

## 중질탄산칼슘과 클레이를 함유한 표면 사이즈액의 특성 분석

정영빈<sup>1</sup>, 이학래<sup>2,3†</sup>

접수일(2021년 7월 31일), 수정일(2021년 8월 12일), 채택일(2021년 8월 13일)

### Characteristics of Surface-Sizing Solutions Pigmented with Ground Calcium Carbonate and Clay

Young-Bin Jeong<sup>1</sup>, Hak Lae Lee<sup>2,3†</sup>

Received July 31, 2021; Received in revised form August 12, 2021; Accepted August 13, 2021

#### ABSTRACT

In this study, to investigate the role of major factors influencing the viscosity and zeta potential characteristics of oxidized starch-based surface-sizing solution pigmented with ground calcium carbonate (GCC) and clay, the Brookfield viscosity and zeta potential were investigated. The increase in the inorganic pigment relative to the starch weight caused an increase in both the viscosity and the absolute value of the zeta potential. The viscosity of the sizing solution had the smallest increase under the condition of using coarse GCC, and a change in viscosity was observed due to the pH change of the sizing solution. In particular, when GCC60 was used, the change occurred in acidic conditions, and when clay was used, dramatic changes occurred in alkaline conditions. In the case of the pigmented sizing solution to which clay was added, the viscosity increased significantly over time under basic conditions of pH 9.0 or higher.

**Keywords:** Surface-sizing, pigmentizing, ground calcium carbonate, clay, Brookfield viscosity, zeta potential

1 서울대학교 농업생명과학대학 농림생물자원학부(Department of Agriculture, Forestry and Bioresources, College of Agriculture & Life Sciences, Seoul National University, Seoul, Korea), 학생

2 서울대학교 농업생명과학대학 농림생물자원학부(Department of Agriculture, Forestry and Bioresources, College of Agriculture & Life Sciences, Seoul National University, Seoul, Korea), 교수

3 서울대학교 농업생명과학대학 농업생명과학연구원(Research Institute of Agriculture & Life Sciences, College of Agriculture & Life Sciences, Seoul National University, Seoul, Korea), 겸임연구원

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: lhakl@snu.ac.kr (Address: Department of Agriculture, Forestry and Bioresources, College of Agriculture & Life Sciences, Seoul National University, Seoul, 08826, Korea)

## 1. 서론

피그멘타이징(pigmentizing)은 사이즈제에 무기 안료를 투입하여 종이 표면에 도포하는 기술이다. 사이즈제로 주로 사용되는 전분의 경우 전분 고분자의 구조학적 특성과 전분 호액의 유변 특성에 대한 수많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>1,2)</sup> 무기 안료의 경우에도 제지를 포함한 다양한 분야에서 사용되기 때문에 그 특성과 응용에 대한 연구 사례가 상당히 많은 것이 사실이다.<sup>3,4)</sup> 하지만 전분과 무기 안료를 혼합하여 표면사이징에 사용되는 호액을 제조한 경우에 대한 유변학적 변화와 종이의 품질 변화에 대한 체계적 연구는 매우 찾아보기 힘들다. 이는 그동안 피그멘타이징 공정이 일반적인 표면사이징과 코팅 공정의 중간적 공정으로서 큰 특색을 갖지 못한다는 인식이 있었기 때문이라 생각된다. 즉 종이의 제반 강도 향상을 위해서는 전분 호액을 이용하여 표면사이징을 하는 것이 일반적인 경향이었으며, 종이의 인쇄적성과 외관을 개선하기 위해서는 안료를 중심으로 한 코팅공정을 활용하는 것이 더욱 효과적이었기 때문이라 할 수 있다. 또 다른 일면으로는 표면사이징 공정을 통하여 지필에 처리할 수 있는 최대 픽업량은 수 그램 정도로 낮기 때문에 광학적 성질과 인쇄적성 개선을 위해서는 그 한계를 가질 수밖에 없으며,<sup>5,6)</sup> 다량의 안료를 활용하기 위해서는 사이즈액의 점도가 과도하게 상승하여 사이즈 프레스에서 활용하기 어렵기 때문이라 할 수 있다.

