

계면활성제 첨가가 커튼 코팅용 도공액의 물성과 커튼 안정성에 미치는 영향

오규덕 · 김채훈 · 윤혜정 · 이학래[†]
(2011년 12월 5일 접수, 2011년 12월 27일 채택)

Effect of surfactant addition on curtain coating color properties and curtain stability

Kyu Deok Oh, Chae Hoon Kim, Hye Jung Youn and Hak Lae Lee[†]
(Received December 5, 2011; Accepted December 27, 2011)

ABSTRACT

Curtain coating has been considered as the best coating technology because it is a coating technology that forms contour coating layer with better coverage. To increase the curtain stability surfactants are being used. In this study, the effect of a surfactant on the stability of curtain coating colors was examined by evaluating dynamic surface tension with a bubble surface tensiometer. Di-2-ethylhexyl sodium sulfosuccinate was used as a surfactant since it showed low dynamic surface tension at low surface age. And we evaluated the influence of surfactant on coating color properties including surface tension, viscosity and curtain stability. The surface tension of coating color was decreased when surfactant addition was increased up to 0.5 pph, but it was leveled off at 0.3 pph of surfactant addition. With the increase of surfactant addition rate, viscosity of coating color were increased. Micelles formed by surfactant contributed to the increase of the viscosity. Curtain stability was improved with the addition of surfactant until it reached up to 0.5 pph. Excessive addition of surfactant (> 0.5 pph) didn't improve curtain stability. This was attributed to Marangoni effect(self-healing) and decreasing of curtain thickness.

Keyword: *Curtain coating, Surfactant, Marangoni effect, Curtain stability, Surface tension, Viscosity*

1. 서론

종이의 인쇄적성, 평활성, 백색도 및 광택을 향상시

키기 위한 도공과정에는 주로 블레이드 코팅방식이 사용되고 있다. 블레이드 코팅은 어플리케이션 장비를 통해 종이에 도공액을 전이시킨 후, 미터링을 통하여 굽

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부(Dept. of Forest Sciences, Seoul National University, 151-921, Seoul, KOREA)

[†] 교신저자(Corresponding Author), E-mail: lhakl@snu.ac.kr

어내는 방식이다. 블레이드 코팅은 도공지의 평활성이 우수하고 고고형분의 도공액을 사용할 수 있는 장점이 있다. 그러나 미터링을 거치기 때문에 지질 등의 문제가 발생할 수 있다. 최근에는 블레이드 코팅 방식보다 더 높은 고형분에서 고속으로 도공할 수 있으며, 도공면의 커버리지가 우수하고 도공액의 손실이 적으며 미터링과 같은 장비가 없는 비접촉식 방식으로 지질 등의 조업성 문제가 적은 커튼 코팅 방식이 상용화되었다¹⁾.

커튼 코팅 방식은 커튼 코터 헤드에서 사출되기 시작하는 지점부터 지필과 만나는 지점까지 sheet forming zone, curtain flow zone, 그리고 impingement zone으로 구분해 볼 수 있다²⁾. 특히, sheet forming zone과 curtain flow zone에서는 커튼 헤드에서 사출된 도공액이 코터의 전폭으로 균일하고 안정적으로 커튼을 형성해야 한다. 안정적인 커튼 형성을 위해서는 도공액의 표면장력을 조절해야 하고, 이를 위해서는 계면활성제의 첨가가 필수적이다. 그러나 도공액의 표면장력이 낮아지면, 혼입된 기포가 도공액 내에서 안정화되어 커튼 형성에 좋지 못한 영향을 미칠 수 있으므로³⁾, 계면활성제에 대한 면밀한 평가와 이를 기반으로 한 선택이 요청된다.

