

수용성 아크릴 변성 알키드 수지의 합성과 물성 2. MA 및 TMPTA 공중합체에 의한 변성

조 영 호* · 강 기 준* · 노 시 태

*대한페인트·잉크(주) 기술연구소
한양대학교 공학대학 화학공학과

(1994년 3월 28일 접수, 1994년 5월 7일 채택)

Synthesis and Characterization of Acrylic-Modified Water-Reducible Alkyd Resin 2. Modification by MA and TMPTA Graft Copolymerization

Young-Ho Cho*, Ki-Joon Kang*, and Si-Tae Noh

*R & D Center, Daihan Paint·Ink Co., LTD, Anyang 430-030, Korea
Dept. of Chem. Eng., College of Sci. & Eng., Hanyang Univ., Ansan 425-791, Korea

(Received March 28, 1994, Accepted May 7, 1994)

요 약 : Linseed oil fatty acid(LOFA), phthalic anhydride(PAA) 및 maleic anhydride(MA), trimethylol propane(TMP)을 사용하여 기본적인 유장(oil length) 50%의 중유성 기본 알키드를 합성하고 trimethylol propane triacrylate(TMPTA)를 그래프트 공중합시켜 MA/TMPTA 변성 알키드 수지를 제조하였다. 수지의 산가는 MA 첨가량으로 제어하였으며, 수용화에는 N,N-dimethylethanol amine(DMEA)를 사용하였다. TMPTA의 첨가량 변화에 의한 분자량, 유리 전이온도, 수용화 후의 점성도 및 그래프트율을 측정하였으며, 가교도막의 경화온도별 겔분율을 변화를 조사하였다. 또한 멜라민 수지 경화 도막의 내열성, 내자외선성, 내수성 및 저장 안정성을 측정하고, TMA/TMPTA 변성 알키드 수지의 물성과 비교하였다. TMPTA의 첨가량이 증가할수록 수용화 후의 점성도, 겔분율, 그래프트율 및 분자량이 증가하였으며, 유리 전이온도(Tg)는 감소하였다. 고형분 함량에 따른 점성도 변화는 고형분 30%일 때보다 40%일 때가 더 낮게 나타났으며, 중화도에 따른 점성도 변화는 중화도가 높을수록 낮은 점성도를 나타내었다. 내열성, 내자외선성, 내수성은 MA/TMPTA 변성 알키드 수지가 TMA/TMPTA 변성 알키드 수지보다 우수하였으나, 저장 안정성은 TMA/TMPTA 변성 알키드 수지가 우수함을 알 수 있었다.

Abstract: The basic medium oil modified alkyd resin was synthesized from linseed oil fatty acid(LOFA), phthalic anhydride(PAA), maleic anhydride(MA) and trimethylol propane(TMP) by condensation polymerization at 230°C. MA/TMPTA modified water-reducible alkyd resins were synthesized with TMPTA graft copolymerization onto the basic resin at 180°C. Acid value of the resin was controlled by the addition amount of MA and N,N-dimethylethanol amine(DMEA) was used as a neutralizing agent to prepare of the water-reducible alkyd resin. The effect of TMPTA on the graft copolymerization of the resin was studied by measuring molecular weight, glass transition temperature(Tg), viscosity, graft efficiency, and gel contents of melamin cured film. Heat resistance, UV resistance, and water resistance of cured film of MA/TMPTA modified resin was compared to those of TMA/TMPTA modified alkyd resin. The molecular weight, viscosity gel contents and graft efficiency of water reducible alkyd resin were increased according to the

TMPTA graft copolymerization, but Tg was decreased. The viscosity was lower when the solid contents reached 40% than that of 30% content and also became lower with the extent of neutralization ratio. The heat resistance, UV resistance and water resistance of the MA/TMPTA modified alkyd resin were better than those of TMA/TMPTA modified alkyd resin but the storage stability of the TMA/TMPTA alkyd resin was better than that of MA/TMPTA modified alkyd resin.

