

## PVOH와 polyDADMAC 첨가에 의한 산화전분의 표면사이징 효과 변화

서동일 · 정영빈 · 정광호 · 이학래<sup>†</sup> · 윤혜정

접수일(2013년 7월 2일), 수정일(2013년 7월 24일), 채택일(2013년 7월 30일)

### Effect of PVOH or polyDADMAC Addition on Surface Sizing with Oxidized Starch

Dongil Seo, Young Bin Jeong, Kwang Ho Jeong, Hak Lae Lee<sup>†</sup> and Hye Jung Youn

Received July 2, 2013; Received in revised form July 24, 2013; Accepted July 30, 2013

#### ABSTRACT

High loading of printing and writing grades with fillers has many advantageous aspects in papermaking because it allows decreasing fiber use and reducing manufacturing cost. High loading technology, however, has some disadvantageous aspects as well. It decreases physical properties of papers, especially strength properties. The problem associated with high loading can be reduced by applying surface sizing starch solution onto paper surface. It is important to control the penetration of the surface sizing starch solution into paper web to obtain the desired property improvement. In this study, the effect of the addition of two polymers into starch solution on paper properties has been examined. PVOH and polyDADMAC were used as polymeric additives for surface sizing with oxidized starch. Viscosity of starch solutions and surface roughness of dried starch films on glass slides showed that some interactions between polymeric additives and oxidized starch have been occurred and the most extensive interaction with starch solution was obtained with high molecular weight polyDADMAC. Low molecular weight PVOH was most effective in improving folding endurance and internal bond strength. On the other hand, polymer addition showed no effect on surface strength of paper. This indicates that not the level of starch holdout but the bonding strength of starch itself has predominant influence on surface strength of paper.

**Keywords :** *Surface sizing, Oxidized starch, PVOH, PolyDADMAC, Polyelectrolyte complexes, Starch films, 3D images*

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Dept. of Forest Sciences, Seoul National University, Seoul, 151-921, Korea)

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

## 1. 서론

제지산업에서는 섬유 자원을 절감하고 생산비용을 줄이기 위해 하이로딩 기술에 많은 관심과 노력을 기울이고 있다. 하이로딩 기술은 종이 내의 충전물 함량을 높이는 기술을 의미하며, 이를 통해 고가의 펄프원료를 저렴한 충전물로 대체하는 것을 목표로 한다.<sup>1-2)</sup> 그동안 공정제어와 물성저하 등의 관련 문제점으로 인해 개념과 이론에만 머물러 있던 하이로딩 기술은 선웅집 기술의 발전과 함께 국내 산업현장에서도 실제 적용되는 단계까지 발전하고 있다. 비록 적절한 충전물 선웅집을 통해 인장강도 같은 여러 가지 강도가 급격히 감소하는 현상을 완화할 수 있는 것으로 보고되고 있으나<sup>3-4)</sup> 여전히 충전물의 절대적인 함량 증가는 종이의 물성을 크게 저하시킬 것으로 우려되고 있다. 종이의 물성 가운데 두께방향의 강도 저하는 인쇄 시 지분을 발생시키는 등 여러 문제를 야기할 수 있으므로 고충전지의 제조를 위해서는 이를 극복하기 위한 노력이 요망하다. 이러한 목적을 달성하기 위한 한 방법으로 지필의 표면처리 즉, 표면사이징을 이용할 수 있을 것이다.

표면사이징은 건조된 지필 표면에 전분 호액을 도포함으로써 종이의 강도를 향상시키고 표면 특성을 개선하기 위해서 행해지는 공정을 말한다.<sup>5)</sup> 표면사이징에 사용되는 전분<sup>6)</sup> 중에서 화학변성전분은 변성전분제조업체에서 산화제 등을 이용하여 음이온성 치환기를 도입하거나 분자량을 조절한 제품을 의미하는데, 물성이 우수하여 제지산업에서 널리 이용되고 있는 전분의 하나이다. 산업 현장에서 변성이 이루어지는 다른 종류의 전분도 대부분 음이온성 치환기를 도입한 산화전분이므로 표면 사이징 공정에서 산화전분의 지필 내 침투특성을 연구하는 것은 물성개선에 매우 큰 의미를 갖는다.

