

알키드/폴리카프로락톤/폴리에스테르 폴리올의 조성을 가진 2성분계 폴리우레탄 도료의 합성과 물성에 관한 연구

고재용* · 서금중 · 권순용 · 우종표 · 박홍수†

*한국신발·피혁연구소, 명지대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 1월 12일 접수)

Syntheses and Physical Properties of Two-Component Polyurethane Coatings Containing Alkyd/Polycaprolactone/Polyester Polyol

Jae Yong Ko*, Kum Jong Seo, Soon Yong Kwon, Jong Pyo Wu, and Hong Soo Park†

*Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Pusan 614-100, Korea

Department of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea

†e-mail : hongsu@wh.myongji.ac.kr

(Received January 12, 1998)

요 약: 알키드 폴리올과 폴리카프로락톤 폴리올 성분으로 3,5,5-trimethylhexanoic acid와 폴리카프로락톤을 각각 택하여 변성폴리에스테르에 도입함으로써 알키드/폴리카프로락톤 변성폴리에스테르 (THAS)를 합성하였다. 합성된 THAS에 폴리이소시아네이트, 안료, 습윤·분산제 및 플로우개량제 등을 블렌드하여 2성분계 폴리우레탄 도료를 제조하였다. 제조된 도료를 시료로 택하여 도막 처리를 한 다음 각종 물성시험을 거친 결과, 변성폴리에스테르에 알키드 폴리올과 폴리카프로락톤 폴리올의 도입으로 인하여 변성폴리에스테르 성분의 기존 도료와 비교하여 가사시간, 굴곡성, 내충격성, 접착성, 연화도, 방청성, 내마모성, 황변도 및 명도지수차 등이 양호하게 나타났고, 건조시간은 다소 저하되었으며, 나머지 물성들은 기존 도료와 거의 비슷하게 나타났다.

ABSTRACT: Alkyd/polycaprolactone modified polyester (THAS) was synthesized by introducing 3,5,5-trimethylhexanoic acid and polycaprolactone chosen as the component of alkyd and polycaprolactone polyol into modified polyester. Two-component polyurethane coatings were prepared by blending polyisocyanate, pigment, wetting/dispersing agent, and flowing agent into the synthesized THAS. The film was coated with the prepared coatings, and various properties were examined. They showed good physical properties such as pot-life, flexibility, impact resistance, cross hatch adhesion, fineness of grind, rust resistance, abrasion resistance, yellowness index, and lightness index difference. Drying time was a little decreased, and the rest of properties were comparable to existing coatings.

Keywords: two-component, polyurethane coatings, alkyd/polycaprolactone modified polyester.

서 론

폴리우레탄 도료란¹⁻³ 이소시아네이트기가 각종 활성수소물과의 반응으로 이루어지는 내구성, 내약품성, 내수성, 건조성 및 도막성이 양호한 고분자를 주 재료 하여 만들어진 도료로서, 점진적으로 그 사용범

위가 다양해져 다른 어떤 도료보다 국내외 시장에서 확산이 빠르게 진행되고 있다.

따라서 이 분야에 관한 연구도 많이 이루어져 오늘날에는 폴리우레탄 도료가 유변성, 습기경화, 불록화형 도료로 세분화되는 1성분계 도료와⁴ 촉매경화형 및 폴리올경화형으로 구분되는 2성분계 도료로^{5,6} 대

별되고 있다. 그 중에서 최근 가장 각광을 받고 있는 도료는 2성분계의 폴리올경화형 도료인데, 이는 원료인 폴리올과 폴리이소시아네이트가 상온에서 쉽게 반응하여 강인한 3차원적인 망상구조를 이룸으로써 우수한 도막물성을 나타내기 때문이다.⁷ 또한 2성분계 폴리올경화형 도료는 폴리에스테르, 폴리에테르 및 폴리아크릴레이트로 또다시 세분화되는데, 폴리에스테르와 폴리아크릴레이트는 도료용으로서, 폴리에테르는 보다 탄성이 요구되는 분야에 각각 이용되고 있다.⁸ 이들 중 공업적으로 가장 널리 쓰이는 분야는 폴리에스테르 폴리올인데, 이는 이 부류가 건조성과 작업성이 다소 느린 단점이 있기는 하지만 경도, 유연성, 밀착성 및 내마모성이 우수하고 제품의 고형분 함량을 증가시킬 수 있는 장점들을 많이 지니고 있기 때문이다.⁹

폴리에스테르 폴리올과 폴리이소시아네이트에 의한 2성분계 폴리우레탄 도료의 제조사례를 살펴 보면, Shoemaker는¹⁰ 플라스틱용 2성분계 이소폴리에스테르 우레탄 도료의 제조 및 물성 측정을 한 결과 도막물성 중 특히 충격강도, 경도, 내마모성 및 내후성이 좋음을 확인하였으며, 저자 등은^{11,12} 2성분계 폴리우레탄 도료에 할로겐기를 도입하여 난연도료를 제조하였다. 또한 저자 등은¹³ 페닐 변성폴리에스테르를 함유한 2성분계 폴리우레탄 도료를 제조하여 기존 도료와의 도막물성을 비교한 바 있다.

