Journal of Korea TAPPI
Vol. 43. No. 5, 2011
Printed in Korea

시광안료와 시온안료를 사용한 도공층의 특성

김선경 · 조병욱 · 이용규†

(2011년 11월 26일 접수, 2011년 12월 25일 채택)

The Characteristics of Coating Layer with the Thermochromic and the Photochromic Pigment

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

(Received November 26, 2011: Accepted December 25, 2011)

ABSTRACT

This study was aimed to apply thermochromic and photochromic pigments to coating color and to develop a speciality functional coated layer. Two special pigments were added to a conventional coating color. The effects of the special pigments on coating color properties such as water rerention, low-shear viscosity were evaluated. Also the color changes of coated paper was observed under various circumstances. The results showed that the special pigments didn't influence the coating color properties. The coated paper with the special pigments showed four different colors, under various circumstances, implying that thermochromic and photochromic pigments can be used to produce a security paper.

Keywords: *Functional coated layer, thermochromic , photochromic, speciality function*

1. 서 론

최근에 도공 기술의 개발이 국내외적으로 활발히 진행되고 있다. 특히 도공층 개선 기술 중의 하나는 특수 목적 안료를 첨가하여 도공층에 다기능성을 부여하는 방법으로서, 새로운 소재를 개발하여 고부가 가치를 창출하고, 여러 산업분야에서 활용되고 있는 기술이다.[1)] 일반적으로 사용하는 도공지는 인쇄 및 외관적성 그리고 종이의 부가가치 향상을 위하여 제조된다. 도공지는 크게 안료 도공지와 기능성 도공지로 나눌 수 있다. 안료 도공지는 인쇄적성의 개량을, 기능성 도공지는 자기기록 기능을 부여할 목적으로 도공 되는 종이를 말하며 그 예로는 노카본지, 감열 기록지, 자기 기록지 등을 들 수 있다.

이러한 기능성 도공지의 경우도 직접적으로 보안에 적용되어진 사례가 흔하지 않다. 보안성을 갖춘 도공지를 제조하기 위해서 새로운 장치 및 설비에 투자하는 방법이 예상되지만 많은 비용을 지출해야 할 것으로 판단

• 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

된다. 따라서 새로운 장치 및 설비에 투자하지 않으며 도공지의 품질 또한 유지할 수 있고 가장 중요한 보안성을 갖춘 도공지를 제조할 수 있는 기술이 요구된다. 여러 가지 방법 중에서도 특수한 안료를 도공액에 첨가하여 보안성을 가진 도공지를 제조하는 것이 가장 효과적인 방법 중에 하나일 것이라고 사료된다.

이에 본 연구에서는 기능성 특수 안료 중 특정한 온도에 가역 반응하는 시온안료와 특정한 파장(자외선)에 가역 반응하는 시광안료[2~7]를 이용한 기능성 도공층을 설계하는 것을 목표로 하였다. 이 기능성 도공층을 보안기술에 적용하기 위한 기초연구로 본 연구를 수행하였다. 기능성 안료를 도공액에 적용하여, 도공액 특성에 미치는 영향을 조사하였고, 도공지의 발색현상을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 원지 및 도공용 안료

본 연구에 사용된 도공원지는 H제지회사의 75 g/m^2, 두께 140㎛의 원지를 분양받아 사용하였다. 도공용 안료로 clay 및 GCC (ground calcium carbonate)를 사용하였으며 물성은 Table 1에 나타내었다.

2.1.2 바인더와 기타 첨가제

도공용 바인더로 SB계열의 라텍스(Lutex 701, LG-chemical, KOREA)를 사용하였고, 물성은 Table 2와 같으며 기타 첨가제인 분산제(Dispersant), 윤활제(Lubricant), 내수화제(Insolubilizer), 증점제(Thickener)의 물성은 Table 3에 나타내었다.

2.1.3 시온안료

시온안료는 특정한 온도(31℃)에서 마이크로캡슐 내부의 전자 수용체가 공여체로부터 전자를 받아 색상이 결정되는 원리의 안료를 사용하였고, 물성과 형상 및 그 원리는 Table 4와 Figs. 1～2와 같다.

2.1.4 시광안료

시광안료는 태양광(자외선)에 의해 색상이 변하며 열이나 다른 파장에 의해서 가역적으로 색상이 되돌아가는 유기화합물 안료를 사용하였고, 물성과 형상 및 그 원리는 Table 5와 Figs. 3～4와 같다.