본 연구에서는 최근 관심을 모으고 있는 커튼 코팅 기술의 커튼 안정성에 관한 기초자료를 얻기 위해 계면활성제 첨가에 따른 sheet forming zone과 curtain flow zone에서의 커튼의 안정성을 평가하고자 하였다. 이를 위해, 계면활성제 희석액으로 커튼 코팅에 적합한 계면활성제를 선정하고, 선정된 계면활성제를 도공액에 첨가하여 도공액의 물성과 커튼 신장률 및 기포함량에 미치는 영향에 대하여 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 안료 및 SB 라텍스

도공용 안료로는 오미야 코리아에서 분양받은 중질탄산칼슘(Ground Calcium Carbonate, GCC)인 Setacarb K77의 77% slurry를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 바인더는 블레이드 코팅용 SB 라텍스이다. 커튼 코팅용 라텍스에는 도공액의 표면장력을 낮추기 위하여 추가적으로 계면활성제가 첨가되어 있어 계면

Table 1. Properties of SB Latex

	Tg, °C	Particle size, nm	Gel, %
SB Latex	-6.0	123	82.0

활성제의 영향을 평가하기에 부적합하기 때문이다. Table 1은 연구에 사용된 SB 라텍스의 물성이다.

2.1.2 계면활성제

도공액의 표면장력을 변화시키기 위하여 SB 라텍스 제조과정에서 사용되는 음이온성 계면활성제 4종을 선정하였다. 선정된 계면활성제는 Table 2와 같다. 선행 연구를 통하여 이 가운데 surfactant D (Di-2-ethylhexyl Sodium Sulfosuccinate)를 선정하였고, 이를 이용하여 커튼 코팅용 도공액을 조성하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 계면활성제 수용액의 동적표면장력

커튼 코팅방식에 적합한 계면활성제를 선정하기 위하여 계면활성제를 0.1, 0.3, 0.5 그리고 1.0%로 희석시킨 후, Dynamic surface tensiometer(BP2, Krüss)를 이용하여 50-50000 ms 범위에서 동적표면장력을 측정하였다.

2.2.2 도공액 제조

GCC 100 pph와 SB Latex 12 pph를 혼합하고, 여기에 계면활성제의 첨가량을 달리하여 커튼코팅용 도공액을

Table 2. Surfactant molecular structure.

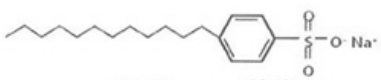
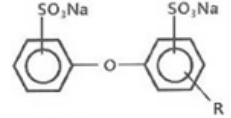
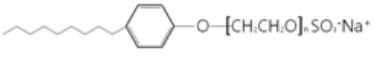
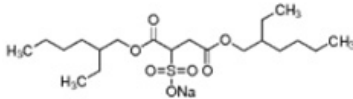
Surfactant	Molecular structure
A	
B	
C	
D	

Table 3. The properties of coating colors

Surfactant addition, pph	0	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50	1.00
B-viscosity ¹ , cPs	33.5	33.7	43.1	46.3	51.1	68.4	195
(Spindle No.)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)
Water retention value ² , g/m ²	119.4	111.9	106.9	104.4	103.2	89.5	51.0

¹. Brookfield viscometer, 100 rpm, 1 min, 23°C

². 2 bar, 1 min

제조하였다. 이 때 도공액의 농도는 63%이고, pH는 10으로 조절하였다. 도공액의 저전단 점도(Brookfield viscosity)와 도공액의 보수도(Water retention Value)는 Table 3에 제시하였다.

2.2.3 도공액의 표면장력 평가

도공액의 표면장력은 정적표면장력과 동적표면장력 두 가지를 평가하였다. 도공액의 표면장력은 도공액을 3000 G에서 90 분간 원심분리 시켜 얻은 상등액을 이용하여 평가하였다. 정적표면장력은 Static surface tensiometer(K12, Krüss)를 이용하여 Wilhelmy 방법으로 측정하였고, 동적표면장력은 Dynamic surface tensiometer(BP2, Krüss)를 이용하여 bubble pressure 방법으로 측정하였다. 동적표면장력의 측정 범위는 80-50000 ms였다.

2.2.4 도공액의 점도평가

Stress-controlled rotational rheometer(CVO, Bohlin instruments)로 0.1 ~ 10000 s⁻¹의 전단영역에서 도공액의 점도 변화를 측정하였다. Geometry는 Cone-plate 타입(R=40 mm, angle=2°)을 이용하였고 설정된 stress에서의 전단속도를 측정하여 점도를 평가하였다.

