

충전제 투입위치 이원화에 의한 고충전지 제조 (I)

– 고농도 지료 충전이 종이물성과 공정에 미치는 영향 –

조병욱 · 김혁중 · 원종명[†]

(2011년 10월 24일 접수, 2011년 12월 7일 채택)

Production of High Loaded Paper by Dual Flow Additions of Fillers (I)

–Effects of Filler Addition at Thick Stock on Paper Properties
and Papermaking Process –

Byoung-Uk Cho, Hyuk-Jung Kim and Jong Myoung Won[†]

(Received October 24, 2011; Accepted December 7, 2011)

ABSTRACT

Fillers have been used for papermaking in order to enhance the optical properties, to improve sheet formation, printability and dimensional stability and to reduce the furnish cost. However, filler particles in paper interfere with fiber-fiber bonding, resulting in decreased paper strength. In order to increase filler content in paper without sacrificing too much paper strength, dual addition technology of fillers was investigated. As a first step, the effects of thick stock addition of fillers on paper properties and papermaking process were elucidated. It was shown that thick stock addition of fillers could increase paper strength at a given filler content. No significant adverse effects on formation, drainage and filler retention were observed. However, bulk of paper was reduced with thick stock addition of fillers, which shall be resolved with regulating other factors such as the mixing ratio of pulps and type of fillers.

Keywords: *High loading, dual flow addition of fillers, thick stock addition, paper strength, bulk*

• 강원대학교, 산림환경과학대학, 제지공학과 (Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, Gangwon-do, 200-701, Rep. Korea)

[†] 교신저자(corresponding author) : E-mail: wjm@kangwon.ac.kr

1. 서론

인쇄용지 제조 시, 백색도와 불투명도 같은 종이의 광학적 성질뿐만 아니라, 종이의 지합, 치수안정성, 인쇄적성 등을 향상시키고, 고가의 펄프를 대체하여 원가 절감을 하기위한 수단으로 다량의 충전제를 사용하고 있다.¹⁻⁵⁾ 또한 충전제의 사용은 제지공정 중, 압착부와 건조부에서 탈수 속도를 증가시켜서 건조에너지를 저감하는데 도움이 된다고 보고되었다.^{6,7)} 국내에서는 무기충전제로서 중질탄산칼슘(GCC)과 활석(talc)을 주로 사용하고 있고, 일부 회사에서 경질탄산칼슘(PCC)을 사용하고 있다. 제지기술자들은 충전제의 사용량을 증가시켜 종이의 생산 원가를 저감시키고자 지속적인 노력을 해왔다.

그러나 충전제의 사용은 여러 문제점들을 수반하기 때문에, 그 사용량을 증가시키는데 한계가 있다. 충전제는 현재 인쇄용지 제조 시 주로 사용되는 사이즈제인 AKD의 가수분해를 촉진시키고 사이즈 효율을 저하시키는 문제가 있다고 보고되고 있다.⁸⁾ 무엇보다 큰 문제는, 충전제의 사용을 증가시키면 충전제 입자가 섬유 간 결합을 방해하여 종이의 강도를 저하시킨다는 점이다.^{1,3)} 충전제를 사용하면 종이의 강도가 저하되고, 충전제의 입자가 작을수록 종이강도에 더 악영향을 미친다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다.^{3,4,9-13)} Li 등은 충전제입자들이 각 충전제입자 투영면적(projected area)의 4-10배 정도 면적의 섬유-섬유 결합을 방해한다고 하였다.¹⁴⁾ 인장강도나 파열강도 등의 저하가 심하게 발생할 뿐 아니라, 횡강성이 저하되어 매엽 인쇄 시 급지불량 등 인쇄공정에 문제를 발생시키고, 잉크 택(tack)이 높은 옅색 인쇄 시 블랭킷의 오염을 유발시키는 등의 문제점을 발생시킬 수 있다.¹⁵⁾

최근 종이의 강도 저하를 방지 또는 저감시키면서 종이 내 충전제 함량을 증가시키기 위해서 여러 연구가 진행되고 있다. 지력증강제를 투입하여 저하되는 강도를 보강하는 방법은 가장 쉽게 접근할 수 있는 방법이지만, 이 방법에 의하여 종이의 회분율을 증대시키는 데는 한계가 있다. 국내에서는 충전제를 구조화시키는 선용집에 관해서 주로 연구해 왔다.¹⁶⁻¹⁹⁾ 충전제의 응집체 크기가 증대된 상태로 종이에 보류되어, 섬유-섬유 사이에 발생하는 결합을 덜 방해함으로써 종이의 강도를 유지할 수 있다고 보고되었다. 또한 layer-by-layer assembly

