

# 목재펄프 분말을 이용한 PCC 전처리가 종이 성질에 미치는 영향

곽건호 · 조병욱 · 이용규 · 원종명<sup>†</sup>

접수일(2014년 2월 6일), 수정일(2014년 2월 17일), 채택일(2014년 2월 18일)

## Effect of PCC Pretreatment with Pulp Powder on the Paper Properties

Gun Ho Kwak, Byoung-Uk Cho, Yong-Kyu Lee and Jong Myoung Won<sup>†</sup>

Received February 6, 2014; Received in revised form February 17, 2014; Accepted February 18, 2014

### ABSTRACT

Various approaches have been tried to reduce the emission of carbon dioxide in paper industry. One of important approaches is to use PCC manufactured from emission gas as a filler. However, it was recognized that PCC is inferior to other fillers in the paper strength properties of view. Therefore, pretreatment of PCC with pulp powder was tried to mitigate the strength reduction of paper. Pretreatment of PCC with pulp powder improved the bulk(7.4~12.9%) and air permeability(24.8~42.98%), but there is no significant change in opacity. Tensile index, burst index and stiffness were decreased by the use of pretreated PCC with pulp powder. Anionic and cationic PAM were used as a additive for PCC pretreatment in order to improve strength properties. There was no significant change in bulk in all kinds of PAM used in this study. Most strength properties were improved by the pretreatment of PCC with the anionic and cationic PAM and pulp powder, although the opacity and stiffness were more or less decreased.

**Keywords:** *Precipitated calcium carbonate, Bulk, Paper strength, Pulp powder, Polyacrylamide, Flocculation*

### 1. 서론

최근 심화되고 있는 지구온난화 문제를 완화시키기

위한 일환으로 전 세계적인 온실가스 배출 감축을 위한 다양한 노력과 규제를 위한 법제정까지도 하고 있다. 이러한 지구 온난화의 징후는 이미 예측되었을 뿐만 아

• 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

<sup>†</sup> 교신저자(Corresponding Author) : Email : wjm@kangwon.ac.kr

나라 오래전부터 나타나고 있었지만 대부분이 설마 하는 심정으로 방관해 온 결과 지구 온난화의 결과로 수반되는 각종 재해에 시달리고 있다. 이러한 현상은 우리나라에서도 이미 관찰되고 있다. 각 지역에 따라 특산물로 재배되던 것이 점차 북쪽으로 이동하고 있으며, 우리나라 해역에서 잡히던 어류들이 러시아 권으로 이동하는 등 직접적으로 실감할 수 있는 상황에 이르렀다. 이뿐만 아니라 여름에 때 아닌 우박이 내리거나, 북극지방의 빙하 및 눈이 녹으면서 냉기가 내려와 이상 저온 현상을 일으키고, 태풍은 과거보다 더욱 거세지고, 홍수와 가뭄이 반복되는 심각한 문제가 빈번히 일어나고 있다.

따라서 우리나라에서도 각 산업 영역에서 온실가스 배출 감축을 위한 다양한 노력을 하고 있으며, 정부에서도 막대한 자금을 투입하여 에너지 효율이 높은 공정 및 시설로의 대체를 적극 권장하고 있고, 폐 에너지 및 폐열의 재활용을 위한 노력도 꾸준히 하고 있다. 에너지 다소비산업이 제지분야에서도 이러한 정부 및 민간 단체의 운동에 호응하기 위한 노력을 하고 있다. 이러한 운동의 일환으로 충전제 사용량을 증대시키는 방법을 통하여 펄프 사용량을 줄이고, 제지공정에서의 에너지 소비량을 줄이기 위한 노력이 이루어지고 있으나 가장 문제가 되는 것은 제반 물성의 악화현상이다.<sup>1-4)</sup> 따라서 이러한 문제를 해결하기 위한 다양한 시도가 이루어졌다.<sup>5-15)</sup> 또한 단순히 충전제 함량만 늘리는 것보다 적극적인 방법의 하나는 배기가스를 이용하여 주요 제지원료인 PCC를 제조하여 충전제 또는 도공용 안료<sup>16)</sup>로 활용을 하는 노력을 하고 있다. 이와 같은 노력은

대기 중으로 배출되는 온실가스를 자원화 함으로써 온실가스 배출을 감축시킬 수 있을 뿐만 아니라 자원으로 재생하여 사용하는 일석이조의 효과를 얻을 수 있다.

