유기안료의 적용효율과 도공지 물성에 미치는 영향

이용규 · 정경모
강원대학교 산림과학대학 제지공학과

1. 서 론

최근 제지시장에서 도공지 분야는 그 수요와 생산량이 현저히 증가하고 있으며 제조 기술 또한 눈부시게 발달하였다. 이는 코터의 고속화 · 자동화 등으로 인해 생산성 및 품질향상이 가능하였기 때문이다. 지금까지는 경량도공지 생산에 있어서 도공액 주구성분인 무기안료를 이용, 개별적 특성에 따른 선택과 배합을 통해 경량화를 추진하였으나 불균일 · 불규칙한 입자 특성상 고도의 기능성이 요구되는 지종에서는 그 효과에 한계가 있다.

본 연구에서는 이와 같은 문제점을 개선하고자 무기안료에 3가지 유형의 유기안료(밀실형, 바인더형, 중공형)와 입자경 및 내부공극비율이 다른 3가지의 중공형 안료를 혼합 사용하여 이들의 상호작용에 의해 형성되는 적층구조를 이해하고 광학적 특성을 포함한 전반적인 물성에 대해 검토하였다.

2. 재료 및 방법

1) 도공원지

최근 도공지의 시장동향은 경량화 추세에 있으며 경량등급의 수요증가 및 품질향상에 초점이 맞추어지고 있다. 본 연구에서도 이와 같은 측면을 고려하여, 공장에서 제조한 평량 46g/m^2의 중성지를 사용하여 경량도공 등급에서의 유기안료의 적용성을 검토하였다.

2) 도공용 안료 및 바인더

도공용 안료로써 No.1 등급(Kaofine)의 클레이와 탄산칼슘(Hydrocarb-90K) 슬러리, 유기안료로는 밀실형, 바인더형, 중공형의 3가지 type(표 1)을 사용하였다. 바인더로는 음이온성 라텍스와 CMC를 사용하였다.

3) 분산제, 윤활제, 내수화제 및 pH조절제

무기안료의 분산을 위해 분산제로 kosanto를 사용하였으며 윤활제로는 calcium stearate 류의 55% Supercote를 사용하였고, 내수화제로는 ammonium zirconium carbonate형의 30% Insol-A를 사용하였다. 도공액의 pH를 조절하기 위해서 10% NaOH와 2% HCl을 사용하였다.

Table 1. Physical properties of Plastic pigments

	Particle size(Å)	pH	Viscosity(cP) (#31, 100rpm)	Solid content(%)
Solid type(DPP 722)*1	4500	8.5	15.3	50
Binder type(Lutex 472)*2	2000	8.8	77.7	50.8
Hollow type(HSP-433)*3	3500	9.5	-	36.7
Hollow type(HSP-91)*3	8500	9.6	-	23.3
Hollow type(HSP-1055)*3	9300	9.4	21.6	25.5

*1 : 울산퍼시픽 chemical社의 제품, *2 : LG Chemical社의 제품, *3 : Romn & Hass社의 제품

4) 도공액의 제조

가. 도공액 설계

실험에 사용된 도공액은 안료 100part에 라텍스 10part, CMC 0.4part를 배합하여 최종 고형분 농도를 50%로 하였으며, 안료의 경우 실험 목적에 따라 3가지의 배합비율로 구분하여 설계하였다.

① 무기안료만의 비교를 위하여 클레이/탄산칼슘의 비율을 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100으로 변화시켰다.

② Control(클레이/탄산칼슘, 70/30)과의 비교를 위해, 클레이 73part, 탄산칼슘 22part에 3가지 타입의 유기안료를 각 5part씩 첨가하였다.

③ 유기안료의 배합비율을 5part로 일정하게 고정하였을 때 , 무기안료(클레이/탄산칼슘)의 배합비율을 95/0, 73/22, 47/48, 22/73, 0/95로 변화시켰고, ①의 배합비율에 의해 제조된 도공지와 물성을 비교하였다.

