

# 신문용지의 제조공정과 품질 개선을 위한 양성전분의 탐색

이 학 래<sup>†</sup> · 류 훈 · 함 충 현 · 조 석 철\*

## Exploitation of Cationic Starches for Improving Papermaking Process and Quality of Newsprints

Hak Lae Lee<sup>†</sup>, Hoon Ryu, Chung Hyun Ham, and Seok-Cheol Cho\*

### ABSTRACT

To evaluate the efficiency of various cationic starches in improving retention, drainage and strength properties of newsprints, which are being made using extensive amount of domestic recycled wastepapers in a highly closed papermaking system, diverse cationic starches have been prepared and tested.

In the case of cationic starches with low charge density, as the degree of substitution increases, fines retention increased. Results also showed that the retention efficiency decreased substantially for cationic starches with low DS when the conductivity of white water increased.

Tensile strength increased with the addition of cationic starches, and then decreased. On the other hand, internal bonding strength increased linearly with the addition of cationic starch. Oxidizing treatment of cationic starch was detrimental for retention and freeness improvement. Also crosslinking treatment of wet processed cationic starches made cationic starches less effective in retention and drainage.

### 1. 서 론

최근 들어 환경보호, 자원절약 및 산업의 경제성 확립을 위하여 전세계적으로 자원의 재활용에 대한 관심이 고조되고 있으며, 이와 때를 같이하여 각종 재활용 촉진을 위한 법규와 제도가 강화되고 있다. 이러한 변화는 제지산업의 경우 재생펄프 사용량 증가로 나타나고 있다. 실질적으로 그 동안 고지를 주원료로 사용하던 신문지, 판지 및 라이너지 등의 지종에 있어서는 고지 사용비율이 점차 높아지고

있으며, 천연펄프를 주원료로 이용하던 고급 인쇄용지와 화장지에서도 재생펄프의 사용이 시도되거나 확대되고 있다. 뿐만 아니라 전지종에 걸쳐서 고수율 펄프의 활용 증대를 통한 산림자원 보호 및 경제성 확립에도 많은 노력이 경주되고 있다. 이러한 고지 및 고수율 펄프의 이용 증가 추세는 단순한 경제적 이유에서만뿐만 아니라 갈수록 강화되고 있는 환경보전과 자원절감을 달성하기 위해서 지속되리라고 판단된다.

신문용지의 재활용률 증가, 특히 국산 신문고지

• 서울대학교 농업생명과학대학 임산공학과(Department of Forest Products, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Suwon 441-744, Republic of Korea).

\* 연세대학교 생명공학과(Department of Biotechnology, Yonsei University, Seoul 120-749, Republic of Korea).

† 주저자(Corresponding author): e-mail: lhakl@plaza.snu.ac.kr

의 재활용률 증가현상은 전세계적으로 나타나고 있는 고지 사용량 증가에 따른 수입난을 극복하고 국내 고지 자원을 활용한다는 측면에서 매우 긍정적인 일면이 있지만 거둬들인 재활용에 따른 품질 저하 가능성 또한 내포하고 있다.<sup>1,2)</sup> 하지만 소비자의 고품질 제품에 대한 요구는 급속히 높아지고 있기 때문에 이를 충족시키기 위한 새로운 기술 개발도 시급히 요청되고 있다.

지류의 거둬들인 재활용에 따른 품질 저하의 문제를 해결하기 위하여 재생섬유의 효과적인 활용에 관한 연구 가운데 자연계에 풍부하게 존재하는 전분을 변성시켜 적용함으로써 재생펄프의 강도 저하를 보완하는 방법을 생각할 수 있다. 이는 경제성과 적용성 측면에서 가장 효과적인 해결 방법의 하나라 할 수 있다.<sup>3-9)</sup> 재생펄프의 이용과 함께 날로 엄격해지는 폐수 배출규제에 대응하기 위하여 제지공정의 폐쇄화 방안이 적극 검토되고 있거나 실제로 적용되고 있다.<sup>10)</sup> 이에 따라 초지계의 백수 조건이 악화되고 있으며 앞으로 이러한 추세는 심화될 것이 자명하다.<sup>11,12)</sup> 이러한 백수수질의 악화는 각종 첨가제의 기능 저하를 유발시키므로 공정 폐쇄화에 대처할 수 있는 새로운 기능성 첨가제의 개발이 선행되지 않는다면 보류되지 못한 첨가제 혹은 미세분이 초지계를 오염시키는 악순환이 거듭될 것이 자명하다.<sup>13,14)</sup>

