

## 종이 표면 사이즈 프레스용 전분의 적용에 관한 연구

- 표면 사이즈용 전분이 백상지 품질에 미치는 영향 -

윤지영<sup>1)2)</sup> · 이용규<sup>2)†</sup>

(2002년 1월 14일 접수; 2002년 4월 25일 채택)

### Studies on the Application of Starch for Paper Surface Sizing(Ⅲ)

- The influence of surface sizing treatment with starch on the quality  
of uncoated printing paper -

Jee-Young Yoon<sup>1)2)</sup> and Yong-Kyu Lee<sup>2)†</sup>

(Received on January 14, 2002; Accepted on April 25, 2002)

#### ABSTRACT

Starch dissolved in paper-mill wastes, either as a result of poor retention on the paper web or recycling of surface-treated broke, was a major pollutant. Laboratory tests were performed by using different kinds of starch as a surface treatment. It was concluded that the use of cationic starch can positively affect the level of starch dissolved in liquid effluents. When cationically modified starches were used for surface sizing, the starch was tightly bound to the paper fibers, it was not removed during the repulping of broke.

The result of mill trial in fine paper manufacture for the application of low-viscosity cationic starches used in size press reduced COD load in the effluents and increased One Pass Retention. It had been found that when cationic starch used as a surface sizing agent, more starch was retained on or near the surface of the sheet than with conventional oxidized starches. Thus surface strengths and quality were improved. In addition it is possible to maintain the desired level of starch penetration into the fiber net and improve porosity, opacity and brightness. In contrast, in most cases, dusting problems are notably eliminated.

Cationic surface sized starch improved black and color ink-jet print quality in terms of feathering and

1) 대상주식회사 중앙연구소(R&D Center, Daesang Corp., 125-8, Pyokyo-Ri, Majang-Myun, Ichon-City, Kyougki-Do 467-813, Korea)

2) 강원대학교 산림과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea).

† 주저자(Corresponding author): ykLee@kangwon.ac.kr

optical density of the print image. These improved properties were believed to be due to a combination of fiber bonding and surface orientation more uniform starch concentration on the paper surface was resulted. Moreover cationic charges in the paper surface lend themselves excellently to fix ink jet ink anionic in nature.

**Key words:** Surface sizing, Recycle system, Cationic starch, Oxidized starch, Dust, Opacity, Brightness, One pass retention, COD, ink-jet print quality

## 1. 서론

표면 사이징은 기본적으로 전분을 이용한 필름을 종이 표면에 형성하여 종이 표면의 공극 크기를 줄여 인쇄잉크 등과 같은 액체의 침투 속도를 늦추며 펄프 섬유와 안료간의 바인더로 작용하여 종이 강도와 스티프니스(stiffness)를 개선시켜주는 것을 목적으로 한다. 그 결과 종이 표면에 전분 사이징을 통해 종이의 인쇄적성이 향상되고 종이의 표면 적성과 강도 등의 물리적 특성을 향상시키며, 아울러 지분 발생이 감소되고 종이의 보관이나 가공중에 발생하는 켄이나 커크링(cockle)을 억제하여 치수 안정성을 향상시킬 수 있다.<sup>1)</sup>

현재 국내에서 널리 사용되는 표면 사이징용 전분으로는 산화전분과 자가변성용 일반전분이 있다. 자가변성용 전분은 효소나 APS로 전분 사슬 길이를 적당한 점도로 잘라주는 것으로 전분 호액의 노화가 쉽게 일어나고, 이물 발생에 따른 공정상의 문제를 일으키는 경향이 있다. 또한 전분 사슬 길이가 당(sugar) 범위 내로 짧게 잘라지는 부분이 생겨서 필름 형성 능력을 감소시키고, 물에 대한 저항력이 저하되어 사이징 효과가 저하되는 경향을 나타낸다<sup>2)</sup>. 산화전분은 전분회사에서 산화제를 이용하여 전분의 점도를 사용자의 요구에 따라 조절한 것으로 water holdout이 개선되고 자가변성용 전분보다는 호화 안정성이 개선되지만, 최근 초지기의 고속화에 따른 전분 점도가 낮아지는 추세로 인하여 전분이 종이 내부로의 침투가 많이 일어나 전분 필름 강도가 약해지며 표면 강도 향상 효과가 적고 종이의 광학적 특성을 저하시키는 단점을 지니고 있다.<sup>2,3)</sup> 또한 약 10~20% 정도 사용되는 파지의 재활용시 펄프 섬유에 흡착되지 않는 전분으로 인해 백수내의 COD 및 BOD를 증가시키는 원인이 된다.

따라서 본 연구에서는 펄프 섬유와의 반응성이 높은 양성전분의 양이온 치환도 및 점도를 사이즈 프레스에 적합하게 조절하여 백상지 제조업체의 사이징 공정에 적용하여 그 결과를 산화전분과 비교 분석하였다. 결과분석 항목으로는 파지 재활용에 따른 백수내 COD와 보류도 등의 백수 시스템의 변화와 종이 표면에서

의 전분 필름 형성 차이에 따른 종이의 표면 강도와 지분 발생 정도 및 광학적 특성 변화를 측정하였고 또한 잉크젯 용지의 인쇄적성 변화도 관찰하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 전분 특성

본 공정 적용실험에 사용된 전분은 산화·양성전분(carboxyl starch amine ether)으로 옥수수 일반전분에 산화반응과 양성전분을 실시하여 제조하였다.

전분은 산화반응을 시켰을 때 전분 입자의 비결정 부분의 전분 분자는 산화반응과 더불어 분해반응을 일으키는데, 산화제의 약 25%는 분해반응에, 약 75%는 산화반응에 소비된다. 산화반응은 Fig. 1과 같이 주로 전분 포도당 분자의 2, 3, 6번 탄소에 존재하는 수산기가 알데하이드기(aldehyde group)나 카르복실기(carboxyl group)로 변환되든지, 케톤기(ketone group)와 같은 카르보닐기(carbonyl group)로 변환

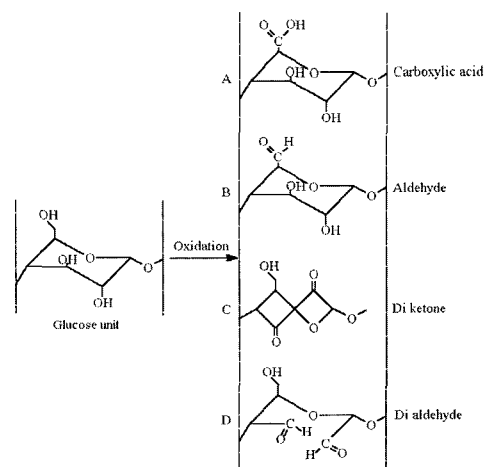


Fig. 1. Oxidation of starch.

