

AA-GWR Water Retention Meter를 이용한 부동화 농도 측정법

최창학*¹⁾ · Margaret K. Joy²⁾ · Do Ik Lee²⁾

¹⁾한솔제지 기술연구소 · ²⁾Western Michigan University

ABSTRACT

The water retention of coating colors can be accurately measured by devices such as an AA-GWR water retention meter whose principle of measurement is based on pressure filtration of coatings under an externally applied air pressure over a certain period of time. It was hypothesized that such devices could be also used to determine the immobilization solids (IMS) of coating colors by determining a sudden drop in the rate of dewatering, that is, a sudden change in the drainage curves. To test this hypothesis, the immobilization solids of coating colors containing various thickeners and water retention additives at different levels were first accurately measured by a modified immobilization tester based on the well-known gloss drop method, and then their values were compared with those obtained by an AA-GWR water retention tester. They agreed very well and showed that the mean of the solids differences is 0.36% in the IMS points between both methods. This good agreement was not surprising because both test methods are based on the same end-point, that is, the immobilization solids point at which menisci begin to form at the coating surface. Theoretical considerations supporting this new method for measuring the immobilization solids of coating colors are presented and some recommendations for the test method are discussed. Also, the effect of various thickeners and water retention additives on the properties and printability of coated papers is discussed.

1. 서 론

코팅칼라의 부동화 농도(immobilization solids, IMS)는 코팅칼라가 부동화 되는 임계전이점이다. 이것은 코팅에서의 runnability와 structure 측면에서 매우 중요하며, 집중적인 연구가 수행되어 왔다[1-7]. 1982년 Watanabe와 Lepoutre 코팅칼라의 부동화 농도는 gloss의 급격한 하락에 의해 결정지어짐을 보여주었다[3]. 이 급격한 gloss의 하락은

코팅칼라가 부동화 됨에 따라, 즉 분산된 입자들이 부동화 된 구조로 압축됨에 따라 코팅칼라의 표면의 수막이 사라지고 요철들(menisci)이 형성됨을 나타낸다. 이 gloss drop 방식을 이용하여 1990년 Herbet, Gautam, Whalen-Shaw 세 사람은 코팅칼라의 부동화 농도 측정 장치를 개발하였다[5]. 그 후 이 방법이 폭 넓게 연구되어 왔으며 코팅칼라의 부동화 농도를 측정하는 표준방법으로 자리 잡게 되었다. 이 테스트 장치는 코팅칼라의 부동화 농도와 보수성을 함께 측정하고 테스트를 더 쉽게 할 수 있도록 개조될 수 있으나 아직은 그러한 장치들이 상용화 되지 못한 상태이다.

코팅칼라의 dewatering과 원지로의 물 침투는 제지산업에서 잘 알려진 현상이다. 원지로의 물 흡수에 의한 가장 큰 영향은 순환되는 코팅칼라의 시간경과에 따른 농도 증가이며, 급격한 dewatering 하에서 유동특성이 나빠지고 그로 인해 scratches, streaks, whiskers 와 같은 문제들을 발생시킨다.[8] 이러한 코팅칼라의 보수성은 일정시간 동안 외부 공기압 하에서의 압력여과 작용(pressure filtration)의 원리에 의해 측정되는 AA-GWR water retention meter 등과 같은 장치에 의해 측정되어 왔다.[10,11]

이 논문에서는 먼저 gloss drop 방식에 근거하여 개조, 응용한 부동화 측정 장치를 사용하여 여러 가지 thickener와 water retention additive를 포함한 코팅칼라들에 대한 부동화 농도를 측정하였고, 이것을 AA-GWR 보수도 측정기에 의해 측정된 값과 비교하였다. 두 가지의 테스트 방법이 코팅칼라 표면의 요철들(menisci)이 형성되기 시작하는 동일한 종결점에 근거하고 있기 때문에 두 방법간의 측정결과가 잘 일치하였다. 이 새로운 부동화 농도 측정 방법에 대한 몇 가지 권장사항들, 그리고 여러 가지 thickener와 water retention additives의 코팅품질과 인쇄적성에 대한 영향 등에 대해서도 기술하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 코팅칼라 배합 및 물성

Table 1.에는 실험에 사용된 코팅칼라 배합 및 물성을 명시하였다. Thickener A는 Union Carbide사(Cary, North Carolina)의 제품이며 Thickener B, C는 J.W사(Pusan, Korea)의 제품을 사용하였다. Thickener A, B, C의 성분은 Table 2.에 명시하였다.

