

산화에스테르전분과 첨가제를 활용한 잉크젯용지의 품질개선

정광호 · 정영빈 · 이학래[†]

접수일(2013년 7월 16일), 수정일(2013년 8월 2일), 채택일(2013년 8월 7일)

Improvement of Ink Jet Printing Paper Quality with Oxidized Starch Ester and Additives

Kwang Ho Jung, Young Bin Jeong and Hak Lae Lee[†]

Received July 16, 2013; Received in revised form August 2, 2013; Accepted August 7, 2013

ABSTRACT

The effect of esterified starch as surface sizing agent for inkjet printing paper has been evaluated and compared with oxidized starch. Also the influence of various additives including cationic poly-DADMAC, stearic acrylic copolymer, calcium chloride, and GCC was examined. Results showed that starch ester gave higher ink density than oxidized starch. Addition of poly-DADMAC improved water fastness. In general, low molecular weight poly-DADMAC performed better than high molecular weight one, and it was attributed to the fact that it gave more uniform film forming characteristics in surface sizing. Use of styrene acrylic acid copolymer increased hydrophobicity of the paper surface, but it did not increase the ink density. Use of GCC and calcium chloride had only marginal effect on printing quality.

Keywords : oxidized starch ester, inkjet printing paper, surface sizing, cationic poly-DADMAC, styrene acrylic acid copolymer

1. 서 론

잉크젯 프린터는 레이저 프린터에 비해 출력시간이 길지만 전력 소비가 적고 장당 출력비용이 낮아 주로 가정에서 사용되어 왔다. 하지만 최근 들어 스마트폰,

태블릿 등 다양한 휴대용 기기의 보급으로 가정용 프린터의 수요가 급격하게 줄어들면서 해당 시장에서 큰 비중을 차지했던 잉크젯 프린터는 새로운 돌파구를 찾아야 하는 상황에 놓였다. 이 때문에 업체들은 기업에 적합한 잉크젯 복합기를 경쟁적으로 선보이며 기업용 시

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

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

장 공략에 나서고 있다. 또 최근 들어 잉크젯 프린터의 인쇄방식이 상당 부분 개선되면서 출력속도가 레이저 못지않게 빨라졌고, 유지비용이 낮다는 점도 강점으로 부각되면서 실제 기업 시장에서 잉크젯 프린터 수요도 증가하고 있는 추세다. 시장분석기관 인포트렌드에 따르면 전 세계 기업용 잉크젯 제품의 보급률은 2011년 1천 470만대에서 2016년 1천 890만대로 연평균 5.2%의 성장률을 보일 것으로 전망되고 있다.¹⁾

이러한 잉크젯 프린터 시장 변화에 발맞추어 저렴한 뿐 아니라 빠른 인쇄 속도에도 인쇄 품질이 우수한 잉크젯 전용지가 요구되고 있다. 특히 표면사이징만으로 인쇄 품질을 향상시킨 미도공 잉크젯 용지(uncoated inkjet paper)는 아트지나(fine art paper), 도공잉크젯 용지(coated inkjet paper)보다는 인쇄 품질은 떨어지지만 가격이 저렴하다는 장점이 있으므로, 이들 제품의 인쇄 품질 향상 방안이 마련된다면 수요가 크게 증가할 것이라 판단된다.

이상적인 잉크젯용지는 잉크 염료가 종이 표면에 충분히 잔류하여 색농도가 잘 발현되어야 하며, 용매가 신속히 흡수되어 잉크의 건조가 빠르게 일어나야 하고, 블리딩 및 strike-through 발생이 적고, 수견뢰도(water fastness)가 우수해야만 한다.²⁾ 하지만 미도공 잉크젯 용지는 용지 내의 공극이 크고 잉크 염료의 표면 잔류특성이 낮아 인쇄물의 색농도가 낮고, strike-through가 발생한다는 단점을 지니고 있다. 또한 잉크 염료가 강하게 고착되지 않기 때문에 수견뢰도가 우수하지 못한 단점도 지니고 있다.

