

반응표면분석법에 의한 양이온성 옥수수전분 생산의 최적화

신해헌¹ · 조석철*

¹백석문화대학교 외식산업학부, 서원대학교 식품영양학과

Optimization of Cationic Corn Starch Production by Using Response Surface Methodology

Hae-hun Shin¹ and Seok-Cheol Cho*

¹Division of Food service Industry, Baekseok Culture University
Department of Food and Nutrition, Seowon University

Abstract

Cationic starch is widely used in the paper-making process as a wet-end additive to improve sheet strength and to provide better retention of fines as well as fillers. Cationic corn starch is generally used in most grades of paper because of its cheapness and opulency. Low-substituted cationic starch which has a degree of substitution (DS) of below 0.03 is widely used but regulations pertaining to the total amount of lead present in anionic waste have made paper companies leery about its continued use. As a result, the need for a high-substituted cationic starch which has a DS above 0.04 has been growing. On the basis of the results of the alkali gelatinization initiation concentration (AGIC) of corn starch suspension, the optimization of corn starch cationization was performed by response surface methodology (RSM). When 8% (w/w) cationic reagent was added to the starch suspension with 1.89% (w/w) of Na₂SO₄ and NaOH, after which 6.75 meq/g-starch of AGIC was added at 38.48°C. It appears that cationic starch can be produced with a reaction yield of 67.28% (DS 0.0302) over the course of 18 h. If the cationic reagent is increased to 20% (w/w), more than 24 h was needed to reach the maximum reaction yield. Within 24 h, the optimized cationization process produced cationic corn starch which has a DS of 0.064.

Key words: cationic corn starch, degree of substitution, response surface methodology, optimized cationization

서 론

전분은 자연계에 가장 풍부하게 존재하는 대표적인 고분자 물질의 하나로 식품업계는 물론 제지산업 등의 산업계에서도 다양한 용도로 활용되고 있는 중요한 자원이다 (Wuzberg, 1986a; McPherson, 1989; Taizo, 1990). 전분은 천연상태로 사용되거나 목적에 따라서는 다양한 종류의 변성전분의 형태로 사용된다(Wuzberg, 1986b). 변성전분이란 천연전분을 화학적, 물리적 및 효소적인 방법 등을 사용하여 전분의 특성을 변화시킨 것으로 pregelatinized starch, 산 및 열처리 분해전분, cross-linked starch, stabilized starch 등으로 분류할 수 있다. 그 중에서 화학적인 전분의 변성은 대부분 전분을 물에 현탁시킨 상태에서 산 및 염기를 촉매

로 하여 전분의 hydroxyl기와 결합할 수 있는 반응시약을 첨가하면서 진행되며 특히 etherification 과정을 이용하는 전분 변성 공정인 양이온화나 가교반응 등은 반응효율을 증가시키기 위하여 높은 pH에서 진행된다(Hoover & Sosulski, 1986; Radosta et al., 2004). 높은 pH에서 진행되는 전분의 변성공정 중 알칼리의 첨가는 현탁액의 알칼리 호화를 발생시키는 원인이 되기도 하지만 한편으로는 촉매의 역할을 하기 때문에 전분의 변성 공정에 있어서 알칼리의 첨가량에 대한 정확한 정보가 필요하다.

NaOH를 촉매로 하여 높은 pH에서 양이온기를 운반할 수 있는 반응시약과 전분과의 화학적 결합에 의하여 제조되는 양이온성전분은 Cardwell & Wurzburg(1957)에 의해 특허를 받은 후 1980년대부터 사용량이 증가하기 시작하였는데 제지 공정에 첨가되어 표면에 음이온기를 보유하는 펄프와 반응함으로써 종이의 질을 향상시킬 뿐만 아니라 보류도를 높이고 탈수속도를 증가시키는 등의 공정개선 효과를 나타낸다(Nachtergaele, 1989; Khalil & Aly, 2002).

근래에는 제지산업의 요구에 따라 다양한 치환도의 양이온성전분이 여러가지 공정으로 생산되고 있다(Quan et al.,

*Corresponding author: Seok-Cheol Cho, Department of Food and Nutrition, Seowon University, 377-3 Musimseoro, Heungdeok-gu, Cheongju, Chungbuk 361-742, Korea
Tel: +82-43-299-8748; Fax: +82-43-299-8740
E-mail: cscho@seowon.ac.kr
Received March 26, 2013; revised April 19, 2013; accepted May 1, 2013

1997; Heinze et al., 2004). 수용액상에 전분입자를 분산시켜 제조하는 water-slurry cationization, 알코올 등의 용매상에서 반응시키는 solvent cationization(Kweon et al, 1996), 물이나 알코올 등의 용매를 사용하지 않는 dry cationization(Hellwig et al., 1992) 등 다양한 공정으로 양이온성 전분이 생산되지만 에탄올 생산 공장이 없는 국내의 경우 solvent cationization은 생산비용이 높다는 문제점이 있으며 dry cationization은 불순물의 잔류 및 품질관리가 어렵다(Vihervaara et al., 1990). 따라서 국내에서 산업적으로 생산되는 양이온성전분은 water-slurry process가 적용되고 있다. Water-slurry process에서는 반응시약과 전분현탁액을 반응시켜 양이온성전분을 제조하는데(Paschall, 1959; Kenneth, 1967), 일반적으로 반응시간이 길어 제조원가가 높고 치환도(degree of substitution, DS) 0.02~0.03 수준의 양이온성 전분(저치환 양이온성전분)을 생산한다.

