

# 음이온성 PAM과 양이온성 전분으로 도포된 경질탄산칼슘에 의한 종이 강도 향상

최도침 · 최은연 · 원종명 · 조병욱<sup>†</sup>

접수일(2013년 2월 8일), 수정일(2013년 2월 17일), 채택일(2013년 2월 19일)

## Paper Strength Improvement by Anionic PAM and Cationic Starch Adsorbed PCC

Do-Chim Choi, Eun-Yeon Choi, Jong Myoung Won and Byoung-Uk Cho<sup>†</sup>

Received February 8, 2013; Received in revised form February 17, 2013; Accepted February 19, 2013

### ABSTRACT

Fillers have been used for printing paper to improve printability, sheet formation and optical properties and to reduce production costs by replacing expensive wood pulps. However, an increased filler content will decrease paper strength because filler particles interfere with fiber-fiber bonding. In order to increase filler content without sacrificing too much paper strength in high filler content papers, the surface of precipitated calcium carbonate (PCC) has been modified by adsorbing anionic polyacrylamide and cationic starch in series. The adsorbed polymer layers would enhance interactions between the filler surface and the fiber surface, improving internal bonding. It was found that the modified PCC increased paper strength at a given filler content compared to the conventional method. Negligible differences in optical properties and formation of paper, filler and fines retention and drainage on the wire section were observed between the modified and the conventional PCC. However, the decreased bulk of paper was observed when the modified PCC was used.

**Keywords:** Filler modification, high loading, paper strength, anionic PAM, cationic starch

## 1. 서 론

인쇄용지 제조 시 탄산칼슘, 백토, 활석 같은 충전제의 사용은 매우 일반화 되어 있다. 충전제는 종이의 지

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

<sup>†</sup> 교신저자(Corresponding Author): E-mail: bucho@kangwon.ac.kr

합과 평활도, 인쇄적성을 향상시키고, 백색도와 불투명도 같은 광학적 성질을 향상시키기 위해서 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup> 또한 충전제를 사용함으로써 상대적으로 고가인 펄프의 사용을 대체할 수 있고, 압착부와 건조부에서 탈수 속도를 증가시켜 건조에너지를 저감시키고, 종이 생산 원가를 저감시킬 수 있기 때문에 백상지 제조업체에서는 종이 내 충전제 함량을 증가시키기 위해 지속적으로 노력하고 있다.<sup>3)</sup>

그러나 충전제 사용은 여러 문제점들을 수반하기 때문에, 그 사용량 증가에 한계가 있다. 종이 내 충전제 함유량이 증가하면 섬유와 섬유 사이의 결합을 방해하여 종이의 강도를 감소시키고<sup>4)</sup> 보류도를 저하시켜 공정수 오염 등 공정상의 문제를 발생시킬 수 있다.<sup>5)</sup> 또한 충전제의 사용을 증가시키면 인쇄용지 제조시 주로 사용되는 AKD(alkyl ketene dimer)의 가수분해를 촉진시켜 사이즈 효율을 저하시킬 수 있다.<sup>6)</sup>

최근 충전제 사용에 의한 종이의 강도 저하를 방지 또는 저감시키면서 종이 내 충전제 함량을 증가시키기 위하여 여러 연구가 진행되고 있다. 지력증강제를 사용하여 저하되는 종이의 강도를 보강하는 시도는 가장 쉬운 방법이지만, 이 방법 단독으로는 종이의 회분율을 증가시키는데 한계가 있다. 국내에서는 충전제를 구조화시켜 충전제 응집체 크기가 증대된 상태로 종이에 보류되어 섬유-섬유 사이에 발생하는 결합을 덜 방해함으로써 종이의 강도를 유지할 수 있는 선응집,<sup>7-10)</sup> 다층의 고분자 층을 섬유 표면이나 충전제 표면에 도포시켜 종이 강도 향상을 도모하는 layer-by-layer assembly 기술,<sup>11-13)</sup> 충전제의 일부를 고농도 지료에 투입하는 충전제 투입위치 이원화 기술,<sup>14)</sup> 충전제 표면을 고분자를 사용하여 개질하는 기술<sup>15)</sup> 등이 연구되고 있다.

