

유기안료의 첨가가 도공층의 표면특성에 미치는 영향

정경모*¹ · 이용규[†]

(2004년 1월 8일 접수: 2004년 4월 15일 채택)

Influence of Organic Pigment Addition on Surface Properties of Coating Layer

Kyoung-Mo Jeong*¹ and Yong-Kyu Lee[†]

(Received on January 8, 2004: Accepted on April 15, 2004)

ABSTRACT

In this experiment the effects of the packing structure of pigment on the surface characteristics(smoothness and gloss) of coated paper are studied. Four different kinds of inorganic pigments(clay), ground calcium carbonate(GCC), two of precipitated calcium carbonates(PCC), and two organic pigments(solid bead and hollow type) were used.

The method of measuring the relative sediment volume(RSV) was used to analyze the packing structure of coating layer. The relative sediment volume was measured, using the pressure dewatering dry-cake method(PDDM) and centrifuge method. Also, the particle size distribution of coating pigment was determined.

The results showed that small amount of organic pigment, added to inorganic pigment, improved smoothness and its effect was greater when GCC was used as inorganic pigment.

The efficiency of organic pigment depended upon the inorganic pigment since the organic pigment is packed in the pores formed by the inorganic pigment.

Keywords : *packing structure, plastic pigment, PDDM, RSV, roughness, smoothness, gloss, void volume*

• 본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구비(981-0606-028-2) 및 강원대학교 부설 창강제지기술연구소 지원에 의해 수행된 것임
• 강원대학교 산림과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest Science, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea)

*1 일본 찌바대학 자연과학연구과 박사후기과정, 정보과학전공

† 주저자(Corresponding author) : E-mail ; yklee@kangwon.ac.kr

1. 서론

종이 도공에 있어서 효과적인 안료의 배합과 그 설계는 그 무엇보다 중요하다. 도공용안료로 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 비율이 무기안료에 비해 소량이지만 전체적인 사용량은 증가하는 추세이다.

유기안료는 무기안료보다 현저히 낮은 비중으로 경량화에 효과적이고, 열가소성적인 특성으로 칼렌더링 효과가 표면물성 개선의 주된 원인으로 알려져 있다. 그러나 유기안료에 관련하여 몇몇 연구자들은 이와 같은 열가소성적인 물성이 절대적인 영향인자가 아니며 그 보다는 유무기안료의 충전형태에 관련하여 도공지 물성에 미치는 영향에 주목하여 왔다.^{1,2)} 본 연구팀 또한 유기안료와 관련된 여러 차례의 연구를 통해 유기안료의 열가소성적인 성질과 함께 유무기안료의 배합조건에 따른 충전구조가 도공지의 표면구조 개선에 미치는 영향이 높다는 분석 결과를 얻을 수 있었다.

본 연구에서는 유무기안료가 도공지의 표면특성에 미치는 영향을 보다 구체적으로 분석/평가하기 위해 충전구조에 대한 이해에 중점을 두었으며 분석방법으로써 상대침강체적과 안료 용적(pigment volume, thickness)을 활용하였다. 배합된 안료의 입도분포, 입자형태, 종횡비 등에 따라 서로 다른 충전구조가 예상됨으로 안료의 입자경, SEM 사진 및 입도분포를 측정하였고, 침강체적과 함께 적층구조 분석에 활용하였다. 상대침강 체적의 측정을 위해 원심분리법과 가압 탈수 건조 케이크법을 사용하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 도공안료 및 바인더

도공용 안료로는 Fig. 1의 SEM 사진에서 나타낸 바와 같이 No.1 등급의 클레이(Kaofine-90,

Engelhard, USA), 중질탄산칼슘(Hydrocarb-90K, Omya, Korea) 슬러리, 경질탄산칼슘(Brilliant-15, TP-123, Japan), 유기안료로는 밀실형(DPP 722, mean size 0.45 μm , (주)울산퍼시픽화학), 중공형(HSP-1055, mean size 0.93 μm , Rohm and Haas, USA)의 2가지를 사용하였다. 바인더로는 음이온성 라텍스(KSL-207, (주)금호석유화학)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(Sannopco, Korea)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 100 part에 라텍스 10 part, CMC 0.4 part, 분산제 0.2 part를 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 도공액의 물성 측정

(가) 안료 슬러리의 상대침강체적 측정 및 도공층의 두께 계산

1) 상대침강체적 측정

-원심분리법(centrifuge method)

