

1. 습윤분산제

습윤 분산의 단계

유색 도료의 제조에서 가장 중요한 단계의 하나는 액상의 바인더에 고체의 안료를 균일하게 분산시키는 것이다. 만일 안료 분산이 부적당하면 아래와 같은 여러 종류의 결함이 발생할 수 있다.

- 응집
- 광택저하
- 색상 변화
- 색분리
- 버나드 셀(Benard cells)
- 침전

추가로, 유동성에 관련된 아래의 물성도 저하시킬 수 있다.

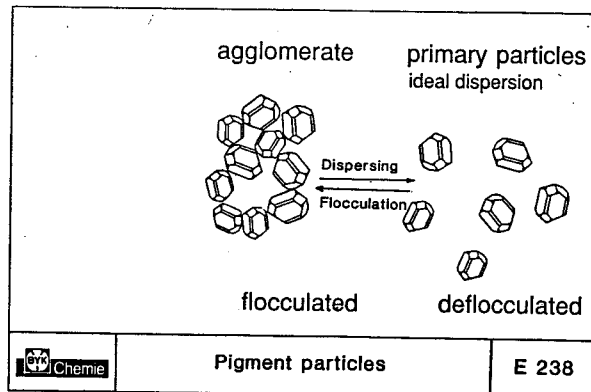
- 흐름성
- 레벨링

안료 덩어리는 분산과정에서 입자크기가 작아지며, 이상적으로는 안료의 1차 입자까지 분산하는 것이다.

응집체(agglomerates)는 각각의 안료 틸 사이에 공기와 수분을 함유한 안료의 작은 덩어리를 말하며 이 경우 각각의 안료들은 변과 꼭지점들이 접해 있어, 안료입자간의 응집력은 비교적 약하므로 일반적인 분산설비를 사용하여 분산을 시킬 수 있다.

반면에, 응집침강체(aggregate)는 안료 입자들의 변과변이 보다 강력하게 접해 있어 분산이 힘들다.

그 립 1



분산단계(그림1)에서, 분산물에 에너지가 가해지며 입자 크기는 점점 작아진다. (그때 안료와 수지용액과의 계면은 더욱 커진다).

에너지 수준이 높은 이 도료는 에너지 수준이 낮은 원래의 상태로 복귀하려고 한다.

이 사실은 잘 분산된 안료가 시간이 경과하면 응집되어, 색의 강도가 저하되고, 광택이 감소하며, 유동성을 변화시키는 사실로 입증된다.

구조적으로 관찰하면, 응집물(flocculates)의 안료입자들 사이에는 공기대신 수지용액이 채워져 있다.

안료의 분산단계는 아래와 같이 3단계로 구분할 수 있다. 제1단계는 안료표면에 존재하는 공기와 수분이 제거되며 수지용액으로 대체된다. 고체와 기체간의 계면(안료와 공기)이 고체와 액체(안료와 수지용액)간의 계면으로 변화하는 것이다.

제2단계는 실제의 안료 분산단계이다. 기계적인 힘(충돌과 전단력)에 의해 안료 응집체는 분쇄되며 입자 크기가 작아진다.

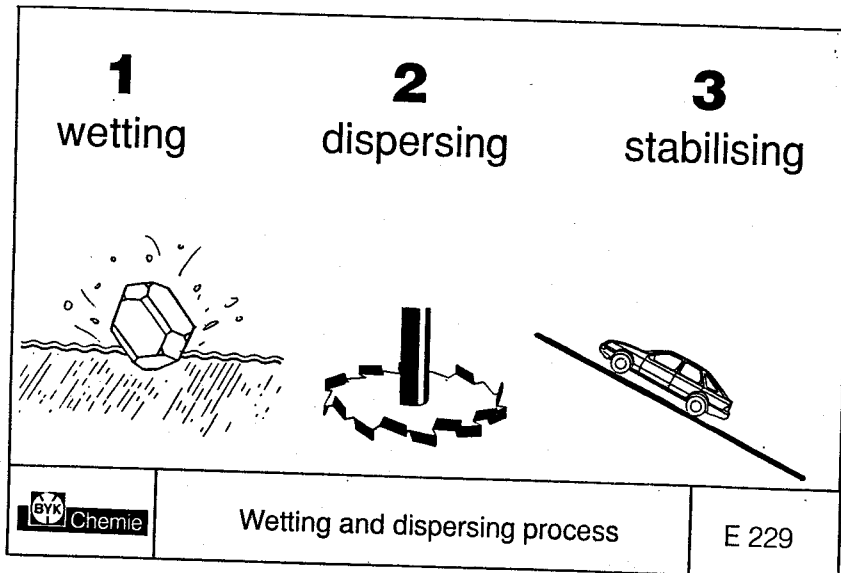
마지막 3단계에서는 안료가 재응집하지 못하도록 분산을 안정화시켜야 한다. 추후에 설명하겠지만, 특수한 기술로 안료 입자들이 다시 접촉하지 못하도록 적당한 거리를 유지하게 해 준다.

