

兩性 라텍스를 이용한 塗工紙의 印刷適性에 관한 研究(I)

— 라텍스필름에서 벤젠환의 配向性 —

李 鎔 奎*1

Studies on Printability of Amphoteric Latex-Based Coated Paper(I)

— Orientation of Benzene Ring in the Latex Film —

Yong-Kyu Lee *1

ABSTRACT

The orientation of benzene ring in latex film was investigated with raman spectroscopy. The benzene ring of anionic latex ran parallel with the film surface of latex, whereas that of amphoteric latex did not. Consequently, it showed the possibility of interactions or interrelations between the orientation of benzene ring and ink, contact angle, printability and so on.

Keywords : Raman spectroscopy, benzene ring, anionic latex, amphoteric latex, printability

1. 緒 論

최근 잡지류의 영상화, 천연색화 및 인쇄물의 輕量化 경향과 함께 塗工紙에 대한 인쇄효과의 向上이 강하게 요구되고 있다. 인쇄효과가 뛰어난 塗工表面을 얻기 위해서는 原紙를 塗工液으로 피복하여 平滑한 塗工層을 形成시켜야 한다. 塗工層 表面은 되도록 平滑하게 하는 것이 바람직하지만, 塗工量이 적게되면 原紙表面의 피복율이 떨어지게 되어 塗工層 表面의 平滑성이 저하된다. 특히, 輕量 塗工紙와 같이 塗工량을 낮추면서 塗工紙의 特性을 유지해야 할 경우 더욱 平滑성이 문제된다¹⁾.

印刷用紙로서 중요한 光學的 性質이나 印刷適性이 뛰어난 塗工紙를 얻기 위하여 많은 연구가 행하여지고 있다. 예를들면, 塗工液에 高分子 凝集劑의

첨가²⁾, 양이온성 폴리머의 첨가³⁾, 라텍스를 兩性化하는 것에 의해 안료와 라텍스間에 相互作用을 갖게 하여 不動化를 촉진시켜 바인더 마이그레이션(binder-migration)을 억제시키는 방법⁴⁾, 완전 양이온성의 塗工液을 사용하는 방법^{5~6)} 등이 보고되고 있다. 이 중에서도 pH에 의해 라텍스의 表面電荷를 조절할 수 있는 兩性라텍스를 배합한 塗工液이 관심을 모으고 있다.

이와같이 原料의 선택에 따라 塗工液의 不動化點, 塗工液 構成粒子的 電荷制御 및 成分粒子間的 靜電氣的 相互作用 등이 다르고, 塗工의 作業性이나 塗工紙의 表面物性に 큰 영향을 미친다. 塗工層은 顏料, 바인더 및 첨가제로 구성되는데, 이러한 塗工素材 中에서도 라텍스는 고분자로 다양하게 개선, 개발할 수 있는 가능성이 가장 큰 원료이며,

*1 接受 1994年 2月 28日 Received February 28, 1994

*2 江原大學校 林科大學 College of Forestry, Kangweon National University, Chuncheon 200-701, Korea

塗工液의 유동성, 塗工層의 구조 및 印刷適性에 미치는 영향이 크다. 이와같이 종이 도공에서 중요한 위치를 점하고 있는 라텍스바인더가 印刷適性에 미치는 영향에 대해서 지금까지는 다른 관점에서 접근하였다. 즉 라텍스필름중의 벤젠환의 配向性이 도공층의 구조 형성에 어떠한 영향을 미치며, 벤젠환의 配向性이 각종 인쇄적성과 어떤 相關關係가 있는지에 대해서 관심을 갖게 되었다.

라만시스템의 편광laser를 이용하면, 어떤 異方性 素材中의 分子의 配向을 알 수 있다. 예를들면, 라만마이크로시스템을 사용하여 細胞壁 中 리그닌의 벤젠환이 細胞壁에 평행하게 분포하고 있다는 연구가 보고된바 있다. 또한 셀룰로오스의 水酸基가 纖維에 평행하게 되어 있으며, CH基는 纖維에 수직으로 配向되어 있는 것으로 밝혀졌다⁷⁻¹⁰.

