

LATEX 품질과 도공자에 미치는 영향

LATEX의 정의

직경 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 정도의 미립자구상의 고분자물질(POLYMER)가 분산매(물)에 잘 분산되어 있는 **EMULSION**.

LATEX의 특징

- SYNTHETIC POLYMER
- THERMOPLASTIC POLYMER
- HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYMER
(MW, 50~100만)
- 고농도에서 저점도 특성
- 취급이 간단, 안전
- MILKY WHITE / OPAQUE

LATEX의 분류

제조근원에 의한 분류

- **NATURAL LATEX** : 식물에서 채취.
- **SYNTHETIC LATEX** : **MONOMER**의 합성에 의한 **LATEX**.

물성에 의한 분류

- **RUBBER LATEX** : **RUBBER** 성질의 **POLYMER LATEX**.
- **PLASTIC LATEX** : **PLASTIC** 성질의 **POLYMER LATEX**.

조성에 의한 분류

- **POLYSTYRENE,POLYCHLOROPRENE LATEX**
- **STYRENE-BUTADIENE COPOLYMER LATEX(SB,SMB,SMNB)**
- **METHYLMETHACRYLATE-BUTADIENE COPOLYMER LATEX(MB)**
- **ACRYLONITRILE-BUTADIENE COPOLYMER LATEX(NB)**
- **ACRYLIC COPOLYMER LATEX(AE)**

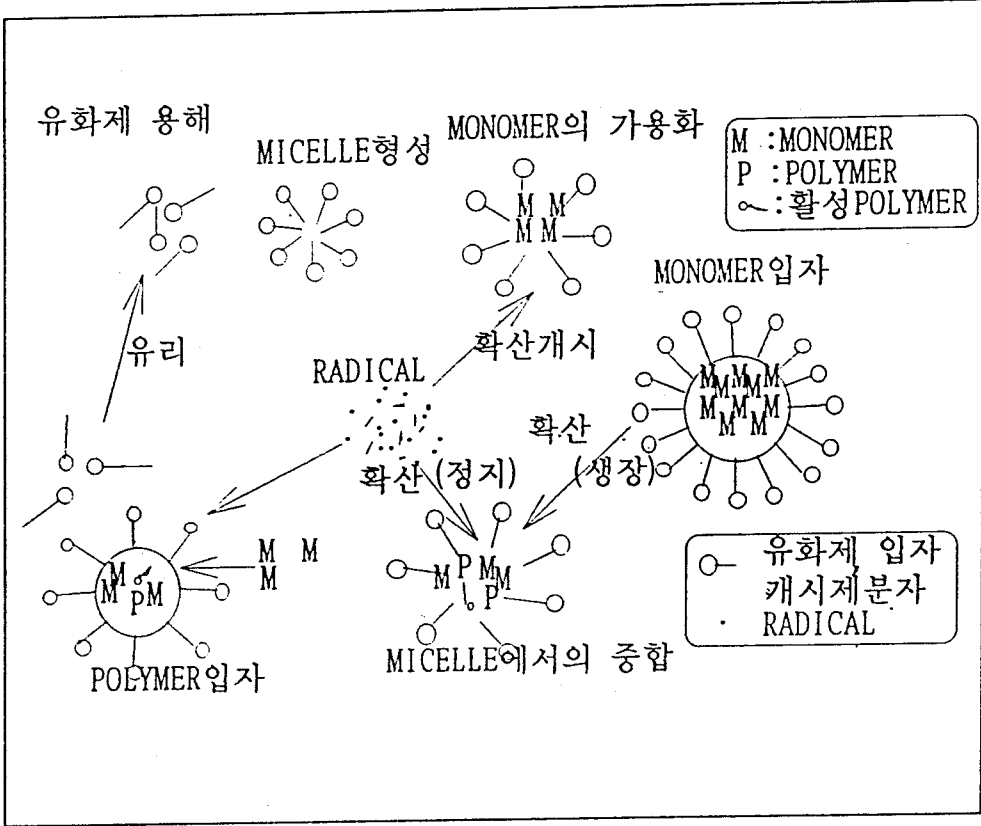
표면전하에 의한 분류

- ANIONIC,CATIONIC,NONIONIC,AMPHOTERIC LATEX

용도,제조방식,구조등에 의한 분류

- CARBOXYLATED SB LATEX
- ALKALI-SWELLABLE & REACTIVE LATEX
- SOLE BINDER LATEX
- PLASTIC PIGMENT & BINDER PIGMENT
- CORE-SHELL STRUCTURED LATEX
- HOLLOW PARTICLES LATEX
- SEEDED LATEX

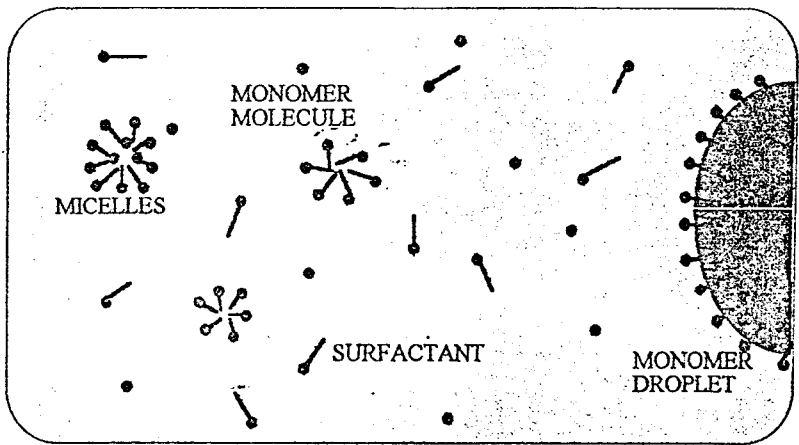
TYPICAL EMULSION POLYMERIZATION



EMULSION POLYMERIZATION의 이론적 배경

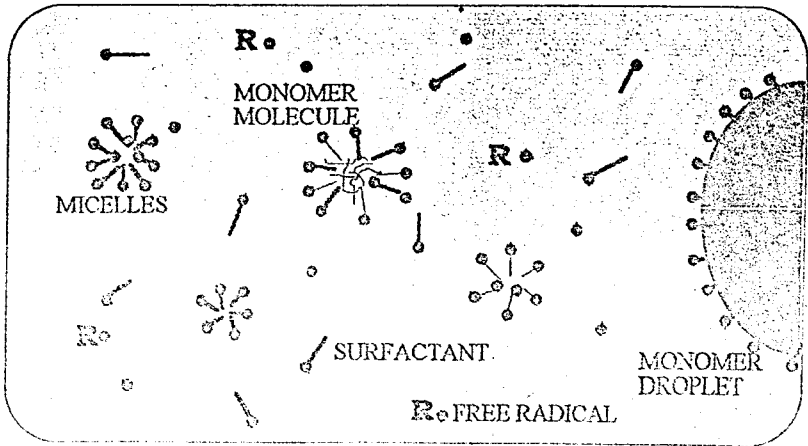
A) 개시전의 MICELLES의 형성단계

:수용액층에 분산되어 있는 SURFACE ACTIVE AGENT (SURFACTANT) 분자들이 BROWN 운동에 의해 MICELLES을 형성하고, MONOMER DROPLET 주위에 작은 양의 SURFACTANT가 흡착되어 있는 단계



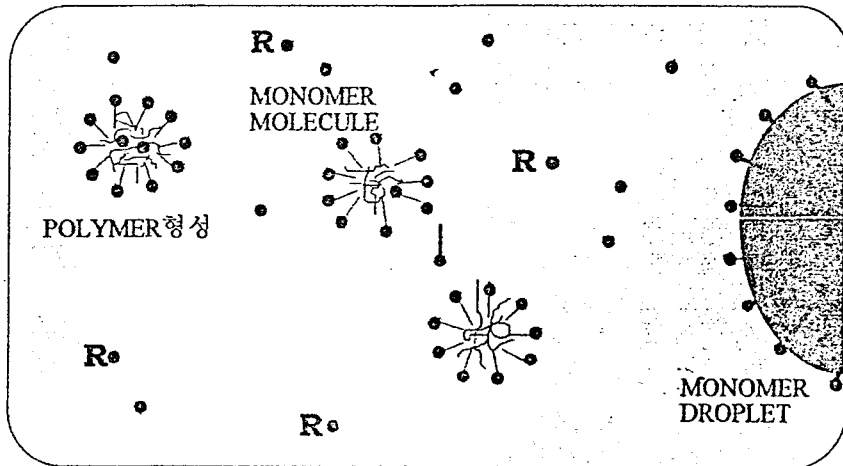
B) 반응개시 단계

: 수용액층에서 발생된 FREE RADICAL($R\cdot$)이 MICELLES속으로 들어가 약간의 POLYMER(~~: POLYMER 분자)를 형성하는 단계



