

NCC를 이용한 PCC의 개질이 종이 물성에 미치는 영향

허밍 · 이용규 · 원종명[†]

접수일(2015년 8월 13일), 수정일(2015년 8월 19일), 채택일(2015년 8월 21일)

Effect of the Modification of PCC with NCC on the Paper Properties

He Ming, Yong Kyu Lee and Jong Myoung Won[†]

Received August 13, 2015; Received in revised form August 19, 2015; Accepted August 21, 2015

ABSTRACT

It is well known that the use of PCC as a filler for printing paper making brought about the serious deterioration of strength properties of paper, although PCC could be helpful to reduce the energy consumption. The use of modified PCC with NCC was tried to solve and/or reduce the strength deterioration problem. NCC was prepared from SwBKP by the acid hydrolysis. There was no significant changes in chemical properties and crystalline structure. However the crystallinity of NCC was higher than those of SwBKP. The different dosage of NCC was applied to modify the properties of PCC. 0.1% of NCC dosage was enough to improve ash retention and paper properties. The use of modified PCC with NCC as a filler improved ash retention, bulk, opacity and formation without the serious deterioration of strength properties. Thus the use of modified PCC with NCC might be helpful for not only reduction of energy consumption but also increase of filler dosage without the significant sacrifice of strength properties by the optimization of retention system.

Keywords: PCC, NCC, modification, AFM, FTIR, crystallinity, paper properties

• 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea)

[†] 교신저자(Corresponding Author): Email: wjm@kangwon.ac.kr

1. 서론

지구 온난화에 대한 문제와 관련하여 1979년 우텔과 맥도날드 등이 경고한 이래 1987년 제네바에서 열린 제1차 세계기상회의에서 정부간 기후변화 패널(Inter-Governmental Panel on Climate Change, IPCC)이 결성되었으며, 1988년 6월 캐나다 토론토에서 주요 국가의 대표들이 모여 지구 온난화에 대한 국제협약의 체결을 공식적으로 제의하였다. 1990년 제네바에서 열린 제2차 세계기후회의에서 기본적인 협약을 체결하고 1992년 정식으로 기후변화협약을 체결하였다. 이상과 같이 이미 오래전부터 지구 온난화와 관련된 문제에 대하여 다루어져 왔으나 에너지 다소비 국가이자 강대국인 미국의 비협조로 제대로 그 효과를 발휘하지 못하였다. 최근 들어 지구 온난화의 심화와 더불어 기후 급변화 뿐만 아니라 각종 대형 재해가 발생됨에 따라 전 세계 각국들이 지구 온난화에 따른 문제의 심각성을 인식하고, 지구 온난화의 주범이라 할 수 있는 온실가스 배출 감축을 위한 정부 주도의 노력을 하고 있으며, 시민단체 및 NGO들도 이에 적극 동참하고 있다.

우리나라에서도 이미 이러한 지구 온난화 완화를 위한 노력의 일환으로 이미 에너지 다소비 업종에 대하여 온실가스 배출 감축량을 할당하였고, 이를 돕기 위하여 정부차원에서 다양한 지원 및 규제를 시작하였다. 정부의 지원 정책을 살펴보면 에너지관리공단의 사업의 주체가 되어 각 제조업체에서 에너지 소비절감 및 폐 에너지의 회수 및 재사용을 통하여 온실가스 배출 감축을 위한 재정 지원을 이미 오래 전부터 실행하고 있다. 또한 산업통상부, 환경부, 연구재단 등에서는 온실가스 배출 감축, 온실가스 저장 기술 및 산업적 활용기술의 개발에 막대한 예산을 투자함으로써 지구 온난화 완화를 위한 노력을 하고 있다.

