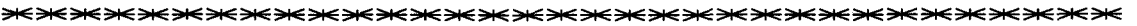




Paper Coating용 합성고무 Latex의 제조 및 물성

조 을 룡



1. Latex의 정의

Latex는 직경 $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ 의 미립자로 구성된 고분자 물질(polymer)이 분산매인 수용액에 분산되어 있는 emulsion을 뜻한다.

높일 수 있다.

- 접착력이 우수하고 내수성을 개량할 수 있다.
- Calender광택이 양호하고 평활한 표면을 부여한다.
- Ink 보지성이 양호하고 인쇄광택이 향상된다.
- 수용성 polymer로 취급하기가 간단하고 안전하다.

2. Latex의 기능

Latex는 binder로써 접착력이 강하고, 안료와의 혼합성이 우수하여 안료입자 상호간의 결합, 원지와 안료간의 결합을 이루어 paper의 외관을 개량하고 인쇄적성을 부여하여 고부가가치의 제품을 만들고 있다.

4. Latex의 분류

- 사용되는 monomer에 의한 분류
 - SB계 : styrene-butadiene 공중합체
 - MB계 : methylmethacrylate-butadiene 공중합체
 - NB계 : acrylonitrile-butadiene 공중합체
 - 기타 : polyvinylacetate(PVAc), acryl emulsion (A/E)
- 용도, 제조방식, 구조 등에 의한 분류
 - Carboxy 변성 SB latex
 - Alkali-swellaible & reactive latex
 - Sole-binder latex
 - Plastic pigment & binder pigment latex
 - Core-shell particle latex
 - Hollow particle latex
 - Anionic & cationic latex
 - Grafted latex 등

3. Latex의 특징

- 가격이 타 천연binder에 비해 저렴하고 안정적이다.
- 중합도(분자량)가 크고(MW 50만~100만), 낮은 점도를 가지고 있다.
- 건조하여 film화 하는 속도가 빠르다.
- Coating color의 점도를 낮추고, color의 고형분을

한국기술교육대학교, 응용화학공학과 교수, 공학박사

5. Latex의 구성

Latex는 분산질로써 latex입자와 분산매인 희석수 용액으로 구성되어 있다. Latex입자는 직경이 0.1~0.5 μm 정도의 구상polymer입자와 보호층으로 되어 있으며, 분산매 수용액은 계면활성제, 수용성polymer 및 중합과정에서 형성된 oligomer, 수용성 염류 등을 포함한다.

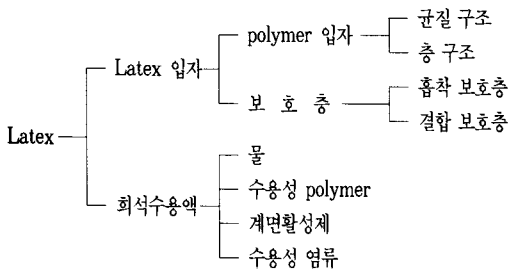


Fig. 1. Schematic diagram on components of synthetic latex.

6. Latex 제조

6.1 Latex composition

1) Monomers

Soft한 monomer와 hard monomer로 구성되며, 이것의 비율, 투입방법을 조절하면서 latex의 T_g (Glass transition temperature) 값, film 형성온도 접착력, 탄성, stiffness를 균일하게 한다. 최근에 있어서 coating 및 인쇄기술의 현저한 진전과 함께 paper coating용 binder로서 고기능을 가진 latex가 요구되어진다. 이러한 coating특성에 요구하는 latex를 제조하기 위하여 carboxyl, hydroxyl, amide fuction 등을 가진 제 3, 4 monomer를 공중합하는 것이 실용화 되어져 왔다. 보통 paper coating용 latex는 acrylic acid, itaconic acid와 같은 불포화 carbon산을 공중합한 carboxy변성 SB latex이다. Carboxy 변성에 의하여 다음과 같은 이점을 얻을 수

있다.

- 전분, PVA, 반응성 안료와의 상용성이 양호하다.
- 높은 고형분으로 유동성이 양호한 color를 얻을 수 있다.
- 내수화제와 반응성이 우수하고, 내수성이 최고로 달할 때까지 시간이 짧다.
- Polymer의 극성이 커서 안료에 대한 젖음(wetting)이 양호하기 때문에 안료입자 상호간의 결합력, 원지의 접착력이 우수하다.
- latex의 기계적 화학적 안정성이 우수하고, 유화제량의 감소로 인하여 내수성이 향상되고, 저기포성이므로 작업성이 우수하다.

