

분체 도료와 도장

조광페인트 기술연구소 분체도료실

차장 박재홍

서 언

분체 도료는 액체 도료에서 사용되는 유기용제나 물등의 용매를 사용하지 않고 합성수지, 경화제, 안료, FILLER, 첨가제를 사용하여 제조한 100% 고형분의 도료로서 도료의 사용효율이 95% 이상 유지되며 경화시 휘발분이 없으므로 피도체에 도착된 분말이 100% 도막형성됨으로서 도료의 손실을 막아 에너지 및 자원을 절약할 수 있고 환경오염문제도 해결할 수 있다.

하도도장이 필요없이 단지 1회 도장으로 액체도료에 비해 두꺼운 도막두께와 우수한 도막성능을 얻을수 있어 도장공정 단축으로 인한 생산성을 향상 시킬수 있다. 또한 용제 사용으로 인해 발생할 수 있는 대기오염, 화재위험, 악취, 독성등을 해결할 수 있다는 점에서 현재 전 세계적으로 크게 호응을 얻고 있으며 그 사용량은 증가 일로에 있다.

분체도료의 역사는 포리 에틸렌, PVC를 중심으로 용사법에 의해 급속에 약간 응용되어오다 1952년 서독의 GRIES HEIM사에서 유동침적법이 창안된후 열가소성수지 분체도료에 많이 응용하였

으며, 1962년 프랑스의 SAMES 사에 의해 분체정전 도장기가 개발됨으로서 보다 광범위한 프라스틱이 분체도장에 응용되고 있다.

한편 우리나라에서는 1975년 종성모듈라(주)에서 SAMES 사의 설비를 수입하고 4년뒤인 1979년 1월, 고려 화학이 일본 가와가미 도료사와 기술제휴하여 생산을 시작한 이래 1985년 3월에는 조광페인트(주)가 벨기에 LIBERT사와 기술제휴, 1985년 5월에는 대한페인트(주)가 영국 인터내셔널 페인트와 합작투자, 1987년에는 건설화학(주)이 일본 간사이 페인트와 기술제휴, 1990년에는 현대페인트(주)가 네덜란드 TEODUR사와 기술제휴하여 각각 생산을 시작하였다.

국내 분체도료의 수요는 1979년 155.5톤, 1981년 214.5톤으로 성장율이 저조하다가 1982년에는 406톤으로 급상승하기 시작하였으며, 1983년에 1,046톤, 1989년에 약 8,500톤, 1992년에는 13,000톤의 수요가 예상된다. 이처럼 분체도료의 수요가 국내에서도 급성장하고 있는것은 관련산업에서 분체도료를 사용하여 그 우수성 즉, 도막성능, 경제성, 안정성, 무공해성등이 입증되었기 때문이라고 할 수 있으며, 앞으로도 세계적인 추세에 발맞추어 지속적인 성장이 있을것으로 예상된다.

1. 분체 도료의 CHEMISTRY

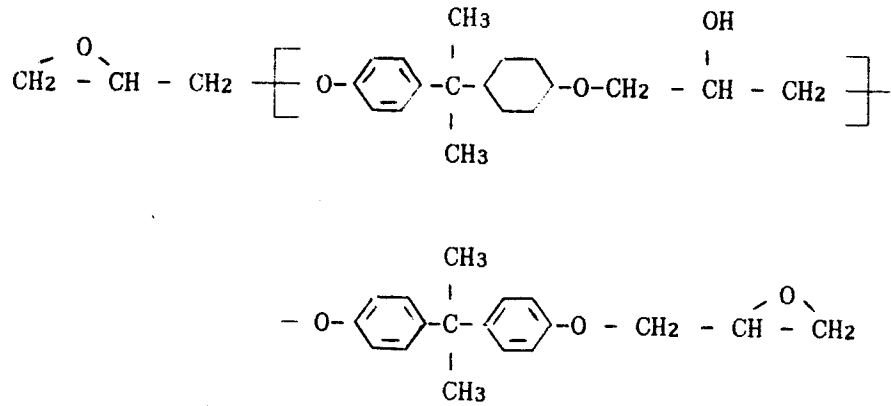
분체 도료에는 액체 도료에 사용되는 것과 유사한 POLYMER 가 사용되고는 있으나 액체 도료와는 달리 POLYMER 가 용제에 반드시 용해되어야 한다는 제약이 없다는 점에서, 도료 산업에 새로운 기술을 개척해 주고 있다. 결과적으로 비교적 분자량이 큰 수지를 사용할 수 있어 그만큼 강인한 도막을 얻을 수 있으며, 이제까지는 용해성이 나빠 도료에 사용하기 힘들었던 POLYAMIDE, CHLORINATED POLYETHER 계통의 고분자도 도료에 이용할 수 있어 그들의 우수한 물성을 응용할 수가 있다.

