

고충전지 제조를 위한 하이브리드 탄산칼슘 충전제의 개발 (II) - 중질탄산칼슘과 비교 -

정재권 · 서영범[†]

접수일(2015년 8월 1일), 수정일(2015년 8월 20일), 채택일(2015년 8월 22일)

Development of Hybrid Calcium Carbonate for High Loading Paper (II) - Comparison with GCC -

Jae Kwon Jung and Yung Bum Seo[†]

Received August 1, 2015; Received in revised form August 20, 2015; Accepted August 22, 2015

ABSTRACT

In filler loaded paper, the size of the filler affects its strength, optical and surface properties. As the size of the filler increases, tensile strength and bulk usually increases, opacity decreases, and smoothness becomes worse. Pre-flocculation of GCC (grounded calcium carbonate) makes large diameter flocs at aqueous medium that consists of multiple GCC particles, but they collapse to 2-dimensional shape in dried paper and makes low bulk paper. The hybrid calcium carbonate (HCC) that was made by in-situ CaCO_3 formation between GCC in aqueous medium made high bulk paper without harming tensile strength, bulk, opacity, and smoothness. The GCC that has equivalent size as HCC failed to make high opacity and smoothness as much as HCC.

Keywords: Calcium carbonate, high loaded paper, hybrid calcium carbonate, filler size effect, mechanical properties

• 충남대학교 환경소재공학과(Dept. of Bio-based Materials, Chungnam National University, Yousung-Gu, Gung-Dong, Daejeon, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: ybseo@cnu.ac.kr, Fax: 8242-821-6159

1. 서론

인쇄용지에 더 많은 양의 회분을 넣기 위해 제지산업에서는 많은 노력을 기울이고 있다. 그 이유는 탄산칼슘의 가격이 화학펄프가격에 비해 현저히 낮으며, 건조에너지가 훨씬 적어서 적은 에너지로 동일한 양의 종이를 생산할 수 있기 때문이다.¹⁻³⁾ 또한 최근의 탄소배출량에 대한 규제가 점점 더 가속화되어서 에너지는 에너지 가격 자체도 중요하지만 탄소배출량을 억제하는 면에서도 그 사용량의 감소가 절실한 형편이다. 이러한 문제들을 일시에 해결할 수 있는 것이 바로 고충전지의 개발이 될 수 있다.

본 연구에서는 새로운 방식으로 탄산칼슘을 제조하여 고충전지에 적합한 탄산칼슘을 만들고자 하였다.⁴⁾ 즉, 탄산칼슘의 선응집의 원리를 그대로 이용하고, 그 단점을 보완하는 방법으로 hybrid calcium carbonate(HCC)를 개발하였다. 선응집의 경우 와류의 세기와 와류가 적용되는 시간에 따라 그 크기가 변할 수 있으며, 그러한 경우 품질의 안정성에 문제가 생길 수 있다.⁵⁻⁸⁾ 더 나아가 밀도가 높아짐으로 stiffness의 결함이 도출 될 가능성이 있다. 즉 HCC는 그 제조방법에 있어서, GCC와 칼슘화합물의 혼합물에 이온성 폴리머를 이용하여 선응집체를 만든 후, 다시 이산화탄소를 불어넣음으로서 GCC 사이에 탄산칼슘을 형성시켜, GCC만을 이용하여 제조한 선응집체보다 단단하고 안정된 응집체를 만드는 것이다.⁹⁾

이러한 HCC는 그 크기가 동일조건의 선응집체보다 작는데⁹⁾ 그 이유는 선응집을 실시한 후에도 계속적으로 이산화탄소와 반응을 시켜야하므로 오랜 시간 동안 와류상태를 유지해야하기 때문이었다. 하지만 HCC의 직경은 인쇄용으로 사용되는 일반 GCC보다 더 큰 것으로 짐작할 수 있으며, HCC의 특성이 단순히 그 크기의 효과에 그치는지 GCC 자체와 비교할 필요가 생겼다. Jung 등⁹⁾은 HCC의 사용으로 샘플종이의 인장강도가 커지며, 평활도와 불투명도도 커지는 현상을 발표하였는데, 이러한 성질들이 서로 다른 크기들의 GCC와 어떠한 상관관계를 맺는지 확인하는 것이 필요하였다. 본 연구에서는 세 가지 서로 다른 크기의 GCC를 HCC의 성질과 비교하기 위해 진행하였다. GCC의 경우 크기가 커질수록 동일 회분 함량에서 종이의 강도가 커지며, 벌크도 커지게 된다. 하지만 이들 GCC를 사용한 종이의 불투명도와 평활도는 작아지는데, 이러한 경우 동일한 크기의 HCC의 특성이 어떻게 나타나는지 알아보려고 본 연구를 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

사용된 GCC로는 탄산칼슘 공급회사인 Korea Omya Co.사로부터 직경 2.0-2.8 μm 인 인쇄용지용 GCC와 동일 회사에서 시험용으로 제작된 5 μm 과 10 μm GCC 분양받아 사용하였다. 이들의 수초지 제조시 보류를 위해서는 양이온성 PAM(분자량 500-700만, 전하밀도 +5 meq./g, CIBA Chemical)을 지료 전건증량에 대해 0.1% 사용하였다. 또 선응집을 위해서도 동일 양이온성 PAM이 사용되었다.

