

양성고분자에 의한 표면사이징과 이에 의한 도공층의 구조 및 도공지 물성 변화

전대구 · 이학래[†]

(2007년 7월 16일 접수:2007년 11월 15일 채택)

Effect of Surface Sizing with Cationic Polymer Additives on the Coating Structure and Coated Paper Properties

Jun Dae Gu and Hak Lae Lee[†]

(Received July 16, 2007; Accepted November 15, 2007)

ABSTRACT

It is essential to use base papers having proper surface characteristics in coating operation for improving coated paper quality and coater runnability. To fulfill these purposes, surface sizing of coating base stock with oxidized starch is commonly practiced. Use of cationic starch for surface sizing improves coated paper quality since cationic starch penetrates less into paper structure. The immediate objective of this study was to examine the influence of surface sizing with starch solutions containing cationic polymers on the rheology of coating colors and the effect on physical properties of coated papers. Changes of rheological characteristics of coating colors placed on the plastic substrate surface sized with cationic and anionic starch were determined. Results of rheological test showed that cationic polymer surface sizing agent increased electrostatic interaction with coating colors and increased storage modulus. This new technology of using cationic polymer as surface sizing additive was considered to be advantageous for base papers at low basis weights since it would improve the coverage and optical properties of coated papers.

Keywords : cationic starch, surface sizing, immobilization, cationic polymer, rheology

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공 (Department of Forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, 151-921, Seoul, Korea), 서울대학교 농업생명과학연구원(RIALS, SNU, 151-921, Seoul)

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

1. 서론

최종 도공지의 품질은 도공원지 특성에 따라 크게 좌우된다는 것은 잘 알려진 사실이다. 특히 원지의 표면 특성에 의해 원지로의 도공액의 수분침투 정도, 부동화 정도가 크게 달라지기 때문에 적절한 표면특성을 지닌 원지를 사용하는 것은 최종 도공지의 품질향상 뿐 아니라 조업성(runnability) 향상에도 매우 중요하다. 도공 작업성과 고품질 도공지 생산을 위하여 도공원지를 표면사이징 하는 것이 일반적이며 이를 위해 지금까지는 산화전분이 일반적으로 이용되어 왔다. 산화전분의 경우 취급이 용이하고 우수한 호화 안정성을 지니고 있을 뿐 아니라 내부결합강도를 증대시키는 등의 장점이 있는 반면 전분액이 지필 내로 깊게 침투하므로 불투명도 감소가 크고 지절 발생 위험이 높은 단점을 지니고 있다. 산화전분의 이러한 단점은 특히 저평량저도공량을 갖는 도공지의 제조에는 불리하다. 이에 반하여 양성전분을 이용하여 표면사이징을 할 경우 원지로의 전분의 침투가 억제되고 표면 잔류성이 높기 때문에 불투명도 등 광학적 성질 발현은 물론 인쇄적성도 향상시킬 수 있다.¹⁾ 양성전분을 바인더로 사용하였을 때 도공층의 변화는 Järnström 등에 의해서 꾸준히 연구되어 왔는데, 양성전분으로 표면사이징 된 원지를 도공지 제조에 이용할 경우 원지표면에 잔류하는 전분의 양이온적 성질과 도공안료와 바인더의 음이온적 성질에 의해서 발현되는 정전기적 상호작용에 의해서 양성전분을 바인더로 사용하는 것과 유사한 특성을 나타내어 도공액의 부동화가 촉진되고 보다 별기한 도공층 구조를 형성할 수 있을 것으로 기대한다.^{2,3)} 또 원지의 평량과 도공량이 낮을수록 지절 발생위험이 크며 불투명도가 요구되기 때문에 양성전분으로 표면사이징된 원지가 갖는 특성은 원지로의 수분침투를 억제하고 지절 위험을 줄여 조업성(runnability) 향상은 물론 광학적 물성 발현에 유리한 도공층을 형성하여 도공지 물성향상, 특히 불투명도 향상에 도움이 될 것으로 기대한다.

