

# 탄산칼슘의 성상이 종이물성에 미치는 영향

한영림\*1 · 서영범\*2

## Effect of Particle Shape and Size of Calcium Carbonate on Physical Properties of Paper

Young -Rim Han<sup>\*1</sup> · Young-Bum Seo<sup>\*2</sup>

### ABSTRACT

This study was intended to investigate the proper shape and size of calcium carbonate for the improvement of paper properties and its end use performance. We loaded calcium carbonate of various shapes and size in the handsheet and measured their physical and optical properties.

Results obtained from the study are summarized as follows :

1. Due to different particle shapes and sizes, precipitated calcium carbonate (PCC) contributed greater to bulk improvement than ground calcium carbonate (GCC). Scalenohedral form of PCC produced the bulkiest sheet. GCC made the sheet bulkier as average particle size increases.

2. Tensile strength increased as average particle size was increasing. GCC kept tensile strength more effectively than PCC. The effect of particle size on tensile strength was much more pronounced as filler addition level was increasing.

3. Over the average particle size of  $6.99\mu\text{m}$ , GCC gave much higher burst strength and internal bond than PCC did. In the filler levels of 20% and 30%, GCC by using bigger size fillers showed 50~100% improvement in some cases than PCC at the same filler content.

4. Tear strength increased as average particle size was increasing. At the filler level of 30%, PCC decreased tear greatly.

---

\*1. 충남대학교대학원 임산공학과대학원(Dept. of Forest Products Technology, Graduate School, Chungnam National University, Daejeon 305-764 Korea)

\*2. 충남대학교 농과대학 임산공학과(Dept. of Forest Products Technology, College of Agriculture, Chungnam National University, Daejeon 305-764 Korea)

5. Over the average particle size of 13.56 $\mu$ m, GCC kept bending stiffness greater than PCC. Due to its shape, Scalenohedral form of PCC showed higher stiffness than others at the same particle size.

6. Cubic and acicular form of PCC improved light scattering coefficient very effectively. Light scattering coefficient of GCC decreased as average particle size increased.

7. Both of particle shape and size of filler were important factor in developing optical properties and bending stiffness. Particle size was the only important factor in developing other strength properties

## 1. 서론

목재펄프로만 종이를 제조하면 표면 평활성, 불투명도, 백색도 등의 광학적 성질이 낮을 뿐만 아니라 인쇄적성이 나쁜 결점이 있다<sup>1,2)</sup>. 이런 결점을 보완하고 종이에 원하는 특성을 부여하기 위해서 광물질 등의 무기물이나 유기합성물의 충전제를 종이 제조시 첨가하는데 이는 종이의 주원료인 값비싼 펄프를 보다 값싼 재료로 대체하여 종이의 제조원가를 낮추는 효과도 얻을 수 있다. 그러나 충전제의 사용량이 증가하게 되면 강도의 저하, 사이즈도 감소 등의 역효과도 가져오는데, 이는 지료 중의 충전제가 주로 섬유간의 수소결합에 의존하고 있는 종이의 강도적 성질을 저하시키기 때문에 충전제의 사용량에 제한을 받아왔다<sup>3,4)</sup>.

종이에 사용되고 있는 충전제의 평균 입자경, 입도분포, 입자형태 등은 종이의 광학적 성질과 물리적 성질에 영향을 미치는 주요한 인자로 알려져 있으며 이에 대한 연구가 계속 진행되어 왔다<sup>5)</sup>. 특히 경질탄산칼슘의 입자형태에 따른 광학적 성질에 대한 영향은 1990년대 이후 연구가 꾸준히 이루어 지고 있으나<sup>6)</sup> 우리나라에서는 경질탄산칼슘이 대부분이 수입에 의존하고 있어 가격이 고가이다. 또한 가격 면에서 값싼 중질탄산칼슘의 전반적인 물성변화에 대한 연구는 아직까지 시작 단계에 불과하다. 본 실험에 사용된 탄산칼슘은 알칼리성 충전제의 대표적인 것으로 국내에도 다량 매장되어 있으며 고 백색도, 잉크수리성 등의 장점으로 인해 각광받고 있는 충전물이다. 지력 증가, 원가절감, 파지처리 등에 있어서 중성지가

산성지 보다 매우 유리하기 때문에 일반용지, 정보용지에서도 탄산칼슘이 적극적으로 사용되고 있다<sup>7,8)</sup>.

