

나노사이즈 탄산칼슘이 종이의 물리·광학적 특성에 미치는 영향

박정윤 · 이태주 · 김형진[†]

접수일(2014년 6월 20일), 수정일(2014년 8월 5일), 채택일(2014년 8월 7일)

Effects of Nano-sized Calcium Carbonate on Physical and Optical Properties of Paper

Jung-Yoon Park, Tai-Ju Lee and Hyoung-Jin Kim[†]

Received June 20, 2014; Received in revised form August 5, 2014; Accepted August 7, 2014

ABSTRACT

In papermaking industry, inorganic fillers are widely used for the purpose of improving opacity, brightness, printability, uniformity and dimensional stability. They are also useful for production costs and energy savings. In the past, inorganic fillers in papermaking industry only focused on micro-scale but recently, new trials on nano-powdered technology are applying. Even nano-powdered fillers are rapidly utilized for improving the optical and surface properties in coating and surface sizing, there still have some problems in wet-end process due to poor dispersibility and retention.

In this study, nano-particled calcium carbonate was produced by milling the PCC and its applicability between micro sized and nano sized calcium carbonated was compared in wet-end process, and finally the sheet properties were evaluated. Nano-PCC was not retained in sheet structure without applying retention system, but with retention system nano-powdered PCC was absorbed on fiber surface with expanding the fiber networks. The application of PAM-bentonite system has resulted in high ash retention and bulky structure for copier paper, and good optical properties in brightness and opacity. However, it required to solve the weakness of low tensile property due to interruption of hydrogen bonding by nano fillers.

Keywords: Nano-sized calcium carbonate, filler, papermaking, physical properties, optical properties

• 국민대학교 삼림과학대학 임산생명공학과 (Dept. of Forest products and biotechnology, College of Forest Science, Kookmin University, Seoul, Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: hyjikim@kookmin.ac.kr

1. 서론

제지산업에서 충전제의 사용은 종이의 생산원가 절감, 불투명도 및 백색도 개선, 인쇄적성, 지합, 치수안정성 등 종이의 구조적 성질과 관련된 품질 개선뿐만 아니라 최근에는 에너지 저감, 지구환경 보호 등 다양한 목적으로 사용하고 있다.^{1,2)} 충전제는 대부분의 지종에서 펄프섬유 자원 못지않게 중요한 비중을 차지하며 사용량 또한 지속적으로 증가되고 있는 추세이다.³⁾ 일반적으로 충전제는 유기계와 무기계 두 형태로 구분되며, 제지산업에서는 주로 무기계 충전제로서 탈크, 클레이, 중질탄산칼슘, 경질탄산칼슘 등이 사용되고 있다.

오늘날 제지공정에서 널리 이용되고 있는 탄산칼슘은 제조방식에 따라 침강형(경질탄산칼슘, precipitated calcium carbonate, PCC)과 분쇄형(중질탄산칼슘, ground calcium carbonate, GCC)으로 분류된다. 종래의 산성초지 시스템에서는 탄산칼슘의 적용에 한계가 있었지만 오늘날 중성초지 시스템으로 제지공정이 전환되면서 인쇄용지에서 표장용지, 특수기능지 등에 이르기까지 다양하게 적용되고 있으며 탄산칼슘의 사용량 또한 급증하고 있다.

제지산업에서 널리 사용 되어오던 충전제의 크기는 1~10 μm 정도이었으나 기능성을 부여하기 위한 기술로서 1959년 Richard Feynman에 의해 소개된 나노화 기술(nanotechnology)이 있으며, 2000년 이후 전자, 통신, 재료, 의료, 환경, 생명공학, 항공우주 등 다양한 과학기술 분야 및 산업 분야에서 접목하기 위한 연구가 진행 중이다.⁴⁾ 나노기술은 크기가 1~100 nm인 것을 의미하며 광범위하게는 1~400 nm 크기를 의미한다. 나노물질을 합성하거나 나노구조를 만드는 방법에는 top-down process와 bottom-up process가 있으며, 각 방법의 대표적인 예로 top-down process는 분쇄, bottom-up process는 콜로이드 분산방법이 있다.⁵⁾ Bottom-up process는 원자나 분자 혹은 그 집합체인 클러스터로부터 나노물질을 합성하는 것을 의미한다. Bottom-up process에 의해 만들어진 나노물질은 화학적 조성 및 입자의 형태가 균일하다. 반면, top-down process는 외부에서 물리적인 힘을 가해 큰 물질을 나노구조로 만드는 비교적 간단한 방법이지만 최저 한계점이 존재하며 오염 및 불균일한 입자 형태 등의 결점

이 있다.⁵⁾ 이러한 나노기술을 다양한 분야에 적용할 때 각 분야에 따라 요구조건들이 상이하다.⁶⁾ 따라서, 나노기술의 적용에 따른 비표면적, 부피 등 나노 크기의 입자에서 나타나는 물리적 특성을 제지산업에서 효율적으로 활용할 수 있는 기술 개발을 위한 연구가 지속적으로 진행되어야 할 것으로 판단된다.

제지산업에서도 충전제에 나노기술을 활용하고자 하는 사례⁷⁾가 보고된 바 있다. 제지산업에서의 대표적인 나노입자로는 이산화티탄과 콜로이드알 실리카 등이 있으며, 이들은 높은 광학적 특성이 장점이다. Fig. 1에서와 같이 입경이 작아질수록 산란과 반사가 많이 일어나며 가시광선 파장(380~780 nm)과 같은 크기의 입자일 때 산란과 반사가 가장 크게 나타난다. 나노입자의 우수한 광학적 특성 때문에 마이크로 크기의 충전제보다 적은 양으로도 높은 백색도와 불투명도를 나타낼 수 있다.

