

비닐아세테이트 에틸렌 공중합체 바인더가 도공지의 품질에 미치는 영향

이용규[†] · 원종명 · 이우재¹ · 최용해¹

접수일(2013년 10월 5일), 수정일(2013년 10월 18일), 채택일(2013년 10월 21일)

Effect of Vinyl Acetate-Ethylene(VAE) Emulsion on Coated Paper Properties

Yong-Kyu Lee[†], Jong Myoung Won, Woo-Jae Lee¹ and Yong-Hae Choi¹

Received October 5, 2013; Received in revised form October 18, 2013; Accepted October 21, 2013

ABSTRACT

This study was focused on applying a new paper coating binder, vinyl acetate-ethylene(VAE) emulsion, with SB-latex and acrylic emulsion for paper coating application. VAE emulsion has a low monomer cost and is non-toxic chemical than conventional adhesive for paper coating such as styrene-butadiene latex(SB-latex) and acrylic emulsion. We conducted double coating in order to test VAE emulsion, which was applied on top surface only. The results showed that optical properties of the coated paper with VAE were similar with the SB-latex binders. In case of bonding strength, dry-pick of the coated paper with VAE showed almost same with other binders while wet-pick of the coated paper with VAE had a little bit lower strength than that with SB-latex.

Keywords: VAE emulsion, SB-latex, coated paper, optical property, wet-pick

1. 서론

소비자들이 원하는 고품질의 인쇄용지를 생산하기

위해서 원지 표면에 무기안료와 바인더를 주성분으로 하는 도공액을 코팅, 인쇄면을 평활하게 하여 인쇄용지의 광학적 성질 및 인쇄적성을 향상시키고 있다.¹⁻⁴⁾

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

¹ 바커 케미칼 코리아(Wacker Chemical Korea, S-3F HSQUARE bldg, Pangyo technovalley, 680 Sampyeong-dong, Bundang-gu, Seongnam, 463-400 Korea)

[†] 교신저자(Corresponding Author): E-mail: yklee@kangwon.ac.kr

현재 종이도공용으로 사용되는 바인더의 대부분은 스타이렌-부타디엔 공중합체(Styrene-Butadiene Copolymer)로 일반적으로 SB 라텍스로 불려지고 있다. SB 라텍스는 생산 공정에서의 안정성과 우수한 접착력 및 인쇄적성을 바탕으로 제지 업계에서 도공용 바인더로 오래 동안 널리 사용되어 오고 있다.

하지만 SB 라텍스의 기본 원료인 스틸렌(styrene)과 부타디엔(butadiene)은 석유화학 물질로부터 얻어지며 유가 변동에 의한 원료의 가격 변동성이 크고 특히 부타디엔의 가격 급등 추세는 전세계적으로 이루어지고 있다. 제지업체로서도 현재 펄프가 상승, 에너지 비용 증가, 유가 상승, 시장 정체라는 어려운 경영환경 속에서 생산원가를 낮추는 것은 이제 선택의 문제가 아니라 생존의 절대적인 문제라 할 수 있다. 다시 말해 인쇄용지 제조원가에 있어 상당 부분을 차지하고 있는 바인더의 단가를 낮추는 부분은 매우 중요하게 여겨지고 있다.

아울러 전세계적으로 이루어지고 있는 탄소배출권 제한과 SB 라텍스에 함유된 잔류 스틸렌의 발암성(carcinogen)은 향후 제지산업이 풀어야 할 숙제일 것이다. 따라서 우리는 기존 SB라텍스를 대체 및 혼합 사용함으로써 제지산업에서의 가격 경쟁력을 제고하고 환경문제를 개선시킬 수 있는 새로운 제지도공용 바인더를 소개하고자 한다. 비닐아세테이트-에틸렌 공중합체(vinyl acetate-ethylene copolymer, VAE emulsion)^{5,7)}는 SB 라텍스 대비 비교적 저가의 원료로부터 제조되고 상대적으로 덜 유해한 비닐아세테이트 모노머를 적용, 제조함으로써 제조현장 근로자의 안전을 확보하며 탄소 배출에 대한 유해성을 절감할 수 있다. VAE 에멀전은 VAc를 유화제, 보호 콜로이드와 함께 물속에서 분산시키고, ethylene을 가압하면서 반응시키면 유백색의 점도가 큰 VAE 에멀전수지가 얻어진다.⁶⁾

