

# 양이온성으로 표면 개질된 nanocoated GCC의 보류 성능

이제곤 · 심규정 · 이학래 · 윤혜정<sup>†</sup>

접수일(2013년 10월 1일), 수정일(2013년 10월 15일), 채택일(2013년 10월 19일)

## Retention Performance of Nanocoated GCC with Positive Charge

Jegon Lee, Kyujeong Sim, Hak Lae Lee and Hye Jung Youn<sup>†</sup>

Received October 1, 2013; Received in revised form October 15, 2013; Accepted October 19, 2013

### ABSTRACT

In this study, we investigated retention characteristics of nanocoated GCC that was positively modified by Layer-by-Layer (LbL) multilayering process. Three layers were formed onto GCC particles with poly-DADMAC/PSS/poly-DADMAC (PD3) and C-starch/A-PAM/C-starch (CS3) systems, respectively. Untreated GCC, PD3 GCC (strongly positive charge) and CS3 GCC (weekly positive charge) were retained on pulp fibers under single retention system or microparticle retention system conditions. In single retention system, PD3 particles were not affected by cationic retention aid due to their strong positive charge, whereas CS3 particles reacted with cationic retention aid due to anionic sites on the surface of the weekly positive particles. In a microparticle retention system, positively modified GCC (PD3 and CS3) showed higher retention level than untreated GCC at the same dosage of retention aid. The cationic surface of GCC particles were more reacted with bentonite so the deposition onto pulp fibers was improved. In addition, the retention level of nanocoated GCC was increased with maintaining good formation.

**Keywords:** *Nanocoated GCC, LbL multilayer, retention, microparticle retention system, formation*

### 1. 서론

탄산칼슘, 탈크, 클레이와 같은 무기 입자는 제지산

업에서 오랜 기간 동안 펄프 섬유에 혼합하여 최종 종이 제품의 물성을 향상시키는 목적으로 사용되어 왔다. 지료에 첨가된 무기 충전물은 전기화학적 인력에

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Dept. of Forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul, 151-921, Korea)

<sup>†</sup> 교신저자 (Corresponding Author): E-mail: page94@snu.ac.kr

의해 섬유에 흡착하거나 보류제 등에 의해 섬유와 응집체를 형성, 또는 섬유나 피브릴 사이에 기계적으로 여과되는 등의 기작을 통해 지필에 보류된다. 충전물의 보류는 제지 공정의 효율적인 운전과 제품 특성을 향상시키는 데 있어 매우 중요한 의미를 지닌다. 충전물의 보류는 입자의 크기<sup>1)</sup>나 형상<sup>2)</sup> 등 충전물 입자의 특성과 보류시스템, 초지 속도 등의 환경적 요소에 의해 영향을 받는다. 다만, 충전물 입자는 섬유에 자발적인 흡착에 의한 보류보다는 섬유나 섬유 피브릴과 응집되는 형태의 보류가 주를 이룬다. 따라서 현대의 빠른 초지 속도에서도 섬유와 충전물 입자를 적절하게 응집시킬 수 있는 보류 시스템을 선정하여야 충전물 입자의 보류율을 높일 수 있다.

충전물 입자를 효율적으로 보류시키기 위해 주로 고분자 전해질을 사용한다. 고분자 전해질의 전하세기와 분자량에 따라 패치기작 또는 가교결합 기작에 의해 충전물 입자가 섬유에 보류된다. 강한 전단력과 빠른 초지 속도의 현대 초지 공정 조건은 한 종류의 보류제를 사용하는 단순 보류 시스템만으로는 충분한 보류율을 얻기 힘들다. 따라서 두 종류 이상의 보류제를 사용한 즉, 패치기작과 가교결합을 적절하게 사용한 보류 시스템이 적용되고 있다. 전하가 상이한 높은 분자량의 보류제를 사용하는 듀얼 폴리머 시스템은 보류율을 높일 수는 있지만 지합이 불량해질 가능성이 높다. PAM 등의 유기 보류제와 벤토나이트, 실리카 등의 무기 보류 향상제를 사용하는 마이크로파티클 시스템의 경우 보류율을 향상시키거나, 동일한 보류율에서 종이의 지합과 탈수성을 개선시킬 수 있다고 알려져 있다.<sup>3-5)</sup> 벤토나이트의 반응 기작,<sup>6)</sup> 유기 보류제의 분자량 영향<sup>7)</sup> 등에 대한 연구를 통해 마이크로파티클 시스템에 의한 보류 기술이 발전되어 왔으며, 최근에는 세 종류 이상의 보류제를 적용하는 멀티 컴포넌트 보류 시스템<sup>8)</sup>이 소개되는 등 보류율을 향상시키기 위해 끊임없는 노력이 진행 중이다.