분체도료는 일반적으로 열가소성과 열경화성 2가지로 나누어진다.

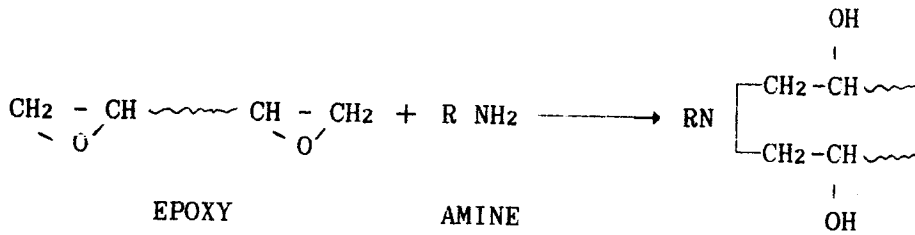
분체도료 { 열가소성 : CAB, POLYAMIDE, POLYETHYLENE, PVC, etc
 { 열경화성 : EPOXY계, EPOXY-POLYESTER (HYBRID)계,
 POLYESTER - TGIC계, POLYURETHANE계, ACRYL계.

열가소성 분체 도료는 가열시 단순히 금속 표면에 녹아 붙어 연속 도막을 형성하며, 열경화성은 가열시에 분체간에 부가 반응이 일어나 망상구조의 견고한 도막을 형성하게 된다. 여기에서는 분체도료 MAKER에서 주로 생산하고 있고 또한 수요자가 가장 널리 사용하고 있는 열경화성 분체 도료의 경화구조에 대해서만 알아 보기로 한다.

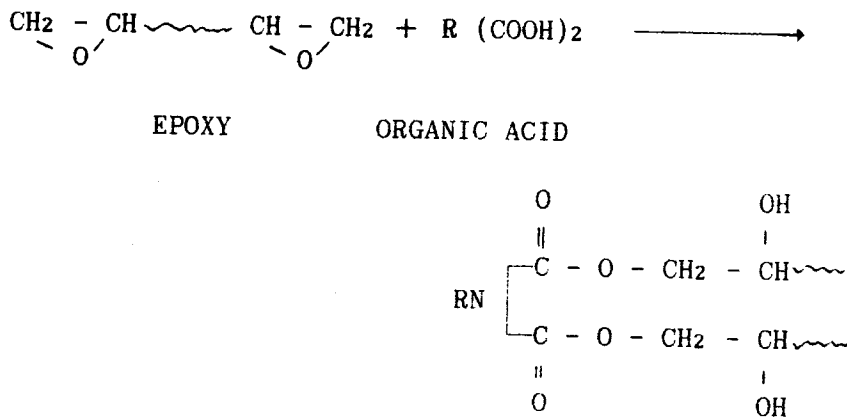
1) EPOXY 계 분체도료



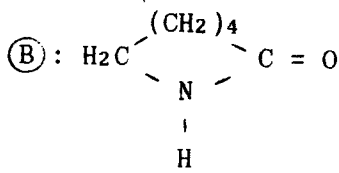
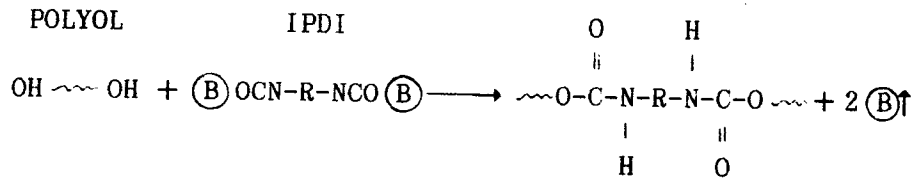
① AMINE과의 반응