이러한 미도공 잉크젯 용지의 문제점을 해결하기 위해서 표면사이징을 통해 내수성을 향상시키거나 표면에 양이온성 전하를 부여하는 등의 대안에 대한 연구가 진행되어 왔다.²⁾ 현재 국내에서는 산화전분이 표면사이징의 대표 전분으로 사용되고 있으나 균일한 표면형성을 위해서는 새로운 전분의 활용가능성을 검토할 필요가 있다. 새로운 전분이 표면의 균일성 향상에 도움이 된다면 잉크젯용지 특성 또한 개선할 여지가 있기 때문이다.

본 연구에서는 균일한 필름 형성 능력이 우수한 것으로 알려진 산화에스테르전분을 표면사이징용으로 사용하고 그 효과를 평가하였다. 또한 산화에스테르전분 호액에 투입된 다양한 첨가제가 미도공 잉크젯 용지의 인쇄 품질에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

원지로는 무림 P&P에서 제공받은 평량 68 g/m²인 미도공 아트원지를 사용하였다. 사용된 원지의 평균두께는 98 mm, 백색도는 90이었다.

전분으로는 삼양제넥스에서 제공받은 산화전분(Oxidized Starch: OS)과 산화에스테르전분(Oxidized Starch Ester: OSE)을 사용하였다. 산화전분과 산화에스테르전분을 0.01%로 희석하고 PCD로 측정된 결과 이들 전분 용액의 전하밀도는 각각 -0.204 meq/g과 -0.251 meq/g이었으며, 농도 8%인 전분용액의 점도를 저전단점도계(Brookfield DV- II + Pro)를 이용하여 50℃, 100 rpm의 조건에서 측정된 결과 점도는 각각 7.3 cPs와 4.3 cPs였다.

양이온성 고분자전해질로는 시그마(주)와 알드리치(주)에서 구입한 분자량이 다른 poly-DADMAC (polydiallyldimethylammonium chloride) 2종을 사용하였다. 분자량이 낮은 poly-DADMAC(L)과 분자량이 높은 poly-DADMAC(H)의 분자량은 각각 약 10만 g/mol과 20~35만 g/mol 이었다. SA(styrene acrylic acid copolymer)는 송강산업에서 제공받은 것을 사용하였으며, 안료로는 GCC(ground calcium carbonate, Covercarb 75)를 사용하였다.

미도공 잉크젯 용지의 인쇄 품질을 평가하기 위해 HP Officejet K7100 프린터를 이용하여 인쇄하였다. 잉크젯 인쇄에 사용된 청색, 적색, 황색잉크는 염료 타입이며, 흑색잉크는 소량의 안료가 첨가된 것이었다.

2.2 실험방법

전분을 8% 농도로 95℃에서 30분 동안 호화한 다음 pH를 수산화나트륨 용액(1 N)을 이용하여 8.25±0.05로 조절하였다. 이 후 SA, poly-DADMAC, 염화칼슘, GCC를 실험 조건에 따라 전분호액에 첨가하고, 최종적으로 표면사이징액의 온도와 농도가 각각 50℃에서 8%가 되도록 하였다. 각 첨가제의 첨가량은 전분에 대해 SA의 경우 8 pph, poly-DADMAC은 5 또는 10 pph, 염화칼슘과 GCC는 10 또는 20 pph를 적용하였다.

미도공 잉크젯 용지를 제조하기 위하여 실험실용

rod coater를 사용하였다. 표면사이징 속도는 70 mm/s였다. 사이즈제의 픽업량은 $2.5 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ 이 되게 하였다. 표면사이징 처리 후 열풍건조기를 이용하여 110℃에서 2분 동안 건조하고, 실린더 드라이어를 이용하여 120℃에서 1분간 건조하였다. 이후 선압 130 kgf/cm, 온도 23℃ 조건에서 캘린더링을 실시하였다. 캘린더링 후 표준조습 조건에서 하루 이상 조습처리 하였다.

