The Korean Journal of Rheology,
Vol. 3, No. 1, April 1991 pp.1-12

〈총　　설〉

도료의 유변학적 양상

조 영 호

대한페인트 · 잉크(주) 기술연구소

(1991년 4월 2일 접수)

Rheological Aspects in Painting (Coating) Material

Young Ho Cho

R&D Center Daihan Paint & Ink Co., Ltd.

(Received April 2, 1991)

1. 서　　론

도료는 그 구성성분이 동일계가 아닌 서로 다른 물리, 화학적 성질을 가지고 있는 물질이 혼합되어 있어, 각각의 구성성분에서 나올 수 있는 제반성질이 복합되어 유변학적 성질이 도출된다. 크게 나누어서 액상도료의 성분을 분류하면 합성수지(Vehicle), 용매, 안료 및 첨가제로 구분되어지며 그 각각의 성분에 따라 용도 및 사용조건이 변화되고, 도막의 물리, 화학적 성질이 다르게 나타난다[1].

우리나라의 도료공업은 해방 이후 45년의 역사를 가지고 있으나 1970년 이전에는 단순 소재보호기능을 위주로 하고, 외관을 아름답게 하는데에만 노력하였으며, 1970년 이후에 내열성, 내구성, 내약품성 등 기능성 요구 및 경제성 요구에 따라 새로운 Vehicle 관련연구 및 첨가제 연구를 통해 주로 기능 보강연구가 지속되었다. 1980년대 이후에 우리나라 산업이 고도로 발달하고, 국민의 색채 관련 관심이 고조되는 등의 변화와 각종 도장방법의 첨단화, 소비자 요구의 다양화 및 고도화에 따라 도료기술이 이에 대응하면서 기업부설연구소가 등장하고 새로운 합성수지(Vehicle), 새로운 안료 및 첨가제가 개발 도입되게 되어, 종전의 액체도료의 점도관리 측면의 개념에서 유변학적 성질을 활용하는 개념으로 전환되기 시작하였다. 액체도료 유변학으로의 접근에는 외형상 침강성, 분리성, 흐름성, 유동성, 후막도장성 등의 측면에서 검토가 필요하며, 이를 뒷받침하기 위해 고분자 용융체의 점탄성, 고분자 용액의 점탄성, 분산계의 점탄성, 안료의 분산 및 흡착에 의한 점탄성, 증점제 및 계면활성제 등 첨가제에 의한 점탄성 변화 등이 복합적으로 검토되어야 하기 때문에 단일 물질에서 규명될 수 있는 수리해석적 지표로는 설명되기 어려우며, 그 도료의 제반성능을 결정하는 주요 품질 요소의 만족도를 간단한 비교 측정 방법으로 구하고, 그 타당성을 경험적 측정치와 통계적 검증으로 확인하게 된다.

우리나라 도료공업에서의 유변학적 연구는 그 중요성은 많이 인식되면서도 체계적으로 정립된 연구결과는 미약한 실태이며, 향후 자동도장화, 고속도장화 등의 도장설비의 발달과 더불어 성공적이고 효능적인 도막을 얻기 위하여 각 용도별 도료분야의 유변학적 연구가 절실한 실정에 있다.

본고에서는 도료유변학의 기초분야인 도료 Rheology, 고농도 고분자 용액의 점탄성, 안료의 분산 및 첨가제에 관하여 종합정리하였다.

2. 도료의 Rheology

도료에 요구되는 유변학적 특성은 액체도료 상태에서의 요구특성과 건조과정에서의 요구특성 및 건조도막의 요구특성 등이 종합적으로 다루어져야 된다. 액상의 도료에서 요구되는 유변학적 특성은 안료의 침강방지, 사용되는 Vehicle간의 상용성 및 상분리방지, 분산된 안료간의 상분리방지 등으로 열거할 수 있으며, 이러한 요구는 액상도료가 가질 수 있는 비선형의 이상점성을 조절함으로써 만족시킬 수 있다[2].

액상의 도료가 비선형으로서 이상점성을 나타내는 원인은 전단에 의한 고화된 고분자쇄의 풀어짐, 꼬여있는 고분자의 확산, 불규칙 배향의 배열화, 비결정질 부분의 탄성변형, 분자 또는 입자의 절단, Gel상과 Sol상의 전이, 분체의 응집에 의한 구조형성의 파괴와 회복, 고분자 단섬유 또는 액정의 파괴 등을 들 수 있으며, 전단이 커지게 되면 탄성도 커지게 되는데 이는 Dilatancy, 고분자 자체의 응집 또는 회합, 고분자-안료간의 상호작용에 의한 구조형성 등에 의해 기인될 수 있으나 특히 고분자 자체에 의한 탄성이 크다.

건조과정에서 요구되는 유변학적 특성은 도료에서 제일 먼저 확인될 수 있는 외관의 평활성(Leveling성) 요구를 만족시키기 위하여 용매의 증발속도 및 농도 고분자 용액의 점성특성과 경화반응에서 올 수 있는 점탄성 특성들이 고려되어야 한다[3].

도막의 유변학적 특성은 완전 고화된 안료, Vehicle 및 첨가제의 복합 물질에서 올 수 있는 특성으로 특히 Vehicle에 의한 열적거동에 지배를 많이 받는다. 이는 일반적인 열가소성 수지 또는 열경화성 수지에서 볼 수 있는 유리전이 온도(Tg)와 결정 및 비정질 구조의 형태와 함량의 비에 의해 도막의 물성이 다르게 나타날 수 있다.

또한 분산된 안료와 Vehicle과의 흡착상태에 따라서도 물성의 변화를 예측할 수 잇다. 이들 여러 관점에서 볼 수 있는 특성은 사용되고 있는 Vehicle의 Solubility Parameter(SP), 용매의 Solubility Parameter와 증발속도 및 비점(bp), 안료의 흡유량 및 분산성, Vehicle의 유리전이온도(Tg) 및 상용성, 첨가제의 유변성 효과 및 역할 등이 복합적으로 작용한다고 볼 수 있다.

특히 요즈음 도료 Rheology에서 요구되는 후막도장 기능부여, Edge 부위 Cover 능력향상, 표면광택향상 및 평활성 향상, 수직부위 도장시 흐름방지성 부여 등의 목적을 달성하고, 경제적이며 효과적인 도장 작업성을 해결하기 위하여 저점도 고고형분(Low Viscosity, High Solid)형의 도료기술이 발달하면서 특수한 Rheology Control Agent(Sag Control Agent)들이 개발 사용되고 있는데 이는 종래에 사용되던 Silica계 및 Bentonite계의 유동조절제가 과량사용되어야 하고, 건조 후 소멸되지 않아 광택효과를 저해하는 등의 결점을 보완한 유기 고분자 화합물로 제조되고 있다[4].

