

## 양이온성 로진 에멀션의 응결현상이 도공층의 잉크흡수성에 미치는 영향

박 철 옹<sup>\*1</sup> · 이 학 래<sup>\*1</sup>

### Coagulation of Cationic Rosin Emulsion and its Effect on Ink Receptivity of Coating Layer

Chul Woong Park<sup>\*1</sup> and Hak Lae Lee<sup>\*1</sup>

#### ABSTRACT

The phenomenon of decrease in sizing efficiency when the stock temperature is increased is well recognized as summer sizing, and this is believed to be caused by uneven distribution of sizing agents on paper surface most often incurred by coagulation of sizing agents. When unevenly sized paper is used as coating base stock, nonuniform consolidation of the coating layer may result, which, in turn, causes uneven distribution of binder on coating surface. This causes nonuniform ink absorption to produce print mottle.

In this study the effects of simple or polymeric electrolytes, storage temperature and time on the coagulation of cationic dispersed rosin size were investigated using a turbidity measurement method which was verified to correlate well with the particle size of rosin emulsion or its coagulates. Handsheets sized with rosin dispersions coagulated under various conditions were prepared and their sizing degree and coated paper properties including gloss and ink density were examined. The relationship between the sizing nonuniformity of coated papers and its ink absorption property was evaluated.

Turbidity of rosin emulsion increased as the storage temperature and time were increased. Addition of simple or polymeric electrolytes caused reduction in  $\zeta$ -potential of the rosin dispersion and accelerated the coagulation tendency substantially. Reversion of the  $\zeta$ -potential of rosin dispersion, however, did not occur when coagulation was induced with simple electrolytes. On the other hand, addition of an anionic polyelectrolyte reversed the  $\zeta$ -potential of the flocculated rosin dispersion. This indicated that electrical double layer compaction and bridging flocculation were coagulation mechanisms for simple and polymeric electrolytes, respectively. Sizing degree decreased as coagulation of rosin was increased.

Paper gloss, ink gloss and ink density were increased when sizing degree of base stock was increased most probably due to prevention of base paper swelling and increased binder

\*1. 서울대학교 농업생명과학대학 임산공학과 (Department of Forest Products, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Suwon, 441-744, Rep. of Korea)

migration to coating surface. This suggested that uneven printing ink density occurred when uneven sizing development was induced by coagulation of rosin particles.

## 1. 서 론

미립의 안료와 바인더로 구성된 도공지는 표면 평활성이 우수할 뿐 아니라 도공층 표면과 내부에 수 많은 미세공극을 함유하고 있어 비도공지에 비해 인쇄적성이 우수한 장점을 가지고 있다. 하지만 이를 달리 말하면 도공지의 표면 평활성이나 도공층의 표면 혹은 내부의 공극 구조가 불균일할 경우 우수한 인쇄품질을 얻기가 어렵다는 것을 의미한다. 이러한 도공지의 인쇄 불균일의 원인으로는 도공량과 도공층 구조의 불균일, 바인더 마이그레이션에 의한 도공 표면의 바인더 함량 불균일 등을 들 수 있다. 하지만 이러한 문제의 근본 원인으로는 다시 원지의 지합 불량과 부위에 따른 원지의 액체 흡수특성 불균일을 지적할 수 있다. 따라서 우수한 품질의 도공지와 도공판지를 제조하기 위해서는 전 표면에 걸쳐 균일한 지합과 액체 흡수특성을 지닌 원지 제조 기술이 요청되고 있다. 특히 원지의 내부 사이즈도를 낮게 관리하고 있는 아트지 원지와는 달리 포장용지로 주로 사용되는 백판지 원지는 최종 제품의 수분 침투를 억제하기 위하여 사이즈도가 높은 상태로 제조되고 있으므로 인쇄적성 향상을 위해서는 사이즈도를 균일하게 유지시키는 것이 매우 중요하다.

하지만 최근들어 원료절감과 용수절약을 위한 백판지 제조 공정의 폐쇄화가 진행됨에 따라서 인쇄모듈을 비롯한 도공 백판지의 인쇄 품질 저하가 빈번히 나타나고 있다. 인쇄 모듈이란 도공층의 불균일한 잉크 수리성이나 잉크 전이량 변이에 의해 인쇄면 상에 수 mm 정도의 인쇄 놓임 차이가 발생하는 인쇄불량을 말한다. 따라서 국내 제지산업의 경쟁력 강화를 위해서는 공정 폐쇄화에 수반되어 나타나고 있는 이러한 인쇄 모듈에 대한 원인과 해결책이 시급히 구명되어야만 할 것이라 믿어진다.

이와 같은 인쇄 모듈이 발생하는 한 원인은 초기공정의 폐쇄화에 따른 초기계의 온도 상승과 초기계 내 이온성 물질의 농도 상승에 의해 사이즈제를 비롯한 각종 첨가제의 거동이 변화하기 때문이라 생각된다. 즉 자료의 온도와 자료 내의 전해질 농도가 상승함에 따라서 사이즈제의 안정성이

저하되어 응결 혹은 응집되고, 이는 다시 원지 상에서의 사이즈제 분포의 불균일을 초래함으로써 사이즈도 및 도공층 구조의 불균일화를 유발시켜 결과적으로 인쇄모듈 발생으로 연결되는 것으로 추측된다. 하지만 원지의 사이즈도 변이가 도공지의 인쇄적성 변화에 미치는 영향에 대해서는 아직 체계적인 연구가 미흡한 실정이다.

