코팅지 박리파손에 대한 근본원인분석

이 덕보

한국표준협회 신뢰성기술경영연구원

Root Cause Analysis on Delamination Failure between Coating Film and Paper

Deok Bo Lee

Reliability Technology Management Research Center, Korean Standards Association

Abstract

In the calendar and the advertising catalog, the surface is usually coated by coating polypropylene film. The delamination failure of coating film depends on surface roughness and quality of the substrate paper. In this paper, the mechanisms of delamination failure between the coating film and the paper is investigated by using the root cause analysis as one of techniques of reliability evaluation. The papers used in failure analysis are three kind products made by two domestic and one foreign companies. It found that the main causes of delamination failure between the coating film and the paper were the creation of microvoids caused by shape of filler and their growth caused by contraction of paper.

1. 서 론

신뢰성의 정의란 어떤 아이템이 주어진 기간동안 주어진 조건에서 요구 기능을 수행할 수 있는 가능성을 말한다[1]. 고 신뢰성 아이템(제품)을 제조하기 위해서는 미래의 고장에 대한 개소를 미리 파악하고 설계단계에서부터 고장에 대한 대책 설계(신뢰성 설계)를 해야 한다. 특히 PL법[2](제조물 책임법)발효로 제품에 대한 고 신뢰성의 요구가 더욱 높아지고 있다. 따라서 시장(field)고장품에 대해서는 고장물리[3]에 입각하여 보다 과학적인 방법으로 고장분석을 하고 대책을 세우지 않으면 기업에 큰 손해를 입힌다.

달력이나 선전용 카탈로그 등에 사용되는 칼라인쇄용 고급지로서는 일반적으로 밀키지, 이매진지, 아르누보지 등이 많이 사용되고 있다. 이들 고급지는 국내에서 직접 생산하기도 하지만 신뢰성이 낮아 외국산 수입 고급지를 사용하는 경우가 많다. 하지만 수입지는 제품의 단가가 높기 때문에 영세인쇄업자들은 특별한 경우를 제외하고는 국산 제지를 사용하는 경우가 많다.

달력과 선전용 카탈로그와 같은 제품은 색깔의 선명도나 제품의 고품격화 및 장기적인 보존(선전카탈로그의 경우)를 위해서 대부분 폴리프로필렌(PP) 필름(코팅지)을 이용하여 제지 표면을 코팅한다. 코팅의 일반적인 방법으로는 접착제를 사용하고 접착제로서는 건식과 습식 두 종류의 접착제를 사용하여 코팅을 한다. 건식접착제는 가열 경화용으로서 코팅 시에 약 50~60℃의 열을 가하면서 코팅을 하는 접착제이고, 습식접착제는 상온 경화용으로서 코팅시 상온에서 코팅하는 접착제이다.

한편, 국내에서 생산되는 고급지 중 국산 A사의 고급지를 사용하여 코팅한 경우, 제품 납품 후 15일이 지나면 코팅필름과 종이표면 사이에 작은 기포가 발생·성장하여 5개월이 지나면 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 코팅 필름과 고급지 사이에서 박리파손이 발생하여 영세인쇄업자들이 연간 수억원의 큰 손해를 보고 있는 실정이다.

본 연구에 있어서는 국산 고급지(국내 A사, B사)와 외산 고급지(외산 C사)를 이용하여 사용 환경 스트레스(계절적인 요인), 제품의 보관상태 및 고급지의 특성을 검토함으로서 국산 A사 고급지의 코팅 박리파손현상에 대한 근본원인분석[4](Root cause analysis)기법을 이용하여 코팅지 박리파손 원인분석 결과를 보고하고자 한다.

2. 필드고장품의 환경 스트레스

2.1 제품 보관상태

이온 국내 A사의 고급지로 코팅하고 납품한 카탈로그의 보관상태는 다음과 같다.