따라서 고지 재활용 및 공정 폐쇄화에 적극적으로 대처하기 위해서는 변화되는 원료 및 용수 조건에 능동적으로 대처할 수 있는 새로운 기능성 첨가제로서 고성능 변성 전분의 개발 및 이의 적용기술 확립이 시급히 요청되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 국내의 신문용지 생산업체에서 효과적으로 사용할 수 있는 고기능성 양성전분을 모색하기 위해 다양한 양성전분을 제조하여 이들의 보류, 탈수 및 지력 증강 효과를 비교 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 재료

본 실험의 지료는 신문용지를 생산하는 S사의 농축기에서 농도 3~4%의 슬러리를 채취하여 사용하였다. 이 지료는 OMG가 30~40% 첨가된 것이었다.

보류항상제 및 건조지력증강제로 사용된 양이온성 전분 혹은 양성전분은 습식방법에 의하여 제조된 치환도가 다른 4종류의 양성전분과, 이 가운데 가장 높은 치환도의 양성전분을 4 수준으로 산화처리한 전분 4종류 및 가교제와 동시에 반응시킨 전분 3종류를 사용하였다. 또 건식방법에 의해 변성된 치환도 0.08, 0.10, 0.12 및 0.15인 옥수수전분을 사용하였다. 지료의 전기전도도는 NaCl을 이용하여 조절하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 지료조성, 초지 및 물성평가

미세분보류도 및 여수도 측정을 위해서 지료의 농도를 각각 0.5%와 0.3%가 되도록 희석하였다. 여기에 농도 4 M의 NaCl을 첨가하여 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$  및 4000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 전기전도도를 나타내도록 조절하였다. 고치환전분의 적용성 평가를 위한 실험에서는 0.5%인 양성전분 슬러리를 95℃에서 30분간 호화시킨 후 전건지료에 대하여 0, 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0%를 첨가하였다.

준비된 지료를 800 rpm으로 교반하면서 양성전분을 첨가한 후 30초간 더 교반시켰다. 전분 첨가와 교반이 끝난 지료는 원형수초지기로 옮겨 수초하였다. 수초지의 평량은  $60 \pm 1 \text{ g}/\text{m}^2$ 이 되도록 조절하였다. 원형수초지기에서 초지된 습지는  $3.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 에서 5분간 압착 탈수한 후 30분간 송풍 건조하였다.

초지된 종이는 인장강도 및 내부결합강도를 측정하였으며, RI-tester를 이용하여 인쇄적성(dry pick과 wet pick)을 평가하였다. 준비된 시료는 물성 평가하기 전에는 항온항습실에서 조습처리하였다.

#### 2.2.2 보류도, 여수도 및 탁도 측정

TAPPI 표준시험법 T 261 cm-90과 T 227 cm-94에 의거하여 미세분보류도 및 여수도를 측정하였다. DDJ의 교반속도를 800 rpm으로 유지하면서 전분을 첨가한 후 30초간 반응시켜 지료 조성분의 응집을 유도하고 나서 미세분보류도와 여수도를 측정하였다.

미세분보류도 측정과정에 나오는 DDJ 여액을

별도로 채취하여 5배로 희석하고, DR/2000을 이용하여 파장 450 nm에서의 FTU Turbidity를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 습식 양성전분의 치환도에 따른 변화

치환도가 다른 습식 양성전분을 첨가하여 미세분보류도 변화를 측정하였다. 이때 지료의 전기전도도를 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 와 4000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 조절하여 백수 상태가 전분의 효능에 미치는 영향도 함께 비교하였다. 그 결과 전분의 치환도가 올라갈수록 미세분보류도는 효과적인 것으로 나타났다(Fig. 1). 지료의 전기전도도가 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 조절하였

을 때 미세분보류도는 치환도가 가장 낮은 양성전분의 경우에 최고 18% 상승하였고, 치환도가 가장 높은 양성전분의 경우에는 최고 38% 상승하였다. 공정수의 전기전도도가 4000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 증가하였을 경우에도 치환도가 증가함에 따라 보류도가 증가되었으나 그 증가량은 전기전도도가 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 인 경우보다 적었다. 보류도 증가율은 치환도가 0.03인 경우와 치환도가 0.06인 경우 각각 6%와 21%로 나타나 치환도가 낮은 전분이 용수의 전기전도도가 증가함에 따라 그 효과가 크게 감소하는 경향을 보였다(Fig. 1).