그러나 인쇄용지 제조 시 충전제로 PCC를 사용할 경우 벌크가 향상되는 장점도 있지만 가장 치명적인 문제는 종이 강도가 다른 충전제에 비하여 감소되는 것이다. 이러한 문제를 개선하기 위한 일환으로 고농도 지료에서의 충전을 시도한 결과 개선 효과는 확인되었으나 아직 만족스러운 결과는 얻지 못했다.<sup>17)</sup> 따라서 이를 보완하기 위한 일환으로 PCC를 목재펄프 분말을 이용하여 전처리하는 방법을 시도하였다.

## 2. 재료 및 방법

본 연구에 사용한 PCC의 전하가 +4.72 mV인 점을 감안하여 목재펄프 분말을 이용한 PCC 전처리를 시도하였다. 펄프분말은 시판 활엽수 표백 크라프트 펄프를 먼저 Universal cutting mill(Model : Pulverisette 19, Germany)을 이용하여 1차분쇄하고, 다시 Planetary mill(Model : Pulverisette 5, Germany)을 이용하여 2차 분쇄를 실시하였다. 이때 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 250 mL bowl과 10 mm ball을 사용하여 350 rpm으로 30분간 분쇄하였다. 이상과 같이 제조된 펄프분말을 PCC 중량 기준으로 0.25, 0.5, 1.0, 2.5 및 5% 투입하여 전처리를 실시하였다. 초지에 사용한 펄프는 활엽수 표백 크라프트 펄프, BCTMP 및 침엽수 표백 크라프트 펄프를 7 : 2 : 1의 비율로 혼합 사용하였다. 이때 침엽수 및 활엽수 표백 크라프트 펄프는 450 mL CSF로 고해하여 사용하였다.

**Table 1. Characteristics of PAMs used as a additive for PCC pretreatment with pulp powder**

Properties	PAM	KWE	KWR	KWD
Type		Emulsion	Dispersion	Dispersion
Ionic charge		Anionic	Cationic	Cationic
Solid content(%)		35.0	49.0	43.0
Viscosity(cPs)		≤ 1000	≤ 500	≤ 300
pH		6.8	4.0	4.0
Specific gravity		1.07	1.2	1.2
Charge density(meq/g)		-3.2	1.5	2.5
Molecular weight		5,000,000	4,000,000	3,000,000

PCC 전처리 시 PAM의 투입이 미치는 영향을 조사하기 위하여 펄프 분말은 PCC 중량 기준 5% 투입하고, 양이온 및 음이온성 PAM(Table 1)을 각각 PCC 중량 기준으로 0.25, 0.5 및 1.0%를 사용하였다. 전처리한 PCC를 충전제로 사용하여 실험실용 수초지기로 평량 80 g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제조하여 물성을 측정하였다. 초지 시에는 마이크로 파티클 보류시스템을 적용하였으며, 펄프 중량 기준으로 PAC 0.6%, 양이온성 PAM 0.015%, 벤토나이트 0.14%를 투입하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 펄프 분말 전처리 PCC의 시트 내 형성된 응집체 상태

재료 및 방법에서 언급한 바와 같이 본 연구에 사용된 PCC의 전하가 +4.72 mV인 점을 감안하여 목재펄프

분말을 이용한 PCC 전처리를 시도한 결과 Fig. 1에서 보는 바와 같이 펄프 분말 투입량이 증가할수록 PCC의 응집체 형성이 많아지는 경향을 나타내었다. 이와 같은 현상이 일어나는 것은 PCC가 에멀션을 제조하는 과정에서 양전하를 띠게되어 수용액 상태에서 음전하를 띠는 펄프 분말의 투입은 PCC의 응집을 초래하기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 응집체의 형성은 PCC를 충전제로 사용할 때 수반되는 강도 저하 현상을 감소시킬 수 있으나 벌크나 불투명도의 감소도 수반될 것으로 예상된다.