제지산업은 특히 다용수, 다에너지 소비산업으로서 온실가스 배출 감축을 위한 주요 산업의 하나로 인식되고 있으며, 제지산업계에서도 이를 위한 다각적인 노력을 하고 있다. 즉 에너지 효율이 높은 설비로의 교체, 공정 개선을 통한 에너지 절감, 원료 대체를 통한 에너지 절감 등 다양한 노력을 하고 있다. 이러한 노력의 일환으로 배기가스를 이용하여 제조한 PCC(precipitated calcium carbonate)를 사용함으로써 펄프 사용량을 줄이고, 제지공정에서의 에너지 소비를 감소시키기 위한 연

구가 제지산업 및 학계에서 연구를 진행하고 있다. PCC의 사용이 비록 에너지 소비 절감 및 온실가스 배출 감축에 많은 기여를 할 수 있을 것으로 평가되고, 종이의 벌크 향상에도 도움이 되기는 하지만 가장 큰 장애 요인은 다른 충전제의 사용에 비하여 종이 강도적 성질의 감소가 더 심하기 때문에 PCC의 사용량에 제한을 받고 있다. 따라서 에너지 소비 절감 및 온실가스 감축에 기여하기 위한 일환으로 PCC의 사용량을 증가시키려면 PCC 사용에 따른 강도의 저하를 감소시키기 위한 노력이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 이러한 강도 감소 문제를 완화하기 위한 방안으로 PCC를 NCC(nano crystalline cellulose)로 처리하여 개질된 PCC를 충전제로 사용하여 종이 물성의 변화를 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

NCC 제조용 원료로는 침엽수 표백 크라프트펄프를 사용하였고, 수초지 제조용 펄프로는 침엽수 표백 크라프트펄프(Radiata pine, Pacifico Pulp, Chile), 활엽수 표백 크라프트펄프(Acacia, April, Indonesia) 및 표백 화학열기계펄프를 사용하였다. NCC 제조를 이용한 펄프의 가수분해용으로는 황산(Sigma-Aldrich, 96%)을 사용하였다. PCC(평균 입경 2.2 μm)는 H사에서 분양받아 사용하였으며, 수초지 제조 시 보류제로는 PAC, 음이온성 PAM, 마이크로 폴리머를 사용하였다. PAC의 염기도 44.7%, 농도는 12%, Al_2O_3 환산 함량은 10.5%, pH는 4.2이었다. A-PAM의 전하밀도는 -0.86 meq/g , 평균분자량은 $1,000-1,200 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 로 분말 형태의 것을 사용하였다. 마이크로 고분자는 다분지성의 음이온성 PAM으로 평균 분자량은 $600-700 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 이었고, 전하밀도는 -1.58 meq/g 이며, 농도 35%인 액상형태를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 NCC 제조 및 특성 평가

펄프를 손으로 잘게 뜯은 후 64% 농도의 황산을 펄프 중량 대비 17.5:1의 비율로 가하여 45°C에서 45분간 가

수분해를 실시하였다. 반응 완료 후 가수분해의 추가적인 진행을 멈추기 위하여 비이커를 얼음물에 담그어 급냉시키고 10배에 해당하는 증류수를 가하였다. 반응이 종료된 시료는 침전, 원심분리, 막분리의 과정을 통하여 황산을 제거하였다. 먼저 12시간의 침전 과정을 거쳐 상등액을 제거하고, 다시 증류수를 가하여 희석시킨 후 10,000 rpm으로 원심분리하는 과정을 수 회 거쳐 잔류 황산을 제거하였다. 이 과정을 거치더라도 황산이 완벽하게 제거되지 않기 때문에 dialysis membrane(Spectrum Labs, Inc., molecular weight cut off : 12,000-14,000)을 사용하여 72시간 동안 18차례 증류수를 갈아주며 분리 작업을 실시하였다. 마지막으로 초음파 발생기(Sonics Vibra-Cell VC130, Sonics & Materials Inc., U.S.A.)를 이용하여 제조된 NCC를 분산시켰다. NCC는 제조 조건에 따른 특성 변화를 조사하기 위하여 Table 1의 조건으로 제조하였으며, PCC 개질용으로는 sample C를 사용하였다.

