

고농도 도공액의 유동특성에 관한 연구(제2보) - 유동성 조절제가 고전단 점도 및 동적 침투특성에 미치는 영향 -

유성종¹ · 조병욱 · 이용규[†]
(2011년 9월 5일 접수: 2011년 9월 23일 채택)

Studies on Rheological Properties of High Solid Coating Colors(Part 2) - Effect of Rheology Modifiers on High-Shear Viscosity and Dynamic Penetration Behavior -

Sung-Jong Yoo¹, Byoung-Uk Cho, Yong-Kyu Lee[†]
(Received September 5, 2011: Accepted September 23, 2011)

ABSTRACT

This study used two types of rheology modifiers including an alkali-swella-ble emulsion (ASE) and an surface-adhesion emulsion (SAE) to elucidate their effects on high shear viscosity and dynamic penetration behavior among the flow properties of high solids coating. Since rheology under high shear and dynamic penetration behavior significantly affect the quality of coated paper in case of high solids coating, it is very important to examine the variations in rheology of high solids coating color by rheology modifier. It was found that the high solids coating color prepared with the SAE type showed superior dynamic penetration behavior and high shear viscosity than that with the ASE type rheology modifier.

Keywords: *Alkali swellable emulsion, surface adsorption emulsion, rheology modifier, viscosity, coated paper, high solids coating color*

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

1 아트원제지주식회사(Artone paper Co. LTD. Nueup-dong Osan-si, Gyeonggi-do, 447-160, Korea)

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

1. 서론

국내 및 세계의 제지산업은 환경 및 경제적인 이유로 공정과정에서의 고농도화를 점진적으로 진행시키고 있다. 그로 인하여 도공업계에서도 코터의 가속화 및 도공지의 제조비용 절감, 품질 및 생산성 향상 등의 이점을 가진 고농도의 도공액을 추구하는 실정이다.

반면에 도공액의 고농도화에 따라 도공액 자체의 비중(specific gravity)이 높아짐에 따라 보다 높은 충격량을 가지게 되므로 고전단하에서의 유동특성은 보다 중요하게 여겨지며 도공액의 고농도화에 따른 점도의 상승으로 인하여 고전단하에서 도공액의 유동 및 침투 특성의 불량으로 발생하는 스트리크와 블리딩 등과 같은 작업상의 문제와 직면하게 되었다.¹⁻³⁾

이와 같은 작업상의 문제를 해결하기 위해 고전단하에서 고농도 도공액의 특성을 이해하는 것이 중요하며 이를 통해 도공속도를 증가시키며 작업성을 향상시킬 수 있게 되었다.⁴⁾

일반적으로 도공과정에서 도공액은 원지 표면 위에 도포하게 되면 바인더와 안료 등의 도공액을 구성하는 물질들이 종이 표면에 남아있지만 다른 방법으로는 종이 구조 안으로 깊숙하게 침투하게 된다. 이렇게 종이 안으로 침투한 바인더와 안료는 도공지의 품질과 작업성을 저하시키게 된다. 그러한 이유로 도공액의 동적 침투특성 등과 같은 유변특성은 도공지의 품질과 도공의 효율성에 많은 영향을 미친다고 알려져 있다.⁵⁻⁶⁾

유동성 조절제(rheology modifier)는 이러한 도공액의 동적 침투현상을 억제해주는 역할을 한다. 적절한 유동성 조절제의 선택은 도공공정에서 유동학적으로 문제를 일으키지 않는 열쇠중의 하나라는 것이다. 또한 고전단점도도 유동성조절제에 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다. 그러한 이유로 서로 다른 공정에서 변화되는 전단속도에 따른 유동성 조절제의 작용을 이해하는 것이 중요하다고 말할 수 있다.⁷⁾

근래에는 보수증점제의 기능을 가지는 기존의 알칼

리 팽윤형의 합성증점제(synthetic thickener)의 대응으로 물리화학적으로 이온성이 양쪽성을 가지며 분자량이 작고 유리전이온도가 높은 표면 흡착형 유동성개량제가 개발되었으며, 이는 작용기작에 전하로 대전된 안료를 입체적으로 재 분산시켜 원지에 대한 동적 침투 특성 및 도공액의 유동학적 거동을 개선시키는 특징을 갖고 있다.