1) 제품 보관 사무실은 창문이 없는 밀폐된 공간이었다.
2) 책꽂이에 꽂아둔 제품이 기포가 많이 발생 하였다.
3) 묶어둔 제품이 책 꽂이에 꽂아둔 제품보다 기포가 적게 발생했다.
4) 불을 켜지 않으면 전혀 볼 수 없는 사무실이었다.
5) 창문이 없어 햇빛이 차단된 상태이며, 내부로 들어 갔을때 서늘한 느낌을 받았고 보관사무실의 온도는 상온보다 낮고 습도가 높은 사무실이었다.

2.2 납품시기

Table 2는 국내 A사의 고급지로 코팅한 카탈로그의 납품시기를 나타내었다. Table 1에 나타낸 것과 같이 제품의 코팅은 2002년 11월 초순이고 납품은 11월 중순에 하였다. 박리가 최초 발생한 시기는 11월 하순에 발생·성장하여 2003년 2월에 완전 박리에 의한 파손이 발생하였다. 2차 납품시도 거의 1차 납품시기와 비슷한 현상을 나타내었다.

2.3 계절적인 특성

2002년 겨울은 예년에 비해 비교적 따뜻한 겨울이었고, 2003년 여름은 장마 및 태풍이 유난히 심했던 계절이었다.

Table 1 Delivery time of product

Year, Month / Classification	First delivery				Second delivery						
	2002		2003(Winter)		2003(Spring)			2003(Summer)			Autumn
	Oct.	Dec.	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May.	Jun.	Jul.	Aug.	Oct.
Coating (delivery time)											
Occurrence void (Microviod)											
Growth void (Begining delamination)											
Delamination failure											

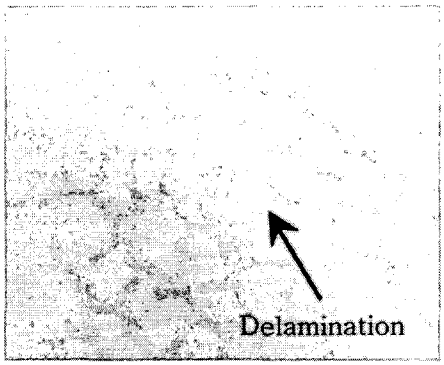
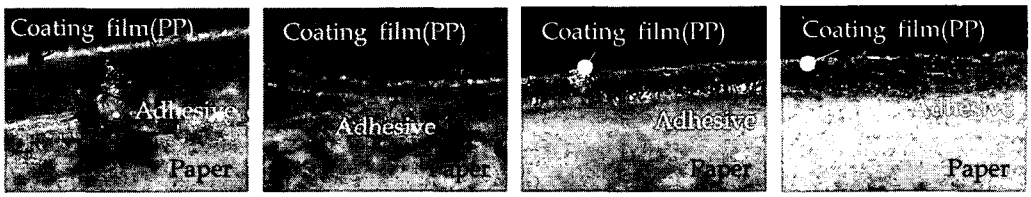


Fig. 1 Delamination failure for domestic product made in D.-A paper company

Table 2 Characteristics Papers

	D.-A Co.	D.-B Co.	F.-C Co.
Weight (g)	12.44	13.05	14.86
Size (mm)	210.60 ×297.55	210.60 ×297.55	210.60 ×297.55
Color	White	White	White
Cost (₩)	180,000 / 500 sheets	250,000 / 500 sheets	600,000 / 500 sheets



(a) D.-A co. (b) D.-B Co. (c) F.-C Co.

Fig. 2 Comparison between product of delamination failure and product of healthy(×200)

2.4 고장품과 건전품의 코팅 접합부 비교

Fig. 2는 코팅 박리파손의 고장품과 건전품을 비교한 결과를 나타내었다. 국산 A사 고급지의 경우(Fig. 2(a)) 코팅필름과 제지와의 박리파손이 일어나는 반면, 국산 B사와 외산 C사의 경우(Fig. 2(b),(c))는 코팅 필름과 고급지의 박리파손 현상이 발생하지 않았다.