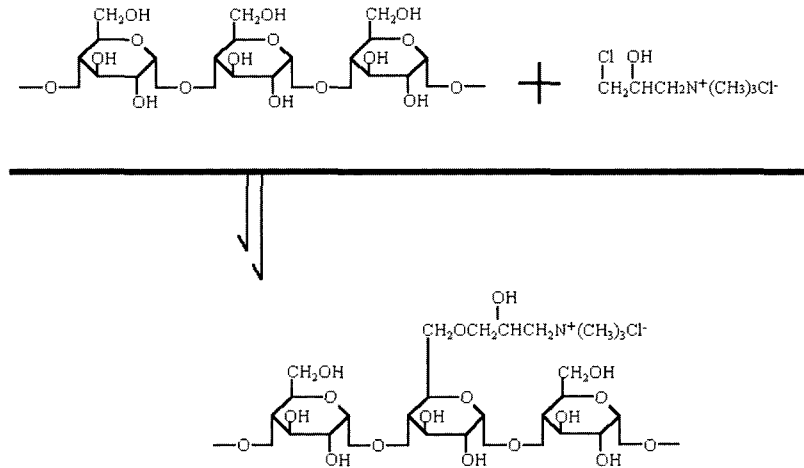


Fig. 2. Cationic modification of starch.

되는 반응 기구를 지낸다. 산화전분은 산화 및 분해 반응 외에 반응하는 동안 전분에 존재하는 불순물(옥수수 전분의 경우 카로텐(carotene), 산토피(xanthophyll) 및 조단백(gluten)의 용해도를 증가시켜 반응 후 세척 과정에서 제거되므로 전분의 백색도가 향상된다.<sup>1,4)</sup>

Fig. 2의 양성전분 반응 기구와 같이 4급 암모늄 화합물을 이용하여 전분에 양이온 관능기를 치환하였다.<sup>5)</sup> 전분에 치환된 양이온 그룹에 의해 펄프 섬유나 안료의 음이온기와 이온간의 친화력을 지니고 이온 결합을 형성할 수 있다. 따라서 양성전분으로 표면 사이즈 처리시 전분의 펄프 섬유와의 친화력으로 인해 종이 내부로의 흡수 보다 표면 잔류가 산화전분 보다 높다. 또한 양이온 치환기에 의해 전분 호액의 아밀로스

Table 1. Specification of starches

Properties	Cationic starch	Oxidized starch
Appearance	white powder	white powder
Moisture(%)	12 ± 2	12 ± 2
pH(10% sol.)	6.0~8.0	6.0~8.0
Brookfield viscosity (at 50°C, 10% conc., cPs)	7~11	7~11
Degree of substitution	0.017 ± 0.005	-

의 재결정에 의한 호액의 점도가 향상되는 노화 경향에 입체장해 역할을 하기 때문에 호액의 점도 안정성이 향상되고(Fig. 3), repulping 시 펄프에 흡착되어 전분 보류도를 높일 수 있다. Fig. 3은 전분 농도 30%에서 호액의 온도 변화에 따른 점도 변화를 그래프로 나타낸 것이다. Table 1은 본 실험에 사용된 산화전분과 양성전분의 품질 규격이다.

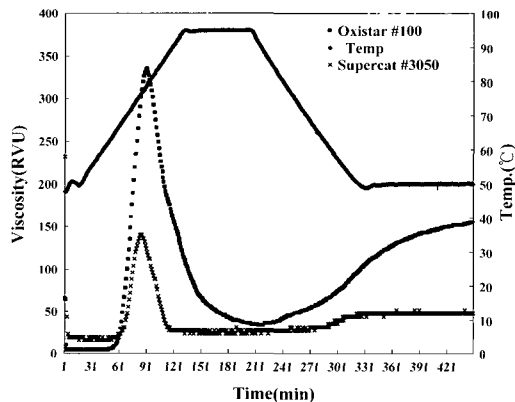


Fig. 3 Variation of RVA chart of the starch.

## 2.2 전분 호화액 제조 및 점도 측정

전분은 단속식 호화장치를 17% 농도로 95°C 이상에서 약 20분 간 호화 후 7%로 희석하고 120mesh를 통과시켜 불순물을 제거한 후 사용하였으며 전분 호액은 라사이클 라인을 통해 계속 순환된다.

전분 호화액의 점도는 저전단 점도계(Brookfield viscometer, Model DV-II)를 이용하여 60rpm에서 1번 추를 이용하여 측정하였다.

## 2.3 표면 사이징 처리

초지기 속도 약 400m/min의 백상지 제조회사에서 폰드 형태(pond type)의 사이즈 프레스를 이용하여 사이징 처리를 실시하였다. 이때 전분 도포량은  $7 \pm 0.5\text{g/m}^2$ 이 되도록 조절하였다.

## 2.4 백수 분석

### 2.4.1 전분 보류도 측정

평량  $60\text{g/m}^2$ 의 종이를 사용하여 폰드 타입의 실험 실용 사이즈 프레스를 이용하여 도포량  $4 \sim 5\text{g/m}^2$ 으로 사이징 처리한 후 Tappi Test method T 205 om-88에 의거하여 1ℓ 당 24 g의 시료를 정량하여  $6.5\text{cm}^2$ 의 조각으로 잘게 찢은 후에  $70^\circ\text{C}$ 의 온도에서 약 1시간 동안 침지시킨 후 해리기에서 1% 농도로 해리하고 0.7%로 희석하여 백수를 얻었다.

펄프 섬유에 흡착된 전분 양은 요오드 비색법을 이용하여 측정하였다. 그 방법은 0.01N 요오드 용액( $\text{I}_2$  0.2%, KI 2%)을 만든 후 전분 농도 0.01%, 0.1%, 1% 용액으로 검량선을 작성한 후 백수 1.5ml를 0.01N 요오드 용액 3ml와 반응 시킨 후 660nm에서 흡광도를 측정하여 검량선에 대입하여 상등액의 전분 농도를 구한다. 파지에 존재하는 전분 농도와 백수의 전분 농도의 차를 전분 보류율로 활용한다.

