

# 실리카/라텍스 시스템에서의 건조응력평가

## Stress development in silica/latex coating system

이상길, 이학래, 윤희정

서울대학교 산림과학부 환경재료과학전공

### 1. 서 론

도공층의 건조는 도공층의 형성 및 품질특성과 큰 상관성을 가진다. 대부분의 코팅은 건조과정중에 스트레스가 발생하게 된다. 건조과정 중이나 건조 후에 코팅층은 용매의 증발에 의해 수축하며, 상전이, 화학반응, 융합 또는 복합적인 작용이 발생한다. 건조시 발생한 도공층의 수축은 코팅층이 접착되는 과정에서 스트레스를 유발한다. 공정에서의 스트레스 축적에 대한 이해는 물질의 선택, 공정의 최적화와 결함 발생 방지에 도움이 된다. 일반적으로 제지 산업에서 행해지는 코팅은 안료가 포함되는데 안료의 함량이나 종류가 코팅의 성질에 큰 영향을 미친다. 이는 도공층의 건조시에 발생하는 내부응력의 경우에도 마찬가지다. 라텍스 코팅은 열가소성 코팅의 한 종류이다. 문헌에 따르면 열가소성 코팅에서 PVC가 CPVC이하인 경우에는 안료의 함량이 증가함에 따라서 내부 응력이 증가하게 되고 PVC가 CPVC 이상이면 도공안료의 비율이 증가함에 따라서 건조응력은 감소한다. 내부응력은 도공층의 성질에 영향을 미쳐 도공층의 크랙을 일으키거나 도공층의 탈착을 일으키기도 한다. 라텍스 코팅에서도 초기 응력이 발달함으로써 mudcracking이 일어난다. 그러나 건조공정과 현상에 대한 연구는 매우 미비한 실정으로 단지 몇 가지 방법으로 현상을 밝히는 수준이다.

본 연구에서는 Cantilever 방식으로 건조 응력을 측정함으로써 Tg가 다른 라텍스의 건조 특성을 분석하고 열가소성 고분자인 라텍스와 폴리비닐아세테이트의 필름 형성 과정과 능력을 분석하였다. 또한 열가소성 고분자와 안료가 포함된 도공액의 건조 응력을 평가하고 CPVC를 기준으로 PVC가 CPVC 이상일 때와 이하일 때의 건조응력을 분석함으로써 다공성의 도공층의 제조시 필연적으로 발생할 수밖에 없는 crack 현상과 잉크젯용 바인더의 건조 특성과 바인더/피그먼트 시스템에서의 건조 특성을 분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 실험재료

#### 2.1.1. 도공안료

안료로서 겔 타입의 실리카를 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Properties of silica for ink jet coating

<i>Pigment</i>	<i>Mean particle size, <math>\mu\text{m}</math></i>	<i>Brightness, %</i>
Silica	7	98

#### 2.1.2. 바인더

Table 2에는 건조응력 평가에 사용된 바인더의 특성을 나타내었다. 다양한 Tg 범위와 입도를 가진 SA라텍스의 특성을 나타내었다.

Table 2. Characteristics of imodified latex

<i>Binder</i>	<i>SA-1</i>	<i>SA-2</i>	<i>SA-3</i>	<i>SA-4</i>	<i>SA-5</i>	<i>SA-6</i>
<i>Particle size, <math>\mu\text{m}</math></i>	Midium	Low	Midium	Large	Midium	Large
<i>Tg, <math>^{\circ}\text{C}</math></i>	Low	Low	Midium	Midium	High	High
<i>Charge density, <math>\mu\text{eq/g}</math></i>	Midium	Midium	Midium	Low	Midium	Low