고분자를 사용하여 제지용 충전제 표면을 개질하는 기술들은 Shen 등<sup>16)</sup>과 Cho<sup>17)</sup>에 의해서 잘 정리되어 보고되었다. 충전제 표면 개질 기술에 주로 사용된 고분자들은 전분, 셀룰로오스, chitin, 고분자 라텍스 등이다. 특히 전분은 고분자의 가격이 상대적으로 저렴하고 지력증강 효과가 우수하여 여러 연구자들에 의해서 충전제 표면을 개질하는데 사용되어졌다.<sup>18-28)</sup> 이 기술들은 전분을 겔(gel)화시키고, 팽윤된 전분 겔로 충전제 표면을 완전히 도포해서 충전제에 전분 겔의 외피를 형성시킨 다음에, 충전제 슬러리를 건조시키고 이를 다시 분쇄하는 공정을 포함한다. 충전제가 전분으로 코팅되

어 있으면 전분이 섬유와 충전제 사이의 결합력을 향상시켜 종이의 강도 저하를 완화시켜 줄 수 있다고 하였다. 그러나 전분-겔-코팅 개질법은 제지공정에 바로 적용하기에는 공정이 복잡한 문제점이 있다. 이러한 한계를 극복하는 한 방법으로, 제지공장 현장에서 충전제 슬러리에 고분자를 투입하여, 충전제 표면을 고분자로 흡착, 도포시켜 바로 사용하는 방법을 고려할 수 있다. 국내에선 Kim 등에 의해서 경질탄산칼슘(PCC)을 양이온성 전분으로 전처리하여 사용한 연구가 발표되었다.<sup>15)</sup> Kim 등은 개질된 경질탄산칼슘으로 수초지를 제조하여, 동일 회분량에서 종이의 강도저하를 완화시킬 수 있음을 보였다.

본 연구에서는 음이온성 폴리아크릴아마이드(anionic polyacrylamide, A-PAM)과 양이온성 전분(cationic starch)의 이중 고분자 시스템을 사용하여 PCC표면에 순차 흡착시켜 PCC 표면을 개질하고자 하였다. 음이온성 PAM이 흡착된 PCC 표면에 흡착시킨 양이온성 전분이 음이온성의 섬유표면과 결합 가능하여 충전제에 의한 종이의 내부결합강도 저하를 완화시켜 줄 것으로 기대하였다. 본 논문에서는 음이온성 PAM과 양이온성 전분으로 개질된 충전제를 사용하여 고충전지 제조 가능성을 평가하고자 하였다. 개질된 PCC와 미개질된 PCC를 사용하여 수초지를 제조하고 종이 물성과 보류도, 탈수에 미치는 영향을 비교하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

펄프는 활엽수 표백 크라프트 펄프(HwBKP)와 침엽수 표백 크라프트 펄프(SwBKP)를 H사에서 분양받아 사용하였다. 개질에 사용된 충전제는 슬러리 형태의 PCC(평균입경: 2.2  $\mu\text{m}$ )를 H사에서 분양받아 사용하였다. 개질에 사용된 고분자는 음이온성 PAM과 양이온성 전분을 사용하였다. 음이온성 PAM은 O사에서 분양받아 사용하였다. 분자량은 약 100만 g/mol, 전하밀도는 3~5 meq./g, 다분지성이었다. 양이온성전분은 지력증강제용을 S사에서 분양받아 사용하였고, 치환도는 0.06%이었다. 보류제 시스템으로는 PAC(poly-aluminum chloride)와 음이온성 PAM(anionic polyacrylamide), micro-polymer를 H사에서 분양받아 사용하였다. PAC

의 농도는 12%,  $Al_2O_3$  환산함량은 10.5%, %염기도 (percent basicity)는 44.7%, pH는 4.2이었다. 보류향상제용 음이온성-PAM은 파우더 형태로 분양받아 사용하였다. 음이온성-PAM의 평균분자량은  $1,000 \times 10^4$ - $1,200 \times 10^4$  g/mol, 전하밀도는  $-0.86$  meq./g이었다. 음이온성 고분자상의 PAM인 micro-polymer는 35% 농도의 액상형태로 분양받아 사용하였다. Micro-polymer의 평균분자량은  $600 \times 10^4$ - $700 \times 10^4$  g/mol, 전하밀도는  $-1.58$  meq./g이었다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 충전제 개질