### 2.4.2 COD 및 One pass retention 측정

백수의 COD는 Merck photometer SQ 118의 method No. 27를 이용하여 COD를 측정하였다. OPR(one pass retention) 측정은 헤드박스(H/B) 지료와 백수의 농도를 측정 한 후 농도 차를 백분율로 환산하여 OPR 값으로 활용하였다.

## 2.5 종이 표면 분석

### 2.5.1. 전분 분포 측정

종이 표면에서의 전분 분포도를 측정하기 위해 종이를 0.01N 요오드 용액( $\text{I}_2$  0.2%, KI 2%)에 함침하여 요오드와 전분을 충분히 반응시킨 후 과량의 요오드는

수세를 통해 제거한 후  $95^\circ\text{C}$  열풍건조기(oven dryer)에서 건조 후 화상분석기를 이용해 요오드로 염색된 종이 표면의 푸른 색에 대한 평균 백색도와 표준편차를 측정하였다. 화상의 관찰은 디지털 카메라(OPTRONICS 사, Magnafire)가 장착되어 있는 2.8배율 렌즈를 사용하여 종이 표면을 관찰하였다. 데이터 분석은 IMT-structure 이미지 분석 프로그램을 이용하였다.

### 2.5.2 주사전자 현미경(SEM) 관찰

산화전분과 양성전분으로 사이징 처리된 평량  $120\text{g/m}^2$ , 전분 도포량 약  $7\text{g/m}^2$ 인 종이를 각각 수거하여 주사전자현미경(Leica-stereoscan440, EHT 20.0kV, WD 16mm)으로 종이 표면을 관찰하였다.

### 2.5.3 공초점 주사 전자현미경 관찰

공초점 주사 전자현미경(CLSM, Confocal laser scanning microscope) 관찰을 위해 자가변성용 일만전분(ammonium persulfate 처리 전분)과 산화전분 및 양성전분을 호화한 후 30ppm의 형광염료(acridine orange) 용액을 이용하여 약 8% 농도로 희석하여 평량  $120\text{g/m}^2$ 의 종이에 전분 도포량 약  $5\text{g/m}^2$ 이 되도록 사이징 처리하였고, 공초점 주사 전자현미경(Bio-Rad, MRC-1024)은 배율 100배에서 관찰하였다.

## 2.6 종이 물성 측정

### 2.6.1 물리적 특성

Tappi test method에 의거하여 스티프니스, 인장강도, 투기도를 측정하였다.

스티프니스는 Gurley type 시험기를 사용하여 측정하였고, 인장강도는 만능인장강도측정기(U.T.M)를 이용하여 측정하였다. 투기도는 Gurley Densometer를 사용하여 내통의 하강량을 100ml로 하여 측정하였다.

### 2.6.2 광학적 특성

백색도(Brightness)와 불투명도(Opacity)는 Elrepho 3300을 이용하여 측정하였다.

### 2.6.3 지분 측정

지분 측정은 일본대장성인쇄국 연구소에서 개발(pat 1005456)된 측정장치인 인쇄국식 지분측정장치를 이용하였다. 지분 채취 드럼에 종이를 감아 드럼을 회전시키면서 종이 표면에서 지분을 검정색 테이프에 채취하여 테이프의 광산란 강도를 계측하여 지분량을 측정하였다.

### 2.7 잉크제트 인쇄적성 평가

인쇄적성 평가를 위해서 잉크제트 프린터(Epson stylus-II)를 사용하였고, 검은색 잉크를 사용하여 원지와 표면사이징 처리된 종이 표면에 임의의 화상 "C"를 인쇄하였다. 칼라 인쇄시 잉크의 번짐(bleeding) 현상을 관찰하기 위해서 HP deskjet 960C 칼라 잉크제트 프린터를 이용하여 노랑색 바탕에 빨강색으로 문자 "I"를 인쇄하였다. 얻어진 인쇄물은 화상분석기를 이용하여 문자의 면적(area of letter)과 둘레(perimeter of letter)를 측정하였고 잉크색 농도계(D196 Densitometer)를 이용하여 인쇄영역에서의 잉크색 농도(optical density)를 측정하였다. 화상 분석은 디지털 카메라(OPTRONICS 사, Magnafire)가 장착되어 있는 2.8배율 렌즈를 사용하였고, 데이터 분석은 IMT-structure 이미지 분석 프로그램을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

국내 백상지 제조공장에서 적용한 실험결과는 다음과 같다. 적용기간은 2001년 3월부터 10월 말까지 약 7개월간이었다.

### 3.1 백수 분석

사이즈 프레스에 양성전분이 적용된 초기의 목적은 폐수로 버려지는 전분 문제를 해결하기 위해서였으며, 이러한 문제를 해결하기 위해서는 전분이 고지나 파지의 재활용시 펄프 섬유에 흡착되어야 한다. Fig. 4는 산화전분 및 양성전분(치환도별)으로 사이징 처리된 종이를 고해하여 DDJ를 통과한 여액의 전분 함량을 요오드 비색법 및 염산 분해 후 somogyi법으로 측정된 결과로써 펄프 섬유에 대해 양성전분이 산화전분에 비해 약

35% 정도 높은 보류도를 나타내었다. 이는 양성전분과 펄프 섬유와의 이온 결합이 수소결합만으로 이루어진 산화전분과 펄프 섬유의 결합 보다 강하여 재처리시에도 견딜 수 있음을 나타내는 것이다.<sup>6,7)</sup>

파지 재활용 양이 약 15% 정도인 공장에서 표면 사이징용 전분의 보류율 향상에 따른 백수 및 폐수 처리장으로 유입되는 원수의 COD를 분석한 결과 Fig. 5와 같은 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 5에서 볼 수 있는 것처럼 3월 22일 양성전분이 투입된 이후 10월말까지 백수 COD의 약 19%가 감소하였고, 원수 COD는 약 10% 감소하였다. 백수나 원수의 COD 변화는 급격히 나타나지 않았으며 이는 양성전분이 적용되지 않은 이 공장의 1호기에서 산화전분이 사이징된 파지의 순환이 계속적으로 이루어졌기 때문이다.

