

도공층 구조 및 도공지의 인쇄적성에 관한 연구(제3보)¹
- 도공용 안료와 이온성 라텍스와의 상호작용이 도공지 품질에 미치는 영향 -

박 규재² · 이 용규²

**Studies on the Coating Structure and Printability
of Coated Paper(III)**

- Effect of the interaction with pigments and ionic latices
on the property of coated paper-

Kyu Jae Park^{*2} · Yong Kyu Lee^{*2}

ABSTRACT

This paper was intended to evaluate the effect of the blending condition of pigments on the packing structure of coating color and the interaction between pigments and latices on the optical and interior properties of coated paper. It has been studied many ways to modify the coating structure to induce the interaction among coating components as followings ; 1) to use dispersant for pigment, 2) to control the charge density and the type of surface charge of latex, 3) to support the water retention by adding water retention agent or flow modifier.

This paper was performed through the introduction of interaction between pigments which were two kinds of clays and one precipitated calcium carbonate(PCC) and ionic latices of which anionic and amphoteric respectively under the certain blending condition of pigments where their blending ratio of clays to calcium carbonate was 70pph to 30pph. The reason is that packing volume of pigments was highest in that region and thixotropical behavior appears in measuring rheology of coating color. We measured the properties of coating color, interaction with pigments and latex, and properties of coated paper and its printability. As a results, we could find out that amphoteric latex had a great influence on the interaction with pigments, especially clays, no matter what grade and also affected the coating structure significantly in case that this blending condition was 70(clays) to 30(PCC). It produced a powerful effect on the forming of bulky and smooth coating structure and in turn improved the printability of coated paper.

Keywords : pigment, latex, clay, calcium carbonate, interaction, printability

¹ 접수 1999년 1월 8일, Received Jan., 8, 1999

² 강원대학교 산림과학대학 제지공학과 Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forestry, Kangwon National University, 200-701 Korea

- 요 약 -

가장 보편적으로 사용되고 있는 도공용 안료인 클레이와 탄산칼슘의 배합비율을 실제 도공공정의 안료 혼합비와 근사하게 설정한 후, 이온성 라텍스를 적용해 봄으로서 이들의 상호작용과 도공지의 품질에 미치는 영향에 대해 검토해보았다. 1,2급 클레이를 각각 35부, 탄산칼슘을 30부씩 혼합한 후, 제조한 도공액의 탈수량 및 침강증량비 측정 결과, 양성라텍스는 음이온성 라텍스보다 다분산 안료 배합하에서도 안료와의 상호작용이 크다는 것을 알 수 있었으며, 형성된 필터케이크층의 구조가 다공성임을 알 수 있었다. 이러한 결과는 제조한 도공지의 표면거칠기 및 투기도 등의 도공지 표면 및 내부특성 측정을 통해 확인할 수 있었다. 결과적으로 양성라텍스를 사용하여 제조한 도공지의 인쇄적성이 음이온성 라텍스를 사용한 경우보다 우수하였다. 이는 양성라텍스가 탄산칼슘이 일정비율 첨가된 안료 배합조건 하에서도 이오기의 전하반전 특성을 통해 클레이와의 정전기적 상호작용을 할 수 있다는 사실을 보여주었으며, 1급 클레이의 혼합비율 일부를 2급 및 탄산칼슘으로 대체하여 도공지의 품질 및 인쇄적성을 개량하였다.

1. 서 론

도공지의 인쇄적성을 개량하기 위해서는 도공층의 구조와 표면특성을 인쇄방식에 적합한 형태로 변형시키는 것이 중요하다(Hua et al., 1996). 이를 위해서는 안료의 분산을 조절하기 위해 투입하는 분산제의 종류와 그 투입량을 조절하여 안료 분산 및 응집 정도를 변화시키는 방법(Weigl, et al., 1987), 이온성 라텍스를 이용하여 도공액 구성성분과의 상호작용을 유도하는 방법(Lee et al., 1998), 보수·유동성 개량제를 사용하여 도공액의 보수성 및 부동화점을 조절하는 방법(Wang et al., 1996), 도공지의 칼렌더링 및 건조조건을 변화시키는 등의 다양한 방법이 적용되고 있다.

