

# 산화에스테르전분을 이용한 표면사이징 공정의 건조에너지 저감

정영빈 · 이학래<sup>†</sup> · 윤혜정 · 정광호 · 지경락<sup>1</sup> · 김영석<sup>1</sup>

접수일(2013년 7월 9일), 수정일(2013년 7월 25일), 채택일(2013년 7월 30일)

## Reduction of Drying Energy for After Dryers Using Oxidized Starch Ester

Young Bin Jeong, Hak Lae Lee<sup>†</sup>, Hye Jung Youn, Kwang Ho Jung,  
Kyoung Rak Ji<sup>1</sup> and Young Seok Kim<sup>1</sup>

Received July 9, 2013; Received in revised form July 25, 2013; Accepted July 30, 2013

### ABSTRACT

An oxidized starch ester was prepared and used for surface sizing. Esterification of starch decreased both Brookfield viscosity and Brabender viscosity substantially even though the solids level was increased by 2% from 14% to 16%. Surface sizing with the esterified starch gave better performance in tensile strength, stiffness and compressive strength than surface sizing with oxidized starch in the laboratory. Advantages in strength improvement, however, were not obtained when it was applied in commercial papermaking process. This was attributed to the fact that the influence of starch types has been nullified by high pressure penetration that occurs in the commercial papermaking process. Drying energy consumption, however, decreased by 3.3% by substituting the low solids oxidized starch with a high solids starch ester.

**Keywords** : oxidized starch, starch ester, drying energy, surface sizing, viscosity, strength, solids content

## 1. 서론

표면사이징 기술은 현대 제지 공정에서 널리 적용되

고 있는 기술이다. 표면사이징을 통하여 종이의 내부 강도와 표면 강도 및 특성을 향상시킬 수 있음이 이전의 연구들을 통해 잘 알려져 있다.<sup>1)</sup> 표면사이징 기술은

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Department of Forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, 151-921, Seoul, Korea)

<sup>1</sup> 삼양제넥스(주) 연구소 (Samyang Genex Co. R&D center, 305-717, Daejeon, Korea)

<sup>†</sup> 교신저자 (Corresponding author) : E-mail : lhakl@snu.ac.kr

다양한 사이즈 프레스의 개발 등을 통해서 지속적으로 발전해 왔으나 표면사이징 후 건조를 다시 해야 한다는 점은 여전히 단점으로 남아 있다. 에너지 절약이나 온실 가스 감축과 같은 문제가 점점 더 중요시되고 있는 현대 산업 사회에서 표면사이징 이후 소비되는 건조에너지 줄이는 것은 표면사이징 기술의 발전을 위한 주요 주제 중 하나임이 틀림없다. 표면사이징 공정 이후 건조에너지 소비량을 줄이기 위해서는 표면사이즈액의 고형분 함량을 높이는 방법이 가장 직접적인 방법이라고 할 수 있지만 전분의 특성 상 고형분 함량이 증가하면 사이즈액의 점도 또한 상승할 수밖에 없다. 사이즈액의 점도가 증가하게 되면 필름 분리가 원활하게 일어나지 않아 일정한 픽업량이 확보되지 않거나 프레스를 상에 잔류하는 호액의 일부가 필름 형태로 굳어 지절 혹은 품질 불균일성을 유발하는 원인이 될 수 있다. 또한 전분 호액의 점도는 지필 내 침투 거동을 결정하는 주요 인자로 알려져 있으며,<sup>2)</sup> 표면사이즈액의 고형분 함량과 표면사이징 후의 필름 두께에 따른 종이 강도의 향상 효과 차이에 대한 연구 사례도 있다.<sup>3)</sup> 이러한 연구결과는 후단 건조부의 건조에너지 절감하기 위해서는 표면 사이즈액의 고형분 함량을 증가시키는 것이 필요하지만 이를 달성하기 위해서는 사이즈액의 점도 상승을 억제할 수 있는 방안에 대한 연구가 필요함을 의미한다.