Table 1. Properties of pigments

Pigment	Unit	Clay	GCC
Type	-	powder	slurry
pH	-	7.0	9.5
Viscosity	cPs	-	197
Solid content	%	-	75.12
Brightness	%	87.50	91.33
Particle size	%	60% < 2㎛ 49% < 1㎛	95% < 2㎛ 74% < 1㎛

Table 2. Properties of latex

Type	Solids content (%)	Particle Size (㎛)	Viscosity (cPs)	Tg (℃)
SB latex	50.0	0.12	300	3

Table 3. Properties of additives

	Solids content(%)	pH	Commercial name
Dispersant	42.6	7.2	WY-117 (JeongWon chemical, Korea)
Lubricant	50.0	11.09	Super cote 550 (JeongWon chemical, Korea)
Insolubilizer	30.0	7.0	Wet Rub-30N
Thickener	30.2	5.2	JT-35 (JeongWon chemical, Korea)

Table 4. Properties of thermochromic pigment

Temperature of color change (℃)	31-33
Material of capsule wall	urea-formaldehyde
Diameter (μm)	1-5
Shape	spherical
Color change	blue to white

Table 5. Properties of photochromic pigment

diameter (μm)	3
Wavelength color change (nm)	380
Emission color and frequency(nm)	620
color change	white to red

2.2 실험방법

2.2.1 도공액의 제조

도공액은 Table 6과 같이 배합하여 제조하였다. 물에 NaOH를 넣어 pH를 조절한 후에 분산제와 안료를 첨가하여 슬러리 형태로 약 15분간 교반 후 유동제, 바인더, 윤활제, 내수화제, 시온안료 순으로 첨가하여 도공액을 제조하였다. 이렇게 제조된 도공액에 시광안료를 1%의 비율로 첨가하여 교반하였다.

2.2.2 도공액의 물성 측정

도공액의 점도는 60rpm에서 no. 4 spindle 로 저점단점도계(DV-II Viscometer, Brookfield, U.S.A)를 사용하여 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.

Table 6. Coating color formulation for Art grade

Component	Art Grade(pph)	
	A	B
Clay	30	30
GCC	70	70
Binder	12	12
NaOH	0.14	0.14
Dispersant	0.12	0.12
Lubricant	0.5	0.5
Insolubilizer	0.3	0.3
Thickener	0.1	0.1
Thermochromic Pigment	-	2
Photochromic Pigment	-	1
Solid content(%)	65	65

2.2.3 도공지 제조

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

2.2.4 도공지 물성 측정

각각의 환경에서의 도공지의 색재현성을 사진으로 나타낸 후 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 도공액의 물성 변화

Table 6에서 나타낸 바와 같이 시온안료와 시광안료를 첨가한 것과 첨가 하지 않은 도공액을 제조하여 각각 물성을 측정하였다. 비교한 도공액은 거의 유사한 결과값으로 측정되었으며 이 결과를 통해 도공액 조제 시 기능성 특수 안료를 소량 첨가하여도 물성에는 변화가 없는 것을 확인하였다. 그 결과 값을 Fig. 5에 나타내었다.

3.2 도공지의 색재현성

기능성 특수 안료를 적용하여 제조된 도공지는 각각의 환경에 따라 서로 다른 네 가지의 결과를 보여주었다. 4가지 환경에서 서로 다른 4가지 색을 확인할 수 있었으며 그 결과를 Fig. 6에서 나타내었다.

3.2.1 Blue

31℃ 이하의 온도 조건과 햇빛을 받지 않는 환경(자외선에 노출되지 않는 환경)에서 도공지의 색상은 파란색 상태를 유지하고 있었다. 이는 시온안료의 색상을

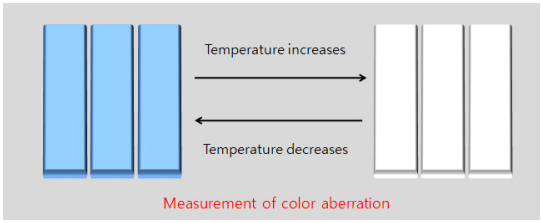

Fig. 1. Color change of thermochromic pigment.

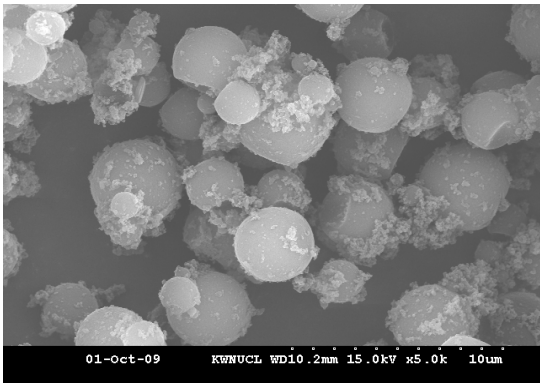

Fig. 2. SEM image of thermochromic pigment.

