

도공층 구조 및 도공지의 인쇄적성에 관한 연구(Ⅱ)*1

- 라텍스 이온기가 도공층 구조에 미치는 영향 -

이 용 규*2 · 박 규 재*2

Studies on the Coating Structure and Printability of Coated Paper(Ⅱ)*1

- Effect of Ionic Groups of Latices on Coating Structure -

Yong-Kyu Lee*2 · Kyu-Jae Park*2

ABSTRACT

This study was carried out to improve coating structure by controlling the electrostatic interaction of coating components and by changing the coating structure of coated paper prepared with amphoteric and anionic latices.

The results indicated that amphoteric latex copolymerized with carboxylic and amine groups had stronger interaction with other coating components than anionic latex with branched carboxylic group by controlling pH. These properties of amphoteric latex showed positive effects on viscosity, rheology, and supernatant sediment of coating color. The coated paper using amphoteric latex had also produced more porous and smoother coverage of the coating layer than that using anionic latex.

This porous and smooth coating layer showed better optical properties and printability than those of anionic latex such as opacity, porosity, ink set-off, and wet ink receptivity.

Keywords : Coating structure, electrostatic interaction, ionic groups, amphoteric latex, optical property, printability

1. 서 론

도공층의 표면구조와 안료 입자의 적층형태를 조절하는 것은 도공지의 광학적 성질 및 인쇄품질을 관리하는데 있어서 중요한 요인으로 알려져 오고 있다(Robert, 1988). 도공층의 구조와 형태는 도공을 전·후한 도공액

구성성분간 또는 도공액과 도공원지간 상호작용에 의해 크게 영향을 받는다(Ronald *et al.*, 1994). 즉, 도공액 구성성분간의 정전기적 상호작용이 강하면 필터 케이크 층 형성이 빠르고, 도공액의 부동화가 촉진되어 건조 후 다공성의 도공층이 형성된다(Randy, 1994). 그 결과 도공지의 잉크수리성, 잉크세트성 및 내블리스트 적성등

*1 접수 1997년 9월 1일 Received September 1st, 1997

*2 강원대학교 산림과학대학 College of Forestry, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

과 같은 인쇄적성이 향상된다. 또한 도공액과 원지와 상호작용이 강하면 두 경계면 사이에서의 부동화 및 뒤이은 도공액의 부동화가 진행된다(Van, 1989). 이러한 순차적 부동화는 도공액의 보유성(coating color hold-out) 및 보수성을 좋게 하여 원지의 피복율을 향상시키고 도공층 표면을 평활하게 만든다(Lee *et al.*, 1995). 그리하여 도공지의 우수한 광학적 특성 및 인쇄품질을 얻을 수 있다(Bakule *et al.*, 1976; Yamazaki *et al.*, 1982). 그동안 도공층 구조를 개선하기 위해 증점제나 co-binder 등을 주로 사용하여 왔는데, 이 경우 도공액의 점도가 높아져 유동성이나 작업적성에 문제가 야기되어 도공지의 품질이 떨어지는 원인이 되었다(Lepoutre *et al.*, 1977).

따라서 본 연구에서는 도공액 구성성분 중 하나이며 도공공정이나 도공지의 품질에 커다란 영향을 미치는 음이온성 라텍스에 양이온성 관능기를 부가하여 합성한 양성 라텍스를 이용하여 도공성분과의 정전기적 상호작용을 유도(Krishnagopalan *et al.*, 1976; Engström *et al.*, 1994). 도공층 구조를 개선하고자 하였다. 즉, pH 변화에 따른 양성라텍스 입자 및 이를 배합한 도공액의 점도 거동 및 안료와의 침강중량비 등을 측정하여 도공성분과의 상호작용을 검토하였다. 이러한 상호작용이 도공액의 유동특성 및 도공지의 광학적 특성과 인쇄적성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 도공원지

도공 원지는 평량 84g/m²의 산성지를 사용하였으며 이들의 물성은 Table 1과 같다.

2.1.2 안료

도공용 안료로서 No. 1등급의 탄산칼슘(Hydrocarbone-90)과, fine No. 1등급의 α -gloss와 No. 2등급의 comalco 2종류의 카올린 클레이를 사용하였으며 이들의 물성은 Table 2와 같다.

