

라텍스의 물성이 도공지 품질에 미치는 상관성에 대한 연구

박 동 국¹⁾²⁾ · 조 교 동¹⁾ · 고 문 찬¹⁾ · 윤 재 한¹⁾ · 이 용 규^{2)†}

(2002년 1월 10일 접수; 2002년 2월 12일 채택)

Studies on the Correlation between Coated Paper and Physical Properties of Latices

Dong-Gook Park¹⁾²⁾, Kyo-Dong Jo¹⁾, Mun-Chan Ko¹⁾, Jae-Han, Yoon¹⁾, and Yong-Kyu Lee^{2)†}

(Received on January 10, 2002; Accepted on February 12, 2002)

ABSTRACT

The coated paper was greatly affected by the basic physical properties of the binder as well as the amount of the coating formula.

High glass transition temperature (T_g) of the styrene-butadiene (SB) latex, selected as the binder in our study, gave the high stiffness to the coated paper, but lowered the binding force and print gloss. The average particle size of the SB latex also greatly affected to the coated paper so that the smaller particle size improved the rheological property of the coating formula and increased the binding force and print gloss. Another property of the SBR latex, gel content, was important because when its value was small, the latex was easily deformed at the high temperature and increased air permeability to the coated paper. Therefore, the lower gel content consequently resulted in the higher blistering resistance, especially in the web paper.

The larger portion of the SB latex in the coated formula improved the binding force and print gloss, but decreased the ink set-off and ink-trapping to the coated paper. The heavier coating improved optical properties such as opacity, paper gloss and paper smoothness, to the coated paper.

Keywords : SB latex, T_g , Particle size, Gel content, Stiffness, Dry pick, Binder level, Blister resistance, Coat weight, Ink set-off

1) 금호석유화학(주) 울산연구소(Ulsan R&D Center, Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd., (e-mail: dgpark@kkpc.com).

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

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

1. 서론

일반적으로 사용되는 제지용 도공액은 클레이, 탄산칼슘과 같은 무기안료와 전분이나 라텍스와 같은 바인더를 주성분으로 하고, 분산제, 내수화제, 윤활제 등과 같은 각종 첨가제로 구성되어 있다. 이 중 종이 도공용으로 사용되는 라텍스는 스티렌-부타디엔 라텍스(SB latex), 아크릴 라텍스(Acryl latex), 비닐아세테트 라텍스(VAc latex) 등 다수가 사용되고 있지만, 이중 SB latex가 가장 빈번하게 사용되고 있다.¹⁾ 도공 배합액 중에서 라텍스는 접착제로서의 주기능인 안료와 안료의 접착, 안료와 원지를 접착시키는 기능을 수행할 뿐만 아니라 도공액의 물성, 도공지의 광학적인 품질, 인쇄 품질에 이르기까지 전반적인 종이 특성에 영향을 미치게 된다. 특히, 라텍스가 가지고 있는 물성 중에서 폴리머(polymer)의 Tg(glass transition temperature), 입자경(particle size), Gel 함량은 라텍스 자체의 특성을 결정하는 중요한 인자로서, 이들 각각의 물성을 조절하여 고객의 요구 및 용도별 특성에 적합한 라텍스를 설계하는 데 중요한 역할을 한다.

이제까지 라텍스는 그 자체의 순수한 기능인 접착성을 비롯하여 유동 특성, 도공지 품질, 인쇄 품질에 이르기까지 다양한 특성을 가진 라텍스가 요구되어 왔다. 그러나 앞으로 이러한 범용 특성을 가진 라텍스보다는 도공지의 종류, 사용용도, 도공기(coater)의 종류, 도공 방법, 칼렌더(calender) 종류, 인쇄 종류, 인쇄 방법 등에 따라 보다 특성화된 라텍스의 수요가 증가될 것으로 전망된다. 그리고 도공기술의 진보와 신규 설비의 도입으로 고속 도공, 더블 도공, 경량 도공으로 전환되어 도공 작업성의 중요성이 커지고 있으며, 도공지의 용도가 매우 다양화되어 있기 때문에 이에 맞는 특성을 가진 라텍스의 선정이 도공지의 품질을 설계하는 데 있어서 매우 중요한 인자가 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 라텍스의 물리적 특성이 도공지의 품질에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Tg, 입자경, Gel 함량이 다른 10종의 라텍스를 사용하여 각각의 물성과 연관성이 큰 도공지 품질과의 상관관계를 확인하고자 하였다. 그리고 라텍스의 사용량, 도공량 변화에 의해 상호 의존성이 큰 품질에 대해서도 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 재료

