

코팅 도막의 결함과 방지 대책(4)

原崎 勇次/일본 原崎總合 Consultant 소장

이 글은 일본의 기술사·경영사·공학박사로써 종합 컨설턴트회사를 운영하고 있는 原崎 勇次 씨가 한국포장기술연구소(소장 김영호)가 주최해 연 코팅 관련 세미나에서 발표한 내용으로 우리말로 옮겨 분재하고 있다.

목차

- 1. 결함의 기본 원리 (Basic Principle of Defect)
 - 1-1 동력과 표면장력 (Gravity & Surface Tension)
 - 1-2 레올로지 (Rheology)
 - 1-3 용매의 용해성과 증발 (Solubility and Evaporation of Solvent)
 - 1-4 용매 (Solvent)
- 2. 코팅 방식에 따른 결함과 방지 대책
 - 2-1 에어 독터 코터 (Air Doctor Coater)
 - 2-2 블레이드 코터 (Blade Coater)
 - 2-3 로드 코터 (Rod Coater)
 - 2-4 나이프 코터 (Knife Coater)
 - 2-5 정회전 롤 코터 (Direct Roll Coater)
 - 2-6 리버스 롤 코터 (Reverse Roll Coater)
 - 2-7 그라비아 코터
 - 2-8 커튼 코터 (Curtain Coater)
 - 2-9 압출 코팅
 - 2-10 기타 방식
 - 2-11 도료의 레벨링 (Levelling)
- 3. 코팅 직후 공정에 있어서의 결함과 방지 대책
 - 3-1 유자 껍질 (Orange Peel)
 - 3-2 도포 반발 (Cissing) 과 오무라듬 (Cratering)
 - 3-3 발포 (Foaming)
 - 3-4 시딩 (Seeding)
 - 3-5 색 불균일 (Colour Ununiformity)
 - 3-6 도포의 처짐 (혹은 도포 흐름, Sagging)
- 4. 건조 공정의 결함 방지 대책
 - 4-1 핀홀 (Pinhole)
 - 4-2 백화 (Blushing)
 - 4-3 광택 소실 (Frost Mat)
 - 4-4 링클 (Wrinkle)
 - 4-5 경화 불량 (Insufficiency of Cure)
 - 4-6 용매 기포 (Solvent Popping)
 - 4-7 가스 체크 (Gas Checking)
 - 4-8 산단부의 과도포 (Fat Edge), 프레이밍 (Framing)
- 5. 노화(Aging)후에 있어서의 결함과 방지 대책
 - 5-1 도포 불량 (Insufficiency of Adhesion)
 - 5-2 균열 (Crack)
 - 5-3 초깁 (Chalking)
 - 5-4 블리스터 (부풀어 오름, Blistering)
 - 5-5 변색 (Discolouration)
 - 5-6 부식 (Corrosion)
- 6. 도막의 결함과 그것들의 상호 연결 (Interconnection)
 - 6-1 레올로지
 - 6-2 표면장력

3. 코팅 직후 공정에서의 결함과 방지 대책

3.1 유자껍질(Orange Peel)

이것은 도장 피막이 평활한 도장으로 되지 않고 마치 유자껍질과 같이 외관이 도돌도돌하게 된 것을 말한다.

경험에 비추어 볼 때 그 원인과 대책은 다음과 같다. 유자껍질과 도포의 처짐을 현상적으로 볼 때 반대라고는 생각할 수 없으나, 원인은 [표1]과 같이 반대이다.

<원인>

▲초벌 바름(Under coat)층에 실리콘유를 사용한 경우에는 유자껍질처럼 되기 쉽다.

▲스프레이의 토출량이 부족할 때

▲분무압이 높을 때

▲스프레이 건과 피도장물과의 거리가 너무 떨어져 있을 때

▲점도가 높다.

▲요변성(Thixotropy) 또는 광택 제거제가 많은 코팅제

▲겔화가 시작된 코팅제

▲기온이 높다.

▲초벌 바름(Under coat)층이 정벌 바름(Top coat)층에 용해될 때

▲경화제를 너무 많이 또는 적게 첨가했을 때

<대책>

▲적당한 코팅제의 점도로 얇게 한다.

▲정전효과, 도포성이 좋은 거리를 두어 스프레이한다.

▲건조가 느린 용제의 혼합비를 늘린다. 풍속을 1m/s 이하로 한다.

▲스프레이의 분무압을 올린다.

▲한번에 두껍게 칠하지 않는다.

[표1] 유자껍질·처짐코팅공정에서 그 원인

원인	유자껍질	처짐
용제 증발	빠를 때	늦을 때
코팅제의 전도	높을 때	낮을 때
막 두께	얇을 때	두꺼울 때
건조온도	높을 때	낮을 때
코팅속도	빠를 때	늦을 때

<대류 셀>

유자껍질의 과학적인 주요 원인은 대류 셀이다.

(1) 온도 대류

이것은 부력과 표면장력 두 종류로 나눌 수 있다.

부력 : L. Rayleigh는 도장 피막의 위쪽보다도 아래쪽의 온도가 높아져 있는 Newtonian 액체의 피막중에서 밀도의 상태는 열전도식 및 부력과 Navier-Stokes식에 의해 생기는 유동과의 관계로 표현할 수 있다고 생각하였다. Rayleigh 수 R은 다음과 같이 표현된다.

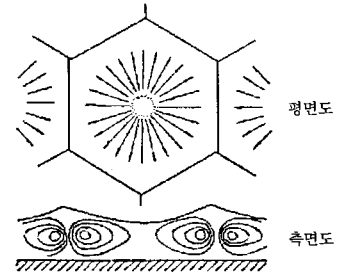
$$R = \frac{g\alpha\beta d^4}{\nu\kappa} \dots\dots\dots (39)$$

(g : 중력, α : 열팽창계수, β : 조용한 피막을 통과하는 온도 구배, d : 피막 두께, ν : 운동 점도, κ : 열확산성(온도 전도율))

임계 Rayleigh수의 계산치는 320 ~ 1700의 범위에서 이 값은 얇은 피막에서 실제로 찾아볼 수 있는 값보다 훨씬 크다. 더욱이 중력으로 생긴 대류 셀의 표면은凸형으로 육각형인凹형 셀과 모순된다. 사실 박막(薄膜)의 대류 셀은 중력이 없는 상태에서凹형의 표면을 갖는다.