이상의 연구사례를 기초로 하여 기존의 폴리에스테르 폴리올쪽 성분을 변형시켜 여기에 알키드, 폴리카프로락톤 및 폴리에스테르 폴리올을 공존하는 2성분계 폴리우레탄 도료의 개발만 가능하다면 큰 성과를 거둘 것으로 사료되었다. 즉 폴리에스테르 폴리올의 장점인⁹ 접착성, 경도, 유연성, 내마모성과 알키드 폴리올의 장점인¹⁴ 경도, 광택, 속건성, 연화도 및 폴리카프로락톤 폴리올의 장점인¹⁵ 내열성, 내유성, 내충격성, 굴곡성, 방청성 등을 살려 폴리우레탄 도료를 합성함으로써 다방면에서 아주 우수한 물성향상을 도모할 수 있을 것으로 기대되었기 때문이다.

본 연구에서는 알키드-폴리카프로락톤-폴리에스테르 폴리올의 조성을 가진 2성분계 폴리우레탄 도료의 합성과 그의 경화과정 및 물성변화를 살펴볼 목적으로, 기존의 폴리에스테르 폴리올쪽의 조성을 일부 변형시켜 여기에 알키드 및 폴리카프로락톤 폴리올

성분을 도입하여 올리고형 알키드-폴리카프로락톤 변성폴리에스테르를 합성하고, 이를 폴리이소시아네이트와 가교시켜 3차원적인 망상구조의 도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 도막처리를 한 후 여러가지 물성시험을 행하여 기존의 2성분계 폴리우레탄 도료와의 제반물성을 비교 검토하였다.

실 험

시 약. 1,4-부탄디올 (BD)과 아디프산 (AA) [Sigma Chemical사], 3,5,5-trimethylhexanoic acid (THA) [Sam Jung사] 및 폴리카프로락톤 0301 (PCP) [Union Carbide사, 분자량 300, OH No. 560, 점도 (55 °C) 225 cP, 비중 1.084]은 1급 시약 또는 정제품을 그대로 사용하였다. 폴리이소시아네이트는 Desmodur L-75 (L-75) [Bayer Leverkusen사, 고형분 75%, NCO 함량 13%, 점도 (20 °C) 2000±500 cP], 습윤·분산제는 Byk P-104S [Byk-Mallinckrodt사], 플로우개량제는 Dow Corning-11 [Dow Chemical사] 및 백색안료는 TiO₂ [Britisch Titan Products사, RCR-6] 정제품을 각각 사용하였다.

알키드/폴리카프로락톤 변성폴리에스테르의 합성.

THA/PCP 중간생성물: 500 mL 4구 플라스크에 THA 110.2 g (0.70 mol), PCP 209.3 g (0.70 mol), 톨루엔 12 g 및 촉매인 인산 0.6 g을 넣은 후 질소 분위기 하에 서서히 승온시켰다. 143~200 °C에 걸쳐 탈수가 일어나 에스테르 반응이 진행됨을 알았으며, 최종 200 °C에서 90분간 반응을 숙성시켜 산가를 측정하여 반응을 종결시켰다. 산가 측정시의 시료는 메탄올과 톨루엔의 1:1 (무계비) 혼합용액에 녹여 측정하였다. 제조된 생성물 속의 미반응의 THA는 노르말헥산에 용해시키고 PCP는 크실렌에 침전시켜 각각 제거하였으며, 정제된 내용물을 50 °C, 5 mmHg 하에서 24시간 건조하여 연노랑색 투명액체인 THA/PCP 중간생성물 (이하 THAP-adduct-6으로 약함)을 얻었다.

THA 함량에 따른 알키드/폴리카프로락톤 변성폴리에스테르: 500 mL 4구 플라스크에 AA 78.5 g (0.54 mol), BD 38.9 g (0.43 mol), PCP 85.1 g (0.28 mol), 톨루엔 10 g 및 THAP-adduct-6 69.6 g

을 넣은 후 질소 분위기 하에 축중합을 시켰다. 10 °C/hr의 속도로 가온하였는데, 탈수온도 범위는 133~200 °C였으며, 반응의 종결점은 산가를 측정하여 결정하였다. 반응생성물의 정제는 먼저 증류수로 미반응의 BD와 AA를 용해시켜 제거한 다음 크실렌에 침전시켜 미반응의 PCP도 제거하여 종결하였으며, 50 °C, 4 mmHg 하에서 건조하여 THA 10 wt% 함유한 연노랑색 투명 점조액상인 알키드/폴리카프로락톤 변성폴리에스테르 (THAS-10B)를 얻었다.

또한 AA 59.6 g (0.40 mol), BD 37.1 g (0.41 mol), PCP 34.5 g (0.12 mol), 톨루엔 10 g 및 THAP-adduct-6 139.2 g을 택하고 나머지 반응조각, 정제 및 감압건조 과정은 THAS-10B 경우와 같게 하여 THA 20 wt% 함유한 연노랑색 투명 점조액상인 알키드/폴리카프로락톤 변성폴리에스테르 (THAS-20B)를 얻었다.

한편 THA 함량 30 wt%인 합성은 THA의 분자량이 적어서 중간생성물의 조성 계산에서 PCP가 음의 값으로 나오기 때문에 결국 중간생성물 공정을 거치는 간접법으로는 합성이 불가능하였다. 따라서 AA 39.0 g (0.27 mol), BD 35.6 g (0.41 mol), PCP 118.6 g (0.40 mol), 톨루엔 10 g 및 THA 75.0 g의 조성으로 별도의 직접법으로 합성하였는데, 기타 나머지 모든 조작과 정제과정 등은 THAS-10B시와 같게 하여 THA 함량 30 wt% 갈색 투명 점조액상인 알키드/폴리카프로락톤 변성폴리에스테르 (THAS-30B)를 얻었다.