NCC의 제조 조건에 따른 특성을 조사하기 위한 일환으로 AFM(Tapping mode Atomic Force Microscopy, Nano Scope Multimode, Digital Instrument)을 이용하여 NCC의 형태적 특성을 분석하였다. PEI(0.01%)용액을 mica($1 \times 1 \text{ cm}^2$)표면에 피펫으로 50 μl 를 가하고 3분 후 증류수로 씻어내었다. $1 \times 10^{-3}\%$ 농도로 희석한 NCC 현탁액 20 μl 를 피펫을 이용하여 mica 표면에 떨어뜨리고, spin coater(ACE-200)를 이용하여 3000 rpm으로 60초 동안 코팅을 실시하고, 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 10분 동안 열처리 하여 mica 표면에 잔류하는 용매를 증발시켰다. J piezoelectric scanner(Digital Instruments)를 이용하여 scan sizes 2-10 μm 에서 2 Hz로 관찰 하였다. NCC의 직경은 AFM software(Digital Instruments, version 4.32r1)의 section analysis tool를 사용하여 측정하였으며, 전하 밀도는 PCD(Particel Charge Detector, Mütek TM PCD-03)를 이용하여 평가 하였다. 또한 NCC의 표면 화학 성분의 변화를 분석하기 위하여

FTIR(UMA-500, BIO-RAD, U.S.A.)을 이용하여 ATR 방법으로 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} 의 범위에서 측정하였다. 또한 FTIR에 의하여 산출된 결정화지수 값과 비교 및 결정구조의 변화를 확인하기 위하여 X-ray diffractometer(PAnalytical, X'pert-oro MPD, Netherlands)를 이용하여 결정화도를 측정하였다.

2.2.2 PCC의 개질

PCC의 개질을 위하여 NCC를 PCC 중량 대비 0.01, 0.1, 0.2, 0.5 및 1%를 투입하고 5분간 600 rpm으로 교반하여 반응시켰다. 이때 PCC가 양전하를 지니고 있기 때문에 정착제를 사용하지 않았다.

2.2.3 수초지 제조 및 물성 측정

수초지는 HwBKP, SwBKP 및 BCTMP의 비율을 7:1:2의 비율로 혼합하여 실시하였다. HwBKP와 SwBKP는 각각 450 mL CSF 수준으로 고해를 실시하였으며, BCTMP는 단지 해리만 실시하였다. 수초지 평량은 80 g/m^2 으로 조절하였다. PCC는 펄프 중량 기준으로 30%를 투입하였으며 PAC는 0.6%, PAM은 0.015%, 마이크로 고분자는 0.14% 투입하였다.

제조된 수초지는 항온항습실에서 $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$, 관계습도 $50 \pm 2\%$ 에서 24시간 이상 조습처리를 실시한 후 TAPPI Standard에 준하여 주요 종이 물성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 NCC의 특성

SwBKP로부터 3가지 다른 가수분해 조건을 적용하여 얻어진 NCC에 대하여 Atomic Force Microscopy로 이미지를 촬영(스캔 면적 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$)한 결과 Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응조건이 강해질수록 분해가 더 많이

Table 1. NCC preparation condition from SwBKP

Sample	Reaction time (min.)	Acid-to-pulp ratio (ml/g)	Reaction temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Concentration of H_2SO_4 solution (%)
A	25	8.75	45	64
B	45	8.75	45	64
C	45	17.5	45	64

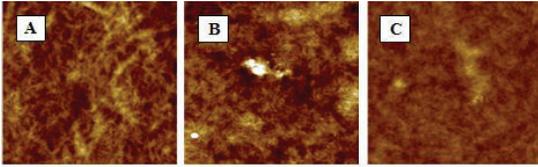


Fig. 1. Atomic Force Microgram of NCC obtained from SwBKP at different preparation conditions.

Table 2. Yield and charge density of NCC

Sample	Yield (%)	Charge density (μeq/g)
A	29.41	-128.54
B	25.62	-163.28
C	24.32	-210.75

진행됨을 확인할 수 있었으며, NCC의 길이는 100-600 nm, 직경은 1-30 nm의 분포를 나타내는 rod-like한 형태를 지님을 확인할 수 있었다. NCC의 수율은 가수분해 조건이 강해질수록 감소되었으며, 전하밀도 더욱 높아지는 것을 확인할 수 있었다(Table 2).

