

양이온 전착

박 종 명 · 김 양 배

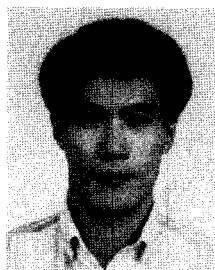
서 론

전착(Electro-deposition)은 금속표면에 고분자를 코팅하는 방법중의 하나이다.^{1,2} 전착 반응기구는 직류전류 작용하에 전하를 갖는 고분자가 반대 전하의 전극으로 이동하며 이때 전극에서는 물의 전기분해에 의한 pH의 변화가 고분자의 석출을 유발시켜 비전도성 도막의 형성이 이루어 진다. 이러한 전착은 전착되는 대극에 따라 양이온형 전착과 음이온형 전착으로 구분된다.

전착에 대한 연구는 1900년대 초에 시작되었으며, 실제 전착도장을 적용한 예는 1908년 Thos Coke-rill이 고무라텍스로 부터 고무를 전착한 것이 처음 이었다. 그러나 고무가 아닌 도료를 사용하여 도장에 성공한 것으로는 1930년대에 이르러 영국의 Cross & Blackwell사에서 캔 내부를 도장할 때 전착도장을 이용한 것이 처음이었으며,³ 그 당시에는 아직 수용성 도료의 발달이 부진하여 더이상 발전하지 못했다. 전착이 공업도장으로써 중요성이 강조된 것은 1960년대에 이르러 미국 Ford사에 의해 자동차 차체의 하도(primer coating)로 적용되면서 부터이다.⁴

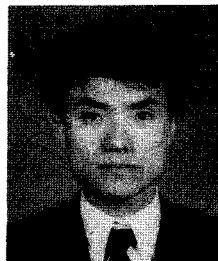
전착 도장의 특징으로 높은 방청성, 높은 도착효

율, 도장의 자동화, 저공해성 및 우수한 안정성을 가지고 있어서 급속히 보급되었다. 더우기 1969년에 UF(Ultra-filtration) 장치를 전착도장 설비에 도입하여 도료 부착효율의 향상은 물론 도장폐수처리 문제를 해결, 기술적 발전을 이룩하였다.⁵ 한편 전착의 Mechanism과 Kinetics에 관한 정성적인 연구



박 종 명

1979 서울대 공업화학과 졸업
1981 한국과학기술원 화학과
(M.S.)
1985~ 미국 Lehigh University 고
1989 분자 전공(Ph.D)
1990~ Emulsion Polymers Insti-
1991 tute(Lehigh Univ.)(Post
Doc)
1981~ 고려화학(주) 중앙연구소
현재 책임연구원



김 양 배

1986 한양대 공업화학과 졸업
1992 한국과학기술원 화학과 고
분자 전공(Ph.D)
1992. 미국 Cornell University
9~ (Post Doc)
1992~ 고려화학(주) 중앙연구소
현재 선임연구원

Cathodic Electrodeposition

고려화학(주) 중앙연구소(Jong Myung Park and Yang Bae Kim, Central Research Institute, Korea Chemical Co., San 1-9, Mabook-Ri, Kuseong-Myun Yongin-Kun, Kyunggi-Do, Korea)

는 Beck에 의해서 시작되었으며 그 후 많은 연구가 진행되었다.⁶ 초기에는 음이온 수지 합성의 용이함 때문에 음이온형 에폭시 또는 아크릭 전착도장이 개발되어 적용되었다. 그러나 1971년에 Wismer와 Bosso는 방청성이 우수한 양이온형 에폭시 전착개발에 성공하였으며,⁷ 동절기에 제설용 염화칼슘을 산포로 인하여 높은 방청성의 도막이 요구되는 북미 및 북유럽에서 본격적으로 채용되기 시작하여 오늘날에는 양이온형 전착이 거의 모든 자동차 차체의 하도료써 적용되고 있다. 그러나 전착의 많은 기술적 발전에도 불구하고 자동차의 방청성 및 도장외관에 대한 요구는 더욱더 커져가고 있으며 양이온형 전착도료에 대한 품질향상의 기대가 높아지고 있다.

본 고에서는 양이온 전착도장을 중심으로 전착의 개요를 알아보고 전착 수지의 제조 방법, 전착공정 및 전착기술의 최근 개발동향을 고찰해 보고자 한다.

CED의 개요

양이온형 전착은 안료(pigment)와 수지의 수분산 용액중에 피도물이 음극(cathode) 상태로 침적되고 피도물과 그 대극사이에 직류 전류를 통하여 피도물

표면에 Paint도막을 전기적 방법으로 석출시키는 특수한 도장방법이다. Fig. 1은 양이온형 전착과정을 도식적으로 나타낸 것이다.

Colloid의 구조

양이온 전착수지는 수분산(water dispersion) 상태의 안정화와 cathode에 전착되기 위해서 수지내 양이온(cation)의 존재를 요구한다. 이러한 양이온 그룹은 산에 의해서 중화되어지는 1차, 2차, 3차 아민 뿐만아니라⁸ quaternary ammonium,⁹ sulfonium¹⁰과 같은 onium 그룹도 알려져 있다. 그러나 현재 아민그룹에 의해서 수분산된 수지가 가장 널리 이용되고 있다.

양이온 전착수지가 물에 존재하면, 입자의 직경이 6~200 nm인 micelle을 형성하게 된다.¹¹ 이 micelle은 한개의 분자에 의해서 이루어진 것이 30~150 개의 분자가 응집되어 있으며 Salt그룹이 표면에 분포된 구형을 이루고 있다. 그리고 유기수지 부분이 core를 형성하고 counter ion이 micelle 주위에 분포하는 이중층 구조이다. micelle particle의 양이온을 둘러싼 음이온으로 구성된 Stern layer는 입자표면에 밀착되어 입자와 같이 행동하면서 바깥으로 느슨한 양이온의 구름이 있어, 이것의 정전기적 반

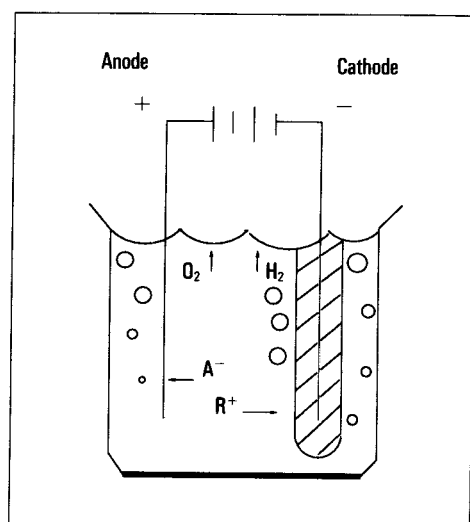


Fig. 1. Schematic diagram of the cathodic electrodeposition process.

