

1. 서 론

최근 국내외의 도료 및 도료용 수지의 연구는 환경 문제와 관련된 저공해 및 저독성 도료, 자원 절약형 그리고 다양한 용도와 특성이 있는 고성능, 고기능성 고분자의 개발에 관심이 집중되고 있다.

이중 수계 고분자의 연구도 활발한데, 수계 고분자의 원동력이 된 것은 환경 보호를 목적으로 하는 유기용제의 배출 규제이다. 유기용제의 배출 규제와 관련된 대표적인 것으로는 미국 환경청의 VOC(Volatile Organic Compound) 규제와 독일의 TA-Luft(대기정화법)가 있다. 전자는 코팅제 중의 유기 용제량을 중심으로 guide line을 설정하고 있고, 후자는 자동차 1대를 코팅하는데 필요한 코팅제로부터 배출되는 유기용제량을 제한하고 있다. 그리고 전 세계 CO₂ 배출량의 20%가 코팅산업(유기용제, 건조 Oven에 의한 연소등)으로 부터 발생된 것으로 코팅산업은 환경오염의 주 원인으로 당연한 관리 대상이 되고 있으며, 도료 업계에서는 이에 대응하기 위해 수계도료, High Solid 도료, 분체도료, 자외선 및 전자선 경화도료 등의 연구가 활발히 진행되고 있다. 이중에서도 가장 관심을 끌고 있는 수계도료는 현재 많은 연구가 진행되어 용제계 도료에 비하여 성능이나 작업성 등이 뒤지지 않는 제품이 다수 개발되고 있다. 수계 고분자는 물을 용매로 사용한다는 점이 큰장점이나 이에 따른 기술적 어려움을 극복해야 하는 어려움을 갖고 있다. 그러나 고분자 설계 기술의 발달과 새로운 원료 및 코팅기구의 개발 및 개량으로 현재는 그 수요가 상당히 확대되고 있다. 수계 고분자 응용에는 수용성, 수분산성, 에멀전 등 여러 가지 방법들이 응용되고 있다.

합성수지 에멀전은 다른 방법에 비하여 역사가 깊으며 비교적 쉽고 저가로 제조가 가능하지만 우수한 물성을 발휘하기 위해서는 고도의 기술적 처리가 필요하다. 합성수지 에멀전은 유화제를 사용하여 소수성 고분자를 강제로 물에 분산시킨 것으로 입자경이 0.1 - 1.0 μm 정도이다. 이에 비해 수용성 수지는 폴리머 중에 친수기를 도입하여 수용화시키는 방법으로 60년대에 이르러 상업화되었다. 수용성 수지는 친수성을 부여하는 관능기가 폴리머 골격중에 비교적 균등히 분포되어 있으므로 분자의 회합수가 적어져 투명한 외관을 나타내고 Micelle의 입자크기는 0.01 μm 이하가 된다. 이 친수성 관능기가 감소하고 소수 부분이 증가하면 극성이 높은 용매 중에서 소수성 부분끼리 응집하여 다량의 분자 집합체를 형성시켜 에멀전과 유사한 백색 외관 용액을 형성하는데 이것이 수분산성 수지이다.

수분산성 수지는 통상의 수용성 수지에 비하여 친수성 관능기가 적고, 고분자량의 수지를 높은 고형분으로 수용화 시킬 수 있으므로 자주 응용되고 있다.

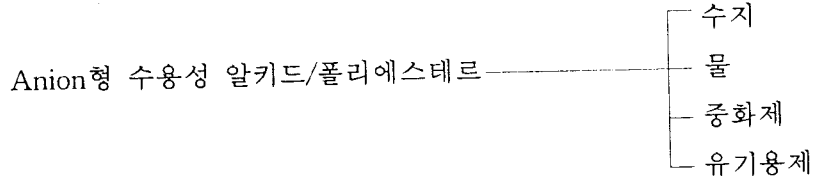
물과 같은 극성이 높은 용매로 수지를 용해시키기 위해서는 수지 중에 적당한 친수기의 도입이 필요하다. 친수성기는 음이온성기, 양이온성기, 비이온성기로 대별된다. 비이온성기는 이온성기에 비하여 친수성이 적고 분산안정성이 나쁘기 때문에 친수기로는 이온성기가 주로 사용되고 있다. 음이온성기로는 카르복실기가 대표적으로 사용되고, 용액의 pH가 알카리성이므로 일반 공업용 분야에 많이 응용되고 있다. 이온성기는 중화제로 이온화시켜 극성을 대폭적으로 증가시키므로 소량의 친수기로도 수용화가 가능하다.

중화제의 선택은 증발 속도, 산 또는 염기도, 물의 용해성, 폴리머의 친화성 등을 고려해야 하며 건조과정에서 도막내에 잔존하는 중화제는 경화 저해 및 내수성, 저장 안정성 등의 물성저하와 황변의 원인이 되므로 주의해야 한다. 수용화의 중요한 요소인 중화제로는 보통 아민 또는 금속염을 사용한다. 금속염의 경우 건조 후에도 도막 내에 잔류하여 내수성 등의 물성이 불량하나, 아민 중화제의 경우는 건조시 증발되므로 내수성이 양호하다. 건조 온도도 및 사용 특성에 따라 중화제를 선택하는 것은 매우 중요하다. 알키드/폴리에스테르 수지를 수용화용액으로 만들기 위해서는 보통 DEA(Diethanol Amine), TEA(Triethyl Amine), DMEA(Dimethyl Ethanol Amine), AMP-95(2-Amino-2-Methyl Propanol), Ammonia등과 같이 알카리 중화제로 중화시켜 염(鹽)을 형성시킨 뒤 수용액을 만들 수 있다.

공중합체 중의 친수성과 친유성의 Balance 값인 HLB(Hydrophile-Lipophile Balance), 분자량, 공중합체의 구성 성분에 따라 Micelle의 모양과 크기가 달라지며, 이 Micelle들은 또한 중화제, 중화도, pH 변화, 수분산 용액의 농도 등에 큰 영향을 받는다. 공중합체의 이러한 특성을 잘 이해하는 것은 이들을 응용하는데 매우 중요하다.

2. 수용성 알키드/폴리에스테르 수지의 구조와 물성

현재 수계도료의 주류는 아민 중화형 수용성 알키드/폴리에스테르 수지로서 자동차관련 부품 등에 광범위하게 실용화되고 있다. 도료용 수용성 알키드/폴리에스테르 수지구조와 물성면에 대하여 설명하고자 한다. Anion형 수용성 알키드/폴리에스테르 수지의 구성성분은 아래 표시한 것과 같이 4가지로 구성되어 있다.



2.1 합성 수지

알키드 수지, Oil Free 알키드 수지, 변성알키드수지(변성제 : 로진, 페놀, 에폭시, 비닐, 이소시아네이트, 실리콘등) 등을 親水性基로 카르복시산기를 도입하여 수용화한다. 일반적으로 Anion형 수용성수지의 산가는 20-100(고형분) 범위가 많다.

수계 도료용 합성수지는 형태면으로부터 A. 수용성 B. Collidal Dispersion C. 에멀전 D. 슬러리 등의 4가지 Type 으로 분류할 수 있다. 그림 1에 이들을 도시적으로 나타내었다. 수용성 Type에서는 친수성을 부여하도록 하는 관능기가 비교적 균등하게 분포되어 있고 분자의 회합수가 작아 투명하게 보여진다.

