

# FT/Raman을 이용한 도공액과 도공지의 도공층 내의 SB Latex 정량분석

이복진·정순기·윤동호<sup>†</sup>·마금자

## The Quantitative Analysis of SB Latex Contents in Coating Color and Coating Layer of Coated Paper Using FT/Raman Spectroscopy

Bok-Jin Lee, Sun-Gi Jung, Dong-Ho Yoon<sup>†</sup>, and Geum-Ja Ma

### ABSTRACT

The quantitative analysis of SB latex contents in coating color and coated paper was investigated with FT/Raman spectroscopy. From the measured FT/IR and FT/Raman spectra, the peaks of coating color were compared with those of each components. Calibration curves were obtained by the area of latex peaks and PLS method of QuantIR program. The relation of predicted values in PLS method and actual values in coating mixtures and coating layer was examined. The components of coating layer in coated paper were investigated by EDS, X-mapping and SEM. The contents of latex in z-direction were calculated in the coating layer of unknown coated paper. The latex concentration measurements of Top layer and Pre layer in double coated paper show that each layer has different value. In single coated paper, it is clear that the latex concentration is highest at the surface and decreases with an increase of depth. From those results, it is indicated that the latex migrates to the coated surface. The results of this study may be applied to the binder migration study and the quality control in paper mill.

### 1. 서론

인쇄용지로의 도공지의 요구 특성인 광학적 성질과 인쇄적성은 원지 위에 도포되어 형성되는 도공층의 구조에 큰 영향을 받는다. 도공층에서 바인더의 양은 상대적으로 적지만 도공층 구조에 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 도공공정에서 바인더는 마이그레이션이 일어나면서 도공층

의 특성에 영향을 준다.<sup>2)</sup> 이런 바인더 마이그레이션의 조절은 높은 인쇄적성을 위해서는 반드시 필요한 것이다. 이런 바인더의 도공층 내에서의 역할과 거동을 연구하기 위하여 도공층에서의 바인더 분석을 위한 기기분석적인 방법들이 매우 활발히 연구되고 있다.<sup>3)</sup> 실제 도공층 내에서의 바인더의 분석은 원지나 도공지의 구조가 매우 불규칙적이고 영향 인자가 많아 실제 측정하기가 어려울

• 한국제지(주) 온산공장 기술관리부(R&D section, Onsan mill, Hankuk Paper Mfg. Co., Ltd., Ulsan 689-890, Korea).

† 주저자(Corresponding author)

뿐만 아니라 그 신뢰성도 높은 편이 아니다.

종이 도공시 사용하는 일반적인 합성 바인더 중에서 가장 보편화된 것은 스티렌과 부타디엔을 주 성분으로 하는 SB라텍스이다. SB라텍스는 THF(tetrahydrofuran)와 벤젠에 아주 소량 녹는 것 외에 다른 용매에는 거의 녹지 않기 때문에 보편화된 화학적 추출 방법으로는 도공층에서의 정량분석을 하지 못하고 있다. 도공층 내의 바인더 함량을 측정하는 방법 중 SB라텍스의 정량 분석은 Heiser and Cullen<sup>4)</sup>의 질산을 이용한 산분해 정량 분석법 이래로 많은 방법들이 개발되었으나 표면을 긁거나 갈아서 도공층을 분리하여 무게를 측정하는 방법으로 실제 응용시 오차가 심하다. 최근에는 ESCA(Electronic spectroscopy for Chemical Analysis)<sup>5)</sup>를 이용한 기기적인 정량 분석법도 있으나 기기의 고가로 인해 아직 보편화되지는 않고 있다. 또한 TLC&UV법<sup>6)</sup>으로 도공지 표면의 라텍스 분포를 측정하는 방법 등 도공지의 화학적, 물리적 특성을 분석하는 기기는 이미 많이 알려져 있으나 라텍스 정량분석에 대한 응용은 많이 미진하다.

