

# 도료용 수지와 도막의 물성

임 증 찬 · 김 범 성 · 최 승 업

## 1. 서 론

도료란 물체의 표면에 도포하여 건조된 피막층을 형성 시킴으로써 물체에 소기의 성능을 부여하는 화학제품으로 정의할 수 있다. 도료의 가치는 도료가 도장되어 소기의 성능을 가진 도막이 형성되어야만 비로써 발휘되는 것이다. 결국 도료의 최종목표는 도막이며, 도료는 단지 도막을 얻기위한 재료에 불과하다. 이러한 도료는 도료의 방습성, 방청성, 방식성, 내약품성을 통한 물체의 보호기능, 색 또는 광택을 부여함으로써 미관의 기능, 또한 전자과의 차폐, 대전방지, 방균, 방오, 태양열반사등의 특수기능을 부여하게 된다.

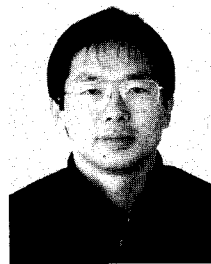
물체의 표면을 피복하여 물체를 보호하고 미화하는 일은 유사이전부터 행하여 왔으나 현재 사용되고 있는 도료의 개념과 비슷한 형태는 18세기경부터이다. 그러나 도료와 도장의 획기적 발전이 시작된것은 1920년 이후 니트로 셀룰로오스를 합성하여 락카로 응용되면서부터이다. 제2차 세계 대전중에 알키드 수지, 비닐 아세테이트 에멀전이 도료용 수지로 개발되었으나 본격적인 합성수지 도료의 시대로 돌입한 것은 전쟁이 끝난 후이다. 즉, 전후에 알키드 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 우레탄 수지, 아크릴 수지, 실리콘 수지, 불소 수지등 특징있는 합성수지가 차례로 소개되어 도료의 급진적인 발전이 이루어 졌다. 최근에는 도막의 경화방법으로서 종래의 열적방식인 가열소부, 적외선 조사법외에 방사선, 자외선(U.V.) 및 전자선(E.B.)을 조사하여 순간적으로 경화시키는 방법이 개발되었다. 이러한 경화방법의 개발과 병행하여, 대기오염 등으로 인한 공해대책의 일환으로 수계도료 및 무용제형인 분체 도료등의 출현으로 도료의 새로운 전기를 맞고 있다.

여기에서는 도료의 분류 및 구성요소, 도료용 수지, 도료와 도막의 물성등에 관하여 간략하게 서술하고자 한다.

## 2. 도료의 분류 및 구성요소

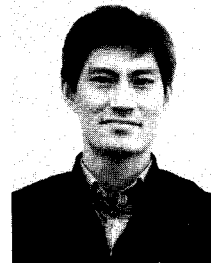
### 2.1 도료의 분류

도료의 분류법으로서는 분류의 관점에 따라 여러가지 방법이 있다. 즉, 도장방법, 건조조건, 도막의 성상 및 성



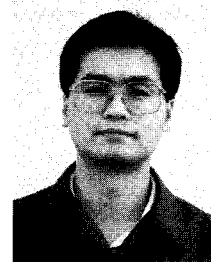
**임중찬**

1979 서울대학교 공과대학 공업화학과 졸업(학사)  
1981 한국과학기술원 화학과 졸업(석사)  
1986~ 일본 Kyoto University, Dept. of Synthetic Chemistry(박사)  
1991~ 미국 University of Illinois, Dept. of Material Science(Post Doc.)  
1981~ 고려화학(주) 중앙연구소(수석 현재 연구원)



**김범성**

1983 한양대학교 화학과 졸업(학사)  
1986 한국과학기술원 화학과 졸업(석사)  
1989~ 미국 University of Akron, Dept. of Polymer Science(박사)  
1986~ 고려화학(주) 중앙연구소 현재 (선임 연구원)



**최승업**

1984 서울대학교 사범대학 화학교육과 졸업(학사)  
1986 한국과학기술원 화학과 졸업(석사)  
1988~ 한국과학기술원 화학과(박사)  
1992~ 미국 Arizona대학 화학과 1993 (Post-Doc)  
1986~ 고려화학(주) 중앙연구소 현재 (선임 연구원)

### Role of Resin Propertie on Coating Applications.

고려화학(주)중앙연구소(Jong-Chan Lim, Bun-Sung Kim, Seung-Yeob Choi Korea Chemical Co., LTD Central Research Institute)1-9 Mabook-Ri, kuseong-Myun, Yongin-kun, kyunggi-Do, Korea

능, 피도장물, 도장장소, 도장공정, 용도, 도료의 상태 등에 따라 이를 분류할수있다. 이에 따른 분류예를 표 1에 표시하였다.

## 2.2 도료의 구성성분

도료의 조성을 크게 나누면 수지(resin), 안료(pigment), 용제(solvent), 첨가제(additive)의 4가지 성분으로 분류할수 있다. 도료의 전체적 구성은 그림 1에 제시되어 있다.

### 2.2.1 수지(Resin)

수지 (Resin, Binder)는 도료의 구성성분중 가장 중요한 요소중 하나로 도막의 화학적, 물리적 성질을 지배하고 소지(substrate)에 부착하여 film을 형성하는 물질이다. 도료가 도장되는 환경 및 피도장체가 사용되는 환경과 요구되는 물성에 따라 아주 다양한 고분자를 도료용 수지로 이용하고 있다. 즉, 도막의 용제에 녹아져 있는 고분자의 상태가 자연건조후 고체의 도막을 형성하는 비

반응형 열가소성 수지(acryl resin, latex등)가 있고, 저분자 형태로서 열경화에 의해 가교반응후 도막을 형성하는 열경화성 수지 (Epoxy Resin, Urethane Resin등)가 있다(표 2 참조).

### 2.2.2 안료(Pigment)

안료는 vehicle안에서 용제에 용해되지 않고 분산되어 있는 oxides나 silicate와 같은 무기 화합물을 일컫는 말이다. 이러한 안료는 prime pigment (titanium oxide, carbon black, iron oxide)와 체질안료 (extender)등으로 구분할 수 있다. Prime pigment는 색깔과 불투명성(opacity)을 도료에 주며 특히 Epoxy 수지와 같이 빛에 민감한 수지를 UV로 부터 보호할 수 있다. 또한 talc, clay, barytes(barium sulfate)와 같은 체질안료는 색깔이나 불투명성에는 영향이 없지만 도막의 기계적물성에

표 1. 도료의 분류방법

	분류법	대표적인 종류의 명칭 예
1	성분(도막 주요소)에 의한 분류	유성도료, 염화비닐 수지 도료, 에폭시 수지도료등.
2	안료의 종류에 의한 분류	알루미늄 페인트, 광명단 페인트, 그라파이트 페인트
3	도료의 상태에 의한 분류	2액형 도료, 분체 도료
4	도막의 성상에 의한 분류	투명도료, 내열도료, 방오도료
5	도막의 성능에 의한 분류	내산도료, 내열도료, 방오도료
6	도장방법에 의한 분류	붓 도장용도료, 스프레이 도장용 도료, 정전 도장용 도료, 전착도료
7	피도장물에 의한 분류	콘크리트용 도료, 경합금속용 도료, 플라스틱용 도료.
8	도장장소에 의한 분류	내부용 도료, 외부용 도료, 바닥용 도료
9	도장공정에 의한 분류	하도용 도료, 중도용 도료, 상도용 도료
10	도료의 경화, 건조성상에 의한 분류	자연건조용 도료, 저온소부용 도료, 가열 건조용 도료, 자외선 경화용 도료
11	용도에 의한 분류	선박용 도료, 중방식용 도료, 건축용 도료, 자동차용 도료, 목공용 도료
12	도료의 유통경로에 의한 분류	일반 범용 도료, 가정용 도료, 공업용 도료

표 2. 수지의 분류

1	Thermoplastic addition polymers and lacquer Acrylics, Vinyls, Chlorinated rubber, Cellulosic esters, Bituminous resins, Hydrocarbons
2	Thermoplastic Dispersion resins 1. Latex Systems Vinyl acetate, Vinyl chloride, Acrylics 2. Plastisols, Organosols and Non-aqueous dispersions Vinyls, Acryls 3. Thermoplastic powder coating resins Vinyls, Acrylics, Polyolefins, Fluoropolymers
3	Thermosetting polymers (two-pack and baking systems) 1. Addition Systems Epoxy/amine, Epoxy/amide, Epoxy/polysulfide Epoxy/anhydride and polyester powder coating Urethane systems, Unsaturated polyester, Vinyl esters UV and EB curing acrylics 2. Condensation Systems Phenolics/epoxy phenolics, Silicones, Amino resin/alkyd, epoxy, acrylic and saturated polyester
4	Thermosetting polymers (atmospherically reactive system) 1. Oxidizing Systems Unmodified oil, Alkyds, uralkyds, Epoxy esters Oleoresinous and Phenolic varnishes 2. Water curing Systems Ureas (Moisture curing urethanes), Alkyl silicates

그림 1. 도료의 구성.

