

정밀화학 - 12주차

도료

2005. 5. 21.



서론

정의

물체의 표면에 도포하여 건조된 피막층, 즉 도막(film)을 형성하는 화학물질로 소재의 보호, 미관이 목적.

도료의 목적

- ① 물체보호 : 방식, 내유, 내약품, 방습
- ② 미화 : 광택의 부여, 평활화, 채색
- ③ 특수성 : 생물 부착방지, 살균, 전도성 조절, 반사

도료의 분류

페인트 : 착색 안료를 포함하고 있고 불투명한 도료를 통칭한다.

바니쉬 : 안료를 포함하고 있지 않고 용매의 증발과 수지의 산화나 중합화에 의해서 건조되는 맑고 투명한 도료이다.

락 카 : 용매의 증발만에 의해서 빨리 건조되는 투명도료로서 약간의 안료를 가할 수 있다.

셀 락 : 곤충의 분비물로부터 얻어지는 천연수지로서 바니쉬와 같은 단단하고 끈기 있는 도료이고 C-60가량의 지방족 폴리히드록시산(polyhydroxy acid)을 대부분 함유하고 있다.

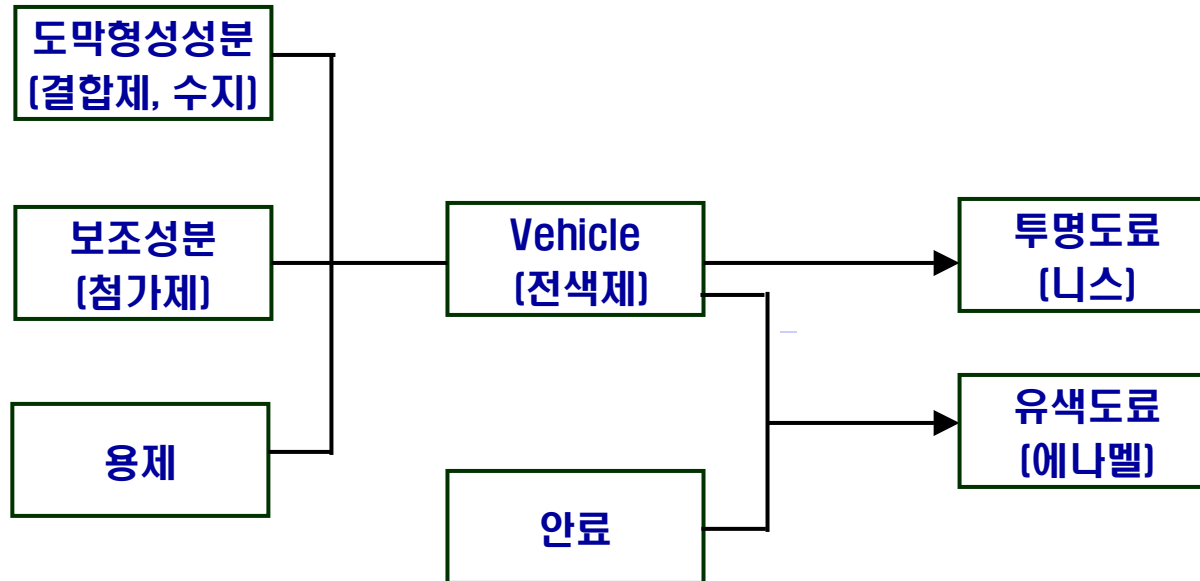
서론

도료의 성질

도료·도막에 요구되는 여러 성질은 특별히 감각적인 심리적성질(색, 광택)에서부터 물리적(경도, 굴곡성), 화학적(내약품성, 내용제성), 전기적(정전기, 절연성), 계면물리화학적(안료분산, 부착)성질에 이르기까지 광범위하다. 도료에 일반적으로 요구되는 성질은 다음과 같다.

- ① 도포가 용이해야 한다.
- ② 속건성 또는 저온 경화성이어야 한다.
- ③ 작은 도장 횟수에서도 목적하는 성능이 발휘되어야 한다.
- ④ 표면에 부착되어 강한 도막을 형성하여야 한다.
- ⑤ 도막은 광택이 우수하고 선명한 색상을 나타내야 한다.
- ⑥ 내구성, 내수성, 내약품성, 내후성이 우수해야 한다.

도료의 구성



도료의 조성

1. **결합제(수지)** : binder 또는 film former 라 한다. 고분자 수지 혹은 수지형성물을 말하며 각 성분들을 묶어주는 역할임.