표면사이징에 의한 물의 접촉각 변화는 Krüss사의 DSA100을 이용하여 부피 3 μL의 3차증류수를 한방울 미도공 잉크젯 용지에 떨어뜨린 후 0.5초 간격으로 60초 동안 접촉각을 측정하여 평가하였다.

인쇄 품질 평가차트를 만들어 잉크젯용 프린터인 HP Office jet K7100을 이용하여 인쇄하였다. 이후 표준조습조건에서 24시간 이상 조습처리한 후 흑색, 청색, 적색, 황색이 인쇄된 부분의 색농도를 Gretag Macbeth사의 SpectroEye를 이용하여 측정했다. 인쇄된 이미지의 물에 대한 저항성을 평가하기 위해 수건되도를 측정하였다. 평가차트에서 각 색상의 인쇄된 부분의 색농도를 측정한 다음 갈로 잘라서 증류수에 1시간 동안 침지시켰다. 이후 증류수에서 꺼내 열풍 건조기로 110℃에서 완전히 건조시킨 후 색농도를 측정했다. 원래 색농도에 대한 물에 침지한 후의 색농도의 비율을 %로 나타내어 수건되도 수치로 표시하였다. 블리딩은 표준인쇄차트의 흑색 바탕에 황색선이 인쇄된 부분을 EPSON Perfection V33을 이용하여 스캔하고 이를 육안으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 잉크젯 용지의 접촉각 특성

미도공 잉크젯 용지의 내수성 향상이 인쇄 품질에 미치는 영향을 알아보기 위해 내수성 측정방법 중에 하나인 접촉각을 측정하였다. 표면사이징에 의해 초기 접촉각은 작아졌으며 접촉각 변화속도는 느려지는 경향을 보였다 (Fig. 1). 이는 전분필름에 의해 미도공 잉크젯 용지가 물에 잘 젖지만 물이 흡수되는 속도는 감소된다는 것을 의미한다.

산화에스테르전분 호액에 poly-DADMAC을 첨가한 경우에는 분자량과 관계없이 모두 poly-DADMAC을 첨가하지 않았을 때보다 초기 접촉각이 약간 높아져

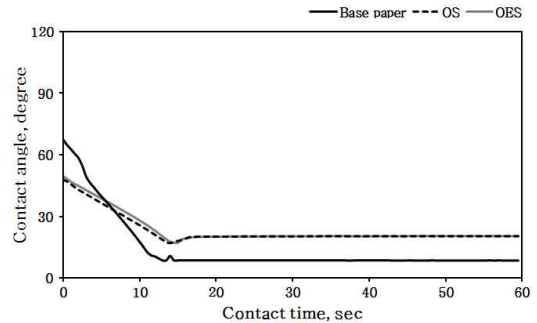


Fig. 1. Effect of uncoated inkjet paper surface sized with different starches on water contact angle as a function of time.

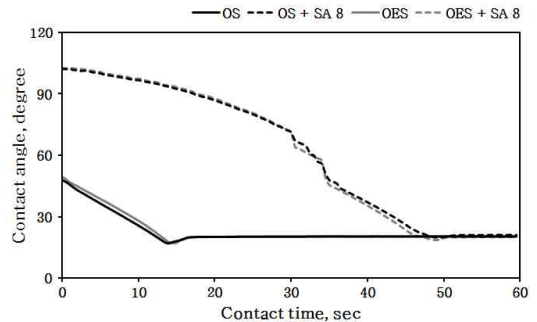


Fig. 2. Effect of addition of SA into OS and OES on water contact angle as a function of time.

60도를 약간 상회하였다. 가장 큰 접촉각 변화는 전분 호액에 SA를 첨가한 경우에 나타났다. SA의 첨가로 인해 초기 접촉각이 90도 이상으로 현격히 증가하였으며, 접촉각 변화속도도 상당히 느렸다. 즉, 미도공 잉크젯 용지의 내수성이 상당히 향상된 것을 의미한다 (Fig. 2).

