

## 종이 도공용 라텍스의 界面 및 流動特性에 관한 研究\*1

李 鎔 奎\*2

# Interfacial and Flow Properties of Latices for Paper Coating\*1

Yong-Kyu Lee\*2

### ABSTRACT

The flow properties of binder latices for paper coating were investigated, together with dynamic viscoelastic properties of latex films and electron micrographs of latices, under various conditions. The amphoteric latex, binder-pigment latex and anionic latex were used in this work. The amphoteric latex has both anionic and cationic functional group on its surface. The binder-pigment with a core-shell structure has dual functions : plastic pigment and binder.

The low-shear viscosity of binder latices and clay slurry were measured with Brookfield viscometer. At low-shear rates, the viscosity decreased with increasing particle size of latex.

On the amphoteric latex surface, the carboxyl groups are assumed to be fully dissociated over the region of pH 9~12, but the density of negative groups seems to be increased because of the gradual decrease in the degree of dissociation of amino groups. Since the apparent particle size of latex increases with surface charge, the electroviscous effect can be observed. On the anionic latex surface, the charge density is assumed to be nearly constant above pH 8. However, below pH 8 the coagulation of particles could be observed probably because of the decrease in the charge density.

*Keywords* : Flow properties, binder-latex, amphoteric latex, binder-pigment latex, anionic latex, plastic pigment, core-shell structure

### 1. 緒 論

도공액은 안료, 라텍스 및 수용성 폴리머등의 각종 첨가제로 구성되는데, 이중 라텍스는 도공액의 주성분인 안료간의 접촉이나 안료입자를 原紙面に 結合시키는 목적으로 사용된다. 이러한 라텍스는 도공액의 流動特性 뿐만아니라 도공지의 물

성, 인쇄적성에도 커다란 영향을 미치고 있어 도공용 원료중에서도 아주 중요한 위치를 차지하고 있다<sup>1)</sup>.

또한, 도공지 제조공정에서 이러한 라텍스의 콜로이드 및 界面化學的 性質, 化學的 安定性, 機械的 安定性이 작업적성에 큰 영향을 주고 있다. 특히, 최근에 코터(coater)의 작업속도가 고속화됨

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

본 논문은 1993년 일본 펄프종이 기술협회 학술상 및 인쇄국 조양회상 수상 논문의 일부임.

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

에 따라 높은 전단속도하에서 도공액의 流動特性이 중요시 되고 있으며, 이러한 도공액의 流動特性은 도공지의 품질에도 큰 영향을 미친다. 블레이드 코터(blade coater)에서 도공액의 流動特性과 스트리크(streak)의 발생과 관련이 있어 팽창성(dilatant) 유동의 경우, 스트리크가 발생하기 쉽다고 알려져 있다<sup>2)</sup>. 이와같이 도공면의 품질과 도공액의 流動特性과의 관계를 조사하기 위해서는 실제 코터의 전단속도에 가까운 조건에서 측정하는 것이 중요하다.

지금까지 도공액의 流動特性에 관한 연구보고<sup>3-6)</sup>는 많이 있었지만 도공액의 流動特性에 크게 영향을 미치는 라텍스 자체의 流動特性에 관한 보고는 극히 드물기 때문에 본 연구에서는 중이도공용 라텍스 자체의 流動特性에 관한 기초 자료를 얻기 위하여 실험을 하였다.

또한, 도공층에서 안료의 접착제 역할을 하는 중이도공용 라텍스의 界面化學의 特性을 조사하고, 라텍스 에멀전의 流動特性과 이것에 영향을 미치는 각종 인자를 검토하여 도공액의 分散 安定性과 流動特性과의 관계를 검토하였다.

## 2. 材料 및 方法

### 2. 1 試料

라텍스 시료는 표면에 음이온성 및 양이온성의 두가지 관능기를 갖고 있는 兩性 라텍스, 음이온성 라텍스 및 core /shell의 二層構造를 갖고 있어 안료와 바인더의 兩機能을 갖고 있는 binder-pigment 라텍스를 사용하였다<sup>7)</sup>. 이들 세 종류의 라텍스의 물성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physical properties of latices.

