Journal of Korea Tappi
Vol. 29, No. 3, 1997
Printed in Korea

도공액의 보수성에 관한 연구(제 4 보)[*1]

- 알칼리 반응형 보수 · 유동성 개량제의 합성 -

이용규[*2] · 엄기용[*2]

A study on the Water Retention of Coating Colors (Ⅳ)[*1]

—Synthesis of Alkali Sensitive Water Retention and Rheology Modifiers—

Yong-Kyu Lee[*2] · Ki-Yong Eum[*2]

Natural water-soluble polymers such as starch, casein and carboxy methyl cellulose(CMC) have been limited in their uses. However, the proper water retention of coating colors can not be obtained without addition of these polymers. Furthermore, the coating runnability and the physical properties of coated paper were not also satisfied. Therefore, the objective of this study was to synthesize the water retention and flow modifiers which can improve the water retention and flow properties of coating colors. We have measured physical properties of flow modifiers and coating colors which included flow modifiers.

The viscosity of flow modifiers was very low at acid pH, and rapidly increased at about pH 7, and gradually reached to equilibrium at alkali pH. Such an increase comes from the molecular weight of flow modifiers and the amount of acrylic and methacrylic acids. The viscosity of coating color containing the flow modifiers was lower than that containing CMC. However, both of them had little difference in water retention. The water-phase viscosity of synthetic modifier containing coating color was either higher or similar compared to that of CMC containing coating color. The high shear viscosity of coating colors was low. Therefore, it can be concluded that the synthetic flow modifiers are very useful for improvement of flow properties and water retentions.

※1. 본 논문은 1996년도 산학협동재단 연구비에 의해 수행되었음.

※2. 강원대학교 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forestry, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Korea)

1. 서 론

최근 도공지의 제조 조건 및 인쇄품질에 대한 소비자의 요구가 날로 높아지고 있다. 이러한 요구조건을 충족시키기 위하여 도공액의 고농도화, 고속도공, 경량도공 및 솔 바인더 배합법 등의 연구가 진행되고 있으며, 또한 도공방식 및 각종 도공 소재에 대한 연구도 활발하게 이루어지고 있다. 이와 같은 기술적인 과제를 해결하기 위하여 도공공정이나 인쇄품질에 커다란 영향을 미치는 천연계 폴리머(카제인, CMC, 전분 등)의 첨가량을 대폭 줄이는 배합방법이 증가하고 있다. 그러나 천연계 폴리머의 첨가량을 줄이면 도공액의 보수성이 떨어져 경우에 따라서는 유동성이 저하되어 도공적성이나 도공지의 품질에 문제가 생기는 경우가 많이 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 새로운 고성능의 유동성 개량제(점성조정제, 보수제)의 개발이 요구되고 있으며, 이들이 갖추어야할 성능 또한 다양해지고 있다[1~5].

미국에서는 1980년경부터 이러한 요구가 증가하기 시작하여 종래의 HEC (hydroethyl cellulose), CMC(carboxy methyl cellulose), 알긴산나트륨(sodium alginate) 등의 천연계 폴리머로는 만족시킬 수 없는 성질 즉, 고속도공시의 양호한 레올로지 특성과 적은 첨가량으로 양호한 보수력을 얻는 것과 같은 물성 등을 만족시킬 수 있도록 설계된 합성계 수용성 폴리머가 유동성 개량제로 사용되고 있어, 현재 총수요의 절반 이상을 합성계 수용성 폴리머가 차지하고 있다.

또한 잡지류의 칼라화, 경량화 및 생산비 절감화 경향에 따라 경량도공지의 생산과 수요가 전세계적으로 급속하게 늘어가고 있다. 이와 같이 낮은 도공량으로 고속 도공할 경우 종래의 전분이나 HEC, CMC 등의 천연계 증점제를 사용한 배합방법으로는 고속 도공적성에 문제가 있으며, 균일한 도공성, 평활한 도공성 등이 손상 받기 때문에 이러한 문제점들을 개선할 필요가 있다[1].