제1단계(습윤)과 제3단계(안정화)는 첨가제로 영향을 줄수가 있다.

습윤제는 안료 응집체가 수지용액에 습윤되는 속도를 가속화시키고, 분산제는 미립화된 안료의 안정성을 향상시킨다.

대부분은 한 첨가제가 습윤과 분산의 기능을 동시에 가지므로 습윤분산제라고 칭한다.

그림 2



습윤 속도

여러가지 요소가 수지용액이 안료응집체에 습윤되는 속도에 영향을 주며 수학적으로는 Washburn 공식으로 표현될 수 있다.
영향을 주는 요소들은 안료의 표면과 수지용액의 극성, 액상의 점도, 안료응집체사이의 공간들이 있다.

가장 중요한 요소는 습윤제가 작용을 하는 표면과 수지 용액의 계면장력이며 습윤제는 계면장력을 감소시켜 확산력을 증가시키므로 습윤을 가속화시킬 수 있도록 만들어진 물질이라고 정의될 수 있다.


이러한 습윤제는 계면활성인 구조, 즉 한 분자에 극성인 친수기와 비극성인 소수기를 동시에 갖고 있으며 그리하여 습윤제는 안료표면과 수지용액의 계면으로 이동한다.

화학적인 관점에서는, 습윤제는 극성구조의 성격에 따라 이온성 또는 비이온성으로 분류될 수 있다.

비극성 부분은 대체로 탄화수소 chain으로 구성되어 있다.

표 1

- | | |
|----------------------|-------------------|
| v = 습윤속도 | r = 기공의 직경 |
| K = 상수 | l = 기공의 길이 |
| γ = 액상의 표면 장력 | θ = 액상의 점도 |
| ΔP = 접촉각 | σ = 확산력 |

$V = K \cdot \left[\gamma \cos \theta \right] \cdot \frac{r^3}{l \cdot \eta}$		
	Washburn Equation	E 437

분산의 안정화 방법

1. 정전기적 반발력

액상의 도료에서 안료입자는 표면에 전하를 갖는다.

첨가제로서 전하를 강하게 할수 있고, 또한 모든 안료 입자가 같은 전하를 갖도록 만들 수 있다.

반대 이온은 그 주위를 둘러싸서 전기적 2중층(electrical double layer)을 형성한다.

이 2중층이 두터울수록 분산은 더욱 안정화된다.

이 정전기적 반발력을 이용한 안정화 방법은 특히 에멀전 도료나 수용성 도료에 사용된다.

화학적으로 말하면, 이 첨가제들은 side chain에 다량의 전하를 갖는 고분자 물질 즉, 다전해물질(polyelectrolyte)이다(그림4).

도료에서는 polyphosphate를 추가한 polycarboxylic acid 변성체가 다전해물질로써 사용되고 있다.

2. 입체장애 효과

입체장애효과(sterical hindrance)를 주는 분산제는 2가지 특징적인 구조를 갖고 있다.

첫째, 분산제는 안료표면에 흡착할 수 있고 안료와 친화력을 갖는 관능기들 한 개 혹은 다량으로 갖고 있어 안료표면에 강하고 지속적으로 흡착한다.

상용성이 좋은 chain부분(hydrocarbon)이 있어 안료표면에 흡착한 후, 안료 주위의 수지용액에 chain을 길게 늘어 뜨린다. 이렇게 chain부분을 수지용액에 늘어 뜨리고, 안료 표면에 흡착하는 것을 입체장애효과 또는 균질안정화(entropic stabilization)라고 한다.

