

여러 가지 보류시스템에서 탄산칼슘의 보류와 종이의 기계적·광학적 특성의 비교

백 기 현 · 안 병 준 · 손 상 돈*

고려대학교 산림자원학과, *신호제지 기술연구소
(1995년 11월 7일 접수, 1996년 1월 19일 채택)

Comparison of Retention of Calcium Carbonate and Mechanical and Optical Properties of Sheets in Various Retention System

Ki-Hyon Paik, Byoung-Jun Ahn, and Sang-Don Shon*

Dept. of Forest Resources, Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

*Shin-Ho Paper Manufacturing Co. Ltd, Technical Research Center, Osan 447-160, Korea

(Received November 7, 1995, Accepted January 19, 1996)

요 약 : 본 실험에서는 보류항상제의 첨가량과 중질 탄산칼슘 첨가량에 따른 탄산칼슘 보류량(회분함량)을 조사하였으며, 동일 회분량에서 종이의 기계적·광학적 특성을 비교하였다. 각 보류시스템 모두 보류항상제 첨가량을 증가시키면 중질 탄산칼슘(입자평균직경 $3.2\mu\text{m}$) 보류, 즉 종이의 회분량은 증가한다. 이 경우 보류항상제와 중질 탄산칼슘 첨가량을 조절하여 이미 예정된 회분량이 함유된 종이를 초지할 수 있다. 종이의 인장지수, 파열지수, 인열지수 및 내부결합강도는 종이의 회분량이 증가됨에 따라 직선적으로 감소한다. 특히 동일 회분량에서 비교하면, 콤포질 시스템에 의한 종이에서 제반 강도가 높고, 듀알 폴리머 시스템에서는 강도가 낮다. 불투명도는 회분량 증가에 따라 함께 증가하며, 하이드로콜 시스템에서 가장 높고 역시 듀알 폴리머에서 가장 낮다. 동일 불투명도에서 종이의 강도는 콤포질, 하이드로콜, 듀알 폴리머 시스템 순으로 감소한다. 그러나 보류항상제의 우열을 판단하기 위해서는 충전제의 보류량과 종이의 강도 이외에도 적정 생산조건 및 적정 공정조건과 같은 여러 가지 다른 요인들도 고려되어야 한다.

Abstract: In this paper, we investigated the retention amounts(ash contents) according to the addition amounts of retention aid and calcium carbonate and compared the mechanical and optical properties of sheets under the same ash content. As the addition amounts of retention aid increase, the retention of calcium carbonate, that is, ash contents of sheets increase in all retention system. In this case, the sheets included ash content as already expected is produced by adjusting the addition amounts of retention aid and calcium carbonate. Tensile index, burst index, tear index, internal bonding strength of sheets straightly decrease as the ash content of sheets increases. Especially, in the same ash content, all sorts of strength are high in compozil system, low in dual polymer system. Opacity increases along with according to the increase of ash content, and is high in hydrocol system, the worst in dual polymer system. In equal opacity, the strength of paper decreases compozil, hydrocol, and dual polymer system in order. But to judge the superiority or inferiority of retention aids, it should consider the various factors such as the optimum production and process conditions besides the retention amounts of filler and the sheet strength.

1. 서 론

탄산칼슘류를 충전제로 사용할 경우 보류량을 높이기 위하여 보류향상제를 첨가하는 것은 일반화되어 있다. 현재 국내외에서 일반적으로 사용되고 있는 보류향상 시스템은 보류향상제의약품 종류에 따라 Table 1에서와 같이 듀알 폴리머 시스템(dual polymer system)과 이 시스템의 변형인 마이크로파티클 시스템(microparticle system), 즉 콤포질(compozil)과 하이드로콜 시스템(hydrocol system) 등이 있다. 최근에도 새로운 시스템들이 계속 시도되고 있으며, 특히 콤포질 시스템에서 (-)콜로이드 실리카 대신에 폴리 실리케이트 마이크로겔(poly silicate microgel)을 첨가하여 실리카 첨가량을 절반으로 줄일 수 있다는 논문도 발표되고 있다[1].