Table 1. Coating Formulations and Properties

Formulation (parts) And Coating Color Properties	A	B	C	D	E	F	G	H
No.1 CLAY (Hydragloss 90)	35	35	35	35	35	35	35	35
CaCO ₃ (Hydrocarb 90)	65	65	65	65	65	65	65	65
S/B LATEX (Dow CP 638)	12	12	12	12	12	12	12	12
THICKNER A (UCAR-A)	0.05	0.1	0.2	0	0	0	0	0
THICKNER B (J-A)	0	0	0	0.1	0	0	0	0
THICKNER C (J-B)	0	0	0	0	0.1	0	0	0
CMC (7L) @ 5%	0	0	0	0	0	0.25	0.5	1
% SOLID	68.6	68.8	68.7	68.7	68.5	66.8	65.0	62.0
VISCOSITY(Brookfield DV-III), cps	1,100	1,690	3,570	1,720	1,820	1,480	1,990	2,660
PH (Corning PH meter 340)	8.28	8.07	7.92	7.97	8.06	8.30	8.36	8.42

Table 2. Monomer Compositions of Thickeners A, B, and C

Composition (Wt.%)and Thickener Type	Ethyl Acrylate	Methacrylic Acid	Macromonomer (Hydrophobe Stearyl alcohol)	CTA (Chain Transfer Agent)	Molecular Weight
Thickener A (UCAR-A)	55	40	5	0	High
		Acrylic Acid			
Thickener B (J-A)	75	25	0	0.5	Lower
Thickener C (J-B)	70	30	0	0	Higher

2.2 부동화 농도 측정 (gloss drop method 응용)

코팅칼라의 부동화 농도는 시간경과에 따라 gloss가 급격하게 하락되는 시점에 의해 결정된다. 이 방법에 의한 부동화 농도 측정을 위하여 Figure 1. 과 같이 개조, 응용된 gloss drop 방식의 실험장치를 준비하였다. 코팅칼라 흡수를 위한 원지 대응으로 fritted filter와 5 µm polycarbonate filter를 사용하였고 지속적인 gloss 변화를 시간과 함께 측정하기 위하여 60° Gardner GlossGard-2 gloss meter를 사용하였다. IMS 측정은 각 코팅칼라 샘플 별 3회 이상 실시하여 평균값과 편차를 기록하였다. 이 테스트에서 fritted filter의 조건 조정이 실험의 재현성을 위하여 매우 중요함을 발견하였다. 즉, 원지대용인 fritted filter가 매번 측정시마다 동일한 흡수상태를 유지하기 위하여 동일한 구조, 온도, 수분을 유지시켜야 하였다. 이 조건조정을 위하여 각 측정시마다 fritted filter를 물에 세척하고 105 °C oven에 10분간 건조 시킨 후 compressed air로 1분간 냉각시킨 다음 측정 장치의 vacuum에서 다시 2분간 건조시켜서 사용하였다.