그러나 가격이 저렴하여 널리 사용되고 있는 산화전분은 표면잔류특성이 낮기 때문에 종이의 표면특성을 개선하는 데에 한계가 있다.<sup>6-8)</sup> 이러한 산화전분의 단점을 극복하기 위해서 고가의 양성전분을 사용하는 것보다는, 산화전분에 양이온성 고분자전해질을 첨가하는 방안이 더욱 경제적인에 착안한 연구도 다수 보고된 바 있다.<sup>6,9-11)</sup> 예를 들어 Lee 등은 양이온성 PAM (polyacrylamide)을 산화전분 호액에 투입하는 경우 전분 분자들이 종이 내부로 침투하기보다는 표면에 잔류한

다는 것을 CLSM(confocal laser scanning microscopy)을 이용한 이미지를 통해 제시하고, 음전하를 띠는 섬유와 양전하를 띠는 PAM 사이에 정전기적 인력이 발생한 것이 그 이유라고 설명하였다.<sup>6)</sup> 또, 표면에 주로 잔류하게 된 전분은 종이의 횡강성을 향상시키는데 효과적임을 보고한 바 있다.<sup>10)</sup> 양성고분자를 첨가한 표면사이징이 도공지의 특성에도 영향을 미치는데, 양성고분자는 도공층을 조기에 고정시켜 불투명도를 상승시킨다는 보고도 있다.<sup>11)</sup> 하지만 이들 연구는 표면사이징 시 양이온성 첨가제에 의한 종이의 물성 변화를 집중적으로 조사한 것으로서, 이들의 첨가에 따라 발생하는 고분자 물질의 응집현상에 대해서는 연구된 바 없다.

음이온성의 고분자전해질과 양이온성의 고분자전해질이 용액상태로 혼합될 때에는 두 분자쇄가 서로 정전기적으로 응집하여 덩치가 큰 고분자전해질 복합체 (polyelectrolyte complexes)를 형성한다.<sup>12)</sup> 이러한 응집에 따라 고분자복합체는 크기가 커짐과 동시에 가교나 링크를 형성하는 영역이 넓어지므로 탈수 향상제로도 우수한 성질을 나타낼 수 있다.<sup>13)</sup> 동적광산란(dynamic light scattering) 분석기법을 이용하면 고분자 전해질 복합체의 크기를 평가할 수 있는데, 한 연구에서는 분자량이 15,000 Da인 양이온성의 poly-allylamine과 분자량이 5,000 Da인 음이온성의 polyacrylic acid가 복합체를 형성할 경우 그 사이즈(z-average)가 40-130 nm에 이르는 것으로 조사된 바 있다.<sup>14)</sup> 고분자전해질 복합체의 사이즈를 측정하는 방법으로 nuclear magnetic resonance(NMR), atomic force microscopy(AFM)이 이용될 수도 있다.<sup>15)</sup> 양이온성의 poly(amideamine) epichlorohydrin과 음이온성의 carboxymethylcellulose (CMC) 복합체의 직경은 10-200 nm의 분포를 갖는다고 보고된 바 있다.<sup>15)</sup> 이렇게 제조된 고분자전해질 복합체는 종이의 인장강도를 향상시키는 효과가 우수하며,<sup>16)</sup> 고분자전해질 다층박막(polyelectrolyte multilayers)과 비교했을 때 고분자 흡착량 대비 종이 물성 개선의 효과가 큰 것으로 보고되고 있다.<sup>14)</sup>

이러한 연구결과는 음이온성의 산화전분과 양이온성 고분자첨가제가 함께 사용될 경우에도 고분자복합체를 형성할 것임을 예측하게 하며, 이들은 응집체를 형성함으로써 지필 내부로의 침투성을 저하시키나 표면처리의 균일성에 부정적인 영향을 미칠 것이라 예측할 수 있다. 따라서 고분자전해질에 의해 형성되는

고분자복합체의 특성과 이에 따른 종이의 물성변화를 연구하는 것은 지금까지의 연구에서 간과되었던 영역에 대한 해답을 제공할 것으로 생각한다.

PVOH는 필름 형성 능력이 우수하고 섬유와 충전물을 잘 결합시켜 바인더로 이용되는<sup>17)</sup> 한편 평활도, 표면강도, 인장강도, 파열강도, 내절도를 향상시키는 능력도 우수한 것으로 보고되고 있다.<sup>18)</sup> 또한, 미세분을 고정하고, 충전물이 섬유에 흡착하는 것을 도와주기 때문에 인쇄 시 발생할 수 있는 픽킹과 더스팅을 크게 줄일 수 있어,<sup>19)</sup> 표면사이징에 적용할 때에도 강도개선 효과를 나타낼 것으로 기대된다. 반면에 PolyDADMAC은 전하밀도가 매우 높은 양이온성의 선형 고분자전해질로 음이온성의 산화전분과 강력하게 결합하여 고분자복합체를 형성할 것으로 추정되며, 이들 복합체가 음전하를 띠는 섬유와 만났을 때에도 양이온성을 띤 고분자복합체가 강하게 섬유표면에 결합하여 종이 공극을 통해 내부로 침투하는 정도가 낮을 것으로 기대된다.

