

고농도 도공과 품질변화의 상관성 연구(1보)

-고농도 도공과 유변학적 인자에 대한 연구-

유성종^{*1} · 조병욱^{*2} · 김용식^{*1} · 이용규[†]

(2007년 5월 28일 접수: 2007년 8월 24일 채택)

Studies on Relations between High Solid Coating and Quality Changes(I)

- Effects of major process factors on coating color rheology -

Sung-Jong Yoo^{*1}, Byoung-Uk Cho^{*2}, Yong-Sik Kim^{*1}, and Yong-Kyu Lee[†]

(Received May 28, 2007: Accepted August 24, 2007)

ABSTRACT

In order to elucidate the effects of types and mixing ratio of GCC and clay, coating color concentration, and types of rheology modifiers on high solid coating, various coating colors were prepared, high shear viscosity was measured and then rheology of the coating colors was analyzed. Coating color concentration was able to be increased from 67% to 69% and from 68% to 71% with a higher GCC ratio and with the rheology modifier instead of the synthetic thickener, keeping similar or improved coating color rheology and coated paper quality. The rheological properties of high solid coating color were superior with smaller average particle sizes of clay and latex, wider size distribution of GCC and higher added amount of latex.

Keywords : *rheology modifier, high solid coating,, rheological behavior*

• 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea)

* 1 EN paper 주식회사(En paper Co. LTD. Nueup-dong Osan-si, Gyeonggi-do, 447-160, Korea)

* 2 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과 창강제지연구소(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea)

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

1. 서론

도공액의 고형분 농도 상승은 도공지의 표면품질 향상, 건조에너지 절약, 코터의 증속으로 인한 생산성 향상 그리고 binder migration 억제를 통한 인쇄품질 개선 등 많은 이점을 가지고 있으나, 고형분 농도가 상승하게 되면 필연적으로 나타나는 도공작업성 불량, 블리딩(bleeding) 및 스트리크(streak) 발생 등으로 인하여 제품 불량률이 증가하는 단점이 있다.¹⁾ 따라서 이러한 문제점을 도공액의 유변학적 차원에서 해결하지 않고는 고농도 도공을 구현하기 어렵다.

최근 국내 제지산업에서는 코터의 고속화와 도공지의 제조비용 절감 그리고 작업성 향상 등을 위해 도공액의 고농도화를 집진적으로 진행하고 있다. 도공액을 고농도화시키기 위해 도공액의 유동 특성에 영향을 미치는 유변학적인 인자에 대한 연구 검토가 이루어지고 있다.²⁾ 그중 도공액의 유동성에 가장 큰 영향 인자로 작용하는 무정형의 구형 입자형태를 가지는 GCC (Grounded Calcium Carbonate)의 사용 비율을 높이고, GCC의 증가로 나타나는 도공표면 roughness(거칠음도)의 증가를 고농도 도공으로 보완하려는 시도가 이루어지고 있다.³⁾ 최근 학계 보고에 의하면, 2004년도 기준으로 유럽은 66%, 아시아는 55%, 미국은 26%로 clay 자원이 풍부한 미국을 제외하고 유럽과 아시아에서 코팅용 안료 중 유동특성이 우수한 GCC의 비중이 커지고 있다.^{4,5)} 이것은 GCC 가격이 비교적 저렴한 유럽 및 아시아 지역을 중심으로 고농도 도공을 통한 원가 절감 및 품질개선을 진행하고 있는 것을 의미한다.

고농도 도공을 구현하기 위해서는 도공원료의 구성 성분이 도공액의 유변학적 특성에 미치는 영향을 이해하는 것이 중요하므로, 이들 상관성에 대해서도 많은 연구가 이루어지고 있다.⁶⁻¹⁰⁾ 일반적으로 제지 도공액에 요구되는 유변특성은 고전단 영역에서 슈도프라스틱(pseudoplastic: shear-thinning flow)특성이 요구된다. 특히, 점차 고속화와 고농도화가 되고 있는 도공작업에서 이들 영향인자에 대한 이해는 더욱 중요할 수 있다. 도공원료중에 유동특성에 영향을 미치는 인자들은 많이 존재한다. 그 대표적인 것이 clay의 종횡비, clay와 GCC의 투입비율 그리고 S/B latex의 입자경 등을 들 수 있다. 그리고 최근에는 보수 증점제의 기능을 가지는

기존의 알카리 팽윤형의 synthetic thickener의 대용으로 유동성 개선의 기능을 가지는 rheology modifier를 적용하여 도공액 내에서 물을 균일하게 분포시키고, 또한 안료들이 일정한 간격을 가지고 이상적으로 분포할 수 있도록 함으로써 우수한 유동특성을 발현하면서 도공액의 농도를 상향 조절할 수 있게 하고 있다.¹¹⁾ 과거에도 도공액의 유변특성에 미치는 영향인자들에 대한 단편적인 보고들은 있었으나 유변인자들을 종합적으로 도공액에 적용하여 최적의 유동성을 부여하여 생산 현장에 적용한 사례는 부족한 실정이다. 따라서, 본 논문에서는 고농도 도공을 적용하는 경우 도공 작업성에 영향을 미칠 수 있는 도공원료의 유변학적 영향 인자를 종합적으로 파악 하였고, 특히 rheology modifier를 적용하여 도공액을 고농도화 하는 경우의 유변학적 특성 변화에 영향을 미치는 인자에 초점을 맞추었으며, 실제 생산현장에 적용하여 제품 생산의 가능성을 파악하고, 고농도 도공의 이점을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 안료

