

PVA 첨가에 따른 커튼코팅용 도공액의 특성변화

최은희, 김채훈, 이학래

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

1. 서론

세계 최초의 안료코팅용 커튼코터가 안산의 (주)동일제지에 설치되어 2009년 초부터 운전되고 있다. 커튼코팅 기술을 통하여 100% 재활용 원료를 이용한 고품질의 포장용 도공라이너 생산이 가능하게 되었고, pre-metering 방식으로 도공액의 불필요한 순환이 적고 비접촉식 코팅방식으로 지질이 발생하지 않아 낭비가 적어 친환경적이기 때문에 세계적으로 관심을 불러일으키고 있다.

제지코팅에서 생산성 향상을 위한 고속 도공의 일반화에 따라서 블레이드 코팅이 주로 이용되어 왔고 이에 관한 연구는 수십년간 많이 이루어져 왔다. 그러나 커튼코팅 기술은 제지코팅에 새롭게 적용되는 신기술이기 때문에 연구된 바가 적고, 블레이드 코팅 방식에서는 우수한 특성을 나타내었던 도공액을 커튼코팅방식에 적용하면 도공액 내에 기포함유에 따른 결함, 도공액의 신장탄성과 유변특성 불량으로 인한 스킵코팅 발생 등 다수의 문제점이 발견되고 있어 이를 개선하기 위한 연구가 시급히 필요한 실정이다.

본 연구에서는 제지코팅에서 가장 널리 사용될 수 있는 중질탄산칼슘 및 라텍스 바인더를 이용한 베이스 칼라에 PVA를 혼합함으로써 PVA에 의한 도공액의 특성변화 및 커튼코팅용 도공액으로서의 적합성 평가를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료 및 도공액 제조

본 연구에서는 72% 슬러리 상태의 중질탄산칼슘 (Ground Calcium Carbonate, GCC) 75K를 1200 rpm으로 8시간 이상 분산시킨 후 사용하였다. 바인더로 50% 에멀전 상태의 커튼코팅용 S/B 라텍스 12 pph를 사용하였다. 라텍스에는 커튼코팅의 안정성 확보를 위한 계면활성제가 특별히 투입된 것이었다. 첨가제로는 PVA를 95°C에서 30분간

가열, 호화하여 15% 용액을 만들고 이를 도공액에 투입하였다. 사용한 PVA는 분자량 35,000~50,000, Degree of hydrolysis는 98~99%이고, GCC와 latex만 혼합된 control에 각각 0.5, 1, 3, 6, 9 pph 첨가하였다. 제조된 도공액은 700 rpm에서 교반하였으며, NaOH를 첨가하여 최종 pH를 10으로 맞추었고, 총 고형분 함량은 60%였다.

2.2 표면장력 측정

도공액을 3000 g로 1시간 30분 동안 원심분리 후 상등액을 채취하여 Kruss 사의 K12 장비 plate method로 정적표면장력을 측정하였고, BP2 bubble pressure tensiometer 로 동적표면장력을 측정하였다.

2.3 점도 및 탄성계수 측정

도공액의 저전단 점도는 Brookfield DV-II+Pro viscometer를 사용하여 25°C, 100 rpm에서 1분 후 측정하였다. 또한 TA Instrument사의 AR-G2 stress controlled rheometer로 전단율에 따른 점도변화 및 도공액의 탄성계수를 측정하였다.

2.4 신장특성 평가

CaBER (Haake사)를 이용하여 시간에 따른 filament diameter의 변화를 측정하였다. 두 개의 steel die사이에 도공액을 로딩하고 일정간격을 당긴 다음 도공액의 filament diameter가 줄어드는 것을 레이저로 탐지한다. 신장점도는 Eq. 1로 구한다.

$$\eta_D = \frac{\sigma}{d_0 - d} \times t \text{ ----- Eq. 1}$$

여기서, η_D 는 신장점도를 나타내고, d_0 는 신장 후 초기 filament diameter, d 는 줄어드는 filament diameter, σ 는 표면장력, t 는 시간을 나타낸다.