Sample	Solid content (%)	pH	Viscosity(cps)		Particle size (Å)
			30rpm*1	8,800rpm*1	
Amphoteric latex(K3)	50.33	8.5	75.6	13.5	1,450
Binder-pigment latex(BP)	50.13	7.0	23.5	13.8	3,600
Binder-pigment latex(BP2)	50.35	8.5	47.23	12.1	1,400
Binder-pigment latex(BP6)	50.24	7.0	41.2	9.85	2,000
Anionic latex(F14)	50.92	8.0	74.2	15.5	1,500

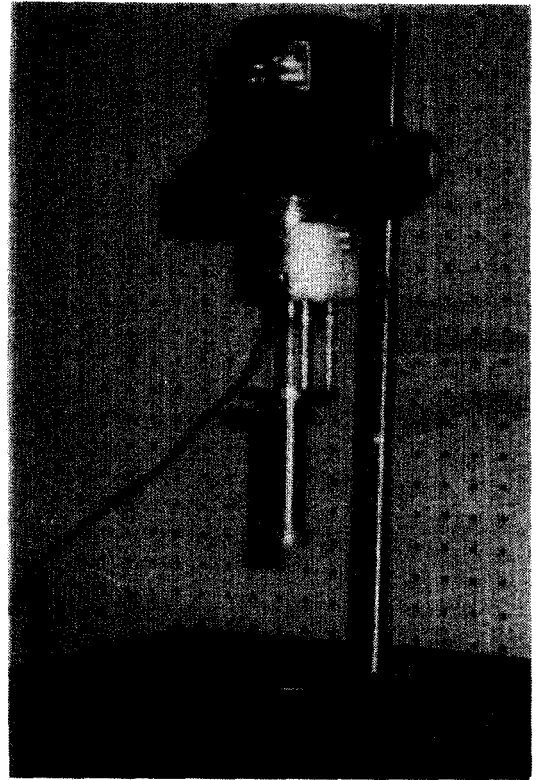
\*1 Brookfield viscometer \*2 Hercules viscometer

### 2. 2 라텍스 필름의 調製 및 動的 粘彈性 測定

테프론시트 위에 라텍스 에멀전을 캐스트(cast)하여 길이 3.72 cm, 폭 0.237 cm, 두께 0.074 cm의 라텍스 필름을 조제하고, 50 °C에서 6 시간 이상 진공건조한 후 直讀式 動的 粘彈性 測定器(Rheovibron : Model DDV-II-B)를 사용하여 주파수 110 Hz에서 측정하였다.

### 2. 3 粘度 測定 및 電子顯微鏡 觀察

소량 샘플 어댑터를 부착한 B型 粘度計를 사용하여 점도를 측정하였다(Photo. 1). 또한, 라텍스 입자의 관찰은 먼저 osmium tetroxide를 사용하여 고정 처리하여 라텍스 입자를 경화시킨 다음에 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다<sup>8)</sup>.



Pho. 1. Bookfield viscometer.

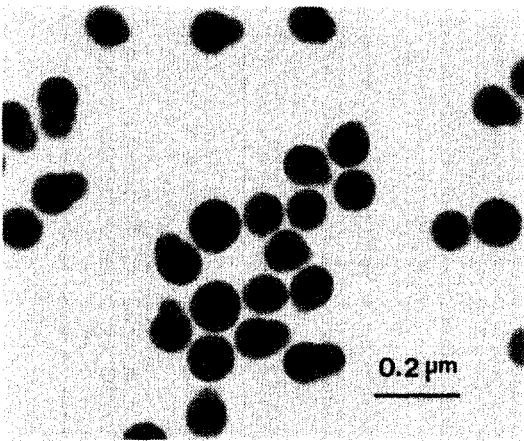
### 2. 4 라텍스의 제타 電位 測定

제타 전위는 Pen Kem System(Pen Kem Co., Ltd.)을 사용하여 측정하였다. 라텍스 분산액의 pH는 0.1 N HCl과 0.1 N KOH로 pH 3~pH 10의 범위로 조절하면서 측정하였다.

