

도공층의 구조

이용규

Coting Structure

Yong-Kyu Lee

도공층의 표면과 내부의 공극구조는 도공지에서 중요한 광학적 성질과 인쇄적성에 밀접한 관계가 있다. 이러한 공극은 도공액이 건조됨에 따라 자연적으로 형성되고 공극의 크기와 용적은 도공액의 조성, 원지의 사이즈도, 건조 속도 및 칼렌더 처리 조건 등에 의해 영향을 받는다. 공극구조는 원지의 흡수에 의해 카드 하우스(card house) 형태의 케이크(cake)층의 형성과 바인더 이동(binder migration) 때문에 생성되는 시점에서 이미 두께방향에서 불균일하게 된다. 도공층 표면의 평활도와 백지광택을 향상시키기 위하여 칼렌더 처리를 행하는데 이 때 도공층 표층의 큰 공극이 압축되어 치밀화 현상이 일어나, 공극구조는 한층 더 불균일하게 된다.

1. 내부 공극구조의 발생

도공층의 공극은 안료와 바인더에 의해 정해지는 특정의 안료용적농도(pigment volume concentration)를 임계점으로하여 이를 넘어서 PVC가 높게 되면 자연적으로 발생한다. 도료화학(塗料化學)에서 안료와 바인더의 비율은 다음식으로 정의되는 PVC로 나타낸다.

$$PVC(\%) = \frac{V_p}{V_p + V_b} \times 100 \quad (1)$$

V_p = 안료의 용적, V_b = 바인더의 용적

PVC가 낮을 경우 그림 1에 표시한 것 같이 바인더 폴리머(binder polymer)의 연속층 속에 안료입자가 분산된 소위 바다/섬구조 형태의 치밀한 구조가 형성되지만, PVC가 한계값을 넘으면 바인더 폴리머가 안료 입자사이의 공극을 전부 메울수 없게 되어 도공층(塗工層)에 미충전 공간, 즉 공극구조가 탄생하게 된다. 이 한계값이 앞서 서술한 한계점(臨界點), 즉 한계 안료용적농도(CPVC; critical pigment volume concentration)이다.

실제로 크기가 일정한 탄산칼슘 안료와 SB라텍스의

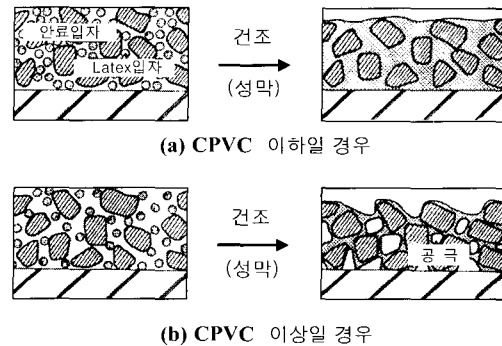


그림 1. CPVC를 넘으면 발생하는 내부공극

경우, PVC가 다른 도공층의 내부구조를 관찰하면(그림 2), CPVC를 경계로 하여 이것을 넘어서면 급격하게 공극이 발생하는 것을 알 수 있었다. 또 동시에 공극은 PVC가 높게 됨에 따라서, 즉 안료에 대한 바인더의 첨가수준이 저하됨에 따라 크게 된다.

이 CPVC를 중심으로 페인트 도료는 이 이하의 PVC에서 배합되는 것에 비해 종이 도공액은 이 이상의 PVC에서 배합된다. 이와 같이 배합이 다른 것은 도공막(塗工膜)에 요구되는 기능이 서로 다르기 때문

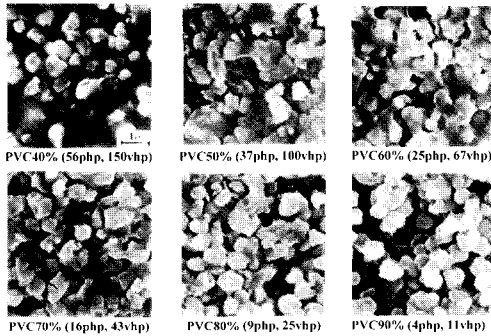


그림 2. PVC와 함께 변화하는 도공층의 내부구조 ; php: parts per hundred parts pigment ; vhp: volume parts per hundred parts pigment

이다. 즉, 도료층(塗料層)은 피도장체(被塗裝體)의 미장과 보호를 목적으로 그 자신이 우수한 내구성이 요구되기 때문에 공극이 발생하면 치명적인 결함이 된다. 한편, 종이의 도공층은 주로 광학적 성질(백지광택, 불투명도 및 백색도)과 인쇄적성(평활도, 압축성, 잉크수리성, 인쇄광택 및 인쇄농도 등)의 개량이 주목적이기 때문에 이러한 성질은 공극이 존재해야만 그 목적을 달성 시킬 수 있다.

2. 도공층 구조의 형성과정

도공층 표면 및 내부의 공극구조는 건조가 진행됨에 따라 그림 3과 같이 3단계로 형성된다. 제1단계: 도공층 내부에 안료와 라텍스 입자로 구성된 3차원 네트워크 구조, 표면에 모세관이 형성되어 습윤면광택(wet gloss)이 저하하기 시작하는 제1임계 농도(FCC ; first critical concentration)까지, 제2단계: FCC에서 더이상 건조가 진행하면 공기와 물의 치환이 일어나기 시작되는 제2임계농도(SCC ; second critical concentration)까지, 제3단계: SCC에서 건조한 공극구조가 형성될 때까지 이며, 이들 임계농도는 건조과정중의 도공층의 광학적 성질과 관련이 있다. 유리 또는 플라스틱 필름등과 같은 비침투성 물질의 표면에 도공액을 도포하여 천천히 건조시키면 도공면의 습윤광택과 반사율(불투명도)이 특정한 농도에서 급격하게 변화되는 것을 관찰할 수 있다. 그림 3에 나타난 것과 같이 습윤광택은 처음에 아주 완만하게 상승하지만, 특정한 농도를 넘어서면 급격하게 저하하기 시작한다. 이와 같이 습윤광택이 급격하게 변하는 도공층의 농도

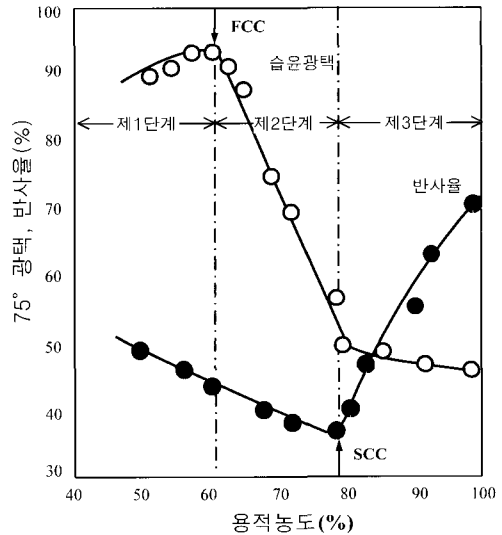


그림 3. FCC에서 급격하게 변하는 습윤광택과 SCC에서 급격하게 변하는 반사율

(용적농도)가 제1임계농도(FCC)에 해당된다. 한편, 반사율은 처음에 아주 완만하게 저하되지만 습윤광택이 급격하게 변하는 지점보다도 더 높은 어떤 농도를 넘어서면 반전되어 급격하게 상승하기 시작한다. 이와같이 불투명도(반사율)가 급격하게 변하는 농도가 제2임계농도(SCC)에 해당된다.

2.1 제 1 단계 건조

도공층 표면이 물로 덮혀 있는 동안 습윤광택은 높은 값을 나타낸다. 그러나 건조가 진행됨에 따라 도공층 내부에 안료와 라텍스 입자로 구성된 3차원 네트워크 구조가 형성됨과 동시에 표면에 모세관이 발생하여 그면 아래로 물표면이 끌려 들어가 표면을 덮고 있는 물이 불연속상으로 되는 단계에서 습윤광택이 급격하게 저하되기 시작한다(그림 4). 습윤광택이 급격하게 저하되기 시작하는 단계의 도공층의 용적농도가 위에서 서술한 FCC이다. 또한 첫 부분에서 습윤광택이 상승하는 것은 물의 굴절율(1.33)보다 높은 굴절율을 갖고 있는 라텍스와 안료(라텍스·클레이: 1.60)의 농도가 높게 되기 때문이다.

