

# 양이온성 고분자로 처리한 무기입자에 대한 플렉소그래피 잉크의 흡착

정영빈 · 김진우<sup>1</sup> · 오규덕 · 윤혜정 · 이학래<sup>†</sup>

접수일(2012년 9월 12일), 수정일(2012년 9월 25일), 채택일(2012년 9월 27일)

## Adsorption of Flexography Ink on Inorganic Particles Patched with Cationic Polymer

Young Bin Jeong, Jin Woo Kim<sup>1</sup>, Kyu Duk Oh, Hye Jung Youn and  
Hak Lae Lee<sup>†</sup>

Received September 12, 2012; Received in revised form September 25, 2012; Accepted September 27, 2012

### ABSTRACT

The flexography ink has disadvantage in a deinking process because it tends to form too fine particles in alkali condition to be removed in flotation deinking. The influence of pH conditions on the particle size of phthalocyanine cyan ink used for flexo-printing was investigated to see the effect of pH conditions on flexography ink dispersion. Flexography ink particles prepared by grinding dried ink films were used in this experiment. Greater reduction of the ink particle size was noticed under alkaline pH condition, which was attributed to dissolution of resin component of the ink.

Adsorption behavior of flexography ink onto pigment particles was examined using clay and talc as substrate pigments. Pretreatment of inorganic pigments with a cationic poly-DADMAC increased the surface adsorption of flexography ink particles, which improved the removal of the inks by centrifugal sedimentation of inorganic pigments. Most efficient removal of the ink particles was achieved when an optimal addition level of the cationic polymer was used for pretreatment of inorganic pigments, and this optimal addition level corresponds to the surface saturation point of the polyelectrolyte. Adsorption of flex-

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Dept. of Forest Sciences, Seoul National University, 151-921, Seoul, Korea)

1. 삼성전기 (Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd., Suwon-si, Gyeonggi-do, 443-743, Korea)

† 교신저자 (Corresponding Author), E-mail: lhakl@snu.ac.kr

ography ink particles onto inorganic pigments improved the ink removal in flotation deinking since the pigment particles has the optimal particle size for flotation deinking.

**Keywords** : flexography ink, adsorption, inorganic particle, flotation deinking.

## 1. 서론

목질 자원은 제지업계를 포함한 다수의 분야에서 주요 자원으로 유용하게 사용되고 있으나 자원 및 환경보호의 중요성이 고조되면서 재활용에 대한 관심이 점차 높아지고 있다. 목재로부터 만들어진 신문용지 등 인쇄에 사용된 지류의 재활용에 있어 가장 중요한 것은 인쇄되어 있는 잉크를 효율적으로 제거하여 재생 지류의 광학적 특성을 확보하는 것이라 할 수 있다. 하지만 신문용지와 포장용지 분야에서 인쇄용 잉크로 사용이 확대되고 있는 플렉소그래피 잉크는 알칼리 조건에서 구성 성분인 레진 계열 물질이 용해되어 잉크 입자가 미분화되므로 부유부상탈묵 공정에서 제거하기 어려운 특징을 가진다.<sup>1)</sup> 뿐만 아니라 이들 잉크는 친수성의 특성을 가지고 있어서 부유부상법으로는 효율적인 제거가 더욱 어려운 실정이다. 따라서 부유부상 탈묵 공정에서 플렉소그래피 잉크를 효과적으로 제거하기 위한 주요 초점은 미분화된 잉크 입자가 제거하기 적절한 크기가 되도록 응집체를 형성하도록 하는 것과 친수성 특성을 띠고 있는 잉크에 소수성을 부여하여 공기 방울로의 부착을 촉진시킴으로써 제거가 수월하도록 만드는 것이다.

