

표면 개질된 도공안료가 도공지의 특성에 미치는 영향

이희명*¹⁾ · 민동진¹⁾ · 이용규¹⁾ · 조준형¹⁾ · 김용식²⁾

¹⁾ 강원대학교 제지공학과 · ²⁾ (주)신호제지 중앙연구소

1. 서 론

21세기 제조산업의 근간이 되는 분체 기술은 제지안료, 도료, 전기, 전자, 촉매, 분말 야금, 의학 및 생명공학 등의 각종 산업분야에 걸쳐 새로운 기술 및 신 산업수요를 창출할 것으로 기대되고 있으며, 기능성 분체에 관한 기술개발은 선진 각 국에서 더욱 치열하게 진행되고 있다. 그러나 국내의 기술수준은 초보적인 개념의 도입단계에 불과하여 현재 일부 대학 및 연구소에서 산발적, 기초적 연구를 수행하고 있는 실정이다. 하지만 최근 우리의 산업사회에서도 고부가가치의 다기능성 분체에 대한 신수요가 지속적으로 증가하고 있는 추세로, 고부가가치형 미래 신산업을 창출하기 위해 기존 분체 특성의 한계를 돌파할 수 있는 첨단 다기능성소재 개발을 위한 집중적인 연구개발이 진행되고 있다.

최근 주목받고있는 분체의 표면 개질 기술은 미립자의 균일 분산 기술을 기초로 하여 분체의 표면을 정전기적 힘과 기계적인 충격력으로 복합화 처리하는 기술이다. 본 연구에서는 표면 개질 기술의 제지분야 적용에 대한 수 차례의 연구 결과¹⁻³⁾를 통해 확인된 가능성을 바탕으로 도공용 무기안료에 적용하여 표면 개질 기술의 효율성을 평가하고자 한다.

도공액의 구성성분의 대부분을 차지하고 있는 안료는 도공액 뿐만 아니라, 도공지의 물성 및 인쇄적성에 영향을 미치며, 이러한 안료는 입자의 정전기적 성질, 입자경, 입자 형태 및 입도 분포에 따라 도공층 내에서의 적층 구조 및 결합형태를 좌우한다⁴⁾⁵⁾. 일반적으로 제지분야에 사용되고 있는 무기안료의 표면에 굴절율이 높은 미립자 TiO₂를 표면 개질함으로서 안료 자체가 가지는 백색도 및 산란도를 증가시키고, 이러한 안료를 적용한 도공지에서 백색도, 광산란계수, 불투명도 등의 광학적 특성을 증가시켜 기존 무기안료에 다양한 기능을 부여하는 복합 미립자로 설계·창출함으로써 고부가가치화를 가져올 수 있는 기초 자료를 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 무기안료의 표면 개질

2.1.1 공시 재료

본 실험에서 무기안료의 표면 개질을 위한 모입자로 일반적으로 제지용 무기안료로 사용되고 있는 No.1 clay, No.2 clay, talc의 3종류를 사용하고, 자입자로는 TiO_2 (rutile 형)을 사용하였으며, 이들 안료의 기본적인 물성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of Inorganic pigments

Division	Powder	Shape of particle	Chemical Components	Particle size(μm)	Specific gravity
Core particle	No.1 clay	Plate	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90-94%(< 2)	2.6
	No.2 clay	Plate	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	78-84%(< 2)	2.6
	Talc	Plate	Mg-SiO ₂	7	2.7
Fine particle	TiO_2	Rounded	TiO_2	0.2	4.2

2.1.2 실험 방법

2.1.2.1 표면 개질 안료의 제조

본 실험에서는 Hybridization 시스템을 이용하여 제지용으로 사용되고 있는 무기안료의 표면에 TiO_2 로 표면 개질 처리하였다. Hybridization 시스템은 O.M.(ordered mixing) dizer와 Hybridizer로 구성되어 있으며, 그의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