더욱이 천연 자원인 펄프 섬유 사용 저감을 위해 종이의 충전물 함량을 증가시키려는 시도가 이루어지고 있다. 충전물 함량 증가에 따른 종이의 강도 저하를 줄이고자 선응집 기술,<sup>9-12)</sup> 전분 코팅에 의한 충전물 개질 기술,<sup>13-15)</sup> Layer-by-Layer (LbL) 다층흡착 기술을 통한 충전물 표면 개질 기술<sup>16-18)</sup> 등이 학계에서 소개되고 있다. 이러한 기술은 섬유간 결합 면적을 증가<sup>12)</sup> 시키

거나, 충전물 입자와 섬유와의 결합력을 향상<sup>17)</sup> 시켜 충전물 함량 증가에 따른 종이의 강도 감소를 완화시키는 것으로 보고되었다. 다양한 연구 사례를 통해 종이의 충전물 함량을 늘리면서도 종이의 품질을 유지시키거나 향상시킬 수 있는 충전물 하이로딩 기술이 확보되고 있다. 다만, 이러한 기술을 산업에 원활히 적용시키기 위해서는 각 기술에 적합한 보류 시스템이 제시되어야 할 것으로 여겨진다.

이 중, LbL 다층흡착 처리된 중질탄산칼슘(nanocoated GCC)은 무처리 중질탄산칼슘에 비해 종이의 강도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라<sup>17,19)</sup> 입자의 표면 특성을 다양하게 조절<sup>16)</sup>할 수 있다. 입자 표면에 흡착된 고분자 층은 수 nm 수준의 두께를 갖는 박막에 불과하지만, 이에 의해 이온성, 결합 능력 등 입자의 표면 특성이 변화될 수 있다. 따라서 LbL 다층흡착 개질된 물질을 나노코팅된 물질이라고도 일컫는다. 본 연구에서는 중질탄산칼슘 표면에 상이한 이온성을 지닌 고분자 전해질 두 종을 번갈아 흡착하여 중질탄산칼슘의 표면성을 변화시켰으며, 이를 nanocoated GCC로 명명하였다. 무처리 중질탄산칼슘은 일반적으로 음이온성의 전하를 띠지만, nanocoated GCC는 다층흡착 처리 횟수나 고분자 전해질 종류에 따라서 이온성이 바뀌거나 표면 전하의 세기가 조절된다.<sup>16)</sup> 따라서, 개질된 표면 특성에 맞게 nanocoated GCC에 적합한 보류 시스템을 선정할 필요가 있다. 본 연구에서는 보류 시스템에 따른 nanocoated GCC의 보류 성능을 평가하고자 하였다. 또한, 각 보류 시스템에 따른 종이의 지합을 평가하여, nanocoated GCC의 하이로딩 시 적합한 보류 방안을 제시하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시 재료

공시 펄프로 표백 유칼립투스 크라프트 펄프를 사용하였으며, 이를 실험용 밸리 비터(Valley beater)를 사용하여 450 mL CSF 수준으로 고해하였다. 고해된 펄프 섬유는 100 mesh 와이어가 설치된 진동 스크린(Sweco Co., USA)을 사용하여 미세분을 제거한 후, 탈이온수를 이용하여 장섬유분을 0.5% 농도로 희석하였다. 충전물은 중질탄산칼슘(GCC, Ground Calcium

Carbonate, Hydrocarb 75K, Omya)을 사용하였다. 고분자전해질은 양이온성의 poly-DADMAC (polydiallyldimethylammonium chloride, Mw 100,000 - 200,000 g/mol, 전하밀도 +5.9 meq/g, Sigma-Aldrich) 과 양성전분 (c-starch, DS 0.06, 삼양제넥스), 음이온성의 PSS (poly sodium 4-styrene sulfonate, Mw 70,000 g/mol, 전하밀도 -4.3 meq/g Sigma-Aldrich)와 A-PAM (anionic polyacrylamide, Mw 70,000 g/mol, 전하밀도 1.7 meq/g, OCI-SNF)을 사용하였다. Poly-DADMAC, PSS, A-PAM은 탈이온수를 이용하여 1%의 농도로 희석하였으며, 2% 농도로 희석된 양성전분은 95℃에서 30분간 호화시킨 후 50℃로 유지하여 사용하였다. 섬유와 충전물의 보류를 위해 양이온성 PAM (cationic polyacrylamide, C-PAM, Percol 3320, Mw ~11,000,000 g/mol, 전하밀도 1.2 meq/g, BASF)과 벤토나이트(bentonite, Hydrocol OTK, 전하밀도 -0.6 meq/g, BASF)를 사용하였다. C-PAM은 0.035%, 벤토나이트는 0.35%로 희석하여 사용하였다. Poly-DADMAC, PSS, A-PAM의 전하밀도는 Particle charge detector (Mutek PCD 03 pH, BTG, Germany)로 측정하였으며, 보류제로 사용한 양이온성 PAM과 벤토나이트의 전하밀도는 제공받은 값으로 제시하였다.