본 연구팀은 표면사이징용 전분에 대한 산화 처리의 효율을 높임으로써 기존에 시판되고 있던 산화전분에 비하여 낮은 점도 특성을 보이는 산화 전분을 제조하였고 이를 현장에 적용한 사례에 대해 보고한 바 있다.<sup>4)</sup> 하지만 변성방법을 산화 처리로 한정할 경우 전분 노화에 따른 점도 상승 부분 등에서 한계가 노출되었다. 따라서 고농도 호액에서도 낮은 점도 특성을 가지는 전분의 제조를 위해서는 산화방식 이외의 변성 처리 방안을 모색할 필요가 있는데, 그 중 한 가지로 에스테르화 변성을 꼽을 수 있다. 에스테르화 계열의 전분 유도체는 호액의 안정성과 필름 형성 능력이 우수하다고 알려져 있으며,<sup>5)</sup> 제지 분야에서도 코팅용 바인더 등으로 활용되고 있다. 하지만 에스테르화 전분 유도체를 표면사이징 분야에 적용한 연구는 그리 많지 않다. Aloï 등<sup>6)</sup>이 소수성이 부여된 에스테르전분으로 표면사이징 후의 잉크젯 인쇄 적성을 평가하는 등, 에스테르화 전분의 표면사이징 효과에 관련된 연구 사례가 일부 있으나 극

소수에 불과하며 인쇄성이나 표면 특성보다는 지필의 강도 향상이 중요 시되는 라이너지를 대상으로 연구한 사례는 전무한 실정이다. 앞서 기술한 에스테르화 전분 유도체의 장점으로 미루어볼 때 표면사이즈액으로 활용 시 고형분 향상방안으로 적용이 가능할 것으로 보인다.

본 연구는 변성 효과의 증대를 위하여 산화전분에 에스테르화 변성 과정을 추가하여 산화에스테르 전분을 제조하고 그 특성 및 표면사이즈액으로의 활용 가능성을 탐색하였다. 특히 개발목표를 기존의 산화전분에 비해 사이즈액의 고형분 함량을 2% 증가시킬 수 있는 산화에스테르화전분의 개발과 적용 가능성을 평가하는데 초점을 두었다. 산화에스테르전분은 기존 산화전분에 비해 호액의 고형분 함량을 2% 증가시킬 수 있는 지를 목표로 개발하였으며, 개발제품의 유변 특성과 표면사이징 시 효과를 비교하고 이를 현장 적용하여 실용화 가능성을 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

변성전분 제조를 위한 생전분으로는 옥수수 전분을 사용하였다. 생전분에 산화처리 및 산화에스테르처리를 하고 두 가지 변성 전분의 특성 및 표면사이징 시 효과를 비교하였다. 두 변성전분의 성능평가를 위해 평량 180 g/m<sup>2</sup>의 OCC로 구성된 골심지를 원지로 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 변성 전분 제조

옥수수 생전분에 대해서 차아염소산소다 3.0%와 초산비닐 모노머 0.3%를 이용하여 에스테르화전분을 제조하였다. 에스테르화시키지 않은 산화전분으로는 차아염소산소다 3.3%만을 이용하여 1차 산화반응만 실시한 전분을 사용하였다. 산화전분 제조 시에는 반응시간을 3시간으로 설정하였다. 산화에스테르전분을 제조하기 위해서 산화반응이 완료된 다음 촉매로 과황산암모늄을 0.5% 투입하고 1시간 동안 에스테르화 반응이 일어나도록 하였다. 산화반응 시에는 pH가 10이 되도록 하였으며, 에스테르화 반응 시에는 pH가 8-9

사이에서 유지되도록 하였다. 반응 시의 온도는 40℃로 유지하였다.

변성전분의 점도는 Brookfield 점도계와 Brabender사의 Viscograph-E를 사용하여 측정하였다. 또 변성전분 제조 시에 발생하는 폐수의 COD는 정제 후 여과 과정에서 나오는 여액의 COD를 측정하여 평가하였다.

