

코팅도막의 결함과 방지대책 (1)

原崎 勇次 / 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 내용을 우리말로 옮긴 것이다. 워낙 이론의 깊이가 있고 내용이 까다로워 번역상의 오류가 있을 수 있다. 이 분야에 종사하고 있는 여러분의 질정을 바라고, 한편으로 이 글이 도움이 될 것도 기대한다. 앞으로 6회에 걸쳐 실을 예정이다.

목 차

1. 결함의 기본원리

- 1-1. 중력과 표면장력
- 1-2. 레올로지(Rheology)
- 1-3. 용매의 용해성과 증발
- 1-4. 용매
 - 1-4-1. 용해성
 - 1-4-2. 휘발성
 - 1-4-3. 인화점

1. 결함의 기본 원리 (Basic Principle of Defect)

코팅 도막의 결함을 크게 나누면 ▲ 코팅제를 조제하는 중에 이미 일어나 있는 것, 예를 들면 코팅제를 만들고 있을 때 이미 기포가 존재하고 있어 그것이 마지막 코팅에 결함으로 나타나는 것 ▲ 코팅공정, 즉 코터 헤드(Coater Head)에서 건조기로 들어갈 때까지 일어나는 도막의 결함 ▲ 건조 공정 중에 일어나는 도막의 결함 ▲ 숙성(Aging) 중, 즉 건조부분을 지나고 서부터 길거나 짧은 기간 동안에 일어나는 도막의 결함 등을 들 수 있다.

그러나 기포는 코팅공정에서도 일어날 수 있고, 건조공정에서도 일어날 수 있는 것으로 특정한 공정만을 지정할 수는 없다. 따라서 아래에서 설명하는

도막의 결함이 생기는 공정은 편의상, 혹은 가장 일어나기 쉬운 공정으로 간단히 나눌 수 있다.

- ① 코팅액의 애플리케이션(Application)
- ② 코팅액상의 표면력과 체적력
- ③ 코팅액과 지지체(支持體) 사이의 계면 특성
- ④ 코팅액 내부의 프로세스
- ①② 항목에 있어서 주된 임계 재료 특성은 레올로지(Rheology), 표면 에너지 및 재료의 밀도이다.

1-1. 중력과 표면 장력 (Gravity & Surface Tension)

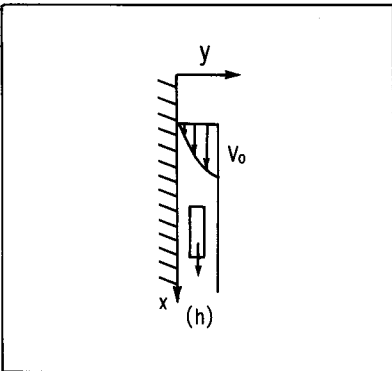
▲ 중력: 하나의 유체층 상의 중력 응력 F는 다음의 식으로 표현된다(그림 1). F는 수직 코팅막면에 걸리는 중

력 응력이다.

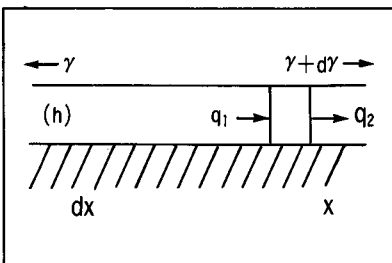
$$F = \rho g(h-y) \dots\dots\dots (1)$$

ρ :도료의 밀도
 g :중력의 가속도
 h :처음 도막의 두께
 y :흘러내린 뒤의 피막 두께

[그림 1] 중력작용



[그림 2] 표면장력 구배를 갖는 얇은 유체막중의 표면 요소와 유속에 의한 표면력 F



▲ 표면장력 구배(勾配) : Gradient of Surface Tension

[그림 2]는 표면장력 구배 $d\gamma/dx$ 에 의한 박막(薄膜)의 유동 그림이다.

표면장력 구배에 의거하는 코팅 피막의 표면력 F와 유속 q는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$F = d\gamma / dx \dots\dots\dots (2)$$

$$q = \frac{1}{2} \frac{F}{\eta} h^2 = \frac{h^2}{2\eta} \frac{d\gamma}{dx} \dots\dots\dots (3)$$

표면장력 구배는 코팅막 표면에 표면장력이 낮은 물질이 도달하거나, 혹은 온도 및 조성의 변화와 더불어 표면장력이 부분적으로 변화하기 때문에 코팅막에 나타난다.

표면장력의 온도 의존성은 특정한 물질에 의존하나, 대개의 경우 표면장력은 온도가 증가함에 따라 감소된다. 분자간에 작용하는 힘은 배향력(配向力) 이외에는 온도와 무관하므로 표면장력의 온도 의존성은 주로 물질의 열팽창 때문이다. 비등점 T_c 에서 표면장력은 제로로 되어 다음 식과 같이 거의 직선으로 나타내어진다.

$$\gamma = \alpha(T_c - T) \dots\dots\dots (4)$$

α : 물질에 특유한 정수

폴리머(Polymer) 물질에서는 표면장력의 분자량 의존성을 다음의 식으로 표현한다.

$$\gamma = \gamma_\infty - \frac{k}{M^{1/3}} \dots\dots\dots (5)$$

γ_∞ : 분자량 무한대 경우의 표면장력
 k : 정수, M : 분자량

표면장력은 폴리머 물질의 분자량이 증가함에 따라 커진다.