2) 유화제

유화중합에 있어서 유화제는 중합반응의 장소를 제공하기도 하고 중합속도를 조절하기도 한다. 또한 polymer입자를 수중에 안정하게 분산시키고 latex점도 및 표면장력 등에 중요한 역할을 하고 있다. 많은 양의 유화제 사용은 내수성 약화 및 foam 문제가 제기되기 때문에 최적의 것을 최소한으로 사용하여야 한다.

- Surfactant types

Anionic : Ionizes in soluble-negative charge

Nonionic : Does not ionize

Cationic : Ionizes in soluble-positive charge

3) 분자량 조절제

Radical의 chain transfer 기능을 갖고 polymer chain의 길이, gel 함량을 조절한다.

4) 중합개시제

중합의 조건에 따라 유용성과 수용성의 개시제를 선택하게 되며 반응의 촉진을 위하여 환원제를 사용하기도 한다.

5) 전해질

전해질을 중합계내의 latex입자간 전하를 조정하기 위해 적정량 사용하게 되며 latex의 유동성을 좋게 하고 반응열 제거를 쉽게 한다.

Table 1. Chemicals and amount used for synthesizing latex

사용원료	사 용 예	사용비율
Monomer	Table 2 참조	100
유 화 제	①Sulfuric ester염 ②Alkylbenzene sulfonic acid염 ③Alkyldiphenyletherdisulfonic acid염	0.05~5.0
분자량조절제	④Mercaptan류, hologen화합물	0.1~10.0
중합개시제	⑤과유산염, 과산화물	0.05~3.0
전 해 질 물	인산염, 탄산염, 유산염 등	0.05~2.0
		variable

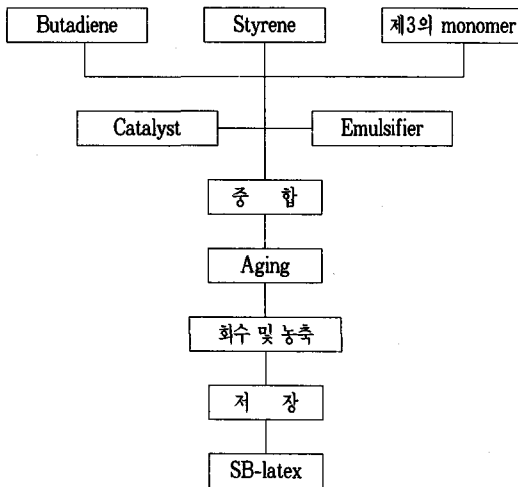


Fig. 2. Manufacturing process of styrene-butadiene latex.

6.2 Latex 합성방법

1) 일시 투입법

중합배합물의 거의 전부를 일시에 투입하는 방법.

2) Monomer 첨가법

초기에 유화제, 물, 개시제 등과 필요에 따라서 일부의 monomer를 반응기에 투입하고, 중합 개시 후에 나머지 monomer를 중합진행중에 연속적으로 분할 투입하는 방법(중합열제거, 중합안정성, 입자경조절이 용이).

3) Emulsion 첨가법

일부의 중합물을 투입하여 개시시킨 후 나머지의 monomer를 유화제 수용액에 유화시켜 emulsion으로 연속적인 dropping첨가하는 방법(입자경 분포가 비교적 넓은).

4) Seed 중합법

각 Latex입자에 새로운 입자가 형성하지 않는 정도에서 유화제를 첨가하여 안정화 한 후 monomer를 첨가하여 새로운 입자가 생성되지 않게 각 latex입자를 성장시키는 방법(입자경 분포가 균일, 비교적 큰입자의 latex제조).

