

종이의 강도향상을 위한 경질탄산칼슘(PCC) 전처리에 대한 연구

김철환 · 이지영[†] · 곽혜정 · 정호경 · 백경길 · 이희진 · 김성호 · 강하륜
(2010년 2월 16일 접수: 2010년 3월 15일 채택)

Improvement of Paper Strength using Pretreated Precipitated Calcium Carbonate (PCC)

Chul-Hwan Kim, Ji-Young Lee[†], Hye-Joeng Gwak, Ho-Kyung Chung, Kyung-Kil Back,
Hui-Jin Lee, Sung-Ho Kim, Ha-Ryoun Kang
(Received February 16, 2010: Accepted March 15, 2010)

ABSTRACT

Increasing ash content of the paper is one of the most effective methods for saving raw materials and steam consumption and improving optical properties and better print quality. However, the increase of filler loading or filler content using a conventional wet end system is limited due to severe loss in strength properties, affecting runnability and product quality. This is because the filler has no ability to make bonding with cellulosic fibers. Therefore, if the technology to give filler the bonding ability is developed, the ash content of the paper can be increased more than ever. This study was carried out to modify PCC by coating its surface with starch contributing to better bonding with fibers. To prepare the modified PCC, cationic starch was selected as a polymer and then pretreatment was done by mixing PCC and cationic starch. Consequently, the pretreated PCC contributed to higher tensile strength, stiffness and opacity than the conventional filler, such as GCC and untreated PCC. However, CIE whiteness and ISO brightness decreased slightly compared to conventional fillers.

Keywords : PCC, GCC, cationic starch, pretreatment, filler content

• 경상대학교 임산공학과/농업생명과학연구원(Dept. of Forest Products/IALS, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea)
† 교신저자(Corresponding author) : E-mail : paperyjy@gnu.ac.kr

1. 서론

종이를 제조할 때 사용되는 원료로는 목재펄프, 충전제, 기타첨가제들이 있다. 이중 목재펄프가 주원료로 사용되고 다음으로는 충전제의 함량이 높다. 충전제는 종이의 불투명도(opacity), 백색도(brightness), 인쇄적성(printability) 등의 종이 품질을 향상시키기 위해서도 사용되지만¹⁾ 충전제의 가격이 목재펄프에 비해 낮기 때문에 펄프를 대체함으로써 원가절감 효과도 기대할 수 있다. 최근 제지업체는 펄프 원료의 가격상승 뿐만 아니라 석유의 가격 또한 증가하고 있는 추세이기 때문에 제지산업에서는 펄프에 비해 가격이 저렴할 뿐만 아니라 건조부하 측면에서도 펄프에 비해 유리한 충전제의 효율적인 활용 기술개발이 매우 중요한 과제라고 할 수 있다.²⁾ 그러나 이러한 충전제는 섬유간 수소 결합이 형성되는 것을 방해하고 종이의 스티프니스를 감소시키는 등 단점을 가지고 있기 때문에 충전제의 사용이 제한되고 있다.³⁾ 이러한 문제점들을 극복하기 위하여 여러 방안들이 모색되어 왔다. 충전제의 함량을 증가시키면서 종이의 강도저하를 방지하기 위해 펄프와 충전제의 혼합체(fiber-filler composite), 선응집(preflocculation), lumen loading 등 많은 기술들이 개발되었지만 실제로 적용된 사례들은 드물다.⁴⁾