산화에스테르전분 호액에 저분자량의 poly-DADMAC 10 pph와 GCC 20 pph를 첨가했을 때에도 GCC의 첨가에 의해 접촉각 변화가 나타나지 않았다. 산화에스테르전분 호액에 염화칼슘을 첨가했을 때에는 염화칼슘 첨가량이 증가함에 따라 접촉각 변화속도가 다소 빨라졌으나 그 차이는 크지 않았다. 즉 접촉각의 변화에 가장 중요한 요인은 SA였으며 다른 첨가제는 큰 영향을 미치지 않았다.

3.2 미도공 잉크젯 용지의 인쇄 품질

표면사이징된 용지에 인쇄 품질 평가차트를 잉크젯

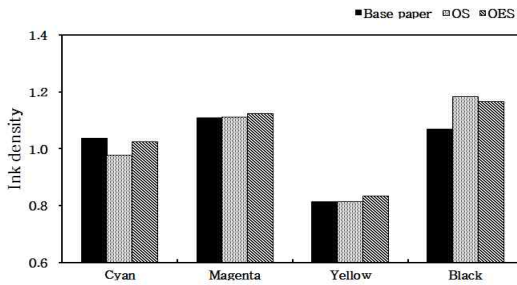


Fig. 3. Effect of use of different starches in surface sizing on ink density.

인쇄를 한 뒤 하루 이상 조습처리를 하여 색농도를 측정하였다. Fig. 3은 전분으로만 표면사이징 했을 때의 색농도 결과이다. 산화에스테르전분 호액으로 표면사이징을 한 경우가 산화전분 호액으로 표면사이징을 한 경우보다 청색, 적색, 황색 인쇄면의 색농도가 증가했다. 하지만 그 증가 폭은 매우 적었다. 산화전분보다 산화에스테르전분의 필름형성능력이 우수하기 때문에³⁻⁴⁾ 색농도가 증가하였다고 판단된다. 안료를 포함하고 있는 흑색의 색농도는 감소하였다.

잉크젯 용지 표면에 양이온성 전하를 부여하게 되면 음이온성인 잉크 염료가 양이온성 전하에 의해 표면에 더욱 잔류하기 때문에 색농도가 증가된다고 알려져 있다.^{5,6)} 산화에스테르전분 호액에 poly-DADMAC을 첨가하여 표면사이징 함으로써 미도공 잉크젯 용지 표면에 양이온성 전하를 부여한 결과 Fig. 4에서 보는 것과 같이 색농도가 증가하였지만 그 차이는 매우 적었다. 고분자량의 poly-DADMAC을 첨가한 경우 검은색을 제외한 나머지 색상에서 poly-DADMAC의 첨가

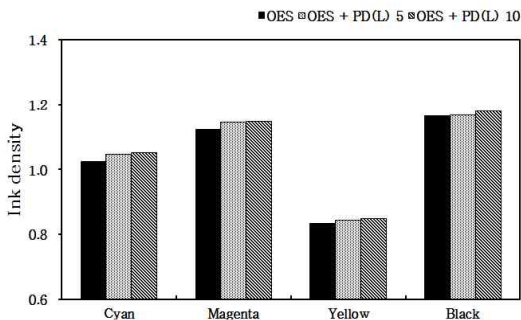


Fig. 4. Effect of addition of low molecular weight poly-DADMAC into OES on ink density.

량이 증가할수록 색농도가 작게나마 감소하는 경향을 보였다. 전반적으로 저분자량의 poly-DADMAC이 작게나마 색농도 증가에 유리하였다. 이는 저분자량인 경우 더욱 균일하고 평활한 필름이 형성될 수 있기 때문이라 판단된다. 또 산화전분을 기본으로 한 표면사이징 시에는 양이온성 작용기가 정전기적으로 중화되거나 필름 내부에 위치하여 잉크와 접촉할 수 없는 경우 그 효과를 나타내지 못하게 되기에 색농도 증가에 큰 역할을 하지 못한 것이라 판단된다. 고분자량의 poly-DADMAC을 첨가했을 때는 전분필름의 균일성이 저하하므로,⁷⁾ 색농도가 감소된 것으로 생각된다.