Rheology Control Agent(Sag Control Agent)로서 만족스러운 조건은 현대에 이르러 그 개념상 다음과 같이 변모되고 있다.

즉 (1) 낮은 전단속도에서는 높은 점도를 일으키고, 높은 전단속도에서는 낮은 점도를 일으켜야 하며, (2) 도료의 양호한 평활성과 함께 양호한 Sag Control이 되어야 하고, (3) 경화공정(건조과정)에서 완전 소멸되어야 하고, (4) 도료의 저장안정성 부여와 더불어 파괴되지 말아야 하고, (5) 전체 도장 및 도막물성 특성에 영향이 없어야 하며, (6) Sag Control Agent의 안정적 제조 및 재현성이 만족되어야 한다.

또한 도료 종류별 Rheology가 동일할 수는 없으며 그 Type별로 별개의 해석이 필요하다. 즉, Emulsion 도료, 수용성 도료, 용제형 도료, 열가소성 도막의 자연건조형 도료 및 열경화성 도막의 가열건조형 도료 및 2액형 열경화성 상온경화형 도료, 무용제형 액체도료(100% Solid), 분체도료 등 각 도료종류별 유변학적 특성이 다르게 해석될 수 있으나 근본적인 도료 및 도막의 기본적 요구 특성은 대동소이하다고 본다.

3. 도료용 고분자 용융체의 점탄성

고분자 용융체의 점탄성은 분자량, 분자량분포, 공중합체 및 유동의 활성화에너지 등에 의해 영향을 받는다. 일반적으로 유동영역에서 고분자 용융체는 분자쇄가 아주 긴 분자쇄간의 영향에 의해 점도가 급격히 상승하는데 이때의 주쇄의 원자수를 Critical Chain Length(임계사슬길이) Z_c라고 한다.

이때의 분자량을 임계분자량 M_c라고 하며, 이 M_c는 고분자의 피막형성 능력과 역학적 성질과도 중요한 관계가 있다[5]. 이는 분기고분자(Graft polymer, Blenched polymer)의 분자량이 극히 커지면, 그 용융점도는 직쇄상 고분자의 경우보다도 커질 수 있다는 것을 가리키는 것이다. 이러한 여러 성질은 M_c 이상에서서는 그다지 영향을 받지않지만 M_c 이하에서서는 분자량 의존성이 크게 된다.

점도와 중량평균 분자량 M_w와의 관계는 다음 식 (1)과 같다.

$$\eta_o = KM_w^n \tag{1}$$

$M_w \geq M_c$일 때 $n \approx 3.4$

$M_c > M_w$일 때 $n \approx 1 \sim 1.8$

위 식에서 η_o는 제로전단 점도(Zero shear viscosity), K는 상수이다. K는 분자쇄 원자당의 마찰계수, 회전반경 및 밀도의 관계수치로서 온도와 압력에 의존한다. $M \geq M_c$의 경우에 많은 Polymer는 $n \approx 3.4$로 되며 이것을 3.4 승치라고 한다.

Fig. 1에는 Monodispersion(단분산) Polystyrene과 그 Blend의 η_o 분자량 의존성을 나타냈다. $M > M_c$ $(\approx 4 \times 10^4)$에서는 $\eta_o \propto M_w^{3.7}$이 되며, $M_c > M$에서는 $\log \eta_o \sim \log M_w$의 관계를 직선으로 유사하게 표현할 수는 없지만, 등자유체적 상태에서는 구배 1의 직선으로 나타낼 수 있다.

반면 분기 고분자(Graft polymer, Blenched polymer)의 경우 분기의 분자량을 일정하게 하고 분기의 수를 증가하여 전체 고분자의 분자량을 증가시킬 경우, 그 용융점도의 분자량 의존성은 직쇄상 고분자의 분자량 의존성에 비해 작다. 이것은 점도가 고분자 코일의 회전반경(Radius of gyration)에 의해 거의 결정되고, 따라서 분기 고분자의 경우에는 그 회전반경은 같은 분자량의 직쇄상 고분자의 회전반경보다도 작기 때문이다. 그러나 분기고분자의 분자량이 매우 커지면 그 용융점도는 직쇄상 고분자의 경우보다도 큰 값을 얻을 수 있다. 즉 분기의 수가 일정한 때에는 $\log \eta_o$-$\log M_w$ plot의 구배는 3.4 승값보다도 훨씬 커서 4.3이 된다[5].

이는 분기고분자의 분자량이 극히 커지면 그 용융점도는 직쇄상 고분자의 경우보다도 커질 수 있다는 것을 가리키는 것이다.

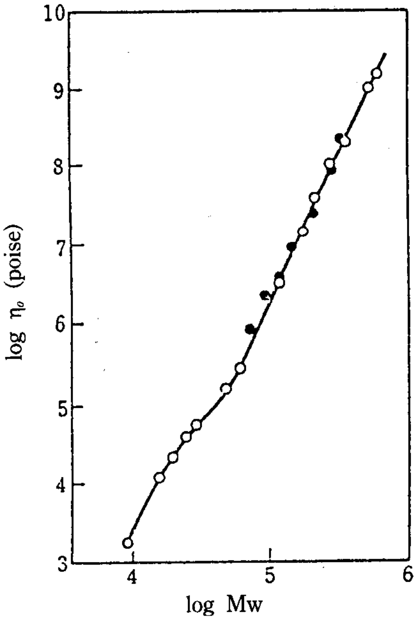


Fig. 1 Dependence of zero shear viscosity η_o on the molecular weight of polystyrene (160℃) (○ monodispersion, ● blend).

그러나 Polyglycol류나 Glycolether와 같은 분자회합 또는 수소결합을 이루는 Polymer의 점도는 식 (1)을 따르지 않는다[6].

분자량 분포에 의한 영향에 있어서 식 (1)의 $\eta_o \sim M_w$의 관계는 유동영역에서 분자량 분포의 영향을 받지 않으며 최대 완화시간 및 희석효과도 같다[7]. 또 극성기, 수소결합의 존재는 점도를 상승시키며, 점도의 전단속도 의존성 및 유동의 활성화에너지를 크게 한다. 수소결합은 높은 전단속도에서 짧은 측정시간 중에 일시적인 가교결합으로서 작용하기 때문이다. 또한 Polymer에 가소제를 첨가할 경우 분자쇄는 서로 미끄러지기 쉬우며, 전단에 의한 배열을 하기 쉽게 된다.