2.2 HCC의 제조

HCC의 제조를 위해서는 GCC와 산화칼슘의 혼합물로 선응집체를 먼저 만들었다. 선응집기술을 적용하기 위해 GCC와 산화칼슘의 혼합물을 각각 전건대비 30 g을 농도 10%로 하여 반응기에 투입하였다. 탄산칼슘 투입 후 탄산칼슘 함량 대비 0.04%의 음이온성고분자(Perform SP7200, -3.0~-5.0 meq/g, 분자량 50만, Hercules, USA)를 첨가하고 반응기에 장착된 교반기를 이용하여 2000 rpm으로 약 1분간 교반하였고, 다시 탄산칼슘 함량 대비 0.03%의 양이온성 PAM을 첨가하고 2000 rpm으로 약 1분간 교반한 다음 이를 선응집체로 이용하였다. 이 때 선응집체를 만들기 위한 이온성 폴리머의 첨가량은 본 실험 전에 수초지 실험을 실시하여 인장강도, 불투명도, 평활도를 기준으로 선정되었다. 선응집체가 형성된 후에 이산화탄소를 처리하여 혼합물의 pH가 안정적으로 7.0에 이르도록 처리하였다. 이때 GCC 사이에 탄산칼슘이 형성되는데, 현재로서는 이들이 이온성 폴리머들이 제공하는 GCC간의 결합력보다는 더 강한 결합력을 제공하는 것으로 판단하고 있으며, 이러한 특성이 종이의 벌크를 높이는 성질을 만들 가능성이 있을 것이다. 하지만 높은 압력 하에서는 HCC가 어느 정도 찌그러지므로, 종이의 평활도 형성에 문제점이 적을 것으로 판단되었다. 특징으로서 HCC는 와류에 의한 크기 변화가 선응집체에 비해서 매우 적으며, 항상 안정적인 크기를 유지하였다.⁹⁾

이들의 직경은 FlowCAM[®] dynamic imaging particle analyzer(Benchtop B3 Series, Fluid Imaging Technologies, USA)을 사용하여 측정하였으며 volume moment mean(D[4,3])을 측정하여 비교하였다.¹⁰⁾ 따라

서 HCC는 제조한 후에 따로 저장하였다가 필요한 때에 꺼내 쓰더라도 문제가 없을 것으로 판단되었다. 두 가지의 HCC를 제조하였는데 GCC:in-situ CaCO₃가 각각 50:50, 30:70이 되도록 만들었으며, GCC:CaO의 비율은 각각 50:28 과 30:39 비율로 혼합하여 이산화탄소에 반응시켰다.

2.3 수초지 제작과 물성측정

수초지는 Tappi(T205 sp-95) 방법에 의해 제조하였으며, 60 g/m²의 평량으로 조절하였고, 회분함량이 각각 30%와 40%가 되도록 수초지를 제조하였다. 목재섬유는 침엽수(mixture of Hemlock, Douglas fir, and Cedar, Canada) 20%와 활엽수(mixture of Aspen and Poplar, Canada) 80%를 혼합하여 여수도 500 mL CSF에 이르도록 Valley beater로 고해하여 사용하였다.

샘플종이의 밀도와 벌크(TAPPI T410 om-98, T411 om-97), 열단장(TAPPI T494 om-96), 평활도(TAPPI T479 cm-99), 불투명도(TAPPI T425 om-96), 회분(TAPPI T413 om-93)은 표준방법에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에서 사용된 충전제들의 크기를 FlowCam[®]으로 측정한 데이터들을 보였다. 충전제를 공급한 회사에서 제공한 데이터들과 FlowCam[®]으로 측정한 데이터들에는 차이가 나타났다. HCC의 경우에는 시간이 지나도 그 크기가 변하지 않으므로 10분간 2000 rpm으로 저어준 후에 측정한 크기를 나타내었다. HCC 70% 충전제들은 사실상 10 μm 충전제보다 크기가 작은 것으로 나타났으며, HCC 50%가 10 μm에 가까운 값을 나타내었다.