본 연구의 목적은 하이로딩 기술의 발전으로 종이의 회분함량이 높아짐에 따라 상대적으로 약화될 수 있는 종이의 물성 저하를 억제할 수 있는 방안으로 전분 호액에 고분자첨가제를 활용함으로써 표면사이징 효과를 증대시킬 수 있는지의 가능성을 구명하기 위한 것이다. 본 연구에서는 산화전분 호액에 대한 고분자 첨가제로 PVOH(poly-vinyl alcohol)와 polyDADMAC(polydiallyldimethylammonium chloride)을 사용하고, 산화전분과 이들 고분자에 의해 형성되는 사이즈 필름의 형태를 관찰하고, 사이징 처리에 따른 종이 물성의 변화를 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

표면사이징용 호액 제조를 위한 전분으로는 삼양제넥스에서 생산한 산화전분(Oxidized starch) C-3010을 사용하였다. 전분 호액에 첨가한 고분자는 PVOH와 polyDADMAC으로 Sigma Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 실험에 사용한 PVOH와 polyDADMAC의 분자량과 전하밀도를 Tabel 1에 나타내었다. PVOH는 98% 가수분해된 것을 분자량이 다르게 2종을 사용하고, 95℃에서 20분간 용해하여 용액의 농도가 5

**Table 1. Molecular weight and charge density of polymeric additives**

Type	Molecular weight, g/mol	Charge density, meq/g
PVOH	13,000 - 23,000	nonionic
	146,000 - 186,000	
PolyDADMAC	- 100,000	+ 6.2
	400,000 - 500,000	

wt.%가 되도록 준비하였다. PolyDADMAC도 분자량이 다른 2종을 PVOH와 마찬가지로 5 wt.% 농도의 용액으로 준비하여 사용하였다. 무림피앤피에서 생산한 회분 함량 22%의 백상지를 표면 사이징 기질로 사용하였다. 평량은 68 gsm으로 표면사이징 처리를 하지 않은 것을 사용하였다.

### 2.2 실험 방법

#### 2.2.1 사이즈제의 제조

산화전분 50 g을 500 mL 비커에 넣고 히팅맨틀(MS-DMB, Mtops, Korea)을 이용하여 95℃에서 30분간 호화하였다. 호화가 끝난 전분 호액을 식히면서 70℃가 되면 고분자 첨가제를 전분 대비 5 pph 투입하고, 30분간 교반하였다. 그 후 증류수를 이용하여 사이즈제의 고형분 함량이 10 wt.%가 되도록 조절하였다. 1N의 수산화나트륨을 몇 방울 투입하여 사이즈제의 pH를 8로 조절하였다. 고분자 첨가제를 투입하고 pH를 조절한 후, 사이즈제의 최종 온도가 50℃가 되도록 준비하고 400 rpm으로 교반하였다. Brookfield 점도계를 이용하여 50℃의 사이즈제 점도를 100 rpm에서 측정하였다. 사이즈제를 0.01 wt.%로 희석한 다음 particle charge detector(PCD-03, Mütek, Germany)를 이용하여 현탁액의 전하 요구량을 측정하였다.

#### 2.2.2 3차원 표면 형상 관찰

크기가 75×25×1 mm 인 슬라이드 글라스(Mariefeld, Germany)에 사이즈제를 코팅하고 사이즈 필름의 형상을 관찰하였다. 먼저 슬라이드 글라스 표면의 유기 물질을 제거하고, 표면을 섬유와 같이 친수성으로 만들기 위해 피라냐 용액(Piranha solution)으로 세척하였다. 피라냐 용액은 황산(98%, Junsei, Japan)과 과산화수소(34%, Junsei, Japan)를 3:1로 혼합하여 제조하

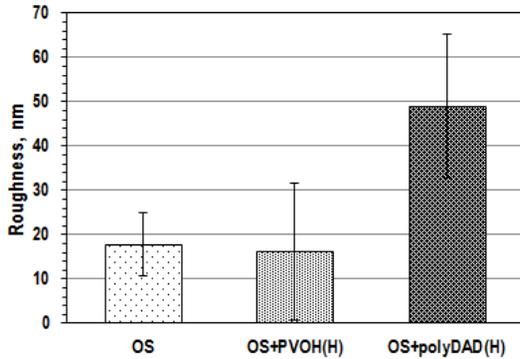


Fig. 1. Arithmetic average roughness of the starch films coated on glass slides.