2.1.1 원지

본 실험에서 사용된 원지는 국내에서 상업 시판되고 있는 평량 66 g/m의 원지를 사용하였으며, 원지의 성질에 대해서는 Table 1에 나타내었다.

2.1.2 도공 안료

1급 clay인 α -Gloss[®](ECC)와 중질 탄산칼슘인 SETACARB[®](Omya)를 도공안료로 사용하였으며, 그 특성은 Table 2와 같다. 각각의 안료를 50:50의 비율로 혼합하여 도공액을 제조하였다. 도공액의 배합 처방은 Table 5에 나타내었다.

2.1.3 도공용 바인더 및 첨가제

라텍스의 주요 물성인 Tg, 입자경, Gel 함량과 도공지의 품질 특성과의 상관관계를 규명하기 위하여 Tg, 입자경이 각각 다른 8종류의 라텍스와 Gel 함량이 다른 2종류의 라텍스를 실험실에서 직접 제조하여

Table 1. Properties of the base paper

Base paper	Base weight (g/m ²)	Thickness (μ m)	Gloss (%)	Smoothness (sec)
Felt side	66	77.8	6.5	30
Wire side			6.3	25

Table 2. Properties of pigments

	Brightness (%)	Particle size (μ m)	< 2 μ m particle size (%)
α -Gloss [®]	89	0.41	92
SETACARB [®]	93	0.45	98

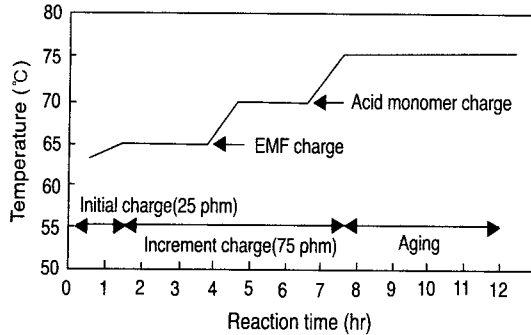


Fig. 1. Reaction control curve for polymerization of SB latex.

사용하였다. 이들 라텍스의 합성은 Semi-batch (monomer increment) 방법으로 초기 25 phm 투입하여 초기 반응을 완료하고, 추가 75 phm을 연속 투입하여 균일상의 입자를 가진 라텍스를 제조하여 사용하였으며, 반응 조건에 대해서는 Fig. 1에 나타내었다. 제조된 라텍스의 Tg는 DCS-7[®](Differential Scanning Calorimeter), 입자경은 Autosizer II[®], Gel 함량은 톨루엔 용매법을 사용하여 측정하였으며, 이들의 성질을 Table 3에 나타내었다. 그리고 라텍스 사용량, 도공량 변화에 의한 도공지 품질과의 상관관

계 실험에서는 현재 시판되고 있는 금호석유화학(주)의 KSL220[®]을 사용하였다(Table 4).

