

코팅 도막의 결함과 방지 대책(5)

原崎 勇次/일본 原崎總合 Consultant 소장

이 글은 일본의 기술사·경영사·공학박사로서 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)	3-4 시딩 (Seeding) 3-5 색 불균일 (Colour Ununiformity) 3-6 도포의 치침 (혹은 도포 흐름, Sagging)
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	4. 건조 공정의 결함 방지 대책
2-1 에어 독터 코터 (Air Doctor Coater)	4-1 핀홀 (Pinhole) 4-2 백화 (Blushing) 4-3 광택 소실 (Frost Mat) 4-4 주름 (Wrinkle) 4-5 경화 불량 (Insufficiency of Cure) 4-6 용매 기포 (Solvent Popping) 4-7 가스 체크 (Gas Checking) 4-8 선단부의 과도포 (Fat Edge), 프레이밍 (Framing)
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 레밸링 (Levelling)	
3. 코팅 직후 공정에 있어서의 결함과 방지 대책	5. 노화(Aging)후에 있어서의 결함과 방지 대책
3-1 유자 껍질 (Orange Peel)	5-1 도포 불량 (Insufficiency of Adhesion)
3-2 도포 반발(Cissing)과 오무리듬 (Cratering)	5-2 균열 (Crack) 5-3 초킹 (Chalking) 5-4 블리스터 (부풀어 오름, Blistering) 5-5 변색 (Discolouration)
3-3 발포 (Foaming)	5-6 부식 (Corrosion)
6. 도막의 결함들과 그것들의 상호 연결 (Interconnection)	6-1 레올로지 6-2 표면장력

3-4. 시딩(Seeding)

'시딩'이란 공기중의 먼지나 티끌 등이 습윤 상태에 있는 도막에 들러붙어 도장 피막면이 매끈하게 되지 않고 작은 졸쌀알 같은 것들이 전면 또는 부분적으로 생기는 것을 말한다. 만일 아주 미세한 졸쌀알 같은 것들이 전면에 생기면 광택이 퇴색되는 일이 있다.

특별한 '시딩'은 가을에서 겨울에 걸쳐 기온이 내려가는 계절에 일어나기 쉬운 현상으로, 이 경우는 코팅제의 배합, 제조방법에 관계가 있다.

경험적 원인과 대책은 다음과 같다.

〈원인〉

▲코팅제의 티끌과 대기 중에 떠돌던 먼지 부착

▲코팅제의 침전물

▲코팅제의 교반 부족

▲코팅제의 미스트(mist) 부착

▲스프레이 건 고장

〈대책〉

▲코팅장치 청소(탱크, 필터, 건등), 오염물 제거

▲스프레이로 송풍(Air blow) 한다.

▲정전(靜電) 시딩은 코팅제의 저항치를 조정한다.

▲장기 보존했던 코팅제는 충분히 교반한 뒤 여과해서 사용한다.

▲도막에 마른 결례질을 하면 정전기를 일으켜 먼지가 부착되기 쉬운 일이 발생하므로 피하는 게 좋다(겨울철의 저온시).

3-5. 색 불균일

(Colour Ununiformity)

색 불균일에는 두 종류가 있는데, 혼합안료 중 한 종류의 안료가 수평 이동으로써 농축되어 도장 피막면에 생긴 반점 모양을 색 얼룩(Floating)

이라 하고, 혼합안료 중 한 종류의 안료가 수직 이동으로써 표면에 집합되어 도막 표면과 안쪽의 색상에 상위(相處)를 일으키는 현상을 색 갈라짐(Flooding)이라고 한다.

(1) 원인

색 얼룩과 색 갈라짐의 원인은 다음과 같다.

▲코팅제 중의 대류

▲안료의 운동 속도 상위

▲안료 중 한 종류 안료의 엉김(Flocculation)

대류에 대해서는 3-1 유자껍질의 항에서 설명하였다.

안료의 운동 상위는 입자의 크기, 엉김의 정도, 습윤성, 비중, 정전력 등 많은 요인에 기인하는데, 이것들 중에서 주된 요인은 안료 입자경(徑)과 엉김의 정도이다.

안료의 상대적 운동성은 [표1]과 같다.

[표 1] 안료의 상대적 운동성

안료	상대적 운동성
이산화티탄	2~10
황색 산화철	25
감청	500
카본 블랙	100,000

안료가 엉김으로 인해 운동의 유효 입자경이 늘어나 색이 불균일해진다. 엉김에는 다음과 같은 세 가지가 있다.

▲부착 엉김 : 안료 표면끼리 2차 결합력으로 결합한다.

▲브리지(Bridge) 엉김 : 안료끼리 수분, 습윤제 등의 다른 물질을 통해 색이 엉긴다.

▲안료/전색제(Vehicle) 엉김 : 안료끼리를 전색제가 다리 놓는다.

입자가 작고 표면적이 큰 유기 안료는 직경이 크고 표면적이 작은 무기 안료보다도 색이 엉기기 쉽다. 작

은 입자는 운동이 빠르므로 부근의 입자와 충돌할 기회가 많다.

[그림 1]에서는 색 불균일에 영향을 끼치는 안료 입자의 크기, 비중, 엉김의 정도를 나타낸다.