Fig. 5는 각 전분 호액에 SA 8 pph와 poly-DADMAC을 5 또는 10 pph 첨가했을 때의 색농도 결과이다. SA 첨가에 의해 미도공 잉크젯 용지의 내수성이 현격히 향상되었으므로 잉크 염료의 표면잔류도가 향상되어 색농도가 증가될 것으로 기대하였으나 색농도는 전분으로만 표면사이징 한 경우에 비해 약간 감소하였다. 이는 Aloï 등⁸⁾이 소수성을 부여한 에스테르전분을 이용하여 제조된 표면사이징액으로 표면사이징된 미도공 잉크젯 용지를 사용하면 잉크가 표면에 더욱 잔류해 색농도가 증가하고, strike-through 발생이 감소한다고 보고한 내용과 다른 것이다. 또 전분 호액에 SA(styrene acrylate) 또는 SMA(styrene maleic anhydride)가 첨가된 표면사이징액으로 표면사이징된 미도공 잉크젯 용지의 물에 대한 접촉각이 90°이상이면 색농도가 증가된다고 한 연구결과와도 다른 것이다.⁹⁾ 이는 전분필름의 균일성과 원지에 사용된 충전물의 종류가 달랐기 때문으로 판단된다. 특히 양이온성을 나타내는 침강형 탄산칼슘을 사용한 경우에는 중질탄산칼슘과 전혀 다

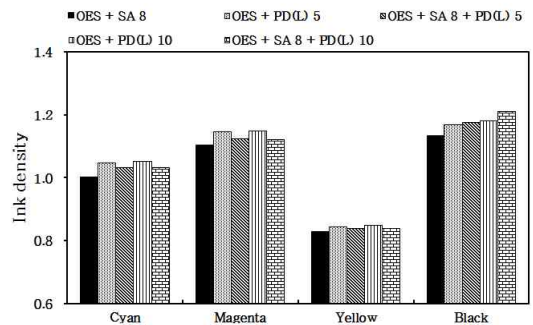


Fig. 5. Effect of addition of SA and low molecular weight poly-DADMAC into OES on ink density.

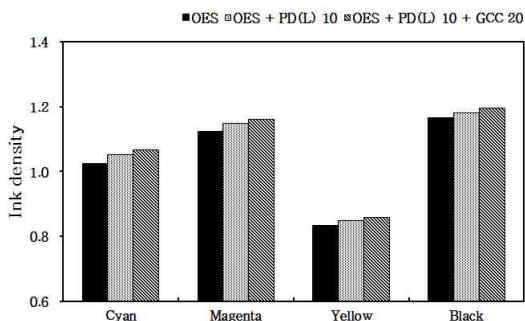


Fig. 6. Effect of addition of low molecular weight poly-DADMAC and GCC into OES on ink density.

른 표면특성을 보이는 것이 일반적이다. SA와 양이온성고분자를 첨가한 경우에는 양성고분자에 의해 색농도의 증가현상이, SA에 의해서는 감소현상이 발생하였다. 일반적으로 SA에 의한 내수성향상은 색농도를 감소시켰으며 양성고분자는 증가시키는 결과를 보였다.

일반적으로 전분 호액에 안료가 첨가되면 약한 안료에 의해 미세요철과 공극이 발생하므로 색농도 향상된다.¹⁰⁾ GCC 첨가에 의해 잉크 염료가 미도공 잉크젯 용지 표면에 더욱 잔류하는 것이 확인되었다 (Fig. 6).