분산제나 보수·유동성 개량제를 이용한 도공층 구조 변형은 사용한 약품과 기타 반응제와의 상호작용 응을 유도하기 보다는 도공액의 분산 및 보수성을 부여함으로서 안료의 분산, 응집정도 및 바인더 마이그레이션(Lee et al., 1992)을 조절하는데 그 목적이 있다. 그러나 최근 종이도공은 코터의 고속화, 광폭화 경향으로 도공기술이 발전하고 있으며, 이러한 작업조건에 부응하기 위해서는 도공액의 원자 적용 후 도공층의 부동화점을 가능한한 빠르게 형성하도록 유도(Branston et al., 1994)하는 것이 중요하다. 따라서 도공액의 부동화를 촉진시키고 목적한 도공층 구조를 형성시키기 위해서는 이온성 라텍스를 이용한 도공액 구성성분간의 상호작용을 이용하는 방법이 도공층 모델화에 있어 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다.

이온성 라텍스와 안료와의 상호작용은 안료의 종

류와 도공액의 계면조건에 따라 상이한 결과를 나타낸다. 이온성 라텍스와 안료와의 상호작용을 적절히 이용하면 현재 주로 사용되고 있는 고가의 No.1 클레이를 탄산칼슘으로 일부 대체, 사용함으로서 생산비용을 줄이는 동시에 도공지의 품질을 유지 또는 개량시킬 수 있는 방향으로 연구가 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 도공용 안료로 가장 많이 사용되고 있는 클레이와 탄산칼슘의 배합비율을 실제 도공공정의 안료 혼합비와 근사한 조건으로 설정한 후 여기에 이온성 라텍스를 적용해 봄으로서 안료 및 이온성 라텍스와의 상호작용을 살펴보고, 이를 통해 도공지의 표면특성 및 인쇄적성을 개선해 보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 도공원지

도공원지는 평량 84 g/m²의 산성지를 사용하였으며, 이들의 물성은 Table 1과 같다.

2.1.2 안료

도공용 안료로서는 No.1 및 No.2의 카울린 클레이 2종류와 No.1의 탄산칼슘을 사용하였으며 이들의 물성은 Table 2와 같다.

2.1.3 라텍스 바인더

본 연구에서는 라텍스 이온기가 도공액 중 안료와의 상호작용에 미치는 영향에 대해 알아보고자 불포

도공층 구조 및 도공지의 인쇄적성에 관한 연구(제3보)

Table 1. Properties of base paper

Type		Acidic paper
Properties	Unit	
Stockigt sizing degree	sec.	33.8
Surface pH	pH	4.9
Opacity	%	73
Brightness	%	82
75° Sheet gloss	%	8.3
Smoothness(bekk type)	sec.	23.3
Air permeability	sec.	20.7

Table 2. Properties of paper coating pigments

Pigments	pH	Viscosity (cPs)*	Mean particle size (%≤2μm)
No.1 CaCO ₃	9.1	175	90
No. 1 Clay	6.7	16.7	90
No. 2 Caly	6.3	14.3	70~80

*Brookfield viscometer : CaCO₃(10rpm.), Clay(30rpm.)

Table 3. Physical properties of latices

Sample	Solids content (%)	pH	Viscosity(cPs)		Particle size (Å)	Tg (°C)	Isoelectric point
			30 rpm. ^{a)}	6600 rpm. ^{b)}			
Amphoteric Acrylic latex	50.1	8.73	25	13.1	1210	20.0	3.8
Anionic Acrylic latex	50.0	7.70	33.1	14.3	1300	20.8	-
Amphoteric S/B latex	50.1	8.30	30	13.8	1820	19.0	3.5
Anionic S/B latex	50.1	7.90	51	14.4	1710	17.0	-

a) Brookfield viscometer b) Hercules viscometer

화 카르복실기를 갖는 S/B계 및 아크릴계 음이온성 라텍스 2종류와 불포화 카르복실기와 불포화 아민기가 공중합된 S/B계 및 아크릴계 양성라텍스 2종류를 포함하여 총 4종류의 라텍스를 사용하였다. 라텍스가 갖는 기초 물성은 Table 3과 같다.

2.1.4 분산제 및 기타 첨가제

분산제는 고형분 농도 40%의 WY-117, 내수화제는 고형분 농도 30%의 Insola, 윤활제로는 고형분 농도 50%의 Nopcote C-104를 각각 사용하였으며, pH 조절을 위해 10%의 NaOH, 3%의 HCl을 사용하였다.