기술을 사용하여 섬유표면에 고분자전해질을 다층으로 흡착시켜 종이의 물성저하를 극복하기 위한 방법도 연구되고 있다.²⁰⁻²³⁾ 섬유와의 결합력이 거의 없는 충전제 표면을 전분 등의 고분자를 사용하여 개질 처리하여 섬유와의 결합력을 높여 종이의 회분량을 증가시키는 방법도 많이 연구되어져 왔다.²⁴⁾ PCC를 섬유나 미세분이 있는 지료에서 합성시켜, 섬유 또는 미세분과 PCC의 복합체를 합성하여 종이의 강도저하를 감소시키는 방법도 연구되고 있다.²⁵⁻²⁹⁾ 이 방법에 의하면, 섬유 또는 미세분이 PCC와 결합하고 있기 때문에, 섬유 간 결합력을 유지시켜 종이의 강도저하를 방지한다고 보고하였다. 루멘충전에 의해서도 종이의 강도저하를 방지할 수 있다.^{30,31)}

여러 제안된 방법들 중, 비교적 간단히 현장에 적용할 수 있는 기술 중의 하나가 충전제 투입위치 이원화 기술이다. Haller등은 기존에 팬펌프에 전부 투입되던 PCC를 고농도지료(thick stock)와 팬펌프에 분할 투입해서 종이의 강도를 향상시키고, 이 향상된 강도만큼 종이 내 충전제 함량을 높일 수 있다고 제안하였다.³²⁾ 전분 정착제를 투입하기 전에 충전제와 지료의 교반시간은 최소 15분은 유지되어야 하고, 양성전분은 고농도지료에 투입되어야 한다고 보고하였다. 또한 전체 충전제 투입량 중 최소 25%는 고농도 지료에 투입하여야 효과를 볼 수 있다고 보고하였다. 그러나 Haller등은 논문에서 자세한 실험결과를 보여주지 않았고, 공정의 안정성 등에 관해서는 언급되지 않았다. 또한, 정착제의 투입위치, 정착제 종류의 영향, 보류제 투입 전략 등 구체적인 인자들은 다루지 않았다.

본 연구의 목적은 충전제 투입위치 이원화 기술에 의해서 고충전지를 개발하기 위한 일환으로, 종이 회분율이 증가되었을 시, 종이의 강도저하는 최소화하면서, 탈수도, 보류도, 지합에 미치는 영향을 최소화하기 위한 방안을 강구하는 것이다. 이러한 목적을 달성하기 위하여, 충전제 투입위치 이원화 기술을 개발하기 위한 기초연구로 충전제를 고농도 지료에 투입하는 것이 종이의 강도와 제지공정에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하였다. 백수로 희석된 저농도 지료에 충전제를 투입하는 전통적인 충전법(저농도 지료 충전)과 머신체스트 등의 고농도 지료에 충전제를 투입하고 지력증강제인 양성전분을 충전제 정착제로 투입하는 고농도 충전법의 비교를 통하여, 두 충전법이 종이의 물

성과 충전제 보류도, 와이어부 탈수도에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

펄프는 HwBKP, SwBKP, BCTMP를 A사에서 분양받아 공시재료로 사용하였다. HwBKP와 SwBKP는 여수도 450 mL CSF로 고해하였다. BCTMP는 고해하지 않고, 분양받은 상태로 해리하여 사용하였다. 해리하고 고해한 펄프를 미세분이 유실되지 않도록 탈수시켜 3.5% 농도로 농축하고, HwBKP와 SwBKP, BCTMP를 70:10:20의 비율로 혼합하여 사용하였다. 충전제로는 PCC와 GCC를 70:30의 비율로 혼합하여 사용하였다. 두 충전제 모두 슬러리 투입이었고, GCC의 평균입경은 1.1 μm , PCC의 평균입경은 2.2 μm 이었다. 충전제를 섬유표면에 흡착시키기 위한 정착제로 건조지력증강제용 양성전분(치환도 = 0.06%)을 S사에서 분양받아 사용하였다. 보류제는 PAC(poly-aluminum chloride)과 APAM(anionic polyacrylamide), micro-polymer로 구성된 dual microparticle 보류향상제 시스템을 사용하였다. PAC의 농도는 12%, Al_2O_3 환산함량은 10.5%, %염기도(percent basicity)는 44.7%, pH는 4.2이었다. APAM은 파우더 형태로 분양받아 사용하였다. APAM의 평균분자량은 $1,000\text{-}1,200 \times 10^4$ g/mol, 전하밀도는 -0.86 meq./g이었다. 음이온성 고분자상의 PAM인 micro-polymer는 35% 농도의 액상형태로 분양받아 사용하였다. Micro-polymer의 평균분자량은 $600\text{-}700 \times 10^4$ g/mol, 전하밀도는 -1.58 meq./g이었다.