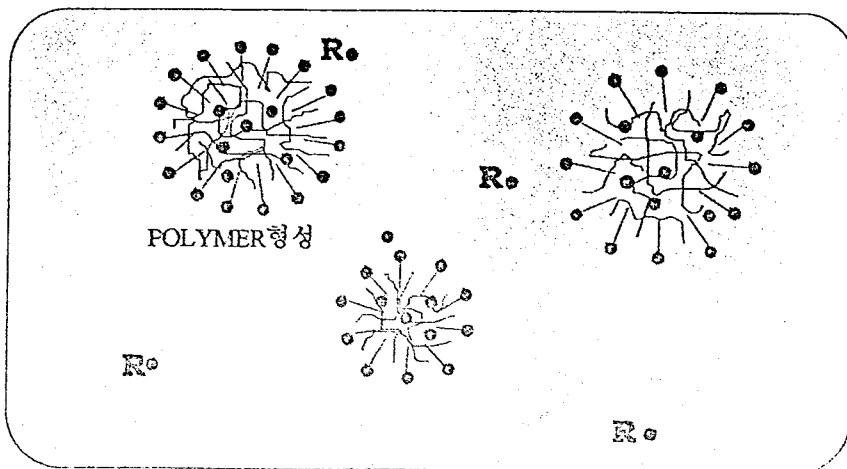
C) 반응개시후 PROPAGATION단계

: 수용액상 또는 MONOMER DROPLET에 흡착된 SURFACTANT들의 양은 적어지고, POLYMER입자상으로 이동하게 된다. 따라서 MICELLES내부의 POLYMER입자들은 점점 자라게 되고 중합속도가 가속화되는 단계



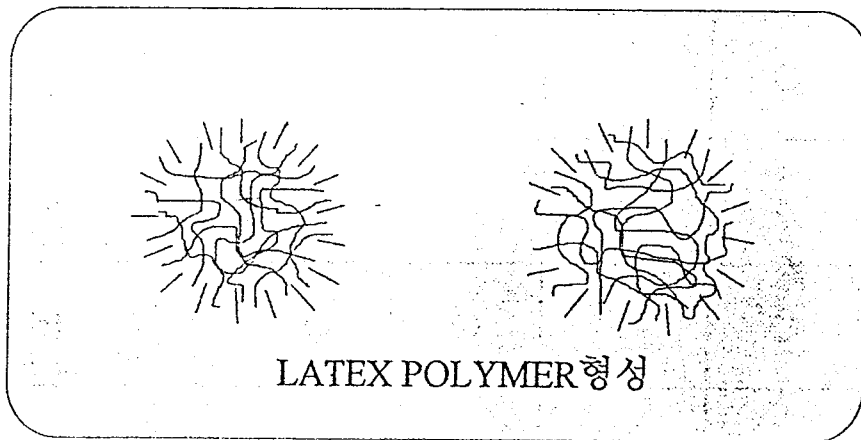
D) 반응개시후 PROPAGATION단계

: MONOMER DROPLETS이 완전히 사라지고 몇몇 반응하지 않은 MONOMER들이 존재하게 된다. MICELLES내부에서는 POLYMER입자들이 분산되어 있으며 반응속도는 MONOMER의 소모로 인하여 현저하게 저하되는 단계



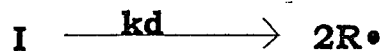
E) 중합 완료단계

중합에 의해 형성된 POLYMER 입자들은 SURFACTANT 입자들에 의해 안정화되어 있으며, PROPAGATION 단계에서 보이던 FREE RADICAL은 완전히 소멸하게 되고, 안정한 LATEX POLYMER를 형성하는 단계

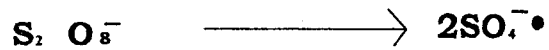


RADICAL 중합의 MECHANISM

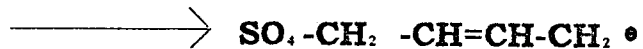
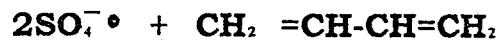
A. INITIATION



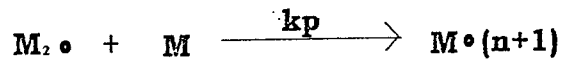
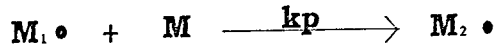
INITIATOR($K_2 S_2 O_8$)



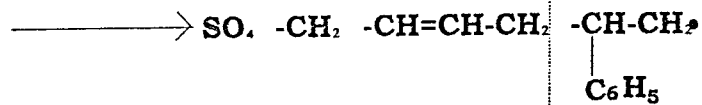
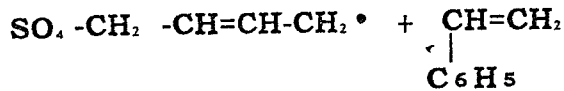
EXAMPLE)



B. PROPAGATION

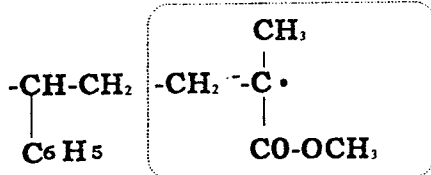


EXAMPLE 2. BD + ST 반응

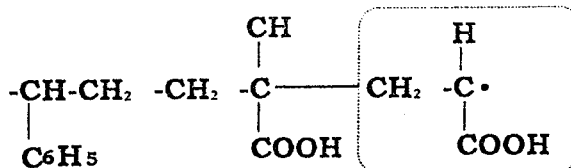


RANDOM COPOLYMER FORMATION

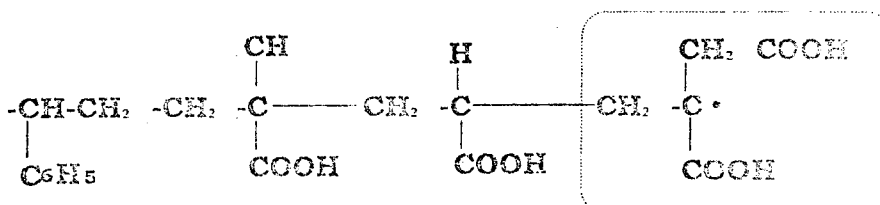
EXAMPLE 2. MMA 반응



EXAMPLE 3. AA 반응

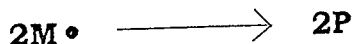


EXAMPLE 3. IA 반응

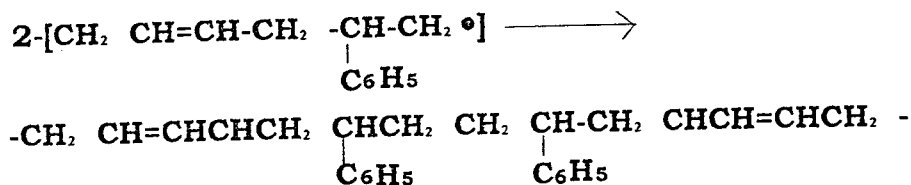


RANDOM ALTERNATING COPOLYMER FORMATION

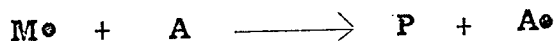
D) TERMINATION



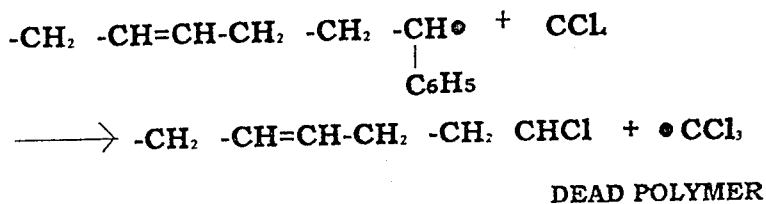
EXAMPLE)



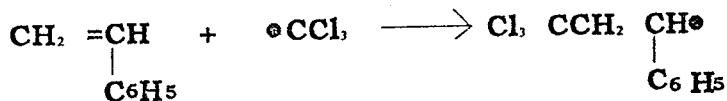
E) CHAIN TRANSFER(CCL₄)



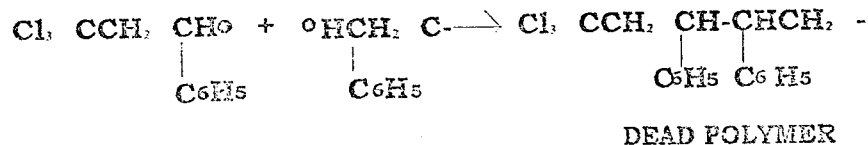
EXAMPLE 1.



EXAMPLE 2.



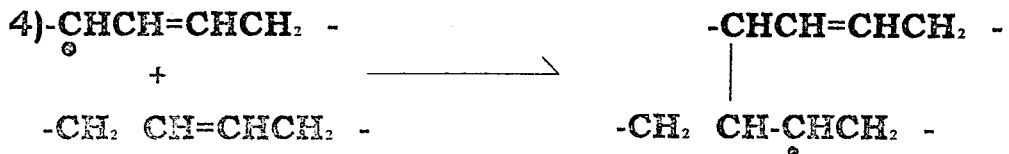
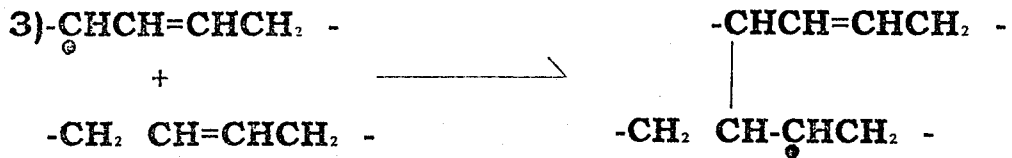
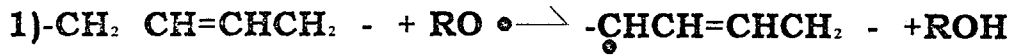
EXAMPLE 3.