백상지 및 복사지 등에 첨가되는 저치환 양이온성전분이 생산의 대부분을 차지하였으나 제지공정의 환경변화에 따라 다양한 치환도의 양이온성전분이 요구되고 있다(Georgeson, 1986; Procter, 1991; Glittenberg & Becker, 1997). 특히 제지공장 사용 용수의 총량 규제에 인하여 공정수의 재순환량이 증가됨에 따라 공정수의 전기전도도와 음이온성 trash가 증가하여 저치환 양이온성전분은 음이온성 pulp와 결합하는데 충분한 효과를 발휘하지 못하는 상황으로 (Beaudoin et al., 1995; Barret, 1997), 치환도가 0.04이상인 양이온성전분(고치환 양이온성전분)이 요구되고 있다.

Water-slurry process로 양이온성전분을 제조할 경우 촉매로 사용되는 알칼리의 양은 전분의 알칼리호화에 의하여 제한받는데(Ulbrich et al., 2012), 옥수수전분을 원료로 사용할 경우 반응 pH는 11~12 사이로 조절하고 있으며 알칼리호화의 방지를 위하여 Na_2SO_4 를 호화억제제로 사용하고 있다. 호화억제제는 전분의 알칼리호화를 억제하는 효과는 있으나 가격이 높은 편이며 NaOH를 촉매로 사용하는 반응에서 pH를 떨어뜨리기 때문에 반응효율을 저하시키는 문제점이 있어 양이온화반응에서 최적의 첨가량을 연구할 필요가 있다.

양이온성전분의 제조 및 특성에 관련된 기존의 연구(Komiya & Nara, 1979; Carr & Bagby, 1981; Yook et al., 1994)는 호화억제제가 과량 첨가된 상태(50~70%, w/w-starch)에서 양이온화가 진행되어 반응효율이 매우 낮을 뿐 아니라 비용적인 측면에서도 산업적인 적용이 불가능하다. 따라서 실제로 양이온성전분의 제조 시에 적용이 가능한 양의 호화억제제를 첨가한 양이온화 반응에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 옥수수전분을 원료로 이용하여 산업적으로 가장 수요가 많은 치환도 0.03이하의 저치환 양이온성 전분과 최근 제지 공장에서 요구되기 시작한 치환도 0.04 이상의 고치환 양이온성전분의 제조를 위하여 반응효율을 독립변수로 하여 중심합성계획법에 따라 실험구를 설계하

고 반응시약을 각각 8%와 20%(w/w-dry starch)로 사용하여 양이온화를 진행한 후 반응표면분석법에 의해 최적화를 하였다. 이상의 연구는 최근 그 수요가 증가하고 있는 다양한 치환도의 양이온성 옥수수전분을 water-slurry process를 이용하여 가장 최적화된 조건으로 생산할 수 있도록 자료를 제공함으로써 국내의 전분업계 및 제지업계에 많은 발전을 가져올 수 있을 것으로 기대되는 바이다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 옥수수전분, Na_2SO_4 및 NaOH는 Duksan Pure Chemicals Co., Ltd.(Korea)로부터 시약급을 구입하여 사용하였으며 양이온화 반응을 위한 반응시약은 Degussa Co., Ltd.(Germany)의 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride(CTAC, 65% active monomer concentration)를 사용하였다.

양이온성 옥수수전분의 제조

250 mL 삼각 플라스크에 옥수수전분 40 g(dry base, d.b.)을 칭량하고 증류수를 첨가하여 전분의 농도를 40%(w/w)로 조절하였다. 치환도 0.03 이하의 저치환 양이온성전분 및 치환도 0.04 이상의 고치환 양이온성전분의 제조를 위해서 8% 및 20%(w/w dry starch)의 CHTAC를 첨가하였다.

호화억제제인 Na_2SO_4 는 전분 현탁액에 대하여 0~4%(w/w) 범위에서 첨가하고 NaOH는 4%(w/w, 1 N)의 수용액으로 두 번에 나누어 첨가하는데 반응에 사용되는 양이온화 반응시약과 동일한 몰수(저치환 양이온성전분 제조 시에는 0.28 mole, 고치환 양이온성전분의 경우 0.69 mole)로 일차 첨가하며 다음으로는 Cho et al.(2007)이 제안한 알칼리호화 개시점(AGIP, Alkali Gelatinization Initiation Point)의 NaOH 농도(Table 1)를 기준으로 0, 5, 10 meq/g-starch가 증량된 농도로 첨가하였다.

