# Filler Preflocculation Technology 적용 방안에 관한 연구 (II)

허동명[1)]·최병동[1)] ·고창헌[2)] ·류훈[2)]

1) 신무림제지 연구소· 2) 삼양제넥스 연구소

## 1. 서 론

종이 제조에 사용되는 충전제는 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 이산화티탄 등으로 종이의 불투명도, 백색도, 평활도, 인쇄적성 등을 향상시키고, 펄프보다 저렴하여 원가절감 효과가 크다. 그러나 일반적인 제지 공정에서 종이 내 충전제 첨가량을 증가시키면 보류도가 떨어져 초지 작업성이 저하되고, 종이의 강직도, 내부결합 강도 등 물성이 떨어지기 때문에 사용에 제약이 따른다. 따라서 종이의 물성 저하 없이 충전제 첨가량을 증가시킬 수 있는 기술이 절실히 필요하다.

최근에 충전제를 효과적으로 보류시킬 수 있는 기술로서 충전제 선응집(filler preflocculation)에 관한 연구가 진행되고 있다. 충전제 선응집은 충전제를 펄프 슬러리에 투입하기 전에 양성 전분과 같은 양이온성 고분자를 이용하여 응집시켜 보류에 효과적인 크기로 만드는 것을 말한다.

본 연구에서는 충전제의 선응집 기술, 특히 미세분을 충전제 슬러리에 첨가한 후에 냉수가용성 고치환 양성전분으로 충전물과 미세분을 응집시키는 충전제 coflocculation의 효과에 관해 조사하였다. 미세분을 이용한 충전제의 선응집 (Coflocculation) 기술을 통해 종이의 품질향상, 보류도 개선 효과를 평가하고, 표면 코팅을 실시하여 인쇄적성의 변화를 측정하였다. 본 연구를 통해서 종이의 물성 저하 없이 회분함량을 증가시킬 수 있는 충전제 선응집 기술을 최적화하여 현장시험을 추진할 수 있는 자료를 확보함으로써 펄프 자원을 절감하여 제지공정의 원가절감을 이룰 수 있는 토대를 마련할 수 있을 것으로 기대된다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시 재료

본 연구에서 공시펄프로는 활엽수 BKP, 침엽수 BKP를 이용하였으며, 충전제로는 평균입도 1.6 ㎛인 중질탄산칼슘 (GCC)와 평균 입도 8.8 ㎛인 탈크 (talc)를 사용하였다.

### 2.2 충전제의 선응집

충전제의 선응집을 위해 GCC는 60% 슬러리를 30%로 희석하였으며, 탈크는 30%로 분산시켰다. GCC의 희석은 preflocculation 실험은 청수로 실시하였으며, 미세분의 효과를 파악하기 위한 coflocculation 실험은 미세분의 농도가 0.1 ~ 0.4% 인 제지공장 백수를 이용하여 실시하였다.

위와 같이 희석된 GCC 슬러리와 탈크 슬러리를 10:0 또는 7:3의 비율로 혼합한 후에 충전제를 응집시킬 수 있는 양성 고분자로 삼양제넥스의 Gen Hicat (S)를 충전제 대비 0 및 0.5% 첨가하여 실험에 사용하였다. Gen Hicat (S)는 양성 치환도 (degree of substitution)가 0.3이며, 냉수 가용성 제품으로 냉수로 용해하여 사용하였다.

선응집된 충전제의 입도는 입도측정기(Malvern 2000)를 이용하여 측정하였다. 선응집은 교반기의 rpm을 250으로 고정한 후에 preflocculation과 coflocculation 방법으로 실시한 후에 교반 시간을 10분과 60분으로 변화시켜 입도를 측정하여 충전제의 응집 안정성을 평가하였다.

### 2.3 보류도의 측정 및 수초지 제조

충전제 선응집에 의한 일과 보류도의 변화를 조사하기 위해 진공 탈수 방식의 보류도 측정기 (FRET, Techpap)를 이용하였다.

