

우무를 이용한 종이의 표면사이즈제 개발

윤석기 · 서영범[†]

(2008년 7월 16일 접수: 2008년 8월 29일 채택)

Use of Agar as Surface Sizing Materials in Papermaking

S. K. Youn and Y. B. Seo[†]

(Received July 16, 2008: Accepted August 29, 2008)

ABSTRACT

Agar-agar extracted from red algae was used as a surface sizing material for paper after filtering, bleaching, and viscosity adjustment by oxidative depolymerization. Oxidized starches from corn and tapioca were compared to agar-based surface size in the respects of paper surface modification, strength improvement, and printability. Agar-based surface size showed high strength improvement and good printability as much as starch-based ones except film forming ability, which may be improved by adding additives, and demonstrated its great potential to be used as inexpensive and high quality surface size in future.

Keywords : agar-agar, film forming, printability, red algae, surface size, strength property

1. 서론

표면사이징은 인쇄용 종이제조기술에 필수적인 중요 공정으로 종이의 인쇄적성을 향상시키고, 종이의 표면성질을 변화시키며, 표면강도나 휨강성 (stiffness)와 같은 물리적 특성을 향상시키기 위하여 실시된다.¹⁾ 이런 표면사이징에 일반적으로 많이 사용되는 물질은 전분으로서 전분은 옥수수, 타피오카, 감자 등의 주성분으로 구성되어 있다. 우리나라의 전분의 국내 총사용량은 2006년 기준으로 31만 2,650톤을 기록하고 있다.²⁾

우무는 바다에서 자라는 홍조류의 구성성분인 점질

성의 복합 다당류로서 일종의 식이섬유원이며,³⁾ agarose와 agarpectin이 종에 따라 일정한 비율로 혼합되어 있다.⁴⁾ 홍조류에서 추출된 가공하지 않은 우무는 온도의 변화에 따라서 가역적으로 sol과 gel로 변화하는 성질을 가지고 있으며, 이러한 특성을 이용한 식품첨가물이나 미생물의 배지, 전기영동의 지지체로서 널리 사용되기도 한다.⁵⁾ 우무의 온도변화에 따른 sol과 gel의 구조에 대한 많은 연구결과가 알려져 있으며,⁶⁾ 고온에서는 agarose와 agarpectin의 직쇄상 분자 구조가 무질서하게 선형으로 늘어지고 그 사이에 다량의 물을 함유하고 있는 구조를 가지지만 온도가 내려가면 분자의 일부가 가교 결합을 형성하기 시작하여 규칙적인 입

• 충남대학교 임산공학과 (Dept. of Forest Products, Chungnam Natl. Univ., Daejun, Republic of Korea)

† 교신저자 (Corresponding author): E-mail: ybseo@cnu.kr

체 구조가 형성되어 밀도가 증가하고 가교결합이 이루어져 gel 구조를 형성하는 것으로 보고한바 있다.⁷⁾

홍조류는 전 세계 연안에 자라는 해조류로서 그 성장속도가 건량기준으로 하루에 자체중량의 3-10% 이상 자라는 놀라운 성장속도를 가지고 있으며, 전세계 대부분의 바다에 양식이 가능한 것으로 알려져 있다. 우무는 이러한 무한한 자원의 가능성이 있는 홍조류의 60% 이상을 구성하고 있으며, 100oC 정도의 온도에서 쉽게 추출되는 특성이 있다.

홍조류는 현재 대량 양식 시험이 실시되고 있으며, 대량 양식이 성공적으로 실시되는 경우 전분보다 그 가격이 훨씬 낮아질 가능성이 많다. 또한 전분은 사람의 식량과 직접적인 관련을 맺고 있으므로 그 가격이 점점 더 높아질 수밖에 없다. 본 연구은 이러한 특성을 가지고 있는 우무를 홍조류로부터 추출 시 무기산을 이용하여 가수분해를 실시한 후 약품표백과 점도조정 등 표면사이즈제로서 적용할 수 있도록 가공하였으며, 종이의 표면에 표면사이징을 시도한 후, 제지산업에 상용화된 제품인 산화전분(옥수수, 타피오카)과 그 특성을 비교하여 종이의 표면사이즈제로서 우무의 사용가능성에 대하여 알아보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 원지

표면사이징용 원지는 E사에서 제조된 사이징 처리가 되지 않은 평량 87 g/m²를 사용하였으며, 특성은 다음 Table 1과 같다.