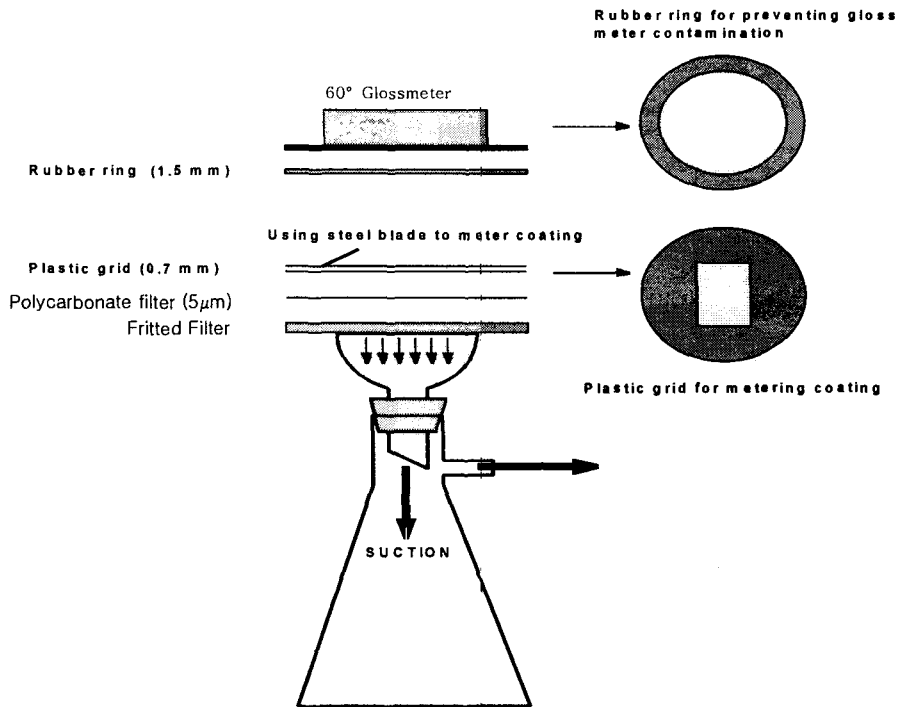


Figure 1. A Modified Immobilization Solids Tester Based on a Gloss Drop Method.

2.3 AA-GWR에 의한 Drainage Curve 및 부동화 농도(IMS) 측정

Figure 2.[11] 및 Table 3. 에 AA-GWR water retention 측정 장치와 technical data를 나타내었다. 25 psig(1.72 bars=172 kPa)의 공기압력 하에서 여러 단계의 시간 별로 테스트를 실행하였다. 코팅칼라 농도의 변화는 polycarbonate filter를 통과하여 흡수 지에 흡수된 물의 양을 계산하여 구하였고, drainage time에 대한 코팅칼라의 농도변화로 drainage curve 구성하였다. 이 drainage curve의 slope를 분석하여 curve가 급격히 변하고 평형상태가 되는 시점을 부동화 농도점(IMS point)으로 정하였고 이것을 gloss drop 방식에 의해 측정된 부동화 농도점과 비교하였다.

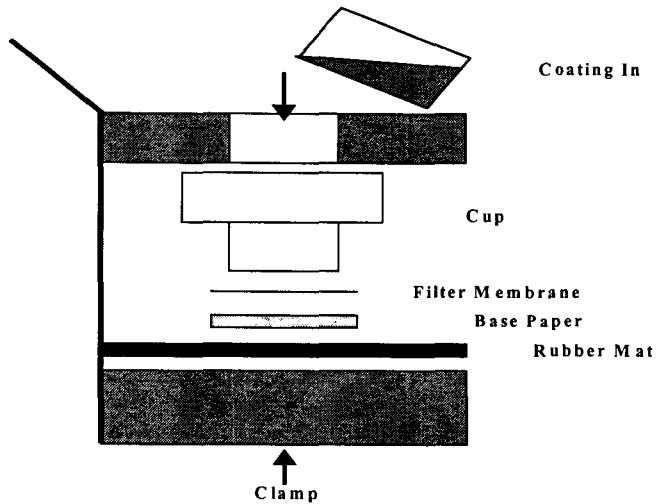


Figure 2. AA-GWR Water Retention Meter [11].

Table 3. Technical Data for AA-GWR Water Retention Meter.