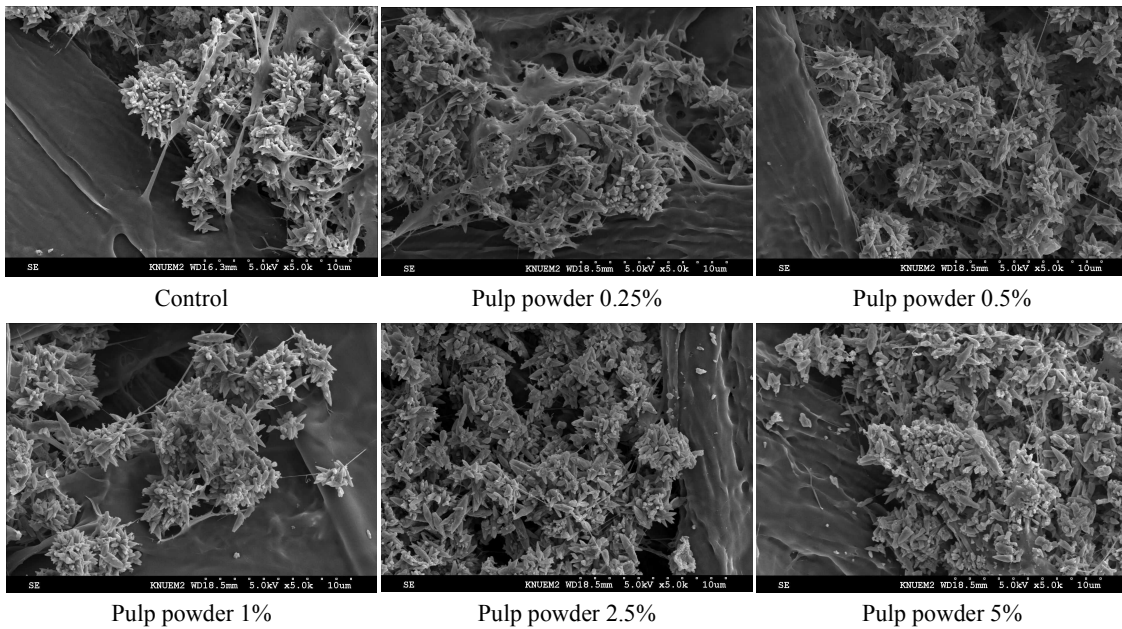
#### 3.2 목재펄프 분말 전처리가 종이 물성에 미치는 영향

PCC 자체가 양이온성 전하를 띠고 있어서 정착제 없이도 펄프 분말과 PCC가 상호작용할 수 있을 것을 판단되어 펄프 분말 투입량만 변화시켜 전처리 한 후 초지실험을 한 결과 Table 2에서 보는 바와 같이 펄프

**Table 2. Effect of pulp powder addition for PCC pretreatment on the ash content**

Pulp powder addition(%)*	0	0.25	0.5	1.0	2.5	5.0
Ash content(%)	15.8	19.0	19.1	19.3	19.2	18.5

\* Based on PCC weight



**Fig. 1. SEM images of PCC treated with pulp powder.**

분말 투입 여부에 따라 충전제 보류의 차이를 나타내었지만 펄프 분말 투입량에 따른 충전제 보류의 변화는 매우 미미하였다. 종이의 물성 변화는 Figs. 2~8에서

보는 바와 같이 전처리하지 않은 PCC를 충전제로 사용했을 때와 비교하면 벌크의 경우 약 7.4~12.9% 개선되었으며, 투기도는 24.8~42.98%가 개선된 반면 불투명

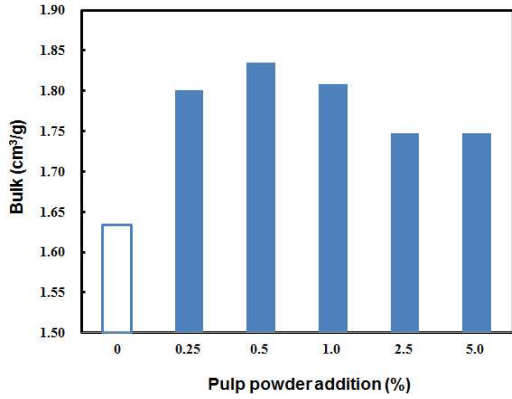


Fig. 2. Effect of pulp powder addition for PCC pretreatment on bulk.

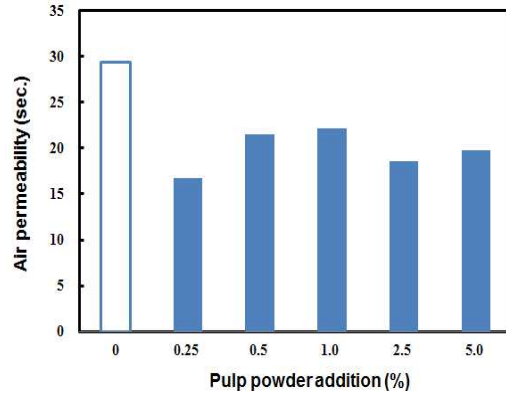


Fig. 3. Effect of pulp powder addition for PCC pretreatment on air permeability.

