

〈總 說〉

油脂化學과 塗料

鄭 慶 澤

三和페인트工業株式會社



Oil and Fats Chemistry and Coatings

Kyung - Taek Chung

Samhwa Paint Ind. Co., Ltd.
125, Myo-Dong, Jongro-ku, Seoul, Korea

(Received July, 31, 1994)

ABSTRACT

Oil and fats has been using as the important raw materials in the coating industry from ancient time to date.

This article was prepared with the aim of helping to the forward development trend for coating uses of oil and fats, as understand together the history using oil and fats for coatings, composition and classification coatings, types and composition of oil and fats using for coatings nowadays, how to use oil and fats for coating, film for coatings, film forming mechanism.

I. 유지를 이용한 도료의 역사

동식물에 널리 분포되어 있는 유지는 옛부터 이용되어온 주요 천연 자원 중에 하나로 식용, 연료용 등으로 중요한 자리를 차지하여 왔으며 도료 매체로서의 기름은 건성유인 linseed를 중심으로 유성도료로 사용되었다. 물체표면에 피복하여 그 물체를 보호하고 미화시킨 것은 선사시대의 동굴의 동물 벽화나 돌화살촉의 채색, 이집트의 미이라의 옷칠 도장에서 보듯이 원료들은 천연물로 존재하는 건성유, 역청질, 천연수지, 생옷칠, 동물성 단백질 등이었다.

따라서, 인류가 처음으로 사용하기 시작한 도료의 원료 중의 하나는 기름이라고 말할 수 있다.

B.C 63년, Lusius는 도료에 기름을 이용하였으며 같은 시대에 Vitruvius는 기름과 Punic wax로

varnish를 제조하였다. 클레오파트라 시대에 Dioscorides는 linseed를 포함한 식물유들이 햇볕에 폭로 후 어떤 천연수지들과도 용해된다고 했으며 AD 54년, Actius는 linseed oil의 건조 특성을 발표하였고, AD 131~200년 Galan은 대마씨, nut, linseed oil과 황갈색 천연 안료를 용고하기 위해 litharge나 white lead(백연)를 사용하였다. 19세기 Eraclius는 linseed oil, lime, litharge를 이용하여 limed linseed oil을 제조하였다.

한편, 1644년 Patiot의 건조제 사용법, 1736년 Alberti의 varnish의 용제로 turpentin 사용, 1773년 Watin linseed oil과 천연수지를 중심으로한 varnish formulation의 발표는 바니쉬의 기원이 되었다. 1790년 영국에서 varnish를 최초로 상품화 시킨 후 프랑스(1820년), 독일(1830년), 오스트리아(1843년)가 이 일에 참여하였다. 중국의 경우, 수세기 동안 보호

도장 및 장식용으로 China wood oil을 사용하였으며 유변성 합성 phenol 수지-China wood oil은 종래에 사용하여 왔던 linseed oil-천연 바니쉬를 대체하는 효과로까지 과급되어 2차세계대전까지 사용하게 되었다.

1831년, 식물 세포막의 주성분인 cellulose와 질산이 결합하면 nitrocellulose가 된다는 것이 발표되고 1920년경 공업적으로 nitrocellulose를 합성, lacquer에 도입한 속건성도료를 개발하면서 도료의 획기적인 발전이 시작되었다. 1927년 Kinenie가 확립한 건성유변성 alkyd 수지는 1909년 Baekeland가 발명한 phenol 수지를 시작으로 urea(1920년), polystyrene(1930년), polyvinyl acetate(1933년), polyethylene(1939년), polyamide(1939년), polyester(1942년), polypropylene(1957년)의 개발과 함께 비약적으로 성장하여 근대 도료공업의 기초를 구축하였고 그후 불포화 polyester 수지, polyurethane 수지, acryl 수지, epoxy 수지, 실리콘 수지, 불소 수지 등의 등장으로 유지를 주원료로 사용한 도료의 비율이 점차 감소되었으나 alkyd 수지계 도료를 중심으로 아직 도료 전체의 약 30%를 차지하고 있다.

II. 유지와 도료공업

1. 도료의 정의

도료란 물체의 표면에 도착하여 건조된 피막층을 형성시킴으로써 물체에 소기의 성능을 부여하는 유동 상태의 화학 제품을 말한다. 도료는 그 자체가 화학제품으로 불리우나 도료는 도장되어 소기의 성능을 가진 도막이 형성되어야만 비로소 가치기능을 발휘한다. 결국 도료의 최종 목표는 도막이며 도료는 단지 도막을 얻기 위한 재료에 불과하다. 도료가 도

막으로 되어 발휘할 수 있는 성능이란 다음 중 어느 하나, 또는 그 이상을 말한다.

(1) 물체의 보호: 방습, 방청, 방식, 내유, 내약품 등

(2) 외관이나 형상의 변화: 색, 광택의 변화, 미관, 표시, 평활화, 입체화 등

(3) 기타: 열, 전기 등 전도성 조절, 생물의 부착방지, 살균, 음파 및 기타 파동의 발산, 반사, 흡수, 색에 의한 온도의 지시 등

1) 도료의 구성

도료는 그 구성, 용도에 따라 상당히 많은 종류가 있으며 각각 각종의 건성유, 천연수지, 합성수지 등의 전색제와 착색, 방청, 체질 및 특수 등의 안료로부터 만들어진다. 이들을 연구 검토하여 적절히 조화시켜 여러가지 성능을 가진 도료가 구성된다.

(1) 도막 형성 요소

도막 형성 요소란 도막의 주성분으로 되는 물질을 말하며 도막 주요소는 그 자체가 고체인 것도 있고 액체인 것도 있다. 도료가 건조되어 도막이 형성될 때 고체 도막 형성 요소는 화학 변화를 필요로 하지 않는 것이 많으나 액체도막 형성 요소는 주로 화학적 또는 물리적인 변화에 의하여 고체로 된다. 투명도료의 경우는 주성분 자체에 의하여, 안료 착색 도료의 경우는 주성분과 안료의 결합된 상태로 도막이라고 하는 고형막이 형성되고 있다.

(2) 도막 형성 부요소

도막의 형성능을 향상시키기 위하여 가하는 물질을 말한다. 도막의 물리적 성상을 개선하기 위한 가소제, 도막의 고화를 촉진시키기 위한 건조제, 안료의 분산성을 향상시키기 위한 분산제 등의 첨가제가 도막 형성 부요소이다.

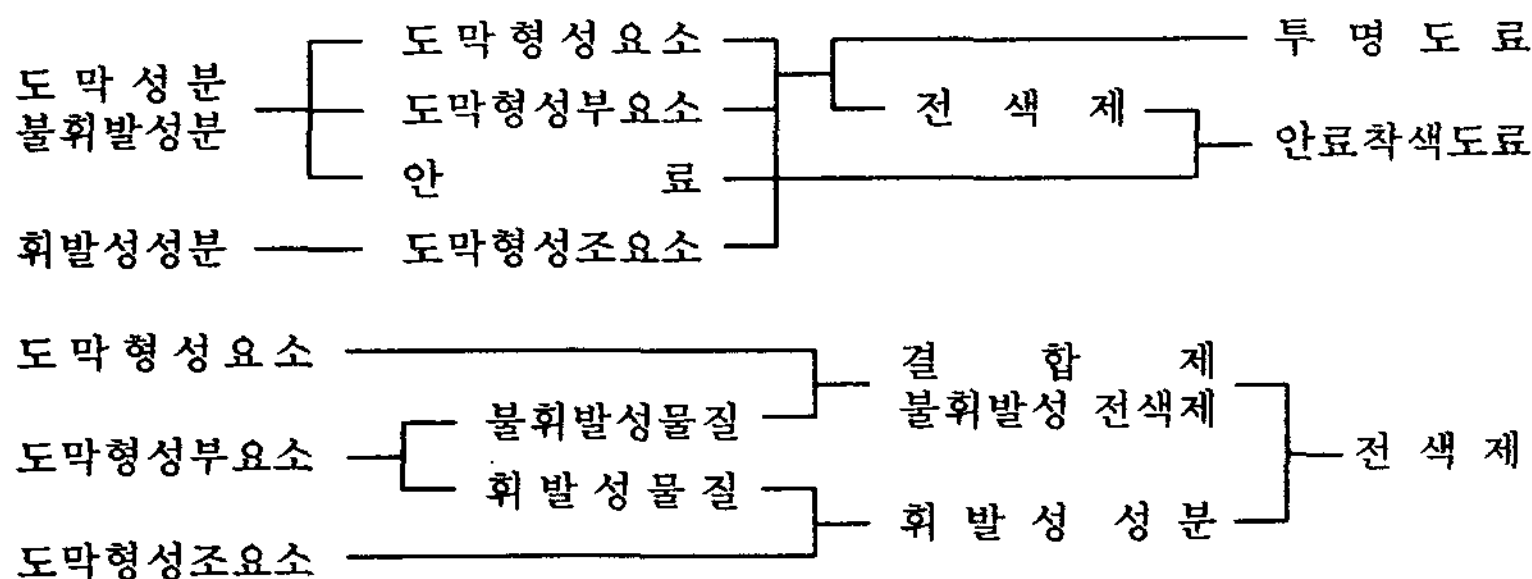
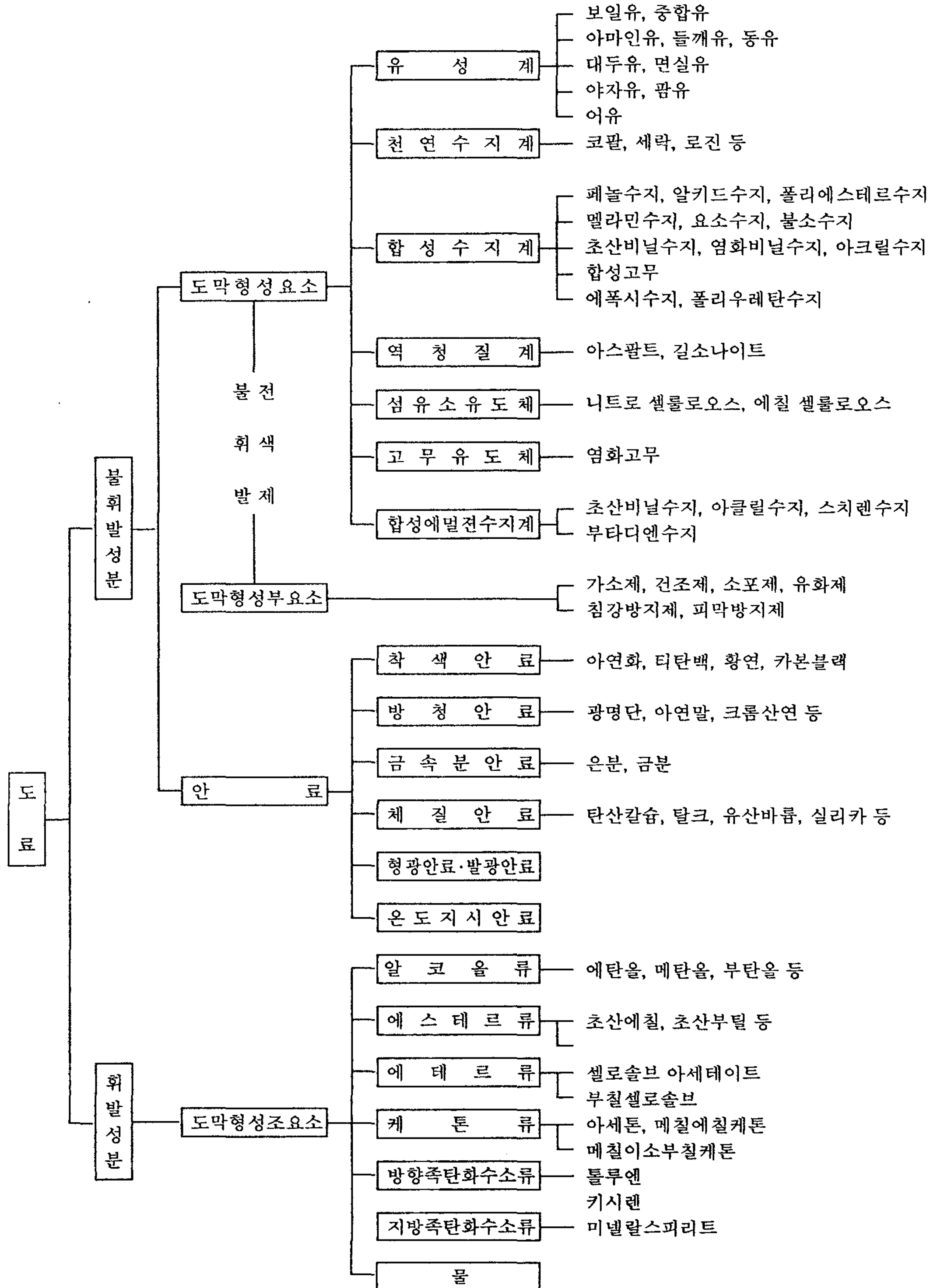


Table 1. 도료의 구성과 그 원료



(3) 안 료

도막에 색이나 불투명성을 부여하며 도막의 기계적인 성질을 보강하는 목적으로 사용되며 불용성의 분체이다. 안료는 전색제와 함께 섞어 도료를 만들며 피도물의 표면을 착색하거나 합성수지, 고무, 셀룰로이드 등에 혼합시켜 이를 착색하기 위하여 사용된다. 안료는 크게 나누어 무기안료와 유기안료로 나누며 성능에 따라 방청, 착색, 체질, 독성, 내약품, 내열, 금속분, 기타 발광, 형광, 시온안료 등이 있다.

(4) 도막 형성 조요소

도막 형성 요소인 건성유, 천연수지, 합성수지 등을 도장하기 적합하도록 유동상태로 용해, 희석하는 물질이며, 도막으로는 되지 않으나 도막이 형성될 때 도막의 형성을 돕기 위하여 첨가되는 휘발성 물질을 말한다. 각종 유기용제 및 물이 사용된다.

(5) 전색제(vehicle)

도료가 액체 상태로 있을 때, 안료를 분산 현탁시키고 있는 매질 부분을 전색제라고 한다. 전색제는 액상이며, 안료를 결합하여 도막을 굳히는 성분과 이것을 용해, 희석하는 성분으로 이루어져 있다. 안료를 결합하는 성분을 별도로 결합제(binder)라고 한다. 즉 전색제는 도료 중 안료 이외의 성분이라고 할 수 있으며 油, 수지, 건조제, 니트로셀룰로스, 가스

제, 용제, 희석제, 기타로 이루어져 있다.

이와같은 성분 측면에서 보아서, 전색제의 성분을 불휘발성 전색제(non-volatile vehicle, vehicle solid)와 휘발성 전색제(volatile, vehicle)로 분류하여 부르기도 한다. 이 경우, 전자에는 유, 수지, 가스제, 건조제 등의 첨가제 중 불휘발성분 등이 포함되고, 후자에는 용제, 희석제나 증발성 첨가제 등이 포함된다.

전색제라고 하는 단어는 도료에 있어서는 유동 상태인 때만으로 사용하나, 고체로 된 도막에 대해서는 사용하지 않는다.

도료의 구성에 따른 주요 원료들은 다음 Table 1 과 같다.

2) 도료의 분류

도료의 분류법은 도장 방법, 건조 조건, 도막 성상 및 성능, 피도물 등에 따라 크게 Table 2와 같이 나눌 수 있다.

2. 도료공업에서 사용하는 유지

도료공업에서 현재 주로 사용하는 유지는 식물의 씨, 열매 또는 줄기로부터 얻어지는 식물유이며 어유도 소량 사용되고 있다. 이들은 건성유, 반건성유, 불건성유로 분류되고 있으며 건성유는 산소를 흡수하

Table 2. 도료의 분류

분 류 법	대표적인 종류의 명칭
도막형성요소에 의해	유성도료, 알키드수지도료, 염화비닐수지도료, 에폭시수지도료, 아크릴수지도료, 우레탄수지도료 등
도료상태에 의해	조합paint, 분체도료, Emulsion도료, 다채도료 등
도료성상에 의해	투명도료, 무광도료, 유색paint, 흑에나멜 등
도막 성능에 의해	내산도료, 내알카리도료, 방화도료, 방부도료, 방청도료 등
도장 방법에 의해	붓도장용 도료, 스프레이도장용 도료, 정전도장용 도료, 전착도료 등
피도물에 의해	콘크리트용 도료, 경합금용 도료, 플라스틱용 도료, 목공용 도료 등
도장장소에 의해	내부용 도료, 외부용 도료, 바닥용 도료, 천정용 도료 등
도장공정에 의해	하도용 도료, 중도용 도료, 상도용 도료
건조온도에 의해	자연건조형 도료, 저온가열경화형 도료, 가열건조형 도료 등
건조시간에 의해	속건성 도료, 자체반응성 도료 등
도료 유통과정에 의해	공업용 도료, 상업용 도료, 일반용 도료 등

여 결합하거나 중합 등에 의해 도막화 된다. 반건유는 상온에서 만족스럽게 도막화 되지는 않으나 자연건조형 알키드수지 도료나 가열건조형 도료에 사용된다. 불건성유는 자연건조나 가열건조로 도막을 형성하지 않으나 질화면 락카나 비산화형 알키드 수지 도료에서 가소제로서 사용된다. 이런 건조현상은 기름의 성분과 구조에 관계가 된다. 식물유와 어유는 장쇄지방산의 triglyceride로 구성되어 있으며 소량의 phosphatides, carbohydrates, 기타 불순물이 섞여 있다. Triglyceride의 화학구조는 Fig. 1과 같다.