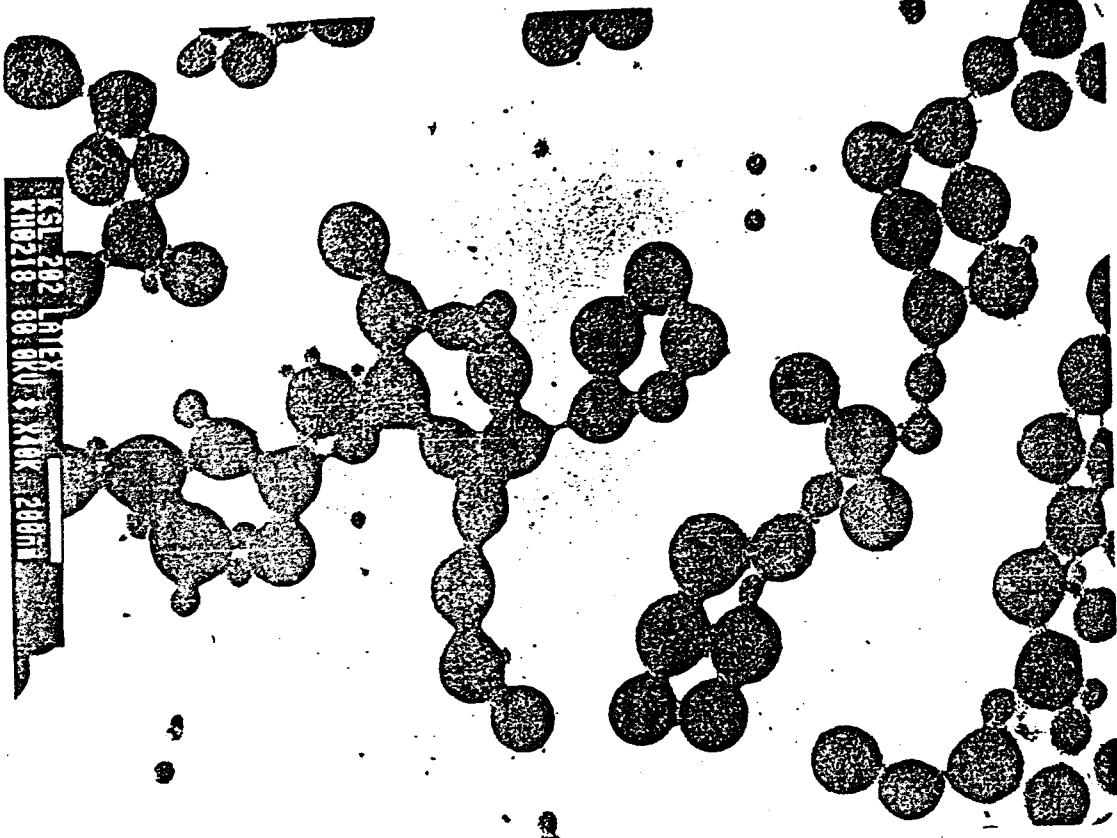
GELLATION MECHANISM

UNSATURATED 탄화수소 CHAIN에 RADICAL CHAIN을 가진 탄화수소가 공격함으로써 GELLATION이 진행된다.

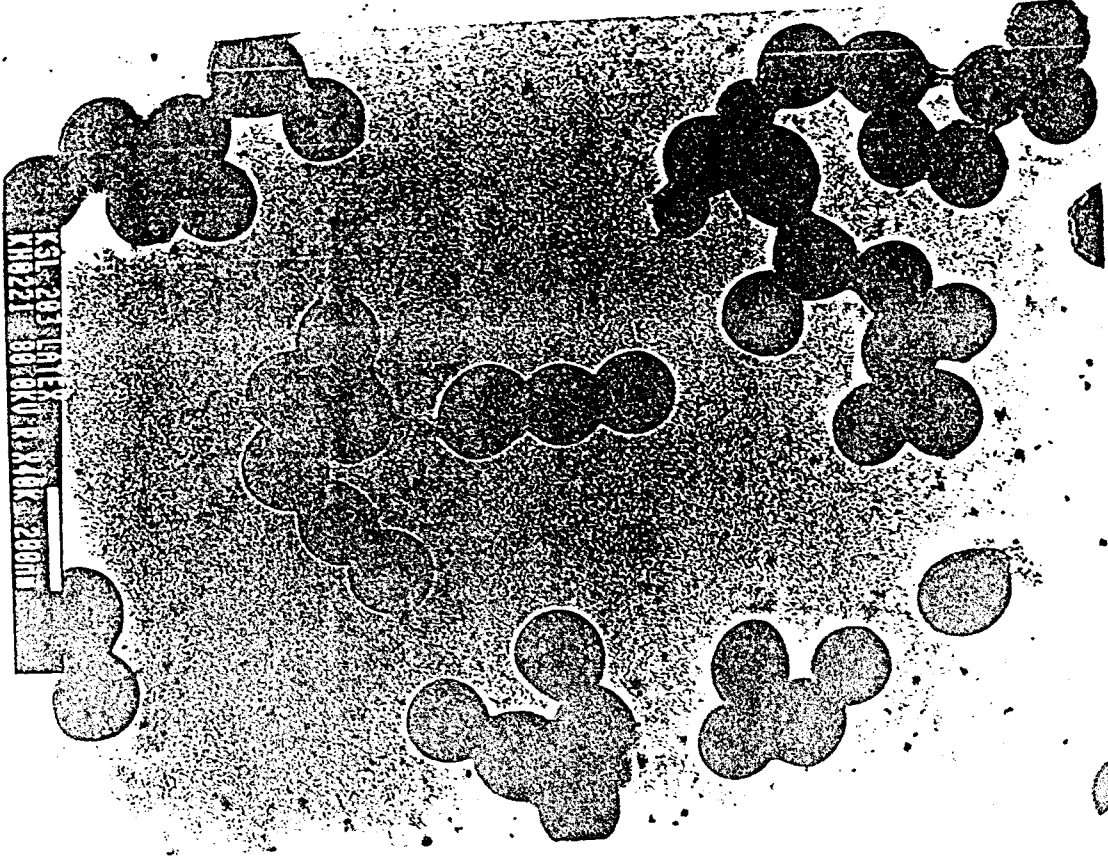
EXAMPLE)



KSL 202 FILED
KHO218 89 OKU 3 KAK 200HT

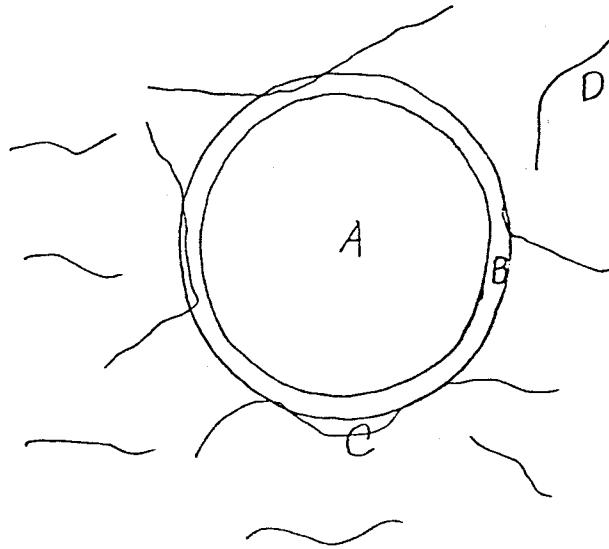


KSL 203 FILED
KHO221 89 OKU 3 KAK 200HT



Latex粒子的 模型과 役割

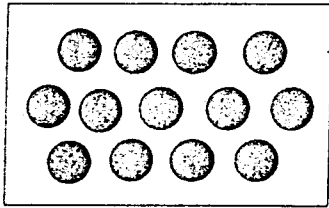
- 粒子内部의 Polymer : 接着力, 剛度
- 粒子表層의 Polymer : 接着力, 印刷適性
- 粒子表面의 吸着Oligomer : 接着力, 安定性, 流動性
- Aqueous Phase의 Oligomer : 流動性, 安定性,



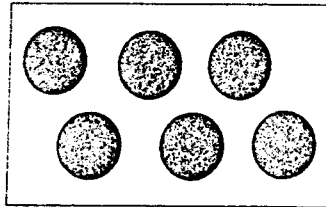
LATEX PARTICLE SIZE & QUALITY

LATEX내에 있는 SOLID입자의 크기로 그 형태에 따라 균일상, STRUCTURED 입자등에 의해 특성이 변하기도 한다. 입자의 크기가 작은 경우 단위질량내에서 총표면적이 크게 되는 데 입자의 활성도는 표면적과 직접적인 함수관계를 갖는다.

