

폴리아크릴산 소다에 의한 중질 탄산칼슘의 분산효과

노윤찬 · 정태영* · 조경행** · 노승호*** · 남기대

충북대학교 공과대학 공업화학과
* 한국화이마테크(주) 상무이사
** 한국표준연구소 선임연구원
*** 럭키(주) HG연구소 선임연구원

Effects of Ground Calcium Carbonate Dispersion by Sodium Polyacrylate

Ro, Yoon-Chan · Jeong, Tae-Young* · Cho, Kyoung-Haeng**
Roh, Seung-Ho*** · Nam, Ki-Dae

Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk National University
** Korea Fimatec Co., Ltd.*
*** Korea Research Institute of Standards and Science*
**** Lucky Ltd. Household Goods Research Institute*

(Received May. 20, 1993)

ABSTRACT

Ground Calcium Carbonate, among paper coating pigments, will influence less dispersant demand, less binder demand, increase coating solids from 58% to 70%, which means high speed coating, less shrinkage during drying, less energy consumption, more uniform coverage of fibers.

The quality point of view of Ground Calcium Carbonate, brightness, particle size, Particle size distribution, hardness, impurities content are important.

More important factors of Ground Calcium Carbonate which influence the paper coating process are dispersion mechanisms and their effects.

The study was made to investigate the effect of Ground Calcium Carbonate dispersion by sodium salt of polyacrylate dispersant composition and dispersion condition.

Basic tests such as physical, optical and chemical were perfumed, and dispersion effects were investigated by different conditions.

The results showed that the type of dispersant affected the dispersion effects, and the Ground Calcium Carbonate has critical dispersant demand.

I. 서 론

종이에 안료(顔料) 도공(塗工)을 하는 목적은 거
치른 도공 원지에 미세한 안료를 도공함으로서 표면

성, 광학적 성질 및 인쇄 적성을 크게 향상시키고 옵
셋트 인쇄할 때 망점(網點)건너뒀 없이 망점과 색채
가 원고와 똑같이 그리고 정확하게 재현시키는데 있
다. 오늘날 안료 도공을 한 인쇄용지의 수요는 비도
공 인쇄용지 수요를 훨씬 능가하는 것이 세계적인 경

향이며 이는 문화수준의 향상과 더불어 인쇄물이 눈에 확 띄게 하는 것, 미려(美麗)한 고급 인쇄물을 선호하기 때문이라고 하겠다. 이런 시대적 요구에 부응하기 위하여 도공 원지의 품질향상, 평활(平滑)한 도공 방식에 의한 도공 공정의 개선 그리고 도공 원재료나 도공 배합의 개발이 매우 활발하게 추진되어 왔다.

도공 원재료는 안료, 접착제, 첨가제로 구분되며 최근 안료는 백토-중질 탄산칼슘시스템이 지배적이며 이는 도료 유동성과 고농도 도공(high solid coating)면에서 크게 유리하기 때문이며 이에 대한 연구가 1970년대말 이후 많은 관심의 대상이 되고 있다. 백토는 도공 안료의 대표적인 것으로 육각판상의 결정 구조를 갖는 광물질로서 도공 후 슈퍼 카렌다 처리할 때 고도의 광택도와 평활성(平滑性)을 갖는다.¹⁾

중질 탄산칼슘은 석회석, 대리석, 백악암 등이 있고 무정형으로 백토와는 적성이 크게 다르다. 고농도 도공 개발에 중질 탄산칼슘이 주류를 이루는 이유는 특유의 물리·화학적 특성에 있다고 하겠다. 최근 분쇄 기술의 개발로 2μ 이하가 96%까지 가능한 습식 중질 탄산칼슘의 제품이 개발되었다.^{2, 3)}

중질 탄산칼슘은 백토보다 훨씬 소수성(疎水性)으로 표면에너지가 낮아 건조 여과 과정에서 물의 이탈 속도가 빠르고, 입자의 직경/두께 비(aspect ratio)가 백토보다 훨씬 작다. 또한 한계 안료 체적농도(pigment volume concentration)와 고정화점(solidification point)이 높으며 고형분 증가에 대한 점도 상승이 낮아 고농도 도공의 필수적 안료로서 도공기의 능률촉진에 의한 에너지 비용절감 및 생산성 향상의 효과가 크다고 하겠다. 특히 낮은 전단(剪斷) 및 높은 전단 영역에서 유동성이 백토보다 훨씬 양호하고 도공할 때 고형분 농도 상승에 의해 섬유에 균일한 도피(塗被)로 인쇄 평활성, 광택도가 향상된다.⁴⁻⁹⁾

한편 중질 탄산칼슘은 백토에 비하여 보수성(保水性)이 낮아 고농도 도공에서 도료 유동성과 관련하여 보수제(保水劑)의 사용을 고려해야 한다.^{10, 11)}

모든 안료는 반드시 최적의 상태로 분산을 하여 사용하게 되며 분산이 나쁠 경우 도료의 유동성이 나빠져 도공 불균일을 초래하고 인쇄할 때 얼룩얼룩함이 심하게 나타난다. 제지 가공용 안료분산제는 안료의

종류와 특성에 맞도록 개발하고 분산되어야 한다. 요즘에는 도공용 중질 탄산칼슘의 분산제로 헥사메타 인산소다, 차아 인산소다 등 축합 인산염이 사용되었으나 가수분해등에 의한 경시적 안정성, 열안정성 등 문제점이 대두되어 1970년대 후반부터 거의가 저분자량의 폴리아크릴산 소다로 대체 사용하게 되었으며 이에 대한 연구가 활성화되고 있다.¹²⁻¹⁷⁾

안료 분산의 연구는 안료의 미립자화와 미세 안료의 안정화(재응집 방지)측면에서 검토되어 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(D.L.V.O) 이론¹⁸⁾에 의해 도료 분산에 있어서 입자간에 작용하는 포텐셜 에너지가 정립되었다. 또한 도공용 중질 탄산칼슘의 분산에 관하여는 다른 안료와 같이 1970년대에 들어와서 많은 연구가 활성화되기 시작하였다.

본 연구는 폴리아크릴산 소다를 분산제로 사용하여 최근 고농도 도공의 주역으로 사용하고 있는 중질 탄산칼슘을 분산시키는데 있어 지금까지 검토된 물리·화학적 특성을 기본으로 하여 분산의 조건, 분산제 및 중질 탄산칼슘의 배합조건에 의한 분산효과를 비교검토하여 고농도 도공기술개발에 기여코져 한다.