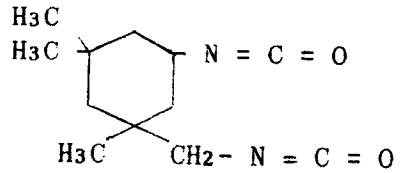
② 유기산과의 반응



3) POLYURETHANE계 분체도료



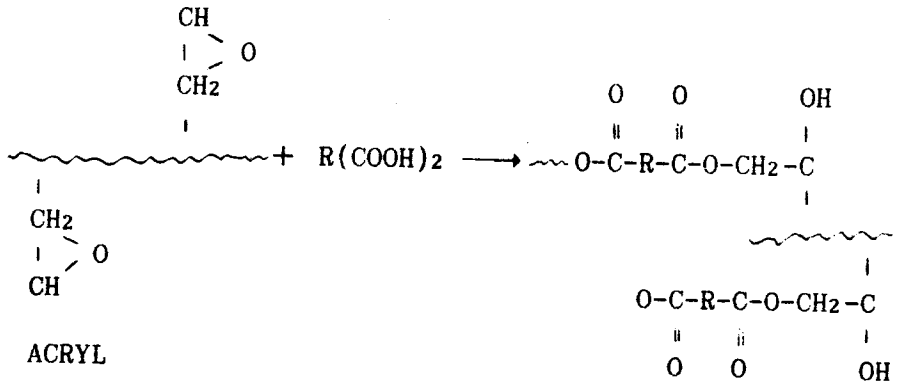
CAPROLACTAM



IPDI

(ISOPHORONE DIISOCYANATE)

4) ACRYL계 분체도료



ACRYL

2. 분체 도료의 KINETICS 와 RHEOLOGY

분체 도료는 소부로내에서의 경화과정시에 분체 도료의 MELT VISCOSITY, 반응속도, 반응전환율, Tg등이 중요한 요소가 된다. 이 요소들을 측정할수 있는 기기는 DSC(DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY), MELT FLOW 측정기, GRADIENT OVEN등이 있는데 이 분석기기를 활용하여 어떤 분체도료의 KINETICS, RHEOLOGY를 분석해 낼 수가 있다.

1) 분체 도료의 Tg.

분체 도료에 사용된 고분자는 반 결정상 고체이며, 상온에서는 고분자 CHAIN이 일정하게 고정되어 있으나 온도가 상승함에 따라 고분자 CHAIN SEGMENT 가 움직이기 시작하여 결정구조상이 "GLASS" 상태에서 "RUBBER" 상태로 변화한다. 이때 상이전환되기 시작하는 온도를 GLASS TRANSITION TEMPERATURE (유리전이온도)라 하며 분체도료를 상온에서 저장시에 저장 안정성에 직접적인 영향을 미친다.

2) 분자 구조와 Tg와의 관계

가교밀도	↑		CHAIN UNIT의 수	↓
FREE VOLUME	↓		분자량	↓
Tg	↑		FREE VOLUME	↑
유연성	↓		Tg	↓

3) 분체 도료의 RHEOLOGY

분체도료는 개개의 입자 상태에서 소부로 내에서 온도를 받기 시작하면서 서서히 서로서로 응집되기 시작하여 아래의 과정을 거친다.