## 2.2 실험 방법

### 2.2.1 Nanocoated GCC 제조

Nanocoated GCC는 GCC 입자에 각각 poly-DADMAC과 PSS, C-starch와 A-PAM을 이용하여 다층박막(multilayer)을 형성시킨 것으로, 선행 연구<sup>16)</sup>의 LbL 다층흡착 처리 방법에 의거하여 제조되었다. GCC 슬러리를 30%의 농도로 희석하였으며, 전건 GCC 무게 대비 poly-DADMAC은 0.4%, C-starch는 2%, PSS는 0.5%, A-PAM은 1%를 투입하였다. GCC에 총 3회의 고분자전해질 처리를 통해 poly-DADMAC/PSS/poly-DADMAC의 다층박막 (PD3)과 C-starch/A-PAM

C-starch의 다층박막 (CS3)을 각각 형성하여 nanocoated GCC를 제조하였다. Nanocoated GCC의 제타전위는 전기영동법 원리를 이용한 Zetasizer (Nano-ZS, Malvern, UK)를 통해 측정하였으며, 입자 크기 (particle size)는 레이저 회절 원리를 이용한 입도 분석 장비 (Mastersizer 2000, Malvern, UK)를 통해 측정하여 중간값 (median size)으로 평가하였다. 측정된 제타전위와 입자크기는 Table 1에 나타내었다.

### 2.2.2 Nanocoated GCC의 보류율 평가

Nanocoated GCC의 보류율 평가는 200 메쉬 와이어가 설치된 Dynamic drainage jar (DDJ)를 이용하여 수행하였으며, 보류제로 C-PAM만 사용한 경우(단일 보류 시스템)와 C-PAM과 벤토나이트를 병행하여 사용한 경우(마이크로파티클 시스템)의 보류 성능을 평가하였다. 전건 섬유 대비 40%의 nanocoated GCC를 0.5%의 장섬유 지료에 투입하여 800 rpm에서 30초간 교반한 후, C-PAM을 투입하는 동시에 1000 rpm으로 교반속도를 높여 15초간 반응시켰다. 이후 벤토나이트를 투입하자마자 교반속도를 다시 800 rpm으로 낮춘 후 15초간 반응시켰다. 단, 단일 보류 시스템의 경우 벤토나이트를 투입하지 않은 채 800 rpm으로 낮춘 후 15초간 더 반응시켰다. C-PAM의 투입량은 전건 지료 대비 0.01 - 0.1%이었으며, 마이크로파티클 보류 시스템의 경우 C-PAM 투입량 대비 10 배의 벤토나이트를 투입하였다. 반응이 종료되면 DDJ의 와이어를 통과한 여액을 받아 탁도계 (2100AN Turbidimeter, Hach, USA)를 통해 탁도를 평가하였다. 본 연구에서는 100 메쉬 와이어에 잔류한 장섬유분만 사용하였기 때문에 200 메쉬를 통과한 여액에는 미보류된 GCC 입자만 존재하므로, 여액의 탁도로부터 GCC 농도를 구할 수 있었다. 여액을 초음파 처리하여 여액 내 입자들을 분산시킨 채 탁도를 측정하였다. 미리 측정하여 구한 GCC 농도-탁도 보정곡선을 이용하여 여액의 탁도를 농도로 환산한 뒤, 이를 통해 nanocoated GCC의 보류율을 평가하였다.

### 2.2.3 Nanocoated GCC를 적용한 수초지 제작 및 지합 평가

수초지 제작에 무처리 GCC (Un)와 PD3, CS3 조건인 nanocoated GCC를 적용하였다. 보류 조건은 2.2.2

**Table 1. Properties of nanocoated GCC**

	Zeta potential, mV	Particle size, $\mu$ m
Untreated GCC (Un)	-32.1	2.0
PD3 GCC	29.2	2.1
CS3 GCC	2.2	2.7

의 단일 보류 및 마이크로파티클 시스템과 동일하게 진행하였으며, 투입되는 충전물의 전건량을 전건 섬유 무게 대비 40%로 고정하여 수초지를 제작하였다. 실험용 사각 수초지를 사용하여 수초하여 5회 왕복 쿠치 뒤, 3.5 kg/cm<sup>2</sup>에서 5분간 프레스를 하였다. 이후 드럼 드라이어로 120℃, 80 cm/min의 조건에서 양면 건조한 뒤, TAPPI test methods T 402 sp-98에 의거하여 항온항습 조건에서 조습처리하였다. 제작된 수초지의 지합은 광학을 이용한 TechPAP사 (France)의 지합측정기로 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Nanocoated GCC의 보류 특성

음이온성의 GCC는 LbL 다층흡착에 의해 입자 크기의 큰 변화 없이 양이온성으로 표면이 개질되어 PD3 GCC는 29.2 mV, CS3 GCC는 2.2 mV의 제타전위를 띠었다 (Table 1). 이와 같은 양이온성의 nanocoated GCC는 음이온성의 섬유와 정전기적 인력이 작용하여 자발적인 흡착이 가능한 것으로 보고된 바 있다.<sup>18)</sup> 다만, 양이온성 nanocoated GCC가 섬유와 반응 시 전단력이 증가할수록 입자의 보류율은 감소하며,<sup>18)</sup> 이는 전단력이 증가함에 따라 입자에 가해지는 탈착력이 증가하기 때문으로 여겨진다. 그러나, 전단력에 의한 보류율 감소는 적절한 보류 시스템으로 어느정도 극복할 수 있다. 현대의 제지 공정에서는 대부분 섬유와 충전물 입자를 응집시킬 수 있는 응집제를 보류제로 사용하여 고전단 조건에서도 효과적인 보류도를 얻고 있다.