3. 실험방법

실험에 있어서는 필드 고장품의 환경스트레스를 고려하여 다음과 같은 실험 방법을 채택하였다.

3.1 재료

본 연구에서 사용한 고급지의 재료는 Table 2에 나타낸 것과 같이 국산 A사, B사 및 외산 C사가 제조한 고급지로 3종류 모두 A4사이즈를 사용하였다. Table 2는 각사 고급지의 특성을 나타내었다. Table 2에 사용한 D.-A Co., D.-B Co. 및 F.-C Co.는 국산 A사, 국산 B사 및 외산 C사를 나타내었다. Table 2에 나타낸 것과 같이 국산제품(D.-A Co.,D.-B Co.)과 외산제품(F.-C Co.)의 가격은 500장을 기준으로 하여 약 2배~3배 이상이 차이가 나는 것을 알 수이다. 또한 종이의 무게에 있어서는 외산 C사, 국산 B사, 국산 A사 순으로 외산 C사의 고급지가 가장 무거운 것을 알 수 있다.

3.2 현미경 관찰

각사의 고급지 표면에 코팅된 상태와 박리파손된 측면을 실체현미경을 사용하여 관찰하였다. 표면관찰에 있어서는 코팅된 고급지의 표면을 관찰하였고 박리 파손관찰에 있어서는 박리된 부분을 예리한 칼로 절단한 뒤 단면을 촬영하였다. 또한 표면의 조직상태와 성분 및 펄프의 조직을 조사하기 위하여 SEM-EDX를 사용하였다. 표면조직상태분석 및 성분분석은 각사의 종이표면을 SEM촬영과 EDX분석하였고, 펄프조직분석에 있어서는 각사의 종이 표면에 존재하는 충전제인 칼슘을 제거한 후 관찰하였다.

3.3 수분 흡수율 시험

2절의 사용환경 스트레스를 고려해 볼 때 공기 중의 수분흡수에 의한 박리 파손의 영향이 클 것으로 사료되어 수분 흡수율을 측정하였다. 측정 방법에 있어서는 각사의 고급지를 가로 88.9mm, 세로 88.9mm로 절단하여 증류수에 1시간 침지 후 24시간씩 3일간 건조시킨 후 24시간 단위로 변화한 무게를 초기무게로 무차원화 하여 수분흡수율을 비교·분석하였다. 또한 제지의 수축량은 가로 세로의 길이를 측정하여 제지의 면적비로 나타내었다.

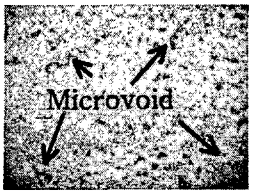
3.4 접착제의 PH측정

제지 공정에 있어서 제지의 표백성을 좋게 하고 제품의 단가를 낮추기 위해 탄산칼슘을 충전제로 많이 사용한다. 탄산칼슘은 산과 작용하면 이산화탄소를 발생시키고 ($CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$), 이산화탄소 가스발생에 의해 박리파손이 발생할 가능성이 있다고 사료되어 접착제의 PH를 측정하였다.

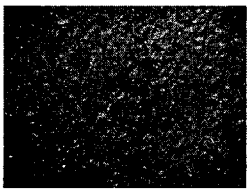
4. 실험결과 및 고찰

4.1 실체현미경에 의한 각 제품의 표면관찰

Fig. 3은 대표적인 예로 국산 A사와 외산 C사의 코팅표면을 실체 현미경으로 200배 확대하여 관찰한 결과를 나타내었다. 국산 A사의 경우에는 외산 C사에 비해 코팅표면에 마이크로 보이드(Void)가 다량 발생한 것을 알 수 있다. 이것은 Fig. 4에서 나타낸 것과 같이 종이 표면이 국산 A사가 외산 C사 보다 거칠기 때문으로 사료된다.