(2) 색 불균일 확인법

▲Rub-out 테스트 : 시료 코팅제를 금속판 또는 유리판에 흘려서 칠을 한다. 조금 건조시킨 후 젖은 코팅제가 거의 건조될 때까지, 즉 점착되기 시작할 때까지 손가락 끝으로 문지른다. 문지르면 엉겼던 안료가 파괴되어 균일하게 분포한다. 흘려서 칠한 도면(塗面)과 손가락으로 문지른 부분에 확실한 색상의 상위가 있으면 색 불균일을 일으킨다. 그래서 문지른 면의 색이 짙은 경우(Plus-Rubbing 효과)와 색이 옅은 경우(Minus-Rubbing 효과)로 나눌 수 있다.

침강 테스트에서 짙은 색의 안료가 상부에 뜰 경우는 Rub-out 테스

[그림 1] 입자의 크기, 비중, 엉김 정도에 따른 혼합 안료의 도해

입자 크기	안료의 엉김	안료A 안료B	안료입자의 밀도	
			갈음	갈자 않음
같음	AB 모두 분산		OK	약간 색 갈라짐
	한 종류 엉김		뜬다	뜬다
	AB 양쪽 혼합 엉김		OK	OK
같지 않음	AB 모두 분산		색갈라짐	색갈라짐
	한 종류 엉김		뜨기 쉽다	뜬다
	AB 양쪽 혼합 엉김		OK	OK

트에서도 떠서 Minus-Rubbing 효과를 나타내고, 침강 테스트에서 옅은 색의 안료가 상부에 뜰 경우에는 Rub-out 테스트에서도 떠서 Plus-Rubbing 효과를 나타낸다. 이 관계가 성립하지 않는 계(系)는 안료의 응집으로 인한 망상(網狀) 구조의 형성이 빨라지기 때문이다.

▲ 유리판에 코팅제를 적하(適下) : 유리판에 코팅제의 액체 방울을 직경 약 3cm로 떨어뜨려 결과 속의 색상을 본다. 결과 속의 색상이 다르면 색 갈라짐을 한다.

▲ 크로마토 테스트 : 응집 판정을 하기 위해 크로마토 시험지를 코팅제 내에 침적한다. 안료가 응집되어 있지 않으면 1~2일 사이에 안료가 전개된다. 안료가 응집되어 있으면 분산체(分散媒)만 상승한다.

또한 코팅제에 용제, 건조제, 습윤제 등의 첨가제를 넣고 크로마토시험지에 의한 전색성(展色性)을 보면 응집에 영향을 주는 성분을 알 수 있다.

▲ 침강 속도 : 침강 속도가 큰 안료는 색 얼룩을 일으킨다.

▲ 코팅 방법의 상위에 따른 색상 : 스프레이, 침적, 메이어 바로 코팅하고 색상에 상위가 있으면 색이 불균일해진다. 왜냐하면 이들의 코팅 방법은 전단력이 달라지기 때문이다.

(3) 색 불균일 방지

색 불균일을 방지하는 대책의 첫째는 안료 운동의 차이를 동등하게 한다. 둘째는 일종의 안료가 엉기는 것을 방지하는 일이다.

▲ 용제의 선택 : 고착제의 용해력이 크고, 용제와 고착제의 비중 및 표면장력이 가능한 한 가까워지도록 용제를 선택한다. 이로써 대류의 발

생이 최소로 한다.

또 혼합 용제를 이용한 경우에는 각 용제의 증발율이 그렇게 차이나지 않게 한다.

▲ 고착제의 선택 : 분자량 분포, 국성기의 분포를 가능한 한 균일하게 한다.

▲ 첨가제

① 실리콘유 : 실리콘유는 안료의 색 불균일을 완전히 방지할 수는 없다. 단지 색 얼룩을 색 갈라짐으로 바꾸어 외관상 문제를 해결한 것처럼 보이게 할 뿐이다. 즉 도막 표면에 단(單)분자층을 형성하여 넓어지므로 표면의 색상은 균일하게 되나, 안료 분리와 엉김에 대해서는 효과가 없다.

② 증점제 : 요변성 용매나 증점제는 코팅제 전체의 운동을 감소시킨다. 그러나 침적이나 스프레이에서 증점제는 바람직하지 않다. 그중에는 엉김을 일으키는 것도 있다.

③ 습윤제, 색 얼룩 방지제 : 실리콘유는 습윤제와 병용하여 비로소 색 얼룩을 효과적으로 방지할 수 있다.

실리콘 수지와 불포화 카르본산 또는 그 아민염은 혼합 안료의 상호 엉김(Coflocculation)을 형성하여 색 불균일을 일으키는, 한 종류의 안료가 지나치게 엉기는 것을 방지한다. 이러한 첨가제는 안료를 잘 습윤하고 게다가 강하게 엉기지 않도록 작용한다. 불포화 폴리카르본산은 TiO₂와 같은 안료에 화학 흡착하여 바람직한 정도로 안료를 가볍게 엉기게 하거나, 혹은 무기 안료나 유기 안료와 같이 두 종류의 다른 안료간의 상호 엉김을 일으키게 한다.

불포화 폴리카르본산에 장쇄(長鎖) 알킬아민을 부기한 산성염은 폴

리카르본산만의 경우에 비해 안료의 적용 범위가 넓어 착색 안료의 색 얼룩이 일어날 때에도 사용할 수 있다.

첨가 방법에 있어서 최대 효과를 내려면 어느 것이나 배치(Batch)식으로 연합(煉合)하는 것이 좋다. 가장 적당한 첨가량은 예비 실험으로 결정한다. 과잉 첨가가 되면 색 얼룩이 반대로 된다. 예를들면 TiO₂와 프타로시아님불 코팅제에서는 보통 TiO₂가 분리되나, 불포화 카르본산 또는 불포화 카르본산 알킬아민염을 과잉 첨가한 것에서는 프타로시아님불이 분리되게 된다. 그것은 TiO₂가 지나치게 엉기기 때문이다.