고속 분산기에 의해 교반된 안료 슬러리 40 mL 취해 원심분리용 튜브(45 mL)에 넣었으며, 11,000 rpm에서 1시간이상 원심분리 후 형성된 침강체적

을 이용하여 상대침강체적을 구하였다.³⁾

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

V_p : 안료의 체적(부피), cm^3/g
 V_w : 물의 체적(건조시 공극의 부피), cm^3/g

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 무기안료와 유기안료의 밀도 차에 따라 안료의 상분리가 나타나기 때문에 이때 얻어진 침강체적/공극률은 도공층의 층전형태 및 적층구조를 분석하기 위해 본 실험방법을 활용하기에는 구조적으로 한계가 있다. 따라서 이를 보완할 방법이 필요하다.

도공층의 형성과정은 도공액이 원지 위에 도포된 후 일차임계 부동화점(First critical consolidation, FCC)을 통과하면서 최초 적층구조의 공고화가 시작되며, 이차임계 부동화점(Second critical consolidation, SCC)을 통과한 이후에는 적층구조의 형성이 완료된다. 다시 말해 SCC 이후에는 도공층의 공극부분과 두께가 고정됨을 나타내며 이상의 결과는 Watanabe와 Lepoutre에 의해 연구보고된 바 있다⁴⁾. 이와 같은 도공층의 형성원리에 부합되는 과정을 거쳐 실제의 도공층과 유사한 적층구조를 얻기 위해 가압 탈수 건조 케이크법(직접법)를 고안하여 활용하였다. 그 방법은 다음과 같다.

안료 슬러리를 1 mL 취하여 용기에 주입한 후 30 psi의 공기압으로 5분 이상 가압처리를 하였다. 이때 안료 슬러리에 존재하는 물은 용기 하단부의 멤브레인 필터(pore size: 5.0 μm)를 통해 여과지로 탈수되며, 이때 얻어진 케이크(SCC를 통과한 상

태)를 열풍건조기에서 105 $^{\circ}\text{C}$, 1 hr의 조건으로 건조시켰다. 상대침강체적 측정을 위해 건조된 케이크는 항온, 항습조건에서 1일 이상 방치하였고 케이크 내부의 공극부피를 측정하기 위해 실리콘 오일(25 $^{\circ}\text{C}$, density : 0.965 g/cc)을 침투시켰다. 이 때의 무게차는 정밀 저울(HA-180M, 0.1 mg, 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 안료입자들은 분체이기 때문에 공극을 포함한 적층구조를 형성하므로 비중을 이용하여 계산된 체적(V^1)에는 식[3]과 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 값(V_w/V_p)을 계산에 이용하였다. 식(3)으로부터 얻어진 값을 이용하여 도공량(W_c)이 8 g/m^2 인 경우 도공층 수직부(cross section)의 두께(μm)를 식[4]와 같이 계산하였다.

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

W_c : 도공량

(나) 안료의 입자경 및 SEM 관찰

유기안료의 입자경은 zeta-plus(Brookhaven Instruments corporation, USA), 무기안료의 입자경은 sedigraph 5100을 이용하여 측정하였다. 안료 입자의 SEM 사진은 JSM5410 (Jeol, Japan)으로

측정하였다.

2.2.3 도공지 제조 및 칼렌더 처리

각각의 배합조건에 따라 제조한 도공액을 평량 56 g/m²의 중성 원지 위에 편면의 도공량으로 도포한 후, 105℃에서 30 초간 열풍 건조시켰다. 건조된 도공지는 슈퍼칼렌더를 이용, 선압 150 kg/cm, 온도 70℃의 조건으로 Steel-Cotton filled roll을 2

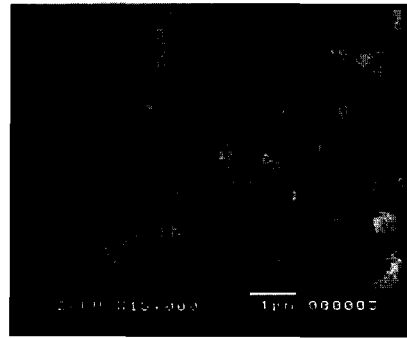
nip 통과시켜 칼렌더 처리를 실시하였다.