전분의 첨가에 따라 미세분 보류도가 증가할수록 탁도는 감소하였으며, 전분 종류에 따른 경향은 미세분보류도와 같았다(Fig. 2). 이는 전분 사용에 따라 미세분의 보류가 증가하면 백수의 탁도가 감소한다는 것을 보여 준다.

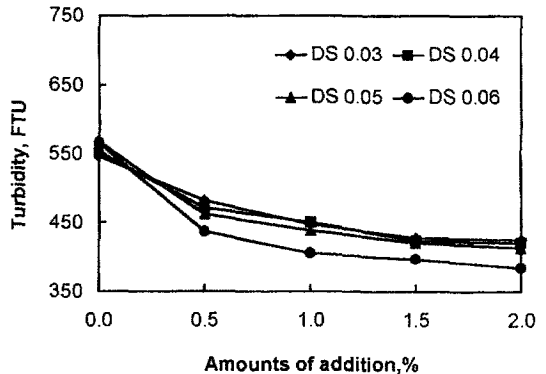
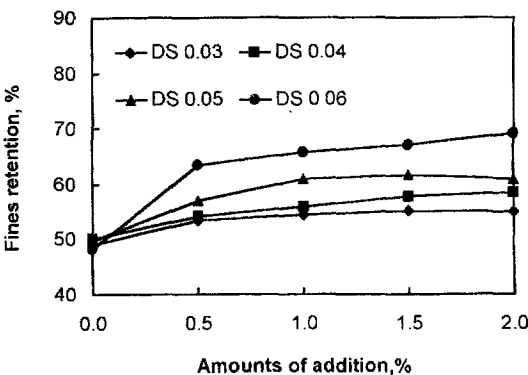
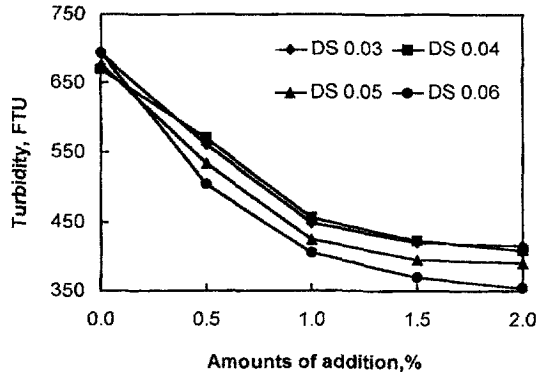
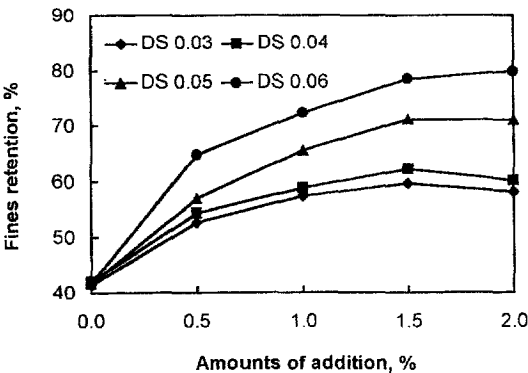


Fig. 1. Effects of wet process starches with different DS on fines retention. (Top side : 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , Bottom side : 4000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

Fig. 2. Effects of wet process starches with different DS on turbidity. (Top side : 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , Bottom side : 4000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

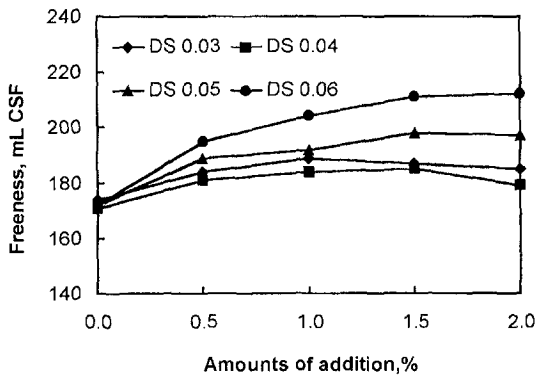
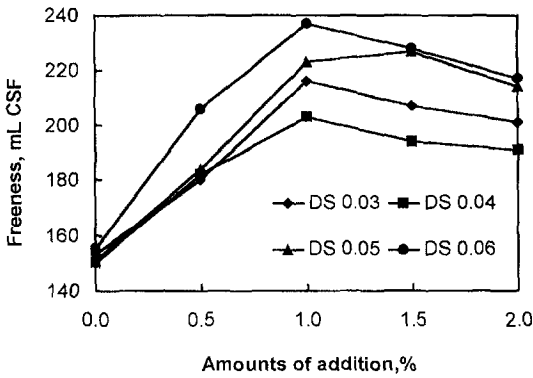