이전의 연구 중 FT/IR-ATR을 이용하여 바인더의 함량을 측정하는 방법<sup>7)</sup>도 있으나 기기적 단점으로 인해 제약이 많다. 측정 파장이 동일하면서 물에 의한 영향이 거의 없고 측정시료의 제한이 없으며 측정시 시료의 손상이 없고 그대로 또는 일반 유리관으로도 쉽게 측정되는 장점을 가지고 있는 기기에는 FT/Raman이 있다. FT/Raman은 그 기기적 특징으로 인해 FT/IR과 비교하여 최근 각광을 받고 있고 도공지를 포함한 종이 분석에 다각도로 이용되고 있다.<sup>8)</sup>

이에 본 연구에서는 FT/Raman 기기를 사용한 라텍스의 정량분석에 적합한 측정조건을 확립하기 위한 시도를 하였다. 먼저 FT/Raman 스펙트럼에서 각 성분에 대한 정성분석을 하고, 도공액에서 SB라텍스 바인더의 정량분석을 위한 방법을 제시하고자 하였다. 나아가 생산된 도공지 도공층 내의 라텍스 함량을 정량적으로 분석하는 응용성도 확인하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 실험재료

#### 2.1.1 도공안료, 바인더 및 약품

도공용 안료는 초미세 등급의 탄산칼슘(Setacarb)과 No.1등급의 카울린 크레이를 사용하였다. 라텍스는 SB계 라텍스로 스티렌과 부타디엔의 비율은 각각 51:49, 60:40, 65:35를 사용하였고, 표준 라텍스로는 SB 비율이 60:40인 것을 사용하였다. 무기안료의 분산을 위해 아크릴산 나트륨계의 분산제를 사용하였고 Calcium stearate계의 윤활제를 사용하였으며 변성 Epoxy 수지계의 내수화제를 사용하였다.

#### 2.1.2 도공액의 제조

도공액의 조제 비율은 Table 1과 같다.

**Table 1. Coating color formulation(parts)**

CaCO <sub>3</sub>	30	70
Clay	70	30
Dispersant	0.3	
Latex*	5, 7, 11, 15, 19	
Lubricant	0.5	
Water-resistant	0.5	

\* SB ratio in standard Latex is 60:40.

### 2.2 분석기기

#### 2.2.1 시료의 기기적 측정

조제된 도공액의 FT/Raman 스펙트럼은 유리 바이알에 담아 Raman module이 달려 있는 FT/IR-Raman spectroscopy(Nicolet사, Magna760)를 이용하여 상온에서 그대로 측정하였다. 도공액의 FT/IR 스펙트럼은 ATR(Attenuated Total Reflectance, Inspect-IR, Spectra Tech.)을 이용하여 시료를 말린 후 표면을 그대로 측정하였다. 도공지의 도공층은 1×10(inch)의 면적을 면도칼(Razor Blade)을 이용하여 표면을 채취하고, 단면 확인은 전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi사의 S-2400)으로 확인한 후 굵어 낸 칼라는 모세관에 담아 FT/Raman 기기로 측정하여 스펙트럼을 얻었다. 무기안료, 도공액과 도공층의 EDS 스펙트럼과 X-mapping 스펙트럼은 EDS(SuperDry detector,

Fisons Instrument)를 이용하였다.

2.2.2 FT/Raman 기기를 이용한 정량분석 방법

FT/Raman 기기의 정량분석을 위한 측정 조건은 Table 2와 같다. 측정시료는 앞서 언급한 대로 준비하였으며 FT/Raman 스펙트럼에서 탄산칼슘의 1084  $cm^{-1}$  피크를 기준으로 하고 라텍스의 검량선을 위한 계산은 1000  $cm^{-1}$  피크에서 1016.30-983.50  $cm^{-1}$  사이의 면적을 이용하였다. 검량선은 피크의 면적값과 실제 투입비의 관계를 도식한 후 QuantIR(Nicolet Inst. Corp., version 1.12, 1992년)의 부분 최소자승법(Partial Least Squares method, PLS)으로 계산된 값을 이용하여 만든 검량선과 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도공액에서의 FT/IR 스펙트럼과 FT/Raman 스펙트럼 비교