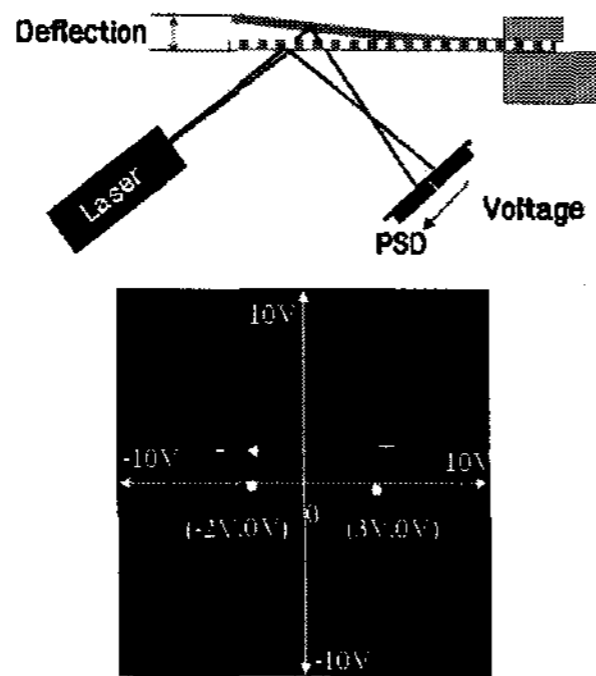
### 2.2. 실험방법

본 연구에서는 실시간으로 건조 응력을 평가하기 위해 cantilever deflection 방식에 기초한 방식으로 건조응력을 평가하였다. 필름이 코팅된 substrate의 deflection을 측정함으로써 건조 응력이 평가되는데 deflection은 필름의 평균 스트레스와 관련된다.

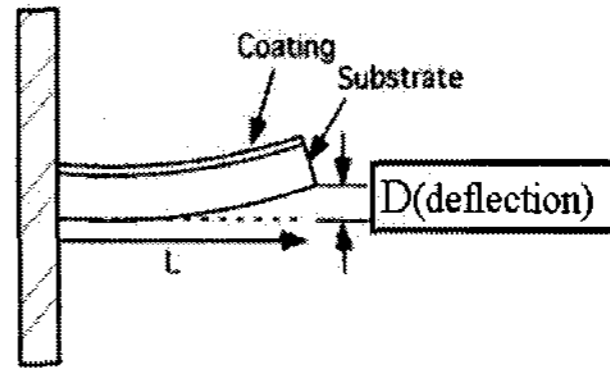
Corcoran은 cantilever의 deflection과 스트레스 사이의 상관관계에 대한 식을 도출하였다. Fig. 1은 PSD(Position Sensing Detector) deflection을 측정하는 것과 Beam deflection method에 사용된 Corcoran의 식을 나타내었다. Corcoran의 식의 두 번째 식은 스트레스 경감을 설명하는 것인데 substrate의 두께가 코팅층의 두께보다 매우 두껍거나 substrate의 elastic modulus가 코팅층의 elastic modulus보다 훨씬 클 경우 무시할 수 있다. 스트레스를 측정하기 위해서는 deflection을 측정해야 되는데 deflection은 PSD를 사용해 측정하였다.

**Deflection measurement with PSD**

\* PSD: Position Sensing Detector



**Beam deflection method**



$$\sigma = \frac{DE_s t_s^3}{3t_c L^2 (t_s + t_c)(1 - \nu_s)} + \frac{DE_c (t_s / t_c)}{L^2 (1 - \nu_c)}$$

If  $E_c \ll E_s, t_c \ll t_s$

Subscript s: substrate,  $\nu$ : Poisson's ratio  
 Subscript c: coating  $\sigma$ : tensile stress  
 E: elastic modulus t: thickness

Fig. 1. Deflection measurement with PSD & Stress measurement using beam deflection method.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Tg

Fig. 2는 잉크젯 라텍스 중 SA-3의 건조응력과 drying film의 이미지 그리고 크랙이 발생하는 과정을 나타내었다. 건조온도 25°C이고 습도는 10% 조건에서 건조를 실시하였다. SA-3는 유리전이온도가 상온에 비해 높은 라텍스다. 건조초기에 용매인 물이 증발하면서 건조응력이 높아진다.