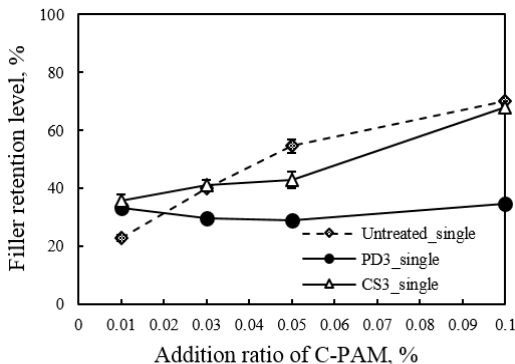


Fig. 1. Retention level of GCC under single retention system condition.

제지공정에서는 음이온성의 섬유와 미세섬유, 충전물을 효과적으로 보류시키기 위해 일반적으로 분자량이 수백만 g/mol인 C-PAM을 보류제로 사용하고 있다. Fig. 1은 C-PAM을 보류제로 사용한 단일 보류 시스템에서의 무처리 GCC와 nanocoated GCC의 보류율을 보여주고 있다. 음이온성의 무처리 GCC는 C-PAM을 보류제로 사용함으로써 보류율을 증가시킬 수 있었다. 더욱이 C-PAM 투입량이 증가할수록 보류율은 증가하였다. CS3 GCC 또한 보류제의 투입량이 증가할수록 보류율이 증가하였다. CS3 입자는 양성전분과 A-PAM으로 구성된 3 층의 다층박막을 가지며, 최외각층에는 양성전분이 흡착되어 있다. 양성전분이 흡착되어 있음에도 불구하고 입자의 제타전위는 2.2 mV로 중성에 가까운 양이온성이어서, 입자의 다층박막 최외각층에는 양성전분의 양이온성 작용기와 더불어 이전 레이어의 A-PAM의 음이온성 작용기 또한 드러나 있는 것으로 생각된다. 따라서 CS3 입자는 C-PAM과 반응하여 섬유에 보류될 수 있는 것으로 판단된다. 반면, PD3 GCC는 C-PAM의 투입량이 증가함에도 불구하고 보류율은 30% 정도에서 변화는 없었다(Fig. 1). CS3 입자와 달리 PD3 입자의 제타전위는 29.2 mV (Table 1)로 입자의 표면은 높은 양이온성을 띤다. 따라서, 양이온성의 PD3 입자는 정전기적 인력에 의해 음이온성의 섬유에 보류될 뿐 C-PAM과의 반응은 하지 않은 것으로 판단된다.

마이크로파티클 시스템에서 벤토나이트는 음이온성으로 하전된 입자로서 C-PAM이 흡착된 GCC와 반응하여 섬유와 입자들을 재응집시키는 역할을 한다. 강한 전단력에 응집이 파괴되더라도 신속히 재응집이 가능하여 보류율을 향상시키면서도 종이의 지합을 개선시키는 효과가 있다.<sup>20)</sup> Fig. 2는 마이크로파티클 시스템으로 보류시킨 충전물 보류율을 나타낸다. 무처리 GCC의 경우 C-PAM 투입량 0.03% 기준으로 단일 보류 시스템은 약 40%의 충전물이 보류된 반면 (Fig. 1), 마이크로파티클 시스템에 의해서는 약 60%가 보류되었다 (Fig. 2). PD3과 CS3은 마이크로파티클 시스템으로 보류 시 C-PAM 투입량 0.03% 기준으로 80%가 넘는 보류율을 나타내었다 (Fig. 2). Nanocoated GCC 역시 단일 보류 시스템에 비해 마이크로파티클 시스템의 보류 효율이 우수하였다. 또한 C-PAM 투입량 0.05% 이하에서는 동일 보류제 투입량 대비 nanocoated GCC

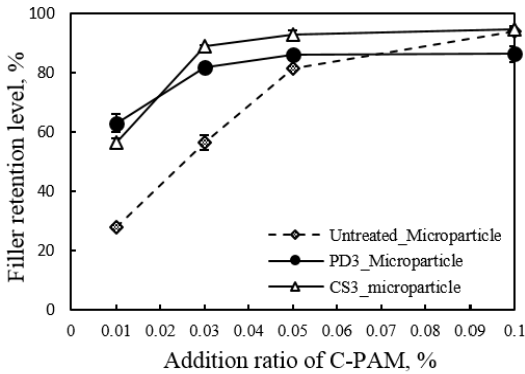


Fig. 2. Retention level of GCC under microparticle system condition.