그 외에 증점·보수제의 기능을 가지고 있는 CMC(Finnfix-5[®])는 교반기가 설치된 증탕기(water bath)에서 10% 용액으로 호화시켜 사용하였으며 도공액의 pH 조절을 위하여 10% NaOH 용액과 내수화제로 Wet rub[®], 분산제로는 WY-117[®]를 각각 0.1 pph, 0.3 pph, 0.1 pph 첨가하여 도공액을 제조하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 도공액 제조

도공액을 제조하기 위하여 일정한 분산용기에 물과 분산제, 10% NaOH를 첨가하고, 배합기(Cowless dissolver)에 설치, 고정시킨 후 약 2~3분 정도 교반 후 클레이, 탄산칼슘과 같은 안료를 소량씩 서서히 투입, 분산시키면서 내수화제 등 첨가제를 넣어 균일한 분산액을 만든다. 안료의 분산이 완료되면 10%로 호화된 CMC 용액을 서서히 투입한 후 10~20분 정도 교반하여 안료의 분산을 완료한다. 분산이 완료된 도공액을 다시 120 mesh의 nylon 주머니로 여과하여

Table 3. Physical properties of SB latices polymerized in laboratory

Latex sample	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Tg (°C)	-10	-2	+6	+20	+5	+6	+4.5	+5.5	+8	+3
Average particle size (Å)	1,300	1,500	1,350	1,450	950	1,350	1,550	1,800	1,500	1,500
Gel content (%)	84	83	81	83	82	83	80	79	45	83

Table 4. Properties of latex

TSC (%) (Total solid content)	Viscosity (cPs)	pH	Surface tension (dyne/gm)	Particle size (Å)
50	310	8.0	57	1,300

Table 5. Coating color formulation

	Ingredients	Parts on pigment 100
Pigment	No. 1 clay	50
	CaCO ₃ (95)	50
Binder	Latex	12
	CMC	0.25
Additive	Dispersant	0.1
	Insolubilizer	0.3
	NaOH (10%)	0.1
Color properties	TSC (%)	65

Table 6. Experimental conditions for paper coating

Coating machine	CLC-6000
Coating speed (m/min.)	1,000
Blade thickness (inch)	0.012
Blade angle (°)	35
Dryer	IR dryer (36 quarts)
Coat weight (g/m ²)	17 (one side coating)
Calender	Roll temperature 65°C,
	line pressure 65 kg/cm, 2 pass

응집물, 불순물, 기포 등을 제거시킨다. 이렇게 분산된 안료를, 분산시 발생하는 기포의 발생을 억제하는 효과가 있다고 알려진 180° 회전하는 교반기로 옮겨 라텍스를 첨가한 후, 10분 정도 충분히 교반하여 도공액을 제조하였다. 또한 도공액의 점도는 저전단 점도 (Brookfield형 점도계, 60 rpm)와 고전단 점도 (Hercules형 점도계, 8,800 rpm)를 측정하였다.

2.2.2 도공방법

도공지의 제조는 pilot machine인 CLC-6000(Cylindrical Laboratory Coater)를 이용하여 도공을 실시하였으며, 도공지 제조 조건은 Table 6에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 라텍스의 물리적 특성이 도공지 품질에 미치는 영향

3.1.1 라텍스의 Tg 값과 도공지 품질

(가) 도공지의 강도(剛度, stiffness)와 접착력

라텍스의 폴리머 입자는 성질이 열가소성임으로 온도의 상승에 따라 glassy상에서 rubbery상으로 전이되어 성막(film formation)이 진행되고, 이때 접착력을 발휘하게 된다. 라텍스의 조성 중에서는 주로 soft monomer인 butadiene과 hard monomer인 styrene의 비율에 의하여 Tg 값이 결정되는 데²⁾, Fig. 2에서 보는 바와 같이 Tg가 높을수록 도공지의

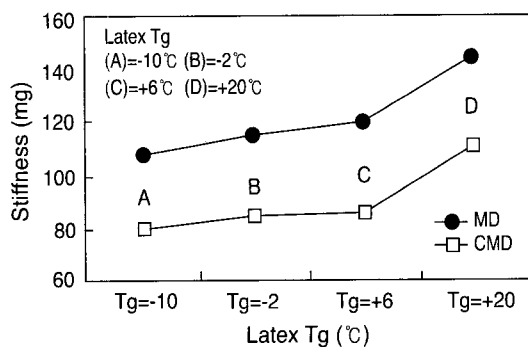


Fig. 2 Effect of latex Tg on stiffness of coated paper.