이러한 보류향상제에 관한 실험결과는 대부분 초기기의 와이어에서 탈수 개선문제에 치중하고 있으며 더욱이 약품 생산업체에서 발표한 자료들이 주종을 이루고 있다. 그러므로 이 세 시스템을 몇 가지 측면에서 비교할 필요성이 있다고 본다. 그러나 공장에서 운용할 경우 시스템 간의 비교에는 본 실험에서 고려된 몇 가지 점 이외에 수많은 다른 인자들도 관여하므로, 본 실험이 보류시스템 간에 우열을 가리기 위해 시도된 것이 아님을 분명히 밝히고자 한다.

본 연구의 목적은 1) 보류향상제의 첨가량과 중질 탄산칼슘 첨가량에 따른 탄산칼슘 보류량(회분함량)을, 2) 동일 회분량에서 종이의 기계적·광학적 특성을 비교하고자 한다.

Table 1. Examples of Retention System

| Retention system | Chemicals |
|------------------|--|
| Dual-polymer | (+)PAM/(-)PAM[2-4] (+)PEI/(-)PAM[5, 6] (+)PAM/(-)PEI[6, 7] |
| Microparticle | |
| Compozil | (+)starch/(-)colloidal silica[8-10], (+)PAM/(-)colloidal silica[11-13], (+)starch/(-)poly silicate microgel[1] |
| Hydrocol | (+)PAM/(-)bentonite[3, 8, 13], |
| Others | (+)starch/(-)bentonite[11, 13] (+)starch/H ₂ SO ₄ +NaOH[14], (+)starch/PAM[10] |

Table 2. Physical and Chemical Properties of Calcium Carbonate

| Test | Test item | Unit | |
|----------------|--------------------------------|------|-------|
| Physical prop. | Brightness | % | 91 |
| | 325mesh res. | % | 0.02 |
| | Diameter Ave. | μm | 3.2 |
| | Moisture con. | % | <0.3 |
| Chemical prop. | pH | | 8.8 |
| | CaO | % | 54.7 |
| | Al ₂ O ₃ | % | 0.13 |
| | Fe ₂ O ₃ | % | 0.14 |
| | SiO ₂ | % | 1.12 |
| | MgO | % | 0.18 |
| | Ignition loss | % | 43.30 |

2. 재료 및 방법

2. 1. 공시재료

2. 1. 1. 펄프

공시펄프는 침엽수와 활엽수의 표백 크라프트펄프(bleached kraft pulp; BKP)로서 침엽수 70%와 활엽수 30%를 혼합하여 사용하였다.

2. 1. 2. 충전제

본 실험에서 사용된 충전제는 중질 탄산칼슘으로 전건펄프에 대하여 20%~30%를 첨가하였다. 제조 회사에서 명시한 중질 탄산칼슘의 물리적·화학적 성분은 Table 2와 같다.

2. 1. 3. 보류향상제

고분자 보류향상제로서 듀알 폴리머 시스템에서는 (+)PAM과 (-)PAM(polyacrylamide), 콤포질 시스템에서는 양성전분(cation starch)과 콜로이드 실리카(colloidal silica), 그리고 하이드로콜 시스템에서는 (+)PAM과 벤토나이트(bentonite)를 각각 환상으로 사용하였다. (+)PAM은 고형분이 45%였으며 (-)PAM은 31%, 그리고 양성전분은 85%였다. 나머지 콜로이드 실리카와 벤토나이트는 고형분이 100%였다. 그러나 본 실험에서 보류향상제 첨가농도는 고형분 농도를 기준으로 환산하여 첨가하였다.

2. 2. 실험 방법

2. 2. 1. 고해, 치료조성 및 수초지

치료조성과 수초지 제조는 아래와 같은 방법으로

행하였다. 고해된 지료를 0.15%농도가 되도록 증류수에 희석시켰다. 이 지료를 500ml를 취한 후 탄산칼슘을 20%~30%를 첨가하였다. 이 지료에 AKD 사이드제(alkylketone dimer)를 전건펄프에 대하여 0.2% 첨가한 후 교반하여 분산시켰으며, 보류향상제는 양성전분(옥수수전분) 0.5%를 첨가하였다. 또한 여기에 3종류의 보류시스템에 따른 보류향상제를 첨가하였다. 듀알 폴리머에서는 (+)PAM과 (-)PAM을 각각 0.02%~0.06%, 콤포질에서는 콜로이달 실리카를 0.1%~0.4%, 그리고 양성전분은 0.5%~2.0%, 하이드로콜에서는 (+)PAM을 0.05%~0.2% 넣고 여기에 벤토나이트 0.05%~0.2%를 첨가하였다. 이 시료로 초지하여 보류향상제 첨가량에 따른 중질 탄산칼슘 보류량을 측정하는 데 사용하였다.

