

고농도 도공과 품질변화의 상관성 연구

유성중^{1),2)}, 이용규¹⁾, 김용식²⁾, 임원석¹⁾

강원대학교 제지공학과¹⁾, 신호제지(주) 중앙연구소²⁾

1. 서론

도공농도는 코터의 도공 작업성에 따라 결정 되는 것이 일반적이다. 도공 작업성이란 도공액의 유동특성과 밀접한 상관성을 가지고 있다. 도공액이 코터의 브레이드와 원지 사이를 통과할 때 매우 높은 전단력을 받게 되고, 이 전단력이 강할 경우 블리딩(bleeding)이나 스트리크(streak)와 같은 도공 트러블을 발생시키며, 또한 도공량 조절의 어려움을 야기 시킨다. 도공액의 유동특성이 불량하여 팽창성 유동(shear-thickening flow)을 하는 경우에는 코팅트러블뿐 아니라 도공 품질에도 악 영향을 미치게 된다. 따라서 도공공정에서 도공액이 슈도프라스틱(pseudoplastic ; shear-thinning flow)유동 특성을 가지는 것이 필연적이다.

최근 국내에서는, 도공지 제조 공정 중 도공액의 고농도화 기술을 적용하여 도공지의 제조원가를 낮추고, 형광 증백제의 사용량을 최소화 하면서 고백색화 및 품질개선에 성공한 제품의 출시가 보고 되고 있다. 따라서 본 논문에서는 도공액의 농도를 높이는 경우 도공 작업성에 영향을 미칠 수 있는 도공액 유동성의 영향 인자를 파악 하고 Mercury Porosimeter/Scanning Electron Microscope(SEM)를 이용하여 도공층의 공극 구조를 분석하여 고농도 도공시 도공층의 구조 변화가 도공 후 품질변화에 미치는 상관성을 평가 하였으며, 최종적으로 Color Management System(실 인쇄품질 평가 장비)를 이용하여 인쇄품질을 평가 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

본 연구에서는 도공 안료로 국내에서 주로 사용 하는 태경(주)/오미야 코리아의 도공

용 GCC 제품을 사용 하였으며, Clay는 국내에 공급되고 있는 Huber/엥겔하드/킴브로스 제품을 사용하였다. 바인더는 금호석유화학 제품을 사용하였고, 도공액의 유동성 향상제(rheology modifier)로 정원화학(주) 제품을 사용 하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 도공액 조제

67, 68, 69, 70%까지 농도를 변화시켜 도공액을 조제하였다, Clay/GCC의 비율을 30/70 , 25/75, 20/80 까지 변화시켜 각각 조제하였다. 71% 농도에서 Clay및 GCC 종류별로 각각 조제하였다. 71% 농도에서 Latex 종류별(2종 입자 사이즈 1500Å, 1100Å) 도공액을 조제하였다. 바인더의 투입량을 10, 11, 12part 까지 변화시켜 도공액을 조제하였다.

2.2.2 평가방법

각각의 조제된 도공액의 유동특성을 허큘리스 고전단점도계 DV-10을 이용하여 측정 하였다. SMT사 매엽 코터를 이용하여 도공지를 제조하여, Smoothness는 왕연식 측정기를 사용하였으며, Roughness는 L&W PPS 측정기를 이용하였다. Gloss는 Valmet사의 Paper Lab.으로 75°로 측정 하였고, 도공액 보수도는 AA-GWR을 이용 하였다. 도공층의 표면 특성은 Mercury Porosimeter(Pore Master 60)와 Scanning Electron Microscope(Hitchi사 S-3000N))를 이용하여 관찰하였다, 실 인쇄 품질 평가는 하이델베르크 CD-102 매엽 4도기로 인쇄하여 X-Rite 사의 CMS(Color Management System)를 이용하여 평가 하였다. 실 인쇄품질 평가는 미국 인쇄협회 GATF(Graphic Arts Technical Foundation) sheet fed test form을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도공액의 농도 변화별 유동 특성

도공액의 농도는 안료 입자의 형태와 입도 분포등이 유동특성에 미치는 영향성 만큼이나 중요한 변수중의 하나로 알려져 있다. 일반적으로 도공액의 농도가 증가하면 도공

액 내부에 안료 입자들이 움직일 수 있는 여유 공간의 부족으로 도공액의 유동 특성이 불량해진다. 그리고 농도가 높기 때문에 도공액 자체가 부동화점에 도달하는 시간이 짧아져서 도공 공정중 다양한 문제를 야기 할 수 있다.

따라서, 본 논문에서는 Figure 1과 같이 농도를 변화 시켜 도공액의 농도별 유동 특성을 평가 하였다.

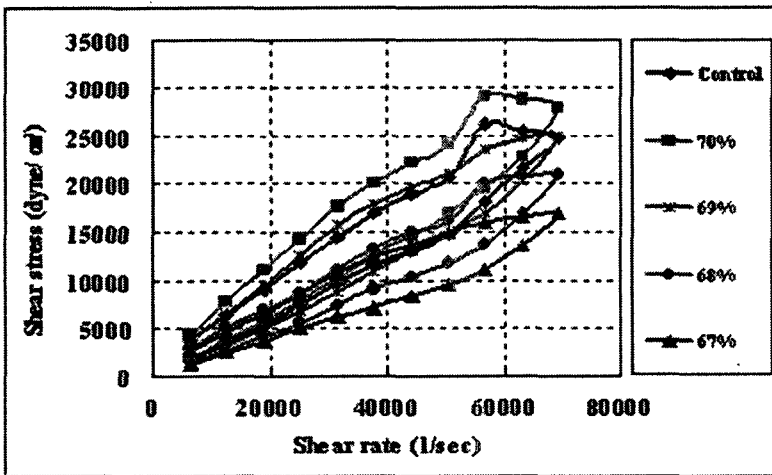


Figure 1. Effect of solid level on coating slurry viscosity.