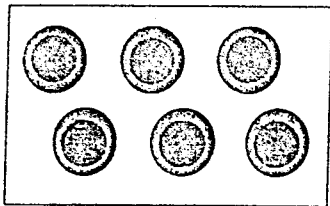
▣ PAPER용 LATEX입자의 대표적인 MODEL



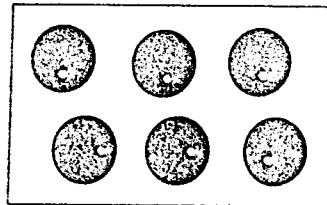
A) 균일구조(입자小)



B) 균일구조(입자大)



C) STRUCTURED구조
(CORE-SHELL)



D) 중합방식에 의한 구조
(SEEDED LATEX)

LATEX 합성 METHOD(중합SYSTEM)

- **BATCH CHARGE** 방법
: **MONOMER**를 초기에 일괄투입하여 합성하는 방식.
- **MONOMER INCREMENT CHARGE** 방법
: 초기에 일부의 **MONOMER**를 투입해서 반응시키고, 나머지 MONOMER연속 **CHARGE**하는 방식
- **EMULSION INCREMENT CHARGE** 방법
: **MONOMER**를 EMULSIFIER에 유화시켜 연속**CHARGE**하는 방식.
- **SEED 재중합 방법(SEEDED LATEX 합성)**
: SEED LATEX를 이용하여 **EMULSIFIER, INITIATOR**등을 투입하여 재중합시키는 방식.
- **CONTINEOUS CHARGE** 방식
: 연속REACTOR에 **MONOMER**등을 **CHARGE**하여 **CONTINEOUS**하게 반응시키는 방식.(CSTR)

SB-Latex 제조 공정도

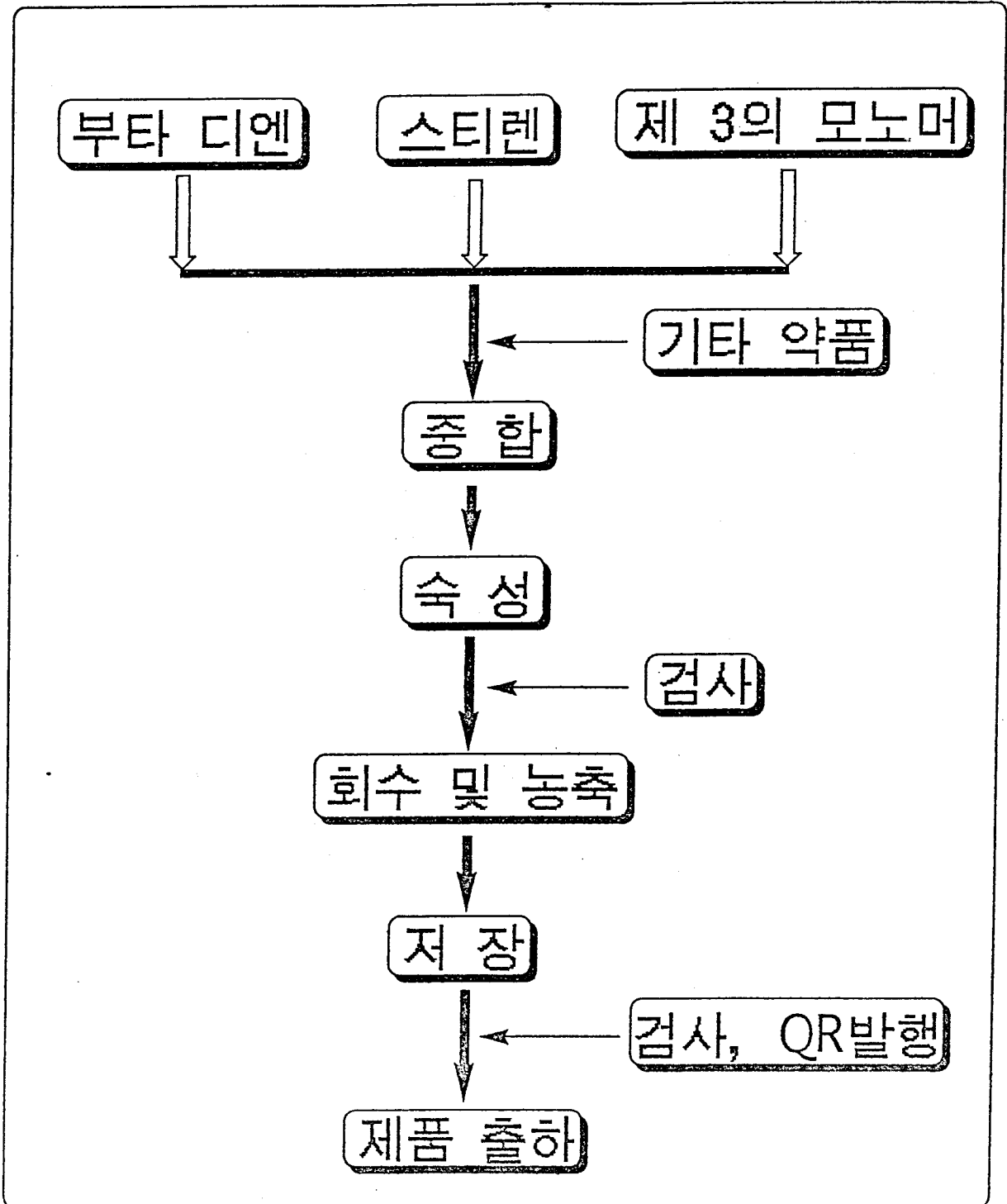
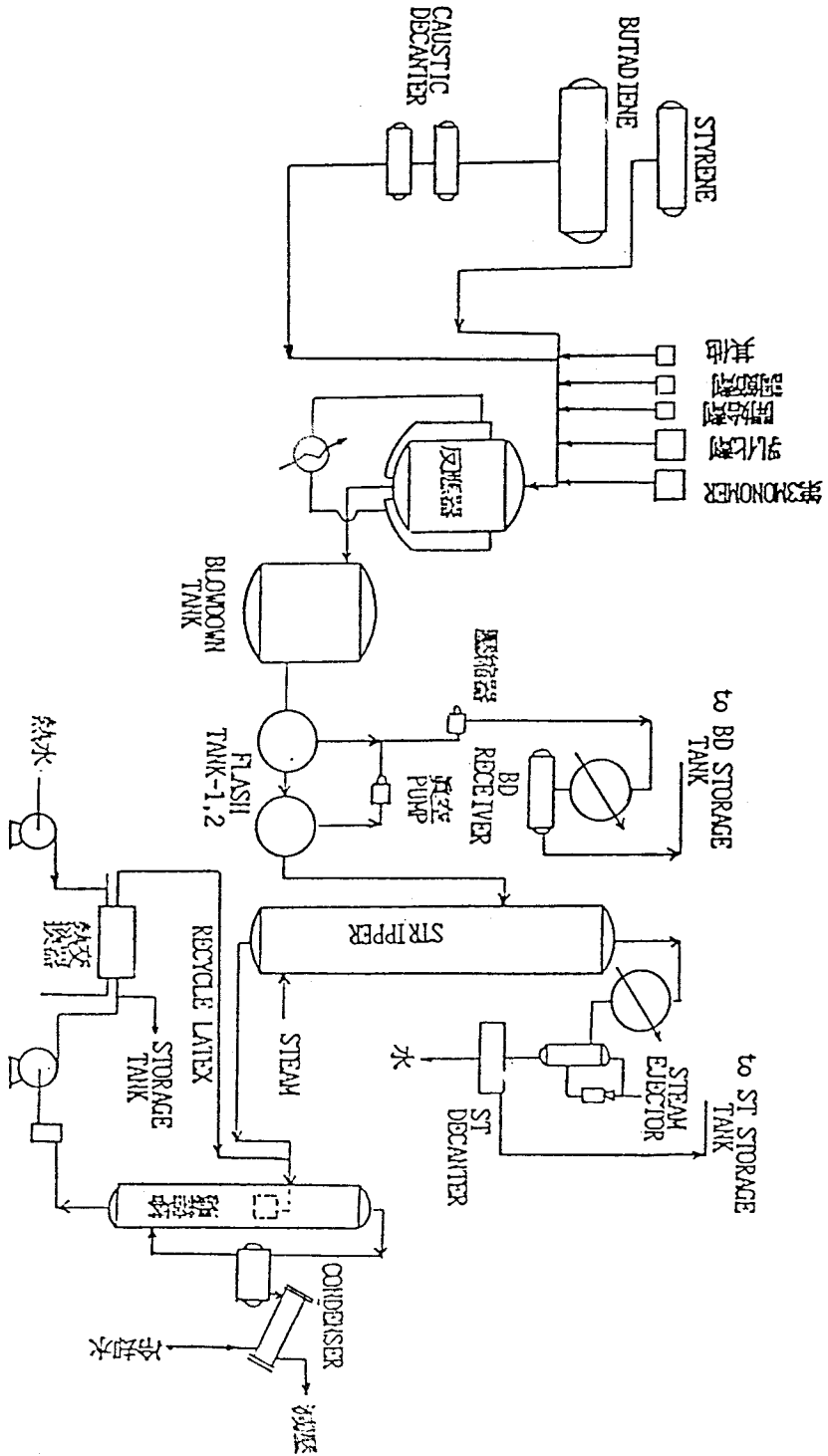
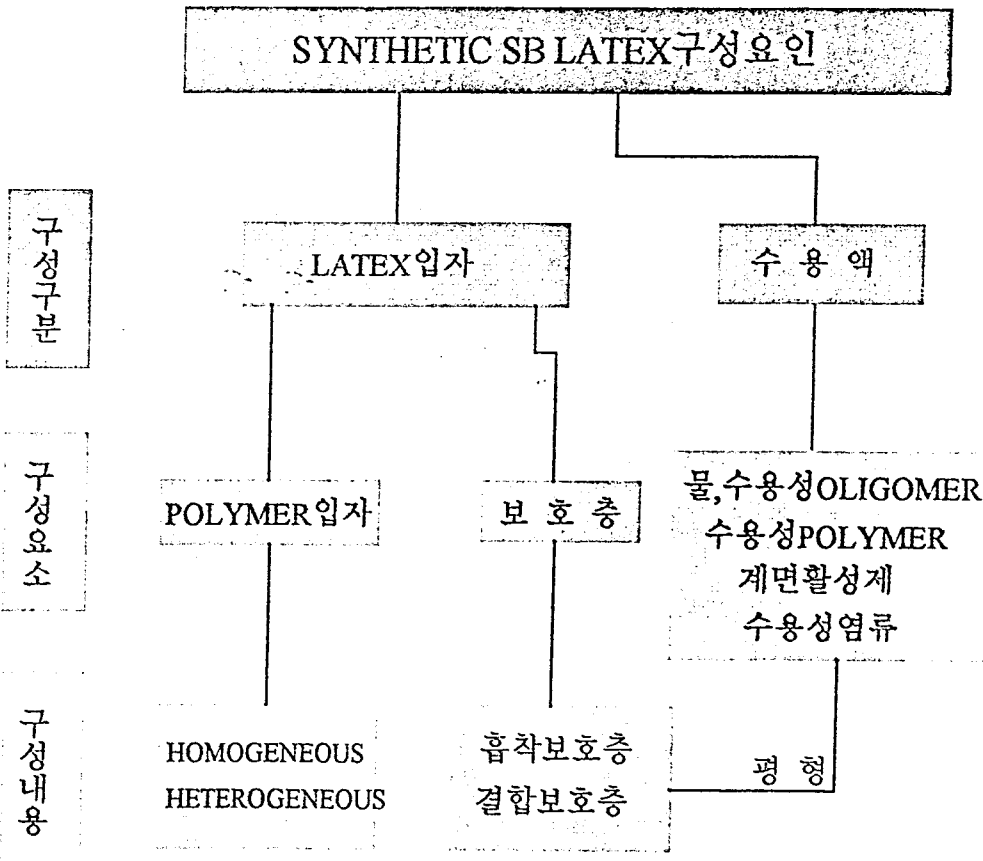