본 연구에서는 입자모양별, 평균입자경별로 선택한 경질탄산칼슘과 중질탄산칼슘을 종이에 충전시켰을 때 수초지의 물리적·광학적 성질에 미치는 영향을 평가하고 종이의 품질과 용도에 알맞은 적절한 입자성상을 파악함으로써 충전제의 효율적인 이용에 대한 방향을 제시하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

공시펄프는 활엽수 표백크라프트펄프(Hw-BKP)와 침엽수 표백크라프트펄프(Sw-BKP)로써 활엽수 75%와 침엽수 25%를 혼합하여 사용하였다. 충전실험을 하기 위해 충전제로는 경질탄산칼슘 4가지와 중질탄산칼슘 5가지를 선택하여 사용하였으며 그 물리적 성질은 Table 1과 같다. 탄산칼슘의 첨가수준은 전건펄프에 대해 0%~30%를 첨가하였다. 보류항상제로 사용된 양성전분은 (주)선일 포도당의 선캐스터 6011의 제품을 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 고해, 지료조성 및 수초지 제조

활엽수와 침엽수를 23-L Valley beater를 이용하여 TAPPI Standard T 200 om-89에 따라 여

탄산칼슘의 성상이 종이물질에 미치는 영향

Table 1. Physical properties of calcium carbonates.

Sample	Name	표시기호	Morphology	Ave. particle size( $\mu\text{m}$ )
Preipitated calcium carbonate	Brilliant-15	PCC-c2.68	cubical	2.685
	Tama Peal TP-123	PCC-c2.68	aragonite	2.685
	유영화 S	PCC-s3.74	aragonite	3.74
	동호 TL	PCC-s4.56	scalenhedral	4.555
Ground calcium carbonate	BS-10000	GCC-2.38	irregular	2.385
	SS3000	GCC-4.19	irregular	4.195
	OM-7	GCC-6.99	irregular	6.995
	H	GCC-13.56	irregular	13.56
	K	GCC-19.54	"	19.54

수도가 각각  $550 \pm 10\text{mL}$ ,  $350 \pm 10\text{mL}$ 가 되도록 고해한 다음 활엽수 표백크라프트 펄프와 침엽수 표백크라프트 펄프를 75 : 25의 전건중량비로 혼합하여 치료조성을 하였다.

초지하기 위하여 고해된 지료를 0.5%농도로 희석한 다음 20%농도로 제조한 충전제를 지료의 전건중량에 대해 충전제 함량이 10%, 20%, 30%가 되도록 첨가한 후 충분히 교반하여 분산시켰다. 이 지료에 1%농도로 제조한 양성전분을 전건펄프에 대해 0.2%를 첨가한 후 교반하였다. 이렇게 조성한 지료를 TAPPI Standard T 205 om-88에 따라 평량  $100\text{g}/\text{m}^2$ 과  $200\text{g}/\text{m}^2$ 이 되도록 TAPPI Standard sheet machine을 사용하여 수초지를 제조하였다.

제조한 수초지에 각각의 충전제 함량을 조정하기 위해 TAPPI Standard T 413 om-93에 따라 수초지내 회분함량을 측정하여 보정하였다.

2.2.2 물리적·광학적 성질 측정

제조된 수초지를 TAPPI Standard에 준하여 인장강도, 인열강도, 파열강도, 내부결합강도, stiffness(Taber type tester), roughness 및 백색도, 불투명도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탄산칼슘의 성상이 수초지의 구조적

성질에 미치는 영향

3.1.1 Sheet bulk에 미치는 영향

Sheet bulk는 밀도의 역수로서 종이의 기공도 (porosity), 휨강성(stiffness) 등에 영향을 미치는 종이의 중요한 물리적 특성 중의 하나로써 Fig. 1은 각각 평량  $100\text{g}/\text{m}^2$ 과  $200\text{g}/\text{m}^2$  일 때 여수도별로 탄산칼슘의 종류와 함량에 따라 sheet bulk에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Sheet bulk는 평균 입자경이 커질수록, 충전함량이 증가할수록 bulky 하였으나, 중질탄산칼슘의 GCC-2.38만은 충전함량의 증가에 따라 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 펄프의 여수도가 낮을 때 더욱 현저하게 나타났다.