* Control : GCC/Clay 60/40 part, Solid : 67.5 %, used synthetic thickener.

* S/C : GCC/Clay : 75 part / 25 part, used rheology modifier.

Figure 1에서 보는 것과 같이 control 도공액의 경우 Clay의 비율이 높으면서 농도가 67.5% 로 낮은 상태에 있다. Clay와 GCC의 비율이 25/75인 경우 69%에서 Control 과 거의 유사한 유동 특성을 보였으며 67, 68%에서는 Control보다 유동 특성이 우수하게 나타났다.

3.2 도공액의 안료(Clay/GCC)비율 변화별 유동 특성

GCC의 경우 무정형의 구형에 가까운 침상형의 형상을 가지고 있으며, Clay의 경우는 중회비가 다양한 육각판상형의 구조를 가지고 있다. 이러한 안료형태의 특성으로 인해 Clay가 GCC 보다는 고전단하에서 유동하기에 필요한 여유 공간이 더 많이 요구된다, 바꾸어 말하면 유동특성이 GCC 보다 불량한 것으로 일반적으로 알려져 있다.

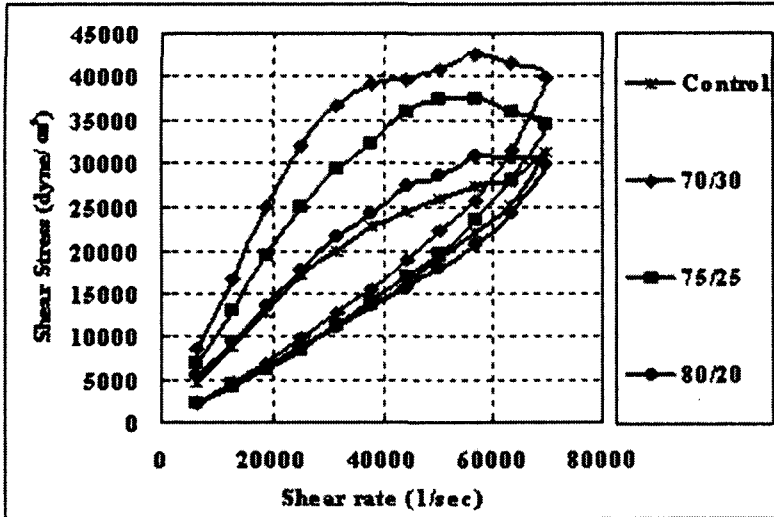


Figure 2. Effect of particle shape on coating slurry viscosity.

- * Control : GCC/Clay 60/40 part, Solid 68 %, used synthetic thickner.
- * High Solid Coating Color ; GCC/Clay 75/25 part, Solid 71 %, used rheology modifier.

Figure 2에서 보면 71% 농도의 도공액의 경우 GCC/Clay의 비율이 70/30인 경우가 가장 유동 특성이 불량했으며 80/20의 경우가 68% Control 도공액과 유사한 유동 특성을 보였다. 이것은 육각 판상 구조의 Clay 함량이 증가 할수록 유동 특성이 불량해진다는 일반적으로 보고된 결과와 일치한다.

3.3 도공액의 안료(Clays/GCC)의 종류에 따른 유동 특성

Clay는 육각판상 구조로 그 종류에 따라 다양한 종횡비(aspect ratio = 입자직경/입자두께)를 가지고 있다. 도공액의 유동 특성에 Clay의 종횡비는 큰 영향성을 가지고 있다. 따라서 Clay는 그 종류에 따라 다양한 종횡비를 가지고 유동 특성에 영향을 미친다고 할 수 있다. 종횡비가 크면 유동특성을 불량해지고 보수도는 탈수 경로의 증가로 유리해지는 것이 일반적이다. GCC의 경우는 판상구조가 아닌 무정형의 구형에 가까운 구조를 가지므로 종횡비 보다는 입자의 분포가 도공액의 유동특성에 큰 영향인자를 가지는 것으로 사료된다. 즉, 입자 분포의 영역이 넓을수록 유동특성을 좋아진다. 이것은 큰 입자와 작은 입자가 서로 섞이면서 "Ball Bearings effect"에 의해 유동 특성이 우수해지는 것으로 알려져 있다.