회분함량을 30%와 40%로 조정하여 다섯 가지 종류의 수초지들을 제조하였고 이들의 회분함량을 Fig. 1에 나타내었다. 이들 다섯 가지 샘플들은 회분함량에 있어서 큰 차이를 나타내지 아니하므로 각각 30%와 40% 회분을 가진 샘플로 간주하였다.

Fig. 2에서는 이들의 벌크를 비교하고 있다. 탄산칼슘의 크기가 작을수록 더 낮은 벌크를 보였으며, 10 μm 크기의 GCC 충전제가 높은 벌크를 보였다. 하지만 HCC의 경우도 매우 높은 벌크를 보이는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3에서는 열단장을 비교하고 있다. 충전제의 크기

Table 1. Fillers used and their dimension measurement by FlowCam[®]

Names	Description	FlowCam [®] D[4,3], μm
GCC 2 μm	Delivered as 2~2.8 μm CaCO ₃ *	4.74±0.51
GCC 5 μm	Delivered as 5 μm CaCO ₃ *	8.28±0.35
GCC 10 μm	Delivered as 10 μm CaCO ₃ *	14.53±1.24
HCC 70%	30% GCC 2 μm was used**	11.14±0.89
HCC 50%	50% GCC 2 μm was used	13.24±1.12

* Korea Omya Co, supplied the filler

** CaO was pre-flocculated with GCC, and later, in-situ CaCO₃ formation was made by supplying CO₂.

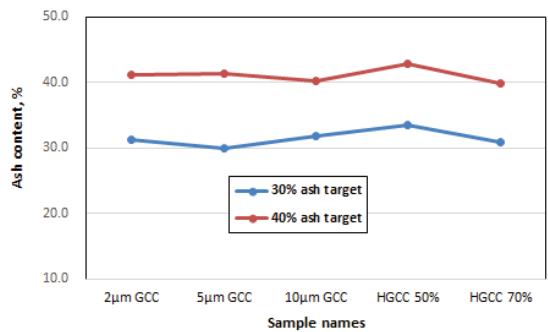


Fig. 1. Average ash contents of five different handsheet samples.

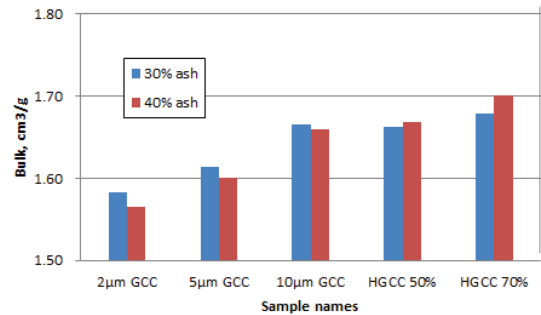


Fig. 2. Bulk comparison between the five different samples.

가 커지면서 열단장이 증가하는 것을 알 수 있었다. 10 μm 크기의 충전제나 HCC 50%, HCC 70% 충전제 사이에는 벌크나 인장강도의 차이가 없는 것으로 보이며, 그것은 FlowCam[®]으로 측정한 충전제 직경의 차이가 크지 않은 결과와 유사한 경향을 보이고 있었다.

하지만 평활도에서는 차이를 보이기 시작하였다. Fig. 4는 이들의 Bekk smoothness 측정기에 의한 평활도를

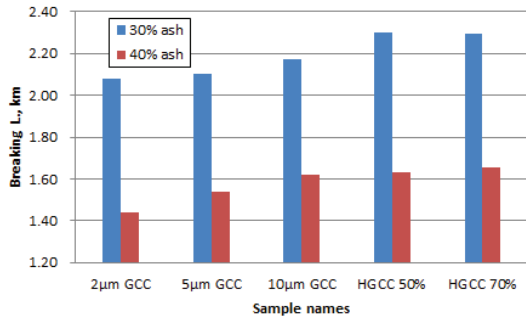


Fig. 3. Breaking length comparison between five different samples.

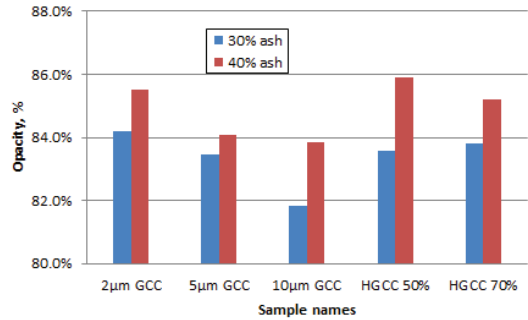


Fig. 5. Opacity comparison between five different samples.