그러나 triglyceride의 실구조는 Fig. 2와 같이 비평면상이며 triglyceride의 지방산 chain의 불포화도와 형태에 따라 건성, 반건성, 불건성의 성질을 갖게 된다.

식물유를 구성하고 있는 주요 지방산의 명칭과 구조는 Table 3과 같으며 도료에 사용하고 있는 식물유의 성분은 Table 4와 같다.

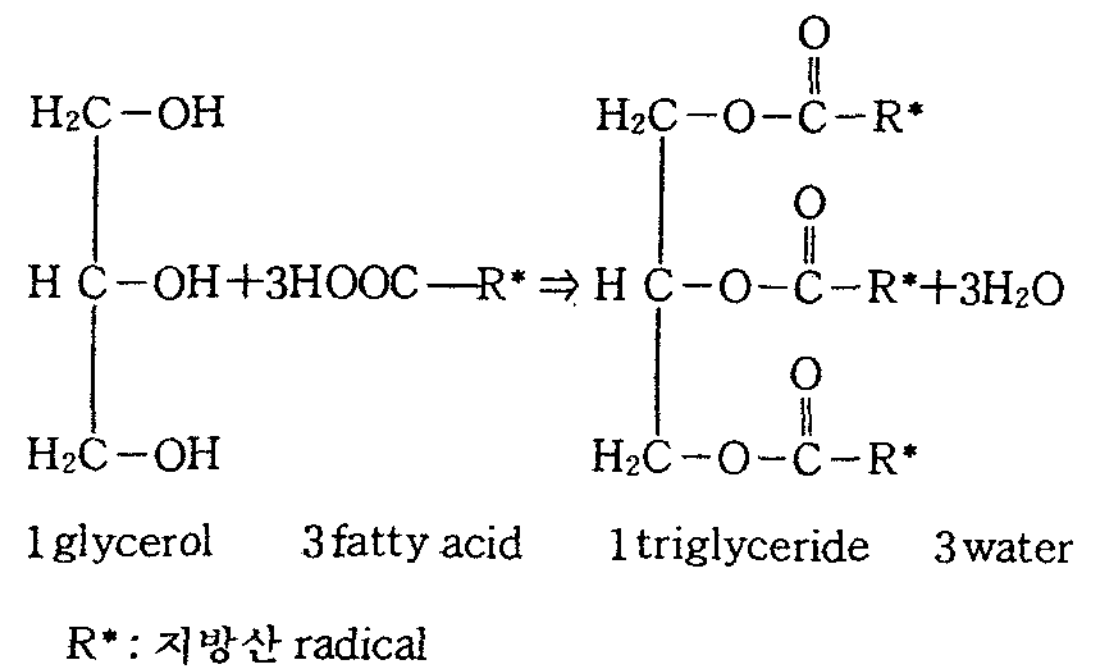


Fig. 1. Triglyceride의 화학적 구조

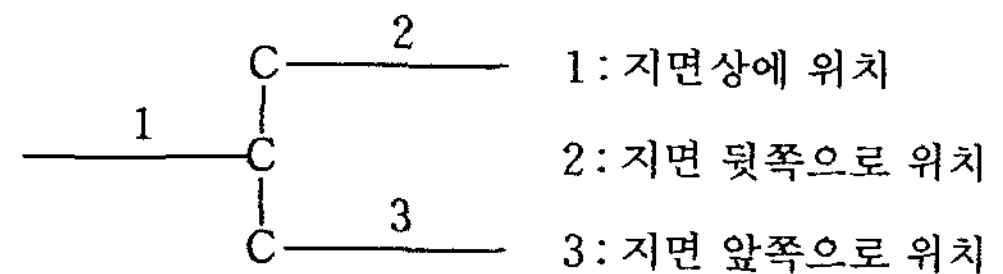


Fig. 2. Triglyceride의 실구조

Table 3. 주요 지방산의 명칭과 구조

명 칭	구 조 식	
caprylic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$
capric	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$
포 lauric	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$
myristic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$
palmitic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$
화 stearic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$
arachidic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$
behenic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$
oleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$
linoleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$
불 linolenic	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$
eleostearic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$
포 licanic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_3$
화 ricinoleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$
erunic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$

Table 4. 도료공업에서 사용되고 있는 식물유

Fatty acids	Unsaturation	Coconut oil	Castor oil	Grape seed oil	Linseed oil	Oiticica oil	Palm oil	Palm kernel oil	Safflower oil	Sunflower oil	Soya bean oil	Tung oil	Tall oil*	Dehydrated Castor oil*
8 Caprylic $C_8H_{16}O_2$								3						
10 Capric $C_{10}H_{20}O_2$		6				Contains 4% hydroxy acids	4	4						
12 Lauric $C_{12}H_{22}O_2$		44					51	51						
14 Myristic $C_{14}H_{28}O_2$		18					17	17						
16 Palmitic $C_{16}H_{32}O_2$		11	2	9	6	7	48	8	8	11	11	4	5	
18 Stearic $C_{18}H_{36}O_2$		6	1	4	4	5	4	3	3	6	4	1	2	
Oleic $C_{18}H_{34}O_2$	(-2H)	7	7	20	22	6	38	13	13	29	25	8	48	9
Ricinoleic $C_{18}H_{34}O_2$	(-2H)		87											8
Linoleic $C_{18}H_{32}O_2$	(-4H)	2	3	67	16		9	2	75	52	51	4	45	83
Linolenic $C_{18}H_{30}O_2$	(-6H)				52				1	2	9	3		
Eleostearic $C_{18}H_{28}O_2$	(-6H)					78						80		
Licanic $C_{18}H_{26}O_2$	(-6H)													
Approximate analytic constants iodine value		7.5~10.5	81~91	130~140	155~205	140~160	44~54	14~23	140~150	125~136	120~141	160~175	130~138	145~155
Saponification value		250~264	176~187	185~195	188~196	186~193	195~205	245~255	188~194	188~194	185~195	189~195	192~194	200~204
Melting point °C		23~26					27~50	24~26						
Titre °C		20~24		~17	19~21	42~47	40~47	20~28	15~18	16~20	20~21	36~37		
Uses		Short oil non-drying Alkyd resins Epoxy resins	Plasticiser in ink systems Plasticising alkyds	Alkyd resins	Oleo-resinous varnish Long oil alkyd	Oleo-resin varnish Alkyd resins	Short oil non-drying Alkyd resins	Short oil non-drying Alkyd resins	Alkyd resins	Alkyd resins	Alkyd resins	Oleo-resinous varnish Alkyd resins	Alkyd resins	Alkyd resins

* Typical tall oil fatty acid(2% rosin) and dehydrated castor oil shown for completeness

Table 3, 4에서와 같이 포화지방산은 8개의 탄소수를 갖고 있는 caprylic acid에서 22개의 탄소수를 갖는 behenic acid가 있으며 불포화 지방산은 2중결합이 1~3개가 포함되어 있다. 아마인유에서는 주로 oleic, linoleic, linolenic acid로 구성되어 있으며 2중결합이 각각 1,2,3, 개씩을 갖고 있는 건성유이며, soya bean oil은 oleic, linoleic acid로 구성되어 있는 반건성유이다. Tung oil은 eleostearic acid, oiticica oil은 licanic acid로 구성되어 있으며 공액 2중결합을 갖고 있는 것을 알 수 있다. 이와같이 불포화도의 형태는 건조시간이나 기름의 중합에 크게 영향을 미치고 또한 castor oil의 ricinoleic acid는 12번째 탄소에 수산기를 포함하고 있으며 이것을 dehydration시켜 불건성유를 건성유로 바꾸기도 한다.

Ⅲ. 현 도료공업에서의 유지의 이용

천연유지를 도료원료로 사용하는 경우 비교적 양호한 성능을 갖고 있으나 건조가 늦고 도막이 약한 단점이 있다. 그래서 유지의 건조 속도를 증가시키고 물성을 증진시키기 위해 유지를 가공시키는 방법이 발달하게 되었다. 즉, 불포화 결합의 수와 위치를 변경시키는 방법(탈수 피마자유, 이성화유 등), 분자량과 관능도를 높이는 방법(중합유, 알키드화유, 우레탄화유 등), 반응성 모노마나 수지를 반응시키는 방법(말레인화유, 비닐화유, 유바니쉬 등) 등 다양한 방법이 발달되었으며 현재 도료전색제로 사용되는 것 중 중요한 것은 다음과 같다.

1. 탈수 피마자유

탈수 피마자유는 피마자유를 산성촉매(예: sulphuric acid 또는 무수프탈산) 존재하에서 불활성 gas를 강하게 주입하거나 감압상태에서 250~270℃로 가열하여 제조한다. 이 경우 피마자유의 약 87%를 차지하는 ricinoleic acid가 탈수되고 공액의 9:11 isomer와 비공액의 9:12 isomer가 된다(Fig. 3 참조). 탈수 피마자유의 약 25~39%가 공액 2중결합을 함유하고 있어서 건조성을 좋게 하고 황변성을 적게 하므로 도료의 원료로서 많이 사용되고 있다.

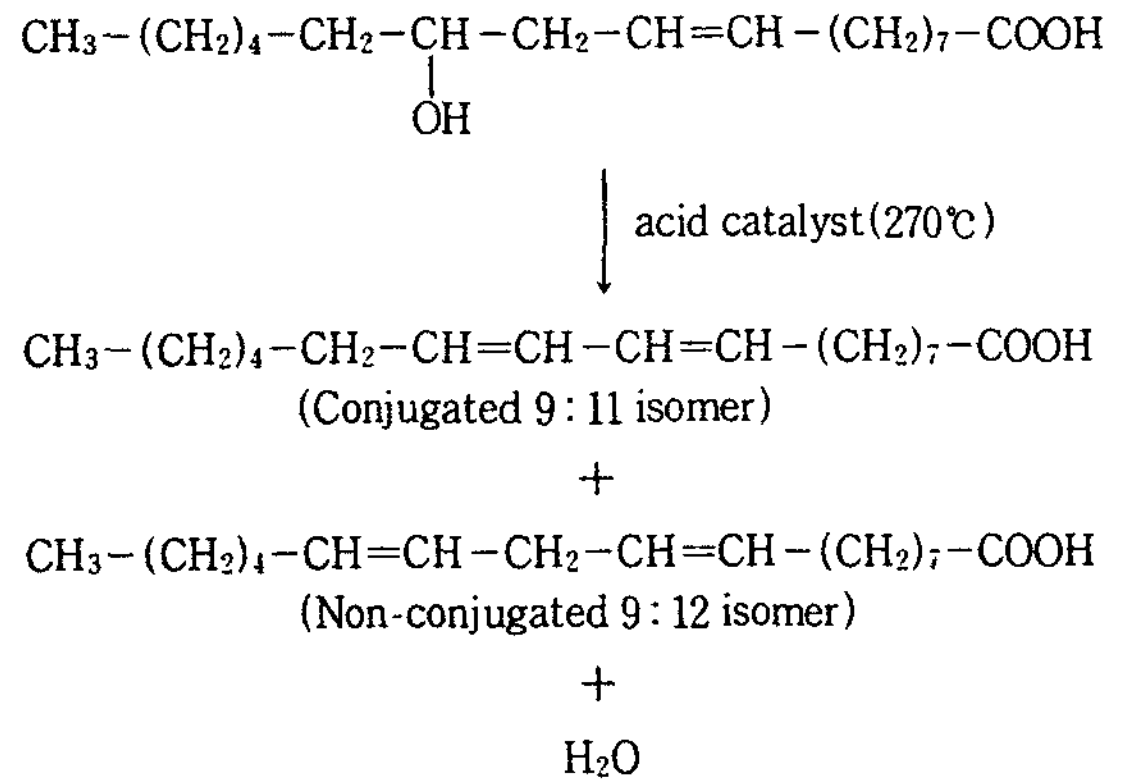


Fig. 3.

2. 보일유

보일유는 아마인유에 건조속도를 빠르게 하기 위해 금속 지방산염 또는 금속산화물을 가해 260℃ 내외로 가열하여 제조한다. 황변성이 적은 대두유나 탈수 피마자유를 병용하기도 하며 유성 페인트나 바니쉬 원료로 사용된다.

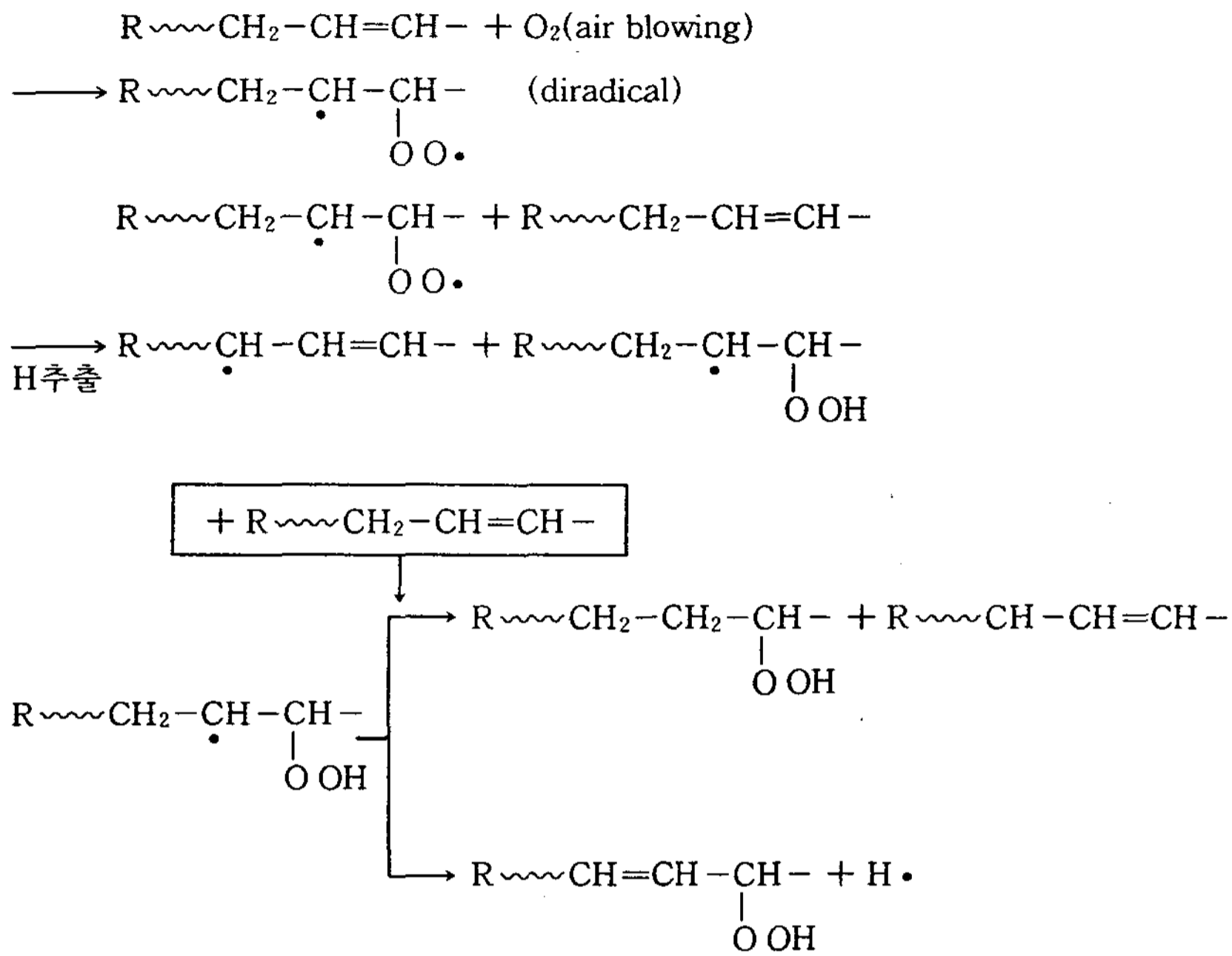
3. Heat bodied oil

기름을 요구되는 점도로 규정된 온도와 시간 동안 가열하여 제조한다. 가열온도는 보통 아마인유는 300℃ 내외, 대두유는 315℃ 내외이며 bodying의 속도는 oil의 불포화도나 형태에 따라 다르고 가열온도의 증가에 따라 중합속도는 빨라진다. 그러나 oil의 인화점이 320℃ 정도이므로 화기의 주의를 요한다.