충전제 개질은 농도가 15%인 PCC 슬러리에 0.1%로 희석한 음이온성-PAM을 충전제 대비 0.3%의 양을 투입한 후 600 rpm으로 20분간 교반을 실시하여 음이온성 PAM이 PCC 입자 표면에 충분히 흡착될 수 있도록 하였다. 음이온성 PAM이 흡착된 PCC 현탁액에 0.5%로 희석시킨 양이온성 전분을 충전제 대비 3.5%를 투입하고 다시 600 rpm에서 20분간 교반하여 충전제 표면을 개질하였다. 음이온성 PAM과 양이온성 전분의 첨가량은 다음과 같은 방법을 사용하여 결정하였다. PCC 슬러리에 일정량의 고분자를 첨가하고 600 rpm에서 20분간 반응시킨 다음, 2000 rpm에서 30분간 원심분리하였다. Particle charge detector (PCD-03, Mutek)을 사용하여 상등액 내의 고분자 농도를 측정하고, PCC 표면의 흡착량을 계산하였다. 고분자 투입량을 증가시키기에 따라 PCC 표면의 흡착량이 급격히 감소하는 지점을 첨가량으로 결정하였다.

### 2.2.2 수초지 제작

HwBKP와 SwBKP를 각각 여수도 450 mL CSF로 고해하고 80:20으로 혼합하여 사용하였다. 수초지는 RDA(retention and drainage analyzer)를 이용하여 제조하였다. 개질된 충전제를 사용하는 경우에는 RDA에 펄프 슬러리 (0.5%), 개질된 PCC, 보류제를 순차적으로 투입하고 초지하였다. 평량은  $80 \text{ g/m}^2$ 으로 조절하였고, 충전제는 펄프 대비 10, 20, 30, 40%를 투입하였다. 보류제 투입 순서는 PAC, A-PAM, micro-polymer 순이었다. 투입하는 동안 1000 rpm, 2000 rpm, 1000 rpm으로 각각 교반시켰으며, 첨가량은 각각 전건 펄프

대비 0.072%, 0.015%, 0.14%이었다.

미개질된 충전제를 사용하는 경우에는 충전제 개질에 사용되는 양만큼의 양이온성 전분을 지력증강제로 고농도 지료(3.5%)에 투입하여 개질된 충전제를 사용하는 경우와 동일한 양의 양이온성 전분이 사용되도록 조절하였다. 지력증강제가 첨가된 고농도 지료를 0.5%로 희석하여 RDA에 투입하고, 충전제, 보류제 순으로 투입하고 수초지를 제조하였다.

### 2.2.3 공정 및 종이 물성 분석

와이어부에서의 탈수도는 RDA를 사용하여 FAP (final air permeability)를 측정하여 평가하였다. 탁도는 초지 후, RDA에서 탈수되는 백수를 모아서 측정하였다. 종이의 회분율은 525℃의 회화로에서 4시간 태워서 측정하였다. 초지된 종이는 온도  $23 \pm 1$ ℃, 상대습도  $50 \pm 2\%$ 의 항온항습실에서 24시간 이상 조습처리 후 물성을 분석하였다. TAPPI Test Methods에 의해서 평량, 두께, 인장강도, 파열강도, 내절도, 인열강도를 측정하였다. 종이의 지합지수는 OpTest Equipment Inc.의 Micro-Scanner를 이용하여 측정하였다. 불투명도와 백색도는 Elrepho 3300를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 지합에 미치는 영향

Fig. 1에 개질된 PCC(그림에서 modified로 표기)와

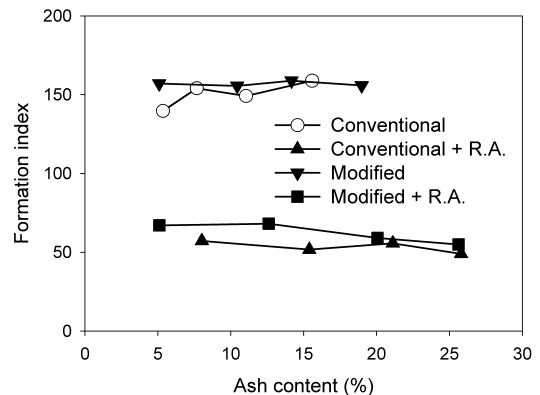


Fig. 1. Effect of modified PCC by A-PAM and C-starch on formation. R.A.: Retention aids.

