

도공층의 표면특성 개선에 관한 연구

- 유기안료의 기능발현성에 미치는 무기안료의 영향 -

정 경 모*, 이 용 규

강원대학교 산림과학대학 제지공학과

1. 서 론

종이 도공에 있어서 효과적인 안료의 배합과 그 설계는 그 무엇보다 중요하다. 도공용으로 클레이가 처음 사용된 이래, 탄산칼슘을 비롯한 여러 종류의 무기안료가 주된 원료로 사용되고 있다. 특히 도공지의 광학적 물리적 특성을 비롯한 인쇄적성 개선에 효과적인 유기안료의 경우, 그 첨가 비율은 무기안료를 대신해 소량 첨가되는 수준이나 전체적인 사용량은 증가하는 추세이다.

유기안료의 장점은 무기안료보다 현저히 낮은 비중으로 경량화에 효과적이라는 측면과 열가소성적인 특성으로 칼렌더링 효과가 표면 물성개선의 주된 원인으로 알려져 있다. 그러나 유기안료에 관련하여 몇몇 연구자들은 이와같은 열가소성적인 물성이 절대적인 영향인자가 아니며 그 보다는 유,무기안료의 충전형태에 관련하여 도공지 물성에 미치는 영향에 주목하여 왔다^{1,2)}. 본 연구팀 또한 유기안료와 관련된 여러차례의 연구를 통해 유기안료의 열가소성적인 성질과 함께 유·무기안료의 배합조건에 따른 충전구조가 도공지 표면구조 개선에 효과적이라는 분석 결과를 얻을 수 있었다.

본 연구에서는 유,무기안료가 도공지의 표면특성에 미치는 영향을 보다 구체적으로 분석/평가하기 위해 충전구조에 대한 이해에 중점을 두었으며 분석방법으로써 상대침강체적과 벌키도를 활용하였다. 배합된 안료의 입도분포, 입자형태, 장폭비 등에 따라 서로다른 충전구조가 예상됨으로 안료의 입자경, SEM 사진 및 입도분포를 측정하였고 침강체적과 함께 적층구조 분석에 활용하였다. 상대침강 체적의 측정을 위해 간접법(원심분리법)과 직접법(가압탈수 건조케이크법)을 병행하여 사용하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

2.1.1 도공안료 및 바인더

도공용 안료로써 No.1 등급의 클레이(Kaofine-90, Engelhard, USA), 중질탄산칼슘(Hydrocarb-90K, Omya, Korea) 슬러리, 경질탄산칼슘(Brilliant-15, TP-123, Japan), 유

기안료로는 밀실형(DPP 722, mean size 0.45 μ m 울산퍼시픽(주)), 중공형(HSP-1055, mean size 9300 μ m, Rohm and Haas, USA)의 2가지를 사용하였다. 바인더로는 음이온성 라텍스(KSL-207, 금호석유)와 CMC(Finfix5, Metsa, Finland)를 사용하였다.

2.1.2 분산제, 윤활제, 내수화제 및 pH조절제

무기안료의 분산을 위해 polyacrylic acid 계통의 WY-117(정원화학(주))을 사용하였으며 윤활제로는 calcium stearate류의 Nopcote C-104(한국 Sannopco)를 사용하였고, 내수화제로는 urea formaldehyde계의 Insol-A(세한산업)를 사용하였다. 도공액의 pH를 조절하기 위해서 NaOH를 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1. 도공액의 제조

실험에 사용된 도공액은 안료 100part에 라텍스 10part, CMC 0.4part, 분산제 0.2part를 배합하여 최종 고형분 농도를 50%로 하였다(단, 상대침강체적 측정을 위해 사용된 안료 슬러리의 경우는 분산제만을 첨가하였다).

- 1) 클레이/탄산칼슘 - 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100,
무기안료(클레이 또는 탄산칼슘)/유기안료 - 95/5
- 2) 클레이/탄산칼슘 - 70/30, 클레이/탄산칼슘 73/22 + 유기안료 5

2.2.2 도공지의 물성 측정

2.2.2.1 안료 슬러리의 상대침강체적 측정 및 도공층의 두께 계산

1) 상대침강체적 측정

원심분리법(centrifuge method)

고속 분산기에 의해 교반된 안료 슬러리 40ml를 취해 원심분리용 튜브(45ml)에 넣었으며 11,000rpm에서 1시간이상 원심분리 후 형성된 침강체적을 이용하여 상대침강체적을 구하였다³⁾.