더욱이 UR 협상 타결에 따른 국내시장의 개방으로 인하여 일반도공지는 물론 상당량을 수입에 의존하고 있는 경량도공지의 수입대체 방안과 국가경쟁력 제고를 위하여 이에 대한 기술력 축적과 개발확립이 시급히 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 도공공정, 도공층의 형성과정 및 도공지의 품질에 커다란 영향을 미치는 도공액의 보수 · 유동성을 보다 개선시키고, 천연계 수용성 폴리머가 안고 있는 문제점을 보완할 수 있는 합성계 폴리머인 알칼리 반응형 증점제 형태의 보수 · 유동성 개량제를 합성하고자 하였다. 또한 pH 변화에 따른 합성계 폴리머와 도공액의 점도거동 및 탈수량 등을 평가하여 이러한 보수 · 유동성 개량제가 도공액의 보수성과 유동성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약

본 실험에서는 이온 교환된 증류수를 사용하였으며, ethyl acrylate(EA), methyl methacrylate(MMA), methacrylic acid(MAA), acrylic acid(AA) 등은 일반적인 방법으로 정제하여 사용하였다. 유화제로는 sodium lauryl sulfate(SLS), 중합도 조절제로는 normal dodecyl mercaptan(NDM), 알칼리 증점조절제로는 acrylic acid(AA), methacrylic acid(MAA)를 사용하였으며, 촉매로는 sbs, kps를 사용하였다.

2.2 재료

본 실험중 도공액 제조에 사용된 재료는 Table 1에 나타나 있는 바와 같이 도공 안료로는 카올린 클레이를 사용하였다. 보수 · 유동성 개량제로는 FM1, FM2, FM3, FM4의 4종류를 합성하여 사용하였으며, 현재 도공 업계에서 널리 사용되고 있는 CMC(중합도 220~250, 분자량 4.7×10^4~5.4×10^4)를 본 실험에서 합성한 보수 · 유동성 개량제(FM 시리즈)와 비교하기 위하여 사용하였다. 분산제로는 폴리아크릴산 나트륨을 사용하였으며, 바인더로는 인산에스테르화 전분을 사용하였다.

Table 1. Raw materials for coating color.

Pigment	Clay(UW-90)
Dispersant	Sodium polyacrylate(Aron T-40)
Flow modifier	FM1, FM2, FM3, FM4, CMC
Binder	Starch(MS-4600)

2.3 보수·유동성 개량제의 합성

온도조절기, 환류냉각기, 교반기가 부착된 반응기에 이온교환수, 유화제(SLS) 및 EA, MMA, AA, MAA, NDM 등의 단량체를 혼합하여 pre-emulsion을 만들었다. 주 반응조에 이온교환수, 유화제 등을 넣고 질소 가스하에서 약 70℃까지 가열한 후 1차 촉매와 pre-emulsion 용액 일부를 첨가하여 seed를 형성하였다. Seed 형성 후 계속 같은 방식으로 2차 촉매와 나머지 pre-emulsion을 100~120 rpm의 교반속도와 10ml/min의 투입속도로 2시간에 걸쳐 서서히 투입하여, 30분 정도 천천히 숙성시켰으며, 이때 중합도 조절제로 분자량을 조절하여 보수·유동성 개량제를 합성하였다. 합성이 완료된 보수·유동성 개량제는 여과공정을 거쳐 미량의 응고물을 제거하였다. 합성 공정을 모식도로 나타내면 Fig. 1과 같다.

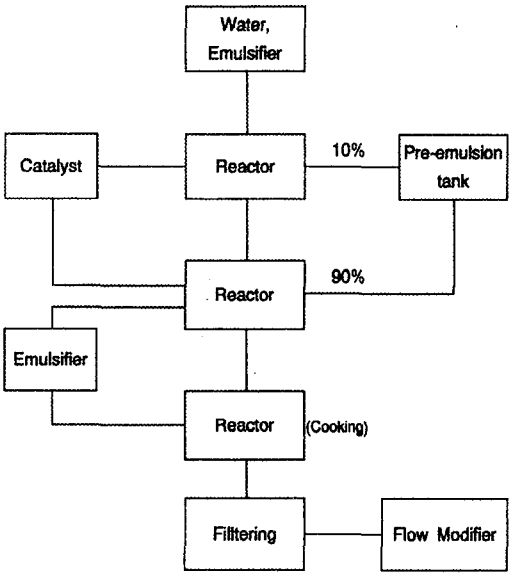

Fig. 1. Manufacturing process of flow modifiers.