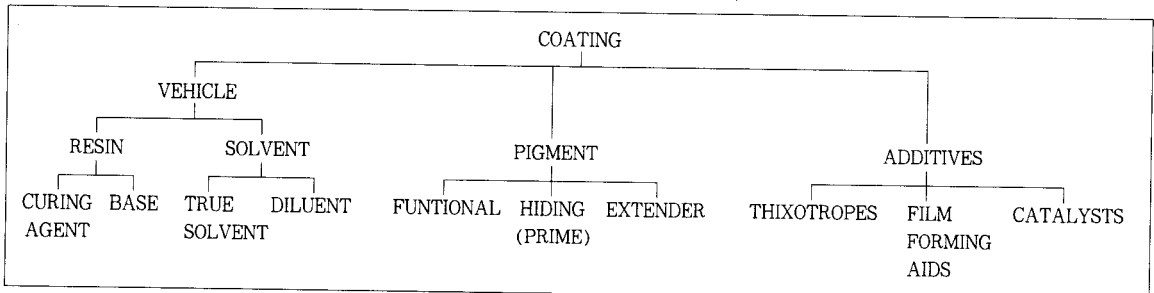


표 3. 첨가제의 종류

첨가제	사용 목적	예
분산제	안료의 균일한 분산	Dispalon, Soya Lecithin, TritonX-100
침전방지제	안료의 침전 방지	Benton, Al-stearate, Natrasol
피막형성 방지제	저장중 용기내 피막형성방지	Methyl Ethyl Ketone
가스제	도막의 유연성, 내구력	DOP, TCP, DBP
소포제	기포발생방지	Silicone, NOPCO NDW

영향을 미치며 도료의 가격을 낮추는 효과를 주기도 한다. 이외에도 도료에 방식성, 내열성, 방오성등의 특별한 기능을 부여하는 기능성 안료도 하나의 형태로써 분류될 수 있다.

### 2.2.3 첨가제 (additive)

첨가제란 도료의 제조에서부터, 도료가 건조되어 내구력을 지속시킬때까지 각각의 단계에서 도료에 필요한 기능을 충분히 발휘할 수 있도록 가하여지는 보조적인 역할을 하는 물질이다. 간단한 첨가제의 분류 및 종류는 표 3에 나타내었다.

## 3. 도료용 수지의 설계

### 3.1. 수지의 관능기

수지가 갖고 있는 관능기는 도료의 성질과 도막의 형성 및 물성에 영향을 주는 가장 큰 인자이며, 이것에 의하여 물성이 좌우된다고 하여도 과언이 아니다. 그러므로, 사용 목적에 따른 수지의 선택은 관능기 종류와 관능기수의 선택이라고 말할 수 있다.

도막의 형성은 용제증발형을 제외하고는 수지가 갖고 있는 관능기의 화학반응 속도에 따라 도막의 건조 속도가 좌우되는데, 여기에서 관능기간의 반응의 활성화 에너지가 수지 설계의 기초가 된다. 반응의 활성화에너지의 대소에 따라 도막의 건조 방식으로 상온 경화형, 가열 경화형, 자외선 경화형 수지로 분류하고 있다. 현재 도료용 수지의 경화반응에 사용되고 있는 관능기와 관능기간의 상호 반응성을 표 4에 표시하였다.

일반적으로, 하나의 도막에 대해 다양한 물성이 요구되는 경우가 대부분이며 특정 수지 1종 만으로는 이 요구를 만족시키기 곤란하며 여러가지 수지를 혼합하거나 화학적 변성방법을 이용하여 요구 물성을 만족시키고 있다. 그러므로, 도료용 수지에 사용할 수 있는 새로운 관능기의 합성, 변성 기술과 반응성의 조절이 도료용 수지의 연구의 과제이며, 사회의 다양한 욕구를 만족시킬 수 있는 신제품 개발의 key-point가 된다.

### 3.2 도막형성과 수지의 구조

도막이 건조되었다 함은 특정 시간동안, 특정 압력하에서 흐름이 없는 특정 점도이상의 상태를 말하며, 일반적

으로 점도가  $10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  이상으로 될때 지촉 건조 (dry to touch) 상태가 된다. 또한, 두 도장면을 2초 동안  $1.4 \text{ kg cm}^{-2}$  (20psi) 압력으로 눌렀을 때 서로 붙지 않게 되는 건조상태 (Blocking Test)로 되려면 점도는  $10^7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  이상을 가져야 한다. 도막의 점탄성은 도막의 유리전이 온도 ( $T_g$ )와 밀접한 관계를 가지고 있고, 수지의 구조에 의해 수지의  $T_g$ 가 변화하므로, 도막형성 과정에서 수지구조가 미치는 영향을 수지의  $T_g$  중심으로 살펴보기로 한다.

### 3.2.1 열가소성 수지의 분자 설계

도막이 특정 온도조건(T)에서 흐름성이 없는 점도를 갖기 위해 요구되는 도막의 대략적인  $T_g$ 를 계산하는데 점도와  $T_g$ 의 관계식인 WLF 식이 매우 유용하며, WLF 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>1</sup>

$$\ln \eta = 27.6 - \frac{40.2 (T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

여기서 도막의 유리 전이 온도는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_r}{T_{g_r}} + \frac{w_s}{T_{g_s}}$$

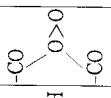
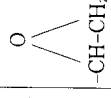
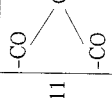
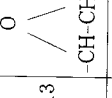
$w_r$ : 수지의 중량 분율,  $w_s$ : 용제의 중량 분율

$T_{g_r}, T_{g_s}, T_{g_s}$ : 도막, 수지, 용제 각각 성분의  $T_g$

열가소성 수지는 용제 증발형 도료에 주로 사용되며, 수지의  $T_g$ 는 도막 형성과정에서 변화가 없고, 다만 용제 증발에 따라 용제의 중량 분율이 변화하고 이에 따라 도막의  $T_g$ 가 상승하여 도막의 점성이 증가하게 되어 건조상태로 변화하게 된다. 어떠한 건조 상태에서 용제의 조성이 일정하거나 용제가 전혀 없는 완전 건조 상태에서는 도막의 최소 형성 온도는 수지의  $T_g$ 에 의해서 결정되며 피도장물이 사용되는 온도보다 높아야만 한다.

라텍스는 용제 증발형 도료에 사용되는 열가소성수지에 비해 고분자량의 수지를 사용하고 주로 물에 분산되어 있기 때문에 저점도의 high solid-도료화 할수 있다는 장점을 가지며, 증발 물질이 주로 물이므로 유기 용제 사용 규제 (VOC 규제)의 측면에서도 유리하다. 분산매인 물이 증발하면서 안정화된 라텍스 입자가 근접하게 되면 입자사이에 모세관 효과가 나타나며 표면에너지 감소효과와 더불어 라텍스 입자가 융합하여 연속도막을 형성하게 된다.<sup>2</sup> 일반적인 건축용 도료로써 사용되는 라텍스의 경우  $50^\circ\text{C}$  (여름철 직사광선을 받는 조건)에서 건조된 도막을 얻기 위해서는 WLF식으로 부터 계산된 수지의  $T_g$ 는 적어도  $29^\circ\text{C}$  이상이 되어야 한다. 그러나  $T_g$ 가  $29^\circ\text{C}$  이상인 수지는 유동성이 낮아서 연속도막을 얻을 수가 없다. 이와 같은 상반되는 요구물성을 만족시키기

표 4. 도막경화에 관계하는 관능기의 상호 반응성

성분A	성분B	O <sub>2</sub>	-C=C-	-CH	H <sub>2</sub> O	-OH	-NH <sub>2</sub> -NHR	>C=NH	-SH	-CONH <sub>2</sub>	-COOH		-CH <sub>2</sub> OH -CH <sub>2</sub> OR		-N=C=O -NHCOOC	≡Si-OH ≡Si-OR
1 O <sub>2</sub> (산소)		◎														
2 -C=C-(이중결합)		◎	◎				◎						○			
3 -CH(활성수소일반)			○						◎					○	○	○
4 H <sub>2</sub> O(물)								◎								◎
5 -OH(수산기, ALCOHOL)										○			○		◎	
6 -NH -NHR (AMINE)															◎	○
7 >C=NH(KETIMINE)				◎											◎	
8 -SH(THIOL)															◎	
9 -CONH <sub>2</sub> (AMIDE)															◎	○
10 -COOH(CARBOXYL)					○										◎	○
11  -CO					◎										◎	○
12 -CO <sub>2</sub> OH(METHYL ALCOHOL) -CHOR(ETHER화 METHYL ALCOHOL)			○							○			○		○	
13  (EPOXY) -CH-CH <sub>2</sub>				○			◎	◎	◎				○		○	○
14 -N=C=O(ISOCYANATE) -NHCOOR(URETHAN)				○	◎		◎	◎	○				◎			○
15 ≡Si-OH(SILANOL) ≡Si-OR(ALKOXY SILANOL)				○	◎		○						○		○	○

