

# 내침 전분을 이용한 표면사이징 대체에 관한 기초연구(제1보)

김철환 · 이지영<sup>†</sup> · 백경길 · 이영록 · 정호경 · 이희진 · 곽혜정  
(2009년 5월 2일 접수:2009년 5월 29일 채택)

## Fundamental Study on the Substitution of Surface Sizing Using Internal Starches (Part 1)

Chul-Hwan Kim, Ji-Young Lee, Kyung-Kil Back, Young-Rok Lee,  
Ho-Kyung Chung, Hui-Jin Lee, and Hye-Joeng Gwak  
(Received May 2, 2009; Accepted May 29, 2009)

### ABSTRACT

Many researches are carried out for developing the technology to substitute the surface sizing, although this process improves physical properties and water resistance of paper. This is because surface sizing has fundamental limitation to increase drying energy consumption and to restrict speed of paper machine. However, practical and effective technologies were not developed yet. In this study, we investigated the possibility of the substitution of surface sizing using internal starches, such as cationic starch and oxidized starch. To identify effects of internal starches on physical and optical properties, papers were not only made by adding internal starches into pulp slurry but papers surface sized with oxidized starch were also prepared to compare physical and optical properties. Consequently, tensile strength and internal bond of paper containing internal starches were higher than those of surface sized paper by controlling the type and addition level of cationic starch.

**Keywords** : Surface sizing, substitution, internal starches, cationic starch, anionic starch

### 1. 서론

최근 인쇄용지의 고품질에 대한 요구가 급속히 높

아짐에 따라 고급인쇄용지의 생산 및 소비가 꾸준히  
늘어나는 추세에 있다. 그러나 제지산업은 세계적으  
로 자국의 환경과 자원보호 정책의 강화에 직면하면서

• 경상대학교 임산공학과/농업생명과학연구원 (Dept. of Forest Sciences/IALS, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea)

† 교신저자(Corresponding author): E-mail: paperyjy@gnu.ac.kr

기존의 기술로는 이 위기를 극복하기 힘든 상황을 맞고 있다. 또한 소비재 제품의 선택에 있어 소비자의 요구가 다양해지고 기대치가 높아지고 있는 추세에서 제지산업이 생존하기 위해서는 새로운 개념의 제품과 공정 개발을 진행함으로써 생산성 향상 및 판매량 증대를 통하여 이윤을 창출해야 할 것으로 생각된다.

기존 제지공정은 기본적으로 습부(wet end), 압착부(pressing), 건조부(drying), 릴(reel)로 구성되어 있다. 그 중에서 에너지 소비가 가장 크게 일어나는 건조부 사이에 표면사이징(surface sizing)공정이 포함된다. 향후 에너지 확보와 효율적 적용이 전세계적인 화두로 도출되면서 표면사이징 공정에 대한 고민이 진행되었다. 일반적으로 표면사이징은 종이의 내수성, 표면적성을 향상시키고, 내부결합강도나 스티프니스와 같은 물리적 특성을 향상시키기 위해서 진행되는 공정<sup>1)</sup>이다. 그런데 표면사이징 공정이 건조된 지필이 다시 물을 흡수함에 따라 후반부의 건조에너지를 많이 소비함으로써 건조부의 에너지 소비를 상승시키고 초지속도를 저하하기 때문에<sup>2)</sup> 이 공정을 대체할 수 있는 새로운 기술에 대한 많은 연구들이 지속적으로 진행되어 왔다. 그 중 양이온성과 음이온성을 동시에 갖는 양쪽성(bi-ionic)전분을 내침 처리하여 표면사이징을 한 종이의 물성 수준으로 물성을 향상시키는 연구가 보고된 바<sup>3)</sup>가 있다. 하지만 제지산업에서 가장 많이 사용되는 부원료인 전분은 품질 뿐만 아니라 가격에 의해 사용여부가 결정되기 때문에 상대적으로 고가인 양쪽성 전분의 사용은 쉽게 접근하기가 힘든 단점이 있다.