VAE 에멀전 수지 접착제는 주성분이 VAc수지와 ethylene만으로 된 것도 있고, 각각의 용도에 따른 성능을 가지도록 변성 개질시킨 것도 있다. 예를 들면 VAc, ethylene 외에 다른 단량체(관능성 단량체, 아크릴산 에스테르, N-methacryamide, 지방산 에스테르 등)와 공중합된 에멀전은, 에멀전을 내부 가소화시켜 피막을 보다 유연하게 하고, 최저피막형성온도(minimum film forming temperature, MFFT)를 낮추어 주기도 한다. 또한 VAE수지 에멀전의 분자 중에 관능성기(functional

group)를 도입시켜 가교성을 부여한 에멀전도 개발되어 있으며, 가교된 에멀전은 내열성, 내수성, 접착력을 보강시켜 주기도 한다. 에멀전 접착제의 특성은 중합된 단량체만으로 결정되지 않고 유화중합 과정에서 필요로 하는 보호콜로이드, 계면활성제, 촉매등과 용도에 따라 첨가되는 여러 가지 첨가물(중화제, 중합억제제, 가소제 등)의 종류나 양에 따라 큰 영향을 받는다. 특히 필요에 따라 첨가되는 여러 가지 첨가물의 종류와 양에 따라 접착성능이 크게 좌우된다. VAE 에멀전의 장점은 원액을 그대로 사용할 수 있으며, 가사 시간의 제한이 적다는 것이다. 또한 광범위한 피착제를 접착시킬 수 있으므로 응용분야가 넓다. 특히 물에 분산되어 있어 독성이나 화재의 위험이 적고, 작업 후 물로 쉽게 세척할 수 있으며, 무색, 투명하게 건조되어 피착제 등을 오염시키지 않는다. 그러나 열가소성수지가 주성분이기 때문에 내열성이 떨어져 80℃ 이상의 고온에서는 견디기 힘들고 흡수성이 적은 재료에는 접착속도가 느리다는 단점이 있다. 또한 내수성에는 한계가 있으므로 목욕탕이나 옥외 등의 물이 자주 접촉하는 응용분야에는 적합하지 않고, 높은 장기 하중에는 견디지 못하므로 구조용에는 적용하지 못한다. 하지만 이러한 단점에도 불구하고 환경 친화적인 물질로 용제형 접착제를 대체하고 있다. 원부원료의 수급면에서도 VAE 에멀전의 주원료인 비닐아세테이트 모노머(vinylacetate monomer)의 경우 석유로부터 천연가스로 원료를 변경함으로써 보다 가격 경쟁적인 가격으로 제조를 하고 있다.⁸⁾

따라서 본 연구에서는 다층도공지의 주요 바인더로 사용되고 있는 SB라텍스를 친환경 저원가인 비닐아세테이트-에틸렌 공중합체 바인더로의 대체 가능성 및 원가절감 가능성을 검토하기 위하여 더블도공지의 pre코팅층에는 모두 동일한 SB 라텍스 바인더를 적용하고 top코팅층에는 각각 VAE 에멀전과 SB 라텍스 그리고 아크릴 에멀전을 배합한 도공액을 코팅한 도공지의 광학적 특성과 인쇄적성을 평가하였다.⁹⁾

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

2.1.1 도공원지 및 안료

Table 1. Properties of latices

	Solids contents (%)	Particle size (Å)	Viscosity (cPs)
SB latex	50.0	840	208
Acryl emulsion	50.0	180	80
VAE emulsion-1	50.0	2,700	60
VAE emulsion-2	50.0	3,000	50

본 연구에 사용된 원지는 국내 H사의 평량 80 g/m²의 백상지를 사용하였고 pre 코팅층에 GCC(KFMT-60HS, 태경산업)를 사용, top 코팅층에는 GCC(Setacarb-K, Omya)와 1종의 clay(Hydrogloss, Engelhard사, U.S.A.)를 사용하였다.