Table 2. Monomers using for paper coating latex and effects on final physical properties

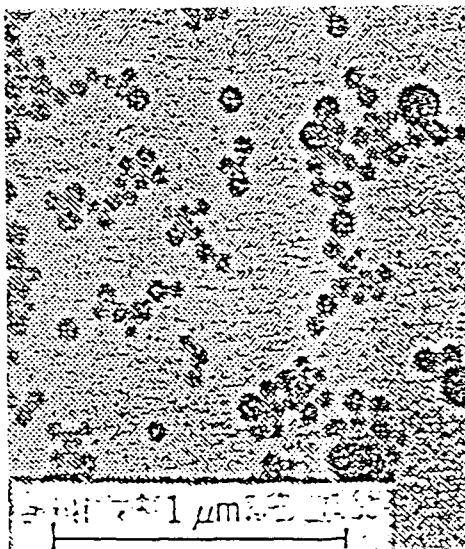
Monomer	사 용 예	배합율 (%)	물 성
지방족 diene화합물	Butadiene	15-60	접착성
방향족 vinyl화합물	Styrene	20-70	백지광택 Stiffness
Vinyl계 불포화 carbon산 ester화합물	Methylmethacrylate Methylacrylate Butylacrylate	5-40	내광성 착색성
Vinyl계 불포화 carbon산염	Acrylic acid(AA) Fumaric acid(FA) Itaconic acid(IA) Methacrylic acid(MAA) Maleic acid(MA)	1-10	접착성 안정성
기타 vinyl화합물	Cyano function -C≡N Methacrylonitrile Amino function -NH ₂ Vinyl pyridine Dimethylaminoethyl methacrylate Amide function -CONH ₂ Acrylamide Methacrylamide Epoxy function -C - C O Glycidyl acrylate Glycidyl methacrylate Hydroxyl function -OH 2-Hydroxyethylacrylate 2-Hydroxyethylmethacrylate	0-20	인쇄광택 내유성 Gravure적성 착색성 안정성 착색성 착색성 안정성

Table 3. Glass transition temperatures(T_g 's) of homopolymers

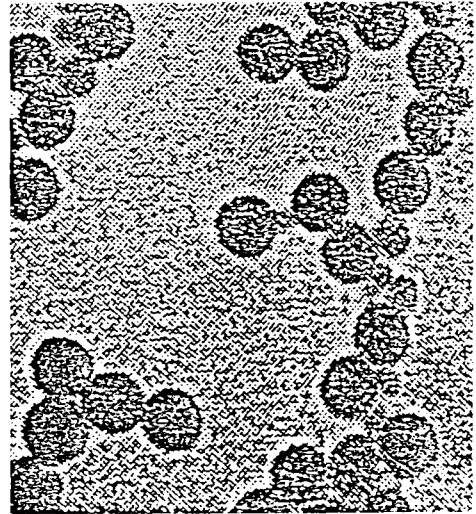
구 분	Homopolymer	T_g ($^{\circ}$ C)
P-BD	Poly-Butadiene	-105
P-ST	Poly-styrene	100
P-n-BA	Poly-n-Butylacrylate	-54
P-MMA	Poly-Methylmethacrylate	105
P-AA	Poly-Acrylic acid	106
P-MA	Poly-Methacrylate	10
P-MAA	Poly-Methacrylic acid	228
P-EA	Poly-Ethylacrylate	-24
	Poly-Ethylhexylacrylate	-50
P-AN	Poly-Acrylonitrile	103
P-VAc	Poly-Vinylacetate	32

7. Latex 입자분포

SB-latex는 0.1~0.5 μ m 정도의 구상의 polymer particle로 분산매에 잘 분산되어 있으며 아래의 사진은 전자현미경으로 찍은 latex 입자의 크기와 분포도를 나타내고 있다.



(600A)

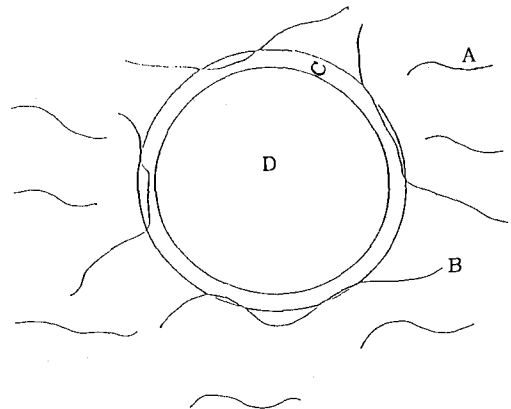


(1700A)

Fig. 3. Particle size and particle size distribution of latex observed by transmission electron microscope(TEM).

8. Latex 입자의 구성요소와 역할

수용성 oligomer는 주로 serum상에 존재하여 안정



내 용	효 과
A 수용성 oligomer	안정성, 유동성
B 표면흡착 oligomer	안정성, 집착성
C 입자표면 polymer	집착성, 착색성
D 입자내부 polymer	집착성, 강 도

Fig. 4. Relationship between physical properties and each section of latex particle.