### 2.2.2 표면사이징 및 물성 평가

실험실용 로드 코터를 사용하여 표면사이징을 실시하였다. 표면사이징액은 산화전분의 경우 고형분 함량을 14%로, 산화에스테르전분의 경우 고형분 함량을 16%가 되도록 준비하여 사용하였다. 표면사이징은 원지 표면 한 쪽면에만 실시하였으며 픽업량을 달리하여 비교하였다. 픽업량은 3.0, 4.5, 6.0 g/m<sup>2</sup>을 목표로 하였으며, 실험 결과에는 실제 측정된 픽업량을 제시하였다. 표면사이징된 시편은 23±1℃, 50±2%RH의 항온항습 조건에서 12시간 조습처리 후 인장강도, 휨강성, 압축강도를 측정하였다.

### 2.2.3 현장 적용 평가

평량 180 g/m<sup>2</sup>의 골심지를 생산하는 초지기에서 두 종류의 전분을 표면사이징에 사용하였다. 골심지는 OCC만 사용하여 3층으로 구성된 지중이었다. 표면사이징이 행해진 사이즈 프레스는 스프레이 방식과 미터링사이즈 프레스 방식이 병용되는 것이었으며, 산화전분과 산화에스테르전분의 목표 고형분은 각각 14.0%와 16.0%로 설정하였다. 각 전분을 이용하여 총 20시간 동안 시험 생산을 하고, 표면사이징된 시편을 각 3회에 걸쳐 채취한 다음 물성을 측정하였다. 또 표면사이징 공정 이후 건조부에서의 스팀 사용량을 적산하여 스팀 소비량을 평가하였다. 스팀소비량 적산 시에는 사이즈 프레스 이후 지필의 건조도가 94%가 될 때까지

소비되는 스팀 사용량을 적산하였다. 표면사이징 공정의 픽업량은 8.0 g/m<sup>2</sup>으로 조절하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 호액의 유변 특성

Brookfield 점도계와 Viscograph 장비를 이용하여 전분 호액의 유변 특성을 측정하였다. 산화에스테르전분의 고형분 함량이 2% 높은 조건에서도 기존의 산화전분에 비하여 저전단 점도가 5.4 cPs 낮았다. 이러한 특성은 사이즈 프레스 적용에 있어서 고농도 전분호액을 사용할 가능성이 있음을 의미하며, 이는 다시 건조에너지 저감 효과를 기대할 수 있다는 것을 뜻한다 (Table 2). Fig. 1은 Viscograph를 이용하여 두 종류 전분의 호화 특성을 측정된 결과이다. Viscograph는 전분의 호화 과정 중 교반 막대에 가해지는 힘을 측정함으로써 호화 개시온도, 호화 시 최고점도, 노화에 따른 점도상승 현상 등을 평가할 수 있는 장비이다. 온도가 상승함에 따라 전분 입자가 팽창하면서 점도가 상승하는 구간에서 산화에스테르전분은 산화전분에 비하여 낮은 점도를 나타내었다. 이는 전분 호화에 따라 팽윤된 전분 그레놀의 크기가 산화에스테르전분이 산화전분에 비해 더 작기 때문이다. 다시 말하면 산화에스테르전분 그레놀은 호화가 진행되면서 팽윤과 함께 입자의 파괴가 더 쉽게 발생한다고 할 수 있다. 전분 입자가 분자 단위로 분산되는 95℃ 온도 구간을 보면 산화에스테르전분 호액의 경우 교반 시 저항력이 거의 발생하지 않는 것으로 측정되었으며, 이후 온도를 50℃까지 낮추어도 상승폭이 20 mPa·s 정도로 낮게 나타났다. 이는 호화된 호액의 점도가 낮을 뿐 아니라 노화에 대한 안정성 역시 매우 우수하다는 것을 의미한다. 이에 비해 산화전분은 최대 점도가 150 mPa·s으로 높고, 노화 시 점도가 40 mPa·s까지 상승하여 산화에스테르전

**Table 1. Conditions of trial production**

	Oxidized starch	Oxidized starch ester
Target of solids content, %	14.0	16.0
Target of pickup weight, g/m <sup>2</sup>	8.0	
Machine speed, m/min	750	
Final dryness, %	94	

**Table 2. Brookfield viscosity of oxidized and oxidized starch ester**

	Oxidized starch	Oxidized starch ester
Solids content, %	14.0	16.0
Brookfield Viscosity at 50℃ and 60 rpm, cPs	26.8	21.4