본 연구에서는 도공용 원지로서 양성전분으로 표면 사이징된 종이의 적용성 여부를 살펴보기 위해서 도공지의 물성과 도공층의 특성을 평가하였다. 표면사이징 시 염류를 첨가할 경우 도공층의 피복 향상에 효과가 있다는 점^{4,5)}에 착안하여 양성전분이 갖는 특성을 극대화시키기 위해, 즉 도공작업 시 도공액의 부동화를 촉진시키고 도공층 구조를 보다 향상시키기 위해서 양이온 폴리머를 첨가해 표면사이징을 하는 방법을 검토하고 그 효과를 확인코자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 원지

본 실험을 위해 표면사이징 되지 않은 저평량 백상원지와 일반 도공용 원지를 사용하였고, 각각의 원지 특성은 Table 1과 같다.

2.1.2 표면사이징용 전분

표면사이징용 전분은 S社의 산화전분과 양성전분을 사용하였으며 양성전분의 경우 치환도가 0.014인 것과 0.028인 것 두 가지를 사용하였다. 각 전분의 특성은 Table 2에 나타내었다. Brookfield 저전단 점도는 No. 1 스피ن들을 이용하여 전분 호화액의 농도 10%, 온도 50℃, 60 rpm의 조건에서 측정하였다.

2.1.3 도공 안료 및 바인더

도공안료로는 2급 클레이인 ECCA社의 Astracote 90과 delaminated 클레이인 Engelhard社의 Nuclay를 7:3의 비율로 혼합하여 사용하였고 바인더는 S/B 라텍스계통인 LG화학의 고흡분 50%의 Lutex 701과 Avebe社의 에스테르화 전분인 Nylgum A-55를 각각 10 pph, 5 pph를 사용하였다. pH를 조절을 위해 NaOH를 사용

Table 1. Properties of base papers

Basis weight	Grammage(g/m ²)	Thickness(μm)	Opacity(%)	Gloss(%)	Brightness(%)
Low	56	75	78.3	7.4	77.4
Medium	83	112	86.3	9.3	74.5

Table 2. Properties of starches for surface sizing

Properties	Starches		Oxidized starch
	Cationic starches	CS-0.014 CS-0.028	
Viscosity (cPs at 10%, 50°C)	16.0	17.0	9.0
DS	0.014	0.028	-
pH	6.9	8.0	5.9

하였다.

2.1.4 양이온 폴리머

양성 고분자 첨가 실험 시 전분 호화액에 양성고분자를 단계별로 첨가하여 표면사이징하였다. 그때 첨가한 양성고분자는 Poly-DADMAC을 선택하였다. Brookfield 점도는 농도 0.5%, 21°C, 60 rpm 에서 측정된 결과 4.5 cPs였으며, 전하밀도 측정은 Mütek社 입자전하 측정기인 PCD 03-pH를 이용하여 농도 0.01%에서 pH를 8.0으로 조절한 뒤 측정된 결과 6.64 meq/L였다.

2.2 실험방법

2.2.1 원지의 표면사이징

표면사이징을 위해서 먼저 전분을 호화하였다. 전분 호화 시 농도는 10%로 하였고 95°C에서 30분간 호화하였으며 호화가 끝난 전분 호화액은 50°C로 유지된 항온 수조에서 온도를 유지하며 실험하였다. 이렇게 만들어진 전분 호화액을 Film Coater와 rod를 이용하여 한 면씩 표면사이징 하였다. 건조는 열풍건조 10초 후 실린더 건조를 하였으며 이때 표면사이징 된 면이 실린더에 접하도록 하였다. 같은 방법으로 이면을 표면사이징 하였다. 전분의 픽업량은 양면 약 3.6 g/m²이 되도록 하였다. 표면사이징된 종이를 TAPPI T402 om-93에 의거하여 24시간 항온-항습처리 해 준 후 소프트넵 캘린더를 이용하여 양면을 각각 1회씩 캘린더링 하였다. 이때 heating roll의 온도는 60°C, 선압은 80 kg/cm로 조정하였다.

