

## 침강성 탄산칼슘이 종이의 強度的性質에 미치는 影響

申 鍾 淳\*    尹 鍾 太\*\*

Effect of the precipitated calcium carbonate on  
Strength properties of paper

Jong Sun Shin and Jong Tae Youn

### A b s t r a c t

This study was made to investigate the effect of tensile strength(kg/cm<sup>2</sup>), opacity (%), porosity(cc/min) of the paper manufacturing with the freeness properties of NBKP and the calcium carbonate having the different physical and chemical properties.

As the results, the opacity and porosity of the freeness of NBKP, obtained good strength properties from the freeness 65°SR and the tensile strength from the freeness 85°SR.

The strength properties of paper manufacturing loaded with calcium carbonate appears to be related to the effect of the freeness, and it was obtained the good results at opacity 83.8% in the freeness 85°SR, tensile strength 3.8kg/m<sup>2</sup> porosity 87cc/min in the freeness 65°SR.

Addition of 50%, 55%, 60%, CaCO<sub>3</sub> was found to increase slightly the strength properties of paper.

---

\*한국 조폐 공사 기술연구소    \*\*부산공업대학

## 1. 서 론

제지공업에 사용되는 원료는 펄프이외에 무기재료로서 Calcium carbonate, Kaoline, titanium oxide, talc, aluminium silicate 등이 이용되고 있으나, 특히 Calcium carbonate는 제조 조건에 따라 그 물성(物性) 및 종이에 미치는 영향이 다양하여 연구자들의 관심이 되어 왔다.<sup>1,2)</sup>

Calcium carbonate는 크게 두 가지로 분류되는데, natural ground calcium carbonate와 precipitated calcium carbonate이다.

전자는 자연에서 존재하는 Limestone과 chalk를 분쇄기로 미분쇄하여 사용되기 때문에 불순물의 함량이 비교적 많아 제지공업에서는 사용 빈도가 낮다. 반면에 후자는 화학적으로 처리한후 불순물을 제거하여 CaCO<sub>3</sub>의 순도가 99% 이상으로, 제품의 형태는 Calcite와 Anagoneite의 두가지 형태로 존재한다. 본보에서는 precipitated calcium carbonate를 원료로 한 종이의 특성을 다루고자 하였으며, 편의상 calcium carbonate로 부르기로 한다.

근래에는 종이의 고급화 추세로 인쇄적성 및 내구성이 좋은 중성초지의 제조가 각광을 받고 있으므로, calcium carbonate의 수요는 매년 증가되고 있다.

본 연구는 calcium carbonate의 물리화학적 성질, 입도분포, 입자형태등을 실험하여 그 특성을 밝히고, 이와관련한 펄프의 고해도 변화에 따라 cellulose의 팽윤, cutting, fibrillation등 섬유외 거동을 관찰하였고, 고해도별(45~85°SR)로 calcium carbonate을 50~60% 첨가하여 수목용지를 제조, 종이의 주요물성인 tensile strength, opacity, porosity의 영향등을 비교 연구 하였다.

## 2. 실험 형

### 1. 실험기기 및 재료

펄프화에 사용된 실험기기는 일본 Toyoseki사 제품인 Niagara beater와 TMI사 제품인 Freeness tester, 그리고 Thwing-Albert사 제품인 Clark pulp classifier를 사용하였다.

탄산칼슘왜 입도분석은 일본 Hitachi사 제품인 particle size analyzer 모델 PSA-2를 사용하였으며, 전자현미경은 Hitach 모델 HCL-125C를 사용하였고,

섬유감별용기로는 Nikon Microflex사의 현미경을 사용하였다.

수록지 제조용 기기는 TMI사의 hand sheet machine과 동사 모델 C-DS의 mechanical convention oven을 사용하였고, 수록지의 물성 측정기기로는 schopper type의 tensile strength tester와 일본 Kumagai의 reflecto meter, Gurley의 porosity tester등을 사용하였다.

본 실험에 사용된 재료는 CaCO<sub>3</sub>와 NBKP를 비롯하여 Zncl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, KI, Alcl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O, I<sub>2</sub> 등으로 되어 있는 "C" strain과 Na<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>OH, HCL, (COOH)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O 등이 사용되었다.

## 2. 실험방법

### (1) 고해 및 시료준비

NBKP를 상온에서 건 팔프 360g을 채취하여 Naiagara Beater에서 물로 1.2%로 희석하여 Tappi standard에 준하여 Beating time을 측정하였다.

