

製紙의 澱粉處理에 關한 考察

吳 世 雄*

A Study on Starch in Paper Process

Sei—Woong Oh

A B S T R A C T

This thesis examines the use of starch in a paper process.

The result show that oxidized starch and enzyme converted starch are used for the surface sizing and the pigment coating, and that starch, α -starch, oxidized starch, and cation starch are used for the internal sizing.

要 約

製紙工程에서 澱粉의 處理에 대하여 考察하였다. 考察結果 表面處理劑와 顔料 coating 劑에는 濕潤强度가 높고 浸透性이 좋은 酸化澱粉, 효소變性澱粉이 이용되고, 内部添加劑에는 澱粉, α -澱粉, 酸化澱粉, cation澱粉등이 이용되고 있으나 cellulose와 澱粉유출을 막아 폐수처리가 용이하며 종이의 强度, 印刷適性을 위해 cation澱粉을 PVA와 함께 處理한다.

I . 序 論

製紙에서의 澱粉(starch)은 주로 表面處理劑, 코팅제, 内部添加劑, 板紙의 層間接着劑 등에 이용되며¹⁾ 종이의 표면강도, 紙力增強, 종이의 保存, 平滑度, 充填劑의 유지성, 印刷適性의 개선을 위해 澱粉(starch)을 物理, 化學的處理로 構造骨格을 變化시킨 變性澱粉으로 처리하므로 이에 대하여 알아보하고자 한다.

1. 1 澱粉의 構造

澱粉(starch)은 물과 공기중의 CO₂를 吸收하여 태양에너지와의 同化作用에 의하

* 仁川專門大學 印刷科

여 합성하는 천연고분자 물질로써 glucopyranose 이며 強力한 화학결합에 의하여 結合된 D-glucose unit 가 重合된 기대한 천연고분자이다.

대부분의 澱粉은 2 가지의 polysaccharide fractions 즉 $\alpha-1,4$ 結合으로 수백의 重合도를 가진 아밀로스 (liner fraction : 그림 1) 와 $\alpha-1,6$ 結合에 의한 수만 내지 수천만의 重合도를 형성하고 있는 아밀로펙틴 (branched fraction : 그림 2) 으로 되어있다.

表 1 은 澱粉의 種類를 나타내고 있으며, 또한 成分은 cellulose 와의 親和力이 낮기 때문에 物理, 化學적으로 치리한 變性澱粉을 製紙에 많이 利用한다. 表 2 와 表 3 은 變性澱粉類와 그 用途를 나타내고 있다.