피그멘타이징 기술을 제지 공정에 적용하는 가장 단순한 방법은 해당 공정의 원료와 초지 조건에 맞추어 무기 안료의 비율을 설정하고, 시험 생산을 반복하여 적절한 피그멘타이징 사이즈액의 조성을 찾아내는 것이라 할 수 있다. 하지만 이러한 시행착오 방식의 접근은 수많은 현장 평가를 거쳐야만 하므로 과도한 손실을 수반하는 방법이기 때문에 실제적으로 연구개발을 위해 활용할 수 있는 방안이라고 할 수는 없다. 특히 표면 사이징이나 피그멘타이징 기술은 건조공정까지 완료된 지필 상에 행하는 공정일 뿐 아니라 코팅공정과 달리 항상 온라인에서 실행되어야만 하는 공정이라는 큰 제약 조건을 가지고 있어 그 어려움을 더하게 한다.

이러한 난제를 극복하는 한 방안으로서 표면 사이즈액의 각종 특성변화가 이를 구성하는 물질들의 조성에 따라서 어떻게 변화하는지 알게 된다면 피그멘타이징의 목적에 따라 재료나 조건이 변경될 때 문제의 발생 여부 또

는 효과 예측에 도움이 될 것으로 생각된다. 다른 한편으로는 피그멘타이징의 효과가 예상과 다르거나 기대에 미치지 못할 경우 이러한 기초 연구를 바탕으로 새로운 조건을 선정하게 되면 정확한 접근 방향 선정에 필요한 노력과 비용을 크게 절감할 수 있을 것으로 기대된다. 피그멘타이징 공정에 주로 사용되는 산화전분과 무기 안료는 그 정도의 차이는 있지만 모두 음이온성을 띠는 물질이기 때문에 정전기적으로 결합하지 않지만 수소결합을 통한 흡착이 발생되고,<sup>7,8)</sup> 호액의 농도가 높은 경우 안료 입자의 응집을 발생시켜 커버리지와 균일성을 저하시키는 역효과를 나타낼 것으로 예상되므로 무기 안료의 종류나 함량에 따른 피그멘타이징 호액의 거동과 건조필름의 특성을 연구하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 피그멘타이징에 영향을 주는 주요 인자의 역할을 구명하기 위해 산화전분을 기본으로 하는 표면사이징 호액의 점도 및 제타전위 특성이 중질탄산칼슘과 클레이의 첨가에 따라 어떤 변화를 보이는지 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

피그멘타이징 사이즈액은 산화전분 호액과 무기 안료의 조합으로 구성하였다. 표면사이징 용도로 제조되는 산화전분은 옥수수 전분을 산화제로 처리하여 전분 고분자의 분자량을 작게 만들고, 카르복실기를 생성시켜서 생전분에 비하여 점도를 낮추어 공정에 적용할 수 있도록 제조한 제품(삼양제넥스)을 사용하였다. 산화전분 호액은 고형분 함량을 10%로 제조하였다. 산화전분의 호화는 500 mL의 용액을 95°C에서 30분간 교반하면서 실시하였다. 호액의 브룩필드(Brookfield) 점도는 50°C의 호액을 1번 스피들로 100 rpm에서 측정된 결과 8.7 cPs였다.

무기 안료는 중질탄산칼슘(GCC)과 클레이를 특성을 달리하여 각 2종씩 선정하였다. 중질탄산칼슘은 코팅용 GCC60과 코팅용 GCC97를 사용하였다. 클레이는 중형비가 1:20와 1:60의 두 종류를 사용하였다. 표기의 편의를 위하여 앞서 기술된 무기 안료들의 명칭을 정하였으며 이를 Table 1에 나타내었다.

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 무기 안료의 입도를 입도 분석기(Malvern Mastersizer 2000)로 측정된 결과이다. 중질탄산칼슘의 입도 분포는 GCC60에 상대적으로

Table 1. Designation of pigments in this study

Pigment	GCC60	GCC97	Clay20	Clay60
Volume weighted mean, $\mu\text{m}$	2.57	0.90	4.38	5.20

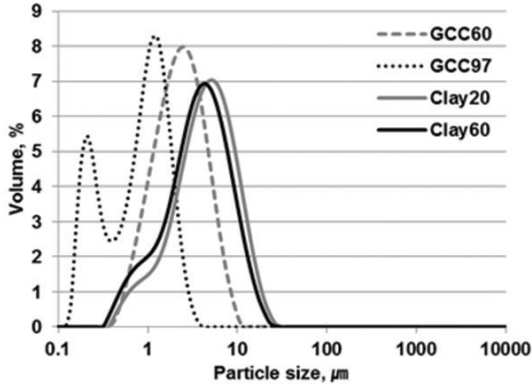


Fig. 1. Particle size distribution of pigments used in this study.

