

자외선 램프로 식별 가능한 안료코팅용지 개발

김선경 · 조병욱 · 이용규[†]

(2011년 11월 30일 접수, 2011년 12월 26일 채택)

Development of Pigment Coated Paper Recognizable With UV Light

Sun-Kyung Kim, Byoung-Uk Cho and Yong-Kyu Lee[†]

(Received November 30, 2011; Accepted December 26, 2011)

ABSTRACT

This study was carried out in order to develop a speciality functional coated paper, which can be recognized under a ultraviolet lamp. The special fluorescent whitening agent (FWA) which absorbs ultraviolet light (397~410 nm) and emits it as yellowish light (570~500nm) was used. The special FWA was applied in a coating color in two ways: (1) direct application to a coating color as a FWA; (2) application on pigment surface, drying it and application it as a fluorescence whitening pigments (colored pigments). The effects of the special FWA on coating color properties were tested and the distribution of colored pigments in coated paper was evaluated under a ultraviolet lamp. The results showed that the colored pigments didn't affect on coating color properties. Experimental results showed the possibility of producing a security coated paper using the special FWA. To produce a speciality functional paper, it was found to be proper to apply the special FWA in the form of colored pigment.

Keywords: Colored pigment, fluorescent whitening agent, security coated paper

1. 서론

종이는 인류의 지식과 기술을 전달하는 중요한 매개체로서 정보의 주요한 전달매체이자, 화폐, 보안의 기능으로 사용되어 왔으며 생활용품, 포장용지 등 그 쓰임을 헤아릴 수 없을 정도로 많은 분야에 사용되고 있다.¹⁾

오늘날에 종이는 다양한 분야에서 새로운 제품개발이 활발하게 이루어지고 있다. 특히 보안성을 갖춘 화폐기술 분야는 종합 예술품의 극치라고 불리며, 종이를 이용한 보안을 갖춘 기능지의 경우 RFID, 디지털프린트 용지, 워터마크 등 다양한 특수기능지가 개발되고 있다. 이러한 특수기능지가 개발되고 있음에도 불구하고

• 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Korea).

[†] 주저자(Corresponding author): e-mail: yklee@kangwon.ac.kr

고 디지털 기술과 인쇄 기술이 발전하면서 보안 분야의 맹점으로 부각되고 있다. 따라서 이러한 문제점을 보완할 수 있는 새로운 기술연구가 필요하다.²⁾

본 연구는 특수형광증백제를 이용하여 기능성을 갖춘 도공층을 설계하고자 하였다. 일반적으로 사용되는 특수형광증백제는 자외선 파장(300~400 nm)을 흡수하여 푸른 계열의 가시광선을 방출³⁻⁵⁾하는데 비해 본 연구에서 사용되는 특수형광증백제의 경우 자외선 파장(397~410 nm)을 흡수하여 노란색(570~500 nm) 계열의 가시광선으로 방출한다.

이러한 일반적인 형광증백제와는 다른 영역의 가시광선을 방출할 수 있는 특수형광증백제를 첨가함으로써 자외선램프로 확인 시 확인한 차이점을 쉽고 간단하게 판별할 수 있어 보안성을 갖춘 도공지를 제조할 수 있는 가능성을 가지고 있다. 본 연구에서는 특수형광증백제를 도공액에 적용하는 방법과 이 방법에 따른 도공액의 물성과 제조된 도공지의 외관을 평가하여 특수형광증백제의 분포에 관해서 연구하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 원지 및 도공용 안료

본 연구에 사용된 도공원지는 활엽수 표백 크라프트 펄프와 침엽수 표백 크라프트 펄프를 각각 550 mL CSF 로 고해한 후, 8:2로 배합하여 TAPPI Standard T205 sp-02에 의하여 제조하였다. 제조된 원지의 평량은 60 g/m²이었고, 도공용 안료의 물성은 Table 1에 나타내었다. 형광증백제가 첨가되지 않은 원지가 요구되기 때문에 수초지로 제작하였다.