표면장력 : 표면장력에 의해 추진된 대류 셀은 위에서 말한 관찰을 설명할 수 있을 것이다. 부분적으로 존

재하는 표면장력 구배가 표면 유동에 의해 고르게 되면 보다 깊은 층이 보다 낮은 표면장력의 스폿(spot)에서 그 표면으로 된다. 만일 이 층의 표면장력이 그 주변 영역의 표면장력보다도 낮으면 표면의 유동은 계속될 것이다. 이 물질 수송은 불균일한 표면 윤곽으로 이끌어지고, 또 레벨링 효과는 피막의 안쪽에서 복귀 유동을 일으킬 것이다. 이것을 [그림1]에서 나타낸다.



[그림 1] 소용돌이 세포와 대류

Pearson은 온도에 직선적으로 의존하는 밀도 대신 표면장력을 생각하고, 그 이외에는 Rayleigh와 같은 문제를 분석하였다. 지지체에 대해서는 열이동, 일정한 온도 및 일정한 열유량에 대해 두 가지의 한계를 생각하고, 표면에 대한 온도는 유체의 열전도계수와 주변에 미치는 열전도에 의해 주어진다. 지지체에 있어서 속도는 제로이고, 표면에 있어서는 지지체에 평행하여야 할 유동에 한정하고 있다.

Thompson 또는 Marangoni 수 NTH는 다음과 같은 관계로 정의된다.

$$N_{TH} = \frac{\sigma\beta d^2}{\rho\nu\kappa} \dots\dots\dots (39)$$

(σ : 표면장력의 열적 변화계수(= σ_T / σ), β : 非점동 도장피막을 통과하는 온도구배(윗면과 아랫면의 온

도차/도장 피막의 두께), d:도장 피막의 두께, ρ :밀도, ν :운동 점도, κ :온도 전도율(=열전도율/(밀도×정압비열))

Thompson 수의 한계치 $N_{TH,C}$ 는 지지체가 일정한 온도인 경우에만 다음 식으로 표시된다.

$$N_{TH,C} = \frac{8\alpha (\alpha \cosh\alpha + L \sinh\alpha) (\alpha - \sinh\alpha \cosh\alpha)}{\alpha^3 \cosh\alpha - \sinh^2\alpha} \dots (40)$$

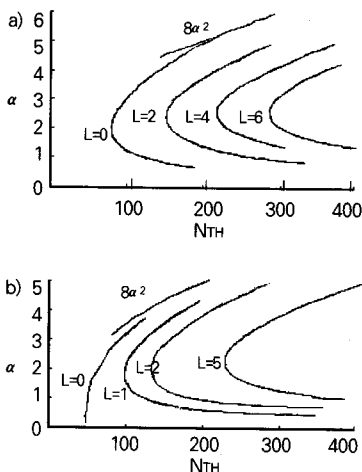
열유량이 일정한 경우에는 다음 식으로 표현된다.

$$N_{TH,C} = \frac{8\alpha (\alpha \sinh\alpha + L \cosh\alpha) (\alpha - \sinh\alpha \cosh\alpha)}{\alpha^3 \sinh\alpha - \alpha^2 \cosh\alpha + 2\alpha \sinh\alpha - \sinh^2\alpha \cosh\alpha} \dots (41)$$

여기서 $L=qd/k$

K:도장 피막의 열전도율, q:주변에 미치는 열전도, α :셀의 주기 구조(파장의 역수)에 관계하는 파라미터

임계 한계는 셀의 크기와 더불어 변화하는데, Thompson수가 어떤 셀의 크기일지라도 최소치를 넘었을 때에는 결함이 발생한다. Thompson수의 임계치를 α 및 L의 함수로 하여 (그림2)에 나타낸다. 또 한계치 이하



(그림2) 여러가지 셀의 크기에 대해 안정 한계를 나타내는 곡선
(a) 중성 안정 곡선, 지지체의 온도 일정
(b) 중성 안정 곡선, 지지체의 열유량 일정

에서는 안정된 유동이 전혀 일어나지 않는 한계가 있다.

부력과 표면장력:대류를 일으키는 부력과 표면장력의 상대적 중요성을 비교하는데, Pearson은 이론적으로 결정된 임계 Rayleigh 수와 임계 Thompson수에 의해 주어지는 임계 도장 피막의 두께를 비교하였다. 즉,

$$d = \left(\frac{1108\nu\kappa}{g\lambda\beta} \right)^{1/4} \dots \dots \dots (\text{부력})$$

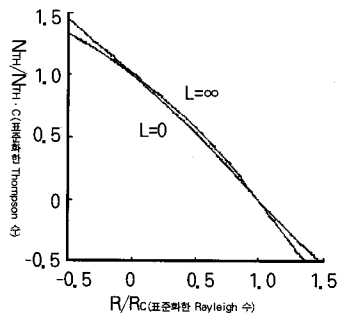
$$d = \left(\frac{80\rho\nu\kappa}{\sigma\beta} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (\text{표면장력})$$

그렇게 하면 양쪽의 현상이 결합을 일으키는 도장 피막의 두께 dc 는,

$$dc = \left(\frac{\sigma}{\rho g \lambda} \cdot \frac{1108}{80} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (\text{표면장력})$$

이 값은 대부분의 조건 하에서 수 mm의 단위로 될 것이다. 따라서 Pearson은 1mm이하의 액체층에 있는 결합은 표면장력으로 인해 일어나는 것으로 결론을 내렸다.

Nield에 의하면 Rayleigh 수와 Thompson수의 임계치 사이의 연결은 (그림3)과 같다. 이 그림은 안정성의 한계가 일반적으로 두 가지의 메커니즘을 조합한 것에 의존함을 나타내고 있다. 도장 피막의 두께가 얇



(그림3) 안정성 그림
한계 안정성에 대한 Thompson 수와 Rayleigh 수의 작도(좌표축상의 단위 절편을 얻을 수 있게 표준화함), L=0, L=infinity는 각각 절연성, 도전성 자유 표면 곡선 아래에 있는 점은 안정된 상태를 나타낸다.

을 때, 부력으로부터의 기여는 Pearson의 설명에 따라 그 중요성은 작다.