바인더의 이동경향은 도공층의 용적농도가 높게 됨에 따라 차츰 저하하여 55vol-%(약 72wt-%) 이상에서는 거의 이동이 정지된다. 클레이 안료에 20php의 SB라텍스를 첨가한 올라텍스(all-latex)계 도공액의

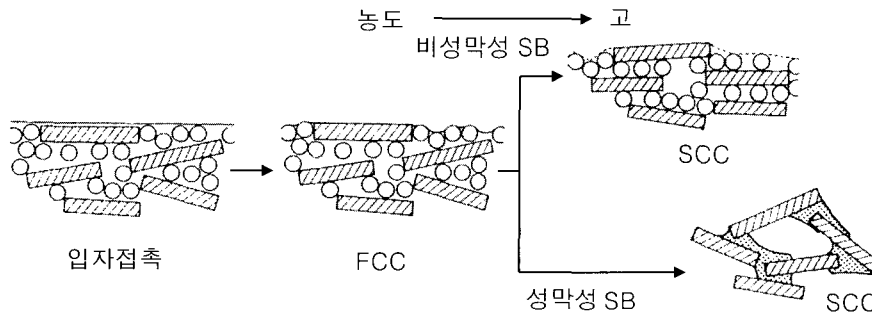


그림 4. 건조에 따른 도공층의 구조변화를 설명하는 모델

경우, FCC(61.5vol-%)에서 형성되는 3차원 네트워크 구조가 전부 클레이 입자로 구성된다고 가정하여 이 시점에 있어서 SB라텍스의 농도를 계산하면 약 36% 밖에 되지 않는다. 실제로 라텍스 입자도 네트워크 구조의 형성에 관여하기 때문에 원래의 농도는 이 수치보다도 더 낮게 될 것이다. 이와 같이 FCC에 있어서 라텍스 자체는 충분한 유동성을 가지고 있지만, 3차원 네트워크 구조의 내부에 갇혀 있기 때문에 라텍스 입자의 이동이 크게 제약을 받게된다. 따라서, FCC는 일종의 부동화점(consolidation point)이라고 생각할 수 있다.

2.2 제 2 단계 건조

앞에서 서술한 바와 같이, 반사율도 도공층의 농도가 상승함에 따라 변화하게 된다. 우선 초기에 반사율이 저하하게 되는데 이것은 도료(塗料)의 건조 과정에서 잘 알려져 있는 현상이며, 안료입자와 라텍스 입자가 차츰 치밀하게 집합해서 광산란(光散亂)을 감소시키기 때문이라고 알려져 있다. 그러나, 특정한 농도에 도달하게 되면 반사율은 반대로 급속하게 상승한다. 이것은 물로 채워졌던 공간이 굴절율이 현저하게 다른 공기로 치환되는 것에 의해 생기는 현상이다. 이와같이 도공층내에 공기가 치환되기 시작하는 농도를 SCC라고 하며, SCC는 습윤광택이 저하되다가 일정하게 되는 점과 거의 일치하고 있다.

도공층 표면은 처음에는 평활하지만, 제2단계(FCC-SCC사이)에서의 건조로 인하여 거친면으로 된다. 이 단계에서 모세관압(capillary pressure)의 작용으로 도공층은 두께방향으로 압축되지만 이 방향으로 완전하고 균일하게 되는 것이 아니기 때문에 FCC

에서는 평활하던 면이 수축함에 따라 차츰 요철(hill and valley topography)을 나타내게 된다(그림 4).

모세관압과 압축저항력이 평형을 이루는 점이 SCC이며, 이 이후에는 건조에 의한 수축이 일어나지 않는다. 따라서 SCC에서의 구조는 완전히 고정되어 그림 6에 나타난 것과 같이 이후의 농도 상승은 공기와 치환에 의해서 일어나게 된다.

2.3 제 3 단계 건조

도공층의 물이 공기로 완전히 치환되면 최종적으로 그림 2의 전자 현미경 사진으로 나타내는 것과 같이 공극구조가 형성되지만, 이 구조로는 라텍스가 어디에 존재하는지 알 수 없다. 그림 2에 있어서, 라텍스 입자는 완전히 변형, 융착된 상태로 존재하기 때문에 그 분포를 확인하기 어렵다. 그림 2의 도공층은 단순히 공기중에서 건조한 경우이지만, 사산화오스뮴(osmium tetroxide) 가스속에서 건조하면 라텍스 입자가 경화되어 개개 입자의 식별이 가능하게 된다. 이렇게 해서 얻은 도공층의 표면 사진을 공기중에서 건조한 것과 비교한 것을 그림 5에 나타내고 있다.

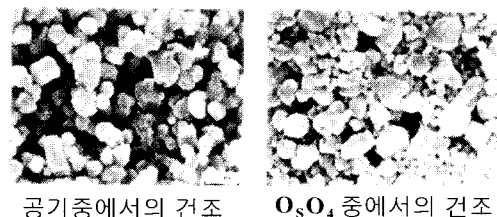


그림 5. 공극구조에 있어서 라텍스입자의 분포

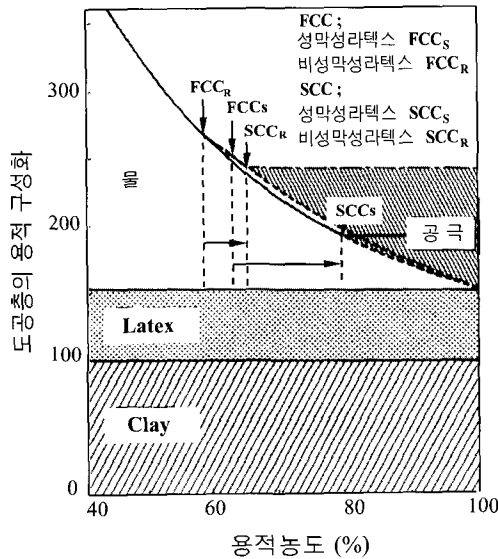


그림 6. 건조에 따른 도공층 구성성분의 변화

이 사진으로 부터 라텍스 입자는 안료입자의 접촉점에 집합하여 분포하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 도공층 표면을 나타내고 있는 사진이지만 내부에도 같은 모양으로 분포하고 있는 것으로 추정되고 있다.

제2단계에 있어서 두께 방향의 압축으로 도공층 표면이 거칠어 지는 것을 설명하였는데, 이 구조는 그 상태 그대로 건조, 고정되어 매크로러프니스(macro roughness)라고 불리는 형상을 나타낸다(그림 25의 전자현미경 사진 참고).

2.4 임계농도에 관련되는 인자

임계농도(臨界濃度)에 관여하는 인자로는 안료입자의 형상 및 크기, 바인더의 종류 및 첨가량, 또한 그외 많은 인자가 고려되고 있지만, 현재 명확하게 밝혀져 있는 것은 바인더에 관계되는 인자, 즉 라텍스 입자의 변형성(變形性), 바인더의 종류 및 콜로이드적인 상호작용 등이 있다.

2.4.1 라텍스 입자의 변형성

건조과정에서 라텍스 입자가 필름을 형성하는 특성, 즉 라텍스의 성막성(成膜性)은 도공층의 표면 및 내부의 공극구조에 큰 영향을 미친다. 그림 6은 실온에서

성막성 및 비성막성의 SB라텍스와 클레이로 구성된 도공액을 PET 필름위에서 실온으로 건조하였을 때, 고형분 용적농도의 상승에 따라 도공층의 구성(안료, 바인더, 물 및 공기)이 어떻게 변화하는가를 나타낸 것이다. 고형성분(固形成分)인 바인더와 안료는 당연히 일정량 그대로 존재한다. 그러나 고형분에 대한 물의 비율은 건조에 따라서 저하되므로 전체적으로 체적이 수축되면서 결국 FCC(성막성 라텍스는 SCCs, 비성막성 라텍스는 SCCr)에 도달하고, 이어서 SCC(동일하게 SCCs와 SCCr)에 달한다. 그리고 SCC 이후에는 수축이 정지되어 공극을 채우고 있는 물이 도공층 내부로 끌려 들어가 차츰 공기로 치환되면서 건조가 진행되는 구조상의 변화는 앞에서 서술한 대로이다. 그림 6은 비성막성과 성막성 라텍스의 FCC와 SCC를 비교하여 나타내고 있는데, FCCs: 61.5% ⇒ FCCr: 58.0%, SCCs: 79.0% ⇒ SCCr: 64.0%로 비성막성 라텍스의 임계농도 쪽이 모두 상당히 낮다. 이것에 대응해서 비성막성 라텍스의 FCC-SCC간 수축율은 성막성의 45.5%에 비해서 11.9%로 상당히 낮다(표 1참조). 이와같이 라텍스 입자의 유연함(변형성)이 임계농도에 미치는 영향은 아주 크다.