2.4 도공액의 제조

도공액은 케디밀을 사용하여 안료 슬러리를 고속분산시킨 다음, Table 2의 조건과 같이 안료 100part를 기준으로 보수·유동성 개량제를 0.4part 첨가하였으며, 전분은 실험 목적에 따라 첨가하지 않거나 또는 3part를 배합하여 최종 고형분 농도를 60%가 되도록 제조하였다.

Table 2. Coating color formulation

Clay	100 part
Dispersant	0.3 part
Flow modifier	0.4 part
Starch	0~3 part
Solid content(%)	60 %

2.5 보수·유동성 개량제 및 도공액의 물성 측정

합성된 보수·유동성 개량제의 입자경은 particle size analyzer(Coulter LS 230)를 사용하여 측정하였으며, 보수·유동성 개량제 및 이것을 배합한 도공액의 저전단 점도는 Brookfield형 점도계(30rpm)를 사용하였고, 고전단 점도는 Hercules형 점도계(4400rpm)를 사용하여 측정하였다.

도공액의 보수성은 중량 측정법을 사용하여 측정하였다. 즉 일정량의 도공액을 취해 가압(2.5bar, 30sec)하여 여과시킨 후 멤브레인 필터(membrane filter : pore size 5.0㎛)를 통과하여 흡수지에 침투한 물의 양을 측정함으로서 도공액의 탈수량(보수성)을 평가하였다[8~11]. 또한 도공액의 수상의 점도와 탈수량과의 관계를 검토하기 위하여 도공액을 11,000rpm에서 30분간 원심 분리하여 수상(water phase)과 고상(solid phase)으로 분리시킨 다음 이중 상등액만을 취해 점도를 평가하였다[8, 9].

3. 결과 및 고찰

3.1 보수·유동성 개량제의 물성

합성한 보수·유동성 개량제의 물성은 Table 3에 나타낸 바와 같이 산성 영역에서는 고형분 농도, pH, 점도 등이 유사한 것을 알 수 있다. 평균 입자경은 1100Å~1200Å 정도로 균일하게 나타났다(fig. 2). 도공액 조제시 점도의 급격한 상승(color shock)을 방지하기 위하여 중합도 조절제(normal dodecyl mercaptan-NDM)의 첨가량을 조정하여 분자량을 조절하였다. 즉, FM1의 분자량은 60만 정도이며, FM2~FM4의 분자량은 25만 정도를 나타내도록 합성하였으며, FM2, FM3, FM4는 acrylic acid와 methacrylic acid와 같은 불포화 카르복실산의 첨가 비율을 조절하여 pH 변화에 따른 증점 레벨을 조절하여 합성하였다. 즉, 알칼리를 첨가하였을 때 점도의 상승 및 하강 패턴을 조절하였다.

3.2 보수·유동성 개량제의 점도 거동

보수·유동성 개량제의 농도 및 온도 변화에 따른 점도 측정 결과는 Fig. 3 및 4에 나타난 바와 같이 고형분 농도가 증가할수록 그리고 온도가 낮아질수록 높게 나타났다. 또한 pH 변화에 따른 점도 거동은 Fig. 5에 나타내는 바와 같이 산성 영역에서는 매우 낮게 나타나 일반 라텍스와 유사한 분산성을 나타냈으며, pH 7 전후에서 급격히 상승한 다

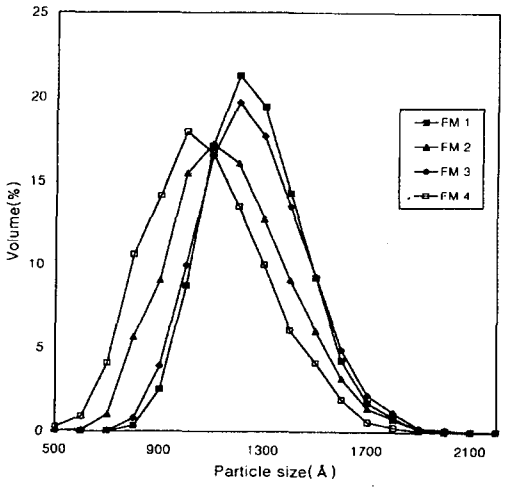

Fig. 2. Particle size distribution of flow modifiers.