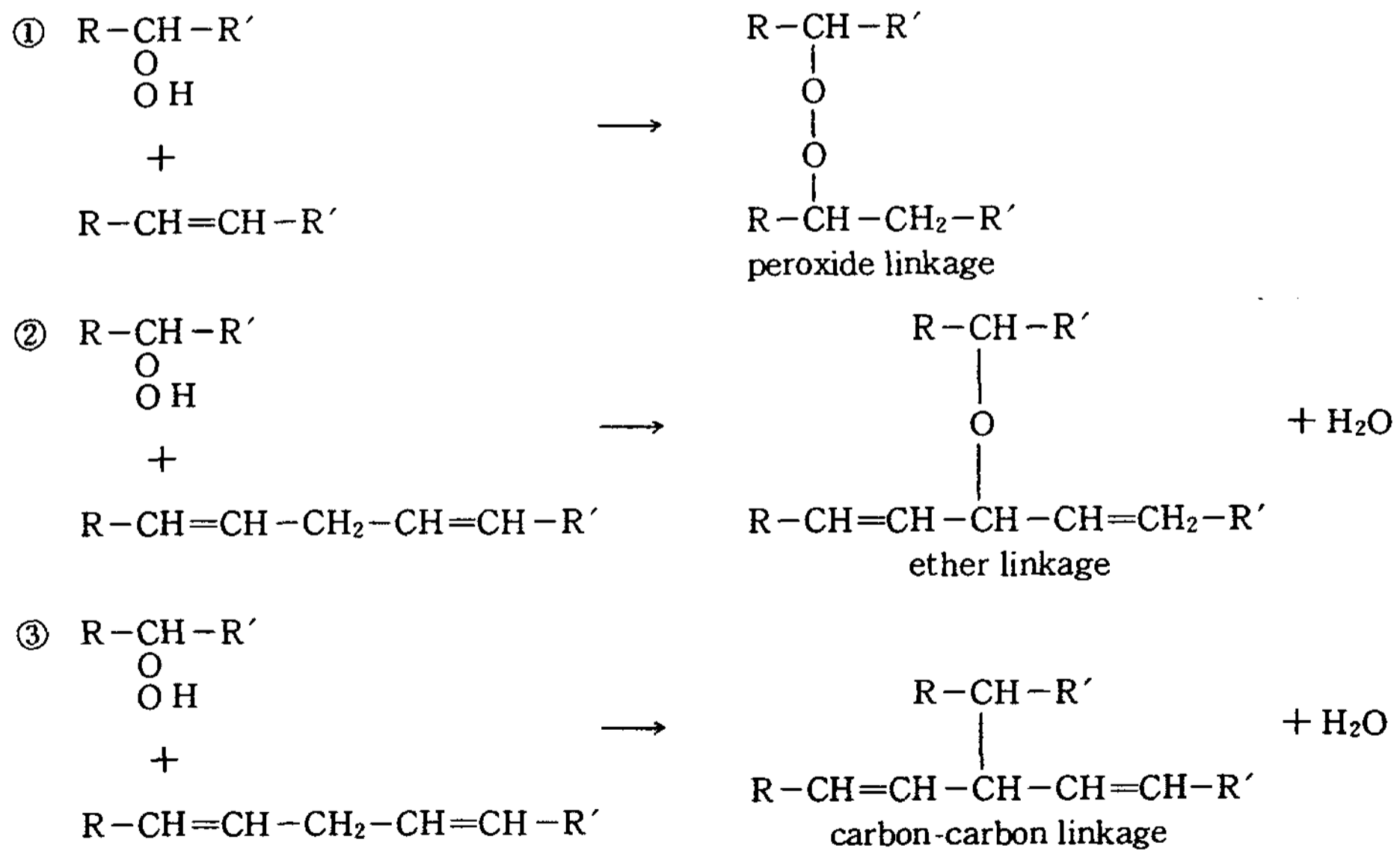
4. Blown oil

Blown oil은 공기를 불어 넣으면서 70~120℃의 온도로 가열하여 제조하며 oil의 빠른 산화에 의해 점도가 상승한다. Heat bodied시키는 것보다 더 높은 점도의 oil를 싸게 만들 수 있다. Heat bodied oil은 C-C결합이 주종인데 반해 blown oil은 C-O-C결합이 많다. 반응 mechanism은 다음과 같다.