II. 실험방법

1. 시 료

중질 탄산칼슘은 Omya Inc.에서 제공한 Omalite-90을 사용하였고, 분산제는 Korea San Nopco Co.에서 제공한 폴리아크릴산 소다를 사용하였으며 성상 및 화학적 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of dispersants*

Subject	F-120K	F-120KA	SN-5034	SN-5088
Molecular weight: (PEG base)	12,000	12,000	20,000	30,000
pH	7.2	7.2	9.7	9.7
Specific gravity	1.3	1.3	1.3	1.2
Viscosity, CPS(25°C)	350	350	300	60
Solid contents	42	42	40	30

* Data from Korea San Nopco Co.

2. 중질 탄산칼슘의 물리·화학적 성질

1) 입자의 형태

중질 탄산칼슘 입자의 형태를 조사하기 위하여 일본 Jeol사의 JSM 5300 주사 전자현미경(SEM)으로 15KV 가속전압에서 5,000배, 10,000배로 관찰하고 촬영하였으며 그 결과는 Fig. 1에 도시한 바와 같다.

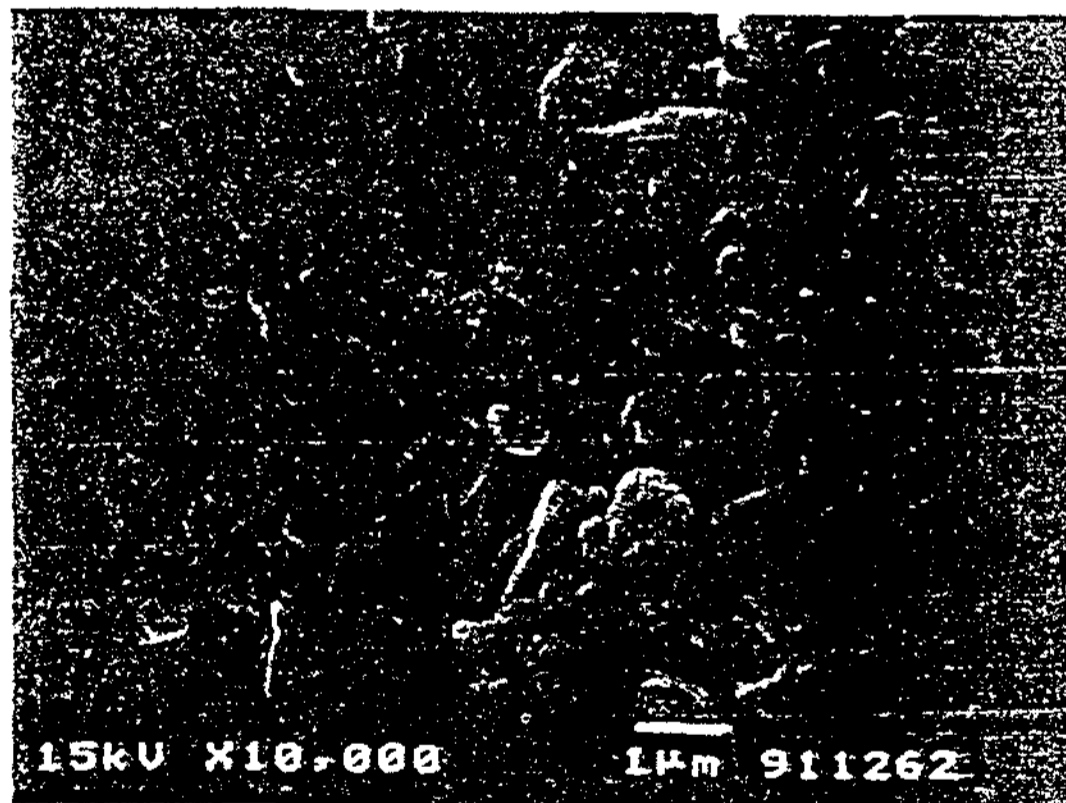
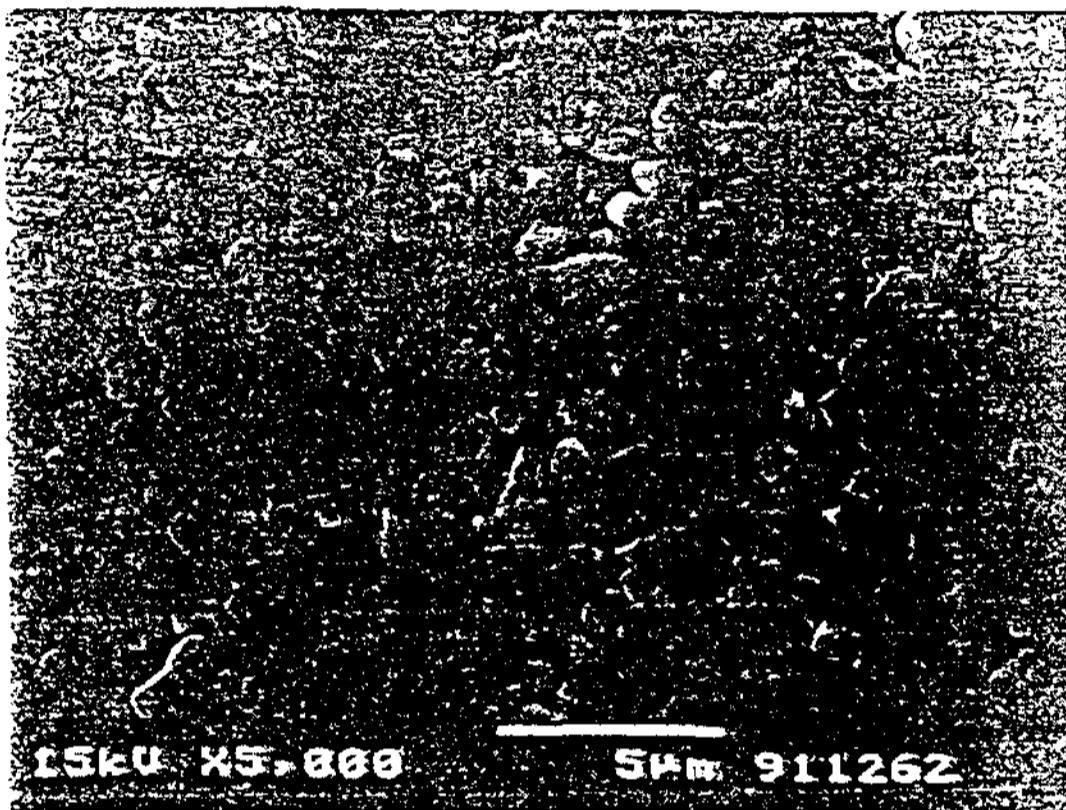


Fig. 1. Particle shape of GCC(Omyalite-90).