의 보류율이 무처리 GCC의 보류율에 비해 더욱 높았다. 이는 무처리 GCC가 적용된 경우와 양이온성의 nanocoated GCC가 적용된 경우에서 C-PAM과 벤토나이트가 반응하는 기작이 상이하기 때문으로 판단된다.

C-PAM과 벤토나이트가 섬유와 충전물 입자와 반응하는 기작을 Fig. 3에 나타내었다. C-PAM은 양이온성이기 때문에 음이온성의 섬유와 음이온성의 GCC 입자 모두에 반응한다. 이러한 상황에서 벤토나이트가 투입되면 무처리 GCC 표면이나 섬유의 C-PAM이 존재하는 영역에서만 벤토나이트가 반응하여 섬유에 입자들을 보류시키기 때문에 일정 보류율 수준의 한계를 지닌다. 반면, 양이온성의 nanocoated GCC가 적용된 경우에는 C-PAM은 음이온성의 섬유에만 선택적으로

흡착된다. 또한 nanocoated GCC 입자 자체가 양이온성이므로 이후 투입되는 벤토나이트가 반응할 수 있는 영역은 무처리 GCC에 비해 상대적으로 증가하는 것으로 판단된다. 즉, 벤토나이트에 의한 입자와 섬유간, 그리고 입자와 입자간 재응집 효율이 무처리 GCC가 적용된 경우에 비해 상대적으로 증가한다. 따라서 동일한 양의 보류제를 사용함에도 불구하고 보류율이 높게 나타나는 것이다. 다만 PD3 입자는 표면이 전체적으로 양이온성이므로 벤토나이트가 반응할 수 있는 부분이 상대적으로 많아 벤토나이트의 투입량을 증가시키면 보류율이 증가하지만, CS3 입자는 양이온성 부분이 충분하지 않아 벤토나이트의 투입량 조절을 통해 보류율을 증가시킬 수 없었다 (Fig. 4).

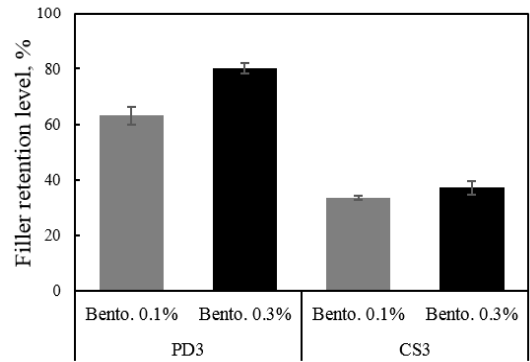


Fig. 4. Effect of bentonite addition level on filler retention. Addition level of C-PAM is 0.01%.

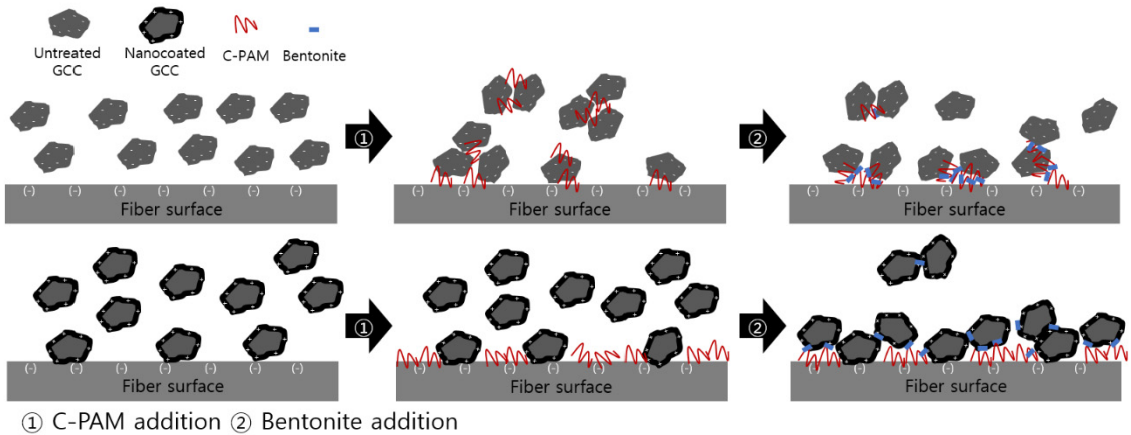


Fig. 3. Retention mechanism of untreated GCC and nanocoated GCC in a microparticle system.