한편 기계적·광학적 특성 조사를 위한 종이는 펄프 농도를 0.15%가 되도록 희석시킨 후에, 이 지료를 1000ml 취하고 여기에 전술한 조합에 따라 보류향상제와 중질 탄산칼슘 함량을 변화시켜 넣어 종이의 회분량이 다르도록 유도하여 초지하였다. 수초지된 습지를 건조시키기 전에 초기함수율을 균일하게 조절하기 위해서 압착부에서 압력(50psi)과 압력 유지시간(3분 2회)을 조정하여 압착하였다. 압착을 거친 습지는 강제 순환건조기에서 건조되었다.

2.2.2. 탄산칼슘의 보류도 측정

이미 준비된 지료에 탄산칼슘을 20%~30%씩 첨가하여 DDJ(dynamic drainage jar)에서 1000rpm으로 교반시킨 다음 배수시켜 초지를 실시하였다. 그 후 건조기에서 건조시킨 후 전건무게를 측정하고, 이것을 회화로에서 재가 될 때까지 회화시켰다. 그후 재를 이용하여 보류된 탄산칼슘을 측정하였다[15, 16].

2.2.3. 수초지의 특성 측정

인장강도(T423 Om-82), 파열강도(T414 Om-82), 인열강도(T403 Om-76), 내부결합강도(T402 Om-83) 및 불투명도(T428 Om-81)가 TAPPI Standard에 의해 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 보류향상제 첨가에 따른 중질 탄산칼슘 보류량

각 각의 보류시스템에서 보류향상제와 중질 탄산칼

Table 3. The Addition Amounts of Retention Aid and Calcium Carbonate Required to Paper Production with Fixed ash Contents

| Ash content (%) | Addition of GCC (%) | Retention system (%) | | |
|-----------------|---------------------|----------------------------|--|-----------------------------------|
| | | Dual polymer (+)PAM/(-)PAM | Compozil (+)Starch/(-)Colloidal silica | Hydrocol (+)PAM/(-)Mod. bentonite |
| 11 | 20 | - | 0.1/1.0 | - |
| 12 | 20 | 0.02/0.02 | 0.4/0.5 | 0.5/0.05 |
| 15 | 20 | 0.02/0.06, 0.04/0.04 | 0.2/1.0 | 0.5/0.2, 2.0/0.1 |
| 16 | 20 | 0.06/0.04 | 0.4/1.5 | 1.0/0.2 |
| 17 | 20 | 0.06/0.06 | - | - |
| 16 | 30 | - | 0.1/1.0 | - |
| 17 | 30 | - | 0.2/0.5 | 0.5/0.05 |
| 18 | 30 | 0.02/0.02 | 0.4/0.5 | 1.0/0.05 |
| 20 | 30 | 0.02/0.04, 0.06/0.02 | 0.2/1.5 | 0.5/0.1 |
| 22 | 30 | 0.02/0.06 | 0.4/1.0 | 2.0/0.1 |
| 25 | 30 | 0.06/0.06 | 0.4/1.5 | 2.0/0.2 |

슘 첨가량에 따른 종이의 회분함량의 변화 범위는 Table 3과 같다.

Table 3에서와 같이 보류향상제를 본 실험에서 설정한 일정량을 첨가하는 조건에서 탄산칼슘을 20% 첨가할 경우 탄산칼슘 보류량은 11%~17%(보류율 : 49.5%~86.3%)이며, 30%첨가할 경우는 16%~26%(보류율 : 44.3%~85.5%)의 회분량을 나타내고 있다. 본 실험에서 적용된 각각의 보류향상제 첨가량의 범위 내에서 콤포질 시스템은 듀알 폴리머와 하이드로콜 시스템에 비하여 회분량이 1%~2% 낮게 보류된다.