2) 평균입자경 및 입도분포

일본 Seishin사의 Micron Photo Sizer SKC-2000S 입도 측정기로 평균입자경 및 입도분포를 측정하였다.¹⁹⁾ 이는 광투과법에 의한 것으로 그 결과는 Table 2에 나타낸 바와 같다.

3) 광학적 성질

시료를 Sheet-Machine에서 2kg/cm²으로 2분간 가압하여 평활(平滑)하게 성형되도록 한다. 그리하

Table 2. Physical and optical properties of ground calcium carbonate

Subject	Omyalite-90
Average particle aize	0.53µ
Particle size distribution	0.0~ 0.2µ 5.2(5.2)%
	0.2~ 0.3µ 14.0(19.2)%
	0.3~ 0.5µ 29.0(48.2)%
	0.5~ 1.0µ 27.4(75.6)%
	1.0~ 2.0µ 13.4(89.0)%
	2.0~ 5.0µ 10.7(99.7)%
	5.0~10.0µ 0.3 (100)%
	10.0~15.0µ 0 (100)%
Brightness	87.3%

여 JIS P-8123 규격에 의한 종이 및 펄프 백색도 측정법²⁰⁾에 따라 측정하여 그 결과는 Table 2에 나타내었다.

4) 중질 탄산칼슘의 기본성질

중질 탄산칼슘 비중, pH, Wire 마모도, 325mesh 잔사량은 ASTM D 153-54, TAPP I Standard T 667 OS-77,²¹⁾ 일본 Filcon NF식 마모도 시험법,²²⁾ TAPPI Standard T 681 HM-83²³⁾에 의하여 측정하였으며 그 결과는 Table 3에 표시하였다.

Table 3. Basic properties of ground calcium carbonate

Subject	Omyalite-90
Specific Gravity	2.7
pH	8.8
Wire abrasion	49.0
325 mesh residues(%)	0.01

5) 분산효과 측정

본 실험에서 사용한 분산성 측정기는 일본 정기(精機)제작소 DX-1 Homogenizer을 사용하였고 점도 측정에 있어서는 BM 점도계를 사용하였다.

시료 : 중질 탄산칼슘은 분말형 초오크 성분인 Omyalite-90

스러리 조작 : 폴리아크릴산 소다의 분산제를 Table 4의 농도로 첨가량을 조절하여 Omyalite-90 스러리 전체량 300으로 제조하였다.

Table 4. Formulation of omyalite-90 slurry

Dispersion concentration(%)	Dispersant + water	Omyalite-90
50	150	150
60	120	180
70	90	210
75	75	225
80	60	240

DX-1 Homogenier로 300rpm 교반속도로 9분간 교반 분산시켜 분산효과를 비교 검토하였다. 그리고 점도는 상온에서 60rpm으로 교반하여 30초 후 측정하였다. 이 때 Rod는 No. 2-500CPS 이하, No. 3-500~2000CPS 및 No. 4-2000CPS 이상인 것을 가지고 실험하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 분산제 첨가량에 의한 분산효과

Fig. 2는 Omyalite-90의 분산제 첨가량에 의한 슬러리(75%) 점도를 측정한 결과이다. SN-5034, SN-5088은 경질 탄산칼슘용 분산제로서 비표면적이 크고 입자가 작은 경우 효과가 양호하다.

SN-5088을 제외하고 분산제 첨가량이 0.1%에서 최저 점도를 나타내며 최저 점도수준은 동일한 것으로 판단된다. 특히 적정 분산제량 이상 첨가시 점도는 상승한다. 이는 이온 농도의 상승에 따른 것으로 본다. 분산제 미량 첨가(0.05%)에서는 SN-5034와 SN-5088(이상 경질 탄산칼슘용 분산제)는 고점도를 나타내며 적정 분산제 첨가량(최저 점도 해당) 이상에서는 첨가량 증가시 점도 상승률이 완만하다. 이 결과로 보아 Omyalite-90의 분산제로서는 F-120K, F-120KA가 유리한 것으로 나타났다.

2. 분산시간에 의한 분산효과

Fig. 3는 F-120K 첨가량별 분산시간에 대한 Omyalite-90(75% slurry)의 점도를 나타낸 것이다. 분산제 미량 첨가의 경우 분산시간에 따라 점도가 상승하며 이는 분산시간 증가에 의한 평균입자 지름 감소, 비표면적 증가 요인으로 추정된다. 그리고 최적 첨가량의 범위에서는 분산시간에 따라 점도가 안정상태

를 보인다. 과량 첨가시 초기 점도는 높으며 분산시간에 따라 약간 감소상태에서 안정화 경향을 보인다.