NaOH 첨가 후 삼각플라스크는 항온 진탕반응조로 옮겨

Table 1. NaOH amount of alkali gelatinization initiation concentration (AGIC) at various temperatures and Na_2SO_4 concentrations for central composite design of RSM.

Temp (°C)	Na_2SO_4 (% w/w)	AGIC (meq NaOH/g-starch)
35	0	12
	2	17
	4	21
40	0	9
	2	13
	4	18
45	0	5
	2	10
	4	15

150 rpm으로 교반하면서 반응시약의 첨가량에 따라 각각 18 시간 및 24 시간 동안 반응을 진행시켰다. 양이온화 반응이 끝난 삼각플라스크의 전분반응액은 2 N HCl을 사용하여 중화한 후 funnel과 여과지를 이용하여 감압여과 하였으며 여과가 끝난 cake는 반응액 2 배의 증류수로 세척 및 여과를 3 회 반복한 후 열풍건조기에서 40°C로 24 시간 건조하고 분쇄한 후에 시료로 사용하였다.

치환도 및 반응효율의 측정

Micro-Kjeldahl 방법으로 분석한 옥수수 양이온성전분의 질소함량(N)으로부터 치환도(degree of substitution, DS) 및 반응효율(reaction efficiency, RE)을 구하였다(Komiya & Nara, 1979). 각 양이온성전분의 치환도는 천연 옥수수전분과 비교하여 증가된 질소함량을 측정된 후 다음 식을 사용하여 구하였으며(Carr & Bagby, 1981), 치환도로부터 반응효율을 구하였다.

$$\text{치환도(DS)} = \frac{162 \times \%N}{(1400 - 117) \times \%N}$$

$$\text{반응 효율(RE)} = \frac{\text{DS}}{\text{첨가한 반응시약(mole)/전분(mole)}}$$

반응표면 분석법(Response surface methodology, RSM) 실험 설계

양이온성 옥수수전분의 제조조건을 최적화하기 위하여 반응효율(RE)을 독립변수로 하여 중심합성계획법(central composite design)에 따라 실험구를 설계하였다. 저치환 양이온성전분의 제조공정을 최적화하기 위해 8%(w/w-dry starch)의 반응시약을 첨가한 경우는 반응시간을 18 시간으로 고정시킨 후 반응온도, 호화억제제의 양 및 NaOH의 첨가량, 세가지 요인을 3 수준으로 조절하였으며(Table 2), 고치환 양이온성전분의 제조를 위하여 20%(w/w-dry starch)의 반응시약을 사용한 경우는 온도를 고정시킨 후 반응시간, 호화억제제의 양 및 NaOH의 첨가량을 3 수준으로 조절하여 양이온화를 진행하였다(Table 3).

Table 2. Coded level for independent variables used in developing experimental data for optimizing conditions for low degree cationization of corn starch.

Valuables	Coded level		
	-1	0	1
Temperature (°C)	35	40	45
Na ₂ SO ₄ (%) ¹	0	2	4
NaOH (meq/g-starch) ²	0	5	10

¹(weight of Na₂SO₄ / weight of starch solution)×100

²Total amount of NaOH = same moles of reaction agent + amount of AGIC in table 1 + uncoded amount in table 2

Table 3. Coded level for independent variables used in developing experimental data for optimizing conditions for making high degree cationization of corn starch.

Valuables	Coded level		
	-1	0	1
Time (h)	12	18	24
Na ₂ SO ₄ (w%) ¹	0	2	4
NaOH (meq/g-starch) ²	0	5	10

¹(weight of Na₂SO₄ / weight of starch solution)×100

²Total amount of NaOH = same moles of reaction agent + amount of AGIC in table 1 + uncoded amount in table 3

NaOH는 모든 실험군에 반응시약과 동일한 물수로 일차 첨가한 후 이차로는 Cho et al.(2007)이 제안한 알칼리호화가 시작되는 농도를 기준으로 0, 5, 10 meq/g-starch씩 3 단계로 증가시켰다. 실험결과는 statistical analysis system program (SAS Institute Inc., USA)을 사용하여 반응표면회귀분석을 수행하였다.

결과 및 고찰

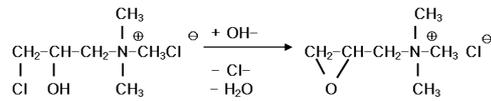
양이온화 반응인자 설정

Water-slurry process로 양이온성 옥수수전분을 제조하는 공정에는 다양한 인자가 반응효율에 관여하고 있으나 양이온성전분을 생산하는 현장에서는 임의대로 조절하는 것이 어려운 경우가 많다. 전분현탁액의 농도는 교반이 가능한 한도에서 최대 높이는 것이 반응효율이 좋을 뿐 아니라 탈수, 건조 공정에서 제거되는 수분의 양이 적어지므로 비용면에서나 에너지 효율적인 측면에서 매우 유리하다. 그렇지만 전분 생산 공정 중의 옥수수전분 현탁액의 농도는 40%(w/w) 내외이며 이를 변성공정에서 바로 사용하기 때문에 본 연구에서 양이온화 반응에 사용되는 전분현탁액의 농도는 40%(w/w)로 고정하였다.