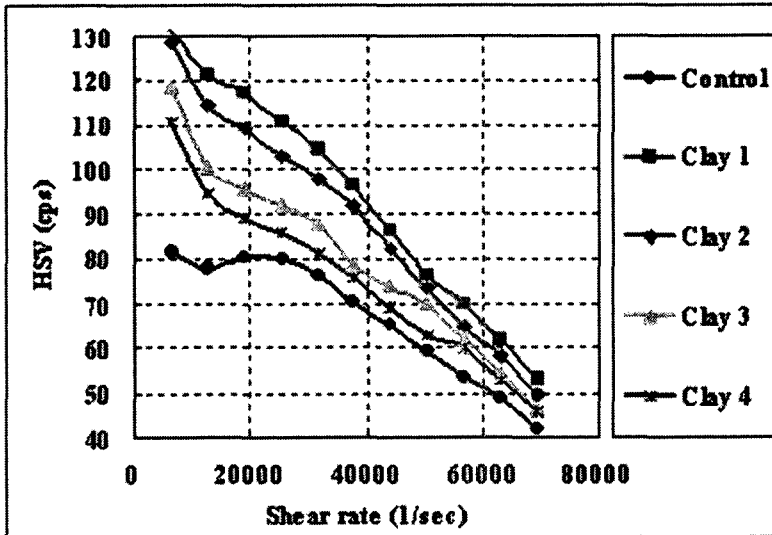


Figure 3. Effect of clay on coating slurry viscosity.

* Control : GCC/Clay 60/40 part, Solid 68 %, used synthetic thickner.

* High Solid Coating Color ; GCC/Clay 75/25 part, Solid 71 %, used rheology modifier.

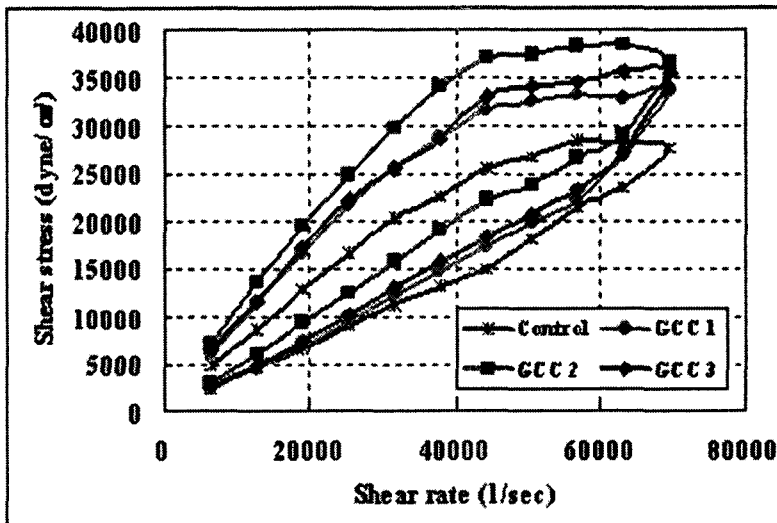


Figure 4. Effect of calcium carbonate on coating slurry viscosity

* Control : GCC/Clay 60/40 part, Solid 68 %, used synthetic thickner.

* High Solid Coating Color ; GCC/Clay 75/25 part, Solid 71 %, used rheology modifier.

불행히도 본 논문에서 Clay종류별 Aspect ratio와 GCC의 입자 분포 영역은 측정 하지 못했다. 그러나 Figure 3의 결과로 보아 Clay1>Clay2>Clay3>Clay4 순으로 Aspect ratio가 클 것으로 추정된다. 그리고 Figure 4의 결과로 보아 GCC1>GCC 3>GCC2 입자 분포 영역이 넓을 것으로 추정 된다.

3.4 도공액의 바인더(S/B Latex)의 입자크기/투입량에 따른 유동 특성

Latex의 경우는 그 투입량이 증가 할수록 그리고 입자 사이즈가 작을 수록 큰 안료입자들 사이에서 윤활작용(ball bearings effect)이 용이 하기 때문에 유동 특성이 우수해진다고 알려져 있으나, 어느 한계 이상 투입시 인쇄적성 및 백지물성에 악 영향을 미칠 수 있으므로 실 인쇄시 picking 강도문제를 발생시키지 않으면서 제반 물성에 악 영향을 미치지 않는 범위로(국내 제지사 10 ~ 12.5part) 투입량을 유지하고 있다.

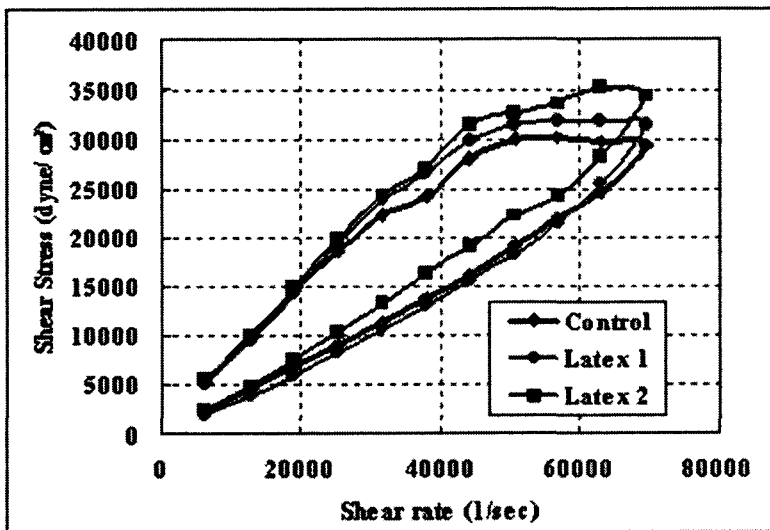


Figure 5. Effect of latex particle size on coating slurry viscosity

- * Control : GCC/Clay 60/40 part, Solid 68 %, used synthetic thickner.
- * High Solid Coating Color ; GCC/Clay 75/25 part, Solid 71 %, used rheology modifier.
- * Particle size : Latex 1 : 1100 Å, Latex 2 : 1500 Å

Figure 5의 결과로 보아 1500 Å 입자 크기의 Latex의 경우가 유동 특성이 불량해지는 것을 알 수 있었다. 1100 Å의 입자크기를 가지는 Latex의 경우가 윤활작용(ball

bearings effect)을 용이하게 한다는 것을 나타낸다.