2.2.2 도공지 제조

2급 클레이와 delaminated 클레이를 7:3으로 혼합한 후 분산기를 이용하여 2000 rpm에서 20분간 분산시킨

후 전분 바인더 5 pph와 latex 10 pph 를 첨가하였고, 최종 고형분은 50%, pH는 8.0으로 조절하였다. 이렇게 준비된 최종 도공액의 점도는 Brookfield 저전단 점도는 550 cPs 이었으며 Hercules 고전단 점도는 E-bob을 사용하여 4400 rpm 에서 12.5 cPs 이었다.

표면사이징 된 도공원지를 23°C, RH 50%에서 항온-항습 처리하여 준 후 film coater와 실험실용 blade를 이용하여 평량 56 g/m²의 저평량 원지의 경우 도공량이 양면 약 10.0 g/m², 평량 83 g/m²의 일반도공용 원지의 경우 양면 약 23.0 g/m²이 되도록 한 면씩 도공해 주었으며 열풍건조기로 105°C에서 1분간 건조시킨 후 소프트넵 캘린더를 이용하여 캘린더링 해 주었다. 이 때 캘린더 조건은 heating roll의 표면온도 80°C, 선압 80 kg/cm 조건을 적용하였으며, 양면이 1회씩 금속롤에 접하도록 2회 캘린더링 하였다.

실제 표면사이징된 종이를 이용하여 제조된 도공지의 도공층 측정의 경우 도공지를 제조하여 준 후 0.5×3.0 cm 정도로 잘라 샘플을 준비하고 Quantachrome社의 mercury porosimetry를 이용하여 공극률을 측정하였다. 이때 측정 압력범위는 1.405에서 59534 psia 이었다.

2.2.3 레올로지 측정

두께 50 μm의 플라스틱 필름 위에 film coater와 rod를 이용하여 필름을 표면사이징 한 후 직경 20 mm로 절단하고 이를 레오미터의 plate 하단부에 양면 테이프를 이용하여 부착하였다. 실험에 사용된 레오미터는 Rheometry社의 ARES를 이용하였다. 측정시에는 parallel type geometry를 사용하였고 gap 간격은 1.1~1.3 mm로 조절하였다. Strain sweeping 시 frequency는 1 Hz로 고정하여 0.1~10 %의 strain 범위에서 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 양성고분자 표면사이징에 의한 도공층의 조기부동화

레오미터 하부 플레이트에 산화전분, 양성전분 및 양성고분자를 첨가하여 표면사이징된 플라스틱 필름

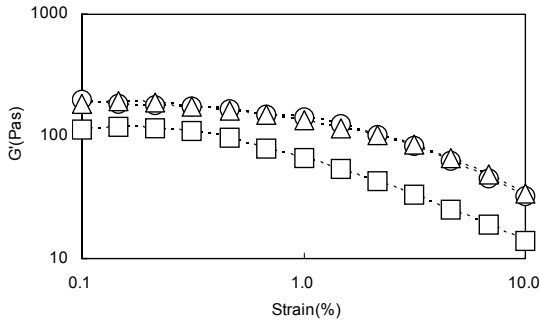


Fig. 1. Storage modulus of the coating color vs. strain. (□ : OS, ○ : CS, △ : CS + 1% poly- DADMAC)