따라서 본 논문에서는 도공용으로 일반적으로 사용되고 있는 알칼리 팽윤형 합성 증점제(ASE type ; alkali swellable emulsion)와 표면 흡착형 합성 증점제(SAE type; surface adsorption emulsion)를 고농도 도공액에 적용하여 두 가지의 유동성 조절제가 고농도 도공액의 작업성 및 품질에 영향을 미치는 고전단 점도 및 동적 침투 특성에 미치는 영향에 대해 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 안료

도공안료로서 중질탄산칼슘은 T사의 KFMT-95H를 사용하였으며, 클레이는 E사의 Ultra Gloss LV를 사용하였다. 각 안료들의 물리적인 특성은 Table 1에 나타내었다.

2.1.2 바인더 및 유동성 조절제

도공용 바인더로서 K사의 SB계 공중합 라텍스를 사용하였으며, 유동성 조절제는 알칼리 팽윤형 합성 증점제와 표면 흡착형 유동성 개량제를 사용하였다(Table 2).

2.2 실험방법

2.2.1 도공액의 제조

도공액의 제반 배합비 및 고형분은 동일하게 유지하고 표면 흡착형 유동성 개량제의 도공액 내에서의 유동적 거동을 비교분석 하기 위해 알칼리 팽윤형 합성 증점

Table 1. Physical properties of coating pigments

Pigments					Mean particles diameter ($\mu\text{m-d}50\%$)	Surface area (m^2/g)
	%, <0.23 μm	%, <0.55 μm	%, <1.09 μm	%, <2.15 μm		
GCC	0.00	4.82	57.16	97.79	1.025	7.378
Clay	23.60	65.18	68.31	79.65	0.366	19.051

Table 2. Physicochemical properties of rheology modifiers

Series	ASE type rheology modifier	SAE type rheology modifier
Chemical composition	acrylate polymer	modified acrylate oligomer
Solid content (%)	30	30
pH	3.5	8.1
Viscosity (cPs)	10	150
Ionic charge	anionic	amphoteric
Molecular weight (\overline{M}_w)	> 400,000	< 2,000
Glass transition temperature (°C)	15°C	50°C
Mechanism	alkali swellable thickening	adsorption on pigment surface
Function	water immobilization	steric stabilization of pigment

Table 3. Coating formulation for evaluating the effects of rheology modifier on the coating color properties
(Unit = part)

Components	Series	ASE type rheology modifier	SAE type rheology modifier
Clay		20	20
GCC		80	80
ASE type rheology modifier		0.07	-
SAE type rheology modifier		-	0.20
Latex		11	11
OBA		0.5	0.5
Solids content (%)		70	70
LSV (cPs)		1350	1280
HSV (cPs)		40.6	34.4
Hysteresis area (cm ²)		13.247	7.962

제와 표면 흡착형 유동성 개량제만을 변경하여 제조하였으며, 투입량은 도공액의 저전단 점도(LSV)를 유사한 수준으로 조정하여 투입하였다. 상세 배합비 및 기초물성은 Table 3에 나타내었다.

2.2.2 도공액의 고전단 점도 및 동적침투특성 평가

도공액의 고전단 점도는 고전단 점도계(Bob E, 4400rpm, DV-10, Kaltec, 미국)를 사용하여 측정하였다.

도공액의 동적 침투 특성은 일정 전단 하에서 동적침투성 측정기(Penetration Dynamic Analyzer, PDA Emtec사, 독일)를 사용하여 vibrating shear rate 104 s⁻¹의 조건으로 평가 하였다.