2.2 실험방법

2.2.1 고농도지료 충전

고농도지료 충전의 경우, 3.5% 농도의 펄프슬러리에 충전제를 첨가하고 1000 rpm으로 20분간 교반하였다. 충전제는 펄프 전건무게 대비 20, 30, 40%를 첨가하였다. 호화시킨 양성전분을 펄프 전건무게 대비 1.5% 투입하고 5분간 교반한 다음 RDA (retention and drainage analyzer)를 이용하여 초지하였다. 보류제는 PAC, APAM, micro-polymer 순으로 첨가하였다. 보류제를 첨가하는 동안에 지료는 1000 rpm으로 교반하였

다. APAM을 첨가 후에는 교반속도를 2000 rpm으로 높여서 크게 형성된 플록을 깨뜨리고, 다시 1000 rpm으로 교반속도를 낮춘 후, micro-polymer를 첨가하였다. PAC의 첨가량은 전건펄프 대비 0.072%, APAM 첨가량은 0.015%, micro-polymer의 첨가량은 0.14%이었다. 종이의 평량은 80 g/m²으로 조정하였다.

2.2.2 저농도지료 충전

전통적인 충전방법인 저농도지료 충전의 경우, 3.5% 농도의 지료에 양성전분을 투입하고 5분간 반응 후, 1회 초지할 분량의 지료를 채취하였다. 고농도지료(3.5%)에서의 교반시간이 펄프에 미치는 영향을 배제하기 위하여, 3.5% 농도에서 1000 rpm으로 20분간 교반 후 양성전분을 투입하여, 고농도에서의 전체 교반시간을 25분으로 고농도 충전법과 같게 조정하였다. 채취한 지료의 농도를 0.3%로 희석 후, RDA의 초지통에 넣고, 1000 rpm으로 교반하면서 충전제와 보류제를 투입하여 초지하였다. RDA로 초지 시, 교반속도와 시간은 고농도지료 충전 시와 같게 조절하였다. 고농도지료 충전과 저농도지료 충전의 두 경우 모두, 보류제를 첨가하지 않은 경우도 실험하였다. 보류제를 첨가하지 않더라도, RDA 초지통에 지료를 넣은 다음 교반시간과 교반속도를 같게 조정하였다.

2.2.3 공정 및 종이 물성 분석

와이어부에서의 탈수도는 RDA를 사용하여 final air permeability를 측정하여 평가하였다. 제조된 종이를 480°C의 회화로에서 24시간 태워서, 종이의 회분율을 측정하고, 투입된 충전제의 양과 비교하여 충전제의 보류도를 계산하였다. 초지된 종이의 물성을 평가하기 위하여 조습처리한 후에, TAPPI Test Methods에 의해서 종이의 평량, 두께, 인장강도, 파열강도, 내절도, 인열강도를 측정하였다. 종이의 지합지수는 OpTest Equipment Inc.의 Micro-Scanner를 사용하여 측정하였다. 불투명도는 Elrepho 330을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 강도적 특성에 미치는 영향

Figs. 1~3은 각각 고농도 지료 충전이 종이의 인장

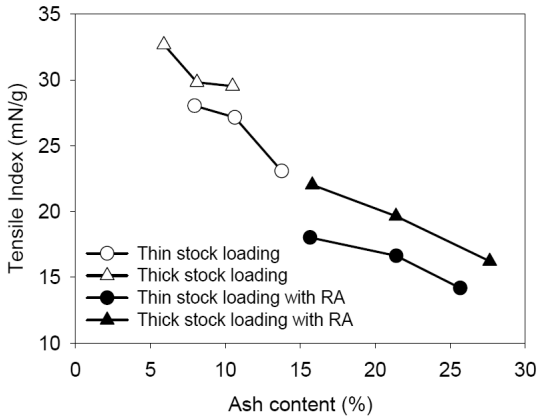


Fig. 1. Effect of thick stock loading on tensile strength of paper. RA = retention aids.

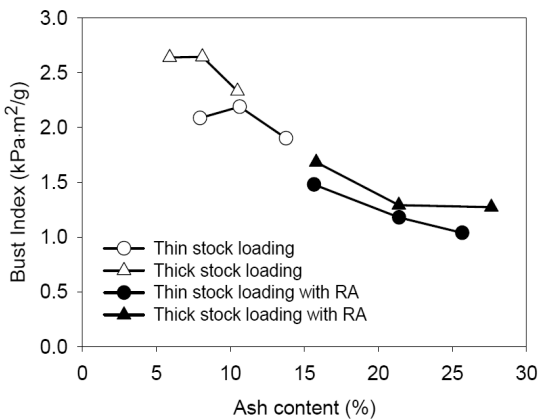


Fig. 2. Effect of thick stock loading on bursting strength of paper. RA = retention aids.