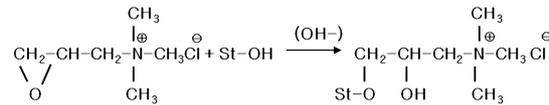
변성전분 제조공정에서 반응시약 투입 및 반응 중의 전분현탁액의 교반은 반응시약과 전분입자의 접촉효율을 증가시키므로 반응효율과 교반속도는 비례하는 관계를 보인다. 그러나 양이온화 반응은 반응시간이 길어 교반속도가 반응효율에 큰 영향을 미치지 않기 때문에 전분입자가 변성 중에 침강하지 않는 수준으로만 교반하면 된다. 따라서 삼각플라스크를 사용하여 항온교반조에서 진행된 본 실험에서는 150 rpm으로 교반속도를 고정하였다.

반응 중에 촉매로 첨가되는 NaOH의 농도가 높으면 전분과 접촉하는 순간에 호화발생의 위험성이 있으며 농도가 낮은 경우에는 첨가량이 증가하기 때문에 반응 중 전분농도가 낮아진다는 단점이 있다. 이러한 점을 고려하여 NaOH 농도는 현재 전분공장에서 사용하는 4%(w/w, 1 N)로 결정하였다. 일차적으로 첨가되는 반응시약과 동일한 몰 수의 NaOH(0.28 mole 및 0.69 mole)는 CHTAC를 반응

1) 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride is activate to 2,3-epoxypropyl trimethyl ammonium chloride by NaOH

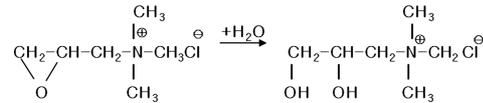


2) 2,3-epoxypropyl trimethyl ammonium chloride react with starch



3) Side reaction (High temp, pH >12)

3.1) Glycol formation



3.2) Developing oligomer from activated reagents

Fig. 1. Reaction mechanism of corn starch cationization with 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride in water-slurry process.

성이 강한 2,3-epoxypropyl trimethyl ammonium chloride로 전환시킴으로써 전분의 -OH기와 반응하게 되는데(Cardwell & Wurzburg, 1957), 전환과정 중 생성되는 물과 Cl⁻ 이온의 영향에 의하여 반응액의 pH는 낮아지게 된다(Fig. 1). 따라서 반응효율을 증가시키기 위해서는 추가로 NaOH를 첨가해야 하며 일차로 첨가된 NaOH가 반응시약과 골고루 혼합된 후 이차로 첨가되는 NaOH는 Cho(2001)가 제안한 다양한 반응온도, 전분 및 호화억제제 농도에서 알칼리호화를 시작하는 첨가량(Table 3)을 기준으로 0, 5, 10 meq/g-starch 씩 3 단계로 증가시켰다.

양이온화는 35, 40, 45°C의 3 단계의 온도에서 진행하였다. 일반적으로 반응온도가 증가할수록 양이온화 반응효율은 증가하며, 옥수수전분의 양이온화와 관련된 Carr & Bagby(1981)의 연구에서도 반응온도를 70°C까지 상승시켰으나 반응 중에 호화를 억제하기 위하여 Na₂SO₄를 20%(w/w-starch solution) 이상 첨가하였기 때문에 최적화된 반응을 기대하기 어려우며, 실제 10 ton 이상의 규모로 장시간 진행되는 양이온성전분의 생산공정에서 반응조의 온도를 70°C로 유지하는 것은 현장에서 쉽게 적용시키기 어려운 조건이다. 따라서 본 연구는 대부분의 전분 변성 공정에 가장 많이 적용하는 반응온도인 40°C를 중심으로 양이온화 반응을 진행하였으며 Na₂SO₄의 첨가량도 실제 적용이 가능한 0~4%(w/w) 범위에서 반응에 미치는 효과를 살펴 보았다.

저치환 양이온성전분 반응 최적화

저치환 양이온성전분의 반응을 최적화하기 위하여 반응 효율을 독립변수로 하여 진행한 결과를 Table 4에 나타내

Table 4. Experimental data for reaction efficiency of corn starch's low degree cationization with different combination of reaction temperature (X1), Na₂SO₄ concentration (X2) and NaOH concentration (X3) for the RSM.