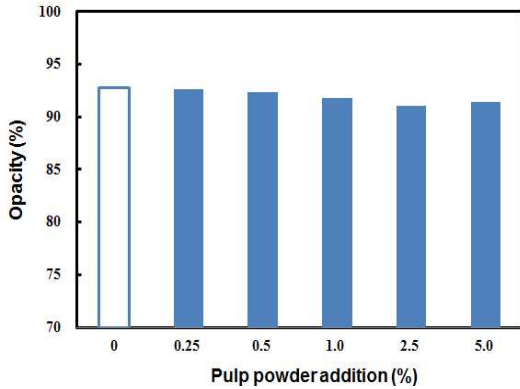


Fig. 4. Effect of pulp powder addition for PCC pretreatment on opacity.

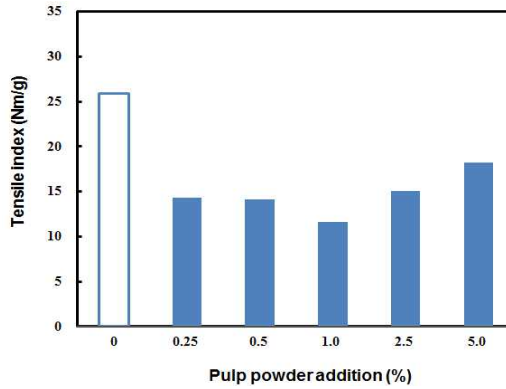


Fig. 5. Effect of pulp powder addition for PCC pretreatment on tensile index.

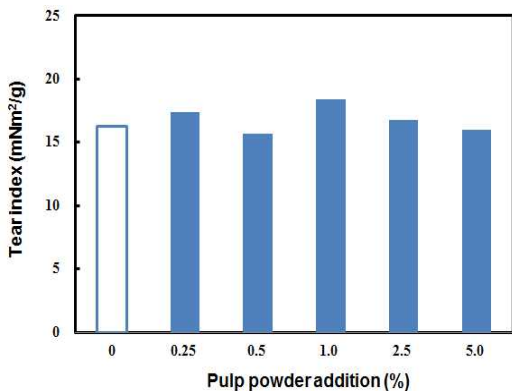


Fig. 6. Effect of pulp powder addition for PCC pretreatment on tear index.

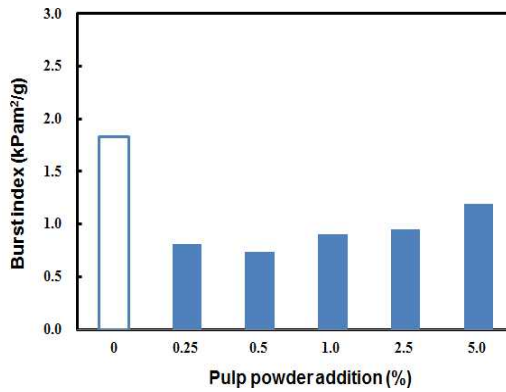


Fig. 7. Effect of pulp powder addition for PCC pretreatment on burst index.

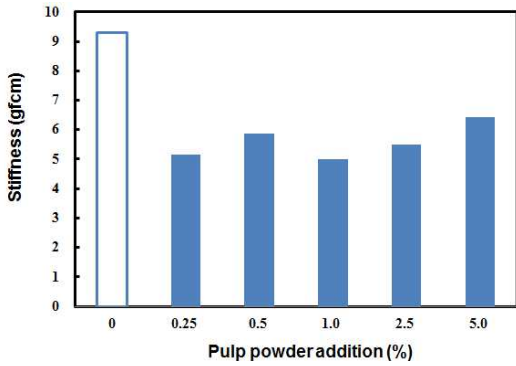


Fig. 8. Effect of pulp powder addition for PCC pretreatment on stiffness.

