

ASA 유화용 양성전분과 에스테르화전분의 특성 평가

김중수*¹ · 이학래[†]

(2007년 7월 16일 접수: 2007년 12월 20일 채택)

Characteristics of Cationic Starches and Esterified Starches for ASA Sizing

Jong Soo Kim*¹ and Hak Lae Lee[†]

(Received July 16, 2007; Accepted December 20, 2007)

ABSTRACT

It is of great importance to decrease sheet break at the size press to enhance the runnability of today's high speed paper machines. To achieve this purpose it is required to control the penetration of the starch solutions at the size press. Use of ASA sizing system provides diverse advantages in improving machine runnability since it allows us to get rapid sizing development at the size press. Domestic paper industries, however, has not enjoyed these benefits of ASA sizing system mainly because of the poor efficiency of domestic corn starches used for ASA emulsification. To improve the emulsion stability and ASA sizing efficiency, it has been pointed out that new cationic starches are needed. In this study two methods of starch modifications, i.e. esterification of cationic corn starch with OSA (Octenyl Succinic Anhydride), and acid hydrolysis by sulfuric acid were employed as methods to improve ASA sizing efficiency. The effect of these modification was compared with conventional cationic starches.

Keywords : ASA, cationic starch, OSA starch, acid hydrolysis

1. 서 론

백상지 제조공정에 널리 활용되고 있는 중성 초지시스템은 산성 초지시스템에 비해 탈수성, 백색도 등이 우수하고 가격이 저렴한 탄산칼슘을 충전물로 사용할

수 있을 뿐 아니라, 알림을 사용하지 않기 때문에 보다 영구성이 우수한 종이의 생산과 강도의 향상으로 인한 고급원료의 절감 등 많은 장점을 지니고 있다.¹⁾ 성공적인 중성 초지시스템으로의 변환을 위해서는 효율적인 습부시스템의 적용이 요청된다.

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

*1 현주소: 한국제지주식회사

† 교신저자 (Corresponding Author): E-mail: lhakl@snu.ac.kr

중성 초지시스템에서는 초지계의 pH가 7-9 정도이기 때문에 기존의 산성시스템에서 주로 이용하던 로진 시스템의 정착제인 알루미늄 화합물은 사용할 수 없으며, 이를 대체하기 위해 AKD (alkyl ketene dimer)와 ASA (alkenyl succinic anhydride)가 널리 사용되고 있다.

ASA는 셀룰로오스의 수산기와 반응하여 에스테르를 형성하여 종이에 내수성을 부여한다. 하지만 ASA는 물의 수산기와 가수분해 반응하여 succinic anhydride가 dicarboxylic acid 형태를 취하는 반응도 일으키며, 이는 초지계의 백수에서 순환되면서 무기이온들과 염을 형성하여 점착성의 불순물을 형성하고 계내에 축적되어 침적물 문제나 프레스 롤에서 뜯김 문제가 발생하기도 한다.²⁾ 그래서 ASA는 가수분해 반응이 촉진되는 고알카리 조건에서는 사용할 수 없으며 6.5-7.5 정도의 pH가 이상적이라고 알려져 있다. 그리고 ASA를 적용할 경우에는 정확한 양의 사이즈제를 투입하고 사이즈의 일과보류도를 최대화 하는 것이 매우 중요하다.³⁾

ASA 시스템을 적용할 경우에는 초지기상에서 사이즈도의 대부분이 발현되기 때문에 고속의 온라인 후가공 작업 시 유리하다.³⁾ 그리고 빠른 반응성으로 인해 사이즈제의 마이그레이션이 적어 마찰계수 저하에 의한 문제가 발생하지 않는다. 또한 사이즈프레스 이전에서 사이즈도가 발현되기 때문에 표면사이징용 전분의 사용량이 AKD에 비해 줄어드는 등의 장점이 있다.⁴⁾

기존의 연구에 따르면 ASA의 사이징 효과 발현을 위해서는 약간의 음전하를 띠고 있는 ASA를 양성고분자를 이용하여 에멀션화시킨 후 섬유에 흡착시키고 건조를 통하여 섬유와 ASA가 에스테르 공유결합을 형성하도록 하는 것이 필요하다. 이때 사용되는 양성고분자의 필수적인 조건으로는 첫째, ASA 에멀션을 안정화 시켜서 가수분해나 입자의 재응집을 막을 수 있어야 하며, 둘째로, ASA와 섬유의 흡착을 촉진시켜 우수한 사

이징 효과와 공정상의 오염문제를 발생시키지 말아야 한다. 이러한 유화안정제로는 양성전분이 가장 우수한 것으로 알려져 있으나 아직 국내에서는 ASA용 양성전분이 개발되어 있지 않은 실정이다.

본 연구에서는 국내에서 제조된 옥수수양성전분이 갖는 단점을 극복할 수 있는 새로운 양성전분을 개발하고 그 효과를 검증하고자 하였다. 이를 위해 전분의 소수화와 분자량 조절이 필요하다는 판단 아래 OSA (octenyl succinic anhydride)로 에스테르화하여 소수성을 부여한 ES (esterified starch)전분을 제조하고, 호화 전에 황산을 첨가하여 전분의 산 가수분해를 유도하였으며, 그 특성을 일반적 방법으로 제조된 양성전분과 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

2.1.1 양성 전분

ASA 유화용 전분으로는 국내 S사에서 제조된 옥수수 전분인 CS I, CS II, CSIII, 외국 전분으로는 Avebe사의 감자 양성전분인 PWA, 그리고 Staley사의 옥수수 양성전분인 300AL, 310AL을 사용하였다. CS I 과 CS II는 치환도가 0.04로 모두 같으나 CS I 은 습식 방법으로 제조되었으며 CS II는 건식 방법으로 제조되었다. CSIII 치환도가 0.08인 전분이다. 본 실험에 사용된 양성전분은 모두 4가압모뎀으로 양성화된 전분이며, Table 1에 기본적인 물성을 나타내었다. 점도 측정은 Brookfield 저전단 점도계를 이용하였으며, 농도 4%, 온도 40°C의 전분용액을 No.2 spindle을 이용하여 12 rpm의 조건에서 측정하였다.