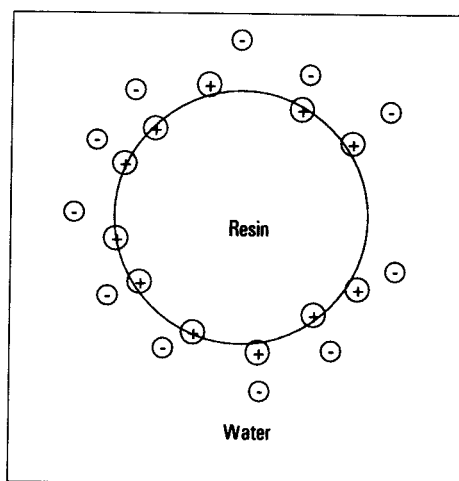


Fig. 2. Schematic representation of a cathodic resin micelle and counterions.

발력으로 투입자가 접근할 때 서로 엉켜 붙지않게 작용한다. Fig. 2는 하나의 수지 micelle 구조가 도식적으로 그려져 있다.

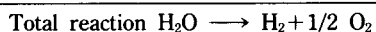
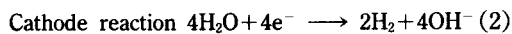
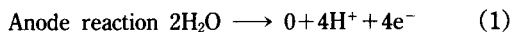
수지내 salt group의 농도가 증가함에 따라 organic phase의 분산능력은 증가한다. 그 결과 micelle의 입자 직경은 감소한다. Fig. 3은 수지고형분 단위 g당 salt group의 수와 입자의 크기를 나타내고 있다.¹⁰ 양이온 전착수지의 salt 그룹의 증가는 수지의 저장 안정성 및 생성된 도막의 평활성(leveling)을 증가시킬 수 있지만 도막의 재용해가 관계되어, 후에 논의하게 될 Throw power를 감소시키는 단점을 가지고 있으므로 적절한 범위를 가져야 한다. 통상의 양이온 전착수지는 0.3~2 MEQ's/g 농도 범위의 salt group을 가지며 평균 분자량은 1000~30,000 값을 갖는다.¹²

CED의 반응기구

전착에서 도막생성에 관한 Mechanism은 이미 연구된 금속의 Oxide 필름의 성장이론에 기초로 하여 확립되었다.¹³

전착과정의 Mechanism은 3단계, (1) 음극(cathode) 표면에 OH^- 이온의 임계 농도 이상의 확산이중층의 생성, (2) 도막의 성장과정, 그리고 (3) 도막의 생성과 재용해의 평형에 의한 한계도막두께의 도달로 나눌 수 있다.¹⁴

첫번째 단계에 관한 기본적인 연구는 Beck에 의해서 이루어졌다.^{6,15} 그는 전착 film을 위해서는 통상금속표면에 확산경계층 형성에 일정한 시간이 필요하다는 것을 보여주었다. 통상 전착과정을 위한 조건(전압 80 V, 전류 1 mA/cm 이상)에서 양극과 음극에서 물의 전기분해가 일어난다.



음극에서 물의 전기분해에 의하여 OH^- 이온이 형성되며, 그 형성 이온의 농도는 Faraday 법칙과 Fick's 확산법칙에 의해서 유도된 아래의 Sand's 식으로 부터 계산할 수 있다.

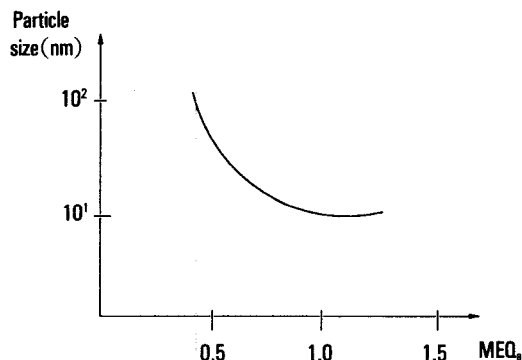


Fig. 3. Relation between resin particle size and degree of neutralisation for ED paint.

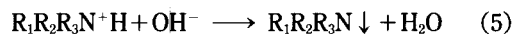
$$C_{\text{OH}^-} = \frac{2j}{F} (t/\pi D_{\text{OH}^-})^{1/2} \quad (3)$$

여기서 F는 Faraday상수, j는 전류밀도 그리고 D는 OH^- 의 확산계수이다.

Nernst에 의하면 교반반응기 내에서 하나의 확산층이 형성된다. 확산층에서의 물질 전달(mass transport)은 식(4)에서 표시되듯이 확산(diffusion)과 이동(migration)에 의해서 이루어진다.

$$J_{\text{OH}^-} = 2D_{\text{OH}^-} \frac{dc}{dx} \quad (4)$$

이와 동시에 수지 micelle이 전극표면으로 이동하여 Fig. 4와 같은 농도분포를 가지며, 확산경계층의 임계 OH^- 이온의 농도의 도달전에 반응하여 피도물에 부착된다. 이때 전극(Cathode) 표면의 반응은 아래와 같이 일어난다.



전류밀도 j와 induction time $t(\tau)$ 사이의 제곱근의 곱은 항상 일정하다는 경험식이 알려져 있다.

$$j(\tau)^{1/2} = K \quad (6)$$

따라서 OH^- 이온의 확산경계층을 형성하는데 필요한 시간은 다음과 같다. Fig. 5는 induction

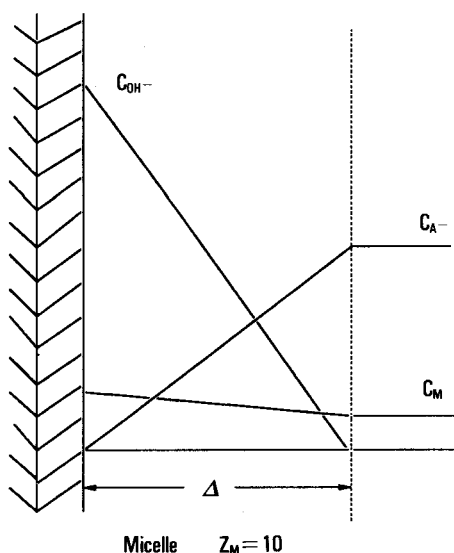


Fig. 4. Schematic representation of the boundary layer for a resin micelle with an average charge of 10.