2.5 커튼안정성 평가

Fig. 1과 같은 커튼안정성 평가장치를 사용하여 커튼안정성을 평가하였다. 도공액은 코팅 헤드의 양 옆에 부착된 edge guide를 따라 일정한 폭으로 커튼을 형성하면서 아래로 흐르도록 하였으며 edge guide를 조절함으로써 커튼의 폭을 조절하였다. Edge guide의 끝을 서로 맞닿게 한 상태에서 흐르는 커튼의 상태가 신장률 0%를 의미하고

edge guide를 양쪽으로 잡아당겨 커튼을 신장시켜 파괴되는 시점의 폭을 Eq. 2에 대입하여 신장률을 계산함으로써 커튼안정성을 평가하였다.



Fig. 1. Curtain stability estimation.

$$Curtain(\%) = \frac{W}{45.75} \times 100 \quad \text{----- Eq. 2}$$

2.6 기포함량 측정

도공액의 기포를 측정하기 위하여 Emtec Electronic GmbH사의 CDA 02 장치를 사용하였다. 도공액은 유량이 1200 mL/min인 상태에서 커튼안정성 평가장치를 10분간 순환하였고, 이 후 100 mL 채취하여 기포함량을 측정하였다. 같은 장비로 탈기한 후 기포함량을 측정하여 도공액의 탈기성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도공액의 표면장력

표면장력을 측정하기 위해 도공액을 원심 분리하여 상등액을 채취하였을 때, PVA가 3 pph 이상 첨가된 도공액은 상등액이 잘 만들어지지 않았다. 이 때의 도공액은 젤과 같은 모습을 보였고, BP2 측정시 도공액 안에 기포가 생성되지 않아 PVA가 3 pph 이상 첨가된 도공액의 동적 표면장력은 측정 불가능하였다. 이는 PVA의 긴 선형 분자구조로 인해 높은 농도에서 엉기는 성질이 있기 때문에 안료나 바인더 입자를 둘러싸고 강하게 결합되어 있기 때문이다. 이러한 결과를 볼 때 PVA의 첨가량은 1 pph 이하에서 조절되는 것이 적합할 것으로 판단된다. 특히 3 pph 이상 첨가될 경우 도공액 내의 PVA 분자 상호간의 결합에 의해 도공액의 점도 상승, 커튼형성 능력 저하, 기포생성 및 파포성능 감소 등 다수의 문제가 발생할 것으로 추측된다.

정적표면장력의 결과를 통해 PVA가 1 pph 이하로 첨가되면 도공액의 표면장력에 영향을 끼치지 않지만, 3 pph 이상 첨가되면 도공액의 표면장력을 증가시켰다. 일반적으

로 표면장력이 낮은 도공액이 커튼이 더 안정적으로 형성된다고 하는데, PVA가 3 pph 이상 첨가되면 커튼안정성에 악영향을 미칠 것임이 추론가능하다.

Table 1. Static surface tension of PVA coating colors.

	<i>Control</i>	<i>0.5 pph</i>	<i>1 pph</i>	<i>3 pph</i>	<i>6 pph</i>	<i>9 pph</i>
<i>SFT, mN/m</i>	26.22	26.39	26.15	29.17	37.00	42.01

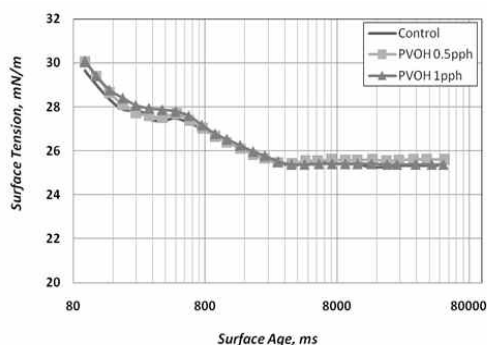


Fig. 2. Dynamic surface tension of PVA coating colors.