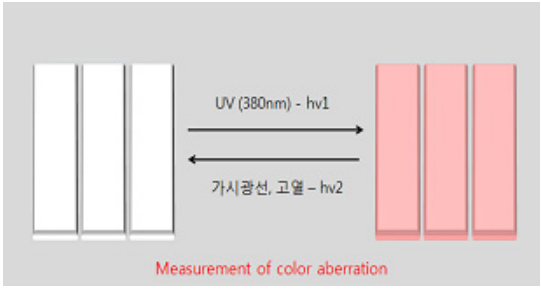

Fig. 3. Color change of photochromic pigment.

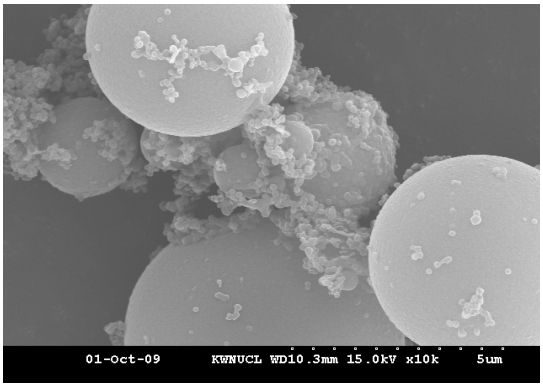

Fig. 4. SEM image of photochromic pigment.

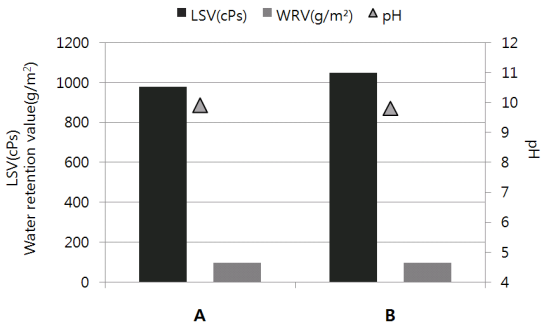

Fig. 5. Viscosity, pH and water retention value of coating color

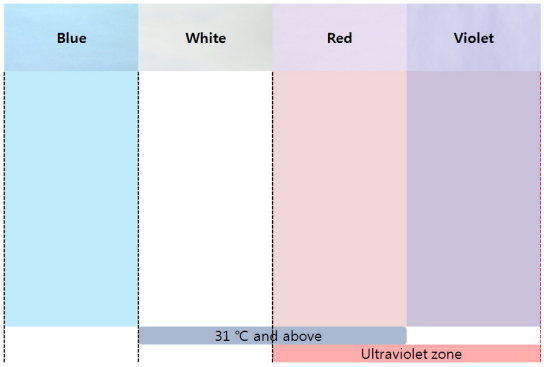

Fig. 6. Color change of coated paper at various circumstances.

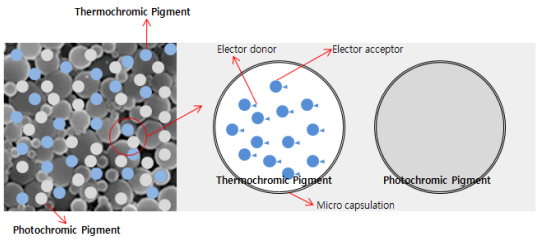

Fig. 7. The state of special pigment at below 31℃ and without exposure.

Fig. 8. Photo of coated paper at below 31℃ and without exposure.

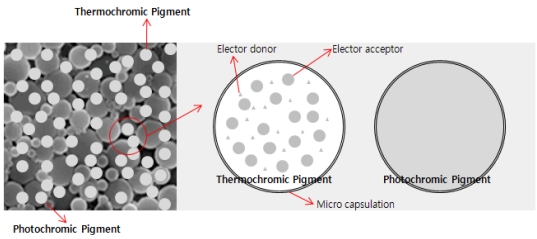

Fig. 9. The state of special pigment at above 31℃ and without exposure.

Fig. 10. Photo of coated paper at above 31℃ and without exposure.

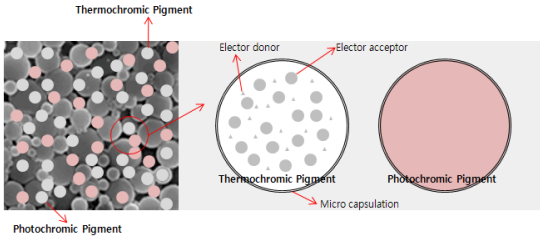

Fig. 11. The state of special pigment at above 31℃ during exposure.

결정하는 캡슐안의 전자공여체와 전자 수용체가 서로 결합하는 형태(Fig. 7)이기 때문에 시온안료의 고유 색상인 파란색만 관찰되었으며 그 결과를 Fig 7에 나타내었다.