국내에서는 충전제로서 경질탄산칼슘(PCC)은 중질탄산칼슘(GCC)에 비해 사용량이 낮았다. 그러나 경질탄산칼슘은 중질탄산칼슘에 비해 종이의 두께(bulk), 백색도, 투기도, 평활도를 향상시킨다는 연구 결과가 발표되고⁵⁾ 그 효과가 입증되면서 경질탄산칼슘의 사용이 증가하고 있다. 하지만 경질탄산칼슘이 사용되면 중질탄산칼슘에 비해 내부결합강도나 인장강도 등의 물성이 저하된다고 보고되고 있기 때문에⁶⁾ 상대적으로 높은 강도가 요구되는 도공원지 등의 지종에는 적용되지 못하고 있다. 따라서 경질탄산칼슘이 섬유간의 결합을 방해하지 않고 섬유간의 결합을 연결해 줄 수 있는 방안이 도출된다면 벌크향상과 함께 원료 사용량과 건조에너지를 절감할 수 있는 기술로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 경질탄산칼슘의 전처리를 통해 벌크향상 기술과 관련된 연구가 수행되었다. 세 종류의 양이온성 전분으로 전처리한 경질탄산칼슘으로 수초지

를 제작하였고 중질탄산칼슘과 경질탄산칼슘을 처리한 수초지의 물성을 비교·분석함으로써 경질탄산칼슘 전처리를 통해 경질탄산칼슘의 사용에 따른 강도저하를 방지할 수 있는 기술을 개발하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시펄프로는 활엽수 BKP(Bleached Kraft Pulp)와 침엽수 BKP를 사용하여 수초지를 제조하였다. 충전제로는 O사에서 분양받은 중질탄산칼슘(GCC)과 B사에서 분양받은 경질탄산칼슘(PCC)을 사용하였는데 두 종류 모두 슬러리 타입이었다. 경질탄산칼슘의 전처리를 위해 3종류의 양성전분(cationic starch)을 사용하였는데 이들은 분자량과 전하밀도를 달리한 것으로 S사에서 분양을 받았다. 그리고 수초지 제작시 충전제의 보류제(retention aid)로 C사에서 분양받은 양이온성 PAM을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 지료조성

침엽수 BKP와 활엽수 BKP가 각각 450±10 mL CSF의 여수도 수준을 갖도록 실험실용 밸리미터를 이용하여 고해를 실시하였다. 고해된 활엽수 BKP와 침엽수 BKP를 80:20 비율로 혼합한 후 농도가 0.5%가 되도록 희석을 실시하여 펄프지료를 준비하였다.

2.2.2 충전제 희석 및 전분 호화

고형분 60%의 중질탄산칼슘과 31%인 경질탄산칼슘을 20%의 농도로 희석을 실시하고 600 rpm 조건으로 2시간동안 교반한 후 사용하였다.

양이온성 전분은 0.5%의 농도로 호화를 실시하였

Table 1. Basic properties of cationic starches

Cationic starch	Charge density (meg/g)	Viscosity (cPs, 0.5%, 20°C)
C-starch 1	0.25	10
C-starch 2	0.30	38
C-starch 3	0.38	136

다. 온도 90~95℃, 교반조건 600 rpm으로 30분간 가열호화를 실시한 후 상온 조건으로 온도를 낮춘 후 수초지의 제작 및 경질탄산칼슘의 전처리시 사용하였다.

2.2.3 양성전분을 이용한 경질탄산칼슘(PCC)의 표면 전처리(surface modification)

경질탄산칼슘의 표면을 양성전분으로 전처리하기 위해서는 적절한 투입수준을 결정하였다. 이는 경질탄산칼슘의 표면전하역전에 따른 양성전분의 미흡착량 증가를 방지하고 표면처리된 경질탄산칼슘의 분산성을 부여하기 위함이다.

우선 호화된 양성전분을 20%로 희석된 경질탄산칼슘 슬러리에 투입하여 600 rpm 조건에서 20분간 교반을 실시하였다. 양성전분의 투입량을 결정하기 위하여 20% 농도의 경질탄산칼슘 슬러리에 소량의 양성전분을 투입하면서 BTG사의 PCD(particle charge detector)를 통해 유동전류(streaming current)를 측정하였다. 또한 양성전분의 투입에 따른 충전제의 응집여부를 확인하기 위해 Malvern사의 Mastersizer 2000을 이용하여 충전제의 평균입도인 D(0.5)를 측정하였다.