이 두가지의 첨가제를 후(後) 첨가한 경우에는 통상적으로 약간의 개선을 볼 수 있을 정도이다. 이와 같은 경우에 있어서 인산폴리아민아마이드는 효과가 있다.

3-6. 도포의 처짐(Sagging)

수직면에 도포된 코팅제가 유동하여 도막에 불균일한 줄무늬나 괴인곳을 만들어 도막이 부분적으로 아주 두꺼워져 아래로 처진다.

경험적 원인과 대책은 다음과 같다.

<원인>

▲ 일반적으로 저온일 때 일어난다 (자연 건조).

▲ 건조하는 중에 용제 증기가 꽉 차있을 때

▲ 용제의 건조가 느린다.

▲ 두껍게 칠한다.

▲ 지지체의 표면 온도, 코팅제의 온도가 낮을 때 (자연 건조)

▲ 높은 고형분의 에폭시 코팅제나 폴리우레탄계의 Top Coat 코팅제는 요변성을 갖게 하기 어려워 처지기

쉽다.

▲ 점도가 낮다.

▲ 도료가 불균일하게 도포되었을 때

〈대책〉

▲ 분위기 온도를 올린다.

▲ 용제의 건조를 빠르게 한다.

▲ 수회에 걸쳐 코팅한다.

▲ 지지체, 코팅제의 온도를 올린다.

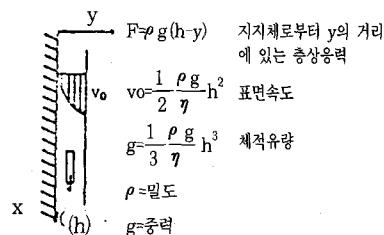
▲ 점도를 올린다.

▲ 처짐 방지제(요변화제) 첨가

처짐을 좀더 과학적으로 생각해 보자. 도막을 가로지르는 각각의 단일층은 지지체에서 면 거리에 있는 도막 부분의 중량으로 인해 아래쪽으로 밀려난다. 생긴 전단 응력은 [그림2]에서와 같은 술어를 이용하여 $F = \rho g(h-y)$ 의 값을 갖는다. Patton은 전형적인 도료 페막의 표면에 대해 이 응력을 계산해서 0.8pa의 값을 얻었다.

Newtonian 물질에 대해 표면에 생긴 속도와 전(全) 유속을 [그림2]에 나타낸다. 소성유동을 나타내는 물질에서는 자유 표면에 가장 가까운 층 내에서는 유동이 일어나지 않는다. 외부 층으로부터의 하중이 도막에서의 항복 응력을 초과하였을 때 유동이 도막 내에서 일어난다. 이 상황을

[그림2] 중력의 작용으로 유동이 생기는 수직지지체상의 액체 피막



[그림3]에서 나타낸다. 만일 도막에서 가장 깊은 층만이 유동하면 도막은 마치 하나의 블록으로서 움직이는 것처럼 보일 것이다. 이러한 현상을 Patton은 Slumping(폭포)이라고 이름지었다.

액상 도막 내에서 일어나는 유동은 Reynolds 수 vd/ν (v : 도막의 평균 속도, d : 막두께, ν : 운동점도)가 20~30보다 낮아지면 파상(波狀)으로 되지 않는다. 이런 이치의 Reynolds 수는 코팅 도막에서는 어울리지 않아 처짐에 관련된 표면의 난류는 도막의 유동 속도에 의해 일어나지 않는다.

도막 두께에 차이가 있으면 그 표면 영역에서의 속도는 달라진다. 중력만으로 영향을 받는 凹凸이 있는 도막에서 수직 표면의 단순한 경우를 생각해 보자(그림4). 단순화하기 위해, 이 난류를 한정된 높이 Δh 의 단형(短形)으로 표시한다. 이 난류의 외부에서는 물질의 수송량 $D = \rho gh^3/3\eta$ 이 되고, 표면 속도 $V_0 = \rho gh^2/2\eta$ 이 된다. 난류의 내부에서는 h 를 $h + \Delta h$ 로 치환하여야 한다. 만일 이 난류가 표면속도와 함께 아래쪽으로 움직이면 이 난류의 내부와 외부 사이에 존재하는 수송량의 차이는 표면 속도 V_0 에 이 난류의 높이를 곱한 값

이어야 한다. 그러나 이 차이는,

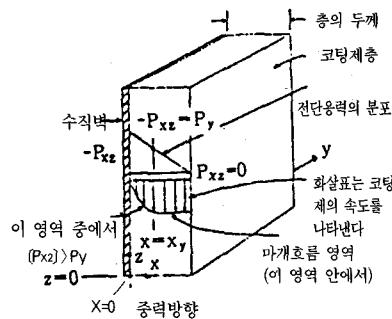
$$\frac{\rho g}{3\eta} [(h + \Delta h)^3 - h^3]$$

으로, Δh 의 작은 값에 대해 2배나 크다. 즉 평활한 난류는 표면 속도보다 2배나 큰 속도로 아래쪽으로 움직임을 의미한다.