알칼리 조건에서 미세하게 분산되는 친수성의 플렉소그래피 잉크 입자가 소수성의 무기입자에 흡착되면 응집체의 크기를 부유부상에 적합한 크기가 되도록 조정할 수 있으므로 탈묵 기작에 긍정적인 측면이 있다고 알려져 왔다. 류 등<sup>2)</sup>은 오프셋 신문고지와 플렉소그래피 신문고지를 혼합한 지료에 대한 부유부상 탈묵 처리 시 양이온성 고분자를 첨가제로 활용함으로써 플렉소그래피 잉크의 제거 효율을 상승시킬 수 있다는 연구 결과를 발표한 바 있다. Liu 등<sup>3)</sup>은 부유부상 탈묵 조건에서 탈크를 첨가제로서 사용하는 방안에 대하여 연구한 바 있으며, 탈크와 유성잉크 입자 사이의 반응 기작에 대하여 언급한 바 있다. 또 Basilio 등<sup>4)</sup>은 탈묵 과정에서 계면활성제 투입량의 50%까지를 클레이로 대체하고

계 내에 계면활성제와 클레이를 혼합하여 ONP와 OMG 혼합 지료에 투입하고 부유부상 처리한 결과, 잉크 제거 효율이 증가(ERIC은 감소)한다고 보고한 바 있다.

본 연구에서는 pH 조건에 따른 플렉소그래피 잉크의 입도 변화를 조사한 후, 알칼리 조건에서 미립화되어 있는 잉크 입자를 양이온성 고분자와 반응시킨 무기입자에 흡착시킴으로써 이들 잉크 입자를 부유부상 공정에서 효율적으로 제거시킬 수 있는지 여부를 검토하였다. 이를 통하여 류 등<sup>2)</sup>과 Liu 등<sup>3)</sup>이 독립적으로 연구한 바 있는 양이온성 고분자와 무기입자에 의한 잉크 제거 효과 증가 방안을 계 내에서 일거에 구현할 수 있는지에 대한 가능성을 검증하고자 하였다. 이러한 목적을 달성하기 위해 시간에 따른 잉크의 입도 변화와 침전도로 측정함으로써 잉크입자의 흡착기작을 조사하였다. 또한 실제 부유부상 탈묵 조건을 부여하고 리젝트분을 FE-SEM으로 촬영하여 탐색된 흡착 기작이 일반적인 탈묵 상황에서도 발생하는지를 확인하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

Phthalocyanine 계열의 cyan 잉크를 공시 잉크로 사용하였다. 잉크 용액의 최초 pH는  $8.4 \pm 0.1$ 이었다. 먼저 액상의 플렉소그래피 잉크를 PET 필름에 얇게 도포하여 105°C 조건에서 30분 간 건조시킨 후, 필름에서 분리하였다. 분리된 건조 잉크를 막자사발에 넣고 곱게 갈아 잉크 분말을 제조하였다. 이렇게 제조된 잉크 분말을 100 mesh 와이어에 통과시킨 후 200 mesh 와이어 위에 남은 것만 채취하여 농도 1.0%로 물에 분산시켜 입도 변화 평가에 사용하였다. 잉크 분산액의 pH는 묽은 염산과 수산화나트륨으로 조절하였다.

부유부상 실험에는 계면활성제로 비이온성의 9 mole의 EO를 가지는 nonyl phenol 계열의 것을 이용하

였다. 무기입자로는 탈크와 클레이를 사용하였다. 양이온성 고분자로는 500,000 g/mole의 분자량과 8.93 meq/g의 전하밀도 특성의 poly-DADMAC을 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 pH 조건에 따른 잉크 입도 분석

잉크 용액에 비이온성 계면활성제를 잉크 전건량 대비 2.5%를 투입하고 pH 조절 후 최대 480분까지 반응 시간을 두면서 입도 변화를 관찰하였다. 반응 중에는 온도를 30-33°C로 유지하여 온도로 인한 영향을 최소화하였다. 입도의 측정은 Malvern 사의 Mastersizer 2000으로 실시하였다.

#### 2.2.2 잉크입자의 무기입자 흡착 및 응집현상 평가

잉크입자의 자체적 응집 경향과 무기입자에의 흡착에 따른 응집 경향을 상호 비교할 목적으로 무기입자 존재 유무에 따른 잉크의 응집현상을 분석하였다. Bead milling과 원심분리 처리를 통하여 입도 500 nm 미만의 잉크 입자를 제조하고, 이들의 입자크기 변화를 알칼리 조건에서 측정하였다. 또 양이온성 고분자로 처리된 무기입자를 현탁액에 투입하여 응집 현상의 변화를 관찰하였다. 무기입자를 이용한 경우에는 무기입자 현탁액에 양이온성 고분자를 첨가하여 2분간 1,200 rpm의 전단 조건을 가하여 반응시켰다. 이러한 처리를 통하여 양이온성 고분자가 무기입자에 패치 결합되도록 하였다. 이때 양이온성 고분자의 첨가량은 0-0.7 pph의 범위에서 무기입자의 제타 전위가 양성으로 역전되는 수준이 되도록 하였다.