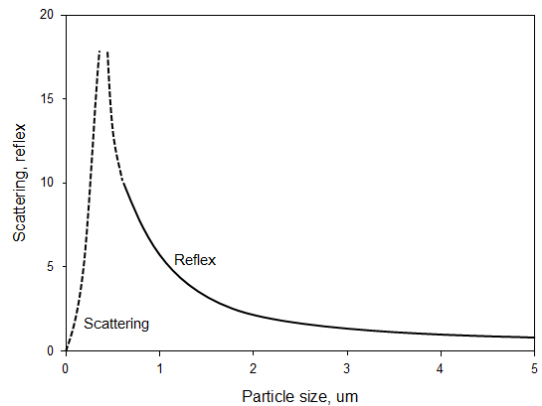


Fig. 1. Scattering and reflex property according to particle size.⁸⁾

종이는 물에 현탁된 지료를 와이어 상에서 탈수시켜 지필을 형성시키는 과정을 거쳐 제조되는데, 이 때 와이어의 눈금보다 작은 미세섬유나 충전물, 각종 화학첨가제는 장섬유에 흡착되거나 응집하여 그 크기가 증대되지 않으면 지필에 잔류하지 못하고 와이어를 통해 백수로 유출된다. 이에 따라 나노사이즈의 충전물을 지필에 보류시키는 기술이 요구되었다. 이에 Deng⁹⁾은 나노기술을 제지산업에 접목할 수 있는 방향성을 제시하였으며, Goldhalm 등¹⁰⁾은 제지공정에 나노입자 적용을 위한 방법론을 제시하였다. 이들 선행 연구의 결

과는 충전제의 외침 적용에 대한 사례들로서 사이즈프레스나 코팅 분야에서 나노사이즈 탄산칼슘을 적용한 연구 결과이다.

그러나 현재까지 내침용 나노사이즈 탄산칼슘을 제지공정에 적용하고자 하는 연구사례는 많지 않았다. 앞서 언급한 바와 같이 초미세 입자인 나노사이즈 탄산칼슘은 보류적성 측면에서 한계를 가지고 있었다. 그러나 이산화티탄, 콜로이드 실리카 등 고가의 나노입자에 비해 상대적으로 저렴한 탄산칼슘에 나노기술을 접목함으로써 나노사이즈 탄산칼슘의 새로운 적용 등에 관한 제지산업에서의 지속적 연구가 필요할 것으로 사료된다. 이에 본 연구에서는 충전제로서 나노사이즈 탄산칼슘을 적용하여 보류·탈수 특성 및 종이의 구조적, 광학적, 강도적 특성 측면에서 나노사이즈 탄산칼슘의 적용 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 펄프

본 실험에 사용된 펄프는 S사로부터 분양받은 시트 형태의 침엽수 및 활엽수 표백크라프트 펄프를 사용하였다. KS M ISO 5264에 따라 표준해리기를 이용하여 30분 동안 해리한 후 실험실용 밸리 비터를 이용하여 여수도 600, 500, 400, 300 mL CSF로 각각 고해하여 사용하였다.

2.1.2 탄산칼슘

탄산칼슘은 H사로부터 분양받은 scalenohedral type의 경질탄산칼슘(sPCC)를 사용하였다. 나노사이즈 탄산칼슘(nPCC)은 J사에서 경질탄산칼슘에 분산제를 첨가하며 습식분쇄 과정을 거쳐 제조하였다. 나노사이즈 탄산칼슘의 입도와 제타전위는 Zeta-potential

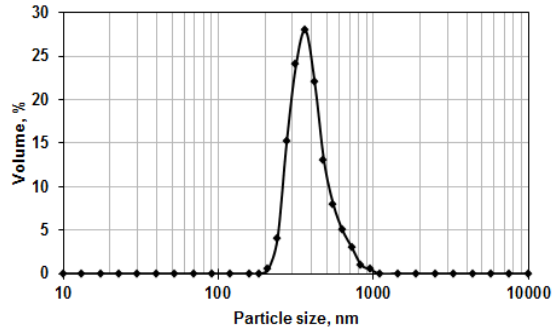


Fig. 2. Particle size distribution of nPCC.

& Particle Size Analyzer ELSZ-2(Photal OTSUKA ELECTRONICS, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 평균입도 분포를 Fig. 2에 나타냈다. 본 연구에 사용한 경질탄산칼슘과 나노사이즈 탄산칼슘의 물리·화학적 특성을 Table 1에 나타냈다. 평균 입도는 407.03 nm이며 비표면적은 13.85 m²/g으로 sPCC에 비해 약 2.8배 높은 값을 나타냈다.

2.1.3 첨가제

보류시스템에 사용된 약품은 C-starch(DS : 0.06), AKD(alkyl ketene dimer), PAC(poly-aluminium chloride), bentonite, micropolymer, anionic polyacrylamide(Molecular weight : 13.0 × 10⁶, charged group : 10%), cationic polyacrylamide(Molecular weight : 13.0 × 10⁶, charged group : 10%)이다.