반응 Mechanism

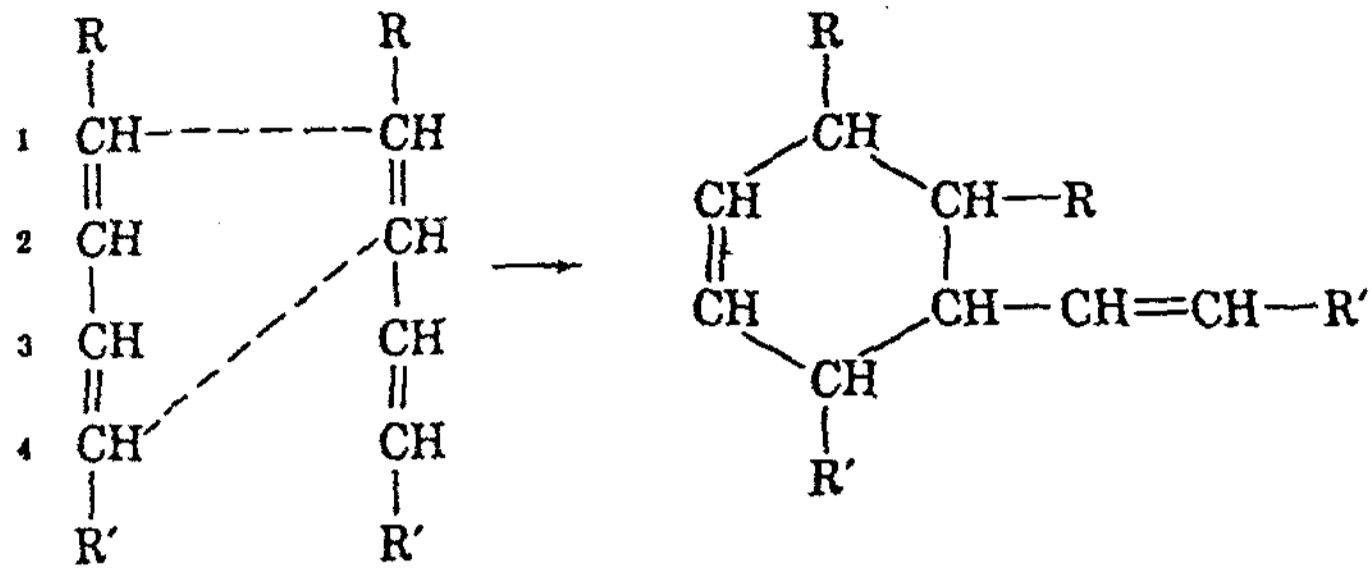


Hydroperoxide 분해에 의한 oil간 가교결합

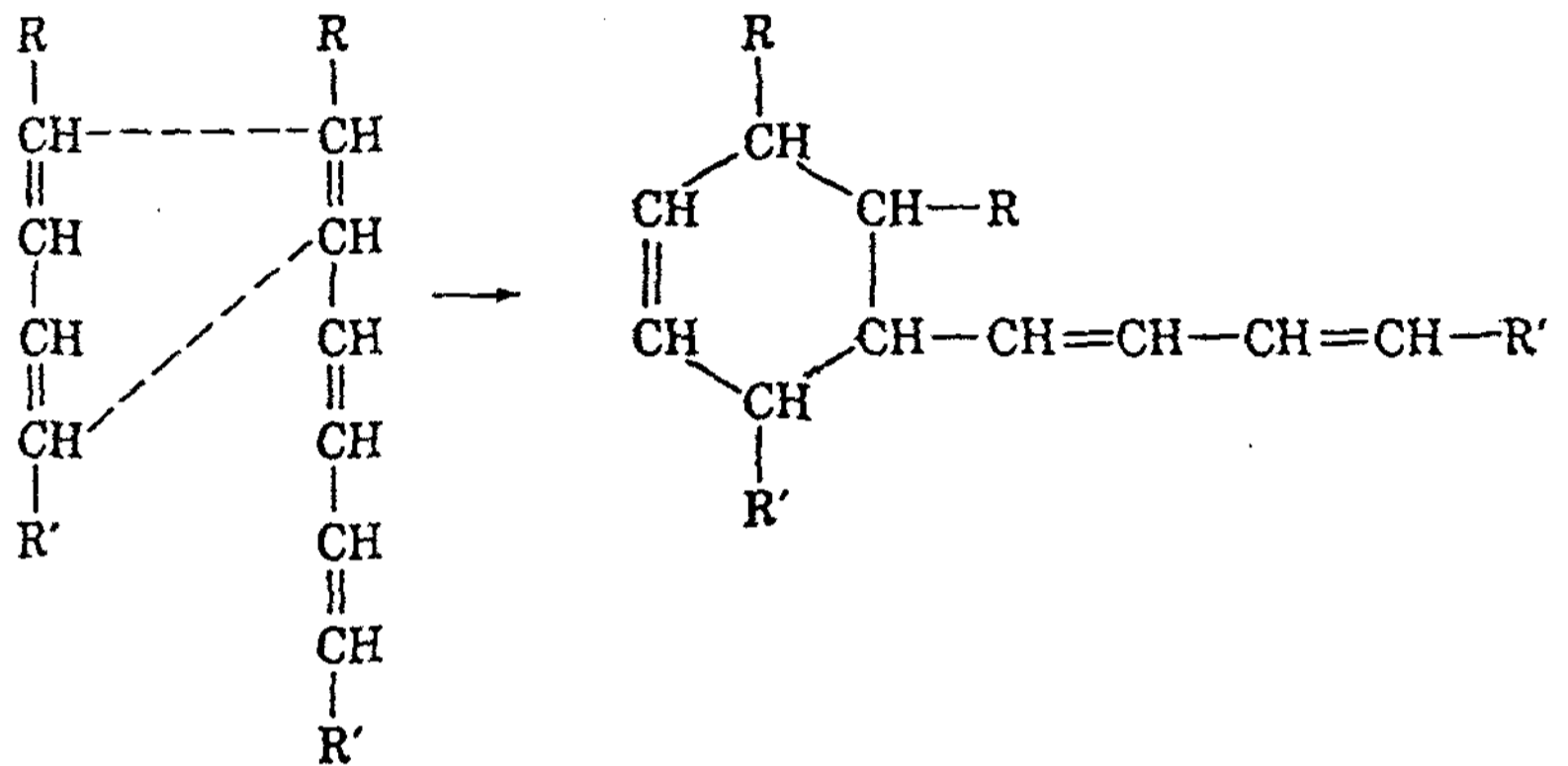


1) 공액 2중결합 간의 반응

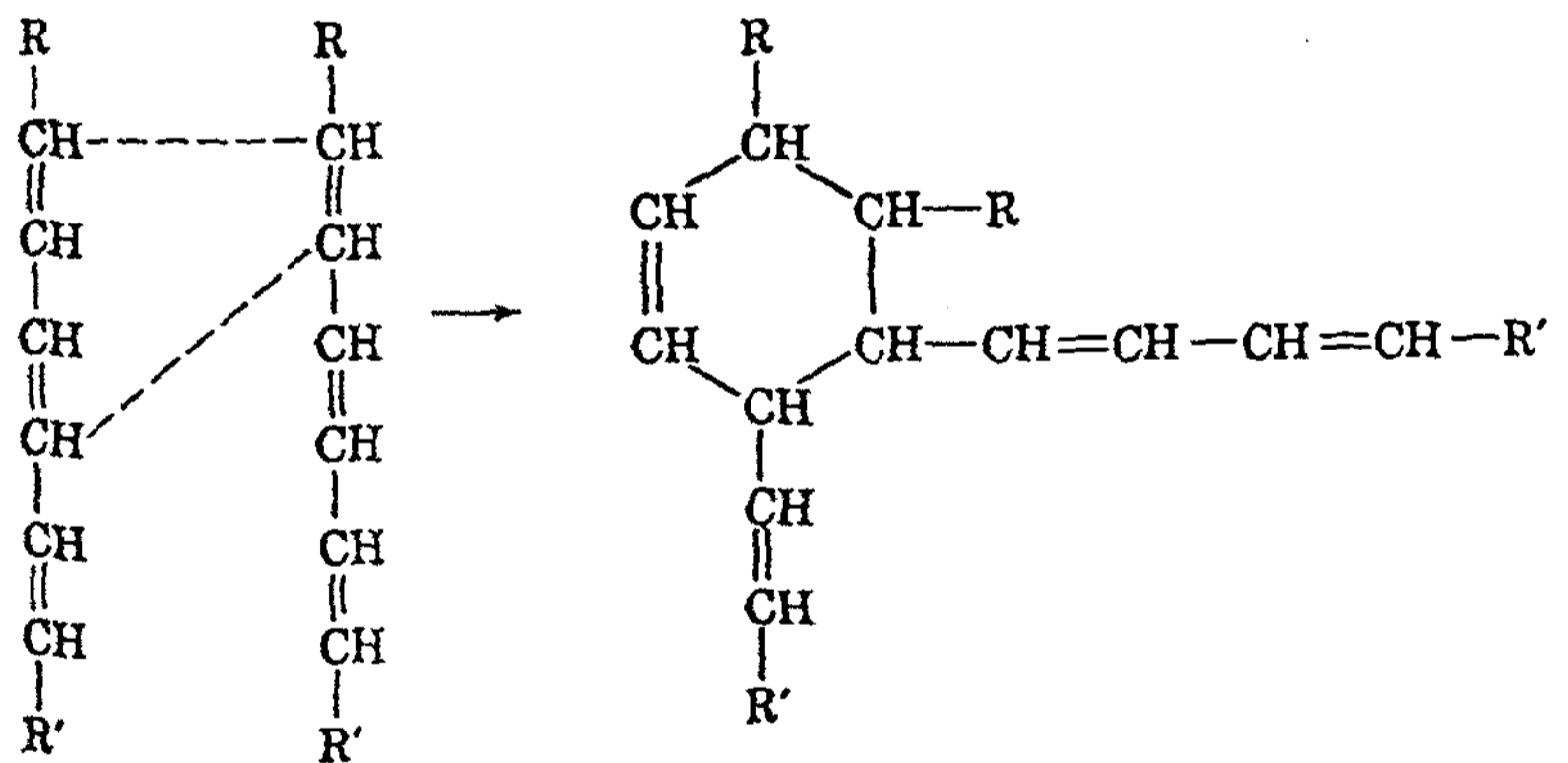
(a) Diene addition



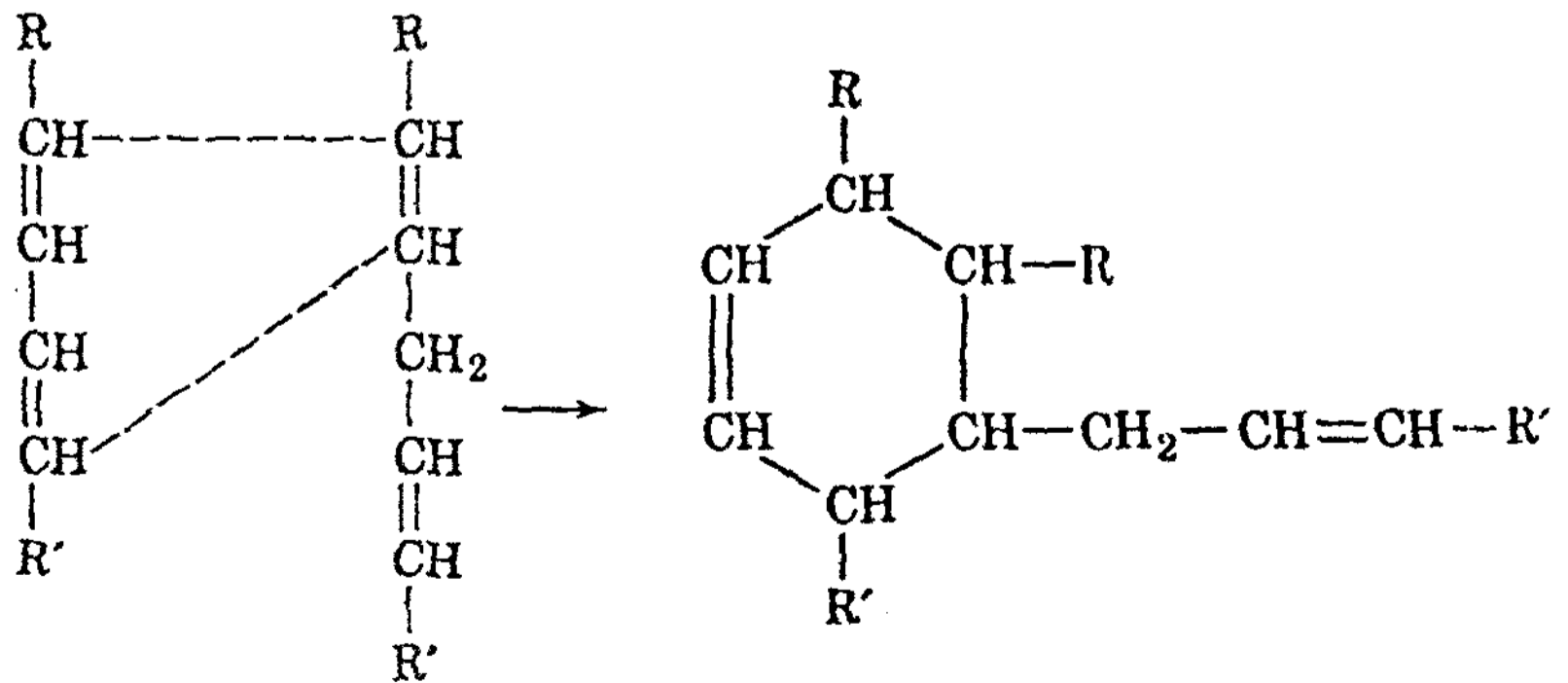
(b) Diene-triene addition



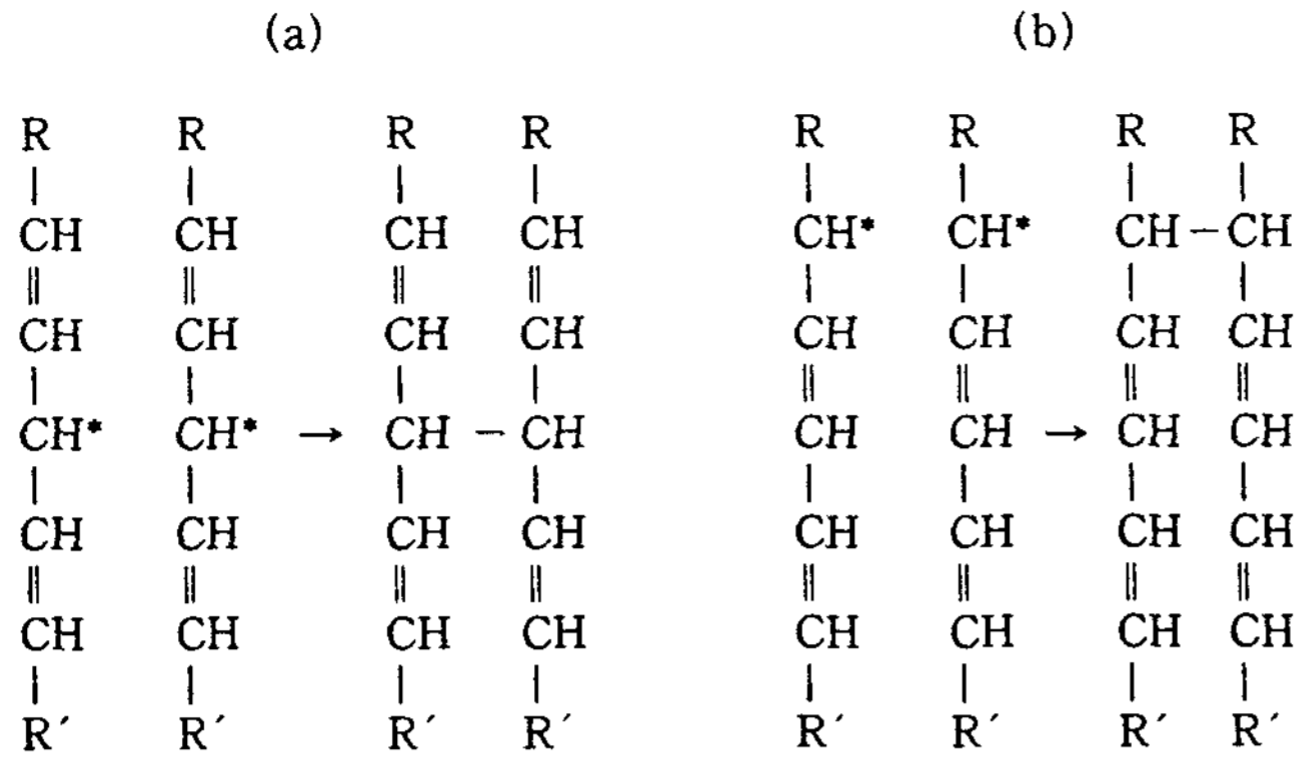
(c) Triene addition



2) 공액 2중결합과 비공액 2중결합 간의 반응



3) 비공액 2중결합 간의 직접반응과 공액 2중결합간의 직접반응

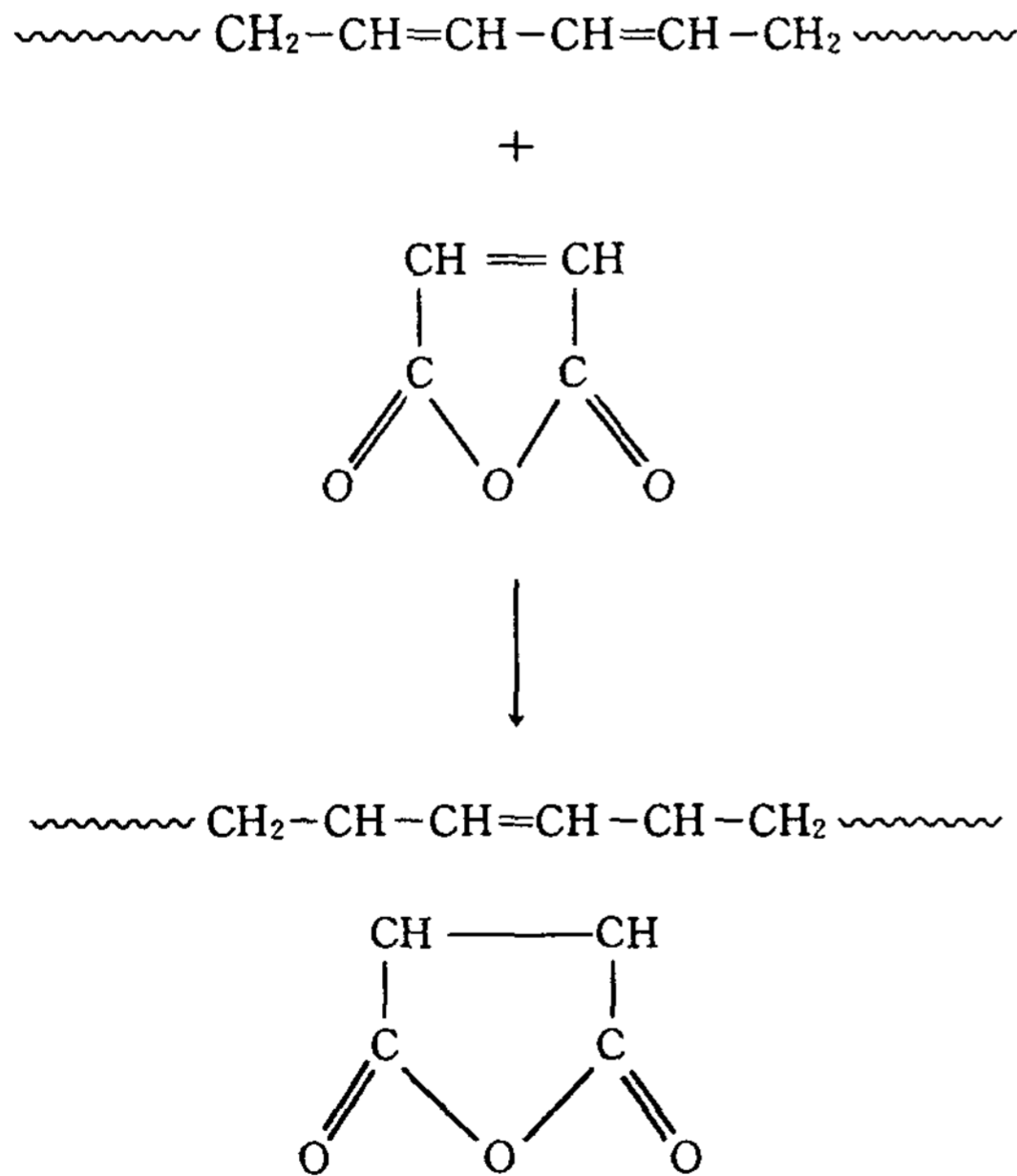


5. 말레인화 유

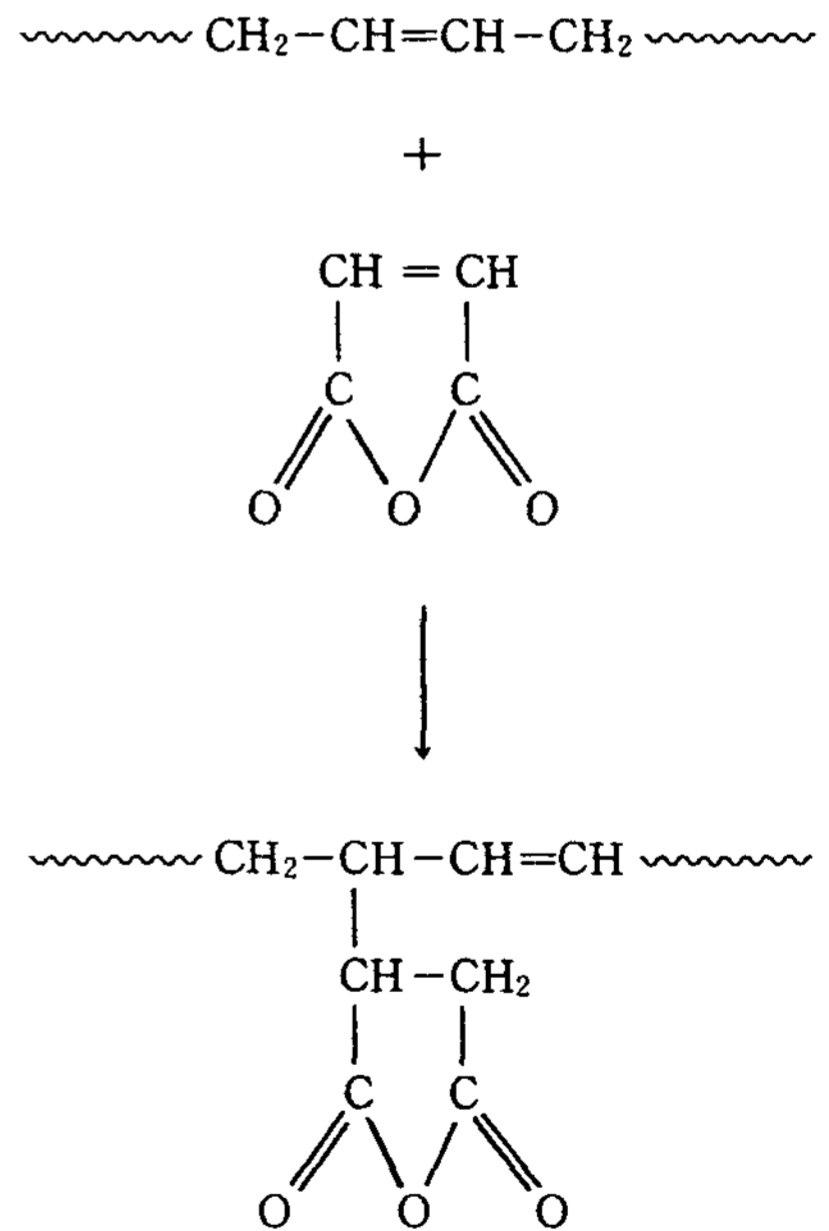
유지의 말레인화는 알키드수지의 수용화 및 수분 산화에 중요한 반응으로 공액 2중결합의 경우 무수 말레인산과 약 120°C에서 Deils - Alder 반응을 일으

키고, 비공액 2중결합의 경우 약 200°C에서 유지의 methylene(-CH₂-)group을 공격하여 알키드수지에 가지 chain을 형성하며 그 mechanism은 다음과 같다.

1) 공액 2중결합과 무수 말레인산의 반응



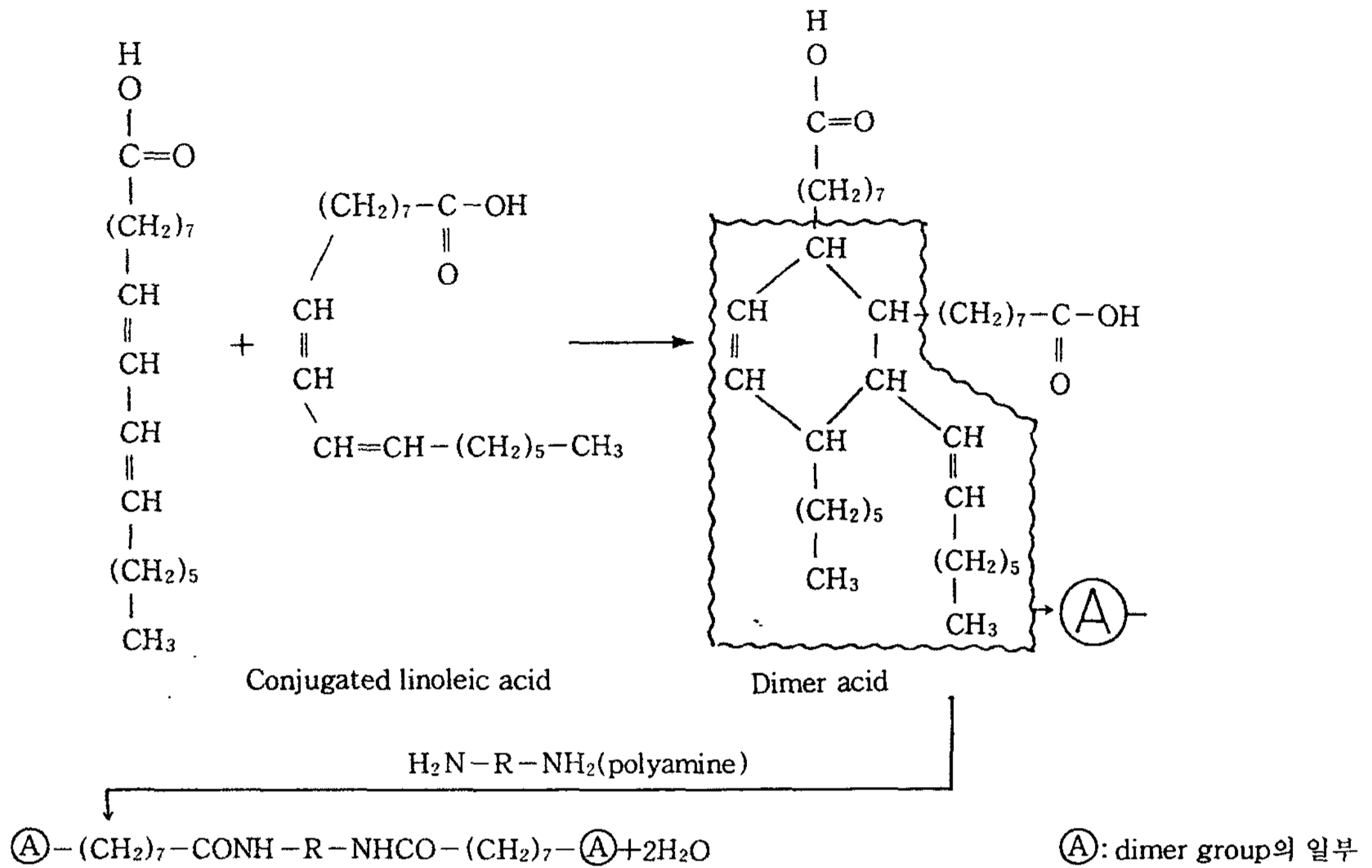
2) 비공액 2중결합과 무수 말레인산의 반응



6. 지방산의 2량화

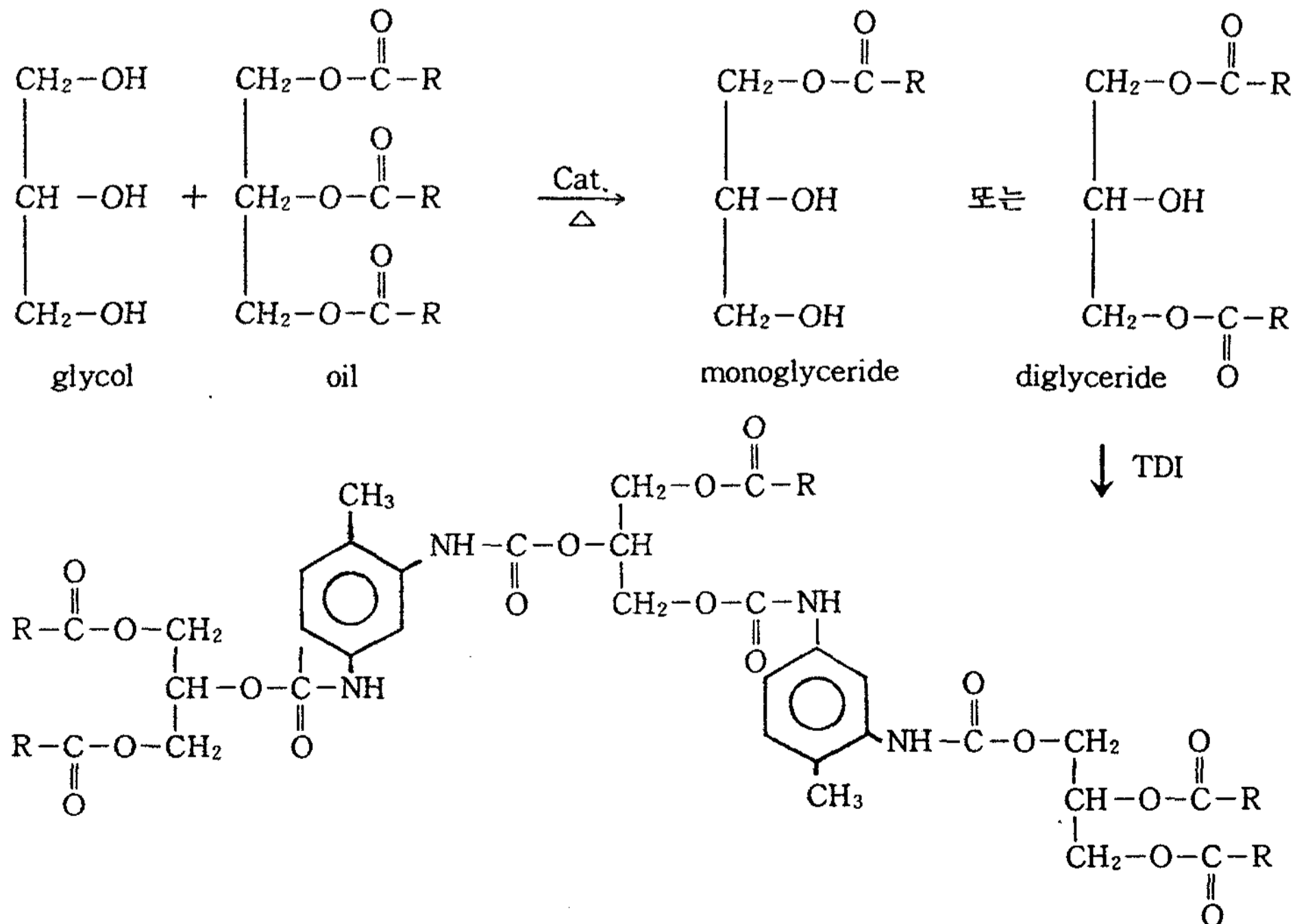
공액 2중결합을 갖고 있는 linoleic acid를 dimer acid화 시키고 이것을 polyamine과 중축합 반응시키

면 polyamide수지가 되는데 이것은 epoxy수지도료의 경화제로 사용된다. 그 mechanism은 다음과 같다.