을 부착시키고 이에 따라 변화하는 도공액의 레올로지 거동을 strain sweeping으로 분석하였다. 그 결과 Fig. 1에서 보는 바와 같이 양성전분 및 양성고분자가 산화전분에 비해 도공액에 훨씬 탄성적인 성질을 부여하는 것으로 밝혀졌다. 또한 strain sweeping 시 임계변형점 (critical strain point)은 산화전분의 경우 0.34%인데 비해서 양성전분 및 양성고분자의 경우 약 0.55~0.70% 사이의 값을 보였다. 이런 결과들은 도공안료와 플라스틱 필름상에 형성된 양성고분자와 도공액 사이에 정전기적 상호 작용이 존재한다는 것을 보여주는 것으로 해석된다. 이런 레올로지적 특성은 도공 과정 시 도공액의 부동화를 촉진할 뿐 아니라 최종 도공층이 보다 별기한 구조를 형성하는데 유리한 것으로 알려져 있다.⁶⁾

이러한 결과는 공극률 및 광산란계수의 측정 결과 최적의 양성고분자 첨가량이 영향을 있으며, 과도하게 첨가할 경우 오히려 물성이 떨어지는 경향을 보이는 것과 연관성이 있다고 보여진다. 다량의 양성고분자가 도공 원지 상에 집중되어 이곳에서의 반응성이 커지면 전체적인 고형분은 변화가 없는 상태에서 응집이 하부에 집중적으로 발생하게 됨으로 인해 양성고분자의 과도한 첨가 시 오히려 공극구조가 광학적 성질에 불리해질 것으로 생각된다.

3.2 도공층의 공극률 및 공극구조

양성전분 및 양성고분자를 이용하여 표면사이징된 원지 위에 형성된 도공층의 공극률 및 공극구조의 변화를 살펴보기 위해서 도공지를 제조한 후 0.5 cm × 3 cm 가량으로 절단해 일정량의 샘플을 준비하고 오븐에서

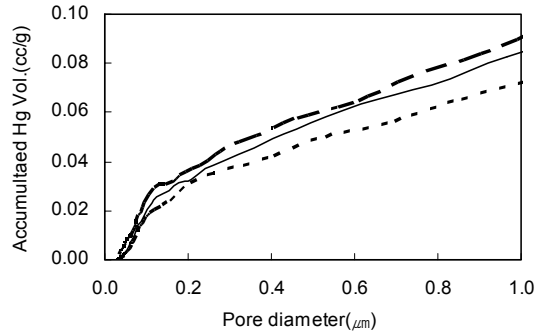


Fig. 2. Accumulated pore volume of the coating with pore diameter smaller than 1 μm . Starch pick-up ; 3.6 g/m^2 , coat weight ; 10.4 g/m^2 . (... : OS, — : CS, --- : CS + 1 % poly-DADMAC)

전건시킨 후 Mercury porosimetry를 이용하여 도공층의 공극률 및 공극구조를 측정하였다. 도공층 내에 존재할 것으로 판단되는 직경 1 μm 이하의 공극 측정 결과를 보면 (Fig. 2) 양성전분 및 양성고분자를 첨가한 경우가 산화전분으로 표면사이징된 원지로 제조된 도공지에 비해 공극률이 10% 이상 높은 수치를 보였다. 이는 양성고분자로 표면사이징된 원지로 제조된 도공층이 보다 벌기함을 보여주는 것이다. 특히 광학적 성질 발현에 중요한 직경 0.2~0.4 μm 사이의 공극은⁷⁾ 더욱 그 차이가 크게 나타났으며, 또 양성고분자로 poly-DADMAC을 첨가한 경우의 기울기가 양성전분만을 이용한 경우보다 크게 나타났다 (Fig. 3). 이런 도공층