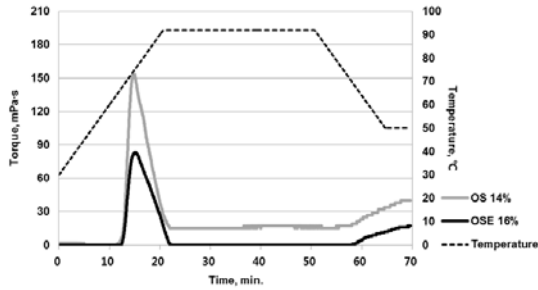


Fig. 1. Brabender viscosity of oxidized starch and oxidized starch ester at 14% and 16% solids, respectively.

분의 2배에 달하였다. 결과적으로 산화에스테르전분은 고농도 상태에서도 호화가 용이하며, 호화액의 점도가 낮고, 노화에 대한 저항성이 커 표면 사이징 효과가 동등하거나 우수하다면 고농도화를 통한 건조에너지 저감에 매우 적합한 특성을 지닌 전분으로 판단된다.

### 3.2 표면사이징 물성

표면사이징으로 인한 종이의 물성 향상은 전분 호액의 종이 표면에 잔류하거나 내부로 침투하는 정도에 따라 달라진다. 전분이 종이 표면에 많이 잔류할수록 휨강성과 RCT(ring crush test)가 상승하며, 종이 내부로 많이 침투할수록 내부결합강도, 인장강도, SCT(short span compression strength test)가 상승한다고 알려져 있다.<sup>7)</sup> 표면사이징 시 종이 강도 상승은 전분 분자에 의한 섬유간 결합 네트워크의 보강, 표면사이징 처리 시에 발생하는 섬유 팽윤과 압착에 의한 섬유간 상대결합면적 증가 등으로 인하여 발생한다. 전분 호액의 표면사이징에 의해 발생하는 종이의 물성 개선은 전분 자체의 특성과 표면사이징 과정에서 발생하는 전분의 침투 또는 표면 잔류 정도에 따라 달라진다.

산화전분과 산화에스테르전분의 물성 향상 효과를 비교한 결과 산화에스테르전분의 물성개선효과가 더 크게 나타났다. 표면사이징된 전분 층이 보강재 역할을 함에 따라 인장강도, 휨강성, SCT가 모두 향상되는 것으로 나타났으며, 전분 종류별로는 산화전분에 비해 산화에스테르전분이 더욱 큰 효과를 보였다(Figs. 2-4). 또 두 가지 전분의 경우 모두 픽업량이 증가함에 따라서 물성개선효과는 지속적으로 증가하였다. 가장

큰 물성 개선효과를 나타낸 경우를 보면 인장강도는 약 15%, 휨강성은 약 12%, 압축강도는 약 11% 상승하여 표면 사이징에 의해서 10% 이상의 물성개선효과가 가능하였다. 특히 인장강도보다는 휨강성과 압축강도의

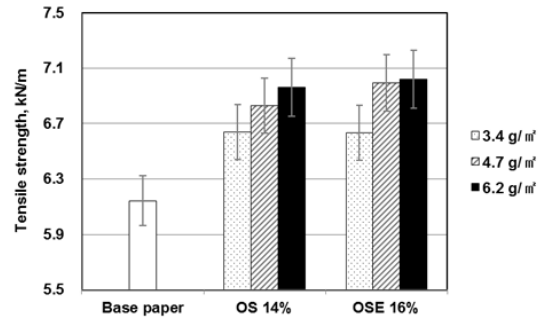


Fig. 2. Effect of the type of surface sizing starches and amounts of size pickup on tensile strength.

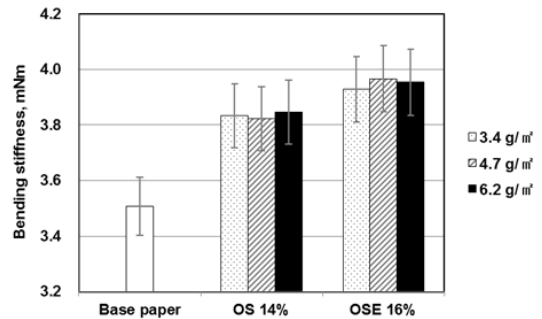


Fig. 3. Effect of the type of surface sizing starches and amounts of size pickup on bending stiffness.