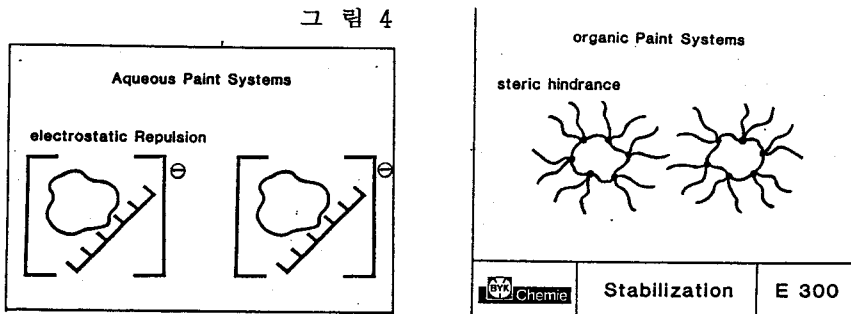
분산제의 고분자부분과 수지 고분자가 상호작용하여 안료주위의 외피(envelope)를 두껍게하여 위에서 설명한 안정화방법은 유용성도료와 용매를 일부 사용하는 수용성 도료에서 사용된다.

이 분산제는 안료와의 친화성 그룹(극성)과 수지와와의

상용성 chain(비극성)을 동시에 갖고 있는 계면활성 물질이다.

다시 말해서, 분산제는 안료를 분산시킬 뿐만 아니라 습윤제로도 작용한다.

그림 4



습윤분산계의 분류

습윤분산계를 분류하는 하나의 논리적인 방법은 안료와 친화력 그룹의 화학적 구조 (음이온성, 양이온성 또는 전기적 중성)에 의한 것이다. 이상 업무에 더욱 도움이 되는 다른 분류 방법은, 탈응집(deflocculated) 상태에서 안정화시키는 분산제인지, 또는 응집(flocculated) 상태에서 안정화시키는 분산제인지에 따라 분류하는 것이다. 응집은 부정적인 의미를 내포하지만, 어느 경우는 조정된 응집이 완전한 탈응집보다 바람직하다. 앞으로 (1) 분산제가 어떻게 탈응집 또는 조정된 응집효과를 나타낼 수 있는지, (2) 다른 두 종류의 분산제를 어느 경우 선정할 것인지에 대하여 설명하겠다.

1. 탈응집형(deflocculating) 습윤분산제

고전적인 탈응집형 습윤분산제의 구조는 이미 설명하였 듯이 한개 또는 여러개의 안료친화 그룹과 수지와 비슷한 chain 구조를 동시에 가졌다. 그 첨가제는 분자량이 작은 polymer 로써 안료표면에 흡착하여 입체장애효과를 발휘하므로써 탈응집 상태를 안정화시킨다. 탈응집형은 낮은 점도에서 비교적 Newtonian 유동성(가해지는 힘에 관계없이 일정한 점도유지)을 갖게 한다. 그래서 유동성이 향상되고 안료의 함량도 높일 수 있다. 탈응집된 안료의 크기는 작으므로 광택이 높아지고 착색력도 향상된다. 마찬가지로 사용 안료가 투명형인지 불투명형인가에 따라 다르겠지만, 투명성과 은폐력도 향상된다. 탈응집형은 안료 효율성도 향상시킨다. (특히 고가의 유기안료를 사용할 때는 더욱 중요하다). 안료 응집의 정도에 따라 안료의 색조가 변화된다. 예를 들자면 저장 중에 안료가 침전되는 도료는 색이 변화될 것이다. 규격에 일치하는 일정한 색의 도료를 생산하려면 완전히 탈응집시키는 것이 유일한 방법이다. 대체로 위에서 설명한 특성들은 상도용 도료에서 요구되는 특성 들일 것이다.

2. 조정된 응집형 습윤분산제

만일 안료에 친화력을 가진 그룹이 분산제의 한부분에 국한되어 있지 않고, 분산제 분자 전체의 여러 곳에 분포되어 있다면, 안료 분자간에 다리를 형성할 수 있을 것이다. 그와 같은 첨가제 구조때문에 3차원적인 분산구조가 형성된다. 그 응집체의 크기와 안정성은 첨가제에 의해 결정된다. 특히, 첨가제-첨가제와 첨가제-안료의 상호 결합을 통하여 결정된다. 이 경우 조정된 응집 상태는 분산제의 구조와 분산제의 사용량에 의해 조절될 수 있다. 이와 같은 조정된 응집과 일반적인 응집상태와 구분하는 것은 중요하다. 분산제 없이는 안료와 안료가 직접 접촉하여 조정할 수 없는 응집체를 사용하면 안료와 안료 사이에 분산제가 존재하여 응집체를 조정할 수 있다.