강도가 높다는 것을 알 수 있다. 이는 라텍스가 건조하게 되면 수분이 증발되고, 입자끼리 서로 융착되어 성막을 형성, 접착력을 발휘하게 되는데, 이때 형성된 성막이 단단한 성질을 가지고 있기 때문이다. 라텍스와 같은 일반적인 폴리머 재료의 전형적인 동적점탄성과 온도 의존성은 동적점탄성(E')의 변화에 따라 glassy 영역, 전이영역, rubbery 영역, 유동영역 등 4가지의 영역으로 구분할 수 있다. 따라서 온도의 의존성이 있는 라텍스의 Tg는 낮을수록 건조 공정에서 입자간의 융착이 쉽고, 안료를 피복하는 면적도 크게 되어 접착력이 증가된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 RI- II Tester[®](KRK, Japan) 인쇄적성 시험기로 인쇄한 시편을 나타낸 것으로 Tg 값이 +20°C인 경우 접착력이 현저히 저하된다는 것을 보여 주고 있다. 이는 라텍스 폴리머의 성막성이 실온에 가까운 Tg +20 부근에서부터 급격히 저하되기 때문인 것으로 해석할 수 있다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 도공지의 인쇄광택과 K&N 잉크수리성은 위에서 서술한 도공층의 성막성과 상호 관계가 있는 것으로 보인다. 즉, Tg값이 높을수록 인쇄광택이 저하되고, K&N 잉크의 수리성이 높아지는 것은 라텍스의 성막성이 부족하여 잉크의 흡수성이 증가되기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

3.1.2 라텍스의 입자경과 도공지 품질

(가) 도공액의 물성

라텍스의 입자경에 따른 도공액의 점도는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 저전단 영역, 고전단 영역에서 점성 거동이 다르게 나타난다. 그림에서 보는 바와 같이 라텍스의 입자가 작아질수록 저전단 점도가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 라텍스의 입자가 작으면 도공액

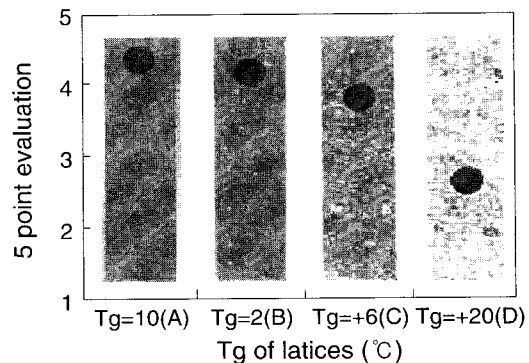


Fig. 3. Correlation between latex Tg and dry pick strength of coated paper.

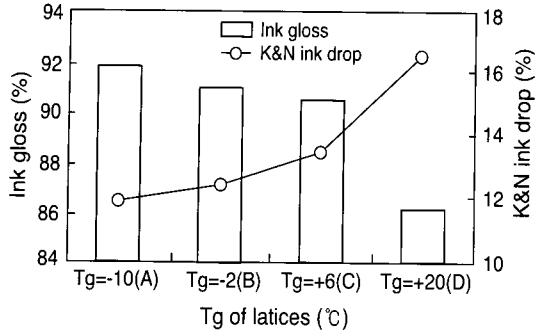


Fig. 4. Effect of latex Tg on ink gloss and K&N ink drop of coated paper.

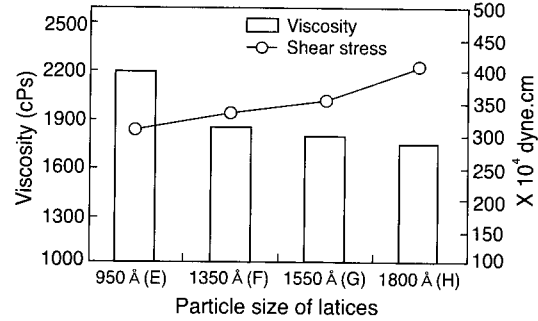


Fig. 5. Correlation between viscosity and shear stress of coating color by particle size of SB latex.