2.2 실험방법

2.2.1 나노사이즈 탄산칼슘의 보류 특성

종이 내에서 충전제는 filling, inlay, expansion 등의 형태로 존재한다.¹¹⁾ Filling은 지층 구조에서 공극 내에 충전되어 섬유 간 결합에 영향하지 않으며 빛의 산란을 유도하여 광학적 특성을 개선할 수 있는 형태인 반면 expansion은 섬유와 섬유의 결합 사이에 충전되어 지

Table 1. Basic properties of sPCC & nPCC

Properties	sPCC	nPCC
Average particle size, nm	4,852	407.30
Specific surface area, m ² /g	5.00	13.85
Zeta potential, mV	+4.03	-39.11
Chemical structure	calcite, 98% ≤	calcite, 98% ≤

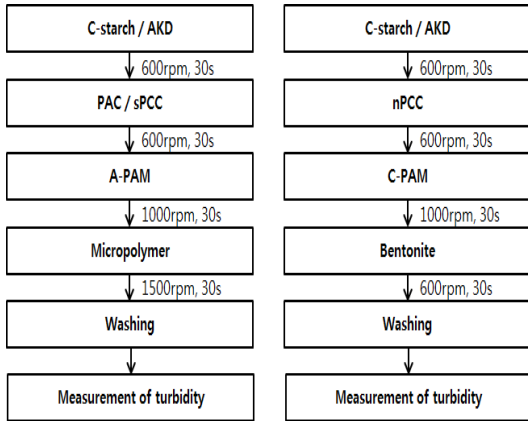


Fig. 3. Experimental process for evaluation of retention behavior of sPCC and nPCC.

층 구조를 확장시키는 형태로 종이의 두께는 향상시키고 광학적 특성을 개선시킬 수 있으나 강도적 특성을 감소시킨다. Inlay는 얇은 판상형의 충전제가 충전되는 형태로 섬유 간 결합 및 광학적 특성에 영향을 미치지 않는다. 이렇듯 충전제의 다양한 충전 형태가 존재하므로 본 실험에서는 세척공정을 통해 미 흡착된 충전물을 제거시켜 섬유자체 또는 지층 구조에 존재하는 충전물의 충전 형태를 FE-SEM 분석(SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)을 통해 관찰하고자 하였다.

종이 내 충전물이 보류되는 경향을 분석하기 위하여 Fig. 3에서와 같은 보류시스템을 구성하였다. DDJ (Dynamic drainage jar)를 이용하여 지료에 보류시스템을 적용시킨 후 여액의 탁도를 측정하였으며 그에 따른 보류도의 변화를 분석하였다. 지필의 FE-SEM 분석을 통하여 나노사이즈 탄산칼슘의 보류 형태를 관찰하였다.

2.2.2 나노사이즈 탄산칼슘의 최적 보류 조건 탐색

나노사이즈 탄산칼슘을 종이에 적용하고자 RDA (Retention and drainage analyzer)를 이용하여 보류도를 향상시키기 위한 최적 보류시스템을 탐색하였다.

수초지는 KS M ISO 5269에 의거하여 평량 70 g/m²으로 제작하였다. Table 2는 수초지 제작에 사용된 보류시스템이다. 보류, 지합, 탈수 세 가지 특성을 종합적으로 분석하여 최적 보류시스템을 선정하였다. 보류도 평가는 초지과정에서 발생한 백수의 탁도를 측정하여 상대 비교하였으며 초지된 수초지의 지합(2D lab formation sensor, Techpap, France)을 측정하였다. 또한 탈수거동은 RDA에서 습지필이 생성될 때 나타나는 압력인 FAP(final air permeability)를 측정하여 상대 비교하였다. 최적 보류시스템의 평가는 Jeon 등⁹⁾이 제시한 방법을 이용하였다. 보류거동의 지표 분석에 있어 보류, 지합, 탈수의 3 가지 특성은 그 값이 낮을수록 우수하며 3 가지 특성의 impact factor가 동일하다는 가정 하에 3 값의 합이 가장 낮은 보류시스템을 선정하였다. 그러나 변이가 큰 백수의 탁도에 의해 3 값의 합이 영향을 받을 수 있기 때문에 각 수치의 평균에 대한 백분율로 환산한 값을 합산하여 도출하였다.^{12,13)}

2.2.3 나노사이즈 탄산칼슘 적용에 따른 종이 특성 평가

제작된 수초지는 KS M ISO 187에 따라 온도 23±1℃, 상대습도 50±2% 항온항습 조건에서 24 시간 이상 조습처리를 실시하였다. 조습처리가 완료된 종이는 평량, 두께, 밀도의 물리적 특성과 인장강도, 백색도, 불투명도 등과 같은 강도적, 광학적 특성을 평가하였으며 회분함량을 측정하여 나노사이즈 탄산칼슘의 보류도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탄산칼슘의 지층구조 내에서의 분포 거동

탄산칼슘은 흡착 및 여과 기작을 통하여 지필 내에 보류되며, 이는 탄산칼슘의 입자 크기, 비표면적, 표면 전하 등의 물리·화학적 특성에 따라 다르게 나타난다.

Table 2. Retention systems for handsheet papermaking

No.	C-starch	AKD	nPCC	C-PAM	Bentonite
1	1.5	0.4	15	0.010	0.050
2	1.5	0.4	15	0.015	0.075
3	1.5	0.4	15	0.020	0.100
4	1.5	0.4	15	0.030	0.150

본 연구에서는 나노 사이즈 탄산칼슘을 내첨 하였을 경우에 나타나는 보류 거동을 분석하기 위해 마이크로 크기의 scalenohedral 탄산칼슘과 나노사이즈 탄산칼슘을 지료에 첨가하고 펄프의 고해도, 세척 과정 및 보류 시스템 적용에 따른 충전 거동을 분석하기 위하여 DDJ를 활용하였다. Figs. 4 및 5에 나타난 바와 같이 탄산칼슘의 보류 조건에 따른 지료의 200 mesh 여액의 탁도를 비교 분석하였으며 FE-SEM 이미지를 통해 지필 내의 탄산칼슘 분포 거동을 분석하였다. Fig. 4는 보류 시스템을 적용하지 않은 조건에서 지료의 세척 횟수에 따른 여액의 탁도 결과이다. 보류 시스템을 적용하지 않았을 경우 sPCC를 첨가한 지료는 초기 탈수 여액의 탁도가 최대 241 NTU였으며 세척에 따라 탁도는 서서히