Fig. 3. Effects of wet process starches with different DS on freeness. (Top side : 400 μS/cm, Bottom side : 4000 μS/cm)

전분이 지료의 여수도에 미치는 영향을 조사하기 위해 400 μS/cm과 4000 μS/cm의 조건에서 여수도를 평가하였다. 전분의 첨가에 따른 여수도 향상은 미세분보류도와 같이 전기전도도가 낮은 조건에서 더욱 효과적이었다(Fig. 3). 치환도가 가장 낮은 양성전분과 가장 높은 양성전분은 400 μS/cm 조건에서 각각 약 45 mL와 약 80 mL씩 여수도를 증가시켰으며, 4000 μS/cm 조건에서 각각 10 mL와 40 mL씩 증가시켰다.

치환도가 다른 전분을 첨가하여 수초한 후에 종이의 인장지수, 내부결합강도 그리고 표면강도를 측정하였다. 인장지수는 전분의 첨가량이 증가할수록 일정한 수준까지 증가하였다가 감소하였다(Fig. 4). 치환도가 낮은 두 종류의 전분은 1.5% 첨가할 경우 인장강도 향상 효과가 가장 크게 나타났으며, 치환도가 높은 두 전분은 1.0% 첨가할 경우 최대의

인장강도 증가 효과를 나타냈다. 전분의 종류에 따른 인장강도 향상 효과는 치환도가 높은 전분이 가장 크게 나타났다. 내부결합강도는 인장지수와는 달리 전분의 첨가량이 증가함에 따라 모두 직선적으로 증가하였으며(Fig. 5), 전분의 치환도가 높을수록 그 상승폭이 컸다.

치환도가 다른 양성전분을 첨가하여 수초한 후에 RI-3형 인쇄적성측정기를 이용하여 픽킹저항을 dry pick과 wet pick으로 측정하였다. 제조된 수초지의 픽킹 저항 역시 다른 강도 결과와 같이 전분의 치환도가 높고 첨가량이 많을수록 강하게 나타났다(Table 1).

이상의 현상은 기존의 전분이 치환도가 높아질수록 강도 발현 효과가 낮게 나타나는 것과 매우

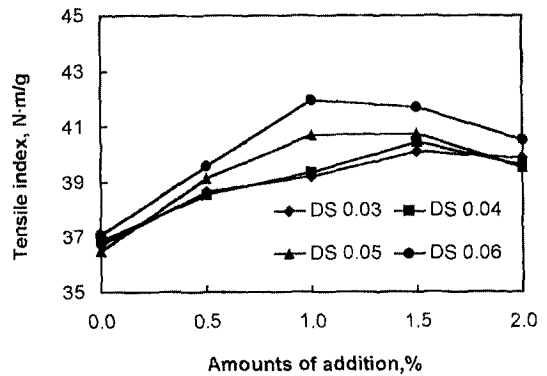


Fig. 4. Effects of wet process starches with different DS on tensile index.

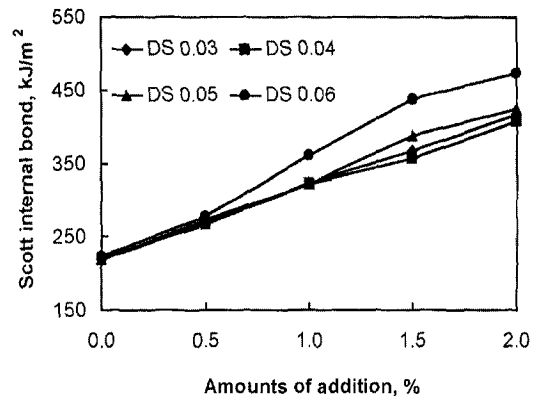


Fig. 5. Effects of wet process starches with different DS on internal bond strength.