제조시 동일한 량의 라텍스를 사용했을 경우 도공액 중에서 latex 입자수가 많게 되어 도공액 중에서 latex 입자간 혹은 안료 입자간 혹은 다른 조성물과의 충돌빈수가 증가되어 저전단 영역($<10^2$)에서 점도상승의 원인이 되는 것으로 생각된다. 그러나 고전단 영역에서는 저전단 영역에서의 점도가 증가되는데 이는 입자의 크기가 작을수록 안료입자(정방형 혹은 판상형) 사이에 충전되는 입자수가 증가되는데 라텍스 입자는 구상의 형상을 가지고 있어 충전되는 입자수가 증가되면 유동흐름을 양호하게 만들어 주어 라텍스의 입자경이 감소할수록 고속전단 영역에서의 전단응력은 감소하게 되는 것으로 생각된다.

(나) 접착강도와 인쇄광택

라텍스의 입자 크기는 도공층 형성 과정에서 안료와의 접착력과 건조 후 형성되는 라텍스의 성막 특성에 많은 영향을 미치게 된다. 본 실험에서는 바인더로서 주요 역할을 수행하는 라텍스의 입자 크기에 의해 도

공지의 품질에 미치는 영향에 대하여 알아보았다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 라텍스의 입자 크기가 작을 수록 접착강도, 인쇄광택은 향상되는 결과를 나타내었다.⁴⁾ 이는 입자 크기가 작을수록 단위 중량당 입자수가 많아지고, 도공 건조할 때 안료를 에워싸는 전체 표면적이 증가되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 건조 후 형성된 라텍스 필름이 도공층에 많이 존재할수록 안료와 안료의 접착력을 증가시키고, 도공층 중에서 잉크 비히클의 침투를 억제시켜 인쇄광택을 향상시키는 결과를 가져온다는 것을 확인하였다.

3.1.3 라텍스의 Gel 함량과 web지의 품질

라텍스의 Gel 함량이 web지의 내블리스터성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 Gel 함량이 45%, 83% 인 두 제품을 이용하여 접착강도와 web지의 중요한

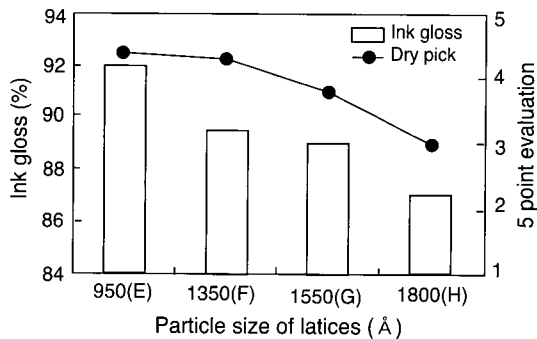


Fig. 6. Effect of particle size of latex on ink gloss and dry pick of coated paper.

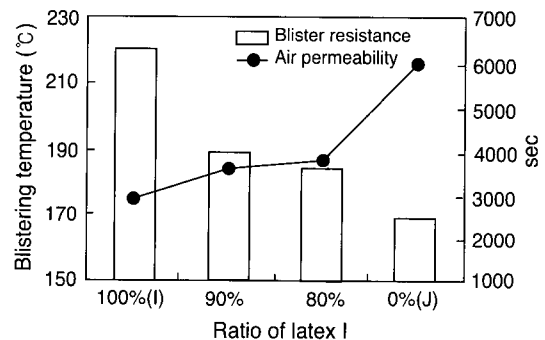


Fig. 7. Effect of gel content of latex on blister resistance and air permeability of coated paper. (Latex I: Gel content 45%, Latex J: Gel content 83%)