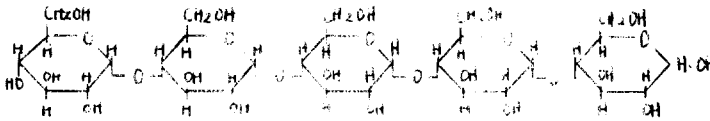


그림 1. Amylose 의 구조

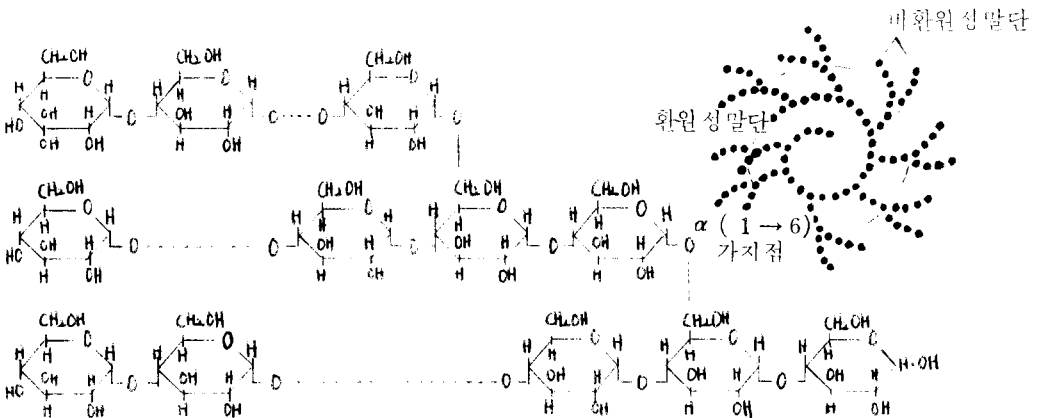


그림 2. Amylopectin 의 구조

표 1. 각종 전분의 특성^{4,5)}

전분종류	구성비율 (%)		입자크기 (μ)		호화온도 (C)	팽윤력 (90C)	용해도
	아밀로스	아밀로펙틴	범위	평균			
옥수수전분	24	76	5-26	15	62-72	24	25
찰옥수수전분	1	99	5-25	15	63-72	-	-
고아밀로스전분	75	25	3-25	20	66-92	-	-
소맥전분	25	75	2-35	20	52-63	21	41
쌀전분	18	82	3-8	5	61-78	-	-
찹쌀전분	1	99	-	-	55-65	-	-
수수전분	25	75	6-30	26	69-75	-	-
찰수수전분	1	99	6-30	26	68-74	-	-
감자전분	23	77	15-100	33	59-68	>1,000	82
타피오카전분	18	82	10-35	-	58-79	71	48
야자전분	25.8	74.2	15-70	-	74	97	39