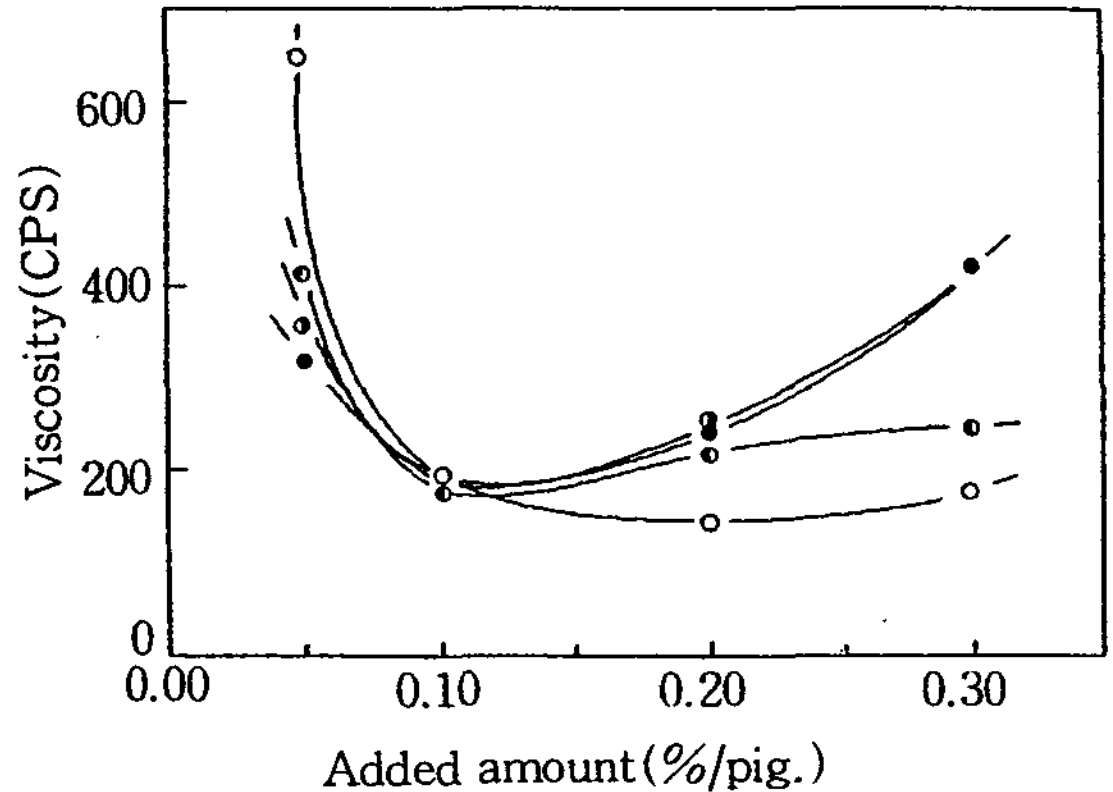


Fig. 2. Slurry viscosity according different dispersants & added amounts(unit : CPS, s/s).

● : F-120K ● : F-120KA
 ⊙ : SN-5034 ○ : SN-5088

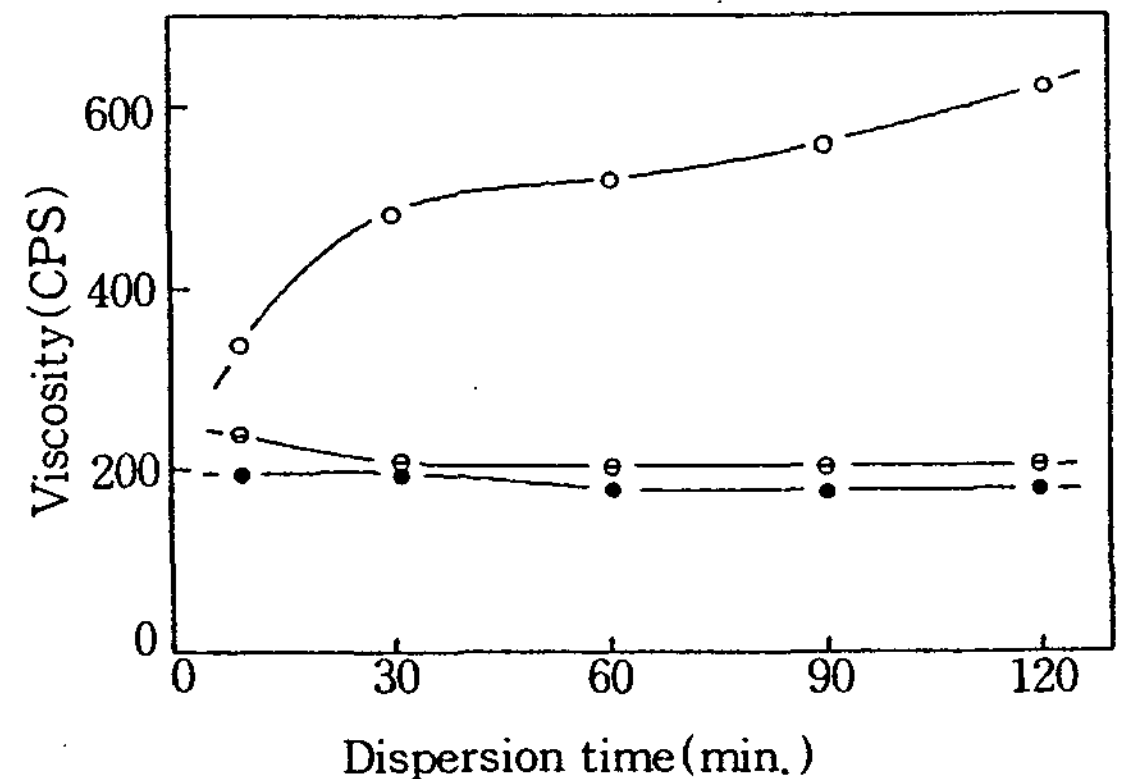


Fig. 3. Slurry viscosity according to added amount & dispersion time of F-120K.

○ : 0.05% ● : 0.1% ⊖ : 0.2%

3. 분산제별 슬러리 점도

Fig. 4는 분산제별(0.2%/중탄) 분산시간에 대한 Omyalite-90(75% Slurry)의 점도를 나타낸 것이다. F-120K가 최적 분산제 소요량이 가장 낮고 30분 분산 이후부터 점도 안정화가 유지된다. 그리고 SN-5043, SN-5088은 분산시간 증가에 따라 점도가 상승하는데 이는 분산을 계속함으로 입자의 비표면적이 증가되기 때문으로 추정된다.