表 3. LATEX 装置工程图



SYNTHETIC SB LATEX의 구성요인



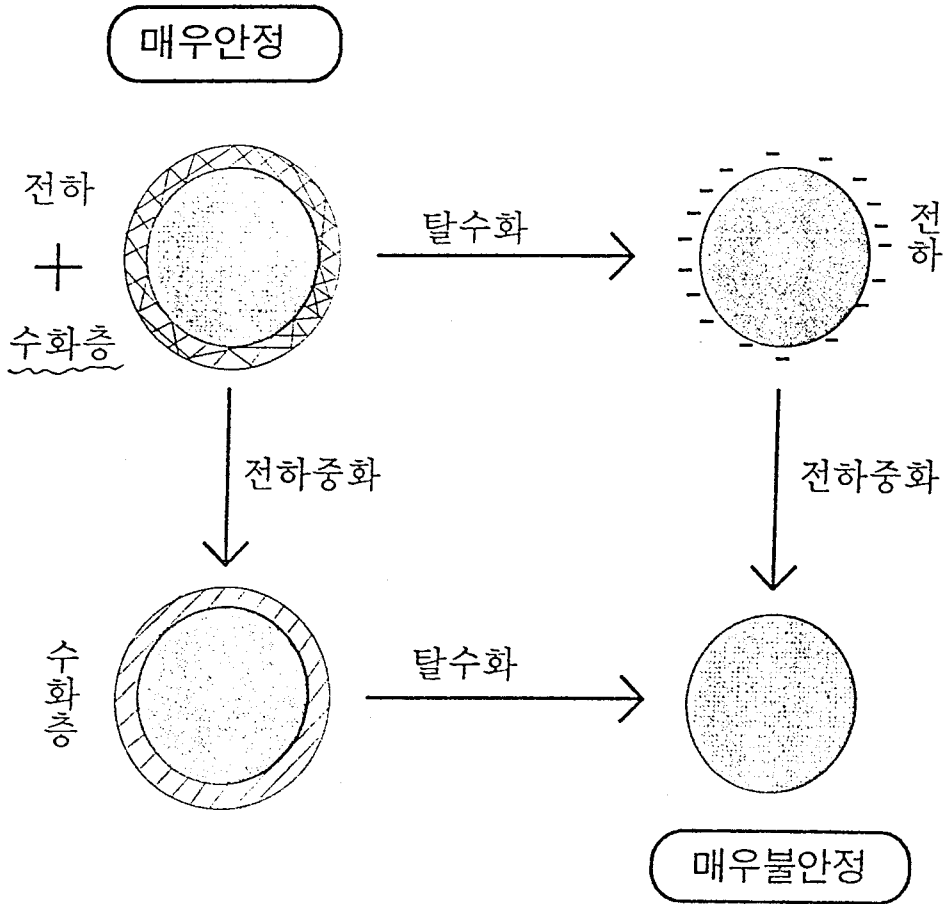
구성구분

구성요소

구성내용

LATEX입자의 불안정화

LATEX입자의 ELECTROSTABILITY



LATEX기본 물성

- **TSC(Total Soild Content)**

: LATEX중에 있는 전체 고형분의 함량(%)

- **pH**

: LATEX의 산도, 염기도

- **GEL CONTENT**

: LATEX POLYMER의 유기용매에 대한 불용분의 함량(%)

- **SURFACE TENSION**

: 액체분자간의 장력에 의한 액체표면에 단위길이당 직각으로 작용하는 응력(Dyne/cm)

- **VISCOSITY**

: 유체 흐름에 대한 내부저항(물, 20.2℃점도 : 1 cP)

- **BOUND STYRENE**

: LATEX POLYMER 중 결합된 STYRENE비율(%)

- **RESIDUAL STYRENE**

: 제품화된 LATEX내의 잔류STYRENE함량(ppm)

- **MECHANICAL STABILITY**

: LATEX의 물리적인 힘에 의한 안정성

- **CHEMICAL STABILITY**

: ADDITIVE첨가에 대한 이온안정성

- **PARTICLE SIZE(Å)**

: LATEX내에 있는 POLYMER입자의 크기

- **Tg(Glass Transition Temperature)**

: GLASSY상에서 RUBBERY상으로 전이될때의 고유온도

- **MFFT(Minimum Film Formation Temperature)**

: LATEX의 건조시 형성되는 최저FILM형성 온도

LATEX의 APPLICATION

- SYNTHETIC ELASTOMER PRODUCTION
- PAPER COATING & ADDITIVE
- RESIN IMPACT MODIFIER
- TEXTILE TREATMENTS
 - CARPET BACKING
 - TIRE CORD DIPPING
 - NONWOVENIC FABRICS
 - ARTIFICIAL LEATHER
- ADHESIVES, PRESSURE SENSITIVE ADHESIVES
- FOAM RUBBER
- MORTAR REINFORCEMENT
- PAINT, PRINTING INK
- DIAGNOSTIC REAGENTS
- STANDARD REAGENTS
- MICROVOID COATINGS
- FUNDAMENTAL SCIENTIFIC RESEARCH

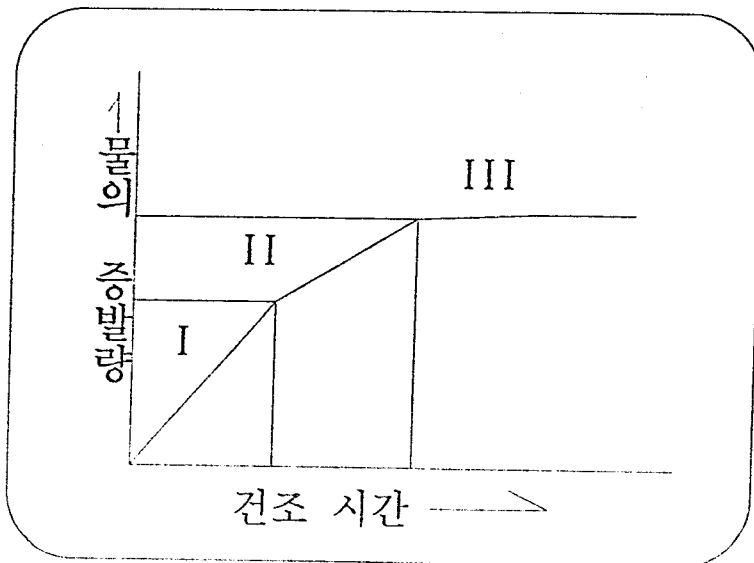
LATEX POLYMER 건조시 물의 증발과정

I 단계 : 물이 증발되어 입자가 충전되는 과정

II 단계 : 물의 증발속도는 저하되고 입자간 모세관 또는 FILM을 통하여 증발되는 과정

III 단계: 형성된 FILM을 통하여 물이 증발되는 과정
(POLYMER의 성질)