2.1.2 바인더 및 기타 첨가제

바인더는 acryl emulsion (EPL-5010, 이피텍), 2종의 VAE Emulsion (VAE emulsion-1, VAE emulsion-2, Wacker Chemical, Korea) 그리고 SB latex(Lutex 760, LG-chemical, Korea)를 사용하였고 기타 첨가제로 분산제(WY-117), 내수화제(LUBREX-55), 윤활제(PRO WET 400G) 및 구조개질제 (CV-5001F)를 사용하였다.

2.1.3 비닐아세테이트-에틸렌 공중합체 제조

Fig. 1과 같은 반응기를 사용하여 vinyl acetate-ethylene 공중합체를 제조하였다. 음이온계 유화제인 Cytec사의 Aerosol A-102를 2.5%의 함량으로 이온이 제거된 물에 용해시켜 반응기에 투입하고, 산화-환원 개시제 (Potassium persulfate - Sodium formaldehyde sulfoxylate 유도체)를 투입하면 반응이 개시되고 VAc

사용량의 2/3를 반응기에 투입 후, 온도를 50℃로 상승시키면서 약 80 rpm으로 교반 시켰다. 온도가 50℃로 상승하면 ethylene압력을 약 20 kg/cm²까지 상승시키고, 촉매를 투입하여 반응온도를 80℃로 상승시키면서 남은 VAc를 투입하면서 ethylene 압력을 60 kg/cm²까지 상승시키고, 반응온도를 80℃로 유지하면서 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 잔류 ethylene을 vent 하고 잔류 vinyl acetate를 추가 촉매를 투입하여 제거하고 소포제와 방부제 처리하여 본 실험에 적용하였다. 관능성 모노머를 사용하여 VAE 에멀전의 1과 2로 구분하였다.

도공액 중 바인더에 의한 변화를 확인하기 위해 물성과 종류가 다른 4종의 바인더를 사용하였고, 그 물성은 Table 1 과 같다.

2.2 실험방법

2.2.1 도공액의 제조

Pre 코팅 및 top 코팅용 도공액의 고형분 농도는 각각 60%, 64%로 제조 하였다. Pre 코팅층은 기존의 SB 라텍스를 사용하였으며 Table 2에 배합비를 나타내었다. Top 코팅층은 기존의 SB 라텍스를 사용한 것 과 이를 대체하는 아크릴 베이스 합성 바인더 (아크릴 + PVAc), VAE emulsion (VAE emulsion-1, VAE emulsion-2)을 pH가 8.5에서 9.0사이로 조정하여 Table 3의 배합비로 도공액을 제조하였다.

Table 2. Pre-coating color formulation, SB latex only (pph: %)

	Pre-coating
GCC	100
SB-latex	12
Structure reformer	0.3
NaOH	0.12
Dispersant	0.2
Lubricant	0.4
TSC	60%

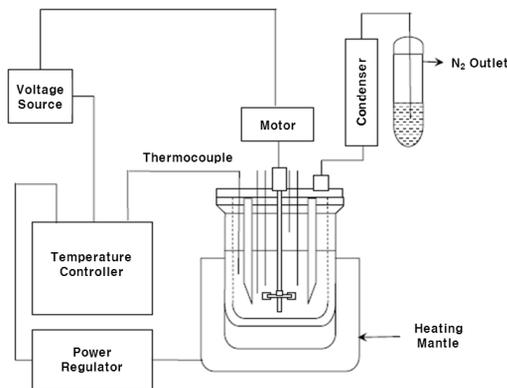
**Fig. 1. Pilot reactor system for emulsion polymerization of VAE.**