였다. 이 용액에 슬라이드 글라스를 30분간 담가 유리 표면의 유기물질을 제거하고, 증류수가 담긴 초음파 세척기로 슬라이드 글라스를 옮겨 각 5분간 6번 헹구어내고 상온에서 건조시켰다.

앞서 제조한 사이즈제는 50℃를 유지하며 400 rpm으로 교반시켰다. 이 사이즈제에 슬라이드 글라스를 20초간 담갔다 뺀 후, 움직이지 않도록 고정시켜 105℃ 오븐에 넣고 8시간 동안 충분히 건조시켰다.

비접촉 3차원 미세 형상 측정기(Nano View-E1000, Nano System, Korea)를 이용하여 펄름 표면 5곳의 러프니스를 측정하였다. 이 기기는 복수의 간섭 신호영상을 획득한 후 화소에서 발행하는 간섭 신호의 위상을 계산함으로써 높이를 측정하는 원리를 가지고 있다. 광원으로 할로겐램프를 사용하였고, 배율×10의 렌즈를 사용하였다. 소프트웨어(NanoMap, Nano system, Korea)를 이용하여 러프니스와 3차원 이미지를 얻었다.

### 2.2.3 표면 사이징 및 종이 강도 측정

실험실용 바코터(Auto Bar Coater, GIST, Korea)와 5번 rod를 이용하여 양면을 사이징하였다. 한 면에 사이징을 실시하고 120℃로 예열한 에어 드라이어에서 2

분간 건조시킨 다음, 120℃의 실린더 드라이어로 1분간 건조시켜 종이가 비교적 평탄하도록 하였다. 이때 한 면의 픽업량은 1.6 g으로 측정되었다. 다른 면에 대해서도 같은 순서로 작업을 하고, 사이징 처리한 종이를 온도 25℃, 상대습도 50%인 조건에서 24시간 조습 처리하였다. 종이의 내부결합강도(Scott internal bond tester, Precision, USA)를 TAPPI test methods T 569 pm-00에 따라 측정하였다. 표면강도를 평가하기 위해 T 459 om-99를 따라 왁스 픽(Dennison waxes)과 픽킹 저항(RI tester, Akira, Japan)을 측정하고, T 423 cm-98에 의거 내절도(Tinius Olsen, USA)를 측정하여 표면 사이징에 의한 물성 변화를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 고분자가 첨가된 사이즈제의 특성 및 3차원 표면 이미지

Table 2는 제조된 사이즈제의 점도와 전하 요구량을 보여준다. 고분자가 첨가되지 않은 산화전분 사이즈제(OS)는 점도가 9 cPs로 측정되었고, 음이온성을 나타내며 0.15 meq/g의 전하 요구량을 갖는 것으로 나타났다. 여기에 비이온성 고분자인 PVOH를 넣었을 때는 사이즈제 내의 산화전분 비율이 줄어들어 따라 이온성이 다소 감소했을 뿐, 전하요구량의 변화는 크지 않았다. PVOH의 분자량이 13,000-23,000 g/mol로 작을 때 사이즈제의 점도는 고분자가 첨가되지 않은 사이즈제와 차이를 보이지 않았으나, 분자량이 146,000-186,000 g/mol인 PVOH를 투입했을 때는 사이즈제의 점도가 12 cPs로 증가하였다. 양이온성 고분자 전해질인 polyDADMAC은 6.2 meq/g의 높은 전하밀도를 가지며, 이것의 투입에 의해 사이즈제의 전하 요구량은 큰 변화를 나타내었다. 전분 대비 5 pph의 polyDADMAC은 계 내에 존재하는 물질의 표면 전하를 양이온성으로 변화시키기에

Table 2. Viscosity and charge demand of starch solutions containing polymeric additive

Type	Viscosity, cPs at 50℃, 100 RPM	Charge demand, meq/g
OS	9	-0.15
OS+PVOH(Low)	9	-0.13
OS+PVOH(High)	12	-0.14
OS+polyDADMAC(Low)	15	+0.12
OS+polyDADMAC(High)	26	+0.22

충분한 양인 것으로 판명되었다. PolyDADMAC도 PVOH와 마찬가지로 분자량이 큰 것을 투입했을 때 최종 사이즈제의 점도가 높아지는 경향을 나타내었다.