### (2) 고해도 및 섬유길이 측정 실험

고해시간에 따라 T233hm-82, T227om-85에 준하여 Freeness Tester로 고해도 (Schopper Reigler: "SR") 및 섬유길이를 측정하였다.

### (3) 현미경에 의한 섬유형태 관찰

NBKP의 고해도 변화에 따른 섬유의 fibrillation을 관찰하기 위해 "C"stain염색액을 섬유에 바른후 현미경(X150)으로 형태변화를 관찰 하였다.

### (4) NBKP의 기본강도 측정을 위한 수초지 시험

고해진 지료를 고해도별(65°SR, 75°SR, 85°SR)로 펄프농도 0.4%로 희석하고 종이평량 25g/m<sup>2</sup>으로 하여 T205om-81에 준하여 수초지 하였다.

### (5) Calcium carbonate(CaCO<sub>3</sub>)의 분석

T660SU-64에 준하여 CaCO<sub>3</sub>의 물리·화학적 특성을 실험 분석하고, 입자형태를 전자현미경으로 관찰하였다.

### (6) Calcium carbonate의 입도분포 측정

particle size Analyzer을 이용하여 stock식을 적용

$$r = k h \quad k = \frac{9\eta}{2g(\rho_d - \rho_m)t}$$

입도분포를 측정하였다.

(7) Calcium carbonate 첨가량에 따른 수초지 시험

(4)의 펄프에  $\text{CaCO}_3$  50%, 55%, 60%로 하고 고해도 별로 충전제를 첨가후의 농도를 0.4%로 하여 종이평량  $25 \text{ g/m}^2$ 으로 T2050m-81에 수초지 하였다.

(8) 지질시험(紙質試驗)

(7)의 조건에서 제작된 용지를  $20^\circ\text{C}$  65%RH의 항온항습조건으로 T4250M-81, T4940S-70, KSM7020에 준하여 Tensile strength( $\text{kg}/1.8 \times 1.0\text{cm}$ ), opacity (%), porosity( $\text{cc}/\text{min}$ )의 물성을 시험하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 1. NBKP의 고해처리 효과

고해시 주목되는 섬유는 거동은 photo 1에서와 같이 섬유의 팽윤, fibrillation, 절단 일차막제거, 표면적 증대등의 중요한 변화를 가지며, freeness 65°SR에서는 fibril현상은 볼 수 없고, 섬유간의 팽윤에 의한 일차막의 제거현상이 두드러진다. 75°SR부터 미세 섬유의 엷은층이 노출되고, 85°SR에서는 fibrillation이 활발히 이루어져 많은 미세섬유 노출상태를 볼 수 있었다.<sup>1)</sup>

Fig.1)은 Beating time에 따른 고해도와 섬유질이의 상호관계로써, 고해시간 10분당 10°SR이 상승되며 고해속도가 비교적 완만하고 섬유간의 cutting폭은 0.1mm씩 감소 경향을 보여 주고 있으며, 절단 보다는 fibril이 잘 되는 섬유로 평가할 수 있다.

#### 2. 수록용지의 강도적 성질

Table. 1)은 고해도별 불투명도(%), 인장강도( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ), 기공도( $\text{cc}/\text{min}$ )의 관계로써 고해도 65°SR에서 불투명도의 값은 양호하지만, 고해가 진행함에 따라 감소되고 있다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 절단 및 fibrillation이 이루어짐에 따라 세포벽의 노출 현상으로 볼 수 있으며, 높은 고해도에서의 인장강도 증가현상은 미세섬유에 의한 섬유간의 결합면적의 증대로 치밀한 sheet을 형성함으로써 내부결합강도의 증가를 가져와 고해도 75°SR보다 85°SR에서 높은 강도를 나타내는 것으로 생각된다.<sup>2)</sup>

기공도는 고해도 75°SR에서 부터 큰폭으로 감소되고 있으며 85°SR에서 기공도의 값은  $1\text{cc}/\text{min}$ 으로 공극이 없는 형태를 갖고 있다.



