

〈총 설〉

라텍스의 유변학

김 병 규

부산대학교 고분자공학과
(1992년 12월 19일 접수)

Latex Rheology

Byung Kyu Kim

Department of Polymer Science and Engineering,
Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received December 19, 1992)

1. 서 론

합성 latex(emulsion)는 무용매 혹은 최소한의 용매로 제조되므로 유성에 비해 악취나 화재의 위험이 적고 건조속도가 빨라 작업성이 우수하다. 특히 최근에 이르러 환경오염 규제가 강화되면서 latex는 도료, 접착제는 물론 섬유, 피혁, 잉크의 결합제 및 화장품 등 다양한 응용분야에서 유성을 대치하고 있다. latex는 고분자 물질을 콜로이드(colloid) 형태로 수상에 분산시킨 계로서 입경이 수백 Å에서 수 마이크로미터에 이르고 내부 혹은 외부유화제나 흡착물에 의해 입자가 안정화되고 있는 다성분, 다양계로서 상간 혹은 구성 성분간의 상호작용이 매우 복잡한 계이다.

이러한 latex의 가공이나 괴복(coating) 공정에서 필수적으로 요구되는 지식은 latex의 유변학적 특성이다. 따라서 latex의 유변학적 특성에 영향을 미치는 인자를 파악하는 것은 매우 중요하며 이러한 목적으로 모델 latex가 제조되기도 하였다. 학문적인 접근방법의 발전과 응용예가 확대되는 과정에서 많은 review 논문[1-7]이 발표되어 왔다. 지금까지의 연구는 주로 점도 대 농도관계와 비뉴토니언 거동에 집중되고 있으며, latex의 점도에 영향을 미치는 인자로서는 고분자의 종류, 농도, 입자의 크기 및 분포, 안정제, 전단속도 등으로 파악되고 있다.

2. 단순전단흐름과 전단속도

공학적으로 중요한 대부분의 흐름과 마찬가지로 latex의 가공이나 도장(painting), 표면처리 등의 공정도 전단흐름에 준하거나 전단흐름으로 비교적 정확하게 근사할 수 있다. 운동학적으로 단순전단흐름(simple shear flow, SSF)은 변형속도 tensor($\dot{\gamma}$)가식 (1)로 주어지는 흐름으로 식에서 $\dot{\gamma}$ 는 전단속도 혹은 속도구배이며 일정한 경우도 있으나 그럴 필요는 없다.

$$\underline{\dot{\gamma}} = \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\dot{\gamma} = (\bar{\nabla} \bar{v}) + (\bar{\nabla} \bar{v})' \quad (2)$$

$$\text{단, } \dot{\gamma} = \sqrt{1/2(\dot{\gamma} : \dot{\gamma})} \quad (3)$$

위 식에서 $(\bar{\nabla} \bar{v})$ 및 $(\bar{\nabla} \bar{v})'$ 는 각각 속도구배 tensor 및 그 전치로서 속도 프로파일(profile)이 주어지면 쉽게 구해진다.

단순전단흐름의 예로서 Fig. 1의 두 평형평판 사이의 drag 흐름(plane Couette 흐름)을 생각하면, 속도 프로파일과 전단속도가 각각 식 (4)과 식 (5)로 주어지며 변형속도 tensor가 식 (1)을 만족함으로써 정상상태 SSF임을 알 수 있다.

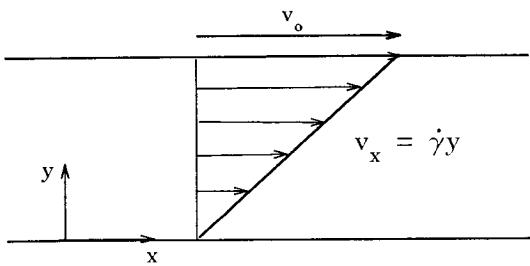


Fig. 1. Steady simple shear flow (SSF).

$$v_x = \dot{\gamma}y, v_y = 0, v_z = 0 \quad (4)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{h} \quad (5)$$

Table 1은 latex formulation, 수송 및 가공공정 등의 전단속도 범위를 나타내었다[8-10]. Table 1의 공정에 대한 전단속도를 근사적으로 계산하는 것은 간단하다. 예로서 brushing의 경우에는 brush 이동 속도를 도막의 두께로 나눈 값이고(계면에서의 미끄러짐이 없다고 가정), rolling의 경우에는 두 roll 표면의 상대속도를 roll 간격으로 나눈 값이 전단 속도이다. SSF에서 응력상태를 완전히 규정짓는 물질함수(material function)는 점성함수, 1차 및 2차 법선응력계수이다. 그러나 latex 처리공정에서 탄성 효과는 그리 중요하지 않으므로 latex 유변학에 관한 대부분의 연구는 점도기동에 집중되고 있다. 일정 입자농도 이상에서 latex는 주로 입자간의 상호작

용력에 기인하여 점도의 전단의존성이 나타나며 비뉴토니언 거동을 보인다. latex는 입자가 작고 놓도가 클수록 점도의 전단의존성이 크다. 따라서 구체적인 처리공정이나, 제조에서 처리 후까지의 전단 속도 범위를 고려하여 latex 설계를 생각해야 한다. 예로서 도료의 경우, 저장(자유침강)이나 도포 후의 평활화(leveling) 과정의 흐름은 저전단점도(low shear viscosity) 범위에 해당하며, brushing, rolling, spraying 공정은 고전단점도(high shear viscosity) 범위에 해당한다. 은폐력(hiding power)이 좋고 brush 저항을 줄이기 위해서는 고전단점도가 작은 것이 바람직하다.