2.2.4 수초지의 제작

본 연구에서는 평량 100 ± 5 g/m²의 수초지를 제작하였다. 하지만 투입하는 충전제에 따라 다른 방법으로 종이를 제조하였다. 우선 중질탄산칼슘과 전처리되지 않은 경질탄산칼슘의 경우에는 펄프슬러리에 충전제를 투입한 후 600 rpm 조건으로 교반을 실시한 후 양성전분, C-PAM 순서로 투입하여 수초지를 제조하였다. 여기서 양성전분을 투입한 이유는 전처리된 경질탄산칼슘이 투입되면 양성전분이 종이에 존재하기 때

문에 동일한 양성전분 함량에서 물성을 비교하기 위해 내점으로 양성전분을 투입하였다. 그리고 전처리된 경질탄산칼슘은 펄프슬러리에 투입한 후 동일한 교반속도로 교반을 하고 C-PAM을 투입하여 수초지를 제조하였다. 충전제에 따른 수초지 제조방법을 Fig. 1에 도시하였다. 제조된 수초지는 3.5 kg/cm²에서 5분간 압착한 후 실험실용 실린더 건조기로 건조시켰다.

2.2.5 종이의 물성 측정

초지된 수초지의 물성을 평가하기 위해 조습처리한 후 TAPPI Test Methods에 의거하여 수초지의 평량, 두께, 벌크, 인장강도, 스티프니스, 백감도, 백색도, 불투명도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면개질 처리에 따른 경질탄산칼슘의 특성변화

양성전분을 이용한 전처리는 경질탄산칼슘 슬러리에 양성전분을 투입하여 일정시간 교반하는 것으로 진행되었는데 이 때 양성전분의 투입량이 가장 중요한 요소였다. 이는 경질탄산칼슘의 음전하를 양전하로 역전 시킴과 동시에 경질탄산칼슘의 표면을 양성전분도 포해야 하기 때문이다. 양성전분의 경질탄산칼슘 표면도포 및 전하역전은 섬유간의 수소결합을 가교할 수 있는 역할을 경질탄산칼슘에 부여할 뿐만 아니라 탄산칼슘 슬러리의 분산성을 높일 수 있게 한다. 이를 위해 PCD를 이용하여 양성전분의 투입에 따른 경질탄산칼슘의 전하변화를 유동전위를 이용하여 살펴보고 그

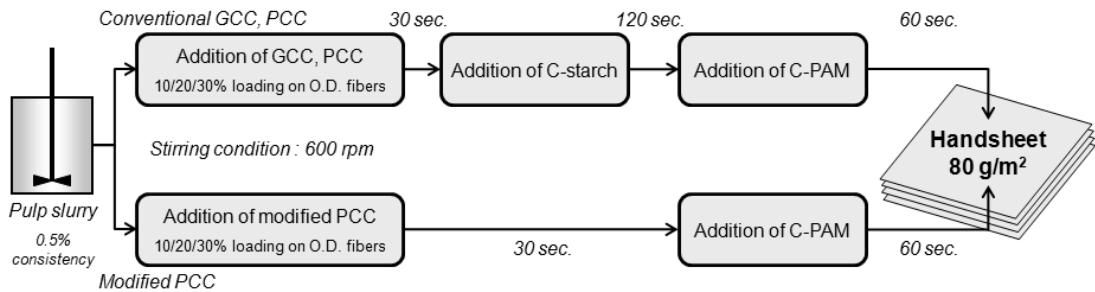


Fig. 1. Flow diagram of the handsheet preparation containing fillers and additives.

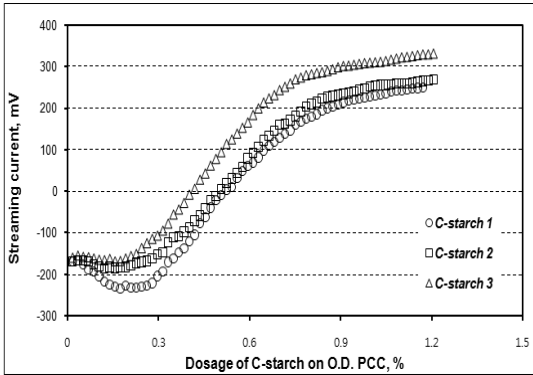


Fig. 2. Streaming current of PCC as a function of the addition of C-starches.