도공액의 각 성분을 정성분석 또는 정량분석하는데 있어서 FT/IR 스펙트럼은 물에 의한 영향이 커 Wet 상태로 스펙트럼을 얻기가 힘들고, 탄산칼슘, 크레이 등의 함량이 큰 성분의 피크가 크게 나타나면서 다른 성분의 피크를 가려 각 성분의 피크를 구분하기가 힘들다. 또한 유사 작용기(Functional group)를 가진 경우 피크의 겹쳐짐이 발생할 수도 있다. 보완적인 방법인 ATR에서도 빔의 확산이나 피짐으로 인해 정량분석은 제대로 이행되지 않는다. 이에 반해 FT/Raman 스펙트럼은 물에 의한 영향이 거의 나타나지 않고

측정시료 상태에 구애받지 않아 Wet 상태의 도공액을 *in situ*로 측정할 수 있다.

Fig. 1은 도공액과 주요 성분들의 FT/IR과 FT/Raman 스펙트럼을 나타낸다. FT/IR 스펙트럼에서는 탄산칼슘의 1421  $cm^{-1}$ , 875  $cm^{-1}$ 와 크레이의 1099  $cm^{-1}$ , 1033  $cm^{-1}$ , 1008  $cm^{-1}$ 의 피크 세기가 크게 나타나고 도공액 내에서 비율도 크기 때문에 그 외 성분의 피크는 가려져 거의 나타나지 않거나 작게 보여지고 있다. 또한 수분에 의한 영향도 매우 크게 나타나 수분의 함량이 많아지면 전체 스펙트럼의 분석이 힘들어진다. 특히

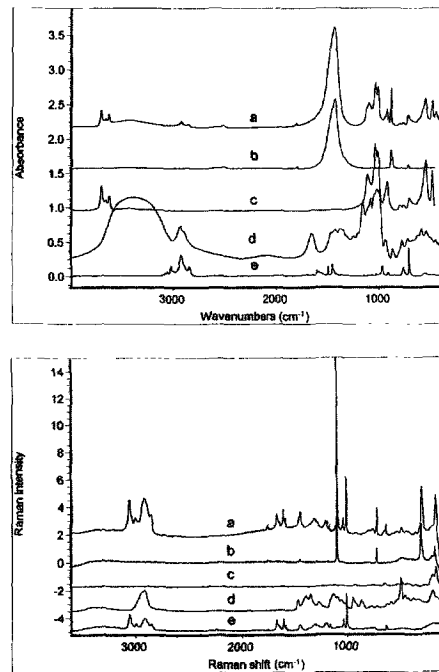


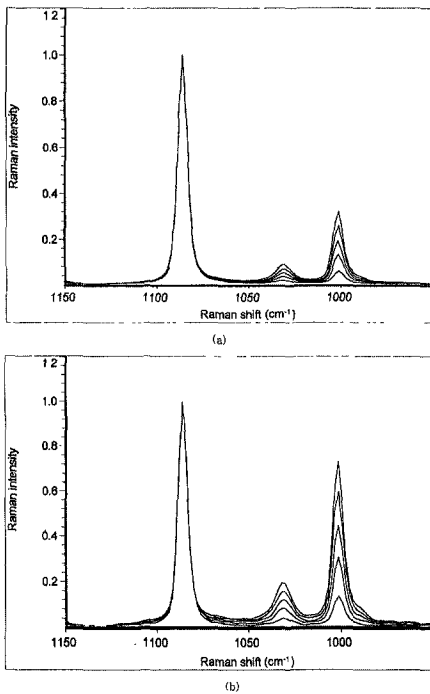
Fig. 1. IR and Raman spectra of a) Coating color b) CaCO<sub>3</sub> c) Clay d) Starch e) Latex.