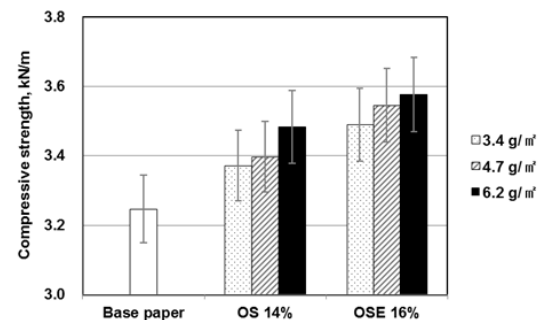


Fig. 4. Effect of the type of surface sizing starches and amounts of size pickup on compressive strength.

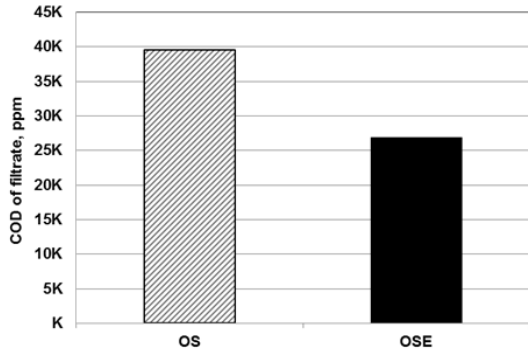


Fig. 5. COD value of filtrate after modification.

경우 산화에스테르전분의 효과가 크게 나타났다. 이러한 결과는 전분의 침투 거동보다는 유동성이 좋고, 노화저항성이 큰 산화에스테르전분이 산화전분보다 균일하게 표면에 전분층을 형성하기 때문이라 생각된다.

종이의 파괴는 측정 영역 가운데 가장 약한 부분에서부터 발생하므로 표면사이징 시 전분 호액이 종이 내·외부에서 고르게 퍼질수록 강도적으로 취약한 부분에 대한 보완이 이루어질 가능성이 높다. 공장에서 생산되는 원지는 수초지 조건에 비하여 고농도에서 초지되어 지합이 좋지 않은 편이므로 표면사이징을 통하여 국부적으로 섬유가 적은 강도 취약 부분에 대한 보강이 이루어졌기 때문에 물성 개선효과가 더욱 크게 나타났다고 판단된다.

Fig. 5는 전분 제조 과정에서 정제 후 여액에 대한 COD를 측정할 결과이다. 여액의 COD는 제조 과정의 반응성 및 생산 수율과 밀접한 관련이 있는 수치로서 산화에스테르 전분 제조 시 여액의 COD가 같은 제조 방법의 산화 전분에 비해 약 30% 낮은 수치를 보였다.

### 3.3 현장 적용

실험실적 평가에서 물성 개선 효과가 있었던 것으로 나타난 산화에스테르전분을 재활용원료만을 이용하여 골심지를 생산하는 초지기의 사이즈 프레스에 적용하였다. 시산 당시 골심지의 평량은 180 g/m<sup>2</sup>이었다. 사이즈 프레스 형태는 표면층에 미터링사이즈 프레스가 적용되고 이면층에 스프레이 방식의 표면사이징이 적용되는 형태였으며, 픽업량은 양면 흡산하여 총 8 g/m<sup>2</sup>이었다.

기존 산화전분의 경우에는 사이즈프레스의 고형분

이 14%이 되도록 하였으나 실제 측정 결과 지필에 의한 흡수와 증발의 영향으로 고형분이 14.2%인 상태에서 사이징 처리되고 있었다. 산화에스테르전분의 경우에는 기존 전분보다 고형분이 2% 높은 16%가 되도록 조절하였으나 실제 운전 중에 측정된 고형분은 16.3%였다. 시산은 12시간 실시하고 시산 중 4회에 걸쳐 시편을 채취하여 물성을 평가하였다.