입자들의 packing이 시작되면서 증가하기 시작한 건조응력은 입자들이 더 이상 움직일 수 없을 때 즉 부동화되는 지점에서 최대 건조응력을 가지고 건조응력의 크기는 입자의 크기, 용매의 표면장력, 모세관력에 따라 달라진다. 입자들이 packing되고 최대 건조응력이 발생하는 시점에서 입자들 사이의 inter-diffusion 또는 fusion이 일어나지 못하고 건조응력이 critical value를 지나면 crack이 발생한다. Fig. 2에서 ④에서 ⑤ 건조가 일어났을 때 응력이 수직으로 감소하는 지점이 나타나는데 이는 크랙이 발생해 순간적으로 응력완화가 일어났기 때문이다. 건조응력은 표면장력과 모세관력이 중요한 인자이다. 일반적으로 입자의 크기가 클 경우 모세관력이 커지기 때문에 응력이 커지고 입자의 Tg가 높을 경우 고분자 자체에서 응력을 완화시키는 힘이 작기 때문에 크랙이 발생하게 된다.

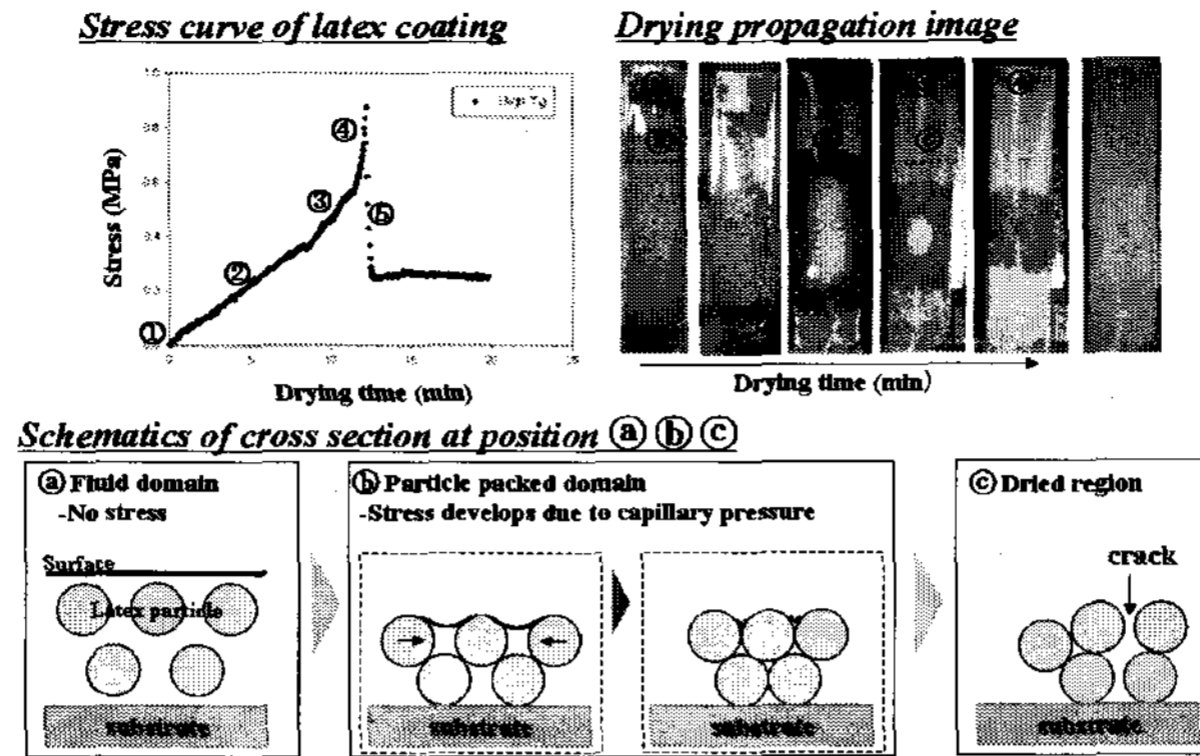


Fig. 2. Drying stress & Crack in film formation of latex coating.

Fig. 3은 입자의 크기가 174nm와 177nm로 비슷하지만 Tg가 서로 다FMS 두 종류의 SA-1,3 라텍스를 건조온도 25°C, 습도 10%에서 건조시키며 건조응력을 평가한 결과이다. 건조응력의 모양과 크기가 전혀 다른 양상을 보여주고 있는데 건조온도보다 Tg가 높은 라텍스는 건조 후에 크랙이 매우 심하게 발생한 것을 알 수 있다. 이와 달리 Tg가 건조온도보다 낮은 라텍스의 경우 필름이 형성되었고 크랙이 발생하였으나 건조응력이 가장 크게 작용한 필름의 중앙부분에서 Dimple이 발생하면서 크랙이 발생하였다.