보류도 측정 및 수초지 제조를 위해 충전제는 지료대비 0 ~ 30% 수준으로 조절하였으며, 보류제로 양이온성 PAM을 지료대비 0.15%, 벤토나이트를 0.25% 첨가하였다. 내첨사이즈제로는 AKD를 0.1% 첨가하였다.

수초지 제조는 평량 80 g/m$^2$으로 조절하였으며, 24시간 조습처리 후에 물성 분석을 실시하였다. 또한 수초지를 제조한 후에 코팅 적성을 평가하기 위해 도공량이 편면 17 g/m$^2$이 되도록 코팅을 실시하여 광학적 특성 및 인쇄적성을 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 충전제의 입도 변화

본 실험에서는 GCC 슬러리를 청수를 이용하여 희석한 후에 양이온성 고분자를 첨가하는 preflocculation과 미세분이 포함되어 있는 백수를 이용하여 희석한 후에 양이온성 고분자를 첨가하는 coflocculation을 실시하여 전분의 첨가량에 따른 충전제의 입도 변화 및 시간에 따른 입도 안정성을 평가하였다.

Gen Hicat의 첨가량이 증가함에 따라 충전제의 입도는 preflocculation의 경우에는 1.61 ㎛에서 29.32 ㎛로 증가하였으며, coflocculation의 경우에는 2.25 ㎛에서 29.21 ㎛로 증가하였다. 이렇게 형성된 충전제 응집체는 교반시간이 증가함에 따라 다소 감소되었는데, preflocculation은 약 30% 그리고 coflocculation은 약 20% 감소되어 coflocculation의 경우에 응집체의 안정성이 우수한 것으로 나타났다.

Table 1. The effects of cationic starch on the particle sizes of GCC filler

| Gen Hicat Dosage (%) | Preflocculation | | Coflocculation | |
|---|---|---|---|---|
| | 10 min. | 60 min. | 10 min | 60 min. |
| 0 | 1.61 | - | 2.25 | - |
| 0.1 | 14.90 | 10.03 | 17.14 | 12.77 |
| 0.3 | 24.43 | 16.61 | 24.12 | 19.32 |
| 0.5 | 29.32 | 20.84 | 29.21 | 24.28 |

### 3.2 백수 내 미세분 함량이 선응집에 미치는 영향

코플록에 미치는 미세분의 영향을 파악하기 위해 미세분의 함량을 0.1 ~ 0.4%로 조절한 백수를 이용하여 GCC를 희석하고 Gen Hicat을 충전제 대비 0.5% 첨가하여 선응집을 한 후에 수초지를 제조한 후에 종이의 회분함량 및 내부결합강도를 측정하였다(Table 2).

백수 내 미세분의 함량이 0.1에서 0.4%로 증가함에 따라 내부결합강도는 75.5에서 80.4로 증가하였으며, 회분함량은 15.1에서 16.3%로 증가하였다. 이는 백수 내에 포함된 미세분이 충전제를 응집시킬 수 있는 seed의 역할을 하여 섬유상의 충전제 응집체를 형성하면서 효과적인 보류 및 종이 강도 향상을 이루는 것으로 생각된다.

Table 2. The effects of fine contents in the white water on the sheet internal bond and ash contents

| Fine content (%) | 0.1 | 0.2 | 0.4 |
|---|---|---|---|
| Internal bond | 75.5 | 80.0 | 80.4 |
| Ash (%) | 15.10 | 15.80 | 16.33 |

### 3.3 보류도의 변화

선응집은 GCC를 미세분 함량이 0.2%인 백수로 희석하여 Gen Hicat을 0.5% 첨가하여 coflocculation을 실시하였다. 회분 보류도는 충전제 첨가량을 지료대비 5%에서 30%까지 증가시키면서 일반 충전과 코플록을 비교하였다. 충전제 보류도는 일반충전의 경우에는 충전제의 첨가량이 증가함에 따라 61.2에서 42.0%로 약 20% 감소하였으며, 코플록의 경우에는 80.3에서 75.8%로 약 5% 정도 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 1). 이처럼 충전물을 선응집함으로써 회분 보류도를 높일 수 있는 것으로 나타나 고충전에 매우 효과적인 방법으로 판단된다.