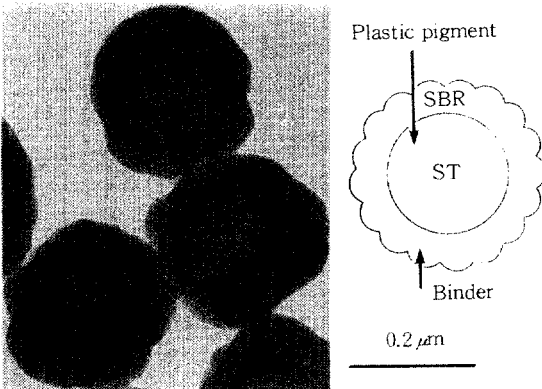
### 3. 結果 및 考察

#### 3.1 電子顯微鏡에 의한 라텍스 粒子的 觀察

Photo. 2 및 Photo. 3 은 라텍스를 osmium tetroxide( $OsO_4$ )로 고정 처리하여 입자를 경화시킨 상태를 나타내는데, 고정 처리에 의해 라텍스 입자가 製膜性을 잃어 입자의 원형을 그대로 유지하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 특히 Photo. 3으로부터 binder-pigment 라텍스는 core/shell 구조를 갖고 있다는 것을 추측할 수 있다.



Pho. 2. TEM micrograph of amphoteric latex.



Pho. 3. TEM micrograph and schematic view of binder-pigment latex.

#### 3.2 라텍스의 제타 電位

음이온성 및 兩性 라텍스의 pH에 의한 제타 전위(zeta potential)의 변화를 Fig. 1 에 나타내었다.

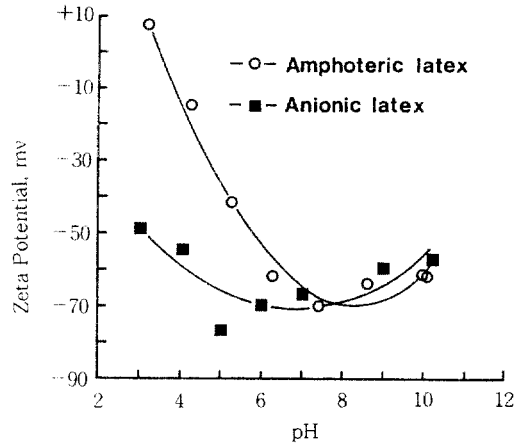


Fig. 1. Effect of pH on zeta potential of anionic and amphoteric latex.

음이온성 라텍스는 전 범위에서 (-) 電荷를 나타내고 있지만, 兩性 라텍스는 pH가 낮아지게 되면 (+)의 電荷를 나타낸다. 즉 음이온성 라텍스의 경우 pH 5 이상의 영역에서는 제타 전위의 값이 약간 높게 되지만, pH 5 이하에서는 라텍스 표면의 電荷密度가 감소하기 때문에 제타 전위의 값이 저하된다.

兩性 라텍스의 경우는 pH 6.28 이상에서 거의 일정한 값을 나타내어, 음이온성 라텍스와 거의 같은 값이었지만, pH 6.28 이하에서는 아미노基의 解離가 진행되어 제타 전위의 값이 낮아져 pH 3.19 이하에서는 부호가 반대로 되어 제타 전위가 (+)로 된다<sup>10)</sup>.

