

중성초지에서 탄산칼슘의 성질이 종이의 물성에 미치는 영향

申鍾淳* 尹鍾太** 金星彬**

(*한국조폐공사 **부산공업대학)

Effect of Calcium Carbonate on Properties of Paper in Alkali Paper Making

Jong Sun Shin*, Jong Tae Youn**, Sung Bin Kim**

(Institute of KSPMC, Busan National University of technology)

Abstract

We was studied on the properties of different calcium carbonate and Alkylketene Dimer as raw material in Alkali paper making.

To get the optimum level of size degree with Alkylketene Dimes were mainly by the temperature in paper and PH in stock the opacity of paper manufactured loaded with CaCO_3 increased. size degree increased slightly as added amount of CaCO_3 up to 15% but decreased CaCO_3 above 15%.

Tensile strength according to add amount CaCO_3 showed diminishing tendency both natural ground CaCO_3 and precipitated CaCO_3 .

1. 서 론

Rosin size제는 종이의 내부 처리제로 가장 광범위하게 사용되어 왔으나 첨가보조제로 아람($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)을 사용, 산성초지(PH4~5)에서 제조되어 산의 가수분해를 촉진시켜¹⁾ 섬유의 분해(degradation)을 가속화시켜서 장기 보존성용지로는 부적합 하였다.

따라서, 새로운 종이제조에 대한 연구가 진행되어²⁾ cellulose반응성 싸이제인 Alkyketene Dimer가 등장하였으며, 산성초지에서 중성초지로의 전환하는 방법에 관심이 고조되어 왔다. Alkyketene Dimer^{3, 4)}는 정착제에 의하여 섬유간 흡착하는 경쟁반응(competing reaction)이 이루어지므로 적정반응조건(온도, PH, 보유향상제)에 따라 싸이즈 효율이 크게 영향을 미치며, PH7~8의 영역에서 제조되므로, 보존성(permanece)과 내구성(darabilixy)이 산성초지보다 우수하는 것은 주지의 사실이다. 종이노화(Aging)의 원인은 산도로 인한 셀로 로우스의 가수분해, 산화, 열분해등으로 이루어지므로, 중성초지가 보존성과내구성이 우수한 이유가 된다.

그러나 중성초지의 장점은 충전제로써⁵⁾ 탄산칼슘을 이용하면 탄산칼슘의 특성과 기능을 발휘하여 높은 백색도, 불투명도, 강싸이즈 등의 인쇄적성이 향상되고 우수한 배수, 폐수처리용이, 에너지절감등의 경제적 이점으로 도움이 된다는 것이다.

펄프만으로 종이를 제조시 표면평활성, 백색도, 불투명도의 광학적 성질이 낮고, 인쇄시 잉크가 뒷면에 비치기 때문에 인쇄적성이 나쁜 결점이 있다. 이런 단점을 막기위해⁶⁾ 광물질의 무기물을 종이에 첨가하는데, 종래에는 clay, Talc등이 사용되어 왔다. 그러나 최근들어, 탄산칼슘이 다른 광물질과 비교하여 PH가 높고 고백색도 잉크수리성이 양호하여 각광을 받는 충전물로 그 사용량이 매년 증가추세이다.

Calcium carbonate은 natural ground calcium carbonate(이하중탄)와 precipitated calcium carbonate(이하경탄)으로 분류되는데 그 제조과정은 표1과 같다.

Table1) Manufacturing process for calcium carbonate

	manufacturing process
natural ground calcium Carbonate	Dry flotation method Water flotation method
precipitated calcium carbonate	1. carbonation Dioxide Reaction $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ (kiln) $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ (Milk of Lime) $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$ (Carbonation) 2. Ammonium chloride Reaction $Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow CaCl_2 + 2NH_4OH$ $CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl$ 3. Lime Soda Reaction $Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaOH$

중탄의 경우는 양품의 석회석을 건식 또는 습식으로 분쇄 및 분급하여 제품으로 하기 때문에 불순물 및 품질이 불균일하나, 경탄은 화학적인 처리과정을 거치므로 순도가 높고, 입도크기, 입자형태가 다양하여 종이제조시 다양성이 있는 품질을 선택하여 사용할 수 있는 잇점이 있다.

본 연구는 국내에서 제조되고 있는 탄산칼슘중 중탄과 경탄의 물리화학적 성질, 입자형태, 입도분포 등을 실험하여 그 특성을 비교 분석하였고, 중성초지 싸이즈제인 Alkylketene Dimer의 반응성과 중요한 변수인 PH, 온도 등이 싸이즈도에 미치는 영향을 검토하였으며, 이에 종이 충전제인 탄산칼슘의 첨가량 10~25% 투입시 중탄, 경탄이 종이의 주요물성인 인장강도(tensile strength), 싸이즈도(sizing degree), 불투명도(opacity) 등에 미치는 영향을 연구하고자 하였다.

2. 실험

(1) 실험기기 및 재료

펄프화에 사용된 실험기기는 스웨덴 L&W社 제품인 PFI mill, TMI社 제품 Freeness tester, handsheet Machine을 사용하였고, 탄산칼슘의 입도분석은 영국 Malvern社 제품인 Master Size-MS20을 사용하였으며 입자형태를 위한 전자현미경은 일본의 Akashi IS1-SS40을 이용하였다.