Test Cell Area:	8.0 cm ²
Sample Volume:	10 ml
Cell Pressure:	0-30 psi
Input Pressure:	100 psi
Electrical:	115 V
Timer:	LCD Digital Display
Weight:	18 lbs. Net
Dimensions:	10x10x7 (HxWxD) in inches

3. 결과 및 고찰

3.1 Experiment Results by a Modified Gloss Immobilization Solids Tester

응용 gloss drop 방식에 의한 부동화 농도 실험결과는 0.03-0.6 % 의 농도편차를 나타냈으며, 8가지 코팅칼라에 대한 부동화 농도 도달 시간은 8 % 이하의 오차를 나타냈다.

Table 4.와 Table 5.에 각 실험 데이터와 결과를 요약하였다.

Table 4. Experimental Data Obtained by the Modified Gloss IMS Tester.

Coating Color	Initial Gloss (%)	Last Gloss (%)	Time to Rapid Drop Point (min:sec) Mean and variation	Immobilization Solids (%) Mean and variation	Test Conditions
A	① 55.6 ② 58.4 ③ 57.1	52.0 53.4 51.8	1:41 1:37 1:40 mean 1:39 variation 2.0%	78.80 78.97 78.86 mean 78.87 variation 0.1%	<p>▶ Fritted filter treatment for even absorption in each Test : Maintain the same structure, moisture, and temperature</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Washing with fresh water each time 2. Drying in 105°C(220° F)oven for 10 min. 3. Cooling with compressed air for 1 min. 4. Drying under vacuum for 2 min. <p>▶ Room Temperature : 21° C(70° F)</p> <p>▶ Microwave oven for immobilization solids measurement : Mark2 Standard, Omnimark Co.</p> <p>▶ Gloss Meter : Gardner Glossgard-60° , Pacific Scientific Co.</p>
B	① 57.0 ② 60.8 ③ 58.4	55.2 59.9 57.1	1:35 1:37 1:48 mean 1:40 variation 8.0%	78.23 78.55 78.21 mean 78.33 variation 0.3%	
C	① 55.9 ② 55.9 ③ 55.0	54.5 54.2 53.7	2:02 1:54 1:52 mean 1:56 variation 5.2%	77.96 77.93 77.22 mean 77.70 variation 0.6%	
D	① 59.0 ② 59.5 ③ 58.7	54.9 54.1 53.7	1:30 1:29 1:31 mean 1:30 variation 1.1%	78.83 78.40 78.20 mean 78.48 variation 0.4%	
E	① 58.6 ② 57.3 ③ 57.2	52.5 51.7 51.8	1:35 1:39 1:35 mean 1:36 variation 3.1%	78.40 78.66 78.62 mean 78.56 variation 0.2%	
F	① 59.2 ② 59.5 ③ 59.5	55.3 55.2 56.1	2:45 2:58 2:44 mean 2:49 variation 5.3%	78.56 78.65 78.69 mean 78.63 variation 0.1%	
G	① 60.4 ② 60.5 ③ 60.9	56.6 57.0 55.4	5:25 5:33 5:28 mean 5:29 variation 1.2%	78.47 78.22 78.60 mean 78.43 variation 0.3%	
H	① 55.6 ② 55.8 ③ 56.4	51.2 51.0 53.1	10:44 11:33 10:30 mean 10:56 variation 5.6%	77.17 77.22 77.20 mean 77.19 variation 0.03%	
Variations of Measurements			1.1-8.0 %	0.03-0.6 %	

Table 5. IMS Points and Times to Immobilization Obtained by the Modified Gloss IMS Tester.

Coating Color	IMS (%)	Time to IMS (Min:Sec)
A	78.87	1:39
B	78.33	1:40
C	77.70	1:56
D	78.48	1:30
E	78.56	1:36
F	78.63	2:49
G	78.43	5:29
H	77.19	10:56

Figure 3.와 Figure 4.는 각 thickener/water retention additives의 IMS point와 IMS point 도달시간에 대한 영향을 나타낸다. thickener/water retention additives의 증량에 따

라 부동화 농도는 하락하였으며, 부동화 농도 도달시간은 증가하였다. 특히 CMC 증량에 따른 IMS 도달시간에 대한 영향은 associative synthetic thickener 및 non-associative synthetic thickener의 영향보다 현저 하게 나타났다. 이것은 CMC 증량시의 낮은 칼라농도에 의한 영향이기도 하지만 CMC의 높은 보수성에 기인하는 것으로 판단된다.