④ 탄산칼슘을 30part, 입자경 및 내부공극율이 다른 3종류의 유기안료(HP-433, HP-91, HP-1055)의 첨가량을 3-15part로 하였을 때 클레이의 첨가량을 67-45part의 범위로 조절하여 안료 배합비를 100part로 하였다. 이 때 도공액의 pH를 9.5로 조절한 후 고형분 함량을 50%로 하여 도공액을 제조하였다.

5) 도공지 제조 및 칼렌더 처리

각각의 배합조건에 따라 제조한 도공액을 평량 46g/m^{2}의 중성원지 위에 편면 8±1g/m^{2}의 도공량으로 도포한 후, 105℃에서 30초간 열풍건조시켰다. 건조된 도공지는 슈퍼칼렌더를 이용하여 선압 150kg/cm, 온도 70℃의 조건과 그 밖에 몇가지 조건(온도: 40, 70, 100℃, 압력:140, 170, 200kg/cm)에 따라 Steel-cotton filled roll을 2nip 통과시켜 칼렌더 처리를 하였다.

6) 도공지의 분석

가. 광학적 물성

① 백색도(brightness) 및 불투명도

Elrepho 3000 Series를 이용하여 측정하였다.

② 평활도 및 광택

평활도는 Smoothness tester(Bekk Type)를 사용하였고, 백지광택은 Gloss meter(75° - 75°)를 사용하여 측정하였다.

나. 도공지의 인쇄적성 평가

도공지의 인쇄적성은 RI-Ⅱ 인쇄적성 시험기를 이용하여 잉크수리성, 잉크세트성 등을 각각 측정하였다.

7) 도공액의 RSV 및 SSV 측정을 통한 도공층분석

도공액의 RSV 및 SSV를 측정할 경우, 안료의 밀도차에 따라 첨가되는 부피(량)의 비율이 변화되는 것을 피하고 그 영향을 최대한 배제하기 위해 volume percent(%)로 안료를 배합하여 도공액을 제조하였다. 본 실험에는 원심분리 방법과 건조케이크를 이용하여 도공액의 RSV, SSV를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가) 무기안료의 혼합비율과 첨가된 유기안료가 도공지의 물성에 미치는 영향

1) 클레이와 탄산칼슘의 혼합비율에 따른 물성변화

도공지의 백지광택의 경우, 판상형의 클레이의 함량이 감소하고 입방형 또는 구형에 가까운 탄산칼슘의 배합량이 증가함에 따라 백지광택이 감소하는 것으로 나타났다. 안료형태가 이형(異形)인 판상형의 클레이와 중질탄산칼슘의 배합비 변화시 이들의 RSV 값을 측정함으로써 이들을 혼합한 경우 7:3정도의 배합비율에서 공극율이 가장 높은 적층구조를 형성하는 것을 알 수 있었다. 도공지의 광택과 평활성을 측정함으로써 이와같은 배합비율이 micro roughness보다는 도공지의 평활성에 영향을 미치는 macro roughness한 도공지 표면 구조상의 요철감소에 효율적인 것으로 판단된다(그림 1).

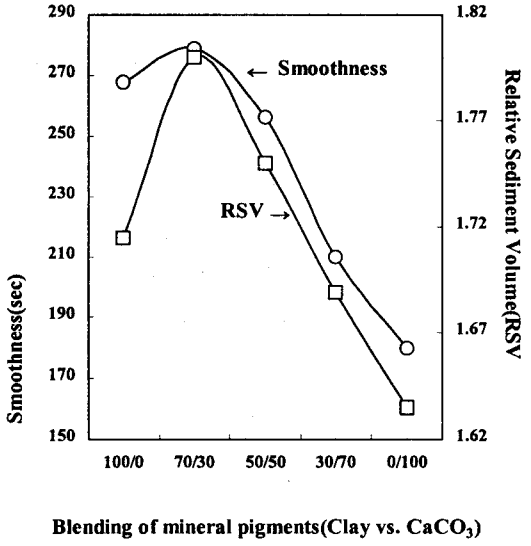

Fig. 1 Relationship between smoothness and RSV by prepared with a blending ratio of mineral pigments