펄프를 산가수분해하여 제조된 NCC의 표면화학 특성 및 결정성의 변화를 조사하기 위하여 FTIR 분석을 실시하였다. SwBKP와 NCC의 FTIR spectra를 나타낸 Fig. 2에서 보는 바와 같이 두 소재의 spectra는 거의 같은 형태를 나타내었으며, NCC의 경우 SwBKP보다 높은 광 흡수율을 나타내었다. Spiridon 등¹⁾은 셀룰로오스성 물질을 이온용액 전처리 및 효소 가수분해에 의한 구조적인 변화를 조사하기 위한 일환으로 FTIR spectra를 이용하였다. 이들은 구조 변화를 평가하기 위하여 LOI(lateral order index), TCI(total crystalline index) 및 HBI(hydrogen bond intensity)를 이용하였다. 파장 1430 cm⁻¹과 897 cm⁻¹에서의 흡수값이 셀룰로오스의 결정구조에 대하여 매우 민감하게 반응하기 때문에 A₁₄₃₀/A₈₉₇의 흡수값의 비는 crystallinity index²⁾ 또는 LOI³⁾로 지칭되고 있다. TCI⁴⁾는 A₁₃₇₂/A₂₉₀₀, HBI^{5,6)}는 A₃₃₀₈/A₁₃₃₀의 흡수값 비로 얻어진다. 이들 지수를 분석에 적용한 연구자들의 보고에 의하면 TCI와 LOI 값이 높을수록 높은 결정성과 규칙적으로 배열된 구조를 지니고 있음을 의미한다.

SwBKP와 NCC의 FTIR 분석한 값으로부터 LOI, TCI 및 HBI 산출값과 X-ray diffractometer를 이용하여 측

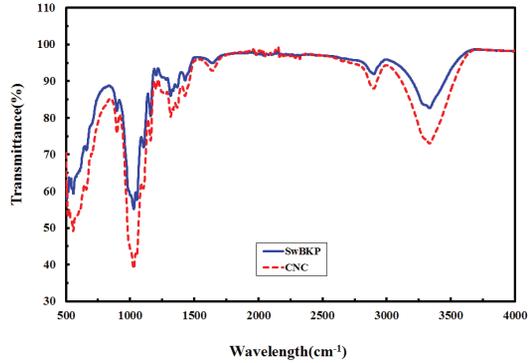


Fig. 2. FTIR spectra of SwBKP and NCC.

Table 3. Crystallinity indices and HBI of SwBKP and NCC

Material	Indices			
	LOI (1430 cm ⁻¹ / 897 cm ⁻¹)	TCI (1372 cm ⁻¹ / 2900 cm ⁻¹)	HBI (3308 cm ⁻¹ / 1330 cm ⁻¹)	Crystallinity* (%)
SwBKP	0.545	1.348	1.335	63.7
NCC	0.576	1.354	1.473	82.4

*X-ray diffractometer

정한 결정화도 값을 얻은 결과 Table 3에 요약된 바와 같이 NCC의 결정화 정도를 나타내는 LOI, TCI, crystallinity 뿐만 아니라 분자내 수소결합의 정도를 나타내는 HBI 값도 모두 SwBKP보다 높은 값을 나타내어 NCC를 제조하는 산가수분해 과정에서 비결정영역이 감소하고, 결정성이 개선되었음을 확인할 수 있었다.

3.2 NCC 투입에 따른 PCC 응집 형태 관찰

NCC를 이용한 개질을 할 경우 PCC의 응집 거동을 관찰하기 위하여 보류항상제를 사용하지 않고 제조한 수초지의 SEM 사진을 찍은 결과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 일정한 경향을 논하기는 어렵지만 대체로 초기에는 NCC의 투입량이 증가됨에 따라 PCC의 응집이 증가하다가 1%의 NCC 투입 시에는 오히려 응집 현상 및 보류가 감소되는 경향을 나타내었다. 비록 NCC의 PCC 표면에서의 흡착을 관찰하지는 못하였으나, NCC의 입자 크기가 나노 크기임을 감안할 때 패치 형태의 흡착이 일어나기 때문에 어느 정도까지는 NCC의 투입량이 증가함에 따라 응집 현상도 증가되지만 일정 수준에 도달하게 되면 응집 및 보류에 별 도움이 되지 않을 것이라는 것을 예상할 수 있다.