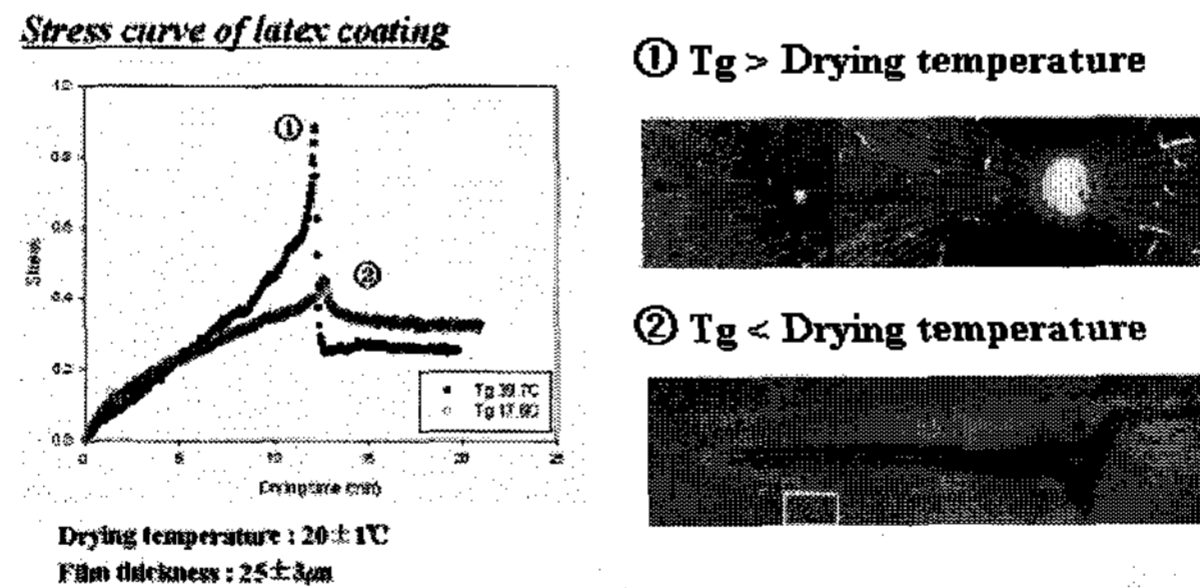


Fig. 3. Stress development of latex coating - diverse T<sub>g</sub>.

### 3.2. Drying temperature

Fig. 4는 SA-3 라텍스의 건조온도에 따른 건조응력과 광학현미경과 CLSM으로 관찰한 표면이미지를 나타내었다. 최대 건조응력은 건조온도가 증가함에 따라 감소하였고 최종 건조응력은 필름의 형성에 따라 다르게 나타났지만 필름이 형성되었을 때 최종 건조응력도 감소하였다. 건조온도가 라텍스의 Tg보다 높음에도 불구하고 크랙이

발생하였다. 그러나 25°C로 건조를 실시하였을 때는 표면이 딱딱하고 거칠게 깨진 반면 80°C로 건조를 실시하였을 때는 필름의 표면이 부드럽게 변한 것을 알 수 있다.