산화에스테르전분 호액에 염화칼슘 10, 20 pph를 첨가한 경우에는 청색, 적색, 황색의 색농도는 별다른 변화를 보이지 않았으나 흑색의 경우 색농도가 증가하였다. 이는 염료잉크를 사용할 때 보다는 안료잉크를 사용할 때 염화칼슘 첨가에 의해 색농도가 더욱 증가된다는 특히 내용과 일치 한다.¹¹⁾

3.3 수견뢰도 (water fastness)

인쇄된 이미지의 물에 대한 저항성을 평가하기 위해 수견뢰도를 측정하였다. 각 전분만으로 표면사이징 했을 때는 무처리 원지와 동일한 30% 이하의 낮은 수견뢰도를 보였다. 하지만 안료가 포함된 흑색잉크의 경우에는 수견뢰도가 90%가 넘는 높은 수치를 보였다. 전분호액에 SA를 첨가한 경우에도 수견뢰도는 무처리와 별다른 변화를 보이지 않았다. 또 양이온성 고분자의 첨가량이 증가하면 수견뢰도가 약간 더 높아지는 결과를 보였으나 큰 효과는 나타나지 않았다. 하지만 전분 호액에 poly-DADMAC을 첨가하면 수견뢰도가 크게 높아졌다. 이는 양이온성 고분자 첨가 시 음이온

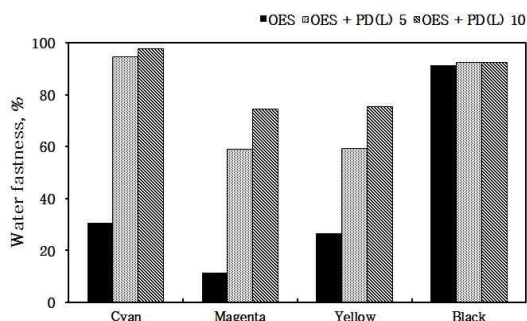


Fig. 7. Effect of addition of low molecular weight poly-DADMAC into OES on water fastness.

성인 잉크 염료와의 정전기적 인력에 의해 잉크 염료를 강하게 고착시키므로 물에 대한 저항성이 우수해진 때문이라고 판단된다.¹²⁻¹³⁾ GCC의 첨가나 염화칼슘의 첨가는 수견뢰도와는 무관한 특성을 보였다.

3.4 블리딩

연접한 색상에서 한 색이 타색상 출력부로 침입하는 현상을 뜻하는 블리딩을 육안으로 평가하였다. 일반적으로 블리딩은 표면사이징에 의해 더욱 증가하였다. 이는 미도공 잉크젯 용지 표면에 형성된 전분필름에 의해 용매 (carrier fluid)의 침투 저항성이 향상되어 잉크의 건조 상태가 불량하게 되기 때문이다. 즉 한 잉크가 옆으로 퍼질 가능성이 높아진다는 것을 의미한다.

Poly-DADMAC 첨가량이 증가할수록 블리딩 발생이 약간씩 감소하였다. 이는 음이온성인 잉크 염료가 poly-DADMAC의 양이온성 전하에 의해 고정되어 좌우로의 잉크 퍼짐이 감소하기 때문이라고 판단된다. 또한 저분자량의 poly-DADMAC을 첨가한 경우가 고분자량의 poly-DADMAC을 첨가한 경우보다 블리딩 발생이 감소하였다. 이는 앞에서 언급한 것처럼 저분자량의 poly-DADMAC을 첨가한 경우 poly-DADMAC의 효과가 표면에서 균일하게 발휘되기 때문으로 판단된다.

SA 8 pph 첨가에 의해 블리딩 발생이 현저히 증가하였다. 이는 미도공 잉크젯 용지의 내수성이 엄청 향상되어 용매가 빠르게 흡수되지 않아 잉크의 건조 상태가 불량해 지기 때문이다. 이 결과들을 통해 블리딩 발생이 감소하기 위해서는 용매가 빠르게 흡수되어야 한다는 것을 알 수 있었다.