수록용지 물성측정을 위하여 kumagai의 Tensile Strength tester, Reflectometer, 국내제품인 모델 C-FSB Electric Muffle Furnace을 사용하였다. 실험용 재료와 시약으로는 J社 제품인 중탄(natural ground calcium carbonato)와 G社 제품인 경탄(precipitated calcium carbonate)을 비롯하여 NBKP, NH_4SCN , FeCl_3 , NH_4OH , HCl , $\text{C}(\text{OOH})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HNO_3 등이 사용되었고, H社 제품인 Alkylketene Dimer와 Anion polymer인 Acrylamide Resin을 사용하였다.

(2) 실험방법

고해 및 시료준비는 NBKP을 상온에서 건 팔프 30g을 취하여¹¹⁾ PFI mill에서 농도 10%로 회석하고, Tappi 248hm·85에 준하여 RPM 15000로 하여 고해도(Schopper Reigler: °SR) 40°SR로 하였다.

Alkylketene dimer의 싸이즈효과 실험을 위한 수록용지제조는 지료농도 0.5%로 하고 Alkylketene dimer 0.2%, poly-Acrylamide resin 0.1%로 하여 60g/m²의 수록용지를 Tappi 205om-81에 준하여 제조하였다.

Calcium carbonate의 분석은 Tappi 660SU-64, 618hm-84에 준하여¹³⁾중탄, 경탄의 물리·화학적 특성을 분석하고 입자형태와 입도분포를 측정하였다.

Calcium carbonate첨가량에 따른 수록용지제조는 앞에서 준비된 지료로 하고 Alkylketene dimer 0.2%, polyacrlamide 0.1%로 하고, PH를 7.5로 하여 중탄과 경탄의 첨가량을 10%, 15%, 20%, 25%로 각각 달리하여 Tappi 205om

-81에 준하여 수륙용지를 제조하고 수륙용지의 건조온도를 100°C로 30분간 건조하여 제조하였다.

지질시험은¹²⁾ 상기조건에서 제조된 용지를 20°C, 65%RH의 조건하에서 T494OS-70, KSM7025, J425om-81, KSM7087에 준하여 인장강도, 사이즈도, 불투명도, 회분등의 물성을 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 탄산칼슘의 물성

탄산칼슘의 화학적·물리적 성질은 Table.2)에서 보는 바와같이 CaO의 화학적 순도는 두제품 공히 양호한 편이며, 종이 제조시 핀홀, 반점의 원인이 되는 SiO₂와 변색 및 오염원인이 되는 Fe₂O₃은 중탄이 비교적 많이 존재하였다.

침강용적은 탄산칼슘이 물에 부유된 상태를 나타내는 것으로 입자크기와 관계가 있으며 종이의 특성에 따라 선택되기도 하지만 대체로 침강용적이 높을수록 종이에 함유율이 높아진다. 탄산칼슘의 oil흡수성은 종이에서의 인쇄적성과 연관되는 것으로 탄산칼슘은 다른 광물질보다 oil흡수성이 높은 것이 그 특징으로 되어있다. 경탄의 경우 중탄보다 높은 oil흡수성을 보이고 있는데 이는 경탄은 다공성의 구조를 갖고 있는 반면 중탄은 단단하고, 치밀한 구조가 그 원인으로 생각된다.

탄산칼슘의 입자형태와 입도분포는 품질을 결정하는데 주요한 인자이다. photo1, 2는 중탄의 결정형태가 calcite이며 입자형태는 Random형으로 분산성은 비교적 양호하고, 치밀하며, 단단한 구조를 보여준다. 경탄의 경우 결정형태는 calcite이고 입자형태는 Acicular로써 봉추형의 형태를 갖추고 있으며 다공성의 성질이었다. Fig1, 2는 중탄과 경탄의 입도분포로 중탄은 평균입자



(×7500)

Photo.1 Electron microphotograph of Natural ground calcium carbonate



Photo.2 Electron microphotograph of precipitated calcium carbonate

Size μ ms.	% under	Size μ ms.	% under	Size μ ms.	% under	Size μ ms.	% under	Result source=Sample
0.10	0.2	0.55	12.9	2.98	38.6	16.3	82.2	Record No.=0
0.11	0.4	0.61	14.3	3.32	40.7	18.1	85.0	Focal length=45 μ m
0.12	0.6	0.68	15.8	3.69	42.9	20.1	87.5	Presentation=stnd
0.14	0.8	0.75	17.4	4.10	45.2	22.4	89.8	Volume distribution
0.15	1.2	0.83	18.9	4.56	47.6	24.9	91.7	Beam length=2.2 μ m
0.17	1.6	0.93	20.3	5.07	50.1	27.7	93.4	Obscuration=0.2191
0.19	2.1	1.03	21.8	5.64	52.7	30.8	94.8	Volume Conc.=0.0094%
0.21	2.7	1.15	23.2	6.27	55.4	34.2	95.9	Residual=0.268%
0.23	3.5	1.28	24.7	6.97	58.2	38.1	96.8	Model indp
0.26	4.4	1.42	26.2	7.75	61.0	42.3	97.6	D(v, 0.5)=5.05 μ m
0.29	5.3	1.58	27.8	8.62	64.0	47.1	98.2	D(v, 0.9)=22.64 μ m
0.32	6.3	1.75	29.4	9.58	67.0	52.3	98.6	D(v, 0.1)=0.44 μ m
0.36	7.4	1.95	31.1	10.7	70.0	58.2	99.0	D(4, 3)=8.28 μ m
0.40	8.7	2.17	32.9	11.8	73.1	64.7	99.4	D(3, 2)=1.54 μ m
0.44	10.0	2.41	34.7	13.2	76.2	71.9	99.7	Span=4.4
0.49	11.4	2.68	36.6	14.6	79.3	80.0	100	Spec. surf. area
								4.6643 sq. m./cc.