Table 1. Properties of coating pigments

Pigment	Clay	Ground	
		Calcium Carbonate	Talc
Type	powder	slurry	powder
pH	7.0	9.5	10.3
Viscosity (cPs)	-	197	-
Solids content (%)	-	75.12	-
Brightness (%)	87.50	91.33	91.30
Particle size	60%<2 μ m	95%<2 μ m	40%<2 μ m

Table 2. TAPPI Standard

Paper properties	TAPPI Standard Methods
Grammage	T410 om-98
Tensile properties	T494 om-96
Burst properties	T403 om-97
Brightness	T452 om-98
Opacity	T425 om-96

제조된 수초지는 Table 2의 TAPPI Standard에 따라 온도 23±1 °C, 관계습도 50±2%로 조절되는 항온·항습실에서 하루 동안 충분히 조습처리 한 후 TAPPI Standard에 의거하여 광학적 특성 및 기계적 특성을 측정하였다.

2.1.2 바인더와 기타 첨가제

바인더는 SB라텍스(Latex 701, LG-chemical, Korea)를 사용하였고, 물성은 Table 3과 같다. 기타 첨가제인 분산제(Dispersant), 윤활제(Lubricant), 내수화제(Insolubilizer), 증점제(Thickner)의 물성은 Table 4에 나타내었다.

2.1.3 특수안료

해의 C사의 특수형광증백제를 사용하였으며 그 물성은 Table 5와 같다.

Table 3. Properties of binder

Surface tension (dyne/cm)	50
Viscosity (cPs)	300
Tg (°C)	3
Gel content (%)	80
Specific gravity	1.05
Solids content %	50
Particle size(μ m)	0.12
pH	8.0

Table 4. Properties of additives

	Solids content (%)	pH
Dispersant	42.6	7.2
Lubricant	50.0	11.09
Insolubilizer	30.0	7.0
Thickner	30.2	5.2

Table 5. Properties of fluorescence pigment

Appearance	White homogeneous ca. 17 - 23% pigment dispersion
Chemical Character	Fine anionic dispersion of a water-insoluble oxazinone
Density (20°C)	1.07 - 1.12 kg/L
Viscosity	
20°C	<200 mPa.s (Brookfield Programmable DVII+, spindle 18, 60 rpm)
0°C	<100 mPa.s (Brookfield Programmable DVII+, spindle 18, 60 rpm)
pH (as supplied)	6.2 - 7.8
Solidification Point	-5°C

2.2 실험방법

2.2.1 특수 형광증백제 적용

특수형광증백제의 적용은 습식 (wet type)과 건식 (dry type)의 두 가지 방법을 사용하였다. 습식 착색안료의 경우에 각각의 안료 (GCC, Talc, Clay)와 특수형광증백제를 1:1로 정량 혼합 후, 48시간 동안 교반시켜 형광증백제를 안료 표면에 흡착시킨 후, 슬러리 형태로 도공액에 첨가하였다. 건식 착색안료의 경우, 먼저 각각의 안료와 특수형광증백제를 1:1로 정량 혼합 후 48시간 동안 교반시켜 형광증백제를 안료표면에 흡착시켰다. 형광증백제가 흡착된 안료를 24시간동안 기건시킨 후, grinding하여 건식 형광 착색안료를 제조하고 건조된 분체형으로 도공액을 제조하는데 첨가하였다.

2.2.2 도공액의 제조

도공액은 Table 6과 같은 조건으로 배합하였다. 물

에 NaOH를 넣어 pH를 조절한 후에 분산제와 안료를 첨가하여 슬러리 형태로 약 15분간 교반 후, 각각의 첨가제를 유동제, 바인더, 윤활제, 내수화제 순으로 교반하면서 첨가하여 도공액을 제조하였다. A도공액은 형광증백제를 첨가하지 않고 제조하였다. B도공액은 특수형광증백제를 안료표면에 흡착시킨, 습식 착색안료 슬러리를 1 part 투입하여 제조하였다. C도공액은 특수형광증백제를 안료표면에 흡착시키고, 건조 후 분쇄한 건식 착색안료를 분말(powder)형태로 1 part 투입하여 제조하였다.