1. 서 론

동물·식물성 기름이나 지방산 및 다염기산과 다가 알코올의 축합반응에 의해 만들어 질 수 있는 알키드 수지는 폴리머 주쇄에 일정량의 음이온성기를 도입하고 중화제로 중화하여 수용화할 수 있다. 이 수용화된 알키드 수지는 근년의 환경공해 대책의 일환으로 도로공업에서 그 응용범위가 확대되고 있으며, 지금까지 사용해 오던 유용성 알키드 수지와 비교하여 내후성, 광택성, 밀착성, 내약품성 및 경도 등의 물성면에서 뒤지지 않는 수준으로 여러 가지의 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 2].

일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 음이온성기는 카르복시산기로서 수용성 알키드 수지 합성 시에 카르복시산기를 함유한 분자구조의 isophthalic acid, trimellitic anhydride, maleic anhydride 또는 pyromellitic anhydride 등과 같은 다염기산 화합물[3]을 사용, 축합중합시켜 알키드 수지 분자쇄에 카르복시산기를 일정량 도입한다. 그러나 카르보기산기와 같은 친수성기를 도입한 수용성 알키드 수지는 특히 내약품성이나 내수성 등의 물성 저하가 수반되기 쉽다. 이를 방지 또는 개선하기 위해서는 이들 물성을 향상시킬 수 있는 분자구조로 설계해야 하며, 가교 밀도가 증대되는 구조[4, 5]로 알키드 수지를 변성시킬 필요가 있다. 따라서 전보[6]에 발표한 알키드 수지의 변성 내용과 같이 3관능성 아크릴 단량체인 TMPTA를 중유성 알키드 수지에 그라프트 중합시켜 가교 밀도를 높이는 방법이 그 한 예이다[7]. 그러나 전보에서는 알키드 수지 분자 내에 카르복시산기를 도입하는 방법으로 TMA를 사용하였으나, 자외선에 의한 황변(yellowing)[8]을 억제하기 어렵다. 본 연구에서는 알키드 수지의 황변현상을 효과적으로 제어하기 위하여 지방족계 다염기산인 MA를 사용하여 음이온성기(-COOH)를 갖는 중유성 알키드 수지를 합성하였다. 가교밀도를 증대시켜 저온경화특성, 밀착성, 내수성 등의 물성을 향상시키기 위하여 중유성 알키드 수지에 3관능성 아크릴 단량체인 TMPTA를

그라프트 반응시켜 MA 및 TMPTA 변성 알키드 수지를 합성하였다.

기본 알키드 수지의 산가 범위는 내수성 및 수용화 특성을 고려한 전보의 연구결과[6]에 따라 조절하였으며, TMPTA의 그라프트 공중합체에 따른 분자량, 유리 전이온도, 수용화 점도, 그라프트율 등을 검토하였으며, 멜라민 수지를 사용하여 가교시킨 도막의 경화온도별 겔분율 변화를 검토하였다. 또한 TMA 및 TMPTA 공중합에 의한 변성 알키드 수지의 멜라민 경화 도막과 비교하여 내열성, 내자외선성, 내수성을 비교 조사하였으며, 수용성 알키드 수지 자체의 저장 안정성[9]도 비교 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 시약

기본적인 중유성 알키드 수지 합성에 사용한 지방산은 LOFA(linseed oil fatty acid, AKZO Chemie)를 사용하였고, 다염기산으로서는 PAA(phthalic anhydride, 삼경화학)를 다가알코올로서는 TMP(trimethylol propane, 영우화학)를 사용하였다. 음이온성기를 도입하기 위한 다염기산으로서는 MA(maleic anhydride, 대농유화(주))를 사용하였으며, 그라프트 중합에 사용된 3관능성 아크릴 단량체로는 Sartomer Co.의 TMPTA(Trimethylol Propane Triacrylate)를 사용하였고, 중화반응에는 Union Carbide Co.의 DMEA(N,N-dimethyl ethanol amine)를 사용하였다. 멜라민 수지 가교제로서는 American Cyanamid Co.의 cymel 327을 그대로 사용하였다.