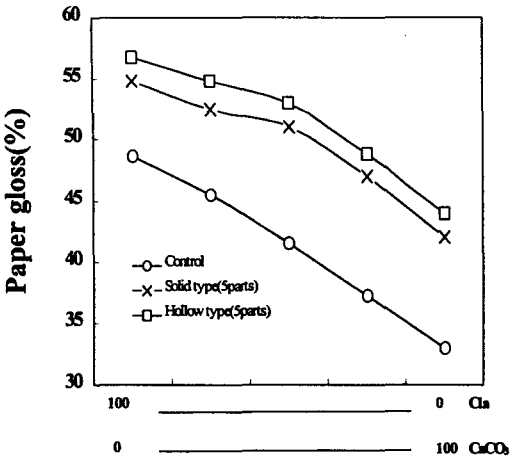

Fig. 2 Sheet gloss of coated paper by prepared with a different blending ratio of pigment

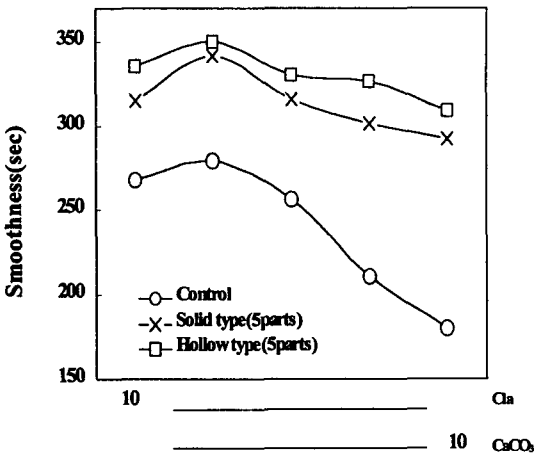

Fig. 3 Smoothness of coated paper by prepared with a different blending ratio of pigment

2) 유기안료(밀실형/중공형)가 첨가된 경우

안료간에 나타나는 밀도의 차를 이용하여 클레이와 탄산칼슘이 밀실형 유기 안료와의 배합비율에 따른 부피(g/cm^3)의 변화를 이론적으로 계산하였고 실제 실험을 통해 얻어진 백지광택 결과와 비교하여 보았다. 그 결과, 중량(%)에 따른 안료배합의 경우 유기안료를 일정량 첨가 적용함으로써 단위 도공량당 도공층이 두터워지는 것을 이론적으로 확인할 수 있으며 유기안료의 배합비율에 따라 주로 무기안료에 의해 구성된 도공층의 광학적 물성의 개선을 기대할 수 있다. 이론적으로는 클레이의 경우 38.76 → 41.58로 약 7.28%정도, 탄산칼슘의 경우 37.04 → 39.94로 7.83%의 부피증가를 통한 도공지의 물성개선이 가능하고 각각의 경우 개선 비율에 있어 약간의 차(0.55%)가 있을 뿐 큰 차이는 나타나지 않을 것으로 추정되었다.

그러나 실제 얻어진 백지광택의 결과는 클레이의 경우가 SPP 첨가시 13.7%, HSP 첨가시 16.7%, 탄산칼슘의 경우 SPP 첨가시 28.2%, HSP 첨가시 33.4%로 훨씬 개선 비율이 높은 것을 확인하였다(그림 2). 이와 같은 경향성은 도공지의 평활성을 측정한 결과의 경우 더욱 더 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다(그림 3).

원심분리 방법에 의해 얻어진 RSV · SSV의 측정 결과값을 통해 알 수 있듯이 클레이의 경우 공극율의 감소가 2.91(%)인 반면 탄산칼슘에 밀실형 유기안료를 배합한 경우는

0.62(%)로 상대적으로 적다. 또한 부피의 변화도 클레이가 6.73(%) 증가한 반면 탄산칼슘의 경우 14.2(%)가 증가한 것을 알 수 있다(표 2). 가장치밀한 형태의 구조를 얻기 위해 dry cake를 이용한 RSV 측정값을 비교하였다. 그 결과와 원심분리법을 통해 얻어진 결과를 비교해 봄으로써 클레이의 경우 밀실형 유기안료가 card house구조 사이의 공극을 채우는 spacer역할을 하며, 탄산칼슘이 주배합인 경우 유기안료는 탄산칼슘과 지지체로써의 역할을 분담하는 구조를 형성하는 것으로 추정된다. 또한 탄산칼슘의 경우가 클레이에 비해 유기안료의 배합에 따른 물성 개선효율이 우수하게 나타나는 원인으로 생각된다(그림 2, 3).

