 분사되어 치밀한 나노셀룰로오스 네트워크 구조를 형성하고 지필 표면의 공극과 섬유간 결합 사이에 존재하는 요철(凹凸) 부분을 메우면서 NFC 투입량이 증가할수록 투기저항성이 증가하고 표면 커버리지가 개선되었다.

주로 인쇄 용도로 사용되는 도공지는 인쇄적성 향상을 위해서 표면 평활성이 중요하다. 도공지 평활성에 영향을 미치는 영향인자 중에서 원지 거칠음도는 매우 중요하다. 특히, 도피량이 적은 저평량지일수록 원지 거칠음도가 도공지 면성에 미치는 영향은 커진다.⁶⁾ 따라서 NFC 증량에 따른 면성 개선은 비도공 인쇄용지 뿐 만 아니라 도공 인쇄용지 표면 평활성 개선에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 판단된다.

종이의 백색도는 457 nm 파장에 대한 빛의 반사율을 선택적으로 측정하여 얻는 값으로서 종이의 흰 빛에 대한 밝기이다. 백색도에 영향을 미치는 주요 인자로는 착색안료, 염료, 충전용 안료 그리고 펄프의 백색도 등이 있다. 이들 인자들은 종이의 입사광을 산란시키고 파란색 빛의 흡수에 영향을 미친다.^{7,8)}

Fig. 7에서 보는 바와 같이 재생펄프 기반 습지필에 SwBKP로부터 제조된 NFC 분무량이 증가할수록 미미한 백색도 감소 경향이 나타났고 NFC 분무량에 따른 백색도 감소폭이 DIP+TMP 조건에서 더 컸다. 그리고 펄프 백색도가 높은 TMP 펄프가 혼합된 DIP+TMP 지료 조건이 DIP 100% 지료 조건과 비교하여 종이의 백색도가 높게 나타났다. 펄프 백색도는 종이의 백색도에 가장 큰 영향을 주는데⁷⁾ TMP 펄프 혼합에 따른 큰 백색도 차이는 TMP 펄프 백색도의 영향이 반영된 결과라고 판단

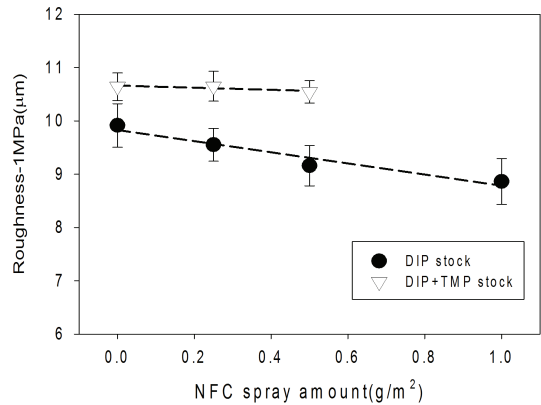


Fig. 3. Roughness depending on NFC.

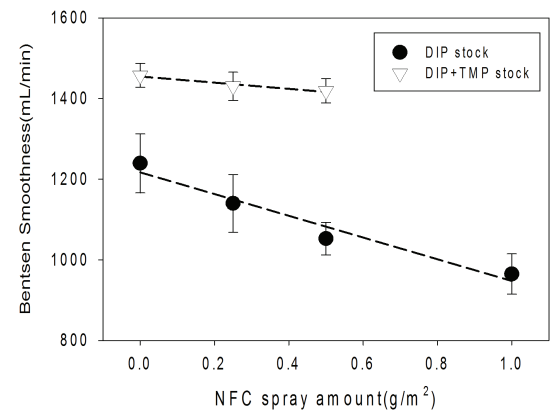


Fig. 4. Smoothness depending on NFC.

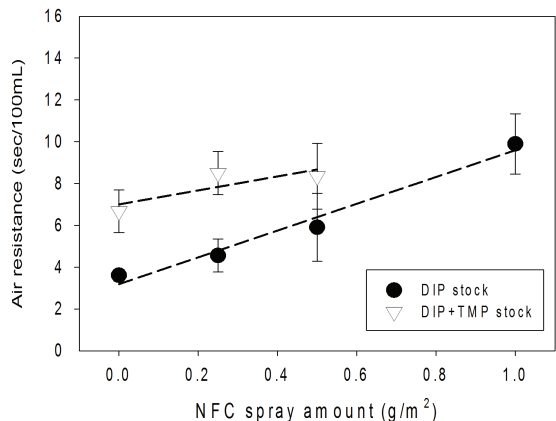


Fig. 5. Air resistance vs. spraying amount of NFC.

