

유기안료 배합이 도공층의 표면 및 광학적 특성에 미치는 영향

정경모¹ · 원종명 · 이용규[†]

접수일(2012년 5월 10일), 수정일(2012년 5월 24일), 채택일(2012년 5월 29일)

Influence of Organic Pigment Blending on Surface and Optical Properties of Coated Paper

Kyoung Mo Jeong¹, Jong Myoung Won and Yong Kyu Lee[†]

Received May 10, 2012; Received in revised form May 24, 2012; Accepted May 29, 2012

ABSTRACT

The effects of several factors including organic pigment blending and calendering conditions on the surface and optical properties of coated paper were investigated. When clay and calcium carbonate are blended in the ratio of 7 to 3, highest smoothness and relative sediment volume were obtained. When organic pigments were added to the mixture of clay and calcium carbonate, the relative sediment volume did not change significantly. However, when organic pigments were added to calcium carbonate, sheet gloss and smoothness were improved, and showed the better results than that obtained from the mixture of organic pigment and clay. When organic pigment is blended with clay, the particles of organic pigment are buried in the packing structure of coating layer. However, the particle shape of calcium carbonate is quite different from that of clay, and the aspect ratio of calcium carbonate is similar to that of organic pigment. Thus organic pigment particles are not buried and improved effectively the physical characteristics of coating layer. When the hollow sphere pigment was blended, opacity and sheet gloss were improved significantly. Even though the coating color applied was reduced, the similar level of opacity was maintained. Also, if particle size and void volume are increased, gloss is improved, because coating layer is easily transformed in calendering. Therefore, even though lower pressure was applied during calendering, the smoothness of surface of coating layer was improved, and the decrease of void volume in coating layer was reduced, and the quality of coated sheet can be improved.

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

1. 일본 쉐바대학대학원 융합과학연구과 정보과학전공 화상재료과정 특임연구원

† 교신저자(Corresponding author): e-mail: yklee@kangwon.ac.kr

Keywords : Organic pigment, gloss, opacity, relative sediment volume, coated layer, hollow sphere pigment, smoothness

1. 서론

최근 IT 산업의 급속한 발전과 더불어 종이와 사라지는 사회가 도래할 것이라는 견해도 있지만, 실제로 종이의 소비량은 꾸준히 늘어나고 있는 실정이다. 특히, 생활수준의 향상과 소비생활이 다양화됨에 따라 인쇄용 도공지의 소비량이 계속 늘어나고 있다. 또한 IT혁명과 관련해서 새로운 기능에 대한 수요가 늘어나, 잉크젯 인쇄에 대한 대응 이라든지, 고백색도, 고풍택, 경량화, FCO(film coated off set), MFC(machine finished coated) 및 MFP(machine finished pigmented) 등과 같은 새로운 기능을 필요로 하는 지중들이¹⁾ 개발되고 있다. 이러한 가운데 인쇄용지의 경우 경량도공지와 고급도공지라는 양극화 경향으로 나누어져 이것에 대응하기 위하여 각종 도공재료의 개량과 개발이 이루어지고 있다. 이러한 노력의 일환으로 유기안료, 특히 칼렌더 처리 후에도 중공구조가 유지되어 불투명도 및 백색도가 향상되고, 온화한 칼렌더 처리조건에서도 용이하게 평활화될 수 있는 중공형 유기안료의 적용이 도공지 및 도공판지 분야에서 늘어나고 있으며, 구미, 아시아 각국에서도 각종 도공지에 이들의 사용이 늘어나고 있다. 또한 도공지의 광학적 성질 및 인쇄적성은 원지 위에 형성되는 도공층의 공극구조에 의해 영향을 받는다. 도공액의 공극구조는 도공액의 상대침강체적의 측정을 통하여 예측할 수 있으며, 그 정도에 따라 도공지 표면의 피복률과 평활도가 다르게 된다.^{2,3)}