2.2.4 도공지의 물성분석

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



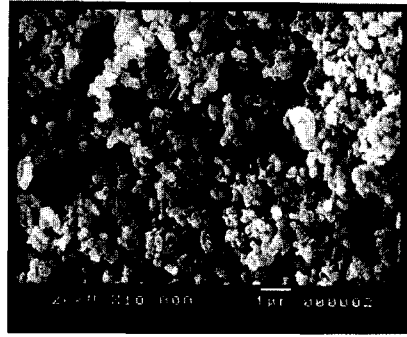
(a) Clay(Kaofine-90)



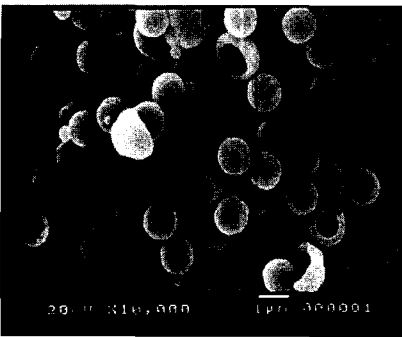
(b) GCC(Hydrocarb-90K)



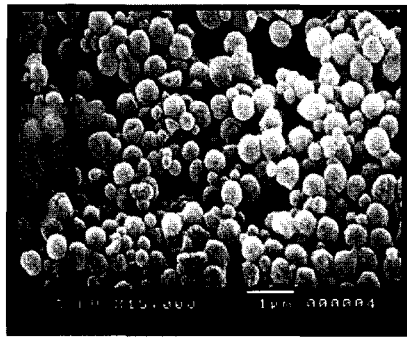
(c) PCC(TP-123)



(d) PCC(B-15)



(e) HSP(HP-1055)



(f) Plastic pigment(DPP-722)

Fig. 1. Scanning electronic micrographs of inorganic and plastic pigments.

3. 결과 및 고찰

3.1 유· 무기안료의 혼합에 따른 도공층의 물리적 특성변화

원심분리법과 가압탈수 건조케이프법에 의해 얻어진 상대침강체적을 이용해 계산한 도공층의 두께와 평활성의 상관관계를 Fig. 2에 나타내었다. 무기안료만의 배합의 경우, 도공층의 두께가 두꺼울수록 평활도가 향상되는 경향을 나타내고 있다. 그러나 유기안료가 첨가된 경우 다음과 같은 차이점을 나타내었다.

클레이에 유기안료를 첨가한 경우, 클레이와 탄산칼슘을 혼합하여 제조한 도공층의 체적과 평활도를 비교 하였을 때 체적과 평활도 모두 높은 값을 나타내고있다. 그러나 탄산칼슘에 유기안료를 첨가한 경우는 클레이/탄산칼슘(100/0, 70/30, 50/50)과 유사한 체적 변화율을 보이지만 평활도의 개선효과가 매우 우수하였다. 이것은 도공층의 두께 및 첨가된 유기안료의 열가소성 성질에 의해 도공층의 표면구조가 개량되는 결과외에 무기안료에 유기안료를 배합한 경우와 배합하지 않았을 때에 형성되는 충전구조도 도공층의 표면특성(평활성)을 변화시키는 영향인자라는 것을 나타내고 있다(Fig. 3).

유기안료의 첨가 효과가 클레이와 탄산칼슘에서 각각 다른 것은 이것들에 의해 형성되는 도공층의 적층구조가 다르기 때문이라고 생각된다. Fig. 4에

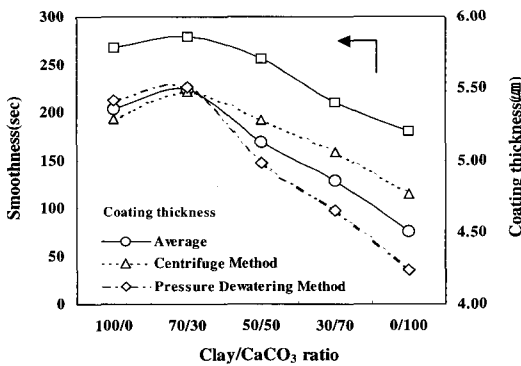


Fig. 2. Variation of coating thickness (pigment packing volume) and smoothness.

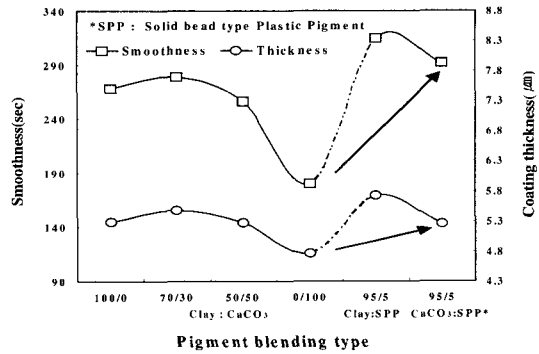


Fig. 3. Variation of coating thickness (pigment packing volume) and smoothness.