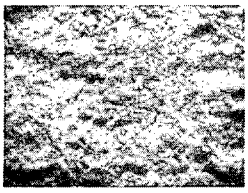


(a) D.-A Co.

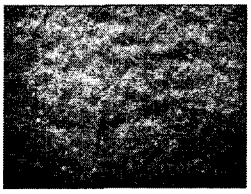


(b) F.-C Co.

Fig. 3 Coating surface in domestic and foreign product observed by video-microscope



(a) D.-A Co.

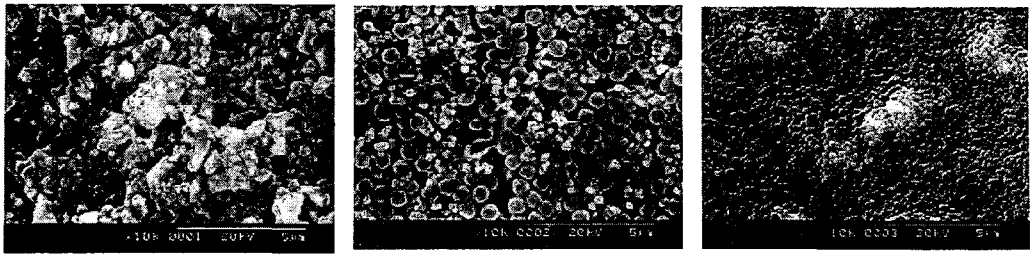


(b) F.-C Co.

Fig. 4 Paper surface in domestic and foreign product observed by video-microscope

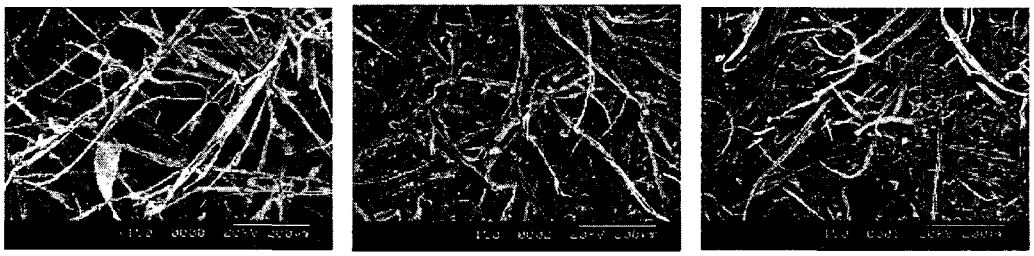
4.2 주사전자현미경(SEM)에 의한 각 제품의 표면관찰 및 펄프 구조 관찰

Fig. 5와 6은 주사형 현미경(SEM)을 이용하여 각 제품의 고급지 표면과 고급지의 표면을 벗겨낸 내부의 펄프구조를 관찰한 사진을 나타내었다. 국산 B사와 외산 C사의 경우는 제지 표면에 충전제로 사용한 탄산칼슘(CaCO3)의 입자가 규칙적인 원형입자로 되어있지만 국산 A사의 경우 충전제는 불규칙 괴상의 입자로 충진 되어 있는 것을 알 수 있다. 고급지 표면에 충전제를 사용하는 것은 전절에서 설명한 바와 같이 충전제를 첨가함으로서 제지의 원료인 펄프의 량을 줄일 수 있어 제지 원가를 낮추기 위해서이다. 또한 고급지의 표면을 백색으로 표백효과를 증가 시킬 수 있어 탄산칼슘을 충전제로 많이 사용한다. 충전제의 가공에 있어서도 불규칙괴상의 경우는 가공정도가 낮기 때문에 원형의 규칙적인 배열을 한 국산 B사나 외산 C사 보다 제지의 단가를 낮추기 위한 것으로 사료된다. 또한 Fig. 6에 나타낸 펄프의 경우 국산 A사가



(a) D.-A Co. (b) D.-B Co. (c) F.-C Co.

Fig. 5 Paper surface in domestic and foreign product observed by SEM



(a) D.-A Co. (b) D.-B Co. (c) F.-C Co.