일반적으로 유기안료는 단독으로 사용되는 경우는 없고, 도공지의 광택 및 불투명도 등의 특성을 향상시

키기 위하여 도공지(아트지, 특수지 등)에 일부 사용되며, 이러한 유기안료의 특성을 잘 살리면 경량도공지(LWC), 미량도공(ULWC)지와 같은 분야에도 유용하게 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 유기 및 무기안료의 배합률과 첨가량, 중공형 유기안료의 입자경, 내부 공극률 및 캘린더링 조건 등이 도공층의 표면 및 광학적 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 또한 유기 및 무기안료의 배합 비율을 변화시키면서 도공액의 침강체적을 측정하여, 도공액의 침강체적과 도공지의 물성과의 상관관계를 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

도공원지는 평량 46 g/m²의 시판되는 중성지를 사용하였다. 도공안료 중 무기안료로는 No.1클레이(Kaofine-90, Engelhard사, 미국)와 탄산칼슘(Hydrocarb-90K, Omya) 2종류, 유기안료로는 밀실형 유기안료(DPP 722, UPPC, 한국)와 입자경과 내부 공극률이 다른 3종류의 중공형 유기안료(HP-433, HP-91, HP-1055, Rohm and Haas, 미국)를 사용하였다(Table 1). 바인더는 음이온성 SB라텍스(KSL-207, 금호석유화학)를 사용하였고, 보수제로는 CMC(Finnfix 5, Metsa, Finland)를 사용하였다. 그 외에 분산제(WY-117, 정원화학), 윤활제(Nopcote C-104, Sannopco) 및 요소포름알데히드계 내수화제(Insol-A, 세화산업)를 사용하였다.

Table 1. Physical properties of organic pigments

	Particle size (μm)	Actual solid content(%)	Void volume (%)
Solid type	0.45	50.0	0
Hollow type 1	0.35	36.0	33
Hollow type 2	0.85	27.5	50
Hollow type 3	0.93	26.5	55

2.2 실험 방법

2.2.1 도공액의 배합

안료 100 part에 대해 SB라텍스 10 part, CMC 0.4 part를 배합하여 최종 고형분 농도를 50%로 하였다.

안료의 배합비는 실험 목적에 따라 다음과 같이 변화시켰다.

- 1) 클레이와 탄산칼슘의 비율을 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100으로 하였다.
- 2) 밀실형 및 중공형 유기안료의 배합량을 5 part(즉 무기안료 95 part)로 고정하고, 클레이와 탄산칼슘의 비율을 95/0, 73/22, 47/48, 22/73, 0/95로 변화시켰다.
- 3) 탄산칼슘의 첨가량을 30 part로 고정(즉 클레이 + 유기안료가 70 part)하고, 클레이와 유기안료(중공형 유기안료)의 비율을 67/13 ~ 45/25로 변화시켰다.

2.2.2 도공지 제조와 캘린더링

각 배합 조건으로 조제한 도공액을 원지에 편면 도공 후, 105 °C에서 30 초간 열풍 건조하여 선압 150 kg/cm, 온도 70 °C, 2 nip을 통과시켜 캘린더링을 하였다. 유기안료를 첨가할 때는 선압 120, 170, 220 kg/cm, 온도 40, 70, 120 °C의 조건으로 캘린더링을 실시하였다.

2.2.3 도공지의 물성 측정

백색도 및 불투명도는 Elrepho 3300, 평활도는 Smoothness tester(Bekk type), 백지광택은 Glossmeter를 사용하여 측정하였다.