X1	X2	X3	Y
-1	-1	-1	0.585
-1	-1	0	0.625
-1	-1	1	0.619
-1	0	-1	0.610
-1	0	0	0.641
-1	0	1	0.632
-1	1	-1	0.596
-1	1	0	0.632
-1	1	1	0.623
0	-1	-1	0.545
0	-1	0	0.645
0	-1	1	0.641
0	0	-1	0.652
0	0	0	0.661
0	0	1	0.659
0	1	-1	0.547
0	1	0	0.628
0	1	1	0.610
1	-1	-1	0.466
1	-1	0	0.603
1	-1	1	0.630
1	0	-1	0.605
1	0	0	0.648
1	0	1	0.632
1	1	-1	0.601
1	1	0	0.619
1	1	1	0.581

었다. 대부분의 실험구에 Cho et al.(2007)이 제안한 옥수수전분 현탁액의 알칼리 호화가 시작되는 농도 이상으로 NaOH를 첨가했음에도 3-level factorial 방법으로 실시한 모든 실험구에서 알칼리호화는 발생하지 않았는데 이러한 결과는 반응시약에 함유된 물에 의한 현탁액 중 전분농도의 저하, 반응시약이 활성화되면서 epoxy 형태로 변하는 과정에서 생성되는 NaCl 및 양이온화 과정 중에 발생한 부산물인 glycol 및 oligomer에 의한 호화억제효과가 복합적으로 작용하였기 때문으로 판단된다.

반응표면회귀분석 결과(Table 5) 양이온화 반응효율에 미치는 요인 중 온도의 영향이 가장 낮은 것으로 나타났는데 이는 3 단계의 반응온도에서 모두 충분한 양의 NaOH가 촉매로서 첨가되었기 때문으로 판단되며 반응온도가 높을수록 반응을 저해하는 부산물의 생성이 증가함에 따라 반응속도의 증가효과가 감소한다는 예측을 가능하게 한다. 반면에 Na₂SO₄ 및 NaOH의 첨가량에는 모두 99%의 높은 유의성을 나타내어 35~45°C의 반응온도에서 치환도 0.03 이하의 양이온성 옥수수전분을 제조할 경우 양이온화 반응

Table 5. Analysis of variance (ANOVA) for low degree cationization of corn starch.

Factor	Degree of Freedom	Sum of squares	Mean square	F-ratio	Prob>F
Temp.	4	0.003902	0.000975	1.408	0.2735
Na ₂ SO ₄	4	0.013717	0.003429	4.952	0.0078
NaOH	4	0.020643	0.005161	7.452	0.0012

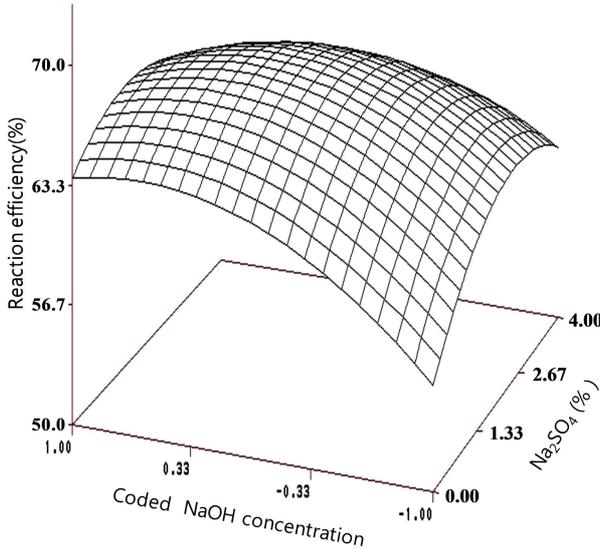


Fig. 2. Response surface plot of low degree cationization of corn starch carried at 38.48 and 8% (w/w-starch) cationic agent. Na₂SO₄ (%) : (w/w-starch solution)×100

효율은 호화억제제로 첨가되는 Na₂SO₄의 양에 영향을 받으며 촉매로 첨가되는 NaOH의 양에 가장 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

실험결과의 정준분석으로부터 반응온도 38.48°C, 호화억제제 1.89%, 반응시약 활성화 후 추가로 첨가하는 NaOH 농도 6.75 meq/g-starch의 조건에서 가장 높은 반응효율을 나타냈으며 이때의 예상 반응효율은 67.28%로, 치환도로 환산할 경우 0.03022의 값이다. 이러한 결과는 실제 8%(w/w dry-starch)의 양이온화 반응시약을 사용하여 생산되는 국내의 양이온성 옥수수전분의 치환도가 0.025 정도인 사실을 감안할 경우 반응 최적화를 통하여 20% 정도의 반응 효율 증가효과를 가져왔다고 할 수 있다. 본 실험으로 구한 response surface plot을 최적 반응온도인 38.48°C에서 작성하여 Fig. 2에 나타내었다.

고치환 양이온성전분 반응 최적화

저치환 양이온성전분의 제조와 마찬가지로 반응에 첨가된 CHTAC와 동일한 몰수인 0.69 mole의 NaOH를 일차 첨가하였으며 Cho et al.(2007)이 제시한 알칼리 호화 개시점의 NaOH 첨가량을 기준으로 0~10 meq/g-starch 범위에서 3 단계로 증가시켜 이차로 첨가하였으며 Na₂SO₄ 또한 0~4%로 조절하였다.

Table 6. Experimental data for reaction efficiency (RE) of corn starch's high degree cationization with different combination of reaction time (X1), Na₂SO₄ concentration (X2) and NaOH concentration (X3) for the RSM.