미개질된 PCC(conventional로 표기)를 사용하여 초지 시 회분율 증가에 따른 수초지의 지합(formation) 변화를 나타내었다. 지합 측정에 사용된 OpTest Equipment Inc.의 Micro-Scanner는 수치가 높을수록 지합이 우수하다는 것을 의미한다. 개질된 충전제를 사용한 종이의 지합지수가 미개질된 충전제를 사용한 종이의 지합지수보다 조금 높으나 큰 차이는 관찰되지 않았다. 그러나 보류항상제를 사용한 경우에 개질된 충전제를 사용한 경우와 미개질 충전제를 사용한 경우 모두 지합이 크게 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 보류항상제가 충전제를 섬유와 흡착시켜 보류시키는 역할을 하고, 또한 섬유표면에 흡착되어 섬유와 섬유 사이의 응집을 증가시키기 때문으로 사료된다.<sup>29)</sup>

3.2 강도적 특성에 미치는 영향

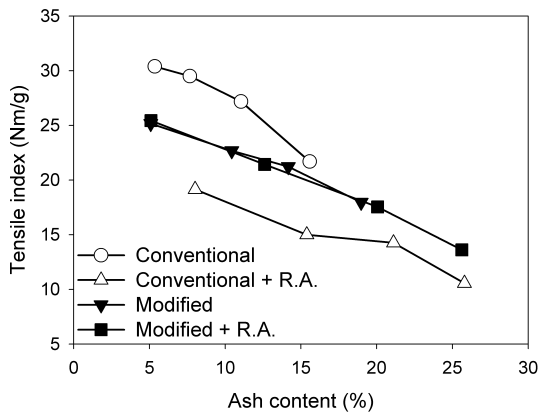


Fig. 2. Effect of modified PCC by A-PAM and C-starch on tensile strength.

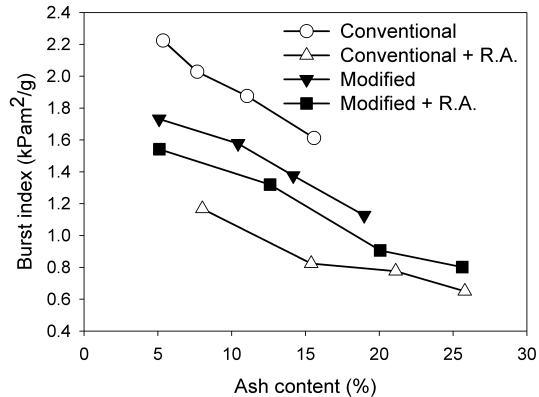


Fig. 3. Effect of modified PCC by A-PAM and C-starch on burst strength.

Figs. 2-5에 개질된 PCC와 미개질된 PCC를 사용하여 초지 시 회분율 증가에 따른 종이의 강도적 특성 변화를 나타내었다. 일반적으로 수초지의 회분율이 증가할수록 종이의 강도는 감소되었다. 보류항상제를 사용하지 않았을 경우에, 미개질된 충전제를 사용하여 초지한 종이의 인장강도, 파열강도, 내절도가 개질된 충전제를 사용한 종이보다 우수하였다 (Figs. 2-4). 미개질된 충전제를 사용하였을 경우 강도가 우수한 것은 충전제 개질에 사용되는 양 만큼의 양성 전분을 지력증강제로 펄프 현탁액에 첨가하였고, 이 양성전분이 섬유표면에 흡착되어 섬유 간 결합을 향상시켰기 때문으로 사료된다. 그러나 미개질된 충전제를 보류제 없이 사용하였을 경우에는 충전제의 보류가 매우 낮아 종이의 회분율을 증가시키는데 한계가 있고, 백수의 농도가 높아져

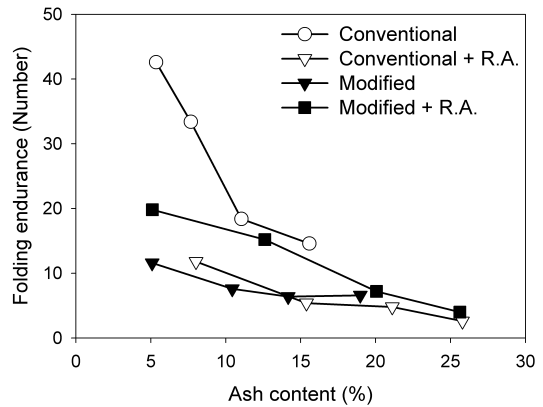


Fig. 4. Effect of modified PCC by A-PAM and C-starch on folding endurance.

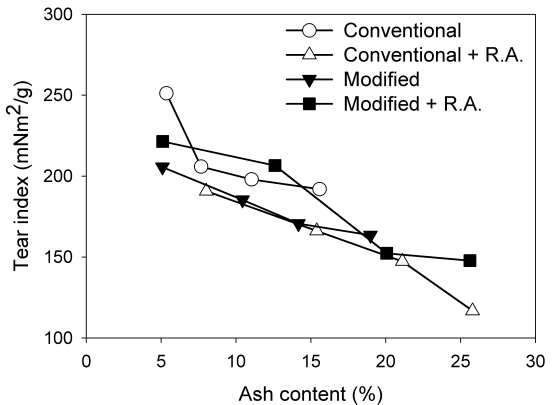


Fig. 5. Effect of modified PCC by A-PAM and C-starch on tear strength.