표 2. 變性 澱粉의 分類⁵⁾

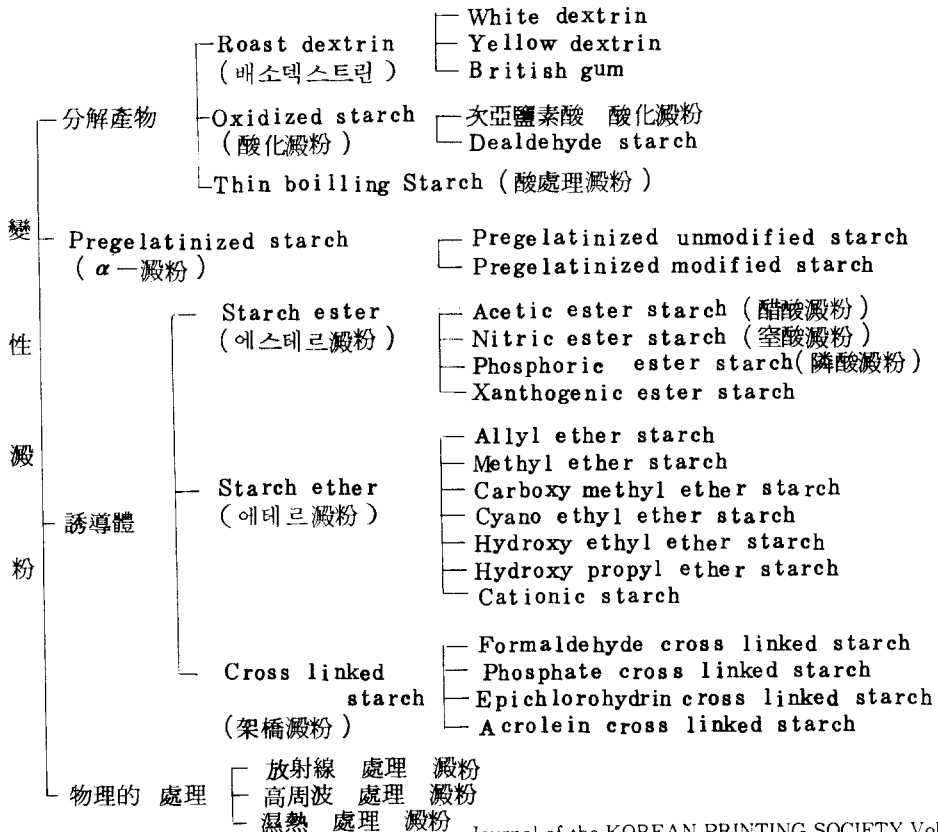


表 3. 변성전분의 用途

製 品		種 類	用 途	
變 性 澱 粉	分解物	Roast dextrin	<ul style="list-style-type: none"> • White dextrin • Yellow dextrin • British gum 	<ul style="list-style-type: none"> • Adhesive ingredients • Ore separation • Paints • Textile finishing • Insecticides
		Oxidized starch	<ul style="list-style-type: none"> • Sodium hypochlorite starch • Dialdehyde starch 	<ul style="list-style-type: none"> • Paper Ind. (for sizing) • Textile warp sizing • Manufacture of clay coated paper • Food base & additives
		Thin-boiling starch		<ul style="list-style-type: none"> • Gypsum wall board • Component of gum drop candies • Textile sizing
	誘導體	Starch ether	• Allyl ether	<ul style="list-style-type: none"> • Finishing for textile • Paints
			• Methyl ether	<ul style="list-style-type: none"> • Sizing for textile • Stabilizer for colloid of emulsified sol'n
			• Carboxy methyl ether	<ul style="list-style-type: none"> • Auxiliary for textile processing & dye • Flocculating agent • Filth treating agent
			• Hydroxy ethyl ether	<ul style="list-style-type: none"> • Adhesive for paper sizing • Textile warp sizing
			• Hydroxy propyl ether	<ul style="list-style-type: none"> • Baby food
			• Cationic starch	<ul style="list-style-type: none"> • Wet end additives • Emulsifying agent • Retention aids for pollution control • Flocculating agents
	粉	Starch ester	• acetic ester	<ul style="list-style-type: none"> • Food industry
• nitric ester			<ul style="list-style-type: none"> • Good clarity • Stability • High viscosity 	
Cross-linked starch		• phosphoric ester	<ul style="list-style-type: none"> • Various detergents 	
		• xanthogenic ester	<ul style="list-style-type: none"> • Baby food, pie filling 	
		• Phosphate cross linked starch	<ul style="list-style-type: none"> • Printing paste, adhesives 	
		• formaldehyde crosslinked starch	<ul style="list-style-type: none"> • Pie filling, canned soups, gravies & sauce • Bady food, salad dressing • Water proofing 	
Pregelatinized Starch (α -starch)	• Epichlorohydrin cross-linked starch			
	• Acrolein cross-linked starch			
		• Natural α -starch		
		• Modified α -starch	<ul style="list-style-type: none"> • Form sand cores in foundry operation • Instant food • Oil well drilling • Food base, additives 	

II. 考 察

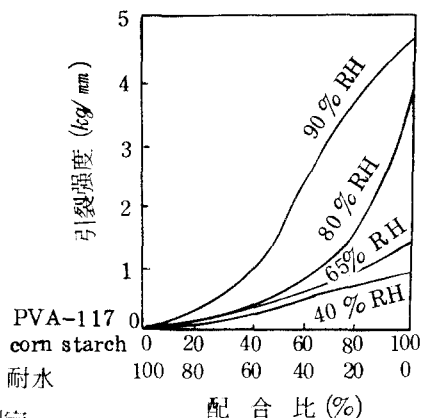
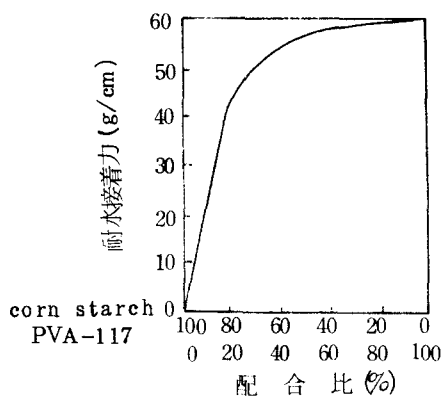
2.1. 表面處理劑

종이의 표면에 전분 (starch), poly vinyl alcohol, carboxyl dimethyl cellulose, poly acryl amide 등의 接着劑를 도포하는 것은 표면강도 증가, 종이표면의 平滑性增加, 印刷適性的 向上을 위해서이나 澱粉 자체만으로는 接着性, 耐水性, 濕潤耐摩耗性, 強度등의 문제점 때문에 이들과 함께 處理한다. (表 4, 그림 3, 그림 4)

表 4. PVA와 전분의 接着性 比較

接着劑量 (固形分) (g/cm ³)	接 着 力 (g/cm)		
	PVA - 117 重合度 1750, 鹼化度 98.5%	PVA - 105 重合度 500, 鹼化度 98.5%	澱 粉
1	140	—	—
2	195	155	—
3	235	185	—
4	275	220	140
5	310	—	—
6	350	275	175
7	380	295	185
8	—	305	—
10	—	—	192
15	—	—	229

PVA-117 9.63%溶液 (500 cps) } 常溫
 PVA-105 18.1%溶液 (500 cps) }
 澱 粉 18% 溶液 (200 cps) 150 °C



全固形分量 : 17% 塗布 : 30g 溶液 / m² 耐水
 接着力은 20 °C, 24hr 水中에 浸漬後測定

그림 3. PVA-전분混合系の 耐水接着力

그림 4. PVA-전분混合皮模의 引裂強度

그림 3 과 같이 전분에 PVA의 混合比 약 30%로 전분의 내수 接着力은 현저하게 개선됨을 보여주고 있다.