또한 경질탄산칼슘이 중질탄산칼슘보다 시트를 더 bulky하게 하였으며, 경질탄산칼슘 중에서 scalenohedral형태가 시트를 가장 bulky하게 만들었고, 중질탄산칼슘의 GCC-2.38를 제외한 나머지 종류들은 충전함량이 증가할수록 bulky하였다. 이는 scalenohedral의 입자형태와 큰 비표면적으로 인해 섬유간 결합을 더욱 방해함으로써 sheet bulk가 증가하게 된 것이며, 중질탄산칼슘은 입자 크기가 클수록 sheet bulk를 더욱 향상시켰다.

3.1.2 표면 거칠음도에 미치는 영향

표면거칠음도(roughness)는 종이 표면의 거칠기 정도를 나타내는 성질로써 인쇄적성 및 필기적

성에 영향을 주는 중요한 성질이다.

Fig. 2는 각각 평량 100g/m<sup>2</sup>과 200g/m<sup>2</sup> 일 때 여수도별로 탄산칼슘의 종류에 따라 표면거칠음도에 미치는 결과를 보여주고 있다. 입자크기가 작고 균일한 경질탄산칼슘이 더 평활 하였으며 경질탄산칼슘 중에서도 cubic(PCC-c2.68)과 acicular(PCC-a3.15)형태가 가장 평활한 표면을 보이는 동시에 충전제 함량이 증가할수록 평활성이 향상되었으나 그 이외의 탄산칼슘은 충전제 함량이 증가할수록 평활성이 감소하였다. 이는 종이표면 특성에 탄산칼슘의 입자크기와 모양이 영향을 준 결과라고 사료된다. 여수도별로 비교해 보면 여수도가 낮을 때(350mL C.S.F.) 더 평활한 표면을 나타내고 있음을 알 수 있다. 단, 수초지의 평활도 변화와 기계지의 평활도 변화의 상관관계는 한계가 있는 것으로 알려져 있다.

### 3. 2 탄산칼슘의 성상이 sheet의 강도적 성질에 미치는 영향

#### 3. 2. 1 인장강도에 미치는 영향

종이의 인장강도는 가장 기본적인 종이의 물리적 특성으로써 포장지, 종이백, 종이테이프, 인쇄용지와 같이 직접 인장응력을 받는 종이의 내구성 및 성능을 나타내는 직접적인 지표가 된다<sup>9</sup>.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 탄산칼슘의 평균입자경이 커질수록 증가하였으며, 중질탄산칼슘(GCC-6.99이상)이 경질탄산칼슘보다 높은 열단장을 보이고 있는데 이러한 경향은 충전제 함량이 증가할수록 더욱 현저하였다. 충전제 함량이 20%와 30% 일 때에는 중질탄산칼슘의 경우가 경질탄산칼슘보다 크게는 50~100%의 강도차이를 보이고 있다. 이는 큰 입자들의 증가로 인해 섬유간 결합을 방해하는 입자가 더 적게 존재하기 때문에 동일한 충전함량에서 평균입자경이 커질수록 열단장이 증가하고 있는 것으로 생각된다. 이러한 경향은 충전함량이 증가할수록, 펄프의 여수도가 낮고 평량이 클 때(350mL C.S.F., 200g/m<sup>2</sup>) 더욱 현저하게 나타났다.

#### 3. 2. 2 파열강도에 미치는 영향

파열강도는 종이의 여러 가지 복합적인 물리적 성질의 표현으로 지대용지, 상자용 판지나 골판지 원지, 포장용지 등에 상당히 중요하다<sup>10</sup>.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 탄산칼슘의 평균입자경이 커질수록 증가하였으며, 중질탄산칼슘(GCC-6.99이상)이 경질탄산칼슘보다 높은 파열강도를 보이고 있다. 인장강도와 마찬가지로 충전함량이 20%와 30%에서 평균입자경이 큰 중질탄산칼슘이 경질탄산칼슘에 비해 훨씬 높은 강도를 보였다.

#### 3. 2. 3 인열강도에 미치는 영향

인열강도는 종이 사용시와 종이 가공 공정시 인열저항을 받는 종지와 크라프트지의 품질평가를 할 때 중요한 성질 중의 하나이다<sup>11</sup>.