기기분석. IR 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)로써, NMR 분광분석은 용매로서 CDCl_3/TMS 를 사용하여 독일 Bruker (AMX-400형) NMR spectrometer로써, 분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters사제 GPC (R-401형)를 사용하여 25 °C에서 용매 THF 1.0 mL/min의 속도로 측정하였다. 또한, TGA는 프랑스 Setaram사제 (TG-DTA 92형)를 사용하였고, 시료의 무게는 30~50 mg으로 하였으며, 질소기류 중에서 승온속도를 10 °C/min으로 하여 측정하였다.

동적점도 측정. 동적점도는 KS M 5000-2121의 투명액체의 점도 시험방법인 Gardner tube법에 의해 측정하였다.

2성분계 폴리우레탄 도료의 제조. 본 실험에서 제

조된 폴리우레탄 도료는 알키드/폴리카프로락톤 변성폴리에스테르 성분과 폴리이소시아네이트 성분으로 이루어진 2성분계이다.

알키드/폴리카프로락톤 변성폴리에스테르 성분인 수지용액은 앞에서 합성한 THAS 109.6 g에 부틸아세테이트, 에틸아세테이트, 톨루엔을 각각 39.5 g씩 가하여 충분히 희석시킨 후 백색안료인 TiO_2 88 g, 습윤·분산제인 Byk P-104S 0.3 g 및 플로우개량제인 Dow Corning-11 0.4 g을 균일하게 블렌드하여 조제하였다. 폴리이소시아네이트 성분인 수지경화 용액은 폴리이소시아네이트인 L-75 135.6 g에 크실렌과 셀로솔브아세테이트 각각 11.4 g씩을 희석시켜 조제하였다.

앞에서 각각 조제된 수지 및 수지경화 용액은 2성분계 폴리우레탄 도료의 도막을 제조시에 혼합해서 사용하는데, 혼합비는 조제된 변성폴리에스테르 수지용액 316.8 g과 폴리이소시아네이트 수지경화 용액 158.4 g로서 이루어지며 THAS-10B/L-75, THAS-20B/L-75, THAS-30B/L-75로 제조된 2성분계 폴리우레탄 도료를 THAPU-10B, THAPU-20B, THAPU-30B로 각각 명명하였다. 한편 공시험인 폴리카프로락톤 변성폴리에스테르 (B-4)인 경우는 B-4/L-75 명칭을 PU-4로 정하였다.

물성 실험. 도료의 시편은 냉간압연강판 (KS D 3512), 주석판 (KS D 3516) 및 유리판의 3종류를 사용하였다. 냉간압연강판과 주석판은 KS M 5000-1111과 KS M 5000-1112의 제작방법에 각각 맞추어 시편을 제작하였고, 유리판을 사용할 때에는 유리판 규격을 200 mm×150 mm×5 mm로 맞추고 기타 도포와 건조법은 냉간압연강판 및 주석판의 경우와 같은 조건으로 하였다.

물성 실험은 Table 1에 표시한 조건에 맞추어 행하였으며, 기타 염수분무 폭로시험과 침지저항 시험도 아울러 병행하였다.

결과 및 고찰

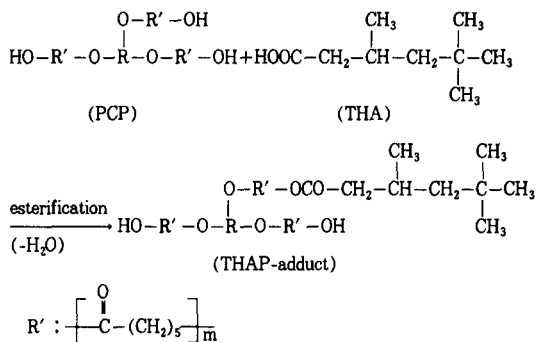
알키드/폴리카프로락톤 변성폴리에스테르의 합성 확인. 일찍이 Berger와 Wynstra는¹⁶ 히드록시 변성폴리에스테르에 지방산을 도입하여 oil-free 알키드 수지를 제조한 이래로 각종 도료에 알키드기를 도입

Table 1. Test Methods and Conditions of Physical Properties

types of tests	instrument and spec
viscosity (KU)	Krebs-Stormer viscometer Pacific Scientific Co., serial 80328
fineness of grind	Precisions gauge & tool co.
drying time	Set-to-touch and dry-hard method
pot-life	Krebs-Stormer viscometer
hardness	Pencil and sward method
flexibility	KS M 5000-3331
impact resistance	JIS K 5400
60° specular gloss	KS M 5000-3312
cross hatch adhesion	KS D 3516
abrasion resistance	FS 141-6152
accelerated weathering resistance	Xenon weather-ometer
ring resistance	Atras electric device co., ci 65A
yellowness index	Spectro color meter, KS M 5000-3221 Data color ind. co., ACS-5
lightness index	Spectro color meter, KS M 5000-3031
difference	Data color ind. co., ACS-5
color difference	Spectro color meter, KS A 0063 Data color ind. co., ACS-5

하려는 경향이 많았으며, 최근에는 Shin 등이¹⁷ 2성분계 폴리우레탄 도료에 알키드기를 도입한 적은 있으나, 폴리카프로락톤 폴리올과 알키드 폴리올의 혼합성분에 의한 알키드/폴리카프로락톤 변성폴리에스테르를 제조한 예는 지금까지 알려져 있지 않다.