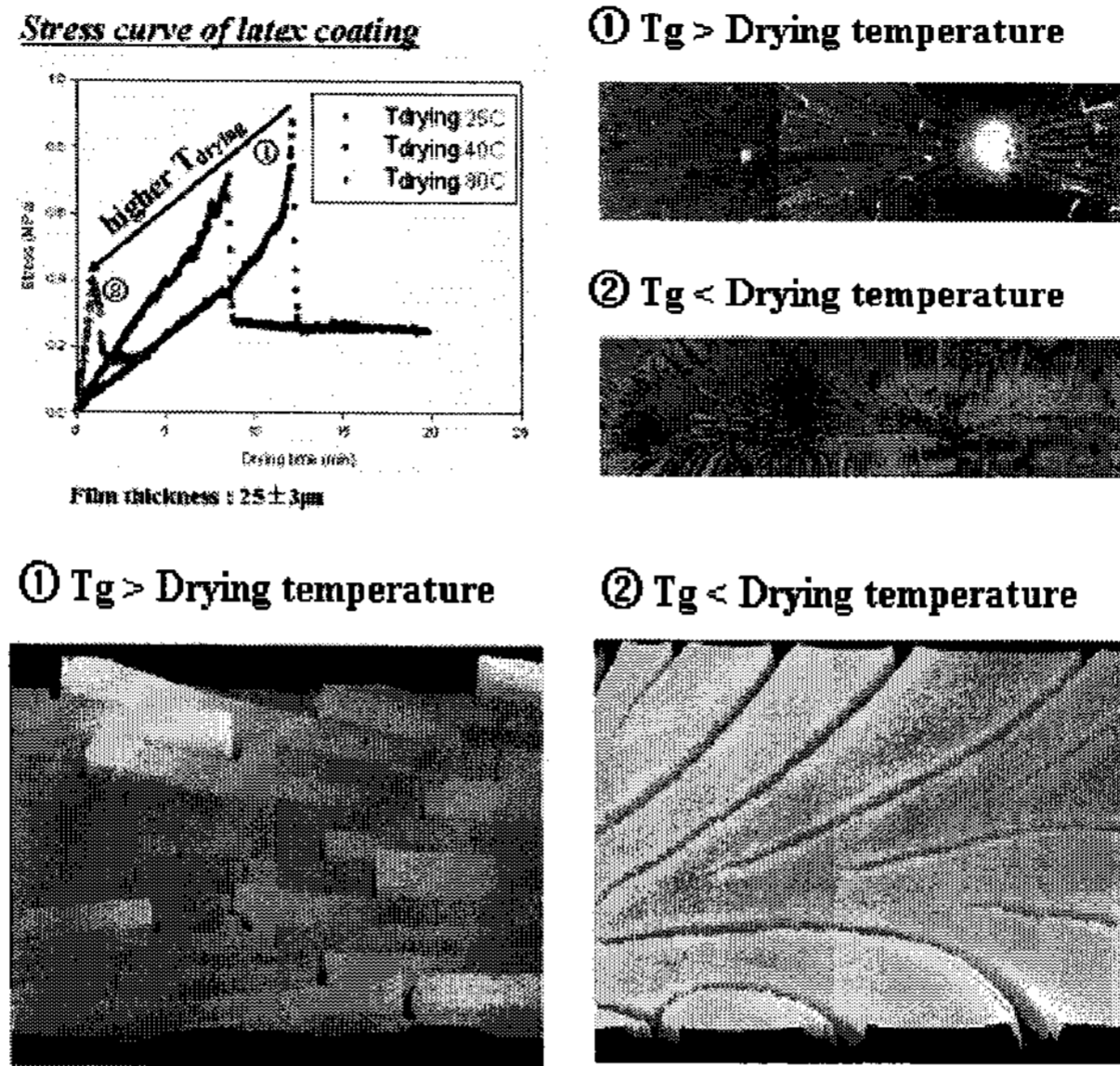


Fig. 4. Stress development of latex coating - diverse drying temperature.

### 3.3. Pigmentation

Fig. 5에는 25°C와 105°C에서 건조시에 발생하는 실리카의 건조응력을 나타내었다. 건조 초기 실리카 입자들이 packing되면서 건조응력은 증가하다가 공극이 생기기 시작하는 지점에서 건조응력이 급격히 증가하였으며 이후 크랙이 발생하고 건조응력이 급속히 감소한다. 이후 실리카 입자 내에 존재하는 마이크로포어 속에 있는 물이 증발하면서 도공층을 더욱 수축시키기 때문에 건조응력은 크랙이 발생한 후에도 증가한다. 건조온도가 105°C로 증가하였을 경우에도 25°C와 비슷한 양상을 보였다. Fig. 6은 도공안료로 실리카를 사용하고 바인더로 폴리비닐아세테이트를 사용하여 PVC가 다른 10% 도공액을 제조하고 각각 25°C와 105°C로 건조하였을 때 건조응력을 평가한 것이다. 건조 온도에 상관없이 PVC가 CPVC에 가장 가까운 10% 였을 때 건조응력이 최대 값을 나타내었다. 또한 바인더 함량이 증가함에 따라서 건조응력 또한 감소함을 알 수 있었다. 건조온도가 증가하면 과도하게 수축이 일어나 오히려 건조응력이 증가하는 결과를 보였는데 폴리비닐아세테이트가 첨가되었을 경우 105°C로 건조 온도가 매우 높았을 때 건조응력은 오히려 증가되었다.