3. 비뉴토니언 거동

순수탄성체에서 응력은 변형에 비례하는데 대하여 순수점성체에서의 전단응력은 전단속도에 비례하며, 전단속도에 대한 응력의 비를 점도로 정의한다. 점도가 전단속도에 무관한 유체를 뉴토니언이라고 하며 점도가 전단속도에 따라 변하는 유체를 비뉴토니언이라고 한다. Table 2 및 Fig. 2에는 뉴토니언 및 비뉴토니언 유체의 흐름방정식 및 흐름곡선을 각각 나타내었다. 점도가 전단속도에 의존하는 것은 전단속도에 따라 유체구조가 변화함을 의미하며 전단속도 증가와 더불어 유체구조가 형성되면 점도의 상승이 수반(dilatant 혹은 shear thickening)되고, 구조가 이완되면 점도는 감소(pseudoplastic 혹은 shear thinning)한다. latex는 일정농도 이상에서는 전단속도의 증가와 더불어 점도가 감소하는 것이

Table 1. Summary of the Shear Rates of Various Applications and Processing Procedures Used with Coating Formulation

Procedure	Approximate Shear Rate(sec^{-1})
Mixing in tanks	20~100
Pumping through lines	50~150
Dispersion of pigment	40~10000
Brushing	5000~20000
Spraying	1000~40000
Rolling	3000~40000
Dipping and flow coating	10~100
Sagging	0.01~0.1
Levelling due to surface tension	0.01~0.1
Draining under gravity	0.1~10
Milling pigments in fluid bases	1000~100000

Table 2. Flow Equations for Flow Models

Flow Model	Flow Equation
Newtonian	$\tau = \eta \dot{\gamma}$
Plastic(Bingham)	$\tau - \tau_0 = \eta \dot{\gamma}$
Power law	$\tau = k \dot{\gamma} ^n$
Powder law with yield value	$\tau - \tau_0 = k \dot{\gamma} ^n$
Casson fluid	$\tau^{1/2} - \tau_0^{1/2} = \eta_x^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$
Williamson	$\eta = \eta_\infty + \frac{(\eta_\theta - \eta_\infty)}{1 + \frac{ \tau }{\tau_m}}$
Cross	$\eta = \eta_\infty + \frac{(\eta_\theta - \eta_\infty)}{1 + \alpha \dot{\gamma}^m}$

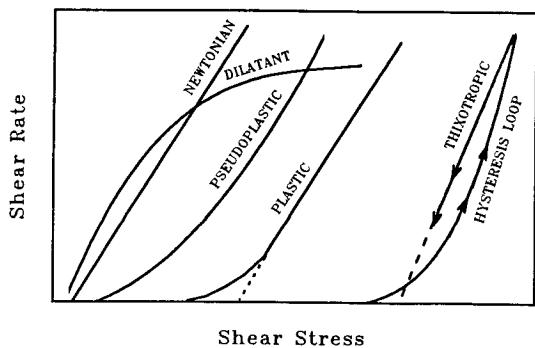


Fig. 2. Flow curves of Newtonian and nonNewtonian fluids.

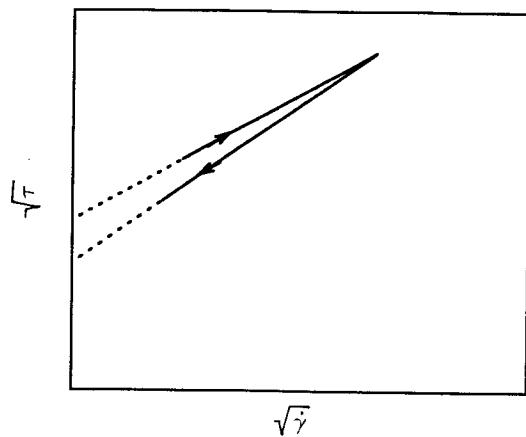


Fig. 3. Viscosity profile relationships (Casson equation).

보통이다. shear thickening은 clay 슬러리나 고층 전계에서 흔히 관찰된다. 또한 일정전단 응력(항복 응력) 이상에서만 흐름이 일어나는 유체를 Bingham 유체라 하며 이러한 거동은 도료에서 sag 저항의 증가나 dripping 억제를 위해 바람직한 경우도 있다.