(2) 증발 대류

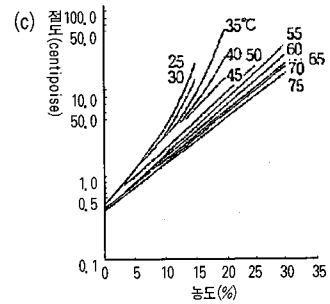
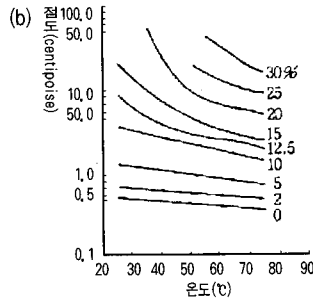
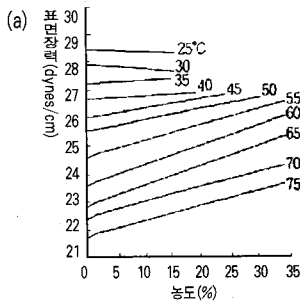
도장 피막의 안정성을 지금까지는 온도 구배에 의해서만 논의해 왔다. 그러나 휘발물을 함유하는 도료의 건조는 증발로 인한 질량과 열의 이동 양쪽에도 관계된다.

그러나 Pearson에 의하면 Thompson 수는 농도와 마찬가지로 온도의 함수로서 표면장력을 생각할 것, 그리고 도장 피막을 통과하는 온도 구배와 농도 구배 양쪽을 생각함으로써 이 경우의 안정성에 더욱 도움이 될 것이라고 한다.

셀의 표면을 따라 유동하는 물질로부터의 증발은 표면장력 구배를 유지하기 위한 보조 역할을 한다. 만일 점도 ν 가 농도의 함수로 간주되면 도장 피막의 건조에 대한 동적 그림을 얻을 수 있다.

Anand 일행은 용제의 농도와 온도를 함수로 하여 수지 용제의 표면장력과 점도를 측정함으로써 사란(Saran) 용액의 건조 도장 피막에 대한 안정성을 건조하는 중인 Thompson수의 변화와 비교하였다. 이것을 (그림4)에 나타낸다.

이 경우에 도포한 직후와 도장 피막이 고화(固化)되기 직전에 다시 대류 셀이 생겼다. (그림4)에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다. 맨처음의 유동은 급속 냉각으로 인한 온도 저하 때문에 도장 피막 표면의 표면장력이 변화된 것에 기인하고 있다. 이 대류 셀은 용매의 증발로 인해 농도가 증가하기 때문에 도장 피막의 점도가 증가하였을 때 갑자기 사라진다. 고화 직전에 일어나는 제2의 유동은 도장 피



(그림4) 사란 용액의 농도와 온도에 의한 점도와 표면장력의 변화

용제 : MEK 65%, 톨루엔 35%

(a) 사란 용액의 표면장력 대 온도 작도(온도를 파라미터로) (b) 사란 용액의 점도 대 온도 작도(농도를 파라미터로)

(c) 사란 용액의 점도 대 농도 작도(온도를 파라미터로)

막의 안쪽이 아직 점성 액체임에도 불구하고 표면 상부는 거의 고체이기 때문이다. 그래서 상부의 표면장력은 도장 피막 내부보다도 훨씬 높다. 이것이 대류 셀을 일으킨다.

증발 이외의 다른 메커니즘으로 건조가 일어나는 코팅계에서 대류 셀이 생기는 것은 표면장력 구배 때문일 것이다.

(3) 계면활성제

표면에 특별한 친화성을 갖는 성분이 유체 중에 존재하면 Maragoni 효과에 의한 대류 셀의 발생에 영향을 준다. 국부적인 난류가 표면의 유동을 일으킬 때, 계면활성제는 유동과 더불어 운반된다. 이것은 새로운 표면에서 계면활성제의 농도를 저하시켜 (그림5)에서 나타내는 바와 같이 유동에 대립하는 표면장력 구배를 일으킨다.

여기서 문제가 되는 표면 활성은 탄젠트 성분 뿐이다. 표면 활성은 Newtonian으로 간주된다. 표면 탄성은 표면상의 계면활성제가 균일한 농도를 얻는 경향이 있기 때문이다. 따라서 표면장력은 온도와 계면활성제의 농도 Γ 의 양쪽 함수로 표현된다.

예를 들어 계면활성제가 유체에

불용성이고 일부에만 있는 표면 농도는 원래 균일한 농도, 표면의 유동 및 균일한 농도를 향한 계면활성제의 확산만의 함수에서 일어난다고 가정한다.

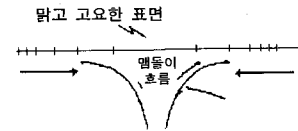
그렇게 하면 임계 Thompson수에 영향을 주는 추가 파라미터는 다음 두 가지이다.

$$N_{vi} = \nu_s / \nu_d \dots \dots \dots \text{표면점성수}$$

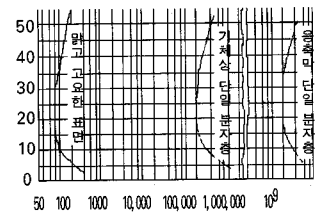
$$N_{el} = \frac{\Gamma_0}{D_s} d \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma_0} \right) \dots \dots \dots \text{표면탄성수}$$

(ν_s, ν_d : 각각 표면 점성, 벌크(Bulk)의 점성, D_s : 계면활성제의 확산계수, Γ_0 : 원래의 표면 농도)

등온(等溫) 지지체에서의 한계 안정성을 계면활성제가 없는 표면(청정 표면)에 대한 풀이와 더불어 (그림6)에 나타낸다. 기체 형상의 단층에서 Thompson수의 임계치는 청정한 표면과 비교하여 10^3 이나 증가하며 뾰뾰히 충전된 층에서는 10^7 이나 증가한다. 이것은 $0.72^\circ\text{C}/\text{cm}$ 의 안정성 한계가 기체 형상의 단층에서는 $180^\circ\text{C}/\text{cm}$ 로 증가하고, 뾰뾰히 충전된 층에서는 모두 제거될 정도로 커짐을 의미한다. 안정성 한계의 변화는 양($\alpha^2 N_{vi} + N_{el}$) 때문으로, 이 경우에는 탄성항(項)이 지배하고 있는데 아주



(그림5) 계면활성제 피막의 역확장 압력에 대립하는 표면에 새로운 액체를 나르는 뾰뾰히 흐름



(그림6) 여러가지 셀의 크기 및 각기 다른 계면활성제 함유량에 의한 안정성의 한계를 나타내는 곡선(등온 하부)

얇은 도장 피막에서는 점성항이 탄성항에 필적한다.