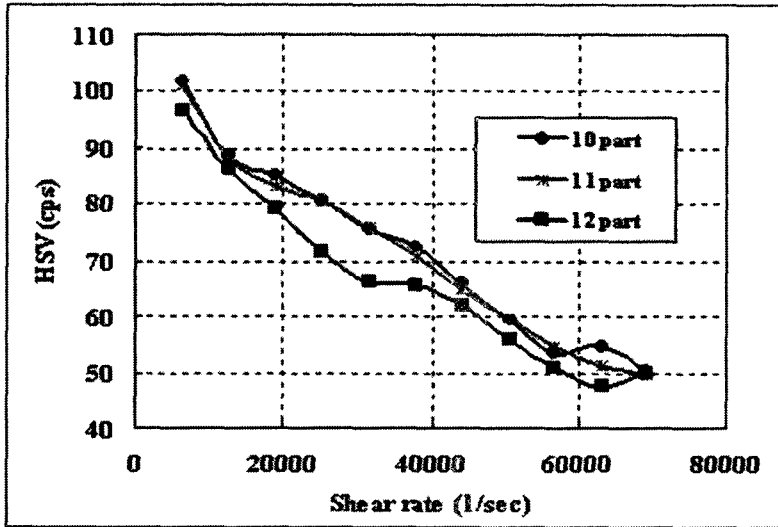


Figure 6. Effect of latex dosage on coating slurry viscosity

* Control : GCC/Clay 60/40 part, Solid 68 %, used synthetic thickner.

* High Solid Coating Color ; GCC/Clay 75/25 part, Solid 71 %, used rheology modifier.

Figure 6의 결과로 보아 12part 투입량에서 다소 유리한 유동 특성을 보이나 10 ~ 12 part영역에서는 도공액의 유동 특성에 있어서 큰 차이를 보이지는 않았다.

3.5 Mill Test 결과

3.5.1 도공액의 물성

실험실적 결과를 바탕으로 mill test를 수행하여 먼저 도공액의 유동특성의 변화를 측정 하였다. 도공액의 샘플링 위치는 코팅 헤드를 기준으로 변화 사항을 평가하였다. 일반적으로 도공액의 보수도(water retention)가 불량하면 코팅헤드에서의 도공액 농도가 지속적으로 상승하여 도공 트러블을 야기 시킬 수 있다. 따라서 코팅헤드에서의 고형분 변화사항과 보수도 변화사항 그리고 high shear viscosity 변화 사항의 측정은 중요하다. Figure 7과 8에서 나타났듯이 도공액의 농도의 변화사항은 크게 나타나지 않았으며, high shear viscosity는 기존 대비 4400RPM에서 5cps 정도 상승 되었으며 보수도 역시 5 ~ 10 g/m² 정도 상승 되었다. 그러나 추가 변화 없이 유지되었다.

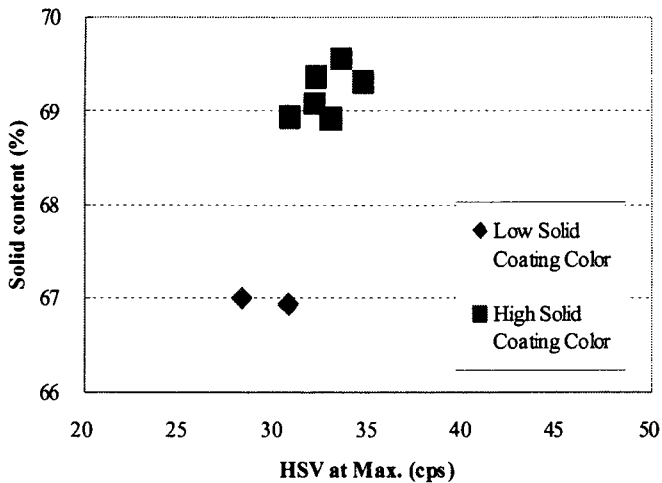


Figure 7. Solid content vs. High shear viscosity on coating slurry.

- * Control : GCC/Clay 60/40 part, Solid 66 %, used synthetic thickner.
- * High Solid Coating Color ; GCC/Clay 75/25 part, Solid 69 %, used rheology modifier.
- * Coater Speed : 800 m/min, Coated Weight : 15 ± 1 gsm/side

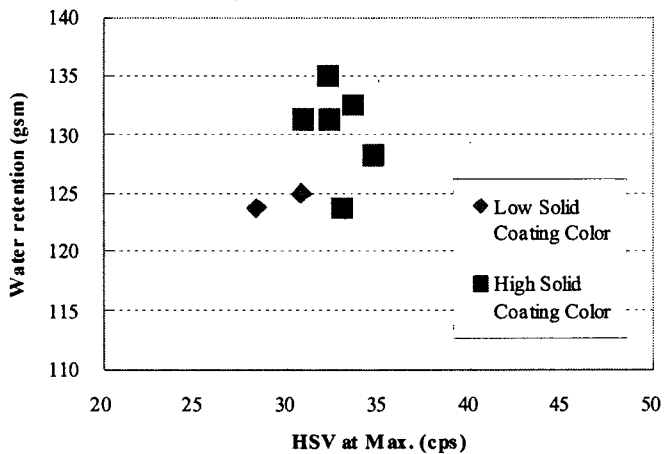


Figure 8. Water retention vs. High shear viscosity on coating slurry.