큰 입자들이 많이 분포하고 있었고, GCC97은 양봉 형태의 입도 분포를 나타내었다. Clay20과 Clay60은 유사한 수준의 입도와 분포를 나타내었는데, Clay20의 종횡비가 더 작은 것을 감안하면 실제 입자 크기는 Clay60에 비하여 클 것으로 생각된다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 피그멘타이징 사이즈액의 제조

피그멘타이징 사이즈액은 고형분 함량 10%인 산화전분 400 mL를 500 mL 비커에 넣고 호액 온도를 50℃로 유지하면서 무기 안료를 투입하여 제조하였다. 무기 안료 투입 후 사이즈액의 교반은 교반기를 이용하여 800 rpm의 속도로 시행하였으며, 무기 안료의 투입량은 전분의 전건 중량 대비 0%에서 120%까지 Table 2와 같이 설정하였다.

Table 2. Parts per hundred of pigment used to prepare pigmentizing starch solutions

Pigment dosing rate, %/starch weight	0	20	40	60	80	100	120
Solids content of pigmentizing agent, %	10	12	14	16	18	20	22

### 2.2.2 점도 측정

피그멘타이징 사이즈액의 점도는 브룩필드 점도계와 Rheolaser LAB (Formulation, 프랑스)를 사용하여 점도를 측정하였다. 브룩필드 점도는 용액 온도가 50℃에서 1번 스펀들을 100 rpm의 전단조건에서 측정하였다. Rheolaser LAB은 diffusing wave spectroscopy<sup>9)</sup>에 기반한 장비로 용액의 온도를 50℃로 유지한 상태에서 점도를 측정하였다. 피그멘타이징 사이즈액은 무기 안료의 종류, 투입량, pH 조건을 달리하여 시료를 준비하고 그 점도를 측정하였다.

### 2.2.3 제타전위 측정

전분 고분자 내에 투입된 무기 안료의 거동 변화의 원인을 분석하기 위하여 제타전위를 측정하였다. 제타전위는 제타전위 측정기(Zetasizer, Malvern Instrument, 영국)를 사용하여 분석하였으며, 본 연구에 사용한 무기 안료의 제타전위를 pH 8에서 측정할 결과를 Table 3에 나타냈다.

### 2.2.4 입도 측정

입도 측정은 피그멘타이징 사이즈액 내 투입된 무기 안료의 응집 여부 및 입도 분포 변화를 평가하기 위하여 시행하였다. Mastersizer 2000을 이용하였으며, 측정 시료의 농도는 약 0.05%였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 점도

#### 3.1.1 무기 안료의 종류와 투입량의 영향

무기 안료를 혼합하지 않은 10% 고형분 함량의 산화전분 호액의 점도는 8.7 cPs로 측정되었다. 여기에 무기 안료를 혼합한 피그멘타이징 사이즈액의 점도는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 무기 안료의 투입량이 증가할수록 호액의 점도는 상승하였다. 전분 호액 내에 무기 안료가 투입되면 점도에 관여하는 물질은 전분 고분자와 무기 안

Table 3. Zeta potential of pigments

Pigment	GCC60	GCC97	Clay20	Clay60
Zeta potential, mV	-24.5	-24.1	-55.2	-43.1

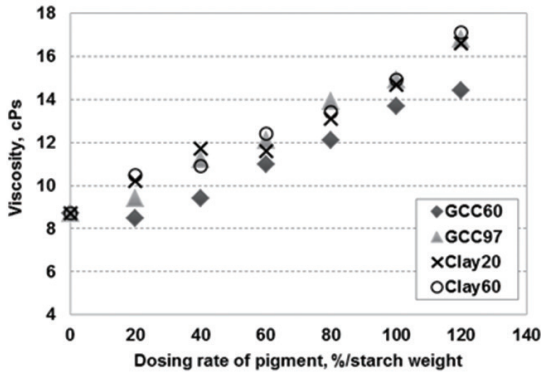


Fig. 2. Brookfield viscosity of pigmentizing starch solutions containing GCC and clay as pigments (Solids content of the starch solution was 10%, and the amount of pigment ranged up to 120 pph of starch).