Table 3. Top-coating color formulation (pph: %)

	A	B	C	D
GCC 95			90	
PCC			10	
SB latex	12	-	-	-
Acryl latex	-	12	-	-
VAE emulsion 1	-	-	12	-
VAE emulsion 2	-	-	-	12
Structure reformer			0.3	
Dispersant			0.2	
Lubricant			0.4	
Insolubilizer			0.4	
NaOH			0.12	
TSC			64%	

2.2.2 도공지 제작

도공지 제작방법은 실험실용 반자동 코터(K-control, RK Print Coat Instrument Ltd U.K)를 사용하여 pre 코팅층의 도공량을 10±1 g/m², top 코팅층의 도공량을 12±1 g/m²의 도공지를 제조하였다. 또한 슈퍼캘린더 (Supercalender, Beloit Corporation, U.S.A)를 사용하여 온도 70℃, 압력 300 psi에서 도공지가 steel면을 향하게 한 후 2회 통과시키고 도공지를 제작하였다.

2.2.3 도공지의 광학적 특성

Top 코팅까지 처리한 도공지의 거칠음도(PPS, L&W, Sweden), 광택도 (Gloss meter, Model T480A, Technidyne corp, U.S.A), 백색도, 백감도 그리고 불투명도(Elrepho 3300, Datacolor, International, U.S.A) 값을 측정하였다

2.2.4 도공지의인쇄적성 측정

RI(RI-II, KRK, Japan) 인쇄적성시험기로 잉크세트 성, dry-pick, wet-pick 강도를 측정하여 도공지의 인쇄적성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도공액의 물성평가

SB 라텍스 대비 아크릴 에멀전과 VAE 계열의 바인더는 도공액의 점도가 상대적으로 낮게 나왔다(Fig. 2). 그 중 VAE emulsion-1 점도가 가장 낮았으나 탈수

량은 기존의 SB 라텍스가 가장 적어 보수성이 우수하게 나타났다(Fig. 3). 이는 도공액의 낮은 점도에서 기

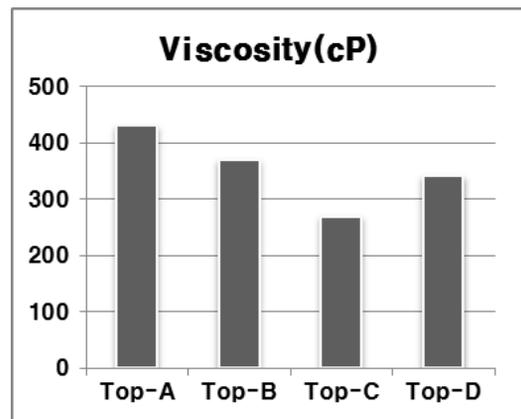


Fig. 2. Viscosity of top-coating color.

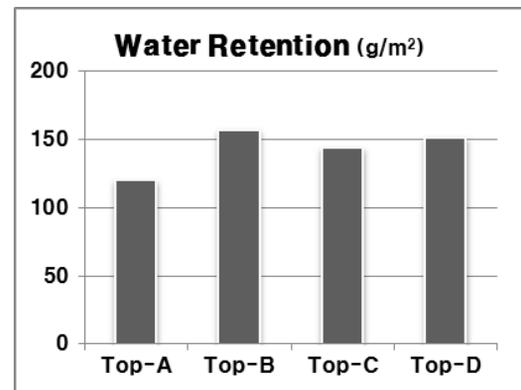


Fig. 3. Water retention of viscosity of top-coating color.

인한 것으로 보여지고 아크릴 에멀전과 VAE emulsion 과는 큰 차이는 없었다.