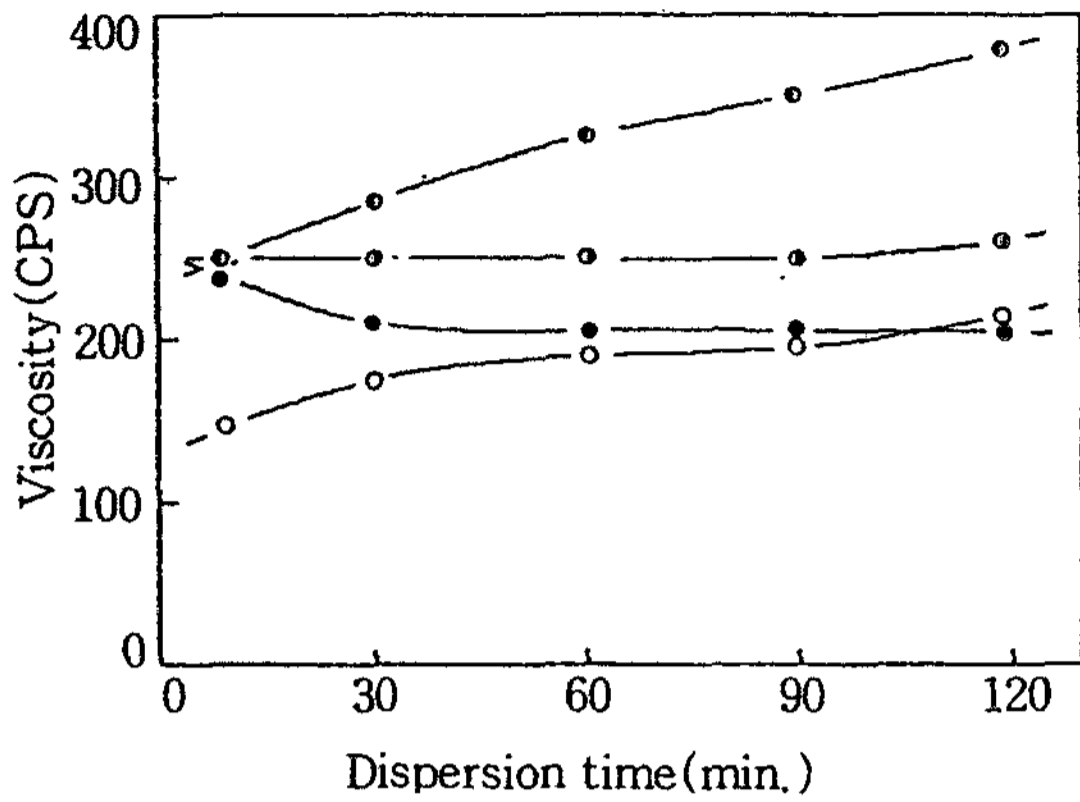


Fig. 4. Slurry viscosity according to different dispersants & dispersion time.

● : F-120K ○ : F-120KA
 ● : SN-5034 ○ : SN-5088

4. 중질 탄산칼슘 슬러리의 분산제 첨가량 및 분산 온도에 의한 분산효과

Omyalite-90(슬러리)의 분산제 첨가량, 분산온도에 의한 슬러리 점도를 측정하였다. 그 결과를 Fig 5~8에 표시하였다.

분산농도, 분산제 첨가량, 분산온도와 점도의 관계를 보면 분산제 첨가량이 낮거나 없을 경우 분산온도 상승에 의한 점도는 증가 경향을 보이며 분산제 첨가량이 어느 수준 이상에서는 분산온도가 증가하더라도 슬러리 점도는 감소한다. 즉 어느 분산제 첨가량의 범위에서 분산온도의 변화에 대한 점도의 변화가 일정한 임계점이 있을 것으로 본다. 온도 증가에 대한 점도가 감소하기 시작하는 분산제 양을 슬러리 분산 농도별로 추정하였는데 첨가량을 점도 그래프에서 60℃ 점도와 40℃ 점도가 교차하는 점으로 구하였다. 여기서 분산제 첨가량은 물 100g에 대한 용해도로서 환산하였는데 분산제 첨가량 = 분산제 % (S/S) × 슬러리 농도 / (1 - 슬러리 농도)로 하였다. Fig. 9는 분산농도, 분산제 첨가량, 한계 안료 체적 농도를 나타낸 것인데 분산 농도 50, 60, 70%까지는 첨가량이 직선 비례를 나타내고 75%에서는 직선으로부터 편차가 나타나기 시작하였는데 이는 한계 안료 체적 농도가 70~75% 사이에 존재하기 때문으로 추정되며 75%에서는 한계 안료 체적 농도 + α를 극복하기 위하여 분산제가 추가 소요되는 것으로 생각

된다. 이와 같은 곡선 형태가 임계점에서의 물성 변화를 나타낸다면 각 농도의 기울기의 교차점으로부터 분산제가 첨가되지 않을 경우의 한계 안료 체적 농도를 구하면 71.5%이다. 또한 분산제가 첨가되지 않을 경우 슬러리 점도는 온도 증가에 따라 증가함으로 한계 안료 체적 농도는 온도 증가에 따라 감소함이 예상된다.