각 시스템 모두 보류향상제 첨가량이 증가하면 종이에 회분함량, 즉 중질탄산칼슘 보류량은 증가한다. 이러한 현상은 지료내 미세분과 충전제가 섬유에 직접 고착하거나 또는 미세분과 충전제가 작은 덩어리로 엉켜 초지기 악이어를 빠져 나가지 못할 정도의 다소 큰 입자들을 형성하기 때문이다[8, 9, 17, 18]. 물론 콤포질 시스템에서는 양성전분과 시리카 첨가량의 일정비가 조절되지 않으면 양성전분을 과량 첨가하여도 보류량이 감소하는 경우도 있다[4, 19]. Table 3에서 보는 바와 같이 일정한 회분량이 함유된 종이를 사전에 예측하여 초지할 수도 있다. 그리고 회분함량 15%인 경우 듀알과 하이드로콜 시스템에서는 (+),(-) 약품비를 달리하여 동일 회분함량을

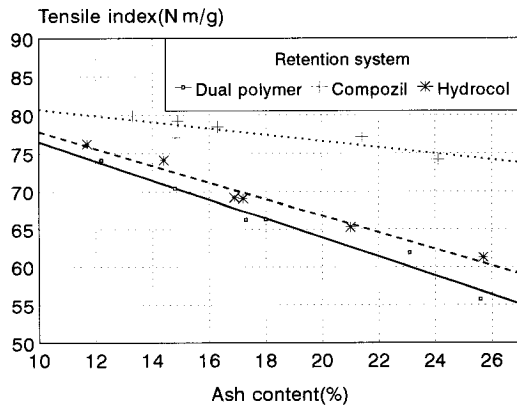


Fig. 1. Tensile index according to ash content in various retention system.

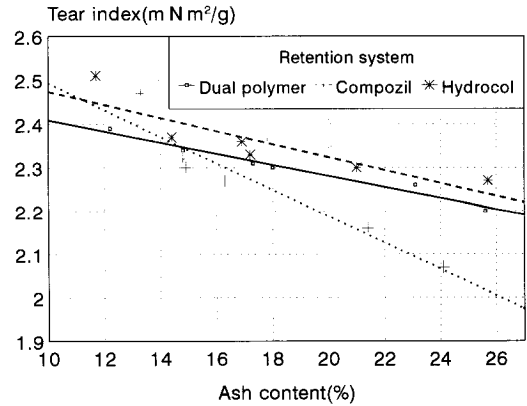


Fig. 3. Tear index according to ash content in various retention system.

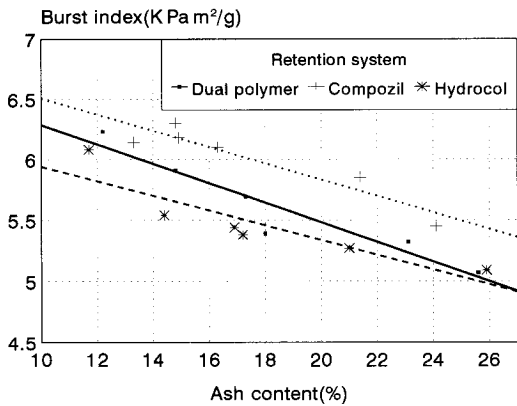


Fig. 2. Burst index according to ash content in various retention system.

얻을 수 있다. 한편 회분함량 16%~17%의 경우는 탄산칼슘량 첨가량을 30%로 높이고 보류항상제를 적게 첨가하여도 달성될 수 있다.

3.2. 종이의 기계적·광학적 특성

종이의 기계적 성질, 즉 인장지수, 파열지수, 인열지수 및 내부결합강도는 Fig. 1~4와 같다. 3종류의 보류시스템 모두에서 회분함량이 증가함에 따라 강도가 직선적으로 하락된다. 이러한 이유는 동일한 평량을 지닌 종이에서 충전제 함량이 높으면 상대적으로 섬유량이 적어 결합이 약해지거나 또는 충전제의 입자들이 섬유의 공간에 존재하여 섬유간의 결합을 방해하기 때문이다[20, 21]. Fig. 1에서 보는 바와 같이 동일 회분량에서 비교할 경우 인장지수는 콤포질

시스템에서 가장 높고 듀알 폴리머 시스템에서 가장 낮다. 콤포질의 경우 회분함량 증가에 따라 강도 감소가 다른 두 종류의 시스템에 비하여 아주 완만하게 일어나고 있다. 회분량 20%에서 듀알에 의한 종이는 콤포질 시스템에 의한 종이 강도의 83% 정도이다. 마이크로파티클 시스템이 듀알 폴리머보다 종이의 강도가 우수한 이유는 아마도 전자의 경우 플록이 작고, 높은 전단력에 저항이 있으며[3, 8], 망상구조와 같은 고도의 응결구조가 형성되기 때문이다[9, 13, 18].