따라서, 본 연구에서는 도공용 바인더로 사용되는 라텍스에 중점을 두어 종래의 음이온성라텍스와 表面에 음이온성 및 양이온성의 관능기를 갖고 있는 兩性라텍스를 비교하기 위하여 라텍스의 관

Table 1. Physical properties of latices.

| Sample | Solids content (%) | pH | Viscosity(cps) | | Particle size (Å) |
|----------------------|--------------------|-----|---------------------|------------------------|-------------------|
| | | | 30rpm* ¹ | 4,400rpm* ² | |
| Amphoteric latex(K3) | 50.29 | 8.5 | 75.4 | 16.8 | 1,450 |
| Anionic latex(F14) | 50.69 | 8.0 | 73.9 | 20.2 | 1,500 |

*¹ Brookfield viscometer *² Hercules viscometer

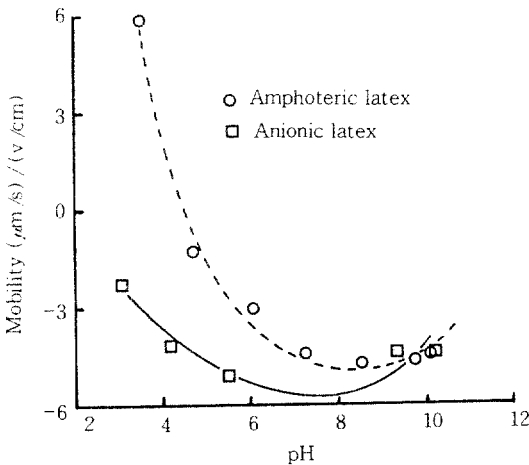


Fig. 1. Effect of pH on electrophoretic mobility of anionic and amphoteric latices.

능기 성분으로서 불포화 카르복실산과 불포화 아민을 공중합한 것(兩性라텍스)과 불포화 카르복실산만을 공중합한 것(음이온성라텍스)을 사용하여 라텍스필름에서 벤젠환의 配向性과 塗工層의 구조 형성 및 塗工紙의 印刷適性과의 관계를 조사하기 위한 예비실험으로 편광 라만(raman) 분광분석법을 사용하여 벤젠환의 配向性을 검토하였다.

2. 材料 및 方法

2.1 라텍스 시료

실험에 사용한 음이온성 라텍스는 兩性 라텍스와 비교할 목적으로 현재 도공지와 도공판지분야에서 폭넓게 이용되는 것을 사용하였다. 兩性 라텍스는 양이온성과 음이온성의 두가지 관능기를 갖고 있어 pH가 높은 영역에서는 카르복실基의 解離에 의해 음이온성을 나타내고, pH가 낮은 영역에서는 아미노基의 解離에 의해 양이온성을 나타내는 것을 사용하였다. 이들 라텍스의 物性과 移動度(mobility)를 Table 1 과 Fig. 1 에 나타내었다¹¹.

2.2 라만(Raman) 분광 분석

테프론시트(teflon sheet) 위에서 라텍스필름을 조제한 다음 필름의 表面과 斷面に 편광 laser를 照射하는 方法으로 측정하였다(Fig. 2).

시료에 laser를 照射하여 그 散亂光을 monochromator를 사용하여 모으고(macro system), 현미경의 프레파레트 위에 시료를 놓고 laser를 照射하여 라만 散亂光을 detector로 모아 라만 스펙트럼(raman spectrum)을 얻는다. 이렇게 얻은 라만

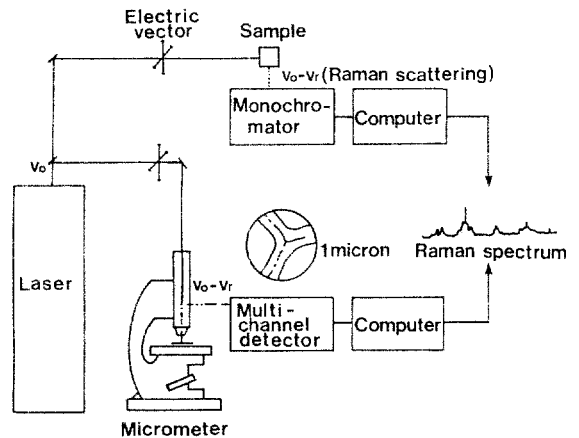


Fig. 2. Raman microprobe system.