IV. 결 론

최근 제지 도공(塗工)을 하는데 있어서 고농도 도

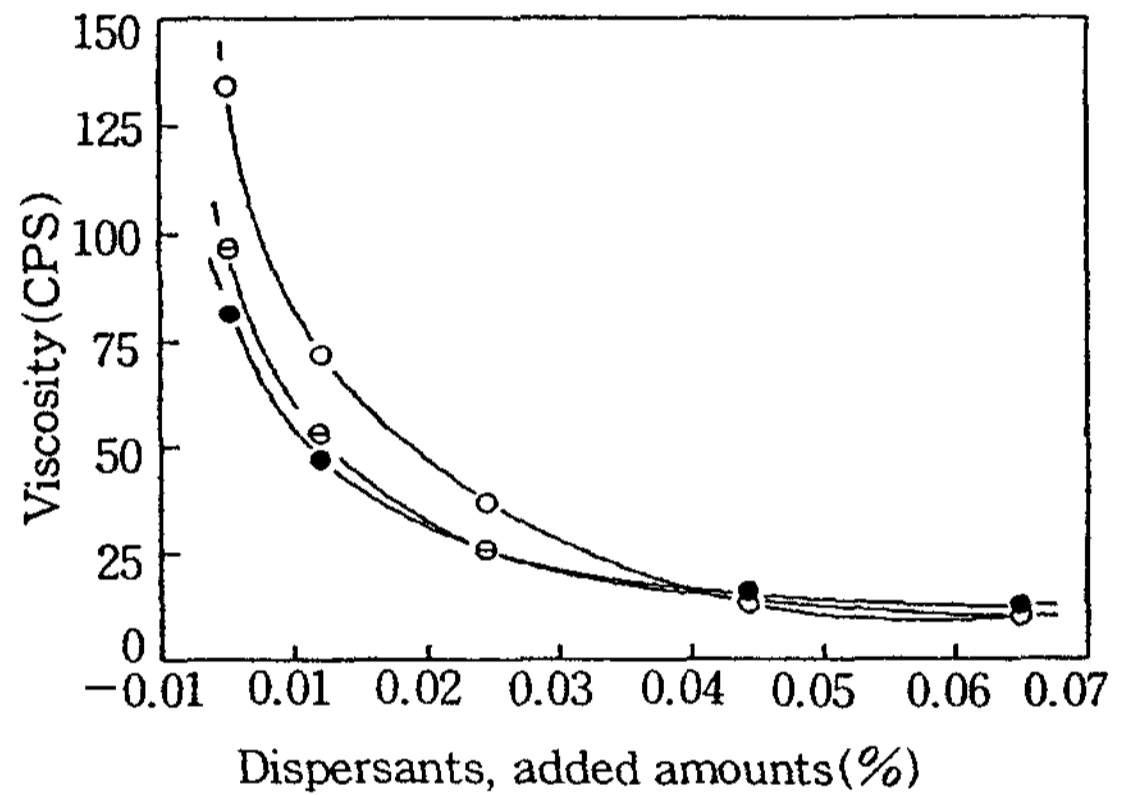


Fig. 5. Slurry viscosity according to added amount of dispersant & dispersion temperature at 50% slurry.

● : 20℃ ⊖ : 40℃ ○ : 60℃

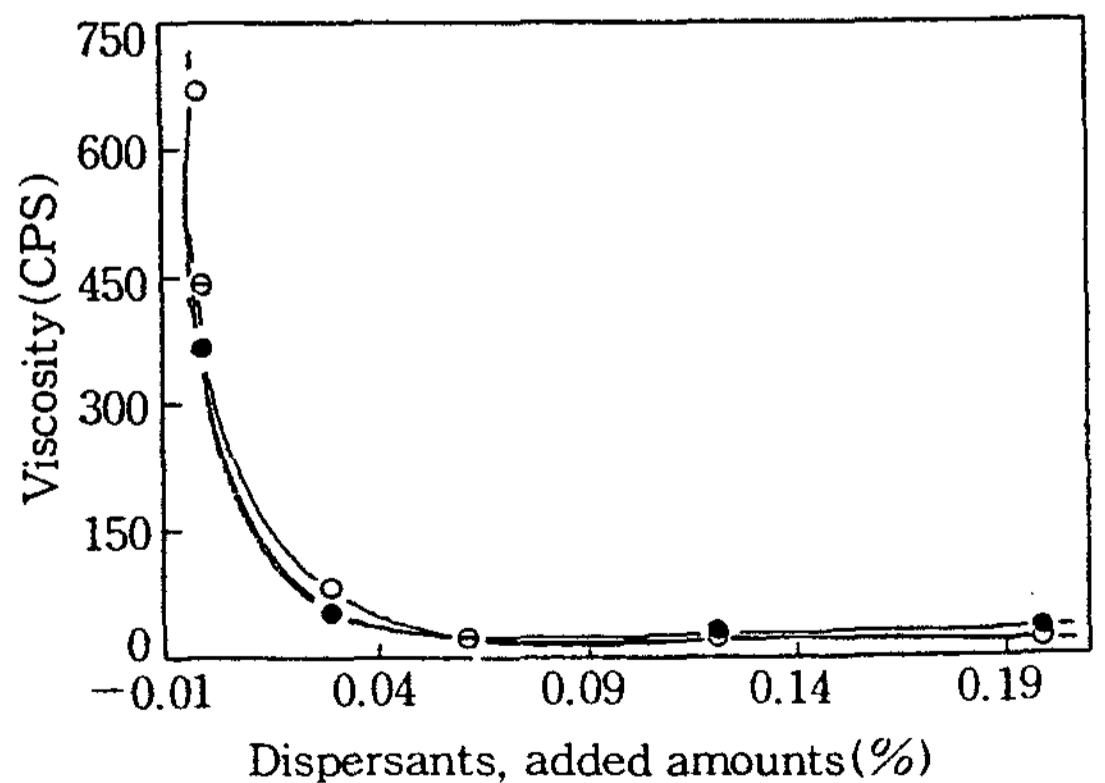


Fig. 6. Slurry viscosity according to added amount of dispersants & dispersion temperature at 60% slurry.