2.1.2 우무를 이용한 표면사이즈제 개발

표면사이징용 우무의 제조는 홍조류 중에서 한국 근

해에 주로 분포하는 *Gelidium amansii*를 약 100℃에서 추출하여 사용하였다. 현재 대부분의 홍조류는 자연채취에 의해 얻어지고 있으며, 자연채취의 경우 바다 밑의 진흙이나 조개껍질 등이 묻어 나와서 추출액에도 상당량 섞여나오고 있었다 (3-10%). 본 연구에서는 자연채취 홍조류를 사용하여 연구를 진행하였다. 홍조류의 양식은 현재 대량으로 국내외에서 시도되고 있으며, 앞으로는 양식 홍조류로 우무를 얻어낼 수 있게 될 것이다. 양식 홍조류에는 무기질 물질이 전혀 포함되지 않는 특성이 있다. 이 추출물을 진공건조기를 사용하여 50℃의 온도에서 10%의 고형분 함량을 갖는 액상으로 농축한 후 오존(O₃)을 이용하여 표백과 동시에 적당한 점도까지 분자량을 저하시켰다. 분자량이 저하된 우무는 상온에서 액상이며, 우무에 포함된 무기질을 없애기 위해 4000G에서 30분간 원심분리한 후, 상등액을 실험에 사용하였다. 우무의 표백은 H₂O₂나 기타의 산화제로 표백하는 경우에도 점도와 표백정도를 쉽게 조절할 수 있었다. 제조된 표면사이징물질의 특성은 Table 2와 같다.

2.1.3 산화전분

실험에 사용된 표면사이즈용 산화전분은 E사에서 분양받은 옥수수전분과 타피오카전분을 사용하였으며, 전분은 10%의 고형분 함량을 갖는 분산액을 90℃ 이상의 온도에서 30분간 호화하였으며 그 특성은 다음의 Table 2와 같다.

2.2 실험방법

2.2.1 표면사이징

우무를 이용한 표면사이징 실험을 실시하였다. 표면사이징액의 도포량은 4±1 g/m²가 되도록 조절하여 편면 도포하였다. 표면사이징후 120℃의 Drum Dryer에서 건조하였으며, 건조된 시편을 TAPPI standard T402

Table 1. Properties of basepaper

Properties	Measured values
Basis Weight (g/m ²)	87
Thickness (µm)	110
Density (g/cm ³)	0.74
Opacity (%)	90.93
Brightness (%)	88.26

Table 2. Specification of surface sizing materials

Properties	Agar	Corn	Tapioca
Appearance	Powder	Powder	Powder
Moisture (%)	12±2	12±2	12±2
pH (10% sol.)	7±0.5	7±0.5	7±0.5
Brookfield viscosity (at 50℃, 10% conc., cPs)	12±2	10±2	15±3

om-88에 따라 $23 \pm 1^\circ\text{C}$, RH $50 \pm 2\%$ 로 조절된 항온·항습 조건에서 24시간 이상 조습처리를 실시하였다.

2.2.2 종이 표면분석

표면사이징액의 종이표면에서 필름형성상태를 알아보기 위하여 Philips사의 주사전자현미경(XL30ESEM)으로 표면을 관찰하였다. 또한 투기저항을 측정하기 위해 Gurley 투기도측정기로 100 cc의 공기가 통과하는 시간을 측정하였다.

2.2.3 물리적 특성

조습처리 된 시편을 TAPPI standard에 의거하여 인장강도(U.T.M, TAPPI standard T 494 om-96), 휨강성(Taber-type, TAPPI standard T 566 om-97), 내부결합강도(L&W, TAPPI standard T 541 om-99)를 측정하였다.

2.2.4 광학적 특성

조습처리 된 시편을 TAPPI standard에 의거하여 Technidyne사의 Color-Touch를 이용해서 백색도(Brightness)와 불투명도(Opacity)를 측정하였다.