3.2 도공액의 점도변화 및 탄성계수

도공액에 PVA가 첨가량이 증가할수록 점도가 증가하는 경향을 보였다. 특히 PVA 함량이 3 pph 이상으로 증가할 경우 점도의 큰 상승이 발생하였다. 그러나 PVA가 1 pph 이하로 첨가되었을 때는 점도증가가 미미하였고, 전단조건 $10^{-1} \sim 10$ s⁻¹에서는 오히려 control보다 점도가 약간 낮은 값을 나타내었다. 적은 양의 PVA는 낮은 전단조건에서는 분산제처럼 작용하여 입자사이의 간격을 어느 정도 유지하게 함으로써 점도가 낮아지게 하는 특성이 있는 것으로 보인다. 실제 커튼코팅에서 PVA를 증점제로서 첨가한 다기보다는 보수도를 증가시켜 도공층의 바인더 마이그레이션을 줄이거나 도공층을 단단하게 고정시키기 위한 목적으로 소량 첨가하는 것이 적절하다고 판단된다.

PVA첨가 도공액의 탄성계수는 점도의 측정결과와 매우 유사한 경향성을 보인다. PVA 첨가량이 증가함에 따라 탄성계수는 증가한다. 그러나, PVA가 0.5 pph 첨가되었을 때는 control보다 낮은 탄성계수를 갖는 것으로 나타났다. 탄성계수의 경우에도 3 pph의 PVA가 첨가된 경우 급속히 증가하는 경향을 보였다. 이는 일정 농도 이상의 PVA는 서로 네트워크를 형성하거나 농도 증가에 따른 얽힘 현상이 발생하기 때문으로 해석할 수 있다. 이러한 경향은 커튼형성과정에서 커튼의 면적 증가에 악영향을 미칠 것이 분명하므로 안정성이 크게 저해되는 경향을 보일 것으로 예상된다. 또 3 pph 이

상의 PVA 첨가에 의해서 나타나는 변화 역시 지속적으로 증가하였으므로 PVA에 의한 도공액 내의 네트워크 형성은 PVA의 농도에 비례한다고 볼 수 있다. 특히 frequency가 증가할 경우에는 탄성계수가 더욱 증가하는 경향을 보여 도공액 자체가 탄성적 특성을 점점 크게 가지게 됨을 알 수 있다. 이는 특히 도공액이 원지 위에 도피되어 급속히 신장되어야 하는 시점에 신장이 충분히 발생하지 못하는 문제점을 유발할 수 있을 것으로 예상된다.

Table 2. Brookfield viscosity of PVA coating colors.

	Control	0.5 pph	1 pph	3 pph	6 pph	9 pph
Viscosity, cPs	47	117	170	476	1151	2256

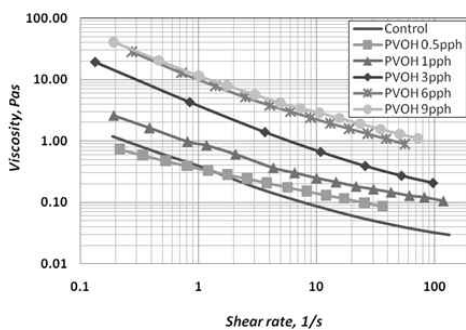


Fig. 3. Effect of PVA on coating color viscosity.

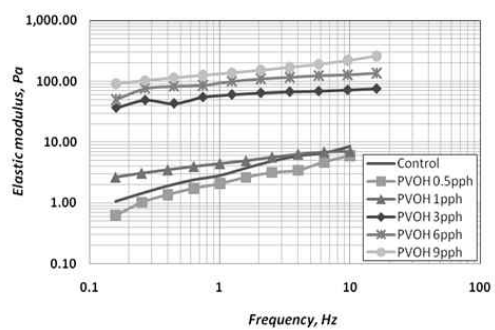


Fig. 4. Effect of PVA on coating color elastic modulus.

PVA는 일정농도 이상에서 PVA와 입자들이 네트워크 구조를 형성하거나 PVA 분자끼리 네트워크 구조를 형성해서 soft-gel처럼 거동한다. 그러나 PVA의 농도가 낮을 때는 PVA 분자가 자유롭게 움직일 수 있고 네트워크를 형성하지 않아 입자 분산에 도움을 주기 때문에 PVA가 소량 첨가된 도공액의 탄성계수는 control 보다 낮아진 것이라고 판단된다. 따라서 PVA가 소량 첨가되면 도공액의 탄성을 낮추어 커튼의 수축이나 도공층의 급격한 수축이 발생하지 않을 것으로 예상된다. 특히 PVA에 의한 도공액 및 커튼 안정성 문제는 PVA 함량이 1 pph 이하인 경우에는 거의 발생하지 않을 것이라고 예상할 수 있다.