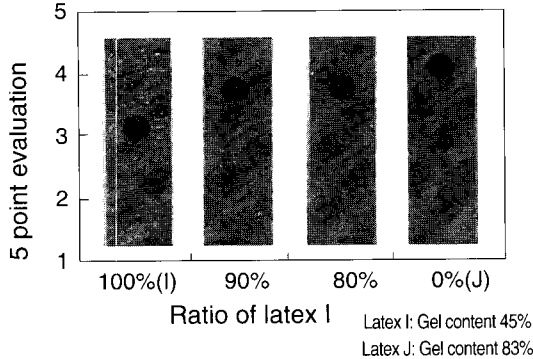


Fig. 8. Effect of gel content of latex on dry pick of

품질인 투기도와 내브리스터 적성을 측정된 결과 라텍스의 물성 중에서 Gel 함량에 지배적인 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있었다.⁹⁾ Fig. 7에 나타난 바와 같이 Gel 함량이 낮은 경우 내브리스터성과 투기도가 증가하였다. 이는 라텍스의 Gel 함량이 수분의 투과성과 밀접한 관련이 있다는 것을 의미한다. 라텍스의 Gel 함량은 폴리머의 가교밀도를 나타내는 것으로 유기용매인 톨루엔에 녹지 않고 팽윤만 되는 물질로 전체 폴리머 입자에 대한 비율로 나타난다.

Fig. 7, Fig. 8에서 보는 바와 같이 Gel 함량이 83%인 라텍스를 Gel 함량이 45%의 라텍스와 10%, 20% 혼합하여 web지의 품질을 평가한 결과, Gel 함량이 높은 라텍스의 배합비율이 증가할수록 투기도와 내브리스터성이 감소되는 반면 접착력은 증가된다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 원인은 Gel 함량이 낮을수록 건조 후 융착된 폴리머 입자의 열적인 변형이 크고, 가교도, 응집력이 저하되기 때문인 것으로 판단된다.

3.2 라텍스 사용량, 도공량이 도공지 품질에 미치는 영향

3.2.1 라텍스 사용량에 의한 영향

도공액의 조성 중에서 바인더는 주로 접착제로서 기능을 수행하지만 이들에 의하여 다른 도공지 품질에도 영향을 미치게 된다.

라텍스의 사용량이 많으면 Fig. 9, Fig. 10에서 보는 바와 같이 dry pick, wet pick과 같은 접착력은 향상되지만 평활도와 백지광택은 저하되는 경향을 나타낸다. 이는 라텍스의 사용량 변화가 도공층 구조에 큰 영향을 미칠 수 있다는 것을 확인시켜 주고 있으며, 도공 후 칼렌더 과정을 거쳐 도공층이 형성될 때까지 안료의 피복률, 도공층의 형성과정에 영향을 미치기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 이러한 현상은 사용량이 증가에 따라 도공층 형성과정에서 바인더의 이동이 많이 되어 백지광택, 평활성과 같은 광학적인 품질을 저하시키는 것으로 판단된다. 이러한 영향으로 도공층은 치밀하게 조성되고, 인쇄할 때 잉크에 포함된 비히클의 침투를 지연시키거나 억제시키는 것으로 생각할 수 있다. 이 결과 잉크의 흡수성과 관련이 있는 뒷물음(ink set-off), 흡수착육성(wet ink receptivity)은 저하되고, 인쇄광택은 향상되는 결과를 얻었다(Fig. 11).

Fig. 9는 라텍스의 사용량 변화에 따른 dry pick, wet pick을 RI-II 인쇄 시험기로 상대 비교한 결과로 접착력과의 상관관계가 크다는 것을 보여 주고 있다.