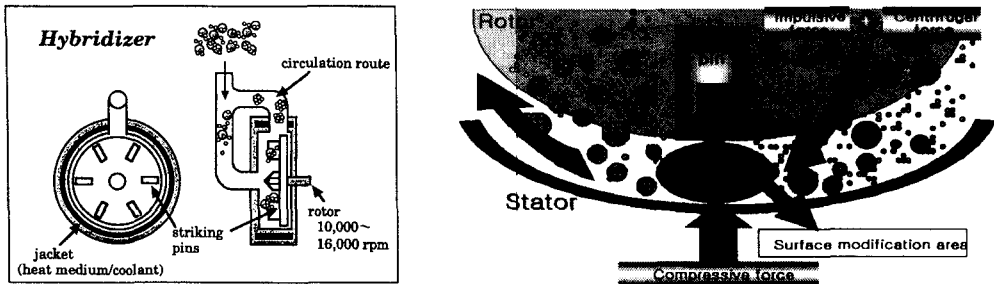


Fig. 1 Schematic diagram and mechanism of hybridizer

모입자와 자입자를 일정량 계량하여 O.M. dizer에 투입하여 dizer의 회전으로 발생되는 혼합·분산작용으로 interactive mixture 즉, 모입자 주변에 자입자들이 느슨하게 균집되어있는 상태로 제조하였다. 상기의 interactive mixture를 Hybridizer에 공급하여 공기 및 불활성 가스 등으로 채워져 있는 기상 상태에 분산시키면서 입자를 파괴하지 않을 정도의 충격력을 주체로 하는 기계적·열적 에너지를 입자에 부여하여 단시간(3~10min)에 고정화 처리를 행하였고, 그 후 포집기로 신속하게 회수하여 표면개질안료를 제조하였다. O.M. dizer는 모입자와 자입자를 분자간의 인력, 반데르발스의 힘, 정전기력 등을 이용하여 interactive mixture로 제조하였고, 이것을 Hybridizer에 투입하여 로터가 강하게 회전할 때 발생하는 압축력, 충격력, 원심력 등으로 모입자 표면에 자입자를 표면개질처리 하였다.

표면 개질 처리에 사용된 TiO_2 의 배합비율은 모입자로 사용되는 안료 표면에 TiO_2 가 한 층을 이룰 수 있는 자입자를 중심으로 입자크기를 적용한 질량 배합비를 계산하여 클레이의 경우는 62:38, 탈크의 경우는 84:16이라는 배합비를 얻었다⁷⁾. 표면 개질 처리 시 O.M. dizer의 회전속도는 1000 rpm이었으며, Hybridizer 로터의 회전속도 7000 rpm에서 4분간 표면개질처리를 실시하였다. 또한 계산식에 의한 TiO_2 의 배합비율 뿐만 아니라 실제 적용이 가능한 배합 수준인 최대 10 pph를 기준으로 각각 표면 개질 처리를 하였으며, 동일한 비율로 단순 혼합한 안료와 비교함으로써 제지용 무기안료의 표면개질에 대한 효율성을 평가하였다.

2.1.2.2 표면 개질 안료의 물성

표면 개질 처리된 안료의 광학적 특성을 평가하기 위하여 백색도 측정기(Chromameter, CT-300)를 이용하여 안료 자체의 백색도를 측정하였으며, 산란 지수(scattering index, Elrepho 3300)를 측정하였다.

2.2 도공지의 제조

2.2.1 공시재료

도공 원지는 국내 공장에서 제조한 평량 70 g/m²의 중성지를 사용하였으며, 도공 안료는 Table. 2에 나타낸 바와 같이 일반적으로 사용되는 도공용 무기안료 3종(No.1 clay, No.2 clay, talc)을 기준으로 표면 개질 처리한 무기안료 6종류와 단순 혼합한 무기안료 6종류를 사용하였다.