GCC는 태경(주)(GCC 1: KFMT-90U, GCC 3: KFMT-95HS)와 오미야 코리아(GCC 2: Seta-K)의 도공용 GCC 제품을 도공안료로 사용 하였으며, Clay는 국내에 공급되고 있는 Engelhard(Clay 1: Ultra Gloss LV), Huber(Clay 2: Hydralux 91, Clay 5: Hydra Gloss E), Thiele(Clay 3: Kaofine 90) 그리고 Kimbros(Clay 4: Amazone SB)의 제품을 사용하였다. 각 안료들의 특성은 Table 1과 같다. 입도분석기(TOYOSEKI LMS-30, 일본)를 사용하여 입자경을 측정하였고, Fig. 1과 Fig. 2에 안료의 입도 분포곡선을 나타내었다.

2.1.2 바인더

본 연구에 사용한 바인더는 SB(Styrene-butadien)계 라텍스로 금호석유화학(Latex 1: KSL-242, Latex 2: KSL-202, Latex 3: KSL-230)제품과 Dow Chemical사(Latex 4: XQ-83302)의 제품을 사용하였으며, 바인더의 특성은 Table 2와 같다. Tg는 Perkin-Elmer사의

Table 1. Properties of pigments

| Pigments | %, <0.23 μm | %, <0.55 μm | %, <1.09 μm | %, <2.15 μm | Surface Area m ² /cm ³ | Mean Particles diameter(d50%) |
|----------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---|----------------------------------|
| GCC 1 | 0.00 | 2.41 | 36.26 | 84.52 | 6.010 | 1.287 |
| GCC 2 | 0.00 | 5.94 | 56.29 | 97.58 | 7.471 | 1.021 |
| GCC 3 | 0.00 | 4.82 | 56.16 | 97.79 | 7.378 | 1.025 |
| Clay 1 | 23.60 | 65.18 | 68.31 | 79.65 | 19.051 | 0.366 |
| Clay 2 | 33.36 | 86.14 | 92.20 | 98.86 | 24.653 | 0.296 |
| Clay 3 | 37.14 | 95.58 | 100 | 100 | 26.981 | 0.276 |
| Clay 4 | 35.50 | 95.40 | 100 | 100 | 26.676 | 0.281 |
| Clay 5 | 31.36 | 70.19 | 71.99 | 81.56 | 21.383 | 0.310 |

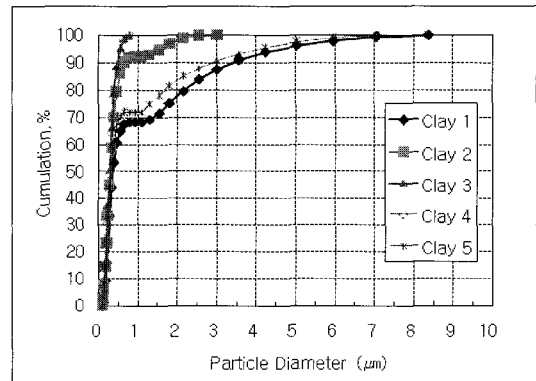
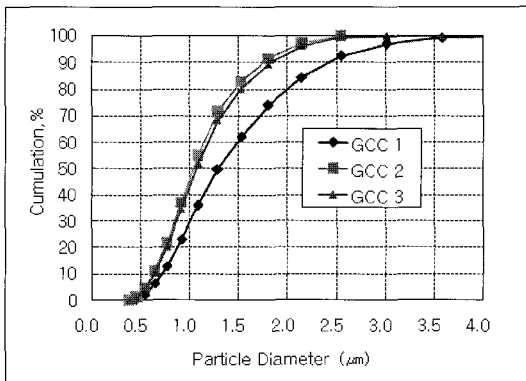


Fig. 1. Cumulative frequency of GCC and clay particle sizes.

DSC-7을 사용하여 측정하였고, gel 함량은 톨루엔 용매법을 사용하여 측정하였으며, 입자경은 Photal사의 Auto Sizer3을 사용하여 측정하였다.

도공액 제조시 rheology modifier (Revocoat - 753B ; 정원화학)와 synthetic thickener(JT-35B, 정원화학)를 사용하였으며, 이들 특성은 Table 3과 같다.