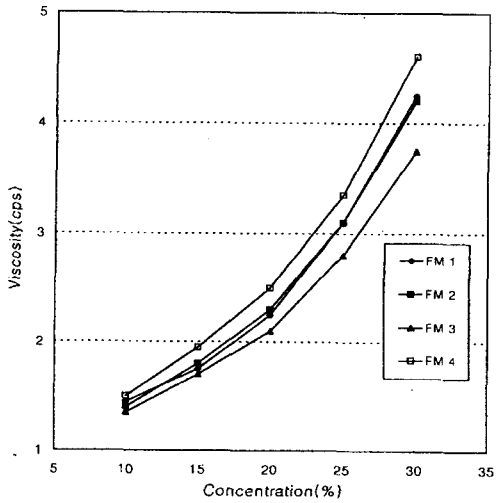

Fig. 3. Effect of concentration on viscosity of flow modifiers.

Table 3. Properties of flow modifiers.

	Solid content(%)	pH	Viscosity (cps)※	Particle size (Å)
Flow modifier 1 (FM 1)	30.18	2.39	4.05	1200
Flow modifier 2 (FM 2)	30.41	2.33	4.50	1100
Flow modifier 3 (FM 3)	30.28	4.01	4.10	1200
Flow modifier 4 (FM 4)	29.91	4.21	4.65	1210

※ Brookfield viscometer (100 rpm)

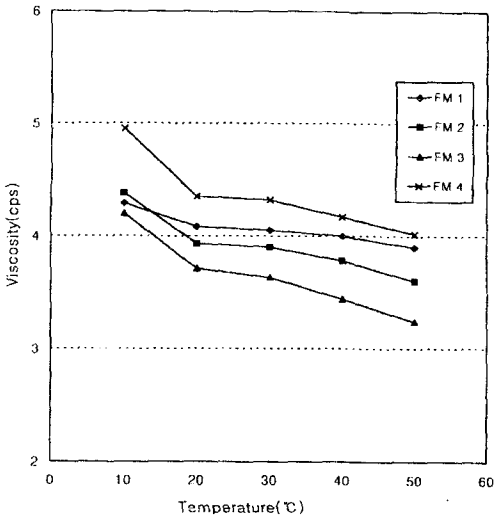

Fig. 4. Effect of temperature on viscosity of flow modifiers.

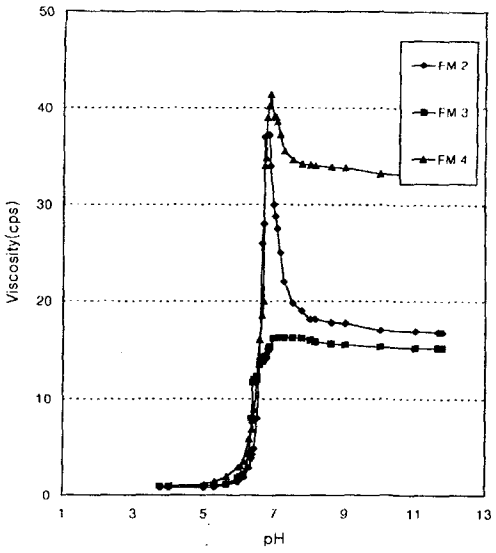

Fig. 5. Effect of pH on viscosity of flow modifiers.

음, 알칼리 영역에서는 종류에 따라 일정 부분 감소하거나 또는 일정하게 유지되었다. 즉, 각각의 점도 거동은 분자량 및 제조 조건에 따라 차이를 나타내고 있다. FM1의 경우 분자량이 크기 때문에 다른 세 종류에 비해 점도가 상당히 높게 나타났다(270cps). 또한 FM2, FM3, FM4의 pH 변화에 따른 점도 거동은 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 acrylic acid와 methacrylic acid 등과 같은 불포화카르복실산의 종류와 첨가 비율에 따라 점도 거동이 다르게 나타나는 것을 알 수 있다.