도는 큰 차이를 나타내지 않았다. 이와 같이 벌크와 투기도가 개선된 것은 PCC 입자가 응집구조를 형성함으로써 벌키한 구조를 이루고, 공기의 투과를 용이하게 해준 데서 비롯되었기 때문이다. 또한 응집체가 형성되었음에도 불구하고 불투명도의 변화가 크게 나타나지 않은 것은 다공체의 응집체를 이룸으로써 빛의 산란 정도의 변화가 크지 않았기 때문인 것으로 된다. 한편 강도적 성질의 경우는 인장지수, 파열지수 및 휨강도는 미처리에 비하여 낮은 값이 얻어졌으며, 인열지수는 특별한 변화가 관찰되지 않았다. 따라서 펄프 분말로만 PCC를 전처리할 경우 벌크 및 투기도의 개선 효과는 얻어질 수 있지만 인열지수를 제외한 대부분의 강도적 성질이 저하되는 문제가 있음을 확인하였다.

### 3.3 전처리 시 PAM의 투입이 종이 물성에 미치는 영향

펄프 분말만 사용한 PCC 전처리 시 수반되는 문제 해결 방안을 찾기 위한 일환으로 양이온성 및 음이온성 PAM PCC 전처리 시 펄프 분말을 PCC와 잘 교반한 후 0.25, 0.5 및 1% 투입하여 처리하여 초기실험을 실시한 결과 Table 3과 같이 비록 음이온성 PAM에 비하여 양

Table 3. Effect of pulp powder and PAM addition on the ash content

PAM addition(%)*	0	0.25	0.5	1.0	
Ash content(%)	KWE	15.82	20.48	20.49	
	KWR	15.82	22.13	20.39	21.88
	KWD	15.82	22.50	22.07	22.30

\* Based on PCC weight

이온성 PAM 투입시 다소 충전제 보류가 높게 나오기는 했지만 20.48~22.5% 범위내에 분포하였고, PAM 투입량의 영향이 뚜렷이 나타나지 않았다. 종이의 물성은 Figs. 9~15에서 보는 바와 같이 벌크는 PAM의 종류 및 투입량에 따라 다소 증감이 있기는 했으나 큰 변화가 나타나지 않았다. 투기도는 음이온성 PAM(KWE)과 분자량이 4,000,000인 양이온성 PAM(KWR) 투입 시에는 모두 감소되었으나, 분자량이 3,000,000인 양이온성 PAM(KWD) 투입 시에는 0.25~0.5% 투입량에서 비슷한 수준을 나타내었고, 1% 투입시 다소 개선되었다. 불투명도는 PAM의 종류에 관계없이 모두 다소 감소되는 경향을 나타내었는데 이는 응집체를 형성함으로써 빛의 산란이 감소되었기 때문인 것으로 사료된다. 인장지수, 인열지수 및 파열지수는 모두 PAM의 투입에 의하여 개선되는 결과가 얻어졌다. 휨강도는 음이온성 PAM 투입 시에는 개선되었으나 양이온성

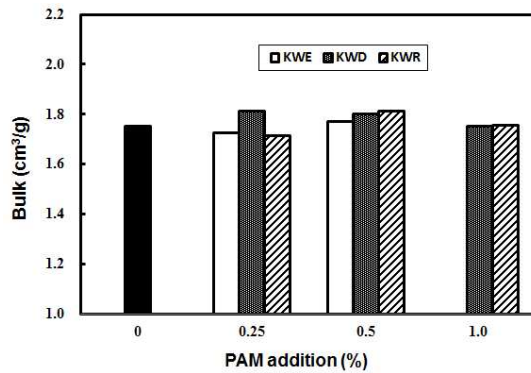


Fig. 9. Effect of PAM addition during PCC pretreatment on bulk.

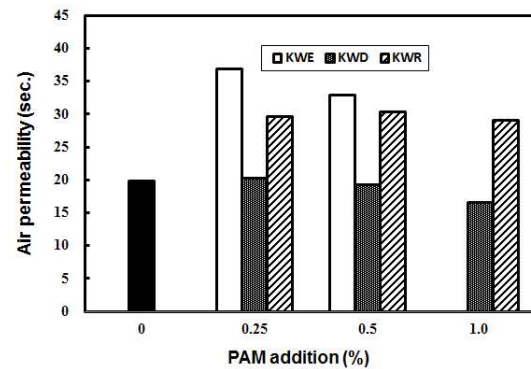


Fig. 10. Effect of PAM addition during PCC pretreatment on air permeability.