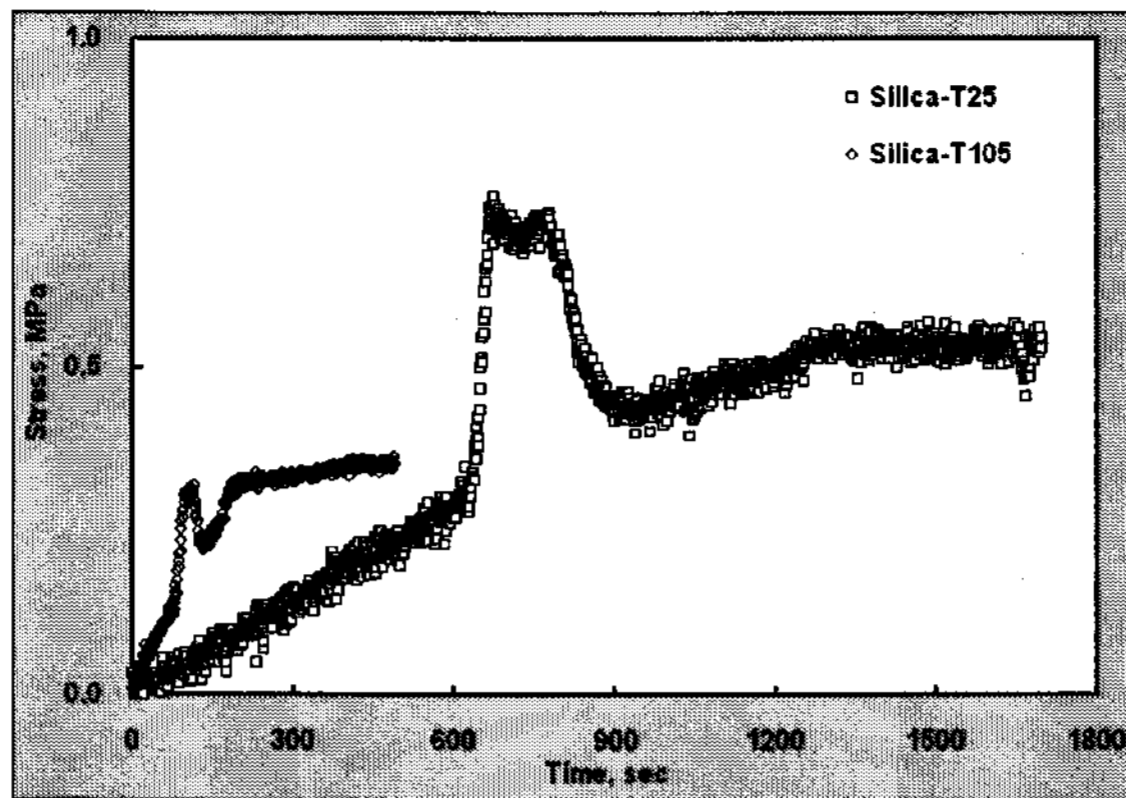


Fig. 5. Drying stress of silica - coatings dried at 25°C and 105°C.