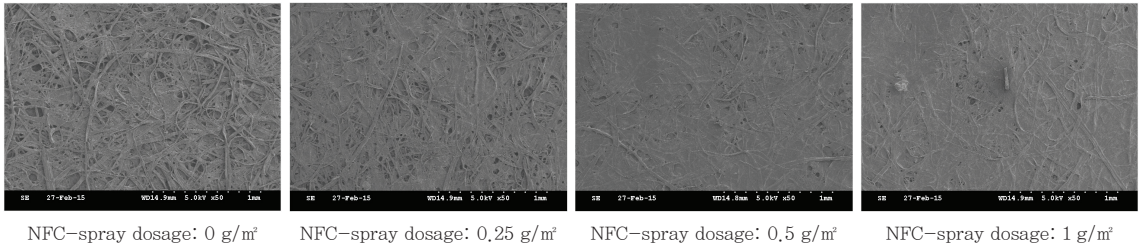


Fig. 6. SEM images of paper surface according to the spray amount of NFC.

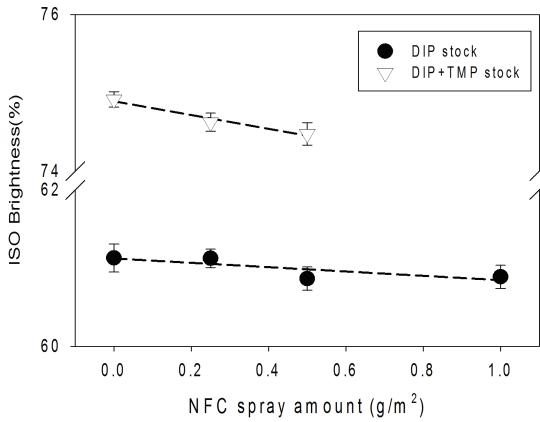


Fig. 7. Brightness vs. NFC spray amount.

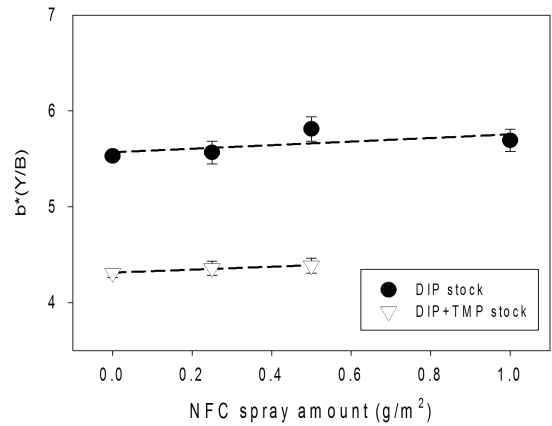


Fig. 8. Color shade(b*) vs. NFC spray amount.

된다. 종이의 백색도를 측정하는 457 nm 빛의 파장은 가시광선 영역중에서 파란색 영역에 속하는데 지료에 파란색 계통의 염료나 안료를 사용하여 종이의 백색도를 높이는 수단으로 사용하기도 한다. 특히, 종이의 색상이 초록색 혹은 노란색의 영역으로 갈수록 400-500 nm 파장의 빛을 많이 흡수하기 때문에 백색도를 크게 저하시킨다.⁷⁾ Fig. 8은 NFC 분무량 증가에 따른 b*값의 변화이다. NFC 분무량이 증가할수록 종이의 색상 b*값이 증가하였다. b*값의 증가는 노란색 영역으로의 이동을 의미하고, b*값의 감소는 파란색 영역으로의 이동을 의미한다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 NFC 분무량 증가는 노란색 영역으로 이동하기 때문에 400-500 nm의 빛을 흡수를 증가시켜 종이의 백색도를 감소시키는 것으로 판단된다.