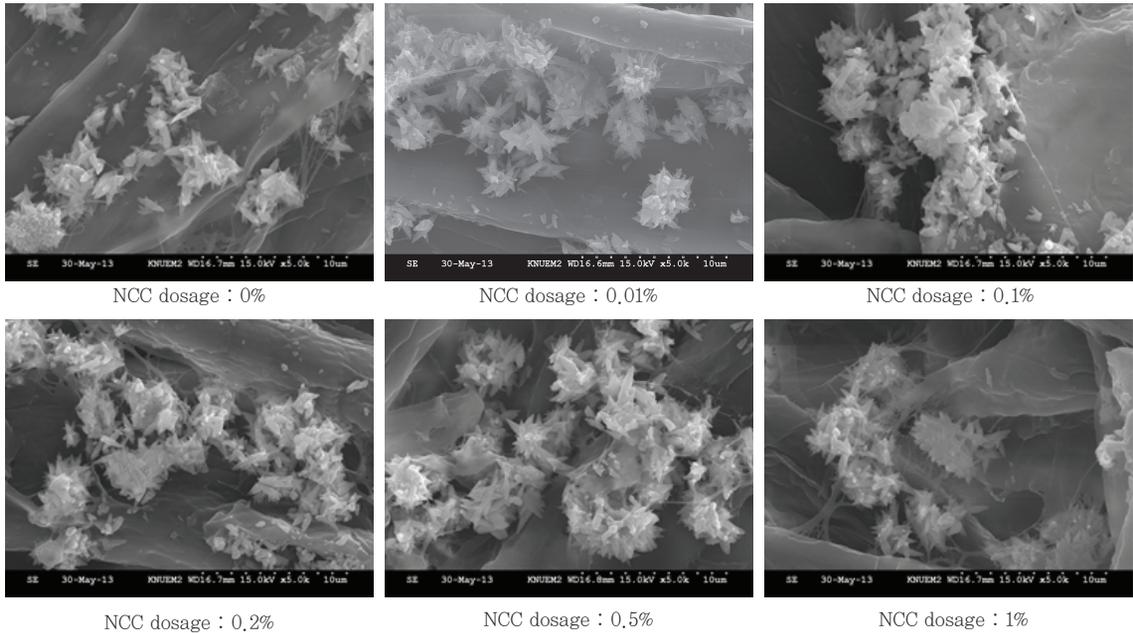


Fig. 3. SEM images of handsheet loaded without retention aids.

3.3 종이의 물성 변화

PCC를 충전제로 사용할 경우 종이 제조 시 에너지 소비 절감과 벌크를 향상시킬 수 있는 효과를 얻을 수 있지만 가장 큰 장애는 종이의 강도적 성질이 다른 충전제에 비하여 심하게 떨어지는 것이었다. 이러한 문제를 감소 또는 해결하기 위한 일환으로 배기가스로 제조된 PCC를 H사로부터 분양받아 NCC로 개질한 후 충전제로 적용하였다. 그 효과를 확인하기 위하여 기존 방식대로 PCC를 충전제로 사용하는 경우(control)와 비교 실험을 실시하

였으며, 보류제 사용 여부에 따른 결과도 검토하였다.