상기 관능기가 감소하여 소수부분이 증대하면 극성이 높은 수중에서는 소수부분끼리 회합하여 다수의 분자 집합체가 형성(Colloidal Disersion)되어 백탁하게 된다. 이 계에서는 친수부가 그 주변을 둘러싸는 형태로 안정화한다. 더욱더 소수화가 진행되어 입자경이 커진 것이 에멀전이다. 에멀전에서는 본질적으로 소수성의 폴리머 입자표면에 이온기, 친수성 폴리머(그림 1 C의 A) 저분자 유화제(그림 1 C의 B)등이 흡착 또는 결합하므로써 안정화한다. 슬러리는 거둑 입자가 커진 수지입자(안료를 포함하는 것도 있음)를 수중에서 현탁시킨 것으로 역시 친수성의 분산 안정제가 필요하다. 상기 각 형태에서 A/B 및 B/C의 경계는 연속적이고 용매의 조성, 온도 경시변화에서 A/B 또는 B/C의 상태변화가 일어날 수 있다.

더욱이 실제 수계 도료용 합성수지 조성에서는 A-D의 형태중에서 2종류 이상이 선택, 혼합되는 경우도 많다. 일반적으로 A→B의 순서로 친수성 부분이 작아지기 때문에 도막의 내수성, 내구성이 우수한 경우가 많다. 또한, 분산형 수지는 수용성수지에 비하여 폴리머의 고분자량화가 가능하므로 경화성, 도막물성이 양호해진다. 단, 저장안정성, 도면평활성등이 저하하는 경향이 있어 사용할 때 주의해야 한다.

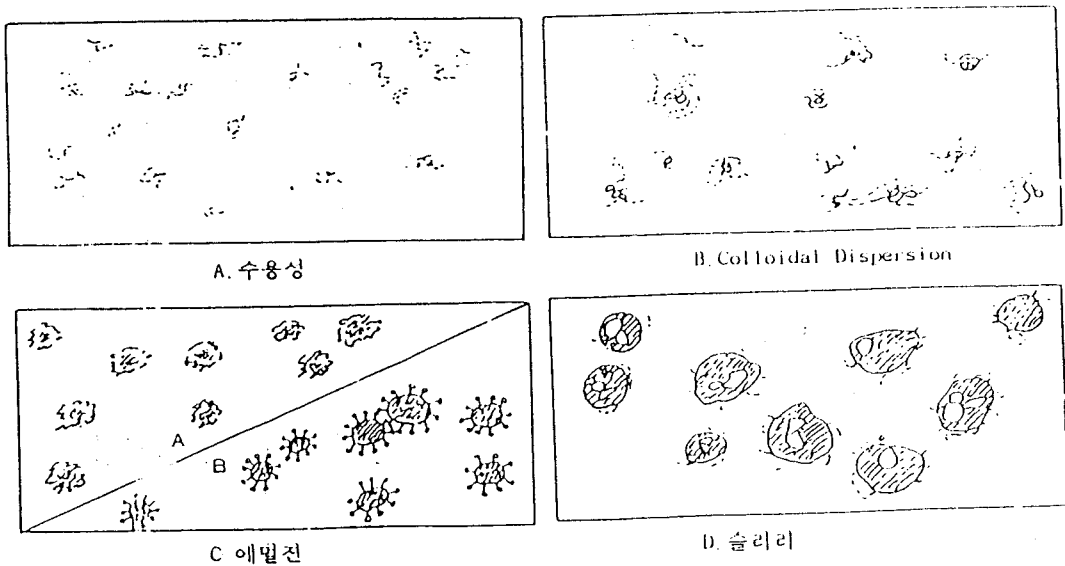
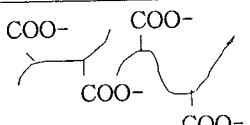
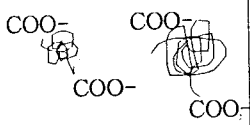



그림 1. 수계 도료용 합성수지의 형태

표 1에 입자크기와 계의 상태를, 그림 2에 유기아민으로 당량 중화한 카르본산 함유 수지 산가와 형태의 개략도를 표시하였다. 이 관계는 폴리머의 종류, 분자량, 비관능성 모노머의 종류에 의하여 변동하지만, 산가에 의한 수지의 형태가 어떠한 모양으로 변화하는가를 나타내었다. 더욱이, 중화제의 종류, 용제의 종류에서도 그 관계는 대폭적으로 변화되나, 중화제로서는 디메틸아미노에탄올, 용제로서는 부틸셀로솔브가 사용되고 있다.

표 1. 수계 도료용 합성수지의 형태별 특징

계의 상태	수 용 성	콜로이드 Dispersion	에 멀 전
입자직경(μ)	0.01 >	0.01 - 0.1	0.1 - 1.0
외 관	투 명	반투명	백 탁
도장시 고분형	낮 다	약간높다	높 다
건 조 성	늦 다	늦 다	빠르다
브라운 운동	활발하다	비교적 활발하다	완만하다
안정화기구	용 해	브라운 운동	'전기적반발 (입체반발 있음)
이미지 모델그림			

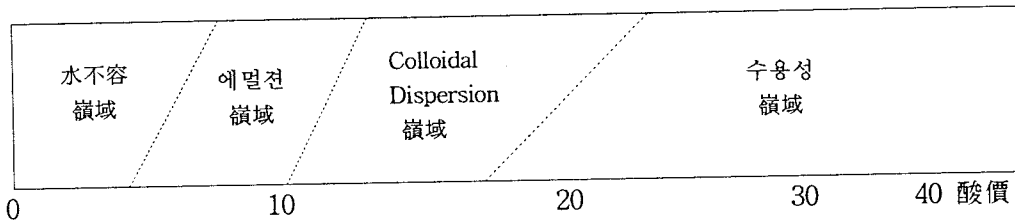


그림 2. 카본산계의 수지 산가와 형태

폴리에스테르 수지와 같이 에스테르 결합으로 고분자화한 폴리머는 분산 수지의 안정성 이전에 폴리머자신의 화학적 안정성이 문제가 된다. 폴리에스테르에서는 그림 3과 같이 에스테르화와 가수분해는 가역적이어서 수계에서는 염기성물질의 촉매작용으로 가수분해가 촉진된다.(그림 4 참조)



그림 3. 에스테르 결합의 가역성

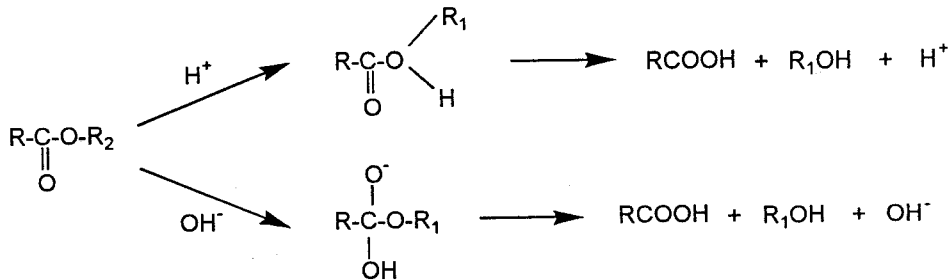


그림 4. 가수분해의 촉매효과

수용성 폴리에스테르 수지의 가수분해에 관한 연구는 Turpin 등 많은 사람들에 의해 연구되어 왔다. Turpin은 수용성 폴리에스테르 수지의 가수분해성에 대하여 입체장애효과(steric effect)와 인접기효과(anachimeric effect)등으로 설명하였다.

폴리에스테르의 가수분해는 주쇄의 말단으로부터 가수분해가 일어나거나 half ester화로서 산을 도입하는 경우 인접기 효과에 의하여 산 모노머가 탈리되는 현상이 비교적 용이하게 일어난다.

수용성 폴리에스테르는 가수분해로 인하여 다음 2가지의 문제가 발생된다.

- ① 수용해성이 저하하여 분리, 침강한다.
- ② 분자량이 작아져 도막성능(경화성, 물성등)이 저하된다.