막두께를 변화시키기 위한 표면 속도의 차이는 왜 난류가 운동 방향으로 획 뒤집어지고 그래서 커튼이 되는가를 설명하고 있다. 이 영향을 Newtonian 유체에 대해 [그림5]의 (a)에 나타낸다. (b), (c)와 같이 아래쪽으로 갈수록 막이 두꺼운 도막에서는 시간이 흐름에 따라 막두께의 변화가 감소되고, 아래쪽으로 갈수록 막이 얇은 도막에서는 시간이 흐름에 따라 막두께의 변화가 증가한다.

만일 도막이 처져서 막이 두꺼워지는 듯한 세부(細部) 구조에서, 예를 들면 [그림6]에서와 같은 구멍처럼, 혹은 [그림7(1, 2)]과 같이 굽곡부에서 수평으로 측정되어 증가된 막두께 D 를 세부 구조가 일으켜 세우므로 커튼화가 생기는 것으로 잘 알려져 있다. 커튼화의 경향은 [그림7(1, 2)]과 같이 부착 부분의 면적 a 가 동시에 증가함으로써 대항하고 있다. 따라서 지지체가 얼마큼 경사진 경우에는 커튼화의 경향이 가장 임계적이

[그림3] 수직벽상의 코팅제 층



[그림4] Flying Knife Sheeter

$$v_0 = \frac{\rho g}{2\eta} h^2$$

$$q = \frac{\rho g}{2\eta} h^3$$

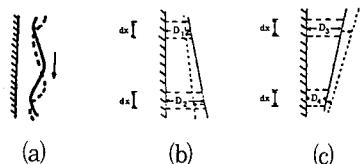
$$q = \frac{\rho g}{2\eta} (h + \Delta h)^3$$

$$\text{차 } \frac{\rho g}{2\eta} ((h + \Delta h)^3 - h^3)$$

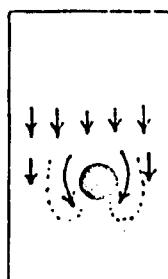
$$\sim \frac{\rho g}{\eta} (h^2 \Delta h)$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} = - \frac{\partial q}{\partial x} - \frac{\rho g}{3\eta} \frac{\partial (h^3)}{\partial x}$$

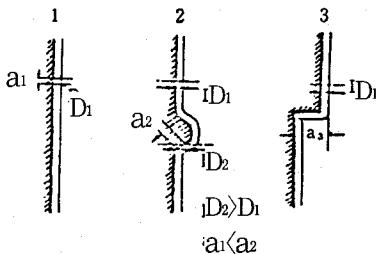
(그림5) 드리워진 사이로 난류가 획 뒤집힘으로 인해 커튼을 형성



(그림6) 구멍 주위의 유동으로 인해 형성되어 있는 커튼



(그림7) 구조 세부(細部)가 다른 도막 부분에
서 지지체의 면적 a 와 비교한 중력에
수직을 이루는 도막 두께 D



다. 예리한 선단부에서 [그림7(3)]
처짐은 선단부에서 액적이 될 수도
있다.

이 도막의 치짐은 막 표면의 속도 $V_0 = \rho g^2 / 2 \eta$ 으로 나타낸다. 그리고 커튼화는 동(同)식과 막두께의 변화에 관계가 있다. 코팅 제품의 밀도는 좁은 한계 범위 이내에서만 변한다. 따라서 배합을 통해 치짐을 조정하는 유일한 수단은 레올로지 특성의 변화이다.

유체의 탄성은 처짐에 영향을 주지 않고, 게다가 전단 유동화는 낮은 전단 속도에서 동일한 점도를 갖는 Newtonian 유체보다 느린 처짐을 일으키고, 전단 점조회는 보다 빠른 처짐을 일으킨다. 코팅에서는 전단 유동화의 코팅제에 따른다. 즉 적용 할 때는 낮은 점도이고, 도포한 후의 점도는 다소 높아 처짐이 느리기 때문이다. Patton은 처짐의 전단 속도를 전형적인 도료에 대해 계산해서 $0.02S^{-1}$ 정도라고 한다.

처점 이론은 실험결과와 정성적(定性的)으로 아주 일치한다. 커튼화에 관해서는 전단 유동화 도료에 대해 난류의 속도가 표면속도의 약 4배임이 밝혀져 있다. 건조는 막이 얇을수록 빠르므로 처점에 미치는 막두께

의 영향은 이론에서 기대되는 것보다 더 강하다

〈스프레이와 처짐, 레벨링의 실제〉
 처짐의 최대 전단 속도는 처짐의
 길이가 0.5~0.0005cm일 경우
 의 범위에 있다. 가령 코팅제의 밀도
 $D=10^{-1} \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$, 도막 두께 50μ ,
 처짐 시간 10분이 $1\text{g}/\text{m}^2$ 라고 하면
 빙암 유체(Bingham plastic)에서는
 처지지 않는 최저 항복 응력이 약
 $5\text{dyn}/\text{cm}^2$ 이고, 처지지 않는 점도는
 $D=1\text{sec}^{-1}$ 에서 의점성(擬粘性) 유체에
 서는 약 20poise 이상, Newtonian 유
 체에서는 약 100poise 이상, 평창 유
 체에서는 약 2000poise 이상이다.

[표2]에서는 수직면상에서 쳐지지 않는 최저의 레올로지적 요구를 총괄적으로 나타낸다. 쳐지는 경향은 다음과 같은 순서로 증가하다.