2.1.3 유동성 개량제

2.2 도공액 배합비

Table 2. Latex quality

| Binder | Surface tension(dyne/cm) | Viscosity(cPs) | Tg(°C) | Gel contents(%) | Particle size(Å) |
|---------|--------------------------|----------------|--------|-----------------|------------------|
| Latex 1 | 52.5 | 350 | 2 | 83 | 1100 |
| Latex 2 | 55.0 | 200 | 2 | 83 | 1600 |
| Latex 3 | 58.0 | 400 | 4 | 83 | 1350 |
| Latex 4 | 40.0 | 500 | 10 | 80 | 1100 |

Table 3. Specifications of thickener and rheology modifier

| Series | Chemical composition | Ionic charge | Type |
|---------------------|----------------------|------------------------|-----------------------------|
| Rheology modifier | Acrylate copolymer | Anion | Alkali Swellable |
| Synthetic thickener | Acrylate copolymer | weak cation/Amphoteric | Absorbed on pigment surface |

Table 4. Coating color formulations

| Components | Series | Synthetic thickener | | | Rheology modifier | | |
|------------------------------------|--------|---------------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|
| | | T1 | T2 | T3 | R1 | R2 | R3 |
| GCC 3 | | 60 | 70 | 80 | 60 | 70 | 80 |
| Clay 1 | | 40 | 30 | 20 | 40 | 30 | 20 |
| Rheology modifier | | - | - | - | 0.48 | 0.42 | 0.40 |
| Synthetic thickener | | 0.25 | 0.17 | 0.11 | - | - | - |
| Latex 4 | | 10.3 | 10.3 | 10.3 | 10.3 | 10.3 | 10.3 |
| Solid content (%) | | 66 | 68 | 70 | 66 | 68 | 70 |
| ¹ LSV(cPs) | | 2,900 | 2,800 | 2,900 | 2,800 | 2,900 | 2,900 |
| ² WR(g/m ²) | | 108.8 | 122.5 | 118.8 | 111.3 | 113.8 | 113.8 |

¹ LSV: Low shear viscosity(Brookfield viscometer, 60rpm), ² WR: Water retention(1 atm, 2 min.)

2.2.1 Synthetic thickener와 rheology modifier 영향

Synthetic thickener와 rheology modifier 적용 시 도공액 유변특성을 파악하고자 GCC와 Clay의 안료비율에 따라 저전단 점도가 유사하도록 synthetic thickener와 rheology modifier의 투입량을 조절하여 Table 4와 같이 도공액을 조제하였다.

2.2.2 도공액 농도의 영향

Control은 도공액에 주로 사용되는 알카리 팽윤형 synthetic thickener를 사용한 일반적인 배합이다. S1 ~ S4는 rheology modifier를 적용하고 GCC/Clay비율을 75/25로 고정하면서 도공액 농도를 67, 68, 69, 70%까지 증가시킨 배합이다. 도공액 농도 변화가 도공액의 물성 변화에 미치는 영향을 평가하고자 하였으며, 도공액의 배합은 Table 5에 나타냈다.

2.2.3 Clay/GCC 비율 변화

Control은 synthetic thickener를 사용하고, GCC를 60 part 사용한 일반적인 배합이다. Rheology modifier를 적용한 고농도 배합에서 clay/GCC의 비율을 30/70, 25/75, 20/80로 변화시켜 각각 조제하고 clay/GCC의 비율별 도공액의 유변 특성변화를 평가하고자 하였다. 도공액의 배합은 Table 6에 나타냈다.

2.2.4 Clay의 종류의 영향

Clay도 그 종류에 따라 다양한 유변특성을 보인다. 일반적으로 종횡비가 크고, 입자 분포가 좁은 clay가 유동특성이 나쁜 것으로 알려져 있다.^{12,13)} 이러한 이론에 근거하여 다양한 종류의 clay의 유동 특성을 평가하고자 하였다. Synthetic thickener를 사용한 control 배합과 rheology modifier를 사용한 고농도 배합에서 4종의

Table 5. Coating color formulations

| Components | Series | Control | S1 | S2 | S3 | S4 |
|-----------------------|--------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | | GCC 3 | 60 | 75 | 75 | 75 |
| Clay 1 | | 20 | - | - | - | - |
| Clay 5 | | 20 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Rheology modifier | | - | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| Synthetic thickener | | 0.13 | - | - | - | - |
| Latex 4 | | 12.2 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 |
| Solid content (%) | | 67 | 67 | 68 | 69 | 70 |
| LSV(cPs) | | 2,270 | 800 | 1,000 | 1,360 | 1,760 |
| WR(g/m ²) | | 118.8 | 145.5 | 136.3 | 131.3 | 126.3 |

Table 6. Coating color formulations

| Components | Series | Control | P1 | P2 | P3 |
|-----------------------|--------|---------|-------|-------|-------|
| GCC 3 | | 60 | 70 | 75 | 80 |
| Clay 1 | | 20 | - | - | - |
| Clay 5 | | 20 | 30 | 25 | 20 |
| Rheology modifier | | - | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| Synthetic thickener | | 0.13 | - | - | - |
| Latex 3 | | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| Solid content (%) | | 68 | 71 | 71 | 71 |
| LSV(cPs) | | 2,869 | 2,956 | 2,839 | 2,479 |
| WR(g/m ²) | | 121.3 | 112.5 | 116.3 | 117.5 |

Table 7. Coating color formulations

| Components | Series | Control | C1 | C2 | C3 | C4 |
|-----------------------|--------|---------|-------|-------|-------|-------|
| GCC 3 | | 60 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| Clay 1 | | 20 | 25 | - | - | - |
| Clay 2 | | - | - | 25 | - | - |
| Clay 3 | | - | - | - | 25 | - |
| Clay 4 | | - | - | - | - | 25 |
| Clay 5 | | 20 | - | - | - | - |
| Rheology modifier | | - | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| Synthetic thickener | | 0.13 | - | - | - | - |
| Latex 3 | | 12.2 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 |
| Solid content (%) | | 68 | 71 | 71 | 71 | 71 |
| LSV(cPs) | | 2,270 | 2,659 | 2,839 | 3,139 | 2,819 |
| WR(g/m ²) | | 110.0 | 98.8 | 118.8 | 125.0 | 140.0 |

다른 clay를 사용하였고, 도공액의 배합은 Table 7에 나타냈다.