(4) 도장 피막중의 대류 셀

도장 피막이 고화될 때까지 지속되는 어떤 안정된 대류도 도장 피막을 교란시킨다. 안료첨가계일 경우에는 도장 피막중의 안료 분포가 불균일하여 내구성과 마찬가지로 광학적 품질로 악화된다.

총괄적으로 말한다면, 휘발물을 함유하는 도장 피막중에 대류 셀이 발생하는 것은 주로 표면장력에 의해

일어나므로 가능하다면 중력에 의한 지지를 받는다. 표면장력으로 추진되는 대류 셀은 식(39)에서 나타내는 Thompson수가 임계치를 넘었을 때 일어난다.

표면장력의 온도의존성 σ , 밀도 ρ , 열확산성 κ 는 주어진 제품 배합의 변화에 따라 그렇게 크게는 변화하지 않는다. 도장 피막의 두께 d 는 실용상 주어지기 때문에 달라지지 않는다. 따라서 온도 구배 β , 점성 ν 가 Thompson수에 영향을 주는 유일한 수단이다. 증발이 더딘 용제와 증발 열이 낮은 용제를 이용하면 점성은 증가하고 온도구배는 감소함에 틀림없다.

Thompson수란 표면장력의 온도 감도를 말한다. 도장 피막의 유체 기간 중 최종 단계에서는 도장 피막중에 농도 구배가 존재할지도 모르는데, 이것은 도장 피막을 횡단하는 표면장력에 영향을 준다. 이 점에서 Thompson 수 중의 구배와 표면장력은 온도를 대신하여 농도의 함수로 간주될 수 있다. 폴리머와 휘발물의 표면장력을 가능한 한 서로 가깝게 함으로써 표면장력에 미치는 농도의 영향은 최소가 될 수도 있다.

대류 셀을 일으키는 Thompson수의 임계치는 코팅계에 대해 정량적으로 결정할 수 없다. 그것은 건조중의 열 및 질량의 이동이 복잡하기 때문이고, 더욱이 식에서는 가정을 단순화하고 있기 때문이다. 끝으로 Thompson수의 임계치는 표면상의 계면활성제 때문에 Thompson 수 자체의 감소보다도 훨씬 강한 정도로 표면 탄성에 의한 영향을 받을 수 있다. 사실 대류 셀은 계(系)에다 실리코뉴와 같은 계면활성제를 첨가하여

임계한계치를 늘림으로써만이 코팅계로부터 제거된다.

3.2 반발(Cissing)과 오무라듬(Cratering)

'Cissing'이란 코팅제를 바르고 나서 코팅제가 곁돌아 지지체에 먹히지 않게 되어 도장 피막에 점 형태로 불연속 부분이 생기는 것을 말한다. 일반적으로 지지체 표면과 코팅제와의 사이에 표면장력의 불균등 등으로 인해 일어난다. 경험에 비추어 말하면 Cissing의 원인과 대책은 다음과 같다.

<원인>

▲ 지지체에 기름, 물, 왁스, 먼지 등의 오염물 부착

▲ 지지체에 이형제(스테아린산계, 실리코뉴계) 등이 부착

▲ 주변에 떠돌던 오염물질 혼입

▲ 코팅제에 물, 기름 등이 혼입

▲ 코팅제 중에 있는 실리코뉴 등의 첨가제가 분리되거나 응집됨

▲ 건조가 느리고 분자량이 높은 코팅제일수록 Cissing 현상을 일으키기 쉽다.

▲ 분산·습윤제로서 용제형 실리코뉴계의 것을 수성 코팅제로 이용하였을 때

<대책>

▲ 오염물질 제거

▲ 코팅실내 청소

▲ 지지체의 표면처리를 충분히 한다.

▲ 첨가제로 코팅제의 표면장력을 내리고 습성(Wetting Property)을 좋게 한다.

또 'Crater'란 도장 피막면에 생기는 분화구 모양으로 움푹 패인 것을 말한다. Cissing에 비해 도장 피막면에만 발생하는 것으로 그 크기가 작다.

경험에 비추어 Crater의 발생 원인과 대책은 다음과 같다.

<원인>

▲ 압축기의 수분, 기름이나 코팅실내에서 종류가 다른 코팅제의 먼지가 부착

▲ 코팅할 때 공기가 도장 피막 안으로 휘말려 들어가 그것이 거품으로 되어 도장 피막면으로 솟아나올 때 발생한다.

Cissing, Crater의 발생 조건을 [표2]에 나타낸다. 이 표에서 알 수 있듯이 티끌, 온도, 습도가 큰 영향을 미치고 있다. Cissing, Crater를 상세하게 관찰하면 중심 부근에 핵이 있는 유핵형과 핵이 없는 무핵형으로 나눌 수 있다. 유핵형의 원인은 압축기의 공기 오염(유분, 수분), 티끌, 코팅제 Mist 등의 이물질이 반드시 개재해 있다. 그리고 무핵형은 실리코뉴가 주원인이다.

<대책>

▲ 압축기에서 물을 뺀다.

▲ 코팅실내를 청소한다.

[표2] 시성·크레이터의 발생조건

온도	높으면 발생(82%)	계 질	어름(38%)~봄(27%)에 발생, 계절에 관계없음(2%)
습도	" (92%)	코팅작업시	아침(42%), 관계없음(50%)
먼지	많으면 발생(100%)	막두께	두껍게 칠하면 발생(56%)
세트시간	길면 발생(55%)	도막형성단계	세팅중(53%)
코팅방법	스프레이 코팅이 가장 많이 발생(86%)	기타	스프레이미스트(45%) 콤프레서 유분(48%)

()안의 %는 응답수에 대한 %의 값을 나타낸다.

▲ 코팅장치를 청소한다.

▲ 단면에 필요 이상으로 두껍게 칠하지 않는다.

일반적으로 겹도는 현상, 움푹 패이는 현상, 거품 파괴를 충칭하여 크레이터라고 말하는 경우가 많다.

크레이터가 생기는 주된 과학적 원인은 주변 표면 영역의 표면장력에 비해 낮은 표면장력을 갖는 표면에 반점이 생성된다는 점이다. 만일 표면장력 구배가 유동을 일으키기에 아주 크다면 크레이터가 형성된다. 크레이터는 건조에 따르는 점도 증가에 의존하여 그 후 평탄해지든가 또는 고체 도장 피막 안에 남든가 한다.

표면 장력 구배에 의해 일어나는 크레이터에 대해 상세히 설명한다. 표면장력 구배는 주위에서 오는 난류 때문에 혹은 도장 피막내의 표면장력이 낮은 물질 때문에 일어난다.