Fig. 1은 슬라이드 글라스에 사이즈제를 코팅하여 제조한 필름의 중심선에서 측정된 평균 러프니스(Ra) 값을 나타낸다. 아무 처리하지 않은 슬라이드 글라스의 평균 러프니스는 2-3 nm의 값을 갖는 것으로 나타났다. 슬라이드 글라스를 산화전분 사이즈제에 담가 코팅했을 때, 표면의 러프니스는 약 18 nm가 되었다. 일반적으로 고분자전해질 복합체의 형성은 반대 이온을 나타내는 고분자전해질 사이의 정전기적 결합을 의미하나, 사이징 첨가제로 PVOH를 첨가시켰을 때에도 비이온성의 PVOH와 음이온성의 전분 분자는 반데르발스 힘에 의해 조금이나마 복합체를 형성할 것으로 생각하였다. 이를 통해 다소간의 응집이 발생하여 필름의 러프니스가 상승할 것으로 기대했으나, 앞서 전하요구량에 큰 영향을 끼치지 못했던 것처럼, 러프니스에도 별 차이를 나타내지 않았다. 그러나 polyDADMAC을 투입한 경우에 있어서는 러프니스가 상승하였다. 고분자량의 polyDADMAC을 첨가해 만든 사이즈 필름은 평균 러프니스가 약 50 nm인 것으로 측정되었다. 이는 두 고분자가 형성할 수 있는 최대 크기의 복합체는 아닐지라도 음이온성의 전분과 양이온성의 polyDADMAC이 서로 결합하여 고분자전해질 복합체를 형성한다는 사실을 보여주는 것이다. Fig. 2에 비접촉 미세형상측정기를 이용해 얻은 사이즈 필름의 3차원 이미지를 나타내었다. PolyDADMAC을 투입한 경우에 고분자전해질 복합체가 형성되어 표면이 거칠어지는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2 표면 처리된 종이의 물성 변화

표면사이징을 통하여 회분 함량 증가에 따라 감소할 것으로 예상되는 종이의 내부결합강도와 표면강도를 상승시키고자 하지만 이를 동시에 상승시키는 것은 쉽지 않다. 왜냐하면 내부결합강도를 상승시키기 위해서는 전분이 종이 두께 방향으로 깊게 침투하는 것이 필요하고, 표면강도를 상승시키기 위해서는 전분이 되도록 종이의 표면 가까이에 위치할 필요가 있기 때문이다. 따라서 일정한 전분호액을 이용하여 소기의 목표를 달성하기 위해서는 표면사이즈제의 구성에 따라서 발생하는 호액의 침투거동을 예측할 수 있어야 한다. 본 실험에서는 사이징 처리하지 않은 종이(None), 고분자 첨가제 없이 산화전분으로만 사이징 처리한 종이(OS), 전분 호액에 고분자를 첨가하여 처리한 종이(+PVOH 또는 +polyDADMAC)을 준비하고, 그 물성을 평가하였다. 고분자첨가제 가운데 분자량이 작은 것은 (L)로, 큰 것은 (H)로 표기하였다.

Fig. 3은 종이 시편의 내부결합강도 측정 결과를 보여준다. 전분은 종이 내부로 침투하여 섬유 사이의 결합을 증가시키기 때문에 표면사이징을 하면 두께방향으로의 종이 강도를 크게 향상시킨다. 산화전분이 이용한 사이징 처리로 인해 시편의 scott bond energy가 처리하기 전  $175 \text{ J/m}^2$ 에서 처리한 후  $200 \text{ J/m}^2$ 으로 약 14%가량 증가하였다. 전분 호액에 고분자를 첨가하는 것은 고분자 종류에 따라 내부결합강도를 보다 향상시키기도, 감소시키기도 하는 결과를 보였다. 저분자량의 PVOH는 내부결합강도를 향상시키는 결과를 나타내었다. 분자량이 작은 PVOH의 경우 종이 공극을 통해 내부로의 침투가 용이할 것이므로, 이렇게 침투한 PVOH가 섬유와 충전물을 단단히 결합시키는 역할을 하기 때문으로 판단된다. 반면에 고분자량의 PVOH와 polyDADMAC은 내부결합강도를 기존보다 향상시키

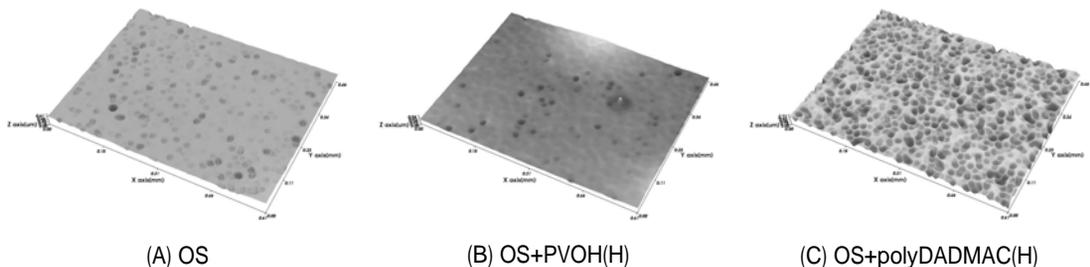


Fig. 2. Topography of starch films coated on glass slides. Ra (A): 18.1 nm, (B): 16.1 nm, (C): 53.9 nm.