Table 4. Coating color formulation

Components	Series	Coating colors			
		Color A	Color B	Color C	Color D
Pigments	Clay	No. 1	35	35	35
		No. 2	35	35	35
	CaCO ₃	No. 1	30	30	30
Dispersant		0.2	0.2	0.2	0.2
Latex	Amphoteric acryl latex	13	-	-	-
	Anionic acryl latex	-	13	-	-
	Amphoteric S/B latex	-	-	13	-
	Anionic S/B latex	-	-	-	13
Lubricant		1.0			
Insolubilizer		0.4			
NaOH		0.13			
Total solids content(%)		60 ± 0.5			

2.1.5 도공액 제조

도공액의 전체 고형분 농도는 60%로 조절하였으며, 이때 도공용 안료의 배합비를 공장수준으로 조정하여 탄산칼슘의 배합을 최대한 늘리고 클레이의 배합 또한 2 종류의 클레이를 혼합, 사용하였다. 이들 도공액의 배합비는 Table 4와 같다.

2.2 실험 및 방법

2.2.1 라텍스의 입자경은 particle size analyzer (Zeta Plus,BIC)를 사용하였고 pH 변화에 따른 라텍스의 mobility 측정은 zeta potential analyzer(Zeta Plus, BIC)를 이용하였다.

2.2.2 도공액의 점도 측정을 위해 저전단 점도계 (Brookfield viscometer)를 사용하였다.

2.2.3 도공액의 탈수량 측정은 중량 측정법(A A-GWR)을 사용하여 측정하였다.

2.2.4 도공액 중 안료와 라텍스의 상호작용을 측정하기 위해 도공액을 11,000rpm하에서 30분간 원심분리시켜 중량침강비와 수상의 고형분 농도를 측정하였다.

2.2.5 도공원자는 평량 84 g/m²의 산성지에 도공액

을 15 g/m²으로 편면 도공하여 제조하였으며, 칼렌더 처리(350 psi, 70 °C, 2 nip)하였다.

2.2.6 제조한 도공지의 물성 측정은 표면 거칠기의 경우 Bekk smoothness tester, 투기도는 Denso-aspro meter를 각각 사용하였다.

2.2.7 인쇄적성 측정은 RI III(printability tester)를 사용하여 ink receptivity, ink set-off, wet ink receptivity를 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 계면조건에 따른 라텍스의 Mobility 변화

Table 5는 pH 변화에 따른 라텍스의 mobility 측정 결과이다. 표에서 볼 수 있듯이 음이온성 라텍스는 전 pH영역에서 일정한 음전하 밀도 및 분포를 나타내지만 양성라텍스는 알칼리 영역에서는 음이온성 라텍스와 비슷한 음전하 밀도를 나타내나 pH가 중성영역에서 산성영역으로 이동할수록 음전하밀도가 서서히 감소하다 pH 4 부근에서 전하의 반전 및 그 분포가 변하는 것을 볼 수 있다.

Table 5. Mobility of latices

unit : ($\mu\text{m/s}$)/(V/cm)

pH \ Types	3.4	4.8	6.3	8.5	10.2	12.7
*Amphoteric acrylic latex	+3.8	-4.1	-4.8	-4.5	-4.3	-4.2
Anionic acrylic latex	-3.7	-3.8	-3.9	-4.2	-4.3	-4.8
*Amphoteric S/B latex	+2.8	-4.6	-4.5	-3.8	-3.5	-3.3
Anionic S/B latex	-4.3	-3.8	-3.7	-3.7	-3.8	-3.8

* Iso-electric point : Amphoteric acrylic latex-3.38 / Amphoteric S/B latex-4.3

3.2 라텍스 이온기가 도공액의 점도거동 및 습윤 도공구조 형성에 미치는 영향

Fig. 1은 3종류의 안료를 배합한 도공액의 pH 변화에 따른 점도 거동을 측정한 결과이다. 알칼리 영역에서는 두 도공액 모두 거의 비슷한 점도 거동을 나타내지만 pH가 산성영역으로 이동할수록 도공액의 점도가 상승하는 것으로 나타났다. 즉, 음이온성 라텍스를 배합한 경우, 도공액이 산성영역으로 이동할수록 (+)전하를 띤 클레이 모서리 부근과 (-)전하를 띤 클레이 표면이 결합하여 card-house 형태의 클레이 이 용집체를 형성, 점도가 상승한 것으로 분석된다. 그러나 양성라텍스를 배합한 도공액의 경우는 pH 8을 기점으로 점도 상승 폭이 동일조건 하에서 음이온성 라텍스를 배합한 도공액보다 훨씬 큰 폭으로