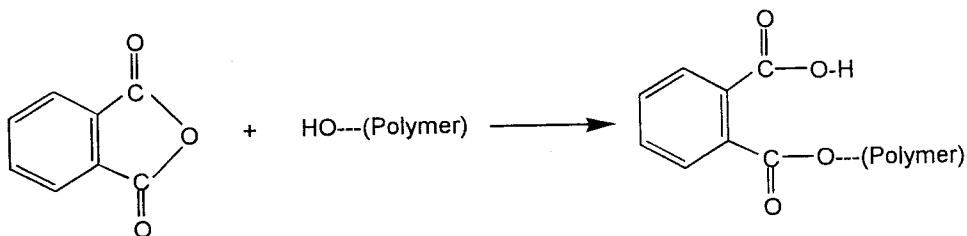
폴리에스테르의 가수분해에는 2가지의 패턴이 있다.

① 폴리에스테르 주쇄의 가수분해. 이 경우 분자량 분포의 변화가 작은 것으로부터, 주쇄의 말단으로부터 가수분해가 일어난다고 생각된다.

② Half Ester화하여 산을 도입한 경우, 그림 5와 같이 인접기 효과(anachimeric effect)에 의하여 산 모노머가 이탈한다. 이 현상은 비교적 용이하게

일어나 폴리에스테르를 확실하게 불용화 시킨다. 이 인접기 효과 때문에 무수프탈산, 무수트리멜리틱산, 무수호박산, 헥사히드로 무수프탈산 등의 무수산에 의한 산부여 방법은 가수분해성에 충분한 주의가 필요하다. (표 2 참조)

Half Esterification



Hydrolysis

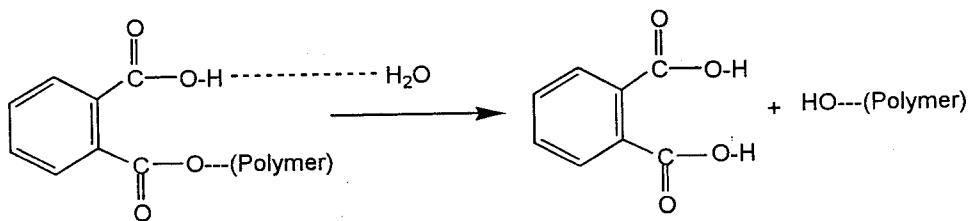


그림 5. 무수산의 의한 Half Ester화와 가수분해

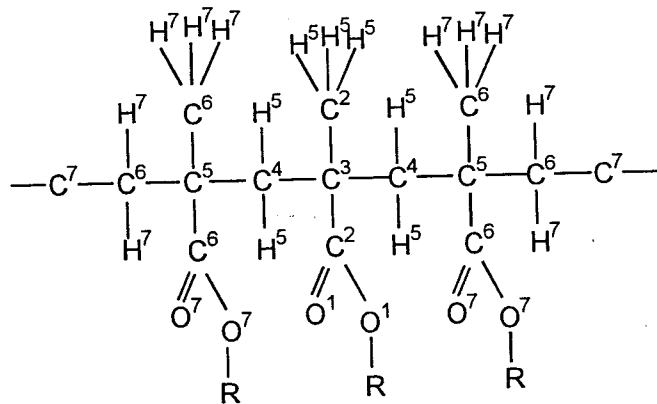
표 2. 방향족산의 인접기효과

Glycol	酸	몰비	가수분해(%)
Neopentylglycol	Trimellitic anhydride	1 : 1	3.7
Neopentylglycol	Phthalic anhydride	1 : 1	8.1
Neopentylglycol	Pyromellitic dianhydride	2 : 1	6.7
Trimethylolpropane	Pyromellitic dianhydride	2 : 1	6.8
Neopentylglycol	Isophthalic acid	1 : 1	1.0

폴리에스테르의 가수분해를 수지의 구조로부터 판단하는 방법으로서 Newman의 "Rule of Six" 라고 불리는 입체장애효과이다.

이는 그림 6에서 폴리메타아크릴산에스테르를 예로 나타낸 바와같이 에스테르기의 카르보닐기중의 산소원자를 1번으로 하고, 인접 원자를 순서대로 세어서 6번째의 원자가 카르보닐 탄소원자로 가해지는 가수분해 촉매의 공격을 입체장애효과로 인하여 최대한 막아낸다고 하는 것이다. 다음과 같은 식에 의하여 steric factor를 구하는데 이 값이 커짐에 따라 내가수분해성이 양호해진다.

$$\text{Steric factor} = (6\text{th atoms} \times 4) + (7\text{th atoms} \times 1)$$



폴리메타크릴산 에스테르

$$\begin{array}{l} 6\text{th atoms} : 6 \\ 7\text{th atoms} : 16 \end{array} \longrightarrow \text{Steric Factor} : 40$$

그림 6. 가수분해의 입체장애 효과 (Rule of Six)

이 방법에 의하면 그림 6의 폴리메타크릴레이트는 Steric Factor가 40이 되어, 상당히 가수분해되기 어려운 구조를 지니고 있음을 알 수 있을 것이다.

한편, 표 3에는 폴리에스테르 폴리올의 종류를 바꿨을 때의 Steric factor의 값을 나타내고 있으나 전술한 폴리메타크릴레이트와 비교하여 값이 작고 가수분해 저항력은 상대적으로 약함을 알 수 있다. 그러나, 이 표로부터 알 수 있듯이 원료에

의한 차이도 제법 있기 때문에 설계시 유의하면 적지않은 효과를 거둘 수 있을 것으로 기대된다. 특히, 글리세린처럼 2급 OH가 26으로 높아도, 1급 OH가 16으로 낮은 것은 전체적으로 그다지 기대할 수 없다.

표 3. 폴리에스테르의 폴리올의 종류와 가수분해성

Polyol	6th-Atoms	7th-Atoms	Steric Factor	내가수분해성
Ethylene glycol	3	1	13	poor
1,6-Hexanediol	3	3	15	poor
Glycerine 1급 OH	3	4	16	poor
Trimethylolpropane	3	9	21	fair
Trimethylolpropane	3	9	21	fair
Pentaerythriol	3	9	21	fair
Glycerine 2급 OH	6	2	26	good

2.2 수회석 특성

균일하게 용해된 수지용액을 충분한 용해력을 지닌 용제로 희석하면 그림 7의 (I)과 같은 희석율-점도 곡선을 얻을 수 있다. 이 점도 거동은 용제형 도료에서는 일반적이고, 거의 직선적으로 점도가 저하된다. 한편, 친수성부와 소수성부를 함께 지니는 수성수지를 양친매성 용제에 용해하여 이것을 물로 희석해가면 그림 7의 (II)와 같이 특이한 곡선이 되어, 어느 희석율에서 점도의 극대치를 나타낸다. 게다가 극대치 이하의 점도저하는 (I)과 같이 완만한 것이 아니고 급격하다. 수계 도료를 점조(수계도료를 물에 희석하여 소정의 점도로 맞추는 것)할 때, 소량의 물로 점도가 과도하게 떨어져 도료를 다시 만든 경험은 수계도료담당자라면 누구나 있을 것으로 생각되는데, 이는 수계 도료용 수지의 특이한 수회석거동이 가져온 결과이다.