2.2.5 커튼 안정성 평가

커튼 안정성 평가를 위해 Fig. 1과 같이 커튼 안정성 평가 장치를 자체 제작하였다. 도공액을 순환시킬 때, 유량은 1.00(±0.02) L/min으로 조절하고 순환시간은 10 분으로 하였다. 커튼 안정성 평가를 위해 커튼헤드에 부착된 edge guide를 옆으로 당겨 커튼 폭을 늘리면서 커튼이 파괴되는 시점을 비디오로 촬영하여 이미지 분석을 실시하였다. 이미지 분석을 통해 커튼이 파괴된 지점을 확인하여 커튼의 최대 신장 폭인 L(mm)을 평가

하고, Eq. 1의 식을 통해 커튼 신장률을 계산하였다. 그리고 이를 커튼 안정성 지표로 사용하였다⁶.

$$Curtain\ extension, \% = \frac{L}{150} \times 100 \dots [Eq. 1]$$

2.2.6 기포함량 평가

기포 함량은 기포 함량 측정 장비 (CDA 02, Emtec Electronic GmbH)를 사용하여 도공액의 기포 혼입 정도를 평가하였다. 먼저 커튼 안정성 평가 장치에서 10 분간 순환한 도공액 100 ml를 채취하였다. 채취한 도공액을 매스실린더에 담아 기포 함량 측정기의 챔버 안에 넣고 진공펌프로 챔버 내부의 압력을 하강시켜 기포량을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 계면활성제 선정

커튼 코팅에 적합한 계면활성제를 선정하기 위하여, 코팅용 SB 라텍스 제조에 이용되는 네 가지 계면활성제의 적합성을 평가하였다. 도공액이 커튼 코터 헤드에

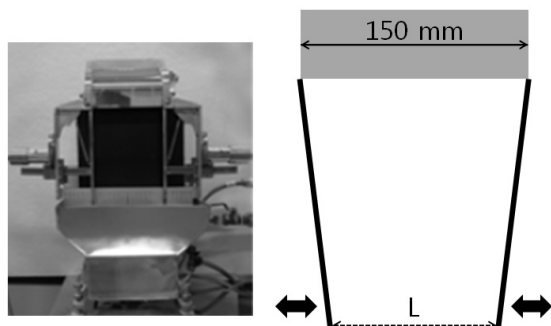


Fig. 1. Instrument for evaluation of curtain extension.

서부터 사출되면 기존에 없던 공기와의 계면이 발생하게 된다. 이 때 도공액의 표면장력이 높으면, 도공액은 코터 전폭으로 균일하게 퍼지지 못하고 수축하게 된다. Sheet forming zone에서의 표면장력은 동적표면장력 평가 시 낮은 surface age 영역의 표면장력과 대응되고, 이 영역에서 낮은 표면장력을 나타내는 계면활성제가 커튼 코팅에 적합한 계면활성제라 할 수 있다^{4,5)}.

Fig. 2는 0.1%, 0.3%, 0.5% 그리고 1.0% 계면활성제 수용액에서 계면활성제 A, B, C 그리고 D의 surface age에 따른 동적표면장력 측정결과이다. 계면활성제 D의 경우가 동일 농도에서 표면장력이 가장 낮았다. 특히 낮은 surface age 영역에서 표면장력이 계면활성제 A, B 및 C에 비하여 상당히 낮았다. 계면활성제 희석액 내에 새로운 계면이 형성되면 계면활성제는 새로운 계면으로 확산되는데, 계면활성제 D는 다른 계면활성제

에 비하여 새로운 계면으로의 확산이 빠르게 일어나 낮은 표면장력을 나타내는 것으로 판단된다. 평가결과를 바탕으로, 계면활성제 D를 도공액 제조에 이용하여 실험을 진행하였다.