$$\text{Relative Sediment Volume(RSV)} = \left(\frac{V_p + V_w}{V_p} \right) \dots \dots \dots (1)$$

V_p : 안료의 체적(부피)

V_w : 물의 체적(건조시 공극의 부피)

상대침강체적은 실제 공극률(%)에 해당하는 것은 아니며 공극률(%)로 환산하기 위한 방법은 다음과 같다.

$$\text{Porosity(공극률, \%)} = [1 - (1 / \text{RSV})] \times 100] \dots\dots\dots(2)$$

가압 탈수 건조 케이크법(pressure dewatering dry-cake method)

원심분리법의 경우 밀도차에 따라 안료의 상분리가 나타나기 때문에 이때 얻어진 침강체적/공극률은 도공층의 충전형태 및 적층구조를 분석하기 위해 본 실험방법을 활용하기에는 구조적으로 한계가 있다. 따라서 이를 보완할 방법이 필요하였다.

도공층의 형성과정은 도공액이 원지위에 도포된 후 일차임계부동화점(First critical consolidation, FCC)를 통과하면서 최초 적층구조의 공고화가 시작되며 이차임계부동화점(Second critical consolidation, SCC)를 통과한 이후에는 적층구조의 형성이 완료된다. 다시말해 SCC이후에는 도공층의 공극부분과 두께가 고정됨을 나타내며 이상의 결과는 J. Watanabe와 P. Lepoutre에 의해 연구 보고 된 바 있다⁴⁾. 이와 같은 도공층의 형성원리에 부합되는 과정을 거쳐 실제의 도공층과 유사한 적층구조를 얻기 위해 가압 탈수 건조 케이크법(직접법)을 고안하여 활용하였다. 그 방법은 다음과 같다.

안료 슬러리를 1ml 취하여 용기에 주입한 후 30psi의 공기압으로 5분이상 가압처리를 하였다. 이때 안료 슬러리에 존재하는 물은 용기 하단부의 멤브레인 필터(pore size: 5.0μm)를 통해 여과지로 탈수되며 이때 얻어진 케이크(SCC를 통과한 상태)를 열풍건조기에서 105℃, 1hr의 조건으로 건조시켰다. 상대침강체적 측정을 위해 건조된 케이크는 항온항습 조건에서 1일 이상 방치하였고 케이크 내부의 공극부피를 측정하기 위해 실리콘오일(25℃, density: 0.965g/cc)을 침투시켰다. 이 때의 무게차는 정밀 저울(HA-180M, 0.1mg, A&D, Japan)을 이용하여 측정하였고 얻어진 값은 식(1)을 이용하여 상대침강체적을 구하는데 활용하였다^{3,5,6)}.

2) 도공층의 두께 계산⁷⁾

먼저 안료의 비중(specific gravity)을 이용하여 100(part, g)당 안료의 체적을 계산하였다. 클레이 또는 탄산칼슘과 같은 안료 입자들은 분체이기 때문에 공극을 포함한 적층구조를 형성함으로써 비중을 이용하여 계산된 체적(V¹)에는 식(3)와 같이 공극률이 포함되어야 한다.

$$V \approx V^1 + V^1 \times \frac{V_w}{V_p} \dots\dots\dots(3)$$

V : 실제의 안료의 체적(actual volume)

V_p : 안료의 체적(부피)

V_w : 물의 체적(건조시 공극의 부피)

안료의 배합형태에 따라 공극률이 다르기 때문에 상대침강체적을 측정하여 얻어진 값을 계산에 이용하였다. 식(3)로부터 얻어진 값을 이용하여 도공량(W_c)이 $8g/m^2$ 인 경우 도공층 수직부(cross section)의 두께(μm)를 식(4)와 같이 계산하였다.

$$\text{Coating thickness}(\mu m) = (V \times W_c) / 100 \dots\dots\dots(4)$$

W_c : 도공량

2.2.2 안료의 입자경 및 SEM 관찰

유기안료의 경우 zeta-plus(Brookhaven Instruments corporation, USA), 무기안료의 경우 sedigraph5100을 이용하여 측정하였다. 안료입자의 SEM 사진은 JSM5410(JeoL, Japan)으로 측정하였다.