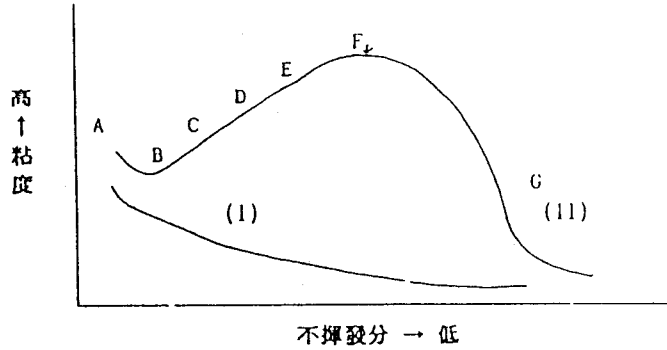


그림 7. 수성수지의 수회석 점도곡선

그리고, 이와같이 특이한 수회석 거동은 전술한바와 같이 물의 극성이 특이하게 높고 수지를 용해하는 힘이 약한데 원인이 있다. 그래서, 그림 7의 수회석 거동의 A-G각점에서 어떠한 형태를 가지는가를 차례로 설명해 주고 있다. 역시 친수성기로는 카르복실기를 유기아민에 중화한 Anion性基를 사용했다.

A는 유기아민을 함유하는 용제계로, 물은 함유하고 있지 않다. A에 소량의 물을 가하면, 일단 점도가 저하한다. 그림 7의 A-B사이에는 고형분을 환산하여 3-8%로 얼마되지 않을 뿐아니라 점도 저하를 볼 수 없는 계도 있다. A의상태는 그림 8 A에 나타냈으나 수지가 용제에 완전히 용해한 균일계이다.

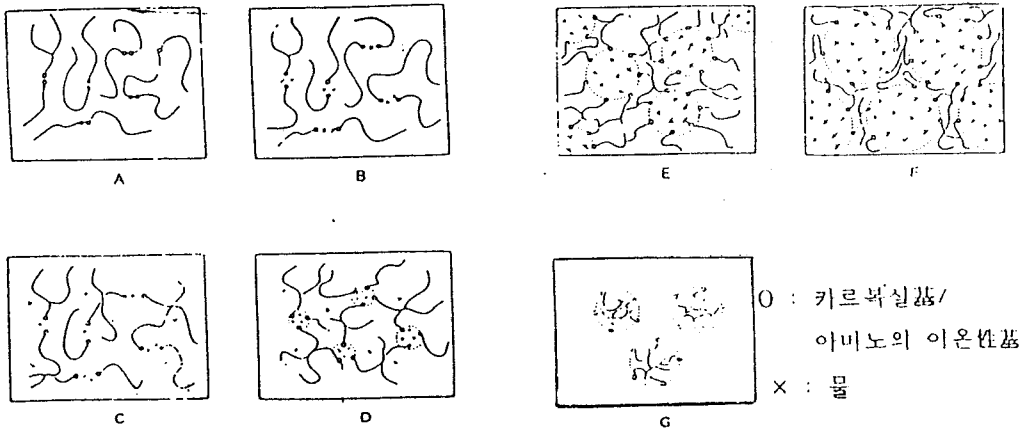


그림 8. 수회석 점도곡선의 각점에서의 상태도

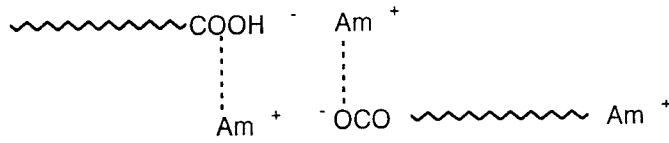


그림 9. 이온회합의 상태도

다만, 카르복실기/아민의 이온성기가 일부 회합하고 있는 것이 특징이다. 그림 9는 이온 회합상태도이다. 이 현상에서 폴리머의 외관 분자량이 크게 되어 폴리머 고유의 점도보다 큰 값이 되고 있는 것이 그림 8A이다. 이 계에 물이 가해지면 물은 이온性基와 수화하여 이온회합은 해소되어 점도가 떨어진다. 그림 8B가 그 상태를 나타낸 것이다. 또한, 이 정도의 물은 희석제로도 작용한다. 물의 양이 더욱더 늘어나면 물을 함유한 용제는 극성이 높아져 비용제로 된다. 그 결과 폴리머중의 소수성기가 안정하게 용해할 수 없게 되고 그림 8C에서와 같이 일부 소수성기끼리가 일부 응집하여 (소수성 상호작용 또는 소수결합이라고 함) 안정화를 도모하고, 점도가 상승한다. 대부분의 경우 이 단계에서 외관은 아직 투명하다. 더욱더 물이 늘어나면 소수성 상호작용(소수결합)은 촉진되어 점도가 상승함과 더불어 염출된 물을 이온성기가 둘러싼 불균일계로 되고 외관은 백색으로 탁하게 된다. 그 상태를 그림 8D에 나타내었다. 이 불균일계는 우유로 대표되는 연속상이 물인 O/W형 에멀전(Oil in Water의 약자)과 달리 물이 비 연속상을 형성하는 W/O형 에멀전(Water in Oil)이다. 양자의 차이를 그림 10에 간략하게 나타냈다.

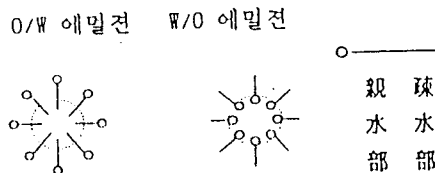


그림 10. O/W, W/O 에밀전의 비교

E지점에서는 비연속상의 물이 팽창하여 백탁이 진행된다. 또한, 연속상에 어떤 폴리머가 비집고 들어간 모양이 되기 때문에 점도는 더욱 상승한다. F는 전

상점이라고 부르며, W/O형에서부터 O/W형으로 상전환하는 점이다. 이곳에서는 비연속상의 물이 극한까지 비대화하고 폴리머는 더욱 비집고 들어가게 되어 점도가 최대로 된다. 더욱 물이 늘어나면 물은 이제는 비연속상을 형성하고 있는 것이 불가능하게 되어 그림 10F에 나타난 비대화한 물의 울타리가 없어진다. 그 결과 물이 연속상으로 되고 폴리머가 비연속상으로 되어 O/W형 에멀전이 형성된다. 이후 가하여진 물은 폴리머 입자간에 공급되는 동시에 폴리머중의 양친매성 용제가 입자 밖으로 일부 이동하여 팽창여진 입자로 된다. 이것이 F이후 급격하게 점도가 저하하는 이유가 된다.

2.3. 중화제(中和劑)

알키드/폴리에스테르 수지의 수용화의 경우, 고산가의 알키드/폴리에스테르 수지는 염기성 중화제를 사용하여 그림 11 같이 제4급 암모늄염을 형성, 수용화한다.

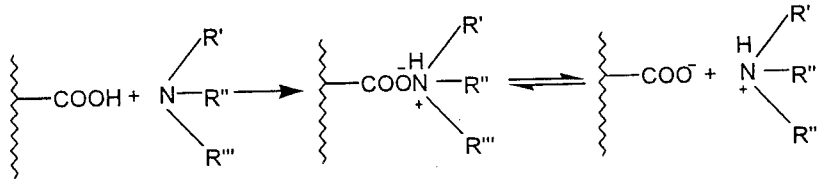


그림 11. 알키드/폴리에스테르 수지의 수용화

중화제의 선택은 증발속도, 염기(산)도, 물의 용해성, Polymer의 친화성 등을 고려해야 하며 건조과정에서 도막내의 잔존하는 중화제는 경화저해, 내수성, 안정성 등의 저하와 도막황변의 원인이 되므로 주의해야한다. 표 4에 대표적인 염기성 중화제를 표시하였다.