감소하는 경향을 나타냈으나(Fig. 4(a)) nPCC를 첨가한 지료는 보류 시스템을 적용하지 않았을 경우 초기 여액의 탁도는 1,224 NTU였으며 세척을 진행함에 따라 여액의 탁도는 sPCC에 비해 급격히 저하되는 특성을 보였다(Fig. 4(b)). 이는 Fig. 5의 FE-SEM 이미지에서도 확인 할 수 있듯이 sPCC는 상대적으로 입자의 크기가 조대하여 섬유와 섬유 사이에 보류되고 입자가 양전하를 띠기 때문에 전하에 의해 마이크로피브릴과 응집하였으나 세척 과정을 거치면서 지필내에 보류되지 못한 충전제가 점차적으로 유출되어 나타난 결과로 사료된다. 반면 상대적으로 입자의 크기가 작은 nPCC는 2회 정도 세척 처리 후 초기 여액의 탁도에 비해 약 83.3% 이상 감소한 것으로 보아 섬유와 섬유 사이에 전

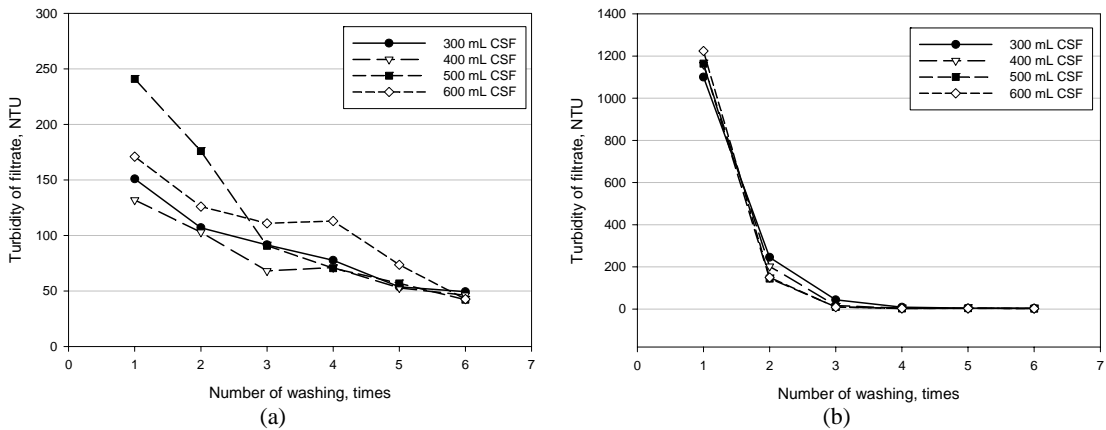


Fig. 4. Turbidity of filtrate from pulp slurry added sPCC(a) and nPCC(b) without retention system.

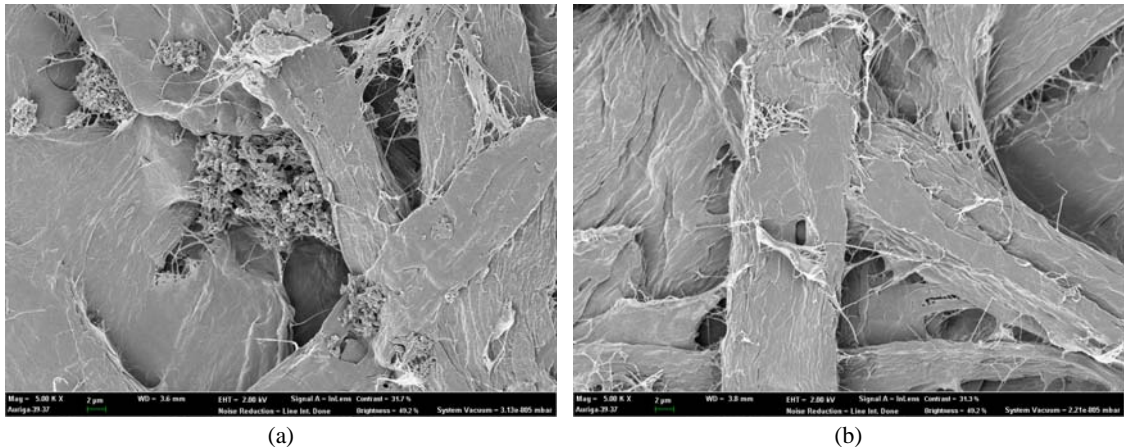


Fig. 5. SEM image of fiber pad added sPCC(a) and nPCC(b) without retention aids(×5,000).

혀 보류되지 못하고 초기 세척 단계에서 여액으로 모두 용출된 것으로 사료된다.