본 논문에서는 고폐쇄화 공정에서 발생하는 사이즈제의 응결현상이 원지의 사이즈도 불균일을 초래하고 이것은 다시 도공지의 인쇄품질 저하에 직접적인 원인이된다는 가설을 입증하기 위해 양이온성 로진 에멀션 사이즈제의 응결 현상과 이에 따른 사이즈도 불균일성 유발 현상 및 도공층의 잉크흡수성 변이와의 관련성을 조사하였다. 이를 위해 먼저 고폐쇄화 초기공정에서 나타날 수 있는 자료 온도와 전해질 농도의 상승이 양이온성 로진 에멀션 사이즈제의 응결에 미치는 영향을 조사함으로써 온도 변화 및 전해질 첨가에 대한 로진 에멀션의 안정성을 평가하였으며, 응결 정도가 다른 양이온성 로진 에멀션 사이즈제로 사이징한 원지를 이용하여 제조한 도공지의 잉크흡수성과 광학적 특성을 평가하였다. 또 도공원지의 사이즈도 불균일성과 도공층의 잉크흡수 불균일성 간의 상관관계를 구명하기 위해 패턴 사이징 방식을 활용하여 분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2. 1 공시재료

본 연구에서는 사이즈제의 응결 현상과 이에 따른 도공지의 잉크 흡수성 변이를 조사하기 위해 고형분 35%의 양이온성 로진 에멀션 사이즈제를 공시 사이즈제로 사용하였다. 사이즈제의 화학적 안정성을 평가하기 위한 전해질로는 농도 0.5 M 인  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  수용액을 사용하였으며, 고분자에 대한 안정성을 평가하기 위해 음이온성 폴리아크릴아미드(A-PAM)를 응집제로 사용하였다. 로진 사이즈제의 정착제로는 알람을, 펄프로는 활엽수 표백 크라프트 펄프를 공시 재료로 사용하였다.

도공원자로는 산성 초지된 평량  $90\text{ g/m}^2$ 의 원지를 사용하였다. 또 도공안료로는 1급 백토인 Astra-glaze를, 백토용 분산제로는 폴리아크릴레이트형 분산제를, 도공용 바인더로는 고형분 48%의 양쪽성 S/B 라텍스를 사용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 양이온성 로진 에멀션 사이즈제의 응결 현상 분석

전해질로 선택한  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 의 0.5M 수용액 일정량을 로진 에멀션에 가하고 중류수로 희석하여 전해질의 농도가 0.4 M, 0.04M, 0.004M, 0.0004M인 로진 에멀션을 준비하였다. 또 농도 1%인 A-PAM 용액과 중류수를 이용하여 A-PAM의 최종 농도가 0.8%, 0.08%, 0.008%, 0.0008%인 로진 에멀션을 준비하였다. 입도분석용 로진 에멀션의 고형분은 0.1%가 되도록 하였으며, 탁도 및  $\zeta$ -전위 측정을 위해서는 로진 에멀션의 고형분이 0.01%가 되도록 희석하였다.

준비된 로진 사이즈제를 20°C, 40°C, 60°C의 조건에서 24, 48, 72시간 동안 보관한 다음 입자의 크기는 입도분석기로, 탁도는 DR-2000으로,  $\zeta$ -전위는 mobility meter로 측정하였다. 또 탁도 측정용 시료를 이용하여 로진 에멀션의 pH를 측정하였다.

### 2.2.2 사이징 및 사이즈제 분포 평가

#### (가) 초지 및 사이즈도 측정

실험실용 Valley beater에 활엽수 표백 크래프트 펄프를 농도 1.8%가 되도록 가한 후 10분간 해리시키고 나서 15분간 고해한 다음 농도가 0.75%가 되도록 희석하였다. 준비된 지료 일정량을 취한 후, 알람을 첨가하여 pH를 5.6이 되도록 조절하고, 여러 조건에서 응결시킨 로진 사이즈제를 전건 펄프에 대해 0.8% 투입한 다음, 2분간 교반하고 실험실용 수초지기로 평량  $80\text{ g/m}^2$ 이 되도록 초지하였다. 초지가 완료된 습지는 프레스에서  $3.5\text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 5분간 압착한 후, 송풍건조기로 15분간 건조시켰다. 건조가 끝난 종이는 105°C의 항온기에서 30분간 경화시키고 나

서 항온항습실에서 24시간 조습처리한 후 허큘레스 사이징 테스터로 사이즈도를 측정하였다.

#### (나) 사이즈제 분포 평가

20°C와 60°C에서 24시간 보관한 로진 에멀션과  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 농도가 0.04 M이 되게 하여 60°C에서 24시간 보관한 로진 에멀션의 첨가량을 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%로 변화시키면서 (가)의 방법대로 초지하여 종이의 사이즈도를 허큘레스 사이징 테스터로 평가하였으며, 그 중 일부는 상온 건조시켜 전자현미경으로 로진 에멀션의 응결 정도를 관찰하였다.

### 2.2.3 도공원지의 제조

농도 0.5%와 1.0%인 로진 에멀션을 No. 3 도공용 로드로 표면 사이징되지 않은 산성 원지 위에 도파하여 사이즈도가 다른 두 종류의 도공원지를 준비하였다. 또, 중류수를 동일한 원지 위에 같은 방법으로 도파하여 로진 에멀션으로 처리되지 않은 원지를 준비하였다. 로진 에멀션 또는 중류수로 처리한 종이는 105°C의 항온기에서 30분간 경화시키고 나서 사이즈도를 측정하였다.

또 한 번의 길이가 1cm인 정사각형 패턴을 지닌 플라스틱 필름을 원지 위에 놓고 No. 3 도공용 로드를 이용해 농도 1.0%의 로진 에멀션을 도파함으로써 사이징 처리가 된 부분의 형태와 위치를 확인할 수 있는 원지를 준비하였다.

### 2.2.4 도공액의 조제 및 도공

#### (가) 도공액의 조제

중류수에 분산제를 0.01 pph 첨가하여 교반한 후  $\text{NaOH}$ 로 pH를 9.5로 조절하고, 교반 속도 3000 rpm의 분산기로 교반하면서 백토를 고형분 70%가 되도록 가하고 30분간 분산시켰다. 분산된 안료 슬러리에 라텍스 바인더 12 pph를 첨가하고 충분히 혼합한 후 도공액의 최종 고형분이 55%가 되도록 조절하였다. 준비된 도공액의 점도를 Brookfield 점도계로 60 rpm에서 측정한 결과 43.5 cPs였다.