3.2.2 White

흰색은 햇빛을 받지 않는 상태에서 일정한 온도(31℃) 이상의 환경이 주어질 때 나타나는 경우로서 시온안료의 전자수용체와 전자공여체가 서로 분리되어 색상을 결정할 수 없는 상태(Fig. 9)로 바뀌어 흰색을 나타내었으며 햇빛에 노출되지 않은 시광안료의 고유색과 결합하여 도공지의 전반적인 색상이 하얀색으로 나타났다고 사료된다. 그 결과를 Fig. 10에 나타내고 있다.

3.2.3 Red

빨간색의 경우 햇빛을 받는 상태에서 일정한 온도

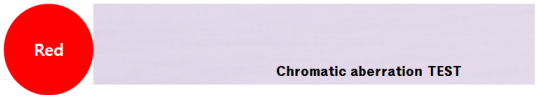

Fig. 12. Photo of coated paper at above 31℃ during exposure.

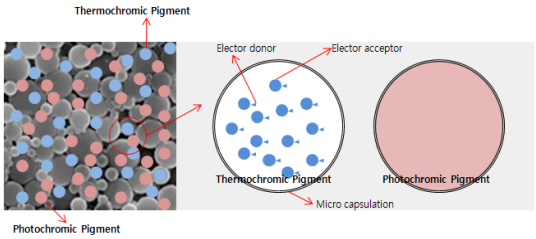

Fig. 13. The state of special pigment at above 31℃ during exposure.

Fig. 14. Photo of coated paper at above 31℃ during exposure.

(31℃) 이상의 환경이 주어질 때 시온안료와 시광안료가 모두 반응하여 나타나는 색상이다. 시온안료의 경우 31℃ 이상의 환경에서 흰색으로 변하였으며 시광안료는 햇빛에 노출되어 빨간색으로 변하였다. 그리하여 전체적인 도공지는 빨간색을 나타내었다는 것을 확인할 수 있었다. 안료들의 상태를 Fig. 12에서 나타내었으며 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다.

3.2.4 Violet

31℃ 이하의 조건과 햇빛을 받는 환경에서 도공지의 색상은 보라색 상태를 유지하고 있었다. 이것은 파란색 바탕에 빨간색이 나타나 색상이 중복되어 전체적으로 보라색 색상이 관찰되는 것으로 사료된다. 안료들의 상태를 Fig. 13, 그 결과를 Fig. 14 에서 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 특정한 온도의 환경에서 색상이 변하는 시온안료와 태양광선 중의 자외선에 가역 반응하는 시광안료를 적용하여 도공지를 제작하였다.

시온안료와 시광안료의 첨가 유무에 상관없이 도공액의 물성은 거의 유사한 결과 값으로 측정되었으며 이 결과를 통해 도공액 제조 시 기능성 특수 안료를 소량 첨가하여도 물성에는 큰 변화가 없는 것을 확인하였다.

제작된 기능성 도공지는 온도와 태양광선 중 특정한 광선(자외선)에 반응하여 네 가지의 서로 다른 색상(흰색, 빨강, 보라, 파랑)으로 관찰되었다.

이러한 결과를 통해서 서로 다른 기능을 가진 두 가지 안료들을 도공액에 혼합함에 따라 보다 복합적인 기능을 가진 도공층으로 설계할 수 있으며 또한 새로운 장치나 설비의 추가 없이 도공액의 조성만을 변화시키기 때문에 경제적인 방법으로 보안성을 갖춘 도공지를 생산가능하다고 사료된다.

연구를 통해 제작된 도공지의 경우 일반인도 손쉽게 판별할 수 있는 보안용지로 설계 가능하며 인쇄가 가능하기 때문에 추가적인 보안기술들이 접목될 수 있을 것이라고 판단할 수 있다. 하지만 투입량 및 투입량에 따른 색상의 수치화에 대한 보다 자세한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

인용문헌

1. CUIHUA DONG외 3명, “Effect of Papermaking Process on Chromatic Aberration of Reversible Thermochromatic Anti-counterfeiting Paper”, 1Key Lab of Science and Technology of Eco-Textile, Jiangnan University.
2. Robert M Chrisite, Sara Robertson and Sarah Taylor, "Design Concepts for a Temperature-snesitive Environment Using Thermochromic Colour Change", Colour, Design & Creativity 1(1): 5, 1-11, (2007).
3. Tim Harrison, "The reality of university science", PHYSIC EDUCATION, MAY, pp. 227, (2007).
4. Johansson, L., "Chromatic Properties of Thermochromatic Ink", University of Linköping : Tryckteknisk forskning(T2F) (2004).
5. Johansson, L., "CREATION OF PRINTED DYNAMIC IMAGES", Linköping Studies in Science and Technology, (2006).
6. John C. Crano, T. Flood, D. Knowles, A Kumar, B. Van Gemert, "Photochromic compounds: Chemistry and application in ophthalmic lenses", Pure & Appl.Chem. 68(7):1395-1398, (1996).
7. Charlotte, B. and Weller, P. M.,"Pigment of the future", Creating a colourful life.