3.3 도공액의 신장특성 변화

PVA 첨가량이 증가함에 따라 도공액의 filament가 더 오래 유지되었다. 1 pph 이하로 첨가되었을 때는 control과 비교하여 차이가 미미하였으나 PVA가 3 pph 이상 첨가되었을 때는 filament가 유지되는 시간이 뚜렷하게 차이가 났다. Control의 경우 0.01~0.02

초에서 filament diameter가 감소하지 않고 유지되는 것이 관찰되었는데, 이것은 CaBER의 두 steel die사이에 도공액이 로딩되고 당겨질 때 도공액이 정상적으로 신장되지 않고 jumping하는 순간이 측정되었기 때문이다. 즉 PVA가 첨가되지 않은 도공액은 신장 특성이 불량하고, PVA가 0.5 pph 이상 첨가되면서부터 도공액이 신장되어 정상적으로 filament를 형성하였다. 특히 3 pph 이상의 PVA가 투입된 경우에는 신장특성이 크게 개선되었다. 이는 도공액 전체가 네트워크를 형성하기 시작하였음을 보여준다.

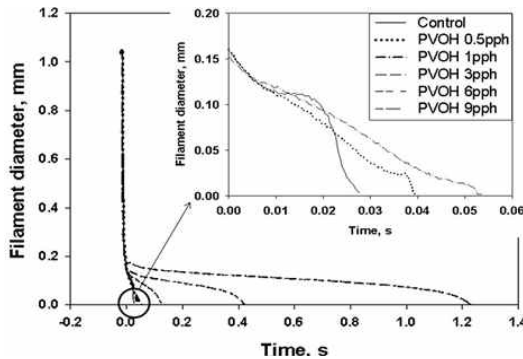


Fig. 5. Effect of PVA on coating color filament diameter.

3.4 커튼안정성

PVA를 전혀 첨가하지 않은 도공액의 커튼 안정성이 가장 높게 나타났으며, Fig. 6에 나타나듯이 0.5 pph 첨가한 경우에는 control과 거의 유사한 커튼 형성 능력을 보였다. 하지만 1 pph 이상이 되면 유량이 낮은 경우에는 커튼 안정성이 크게 감소하였으나 유량 증가에 따라 다시 상승하는 경향을 보였다. 이는 적절한 양의 PVA는 커튼의 안정성에 기여할 수 있음을 보여준다. 특히 외부로부터의 교란이 발생할 경우 커튼의 탄성이 강하면 교란에 대한 안정성이 더욱 증가할 것이라 예상되므로 소량의 PVA 사용은 커튼 안정성에 긍정적인 영향이 있을 것으로 보인다.

하지만 PVA의 함량이 증가할 경우에는 기포 발생과 기포안정화 경향이 크게 높아지므로 주의가 요망된다. 특히 PVA를 3 pph 첨가한 도공액은 점도가 매우 높고, Fig. 7과 같이 기포가 너무 많이 형성되어 유량이 750 mL/min 이상으로 증가하지 않아 실험이 불가능하였다. 그러나, PVA 첨가량이 증가함에 따라 커튼 안정성이 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 도공액의 점도가 증가하면 레이놀즈수가 작아져 커튼의 안정성이 증가된다고 연구된 바가 있으나, 이는 안정적인 커튼의 막이 형성될 경우에 한정된 것으로 PVA 사용에 따라 나타나는 현상을 이러한 관점에서 해석하는 것은 타당하지 못한 것으로 보인다.