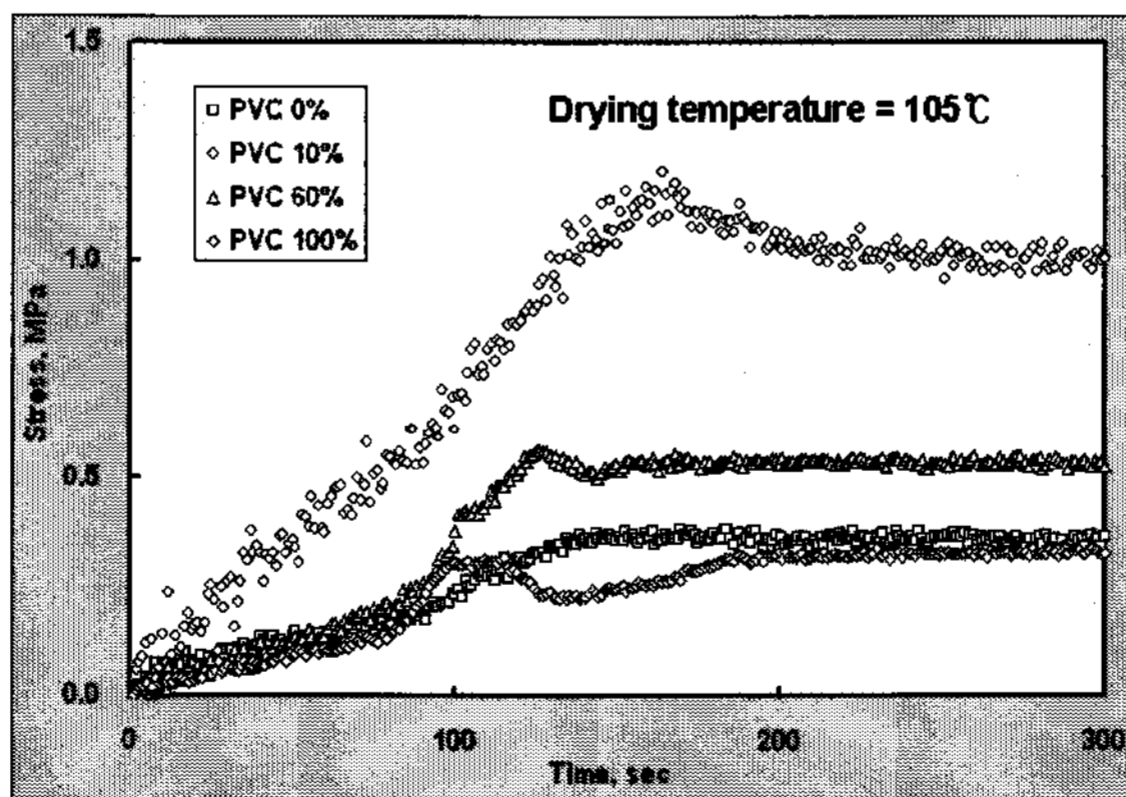
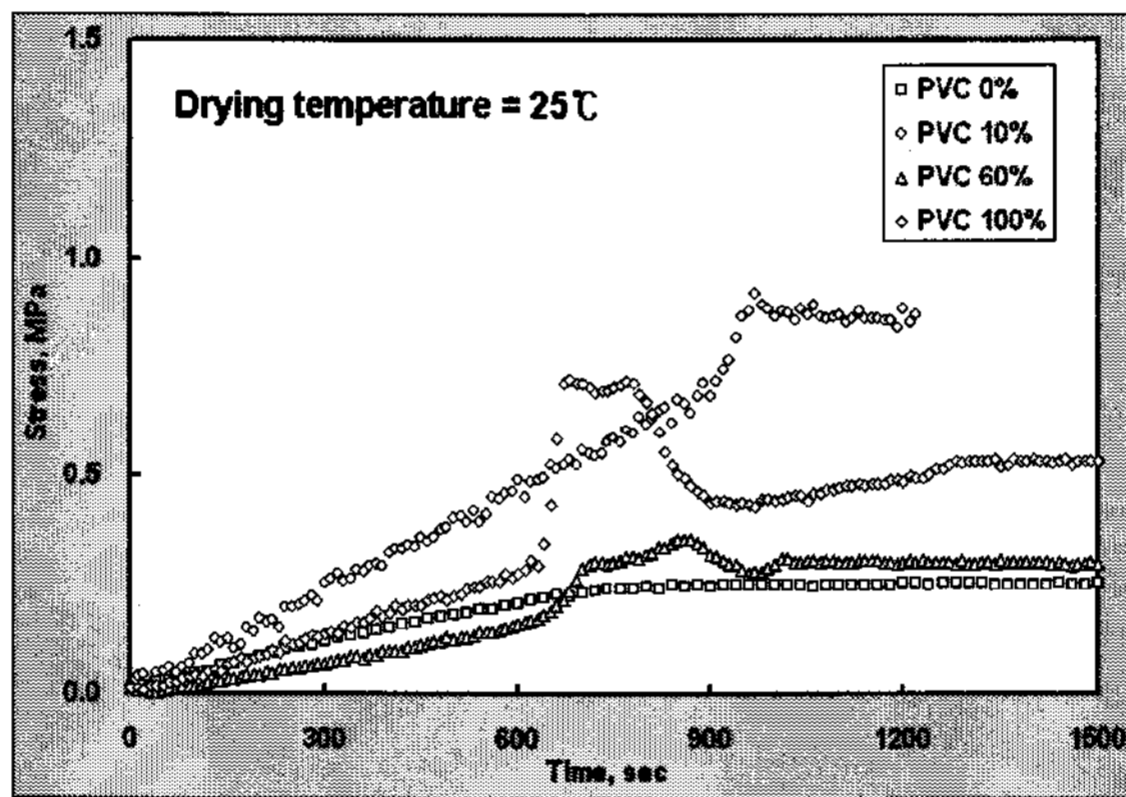