2.1.2 에스테르화 전분 (Esterified starches)

Table 1. Characteristics of cationic starches

	C-maize			C-potato	C-maize	
	CS I	CS II	CSIII	PWA	310AL	300AL
Viscosity (cPs)	2790	936	117	240	3285	3375
DS	0.04	0.04	0.08	0.035	0.043	0.036
pH	6.00	9.05	8.80	3.75	3.82	3.81
Conductivity (μS/cm)	605	877	1855	385	588	530

Table 2. Characteristics of esterified starches

	ES I	ES II	ESIII	ESIV
Starch Source	Waxy Maize Starch		Cationic Corn Starch	
Esterification chemical	OSA	OSA	Acetic Anhydride	Succinic Anhydride
Viscosity (cPs)	625	9240	9540	9780
pH	4.90	5.50	6.04	5.71
Conductivity (μ S/cm)	185	335	207	180

에스테르화 전분으로는 국내 S사에서 제조된 ES I, ES II, ESIII, ESIV를 사용하였다. ES I 은 찰옥수수 생 전분에 OSA를 반응시킨 전분이다. ES II, ESIII, ESIV 는 옥수수 양성전분에 각각 OSA, Acetic anhydride, Succinic anhydride를 반응시킨 전분이다.

2.1.3 ASA와 펄프

Cytec사의 제품인 Accosize18을 사용하였다. 이 제품의 탄화수소 체인은 탄소수가 16-18이며 선형이다. 일반적으로 ASA의 특징은 탄화수소 체인의 길이와 분 지도에 따라 결정되며 탄소수가 길고 선형일수록 더욱 소수성을 띠는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 적용할 수 있는 pH 범위는 5-9 사이이고, 탄산칼슘을 포함한 모든 타입의 충전물에 적용 가능한 제품이다.

공시펄프로는 활엽수 BKP와 침엽수 BKP를 이용하였으며, 충전제는 사용하지 않았다.

2.2 실험 방법

2.2.1 전분의 호화와 유화

전분은 3날 교반기로 800 rpm에서 교반하면서 95°C에서, 30 min 동안 중탕하여 호화하였다. 호화 시 전분의 농도는 일반적인 공정에서 적용되는 것과 같이 4%로 하였다. 호화액의 중량은 297.03 g으로 하여 유화 시 ASA를 2.97 g 첨가했을 때 총량이 300 g이 되도록 하였다. 그리고 가수분해 실험 시에는 호화전 전분 슬러리에 산을 첨가하였다.

전분 호화액을 교반을 하면서 흐르는 냉각수를 이용하여 38°C까지 급속하게 냉각시켰다. 297.03 g의 전분 용액에 전분과 ASA의 배합비가 4:1이 되도록 ASA 2.97 g을 첨가한 후 Ultra-Turrax T50 Homogenizer를 이용하여 유화하였다. 고정날은 S50N, 회전날은 G45F를 이용하여, 1 μ m 정도의 미세한 유화가 가능하도록

하였다.

일반적으로 전분과 ASA의 비가 클수록 사이징 효과는 크다고 보고되어 있는데, 그 이유는 에멀션의 양전하가 증가하고 유화액의 응집 안정성이 커지기 때문이다. 유화 시의 조건은 7000 rpm, 120 s로 하였다. 이때 전분 용액에 동일한 전단력을 보장하기 위해 비이커 내에서 회전날의 깊이를 일정하게 하였다.

2.2.2 전분의 FT-IR 분석

전분의 에스테르화 반응을 적외선 분광법을 통하여 확인하였다. 사용된 기기는 Perkin-Elmer사의 Spectrum BX 계열의 FT-IR을 사용하였다.⁶⁾ KBr-tablets을 background로 사용하였고, 해상도 2 cm^{-1} 에서, 40회 스캔하였다.

2.2.3 전분의 물성 측정

전분의 점도 특성은 호액의 온도를 40°C까지 냉각시킨 후 Brookfield 저전단 점도계를 이용하여 측정하였다. 측정 시에는 No. 2 spindle을 이용하였으며 회전수는 12 rpm으로 하였다.

온도에 따른 전분 호액의 점도의 변화는 AND사의 CJV-5000 Vibroviscometer를 이용하여 측정하였다. 주파수는 30.0 Hz, 진동판의 규격은 두께 0.1 mm, 직경 13 mm의 스테인리스스틸 재질이었다. 90°C 정도의 전분 호화액을 항온 항습 조건에서 1시간 동안 자연 냉각시키면서 측정하였다. 1시간 후의 호화액의 온도는 30 \pm 1°C 정도로 샘플별로 차이가 거의 없었기 때문에 일정 속도로 냉각되었다고 판단되었다.

양성전분의 전하밀도는 Mutek사의 PCD 03 pH를 이용하여 측정하였다.⁷⁾ 표준 고분자용액으로는 0.001N의 PES-Na를 이용하였다. 양성전분 시료는 농도 100 ppm으로 희석한 후 10 mL를 취하였다. 따라서 PES-Na의 첨가량(mL)이 곧 양성전분 1 g당 전하의 당

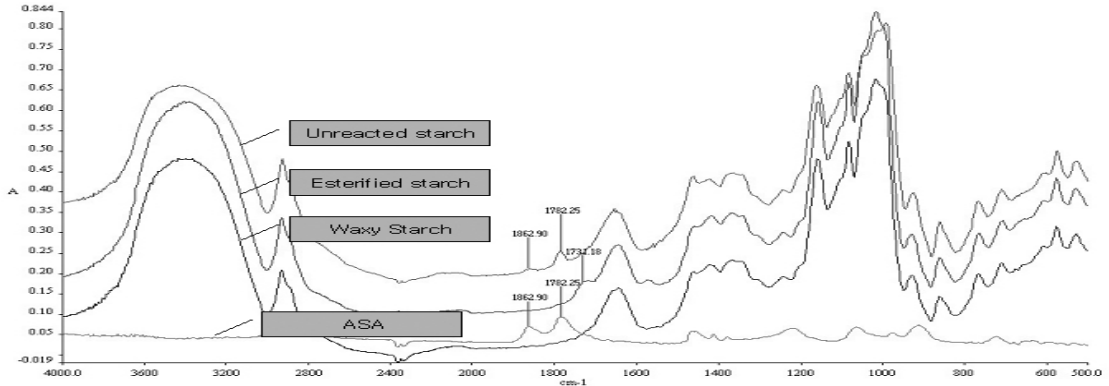


Fig. 1. IR spectra of the esterified starch and unreacted starch.