#### (나) 도공 및 수퍼캘린더링

준비된 도공액을 도공원지 위에 도공량  $18\text{ g/m}^2$ 되게 도공용 로드를 이용하여 도파하였다. 도파 직후 90°C의 열풍건조기에서 50초간 건

조시켰다. 건조된 도공지를  $25 \times 30 \text{ cm}^2$ 로 재단한 후 실험실용 수퍼캘린더를 사용하여 선압 100 kg/cm의 조건으로 1회 수퍼캘린더링하였다. 수퍼캘린더링 시 롤의 온도는 20°C였다.

### 2.2.5 도공지의 분석

도공지의 표면 거칠기와 광택도를 각각 Parker-Print Surf 및 gloss meter로 측정하였다. 인쇄광택은 RI 인쇄적성 시험기로 도공지에 적색잉크를 인쇄한 후 측정하였으며, 백색도 측정을 통해 K&N 잉크흡수성을, Macbeth사의 Ink densitometer를 이용하여 Croda 잉크의 흡수성을 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 양이온성 로진 에멀션 사이즈제의 응결

#### 3.1.1 응결된 로진 에멀션의 입도와 탁도의 상관관계

온도, 저장시간 및 전해질 농도 등을 변화시킨 다양한 조건 하에서 응결된 로진 에멀션의 탁도와

입도를 측정하여 Fig. 1에 도시하였다. 여기에서 보는 바와 같이 로진 에멀션의 입자 크기가 증가 할수록 탁도는 직선적으로 감소하였다. 탁도는 입자에 의한 빛의 산란과 밀접한 관계를 가지고 있다. Mie의 이론에 의하면 입자의 크기가 빛의 파장의 1/2보다 작을 경우에는 입자 크기가 커질수록 빛의 산란이 증가하므로 입자의 크기에 비례하여 탁도가 증가하지만, 입자의 크기가 빛의 파장의 1/2보다 클 경우에는 입자 크기가 커질수록 빛의 산란이 감소하므로 탁도는 입자의 크기에 반비례하여 감소한다.<sup>1)</sup> 본 실험에서 탁도 측정에 사용된 빛의 파장은 450nm였으며, 로진 에멀션 입자의 크기는 1 $\mu\text{m}$  이상이었으므로 에멀션 입자의 크기는 탁도 측정에 사용된 빛의 파장의 2배 이상이었다. 따라서 본 연구에 사용된 로진 에멀션 사이즈제의 경우 응결에 의해 입자 크기가 증가함에 따라 광산란이 계속적으로 감소되어 탁도가 저하되는 현상이 관찰되었다.<sup>2)</sup> Fig. 1에 보인 것과 같이 로진 에멀션의 입도와 탁도 사이의  $r^2$ 의 값은 0.82로 높게 나타났다. 이는 본 연구에 사용된 탁도 측정법이 응결에 따른 에멀션 입자의 입경 증가를 평가할 수 있는 적합한 방법임을 보여주고 있다.

#### 3.1.2 온도변화와 전해질 첨가에 따른 로진 에멀션의 응결

저장온도, 전해질의 종류와 농도 변화에 따른 양이온성 로진 에멀션 사이즈제의 탁도 변화를 Figs. 2~5에 나타내었다. 먼저 온도의 영향을 살펴보면 저장온도가 상승할수록 로진 에멀션의 탁도가 감소하여 고온에서 로진 에멀션 입자의 응결이 더욱 심하게 발생함을 알 수 있다. DLVO 이론에 의하면 전기이중층에 의해 콜로이드의 안정성이 유지되기 위해서는 정전기적 반발력과 반데르발스 인력의 합력의 최대값이 입자의 열운동에너지( $kT$ )보다 커야한다.<sup>3)</sup> 따라서 로진 에멀션의 온도가 상승함에 따라 탁도가 감소한 것은 계의 온도 상승이 입자의 열운동에너지를 증가시킴으로써 충돌에 의한 응결을 촉진시켰기 때문이라 해석 할 수 있다.

로진 에멀션에 NaCl을 첨가했을 경우 NaCl의 농도가 증가함에 따라 탁도는 더 크게 감소하였다 (Fig. 2). 이는 NaCl을 첨가한 경우 첨가된 이온 가운데 에멀션의 표면전하와 반대로 하전된

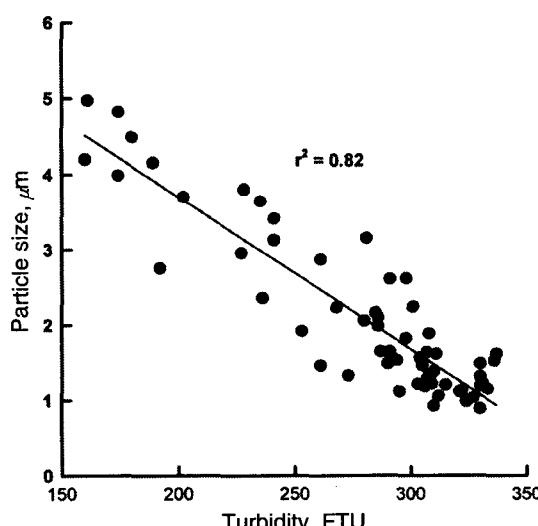


Fig. 1. Correlation between turbidity and particle size of rosin emulsion.

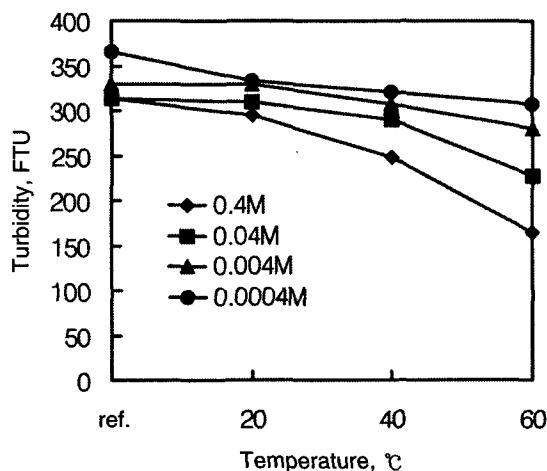


Fig. 2. Effect of storage temperature and  $\text{NaCl}$  concentration on the turbidity of rosin emulsion after 72 hours (ref : 15  $^{\circ}\text{C}$ , after 1 hour).