그림 5

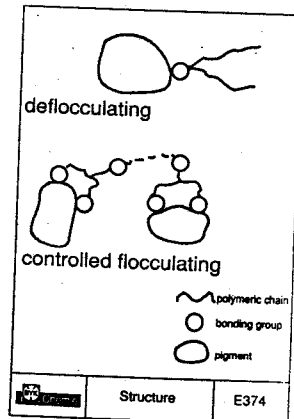


그림 6

<p>Newton flow</p> <ul style="list-style-type: none"> - good leveling - higher pigment load - gloss - colour intensity - transparency/hiding power - hue <p>• Top coats</p>	<p>Thixotropy</p> <ul style="list-style-type: none"> - anti - settling - anti sagging - anti flood and float <p>• High film built systems primer/primer surfacer</p>
	Results in the coating E 748

2. 도료용 실리콘 첨가제

왜 실리콘 첨가제는 유용하게 사용 되는가?

실리콘 첨가제는 여러가지 이유로 도료에 사용되고 있다. 예를들면, 실리콘은 소포제나 유동성 향상, 분화구 방지제 또는 소재 습윤 향상제로, 도료에 적용되고 있으며 실리콘 첨가제를 사용하는 일반적인 이유를 간단히 표현하면

* 도료의 건조도막의 표면불량을 감소시키거나 없애는 것이다.

실리콘 첨가제의 효과는 이론과 실제적으로 다음 두가지 특성으로 설명할 수 있다.

- * 표면장력의 감소
- * 슬립성의 향상

도료는 유동성이 아주 좋은 액체 상태에서 유동성이 없는 고체 상태로 변하면서 도료의 표면장력이 변하게 된다. 표면장력이 변하게 되는 한가지 원인은 도료의 자체내에 있고(용제휘발, 수지의 반응 경화).

다른 한 원인은 외부의 영향에 의한 것이다. (도료의 미립자, 먼지, 도장면의 오염등). 표면장력의 차이는 아래와 같은 여러가지의 도막 불량을 일으키게 된다.

- * 소재 습윤성 불량
- * 분화구 현상
- * 버나드 셀 형성 및 색분리 현상
- * 오렌지 필 현상
- * 통풍 현상

실리콘 첨가제는 표면장력의 차이를 없애거나 표면장력을 감소시키므로써 위의 문제점들을 해결할 수 있다.

또한 실리콘 첨가제는 도료 건조 도막의 다음과 같은 물성들을 향상시킬 수 있다.

- * 슬립성
- * 내굽힘성
- * 내점착성

여러가지 도료의 생산과 도장 공정을 위하여 비상용성을 조절한 실리콘 첨가제는 다음과 같은 성질을 갖고 있다.

- * 소포제

표 2

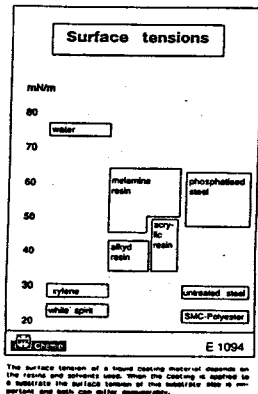


표 3

$(CH_3)_2 - Si - O - \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ Si - O - Si \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} \right]_n - Si - (CH_3)_2$				
Flow Anti- floating	Surface slip	Defoamer	Hammerstone effect	
5 - 50 - 100 - 350 - 5000 - 50000 - 100000 - 300000 mPas				
Dimethyl-polysiloxane				E 287

폴리디메틸실록산의 유기변성

모든 실리콘 첨가제의 기본구조식은 폴리디메틸실록산으로 구성되어 있다.