총 투과된 빛에 의하여 종이의 불투명도가 결정되며 종이 내부에서 불투명도를 지배하는 요인은 빛의 산란과 흡수이다. 종이 내에서 빛의 흡수가 크거나 산란이 많으면 투과하는 빛이 감소하여 종이는 불투명하게 보이며 투과하는 빛이 많을수록 불투명도는 떨어져 종이의 투명도는 높아진다. 빛의 산란 정도를 나타내는 지표가 광산란계수이고 흡수되는 정도를 나타내는 지표가 광흡수계

수이다. 광흡수계수와 광산란계수의 비에 의하여 반사율이 결정되고 반사율은 산란보다는 광흡수에 의하여 영향을 받게 되는데 반사율이 감소하면 불투명도는 증가한다.⁷⁾ Figs. 9-11은 NFC 분무량 증가에 따른 불투명도, 광산란계수 및 광흡수계수 결과이다. 지필에서 NFC 투입량이 증가할수록 불투명도 및 광흡수계수는 증가했고

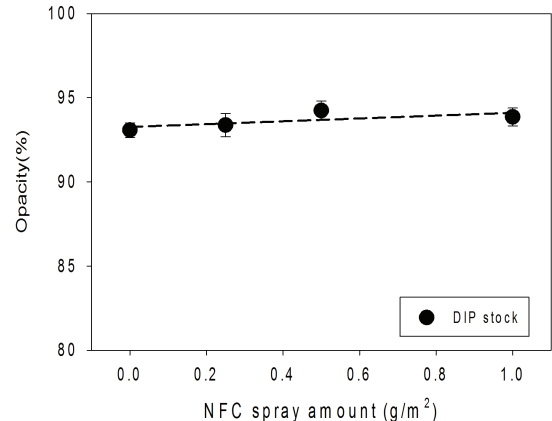


Fig. 9. Opacity vs. NFC spray amount.

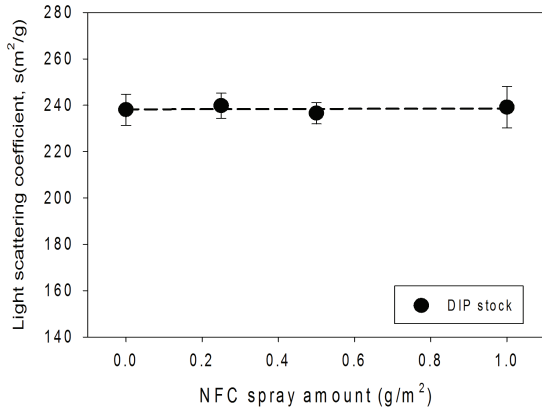


Fig. 10. Light scattering coefficient vs. NFC spray amount.

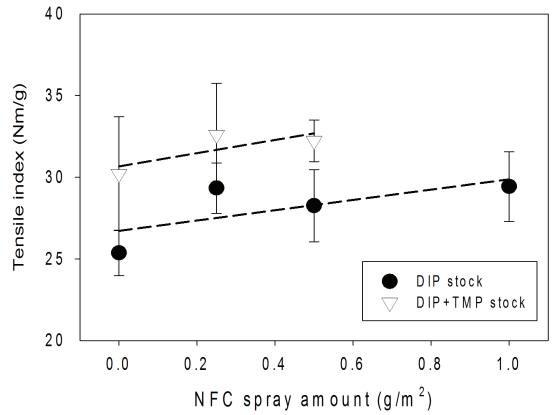


Fig. 12. Tensile strength vs. spraying amount of NFC.

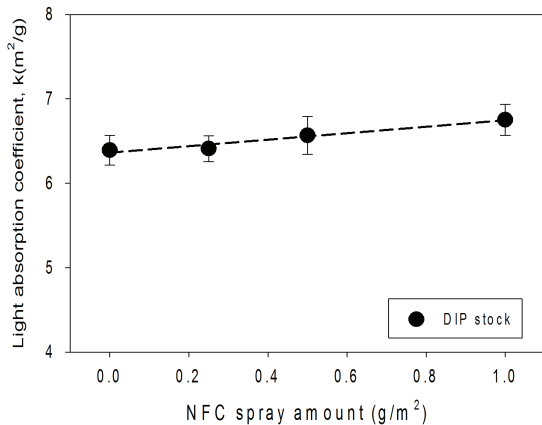


Fig. 11. Light absorption coefficient vs. NFC spray amount.

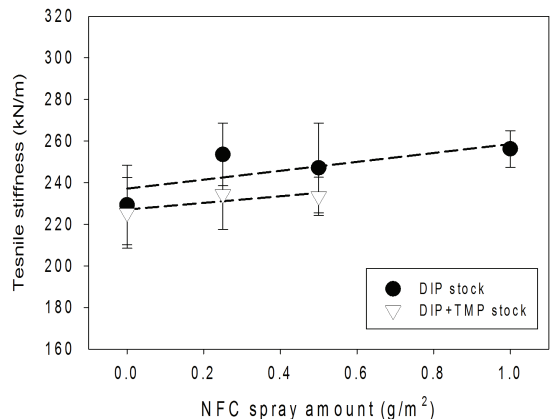


Fig. 13. Tensile stiffness vs. spraying amount of NFC.