最近 세계적으로 Pulp 원목의 부족과 Pulp 化技術의 발달로 針葉樹에서 활엽수로 전환이 되고 있으나 활엽수는 針葉樹에 비해서 強度가 약하므로 印刷時에 잉크의 tack에 의해서 종이의 뜨김이 발생되고, 紙粉이 판통면을 더럽히므로 여기에 澱粉을 처리하여 紙層을 결합시킴으로써 종이표면의 강도와 잉크의 發色이 鮮明하고 ink vehicle의 吸收가 증가되므로서 印刷適性이 向上되며, 印刷速度의 고속화와 종이의 경량화와 紙力增強이 必要하므로 紙力增強을 위해 전분(starch), 식물검 또는 폴리아크릴아미드로 처리하므로 분자내에 수산기나 아미드기를 가진 고분자 화합물의 수산기나 아미드기는 그 자체가 상호간 또는 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스 분자중의 수산기와 수소결합을 형성 섬유간 수소결합의 수를 증가시켜 高分子 사이에 작용하는 분자간 應集力과 종이의 건조강도를 늘려준다.(表 5. 그림 5.)

表 5. 各種有機基와 물과의 接着力

group	1分子당의 接着力 × 10 ⁴ dyn	接着力 psi	接着energy kcal/mole
-COOH	3.47	2,340	2.71
-CH ₂ OH	4.38	3,250	2.61
-CHO	2.50	2,220	1.99
>C=O	1.63	1,540	1.78
-NH ₂	2.10	1,470	2.44
>NH	1.79	1,240	2.07
-O-	4.50	1,930	2.56
-C=C-	0.113	79	2.17
O CH ₃ -C-	1.15	2,430	1.08

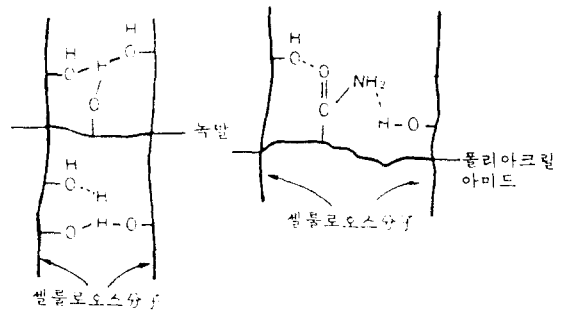


그림 5. 紙力增強劑에 의한 水素結合의 補强

Cobb와 Lowe^{7,8)}는 종이의 氣孔도와 점도, 잉크의 浸透關係를 다음과 같이 나타냈다.

$$d^2 = \frac{r\sigma \cos \theta t}{2 \mu}$$

- 여기서 d : 종이內로 잉크가 침투되는 깊이
- r : 종이氣孔度의 반지름
- σ : 澱粉溶液의 표면인장력
- θ : 고체와 接着된 液體接觸角
- t : 종이에 잉크가 침투되는 시간
- μ : 점도계수

d 의 값은 종이의 種類에 따라 다르지만 일반적으로 적을수록 좋다.

표면처리 에 쓰이는 PVA-澱粉混合系에 의한 성질을 그림 6에 보여준다.