상승하는 것으로 보아 pH 8을 기점으로 음전하 밀도가 감소하고 양전하 밀도가 증가하여 클레이간 결합외에 양전하 밀도증가에 따라 라텍스를 매개로 한 결합이 부가됨으로서 점도가 급격히 상승하는 것으로 사료된다.

Fig. 2는 이온기가 서로 다른 라텍스를 배합한 도공액을 중량측정법을 사용하여 pH 변화에 따른 탈수량을 측정한 결과이다. 측정 결과 음이온성 라텍스를 배합한 도공액의 경우 pH 7을 기점으로 탈수량이 서서히 증가하지만, 양성라텍스의 경우는 pH 8을 기점으로 탈수량이 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 즉, 라텍스는 도공액의 보수성에 영향을 미치는 주요한 인자가 아니기 때문에 동일한 안료 배합하에서 도공액의 탈수량이 서로 다르다는 사실은 형성된 필터케이크층의 구조적 차이에서 비롯된 결과로 분

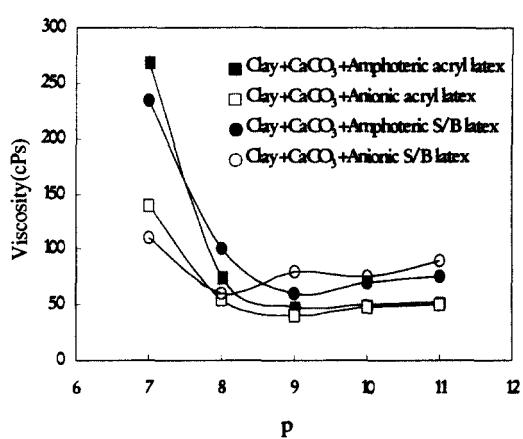


Fig. 1. The variation of viscosity of coating color as a function of pH(Brookfield viscometer, 30rpm.).

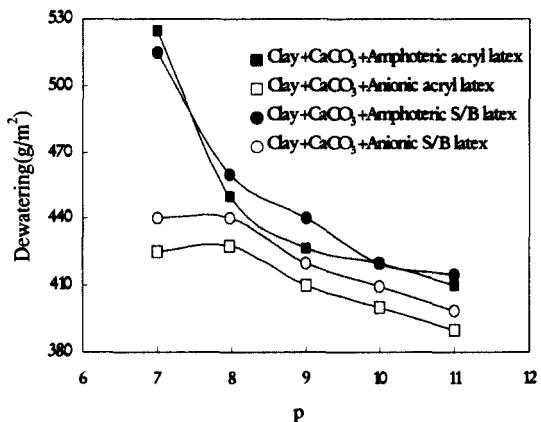


Fig. 2. Dewatering of coating colors as a function of pH (AA-GWR: 2bar, 2min.).

석된다. 결과적으로 pH 7이하에서 음이온성 라텍스를 배합한 도공액이 판상형 구조인 클레이와 함께 매우 조밀한 적층구조를 형성하는 반면 양성라텍스의 경우는 좀 더 별키(bulky)한 적층구조를 형성하여 탈수량의 차이를 나타낸 것으로 분석된다. 이러한 적층구조의 차이는 건조 후 도공지의 공극구조의 차이를 보일 것으로 예상된다.

3.3 라텍스 이온기와 클레이와의 상호작용 측정

Table 6과 같이 양성라텍스를 배합한 도공액이 음이온성 라텍스를 배합한 도공액보다 침강중량비가 큰 것을 알 수 있다. 음이온성 라텍스를 배합한 도공액은 pH가 산성영역으로 이동할수록 침강중량비가 약간 증가하였으나, 양성라텍스를 사용한 경우는 pH 8을 기점으로 침강중량비가 급격히 증가하였다. 이러한 결과는 양성라텍스의 이온기가 이 지점을 기준으로 클레이와의 상호작용이 강하게 일어났다는 것을 의미한다.