따라서, 고분자 용융체의 점도를 저하시키기 위한 분자구조상 인자는 (1) 분자량을 작게 하고, (2) 분자량 분포를 넓게 하며, (3) 고분자의 회전반경을 작게 하기 위하여 분기를 가지며, (4) 극성기를 감소시키는 것이다. 공중합체에 의한 고분자 용융체의 점탄성의 영향은 공중합 단량체(Co-monomer)의

한쪽의 양이 아주 작을 때에는 Homo Polymer의 분기고분자 정도의 영향과 거의 다를바가 없으나, Co-monomer가 이온성이거나 Block 또는 Graft Co-polymer 성분이 많아지면 2상 구조에 의한 특이한 전단속도 의존성과 온도의존성을 나타내고 Homo Polymer와 다른 특성을 나타낸다.

산공중합체와 산·염기공중합체와의 비교에서 일반적으로 산공중합체를 중화하여 산·염기공중합체로 하면 이온영역에 의한 2상 구조로 변화하여 가교고분자와 같은 거동을 나타내는데, 고무상 평탄부는 온도가 상승함에 따라 이온영역이 보다 활성화되기 쉬워지기 때문에 소멸되어 버린다[8]. 이온영역은 극히 고온까지 구조를 그대로 유지하고 있기 때문에 유동에 의해 이온기는 1개의 영역에서 다른 영역으로 전환된다고 생각되며, 그 결과 이와 같은 물질에는 시간-온도의 원리가 적용되지 않는다[9]. 또한 고분자는 유동할 때 운동의 단위가 Segment이기 때문에 분자쇄가 어느 정도 길어지면 활성화에너지가 거의 일정치에 가까워지고 Segment의 크기는 분자쇄가 짧을 때에는 작지만, 아주 긴 경우에는 20-25 탄소원자가 유도 단위로 된다. 이와 같은 단위에 대한 활성화에너지는 분자의 형태의존성이 지배적이다[10]. 고분자의 측쇄기의 Mole 체적 및 입체장해인자의 대수는 유동의 활성화에너지의 대수와 직선관계가 있고, 측쇄와 입체장해가 커지면 활성화에너지는 증가한다[11].

4. 고분자 고농도액의 점탄성

4.1 농도의존성[12]

진한 고농도 용액의 전단점도 η는 다음 식 (2)로 표시된 바와 같은 인자를 내포하고 있다.

$$\eta = \frac{F(\bar{M}_w)}{J(T, \Phi)} \qquad (2)$$

F는 일반적으로 통계인자라고 말하며 분자쇄 Segment의 운동의 용이성과 관련있는 인자로서 중량평균 분자량 $\bar{M}_w$에 의존한다. J는 빈도 인자라고 하며, Segment가 어떤 위치로부터 다른 위치로 이동하는 빈도수와 관계있는 인자로 분자쇄가 점유하는 자유부피 Φ나 온도 T 등에 의존한다.

용액의 농도는 묽을 때는 자유부피 Φ가 커지므로 J도 커지며 동시에 분자쇄간의 엉킴도 적어져서 F도 작아진다. 따라서 점도는 농도가 묽어짐에 따라 저하된다. 여기서 말하는 "엉킴"(Entanglement)은 높은 밀도의 밀집상태의 분자쇄가 만드는 3차원적으로 고르게 존재하는 고차구조라고 해야 할 것이다. 엉킴의 접점에는 강한 분자간력에 의한 접촉이나 엉킨 실과 같은 상태를 생각할 수 있다.

많은 수의 고농도 고분자 용액의 log η-W 곡선을 분류하면 다음 Fig. 2에 표시하는 것과 같은 3종류의

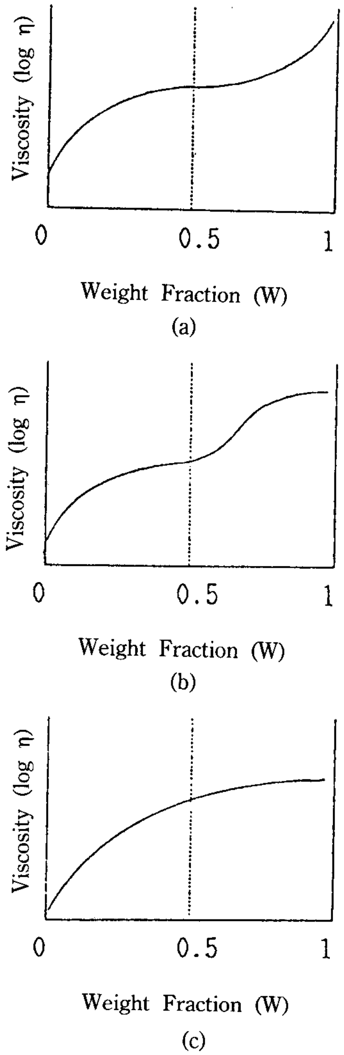


Fig. 2 Dependence of Viscosity (log η) on the Weight fraction (W) for various polymer solutions

형태로 크게 나눌 수 있다. 여기서 W는 농도를 중량분율로 나타낸 값이다.

(a)는 많은 Polymer의 진한 용액에서 볼 수 있는 전형적인 곡선이다. (b)는 50% 이하의 농도에서는 (a)형 50% 이상의 농도에서는 (c)형을 나타내는 2종류 형태의 혼합곡선이다. (c)는 전농도 범위에 걸쳐서 위로 凸형인 경향을 나타내는 곡선이다. 이들 거동이 어떠한 조건하에서 나타나는가 하는 것은 확실하지는 않지만 대략 다음과 같은 경향으로 볼 수 있다.

(1) 점도의 측정을 유리전이 온도 Tg 부근에서 측정하면 (a)형과 같다.

(2) 측정온도가 (Tg+100℃) 이상이 되면 (a)형으로부터 (c)형으로 옮아가는 경향이 있다.

(3) 측정온도가 극히 높을 때는 (c)형이 되는 경향이 있다.

(a), (b), (c) 어느 경우에서나 낮은 농도 부분으로부터 중농도 부분에 이르는 사이의 곡선은 유사한 형태를 하고 있다.