7. 우레탄화 유
기름을 glycol과 반응시켜 mono 또는 diglyceride화

시키고 여기에 polyisocyanate를 첨가하여 우레탄 결합의 고분자량화 수지를 만드는 것으로 경화성, 내마모성, 내약품성이 좋아지나 황변하기 쉽다.



8. 지방산 변성 아크릴 수지

Glycidyl acrylate나 Glycidyl methacrylate를 일

부 성분으로 하고 있는 acrylic resin을 합성하고 여기에 불포화 지방산으로 ester화 한 것이며 속건성의 상온 경화형 도료에 사용된다.

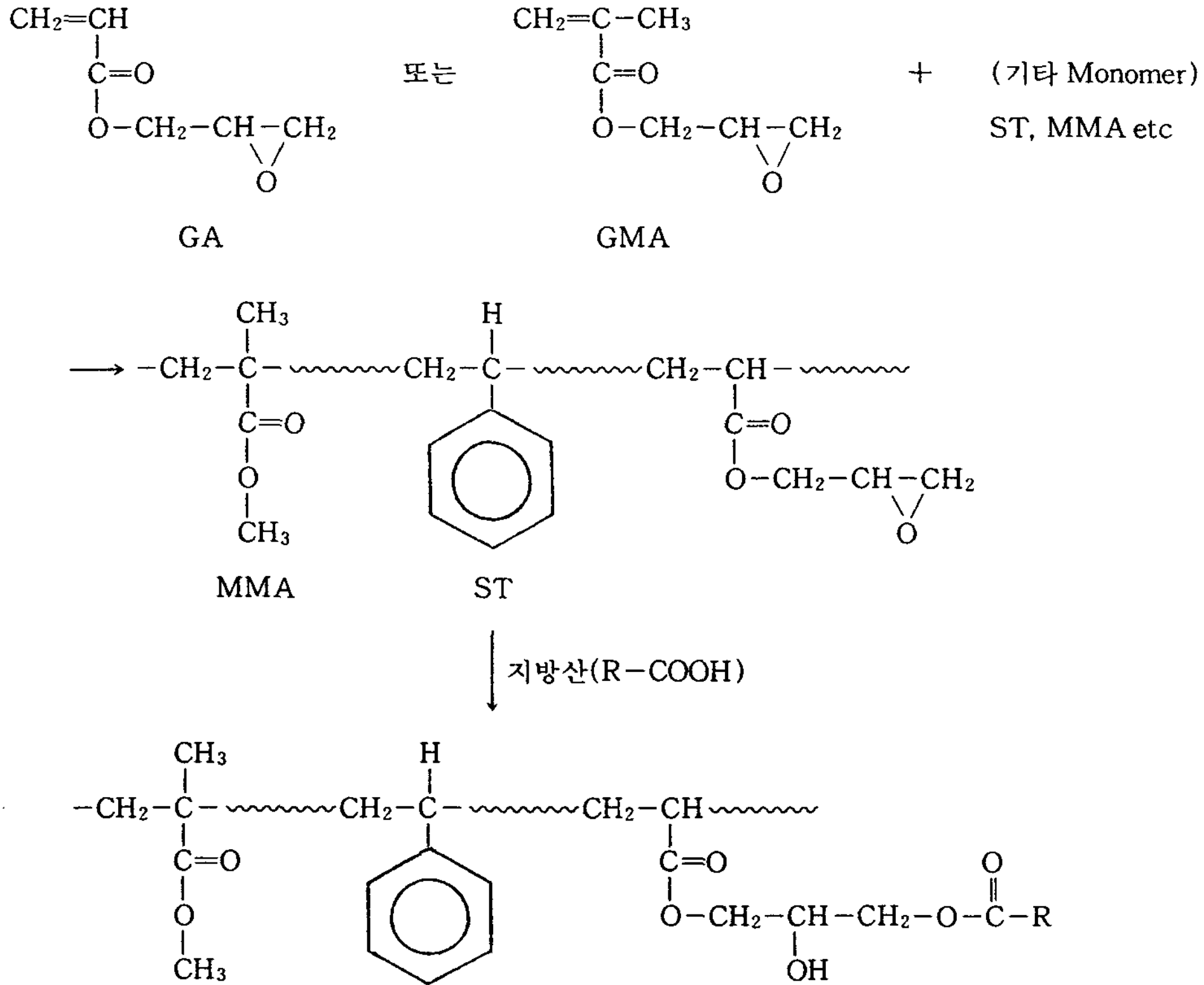


Table 5. 알키드수지에 사용되는 주요유지의 성능 및 용도

유 지	장 점	단 점	용 도
오 동 나 무 유	속경화, 경도, 내약품성	축소, 피막	자연건조형, 축문도료
탈수피마자유	속경화, 경도, 보색성	축소, 가격	자연건조형, 가열경화형
아 마 인 유	속경화, 내구성	변색, 피막	자연건조형
사플어위유	보색성, 내후성	가격	자연건조형
대 두 유	염가	상온경화 느낌	자연건조형, 가열경화형
톨유지방산	염가, 내식성	상온경화 느낌	자연건조형, 가열경화형
쌀겨지방산	염가, 보색성		가열경화형, 락카
피 마 자 유	부착성, 보색성, 상용성	저장안정성	가열경화형, 알키드폴리올
야 자 유	보색성양호, 내후성	가격, 부착성	가열경화형, 락카

9. 알키드 수지

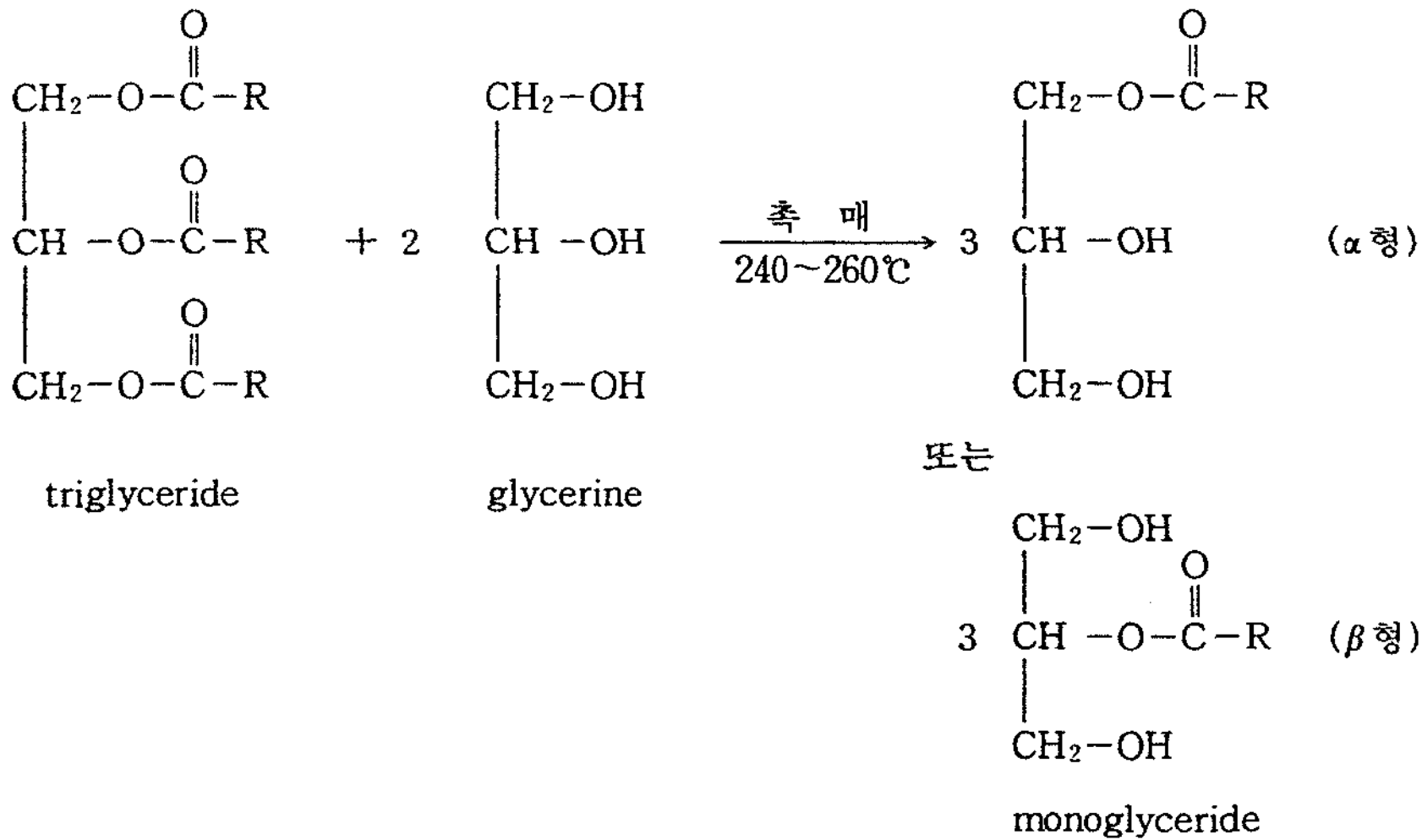
현재 유지를 이용한 도료용 원료로서 가장 많이 사용되는 것은 alkyd 수지이며 유변성 alkyd 수지를 말

한다. 도료에서 사용되는 alkyd 수지는 ethylene glycol, glycerine, pentaerythritol 등의 다가 알코올과 무수 프탈산, 무수 말레인산 등의 다염기산의

축합물에 기름이나 지방산으로 변성시켜 만든다. 건성유, 반건성유로 사용한 것은 자연 건조형도료, 불건성유를 사용한 것은 가소제나 가열 건조형 도료에 사용된다. 또한 alkyd 수지의 물성을 개량한 변성 alkyd 수지(rosin 변성, phenol 변성, monomer 변성, epoxy 변성 등)도 많이 이용된다. Alkyd 수지에 사용되는 유지의 성능 및 용도와 유지 함량(유장)에 따른 주용도는 다음 Table 5, 6과 같다.

1) 기름을 이용한 알키드 수지

기름, 다가 알코올을 촉매(PbO, Ca(OH)₂, LiOH, NaOH) 하에 240~260℃로 가열하면 ester 교환반응이 일어나 monoglyceride가 생성된다. 여기에 다염기산을 추가하고 200~230℃에서 ester 반응을 시키는 방법이다.



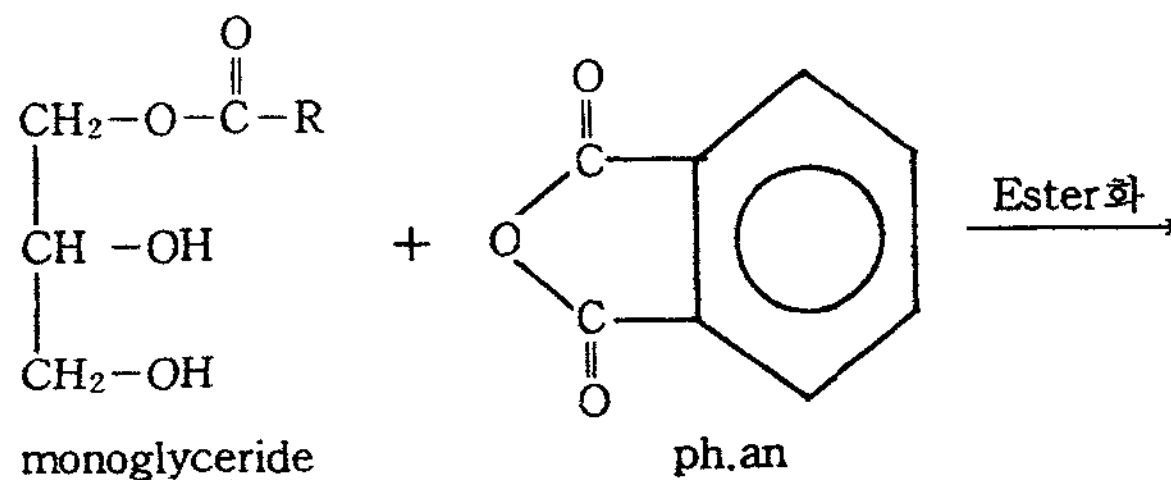
위의 반응은 1급 알코올과 반응한 α형이 90% 이상이고 2급 알코올과 반응하는 β형이 10% 미만이다. 더욱이 α 및 β형의 monoglyceride만 형성되는 것은 아니고 diglyceride, 미반응 triglyceride, 미반응 glycerine이 함께 존재한다. 즉, 이 비율은 반응온도,

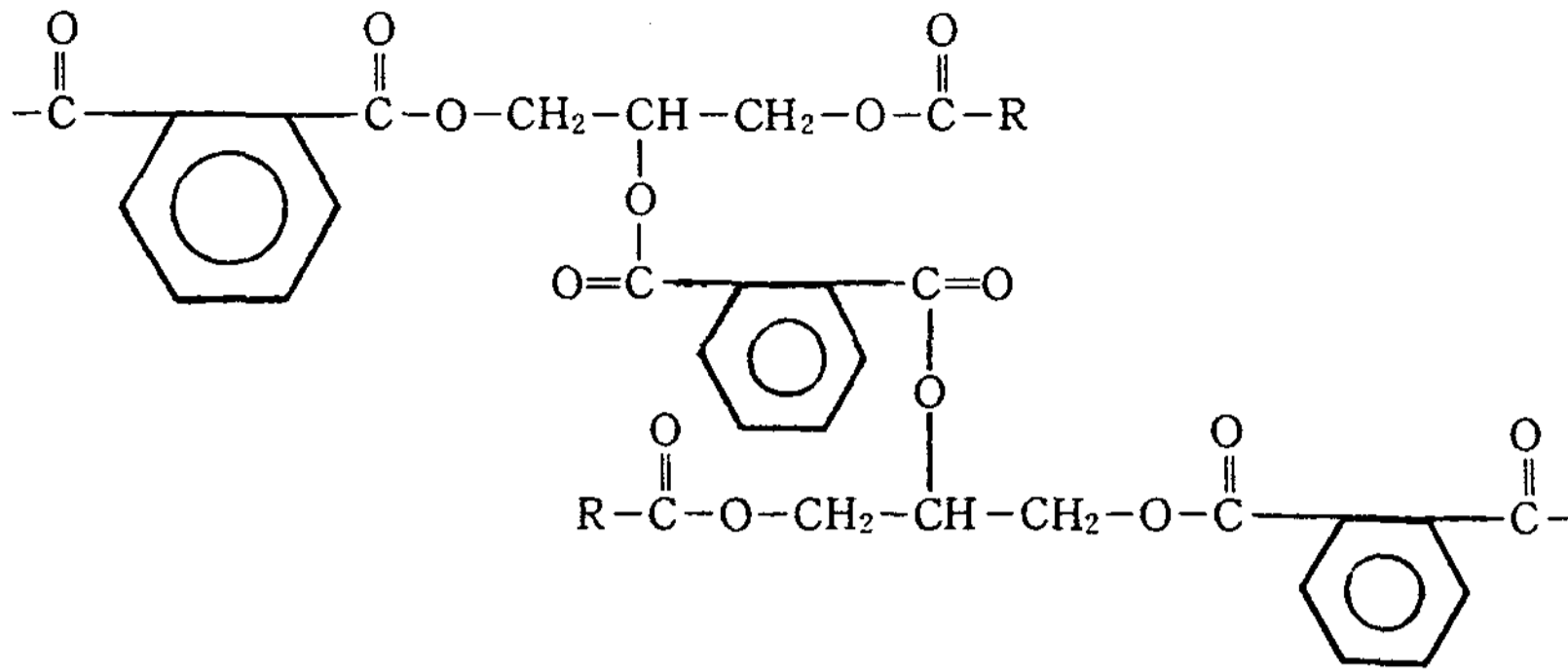
Table 6. 유장과 주장도

분류	유장(%)	주용도
Oil free alkyd	0	PCM, 자동차중도
초단유성알키드	0~25	Amino수지, 락카 및 산경화용
단유성알키드	25~45	자동차, 가전용
중유성알키드	45~58	차량, 기계
장유성알키드	58~70	상온경화도료, 건축, 교량, 철골, 선박
초장유성알키드	>70	건축, 철골

※ alkyd수지 원료 중 기름이나 지방산이 사용되는 량에 따라 단유성, 중유성, 장유성으로 분리하여 이를 유장이라고 한다.

촉매, 원부재료 배합비에 따라 다르나 monoglyceride가 35% 이상이면 3배 이상의 메탄올과 가용되며 (이것을 alcoholysis라고 말한다) 다염기산을 가하여 반응시키면 투명한 alkyd 수지를 얻을 수 있다.