2.2.4 원심분리법 및 건조법에 의한 도공층 구조 분석

도공액을 원심분리(11,000 rpm, 회전반경 100 mm, 1 hr) 시켜, 침강체적을 안료의 실질체적(계산값)으로 나누어 상대침강체적(relative sediment volume, RSV)을 구했다(원심분리법). 도공액을 알루미늄 접시에 올려서 열풍건조 시킨 후, 형성된 건조 케이크의 무게와 건조 케이크 표면에 마이크로 피펫을 사용하여 물을 떨어뜨려 케이크 표면의 광택이 없어지는 순간 공극 부분에 물이 완전하게 채워졌다고 판단하여 케이크의 중량으로부터 건조법^{4,5)}에 의해 상대침강체적을 구했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 무기 및 유기안료의 배합율과 도공지의 물성

도공층의 주원료로 사용되는 무기안료는 판상 입자인 클레이와 구형에 가까운 탄산칼슘이 있으며 이들을 혼합해서 사용하는 경우가 많다. 여기서 먼저 무기안료로만 이루어진 도공층의 평활도가 이러한 2종류의 안료의 혼합비에 의해서 어떠한 영향을 받는지를 검토하였다. 그 결과, 클레이와 탄산칼슘의 비율이 7:3 일 때 평활도 및 상대침강체적이 최대값을 나타냈다(Fig. 1).

이와 같은 무기안료의 배합률은 도공지의 광택에 영향을 미치는 도공층 표면의 마이크로 크기의 거칠음(micro roughness, 1 μm)을 개선시키는 것 보다는 도공지의 평활도에 영향을 미치는 매크로 크기의 표면구조(macro roughness, 10-20 μm)를 개선하는데 유효하다고 생각된다.⁶⁾

Table 2에 클레이와 탄산칼슘에 밀실형 유기안료를 첨가 했을 때의 도공층의 측정치를 정리하였다. 유기안료는 밀도가 낮기 때문에 그 배합률이 늘어남에 따라 체적이 늘어나기 때문에 무기안료와 유기안료의 배합률이 100/0에서 90/10으로 변화됨에 따라 클레이의 경우 혼합 안료의 체적이 0.677 cm³/g에서 0.702 cm³/g으로 약 2.9% 증가하였다. 이것에 비해 탄산칼슘에 유기안료를 배합한 안료의 체적은 0.593 cm³/g에서 0.605 cm³/g으로 약 14% 증가하여 어떤 안료를 사용하는가

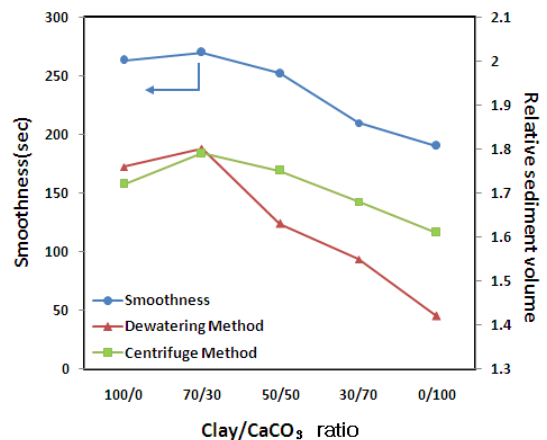


Fig. 1. Influence of Clay/CaCO₃ratio on smoothness of coated paper and relative sediment volume.

Table 2. Pigment and void volume of inorganic and organic pigment mixture

Volume	Pigment (V)		Void (V)		Total (V)	
	100 / 0	90 / 10	100 / 0	90 / 10	100 / 0	90 / 10
Blending ratio						
Clay / SPP ⁺ (cm ³ /g)	0.385	0.444	0.295	0.258	0.677	0.702
CaCO ₃ / SPP (cm ³ /g)	0.370	0.429	0.159	0.176	0.539	0.605

⁺SPP : Solid type plastic pigment

에 따라 체적 변화율이 달라질 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한 이러한 체적의 변화에 의하여 얻어지는 도공층의 두께는 도공지의 표면특성(평활도)과도 밀접한 상관관계가 있는 것으로 보고된 바 있다.⁴⁾