Fig. 6은 보류시스템을 적용했을 경우 지료의 보류도를 분석하기 위해 세척 과정 후 여액의 탁도 거동을 나타낸 결과이다. sPCC와 nPCC를 적용한 경우 모두 여수도 300 mL CSF인 지료에서 가장 낮은 탁도를 나타냈다. 이는 고해도가 증가할수록 섬유 층간의 구조가 치밀해져 섬유와 섬유, 마이크로 피브릴 간의 결합이 증가되고 이에 따라 여과 기작에 의한 탄산칼슘의 보류도가 향상되었을 것으로 판단한다. 세척 과정 후 여액의 탁도는 초기 1회 세척에서 sPCC는 95 NTU, nPCC는 272 NTU를 나타냈다. 보류시스템을 적용하지 않은 조건인 Fig. 4의 결과와 비교했을 때 보류시스

템을 적용한 지료와 적용하지 않은 조건에서의 여액의 탁도는 각각 sPCC의 경우 약 60%, nPCC의 경우 약 83.3% 정도 감소하였다. Fig. 7은 보류시스템을 적용한 지료로부터의 섬유 패드에서의 FE-SEM 이미지 결과이다. Fig. 7(a)에서와 같이 sPCC 첨가 지료에서는 마이크로피브릴에 의한 응집 및 섬유의 공극 사이에 보류되는 형태가 나타났으나 nPCC를 첨가한 경우 Fig. 7(b)에서와 같이 보류시스템 적용에 따라 주로 섬유의 표면층에서 nPCC를 관찰할 수 있었다.

일반적으로 충전제는 섬유 표면층에서의 흡착 또는 여과 기작에 의해 지층 내에 보류된다. 본 연구에서 마이크로 크기의 sPCC는 주로 마이크로피브릴에 의한 응집 및 섬유와 섬유의 공극 사이에서 여과 작용에 의

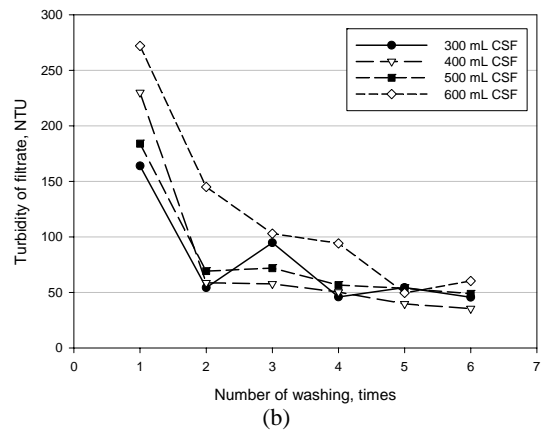
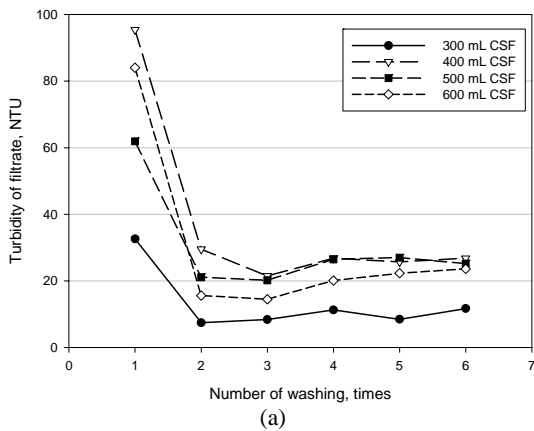


Fig. 6. Turbidity of filtrate from pulp slurry added sPCC(a) and nPCC(b) with retention system.

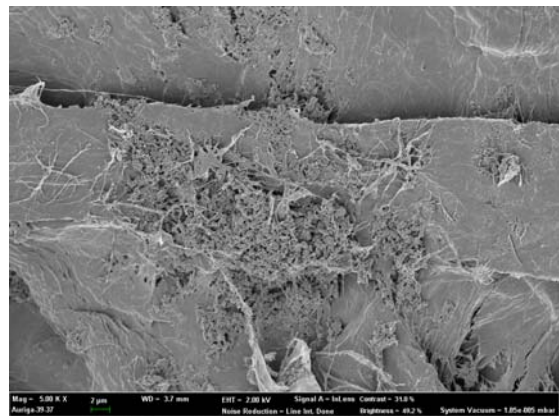
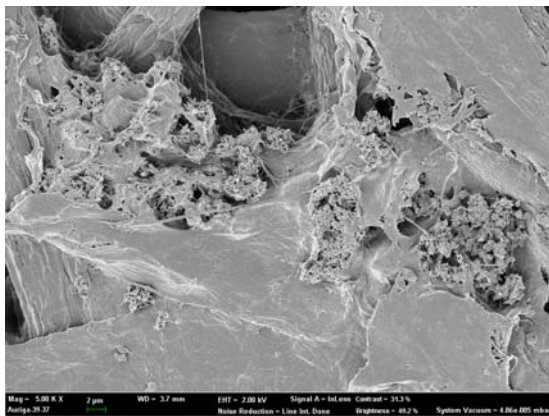


Fig. 7. SEM image of fiber pad added sPCC(a) and nPCC(b) with retention aids(×5,000).

해 보류특성이 나타난 것으로 사료되며 nPCC는 sPCC 보다 입자의 크기가 작고 상대적으로 비표면적이 크기 때문에 보류시스템을 적용함에 따라 섬유에서의 표면 흡착을 통해 보류도를 향상시킬 수 있음을 확인 하였다. 즉, 적절한 보류시스템을 적용하고 펄프의 고해도 조절을 통해 nPCC의 보류도를 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

3.2 나노사이즈 탄산칼슘에서의 최적 보류 조건의 탐색

초지 공정에서 보류, 탈수, 지합의 3 인자는 공정 효율뿐만 아니라 최종 생산품의 품질을 결정하는 주요 요소이다. 그러나 이들 공정 인자들은 각각 작용하는 것이 아니라 초지 공정 시스템에 따라 3 인자가 서로 상관적인 영향을 주기 때문에 나노사이즈 탄산칼슘을 내첨용으로 적용하기 위한 3 인자들의 특성을 분석하였으며 이에 따른 나노사이즈의 최적 보류 조건을 탐색하였다.