1) 천연수지

주로 식물에서 추출되거나 분비되는 것으로 유성 바니스, 니스, 락카 등의 도료에 사용된다.

2) 합성수지

- 열경화성수지 - 분자량이 낮고 작용기가 있다. 도장후 용제증발과 경화반응이 일어난다.
- 열가소성수지 - 분자량 상대적으로 높고 작용기는 거의 없음. 가교반응을 하지 않고도 원하는 물성의 도막형성 가능. 즉, 고분자물질의 합착(coalescence)과정을 통해 도막형성.

도료의 조성

2. 용 제 : 용제(solvent)는 도료에 흐름성을 부여하여 도료를 칠하거나 뿌리기 쉽도록 해주는 역할을 한다. 여러 가지 용제를 섞어서 사용하는 것이 일반적이다. 도료의 점도 조절에 사용되는 신나는 여기서 이야기하는 용제의 혼합물이다.

용제의 분류

용 제	진 용 제	단독으로 용질을 용해할 수 있는 용제
	조 용 제	단독으로는 용질을 용해하기 어려우나 다른 용제와 병용하면 용해력을 내는 용제
	희 석 제	용질에 대한 용해력은 없으나 용액에 가하더라도 일정량까지는 용질의 분리, 침전 등을 일으키지 않는 용제

BOILING POINT [비등점]에 의한 분류

용 제	저비등점 용제	비등점 100°C 이하의 용제 [아세톤, MEK, 메타놀, 노르말 헥산]
	중비등점 용제	비등점 100 ~ 150°C 이하의 용제 [톨루엔, 키실렌, 부질알콜, 부질아세테이트]
	고비등점 용제	비등점 150°C 이상의 용제 [하이드로 카본계, 부질셀로솔브]

도료의 조성

3. 안료 : 전색제에 분산되어 있는 불용성 고체입자로서 경화된 후 도막에 수지와 함께 남게 된다. 안료의 중요한 성질로는 은폐력, 색조강도가 있다.

은폐력 - 도장 물질의 색을 흐리게 하는 능력이다. 은폐력은 안료와 전색제의 굴절률의 차이에 비례한다.

색조강도 - 흰 바탕에 색을 나타낼 수 있는 상대적 능력을 말한다.

* 안료의 종류

① 무기안료 - 무기안료는 월등한 은폐력을 가지고 있다.

② 유기안료 - 유기안료는 좋은 색조강도를 가지고 있다.

※ 안료의 종류 - 3주차 강의록 참고

4. 첨가제 : 페인트에 소량 들어가는 화학물질로서 특별한 효과를 얻기 위해서 쓰인다. 대표적인 첨가제로서 자외선 흡수제(UV absorber) 및 안정제(stabilizer)

천연오일 도료

도료의 가장 오래된 형태. 천연기름 특히, 아마인유로부터 만든 결합제를 사용.
아마인유(inseed oil)은 천연지방인 리놀렌산의 트리글리세라이드.

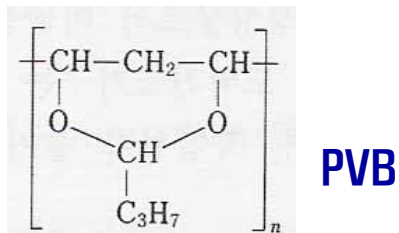
아크릴수지, 비닐수지 도료

아크릴수지도료

- 합성수지의 대표적인 것으로 투명성, 무변색성 광택, 내후성 등이 뛰어나다.
- 열가소성 아크릴 수지
 - 단독 혹은 니트로셀룰로오스나 염화비닐계 수지와 함께 용제에 녹인 것
 - 차량의 외판 도장, 건재의 투명도장
- 열경화성 아크릴 수지
 - OH 및 -COOH를 가지는 아크릴수지에 멜라민수지를 10-30% 혼합한 것
 - 가장 우수한 도료 중 하나
 - 자동차, 차량, 전기기기, 사무용기기 등의 금속판 도장에 사용

비닐수지도료

- 금속표면에 주로 이용되며, 부착력은 좋지 않지만, 우수한 도막을 형성한다.
- Polyvinyl butyral (PVB, Polyvinyl chloride (PVC) 등의 비닐 수지를 비히클로 하는 도료



유성도료

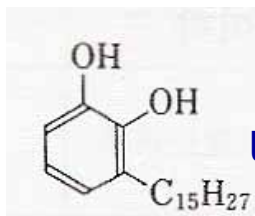
- 주로 천연수지로부터 제조되는 비히클(vehicle)을 사용하는 도료
- 옷, 카슈우계 도료, 유성페인트, 유성 에나멜 등이 있다.