2.2.3 도공지 제조 및 칼렌더 처리

각각의 배합조건에 따라 제조한 도공액을 평량 $56g/m^2$ 의 중성 원지위에 편면 8, $10g/m^2$ 의 도공량으로 도포한 후, $105^\circ C$ 에서 30초간 열풍 건조시켰다. 건조된 도공지는 슈퍼칼렌더를 이용, 선압 $150kg/cm$ · 온도 $70^\circ C$ 의 조건으로 Steel-Cotton filled roll을 2nip 통과시켜 칼렌더 처리를 하였다.

2.2.4 도공지의 분석

도공지의 광택도는 glossmeter(T-480A, Technidyne corporation, USA), 평활도는 smoothness test(Bekk type, Toyoseiki, Japan)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유, 무기안료의 혼합에 따른 도공층의 물리적 특성변화

그림 1은 안료의 밀도와 원심분리법에 의해 얻어진 상대침강체적 값을 이용해 계산한 도공층의 두께와 평활성의 상관관계를 나타낸다. 클레이와 탄산칼슘에 유기안료를

첨가한 경우, 첨가하지 않은 경우에는 체적 변화율에 그다지 차가 없었으나 평활도에는 큰차가 있었다. 이것은 도공층의 두께(bulkiness)의 영향이외에 유기안료의 열가소성 성질로 도공층의 표면구조가 개량되었다는 것보다는 무기안료배합에 의해 형성되는 충전구조와 유기안료와의 상호작용에 의한 영향으로 생각된다.

특히 평활도에서는 탄산칼슘의 배합량이 많은 경우에 효과가 크다. 유기안료의 첨가 효과가 클레이와 탄산칼슘에서 이와 같이 다른 것은 이것들에 의해 형성되는 도공층의 적층구조가 다르기 때문이라고 생각된다. 그림 2에서 보는 것과 같이 $0.2\mu\text{m}$ 이하의 범위에 존재하는 물질분포(mass weight, %)가 탄산칼슘의 경우 22%로, 클레이 35%보다 적어 비교적 균일한 공극구조의 형성이 가능하다고 판단된다. 이러한 구조 또한 유기안료를 첨가한 경우 평활성 개선에 보다 효과적인 영향을 미치는 것으로 판단된다. 다른 한가지 원인으로서는 유기안료는 클레이와 배합된 경우, 도공층의 적층 구조에 매몰되어 버리는 것에 비해, 탄산칼슘에서는 입자형상이 비슷하기 때문에 그와 같이 매몰되지 않고 도공층의 물성에 보다 많이 기여하는 것으로 생각되어 진다.

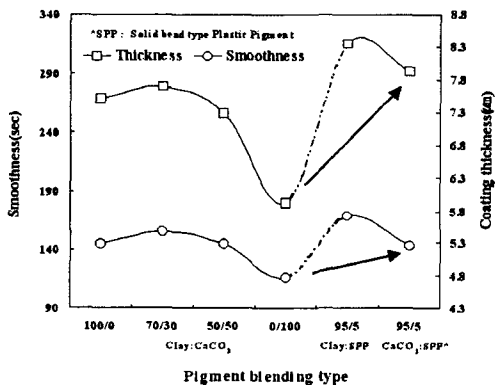


Fig. 1 Variation of pigment packing volume and smoothness

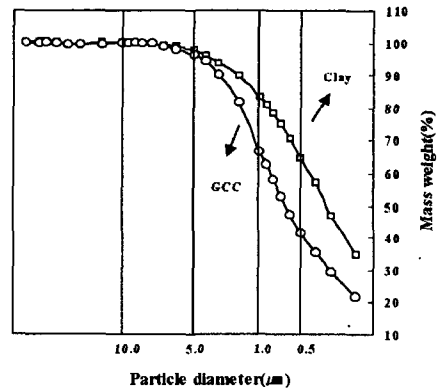


Fig. 2 Particle size distribution of mineral pigments

2종류의 유기안료 중에서는 중공형이 효과가 높았다. 종래의 연구에서는 중공형 유기안료는 광산란률이 높기 때문에 도공층의 불투명도를 증대시키는 효과가 기대되었지만, 본 연구결과 이것이 평활도, 광택을 증대시키는데도 밀실형 보다 효과가 크다는 것을 나타내고 있다. 이것은 동일한 칼렌더 처리조건에서도 중공형 입자가 변형이 쉽고, 도공층의 변형에도 용이하기 때문이라고 생각된다.