2.2.5 인쇄적성

인쇄적성은 국내 L사의 RI-tester를 이용하여 Dry Pick, Wet Pick, Ink Set-Off, Ink Repellence, 2-Color Trapping을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면사이징 실험

표면사이징 실험결과 각 샘플들의 특성은 Table 3과 같다. No. 16번 코팅바를 사용하여 실험실에서 표면사이징을 실시하였다.

3.2 종이 표면분석

종이표면의 주사전자현미경 관찰결과는 Fig. 1과 같다. 관찰결과 세 종류의 표면사이징액 모두 비슷한 필름형성상태를 보여주고 있다.

하지만 종이의 투기저항도(Air Resistance)를 측정 한 결과는 Table 3와 같이 옥수수나 타피오카가 우무보다 현저히 큰 것을 알 수 있다. 옥수수와 타피오카는 투기저항이 너무 커서 300초 이후에 측정을 중단하였다. 따라서 본 실험에 사용한 우무는 필름형성능력을 보강할 필요가 있음을 알 수 있었다.

3.3 물리적 특성

본 실험을 통하여 일반 전분과 우무 모두 종이의 열단장을 증가시킨다는 것을 알 수 있었으며(Table 3), 사용된 표면사이징 물질이 종이의 내부로 침투하여 섬유간의 결합을 증가시킨 결과로 판단되었다. 또한 옥수수, 타피오카, 우무 모두 원지와 비교하여 MD/CD 두 방향 모두 휨강성이 증가됨을 알 수 있었다(Table 3). 휨강성은 종이의 두께와 종이 표면의 상태에 따라 크게 영향을 받게 되는데, 이 결과로 보아 휨강성이 증가된 원인은 표면사이징액의 필름상 잔류와, 종이의 두께방향으로 침투한 소량의 사이징액이 섬유의 결합력을 높여 보강제역할을 하고 있기 때문이라 판단되었다.

일반적으로 종이의 내부결합강도를 통하여 표면사이징액의 두께방향으로의 침투에 대한 것을 상대적으로 알아볼 수 있는데, 본 실험에서 표면사이징을 한 시

Table 3. Properties of surface sized paper

ITEM	Basis Weight (g/m ²)	Density (g/cc)	Pickup Weight (g/m ²)	Breaking L. (km)		Bright-ness (%)	Opacity (%)	Air resistance Gurley (sec)	ZDT (kPa)	Taber stiffness (mN·m)	
				MD	CD					MD	CD
No surface sizing	66.7	0.67	0	6.77	2.29	84.3	86.02	24.8	430.6	2.73	1.49
Corn 10 cPs	71.2	0.72	4.93	6.80	2.33	84.1	85.57	300	435.0	3.68	1.76
Tapioca 15 cPs	71.7	0.72	5.50	6.89	2.11	84.6	85.25	300	433.2	2.92	1.58
Agar 12 cPs	72.4	0.73	5.66	6.91	2.10	85.5	85.64	30.5	437.3	3.62	1.89

