

Coating Color 성분특성에 따른 Rheology 및 Coater Runnability에 대한 고찰

황명동^{·1} · 김진현^{·1} · 남병기^{·2}

¹⁾ 한솔기술원 제지연구소 · ²⁾ 한솔 케미언스

1. 서론

Paper Coating은 Pigment, Binder, Additive등이 물에 분산되어 있는 도공액을 종이에 약 5 ~ 20 μm 의 두께로 도포하는 작업으로서 도공액의 유동성에 따라 운전작업성이 크게 좌우된다. 더욱기 현대 제지공정은 생산성 향상을 위하여 고속화되어 가고 있는데, 최근에는 1,500 ~ 1,800m/min 이상의 코팅속도를 갖는 공장이 가동될만큼 고속화가 진행되고 있으며, 이에따라 도공액의 유동성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구는 도공액의 성분중 Pigment 및 Binder의 입도가 도공액의 유동특성에 미치는 영향과 상이한 유동특성을 갖는 도공액이 실제 Coating 공정에서 어떠한 작업특성을 보이는가에 대한 실험 결과이다.

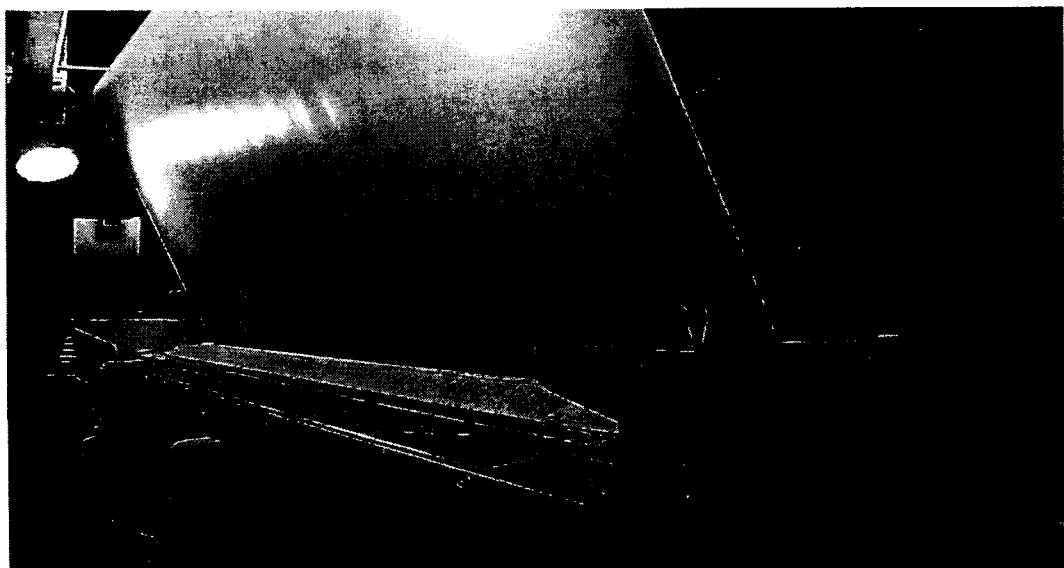


그림 1. Blade Coating Head

그림 1은 Blade Coater로서, 고속으로 주행하는 원지에 도공액을 도포시킨후 일정한 두께로 metering하는 코팅공정을 나타낸 것이다. 최근 국내의 아트지 코팅은 속도 800 ~ 1,300m/min, 코팅량 8 ~ 15 g/m²이 일반적이며 이때 Blade 선단에 걸리는 shear rate

는 수십만 ~수백만 sec⁻¹ 으로서 도공액의 고전단 유동특성이 매우 중요하게 된다. 유동특성이 불량한 경우 Blade와 지필의 접촉부분에서 Streak, Bleeding등 각종 작업불량이 발생하게 되어 공정운영 및 최종제품의 외관 및 품질에 심각한 피해를 주게된다.

2. 본 론

도공액은 40 ~ 70% (wt)의 농도를 갖는 분산액으로서 주 성분은 Kaolin Clay, Calcium Carbonate로 대표되는 안료입자가 주성분이며, 안료입자간 또는 안료와 섬유간을 결합시키는 Binder (주로 Carboxylated Styrene-Butadiene Latex) 및 다양한 종류의 고분자 첨가제로 구성되어 있다. 이러한 도공액을 Coating Color라고 하며 Typical한 Formulation은 표 1과 같다.