또한 양성전분 사용에 따른 OPR 변화를 측정된 결과 COD에서와 유사한 경향으로서, 점진적으로 증가되어 분석이 진행된 기간 동안 약 9% 정도의 향상 효과를 나타내었다(Fig. 6). 일과 보류도(One pass

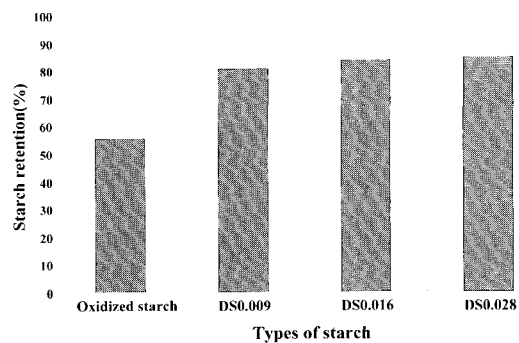


Fig. 4. Influence of starches on the starch retention on paper made of 100% broke(only starch sized paper).

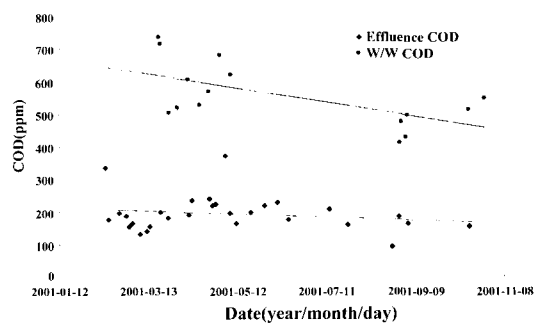


Fig. 5. Variation of COD in recycle system by the using of surface sized broke.

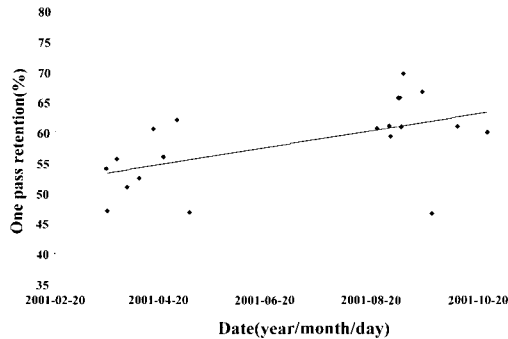


Fig. 6. Variation of one pass retention in recycle system by the using of surface sized broke.

retention)의 향상은 양성전분이 펄프 섬유에 보류되면서 미세분과 안료의 보류도를 증가시킨 결과로 판단된다.

이외의 백수 변화를 측정하기 위해 분석 항목으로 탁도와 갈슘 이온의 함량을 측정한 결과 모두 감소하는 경향을 나타내었으며, 따라서 음이온 트래쉬로 작용하던 산화전분의 함량 감소에 따라 백수 시스템이 양호하게 변화되는 것을 알 수 있었다.

### 3.2. 종이의 강도 변화

#### 3.2.1 표면 특성의 변화

전분의 종이 표면에서의 분포를 측정하기 위해 산화전분 및 양성전분으로 표면 사이징 처리된 종이를 0.01N 요오드 용액으로 염색한 후 디지털 카메라가 장착되어 있는 배율 2.8배의 렌즈로 표면에 분포하는 전분과 요오드의 반응으로 생성된 푸른 색의 밝기 정도와 밝기에 대한 표준편차를 측정하여 전분의 표면에서의 잔류량과 분포도를 측정하였다. Fig. 7에서와 같이 양성전분으로 표면 사이징 처리된 종이는 전분의

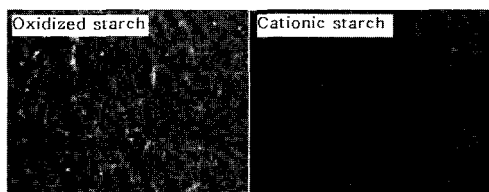


Fig. 7. Iodine-stained paper surfaces sized with oxidized starch and cationic starch.

Table 2. Influence of starches on starch distribution and residue on the paper surface

	Oxidized starches	Cationic starches		
		DS 0.009	DS 0.016	DS 0.028
Brightness	109.7	76.4	73.8	72.3
STDEV*	13.8	10.6	10.2	13.7

\* : Standard deviation

표면 잔류도가 높아 진하게 염색되었음을 알 수 있으며 산화전분으로 사이징된 종이에서처럼 염색이 제대로 되지 않아 얼룩덜룩한 부분이 거의 없다. 이와 같은 결과는 Table 2의 백색도와 표준편차 데이터에서도 확인할 수 있어 양성전분으로 처리된 종이의 백색도가 진하며 표준편차가 적어 균일한 분포를 이루고 있다. 양성전분의 경우 치환도 증가에 따라 종이 표면에서의 전분 잔류도는 증가하는 경향을 나타내었지만, 치환도가 가장 높은 DS 0.028의 양성전분의 경우 치환도 0.009와 0.016 보다 표준 편차가 높아 전분 분포는 불균일한 것으로 나타났다. 이는 치환도 0.028의 경우 종이 표면 전하의 중화에 필요한 양이온 치환도를 넘어섰기 때문으로 판단된다. Table 2에서 백색도 값은 픽셀의 갯수를 의미하며 값이 높을수록 색의 밝음을, 낮을수록 진함을 의미한다.

또한 요오드로 염색된 종이의 단면을 관찰 한 결과

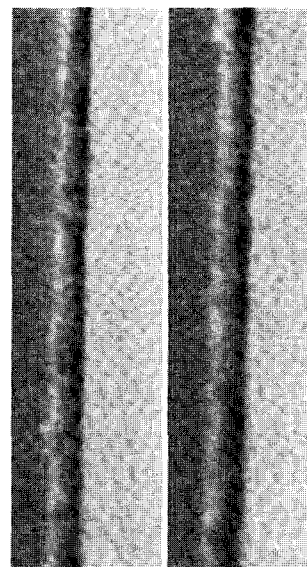


Fig. 8. Cross sections of iodine-stained paper (left: Cationic starch, right: Oxidized starch).