나) 중공형 유기안료의 입자크기 및 내부공극율이 도공지의 물성에 미치는 영향

입자경이 다른 3가지 종류의 중공형 유기 안료와 중공 안료를 첨가하지 않은 경우로 구분하여 도공량을 5~20g/m^{2}의 범위내의 도공지를 제조하였다.

1) 광학적 물성에 미치는 영향

① 도공지의 불투명도에 미치는 영향

입자경이 서로 다른 3종류의 중공형 유기 안료를 사용한 결과 입자경과 안료의 공극의 크기가 커질수록 불투명도의 개선 효율이 향상되는 결과를 나타내었다. 중공형 유기안료의 경우 불투명도를 개선시키는 주된 영향인자는 안료간의 팩킹구조에 의한 영향이라기 보다는 내부 공극율의 증가에 따른 광산란의 증대가 주된 원인으로 판단된다.

Table 2. Results of RSV and SSV on the blending of mineral and plastic pigments

		Clay:Solid type PP Volume (%)		$CaCO_3$:Solid type PP Volume (%)	
		100/0	90/10	100/0	90/10
Centrifuge method	RSV	1.72	1.67	1.61	1.60
	SSV	.667	.719	.598	.683
Dry cake method	RSV	1.12	1.72	1.07	1.40
	SSV	-	0.77	-	0.60

② 도공지의 광택에 미치는 영향

도공지 광택 개선에 있어 우수한 효과를 나타내는 원인은 무엇보다도 안료 자체가 갖는 열가소성적인 성질로 인해 칼렌더 처리시 낮은 온도와 압력하에서도 균일한 표면을 형성하기에 적합하기 때문이라 생각된다. 입자경이 0.2㎛ 또는 0.5㎛에서 광택 효과가 우수한 특성을 나타내는 밀실형과 달리 중공형 유기 안료의 경우 입자경과 내부공극이 커질수록 광택의 개선 효과가 우수하였다.

2) 칼렌더링 조건이 도공지의 물성에 미치는 영향

온도는 40℃, 70℃, 100℃로 압력은 140kg/cm, 170kg/cm, 200kg/cm로 칼렌더 조건을 변화시키면서 유기안료가 도공지 물성에 미치는 영향을 검토하였다.

① 도공지의 광택 및 평활성에 미치는 영향

유기안료의 열가소성적인 특성으로 인해 압력보다는 온도에 의해 도공지의 광택 개선효과가 우수하였다. 평활성의 경우 광택과 동일하게 압력보다는 온도에 의한 개선 효과가 탁월했으며 낮은 온도(40℃)보다는 높은 온도에서 안료의 입자경 및 내부공극이 클수록 우수한 결과를 나타내었다.