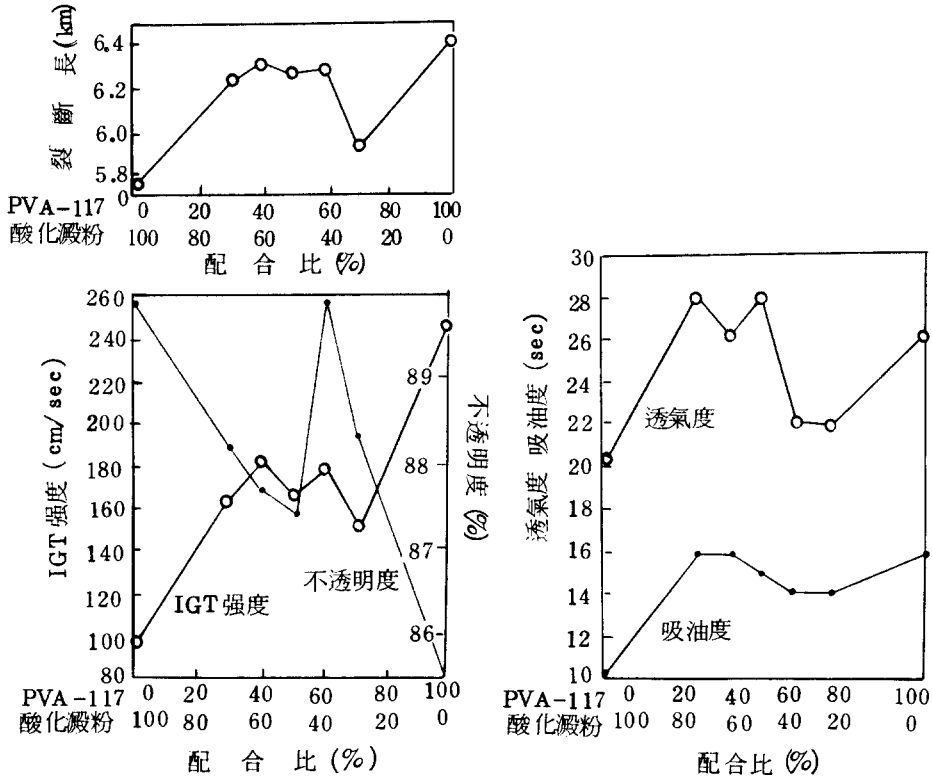


그림 6. PVA-전분混合系에 의한 表面 사이스紙의 性質 (塗布量 1 g/m^2)

그림 7.에 PVA와 전분의 혼합비에 의한 내유성 관계를 나타내고 있다.

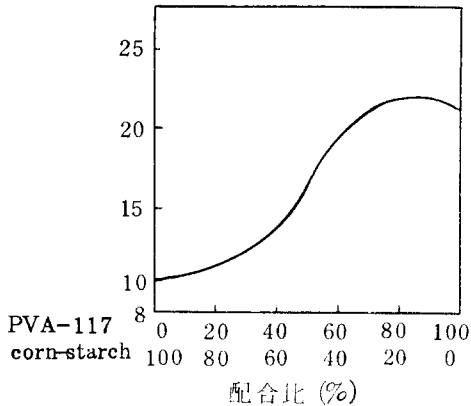


그림 7. PVA - 전분 配合比와 耐油性의 關係

PVA의 混合比 증가시 耐油性은 向上하고, 60% 이상에는 平衡치로 되며, 이상의 결과 (그림 6. 그림 7.)에 의하여 PVA와 전분의 混合比는 PVA가 40~60%에 대하여 전분 60~40%가 적당하게 나타났다.

2.2. 顔料 Coating

顔料 Coating은 종이의 표면을 白色, 平滑하게 하고 잉크의 吸收을 좋게하기 위하여 안료입자 Clay, CaCO₃, TiO₂ 등을 接着劑인 Casein, 澱粉, latex, PVA로 도포처리한 종이로 印刷하므로써 網點의 再現性은 좋아진다.⁹⁾

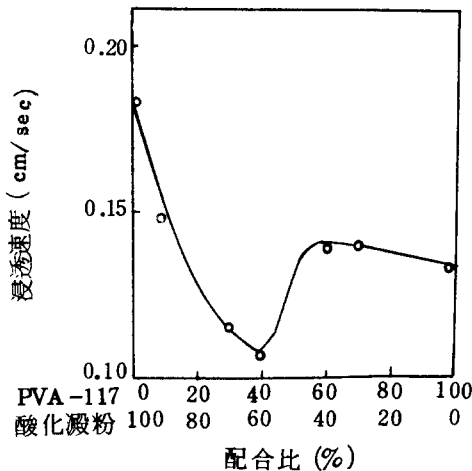
종래 binder로서는 接着力이 강하고, 光澤, 耐水性, 塗工性이 우수한 casein이 주로 사용되어 왔다. 그러나 價格의 급등과 供給能力 감소로 現在는 澱粉과 latex로 coating binder한다.

Coating binder에 사용되는 전분은 平滑性을 좋게하기 위하여 高濃度, 低粘度가 요구되기 때문에 산화전분과 효소변성전분을 이용하므로써 耐油性, 印刷光澤, 平滑度를 向上시킨다.(표 6.)