료가 된다. 일반적으로 교질상 현탁액의 경우 입자들의 부피분율이 증가함에 따라 점도가 직선적으로 상승한다는 것은 아인쉬타인의 점도 공식에 의해 잘 알려져 있으나,<sup>10)</sup> 이러한 직선적 관계를 나타내기 위해서는 현탁액의 고형분 부피분율이 0.1 수준으로 낮아야 한다. 본 연구에서 전분 10%를 제외한다면 피그멘타이징 사이즈제 내의 안료 총함량은 12% 이내이며, 사용된 현탁물질의 비중은 2.6 이상이므로 무기안료의 부피분율은 아인쉬타인의 점성법칙이 적용되는 범위 내에 있는 현탁액이었다. 이러한 이유로 무기 안료의 투입량이 증가함에 따라 피그멘타이징 사이즈제의 점도가 직선적으로 상승하는 경향을 보였다. 이러한 영역에서는 무기안료의 형태 등 개별입자의 특성은 점도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서도 사용된 4종류의 안료에 따른 Brookfield 점도 역시 큰 차이를 나타내지 않았다. 다만 중질탄산칼슘 가운데에서도 입도가 큰 GCC60을 사용한 경우 낮은 점도를 나타내었다.

입자 크기는 특히 Brookfield 점도에 영향을 주는 요인으로 알려져 있는데 같은 부피분율을 가지는 구형의 입자가 존재하는 조건에서 입자 크기가 클수록 점도의 상승률이 낮아지는 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup> 이는 입자가 클수록 안료의 비표면적이 감소하기 때문에 비표면적에 의해 크게 좌우되는 Brookfield 점도 역시 저하되는 것으로 해석된다. 클레이를 사용한 조건은 GCC97 조건과 유사한 점도를 나타내었으며, Clay60이 Clay20에 비해 약

간 높은 점도 특성을 보였다.

Fig. 3에는 고형분 함량에 따른 피그멘타이징 사이즈제의 Brookfield 점도와 안료를 함유하지 않은 전분 호액의 고형분 함량 증가에 따른 점도를 함께 도시하였다. 전술한 바와 같이 안료를 함유한 피그멘타이징 사이즈제의 고형분 함량이 22%에 이르기까지 Brookfield 점도는 직선적으로 증가하였다. 이는 안료의 비중이 전분에 비해 약 1.7배 높기 때문에 전분과 무기 안료의 증가분이 동일하더라도 무기 안료를 투입한 경우 부피분율의 상승폭이 더 작은 것이 한 원인이다. 이외에도 전분 용액 내에 안료 입자가 분산된 경우 전분 용액 자체가 분산매의 역할을 하기 때문에 실제 교질상 현탁액 내 입자의 부피분율은 0.1보다 크게 낮았기 때문이라 할 수 있다.

이와는 달리 전분만을 사용한 경우에는 전분이 모두 분산될 뿐 아니라 그 형태 역시 입자상이 아닌 다분지상의 고분자 물질이므로 상호 엉킴 등의 작용에 의해 점도가 크게 상승한 결과 고형분 상승에 따라 급속하게 점도가 증가하는 결과를 보였다.

### 3.1.2 pH의 영향

피그멘타이징에 사용한 산화전분과 무기 안료는 pH에 의한 영향을 받아 분산 상태와 성상이 달라질 수 있다. 본 연구에서 사용한 산화전분은 호화된 상태에서  $6.15 \pm 0.5$  수준의 pH를 나타내었다. 무기 안료를 전분 중량 대비

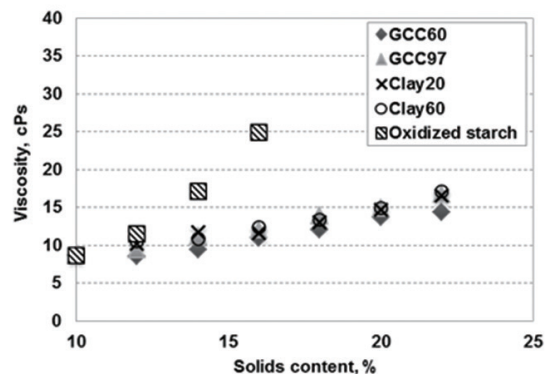


Fig. 3. Brookfield viscosity of pigmentizing starch solutions containing GCC and clay as pigments (Solids content of the starch solution was 10%, and the amount of pigment ranged up to 120 pph of starch).