2.2. 수지 합성 및 가교막의 제조

2.2.1. 음이온성 MA 및 TMPTA 변성 알키드 수지

수분 분리기와 환류냉각기, 온도계, 질소가스 주입기 및 교반기가 부착된 2ℓ 사구플라스크에 LOFA(2mole), TMP(2.5mole) 및 PAA(2mole)를 넣고 xylene을 환류시키면서 반응온도 230℃에서 약 6시간 반응시켜 산가 10~15, 유장 50%의 기본 알키드

수지를 합성하였다. 다음에 수지 고형분 중량비 100에 대하여 MA를 7wt%(0.5mole)로 하여 150°C 반응온도에서 1시간 동안 추가 반응시켜 산가가 40~50이 되는 음이온성 알키드 수지를 합성하였다.

2.2.2. 수용성 아크릴 변성 알키드 수지의 합성[10, 11]

MA를 7wt%(0.5mole) 첨가하여 합성한 음이온성 알키드 수지를 혼합용제(Xylene: Ethylene glycol monobutyl ether=1: 25)를 사용하여 고형분 70wt%가 되도록 희석시킨 다음, TMPTA를 고형분 무게비율로 4, 6, 8, 10%까지 첨가하여 180°C에서 1시간 동안 그래프트 중합시켜 음이온성 아크릴 변성 알키드 수지를 합성하였다. 이 수지에 중화제로서 DMEA를 첨가한 다음 증류수로 희석하여 고형분 50wt%의 MA 및 TMPTA 변성 수용성 알키드 수지를 제조하였다.

2.2.3. 멜라민 수지 가교막

수용성 아크릴 변성 알키드 수지의 멜라민 가교 후의 겔함유율, 내열성, 내자외선성, 내수성 등을 측정하기 위하여 30wt%의 멜라민 수지를 혼합한 후, 건조된 막의 두께가 30미크론이 되도록 유리판 및 0.8mm 두께의 냉간 압연판에 스프레이 도장[12]하였다. 각각의 가열온도에서 30분간 건조시켜 알키드-멜라민 가교도막을 제조하였다.

2.3. 분석 및 측정

2.3.1. 분석 및 측정기기

합성한 기본 알키드 수지 및 수용성 알키드 수지의 구조 분석[13]은 FT-IR(Digilab Division Bio-Red FTS-40)을 사용하여 분석하였으며, 분자량과 분자량 분포는 GPC(Shimadzu LC-4A)를 이용하였고, 열적 성질 측정[14]은 DSC(Du Pont 912, scan rate: 10°C/min)를 이용하였으며, 그래프트율 측정은 GC(Crompac CP 9000)를 이용하였고, 점성도는 Brookfield Digital Viscometer(Model LVTDV) 및 Ford Cup #4(Gardner Co.)를 이용하였으며, PH 측정은 Micro Processor PH Meter(Wissenschaftlich Technische Werkstatlen)를 이용하였고, 광택은 Gloss Meter(Pacific Science, Glossgard II, 60° Gloss)를 사용하여 측정하였다[15]. 내자외선성은 Q. U. V(Q PANNEL Co.)를 이용하였으며, 내열성에 의한 색상 변화(ΔE) 측정은 ACS 4500(Applied Color System

Inc.)를 이용하여 측정하였다.

2.3.2. 수용화 및 점성도 측정

알키드 수지의 수용화 능력을 측정하기 위하여 음이온성 수지에 DMEA를 첨가하여 중화시킨 다음 증류수를 첨가시켜 중화율의 차이 및 수지농도의 변화에 따른 점성도 변화[16]를 측정하였다. DMEA 첨가량은 중화율 80%에서 130%까지 변화시켰으며, 중화율에 따른 점성도 변화는 고형분 함량 50% 수용액에서 측정하였다. 수지의 고형분 함량에 따른 점성도는 중화율 105%에서 측정하였다.