4.2 분자량 의존성

전술한 바와 같이 비정질 Polymer의 일정한 온도하에서 용융점도 η는 중량 평균분자량 $\bar{M}_w$와의 관계식 (1)과 같이 성립한다. 이것이 Flory-Fox의 3.4승치이며 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\log\eta = 3.4\ \log\bar{M}_w + K' \qquad (3)$$

따라서 점도 η와 중량 평균분자량 $\bar{M}_w$와의 관계를 두 대수축으로 나타내면 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 어떤 임계분자량(Critical Molecular Weight) M_c에서 마주치는 2개의 직선이 얻어진다. 임계분자량

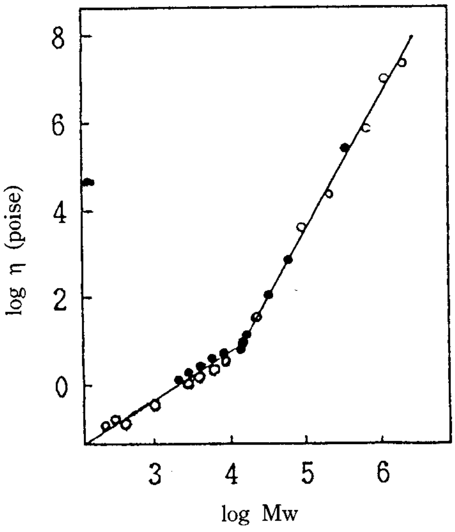


Fig. 3 Relationship between logarismic molecular weight log M_w and logarismic melt viscosity in polyisobutylene (217℃)

M_c는 대체로 1~4만 정도이며 온도에는 거의 관계없고 Polymer의 종류에 따라서 정해지는 상수이다. M_c 이하에서는 분자량이 작으므로 분자쇄의 엉킴이 생길 정도의 길이가 못되며, 각각의 분자쇄는 독립해서 미끌어짐이나 확산 등의 거동을 하는 경향이 있다. M_c 이상에서는 분자쇄가 충분히 길어서 이웃한 분자와의 사이에 엉킴이나 회합이 생겨 흐르기 어렵게 되어 점도가 갑자기 늘어나 분자량의 3.4라는 고차에 비례하는 결과가 된다.

이 법칙은 고농도 고분자 용액에 대해서도 성립되며, 일정한 Polymer 용액계에서도 임계 사슬길이 Z_c와 Polymer의 부피분율 ϕ_p와의 곱이 일정한 값이 된다.

Table 1. The values of critical chain length (Z_c') for various type of polymers

Polymer	Volume Fraction	Zc'	Polymer	Volume Fraction	Zc'
Linear non-polar Polymers Polyisobutylene	1.0	610	Linear polar Polymers Alkyd Polyester	1.0	280-290
Polystyrene	1.0	730	Poly ε-caprolactam	1.0	324
Polydimethylsiloxane	1.0	~950	Polymethylmethacrylate	0.25	208
Polyisobutylene-Xylene	0.50~0.20	~400			

$$Z_c \Phi_p = Z_c' \tag{4}$$

고체 Polymer일 때는 $\Phi_p=1$이나 용액일 때는 그 농도의 변화에 따라서 Polymer의 부피분율 Φ_p가 변하며 따라서 임계사슬길이 Z_c가 변한다. 즉 농도가 묽어지면 Φ_p가 작아지며 분자쇄 사이의 거리가 커지고 엉키는 확율이 적어져 Z_c의 값이 커진다. Table 1에서 보는 바와 같이 비극성 Polymer에서는 Z_c' (주쇄를 이루는 원자수)=700~1400이며, 극성 Polymer에서는 $Z_c'=200\sim300$ 정도가 된다. 이 Z_c'에 도달하면 각각의 분자쇄가 평균적으로 다른 1개의 분자쇄와 엉키게 되어 흐를 때는 다른 분자쇄를 끌고 가게 된다. 그러나 이러한 엉킴은 그렇게 강한 것은 아니어서 짧은 거리에서 영향을 받는데 불과하다.

4.3 온도의존성[13]

온도가 상승하면 모든 종류의 분자쇄간의 회합은 감소하고, 점도는 이에 대응하여 감소한다. 따라서 Polymer끼리의 회합이 강하면 온도상승에 의한 점도 저하도 크게 된다. 그러나 Polymethacrylic acid의 Carboxyl기(-COOH)의 10%를 Na 염으로 중화시킨 것의 Methanol 용액의 점도는 농도 5% 이상에서는 온도와 함께 증가한다. 고분자의 부분적 탈용매가 먼저 행해지면 자유로와진 Carboxyl기(−COOH)는 수소결합을 형성하게 되는데 이 수소결합은 Carboxyl기와 물 분자간의 수소결합보다도 훨씬 강하여 안정성이 크다. 이 효과는 농도의 저하와 함께 작아지게 되어 아주 낮은 농도에서는 온도의 상승에 따라 정상적인 점도저하를 나타낸다. Methyl Cellulose 수용액은 온도상승에 의해 미소하지만 약한 수화층이 감소하고 Methyl기가 회합하므로 점도가 증가한다.

4.4 점도에 미치는 용매의 영향

일반적으로 Polmer 용액의 Rheology적 거동에 영향을 주는 고분자-용매 상호작용의 영향은 다음과 같은 것에 지배를 받는다[14].

(1) 분자내 효과 : Polymer의 용해성이 나쁘게 되면 개개의 Polymer 분자 Coil의 직경이 작아진다.

(2) 분자간 효과 : Polymer의 용해성이 나쁘게 되면 Polymer 분자끼리의 상호작용 즉 분자회합체를 형성하는 경향이 증가한다.

$\eta_{rel}\sim(CM^a)$의 상관은 전체 농도 영역 및 전체 용매에 관하여 일반적으로 성립된다. 이것은 (1)의 분자내 효과이다. 여기에서 C는 Polymer의 농도, M은 Polymer의 분자량 a는 Mark-Houwink 지수이다.

η_o의 온도의존성을 나타내는 $\log\eta_o\sim1/T$ 곡선의 구부러진 정도는 Polymer의 용해성 회합에 의해 유동단위가 커지게 되기 때문이다.

점성유동의 활성화에너지는 농도에 유관된 수치로 그 농도의존성은 용해력의 함수이다. 또 빈용매에서는 낮은 농도의 경우에 (1)의 분자내 효과가 지배적이기 때문에 η_{rel}(양용매)>η_{rel}(빈용매)이지만 농도가 상승함에 따라 (2)의 분자회합효과 때문에 η_{rel}의 차는 작게 되고, 고농도에서는 η_{rel}(양용매)< η_{rel}(빈용매)로 된다. 이러한 거동은 Fig. 4와 같이 극성계에서 훨씬 현저하여, 교차점은 낮은 농도에서 일어나 점도의 차는 보다 크게 된다[15].