이상의 전단속도 의존 점도와는 달리 일정전단속도하에서 시간의 흐름과 더불어 점도가 감소하는 유체(thixotropy)도 있다. thixotropy 유체의 점도는 전단속도(의소성)는 물론 일정전단속도하에서 시간과 더불어 감소하므로 전단이력에 따라 점도가 달라진다. 따라서 Fig. 1에서와 같이 thixotropy 유체를 rate sweep하면 hysteresis 곡선이 얻어지며 이 곡선으로 둘러싸인 면적은 흔히 thixotropy 성의 상대적 측도로 이용된다. 항복거동과 thixotropy는 Casson

식(Table 2)을 이용하면 쉽게 특성화할 수 있다. 즉, 전단속도($\dot{\gamma}$)와 전단응력(τ)의 제곱근을 플롯하면(Fig. 3) 일반적으로 직선이 얻어지며, 이 직선기울기의 제곱이 고전단극한점도이다. 또한 전단속도를 증가 및 감소시키면서 전단응력을 측정하면 thixotropy 유체에 대해서는 두개의 다른 직선이 얻어지며, 이들 두 직선의 기울기의 비는 상대적인 thixotropy 지수로 활용할 수 있다. 전단속도 증가 및 감소시의 절편은 각각 정적항복응력과 동적항복응력의 의미를 지닌다. thixotropy나 항복응력의 존재는 기본적으로 latex 구조의 파괴(breakup)와 회복(recovery)에 따른 것이다. 증점제 등의 첨가는 latex 표면흡착 혹은 상호작용기구를 통해 입자간 망목구조를 형성함으로써 유연물성의 변화를 가져온다.

4. 입자농도의 영향

콜로이드계에서 입자농도와 점도의 관계는 입자간의 상호작용력이 증가하는 정도에 따라 희박농도, 중간농도 및 고농도의 세트으로 나누어 생각하는 것이 편리하다[11]. 희박농도에서 입자는 독립적으로 기동하며 입자농도의 증가에 따른 점도증가는 단순가성적(additive)이다. 따라서 흐름은 뉴토니언이며 상대점도(η_r)는 다음 식으로 주어진다.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + [\eta] \Phi \quad (6)$$

식에서 η_0 및 η 는 각각 매체 및 latex 점도이며 $[\eta]$ 는 고유점도이고 Φ 는 입자의 부피분율이다. 고유점도는 고립된 입자가 분산점도에 기여하는 정도를 나타내며, 실험적으로 점도-부피분율 플롯의 초기기울기로서 얻어진다. 강체구형 입자에 대해서는 아인슈타인의 이론에 따르면 입자크기에 관계없이 $[\eta]=2.5$ 이고[12-14] 이 값을 아인슈타인상수라 하며, 아인슈타인상수로 나타낸 식 (6)을 아인슈타인식이라 한다. 이 식의 유효성은 다양한 실험으로부터 확인되었으며 일반적으로 $\Phi < 0.05$ 범위에서 잘 맞는다. 입자의 부피분율이 증가($\Phi > 0.05$)하면 입자간의 상호작용력이 증가하여 흐름은 뉴토니언이나 점도증가는 비선형으로 되어 아인슈타인상수 이상으로 증가하게 된다. 이 경우 점도는 식 (6)에 고차항을

포함시킨 멱급수 형태(식 (7))가 된다[15-20].

$$\eta_r = 1 + k_1\Phi + k_2\Phi^2 + k_3\Phi^3 + \dots \quad (7)$$

위 식에서 k_1 은 아인슈타인상수(2.5)이며, k_2 , k_3 는 입자가나 상호작용력을 보정하는 고차계수로서 실험적, 이론적 연구에 의하면 k_2 는 3~15, 그리고 k_3 는 16~50[21-24]이다.

실험적으로 측정된 점도-조성관계는 식 (7)외에도 단한 함수형태로 흔히 나타내고 있으며 대표적인 예로서 Mooney식[17](식 (8))이 있다.

$$\eta_r = \exp\left(\frac{\alpha_o\Phi}{1-k\Phi}\right) \quad (8)$$

식에서 $\alpha_o=2.5$ 이며, k 는 $1/\Phi_{max}$ (Φ_{max} =최대 충전부피분율)로서 단분산 육방밀집충전체(hexagonal close packing)의 경우 $\Phi_{max}=0.75$ 이다. Mooney식은 보통 $\Phi<0.35$ 범위에서 실험치와 잘 일치하며, 보다 큰 부피분율에 대해서는 Eiler식[25] 및 Krieger-Dougherty식[18, 26] 등이 있으며 이들은 $\Phi=0.5$ 이상에서도 비교적 잘 맞는다.

5. 입경 및 입경분포

latex의 유연특성은 농도 뿐만 아니라 입자의 크기 및 분포 그리고 입자간 거리와도 밀접한 관계가 있다. 입자크기 및 분포가 합성 latex의 점도에 미치는 영향은 Johnson과 Kelsey에 의해 집중적으로 연구되었다. 이들의 연구결과[27]에 따르면 같은 부피분율에서 입자가 클수록 점도가 감소하며, 큰 입자와 작은 입자의 블렌드에서는 큰 입자의 부피가 75% 정도에서 점도의 최소치가 얻어졌다(Fig. 4). 그림에서 입자크기와 분포를 적절히 조절함으로써 저점도-고고형분 latex를 제조할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 이러한 원리는 단지 latex 합성과정에서만 가능하며 블렌딩을 통해서는 불가능함을 알아야 한다.

latex 입자간 거리는 latex 입경 및 충전형태와 고형분의 부피분율에 의해 좌우된다. 입자간 거리는 고형분의 부피분율이 증가할수록 감소하며, 일정 부피분율에서 입경이 증가할수록 증가한다. Sherman[28]은 예말전의 상대점도는 다음과 같이 입자간 거리로서 나타낼 수 있음을 제시하고 있다.