2.2.5 GCC의 종류의 영향

GCC는 무정형의 침상 구조를 가지고 있어 판상형의 clay보다는 유동 특성이 우수하고 water retention 특성이 떨어지는 것으로 알려져 있다.^{12,13)} Synthetic thickener를 사용한 control 배합과 rheology modifier를 적용한 고농도 배합에서 3종의 다른 GCC를 사용하였고, 도공액의 배합은 Table 8에 나타냈다.

2.2.6 S/B latex 입자 크기의 영향

71% 농도에서 입자경이 다른 두 종류(L1: 1100 Å, L2: 1600 Å)의 S/B latex를 사용하여 도공액을 조제하

였다. Latex의 입자 크기가 작은 경우 clay나 GCC의 큰 입자 사이에서 ball bearing 효과를 나타내어 유동 특성을 개선할 수 있는지를 평가하고자 하였다. Synthetic thickener를 사용한 control 배합과 rheology modifier를 적용한 고농도 배합에서 입자경 차이가 큰 2종의 latex를 적용하였고, 도공액의 배합은 Table 9에 나타냈다.

2.2.7 S/B latex 투입량의 영향

바인더의 투입량이 증가 되면 ball bearing 효과를 증폭시켜 도공액의 유동 특성을 개선하는 효과를 평가하고자 하였다. Rheology modifier를 사용한 고농도 배합에서 latex 투입량을 10~12 part 까지 0.5 part 간격으로 변화시켰으며, 도공액의 배합은 Table 10에 나타냈다.

Table 8. Coating color formulations

| Components | Series | Control | G1 | G2 | G3 |
|-----------------------|--------|---------|-------|-------|-------|
| GCC 1 | | 32.61 | 80 | - | - |
| GCC 2 | | 32.61 | - | 80 | - |
| GCC 3 | | - | - | - | 80 |
| Clay 1 | | 37.78 | 20 | 20 | 20 |
| Rheology modifier | | - | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| Synthetic thickener | | 0.13 | - | - | - |
| Latex 2 | | 11.12 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| Solid content (%) | | 68 | 71 | 71 | 71 |
| LSV(cPs) | | 3,439 | 2,369 | 3,279 | 2,889 |
| WR(g/m ²) | | 110.0 | 121.8 | 138.8 | 108.0 |

Table 9. Coating color formulations

| Components | Series | Control | L1 | L2 |
|-----------------------|--------|---------|-------|-------|
| GCC 1 | | 32.61 | - | - |
| GCC 2 | | 32.61 | - | - |
| GCC 3 | | - | 82.6 | 82.6 |
| Clay 1 | | 37.78 | 17.4 | 17.4 |
| Rheology modifier | | - | 0.4 | 0.4 |
| Synthetic thickener | | 0.13 | - | - |
| Latex 1 | | - | 10.5 | - |
| Latex 2 | | 11.12 | - | 10.5 |
| Solid content (%) | | 68 | 71 | 71 |
| LSV(cPs) | | 3,269 | 1,470 | 1,920 |
| WR(g/m ²) | | 111.3 | 97.5 | 100.0 |

※ L1(KSL 242) = Styrene/Butadiene : 49/38 pts., Acrylic monomer/Acid Monomer : 9/4 pts.,

L2(KSL 202) = Styrene/Butadiene : 44/37 pts., Acrylic monomer/Acid Monomer : 15/4 pts.,

Table 10. Coating color formulations

| Components | Series | D1 | D2 | D3 | D4 | D5 |
|-----------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| GCC 3 | | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| Clay 1 | | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Rheology modifier | | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| Latex 3 | | 10.0 | 10.5 | 11.0 | 11.5 | 12.0 |
| Solid content (%) | | 70.5 | 70.5 | 70.5 | 70.5 | 70.5 |
| LSV(cPs) | | 2,240 | 2,240 | 2,260 | 2,270 | 2,280 |
| WR(g/m ²) | | 133.8 | 126.3 | 126.3 | 124.8 | 121.5 |

2.3. 평가방법

조제된 도공액의 유변학적 특성은 고전단점도(Hercules DV-10, 미국), 저점단점도(Brookfield, 미

국), 그리고 water retention(ÅA-GWR)을 측정하였다. 실험용 매엽 coater(SMT사: 일본)를 이용하여 도공 후, IR 방사량 15%, 온도 150 °C에서 7초동안 열풍건조하

여 도공지를 제조 하였다. 도공 후 선압 1.125 kg/cm로 캘린더(KRK ; 일본) 처리하였다. 도공지의 roughness는 L&W사의 PPS 측정기, gloss는 Paper Lab, 그리고 ISO Brightness는 L&W사의 Elrephor를 이용하여 평가 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Synthetic thickener와 rheology modifier의 영향