따라서 본 실험에서는 1염기산으로서 THA를 택하고 THA의 함량을 폴리카프로락톤 변성폴리에스테르에 대하여 10, 20, 30 wt%로 변화시키면서 BD, PCP, AA와의 축중합을 시도하였다. 그러나 THA는 1염기산이기 때문에 디올 혹은 트리올과의

**Scheme 1.** Synthesis of THAP-adduct.

반응성 차이 또는 고분자 분자구조의 배열순서 등이 불투명해지기 쉬우므로 THA와 트리올인 PCP를 먼저 에스테르화시켜 THAP-adduct를 합성한 후 THAP-adduct와 BD, PCP 및 AA를 축중합시키는 2단계 합성법을 채택하였다.

제1단계인 THA/PCP 중간생성물인 THAP-adduct 합성을 소개하면 다음과 같다. THAP-adduct 합성에 있어서의 제반조건을 Table 2에, 반응구조식을 Scheme 1에 각각 나타내었다.

Table 2에서 THAP-adduct-1, -2, -3은 무촉매 하에서, THAP-adduct-4는 SnCl_2 촉매를, THAP-adduct-5는 파라톨루엔술폰산 촉매를, THAP-adduct-6은 H_3PO_4 촉매를 사용하여 반응시킨 것인데, 무촉매시에는 촉매사용시보다 산가가 잘 떨어지지 않았고, 사용촉매 중에서도 H_3PO_4 촉매를 사용한 THAP-adduct-6의 결과가 제반조건으로 보아 가장 양호한 것으로 나타났다.

Table 2. Reaction Conditions for the Preparation of THA/PCP Intermediates

products	materials			toluene g	reactions		acid value	dehydration (mL)	yields (%)
	THA ^a g (mol)	PCP ^b g (mol)	Cat. ^c g		temp. (°C)	time (hrs)			
THAP-adduct-1	110.2(0.70)	209.3(0.70)	-	12	140~200	8	6.8	11.8	79
THAP-adduct-2	110.2(0.70)	209.3(0.70)	-	12	140~210	9	6.5	11.6	82
THAP-adduct-3	110.2(0.70)	209.3(0.70)	-	12	140~220	10	6.4	12.0	82
THAP-adduct-4	110.2(0.70)	209.3(0.70)	SnCl_2 0.6	12	140~200	8	6.0	12.2	85
THAP-adduct-5	110.2(0.70)	209.3(0.70)	PTS 0.6	12	140~200	8	3.8	12.2	88
THAP-adduct-6	110.2(0.70)	209.3(0.70)	H_3PO_4 0.6	12	140~200	8	2.3	12.4	88
THAP-adduct-7	110.2(0.70)	209.3(0.70)	H_3PO_4 0.6	12	140~210	9	2.2	12.4	87
THAP-adduct-8	110.2(0.70)	209.3(0.70)	H_3PO_4 0.6	12	140~220	10	2.2	12.4	82

^a 3,3,5-Trimethylhexanoic acid. ^b Polycaprolactone 0301. ^c para-Toluene sulfonic acid.

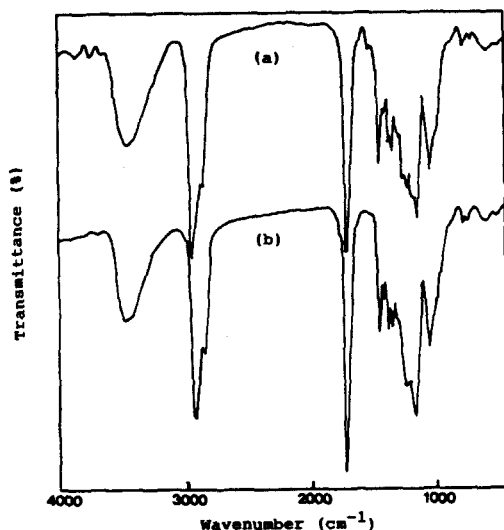


Figure 1. FT-IR spectra of (a) THAP-adduct-6 and (b) THAS-10B.

Fig. 1(a)는 THAP-adduct-6의 FT-IR 스펙트럼인데, 1740 cm^{-1} 에 $\text{C}=\text{O}$ 기의 신축진동¹⁸ 흡수와 1160 cm^{-1} 에 $\text{C}-\text{O}$ -기의 신축진동¹⁸ 흡수로 에스테르기를 확인하였다.

Fig. 2(a)는 THAP-adduct-6의 ^1H -NMR 스펙트럼인데, δ 0.9 ppm (triplet, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv$), δ 1.3 ppm (singlet, 2H, $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$), δ 1.7 ppm (doublet, 2H, $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$), δ 2.3 ppm (singlet, 2H, $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-$), δ 3.7 ppm (doublet, 3H, $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$), δ 4.0 ppm (doublet, 2H, $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCO}-$) 및 δ 4.2 ppm (singlet, 2H, $\text{R}-\text{OH}$)에 수소 흡수피크 등으로 THAP-adduct-6의 구조가 확인되었다.