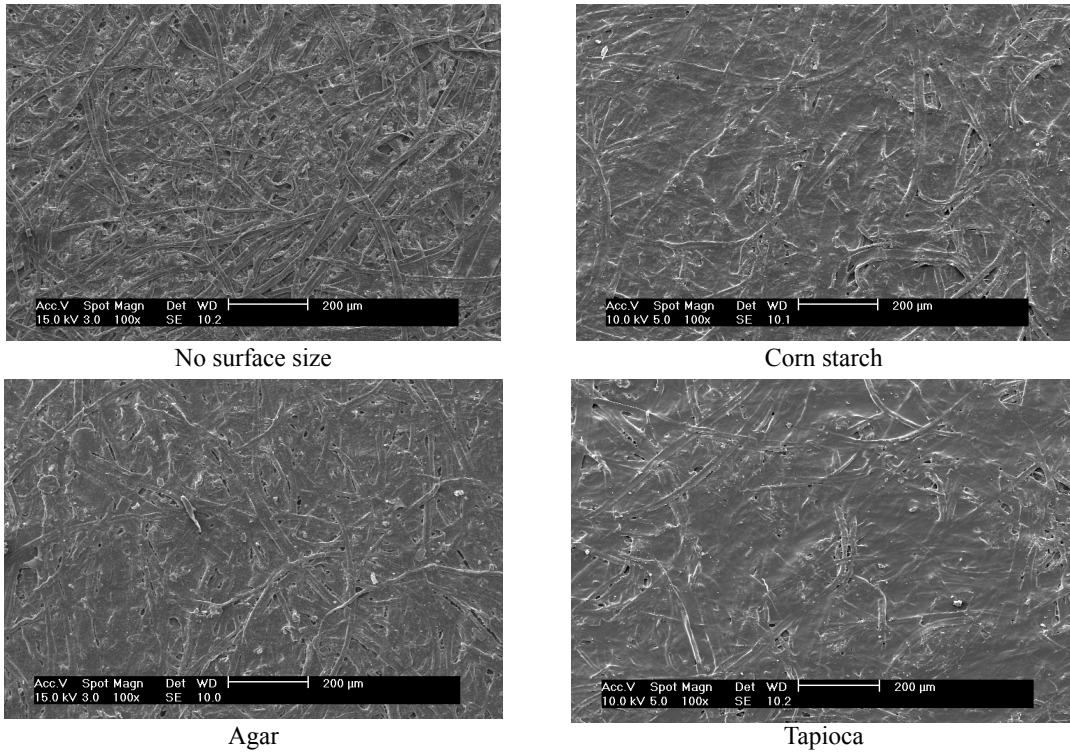


Fig. 1. Micrographs of surface sized paper by SEM.

편들 모두 내부결합강도가 크게 증가한 것을 알 수 있었다.

3.4 광학적 특성

본 실험 결과 표면사이징 처리를 한 샘플의 불투명도가 감소하는 것을 알 수 있으며, 그 원인은 표면 사이즈제가 종이내의 공극을 메워서 optical contact를 일으켜 투명도를 향상시키기 때문이라 판단되었다.

3.5 인쇄적성

3.5.1 Dry Pick

Dry Pick은 특정 Tack Value를 갖는 잉크를 사용하여 종이의 표면의 뜯김을 알아보는 실험으로 Tack Value 13인 잉크를 사용하여 측정 하였다. 먼저 시편을 단색화한 후 Image Analyzer를 이용해 단위면적 당 검은 부분의 백분율을 측정해 각 시편간의 상대적인 뜯김의 정도를 분석하였으며, 그 결과는 Table. 4와 같다. 실험결과 무처리 시편 (a)를 제외한 나머지 옥수수 (b), 타

피오카 (c), 우무 (d)시편들은 육안으로는 비슷해 보였지만 Image Analyzer를 이용해 분석한 결과 각 시편 간에 극명한 차이를 나타냈으며, 우무를 처리한 시편 d가 산화전분을 처리한 시편들과 비교하여 dry pick이 낮음을 알 수 있었다 (Fig. 2).

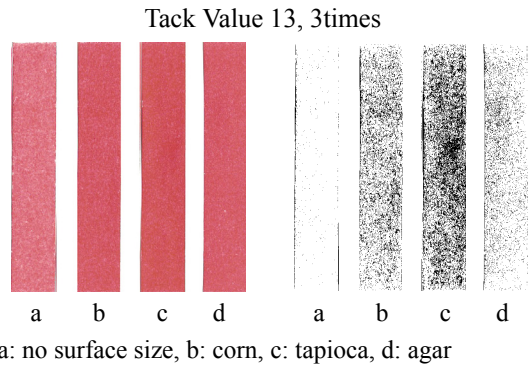
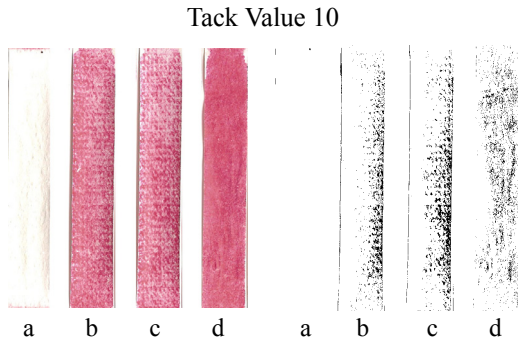