3.2 도공액의 침강체적과 도공층의 구조

클레이, 탄산칼슘을 혼합한 도공액에 유기안료를 첨가한 경우가 도공층의 구조에 미치는 영향을 상대침강체적법으로 조사하였다. 원심분리법에 의해 얻어진 RSV값에서는 클레이에 유기안료를 첨가한 경우 공극률의 감소가 1.8%(41.9→40.1)인것에 대해 탄산칼슘에 유기안료를 첨가한 경우 0.4%(37.9→37.5)로써 클레이에 비해 상대적으로 작은 것을 알 수 있다.

원심분리법에서 얻어진 침강체적의 경우, 무기안료와 유기안료간의 비중차에 의해 층분리가 일어나기 때문에 앞서 설명에 사용한 측정 값으로는 도공층의 적층구조를 설명하기에는 구조적인 측면에서 한계가 있다. 이것에 비해서 가압탈수건조케이이크법은 (A) 유기 및 무기안료가 잘 혼합되어 있고, (B) 탈수과정을 통해 도공층의 부동화가 시작되며, (C) 자유수가 거의 제거되어 부동화된 케이이크가 생성되고 이를 건조시킴으로써 적층구조가 얻어진다. 이것은 원심분리법에 의해 얻어질 수 있는 결과보다 실제의 도공층에 유사한 구조를 얻을 수 있는 것으로 생각된다. 무기 및 유기안료가 90:10의 비율로 배합된 경우, 클레이 배합의 건조케이이크는 공극률의 감소가 6.4%(43.1→36.7)인 것에 대해 탄산칼슘 배합의 건조케이이크는 공극률의 감소가 1%(30→29)를 나타내고 있어 공극률의 변화가 적은 것을 알 수 있다(Table 1).

Table 1. Results of RSV on the blending of mineral and plastic pigments

	Clay : Solid type PP(V)		CaCO ₃ : Solid type PP(V)	
	100/0	90/10	100/0	90/10
Centrifuge method	1.72	1.67	1.61	1.60
Pressure dewatering dry-cake method	1.76	1.58	1.43	1.41

다시 말해 원심분리법에 있어서도 가압 탈수건조 케이이크법에 의해서도 탄산칼슘에 첨가된 유기안료는 공극률의 변화에 미치는 영향이 작은 것을 알 수 있었다. 클레이에 배합된 경우에는 형성된 공극에 유기안료가 훨씬 더 매몰되 버리는 데 비해, 탄산칼슘의 경우에는 입자형태가 서로 비슷하기 때문에 그와 같이 매몰되지 않고 도공층의 물성에 보다 기여하는 것으로 생각된다(그림 3).

유기안료가 도공층 물성에 미치는 영향은 무기안료의 장폭비 및 입도 분포에 많은 영향을 받는 것으로 생각된다. 이를 비교하기 위해 탄산칼슘에 비해 입도분포가 비교적

균일한 경질탄산칼슘(B-15, TP-123)을 사용하여 유기안료의 적용결과를 비교하였다. 이때 무기안료의 배합비율은 클레이:탄산칼슘(30/70), 클레이:탄산칼슘:유기안료(73:22:5)로 하였고 도공량은 10g/m²으로 하였다.