Table 2. Condition of FT/Raman spectroscopy

FT/Raman	Nicolet, Magna-IR 760 series(Raman module)
Laser	Nd:YVO4 laser(1064 nm)
Detector	InGaAs(room temp.)
Beamsplitter	CaF <sub>2</sub>
Frequency precision	HeNe laser(632.8 nm)
Scan number	256, 512 scans
Resolution	4 $cm^{-1}$
Laser power	1.015 W, 0.767 W
Mirror velocity	0.3956 $sec^{-1}$

**Table 3. Raman shift( $\text{cm}^{-1}$ ) of components in coating mixture**

Raman shift	Component	Raman shift	Component
148	Clay	1198	Latex
279	$\text{CaCO}_3$	1305	Latex
473	Starch	1436	Latex, Starch
620	Latex	1600	Latex
711	$\text{CaCO}_3$	1664	Latex
1000	Latex	1748	$\text{CaCO}_3$
1031	Latex	2850	Latex, Starch
1085	$\text{CaCO}_3$	2913	Latex, Starch
1155	Latex	3052	Latex
1184	Latex		

**Fig. 2. Latex area ratios for  $\text{CaCO}_3$  peak in Raman spectra (a)  $\text{CaCO}_3$  30%, (b)  $\text{CaCO}_3$  70%.**

정량하고자 하는 라텍스의 피크는 가려짐에 의해 거의 보이지 않고 있다. 이에 반해 FT/Raman 스펙트럼에서는 물에 의한 영향이 없어 각 성분들의 피크가 비교적 겹침이 없이 나타나고 각 성분의 함량에 영향을 덜 받고 세기는 크지만 피크의 폭은 좁게 나타났다. Table 3는 도공액의 FT/Raman 스펙트럼에서 각 성분에 대한 주요

피크를 나타낸 것이다.

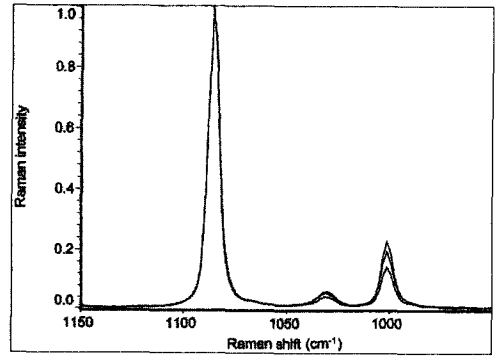
본 연구의 정량분석에 이용되는 탄산칼슘과 라텍스의 피크들이 비교적 라만활성으로 세기가 크게 나타난다. 탄산칼슘의 주피크인  $1085 \text{ cm}^{-1}$  피크는 카보네이트 이온(carbonate ion)의 피크로 라텍스 정량분석을 위한 기준 피크로 이용되었다. 라텍스의  $1000 \text{ cm}^{-1}$  피크는 스티렌의 방향족 고리의 진동모드이고  $1664 \text{ cm}^{-1}$  피크는 부타디엔의 특성 피크이다. 탄산칼슘  $1085 \text{ cm}^{-1}$  피크를 기준으로 하여 스티렌  $1000 \text{ cm}^{-1}$  피크의 면적의 변화를 실제 투입비와 비교하여 정량분석을 위한 검량선을 작성하였다.