X1	X2	X3	Y
-1	-1	-1	0.347
-1	0	-1	0.375
-1	-1	0	0.357
-1	0	0	0.386
-1	1	0	0.404
-1	-1	1	0.391
-1	0	1	0.420
-1	1	1	0.401
0	-1	-1	0.400
0	0	-1	0.417
0	-1	0	0.377
0	0	0	0.438
0	1	0	0.460
0	-1	1	0.413
0	0	1	0.472
0	1	1	0.456
1	-1	-1	0.412
1	0	-1	0.458
1	-1	0	0.550
1	0	0	0.555
1	1	0	0.526
1	-1	1	0.443
1	0	1	0.511
1	1	1	0.474

실험구의 설계에 있어서 저치환 양이온성전분의 실험구와는 달리 반응온도를 40°C로 고정시키고 반응시간을 3 단계로 조절하였다. 반응온도를 고정한 이유는 저치환 양이온성전분의 반응최적화 실험에서 양이온화에 미치는 온도의 영향이 크지 않은 것으로 밝혀졌으며 40°C가 반응의 최적값 근처의 온도로 판단되었기 때문이다. 또한 반응시간을 종속변수로 설정함으로써 고농도의 양이온화 반응시약 첨가 후 시간별로 반응효율을 측정할 수 있으며 다양한 치환도의 양이온성전분을 생산하기 위한 정보를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

각 실험구별 결과는 Table 6에 나타내었으며 SAS program으로 통계처리한 분산분석표는 Table 7과 같다. 그 결과 반응시간을 제외하고는 고치환 옥수수 양이온성전분의 제조에 있어서 NaOH 및 Na₂SO₄의 첨가량에 대한 유의성은 매우

Table 7. Analysis of variance (ANOVA) for high degree cationization of corn starch.

Factor	Degree of freedom	Sum of squares	Mean square	F-ratio	Prob>F
Time	4	0.072516	0.018129	9.699	0.0000
Na ₂ SO ₄	4	0.008065	0.002016	1.079	0.3851
NaOH	4	0.012728	0.003182	1.702	0.1765

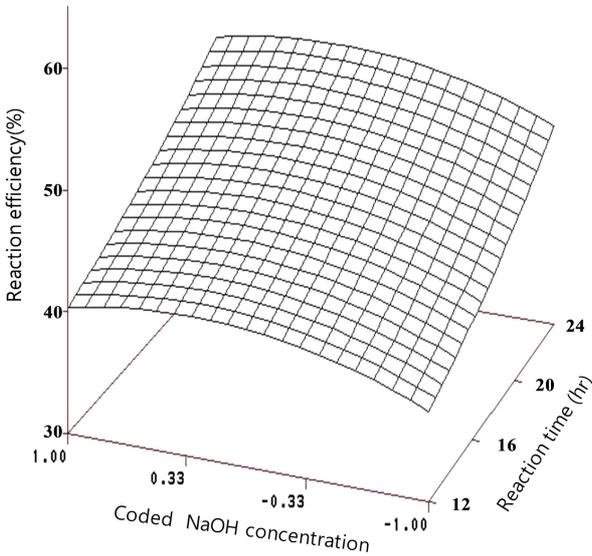


Fig. 3. Response surface plot of cationization of corn starch carried at 40, 20% (w/w-starch) cationic agent and 4% Na₂SO₄. Na₂SO₄ (%) : (w/w-starch solution)×100

낮은 것으로 나타나 저치환 양이온성전분의 반응조건과는 다른 결과를 나타내었다. NaOH 및 Na₂SO₄의 첨가량에 대한 유의성이 매우 낮게 나타남으로써 정준분석에서 설계된 반응조건 내에서는 반응효율이 변곡점(saddle point)을 나타내어 최적값을 찾을 수 없었다. 이는 첨가된 20%(w/w-dry starch)의 CHTAC가 충분히 반응하기에는 촉매로 사용된 NaOH의 첨가량이 낮았으며 결과적으로 Na₂SO₄의 사용량도 충분하지 않았기 때문으로 해석된다. 또한 설계된 실험구내에서 Na₂SO₄의 최대첨가량(4%)에서 작성한 response surface plot(Fig. 3)은 반응시간이 증가함에 따라 계속 반응효율이 증가하는 형태를 보이고 있어 실험구에서 계획된 반응시간이 부족했다는 결과를 나타내고 있다.

이상의 결과로써 water-slurry process를 이용하여 20%(w/w-dry starch, 65% active monomer)의 CHTAC를 첨가한 고치환 옥수수 양이온성전분의 제조를 위해서는 본 연구에서 설계한 범위를 초과하는 NaOH 및 Na₂SO₄의 첨가 및 24시간 이상의 반응시간이 필요하다는 것을 확인할 수 있었다.

본 실험구간에서 설정한 범위 내에서 고치환 양이온성전분의 제조를 최적화하기 위하여 기존의 결과(Table 6)에서 반응효율이 높게 나온 반응시간 24시간 실험구의 반응효율만을 이용, NaOH 및 Na₂SO₄의 첨가량을 종속변수로 하여 다시 반응표면회귀분석을 실시하였다. 반응시간을

Table 8. Experimental data for reaction efficiency (RE) of corn starch cationization¹⁾ with different combination of Na₂SO₄ concentration (X1) and NaOH concentration (X2) for the RSM.