한편 제2단계인 THAP-adduct-6 중간생성물과 AA, BD, PCP에 의한 알키드/폴리카프로락톤 변성 폴리에스테르인 THAS의 합성과 분석과정을 소개하면 다음과 같다. THAS 합성의 제반조건을 Table 3에 표시하였고, Scheme 2에 THAS의 구조로 추정되는 일련의 반응 일반식을 나타내었다.

Table 3에서 B-4는 THA가 들어있지 않는 공시험을 뜻하며, THAS-10, -20, -30은 THA의 함량을 각각 10, 20, 30 wt% 취한 것이다. Table 3에서 THAS-10A, -10B, -10C는 반응조건 중 반응온도와 시간을 달리했을 때의 결과인데 산가, 탈수량 및

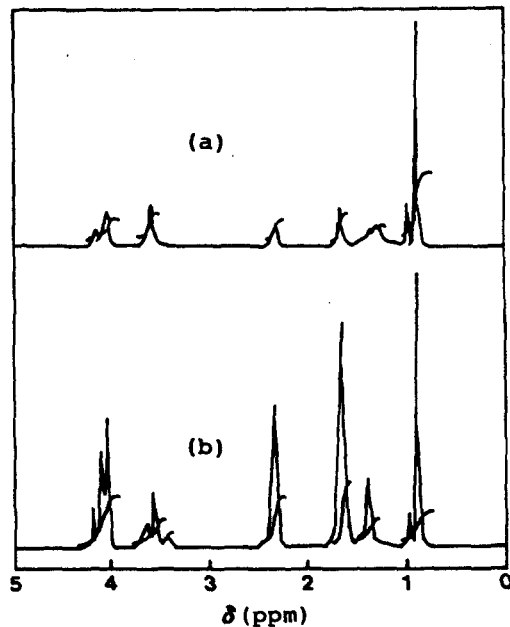


Figure 2. ^1H -NMR spectra of (a) THAP-adduct-6 and (b) THAS-10B.

수득율의 결과치로 보아 THAS-10B가 적정 반응조건임을 알았다. 또한 THAS-20B와 -30B도 거의 같은 양상을 나타내어 THAS-10B, -20B, -30B를 알키드/폴리카프로락톤 변성폴리에스테르의 합성시료로 선정하였다.

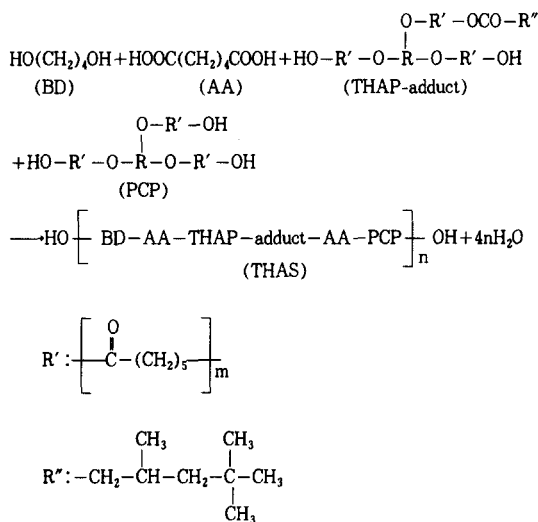
Fig. 1(b)는 THAS-10B의 FT-IR 스펙트럼인데, 1740 cm^{-1} 에 $\text{C}=\text{O}$ 기의 신축진동¹⁸ 흡수와 1170 cm^{-1} 에 $\text{C}-\text{O}$ -기의 신축진동¹⁸ 흡수가 나타나 에스테르기를 확인하였다. 또한 THAS-30B의 FT-IR 스펙트럼도 측정은 하였으나 THAS-10B와 거의 같게 나타나 피크해석을 생략하였다.

Fig. 2(b)는 THAS-10B의 ^1H -NMR 스펙트럼인데, δ 0.9 ppm에 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv$, δ 1.3 ppm에 $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$, δ 1.6 ppm에 $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$, δ 2.3 ppm에 $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-$, δ 3.6 ppm에 $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 및 δ 4.1 ppm에 $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCO}-$ 수소 흡수피크가 나타나 THAS-10B의 구조확인이 가능하였다. 또한 THAS-30B의 ^1H -NMR 스펙트럼 피크가 THAS-10B의 피크와 거의 동일하게 나타나 피크해석을 생략하였다.

Fig. 3은 B-4, THAS-10B, THAS-30B의 GPC 측정 결과인데, B-4는 $\overline{M}_n$ 3490, $\overline{M}_w$ 16000, $\overline{M}_z$

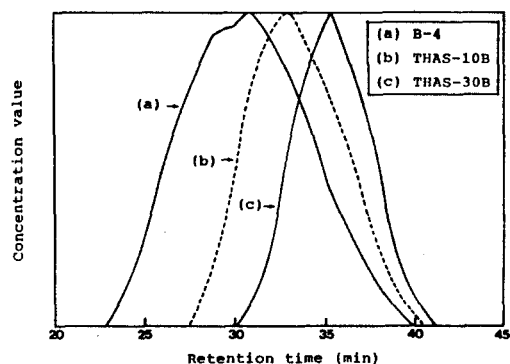
Table 3. Condensed Polymerization Conditions and Physical Properties of B-4, THAS-10, THAS-20, and THAS-30