Table 2에서와 같이 나노사이즈 탄산칼슘의 최적 보류 조건을 탐색하기 위해 나노사이즈 탄산칼슘을 전진 섬유 대비 15%를 첨가하고 보류향상제로서 C-PAM과 bentonite를 각각 0.01~0.03%, 0.05~0.15% 정도 점진적으로 증량하여 첨가하였다. 마이크로파티클 보류시스템 적용에 따른 나노사이즈 탄산칼슘의 보류도를 분석하기 위해 제작된 수초지를 525℃에서 3시간 동안 회화시켜 회분함량을 비교분석하였다. Fig. 8은 보류시스템 적용에 따른 수초지의 회분함량으로서 C-PAM, bentonite의 첨가량을 증가했을 경우 종이 내 회분함량은 7.09%에서 8.61%로 증가하였다. RDA의 진공 해압 정도에 따라 탈수성을 평가하는 지표인 FAP(Final air permeability)는 Table 3에서와 같이 보류시스템 적용에 따라 약 45 mmHg 정도로 큰 차이를 나타내지 않았다. 또한 지합지수는 52.44에서 69.71로

증가되었으며, 이는 보류향상제를 과량 첨가할 경우 지료 구성 성분들이 서로 과도한 응집을 야기하여 오히려 지합이 불균일하게 되어 나타난 것으로 판단된다.¹⁴⁾

Table 3은 보류향상제 첨가량을 증가함에 따라 여액의 탁도, FAP, 수초지의 지합 특성을 나타낸 결과로서 탁도, FAP, 지합지수 모두 값이 클수록 불량한 특성을 의미한다. 3 인자의 상호 impact factor가 동일하다는 가정 하에 보류시스템 적용에 따라 각 인자들의 총합이 가장 낮은 조건을 최적 보류 조건으로 선정하였다. Jeon 등¹²⁾은 최적의 보류 향상제를 적용하기 위한 방법으로 보류향상제 종류 및 투입량에 따른 보류, 탈수, 지합특성, 공정효율성 등을 비교하였다.

그러나 3 인자의 측정에 의한 합계는 최적 보류 조건 평가에서 한 가지 변수의 편차에 따라 해석 오류가 발생할 수 있어 이로 인한 왜곡된 해석을 방지하기 위해 각 항목을 평균기준 백분율로 변환하였으며 그 값을 Table 4에 나타냈다. 그 결과 3 요소의 합이 316.03으로 가장 낮은 보류시스템 3 조건을 나노사이즈 탄산칼슘

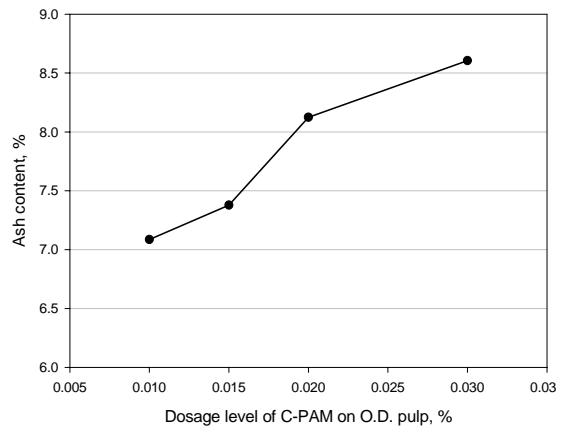


Fig. 8. Ash content in handsheet by addition of retention aid.

Table 3. Changes in turbidity, final air permeability and formation index by application of different retention system

No.	Turbidity, NTU	Final air permeability, mmHg	Formation index, LT
1	46.5	49.24	52.44
2	44.4	45.27	55.02
3	34.0	45.69	59.62
4	27.1	45.71	69.71

Table 4. Changes in turbidity, final air permeability and formation index by application of different retention system and sum of 3 converted factors

No.	Turbidity, NTU	Final air permeability, mmHg	Formation index, LT	Sum of 3 factors
1	122.36	105.94	112.82	341.14
2	116.84	97.41	118.37	332.62
3	89.47	98.31	128.25	316.03
4	71.32	98.34	149.97	319.63

적용 최적 보류 조건으로 선정하였다.

3.3 나노사이즈 탄산칼슘이 종이의 특성변화에 미치는 영향

3.3.1 물리적 특성

일반적으로 종이의 벌크 특성은 강도 및 광학적 특성에 상호 지대한 영향을 미친다. 특히 종이의 휨 강성과 직접적인 상관관계가 있으며 인쇄 및 산업용지의 가공 특성 측면에서 중요시 되고 있다. 벌크는 종이의 두께를 평량으로 나눈 값으로 동일한 두께를 유지하면서 평량을 낮출 수 있다면 원가 절감 및 에너지 저감도 구현할 수 있어 객관적인 지표로 활용 가능하다. Fig. 9에서와 같이 충전제 함량이 증가할수록 벌크는 1.89 cm³/g에서 2.03 cm³/g으로 향상되었으나 Fig. 10에서와 같이 인장지수는 33.50 Nm/g에서 27.79 Nm/g으로 감소하였다. 이러한 결과는 3.1항의 결과에서 확인할 수 있으며 나노사이즈 탄산칼슘이 지층 구조를 확장시키는 형태(expansion)로 종이 내에 충전되며, 이로 인해 충전제 함량이 증가할수록 벌크는 증가되지만 섬유

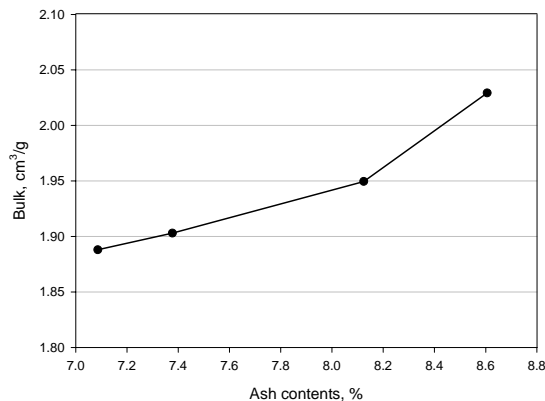


Fig. 9. Bulk property of handsheet by nPCC content.