이렇게 준비된 무기입자 슬러리를 900 rpm의 전단 조건으로 교반하면서 플렉소그래피 잉크를 투입하여 2분간 반응시켰다. 이후 원심분리하여 무기안료와 여기에 흡착된 잉크를 침전시키고 상등액을 취하여 흡광도를 평가하였다. 흡광도 측정은 450 nm와 460 nm 파장대에서 실시하였다. 이를 통하여 무기입자에 흡착되지 않고 남아있는 잉크 입자를 간접 평가하였다. 또한 신문용지 지료와 현탁액을 넣고 부유부상 처리한 후 리젝트분에 대한 FE-SEM 이미지 촬영을 하여 무기입자에 대한 잉크입자의 흡착 기작이 탈묵 공정 중에도 발견되는지를 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 pH 조건에 따른 잉크 입도 분석

플렉소그래피 잉크는 알칼리 조건에서 미세한 입자를 형성하는 특성이 있다. Figs. 1-3은 플렉소그래피 잉크의 pH 조건과 반응 시간에 따른 입도 변화를 각각 D(0.1), D(0.5), D(0.9) 값으로 나타낸 그래프이다. 잉크 입자의 입도 분포는 하위 10% 기준값이 40-45 μm 범위에서 형성되었고, 상위 10% 기준값은 190 μm 수준을 보였다. 하지만 잉크 입자끼리 뭉쳐 형성된 응집체가 장시간의 전단력 조건에 노출되어 반응시간이 길어질수록 입도 분포가 감소하는 경향을 보였다. 반응이 480분까지 지속된 경우 하위 10% 기준값은 30% 이상, 중간값은 22% 이상, 상위 10% 기준값은 17% 이상의 하락폭을 보였다. 산성 및 중성 조건에서는 플렉소그래피 잉크의 입도 수치와 감소 경향이 매우 유사하게 나타났다. 감소폭은 알칼리 조건의 경우보다 작았다. 알칼리 조건에서는 반응 시간이 길어질수록 잉크 내 레진이 용해되어 응집력이 감소하면서 작게 분산되는 잉크 응집체의 수가 증가하기 때문에 입도 감소폭이 더 크게 나타났다. 본 연구에서는 여과 처리를 통하여 미세 잉크입자가 제거된 조건을 적용하였으므로 알칼리 조건에서는 미세하게 분산된 잉크입자들이 탈묵 이후에도 계 내에 상당수 남아있을 것이라 추측할 수 있다.

### 3.2 잉크입자의 무기입자 흡착 응집현상 평가

무기입자는 플렉소그래피 잉크의 입자보다 상대적으로

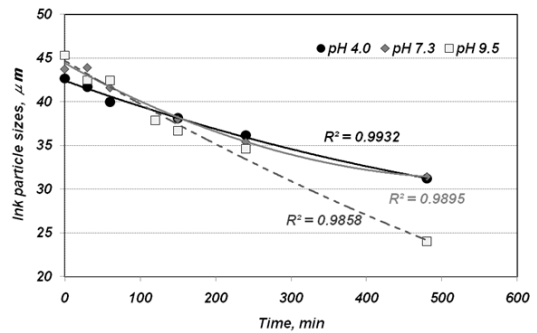


Fig. 1. Particle size D(0.1) of flexography ink particle vs. reaction time at three pH conditions.

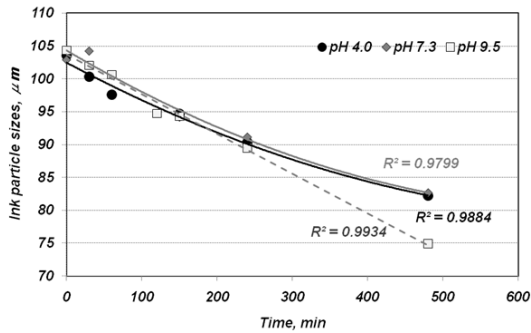


Fig. 2. Particle size D(0.5) of flexography ink particle vs. reaction time at three pH conditions.