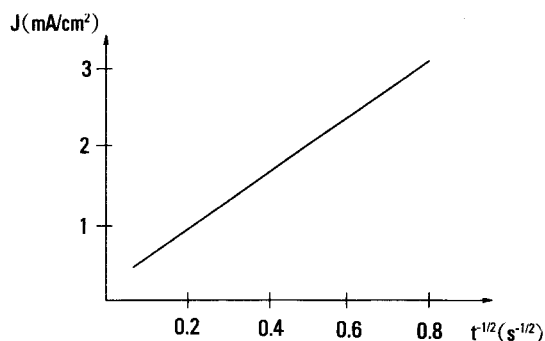


Fig. 5. Plot of current density against reciprocal square root of induction time.

time과 전류밀도 사이의 관계를 나타낸 것으로 식 (6)의 타당성을 증명하고 있다.¹⁴

Cathode 표면에 OH^- 이온의 확산경계층이 형성 되면 도막이 석출되는 두번째 단계가 시작된다. 초기에는 양이온형 micelle의 이동이 전기장 작용에 의한 전기영동(electrophoresis)을 통해서 이루어진다고 이해되었지만 현재에는 micelle의 큰 입자 크기 때문에 전기영동 보다는 용액의 교반 그리고 확산에 의해서 피도물 표면으로 고분자 이동이 일어

난다고 이해되고 있다. Fig. 6은 Cathode(피도물) 표면에 부착되는 과정을 나타낸 것이다. 초기에는 대극(anode)에 가까운 위치에 도막이 석출되지만 이때 석출된 도막이 높은 전기저항 때문에 전류흐름은 석출되지 않는 Cathode에서 먼 지역으로 옮겨서 수분산 수지가 부착되어 결국에는 모든 부분을 전착하게 된다. 상기와 같은 전착의 독특한 특성 때문에 일정한 도막 두께와 높은 Throw power(구석진 부분의 도장능력)을 기대할 수 있다.¹⁷

전착되는 과정에서 석출된 수지가 다시용액으로 재용출(dissolution)이 일어난다. 전착의 마지막 단계인 제 3단계에서는 수지의 석출과 재용출의 평형이 도달하여 임계 도막 두께(limiting film growth)에 이른다. 석출된 도막의 재용출 속도는 최종 도막 두께와 Throw power를 결정하므로 중요하다. 이 재용출 속도를 결정하는 인자는 수지의 유리 전이 온도, 친수성 부분의 수지내 분율 그리고 Salt group의 수(MEQ)에 따라 영향을 받는다.

단계별 전착과정의 Mechanism은 이상적인 경우를 가정한 것이지만 전착수지의 설계 및 공정상의 문제점을 검토할 때 해결의 실마리를 줄 수 있다는 점이 중요하다.

도막 생성 Kinetics

앞절의 전착 mechanism에 따라 도막성장 속도에 관한 연구는 정전압, 정전류 조건하에서 행할 수 있다. 공업적으로는 주로 정전압 조건하에서 전착이 행해지고 있지만 정전류 조건으로부터 양이온 전착에 관한 중요한 data를 얻을 수 있기 때문에 통상 이들 두조건에 따른 도막 형성 Kinetics를 연구한다.

Step 1에서 음극표면에 OH^- 이온의 확산이중층이 형성되는데 필요한 시간이 지나면 Step 2 단계가 시작되어 피도물 표면에 도막이 석출되기 시작한다. 일정한 전류조건에 따른 전착시간과 Film의 두께의 관계가 Fig. 7에 나타나 있다. Induction time과 전술한 Sand's식으로 부터 OH^- 이온의 농도를 계산할 수 있으므로 전극표면의 pH는 11.9로 예측할 수 있다. 시간과 Film두께의 기울기는 Coulomb 효율과 관계된다. 따라서 도막 성장속도는 식(7)로 표현된다.

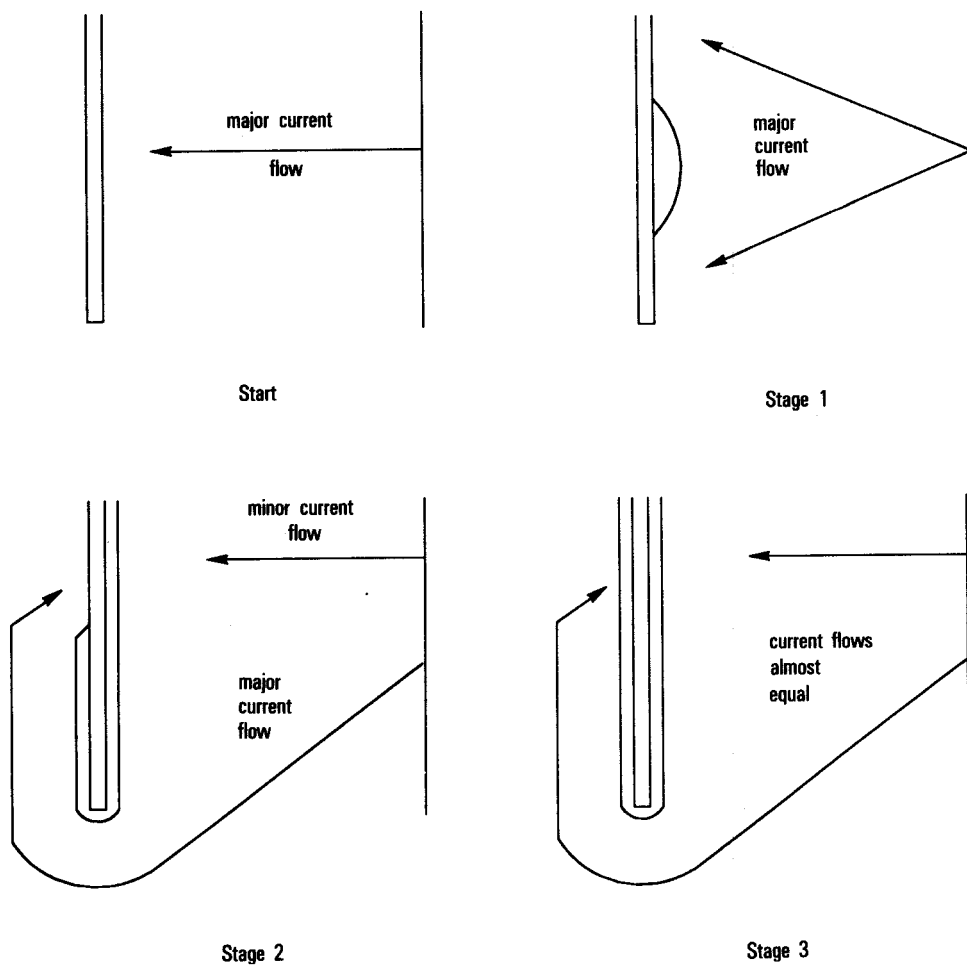


Fig. 6. Schematic representation of process of electrodeposition.