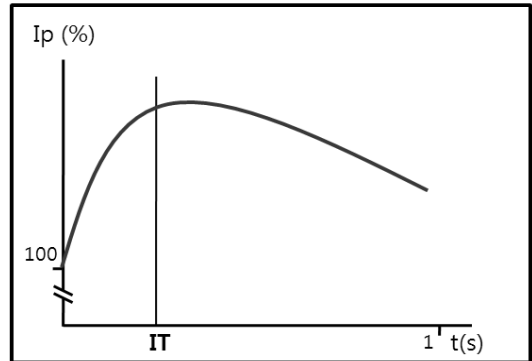
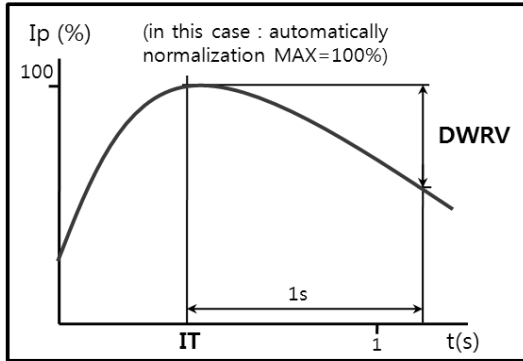
동적침투 특성 측정치에 대한 정의 및 물리적인 의미에 대해서 Fig. 1에 나타내었다. 부동화점(IT: immobilization

time)은 종축의 값이 최초로 최대치에 이르는 점에서의 횡축값으로 정의한다. 동적보수성(DWRV : dynamic water retention value)는 부동화점과 그로부터 1초 경과한 후의 종축값의 차이로 정의하고 그 값이 클수록 동적침투가 많다고 판단한다. 또 응답곡선에서 기울기가 변하는 변곡점(inflexion point)은 침투속도가 변경됨을 의미하며 이로부터 동적침투의 정석적인 균일성 여부를 판단할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도공액의 고전단 유동특성

고농도 도공시 도공액은 도공액 자체의 비중(specific gravity)이 높아짐에 따라서 보다 높은 충격량



DWR (dynamic water retention) : DWR is defined as a difference in intensity between T_{max} and one second after from it. IT (immobilization time) : time to reach maximum intensity Penetration behavior is represented with curve shape.

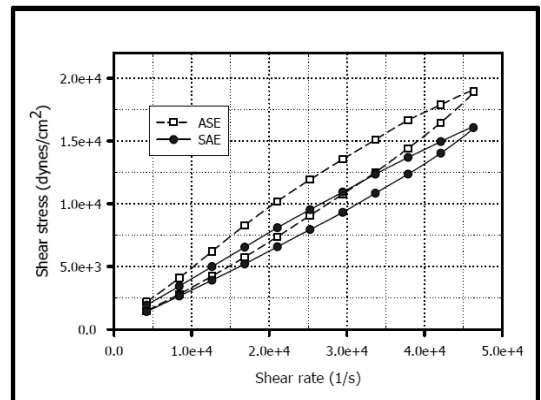
Fig. 1. Definition and physical meaning of parameters for dynamic penetration.

을 가지게 되므로 고전단하에서의 유동특성의 중요성은 더욱 높다. 일반적으로 도공액은 전단력에 의해 점도가 감소하는 의사성(pseudo plastic) 유동특성을 나타내고 있으며, 이러한 유동특성은 도공량 제어를 위한 도공작업조건 뿐만 아니라 도공지 면성에 직접적으로 영향을 미치게 된다.

예를 들어 고농도 도공액의 경우 자체 고형분 농도가 높기 때문에 도공량이 상승하는 경향을 나타낸다. 물론 도공량 상승문제는 블레이드의 종류 및 블레이드 압력과 같은 설비적 요소 및 공정조건 변경을 통해서도 제어가 가능하다. 그러나 이러한 물리적인 방법론은 스트리크, 블리딩과 같은 도공작업성 문제, 평활도 감소 및 인쇄 모듈과 같은 품질적인 문제를 야기할 수 있다. 또한 고농도화에 따른 유동특성 열화를 근원적으로 해소하지 않으면 도공액 자체의 물성 열화를 야기하여 상업적인 의미에서의 안정적인 적용을 성취하게 힘들게 한다.

결국 고농도 도공에 있어 가장 효율적이고 합리적인 방법은 도공액의 유동학적 특성을 최적화하는 것이라 할 수 있으며, 이를 위해서는 표면 흡착형 유동성 개량제와 같은 특수 유동성 조절제에 의한 영향을 고찰하는 것이 요구된다.