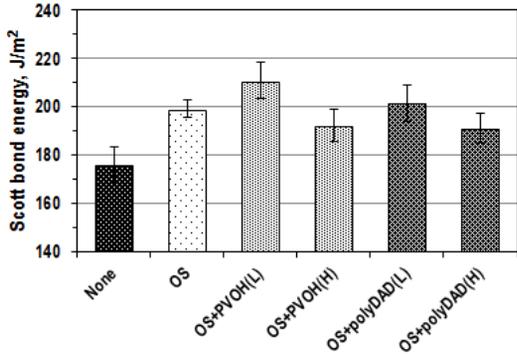


Fig. 3. Scott bond energy of sized paper with starch solutions.

지 못하였다. 고분자량의 고분자는 종이 내부로의 침투가 불리하기 때문이라 판단된다. 또, polyDADMAC의 경우에는 표면에 양전하를 띠는 고분자 전해질 복합체를 형성하기 때문에, 사이징 처리 시 종이 내부로 침투하기 보다는 표면에 고착되는 경향을 보이기 때문이다.

픽킹 저항을 판별하기 위해 드라이 픽 실험을 수행하고 전사시킨 이미지를 Fig. 4에 나타내었다. Tack value 12인 잉크를 메인 롤에 분산하고 회전시켜 종이가 뜯기는 것을 확인하였다. 사이징을 하지 않은 샘플은 픽킹이 발생했으나, 사이징 처리를 행한 시편은 메인 롤을 5회 회전시킬 때까지 전혀 뜯기지 않았다. Tack value를 20으로 높여 실험했을 때도 메인 롤을 2회 순환시키자 사이징 처리하지 않은 시편은 뜯기기 시작했으나, 사이징 처리된 시편은 픽킹이 발생하지 않았다. Fig. 5에는 dennison wax를 이용해 critical wax strength

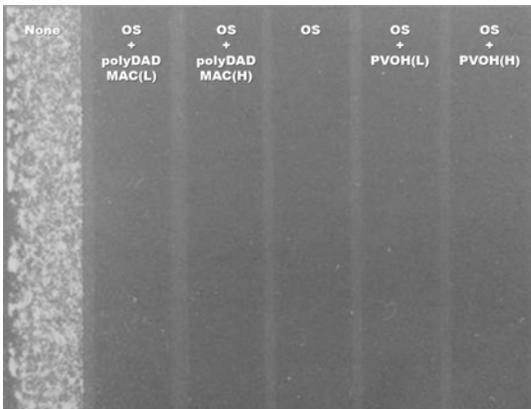


Fig. 4. Picking resistance of sized paper with starch solutions.

number를 측정된 결과를 나타내었다. Critical wax strength number는 종이 샘플의 표면을 흐트러뜨리지 않는 왁스의 최댓값으로 나타낸다. 표면 사이징 처리하지 않은 종이는 9A 왁스 막대를 사용할 때 블리스터나 픽이 발생했고, 8A 막대를 사용한 경우에는 외양을 유지했기 때문에 wax strength number가 8로 측정되었다. 표면사이징 처리한 경우에는 전분 호액에 첨가된 고분자의 유무, 종류, 분자량에 관계없이 모두 16으로 같은 값을 나타내었다. 고분자가 첨가되지 않거나 PVOH가 첨가된 경우보다는 polyDADMAC이 첨가된 경우가, 저분자량 보다는 고분자량의 고분자가 첨가된 경우가 전분이 종이의 표면에 잔류하는 데 도움을 주어 표면강도를 향상시킬 것으로 예상했으나, 실제로는 물성에 변화를 일으킬 만큼의 차이를 만들지 못한 것으로 판단된다. 표면사이징을 통해 표면강도를 향상시키기 위해서는 고분자를 첨가하기보다는 강도 향상에 유리한 전분을 선택하는 것이 합리적일 것으로 생각한다. 양성전분은 필름형성이 좋을 뿐만 아니라, 양이온성의 전하가 두께방향으로의 침투를 억제하여 표면에 고착시키는데 도움을 주는 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup>