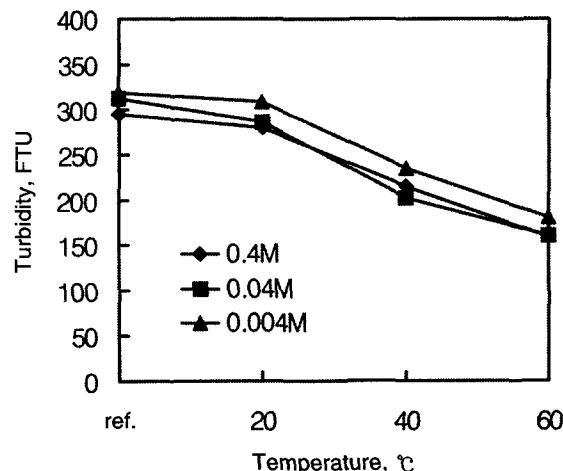


Fig. 3. Effect of storage temperature and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentration on the turbidity of rosin emulsion after 72 hours (ref : 15  $^{\circ}\text{C}$ , after 1 hour).

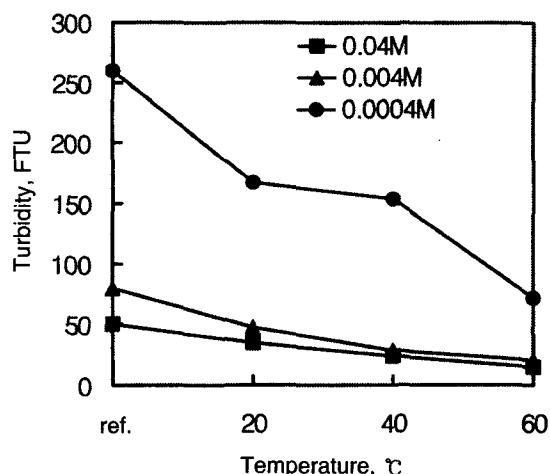


Fig. 4. Effect of storage temperature and  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  concentration on the turbidity of rosin emulsion after 72 hours (ref : 15  $^{\circ}\text{C}$ , after 1 hour).

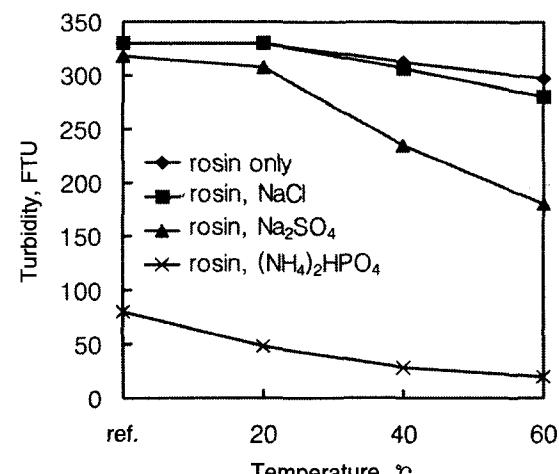


Fig. 5. Effect of electrolytes and storage temperature on the turbidity of rosin emulsion (Electrolytes concentration : 0.004M, treated for 72 hours, ref : 15  $^{\circ}\text{C}$ , after 1 hour).

$\text{Cl}^-$  이온들이 양전하를 띤 로진 에멀션 주위에 집중되어 로진 에멀션의 전기이중층을 압축시킴으로써 에멀션 입자 상호간의 정전기적 반발력을 감소시켜 응결을 촉진시켰기 때문에 해석된다.<sup>4)</sup>

양이온성 로진 에멀션에  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  용액을 투입한 경우에는  $\text{NaCl}$ 을 첨가한 경우보다 탁도 감소가 더 크게 발생하였다(Fig. 3).  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 농도가

0.04M인 경우 60°C에서 72시간이 경과하면 탁도가 160 FTU까지 감소하였다. 이는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 해리에 의해 발생하는  $\text{SO}_4^{2-}$ 이온의 전기이중층 압축 효과가  $\text{Cl}^-$  이온에 비해 크다는 사실을 의미한다.

대이온의 원자가 상승에 따른 전기이중층 압축 효과는 -3가의 대이온을 함유한  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 의

첨가에 따른 탁도변화를 나타낸 Fig. 4에서 다시 확인할 수 있다. 여기에서 보는 것과 같이  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 보다  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 이 탁도 감소효과가 훨씬 크게 나타났다. 특히  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 용액을 0.004 M 이상 투입한 경우에는 15°C에서 1시간 경과한 경우에도 탁도가 80 FTU 이하로 매우 낮게 나타났다.

이것은 2가의  $\text{SO}_4^{2-}$  이온이 1가의  $\text{Cl}^-$  이온보다, 3가의  $\text{PO}_4^{3-}$  이온이 2가의  $\text{SO}_4^{2-}$  이온보다 더 효과적으로 전기이중층을 압축시켜 로진 에멀션의 응결을 촉진시킨다는 것을 보여주고 있다 (Fig. 5).