스펙트럼 중에서 벤젠환에 해당하는 피크를 선택하게 된다. 특히, 벤젠환의 二重結合이 필름에 平行하게 配向하고 있는 정도를 raman peak의 강도로부터 측정하는 방법이다. 또한 라만 스펙트럼과 비교하기 위하여 적외선 스펙트럼(IR)도 측정하였다.

3. 結果 및 考察

Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5는 음이온성 및 兩性 라텍스 필름의 적외선 스펙트럼과 라만 스펙트럼을 나타내었다. 또한 Table 2는 2종류 필름의 raman band와 이들 각 성분의 흡수대를 나타내고 있다. 이들 결과로부터 2종류의 시료는 3성분, 즉 styrene, butadiene, methylmethacrylate을 갖고 있는 것을 알 수 있다. 음이온성 라텍스는 1730 cm^{-1} 에 methylmethacrylate의 에스테르의 카르보닐기($\text{C}=\text{O}$), 2240 cm^{-1} 에 acrylonitril의 니트릴기($\text{C}\equiv\text{N}$)의 흡수가 나타나고 있다.

2종류의 라텍스 필름 중에 포함되는 styrene부

분의 벤젠환의 配向性を 檢討하기 위하여 필름의 表面(Fig. 4)과 斷面(Fig. 5)에 laser를 照射하여 라만스펙트럼을 측정하였다. Laser의 편광벡터(polarized vector)는 필름의 斷面に 平行하게 또는 수직으로 照射하여 측정하였다. Styrene부분의 벤젠환의 강도가 兩者 사이에 차이가 있으면 이 벤젠환은 어느 방향으로 配向하고 있다고 생각된다. 또한 兩者 사이에 강도의 차이가 없으면 配向하고 있지 않다고 생각할 수 있다.

Raman peak의 강도변화를 조사하기 위하여 配向하고 있지 않은 peak을 내부표준(internal standard)으로 선택할 필요가 있다. 여기서 스펙트럼 중에서 styrene peak의 相對強度를 계산하기 위해서 2개의 peak(3050 cm^{-1} , 2910 cm^{-1})를 선택했다.

Table 3은 이들의 相對強度를 계산한 결과를 나타낸다. 이들 결과로부터 음이온성 라텍스는 styrene의 벤젠환이 配向하고 있는 것에 비해, 兩性 라텍스는 불균일하게 존재하는 것을 알 수 있다.