표 4 염기성 중화제

중 화 제	화 학 식	분 자 량	비 점 (°C)
Ammonia	NH ₃	17	-33
Triethylamine (TEA)	(C ₂ H ₅) ₃ N	101	90
N,N-dimethylethanol amine(DMEA)	CH ₃ NCH ₂ CH ₂ OH CH ₃	89	134
2-Amino-2-methyl propanol(AMP)	(CH ₃) ₂ CCH ₂ OH NH ₂	89	165
Diethanolamine (DE _{OH} A)	HN(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	105	269
Triethanolamine (TE _{OH} A)	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	149	360
Diethylamine (DEA)	(C ₂ H ₅) ₂ NH	73	55
N,N-Diethylethanol amine(DEEA)	(C ₂ H ₅) ₂ N-C ₂ H ₄ OH	117	163
Morpholine	NH(CH ₂) ₄ O	87	128

이때 중화제의 첨가량은 다음식으로 부터 계산한다.

$$\text{아민량}(*3) = \frac{\text{수지고형분(g)} \times \text{산가(solid)} \times \text{아민의 당량} \times \text{중화도}}{56100}$$

(*3) 아민량은 수지 불휘발분 100g에 대한 첨가량임.

수용화의 중요한 요소인 중화제는 보통 Amine 또는 금속염을 사용한다. 금속염의 경우 Baking후에도 도료중에 잔류하여 내수성이 불량하나 Amine중화제의 경우는 Baking시 Evaporation되어 내수성이 양호하다. Baking온도 및 사용특성에 따라 중화제를 선택하는 것은 매우 중요하다.

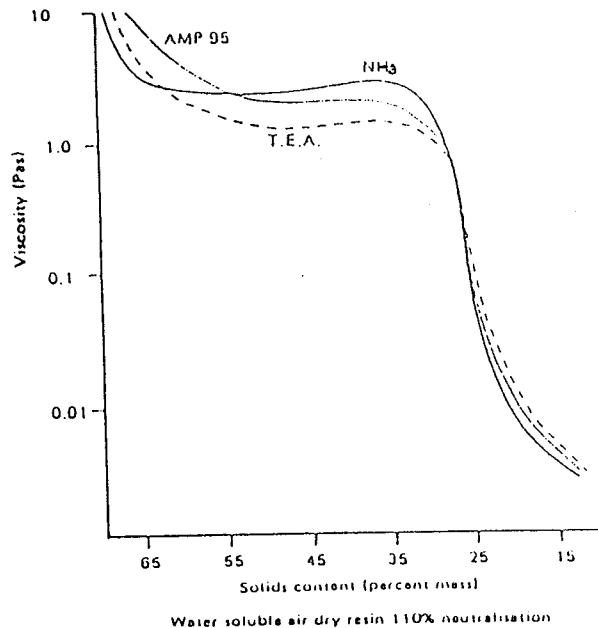


그림 12. 중화제에 따른 점성 변화

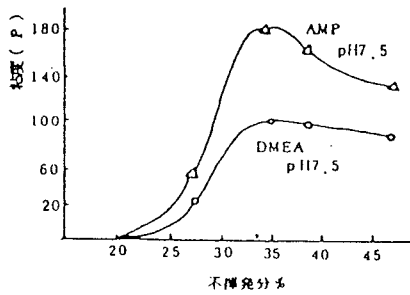


그림 13. 수지 수용액의 점도에 미치는 영향

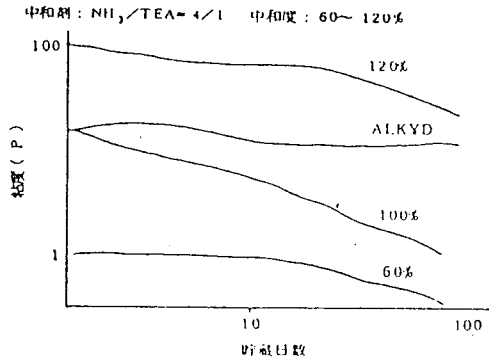


그림 14. 중화도와 점도 안정성

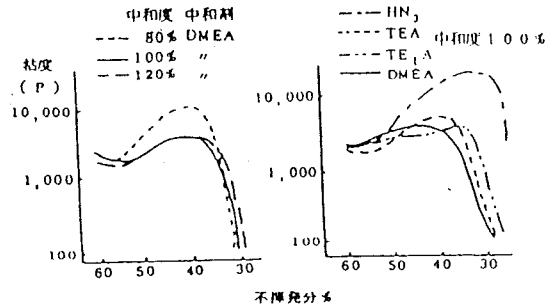


그림 15. 중화제의 종류, 량과 희석성

표 5. 상온건조형 수용성 도료와 중화제

중 화 제	비 점(℃)	점도(P)	臭 氣	도막의 물성
Ammonia(NH ₃)	-33	51	-	30분후 변화가 없다
Triethylamine(TEA)	89	20	악취	"
Diethylethanolamine (DEEA)	160	5	-	30분후 연화(軟化)
2-Amino-2-methyl propanol(AMP)	165	34	-	10분후 연화(軟化)

* P/B = 1.0 NV = 45.7%

* 비닐폴리올/Tall oil FA/말레인화 Tall oil FA = 1/3/2

* Co Drier - 0.03%, 25℃ RH 50%, 16시간 건조

표 6. 소부형 수용성 도료와 중화제

중 화 제		도 막 의 성 질				
종 류	중화도	광택	황변성	MEK시험	경도	내수성
2-Amino-2-methyl propanol(AMP)	60	92	소	합격	H	합격
2-Dimethylamino-2-methylpropanol (DMAMP)	60	89	소	"	"	Blister발생, 연화(軟化)
Triethylamine (TEA)	100	72	중	"	"	Blister발생
N,N-Diethylethanolamine(DEEA)	100	90	소	"	"	Blister발생, 연화(軟化)
Ammonia (NH ₃)	100	72	중	"	"	"
N,N-dimethyl ethanolamine (DMEA)	100	92	소	"	"	Blister발생, 연화(軟化)

* 가열건조 조건 : 175℃ × 20분, 아미노알키드 수지도료

2.4. 수용성 도료용 수지의 유기용제

대부분의 수용성 도료용 수지는 용해성, 안정성, 유동특성, 안료분산성, 작업성 등의 향상을 목적으로 水可溶性 유기용제를 보조용제로 소량 사용하고 있는데, 수용성 도료용수지에서 유기용제는 도장작업성, 도막표면상태조절 등의 역할을 한다. 수용성 수지도료 용제로는 물이 가장 많이 사용되지만 단독 용제로의 사용은 매우 어렵다. High polality(극성)와 약한 solvency에 의하여 도료에 매우 강한 요변성(Thixotropic 특성)을 나타내고 표면장력이 매우 크므로 양호한 도막형성을 어렵게 한다. 또한 물은 Boiling point는 낮으나(100°C) 증발속도는 느려 Baking속도가 늦거나 비교적 고온을 필요로 하게 된다. 따라서 물의 특성을 보완할 수 있는 적절한 Coupling solvent의 병용이 매우 중요한 요소가 된다. 수용성 도료용 수지에 사용되는 유기용제를 표 7에 나타내었고, 그림 16에서는 Coupling solvent에 따른 점성변화를 표시하였다.