2.2.3 도공액의 물성 측정

도공액의 점도는 저점단 점도계(DV-II Viscometer, Brookfield, U.S.A)를 사용하여 no. 4 spindle로 60 rpm에서 측정하였고, pH는 pH측정기 (PB-11, Sartorius Korea, Ltd)를 사용하였으며, 보수성은 보수성 측정기 (Water retention meter, AA-GWR, Kaltec scientific inc, U.S.A)를 사용하여 30초 동안 탈수한 양으로 물성을 측정하였다.

2.2.4 도공지 제조

도공지의 제조는 실험용 반자동 코터 (K-control coater, RK print Coat Instrument Ltd, UK)를 사용하여 원지에 도공량 $22 \pm 1 \text{ g/m}^2$ 으로 편면 도포한 후, 105°C의 열풍 건조기 (YJ-8600D, Yujin Electronics, KOREA)에서 30초간 건조하였다. 슈퍼 캘린더 (Supercalender, Beloit Corporation, U.S.A.)를 사용하여 온도 70 °C, 압력 300 psi에서 도공면이 Cotton filled roll쪽으로 향하게 하여 1회 캘린더 처리하여 도공지를 제조하였다.

Table 6. Coating color formulation (unit: parts)

Component	Grade		
	A	B	C
Clay	30	30	30
GCC95	70	70	70
Binder	12	12	12
NaOH	0.14	0.14	0.14
Dispersant	0.12	0.12	0.12
Lubricant	0.5	0.5	0.5
Insolubilizer	0.3	0.3	0.3
Thickener	0.1	0.1	0.1
Fluorescence pigment	-	1	1
Fluorescence pigment type	-	wet	dry
Solids content (%)	65	65	65

Table 7. Effect of the application type of FWA and the pigment type for colored pigments on coating color properties

Properties	Coating color A		Coating color B		Coating color C		
	-	GCC	Talc	Clay	GCC	Talc	Clay
Viscosity (cPs)	1060	1100	1028	1230	1120	1083	1227
Water retention (g/m ²)	83.63	81.36	80.44	82.54	81.69	80.75	82.12
pH	9.42	9.5	9.24	9.43	9.61	9.44	9.56

2.2.5 형광착색안료의 분포 관찰

UVP사의 BLAK-RAY ML-49 자외선램프를 이용하여 형광착색안료의 분포가 분포된 이미지를 육안 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 특수형광증백제가 도공액의 물성에 미치는 영향

본 연구에서는 특수형광증백제를 도공액에 소량 적용하여 보안기능을 갖춘 도공층을 제작하고자 하였다. 보안기능을 나타내기 위해 사용하더라도, 도공액의 물성에 크게 영향을 미치면 실제 공정에서 적용하기 힘든 문제점이 있다. 따라서, 특수형광증백제의 적용이 도공액의 점도, 보수도, pH에 미치는 영향을 평가하였고, 결과는 Table 7에 나타내었다. 특수형광증백제가 미첨가된 도공액은 비교를 위해서 제조되었다. 안료들(GCC, talc, clay)을 특수형광증백제에 48시간동안 침적시켜 제조한 습식 착색안료가 소량 첨가된 도공액의 물성은 착색안료를 첨가하지 않은 도공액과 거의 유사한 물성결과를 나타내었다 (coating color B). Clay를 기반으로 제조한 습식 착색안료를 첨가한 경우에 착색안료를 첨가하지 않은 경우보다, 점도가 조금 높게 나타났으나, GCC와 talc를 사용하여 제조한 습윤형 착색안료의 경우에는 미첨가된 경우와 거의 유사하였다. 보수도는 습식 착색안료를 사용한 경우, 미첨가시 보다 다소 낮게 나타났으나, 큰 차이는 관찰되지 않았다. pH는 talc를 사용하여 제조한 습식 착색안료를 첨가한 경우에 조금 낮게 나타났고, GCC와 clay 착색안료를 첨가한 경우는 거의 유사하였다. 습식 착색안료는 소량 첨가하여도 도공액의 물성에는 큰 변화를 미치는 않는 것을 확인 할 수 있었다.