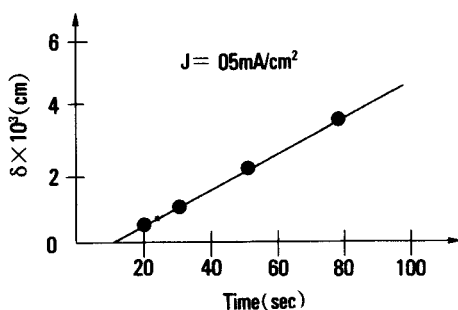


Fig. 7. Increase of film thickness with time for the constant current electrodeposition of a cathodic appliance primer.

$$d\delta/dt = Cj \quad (7)$$

여기서 δ 는 도막두께 j 는 전류밀도 그리고 t 는 시간이다. 실제로는 재용해가 일어나기 때문에 아래 식과 같이 수정되어야 한다.

$$d\delta/dt = C(j - j_d) \quad (8)$$

여기서 j_d 는 도막의 재용해 전류밀도이다. 이 식은 도막의 성장이 정지될 때 아래와 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$d\delta/dt=0, j=j_d \quad (9)$$

전류가 전기장에 비례한 조건하에서는 식(10)이 성립된다. 여기서 σ_F 는 전착도막의 전도도이며 V 는 적용 전압이다. 그리고 δ 는 도막두께이다.

$$j=\sigma_F V/\delta \quad (10)$$

윗식들을 결합하면 임계도막 두께는 식(11)로 주어진다. 여기서 δ 는 임계도막 두께이다. 따라서 임계도막 두께는 도막의 전도도와 적용 전압에 비례하며 재용출 전류밀도에 반비례한다.

$$\delta=\sigma_F V/j_d \quad (11)$$

일정한 전압 조건하에서의 도막성장속도는 식(8), 식(10) 그리고 식(11)으로부터 다음식으로 표현된다.

$$d\delta/dt=C\sigma_F V\left[\frac{1}{\delta}-\frac{1}{\delta_\infty}\right] \quad (12)$$

만약 다음과 같은 변수를 정의하면,

$$X=\delta/\delta_\infty, Y=C\sigma_F Vt/\delta_\infty^2=Cj^2dt/\sigma_F V$$

식(12)은 식(13)로 간략화 할 수 있다.

$$\frac{dx}{dy}=\frac{1}{X}-1 \quad (13)$$

여기에서 X 는 환산 도막 두께이며 Y 는 환산 전착 시간이다. 윗식은 적분되어 식(14)가 된다.

$$X=1-e^{-X-Y} \quad (14)$$

X 와 Y 의 값들은 Fig. 8에 나타나 있다. 한계도막 두께에 대한 주어진 시간의 도막두께의 비는 초기에 급격히 증가하고 서서히 1에 접근함을 알 수 있다.

본 절에서는 가장 보편적인 조건하에서의 양이온 전착 Kinetics에 관하여 설명하였다. 그러나 에멀전 전착에서처럼 다공성 도막이 생성되고 Nonhomoc (전류밀도가 전기장에 선형으로 비례하지 않는 경우) 조건인 경우에는 도막 성장 Kinetics는 복잡하게 된다.

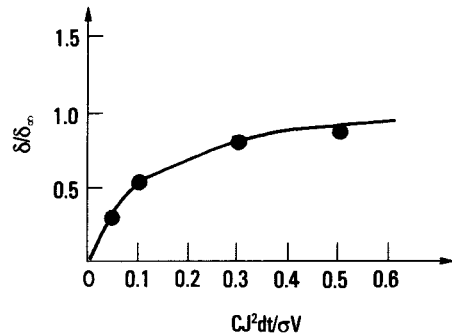


Fig. 8. Plot of reduced film thickness vs reduced time for the case film dissolution and ohmic conduction kinetics.

이에 관한 자세한 내용은 Pierce의 논문에 잘 설명되어 있다.¹²

Throw Power

전착의 중요한 장점중의 하나는 피도물의 구석진 부분, 구멍 등의 복잡한 구조의 내부를 Coating할 수 있는 것이다. 이러한 구석진 부분의 전착할 수 있는 능력을 Throw power라고 부른다.

Throw power를 측정할 수 있는 많은 방법이 제안되었지만 미국의 Ford Cell Test와 GM Cell Test 법이 가장 널리 사용되고 있다.^{18,19} Ford Cell의 경우에는 내경이 17.5 cm이며 길이가 37 cm인 파이프 내부에 폭이 16 cm되는 시편으로 구성되어 있다. 그리고 GM Cell의 경우에는 10.6×30 혹은 10×45, 72 cm 강철판 두장을 두께 0.95 cm의 Rubber Spa-

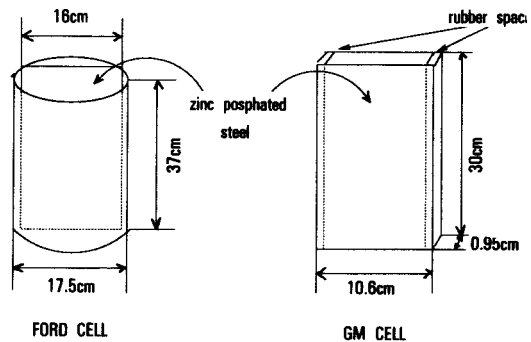


Fig. 9. Schematic diagram of FORD CELL and GM CELL.

cer에 의해서 분리되어 있다. Fig. 9는 GM Cell과 Ford Cell이 도식적으로 보여주고 있다.