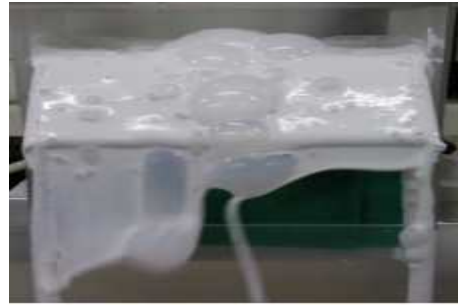
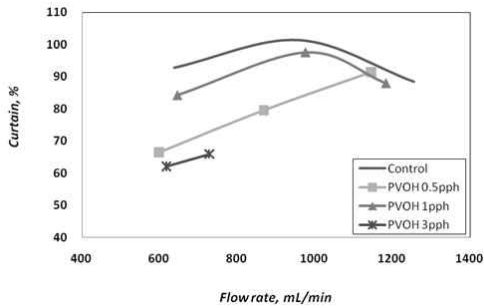


Fig. 6. Curtain stability of coating color with PVA.

Fig. 7. Excessive air bubbles in PVA 3 pph coating color.

3.5 기포발생량과 탈기 후 기포함량

PVA 자체가 기포가 잘 발생하는 특성이 있고, PVA 농도가 증가하면 기포함량이 증가하기 때문에 PVA 첨가량이 증가하면 도공액의 기포발생량이 증가할 것이라고 예상하였다. 본 연구결과, Fig. 8에서 나타냈듯이 PVA 첨가량이 증가하면 기포함량도 증가하였다. 또한 우수한 커튼 코팅을 위해서는 미세기포가 1% 이하로 제어되어야 한다고 보고된 바 있는데 PVA 첨가량이 증가하면 도공액 내의 미세기포가 많아 탈기 특성이 불량하였고, 특히 PVA가 3 pph 첨가된 도공액의 경우 탈기 후에도 여전히 높은 기포함량을 나타내었다. 따라서 PVA 첨가가 도공액 내 기포를 제어하는 것에는 부정적인 영향을 미치는 것으로 보인다.

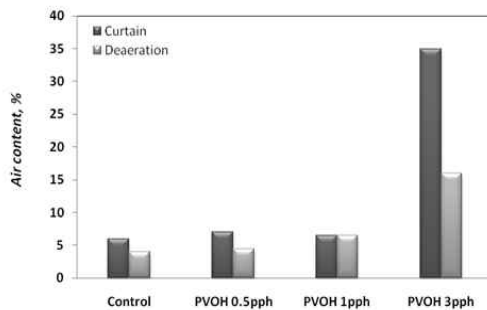


Fig. 8. Air content of coating color with PVA.

4. 결 론

PVA 함량에 따라 도공액의 표면장력, 점탄성, 신장점도 등의 유변특성이 변하였다. 과량의 PVA는 도공액의 표면장력을 증가시키고 도공액을 soft gel처럼 거동하게 하여 유변특성을 저하시키지만 적절한 양의 PVA 첨가는 도공액에 커튼코팅에 유리하게 작용하는 점탄성과 신장특성을 부여하는 것으로 나타났다. 이는 impingement zone에서 원지와 속도차이에 의해 발생하는 급격한 신장을 견디게 하여 커튼의 파괴 및 미도공 부분 발생을 방지하는 역할을 할 수 있다. 커튼코팅에서 PVA가 3 pph 이상 첨가되면 커튼을 안정적으로 유지하기 어렵고, 과도한 기포가 발생하게 되므로 PVA 첨가량은 1 pph 이하로 조절하는 것이 적절하다고 판단된다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부 중견연구자 지원사업에 의해 수행되었음.

참고문헌

- 1) Persson, T., Jarnstrom, L., Rigdahl, M., Effect of method of preparation of coating colors on the rheological behavior and properties of coating layers and coated papers, Tappi journal, Vol. 80: No. 2, pp. 117~124, 1997.
- 2) Sandas, S. E., Salminen, P. J., Pigment-cobinder interactions and their impact on coating rheology, dewatering, and performance, Tappi journal, Vol. 74(12), pp. 179~187, 1991.
- 3) Chu, W. B. et Al., The effects of pH, molecular weight and degree of hydrolysis of polyvinyl alcohol on silt die coating of PVA suspensions of TiO₂ and SiO₂, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 302, pp. 1~10, 2007.
- 4) Voss, M., Tadjbach, S., Extensional rheology of coating colours for curtain application, 2004 Coating and Graphic Arts Conference, Tappi press, 2004.