두 가지 다른 사이즈프레스 호액으로 표면 처리된 종이의 인장강도와 압축강도를 측정할 결과 전분 종류에 따라서 물성의 차이는 실험실적 조건에 비해 적게

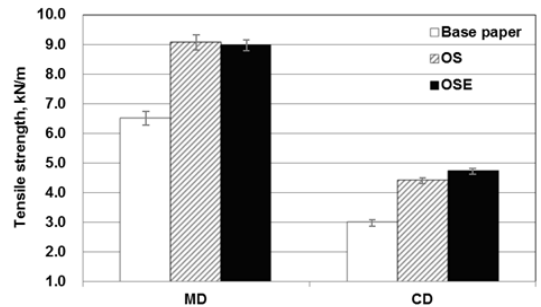


Fig. 6. Effect of starch types on tensile strength of linerboard.

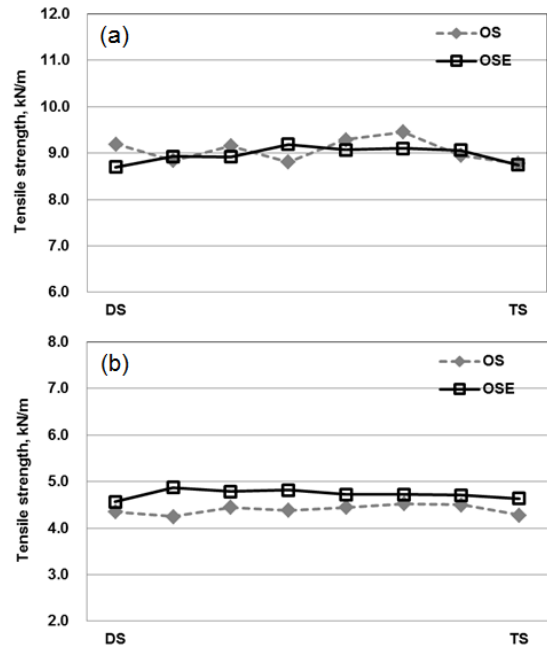


Fig. 7. Effect of starch types on tensile strength [MD(a) and CD(b)] of linerboard in the cross direction.

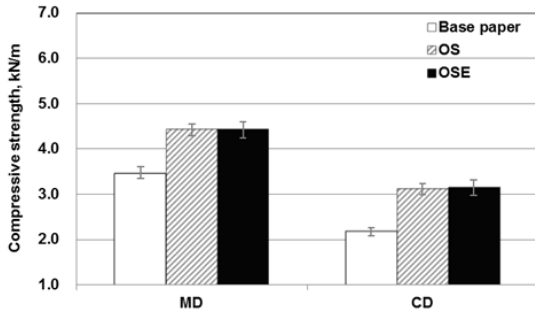


Fig. 8. Effect of starch types on compressive strength of linerboard.

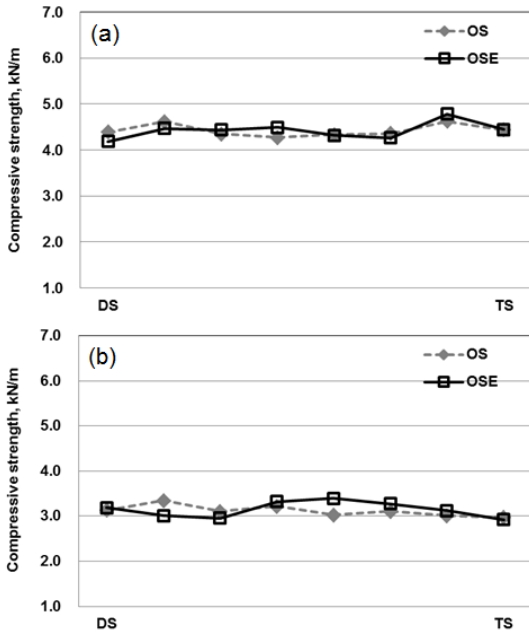


Fig. 9. Effect of starch type on compressive strength[MD(a) and CD(b)] of linerboard in the cross direction.