표 7. 수용성 도료용 수지에 사용되는 용제

명 칭	구 조	분자량	비 점(°C)	용해도 파라미터
Isopropanol	i-C ₃ H ₇ OH	60	83	11.5
n-Buthanol	n-C ₄ H ₉ OH	74	118	11.4
Ethylene glycol	HOCH ₂ CH ₂ OH	62	197	17.1
Methyl cellosolve	MeOCH ₂ CH ₂ OH	76	124	10.8
Cellosolve	EtOCH ₂ CH ₂ OH	90	136	10.7
Butyl cellosolve	BuOCH ₂ CH ₂ OH	118	171	9.9
Carbitol	Et(OC ₂ H ₄) ₂ OH	134	195	9.8
Butyl carbitol	Bu(OC ₂ H ₄) ₂ OH	162	230	8.9
Methoxy propanol	CH ₃ OCH ₂ CHOHCH ₃	76	121	10.4
Acetone	CH ₃ COCH ₃	58	56	9.6
Cellosolve acetate	MeCOOC ₂ H ₄ OEt	132	160	9.4
3-Methyl-3-methyl buthanol	MeCOCH ₃ C ₂ H ₄ OH	118	169	10.7

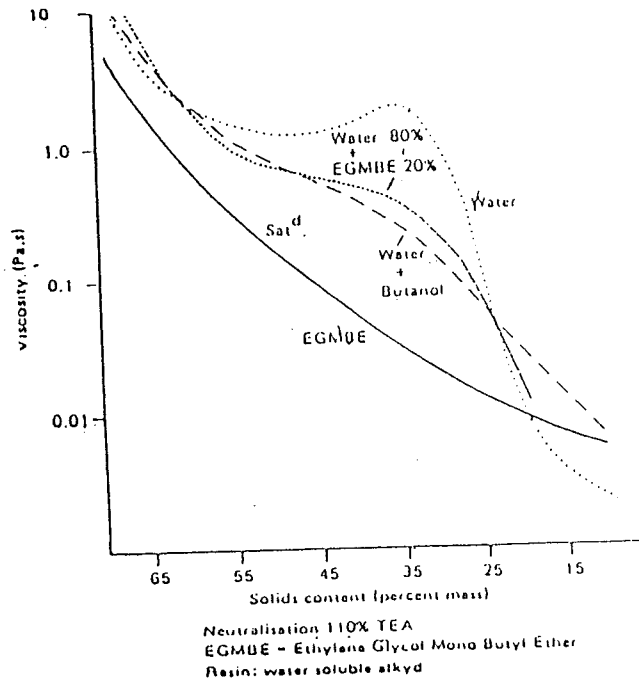


그림 16. Coupling solvent에 따른 점성변화

3. 수용성 알키드/폴리에스테르수지의 응용 및 최신기술 동향

3.1 아크릴 변성 알키드/폴리에스테르 수지

아크릴 수지의 내후성, 수분산 안정성 등의 장점과 알키드 수지가 지니는 불성, 육지감 등의 장점이 양립하는 Vehicle로 아크릴 변성 알키드 수지가 각 Maker에서 검토되고 있다. 이 경우, 본질적으로 아크릴 수지와 알키드 수지와의 상용성이 충분하지 못하여 상용성 향상 수단으로 수소인발을 포함한 아크릴 Graft라고 하는 방법이 쓰이고 있다. 한 예를 들면 아래와 같다.

1) 알키드 수지 원료로 지방산 및 테트라히드로무수프탈산을 쓰고, 과산화물계의 라디칼 개시제를 사용하여 수소인발에 의한 아크릴 Graft를 행한다.

(그림 17, 18, 19. 참조)

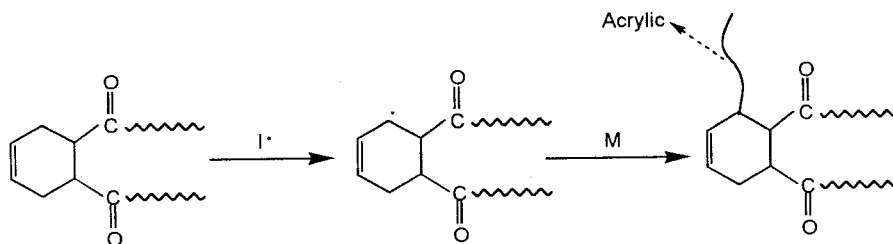


그림 17. 테트라히드로무수프탈산의 수소인발에 의한 아크릴 Graft

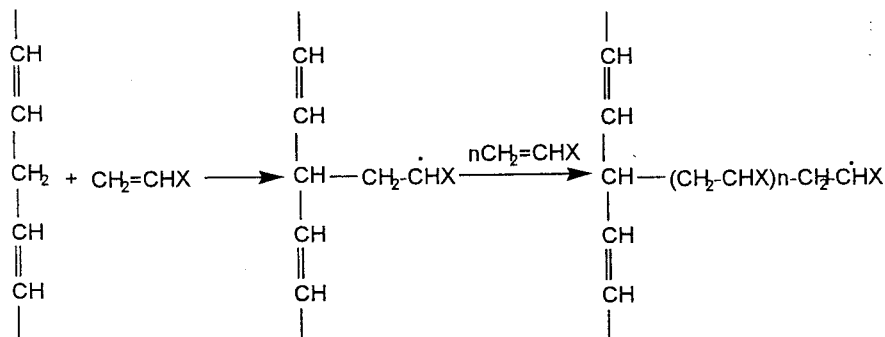


그림 18. 불포화지방산의 아크릴 Graft 반응

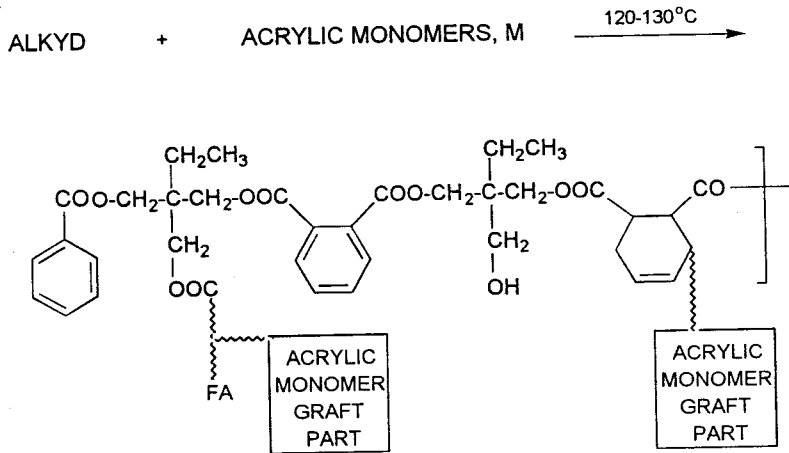


그림 19. 아크릴 변성된 알키드의 구조

이때 개시제로는 BPO(benzoyl peroxide)를 사용하였는데, 일반적으로 BPO를 개시제로 사용하면 원하는 Graft 공중합체를 용이하게 얻을 수 있다. 반면에 AIBN(2, 2'-Azobisisobutyronitrile)의 경우 단지 Homopolymer의 혼합물만이 얻어진다. 이와같은 개시제의 영향은 AIBN으로 부터 생성된 2-cyano-2-propyl 래디컬은 공명안정화에 의해서 래디컬이 Graft 반응에 참여하는 것을 억제하기 때문이다. 이러한 이유 때문에 Graft 공중합체의 대부분의 연구는 BPO에 국한되고 있으며 비교적 높은 수율의 Graft 공중합체의 합성이 가능하다.(그림 20 참조)

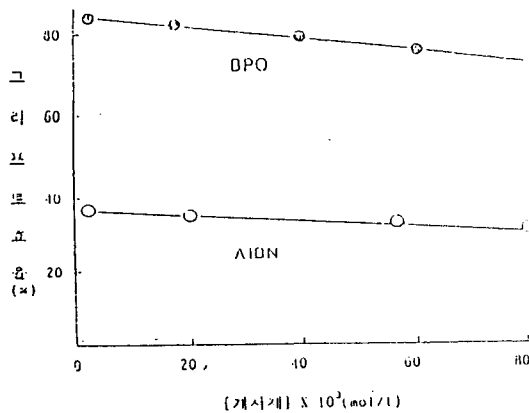


그림 20. 개시제에 따른 Graft효율

2) 알키드 수지의 카본산에 대하여 이중결합 및 글리시딜기를 지닌 모노머(예를 들면 글리시딜메타크릴레이트)를 부가시켜 Graft를 행한다.(그림 21.참조)

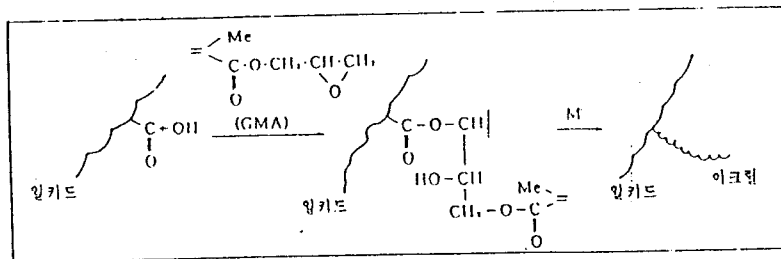


그림 21. 글리시딜메타크릴레이트 부가에 의한 아크릴 Graft법

이와같이 시행하여 얻어진 아크릴변성 알키드 수지는 그 형태로 부터 크게 두 가지로 나뉜다.