Table 2. Pigment sample for coating

No.		Ingredients	Blending ratio	Designation
1	Control	No. 1 Clay	100	Control
2		No. 2 Clay	100	
3		Talc	100	
4	Blending	No. 1 Clay + TiO ₂	90 : 10	Blend A
5		No. 1 Clay + TiO ₂	62 : 38	Blend B
6		No. 2 Clay + TiO ₂	90 : 10	Blend A
7		No. 2 Clay + TiO ₂	62 : 38	Blend B
8		Talc + TiO ₂	90 : 10	Blend A
9		Talc + TiO ₂	84 : 16	Blend B
10	Modification	No. 1 Clay + TiO ₂	90 : 10	Modifi. A
11		No. 1 Clay + TiO ₂	62 : 38	Modifi. B
12		No. 2 Clay + TiO ₂	90 : 10	Modifi. A
13		No. 2 Clay + TiO ₂	62 : 38	Modifi. B
14		Talc + TiO ₂	90 : 10	Modifi. A
15		Talc + TiO ₂	84 : 16	Modifi. B

바인더로는 SBR계 라텍스(KSL-208, 금호석유화학(주))를 사용하였으며, CMC (Finnfix 5, Metsa)를 보조 바인더로 사용하였다. 기타 첨가제로 안료의 분산을 위해

분산제(WJ-400[®], Woo Jin)을 사용하였으며, 기포발생을 억제하기 위해 소포제 (PRONAL-208[®], Woo Jin)를 사용하였다. 또한, 도공액의 pH를 조절하기 위하여 10% NaOH를 사용하였다.

2.2.2 실험 방법

2.2.2.1 도공액의 제조

도공액을 조제하기 위해서 분산제의 도움과 함께 기계력을 이용하여 안료를 분산시켰다. 바인더 및 기타 첨가제를 투여한 후, 저속 교반기로 분산시켜 고형분 농도 55%의 도공액을 제조하였으며, 그 배합 비율은 Table 3과 같다.

2.2.2.2 도공액의 물성

도공액의 점도는 저전단 점도계(Brookfield, No. 31 spindle, 60 rpm)를 이용하여 측정하였다.

Table 3. Coating color formulation

	Ingredients	Parts on pigment 100
Pigment	Pigment	100
Binder	SB Latex	12
	CMC(Finnfix-5)	1.0
Additives	Dispersant(WY-117 [®])	0.2
	NaOH(10%)	0.1
	Deformer(PRONAL-208 [®])	a little

2.2.2.3 도공지 제조 및 칼렌더 처리

도공지는 실험실용 반자동 코터(K-control coater, RK print coat instruments Ltd.)를 이용하여 도공량 $10 \pm 1 \text{ g/m}^2$ 의 범위에서 도포하고, 105 °C에서 30초간 열풍건조시켜 도공지를 제조하였다. 도공지의 칼렌더 처리는 표면온도를 60 °C에서 500 psi의 선압으로 2회 통과하여 캘린더링 처리를 하였다.

2.2.2.4 도공지의 물성 측정

Tappi standard에 의거하여 광산란계수, 백색도, 불투명도, CIE L.a.b(Elrepho 3300) 등의 도공지의 광학적 특성을 측정하였으며, 평활도(bekk type)와 백지광택(T-480A) 등을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면 개질 분체의 물성

Fig. 2와 Fig. 3은 Table 2에 나타낸 각각의 시료의 백색도와 산란도를 나타낸 것이다. 각각의 시료를 표면개질하였을 경우 단순히 혼합한 시료보다 그 산란도가 큰 폭으로 개선된 결과를 보였다. 이는 단순히 혼합한 안료의 경우에는 안료의 분포가 불균일하게 존재하지만, 표면개질안료의 경우는 모입자 표면에 자입자가 균일하게 표면 개질되어 단순히 혼합한 안료보다 빛이 안료에 투과 시 굴절횟수가 증가하고 굴절되는 각이 다양해졌기 때문이다⁶⁾. 또한 38 pph의 TiO₂을 혼합한 경우(blend B)와 10 pph를 표면 개질시킨 경우(Modifi. A)가 백색도와 산란도에서 유사한 수치를 나타내고 있는 것으로 보아 표면 개질의 효과가 크게 나타나고 있는 것으로 생각된다.