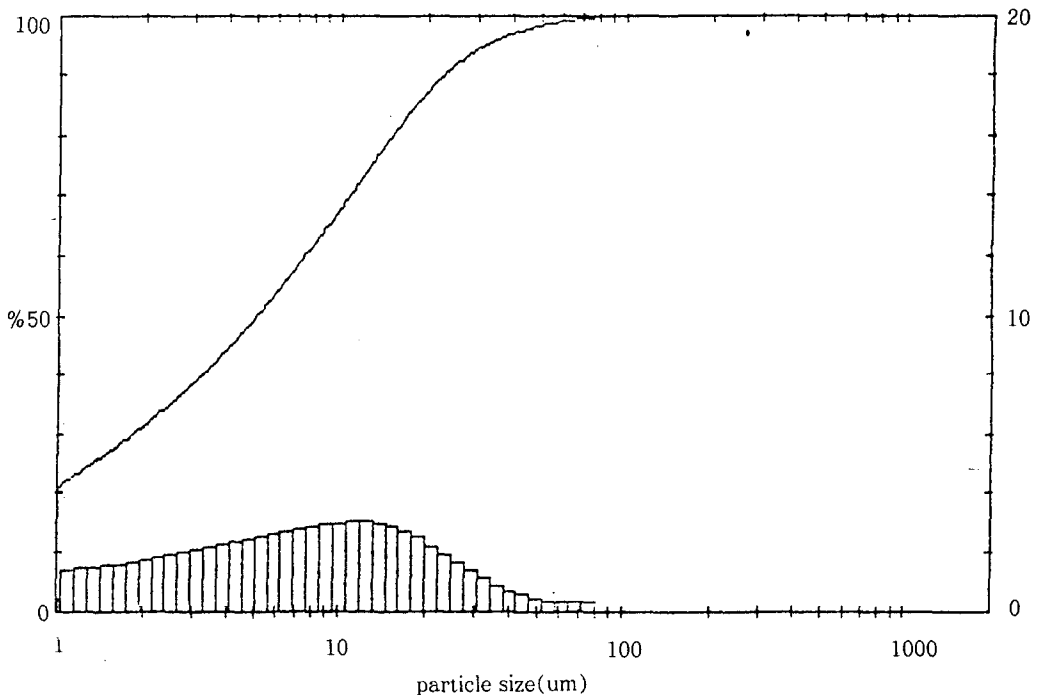


Fig.1 The particle size distribution of Naturalground calcium carbonate

Size μ ms.	% under	Size μ ms.	% under	Size μ ms	% under	Size μ ms	% under	Result source=Sample
0.10	2.3	0.55	22.1	2.98	89.6	16.3	100	Record No.=0
0.11	2.8	0.61	24.7	3.32	92.9	18.1	100	Focal length=45 μ m
0.12	3.4	0.68	27.6	3.69	95.4	20.4	100	Presentation=stnd
0.14	4.0	0.75	30.7	4.10	97.3	22.4	100	Volume distribution
0.15	4.7	0.83	34.2	4.56	98.6	24.9	100	Beam length=2.2 μ m
0.17	5.4	0.93	38.0	5.07	99.3	27.7	100	Obscuration=0.1892
0.19	6.3	1.03	42.0	5.64	99.7	30.8	100	Volume Conc.=0.0042%
0.21	7.2	1.15	46.4	6.27	99.9	34.2	100	Residual=1.973%
0.23	8.3	1.28	51.0	6.97	100	38.1	100	Normal
0.26	9.4	1.42	55.9	7.75	100	42.3	100	X=0.05, N=1.81
0.29	10.7	1.58	60.9	8.62	100	47.1	100	D(v, 0.5)=1.25 μ m
0.32	12.2	1.75	66.1	9.58	100	52.3	100	D(v, 0.9)=3.02 μ m
0.36	13.8	1.95	71.3	10.7	100	58.2	100	D(v, 0.1)=0.27
0.40	15.6	2.17	76.4	11.8	100	64.7	100	D(4, 3)=1.44 μ m
0.44	17.5	2.41	81.2	13.2	100	71.9	100	D(3, 2)=0.71 μ m
0.49	19.7	2.68	85.7	14.6	100	10.0	100	Span=2.2
								Spec. surf. area
								9.9213 sq.m./cc.