기존 알칼리 팽윤형 synthetic thickener를 적용한 도공액과 rheology modifier를 적용한 도공액의 유변특성을 비교한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

블레이드 도공에서 저전단 점도는 2000 cPs 정도가 도공액의 취급 및 도공량 조절에 적합하다고 알려져 있고¹⁴⁾ 제지업체도 도공액 저전단 점도를 1000~3000 cPs 영역에서 조절하고 있다. 도공액의 농도를 66%에서 70%까지 증가시키면서, 각 농도에서 저전단 점도가 3000 cPs 정도가 되도록 synthetic thickener와 rheology modifier의 첨가량을 조절하고 고전단에서 점도를 비교하였다. Fig. 2에 나타나 있듯이 고분자의 팽윤성을 제한하는 rheology modifier를 사용한 R1, R2, R3 배합이 기존의 알칼리 팽윤성 synthetic thickener를 사용한 T1, T2, T3 배합보다 고전단 유동성이 개선되었다.

기존의 알칼리 팽윤형 synthetic thickener는 알칼리에서 고분자 팽윤정도가 균일하지 않아 물을 포집하는 과정에서 물이 많은 영역과 적은 영역의 농도편차를 심화시킨다. 반면에 rheology modifier는 고분자의 팽윤성을 제한시켜 도공액 내 농도를 균일하게 유지시키고

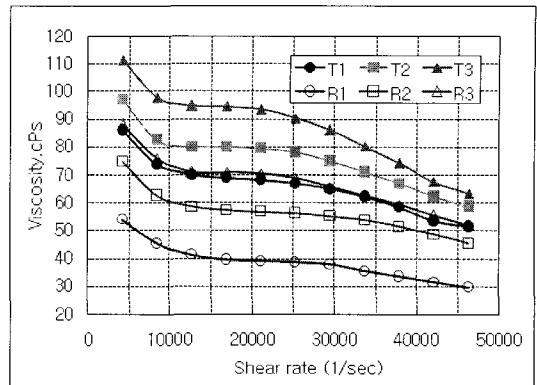


Fig. 2. Effects of synthetic thickener and rheology modifier on high shear rheology.

구성 안료 간의 간격을 일정하게 유지시켜서 기존의 synthetic thickener 보다 우수한 유변특성을 보여준다.

실험실용 SMI 매엽 도피기를 사용하여 동일 조건으로 도공 후 도공지 물성을 평가하였다 (Table 11. 참조). Rheology modifier를 적용한 R1 ~ R3가 roughness 특성에서 다소 유리한 결과를 보이고, paper gloss 특성은 거의 유사한 결과를 나타냈다. 그리고 ISO brightness는 GCC 함량이 증가하면서 상승하는 효과를 보였다. Fig. 2의 도공액 유동 특성 평가 결과와 비교하면 도공 농도가 상승함에 따라 GCC 비율이 높아짐에도 불구하고 제반물성이 개선되는 결과가 나타났다.

3.2 도공액 농도의 영향

Fig. 3에서 보는 바와 같이 도공액 농도가 증가할수록 고전단 점도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 제지도공에서 분산계 분석법으로 Mooney 공식 (Eq. [1]) 혹은 Krieger-Dougherty 공식 (Eq. [2])을 많이 활용하고 있는데, 이는 응집된 슬러리 형태의 점도

Table 11. Quality of Coated Paper

| Series | unit | T1 | T2 | T3 | R1 | R2 | R3 |
|--------------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|
| ¹ BP Grammage | g/m ² | 68 | 68 | 68 | 68 | 68 | 68 |
| ² CP Grammage | g/m ² | 85.5 | 86.1 | 86.1 | 85.5 | 86.0 | 86.1 |
| Coating Weight | g/m ² | 17.5 | 18.1 | 18.1 | 17.5 | 18.0 | 18.1 |
| Roughness(1 MPa) | μm | 1.47 | 1.41 | 1.35 | 1.45 | 1.35 | 1.29 |
| Gloss(75o) | % | 71.4 | 75.3 | 76.0 | 73.0 | 75.7 | 76.6 |
| ISO Brightness | % | 87.8 | 88.0 | 88.3 | 87.8 | 88.1 | 88.4 |

¹BP: base paper, ²CP: coated paper.

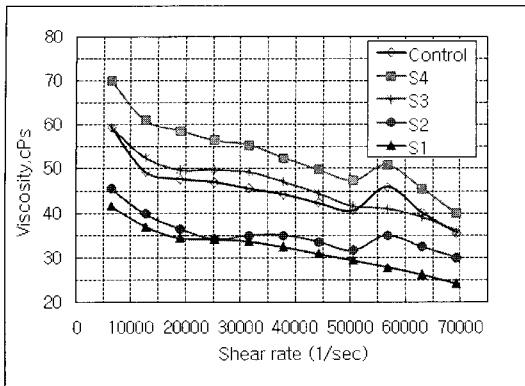


Fig. 3. Effects of solid contents on high shear rheology.