안료를 특수형광증백제에 침적 후, 건조, 분쇄한 건식 착색안료를 도공액에 첨가한 경우에도 위의 두 실험과 유사한 결과 값을 보였다 (Table 6의 coating color C). 점도는 습식 착색안료와 마찬가지로 clay를 사용한 착색안료의 경우에 미첨가 경우보다 다소 높게 나타났고, talc와 GCC의 경우는 거의 유사하였다. 보수도는 습식 착색안료와 마찬가지로 세 안료의 경우, 미첨가한 것보다 다소 낮게 나타났으나 큰 차이는 관찰되지 않았다. pH의 경우에 건식 착색안료를 사용한 경우에 습식 착색안료를 사용한 경우보다 전체적으로 다소 높게 나타났으나, 미첨가한 경우와 비교해서 큰 차이는 관찰되지 않았다.

3.2 착색안료의 사용이 도공지의 외관에 미치는 영향

Fig. 1은 특수형광증백제를 첨가하지 않고 제조한 도공지 표면을 자외선램프 하에서 관찰한 사진을 보여준다. 착색안료를 첨가하지 않은 경우, 푸른색을 나타내는 것을 관찰할 수 있었다. Figs. 3-5는 착색안료 종류(GCC, talc, clay)별로 습식 착색안료를 사용하여 제조한 도공지 표면을 자외선램프 하에서 관찰한 사진을 보여준다. 도공지표면의 형광착색안료의 분포상태는 소량의 착색된 안료를 첨가했음에도 불구하고 도공지 전체에서 형광물질이 녹색으로 나타난 것이 관찰되었다. 이것은 일반적인 형광증백제가 내침되어진 도공지와 유사한 형태이기 때문에 보안성에 적합하지 않다고 판단된다. 착색안료의 종류에 따른 차이는 관찰되지 않았다.

Figs. 5-7은 착색안료 종류(GCC, talc, clay)별로 건식 착색안료를 사용하여 제조한 도공지 표면을 자외선램프 하에서 관찰한 사진을 보여준다. 습식 착색안료를 첨가한 위의 실험과는 다르게 착색된 안료가 균일하게



Fig. 1. Image of surface of coated paper without colored pigment under a UV lamp.



Fig. 2. Image of surface of coated paper with wet colored pigment (GCC) under a UV lamp.



Fig. 3. Image of surface of coated paper with wet colored pigment (talc) under a UV lamp.



Fig. 4. Image of surface of coated paper with wet colored pigment (clay) under a UV lamp.

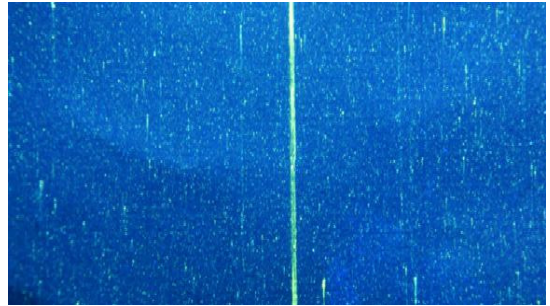


Fig. 5. Image of surface of coated paper with dry colored pigment (GCC) under a UV lamp.