의점성 < 빙암 < Newtonian < 팽창

(표 2) 50μ 인 도막이 수직표면 상에서 처지지 않는 레올로지적 요구의 총괄

구 분	처지지 않는 최소 정도 D=1sec ¹				
처짐 길이	0.001cm	0.01cm	0.01cm	1.0cm	
뉴튼 유체 (n=1, $\sigma_y=0$)		7,600	760	76	
의점성 유체 (n=0.5, $\sigma_y=0$)		160	50	16	
팽창 유체 (n=2, $\sigma_y=0$)		2×10^7	2×10^6	2000	
벙эм 유체 (n=1, $\sigma_y \neq 0$)		처짐과 이완을 일으키지 않는 최소 항복응력			

*처음시간10분, 되각두께·온도 및 조성(용매 손실과 화학변화 없음)은 일정하다고 가정함.

한편 스프레이 코팅에 적합하게 하려면 코팅제의 점도는 스프레이 전 단 속도의 $D=2500\text{sec}^{-1}$ 에서 약 0.25~2.5 poise로 해야 한다.

스프레이 점도를 2500sec^{-1} 에서 1poise라고 하면 스프레이할 수 있는 코팅제의 점성 정수⁷⁾는 다음의식으로 나타낸다.

$$\eta_0 = (2500)^{1-n} \text{ Poise} \quad (42)$$

η : 점성 정수 또는 $D=1\text{sec}^{-1}$ 에서의 점도, n : 유동 지수(의점성 유체 $\sigma \approx D^n$ 에 대해)

항복값이 없다고 하면 스프레이 코팅의 처짐 길이 S_0 는 다음 식으로 나타낸다.

$$S_0 = t(980)^{1/n} (2500)^{(n-1/n)} [n/(n+1)] h^{(n+1)/n} \quad (42)$$

[그림8]에서는 식(43)을 $t=10$ 분, $\rho=1g/cm^3$ 에 대해 작도하였다. $n \leq 0.6$ 인 의점성 유체만이 처짐의 제어와 스프레이능(能)을 동시에 잘 할 수

있음을 알 수 있다.

방암 유체에서는 항복응력이 처지거나 괴이는 것을 방해하기에 충분히 클 때에는 도막에 광범위한 유자껍질을 생기게 할 수도 있다.

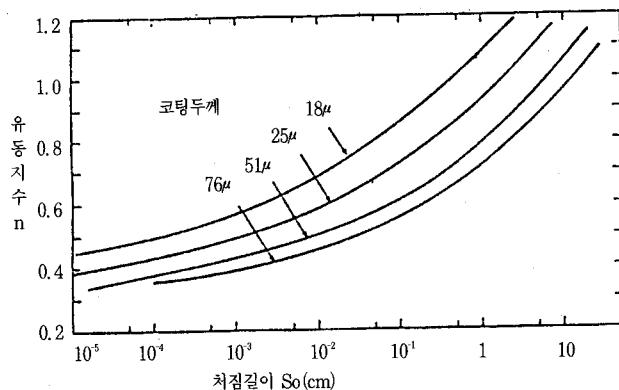
[그림9]에서는 제대로 레벨링하는 표면 거칠기의 최대 파장 λ_{max} 와 처짐 길이 S_0 와의 관계를 나타낸다. 보다 큰 파장에서는 제대로 레벨링할 수 없다. 평균 파장 λ 는 막두께 h 와 시간 t 와의 사이에 다음과 같은 관계가 있다.

$$\lambda = C' t^{n/(n+3)} h^{(2n+1)/(n+3)} \dots \dots \dots (44)$$

C' : 정수

스프레이능과 처짐 레벨링을 동시에 만족하는 최적 조건은 유동 지수 n 약 0.5, 점도 $D=1\text{sec}^{-1}$ 에서 약 50poise인 의점성 유체이다. 이 최적 조건에서 편차하면 처짐이 넓어지거나 유자껍질 모양이 넓어진다. 항복응력은 최소 1dyn/cm^2 으로 유지하여야 하고, 그렇지 않으면 유자껍질 모양이 확대된다. 이 최적 조건에서 도 유자껍질 모양이 약간은 생길 수 있으나, 스프레이의 분무화와 용제 및 젤화의 조정을 개량하면 제거될 것이다.

[그림8] 스프레이 코팅이 가능한 높은 고형분제에서 도막 두께를 파라미터로 한 처짐의 길이와 유도 지수의 관계



4. 건조 공정에서의 결함과 방지 대책

4-1. 핀 홀(Pinhole)

도막면에 생기는 것으로 육안으로도 볼 수 있을 정도의 작은 구멍, 가죽의 털 구멍같은 것을 만드는 현상이다.

그 경험적 요인과 대책은 다음과 같다.

〈원인〉

▲코팅제에 경화제의 첨가량이 과잉됨

▲코팅제의 점도가 높다 → 거품의 소멸작용을 저해

▲증발이 빠른 용제를 포함하는 코팅제

▲경화시 부생(副生) 성분 발생

▲금속분을 포함하는 코팅제에 산화(酸價)가 높은 전색제를 이용하였을 때 수소 가스를 발생

▲피도장면이 기름, 물, 먼지 등으로 오염 → 코팅제의 젖음을 저해

▲한번에 두껍게 칠한다 → 거품의 소멸작용을 저해

▲급격한 가열, 기온이 높다.

▲도막내에 기포, 수분을 포함한다.

▲피도장면에 편 훌, 블리스터(Blister) 등이 있다. 표면이 거칠다.

▲피도장물의 온도가 높다(피도장물과 기온과의 차이가 크다).

〈대책〉

▲건조 온도를 서서히 올린다(순한 건조).

▲증발이 느린 용제를 배합하여 건조를 자연시킨다.

▲피도장면을 평활하게 한다(연마, 초벌 바름).