3.2 도공지 물성평가

Fig. 4와 Fig. 5를 보면 종이표면의 거칠음도는 2종

의 VAE emulsion을 적용한 것이 소폭 상승한 결과를 나타냈지만 캘린더 처리후에는 기존 에멀전과 대등한 결과를 얻었다. 백지 광택의 경우도 유사한 결과를 나타내었다. 기타 백색도, 백감도 및 불투명도, stiffness 역시 SB 라텍스, 아크릴 에멀전, VAE emulsion을 적용

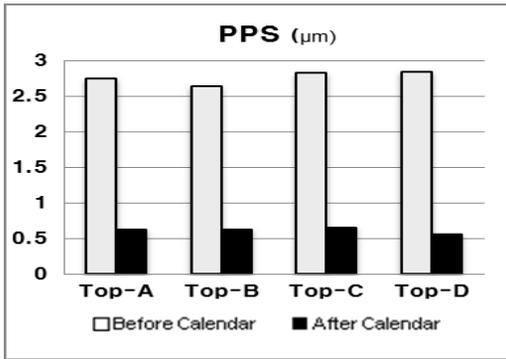


Fig. 4 Roughness of coated paper.

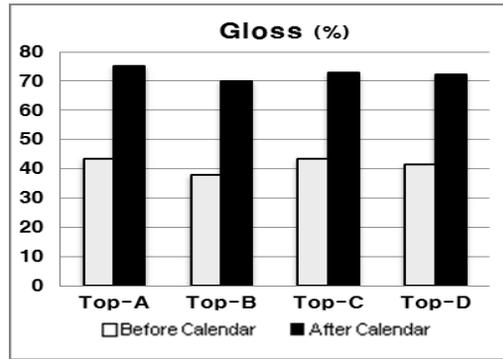


Fig. 5 Paper gloss of coated paper.

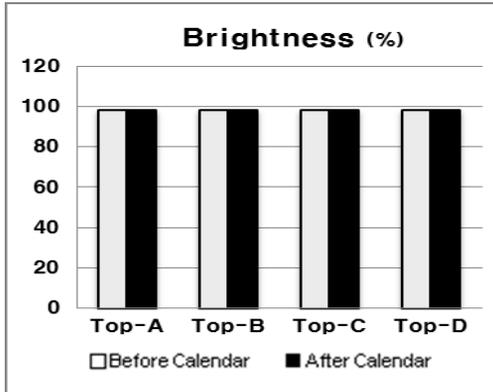


Fig. 6 Brightness of coated paper.

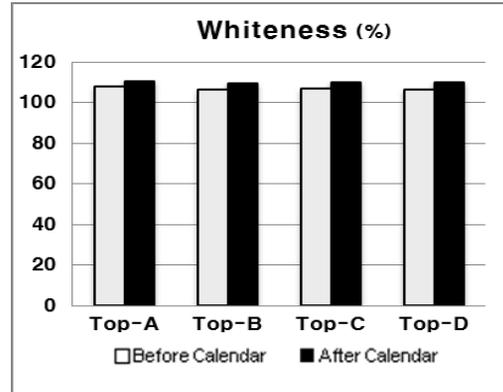


Fig. 7 Whiteness of coated paper.

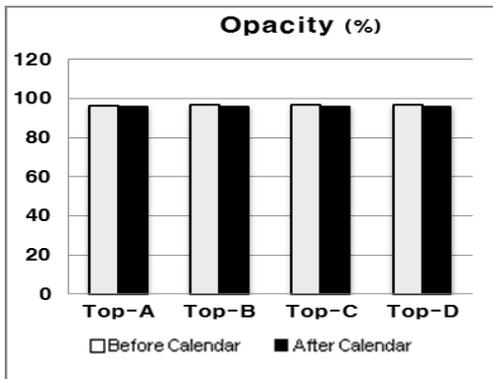


Fig. 8 Opacity of coated paper.

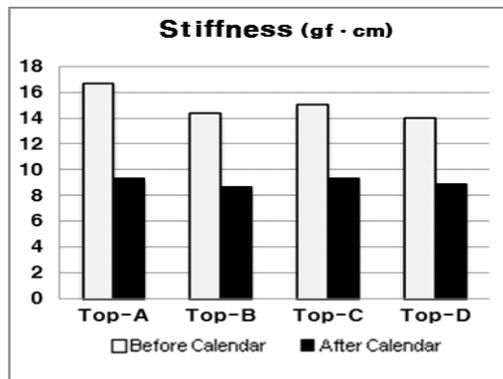


Fig. 9 Stiffness of coated paper.