Fig. 3은 양성라텍스와 음이온성 라텍스를 배합한 도공액을 원심분리한 후 상동액의 고형분의 농도를 측정한 결과이다. 음이온성 라텍스를 배합한 도공액의 상동액 고형분 농도의 변화는 산성영역에서 다소 감소하나 별다른 변화가 없었다. 그러나 양성라텍스의 경우는 pH 8을 기점으로 산성영역으로 변할수록 급격히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 pH 8 이하영역에서 상동액내에 존재하는 라텍스 양이 급격히 줄어 들었다는 것이며, 상대적으로 클레이와 정전기적으로 상호작용을 한 양성라텍스의 양이 증가했다는 것을 보여 주는 결과라 분석된다. 즉, 양성라텍스는 pH 8이하에서 전하밀도의 감소나 전하반전에 의해 클레이와 반응함으로서 라텍스의 원자로의 침투나 도공층 표면으로 이동하기보다는 클레이와 반응하여 응집하는 경향이 클 것으로 분석된다.

3.4 라텍스 이온기가 도공지의 도공층 두께에 미치는 영향

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 도공지의 bulk 측정 결과 양성라텍스를 사용한 도공지의 벌크가 음이온성

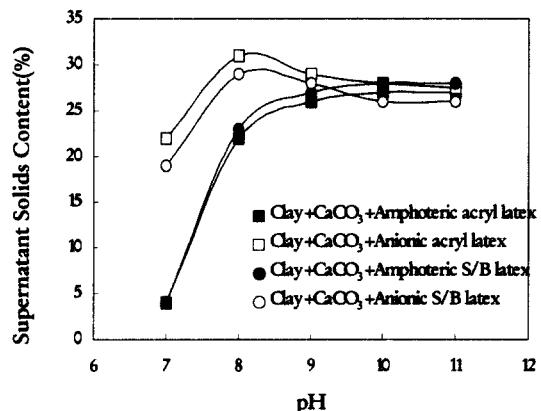


Fig. 3. The variation of supernatant solids content of coating colors as a function of pH.

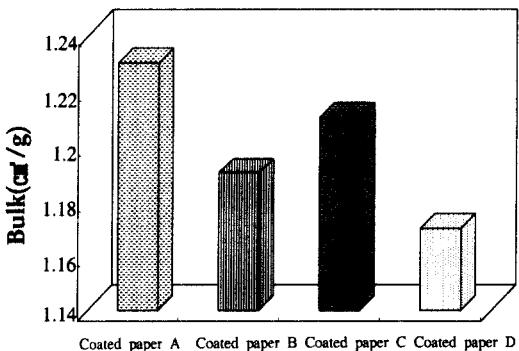


Fig. 4. The result of bulk of coated papers.

Table 6. The values of sediment weight ratio of coating color

pH \ Types	7.3	8.1	9.5	10.3	11.4
Amphoteric acrylic latex	75.1	68.5	65.7	64.5	64.1
Anionic acrylic latex	65.7	65.4	65.2	64.8	64.3
Amphoteric S/B latex	73.8	65.5	63.8	63.5	63.0
Anionic S/B latex	65.8	67.0	64.0	63.5	63.1

도공층 구조 및 도공지의 인쇄적성에 관한 연구(제3보)

라텍스를 사용한 경우보다 큰 값을 나타냈다. 이러한 결과는 양성라텍스의 이온기와 안료와의 상호작용이 음이온성 라텍스보다 큰 결과에서 비롯된 것으로 분석된다. 따라서 양성라텍스의 이온기는 안료와 반응하여 도공층의 두께 형성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

3.5 라텍스 이온기가 도공지의 표면특성 및 투기도에 미치는 영향

Fig. 5는 도공층의 표면 거칠기를 측정한 결과이다. 측정 시료에 가한 압력은 실제 오프셋 인쇄시 도공지에 가해지는 틀압과 비슷한 1000psi 전후로 조절하여 압력별 표면거칠기를 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 양성라텍스를 사용한 도공지의 표면의 거칠기가 비교적 낮은 값을 갖는다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 양성라텍스의 이온기가 안료와 강하게 상호작용하여 원자쪽으로의 침강이나 도공층 표면으로의 라텍스의 이동을 억제시켜 도공층을 형성한 결과로 볼 수 있다. 즉, 동일한 도공건조하에서 형성된 도공층의 부피가 크고 도공층 표면의 평활도가 높다는 것은 바인더의 이동이 작은 동시에 안료와의 상호작용이 커던 결과로 분석된다.