Table 2. Properties of paper coating pigments.

Pigments	Brightness (%)	pH	Viscosity (cps)*	% finer than 2 μ m
No. 1 CaCO ₃	95	9.35	180 (30% Solid)	94
Fine No. 1 Clay	90~92	6.30	15.2 (50% Solid)	95
No. 2 Caly	87	6.18	12.4 (50% Solid)	90~92

Note: * Brookfield viscometer : CaCO₃(10rpm), Clay(30rpm).

Table 1. Properties of base paper.

Base paper		Acidic paper
Properties	Unit	
Grammage	g/m ²	84
Thickness	mm	0.105
Density	g/cm ³	0.80
Bulk	cm ³ /g	1.25
Stöckhit size degree	sec	33.8
Surface pH	(-)	4.9
Internal-bond strength	ft-lb $\times 10^{-3}$ /in ²	164.9
Opacity	%	73.47
Brightness	%	82.19
75° Sheet gloss	%	8.3
Smoothness	sec	23.3
Air permeability	sec	20.7

2.1.3 바인더 라텍스

본 연구에서는 라텍스 표면의 이온기가 도공액의 물성, 도공지의 광학적 성질 및 인쇄적성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 세 종류의 라텍스를 바인더로 사용하였다. 즉, 현재 제지업계에서 일반적으로 사용되고 있는 SB계 음이온성 라텍스와 이번 실험을 위해 다른 폴리머 물성은 동일하고 표면의 관능기만 다른 아크릴계 음이온성 및 아크릴계 양성라텍스를 실험실에서 합성하여 사용하였다(Lee, 1997). 특히 합성한 양성라텍스의 경우 pH 3.8에서 등전점을 갖고 있는 것이 특징적이다. 이들이 갖는 특성을 Table 3에 나타내었다.

2.1.4 분산제 및 pH 조절제

분산제는 고형분농도 40%의 WY-117을 사용하였으며 pH 조절을 위해 10%의 NaOH, 3%의 HCl을 사용하였다.

2.1.5 내수화제 및 윤활제

내수화제로는 ammonium zirconium carbonate형의 Insola를 사용하였으며 윤활제로는 calcium stearate 류의 Nopcote C-104를 사용하였다.

Table 3. Physical properties of paper coating latices.

Sample	Solids content (%)	pH	Viscosity(cps)		Particle size (Å)	Tg (°C)	Isoelectric point (pH)
			30rpm ^{a)}	6600rpm ^{b)}			
Amphoteric acryl latex	50.1	8.73	25	13.1	1210	20	3.8
Anionic acryl latex	50.0	7.70	33.1	14.3	1300	20.8	-
Anionic S/B latex	50.1	7.90	51	14.4	1710	23	-

Notes: ^{a)} Brookfield viscometer, ^{b)} Hercules viscometer

2. 2 실험방법

라텍스의 입자경은 particle size analyzer (Zeta Plus, BIC)를 사용하여 측정하였고 pH변화에 따른 라텍스의 전기 영동도 변화 측정은 zeta potential analyzer (Zeta Plus, BIC)를 이용하였다.

도공액의 점도 측정을 위해 저전단 점도계(Brookfield viscometer)와 고저단 점도계(Hercules viscometer)를 각각 사용하였다.

도공액의 탈수량 측정은 중량 측정법(AA-GWR)을 사용하여 측정하였다.

도공액 중 안료와 라텍스의 상호작용을 측정하기 위해 도공액을 11,000rpm하에서 30분간 원심분리시켜 침강 중량비와 수상의 고형분 농도를 측정하였다.

도공지는 평량 84g/m²의 산성지에 도공량을 13g/m²으로 편면 도공하여 제조하였으며 칼랜더 처리(350psi, 70°C, 2nip)하였다.

제조한 도공지의 물성 측정은 평활도의 경우 Bekk smoothness tester, 투기도는 Denso-aspro meter를 각각 사용하였다.