혼합물에서는 조성을 성분의 몰(mol)비로 나타낼 때에는 단일 성분을 갖는 표면장력의 평균 중량에 의해 혼합물의 표면장력을 거의 같게 할 수 있다. 이 관계는 대수(對數)라도 좋고 혹은 단일 성분의 덧셈이라도 좋다.

코팅막에서 표면장력은 휘발 물질의 농도가 감소(증발)함에 따라 증가한다. 그것은 용매가 일반적으로 높은 분자량의 수치보다도 낮은 표면장력을 갖고 있기 때문이다.

실제적으로 코팅제 조성 비율의 변화가 미치는 영향은 코팅 제품에 약간의 중요성을 갖는다. 그것은 코팅 중에 표면을 활성화시키는 성분이 존재하고 있기 때문이다.

1-2. 레올로지(Rheology)

통상적으로 점도는 전단(剪斷)운동을 하고 있는 중인 점성에 관한 것을 말하나 실제의 유동거동(流動舉動)은 전단과 연신율의 조합으로 간주할 수 있다. 신장유동(伸長流動)은 신장 점성에 의해 특징 지워지고, 신장점성(伸長粘性)은 매우 단순한 경우에만 전단 점성과 관계지을 수 있다. 건조 공정에 있어서의 유동과 대부분의 애플리케이션 프로세스는 주로 전단 타입이다.

점도는 온도에 크게 의존한다. 온도 10°C 가 상승하면 점도를 1/3 이하로 떨어뜨릴 수 있다. 점도 η 에 대한 온도 의존성의 1차 근사치는 다음의 식으로 표현된다.

$$\eta = AC^{B/T} \dots\dots\dots (6)$$

(A, B: 정수, C: 농도, T: 절대 온도)

다른 표현은 다른 등급의 물질에 대해 이용할 수 있다. 코팅에 대해서는 다음의 식으로 주어진다.

$$\log \eta t = \log \eta_0 - K \sqrt{t} \dots\dots\dots (7)$$

(t: 온도(°C), η_0 : 0°C에서의 점도)
 전단 유동화 물질에서는 유동화가 일어나는 전단 속도 영역에서 온도가 상승하면 보다 낮은 전단 속도 쪽으로 이동한다.

1-3. 용매의 용해성과 증발 (Solubility and Evaporation of Solvent)

현재까지는 용매의 선택에 대해 상세하게 쓴 문헌이 거의 없다. 용매는 제조 공정에서 사용되나, 제품의 도포막에서 검출할 수 없어서 더욱 소홀히 여기기 쉬운데 도포막의 결함에서 아주 중요한 역할을 하고 있다.

용해성 파라미터(Parameter)에 관한 연구가 옛날부터 오늘날까지 아주 활발히 실시되어 왔다는 말도 그 중요성을 나타내고 있는 증거일 것이다. 용매의 용해성은 실험과정에서 시행착오를 거쳐 실시되는데, 용매는 간단히 용해할 수 있으면 된다고 말할 정도로 그렇게 단순하지는 않다. 좋은 용매라고 말하더라도 그 정도는 가지각색이다.

또 용매의 증발 속도는 일반적으로 비등점을 척도로 생각하고 싶어하는데, 증발속도와 비등점과는 별개의 것으로 생각하여야 한다.

최종 코팅층에 포함되어 있는 잔류 용제의 양은 증발 속도에 비례한다고 생각하고 싶어하는데 이것도 관계없는 일이다. 또한 잔류 용제는 몰(mol) 체적과도 관계가 없다.

1-4. 용매(Solvent)

용매는 도막의 성분, 특히 고착제(Binder)의 용해성, 증발 속도, 혹은 잔류 용제 등의 요인에 따라 선택된다.

1-4-1. 용해성(Solubility)

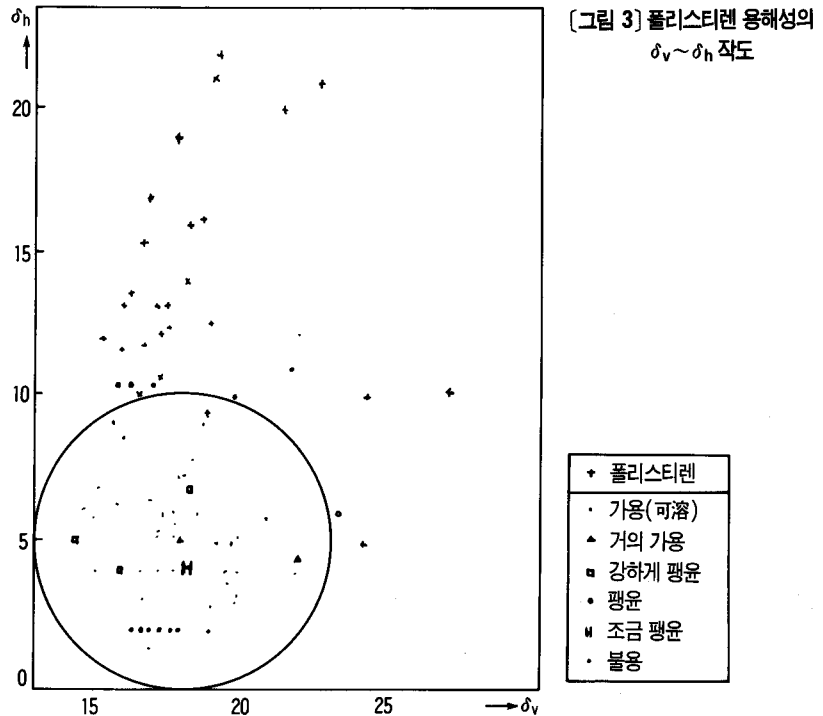
고(高)분자 용매에 의한 용해성에 대해서는 ‘닭은 깃끼리는 잘 녹는다’라는 경험과학에 의존해왔다. 그리고 Hildebrand의 용해성 파라미터(판테르바알스의 분산력 성분)를 출발점으로 하고, 거기에 용해성 파라미터의 극성(極性) 성분, 수소결합 성분의 3성분으로써 용해성을 나타내게 되어 많은 사람들의 눈부신 노력이 이루어져 왔다. 결국 용해열 ΔH_M 은 다음의 식으로 표현된다.