따라서 알칼리 팽윤형 증점제와 표면 흡착형 유동성 개량제를 적용한 도공액 2종에 대한 고전단 유동성을 평가한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 결과를 보면 알칼리 팽윤형 증점제의 경우 전범위의 전단속도 (shear rate) 변화에 따른 응력프로파일이 표면 흡착형

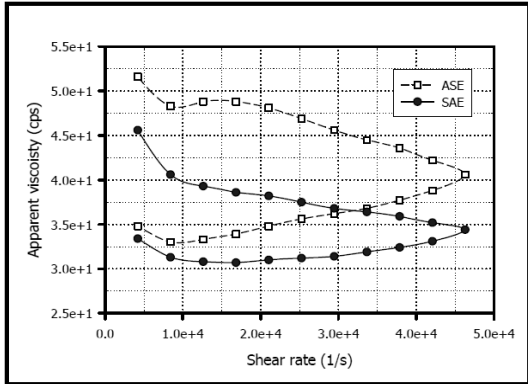


SAE : surface-adsorption emulsion,
ASE : alkali-swallowable emulsion

Fig. 2. Effects of rheology modifier on the high shear viscosity.

유동성 개량제에 비해서 매우 높게 형성되는 것으로 나타났으며, Fig. 3에서와 같이 전단속도 상승과 하강에 따른 응력격차 적분면적(hysteresis area) 또한 넓게 나타났다.

이것은 알칼리 팽윤형 증점제는 동일 전단속도에서 블레이드의 저항응력을 높여서 동일한 블레이드 펄스하에서 도공량의 상승을 유발시킬 수 있다는 것을 의미한다. 이 경우 도공량 제어를 위해서는 블레이드 펄스 및 각도 조정이 필요하며, 공정작업성 문제 및 품질문제에 직면하게 될 가능성이 높으므로 팽윤형 증점제는



SAE : surface-adsorption emulsion,
ASE : alkali-swellable emulsion

Fig. 3. Effects of rheology modifier on the apparent viscosity and hysteresis phenomena.

고농도 도공에는 적합하지 않다고 판단할 수 있다.

또한 알칼리 팽윤형 증점제는 도공액이 정지된 상태에서부터 최초로 전단력이 가해지는 시점에서 전단력에 저항하려는 힘과 일정 전단력이 가해진 후 전단력이 감소하는 과정에서의 응력간의 차이가 큰 것으로 나타났다. 이는 도공액의 요변성이 크다는 물리적 의미를 내포하는 것이며, 블레이드 전후에서 도공액의 유동학적 거동이 매우 달라짐에 따른 제반 면성 및 도공면의 균일성에 영향을 미칠 수 있다는 것이다.

상기의 결과에서 합성 증점제의 고전단 유동 저항성이 높게 나타난 것은 증점제 고유의 작용기작 때문으로 판단된다. 증점제는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 산성 조건 하에서는 고분자량의 사슬이 미셀(miscell)내부에 갇혀 있다가 염기성 분위기에서 미셀이 파괴되면서 고

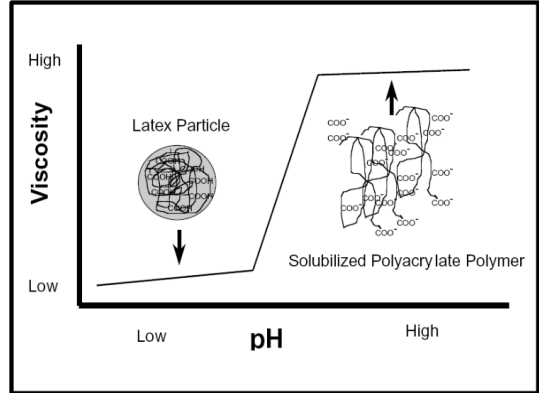
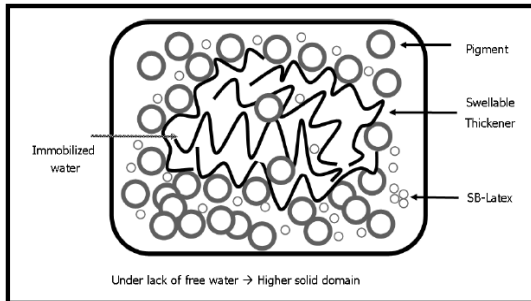