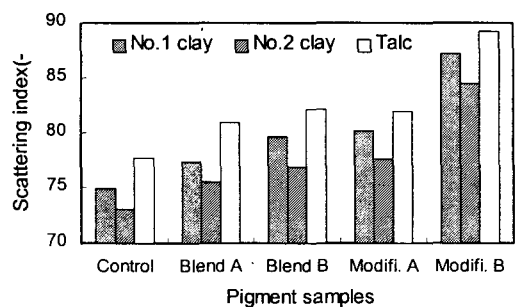
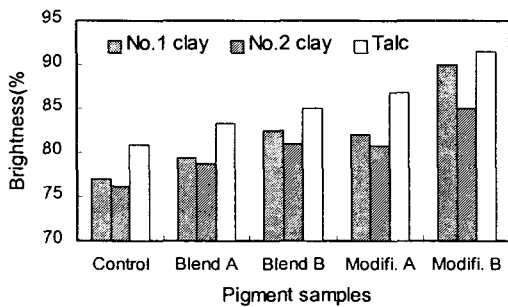


Fig. 2 The whiteness of pigment samples Fig. 3 Scattering index of pigment samples

3.2 표면개질처리한 안료가 도공액의 물성에 미치는 영향

일반적으로 사용되고 있는 1급, 2급 클레이와 탈크를 이용하여 계산식에 의한 배합 비율로 표면개질처리한 안료(6종)와 혼합 안료(6종)로 제조한 도공액의 점도를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다.

표면개질처리한 안료와 혼합 안료를 사용한 도공액이 단일안료를 사용한 도공액보다 낮은 점도를 나타내며, 혼합한 안료의 경우보다 표면개질처리한 안료를 사용한 도공액의 점도가 보다 낮게 나타나는 것을 알 수 있다. 일반적으로 판상의 형태를 가지는 클레이와 탈크의 경우는 도공액 상에서 입자간 접촉면적이 크지만, 모입자 표면에 입자 크기가 작은 자입자 TiO_2 를 표면개질처리할 경우, 입자간 접촉면적이 상대적으로 저하되고, 또한 표면개질 처리 시 hybridizer의 로터회전속도(rpm)를 높여 줌에 따라 표면개질과 동시에 입자의 균일화 및 구형화가 진행된 것도 도공액의 점도 저하에 영향을 미친 것으로 판단된다.

3.3 표면개질처리한 안료가 도공지의 물성에 미치는 영향

3.3.1 광산란계수(Light scattering coefficient)

TiO_2 를 계산식에 의한 배합비율로 혼합 및 표면개질시킨 결과, 도공지의 광산란계수는 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 TiO_2 의 배합에 따라 향상되는 것을 나타내고 있다. 광산란계수는 Kubelka-Munk식을 이용하여 광학특성과 도공량으로부터 계산하였다⁷⁾.

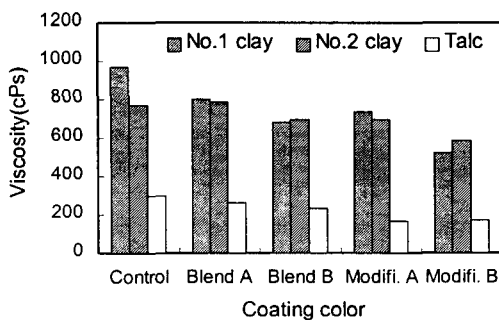


Fig. 4 Viscosity of coating color

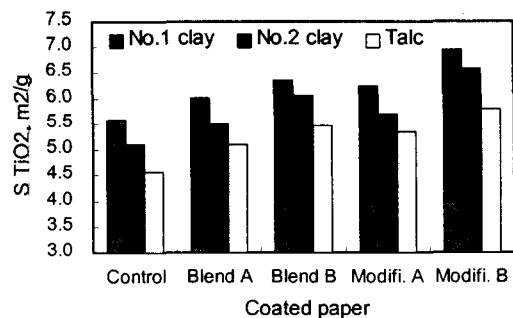


Fig. 5 Scattering coefficient of coated paper

기본적으로 TiO_2 가 가지는 높은 굴절율로 인해 안료뿐만 아니라 도공지의 광산관계 수도 모두 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 무엇보다도 모입자로 사용된 안료에 자입자를 단순 혼합하였을 때보다 표면개질처리를 한 경우가 더 높은 광산관계수를 나타내었다.