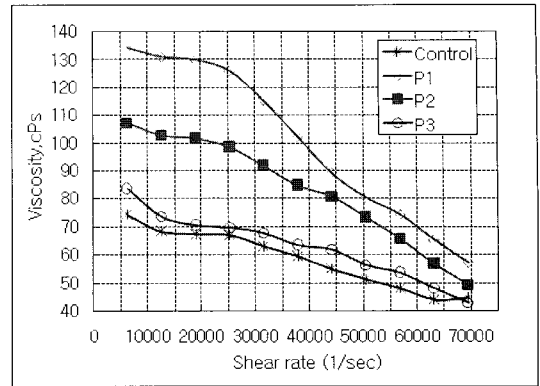


Fig. 4. Effects of Clay/GCC ratio on high shear rheology.

Table 12. Quality of Coated Paper

| Series | unit | Control | S1 | S2 | S3 | S4 |
|------------------|------------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| BP Grammage | g/m ² | 87 | 87 | 87 | 87 | 87 |
| CP Grammage | g/m ² | 106.0 | 106.1 | 106.0 | 106.2 | 106.0 |
| Coating Weight | g/m ² | 19 | 19.1 | 19.0 | 19.2 | 19.0 |
| Roughness(1 MPa) | μm | 1.18 | 1.28 | 1.25 | 1.20 | 1.18 |
| Gloss(75°) | % | 79.2 | 76.2 | 77.8 | 78.2 | 78.9 |
| ISO Brightness | % | 84.5 | 86.5 | 86.4 | 86.5 | 86.4 |

변화를 잘 나타내고 있기 때문이다.

$$\eta_r = \exp[2.5\Phi / (1 - \Phi/\Phi_m)] \quad [1]$$

$$\eta_r = (1 - \Phi/\Phi_m)^{-2.5\Phi_m} \quad [2]$$

여기에서 η_r 은 점도, Φ_m 은 최대 패킹 상태의 고형분 분율, Φ 은 고형분 분율이다. Eq. [2]에서 점도는 슬러리의 고형분 분율과 최대 패킹 고형분 분율과 밀접한 상관관계가 있음을 보여준다. Mooney 혹은 Krieger-Dougherty 공식은 도공액의 농도가 증가하면 도공액 내부에서 고형분의 분율이 높아지고, 안료 입자들이 움

직일 수 있는 여유공간의 부족으로 고전단 점도가 증가하는 것을 설명한다.^{15,16)} Fig. 3의 농도 증가별 고전단 점도 측정결과는 이와 일치하고 있음을 보여주고 있다.

도공액의 농도를 증가시키면 표면 roughness는 낮아지고 gloss는 상승하였다 (Table 12). 70% 농도(S4)에서 clay를 40 part 적용한 control과 roughness와 gloss가 유사하였다. 또한 ISO brightness는 GCC 함량이 증가된 고농도 배합(S1 ~ S4)에서 control배합보다 높았다.

3.3 Clay/GCC 비율 변화의 영향

Table 13. Quality of Coated Paper

| Series | unit | Control | P1 | P2 | P3 |
|------------------|------------------|---------|-------|-------|-------|
| BP Grammage | g/m ² | 163.5 | 163.5 | 163.5 | 163.5 |
| CP Grammage | g/m ² | 187.8 | 188.2 | 188.4 | 187.9 |
| Coating Weight | g/m ² | 24.3 | 24.7 | 24.9 | 24.4 |
| Roughness(1 MPa) | μm | 1.44 | 1.40 | 1.43 | 1.45 |
| Gloss(75°) | % | 79.2 | 79.3 | 79.1 | 78.9 |
| ISO Brightness | % | 87.87 | 88.44 | 88.7 | 89.0 |

GCC는 무정형의 구형에 가까운 침상형의 형상을 가지고 있으며, clay는 종횡비가 다양한 육각판상형의 구조를 가지고 있다. 이러한 안료형태로 인해 clay가 GCC보다는 고전단하에서 유동하기에 필요한 여유 공간이 더 많이 요구된다. 즉 Clay의 고전단 유동특성이 GCC보다 불량하다고 말할 수 있다.^{6,7)}

71% 농도 도공액의 경우 GCC/Clay 비율이 70/30인 경우가 가장 유동 특성이 불량했으며 80/20의 경우가 control(68%)과 유사한 유동 특성을 보였다 (Fig. 4). 이것은 육각 판상 구조의 Clay 함량이 증가 할수록 유동 특성이 불량해진다고 보고된 결과와 일치한다. Control 배합 (clay: 40 part)과 P2 (clay: 20 part), P3 배합 (clay: 25 part)은 roughness와 gloss특성이 유사했다. 고농도 배합(P1, P2, P3)의 경우GCC 비율이 증가 하면서 ISO brightness가 증가했다.