- * Control : GCC/Clay 60/40 part, Solid 66 %, used synthetic thickner.
- * High Solid Coating Color ; GCC/Clay 75/25 part, Solid 69 %, used rheology modifier.
- * Coater Speed : 800 m/min, Coated Weight : 15 ± 1 gsm/side

3.5.2 도공지의 표면 공극 분포/SEM 이미지 관찰

Mill에서 도공된 도공지의 공극 분포를 수은 침투법을 이용하여 측정 하였다. 측정 샘플은 기존 저농도 도공액으로 도공된 샘플과 고농도로 도공된 샘플 2종을 비교하였다. 일반적으로 도공층의 공극 영역은 안료의 종류나 바인더의 첨가량에 따라 달라지겠지만 공극 직경 1000 nm이하에서 분포하는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 200 nm 이하에서 도공층의 공극이 명확히 구분되므로 이 범위를 도공층의 공극 범위로 선정하여 측정 하였다. Figure 9에 나타나 있듯이 주 분포를 보면 저농도로 도공한 도공층과 유사한 경향으로 나타났다.

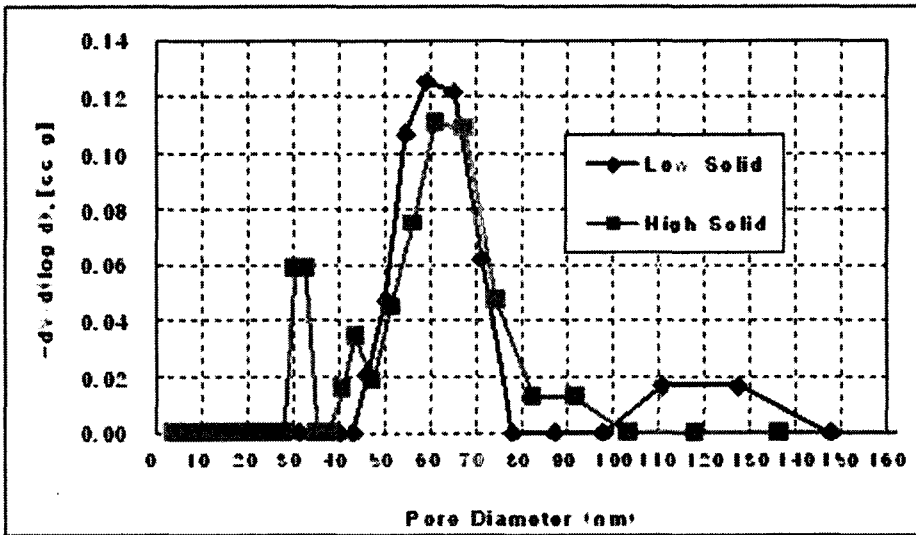


Figure 9. The pore volume of the coating layer.

- * Control : GCC/Clay 60/40 part, Solid 66 %, used synthetic thickner.
- * High Solid Coating Color ; GCC/Clay 75/25 part, Solid 69 %, used rheology modifier.
- * Coater Speed : 800 m/min, Coated Weight : 15±1 gsm/side

Figure 10의 경우는 도공층을 Scanning Electron Microscope(SEM)을 이용하여 관찰한 것이다. 도공층 표면은 10,000배의 배율로 관찰하였고, 단면은 600배의 배율로 관찰하였다. 관찰 결과 특별한 차이를 보이지는 않았다. 고농도 도공액의 경우 GCC의 비율이 높으므로 도공층의 공극 분포가 치밀해지고 공극율이 작아지는 것이 일반적이거나 고농도 도공의 경우 도공층의 부동화시간이 빠르므로 도공액이 원지로 흡수되는 양이 작기 때문인 것으로 사료된다.