량이 되도록 하였으며, 단위는 eq/g으로 표시될 수 있다. 적정용액의 첨가속도는 0.01 mL/10 s로 하였다.

3. 결과 및 고찰

ASA 유화용 양성전분의 화학적, 물리적인 특성을 알아보기 위해서 적외선 분광법, pH, 전기전도도, 점도, 전하밀도 등의 평가를 실시하였다.

3.1 옥수수 전분과 ASA의 FT-IR 분석

적외선 스펙트럼을 100% 투과하는 성질을 가지고 있는 KBr (Potassium bromide)에 그레놀상의 전분을 갈아서 고체상의 얇은 판을 제조하고, KBr 판을 레퍼런스로 측정하였다. 그 결과 양이온성 옥수수전분과 waxy maize 전분은 거의 정확히 일치하는 스펙트럼을 나타냈다.

옥수수 전분은 3400 cm⁻¹에서의 넓은 피크는 전형적인 전분의 수산기를 보여주었다. 그리고 2930 cm⁻¹에서는 C-H Stretching을 나타내었으며, 1157 cm⁻¹에서 C-O Stretching을 나타내었다.⁸⁾ ASA (Alkenyl Succinic Anhydride)의 IR 스펙트럼은 전형적인 무수물의 피크를 잘 나타내었다. 2921 cm⁻¹에서 ASA의 소수성 부분인 탄화수소 사슬의 C-H Stretching이 나타났다. 전분에서와 같은 수산기는 보이지 않았다. 일반적으로 무수물의 카보닐기는 1830-1800 cm⁻¹, 1775-1740 cm⁻¹ 두 지점에서 나타난다. 그러나 ASA에서는 1857 cm⁻¹과 1780 cm⁻¹에서 강한 피크를 보였다. 이것은 ASA 구조상의 Ring strain에 의해서 보다 높은

주파수로 전이된 결과로 해석된다.

3.2 OSA전분의 FT-IR 분석

OSA (Octenyl Succinic Anhydride)와 전분이 에스테르결합을 형성한다는 것을 확인하기 위하여 IR 분광 분석을 실시하였다. Fig. 1에는 ASA, 미반응 waxy maize 전분, OSA와 반응시킨 waxy maize 전분, ASA와 반응시킨 waxy maize 전분의 IR 스펙트럼을 함께 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 1731 cm⁻¹에서 에스테르의 카보닐기가 약한 피크를 보이고 있다. 피크가 약한 것은 OSA의 첨가량이 전분에 비해 매우 적은 수준이었기 때문이다. OSA의 첨가량이 너무 많으면 전분 호화액의 점도가 높아지는 단점이 있기 때문에 약 1% 이하 수준에서 반응시키는 것이 적당하다고 판단된다.

ASA와 반응시킨 전분의 경우 에스테르 결합을 형성하지 못하고 ASA와 동일한 1862 cm⁻¹, 1782 cm⁻¹ 부근에서 약한 피크가 나타나고 있다. 이것은 ASA가 전분 분자와 공유결합을 형성하지 못하고, 그레놀에 단순히 흡착하고 있음을 의미한다고 볼 수 있다.

ASA의 가수분해물인 카르복실산 형태의 카보닐기의 피크는 1710 cm⁻¹으로 알려져 있다. 본 Spectrum에서는 가수분해 peak는 관찰되지 않았다.

3.3 전분 호화액과 ASA 유화액의 물성

3.3.1 pH

ASA 유화용 양성전분의 기본 물성으로 먼저 호화액의 pH를 측정하였다. Fig. 2에서의 결과로 알 수 있듯이

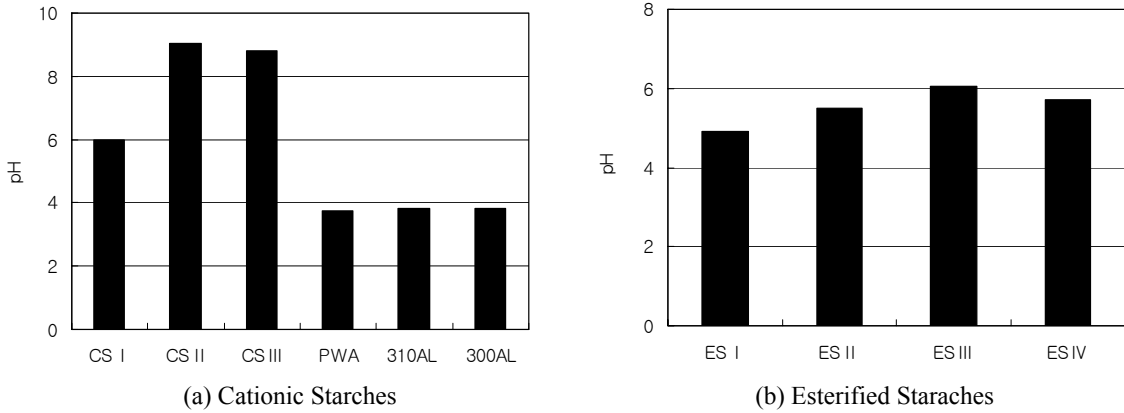


Fig. 2. pH of starch solutions.