FREENESS ( 65 °SR ) × 150



FREENESS ( 75 °SR ) × 150



FREENESS ( 85 °SR ) × 150

Photo1. Microphotograph of NBKP

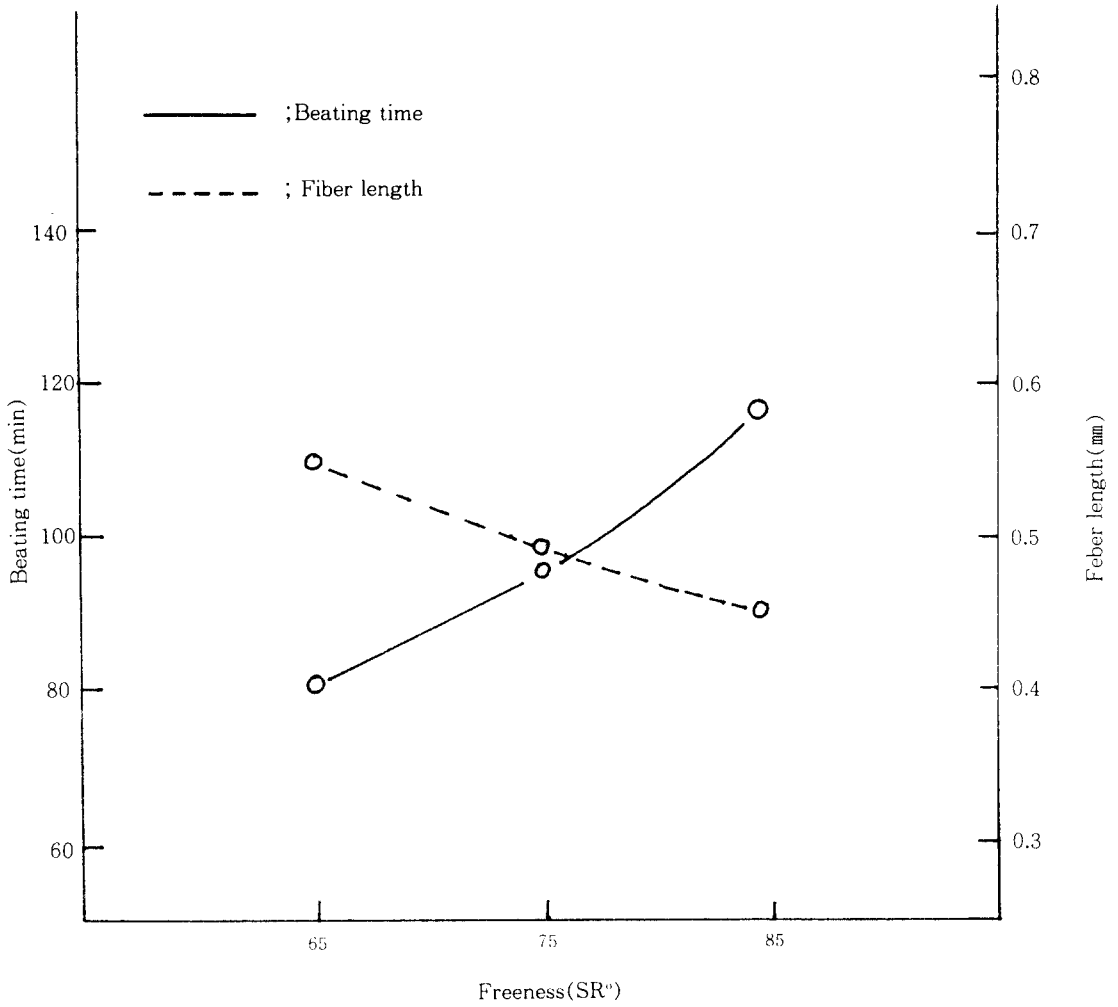


Fig. 1. Interrelation among freeness, fiber length and beatign time

이를 미세섬유에 의한 표면적 증대로 치밀한 mat를 이루어 기공이 없는 현상으로 사료된다.

Table1. The properties of hand sheet which made by NBKP

properties freeness("SR")	basis weight (g / m <sup>2</sup> )	opacity (%)	tensile strength (kg / cm)	porosity (cc/min)
65	25.5	56.8	6.2	28
75	25.3	54.2	6.5	8
85	25.8	53.1	7.4	1

3. 충전제로서 탄산칼슘의 특성

Table 2.는 국내에서 제조되고 있는 제지용 내부 충전제인 탄산칼슘의 물리·화학적 성질을 분석한 것으로 CaO와 CO<sub>2</sub>가 99.3%로 화학적 순도는 양호하며, 불순물인 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 미량 존재한다.

SiO<sub>2</sub>는 종이 제조시 핀홀, 반점을 일으키는 요인으로 지질의 formation을 조잡하게 만들므로 紙種에 따라 크게 규제하는 항목이다. 특히 박엽지 제조시는 규제가 심하여 거의 존재하지 않아야 한다.