NCC를 이용한 PCC의 개질이 종이 물성에 미치는 영향에 대한 결과가 Figs. 4-11에 도시되었다. PCC 개질 시 NCC의 투입량에 따른 수초지의 회분 함량은 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 보류제를 사용하지 않았을 경우(■, □)에는 NCC 투입량 0.1%일 때 control(●)과 유사한 수준을 나타내었지만 나머지의 회분 함량은 모두 낮게 나왔다. 하지만 보류제가 적용되었을 경우(▲, △)에는 NCC 투입량에 관계없이 모두 control보다 높게 나

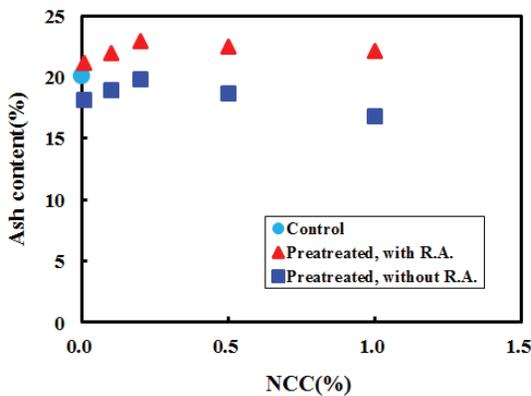


Fig. 4. Effect of NCC dosage on the ash content of handsheet.

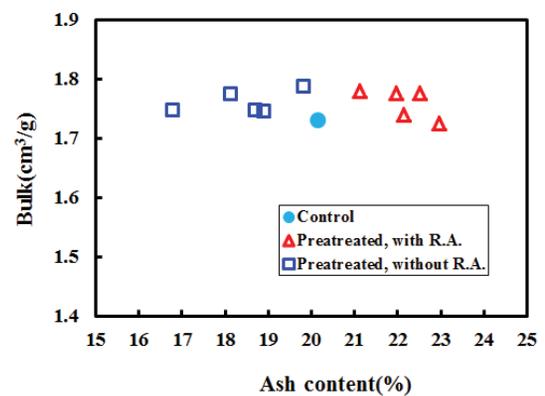


Fig. 5. Effect of NCC dosage on the bulk of handsheet.

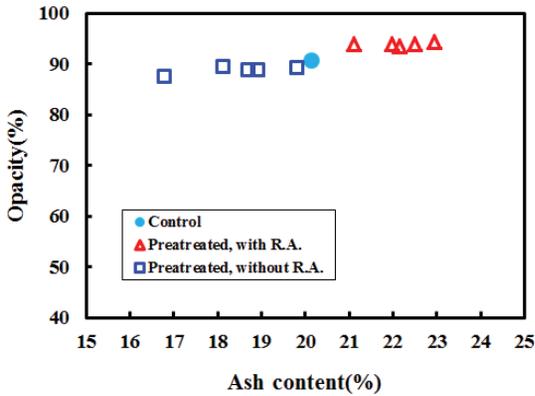


Fig. 6. Effect of NCC dosage on the opacity of handsheet.

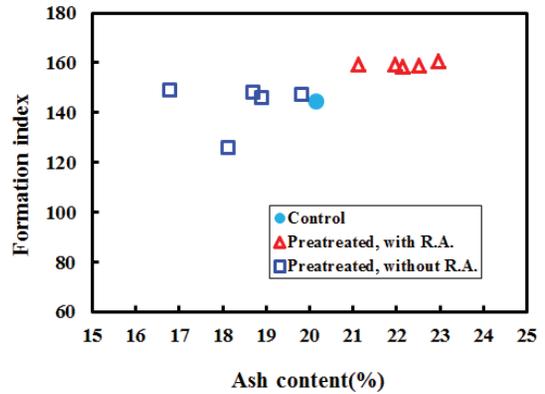


Fig. 7. Effect of NCC dosage on the formation of handsheet.

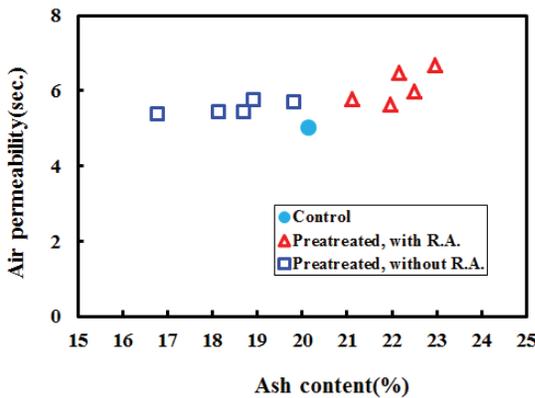


Fig. 8. Effect of NCC dosage on the air permeability of handsheet.