기준에 사용되고 있는 양이온성 감자전분과 옥수수전분은 모두 pH가 3.8-4.0 정도로 비슷하였다. 시료로 사용된 양이온성 옥수수전분인 CS I 은 pH가 6.0으로 나타났으며, 건식으로 제조된 CS II와 치환도가 높은 CS III는 각각 8.8과 9.0으로 높았다. 이들 전분 모두 4가 암모늄으로 양성화되었기 때문에 넓은 pH 영역에서 이온화하여 양이온성 상태를 유지한다. AKD의 유화용 양성전분으로 감자, 옥수수 모두 4가 암모늄 양성전분이 효과적이라고 보고되고 있다.⁹⁾ 에스테르화된 전분 중에서는 찰옥수수 전분으로 반응시킨 ES I 이 4.9로 가장 낮았으며 ES II, ES III, ES IV는 5.5-6.0 정도의 pH를 나타내었다.

일반적으로 유화액의 pH는 ASA의 가수분해 반응 속도와 매우 상관이 큰 것으로 알려져 있다. 즉, 유화액의 pH가 증가할수록 ASA의 가수분해 속도는 증가한다고 알려져 있다.¹⁰⁾ 특히 탄산칼슘을 충전제로 사용하는 경우 지료의 pH가 8.2-8.4 이상이 되므로 가수분해 문제는 더욱 심각해진다. 그리고 ASA 유화액의 안정성과 우수한 사이즈도 발현을 위해서는 유화액의 pH를 3.0-4.0 정도로 유지했을 때 가장 효과적인 것으로 밝혀졌으며, ASA 가수분해물은 사이즈도 발현에 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 기준에 사용되고 있는 ASA 유화용 전분들은 유화하기 전에 호화액의 pH가 3.8-4.0 사이가 되도록 제조되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 ASA 유화 후의 pH를 측정하여 유화전 호화액의 pH와 비교하여 본 결과이다. 시료 전분인 CS I 과

CS II는 모두 호화액에 비해 유화액의 pH가 많이 감소하였다. 그리고 기준에 사용되고 있던 감자 양성전분과 옥수수전분은 유화액의 pH가 호화액의 pH와 비슷한 수준으로 유지되고 있었다. 이것은 호화액의 pH가 높을수록 ASA의 가수분해 속도가 증가하여 pH 감소를 유발한 것으로 해석된다. ASA의 가수분해물은 dicarboxylic acid 형태를 취하므로 유화액의 가수분해 정도가 증가할수록 pH가 감소하는 결과를 발생하게 된다. 즉 Fig. 3에 나타난 시료 전분 유화액의 pH는 호화액의 pH보다 많이 낮은 것으로 유화액이 안정된 것으로 보이지만, 실제로는 ASA의 가수분해물이 많이 생긴 결과이므로 사이즈도 발현에는 효과적이지 못할 것으로 예상된다.

시료 전분 호화액의 pH를 낮추기 위해서 1N-H₂SO₄를 전분 대비 2.0% 첨가한 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같

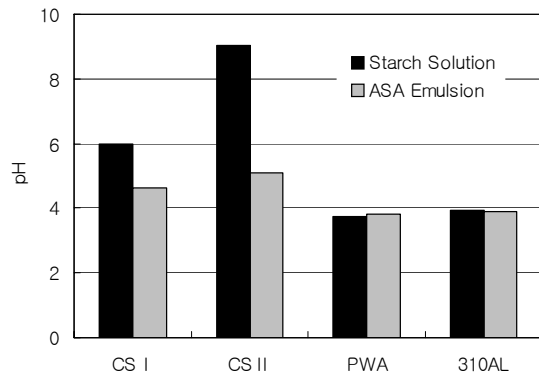


Fig. 3. pH of starch solutions and ASA emulsions.

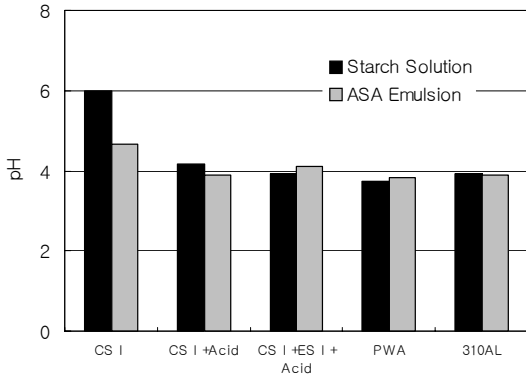


Fig. 4. pH variations by acid addition to the starch solutions.

이 CS I 옥수수 양성전분의 pH는 4.0 정도로 낮아졌으며 유화액의 pH도 3.9 정도를 나타내었다. 이는 전분 호화액의 pH를 낮추어 주어 유화액상에서 ASA의 가수분해를 줄인 결과라고 판단된다. CS I 옥수수 양성전분에 에스테르화 시킨 ES I 전분을 10% 첨가하여 실험한 결과 역시 비슷한 수준의 pH를 나타내었다. 이렇게 시료 전분의 호화액에 산을 첨가하여 pH를 3.8-4.0 수준으로 조절함으로써 기존에 사용되고 있는 감자전분인 PWA와 옥수수전분인 310AL과 비슷한 pH를 나타내게 되었으며, 유화액의 ASA 가수분해를 최소화할 수 있었다.