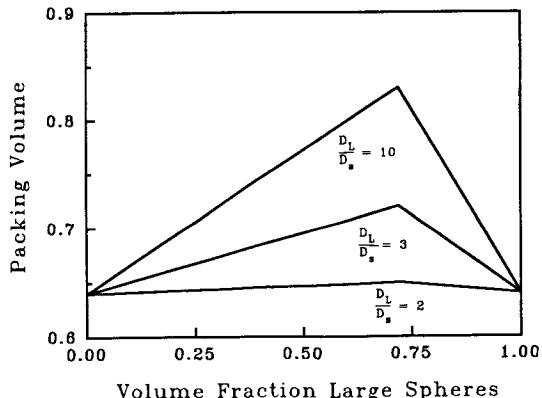


Fig. 4. Effect of particle size distribution on packing.

$$\log \eta_r = K_1 - K_2 D_i \quad (9)$$

$$\text{단, } D_i = D_p \left(\frac{1-q}{q} \right), q^3 = \Phi / \Phi_{max}$$

식에서 K_1 및 K_2 는 상수이며, D_i 및 D_p 는 각각 입자간 거리 및 입경이다. 위 식은 점도의 농도의 존성을 1차적으로 입자간 거리로 나타내고 있음이 주목할 만하다. Waterman 등[29]은 다양한 입경 및 입경분포를 가진 styrene-butadiene latex의 점도에 관한 연구에서 입경이 다른 latex 점도를 D_i / D_p 에 따라 플롯하면 하나의 곡선위에 놓임을 보여주었다.

6. 유효입경

점도식에서처럼 분산상의 부피분율은 적절한 농도변수이며 이 경우 부피분율은 실제 수력학적(hydrodynamic) 유효부피분율(effective volume fraction)이다[30]. 고분자 latex는 계면활성제를 흡착하여 흡착층으로 둘러싸여 있는 경우도 있고, 전하를 띤 입자의 경우에는 전기이중층으로 안정화되어 있으며, 입자의 팽윤이나 결합수에 의한 응집체 형성으로 인하여 실제 유효입경은 입자자체의 크기 이상이다. 흡착층의 두께를 δ , 유효입경을 $D_p(\text{eff})$ 라 하면 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$D_p(\text{eff}) = D_p + 2\delta \quad (10)$$

$$\Phi(\text{eff}) = f\Phi \quad (11)$$

$$f = \left(\frac{D_p + 2\delta}{D_p} \right)^3 \quad (12)$$

식에서 f 는 유효체적분율이며 δ 의 3승에 비례하므로 유효입경증가에 따른 유효체적증가가 현저함을 알 수 있다. 이하(7~10절)에서는 thickened latex의 유연특성에 관해 비교적 구체적으로 언급하고자 한다.

7. 고분자 흡착

latex 응용에는 점도 조절을 위하여 다양한 종류의 중점제가 사용되고 있으며, 이들은 대부분이 수용성 고분자이다. 이를 고분자의 관능기는 latex 입자에 흡착되거나 모종의 상호작용기구를 통하여 비교적 느슨하나 입자망목구조(particle network)를 형성함으로써 thixotropy나 항복거동 등 특이한 유연학적 성질을 창출한다[31-35]. 이때 원래의 latex의 성질, 즉, 입자크기 및 분포, 농도, ion 강도, 흡착된 계면활성제 등을 중점제의 효과 발현에 중요한 영향을 미친다.

Fig. 5에는 단분산 폴리스티렌 latex(고형분 28%)에 methylcellulose(MOC)(2%)를 첨가하는 경우 latex 입경이 유연특성(thixotropy)에 미치는 영향을 나타내고 있다[11]. latex 단독이나 중점제 용액은 주어진 농도에서 뉴토니언 거동을 보이지만 latex에 중점제를 첨가함으로써 thixotropy(flow 곡선에서 hysteresis)가 나타나며, thixotropy성은 입경 감소와

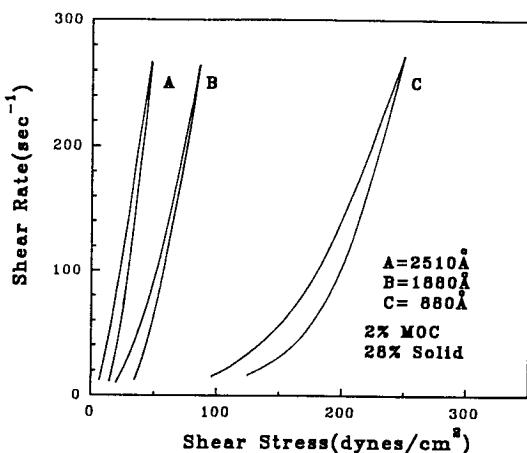


Fig. 5. Flow curve of different particle size latexes.

더불어 증가함을 볼 수 있다. 같은 실험에서 $D_p = 8140\text{\AA}$ 인 latex에 중점제를 첨가했을 때에는 뉴토니언 거동을 보였으며 결보기 항복 거동 및 소성점도 역시 비슷한 거동을 보인다고 보고하였다. 유화제의 종류 및 농도는 계면활성제-중점제 상호작용 및 입자표면에의 상대적인 흡착친화력에 상당한 영향을 미친다. 또한 이온강도나 pH 역시 카르복실기를 포함하는 latex나 중점제에 매우 중요하다.