단순전해질의 경우에는 전해질의 종류와 관계없이 전해질의 농도가 높아질수록 로진 에멀션의 탁도 감소는 더욱 크게 발생하였다(Figs. 2~4). 이는 단순전해질의 농도가 증가하면 에멀션의 전기이중층 압축이 더 크게 발생하여 정전기적 반발력이 약해지므로 에멀션 입자의 응결이 심해진 때문이다. 그러나, 전해질의 첨가량을 증가시켜도 로진 에멀션 표면 전하의 역전과 이에 따른 안정성 상승현상은 관찰되지 않았다. 이는 단순전해질은 원자거나 농도가 높은 경우라도 로진 에멀션의 표면전위를 역전시키기는 못한다는 것을 의미한다. 이러한 현상은  $\zeta$ -전위를 측정함으로써 확인할 수

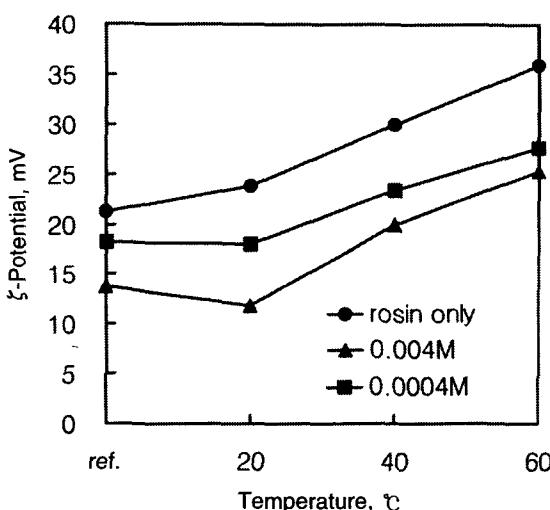


Fig. 6. Effect of storage temperature and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentration on the  $\zeta$ -potential of rosin emulsion (ref : 15°C, after 1 hour).

있었다. Fig. 6에서 보는 것과 같이 첨가된 전해질의 농도가 증가할수록 로진 에멀션 입자의  $\zeta$ -전위는 감소하였으나 반대 전하로 역전되는 현상은 나타나지 않고 있다.

로진 에멀션의  $\zeta$ -전위의 측정값은 Fig. 6에서 보는 것과 같이 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 이는 응결된 입자의 형태가 완전한 구형이 아니라 구형 입자가 서로 응결되어 불규칙한 형태를 띠고 있음을 시사한다. 즉, 불규칙한 형태로 응결된 로진 에멀션은 단일 입자 상태인 구형 로진 에멀션보다 비표면적이 높기 때문에 입자의  $\zeta$ -전위가 증가된 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 초기공정의 폐쇄화가 진행되어 초기계 내의 이온성 물질의 농도가 증가하거나 치료의 온도가 상승할 경우에는 로진 에멀션의 응결이 촉진되어 입도가 증가한다는 사실을 확인할 수 있었으며 원자 표면상에 불균일한 사이즈제의 분포가 나타날 수 있다는 것이 밝혀졌다.<sup>5)</sup>

### 3.1.3 고분자용액에 의한 로진 에멀션의 탁도 변화

음이온성 고분자인 폴리아크릴아미드(A-PAM)에 의한 로진 에멀션의 탁도 변화는 Fig. 7에 나타내었다.

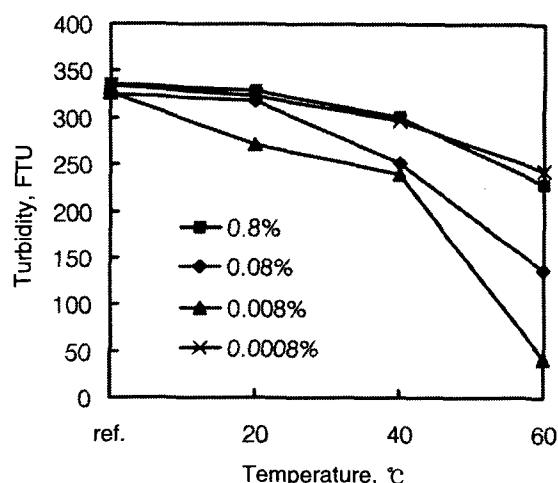
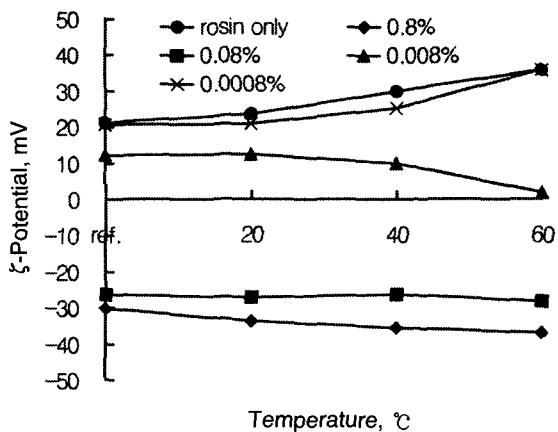
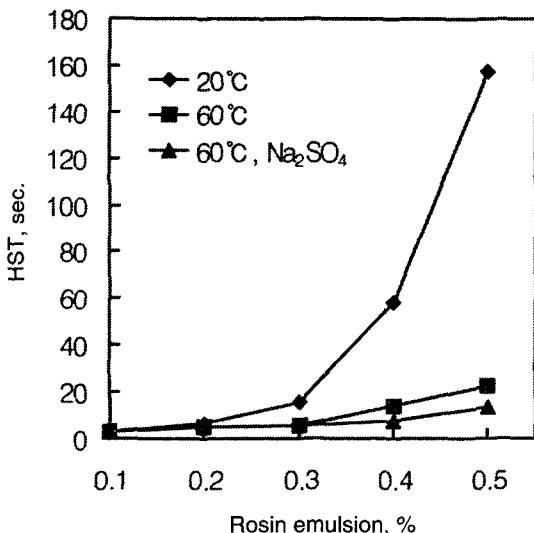


Fig. 7. Effect of storage temperature and A-PAM concentration on the turbidity of rosin emulsion after 72 hours (ref : 15°C, after 1 hour).