본 연구에서는 양이온성 전분(cationic starch)과 산화 전분(oxidized starch)을 이용하여 내침 처리를 하였다. 우선 여러 종류의 양이온성 전분으로 내침 처리한 후 산화 전분을 투입하여 수초지를 제작하였고 산화 전분으로 표면사이징 처리된 종이의 물성을 비교함으로써 내침 처리를 통해 표면사이징 공정을 대체할 수 있는 가능성을 파악하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

공시 펄프로는 침엽수 BKP와 활엽수 BKP를 사용하여 전분으로 내침 처리된 수초지와 표면사이징용

수초지를 제작하였다.

전분은 3종류의 양성전분(cationic starch; C-starch)과 1종류의 산화전분(oxidized starch; ox-starch)을 사용하였다. 양성전분은 분자량과 전하밀도를 달리 한 양성전분으로 S사에서 분양을 받았고 산화전분은 인쇄용지업체에서 표면사이징에 사용되는 되는 전분으로 D사에서 분양을 받았다. 종이 두께방향의 전분분포를 관찰하기 위하여 형광염료인 Acridine-orange를 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 자료조성

두 종류의 펄프를 450±10 mL CSF의 여수도를 갖도록 실험실용 벨리비터를 이용하여 고해하였다. 고해된 펄프는 침엽수 BKP와 활엽수 BKP를 20:80의 비율로 혼합한 후 최종농도가 0.5%가 되게 희석하여 자료를 준비하였다.

#### 2.2.2 전분 호화

내침 처리용 양이온성 전분과 산화 전분은 0.5%의 농도로 호화를 실시하였다. 우선 30분간 90~95°C 조건으로 호화를 실시한 후 상온 조건에서 수초지를 제작할 때 사용하였다. 표면사이징 시에는 산화 전분을 10%의 농도로 90~95°C 조건으로 호화를 실시하였다.

#### 2.2.3 제타포텐셜 측정

양성전분의 투입량을 결정하기 위하여 섬유제의 제타포텐셜을 측정하였다. 조성된 0.5%의 활엽수 BKP와 침엽수 BKP 혼합펄프에 3종류의 양성전분을 각각 투입한 후 일정시간동안 교반을 실시하였다. 이후 BTG사의 SZP 06을 이용하여 펄프섬유의 제타포텐셜을 측정하였다.

#### 2.2.4 수초지의 제작

본 연구에서는 평량 100±5 g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제작하였다. 이 때 전분의 내침 처리용과 표면사이징용 수초지의 제작조건은 달랐다. 우선 내침 처리용의 경우에는 우선 양이온성 전분을 투입한 후 2분간 교반을 실시하였고 이 후 산화 전분을 투입하여 1분간 교반한 후 수초지를 제작하였다. 표면사이징용은 전분 처

리시 내수성이 떨어지게 되면 종이 가 쉽게 파괴되기 때문에 1.0%의 AKD를 투입하였고 전분을 전혀 투입하지 않은 조건에서 수초지를 제작하였다. 제조된 수초지는 3.5 kg/cm<sup>2</sup>에서 5분간 압착한 후 실험실용 실린더 건조기로 건조시켰다. 초지된 수초지의 물성을 평가하기 위해 조습처리한 후 TAPPI Test Methods에 의거하여 수초지의 평량, 두께, 인장강도, 내부결합강도, 스티프니스, 백색도, 불투명도를 측정하였다.

2.2.5 표면사이징 처리

호화된 산화전분에 수초지를 함침하여 실험실용 사이즈프레스의 두 롤 사이를 통과시킨 후 건조시키는 방법으로 표면사이징을 실시하였다. 4~5 g/m<sup>2</sup>의 픽업량을 조절하기 위하여 롤 간의 압력, 롤 속도, 산화전분 호화농도를 조절하였다.