8. 알카리 팽윤 latex

알카리 팽윤성 latex(Fig. 6)는 카르복실산 공중합체로서 중화에 의해 현저한 점도 증가를 가져오며 latex 피복시 유연학적 특성 뿐 아니라 기계물성의 변화를 가져온다[36-40]. 낮은 pH에서는 알카리 팽윤 latex도 보통의 latex 점도를 보이지만 pH 증가와 더불어 latex 중합체의 카르복실기가 중화되면서 고분자 입자는 팽윤되고 유효부피분율이 증가한다. 팽윤성은 고분자의 화학적 조성, pH, 중화도 및 경우에 따라서는 계면활성제의 종류 및 농도에 의존한다. 일반적으로 팽윤성은 단량체의 친수도 증가, 유리전이온도의 감소, 카르복실산의 함량증가와 더불어 증가한다. 그러나 가교도가 증가하면 팽윤성은 감소한다.

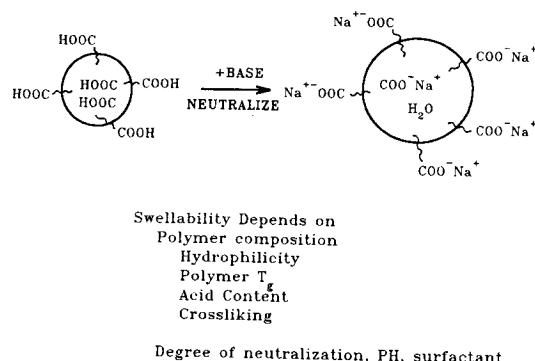


Fig. 6. Alkali swellable latexes.

9. 전기점성효과

latex나 콜로이드 분산은 일반적으로 입자를 둘러싸고 있는 전기이중층에 의해서 안정화되어 있다[41-45]. 이러한 전기 이중층은 결합 표면전하 혹은

흡착된 계면활성제에 의해 형성된다. 예로서 카르복실산기를 주쇄에 포함하는 고분자를 3급 아민으로 중화시키면 anionomer가 얻어지고 이를 물에 분산시킴으로써 latex가 만들어진다. 이 경우 이온기의 친수성에 기인하여 COO^- 기는 latex 입자의 표면으로 나오게 되며 대이온인 4가 암모늄 염은 그 주변을 둘러싸는 구조를 취함으로써 전기이중층을 형성한다. 전기 이중층을 지닌 콜로이드는 동일 전하간의 반발로 인하여 가까이 접근할 수 없으므로 응집이 불가능하기 때문에 안정화된다. 그러나 이온환경은 전단하에서 전기이중층을 찌그러뜨림으로써 에너지 분산을 증대시켜 latex 점도의 증가를 가져온다. 희박농도의 경우 전기점성 효과는 고유점도의 증가를 가져오며 이를 1차 전기점성 효과라 하며, 그 크기는 표면 전하와 이온환경의 Debye 반경에 좌우된다. 그러나 latex의 경우 1차 전기점성 효과는 그리 크지 않다.

농도의 증가로 서로 다른 입자의 전기이중층 사이에 Coulomb력이 상당히 커지면 2차 전기점성 효과가 나타나며 이는 latex의 점도 증가에 기여한다 [27, 51]. 2차 전기점성 효과 역시 전기이중층의 본질에 좌우되며, 전기이중층은 정전기적 반발력에 의하여 인접 분자의 접근경로를 교란시킴으로써 에너지분산을 증대시키고 점도의 증가를 가져온다. 에말전이나 매우 유연한 입자에서 나타날 수 있는 제3의 전기점성 효과로서는 입자가 전단하에서 전기장에 의하여 변형을 일으키는 것이다. 그러나 보통의 latex에서 이 효과는 그리 크지 않다.

10. 전해질의 영향

전해질의 농도가 latex 점도에 미치는 영향은 전단속도에 따라 다르다[41, 42]. 이온강도 및 전단속도가 겉보기 점도에 미치는 영향을 모델 latex계에 대해 연구한 바에 의하면, 이온강도가 낮을 때는 전단속도의 증가에 따른 점도감소가 현저하며, 전해질 농도가 증가함에 따라 점도와 shear thinning이 최소가 되는 농도 범위가 나타난다[26, 51]. 보다 높은 이온강도하에서는 latex가 불안정해지고 점도가 증가하며 아울러 전단속도에 민감하게 된다. 그러나 낮은 이온강도하에서 latex는 장거리구조(long

range structure) 형성을 암시하는 항복치가 관찰된다. 특이한 것은 높은 전단하에서의 극한점도는 전해질 농도에 무관하다. 한편 Wang[42]은 표면에 고정된 하전을 띠는 단분산 폴리스티렌에 대하여 전단속도($10^2 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$) 및 염농도($10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ M NaCl}$)가 점도에 미치는 영향을 검토한 결과 이들 양자의 효과를 유효체적증가로 설명할 수 있음을 보였다. 흡착된 유화제총을 고려하면 높은 전단속도 데이터는 Mooney식($k_1 = 2.5$)에 따르는 것으로 보고하였다. 전기이중층이 유효부피분율 증가에 미치는 정도는 Debye-Huckel식으로 예측한 결과, 낮은 전단속도 범위에서는 크고, 전단속도가 증가함에 따라 감소함을 보고하였다.