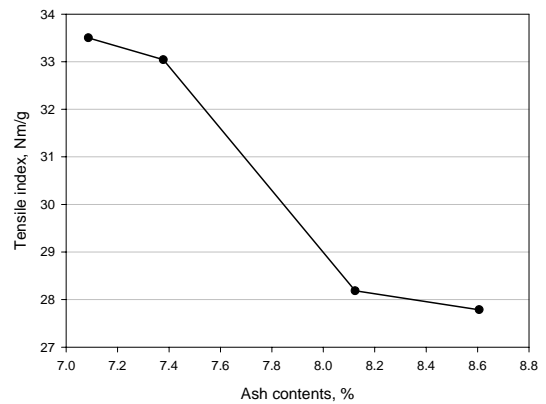


Fig. 10. Tensile strength of handsheet by nPCC content.

간 수소결합을 방해하여 인장강도는 감소된 것으로 사료된다.

Figs. 11 및 12는 동일한 함량의 sPCC와 nPCC가 충전된 종이의 벌크 및 인장지수 결과이다. nPCC가 충전된 종이의 벌크는 2.03 cm³/g이었으며 이는 sPCC 대비 약 20%의 벌크특성이 증가된 효과를 나타냈다. 반면

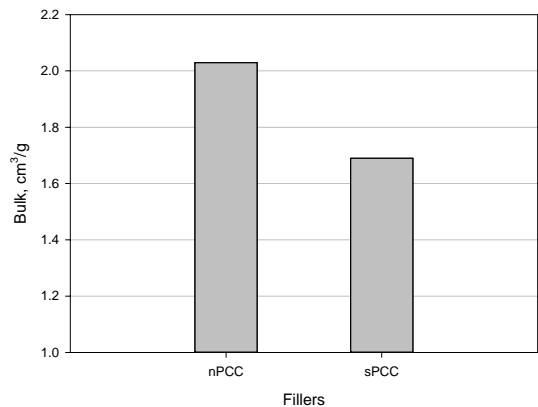


Fig. 11. Bulk property of handsheet by addition of sPCC and nPCC.

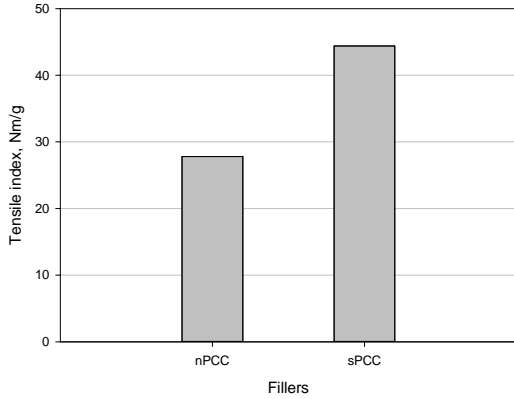


Fig. 12. Tensile strength of handsheet by addition of sPCC and nPCC.

인장강도는 nPCC가 내첨된 종이에서 27.79 Nm/g으로 sPCC에 비해 약 37.39% 감소한 결과를 나타냈다. 이는 nPCC가 섬유 표면에 흡착되어 expansion의 충전 형태를 주로 나타내기 때문에 벌크 특성은 증가하지만 섬유 간 수소결합 능력이 저하되어 강도가 저하된 것으로 사료된다.

3.3.2 광학적 특성

종이 내 무기입자를 충전시키는 다양한 이유 중 하나는 종이의 광학적 특성을 개선시키기 위한 목적이 있다. 불투명도는 섬유층간의 빛의 굴절을 차이에 따라 변화되며, 충전제를 첨가할 경우 섬유, 공극, 충전제 계면의 특성 변화에 따라 빛의 굴절 및 반사 특성이 변화하게 된다. 따라서 불투명도의 상승은 빛의 굴절과 반사가 크게 변화되었음을 의미하며, 또한 백색도 특성에 영향을 미치게 된다.⁸⁾

Fig. 13은 sPCC와 nPCC의 백색도와 불투명도의 상관관계를 나타낸 결과이다. nPCC를 첨가한 종이 sPCC를 첨가한 종이에 비해 백색도는 1.7% ISO, 불투명도는 3.5% 증가하였다. 이는 sPCC와 nPCC 자체의 굴절율은 유사하나 빛을 굴절시킬 수 있는 입자의 수, 공극-충전제-섬유의 계면이 많이 형성됨으로서 나타난 결과로 사료된다. 또한 Fig. 1에 나타난 바와 같이 입자의 크기가 1 μm 이하일 경우 가시광선 영역대의 크기인 380~780 nm에서 빛의 산란 및 반사가 매우 증가한다. 따라서 나노사이즈 탄산칼슘을 종이에 적용할 경우 마이크로크기의 sPCC에 비해 종이로부터 빛의

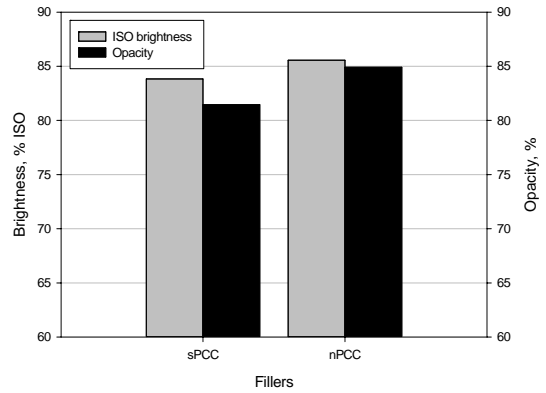


Fig. 13. Optical properties of handsheet by addition of sPCC and nPCC.