Fig. 4. Behavior of ASE type rheology modifier with different pH.⁸⁻¹⁰⁾

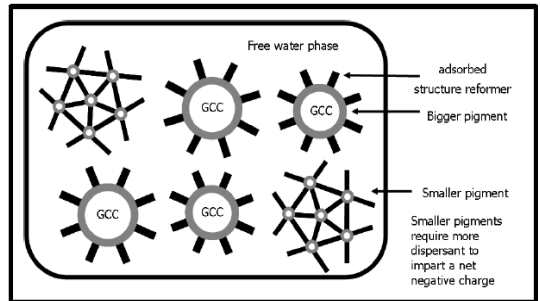
분자의 사슬이 팽윤되고, 고 흡수성의 스핀지상을 형성하는 기작을 나타낸다.⁸⁻¹⁰⁾

팽윤형 증점제는 도공액 내의 물 분자를 독점적으로 흡수하므로 도공액 내의 안료 유동성 확보를 위해 필요한 물 분자가 부족하게 된다. 또한 팽윤형 증점제는 이미 도공액 계 내에서도 국지적인 고농도화 상태를 야기하게 되므로 고농도 도공을 하는 경우 균일한 도공면을 구현하기 어렵게 된다는 것을 의미한다(Fig. 5a). 또한 국지적인 고농도 영역에서의 안료는 상호간의 간격이 좁아지게 되면서 Lennard-Johns potential 이론에서 언급된 바와 같이 상호간의 인력에 의한 무작위적인 응집이 발생하게 된다.⁹⁾ 분산성이 열화된 안료는 도공액의 유동성 저하에 직접적인 기여를 하게 된다.

반면 표면 흡착형 유동성 개량제의 경우 고전단 유동성이 상대적으로 우수하게 나타난 것은 알칼리 팽윤형



(a) The reaction mechanism of ASE type rheology modifier



(b) The reaction mechanism of SAE type rheology modifier

Fig. 5. The reaction mechanism of rheology modifier in coating color system.⁹⁾

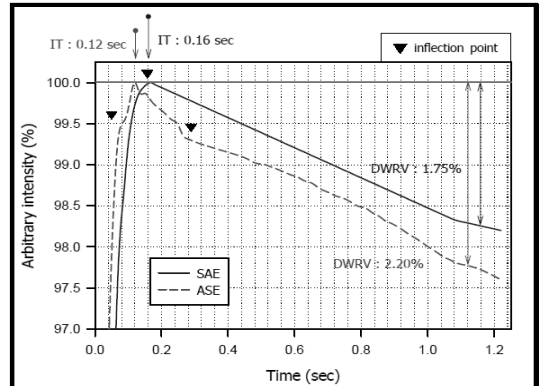
증점제와 그 작용 기작이 다르기 때문에 판단된다. 표면 흡착형 유동성 개량제는 도공액 계 내의 안료입자에 흡착하여 안료를 입체적으로 재분산시키되 물 분자와는 약한 극성 회합을 하기 때문에 판단된다. 이러한 작용기작은 물 분자를 도공액 계 내에 균일하게 분포시켜서 안료의 고형분 농도가 고르게 되므로 고농도 도공시 균일한 도공면의 구현을 가능하게 하는 것으로 판단된다(Fig. 5b).⁹⁾

3.2 도공액의 동적 침투특성

앞서 도공액의 점성유체로서의 거동과 점탄성적인 거동에 대해서 고찰하였다. 그러나 도공액의 유체역학적 거동은 피도공 매체인 원지의 기공분포 및 사이즈도와 블레이드의 형태 및 펄스에 의한 기타 조건에 의해서도 영향을 받을 수 있다. 예를 들어 고농도 고속 도공시 도공액은 블레이드의 압력에 의해 원지로의 강제적인 침투가 일어날 수 있으며, 이는 원지의 기공분포도 및 사이즈도와도 상관관계를 미칠 수 있다고 판단된다.