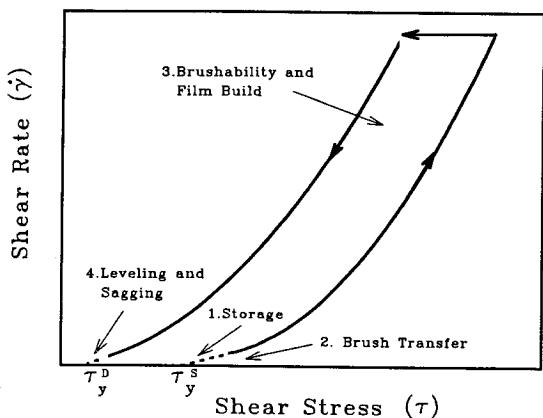
11. Latex 도료의 유연특성

도료의 유연특성은 전반적인 응용물성을 이해하는데 매우 중요하며, 넓은 전단속도 범위에 걸친 특성을 충분히 파악할 필요가 있다. 즉, 저장이나, 평활화, sagging은 낮은 전단속도과정에서 해당하며, brush 이행은 중간 정도이며, film 형성이나 brushing 과정은 높은 전단속도에 해당한다. 또한 항복치나, thixotropy도 도료의 응용물성으로 중요하다.

Kreider[34]는 latex 도료의 유연물을 좌우하는 인자로서 입자간 거리를 꼽고 있다. 입자간 거리가 증점제 분자의 길이보다 짧으면 증점제는 linkage를 형성하고 이 linkage들이 모여서 망목구조를 이룬다. 이 망목구조는 강직하나 최소한의 전단력으로 파괴되어 유동이 일어난다. 전단력이 제거된 후 망목구조가 형성되는데 요하는 시간이 도료의 흐름과 평활화 정도를 결정한다. 입자간 거리는 latex 입자의 크기, 안료입자크기, 고형분 함량 등으로 조절한다. 흐름과 평활화를 좌우하는 중요한 인자는 입경이지만, 입경이 크면 film 형성이 곤란한 점이 한계이다. Fig. 7 및 Table 3에는 Sarker와 Lalk의 latex 도료의 유연물성과 응용물성의 관계를 도시하였으며, Fig. 8에는 reverse roll coater내에서의 흐름경로에 따른 압력변화를 나타내었다. roll 사이의 도료가 받는 압력은 bank, 전단, 공통화(cavitation) 및 filament화의 네 구간으로 구분된다. roll의 nip에 물려들기

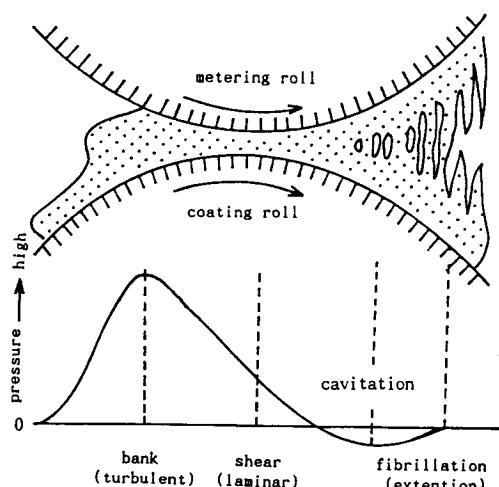
Table 3. Rheological Properties Necessary for an Ideal Latex Paint

Unsheared Paint (Before Brushing)			Sheared Paint (After Brushing)			
Yield Value Dynes/cm ²	Viscosity (At $\dot{\gamma}=0.085 \text{ sec}^{-1}$)	Viscosity (At $\dot{\gamma}=16.9 \text{ sec}^{-1}$)	Viscosity (At $\dot{\gamma}=0.085 \text{ sec}^{-1}$)	Viscosity (At $\dot{\gamma}=16.9 \text{ sec}^{-1}$)	Yield Value Dynes/cm ²	
>10	>500	>15	2.5~5.0	2.5~5.0	250	<2.5
Stability during Storage-Prevent Setting		Proper Paint Pickup and Prevent Dripping During Brush Transfer		Film Buildup and Brushability	Prevent Sagging	Leveling of Brush Marks

**Fig. 7.** Rheological flow curve of latex paint for brushing.

전에는 난류상태이다. roll nip에 계량되면서 흐름은 층류가 되고 두 roll의 표면상대속도에 의해 전단이 걸리게 된다. 계량된 도료는 두 roll에 부착된 채 상하로 분리, 인장되므로 내부에 공통화가 야기되고, 이 공통화로 인하여 filament화가 생기며 섬유상으로 성장하여 최후에는 파단되어 spattering된다. spattering은 여러 각도에서 검토되었으며 Dorman 등[23]은 높은 전단속도에서의 점도가 작을수록 spattering이 심하다고 보고하였고, Glass는 중점제의 영향이 큰 것으로 보고하였다. 구조적으로 fibril화를 돋는 중점제가 spattering을 증진한다고 보고하고 있다.

roll 자국(mark)도 spattering과 마찬가지로 공통화가 원인이 되어 생긴다. 여기서 발생한 roll 자국은 지지체에 전사되고 파손된 내부구조의 회복 및 전조에 의해 유동성이 상실될 때까지 도료의 표면장력에 의해 평활화 된다. 따라서 건조도막의 평활성은

**Fig. 8.** Pressure profiles of roll coating process.

발생한 roll 자국의 크기와 도료의 평활성에 의해 결정된다. roll 자국의 크기는 roll 간격과 도료의 이행성에 의해 결정되며 roll 간격이 크면 전사되는 도료의 두께가 두꺼워지지만 동시에 발생하는 roll 자국의 파장과 파고가 그대로 전사된다.