고분자첨가제가 내부결합강도와 표면강도 외의 다른 종이 물성 어떠한 영향을 미치는 지를 관찰하기 위해 내절도를 측정하고 이를 Fig. 6에 나타내었다. PVOH가 섬유와 충전물을 결합시키는 역할을 하는 것과 더불어 PVOH로 형성된 필름은 유연한 성질을 갖기 때문에,<sup>17)</sup> 강도 향상에는 도움을 주지만 상대적으로 뻣뻣한 필름을 형성하는 전분보다는,<sup>5)</sup> 내절도를 향상

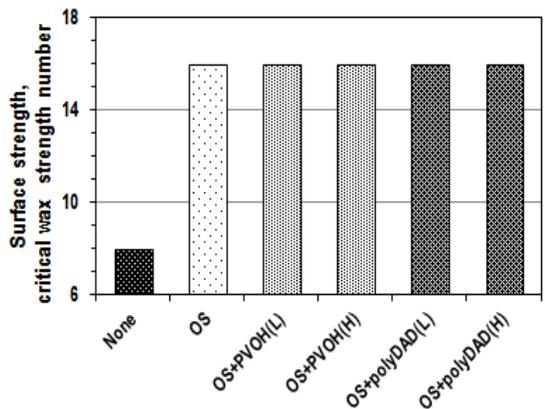


Fig. 5. Surface strength of sized paper with starch solutions.

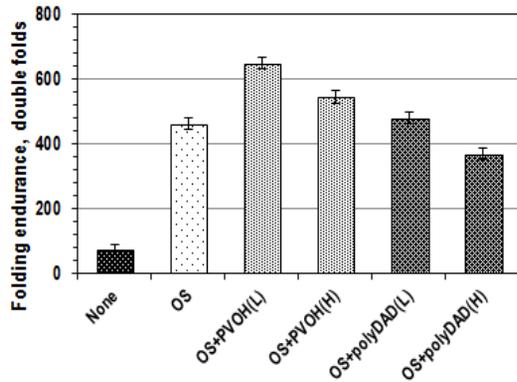


Fig. 6. Folding endurance of sized paper with starch solutions.

시키는 데 유리하였다. 분자량이 작을 때 내절도를 상승시키는 효과가 컸던 이유는 고분자량인 경우에 비해 PVOH가 두께 방향 전 범위에 걸쳐 고루 분포했기 때문으로 여겨진다. PolyDADMAC을 투입한 경우에는 앞서 Fig. 3의 내부결합강도와 비슷한 결과를 나타내었다. 저분자량의 polyDADMAC을 투입한 경우에는 기존과 거의 같은 값을 나타내었고, 고분자량의 고분자를 투입했을 때는 강도가 떨어지는 결과를 나타내었다. 전분과 polyDADMAC이 양이온성의 고분자전해질 복합체를 형성하여 종이 내부로의 침투가 억제되는 것에 더하여 복합체를 구성하는 고분자 첨가제의 분자량이 클 때 침투가 더욱 어려워지는 것으로 보인다.

#### 4. 결론

하이로딩 기술의 발전으로 종이의 회분함량이 높아짐에 따라 상대적으로 약화될 수 있는 내부결합강도와 표면강도를 향상시킬 수 있는 방안으로 전분을 이용한 표면사이징을 선택하고, 호액에 고분자를 첨가하여 물성 개선 효과를 향상시키고자 하였다. 산화전분 호액에 고분자 물질인 PVOH나 polyDADMAC을 첨가하여 그 영향을 분석하였다. 고분자 첨가에 따른 사이즈제의 점도와 전하 요구량 변화를 측정하였다. 그 결과 분자량이 약 20,000 g/mol인 저분자량의 PVOH는 점도와 전하 요구량을 거의 변화시키지 않았고, polyDADMAC은 전하를 양이온성으로 역전시켰다. 고분자량의 고분자는 사이즈제의 점도를 상승시키는 결과를 보였다. 분

자량 400,000 g/mol 이상인 고분자량의 polyDADMAC은 산화전분과 고분자전해질 복합체를 형성하여, 슬라이드 글라스에 사이즈액으로 필름을 만들었을 때, 러프니스를 증가시키는 결과를 나타냈다. 복합체의 크기가 커지는 것은 전하가 양이온성으로 역전되는 것과 더불어, 전분과 고분자가 종이 내부로 침투하는 것을 저해하는 역할을 하는 것으로 판단된다. 표면사이징 처리한 모든 샘플의 표면 강도가 높은 지점에서 같은 값을 갖는 것으로 측정되어 사이즈제 조성 사이의 우위를 비교할 수 없었으나, 내부결합강도와 내절도의 경우에는 분자량이 약 20,000 g/mol의 작은 PVOH가 강도를 향상시키는데 유리하게 작용하였다. 이는 종이 내부로 침투한 PVOH가 미세분을 고정시키고, 충전물을 섬유에 결합시켰기 때문으로 판단된다.