결과를 Fig. 2에 도시하였다. 양성전분의 투입량이 증가함에 따라 경질탄산칼슘의 유동전위는 양의 값으로 이동하였고 특히 양성전분의 전하밀도가 높을수록 상대적으로 낮은 투입량에서 유동전위가 역전되는 현상을 확인할 수 있었다. 경질탄산칼슘의 전진무게에 대한 양성전분의 투입수준이 0.5%, 1.0%에서 경질탄산칼슘의 입도를 측정하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 상대적으로 전하밀도가 가장 낮은 C-starch 1을 제외하고는 C-starch 2, 3에 의해 전처리된 경질탄산칼슘의 입도가 1.0%에서 0.5% 보다 더 낮은 것을 볼 수 있었다. 이는 앞선 유동전위의 결과를 뒷받침하는 것으로 0.5%의 투입수준에서 경질탄산칼슘의 유동전위가 중화됨에 따라 가장 높은 응집도를 나타내었고 1.0%의 투입수준에서는 유동전위가 양의 값을 나타냄에 따라 정전기적 반발력이 발생하여 경질탄산칼슘 입자들이 서로 분산되면서 입자의 크기가 다시 작아짐을 나타내는 것이었다. 따라서 분산성이 높은 경질탄산칼슘을 제조하기 위해서는 전분의 종류와는 관계없이 투입량이 1.0% 수준을 유지해야 할 것으로 판단하였다. 그리고 최종적으로 전처리된 경질탄산칼슘 입자의 크기는 미처리된 경질탄산칼슘의 입자에 비해 다소 큰 것을 볼 수 있었다.

전처리용 전분으로 3종류의 양성전분 중 C-starch 2를 선정하였는데 이는 C-starch 3의 경우 더 높은 양이 온성 경질탄산칼슘 입자를 얻을 수 있으나 점도가 상대적으로 높아 탈수성에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단하였고 C-starch 1은 전하밀도가 가장 낮아 제조된 경

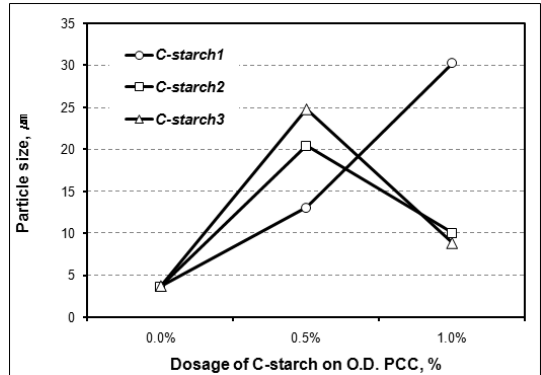


Fig. 3. Particle size of PCC as a function of the addition of C-starches.

질탄산칼슘의 정전기적 특성을 높이는데 적합하지 않다고 판단하였기 때문이다.

3.2 표면개질 처리에 따른 경질탄산칼슘의 적용에 따른 종이의 물성변화

3.2.1 종이의 물리적 특성 평가

양성전분으로 전처리된 경질탄산칼슘으로 수초지를 제조한 후 물성을 측정하였다. 그리고 전처리된 경질탄산칼슘이외 대조군으로 일반적으로 많이 사용되고 있는 중질탄산칼슘과 전처리되지 않은 경질탄산칼슘으로 각각 종이를 제조하여 물성을 측정하였다. 이때 각 종류의 수초지에 함유되어 있는 양성전분의 함량은 동일하게 유지하였다. Fig. 4에서는 종이의 회분함량에 따른 종이의 벌크를 나타내었는데 전처리 여부와