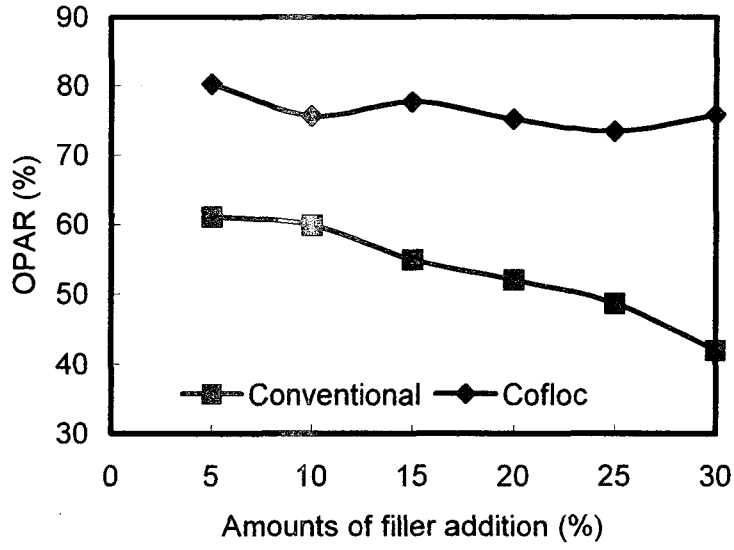


Fig. 1. The effects of amounts of filler addition on the OPAR.

### 3.4 종이 물성

#### 3.4.1 GCC 단독 충전

충전제로 GCC를 단독으로 코플록을 실시하여 일반적인 충전방법과 비교하여 GCC 투입량 증가에 따른 종이의 회분함량 및 종이의 내부결합강도를 측정하였다.

일반적인 충전 방법에 따른 종이 내 회분함량은 충전제 투입량이 0에서 30%까지 증강함에 따라 약 15%까지 증가하였으며, 코플록의 경우에는 약 25%까지 증가하였다 (Fig. 2). 이처럼 충전제를 선응집 처리한 경우에 종이 내 회분함량이 높은 것은 충전제가 응집되어 크기가 20 ㎛ 이상 증가하면서 보류가 용이해졌을 뿐 아니라 양이온성 고분자에 의해 충전제 응집체 표면의 일부가 양이온을 띠면서 섬유에 정착이 되기 때문으로 생각된다. 이렇게 제조된 수초지의 내부결합강도를 측정하여 회분함량과 관계를 조사한 결과 코플록을 처리한 실험구의 경우에 일반적인 충전방법에 비해 약 5% 이상 높은 회분함량에서 유사한 내부결합강도를 나타내어 회분함량이 증가해도 강도가 유지되는 것을 알 수 있었다 (Fig. 2).

이는 제지 공정에서 회분 증량의 가장 큰 어려움 중의 하나인 강도 저하 문제를 해결할 수 있는 효과적인 방법이라는 것을 의미한다.