Fig. 6 Structure of pulp in domestic and foreign product observed by SEM

Table 3. Component analysis of paper surfaces using EDX

	Element	Line	Weight(%)	K-Ratio	Cont./s	Atomic(%)
D.-A Co.	O	Ka	51.21	0.0620	40.73	71.98
	Mg	Ka	1.25	0.0050	7.47	1.16
	Si	Ka	0.76	0.0050	8.14	0.61
	Ca	Ka	46.78	0.4388	491.31	26.25
D.-B Co.	O	Ka	55.35	0.0717	31.21	75.46
	Si	Ka	1.03	0.0068	7.34	0.80
	Ca	Ka	43.63	0.4078	302.51	23.74
F.-C Co.	O	Ka	42.93	0.0473	20.60	63.86
	Na	Ka	4.29	0.0115	10.12	4.44
	Si	Ka	1.43	0.0094	10.11	1.21
	Ca	Ka	51.35	0.4841	359.45	30.49

국산 B사와 외산 C사에 비해 펄프량과 치밀성이 좋지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 국산 A사가 국산 B사와 외산 C사보다 고급지의 가격이 싼 이유는 충전제의 가공비 펄프량의 절감으로 가격이 가장 싸다고 생각되어진다(Table 2 cost부분 참조).

4.3 고급지 표면의 성분분석

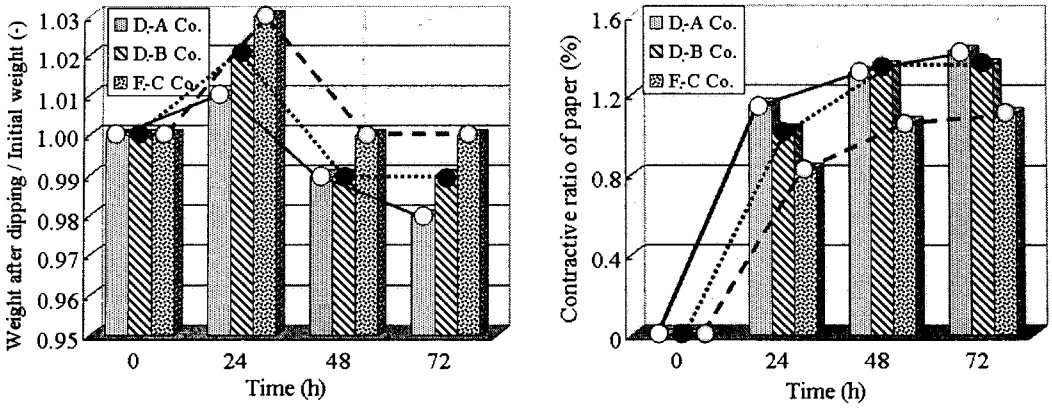
Table 3은 각사 고급지의 표면을 EDX 성분분석 결과를 나타내었다. 각사 제품의 고급지는 O, Si, Ca 성분을 공통적으로 함유하고 있지만, 국산 A사의 경우는 Mg(마그네슘), 외산 C사의 경우 Na(나트륨)가 추가적으로 함유되어 있음을 알 수 있다. 국산 A사와 외산 C사에 첨가된 마그네슘과 나트륨은 제지의 표백성을 높이기 위해 첨가된 것으로 사료된다. 마그네슘은 산소와 결합하여 산화 마그네슘(MgO)이 되고 산화마그네슘은 흰색 결정성 고체로 화학적으로 비교적 비 활성적이며 물에는 잘 녹지 않지만, 묽은 산에는 잘 녹는다. 또 공기중에서 물 및 탄산가스를 흡수하여 천천히 수산화 탄산마그네슘이 되는 성질을 갖고 있다. 나트륨은 은백색의 부드러운 금속으로 상온에서는 체심입방구조를 이루고 있고 공기와 접촉하면 산화되어 광택을 잃고 물과 반응하여 수소를 발생하여 수산화 나트륨을 만들며 일반적으로 물에 잘 녹는 성질이 있다. 또한 각사 고급지에서는 공통적으로 Ca 성분이 많이 함유되어 있고 국산지나 외산지 모두 충전제로 Ca을 많이 사용한다는 것을 알 수 있다. Table 3에서 알 수 있듯이 제지 공정에 있어서 제지의 원가 절감을 위해 충전제로서 Ca, Mg, Na등을 사용한다.