성과 유동성을 부여하고 표면에 흡착된 oligomer는 안정성과 접착성을 부여하게 된다. 또한 입자표면의 polymer는 접착성과 착육성의 효과를 부여하고 입자 내부의 polymer는 접착성과 강도의 효과를 나타낸다. Carboxy monomer의 경우 각각의 종류에 입자내부, 표면, serum상에 존재하게 되는데 입자중 및 입자표면에 carboxy monomer의 함유량은 $MAA > AA > IA/FA/MA$ 의 순으로 존재하게 된다.

9. Latex film 형성과정

일반적으로 polymer는 저분자 물질과는 달리 ener-

gy를 받으면 glass state에서 transition state, rubber state, 유동성을 갖는 액체등으로 변화하게 된다. 그렇다면 latex가 binder로써 접착력을 발휘하기 위해서는 MFFT(minimum film formation temperature)온도 이상에서 건조시켜 우수한 접착력을 발휘하게 된다. latex는 건조되어 film을 형성하게 되는데 그 과정을 아래에 나타내었다. 우선 액상인 latex의 수분이 증발하게 되면 자연히 입자의 간격이 좁아져 서로 밀접하게 충전되고, 입자의 융착을 하게 되고, polymer의 상호확산이 일어나 latex film이 형성된다. 이때 polymer로 형성된 film은 구조적으로 완전히 균질이고 film 형성은 비가역적으로 된다.

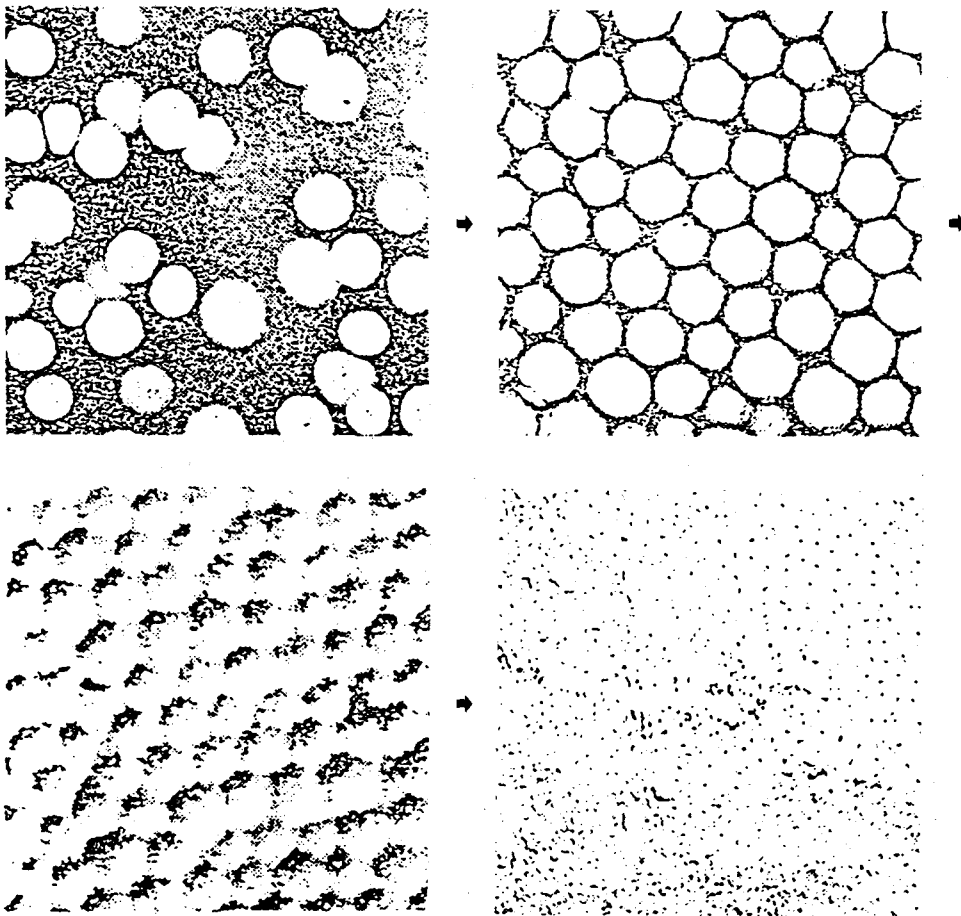


Fig. 5. Latex film formation process.