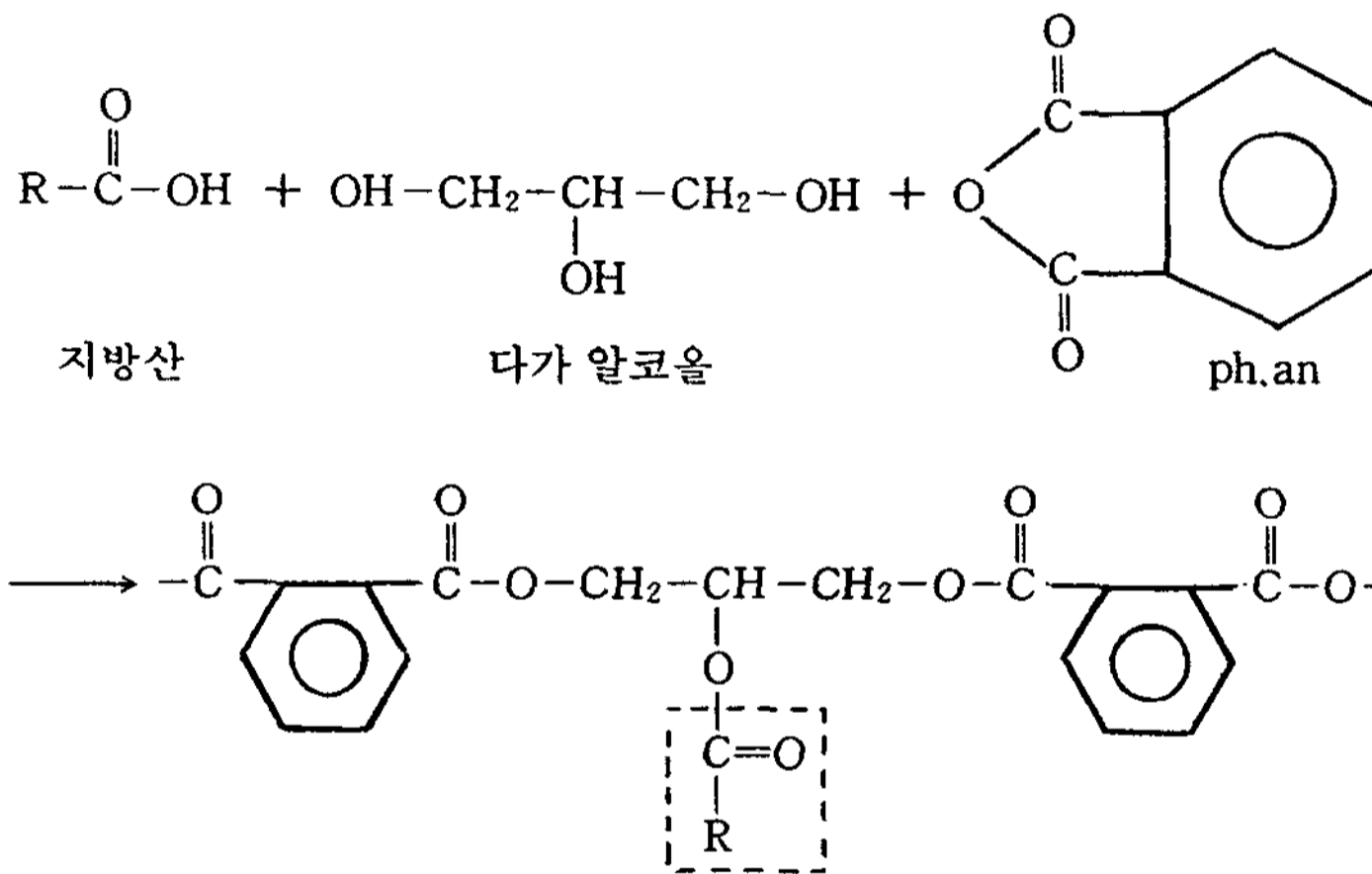


2) 지방산을 이용한 알키드 수지

관능기수가 2~4형(Ph.An : 2, glycerine : 3, pentaerythritol : 4) 수지에 지방산의 1관능성 화합물을

넣어 중합도를 조절한다.

즉, 지방산, 다가 알코올, 다염기산을 넣고 200~230℃로 반응(ester반응)시키는 방법이다.



Ph.An은 지방산보다 glycol과의 ester화 속도가 빨라 glycol의 1급 알코올기와 반응하므로 지방산은 glycol의 2급 알코올기와 ester화 한다(Table 7).

기름을 사용한 alkyd 수지와 지방산을 사용한 alkyd 수지의 비교는 다음 Table 8과 같다.

Alkyd 수지의 성질은 주로 사용 유지의 불포화도와 유장에 따라 좌우되며 그 물성은 다음 Fig. 4와 같다.

10. 변성 알키드 수지

순수 알키드 수지를 다른 수지와 화학적 반응을 시킴으로서 도막의 성능을 개량, 특수한 목적으로 사용되기도 한다. 변성용 수지의 종류와 양에 따라 물

Table 7. -COOH와 -OH의 반응속도

반응 속도 순	-COOH group		-OH group	
	Ph.An	지방산	Glycerol	
	First	Second	1급-OH	2급-OH
1	○	○	○	○
2	○	○	○	○
3		○	○	○
4			○	○
5			○	○
6		○	○	○

Table 8. 유변성과 지방산변성 Alkyd 수지의 비교표

	유 변 성	지 방 산 변 성
반응시간	길다.	짧다.
수지색상	지방산 변성보다 나쁘다.	좋다.
반응안정성	조금 높은 A.V에서 bodying. gel	좋다.
도막특성	유연성, soft하다.	hard하다.
지방족용제와 용해력	좋다.	유변성보다 나쁘다.
원료가격	싸다.	유변성보다 비싸다.
원료저장성	좋다.	Heating 장치가 필요하다.

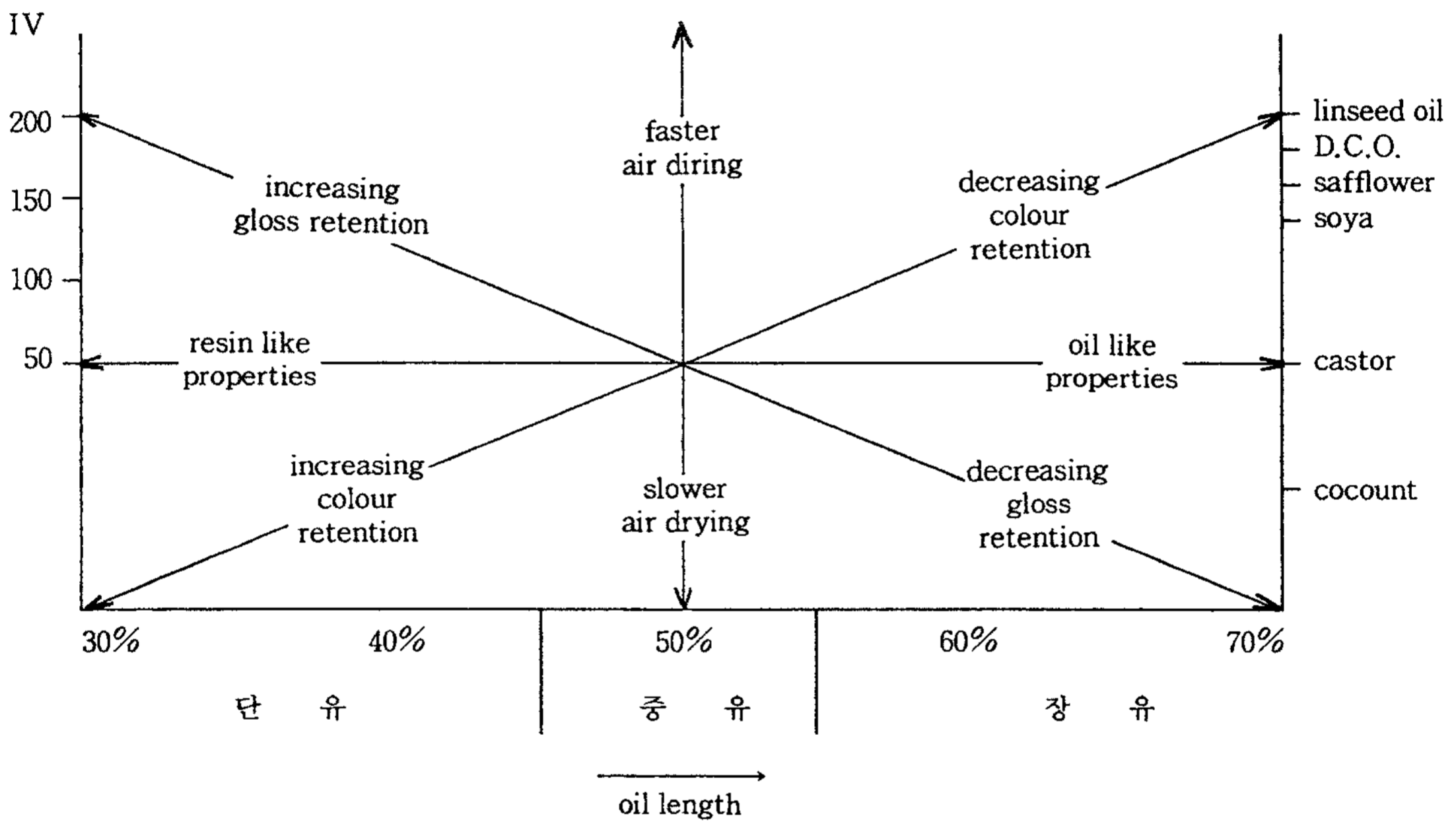


Fig. 4. 유장과 불포화도에 따른 ALKYD의 물성

Table 9. 변성알키드 수지의 용도와 특징

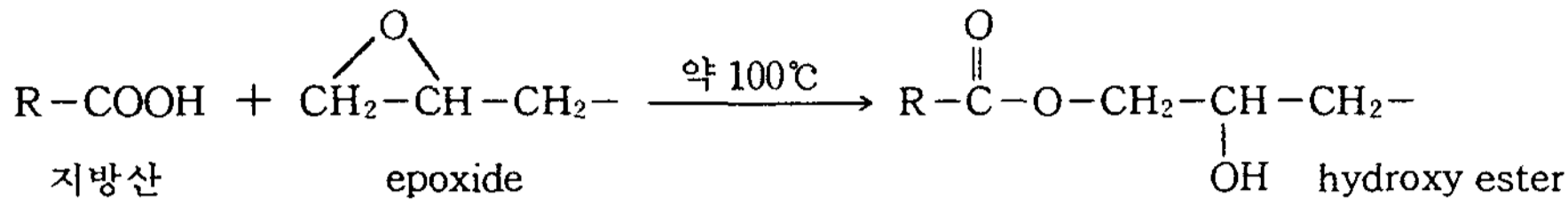
변성알키드	변성주원료	주 용 도	경화성	경도	휨성	부착성	광택	내후성
에폭시변성알키드	비스페놀 A형 에폭시수지	하도 도료	△	○	◎	◎	○	△
페놀변성알키드	알킬페놀수지	하도 도료	○	◎	△	○	○	△
로진변성알키드	로진	하도 도료	○	◎	△	○	○	△
우레탄변성알키드	톨루엔디아소시아네이트	기계, 도료, 건축	◎	○	○	○	△	△
비닐변성알키드	스티렌, (메타)알크릴산, 에스테르	합마톤, 기계	◎	◎	△	△	◎	○
실리콘변성알키드	CH ₃ O-, HO- 관능실리 콘수지	고내후성 도료, 내열 도료	△	○	○	○	○	◎

성이 달라지며 그 종류도 다양하나 변성 알키드 수지의 용도와 특징을 다음 Table 9와 같다.

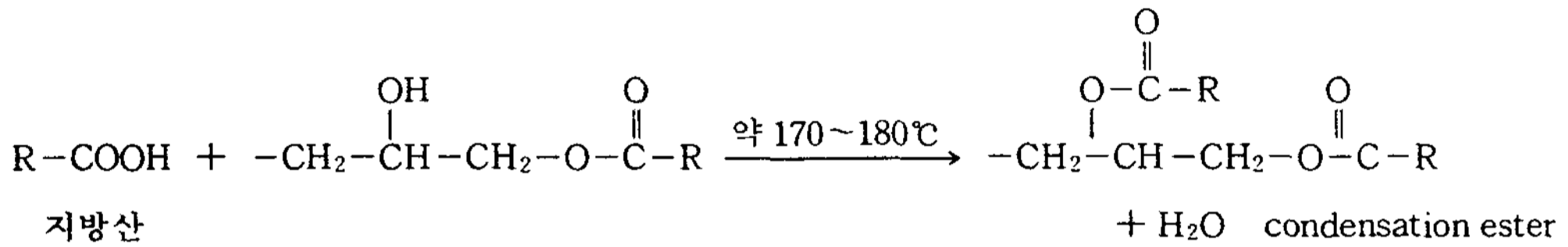
1) Epoxy 변성 알키드

Epoxy 수지의 epoxide기와 carboxylic acid기나 hydroxy기를 갖고 있는 유지와 ester 및 ether 반응을 한다.

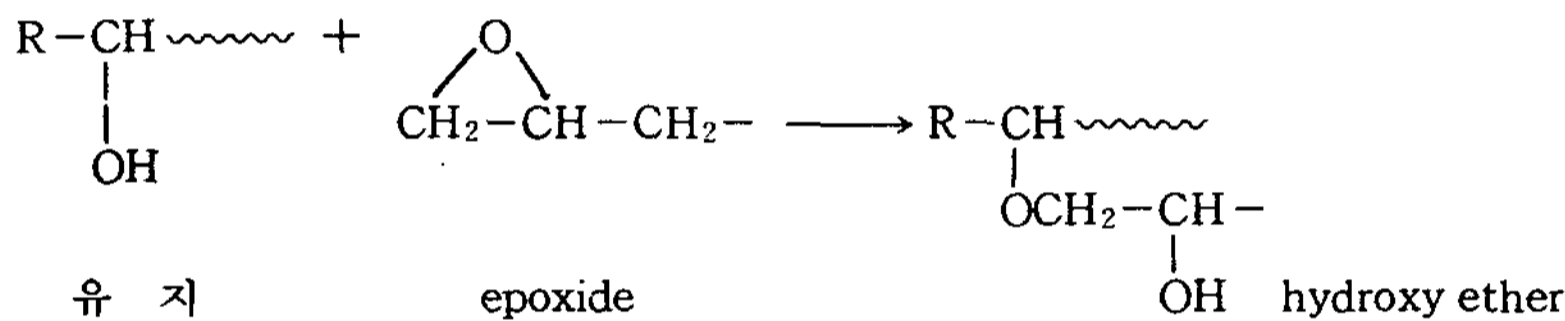
(1) Epoxide group과의 반응



(2) -OH group과의 반응



(3) 유지의 -OH와 epoxide group과의 반응

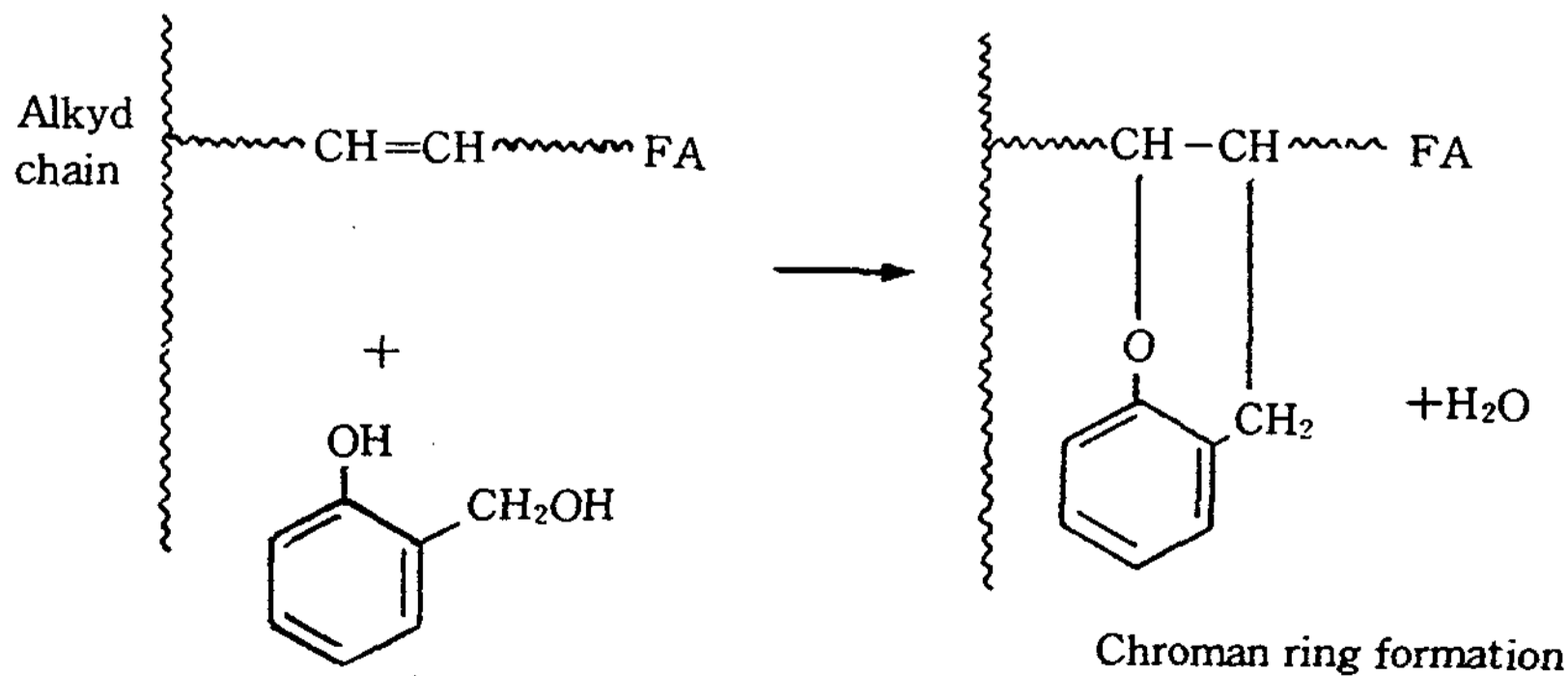


도료용 전색제로 발달된 epoxy 변성 알키드는 alkyd 수지와 비교하여 속건,翹성, 부착성, 내화학약품성 등이 우수하나 내후성이 떨어진다. 사용하는 epoxy수지는 평균 분자량: 약 1,400, -OH당량: 175 정도(Epicoate 1004 "SHELL", Araldite 6084 "CIBA", DER 664 "DOW")의 것이 보통 사용된다.