$$\Delta H_M = \phi_1 \phi_2 [(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2] \dots \dots \dots (6)$$

(숫자 1, 2: 각각 용매, 고분자를 나타낸다. $\delta_d, \delta_p, \delta_h$: 각각 파라미터의 분산력 성분, 극성성분, 수소결합성분, ϕ : 체적분율)

즉 용제와 고분자와의 용해성 파라미터에 대한 각 성분의 차이가 적을수록 잘 녹고, 전체적인 용해성 파라미터만의 차이로는 불충분하다.

Bagley 일행은 열역학적 측면에서 고찰할 때 δ_d 와 δ_p 의 영향은 아주 흡사하나 δ_h 의 영향은 전혀 다른 본성을 갖고 있다는 결론을 냈다. 그래서 파라미터 $\delta_v = \sqrt{(\delta_d^2 + \delta_p^2)}$ 를 도입하였다. 그렇게 하면 δ_v 와 δ_h 를 축으로 한 작도(作圖)를 얻을 수 있어 [그림 3]과 같이 좋은 용매의 대부분은 원으로 표시된 단일한 영역 안으로 들어가게 된다. 이 $\delta_v \sim \delta_h$ 의 작도 그림은 현재 폴리머 용매의 상호작용을 나타내는데 가장



간편한 방법이다.

[그림 3]에 나타낸 폴리스티렌의 용해성은 약 5δ 단위의 반경을 갖는 원을 이용하여 거의 한계를 정할 수 있다.

일반적인 법칙으로 폴리스티렌은 다음의 식이 성립되는 경우 용매에 녹는다.

$$|\sqrt{(\delta_s - 18)^2 + (\delta_h - 5)^2}| < 5 \quad \dots \dots \dots (7)$$

또 열역학적 측면에서 고찰할 때 폴리머 용매의 상(相)분리가 시작되는 온도 T_{cr} 에서는 다음과 같은 식이 성립한다.

$$T_{cr} = \frac{\theta_F}{1 + \frac{C}{M^{1/2}}}$$

(C: 폴리머 ~ 용매에 대한 정수, θ_F : Flory 온도, M: 분자량)

Krevelen 일행은 용해성 파라미터의 성분을 예측하는데 다음 식을 이용하여 화학구조의 그룹 기여에서 실시하는 방법을 찾아냈다. 이것이 현재의 입장에서 볼 때 가장 실측에 가깝고 진보된 방법으로 간주되고 있다. 즉

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad \dots \dots \dots (8a)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad \dots \dots \dots (8b)$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}} \quad \dots \dots \dots (8c)$$




(V: 물(mol) 체적, F_{di} , F_{pi} : 각각 물 인력 정수의 분산력 성분 극성 성분의 그룹 기여 E_{hi} : 수소결합 에너지의 그룹

기여 [표 1] 참조)

이에 관한 것은 δ_d 를 예측함에 있어서는 전(全)용해성 파라미터 δ 를 예측하는데 제출된 Small과 같은 타입의

식이 이용됨을 의미한다. 물 인력 정수의 분산력 성분 F_d 에 대한 그룹 기여 F_{di} 를 단순히 가산할 수 있다. 극성기(極性基)의 상호작용을 보정하는 데에

[표 1] 용해 파라미터의 그룹 기여

구조그룹	F_d ($J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$)	F_p ($J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$)	E_h (J/mol)
-CH ₃	420	0	0
-CH ₂ -	270	0	0
-CH-	80	0	0
-C-	-70	0	0
=CH ₂	400	0	0
=-CH-	200	0	0
=C<	70	0	0
	1620	0	0
	1430	110	0
 (o, m, p)	1270	110	0
-F	(220)	-	-
-Cl	450	550	400
-Br	(550)	-	-
-CN	430	1100	2500
-OH	210	500	20000
-O-	100	400	3000
-COH	470	800	4500
-CO-	290	770	2000
-COOH	530	420	10000
-COO	390	490	7000
HCOO-	530	-	-
-NH ₂	280	-	8400
-NH	160	210	3100
-N<	20	800	5000
-NO ₂	500	1070	1500
-S-	440	-	-
=PO ₄ -	740	1890	13000
환상(環狀)	190	-	-
1평면 대칭	-	0.50×	-
2평면 대칭	-	0.25×	-
다평면 대칭	-	0×	0×

는 식 (8b)가 이용된다.