나타났다(Figs. 6-9). 두 가지 물질 모두 산화전분과 산화에스테르전분 간의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 이러한 원인은 전분의 점도가 조금 다르다하더라도 현장에서 적용되는 경우에는 초기의 사이즈 프레스에서 가해지는 높은 압력에 의한 침투현상이 크게 작용하기 때문에 전분 특성에 따른 영향이 감소하기 때문으로 판단된다. 사이즈프레스에서의 압력 뿐 아니라 생산시 지필의 온도가 높다는 사실도 전분 자체에 의한 물성 변화가 적게 나타나는 원인이 된다고 판단된다.

Table 3. Steam consumption in the after-dryers for linerboards surface sized with oxidized starch or oxidized starch ester

	Oxidized starch	Oxidized starch ester
Solids content, %	14.2	16.3
Steam consumption, ton/h	46.7	45.2

하지만 전분의 고형분이 높은 경우에는 건조에너지 저감이 실현될 수 있다. 특히 점도가 낮은 전분이라 할 지라도 현장에 적용할 경우에는 지필내로의 침투 특성이 점도가 높은 전분에 비해 크게 다르지 않게 된다는 점을 상기할 때 건조에너지 저감의 효과는 고형분과 밀접한 관계를 가질 것이라 생각된다. 현장 시산 시 표면 사이징 이후의 건조부에서 소모되는 스팀 양을 측정할 결과 고형분 함량이 높은 산화에스테르 전분을 사용한 경우 시간당 45.2톤의 스팀이 소요됨으로써 시간당 46.7톤의 스팀이 소요된 산화전분에 비해 약 3.3% 정도가 저감된 것으로 나타났다(Table 3). 이는 2.1% 전분 농도 증가로 인해 얻을 수 있는 긍정적인 결과라 할 수 있다.

### 4. 결론

본 연구에서는 국내 표면사이징 분야에 적용하기 위한 산화에스테르 전분을 제조하여 실험실 연구 및 현장 적용 연구를 시행하였다. 기존 전분에 비해 낮은 점도 특성으로 인하여 2% 가량 높은 고형분 함량 조건을 부여할 수 있었으며 이로 인하여 건조부에서 소모되는 에너지를 3.3% 저감하는 결과를 얻었다. 실험실적 평가에서는 주요 기계적 물성이 유지되거나 일부 상승하는 결과가 나타났다. 이는 산화에스테르 전분의 유동성 및 펄프 형성 능력이 개선된 때문이라 판단된다. 전분 제조 시 생산성 및 수율 평가 측면에서 여액의 COD 값을 평가하였으며 산화에스테르 전분 제조 시 30% 가량 낮은 COD 수치를 나타냈다.

라이너지에 대한 변성 전분 연구는 시행된 사례가 거의 없었다. 본 연구를 통하여 기존의 산화 전분에 추가로 에스테르화 처리를 하였을 때 보다 증가된 고형분 함량 조건으로 공정 상에 적용할 수 있는 사례를 제시

하였다고 생각된다.

## 사 사

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 2010201010037A)

## Literature Cited

1. Maurer, Hans W.(ed.), Starch and starch products in surface sizing and paper coating, TAPPI Press, Atlanta, p. 34, p. 83 (2001).
2. Remmer, J., and Eklund, D.E., Absorption of starch during surface sizing with different methods, 1991 TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, pp. 285-291.
3. Felder, H., Sizing of woodfree papers with a pre-metering size press, 1991 TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, pp. 267-273.
4. Lee, H.L. et al., Influence of the viscosity of surface sizing starch solutions on surface sizing effect of linerboard, J. Korea TAPPI 44(5):54-62 (2012).
5. Brander, J. and Thorn, I., Surface application of paper chemicals, London, Blackie Academic & Professional, pp. 76-82 (1997).
6. Aloï, F., Trksak, R. M., and Mackewicz, V., A different way to look at surface starch for improved film formation and barrier properties, 2000 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta.
7. Jopson, R. N., Size press and sheet penetration, Paper 360° July/August, pp. 24-25 (2010).