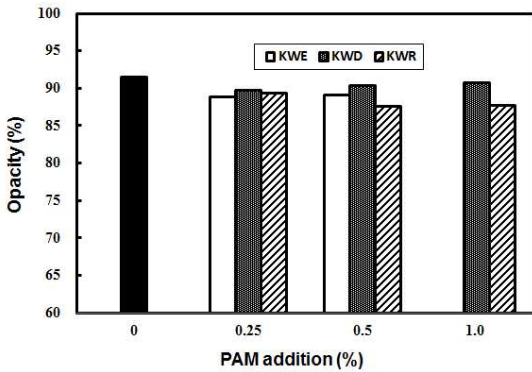


Fig. 11. Effect of PAM addition during PCC pretreatment on opacity.

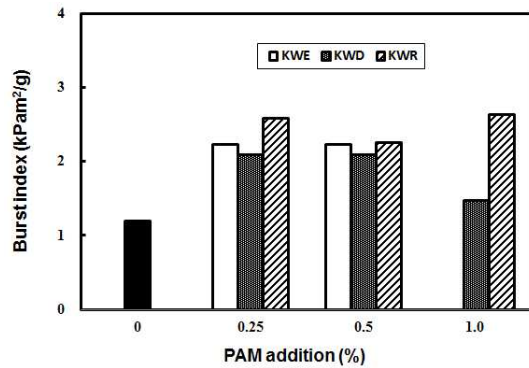


Fig. 14. Effect of PAM addition during PCC pretreatment on burst index.

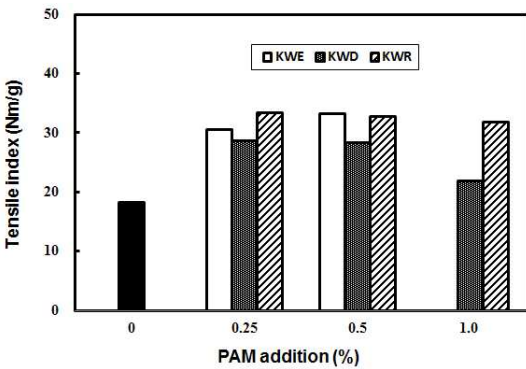


Fig. 12. Effect of PAM addition during PCC pretreatment on tensile index.

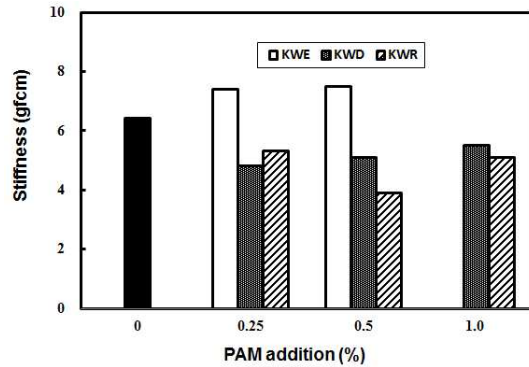


Fig. 15. Effect of PAM addition during PCC pretreatment on stiffness.

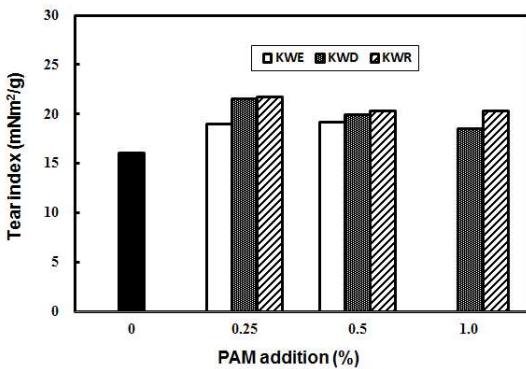


Fig. 13. Effect of PAM addition during PCC pretreatment on tear index.

PAM 투입 시에는 모두 낮은 값을 나타내었다. PAM 투입에 의하여 벌크가 큰 변화를 나타내지 않았음에도 불구하고 양이온성 PAM 투입 시 휨강도가 감소한 원인은 분명치 않다. 음이온성 PAM의 경우 투입량 1%인

경우에는 초지가 어려웠지만 투입량 0.25~0.5%에서 제반 강도적 성질이 개선되는 결과를 나타내었다.