산란과 반사가 많이 발생하여 불투명도 및 백색도가 개선될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

최근 제지산업에서 나노기술의 응용 및 적용 기술에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 본 논문에서는 나노기술을 충전제에 활용하여 보류시스템에 적용하고자 하였다. 제지용 충전제 중 널리 사용되고 있는 탄산칼슘에 나노기술을 접목하여 기존 마이크로사이즈의 탄산칼슘과 나노사이즈 탄산칼슘과의 보류특성과 종이에 미치는 영향을 비교 분석하였으며, 그 결과로서 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 지층 구조 내 충전물의 거동을 분석한 결과 nPCC는 보류시스템을 적용하지 않았을 경우에는 지필에 전혀 보류되지 못했으나, 보류시스템을 적용하였을 경우 nPCC는 주로 섬유표면에 흡착하여 지층 구조를 확장시키는 expansion의 형태로 보류됨을 확인하였다.
2. PAM-bentonite의 마이크로파티클 시스템에 nPCC를 적용한 최적 보류 조건 탐색에서 보류제의 첨가량이 증가할수록 보류도는 상승하였으나 지합은 좋지 않은 결과를 야기하였다. 따라서 최적 보류조건으로서 백수의 탁도(NTU), 습지필에 의해 형성된 RDA 내 압력(mmHg), 종이의 지합지수(LT)의 값을 백분율로 보정하여 합산한 값의 타당성을 검토하였다.

3. nPCC에 의한 시트의 구조적 특성은 충전 형태가 지층 구조를 확장시키는 expansion의 형태로 벌크는 향상되었지만 인장강도는 감소하였으며 나노입자의 거동으로 광학적 특성은 우수한 결과를 나타냈다.

사 사

본 연구는 지식경제부 ‘에너지기술개발사업(과제번호:2010201010037A)’의 지원에 의해 이루어졌습니다.

Literature Cited

1. Bøhmer, E., Filling and loading, In *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, 3rd ed., Casey, J. P. (ed.), Vol. 3, Wiley-Interscience Publication, New York, pp. 1515-1546 (1981).
2. Bown, R., Physical and chemical aspects of the use of fillers in paper, In *Paper Chemistry*, Roberts, J. C. (ed.), 2nd Ed., Blackie Academic & Professional, London, pp. 194-230 (1996).
3. Shen, J., Song, Z., Qian, X., and Liu, W., Modification of papermaking grade fillers: a brief review, *BioResources* 4(3):1190-1209 (2009).
4. Nützenadel, C., Züttel, A., Chartouni, D., Schmid, G., and Schlapbach, L., Critical size and surface effect of the hydrogen interaction of palladium clusters, *Eur. Phys. J. D* 8(2):245-250 (2000).
5. Cao, G., *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press, London, pp. 329-390 (2004).
6. Huaizhi, Z., and Yuantao, N., Techniques used for the preparation and application of gold powder in ancient China, *Gold bulletin* 33(3):103-105 (2000).
7. Shen, J., Song, Z., Qian, X., Yang, F., and Kong, F., Nanofillers for papermaking wet end applications, *BioResources* 5(3):1328-1331 (2010).
8. Lee, H. L., Lee, B. J., Shin, D. S., Seo, Y. B., Lim, K. P., Won, J. M., and Sohn, C. M., *Papermaking Science (JeJi KwaHak)*, Kwang-II Publisher, Suwon, Korea (1996).
9. Deng, Y., Potentials of nanotechnologies in forest and paper industry, Retrieved Jan. 16 (2010). URL: <http://www.esf.edu/joachim/2005forum/YDeng.ppt>
10. Goldhalm, G., and Drexler, G., Method for application of nano-particles during a papermaking process, E.P. patent, 1921207 (2008).
11. Björn, K., Fillers and pigment, In *Papermaking Chemistry*, Neimo, L. (ed.), *Papermaking Science and Technology Series Book 4*, Finnish Paper Engineers' Association & Tappi Press, Helsinki, pp. 117-149 (1999).
12. Jeon, C. H., Ryu, J. Y., Song, B. K., Seo, Y. B., and Chung, S. H., An instance of selecting retention chemicals based on simultaneous analysis of retention, drainage and formation of RDA (retention and drainage analyzer) sheets, *Journal of Korea TAPPI* 42(3):7-13 (2010).
13. Youn, H. J., and Chin, S. M., Effect of basis weight of handsheet and machine made sheet on formation, *Journal of Korea TAPPI* 38(4):24-30 (2006).
14. Niskanen, K., and Kärenlampi, P., In-plane tensile properties, In *Paper Physics*, Niskanen, K. (ed.), *Paper making Science and Technology Series Book 16*, Finnish Paper Engineers' Association & Tappi Press, Helsinki, pp. 139-191 (1998).