일반적으로 Polyisobutylene의 경우에는 (1)에 의한 Polymer 분자의 Coil 직경에 미치는 용매의

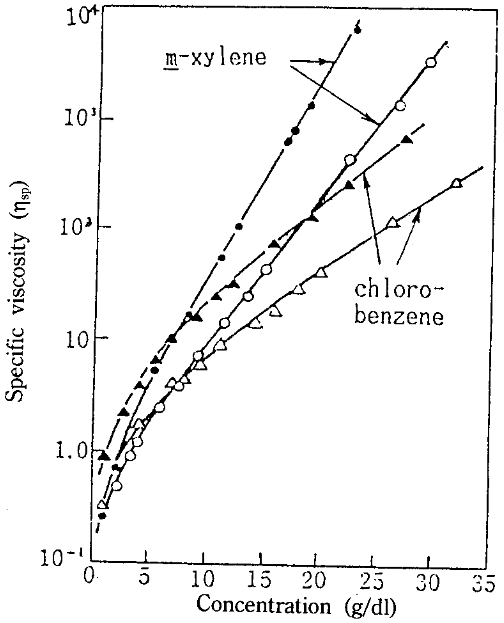


Fig. 4 Dependences of specific viscosity (η_{sp}) on the concentration of polymethyl methacrylate solution in chlorobenzene (good solvent) and in *m*-xylene (poor solvent) at 25℃
(● 및 ▲ 표시가 ○ 및 △ 표시보다 분자량이 큼)

영향이 현저하며, 극성 Polystyrene의 경우에는 (2)에 의한 Polymer끼리의 상호작용에 미치는 용매의 영향이 두드러진다. 다음에 용매의 극성 및 용매화의 영향에 대하여 설명하고자 한다.

4.4.1 고분자끼리의 상호작용(극성)의 영향

다음 Table 2에 여러가지 용매 중에서의 Polystyrene(PSt)의 점도와 Polyvinyl acetate(PVAc)의 점도와의 비를 비교 표시한 것이다.

Table 2에 의하면 다음과 같은 것을 알 수 있다.

(1) η_{PSt}/η_{PVAc}는 각각의 용매에 대하여 농도가 증가함에 따라 커진다.

(2) η_{PSt}/η_{PVAc}는 용매의 극성이 증가함에 따라 작아진다. (1)은 PSt끼리의 상호작용이 PVAc의 경우보다도 농도와 함께 현저히 증대된다는 것을 의미한다.

PSt간에는 r^{-7}에 비례하는 분산력이 작용하지만 (r : 인접 분자간의 평균거리) PVAc 분자간에는 분자력외에 $-C=O$ 쌍극자간의 r^{-4}에 비례하는 배향력이 결정적이다. 따라서 농도의 상승에 의해 r가 예를들어 1/2로 감소하면, 분자력은 배향력보다도 $2^7/2^4=8$배 크게 된다. Table 2에 나타낸 양 Polymer간의 차는 주로 r에 의한 분자간력의 의존성이 다르기 때문이다. (2)에 대해서는 4.4.2의 (3)에서 설명된다.

Table 2. The dependence of solution viscosity ratio (polystyrene/polyvinylacetate) on the concentration for various solvents

Solvent \ Concentration	η_{PSt}/η_{PVAc} 10%	20%	30%
Benzene	2.87	5.13	7.06
Chlorobenzene	2.74	4.60	5.56
Nitrobenzene	1.57	2.60	3.63
m-Chloronitrobenzene	1.50	2.47	4.02
Dioxane	2.27	3.70	6.65
Methylacetyldioxane	1.04	2.35	5.47

4.4.2 고분자의 용매화의 영향

(1) 용매화도 : Table 3에 Polystyrene과 Ethylene propylene co-polymer의 여러가지 용매 중에서의 점도를 나타냈다. 농도의 증가에 의한 점도상승율은 Ethylaceate 용액의 경우가 Benzene 용액보다도 크다. 이것은 Polystyrene은 Benzene과 강한 분산력에 의해 용매화되고, 용매화층이 비교적 두꺼운 반면, Ethylacetate의 경우에는 그 C=O 쌍극자와 Polystyrene에서 용이하게 분극될 수 있는 Benzene 핵과의 사이에 중간 정도의 유지력 및 Ethylacetate의 Ethyl기와 Polytyrene의 $-C_6H_5$기의 C-C

Table 3. The change of solubilization degree at 25℃

Polymer	Solvent	Concentration (Wt%)	η (CP)	η High Conc./ η Low Conc.
Polystyrene	Benzene	1	1.75	1260
Polystyrene	Benzene	25	2200	
Polystyrene	Ethyl Acetate	1	0.85	1660
Polystyrene	Ethyl Acetate	25	1410	
Ethylene Propylene 공중합체	Hexane	3	21.1	27.2
Ethylene Propylene 공중합체	Hexane	6.7	575	
Ethylene Propylene 공중합체	Benzene	3	115	42.7
Ethylene Propylene 공중합체	Benzene	6.7	4925	

쇄와의 사이에 약한 분기력이 있기 때문이다. 그러나 Ethylacetate는 C=O기의 배향력에 의해 회합하기 때문에 Polystyrene을 충분히 용매화 할 수 없다.

따라서 Ethylacetate의 용매화는 Benzene의 용매화보다도 희박하고, 결국 Ethylacetate가 빈용매화해서, 그 용액 중에서는 고분자의 분자간 상호작용이 현저히 강하게 된다. Ethylene Propylene 공중합체의 경우에는 분산력만 존재하고, 같은 농도에서는 η benzene>η hexane으로 농도의 증가에 의한 점도 상승율이 Benzene 용액 쪽이 Hexane 용액보다도 크다. 이것은 Benzene이 용이하게 분극될 수 있는 전자계를 가지고 있기 때문에, 2개의 인접한 Benzene 핵의 용매화 층간 상호작용은 같은 C_6의 Hexane의 상호작용보다도 크기 때문이다.

(2) 용매화층에 의한 고분자간의 상호작용 감소 : Polystyrene을 용질로 할 경우에 일정농도의 점도 및 농도증가에 수반되는 점도증가는 Methyl Acetate (빈용매) 용액이 MEK(양용매) 용액보다도 크다. 일반적으로 빈용매화의 경우에는 양용매화에 비해서 점도에 대하여 다음 2가지의 영향이 고려된다.

(i) 고분자 Coil이 수축하기 때문에 점도가 저하된다(특히 저농도에서).

(ii) 용매화층이 얇기 때문에 분자간의 상호작용은 증대된다(특히 고농도에서).