Figs. 2~3은 유기안료의 첨가가 도공지의 광택과 평활도에 미치는 영향을 도시한 것이다. 광택과 평활도 모두 유기안료의 첨가에 의해 크게 향상되었는데 특히 중공 유기안료의 효과가 더 우수한 것으로 확인되었다. 이와 같이 유기안료의 배합을 통하여 광택이 개선될 수 있는 것은 유기안료가 캘린더링 하는 동안에 연화되어 도공층이 쉽게 변형되어 보다 우수한 표면 특성을 얻을 수 있기 때문이다. 그러나 변형 정도는 무기안료의 종류에 따라 다르다는 것이 매우 흥미로운 발견이다. Fig. 4에 무기 및 유기안료의 혼합방법이 도공층의 두께와 평활도 변화에 미치는 영향을 도시하였다. 클레이와 탄산칼슘에 유기안료를 첨가 했을 때와 그렇지 않을 때 체적 증가율에는 큰 차이가 없었지만 평활도는 큰 차이를 보였다. 이것은 유기안료의 열가소성에 의해 도공층의 표면구조가 쉽게 변형되어 캘린더링 효과가 크게 나타난 것과 클레이와 탄산칼슘을 배합하여 도공층이 형성

될 때 안료의 적층구조가 다르게 나타난 때문이라고 사료된다.

비록 절대치는 클레이의 경우 더 높게 나타났지만 광택과 평활도 모두 무기안료로 탄산칼슘을 사용했을 때 유기안료의 첨가 효과가 크게 나타났다. 특히 평활도의 경우 탄산칼슘 배합량이 많을 때 효과가 큰 것을 알 수

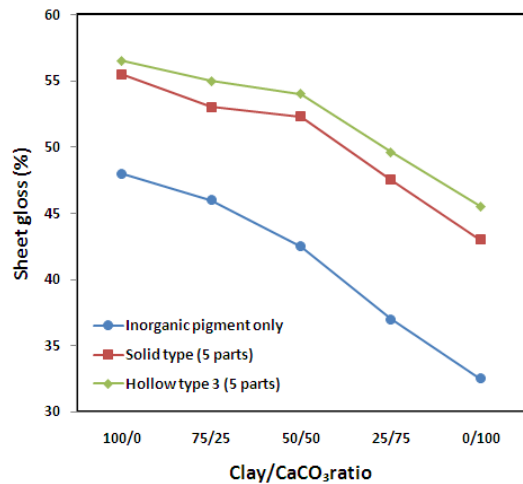


Fig. 2. Influence of organic pigment on sheet gloss.

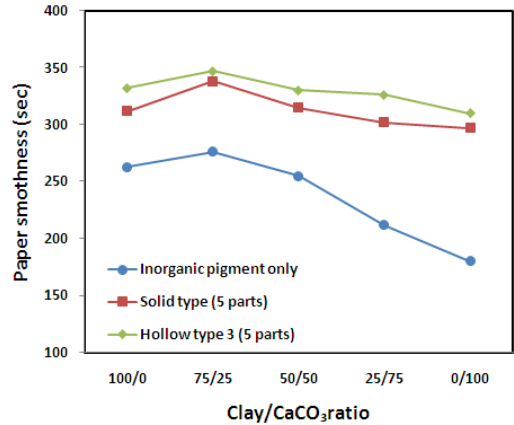


Fig. 3. Influence of plastic pigment on smoothness.

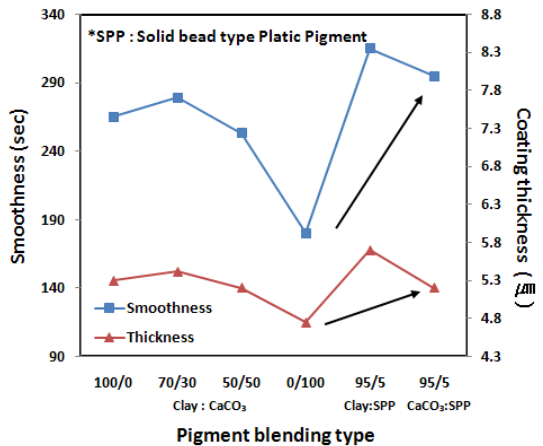


Fig. 4. Effect of pigment blending method on the coating thickness and smoothness.