### 3.2 FT/Raman을 이용한 검량선 작성

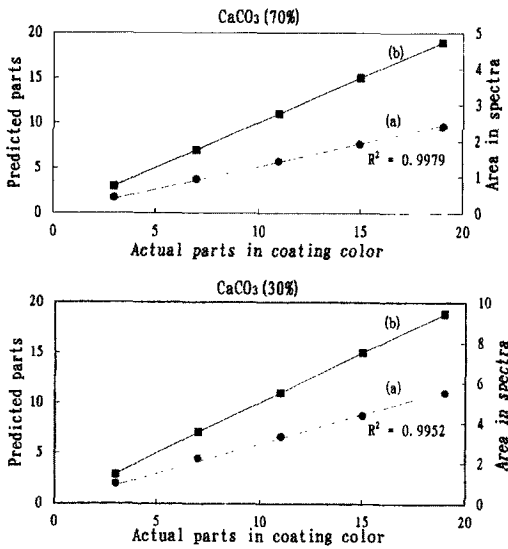
검량선을 만들기 위한 도공액은 탄산칼슘의 비율이 무기안료에서 30%와 70%가 되도록 하여 2가지를 만들었다. 각각에 대해 라텍스의 투입비를 5, 7, 11, 15, 19 parts로 하여 도공액을 조제하였고 EDS로 조제된 도공액의 무기안료 비율을 확인하였다. EDS 측정 결과는 투입비와 동일한 결과를 나타내어 EDS의 신뢰성을 재확인하였다. FT/Raman으로 도공액을 측정된 결과인 Fig. 2를 보면 탄산칼슘의 주피크( $1085 \text{ cm}^{-1}$ )에 대한 라텍스의 스티렌 피크의 면적은 투입된 라텍스의 양에 따라 커짐을 알 수 있다.  $983.50\text{--}1016.30 \text{ cm}^{-1}$  사이의 면적을 계산하여 투입비에 따른 검량선을 구한 것을 Fig. 3에 나타내었다. 단순 면적비에 의한 검량선의  $R^2$ 값이 탄산칼슘이 70%일 때 0.9979, 70%일 때는 0.9952로 나타났다. 스펙트럼으로부터 QuantIR 프로그램의 PLS 방

**Table 4. The effect of S/B ratios in Raman spectra**

S/B ratios		Predicted parts
Styrene	Butadiene	
50	50	8.1
60	40	11.2
65	35	13.8



**Fig. 4. Raman spectra of different S/B ratios.**



**Fig. 3. Calibration curves for (a) latex area ratios in Raman spectra and (b) predicted parts in PLS method.**

라도 먼저 EDS로 탄산칼슘의 비율을 측정 한 후 30%와 70%의 탄산칼슘으로 만든 QuantIR PLS 검량선으로 계산된 함량을 탄산칼슘의 비율에 따른 비례식으로 환산하면 쉽게 정량값을 구할 수 있다.

작성된 검량선은 SB 비율이 6:4로 고정된 라텍스로 만든 것이지만 실제 상업적인 SB라텍스는 고유의 여러 특성을 부여하기 위해 스티렌과 부타디엔의 비율을 달리하여 생산하고 있다. Fig. 4에서는 라텍스의 SB 비율이 다르므로 해서 나타나는 스펙트럼을 보여 주고 있다. 스펙트럼에서 탄산칼슘의 비율이 동일하면서 라텍스 내의 SB 비율이 다르므로 해서 1000 cm<sup>-1</sup>에서의 피크의 면적이 달라짐을 알 수 있다. SB 비율이 다른 라텍스를 11 parts의 동일한 함량으로 조제한 도공액을 측정 한 결과는 Table 4에 나타내었다. PLS 방법으로 계산된 결과를 보면 스티렌의 비율이 많으면 계산값이 높고, 스티렌의 비율이 적으면 예상값이 낮게 나타났다. 스티렌의 비율이 증가함에 따라 스티렌의 방향족 고리의 1000 cm<sup>-1</sup> 피크 면적도 같이 증가하기 때문이다. 이런 결과는 도공액에서 라텍스의 함량을 계산하기 위해서는 라텍스의 SB 비율을 미리 알고 있어야 한다는 것을 반증한다.