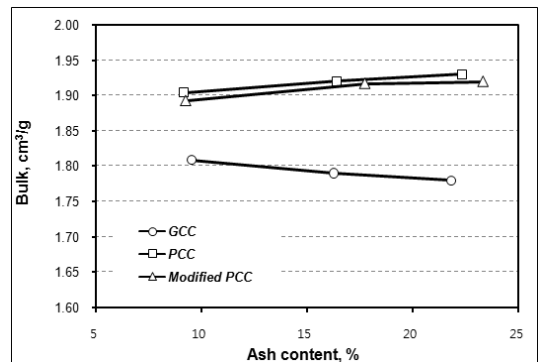


Fig. 4. Bulk of handsheets as a function of filler addition.

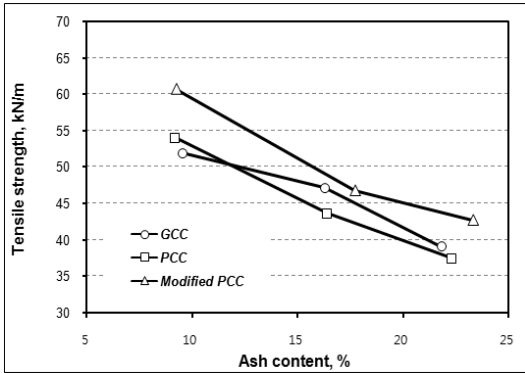


Fig. 5. Tensile strength of handsheets as a function of filler addition.

관계없이 중질탄산칼슘에 비해 경질탄산칼슘을 함유하고 있는 종이의 벌크가 더 높은 것을 볼 수 있었다. 특히 중질탄산칼슘의 함량이 증가함에 따라 종이의 벌크는 지속적으로 감소하는 것을 볼 수 있었으나 경질탄산칼슘의 경우에는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 여러 문헌에서도 확인할 수 있는 결과로서 편삼각면체 (scalenoheedral)의 경질탄산칼슘을 사용할 경우 얻을 수 있는 효과이다⁵⁾. 그리고 전처리여부에 따른 벌크 변화는 거의 나타나지 않음을 볼 수 있었다.

일반적으로 종이의 회분함량이 증가하게 되면 종이의 강도는 감소하는 경향을 보인다⁷⁾. 이는 충전제가 섬유간의 결합을 방해하기 때문이라고 보고되었는데⁸⁾ Fig. 4에서도 볼 수 있듯이 회분함량이 증가함에 따라 종이의 인장강도는 저하되는 경향을 보였다. 그러나

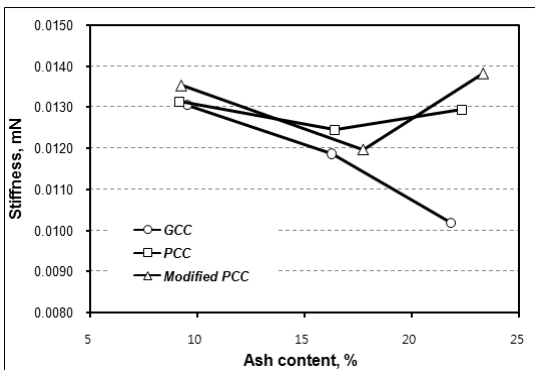


Fig. 6. Stiffness of handsheets as a function of filler addition.

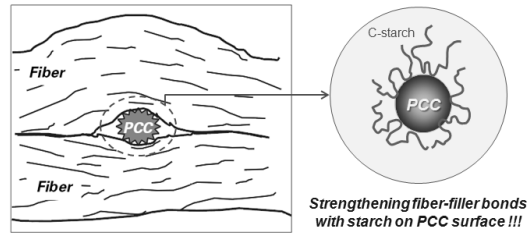


Fig. 7. Schematic illustration of the effect of PCC pretreatment.