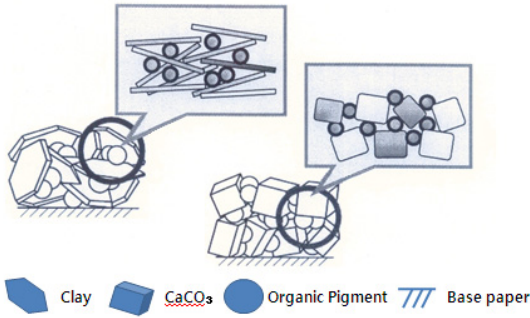


Fig. 5. Basic concept of pigment packing structure on the mineralbase coating layer.

있었다. 유기안료의 첨가 효과가 이와 같이 클레이와 탄산칼슘에 따라 다르게 나타나는 것은 도공층의 적층 구조가 형성될 때 이들의 역할이 다르기 때문이라고 생각된다. 즉 클레이와 유기안료가 혼합되었을 경우 유기안료의 상당 부분이 도공층의 적층구조 속으로 매몰되어 크게 기여를 하지 못하는 반면에 탄산칼슘의 경우에는 클레이에 비하여 보다 3차원적인 입자 형태를 지니고 있어서 도공층 구조 속으로 매몰되기보다는 탄산칼슘 입자사이의 공간을 채워줌으로써 도공층의 평활도 개선에 보다 많이 기여하기 때문이라고 생각된다(Fig. 5). 중질탄산칼슘은 가격이 저렴할 뿐만 아니라 도공액의 유동성이 우수하여 생산성이 높기 때문에 사용량이 계속 늘어나고 있지만, 도공지의 평활도와 광택이 클레이보다 낮다고 하는 결점이 있다. 이러한 결점을 해결하는 방법으로 유기안료의 첨가가 유효할 것으로 사료된다.

Fig. 3에 도시된 바와 같이 2종류의 유기안료 가운데 중공형 유기안료의 효과가 약간 우수한 것으로 나타났다. 원래 중공형 유기안료는 광산란 능력이 크기 때문에 도공층의 불투명도를 향상시키는 효과가 기대되었지만, 본 연구를 통하여 평활도와 광택을 향상시키기 위한 수단으로 밀실형 유기안료보다 유용하게 사용될 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이것은 동일한 켈터링 조건에서도 중공형 입자가 변형되기 쉽고, 도공층을 유동화 시키기 쉽기 때문이라고 사료된다.

3.2 도공액의 침강체적과 도공층의 구조

원심분리법과 침강체적법을 사용하여 클레이와 탄산칼슘을 배합한 도공액에 유기안료를 첨가 했을 때 도

Table 3. RSV measured by centrifuging and dry cake methods

	Clay : SPP(V)		CaCO ₃ : SPP(V)	
	100 / 0	90 / 10	100 / 0	90 / 10
Centrifuging Method	1.72	1.67	1.61	1.60
Dry cake Method	1.76	1.58	1.43	1.41

공층 구조에 어떠한 영향을 미치는지 검토하였다 (Table 3). 원심분리 방법으로 얻은 RSV 값에서 알 수 있듯이 클레이에 유기안료를 첨가 했을 때 4.3 %의 공극율의 감소를 나타냈는데, 탄산칼슘은 1.1 %만 감소하였고, 클레이에 비해 상대적으로 작은 것을 알 수 있다.