## 사 사

본 연구는 2012년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No.2010201010037A)

## Literature Cited

1. Lee, K.H., and Lee, H.L., Preflocculation of GCC with cationic PAM and cationic starch and the influence of their dosage and shear rate on prefloc size, J. Korea TAPPI 38(4):1-9 (2006).
2. Lee, J., Ryu, J., Sim, K., Ahn, J.E., Lee, H.L., and Youn, H.J., Preliminary study on properties of Layer-by-Layer assembled GCC with polyelectrolytes, J. Korea TAPPI 43(3):35-42 (2011).
3. Seo, D., Im, W.H., Youn, H.J., and Lee, H.L., The effects of process variables for GCC pre-flocculation on floc and handsheet properties, NPPRJ 27(2):382-387 (2012).
4. Im, W., Lee, H.L., Youn, H.J., and Seo, D., Structure characterization of ground calcium carbonate flocs by fractal analysis and their effects on handsheet properties, TAPPI J. 12(3):17-23 (2013).
5. Smook, G.A., Handbook for Pulp & Paper Technologists, Angus wilde publications Inc., Vancouver, pp. 284-298

- (2002).
6. Lee, H.L., Shin, J.Y., Koh, C.H., Ryu, H., Lee, D.J., and Sohn, C.M., Surface sizing with cationic starch: its effect on paper quality and papermaking process, *TAPPI J.* 1(1):1-8 (2002).
  7. Lee, C.J., and Shin, D.S., Effects of oxidized and cationic starch at the size press on sizing degree and strength properties of paper, *J. Korea TAPPI* 20(2): 5-16 (1988).
  8. Yoon, J.Y., and Lee, Y.K., Studies on the application of starch for paper surface sizing, *J. Korea TAPPI* 34(2):1-12 (2002).
  9. Seo, M.S., Lee, H.L., and Youn, H.J., Use of cationic PAM as a surface sizing additive to improve paper properties, *Proceedings of 2006 Pan Pacific Conference*, pp. 245-250 (2006).
  10. Seo, M.S., Ahn, H.M., Youn, H.J., and Lee, H.L., Improvement of paper properties surface sized with the application of cationic PAM, *Proceedings of Spring Conference of the KTAPPI*, pp. 132-137 (2005).
  11. Jun, D.G., and Lee, H.L., Effect of surface sizing with cationic polymer additives on the coating structure and coated paper properties, *J. Korea TAPPI* 40(1): 1-8 (2008).
  12. Korhonen, M.H.J., Holappa, S., Stenius, P., and Laine J., Flocculation of fillers with polyelectrolyte complexes, *NPPRJ* 28(2):239-247 (2013).
  13. Xiao, L., Salmi, J., Laine, J., and Stenius, P., The effects of polyelectrolyte complexes on dewatering of cellulose suspension, *NPPRJ* 24(2):148-157 (2009).
  14. Ankerfors, C., Lingström, R., Wågberg, L., and Ödberg, L., A comparison of polyelectrolyte complexes and multilayers: their adsorption behavior and use for enhancing tensile strength of paper, *NPPRJ* 24(1):77-86 (2008).
  15. Gärdlund, L., Wågberg, L., and Gernandt, R., Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibres: Influence of complexes on wet and dry strength of paper, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 218:137-149 (2003).
  16. Gärdlund, L., Norgren, M., Wågberg, L., and Marklund, A., The use of polyelectrolyte complexes (PEC) as strength additives for different pulps used for production of fine paper, *NPPRJ* 22(2):210-216 (2007).
  17. Lamminmäki, T., Kettle, J., Puukko, P., Ketoja, J., and Gane, P., The role of binder type in determining inkjet print quality, *NPPRJ* 25(3):380-390 (2010).
  18. Fatehi, P., and Xiao, H., The influence of charge density and molecular weight of cationic poly (vinyl alcohol) on paper properties, *NPPRJ* 23(3):285-291 (2008).
  19. Hentzschel, P., Polyvinyl alcohol, In *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Lehtinen, E. (ed.), Finnish Paper Engineer's Association and TAPPI Press, Finland, pp. 277-287 (2000).