공정의 안정성에 문제를 야기할 것으로 사료된다. 개질된 충전제는 표면에 양이온성 전분이 코팅되어 있어서 음전하를 띠는 섬유와 정전기적으로 인력을 가지기 때문에 상대적으로 섬유표면에 쉽게 흡착되어 보류될 수 있다. 따라서 미개질 충전제보다 동일 충전제 첨가량에서 회분율이 높게 나온 것으로 판단된다.

충전제의 보류도를 높이기 위해서 보류향상제를 사용한 경우에, 개질된 충전제를 사용한 종이의 강도가 미개질된 충전제를 사용한 경우보다 우수한 인장강도, 파열강도, 내절도를 나타내었다 (Figs. 2-4). 회분율 26%에서 비교를 하면, 개질된 충전제를 사용하여 인장강도는 10.56 Nm/g에서 13.61 Nm/g로 약 28.9%가 증가하였고 파열강도는 0.651 kPa·m<sup>2</sup>/g에서 0.801 kPa·m<sup>2</sup>/g로 약 23.0%가 증가하였고, 내절도는 2.6 회에서 4 회로 53.9% 증가하였다. 이는 A-PAM이 흡착된 PCC 표면에 순차적으로 흡착시킨 양이온성 전분이 음이온성 섬유 표면과 결합 가능하여 섬유 사이에 위치한 충전제가 의한 섬유 간 결합 방해를 감소시키기 때문으로 사료된다.

인열강도 역시 종이의 회분율이 증가함에 따라 충전제가 섬유-섬유 결합을 방해하여 강도는 감소하였다 (Fig. 5). 보류향상제를 사용하지 않은 경우에 지력증강제의 영향으로 인하여 미개질 충전제를 사용한 종이 개질된 충전제를 사용한 경우보다 인열강도가 우수하였으나, 보류향상제를 사용한 경우에는 개질된 충전제를 사용한 종이의 인열강도가 더 높게 나타났다. 회분율 26% 정도에서 인열강도는 116.81 mN·m<sup>2</sup>/g에서 147.82 mN·m<sup>2</sup>/g로 약 26.55% 증가하였다. 위의 결과

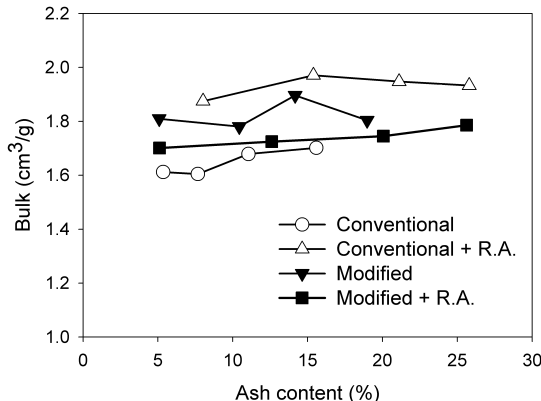


Fig. 6. Effect of modified PCC by A-PAM and C-starch on bulk.

들은 충전제 개질 기술을 사용하여 충전제 함량을 증가시키고, 증가된 강도만큼 회분을 더 증가시킬 수 있다는 것을 의미한다.

### 3.3 벌크에 미치는 영향

벌크는 미개질된 충전제를 사용하고 보류향상제를 사용한 전통적인 방법으로 초치하였을 경우에 가장 높게 나타났다 (Fig. 6). 보류향상제를 사용하지 않으면 종이의 벌크는 급격히 낮아졌다. 이는 보류향상제를 사용하지 않으면, 충전제끼리의 응집이 적고, 종이 내에서 상대적으로 균일하게 분산되어 있으면, 섬유 사이의 빈 공간을 채우기 때문으로 사료된다. 보류향상제를 사용하면 충전제들의 응집이 증가해 섬유사이에 위치한 충전제의 크기가 커지게 되고, 또한 섬유들의 응집도 증가하기 때문에 벌크가 증가된 것으로 사료된다.