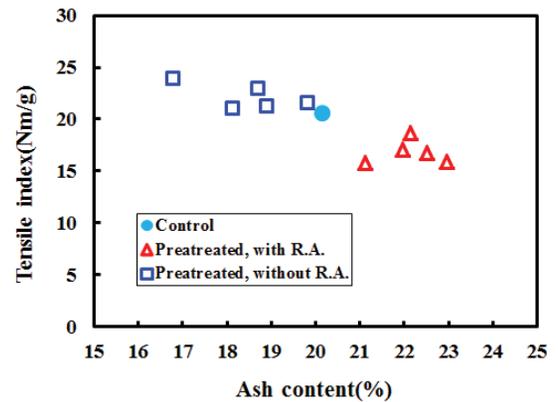


Fig. 9. Effect of NCC dosage on the tensile index of handsheet.

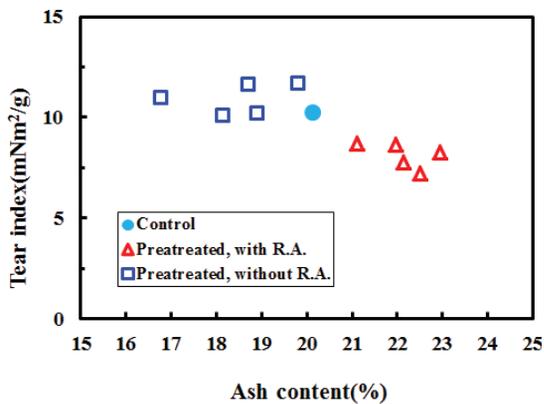


Fig. 10. Effect of NCC dosage on the tear index of handsheet.

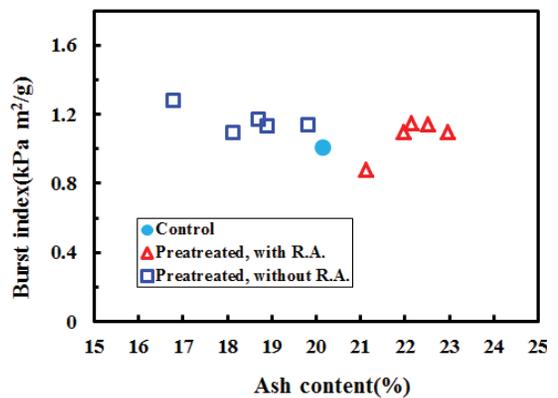


Fig. 11. Effect of NCC dosage on the burst index of handsheet.

왔고, NCC 투입량 0.1% 이후에는 오히려 다소 감소하는 결과를 나타내었다. 이와 같은 결과는 NCC의 패치 형태의 흡착 현상 때문에 NCC 투입량 0.1%까지는 충전제 보류가 증가되었지만 그 이상의 NCC 투입량 증가는 회분 함량 증가에 별로 기여하지 못하는 것으로 판단되었다. 종이의 벌크는 보류제 사용 여부에 관계없이 모두 전형적인 PCC의 충전 방식과 유사하거나 높은 결과를 나타내어 NCC를 이용한 PCC 개질이 벌크 향상에 다소 도움이 됨을 확인할 수 있었다. 한편 불투명도와 지필도는 개질한 PCC 사용 시 가장 우수한 결과가 얻어졌다.

Fig. 5에서 나타낸 바와 같이 개질한 PCC 사용 시 높은 벌크가 얻어졌음에도 불구하고 투기도는 오히려 낮은 값을 나타내었는데(Fig. 8) 이는 NCC로 개질한 PCC가 기존 보류 시스템과는 다소 다른 형태의 응집체를 형성함으로써 벌크 향상에 따른 투기도 증가가 얻어지지 않은 것으로 사료된다. 비록 인장지수와 인열지수는 전형적인 충전 방식보다 낮은 값을 나타내었지만 회분함량이 높은 것을 감안하면 비슷한 회분 함량에서는 기존 강도를 유지할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 파열강도는 높은 회분 함량에서도 기존 충전 방식과 유사한 수준을 나타내어 오히려 개선될 수 있는 가능성을 보여주었다.