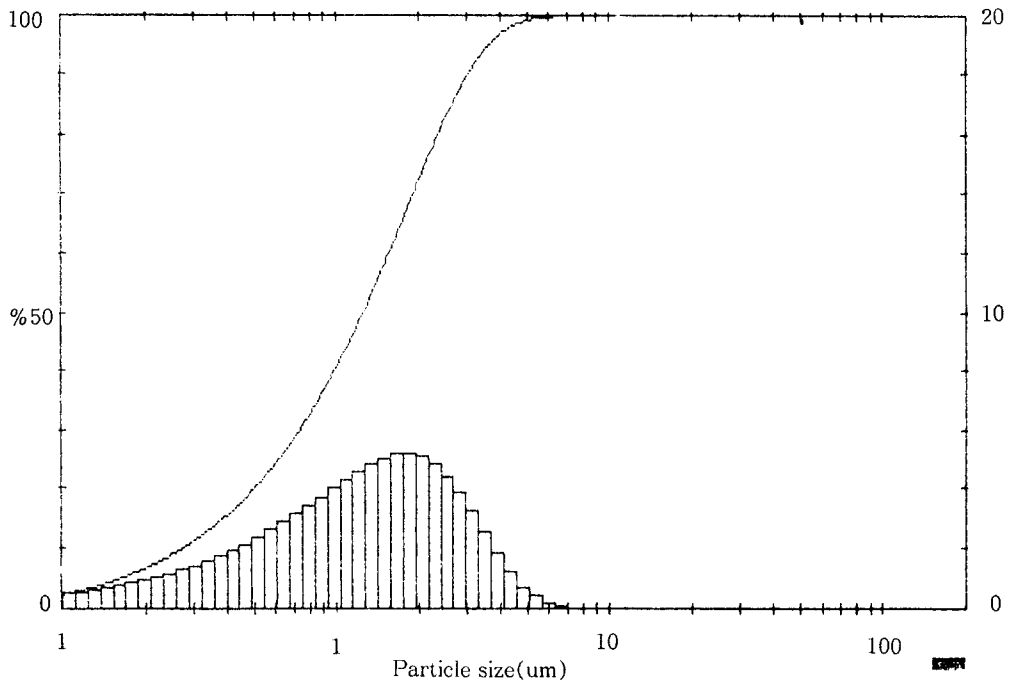


Fig.2 The particle size distribution of precipitated calcium carbonate

Table.2) The physical and chemical properties of calcium carbonate

constituent	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	settled volume (cc/4 g)	Bulk density (g/cm ³)	oil Absorption (%)
Natural ground calcium carbonate	54.2	0.75	0.3	0.3	6	0.95	26
precipitated calcium carbonate	55.7	0.2	0.2	0.1	11.5	0.55	45

경 8.28 μ 이고, 5.07 μ 입도가 50.1%, 1.9 μ ≥의 입도는 31.1%로써 중심분포는 1.54 μ 이었다.

한편 경탄은 평균입자경 1.44 μ 으로 1.28 μ ≥의 입도는 51%, 1.03 μ ≥42% 이고 중심분포는 0.71 μ 으로 미세입자들이 많이 분포되어 있다.

(2) Alkylketene Dimer의 반응특성과 싸이즈도의 영향

Stearic, palmitic, oleic의 지방산으로부터 제조되는 Alkylketene Dimer는 OH, NH₂groups, Halogen(Fig.3)과는 반응성이 강하고 Dimer유도체를 형성하는 특징이 있다.

따라서 cellulose와 물과의 반응은(Fig.4) ketene Dimer(I)의 lactone ring이 cellulose의 hydrxyl(II)과 반응하여 에스테르 결합으로 β-ketoester을 형성하여 sizing(III)이 이루어지고 물과는 불안정한 β-keto acid(IV)가 되어 Nonsizing(V)을 형성하게 된다고 볼 수 있다.

이와같은 반응은 초지상에서 sheet를 형성하여 물이 서서히 제거되는 압착, 건조과정에서 이루어지며 온도, PH조건에 따라 크게 영향을 받게 된다.

Fig.5, 6은 온도와 PH가 싸이즈도에 미치는 영향과 경시 변화와의 관계를 나타낸것으로 온도는 높을수록 짧은 시간에 높은 싸이즈도를 갖으며, PH도 알칼리성이 증가될수록 양호한 싸이즈값을 갖는다. 그러나 일정기간의 숙성시간이 경과됨에 따라 PH(7~9)는 동일한 경향을 나타냈으며 PH(5~6)의 산성하에서는 숙성기간이 경과하여도 낮은 싸이즈값으로 나타났다.