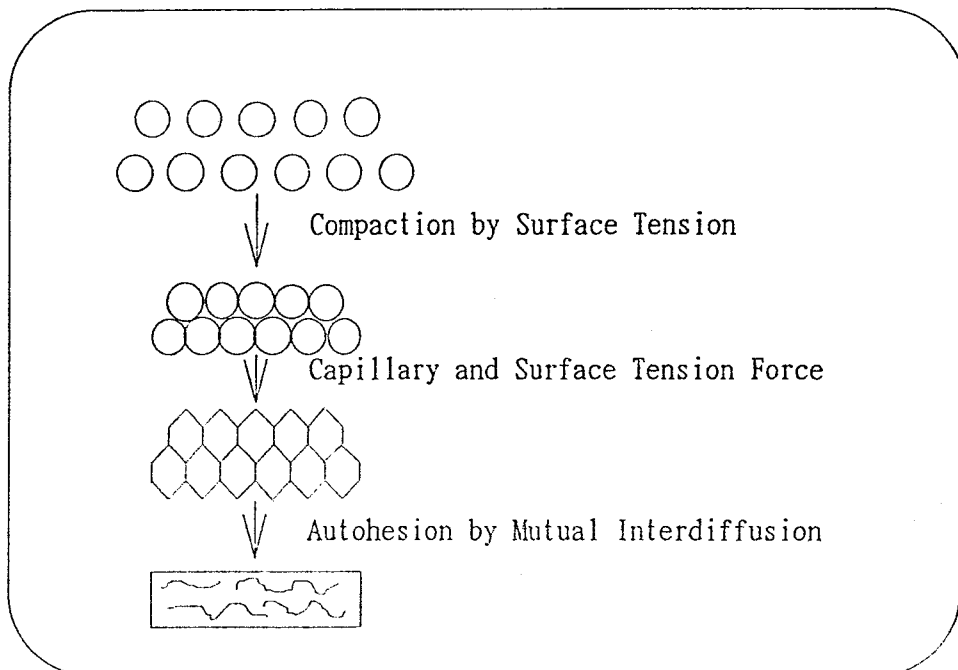
물의 증발속도



LATEX의 FILM FORMATION

LATEX POLYMER의 FILM FORMATION

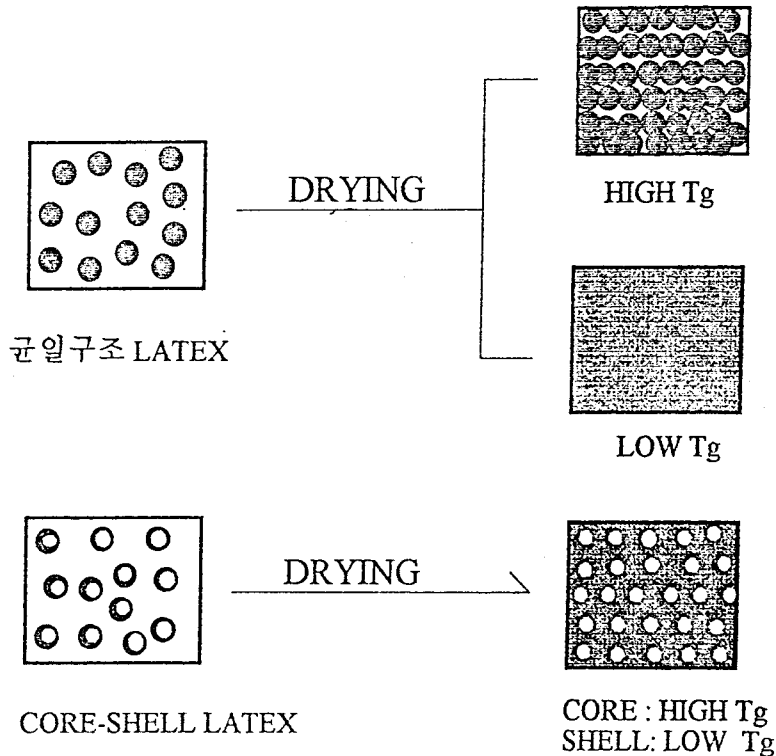
- **THERMOPLASTIC**성질 : 온도상승에 따라 **GLASSY**상에서 **RUBBERY**상으로 전이되어 **FILM**을 형성하고, 접착력을 발휘함.
- **FILM FORMATION** : **LATEX POLYMER**는 저분자물질과 달리 **ENERGY**를 받으면 유동성을 갖는 유체등으로 변화.
- **BINDING FORCE**발휘 : **LATEX**가 **BINDER**로 접착력을 발휘하기 위해서 **Tg(MFFT)**온도 이상에서 건조시켜야 접착력을 발휘함.
- **FILM**형성 과정
; 수분증발 --> 입자밀착--> 입자융착--> **LATEX FILM**형성
- **FILM FORMATION MODEL**



DIFFERENCE IN FILM FORMATION

CORE-SHELL구조는 이형구조에 의해 STIFFNESS와 접착강도의 BALANCE를 가진 것을 특징으로 한다.

□ HOMOGENEOUS & CORE-SHELL의 FILM FORMATION MODEL



1)상기의 모식도는 0°C 이상의 Tg에서 나타낸 FILM FORMATION으로 상온 건조시 LOW Tg는 상온이하, HIGH Tg는 상온이상에서의 성막성을 개략적으로 표현한 것임.

2)일반적으로 균일구조 SB LATEX의 경우 STIFFNESS는 그 LATEX의 Tg에 의해 변화하고, Tg가 높으면 COAT지의 STIFFNESS는 높게된다.

3)그러나 Tg가 높으면 FILM의 성막성이 불충분하게 되고, DRY PICK은 저하되어 STIFFNESS와의 BALANCE유지가 어렵다.

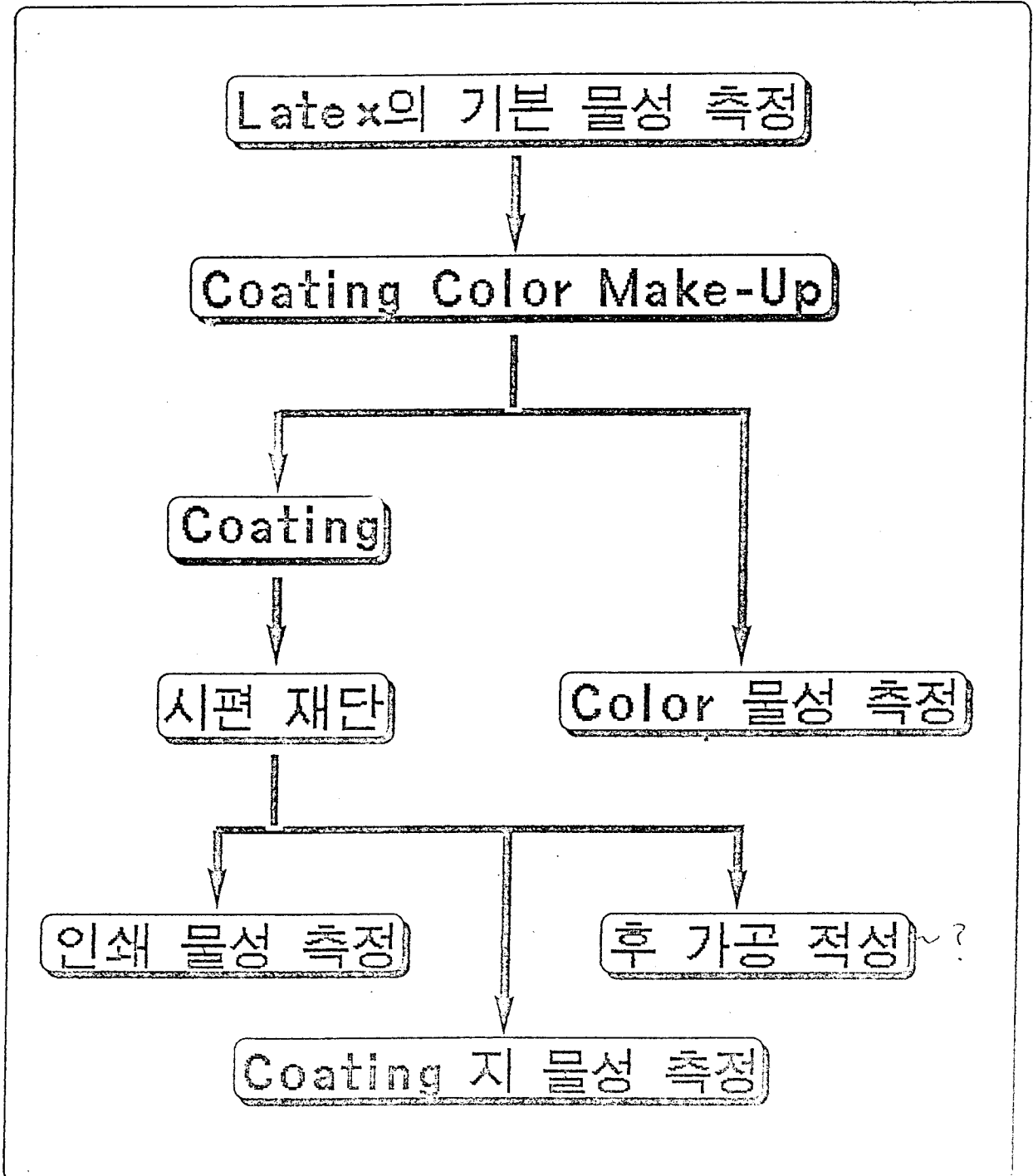
4)이러한 품질의 BALANCE를 유지하기 위하여 CORE는 HARD(STIFFNESS ↑)하게 SHELL은 SOFT(DRY PICK ↑)한 CORE-SHELL 구조에 의해 품질를 개량하게 된다.