파열지수는 Fig. 2와 같이 3종류 시스템 모두 회분량 증가에 따라 비슷한 경향으로 감소하고 있다. 여기서도 콤포질 시스템의 경우 강도가 가장 높다. 그러나 이들 시스템 간에 강도의 차이는 0.5K·Pa·m²/g 정도에 지나지 않는다. Fig. 3의 인열지수의 경우는 다른 강도와는 달리 하이드로콜에서 가장 높고 콤포질의 경우 낮으며, 특히 회분함량 15% 이상에서는 콤포질의 경우 강도가 급격히 하락된다. 즉 콤포질 시스템에서 종이의 인장지수와 파열지수에서 높고 인열지수는 낮다.

종이의 내부결합강도도 Fig. 4에서와 같이 회분량 증가에 따라 감소하고 있다. 특히 듀알 폴리머의 경우 회분함량 15%에서 강도가 급격히 감소된다. 나머지 두 시스템은 5-15 ft·lb/in2 정도의 차이범위에서 거의 수평적으로 완만하게 감소되며 콤포질 시스템에 의한 종이의 강도가 가장 높다. 인장강도에서와 마찬가지로 회분량 20%에서 듀알 폴리머에 의한 종이의 내부결합강도가 콤포질 시스템에서 얻은 종이강도의

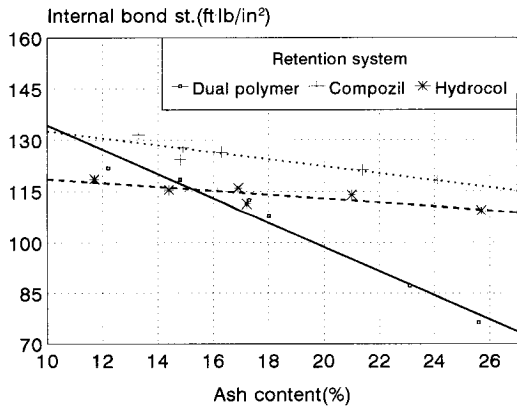


Fig. 4. Internal bonding strength according to ash content in various retention system.

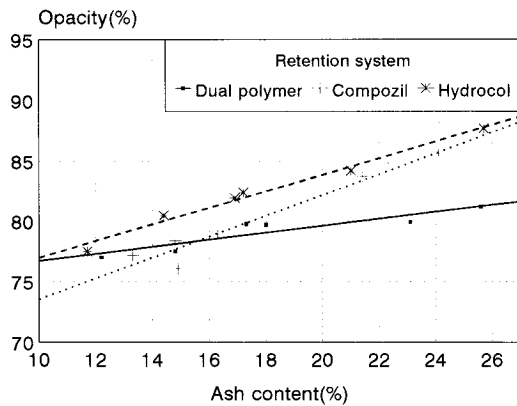


Fig. 5. Opacity according to ash content in various retention system.

83% 정도이며 회분량 25%에서는 72% 정도로 급격히 낮아진다.

Fig. 5의 불투명도는 회분량 증가에 따라 함께 증가한다. 콤포질과 하이드로콜 시스템에서는 종이에 회분량이 증가함에 따라 불투명도가 듀알 폴리머보다 급격히 증가하고 있다. 동일 회분량에서 비교하면 하이드로콜에서 불투명도가 가장 높고 듀알 폴리머에서 가장 낮다. 그러나 회분량 15% 이하에서는 3종류의 시스템 간에 큰 차이가 없다.