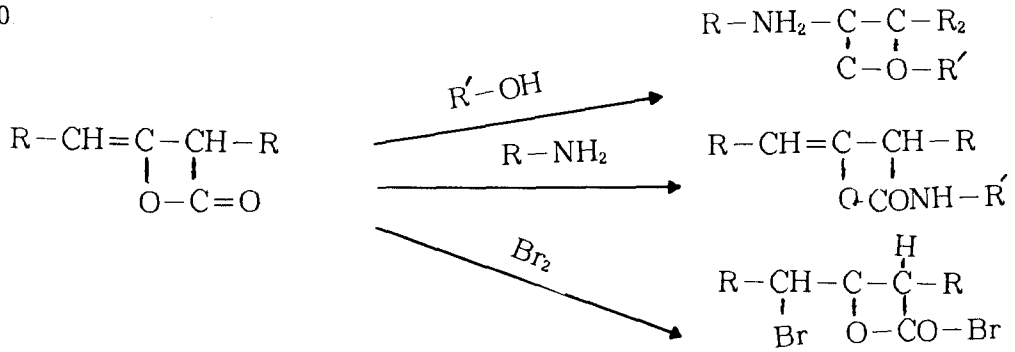


Fig.3 Reaction of Alkylketene Dimer

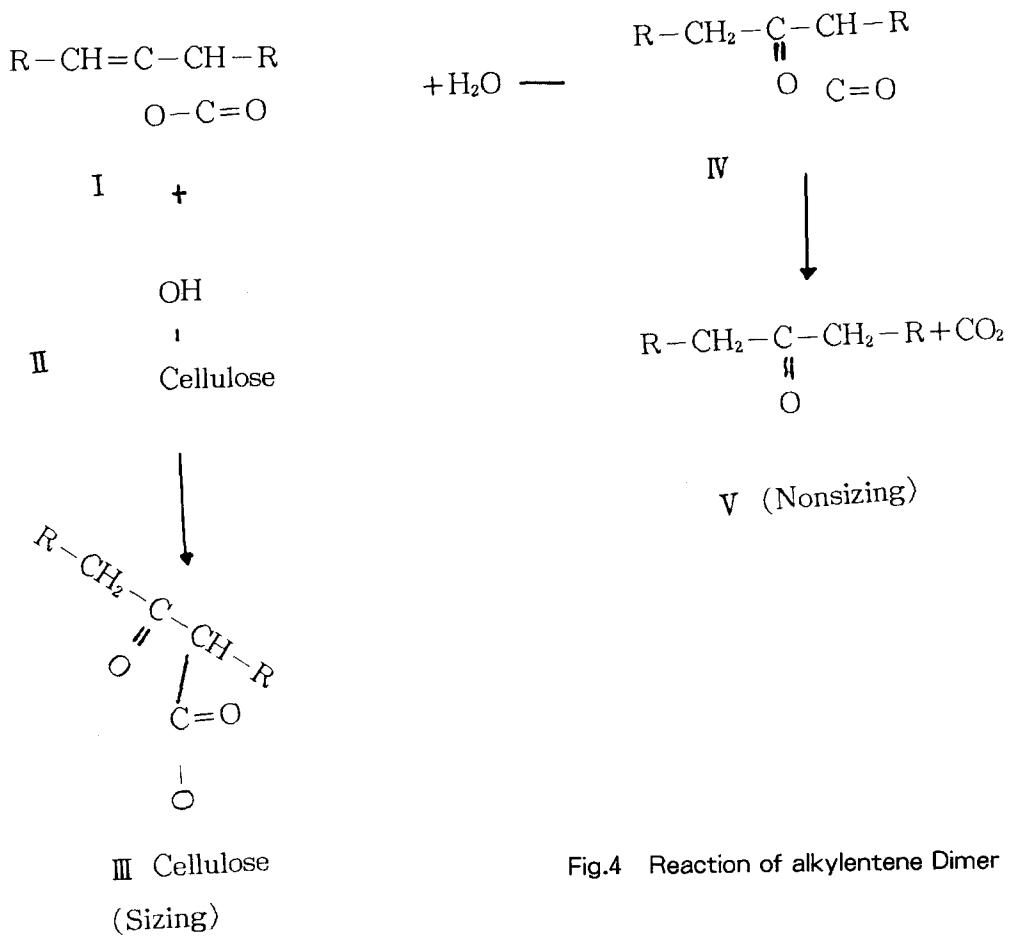


Fig.4 Reaction of alkylentene Dimer

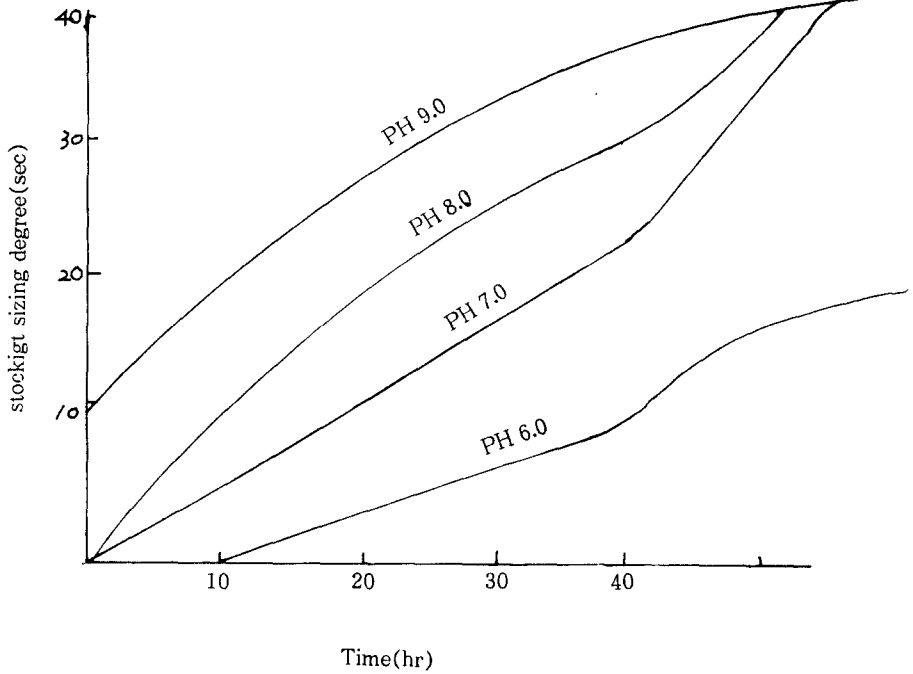


Fig.5 Effect of stock PH on rate of development of Alkylketene Dimer

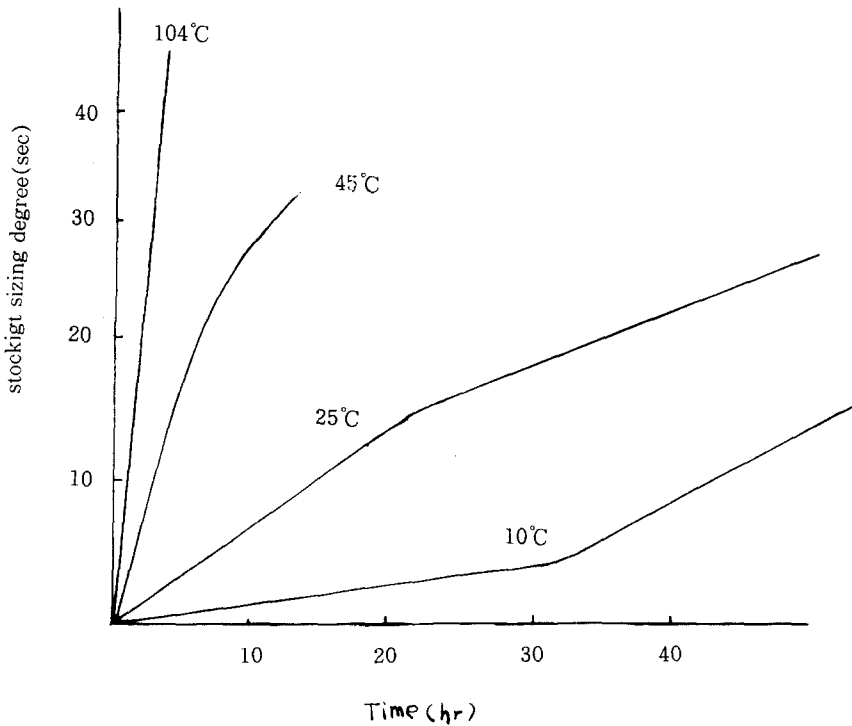


Fig.6 Effect of paper temperature on rate of development of alkylketene dimer sizing

(3) 충전물 종류별 보유에 따른 중성초지의 강도적 성질

Fig.7, 8에서의 불투명도와 회분의 함량은 탄산칼슘의 충전율 증가와 비례하여 투명도는 증가하였으며, 중탄보다는 경탄의 불투명도와 회분함량이 높았다 이것은 종이의 광학적 성질에 관한 kubelka와 Munk의이론¹⁵⁾과 부합되었다.

탄산칼슘의 증가에 따른 불투명도가 증가되는 원인은 충전물 함량이 종이 내부에 증가될수록 충전물 간의 접촉면적이 커지게 되고, 충전물의 광산란계수는 감소하게 되며, 섬유는 충전물 간에 결합이 방해되어 산란면적은 증가하게 된다고 본다.

따라서 종이의 단위면적당 표면적이 증가하여 불투명도는 증가되며 중탄보다 경탄이 opacity가 증가되는 것은 미세입자의 함량이 많기 때문(Fig.2참조)에 산란면적이 증가하여 opacity가 높은 것으로 생각된다. 