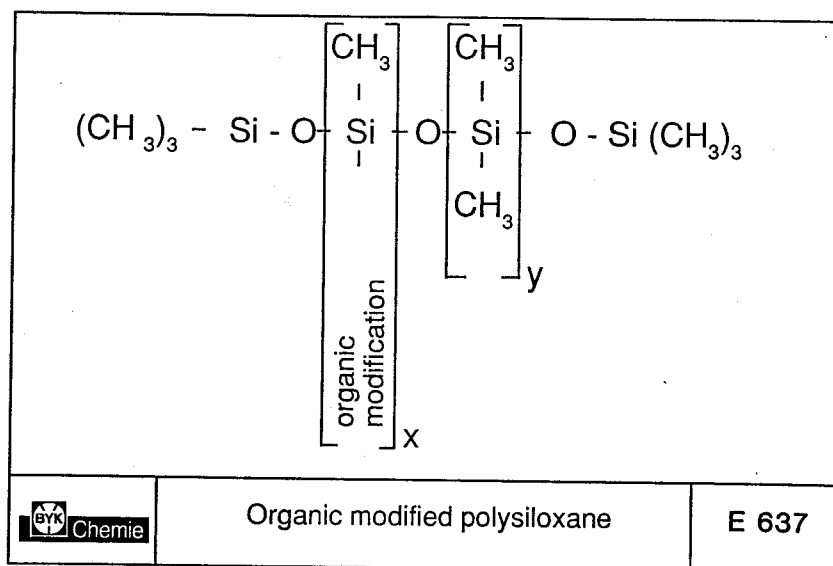
독특한 특성을 갖고 있는 각각의 실리콘은 실리콘 분자체인의 길이를 변화시켜 얻어지고 있다.

분자량이 작은 실리콘은 도료시스템과 상용성이 좋아 표면장력의 저하, 퍼짐성 향상같은 전형적인 실리콘의 특성을 갖고 있으나, 분자량이 매우 큰 실리콘은 도료와의 비상용성으로 인하여 함마톤 효과와 같은 분화구 현상을 일으키고 있다.

그래서 순수 폴리디메틸실록산(실리콘 오일)은 현재 거의 사용되지 않고,

폴리에테르, 폴리에스테르등으로 유기변성하여 여러가지 용도에 맞추어 첨가제들을 생산하고 있다.

표 4



버나드셀 및 색분리 방지

도료의 경화와 수지의 건조 과정 중에 도막 내에서는 항상 대류현상이 일어난다. 그러한 대류현상은 자연적인 현상이며 건조 중에 있는 도막의 표면으로 올라오게 한다. 이러한 현상은 버나드셀이라고 하는 특수한 셀의 구조를 이루게 한다. 밀도, 온도, 특히 표면장력의 차이가 이런 셀의 구조를 이루게 한다. 다른 많은 표면 불량도 이 버나드 셀 현상에 의하여 일어날 수 있다. 안료가 함유되어 있는 시스템에서는 안료들도 이 대류현상에 따라 같이 유동하게 된다.

서로 다른 유동성을 갖고 있는 안료들일 경우에는 분리가 일어나게 되고 도막의 표면에 안료들이 불균일하게 분포가 된다. 수평면일 경우에는 색분리 현상으로 나타나고, 수직면일 경우에는 줄무늬 현상이 발생한다.

소재 습윤 불량 개선

피도체의 표면장력보다 도료의 표면장력이 낮거나 같아야 소재습윤이 잘 되는데, 도료의 표면장력이 더 높으면 소재 습윤 불량이다. 이 경우에 실리콘 첨가제를 약간 첨가하여 도료의 표면장력을 낮추면 문제가 개선 된다.

도료에 실리콘 첨가제를 적절히 첨가하여 통풍현상, 오렌지 필, 분화구 현상등을 해결할 수 있다.