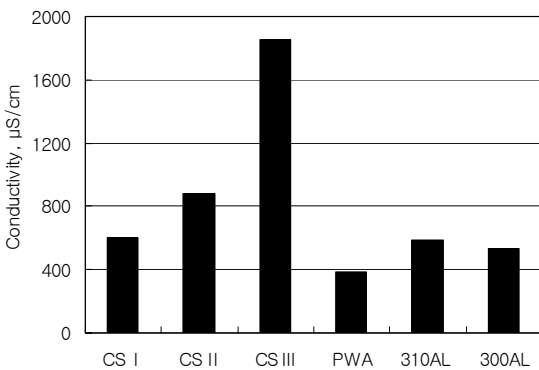
3.3.2 전기전도도

ASA 유화액의 전기전도도가 높을수록 사이즈도 발

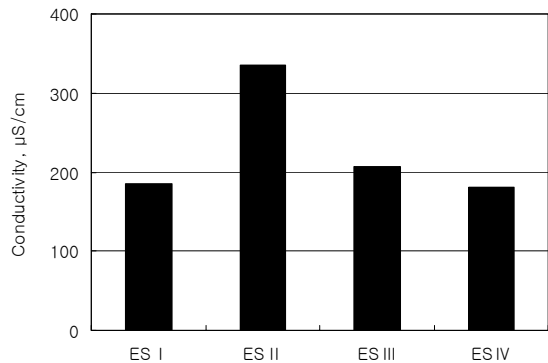
현에는 좋지 않은 영향을 미친다. 특히 Ca^{+2} 이온은 음전하를 띠고 있는 ASA에 흡착하여 섬유 표면에 대한 ASA의 올바른 배향을 방해하고 섬유와의 에스테르 반응을 저해하는 것으로 보고되고 있다. 그리고 전해질 물질의 증가는 섬유에 대한 전분의 흡착성능을 저하시키므로 결과적으로는 사이즈도를 감소시킨다.¹⁰⁾ 그 이유는 일반적으로 수용액 상에서 전해질의 농도가 증가하면 전하를 띠고 있는 입자의 전기이중층을 압축하여 입자의 제타전위를 낮추기 때문이다. 따라서 전기전도도의 상승은 ASA emulsion의 섬유에 대한 흡착력을 감소시키는 결과를 가져오는 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 기존의 ASA 유화용 전분들은 시료 전분에 비해 비교적 낮은 전기전도도 수치를 나타내고 있다. 특히 감자전분인 PWA가 385 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 가장 낮았으며, 옥수수전분인 310AL과 300AL은 각각 588, 530 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 를 나타내었다. 이에 반해 시료 전분은 CS I 이 605 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 정도를 보였으며, 건식으로 제조된 CS II는 877 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 높은 전기전도도를 나타내었다. 특히 치환도가 0.08인 CS III 옥수수 전분은 1855 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로서 가장 높은 전기전도도를 나타내고 있다. 또한 에스테르화 시킨 시료전분들은 180-330 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 정도로 낮은 전기전도도를 보였다.

Fig. 6에는 유화하였을 경우 전기전도도를 나타내었다. ASA로 유화후의 전기전도도는 CS I의 경우 605 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 에서 720 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 상승하였다. 이것은 기존의 전분인 PWA와 310AL에서도 비슷한 결과를 보였다. CS I 전분에 1N- H_2SO_4 를 2.0% 첨가하였을 경우 전기전



(a) Cationic Starches



(b) Esterified Starches

Fig. 5. Conductivity of starch solutions.

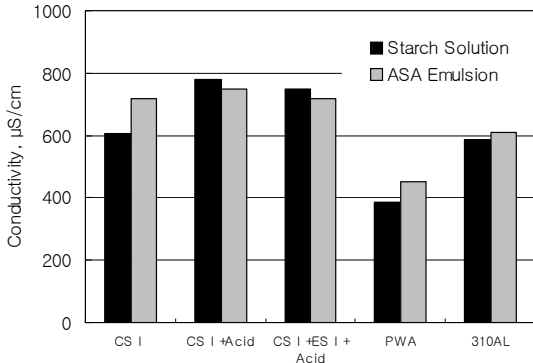


Fig. 6. Conductivity variations by acid addition to the starch solutions.

도도가 780 μS/cm까지 상승하였다. 그러나 유화액의 경우는 오히려 약간 감소한 750 μS/cm을 나타내었다. 전체적으로 시료로 사용된 옥수수 양성전분이 기존에 사용되어진 PWA와 310AL에 비해 높은 전기전도도를 나타내고 있는데 이는 사이즈도 발현에 불리할 것으로 판단된다.

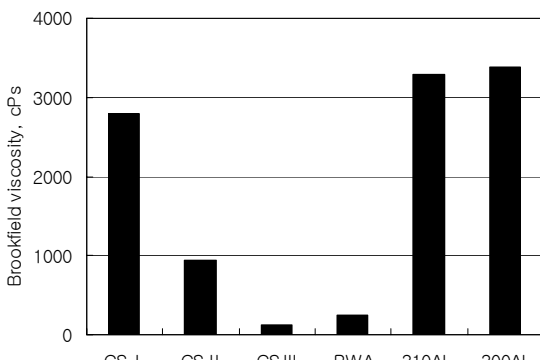
3.3.3 Brookfield Viscosity

전분을 95℃에서 호화한 후 38℃까지 냉수에 급속 냉각시킨 후 Brookfield 점도계를 이용하여 점도를 측정하였다. 38℃까지 냉각시킨 이유는 실제로 유화 시에 전분 호화액의 온도이기 때문이다. Fig. 7에서 보면 CS I 은 약 3000 cPs 정도로써 기존에 사용되어진 옥수수 양성전분인 310AL, 300AL과 비슷한 점도를 나타냈다. 한편 CS I 과 같은 옥수수 양성전분이면서 치환

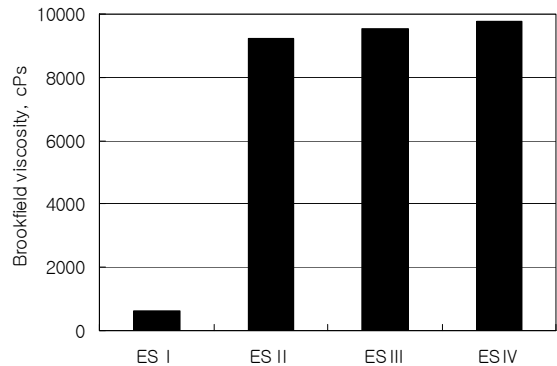
도가 동일한 CS II는 900 cPs 정도로 CS I 에 비해 낮은 점도를 나타내고 있다. 이것은 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 CS II가 CS I 에 비해 전기전도도가 높기 때문인 것으로 판단되어 진다. 고분자 전해질 수용액 내의 전해질의 증가는 고분자의 형태를 수축된 상태로 변화시키므로 고분자 수용액의 점도를 낮추는 역할을 한다는 것은 잘 알려져 있다. CSIII 전분이 유난히 낮은 점도를 나타내는 이유 역시 높은 전기전도도를 나타내기 때문인 것으로 보인다.