두 개의 동일한 극성기가 대칭 위치에 있을 경우 극성 성분은 훨씬 감소한다. 이 효과를 염두에 두면 식 (8b)로 계산한 δ_p 의 값은 다음과 같은 대칭 계수를 곱하여야 한다.

- ▲ 한 평면의 대칭성에 대해 0.5
- ▲ 두 평면의 대칭성에 대해 0.25
- ▲ 많은 평면의 대칭성에 대해 0

몰(mol) 인력정수 F-법은 δ_h 를 계산하는 데에 응용할 수 없다. 구조 그룹당 수소결합 에너지 Fhi는 거의 일정하다는 것이 이미 Hansen에 의해 보고되어 있다. 이것은 식 (8c)의 형태로 이루어진다. 대칭성이 수 평면 있는 분자에서는 $\delta_h = 0$ 이다.

용해성 파라미터의 개념은 무정형(無定形) 폴리머에 대해서만 적용된다. 고도의 결정(結晶)을 이루는 폴리머에 이 방법을 적용하려면 자유 엔탈피의 식에 용융열(ΔH_m)을 더한다.

$$\Delta G_M = \{\Delta H_M + \Delta H_m\} - T\{\Delta S_M + \Delta S_m\} \dots\dots\dots (9)$$

고도 결정(高度結晶)의 폴리머, 폴리에틸렌 및 폴리테트라플로에틸렌(Polytetrafluoroethylene)과 같은 것은 실온(室溫)에서는 모든 용제에 녹지 않는다. 그러나 이런 종류의 폴리머는

$$T \geq 0.9T_m$$

에서 용해성 파라미터의 법칙에 따른다.

예를 들어 폴레에틸렌은 80°C 이상에서 용해된다. 또한 결정성 폴리머는

평윤하면 실온에서도 용해성 파라미터의 법칙에 따른다. 이에 관한 것은 결정 영역이 외관상(물리적) 다리놓는 역할을 하는데 도움이 됨을 나타내고 있다.

강한 수소결합 그룹을 갖는 얼마간의 결정성 폴리머는 실온에서 용해되게 할 수 있다. 그러나 이 경우 폴리머와 용매와의 사이에는 아주 특이한 상호작용이 일어나야 한다. 예를 들면 셀룰로스는 70%의 황산에 녹고, 그리고 암모니움티오사이어네이트(Ammoniumthiocyanate) 수용액에 녹는다. 나일론 6.6은 폐놀에 녹고, 그리고 염화칼슘 15%의 메탄올 용액에 녹는다.

지금까지 사용된 용해성 파라미터는 25°C에서의 값이었다. 온도가 달라질 경우에는 어떻게 될 것인가?

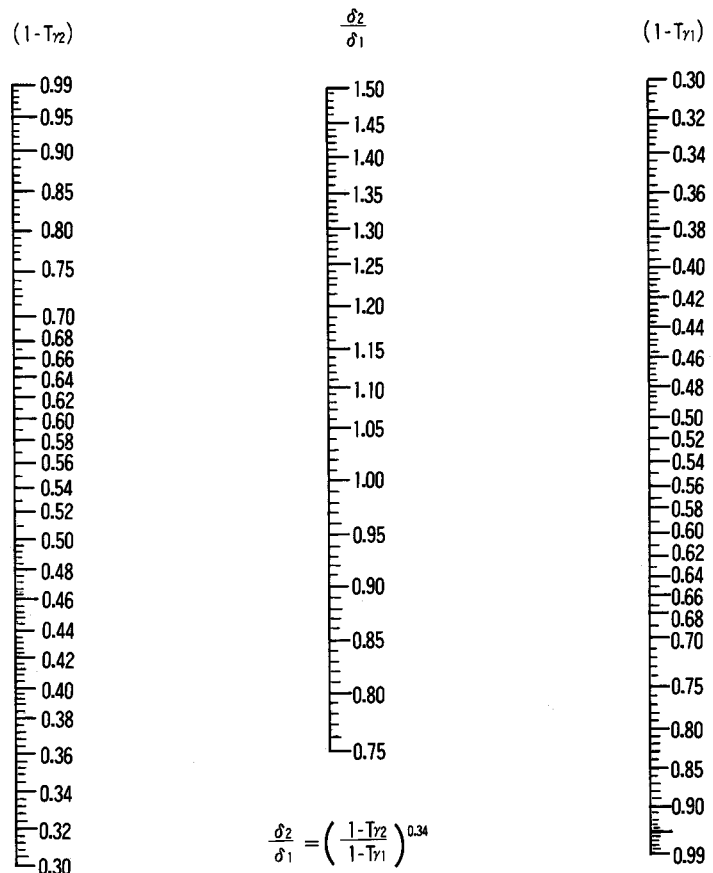
다른 온도 T_1, T_2 에서의 용해성 파라미터를 각각 δ_1, δ_2 라고 하면 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\frac{\delta_2}{\delta_1} = \left(\frac{1-T_{r2}}{1-T_{r1}} \right)^{0.34} \dots\dots\dots (10)$$

여기서 $T_r = T_1 / T_c, T_2 = T_2 / T_c, T_c$: 임계온도* 식(10)의 로그(log)를 취하면 [그림 4]와 [표 2]와 같은 계산 값을 얻을 수 있다.