보류향상제를 사용하지 않은 경우, 충전제를 개질시키면 종이의 벌크가 증가되나, 보류향상제를 사용한 경우에는 오히려 벌크가 감소된 것이 관찰되었다. 이유는 명확하지 않으나, 충전제의 분포상태, 충전제 등의 응집 정도가 벌크에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

### 3.4 광학적 성질에 미치는 영향

Figs. 7과 8에 충전제의 개질이 수초지의 백색도와 불투명도에 미치는 영향을 나타내었다. 백색도와 불투명도는 종이의 회분율이 증가할수록 높아졌다. 이는 충전제함량이 증가함에 따라 빛이 산란할 수 있는 충전제-공기의 계면이 증가되어 종이의 광산란이 증가되었기 때문으로 판단된다. 충전제의 개질 여부는 수초지의 백

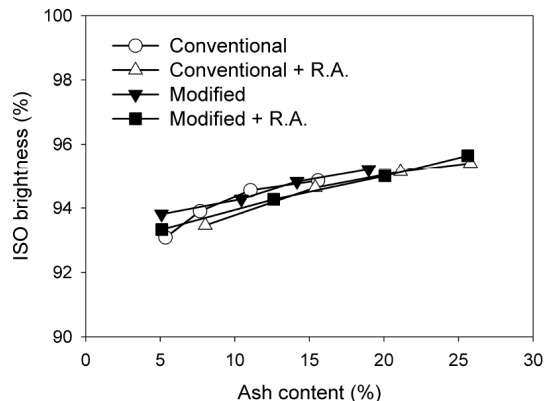


Fig. 7. Effect of modified PCC by A-PAM and C-starch on brightness.

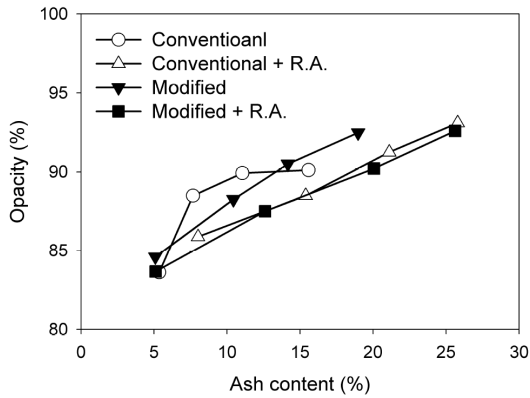


Fig. 8. Effect of modified PCC by A-PAM and C-starch on opacity.

색도와 불투명도에 뚜렷한 영향을 보이지 않았다. 보류향상제의 사용 여부도 백색도의 경우에 뚜렷한 영향을 보이지 않았다. 불투명도 역시 뚜렷한 차이는 보이지 않았으나 보류향상제를 사용하면 조금 낮아지는 경향을 보였다. 보류향상제를 넣으면 섬유와 섬유의 응집이 발생하고, 동시에 충전제들의 응집도 증가하여 종이에서 충전제의 분포가 불균일해질 수 있다. 충전제가 없는 부분에서 빛의 투과가 증가되어서 불투명도에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

3.5 보류도와 탈수에 미치는 영향

보류제를 사용하지 않은 경우에 개질된 충전제의 탁도가 미개질된 충전제의 탁도보다 낮게 나타났다 (Fig. 9). 즉, 보류도가 높았다. 이는 개질된 충전제의 경우에

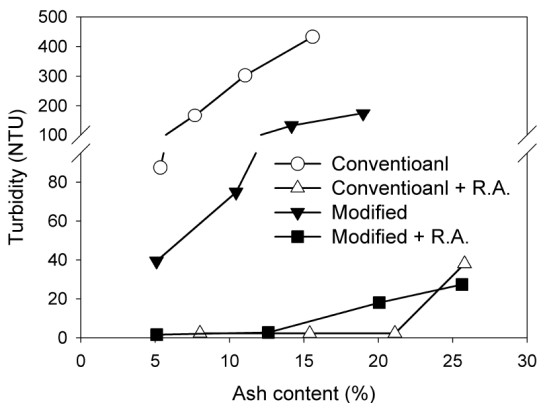


Fig. 9. Effect of modified PCC by A-PAM and C-starch on turbidity of white water.