10. Latex 품질

○ Total solid contents(%)

Latex 수용액에 포함된 polymer의 함량을 백분율로 나타낸다.

○ pH

pH를 높게 하면 입자 표층에 고농도로 집적된 고 carboxy polymer가 용해하는 동시에 비용해성 polymer입자가 팽윤되어 latex점도가 상승하게 된다. 중합시 acid monomer 사용여부에 따라 alkali용액을 첨가하여 적절한 pH가 되도록 조정한다.

○ Surface tension(dyne/cm)

표면장력이 낮으며 latex자체, 도공color의 제조과정 및 도공작업시 foam발생이 생기기 쉽고, 표면장력이 높으면 미소하나마 latex유동성이 불량해지거나 도공량의 변화를 초래한다.

○ Viscosity(CPoise)

latex의 점도는 취급의 용이성과 도공칼라의 유동성을 부여하게 되지만 도공방식에 따라 동적인 유동상태가 다르기 때문에 적절한 latex의 점도를 조절할 필요성이 있다.

○ Mechanical stability

Latex에 기계적인 외력이 가해지면 emulsion상태로 있는 latex중의 중합체 입자가 응집을 일으켜 제조공정에 심각한 장애를 일으키고, pump이송에 의한 강한 shear로 응집이 일어나게 되는데 이러한 것을 기계적 안정성이라고 하며 전해질 및 유화제에 의하여 안정화를 유지할 필요가 있다.

○ Chemical stability

화학적 안정성은 화학약품의 첨가에 의한 shock로 발생하는 latex입자의 응집에 대한 저항이다. 또는 무기염류와 같은 전해질 및 극성용매에 대한 저항으로 color배합시 안료와 첨가제등과의 혼화성과 관련된다.

○ Particle size(Å)

입자경의 조정은 중합방식에 의한 제조처방으로 가능하고 처방중 유화제량에 의하여 조절할 수 있다.

paper coating용 latex는 1000~2000Å 이나 특수한 latex의 경우 5000Å 내외의 것도 있다. 입자의 크기가 증가하게 되면 latex의 점도는 낮아지나 도공color의 high shear stress가 증대하는 등의 도공작업성과 도공지의 품질, 인쇄적성에 영향을 미친다.

○ Glass transition temperature(°C)

유리전이 온도라는 T_g 는 glass상에서 전이상태로 되는 critical temperature 전이 영역의 중간지점을 나타내는 것으로, polymer의 접착강도와 관련이 있다.

○ Minimum film formation temperature(°C)

Latex내의 수분이 증발되거나 안정화를 파괴시킬 때 입자간의 융착이 일어나면서 polymer film를 형성하는 최저온도로 T_g 와의 상관성이 있으며 균일한 polymer구조인 경우 거의 일치한다.

○ Gel content(%)

latex의 gel함량은 iso-propylalcohol/methanol에서 응고 건조한 후 toluene에 용해해서 여과지로 여과한 후 전체 고형분에서 toluene 불용분을 백분율로 나타낸다.

11. Paper coating용 latex

○ Paper coating의 목적

원지 표면의 요철 및 지공을 ink 수리성이 양호한 color(도료)를 coating하여 균일하고 평활성이 우수한 종이 표면을 만들기 위함이다.

- 지의 외관개량 : 백색도, 백지광택, 불투명도 등

- 지의 인쇄적성 개량 : 평활성, 표면강도, ink 수리성, 인쇄광택 등

○ Paper coating latex의 기능과 특징

지도공용 latex는 안료등의 color의 첨가제등과 상용성이 우수하고, 원지와 안료, 안료와 안료의 접촉제도 천연 binder에 비하여 접착력이 우수하다.

- 안료와 안료의 접촉, 안료와 원지의 접촉

: 전분 등의 천연 binder와 비교하여 접착강도(dry & wet강도)가 우수하다.