그림 7

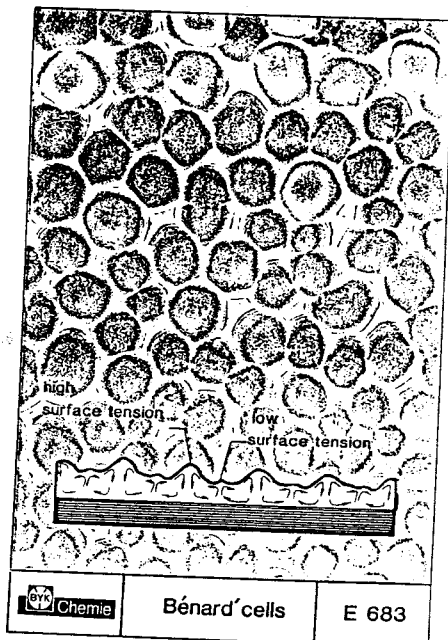


그림 8

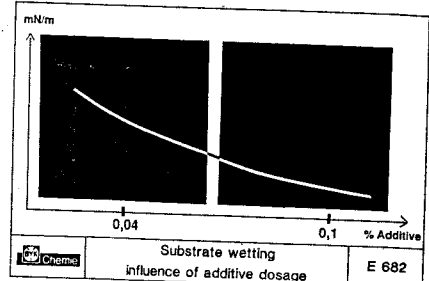


그림 9

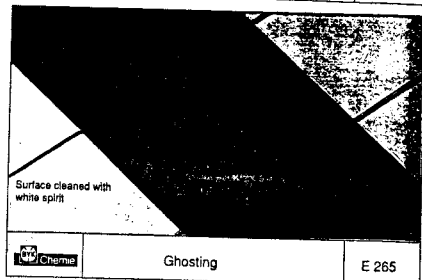
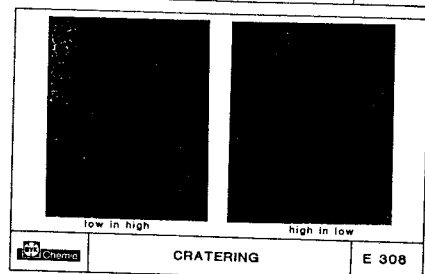


그림 10



층간부착성에 대한 실리콘의 영향

일반적인 실리콘들은 제도장이 되지 않고 층간부착성에 악영향을 미치는 관계로 일부에서 아주 좋지 않은 것으로 알려져 있다. 그러나 실리콘은 선택을 잘하고 사용량을 잘 조절할 경우에는 아무런 문제가 되지 않는다.

실리콘 첨가제는 표면 활성에 의하여 도료 도막의 상층부로 부상하게 된다. 그러므로 만약 실리콘 첨가제가 반응성이 없다면 실리콘은 수지의 건조나 경화 반응에 참가하게 되지 않는다.

이것은 실리콘이 전체 경화반응중에 유동성이 유지되고 있음을 의미한다.

이것은 예를 들어, 건조 도막의 표면을 용제로 닦아내 보면 알 수 있다.

실리콘이 포함되어 있는 페인트를 한번 더 제도장 해보면 첫번째 도막에 실리콘이 남아 있지 않은 것을 알 수 있다. 그러므로 실리콘은 자체의 유동성과 표면 활성에 의하여 부상하게 된다.

두 도막 사이에는 실리콘이 남아있지 않고 따라서 층간부착성은 아무 영향을 받지 않게 된다.

층간 부착성에 영향을 줄 수 있는 원인은 최소한 두가지가 있을 수 있다.

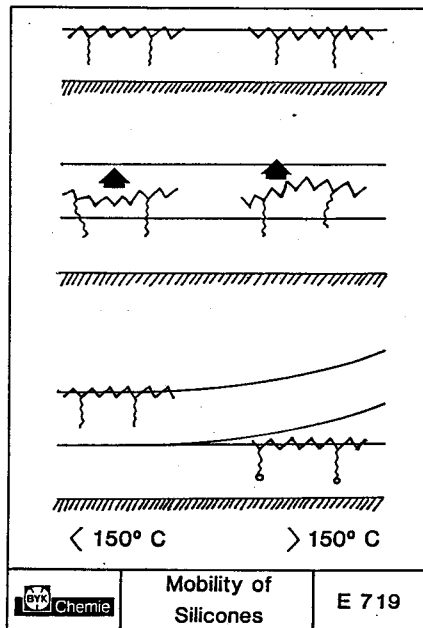
- 1) 실리콘 첨가제의 양
- 2) 첫번째 도막의 경화 온도

모든 수지에는 사용할 수 있는 실리콘원 적정량이 있다.

그러므로 적정한 사용량보다 많은 실리콘은 품질향상에 기여하지 못할 것이다.

(소재 습윤, 분화구 방지효과, 슬립성등) 또한 적정량 보다 많은 실리콘은 층간부착성 불량과 같은 바람직하지 못한 결과를 나타낼 수 있다.

그림 11



3. 도료용 소포제와 탈포제

기포란 무엇인가?