표 1. Coating Color Formulation (Coated Freesheet)

| Ingredient | pph ¹⁾ | Typical Formulation | 품질특성 | 비고 |
|-------------------|-------------------|---------------------|------------------|-----------------|
| Kaolin Clay | 0 ~ 70 | 20 ~ 30 | Gloss / Coverage | 평균입자경, 분포 |
| Calcium Carbonate | 30 ~ 100 | 60 ~ 80 | Brightness | 평균입자경, 분포 |
| SB Latex | 10 ~ 18 | 15 | Binder | 입자경, 분포, Tg |
| Starch | 0 ~ 5 | 2.0 | Binder | 분자량 |
| Dispersant | 0.5 | 0.5 | 응집방지 | 성분, 분자량 |
| Insolubilizer | 0.5 | 0.5 | Crosslinking | 성분 |
| Rheology Modifier | 0.1 ~ 1.0 | 0.2 | Thickener | Swelling Effect |
| Lubricant | 0.3 ~ 0.8 | 0.5 | 오염방지 | 성분 |
| NaOH | 적량 | | pH Control | |

*1) pph : part per one hundred pigment

2.1 실험 방법 및 내용

도공액의 유동성 측정실험은 온도 22°C, 습도 33% 항온항습 조건에서 실시하였다.

사용 기기 : PAAR Physica 社 의 Model HVA-6

측정 조건 : Slit Length 1.0mm / Width 5.0mm / Height 0.12mm

서로 상이한 입도분포를 갖는 안료 및 Binder를 사용하였고 유동성 개량제의 투입량을 통한 유동특성을 비교, 분석하였다. 도공액 배합은 표 2의 Formulation을 적용하였으며, 도공액 pH 9.0, 농도 63%로 고정하였고 기타 첨가제는 일정 투입 하였다.

표 2. Coating Color Formulation (Coated Freesheet)

| | Reference | Exp. 1 | Exp. 2 | Exp. 3 | Exp. 4 |
|------------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|
| Clay(1급) | 20 | 80 | 20 | 20 | 20 |
| CaCO ₃ (N*) | 80 | 20 | | 80 | 80 |
| CaCO ₃ (B*) | | | 80 | | |
| S/B Latex (S*) | 15 | 15 | 15 | | 15 |
| S/B Latex (L*) | | | | 15 | |
| Rheology Modifier | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 2.0 |

(N) : Narrow Particle Size Distribution / (B) : Broad Particle Size Distribution

(S) : Small Size Particle / (L) : Large Size Particle

2.2 실험 결과

각 인자가 유동성에 어떠한 영향을 보이는지를 아래에 도시하였다.

1) 안료의 형태(Shape)에 따른 유동 특성

유동성에 안료가 미치는 영향인자로서 대표되는 것으로는 입자 크기의 분포, 입자의 형태등이 있다. 이들이 유동성 및 작업성에 미치는 영향에 대하여 많은 논문들이 제시되어 왔다. 본 실험에서는 입자의 분포 및 형태에 관한 두가지 요소를 적용하였다.

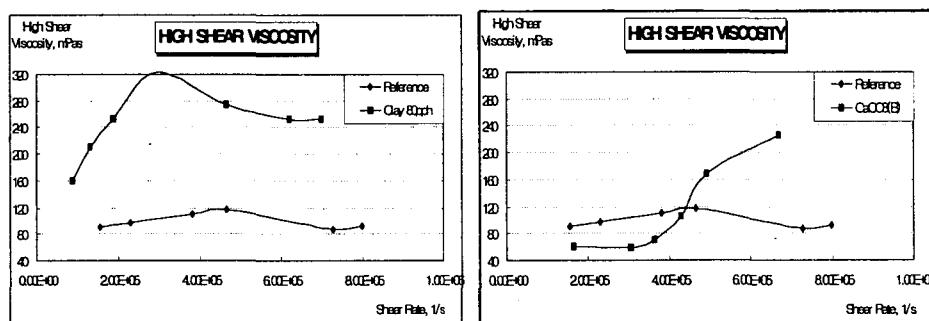


그림 2. Effect of Pigment Shape & Size Distribution

Kaolin Clay는 육각 판상의 구조를 가지며 과량 투입시 고속도공시 유동성에 문제점을 갖는다고 알려져 있고 입자의 형태(Shape)가 유동성에 미치는 영향에 대한 많은 논문이 보고되고 있다. 본 실험에서 Clay를 80 pph를 투입하여 CaCO₃와 비교한 고전단에서의 유동성을 살펴보았다. 그림 2의 왼쪽에서 보듯이 전 영역에 걸친 불안정한 유동성을 보인다.

Reference (CaCO_3 Base)에 비하여 입자의 Shape이 가장 큰 차이점이며 이에 따른 유동성의 차이점을 볼 수 있다. CaCO_3 에 비하여 Kaolin Clay의 형태 및 표면 평활도가 유동성에 불리한 영향을 주는 것으로 파악된다.