100% 투입하여 제조한 피그멘타이징 사이즈액의 pH는 중질탄산칼슘을 사용한 경우에는 8.3, 클레이를 사용한 경우에는 6.5였다. 피그멘타이징 사이즈액의 pH는 약산성부터 염기성 범위까지 조절하고, 이에 따른 점도 변화를 평가하였다.

pH에 따른 피그멘타이징 사이즈액의 브룩필드 점도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 중질탄산칼슘을 사용한 조건에서는 pH 8-9의 범위에서 점도가 가장 낮았으며, 클레이를 사용한 조건에서는 pH 6-7의 범위에서 점도가 가장 낮았다. 즉 두 안료 모두 자연적으로 pH가 조절된 상태에서의 점도가 가장 낮았을 뿐 아니라 pH 변화에 대해서도 매우 안정적인 특징을 보였다. 이는 무기 안료의 분산을 위해서 피그멘타이징 사이즈액의 pH를 조절할 필요는 없다는 것을 보여준다. pH를 변화시킬 경우 점도가 상승하는 경향은 특히 클레이의 경우에 크게 나타났으며, 알칼리상태로 변화될 경우 지속적인 점도 상승이 관찰되었다. 중질탄산칼슘의 경우에는 GCC97가 산성에서 급속한 Brookfield 점도의 상승을 나타내었지만 GCC60은 상승폭이 크지 않았다.

무기안료의 분산제는 pH에 따른 점도변화의 한 요인으로 작용할 수 있다. 예를 들어 중질탄산칼슘은 표면이 음이온성을 띠기 때문에 양쪽 이온성의 분산제를 사용하여 무기안료 입자간 수소결합을 방지하고 입자의 제타전위가 음전위를 나타내도록 만들기 때문에, pH가 산성이 되면 계 내에 증가된 수소 이온이 분산제의 음이온성 관능기와 반응하여 입자가 띠는 제타전위가 감소하므로 입자간 정전기적 반발력이 감소되어 충돌이 더 쉽게 일어나

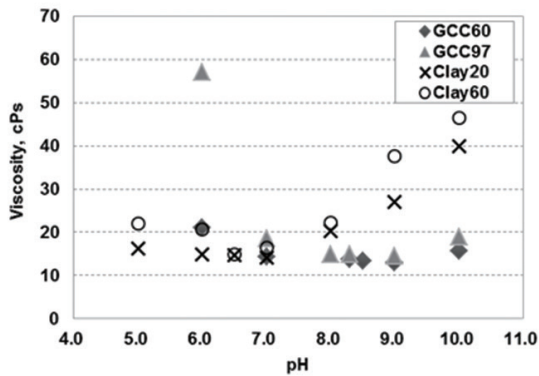


Fig. 4. Viscosity of pigmentizing agent containing 100 pph of a pigment/starch weight as a function of pH conditions.

면서 이에 수반하는 입자의 응집현상으로 인해 점도가 상승하는 것이라 생각된다. 클레이는 산성 조건에서 표면에는 음전하를, 모서리에는 양전하를 띤다. 음이온성을 띠는 분산제는 주로 양전하를 띠고 있는 모서리에 흡착되어 클레이 입자의 분산성을 유지하고 있다. 이렇게 분산상태에 놓인 클레이 입자는 pH가 낮아져 모서리가 양이온성을 띠게 되더라도 이미 흡착된 음이온성 분산제에 의해서 중화될 수 있으므로 입자간 응집을 크게 발생시킬 수 없게 된다. 이것이 pH 변화에 따른 점도변화가 클레이에서 적게 나타난 이유라 할 수 있다.<sup>12)</sup>

Figs. 5-6에 GCC97과 Clay60의 DWS로 측정결과를 제시하였다. GCC60과 Clay20의 각각 GCC97과 Clay60의 결과와 유사하였기에 생략하였다. 이 결과는 사이즈제 내에 포함된 무기 안료나 미해리 전분 그래놀의 브라운 운동 수준을 환산하여 지표로 나타낸 것이다. 그래프의 수치가 높으면 입자의 브라운 운동이 저해되고 있음을 의미하며, 이는 다시 시료가 높은 점성을 가지고 있는 것으로 해석할 수 있었다. 즉 이를 통하여 시간 경과에 따른 시료의 점도 변화 추이를 확인할 수 있었다.