Fig. 5는 각각 평량 100g/m<sup>2</sup>과 200g/m<sup>2</sup> 일 때 여수도별로 탄산칼슘의 종류와 함량에 따라 인열저수의 결과를 보여주고 있다. 전체적으로 중질탄산칼슘(GCC-6.99이상)이 높은 인열강도를 나타내었으며, 평량 100g/m<sup>2</sup>에서 현저한 차이를 볼 수 있다. 또한 충전함량이 30%일 때 경질탄산칼슘은 중질탄산칼슘에 비해 인열강도가 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 비슷한 평균입자경을 비교해 보더라도(PCC-c2.68과 GCC-2.38) 중질탄산칼슘이 경질탄산칼슘보다 훨씬 높은 인열강도를 보였다.

#### 3. 2. 4 내부결합강도에 미치는 영향

내부결합강도는 섬유간 결합정도를 측정하는 것으로서 두께방향의 강도가 중요시되는 종이 즉, 각종 종이 테이프 원지, 다층 판지 등은 충분한 강도를 내기 위해서 각 층사이에 적절한 내부결합을 가져야 한다. 그러므로 내부결합강도는 첨가제와 시트 내에 미세섬유의 함량에 따라 큰 영향을 받는다<sup>9</sup>.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 내부결합강도는 여수도가 낮을 때와 평균입자경이 커질수록 증가하였으며, 중질탄산칼슘(GCC-4.19이상)이 경질탄산칼슘보다 훨씬 높은 강도 증가를 보이고 있다. 특히 충전함량이 20%와 30%에서 중질탄산칼슘(GCC-

6.99이상)이 경질탄산칼슘에 비해 40~50% 정도의 높은 강도를 보였다. 이는 미세섬유 함량의 증가와 충전제의 큰 입자의 증가가 내부결합을 더 적게 방해한 결과라 사료된다. 동일한 여수도내에서는 평량 100g/m<sup>2</sup>과 200g/m<sup>2</sup>이 비슷한 경향을 보이고 있다. 3.2.5 휨강성(Stiffness)에 미치는 영향 휨강성(Bending stiffness)은 휨변형에 대한 저항으로 종이의 실제 사용에 있어서 매우 중요한 성질로써 Young율과 종이 두께의 세계곱을 곱한 값에 비례하므로 두께는 휨강성을 조절하는 가장 중요한 인자이다(10).

Fig. 7에서 보는바와 같이 휨강성은 평균입자경이 커질수록 증가하였으며, 충전함량이 20%와 30%에서는 평균입자경이 13.56 $\mu$ m 이상인 중질탄산칼슘과 경질탄산칼슘의 scalenohedral형태가 다른 크기와 모양에 비해 훨씬 높은 경향을 나타내었다. 경질탄산칼슘은 대부분의 다른 강도적 성질(인장강도, 인열강도, 파열강도, 내부결합강도)에서 중질탄산칼슘보다 낮은 경향을 보였지만, 입자 모양의 영향으로 종이를 가장 bulky하게 만든 scalenohedral형태가 종이의 두께를 증가시킴으로 인해 높은 휨강성의 결과를 얻었다고 사료된다. 3.3 탄산칼슘의 성상이 sheet의 광학적 성질에 미치는 영향

### 3.3.1 백색도에 미치는 영향

종이의 백색도는 펄프 자체의 백색도, 안료, 염료 및 용수내 불순물 등에 의해 영향을 받으며 충전제 의한 종이 백색도 증가의 일부는 충전제 자체의 백색도에, 그리고 일부는 충전제 입자의 크기에 좌우되는데 종이 중의 충전제는 광산란을 증대시킬 수 있는 표면적이 크기 때문에 백색도가 향상되기도 하고 섬유간의 결합을 감소시킴으로써 빛을 산란시킬 수 있는 섬유의 표면적을 증대시켜 백색도가 증가하기도 한다.

Fig. 8에서와 같이 자체 백색도가 높고 입자가 작고 균일한 경질탄산칼슘이 중질탄산칼슘보다 백색도가 더 높았으며, 특히 경질탄산칼슘 중에서도 cubic(PCC-c2.68)과 acicular(PCC-a3.15)형

태가 가장 높은 백색도를 보였다. 중질탄산칼슘 중에서는 평균입자경이 작은 GCC-2.38과 GCC-4.19가 높은 백색도를 나타내었다. 또한 여수도가 높고 평량이 높은 경우에서 백색도가 더욱 증가하는 경향을 보였다.