건조도막의 두께(L)는 재료정수와 조작변수의 함수로서 다음 식으로 얻어진다.

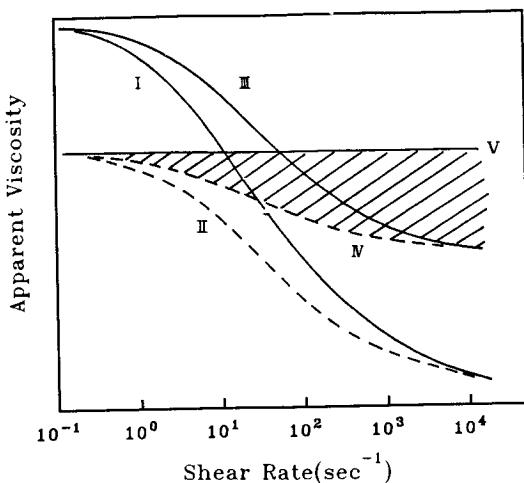
$$L = k \cdot \alpha \cdot \frac{\eta_{HSV}}{\gamma} \times l \cdot \frac{R_p^{1/2} R_A^{3/2}}{R_L} \quad (13)$$

재료정수 조작변수

식에서 k는 상수, α 는 도료의 고형분, η_{HSV} 는 고전단점도, γ 는 도료의 표면장력, l은 nip, R_p 는 계량 roll의 표면속도, R_A 는 도포 roll의 표면속도, L_d 은

Table 4. Rheological, Transfer and Leveling Properties of Latex Paint

System	Rheology			Painting process		Flow and leveling	
	η_{LSV}	η_{HSV}	Rheology index ^{a)}	Transfer	Leveling	Thin film	Thick film
I	high	low	extremely high	bad	bad	very bad	very bad
II	low	low	medium	bad	good	very bad	good
III	high	high	medium	good	bad	good	good
IV	low	high	low	good	good	very good	very good
V	low	very high	extremely low	very good	good	very good	very good

a) η_{LSV}/η_{HSV} **Fig. 9.** Typical rheological behavior of latex (hatched area is most desirable flow for latex paint).

line 속도이다. 견조도막의 두께와 roll 작업조건을 일정하게 할 경우, 설정해야 할 nip gap은 재료정수 $\alpha \cdot \eta_{HSV}/\gamma$ 에 역비례한다. 도공재의 표면장력은, latex계에서는 그다지 큰 폭으로 변화하지 않으므로 α 를 일정하게 할 경우 설정해야 할 nip gap은 η_{HSV} 에 역비례한다. 그러므로 앞에서 언급한 이행성은 η_{HSV} 에 비례하는 것이다.

roll 사이에 발생한 roll 자국은 지지체에 전사되고 지지체상에서 표면장력의 작용으로 평활화되며 그 속도($-dA/dt$)는 도료를 뉴토니언으로 가정하면 다음 식으로 얻어진다.

$$-\frac{dA}{dt} = k \left(\frac{\gamma}{\eta_{LSV}} \right) l^{-4} A h^3 \quad (14)$$

식에서 A 는 파고, λ 는 파장, h 는 액상도료의 두께, t 는 시간, η_{LSV} 는 저전단점도, 그리고 γ 는 도료의 표면장력이다. 평활화속도는 도료의 표면장력과 파고에 비례하며 두께의 3승에 비례, η_{LSV} 에 역비례하고 파장의 4승에 역비례함을 알 수 있다. 웃 식에서 $\lambda^{-4} A h^3$ 항은 roll 자국의 발생조건에 의해 결정되며, 도료에 관한 것은 γ/η_{LSV} 이지만 γ 는 조절이 불가능하므로 도료의 평활성의 지배적인 인자는 η_{LSV} 이다.

Fig. 9에서 대표적인 점도의 전단의존성을 나타내었으며 Table 4에는 이를 점도함수의 대표적인 유동형태의 예로서 이행성과 평활성의 관계를 나타내었다. η_{HSV} 가 낮은 (I) 및 (II)는 이행성이 나쁘고, η_{HSV} 및 η_{LSV} 가 모두 높은 (III)은 이행성은 우수하나 평활성이 나쁘다. 결국 η_{HSV} 가 높고 η_{LSV} 가 낮은 (IV)가 이행성과 평활성이 우수하고 도료로서 가장 우수한 유동성을 가진다. 즉, rheology 지수(η_{LSV}/η_{HSV})가 1에 가까울수록(뉴토니언 거동) roll 피복에 적절하다 행각할 수 있다.

참고문현

1. D.I. Lee, *Trans. Soc. Rheology*, **13**, 273 (1969).
2. D. Quemada, *Rheol. Alta.*, **16**, 82 (1977).
3. L.E. Nielsen, "Polymer Rheology", Marcel Dekker, New York, 1977.