(1) 환경중의 액적(液滴)과 입자

만일 환경중에 유체의 도장 피막보다도 낮은 표면장력을 갖는 액적 또는 입자가 있다면 도장 피막의 벌크가 표면층과 더불어 움직일 때 크레이터를 형성한다.

크레이터가 형성되는 속도는 빠른 프로세스에서 0.65m/sec이다. [그림 7]에서는 도장 피막 위에 실리콘유와 작은 액적을 주입기(Syringe)를 이용하여 떨어뜨려서 크레이터를 생성시킨 경우를 나타낸다. 이때 크레이터는 지지체에 이르지 못하고, 처음 몇 초 동안에 매우 빠른 속도로 크레이터를 생성시키는 것을 나타낸다. 크레이터 면적이 증가하면 속도는 감소되고 크레이터가 확실히 보이는 선단부가 마참내는 움직이는 것을 중단한다. 하지만 도장 피막의 두께는 계속해서 변화되고 크레이터의 선단부는 더욱 명확

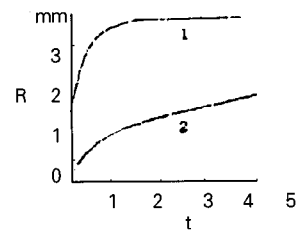
해진다. 끝에 가서는 크레이터의 안쪽에 있는 물질을 중앙쪽으로 옮겨 [그림 8]에서 나타내는 것과 같은 마지막 윤곽을 얻을 수 있다.

표면상의 고체 입자는 도료에 젖지 않든가, 혹은 표면장력에 의존하여 입자가 도료를 먹지 않든가 어느 한 쪽일 것이다. 젖을 경우 입자는 도장 피막에서 사라질지도 모르고, 혹은 도료는 입자 위에서 움직이는 경향이 있을지도 모른다. 그것은 입자의 크기에 의존한다. 만일 도료가 입자에 먹히지 않으면 크레이터가 입자의 주위에 형성될지도 모른다. 만일 입자가 유동성이 있는 표면활성 물질을 함유하고 있으면 조합 효과가 기대된다. [그림 9]에서는 계면활성제의 함유량을 바꾼 도장 피막에 메틸 실리콘으로 피복한 작은 유리 구슬이 끼치는 영향을 나타낸다. 즉 계면활성제 없이, 또는 피복한 작은 유리 구슬을 도장 피막 위에 두고 경화되기 전후(前後)로 여러 시간에 걸쳐 생긴 크레이터의 직경을 나타낸다. 이들 곡선은 코팅제와 불순물 사이에 끼치는 표면장력 차이의 영향을 나타내어 코팅한 후의 시간 길이가 크레이터를 형성하는 데 얼마나 중요한가 하는 점도 나타내고 있다. 이 경우 크레이터의 최대 직경은 700~800poise의 점도로 얻어졌다.

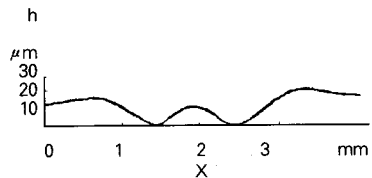
(2) 도료 중의 낮은 표면장력 성분

유동성 표면에 표면활성물질 액적이 환경으로부터 그 표면에 도달하거나 도장 피막의 안쪽에서부터 그 표면에 도달하더라도 같은 것이다. 만일 도료가 코팅제에 불용성 표면활성물질을 포함하거나 혹은 용해성을 초과한 농도로 포함되어 있으면 표면활성물질은 코팅제 중에 미셀

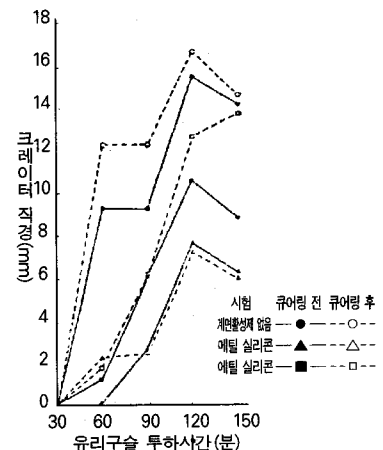
(Micell)이 액적으로서 존재한다. 만일 많은 액적이 도료의 표면에 이르면 대류 셀과 닮은 표면의 외관을 얻을 수 있을지도 모른다. 전형적인 예로서 산경화 요소/알키드 코팅제에



(그림 7) 시간 t에 의한 크레이터 반경의 증가
R: 크레이터의 중심에서 선단부까지의 평균 거리
확산되는 물질: 실리콘유 NM1-50
1. 글리세롤+25%물, 도막 두께=500 μ
2. 알키드 아미노 수지 와니스, 도막 두께=110 μ



(그림 8) 도막에 구진이 있는(여드름 모양의) 실리콘유 크레이터의 윤곽(Perthograph) (백색 알키드 아미노 수지 에 나델)



(그림 9) 백색 알키드/부틸화 멜라민 도료에 대한 크레이터 시험

0.01%의 실리코유를 첨가한 막 두께가 100 μ 일 경우에는 형성된 크레이터와 영속하는 크레이터의 비는 2000 : 1인 것으로 밝혀져 있다.

佐藤 일행은 도장 피막중의 크레이터화에 대해 색별(色別) 방지용으로 첨가한 실리코유의 영향으로서 다음과 같은 결과를 얻었다.

▲실리코유를 용해도 이상의 양으로 함유하는 코팅제가 사용된 모든 경우에 크레이터를 일으킨다.

▲실리코유의 입자 반경이 코팅제의 본성 및 도장 피막 두께에 의존하여 결정된 임계치를 초과한 모든 경우에 예외없이 크레이터를 일으킨다.

▲코팅제를 교반하면 실리코유 입자를 생성하는 데 추진력을 준다.

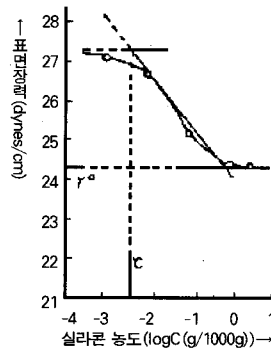
이러한 결과로 볼 때, 코팅제에 첨가된 실리코유는 완전히 용해시켜야 할 것이고, 만일 그렇지 않으면 도장 피막내에 크레이터가 생기는 원인이 된다.

실리코유~왁스계를 대상으로 하여 실시한 표면활성의 연구 결과를 총괄하면 다음과 같다.