Settled volume의 값은 팔프의 고해도와 관계되는 지수로서 제조용지에 따라 다르며 후지제조시 15cc / 4 g ~ 20cc / 4 g 이내이고, 박엽지 제조시 10cc / 4 g ~ 15cc / 4 g 이 바람직한 것으로 평가되고 있다.

탄산칼슘은 clay, talc등의 다른 무기 충전제에 비하여 복굴절성질이 크기 때문에 종이에 첨가시 불투명도를 향상시켜주며 탄산칼슘 제조조건에 따라 1.4~1.7로 그 값은 다르다.

탄산칼슘의 입자크기가 종이에 미치는 영향에 관하여 M. Brooks<sup>2)</sup>는 opacity, formation인쇄적성에 영향이 있는 것으로 보고한 바 있고, 바람직한 입도분포는 1~3μ 이 중심분포를 이루며 1μ 이하 10%이하 1~3μ 80%, 3μ 이상 10%가 이상적인 입도분포하고 지적하고 있다. 그러나 제지공정상 고해도, 농도, 지중 등을 고려할때 절대값으로 평가할 수는 없다.

Fig.2는 입도분포가 정규분포에 가까우며 1μ 이하 14.9%, 1~3μ 80.8%, 3~4μ 4.3%의 값을 보이고 있다.

photo. 2는 탄산칼슘의 입자형태로써 전자현미경 7500배율로 관찰한 것으로 六方晶系の calcite의 형태이며 균일한 입자분포를 관찰할 수 있었다.<sup>2)</sup>

Table2. The physical and chemical properties of calcium carbonate

CaO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	PH	settled volume cc./4 g	refractive index	specific gravity
55.3	44	0.2	0.5	9.0	12.5	1.66	2.65

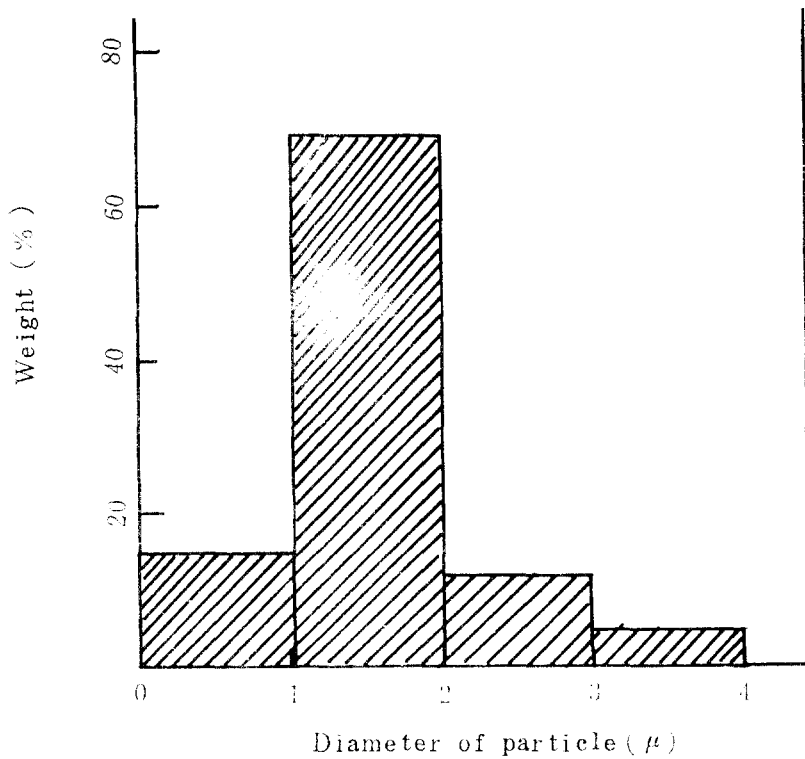


Fig. 2. The particle size distribution of domestic precipitated calcium carbonate.





(×7500)

Photo. 2 Electron microphotograph of precipitated calcium

Table3. The physical properties of loaded paper made by hand sheet machine

properties CaCO <sub>3</sub>		basis weight (g / m <sup>2</sup> )	opacity (%)	Tensile Strength (kg / cm <sup>2</sup> )	porosity (cc./min)
Freeness (°SR)					
65	50	25.5	74.2	3.8	82
65	55	25.1	75.0	3.8	84
65	60	25.8	75.5	3.7	87
75	50	25.4	78.9	3.6	61
75	55	25.5	79.0	3.5	63
75	60	25.7	79.5	3.4	70
85	50	25.4	83.1	3.3	20
85	55	25.9	83.5	3.2	25
85	60	25.2	83.8	3.2	30

Table 3.의 고해도별(65, 75, 85°SR), 충전제( $\text{CaCO}_3$ )첨가에 따라 불투명도, 인장강도, 기공도의 물리적 특성은 NBKP의 수록용지이 강도적 성질에서 나타난 성질과는 큰 차이점을 갖고 있으며 각각의 강도적 특성을 고찰하면 다음과 같다.