이러한 차이는 그림 4에 나타낸 모델 그림으로 설명이 가능하다. 우선 FCC에 도달하여 표면에 모세관이 형성되어 도공층에 모세관압이 작용하기 시작하는 단계에 있어서 비변형성 라텍스계는 약간 채워진 상태의 긴밀화가 일어나지만(FCCr-SCCr간 수축율 11.9%), 바로 입자의 변형 저항력이 압축력에 대항해서 수축이 정지되어 물표면이 모세관 내부로 끌려 들어가기 시작한다(SCC). 그러나 변형성 라텍스계의 경우에는 모세관압의 압축에 의해 입자가 변형되기 때문에 비변형성 라텍스계의 SCCr에 상당하는 농도에서는 그림 4에 나타낸 것 같이, 아직 표면의 물이 모세관 내부로 끌려들어가지 않고, 더욱 건조와 수축이 계속 진행되어 압축력과 입자의 변형 저항력이 평형을 이루게 되어 SCCs에 도달한다. 이것이 FCCs-SCCs간 수축율(45.5%)을 크게 나타나는 이유이다. 또한 FCC도, FCCr: 58.0%에 대해서 FCCs: 61.5%로 조금 높게 되는데, 이것은 아마 FCC에 도달하기 이전의 단계에서도 입자에 약간의 변형이 발생하기 때문인 것으로 생각된다.

2.4.2. 바인더의 종류

클레이/각종 바인더계 도공액에 대해서, 이들의 임계농도, FCC-SCC간 수축율, 건조도공층의 공극율과 광택을 정리하여 표 1에 나타내었다. 올라텍스(all-

표 1. 바인더의 종류와 임계농도, FCC-SCC간 수축율, 도공층의 공극율 및 건조광택

바인더(20php)	임계농도(%)		FCC-SCC간 수축(%)	공극율	75° 광택(%)
	FCC	SCC			
비성막성 SB라텍스	58.0	64.0	11.9	0.37	75.0
SB라텍스(60/40)	61.5	79.0	45.5	0.21	46.5
SB라텍스(60/40)/산화전분(10/10)	58.0	77.0	47.6	0.22	30.5
산화전분	53.5	74.8	57.0	0.20	26.5
PVAc 라텍스	57.8	75.8	39.5	0.26	36.0
아크릴 라텍스	62.0	77.0	36.8	0.24	42.0

latex)계, 라텍스/전분계 및 올전분계에 대하여 검토하였다. 라텍스중에 비성막성 SB라텍스 이외는 모두 실온에서 성막성이 있지만, 그 중에서도 PVAc 라텍스의 MFT는 약 28°C로 가장 높다.

우선 올라텍스계에 관해서 살펴보면, FCC는 PVAc계 < 비성막성 SB 라텍스계 < SB라텍스계(60/40) < 아크릴라텍스계의 순으로 높게 되어 있다. 위에 서술한 것 같이 FCC의 경우 입자의 변형성이 반영되는 것을 고려하면 비성막성 SB 라텍스의 FCC와 PVAc 라텍스의 FCC는 서로 반대의 결과로 보일 수도 있다. 그러나 PVAc의 높은 흡수성(13.7%)을 고려해서 팽윤상태에서의 FCC로 보정하면 약 60%로 되어 성막성 라텍스의 FCC에 상당히 가깝게 된다. 한편 SCC는 비성막성 SB라텍스가 상당히 낮을 뿐이고, 다른 라텍스에서는 그다지 큰 차이는 보이지 않는다. FCC에서 팽

윤효과가 인정되는 PVAc도 SCC가 다른 라텍스와 크게 다르지 않다고 하는 것은 FCC-SCC사이에서 탈팽윤(脫膨潤)이 일어난다는 것을 알 수 있다.

올전분(all starch)계의 FCC는, 비성막성 SB라텍스의 FCC보다도 낮지만 SCC는 성막성 라텍스의 SCC와 거의 일치한다. 이것도 PVAc와 마찬가지로 물의 팽윤효과에 의한 것이다. 전분은 다른 수용성 바인더와 같이 물에 완전히 용해하지 않고 일부만 용해되고, 나머지는 팽윤 겔(Gel) 입자로서 존재하는 것으로 알려져 있지만, 이러한 것은 이 입자가 마치 고도로 팽윤한 PVAc 입자와 같이 거동하기 때문일 것이다. 올 전분계에서 큰 FCC-SCC간 수축이 관찰되지만(57%), 이 사실도 앞서 설명한 바와 같다. 이러한 단독 바인더계에 대해서 전분과 실온 성막성 SB라텍스계로 구성되는 복합계 바인더는 단독 바인더계의 거의 중간에 위치한다.

FCC-SCC간 수축은 표면 및 공극구조와 밀접한 관계가 있다. 그림 7에 나타난것 같이 바인더의 종류에 관계없이, 건조 도공면의 거칠음을 반영하는 광택, 또는 공극구조의 지표로 사용되는 공극율은 FCC-SCC간 수축율이 크게 됨에 따라 급속히 저하한다.

2.4.3. 콜로이드 상호작용

안료 표면의 전하상태가 pH에 의해 변한다고 하는 사실은 안료/바인더간의 상호작용의 강함, 즉 임계농도가 pH에 영향을 받는 것을 시사한다(그림 8). pH가 저하됨에 따라 FCC와 SCC는 아주 조금 저농도 측으로 이행하고, FCC-SCC간 수축은 광택의 수준으로 판단할 수 있듯이 미약하기는 하지만 크게 되는 경향이 있다.

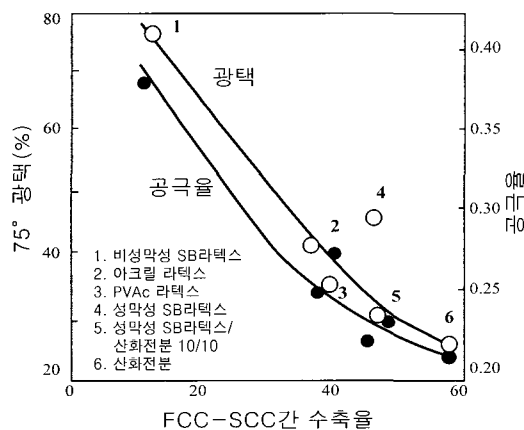


그림 7. FCC-SCC간 수축율과 건조광택 및 공극율 관계

바인더레벨: 20php, 안료: clay, Base: PET

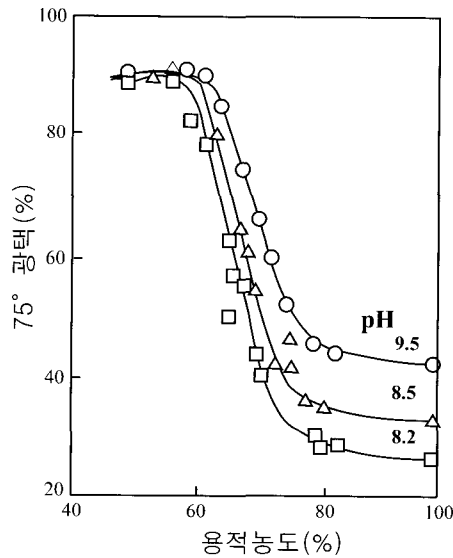


그림 8. FCC 및 SCC에 영향을 미치는 안료/라텍스 간의 콜로이드 상호작용

3. 도공층 구조를 지배하는 인자

도공층의 표면 및 내부에 존재하고 있는 공극의 구조를 지배하는 중요한 인자로는 안료입자의 형상 및 크기, 바인더의 종류 및 첨가량, 또한 원지의 흡수성(도공액의 보수성)을 들 수 있는데, 이들 인자들이 어떻게 영향을 미치는 지에 대해서 살펴보기로 한다.

3.1 안료의 분산과 안료의 배합

공극구조의 골격을 이루고 있는 것이 안료이기 때문에 안료 100% 슬러리가 형성하는 공극구조를 출발점으로 생각하면 이해하기가 쉽다. 1차 입자가 응집하여 형성되는 부피가 큰 2차 입자의 분산상태가 불완전하면 그림 9에 모식적으로 나타내는 것 같이 부피가 큰(bulky) 공극구조가 형성되지만, 분산상태가 완전하게 되면 클레이 입자는 건조과정에서 평행하게 퇴적하여 평활한 표면을 형성한다. 이러한 배향상태는 X선 회절 및 단면을 전자현미경으로 관찰하면 확인할 수 있다. 클레이 입자가 규칙적으로 평행 배향구조의 필름을 형성하는 것은 도공할 때에 부가되는 전단응력과 건조과정에서 클레이 입자에 의해 형성되는 모세관으로 물이 빠져나갈 때 표면 장력의 작용에 의해 입자가 재배향되기 때문이라고 알려져 있다.