▲점도를 낮춘다.

▲한번에 두껍게 칠하지 않는다(2~3회 바름).

4-2. 백화(Blushing)

코팅을 하는 중이나 실시한 직후에 도료 표면이 유백색으로 되거나 뿐해져서 건조도막이 허옇게 되어 광택이 없어지는 현상을 말한다.

그 원인과 대책은 다음과 같다.

〈원인〉

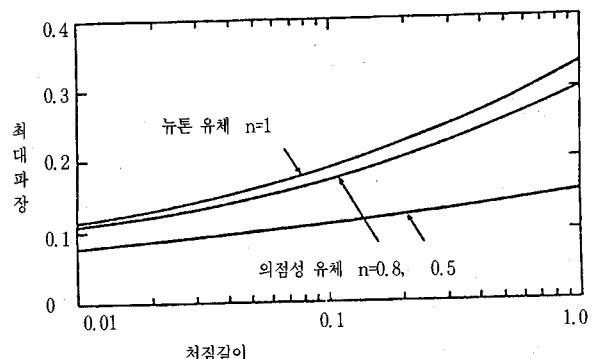
▲고온시

▲다습시

▲용제의 증발이 아주 빠를 때

▲용제의 증발 과정에서 용제 조성이 변하여 수지 성분의 일부가 석

[그림9] 처짐 길이 S_0 와 유동 지수 n 을 함수로 한 평탄화의 최대 파장 λ_{max} 단, 코팅 두께 51μ , 밀도 1.0g/cm^3 , 표면장력 40dyn/cm , 초기 진폭 $2.5 \times 10^{-4}\text{cm}$, 최종 진폭 $0.25 \times 10^{-4}\text{cm}$, λ_{max} 보다 큰 파장 을 갖는 거칠기는 제대로 평탄화 할 수 없다.



출(析出)될 때

▲경화반응이 진행하는 중에 아민 경화제(에폭시 등에 대해)와 물과 작용

▲스프레이 애어의 수분, 유분
▲지지체의 온도가 기온보다도 낮을 때
(대책)
▲증발 속도가 느린 용제를 배합한다.

▲건조로 내의 통풍을 좋게 해서 습기를 몰아낸다(RH%를 낮춘다).

▲카멜레온 용제를 배합한다.

▲용제의 조성을 변경한다.

▲지지체를 충분히 건조한다.

Blushing의 기구는 다음과 같다.
도막을 형성하는 중에 불투명해져 인지할 수 있는 상(相)분리는 증발 분위기의 습도가 일정하면, 용매 및 고착제의 물과의 사용성에 의존한다(표 3). 폴리머 용액의 물과의 상용성이 어느 정도 이하가 되면 용매의 친수성이 적어질수록 폴리머에 의한 영향을 받고, 증발 속도가 빠른 경우에는 조건이 부여된 것보다 냉각이 강한 경우에도 피막은 탁해지지 않는다.

한편 물과의 상용성이 좋은 용매(MGAC, EGAC)일 경우에는, 냉각할 때 노점(露点)이하가 되지 않을 정도로 천천히 증발하면 투명한 도막을 얻을 수 있다. 용매수(水)와의 상용성과 휘발성이 하한계를 드러내고, 그 이하에서는 항상 투명한 구조가 없는 도막을 얻을 수 있다.

응축수와 용제가 증발한 뒤에는 건조 도막 중에 구멍이 열린 다공성(多孔性) 구조를 남긴다. 만일 이 다공성 구조가 표면 부근에만 있을 경우에는 이 피막 위에 다른 도막을 코팅하면 기계 설비가 가능하고 충간

부착을 강화하게 된다.

4-3. 광택 소실(Frost mat)

도막이 건조된 후, 원하는 광택이 나지 않는 현상이다. 예를 들면 도막이 건조되기 전에 비, 눈, 서리가 내리거나 건조되지 않은 도막에 물방울이 묻어 도막면의 광택이 소실된다.

그 원인과 대책은 다음과 같다.

〈원인〉

▲정별바름층의 안료 농도가 높다. 안료 분산이 불량하다. 용제의 용해력이 부족하다. 경화 온도가 너무 높다.

▲초별바름층 도막의 경화가 불량하다. 안료 농도가 높다.

▲전체적으로 막두께가 얇다.

▲지지체의 표면 조도(粗度)가 크다.

▲환경 분위기(특히 산성 가스)

▲지지체의 수분량 및 수분 얼룩

〈대책〉

▲안료 농도를 낮춘다.

▲안료 분산 방법을 개량한다.

▲용제의 용해력을 올린다.

▲막두께를 적당하게 한다.

4-4. 주름(Wrinkle)

쪼글쪼글한 모양의 주름이 건조 도막에 나타나는 현상이다. 주름이 떠오른 상태로 된 것을 리프팅(Lifting)이라고 한다. 반응경화형 코팅제에서는 거의 발생하지 않는다.

그 원인과 대책은 다음과 같다.

〈원인〉

▲초별바름층, 중간바름층이 건조되지 않았다. 경화가 불충분하다.

▲반응형 코팅제의 중간에 래커 캐색 등을 사용한 경우

▲폴리에스테르 코팅제를 2회 바르는 시간에 의한다.

▲막이 두꺼울 때 → 표면만 경화, 도막 내부의 경화가 매우 늦어진다.