동일한 회분함량에서 판단해 보면 전처리되지 않은 경질탄산칼슘의 경우가 가장 낮은 인장강도를 나타내었고 전처리된 경질탄산칼슘의 경우가 가장 높은 인장강도를 나타내었다. 또한 Fig. 5에 도시한 종이의 스티프니스 결과에서도 전처리된 경질탄산칼슘을 함유하고 있는 종이의 경우가 전체적으로 가장 높은 스티프니스를 나타내었다. 이로 볼 때 경질탄산칼슘 표면을 양성전분으로 도포할 경우 비록 충전제가 섬유사이에 존재할지라도 양성전분에 포함되어 있는 수산기와 섬유에 존재하는 수산기간의 수소결합을 유도함으로써 더 높은 물리적 특성을 나타내는 것으로 판단되고(Fig. 7) 이를 통해서 볼 때 전처리 기술의 도입을 통해 경질탄산칼슘의 사용에 따른 강도저하를 완화시킬 수 있을 것을 생각된다.

3.2.2 종이의 광학적 특성 평가

종이의 여러 가지 특성 중에 소비자의 선택에 가장 큰 영향을 미치는 것이 바로 광학특성이다. 특히 인쇄용지의 경우 종이의 백색도, 백감도, 불투명도가 가장 중요한 광학 특성이라 할 수 있다. Fig. 8~10에서 회분함량에 따른 종이의 백색도, 백감도, 불투명도를 나타내었다. 백색도, 백감도, 불투명도는 충전제의 종류에 관계없이 회분함량이 증가함에 따라 상승하는 경향을 보였다. 백색도의 경우에는 중질탄산칼슘, 전처리되지 않은 경질탄산칼슘, 전처리된 경질탄산칼슘에 따라 거의 차이를 나타내지 않았다. 그런데 백감도의 경우에는 중질탄산칼슘을 포함하고 있는 종이의 경우가 가장 높은 결과를 나타내었으나 전처리된 경질탄산칼슘을 사용한 경우 가장 낮은 결과를 나타내었다. 불투명도는 전처리 여부에 관계없이 경질탄산칼슘이 사용된 경우 종이의 벌크 상승에 따라 종이 내부 공극이 많이

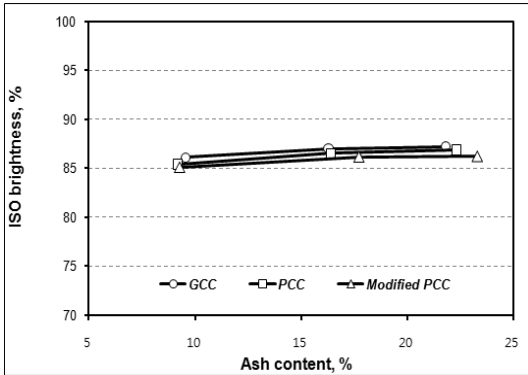


Fig. 8. ISO brightness of handsheets as a function of filler addition.

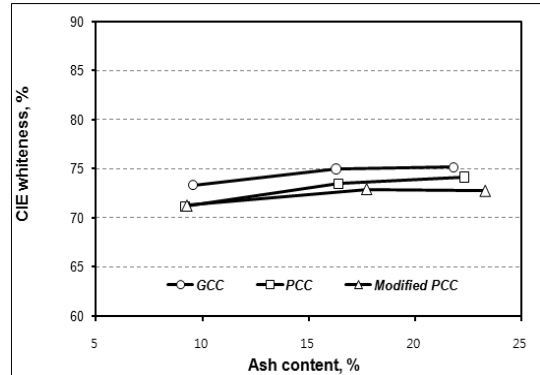


Fig. 9. CIE whiteness of handsheets as a function of filler addition.

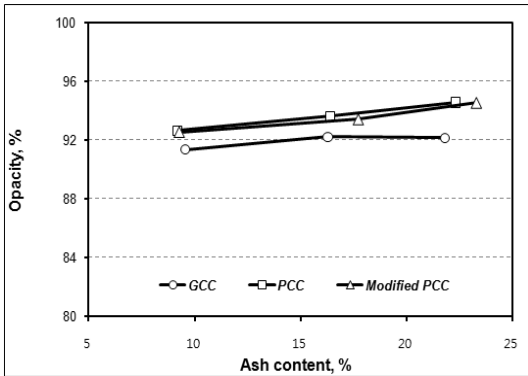


Fig. 10. Opacity of handsheets as a function of filler addition.