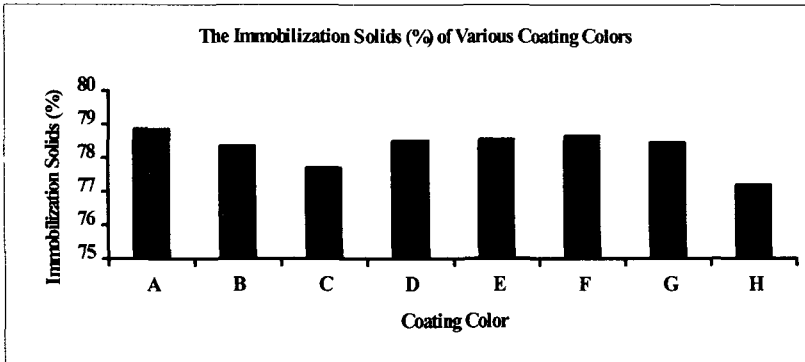


Figure 3. Comparison of Immobilization Solids.

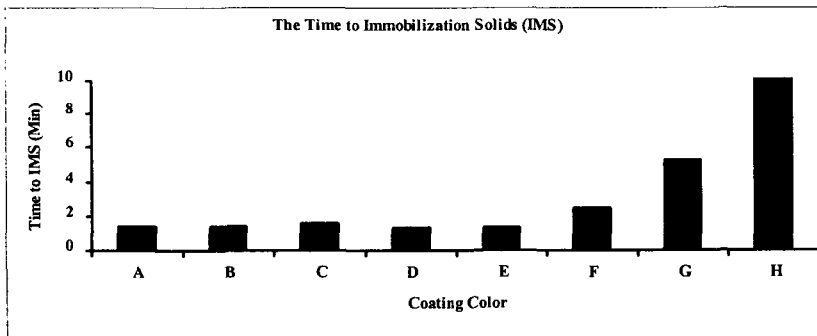


Figure 4. Comparison of the Times to Immobilization.

3.2 Experimental Results by an AA-GWR Water Retention Tester

8가지 코팅칼라에 대한 25 psig의 압력 하에서의 시간별 water retention 측정결과를 Figure 5.에 나타내었다. Thickener/water retention additives 증량에 따라 보수성이 상승하며, 각 종류마다 다르게 반응하였다.

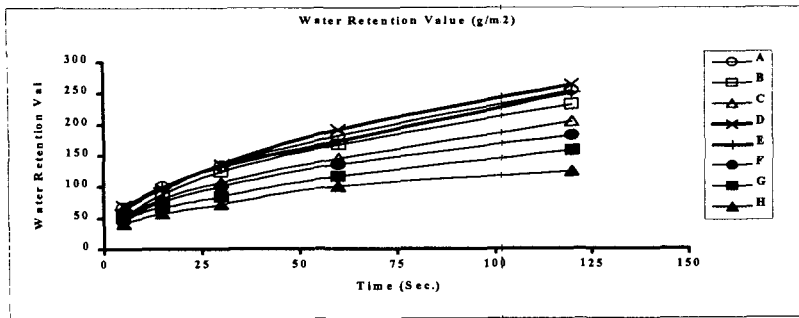


Figure 5. The Water Retention Values of Coatings.