2.2.6 종이에 존재하는 전분 분포 측정

종이 내부에 존재하는 전분의 분포를 관찰하기 위하여 각종 양성전분과 산화전분의 호화액에 Acridine-orange를 투입한 후 수초지 제작과 표면사이징을 실시하였다<sup>4)</sup>. 종이의 두께방향 이미지를 얻기 위해 Acridine-orange로 염색된 종이를 자른 후 단면을 관찰하기 위해 Carl Zeiss사의 공초점 레이저 주사현미경 (Confocal Laser Scanning Microscope; CLSM)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 양성전분의 투입량 및 최적 양성전분의 선택

표면사이징 공정을 대체하기 위한 여러 방안들이 고려되었으나 내침 전분의 흡착력과 양성전분의 투입에 따라 섬유 전하역전 현상에 의해 섬유표면에 전분의 흡착량이 증가하지 못하는 한계<sup>3)</sup>가 보고되었다. 따라서 본 연구에서는 펄프 섬유표면에 존재하는 전분함량을 최대화하기 위한 방안으로 양성전분에 의한 펄프섬유의 제타포텐셜을 조절하였다. 이는 양성전분의 투입량이 과도해지면 펄프섬유의 제타포텐셜이 양의 값으로 증가하게 되고 이러한 현상이 나타나면 섬유표면에 대한 양성전분의 흡착이 정전기

적 반발력에 의해 더 이상 증가하지 않게 된다<sup>5)</sup>. 따라서 양성전분을 먼저 투입하여 펄프섬유의 제타포텐셜이 약한 양의 값으로 역전시킨 후 산화전분을 투입하여 섬유표면의 전분함량을 높이고자 하였다. Fig. 1에서는 세 종류의 양성전분의 투입량에 따른 펄프섬유의 제타포텐셜 변화를 나타내었다. 전체적으로 양성전분의 투입량이 상승함에 따라 섬유의 제타포텐셜이 양의 값으로 상승하는 것을 볼 수 있었고 제타포텐셜이 역전되는 투입량 수준은 양성전분의 전하밀도가 높음에 따라 더 낮아짐을 알 수 있었다. 따라서 양성전분과 산화전분의 섬유표면에 흡착되는 전분함량을 극대화하기 위해서 양성전분의 투입량을 펄프섬유의 제타포텐셜이 음의 값, 0, 양의 값을 나타내는 지점으로 결정하였고 각 양성전분의 투입량을 Table 1에 나타내었다.

양성전분 중 강도적으로 성능이 가장 우수한 것을 선택하기 위하여 Table 1에서 제시한 투입수준과 전건섬유 대비 0.5%의 산화전분을 투입하여 전분에 의해 내침 처리된 수초지를 제작하였다. 그리고 제작된 수초지의 인장강도를 Fig. 2에 도시하였다. 양성전분의 투입량이 증가함에도 불구하고 양성전분의 종류

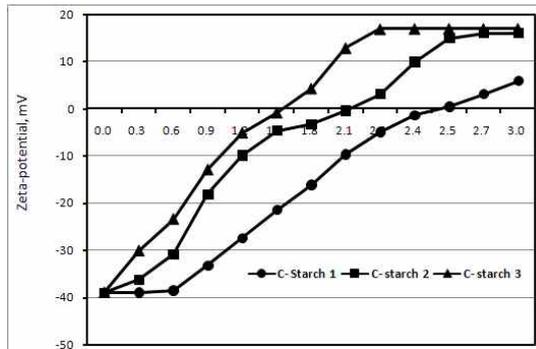


Fig. 1. Zeta-potential of pulp fibers as a function of C-starch addition.

Table 1. Addition level of C-starches

Starch	Addition level
C-starch 1	2.2~2.8%
C-starch 2	1.8~2.3%
C-starch 3	1.0~1.6%

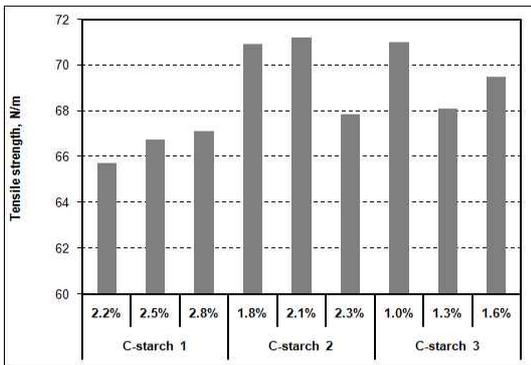


Fig. 2. Tensile strength as a function of C-starch addition.