● : 20℃ ⊖ : 40℃ ○ : 60℃

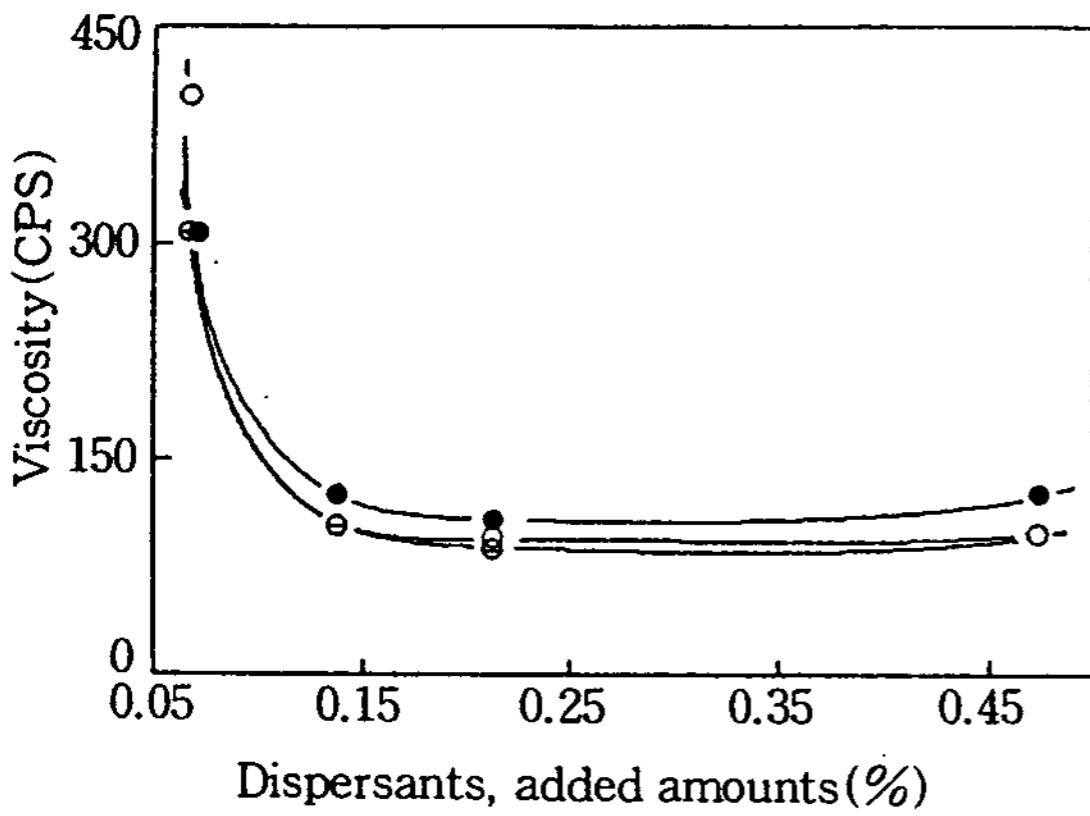


Fig. 7. Slurry viscosity according to added amount of dispersants & dispersion temperature at 70% slurry.
● : 20°C ⊖ : 40°C ○ : 60°C

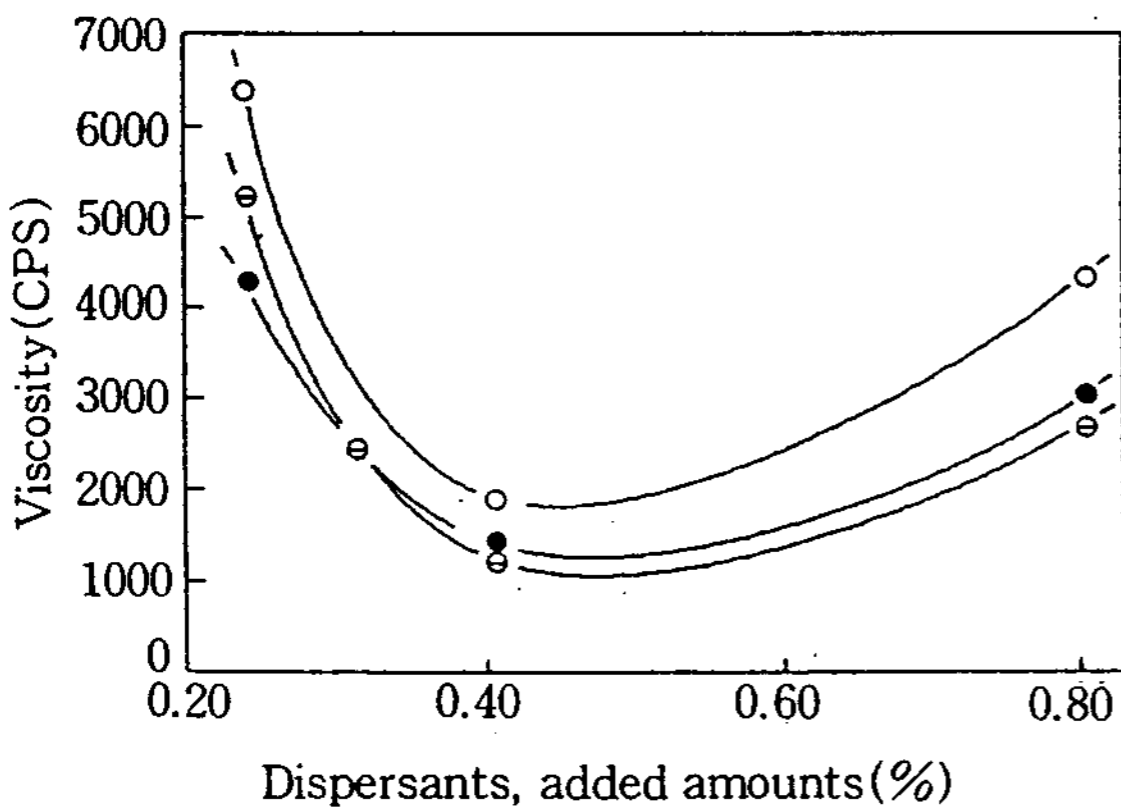


Fig. 8. Slurry viscosity according to added amount of dispersant & dispersion temperature at 80% slurry.
● : 20°C ⊖ : 40°C ○ : 60°C

공의 주역인 중질 탄산칼슘의 도공적성, 제품적성을 조사하고 이 안료를 폴리아크릴산 소다 계통의 분산제로 분산하는데 있어서 분산제의 성분별, 성분 비율별, 분자량별로 비교 연구하고 분산조건을 달리하여 분산시 분산효과에 미치는 경향을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 분자량이 높은 폴리아크릴산 소다 분산제는 비표면적(比表面積)이 크고 입자가 작은 중질 탄산칼슘 분산에 유리하였다.