Fig. 6에 도시한 바와 같이 원심분리법으로 침강체적을 측정할 경우 무기안료와 유기안료의 비중의 차이에 의해 층 분리가 생기기 때문에 이 방법으로 측정된 값으로 도공층의 적층구조를 설명하기에는 구조적인 면에서 한계가 있다. 이것에 비해 건조 케이크 법은 Fig. 7의 모식도와 같이 (A) 유기안료 및 무기안료가 잘 혼합되어 있고, (B) 건조과정에서 침전 및 증발과정을 거쳐, (C) 최종 케이크 층이 형성된다. 이와 같이 건조 케이크 법이 적용될 경우 인위적인 힘이 훨씬 적게 가해지고, 실제 도공층의 부동화 및 건조와 유사한 조건이 적용됨으로써 원심분리법으로 얻은 결과보다 실제의 도공층에 가까운 구조가 얻어질 수 있다고 생각한다. 이 결과로부터 무기 및 유기안료를 90/10의 비율로 배합한 경우, 클레이를 배합한 건조 케이크는 공극률이 15%인

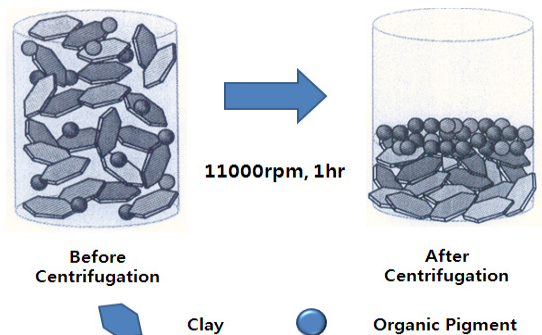


Fig. 6. The Schematic diagram of sedimentation by centrifuging method.

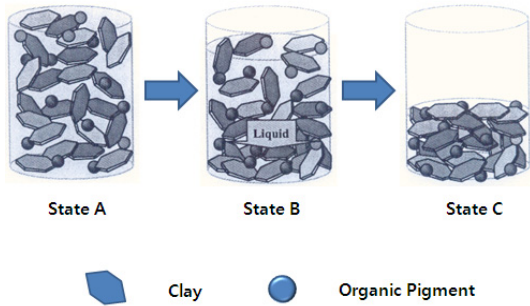


Fig. 7. The Schematic diagram of sedimentation by dry cake method.

반면에 탄산칼슘은 3.3%를 나타내 공극률의 변화가 적은 것을 알 수 있다(Table 3). 즉 원심분리법, 건조 케이크 법 둘 다 탄산칼슘에 유기안료를 첨가 했을 때 공극률의 변화에 미치는 영향이 미미한 반면, 클레이의 경우 첨가한 유기안료가 클레이에 의해 형성된 공극을 채워줌으로써 유기안료 첨가에 의해 공극률이 상대적으로 크게 감소되는 결과를 가져온 것으로 사료된다.

3.3 중공형 유기안료의 입자경 및 내부 공극율과 도공지의 물성

3.3.1 도공지의 광학적 특성에 미치는 영향

Fig. 8은 중공형 유기안료가 도공지의 불투명도에 미치는 영향을 나타내고 있다. 도공량이 일정한 경우(8 g/m²), 입자경이 크고, 내부공극률 높은 Type-3의 중공

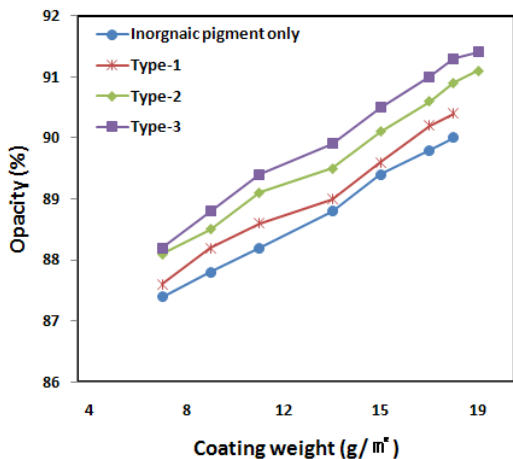


Fig. 8. Influence of hollow sphere pigment on opacity.