- 1) 카본산 등의 친수성기가 아크릴수지에 분포하여 “겔”을 형성하고, 친수성기가 적은 알키드 수지는 “속”을 형성한다.(그림 22 참조)
- 2) 1)과는 역으로 알키드 수지가 친수성기를 가져 “겔”을 형성하고, 아크릴 수지가 “속”을 형성한다.(그림 23 참조)

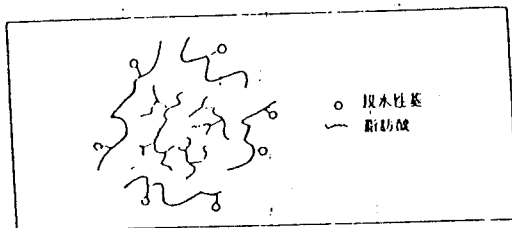


그림 22. 아크릴 변성 알키드
(아크릴皮/알키드芯계)

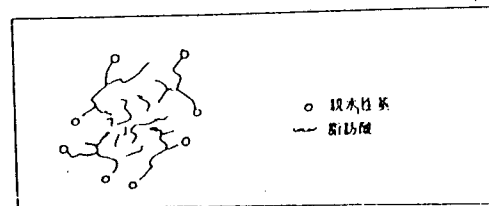


그림 23. 아크릴 변성 알키드
(알키드皮/아크릴芯계)

양자는 각각 장·단점을 갖고 있다. 전자는 가수분해 안정성에서 우수한 아크릴 수지 “겔”을 형성하므로 화학반응(가수분해)로부터 파생되는 저장안정성이라고 하는 의미로 양호하다고 할 수 있다. 한편, 알키드 수지는 주쇄에 에스테르 결합을 자니고 있어 극성이 높아 속으로 되기는 어렵다. 이 결과 용제와 물을 입자 내로 끌어들이기 쉽고, 증점하기 쉽다. 후자는 그 반대라고 할 수 있다. 즉 용도에 따라 아크릴을 겔으로 할지, 알키드를 겔으로 할지는 그 특성을 고려하여 사용할 필요가 있다.

또한 고분자의 고성능, 고기능화를 위해 블록 공중합체 및 그래프트 공중합체를 보다 효율적으로 합성하는 방법으로 중합성 관능기를 갖고 있는 반응성 고분자(Macromonomer)를 이용하는 방법이 있다. Macromonomer의 도입은 1978년 Vogl에 의해 시작되어 Milcovich 등을 중심으로 연구가 활발히 진행되어 왔다. 최근에는 여러 가지 중합방법을 이용한 새로운 Macromonomer의 합성, 또는 Macromonomer를 이용한 그래프트 공중합체의 합성과 응용에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.(그림 24 참조)

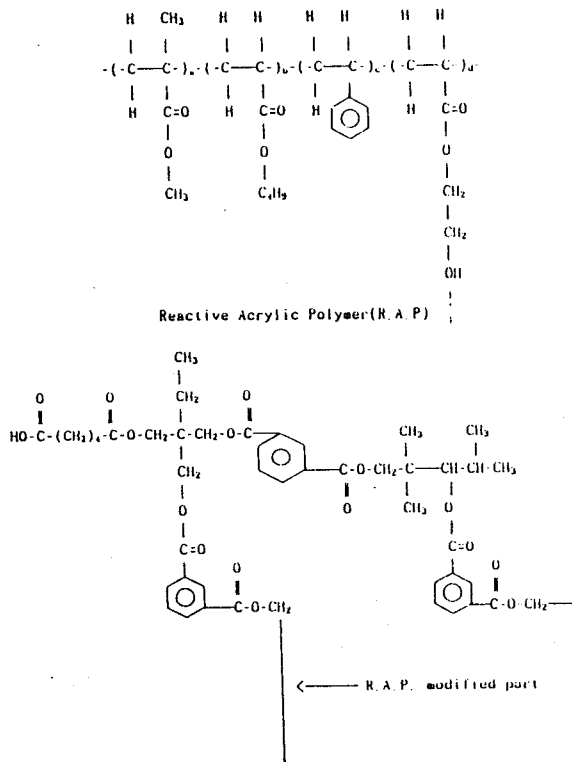


그림 24. Macromonomer를 이용한 Graft 공중합체

3.2 알키드 수지 에멀전

장유의 알키드 수지를 계면활성제로 분산하여, 합성조합페인트의 수성화를 꾀하는 시도는 과거부터 있었지만, 입자경이 작게 갖추어진 에멀전이 불가능하여 실현되고 있지 않았다. 이와같은 에멀전의 합성에는 기계적인 Shear로 분산하는 것은 불가능하고 친수부와 비친수부가 Graft한 자주적으로 분산하는 수지를 만들 필요가 있다. 수용성 수지와 비수용성수지를 혼합하고, 축합시켜 만드는 방법도 유효하지만, 가장 효율적인 방법은 다음의 말레인화 수지를 이용하는 방법이다. 장유성 알키드 수지에 무수 말레인산을 가하여 무수말레인산이 불포화지방산에 부가하여 무수기를 지닌 알키드수지가 얻어진다. 여기에 알키드수지를 가하여 가열하면 알키드 수지에 남아있는 수산기와 반응하여 Graft 수지가 얻어진다. 남은 무수기를 개환하여, 암모니아, 아민으로 중화하면 말레인화 알키드 수지 부분은 수용성으로 되기 때문에 이것을 수중에서 분산하면 그림 25과 같은 에멀전이 얻어진다. 그림 25에는 말레인화 알키드 수지의 수용화를 나타내었다.

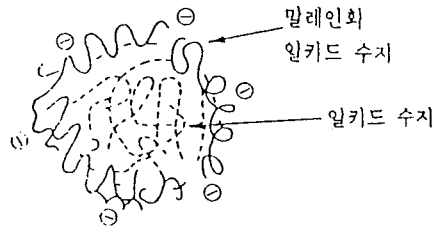


그림 25. 알키드 에멀전 수지

3.3 수용성 우레탄 변성 알키드/폴리에스테르 수지

알키드/폴리에스테르 수지의 Film hardness 및 Durability 등의 물성을 향상시키기 위하여 Isocyanate group을 포함하는 반응에 의한 변성방법을 종종 사용한다. 이소시아네이트는 매우 높은 Reactive group이므로 낮은 온도에서도 Alcohols과 함께 쉽게 Urethane links형태로 반응한다.