3.3.2 불투명도(Opacity)와 백색도(Brightness)

각각의 도공지의 불투명도를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 도공지의 광산관계수는 도공지의 불투명도와 상관관계를 가지기 때문에 동일한 경향을 나타내고 있다.

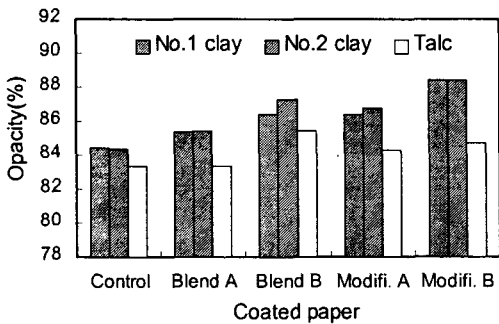


Fig. 6 Opacity of coated paper

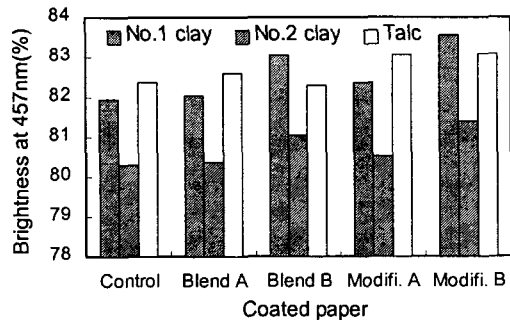


Fig. 7 Brightness of coated paper

도공지의 백색도를 살펴 보면, TiO_2 에 의한 백색도의 증가는 모두 유사하게 나타났다(Fig. 7). No.1 clay의 경우 본 실험의 목적상 38 pph의 TiO_2 를 표면개질처리하였을 경우, 약 1.5 %의 백색도의 향상을 나타내고, 동일하게 38 pph를 단순 혼합한 경우(blend B)보다도 약 0.5 %가 높은 수치를 나타내고 있다. 1990년 Lawrence L. Houle 등이 발표한 논문에 따르면, 평량 44.4 g/m^2 의 원지를 사용한 경우는 TiO_2 의 배합비율이 0 pph에서 10 pph까지 증가함에 따라 3.7 %의 백색도가 증가하였지만, 평량 66.6 g/m^2 와 96.2 g/m^2 의 원지를 사용한 경우에는 0.8, 1.2 %의 향상만을 나타내었다는 결과와 일치하고 있는 것으로 보아 낮은 평량의 원지에 적용하였을 경우에는 TiO_2 의 표면개질처리로 인한 백색도 및 불투명도의 향상은 더욱 증대될 것으로 생각된다⁷⁾⁸⁾.

3.3.3 CIE L*,a*,b* value

TiO₂에 의한 색조(shade)의 변화를 알아보기 위하여 CIE L*,a*,b*를 측정하여 Fig. 8 ~ 10에 나타내었다. CIE L*(lightness)는 회고 검은 정도를 나타내는 것으로 완전히 흰색의 L값은 100, 완전히 검은색의 L값은 0으로 표시된다. a+값은 빨강색, a-값은 초록색을 나타내며, b+값은 노란색, b-값은 파랑색을 나타낸다. Fig. 8에서 나타낸 바와

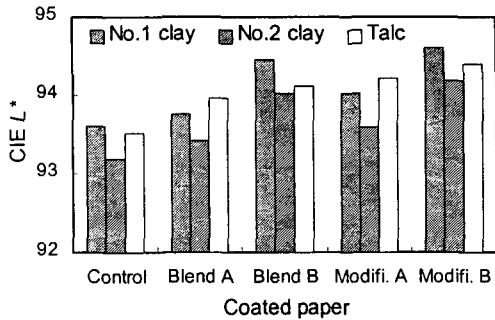


Fig. 8 CIE L* value of coated paper

같이 TiO₂에 의해 L값은 전체적으로 증가하였으며, 안료를 혼합 사용한 경우보다 표면개질처리한 안료의 경우가 높은 L값을 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한, CIE a*값과 b*값 모두 TiO₂의 배합에 따라 색의 중화가 일어나 색차(ΔE¹⁾)가 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 표면개질처리한 경우에 그 경향성은 더욱 크게 나타나는 것을 알 수 있다.