인쇄적성 측정은 RI printability tester를 사용하여 ink receptivity, ink set-off, dry-pick, wet-pick를 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 라텍스의 pH 변화에 따른 계면 동전위 변화

Fig. 1은 합성한 아크릴계 양성라텍스 및 아크릴계 음이온성 라텍스 2종류와 시판되고 있는 SB계 음이온성 라텍스의 pH 변화에 따른 제타전위의 변화를 나타낸 것이다. 아크릴계 음이온성 라텍스와 SB계 음이온성 라텍스는 전 pH 영역에 걸쳐 (-)전위를 나타내고 있는 반면에 아크릴계 양성라텍스는 알칼리 영역에서는 음이온성 라텍스와 거의 같은 거동을 나타내고 있으나 중성영역에서 산성영역으로 이동할수록 음전하의 밀도가 점차 감소하다가 pH 5를 기점으로 급격히 감소하고 pH 3.8에서 완

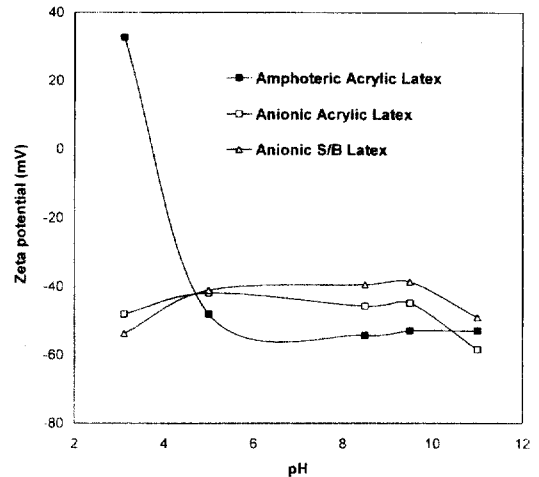


Fig. 1. Effect of pH on zeta potential of anionic and amphoteric latices.

전한 양전하로의 전하반전이 발생하였다. 즉 등전점이 pH 3.8에서 형성되었다는 것으로 이러한 현상은 합성한 아크릴계 라텍스가 음이온성적인 성질과 양이온성적인 성질 모두를 가지고 있으며 pH 변화에 따라 라텍스 관능기의 계면 특성이 상이하게 발현됨을 나타내고 있다.

3. 2 pH 변화에 따른 라텍스의 점도 거동

Fig. 2는 양성라텍스와 음이온성 라텍스의 pH 변화에 따른 점도 거동을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 라텍스가 알칼리 영역으로 이동할수록 라텍스 표면의 카르복실기가 해리되고 물분자와 결합, 팽윤하여 점도가 상승하였다. 음이온성 라텍스의 경우 알칼리 영역으로 이동할수록 제타전위 변화에서 볼 수 있듯이 음전하 밀도의 변화가 거의 없어 점도가 완만하게 증가하고 있으나, 아크릴계 양성라텍스의 경우 알칼리 영역으로 이동할수록 카르복실기가 급격히 해리, 물분자와의 결합, 팽윤한 결과 점도가 급격히 증가하였다.

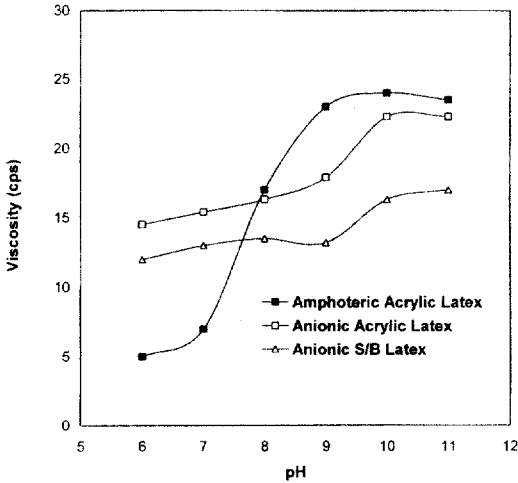


Fig. 2. Relationship between pH and viscosity of latices (Brookfield viscometer, 30rpm).