한 제품과 거의 동일한 특성을 나타냈다. 결과적으로 top 층에 적용된 VAE emulsion은 기존의 바인더와 유사한 품질특성을 나타냄을 확인할 수 있었다(Figs. 4-9).

3.3 도공지 인쇄적성 평가

Fig. 10은 도공지의 잉크세트성 결과를 보여주고 있다. 3가지 바인더 모두 전체적으로 큰 차이점은 없었다.

Fig. 11은 바인더의 건조 접착력을 나타내고 있다. SB 라텍스를 기준으로 볼 때 아크릴 에멀전과 2종의 VAE emulsion은 접착력이 소폭 하락함을 알 수 있었다. 기존 제지 도공용으로 사용 중인 아크릴 에멀전에 대비해서는 동등 이상의 건조 접착력을 보였다. VAE emulsion-1 과 VAE emulsion-2 사이에서는 유사한 수준을 나타냈다.

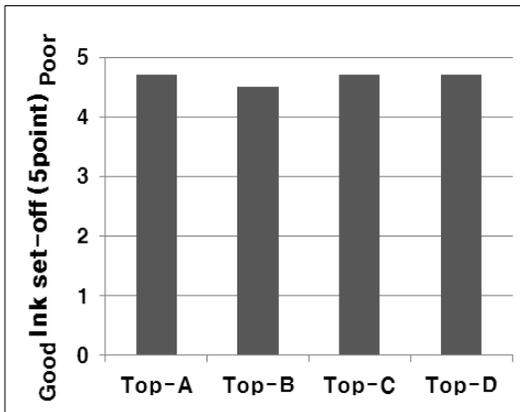


Fig. 10. Ink-set off of coated paper.

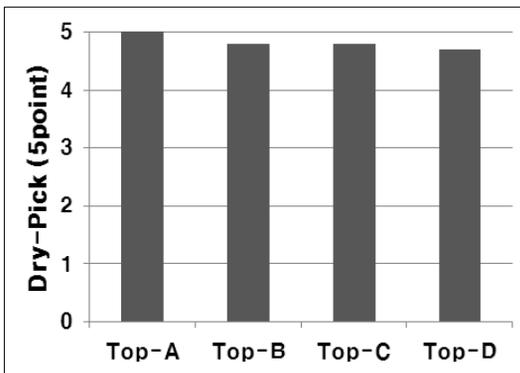


Fig. 11. Dry-pick of coated paper.

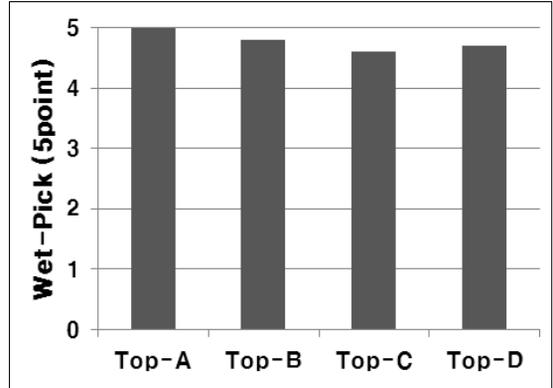


Fig. 12. Wet-pick of coated paper.