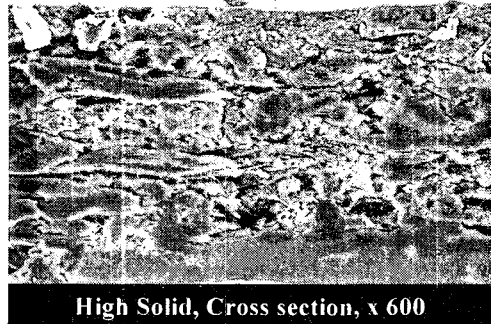
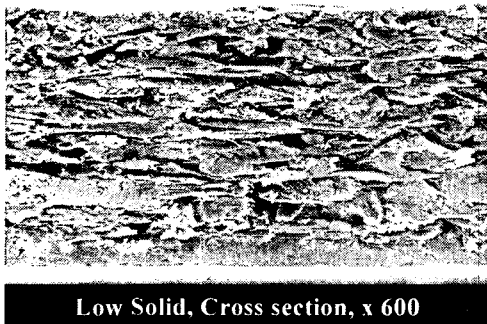
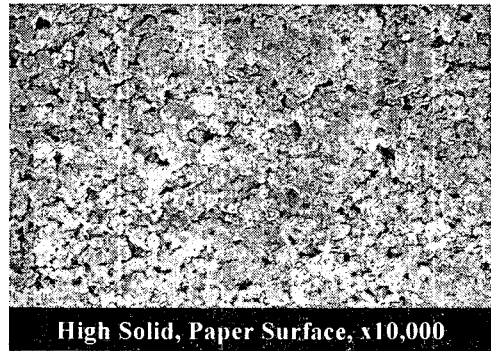
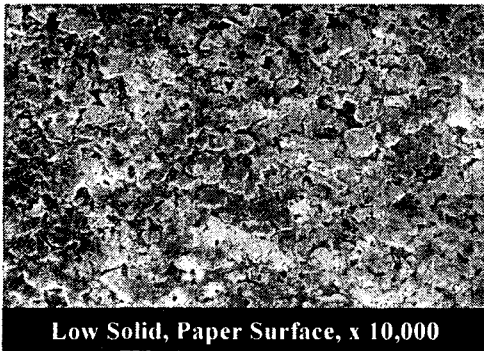


Figure 10. The SEM image of the coating surface and cross section.

- * Control : GCC/Clay 60/40 part, Solid 66 %, used synthetic thickner.
- * High Solid Coating Color ; GCC/Clay 75/25 part, Solid 69 %, used rheology modifier.
- * Coater Speed : 800 m/min, Coated Weight : 15 ± 1 gsm/side

3.6 백지 물성 평가

Mill에서 도공한 도공지의 백지물성 smoothness(왕연식), roughness(PPS), paper gloss 그리고 print gloss를 측정하였다. 측정 샘플은 저농도로 도공한 샘플과 고농도로 도공한 샘플을 이용하여 서로 비교 평가 하였다. Figure 11 ~ 14까지의 결과를 보면 저농도 도공지와 고농도 도공지의 물성이 크게 차이가 나지 않는 것을 알 수가 있다. 이것은 고농도 도공시 사용한 rheology modifier가 도공안료의 균일한 분산 특성을 가지고 있는 것을 간접적으로 나타내는 결과로 사료되며, 또한 고농도 도공시 빠른 부동화 현상으로 도공층의 공극율이 유지되고, 균일한 분산 상태에서 도공이 이루어지므로 GCC의 양이 높아도 제반 물성의 변화가 적은 것으로 사료 된다.

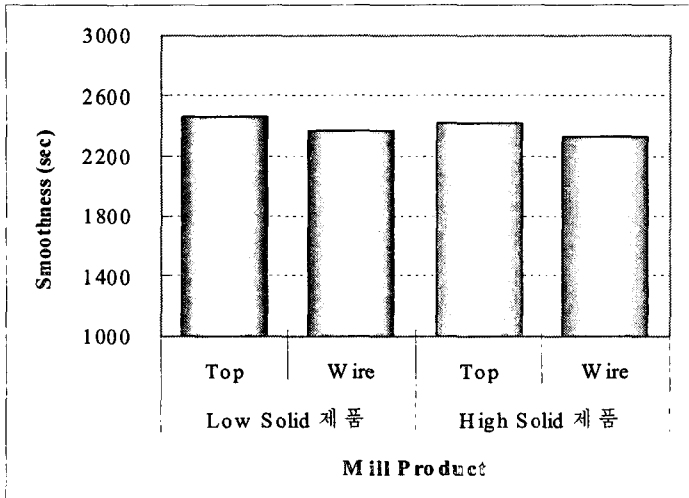


Figure 11. The smoothness of the products.

- * Control : GCC/Clay 60/40 part, Solid 66 %, used synthetic thickner.
- * High Solid Coating Color ; GCC/Clay 75/25 part, Solid 69 %, used rheology modifier.
- * Coater Speed : 800 m/min, Coated Weight : 15 ± 1 gsm/side

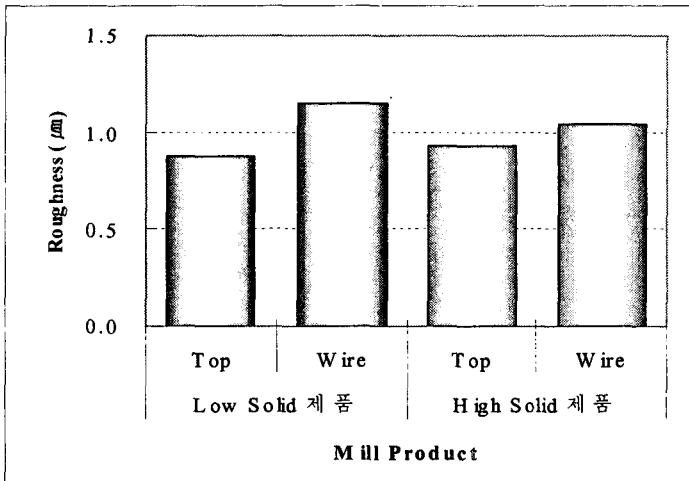


Figure 12. The roughness of the products.