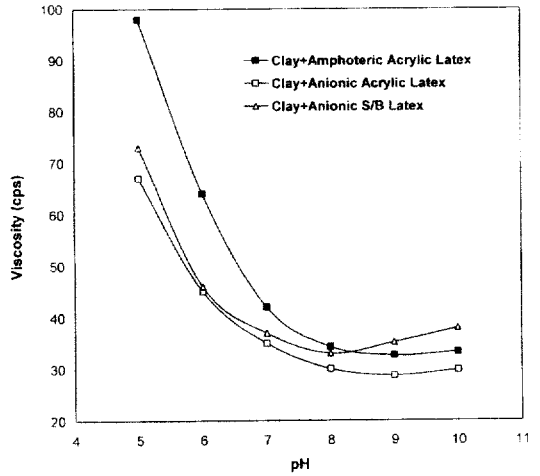


Fig. 3. Effect of pH on viscosity of clay-based colors (Brookfield viscometer, 30rpm).

3. 3 도공액의 pH 변화에 따른 점도 거동 및 탈수량

Fig. 3은 클레이를 배합한 도공액의 pH변화에 따른 점도 변화를 나타낸 것이다. 도공액의 pH가 중성영역에서 산성영역쪽으로 이동할수록 도공액의 점도가 급격히 상승하는 경향을 나타내었다. 이것은 도공액에 분산제가 첨가되어 클레이 입자의 모서리(edge)부근의 전하가 분산제의 흡착에 의해 (+)에서 (-)로 반전된 후 HCl첨가에 의해 클레이 모서리 부근의 전하가 서서히 (+)로 되어 클레이간edge-face형태의 2차 입자(card-house)구조를 형성하여 점도가 상승하게 된다.

그러나 양성라텍스의 경우는 pH가 감소됨에 따라 라텍스 입자표면의 아미노기의 해리가 진행되어 (-)전하밀도가 낮아져 클레이 입자와 결합하기 때문에 점도가 음이온성의 경우보다 빠르고 급격하게 증가하였다. 특히 양성라텍스의 경우 음이온성 라텍스를 배합한 도공액과는 달리 중성영역에서부터 안료와의 상호작용이 일어나기 시작하는 것을 알 수 있다. 또한 Table 4의 탈수량 측정 결과 양성라텍스를 사용한 도공액의 탈수량이 pH 8을 기점으로 산성영역으로 이동할수록 음이온성 라텍스를 사

용한 경우보다 급격히 증가하였다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 양성라텍스가 pH 8을 기점으로 안료 및 기타 도공액 구성성분과의 상호응집을 통해 형성한 필터케이크 층의 구조가 탈수에 유리한 구조를 형성했다는 것을 의미한다. 즉, 동일한 안료 및 배합조건 하에서 탈수량이 다르다는 것은 양성라텍스를 사용한 도공층이 음이온성 라텍스에 비해 보다 벌키(bulky)하다는 것으로 사료된다.

3. 4 도공액 구성성분간의 상호작용

3. 4. 1 원심분리법에 의한 안료와 라텍스간의 침강중량비

Fig. 4와 같이 음이온성 라텍스와 안료와의 상호작용은 pH가 낮아짐에 따라 완만하게 증가하였다. 양성라텍스는 pH가 중성에서 산성역으로 이동할수록 침강중량비가 급격히 증가하는 것으로 보아 안료와 라텍스의 상호작용이 증가한 것으로 분석된다. 양성라텍스의 경우 pH 7-8을 기점으로 침강중량비가 급격히 증가하였는데 이것은 양성라텍스 입자의 (-)전하밀도가 떨어져 안료와 정전기적인 상호작용을 이루고 있는 것을 나타내고 있다. 따라

Table 4. Dewatering of coating color.

Dewatering(g/m ²)	pH 6.3	pH 7.4	pH 8.2	pH 9.3	pH 10.1
Clay+Amphoteric Acryl latex	514	482	356	358	360
Clay+Anionic Acryl latex	424	389	347	355	358
Clay+Anionic S/B latex	430	385	360	351	355

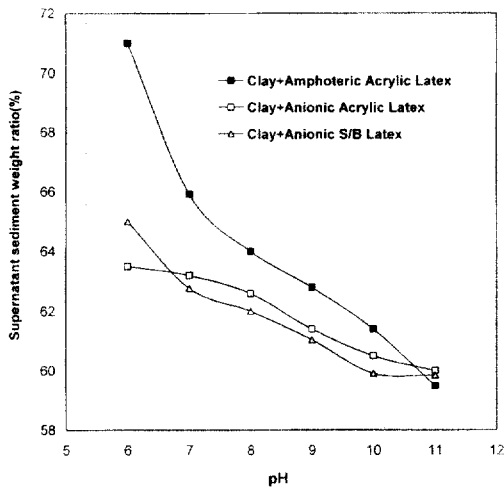


Fig. 4. Supernatant sediment weight ratio of coating color by centrifuging.