Figure 6.는 AA-GWR Water Retention Meter에 의해 측정된 drainage curve를 나타낸다. Figure 6.의 % 농도는 다음 공식에 따라 산출하였다.

$$\% \text{ Solids} = (\text{Weight of Coating}) \times (\text{Initial \% Solids}) / [\text{Weight of Coating} (\text{Weight of Wet Paper} - \text{Weight of Dry Paper})]$$

부동화 농도는 Figure 6.에 나타난 것과 같이 이 drainage curve로써 결정하였다. 부동화 농도 이후의 코팅칼라 표면은 menisci 형성으로 인해 upward capillary force 작용을 발생시키고 공급압력과 평형상태를 이루어 pressure filtration을 중지시키므로 drainage curve를 평형상태가 되게 한다. curved surface에서의 capillary 압력 하락은 Young-Laplace equation에 따라 계산될 수 있으며, 이것이 AA-GWR water retention meter가 부동화 농도 측정 장치로 사용될 수 있는 이론적 근거이다.

$$\Delta P_c = 2 \gamma \cos \theta / r$$

(ΔP_c : capillary pressure drop, γ : surface tension, θ : contact angle, r : pore radius)

average surface tension이 약 45 dynes/cm, contact angle 0, pore radius 0.25일 때 평균 capillary pressure는 다음과 같이 계산된다.

$$\Delta P_c = 2 \times 45 \times 1 \text{ dynes/cm} / (0.25 \times 10^{-4} \text{ cm}) = 3.6 \times 10^6 \text{ dynes/cm}^2 = 3.6 \text{ bar} = 360 \text{ kPa} = 52.2 \text{ psi}$$

capillary force에 의해 형성된 이 back pressure는 외부 공급압력 25 psig 하에서의

water retention 테스트에서 pressure filtration을 중지시키기에 충분하다. gloss drop method와 AA-GWR 방식이 코팅표면에서 menisci가 형성되는 동일한 종결점에 근거하므로 두 방식의 측정결과의 일치를 예상할 수 있다. Figure 6.에서 샘플 중 가장 높은 보수성의 코팅칼라 H의 curve는 가장 긴 IMS 도달시간으로 인하여 전체 curve의 초기부분만을 보여주고 있으며 종결점에서는 curve A와 같이 명확한 curve를 보여 주었다. 두 방식의 결과비교는 Table 6.에 나타내었으며, IMS 차이는 평균 0.36 %였다.

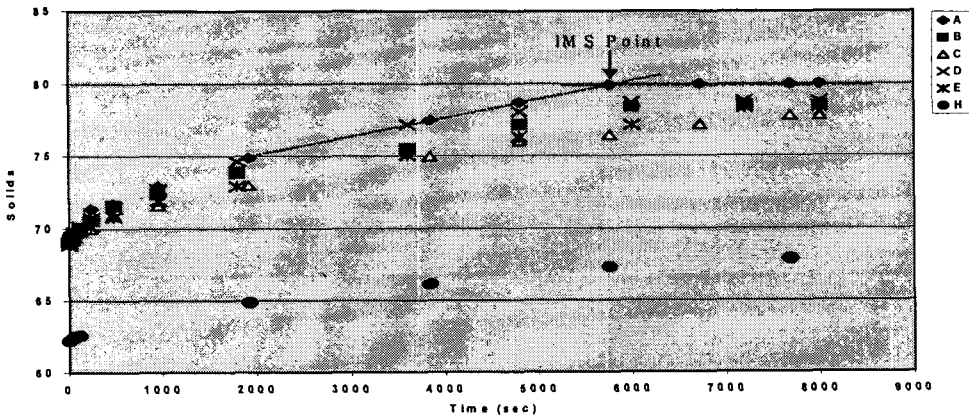


Figure 6. Drainage Rate Curves by AA-GWR Water Retention Meter.

Table 6. Comparison of IMS Points Obtained by the Gloss IMS Tester and AA-GWR Water Retention Meter.