전분의 배합비는 전분의 배합비가 높을수록 침투속도가 높고, PVA의 배합비가 30~40% 함유되어 있을 경우 침투속도는 최소로 나타난다. (그림 8.)

表 6. PVA-전분 混合系에 의한 印刷用上質紙의 사이징 例¹⁰⁾

	1	2	3
기 계 속 도 (m / min)	220	220	220
사 이 징 장 치	사이즈프레스	사이즈프레스	사이즈프레스
사 이 징 온 도 (° C)	55 ~ 60	55 ~ 60	55 ~ 60
坪 量 (g / m ²)	85	85	85
混 合 比			
PVA-117 (重合度 1750 鹼化度 98.5%)	—	60	40
酸 化 澱 粉	100	40	60
사 이 징 액 농 도 (%)	6.0	3.8	4.4
固 形 分 塗 布 量 (g / m ² 片 面)	1.4	0.6	0.9
I G T Pick (cm / sec)	53	107	91
平 滑 度 (sec)	130	170	130
耐 油 性 (sec)	6	24	14
印 刷 光 澤 (%)	81	88	85



測定條件 全濃度 : 7% 로라速度 : 110 cm/sec 印壓 : 10⁴cg/cm²

그림 8. PVA-전분 配合比와 침투성의 關係

2.3. 内部添加劑

초지시 펄프등의 紙料과 함께 添加하는 成分은 乾紙強度의 增加와 종이표면 강도를 向上시키기 위함이며, 澱粉, α -澱粉, 酸化澱分, cation 澱粉으로 처리한다. 전부 成分 添加劑의 結晶은 添加된 成分의 紙料에 定着이 cation 成分을 除外하고 定着劑 $Al_2(SO_4)_3$ 을 사용했을때 30~50% 정도로 좋지못해, 未定着된 成分이 廢水에 流出된다.

Cation 成分은 廢水處理를 輕減하는 장점이 있어, 微細纖維와 填料의 定着劑로 많이 活用되고 Pulp纖維에 좋게 吸收해서 紙力增強效果를 돕는다.

Leech 에 ¹¹⁾ 의하면 종이강도의 依存은 ①纖維의 強度 ②纖維와 纖維 간의 結合強度 ③結合數 ④結合의 分布에 의한다고 하고 있다.

III. 結 論

製紙에 있어서 紙力強度, 紙表面強度, 平滑性, 濕潤強度, 印刷適性등을 向上시키기 위하여 어떤 成分을 活用, 어떤 加工操作을 適用하는가는 매우 중요한 문제이다. 그러나 成分자체만으로는 이들 효과를 충족하지 못하므로 PVA와 併用處理한다. PVA와 成分의 混合比는 PVA가 40~60%에 對하여 成分이 60~40%가 가장 적합하게 나타났다.

종래에 종이의 定着劑로 $Al_2(SO_4)_3$ 을 처리하므로써 종이의 헤어짐과 保存성이 좋지 못했으나 紙料에 定着이 좋은 cation 成分을 처리하여 헤어짐과 保存성을 높였다.

활엽수 使用比率의 증가와 印刷技術의 발달로 size劑, coating binder에의 成分사용량은 점점 증가하고 있었으며, 澱粉誘導體의 개발과 活用に 대한 연구가 시급하다.

REFERENCES

1. 澱粉科學 핸드북, 1977, p.579.
2. Edward, K.N. (1967): Starch; Chemistry and Technology, Vol. II (Roy, L.W. and Eugene, F.P., eds.), Academic Press, p.121.
3. James, P., C. (1961) : in Pulp and Paper (James, P. C., ed.), Interscience Publisher. Vol. II, p. 1021, 1104, Vol. III, p. 1551.

4. Radley, J.A. : Examination and Analysis of Starch and Starch products.
p. 1~31.
5. 第5回 變性澱粉技術 Seminar, SUN HILL GLUCOSE CO., LTD, 1987.
6. Pulp. 종이기술편람, 1985, p. 587~601.
7. Cobb, R.M. and Lowe, D.V., Paper Trade Journal, 1934, 98(12), 43.
8. Cobb, R.M., *ibid.*, 1935, 100(16), 42.
9. Anon., Starch and Starch Products in Paper Coating, TAPPI Monograph
No. 17, 1957.
10. 豊島賢太郎 ; ポバール (高分子刊行會), 213(1970)
11. Leech, H. J., TAPPI, 1954, 37(8), 343.