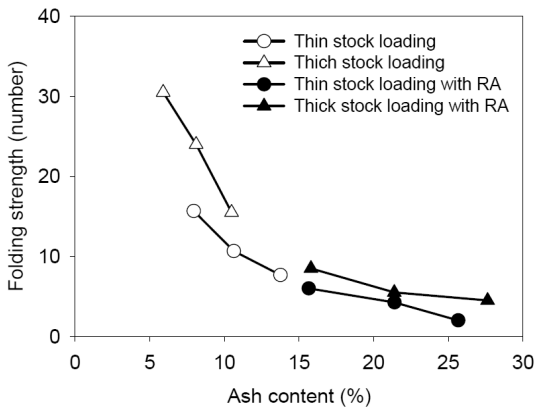


Fig. 3. Effect of thick stock loading on folding strength of paper. RA = retention aids.

강도, 파열강도, 내절도에 미치는 영향을 보여준다. 보류항상제의 사용 여부에 관계없이, 종이의 회분율이 증가함에 따라 종이의 강도는 저하하였다. 종이의 회분율이 8.0%에서 27%로 증가하였을 경우, 인장지수는 28.0 mN/g에서 16.2 mN/g으로 42%정도 감소하였고, 파열지수는 2.1 kPa·m²/g에서 1.3 kPa·m²/g으로 39% 정도, 내절도는 15.7회에서 4.5회로 71%정도 감소하였다. 충전제 입자가 이상적으로 섬유와 섬유 사이의 공극에만 위치하면 종이의 강도에는 영향을 미치지 않게 된다. 그러나, 실제로는 충전제 입자들이 공극뿐만 아니라, 섬유와 섬유 사이에 위치하여 섬유간결합을 방해하게 되고, 이로 인해서 종이의 강도가 저하된다는 것은 잘 알려진 사실이다.^{1,3,14)}

보류항상제를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우 모두, 고농도 지료에 충전제를 투입한 경우가 저농도 지료에 충전제를 투입한 경우보다 종이의 인장강도, 파열강도, 내절도가 향상된 것이 관찰되었다. 유사한 회분율에서 비교를 하면, 회분율이 8.0%인 경우에 인장지수는 28.0 mN/g에서 29.8 mN/g으로 6.4% 정도, 회분율이 10.5%인 경우 27.2 mN/g에서 29.5 mN/g으로 8.8% 정도, 회분율이 15.7%인 경우 18.0 mN/g에서 22.0 mN/g으로 22.3% 정도, 회분율이 21.4%인 경우 16.6 mN/g에서 19.6 mN/g으로 18.1%정도 증가하였다. 파열지수는 6.4%에서 27.8%정도 증가되었고, 내절도의 경우에도 29.4%에서 53.2% 정도 증가한 것이 관찰되었다.

고농도 지료 충전을 한 경우에 저농도 지료 충전을 한 경우보다 인장강도, 파열강도, 내절도가 증가된 것은 섬유간결합이 향상되었기 때문이다. 이는 Z-방향 인장강도를 측정하여 내부결합강도를 평가한 결과에서 잘 나타난다 (Fig. 4). 회분율이 8.0%인 경우에 내부결합강도는 364.2 kPa에서 379.6 kPa으로 4.2% 정도, 회분율이 10.5%인 경우 343.5 kPa에서 359.5 kPa으로 4.7% 정도, 회분율이 15.7%인 경우 283.6 kPa에서 342.1 kPa으로 20.6% 정도, 회분율이 21.4%인 경우 244.0 kPa에서 326.5 kPa으로 33.8%정도 증가하였다.

고농도 지료에 충전제를 투입하는 경우에 전통적인 저농도 지료에 투입하는 경우보다 섬유 간 결합력이 높게 나오는 이유는 다음과 같은 두 가지 경우는 추정해 볼 수 있다. 첫 번째는 루멘로딩이 되는 경우이다. 충전제 입자들이 목재섬유의 벽공(pit)을 통해서 세포내강

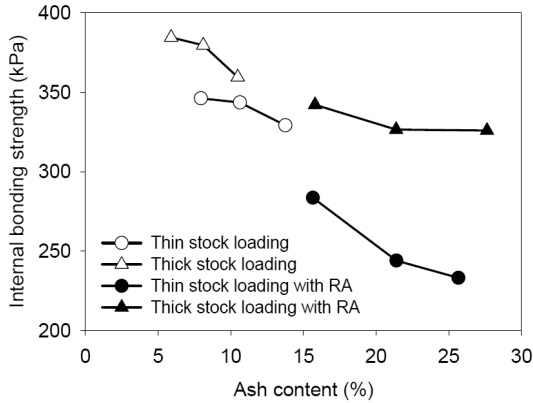


Fig. 4. Effect of thick stock loading on internal bonding strength of paper. RA = retention aids.