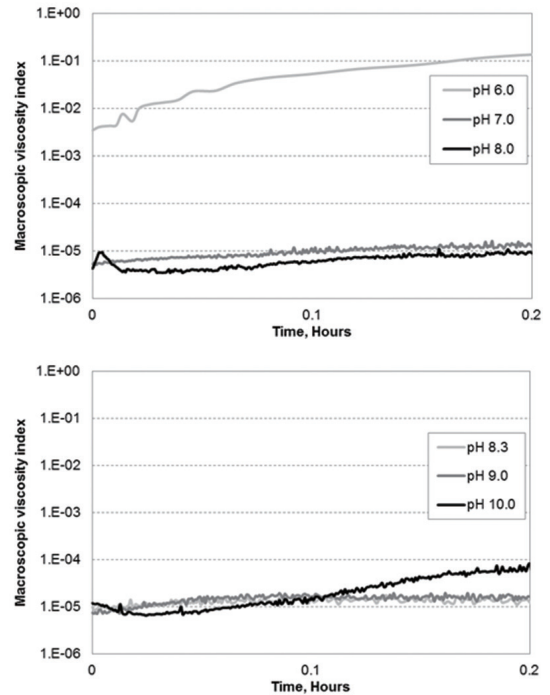


Fig. 5. DWS viscosity index of pigmentized starch solutions with GCC97 at pH 6-8 (top) and pH above 8.3 (bottom).



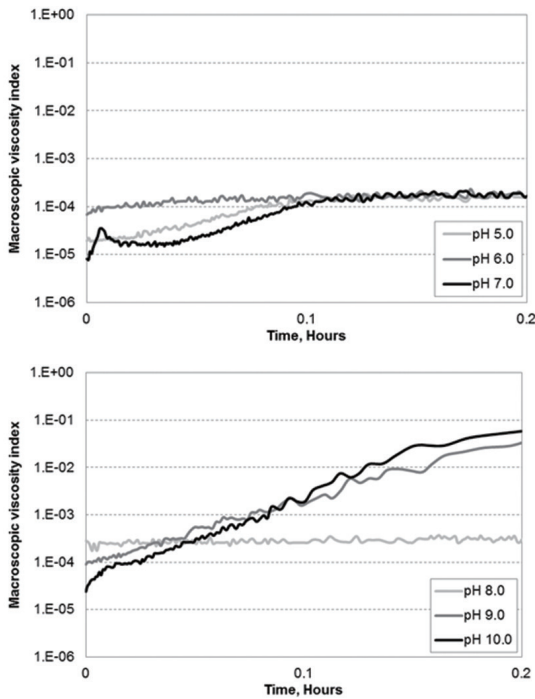


Fig. 6. DWS viscosity index of pigmented starch solutions with Clay60 at pH 5-7 (top) and pH above 8.0 (bottom).

중질탄산칼슘을 투입한 피그멘타이징 사이즈제는 산성 조건에서 점도가 높은 것으로 나타났으나 염기성 조건에서는 시간경과에 따라 약간의 점도 상승이 있었을 뿐 pH에 따른 점도 상승 효과는 없었다. 산성상태인 pH 6.0에서 특히 GCC97의 점도가 높게 나타난 것은 Fig. 4에 도시한 Brookfield 점도 변화 양상과 일치하였다.