X1	X2	Y
-1	-1	0.412
-1	0	0.550
-1	1	0.443
0	-1	0.458
0	0	0.555
0	1	0.511
1	0	0.526
1	1	0.474

¹⁾ Reaction time was fixed at 24hr

Table 9. Analysis of variance (ANOVA) for high degree cationization¹⁾ of corn starch.

Factor	Degree of freedom	Sum of squares	Mean square	F-ratio	Prob>F
Na ₂ SO ₄	4	0.002946	0.000982	2.157	0.3324
NaOH	4	0.015644	0.005215	11.452	0.0824

¹⁾ Reaction time was fixed at 24hr

24시간으로 고정한 실험구는 Table 8에 나타내었으며 분산분석결과는 Table 9와 같다. 시간이 종속변수로 포함된 최초의 분석결과(Table 6, 7)와는 달리 낮은 수준이지만 NaOH의 첨가량이 반응효율과 유의성을 나타내었으며 이로부터 반응효율이 최대값을 나타내는 최적의 공정조건을 찾을 수 있었다. CHTAC를 양이온화 반응시약으로 20% (w/w-dry starch) 첨가하고 40°C에서 24시간 반응시킨 고치환 양이온성전분의 제조공정에서는 호화억제제를 1.99% (w/w) 첨가하고, 추가로 첨가하는 NaOH양을 알칼리호화개시농도(AGIC)보다 5.73 meq/g-starch 만큼 높게 조절할 경우 가장 높은 반응효율을 얻을 수 있으며 이때의 예상 반응효율은 57.37%로 치환도로 환산할 경우 0.0642의 값이다. 본 실험으로 구한 response surface plot을 Fig. 4에 나타내었다.

요 약

양이온기를 운반할 수 있는 반응시약과의 화학적 결합에 의하여 제조되는 양이온성전분은 표면에 음이온기를 보유한 펄프의 결합력을 강하게 해주는 특성을 보유하여 제지

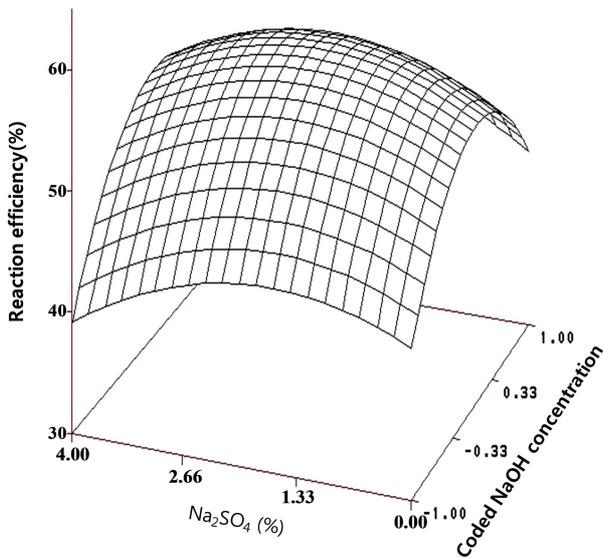


Fig. 4. Response surface plot of cationization of corn starch carried at 24 h, 40 and 20% (w/w-starch) cationic agent. Na_2SO_4 (%) : (w/w-starch solution) $\times 100$

산업에서 점차 사용량이 증가하고 있다. 본 연구에서는 양이온성전분 중에서도 가장 생산량이 많은 양이온성 옥수수전분의 water-slurry process에 의한 반응을 최적화하였다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 치환도 0.03이하의 저치환 양이온성전분과 항 후 사용량이 증가할 치환도 0.04이상의 고치환 양이온성전분으로 분류하여 실험을 진행하였으며 천연 옥수수전분 현탁액의 알칼리호화가 시작되는 NaOH 농도를 알칼리 첨가량의 최저 기준으로 하여 NaOH의 첨가량을 조절하고, 반응온도, Na_2SO_4 의 농도를 종속변수로 하고, 반응효율을 독립변수로 하여 중심합성계획법에 따라 실험을 진행하여 반응표면 회귀분석을 이용한 양이온반응 최적화를 수행하였다. 저치환 양이온성 옥수수전분의 제조를 위하여 8%(w/w-starch, 65% active monomer)의 양이온화 시약을 첨가한 경우 반응온도 38.48°C, Na_2SO_4 1.89%의 농도에서 알칼리호화 예상 농도보다 6.75 meq/g-starch의 NaOH를 추가로 첨가한 경우 최적의 양이온화 반응이 진행되었으며 이때의 반응효율은 67.28%이며 최종 양이온성전분은 0.03022의 치환도를 나타내어 동일한 양의 반응시약으로 산업적으로 생산되는 양이온성 옥수수전분의 치환도를 20%정도 증가시킬 수 있었다. 반응시약 첨가량을 20%로 증가시킨 경우에는 실험구에서 설계한 4%(w/w)의 Na_2SO_4 첨가량 및 24 시간의 반응범위 내에서 양이온화 반응의 최적점을 찾을 수 없어 water-slurry process에 의한 고치환 양이온성전분의 생산은 산업화에 문제점이 있음을 입증하였다. 설계된 실험구내에서 찾은 최적 반응 조건은 호화역제제를 1.99%(w/w) 첨가하고, 추가로 첨가하는 NaOH를 알칼리호화개시농도(AGIC)보다 5.73 meq/g-starch 만큼 높게

조절할 경우 가장 높은 반응효율을 얻을 수 있었으며 이때의 예상 반응효율은 57.37%로 치환도로 환산할 경우 0.0642의 값이다.