products	materials						reactions		acid value	dehydration (mL)	yield (%)
	AA ^a (g)	BD ^b (g)	PCP ^c (g)	THAP-adduct-6 ^d (g)	THA ^e (g)	toluene (g)	temp. (°C)	time (hrs)			
B-4	97.5	40.8	135.8	-	-	10	123~190	8	2.5	23.0	91
THAS-10A	78.5	38.9	85.1	69.6	-	10	133~200	10	5.1	20.6	86
THAS-10B	78.5	38.9	85.1	69.6	-	10	133~200	12	3.8	22.0	90
THAS-10C	78.5	38.9	85.1	69.6	-	10	133~210	13	3.7	22.0	90
THAS-10D	78.5	38.9	85.1	69.6	-	10	140~220	14	-	22.0	-
THAS-20A	59.6	37.1	34.5	139.2	-	10	130~200	10	4.3	19.7	87
THAS-20B	59.6	37.1	34.5	139.2	-	10	130~200	12	3.4	19.8	88
THAS-20C	59.6	37.1	34.5	139.2	-	10	130~200	14	3.4	19.8	89
THAS-20D	59.6	37.1	34.5	139.2	-	10	130~215	15	-	19.8	-
THAS-30A	39.0	35.6	118.6	-	75.0	10	140~200	9	9.6	17.3	79
THAS-30B	39.0	35.6	118.6	-	75.0	10	140~200	12	4.6	18.1	85
THAS-30C	39.0	35.6	118.6	-	75.0	10	140~210	13	4.4	18.2	83
THAS-30D	39.0	35.6	118.6	-	75.0	10	140~220	14	4.4	18.3	81

^a Adipic acid. ^b 1,4-Butanediol. ^c Polycaprolactone 0301. ^d THA/PCP intermediate. ^e 3,5,5-Trimethylhexanoic acid.**Scheme 2.** Synthesis of THAS.

47700, 다분산도 값 4.58로, THAS-10B는 $\overline{M}_n$ 1960, $\overline{M}_w$ 4070, $\overline{M}_z$ 7280, 다분산도 값 2.08로, THAS-30B는 $\overline{M}_n$ 1200, $\overline{M}_w$ 1800, $\overline{M}_z$ 2660, 다분산도 값 1.50으로 각각 나타나, 본 연구의 실험범위 내에서는 THA 함량이 많아질수록 평균분자량과 다분산도 값이 적어지는 경향을 나타내었다.

알키드/폴리카프로락톤 변성폴리에스테르의 동적 점도 변화. 도료의 점도거동은 도료의 물성 중 주도

**Figure 3.** Molecular weight distribution curve for (a) B-4, (b) THAS-10B, and (c) THAS-30B.

(consistency), 연화도, 은폐율, 저장안정성, 작업성 및 건조도막상태 등에 큰 영향을 끼치게 된다. 따라서 2성분계 폴리우레탄 도료 중 폴리이소시아네이트 쪽보다는 변성폴리에스테르를 제조시에 미리 점도조정을 하여 고형분 증가 내지는 감소가 잘 되도록 해 둘 필요성이 생긴다.¹⁹

물론 본 실험에서는 폴리카프로락톤 변성폴리에스테르의 점도조정을 위하여 이미 PCP와 BD를 무게비 1:1로 고정시켜 반응물의 양을 산출하였으나, THA를 도입하였기 때문에 그에 따른 유동성을 알아 볼 목적으로 점도측정을 해 보았다.

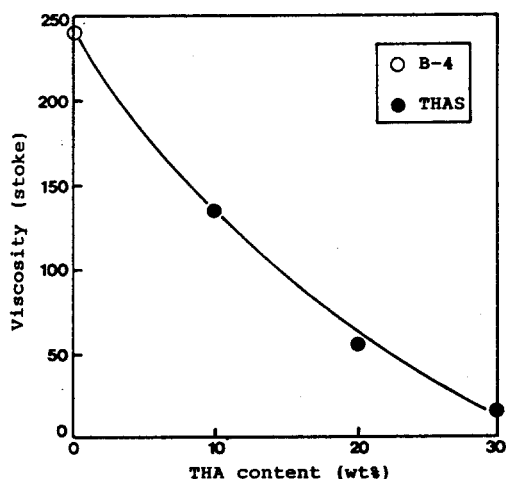


Figure 4. Relationship between viscosity and THA contents of alkyd/polycaprolactone modified polyester.

Fig. 4는 알키드/폴리카프로락톤 변성폴리에스테르의 THA 함량에 따른 동적점도와의 관계를 나타낸 것인데, B-4는 240 stoke인데 반하여 THA 함량증가에 따라 점도가 저하되어 THA 함량 30 wt%에서는 13 stoke를 나타내었다. 따라서 고형분의 함량증가가 가능케 되었다. 한편 THA의 함량이 증가할수록 점도가 떨어지는 것은 첫째로 THAS류의 분자량 차이 때문일 수도 있겠고, 둘째로 THA 함량이 많아지면 OH/COOH 폴리올의 관능성비 OH : COOH에서 OH기의 증가를 뜻하는데, 도료제조시 OH기가 많아지면 반응성이 저하되는 것으로 알려져 있으므로,²⁰ 결국 반응성의 저하로 프리폴리머 생성이 원활치 못하여 점도가 떨어지는 것으로도 해석이 가능하다.