Typical coating color formulation

Art paper

Ingredients	Parts
Clay	60
CaCO ₃	40
Latex	12
Starch	2
Insolubilizer	0.3
Dispersant	0.15
Lubricant	0.6
Alkali(NaOH,NH ₄ OH)	0.15
Color TSC(%)	63~65%
pH	9~10

종이 가공용 Latex의가공 물성 측정 과정

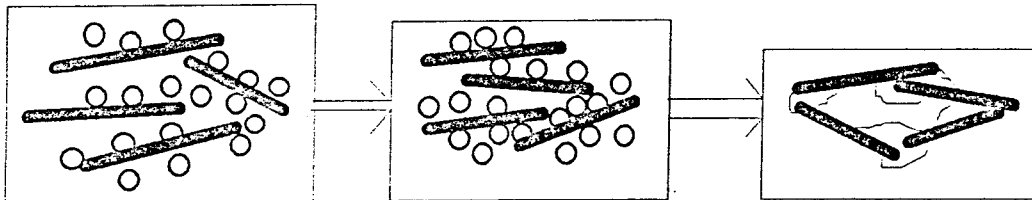


Binder의 접착 모델

I : 도공직후

II : 도료 SETTING

III : SET후 건조



———— Pigment 입자

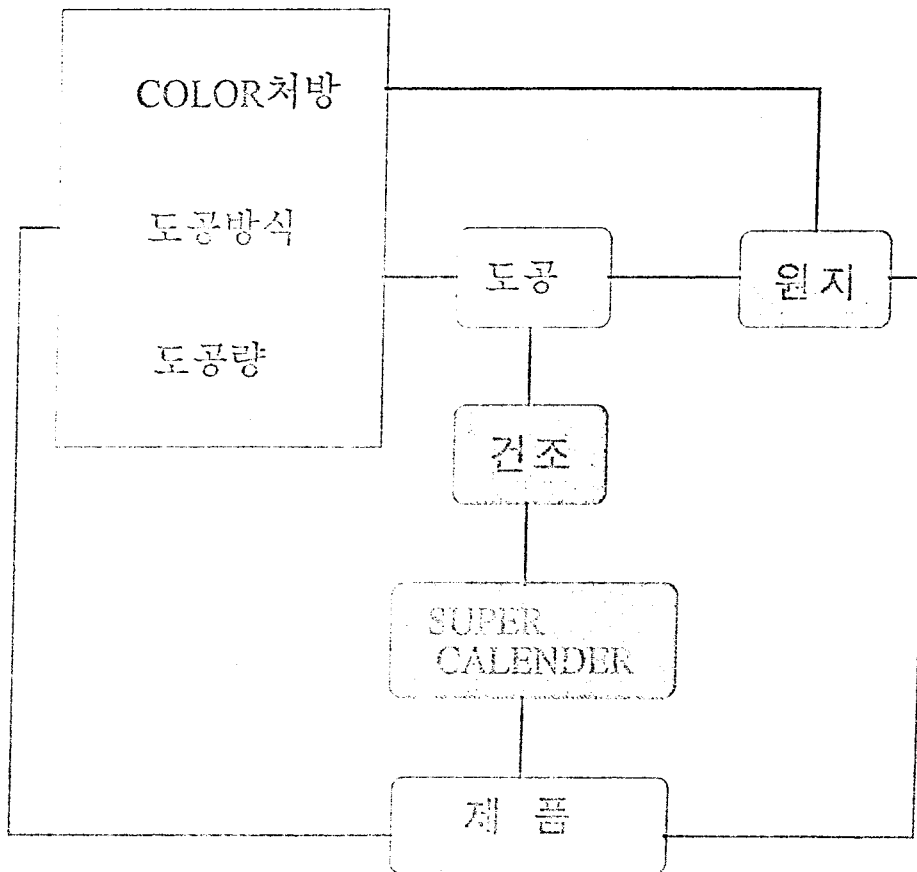
○ Latex 입자

I : BASE PAPER에 도료(Coating color)를 COATING한 후의 상태

II : COATING후 수분의 증발에 의해 입자가 밀착되는 과정

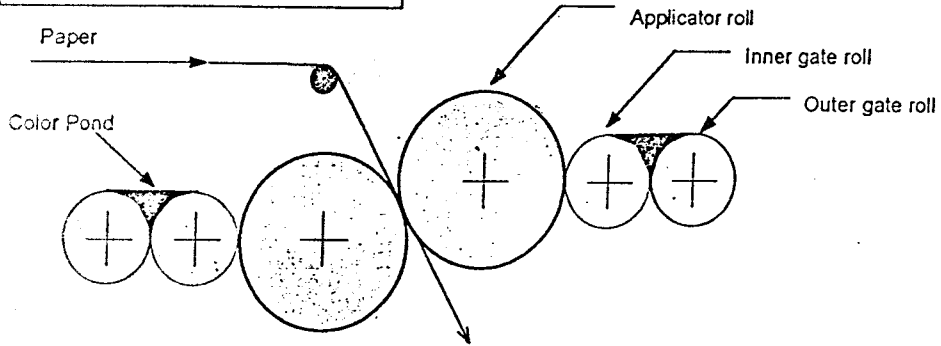
III : SB Latex입자는 도공건조에 의해 FILM형성이 이루어지고,
안료와안료의 접점,안료와 원지와의 접착을 발휘한 상태

도공지의 품질형성 요인

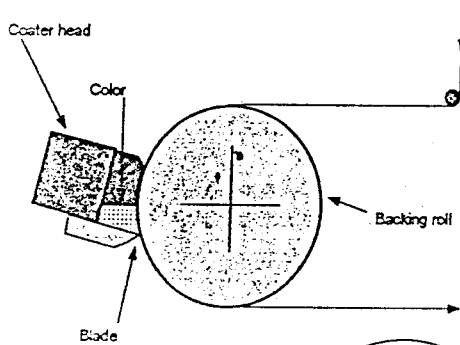


대표적인 Coater의 종류

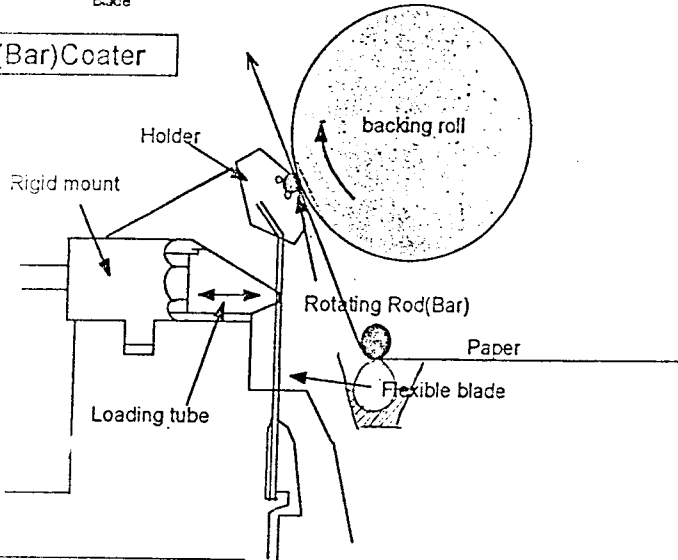
Gate Roll Coater



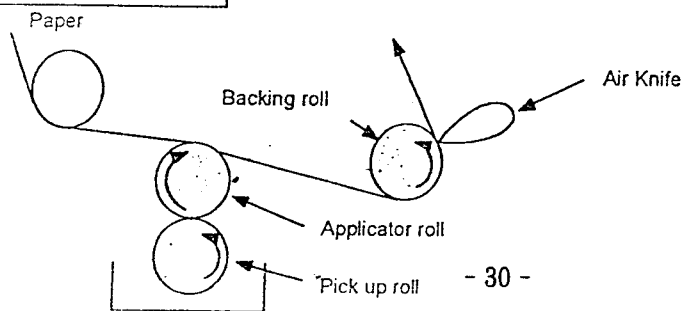
Blade(Short dwell) Coater



Rod(Bar)Coater



Air Knife Coater



BLADE COATING & SPEED의 기술동향 변천

☐ 1960 ~ 1970 : AK COATER ----> BLADE COATER

SPEED : 300 m/min

BLADE TYPE : FLEXI BLADE

☐ 1970 ~ 1980 : BLADE TYPE의 FOUNTAIN, FLOODED NIP
방식의 보급

SPEED : 400 ~ 700 m/min

☐ 1980 ~ 현재 : 도공지의 수요 급격한 증대

COATER의 개조 및 NEW COATER 증설

HIGH SPEED화, 고품화 추진

DESIGN SPEED : 1000 ~ 1500 m/min

BLADE TYPE : SHORT DWELL, VARI DWELL
(용도, 목적에 따라 선택)

Latex에 요구되는 특성

	1단계	2단계	3단계
작업성	Color 특성	① Pigment, Binder, Additive와의 상용성 ② 기계적안정성, 열안정성	
	도공특성	① H.S. 유동성, 점도안정성, 열안정성 ② 동적보수성 ③ 저발포성 ④ 연속조업성	
	건조적성	① Migration ② Curing 효과 ③ 내Blocking, 내Dusting	
도공지의 품질	감각적성질	① 백지광택, 백색도, 불투명도 ② Stiffness, Bulky도	
	인쇄적성	① Picking강도(Dry, Wet) ② 동적보수성 ③ Ink수리성, 착육성 ④ Ink Set성(Ink건조성) ⑤ 인쇄광택 ⑥ 내Blister적성(Web용) ⑦ Gravure적성(Speckle)	
	응력적성	① Wet Rub, Blocking ② Crack저항, 호부성 ③ Blister Pack적성, Overcoat적성 ④ 안전위생	

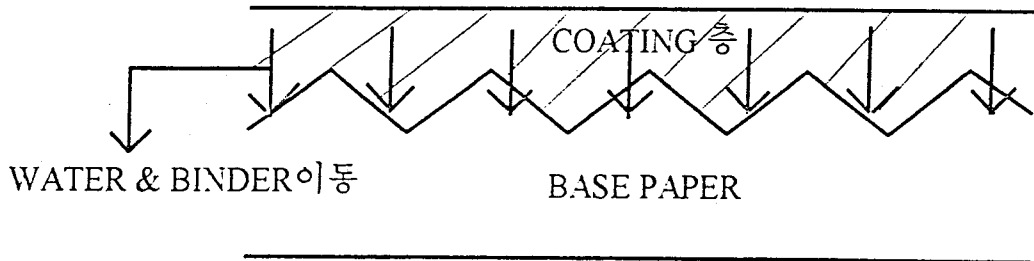
도공지품질에 미치는 Latex의 성질

도공지의	중요품질	Latex의 성질				
		S/B비율	MMA효과	Acid Monomer량	Gel(%)	P/S(Å)
Dry Pick	Wet Pick, 내BT, Stiffness	◎	-	-	○	-
Wet Pick	Dry Pick 착육성	◎	-	○	○	◎
인쇄광택	Ink Set, 내BT 착육성	○	-	-	-	-
착육성	Wet Pick 인쇄광택	○	○	-	○	-
Ink Set	인쇄광택	○	-	-	-	◎
내 BT	Dry Pick Stiffness 인쇄광택	◎	○	-	◎	◎
Stiffness	내Blister Dry Pick	◎	-	-	-	-
Color유동성		-	-	○		○
Migration		○	-		○	○

◎는 강한 상관성의 관계, ○는 상관성이 있는 것, -는 상관성이 약한 것.