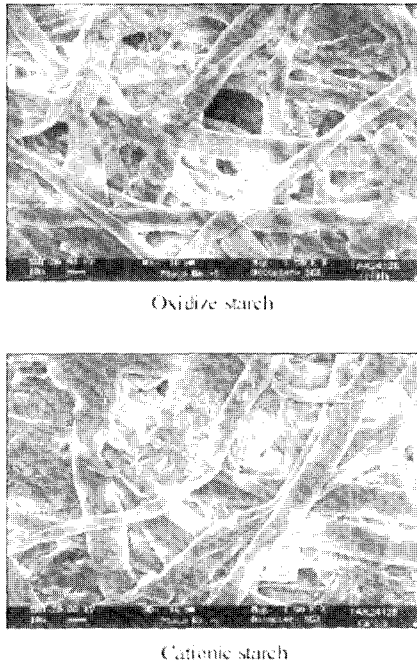


Fig. 9. SEM photographs of paper sheet by surface sizing.

Fig. 8와 같이 치환도 0.016의 양이온성 전분으로 표면 사이징 처리된 종이의 요오드로 염색된 전분층이 산화전분 보다 얇은 층을 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 양성전분의 종이 내부로의 침투가 적고 표면 잔류도가 높기 때문이다.

이와 같은 결과는 Fig. 9의 전자현미경(SEM) 사진에서도 확인할 수 있었는데 산화전분으로 처리된 종이의 경우 얇은 전분 층이 표면을 감싸고 있지만 원지 표면의 공극을 완전히 차단하지는 못했고 양성전분으로 처리된 경우 보다 많은 양의 전분이 종이 표면에 보류되어 있고 종이 표면 공극의 차단 효과가 큼을 알 수 있다. 따라서 산화전분은 종이 표면에 잔류보다는 섬유간의 결합층 내부로의 흡수가 더 많아 표면 강도 향상보다는 내부결합력(scott bond) 향상 효과가 클 것으로 판단되며 양이온성 전분은 종이 표면의 공극 차

Table 3. Depth of starches in sized paper

Starch products	Mean depth ( $\mu\text{m}$ )
APS treated starch	47
Oxidized starch	19
Cationic starch	13

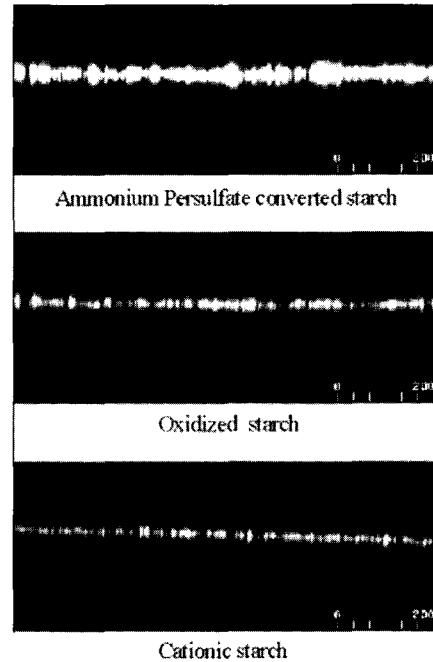


Fig. 10. CLSM images of paper sheet by size press starches(scale =  $\mu\text{m}$ ).

단 효과가 크고, 공극 크기 분포가 좁아 표면 강도 등의 물성이 향상 될 것으로 판단된다.<sup>8)</sup>

또한 공초점 주사 전자현미경(CLSM, Confocal laser scanning microscope)을 통해 관찰한 결과 자가변성 일반전분(Ammonium persulfate 처리 전분)의 종이 내부로의 침투 깊이는 평균  $47\mu\text{m}$ , 산화전분의 침투 깊이는 평균  $19\mu\text{m}$ , 양성전분의 경우는 평균  $13\mu\text{m}$ 로 양성전분의 종이 표면 잔류율이 높음을 알 수 있었으며(Fig. 10, Table 3), 이는 양성전분과 펄프 섬유와의 상호작용이 일반전분이나 산화전분에 비해 크기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.2.2 표면 강도

양성전분 치환도에 따른 종이의 표면강도를 알아보기 위하여 제지공장에서 초지된 종지와 실험실에서 제조한 수초지를 각각 비교해 보았다. 이때 실험실에서의 사이즈프레스 적용시 양성전분은 치환도를 0.009, 0.016, 0.028로 조정하여 제조한 전분을 사용하였고, 산화전분과 함께 평량  $130\text{g}/\text{m}^2$ 인 원지에 도피량  $5\text{g}/\text{m}^2$ 으로 표면사이징하여 파인 왁스(pine wax)로 표면강도를 측정하였다. Fig. 11에서 보느냐와 같이

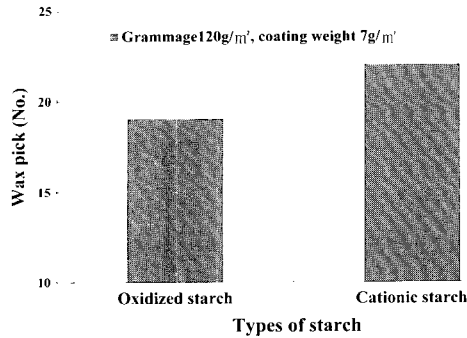


Fig. 11. Influence of starches on the wax pick of paper by surface sizing.

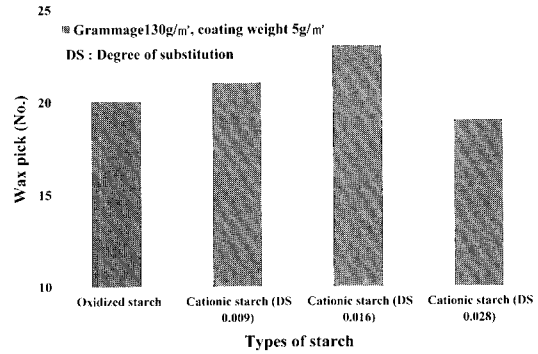


Fig. 12. Influence of DS on the wax pick of paper by cationic surface sizing.

제지공장에서 초지된 종이는 전분의 표면 잔류율 및 피복률이 높은 양성전분이 산화전분보다 우수한 표면 강도를 나타내었다. 또한 양성전분의 치환도에 따른 변화는 양성전분의 치환도가 0.009에서 0.016으로 증가함에 따라 왁스 번호가 21번에서 23번으로 증가하였지만, 치환도 0.028에서는 19번으로 감소되는 경향을 나타내었으며(Fig. 12) 이는 치환도가 높아짐에 따라 전분의 표면 피복률이 균일하지 않기 때문이다.