클레이를 투입한 피그멘타이징 사이즈액은 산성에서 높은 점도를 나타냈으나 시간에 따른 점도 상승이 적어서 일정 시간 이후에는 중성 조건과 비슷한 수준의 점도를 나타내었다. 하지만 클레이를 투입한 피그멘타이징 사이즈액은 pH 9.0 이상의 염기성 조건에서는 시간에 따른 점도 상승이 크게 일어났다. 이는 알칼리 상태에서 클레이 입자를 안정시키고 있던 분산제의 음전하가 더욱 크게 발휘되어 분산제가 더욱 펼쳐진 형태로 변화되고 주변의 전분 분자와 엉킴 작용을 일으켜 겔화와 같은 변화를 유발하였기 때문으로 추측된다. 앞에서 본 바와 같이 클레이 입자의 제타전위는 중질탄산칼슘에 비해 크게 높았으며, 이는 입자 자체의 음전하라기보다는 흡착된 분산제에 의한 것이므로 분산제가 더욱 강한 음전하를

띤 것이라 추측할 수 있다. 이렇듯 강한 음전하를 띤 분산제는 그 기능이 더욱 크게 발휘되는 조건에서는 더욱 펼쳐진 형태를 띠며, 이는 다시 분산제의 엉킴을 유도함으로써 클레이 입자간 응집을 초래할 수 있다고 추측되지만 이에 대해서는 더욱 많은 연구가 필요하다.

### 3.2 제타전위

산화전분의 카르복시기로 인하여 호액 내 산화전분 고분자는 약한 음이온성을 띠게 된다. 본 연구에서 사용한 무기 안료 또한 앞서 기술했던 바와 같이 제타전위가 음전위를 띠고 있다. 그러므로 전분 고분자와 무기 안료 간 흡착은 정전기력에 의하지 않고 반데르발스 힘 또는 수소 결합에 의하여 발생하게 된다.

Fig. 7은 피그멘타이징 사이즈액 내에 포함된 무기 안료의 제타전위 변화를 나타낸 그래프이다. 무기 안료에 흡착된 산화 전분으로 인하여 제타전위의 절대값이 감소하였다. 즉 산화전분이 없는 상태에서의 무기안료만의 제타전위는 중질탄산칼슘이 -24.1 mV ~ -24.5 mV였으며, 클레이의 경우에는 Clay60은 -43.1 mV, Clay20은 -55.2 mV였으므로 Fig. 7의 값에 비해서 더 강한 음전위를 나타내었다. 이러한 변화는 클레이의 제타전위가 산화전분 호액 내에 존재하게 될 때 더욱 음전하 쪽으로 변화되고 있음을 보여준다. 이러한 제타전위의 감소현상은 무기안료와 산화전분의 전위가 모두 음의 값을 보이고 있지만 일부 산화전분은 반데르발스 혹은 수소결합에 의해 무기안료 표면에 흡착될 수 있음을 보여준다. 또한 무기 안료의 함량이 낮은 경우에는 제타전위가 약간 낮은 음전위를 나타내었음을 알 수 있는데 흡착된 전분 고분자가 안료 표면의 전하를 더 효과적으로 감소시키고

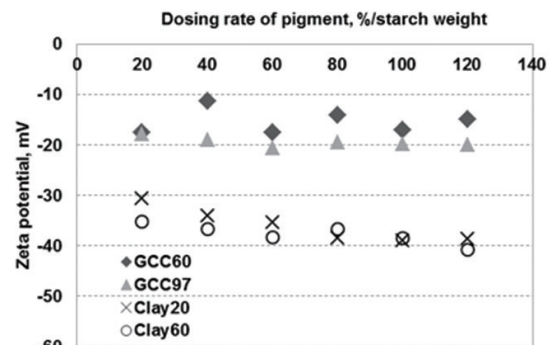


Fig. 7. Zeta potential of pigments in pigmen-tizing agent depending on dosing rate.

있음을 의미한다.

피그멘타이징 사이즈액 내에 클레이를 전분 중량 대비 20% 투입하면 제타전위는  $-13 \sim -20$  mV만큼 감소하였으며 같은 투입량의 중질탄산칼슘 조건과 비교하면 감소폭이 컸다. 클레이의 제타전위 감소폭이 더 큰 이유는 전하량이 적은 산화전분 고분자가 중질탄산칼슘에 비하여 더 많이 흡착되었거나 흡착 상태의 산화전분이 클레이의 표면전하를 효과적으로 차단하였기 때문이다.