으로 들어가 정착되면, 섬유간결합을 방해하는 충전제의 양이 그만큼 감소하게 됨으로써 종이의 강도 저하도 최소화 된다.³⁰⁻³¹⁾ 그러나, 루멘로딩은 침엽수 펄프를 사용하였을 경우에만 그 효과를 볼 수 있다. 활엽수의 대표적 섬유인 목섬유에는 벽공이 존재하지 않아, 세포 내강으로 충전제 입자를 투입시킬 통로가 존재하지 않는다. 본 연구에 사용된 펄프의 70%는 활엽수 펄프인 HwBKP로 세포내강 안으로 충전제 입자가 들어갈 기회는 적다하겠다. 두 번째 가설은 고농도에서 펄프와 충전제를 교반하는 동안에, 섬유표면의 피브릴 안쪽으로 충전제입자가 침투해서 정착되고, 충전제 표면을 피브릴이 감싸게 되어 충전제 입자들에 의한 섬유간 결합 방해가 감소된다는 것이다.³²⁾ 이 두 번째 가설의 경우에는 활엽수 펄프를 사용하더라도 효과가 나타나게 된다. 침엽수 펄프를 사용하는 경우에는 두 가설이 모두 적용될 수 있다. 고농도 지료에 충전제를 투입하는 경우 어느 기작에 의해서 종이의 강도 저하가 둔화되는지는 좀 더 연구가 필요하다고 사료된다.

인열강도는 종이의 회분율이 증가하면서 직선적으로 서서히 감소하였다 (Fig. 5). 고농도 지료 충전을 한 종이 저농도 지료 충전을 한 종이보다 다소 높게 나타났으나, 그리 큰 차이는 보이지 않았다.

3.2 벌크에 미치는 영향

고농도 지료 충전을 할 경우에 발생하는 한 가지 문제는 종이의 벌크가 감소한다는 것이다. 충전제 첨가량

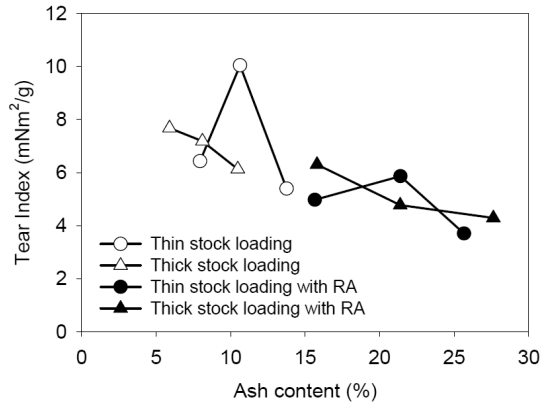


Fig. 5. Effect of thick stock loading on tearing strength of paper. RA = retention aids.

을 증가시켜 종이의 회분율이 증가되었을 경우에 종이의 벌크는 서서히 감소하였다 (Fig. 6). 또한, 고농도 지료 충전법을 사용하여 제조한 종이의 벌크가 저농도 지료 충전법을 사용하여 제조한 종이보다 낮은 것이 관찰되었다. 유사한 회분율을 가지는 종이를 비교하면, 회분율이 8.0%인 경우에 종이의 벌크는 1.93 cm³/g에서 1.72 cm³/g으로 10.88% 정도, 회분율이 10.5%인 경우 1.90 cm³/g에서 1.70 cm³/g으로 10.53% 정도, 회분율이 15.7%인 경우 2.05 cm³/g에서 1.85 cm³/g으로 9.76% 정도, 회분율이 21.4%인 경우 1.99 cm³/g에서 1.82 cm³/g으로 8.54% 정도 감소하였다. 이는 펄프보다 비중이 높은 충전제 함량의 증가와 섬유간결합의 방해가 감소됨으로써 비롯된 것으로 판단된다. 감소된 종이

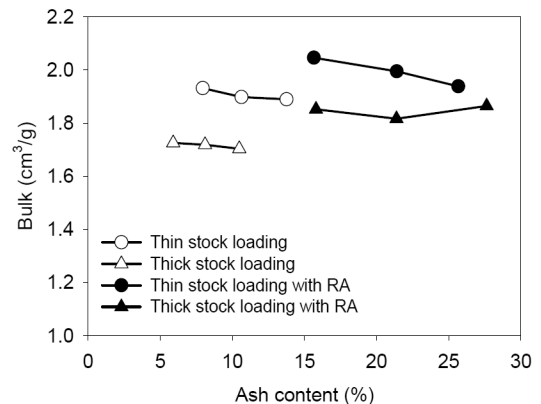


Fig. 6. Effect of thick stock loading on bulk of paper. RA = retention aids.

의 벌크는, 지료의 배합, 최적 충전제 선택 등 다른 방법을 사용하여 보충할 방법을 찾아야 할 문제라 판단된다.