▲이 계중에서 실리코유의 거동은 수용액 중에서 계면활성제의 거동과 아주 닮아 있다. 왁스 용액에 첨가된 실리코유의 농도에 대한 계의 표면장력 작도는 (그림10)과 같이 S자형을 그려 실리코유의 농도가 증가함에 따라 맨처음에는 표면장력이 감소하다가 갑자기 저하되는 영역을 통과하고 나서 점차 평형치에 가까워진다.

▲왁스 용액중에 있는 실리코유의 표면활성은 분자량의 증가와 더불어, 혹은 표면장력과 용해성의 감소와 더불어 커진다.

이러한 배경에서 소포제(消泡劑)의 특성을 고려하면 도장 피막에 크



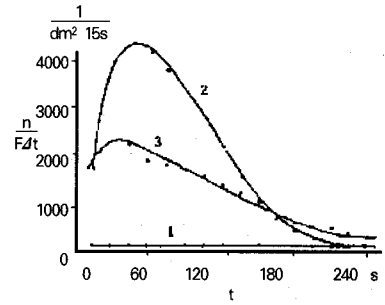
(그림10) 알키드 수지와 실리코유 키실렌 용액의 표면장력
수지농도 : 300wt% 실리코유 : KF69 측정온도 : 20℃

레이터를 넣는 첨가제에 응용할 수 있을 것이다. 사실 액적의 크기는 부탄올 중에 있는 실리코유에서는 3~5 μ 이고 최대 11 μ 이다.

중력의 영향은 부탄올 중에 있는 실리코유에서는 (그림11)과 같이 된다. 도장 피막을 아래로 향한 때에는 매우 현저한 크레이터화를 볼 수 있고, 위로 향한 때에는 크레이터화를 볼 수 없다. 이것은 실리콘 성분의 밀도가 벌크의 도장 피막 밀도에 비해 큰 것과 일치한다. 수직으로 한 도장 피막 중의 크레이터화는 도포 처짐이 생겼을 때에 도장 피막의 보다 깊은 층에 의해 표면이 형성된다는 사실 때문이다.

요소/알키드 래커에서는 위로 향한 도장 피막에서도(중력이 표면의 액적 운동에 길항하였을 때) 크레이터화가 일어난다.

증발이 포함되었을 때 획득한 순위(Ranking)는 증발없이 얻은 순위와 전혀 같지 않다. 이것은 다른 계에서는 액적 크기의 분포가 달라지기 때문이다. 래커를 얇게 할수록 영구



(그림11) 0.1%의 실리코유 NM1-200을 함유하는 부탄올을 코팅한 후, 크레이터화의 강도
1 : 도막을 위로 향한, 2 : 도막을 아래로 향한, 3 : 도막을 수직으로

적인 크레이터의 수가 증가하는 것이 발견된다. 이것은 점도가 낮아지기 때문에 표면에 이르는 액적의 확률이 커지는 것으로서 주로 설명된다. 하지만 크레이터가 비교적 높은 점도로 형성되었을 때에는 영구적 크레이터의 수에 영향을 주지 않는다.

설명을 한 가지 더 한다면 막 두께가 건조와 더불어 감소하면 임계 기간 중에 표면에 이르는 액적의 수가 증가하는 점이다. 막 두께 자체의 중요성은 별로 크지 않다. 막 두께가 증가함에 따라 크레이터의 수가 감소되는 경향은 조금 있으나 이것은 영구적 크레이터가 형성되기 전에 도장 피막중의 계면활성제와 표면이 평형에 이를 때까지 긴 시간을 요하는 것과 관계가 있다.

Babel은 크레이터화의 원인으로서는 수지중의 불균일성을 들고 있다. 도장 피막 내에 있는 얼마간의 폴리머 요소가 주변의 수지보다도 중합도가 높을 때, 고(高)중합도 폴리머는 주변의 도장 피막보다도 용매를 오래 잔류하고 있을 수도 있다. 만일 이러

한 요소가 도장 피막 표면에 이르면 표면장력 구배로 인해 크레이터가 생긴다. 이러한 결함은 경화제가 균일하게 분산되지 않았던 2성분의 도장 피막 중에서 가장 잘 생긴다.

전자현미경으로 찍은 사진에서 볼 때, 일반적으로 크레이터의 중심은 도장 피막보다도 많이 배열되어 보다 뾰뾰하게 충전된 소중합체(Oligomer)로 이루어진다. 따라서 크레이터는 보다 촘촘히 충전된 체적이 감소하는 것에서 유래한다. 크레이터화는 도장 피막의 나머지 부분보다도 결정 세그먼트가 보다 낮은 표면장력을 갖기 때문이다.

크레이터화의 원인은 여러 가지이고 그 외관은 본질적으로 변할 수도 있다. 그것을 (그림12)에서 나타낸다. 같은 원인으로 형성된 크레이터 일지라도 매우 다르게 보일 수 있다.

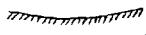

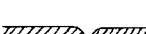
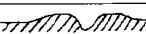

크레이터화가 제어될 수 없는 원인에 의한 경우일 때는, 주어진 제품 중에서 크레이터화의 정도는 건조 중에 있는 도장 피막의 표면장력과 점성에 의존한다. 이들 요인을 크레이터화의 경향에 관련짓기란 그리 쉬운 일이 아니다.

건조 중인 표면장력은 최종적으로 표면온도에 의존한다. 도장 피막이 크레이터화되기 쉬운 정도의 전모는 (그림4)에서 나타낸 바와 같이 농도와 온도의 함수로서의 표면장력과 점성을 포함할 것이다. 그러나 코팅제가 표면활성물질을 포함할 때에는 이것이 주로 표면장력을 결정하여 용제 농도의 변화에 약간의 영향을 남길 것이다.

3.3 발포(Foaming)

발포란 코팅 후 도장 피막면에 거

(그림12) 크레이터의 외관과 크레이터화의 원인

외 관	크 기	가능한 원인
	10·100 μ m	도막에 불용성인 표면활성 물질 (실리콘)
	1·10 μ m	표면장력이 낮은 고체 오염 물질 예를들면 잔류용제가 있는 결착제의 겔 입자
		표면 활성물질이 보다 큰 액적 또는 물의 액적
	0.1mm	오염된 지지체
		거품

품이 남아 건조된 도장 피막에서도 거품의 흔적이 사라지지 않는 상태를 말한다. 발포의 경험적 요인과 대책은 다음과 같다.