### 3.3.2 불투명도에 미치는 영향

불투명도는 종이에 의하여 투과된 빛의 양에 의하여 결정되며, 인쇄용지, 필기용지 등에 요구되어지는 매우 중요한 성질로서 Fig. 9에서 보는 바와 같이 크기가 작고 균일한 입자를 갖는 경질탄산칼슘이 중질탄산칼슘보다 더 높은 불투명도를 보였으며, 대부분의 경질탄산칼슘이 불투명도가 높았다. 중질탄산칼슘 중에서는 평균입자경이 작은 GCC-2.38과 GCC-4.19가 더 높은 불투명도를 나타내었다. 또한, 고해시 단섬유화와 미세분 함량의 증가로 인한 광학적 접촉이 증가함으로써 여수도가 낮을 때에는 불투명도의 감소를 가져왔다.

## 4. 결론

본 연구는 입자모양별, 평균입자경별로 선택한 경질탄산칼슘과 중질탄산칼슘을 종이에 충전시켰을 때 수초지의 물리적·광학적 성질에 미치는 영향을 평가하기 위하여 수행하였으며, 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 입자성상으로 인하여 경질탄산칼슘이 중질탄산칼슘보다 수초지를 더욱 bulky하게 만들었으며 수초지를 가장 bulky하게 만든 것은 경질탄산칼슘의 scalenohedral형태였다. 중질탄산칼슘의 경우에는 평균입자경이 클수록 수초지를 bulky하게 만들었다.
2. 탄산칼슘의 평균입자경이 커질수록 인장강도가 높았으며, 중질탄산칼슘이 경질탄산칼슘보다 높은 인장강도를 보이는데 이는 충전함량이 증가할수록 현저하였다.
3. 평균입자경이 6.99 $\mu$ m 이상인 중질탄산칼슘이 높은 파열강도와 내부결합강도를 보였다. 특히 충전함량 20%와 30%에서 경질탄산칼슘에 비해 크

계는 50 ~ 100%정도의 강도차이를 나타내었다.

4. 탄산칼슘의 평균입자경이 커질수록 인열강도가 높았으며 충전함량 30%에서 경질탄산칼슘의 경우 크게 감소하는 경향을 보였다.

5. 평균입자경이 13.56 $\mu$ m이상인 중질탄산칼슘이 경질탄산칼슘보다 높은 stiffness를 나타내었으며, 경질탄산칼슘 중에서는 입자성상의 영향으로 수초지를 bulky하게 만든 scalenohedral형태가 높은 stiffness를 나타내었다.

6. 산란계수는 입자성상이 작고 균일한 경질탄산칼슘의 cubic과 acicular형태가 높았으며, 중질탄산칼슘은 평균입자경이 커질수록 산란계수가 낮아졌다.

7. 광학적 성질과 휘강성에 있어서는 입자모양과 크기가 모두 중요한 인자이며, 강도적 성질에 있어서는 입자크기가 가장 중요한 인자로 작용하였다.

## 인용 문헌

1. Roberts, J.C., Paper Chemistry, Chapman and Hall, New York, p.87-197(1991)
2. Casey, J. P., Pulp and Paper : Chemistry and Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York, Vol III, p.1515-1545(1981)
3. Scott, W. E., Principles of Wet end Chemistry, Tappi Press, Atlanta, p.69-76(1996)
4. Eklund, D. and Lindstrom, T., Paper Chemistry : An Introduction, DT Paper Science Publications, Grankulla, p.223-263(1991)
5. Strutz, J. C. Pflieger and P. A. Duncan, Calcium carbonate filler optimization for alkaline paper, Annual meeting, p.91-95(1989)
6. George, H. Fairchild, Increasing the filler content of PCC-filled alkaline papers, Tappi J., 75(8) : p.85-90(1992)
7. Gill, R. A., R. W. Hagemeyer and W. E. Scott, Introduction to the basics of fillers used in papermaking, Dyes, Fillers & Pigments Short Course, p.1-12(1990)
8. Patton, T. C., Pigment Handbook, John Wiley & Sons, New York, Vol II, p.205-214(1973)
9. Scott, W. E., Properties of Paper : An Introduction, Tappi Press, p.65(1985)
10. Mark, R. E., Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard, Vol. 1, Marcel Dekker, p.23(1983)
11. Casey, J. P., Pulp and Paper : Chemistry and Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York, Vol III, p.1739-1817(1981)