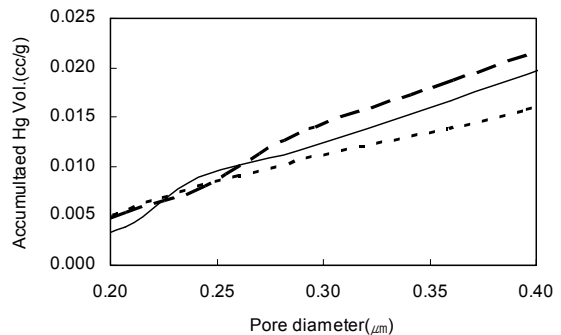
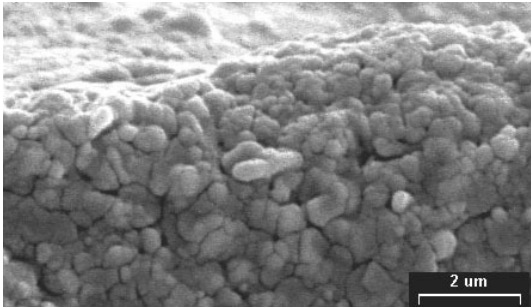


Fig. 3. Accumulated pore volume of the coating with pore diameter ranging from 0.2~0.4 μm . Starch pick-up ; 3.6 g/m^2 , coat weight ; 10.4 g/m^2 . (... : OS, — : CS, --- : CS + 1 % poly-DADMAC)

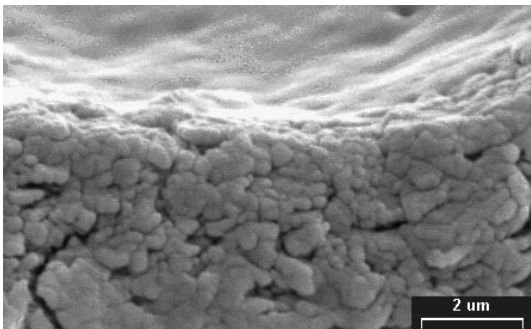
의 특성이 양성고분자 첨가 시 도공지의 광학적 물성을 향상시키는 이유가 될 수 있다.

3.3 전자현미경을 이용한 도공층의 단면비교

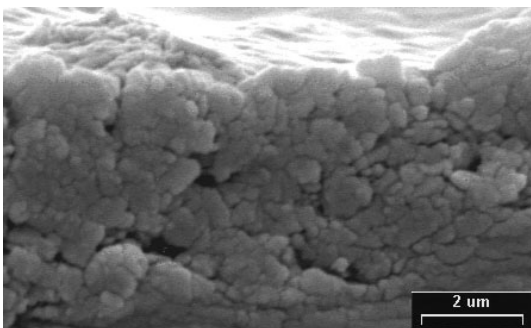
양성고분자인 poly-DADMAC 첨가에 의한 도공층



a) SEM photograph of the coating formed on the base paper after surface sizing with cationic starch.



b) SEM photograph of the coating formed on the base paper after surface sizing containing cationic starch and 2% of poly-DADMAC.



(c) SEM photograph of the coating formed on the base paper after surface sizing containing cationic starch and 5% of poly-DADMAC.

Fig. 4. Scanning electron micrographs of the cross section of coated papers with different surface sizing.

의 구조적 변화와 공극률 증가를 보다 시각적으로 관찰하고자 cryotome을 이용하여 도공지의 단면을 절단하고 주사 전자현미경(SEM)을 이용하여 단면을 관찰하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 양성전분보다 양성고분자를 첨가한 경우 도공층 내부에서의 안료 응집이 더욱 크게 발생하였으며 이에 따라 조대한 공극이 증가하는 경향을 보였다.

3.4 도공층의 변화

도공작업 시 원지로의 수분침투로 인해 섬유가 팽윤하게 되고, 이로 인해 원지 표면의 roughening에 의해 도공층의 평활성이 떨어지게 된다. 양성전분 및 양성고분자를 첨가하여 표면사이징 할 경우 도공층이 조기 부동화됨에 따라 원지 내로의 수분침투를 억제할 수 있을 것으로 판단되며 이에 따라 도공지의 평활성을 개선시킬 것으로 기대된다. 이를 확인해 보기 위해서 도공작업 각 단계별로 두께를 측정하고, 최종 도공지의 평활성을 PPS를 측정하여 비교하였다.