4.4 접착제의 PH측정 및 수분환경시험

제지 공정에 있어 사용되는 충전제인 Ca, Mg, Na 등은 산에 잘 녹고 가스를 발생하는 등 박리파손에 영향을 줄 수 있는 요인을 갖고 있다. 따라서 접착제가 산의 성분을 갖고 있는지를 알아 보기위해 접착제의 PH를 측정해 보았다. 그 결과 건식과 습식의 PH는 8.52과 8.57로 모두 알칼리를 나타내었고 접착제는 박리파손에 큰 영향을 주지 않는다는 것을 알았다.

국산 A사의 고급지를 사용하여 코팅한 제품의 사용환경 스트레스는 2절에서 기술바와 같이 제품 납품 후, 보관상태는 비교적 다습한 공간이었고, 칼라인쇄를 하고 코팅한 국산 A사 고급지의 경우 심한 잉크 냄새와 건조가 빨리 되지 않았다는 영세업자의 제보로부터 각 제품에 대한 수분환경 시험을 통하여 제지의 수분흡수율(무게변화)과 건조 후, 수축량을 측정한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 각사 모두 수분흡수에 의한 고급지의 무게가 증가하였지만, 국산 B사와 외산 C사의 경우, 48시간 이후에는 무게 변화가 없고 일정하지만 국산 A사의 경우 계속 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 불규칙 괴상의 탄산칼슘 입자가 규칙적인 원형의 입자보다 결속력이 약해 일부가 떨어져 나갔기 때문이라 사료된다.

Fig. 7(b)는 제지의 수축량을 나타내었다. 국산 A사의 경우가 다른 두 경우보다 수축량이 시간의 경과에 따라 비례적으로 증가하는 것을 알 수 있고 72시간 후의 수축량은 가장 큰 값을 나타내고 있다. 이것은 Fig. 6에 나타낸 것과 같이 펄프량과 치밀성이 국산 A사가 국산 B사와 외산 C사에 비해 상당히 떨어지고 충전제의 결속력 또한 약하기 때문에 제지의 수축량이 증가 한다고 사료된다.



(a)Weight ratio of papers (b) Contractive ratio of papers

Fig. 7 Weight and contractive ratio in papers

4.5 국산 A사 제품의 코팅 박리파손에 대한 근본원인분석

Fig. 8은 국산 A사 코팅불량 메커니즘을 나타내었다. 국산 A사 고급지의 단면구조는 Fig. 8(a)에 나타낸 것과 같이 고급지 표면에 충전제로 사용된 탄산칼슘은 불규칙