### 3.2 Nanocoated GCC가 적용된 수초지의 지합과 보류율의 관계

Fig. 5는 제작된 수초지의 지합을 보여주고 있다. 단일 보류 시스템으로 제작된 수초지의 지합은 무처리 GCC와 nanocoated GCC가 적용된 경우 모두 유사한 수치를 나타내었다 (Fig. 5 (a)). 이는 C-PAM 투입 후 지료가 고전단에 노출되어 섬유와 충전물 입자의 응집체가 파괴되었기 때문인 것으로 여겨진다. 반면 마이크로파티클 시스템으로 제작된 수초지는 보류제의 투입률이 증가할수록 지합이 악화되었다 (Fig. 5 (b)). C-PAM이 0.05%, 벤토나이트가 0.5% 투입된 경우까지는 지합의 변화가 심하지 않았으나, C-PAM이 0.1%, 벤토나이트가 1%로 과량 투입된 경우 지합지수가 증가하였다. 이는 보류제가 과량 투입되면서 보류제에 의해 섬유와 입자 뿐 아니라 섬유와 섬유간의 응집이 심하게 발생하였기 때문이다. 양이온성의 nanocoated GCC를 적용한 경우, 충전물이 섬유와 자발적 반응이 가능하므로 미흡착 GCC를 흡착하기 위해 요구되는 양이온성 보류제의 양이 상대적으로 적다. 따라서 GCC 보류에 요구되는 양 이상의 과량으로 C-PAM과 벤토나이트가 투입되면 이는 섬유와 섬유간 응집을 야기하는 데에 소비되기 때문에 지합지수가 더욱 큰 폭으로 상승하는 것이다. Nanocoated GCC의 경우 보류제 C-PAM 투입량 0.03%만으로도 80% 이상의 보류도를 가질 수 있어 과량의 보류제를 투입할 필요가 없으며, 오히려 낮은 투입량 범위에서 C-PAM과 벤토나이트의 비율을 적절히 조절하는 것이 높은 보류도와 좋은

품질을 얻는 데에 유리할 것으로 판단된다.

Fig. 2와 Fig. 5의 결과를 보류율-지합의 하나의 그래프로 표현하여 Fig. 6에 나타내었다. Nanocoated GCC가 적용된 경우 동일한 보류제 사용량으로 지합을 유지하며 보류율을 증가시킬 수 있었다. C-PAM 0.03%, 벤토나이트 0.3% 투입된 경우, PD3 GCC와 CS3 GCC는 무처리 GCC에 비해 20% 이상 높은 보류율을 나타냈으며, 소폭 상승한 지합 지수를 나타내었다. 그러나 이 정도의 지합지수 차이는 종이 물성에 큰 영향을 끼치는 차이는 아닌 것으로 판단된다. 지합 측정 시 얻은 종이의 섬유 분포 이미지를 통해서도 무처리 GCC가 적용된 경우나(Fig. 7 (a)), nanocoated GCC가 적용된 경우에 있어 (Fig. 7 (b) and (c)) 큰 차이가 없는 것으로 판단

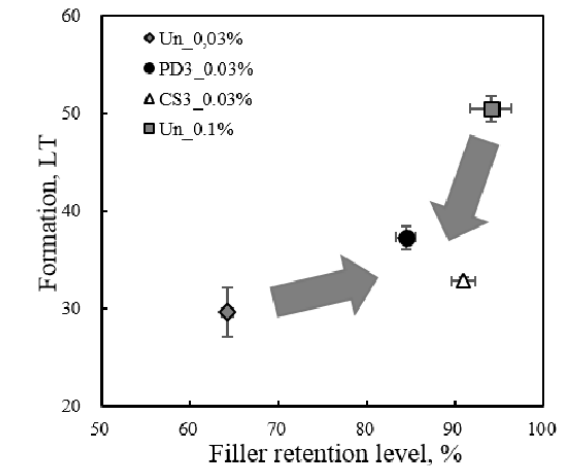
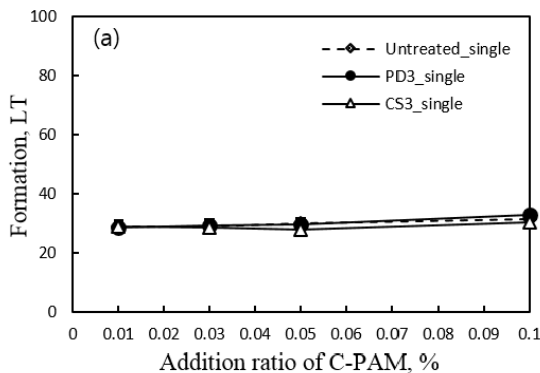


Fig. 6. Relationship between formation and filler retention level.

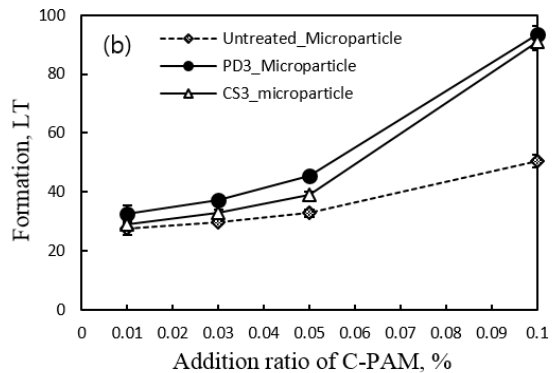


Fig. 5. Formation of handsheets prepared with (a) single retention system and (b) microparticle system.