이와 같이 편광laser를 이용한 라만시스템을 라

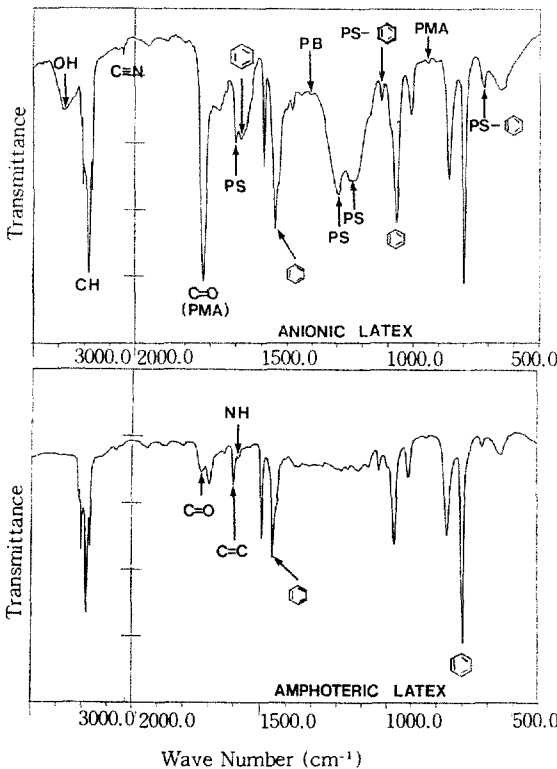


Fig. 3. IR spectrum of anionic and amphoteric latexes,

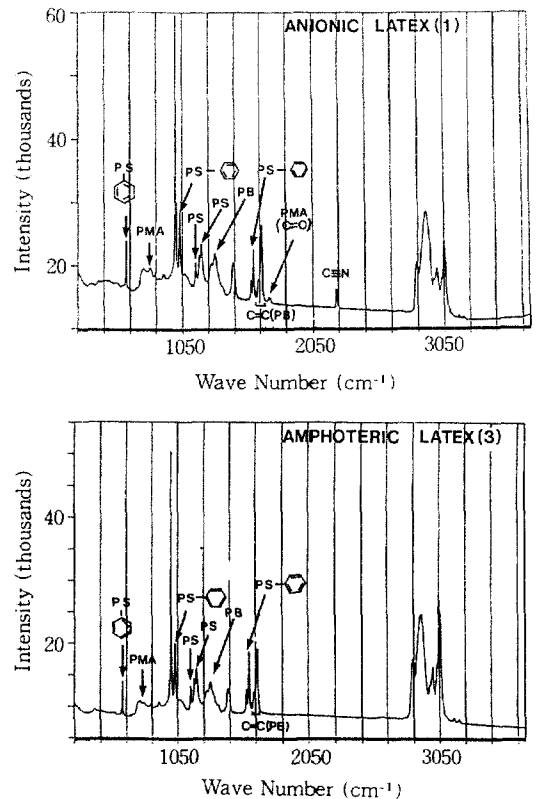


Fig. 4. Raman spectrum of surface of anionic latex(1) and amphoteric latex(3) film,

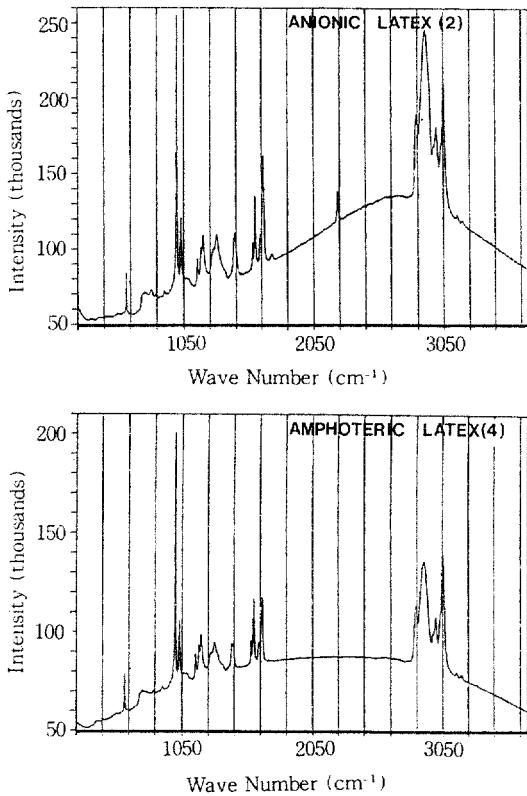


Fig. 5. Raman spectrum of cross section of anionic latex(2) and amphoteric latex (4) film.

Table 2. Raman vibrations of latex films and their assignments.

| Frequency | Assignment | Comment |
|--------------|------------|-------------------------------|
| 620 | PS | aromatic ring |
| 810 | PMA | |
| 992 | PS & PB | PS aromatic |
| 1030 | PS | aromatic |
| 1160 | PS | |
| 1195 | PS | |
| 1320 | PB | aromatic |
| 1600 doublet | PS | C=C bonds |
| 1640-1670 | PB | Ester group of anionic latex. |
| 1730 | PMA* | C≡N of anionic latex |
| 2240 | | |

* Also shows strong band in IR of anionic latex.