알키드/폴리카프로락톤 변성폴리에스테르의 열적성질. 폴리에스테르, 할로겐화 변성폴리에스테르 및 알키드 변성폴리에스테르의 열적거동에^{11,17,21} 대해서는 이미 잘 알려져 있으나, 알키드/폴리카프로락톤 변성폴리에스테르의 열적성질에 관해서는 알려진 바 없으므로 이에 관한 열적거동을 알아보았다.

Fig. 5는 THAP-adduct-6, B-4, THAS-10B 및 THAS-30B의 TGA 곡선인데, THAP-adduct-6은 205~485 °C, B-4는 285~485 °C, THAS-10B는 240~485 °C, THAS-30B는 215~485 °C의 온도범위에서 각각 1단계의 중량감소를 나타내었다. 여기서 B-4, THAS-10B, THAS-30B 및 THAP-adduct-6

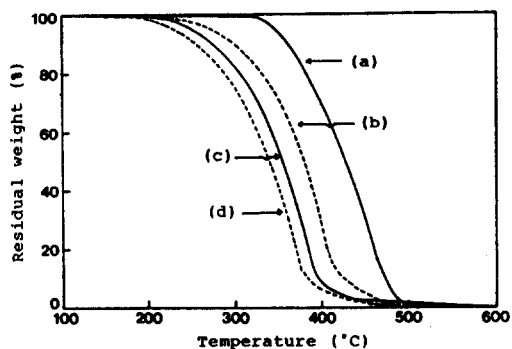


Figure 5. TGA thermograms of (a) B-4, (b) THAS-10B, (c) THAS-30B, and (d) THAP-adduct-6.

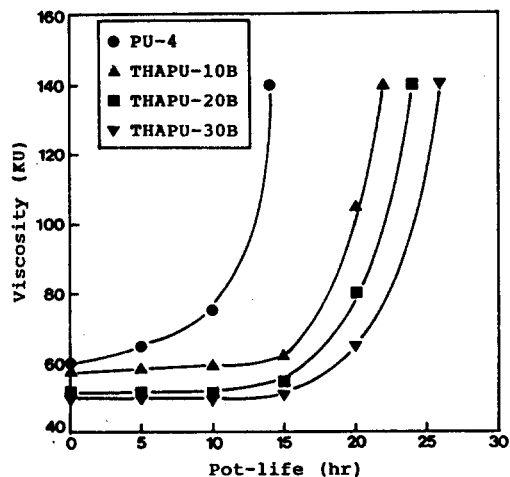


Figure 6. Relationship between viscosity and pot-life of polyurethane coatings.

의 순서로 열안정성이 저하되어, 즉 THA의 함량이 많아질수록 열안정성이 나빠져 고온에서 쉽게 열분해가 일어남을 알 수 있었다.

도료의 물성확인. 도료는 비균일 다상분산체로서 점도의 거동은 비뉴턴성으로 전단속도가 증가함에 따라 점도는 감소된다. 도료의 점도에 직접적인 영향을 주는 성분으로는 안료, 바인더(수지) 및 증점제 등이 속하는데, 이들 성분의 함량 차이에 따라 도료의 물성 또는 점도가 크게 바뀌게 되는 것이다.

Fig. 6은 THAPU의 가사시간에 따른 점도변화를 플롯한 것인데, THAPU-30B>THAPU-20B>THAPU-10B>PU-4의 순서로 THA 함량이 증가할수록 느린 점도상승을 보여주었고, 점도값 140KU

에서 가사시간이 끝나 경화가 이루어짐을 알았다. THA의 함량이 증가할수록 느린 점도상승을 보이고 가사시간이 길어지는 이유는 분자량의 대소에 따른 현상 내지는 THA의 증가로 폴리올의 관능성기인 OH/COOH 비에서 OH기가 많아져 반응성이 약화되는데 기인하는 것이다.²⁰ 점도값 KU는 도료업계에서 널리 사용되는 Stormer 점도계의 단위로서 측정 값들을 Krebs-Stormer 주도환산표에 의해서 계산하였다.

Table 4에 각종 물성 측정값들을 열거하였다. 연화도는 안료의 분산도를 말하는데, 일반적으로 연화도 값 1~10에서 6이상이면 연화도가 양호하다고 평가됨을 볼 때, 제조된 도료의 연화도는 양호한 범위 내에 속함을 알 수 있었다. 건조시간 측정에서 THA 함량이 많아질수록 건조시간이 다소 길어지는 경향을 보임으로써 다소 불량하게 나타났다. 가사시간 측정에서 THA 함량이 증가할수록 가사시간이 훨씬 길어져, 가사시간이 단축되는 알키드 폴리올의 단점과는 달리 오히려 우수하게 나타났다. 경도, 굴곡성, 내충

격성의 측정결과, 폴리에스테르 폴리올과 알키드 폴리올의 장점인 경도, 폴리에스테르 폴리올과 폴리카프로락톤 폴리올의 장점인 굴곡성 및 폴리카프로락톤 폴리올의 특징인 내충격강도도 모두 양호한 결과를 나타내었다. 60° 경면광택도, 접착력, 내마모성의 측정결과, 60° 경면광택도 (90이상 양호), 내마모성 (30이하 양호), 접착력 (90이상 양호) 모두가 양호하게 나타났다. 특히 접착력이 좋게 나타난 것은 폴리카프로락톤 폴리올 성분의 함유때문인 것으로 보여진다. 또한 촉진내후성, 황변도, 명도지수차, 색차를 측정결과, 촉진내후성 (60정도 양호), 색차 (4이하 양호), 황변도 (0.2이하 양호) 및 명도지수차 (5이하 양호) 모두가 양호한 결과를 나타내었다.