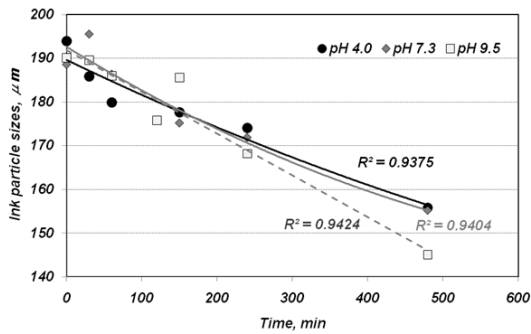


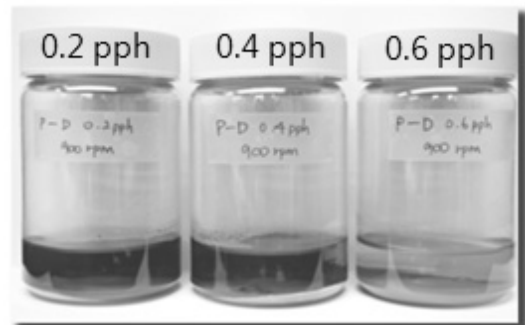
Fig. 3. Particle size D(0.9) of flexography ink particle vs. reaction time at three pH conditions.

으로 조대한 크기를 가지며 수화로 인한 입도 변화가 없기 때문에 미립의 플렉소그래피 잉크가 이들 표면에 부착된다면 부유부상에 적합한 입도를 갖게 될 것으로 생각된다. 플렉소 잉크를 물에 분산시키면 잉크 입자들이 계 내에 고르게 분포하여 색을 나타내게 되는데 플렉소 잉크 입자의 비중이 물과 거의 같고 친수성이 강하기 때문에 시간이 지나도 잉크 입자의 침전 현상은 발생하지 않는다. 하지만 클레이와 백토같은 무기입자는 물보다 비중이 높아 침전되므로 이들 표면에 흡착된 양이온성 고분자의 전기적 인력에 의하여 잉크입자가 무기입자 표면에 흡착되면 원심분리 후 얻어진 상등액에는 잉크 입자가 적게 남아 있게 되므로 상등액의 색이 옅어지게 될 것으로 판단된다.

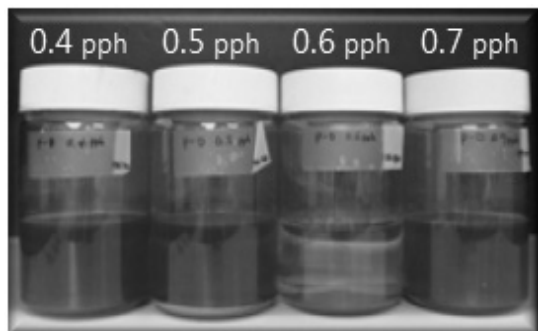
Fig. 4에서 클레이와 탈크를 무기안료로 이용한 경우 고분자 투입량에 따라 원심분리 이후 상등액의 색이 변화되는 경향을 측정하여 나타내었다. 여기에서 보는

것과 같이 클레이와 탈크를 무기안료로 이용한 경우 모두 0.6 pph의 poly-DADMAC이 첨가된 경우 가장 색상이 가장 옅게 나타났다. 이들 시료에 대한 흡광도 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 무기입자와 잉크 입자는 모두 제타 전위가 음이온을 띠는 물질들이므로 두 물질 간 정전기적 응집은 일어나지 않는다. 하지만 양이온성 고분자의 투입 이후에는 양으로 하전된 무기안료 입자 표면에 음전하를 띤 잉크 입자가 흡착되고 원심분리 시 함께 침전되기 때문에 상등액의 색상이 옅게 나타났다.

무기입자로 탈크를 사용한 조건에서 클레이를 사용한 조건보다 기본 흡광도가 높게 나타났다. 특히 poly-DADMAC을 사용하지 않은 경우에도 클레이는 약 0.4 정도의 낮은 흡광도를 보였지만 탈크는 1.1 이상의 높은 흡광도를 보였다. 이는 클레이의 모서리 부분이 양전하를 띠고 있어 무첨가 시에도 이곳에 음이온성 염료가 흡착되었기 때문으로 판단된다. 무기입자 대비 양이



(a) clay-base



(b) talc-base

Fig. 4. The color appearance of supernatant after adsorption of flexography ink particles onto inorganic particles treated with different amounts of poly-DADMAC.