□ 주해 * 어떤 물리화학적 현상이 온도에 따라 일어나거나 일어나지 않거나 하는 생기(生起)의 한계온도. 예 : 기액(氣液)에 평형되는 임계온도 이상에서는 이 평형이 소실되어 명확한 비등점을 나타내지 않고 두 상관(相關)이 추이가 생긴다.

[그림 4] 여러 온도에서 용해성 파라미터의 계산 도표



[표 2] [그림 4]의 계산 도표에서 얻은 여러 온도에서의 δ 의 값

화합물	아래의 각 온도에 있어서의 δ 의 값						입력 데이터	
	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C	Tc	δ 25°C
1. Hexane	7.58	7.37	7.19	6.85	6.60	-	507.3	7.26
2. Heptane	7.69	7.46	7.29	7.10	6.80	6.53	540.3	7.38
3. Propanol	12.59	12.21	11.95	11.51	11.14	10.75	536.7	12.09
4. Ethyl ether	7.83	7.59	7.29	-	-	-	465.8	7.44
5. Chloroform	9.48	9.19	8.99	8.67	8.39	8.09	536.6	9.10
6. Acetone	10.08	9.83	9.57	9.13	8.84	-	509.1	9.68
7. Aniline	10.74	10.53	10.37	10.10	9.97	-	698.8	10.42
8. Benzene	9.52	9.19	9.05	8.79	8.50	8.20	562.1	9.14
9. Methyl formate	10.30	9.99	9.65	9.28	-	-	487.2	9.84
10. Ethyl formate	9.60	9.33	9.08	8.70	8.38	-	508.5	9.22
11. Methyl acetate	9.76	9.46	9.18	8.79	8.47	-	506.9	9.32
12. Ethyl propionate	8.96	8.73	8.50	8.27	7.95	7.68	546.1	8.60
13. Toluene	9.20	9.01	8.81	8.62	8.38	8.12	592.0	8.92
14. Propionitrile	11.12	10.89	10.67	10.32	10.03	9.69	564.0	10.78
15. Diethyl ketone	9.28	0.09	8.91	8.61	8.37	8.09	561.0	9.00
16. Butanol	11.95	11.62	11.39	11.01	10.70	10.34	563.0	11.50

[표 3] 용제의 상대 증발 속도와 유효 점도(초산 n-부틸=1)

구분	유효점도 (cP, 20°C)	ASTM D.3539.76
알콜류		
Methyl alcohol	-	1.9
Denaturated ethanol	1.05	1.54
Isopropanl(IPA)	1.10	1.5
Normal propanol(NPA)	1.40	0.94
Secondary butanol(SBA)	1.40	0.89
Isobutanol(IBA)	1.80	0.64
Normal butanol(NBA)	1.60	0.47
Methyl isobutyl carbinol(MIBC)	1.8	0.28
Diisobutyl carbinol(DIBC)	-	0.036
Hexylene glycol(HG)	-	0.007
에스테르류		
Methyl acetate	0.42	5.1
Ethyl acetate	0.45	4.2
Isopropyl acetate	0.52	3.5
Normal propyl acetate	0.59	2.14
Secondary butyl acetate	0.65	1.75
Isobutyl acetate(98%)	0.68	1.45

1-4-2. 휘발성

경험에 비추어 볼 때 용제의 비등점이나 증기압은 실제로 도막을 건조시키는데 도움이 된다고는 말할 수 없는 것으로 알려져 있다. ASTM.D3539.76에는 Shell의 자동증발계를 사용하는 것이 설명되어 있는데, 여기서는 초산 n-부틸을 표준으로 하고, 거기에 상대적인 용제의 증발 속도로 나타낸다. 즉

$$\text{상대 증발 속도}(R^{\circ}) = \frac{\text{초산 n-부틸의 90wt\%가 증발하는데 걸리는 시간}}{\text{테스트 용제의 90wt\%가 증발하는데 걸리는 시간}} \dots\dots\dots (12)$$

여기서 용제의 100wt%가 증발하는 시간을 이용하지 않고 90wt%가 증발하는데 걸리는 시간을 이용한 이유는 비논리적인 지지체~용제의 상호작용이 개입되는 것을 피하기 위함이다. 각종 용제의 상대적인 증발 속도를 [표 3]에서 총괄하여 나타낸다. 여기에 나타낸 값은 실용에 있어서의 것과 같 일치하여 활용할 수 있다. 상대적인 증발 속도는 특정한 용도나 응용 기법에 적용하기 위해 용제를 선택할 때 좋은 기준이다.

용제의 증발 속도를 단순히 비교하거나 증발 속도가 가장 빠른 용제라고 해서 혼합 용제 중에서도 가장 빠르게 소실된다고 생각하면 안된다. 혼합 용제의 증으로부터의 증발에 있어서는 Raoult의 법칙을 활용하여야 한다. 즉 혼합 용제의 증발 속도 R은 다음의 식으로 표현된다.

$$R = R^{\circ}_1 \gamma_1 V_1 + R^{\circ}_2 \gamma_2 V_2 + \dots\dots\dots (13)$$

코팅도막의 결함과 방지대책(1)