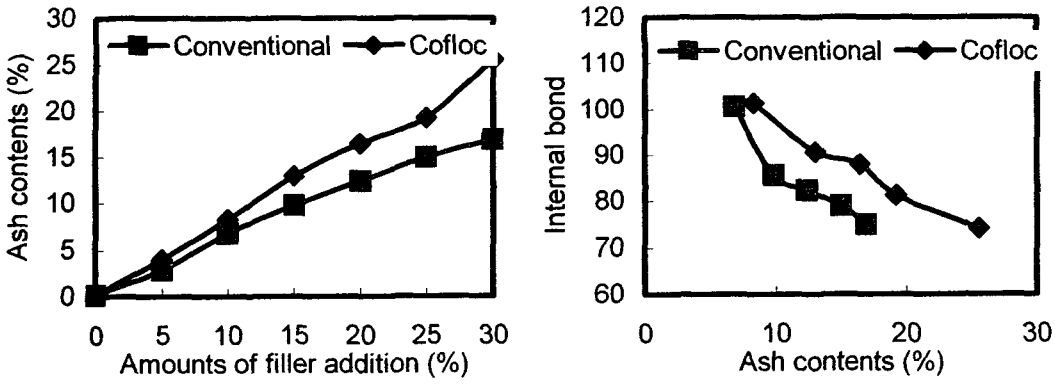


Fig. 2. The effects of the coflocculation on the sheet ash and internal bond strength.

### 3.4.2 충전제 혼합시 수초지의 물성 변화

코플록에 따른 코팅 작업성 및 인쇄적성의 영향을 평가하기 위해 충전제로 GCC와 탈크를 7 : 3으로 혼합하고 Gen Hicat을 충전제 대비 0.5% 첨가한 후에 제조된 수초지를 코팅 원지로 이용하였다. 이렇게 제조된 원지의 물성은 표와 같다. 코팅은 도공량을 편면 17 g/m$^2$으로 하였으며, 종이의 불투명도, 두께, 표면강도, 잉크 건조성을 평가하였다.

충전제를 선응집함에 따라 수초지의 회분함량이 1.80% 증가하였음에도 불구하고, 종이의 두께와 강도가 증가되는 것으로 나타났다. 특히 응집되어 있는 충전제들에 의해 종이의 표면강도가 저하되거나 픽킹이 발생할 것을 우려하였으나, 오히려 RI 픽킹 저항성이 증가하는 것으로 나타났다. 또한 이 수초지를 이용하여 코팅을 실시한 경우에도 종이의 두께나 인쇄적성이 개선되는 것으로 나타났다.

Table 3. The physical properties of handsheets

| | Thickness (㎛) | Internal bond | Sizing degree (sec) | Stiffnes (mN) | Picking resistance | Opacity (%) | Ash (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Control | 151 | 88 | 4 | 1.44 | 3.8 | 88.3 | 20.02 |
| Cofloc. | 154 | 96 | 6 | 1.47 | 3.9 | 88.7 | 21.82 |

Table 4. The physical properties and printability of coated papers

| | Thickness (㎛) | Opacity (%) | Picking resistance | Ink Set | Print gloss (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| Control | 108 | 96.57 | 3.9 | 3.9 | 70.4 |
| Cofloc. | 111 | 96.58 | 4.0 | 4.1 | 70.4 |

## 4. 결 론

본 연구에서는 제지 공정에서 종이의 물성 저하없이 충전제를 증량할 수 있는 기술을 확보하고 펄프자원을 절감하여 원가절감을 이룰 수 있는 방안을 모색하기 위해 고치환 양성 전분을 활용한 충전제 선응집 최적화 기술에 관해 조사하였다.

1) 고치환 양성 전분을 이용한 충전제를 선응집 기술을 통해 충전제의 응집체의 입도를 20 ㎛ 이상으로 제조할 수 있었으며, 응집체의 안정성은 preflocculation 방법보다는 충전제 슬러리에 미세분을 첨가하는 coflocculation 방법이 다소 우수한 것으로 나타났다.
2) 충전제 선응집 기술을 적용한 결과, 회분 보류도는 일반적인 충전제 첨가 방법에 비해 약 20% 이상 향상시킬 수 있었다.
3) 종이의 물성의 저하없이 회분 함량을 2% 이상 증가시킬 수 있는 것으로 나타났다. 특히 회분 함량의 증가에도 종이의 두께나 강직도가 유지되는 것으로 나타나 제지 공정의 효과적인 원가절감 방안이 될 것으로 기대된다.