에스테르화된 전분 중에서는 ES I 이 600 cPs 정도로 다른 전분들에 비해 월등히 낮은 점도를 보였다. 이것은 ES II, ESIII, ESIV 등은 옥수수 양성전분을 이용하여 반응시킨 반면에 ES I 은 Waxy maize를 이용하였기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 7의 결과에서 보듯이 PWA 감자전분과 옥수수 양성전분들 간의 점도 차이가 매우 크게 나타나고 있다. 이런 결과는 40℃에서 이미 옥수수 양성전분들은 겔화가 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 실제로 실험에서도 Spindle의 표면 주위로 전분들이 뭉쳐 덩어리지는 것을 관찰할 수 있었기 때문에 유리막대 등으로 호화액을 교반하였을 경우에는 감자전분과 옥수수전분의 점도가 큰 차이가 없는 것으로 판단되었지만 측정된 수치상으로는 매우 큰 차이를 보였다. 저온에서 겔화가 빨리 진행되는 옥수수 양성전분의 점도를 Brookfield 점도계로 측정하기에는 매우 어려움이 따른다.

보고에 의하면 ASA 유화용 전분은 어느 정도의 점성이 필요하다고 알려져 있다. 그 이유는 ASA 입자를 둘러싸고 있는 전분이 ASA 콜로이드의 분산상태를 유



(a) Cationic Starches



(b) Esterified Starches

Fig. 7. Brookfield Viscosity of starch solutions.

지하는데는 정전기적인 힘에 의한 것도 있지만, 어느 정도의 점성을 가지고 있어 매질로서 네트워크의 강도를 유지하는 것이 필요하기 때문이다.

3.3.4 전하밀도

전하밀도란 고분자내에서 전하를 띠고 있는 단량체의 물분율 혹은 단위질량의 고분자에 포함된 전하량으로 표현된다. 고분자의 전하밀도는 정전기적 흡착 거동, 분자의 구조적 형태 등과 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에, 양성전분으로 둘러싸인 ASA 유화액의 섬유에 대한 흡착 거동과도 관계가 있다고 판단된다. 이미 실험된 보고에 의하면 DS 0.02 보다 0.04의 양성전분이 사이징 효과가 우수하다. 즉 양성 전하가 클수록 사이즈도가 증가한다.¹⁰⁾ 하지만 본 실험에 사용된 DS 0.08인 CSⅢ은 오히려 그 효과가 가장 적었는데 그 이유는 전기전도도가 너무 높은 경우에는 전기이중층이 압축되어 정전기적 인력만으로는 흡착에 대한 설명이 불가능하며 실제로 전해질의 농도가 증가할수록 전분 분자의 구조적 형태가 변화될 뿐 아니라 전분의 흡착은 감소되기 때문이다.¹¹⁾

Fig. 8의 결과를 보면 시료로 사용된 CS I 과 CSⅡ는 0.3-0.4 eq/g 정도로 기존의 PWA, 310AL과 치환도가 비슷한 수준이기 때문에 전하밀도에서도 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 9에는 찰옥수수 전분과 OSA를 반응시킨 ES I 전분의 첨가량을 증가시키면서 전하밀도를 측정된 결과를 보여주고 있다. ES I 전분은 Charge를 가지고 있지 않은 찰옥수수 전분을 이용하여 제조되었기 때문에 첨가량이 30% 까지 증가할수록 전하밀도가 직선적으로 0.155 eq/g 까지 감소하였다. 따라서 ES I 전분의 첨

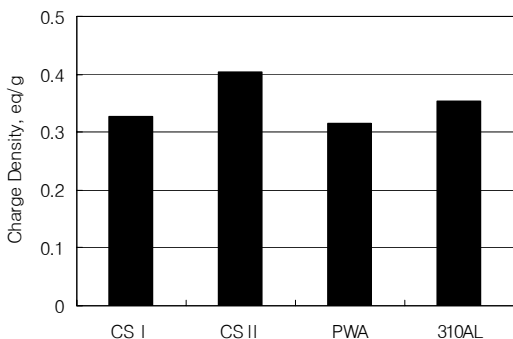


Fig. 8. Charge density of starch solutions.

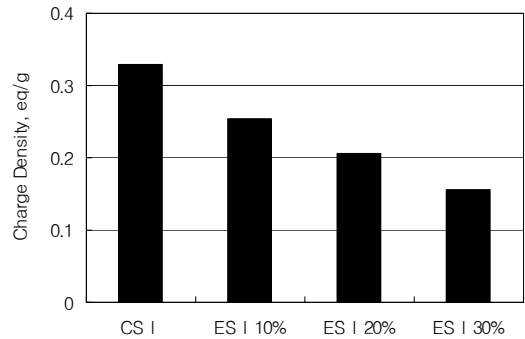


Fig. 9. Effect of ES I on the charge density of CS I.

가량을 너무 많이 증가시키면 정전기적 인력에 의한 전분의 섬유에 대한 흡착 능력이 감소할 것으로 판단된다.

또한 1N-H₂SO₄의 첨가를 2-8%까지 증가시키면서 CS I 전분 호화액의 전하밀도를 측정된 결과 Fig. 10에서 보는 바와 같이 산의 첨가에 의한 전분의 전하밀도 변화는 없었다. 이것은 산 가수분해에 의해서 전분 한 분자의 분자량이 감소하더라도 전하를 띠고 있는 단량체의 분율은 일정하다는 것을 말한다.