온성 고분자를 0.6 pph 투입하였을 때 흡광도가 가장 낮게 측정되었는데 이는 잉크 입자의 흡착이 가장 효과적으로 일어나는 조건이었음을 의미한다. 즉 이때 안료입자 표면은 모두 양이온성 고분자로 포화된 것으로 판단된다. 이보다 많은 양의 양이온성 고분자가 투입된 경우에는 과량 투입된 고분자가 안료표면에 흡착하지 못하고 용액 내에 존재하게 된다. 고분자 투입량이 과량인 경우 무기입자에 부착되지 못한 고분자와 잉크 입자가 반응하여 무기입자와 같은 양전하를 띠도록 함으로써 정전기적 반발력을 나타내어 흡착을 저해하는 요인이 되었을 것으로 판단된다.

섬유 등의 다른 물질이 있는 계 내에서도 흡착 기작이 발생하는지의 여부를 확인하기 위하여 부유부상 탈

묵 실험을 실시하였다. 플렉소그래피 잉크를 도포한 신문용지를 해리하고 poly-DADMAC과 반응시킨 탈크와 계면활성제를 투입하여 부유부상 탈묵을 실시한 후 리젝트분을 FE-SEM으로 촬영하고 그 이미지를 Fig. 6에 나타내었다. 여기에서 보는 것과 같이 공기 방울에 의하여 리젝트 처리되기 힘든 미세 잉크입자들이 탈크 표면에 흡착되거나 탈크에 흡착된 양이온성 고분자와 미세섬유가 반응하여 형성된 응집체 사이에 흡착되어 있는 것을 확인할 수 있다. 탈크와 흡착하는 양이온성 고분자는 친수성의 물질이지만 고분자가 흡착되어 만들어진 응집체는 소수성을 유지하고 있는 것으로 여겨진다. 양이온성 고분자의 흡착이 탈크 표면 일부에서만 이루어지므로 응집체에는 소수성을 띠는 면적이 여전

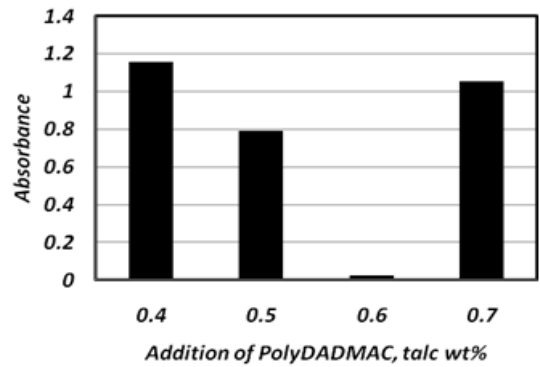
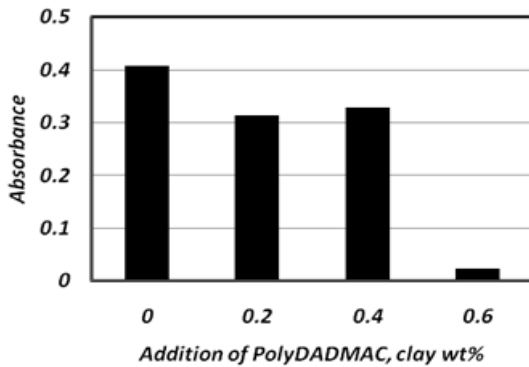


Fig. 5. Absorbance of supernatant obtained after adsorption of flexography inks onto pigment particles treated with different amounts of poly-DADMAC. (left : clay-base, right : talc-base)