3.3.4 백지광택(Sheet gloss)과 평활도(Smoothness)

무기 안료의 경우 백지광택에 크게 영향을 미치는 것은 안료의 형상이다⁹⁾. Fig. 11에 나타낸 바와 같이 판상의 모입자에 구형의 작은 입자인 TiO₂를 혼합하거나 표면개질하였을 경우, 그 배합비율이 증가함에 따라 도공지의 백지광택은 저하되었다. 그러나 TiO₂를 혼합하였을 때보다 표면 개질하였을 경우가 백지광택의 저하폭이 감소된 것을 알 수 있다. TiO₂를 혼합하여 사용할 경우 TiO₂가 도공층 내에서 균일하게 분포되지 않으며, TiO₂간의 응집으로 도공층 표면에 돌출될 수 있는 큰 입자형태로 존재할 가능성이 크기 때문에 TiO₂가 모입자 표면에 일정한 비율로 존재하는 표면개질안료의 경우보다 그 저하폭이 크게 나타나는 것으로 생각된다.

평활도는 백지광택과의 상관성으로 인해 백지광택의 결과와 동일한 양상을 나타내고 있다(Fig. 12). 표면개질한 안료의 경우 평활도가 저하되지 않은 것은 hybridizer에

1) $\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$

서 로터회전속도를 높여주면서 표면개질과 동시에 입자의 균일화가 일어났기 때문에 No.1 clay가 가지는 기본적인 평활도가 높아져 TiO₂가 배합되더라도 도공지의 평활도는 상대적으로 저하되지 않은 것으로 나타났다. 또한 안료의 종류에 따른 평활도 증감의 차이가 발생하는 것은 안료의 형상과 크기에 영향을 받은 것으로 생각된다.