Fig. 2. Influence of surface sizing materials on the dry pick of paper.



a: no surface size, b: corn, c: tapioca, d: agar

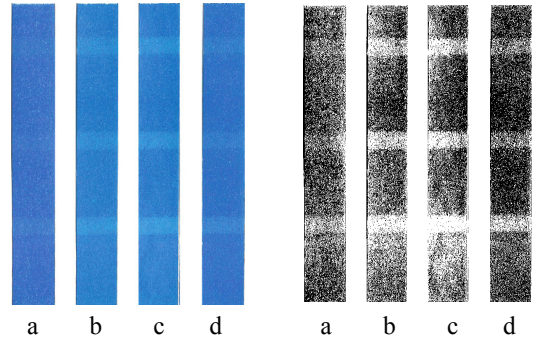
Fig. 3. Influence of surface sizing materials on the wet pick of paper.

3.5.2 Wet Pick

Wet Pick은 표면에 일정량의 물을 도포한 후 특정 Tack Value를 갖는 잉크에 대한 뜯김 저항성을 알아보는 것으로 Tack Value 10을 갖는 잉크를 이용하였으며, Dry Pick 실험과 동일하게 측정된 시편을 단색화한 후 Image Analyzer를 이용하여 각 시편간의 상대적인 뜯김의 정도를 분석하였다. Image Analyzer분석결과 표면사이즈 처리된 시편들 간에 서로 유사한 Wet Pick을 알 수 있었으며, 우무처리 시편 (d)이 다소 높은 Wet Pick을 나타내었다 (Fig. 3). 육안 상으로 우무처리 시편 (d)가 옥수수전분 (b)나 타피오카 (c)에 비하여 picking이 고르게 발생했음을 알 수 있었다 (Fig. 3).

3.5.3 Ink Set-Off

Ink Set-Off 실험은 잉크의 경화속도를 알아보기 위한 실험이다. 실험결과 타피오카를 c 시편이 옥수수전분을 처리한 b와 우무를 처리한 d 시편에 비하여 뒤묻음이 많이 발생했음을 알 수 있다 (Fig. 4). 이는 우무를 이용한 표면사이즈링 시에 인쇄공정 상에서 뒤묻음과 같은 인쇄결함이 낮아져 인쇄적성을 향상시킬 것이라 판단된다.

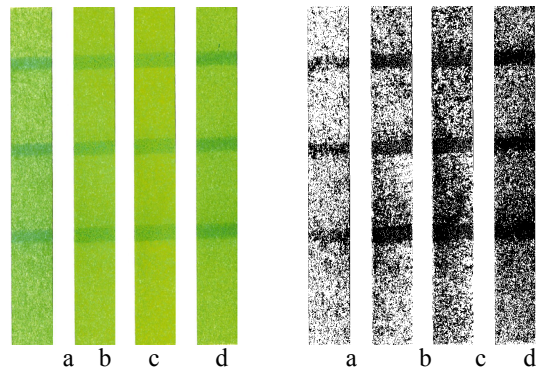


a: no surface size, b: corn, c: tapioca, d: agar

Fig. 4. Influence of surface sizing materials on the ink set-off of paper.

3.5.4 2-Color Trapping

두가지 색이 동시에 사용될 때에 색의 재현성을 알아보는 2-Color Trapping 실험에서 우무처리 시편 (d)은 옥수수전분 (b)나 타피오카 (c)보다 색이 진하게 나타나는 것을 알 수 있으며, 이로 미루어보아 우무처리 시편 (d)의 잉크 수리성이 다른 시편들보다 우수하다는 것을 알 수 있었다 (Fig. 5). 또한 Image analyzer를 이용



a: no surface size, b: corn, c: tapioca, d: agar

Fig. 5. Influence of surface sizing materials on the 2-color trapping of paper.