#### 3.3 라텍스 필름의 動的 粘彈性

Fig. 2 는 음이온성 및 兩性 라텍스로 제조한 필름의 動的 粘彈性을 나타내는데, 일반적으로 라텍스 폴리머는 熱可塑性이기 때문에 그 彈性率은 온도에 의존한다. Fig. 2 에 나타난 바와 같이 低溫에서 貯藏 彈性率( $E'$ )이 약  $10^{10}$  dyne/cm<sup>2</sup>의 유리상태로 존재하고 있던 폴리머가 온도가 상승함에 따라 차츰 軟化되어 유리전이온도( $T_g$ )에 가까워질수록 작은 溫度變化에 대해서도 彈性率이 급격하게 변화한다. 즉 損失 彈性率( $E''$ )의 피크 위치로부터 兩性 라텍스는 25 °C, 음이온성 라텍스는 17 °C 부근에  $T_g$  를 갖고 있음을 알 수 있다.

이러한 라텍스의 유리전이온도( $T_g$ )는 그라비아 인쇄적성에 중요한 종이의 뻣뻣이(stiffness)와 관

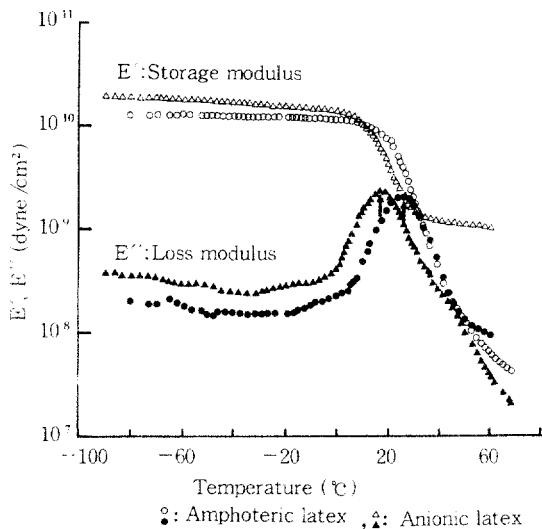


Fig. 2. Dynamic mechanical data of amphoteric and anionic latex.

계가 있다. 예를들면, Tg 를 낮게하면 그라비어 인쇄적성, 도공지의 광택등은 향상되지만, 반대로 폴리머의 粘着性이 높게되어 도공지를 수피칼렌더링할때 물 표면을 오염시킨다든가 도공지의 표면 강도에 영향을 미치게 되므로 각 용도에 알맞는 Tg 를 갖도록 주의할 필요가 있다.

### 3. 4 낮은 剪斷速度에서의 流動特性

#### 3. 4. 1 라텍스의 粒子經 및 温度의 影響

Fig. 3 은 라텍스의 粒子經이 다른 세종류의 binder-pigment 라텍스의 고형분 농도와 점도의 관계를 나타낸다<sup>11)</sup>. 먼저 고형분 농도가 54 % 부근에서부터 점도가 급격하게 상승되고 있지만, 상당히 高濃度 하에서도 粘度가 낮은 것을 알 수 있다. 또한 라텍스의 점도에는 粒子經이 큰 영향을 미치며, 같은 固形分 濃度에서 비교하면 粒子經이 큰 쪽이 粘度가 낮은 것이 관찰된다.

일반적으로 粒子間에 相互作用이 없는 分散系의 점도는 입자경이나 그 분포에 관계없이 粒子의 有效體積의 容積分率 만의 함수로 되어 Einstein의 점도식 (1)을 따르게 된다.

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi) \dots\dots\dots(1)$$

$\eta$ : 分散系의 점도,  $\eta_0$ : 分散媒의 점도,

$\phi$ : 容積分率

또한 單分散 라텍스의 점도를 有效體積  $V_{eff}$ 로

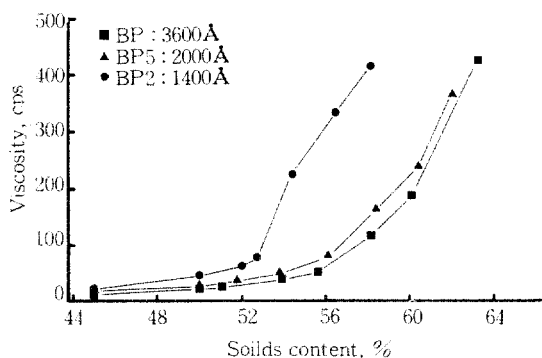


Fig. 3. Low-shear viscosities vs. solid contents of binder-pigment latices (Brookfield viscometer, 30rpm).