광산란계수는 일정하게 유지하고 있다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 NFC는 빛의 흡수를 증가시켜 종이에서 반사율을 감소시켜 불투명도를 개선시킨 것으로 판단된다.

3.2 NFC 스프레이 적용에 따른 수초지 기계적 특성

재생섬유의 강도저하 원인을 다음과 같이 정리해볼 수 있다. 첫째, 재생섬유는 천연펄프와는 달리 몇 차례의 건조-재습윤 과정을 거친 섬유로서 각질화가 조장되는데, 섬유의 각질화로 인한 섬유 세포벽의 팽윤성이 저하되고 섬유간 결합을 감소시켜 종이 강도 저하를 유발하는 사례가 있다. 둘째, 섬유 간 결합능력을 증대시키기

위한 고해처리 시 섬유가 쉽게 절단되고 상처 입으면서 종이의 강도가 저하되는 사례를 들 수 있다.^{7,9)} 이에 본 연구에서는 NFC의 습부 분무처리를 통한 종이 강도 변화를 분석하고 재생섬유 기반 종이의 강도 개선가능성을 평가하였다.

Figs. 12-15는 NFC 분무량 증가에 따른 인장강도, 휨강성, 내절도 등과 같은 강도 변화를 분석한 결과이다. NFC 분무량이 증가할수록, 인장강도, 휨강성, 내절도 등 전반적인 강도물성이 개선됨을 확인하였다.

NFC의 탄성률은 145-150 GPa로 fiber network 탄성률 40 GPa과 비교하여 약 3-4배 높다.⁵⁾ Fig. 16에서 보는 바와 같이 습부에 NFC 분무량이 증가될수록 탄성률이 증가하였다. 종이의 휨강성은 탄성률에 종이 두께

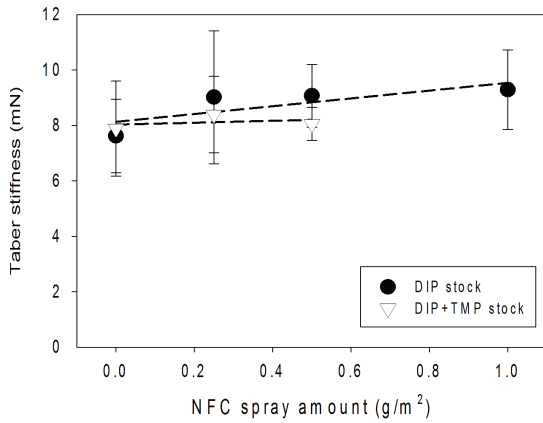


Fig. 14. Stiffness vs. spraying amount of NFC.

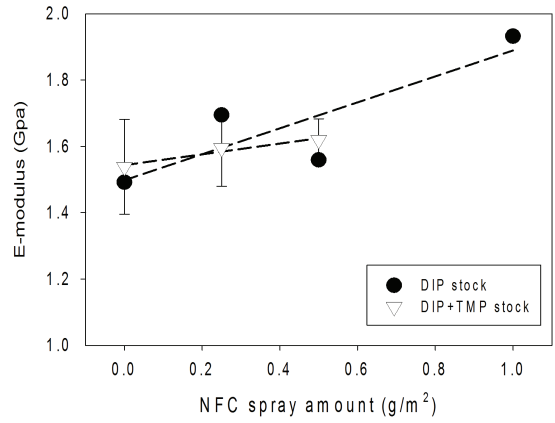


Fig. 16. E-modulus vs. spraying amount of NFC.

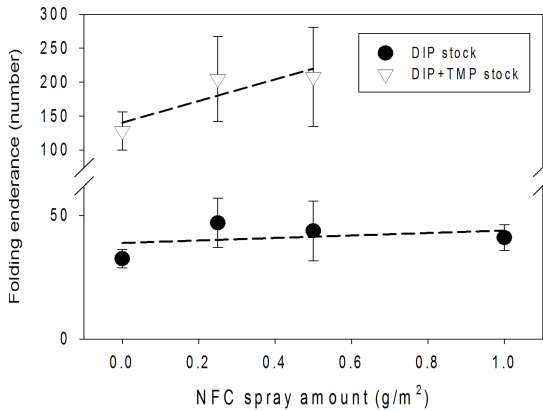


Fig. 15. Folding endurance vs. spraying amount of NFC.