STICK POINT → LIQUID PHASE (LOW VISCOSITY) : 소지와의
WETTING → GELATION (GEL화) → CURING (경화)

4) 분체 도료의 KINETICS

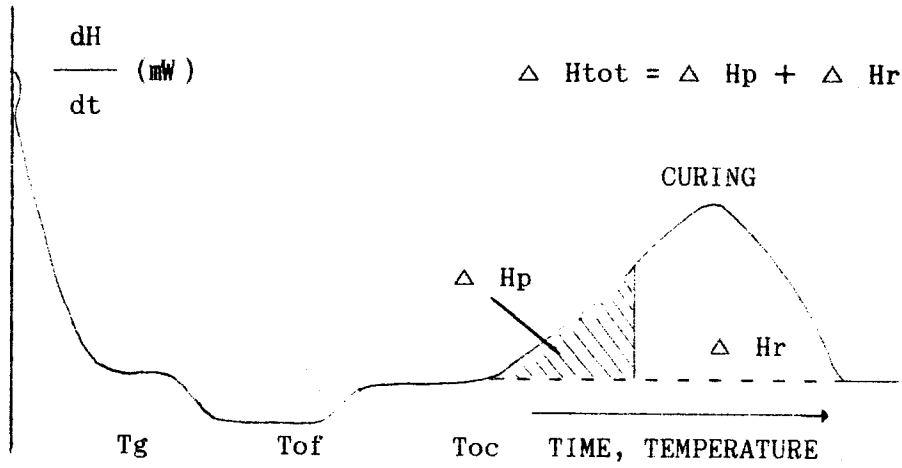
분체 도료의 경화 MECHANISM은 부가 반응이 주된 반응이며, CROSSLINKING REACTION은 발열반응이다. 이 반응의 흐름을 그림 6에서 나타내고 있으며, POWDER는 Tg를 지나 RUBBER상태에서 TOF (ONSET FLOW)에 이르러 소지에 WETTING이 되고, TOC (ONSET CURE)에서 반응이 시작되면서 발열반응이 일어나고 반응이 종결되면서 열발산도 자동적으로 사라진다.

ENTHALPY는 정압에서의 어떤 물질의 내부에너지를 말하며, 단위는 JOULES/MOL또는 JOULES/GR으로 표시하고 내부에너지 변화, $\Delta H = H_2 - H_1$ 로 표시한다.

이 내부에너지 변화 ΔH 로서 반응의 전환율 (α)을 알수가 있으며, 반응이 전혀 일어나지 않았을때, $\alpha = 0$, 반응이 완전히 완료 되었을때를 $\alpha = 1$ 로 나타낸다. 그러므로 $\alpha = \Delta H \text{ PART} / \Delta H \text{ TOT}$ 로 나타낼 수 있다.

그림 6은 상기의 설명들을 한눈에 알아볼 수 있게 분체도료의 반응과정을 DSC를 이용해서 그려낸 그림이다.

EXOTHERM



ENDOTHERM

그림 6)

본체 도료의 반응속도는 아래와 같은 식으로 정의된다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = K (1 - \alpha)^n$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \text{반응속도 (sec)}$$

$$K = \text{속도상수 (sec)}$$

$$\alpha = \text{반응 전환율}$$

$$n = \text{REACTION ORDER}$$

$$n = 1 \text{ 일때} \quad \alpha = 1 - e^{-kt}$$

$$\alpha = Ke^{-kt}$$

$$n \neq 1 \text{ 일때} \quad \alpha = 1 - [kt(n-1) + 1]^{-\frac{1}{n-1}}$$

$$\alpha = K [kt(n-1) + 1]^{-\frac{n}{1-n}}$$

또한, 온도에 의한 반응속도는 ARRHENIUS EQUATION에 의해 잘 나타나 있다.

ARRHENIUS EQUATION

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{EA}{RT}}$$

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{EA}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

K = 속도상수, K₀ = 특정한 온도에서의 반응속도,
 EA = 활성화 에너지 (KJ/Mol), T = 온도 (K), R = 기체상수
 상기식에서 온도에 따른 반응속도 (α)는 아래와 같이 된다.

$$\alpha = K_0 \cdot e^{-\frac{EA}{RT}} \cdot (1 - \alpha)^n$$

결론적으로 반응속도는 반응속도 상수가 클수록, 반응 온도가 높을수록, 전환율이 적을수록, 활성화 에너지가 적을수록 빠르다는 것을 알 수가 있다.