등에 의해 발생되기도 한다<sup>9)</sup>.

Fig. 13과 같이 산화전분으로 표면 사이징한 종이 보다 양성전분을 사용한 경우 약 20%의 지분 감소 효과를 보였다. 이는 양성전분에서 전분의 종이 표면 잔류율이 표면 피복률 및 표면 강도 향상에 따른 효과에 의한 것으로 판단되며, 본 실험을 실시한 제지회사의 경우 지분 관련 문제 제기율이 약 80% 정도 감소한 것으로 파악되었다.

### 3.2.3 지분 변화

지분 변화는 본 연구에서 가장 중점을 둔 항목으로서 지분 측정상 환경지분의 영향이 커 이를 명확히 분석하는데 어려움이 많았다. 지분을 발생시키는 원인으로는 여러 가지 복합적인 인자들이 있으나 주요인으로는 지 필 형성시 가교결합보다 탈수(filtration mechanism)가 보다 크게 작용하면 종이의 표면 결합력이 감소하여 발생할 수 있으며, 또한 프레스 공정에서 점착성 피치

### 3.2.4 인장강도

일반적으로 표면 사이징액이 종이 내부로 침투하여 섬유간 결합을 증가시키고 결과적으로 파열 강도, 인장 강도와 내절 강도 및 내부 결합강도를 향상시킨다. 또한 펄프 섬유를 종이 몸체에 고착시켜 주는 역할을 함으로써 마모에 대한 저항성도 증가시킨다. 그러므로 표면 사이징 처리는 양질의 천연펄프를 사용하거나 고해도를 높여 원지의 강도를 증가시키는 것과 유사한

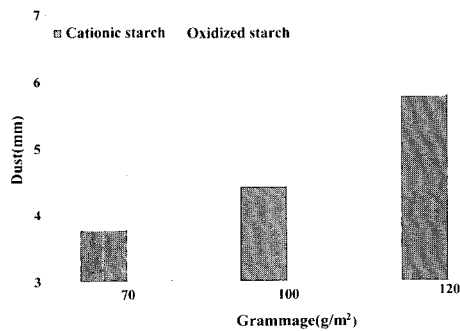


Fig. 13. Influence of starches on the dust problem of paper.

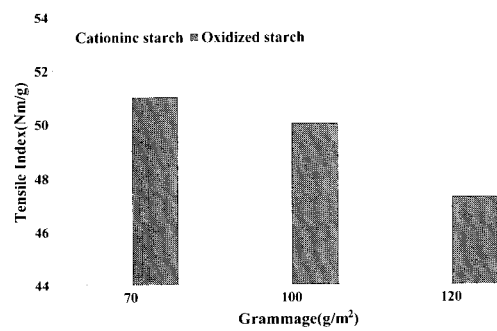


Fig. 14. Influence of starches on the tensile index of paper by surface sizing.



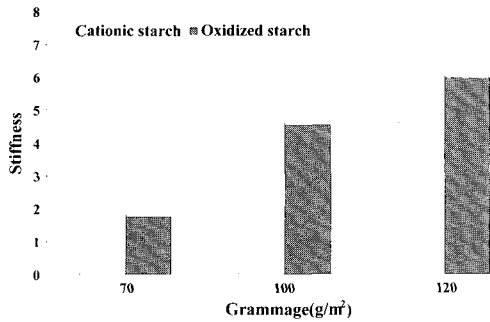


Fig. 15. Influence of starches on the stiffness of paper by surface sizing.

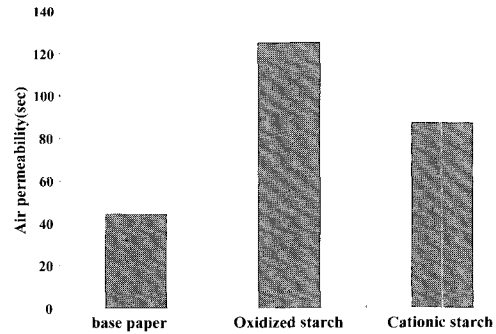


Fig. 16. Influence of starches on the air permeability of paper by surface sizing.

결과를 얻을 수 있다.

Fig. 14에서와 같이 산화 전분의 인장 강도는 양성 전분보다 우수하였으며, 이는 양성 전분이 필름 형성에 의한 표면 강도 개선 효과는 우수하지만 산화 전분에 비해 내부로의 침투량이 적어 지층내부의 섬유 결합강도 증가에 미치는 영향이 낮은 것으로 분석된다.

### 3.2.5 스티프니스

표면사이즈 처리는 종이의 스티프니스 개선에 우수한 효과를 나타낸다. 종이 제조에 있어 전분의 사용(내침이나 표면 사이즈링 혹은 도공)으로 인해 큰 향상을 기대할 수 있는 특성 중 하나이다. 양성 전분과 산화 전분을 비교할 경우 양성 전분을 사용한 경우가 대체적으로 산화 전분의 결과보다 우수한 것으로 나타났다. 전분의 지층 표면잔류도가 산화전분에 비해 우수한 양성전분이 보다 효과적인 영향을 미친 것으로 분석된다 (Fig. 15).

### 3.3 종이의 광학적 특성

전분을 이용하여 사이즈 프레스 처리를 할 경우 원지 내부의 공극률이 저하되어 광산란이 저하되므로 사이즈링 처리를 하지 않은 원지에 비해 백색도와 불투명도는 저하되는 결과를 나타낸다.<sup>10)</sup>

양성전분과 산화전분을 비교하였을 때 지필 내부로의 침투차이로 인해 종이 내부의 공극률이 변화되어 Fig. 16에서와 같이 투기도 차이를 나타냈다. 이는 전분의 표면 분포 측정 결과와 같이 양성전분은 종이 내부로의 침투가 적어 종이 표면 공극 차단 효과는 크지만 내부 공극은 산화전분에 비해 덜 채워졌기 때문이다.<sup>8)</sup> 투기도 변화는 실험실에서 사이즈링한 종이의 데이터로 이때 사용된 전분은 10% 농도 호액의 점도 약 12cPs의 치환도 0.016의 양성전분과 산화전분이다. 전분의 이러한 표면 분포 차이는 광산란에 영향을 미쳐 Fig. 17과 같이 산화전분 보다 높은 불투명도를 나타냈다.