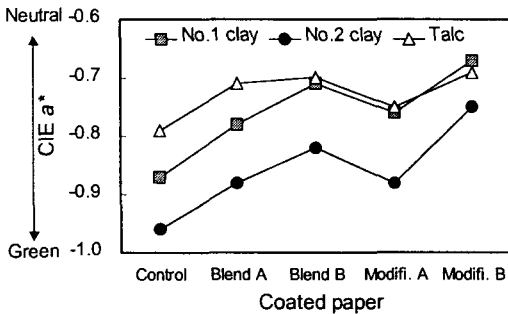


Fig. 9 CIE a* value of coated paper

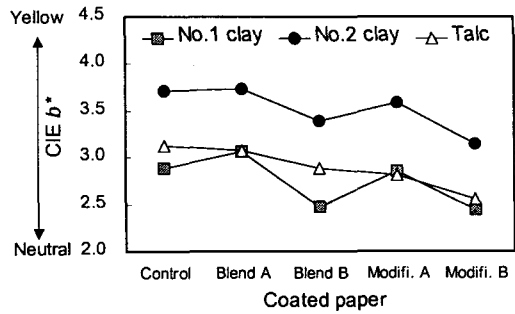


Fig. 10 CIE b* value of coated paper

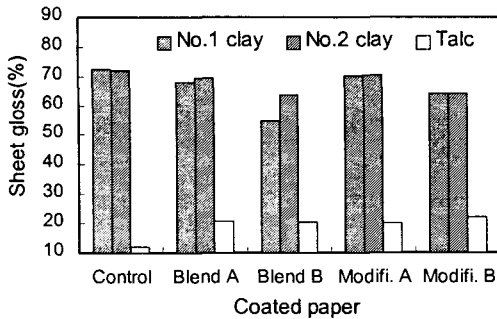


Fig. 11 Sheet gloss of coated paper

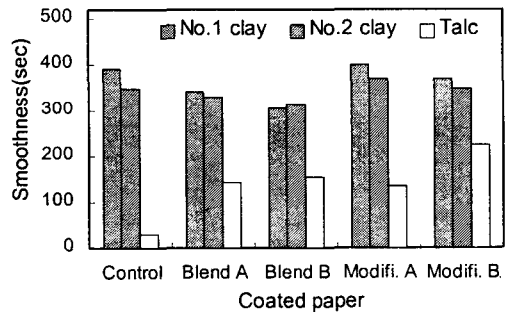


Fig. 12 Smoothness of coated paper

한편 탈크의 경우 중횡비가 큰데도 불구하고 현저하게 낮은 백지광택과 평활도를 나타내고 있다. 탈크는 클레이와 같은 일반적으로 무기안료와는 달리 이온성이 없고 소수성을 가지는 무정형의 판상이기 때문에 다른 안료에 비해 분산이 어려운 특성을 가지고 있어 일반적인 도공액의 제조로는 적합하지 않다¹⁰⁾. 본 실험에서는 클레이 도공액을 기준으로 동일한 조건으로 도공액을 제조하였기 때문에 이로부터 제조된 탈크 도공지는 표면이 매우 거친 형상을 나타내어 현저하게 낮은 백지광택 및 평활도를 나

타내었으며, 미립자인 TiO_2 의 혼합 및 개질처리에 의해 일정 수준으로 향상된 것으로 평가하였다.

4. 결 론

Hybridization system을 이용하여 제조된 도공용 무기안료의 표면개질에 대한 연구 결과 및 고찰을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 도공용 무기안료 표면에 미립자 TiO_2 를 혼합·개질처리시켜 물성을 측정된 결과, TiO_2 의 높은 굴절률로 인하여 백색도 및 산란도가 증가되었으며, 표면개질처리를 통해 단순 혼합안료의 2배에 가까운 광학적 성질의 향상을 얻을 수 있었다.
- 2) 표면개질안료를 이용하여 제조한 도공지의 물성을 측정된 결과, 광산란계수, 백색도, 불투명도 등의 광학적 성질의 향상을 가져왔으며, 저평량의 원지에 적용할 경우 표면개질에 의한 효과는 증대될 것으로 사료된다.
- 3) 구형의 TiO_2 를 표면개질함에 따라 판상의 무기안료가 가지는 우수한 표면 특성은 저하되는 결과를 나타냈지만, hybridizer에 의한 입자의 균일화 처리로 인해 그 저하폭을 감소시킬 수 있었다.

인용 문헌

- 1) Cho, J. H., Min, D. J., Surface Modification of pigment for papermaking by hybridizer, Theories and Applications of Chem. Eng., Vol. 6, No. 2, 3569, 2000
- 2) Cho, J. H., Min, D. J., Lee, J. M. and Hmamda, K. " Fluidity consideration by surface modification of inorganic pigment" Theories and Applications of Chem. Eng., Vol. 19, No. 2, 13, 2001
- 3) Cho, J. H., Min, D. J., Ushijima, Y. and Yoo, T. I., Powder surface modification technology, Workshop Series of Chem. Eng., No. 2, 86, 2001
- 4) Y. K. Lee and K. M. Jeong, Effect of Mixing Ratio of Pigment on the packing Structure and Optical Properties of Coated Paper, Journal of Korea TAPPI, Vol. 32, No. 4, 2000
- 5) C. K. Kim and Y. K. Lee, Effects of Blending Ratio of Pigments, Journal of

Korea TAPPI, Vol. 33, No. 3, 2001

- 6) S. R. Lee and S. D. Seul, The Synthesis and Characterization of Core-Shell Emulsion Polymers: 2. Inorganic/organic core-shell polymer, J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 13, No. 2, 125, 2002
- 7) Lawrence L. Houle, TiO₂ optimization in coated paper, 1990 Coating conference
- 8) Willets, W. R, Bingham, R. T and Maechetti, F. R, Paper Coating Pigments, TAPPI Monograph No. 20, TAPPI New york, 1958, pp. 211-212
- 9) 室井宗一, 紙塗工, 高分子ラテックスの應用, 高分子刊行會, 第V章, 第VIII章
- 10) Pertti Ahonen, Talc as a coating pigment in lightweight coated papers, TAPPI J., Vol 68, No. 11, 1985