**Fig. 8. Effect of storage temperature and A-PAM concentration on the  $\zeta$ -potential of rosin emulsion after 72 hours (ref : 15 °C, after 1 hour).**



**Fig. 9. Sizing degree as a function of rosin emulsion addition.**

음이온성 고분자는 로진 에멀션 입자에 흡착되어 로진 에멀션 입자 사이에 가교를 형성해 응집을 촉진시키므로 0.008%의 첨가수준에서도 높은 응집효과를 나타내었다. A-PAM을 첨가한 로진 에멀션의 탁도는 단순전해질의 경우와는 달리 고분자의 첨가량을 0.008% 이상으로 증가시키면 에멀션 입자의 안정성이 증가하여 탁도가 다시 높아졌다. 고분자가 입자 표면에 과량 흡착되면 흡착된 고분자에 의해 입자의 전하가 역전될 수 있을 뿐 아니라, 흡착된 고분자에 의한 입체 장애로 입자간의 접근이 어려워져 응집 현상이 감소할 수 있다. 이것이 Fig. 7에서 고분자의 첨가량이 0.08% 이상으로 증가한 경우 탁도가 다시 증가된 이유라 생각된다. 이러한 점은 고분자의 농도 변화에 따른 로진 에멀션 입자의  $\zeta$ -전위 변화를 측정한 Fig. 8에서도 확인할 수 있었다.

Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이 A-PAM이 첨가된 로진 에멀션의  $\zeta$ -전위는 A-PAM 첨가량이 0.008%일 때  $\zeta$ -전위의 절대값이 가장 낮게 나타났으며, 첨가량이 0.08%에 도달하면 음전하로 역전되고 0.8%인 경우에는 더욱 큰 음의  $\zeta$ -전위를 나타내었다. 따라서 Fig. 7에서 탁도 감소 폭이 가장 크게 나타난 고분자 첨가량이 0.008% 이었던 이유는 고분자에 의한 응집이 가장 효과적으로 나타났기 때문이라 할 수 있다.

### 3.2 응결된 로진 에멀션 사이즈제에 의한 사이징 효과 비교

다양한 조건에서 응결된 로진 사이즈제로 사이징한 종이의 사이즈도를 Fig. 9에 나타내었다.

여기에서 볼 수 있는 바와 같이 20°C에서 보관한 로진 에멀션으로 사이징한 종이는 사이즈제가 0.3% 이상 첨가될 경우 사이즈도가 급속하게 증가하였으나, 60°C에서 처리한 로진 에멀션으로 사이징한 종이는 로진 에멀션이 0.4% 이상 첨가되어야만 사이즈도가 서서히 나타나기 시작하였고,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 농도 0.04M, 온도 60°C의 조건에서 처리한 로진 에멀션으로 사이징한 종이는 사이즈도가 거의 나타나지 않았다. 이는 온도 증가와 전해질의 첨가에 의해 발생한 로진 에멀션의 응집으로 인해 로진 입자가 종이의 표면에 고르게 분포하지 못한 것이 원인의 하나였다고 생각되었다. 이와 같은 사실을 확인하기 위해 Fig. 9와 같은 조건에서 준비된 로진 사이즈제를 0.5% 첨가하여 사이징한 종이의 전자현미경 사진을 촬영하고 이를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10(a)에서 보는 것과 같이 20°C에서 처리한 로진 에멀션으로 사이징한 종이 표면에는 직경 1.6  $\mu\text{m}$  정도의 로진 에멀션이 비교적 고르게 분포하고 있었다. 하지만, 60°C에서 처리한 로진 에멀션의 경우에는 Fig.

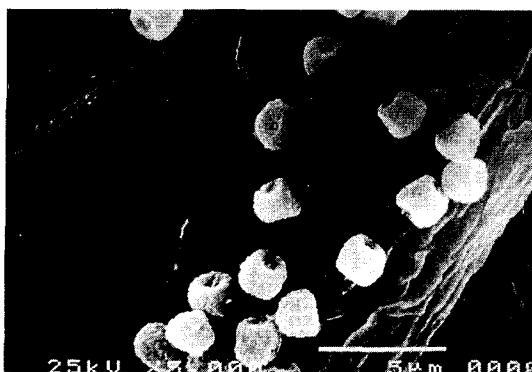


Fig. 10 (a). SEM of uncured rosin sized sheet surface with rosin emulsion coagulated for 72 hours at 20°C.

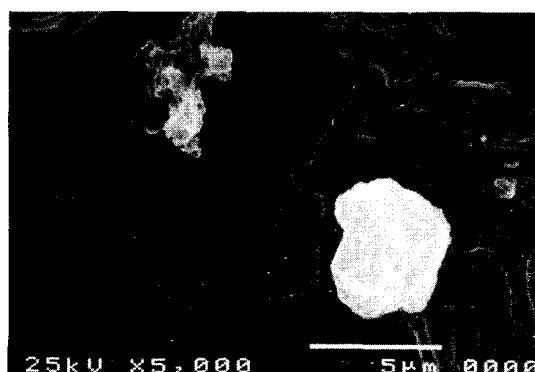


Fig. 10 (b). SEM of uncured rosin sized sheet surface with rosin emulsion coagulated for 72 hours at 60°C.



Fig. 10 (c). SEM of uncured rosin sized sheet surface with rosin emulsion coagulated for 72 hours with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at 60°C.

10의 (b)와 (c)에서 보는 것과 같이 직경이  $5\text{ }\mu\text{m}$  혹은 그 이상으로 커진 로진 입자가 불균일하게 분포하고 있었다. 이를 통하여 응결된 로진 에멀션을 이용할 경우 사이즈도가 저하된 이유의 하나로 사이즈제의 불균일한 분포를 지적할 수 있음이 확인되었다.<sup>5,6)</sup>

Table 1에는 20°C에서 24시간 동안 처리한 로진 사이즈제를 0.1% 첨가하여 사이징한 종이의 사이즈도를 나타내었다.

Table 1에서 보는 것과 같이 이온성 물질의 투입에 따라 종이의 사이즈도는 크게 저하되었다. 특히 탁도 측정 시 응결이 심했던 처리 조건일수록 사이즈도가 낮게 나타났다. 이러한 사이즈도

Table 1. HST of sized sheets with rosin emulsion coagulated with electrolytes for 24 hours at 20°C

Coagulation condition	HST(sec.)
Control	187.1
$\text{Na}_2\text{SO}_4(0.004\text{M})$	37.2
A-PAM(0.008%)	16.4
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(0.004\text{M})$	8.3

저하는 로진 사이즈제의 응결이 심할수록 로진 사이즈제가 균일하게 분포하지 못하기 때문이라는 사실을 재확인시켜 주고 있다.