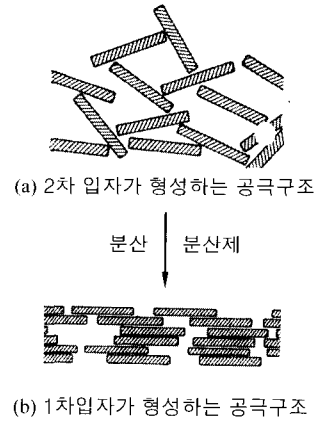


그림 9. 입자분산이 클레이 입자가 형성하는 공극구조에 미치는 영향

이와 같이 평행하게 배향하여 공극율이 낮은 건조 필름을 형성하는 판상 클레이에 다른 형상의 안료를 첨가하면 공극구조는 어떻게 변화되는지 살펴보면 다음과 같다. 즉, 비슷한 형상의 안료를 혼합하면 공극구조에 큰 변화를 일으키지 않지만, 형상의 차이가 크게 되면 필름은 부피가 크게 된다. 예를 들면, 판상 안료인 탈크(talc)를 첨가하면 큰 구조상의 변화를 일으키지 않지만, 형상이 다른 탄산칼슘을 첨가하면 부피가 큰 구조가 형성된다. 이 효과는 그림 10에 나타난 것 같이, 구(球)에 가까운 형상보다도 침상(針狀)의 탄산

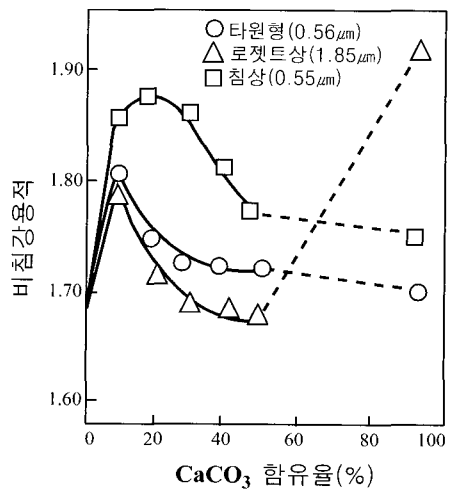


그림 10. 클레이입자의 침강용적에 미치는 입자 형상이 다른 CaCO₃의 혼합효과

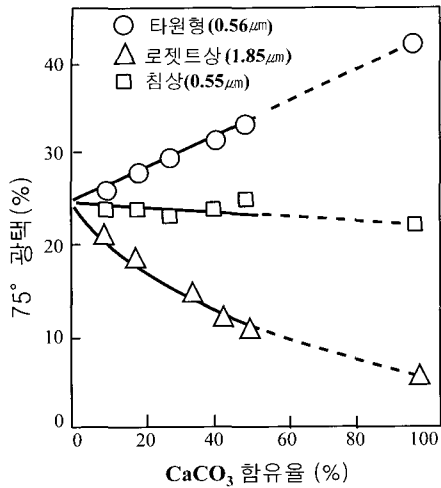


그림 11. 미칼렌더 도공층의 백지광택에 미치는 입자형상이 다른 CaCO₃의 혼합효과

칼슘 쪽의 부피가 훨씬 크다.

또한 표면구조(거칠음)도 안료의 영향을 크게 받지만 형상보다 크기에 의한 영향이 훨씬 크다. 그림 11에 클레이에 형상과 크기가 다른 탄산칼슘을 혼합하는 것에 의해 백지광택이 어느정도 변화되는가를 나타냈다. 침상소립자(0.55μm)를 혼합해도 광택을 거의 변화시키지 않지만, 타원형의 소립자(0.56μm)는 증가시키고, 로젯트형(rosette)의 큰 입자(1.85μm)는 크게 광택을 저하시킨다.

탄산칼슘 단독의 칼렌더 처리를 하지 않은 도공층의 표면 거칠기(macroroughness)를 전자현미경으로 관찰하여 클레이계와 비교해보면 로젯트형의 큰 입자의 경우 상당히 크지만, 침상의 소립자의 경우는 오히려 적다(그림 12). 이로부터 탄산칼슘의 첨가에 의한 광택의 변화는 입자의 형상보다는 그 크기에 의존하고 있다는 사실을 알 수 있다. 일반적으로 탄산칼슘을 혼합하면, 광택이 현저하게 저하된다고 알려져 있지만, 그림

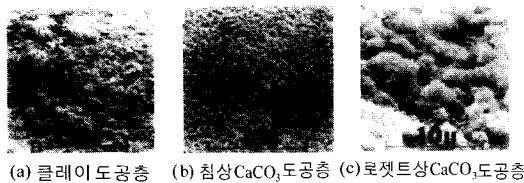


그림 12. 미칼렌더 도공층 표면의 macroroughness

11의 결과로 알 수 있듯이 입자가 충분히 적으면 결코 그런 것이 일어나지 않는다는 것을 나타내고 있다. 단지 클레이에 비해 분산시키기 어렵기 때문에 종종 분산 불량이라는 원인이 되어 광택이 저하되는 경우가 있다.

3.2 바인더 첨가량

안료를 결합시키는 바인더를 첨가하면 공극구조는 어떤 형태로 변하는지 수용성 바인더를 이용하여 많은 연구가 행하여지고 있다. 첨가량이 적은 영역에서는 클레이 입자의 간격이 수용성 바인더의 첨가로 넓혀져 공극용적이 크게 된다. 그러나 일정 첨가량을 넘어서면(약 10php) 반대로 첨가량의 증가와 함께 공극율이 저하된다. 그림 13에 모식적으로 나타낸 것 같이 수용성 바인더는 안료표면에 흡착층을 형성하여 클레이 입자가 직접 접촉하는 것을 방해하기 때문에 첨가량이 적은 때에는 수용성 바인더의 증가와 함께 공극율이 크게 되지만, 포화 흡착량 이상으로 첨가되면 여분의 수용성 바인더가 공극을 메우게 된다. 안료 입자 사이를 넓히는 효과는 수용성 바인더의 종류에 따라 달라, PVA와 전분의 경우 PVA의 팽창효과가 큰 것으로 알려져 있다.

라텍스 바인더 또는 라텍스/수용성 바인더를 첨가

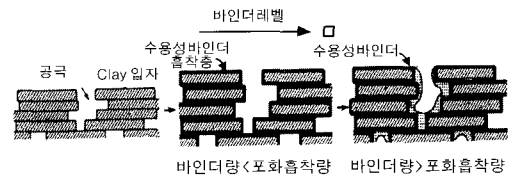


그림 13. 바인더의 첨가에 따른 안료 공극구조의 변화

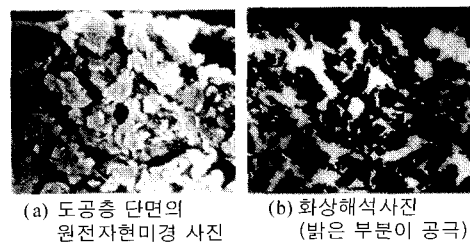


그림 14. 공극율을 산출하는 기준이 되는 화상해석상(클레이계 도공층)

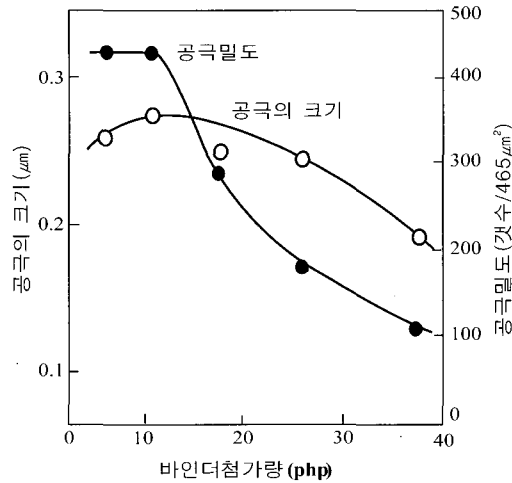


그림 15. 바인더첨가량과 함께 변화하는 공극크기와 공극밀도

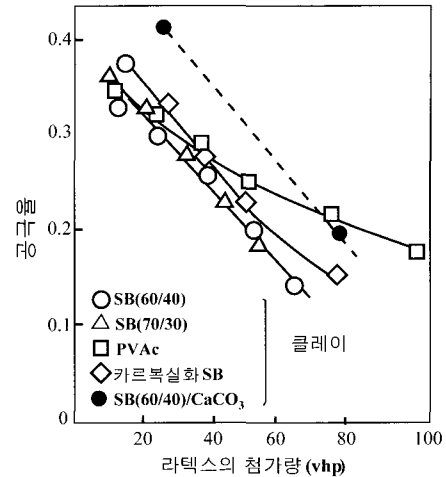


그림 16. 공극율을 지배하는 바인더의 종류와 첨가레벨, 안료 입자의 형상

할 경우에는 수용성 바인더의 경우와 마찬가지로 첨가량이 적은 경우에는 공극용적을 증대시키지만 얼마 안 있어 공극을 메워 공극율을 저하시키는 것으로 알려져 있다. 라텍스 입자가 안료표면에 흡착층을 형성한다고는 생각하기 어렵기 때문에 아마 안료입자와의 공동응집체로 골격을 형성해서 공극율을 높이는 것으로 생각된다.