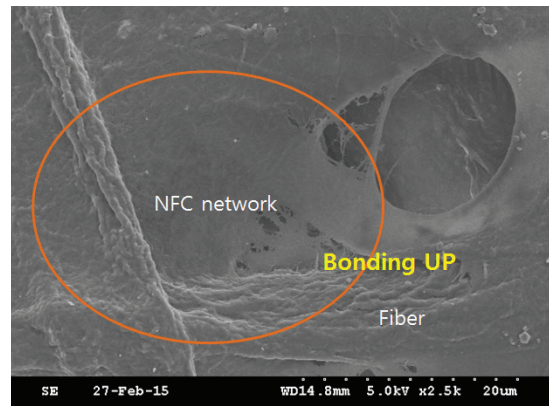


Fig. 17. SEM image of NFC film between fibers.

의 세제곱을 곱한 값에 비례한다.⁷⁾ 동일 두께 조건이라면 탄성률에 영향을 받게 되는데, NFC 분무량 증가에 따른 탄성률의 증가가 지필의 휨강성을 증가시키는 요인으로 판단된다. 그리고 Fig. 17에서 보는 바와 같이 종이 표면 요철(凹凸)부분 공극에 NFC가 보류 및 충전되면서 섬유와 섬유사이의 결합부위가 증가하고 섬유 간 결합능력이 증대되어 인장강도, 내절도 등 강도 개선을 유도하는 것으로 판단된다. 내절도의 경우 DIP 100% 지료의 경우와 비교하여 고수율 펄프가 30% 혼합된 지료의 조건에서 강도의 개선폭이 증가하였다.

4. 결론

본 연구에서는 NFC(nano-fibrillated cellulose)의 효

율적인 제지공정 적용방안을 탐색하고자 하였다. 습부에 NFC를 내첨하는 경우 습지필의 탈수성 악화를 야기할 수 있기 때문에 새로운 NFC 첨가방식이 요구되었던 바, 습지필에 대한 NFC의 분무방안을 검토하고 NFC 적용에 따른 종이 물성 변화를 탐색하였다. NFC 분무량이 늘어날수록 NFC 필름이 지필표면의 섬유와 섬유 사이에 존재하는 요철(凹凸)을 메움에 따라 종이의 표면평활성이 개선되었고 공극막힘에 따라 투기저항성 역시 증가하였다. 그리고 NFC 분무량이 증가할수록 인장강도, 스티프니스, 내절도 등 종이의 물성이 전반적으로 개선되었다. NFC의 분무 적용에 따른 강도 개선과 종이표면 평활성 개선 효과가 확인된 바, 추후 종이품질 개선 측면에서 활용이 기대된다.

사 사

본 연구는 정부의 재원으로 산업통상자원부의 지원을 받아 수행된 연구임(No.10042023).

Literature Cited

1. Ryu, J. H., Youn, H. J., Sim, K. J., and Lee, H. Y., Network strength and structure of nano-fibrillated cellulose suspension with PEI adsorption, Proceeding of 2012 Spring Conference of the Korea TAPPI, pp. 79 (2012).
2. Isko, K. and Mika, K., The potential use of micro-and nano-fibrillated cellulose as reinforcing element in paper, Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes 2(6):42-48 (2012).
3. Lindström, T., Aulin, C., Gimaker M., and Persson, T., The emergence of practical nano-cellulose applications for a more sustainable paper/board industry, Ippa 26(1):53-61 (2014).
4. Gary, C. C., Nanotechnology in the pulp and paper industry, [www.nanowerk.com/spotlight / spotid=29627.php](http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=29627.php) (2013).
5. Abdul Khalil, H. P. S., Davoudpour, Y., Nazrul Islam, Md., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., and Jawaid, M., Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review, Carbohydrate Polymers 99(2):649-665 (2014).
6. Juhani, P., Mechanical base paper, In Pigment Coating and Surface Sizing of Paper, Esa, L., (ed), Vol. 11, TAPPI Press, p. 34 (2000).
7. Lee, H. L., Lee, B. J., Sin, D. S., Lim, G. P., Won, J. M., and Son, C. M., Paper Science (Jeojigoahag), Gwangil Moonhwasa, Seoul, Korea (1996).
8. Choi, S. H. and Kim B. Y., Stock preparations for the opacity improvement of printing paper, Journal of Korea TAPPI 32(1):1-9 (2000).
9. Smook, G. A., Secondary fiber utilization, In Handbook for Pulp & Paper Technologists, TAPPI Press, Atlanta, USA, pp. 192-201 (1982).