도료내의 기포는 언제나 바람직하지 못하다. 생산공정 중에 기포가 발생하여 도료를 포장할 때 최적량을 담을 수 없으며 더 큰 문제는 도료를 도장할 때 기포가 발생하여 표면 불량을 만드는 것이다. 물론, 기포는 보기에 안 좋을 뿐 아니라 보호적 기능을 가진 도료의 고유한 성능을 저하시키는데 문제점이 있다. 따라서 소포제는 거의 모든 배합에 꼭 필요한 성분중 하나이다. 거의 모든 도료의 구성 성분은 어떠한 식으로든 기포발생에 영향을 미칠 수 있으며 피도체 및 도장방법 또한 기포의 거동에 영향을 미친다.

기포제거는 각각의 상황에 따라 달라져야만 하는 것을 분명히 알아야 한다. 예를 들면 스프레이도장으로 아주 양호한 도막을 얻었다 할지라도 이도료를 CURTAIN COATER에 응용해 보면 기포 문제가 발생할 수도 있다. 우리는 도료 내에서의 기포를 이야기 하고자 하므로, 이곳에서 유체의 기포를 관찰하고자 한다.

즉 기포는 액상 계면내에서의 GAS(일반적으로 공기)의 작은 분포로써 정의할 수 있다. 기포의 특징(다른 물리적 상태와 비교해서)은 공기와 액상 사이의 아주 큰 상호 계면이다. 에너지수준 때문에 각각의 액체는 자신의 부피를 최소화하려는 경향이 있다. 기포는 높은 에너지상태이므로, 안정화시킬 수 있는 요소가 있을 때만 기포가 안정화 된다고 말할 수 있다.

기포는 형성된 즉시, 액상내에서 표면으로 떠오른다.

" STOKES의 법칙 "에 따르면, 떠오르는 속도는 기포 방울의 반경(r)에 비례하고 액상의 점도(η)에 반비례한다.(그림 12)

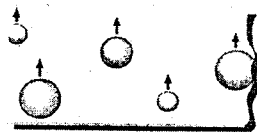
공기방울이 표면에 부상하면 액체가 밑으로 흘러 내리며 기포막(공기방울을 둘러싸고 있는 얇은 액상막)이 터진다.

즉, 액체가 밑으로 흘러 내리면 기포막의 두께가 얇아지며 이것을 배수효과라 한다. 막두께가 10nm 이하가 되면 기포막은 그 자체의 성질을 잃게되며 그로인해 기포방울이 파괴된다.(그림 13)

그림 12

그림 13

Rheology



High viscosity and thixotropy slows down the velocity V and prevents merging of the air bubbles

$$V \sim \frac{r^2}{\eta}$$

Drainage effect



The liquid in the foam lamella flows downward

The lamella gets thinner

and breaks at a thickness below approx. 10 nm

물론, 도료특성이 위에서 언급한 형태를 따른다면, 기포가 안정될 수도 없고, 그로인한 기포문제도 없을 것이다.

그러나 이것은 순수한 액체의 경우인 것이다. 즉, 순수한 액체는 기포를 형성하지 않는다.

기포가 형성되기 위해서는 액상내에 기포를 안정화시키는 물질이 존재해야만 한다. 일반적으로 그와같은 물질들은 친유성과 친수성을 동시에 갖고있어 계면에 활성적으로 작용하는 계면활성제들인 것이다.

이 요소들의 구조적인 특성으로인해 액체와 기체의 계면으로 향하며 계면장력을 감소시켜 기포를 안정화시키는 필요조건을 생성한다. (그림14)

앞에서 언급한 바와 같이, 이제 액체는 기포막으로부터 흘러내리며 기포막은 점점 얇아진다. 각각의 기포들은 더욱더 촘촘히 붙게 되고 다면체의 구조를 형성한다. 그래서 "진조기포" 혹은 "다면체형기포"라 한다. 반대 영향이 없다면 위에서 언급된 배수로 효과로 인해 기포가 터지는 그 점까지 기포막은 두께가 감소되어 가지만 기포를 안정화시키는 성분(계면활성제)의 존재로 인하여 반대 효과가 발생한다. 수계, 수용성계에서는 친수성 그룹들이 이온구조로 기포막에 나열한다.