기타 내염수성, 내유성, 내수성, 내약품성 시험결과 내염수성과 내유성은 1등급 이하로 판정되어 우수하게, 내수성과 내약품성은 1~2등급을 나타냄으로써 양호한 판정을 얻었다.

결 론

알키드/폴리카프로락톤/폴리에스테르 폴리올의 조성을 가진 2성분계 폴리우레탄 도료의 합성과 그의 경화거동 및 물성변화를 살펴볼 목적으로, 기존의 폴리에스테르 폴리올쪽의 조성을 일부 변형시켜 여기에 알키드 및 폴리카프로락톤 폴리올 성분을 도입하여 올리고형 알키드/폴리카프로락톤 변성폴리에스테르 (THAS)를 합성하고, 이를 폴리이소시아네이트와 가교시켜 3차원적 망상구조의 도료를 제조하였다.

제조된 도료로서 도장 후 경화거동 및 물성변화를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. THAS 합성에 있어서 적정 반응조건은 130~200 °C에서 12시간이었고, $\overline{M}_n$ 1200~1960, $\overline{M}_w$ 1800~4070, $\overline{M}_z$ 2660~7280, 다분산도 1.50~2.08, 수득율 85~90%로 나타났다.

2. THAS 속의 3,5,5-trimethylhexanoic acid의 증가로 동적점도가 저하되어 도료의 고형분 함량증가가 가능하였으나, 그 반면 고온에서 열적 안정성은 저하되었다.

3. 변성폴리에스테르에 알키드와 폴리카프로락톤 폴리올의 도입으로 도료의 물성 중 굴곡성, 내충격성, 접착성, 연화도, 방청성, 내마모성 등이 좋게 나

Table 4. Physical Properties of Two-Component Polyurethane Coatings

name of samples		PU-4	THAPU-10B	THAPU-20B	THAPU-30B
types of tests					
fineness of grind		7 ⁺	8 ⁺	8 ⁺	8 ⁺
drying time	S. T. T(min)	25	26	29	29
	D. H(hrs)	4	4	6	6
pot-life(hrs)		14	22	24	26
hardness	Pencil(7days)	H	2H	H	H
	Sward(7days)	42	47	44	40
flexibility(1/8")		good	good	good	good
impact resistance (1000g/50cm)	direct	good	good	good	good
	reverse	good	good	good	good
60 specular gloss		98	97	95	93
cross hatch adhesion(%)		100	100	100	100
abrasion resistance (mg loss/100 cycle)		38	26	28	22
accelerated weathering resistance (%gross retention)		52	55	55	52
yellowness index(ΔN)		0.048	0.031	0.074	0.065
lightness index difference(ΔL)		0.61	0.76	1.70	0.67
color difference(ΔE)		2.21	1.97	4.29	3.66

타났고, 기타 가사시간, 황변도 및 명도지수차 값도 개선되었으나, 건조시간은 다소 떨어졌다. 또한 나머지 물성들은 공시험 때와 거의 비슷한 수준을 보였다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 한국과학재단 연구비지원(과제번호 961-0100-001-2)과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. R. Lomax, *J. Coat. Fabr.*, **20**, 88 (1990).
2. G. N. Robinson, J. F. Alderman, and T. L. Johnson, *J. Coat. Technol.*, **65**, 51 (1993).
3. D. R. Bauer, J. L. Gerlock, D. F. Mielewski, M. C. Paputa Peck, and R. O. Carter, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 2482 (1991).
4. H. E. Myer, *J. Port. Coat. Linings*, **8**, 52 (1991).
5. H. Anon, *Ind. Finish.*, **66**, 24 (1990).
6. T. Nakamichi and M. Ishidoya, *J. Coat. Technol.*, **60**, 33 (1988).
7. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coatings", vol. III, p. 27, Selective Industrial Training Associates Ltd., London, 1987.
8. J. K. Backus, E. R. McAfee, C. D. Blue, and C. G. McCarty, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 13, p. 261, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.
9. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 13, p. 259, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.
10. S. H. Shoemaker, *J. Coat. Technol.*, **62**, 49 (1990).
11. H. S. Park, H. S. Keun, and K. S. Lee, *J. Polym. Sci. (Part A)*, **34**, 1455 (1996).
12. H. S. Park, H. S. Hahm, and E. K. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 421 (1996).
13. H. S. Park, E. K. Park, S. K. Kim, and K. T. Chung, *Polymer(Korea)*, **19**, 19 (1995).
14. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coatings", vol. III, p. 20, Selective Industrial Training Associates Ltd., London, 1987.
15. Union Carbide Co., "Tone Polyols for High-Performance Coatings, Adhesives, and Elastomers", 2nd ed., p. 1, Union Carbide Chem. & Plastics Tech. Co., New York, 1989.
16. D. M. Berger and J. Wynstra, *J. Paint Technol.*, **43**, 54 (1971).
17. J. H. Shin, S. G. Kim, K. J. Ha, and H. S. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 907 (1997).
18. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., p. 179, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.
19. T. Antonelli, *Am. Paint Coatings J.*, **59**, 31 (1975).
20. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 1, p. 656, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1985.
21. R. J. Gardner and J. R. Martin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2353 (1980).