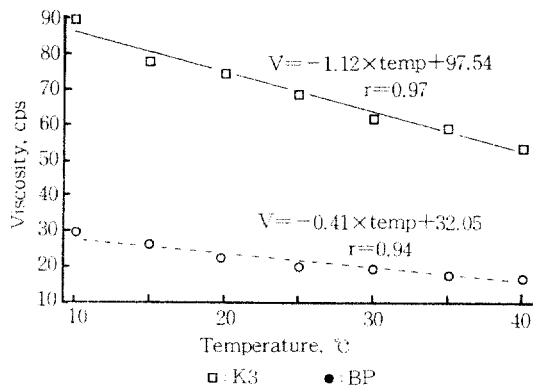


Fig. 4. Relationship between temperature and viscosity of latices(Brookfield viscometer, 30 rpm).

나타낸<sup>11)</sup> Mooney와 Krieger-Dougherty가 제안한 식이 있는데, 이 식을 이용하면 粒子經이 증가하면 점도가 감소하는 것을 論理的으로도 예측할 수 있다.

$$V_{eff} = V(1 + 6 \Delta / D) \dots\dots\dots(2)$$

$\Delta$ : 전기 이중층의 두께, D: 입자의 직경

Fig. 4 는 兩性 라텍스와 binder-pigment 라텍스의 온도와 점도와의 관계를 나타낸 것이다<sup>11)</sup>. 온도와 점도는 직선적인 관계가 있어, 온도가 상승하면 兩性 라텍스(K3)와 binder-pigment 라텍스(BP)의 점도는 그림에서 나타난 회귀 방정식에 의해 감소된다.

또한 兩性 및 binder-pigment 라텍스의 전단속

도와 전단응력의 관계를 나타내는 流動曲線의 경우에 있어서, 전단응력은 온도에 의존하여 온도의 상승과 함께 전단속도가 클수록 점도가 저하하는 것을 알 수 있다<sup>11)</sup>.

### 3. 4. 2 官能基의 解離度와 分散系의 安定性

라텍스 表面에 존재하고 있는 官能基의 解離度가 分散系의 安定性에 미치는 영향을 검토하기 위하여 酸(HCl) 또는 알칼리(NaOH)를 사용하여 pH를 변화시키면서 점도를 측정하였다(Fig. 5)<sup>11)</sup>.

兩性 라텍스의 경우, pH 9~12 정도의 영역에서는 카복실기가 완전하게 해리되고 아미노기의 解離度가 차츰 저하되기 때문에, 系 전체의 (-) 電荷密度가 증가되어 전기 이중층의 두께가 증대하여 점도가 상승하게 된다. 음이온성 라텍스의 경우는 pH 8 이상의 영역에서 電荷密度가 거의 일정하게 되는 것을 알 수 있고, 또한 pH 8 이하에서는 電荷密度의 감소에 의해 반발력이 감소되기 때문에 van der waals의 引力에 의해 凝集이 발생한다.

兩性 라텍스의 경우, pH 9~12의 영역에서 카복실기가 완전하게 解離하고, 또한 아미노기의 解離度가 차츰 저하되는 것에 의해 전체적으로 (-)의 電荷密度가 증가하고 그 결과로 전기 이중층의 두께가 증대하기 때문에 외관상의 입자경이 크게 되어 점도가 높게 된다고 위에서 설명하였는데 좀 더 검토를 해보고자 한다.