\* ◎ : 상온경화가능

위해서 주로 2가지 방법을 이용하고 있다. 첫째, coalescing 용제를 사용하면 라텍스 입자에 용해력을 가지므로 도막형성시  $T_g$ 를 낮추는 가소제 역할을 하며 도막형성 후에는 서서히 증발하여 도막의  $T_g$ 가 증가한다. 두번째 방법으로는 라텍스 입자를 높은  $T_g$ 의 중심부와 낮은  $T_g$ 의 외곽부로  $T_g$ 기울기를 갖도록 디자인하여 상온에서 도막형성은 외곽에서 그리고 도막형성후 요구되는  $T_g$ 는 전체평균  $T_g$ 로 만족시키는 방법을 취한다.<sup>3</sup>

VOC문제를 해결하기 위한 한 방법으로, 저독성의 탄화수소 용제에 용액상태가 아닌 분산상태로 되어 있는 NAD (Non-aqueous dispersion)가 있다. 수지 입자구조는 유기용제에 가용성인 segment와 비가용성인 segment의 그래프트 공중합체 형태로 가용성 segment는 분산입자의 외곽부분에 비가용성 segment는 분산입자의 내부에 배향하는 구조를 가지며 poly(isooctyl acrylate)와 PMMA의 그래프트 공중합체가 그 한 예이다. 라텍스에서와 마찬가지로 분산입자 외곽의 용제가용성 segment가 용제를 일부 함유하여 도막형성과정에서  $T_g$ 를 낮추는 역할을 한다.

수지구조가  $T_g$ 에 미치는 중요 인자로는 수지의 수평균 분자량, 수지 주쇄의 유연성, 결사율 효과 등이 있으며, 이러한 인자와  $T_g$ 와의 관계식을 토대로 하여 상온 건조가 가능한 수지의 구조를 설계할 수 있다.

### 3.2.2 열경화성 수지의 분자 설계

열가소성수지는 도료가 요구되는 도막물성을 만족하는 고분자량의 수지로 도장되기 위해서는 유기용제가 필수적인 단점을 갖는데 비해, 저점도 및 저분자량의 열경화성 수지를 이용하면 high solid-도료의 제조가 가능하다는 잇점을 가지고 있다. 도막의  $T_g$ 는 도막의 형성 과정에서 반응에 의해 분자량이 증가함에 따라 증가하게 되며, 가교점 사이의 segment길이와 가교된 수지의 구조에 의해 크게 영향을 받는다. 전자는 평균당량, 평균반응기수에 의존하고  $\bar{M}_c$  또는 가교밀도로 나타낼 수 있다. 대부분의 반응형 도료에 있어서 수지성분은 두가지 이상으로 되어 있으며 혼합된 수지 전체가 아닌 각 수지성분의 평균반응기수와 평균분자량을 고려해야 하는 것이 중요하다. 다른 조건이 동일하다면 가교밀도가 증가하면 modulus가 증가하고 도막의 경도도 증가한다. 가교된 수지의  $T_g$ 에 영향을 미치는 인자로는 가교점간 segment의  $T_g$ , 가교밀도, 고리 segment나 dangling end(미반응 가교기의 segment)의 유무 그리고 이들 인자들의 상호작용을 들 수가 있다.<sup>4</sup> 가교점간 segment의  $T_g$ 는 수지(가교제)의 화학구조와 이들 간의 배합비에 의존한다.

한편, 분체도료(powder coating)는 고형수지가 미세 입자로 분쇄되어 있는 형태를 갖는데 도장하고자 하는 금속표면에 정전도장과 같은 방법으로 도포한 후 가열에 의해 연속도막을 형성하는 도료형태이다. 열가소성 분체도

료의 경우 수지입자의  $T_g$ 는 최소 55°C를 가져야 저장중에 또는 수송중에 응집현상이 일어나지 않으며  $T_g$ 가 너무 높으면 도막형성시 높은 온도로 가열해야 하므로 에너지 손실이 많아 적당한  $T_g$  범위가 요구된다. 열경화성 분체도료는 가열시 수지입자의 용해 뿐만이 아니라 경화반응을 동반하므로 어느정도 경화반응이 일어나기 전에 적당한 흐름성을 갖고 평활한 도막이 이루어지도록 수지설계를 해야한다.

## 4. 도료의 물성

### 4.1. 수지의 안료 분산성 (pigment dispersion)

안료의 입자는 실제 2차 결합력에 의해 여러개의 입자들이 응집된 형태로 존재한다. 분자간의 2차 결합력에 의한 안료의 응집체(agglomerate)는 ball mill, sand mill, attritor mill, high speed dissolver와 같은 분산기에 의해 입자간의 결합력을 분리함으로써 수지와 용제내에 안료의 분산을 이루게 되는 것이다. 이러한 분산 과정을 그림 2에 나타내었다.

안료의 분산 상태는 도료의 점도와 분산 안정성, 도막의 광택, 투명성, 착색력등의 물성에 크게 영향을 준다. 안료의 분산은 안료, 수지, 용제의 상호 작용에 의해 크

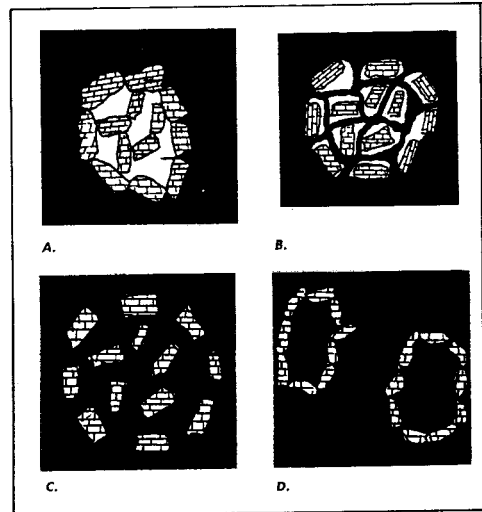


그림 2. 안료의 분산 과정.

- 안료가 응집체의 형태로 vehicle안에 침적된 상태
- 분산과정중 안료간의 2차 결합력을 극복함으로써 liquid vehicle 수지가 응집체안으로 침투된 상태
- 수지가 완전히 침투 (wetting) 되어 있는 상태
- 분산과정이 끝난후 분리된 입자가 다시 일부 응집을 이루는 상태

이 현상을 "floculation"이라하며 이 현상을 이용하면 thixotropy, anti-sagging을 증가시킬수 있다.

게 좌우 되므로, 도료용 수지의 안료 분산성은 수지의 선정 및 설계에 있어서 중요한 인자로 작용하게 된다.

양호한 분산 상태를 얻기 위해서는 수지가 안료의 표면에 쉽게 침투되어야만 한다. 수지의 침투성은 수지와 안료의 산-염기 상호 작용으로 설명할 수 있다. 안료의 표면의 화학적 구조는 단순하지 않고 어떠한 형태의 활성점을 가지고 있고, 활성점의 전자 공여기 (electron donor)와 전자 수용기 (electron acceptor)에 따라, 안료를 산성 안료, 염기성 안료로 구별할 수 있다. 수지 또한 관능기의 성질에 따라, 산성, 염기성, 양성, 중성등으로 구별할 수 있다(표 5 참조). 표 6과 같이, 산성 안료는 염기성 수지에 의한 혼련으로, 염기성 안료는 산성 수지에 의한 혼련으로 안정된 분산 상태를 이룬다.<sup>5</sup>

또한, 안료를 수지중에 혼련하는 과정에서 발생하는 정전기적 상호 작용이 안료의 분산성에 크게 영향을 미친다. 유기 용제중에서 수지 분자의 안료 표면의 포화 흡착량은 접촉 전하량에 비례하여 증가하며, 흡착량이 증가할수록 도막의 광택이 증가된다.<sup>6</sup> 이것은 분산성의 증가를 의미한다. 수지의 접촉 전하량은 수지와 안료의 전기 음성도의 차이에 의해서 좌우되고 결국, 산-염기 상호작용이 클수록 수지의 접촉전하량은 증가하게 된다.