바인더의 첨가량 증가에 따른 공극의 크기 및 밀도의 변화는 도공층 단면의 전자 현미경 사진을 이용한 화상분석법으로 측정할 수 있다. 그림 14는 전자 현미경 사진과 이들의 화상분석 결과를 나타내고 있다. 화상분석에 의한 공극 크기는 상대적이지만, 도공층내에서 공극밀도의 분포에 대한 정보를 얻을 수 있다는 이점이 있다.

그림 15는 바인더 첨가량에 따른 평균 공극 크기와 공극 밀도(전자 현미경 화면중의 공극 수)를 나타내고 있다. 공극밀도는 바인더의 첨가량이 상승됨에 따라 처음에는 일정하다가 급격하게 저하하는 것에 비해 공극의 크기는 처음에 약간 증가하다가 비교적 완만하게 저하된다. 첨가량이 적을 경우 공극밀도 및 공극크기의 거동은 앞에 서술한 바인더의 첨가에 의해 명확히 안료간격의 확장에 대응하고 있다. Garey는 수은 포르시메타에 의한 측정으로 바인더 첨가량이 적은 경우 굵은 간선모세관(幹線毛細管)이 가는 지선모세관(支線毛細管)으로 연결되는 공극구조가 형성되지만, 바인더 첨가량이 많아지면 우선 지선모세관이 없어지고 다음

으로 간선 모세관이 메어져 공극율이 저하되는 것을 명확하게 설명하고 있다. 그림 15에 있어서 공극크기의 저하속도와 공극밀도의 저하속도 사이의 큰 차이는 이것을 증명하고 있다. 그림 16에는 여러가지의 라텍스와 클레이를 조합시킨 도공층, 또는 SB 라텍스와 탄산칼슘으로 된 도공층에 대해서 라텍스의 첨가량과 공극율과의 관계를 나타내고 있다.

성막성 비카르복실화 SB라텍스에서는 공중합 조성 SB 60/40과 70/30은 비슷한 거동을 나타내고 있으며, 공극율은 라텍스의 첨가량이 증가함에 따라 거의 역비례해서 저하된다. PVAc는 이것과는 평행하게 약간 높은 공극율을 부여하고 있다. 그런데 카르복실화 SB라텍스는 첨가량이 낮을 경우 비카르복실화 라텍스와 같은 수준의 공극율을 부여하지만, 바인더의 첨가량이 늘어남에 따라 공극율이 저하되고, 바인더 첨가량이 높을 경우 PVAc를 상회하는 공극율을 부여한다. 한편 안료의 영향은 상당히 커서 침강성 탄산칼슘은 클레이에 비해서 상당히 큰 공극율을 나타내고 있다.

표면의 거칠음도도 바인더 첨가량에 의해서 변화된다. 바인더의 첨가량이 많아지면 거칠음이 증가하는 경향이 있는데, 이것은 건조 과정에서 불균일한 수축이 일어나기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 이러한 수축의 정도는 다른인자(안료의 종류와 바인더의 종류)에 비하면 적다.

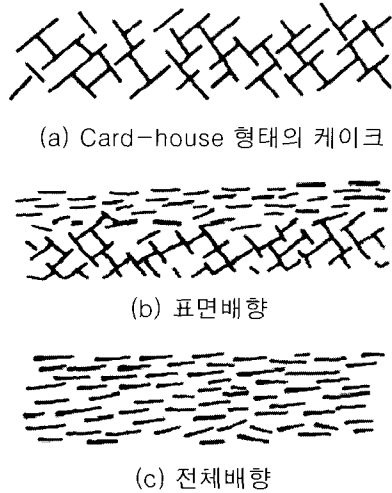


그림 17. 원지의 흡수속도에 따른 클레이입자의 배향상태

3.3 원지의 흡수성

3.3.1 케이크 층의 형성

도공액의 주요 안료인 판상의 클레이가 형성하는 공극구조는 배향상태에 따라서 변화된다. 잘 분산된 클레이 입자는 정전기적인 반발력때문에 도공액 속에서 배향하는 경향이 있지만, 그 정도는 입자의 자유체적에 의존한다. 고형분의 농도가 높고 자유체적이 적게 되면 클레이 입자의 배향성은 크게 된다. 순수한 클레이 슬러리에 대해서 자유공간의 체적은 고형분 농도 40%에서는 클레이 체적의 약 5배, 60%에서는 약 2.5배이다.

이러한 도공액을 비침투성 기지에 도포해서 물을 천천히 증발시키면 클레이 입자는 체적 수축에 대응하여 표면에 평행하게 배열된다. 마지막으로 점점이 생겨 골격구조가 형성되고, 그 공극에 생긴 모세관을 통해서 물이 증발되는 것에 의해 공극구조를 갖는 도공층이 형성되는 것은 앞에서 서술하였다(그림 17(C)). 그렇지만 기지가 다공질 원지로 천천히 증발하지 않고, 물의 흡수에 의해 급격하게 빼앗기면 클레이 입자가 배향하는 시간적인 여유가 충분하지 않기 때문에 원지의 표면부근은 배향하지 않은 채 두터운 안료 입자 케이크층(card-house 구조)이 형성되게 된다(그림 17(b)). 케이크 층은 흡수가 급격할수록 두껍게 되는데, 이것은 예를 들면 미터링 로드(metering rod)로 어떤 특정배합의 도공액을 도공할 때 최저 도공량이 플라스틱 필름 기지의 경우 $7g/m^2$ 인 것에 비해 밀리

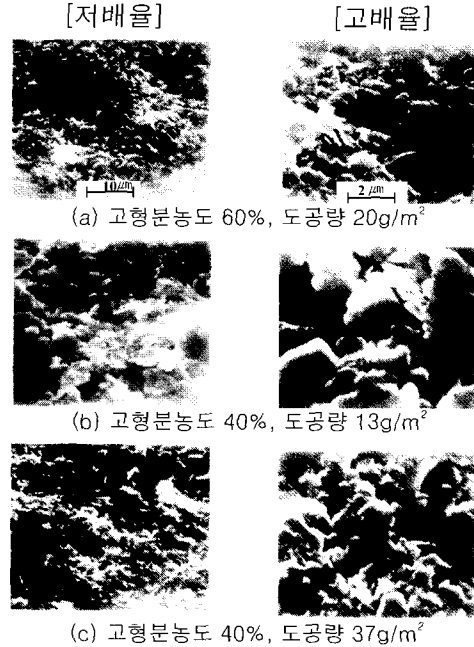


그림 18. 도공액의 고형분농도 및 도공량으로 변화하는 표면구조 (기지: 밀리포아필터)

포아 필터(millipore filter) 기지에서는 $20g/m^2$ 이 되는 것으로부터도 명확하게 알 수 있다.

3.3.2 케이크층의 구조

케이크층의 구조는 도공액 내부의 배향상태가 그대로 반영되므로 고형분 농도가 낮고 배향이 랜덤(random)해 질수록 두껍게 된다. 밀리포아 필터(millipore filter)를 기지로 한 경우에는 전체가 케이크 층으로 보여지는 최저 도공량은 농도 60%에서는 $20g/m^2$, 40%에서는 $13g/m^2$ 이다. 그렇지만 그 표면구조를 비교하면(그림 18), 고농도 도공액은 비교적 평활한 표면구조를 부여하는 것에 비해서, 저농도 도공액은 직경이 약 $10\mu m$ 에 달하는 큰 클레이 입자가 그 각도를 날카롭게 노출시킨 표면구조를 부여한다.

후자의 사진은 명확하게 저농도 도공액으로 부터 얻어지는 케이크 구조가 거칠기 때문에 라텍스 입자와 작은 클레이 입자가 도공층 내부로 흡입된 것을 나타내고 있다. 표면에 있어서 라텍스의 농도가 낮다고 하는 것은 광택에도 반영되어, 고농도 도공액으로 부터 얻어지는 도공층은 26%의 광택을 나타내는 것에 비해서 저농도 도공액의 광택은 6~8%에 지나지 않는다.

케이크 층이 형성됨에 따라 여과저항이 증대하지만,

이것과 함께 흡입속도 및 케이크의 성장속도는 저하한다. 따라서 도공량이 증가함에 따라서 표층부근의 안료입자가 배향 충전되는 시간적 여유가 생기게 된다. 농도가 낮아도 도공량이 증가하면 그림 18의 전자 현미경 사진에 보여주는 것 같이[사진(b)와 (c)] 그 표면은 평활하게 되고, 광택도 크게 향상된다. 이 경우에는 당연히 하지(下地) 표면에서 도공층 표면 사이에 구조적인 분포가 생기게 된다.