〈원인〉

▲ 지지체의 흡수율이 높다.

▲ 초벌바름용제 중에 CaCO₃ 등의 알칼리성 물질이 포함되어 있으면 경화제의 산과 반응하여 가스가 발생하고, 이 가스가 건조 과정에서 탈출할 때 발포한다.

▲ 지지체가 극단적으로 고온이 되었을 때

〈대책〉

증발이 더딘 용제를 선택하여 코팅제 점도를 낮은 듯하게 조제해서 막 두께를 얇게 하여 횡수(2~3회)를 늘려 칠한다(이것은 주로 고온시의 발포 방지책이다).

도막 내의 거품에 대해 좀더 생각해 보기로 하자. 그 원인을 크게 나누면 다음과 같이 3가지가 된다.

▲ 적용을 하기 전에 코팅제에 있는 거품

▲ 적용 방법에서 생기는 거품

▲ 도막을 건조하는 중에 형성되는

거품

코팅하기 전에 코팅제에서 생기는 거품: 거품은 코팅제를 교반하기 때문에 생기는 일이 많다. 또 커튼 코터나 에어 독터 코터와 같이 과잉된 코팅제를 회수할 때 거품이 코팅제에 들어가는 일이 많다.

무기 분사(Airless Spray)에서는 공기의 용해성이 펌프의 고압(~150atm)으로 인해 상당히 증가한다. 코팅제가 노즐을 통과하는 동안에 압력이 감소되면 코팅제는 공기로 과포화 상태가 된다. 그렇게 되면 그 공기는 스프레이 액적(液滴)의 안쪽, 혹은 도포된 도료 중에서 방출되어 거품이 되기도 한다. 그런데 이 현상은 노즐을 통과하는 도료 중의 공동 현상(Cavitation)이나, 혹은 액적의 속도 때문에 '낙하산'의 형태로 액적이 변형되고 나서 공기가 있는 체적을 신고 덮치는 현상이라고 종종 잘못 설명되는 일이 있다.

액체의 공동 현상은 대기압보다도 낮기 때문에 무기 분사에서는 일어나지 않는다. 낙하산 현상에서 진동에 의한 기액(氣液)의 비율은 스프레이

의 경우보다도 훨씬 큰 Reynolds수 와 관계가 있다.

관용 스프레이에서 코팅제 중의 거품은 코팅제가 분무되었을 때 개방되고, 그 결과 거품을 도막 내로 옮겨 놓지는 않는다.

공기가 들어가는 것을 피하는 수단 으로서는, ▲코팅제 안으로 들어가는 공기의 양이 최소가 되도록 기계장치를 설계한다. ▲적용하기 전에 코팅제에서 가능한 한 많은 공기를 뺀다. 이것은 도포하기 전에 코팅제를 가능한 한 오래 방치하거나 코팅제를 낮은 점도로 하거나 코팅제의 체적당 표면적을 크게 함으로써 실현된다. 이와 같은 수단에는 제한이 있을 것이나, 문제의 대부분은 교반을 조심성 있게 하면 간단히 피할 수 있다.

적용하는 중에 형성되는 거품: 공기 거품은 지지체의 먼지 또는 다공성 때문에 도막 밑에 빈터로서 생성될 수 있다. 지지체의 구멍 안에 있는 공기는 습한 조건이나 가열 때문에 도막 내에서 가압되지 않는다면 마이너스 효과는 전혀 주지 않는다.

솔질이나 롤러 코팅에서는 도료가 솔 또는 롤러를 통해 도막의 표면상에 얇은 막으로 묻게 칠해지면 도막 표면상에 거품이 형성될 수도 있다.

스프레이 코팅에서는 스프레이 액체의 충격으로 인해 거품이 생성될 수도 있다. 거품이 생성되는 메커니즘은 작은 액적이 습윤된 도막을 갑작스럽게 부딪치는 점에 의한다. 액체의 충격으로 유체 표면에는 크레이터가 형성되고, 동시에 도막에는 액체가 부풀어오른 원형 언저리를 만든다. 이 언저리는 공기를 포착하고서 크레이터 위를 완전히 가릴 수가 있다. 하지만 도료의 점도가 50cp 이상

인 경우에는 크레이터를 가릴 수 없다. 높은 표면장력만이 거품의 외관을 편평하게 한다. 스프레이의 경우 거품의 직경은 액적의 7배이다.

스프레이에서는 분무를 가늘게 하고 동시에 분무를 저속으로 하면 거품이 형성되는 것을 최소로 할 수 있다. 이 두 가지 방법을 이용하면 도막에 미치는 충격작용이 작아진다. 또 스프레이 거리를 크게 잡고, 동시에 노즐과 스프레이 압력을 적정하게 선택하는 것도 거품을 최소로 만드는 데 역시 동일한 목적이다. 그러나 분무 입자를 가늘게 한다고 해서 분무를 굵게 하는 것보다 생산성이 좋아지는 것도 아니고, 압력을 낮추더라도 거품이 반드시 줄어드는 것은 아니다.

코팅제의 표면장력이 낮으면 분무 입자는 가늘어진다. 그러나 활성물질 때문에 표면장력이 저하되어 있는 것은 그리 중요한 문제가 아니고, 또 코팅제 재료의 표면장력의 수치 간격은 그렇게 넓은 편이 아니다. 점도가 낮으면 분무화하기 쉬운 한편 거품도 생기기 쉽다.

건조 중의 거품 형성: 건조되는 중에 휘발 용제가 비등하면 거품이 생긴다. 거품 형성은 온도의 상승 속도와 온도가 상승되는 중의 도료 내에 있는 휘발물의 함유량에 관계된다. 다시 말하면 휘발물의 초기 함유량, 급격한 증발 시간 및 도막 두께와 관련된다.

또 한 가지의 원인은 우레탄 도막의 습식 건조와 마찬가지로 도막에 용해도 이상의 농도로 생긴 중합에 의한 기체반응 생성물이다. 이것은 코팅제의 배합 문제일 뿐이다.

거품의 생성과 붕괴 이론: 순수한

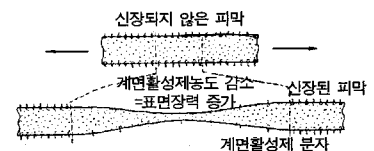
액체는 거품이 일지 않는다. 액체의 표면장력이 낮을수록 일정량의 거품을 생성하는 데 필요한 에너지는 작다.