법으로 계산된 함량에 대한 정량값은 단순 면적비로 구한 검량선보다 더 정확하였다(R<sup>2</sup>=1.000). QuantIR 프로그램에서의 계산은 식을 나타내지는 않고 계산된 값만을 보여 준다. 실제 투입비와 PLS 방법으로 계산된 예상값의 관계에서 단순 면적비만으로도 원하는 라텍스 함량을 구할 수 있으나 PLS method를 사용하면 보다 정확한 값을 구할 수 있다는 것을 알 수 있다. 이전의 풀는 질산으로 도공지에서 SB라텍스 함량을 정량했던 Dunfield and Watson 방법의 경우 정확도가 약 10% 정도 되고, Chene 등이 개선한 방법을 사용하여도 정확도는 5% 정도밖에 되지 않는다고 알려져 있다.<sup>9)</sup> 이러한 습식 정량방법은 실험절차상의 번거로움도 발생하게 된다. 정량분석을 함에 있어서 도공액의 탄산칼슘의 비율이 바뀐다 하더

### 3.3 도공지에서의 라텍스 정량분석

일반 도공지에서 도공층의 라텍스를 정량분석하기 위하여는 사전 준비가 필요하다. 먼저 도공지의 도공층이 몇 개의 층으로 도공이 되었는지를 EDS

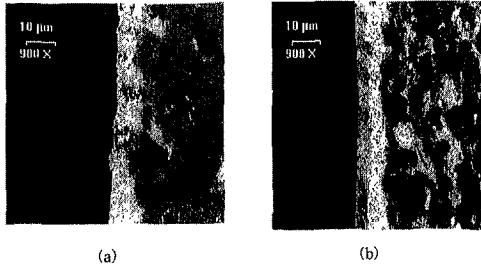


Fig. 5. X-ray mapping spectrum for (a) Single (b) Double coating layer; z-direction.

의 X-mapping을 이용하여 확인하였다. X-mapping에서는 각 도공층의 무기안료 비율의 차가 클수록 도공층의 구조가 확연히 드러나게 된다. Fig. 5는 도공지의 단면을 EDS의 X-mapping으로 측정된 결과 중에서 칼슘(Ca) 원소에 대한 스펙트럼을 나타낸 것이다. 스펙트럼에서의 도공층 두께는 약 10 μm 정도로 나타났고 측정 샘플에 따라 도공층 내의 칼슘(Ca) 원소의 분포에 의해 (a)단일층과 (b)이중층 구조가 각각 드러남을 알 수 있다. Fig. 5의 (b)에서 Top층과 Pre층의 전체 무기안료 중 탄산칼슘의 함량 차에 의해 스펙트럼의 색차가 다르게 나타나고 각 층의 구분이 명확하게 드러났다. 도공층의 구조를 확인한 후 각 도공층의 무기안료 비율을 EDS로 측정하여 계산하였다. 단일층 구조는 표면을 그대로 측정하였고, 이중층 구조는 Top층의 안료 비율은 표면을 그대로 측정하여 결과를 얻었고 Pre층은 단면의 포인트에 따른 측정 결과들과 Top층을 긁어 낸 후 남은 Pre층을 측정된 결과를 비교하여 동일한 결과를 얻었다. FT/Raman 측정을 위해 도공층 표면에서 시료를 채취하면서 어느 층까지 시료화되었는지의 확인은 전자현미경으로 확인하였다. Fig. 6

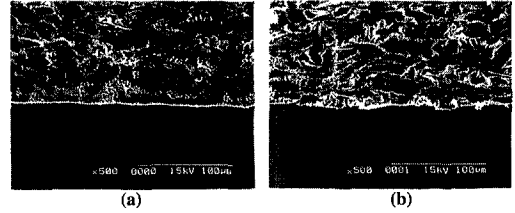


Fig. 6. SEM photography of coating layer (a) before and (b) after scraping.