3.4 Clay의 종류별 평가

Fig. 5에 clay 종류가 도공액 유변학적 거동에 미치는 영향을 나타내었다. Clay와 탈크 등과 같이 판상형태의 구조를 갖는 안료는 입자크기와 입도분포 뿐만 아니라 종횡비도 도공액 유변특성에 영향을 미친다. 종횡비는 두께 대비 입자크기의 비율로 두께에 반비례하고 길이에 비례한다.

$$\text{종횡비} = d/t \quad [3]$$

(d : a diameter of pigment, t : a thickness of pigment)

종횡비를 정밀하게 측정하는 방법은 표준화 되어 있지 않다. 일반적으로 입자의 분포영역이 넓을수록 큰입

자 사이에서 윤택작용을 해줄 수 있는 작은 입자의 수가 많아지므로 고전단하에서의 고전단 유동성은 좋아지고, 종횡비가 클수록 입자형태가 판상형에 가깝고 판상형에 가까울수록 안료가 움직일 수 있는 여유 공간의 부족으로 고전단하에서 도공액 유변성에 악영향을 미치게 된다고 알려져 있다. 본 실험에서는 Table 1의 결과를 근거로 하여보면 안료입자의 크기는 clay1>clay2>clay3 ≒ clay4 순으로 나타나는 것을 확인 하였고, Fig. 5의 결과를 보면 clay 입자의 크기가 작을수록 큰 입자인 GCC 사이에서 윤택 작용을 해주므로 인해 clay1>clay2>clay3 ≒ clay 4 순으로 고전단 점도가 낮아지는 결과로 나타나는 것으로 사료된다.

3.5 GCC 종류의 영향

GCC 종류가 유변학적 거동에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다.

입자크기가 작을수록 저전단 점도는 높아지고 입도 분포가 넓을수록 고전단하에서 유변특성이 좋아진다.¹⁷⁾ GCC 1은 GCC 2와 GCC 3보다 입자크기가 크고 입도분포가 넓은 특성을 가지고 있어 (Table 1), Table 8과 Fig. 6에서 보는 바와 같이 GCC 1이 GCC 2와 GCC 3보다 저전단 점도와 고전단 점도가 낮은 명확히 구분된 결과를 나타내고 있다.

3.6 S/B Latex 입자 크기의 영향

Latex는 투입량이 증가할수록 그리고 입자 사이즈가 작을수록 큰 안료입자들 사이에서 윤택작용 (ball

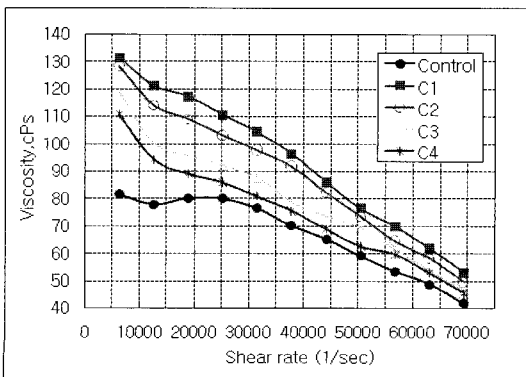


Fig. 5. Effect of clay types on high shear rheology.

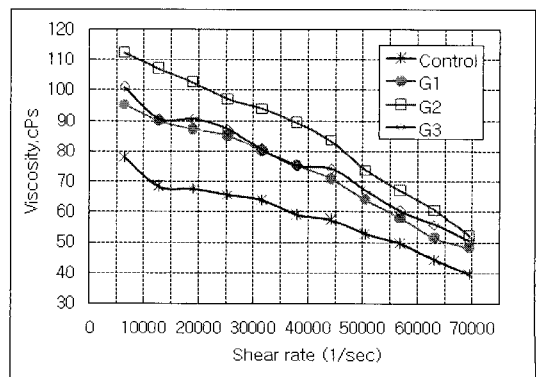


Fig. 6. Effect of CaCO₃ types on high shear rheology.

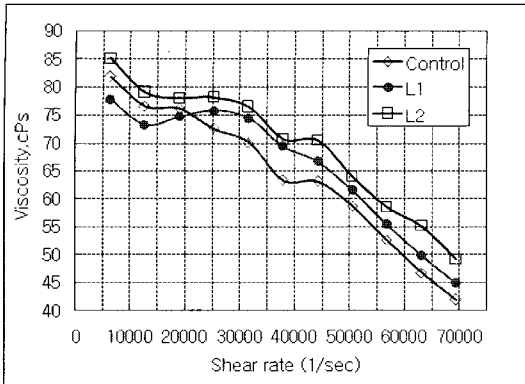


Fig. 7. Effect of latex particle size on high shear rheology.

bearings effect)이 용이하기 때문에 유동 특성이 우수해진다.^{18,19)}

Fig. 7의 결과를 보면 1600 Å으로 입자경이 큰 latex는 유동 특성이 불량했고, 1100 Å으로 입자경이 작은 latex가 윤활작용을 증폭시켜 고전단 하에서 도공액 유동성을 개선시키는 것을 알 수 있다.

3.7 S/B Latex 투입량의 영향

Latex는 어느 한계 이상 투입 시 인쇄적성 및 물성에 악영향을 미칠 수 있으므로, 인쇄 시 picking 문제를 발생시키지 않으면서 제반 물성에 악영향을 미치지 않는 범위 (국내 제지사: 10 ~ 12.5 part)에서 투입량을 유지한다.

Latex 투입량을 증가시키면 고농도 도공에서의 고전단 유동성이 우수해졌다 (Fig. 8). 이것은 큰 입자 안료들 사이에서 ball bearings 역할을 해 줄 수 있는 입자의 수가 증가했기 때문으로 사료된다. 하지만 latex의 투입량 증가는 인쇄품질에 미치는 영향이 크므로 투입량 선정은 신중한 판단이 요구된다.