- * Control : GCC/Clay 60/40 part, Solid 66 %, used synthetic thickner.
- * High Solid Coating Color ; GCC/Clay 75/25 part, Solid 69 %, used rheology modifier.
- * Coater Speed : 800 m/min, Coated Weight : 15 ± 1 gsm/side

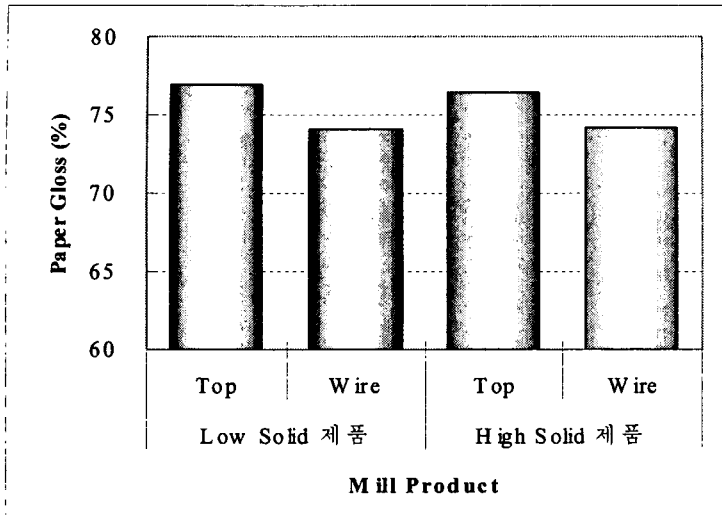


Figure 13. The paper gloss of the products.

- * Control : GCC/Clay 60/40 part, Solid 66 %, used synthetic thickner.
- * High Solid Coating Color ; GCC/Clay 75/25 part, Solid 69 %, used rheology modifier.
- * Coater Speed : 800 m/min, Coated Weight : 15 ± 1 gsm/side

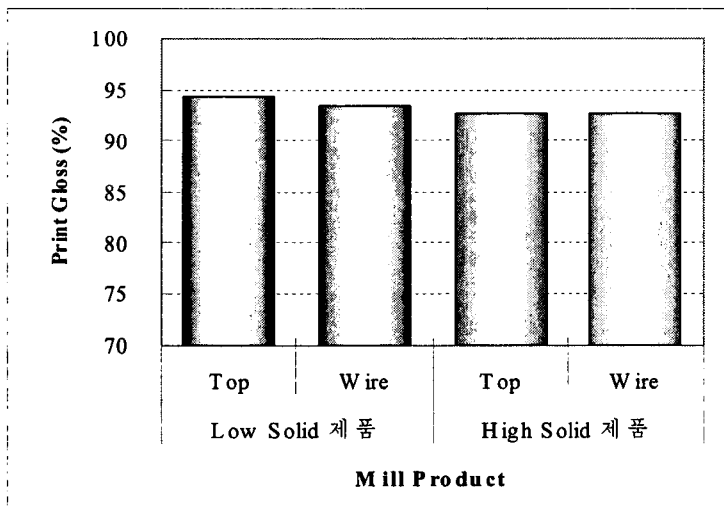


Figure 14. The print gloss of the products.

- * Control : GCC/Clay 60/40 part, Solid 66 %, used synthetic thickner.
- * High Solid Coating Color ; GCC/Clay 75/25 part, Solid 69 %, used rheology modifier.
- * Coater Speed : 800 m/min, Coated Weight : 15 ± 1 gsm/side

3.6 CMS(Color Management System)을 이용한 실 인쇄 물성 평가

실 인쇄 품질 평가는 하이델베르크 CD-102 매엽 4도기로 인쇄하여 X-Rite 사의 CMS(Color Management System)를 이용하여 평가 하였다. 실 인쇄품질 평가는 미국 인쇄협회 GATF(Graphic Arts Technical Foundation) sheet fed test form을 이용하였다. Figure 14,15에서 보듯이, 앞에서 평가한 도공층의 공극분포와 도공층 표면 분석 그리고 백지 물성에서 큰 차이를 보이지 않았으므로 실 인쇄품질도 저농도 도공지와 고농도 도공지 모두 유사한 결과로 나타났다.