나타나기 때문에 중질탄산칼슘에 비해 높게 나타났다. 따라서 광학특성은 양성전분을 이용한 전처리보다는 사용된 충전제의 종류에 따라 큰 영향을 받는다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 양성전분을 이용하여 경질탄산칼슘 입자의 표면을 도포함으로써 충전제가 섬유와 결합을 형성할 수 있는 능력을 부여하고자 하였다. 이를 위해 양성전분을 이용하여 음이온성인 경질탄산칼슘을 양이온성으로 치환시켜 자체입자의 분산성을 향상시키고 음이온성을 갖는 펄프섬유에 흡착이 용이하게 되도록 하였다.

하였다.

전처리된 경질탄산칼슘으로 수초지를 제작하여 물성을 측정된 결과 인장강도와 스티프니스의 경우 전체적으로 중질탄산칼슘과 전처리되지 않은 경질탄산칼슘을 사용하였을 경우보다 더 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과가 나타난 것은 본 연구의 가장 중요하게 판단하는 경질탄산칼슘의 가교역할 때문이라고 판단하였다. 주요 광학적 특성인 백색도와 백감도의 경우에는 중질탄산칼슘이나 전처리되지 않은 경질탄산칼슘을 사용했을 때와 거의 동등하거나 약간 감소하는 경향을 보였고 불투명도의 경우에는 경질탄산칼슘을 사용했을 경우 전처리여부와 관계없이 중질탄산칼슘을 사용했을 때보다 더 높게 나타났다. 그러나 광학적 특성의 경우에는 양성전분에 의한 전처리여부보다는 사용되는 충전제의 종류가 더 큰 영향을 미친다고 판단된다.

본 연구를 통해 양성전분으로 경질탄산칼슘 표면을 도포함으로써 종이의 벌크 상승에 따른 강도저하를 완화할 수 있는 가능성을 확인하였다. 그러나 제지산업에서 전처리된 경질탄산칼슘의 사용에 따라 종이의 벌크상승과 회분함량 상향등을 통한 품질향상 및 원가절감을 기대하기 위해서는 향후 전분의 투입량의 상향, 양성전분의 종류에 따른 효과분석, 다양한 전처리방법 개발 등에 대한 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

인용문헌

1. Smook, A.G., Non-fibrous additives to papermaking stock in Handbook for pulp & paper technologists, Ch. 15, Angus Wilde Publications Inc., p.218-226 (2002).
2. Fairchild, H.G., Increasing the filler content of PCC-filled alkaline papers, Tappi Journal, 75(8): 85 ~ 90 (1992).
3. Mabbe, S. and Harvey, R., Filler flocculation technology - Increasing filler content without loss in strength or runnability parameters, 2000 Tappi Papermakers Conference and Trade Fair 2, pp. 797-809, 2000.
4. Zhao, Y., Hu, Z., Ragauskas, A. and Deng, Y., Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler, TAPPI J., 9(2): 3 ~ 7 (2005).
5. Laufmann, M. and Forsblom, M., GCC vs. PCC as the primary filler for uncoated and coated wood-free paper, TAPPI J., 83(5): 1 ~ 13 (2000).
6. Gess, M.J., Precipitated Calcium Carbonate in Retention of Fines and Fillers During Papermaking, Ch. 15, TAPPI PRESS (1998).
7. Hubbe, A.M. and Gill, A.R., Filler Particle Shape vs. Paper Properties - A Review, 2004 Paper Summit, Spring Technical & International Environmental Conference (2004).
8. Xu., Y., Chen, X. and Pelton, R., How polymers strengthen filled papers, TAPPI J., 9(11): 8 ~ 12 (2005).