▲코팅후 하루 이내에 비를 맞은 경우

▲아크릴래커 - 도막이 자외선, 열, 수분 등으로 인해 열화되어 도막이 반응해 상태로 되었을 때

(표3) 80% RH에서 얻을 수 있는 피막의 외관(Durlittle에 의한 용매의 성질)

용매	상대 증발 속도 (초산n 부틸=100)	물상용성	나트로 셀룰로스	VC·VAc 공중합체	클로로플렌
아세톤	1160	100	탁함	탁함	
테트라하이드로풀란	800	100	"	"	탁함
디옥산	311	100		"	"
초산-2-메톡시에틸에스테르	31	100	투명	투명	투명
프로필렌옥사이드	2410	12.8		탁함	탁함
메틸에칠케톤	572	11.8	탁함	"	"
초산메틸에스테르	1180	8.2	투명	"	
의산에틸에스테르	1400	4.5	"	"	
초산에틸에스테르	615	3.3	"	투명	"
메틸-n-프로필케톤	320	3.3	"	"	"
메틸-이소-부틸케톤	165	1.8	"	"	"
초산γ-부틸에스테르	100	1.2	"		"
2-나트로프로판	125	0.6	"	"	투명
디크롬메탄	2750	0.2		"	
4염화탄소	1160	0.2		"	"
1,2-디크롬에탄	656	0.15		"	"
벤젠	630	0.06			"
초산-2-에톡시에틸에스테르	21	6.5	"	"	"

▲ [그림10(b)]과 같이, 마무리칠 코팅제의 용제가 2액형 도막을 팽윤 시키고 동시에 초벌바름층(아크릴 래커)을 용해시키면 건조과정에서 아크릴 래커와 2액형 코팅제의 수축률 차이로 인해 쪼글쪼글해진다.

〈대책〉

▲ 건조 시간을 표준화하고 그것을 지킨다.

▲ 반응형 코팅제로 바꾼다.

▲ 1층째의 도막이 경화되고나서 2회째 코팅을 한다.

▲ 2액형 도막을 완전히 반응시킨다.

▲ 다(多)층 바름에서는 각 코팅의 간격을 충분히 잡아 용제의 침투를 적게 한다.

▲ 건조가 더딘 용제를 삼가한다.

(그림10) 도막 구성과 오무라듬

(a) 오그라듬 발생 없음

2액체형 코팅제
2액체형 코팅제
기열경화 코팅제
지지체

(b) 오무라듬 발생이 있는 경우 있음

아크릴 래커
2액체형 코팅제
아크릴 래커
지지체

4-5. 경화 불량

(Insufficiency of Cure)

그 원인과 대책은 다음과 같다.

▲ 유성 코팅제를 너무 두껍게 바르거나 피도장물에 납, 광유, 이형제, 기타 약품 등이 부착되어 있다.

▲ 카본 블랙(Carbon black)을 포

함하는 코팅제가 저장 중에 건조제(Pb, Mn, Co 등의 염류)를 흡착하여 도막의 건조력을 떨어뜨리게 한다.

▲ 불포화 폴리에스테르 수지 코팅제의 초벌바름층에 페놀이나 키논이 있으면 건조를 더디게 하는 일이 있다. 그외에도 목재의 경우 거기에 포함되어 있는 수지나 기타 성분이 코팅제의 프리 라디칼(Free Radical) 중합의 억제제로서 작용하여 경화를 저해하는 경우도 있다.

▲ 경화제의 양이 부족하거나 과잉 되어 있다.

▲ 초벌바름 코팅제 중에 알칼리성 물질이 포함되어 있으면 경화제 중의 산과 중화반응을 일으켜 경화가 불량해진다.

4-6. 용매 기포(Solvent Popping)

도막의 경화 과정에서 용제의 돌비(突沸) 현상으로 인해 거품 형태로 비교적 작은 구멍을 만든다. 막이 두꺼운 곳에서 발생하기 쉽다. 기열 경화 도공의 경우에 일어나는 일이 많다.

그 원인과 대책은 다음과 같다.

〈원인〉

▲ 막이 두껍다.

▲ 용제의 증발이 빠르다.

▲ 점도가 높다.

▲ 코팅제의 거품성이 나쁘다.

▲ 표면 건조가 빠르다.

▲ 노(爐) 내의 상승 온도가 높다.

▲ 건조 시간이 짧다.

▲ 피도장면에 펀 홀이 있다.

▲ 도포의 처짐, 흐름이 발생하여 괴는 곳이 생겼다.

▲ 코팅제를 너무 교반시켜 거품을 끌어들였다.

〈대책〉

▲ 스프레이의 토출량(펌프압)을

내린다.

▲ 건조 시간을 충분히 잡아 급격하게 가열하지 않는다.

▲ 거품을 제거하고 사용한다.

4-7. 가스 체크(Gas Checking)

도막이 건조될 때 연소로 생성된 가스의 영향으로 도장면에 주름, 잔금 등이 생기는 현상이다.

그 원인과 대책은 다음과 같다.

〈원인〉

▲ 건조로(직화로)의 연소 가스 중에 산성 성분이나 노내에 들어간 산성 성분이 촉매로 되어 도막이 건조되는 과정에서 도막 표면을 이상(異常) 경화시켜 표면이 오글쪼글해진다.

▲ 산성 가스와 습기, 환기 불충분, 가열 시간 등도 보조 요인이 된다.

▲ 에폭시 수지계 코팅제가 가스 체크를 가장 잘 하고, 아크릴 수지계는 잘 하지 못한다.

〈대책〉

▲ 노(爐) 개조

▲ 산화방지제나 코발트 건조제 첨가, 방지제로써 모르포린, 트리에탄올아민, 나프텐산 아연, 강산 등을 이용한다.