Fig. 18은 백색도 변화를 나타낸 것으로 양성전분이

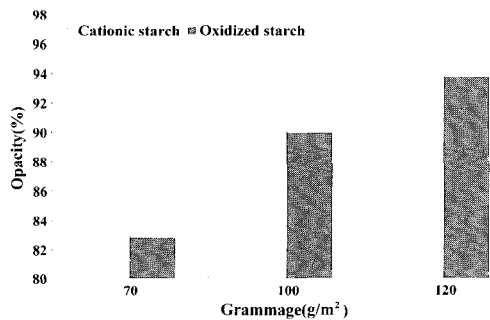


Fig. 17. Influence of starches on the opacity of paper by surface sizing.

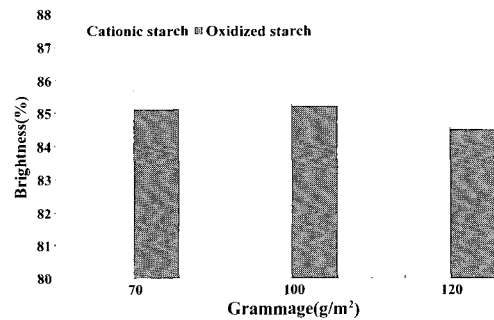


Fig. 18. Influence of starches on the brightness of paper by surface sizing.

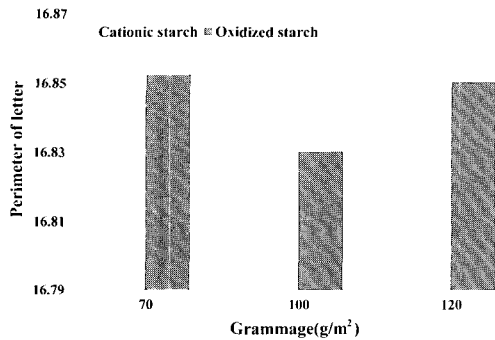


Fig. 19. Influence of starches on the perimeter of letter of paper.

산화전분에 비해 높은 백색도를 나타내었다. 이는 전분 호액의 백색도 차에 의한 것으로 산화전분에 비해 양성전분의 알데히드기 함량이 적어 알데히드기에 의한 전분 호액의 백색도 감소 현상이 적기 때문이다.<sup>12)</sup>

### 3.4 인쇄적성

잉크의 빠른 흡수 및 고착은 잉크젯 인쇄품질에 있어서 매우 중요하다. 종이의 표면 특성에 따라 인쇄 잉크의 종이 표면에서 X/Y 방향으로의 번짐과 Z 방향으로의 확산이 조절될 수 있다. 종이 표면 처리 전분의 잉크젯 인쇄 적성에 미치는 영향은 음이온을 띠는 잉크를 종이 표면에 고착시키고 종이 내부로의 확산을 조절하는 것이며 종이 표면 장력을 낮춰 잉크 방울이 종이 표면과 접촉했을 때 잉크의 퍼짐을 억제하여 뚜렷한 인쇄 윤곽을 형성할 수 있게 하는 기능을 해야 한다. 아울러 인쇄물의 색밀도와 선명도를 높일 수 있어야 한다.<sup>13)</sup> 따라서 표면 처리 전분에 따른 잉크젯 인쇄적성을 평가하기 위해 인쇄된 문자의 둘레, 잉크색 농도(optical density)를 측정하여 활용하였다. 흑색 잉크젯 인쇄적성 평가를 위해 Epson 사의 흑색 잉크를 이용하여 잉크젯 프린터(Epson stylus-II)로 산화전분과 양성전분으로 표면 처리된 종이에 임의의 화상 "C"를 인쇄하여 화상분석기로 문자의 길이(perimeter)를 측정하여 잉크 번짐(feathering) 정도를, 그리고 잉크색 농도를 측정하여 잉크의 침투(penetration) 정도를 분석하였다.

일반적으로 선명한 인쇄품질을 얻기 위해서는 잉크 색 농도는 높고, 번짐은 최소화하여 문자의 둘레는 작은 값을 나타내는 것이 적합하다고 할 수 있다. Fig. 19

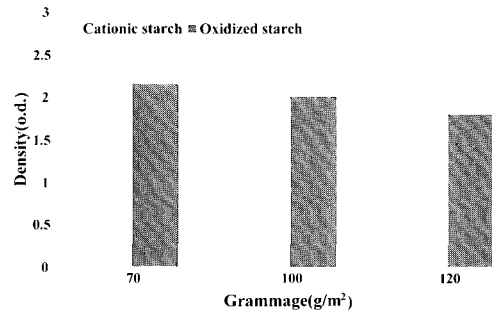
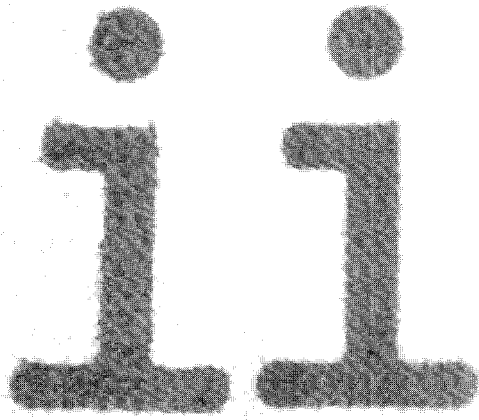


Fig. 20. Influence of starches on the optical density of ink-jet image of paper.

에서 알 수 있는 것처럼 산화전분과 양성전분의 잉크젯 인쇄적성을 비교 분석한 결과 양성전분이 산화전분에 비해 잉크젯 인쇄품질이 우수하였다. 이를 종이의 구조적 측면에서 살펴 볼 때 양성전분의 경우 도퍼된 전분이 지층 표면에 상당량 분포하기 때문에 전분의 필름형성 및 밀집도가 높아 Z방향으로의 잉크침투가 억제되고 표면 평활성이 향상되어 XY 방향으로의 확산이 감소되기 때문에 판단 할 수 있으며, 화학적인 측면에서는 음이온성인 잉크 안료가 양이온성 종이 표면과 높은 상호작용을 갖기 때문에 잉크의 고착이 빠르게 형성되었기 때문으로 생각할 수 있다. 따라서 양성전분이 사용된 종이에 인쇄된 문자의 길이(perimeter)가 짧아 잉크의 번짐(feathering)이 적게 일어났음을 알 수 있다. 함유량이 90% 이상인 잉크젯 잉크에 대한 위킹(wicking)이나 번짐(feathering)을 억제하기 위해서는 물을 빨리 흡수할 수 있고 선명한 테두리를 유지할 수 있어야 한다. 따라서 대부분의 구성물이 음전하를 띠는 잉크젯 잉크 안료와 양이온으로 대전된 종이 표면의 상호작용에 의해 양성전분으로 처리된 종이 산화전분으로 처리된 종이에 비해 잉크의 흡착력이 우수하고, 또한 적당한 공극구조를 지니고 있으므로 우수한 잉크젯 인쇄적성을 나타낼 수 있다.<sup>14)</sup> 잉크 농도의 경우도 마찬가지로 양성전분으로 사이징된 종이 우수한 결과를 나타내었다(Fig. 20).