Einstein의 점도식 (3)을 변형하면 固形分 濃度 50%에서는 식 (4)와 같이 되어 有效半徑의 3승에 비례하게 된다. 예를들면, 有效半徑이 1.6 배 정도로 되면 점도는 약 3 배 정도로 된다는 것을 알 수 있지만, 실제 라텍스 表面의 카복실기의 解離에 의해 라텍스의 有效半徑이 1.6 배 정도 증가할 수

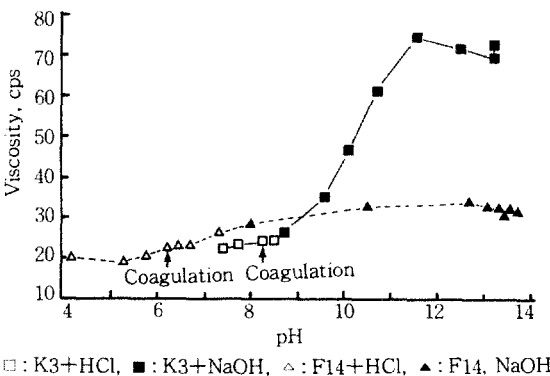


Fig. 5. Relationship between pH and viscosity of latices(Brookfield viscometer, 30 rpm).

있다고 사료된다.

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5 \phi) \dots\dots\dots(3)$$

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5 \phi_0 a^3) \dots\dots\dots(4)$$

$\eta$  : 分散系의 점도,

$\eta_0$  : 分散媒의 점도

$\phi$  : 容積分率,

$\phi_0$  :  $r = r_0$ 일때의 容積分率

Fig. 6에 나타내는 바와 같이 Einstein식으로 有效半徑의 증가가 점도에 어느정도 반영되는지를 계산해보면 希薄溶液에서는 有效粒子徑이 증가해도 점도는 그다지 증가하지 않지만, 본 실험에서 사용한 라텍스와 같이 固形分 濃度 50%의 高濃度에서는 有效粒子徑이 조금만 증가해도 有效體積이 크게 되어 점도가 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 7 은 클레이 슬러리와 도공액의 점도와 pH와의 관계를 나타낸 것이다<sup>11)</sup>. 일반적으로 클레이 粒子의 結合方式은 점도거동에 영향을 미치게 되는데, pH가 낮아지면 (-) 電荷의 단면과 (+) 電荷를 띠는 表面이 서로 연결되어 edge-face型의 結合이 일어나므로 粒子의 有效體積이 증가하여 점도가 상승한다. 그러나 pH가 상승하게 되면 단면과 表面에 OH<sup>-</sup>基의 吸着이 일어나고, 表面의 (-) 電荷가 증가하여 粒子間의 반발력이 크게 되어 edge-face型의 結合이 파괴되고, 1차 粒子로 分散되기 때문에 점도가 낮아진다.

또한, 兩性 라텍스를 배합한 도공액의 경우에는 pH 7.25 부근에서 응집이 발생하여 그 이하에서는 점도 측정이 불가능하게 된다. 이것은 라텍스 입자

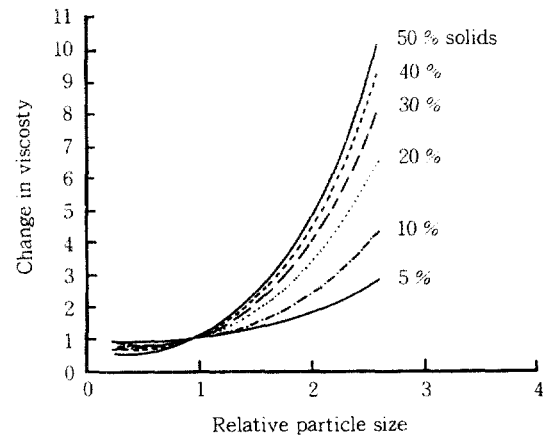


Fig. 6. Dependence of particle size on viscosity in spherical particle monodispersion.

## 謝 辭

본 연구를 수행함에 있어 도움을 주신 동경대학의 F.Onabe 교수와 M.Usuda 교수에게 감사드립니다. 또한 라텍스 시료를 제공해 준 Nippon Zeon(株) 여러분께 감사드립니다.