3.3 보수·유동성 개량제를 배합한 도공액의 물성

보수·유동성 개량제의 첨가량에 따른 도공액의 물성 측정은 Fig. 6 및 Fig. 7에 나타내는 바와 같이 첨가량이 증가함에 따라 도공액의 저전단점도는 증가하였으며, 탈수량은 감소하였다.

pH 변화에 따른 도공액의 점도 거동 및 탈수량을 살펴보면 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 보수·유동성 개량제를 첨가한 도공액의 점도는 알칼리 영역에서 50-70cps 정도로 낮게 나타나지만, CMC를 첨가한 경우에는 약 150cps 정도로 훨씬 높게 나타났다. 반면에 탈수량은 Fig. 9에서 보듯이 CMC를 첨가한 경우가 보수·유동성 개량제를 첨가한 경우보다 조금 낮았으나 CMC를 첨가한 경우 점도가 월등히 높은 것에 비하면 보수·유동성 개량제의 경우 보수성이 크게 개선되었음을 알 수 있다. 이상의 결과에서 보수·유동성 개량제는 CMC

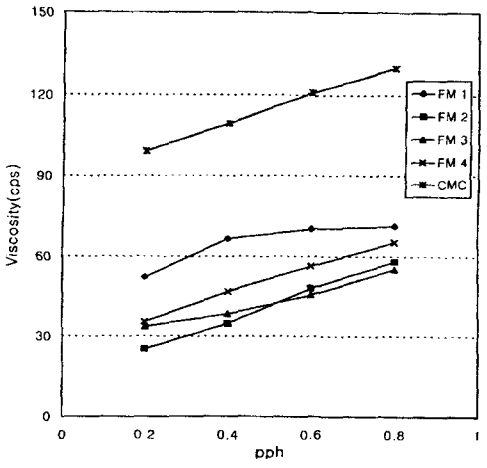

Fig. 6. Effect of flow modifier addition on viscosity of clay based coating colors.

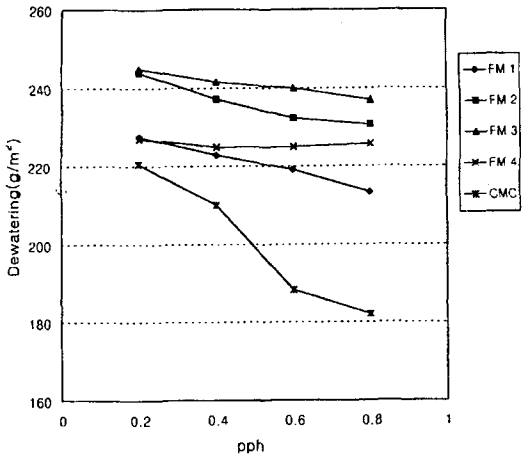

Fig. 7. Effect of flow modifier addition on dewatering of clay based coating colors.

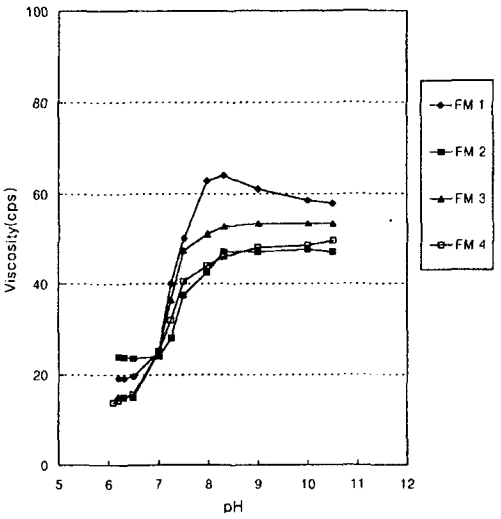

Fig. 8. Effect of pH on viscosity of clay based coating colors.

와 비교하여 보수성은 거의 유사한 반면에 점도는 크게 낮음으로서 보수성 및 유동성 개량에 효과적임을 알 수 있다.