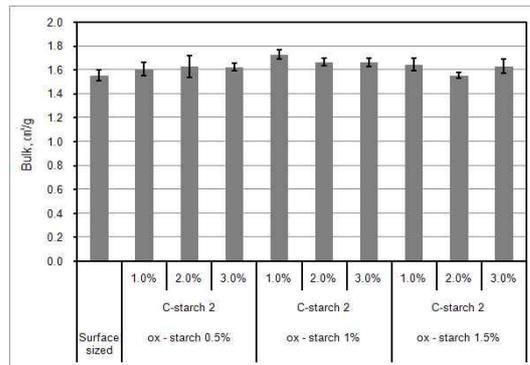


Fig. 3. Bulk of handsheets surface-sized and internal-treated with starches.

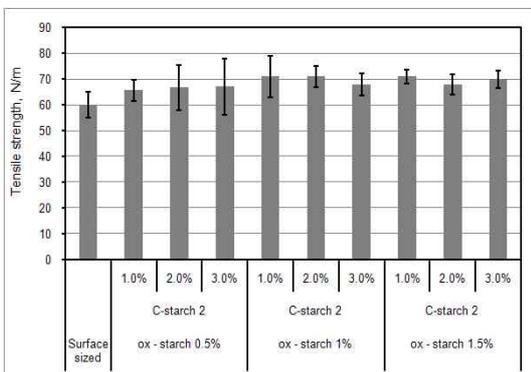


Fig. 4. Tensile strength of handsheets surface-sized and internal-treated with starches.

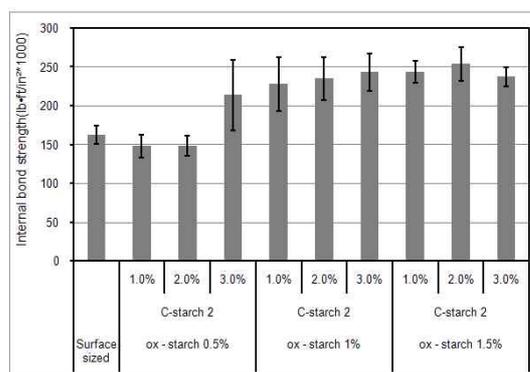


Fig. 5. Internal bond strength of handsheet as a function of C-starch 2 and ox-starch addition.

에 따라 다른 경향이 발견되었다. C-starch 1의 경우 그 투입량이 다른 두 종류의 양성전분에 비해 높음에도 불구하고 가장 낮은 인장강도를 나타내었다. 그리고 C-starch 2, 3을 비교할 때 전체적으로 C-starch 2에 의해서 발견되는 종이의 인장강도가 더 높은 것을 볼 수 있었기 때문에 내첨 처리용 양성전분으로 C-starch 2를 선택하였다.

### 3.2 내첨처리에 따른 종이의 물성변화

#### 3.2.1 물리적 특성 비교

양성전분과 산화전분으로 내첨 처리된 종이의 강도와 산화전분으로 표면사이징된 종의 강도를 비교하였다. Fig. 3에 산화전분으로 표면사이징 처리된 수초지와 양성전분 및 산화전분으로 내첨 처리된 수초지의 벌크를 나타내었는데 표면사이징 처리와 내첨

처리 간에는 벌크의 차이는 거의 없었다. 그리고 산화전분의 내첨 투입량이 증가함에도 불구하고 종이의 벌크는 상승하지 않았다. 이는 표면사이징 처리나 내첨 처리에 의해 종이 내부에 전분이 존재하더라도 섬유와 섬유사이의 거리를 높이는 역할을 하지 않기 때문이라 판단된다. Figs. 4~6에는 인장강도, 내부결합강도, 스티프니스를 나타내었다. 인장강도와 내부결합강도의 경우 내첨 처리에 따라 표면사이징 처리에 비해 더 높은 강도를 나타내었다. 그리고 일반적으로 평량 100 g/m<sup>2</sup> 기준으로 표면사이징의 픽업량이 양면 1~6 g/m<sup>2</sup>일<sup>6)</sup> 때 전분함량이 전건섬유대비 약 1~6%임을 감안하면 양성전분과 산화전분의 총 함량이 전건섬유대비 4% 미만임에도 불구하고 내첨 처리된 수초지의 인장강도와 내부결합강도가 더 높게 나타내었다. 또한 스티프니스의 경우에도 내첨 처리에 따라