여 공축합 시키는 경우도 있다. 페놀수지와 반응은 주로 알키드의 불포화지방산 부분에서 일어난다. 페놀알코올과 불포화화합물의 반응은 우선 페놀알코올이 탈수하여 guinone-methide 중간체가 되고 이것이 불포화 부분과 Diels-Alder형의 부가반응을 일으켜 Chroman 유도체가 된다. 이 수지는 색상은 나쁘나 내식성이 좋아 주로 하도 도료에 사용되며 그 mechanism은 다음과 같다.

2) 페놀 변성알키드

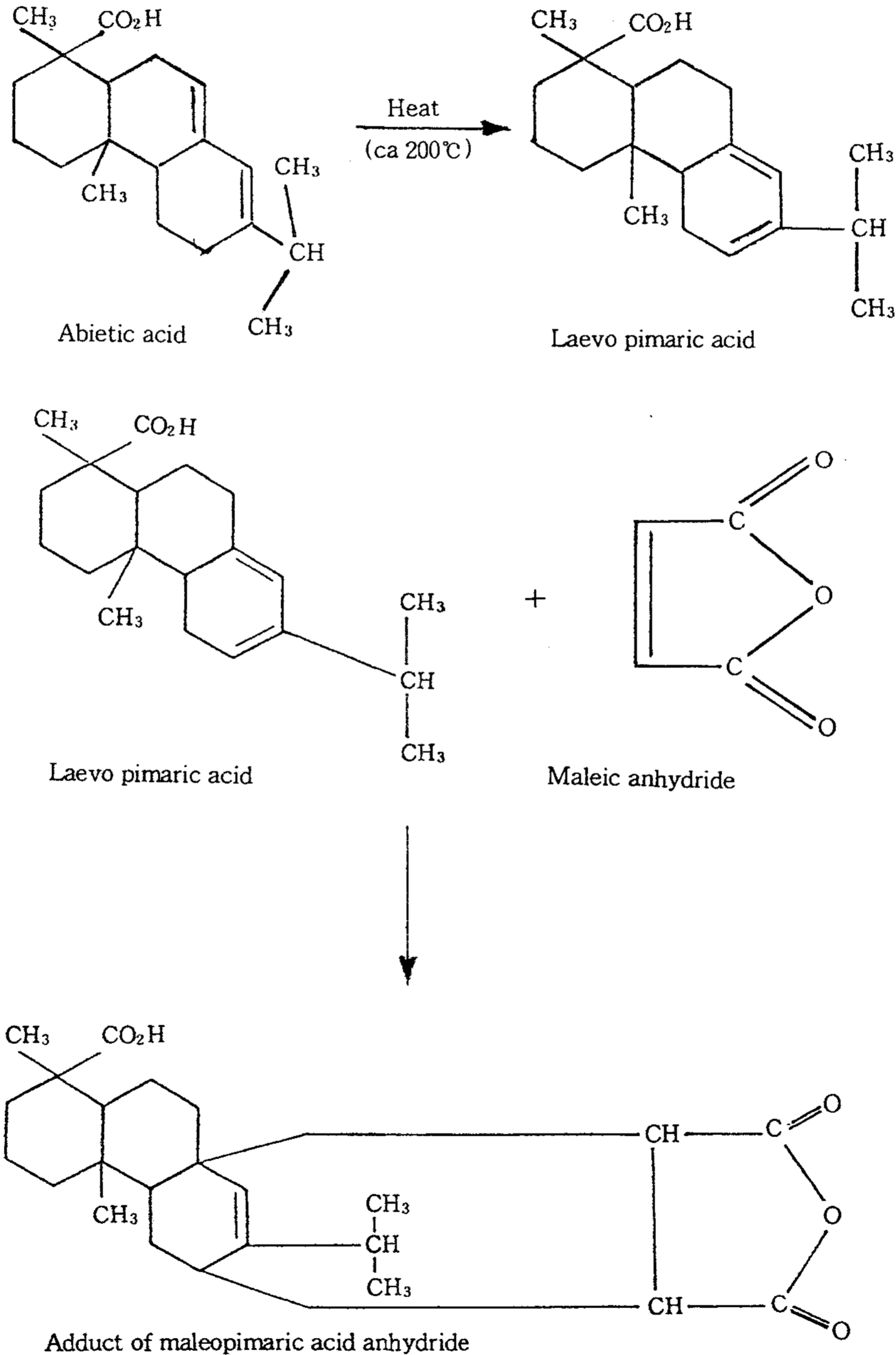
순수알키드와 페놀포름 알데히드와의 공중합수지이며 용해성을 향상시키기 위해 로진을 함께 사용하



3) 로진 변성 알키드

로진은 abietic acid가 주성분으로 된 복잡한 이성 혼합물로 통상 1염기산의 형태를 갖고 있으며 ester 화 반응에 의해 알키드 중에 도입된다. 또 로진의 주 성분인 abietic 산은 공액 2중결합을 갖고 있으며 이를 가열하여 laevo pimaric acid를 만들고 무수 마레

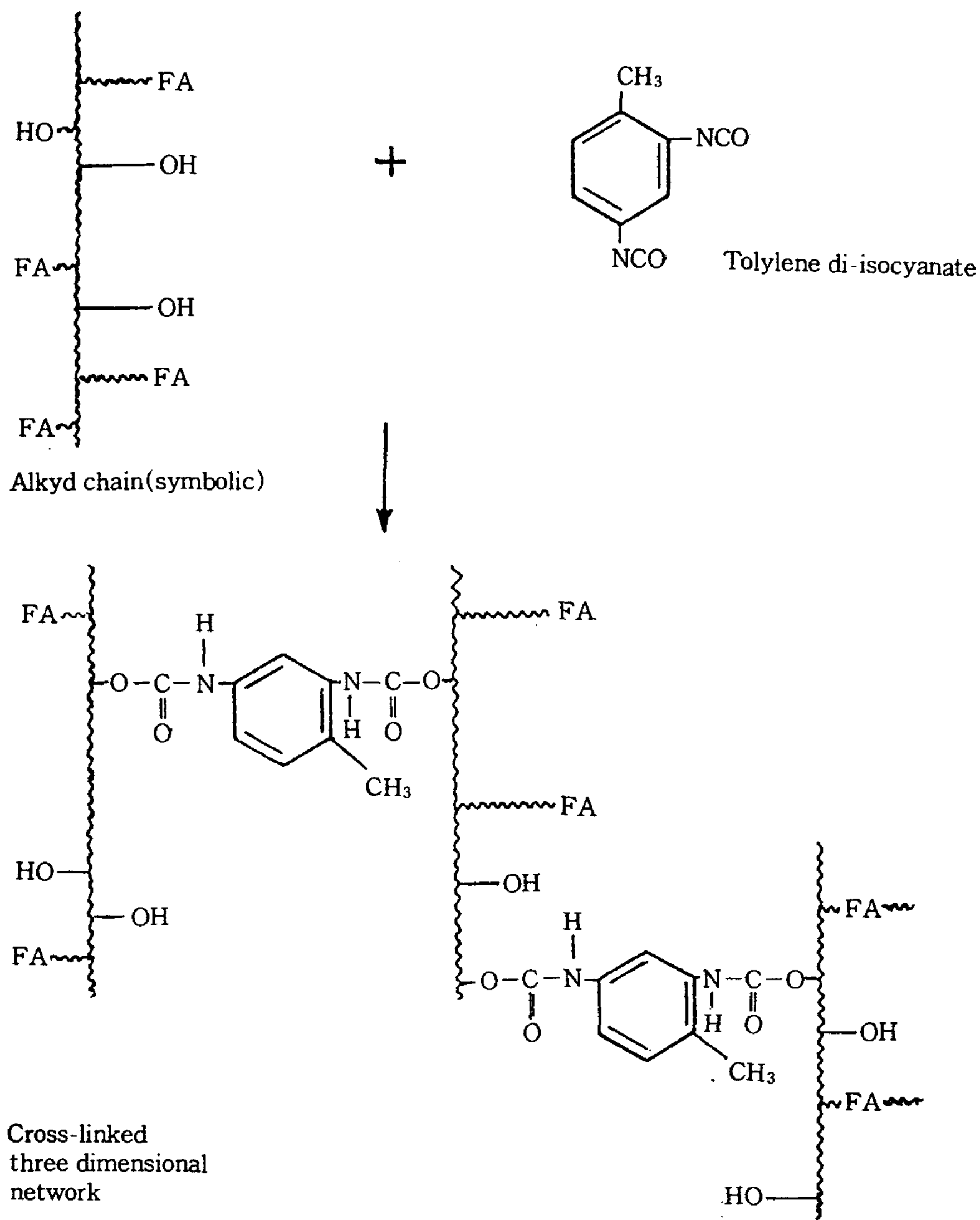
인산이나 푸마르산과 Diels-Alder 반응을 시킨다. 이런 종류의 부가물은 고융점이고 또 3 염기산이므로 로진만의 경우보다 건조성, 광택, 색상이 좋아진다. 용도로는 목공용 락카 제조시 단유성 알키드와 초화면을 함께 혼용하여 쓰여진다. 그 mechanism은 다음과 같다.



4) 우레탄 변성 알키드

Isocyanate기(-NCO)와 수산기(-OH)와는 저온에서도 급격히 반응한다. 이것을 우레탄이라고 한다. 이 성질을 이용하여 알키드의 -OH를 diisocyanate에 가교시킨다. 알키드를 변성 실용화 시킨 것은 -NCO/-OH의 반응에 의한 경화(diisocyanate와 polyhydro 화합물의 2액형으로 구성되며 polyhydro 화합물로서는 알코올을 과잉 배합하여 합성시킨 단유성 알키드를 사용)와 변성유 중합에 의한 경

화(유지, 다가 알코올, 다염기산을 이용하여 말단 -OH를 남긴 알키드를 만들고 여기에 TDI를 반응시켜 알키드 중의 수산기의 일부 또는 전부를 TDI로 바꾸는 형태)가 있다. 전자는 변성 알키드 수지를 이용한 2액형 도료로 속건, 광택, 강인성이 있어 주로 목공용에 사용되며 후자는 광택이 좋고 속건성으로써 장판용, 목공용 등에 우레탄 바니쉬로서 널리 사용된다. 그 mechanism은 다음과 같다.

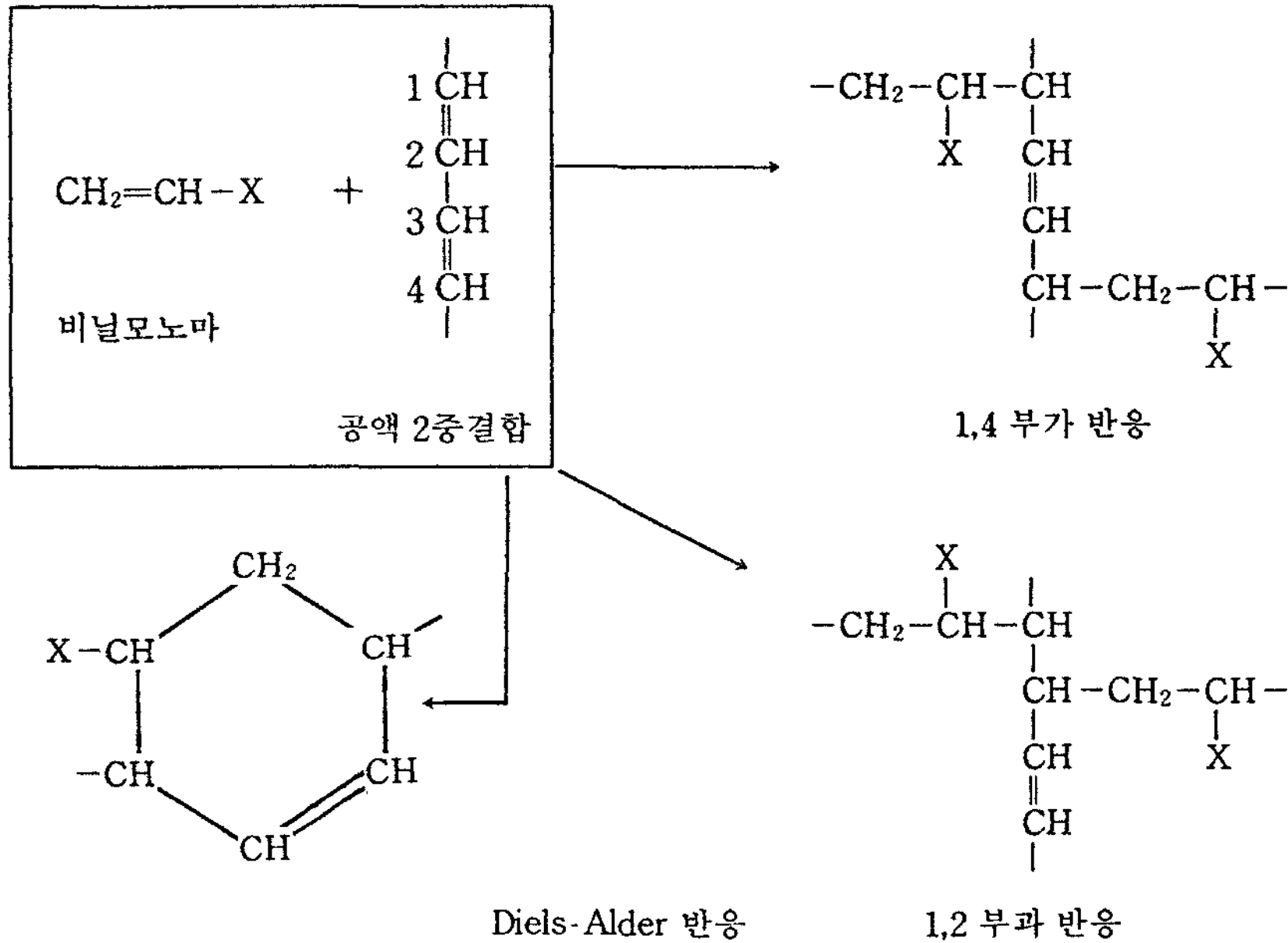


5) 비닐 변성 알키드

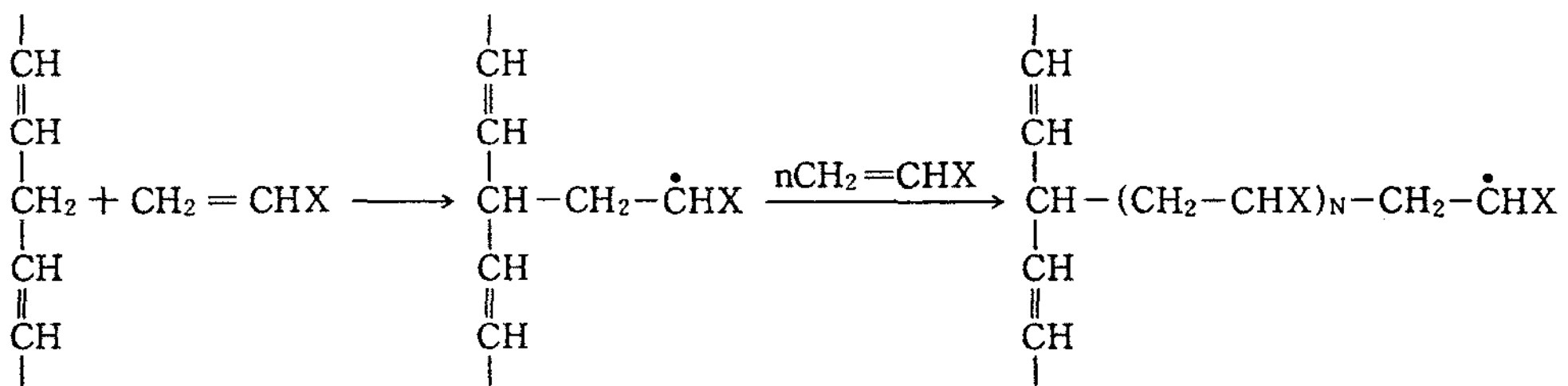
알키드 chain내의 지방산 2중결합과 비닐모노마를 과산화물 촉매하에 반응시켜 비닐변성알키드를 만든다. 변성유로서는 보통 동유, 아마인유, 탈수 피마자유를 사용하지만 불포화 결합이 적은 반건성유도 함

게 사용하기도 한다. 비닐모노마로는 스티렌이 널리 사용되고 있고 비닐톨루엔, 아크릴산 에스테르류도 사용된다. 비닐변성 알키드는 건조성, 경도 등의 물성이 좋아 속건성 도료에 사용된다. 반응 mechanism은 다음과 같다.