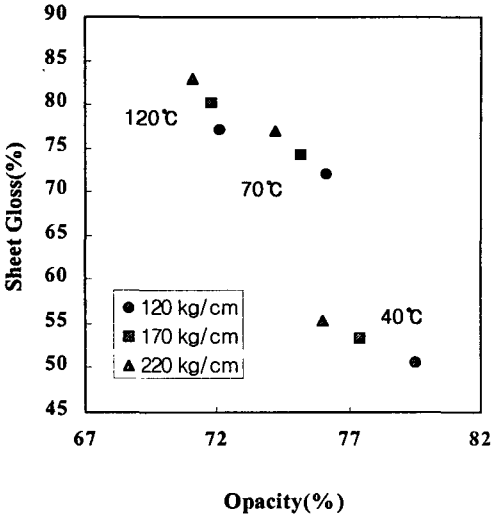

Fig. 4 The comparison with sheet gloss and opacity by calendering condition

② 도공지의 불투명도에 미치는 영향

그림 4를 통해 칼렌더 온도·압력의 증가를 통해 광택 개선효과를 얻을 수 있으나 불투명도에 있어서는 반비례하는 경향을 나타내고 있다. 때문에 경량 도공지에서 가장 중요하게 취급되는 불투명도를 높이기 위해서는 칼렌더링 조건이 최대한 낮은 온도·압력으로 조절되야 한다고 판단되며 압력보다는 온도 조건에 의한 물성의 개선효과가 큰 것으로 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 최근 도공분야에서 도공지의 품질개선을 위해여 사용이 늘어나고 있는 유기안료(밀실형, 바인더형, 중공형)를 주 연구 대상으로 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 무기안료 주배합의 도공계에 일정비율의 유기안료(밀실형, 바인더형, 중공형)를 배합 사용함으로써 표면특성 및 인쇄적성이 우수해지는 결과를 나타내었다. 특히 중공형 유기안료의 적용시 무기안료와의 배합효과가 가장 우수한 것으로 나타났다.
2) 유기안료의 첨가 적용시 클레이 보다는 탄산칼슘 주배합의 도공계의 경우가 광학적 물성의 개선효율이 보다 더 우수하였다.
3) 중공형 유기안료의 경우 상대적으로 낮은 압력의 칼렌더 조건에서 처리가 가능하기 때문에 도공원지의 두께손실과 도공층구조상의 공극비율의 손실을 최대한 줄일 수 있어 상대적으로 우수한 물성을 나타내었다.
4) Blank에 비해 상대적으로 미도공량(微塗工量)이거나 낮은 칼렌더 온도·압력 조건에서도 동등하거나 그 이상의 도공지 품질을 얻을 수 있었다. 이와같은 결과는 상대적으로 에너

지 및 원가절감 효과를 얻을 수 있는 것으로 분석된다.

5) 중공형 유기안료가 갖는 여러 가지 특성들은 새로운 형태의 도공배합 설계와 조절에 있어서 상당한 잇점을 부여할 것으로 판단된다.

5. 인용문헌

1. I.C MacGuGAN, "Relative Sediment Volume- A Method for Predicting Pigment Particle Agglomeration", Tappi J. 49(7), 61A(1966)
2. Borch, J., Lepoutre, P., "Light reflectance of spherical pigments in paper coatings; A comparison with theory", Tappi J. 61(2):45(1978)
3. Lepoutre, P., Means,G., "Supercalendering and coating properties", Tappi J. 61(11):85(1978)
4. Alince, B., Lepoutre, P., "Plastic pigments in paper coatings"; The effect of particle size on porosity and optical properties", Tappi J. 63(5):49(1980)
5. Hemenway, C.P., Latimer, J.J., and Young, J.E. "Hollow-sphere pigment in paper coating", 1984 Tappi Coating Conference, p.21.
6. Martti V. Tuomisto, "Why On-line soft calendering of coated papers looks even more promising now", 1988 Tappi coating conference, p.299
7. Hisashi Matsui, Masahiro, S. and Hiroshi, T., " Hollow polymer latex for paper coating", 紙パ技協誌 44(11):15(1990)
8. James T. Brown, "中空球状顔料形態と塗工紙光學的特性値間との 關係"、1991 日本 ALPHA誌 12号 p.31.
9. Takao Kaji, " Hollow-sphere synthetic coating pigment", 紙パ技協誌 46(2):33(1992)
10. Hideki Toda, Daiharu, M., and Yasuo, K., "Development and characteristic of novel plastic pigments", 紙パ技協誌 48(1): 220(1994)
11. Camilla Rennel, et al., "Consolidation behaviour and gloss of paper coatings based on plastic pigments", Nordic Pulp & Paper Research J. (4):254(1994)

사사: 본 연구는 한국과학재단 '98 핵심전문연구비(98-0606-028-2)에 의거 수행된 논문입니다.