#### (1) 불투명도(opacity)

고해가 진행됨에 따라 팔프자체의 불투명도는 감소 하였으나, 충전제 첨가에 의하여 고해도별로 특성치의 값은 1.3~1.57배로 상승되었다.

이는 미세섬유의 증가로 고해도 65°SR보다 85°SR에서 보다많은 탄산칼슘을 보유(保留)하게 됨으로써, 팔프보다 높은 부굴질율을 가진 탄산칼슘의 영향에 의한 것이며 동일고해도에서 탄산칼슘 50%, 55%, 60%의 첨가량에 따른 변화는 근소한 차이를 나타냈다.

#### (2) 인장강도(Tensile Strength)

인장강도는 탄산칼슘 첨가에 따라 자체의 NBKP강도 보다 50~60% 감소율을 보이고 있는데 이것은 탄산칼슘에 따라 sheet형성시 섬유간에 이물질이 충전되어 결합면적, 결합강도의 약화에 원인이며 높은 고해도에서 크게 하락되는 것으로 나타나고 있다.

#### (3) 기공도(porosity)

미세섬유에 의해 결합하고 있는 치밀한 sheet가 탄산칼슘에 의해 공극(空隙)을 형성하여 기공이 증가되고 고해도가 높을수록 기공도의 값은 낮지만, NBKP의 자체가 갖고 있는 값보다는 증가율이 크게 상승되었으며, 이는 미세섬유에 의한  $\text{CaCO}_3$ 의 보유량이 많아지므로써 기공도가 양호한 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

NBKP의 고해특성 및 탄산칼슘의 물리·화학적성질을 기초로 하여 제조한 용지의 불투명도(%), 기공도(cc/min), 인장강도의 물성에 미치는 영향을 실험한 결과는 다음과 같다.

1. NBKP의 고해도에 따른 용지의 물리적 성질은 저고해도 65°SR에서는 불투명도, 기공도가 양호하였고, 고해도 85°SR에서는 인장강도가 양호하였다.
2. 탄산칼슘의 입자형태는 Calcite이고 입도분포는  $1\mu$  이하 14.9%,  $1\sim 3\mu$  80.8%,  $3\mu$  이상 4.3%로 비교적 높은 고해도에서 양호한 보유(保留)를 나타내었다.

3. 탄산칼슘이 충전된 용지의 물리적 성질은 고해도에 따라 크게 영향을 받아 고해도 85°SR에서는 불투명도 83.8%, 고해도 65°SR에서는 인장강도 3.8kg/cm<sup>2</sup>, 기공도 87(cc/min)으로 가장 양호하였고, 탄산칼슘 투입량 50%, 55%, 60%에서는 각각 물성에 근소한 차이를 보였다.

## REFERENCES

1. Tappi paper Loding Meterial Yonograph Series,  
No 19, 10-14(1958)
2. Tappi paper Coating Meterial Monograph Series,  
No 20, 25-26(1960)
3. Sven A. Rudholm, pulping process, Interscience publishing  
Inc., p576-648(1967)
4. Kenneth W. Britt, Handbook of pulp and paper Technology,  
Rewhold publishing Corp., p166-199(1964)
5. 山口徳一, 戸田敬, 吉田泰二, 紙質にすよぼす叩解の影響について, 紙パ技協誌,  
vol. 19, 14-24(1964)
6. 原啓志, 大江札三, 叩解による非木材纖維形態る%よとびツ%の變化. 紙パ技協誌  
vol. 30, 37-59(1979)
7. James p. Casey, pulp and paper Chemistry and chemical Technology, Wiley In-  
terscience,  
vol. p829-863(1980)
8. TAPPI Standard T227om-85: Freeness of pulp
9. TAPPI Standard T233hm-82: Fiber length of pulp by classification
10. TAPPI Standard T205om-81: Forming Handsheet for physical Tests of pulp.
11. TAPPI Standard T660wd-79: Analysis of calcium carbonate.