3.4 전분의 점도 특성

3.4.1 기존 전분의 분석

온도에 따른 전분들의 점도 특성을 살펴보기 위해서 농도 4%, 온도 90℃의 전분호화액을 23℃, 50% RH 조건의 항온 항습 조건에서 60분 동안 방치하면서 Vibro Viscometer를 이용해서 온도 하강에 따른 점도를 연속적으로 측정하였다.

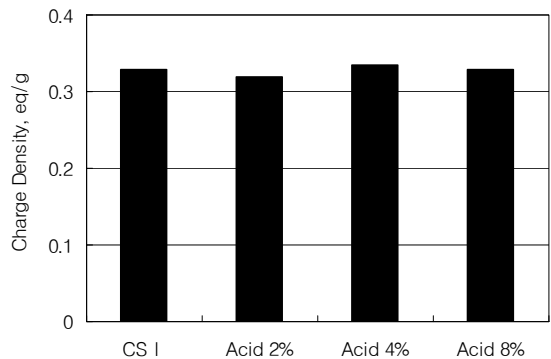
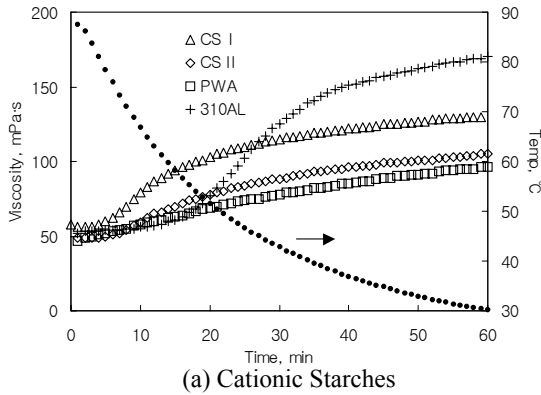
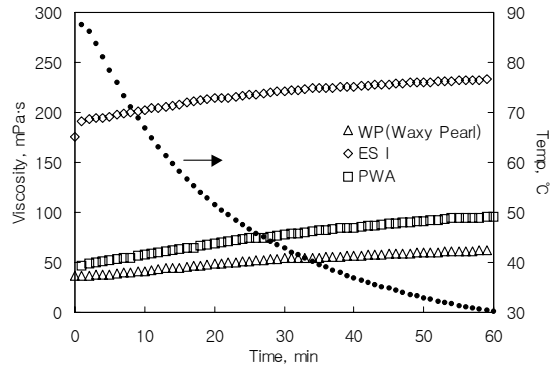


Fig. 10. Effect of acid addition on the charge density of CS I.



(a) Cationic Starches



(b) Waxy Pearl vs. Esterified Starch

Fig. 11. Viscosity characteristics of starch solutions vs. cooling time at room temperature.

Fig. 11에서 나타난 결과를 보면 감자전분인 PWA는 온도 하강에 따라 점도는 지속적으로 상승하고 있지만 겔화에 따른 급격한 점도의 상승은 나타나지 않았다. 이것은 감자전분의 분자 구조적 형태가 옥수수전분보다 가지상이기 때문에 수소결합에 따른 네트워크 형성에 대한 저항성이 보다 크기 때문인 것으로 알려져 있다. 때문에 찹옥수수 전분과 이를 원료로 하여 제조된 ES I 역시 감자전분과 비슷한 형태의 점도특성을 보이고 있다. 특이한 점으로는 ES I 전분의 점도가 찹옥수수 전분에 비해 크게 상승하였다는 것이다. 일반적으로 Starch Succinates는 친수성을 가지고 있으면서 수용액에서 bulky한 구조를 가지는 카르복실기의 영향 때문에 저온에서 전분 그레놀의 팽윤이 쉬워지며, 겔화 온도가 낮아지고, 노화에 대한 안정성이 뛰어나며, 전분 수용액의 점도가 상승하는 성질을 가지는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾

또한 옥수수 양성전분인 310AL은 고온에서는 PWA와 비슷한 점도를 나타내다가 55°C에서 40°C사이에서 급격히 점도가 상승하였으며 이후에는 완만해지는 특성을 보였다. 한편 옥수수 양성전분인 CS I 은 고온에서 PWA보다 약간 높은 점도를 나타내고 있지만 약 70°C 정도부터 점도가 갑자기 상승하여 60°C 이하에서는 PWA보다 약 40 mPa·s 정도 높은 특성을 보였다. CS II 전분 역시 CS I 과 비슷한 형태의 점도 특성을 보이고 있지만 Fig. 7의 결과에서도 나타났듯이 CS I 보다 전체적으로 점도가 낮았다.

3.4.2 OSA전분의 영향

CS I 옥수수 양성전분에 OSA 전분 ES I 을 10% 첨가하여 비교해 보았다. Fig. 12에 나타난 결과와 같이 ES I 전분의 첨가는 겔화가 시작되는 온도라고 판단되는 급격한 점도상승이 일어나는 온도에는 영향을 주지 못하였다. 그러나 전체적으로 약 60 mPa·s 정도의 점도가 상승하였다.

3.4.3 Acid 처리의 영향

CS I 옥수수 양성전분에 1N-H₂SO₄를 2.0% 첨가하여 호화한 후 온도변화에 따른 점도 변화를 측정하였다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 산의 첨가는 전분의 점도 특성을 매우 크게 변화시켰다. 먼저 겔화가 시작되는 온도라고 판단되어지는 급격한 점도가 상승되는 온도가 70°C에서 60°C로 낮아졌다. 그리고 고온에서는 오히려 CS I 보다 낮은 점도를 보이고 있지만 약 50°C부터 오히려 더 높은 점도를 보이고 있다. 기존의 연구에 의

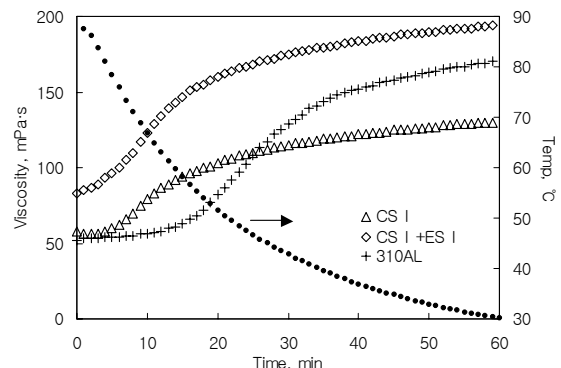


Fig. 12. Viscosity increase by OSA esterified starch.