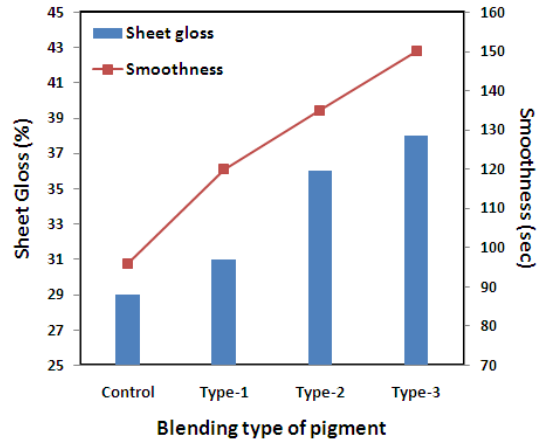


Fig. 9. Influence of hollow sphere pigment on sheet gloss and smoothness (coating weight : 7 g/m²).

형 유기안료가 가장 양호한 불투명도를 나타냈다. 경량화 면에서 살펴보면, 무기안료만 사용했을 경우 12 g/m²의 도공량에 해당하는 물성 값이 Type-3의 중공형 유기안료를 사용하면 7 g/m²의 도공량으로도 얻을 수 있다. 이와 같이 중공안료를 첨가하면 폴리머 층과 공기층의 계면에서 반사광과 굴절광에 의한 광산란 능력이 커지기 때문에 불투명도가 개선된다. 이상과 같은 원리를 이용하여 중공형 유기안료를 무기안료와 함께 사용함으로써 적은 도공량으로도 일정 수준 이상의 불투명도를 유지할 수 있었다. 또한 중공형 유기안료를 첨가한 경우, 무기안료 단독 또는 밀실형 유기안료 혼

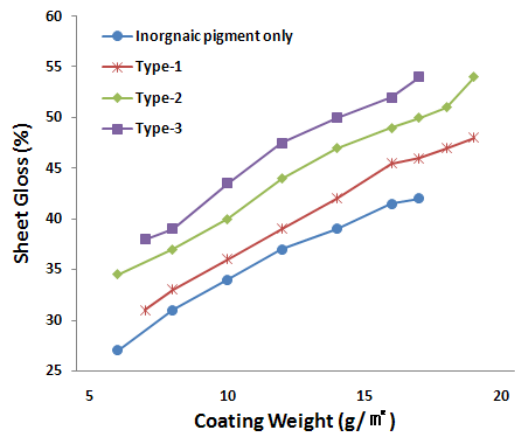


Fig. 10. Influence of hollow sphere pigment and coating weight on sheet gloss.

합사용 시보다 표면 평활성과 백지광택의 개선효과가 컸으며, 입자경 및 내부공극률이 증가하면 평활성과 광택이 증가하였다(Fig. 9). 또한 유기안료를 첨가하지 않은 경우, 15 g/m² 도공량에서 얻을 수 있는 광택도를 Type-3의 중공형 유기안료를 사용하면 약 7 g/m²의 도공량에서 얻을 수 있어 도공지의 경량화에 유효할 것으로 판단된다(Fig. 10).

3.3.2 도공지의 캘린더링 조건이 미치는 영향

Fig. 11에 도시한 바와 같이 캘린더링 압력과 온도가 높아질수록 도공지의 광택도는 개선되지만, 불투명도는 반대로 떨어지기 때문에 캘린더링 조건은 목적에 따라 적절하게 조절할 필요가 있다. 캘린더링 압력을 120 kg/cm에서 170 kg/cm으로 올릴 경우에는 광택도의 변화가 크게 나타났지만, 캘린더링 압력을 170 kg/cm에서 220 kg/cm으로 올릴 경우에는 광택도의 변화가 상대적으로 적은 것을 관찰할 수 있었다. 불투명도는 캘린더링 온도가 40 °C 일 때 가장 양호하였고, 광택도는 120 °C 일 때 가장 높았지만 제품 물성의 균형 및 에너지 이용의 효율성 등을 고려하면 70 °C 전후가 좋을 것으로 판단된다. 또한 입자경 및 내부공극률이 증가하면 캘린더링 시 변형이 용이하게 되어 광택이 향상되기 때문에 더욱 온화한 캘린더링 조건에서도 도공층 표면의 평활도가 개선될 수 있었으며, 도공층 내부의 공극률 감소를 억제시켜 도공지의 품질향상이 가능하였다.