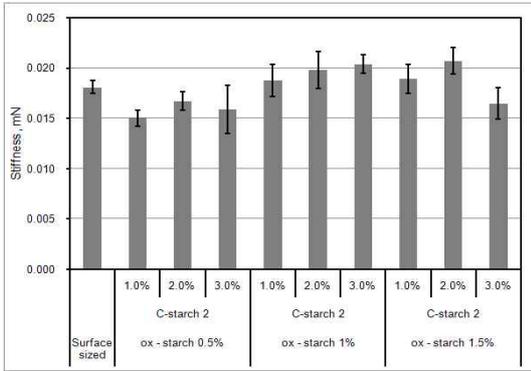


Fig. 6. Stiffness of handsheet as a function of C-starch 2 and ox-starch addition.

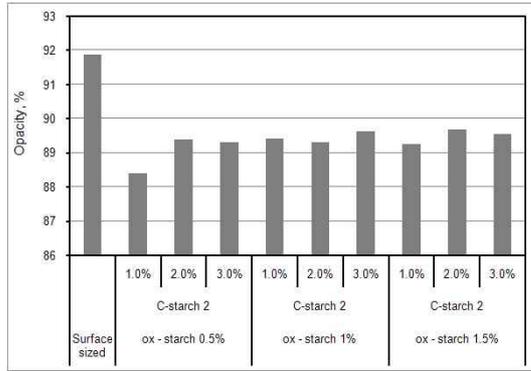


Fig. 8. Opacity of handsheet as a function of C-starch 2 and ox-starch addition.

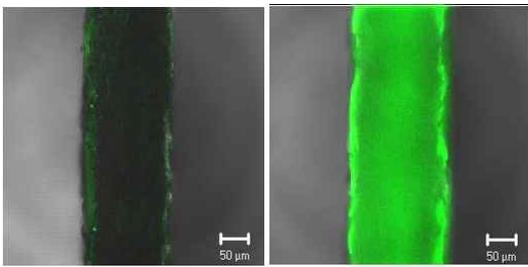


Fig. 7. Starch distribution of surface-sized paper (left) and internal treated paper (right).

더 높은 강도적 특성을 발현되었다. 이러한 결과의 원인을 Fig. 7에서 도시한 종이의 두께방향 전분분포를 통하여 파악할 수 있었다. 표면사이징용 전분의 경우 종이 표면에만 존재하였으나 내침 처리용 전분은 종이의 내부에 전체적으로 분포하고 있음을 볼 수 있었다. 따라서 내침용 전분이 종이 전체에 고르게 분포함으로 인해 섬유와의 접착력을 도포함으로써 섬유간의 결합이 더욱 견고하게 되어 인장강도, 내부결합강도, 스티프니스가 더욱 상승하게 된 것으로 판단된다.

3.2.2 광학 특성 비교

양성전분과 산화전분으로 내침 처리된 종지와 산화전분으로 표면사이징된 종지의 광학 특성을 비교하였고 Figs. 8~9에 불투명도와 백색도를 나타내었다. 내침 처리된 종지에 비해 표면사이징 처리된 종지의 불투명도가 더 높은 결과를 나타내었는데 이는 내침용 전분에 의해 종이 내부의 공극이 메워짐으로 인한 광산란의 감소에 기인된 것으로 판단된다<sup>7)</sup>. 그러

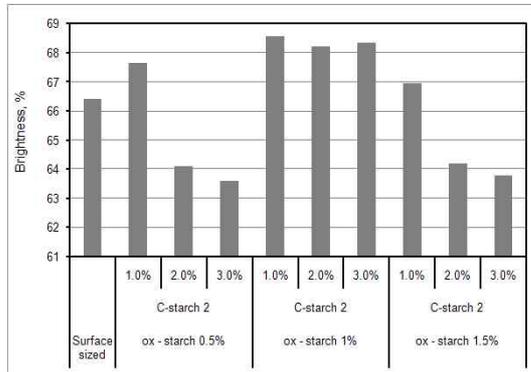


Fig. 9. Brightness of handsheet as a function of C-starch and ox-starch addition.