Fig. 6과 같이 투기도 측정 결과 양성라텍스를 사용하여 제조한 도공지 A와 C의 투기도가 가장 우수하였으며 음이온성 라텍스를 사용한 도공지보다 약 30~40%정도 더 향상되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 양성라텍스를 사용하여 제조한 도공지의 도공층이 음이온성의 경우보다 더 많은 공극(pore)을 가지고 있다는 것으로서 도공액의 털수량을 측정한 결과에서 볼 수 있었듯이 라텍스 이온기와 안료와의

상호작용 결과 생성된 응집체의 구조적 차이가 도공지의 공극의 차이로 발현됨을 알 수 있었다.

3.6 라텍스 이온기가 도공지의 인쇄적성에 미치는 영향

Fig. 7은 청색과 적색 잉크를 사용하여 측정한 도공지의 잉크수리성을 측정 결과이다. 양성라텍스를 사용한 도공지의 잉크수리성이 음이온성 라텍스를 사용한 것보다 우수하였다. 이러한 결과는 도공층의 공극율의 차이에 의한 것으로서 양성라텍스를 이용한 도공층이 음이온성 라텍스를 이용한 도공층보다 공극이 많아 인쇄잉크의 흡수가 빠르다는 보여 주고 있다.

또한 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 잉크 세트성 측정 결과도 잉크수리성의 결과와 일치하는 것을 볼 수 있다. 즉, 양성라텍스를 이용한 도공지의 잉크세트성이 음이온성 라텍스를 사용한 경우보다 우수하였다.

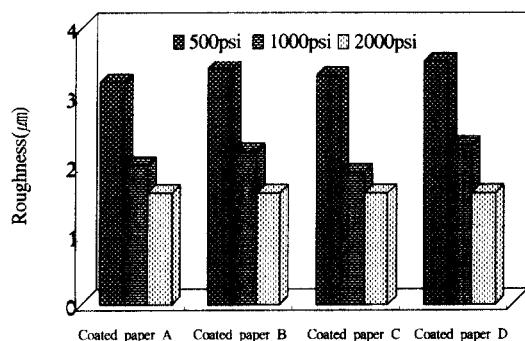


Fig. 5. The result of roughness of coated papers.
(Low : Good, High : Poor)

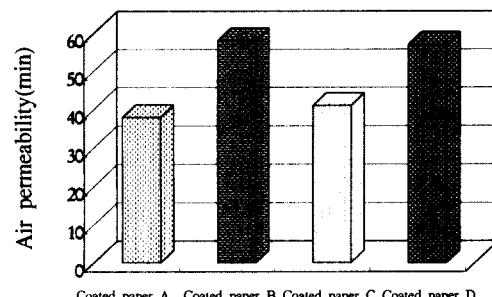


Fig. 6. Air permeability of coated papers.
(Low : Good, High : Poor)

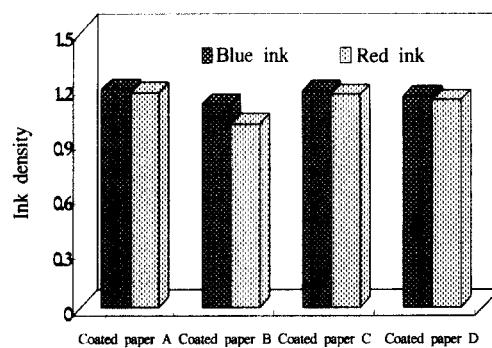


Fig. 7. Ink receptivity of coated papers.