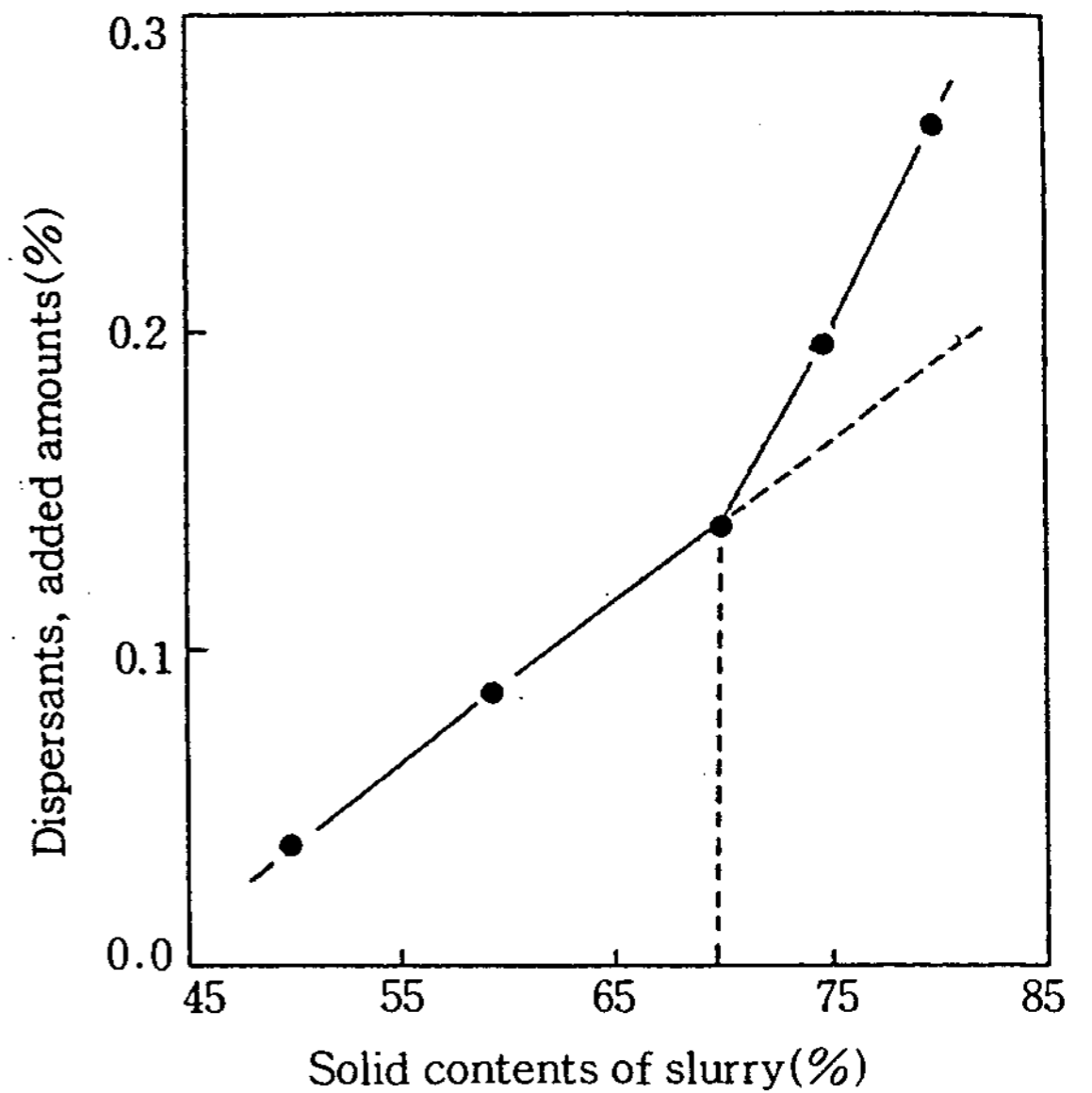


Fig. 9. Critical dispersants demands according to dispersion concentration

2. 분산제 첨가량 증가에 의해 점도는 떨어지나 적정 분산제 첨가량 이상으로 과잉첨가시 점도는 다시 상승하며 이는 이온농도 상승에 기인한 것으로 생각된다.
3. 분산시간에 의한 분산효과는 무첨가, 미량첨가로 분산시간 증가에 의해 점도는 상승하는데 이것은 분산에 의해 평균분자 지름이 감소되고 비표면적이 증가하기 때문이다. 적정 분산제 첨가량 첨가로 점도는 안정상태를 보인다.
4. 분산온도에 의한 분산효과는 분산제 첨가량이 미량일 때는 분산온도 상승에 의해 점도가 상승한다. 이것은 분산농도가 낮을 수록 심하다. 분산제 첨가량이 적정수준일 때 분산온도 상승에 의한 점도는 유사하다. 즉 어느 분산제 첨가량 범위에서 분산온도에 대한 점도의 변화가 임계점이 있다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. J. P. Casey, Pulp and Paper 3rd Ed., Vol. IV, 2028~2040(1983)
2. Carbital, A Fine ground calcium carbonate;

- present use and future prospects. ECC Japan Technical Service, 1~12.
3. 田中宏一, 최근 제지용 탄산칼슘 안료에 관하여 (1990)
 4. Ludwig Huggenberger, Werner Kogler and Manfred Arnold, The future role of ground calcium carbonate in paper coating, *Tappi*, 62(5), 37~41(1979)
 5. L. W. Huggenberger, Calcium carbonate scope of application and limitation tappi coating conference, 3~11(1983)
 6. I. Reinhold and H. Ullrich, Possibilities and limitation of high solids coating colors, *Tappi*, 63(1), 47(1985)
 7. T. C. Vanya, Increasing application solids and optimizing coating formulation can improve coated paper properties, *Tappi*, 65(5), 87~89(1982)
 8. R. L. Van Gilder and R. D. Purfeerst, the effect of coating color solids on properties and surface uniformity, *Tappi*, 69(5), 62~68 (1986)
 9. 정태영, 고농도 도공과 제품적성 제지계, 11, 23~31(1990)
 10. Dan Eklund, 고농도 도료-유동성 및 보수성, *Tappi*, 62(5), 43(1979)
 11. 兵口千里, Coating color의 high solid에 관하여 제4회 제지도공기술 세미나, 30~41(1988)
 12. J. P. Casey, Pulp and Paper 3rd Ed., Vol. IV, 2100~2104(1983)
 13. D. Robert, Athey, Jr., Polymeric organic dispersants for pigments, useful structure and their evaluations, *Tappi*, 58(10), 55~61(1975)
 14. M. E. Rohmann, The influence of sodium polyacrylate on the properties of coating colors, *Tappi*, 57(5), 96(1974)
 15. A. S. Mallet and R. L. Craig, The effect of the molecular weight of sodium polyacrylate on pigment dispersions, *Tappi*, 60(11), 101~104(1977)
 16. 林良宏, 渡邊勝信, 탄산칼슘용 분산제에 있어서, San Nopco Technical Service, 4~8(1973)
 17. Lesli pitts, The dispersion and stabilisation of modern coating formulation, Allied colloids Ltd.(1989)
 18. D. L. V. O., Theory of the stability of Lyophobic Colloid, Elsevier publishing Co., U.S.A.
 19. 입도분포 및 평균입자지름 측정방법(광투과법에 의한)
 20. 백색도 시험방법
 21. 중질 탄산칼슘 슬러리 pH 측정방법
 22. 중질 탄산칼슘 wire 마모도 시험방법
 23. 중질 탄산칼슘의 mesh 잔사(殘渣) 시험방법