**Table 1. Effects of starch addition and DS on picking resistance**

DS	Addition levels					
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	
0.03	0.5 <sup>a</sup> / 0.1 <sup>b</sup>	0.8 / 0.2	2.0 / 0.5	2.2 / 0.7	2.2 / 1.0	
0.04	0.4 / 0.1	0.7 / 0.1	1.0 / 0.5	2.0 / 0.6	2.3 / 0.9	
0.05	0.7 / 0.1	1.1 / 0.4	1.8 / 0.9	2.3 / 1.1	2.4 / 1.2	
0.06	0.5 / 0.1	2.0 / 0.6	2.4 / 2.2	3.0 / 2.4	3.3 / 3.5	

a : Dry pick, b : Wet pick

대조적인 것이다. 이는 전분의 치환도를 증가시킬 경우에도 강도 향상 효과를 높게 유지할 수 있는 변성 방법을 활용한다면 매우 우수한 강도 특성을 기대할 수 있다는 것을 의미한다.

**3.2 산화반응을 통하여 점도를 조절한 전분**

산화반응으로 전분의 점도를 변화시켜 미세분보류도와 여수도를 측정하였다. 산화제를 사용한 양과 그 점도는 Table 2와 같았다. 일반적으로 전분의 점도가 높으면 지료의 미세분보류도와 여수도가 증가하는 것으로 알려져 있으나, 본 실험에서는 점도와는 무관하게 산화제의 농도가 증가할수록 그 효과가 감소하였다(Figs. 6, 7).

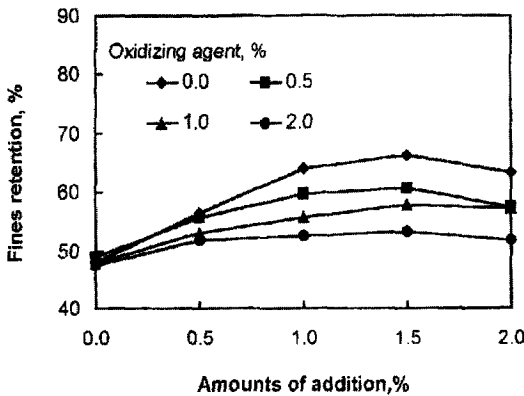
**3.3 가교제를 처리한 습식 고치환 양성전분**

양성전분은 습식방법과 건식방법으로 제조될 수 있으며, 습식방법으로는 주로 저치환이나 중치환 전분이 제조된다. 본 실험에서는 습식방법을 통해 제조된 전분을 고치환화시키기 위하여 가교처리하고 그 활용 가능성을 조사하였다. 본 실험에 사용된 습식 방법으로 제조된 전분의 치환도는 0.08과 0.10이었다.

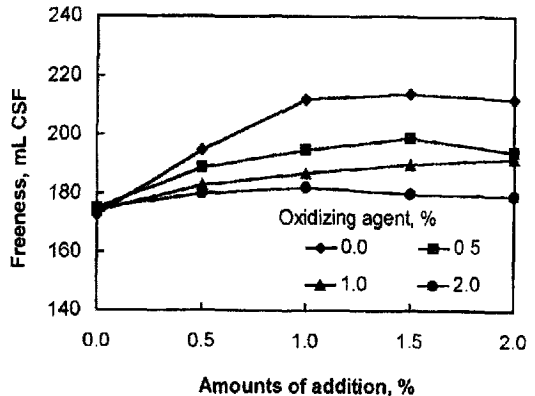
가교제를 처리한 습식 고치환 전분을 첨가하여 미세분 보류도의 변화를 조사한 결과 Fig. 8에 나타난 바와 같이 치환도에 따른 차이는 거의 없었으며, 미세분보류도의 개선 효과도 크지 않은 것으로 나타났다. Glittenberg<sup>9)</sup>도 가교제 처리를 한 전분이 효과가 크지 않은 것으로 보고하였

**Table 2. Viscosity of starch solutions after oxidation treatment (at 20°C, 0.5%)**

Oxidizing agent, %	0	0.5	1.0	2.0
Viscosity, cPs	70	120	90	30



**Fig. 6. Effects of oxidized starch on fines retention.**



**Fig. 7. Effects of oxidized starch on freeness.**

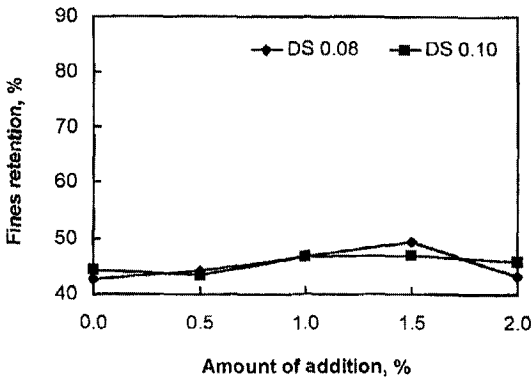


Fig. 8. Effects of crosslinked starch on fines retention.