3.2.2 도공량에 의한 영향

도공량의 증가는 도공지의 광학적인 특성을 향상시

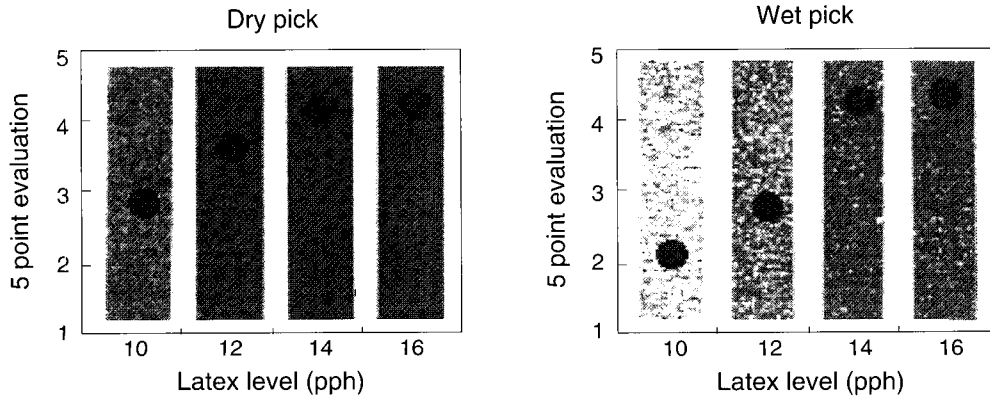


Fig. 9. Correlation between latex level and pick strength of coated paper.

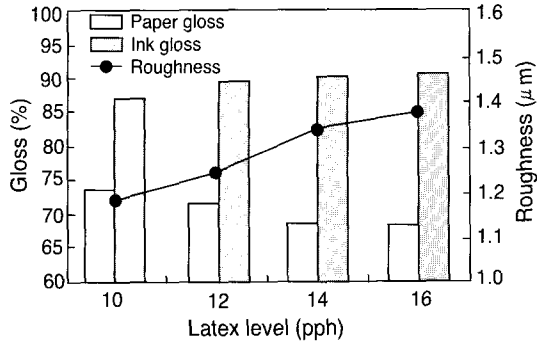


Fig. 10. Effect of binder level on gloss and roughness of coated paper.

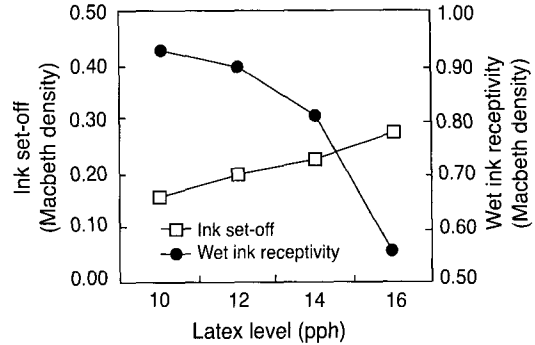


Fig. 11. Effect of latex level on ink set-off and wet ink receptivity of coated paper.

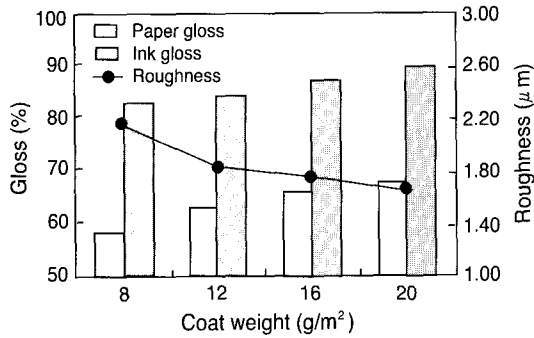


Fig. 12. Effect of coat weight on gloss and roughness of coated paper.

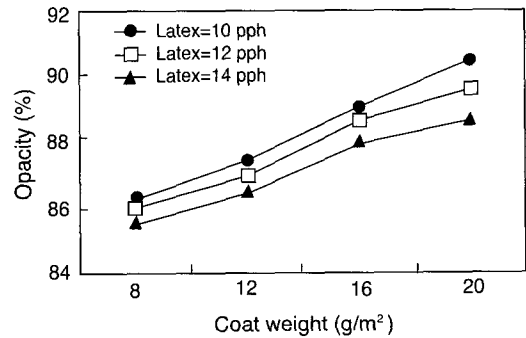


Fig. 13. Effect of coat weight on opacity of coated paper.