2) 안료의 입자경 분포(Distribution)가 유동성에 미치는 영향

입자경 분포에 대한 차이를 보기 위하여 그 분포가 Broad한 안료를 사용하여 실험하였고 그 결과를 그림 2의 오른쪽에 도시하였다. 안료의 입자경이 크고 분포가 넓은 도공액은 $400,000 \text{ sec}^{-1}$ 이상에서 점도가 급격하게 상승하여 고전단에서 유동성에 악영향을 주는 것으로 파악된다. 이는 입자가 작을수록 저전단 점도는 상승하지만 고전단에서 입자의 유동성이 활발해져 일종의 윤활제 역할을 하며 이에 따라 도공액의 유동성이 향상된다고 기존에 알려진 결과와 일치한다.

3) Latex의 입자경에 관한 유동 특성

Latex의 물성중 유동성에 영향을 주는 가장 큰 인자는 입자경으로 알려져 있다. reference의 latex (S)는 1240\AA 의 평균 입자경을 갖는 반면 비교 실험한 Latex (L)는 2000\AA 의 입자경을 갖는다. 그림 3에서 보듯이 입자경이 커지면 저전단 점도는 낮고 고전단 점도는 증가한다. 본 결과는 안료의 입자 크기의 분포가 유동성에 미치는 영향에 관한 결과와 동일한 경향성을 갖는다. 따라서 이는 입자경이 유동성에 주는 공통된 영향으로 생각된다.

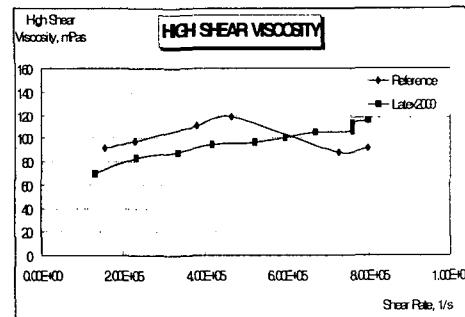


그림 3. Effect of Latex Size

4) Rheology Modifier가 미치는 영향

Rheology Modifier는 Alkali 영역에서 Carboxyl Group에 의한 Swelling Effect를 갖는다. 따라서 저전단에서의 Thickening 효과를 가져 일명 Alkali Swellable Latex라고도 한다. 그림 4의 결과는 2.0 pph 투입한 것으로 $300,000 \text{ sec}^{-1}$ 까지 급격하게 증가하며 이후 점도가 하락하여 $800,000 \text{ sec}^{-1}$ 의 고전단에서 Reference 이하로 떨어진다. 일정이상의 Shear rate에서는 Thickening 효과를 상실하여 급격히 점도가 하락하는 것으로 생각된다.

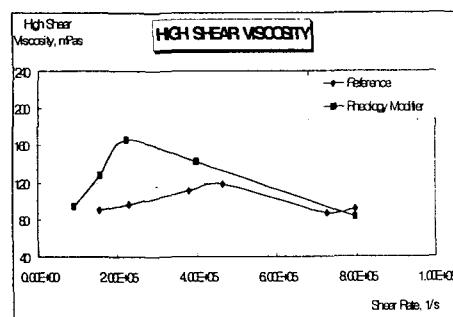


그림 4. Effect of Rheology Modifier

2.3 결과 고찰

1) 각 인자가 유동성에 미치는 기여도

실험한 모든 인자들은 크든 작든간에 유동성에 영향을 주는 것으로 나타났다. 이 결과들은 기존의 문헌에 많이 보고 되었고 또한 본 실험의 결과와 잘 일치하고 있다. 그러나 이들이 유동성에 얼마나 영향을 미치는가에 대한 실험적 보고는 많지 않다. 이에 작업 현장에서의 인자별 고전단에 대한 영향 및 그 크기를 파악하고 이에 대한 신속한 대처를 위하여 이들을 비교하여 그 결과를 그림 5에 도시 하였다.

가장 큰 영향을 미치는 인자는 안료의 입자분포 및 그 형태이며 Latex의 입자경은 안료에 비고하면 영향력이 매우 작은 편이다. 따라서 고속도공시 유동성에 관계된 품질상, 작업성상의 문제점을 해결하기 위해서는 적정한 안료의 선택과 투입비가 우선되어야 하겠다.