(3) 용매분자 중의 용매화에 필요하지 않는 극성기의 영향 : Polystyrene의 Benzyl alcohol 용액의 점도는 농도를 증가시키면 Toluene 용액의 점도보다는 훨씬 빨리 높아진다. Benzyl alcohol도 Toluene도 Polystyrene에 대하여 Phenyl기로 용매화되지만, Benzyl alcohol의 $-CH_2OH$기는 용매화에 기여하지 않고, 유리되어 고분자의 각 용매화 층간에 수소결합으로 회합한다. 회합의 확률은 고분자농도 증가와 더불어 크게 되기 때문이다. 또 Chlorinated Polyethylene에 대하여 Chlorobenzene은 C-Cl기가 용매화에 관여할 뿐 아니라 용매화층은 배향력에 따라 서로 결합할 수 있으므로 Toluene 용액보다도 농도에 의한 점도 상승율이 크다.

(4) 용매분자 중의 비극성기의 영향 : PVA(Polyvinyl alcohol)는 수소결합에 의한 용매화에 따라 물에 용해된다. 그러나 Alkyl 측쇄를 가지고 있는 고분자일 경우에는 용매화에 관여하지 않고, 분산력에 의해 수소회합을 행하고, 농도의 증가에 따라 PVA보다도 점도는 높아진다.

(5) 혼합용매 : Polymer의 농도를 일정하게 하여 두고, 용매 일부를 비용매로 치환하면, 일반적으로 η와 η_{rel}은 저하되는데, 이는 회전반경의 감소에 의한 것이다. 따라서 도장작업, 도료 제조작업 등 가공시의 점도저하 및 경제적인 이유에서 이 현상을 많이 채용하여 활용하고 있다. 그러나 비용매를 과량사용할 경우 고분자는 석출될 것이며, 비용매를 사용한다고 해서 반드시 점도가 최저가 되는 것은 아니다. 점도가 최소가 될 경우는 고분자가 극성이고, 혼합용매가 극성과 비극성으로 균형있게 혼합된 경우가 많다.

5. 안료의 분산 및 첨가제

5.1 안료의 분산

도료에 있어서 안료의 분산성은 액체도료의 유동성과 피도체와의 부착에 관계되는 기본적인 문제이며, 분산의 잘되고 못됨은 도막의 성능을 좌우하는 인자 중의 하나이다[16]. 일반적으로 도막형성 성분 중에서 안료의 농도를 증가시켜가면 어떤 농도에서 액체도료 및 도막의 물리적 성질이 급변한다. 즉 안료의 흡유량에 의한 유동성의 문제, 도막의 광택 저하, 소재보호 기능 상실(녹발생), 표면 평활성 문제 및 수분투과 성능 등이 급증한다.

따라서 안료의 농도를 적절히 조절하지 않으면 안되는데, 이 한계 농도를 임계 안료 용적농도 (CPVC : Critical Pigment Volume Concentration)라고 한다. 이 CPVC는 안료의 분산상태를 조절하는 중요한 수치이며, 도료에 사용하는 Vehicle의 종류, 도료의 종류 및 도막의 요구 특성에 따라 달라질 수 있다. 안료의 분산과정을 열거하면 습윤, 분쇄, 분산의 3단계로 설명될 수 있다. 습윤 과정은 안료의 표면에 흡착되어 있는 기체(공기) 또는 기타 불순물(수분)을 분산매와 치환하는 것이고, 분쇄과정은 응집된 입자를 기계적으로 파괴하여 1차 입자를 만드는 것이며, 분산과정은 액상 Vchicle 중에 Wetting된 입자를 이동시켜, 영구적으로 입자를 분리시키는 것이다.

모든 안료는 그 표면에 흡착수를 가지고 있다. 이

수분은 저장, 분쇄 및 취급 중에 습기를 흡착하든지, 물속에서 안료를 제조하기 때문이든지 간에 안료의 표면에 흡착수로서 존재하게 되는데, 이 흡착수는 분산공정에 깊은 영향을 준다.

a) Wetting : Wetting 효과의 척도로서는 Daniel의 습윤점을 많이 이용하는데, 모든 안료는 Wetting에 관하여 본질적으로 유사한 거동을 한다. 수소결합 Paramenter $\delta_H \approx 7$을 갖는 물질은 더욱 Wetting이 잘 되는데, 이 수치는 액체(Vehicle)가 안료표면의 수분에 의한 내부 수소결합을 파괴하고 안료표면의 수분위에 흡착결합을 더 용이하게 하는 최적치이다. Carbon Black이나 유기 안료와 같은 미세한 분체(흡유량이 매우 크다)는 미리 고비점의 수용성용제, 예를들면 Butylcellosolve 등으로 습윤시켜 분산하는 것이 좋다[17].

b) 안료입자의 분리 : 구형, 정방형의 입자가 분쇄과정에 의해 1 cm^3당 표면적의 증가량을 분산도 J라고 하면 다음식이 성립한다.

$$J = \frac{\overline{\sigma}^2}{3\,G\gamma_s}$$

여기서 $\overline{\sigma}$는 조립자에 작용하는 전단응력, G는 조립자의 강성율, γ_s는 고체의 자유표면 Energy이다. 분산도는 조립자에 작용하는 전단응력이 클수록 커지나, 조립자의 강성율과 표면 자유에너지를 고려하여, 조금이라도 $\overline{\sigma}$가 $3\,G\gamma_s$보다도 크지 않으면 분열되지 않는다.

흡착수를 가지고 있는 안료는 비교적 높은 표면자유에너지를 보유하고 있어, 이 흡착수가 기본입자 상호간에 접착제로서의 작용을 한다.

이 흡착수의 접착층 두께는 아주 작으며, 결합강도도 크기 때문에 유동 중의 전단에 의해 입자가 기계적으로 분리되더라도 그 분리된 입자 사이에 무엇인가가 존재하지 않으면 Brownian Motion에 의해 재응집하게 된다.

c) 안정화 : 여러가지 Vehicle의 안료분산 효과의 척도로서는 Daniel의 유동점을 이용하는 것이 좋다. 안료분산에 있어서 Vehicle의 제 1법칙은 입자가 일단 분리되고 나서 재응집하는 것을 방지하는 것이다. 응집하는 성분이 100~1000Å의 거리로 떨어지면 고분자 분자는 수소결합의 내부로 이동하여 수소결합을 충족시킬 수가 있어 흡착한다. 그 후 안료입자는 엔트로피(Entropy) 반발에 의해 재응집하지 않고 안정한 분산액을 형성한다.

안료의 분산에 있어 용매의 영향은 일반적으로 양용매외에 빈용매가 존재하면 같은 분쇄시간에 있어 분산이 보다 잘되며, 점도가 현저히 감소한다. 이것은 빈용매의 첨가에 의해 안료 표면으로의 고분자의 흡착이 증가하기 때문이다[18].