인장강도는 인쇄시 인쇄기에서 종이의 절단과 밀접한 관계가 있으므로 인쇄속도를 결정하는데 중요한 인자이다. 종이의 강도는 cellulose와 cellulose의 결합에 의해 생기는데 충전물의 입자가 섬유사이에 들어가면 섬유의 결합력을 약화시키므로 Fig.9에서와 같이 중탄, 경탄 공히 탄산칼슘의 증가에 따라 급격히 강도가 떨어진다.

또한 탄산칼슘의 비중은 2.7 g/cm^3 에 비하여섬유의 비중은 1 g/cm^3 정도이므로 탄산칼슘 첨가용지의 비용적은 저하된다. 따라서 충전물의 양의 증가함에 따라 강도는 현저히 저하되었다. 경탄보다 중탄이 CaCO_3 10% 투입시 인장강도는 약간 양호하였으나 투입량 증가와 더불어 거의 유사한 경향을 나타내었다. 이는 충전물의 양이 증가하면 충전물의 비중이 더 크게 작용하여 어느 수준이상에서는 강도의 저하율은 같아지게 된다.

Fig.10은 탄산칼슘 첨가량에 따른 사이즈도를 측정된것으로 충전물의 첨가량이 10~15%까지는 큰 영향이 없었으나, 첨가량 20%이상 부터는 크게 저하되고 있다. 대부분의 무기광물질은종이의 사이즈도에 불리하게 작용하나 탄산칼슘의 경우 중성초지의 PH를 조정하는 완충역할을 하므로 탄산칼슘 첨가량 15%, 즉 회분 4~5%까지는 사이즈도에 양호한 결과를 주었다.

중탄과 경탄의 경우 탄산칼슘 첨가량 10%, 15%까지는 경탄이 사이즈효과가 양호하였으나, 첨가량이 증가함에 따라 중탄이 다소 양호한 경향을 보이는데 이는 미세입자를 많이 함유하고 있는 경탄이 종이내부에 더 많은 Ash 성분을 갖고 있기 때문에 초기에는 PH를 조정하는 완충역할로 사이즈도가 양호 하였지만, Ash함량 5% 이상 부터는 사이즈에 장해요인으로 작용하여 사이즈도가 떨어지게 된 것으로 생각된다.