3.2 계면활성제 첨가에 따른 도공액 표면장력

계면활성제 D의 첨가량에 따른 도공액의 정적표면장력과 동적표면장력을 Table 4와 Fig. 3에 나타내었다. 계면활성제 첨가량이 증가함에 따라 도공액의 표면장력이 지속적으로 낮아졌다. 계면활성제의 첨가량이 0.2 pph 이상에서는 도공액의 표면장력이 낮아지는 속도가 상당히 둔화되었다. 정적표면장력은 계면활성제 첨가량이 0.3 pph 이상이 되면 변화가 없었다. 동적표면장력의 경우도 마찬가지로, 계면활성제 첨가량 0.3 pph 이상이 되면 도공액의 동적표면장력이 유사한 수

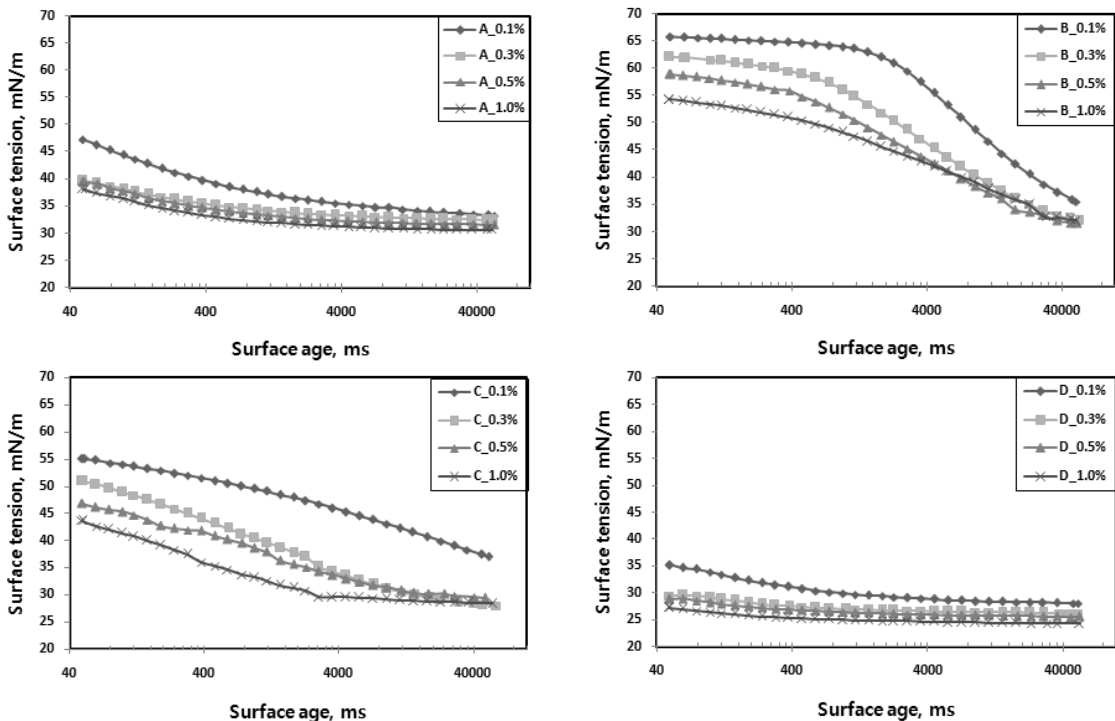


Fig. 2. Dynamic surface tension of different surfactants.

Table 4. Static surface tension of coating color depending on surfactant addition.

Surfactant addition, pph	0	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50	1.00
Static surface tension, mN/m	38.87	33.39	29.79	27.70	26.36	25.71	25.73

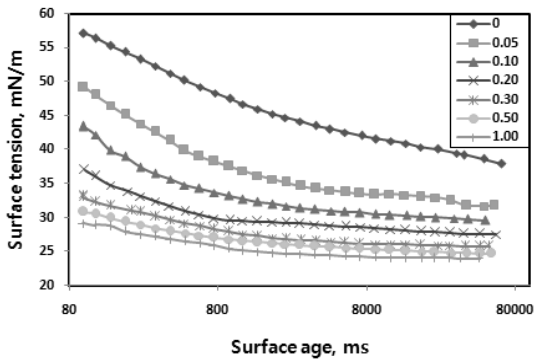


Fig. 3. Dynamic surface tension of coating color according to surfactant addition.