산-염기 상호 작용에 의한 수지의 분산성은 화학적 관점에서 고찰할 것이며, 안료 표면에 수지가 침투되는 경

향을 표면 장력 혹은 접촉각과 같은 물리적인 요인으로 설명 할수도 있다. 용집에너지에 기초된  $\delta$ 는 Hildebrand에 의해 제안 되어 용제와 수지의 상용성 및 용해성에 이용되어 왔다. 그후 Hansen에 의해 London 분산력, 극성력, 수소 결합력을 고려한 3차원 용해성 parameter가 발표되고, 또한 entropy항을 고려한 용해성 parameter가 발표되어 한층 더 적용 범위가 넓어지게 되었다. 이와 같은 용해성 parameter는 수지의 안료 표면의 침투에 영향을 주는 물리적인 각종 인자와 상관 관계를 가지고 있으므로 수지의 분산성을 예측하는 실용적 수단으로 이용할 수 있다.

수지와 안료의 용해성 parameter의 작용 영역이 일치하면 수지의 안료 분산성이 양호하게 된다. 일반적으로 수지의 3차원 용해성 parameter의 각 성분의 영역이  $\delta d = 8.23 - 8.55$ ,  $\delta p = 4.1 - 7.0$ ,  $\delta h = 4.05 - 5.40$ 일때 양호한 분산성을 나타낸다.<sup>7</sup>

#### 4.2 도막의 부착성 (Adhesion)<sup>8,9</sup>

도막은 도료가 피도장물에 도포되어 피도장물의 표면에 침투과정을 거쳐, 도료의 액체막을 이루고, 용제 증발과 가교반응을 통하여 도막을 형성하게 된다. 그러므로, 도료에 있어서 부착성은 도료의 부착성과 도막의 부착성에 의해서 결정된다. 부착 강도는 도료 혹은 도막과 피도장물과의 화학, 물리적인 흡착 혹은 결합에 의한 부착성과 피도장물의 불규칙한 표면, 표면에 형성되어있는 미세한 구멍에 의한 mechanical interlocking에 의한 기계적 부착성에 의해서 좌우된다. 그러므로, 도막의 부착성을 지배하는 주요한 인자는 다음과 같이 열거할 수 있다.

- ① 피도장물의 표면 상태
- ② 도료의 피도장물에 대한 퍼짐성 (spreading)과 침투성 (wetting)
- ③ 도료와 피도장물의 결합활성점수와 결합력
- ④ 도료의 건조 과정에서의 도막의 수축

##### 4.2.1 표면 에너지와 부착성<sup>10,11</sup>

도료의 피도장물에서의 침투성은 액체인 도료와 고체인 피도장물의 표면에너지에 의해서 결정된다. 표 7에서 알 수 있듯이 금속의 표면에너지는 아주 높아 부착성이 우수한 도막을 얻을 수 있지만, polyethylene과 polypropylene과 같은 plastics는 표면 에너지가 낮아 부착성이 우수한 도막을 형성하기가 어렵다. 그러나, 이러한 plastics의 표면에 -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -SO<sub>3</sub>와 같은 관능기가 존재한다면 표면에너지가 높아져 부착성이 개선된다.

표면에너지는 접촉각에 의해서 측정할 수 있는 표면 장력과 밀접한 관계를 가진다. 일반적으로 액체의 표면에너지는 표면장력과 거의 같으며, 고체의 경우 표면에너지는 결정면의 종류, 입자의 크기등에 의해 변화하므로, 입계 표면장력과 거의 같다고 할 수 있다. 여기서 도료의 피도장물에서의 퍼짐성을 나타내는 접촉각은 다음과 같이 나타

표 5. 도료용 수지의 극성

도료용 수지	염기성	산성	양성	중성
Amino Resin	**			
Chloronated Rubber		**		
Acryl Resin		*		
PVC/PVA Copolymer		***		
Poly vinylidene chloride				*
Poly vinyl acetate		*		
Phenolic Resin				*
Polyester: 통상 수지		*		
고산가 수지		***		
Polyamide Resin	***			
Epoxy resin: 저분자량	*			
고분자량	**			
Alkyd Resin	**			
Polyurethane: Desmodur N			*	
Desmodur L		**		
Desmophen 800	**			

표 6. 안료의 분산 안정성에 미치는 수지의 영향

혼합 안료계		수지에 따른 분산 상태		비고
안료	착색안료	폴리아마이드 비닐 수지 (염기성)	비닐 수지 (산성)	
TiO <sub>2</sub>	착색안료	I	IV	I: 안료 모두 분산 II: TiO <sub>2</sub> 만 분산 III: 착색안료만 분산 IV: 안료 모두 미분산
산성안료	산성안료	I	IV	
	염기성안료	II	III	
양성안료	양성안료	I	III	
	중성안료	II	IV	

표 7. 물질의 표면 에너지

물 질	표면에너지, F (dyne/cm)	표면 장력, $\gamma$ (dyne/cm)
동 은	~100	
수은	~900	
Aluminium	~500	
물	73	
Epoxy Resin	47	
Nylon	46	46.5
Poly(vinyl chloride)	40	44.5
Polystyrene	33	40.6
Polyethylene	31	35.6
Teflon	18.5	21.5

낼 수 있으며, 접촉각이 0도, 즉  $\cos \theta = 1$  일 경우 완전한 퍼짐성을 가지고 접촉각이 180도, 즉  $\cos \theta = -1$  일 경우 부착은 일어나지 않는다.

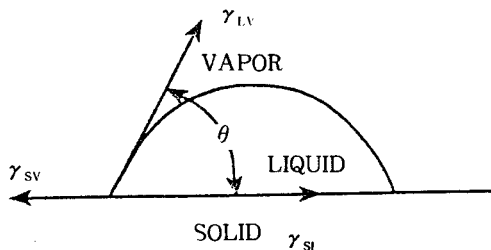
$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv}$$

$\gamma_{sv}$ : 고체-기체간 표면장력

$\gamma_{sl}$ : 고체-액체간 계면장력

$\gamma_{lv}$ : 액체-기체간 표면장력

: 접촉각(contact angle)



도료의 퍼짐성은 ( $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ )항에 크게 좌우되는 것을 알 수 있으며, 피도장물의 표면 장력이 높을수록 부착력이 커지게 되는 것을 알 수 있다. 또한, 피도장물의 표면 특성이 일정할 경우,  $\cos \theta$ 와  $\gamma_{lv}$ 와 거의 직선관계를 가지며, 도료의 표면 장력이 작을수록 부착성은 증가한다.

#### 4.2.2 수지의 경화 반응에 따른 표면 장력 변화

도료는 경화 반응에 의해서 조성과 분자량이 변화하고 반응열에 의해서 온도가 변화하기 때문에 도료의 표면장력도 경화 반응에 의해서 변화하게 된다. 일반적으로 고분자의 표면 장력은 분자량의 증가에 따라 증가 하고, 온도에 따라 직선적으로 감소하는 경향을 가지며, 용융고분자의 표면 장력에 대한 온도 계수는 0.06 - 0.08 dyne/cm<sup>2</sup>이다. 예를 들면, 에폭시 수지를 아민 경화제로 경화할 경우 경화시간에 따른 표면 장력은 경화 초기 단계에서는 감소하다가 완전 경화가 일어난 단계에서는 표면 장력이 상승하게 된다. 이것은 경화 반응에 의해서

표 8. 수소결합 Energy

결 합 예	energy (Kcal/mol)	결 합 예	energy (Kcal/mol)
Alcohol		Chloroform	
CH <sub>3</sub> O-H...OCH <sub>3</sub>	6.05	Cl <sub>3</sub> H...O=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.5
CH <sub>3</sub> O-H...O(Et) <sub>2</sub>	2.5	Cl <sub>3</sub> H...N(Et) <sub>3</sub>	4.0
CH <sub>3</sub> O-H...N(Et) <sub>3</sub>	3.0	Cl <sub>3</sub> H...C(Et) <sub>2</sub>	6.0
Amide	3.6	Acid	7.06
Amine		H-O-H...OH <sub>2</sub>	5.0
Ph <sub>2</sub> N-H-O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	2.3		
F-H...F-H	6.7		

계면 활성제로 작용하던 제1급 아민의 감소로 인한 표면 장력의 상승, 온도의 상승에 따른 표면 장력의 저하, 분자량 증가에 의한 표면 장력의 상승이 복합적으로 작용한 때문이다.<sup>12</sup>

#### 4.2.3 결합력과 도막의 부착성

표면장력에 의한 도료의 퍼짐성과 침투성은 부착 속도에 크게 영향을 미치는 인자이며, 도막의 부착력은 도막과 피도장물의 결합력에 의해서 크게 좌우 된다. 피도장물의 표면과 수지와의 결합력은 크게 2가지로 분류할 수 있다. 즉, 피도장물과 수지 간의 순수한 화학적 결합 (공유 결합)에 의한 1차 결합력 (50~200Kcal/mol)과 물리적 결합에 의한 2차 결합력이며, 2차 결합력은 Van der Waals분산력 (0~2Kcal/mol), 쌍극자간력, 수소결합력 (2~10Kcal/mol, 표 8 참조)으로 이루어져 있다. 만일 epoxy 수지의 경우와 같이 -OH 관능기에 대해 강한 수소결합을 하는 경우 부착성은 월등히 향상된다.