각 단계별 두께 변화는 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 산화전분으로 표면사이징 할 경우 표면사이징 및 도공 후의 두께가 양성고분자로 표면사이징 한 경우보다 각각 1.5 μm와 1.3 μm 크게 나타났다. 이는 산화전분의 경우 표면사이징 및 도공과정에서 원지로의 수분침투가 크기 때문에 섬유의 팽윤이 더 크게 발생한다는 것을 보여주는 결과라고 할 수 있다. 캘린더링을 하게 되면 두께 차이가 거의 없어지기는 하지만 여전히 약간의 차이를 보이고 있으며 이런 결과가 최종 도공지의 PPS 측정 결과에서도 반영되고 있는 것으로 보인다.

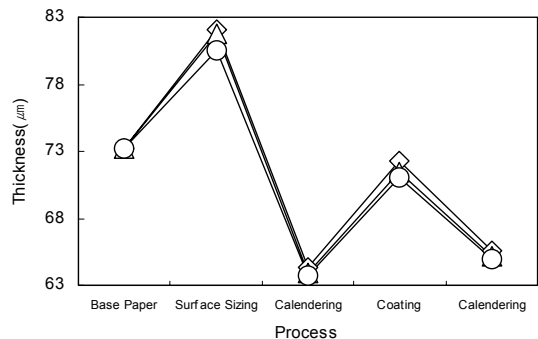


Fig. 5. Changes of thickness during coating process. (◇ : OS, △ : CS, ○ : CS + 3 % poly-DADMAC)

또 양성고분자를 첨가할수록 광택도는 조금씩 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 두께변화와 평활성 측정 결과에서 볼 수 있듯이 원지의 roughening에 의한 것 이라기 보다는 도공층 자체의 변화에 의한 것으로 보여진다.

3.5 도공량과 물성변화

평량 83 g/m²의 일반 도공용 원지를 이용하여 도공량을 높여서 실험한 결과 저평량, 저도공량 도공실험 결과와는 다른 경향을 보였다. 표면사이징 후의 불투명도는 저평량 원지를 사용한 경우와 마찬가지로 양성전분을 사용한 경우에 높은 결과를 보였으나, 도공 후에는 산화전분과 비교하여 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 정전기적 인력에 의한 양성전분과 도공액과의 상호 반응성이 도공층 하부에 집중되기 때문에 도공량을 높이면 상대적으로 그 효과가 감소하기 때문인 것으로 생각된다 (Fig. 6).

광택도의 경우에는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 도공 전후 모두 양성전분에 의해 뚜렷한 상승효과를 보였다. 이는 원지로의 수분 침투가 적은 양성전분으로 표면사이징된 원지를 이용할 경우 도공작업 시 섬유유의 팽윤이 적기 때문에 최종 도공지의 평활성이 개선되고 광택도 발현에도 유리한 표면 특성을 나타낸 때문으로 판단된다.

이는 원지의 평량과 도공에 따라 양성전분으로 표면

사이징 된 원지의 효과가 달라진다는 것을 보여준다. 즉, 불투명도가 요구되는 저평량, 저도공을 갖는 도공지 제조 시 양성전분에 의한 표면사이징은 불투명도를 상승시키는 효과가 있으며, 도공량이 높은 고품질 도공지 제조 시 양성전분으로 표면사이징 된 원지를 이용할 경우 최종 도공지의 광택도 발현에 효과가 있을 것으로 판단된다.