이상의 결과를 감안할 때 0.1% NCC로 개질한 PCC를 충전제로 사용할 경우 대부분의 물성이 기존 충전 방식과 유사한 수준의 물성을 나타내거나 개선될 수 있는 가능성을 보여주어 개질 PCC를 충전제로 사용하고 보류 시스템을 최적화 한다면 에너지 소비 절감뿐만 아니라 종이 물성의 저하를 최소화하면서도 회분함량을 좀 더 높이는 것도 가능할 것으로 기대된다.

4. 결론

지구온난화가 심화됨에 따라 모든 제조 산업에 있어서 온실가스 배출감소가 중요한 화두로 대두된 지 이미 오래 되었으며, 제지산업에서도 이를 위한 노력의 일환으로 제지공정과 관련된 설비 개선뿐만 아니라 다양한 방법으로 에너지 소비를 줄이기 위한 노력을 경주하고 있다. 최근 배기가스의 자원화의 일환으로 PCC를 제조하여 충전제로 사용하고 있으나 비록 에너지 소비 절감 및 벌크 향상에는 도움이 되지만 강도적 성질의 감소가 다른 충전제에 비하여 심하기 때문에 PCC 사용량에 제한을 받고 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 문제의 해결을 위한 일환으로 NCC를 이용한 PCC의 개질을 시도하였고, 개질 PCC의 적용이 종이 물성에 미치는 영향에 대한 연구를 실시하였다. 개질한 PCC를 충전제로 적용을 한 결과 회분 함량, 벌크, 불투명도, 지필도 및 파열강도가 기존 PCC 충전 방식에 비하여 개선되었다. 비록 인장지수와 인열지수는 기존 PCC 충전방식에 비하여 낮은 수치를 나타내었지만 높은 회분 함량을 감안하면 비슷한 수준의 값이 얻어질 수 있을 것으로 예상되었다. 이상의 결과를 감안할 때 보류 시스템을 최적화한다면 개질 PCC의 사용을 통하여 강도의 손실을 최소화하면서 PCC 사용량의 증가가 가능할 것으로 기대된다.

사 사

2013년도 강원대학교 학술연구조성비로 연구하였음 (과제번호-C1010200-0101).

Literature Cited

1. Spiridon, I., Teacă, C. A., and Bodîrlău, R., Structural changes evidenced by FTIR spectroscopy in cellulosic materials after pre-treatment with ionic liquid and enzymatic hydrolysis, *Bioresources* 6(1):400-413 (2010).
2. O'Connor, R. T., DuPré, E. F., and Mitcham, D., Applications of infrared absorption spectroscopy to investigations of cotton and modified cottons. Part I. Physical and crystalline modifications and oxidation, *Textile Res. J.* 28:382-392 (1958).
3. Hurtubise, F. G. and Kräsig, H., Classification of fine structural characteristics in cellulose by infrared spectroscopy. Use of potassium bromide pellet technique, *Anal. Chem.* 32:177-181 (1960).
4. Nelson, M. L. and O'Connor, R. T., Relation

- of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II, A new infrared ratio for estimation of crystallinity in cellulose I and II, *J. Appl. Polym. Sci.* 8:1325–1341 (1964).
5. Oh, S. Y., Yoo, D. I., Shin, Y., Kim, H. C., Kim, H. Y., Chung, Y. S., Park, W. H., and Youk, J. H., Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, *Carbohydrate Research* 340:2376–2391 (2005).
 6. Široký, J., Blackburn, R. S., Bechtold, T., and White, P., Attenuated total reflectance Fourier–transform infrared spectroscopy analysis of crystallinity changes in lyocell following continuous treatment with sodium hydroxide, *Cellulose* 17:103–115 (2010).