4. 결 론

이상의 실험 결과, 클레이와 탄산칼슘의 배합조건을 실제 공장의 도공공정 조건과 유사하게 설정한 후, 라텍스의 이온기와의 정전기적인 상호작용을 살펴 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

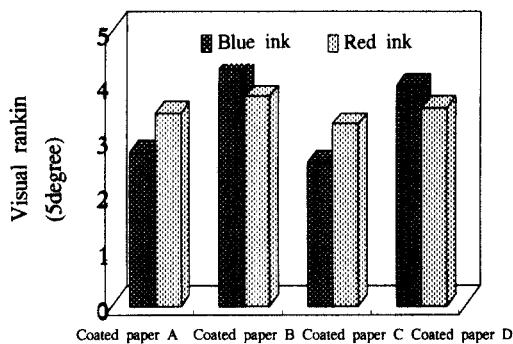


Fig. 8. Ink set-off of coated papers.
(Low : Good, High : Poor)

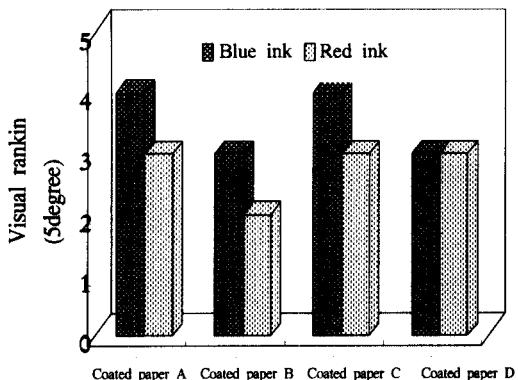


Fig. 9. Wet-ink receptivity of coated paper.
(High : Good, Low : Poor)

데 이것은 두 도공지의 공극율의 차이가 잉크 전이후 전이면에 묻어난 인쇄잉크의 되묻음 현상의 차이를 나타낸 결과로 분석된다.

최종적으로 Fig. 9와 같이 습윤 잉크착육성에서도 마찬가지 결과를 얻을 수 있었다. 습윤 잉크착육성 측정은 오프셋 인쇄시 비화상부에 축임물을 전이시킨 후 화상부에 잉크를 착육시키는 평가로서 축임물의 전이가 신속히 이루어져야 뒤이은 인쇄잉크의 착육이 우수하다. 축임물과 잉크는 도공층의 공극구조에 의해 많은 영향을 받게 되는데 양성라텍스를 사용한 도공지 A와 C의 습윤 잉크착육성이 가장 우수하였다. 이것은 양성라텍스를 사용한 도공지의 도공층 구조가 음이온성의 경우보다 좀 더 다공성의 구조를 이루고 있어 인쇄적성시 우수한 결과를 제공해주는 것으로 분석된다.

참 고 문 헌

- Hua, X., Tangguy, P. A., Ruonan, K., and Wagner, J. V., 1996, Effect basestock formation on paper coating. *Tappi J.*, 79(5): 112
- Mäkinen, M., and Nordström, T., 1994, Dispersing of coating clay. *Coating conference* : 67-78
- Lee, Y. K., 1997, Studies on the coating structure and coated paper (I)-Effect of ionic groups of latices on the coating structure-, *Mockchae Konghak* 25(3): 75-82
- Lee, Y. K., and Kim, Y. H., 1995, Studies on the water retention(I). *Korea Tappi* 27(3): 25-33
- Yamazaki, K., Nishioka, T., Hattori, Y., and Fujita, K., 1994, Study on print mottle of binder migration and latex film formation during consolidation process : 17-26

도공층 구조 및 도공지의 인쇄적성에 관한 연구(제3보)

6. Branston, R.E., 1994. The performance of styrene/butadien and acrylic latices in papercoating application. TAPPI Coating binders Short Course : 25-26
7. Alice, B., 1979. Cationic latex interaction with pulp fibers. Modification of sheet properties by styrene-butadien latex with quaternized amino groups. J.Applied Polymer Sci.23 : 549-560
8. Eisuke, S., Yukie, M., Kohji, T. and Akira, N., 1994. Structural analysis of the coated layer with amphoteric latex binder. J. Japan Tappi, 48(1) : 197
9. Baukule, R.D., Mlynar, L., Sweeney, E.J., and Gill, R.A., 1976. Clay-reactive acrylic latexes for water-resistant paper coating. Tappi J., 59(12)
10. Leopoutre, P., DeGrace, J.H., and Mangin, P.J., 1979. Printability of coated papers : Influence of coating absorbency, Tappi J., 62(5) : 33