3.3.3 보수제의 첨가효과

기지에 의한 흡수경향은 보수제의 첨가로 대폭으로 완화된다. 도포한 도공액 전체가 부동화되는 시간으로 그 효과를 살펴보면, 그림 19에 나타난 대로이다. 부동화시간은 당연히 기지의 흡수성에 영향을 받지만, 흡수성이 극도로 작으면 보수제의 첨가효과는 거의 확인되지 않는다. 보수제의 첨가에 의해 그림 17의 사진(b)의 표면상태는 사진(a)의 표면상태로 개선된다.

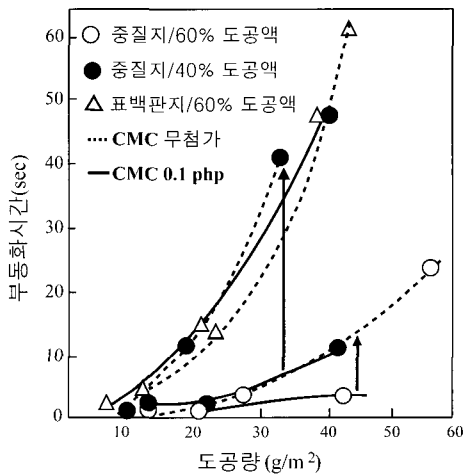


그림 19. 원지에 의한 흡수를 완화하는 보수제(CMC)의 첨가효과

4. 바인더 이동에 의한 구조의 불균일화

4.1 바인더의 이동 양식

원지에 도공액을 도포하면 원지의 매크로포아(macropore)는 도공액을, 마이크로포아(micropore)는 안료입자를 여과해서 수상(水相, 안료 네트워크 구

조에 고정되지 않은 수용성 폴리머와 라텍스 입자를 함유한 상)을 흡수한다. 도공액 및 수상(water phase)의 흡입속도는 Lucas-Washburn식에 따라, 도공액의 침투속도는 도공액의 점도, 수상의 탈수속도는 수상의 점도(즉 보수성)에 의해 지배를 받는다. 매크로포아(macropore) 내부에 흡입된 도공액은 이것에 연결되어 있는 마이크로포아(micropore)에 의해 안료입자를 여과한 다음 흡수하므로 그 습윤전선의 고형분 농도가 차츰 상승하기 때문에 곧 이동이 불가능하게 되어 정지된다. 이러한 도공액의 침투는 원지의 피복효과와 관계가 있다. 마이크로포아(micropore)는 매크로포아(macropore)에 연결되어 있을 뿐만 아니라 원지 표면을 향해서도 열려져 있는데, 이 마이크로포아(micropore)에 의해 도공층으로부터 수상을 흡입하여 케이크층이 형성된다.

바인더는 도공액 및 수상(水相)과 함께 원지 내부로 이동한다. 그 한 예를 그림 20에 나타내었다. 이 예는 수용성 바인더를 전혀 함유하지 않은 올 SB 라텍스계 도공액을 사이즈도가 다른 원지(비사이즈 원지와 로진 사이즈 원지)에 도포하여 저속건조(dwelling time (td): 5 sec, 건조: 80°C의 오븐 건조)와 고속 건조(td: 0.4 sec, 건조: 105°C 표면온도 건조)한 결과이다.

그림중의 화살표는 안료로서의 칼레이 농도가 급격히 저하하기 시작하는 위치로 원지와 도공층의 경계면이 된다. 도공층의 두께를 비교하면, 일반적으로, 싸이즈 원지 > 비싸이즈 원지, 55% 도공액 > 45% 도공액, 고속건조 > 저속건조의 관계가 성립한다. 따라서 지금 나타낸 결과와 반대의 결과의 경우는 도공액의 흡수경

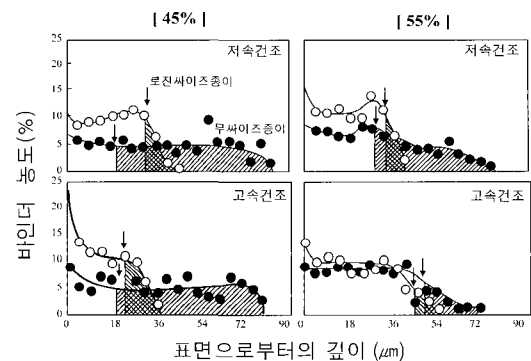


그림 20. 원지의 흡수 및 가열건조에 의한 바인더 라텍스의 이동

저속건조: 80°C 오븐건조 (dwelling time: 5sec)
고속건조: 105°C (표면온도) 건조 (dwelling time: 0.4sec)

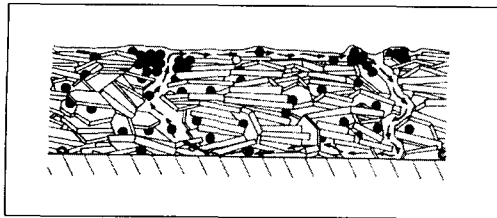


그림 21. 라텍스바인더의 도공층 표면으로의 이동

향이 크다는 것을 알 수 있다. 도공액의 피복효율이 가장 높게 되는 조건(원지: 싸이즈지, 도공액의 농도: 55%, 건조: 고속)과 가장 낮게 되는 조건(원지: 무싸이즈지, 도공액의 농도: 45%, 건조: 저속)에서 형성된 도공층의 두께를 비교하면, 전자의 두께는 45 μ m에 달하는 것에 비해서 후자는 약 19 μ m에 지나지 않는다. 그림 20에 나타내는 바와 같이 바인더의 이동경향도 도공액의 이동경향과 거의 일치한다.

건조과정에 있어서는 원지에 의한 흡수와는 반대로 물의 증발운동과 함께 바인더는 도공층 표면으로 이동하지만 완전히 건조되지 않은 상태의 부동화점에서 이동이 정지된다(그림 21).

4.2 원지방향으로의 바인더 이동

원지의 흡수에 의한 바인더의 이동은 도공액의 이동과 구별하기 어렵기 때문에 같이 생각해 보지 않을 수 없다. 어쨌든 종이도공에 있어서 바람직하지 않은 현상인 것만은 틀림없다. 원지로의 바인더 이동의 경향이 크게 되면 도공층내의 바인더의 농도가 저하하므로, 특히 기계적 인쇄적성(dry 및 wet-pick강도)에 문제를 일으키게 된다. 일부에서는 원지로의 바인더 이동은 무조건 역효과만 있는 것이 아니라 원지에 대한 도공층의 접착력을 향상시켜 주는(anchor) 효과가 있다고 하는 반론도 제기되고 있지만 이것은 충분한 입증된 것은 아니다.

원지방향으로의 바인더 이동을 지배하는 인자로는 원지의 싸이즈도, 도공액의 고형분 농도와 보수성, 바인더의 크기(라텍스 바인더는 입자경, 수용성 바인더는 분자량), 안료 네트워크에 고정되는 정도 및 건조조건등을 들 수 있다. 이들중 원지의 싸이즈도, 도공액의 고형분 농도 및 건조조건에 관해서는 이미 서술했으므로 언급하지 않은 인자는 보수성, 안료 네트워크 구조로의 고정 정도 및 바인더의 크기이지만, 특히 수용성 폴리머에 의해 영향을 받는 보수성과 안료네트워크구조로의 고정 정도의 영향은 크다. 그림 20에 나타낸

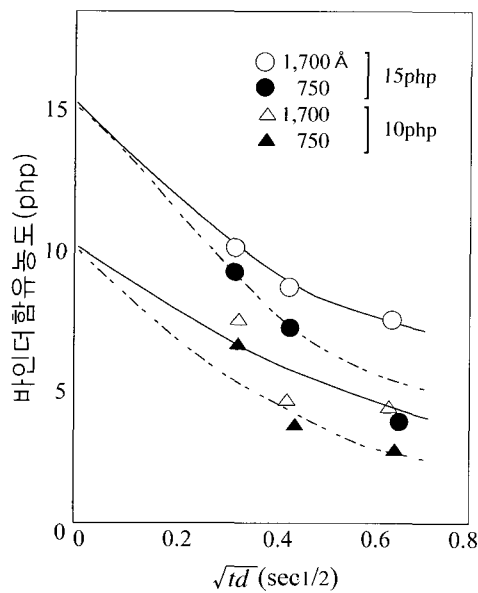


그림 22. Dwell time과 도공층의 바인더 함유량 (all-latex계)