이상의 결과에서 보는 바와 같이 PAM의 투입 시 비록 불투명도 및 휨강도가 다소 감소되는 결과가 얻어지기는 했지만 벌크가 유지되면서 강도가 개선되는 결과가 얻어짐으로써 펄프 분말과 PAM을 이용한 PCC 전처리를 통하여 벌크를 유지하면서도 PCC 고유의 단점인 강도를 개선하는 것이 가능함을 확인할 수 있었다. 단지 PAM의 종류 및 투입량에 따른 변화가 일정치 않아 현장 적용을 위해서는 이 부분에 대한 추가적인 점검이 요구된다.

#### 4. 결론

PCC 사용에 따른 강도 저하 문제를 해결하기 위한 일환으로 펄프 분말을 이용한 PCC 전처리를 시도하였

다. 펄프 분말 투입량만 변화시킨 결과 벌크의 경우 약 7.4~12.9% 개선되었으며, 투기도는 24.8~42.9%가 개선된 반면 불투명도는 큰 차이를 나타내지 않았다. 한편 강도적 성질의 경우는 인장지수, 파열지수 및 휨강도는 미처리에 비하여 낮은 값이 얻어졌으며, 인열지수는 특별한 변화를 나타내지 않았다.

펄프 분말로 전처리했음에도 불구하고 강도가 감소되는 문제를 해결하기 위하여 양이온성 및 음이온성 PAM을 함께 사용한 결과 비록 불투명도와 휨강도가 다소 감소되기는 했지만 벌크를 크게 변화시키지 않으면서 제반 강도적 성질을 개선하는 것이 가능하였다. 그러나 PAM의 종류 및 투입량에 따른 결과가 다소 변이를 나타내어 현장 적용을 위해서는 PAM의 종류에 따른 적정 투입량에 대한 추가적인 연구가 요구된다.

## 사 사

본 연구는 2013년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2010201010037A).

## Literature Cited

- Singh, M.M. and Mukerjee, H.K., Effect of China-clay as filler on strength properties of printing paper, *Indian Pulp and Paper*, June, pp. 708-719(1961).
- Alince, B., Performance of pigments in filled sheets, *TAPPI Papermakers Conference*, pp. 31-34(1985).
- Li, L., Collis, A. and Pelton, R., A new analysis of filler effects on paper strength, *JPPS* 28(8):267-273(2002).
- Stuman, F.J., The influence of filler content and process additives on wet web strength and runnability, *PaperCon 2011*(2011).
- Riddell, M.C., Jenkins, B., Rivers, A. and Waring, I., Three developments at Wolvercote paper mill. 1. Modification of fillers to allow higher retained ash content, *Paper Technology and Industry* 17:T47-T51(1976).
- Hayey, A.J., 40% filler loaded paper. Dream or reality?, *Paper Technology and Industry* 26(3):129-132(1985).
- Bobu, E., Poppel, E. and Petreus, O., Preflocculated calcium carbonate for filling paper, *Cellulose Chem. Technol.* 20:559-566(1986).
- Stark, H., Novak, J. and Eichinger, R., Einfluß der Füllstoffvorbehandlung auf Papierfestigkeiten und Retention, *Das Papier* 41(5):209-215(1987).
- Wiik, S., Pre-flocculation of fillers. Evaluation of different flocculation conditions. Master's thesis, Luleå University of Technology(2010).
- Cheng, W. and Gray, R.T., Method of increasing filler content in papermaking, U.S. Patent 226433A1(2011).
- Cheng, W., Broadus, K. and Ancona, M., New technology for increased filler use and fiber savings in graphic grades, *PaperCon 2011*(2011).
- Petersson, M., The effect of pre-flocculation of fillers on paper strength, Master's thesis, Chalmers University of Technology(2011).
- Zhao, Y., Hu, Z., ragauskas, A. and Deng, Y., Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler, *Tappi Journal* 4(2):3-7(2005).
- Yan, Z., Liu, Q., Deng, Y. and Rafauskas, A., Improvement of paper strength with starch modified clay, *Journal of Applied Polymer Science* 97:44-50(2005).
- Menard, S., Sutman, F. and Yu, A., Increasing ash without compromise. A comprehensive approach, *PaperCon 2011*(2011).
- Shin, G.J., Won, J.M. and Lee, Y.K., Production of environment-friendly coated paper with PCC manufactured with emission gas, *Journal of Korea TAPPI* 45(6):36-43(2013).
- Cho, B.U. and Won, J.M., Behavior of PCC during loading at high consistency pulp slurry, *Journal of Korea TAPPI* 43(5):43-48(2011).