(1) 공액 2중결합과의 반응(1,4 및 1,2 부가 반응, Diels-Alder 반응)



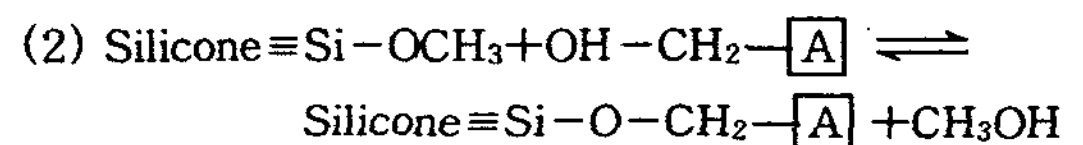
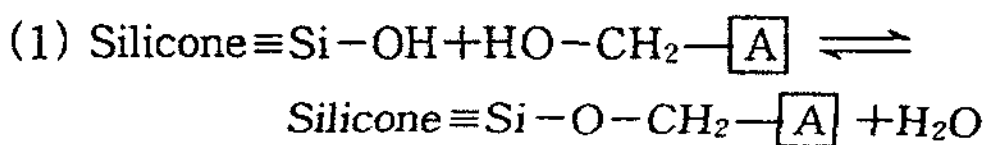
(2) 비공액 2중결합과의 반응



6) 실리콘 변성 알키드

현 도료공업에서 사용되는 실리콘 중간체는 Si-OH(silanol)나 Si-OCH₃(methoxy siloxane)중의 하나로 과량의 -OH기를 가진 알키드와 반응시

켜 내수성, 내후성, 내열성이 좋아 외장용 또는 내열 도료에 사용되나 가격은 고가이다. Mechanism은 다음과 같다.



- $\boxed{\text{A}}$: 알키드

4. 도료의 건조

도료는 얇은 막으로 도장을 하게되면 고화되어서 도막이 형성된다. 이 과정을 건조라고 말한다. 도료의 건조 mechanism은 용융냉각건조 (유착식 도료표시용 도료, 분체도료 등), 휘발건조(락카, 비닐수지도료, 에멀존도료 등), 산화건조(보일유, 조합 paint 등), 중합건조(불포화 폴리에스테르 수지도료, 폴리우레탄 수지도료, 에폭시 수지도료 등), 팽윤 겔화건조(플라스티졸 도료 등)이 있으며 상기 건조는 보통 복합적으로 이루어진다.

유지를 사용한 도료도 예외는 아니며 보일유 등 중합유를 사용한 조합 페인트는 산화건조, 중·장유성 알키드수지를 사용한 조합페인트, 에나멜 등은 휘발건조 및 산화건조, 단유성 알키드 수지를 사용한 도료는 가열건조 및 휘발건조, 우레탄 수지도료는 휘발건조와 중합건조가 함께 일어난다.

1) 산화 건조

유지의 불포화결합을 이용하여 상온에서 산화 중합에 의해서 가교하는 것으로 알키드 수지의 경우가

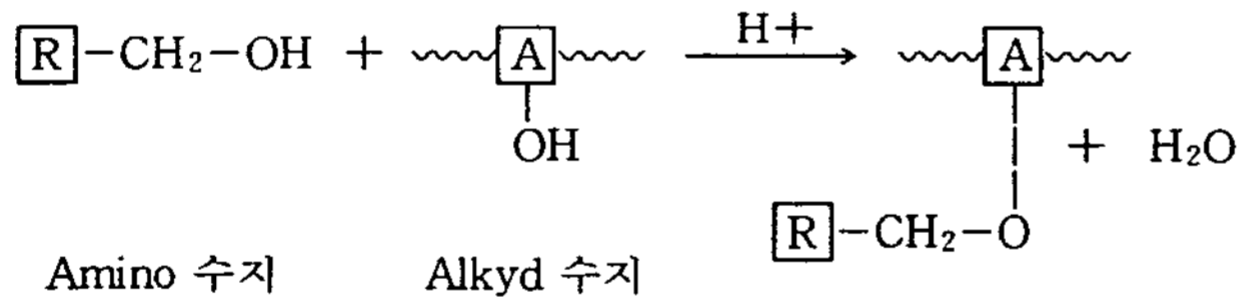
교 밀도의 정도는 유지의 종류와 oil length(50~60%)에 달려 있으며 도막형성 mechanism은 4의 반응식과 같다. 사용유지로는 linseed, soya, tall, safflower 같은 건성, 반건성유이며 건조 촉진을 위해 naphthene산이나 octyl산 등의 금속염이 사용 되는데 금속으로는 Co, Mn, Pb, Zr, Ca, Zn 등이며 적정 사용량은 수지 고형분에 대하여 금속량으로 0.02~0.8% 정도이다.

2) 중합건조

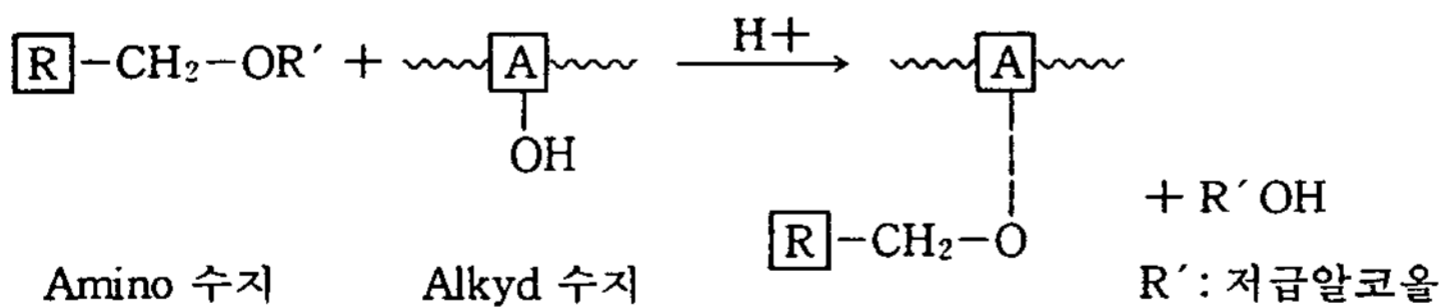
(1) 가열 경화경

alkyd 수지와 amino 수지(melamine-formaldehyde, urea-formaldehyde) 또는 phenolic 수지(phenol-formaldehyde resin)를 혼합하여 가열(120~150°C × 20~30分)에 의해 가교도막을 형성하는 방법으로 alkyd의 유장은 40~50% 정도, alkyd/amino는 상도 도료로, alkyd/phenol은 하도 도료로 사용한다. 가열경화 온도를 낮추기 위해서 인산, 염산, para-toluene sulphonic acid 등을 첨가하기로 한다. 반응 mechanism은 다음과 같다.

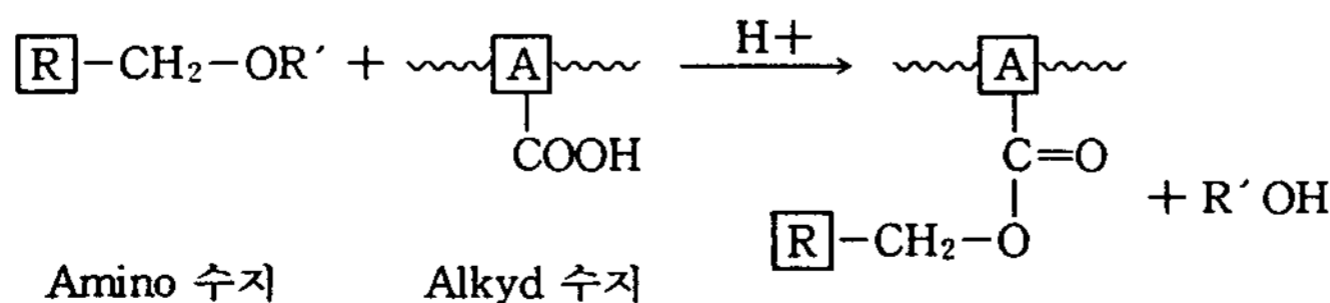
(1) Alkyd의 -OH와 amino의 -CH₂OH 반응



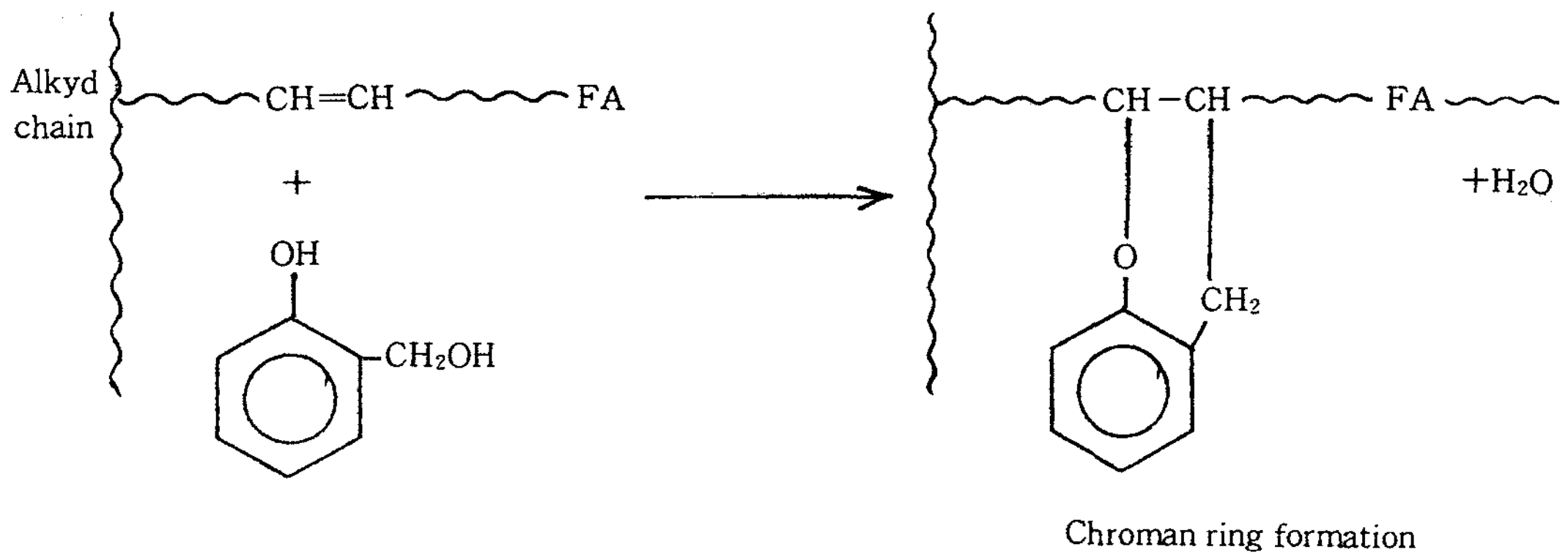
(2) Alkyd의 -OH와 amino의 methylol의 ether 화물의 반응



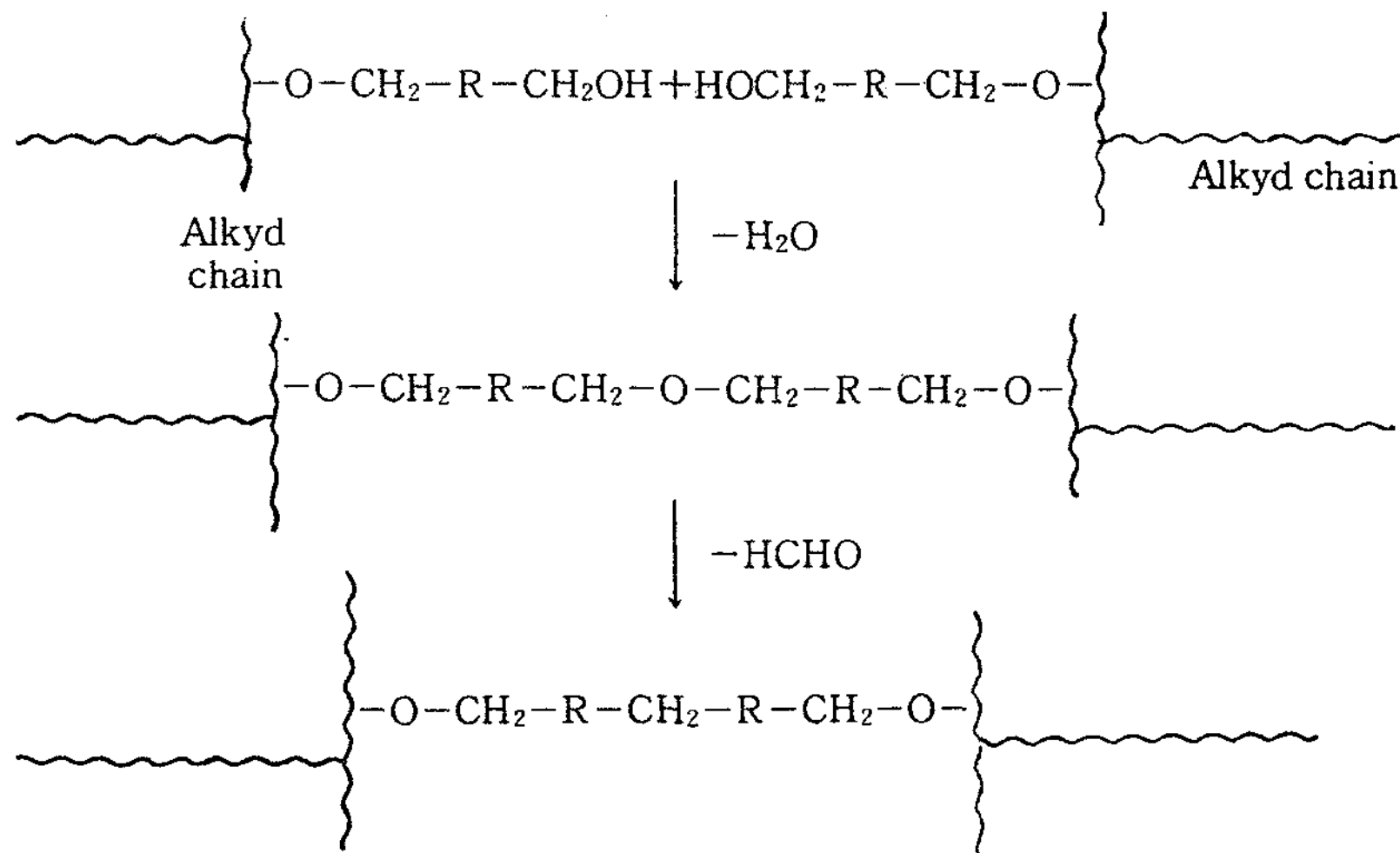
(3) Alkyd의 -COOH와 amino의 ether화된 methylol의 반응



(4) Alkyd의 drying oil과 phenolic resin의 반응

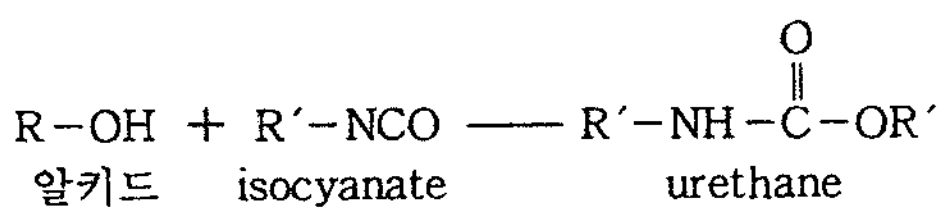


(5) Alkyd에 붙어 있는 amino 수지의 methylol group의 자체 축합반응



(2) 우레탄 경화형

알키드 수지의 -OH와 polyisocyanate의 -NCO가 가교하는 방법으로 주로 단유성 알키드가 사용되며 상온건조 2액형 도료가 된다.



반응 mechanism은 우레탄 변성 알키드와 같다.

3) 휘발건조

초화면을 사용한 락카나 염화고무 도료의 개질제로서 알키드 수지가 사용된다.

(1) 락 카

주로 단유성 alkyd가 사용되며 가소성, high solid 화, 도막살오름성, 광택 향상, 부착성, 내구성이 개선

되고 초화면/단유성 수지비는 금속용일 때 1.0/1.5~2.0, 목공용일 때 1.0/1.0~1.5, HIGH SOLID일 때는 1.0/2.5 이상이 사용된다.

(2) 염화 고무 수지 도료

주로 중, 장유성 알키드 수지가 사용되며 가소성, 안료분산성, 부착성, 광택 개량 등을 개선시키기 위해 사용되며 도료표시용, 기계류용에 사용된다.

V. 결 론

세계 주요 동식물유의 생산량은 1985년 6.5천만 ton, 1990년 7.6천만 ton, 1995년 8.4천만 ton으로 예측되고 있으며(이 중 식물유는 70~75%) 선진국보다 개발 도상국에서의 신장이 크게 두드러지고 있는 추세이다. 이 중 80% 내외가 식용류로 사용되며 화

학공업에서는 15% 내외가 소비 되고 있다.

국내 도료 업계에서 사용되는 유지 소비량도 22,000ton으로 추정되고 있으며 수년간 계속 증가되고 있다. 도료용으로서 유지의 용도는 합성수지의 진보와 더불어 다양화 되면서 양적 팽창을 이루어 왔고 주로 자연 건조형 도료, 가열 건조형 도료로 사용되어 왔다. 그러나 최근에는 각종 합성수지의 발전에 따라 경화방법이 자외선, 방사선, 전자선 등 빛을 조사하는 순간적인 경화법이 개발, 실용화 되고 있고

자원 절약 및 각종 환경규제의 강화와 함께 현행 주체를 이루고 있는 저 고형분형 용제 도료를 고 고형분형 용제 도료, 수성 도료, 무용제형 도료, 비수분산성 도료 등으로의 전환과 도장방법의 개선에 관한 연구를 활발히 진행하고 있어 이미 많은 수요 분야에서 실용화 되고 있으나 아직도 유지를 이용한 도료는 알키드계를 중심으로 직업의 편의성, 가격, 물성 등의 면에서 도료산업의 중요한 비중을 차지하고 있으며 향후 당분간은 계속 이어질 것으로 예측된다.