Normal butyl acetate	0.68	1.0
Methyl amyl acetate	0.87	0.47
Amyl acetate(95% mixed isomers)	0.83	0.38
Ethyl lactate	-	0.2
글리콜에테르류 및 글리콜에테르아세테이트류		
Methyl Oxitol	1.20	0.53
Ethyl Oxitol	1.20	0.38
Isopropyl Oxitol	-	0.33
Methyl Oxitol acetate	1.6	0.32
Ethyl Oxitol acetate	1.2	0.20
Butyl Oxitol	2.0	0.08
Methyl Dioxitol	-	0.02
Ethyl Dioxitol	-	0.017
Butyl Dioxitol	2.15	0.004
Ethyl Dioxitol	-	<0.003
Butyl Dioxitol acetate	-	0.001
케톤류		
Acetone(DMK)	0.31	5.6
Methyl ethyl ketone(MEK)	0.41	3.7
Methyl isobutyl ketone(MIBX)	0.55	1.6
Cyclohexanone	2.0	0.32
Ethyl amyl ketone(EAK)	0.8	0.28
Pent-o-xone(ME-6K)	1.2	0.27
Methyl cyclohexanone	-	0.2
Diisobutyl ketone(DIBK)	1.05	0.2
Diacetone alcohol(DAA)	2.00	0.15
Isophorone	2.3	0.026
기타		
Diethyl ether	-	11.0
Isopropyl ether(IPE)	-	6.81
Methylene dichloride	-	6.35
Tetrahydrofuran	-	4.85
Trichloroethane	-	4.7
Trichloroethylene	-	3.22
1, 4-Dioxan	-	1.65
Perchloroethylene	-	1.29
Dichloropropane	-	1.06
2-Nitropropane	-	1.04
Water	-	0.38
탄화수소류		
Hexane	-	7.2
SBP 62 / 83	-	7.0
SBP 2*	-	5.7
SBP 1*	-	5.6
Cyclohexane	-	4.5

(R°_x : 성분 x의 상대 증발속도,
 γ_x : 성분 x의 활동도 계수,
 V_x : 성분 x의 체적 분율)

이 식을 다시 정리하면, 증기상(相) 중에 있는 성분 x의 농도에 대한 값을 얻을 수 있다. 즉

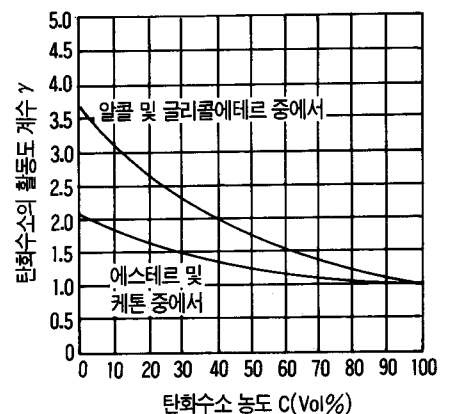
$$R^{\circ}_1 \gamma_1 V_1 / R$$

용제의 화학적 관능기(官能基)는 분자 중의 탄화수소 부분보다도 활동도(活動度) 계수의 값을 결정하는데 훨씬 중요한 역할을 하므로 용제는 3가지의 주된 그룹 즉 탄화수소, 케톤(Ketone)과 에스테르(Ester), 그리고 알콜과 글리콜에테르(Hydrosyl 基)로 분류할 수 있다.

[그림 5], [그림 6]은 활동도 계수의 대표적인 계(系)를 나타낸다.

▲ 활동도 계수의 계산: 2성분을 혼합한 용제일 경우에는 증발 그래프에서 활동도 계수의 값을 간단히 읽을 수 있다. 예를 들면 알콜 중에 탄화수소가

[그림 5] 농도를 함수로 한 탄화수소의 활동도 계수



SBP 80 / 110	4.27
Benzene	4.12
SBP 5*	3.92
Heptane	3.02
SBP 4*	3.51
SBP 3*	2.7
Toluene	2.0
SBP 100 / 140	1.9
Rubber solvent*	1.12
Xylene	0.76
SBP 140 / 165	0.59
SBP 6*	0.41
SBP 11*	0.29
Shellsol A	0.2
White spirit(LAWS)	0.19
Shellsol E	0.14
Shellso TD	0.14
White spirit(115°F flash)	0.12
Shellsol T	0.1
Shellsol AB	0.06
Distillate*	0.05
Solvent 300*	0.029
Shellso N	0.02
Shellsol RA	0.017
Shellsol K	0.013
Shellsol R	0.013
Solvent 350*	0.011
Shell Ink Solvent 2325	0.007
Shell Ink Solvent 2426	0.003
Shell Ink Solvent 2729	<0.003
Shell Ink Solvent 2831	<0.003

20 vol% 들어 있을 경우, [그림 5]에서 볼 때 탄화수소의 활동도 계수는 약 2.6이므로 알코올의 활동도 계수는 [그림 7]에서 약 1.2가 구하여진다. 이 방법은 혼합 용제를 만들려고 할 때 용해도(溶解圖) 기법과 함께 이용하면 가장 편리하다.

많은 성분이 혼합된 용제일 경우에는, 예를 들면 탄화수소 α vol%, 케톤류 β vol%, 그리고 알콜류 ϵ vol%를 포함한다고 가정하면, 탄화수소의 활동도 계수는 [그림 5]에서 탄화수소 농도 α vol%에 대응하는 케톤 증 곡선과의 교점 γ 값인 K, 그리고 알콜 증 곡선과의 교점 γ 값인 A를 구함으로써 다음의 식으로 계산된다.