Carboxylic acid-modified vinyl vehicle과 금속 소지와 결합력은 그림 3에서와 같이 금속표면에 존재하는 metallic hydroxide와 vinyl수지 중의 maleic acid와의 반응에 1차 결합력과 그림 4와 같은 금속 표면과 수지에 존재하는 수산기(hydroxyl group)들 간의 수소 결합력, 쌍극자인 C=O 과 금속표면의 극성점 간의 쌍극자 간 결합력과 금속표면과 알킬기와와의 분산력 등의 2차 결합에 의한 것이다.

위에서 언급한 바와 같이 화학적 결합력이 2차 결합력에 비해서 상당히 크지만, 고체 표면의 관능기와 반응할 수 있는 수지의 관능기의 종류와 관능기 수가 제한되어 있고 반응 활성화 에너지가 높아서 화학적 결합이 일어나기 어려우므로 실제 부착의 성질은 주로 2차 결합력에 의해서 결정된다고 하여도 과언이 아니다. 또한 도료용 수지의 2차 결합력은 극성 쌍극자의 종류와 결합점 수 이외에 쌍극자의 배향성에 따라 달라지게 된다. 쌍극자는 쌍극자 간의 원자 수에 의한 conformation에 따라 배향성을 달리하고 수지의 주쇄에 일방향으로 수직하게 배향이 일어날 때에 고체 표면과의 결합력이 증가한다. 결국 도막의 부착에 관여하는 추진력은 Van der Waals 분산력이 가장 큰 비중을 차지하게 되며, Van der Waals 분

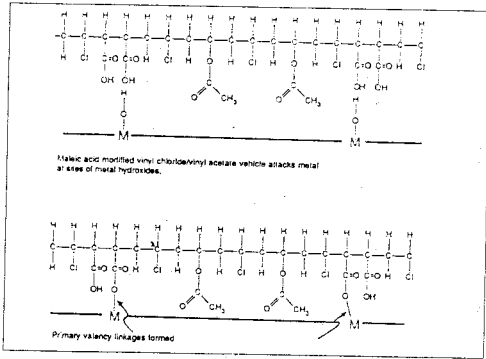


그림 3. 금속소지와 수지간의 1차결합의 예.

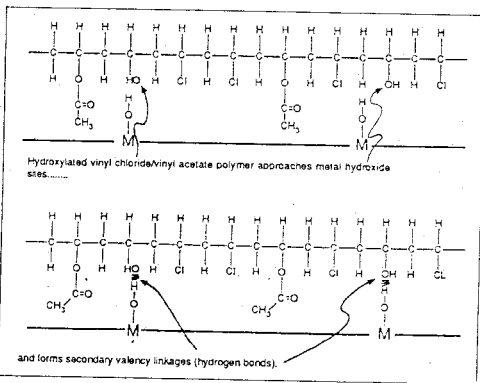


그림 4. 금속 소지와 수지간의 2차 결합의 예.

산력의 기여도는 피도장물의 극성도와 수지의 극성도에 따라 달라지게 된다. 일반적으로 표면에너지가 낮은 플라스틱 소지에의 부착력에 대한 Van der Waals 분산력의 기여도는 80% 정도이며, teflon의 경우 분산력의 기여도는 99.8%에 달한다. 또한 수소 결합력은 결합거리의 3승에 반비례하고, Van der Waals 분산력은 결합거리의 6승에 반비례하므로 도료의 침투성이 부착력의 강도에 중요한 역할을 하게 된다.

#### 4.2.4 도막의 층간 부착

위에 언급한 부착력에 대한 수지의 영향은 소지 위에 직접 도료를 도장한 경우이지만 실제 도장공정에서는 한 가지 도막으로는 모든 물성을 만족할 수 없기 때문에, 소지위에 하도(Primer), 중도 (Midcoat or Base Coat), 상도(Finish or Top Coat)를 도장하는 경우가 일반적이다. 이러한 경우 하도와 중도 또는 중도와 상도의 부착도 위에 언급한 표면 에너지와 결합력에 의해 설명될 수 있다. 그러나, 도막 간의 부착은 수지체의 상호 침투에 의해서 일어나는 entanglement에 의한 부착력과 소지-하도, 하도-중도, 중도-상도 간의 adhesion forces와 수지자체의 cohesive forces 간의 균형도 함께 고려되어야

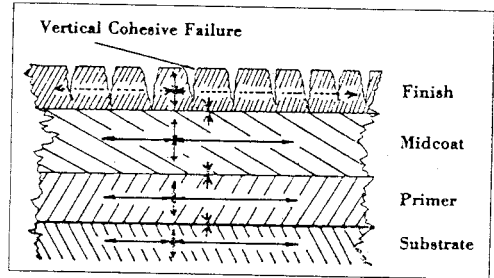


그림 5a. Vertical cohesive failure(mudcracking).

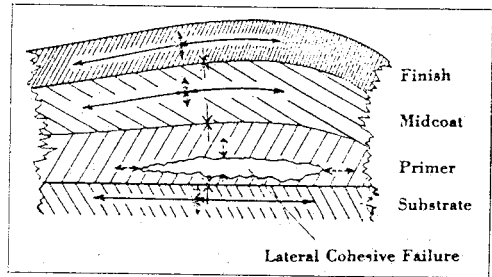


그림 5b. Lateral cohesive failure in primer.

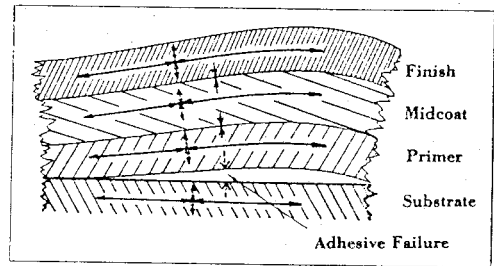


그림 5c. Adhesive failure(peeling).

한다. 이러한 힘들 간의 균형이 깨어졌을 때 vertical cohesive failure, lateral cohesive failure, adhesive failure같은 도막의 결함이 발생하게 된다<sup>13</sup> (그림 5 참조). 이와 같은 현상에 대해서는 다음 절의 내부응력과 부착성에서 상세히 다루기로 하겠다.

#### 4.2.5 도막의 내부응력과 부착성

도료를 피도장물에 도장한 후 도막의 형성 과정에서 도막의 팽창 수축등의 체적 변화가 도막의 평면 방향으로 일어날때, 내부응력의 발생이 하게 된다<sup>14</sup> (그림 6 참조). 이때 발생한 내부응력과 부착력과의 강도의 차이에 의해 부착 파괴가 일어나게 된다.

도막의 박리 부착력 (F)과 도막의 내부응력 (P)과의 관계는 다음과 같다.<sup>15</sup>

$$F/b = \gamma - \frac{1}{2} hEP^2$$



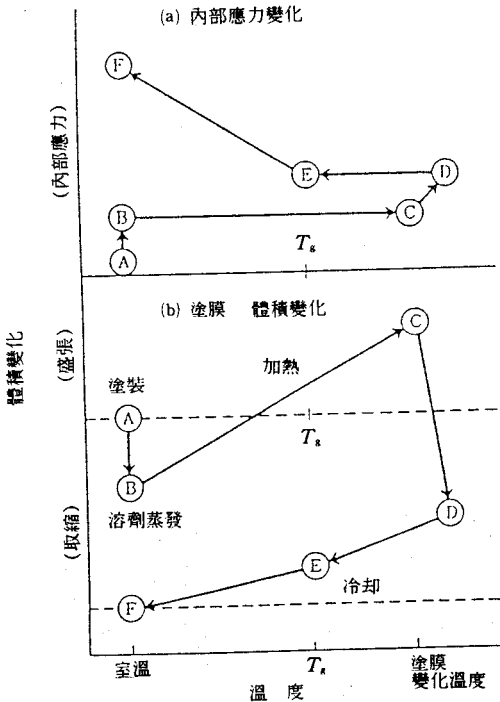


그림 6. 도막 형성과정에서 온도와 체적과 내부 응력의 변화.