3.3 광학적 특성에 미치는 영향

회분율이 증가할수록 종이의 불투명도는 증가하였다 (Fig. 7). 이는 충전제 함유량이 많아질수록, 충전제와 공기와의 계면이 증가하고, 빛이 굴절될 수 있는 계면이 증가하여, 광산란이 증가되었기 때문으로 사료된다. 고농도 지료에 충전제를 투입한 종이의 불투명도가 저농도에 충전제를 투입하여 제조한 종이보다 낮게 나타났는데, 이는 종이의 벌크가 낮아, 광산란 값이 낮아졌기 때문으로 판단된다.

3.4 지합에 미치는 영향

종이의 지합은 종이의 회분량에 의해서 크게 영향을 받지 않았다 (Fig. 8). 일반적인 지합 측정기와는 반대로 OpTest Equipment Inc.의 Micro-Scanner는 formation index 수치가 높을수록, 지합이 우수하다는 것을 의미한다. 고농도 지료 충전을 한 종이와 저농도 지료 충전을 한 종이 사이에 뚜렷한 지합 차이는 관찰되지 않았다. 보류향상제를 투입한 종이의 지합이 보류향상제를 사용하지 않은 종이의 지합보다 불량하게 나타났다. 이는 사용된 보류향상제가 섬유표면에 흡착되어 섬유 사이의 응집을 증가시켰기 때문³³⁾으로 판단된다.

3.5 보류도에 미치는 영향

충전제 첨가량이 증가할수록, 보류도는 조금 감소

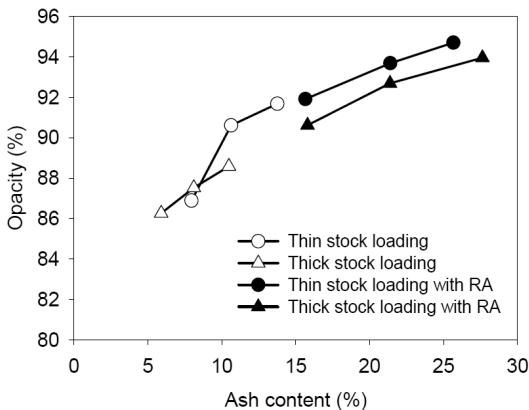


Fig. 7. Effect of thick stock loading on opacity of paper. RA = retention aids.

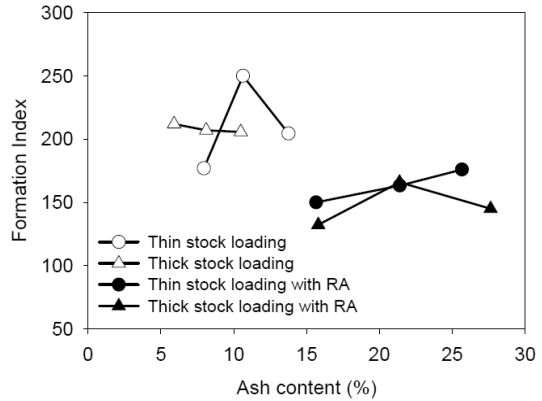


Fig. 8. Effect of thick stock loading on sheet formation. RA = retention aids.

하는 경향을 보였다 (Fig. 9). 보류향상제를 사용하지 않았을 경우에 충전제 보류도는 고농도지료 충전을 하는 경우가 저농도지료 충전을 하는 경우보다 낮게 나타났다. 그러나, 보류향상제를 사용하였을 경우에, 고농도지료 충전과 저농도지료 충전 사이에 큰 차이는 관찰되지 않았다. Fig. 10은 RDA를 사용하여 측정된 와이어부에서의 탈수도를 비교한 것이다. Final air permeability(FAP)의 수치가 낮을수록 탈수가 잘되는 것을 의미한다. 보류향상제를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우를 따로 비교하면, 충전제 첨가량이 증가되면서 FAP의 수치가 증가되었다. 또한 보류향상제를 사용한 경우가 사용하지 않은 경우보다 탈수도가 향상됨이 관찰되었다. 보류향상제가 와이어부에서의 탈수에 미치는 영향은 Hubbe와 Heitmann에 의해서 잘 정리되어

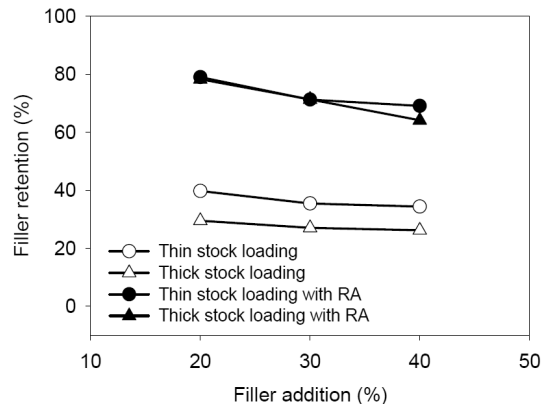


Fig. 9. Effect of thick stock loading on filler retention. RA = retention aids.