4. E.A. Collin, C.A. Daniels, and J.A. Davidson, *Elastomers*, p31, March (1978).
5. W.B. Russel, *J. Rheology*, **24**, 287 (1980).
6. K. Okano and S. Mitaku, *J. Physique*, **41**, 585 (1980).
7. K.W. Kim, *Polymer(Korea)*, **4**(2), 96 (1980).
8. P.E. Pierce, *J. Paint Technology*, **41**, 383 (1969).
9. R.J. Blackinton, *Official Digest*, **205**, May (1953).
10. H.A. Barnes, J.F. Hutton, and K. Walters, "An Introduction to Rheology," Elsevier, New York, 1989.
11. F.L. Saunders in "Avances in Emulsion Polymerization and Latex Technology", Vol. III, compiled by M.S. El-Asser, Lehigh University, PA, 1992.
12. A. Einstein, *Ann. Physik.*, **17**, 459 (1905).
13. A. Einstein, *Ann. Physik.*, **19**, 171 (1906).
14. A. Einstein, *Ann. Physik.*, **34**, 591 (1911).
15. W. Vand, *Nature*, **155**, 364 (1945).
16. R. Roscoe, *Brit. J. Appl. Phys.*, **3**, 267 (1952).
17. M. Mooney, *J. Colloid Sci.*, **6**, 162 (1951).
18. I.M. Krieger, and T.J. Dougherty, *Trans. Soc. Rheol.*, **3**, 137 (1959).
19. I.R. Rutgers, *Rheol. Acta.*, **2**, 202 (1962).
20. I.R. Rutgers, *Rheol. Acta.*, **2**, 305 (1962).
21. W. Vand, *J. Phys. and Colloid Chem.*, **52**, 277 (1952).
22. E. Guth and R. Simha, *Kolloid-Ziet*, **74**, 266 (1936).
23. R. St. J. Manley and S.G. Mason, *Can. J. Chem.*, **33**, 763 (1955).
24. G.J. Kynch, *Proc. Roy. Soc. London*, **A237**, 90 (1956).
25. H. Eilers, *Kolloid-z*, **97**, 313 (1941).
26. I.M. Krieger, *Advances in Colloid Sci.*, **3**, 111 (1972).
27. P.H. Johnson and R.H. Kelsey, *Rubber World*, **138**, 877 (1958), **139**, 227 (1958).
28. J.P. Sherman, *Rheologica Acta.*, **2**, 81 (1962).
29. J.A. Waterman, J.W. Aeijelts Averink, J. Boerma, and G.E. Lahey, *Journal of the IRI*, 168 (May, 1967).
30. K.L. Hoy, *Organic Coatings*, **5**, 123 (1983).
31. P.E. Pierce, *J. Paint Technology*, **43**, 35 (1971).
32. R.K. Khann, *J. Paint Technology*, **33**(1), 23 (1969).
33. J.G. Brodnyan, *Official Digest*, 97, (October, 1965).
34. R.W. Kreider, *Official Digest*, 1243, (November, 1964).
35. N. Sarkar and R.H. Lalk, *J. Paint Technology*, **46**, 29 (1974).
36. H. Wesslau, *Macromol. Chem.*, **69**, 220 (1963).
37. K. Tyuzyo, Y. Harada, and H. Morita, *Kolloid Zeitschrift*, **201**, 155 (1965).
38. D.B. Fordyce, J. Dupre, and W. Toy, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 115 (1959).
39. H. Wasslau, *Macromol. Chem.*, **69**, 220 (1963).
40. K.L. Hoy, *Coating Tech.*, **51**, 27 (1979). Bassett & Hoy in "Polymer Colloids," Fitch, Ed., Plenum, New York, 1980.
41. J.G. Brodnyan and E.L. Kelley, *J. Colloid Sci.*, **20**, 7 (1965).
42. Y.L. Wang, *J. Colloid and Interface Sci.*, **32**, 633 (1970).
43. G.J. Harmsen, J. van Schooten and J.G. Th. Overbeek, *J. Colloid Sci.*, **8**, 72 (1953).
44. F.S. Chan, J. Blachford, and D.A.I. Goring, *J. Colloid and Interface Sci.*, **22**, 378 (1966).
45. J. Stone-Masui and A. Waltillon, *J. Colloid and Interface Sci.*, 28 (1968).
46. B.K. Kim and Y.M. Lee, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, **A29**(12), 1207 (1992).
47. B.K. Kim and T.K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 393 (1991).
48. T.K. Kim and B.K. Kim, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 889 (1991).
49. C.K. Kim, B.K. Kim, and H.M. Jeong, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 895 (1991).
50. Y.M. Lee, T.K. Kim, and B.K. Kim, *Polymer International*, **28**, 157 (1991).
51. M.E. Woods and I.M. Krieger, *J. Colloid and Interface Sci.*, **34**, 91 (1970).
52. E.J. Schaller and A.E. Humphrey, *J. Colloid and Interface Sci.*, **22**, 573 (1966).
53. J.D. Dorman, *J. Oil Chem. Assoc.*, **59**, 115 (1976).
54. S. Wu, *J. Appl. Polymer Sci.*, **22**, 2783 (1978).
55. T. Matsuda, *J. Oil Chem. Assoc.*, **51**, 658 (1979).

저자약력**김병규**

- 1973 부산대학교 고분자공학과(공학사)
1975 부산대학교 화공과(공학석사)
1981 Ohio University(공학석사)
1984 Virginia Polytechnic Institute and State University(공학박사)
1978~1988 울산대학교 화공과 전임강사, 조교수,
부교수
1988~현재 부산대학교 고분자공학과 부교수, 교수