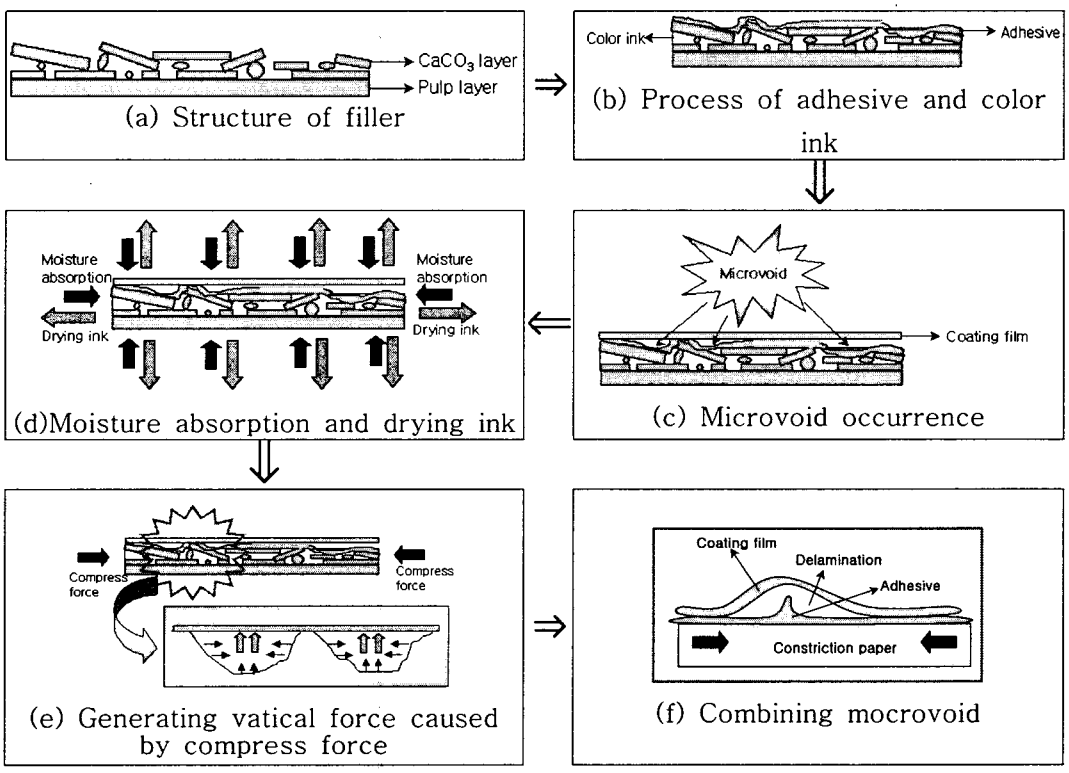
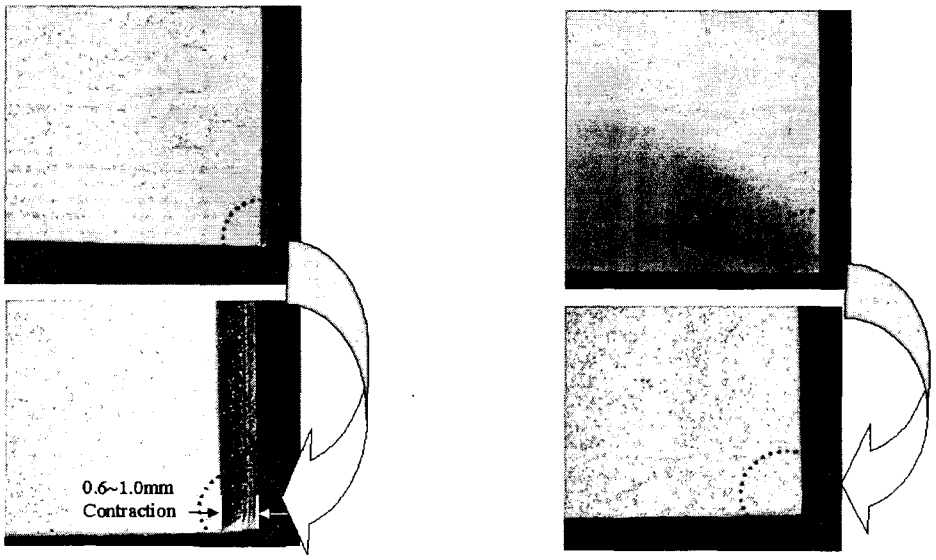


Fig. 8 Mechanism of delamination failure for paper made in D.-A Co.