Coating Color	IMS(%) by Gloss Drop Method	IMS(%) by AA-GWR Method	Differences(%Solids)
A	78.87	79.92	1.05
B	78.33	78.40	0.07
C	77.70	77.79	0.09
D	78.48	78.73	0.25
E	78.56	78.16	0.40
H	77.19	77.51	0.32

Mean of the Solids Differences between the IMS Points Obtained by Two Methods = 0.36%
(Standard Deviation of the Differences = 0.36)

3.3 Recommendations for Measuring the Immobilization Solids Using an AA-GWR Water Retention Meter

IMS point 도달시간은 초기 코팅칼라 샘플의 농도가 얼마나 IMS 농도에 근접한가와 cell에 공급되는 샘플의 량, 그리고 air 압력에 달려 있으므로 측정시간을 단축하기 위해서는 칼라농도를 가능한 한 높게 만들고, 샘플 량을 적게 하면서 air 압력을 높게 사용하는 것이 좋으며, IMS point 이하에서 3 point, IMS point 이상에서 2 point의 농도만 측정하면 Figure 6.과 같은 drainage curve를 그리는데 충분하다. 아울러, 여러 개의 cell이 설치된 측정 장치를 고안하여 측정시간을 단축시킬 수도 있을 것이다.

품질관리 목적으로 사용하기 위해서는, IMS point 이후 코팅칼라 농도는 큰 변화가 없기 때문에 이미 알고 있는 IMS point 도달시간의 대략 1.2~1.5배의 시간으로 단 한번만 측정함으로써 간단히 IMS point를 파악할 수 있을 것이다.

3.4 The Effect of Thickener/Water Retention Additives on Paper and Printing Properties

Table 7.은 CLC(Cylindrical Laboratory Coater) 테스트 결과이다. 코팅칼라 C는 고점도 (3,570cps)로 인한 coating spit과 skip 발생으로 목표 코팅량 15 g/m^2 을 얻을 수 없었다. 코팅 후 샘플은 TAPPI standard 조건의 실내에서 24시간 보관 후 캘린더링 하여 백지물성 및 인쇄적성을 측정하였다. 그 결과는, (1)예상한 바와 같이 코팅칼라 농도가 높을수록 백지광택이 높고[17], (2)thickener A(associative synthetic thickener)가 thickener B, C(non-associative synthetic thickener)보다 roughness와 porosity를 높이고 백지광택이 낮으며 인쇄모틀 상태는 불량하였다. (3)CMC를 배합한 코팅칼라에서는, CMC 증량에 따라 코팅칼라 농도가 낮아져서 백지광택과 인쇄모틀에 나쁜 영향을 나타냈다. 이러한 결과에 따라 고농도 코팅에서 non-associative synthetic thickener가 wet coating network을 형성하는 associative synthetic thickener 보다 우세한 것으로 판단되었다.

Table 7. Paper and Printing Properties.

		A	B	C	D	E	F	G	H
Calendered Paper Properties	Roughness	1.51	1.51	-	1.31	1.26	1.35	1.42	1.57
	Porosity	1.95	1.84	-	1.73	1.73	1.57	1.49	1.44
	Paper Gloss:75° (%)	75.5	73.0	-	76.5	76.5	72.0	69.0	65.0
Printing Properties	Print Gloss:75° (%)	88	87	-	88	89	89	82	82
	ΔGloss:75° (%)	12.5	14.0	-	11.5	12.5	17.0	13.0	17.0
	Croda Stain Mottle	2	2	-	5	5	5	4	2
	Mottle/STD	76/14	81/12	-	67/6	69/10	61/10	69/11	79/11
Test Conditions	Base Paper: 80gsm Coater: CLC6000, 4300fpm(1300mpm), 15gsm/side Calendering Conditions: 60°C, 3nips, 900pli(160.7Kg/cm) by Soft-Nip Calender Printability Tester: Japanese RI Tester Parker Print-Surf Tester for Roughness and Porosity Gloss Meter: Hunter75° Visual Mottle Ranking for Croda-Stained Samples: 1(Worst)and 5(Best) Mottle Test for Croda-Stained Samples: Tobias MII Mottle Tester								