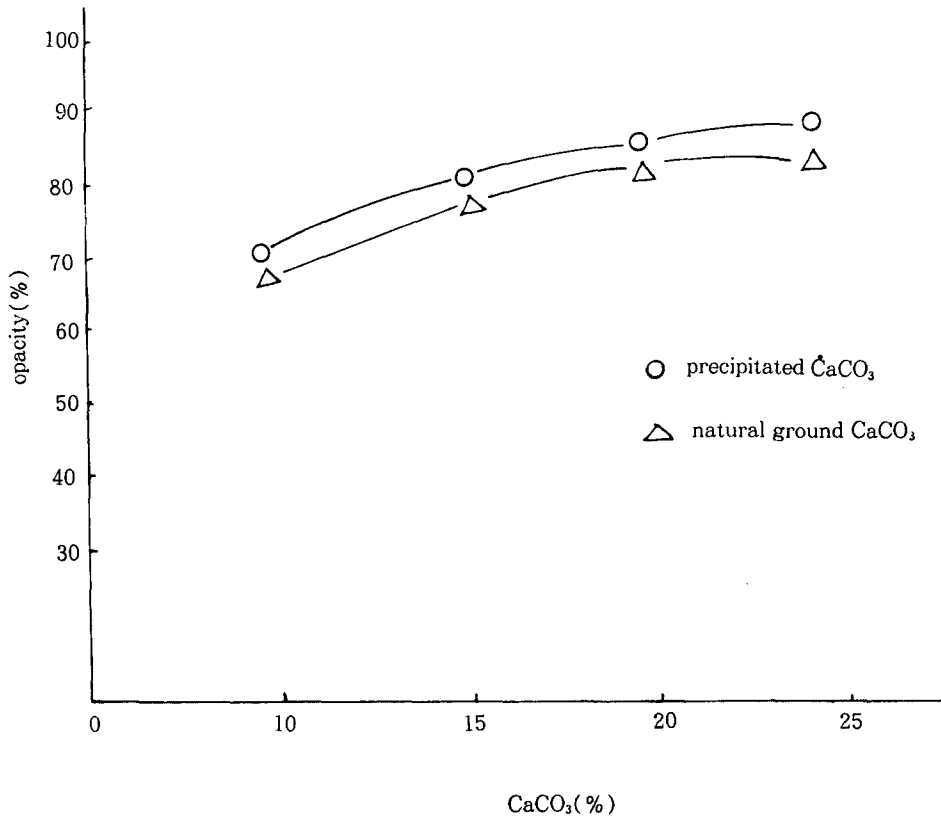


Fig.7 opacity of handsheet on the rate of filled in CaCO₃

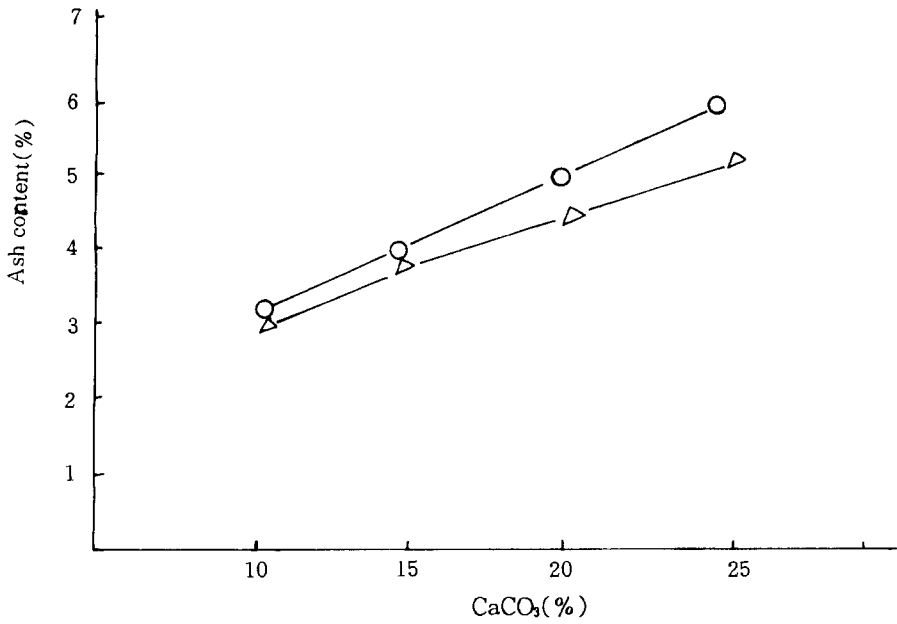


Fig.8 Ash content of handsheet on the rate filled in CaCO₃

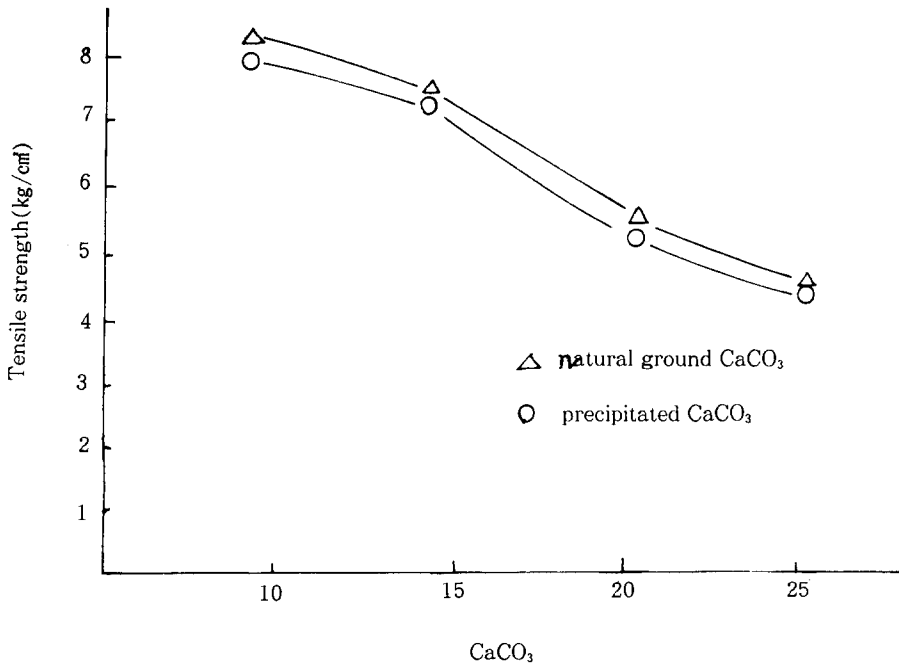


Fig.9 Tensile strength handsheet on the rate filled in CaCO₃

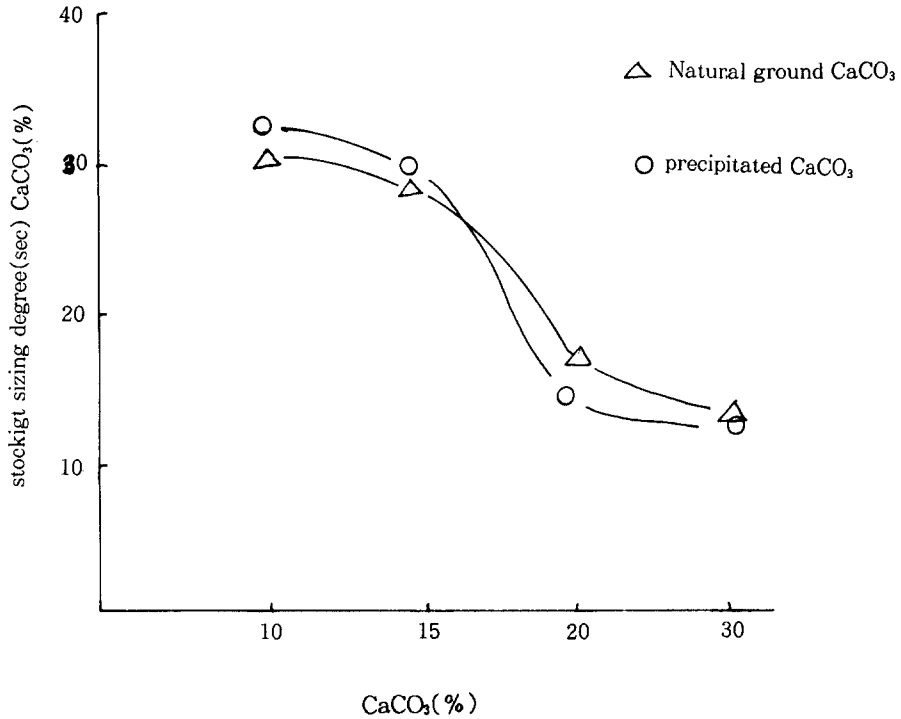


Fig.10 sizing degree of handsheet on the rate filled in CaCO₃

4. 결 론

중성초지시 사용되는 반응성 싸이즈제인 Alkylketene Dimer의 반응 특성과 충전물인 중탄과 경탄의 성질이 종이물성에 미치는 영향을 실험한 결과는 다음과 같다.

1. 중탄의 결정형태는 calcite이며 입자형태는 Random형이고, 평균입자경은 8.28 μ 경탄의 결정형태는 calcite이고, 입자형태는 Acicular이며 평균입자경은 1.44 μ 으로 미세입자들이 많았고 불순물의 함량은 중탄이 다소 늘었다.

2. Alkylketene Dimerdms PH와 온도에 반응성이 민감하여 온도 104 $^{\circ}$ C, PH7~9에서 싸이즈도가 양호하였다.

3. 투명도는 탄산칼슘 첨가량이 증가할수록 양호하였으며, 미세입자가 많은 경탄이 높은값을 나타내었다. 인장강도, 싸이즈도는 탄산칼슘 첨가량이 증가할수록 저하되었으며, 첨가량 15%이상에서 특히 그 하락폭이 큰 경향을 보여주었다. 인장강도는 중탄이 약간 양호한경향이나 싸이즈도는 10~15% 첨가시는 경탄이 15%이상 첨가시는 중탄이 다소 높게 나타났다.

References