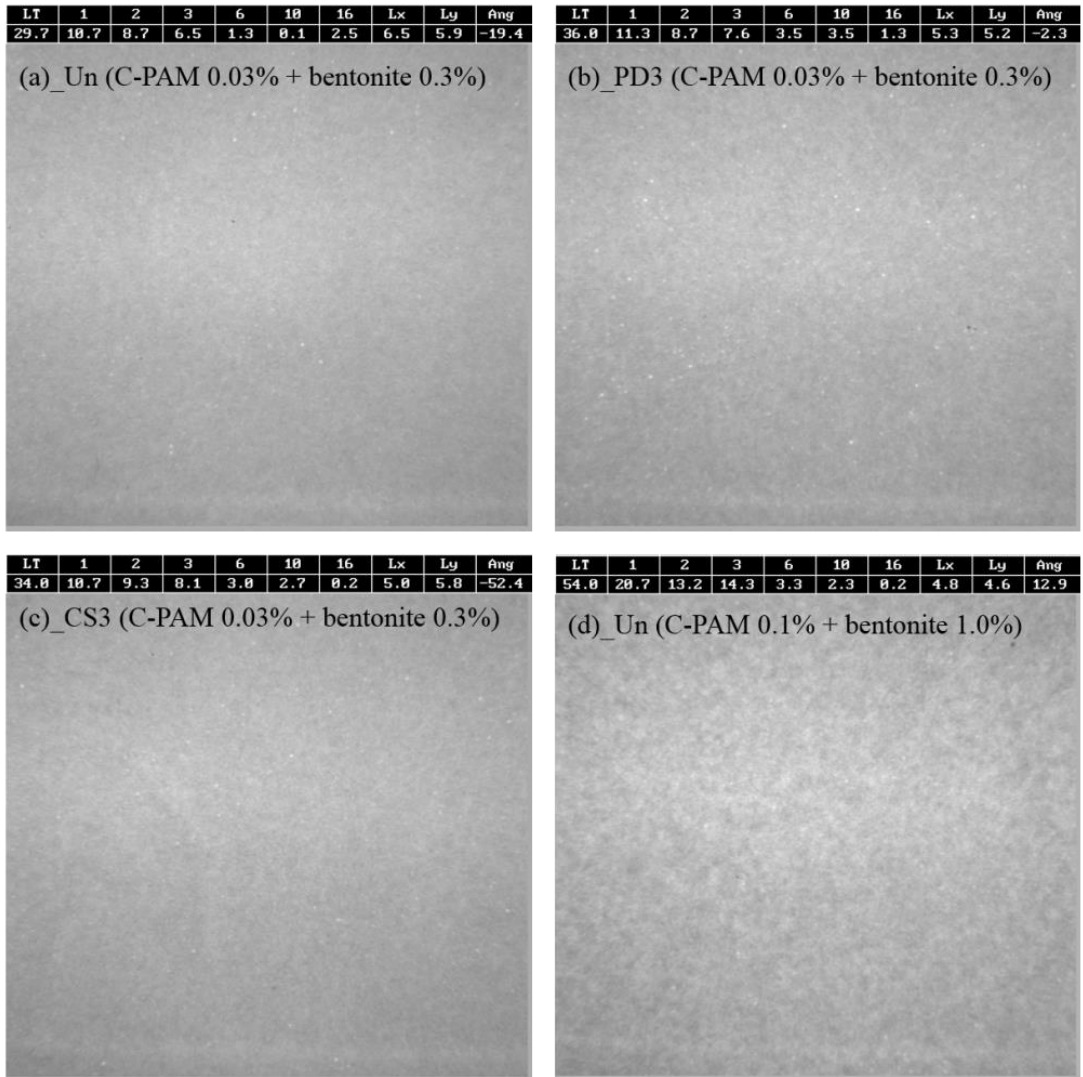


Fig. 7. TechPAP images of handsheet with (a) untreated GCC, (b) PD3 GCC, (c) CS3 GCC under microparticle retention system (C-PAM 0.03% and bentonite 0.3%) and (d) untreated GCC under microparticle system (C-PAM 0.1% and bentonite 1%).

되었다. 또한 무처리 GCC는 80% 이상의 높은 보류율을 나타내기 위해서는 보류제를 다량 사용해야 하기 때문에 필연적으로 지합이 악화되지만(Fig. 6 and 7 (d)), nanocoated GCC는 적은 보류제 사용으로 인해 지합을 개선시킬 수 있는 가능성을 지녔다. 특히 CS3 GCC의 경우 지합 지수의 변화는 거의 없지만 매우 높은 보류도를 갖는 것으로 나타나 종이 제조에 적절한 GCC

개질 형태라고 판단되었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 LbL 다층흡착처리에 의해 제조된 nanocoated GCC의 보류 특성을 평가하였다. 양이온