4. 결 론

1. Modified gloss drop immobilization solids 측정 장치는 부동화 측정에서 매우 양호한 재현성을 나타냈다. 먼저 이 측정 장치로 여러 가지 thickener를 배합한 코팅칼라들의 부동화 농도를 측정하였으며, AA-GWR 방식에 의해 측정된 값들과 비교되었다. 두 가지 방법이 코팅표면에서 menisci가 형성되는 동일한 종결점에 근거한다는 이론적 근거와 두 측정방법에 의한 실험결과가 양호한 일치성을 보임으로써 AA-GWR water retention meter로 코팅칼라의 부동화 농도를 측정할 수 있음을 확인하였다.
2. AA-GWR에 의한 부동화 측정에서 측정시간을 단축하기 위해서는 코팅칼라 농도를 가능한 한 높게 하고, cell에 투입하는 샘플 량의 조절 및 공기압을 높게 사용할 것을 권장하였다. 또한 여러 개의 측정 cell을 가진 측정 장치를 고안하여 사용할 수도 있을 것이다. 이러한 점들을 고려할 때, 이 방법이 코팅연구 및 품질관리 목적을

위한 일상적인 테스트 방법으로 자리 잡을 수 있는 잠재적 가능성을 가지고 있다.

3. 여러 가지 thickener/water retention additives의 종이품질 및 인쇄적성에 대한 영향을 고찰하였다. non-associative synthetic thickener(thickener B, C)가 associative synthetic thickener(thickener A) 또는 CMC 보다 양호한 결과를 보였다.

참고문헌

1. Baumeister, M. and Kraft, K., "Quality Optimization by control of Coating Structure", Tappi J. 64(1): 85 (1981).
2. Lee, D. I., "Coating Structure Modification and Coating Hold-out Mechanisms", 1981 TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p.143.
3. Watanabe, J. and Lepoutre, P., "An Investigation of the Development of the Structure of Clay-Latex Coatings", 1982 TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 181.
4. Beck, U., Gossens, J. W. S., Rahlwes, D., and Wallpott, G., "Coating Color Structure and Water Retention", 1983 TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 193.
5. Herbet, A. J., Gautam, N., and Whalen-Shaw, M., "A Simple Method for Measuring Immobilization Using the Surface Gloss Technique", Tappi J. 76(11): 167 (1990).
6. Young, T. S., Pivonka, D. E., Weyer, L. G., and Ching, B., "A Study of Coating Water Loss and Immobilization under Dynamic Conditions", Tappi J. 76(10): 71(1993).
7. Huang, J., Herbet, A.J., and Waller, M. H., " An Infrared Test Method to Determine Coating Immobilization", 1996 TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 149.
8. Jones, S. W. and Hetherington, L. H., "Dynamic Water-Retention Testing Device", Tappi J. 63(4): 137 (1980).
9. Willenbacher, N., Hanciogullari, H., and Raedle, M, "A New Laboratory Test to

- Characterize the Immobilization and the Dewatering of Paper Coating Colors", 1998 TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 193.
10. Sandas, S. E., Salminen, P. J., and Ekuland, D. E., "Measuring the Water Retention of Coating Colors", *Tappi J.* 72(12): 207 (1989).
 11. Product Brochure on "AA-GWR Water Retention Meter for Accurate Measurement of Water Retention", Kaltec Scientific, Inc., Novi, Michigan.
 12. Nissan, A. H., *Proc. Tech. Sec. P.M.A.* 30:96 (1949).
 13. Salminen, P. J., "Studies of Water Transport in Paper during Short Contact Times", Doctoral Thesis, Laboratory of paper Chemistry, Dept. of Chem. Eng., Abo Akademi, 1988.
 14. Salminen, P. J., "Water Transport in Base Paper Effect of Some Liquid and Paper Variables", 1988 TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 209.
 15. Lee, D. I. and Whalen-Shaw, M., "Fundamentals and Strategies", Chapter 2, in "Binder Migration in Paper and Paperboard Coatings", ed., M. Whalen-Shaw, TAPPI PRESS, Atlanta, 1993, pp. 19-38.
 16. Ekuland, D. E. and Salminen, P. J., "Water Transport in the Blade Coating Process", *Tappi J.* 69(9): 116 (1986).
 17. Van Gilder, R. L. and Purfeerst, R. D., "The Effect of Coating Color Solids on Properties and Surface Uniformity", *Tappi J.* 69(5): 62 (1986).