안료의 분산 정도에 따라 액체도료의 점성특성이 변화되는데 분산 정도를 측정하는 공업적인 방법은 Grind Gauge를 이용하여 측정하고 Hegman Scale로 표시한다. 입자의 크기를 측정하는 또다른 방법은 (1) 침강측정법(1 μm~), (2) 광학현미경법(0.3 μm~), (3) 원심분리법(0.05 μm~), (4) Rheology적 방법(~0.5 μm) 등이 있다.

5.2 첨가제(Rheological Additives)[19]

도료에 사용되는 Rheological Additives를 그 역할별로 분류하면 (1) Wetting Agent, (2) Dispersing Agent, (3) Levelling Agent, (4) Sag Control Agent, (5) Mar and Slip Agent, (6) Anti-gelling Agent, (7) Defoamer, (8) Anti-Floating Agent 등으로 나누어진다. 각각의 Rheological Additives의 목적은 액체도료 상태에서의 저장 중이나 유동 중의 안정성을 조절하고, 도장작업시의 작업성을 안정화하며 건조과정 및 건조 후 도막의 평활성을 조절하기 위하여 도료 및 도막물성에 영향을 미치지 않는 범위내에서 종류를 선택하고, 양을 조절하여 사용한다. 일반적으로 Vehicle, 용매 및 안료에 의한 Rheology Control로서 만족될 수 있는 도료가 이상적이라고 할 수 있으며, 이를 위하여는 고농도 고분자 용액에서의 유변학적 연구가 중요시 된다.

5.2.1 증점제 : 물체에 외력을 가했을 때 그 구조가 파괴되어서 연화현상을 일으키는데 외력을 제거하면 시간의 경과와 함께 원래의 상태로 회복할 수 있는 성질을 Thixotropy라고 한다. 이 Thixotropy는 Vehicle 자체, 안료의 종류, 양, 분산정도 및 첨가제(증점제) 등에 따라서 부여할 수 있으며 도료의 증점과 관계가 깊다.

도료의 점도를 높임으로써 도료의 침강방지, Sagging 방지 등에 효과를 낼 수 있으며, 그 종류는

다음과 같은 것이 있다.

(1) 중합유류 : 고중합 아마인유

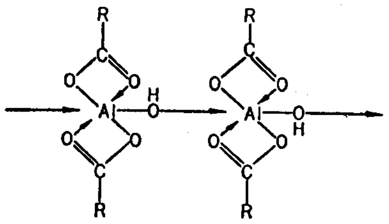
(2) 수첨피마자유 : 비극성 용제 중에 있어서 극성매질은 수소결합 때문에 완전하게는 용해하지 않고 팽윤, 겔화분산의 형태로 존재하는 수가 있으므로 이 때문에 점도가 증가한다. 피마자유는 그 주성분이 Ricinoleic acid이며 분자 중에 극성이 강한 OH기를 갖는 것이 특징이다.

$$CH_3-(CH_2)_5-\underset{\displaystyle OH}{CH}-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7COOH$$

: Ricinoleic acid

이것은 Thixotropy성이 있으며 Sagging 방지, 침강방지 효과가 있다.

(3) 금속비누류 : 알루미늄, 납, 희토류, 칼슘, 아연 등의 비누류는 그 자신의 겔화력이 큰 것이 특징이며, 스테아린산 알루미늄의 경우에는 도료 중에서 Chelate 화합물을 만들어 Micell을 형성하여 증점현상을 나타낸다.



그러나 물이나 Alcohol 등의 극성용제에 의한 안정성은 떨어지는 결점이 있다.

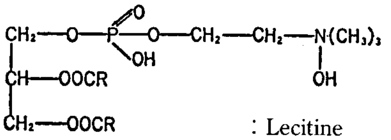
(4) Dimerlic acid류 : 불포화 지방산 2분자가 중합한 것이 Dimerlic acid이다. 이것에 Poly alkyl amine을 작용시킨 것이 Polyamide인데, 이러한 종류의 것은 Thixotropy 부여제로 사용된다.

(5) Polyethylene류 : 도료 중에 Colloid상으로 분산하여 사용하며 주로 침강방지제로 쓰인다.

(6) 기타 : Organic bentonite, Silica, Asbestos 등의 무기질 혹은 계면활성제적인 것이 있다.

5.2.2 Anti-Floating Agent(부유방지 및 색분리 방지제)

도료의 색분리는 혼합 안료간의 비중의 차이, 입자크기, 분산성 때문에 일어나는 것으로 Wetting Agent 또는 분산제로서 작용하는 계면활성제, 지방산, 나프텐산 금속염, Lecitine, Silicone Oil 등이 유효하게 사용된다. Lecitine은 지방산의 Triglyceride의 3개의 지방산기 가운데 하나가 콜린 유도체로 치환된 양성활성제의 일종이며, 일반적으로 사용되고 있는 것은 Soyabean oil에서 채취된 Soya Lecitine이며 이것에는 순수한 Lecitine 이외에 유사구조의 인지질이 함유되어 있다.



: Lecitine

Lecitine의 단분자층에 Cation(Ca^{2+})을 작용시켰을 경우 Fig. 5 및 6의 Cation은 Lecitine의 인산기와 결합하는데 지방산기가 불포화의 경우 분자간 거리가 커진다. 즉 (A)>(B)>(C)이므로 동종극성간의 반발을 감소시켜 분자내의 이종극성기간의 (P-N) 결합력이 커져서 Ca^{2+}는 인산기에 결합하기 어렵지만 포화인 경우는 분자간 거리가 작고 이종극성기의 분자내 결합보다도 분자간의 동종극성기의 반반력이 크게 작용해서 Ca^{2+} Cation을 포착한다. Fig. 5의 (D)의 경우는 만일 Lecitine에 Sterol을 혼합해서 단분자막을 만들었을 경우 다시 분자간의 거리가 크기 때문에 Ca^{2+} Cation을 포착하기 어려운 것을 표시한다. 이렇게 해서 조건에 따라서는 안료가 응집되기 쉽다. 예를들면 TiO_2(백색안료)-군청계로 만들어진 도료에 있어서 TiO_2의 응집성을 감소시키고, 반대로 군청의 응집성을 높여 양자의 침강성을 조절해서 색분리를 방지한다.

Lecitine을 색분리 방지제로서 사용할 경우 Dibutyl phthalate의 DAA(Diacetone alcohol) 용액 또는 Methoxyethyl phthalate의 Acetone 용액에 Lecitine을 첨가해서 사용한다.

순수한 Lecitine은 Acetone에 용해하기 어려우며 기름 및 물에도 분산, 용해해서 유성도료, 수성도료 어느 것에도 사용할 수 있는데 흡습성이 크므로 다량 사용할 수 없다(2% 이하).