참고문헌

- Barret LF. 1997. MicroCAT starches for the wet end. Paper Technol. 38: 55-58.
- Beaudoin R, Gratton R, Turcotte R. 1995. Performance of wet-end cationic starches in maintaining good sizing at high conductivity levels in alkaline fine paper. J. Pulp. Paper Sci. 21: J238-J243.
- Cardwell CG, Wurzburg OB. 1957. Ungelatinized tertiary amino alkyl ethers of amylaceous materials. U.S. patent 2,813,093.
- Carr ME, Bagby MO. 1981. Preparation of cationic starch ether : a reaction efficiency study. Starch 33: 310-312.
- Cho SC. 2001. Studies on the alkali gelatinization and cationization of corn starch. Ph. D. thesis, Yonsei University, Seoul, Korea.
- Cho SC, Shin HH, Cha YH, Pyun YR. 2007. Alkali gelatinization of corn starch suspension. Korean J. Food Sci. Technol. 2: 169-174.
- Georgeson MJ. 1986. Cationic starch improves sizing and retention. Paper Technol. 27: 178-180.
- Glittenberg D. and Becker A. 1997. Cationic starches for surface sizing : the better solution. Paper and Tim. 79: 240-243.
- Heinze T, Haack V, Rensing S. 2004. Starch derivatives of high degree of functionalization. 7. Preparation of cationic 2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride starches. Starch 56: 288-296.
- Hellwig G, Bischoff D, Rubo A. 1992. Production of cationic starch ethers using an improved dry process. Starch 44: 69-74.
- Hoover R, Sosulski FW. 1986. Effect of cross-linking on functional properties of legume starches. Starch 38: 149-155.
- Kenneth WK. 1967. Quaternary ammonium starch ethers and process of preparation. US Patent 3,336,292.
- Khalil MI, Aly AA. 2002. Preparation and evaluation of some cationic starch derivatives as flocculants. Starch. 54: 132-139.
- Komiya T, Nara S. 1979. The study on physico-chemical properties of cationic starches. Part I. Physico-chemical Properties of Cationic Aminoethyl Ether Derivatives of Starches Obtained from the Different Sources. J. Jap. Soc. Starch Sci. 26: 23-29.
- Kweon MR, Bhirud PR, Sosulski FW. 1996. An aqueous alcoholic-alkaline process for cationization of corn and pea starches. Starch 48: 214-220
- McPherson R. 1989. Preparation and use of corrugating adhesive made without borax. Tappi J. 72: 135-138.
- Medcalf DG, Gilles KA. 1965. Wheat starches. I. Comparison of physiochemical properties. Cereal Chem. 42: 558-568.
- Nachtergaele W. 1989. The benefits of cationic starches for the paper industry. Starch 41: 27-31.
- Paschall EF. 1959. Starch ethers containing nitrogen and process for making the same. US Patent 2,876,217.
- Procter A. 1991. Cationic starches-their role in wet-end technology. Paper Technol. 32: 30-31.
- Quan Y, Kweon MR, Sosulski FW. 1997. Effect of cross linking on functional properties of cationic corn starch. Starch 49: 458-464.

- Radosta S, Vorweg W, Ebert A, Begli AH, Grlc D, Wastyn M. 2004. Properties of low-substituted cationic starch derivatives prepared by different derivatisation processes. *Starch* 56: 277-287.
- Taizo M. 1990, Characteristics, function and application trend of starches. *Getggn Food Chem.* 11: 35-40.
- Ulbrich M, Radosta S, Kieler B, Vorweg W. 2012. Interaction of cationic starch derivatives and cellulose fibres in the wet end and its correlation to paper strength with a statistical evaluation. *Starch* 64: 972-983.
- Vihervaara T, Bruun HH, Backman R, Paakkanen M. 1990. The effect of different methods of cationization on the starch granule and its gelatinisation product. *Starch* 42: 64-68.
- Wurzburg OB. 1986a. Forty years of industrial starch research. *Cereal Food World* 31: 897-903.
- Wurzburg OB. 1986b. Introduction. In: Wurzburg OB(ed.), *Modified Starches; Properties and Uses*. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, USA, pp. 13-15.
- Yook C, Sosulski F, Bhirud PR. 1994. Effect of cationization on functional properties of pea and corn starches. *Starch* 46: 393-399.