동일 불투명도(Fig. 5)에서 종이의 강도(Fig. 1, 4)를 비교하면, 즉 불투명도를 80으로 고정시키고 3종류의 시스템을 비교하면 인장지수는 듀알 폴리머에서보다 콤포질에서 35%, 그리고 하이드로콜에서 25% 각각 높다. 또한 내부결합강도도 전자가 25%, 그

리고 후자에서 20%씩 보다 우수하다. 불투명도 85%에서는 콤포질이 하이드로콜 시스템보다도 인장지수가 15%, 그리고 내부결합강도가 10%씩 각각 높다.

4. 결 론

각 보류시스템 모두 보류항상제 첨가량을 증가시키면 중질 탄산칼슘 보류, 즉 종이의 회분함량은 증가된다. 이 경우 보류항상제와 중질 탄산칼슘 첨가량을 조절하여 이미 예정된 회분량이 함유된 종이를 초지할 수 있다. 이 경우 약품가격과 종이의 특성을 기준으로 하여 각 시스템을 비교할 수 있다. 종이의 인장지수, 파괴지수, 인열지수 및 내부결합강도는 종이에 회분량이 증가됨에 따라 직선적으로 감소한다. 특히 동일 회분량에서 비교하면, 콤포질 시스템에 의한 종이에 있어 제반 강도가 높고, 듀알 폴리머 시스템에서는 강도가 낮다. 불투명도는 회분량 증가에 따라 함께 증가한다. 하이드로콜 시스템에서 가장 높으며 역시 듀알 폴리머에서 종이의 불투명도가 가장 낮다. 동일 불투명도에서 종이의 강도는 콤포질, 하이드로콜, 듀알 폴리머 시스템 순으로 감소한다. 실험실 규모에서 보류항상시스템들의 특성을 수초지된 종이의 기계적·광학적 물성을 조사함으로써 어느정도 비교가 가능하다. 그러나 실제 공장에서는 이상의 인자 이외에도 배수와 에너지 등 생산 적정조건과 공정 적정조건이 중요시되며, 특히 한 종류의 시스템을 장기 사용할 경우 발생하는 여러 가지 문제점을 고려할 경우 콤포질과 하이드로콜 시스템 간의 우열 판별은 쉽지 않다.

참고문헌

1. R. H. Moffet, *Tappi*, **77**, 133(1994).
2. P. Coates, *Tappi*, **24**, 54(1992).
3. D. H. Dumas, *펄프·종이기술*, **22**, 51(1990).
4. 이현국, 손상돈, 백기현, *펄프·종이기술*, **27**, 3 논문인쇄중(1995).
5. Allen and I. M. Yaraskavitch, *Tappi*, **74**, 79 (1991).
6. J. T. Lin, *Tappi*, **69**, 86(1986).
7. M. T. Wilharm, *Tappi Papermakers Conf. Proceedings*, 7(1984).

8. R. H. Gower and P. Peutherer, *펄프·종이기술*, **24**, 49(1992).
9. J. F. Bernier and B. Begin, *Tappi*, **77**, 217 (1994).
10. B. Carré, *Nordic Pulp Paper Res. J.*, **8**, 21 (1993).
11. J. Hoffmann, *Wbl. f. Papierfabrikat.*, **122**, 785 (1994).
12. L. Nilson, *Japan Tappi*, **30**, 6(1987).
13. A. Swerin and V. S. dberg, *Nordic Pulp Paper Res. J.*, **8**, 389(1993).
14. T. Lindström, F. Hedborg, H. Hallgren, *Nordic Pulp Paper Res. J.*, **4**, 99(1989).
15. L. W. S. Goossens and P. Luner, *Tappi*, **59**, 89 (1976).
16. W. E. Frankle and J. L. Sheridan, *Tappi*, **59**, 84 (1976).
17. Nalco, Nalco Technifax, Nalco Chemical Company, *TF* **136**, 1(1993).
18. D. Bunyan and L. Schack, *紙パルプ技術 タイムス*, **29**, 19(1986).
19. R. I. S. Gill, *Paper Technol.*, **32**, 34(1991).
20. F. Onabe, T. Kuwabara, M. Usuda, and T. Kadoya, *Mokuzai Gakkaishi*, **29**, 266(1983).
21. R. Bown, "Paper Chemistry" ed. J. C. Roberts, **1**, 178, Chapman and Hall Press, New York (1991).