## 參 考 文 獻

- Landes, C. G. and L. Kroll. Synthetic Binder in Paper Coating. Monograph No. 37. TAPPI Press
- Hamaguchi, C. 1988. Recent developments of SB latexes for paper coating. *Japan Tappi* 42(7):12~22
- Gilder, R. V. 1989. High solids latex coating rheology and performance. *Paperi ja Puu*. 71(5):39~45
- Green, B. W. and A. S. Reader. 1974. Electrokinetic and rheological properties of calcium carbonate dispersions used in paper coatings. *Tappi* 57(5):101~106
- Alience B. 1987. The effect of latex on flow behavior and optical properties of pigment blends of clay and calcium carbonate. *Tappi* 70(8):95~99
- Alince, B. and P., Lepoutre. 1983. Flow behavior of pigment blends. *Tappi* 66(11):57~60
- Miyamoto, K., 1988. The Technological progress of latexes for paper treatments. *Annals of the high performance paper society*. No. 27:48
- 加藤嵩一. 1967. 耐衝擊性プラスチック, とくに ABC 樹脂の電子顯微鏡的構造(I). *プラスチック* 18(4):1~7
- Lee, D. I. and A. S., Reader. 1972 Coating Conference preprints, TAPPI Press
- Y. K. Lee, F. Onabe, M. Usuda and K. Miyamoto. 1992. Properties of coating colors containing amphoteric latex. *Japan Tappi* 46(8):79
- Lee, Y. K., F. Onabe, M. Usuda and K. Sato. 1991. Interfacial & viscoelastic properties of binder latices. *Japan Tappi* 45(6):55

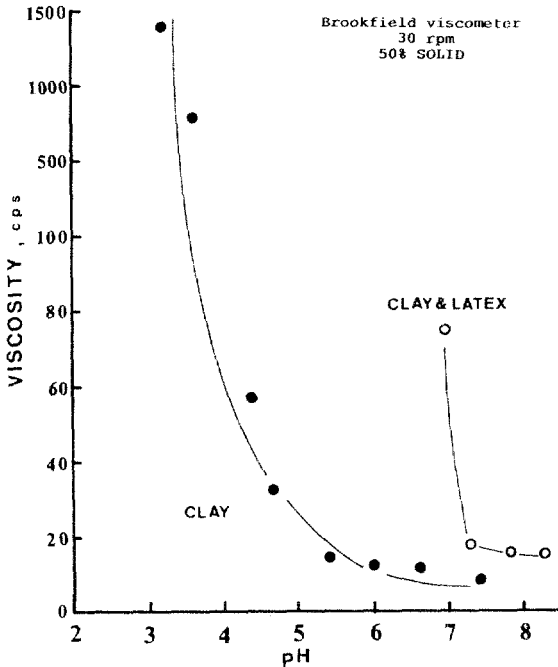


Fig. 7. Viscosity of clay and clay-amphoteric latex mixture(ratio 100/20) as a function of pH.

表面의 電荷密度가 낮아져 클레이와 결합하기 때문으로 사료된다.

## 4. 結 論

兩性 라텍스는 pH 9~12의 영역에서 카르복실기가 완전하게 해리되지만, 아미노기의 解離도가 차츰 낮아지게 되어 전체의 (-) 電荷密度가 차츰 높아진다. 이것에 의해 表面電荷가 증가하게 되면 외관상의 粒子經도 증가하게 되어 電氣粘性效果에 의해 점도가 상승하게 된다. 음이온성 라텍스의 경우는 pH 8 이상의 영역에서 電荷密度가 거의 일정하게 되고, pH 8 이하에서는 電荷가 감소되기 때문에 반발력이 감소되어 응집이 발생한다.

또한 兩性 라텍스는 알칼리 쪽에서는 카르복실기가 완전하게 해리하여 電荷密度가 거의 일정한 (-) 값을 나타내고, 中性에서 酸性 쪽으로 갈수록 아미노기의 解離가 진행되어 電荷가 역전된다. 이와같이 兩性 라텍스의 表面電荷가 pH에 의해 반전된다고 하는 특성을 이용하면 도공액의 레올로지 특성 및 콜로이드적인 성질을 조절할 수 있을 것으로 사료된다.