텍스필름 中의 styrene부분의 벤젠환 配向의 검출에 적용시킨 결과, 兩性 및 음이온성라텍스에서 有意의 差가 검출되었다. 벤젠환이 라텍스필름내에서 配向한다고 하는 현상은 아주 미세한 현상이지

Table 3. Relative intensity of polystyrene Raman spectrum

| Ratio* ¹ | Anionic latex | | | Amphoteric latex | | |
|---------------------|---------------|---------|-----------------|------------------|---------|----|
| | Latex 1 | Latex 2 | %* ² | Latex 3 | Latex 4 | % |
| 620 / 3050 | 0.652 | 0.321 | 103 | 0.287 | 0.315 | 26 |
| 992 / 3050 | 3.61 | 2.13 | 69 | 2.117 | 2.067 | 17 |
| 1030 / 3050 | 0.916 | 0.559 | 64 | 0.510 | 0.517 | 19 |
| 1603 / 3050 | 0.694 | 0.553 | 25 | 0.5 | 0.516 | 12 |
| 3050 / 3050 | 1.0 | 1.0 | 0 | 1.0 | 1.0 | 0 |

| Ratio* ¹ | Latex 1 | Latex 2 | % | Latex 3 | Latex 4 | % |
|---------------------|---------|---------|----|---------|---------|----|
| 620 / 2910 | 0.278 | 0.245 | 98 | 0.343 | 0.368 | 24 |
| 992 / 2910 | 1.894 | 1.627 | 65 | 2.535 | 2.421 | 18 |
| 1030 / 2910 | 0.490 | 0.427 | 59 | 0.611 | 0.605 | 19 |
| 1603 / 2910 | 0.450 | 0.422 | 22 | 0.598 | 0.605 | 11 |
| 3050 / 2910 | 0.741 | 0.763 | 3 | 1.197 | 1.171 | 2 |

*¹ Peak intensity ratio

*² Orientation degree(%)

$$= \frac{(Latex 1 - Latex 2)}{Latex 2} \times 100$$

만, 이와같은 配向이 塗工層의 구조 형성이나 인쇄 잉크와의 相互作用, 接觸角, 기타 인쇄할 때 등에 각종 印刷適性과 상관관계가 있을 가능성이 있다고 사료되어, 현재 塗工層의 구조 형성 및 각종 인쇄 적성과의 관계에 대해서 계속 연구 중에 있다.

4. 結 論

음이온성 라텍스와 兩性 라텍스의 편광 라만(raman) 분광분석법을 사용하여 필름 中의 벤젠환의 配向성을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

음이온성라텍스의 벤젠환이 필름表面에 평행하게 配向하고 있는 것에 비해 兩性라텍스의 벤젠환은 평행하게 配向하고 있지 않음을 알았다. 벤젠환이 라텍스필름내에서 配向한다고 하는 현상은 아주 미세한 현상이지만, 이러한 벤젠환의 配向이 인쇄 잉크와의 相互作用, 接觸角, 기타 印刷時 각종 印刷適性과 相關關係가 있을 가능성이 있다.

參 考 文 獻

1. Lee, Y. K., S. Kuga, F. Onabe and M. Usuda. 1992. Studies on flow properties of coating color IV. Electrostatic adsorption of binder latices into pulp fiber as visualized by SEM photographs
2. Kent, H. J. 1984. *Wochenblatt für Papierfabrikation* 7:243

3. Huggenberger, L., M. Arnold, W. Kogler and M. Laufmann, 1983. Natural ground calcium carbonate in LWC papers
4. Miyamoto, K. 1988. The technological progress of latexes for paper treatment. *Annals of the high performance paper Society* 28:48~54
5. Raven, A. von., G. Strittmatter and J. Weigl. 1988. Cationic coating colors a new coating system. Tappi coating conference proceeding. TAPPI Press:271~285
6. Spiemann, D., W. Kogler and L. Huggenberger. 1991. Eucepa PTS coating symposium :9 E
7. Atalla, R. H. 1983. *J. Appl. Polym. Sic. Appl. Polym. Symp.* 37:295
8. Wiley, J. H., and R. H. Atalla. 1987. The structure of cellulose. ACS Washington D. C. No. 340:151
9. Wiley, J. H. and R. H. Atalla. 1987. *Carbohydr. Res.* 160~113
10. Atalla, R. H., R. E. Whitmore and C. J. Heimbach. 1980. Raman Spectral evidence for molecular orientation in native cellulosic fibers. *Macromolecules* 13:1717
11. Lee, Y. K., S. Kuga, F. Onabe and M. Usuda, 1992. Studies on flow properties of coating color V. Effect of pH on interaction between constituent particles in coating color, *Japan Tappi* 46(5):64~71