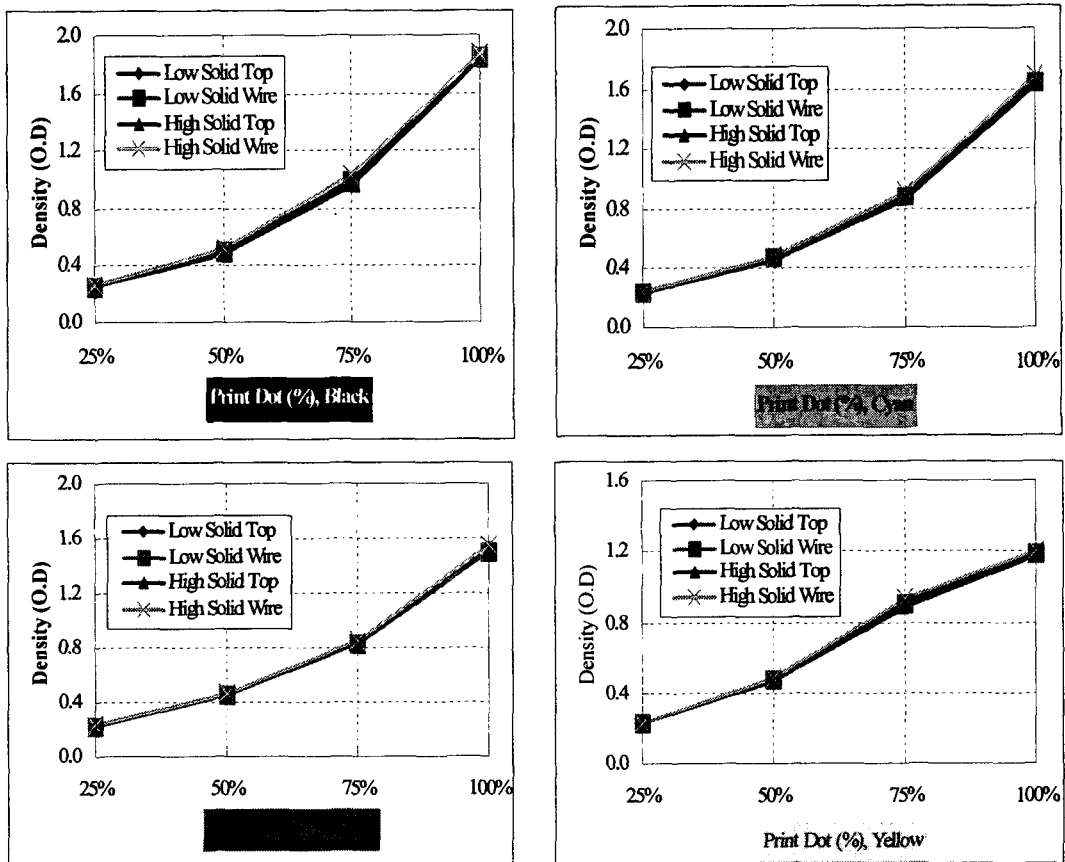


Figure 15. The printed ink density of the products.

- * Control : GCC/Clay 60/40 part, Solid 66 %, used synthetic thickner.
- * High Solid Coating Color ; GCC/Clay 75/25 part, Solid 69 %, used rheology modifier.
- * Printing Speed : 15000 sheet/hr.

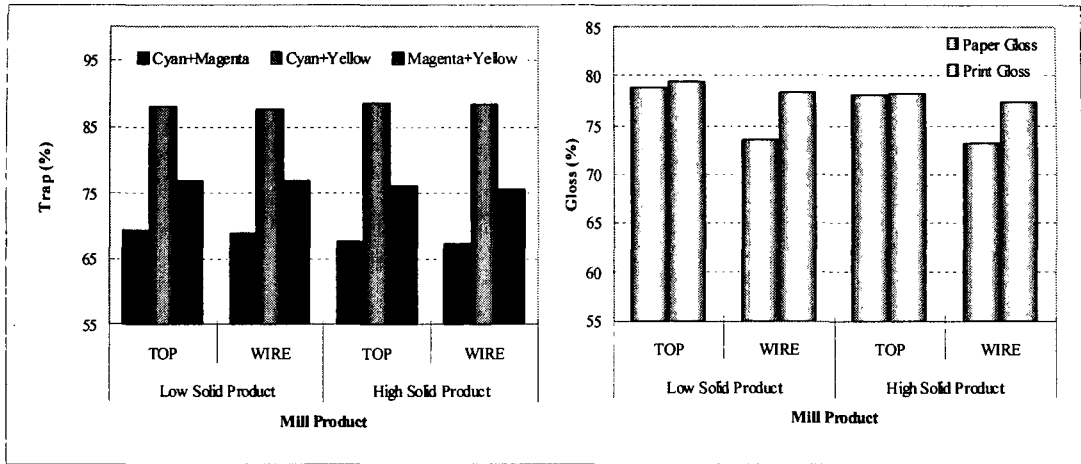


Figure 16. The ink trapping and print gloss of the products.

* Control : GCC/Clay 60/40 part, Solid 66 %, used synthetic thickener.

* High Solid Coating Color ; GCC/Clay 75/25 part, Solid 69 %, used rheology modifier.

* Printing Speed : 15000 sheet/hr.

4. 결론

도공액의 유동 특성에 영향을 미치는 주 인자는

- 도공액의 농도
- 안료의 형상(Shape)
- Clay/GCC 비율
- 입자의 분포
- 바인더(latex)의 입자 사이즈
- Rheology modifier의 역할

등의 다양한 인자가 존재 한다. 이러한 인자들은 도공지의 최종 품질을 결정하는데 중요한 각각의 특성을 가지고 있다. 따라서 각 인자들에 대한 적절한 조합과 각자의 도공환경에 부합되도록 도공액을 디자인하는 것이 중요하다 하겠다. 그리고 도공액의 농도가 고농도화 될수록 도공액의 부동화가 빨라지므로 도공 작업성에 대한 면밀한 검토가 함께 이루어 져야 할 것이다.

5. 참고문헌

1. Legrix, A., Nutbeem, C., Proceedings of the 2001 TAPPI Coating Conference, "Performance Solids Relationships for Engineered Carbonates", p. 17.
2. Toivakka, M. and Ekund, D., TAPPI 1995 Advanced Coating Fundamental Symposium Notes, TAPPI PRESS, Atlanta, p.161.
3. Garey, C., editor, Physical Chemistry of Pigments in Paper Coating, TAPPI Press, Atlanta, GA, 1977
4. Hagemeyer, R.(Ed), Pigments for Paper, TAPPI PRESS, Atlanta, 1997