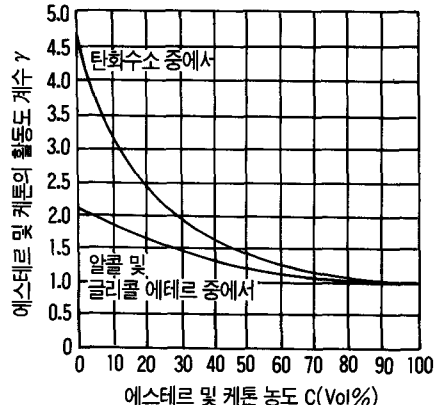
혼합 용제 중에 있는 탄화수소의 활동도 계수 =

$$\left(\frac{\beta}{\beta+\epsilon}\right)K + \left(\frac{\beta}{\beta+\epsilon}\right)A$$

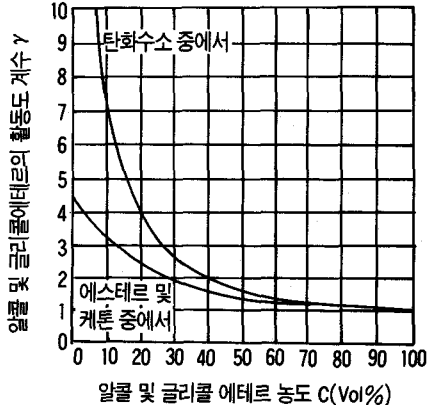
..... (14)

▲ 보정된 증발 속도 : 활동도 계수의 이론을 응용하는데 컴퓨터가 없으

[그림 6] 농도를 함수로 한 에스테르 및 케톤의 활동도 계수



[그림 7] 농도를 함수로 한 알콜 및 글리콜 에테르의 활동도 계수



면 시간이 걸린다. 게다가 용해된 고분자의 영향을 알 수 없다. 보정된 증발 속도를 나타내는 R γ 항은 혼합 용제를 설계할 때 큰 도움이 된다. 이 항은 기본적으로 혼합 용제 중의 각 용제가 어떻게 상대적으로 행동하는가에 대해 매우 좋은 지시를 주어 용제의 상대 증발속도를 대신해서 이용된다. 그러나 체적분율이 약 0.15 이하로 이용될 때에는 주의하여야 한다.

▲ 균형잡힌 혼합 용제와 용해성 그림 : 어떤 수치에 대한 두 가지의 비용제를 혼합해서 순용제로 하는 경우 이론적으로는 공비(共沸) 혼합물 또는 균형잡힌 혼합물을 형성하도록 충분한 알콜과 짜맞춰 탄화수소가 풍부한 혼합 용제를 찾아내려고 하는데, 이것은 비용면에서의 이유 때문이다. 그렇게 하려면 유동성을 좋게 하며, 동시에 항율(恒率) 건조단계가 진행될 때 잔류 용제의 용해력이 증가하도록 하기 위해 휘발성이 보다 적은 순용제를 첨가한다. 그 목적은 폴리머 분자가 충분히 확장되어 서로 충분한 상호작용을 하도록 자유스러움을 확보하기 위함이다. 용해에 있어서 한계선상의 용제에서는 폴리머 분자가 치밀한 분자 내 클러스터(Cluster)를 형성하는 경향이 있다.

용제 균형에 유익한 실제 법칙은 농도를 함수로 한 활동도 계수의 지수 형태를 위해 밝혀져 있다. 만일 항율 건조 단계에서 어떤 특정한 성분이 다른 성분에 비해 농도가 감소하기 시작하면 그 활동도 계수는 착실히 증가할 것이다. 그렇게 하면 그 특정한 성분이 소실되는 속도는 증가한다. 다른 말로 표현한다면, 혼합 용제의 맨처음 증발 속도

가 균형 잡혀 있으면 증발이 진행되었을 때 그 균형은 개량될 것이다. 그리고 맨처음 증발 속도가 균형 잡혀 있지 않으면 증발이 진행되었을 때 균형은 악화될 것이다. 이러한 이유에서 실제적인 경우에는 혼합 용제의 맨처음 증발 속도의 균형만을 생각할 필요가 있다.

한편 도막 결함의 원인이 되는 소용돌이 대류를 가능한한 방지하려면, 혼합 용제를 설계할 때 휘발성이 큰 용제로 이루어진 혼합 용제를 피하고 증발 속도가 느린 순용제가 충분한 양, 배합되어 도막을 형성하는 마지막 단계에서 적당하게 흐를 수 있게 하여야 할

것이다.

감율(減率) 건조기간에서의 용제 방출 메커니즘은 항율(恒率) 건조기간에서의 그것과는 관계가 없다. 즉 증발 속도가 상당히 빠른 용제라고 해서 반드시 확산계수가 큰 것은 아니다.

잔류 용제의 양은 도막 두께의 2승 함수로써 증가하므로 농도에 관계가 있다.

[표 4]는 잔류 용제가 문제인 경우 용제를 선택하는데 아주 좋은 지침이 된다.