옷칠도료

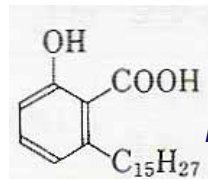
- 옷나무 수액(생옷)의 주성분은 우루시올(urushiol, 60 ~ 65%)로서 생옷을 38 ~ 45°C 에서 수 시간 가열하고, 어느 정도 탈수, 산화반응을 일으키게 하고, 이것에 기름 과 천연 수지나 에스테르 고무를 증량제로서 20 ~ 30% 첨가시켜 옷 도료를 만든다.
- 옷 도막은 내약품성, 견고성, 부착성, 광택이 뛰어나지만, 지건성(遲乾性) 이고 값이 비싸므로 주로 칠기장 미술 공예품용으로 사용되고 있다.

카슈우(cashew, 옷과 유사)계 도료

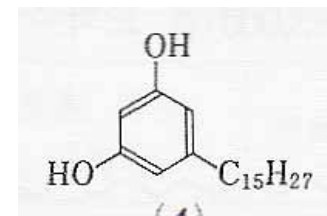
카슈우 핵유에는 우루시올과 유사한 카돌이나나 아나카드산이 주성분으로서 포함되어 있고, 유용성 페놀수지와 공축 합시켜 비히클로 된다(옷의 대용으로 사용).