따라서 본 항에서는 일정 전단 하에서 도공액의 침투 특성에 대한 고찰을 실시하였다. 실험 도공액에 대해서 원지로의 침투특성을 동적침투성측정기(PDA)를 통해 분석하고 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 팽윤성 증점제를 적용한 도공액은 원지와와의 접촉 초기의 응답곡선의 기울기가 표면 흡착형 유동성 개량제를 적용한 도공액에 비해 가파르게 나타나서 접촉초기의 침투가 다소 빠른 것으로 나타났다. 한편 동적보수성 값 또한 표면 흡착형 유동성 개량제를 적용한 도공액에 비해서 다소 커서 팽윤성 증점제를 적용하는 경우 침투가 보다 많은 것으로 나타났다. 이는 기존의 정적보수성 측정치 값으로 예측한 것과는 상반되는 결과였다. 또한 침투특성 그래프에서 다수의 변곡점이 나타나서 부동화 과정에서 동적인 침투속도가 변화되는 것으로 나타났다.

이와 같은 팽윤성 증점제의 거동은 도공액 중의 물 분자를 독점적으로 흡수하는 작용기작으로부터 기인한 것으로 판단된다. 즉 편향된 수분분포로 인해 계 내에는 국부적인 고농도화에 의한 안료의 불균일한 응집이 그 원인으로 사료된다. 즉 안료가 이동성(mobility)을 가질 수 있는 수상(aqueous phase)이 부족해짐에 따라서 안료간의 간격이 좁아지게 되고 이에 따른 분산성 및 이동성 저하로 인해 안료의 불균일한 응집이 쉽게 발생할 수 있다. 불균일한 안료의 응집은 도공액이 원지



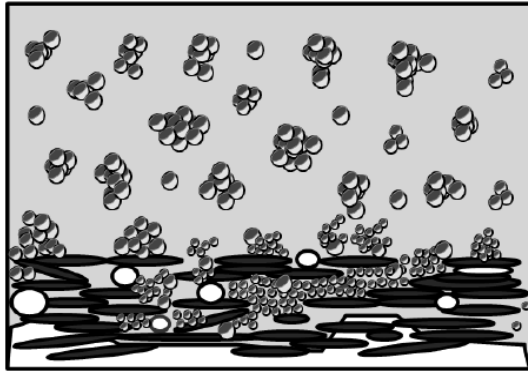
SAE : surface-adsorption emulsion, ASE : alkali-swelling emulsion

Fig. 6. Dynamic penetration behavior.

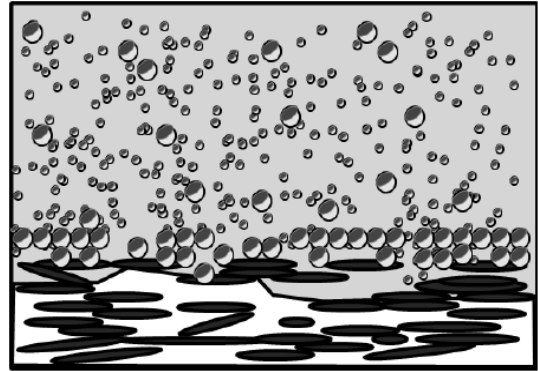
와 접촉하는 초기 불균일한 필터케이크(filter cake)층의 형성으로 이어지게 되어 동적보수성의 저하를 가져오게 되는 것으로 판단된다. 이는 동적 침투응답곡선에서 침투속도가 변화하는 변곡점이 나타나는 현상과도 일치하였다.

반면 표면 흡착형 유동성 개량제를 적용한 도공액은 동적침투 응답곡선에서도 부동화점에서의 단일 변곡점만이 관찰되어 침투특성이 균일하였으며, 동적 보수성이 우수한 것으로 나타났다. 이는 표면 흡착형 유동성 개량제의 경우 물 분자를 계 내에 균일하게 분포시키고, 안료에 흡착하여 정전기적으로 분산된 안료를 입체적으로 재분산 시켜주는 작용기작 때문인 것으로 판단된다. 알칼리 팽윤형 합성 증점제에 의한 불균일한 침투 특성과 표면 흡착형 유동성 개량제에 침투특성에 대한 모식도를 Fig. 7에 나타내었다.