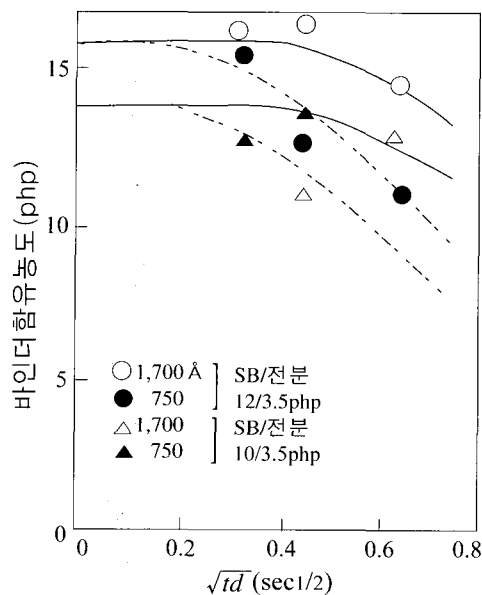


그림 23. Dwell time과 도공층의 바인더 함유량 (수용성 바인더 함유)

것은 수용성 폴리머를 전혀 함유하지 않은 현실과 동떨어진 도공액 배합에서의 바인더 이동이며, 이동경향도 보통의 도공액보다 상당히 크다고 보지 않으면 안된다. 그렇다면 수용성 폴리머를 함유하는 경우는 어떻게 될 것인가? 수용성 폴리머는 입자(안료입자 및 라텍스 입자) 사이에 다점흡착해서 네트워크 구조를 형성한다. 물론 모든 수용성 폴리머 및 입자가 네트워크 구조의 형성에 참가하는 것은 아니고 일부는 구속되지 않은 자유로운 성분도 존재한다. 라텍스 입자 및 수용성 폴리머가 이러한 형태로 안료입자에 고정되면 그 이동이 크게 제약을 받는다고 하는 것을 쉽게 알 수 있다. 그림 22와 23에 드웰타임(t_d)에 따른 도공층의 바인더 함유량을 측정된 결과를 나타내고 있다.

그림 22는 수용성 폴리머를 함유하지 않은 도공액, 그림 23은 수용성 폴리머로서 전분을 함유한 도공액이다. 그림 22에 있어서 도공층의 바인더 농도는 t_d 와 함께 급속히 저하하지만 수용성 폴리머의 존재는 그 경향을 크게 제약하고 있다(그림 23). 또한, 라텍스 입자의 크기도 관계가 있어 입자가 크게 됨에 따라서 이동도 저하된다. 라텍스와 수용성 바인더를 비교하면 라텍스의 이동경향이 수용성바인더보다 아주 적고, 직경이 $0.5\mu\text{m}$ 이상으로 되면 거의 이동하지 않는다.

4.3 도공층 표면으로의 바인더 이동

도공층 표면으로의 바인더 이동은 원지 방향으로의 이동과 마찬가지로 도공층 내부의 바인더 농도를 저하시켜 미적(美的) 인쇄적성에 중요한 영향을 미친다. 표면으로의 이동을 지배하는 인자는 대개 원지로의 이동을 지배하는 것과 거의 같고 극히 일부가 다를 뿐이다. 즉 도공액의 고형분 농도와 보수성, 바인더의 크기와 안료 네트워크 구조에 고정되는 정도 및 건조속도이다. 건조속도 이외의 인자에 대해서는 이미 원지로의 이동에 있어서 서술한 것과 동일하다.

표면으로의 바인더의 이동경향은 그림 20에서 볼 수 있다. 이 그림에서는 동시에 원지로의 이동도 일어나고 있기 때문에 표면으로의 이동 정도는 도공층의 평균농도에 대한 상대적인 비교가 필요하다. 경향적으로는, 건조속도가 빠른쪽이 이동 정도가 크게 된다. 도공액의 농도가 높으면 그다지 명료하지 않지만 낮게 되면 현저하게 된다. 이러한 이동 경향은 다른 많은 연구 결과에 의해서도 보고되고 있다.

원지로의 이동경향과는 달리, 물이 증발함에 따라 도공면으로의 이동은, 이미 흡수에 의해서 고형분 농

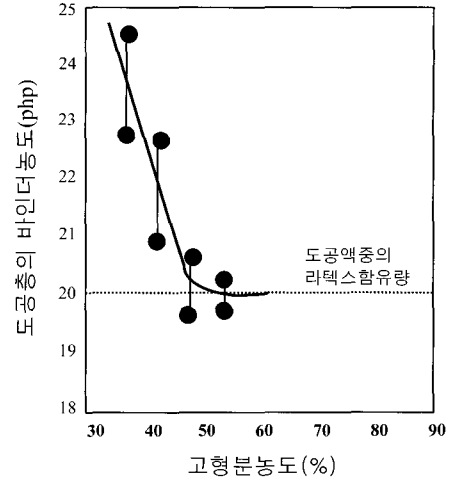


그림 24. 도공액의 고형분농도에 따른 표면층의 라텍스 농도(下地: PET)

도가 상승한 도공층에서의 현상이라는 점외에도 완전 건조가 일어나기 전에 부동화에 의해서 이동이 정지됨으로 이동량 그 자체는 그다지 많지 않다. 이 부동화점에 대해서는 이미 서술했지만 고형분 농도의 함수로서 도공층 표면(표면 약 10%)의 라텍스 농도를 조사하면 그림 24와 같다. 표면층의 라텍스 농도는 고형분 농도가 높게 됨에 따라서 저하하고, 약 55 Vol%(72wt%)에서는 도공액 농도와 같게 된다. 이 농도는 거의 FCC근처라는 것으로 부터 도공층에 골격구조가 형성되기 시작하는 농도도 라텍스 입자의 움직임이 크게 제약을 받는 것을 알 수 있다. 단지 이동 단위가 훨씬 적은 수용성 바인더에 대해서는 불분명하다.

5. 칼렌더 처리에 의한 구조변화

5.1 표면구조의 평활화

칼렌더 처리를 하지 않은 도공층의 표면은 매크로러프니스(macroroughness) 구조가 남아 있어 이 상태로는 고급 인쇄용지에 요구되는 성능을 만족시킬 수 없다. 따라서 칼렌더 처리에 의해 도공층 표면구조를 미시적인 수준의 거칠음으로 평활하게 한다. 그림 25(a)의 전자 현미경 사진은 칼렌더 처리를 하지 않은 도공층의 표면구조다. 전자 현미경 사진은 저배율과 고배율로 촬영되었는데, 각각의 배율에 따라 형상과 크기가 다른 두종류의 요철이 관찰된다.

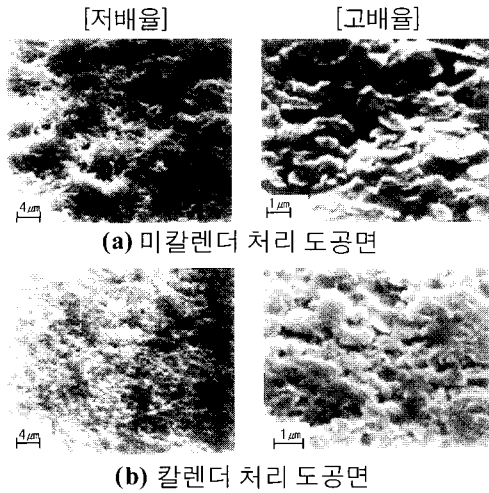


그림 25. 칼렌더처리에 의한 도공층 표면구조의 변화

큰쪽의 요철(凹凸)은 이미 서술한 매크로러프니스(macroroughness)이고 철부(凸部) 직경은 10~20μm 정도이지만 높이는 명확하지 않다. 이 매크로러프니스는 한번 부드러운 형겼으로 문지르면 아주 선명하게 관찰이 가능한 것으로 알려져 있다. 한편, 고배율로 관찰된 작은 요철 직경이 1μm 정도로 급격하게 패인 모습을 나타낸다. 이 요철을 마이크로러프니스(microroughness)라고 부르며, 건조의 최종단계에서 라텍스 입자가 용착할때 생기는 함몰의 흔적이라고 생각된다. 이 함몰된 부분은 라텍스의 첨가량이 많을수록 또 라텍스의 입자가 유연하게 될수록 크게 된다고 알려지고 있다.

저압(18Kg/cm)으로 칼렌더 처리를 하면 마이크로러프니스에는 어떤 변화도 일어나지 않지만, 고압(270Kg/cm)에서는 그림 25(b)의 전자 현미경 사진에서 보이는 것 같이 구릉이 평탄하게 된다. 더욱 높은 배율로 관찰하면 판상 클레이가 도공층에 압입됨과 동시에 라텍스 폴리머가 그 옆으로 눌러 나와서 인접하고 있는 함몰을 메우는 것을 알 수 있다.