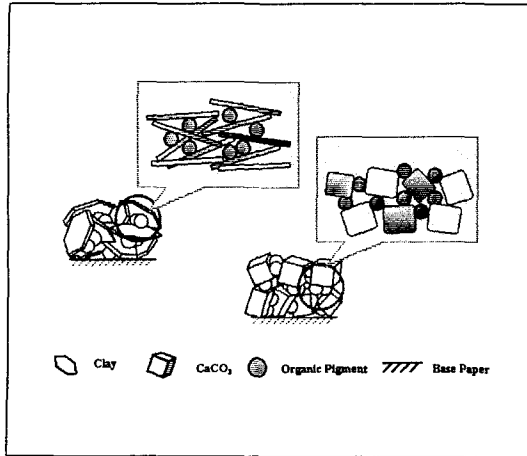


Fig. 3 Basic concepts of pigment packing structures

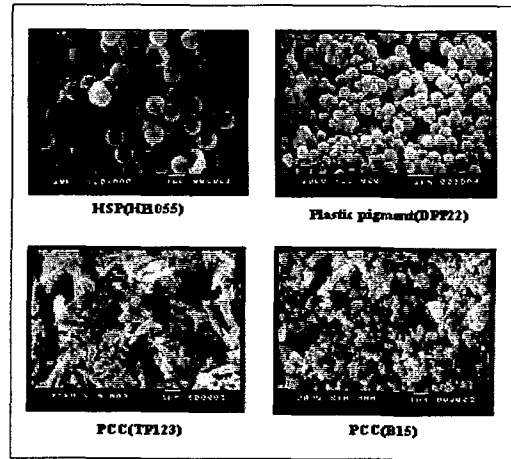


Fig. 4 Scanning electronic micrographs of pigments

그림 4에 여러가지 안료의 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타내었다. B-15는 밀실형, 중공형 유기안료에 비해 비교적 작은 입자경을 갖고있어 유기안료가 매몰되는 구조는 거의 나타나지 않을 것으로 판단되며, 침상형인 TP-123의 경우는 어느 정도의 매몰구조를 형성할 것으로 예측할 수 있다. 이와 같은 사전 예측을 의해 도공액 배합을 설계하였고 제조된 도공지의 분석 결과를 그림 5에 나타내었다.

장폭비가 B-15에 비하여 상대적으로 높은 TP-123의 경우 도공층 표면에 평행하게 배열하여 클레이와 유사한 역할이 가능하기 때문에 무기안료만 배합한 경우, 광택/평활도에 있어서 높은 값을 나타내었다. 유기안료가 배합된 경우, 광택은 TP-123이 역시 높은 값을 나타내고 있지만 평활도의 경우 오히려 B-15의 경우가 높은 값을 나타내고 있으며 밀실형 유기안료에 비해 매몰구조가 훨씬 적게 나타날 것으로 예상되는 중공형 유기안료를 사용한 경우에 TP-123과 B-15간의 물성차가 더욱 증대되는 것을 알 수 있다.

전술된 연구내용을 통해 우리는 무기안료의 형태에 의해 유기안료의 기능 발현성이 다름을 분석하였고 유기안료를 이용한 도공층의 표면특성의 해석과 유기안료를 유효하게 이용함에 있어 상당히 중요하다고 생각된다.

4. 결 론

- 1) 도공지의 광택 및 평활도 발현에 있어서 유기안료의 열가소성적인 성질 및 칼렌더링 조건과 함께 유기안료가 첨가된 도공층의 충전 구조도 중요한 인자로 분석된다.
- 2) 클레이/탄산칼슘 배합의 도공층에서 유기안료의 효율적인 이용과 최적의 평활도/광택 발현을 위해서는 유·무기안료 배합시 이들의 충전형태에 대한 이해가 상당히 중요한 것으로 분석되었다.
- 3) 또한 유기안료가 배합된 무기안료의 입도분포, 입자형태도 중요한 영향을 미치는 것으로 판단되며 좁은 입도분포의 안료를 사용시 적용효율이 우수한 것으로 판단된다.

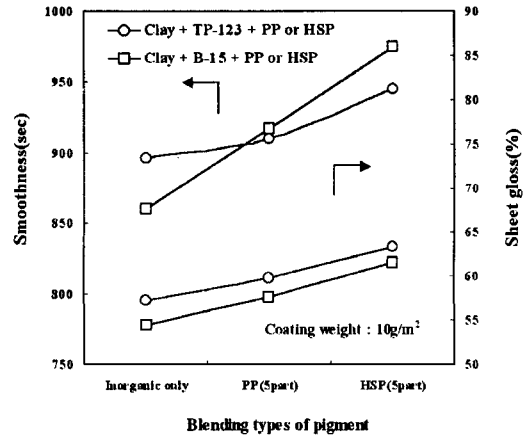


Fig. 5 Influence of plastic pigment on the smoothness and gloss of coated paper

5. 참고문헌

- 1) F. Hoshino, S. Fukaya, and T. Yanagihara, 1993 advanced coating fundamentals p.81-88
- 2) P. Lepoutre and B. Alince, Tappi 64(5):67(1981)
- 3) I. C. MacGuGAN, Tappi 49(7):61A(1966)
- 4) J. Watanabe and P. Lepoutre, 1982 coating conference p.181-186
- 5) I. Reinbold and H. Ullrich, Tappi 63(1):47(1980)
- 6) H. Nisogi, D. Bousfield, and P. Lepoutre, Tappi 83(2):100(2000)
- 7) Y.K. Lee and K.M Jeong, Korea Tappi, 32(4):42(2000)
- 8) B. Alince and P. Lepoutre, 1983 coating conference p.201-206
- 9) J. Watanabe, Y. Kohara, and S. Takahashi, Tappi 63(1):43(1980)
- 10) R. R. Berube 1978 Tappi coating conference, p.105-114
- 11) J. Hagymassy, Jr. and L.U. Haynes, Jr, Tappi 60(7):244(1977)