괴상입자 구조(Fig. 5(a))를 하고 있으므로 탄산칼슘 입자들 사이의 공극이 국산 B사(Fig. 5(b)), 외산 C사(Fig. 5(c)) 보다 많이 존재한다고 사료된다. 따라서 국산 A사의 제품은 국산 B사와 외산 C사의 균일하고 규칙적인 원형 입자들(Fig. 5(b), (c))보다 칼라잉크의 흡수 공간 많기 때문에 칼라 인쇄시 칼라잉크의 흡수량이 많고 잉크의 건조시간도 길어질 것으로 사료된다. 또한, 국산 A사의 고급지는 탄산칼슘의 입자구조가 불규칙 괴상 구조로 되어 있어 종이의 표면상태가 거칠고(Fig. 8(b)), Fig. 8(c)) 거친 표면을 코팅지로 코팅했을 경우, Fig. 3(a)와 Fig. 8(c), (d)에 나타낸 것과 같이 다량의 미세기포가 존재한다. 미세기포가 존재하는 상태와 칼라잉크가 완전히 건조되지 않은 상태에서 코팅이 된 국산 A사의 고급지는 2절에서 기술한 바와 같이 밀폐된 공간에서 수분흡수 및 칼라잉크의 건조가 반복됨(Fig. 8(d))으로서 결국에는 고급지의 변형(수축)이 발생한다. 고급지에 수축이 발생하면, 미세기포는 압축압력(Fig. 8(e))을 받게 되고, 이 압축력은 결합상태가 약한 부분(코팅지)으로 힘이 작용(Fig. 8(e))하게 되어 코팅지가 위로 상승함으로서 기포의 합체가 일어난다. 또한 제지 표면에 도포된 얇은 접착제 층도 제지의 수축력에 의해 위쪽 방향으로 성장하게 된다고 사료된다 (Fig. 8(f), Fig. 2(a)).

4.6 국산 A사 고급지의 수축

Fig. 9는 대표적인 예로 국산 A사(D-A Co.)의 고급지를 표면 코팅한 사진과 외산 C사(F-C Co.)의 고급지를 표면 코팅한 사진을 나타내었다. 국산 A사의 경우 0.6~1mm정도의 수축이 일어났고, 국산 B사와 외산 C사의 경우는 수축이 전혀 일어나



(a) Failure product made in D.-A Co. (b) Healthy product made in F.-C Co.

Fig. 9 Comparison between failure product and healthy product

지 않은 것을 알 수 있다. 따라서 국산 A사의 경우는 제지의 원가 절감을 위해서 충전제의 가공 불량 및 펄프량의 지나친 절감으로 고급지의 수축을 유발하여 박리파손이 일어난 것으로 사료된다.

5. 결 론

코팅 박리파손의 원인을 규명하기 위해서 국산고급지 2종류와 외산 고급지 1종류를 이용하여 박리파손의 근본원인분석 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 국산 A사의 고급지는 국산 B사와 외산 C사에 비해 충전제 입자의 모양이 불규칙 괴상으로 제지 표면이 거칠어 코팅시 미세 보이드를 많이 발생시키는 구조를 하고 있다는 것을 알았다.
2) 국산 A사의 고급지는 펄프의 양과 치밀성이 국산 B사와 외산 C사에 비해 상당히 불량하여 수분 흡수와 건조에 의해 제지가 수축하는 원인으로 작용한다는 것을 알았다.
3) 국산 A사의 코팅 박리파손은 제지의 수축에 의한 압축력이 미세 보이드의 합체와 성장에 의한 것이라는 것을 알았다.

[참고 문헌]

[1] 산업자원부 기술표준원장, 2003, "신뢰성용어 해설서", (주)이문기업, 서울, pp. 10~11.

[2] 김준홍, 정원, 2004, "제품안전설계를 위한 품질시스템의 개선", 신뢰성학회 논문집 4권, Vol. 2, pp. 65~72.

[3] 한양대학교 신뢰성분석연구센터, 2004, "환경시험설계기술", 신뢰성분석연구센터, 서울, pp. 111~138.

[4] Robert J. L. and Kenneth C. L., 2002, "Root cause analysis", CRC press, New York, pp. 1~29.