urushiol



Anacardic acid



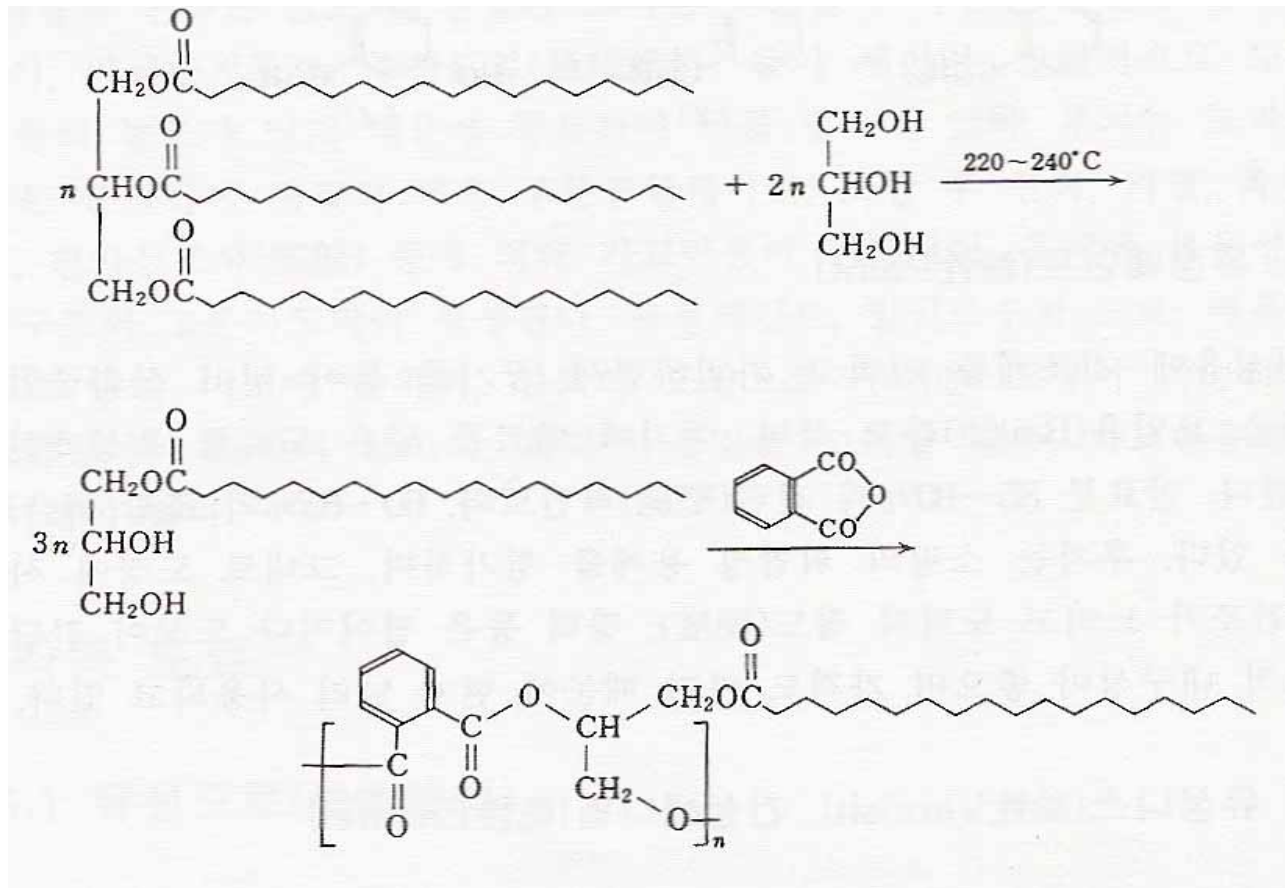
카돌

알키드 수지 도료

- 다염기산과 다가알코올(글리세린, 펜타에리트리톨) 과의 폴리에스테르를 알키드 수지라 함.
- 도료에 사용되는 대표적인 것은 무수프탈산과 글리세린 혹은 펜타에리트라이트의 폴리에스테르를 기름 혹은 지방산으로 변성시킨 것.
 - 지방산 변성의 경우는 지방산, 무수프탈산, 다가알코올의 3가지 불활성 가스 기류하에서 220 °C ~ 250 °C로 폴리에스테르화 한다.
 - 기름변성의 경우 사전에 다가알코올과 기름(트리글리세라이드)과의 에스테르교환 , 모노 혹은 디글리세라이드로 해서 무수프탈산을 더하여 폴리에스테르로 된다.
- 도료용 알키드수지의 평균분자량은 2000 ~ 3000이지만 도장후 지방산의 2 중결합이 산소와 산화중합하여 도막을 형성한다.

알키드 수지 도료

기름변성



알키드 수지 도료

표1. 알키드수지의 변성유영향

변성유	요오드값	건조성	보색성
아마인유	168 ~ 190	대	대
오동나무유	155 ~ 175	 	 
탈수피마자유	137 ~ 150		
대 두 유	114 ~ 138		
피 마 자 유	81 ~ 91		
야 자 유	7 ~ 16		

아미노수지 도료

- 소부도료의 대표적인 것으로 알키드수지와 혼합해 널리 사용된다.

☞ 소부도료

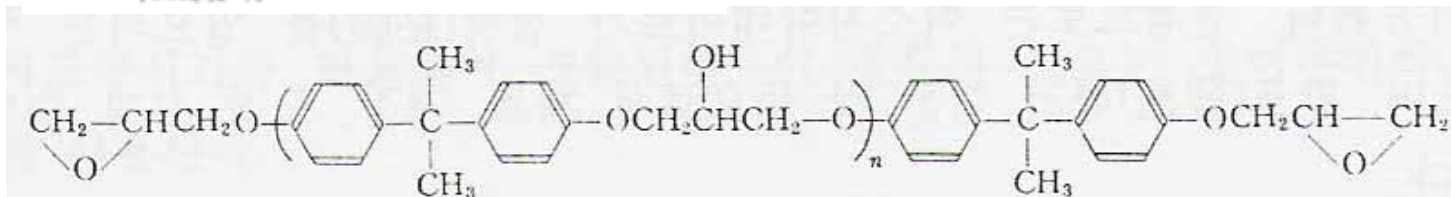
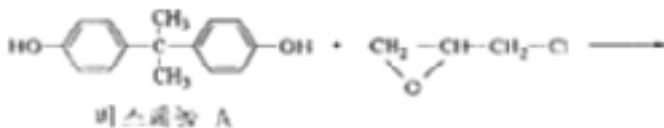
- Baking paint, Stoving paint
 - 용제의 제법만으로 서는 도막이 건조하지 않고 가열하면 경화하는 도료의 총칭이다.
 - 도막은 가열하면 산화 중합 또는 열중합을 한다.
 - 3차원구조의 고분자를 형성한다
- 아미노수지로서는 부틸화 요소수지나 멜라민 수지가 사용된다.
 - 요소 또는 멜라민 등과 포름알데히드와 축합물을 알코올 변성
 - 특징 ① 저온소부 가능, ② 내후성, 내약품성, ③ 무색투명, 보색성 ④ 내마모성, 난연성

가교성 합성수지 도료

- 유성도료, 아미노, 알키드 수지도료 어느 것이나 가교반응이며 고분자화 하지만, 이들은 1액(液)타입이고 가교형 합성수지도료는 가교반응이 되기 쉬운 관능기를 별도로 갖는 2종류의 비히클(vehicle)을 준비해 사용직전에 혼합하여 도막을 형성하는 2액 타입의 가교형 도료이다
- 에폭시수지도료, 폴리우레탄수지도료 등이 있다.