액체가 아래로 흘러내리므로 계면활성제가 함유된 기포막이 서로 가까와지는 순간 전하를 가진 전기적 물체등의 반발하는 것과 같은 현상이 발생하기 시작한다. 그 결과, 기포의 터짐은 계면활성제 분자들의 정전기적 반발력에 의해 장애를 받는다. (그림 15)

또한 기포의 안정화는 기포막의 탄성에 의해 야기 된다.(그림 16)

한번 기포막을 살짝 늘렸다고 생각해보자. 이 늘린 행위는 계면에 있는 계면활성제의 농도를 감소시킬 것이다(늘어난 부분은 계면활성제의 밀도가 낮아짐). 표면에 분포된 저농도의 계면활성제 상태는 표면장력이 높아지며 순간적으로 평형을 유지하기위해 다시 채워진다.

특히 이러한 기포 안정화 효과를 Gibbs-탄성이라 한다.

요약해 보면, 액상내의 기포는 계면활성 물질의 존재하에서 발생한다는 것을 알 수 있다.

그와 같은 물질은 정전기적 반발력, GIBBS의 탄성 및 그외의 영향으로 기포를 안정화한다.

모든 도료는 기포를 안정화하는 물질을 함유하고 있고, 그로 인해 기포를 발생시키는 경향이 있다.

그림 14

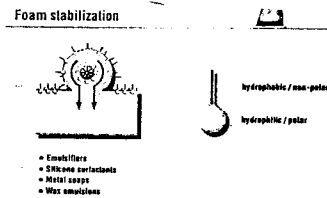


그림 15

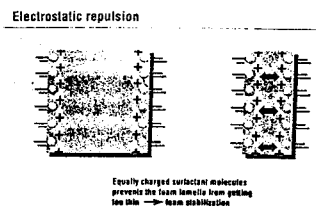
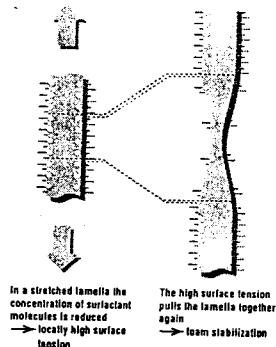


그림 16

Elasticity of the lamella



소포제와 탈포제의 작용기전

도료 시스템에 있어 기포를 안정화시키는 물질을 없애는 것은 본질적으로 불가능하기 때문에 기포 형성을 막기 위해서 혹은 기포가 발생한 도료의 기포를 빨리 제거하기 위해서는 소포제를 사용해야 한다.

소포제는 낮은 표면장력을 지니며, 일반적으로 다음의 3가지 특성을 갖고 있다.

- * 액상내에서 비용해성일 것
- * 침투계수가 양성일 것
- * 확산계수가 양성일 것

침투 계수가 양성일 때 소포제는 기포막 속으로 침투해 간다. 그리고 추가적으로 확산계수가 양성이면, 소포제는 계면에서 활성적으로 퍼진다. 이러한 확산 영향으로 기포를 안정화하는 계면활성제를 밀어내고, 기포막을 탄성특성에 의해 안정화된 기포막의 표면장력을 낮추고 결합력을 감소시켜 기포막을 변화시킨다. 이같은 액상 소포제의 소포 메카니즘은 아주 미세하게 분산된 친유성 입자의 첨가(특히 수계)에 의해 설명되어질 수 있다.

액상 소포제는 입자가 기포막속으로 운송되는 중간 매개체 역할을 한다. 한편, 친수성 기포막내의 친유성 입자는 이물질로 작용하여 결합력을 감소시키므로 기포를 불안정하게 한다. 다른 한편으로는 그와 같은 입자들을 흡수하거나 또는 표면에 있는 계면활성제들을 '포획'함으로써, 기포막을 파괴시킨다.

'소포'와 '탈포'의 차이점에도 불구하고, 사람들은 표면층으로부터 기포를 제거할 때는 흔히 '소포'에 대해 언급한다.

결국에는 기포 방울은 표면으로 부상한다.

이와같이 표면으로 부상하는 공정을 탈포라 말할 수 있고, 표면상의 기포 파괴를 실질적 소포라 표현한다. 실질적으로는 이같은 엄격하게 구별하여 말하진 않는다. 또한 첨가제의 작용 메카니즘을 소포 또는 탈포로 정의하는 것은 항상 명백히 구분되는 것이 아니라고 생각한다. 앞으로는 일반적으로 소포제란 용어로 진행하고자 한다. 물론, 경우에 따라서는 탈포제란 용어도 적절하게 사용할 수도 있다.

그 립 17

Defoaming mechanism