4. 결론

GCC 및 clay 종류별 특성, 도공액의 농도별 특성, synthetic thickener와 rheology modifier의 특성 등이 고농도 작업성에 미치는 영향을 검토하기 위해서 본 연구에서는 각 인자별로 도공액을 조제 후 고전단 점도를 측정하여 고농도 작업성에 대한 유변학적 특성을 평가

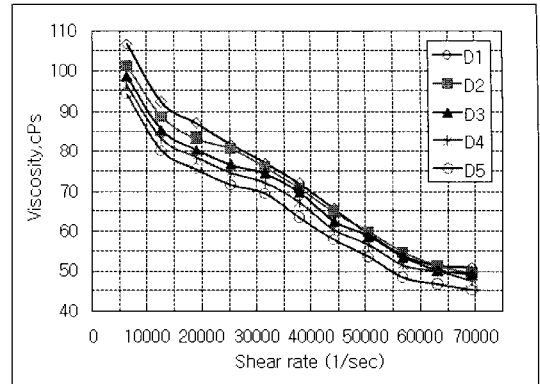


Fig. 8. Effect of latex dosages on high shear rheology.

하였다. 그리고 고농도 도공시 유변학적 특성의 개선의 주인자인 GCC의 증량에 의한 도공면의 품질 저하문제를 고농도 도공이 보완 하는지에 대한 효과를 검토하기 위해 synthetic thickener와 rheology modifier 적용 시 도공지의 품질 변화 비교, 도공액의 농도 변화 별 도공지의 품질 변화 비교 그리고 GCC와 clay의 비율 변화에 따른 도공지의 품질 변화를 비교 검토하였다.

본 실험결과에 서술된 영향인자들은 도공 조업성 뿐만 아니라 도공지의 인쇄품질을 결정하는데도 중요한 역할을 담당하고 있다. 따라서 각 인자들에 대한 적절한 조합과 도공환경에 부합되도록 도공액 조제 조건을 설계하는 것이 중요하다 하겠다.

인용문헌

1. Ghosh, T., Lavoie, P.A. and Carreau, P., 1996 TAPPI Coating Conference Preceedings, TAPPI Press, Atlanta, p.303.
2. Koji Okomori, Masato Yamaguchi, Masahito Suzuki and Hirokazu Morii, 2002 TAPPI Coating Conference Preceedings, TAPPI Press, Orlando, p.51.
3. Legrix, A. and Nutbeem, C., Performance solids relationships for engineered carbonates, 2001 TAPPI Coating Conference Preceedings, p. 17.
4. Charles Klass, Coating Pigment : From Size and Shape to nanotech, Solution (9):34-35 (2005).
5. Ludwig Huggenberger, Manfred Arnold and

- Hana-Heinz Koster, Ground calcium carbonate, in *Pigment Coating and Surface sizing of Paper*, Lebtinen E. (Ed.), Book 11, Chapter 6, Fapet Oy (2000).
6. Patrick A. C. Gane, Philip M. McGenity, and Philip Watters, Factors influencing the runnability of coating colors at high speed, *Tappi J.* 75(5):61-73 (1992).
 7. Hideaki Nisogi, Douglas W. Bousfield, and Poerre F. Lepoutre, Influence of coating rheology on final coating properties, *Tappi J.* 83(2):100-106 (2000).
 8. John Roper, Rheology of pigment slurries and coating formulations, in *Pigment Coating and Surface sizing of Paper*, Lebtinen E. (Ed.), Book 11, Chapter 31, Fapet Oy (2000).
 9. 김병수, 정현채, 박종열, 도공액의 구성성분이 고농도 도공특성에 미치는 영향 (제1보), *펄프·종이기술* 27(4): 50-55 (1995).
 10. 김병수, 정현채, 박종열, 도공액의 구성성분이 고농도 도공특성에 미치는 영향 (제2보), *펄프·종이기술* 28(3): 23-29 (1996).
 11. Sandrock, R. and Baumeister, M., *WOCHENBRATT FÜR PAPIERFABRIKATION* (5): 283-287 (2001).
 12. Garey, C. (Ed.), *Physical Chemistry of Pigments in Paper Coating*, TAPPI Press, Atlanta, GA, 1977.
 13. Hagemeyer, R., *Paper and Timber* 71(5):537(1989).
 14. 이학래, 성용주, 고전단 점도 측정에 의한 도공액의 패킹 특성 연구, *펄프·종이기술* 29(2): 7-15 (1997).
 15. Mooney, M., *J. Coll. Sci.* 6(2):162(1951).
 16. Krieger, I. and Dougherty, T., *Trans. Soc. Rheology*, Chap. 3, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1989).
 17. Legrix, A., Nutbeem, C., *Proceedings of the 2001 TAPPI Coating Conference*, "Performance Solids Relationships for Engineered Carbonates", p. 17.
 18. Kröber, M., Dimmick, A.C., Alderfer, G.E., and Aarni, E., *Maintaining Coated Paper Performance While Varying Coating Color Solids with Engineered Carbonates*, 2004 Coating and Graphic Arts Conference.
 19. Toivakka, M. and Eklund, D., *TAPPI 1995 Advanced Coating Fundamental Symposium Notes*, TAPPI Press, Atlanta, p.161.