는데, 그 이유는 가교 처리된 전분의 경우 기존의 호화 조건에서 원활한 호화가 이루어지지 않으며, 호화 후 점도가 낮아지는 경향이 있어 제지에 적용시 그 효과가 크지 않기 때문이라고 하였다.

가교제를 처리한 습식 고치환전분을 첨가하여 여수도와 탁도의 변화를 측정할 결과 미세분보류도와 같이 치환도에 따른 개선 효과의 차이가 크지 않았다.

### 3.4 건식 고치환 양성전분

치환도가 다른 양성전분을 적용하여 미세분보류도를 측정하였다. 양성전분의 첨가량이 증가할수록 미세분보류도는 증가하다가 감소하는 경향을 보이는데, 이는 양성전분이 과량 첨가되면 지료성분의 표면에서 전하역전 현상이 일어나 지료성분의 응집을 저해하기 때문으로 판단된다.

또한 0.5%의 전분 첨가량에서 치환도에 따른 미세분보류도를 비교해 볼 경우, 치환도가 0.08인 전분은 미세분보류도를 16% 증가시킨 반면에, 치환도가 0.15인 전분은 21% 증가시켰다. 따라서 양성전분의 치환도가 증가함에 따라 미세분보류도 또한 함께 증가하고 있으므로, 고치환의 전분을 사용할 경우 적은 첨가량으로도 높은 보류 효과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

일반적으로 여과액의 탁도는 미세분보류도와 역의 상관관계를 가진다. Fig. 10에는 Fig. 9의 미세분보류도 실험시 따로 취한 여과액의 탁도를 측정할 결과를 도시하였다. Fig. 9에서의 미세분

보류도의 경향과 연관되어 미세분의 보류가 향상됨에 따라 여과액에 존재하는 미세분의 양이 감소되어 탁도는 감소함을 알 수 있다. 즉, 양성전분의 첨가를 통한 미세분보류도의 향상은 탁도를 통해서 간접적으로 파악할 수 있음이 확인되었다.

Fig. 9와 Fig. 10의 결과를 통해 탁도와 미세분보류도 사이의 상관관계를 살펴본 결과 Fig. 11에서 보는 바와 같이 R<sup>2</sup> 값이 0.867인 높은 상관관계를 가지고 있었다.

양성전분이 지료의 탈수성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 여수도를 측정하였다(Fig. 12). 여수도는 미세분보류도의 결과와 마찬가지로 양성전분의 첨가량이 많아지면 초기에는 증가하다가 감소하는 경향을 보여 주었다. 그리고 여수도의 증가는 양성전분의 치환도가 높을 경우에 크게 나

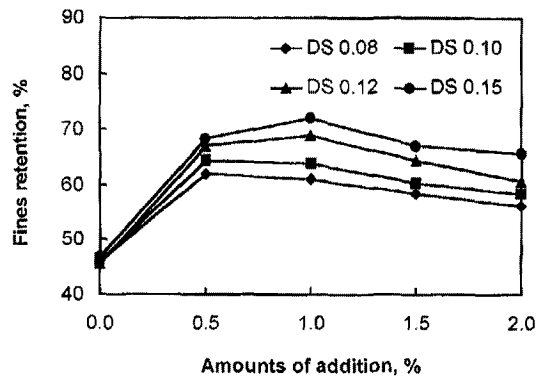


Fig. 9. Effects of dry process starches with different DS on fines retention.

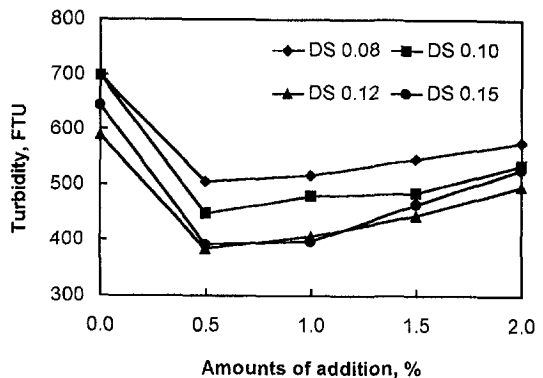


Fig. 10. Effects of dry process starches with different DS on turbidity.