나 백색도의 경우에는 내침처리 조건에 따라 표면사이징 처리된 종지에 비해 더 높은 백색도를 나타낸 것을 볼 수 있었으나 일정한 경향성을 발견하지는 못하였다. 그러나 내침용 산화전분의 투입량이 1%일 경우 내침 처리된 종지의 백색도가 표면사이징에 비해 더 높은 결과를 나타내었다. 그러나 산화전분의 투입량이 1.5%일 경우에는 내침 처리된 종지의 백색도가 표면사이징된 종지에 비해 낮아지는 현상을 나타내었는데 이로 볼 때 백색도의 하락을 방지하기 위해서는 양성전분과 산화전분의 투입량을 조절할 필요가 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

일반적으로 내수성, 인장강도, 내부결합강도 등을

향상시키기 위해서 도공지의 원지, 백상지와 같은 인쇄용지는 전분에 의한 표면사이징이 실시되고 있으나 이 공정은 에너지 비용의 상승과 초지속도를 제한하는 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 표면사이징을 대체할 수 있는 기술로 양성전분과 산화전분을 이용한 내첨 처리를 주목하였고 내첨 처리 기술의 표면사이징공정의 대체 가능성을 확인하고자 하였다. 종이의 강도적, 광학적 특성을 평가해 본 결과 전분에 의한 내첨 처리가 진행됨에 따라 종이 내부에 전분이 균일하게 분포함으로써 종이의 인장강도, 내부결합강도, 스티프니스의 경우에는 표면사이징된 종이에 비해 더 높은 강도적 특성을 나타내었다. 그리고 광학적 특성의 경우에는 전분에 의한 공극이 메워지는 현상에 따라 전반적으로 불투명도는 감소하였으나 백색도는 양성전분과 산화전분의 투입량에 적절히 조절된 경우 더 높은 백색도를 얻을 수 있을 것으로 판단되었다.

내첨 처리가 표면사이징처리를 완전히 대체하기 위해서는 물리적 특성과 광학적 특성의 평가만으로는 부족하기 때문에 향후 내첨 처리에 따른 내수성, 인쇄적성 변화 등을 면밀히 분석하여 보완점을 도출하고 이에 대응방안을 제시함으로써 표면사이징을 대체할 수 있는 내첨 처리기술을 개발하고자 한다.

## 인용문헌

1. Smook, A.G., Handbook for pulp & paper technologists, Ch. 18, Angus Wilde Publications Inc., p.284 (2002).
2. Grön, J. and Rantanen, R., Surface sizing and film coating in Pigment Coating and Surface Sizing of Paper, Papermaking Science and Technology, Vol. 11, Ch. 25, TAPPI PRESS, p.489 (1997).
3. Glittenberg, D., Leohardt, P., Substitution of surface sizing by wet-end starch addition-Breakthrough on plant scale for coating base sheet, 2006 PTS-CHT-Symposium Proceedings, PTS Press, München, pp. C14-1.
4. Lee, H.K., Shin, J.Y., Koh, C.H., Ryu, H., Lee, D.J., Sohn, C.M., Surface sizing with cationic starch: its effect on paper quality and papermaking process, TAPPI J. 1(1):34-40 (2002).
5. Lee, J.Y., Lee, H.L., Youn, H.J., Adsorption analysis of cationic guar gum on fibers in closed papermaking systems, TAPPI J. 4(10):15-19 (2005).
6. Peel, D.J., Surface treatments: Sizing and Pigment coating in Paper Science and Paper Manufacture, Ch. 14, Angus Wilde Publications Inc., p.217 (1999).
7. Scott, E.W., The Appearance Properties of Paper in Properties of paper: An Introduction, Ch. 4, TAPPI PRESS, p.69 (1989).