분체도료의 저장 안정성과 반응성과의 관계에 있어서 이상적인 분체도료는 실온(약 40°C)에서 반응속도가 아주 낮아야하며, 경화 온도에서는 빨리 경화가 될수 있는 도료라야 한다.

3. 열 경화성 본체도료

1) EPOXY

가장 많이 사용되는 열경화성 본체로서 다음과 같은 장·단점을 갖고 있다.

- ° 장점 : ① 우수한 부착성을 가진다.
- ② 안료 분산성이 좋으며, 낮은 용융온도, 우수한 정전 SPRAY 도장성을 가지므로 적용성이 우수하다.
- ③ 뛰어난 전기 절연성이 있고 좋은 전기 하전효과가 있다.
- ④ 내용제성, 내약품성, 내수성, 내부식성 등이 양호하다.
- ⑤ 우수한 미적 장식성이 있다.
- ⑥ EPOXY수지와 경화제 종류에 따라 소부온도의 범위가 넓어 다양한 배합 설계가 가능하다.
- ° 단점 : ① 자외선에 매우 약하여 태양에 노출 시켰을때 쉽게 CHALKING 되거나 변색된다.

2) POLYESTER ② 변색정도는 80°C 이상의 고온하에서는 더욱 높아진다.

EPOXY 수지 다음으로 많이 사용되고 있는 열경화성 수지로서 다양한 색으로 이용 가능하며, 우수한 미적 장식성, 전기적 성질을 갖는다. 물리적 화학적 특성은 EPOXY에 비해 열등하나 내열성과 자외선에 대한 안정성은 양호하다. 아직까지는 사용이 비교적 제한되어 왔으나, 앞으로 증가할 전망이 크다.

3) EPOXY - POLYESTER

EPOXY와 POLYESTER의 장단점을 가지고 있으며 황변성, CHALKING 성은 EPOXY 보다도 우수하나, 실내용도로 적합하다. 국내에서 가장 많이 사용되고 있으며, 주로 가전제품에 응용되고 있다.

4) ACRYL

내후성과 내열성이 양호하다. EPOXY에 비해 내후성, 색보지 성면에서는 압도적으로 우수하나 내식성, 경도등 기타 물성에서는 대체로 열등하다. 정전도장시 EPOXY 분체에 비해 비교적 얇은 도막을 얻을 수 있다. 주로 옥외에 설치하는 시설물이나 가전제품, 차량및 건축재료등의 외부를 도장하는데 쓰인다.

5) POLYURETHANE

대체로 POLYESTER 와 물성이 비슷하지만, 흐름성에 있어서는 보다 우수하다.

4. 분체도료의 도장방법의 원리와 응용기술

현재 사용되고 있는 도장 방법에는 정전도장법, 유동침적법, 정전유동 침적법등이며, 그중에서도 세계적으로 가장 널리 사용되고 있는것이 정전도장법이다. 여기에서는 정전도장법에서만 살펴 보기로 한다.

° 정전 도장법 (ELECTRO STATIC POWDER COATING)

그림 10)과 같이 정전도장 GUN끝에 있는 전극에서 고전압 (일반적으로 40KV-8KV)이 걸리면 절연체인 공기가 전자의 양이 급격히 증가하고 또한 전자의 움직임이 활발해짐에 따라 ION충돌이 일어나며, 이 ION충돌에 의해 공기의 절연 파괴 강도인 3KV/mm를 초과함과 동시에 절연파괴와 CORONA 방전이 일어나서 공기를 도체로 변화시킨다. 이로인해 전극과 반대쪽 피도물 사이에 전기장을 형성하게되고 이 전기장속에서 절연체인 분체 도료가 공기의 ION 충돌에 의해 절연 파괴강도 (KV/mm)를 넘어서 전하를 띄게됨으로서 반대전하를 띤 피도물로 이동하여 부착되는 방식이며, 피도체에 부착되는 분체 도료의 도막두께가 두꺼워짐에 따라 피도체가 절연체가 되어져서 이미 도착된 도료입자와의 정전 반발에 의해서 SPRAY BOOTH로 떨어진다. 이 현상을 "SELF-LIMITING" 이라 하며, 어떠한 임계도막두께 이상 분체 도료의 도막이 두꺼워지지 않는 현상을 말한다.