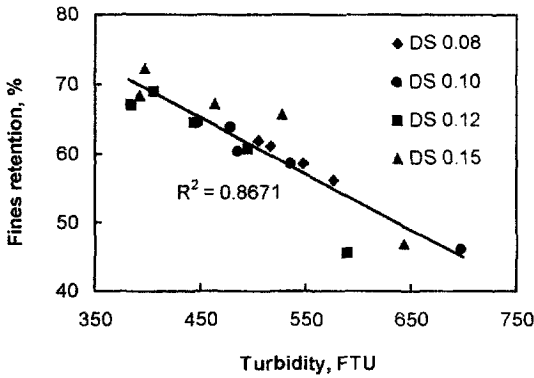


Fig. 11. Relationship between fines retention and turbidity.

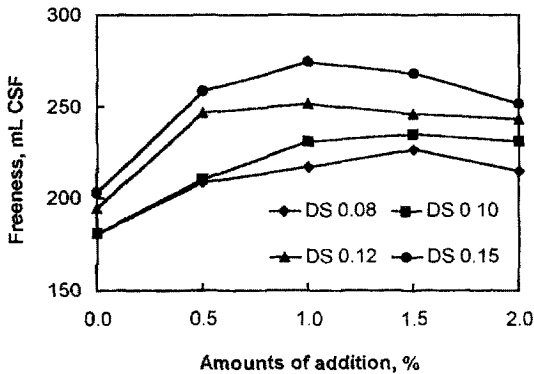


Fig. 12. Effects of dry process starches with different DS on freeness.

타나 적은 첨가량으로도 높은 탈수성 개선 효과를 얻을 수 있었다.

### 4. 결론

고지 재활용률 및 공정 폐쇄화율이 높아지고 있는 국내의 신문용지 생산업체에서 효과적으로 사용할 수 있는 고기능성 양성전분을 모색하기 위해 다양한 양성전분을 제조하여 이들의 보류, 탈수 및 지력 증강 효과를 비교 평가하였다.

그 결과 저치환 양성전분의 치환도가 증가함에 따라 미세분보류도는 증가하였다. 그러나, 전기전도도가 높은 경우에는 치환도가 낮은 전분은 그 효

과가 급격히 감소하였다. 양성전분의 첨가량이 증가함에 따라 인장지수는 초기에 증가하다가 첨가량이 많아지면 감소하였으나, 내부결합강도는 직선적으로 증가하는 경향을 보였다. 수초지의 강도 증가에 효과적인 전분은 치환도가 높은 것이었다.

산화 처리된 양성전분은 점도와 상관없이 산화제의 양이 증가할수록 보류도와 여수도가 감소되었다.

가교 처리된 습식 고치환 양성전분의 경우 호화가 일반적인 호화 조건에서 완벽하게 이루어지지 않는 단점이 있었으며, 호화 후 점도가 상당히 낮아져 미세분보류도, 여수도, 탁도 등에 큰 효과를 보이지 않았다.

### 인용문헌

1. Ferguson, L. D., Paper Technology, 34(10):14 (1992).
2. Nazhad, M. M., and Paszner, L., Tappi J., 77(9):171 (1994).
3. Howard, R. C., and Jowsey, C. J., JPPS, 15(6):225 (1989).
4. Nchtergaele, W., Starch/Stärke 41(1):27 (1989).
5. Procter, A., Paper Technology., 33(9):30 (1991).
6. Glittenberg, D., Tappi J. 76(11):215 (1993).
7. Beaudoin, R., Gratton, R., and Turcotte, R., JPPS, 21(7):238 (1995).
8. Gupta, B., and Scott, W., 1995 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, p. 85.
9. Glittenberg, D., and Bergh, N. O., 1995 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, p. 197.
10. Dexter, R., Appita 50(6):465 (1997).
11. Dexter, R., Pulp & Paper 70(2):55 (1996).
12. Barnett, D. J., and Grier, L., Pulp & Paper 70(4):89 (1996).
13. Doiron, B., 1998 Pulping Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, p. 1261.
14. Allen, L., Polverari, M., Levesque, B., and Francis, W., Tappi J., 82(4):188 (1999).