서 라텍스와 안료와의 침강중량비를 비교해 보면 상호작용의 정도를 알 수 있다. 두 종류의 음이온성 라텍스의 경우 pH에 따른 안료와의 침강중량비의 변화가 거의 없었다.

3.4.2 원심분리법에 의한 상등액의 고형분농도 변화

Table 5와 같이 원심분리 후 상등액의 고형분 양을 측정하여 도공액 내에서 안료와 라텍스간의 상호작용을 검토한 결과, 양성라텍스의 경우에서는 상등액 내에 존재하는 자유라텍스 양이 음이온성 라텍스보다 현저히 감소하는 것으로 나타나, 안료와 강하게 상호작용하여 안료 입자와 함께 침강되었음을 알 수 있었다. 또한 음이온성 라텍스를 배합한 경우 pH 변화에 따른 침강중량비의 변화는 거의 없었으며, 이것은 음이온성 라텍스가 안료와의 상호작용이 약하다는 것을 보여 주고 있다. 따라서 침강되지 않고 원심분리 후 상등액 내에 존재하는 라텍스 양이 양성라텍스에 비해 현저히 높음을 알 수 있었다. 즉, 양성라텍스는 중성에서 산성영역으로 이동할수록 안료와 정전기적으로 강하게 결합하는 것을 알 수 있었다.

Table 5. Supernatant viscosity of coating color.

Supernatant viscosity(cps)	pH 6.2	pH 7.9	pH 8.3	pH 9.2	pH 10.1	pH 11.4
Clay+Amphoteric acryl latex	7	20	25	27	28	29
Clay+Anionic acryl latex	23	27	29	28	29	31
Clay+Anionic S/B latex	22	26	28	29	30.5	32

3.5 도공지의 광학적 성질

Fig. 5와 Fig. 6은 도공액의 배합조건을 동일하게 하고 바인더로 사용한 라텍스의 종류만을 다르게 배합하여 제조한 도공지의 평활도와 투기도를 측정된 결과이다. 도공지 A는 아크릴계 양성라텍스를, 도공지 B는 아크릴계 음이온성 라텍스를, 도공지 C는 SB계 음이온성 라텍스를 배합한 도공지이다. 결과에서 볼 수 있듯이 아크릴계 양성라텍스를 사용한 도공지의 평활도가 우수하였다. 이외의 도공지의 광학적 특성은 Table 6과 같다.

이것은 음이온성 라텍스를 사용한 경우 건조공정 말기까지 라텍스 입자가 비교적 자유롭게 이동하는 반면에 양성라텍스를 사용한 경우는 건조열에 의한 결합구조 형성 이전에 도공성분간의 이온적인 상호작용과 원지 표면에서의 빠른 부동화에 의해 원지 내부로의 침투와 도공층 표면으로의 이동이 억제되어 다공성의 부피가 큰 도공층이 형성되는 것으로 사료된다. 따라서 투기도 면에서 양성라텍스를 사용한 도공층이 음이온성 라텍스를 사용한 도공층보다 크게 향상되었다. 일반적으로 투기도가 높을 경우, 운전 오프셋 인쇄를 할 때 블리스터링이 잘 일어나지 않는 것으로 알려져 있다.