정전도장의 도막두께는 1.5~5mil 정도이며, 분체도료의 입자 크기, 전위차, 스프레이시간등에 따라서 도막두께가 조정된다.

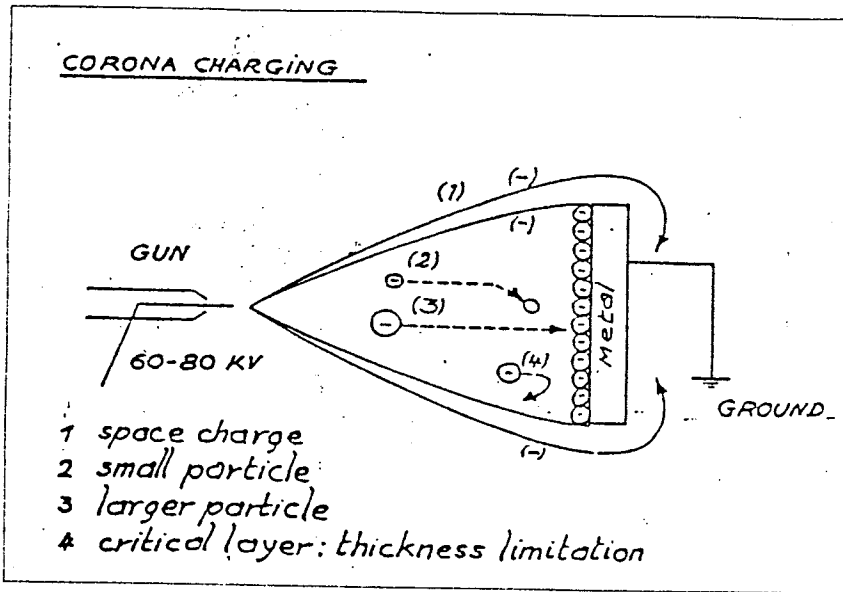


그림 10)

분체도료의 입자중에서 10μ 이하의 것은 하전성은 좋으나 공기에 유실될 가능성이 크고 100μ 이상의것은 하전성이 나쁘고, 무게가 무거워 중력의 영향을 많이 받게 된다. 분체 도료의 표면저항은 표면저항이 높은것이 낮은것보다 전하를 오래 지속하기 때문에 ¹⁴ 10^{Ω} 이상의 것이 주로 사용되고 있다.

5. 도장및 도막결합과 그대책 (TROBLE SHOOTING)

결 합	원 인	대 책
응 집	<ul style="list-style-type: none"> - 미분말이 과다 - 대기온도가 너무 높을때 - 압축공기에수분함유 - 도료에 과량의 수분 함유 	<ul style="list-style-type: none"> - 입자 SIZE 조정 - 도료의 FLOW성 향상 - 건조 공기 사용
침투 도장성 불 량	<ul style="list-style-type: none"> - VOLTAGE가 너무높다 - EARTH의 부족현상 - 도료의 부상성 조정의 부적합 - 스프레이 압력이 너무 셀때 - 피도체의 형상이 복잡할때 	<ul style="list-style-type: none"> - VOLTAGE를 낮춘다 - EARTH 상태점검 - HOPER 내에서 최적의 부상성 - 스프레이 압력을 낮춘다 - 스프레이 거리를 가깝게 한다.
도료의 부상성 불량	<ul style="list-style-type: none"> - 미분량 과다 - 공급 AIR에 수분, OIL 함유 - 대기온도가 높다 	<ul style="list-style-type: none"> - 도료의 입자크기조정 - AIR DRYER 기를 설치 및 점검 - 작업온도를 냉각 시킨다.