Furuno는 Cell의 기하학적 모형과 도막의 성질에 따라 Throw power의 상관관계를 이론적으로 정립하였다.²⁰ Cell 내부에 흐르는 전류는 전착액의 액저항, Cell의 단면적 그리고 전압의 거리에 따른 기울기(dV/dX)에 비례한다.

$$I = -A\sigma_B \cdot \frac{dV}{dX} \quad (15)$$

전착도막의 누전때문에 Cell 내부의 전류는 감소한다. 이 전류의 감소 속도는 다음과 같은 식(16)에 의해 나타낸다.

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{dI}{dX} = j \quad (16)$$

여기에서 P는 pipe의 Perimeter 그리고 j는 부착된 도막의 전류밀도이다. 식(15)과 식(16)의 관계에서 다음식이 얻어진다.

$$d^2V/dx^2 = -\left[\frac{P}{A}\right]j/\sigma_B \quad (17)$$

Furuno는 Throw power cell 내부에 부착된 도막의 전류밀도는 항상 일정함을 보였다. 따라서 (17)식을 적분하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$V = V_0 \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{P}{A} \right) j / \sigma_B V_0 X^2 \right] \quad (18)$$

식(18)은 전착도료와 Cell 내부벽과의 거리에 따른 전압차이를 나타낸 것이다. $V=0$ 일때, $X=L$ 이 되며, 이때 X는 Throw power를 나타내며 Cell 내부에서 부착된 가장 긴 거리에 의해서 측정된다. 따라서 Throw power L은 다음과 같이 주어진다.

$$L = [2A/P]^{1/2} [\sigma_B V_0 / j]^{1/2} \\ = [2A/P]^{1/2} [\sigma_B / \sigma_F]^{1/2} \quad (19)$$

식(19)를 Furuno식이라고 하며 Throw power는 전착용액의 전도도에 비례하고 부착된 도막전도도에

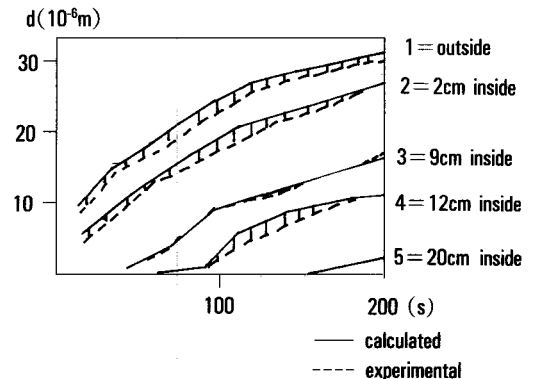


Fig. 10. Comparison of calculated and experimental film thickness based on the throwing power test.

반비례함을 알 수 있다. Fig. 10은 위에서 의해서 Throw power의 계산값과 실제 실측치와 거의 일치함을 보여주고 있다.²¹

CED의 Binder 수지

오늘날 공업적으로 사용되는 CED Binder 수지는 비교적 작은 분자량의 열경화성 고분자이다. Binder 수지의 기능은 수분산화, 소부시 열경화, 그리고 Coating된 도막의 적절한 물리적 성질의 부여에 있다. 이들 수지의 Design에 있어서 다음과 같은 점을 고려하여야 한다.

1) 분자량

수지의 분자량이 너무 크면 소부경화시에 생성된 도막의 유동성을 방해하여 도막의 평활성(levelling)이 떨어진다. 따라서 적절한 흐름성을 주기 위해서 분자량이 $M_n(2000 \sim 6000)$ 의 영역을 갖도록 한다.

2) 유리 전이온도

적절한 도막두께와 Coating후 도막의 유연성을 주기 위해서 T_g 가 0°C 근처일 필요가 있다.

3) 아민값과 중화도(MEQ)

중화후에 충분한 안정성과 부착성 및 방식성을 갖기 위해서 아민값을 $50 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ 을 갖도록 하며 중화도(MEQ)는 수지의 안정성 및 도막의 전

4) 경화 Mechanism

수분산(Water dispersion)화

$$\begin{array}{c}
 \sim\text{CH}-\text{CH}_2 + \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2 \\
 \quad \quad \quad \downarrow \\
 \sim\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\
 \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{OH} \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\
 \quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \quad \text{Acetic acid (수분산화)} \\
 \sim\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3\text{CO}_2^- \\
 \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{OH} \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_3
 \end{array}$$

직접적인 에폭시 수지에 아민기 도입외에 다음과 같은 방법이 알려지고 있다.

$$\begin{array}{c} \text{--O--(CH}_2\text{)}_3\text{--OH + OCN--R}_1\text{--NCO + HO--(CH}_2\text{)}_n\text{--N} \begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{array} \\ \downarrow \\ \text{--O--(CH}_2\text{)}_3\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--NH--R}_1\text{--NH--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--(CH}_2\text{)}_n\text{--N} \begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{array} \end{array}$$
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{HN}(\text{R}_1\text{R}_2) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2)) + \text{H}_2\text{O}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{---CH---C} \quad \text{O} + \text{H}_2\text{N---R}_1\text{---N} \begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{array} \\
 \parallel \\
 \text{CH}_2\text{C} \\
 \parallel \\
 \text{O}
 \end{array}
 \downarrow
 \begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \sim\text{CH---C} \quad \text{N---R}_1\text{---N} \begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{array} \\
 \parallel \\
 \text{CH}_2\text{C} \\
 \parallel \\
 \text{O}
 \end{array}$$

CED-binder 수지의 elastification은 도막의 성질을 결정할 뿐만 아니라 수분산의 안정화, 전착거동, 도막두께, Throwpower, Coagulation의 induction time, 도막의 평활성에 영향을 미친다. Epoxy 수지에 soft segment의 도입은 다음과 같은 3가지 방법이 알려졌다.

$$\begin{array}{c} \sim\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{CH}}}-\text{CH}_2+\text{HO}-\text{R}-\text{OH} \\ \downarrow \\ \sim\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\underset{\text{OH}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \end{array}$$