3.6 도공지의 인쇄적성

Fig. 7과 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 청색(blue)과 적색(red) 잉크를 사용하여 도공지의 인쇄적성을 비교한 결과 아크릴계 양성라텍스를 사용한 도공지의 잉크수리성과 잉크세트성이 음이온성 라텍스를 사용한 도공지보다 우수하였다. 이와같이 양성라텍스를 사용한 경우 라텍스 입자와 안료사이에 정전기적인 상호작용 및 섬유와의 결합이 증대되어 바인더 마이그레이션이 억제되고, 도공층 표면에 라텍스의 양이 집중되지 않고 도공층 전체에 균일하게 분포됨에 따라 도공층 표면이 다공성으로 되었기 때문에 인쇄적성이 개량된 것으로 판단된다. 표면강도 특성인 dry-pick, wet-pick 강도는 양성라텍스를 사용한 도공지가 음이온성 라텍스의 경우보다 떨어지는 것을 알 수 있었다(Table 7). 이러한 원인은 양성라텍스를 사용한 도공지가 음이온성 라텍스를 사용한 경우보다 도공층 부피가 컸던 결과에서 비롯된 것으로 사료된다. 즉, 양성

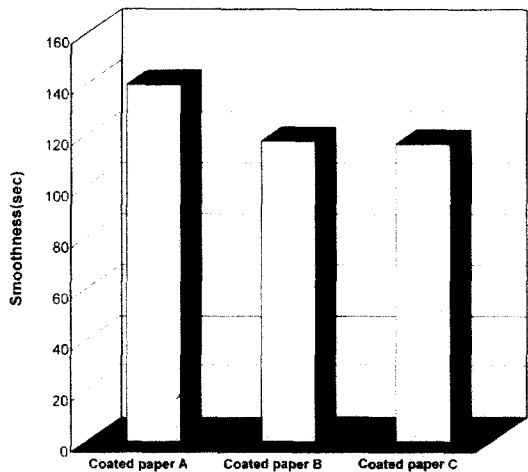


Fig. 5. Smoothness of coated papers.

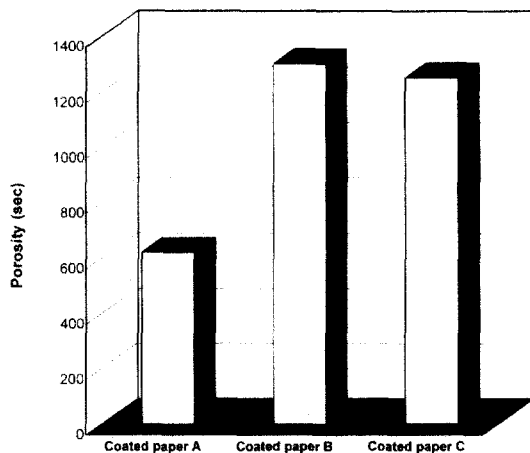


Fig. 6. Porosity of coated papers.
Notes ; High: Poor, Low: Good.

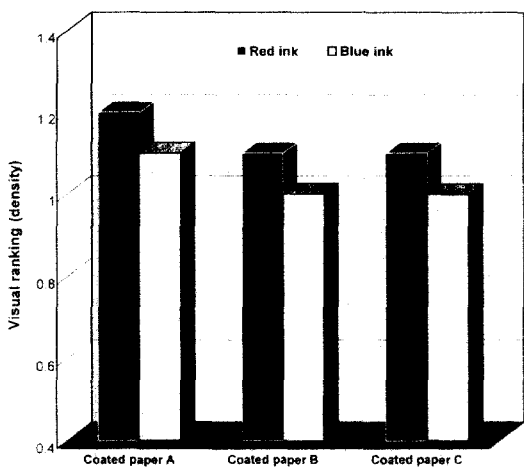


Fig. 7. Ink receptivity of coated papers.

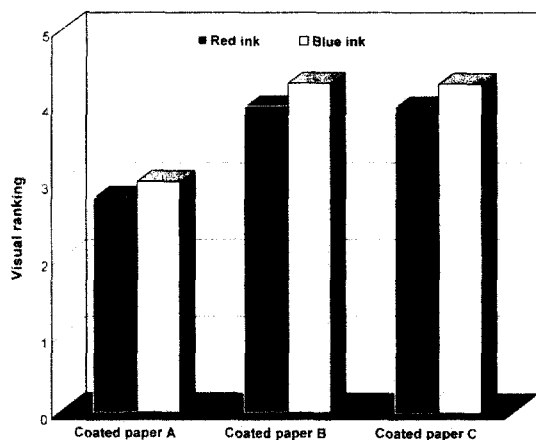


Fig. 8. Ink set-off of coated papers.
Notes ; 5: Poor, 1: Good.