$\gamma$ : 계면 부착력,  $b$ : 시편의 폭,  $h$ : 도막의 두께,  
 $E$ : 도막의 탄성율

도막의 부착력은 내부응력의 2승에 비례하여 크게 감소하는 것을 알 수 있으며, 도막의 두께에도 관계하는 것을 알 수 있다. 경화 도막의 내부응력은  $T_g$  이하의 온도에서 도막의 탄성율이 크기 때문에  $T_g$ 에서 상온으로 냉각하는 과정에서 크게 증가한다. 내부응력과  $T_g$  및 선펡장계수의 관계는 다음과 같이 주어진다.

$$P = (a_c - a_s) * E * (T_g - T_a)$$

$a_c$ : 도막의 선펡장계수,  $a_s$ : 피도장물의 선펡장계수,

$T_a$ : 상온

그러므로, 내부응력을 최소화 하기 위해서는 피도장물의 선펡장계수와 비슷한 선펡장계수를 갖도록 수지를 설계하여야 하며,  $T_g$ 와 탄성율이 낮은 수지의 선택이 필요하다.

### 4.3 도막의 방식성

#### 4.3.1 부식의 Mechanism

구조물에 대한 부식을 방지하는 기능은 도료의 가장 중요한 기능 중의 하나이다. 금속의 부식은 건식(dry corrosion)과 습식(wet corrosion)으로 나눌 수 있으며 건식은 금속표면에 물의 작용없이 일어나는 부식이며, 일반적

으로 고온산화, 고온가스에 의한 부식 등이 이에 속하고, 습식은 물 또는 전해질 용액에 접하여 발생하는 부식으로 우리 주변에서 일어나는 부식의 대부분은 습식이다. 부식을 일으키는 또다른 중요한 요소는 산소이며, 일반적으로 산소가 공급되지 않는다면 부식이 일어나지 않으나 산성의 조건이나 무기성 미생물이 존재하는 경우는 부식이 일어날 수 있다. 이러한 부식현상들은 전기화학적 반응에 의해 일어나고 있으며 이와같은 전기화학반응을 위해서는 금속의 음극과 양극, 전기를 통할 수 있는 도체 그리고 전해질의 4가지 요소가 필요하다. 철의 경우 철표면은 금속의 조성, 조직 등의 불균일성 및 불순물에 의해 전위분포의 상태가 일정하지 않아 국부적인 전지 즉 음극과 양극이 형성되게 되며 금속표면에  $Na^+$ ,  $Cl^-$  등의 이온을 포함한 수분이 전해질의 역할을 하게 되는 것이다.

일반적으로 비교적 중성의 용액(pH 5~9)에서는 양극으로부터 철 이온( $Fe^{2+}$ )이 용출되며, 음극으로부터는 물, 산소와의 반응으로 인하여 수산기가 발생된다. 또한 산성용액(pH < 5)에서는 음극으로부터 수산기 대신 수소( $H_2$ )가 발생하게 되는 것이다. 금속/대기환경과의 부식반응은 대개 금속과 비금속 계면사이에서 일어나는 Redox 반응에 의한 것이며 이때 금속은 산화되고 항상 산소는 환원반응을 일으키게 된다. 이때 금속 산화반응에 의해 형성된 생성물(oxide)이 부식용액 매체에 용해된다면 부식이 진행되는 것이다. 이들의 화학반응식과 부식기 구도는 다음과 같다.

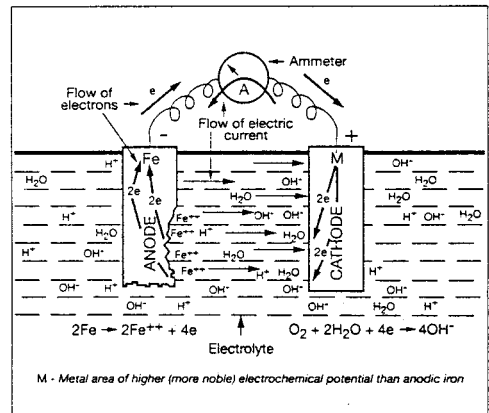
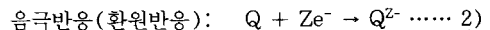
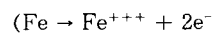
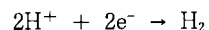


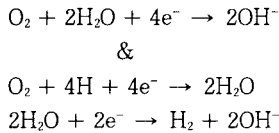
그림 7. 부식표면과 간단한 화학전지의 예.



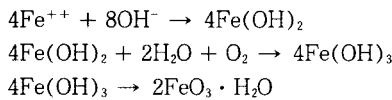
산성용액(산소가 없을 경우)에서



중성 또는 산성용액(산소가 존재할 경우)에서



여기에서  $Fe^{++}$  와  $OH^-$ 의 반응에 의해 수산화 제1철(황록색의 침전)이 형성되며, 이는 다시 수산화 제2철로 전환되며 이 수산화 제2철은 분해되어 산화 제2철 수화물로 전환되는데 이들의 혼합물을 적청(rust)이라고 부른다.



### 4.3.2 방식의 방법

도료는 상도, 중도, 하도로 구분 되어서는 특히 소지면에 밀착되어 방식의 효과를 발휘하는 하도도료의 경우 방식성을 충분히 유지하기 위하여는 물, 산소, 이온 등 부식성 물질이 투과하지 못하도록 하는 특성이 요구된다. 하도의 경우 방식효과를 가장 중요시 하며 그 효과가 도장계 전체의 방식성에 큰 영향을 미치므로 방식성을 부여하는 방식안료를 포함하게 된다.

철등의 금속이 녹스는 것은 특수한 경우를 제외하고는 물과 산소의 접촉 때문이며 염분, 탄산가스 등의 산성약품에서 녹은 급속히 진행된다. 이것에 반하여 알칼리 분위기에서의 철은 녹슬기 힘들며 알칼리 종류와 양에 의해서 철이 전혀 녹슬지 않는 경우도 있다. 예를들면 도막의 핀홀(pin hole)등을 통하여 산성의 물 등이 침투될 때 철면에 닿기 전에 방청안료에 닿아, 이것과 반응하여 부식성을 잃어버리거나 일부 용해되어 알칼리 분위기가 되므로 철이 녹이 슬지 않게 된다. 결국 이러한 작용으로 인하여 부식을 방지하는 역할을 하게 되는 것이다. 방식안료는 크게 두가지로 분류할 수 있는데 첫째, "적절한 화학활성"을 갖는 안료로서 철을 녹슬게 하는 성분을 녹슬지 않는 성분으로 변하게 하는 활성안료가 있고 활성도는 없지만 운모상의 모양을 가짐으로 인해 수분이나 기체 또는 그의 방식성 물질의 침투를 막는 불활성의 차단안료(inert barrier pigment)가 있다. 여기서 차단안료는 운모상의 형태로서 수분이나 기체의 침투를 차단할 수 있다.

### 4.3.3 수지의 방식기능

수지의 방식성은 방식의 mechanism에서 고찰한바와 같이, 수지의 산소와 수분의 투과도에 의해서 결정된다. 수지의 산소나 수분의 투과도(permeability, P)는 확산

표 9. 고분자의 투과도

고 분 자	Oxygen 투과도 [cm <sup>3</sup> 100/μm m <sup>2</sup> datom <sup>-1</sup> ] at 23°C and 0% RH	Carbon dioxide 투과도[cm <sup>3</sup> 100/μm m <sup>2</sup> datom <sup>-1</sup> ] at 23°C and 0% RH	Water Vapor 투과도[cm <sup>3</sup> 100/μm m <sup>2</sup> datom <sup>-1</sup> ] at 23°C and 0% RH
poly(vinyl alcohol)	0.04	0.12	79000
epoxy			
(bisphenol A/amine) *	12	35	160
nylon 6 *	20	35	700
poly(vinyl chloride) *	31-59	47-79	80-160
PMMA *	67	157	470
poly(vinyl acetate)	220	450	4200
HDPE	433	1180	20
polyurethane	530	1380	4800
polypropylene	590	1770	20
polycarbonate	890	2165	550
polystyrene	1640	4930	510
LDPE	1890	59000	60
poly(vinylidene chloride) *	0.4	1.2	7.9

\* Oxygen과 Conbondioxide 투과도는 RH 100%에서 측정됨.

도(diffusivity, D)와 용해도(solubility, S)에 의해 결정된다.

$$P = D * S$$

이때 산소나 이산화탄소와 같은 기체의 투과도는 주로 확산에 의해 지배되고, 물의 투과도는 용해도에 의해 결정되어진다. 고분자의 기체에 대한 투과도는 극성 고분자에 있어서 기체의 확산시 높은 활성에너지 때문에 고분자의 극성(polarity)이 증가함에 따라 감소한다. 그러나 수분의 차단 효과는 주로 용해도에 의해 좌우되기때문에 비극성 고분자가 우수한 수분 차단 효과를 보이게 된다. 고분자에 대한 투과도는 표 9에 주어져 있다.

### 4.3.4 고분자의 차단(barrier)물성에 영향을 미치는 요인

고분자의 차단(barrier)물성에 영향을 미치는 요인들은 아래와 같다.