에폭시수지

에피클로로하이드린(Epichlorohidrin)과 비스페놀 A (Bisphenol A)의 공축합에 의해 합성되고, 이 선상수지(Prepolymer)를 아민계 경화제로 가교 고분자화 시키고 도막으로 된다.

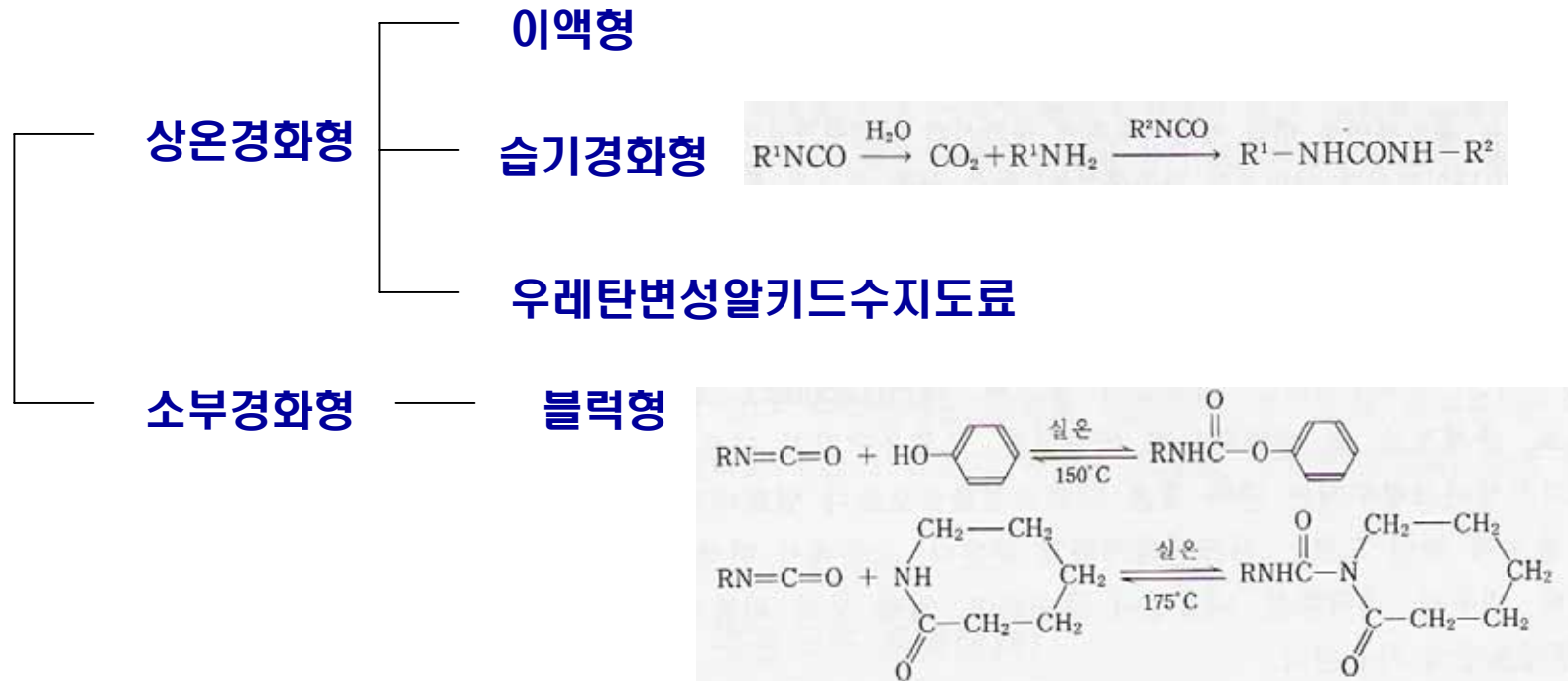


가교성 합성수지 도료

폴리우레탄 도료

도막형성 성분 중에 우레탄 결합을 포함하는 도료

실내외 체육관, 사무실, 전산실, 옥상방수등 폭 넓게 사용되고 있다.