또한 다색 인쇄시 인쇄된 문자의 종이 표면에서의 퍼짐(bleeding)을 평가하기 위해 노랑색을 바탕으로, 문자는 빨강색으로 지정한 후 문자 "i"를 인쇄하여 화상분석기에서 빨강, 녹색, 파랑색의 픽셀 개수 및 분포도를 분석한 결과 Table 4와 같이 문자 "i"의 빨강색 영역의 면적과 문자 길이(perimeter) 값이 양성전분으로 표면 처리된 종이에 인쇄된 문자가 산화전분으로 처리된 종이 보다 선명한 인쇄가 이루어진 것을 알 수



**Fig. 21. Influence of starches on the bleeding of ink-jet image(left : Oxidized starch, right : Cationic starch).**

**Table 4. Influence of starches on the properties of color ink-jet printing.**

	Cationic starch	Oxidized starch
Area of red color ( $\mu\text{m}^2$ )	265,309	259,989
Perimeter of letter ( $\mu\text{m}$ )	4,809	5,231
STDV* Brightness	12.99	14.81

\* : Standard deviation

있다. 또한 Fig. 21에서 볼 수 있는 것처럼 산화전분이 사이징된 종이에서 문자 "i"의 번짐 현상이 양성전분으로 처리된 종이보다 더 뚜렷이 나타남을 볼 수 있는데 이는 양성 특성을 나타내는 종이 표면에 잉크젯 인쇄 잉크가 빠르게 고착되어 XY 방향으로의 확산이 억제되었기 때문이다.

#### 4. 결론

백상지 제조회사의 사이즈 프레스에서 산화전분을 종이 표면에서의 분포가 높고 균일한 저점도 양성전분으로 교체하여 파지 재사용에 따른 일과 보류도 및 백수와 폐수의 COD 변화를 살펴보고, 종이 강도 및 광학적 특성과 잉크젯 프린터의 인쇄적성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 파지 재활용시 펄프 섬유에 대한 흡착율이 높은 양성전분을 사이즈 프레스에 약 7개월 간 사용한 결과 백수 COD는 약 19%, 폐수처리장 원수의 COD는

- 약 10% 정도 감소하였으며, 일과 보류도(one pass retention)의 경우 약 9%가 향상되었다.
- 2) 종이의 강도적 특성의 경우, 종이 표면 강도가 산화전분으로 사이징한 경우 파인 왁스 19번에서 양성전분의 경우 22번으로 향상됨에 따라 지분은 약 20% 감소 효과를 얻을 수 있었다. 또한 종이 표면의 잔류율이 높은 양성전분을 사용하여 스티프니스는 향상되었지만 인장지수(tensile index)는 평량  $100\text{g}/\text{m}^2$  일 때 약 1.5 포인트 정도 감소하는 경향을 나타내었다.
- 3) 종이의 광학적 특성의 경우 산화전분으로 표면 처리된 종이의 투기도는 125초였지만 원지로의 침투가 적은 양성전분을 처리한 종이는 87초로 감소함에 따라 불투명도의 향상 효과를 얻을 수 있었다. 또한 양성전분으로 표면 처리된 종이의 백색도가 산화전분으로 표면 처리된 종이에 비해 약 2% 정도 향상되는 결과를 나타내었다.
- 4) 잉크젯 프린터의 인쇄적성의 경우 종이 표면 잔류율 및 피복율이 높고, 음전하를 띠는 잉크젯 프린터 잉크와의 상호작용이 우수한 양성전분으로 표면 처리된 종이의 문자 번짐이 개선되고 잉크색 농도가 향상되었으며 칼라 잉크젯의 퍼짐이 개선되었다.

#### 5. 참고 문헌

1. James, N. B., Starch and starch products in surface sizing and paper coating, Ed., Hans W. Maurer, p. 83, TAPPI Press, Atlanta (2001).
2. Robert, T. M., and Terrence, W. T., 1991 Papermakers conference, "Unique surface starches improve paper properties", TAPPI Press, Atlanta, p. 185.
3. Kenyon P., Chemistry of papermaking conference, "The use of speciality starches at the size press", PIRA Seminar, p. 4 (1991).
4. Wurzburg, O. B., Modified starches ; Properties & Uses, Ed., Wurzburg, O. B., p. 17, CRC Press, Florida (1986).
5. C.G.Caldwell, U.S.Patent 2,813,093 (1957).
6. Glittenberg, D., and Becker, A., 1998 EUCEPA Symposium ; chemistry in papermaking, "Ecology and economy of cationic surface sizing starches", p 153-169.

7. Glittenberg, D., and Becker, A., PAPERI JA PUU-PAPER AND TIMBER, "Cationic starches for surface sizing : the better solution", 79 (4) : (1997).
8. Tomi Kimpimaki, Paper technology, "A new surface sizing concept - A signification decrease in porosity, liquid penetration and surface roughness", 42 (6) : 43 (2001)
9. Kim, Y. S., and Won, J. M., Proceeding of the Korea TAPPI, p 160 (2001)
10. Klass, C. P., Pulp and Paper Manufacture, Vol. 7, p. 306, TAPPI press, Atlanta.
11. Voight, A., 13th PTS symposium, "Modified starches for surface-sized high grade ink jet papers", p. 36 (1998)
12. Whistler, R. L., Bemiller, J. N., Paschall, E.F., Starch : Chemistry and Technology, Academic Press, Orlando (1984).
13. Glittenberg, D., Voight, A., "Economic formulations for improved quality ink-jet papers", Paper Tech., 42 (9) : 24 (2001).