준을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 도공액 내의 음이온성 계면활성제는 음이온성의 GCC와 SB 라텍스 입자들과의 반발력으로 인하여 도공액 표면에 존재하게 된다. 계면활성제가 도공액 표면에 존재하는 것이 계 내의 에너지를 낮추어 안정하기 때문이다. 그러나 계면활성제의 투입량이 증가하면, 더 이상 도공액 표면에 존재하지 못하고 도공액 내에서 미셀을 형성하게 된다. 도공액 내에서 새로운 계면이 형성되면, 표면에 존재하는 계면활성제와 미셀을 이루고 있는 계면활성제의 계면으로의 확산 속도 차이로 인하여 0.3 pph 이상에서는 도공액 표면장력의 감소가 둔화되는 것으로 판단된다.

3.3 계면활성제 첨가에 따른 도공액 점도

계면활성제 D의 첨가량에 따른 도공액의 점도를 Fig. 4에 나타내었다. 고전단에서의 도공액의 점도는 계면활성제 첨가량이 0.5 pph까지 유사하였으나, 저전

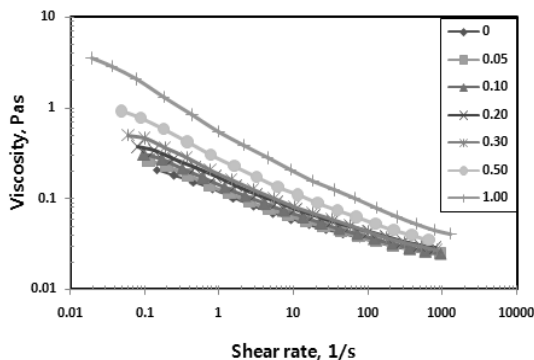


Fig. 4. Viscosity according to surfactant addition.

단에서의 도공액의 점도는 계면활성제의 첨가량이 증가함에 따라 상승하였다. 계면활성제 첨가량이 0.5 pph 미만이면 첨가된 계면활성제는 주로 표면에 존재하게 되어 도공액의 표면장력을 낮추지만, 0.5 pph 이상 첨가하게 되면 도공액 내에서 미셀을 형성하게 되어 도공액의 solids volume이 증가하는 것과 같은 효과를 나타낸다. 이로 인해 도공액의 점도는 증가하는 것으로 판단된다. 그러나 고전단에서는 미셀이 파괴되어 점도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

3.4 계면활성제 첨가에 따른 도공액 커튼 안정성

계면활성제 D의 첨가량에 따른 커튼 신장률을 Fig. 5에 나타내었다. 계면활성제의 첨가량이 0.3 pph 미만이면 커튼이 형성되지 않았다. 이는 낮은 surface age에서의 표면장력이 높아, 도공액이 sheet forming zone에서 커튼 코터 전폭으로 균일하게 펼쳐지지 못하였기 때문으로 판단된다. 계면활성제 첨가량이 0.3 pph부터 0.5 pph까지는 도공액의 표면장력 변화는 크지 않았으나, 커튼 신장률은 급격하게 증가하였다. Curtain flow zone에서는 도공액이 자유낙하로 관성에 의한 커튼의 늘어짐이 발생하게 되어 기존의 계면과 새로운 계면에서는 계면활성제의 농도차가 발생하게 된다³⁾. 이 농도차에 의하여 계면활성제는 새로운 계면으로 확산된다 (Marangoni effect). 계면활성제의 첨가량이 0.5 pph일 때는 관성에 의하여 커튼이 늘어져 생기는 새로운 계면으로 계면활성제의 확산이 원활하나, 0.3 pph에서는 원활하지 못하여 낮은 커튼 신장률을 보인 것으로 판단된다.

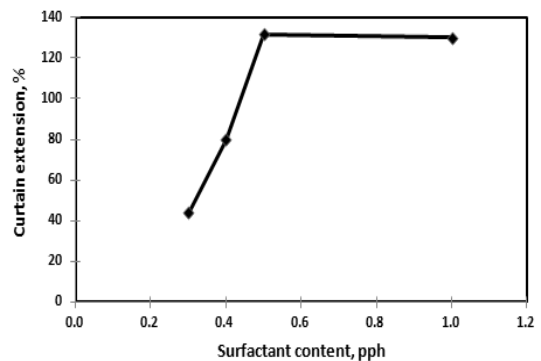


Fig. 5. Curtain stability according to surfactant addition.