결 함	원 인	대 책
도료의 부상성 불량	<ul style="list-style-type: none"> - 부상공기 압력이 낮다 - 다공판이 막혔을때 - 도료가 수분 함량이 많을때 	<ul style="list-style-type: none"> - DOSING AIR 압력을 높인다 - 다공판을 압축공기로 청소한다
크 래 터 링 (CRATERING)	<ul style="list-style-type: none"> - 소지 처리 부족 - 공급AIR에 OIL함유 - CONVEYOR의 GREASE - 다른 도료와의 상용성 - 용접부분의 잔재물 	<ul style="list-style-type: none"> - 소지의 유분 철저히 제거 - AIR LINE 점검 - 내열 그리스로 대체 - 도료끼리의 사용성 체크 - 용접부위 그라인딩 또는 연마
핀 홀 (PINHOLE)	<ul style="list-style-type: none"> - 도료의 수분 함량이 높을때 - 소지에 기공이 많을때 - 크래터링과 유사 원인 	<ul style="list-style-type: none"> - 도료의 점검및 교체 - 소지를 연마 또는 PRIMER 도장

결 함	원 인	대 책
기 포 (BUBBLE)	<ul style="list-style-type: none"> - 소지에 녹이나 수분 - 소지에 균열 - 소지에 큰 기공이 있을때 	<ul style="list-style-type: none"> - 소지 처리 철저 - 하도 도장 이용
오렌지 필 (ORANGE PEEL)	<ul style="list-style-type: none"> - 소부온도의 가열속도가 느릴때 - 도막두께가 너무 얇거나 두꺼울때 - 역 이온화 현상이 일어났을때 - 다른 도료와의 상용성 문제 - 도료가 너무 오래 됐을때 - 도료입자가너무클때 - 재도장 했을때 	<ul style="list-style-type: none"> - 가열속도를 높인다 - 적당한 도막 두께를 유지한다 - 도장시에 거리, 전압을 조절한다 - 도료끼리 상용성점검 - 새도료와 병용 사용 - 입자크기를 조정한다
황 변 (YELLOWING)	<ul style="list-style-type: none"> - 소부시 OVERBAKE (과소부) - 소부로 내에서 정제 시간이 너무길때 	<ul style="list-style-type: none"> - 소부온도및 시간점검 - 휴식시간에 소부로 내에서 소지물이 머물지 않도록 조정

결 함	원 인	대 책
도 막 흐 름 (SAG)	<ul style="list-style-type: none"> - 온도가 너무 높다 - 가열속도가 너무 빠르다 - 도막두께가 너무 늦다 - 도료의 경화속도가 너무 늦다 - 도료의 용융 점도가 너무 낮다 	<ul style="list-style-type: none"> - 소부온도및 속도를 조정한다 - 도막두께를 적정하게 도장한다 - 도료를 개선한다
기계적 물성 불 량	<ul style="list-style-type: none"> - 콘베이어 속도가 너무 빠르다 - 가열 속도가 너무 느리다 - 피막처리가 부적당 - 도막 두께가 너무 두껍다 - 도료가 경화가 되지 않았을때 -도금두께가 두꺼울때 	<ul style="list-style-type: none"> - 콘베이어 속도를 늦춘다 - OVEN온도를 조정한다 - 피막처리 재점검한다 - 정상도막두께로 작업 - 추천온도와 시간을 엄수한다 - 도금두께를 측정한다

결 함	원 인	대 책
광택의 차이	<ul style="list-style-type: none"> - 도막두께의 차이 - 도료간의 상용성 - 소부온도 및 시간이 맞지 않을때 - OVEN 내에서 GAS가 찾을때 	<ul style="list-style-type: none"> - 균일한 도막두께관리 - 상용성 점검 - 소부온도 및 시간을 점검 - GAS를 배출