Table 4. Result of Printability Analysis using GSA Image Analyzer

	Item	Base paper	Corn	Tapioca	Agar
Dry Pick	Tack Value 13, (%)	1.09	21.56	45.47	12.48
Wet Pick	Tack Value 10, (%)	0.18	9.20	9.15	10.08
Ink Set-off	ISO (%)	57.78	46.78	46.78	65.09
2-Color Trapping	2-CT(%)	30.62	44.56	56.27	64.20

하여 분석한 결과도 Table 4에서 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

3.5.5 Ink Repellence

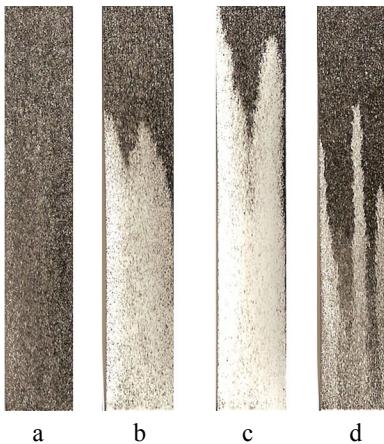
본 실험결과 우무를 처리한 시편 (d)의 Ink Repellence가 옥수수전분 (b)나 타피오카 (c)에 비하여 우수한 것을 알 수 있으며 (Fig. 6), 인쇄 시 잉크가 판면에서 용지로의 전이가 용이하여 인쇄물의 화상재현성이 우수할 것이라 판단된다.

4. 결 론

홍조류의 추출공정에서 추출된 우무를 물리화학적으로 처리하여 종이의 표면사이즈제로 사용해 본 결과 일반 산화전분을 대체할만한 우수한 특성이 있음을 확인하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 처리된 우무를 표면사이즈제로 사용한 결과 산화전분 즉 옥수수전분과 타피오카 전분과 열단장, stiffness, ZDT 등의 강도적 성질의 증가에는 큰 차이가 없었다.

- 우무 표면사이즈징의 경우 다른 산화전분들과 비교 시 투기저항도가 낮은 것으로 나타났는데, 우무의 점도 조절 및 필름형성 기능을 첨가제를 첨가하여 향상시킬 필요가 있었다.



a: no surface size, b: corn, c: tapioca, d: agar

Fig. 6. Influence of surface sizing materials on the ink repellence of paper.

- 우무로 표면사이즈징을 실시한 종이는 실험실적인 인쇄시험에서 타피오카나 옥수수 전분보다 전반적으로 우수하였으며, Dry Pick 에서만 상대적으로 낮은 증가를 보였다.

- 우무의 표면사이즈제로의 사용은 효과적인 저분자화에 의한 점도조절, 효과적인 불순물 제거, 필름형성능력을 보완하는 경우 앞으로 충분히 사용가능한 저렴한 표면사이즈제가 될 것으로 판단되었다.

사 사

“이 논문은 2007년도 충남대학교 교원연구력강화사업의 지원에 의해 연구되었음”

인용문헌

1. 이학래, 이복진, 신동소, 임기표, 서영범, 원종명, 손창만, 제지 과학, 광일문화사, pp. 349-385 (2000).
2. 품목별 생산 · 출하 · 재고 · 내수 · 수출량, 통계청 (2006).
3. Matsuhashi, T., Acid pretreatment of agarophytes provides improvement in agar extraction. *J. Food Sci.*, 42, pp. 1396-1400 (1977).
4. Duckworth, M. and Yaphe, W., The structure of agar. Part 1. The fractionation of a complex mixture of polysaccharides, *Carbohydrate Res.*, 16, pp. 189-197 (1971).
5. Patil, N B. and Kale, N. R., A simple procedure for the preparation of agarose for gel electrophoresis, *Indian J. Biochem. Biophys.*, 10, pp. 160-163 (1973).
6. Piculell, L., Nilson, S., Viebke, C., and Zhang, W., Gelation of seaweed polysaccharides (In food hydrocolloids; structure, properties, and functions, edited by K.Nishinari and E. Doi), Plenum press, New York, pp. 35-44 (1994).
7. Zhang, W., Piculell, L., and Nilsson, S., Effects of Specific anion binding on the helix-coil transition of lower charged carrageenans. *Macromolecules*, 25, pp. 6165-6173 (1992).
8. 조현정, 윤병호, 전 양, 이학래 등, 펄프 · 제지공학. 선진문화사, pp. 321-348 (2001).