① 반응기(functional group)-기체에 대한 투과도는 고분자의 극성이 증가함에 따라 감소한다. 예를들면 수산기를 함유한 poly(vinyl alcohol)은 polybutadiene보다 우수한 기체 차단 물성을 보이게 된다. 그러나 수분의 경우는 더 극성의 고분자를 사용시 수분의 용해도가 증가함에 따라 투과도가 증가하여 보다 열세인 차단 물성을 보이게 된다. 이러한 관점에서 poly(vinylidene chloride)는 모든면에서 우수한 차단물성을 보인다. 즉 염소이온(chloride)는 극성을 가지고 있지만 친수성기가 아니고 특히 이러한 치환기는 크기가 매우 작아 규칙적인 구조를 유지하고 우수한 분자 충전(packing)이 이루어져 좋은 차단 물성을 나타낸다.

② 사슬의 대칭성과 결정성-고분자의 대칭성과 결정성

이 증가할수록 사슬의 충전이 조밀해지므로 투과성도 감소하게 된다. Poly(vinylidene chloride) (PVDC)와 poly(vinyl chloride)에 있어서 PVDC,  $(CH_2-CCl_2)_n$ , 는 PVC에 비해 대칭성 구조를 가지고 있기 때문에 chain packing이 잘 이루어지고 결정성이 이루어짐으로써 기체나 수분에 대한 투과도가 낮아지게 된다. 또 다른 예는 결정화도가 80% 정도인 HDPE 경우 결정화도가 50% 정도인 LDPE 경우에 비해 기체투과도는 1/4, 수분투과도는 1/3 정도에 불과하다.

③ 방향성(orientation)-고분자의 방향성이 증가할수록 투과성이 감소한다.

④ 경화도(crosslinking)-경화도가 증가할수록 투과성이 감소한다.

⑤ 유리전이( $T_g$ )- $T_g$  온도 위에서 분자의 유동성이 증가함에 따라 확산도는 증가하므로 투과성도 역시 증가한다. 고분자에 가소제(plasticiser)를 사용할 경우 분자의 유동성이 증가하고  $T_g$ 가 감소하여 차단물성이 떨어지게 된다.

⑥ 안료용적농도(PVC:pigment volume concentration)-안료의 용적농도(PVC)는 도료의 외관, 광택(gloss), 도막의 유연성, 충격강도, 방식성 또는 흡습성, 기체투과성 등에 결정적인 영향을 미치는 인자이다. 도료의 배합시 올바른 체적안료용적농도(CPVC: critical PVC)를 선정하는 과정은 도료의 최종 물성을 결정하는 과정중 가장 중요한 문제이다. CPVC는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$CPVC = \frac{VP}{Vp+Va+Vb}$$

$Vp$ : 안료입자의 부피(pigment particles volume)

$Va$ : 안료표면에 흡착된 수지부분의 부피

$Vb$ : closest packing에서 빈공간을 차지하는 부피

일반적으로  $PVC/CPVC < 1$ 로부터  $PVC/CPVC = 1$ 로 진행됨에 따라 광택이나 투과율 등의 물성이 떨어지지만 blistering에 대한 물성은 향상되는 현상을 보이고 cohesive 또는 adhesive strength는 감소되는 현상을 보인다.  $PVC/CPVC > 1$ 의 경우 도막에 수지의 부피가 부족하게 되어 방식성에 결정적인 영향을 주게 된다. **그림 8**에 PVC변화에 따른 일반적인 도막의 물성 변화를 도식화 하였다. CPVC에서 외관, blistering, 투과성, 방식성 등 모든 물성이 급격한 전이를 보이는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 도료배합시 CPVC보다 조금 낮은 점에서 안료 용적 농도를 결정하는 것이 최적의 물성을 보인다고 알려져 있다.

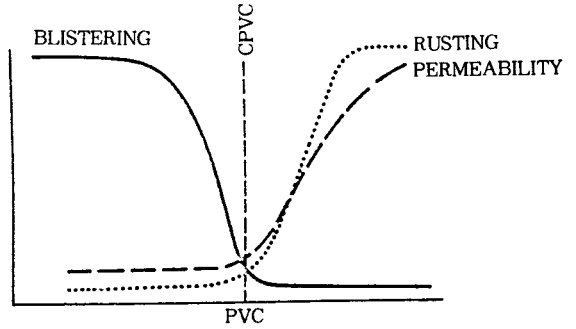
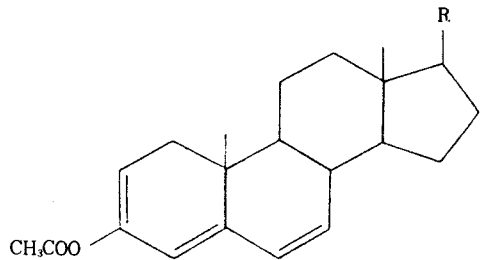


그림 8. PVC 변화에 따른 도막물성의 변화.

표 10. 유기화합물 발색단의 electronic absorption

발색단	SOLVENT	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon_{max}(liter\ mole^{-1}\ cm^{-1})$
-C=C-	Heptane	180	12,500
Triple bond	vapor	172	4,500
C=O	vapor	289	12.5
		182	10,000
	cyclohexane	275	22
		190	1,000
-COOH	ethanol	204	41
-COCL	Heptane	240	34
-COOR	water	204	60
-CONH <sub>2</sub>	methanol	205	160
		279	15.8
-NO <sub>2</sub>	hexane	202	4,400
-N=N-	water	343	25
-C=N-	isooctane	238	200
Benzene	water	254	205
		203.5	7,400
Toluene	water	261	225
		206.5	7,000



parent diene(homoannular)	253 mm
Exocyclic double bond	5
Alkyl substituents, 3 x 5	15
Conjugated double bond	30
$\lambda_{max}$ Calculated	303 mm
Observed(EtOH)	304 mm

#### 4.4 도막의 내후성

내후성의 정의는 옥외 폭로시 태양광등 자연환경의 작

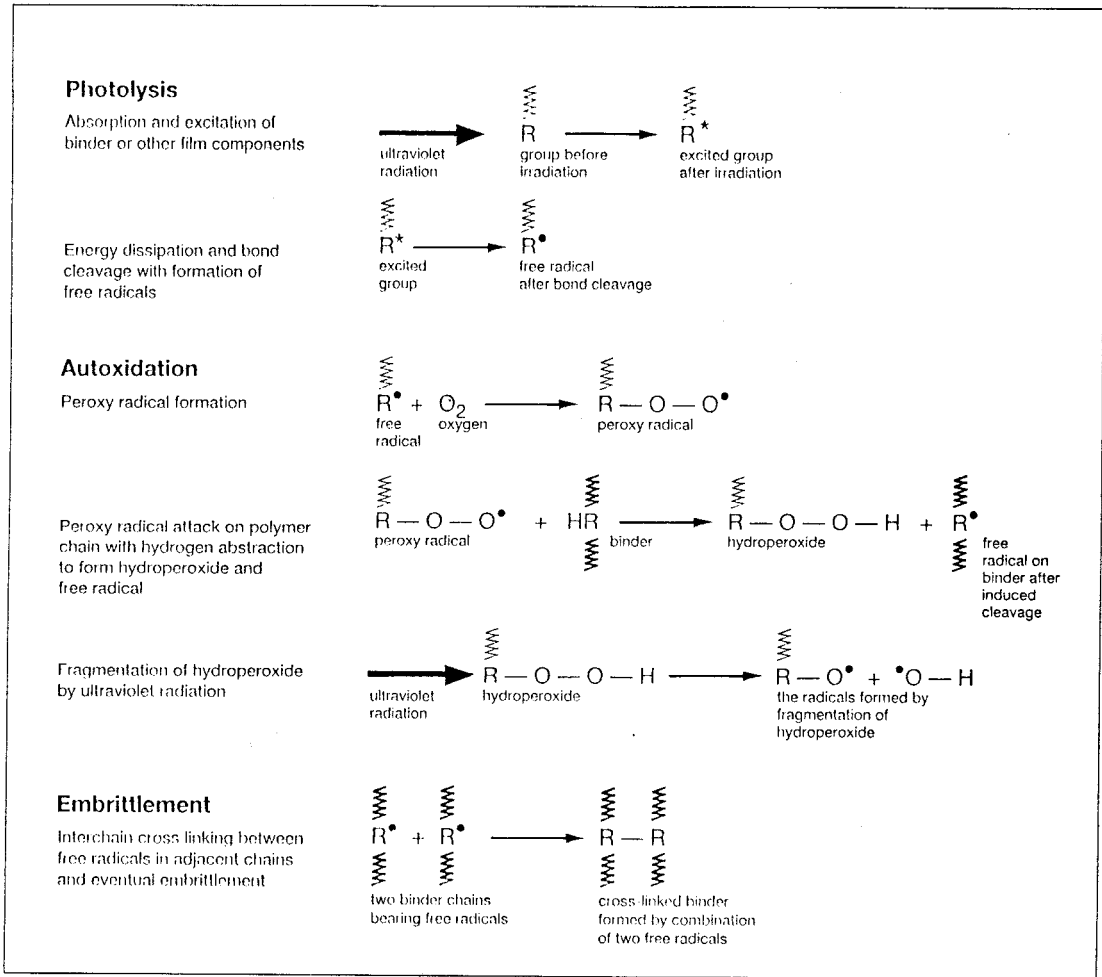


그림 9. 수지의 광분해 과정.