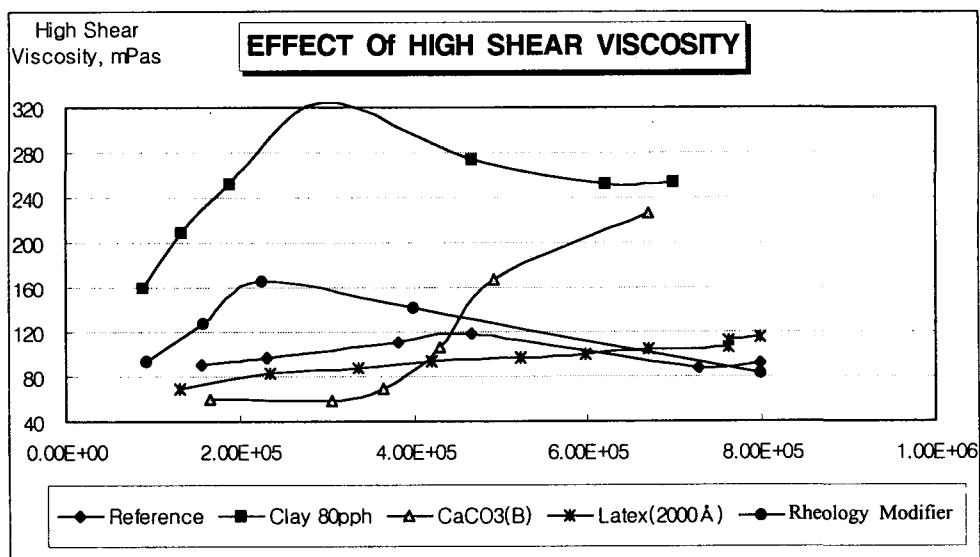


그림 5. Comparision of Coating Color Component Characteristics

2) Coating Color 의 Rheology가 코팅 작업성 및 제품품질에 미치는 영향

최근의 동향은 생산성 및 품질의 요구로 고속화, 고농도화 경향을 갖는다. 이러한 경향성은 도공액의 유동성을 점차로 악화시키고 있다. 도공액의 유동성이 불량할 경우 작업성 및 제품외관 및 그 품질에 막대한 지장을 초래하며 이로인한 비용은 간과할 수 없는 액수이다. 따라서 도공액의 유동성은 품질 및 생산성, 작업성을 결정하는 중요한 요소가 된다. 그림 6는 도공액의 유동성이 불량한 경우 제품의 표면상태를 볼수 있다.

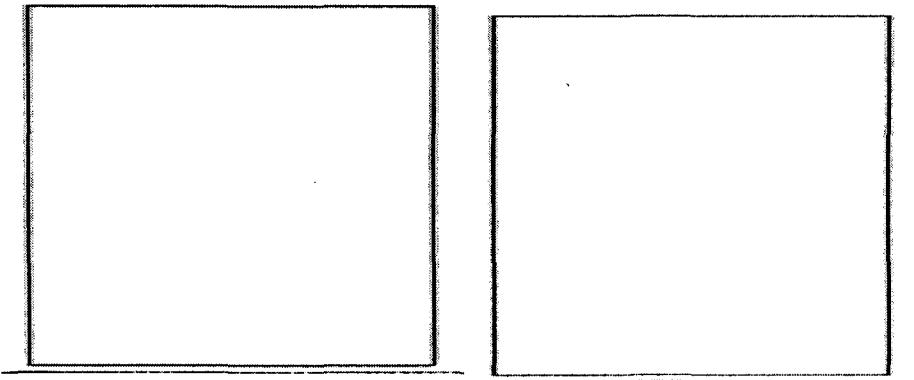


그림 6. Picture of Paper Surface

3. 결 론

본 실험은 High Shear Rheology에 영향을 주는 몇가지 인자를 대상으로 유동특성을 살펴보고, 그 효과간의 크기에 대한 평가를 내리기 위한 것으로 결론은 다음과 같다.

1. 도공액의 유동성을 가장 크게 좌우하는 것은 안료의 형태(Shape)로서 무정형의 CaCO_3 Base에 비하여 판상구조인 Kaolin Clay는 고전단 유동성에 불리한 경향을 보인다.
2. 안료 입경의 분포는 특히 고전단영역에서 큰 영향을 주는데 그 분포가 작고 Narrow할수록 고전단에서의 유동성이 유리한 특성을 갖는다.
3. Rheology Modifier는 저전단에서의 유동성에 크게 영향을 주지만 고전단에서의 그 영향력은 작은 편이다.
4. Latex 입경이 작을수록 고전단에서의 유동성이 유리하며, 이는 안료의 크기와 같은 경향성을 갖지만 다른 인자에 비하여 그 영향력은 매우 작다.

Reference

- 1) Ziler Z.외, " The Motion of Disk-Shaped Pigments in Transient Shear Flows" 1992 TAPPI Coating Conference,
- 2) Cannel,G., " Rheology of Coating Colors and their Runnability on CLC " 1992 TAPPI Coating Conference,
- 3) D.W. Bousfield, " The Influence of Dynamic Rheological Behavior on Final Coating Properties" 1992 TAPPI Coating Conference
- 4) Tamal G, "Rheology of Kaolin-Based Pigment Slurries and the Coating Colors they form", TAPPI J., Vol 81 : NO 5, pp 89 ~ 92
- 5) Hase외, " Kaolin-Pigment-Latex Interactions During Coating", 1994 TAPPI Coating Conference