성으로 완전히 개질된 PD3 GCC는 양이온성 보류제와는 반응하지 않아 단일 보류 시스템에서 30% 수준의 매우 낮은 보류율을 나타내었다. 그러나, 벤토나이트를 사용하는 마이크로파티클 시스템에서는 동일한 보류제 사용량에서 무처리 GCC에 비해 높은 보류율을 나타냈다. CS3 GCC는 입자에 존재하는 음이온성 영역에 의해 양이온성 보류제와 반응하여 단일 보류 시스템에서 무처리 GCC와 유사한 보류율을 나타내었다. 마이크로파티클 시스템에서는 CS3 GCC는 PD3 GCC와 유사하게 무처리 GCC에 비해 높은 보류율을 나타냈다. 무처리 GCC가 적용된 경우에 비해 양이온성의 nanocoated GCC 입자가 적용된 경우는 보류에 요구되는 양이온성 보류제의 양이 작기 때문에 무처리 GCC 보류 조건에 비해 약 1/3 수준의 보류제만 사용하여도 무처리 GCC와 비슷한 수준의 보류율을 지합을 유지한 채 나타낼 수 있었다. 특히 양이온성 전분과 음이온성 PAM으로 개질된 GCC의 경우 더욱 우수한 보류 및 지합 특성을 갖는 것으로 나타났다. GCC의 표면 특성에 따라 보류도와 최종 종이의 지합이 영향받기 때문에 개질체 특성에 맞는 적절한 보류 시스템의 탐색이 필요한 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구는 2012년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행하였음 (No. 2010201010037A).

## Literature Cited

1. Krogerus, B., Fillers and pigments, in Papermaking Chemistry, Neimo L.(ed.), Papermaking Science and Technology Ser. Vol. 4, Fapet Oy, Finland, p.119 (1999).
2. Brown, R., A review of the influence of pigments on papermaking and coating, 1997 Transactions of the 11th Fundamental Research Symp. Vol. 1, pp. 83-138.
3. Andersson, K., Sandström, A., Ström, K., and Barla, P., The use of cationic starch and colloidal silica to improve the drainage characteristics of kraft pulps, Nordic Pulp Paper Res. J. 1(2):26-30 (1986).
4. Carré, B., Starch and alumina/silica based compounds as a microparticulate retention aid system, Nordic Pulp Paper Res. J. 8(1):21-26 (1993).
5. Bernier, J. F., and Begin, B., Experience of a microparticle retention aid system, Tappi J. 77(11):217-224 (1994).
6. Asselman, T., Alince, B., Garnier, G., and van de Ven, T. G. M., Mechanism of polyacrylamide-bentonite microparticulate retention aids, Nordic Pulp Paper Res. J. 15(5):515-519 (2000).
7. Svedberg, A., and Lindström, T., The effect of various retention aids on retention and formation, Nordic Pulp Paper Res. J. 25(2):195-203 (2010).
8. Svedberg, A., and Lindström, T., Improvement of the retention-formation relationship using three-component retention aid systems, Nordic Pulp Paper Res. J. 27(1):86-92 (2012).
9. Mabee, S., and Harvey, R., Filler flocculation technology - Increasing sheet filler content without loss in strength or runnability parameters, 2000 TAPPI Papermakers Conference and Trade Fair, pp. 797-810.
10. 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).
11. Seo, D., Im, W. H., Youn, H. J., and Lee, H. L., The effects of process variables for GCC pre-flocculation on floc and handsheet properties, Nordic Pulp Paper Res. J. 27(2):382-387 (2012).
12. Im, W., Lee, H. L., Youn, H. J., and Seo, D., Structure characterization of ground calcium carbonate flocs by fractal analysis and their effects on handsheet properties, Tappi J. 12(3):17-23 (2013).
13. Zhao, Y. L., Hu, Z. S., Ragauskas, A., and Deng, Y. L., Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler, Tappi J. 4(2):3-7 (2005).
14. Yoon, S. Y., and Deng, Y., Starch-fatty complex modified filler for papermaking, Tappi J. 5(9):3-9 (2006).
15. Choi, D.-C., Choi, E.-Y., Won, C. M., and Cho, B.-U., Paper strength improvement by anionic PAM and cationic starch adsorbed PCC, Journal of Korea TAPPI 45(1):59-66 (2013).
16. Lee, J., Ryu, J., Sim, K., Ahn, J., 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).
17. Ahn, J., Lee, J., Lee, H. Y., Youn, H. J., and Lee, H. L., Modification of GCC with Poly-DADMAC and PSS with different molecular weights and its effect on the paper properties, *Journal of Korea TAPPI* 44(5):21-31 (2012).
18. Lee, J., Youn, H. J., Ahn, J., Ryu, J., Sim, K., and Lee, H. L., Bonding between cellulose fibers and ground calcium carbonate with polyelectrolyte multilayer, 2012 Proceeding of Spring Conference of KTAPPI, pp. 143-149.
19. Ahn, J., Youn, H. J., Lee, J., Sim, K., Lee, H. Y., and Lee, H. L., Improvement of paper properties through LbL (Layer-by-Layer) multilayering of ground calcium carbonate with polyelectrolytes combination, 2012 Proceeding of Fall Conference of KTAPPI, pp. 117-124.
20. Hubbe, M. A., Mechanistic aspects of microparticle systems, *Tappi J.* 4(11):23-28 (2005).