용에 견디어낼 수 있는 도막의 성질이다. 일반적으로 옥외 폭로 시 도막은 기계적성질, 부착력의 저하, 색깔과 광택의 변화 등의 현상이 나타나게 된다. 이러한 내후성에 영향을 미치는 원인 중에서 태양광 특히 자외선에 의한 인자가 가장 큰 요인으로 볼수있다. 자외선은 유기 화합물의 결합을 분해할 수 있는 에너지를 가지고 있으나 자외선의 파장 중 짧은 파장의 영역 즉 280 nm이하의 파장은 대기 중에서 흡수되기 때문에 도막에 직접적인 영향을 미치지 않고 300 ~ 380 nm(가시광선의 영역 : 380 ~ 700 nm) 영역의 자외선만이 영향을 주게된다.<sup>16</sup> 만일 도막 안에 이러한 파장을 흡수할 수 있는 발색단(chromophore)가 존재하고 그 빛의 에너지의 강도가 높다면 자외선에 의한 광분해가 일어나게 되는 것이다. 유기화합물 발색단의 electronic absorption은 图 10에 나타내었다. 여기에 제시된것과 같이  $\lambda_{max}$ 로 유기화합물의 흡수파장을 예측할

수 있다.

자외선 광에 대한 수지의 분해 과정은 그림 9에 나타내었다. 이 과정 중 첫 단계에서 수지가 자외선 광을 흡수하여 높은 에너지 상태인 excited state로 전이하게 된다. 이 에너지는 분자의 결합을 분해하여 radical을 형성함으로써 소모되어진다. 이때 자외선에 의한 광분해는 분자 간 결합력에 의존하게되는데 -C=C-는 -C-C-보다 결합력이 작아 광분해가 쉽게 일어나게 된다. 두번째 과정은 대기 중의 산소와 radical이 반응하여 peroxy radical을 형성하는 autooxidation 단계이다. Peroxy radical은 수지 안에 존재하는 수소를 떼어내어 hydroperoxide를 형성하게 된다. 이 단계에서 인접한 탄소에 관능기가 존재함에 따라 흡수파장의 에너지 강도를 증가시킴으로써 수소를 떼어내는 과정을 촉진시키게 된다. 수소 제거과정을 촉진시키는 관능기의 순서는 다음과 같다.

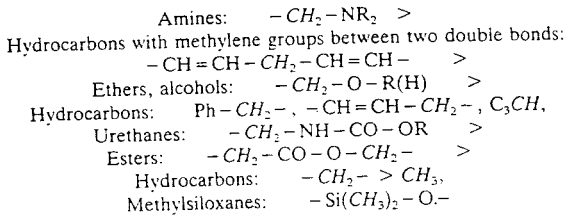


표 11. 경화제 종류와 에폭시수지 도막물성의 관계

경화제	물성	경화성	유연성	부착성	내산성	내용제성	내수성
Polyamide		6	1	1	7	6	1
Amidoamine		7	2	2	6	7	2
Cycloaliphaticamine-A		4	3	5	2	3	3
Cycloaliphaticamine-MB		3	4	3	3	4	4
M-Aromaticamine		2	5	7	1	5	5
Aliphaticamine-A		5	6	6	4	1	6
Aliphaticamine-MB		1	7	4	5	2	7

\* 숫자는 우선순위를 표시함

A: Adduct type, MB: Mannich Base type, M: Modified type

이러한 자외선 광분해에 대한 내후성을 증가 시키는 방법으로는 자외선광을 잘 흡수하지 않는 수지의 사용, 자외선을 반사할 수 있는 안료의 선정, 또는 광안정제, 산화방지제의 사용으로 광분해 현상을 제거 또는 억제할 수 있다.

#### 4.5 도막의 내약품성

도막에 화학약품이 접촉하게 되면, 도막에 화학약품이 침투하여 분자 간 결합의 약화, 형상의 변화, 극단적인 강도의 저하 등이 일어나서 도막 물성의 저하를 일으키게 된다. 도막의 화학약품에 대한 저항성, 즉 내약품성은 도막의 분자구조와 부착성에 크게 의존한다. 열가소성 수지 도막은 약품의 용해력에 따라 용출 되거나 용해하게 되어 내약품성이 아주 나쁜 반면, 열경화성 수지의 도막은 가교가 일어나 있기 때문에 내약품성이 우수하다. 에폭시 수지를 분자량이 상이한 폴리아미드를 경화제로 사용하여 경화시킨 경우, 분자량이 작은 쪽이 가교밀도가 높아 내용제성, 내산성 등이 우수하다. 또 도막의 내약품성은 표면에너지와 관계가 깊으며 약품의 표면장력과 차이가 클수록 내약품성이 증가하는 것이 일반적이다. 1급 아민과 2급 아민을 경화제로 사용하면 에폭시기가 반응하여 OH기를 함유하는 히드록시 에테르 구조 및 아미노기가 도입되지만 3급아민 경화제를 사용하면 에폭시기의 개환중합이 주로 일어나 단순한 에테르 구조를 가지며 3급 아민은 개환반응의 촉매로 작용하여 아미노기의 도입도 작게 된다. 이와 같이 경화제 종류에 따른 화학적 구조단위의 변화는 경화된 수지의 표면장력, 부착력, 기계적 물성 등에 영향을 미치며 내약품성의 한 변수로 작용한다. 에폭시 수지의 도막물성과 경화제와의 상관관계를

표 11에 나타내었으며 요구되는 경화조건과 도막물성에 따라 적절한 경화제를 선택할 수 있어 각종 용도에 다양하게 적용할 수 있는 점이 에폭시도료의 큰 장점이라 할 수 있다.

## 5. 맺 음 말

이상과 같이, 도료의 구성성분, 도료용 수지에 요구되는 성질, 도료와 도막의 물성에 미치는 수지의 영향에 대해서 살펴 보았다. 도료에 있어서 수지의 역할을 충분히 이해하고, 도료를 제조한다면 더욱 우수한 도료의 제조가 가능하리라 본다. 사회가 고도화 되면서 초내후성, 오염방지성, 초내산성 등과 같은 다양한 물성과 기능성이 도료에 요구되어지고 있다. 또한, 환경에 대한 관심이 높아지면서, 유기용제 사용의 규제가 더욱 심하여지고 있다. 이와같은 사회적 욕구에 대응하기 위해서, high solid 도료, 수계 도료, 분체 도료, UV 및 EB 도료의 고품질화와 저가격화가 이루어져야만 할 것이다. 이와 같은 난제를 해결하기 위해서는 새로운 개념이 도입된 고성능, 고기능성을 가진 도료용 수지의 개발이 필수적이고, 수지의 분자 구조의 설계를 통하여 해결할 수 있을 것으로 보며, 본고가 조금이라고 새로운 도료와 수지의 개발에 도움이 될 것을 기대한다.

## 참 고 문 헌

1. M.L. Williams, R.F. Landel, and J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3701(1955).
2. S.T. Eckersley & A. Rudin, *J. Coat. Technol.*, 62(786), 89 (1990).
3. K.L. Hoy, *J. Coat. Technol.*, 51(651), 27(1979).
4. H. Stutz, K.H. Illers, & J. Mertes, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, 28, 1483(1990).
5. Palle Sorensen, *J. Paint Technol.*, 47, 31(1975).
6. 小口 壽彦, 小石 純, *材料技術*, 6, 147(1988).
7. 竹原 佑彌, *色材*, 47, 412(1974).
8. Swaraj Paul, *J. Coat. Technol.*, 54(692), 59(1982).
9. Zeno W. Wicks, JR., Frank N. Jones, and S. Peter Pappas, "Organic Coatings: Sci. and Technol", p.153 John Wiley & Sons, New York, 1979.
10. W.A. Zisman, *J. Coat. Technol.*, 44(564), 42(1972).
11. 長倉 稔, *塗裝技術*, p.177 1990(11).
12. J.R. Abbott & B.G. Higgins, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 26, 1985 (1988).
13. C.H. Hare, *JPCL*, September, 38(1986).
14. 越智 光一, *日本接着協會誌*, 25 372 (1989).
15. Croll S.G., *J. Coat. Technol.*, 52(665), 35 (1980).
16. D. Birchenough, *European Coatings Journal*, 1, 46(1986).