칼렌더 처리를 할때 바인더의 이동에 관해서는 전분 이기는 하지만 Hunger가 이미 보고하였다. 이 보고에 의하면 칼렌더의 압력을 대부분 받는 조금 높은 부분은 클레이의 배향이 개선되어 도공층 표면에 평행하게 배열되는 것이 관찰되고 있다. 그림 25에서 칼렌더 처리 전후를 비교하면 이것을 잘 이해할 수 있다. 지금까지의 설명으로 칼렌더 처리에 의해 구릉을 눌러 평활하게 하고, 발생하는 마찰열과 칼렌더 압에 의한 바

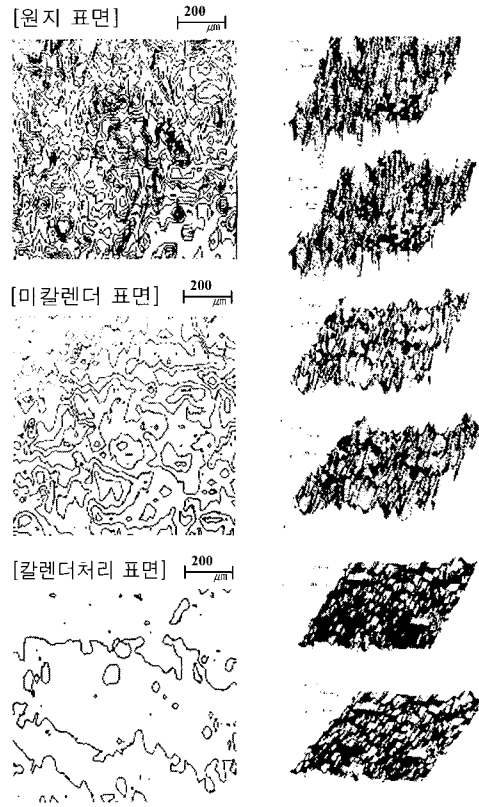


그림 26. 칼렌더처리에 의한 도공층 표면의 평활화

인더의 유동에 의해서 미시적인 레벨의 평활화가 이루어지는 것을 알 수 있다.

칼렌더 처리에 의한 도공면의 평활화는 일종의 촉침계(觸針計)를 이용해서 정량적으로도 측정할 수 있다. 그림 26에 그 결과를 나타냈다. 우측의 그림은 촉침계에 의한 측정결과이지만 좌측의 그림은 그 데이터를 처리해서 지도와 같은 등고선 그림으로 나타낸 그림이다. 이어서 원지의 지형도도 나타내었지만 상당히 기록이 많은 원지의 지세는 도공액으로 메워져 많이 평활해져 있고, 더욱 칼렌더 처리를 하면 고도로 평활한 표면을 형성하는 과정을 잘 이해할 수 있다.

칼렌더 처리로 평활성과 백지광택이 동시에 개선되지만(에나멜도공지의 경우), 정도(精度) 높고, 간단하게 측정이 가능한 백지광택이 칼렌더 처리 효과의 지표로서 사용되는 일이 많다. 그림 27은 닙(nip)수에 따른 백지광택의 변화를 나타내는데, 백지광택은 최초의 닙에서 급격하게 개선되고, 그 후에는 통과한 닙의 수에 거의 비례해서 약간씩 향상될 뿐이다.

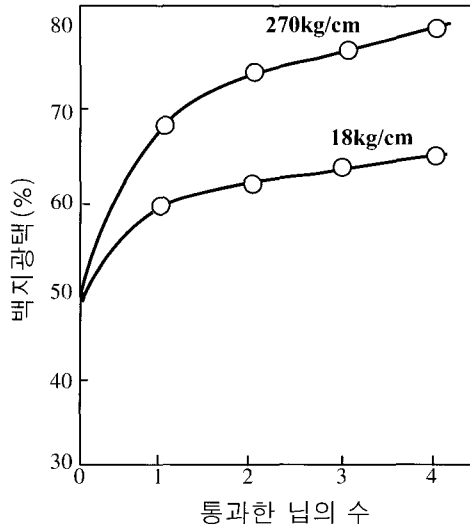


그림 27. 통과한 닙(nip)수에 따른 백지광택의 향상 (all-SB latex계)

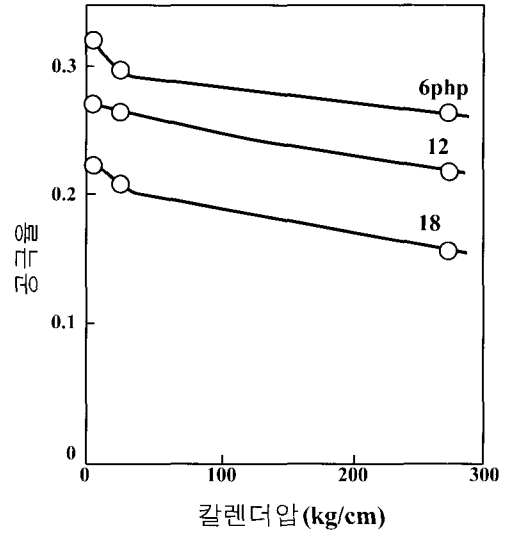


그림 28. 칼렌더압의 상승과 함께 저하하는 도공층의 공극률 (all-SB latex계)

5.2 내부공극구조의 압축

칼렌더 처리로 저하되는 도공층의 두께는 약 7%에 지나지 않지만 공극율의 변화는 그림 28에 나타낸 것 같이 아주 크다. 칼렌더 처리를 하지 않은 도공층의

공극율은 바인더의 첨가량이 많아지면 저하되지만, 칼렌더 처리를 하면 공극율은 거의 처음의 차이를 유지한 채 압력의 증가에 따라 평행하게 저하된다. 이것은 판상안료계 도공층의 경우인데 두꺼운 공극구조를 부여하는 비판상 안료계 도공층에서도 칼렌더 처리로 공극용적이 저하되는 것으로 보고되고 있다.

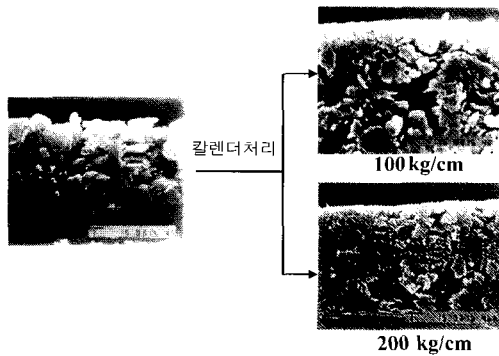


그림 29. 칼렌더처리로 압축된 도공층의 단면구조 사진

그림 29는 칼렌더 처리에 의해 도공층의 공극구조가 압축된 것을 전자현미경으로 찍은 것이다. 이미 서술한대로 칼렌더 처리로 표면을 평활화시켜 공극구조가 압축되어있는 것이 관찰된다. 압축의 정도를 표층과

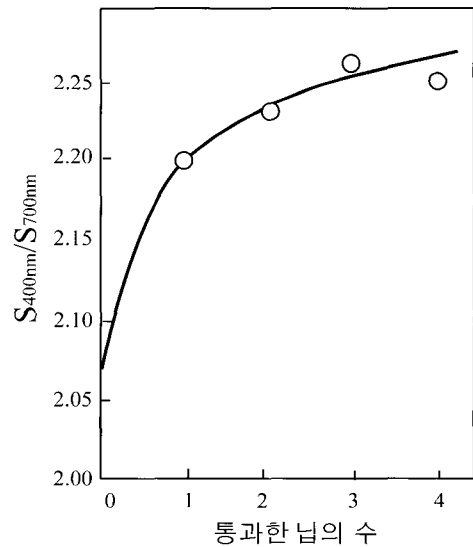


그림 30. 통과한 닙수에 따른 S_{400nm}/S_{700nm}의 변화 (all-SB latex계)

내부에서 비교하면, 확실히 단언하는 것은 곤란하지만, 큰 압축은 표층에서 일어나는 것처럼 보인다. 칼렌더 처리의 압축효과가 내부까지 미치지 않는 것을 알 수 있다. 그림 29의 전자 현미경 사진에서는 확실히 확인되지 않지만 광산란 계수의 측정에 의하면 큰 공극이 늘려서 구조의 치밀화가 일어나는 것을 알 수 있다.

즉 칼렌더 처리 효과를 광산란 계수의 변화로 살펴 보면 적색산란($\lambda=700\text{nm}$)에 대한 청색산란($\lambda=400\text{nm}$)의 비가 그림 30과 같이 공극구조의 압축에 대응해서 최초의 닙(nip)에서 급격하게, 이후는 점차 크게 되는데, 이것은 큰 공극에 대하여 작은 공극의 비율이 증대한 것을 의미한다.