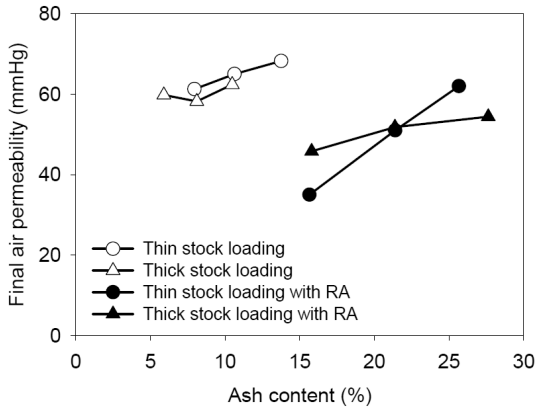


Fig. 10. Effect of thick stock loading on final air permeability. RA = retention aids.

보고되었다.³⁴⁾ 보류향상제를 사용하지 않은 경우에는 고농도 지료 충전을 하는 경우에 탈수도가 조금 향상되었으나, 큰 차이는 관찰되지 않았다. 보류향상제를 사용한 경우에 고농도지료 충전과 저농도지료 충전 사이에 뚜렷한 차이는 관찰되지 않았으나, 고농도지료 충전을 하는 경우에 충전제 첨가량 증가에 따른 FAP값 증가 기울기가 둔화됨이 관찰되었다.

4. 결론

충전제를 고농도 지료에 투입시켜서, 종이의 강도적 성질을 향상시킬 수 있음을 보였다. 이는 전통적으로 백수를 사용하여 희석된 저농도 지료에 투입되던 충전제의 투입위치를 머신체스트 등의 고농도 지료 쪽에 옮겨서 투입하는 것에 의해서 종이의 강도를 향상시킬 수 있음을 보여준다. 충전제를 고농도 지료로 옮겨서 투입하여 향상된 강도만큼 종이의 회분율을 증가시킬 수 있을 것으로 기대된다. 고농도 지료 충전이 지합, 충전제의 보류도, 탈수도에 미치는 영향은 미미하였다. 종이의 강도가 향상되면서 벌크는 감소하는 경향을 보이는 데, 이는 다른 인자들을 조절해서 해결되어야 할 문제라고 사료된다.

사 사

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에

너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 2010T100200471).

인용문헌

1. Bøhmer, E., Filling and loading, In Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Casey, J. P. (ed.), Vol. 3, John Wiley & Sons, Inc., USA, pp. 1515-1546 (1981).
2. Gill, R. A. and Hagemeyer, R. W., Fillers for paper, In Pulp and Paper Manufacture, Kouris, M. and Kocurek, M. J. (ed.), Vol. 6, the Joint Textbook Committee of the Paper Industry, TAPPI and CPPA, USA and Canada, pp. 19-38 (1992).
3. Krogerus, B., Fillers and pigments, In Papermaking Science and Technology, Neimo, L (ed.) Vol. 4, Fapet Oy, Finland, pp. 115-149 (1999).
4. Fairchild, H.G., Increasing the filler content of PCC-filled alkaline papers, Tappi J., 75(8): 85-90 (1992).
5. Patrick, K. "Filling" the needs of today's paper-makers, PaperAge, November/December: 30-33 (2005).
6. Liimatainen, H., Kokko, S., Rousu, P. and Niinimäki, J., Effect of PCC filler on dewatering of fiber suspension, Tappi J. 5(11):11-17 (2006).
7. Dong, C., Song, D., Patterson, T., Ragauskas, A. and Deng, Y., Energy saving in papermaking through filler addition, Ind. Eng. Chem. Res. 47: 8430-8435 (2008).
8. Karademir, A., Chew, Y.S., Hoyland, R.W. and Xiao, H., Influence of fillers on sizing efficiency and hydrolysis of alkyl ketene dimer, Can. J. Chem. Eng. 83: 603-606 (2005).
9. Adams, J.M., Particle size and shape effects in materials science: examples from polymer and paper systems, Clay Minerals 28: 509-530 (1993).
10. Han, Y.R. and Seo, Y.B., Effect of particle shape and size of calcium carbonate on physical properties of paper, Journal of Korea Tappi 29(1): 7-12 (1997).
11. Gill, R.A., The performance of precipitated calcium carbonate fillers in fine quality printing and writing papers, Proceedings Materials Res. Soc. Symp., 197:

- 325-341 (1990).
12. Papp, J., The use of calcined clay in lightweight papers, *Nordic Pulp Paper Res. J. 1*: 4-7 (1989).
 13. Bown, R., Particle size, shape and structure of paper fillers and their effect on paper properties, *Paper Technology*, 39(March): 44-48 (1998).
 14. Li, L., Collis, A. and Pelton, R., A new analysis of filler effects on paper strength, *J. Pulp Paper Sci.* 28(8): 267-273 (2002).
 15. Mohlin, U.-B. and Ldander, K., The influence of mechanical pulp quality on the properties of filler-containing papers, *Nordic Pulp Paper Res. J. 1*(4): 44-51 (1986).
 16. Lee, K. H. and Lee, H. L., Preflocculation of GCC with cationic PAM and cationic starch and influence of their dosage and shear rate on prefloc size, *Journal of Korea TAPPI* 38(4): 1-9 (2006).
 17. 모규열, 이학래, 고분자에 의한 GCC의 응집거동 평가 및 선응집 충전물의 활용효과, 2003 Spring Conference of Korea TAPPI Proceedings, pp. 154-158.
 18. 이학래, 윤혜정, 김종민, 이경호, Effects of GCC preflocculation on the physical properties of paper, 2004 Fall Conference of Korea TAPPI Proceedings, pp. 193-197.
 19. 이학래, 서동일, 선응집 기술을 적용한 충전물의 크기에 따른 수초치의 물성 평가, 2008 Fall Conference of Korea TAPPI Proceedings, pp. 315-322.
 20. Youn, H. J., Chin, S. M., Ryu, J. H. and Kwon, H. S., Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolytes, *Journal of Korea TAPPI* 39(4): 53-60 (2007).
 21. Chin, S. M., Rye, J. H., Lee, S. R. and Youn H. J., Effect of pulp type and fines content in a stock on the polyelectrolyte multilayering onto pulp fiber, *Journal of Korea TAPPI* 40(3): 15-22 (2008).
 22. Rye, R. H., Lee, S., Chin, S. M. and Youn H. J., Electrochemical properties of pulp fiber with LbL multilayering by polyelectrolyte at the different pH and salt concentration, *Journal of Korea TAPPI* 40(4): 59-65 (2008).
 23. Lee, J., Ryu, J., Sim, K., Ahn, J. E., Lee, H. L., and Youn, H. J., Preliminary study on properties of Layer-by-Layer assembled GCC with polyelectrolytes, *Journal of Korea TAPPI* 43(3): 35-42 (2011).
 24. Shen, J., Song, Z., Qian, X. and Liu, W., Modification of papermaking grade fillers: a brief review, *BioResources* 4(3): 1190-1209 (2009).
 25. Subramanian, R., Maloney, T. and Paulapuro, H., Calcium carbonate composite fillers, *TAPPI J.* 4(7): 23-27 (2005).
 26. Subramanian, R., Fordsmand, H. and Paulapuro, H., Precipitated calcium carbonate (PCC) - cellulose composite fillers; effect of PCC particle structure on the production and properties of uncoated fine paper, *BioResources* 2(1): 91-105 (2007).
 27. Subramanian, R., Fordsmand, H., Paltakari, J. and Paulapuro, H., A new composite fine paper with high filler loading and functional cellulosic microfines, *J. Pulp Paper Sci.* 34(3): 146-152 (2008).
 28. Klungness, J. H., Ahmed, A., Ross-Sutherland, N. and Abubakr, S. Lightweight, high-opacity paper by fiber loading: filler comparison, *Nordic Pulp Paper Res. J.* 15(5): 345-350 (2000).
 29. Lei, Y., Yan, Q., Liu, S. and Yuan, J., Papermaking of mineral fiber composites, *J. Scientific & Ind. Res.* 69 (March): 215-220 (2010).
 30. Kim, S. H. and Jo, B. M., The effect of lumen loading on paper properties of pulp fiber, *Journal of Korea TAPPI* 25(2): 31-41 (1993).
 31. Othman, R., Zakaria, S., Chia, C.-H., ZuriYati, A. and Isa, N., Mechanical and optical properties of CaCO₃ lumen-loaded paper: Effect of polyethylenimine and alum, *Sains Malaysiana* 39(3): 435-439 (2010).
 32. Haller, T. M., Stryker L. J. and Janson, J. A., PCC application strategies to improve papermaking profitability. Part I. Thick stock precipitated calcium carbonate, 2001 Papermakers Conference Proceedings.
 33. Cho, B.-U., Garnier, G., van de Ven, T. G. M. and Perrier, M., A bridging model for the effect of a dual component flocculation system on the strength of fiber contacts in flocs of pulp fibers: Implications for control of paper uniformity, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 287: 117-125 (2006).
 34. Hubbe, M. A. and Heitmann, J. A., Review on factors affecting the release of water from cellulosic fibers during paper manufacture, *BioResources* 2(3): 500-533 (2007).