도공액의 수상의 점도와 탈수량과의 관계를 검토하기 위하여 도공액의 수상의 점도를 측정하여 Fig. 10에 나타냈다. 도공액의 수상의 점도(η_b)는 FM1이 CMC에 비해 높게 나타났으며, FM2,

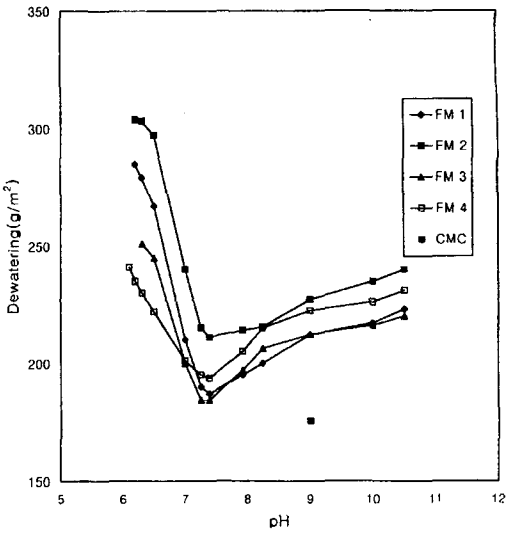

Fig. 9. Effect of pH on dewatering of clay based coating colors.

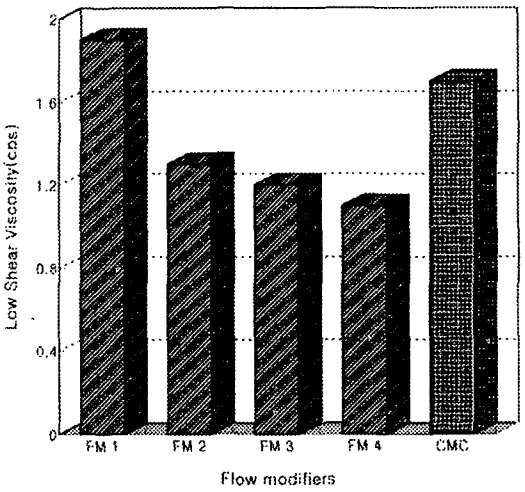

Fig. 10. Viscosity of water phase of coating colors(at pH 9).

FM3, FM4는 CMC보다 조금 낮았다. 그러나 CMC를 배합한 도공액의 점도(η_a)와의 차이가 큰 것에 비해 수상의 점도가 크게 개선되었음을 알 수 있다. 이것으로 보아 보수 · 유동성 개량제를 배합한 도공액의 경우 원지 모세관으로의 탈수를 억제

시켜 보수성을 유지하면서도 유동성을 개선시킬 수 있을 것으로 사료된다.

3.4 보수·유동성 개량제와 전분의 상용성

보수·유동성 개량제와 전분의 상용성을 알아보기 위하여 도공액에 전분을 안료 100part에 대해 3part 첨가한 후 유동성 개량제의 첨가량을 변화시켜 물성을 측정하였다. 보수·유동성 개량제(FM1~FM4)를 첨가한 도공액의 저전단 점도는 Fig. 11에 나타내는 바와 같이 첨가량을 증가시켜도 거의 일정한 수준을 나타내고 있다. 반면에 CMC를 첨가한 도공액의 저전단 점도는 첨가량을 증가시킴에 따라 거의 직선적으로 급격하게 증가하였다. 도공액의 탈수량(보수성)은 Fig. 12에 나타내는 바와 같이 보수·유동성 개량제를 첨가한 도공액이 CMC를 첨가한 도공액보다 다소 높게 나타났으나, 도공액의 점도가 크게 차이를 나타낸 것과 비교하면 보수성이 크게 개선되었음을 알 수 있다.

도공액의 탈수량과 점도와의 관계를 비교해 보면 Fig. 13에 나타낸 바와 같이 보수·유동성 개량제의 경우 점도는 크게 상승시키지 않으면서도 보수성을 개선시켰으나, CMC는 점도의 상승폭이 매우 큰데 비하여 보수성의 상승폭이 보수·유동성 개량제에 비하여 그다지 크지 않은 것을 알 수 있다. 따라서 보수·유동성 개량제를 첨가할 경우 도공액의 보수성과 유동성을 동시에 개선시킬 수 있음을 알 수 있다. 고속도공시 도공액의 유동특성을 예측하기 위하여 도공액의 고전단 점도를 측정한 결과 Fig. 14에 나타내는 바와 같이 보수·유동성 개량제가 CMC에 비하여 전체적으로 점도가 낮게 나타났으며, 또한 첨가량을 증가시켜도 CMC가 거의 일정하게 유지되는 반면에 보수·유동성 개량제를 첨가한 경우에는 대체로 감소함을 알 수 있다. 결과