Lecitine은 또 유동성의 개선목적으로 도막의 평활화, 안료분산시 분산제 및 점도저하제로서도 사용된다.

Silicone Oil은 미량의 첨가에 의해 도료의 표면

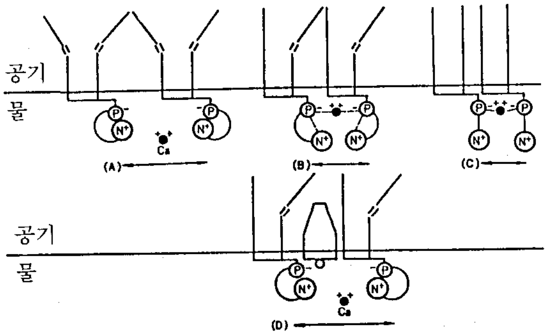


Fig. 5 The role of Ca^{2+} in a lecitine molecule.

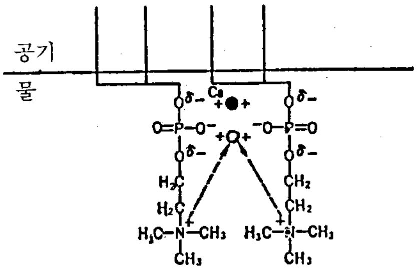


Fig. 6 The position of Ca^{2+} Ionic bond in the membrane of a lecitine molecule

장력을 저하시키는 능력이 크다. Silicone Oil의 첨가량은 0.02-1.0%의 극미량을 사용해야 하며, 과잉 첨가될 경우 도막표면에 이상이 생긴다(Pinhole 또는 Crater 등). Silicone Oil의 특징은 안료의 분산성을 좋게 하고 색분리 방지에 도움이 될 뿐만 아니라 도막형성 과정에서 안료의 대류를 방지한다.

5.2.3 습윤제 : 계면활성제는 물의 표면장력 및 계면장력을 저하시키므로 도료와 피도장물과의 젖음을 좋게 하고 도료는 피도장물체에 잘 퍼진다. 따라서 부착성이 좋아지고, 평활한 도막을 얻을 수 있다.

5.2.4 분산제 : 계면활성제는 Emulsion의 안정제로도 사용되지만 안료 혼련시의 분산제로서도 유효하다. 즉 안료분산시의 안료입자간의 분리를 도와주며, 분산 후에 재응집도 방지한다. 이는 분산제가 안료의 표면에 흡착하고 그 표면의 전하를 안정화시킨다. 따라서 안료입자 상호간에 서로 반발하므로써 액상도료에서의 분산이 좋아진다. 분산제로서는 인산염, 규산염, Alkyl arylsulfonate, Ethanolamine, Oleic acid, Lecitine 등이 사용되고 있다.

6. 결 론

우리나라 도료공업은 지난 30년간 중화학공업 육성정책에 동반하여 주로 해외기술에 의존하기는 했으나 꾸준한 성장을 하여, 각종 공업용 도료 분야의 고기능성 요구, 일반 건축용 도료 분야의 고내구성 요구 등을 충족시키고 있다. 향후 도료공업은 저공해성 내지는 무공해성, 에너지절약형 및 고기능성 도료의 방향으로 발전될 전망이며 이를 위한 기술연구가 절실한 상황에 있다.

도료용 합성수지(Vehicleh에 관하여 주로 기능성 폴리머(Functional Polymer)를 합성하기 위한 연구는 상당한 수준에 도달되어 있으나, 그 기초적인 Rheology와 Polymer Blending 및 Polymer Reaction 등의 이론정립에 의한 도료연구는 미약한 상태에 있어 지속적인 연구가 필요한 실정이며, 특히 Monomer, 도료용 안료 및 첨가제 등 주변 기술은 상당히 뒤져있어 해외 원료에 의존하는 경향이 매우 크다. 도료 유변학에 대하여는 주로 첨가제 원료 Maker들이 자체 상품을 판매하기 위하여 독자 Know How를 가지고 설명한 기술자료들은 많으나, 이는 이론적 근거에 의한 문헌으로서는 참고가 되기 어려웠으며, 주로 시행오차적인 실험 및 소비자 요구품질을 만족시키기 위한 실험에 기초한 연구경력을 가진 저자의 좁은 식견으로 인하여, 경화된 도막의 유변학, 용제의 영향 및 건조 과정에서의 유변학 등, 더욱 검토되고, 참고되어야 할 부분이 누락되어 있어 염려스러우며, 좀더 기초분야의 연구 및 완벽한 문헌조사 등이 이루어졌으면 하고 바라는 마음이 간절하다.

참고문헌

1. 佐勝弘三著: 塗料物性工學.
2. 原崎勇次著: COATING 工學.
3. 原崎勇次著: COATING 技術의 進歩.
4. PARFITT: ORGANIC COATINGS.
5. T. Fujimoto, H. Narukawa, M. Nagasawa: *Macromolecules.* **3**, 57 (1970).
6. L.B. Sargent, Jr.: *ASLE Trans.* **12**, 266 (1969).

7. M. Shida, L.V. Cancio: *J. Apple Polym. Sci.,* **14**, 3083 (1970).
8. K. Sakamoto, W.J. Mcknight, R.S. Porter: *J. Polym. Sci.* Part A-2, 8, 227 (1970).
9. R. Longworth, D.J. Vaughan: *Nature,* **218**, 85 (1968).
10. K. Osaki, T. Kotaka *et al.*: *J. Phys. Chem.,* **69**, 3642 (1965): *J. Polyn. Sci. Part C,* **15**, 453 (1966).
11. W.W. Graessley, L. Segal: *Macromolecules,* **2**, 49 (1969).
12. 金源澤著: 基本高分子科學.
13. O. Fuchs: *Angew. Macromol. Chem.,* **13**, 139 (1970).
14. D. Hoernschemeyer: *J. Appl. Polym. Sci.,* **18**, 61 (1974).
15. K.S. Gandhi, M.C. Williams: *J. Polym. Sci. Part C* (35) 211 (1971).
16. 桐生, 塗裝工學, **20**(6), 252 (1985).
17. 小石眞純: 色材 **46**, 629 (1973).
18. H.P. Schreiber: *J. Paint Technology,* **46**(598) 35 (1974).
20. 三原一辛編: 塗料學.

저자약력

조 영 호

1950. 2. 경기도 광명시 출생
1976. 2. 한양대학교 고분자공학과 졸업
1991. 5. (현) 대한페인트 · 잉크(주) 기술연구소 책임연구원