다. 계면활성제 첨가량이 0.5 pph와 1 pph에서는 유사한 수준의 커튼 신장률이 관찰되었다. 그러므로 계면활성제 D를 사용할 경우, 0.5 pph 정도면 충분한 커튼 안정성을 얻을 수 있는 것으로 판단된다.

3.5 계면활성제 첨가에 따른 기포함량

일반적으로 계면활성제가 첨가되어 표면장력이 낮아지면, 외력에 의하여 발생된 기포가 안정화 되어 커튼 코팅에 악영향을 미친다. 본 실험에서 평가결과, 계면활성제의 첨가량이 0.5 pph까지는 도공액의 기포함량이 2% 미만으로 평가되었다. 이는 실제 공정에서 탈기 과정을 거치게 되면 기포 함량이 더 낮아지기 때문에 커튼 코팅용 도공액으로 적합한 수준으로 판단된다. 그러나 계면활성제의 첨가량이 1 pph인 경우, 도공액 순환 시간이 10 분에 도달하기 전에 커튼 안정성 평가 장치의 챔버에서 기포가 발생하여 기포함량 평가를 진행할 수 없었다. 이는 과량의 계면활성제 첨가로 인하여 도공액 내의 기포가 안정화 된 것으로 판단된다. 그러므로 도공액 제조에 사용한 계면활성제 Di-2-ethylhexyl Sodium Sulfosuccinate의 첨가량이 0.5 pph까지는 도공액 내의 기포로 인한 문제가 크지 않을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 계면활성제 희석액의 동적표면장력을 측정하여 커튼 코팅에 적합한 계면활성제를 선정하였고, 선정된 계면활성제는 Di-2-ethylhexyl Sodium Sulfosuccinate였다. 또한 선정된 계면활성제의 첨가량에 따라, 도공액의 표면장력, 점도, 그리고 커튼 안정성 및 기포함량을 평가하였다.

계면활성제의 첨가에 따라 도공액의 표면장력은 감소하나, 0.3 pph 이상에서는 표면장력은 유사하였다. 계면활성제의 첨가량이 증가함에 따라, 도공액의 점도는 상승하였다. 특히 저전단 영역에서 도공액 점도 상승이 두드러졌다. 도공액의 보수성은 저전단 영역에서의 점도상승과 마찬가지로 증가하는 경향을 보였다. 커

튼은 계면활성제 첨가량이 0.3 pph 이상에서 형성되었고, 0.5 pph까지 커튼 신장률은 증가하였다. 1 pph의 경우, 0.5 pph와 유사한 수준의 커튼 신장률을 나타냈다. 그리고 기포함량은 계면활성제 첨가량이 1 pph인 경우를 제외하고는 2% 미만으로 낮게 유지되었다.

사 사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0080016).

인용문헌

1. Fröhlich, U. and Tietz, M., Influence of surfactants on curtain coater runnability and paper quality, Coating & Graphic Arts Conference Proceeding, TAPPI PRESS(2004).
2. Triantafillopoulos, N., Grön, J., Luostarinen, I. and Paloviita, P., Operational issues in high-speed curtain coating of paper, Coating & Graphic Arts Conference and Trade Fair Proceeding, TAPPI PRESS(2001).
3. Shen, Y., Pajari, H., Kokko, A., Forsström, U. and Bousfield, D., Critical bubble size and surfactant for curtain disruption, TAPPI Advanced Coating Fundamentals Symposium Proceeding, TAPPI PRESS(2008).
4. Tripathi, P., Joyce, M., Lee, D. I., Fleming, P. D. and Sugihara, M., A study for the statistical optimization of a high speed curtain coater, Coating & Graphic Arts Conference Proceeding, TAPPI PRESS(2006).
5. Bohnenkamp, B., Tietz, M. and Trefz, M., New development results of curtain coating for various paper grades, Coating Conference Proceeding, TAPPI PRESS(2005).
6. Choi, E. H., Kim, C. H. and Lee, H. L., Effects of PVA and CMC addition on rheological characteristics and curtain stability of GCC based curtain coating colors, K. TAPPI J. 42(5): 74-82 (2010).