은 전자현미경으로 측정된 도공지의 단면사진이다. 시료채취 이전과 시료를 얻고 난 이후의 단면 상태로 시료를 얻은 후의 사진은 거의 원지층까지 시료화가 되었다는 것을 보여 준다. 도공층이 단일층일 때는 그대로 시료화했고 이중층 구조일 때는 도공층을 시료화하면서 EDS로 무기안료의 비율을 계산하여 Top층과 Pre층을 구분해서 시료를 만들었다. Table 5는 알려지지 않은 미지 시료를 대상으로 정량분석을 행한 결과이다. 도공층이 이중 구조인 시료 A에서는 각 도공층별로 무기안료의 비율을 달리 사용하였고 라텍스의 함량도 Top층과 Pre층의 각 도공층에 따라 다르게 사용했다는 것을 알 수 있다. 측정된 결과에서는 Top층이 Pre층에 비해 라텍스의 함량이 높게 나타났다. 시료 B와 시료 C는 시료 A에 비해 라텍스의 함량이 다소 많은 것으로 측정되었다. 또한 시료 B와 시료 C에서는 단일 구조의 도공층을 가지면서도 표면과 원지에 가까운 안쪽에서의 라텍스 함량의 차가 0.5에서 0.4 parts의 차가 나타남을 알 수 있다. 이는 바인더 마이그레이션의 영향으로 라텍스의 불균일이 일어난 결과이고, 표면층의 라텍스 함량이 많은 것은 표면으로의 선택적 마이그레이션<sup>5)</sup>이 일어난 것으로 생각된다.

Table 5. Quantitative results for unknown samples

	Sample A	Sample B	Sample C
Basis weight(gsm)	200	300	250
Coating process	Double	Single	Single
Pigments ratios (CaCO <sub>3</sub> /Clay)	Top(40:60)	40:60	30:70
	Pre(100:0)		
Latex S/B ratios	58/42	50/50	60/40
Latex level (parts per pigments)	Top:11.6	Surface:12.7	Surface:13.3
	Pre:10.4	Inner:12.2	Inner:12.9

## 4. 결 론

도공지 내의 SB라텍스 함량을 정량분석하는 방법 중 FT/Raman을 이용한 방법은 이전의 방법에 비해 기기적으로 측정하기가 용이하고 시료화하기가 쉽고 정확도가 높으며 시료 상태에 구애받지 않는다는 장점이 있다. 정량분석에 응용된 QuantIR 프로그램으로 작성된 정확한 검량선에 의한 측정값은 신뢰도가 매우 높다. 도공액에서는 Wet 상태를 그대로 측정할 수 있기 때문에 도공 공정에 적극적으로 응용할 수 있고 오차는 거의 없는 수준이다. 생산된 도공지의 경우는 도공층 구조의 확인과 각층의 무기원소 중 탄산칼슘의 비율을 사전에 분석하여야 하고 도공층을 시료화하면서 확인하여야 한다. 이러한 라텍스 정량분석 방법은 품질관리, 공정관리, 품질 클레임 원인분석 등의 여러 부분에서 다각도로 응용가능한 방법인 것으로 향후 도공지 바인더 분석에 매우 효과적인 것으로 생각된다.

## 인 용 문 헌

1. Hua, X., Tanguy, P. A., and Wagner, J. V., Tappi J. 79(5):112 (1996).
2. Lepoutre, P., Tappi J. 61(5):51 (1978).
3. Wygant, R. W., Analysis of coating Structure, ECC international technology center, is not pressed.
4. Heiser, E. J. and Cullen, D. W. Tappi J. 48(8):80 (1965).
5. Hiroshi Tomimasu, *et al*, 1986 TAPPI coating conf. Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, GA, p. 35.
6. Fujiwara, H., and Kline, J. H., Tappi J. 70(12):97 (1987).
7. Dappen, J. W., Tappi J. 34(7):324 (1951).
8. Conners, T. E., and Banerjee, S., Surface Analysis of Paper, CRC Press Inc., p. 152 (1995).
9. Michael J. W., Binder Migrations for Paper Coatings, p. 93, TAPPI Press (1997).