2.3.3. 겔분율 및 그래프트율 측정

2.2.3의 방법에 따라 120, 130, 140 및 150°C에서 각각의 경화온도별로 제조한 알키드-멜라민 가교도막을 일정 크기로 절단하여 아세톤 용액 속에 72시간 침지시킨 후 60°C에서 1시간 동안 건조시키고 무게를 측정하여 다음식으로부터 겔분율[17, 18]을 산출하였다.

$$\text{겔분율}(\%) = \frac{\text{잔존중량}}{\text{초기중량}} \times 100$$

TMPTA의 그래프트율을 측정은 GC를 이용하였다. TMPTA와 유사한 물질인 2-EHMA(2-ethylhexyl methacrylate)를 기준물질로 하여 TMPTA의 보정인자를 구한 다음, 아크릴 변성 알키드 수지에 2-EHMA를 첨가하고 분석하여 피크면적을 측정하고 다음식으로부터 그래프트율을 산출하였다. 다만 TMPTA의 첨가량이 알키드 수지의 함량에 비하여 10% 미만이므로 합성반응 중에 일어날 수 있는 TMPTA의 단일 중합체량은 무시하였다.

미반응 TMPTA량 =

$$\frac{\text{기준물질}(2\text{-EHMA}) \times \text{면적}(\text{미반응 TMPTA})}{\text{보정인자} \times \text{면적}(2\text{-EHMA})}$$

그래프트율(%) =

$$\frac{\text{시료 중 TMPTA 첨가량} - \text{미반응 TMPTA량}}{\text{시료 중의 TMPTA 첨가량}} \times 100$$

2.3.4. 내열성, 내수성 및 내자외선성 측정

알키드-멜라민 가교 도막의 황변성을 측정하기 위하여 가열시간을 30분으로 고정시키고 가열온도를 120, 130, 140 및 150°C로 변화시켜 얻은 알키드-

멜라민 가교 도막의 색상 변화(ΔE)를 측정하였으며, 내수성 측정은 140°C 경화 온도에서 30분간 가열 경화시킨 알키드-멜라민 가교 도막을 40°C 물에 24시간에서 216시간까지 침지하여 그 각각의 광택 변화를 측정한 후 광택 유지율(%) [19]을 다음식에 의해 산출하였다.

$$\text{광택 유지율}(\%) = \frac{\text{시험 후 가교 도막의 광택}}{\text{시험 전 가교 도막의 광택}} \times 100$$

내자외선성 측정은 140°C 경화 온도에서 30분간 가열 경화시킨 알키드-멜라민 가교 도막을 자외선 촉진 시험기(Q. U. V.)에 48시간에서 240시간까지 폭로시켜 그 각각의 색상 변화(ΔE)를 측정하였다.

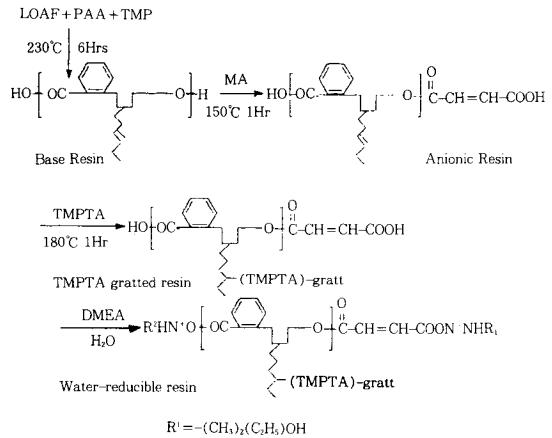
2.3.5. 저장 안정성 측정

500cc 용기에 수용성 아크릴 변성 알키드 수지 400cc를 평량하여 넣고 밀봉한 후 60°C 항온조에 96, 192, 288 및 384시간 방치하여 그 각각의 점도 변화 및 PH 변화를 측정하였다[20].

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조분석

Scheme 1에 수용성 아크릴 변성 알키드 수지의 분자구조를 합성 단계별로 도식적으로 나타내었다. 3관능기를 갖는 TMP를 반응시켰으나 OH 과잉 조건 하에서는 낮은 분자량을 갖게 되므로 알키드 분자구조를 선형구조로 표시할 수 있으며, 많은 미반응 OH기를 갖는다. 따라서 음이온성 알키드 합성반응에서 첨가되는 MA는 남아 있는 OH기와 반응하여 분자구조 내에 COOH기를 갖게 된다. 또한 다가알코올과 결합되어 있는 LOFA는 50% 이상이 linolenic acid인 불포화 지방산으로 구성되어 있어 제3단계 반응에서 가교밀도 개질제로 첨가한 TMPTA는 지방산의 이중결합과 열중합으로 그래프트된 형태의 구조를 예측할 수 있다. Fig. 1에 기본 알키드 수지와 아크릴 변성 알키드 수지 및 수용화된 아크릴 변성 알키드 수지의 적외선 흡수대를 비교하여 표시하였다. 그러나 기본 수지와 TMPTA 변성수지는 고분자 구조 내에 카르복시산기(-COOH)와 2중 결합 등을 동일하게 갖기 때문에 차이를 발견할 수 없었다[21]. 그러나 수용화 후의 아크릴 변성 알키드 수지에서는 카르복시기의