### 3.3 원지의 사이즈도에 따른 도공지의 성질 변화

표면 사이징되지 않은 산성 도공원지에 농도를 달리한 양이온성 로진 에멀션 사이즈제를 표면 도피한 결과 도피에 사용된 사이즈제의 농도가 0.5%, 1.0%로 증가함에 따라 Fig. 11에서 보는 것과 같이 사이즈도가 증가하였다. 즉 Fig. 11에서 보는 것과 같이 본 연구에 사용된 원지 자체의 사이즈도는 30초 정도로 약간 내부 사이징 되어 있었으나 농도 0.5%와 1.0%인 로진 에멀션의 표면 처리를 통하여 원지의 사이즈도를 각각 45초와 86초로 증가시킬 수 있었다.

이와 같이 준비된 세 종류의 원지에 도공한 후

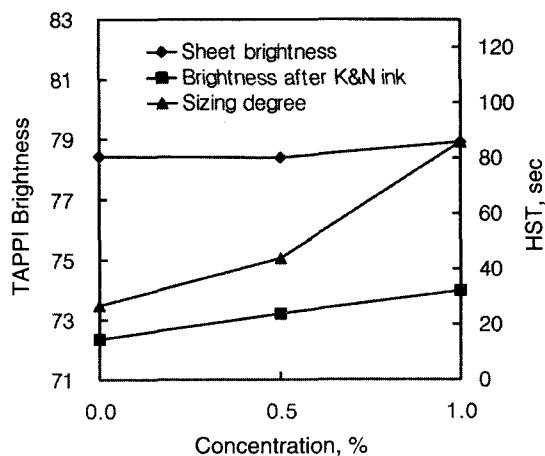


Fig. 11. Effect of rosin emulsion concentration on HST and brightness.

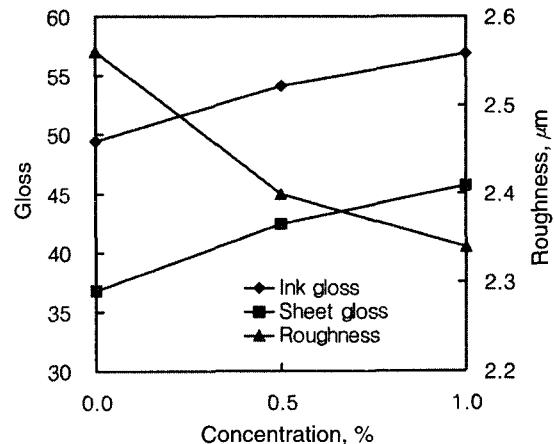


Fig. 12. Effect of surface application of rosin emulsion on roughness and gloss of coated sheets.

도공지의 백색도와 K&N 잉크 흡수 후의 백색도를 측정하여 Fig. 11에 함께 나타내었다. 여기에서 보는 것과 같이 도공원지의 사이즈도가 증가함에 따라 도공지의 백색도는 거의 일정하게 유지되었으나 K&N 잉크흡수 후의 백색도는 증가하는 경향을 나타내었다.

도공액이 원지에 도피되면 먼저 원지로의 탈수가 이루어지며, 이 과정에서 도공액 내의 바인더도 함께 이동하게 된다. 이후 도공층의 건조가 시작되면 도공층 표면으로부터의 증발되는 수분과 함께 도공층 표면으로 바인더가 이동하게 된다.<sup>7)</sup> 따라서 만약 원지의 사이즈도가 증가하면 건조 전 발생하는 원지로의 흡수가 감소하므로 사이즈도가 낮을 때보다 더 많은 양의 바인더가 도공층 표면으로 이동하게 되어 도공층의 공극이 감소된다.

K&N 잉크는 도공층의 안료와 안료 사이에 형성된 공극을 따라 흡수되므로 만약 도공층 표면의 바인더 함량이 높다면 도공층의 공극률이 저하하여 잉크의 흡수속도가 저하된다.<sup>8)</sup> 따라서 사이즈도가 높은 원지에 도공할 경우에는 도공층 표면에는 더 많은 양의 바인더가 존재하게 되어, K&N 잉크의 침투를 저하시키므로 백색도가 높게 나타나게 된다고 해석할 수 있다.<sup>9)</sup>

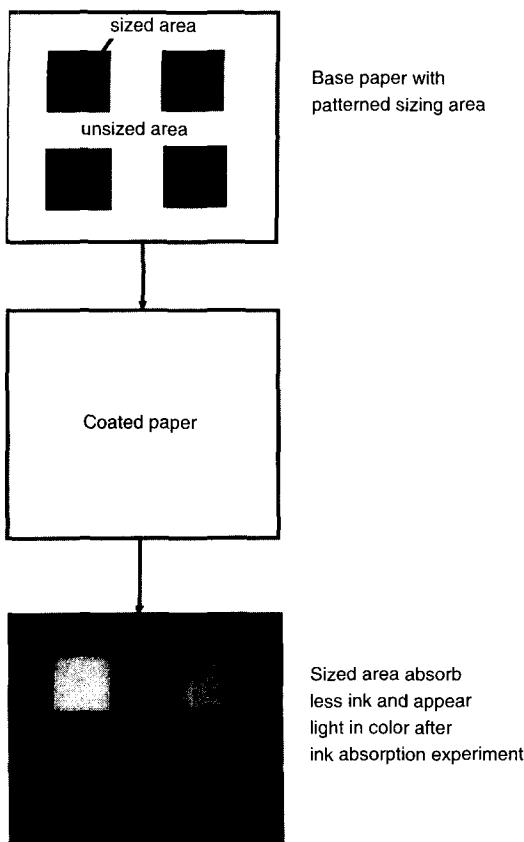
표면거칠기와 밀접한 관련을 갖고 있는 도공지의 광택도는<sup>10)</sup> Fig. 12에서 보인 바와 같이 사이즈도가 증가할수록 증가하였다. 본 연구에 사용된 도공안료인 백토는 판상형이므로 FCC에 도달하는 시간이 길수록 도공지 표면과 평행하게 배열하는

경향이 커지며, 이에 따라 도공지의 표면거칠기와 광택도가 달라지게 된다.<sup>11)</sup> 사이즈도가 증가해 원지의 흡수성이 감소하면 FCC 도달시간이 증가하므로 결과적으로 백토가 표면과 평행하게 배열되는 경향이 증가하여 도공지의 거칠기가 감소하고 이에 따라 광택도가 증가한 것으로 생각된다. 또, 사이즈도가 높은 원지의 경우 원지로의 수분흡수가 감소함으로써 원지의 팽윤을 감소시킨 것도<sup>12)</sup> 도공 표면의 표면평활성과 광택도가 증가한 원인으로 판단된다.