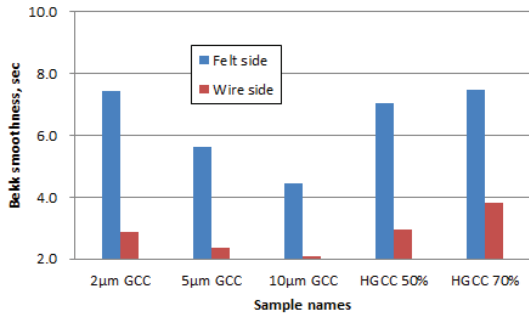


Fig. 4. Bekk smoothness comparison between five different samples.

보이고 있다. Bekk 측정기에서는 측정값이 높을수록 더 평활하다고 할 수 있다. GCC 덩어리 형태의 충전제는 크기가 커질수록 평활도가 감소하는데 비해서, HCC 경우에는 평활도가 결코 떨어지지 않음을 볼 수 있었다. 그 이유로서는 HCC가 GCC에 비해 초지 시 가해지는 압력에 대해서는 어느 정도 반응하여 찌그러진다고 가정할 때, 설명이 가능해진다. Jung 등⁹⁾은 HCC가 벌크를 유지하면서도 평활도를 떨어뜨리지 않는 기작을 제시한 바 있다.

또한 불투명도에서도 다른 결과를 보이고 있었다. Fig. 5는 HCC의 경우 그 크기에 비해 상당히 높은 불투명도를 나타내고 있었다. 현재로서는 2 µm나 5 µm GCC에 비해 HCC의 직경이 크게 나타났으나(Table 1), 불투명도에서 더 높게 나온 이유는 알 수 없었다. 새로 형성된 PCC들의 역할이 불투명도의 형성에 매우 중요한 것으로 판단되었으며 추가적인 연구를 통해 그 기작을 연구할 필요가 있다고 판단되었다. 반면에 GCC의 경우 충전제의 크기에 따라 정확하게 불투명도의 감소가 일어나고 있었다. 즉 충전제의 단위 무게당 표면적이 늘어나면 불투명도가 늘어날 수밖에 없었다.

4. 결론

고충전지 개발을 위해 HCC(hybrid calcium carbonate)을 개발하였으며, 이들의 물리적 특성을 크기가 서로 다른 GCC들과 비교하였다. 본 연구에서 만들어진 HCC는 그 크기가 10 µm GCC와 유사하였으나 그 성질이 매우 달랐다. 즉, 인장강도 성질이나 벌크를 높이는 점에서는 유사하였으나 평활도를 높이고 불투명도를 높이는 점에서 10 µm GCC와 완전히 달랐다. 또한 2 µm GCC와 평활도와 불투명도를 높이는 점에서 유사하였으나 인장강도와 벌크를 훨씬 높이는 점에서 매우 달랐다. 즉 본 연구에서 제조된 HCC는 작은 입자 GCC의 평활도와 불투명도를 큰 입자 GCC의 강도적 성질과 벌크를 만들어내는 결과를 나타내었다.

사 사

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2013T100100021).

Literature Cited

1. Baker, C. F. and Nazir, B. A., Practical ways forward to achieving higher filler content papers, Paper 5, Pira International Conference of

- Use of Minerals in Papermaking, Manchester, U.K., February (1997).
2. Dong, C., Song, D., and Patterson, T., Energy saving in papermaking through filler addition, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47:8430–8435 (2008).
 3. Zhao, Y., Kim, D., and White, D., Developing a new paradigm for linerboard fillers, *Tappi J.* 7(3):3–7 (2008).
 4. Seo, Y. B., Chung, J. K., and Lee, Y. H., Korea patent registered No. 10–1510313 (2015).
 5. Sang, Y. Z., McQuaid, M., and Englezos, P., Pre-flocculation of precipitated calcium carbonate filler by cationic starch for highly filled mechanical grade paper, *BioResources* 7(1):354–373 (2012).
 6. Chauhan, V. S. and Bhardwaj, N. K., Effect of particle size and preflocculation of talc filler on sizing characteristics of paper, *Appita J.* 66(1):66–72 (2013).
 7. Seo, D., Im, W. H., Youn, H. J., and Lee, H. L., The effect of process variables for GCC pre-flocculation on floc and handsheet properties, *Nordic Pulp Pap. Res. J.* 27(2):382–387 (2012).
 8. Sang, Y. and Xiao, H. J., Clay flocculation improved by cationic poly (vinyl alcohol)/anionic polymer dual-component system, *Colloids Interface Sci.* 326:420–425 (2008)
 9. Jung, J. K. and Seo, Y. B., Development of hybrid calcium carbonate for high loading paper (I) – Manufacture and application of hybrid calcium carbonate –, *Journal of Korea TAPPI* 47(4):30–37 (2015).
 10. Seo, Y. B., Lee, Y. H., and Chung, J. K., The improvement of recycled newsprint properties by *in-situ* CaCO₃ loading, *BioResources* 9(4):6254–6266 (2014).