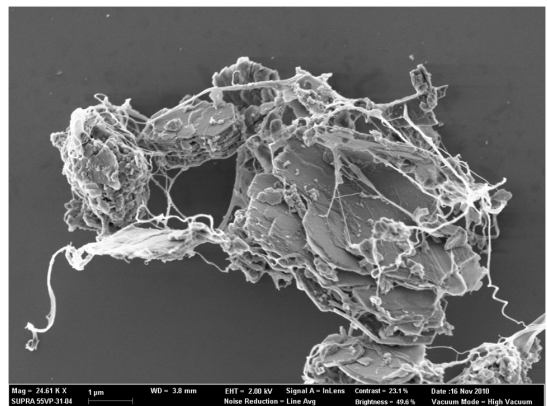
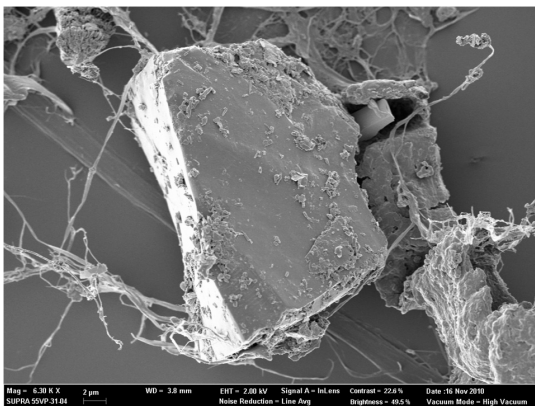


Fig. 6. FE-SEM image of the reject in modified flotation deinking. A number of tiny flexography ink particles are adsorbed on the pigment particles removed by flotation deinking.

히 넓게 존재하고 있으며, 기포에 흡착되는 성질이 유지되고 있다고 생각된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 pH에 따른 플렉소그래피 잉크의 입도변화를 평가하고, 미립의 플렉소그래피 잉크를 부유부상에 적합한 크기로 응집시키는 방안을 모색하였다. Phthalocyanine 계열의 cyan 잉크를 선정하여 실험조건에 따른 입도 변화 조사의 모델로 사용하였다. 클레이와 탈크에 양이온성 고분자인 p-DADMAC을 반응시킨 다음 이를 잉크의 흡착 기제로 활용할 수 있는지 여부를 평가하고, 탈묵 공정에 적용하였을 때 흡착효율이 증가할 수 있는지 탐색하였다. 그 결과 플렉소그래피 잉크는 알칼리 조건에서 레진이 용해되어 입도가 감소하는 양상을 보였다. 양이온성 고분자와 반응시킨 무기입자를 잉크 용액에 투입하게 되면 잉크의 흡착이 발생하였으며, 무기입자 대비 0.6 pph의 양이온성 고분자로 처리한 조건에서 잉크 흡착이 최대로 발생하였다. 이보다 적은 양의 양이온성 고분자로 처리한 경우에는 미반응 잉크 입자가 존재하였으며, 최적 투입량보다 과량의 고분자로 처리한 경우에는 무기입자와 반응하지 못한 고분자가 잉크 입자와 반응하여 흡착 기제와 정전기적 반발력을 발생시켜 잉크의 흡착을 저해하였다. 부유부상 탈묵 공정을 모사한 조건에서 리젝트로 배출된 안료 표면을 FE-SEM 이미지를 통하여 관찰한 결과 양

이온성 고분자로 처리된 무기입자 표면에 잉크 입자가 흡착되어 있는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 부유부상식 탈묵기를 운용하고 있는 다수의 고지 공정에서 응집체를 형성하지 않는 플렉소그래피 잉크의 처리 방안을 제시한다고 생각된다.

## 사 사

본 연구는 지식경제부에서 시행한 청정기술개발사업의 지원을 받아 수행되었습니다. (No. 2007A033022)

## 인용문헌

1. 정양진, 한신호, 김태준, 오세균, 전양, 플렉소 인쇄 신문고지의 펄핑 및 탈묵조건, *Journal of Korea TAPPI*, 26(3), pp. 25-36 (1994).
2. 류훈, 이학래, 플렉소 잉크가 포함된 신문고지의 중성 탈묵, *Journal of Korea TAPPI*, 33(1), pp. 8-15 (2001).
3. J.Liu, J. Vandenberghe, J. Masliyah, Z.Xu, J.Yordan., Fundamental study on talc-ink adhesion for talc-assisted flotation deinking of wastepaper, *Minerals Engineering* 20, pp. 566-573 (2007).
4. Basilio, C., Shappard, S., Modified Kaolin-based deinking reagent for recycled paper, *Proceeding from TAPPI Engineering, pulping, environmental conference*, TAPPI Press, pp. 1-6 (2009).