WATER RETENSION(보수성)

COATING용 원지는 친수성으로 다공질로 되어 있기때문에 COATING COLOR를 도포하면 물 및 BINDER가 선택적으로 침투하게 된다. 역으로 COLOR의 성분이 원지에 침투하기 어려운 성질, 물을 보유할 수있는 성질을 WATER RETENTION이라 한다.

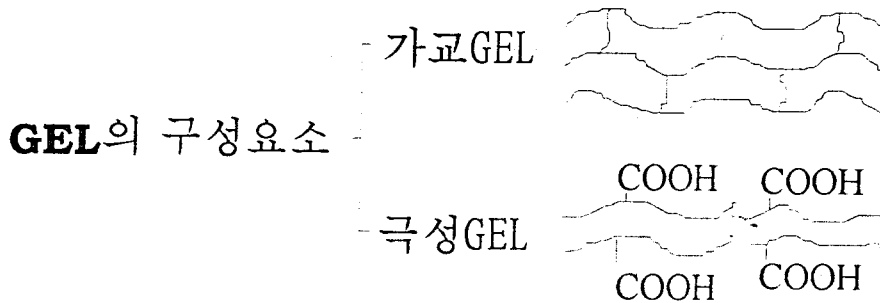


1. 원지로의 적절한 도공COLOR의 침투는 원지의 강도 향상에 기여하지만, 침투속도가 빠르면 원지 표면층의 COLOR농도가 높아져 유동성저하,PROFILE저하,PATTERN발생이 쉽게된다.
2. 도공량이 같은 경우 도공 COLOR가 원지에 침투하는 량이 억제될수록 다시말해 보수성이 양호할수록 도공에 의한 원지의 피복율이 양호하게 된다.
3. 즉, 원지의 피복율이 양호하게 됨에 따라 도공층 표면의 PROFILE이 균일해져 평활성이 향상되고,POROUS한 도공층을 형성하여 인쇄적성을 좋게한다.
4. COLOR의 보수성은 부동화점 (IMMOBILIZATION POINT)과 관련되어 있어 부동화점이 낮은 만큼 보수성은 향상된다.
5. 따라서 BINDER가 도공층표면으로의 MIGRATION하는 것을 방지하기 위하여 건조에 도달하기 전에 부동화점에 도달하는 것이 바람직하다.

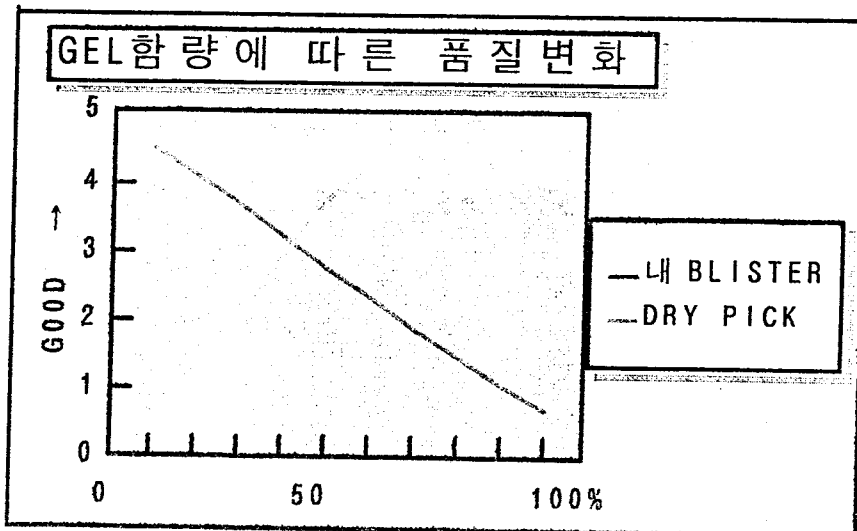
LATEX POLYMER GEL & QUALITY

☐ GEL이란

LATEX POLYMER가 유기용제 (TOLUENE, BENZENE)에 녹지않고 팽윤만되는 물질의 전체 미립자에 대한 비율로 GEL CONTENT가 높으면 CROSSLINKING(가교)이 높음을 의미한다.



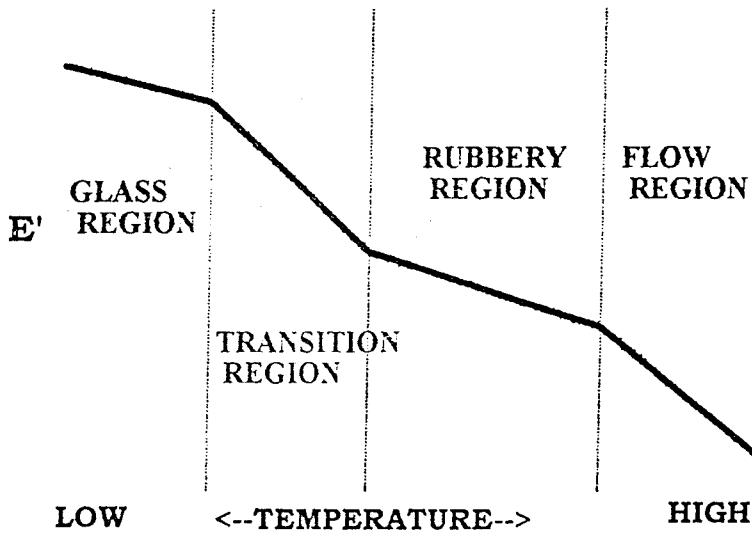
☐ GEL함량이 낮을 경우



LATEX POLYMER Tg & QUALITY

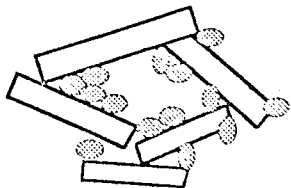
□ Tg(Glass Transition Temperature)의 개념

무정형의 어떤물질이 깨지기 쉬운 유리와 같은 GLASSY상태로 부터 RUBBERY상태로 변할 때의 전이온도를 의미하며,그 물질의 고유 성질.

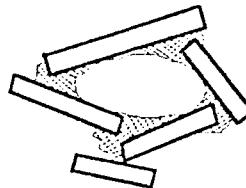


THE TYPICAL VISCOELASTIC CURVE

□ Tg에 따른 안료입자와 LATEX



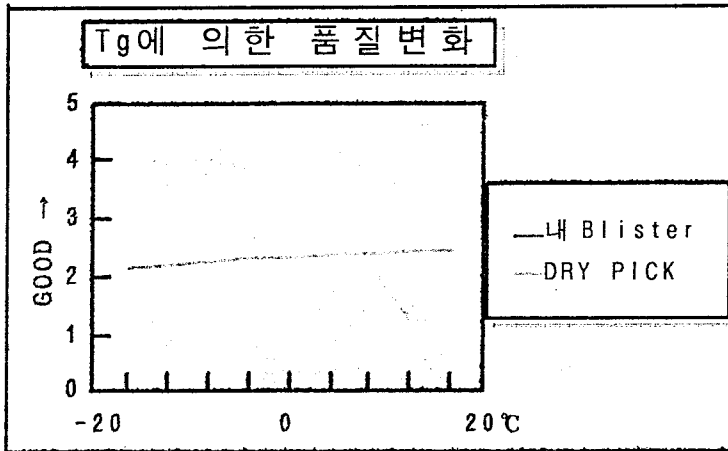
Tg가 높은 경우



Tg가 낮은 경우

■ Tg에 의한 품질변화

COATING후 도공층을 형성할때 Tg가 낮고, GEL함량이 낮은 쪽이 건조공정 중에서 LATEX POLYMER입자의 응착이 일어나기 쉽고 FILM FORMATION이 빠름.



1) DRY PICK강도는 STYRENE(HARD MONOMER)/ BUTADIENE (SOFT MONOMER)의 비가 55/45~45/35에서 POLYMER응집력이 매우 강함.

2) 또한, WET PICK은 Tg증가에 따라 상승하다가 일정한 시점에서 부터 FILM 성막성이 저하되어 그 반대의 현상이 나타남.

3) 내 BLISTER성은 GEL함량에 따라 지배적인 영향을 미치고, Tg에 따른 영향은 매우 적다.

HANDLING & STORAGE

- 분산매가 물이기 때문에 동결 및 60°C이상의 고온에서는 수분이 증발할수 있으므로 5~40°C에서의 보관이 좋음
- 장기간 보관할 경우 표면층의 응집이 발생할 우려가 있음으로 밀폐된 저장용기를 사용
- 저장용기는 STAINLESS STEEL, GLASS-LINING재, 내ALKALI도료, EPOXY RESIN으로 내면도장된 것이 적당함.
- 고농도의 산, ALKALI, 전해질을 다량 첨가하면 불안정해질 우려가 있으므로 혼입되지 않도록 주의를 요함.
- 만일, LATEX가 눈에 들어가거나 피부에 접촉되었을 경우 특별한 위험은 없으나 다량의 깨끗한 물로 세척