2) Monofunctional aliphatic 화합물의 도입^{39~41}

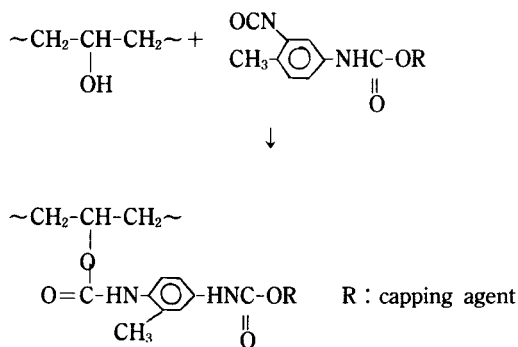
3) 반응성 그룹(hydroxy containing acrylic or polyester)을 갖는 가소제의 첨가

이들은 소부경화시 고분자 주 수지와 연결되며 도막의 평활성을 증가시키며, 전착도막 생성시 도막의 전도도를 증가시켜 도막두께가 증가하는 결과를 낳는다. (예, Texanol, 2-ethylhexanol)^{42, 43}

Crosslinking

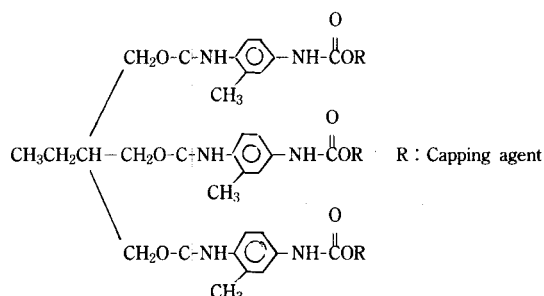
CED-binder 수지는 Amine grou을 갖고 있기 때문에 염기성이다. 그러나 이제까지 개발된 많은 경화반응들이 산촉매계이다. 따라서 CED에서 경화를 얻기 위한 적절한 방법의 선택에 많은 어려움이 있다. 현재, 경화반응으로서 Blocked isocyanate의 사용이 가장 보편화되어 있다. 경화제는 Blocked isocyanate가 고분자 주쇄와의 연결여부에 따라 내부경화제와 외부경화제로 나뉜다.

내부경화는 toluene-2,4-diisocyanate를 capping agent(2-ethyl hexanol)에 의해서 half blocking한 다음 에폭시 수지의 hydroxy group과 반응하여 얻어진다. 이 capping agent는 경화시 분해되고 생성된 free isocyanate는 epoxy수지의 hydroxy group 혹은 amino group과 반응하여 경화가 일어난다.^{44, 45}



외부경화법은 경화제를 binder 주수지에 화학적으로 연결하지 않고 단순혼합에 의해서 소부시 경화하는 방법이다. 외부 경화제 가운데 대표적인 것은 trimethylol propane과 half blocked isocyanate의

반응물로 알려지고 있다.



CED 공정

전착은 완전자동화가 가능하여 생산성이 높은 장점을 가지고 있다. 전착공정은 크게 전착탱크, 수세장치, UF 장치, 양극액 순환장치 등으로 구성된다. Fig. 11은 전착설비 공정을 나타낸 것이다. 이러한 전착설비의 형태 및 관리방법에 따라 도막의 제반물성에 영향을 크게 미칠 수 있다.

양극액 순환장치(Anolyte System)^{46, 47}

전착이 진행됨에 따라 전착 탱크내에 유리산이 축적되어 pH가 감소한다. 이러한 pH의 변화는 수분산의 안정성에 결정적으로 영향을 미치므로 전착장치내 pH 값을 조절하는 기능을 부여해야 한다. 양극액 순환장치(Anolyte System)는 생성된 유리산의 농도를 이온교환막에 의해서 일정하게 조절하는 장치이다. (Fig. 12). 양극액 장치는 별도의 순환장치로서 소량의 산이 첨가된 양극액 순환을 하는 이온교환수로 채워진 플라스틱 상자안에 위치해 있다. 도장공정중 유리된 산은 격막을 통해 플라스틱통 즉 양극액 순환조 속으로 스며든다. 통으로 부터 과잉의 산을 제거하기 위해 전도도가 한계치까지 도달하게 되면 자동조절 장치에 의해 양극 세척액을 제거하고 새로운 이온교환수 첨가에 의해서 pH를 조절하게 된다.

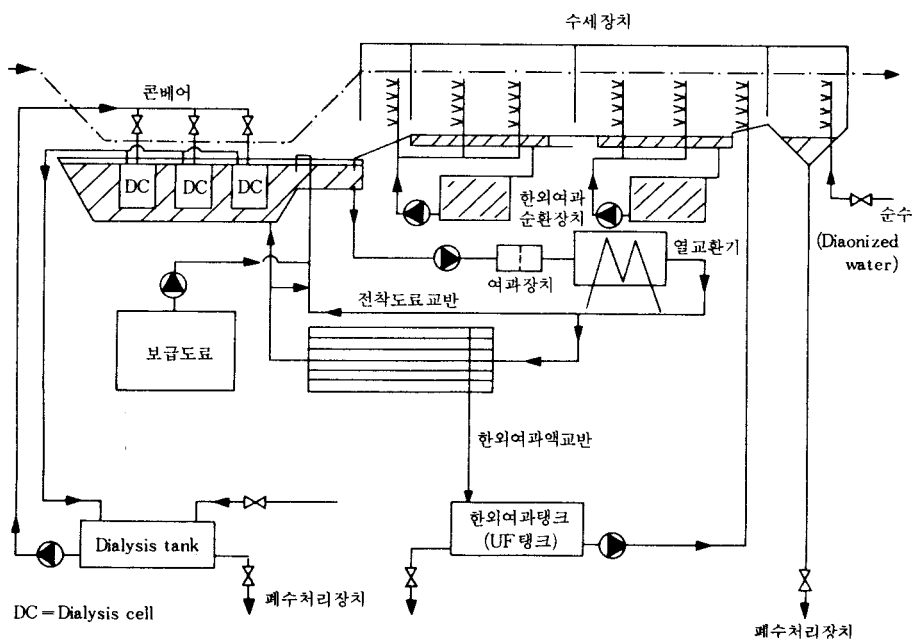


Fig. 11. Basic functions and units for electrocoat equipment.