- color배합에서 적절한 유동성과 안정성 부여
: color의 점도를 저하시켜 color의 농도를 대폭 높일 수 있다.
- 적절한 인쇄적성 부여
: 백지광택, 인쇄광택, 표면강도, ink 보지성 등
- Paper coating latex에 요구되는 요인과 특성
- 안정한 품질의 제공
- 안료, 천연 binder, 첨가제와의 상용성(화학적안정성)
- 기계적, 열적, 저장안정성
- color의 유동성, 점도안정성, 저발포성
- 도공지 품질
외관(광택, 백색도, 불투명도 등)
인쇄적성(강도, 평활성, ink 수리성, ink-set, 인쇄광택, 내BT, gravure적성 등)
용도적성(blocking, wet rub, 내광성, 호부성, 안전위생 등)
- 기타 적성
도공방식(air knife, blade, roll, size press)
인쇄방식(off-set, web offset, rotogravure)
사용원지(size도 대, 소)
구체적 용도

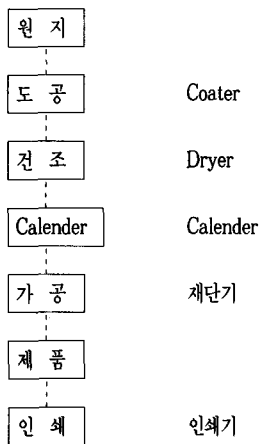


Fig. 6. Diagram on manufacturing process of paper coating.

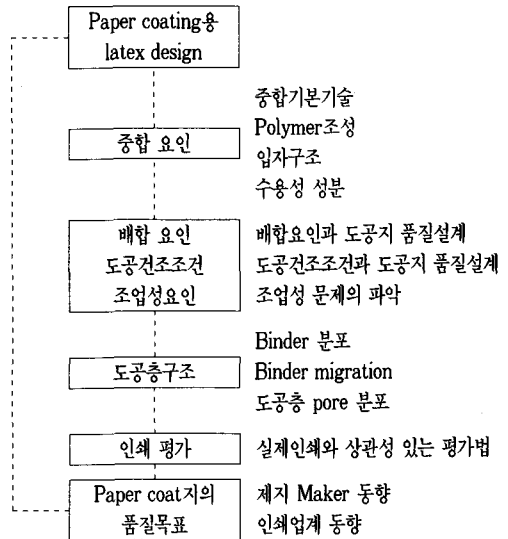


Fig. 7. Factor analysis on design of latex for paper coating.

Table 4. Required properties of latex in paper coating and effect by monomer composition

	P/S (Å)	Gel (%)	T _g (°C)	Monomer 조성		
				MMA	AN	-COOH
1. 조업성						
안정성		○				◎
유동성	◎					○
B/R 오염		◎	○			○
C/R 오염		◎	○			○
2. 도공지품질						
백지광택	○	○	○			
백색도	○	○	○			
평활성	○	○	○			
Stiffness			◎			
3. 인쇄작업성						
Dry 강도	○	○	◎			○
Wet 강도	◎	○				
Ink set	○	◎				
내Blister	○	◎	○			
4. 인쇄품질						
Ink 착색성	○	○				
인쇄광택	○	○	○	○	◎	
5. 용도물성						
후가공적성	○		○			○
내광성				◎		

참 고 문 헌

1. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", p. 203, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (1953).
2. A. E. Haeielec and J. . McGregor, "Emulsion Polymerization", and p.319, I. Piirma, Academic Press (1982).
3. D. R. Basett and K. L. Hoy, "Polymer Colloids", Vol. II", Plenum Press (1981).
4. M. Morton, "Bubber Technology", 3rd ED., P. 192, Van Nostrand Reinhold Company, N. Y. (1987).
5. G. Odian, "Principles of Polymerization", 2nd Ed., p.319, John Wiley & Sons (1981).
6. D. I. Lee, 1982 Tappi Coating Conference Proceedings, p.125.
7. R. Van. Gilder et al., Tappi, 66(11), 49(1983).
8. E. H. Rossin, Pulp & Paper, (5), 138 (1977).
9. H. Matsubayasi et al., 1992 Tappi Coating Conference Proceedings, p. 161.
10. M. Whalen-Shaw *et al.*, Tappi, 66(5), 102 (1983).
11. C. P. Hemenway *et al.*, Tappi, 66(5), 102 (1983).
12. 荒井隆夫, 紙ハ技協誌, 43(3), 319 (1989).
13. 宮川孝, 紙ハ技術 タイムス, 32(4), 20 (1989).
14. 藤原秀樹, 加賀千鶴, 紙ハ技協誌, 42(11), 1010 (1988).
15. 濱田忠平, 紙ハ技協誌, 30(5), 8 (1987).