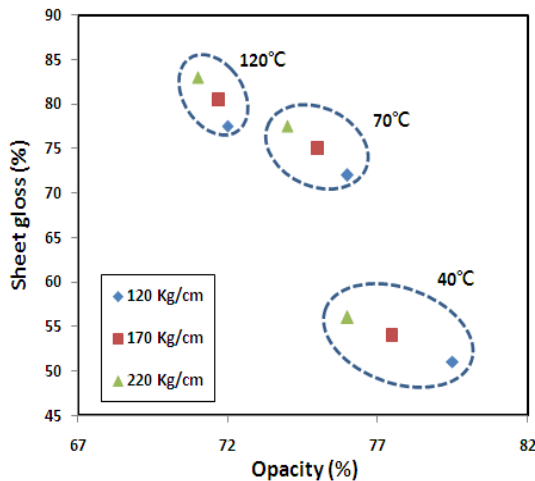


Fig. 11. Influence of calendaring condition on sheet gloss and opacity.

4. 결론

유기안료를 혼합한 경우 클레이와 탄산칼슘의 비율이 7/3 일 때 평활도가 가장 높게 나타났고, 상대침강체적도 이때 최대였다. 안료의 혼합률에 따른 체적의 변화를 계산한 결과, 클레이와 탄산칼슘에 유기안료를 첨가한 경우와 그렇지 않은 경우 체적의 변화에는 그다지 큰 차이가 없었지만, 실험 결과로는 클레이 보다 탄산칼슘에 유기안료를 첨가한 쪽이 광택의 개량이 양호하였고, 평활성은 큰 차이를 보였다. 이것은 유기안료의 열가소성 이외에 형성된 도공층의 적층구조가 다르기 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

탄산칼슘은 일반적으로 도공지의 평활성과 광택이 클레이 보다 낮은 결점이 있지만, 탄산칼슘에 유기안료를 적용하면 도공지의 품질향상, 원가절감 및 생산성을 향상시킬 수 있는 가능성을 시사하고 있다.

중공형 유기안료를 사용하면 불투명도가 크게 향상되지는 않았지만 적은 도공량으로 일정한 불투명도를 유지할 수 있었다. 또한, 입자경 및 내부공극률이 증가하면 캘린더링 시 도공층이 용이하게 변형되어 광택이 향상되어 더욱 온화한 캘린더링조건으로도 도공층 표면의 평활도를 개선하는 것이 가능하였으며, 도공층내의 공극률 감소를 억제시켜 도공지의 품질향상을 가능하게 하였다.

인용문헌

1. Kenjo, M., An overview of the paper coating technology in the world, J. Japan TAPPI, 54(8):53-72 (2000).
2. Lee, Y.K., Park, K.J. and Jeong, K.M., Studies on the application of high-gloss plastic pigment for paper coating(I)-Effect of the type plastic pigment on the quality of coated paper, J. Korea TAPPI, 32(3): 32-38(2000).
3. Lee, Y.K. and Jeong, K.M., Studies on the application of high-gloss plastic pigment for paper coating (II)-Effect of mixing ratio of pigment on the packing structure and optical properties of coated paper, J. Korea TAPPI, 32(4):41-48 (2000).
4. Jeong, K.M., Lee, Y.K., Influence of organic pigment

- addition on surface properties of coating layer, J. Korea TAPPI, 36(2):47-53 (2004).
5. MacGuan, I.C., Relative sediment volume-A method for predicting pigment particle agglomeration, J. TAPPI, 49(7):61A (1996).
6. Lepoutre, P. and Means, G., Supercalendering and coating properties, J. TAPPI, 61(11):85-87 (1978).