구형의 중질탄산칼슘에 비하여 판상형의 클레이는 비표면적이 넓으므로 구조적으로 하나의 입자당 더 많은 양의 분산제가 흡착된다. 제타전위가  $-40$  mV 이상인 클레이 입자는 상호 간 반발력이 강하여 서로 응집하지 않지만 전분 고분자가 흡착하여 입자 간 응집을 유도할 수 있다. 물론 이러한 응집은 전단력에 취약하고 다수의 입자가 뭉치는 것을 유도하지는 못할 것으로 생각된다. 전분에 의한 무기안료의 응집현상은 입도변화를 통하여 조사할 수 있을 것이라 생각된다.

#### 4. 결론

피그멘타이징에 영향을 주는 주요 인자의 역할을 구명하기 위해 산화전분을 기본으로 하는 표면사이즈액 호액의 점도 및 제타전위 특성이 중질탄산칼슘과 클레이의 첨가에 따라 어떤 변화를 보이는지 조사하였다. 산화전분 호액과 무기 안료의 혼합 비율과 pH 조건에 따른 점도와 제타전위 변화를 분석하였다. 전분 중량 대비 무기 안료 함량의 증가는 점도 및 제타전위 절대값의 증가를 야기하였다. 혼합사이즈액의 점도는 입자가 조대한 GCC60을 사용한 경우 상승폭이 가장 작았다. 중질탄산칼슘을 투입한 피그멘타이징 사이즈액은 산성 조건에서 점도가 가장 높았으며, 클레이를 투입한 피그멘타이징 사이즈액은 pH 9.0 이상의 염기성 조건에서 시간에 경과에 따른 점도 상승이 크게 발생하였다. 본 연구에서는 무기안료 투입에 따른 전분 사이즈액의 거동을 평가하기 위해서 다른 첨가제의 투입을 배제하였으나 실제 공정에 적용될 때는 목적에 따라 형광 증백제, 응집제, 방습제 등의 첨가제가 투입될 수 있으므로, 적절한 pH 조건을 유지할 수 있는 첨가제를 선정하는 것이 중요할 것으로 판단된다.

#### Literature Cited

1. Cornejo-Ramírez, Y. I., Martínez-Cruz, O., Toro-Sánchez, C. L., Wong-Corral, F. J., Borboa-Flores, J., and Cinco-Moroyoqui F. J., The structural characteristics of starches, and their functional properties, *J. Food*, 16(1): 1003-1017 (2018).
2. Aee, L. H., Hie, K. N., and Nishinari, K., DSC and rheological studies of the effect of sources on the gelatinization, and retrogradation of a corn starch, *Thermochimica Acta*, 322:39-46 (1998).
3. Smith, C. A., Calcium carbonate as a pigment for paper coating: A review of the properties and applications with particular reference to the paper industry, *Pigment & Resin Technology*, 11(11):15-16 (1982).
4. Linnonmaa J. and Trefz M., Pigment coating techniques, in Lehtinen E. (ed.), *Pigment coating, and surface sizing of paper*, Vol. 11 of *Papermaking science and technology*, 415, Fapet Oy and TAPPI, Helsinki (2000).
5. Lee, H. L., Shin, J., Koh, C. -H., Ryu, H., Lee, D. -J., and Sohn, C., Surface sizing with cationic starch: Its effect on paper quality and papermaking process, *Tappi Journal*, 1:34-40. (2002).
6. Shirazi, M., Esmail, N., Garnier, G., and van de Ven, T. G. M., Starch penetration into paper in a size press, *J. Dispersion Science and Technology*, 25(4):457-468 (2005).
7. Husband, J. C., The adsorption of starch derivatives onto kaolin, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 131(1-3):145-159 (1998).
8. Greif, D. S. and Koval, J. C., Starch and Starch products in paper coating, Kearney, R. L., and Maurer, H.W. (Eds.), Chapter 3, TAPPI Press, Atlanta, GA, USA. (1990).
9. Pine, D. J., Weitz, D. A., Chaikin, P. M., and

- Herbolzheimer, E., Diffusing-wave spectroscopy, *Physical Review Letters*, 60(12):1134–1137 (1988).
10. Batchelor, G. K., The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles, *Journal of Fluid Mechanics*, 83(1):97–117 (1977).
  11. Parkinson, C., Matsumoto, S., and Sherman, P., The influence of particle-size distribution on the apparent viscosity of non-Newtonian dispersed systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 33(1):150–160 (1970).
  12. Chorom, M. and Pengasamy, P., Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type. *European Journal Soil Science*, 46(4):657–665 (2005).