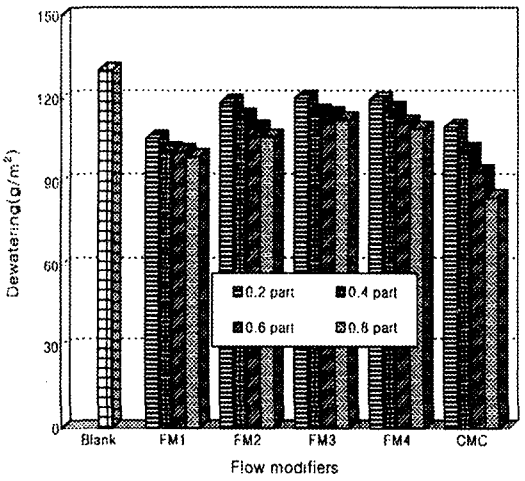

Fig. 12. Effect of flow modifiers addition on dewatering(at 2.5bar, 30sec).

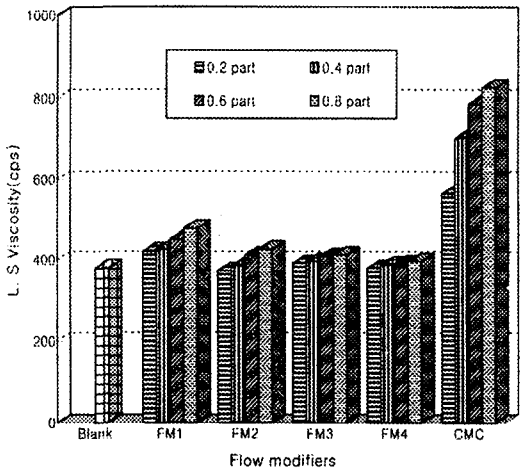

Fig. 11. Effect of flow modifiers addition on low shear viscosity (at 30rpm)

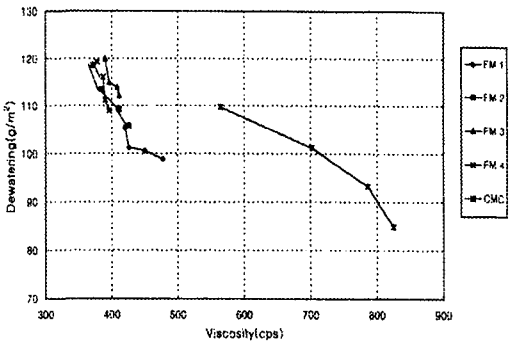

Fig. 13. Relationship between viscosity and dewatering of coating colors(at 30rpm)

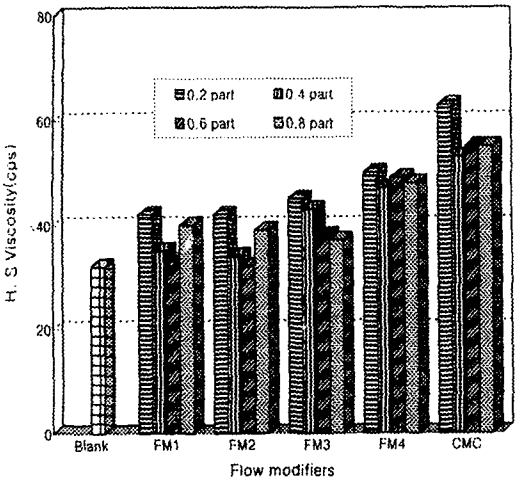

Fig. 14. Effect of flow modifiers addition on high shear viscosity(at 4400rpm).

적으로 고속도공시 도공액의 보수성과 유동성을 동시에 개선시킬 수 있는 가능성을 제시하였다 (Table 4).

4. 결론

알칼리 반응형의 종이 도공용 보수 · 유동성 개량제 4종류를 합성한 후, pH 변화에 따른 점도 거동 및 이들을 배합한 도공액의 유동 특성, 탈수량을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알칼리 반응형 증점제인 보수 · 유동성 개량제 (FM1~FM4)를 합성하였으며, 이들의 특성은 합성 조건, pH 및 분자량에 따라 다소 다른 점도 거동을 나타냈다.
2. 보수 · 유동성 개량제는 CMC에 비해 도공액

Table 4. Effect of flow modifier addition on coating colors.