거품이 생성되는 데 영향을 끼치는 요인으로는 다음과 같은 것을 들 수 있다. ▲표면장력과 용질의 흡착 ▲표면 점성, 표면 탄성, 표면막 이동 ▲온도의 영향 ▲증발 ▲분말에 의한 안정화 ▲하전(荷電) ▲용질의 화학 조성 ▲중력

탄성: 액체와 계면활성제로 이루어지는 피막이 갑자기 어떤 거리로 잡아늘어지면 막의 표면 내에 있는 계면활성제의 농도는 거기에 상응하게 증가한다(그림 13). 따라서 신장 작용은 표면장력이 보다 낮은 인접부에 전달된다. 이러한 응력의 분포가 있기 때문에 피막을 쉽게 분열하기에 충분한 신장력이 생기지 않는다. 표면에 있는 계면활성제는 피막에 탄성을 준다. 순수한 액체는 표면 탄성이 없으므로 거품이 일지 않는다.

중력과 표면 증발은 피막을 얇게 하고 거품을 붕괴시킨다.

표면 수송: 피막 표면이 낮은 표면장력의 영역에서 표면장력이 높은 영역으로 움직일 때 액체의 아래에 있는 층이 새로운 장소로 움직인다고 가정한다. 그러면 신장된 표면장력이 높은 영역에서는 표면장력이 낮은 영역에서 수송되어 원래의 두께로 회복하려고 한다. 그러나 너무 많은 기체



(그림 13) 피막을 신장하였을 때 생기는 계면활성제 농도의 감소

를 밀어내면 원래의 장소가 얇아져 기포는 붕괴된다.

표면장력을 동등하게 하려고 하는 작용 때문에 계면활성제는 수평같이 아래층에서 위층으로도 확산한다. 여기서 두 경쟁 과정이 생기는데, 만일 내부의 액체가 아래에서부터 표면 흡착하는 속도가 수평으로 이동하는 것과 같은 수준이거나 더 빨라진다면 신장 영역으로 수송되는 액체는 그것에 상응하여 감소되고, 막이 얇아져 기포는 훨씬 쉽게 붕괴된다.

거품안정제 : 순수한 액체에 제 3 성분의 포말안정제 및 계면활성제를 첨가하면 포말은 안정성을 높이는 일이 있다. 이러한 것들은 표면 점성을 높이면 안정성은 더욱 증가한다. cmc를 저하시키는 첨가제도 포말을 현저히 안정되게 하는 작용을 유도하는 경향이 있다.

거품억제 : 거품 안정화 기구의 역(逆)은 일반적으로 거품 발생을 억제하거나 혹은 거품을 파괴시키는 데 효과적이다. 소포제(消泡劑)는 종종 기포제와 화학적으로 반응하여 중화되거나 혹은 그 효과를 파괴함으로써 유효하게 작용한다. 그러나 공업적으로 중요한 대부분의 소포제 또는 거품 억제제는 거품 표면에 널리 퍼져 거품을 안정되게 하는 계면활성제를 치환하거나 제거함으로써 유효하게 작용한다. 그렇게 되려면 제거한 표면에서 작용하기 시작하는 표면장력은 거품이 일었던 원래 피막의 표면장력보다도 작아야 한다. 그러나 기포제가 붙었다 떨어졌다 하더라도 표면 점성이 높으면 소포제의 확산 속도는 느려진다. 좋은 소포제는 액체의 용해도가 아주 낮아 액체의 표면장력을 현저히 감소시키는 물질이다.

효과가 큰 거품 억제제는 거품 계면에 배열되었을 때 정상형으로 흡착될 수 있는 화학구조를 갖고 있다.

소포제의 초기 확산을 좋게 하려면 공업용 거품 억제제에서는 캐리어(Carrier)로서 작용하는 확산 용제 또는 부화제를 이용한다.

수계(水系) 기포(起泡) : 거품이 잘 이는 용질은 친수기(親水基)와 소수기(疏水基)와의 균형이 적절하고 기체/액체 계면에 강하게 흡착되어 소수기가 가능한 한 직쇄(直鎖) 형태로 그 한쪽 선단에 친수기를 갖고, 흡착막에 분자가 수직으로 나열되어 분자끼리 수평 결합력이 강한 막을 만들 것이 요구된다. 그와 반대로 측쇄(側鎖)가 있는 소수기를 갖는 것이나 친수기가 소수기의 중앙에 있거나 양쪽 선단에 있는 것은 분자가 수직 나열을 하기가 어려워 거품이 잘 일지 않는다.

단백질, 사포닌, 전분, 아라비아 고무, 합성 고분자 등과 같은 고분자 수용액의 거품은 계면활성제의 흡착 막과는 달리 겔 형태의 고체막이 거품을 안정되게 한다고 생각하는 경우가 많다. 따라서 명확한 기포제로서의 분자 구조를 나타낼 수 없다. 오히려 수용액 중에서 이들 물질의 겔화 또는 응고의 조건이 중요하다. 예를 들면 단백질이 그 등전점(等電點)에서 거품이 잘 일거나 전해질을 가(加)하면 그 흐름굽성(Rhetrope) 계열을 따라 기포가 증가한다.

비수계(非水系) 기포(起泡) : 유기 액체의 기포(起泡)는 용매의 종류에 따라 서로 달라져 온도나 불순물 특히 수분 등의 인자가 문제되므로 취급하기가 매우 복잡해진다.

유전율(誘電率)이 큰 액체는 대개

거품이 잘 일지 않는다. 유기 액체의 기포는 단순히 용질만의 흡착이 아니라 용매와 용질 분자 구조에 있어서의 균형이 중요하다.

소포(消泡) 방법 : 거품이 이는 것은 기포력(起泡力)과 안정도 두 가지 요인의 지배를 받는 것과 마찬가지로, 소포작용도 거품 억제작용과 거품 파괴작용으로 구별된다. 0.5%의 사포닌 수용액 거품에 대해 이미알콜은 거품 파괴력은 강하나 거품 억제력은 없다. 실리콘은 이것과 반대로 거품 파괴작용은 매우 약하나 거품 억제력은 강하다. 소포제에 양자(兩者)를 병용하면 양쪽 작용을 모두 발휘할 수 있다.

소포(消泡)는 물리적 소포와 화학적 소포로 나뉘는데 전자(前者)는 주로 거품 파괴로 원심분리, 여과, 감압 가열 등의 방법이 실시되고, 후자는 주로 소포제를 사용한다. <계속>