PCC 표면이 양이온성 전분으로 코팅되어 음이온성을 띠는 섬유 표면과 정전기적인 인력이 증가되었기 때문에 판단된다. 미개질된 PCC 표면은 약한 양전하를 띠어서 섬유표면과 약한 인력이 작용하고, 따라서 상대적으로 섬유 표면에서의 PCC 흡착도 감소하게 되어, 보류도가 감소할 것이라고 판단된다. 보류제를 사용한 경우에 섬유미세분과 충전제의 보류가 증가하게 되고 따라서 백수의 탁도는 급격히 낮아지는 것이 관찰되었다 (Fig. 9). 이는 개질된 충전제의 경우도 보류향상제를 사용하여야 충분한 보류를 얻을 수 있다는 것을 의미한다. 전단력이 강한 실제 제지기계의 경우에 보류향상제의 필요성을 더욱 커질 것으로 사료된다. 보류향상제를 사용한 경우에 개질된 충전제의 뚜렷한 영향은 관찰되지 않았다.

와이어부에서의 탈수도는 RDA에서의 FAP(final air permeability)를 측정하여 평가하였다 (Fig. 10). FAP의 수치가 높으면 와이어부에서 탈수 속도가 느린 것을 의미한다. 보류향상제를 사용하지 않은 경우에 충전제 개질이 탈수도에 미치는 영향은 관찰되지 않았다. 회분율이 증가함에 따라 FAP 값은 증가하였다. 이는 충전제 사용량이 증가하면, 충전제가 섬유 사이에서 물의 이동 경로를 막아 탈수 속도가 느려지기 때문으로 사료된다. 보류향상제를 사용하면 섬유의 응집과 충전제들의 응집, 그리고 충전제의 섬유 표면에서의 흡착에 의해서 탈수 속도가 증가하고, 결과적으로 FAP 값은 감소하였다. 개질된 충전제를 사용한 경우에 FAP 값이 조금 높으나, 뚜렷한 차이는 관찰되지 않았다.

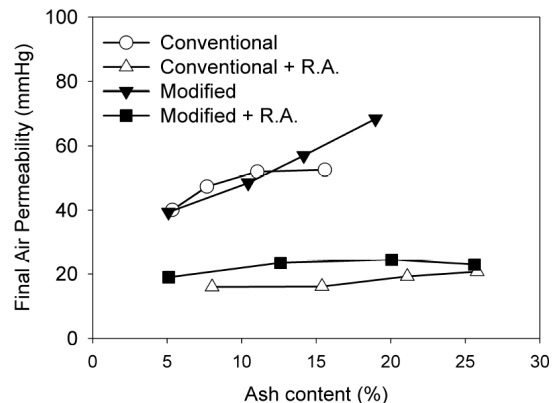


Fig. 10. Effect of modified PCC by A-PAM and C-starch on FAP.

## 4. 결론

음이온성 PAM과 양이온성 전분의 이중고분자를 PCC 표면에 순차적으로 흡착시켜 개질한 PCC를 사용한 경우에 미개질된 PCC를 사용한 경우보다 동일 회분량에서 인장강도, 파열강도, 내절도, 인열강도가 우수함이 관찰되었다. 이는 충전제가 섬유와의 결합을 방해하여 종이의 강도를 저하시키지만, 충전제 표면에 고분자로 개질된 경우에는 흡착된 고분자에 의해서 섬유 사이를 결합시킬 수 있다는 것을 의미한다. 또한 개질한 PCC를 사용한 경우에 종이의 광학적 성질과 지합, 와이어부에서의 보류 및 탈수도는 미개질 충전제를 사용한 경우와 유사한 값을 나타내어, 종이의 품질과 제지 공정에 악영향은 미치지 않을 것으로 사료된다. 반면에 개질된 PCC를 사용하면 종이의 벌크가 감소되는 경향을 보이는데, 이는 초지 시 다른 인자들을 조절해서 해결해야 할 문제라고 판단된다. 결론적으로, 충전제 개질 기술을 사용하여 종이의 회분율을 증가시키면서 수반되는 종이의 강도 저하를 완화시킬 수 있고, 고충전지를 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

## 사 사

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 2010T100200471).