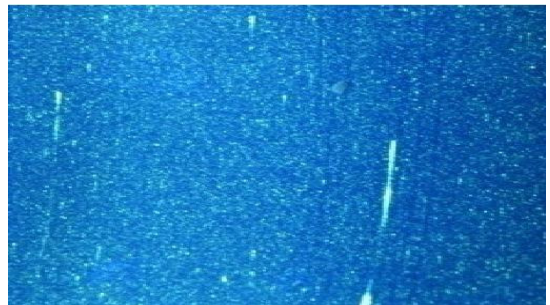


Fig. 6. Image of surface of coated paper with dry colored pigment (talc) under a UV lamp.

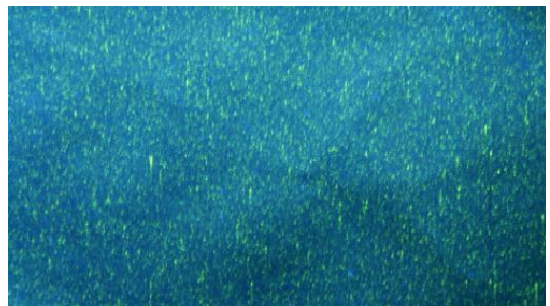


Fig. 7. Image of surface of coated paper with wet colored pigment (clay) under a UV lamp.

분포되지 않은 외관을 보여준다. 이 결과는 습식 착색 안료의 경우, 안료 표면에 흡착된 특수형광염료가 도공액 제조 중에 탈착되어 도공액 중에 균일하게 분산되었기 때문이고, 건식 착색안료의 경우에 형광증백제가 안료가 건조되는 과정에서 강하게 흡착되어 도공액 제조 중과 도공 시 탈착되지 않았기 때문에 사료된다. 건식 착색 형광안료를 사용한 도공지가 안료의 종류에 따라서 자외선 램프 하에서 다양한 패턴의 외관을 형성할

수 있어, 보안용지 제조에 더 적합하다고 사료된다. 또한 안료입자가 구형인 GCC보다 판상형에 가까운 talc 나 clay가 형광의 발현이 우수하다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 특수형광안료를 적용하여 보안에 적합한 도공지를 제조하는 기초 연구를 수행하고자 하였다. 착색된 안료를 첨가한 것과 첨가하지 않은 도공액의 물성은 유사한 결과 값으로 측정되었으며, 착색된 안료를 소량 첨가하여도 도공액의 물성에는 큰 변화가 없는 것으로 확인 되었다. 자외선 램프를 이용하여 형광착색안료 분포상태를 도공지 표면에서 확인한 결과, 특수형광염료에 안료를 침적 후, 건조, 분쇄한 건식 착색안료가 보안용지 제조에 더 적합한 것으로 판단된다. 또한 안료입자가 구형보다 판상형에 가까울수록 형광의 발현이 우수하다는 것을 보여주었다. 착색된 안료가 첨가된 도공지의 경우 기능적인 면에서 자외선 램프로 쉽게 일반 도공지와 판별이 가능하기 때문에 보안적인 기능을 부여 할 수 있을 것이라 판단된다.

인용문헌

1. Carlsson, J., Nilsson, C.M., Malmqvist, L. and Persson, W., Application of Optical Fluorescence Spectroscopy to Paper Production, 1999 International Paper Physics Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta.
2. Bourgoing, É., Leclerc, P. M. and Obert, S., Use of fluorescent whitening agents to inhibit light-induced colour reversion of unbleached mechanical pulps, *J. Pulp Paper Science* 27(7): 240-244 (2001).
3. 이해정, 형광증백제로서 Styrylstilbene 유도체의 합성 및 물성에 관한 연구, 석사학논 문, 한양대학교, 2008
4. Hunke, B. and Roick, T., A New Generation of Fluorescent Whitening Agents for Paper Coatings, *J. Korea TAPPI* 37(4): 60-66 (2005).
5. 류정용, 조병욱, 송봉근, 코팅 파지로부터 기인하는 형광증백제의 영향 및 처리기술, 한국펄프종이공학회 2006년 추계학술발표논문, pp. 49-56(2006).