### 3.4 사이즈도 변이에 따른 도공지의 잉크 흡수성 변화

도공원지에 패턴을 주어 로진 사이즈제를 도피하고 이 위에 도공한 도공지의 잉크 흡수성을 조사한 결과 사이징 시의 패턴과 잉크 흡수에 따라 도공지 표면에 나타난 패턴이 완전히 일치하였다. 특히, 사이징된 부분보다 사이징되지 않은 부분의 Croda 잉크 흡수가 크게 나타나 육안으로도 명확한 정사각형 패턴을 인식할 수 있었다. 이와 같은 현상은 사이즈도의 불균일은 곧 도공지의 잉크 흡수성 변이와 직결되어 있음을 명백히 보여 주는 것이다(Fig. 13).

로진 사이즈제가 도피된 정사각형 안의 K&N 잉크 흡수 후의 백색도는 로진 사이즈제가 도피되



**Fig. 13. Ink absorption pattern of pattern sized base paper.**

**Table 2. Brightness and ink density of pattern sized samples**

	Brightness after K&N ink absorption	Croda ink density
Unsized area	71.74	0.65
Sized area	72.15	0.47

지 않은 부분보다 높게 나타났다(Table 2). 이것은 사이즈도의 변화에 따른 K&N 잉크 흡수 후의 백색도 변화(Fig. 11)와 같은 결과이다. Croda 잉크밀도는 사이즈제가 도피되지 않은 부분이 사이즈제가 도피된 부분보다 더 높게 나타났다(Table 2). 이것 역시 사이즈도가 낮은 원지 위에 형성된 도공층의 잉크 흡수성이 더 높다는 사실을 의미한다.

이런 결과를 통해 같은 도공원지에 사이즈도가 높은 부분과 낮은 부분이 존재할 때 원지의 사이즈도의 차이로 인해 도공지의 잉크 흡수성이 달라짐을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

양이온성 로진 에멀션 사이즈제의 응결과 이러한 응결에 의한 사이즈도 저하 현상이 도공지의 잉크흡수성과 표면거칠기에 미치는 영향을 평가한 결과는 다음과 같다.

양이온성 로진 에멀션 사이즈제는 온도가 높을 수록, 전해질의 농도가 높을수록, 첨가된 전해질로부터 발생된 대이온의 원자가가 클수록 응결이 심하게 발생하였다. 이러한 사이즈제의 응결 현상은 사이즈도의 저하를 유발하였다. 음이온성 고분자는 단순전해질과 달리 첨가량이 증가함에 따라 응집이 증가한 후 다시 감소하였다. 단순전해질과 고분자전해질의 응결 메카니즘이 다르다는 사실을 제타 전위 측정을 통해 증명하였다.

사이즈도가 높아질수록 도공층의 잉크흡수성은 감소하였고, 도공지의 표면거칠기는 개선되었다. 또, 패턴을 주어 동일한 종이 위에 사이징 처리를 한 부분과 사이징 처리를 하지 않은 부분을 공준하게 한 후 도공을 한 도공지의 잉크흡수성은 사이징된 부분에서 낮게, 사이징되지 않은 부분에서는 높게 나타났다. 이것을 통해 응결에 의해 로진 사이즈제가 원지 위에 불균일하게 분포되면 도공지의 잉크 흡수성 변이를 일으켜 인쇄모를 유발할 수 있음을 증명하였다.

이러한 로진 사이즈제의 응결에 의한 영향을 감소시키기 위해서는 과량의 사이즈제를 첨가해 사이즈도를 증가시키는 방법보다는 사이즈제의 보류를 향상시켜 사이즈도를 높임으로써 초기계 내에 사이즈제가 장시간 노출되는 것을 방지하는 것이 필요할 것으로 생각된다. 더 근본적으로는 로진 에멀션의 응结을 방지하기 위해 보다 안정성이 우수한 로진 에멀션 사이즈제의 개발이 필요하다고 생각된다.

#### 인용문현

1. Akker, V. D., Optical aspects of coating

- pigments, in 'Physical Chemistry of Pigments in Paper Coating,' TAPPI Press, Atlanta, GA, p.346(1977).
2. Marton, J., and Jarnel, D. D., ESPRI Report, Empire State Paper Research Institute, p.9 (1987).
  3. Shaw, D. J., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworth-Heinemann Ltd., p.21(1992).
  4. 이학래 외, 제지과학, 광일문화사, p.178(1996).
  5. Eklund, D., Paper Chemistry, DT Paper Science Publications, p.203(1991).
  6. Gess, J. M., Tappi J., 72(7):77(1989).
  7. Stanislawska, A. and Lepoutre, P., 1995 TAPPI Coating Conference Proceedings, p. 67, TAPPI Press, Atlanta, GA.
  8. Garey, C. L., 1982 TAPPI Coating Conference Proceedings, p.117, TAPPI Press, Atlanta, GA.
  9. Lepoutre, P., Tappi, 59(12):70(1976).
  10. 박시한, 신동소, 펠프종이기술, 28(2): 7(1996).
  11. Lepoutre, P., Tappi, 61(5):51(1978).
  12. Watanabe, J. and Lepoutre, P., 1982 TAPPI Coating Conference Proceedings, p.181, TAPPI Press, Atlanta, GA.