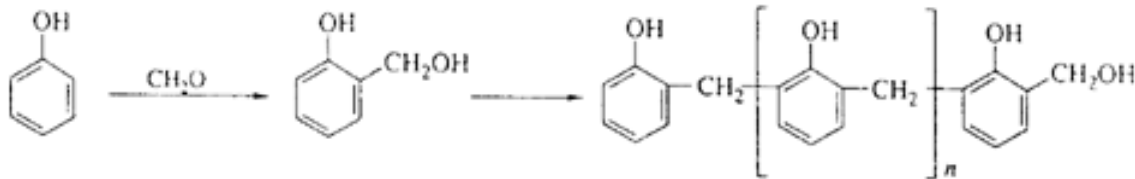


셀룰로오스 유도체 도료

- 락카로서 널리 알려져 있고 니트로 셀룰로오스, 아세틸 셀룰로오스, 아세틸부틸셀룰로오스 등을 도막성분으로 하는 도료.
- 니트로셀룰로오스에 의한 도료가 가장 널리 알려져 있고 락카라고 하면 보통 이것을 말한다
- 락카의 도막형성은 증발에 의하기 때문에 건조가 빠르다. 견고성이 약해 수지나 가소제 (DBP, DOP) 첨가로 개질한다.

페놀수지 도료

- 도료에 사용되는 페놀수지는 열가소성이다.
- 페놀수지도막은 내수, 내산, 내알칼리성, 부착성이 좋다.
- 통상 1몰의 페놀에 1몰의 포르말린이 사용되고, 염산을 촉매로 하여 축합시킨다.
- 페놀대신 p-tert-부틸페놀, p-페닐페놀 등을 사용하면 유연성하지 않아도 유용성이 된다.



주정도료

- 알코올을 주성분으로 하는 용제에 수지를 용해한 것을 vehicle로 하는 도료.
 - * 수지 : shellac, 로진, dammar, copal 등의 천연수지.
수지는 대부분 단독으로 사용되고, 혼합하여 사용하는 예는 적다.
 - * 용제 : 메탄올, 변성알코올, 이소프로판올, 부탄올, 아세트산 에틸, 아세트산 아밀(armyl) 등이 사용되고 있다.
- 바니스(vanish) : 천연수지를 기름 혹은 용제에 녹이기만 한 전색제 (니스) 에나멜은 여기에 안료를 넣은 것.

수성도료

- 통상 에멀전도료라고도 한다.
- 합성수지의 미립자가 물에 현탁되어 있는 라텍스이며 물이 용제의 역할을 하여 위험성이 낮다.
- 즉 이도료는 쉽게 세척되며 비인화성이고 대기오염이 최소화 될 수 있다.
- 에멀전도료에 사용되는 합성수지에는 폴리아세트산비닐, 폴리스티렌, 스티렌-부타디엔 공중합물, 아크릴산 에스테르 공중합체 등이 있다.

스티렌-부타디엔 결합제는 라텍스에 안료를 첨가하여 수성페인트를 제조함으로써 도료에 있어서 물혁명을 시작하였다. 대부분 스티렌과 부타디엔의 비가 2:1이다. 이도료는 우수한 내알카리성을 가진다.

수성도료

수성도료에는 상온경화형과 가열 경화형의 두 종류가 있는데 그 사용은 다음과 같다.

1. 상온 경화형은 주로 건축물의 실내, 실외용으로,
2. 가열 경화형은 자동차용 프라이머(primer)로서 사용되고 있다.

□수계도료의 문제점

수계도료를 외장용으로 사용할때는 다음과 같은 문제점이 있다.

- ① 높은 광택을 내기 어렵다.(에멀전에 의한 도막을 형성하기 때문이다.)
- ② 용제계도료에서처럼 도막에 연속성이 있어야 하나 수계도료에서는 문제점이 있다.
- ③ 수계도료안의 유화제, 콜로이드 안정화제가 내수성 감소시킴.
- ④ 수성도료는 접착력이 낮은 문제점이 있다.

내장과 외장 라텍스 페인트 사이에 두 중요한 차이는 전자에서 후자보다 두배 이상의 안료사용. 후자는 수지함량을 높여 내후성에 필요한 빈틈없는 도막형성필요.

분체도료

- 분체도료는 용제를 사용하지 않는다.
- 에폭시 수지, 아크릴수지, 폴리에스테르 수지등의 고형수지에 경화제, 안료, 첨가제를 혼합하고 수지의 용융온도와 경화제가 작용하는 온도 사이의 온도에서 용융혼합하고, 또, 냉각,분쇄하여 분체도료로 된다.
- 분체도료는 공해대책도료로서 도료입자를 음으로 대전시키고, 피도장체에 정전기적 인력으로 부착시켜 수지의 용융점 이상의 온도로 용융소부한다.