Fig. 12는 습윤 접착력을 나타내고 있다. Fig. 11의 건조 접착력에 비해서는 SB 라텍스 대비 조금 더 약한 접착력을 나타내고 있고 아크릴 에멀전, VAE emulsion-1 및 VAE emulsion-2는 유사한 수준을 나타냈다. 이는 vinyl acetate 모노머가 다른 접착제에 사용된 모노머에 비해 상대적으로 친수성이 높은 것에 기인한 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 다층도공지의 주요 바인더로 사용되고 있는 SB 라텍스를 친환경 저원가인 비닐아세테이트-에틸렌 공중합체 바인더로의 대체 가능성 및 원가 절감 가능성을 검토하기 위하여 더블도공지의 pre 코팅층에는 모두 동일한 SB 라텍스 바인더를 적용하고 top 코팅층에는 각각 비닐아세테이트-에틸렌 공중합체 바인더와 SB라텍스 그리고 아크릴 에멀전을 배합한 도공액을 도공한 도공지의 광학적 특성과 인쇄적성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 적용된 VAE emulsion과 SB 라텍스, 아크릴 에멀전을 배합한 도공지의 광학적 특성은 모두 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 소폭 차이를 보이는 경우에도 켈린더를 거치면 거의 유사한 수준을 나타내었다.
2. 인쇄적성의 경우 건조 접착력은 시험에 적용된 바인더 중 비 SB 계열 에멀전이 조금 떨어지는 수준이었지만 큰 차이는 없었고 습윤 접착력의 경우 기존

SB 라텍스에 비해서는 다소 떨어지는 결과를 나타냈다. 단 기존 도공용 바인더로 사용되는 아크릴 에멀전과는 유사한 수준의 접착력을 나타내었다.

본 실험은 pre 코팅층에는 모두 동일한 SB 라텍스를 그리고 top 코팅층에 각각 다른 바인더를 적용한 실험 결과였다. 추가적으로 SB 라텍스와 혼합하여 배합된 도공액의 적용실험 및 현장 적용을 위한 기계적 안정성, 내 코팅롤 오염성, 고전단에서 유동특성 등의 연구가 수반되어야 할 것이고 이러한 부분이 기존 바인더 시스템과 경쟁력이 있다면 실제 제지현장에서 VAE emulsion 바인더를 단독 혹은 SB 라텍스와 혼합하여 제조된 도공액을 적용하여 도공지를 생산하게 되면 도공지의 제조원가를 절감하여 제지산업의 경쟁력을 제고하고 전 세계적인 추세인 탄소배출권 감소에도 상당 부분 기여할 것으로 사료된다.

Literature Cited

1. Kim, K. K., Won, J. M., and Lee, Y. K., Effect of ultra fine precipitated calcium carbonate on the quality of coated paper, *Journal of Korea TAPPI* 44(4):91-98 (2012).
2. An, G. H., Choi, K. S., Won, J. M., and Lee, Y. K., Manufacture of multi-layer coated paper with eco-friendly starch based bio-binder, *Journal of Korea TAPPI* 44(5):32-38 (2012).
3. Jeong, K. M., Won, J. M., and Lee, Y. K., Influence of organic pigment blending on surface and optical properties of coated paper, *Journal of Korea TAPPI* 44(3):1-8 (2012).
4. Evans, M.A., White, D.E. and Peter, G.F., Trends in digital printing paper, *May 2007, Paper360°*, pp. 10-12.
5. Tamai, H., Niino, K., and Suzawa, T., Surface characterization of styrene/sodium styrenesulfonate copolymer latex particles, *J. Colloid Interf. Sci.* 131:1-7 (1989).
6. Hermann, W. O., and Haehnel, W., Process for the preparation of polymerized vinyl alcohol and its derivatives, U.S. Patent 1,672,156 and Germany Patent 450,028 (1928)
7. Daniels, W. E., and Lenney, W. E., Process for the continuous production of an ethylene/vinyl acetate copolymer dispersion, U.S. Patent 4,164,489, assigned to Air Products Chemicals, Inc., Apr. 24 (1978).
8. Choi, Y. H., "Study on emulsion polymerization of poly(vinyl acetate-co-ethylene) using poly(vinyl alcohol)", Ph. D. Dissertation, Pukyong National University (2011).
9. Kim, S. K., Park, Y. C., Jung, H. S. and Lee, Y. K., The effect of acrylic emulsion on coated paper properties, *Journal of Korea TAPPI* 44(1):37-42 (2012).