3.6 양성고분자에 의한 도공층의 구조화

원지에 도공이 되면 원지로의 수분이동 및 도공층 표면에서의 증발 과정을 거치면서 도공층 아래로부터 부동화가 진행되며, 결국 완전한 도공층을 형성하게 된다. 도공층을 구성하는 판상 안료는 지면과 수평으로 배열될 경우 낮은 공극률을 나타낸다. 이러한 도공안료의 배열은 도공층의 부동화가 서서히 일어날수록 크게 나타난다. 따라서 도공안료의 배열을 불규칙하도록 유도하여 도공층의 조기 부동화와 이에 따른 공극률 향상을 도모하기 위해서는 원지와 도공액의 경계면에서 별기한 구조의 도공층이 신속히 형성되도록 하는 것이 필요하다.⁶⁾

Fig. 8의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 양성고분자를 첨가하여 표면사이징 된 원지를 사용하여 도공 한 경우 원지와와의 경계면에 도공층의 공극이 많이 형성되었음을 확인할 수 있다. 이는 원지와 인접한 부분에서 조

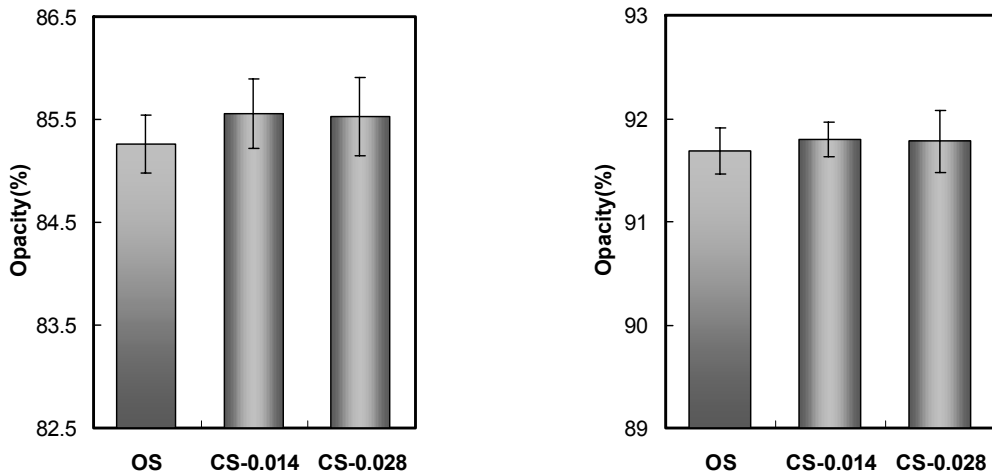


Fig. 6. Effect of surface sizing starches on the opacity before coating (left), after coating (right). Starch pick-up ; 3.6 g/m², coat weight 23.0 g/m².

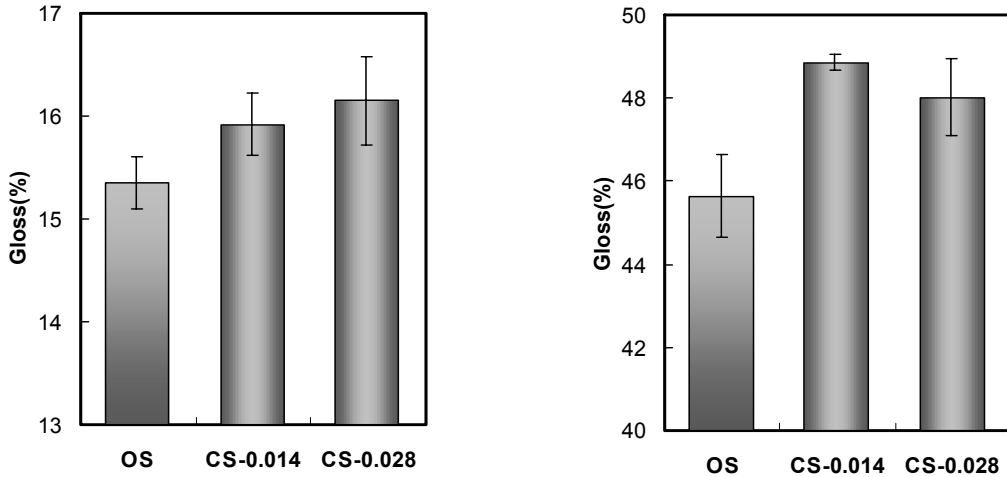


Fig. 7. Effect of surface sizing starches on the gloss before coating (left), after coating (right). Starch pick-up ; 3.6 g/m², coat weight 23.0 g/m².