서 보는 것과 같이 0.2 μm, 이하의 범위에 존재하는 물질분포(mass weight, %)가 탄산칼슘의 경우 22%로 클레이 35%보다 적게 나타났는데 이는 충전특성이 다른 결과에 의한 것으로 판단된다. 이러한 구조 또한 유기안료의 기능발현에 효과적인 영향을 미치는 원인인 것으로 분석된다.

3.2 도공액의 침강체적과 도공층의 구조

클레이, 탄산칼슘을 혼합한 도공액에 유기안료를 첨가한 경우가 도공층의 구조에 미치는 영향을 상대침강체적법으로 조사하였다. 원심분리법에 의해 얻어진 상대침강체적에서는 클레이에 유기안료를 첨가한 경우, 공극률의 감소가 1.8%(41.9→40.1)인 것에 대해 탄산칼슘에 유기안료를 첨가한 경우

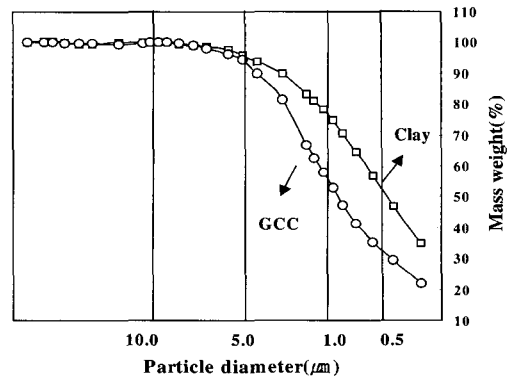


Fig. 4. Particle size distribution of pigments (by SEDIGRAPH 5100).

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

		Clay : SPP*(V)		CaCO ₃ : SPP(V)	
		100/0	90/10	100/0	90/10
Centrifuge method	RSV	1.72	1.67	1.61	1.60
	Porosity(%)	41.9	40.1	37.9	37.5
Pressure dewatering dry-cake method	RSV	1.76	1.58	1.43	1.41
	Porosity(%)	43.1	36.7	30.0	29.0

* SPP : solid type plastic pigment

Table 2. Variation of packing volume on the blending type of pigment

	Pigment(V)		Void(V)		Total(V)	
	100/0	90/10	100/0	90/10	100/0	90/10
Clay / SPP(cm ³ /g)	0.385	0.444	0.292	0.258	0.677	0.702
CaCO ₃ / SPP(cm ³ /g)	0.370	0.429	0.159	0.176	0.539	0.605

0.4%(37.9→37.5)로써 클레이에 비해 상대적으로 작은 것을 알 수 있다(Table 1). 그러나 원심분리법에서 얻어진 침강체적의 경우, 무기안료와 유기안료간의 비중차에 의해 층분리가 일어나기 때문에 앞서 설명에 사용한 측정값으로는 유·무기안료가 균일한 적층구조를 형성한 상태에서 얻어진 도공층의 공극구조를 설명하기에는 구조적인 측면에서 한계가 있다.

2.2.2 항에서 전술한 바와 같이 원심분리법에서 나타나는 문제점을 보완할 수 있는 가압탈수 건조케이이크법에 의해 얻어진 결과에서는 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%(30.0→29.0)를 나타내고 있어 공극률의 변화가 적은 것을 알 수 있다(Table 1). 그러나 Table 1의 결과와 상대침강체적을 이용하여 단위 무게당 체적으로 환산한 결과, 탄산칼슘에 유기안료가 첨가된 경우는 공극률이 감소되는 것이 아니라 오히려 증가되며 이와같은 결과가 도공층의 적층구조 개선에 커다란 영향을 미치는 인자로 분석되었다(Table 2).

Table 2의 결과를 통해 공극 용적(void volume, cm³/g)은 유기안료가 첨가됨에 따라 클레이와 탄산칼슘이 각각 상반되는 변화형태를 나타내는 것을 알 수 있었고, 유기안료의 첨가효과가 클레이와 탄산칼슘에서 각각 다르게 나타나는 원인을 알 수 있었다. 이는 클레이에 유기안료가 배합된 경우에는 첨가된 유기안료의 일부가 매몰된 형태의 구조를 형성하는데 비해 탄산칼슘에 첨가한 경우는 그와 같이 매몰되지 않고 도공층의 물성에 기여하는 것으로 분석할 수 있다(Fig. 5).