## 인용문헌

1. Böhmer, E., Filling and loading, In Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Casey, J. P.(ed.), Vol. 3, John Willey & 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. Fairchild, H. G., Increasing the filler content of PCC-filled alkaline papers, Tappi J., 75(8): 85-90(1992).
4. Beazley, K. M., Dennison, S. R. and Taylor, J. H., The influence of mineral fillers on paper strength: Its mechanism and practical means of modification, Preprints 11th ESPRA European Mtg., Maastricht, The Netherlands. pp. 217-241 (1975).
5. Mabbe, S. and Harvey, R., Filler flocculation technology- Increasing filler content without loss in strength or runnability parameters, 2000 Tappi Papermakers Conference and Trade Fair 2, pp. 797-809, (2000).
6. 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).
7. Park, S. H. and Shin, D. S., Effects of the preflocculated domestic fillers on the strength and optical properties in highly-filled papermaking, Journal of Korea TAPPI 19(4): 44-61 (1987).
8. 이학래, 윤혜정, 김종민, 이경호, Effects of GCC preflocculation on the physical properties of paper, 2004 Fall Conference of Korea TAPPI Proceedings, pp. 193-197 (2004).
9. Lee, K. H. and Lee, H. L., Preflocculation of GCC with cationic PAM and cationic starch and the influence of their dosage and shear rate on prefloc size, Journal of Korea TAPPI 38(4): 1-9 (2006).
10. 이학래, 서동일, 선웅집 기술을 적용한 충전물의 크기에 따른 수초지의 물성 평가, Proceedings of 2008 Fall Conference of Korea TAPPI, pp. 315-322 (2008).
11. Youn, H. J., Chin, S. M., Ryu, J. H. and Kwon, H. S., Basic study on electrochemical properties of multi-layered pulp fibers with polyelectrolytes, Journal of Korea TAPPI 39(4): 53-60 (2007).
12. Rye, J. 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).
13. Lee, S, Ryu, J. Chin, S. M. and Youn, H. J., Effect of polyelectrolyte types in Layer-by-Layer multilayering treatment on physical properties of paper, Journal of Korea TAPPI 41(4): 65-72 (2009).
14. Cho, B.-U., Kim, H.-J. and Won, J. M., Production of high loaded paper by dual flow addition of fillers (I) -

- Effect of filler addition at thick stock on paper properties and papermaking process, *Journal of Korea TAPPI* 43(4): 23-30 (2011).
15. Kim, C.-H., Lee, J.-Y., Gwak, H.-J., Chung, H.-K., Back, K.-K., Lee, H.-J., Kim, S.-H. and Kang, H.-R., Improvement of paper strength using pretreated precipitated calcium carbonate (PCC), *Journal of Korea TAPPI* 42(1): 41-47 (2010).
  16. Shen, J., Song, Z., Qian, X. and Liu, W., Modification of papermaking grade fillers: A brief review, *BioResources* 4(3):1190-1209 (2009).
  17. 조병욱, 하이로딩을 위한 충전제 개질 기술, *제지기술* 24: 51-61 (2010).
  18. Kurrle, F. L., Process for enhancing sizing efficiency in filled papers, U.S. Patent 5,514,212, May 7 (1996).
  19. Yan, Z., Liu, Q. and Deng, Y., Improvement of paper strength with starch modified clay, *J. Appl. Polymer Sci.* 97: 44-50 (2005).
  20. Zhao, Y., Hu, Z., Ragauskas, A. J. and Deng, Y., Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler, *Tappi J.* 4(2): 3-7 (2005).
  21. Yoon, S. Y. and Deng, Y., Clay-starch composites and their application in papermaking, *J. Appl. Polymer Sci.* 100: 1032-1038 (2006).
  22. Yoon, S. Y. and Deng, Y., Starch-fatty acid complex modified filler for papermaking, *Tappi J.* 5(9): 3-9 (2006).
  23. Yoon, S. Y. and Deng, Y., Experimental and modeling study of the strength properties of clay-starch composite filled papers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46: 4883-4890 (2007).
  24. Yoon, S. Y., Bonding material coated clay for improving paper properties, Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology, U.S.A. (2007).
  25. Zhao, Y., Kim, D., White, D., Deng, Y., Patterson, T., Jones, P., Turner, E. and Ragauskas, A. J., Developing a new paradigm for linerboard fillers, *Tappi J.* 7(3): 3-7 (2008).
  26. Deng, Y., Yoon, S. Y., Ragauskas, A. J. and White, D., Methods and compositions for papermaking, U.S. Patent 2,008,087,396 A1, Apr. 17 (2008).
  27. Wang, Y. Z., Pei, J. C., Shi, S. L., Zhang, S. Y. and Hu, Y. M., Starch/stearic acid modified PCC and electrokinetic characteristics of its slurry, *Proceeding of International Conference on Pulping, Papermaking and Biotechnology 1*, pp. 551-553 (2008).
  28. Shen, J., Song, Z. Q., Qian, X. R. and Song, C. J., Encapsulation modified of PCC filler with starch/oleic acid complex using alum as a precipitation agent, *Proceedings of International Conference on Pulping, Papermaking and Biotechnology 2*, pp. 380-385 (2008).
  29. 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).