이상의 동적침투특성 평가 결과는 기존의 정적 보수성 측정치의 결과와는 그 현상이 다르게 나타난 것으로, 이는 고농도 고속 도공시의 상황을 기존의 정적 보수성 모델만으로는 완전하게 모사할 수 없다는 것을 의미한다. 즉 기존의 AA-GWR 방식의 정적 보수성 측정은 일정 압력 하에서 일정 시간동안 방치 후의 침투 총량을 계량화하는 것으로 이는 도공액과 원지와와의 접촉시간이 매우 짧은 고속도공의 경우에 지배적인 판단근거로서는 미흡하다는 것을 의미한다. 실제 도공공정에서는 빠른 전단속도로 인한 압력의 영향 및 원지의 특성이 복합적으로 도공적성에 영향을 미치게 되므로 정적 동적 보수성에 대한 통합적인 고찰이 필요하다고 판단된다.



(a) ASE type rheology modifier



(b) SAE type rheology modifier

Fig. 7. Diagram of filter cake formation.¹¹⁾

4. 결론

이상과 같은 실험으로부터 고농도 도공 시 유동성 조절제에 따른 도공액의 고전단 점도 및 동적 침투특성에 대하여 검토한 결과는 다음과 같았다.

(1) 알칼리 팽윤성 증점제는 도공액 내의 물 분자를 독점적으로 흡수하며 도공액 계 내에서 국지적인 고농도화에 의해 불균일한 분산성을 가지게 되어 고전단 점도 및 동적 침투특성이 저하되는 것을 확인하였다.

(2) 표면 흡착형 유동성 개량제는 도공액 계 내의 안료입자에 흡착하여 안료를 재 분산시키며 물 분자와는 약한 극성 회합을 하기 때문에 물 분자를 균일하게 분산시켜 고전단 점도와 동적 침투특성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 기존의 흡수팽윤에 의한 증점 및 보수 기작을 갖는 알칼리 팽윤형 증점제의 경우 고전단 점도와 동적 침투특성이 저하됨에 따라 고농도 고속 도공에 있어 적합하지 않음을 알 수 있었다.

반면에 안료의 재분산성을 기반으로 하여 고전단하에서의 점도 및 동적 침투특성이 우수한 표면 흡착형 유동성 개량제는 고농도 도공액에 적합함을 알 수 있었다.

인용문헌

1. Kobayashi, T., Okuyama, T. and Koike T., Bleeding phenomena and a new trial of measurement of dynamic water retention on coating color, Japan TAPPI J. 49(2): 324-330 (1995).
2. Weigl, J. and Grossmann, H., Factors impeding high-speed runnability of blade coaters, TAPPI J. 80(11): 223-232 (1997).
3. Nishioka, T., A study of bleeding phenomena in blade coating, Japan TAPPI J. 49(2): 391-397 (1995).
4. Vidal, F., Pommer, J.C., and Pouyet, J., High shear rheological measurement for coating colors: a new approach, 1993 Coating Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta.
5. Hirai, K. and Bousfield, D.W., The Correlation between penetration and coating properties, Coating & Graphic Arts Conference (2006).
6. Nisogi, N.H., Bousfield D.W. and Lepoutre, P., Influence of coating rheology on final coating properties, TAPPI J. 83(2): 100-106 (2000).
7. Nedwick, P. and Greenblatt, G., An overview of associative and alkali-swellable rheology modifiers, 1996 Nonwovens Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, pp. 205-209.
8. Young, T.S. and Burdick, C.L., Water retention and rheology modifiers, In Paper Coating Additives, TAPPI PRESS, Atlanta (1995).
9. Greenwald, H.L. and Luskin, L.S., Handbook of Water-Soluble Gums and Resins, Davidson R. L.(ed.), McGraw-Hill, New York, Chap. 17 (1980).
10. Funke, W.E., J. Coating Tech. 60: 767 (1988)
11. Technical information of Emtec company (Germany)