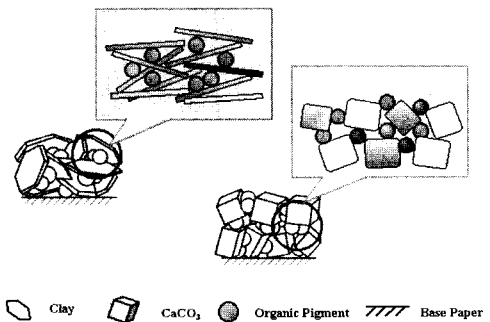


Fig. 5. Basic concept of pigment packing structure on the mineral base coating layer.

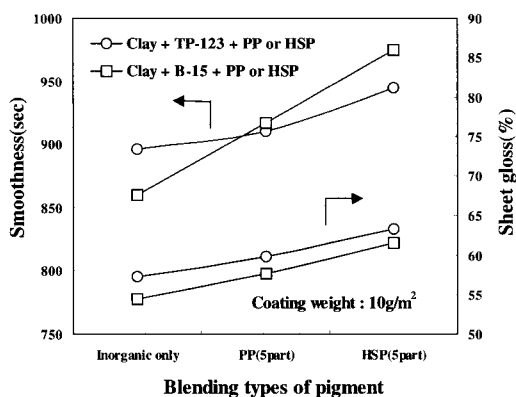


Fig. 6. Influence of plastic pigment on the smoothness and gloss of coated paper.

이상의 내용을 통해 유기안료의 첨가효율이 배합에 사용된 무기안료의 장폭비 및 입도분포에 의해 많은 영향을 받는 것으로 생각된다. 이와 같은 분석결과는 중질탄산칼슘에 비해 입도분포가 비교적 균일하고 입자형태가 다른 두가지의 경질탄산칼슘(B-15, TP-123)의 적용실험에서도 확인되었다. 무기안료만이 배합된 결과에서는 TP-123이 배합된 경우 광택 및 평활도가 우수한 결과를 나타내었다. 그러나 유기안료가 첨가된 배합형태에서는 오히려 B-15의 평활도가 높은 값을 나타내고 있다 (Fig. 6).

전술된 연구내용을 통해 무기안료의 형태에 의해 유기안료의 첨가효율이 다름을 분석하였고, 또한 유기안료를 이용한 도공층의 표면특성의 해석과 유기안료의 효율적인 이용에 있어 상당히 중요하다고 생각된다.

4. 결론

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 유무기안료 배합시 이들의 충전형태에 대한 이해가 중요한 것으로 분석되었다.

3) 무기안료의 입도분포, 입자형태도 도공층의 충전형태에 중요한 영향을 미치는 것으로 판단되며 좁은 입도분포의 안료에 유기안료를 첨가 사용시 적용효율이 우수한 것으로 판단된다.

인용문헌

- Hoshino, F., Fukaya, S., and Yanagihara, T., Study on sheet gloss development by addition of polystyren latex particles, 1993 advanced coating fundamentals, p.81-88.
- Lepoutre, P., and Alince, B., Effect of posttreatment on the optical properties of plastic pigment coatings, Tappi J. 64(5):67 (1981).
- MacGugan, I. C., Relative sediment volume- A method for predicting pigment particle agglomeration, Tappi J. 49(7):61A (1966).
- Watanabe, J., and Lepoutre, P., 1982 coating conference p.181-186.
- Reinbold, I., and Ullrich, H., Possibilities on limitations of high-solid coating colors, Tappi, 63(1):47 (1980).
- Nisogi, H., Bousfield, D., and Lepoutre, P., Influence of coating rheology of final coating properties, Tappi, 83(2):100 (2000).
- Lee, Y. K., and Jeong, K. M., Studies on the application of high-gloss pigment for paper coating(2)- Effect of mixing ratio of pigment on the packing structure and optical properties of coated paper, J. of Korea Tappi, 32(4):42 (2000).
- Alince, B., and Lepoutre, P., Flow behavior of pigment blends, 1983 coating conference p.201-206.
- Watanabe, J., Kohara, Y., and Takahashi, S., Effects of clay properties on paper coating structure- printability relationships, Tappi, 63(1):43 (1980).
- Berube, R. R., 1978 Tappi coating conference, p.105-114.
- Hagymassy, Jr. J., and Haynes, Jr. L. U., Comparison of all-clay mineral pigment systems to clay/plastic pigment combinations under varied finishing conditions, Tappi, 60(7):244 (1977).