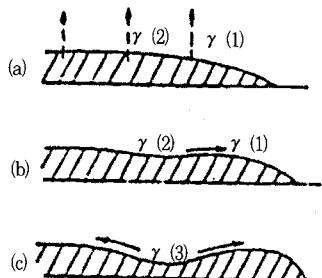
4-8. 선단부의 과도포(Fat edge), 프레이밍(Framing)

건조 도막의 가장자리가 다른 부분보다도 막이 두꺼워지는 일이 종종 있다. 이 현상은 용매 농도와 더불어 표면장력이 변화되는 것과 관련있다.

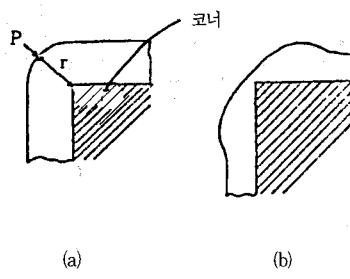
코팅 직후에는 [그림11(a)]에서 나타내는 것처럼 표면장력이 도막의 가장자리를 향해 막 두께를 균일하게 감소시킨다.

증발은 도막 표면상의 경계층에 의해 조절되어 표면적당 증발하는 휘

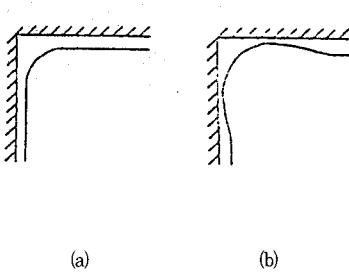
[그림11] 예지에서의 막두께 증가와 췌기형
에지구역의 메커니즘(점 화살표는 물질이동
의 방향을 나타낸다)



[그림12]
(a) 선단부의 주위에 고르게 도포된 막
(b) 표면장력에 의해 생긴 도막 분포의 변화



[그림13]
(a) 디핑(Dipping)에 의해 고르게 도포된 막
(b) 표면 장력에 의해 생긴 도막 분포의 변화



발물질의 양은 막두께가 감소함에 따라 적어진다. 따라서 도막 중의 용제 농도는 막두께가 보다 얇은 가장자리에서는 보다 빨리 감소한다. 일반적으로 용제의 표면장력이 폴리머의 그것보다 낮을 경우에는 전조가 진행되면 가장자리에서는 비교적 높은 표면장력을 일으킨다. 그 결과 [그림 11(b)]에서 나타내는 것처럼 가장자리

에서 물질 이동 현상이 일어난다. 이어서 도막의 보다 깊은 층에 새로운 표면이 나타나므로 표면장력 구배를 보지 (保持) 하여 대류 셀의 경우처럼 [그림 11(c)]에서와 같은 유동을 지속시킨다.

[그림12], [그림13]에서 나타내는 바와 같이, 선단부의 주위에 도막을 칠한 경우 표면 에너지를 최소로 하

는 경향이 있는 표면장력은 불균일한 도막 두께를 만들 수도 있다. 이것은 [그림12(b)], [그림13(b)]에서와 같은 표면 윤곽을 만든다. [그림12]에서 외측 가장자리의 경우 표면장력은 코너에서 도막 두께를 제로로 만들 수도 있다. <계속>

제조업체, 폐기물 처리시설 투자 증가 환경처, 환경오염방지 투자현황 분석

회근 환경처에서는 91~93년도 제조업체의 환경오염 방지활동 및 환경오염방지 투자현황을 조사·분석하여 발표하였다. 92년말 현재 증권거래소에 상장된 음식료품, 섬유제품, 석유정제품, 제1차 금속 산업 등 13개분야 482개 제조업체에 설문서를 송부하여 회신해온 217개사중 비교적 내용이 충실했던 196개 업체의 설문서를 분석한 것인데 내용중에 몇가지 간추려 본다.

폐기물 처리비용에 대한 기업의 부담증가와 NIMBY 현상으로 산업폐기물 적체에 의한 생산활동의 위축을 우려하여 산업폐기물처리 시설에 대한 93년도 투자가 91년도 355억원(설비투자대비 0.6%), 92년도 372억원(0.5%)에 비하여 크게 늘어난 758억원(1.3%)으로 계획되었다. 아울러 폐기물처리비용은 91년 614억원, 92년 796억원으로 증가추세이며 매출액에 대한 비율에 있어서도 91년 0.11%, 92년 0.13%로 증가추세를 나타내었다.

기업체 매출액에 대한 환경시설유지비용은 91년 0.38%(2,106억 원), 92년 0.41%(2,527억원), 93년(예측) 0.4%(2,798억원)로 매출액의 약 0.4%에 해당하는 비용을 매년 환경오염방지시설의 유지비로 쓰고 있다.

연간 폐기물처리비용, 방지시설유지비, 기술개발비가 포함된 환경관리비용은 제1차 금속산업이 업체당 77억원으로 가장 높았고, 반면 조립금속·기계·장비제조업과 전기기계 및 전기변환 장치제조업이 가장 낮게 나타났다. 또한 매출액에 대한 환경기술개발비는 91년 0.01%(69억원), 92년 0.03%(164억원), 93년(계획) 0.03%(209억원)을 투자하고 있어, 이는 매출액은 전년과 비교하여 10% 증가하였으나 환경기술개발비는 92년도의 경우 91년도보다 2.4배 증가한 것으로 기술개발을 통한 환경문제를 해결코자 하는 기업전환으로 볼 수 있다.