킬 뿐만 아니라 평활한 도공층을 형성하여 인쇄효과가 우수한 표면을 부여한다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 도공량의 변화에 의해 광택, 평활도, 불투명도, 백색도의 향상이 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 접착강도는 라텍스 사용량에 의해 영향이 큰 반면 광학적인 품질은 도공량에 의한 영향을 많이 받는다는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 12에서 보는 바와 같이 도공량이 증가하게 되면 종이의 표면 피복에 의한 평활도, 백지광택, 불투명도 등이 향상되고, 잉크의 침투성과 관계가 있는 인쇄광택이 향상되는 것으로 확인되었다. 이는 잉크의 비히클 침투가 속도가 도공량 증가에 따라 지연되기 때문인 것으로 보여진다. Fig. 13은 라텍스 사용량, 도공량 변화와 불투명도와와의 관계를 나타낸 것으로 도공량 변화에 의한 영향을 더 많이 받고 있다는 보여 주고 있다.

4. 결론

본 실험은 종이 도공용 바인더인 라텍스의 물리적 특성인 Tg, 입자경, Gel 함량 및 라텍스 사용량, 도공량 등 여러 가지 인자에 의하여 도공액의 물성 및 도공 후 도공지 품질에 미치는 영향에 대하여 검토한 것으로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 라텍스의 Tg는 건조, 용착된 라텍스 폴리머의 전이 온도로 Tg가 높은 경우 도공지의 stiffness에서 우수한 결과를 보였으나, 접착강도, 인쇄광택이 저하되는 결과를 보였다.
2. 라텍스의 입자경은 폴리머의 입자 크기로 구상의 형상을 가지고 있어 입자 크기가 작을수록 높은 전단응력에서 우수한 유동 흐름성을 나타내었으며, 건조과정을 거치면서 안료들 사이에 많이 충전되어 접착강도, 인쇄광택이 향상되는 결과를 얻었다.
3. 라텍스의 물리적 특성 중에서 Gel 함량은 폴리머의

가교밀도로 Gel 함량이 낮은 경우 고온에서의 열적인 변형이 쉽고, 수분의 통기성이 우수하여 도공지의 투기도, 내브리스티성에서 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 도공, 건조 후 안료들 사이에 용착된 라텍스 폴리머는 응집력과 강도(強度)의 저하로 인하여 도공층의 접착력이 저하되는 결과를 보였다.

4. 라텍스의 조성은 공중합에 의해 형성된 구상의 라텍스 폴리머 입자와 이들의 입자를 균일하게 분산시키는 수용액으로 크게 분류할 수 있다. 그러나 도공 후, 건조하게 되면 수분의 증발에 의해 라텍스 입자끼리 서로 용착되어 도공층이 치밀하게 구성되고, 안료들의 접착기능을 수행하게 된다. 이러한 현상에 의하여 라텍스의 사용량이 증가하게 되면 도공지의 접착강도와 인쇄광택이 상승되는 반면, ink set-off, ink trapping과 같은 잉크의 흡수성이 저하되는 결과를 보였다.

그리고 도공할 때의 도공량 변화에 의하여 불투명도, 평활도, 백지광택 등과 같은 광학적인 품질에 많은 영향을 미치고 있다는 것을 확인하였다.

인 용 문 헌

1. Aspler, J. S., and Lepoutre, P., 1991 Symposium of Papercoating Fundamentals, p. 77.
2. Hendershot, R. E., and R. T. Klun., Fundamentals of Emulsion Polymer Technology, 1990 Coating Binder Course, TAPPI Press. Atlanta, p. 81.
3. Lee, Y. K. and Kim. C. K., Studies on the pore of coating layer and printability(Ⅲ), Effect of properties of latices on pore of coating layer, J. Korea Tappi, 33(2):90 (2001).
4. Procter, A. R., and J.F. Hoover., Styrene-butadiene latex in paper and paperboard coating application, 1990 Coating Binder Short Course, TAPPI Press. Atlanta, p. 93.
5. Schwob, J. M., C. Guyot, and J. Richard., The effect of latex/polymer polymer properties on blister resistance of coated papers, Tappi J.74(5):65 (1991).