알키드/폴리에스테르 수지의 장유 Hydroxy groups과 Di-isocyanates와의 반응에 의하여 고분자량의 3차원 망상구조(Three dimensional network)의 우레탄 변성 알키드/폴리에스테르 수지를 얻을 수 있었다.(그림 26 참조)

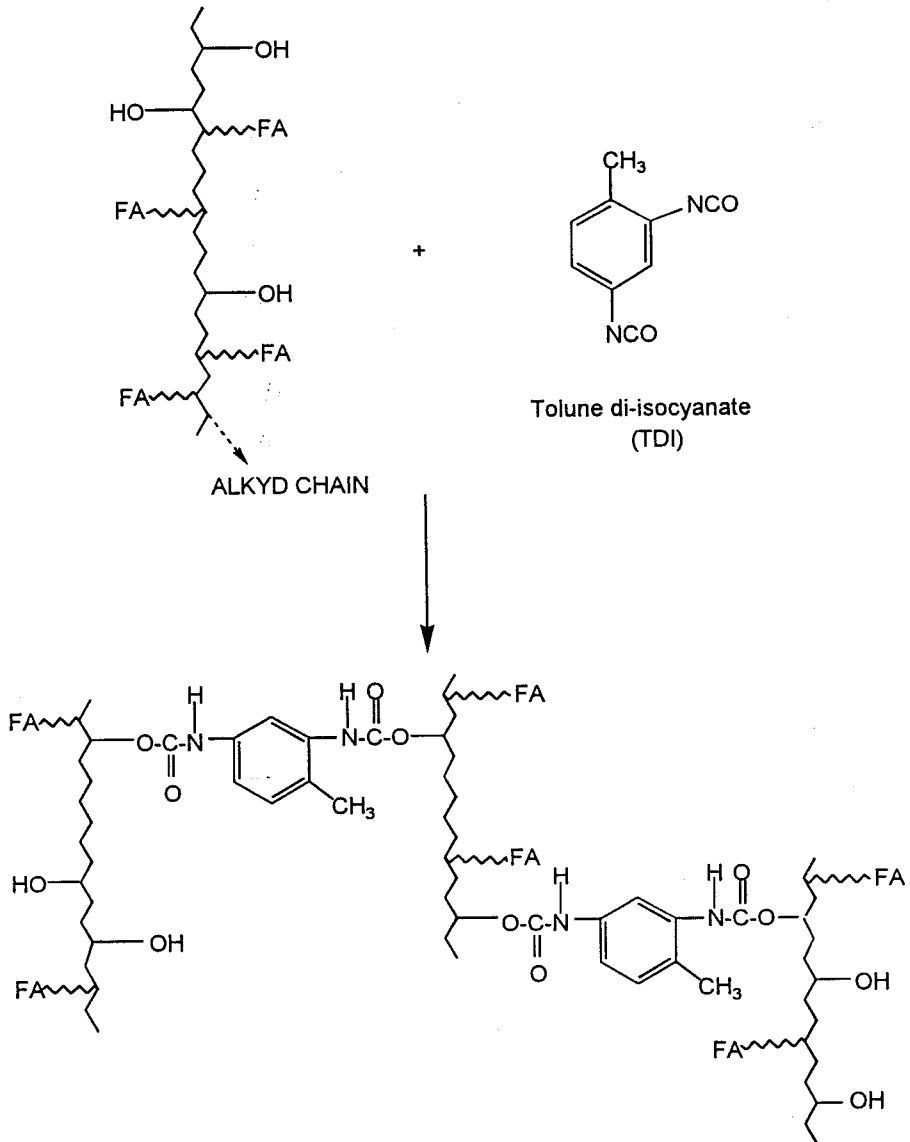
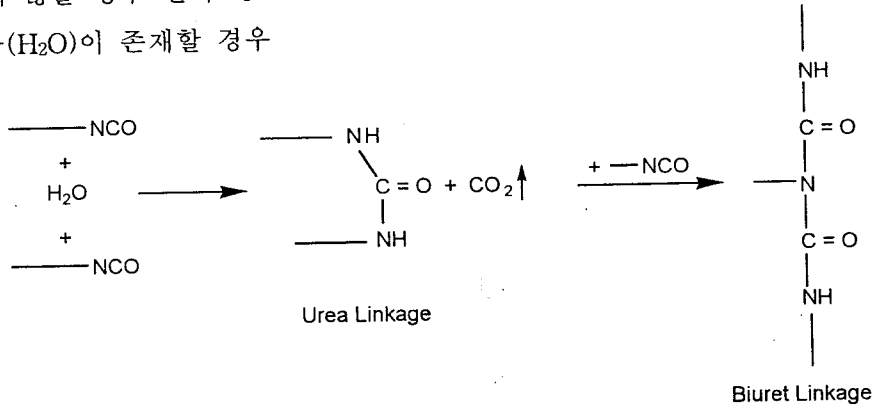


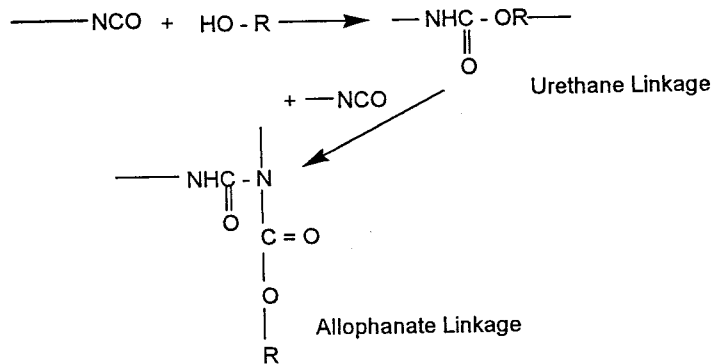
그림 26. 우레탄 변성 알키드 수지의 반응 및 구조

이러한 우레탄 변성 알키드/폴리에스테르 수지의 친수기 도입방법은 일반적으로 알키드수지에 친수기를 도입한 후 Isocyanates를 반응시키는 방법과 Isocyanate를 알키드/폴리에스테르 수지에 먼저 변성시킨 후, 친수기를 도입하는 방법등이 있다. 우레탄 변성알키드 수지 제조시에 특히 반응기의 건조상태 및 오염물질 제거에 주의해야만 한다. 또한 원료도 순도가 높은 것을 사용해야한다. 그렇지 않을 경우 원치 않은 Side reactions으로 Gel화현상이 일어날 수 있다.

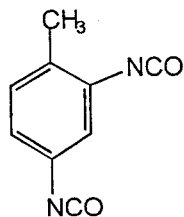
i) 물(H₂O)이 존재할 경우



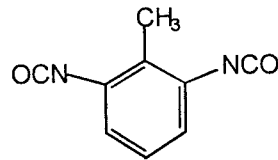
ii) -NCO가 과잉으로 존재할 경우



TDI(Toluene di-isocyanate)는 일반적으로 2,4-TDI 80%와 2,6-TDI 20% 혼합된 것이 사용된다.



2 : 4 isomer



2 : 6 isomer

4. 결론

지구환경의 오염문제가 심각하여짐에 따라 도장에 있어서의 환경보전대책은 점점 강력히 요구될 것으로 예측된다. 한편, 도장품질에 대한 요구도 고품위, 다양화되는 가운데 수지, 도료의 방향성은 적어도 현 상황에서는 수성화가 최선의 수단이라고 말할 수 있다.

따라서, 도료용 수용성 알키드/폴리에스테르 수지 설계 및 응용에 관하여 상기와 같이 간략히 설명하였지만, 수용성 수지 도료의 금후 과제인 ① 도장작업성의 향상 ② 유기용제의 최소화 ③ 저온 경화성 ④ 도막성능(내수성, 내식성등)의 향상 등의 문제점이 향후 점차 확대되어짐에 따라 수용성 수지도료의 용도가 확대되리라고 기대된다.