1-4-3. 인화점(Flash Point)

[표 4] 잔류 용제가 많은 근사적 서열

용 제		증발속도 (초산 n-부틸=1.0)	물체적 (cm ³ /몰)
잔류	Methanol	1.9	40
	Acetone	5.6	73
	Methyl Oxitol	0.53	79
	Methyl ethyl ketone(MEK)	3.7	90
	Ethyl acetate	4.02	97
	Ethyl Oxitol	0.38	97
	n-Heptane	3.62	146
	Butyl Oxitol	0.08	130
	n-Butyl acetate	1.0	132
	Benzenc	4.12	88
	Methyl Oxitol acetate	0.32	117
용제	Ethyl Oxitol acetate	0.20	135
	Dioxane	1.65	85
증가	Toluene	2.0	106
	2-Nitropropane	1.04	90
	Methyl isobutyl ketone(MIBK)	1.6	124
	Isobutyl acetate	1.45	133
	2, 4-Dimethyl pentane	5.6	148
	Cyclohexane	4.5	108
	Diacetone alcohol	0.15	123
	Pent-o-xone	0.27	143
	Methyl cyclohexane	3.5	126
	Cyclohexanone	0.32	103
Methyl cyclohexanone	0.2	122	

혼합 용제의 인화점 F는 다음의 식으로 나타내어지는 경험식에 의해 변화한다.

$$F = \frac{F_1V_1}{\gamma_1} + \frac{F_2V_2}{\gamma_2} \dots\dots\dots (15)$$

(F_x:순수성분 x의 인화점, V_x:순수 성분 x의 체적분율, γ_x:그림 11~13에서 산출한 성분 x의 활동도 계수식)

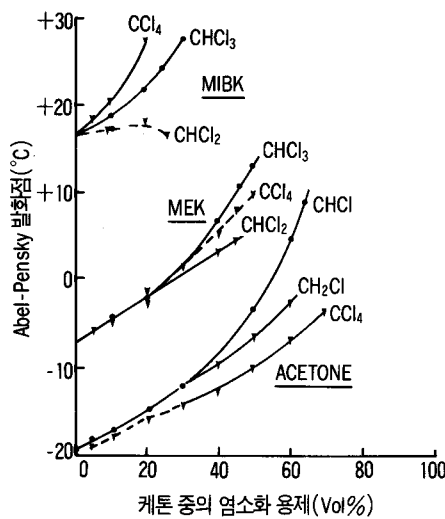
(15)에서 탄화수소/알코올의 혼합물과 같은 비이상계(非理想系)의 인화점은 어떤 성분의 인화점보다도 낮아질 것으로 예측된다. 이것과 같은 영향은, 특히 폴리머 농도가 낮은 경우에 인정되어 용제 구조가 파괴되고 혼합 용제의 인화점이 저하한다. 그러나 폴리머의 농도가 높은 경우 인화점은 반드시 상승한다.

[그림 8]과 [표 5]에서 나타내는 것처럼 불연성 염소화 탄소가 혼합 용제에 낮은 농도로 첨가된 경우에는 흥미

있는 결과를 얻을 수 있다. 마찬가지로의 결과는 [표 5]와 같이 물을 포함하는 계(系)에서 인정된다. 불연성 물 또는 염소화 탄화수소가 낮은 농도로 가연성 용제에 첨가되면 가연성 성분의 구조가 파괴되고 증기압이 보다 높아져

인화점이 낮아지나, 불연성 용제의 농도가 높아지면 불연성 용제의 작용이 우선적으로 되어 인화점은 높아질 것이다. <계속> ▣

[그림 8] 케톤/염소화 탄화수소 혼합 용제의 인화점



정해진 틀에서 벗어나세요

오스카 와일드는 말하기를, “불변은 상상력 없는 인간의 마지막 피난처다.” 그러니 6시 5분에 기상하는 것을 그만두고 5시 6분에 일어나 보세요. 새벽녘에 산보도 하고요. 출근길을 새로운 코스로 바꿔도 보시고요. 다음 토요일엔 당신의 배우자와 집안일을 바꾸어 해보세요. 중국 냄비를 사보세요. 야생화를 연구해 보기도 하고요. 혼자서 밤을 새워도 보고, 맹인에게 책을 읽어 주기도 하고, 갈색눈을 가진 금발머리 여자나 또는 그냥 금발머리 여자가 몇이나 되는지 세어 보든가, 지방 신문을 구독해 보든가, 한밤중에 카누를 저어 보든가 하시지요. 당신 지역구의 국회의원에게 편지는 쓰지 말고, 그 대신 소년단 전원을 데리고 그를 면회하러 가세요. 이태리어 회화를 공부해 보든가, 아이들에게 당신이 가장 자신있는 것을 가르쳐 주든가, 쉬지 않고 2시간 동안 모짜르트를 들어 보든가, 에어로빅 댄스를 시작해 보든가, 정해놓은 틀에서 벗어나세요. 인생을 즐겨 보세요. 인생길을 누구나 한 번밖에 지나갈 수 없음을 기억하면서 말입니다.

-『카피, 카피, 카피』에서-

[표 5] 인화점에 미치는 불연성 용제의 영향

기초혼합용제의 조성 (vol%)	혼합용제에 넣는 첨가물	(vol%)	인화점(°C) (ASTMD93)
Ethyl Oxitol / isobutanol / Shellsol A, 30 / 21 / 49	methylene chloride	0	33
		5	32
		10	28
		15	(-)+
	1, 1, 1-trichloroethane	5	32
		10	31
Ethyl Oxitol	water	15	30
		20	29
		0	41
		5	42
		10	36
		20	30
30	(-)*		

+ 화염의 크기가 증가하여 인화점을 기록하지 않았다.
* 화염이 현저하게 커졌다.