Flow Modifier	Part	L · S Viscosity* (cps)	H · S Viscosity** (cps)	Dewatering*** (g/m^2)
Blank	0	378	32	130.00
FM 1	0.2	420	42	105.50
	0.4	426	35	101.25
	0.6	450	33	100.63
	0.8	477	40	98.88
FM 2	0.2	372	42	118.50
	0.4	384	34	113.50
	0.6	411	32	109.25
	0.8	426	39	105.88
FM 3	0.2	390	45	120.00
	0.4	396	43	115.00
	0.6	408	38	114.00
	0.8	412	37	112.13
FM 4	0.2	378	50	119.38
	0.4	387	47	116.13
	0.6	390	49	111.13
	0.8	396	48	109.00
CMC	0.2	564	63	109.75
	0.4	702	53	101.25
	0.6	786	55	93.25
	0.8	825	55	84.38

★:Brookfield Viscometer (30rpm) ★★:Hercules Viscometer (4400rpm) ★★★:중량측정법으로 측정

의 점도는 매우 낮았으나, 탈수량은 거의 유사한 수준을 나타냈다. 특히 FM1은 보수 · 유동성 개량제로서 효과가 우수함을 알 수 있었다.

3. 도공액의 수상의 점도(η_b)는 FM1이 CMC에 비해 높게 나타났고, FM2, FM3, FM4는 CMC보다 조금 낮았다. 그러나 CMC를 배합한 도공액의 점도(η_a)와의 차에 비해 수상의 점도(η_b)는 크게 개선되었다. 이 결과 보수 · 유동성 개량제를 배합한 경우 원지 모세관으로의 탈수를 억제시킬 수 있을 것으로 사료된다.
4. 도공액의 고전단 점도는 보수 · 유동성 개량제가 CMC에 비하여 낮게 나타남으로서 고속도 공시 도공액의 보수성과 유동성을 동시에 개선시킬 수 있는 가능성을 제시하였다.
5. 전분과 혼합하여 도공액을 제조하였을 때, CMC는 첨가량이 증가함에 따라 탈수량과 점도가 급격히 증가하는데 반해 보수 · 유동성 개량제는 전분의 보수성을 보완하고, 전분만을 사용하였을 때보다 유동성을 개선시킬 수 있을 것으로 사료된다.

〈사 사〉

본 연구를 수행함에 있어 보수 · 유동성 개량제의 합성에 관해 여러 가지로 협조하고 도와주신 삼지화성(주) 김응창 사장님과 고전단 점도 측정에 도움을 주신 신호그룹 중앙 연구소 관계자 여러분께 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Hisao Maruyama, 일본 기능지연구회지 No. 34:19(1995)
2. Gerard Fadat, Rohm and Haas, Nordic Pulp and Paper Reseach J. No.1:191(1993)
3. McGenity, D.M., J.C.Husband, D.A.C.Gane, and M.S.Engley, Tappi Coating Conferance, Tappi Press:133-145(1992)
4. Sand as, S.E. and Pekka J. Salminen, Nordic Pulp and Paper Reseach. J., No.1:184(1993)
5. Malcolm, H., Nordic Pulp and Paper Reseach J. No.1:188(1993)
6. Lee,Y.K., S.Kuga, F.Onabe and M.Usuda, J.Japan Tappi, 46(3):77(1992)
7. 室井宗一, 紙塗工, 高分子刊行會(1986)
8. 이용규, 김영환, 한국펄프 · 종이공학회지, Vol. 27(3):63-75(1995)
9. 이용규, 김영환, 한국펄프 · 종이공학회지, Vol. 28(1):5-13(1996)
10. 이용규, 조성동, 한국펄프 · 종이공학회지, Vol. 28(3):37-44(1996)
11. Sand as, S.E., P.J.Salminen, and D.E.Eklund, Tappi 72(12):207(1989)
12. Sakano. M, K.Shigetomi, 紙パ技協紙, Vol.44(11):62-72(1991)
13. Okomori. K, C.Wakai, H.Fujiwara, 紙パ技協紙, Vol.51(5):88-95(1997)
14. Edward Lee, Coating Binder Short Course, TAPPI Press:1-20(1996)