1. James P. Casey. pulp and paper chemistry and chemical Technology, vol.Ⅲ p1909~1915(1980)
2. 右田伸彦, 米澤保正, 朴材化學 p240~244
3. John C. Robert, David H Garmer, The mechanism of alkylketen Dimer sizing of paper. Tappi 68(4) 118~121
4. David H. Dumas An over view of cellulose-reactive sizes Tappi 64(1): 43~46
5. 中田率次郎 炭酸カルシウムの 品位と助劑 紙パルプ技術タイムス 25 (10)
6. 各種炭酸カルシウム 顔料による塗工紙表面の平滑性につしこ 紙パ技協誌41(3): p55~65
7. Tappi Monograph Series No19(1958)
8. Tappi standard T 494om-81: Tensile bxeaking properties of poper
10. Tappi standard T 402om-83: Standard conditioning and Testing at mospheres for paper
11. Tappi standard T 428pm-74: Laboratory Beating of pulp(PFI Mill Method)
12. Tappi standard T 205om-81: Forming Handsheet for physical Tests of pulp
13. Tappi standard t 660wd-79: Analysis of calcium carbonate
14. Tappi Monograph series No C196
15. Alinec. B. and P. Lepoutre(1981): Light scattering in filled sheet-the effect of pigment dispersion Tapp64(11)