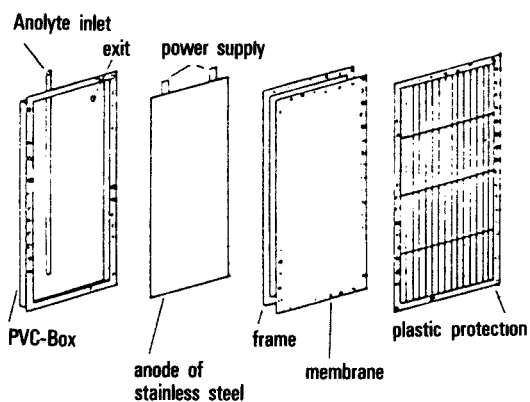
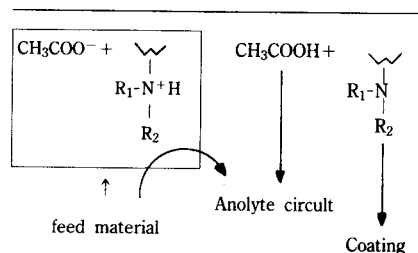
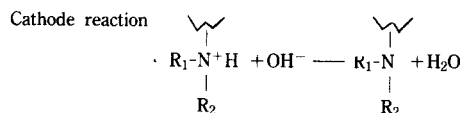
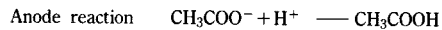


Fig. 12. Typical construction of an anolyte box.



Ultra-filtration(UF) 장치^{5,48}

초기의 수세 공정은 외부에서 공급된 물에 의해 세척하였기 때문에 피도물에 부착된 paint의 재회수와 폐수에 의한 오염문제점을 안고 있다. 이러한 문제점은 전착공정내 UF장치를 도입함으로써 해결하였다. UF는 반투막을 통해서 가압 여과를 전착

수분산 용액으로 부터 투명세정액을 얻기 위해 사용된다.

얻어진 투명 세정액은 최종 수세장치로 이동되어 피도물을 세척하게 된다. 반투막은 분자량 10,000~50,000의 분리한계를 가지고 있기 때문에 투과액은 물, 염, 유기용매 그리고 저분자물질로 구성된다.

투과액의 특성은 Table 1에 나타나 있다.

전원공급 장치

전착은 직류조건 하에서 행하여진다. 직류전원은 출력맥동률은 도막의 거친 표면과 cratering(분화구 모양의 도막결함)을 피하기 위해서 가능한 낮을수록 좋다(5% 이하). 출력전압은 전착욕액의 전도도와 전극간 거리에 의해 결정되며 보통 200V에서 500V의 영역을 갖는다. 전류는 도장될 면적에 따라 결정하며 $4\sim6\text{ mA/cm}^2$ 의 전류가 흐르게 한다(Table 2). 초기 통전과정에서의 과잉의 높은 전류 밀도는 Cratering의 원인이 된다고 알려졌기 때문에 적어도 2대의 정류기가 필요하다.⁴⁹ 전착탱크로의 피도물 도입부에 낮은 전압을 걸고 나머지부위에는 기준전압을 적용하여 상기와 같은 문제점을 해결할 수 있다.

Table 1. Comparison of Typical Cathodic Electropaint and its Ultrafiltrate

	Solids ^a (%)	pH	Specific conductivity (mS/cm at 20°C)	Solvents (%)
Electropaint	20	6.2	1.2	3.0
Ultrafiltrate	0.4	5.9	0.8	1.2

^a 2h/130°C.

Table 2. Typical Electrical Data for Electrodeposition Equipment

Voltage	150~450V
Current	800~2000A/rectifier
Anode/cathode ratio ^a	1 : 4 to 1 : 6
Anode-cathode distance ^b	>30cm
Current density	$4\sim6\text{ mA/cm}^2$

^a For cathodic process.

^b For body tanks.

CED의 전개방향

지금까지 양이온 전착도료는 다음과 같은 결점 때문에 그 적용범위가 제한되었다.

1) 소부경화시의 황변의 현저함과 내후성이 떨어지기 때문에 하도(primer coating)로 주로 적용된다.

2) 160~180°C의 경화온도가 필요하기 때문에 주물이나 후판부품의 도장이 곤란하다.

3) 모서리부분의 도장성 혹은 내 Chipping성 향상이 요구된다.

최근에 이와 같은 결점을 보완한 전착도료가 개발되고 있어 아래에 소개하고자 한다.

에폭시-아크릴릭 복층 전착수지⁵⁰

지금까지 CED도료의 결점인 황변성과 내후성을 개량한 복층막을 형성하는 에폭시 전착수지를 일본의 판서페인트에서 개발하였다. 이 도료는 종래의 CED 도료와 유사한 에폭시-이소시아네이트 경화방식에 제 3의 아크릴릭 수지를 배합한 것이다. 그 원리는 Fig. 13에 나타난 바와 같이 피도물과 접한 하층은 에폭시 수지층으로 구성되어 있고 상층은 아크릴릭 수지가 많기 때문에 내후성과 황변의 개선과 방청성을 보완할 수 있다. 이들 수지는 전착액중 통전에 의해 석출된 Wet도막 상태에서는 균일하게 혼합되어 있지만 소부경화시 에폭시 수지와 아크릴릭 수지는 표면장력의 차이에 의해서 분리된다. 표면장력이 비교적 작은 아크릴릭 수지는 도막 표면으로 이동하며 표면장력이 큰 에폭시 수지는 하층이 된다.

후막형 CED도료⁵¹

종래의 20 μm 내외의 박막형 CED도료는 내부응력이 커서 아연판과의 부착성이 떨어지거나, Flexibility가 부족하여 anti-chip성이 취약한 문제점을 안

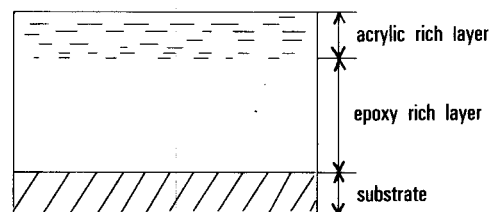


Fig. 13. Film model of epoxy-acrylic ED resin.

고 있었다. 그러나 후막형 도료는 글라스전이 온도가 다른 수지복합물로 구성되어 있기 때문에 전착도장 시 석출과정 및 소부과정에서 점성을 제어하여 도막두께를 두껍게 조정할 것이다. 후막도료는 anti chip성은 물론 도장외관, 이음부의 방청성 그리고 아연도금 강판의 도장성의 향상이 기대되고 있다.

저온경화형 CED 도료⁵²

통상 CED 도료의 경화온도는 160~180°C이다. 이것은 후판부품, 주조부품 등의 열용량이 큰피도물과 고무, 플라스틱과 같은 고온경화에 곤란한 피도물에는 경화온도가 낮은(120~140°C) 용제형도료와 상온건조형 도료가 요구되고 있다.