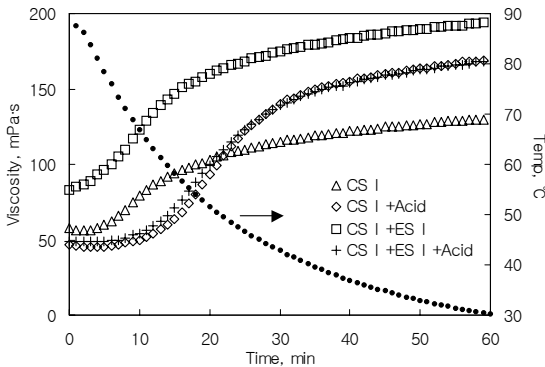


Fig. 13. Effect of acid hydrolysis on the viscosity characteristics.

하면 산을 촉매로 한 전분의 열적 변성 결과 전분은 가수분해에 의하여 분자량이 감소하며 심할 경우 변색, 노화 등이 나타난다고 하였다.¹¹⁾ 때문에 고온에서는 분자량의 감소로 인한 점도의 감소가 나타났지만 저온에서는 오히려 노화가 빨리 발생하기 때문에 점도가 증가한 것으로 판단된다. 이런 형태는 앞의 Fig. 13에서 나타난 310AL의 점도 특성과 매우 유사하였다. 특히 CS I 에 ES I 을 10% 첨가하였을 경우 점도가 크게 상승하였다. 하지만 산을 첨가하였을 경우에는 CS I +ES I 는 고온에서는 CS I 보다 약간 높은 점도를 나타내었지만 저온에서는 오히려 약간 낮은 점도를 보이고 있다. 그러나 두 전분 모두 산의 첨가에 의해서 매우 비슷한 결과를 보이고 있다. 이것을 통하여 시료의 성분에 관계없이 산의 첨가정도에 따라 점도 특성이 결정된다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

제지공정 습부첨가제의 하나인 사이즈제의 안정화제로 사용되는 옥수수양성전분이 갖는 단점을 극복할 수 있는 새로운 양성전분을 개발하고 그 효과를 검증하였다. 이를 위해 전분의 소수화와 분자량 조절이 필요하다는 판단 아래 OSA (octenyl succinic anhydride)로 에스테르화하여 소수성을 부여한 ES(esterified starch) 전분을 제조하고, 호화 전에 황산을 첨가하여 전분의 산 가수분해를 유도하였으며, 그 특성을 일반적 방법으로 제조된 양성전분과 비교하였다.

OSA와 반응시킨 waxy maize 전분의 IR 스펙트럼

에는 1731 cm^{-1} 에서 에스테르의 카보닐기가 관찰되어 OSA가 전분과 반응하였음을 확인하였다. 전분에 1 N- H_2SO_4 를 전분 대비 2.0% 첨가한 결과 제조된 옥수수 양성전분의 pH는 4.0 정도로, 유화액의 pH도 3.9 정도로 조절할 수 있었으며, 이는 ASA의 분해저항성 확보에 적절한 수준으로 판단되었다. 하지만 이는 호화액의 전기전도도를 상승시키는 단점이 있었다.

Vibro Viscometer를 이용해서 온도 하강에 따른 전분호액의 점도를 연속적으로 측정된 결과 시료의 성분에 관계없이 산의 첨가정도에 따라 점도 특성이 결정된다는 것을 알 수 있었다.

인용문헌

1. Reynolds, W.F., The Sizing Of Paper : Second Edition, TAPPI Press, pp. 51-62 (1989).
2. Marton, J., Kinetic Aspects In Furnish Interactions. Sizing As An Example, 1995 Papermakers Conference, TAPPI Press, pp.97-99 (1995).
3. Gess, C.M., Carboxylic Acids(Including Hydrolyzed ASA) In Neutral/Alkaline Papermaking And The Potential For Deposits, 1994 Papermakers Conference, TAPPI Press, pp.609-614 (1994).
4. Brungardt, C.L., Gast, J.C., Alkenyl-Substituted Sizing Agents For Precision Converting Grades Of Fine Paper, 1996 Papermakers Conference, TAPPI Press, pp.297-308 (1996).
5. Luukkonen, K., Malmstrom, O., Zetter, C., New And Innovative Internal Sizing Strategies For Sizing Of PCC Containing Fine Paper, 1995 Papermakers Conference, TAPPI Press, pp.435-442 (1995).
6. Harvey, R.D., The Effects Of Wet-End Starch In Neutral/Alkaline Papermaking Systems, 1990 Neutral/Alkaline Papermaking, TAPPI Press, pp.155-175 (1990).
7. Odberg, L., Lindstrom, T., Liedberg, B., Gustavsson, J., Evidence for β -ketoester formation during the sizing of paper with alkylketene dimers, Tappi, no.4 : 135-139 (1987).
8. Phipps, J.S., Some Mechanistic Insights For Using The Streaming Current Detector To Measure Wet-End Charge, Tappi, 82(8): 157-165 (1999).

9. Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Introduction To Spectroscopy, Sanuders College Publishing, pp.14-95 (1996)
10. Savolainen, R.M., The Effects Of Temperature, pH, And Alkalinity On ASA Sizing In Alkaline Papermaking, 1996 Papermakers Conference, TAPPI Press, pp.289-295 (1996).
11. Kirby, K.W., Starches For Paper Sizing, 1987 Sizing Short Course, TAPPI Press, pp.21-30 (1987).