Fig. 6. Drying stress of silica-PVAc suspensions with four PVCs.

## 4. 결 론

코팅공정에서의 건조응력의 이해는 물질의 선택이나 공정의 최적화 그리고 코팅시스템에서 다양한 결점을 없애는데 도움이 된다. 일반적으로 종이 코팅은 안료가 포함되는데 안료의 함량이나 안료의 종류가 코팅의 성질에 큰 영향을 미치며 도공액의 여러 가지 성분들 사이에서 내부 응력이 발생하게 된다. 특히나 라텍스와 같이 열가소성 물질은 물질 자체의 Tg와 건조 온도가 도공층을 형성하는데 큰 영향을 한다. 과도한 건조응력이 발생하게 되면 종이의 표면에 크랙이 발생하거나 코팅층이 탈착이 발생할 수 있으며 종이에 쉼이 발생하는 등의 문제를 야기한다.

건조응력은 도공액에 포함된 도공안료의 종류, 크기, 분포에 영향을 받으며 바인더의 입도, 농도, Tg등에 영향을 받는다. 또한 건조시의 건조온도와 시간, 습도에도 영향을 받는다. 따라서 열가소성 물질인 바인더의 함량과 Tg에 따라 PVC에 따라 건조응력의 세기는 달라진다. 건조응력을 평가함으로써 건조 시 발생하는 도공층의 결함의 원인을 분석할 수 있고 Tg와 PVC에 따라 적절한 건조 온도를 결정 할 수 있을 것으로 판단된다.

## 사 사

일부 연구원은 BK 21 핵심 사업 지원을 받았음.

## 인 용 문 헌

1. Jason Alan Payne, Stress evolution in solidifying coating, A thesis for the degree of Ph. D, The University of Minnesota, 1998.
2. Perera, D. Y. and Vanden Eynde, D., Journal of coatings technology, No. 678, 40 (1981).
3. Carlos J. M. and Jennifer A. L., Shape Evolution and Stress Development during Latex-Silica Film Formation, Langmuir 2002, 18, 4689-4698
4. Kim, H.; Winnik, M. A., Factors affecting interdiffusion rates in films prepared from latex particles with a surface rich in acid groups and their salts, *Macromolecules* 1995, 28, 2033-2041.
5. Hahn, K., Ley, G., Schuller, H. and Oberthür R. R., On particle coalescence in latex films., *Colloid Polym. Sci.* 1986, 264, 1092-1096.



6. Linne, M. A.; Klein, A.; Sperling, L. H.; Wignall, G. D. On the structure and conformation of polymer chains in latex particles- Small-angle neutron scattering characterization of polystyrene latexes of small diameter, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* 1988, *B27* (2 and 3), 181-216.