저온경화형 CED 도료의 설계상 과제로서는 도료의 안정성과 도막의 levelling성의 제어이다. 저온에서 도막이 경화되기 위해서는 경화반응성이 높을 필요가 있지만 상온에 대해서도 고분자 반응이 진행되어 장기저장시 도료의 안정성이 문제가 된다.

최근 일본페인트에서는 저온경화형 block 이소시아나이트를 코아로, 수용성 기본수지를 셀로 한 [셀/코아] 이중구조의 수지를 개발하였다. 이것은 저장안정성 및 기본수지의 글라스전이점을 조정, 특수한 block group과 해리촉매에 의해서 저온에서 열의 흐름과 경화성을 양립하였다.

모서리부위의 방청성 향상⁵²

종래의 CED에는 예리한 모서리부위의 방청력이 떨어진다. 그 이유는 전착도막의 석출시 충분히 coating되어 있지만 소부과정에서 도막의 열흐름에 의한 점도저하로 도막경화시 체적 수축때문에 모서리부위가 노출된다.

안료에 의해서 용융점성을 조정할 수 있지만 과도하게 안료에 의존하면 도막의 평활성이 떨어진다. 최근에 마이크로겔(microgel)의 전착도료의 적용이 검토되고 있다. 마이크로겔은 100 nm 전후의 초미립자 수지로써 점성거동 제어와 평활성의 양립이 가능하다(Fig. 14).

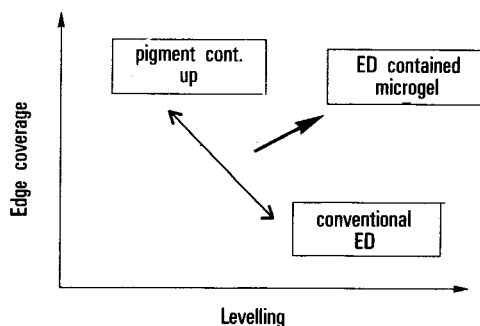


Fig. 14. Analysis result of edge coverage and levelling.

참 고 문 헌

1. R. F. Gould, (ed.) "Electrodeposition of Coatings", *Amer. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.*, 119 (1973).
2. W. Machu, "Handbook of Electropainting Technology", Electrochemical Publ. Ltd. Ayr, UK, (1978).
3. Crosse and Blackwell Ltd., British Patent 453810 (1937).
4. G. L. Burnside and G. E. F. Brewer, *J. Paint. Technol.*, **38**, 96 (1966).
5. R. R. Lebras and R. M. Christenson, *J. Paint. Technol.*, **44**, 63 (1972).
6. F. Beck, *Prog. Org. Coatings*, **4**, 1 (1976).
7. M. Wismer and J. R. Bosso, *Chemical Engineering*, June 14, p. 114 (1971).
8. H. V. Schenk, H. Spoor and M. Marx, *Progress in Organic Coatings*, **7**, 1-77 (1979).
9. PPG, US Patent, 3962165 (1976).
10. PPG, US Patent, 3959106 (1976).
11. P. E. Pierce and C. E. Cowan, *J. Paint. Technol.*, **44**, 62-67 (1972).
12. P. E. Pierce, *J. Paint. Technol.*, **53**, 52 (1981).
13. K. J. Vetter, "Electrochemical Kinetics", Academic Press, New York, p. 759-771 (1967).

14. P. E. Pierce, Z. Kovac, C. Higgenbotham, *Ind. Eng. Chem. Product Res. Dev.*, **17**, 317 (1978).
15. F. Beck, *Farbe+Lack*, **72**, 218 (1966).
16. F. Beck, in "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 2, Plenum Publishing Corp., New York, p. 537 (1981).
17. M. J. Husbands, et al., "A Manual of Resins for Surface Coatings", Vol. 3, p. 243 (1987).
18. G. E. F. Brewer, M. E. Horsch, M. F. Madarasz, *J. Paint. Technol.*, **38**, 499, 453 (1966).
19. D. R. Hays and C. S. White, *J. Paint. Technol.*, **41**, 535, 461-471 (1969).
20. N. Furuno and Y. Oyabu, *Progress in Organic Coatings*, **5**, 201-217 (1977).
21. U. Heimann, T. Dirking and H. J. Stretberger, 85, GmbH, Berlin-Offenbach, p. 395 (1985).
22. Celanese, US Patent, 4139510 (1979).
23. Desoto, US Patent, 4533682 (1982).
24. Desoto, US Patent, 4480083 (1983).
25. PPG, US Patent, 4017438 (1971).
26. PPG, US Patent, 3947339 (1976).
27. Bayer, German Patent Appl., 2528212 (1975).
28. Ford, European Patent, 83232 (1981).
29. BASF, German Patent Appl., 2320301 (1973).
30. BASF, German Patent Appl., 2419179 (1975).
31. BASF, German Patent Appl., 2541810 (1977).
32. BASF, German Patent Appl., 2711385 (1977).
33. Nippon Oil, German Patent Appl, 2616591 (1975)
34. ACC, US Patent, 3984382 (1975).
35. BASF, German Patent Appl., 3244990 (1982).
36. PPG, German Patent, 2701002 (1976).
37. BASF F & F AG, European Patent, 123879 (1983).
38. Kansai, US Patent, 4036795 (1974).
39. Kansai, US Patent, 4190564 (1976).
40. Celanese, US Patent, 4139510 (1978).
41. BASF F & F AG, European Patent 154724 (1984).
42. Dulux, European Patent, 70550 (1981).
43. PPG, European Patent, 70550 (1981).
44. M & T, German Patent, 2057799 (1969).
45. Z. W. Wicks, *Prog. Org. Coatings*, **3**, 73 (1985).
46. ICI, British Patent, 1109979 (1964).
47. PPG, European Patent, 0156341 (1985).
48. PPG, US Patent, 3749657 (1969).
49. M. Kitayama, T. Azami, N. Miura and T. Ogawara, *Trans.*, **24**, 74 (1984).
50. A. Yamata, *공업도장(일본)*, 95, 38.
51. C. K. Schoff, H. J. Chen, *J. Org. Coatings*, CA, B, 185 (1985).
52. T. Nass, *도장기술(일본)*, 69 (1990. 2).