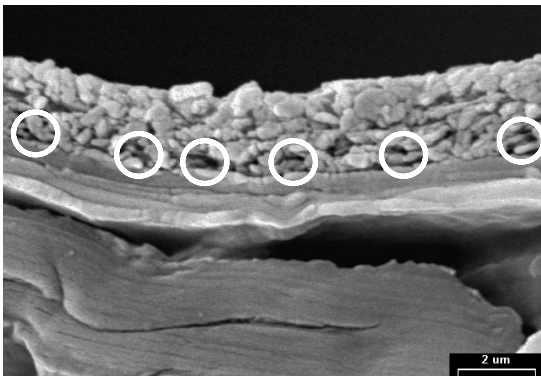


Fig. 8. SEM photograph of the cross section of coating formed on the base paper surface sized with cationic starch containing 4% of poly-DADMAC.

기 부동화 현상이 발생하였다는 것을 보여준다.

이상의 결과를 볼 때 양성고분자로 표면사이징된 원지는 음전하를 띤 도공안료가 원지 표면에 존재하는 양전하에 이끌려 급속히 구조화되어 별키한 형태의 도공층을 형성하며 그 위에 다른 도공 안료들이 차례로 쌓이면서 도공층을 형성할 것이라 모식화할 수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 양성전분 및 양성고분자를 첨가하여

표면사이징 된 원지를 사용하여 도공지의 물성개선을 꾀하고자 하였다. 양성고분자 표면사이징을 통한 도공층의 조기 부동화 가능성을 레올로지 거동 측정, 전자현미경적 관찰, 도공층의 특성 평가를 통해 분석하였다.

양성전분으로 표면사이징 된 원지를 사용할 경우 도공층의 공극률이 증가되고 보다 벌키해지기 때문에 불투명도 상승에 효과가 있었다. 또한 양성고분자를 소량 첨가하여 표면사이징 할 경우 불투명도 상승 효과가 있었고, 도공량이 낮은 경우 그 효과가 더욱 두드러지게 나타났다. 도공량이 높은 경우에 있어서 불투명도 증가 효과는 감소하였다.

레올로지 거동 비교를 통해 도공안료 및 바인더와 표면사이징에 사용된 양성고분자와의 상호 작용성이 있음을 확인하였고, 이러한 특징은 도공작업 시 빠른 부동화를 유도하며, 도공층의 구조화 과정 시 벌키한 도공층을 유지하는 능력이 커서 최종 도공층이 더욱 많은 공극을 갖게 되는 것으로 판단된다.

인용문헌

1. 신재영, 양성전분을 이용한 인쇄용지의 표면사이징에 관한 연구. SNU, MA thesis (2000).
2. Järnström, L., Lason, L. and Rigdahl, M., Modified starches in coating colours, Nor. Pulp & Paper Res. J.,

- 10(3) : 183~189 (1995).
3. Raven, A. and Strittmatter, G., Cationic coating colors - a new coating system, *Tappi J.*, 71(12) : 141~148 (1988).
 4. Adams, A. A., Effect of size press treatment on coating holdout, *Tappi J.*, 66(5) : 87~91 (1983).
 5. Techomaa, J. and Palokangas, E., A Comparison of different high speed surface sizing techniques for fine papers, *Tappi J.*, 75(8) : 79~84 (1992).
 6. Hideaki N., The influence of dynamic rheological behavior on final coating properties, *Tappi J.*, 83(5) : 79 (2000).
 7. Borch, J. and Lepoutre, P., Light reflection of spherical pigments in paper coatings, *Tappi J.*, 61(2) : 45~48 (1978).