Table 6. Optical properties of coated paper.

Properties	Amphoteric acryl latex	Anionic acryl latex	Anionic S/B latex
Brightness(%)	81.68	81.76	81.84
Opacity(%)	78.81	77.45	77.41
Gloss(%)	60.9	59.5	59.8

Table 7. Pick-strength of coated paper.

Visual ranking		Coated paper A	Coated paper B	Coated paper C
Dry-pick	Blue ink	3	4	4
	Red ink	3	4	4
Wet-pick	Blue ink	3	4	4
	Red ink	3	4	4

Notes; 5 : Good, 1 : Poor.

라텍스의 관능기와 안료와의 이온적 결합은 도공층의 부동화를 촉진시켜 부피가 큰 도공층 형성시키는데 긍정적인 역할을 하는 반면에 도공층 표면강도는 상대적으로 음이온성 라텍스에 비해 떨어지는 것으로 분석된다.

4. 결 론

이상의 실험 결과, 도공용 라텍스의 이온기가 도공액 구성성분과의 상호작용을 통해 다음과 같이 도공층 구조에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

1. 양성라텍스는 음이온성 라텍스와는 달리 pH 변화에 따라 라텍스 자체 및 도공액 내에서 전하밀도가 변화하여 알칼리 영역에서는 카르복실기의 해리에 의해 분산안정성을, 중성 및 산성영역에서는 카르복실기의 해리 감소 및 아민기의 해리에 의해 도공액 구성성분간의 콜로이드적인 상호작용을 일으킨다는 것을 알 수 있었다.
2. 양성라텍스의 계면 동전위 특성이 도공액 구성성분과의 강한 상호작용을 일으켜 도공 공정에서 문제로 되고 있는 원지 내부로의 바인더 침투 및 도공층 표면으로의 바인더 이동을 억제시켜 다공성의 도공층 형성을 기대할 수 있다.
3. 다공성의 공극구조와 도공액의 빠른 부동화로 인하여 원지의 피복율을 향상시킴과 동시에 도공층 표면의 평활도를 개량시켜 도공지의 투기도 또한 현저히 개량되었다. 다공성의 도공층 구조는 오프셋 인쇄시 축입물의 빠른 흡수와 뒤 이은 인쇄 잉크의 신속한 흡수를 유도한 결과, 잉크수리성 및 잉크세트성이 음이온성 라텍스를 사용한 도공지보다 우수하였다.

참 고 문 헌

1. Bakule, R. D., L. Mlynar, E. J. Sweeney, and R. A. Gill, 1976. Clay-reactive acrylic latexes for water-resistant paper coating. *Tappi* 59(12) : 8~32
2. Engstr m, G. 1994. Formation and consolidation of a coating layer and the effect on offset-print mottle. *Tappi* 77(4) : 160~172
3. Krishnagopalan, A., and G. L. Simard. 1976. An improved technique for studying binder migration in coated paper. *Tappi* 59(12) : 96~98
4. Lee, Y. K., and Y. C. Kim. 1995 Studies on the water retention (I). *Korea Tappi* 27(3) : 25~33
5. Lepoutre, P., and R. Alex. 1977. Optical properties and structure of clay-latex coating. *Tappi* 60(11) : 86~91
6. Branston, R. E. 1994. Styrene/Butadien and Acrylic Latices in Paper coating Applications. Coating Binder Short Course : Section 3-2
7. Robert, T. K. 1988. Founamental of latex technology, *Tappi Coating Binders Seminar* : 5~15
8. Ronald, E. H., and D. L. Meyers. 1994. Fundamentals of emulsion polymer technology. Coating Binder Short Course : Section 2-4
9. Van, G. R. 1989. High solids latex coating rheology and performance. *Paper & Timber* 5 : 537~548
10. Yamazaki, K., A. Uchida, K. Toda, and K. Takahashi, 1982. Rotogravure printability and interaction between pigments and latices. Coating conference : 26~35
11. Lee, Y. K. 1997. Studies on the coating structure and coated paper(I) - Effect of ionic groups of latices on the coating structure -. *Mockchae Konghak* 25(3) : 75~82