염화칼슘 첨가량이 증가할수록 블리딩 발생이 현격

히 감소하였다. 이는 잉크젯 프린팅에 사용된 잉크가 염료 잉크가 아닌 안료 잉크이지만 염화칼슘 첨가량이 증가할수록 블리딩 발생이 감소한다는 기존 연구 사례와 부합되는 결과이다.¹⁴⁾ 이렇게 염화칼슘의 첨가량이 증가했을 때 블리딩 발생이 감소한 한 가지 이유는 용매의 침투 저항성이 저하됐기 때문이라고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 미도공 잉크젯 용지의 인쇄 품질을 향상시키기 위한 방안을 모색하기 위해 필름형성능력이 우수한 산화에스테르전분의 활용 효과를 산화전분과 비교 평가하였다. 또한 poly-DADMAC, SA, 염화칼슘 등의 첨가제 투입이 미도공 잉크젯 용지의 인쇄 품질에 미치는 영향을 구명하고자 하였다. 이를 위해 접촉각, 색농도, 수견뢰도 및 블리딩을 평가하였다.

산화전분 호액으로 표면사이징 했을 때보다는 산화에스테르전분 호액으로 표면사이징 했을 때 색농도가 증가하여, 우수한 표면처리에 적합한 것으로 판단되었다. 산화에스테르전분 호액에 저분자량의 poly-DADMAC, GCC를 첨가할 경우 색농도를 약간 증가시킬 수 있었다. 염화칼슘은 흑색잉크의 색농도를 증가시키는 효과가 있었다. 수견뢰도는 poly-DADMAC의 처리에 의해 크게 향상되었으며, 블리딩은 저분자량의 양이온성 고분자 처리가 효과적이었다. 결과적으로 양성고분자를 표면사이징 첨가제로 사용할 경우에는 분자량이 낮은 것이 유리하였다

사 사

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.(No. 2010201010037A)

Literature Cited

1. Baek Na Young, Laser Printer for Business?...Ink Jet Now [Online]. Available: <http://news.inews24.com>. (2013).
2. Jun, D. G. and Lee, H. L., Effect of surface sizing with cationic polymer additives on the coating structure and coated paper properties, *J. KTAPPI* 40(1) 1-8 (2008).
3. Jeong, Y.B., Lee, H.L., Youn, H.J., Jeong, K.H., and Ryu, H., Influence of the viscosity of surface sizing starch solution on surface sizing effect of linerboard, *J. KTAPPI* 44(5)54-62 (2012).
4. Maurer, H. W., Starch and starch products in surface sizing and paper coating, Atlanta, TAPPI Press, pp. 92-95 (2001).
5. Glittenberg, D. and Becker, A., Cationic starches for surface sizing: The better solution, 1998 Coating Conference Proceedings, TAPPI Press (1998).
6. Sin, J. Y., Studies on surface sizing of printing papers with cationic starches, M.S. dissertation, Dept. Forest Sci., Seoul National Univ., Seoul (2000).
7. Seo, M. S., Effects of cationic PAM as a surface sizing additive on starch penetration and paper property, Ph. D. dissertation, Dept. Forest Sci., Seoul National Univ., Seoul (2006).
8. Aloï, F., Trksak, R. M., and Mackewicz, V., A different way to look at surface starch for improved film formation and barrier properties, 2000 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI Press (2000).
9. Kilpeläinen, T. and Manner, H., Internal and surface sizing of inkjet printing papers, 2000 International Printing & Graphic Arts Conference Proceedings, TAPPI Press (2000).
10. BeMiller, J. and Whistler, R., Starch: Chemistry and technology, New York, Academic Press, pp. 692-693 (2009).
11. Varnell, D. F., Composition and method for improved ink jet printing performance, U.S. Patent 6,207,258 Mar. 27, 2001.
12. Rahman, L., Factors affecting the performance of ink-jet papers, 2003 Spring Technical Conference Proceedings, TAPPI Press (2003).
13. Jang, J. W., Color development of ink-jet printing ink affected by characteristics of coating layer of ink-jet paper, M.S. dissertation, Dept. Forest Sci., Seoul National Univ., Seoul, 2005.
14. Varnell, D. F., Dramatic enhancements to the ink-jet printability of uncoated paper, PaperCon Conference, TAPPI Press (2009).

1. Baek Na Young, Laser Printer for Business?...Ink Jet Now [Online]. Available: <http://news.inews24.com>. (2013).
2. Jun, D. G. and Lee, H. L., Effect of surface sizing with