Scheme 1. Schematic molecular structure of alkyd resin for each reaction step.

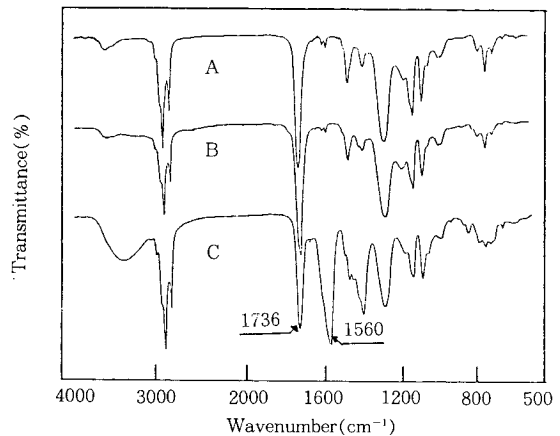


Fig. 1. FT-IR spectra of alkyd resins. (A): MA modified alkyd resin, (B): TMPTA grafted alkyd resin, (C): Anionized TMPT grafted alkyd resin.

특성흡수대인 1730cm⁻¹와 카르복시산 이온(-COO⁻)의 특성흡수대인 1560cm⁻¹의 스펙트럼이 분리되어 나타나 카르복실기가 DMEA로 중화되어 이온화되어 있는 것을 확인할 수 있다.

3.2. MA 및 TMPTA 그래프트 알키드 수지의 물성

MA 및 TMPTA 변성 알키드 합성시 TMPTA 단량체 첨가량에 따른 그래프트율을 Table 1에 나타냈다. 전체적으로 TMPTA의 그래프트율은 25~50%

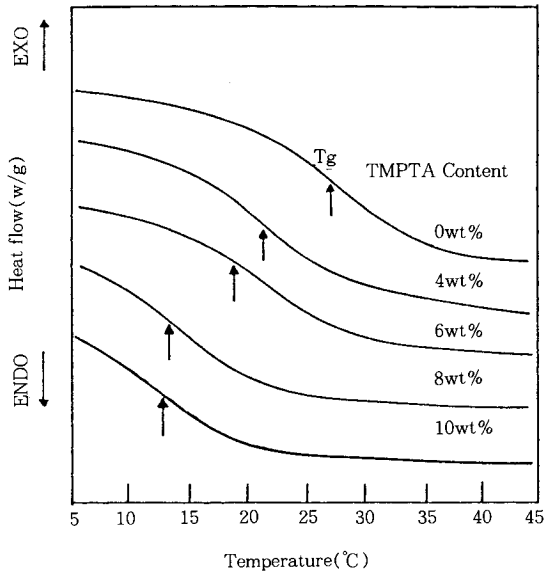


Fig. 2. DSC thermogram of TMPTA grafted alkyd resins with different amount of TMPTA contents.

Table 1. Graft Efficiency According to the Addition Amount of TMPTA

Addition Amount (wt%)	Graft Efficiency (%)
4	25.3
6	38.5
8	44.1
10	48.0

Table 2. Average Molecular Weights and Polydispersity of Modified Alkyd Resins According to the Addition Amount of TPMTA

TPMTA Addition Amount (wt%)	Mn	Mw	Mw/Mn
0	2.1K	4.0K	1.90
4	3.1K	7.2K	2.32
6	3.1K	7.6K	2.45
8	3.0K	8.7K	2.90
10	3.0K	9.4K	3.13

정도로 비교적 낮은 값을 나타내고 있으나, TMPTA 첨가량을 증가시킬수록 그래프트율도 향상되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 MA 및 TMPTA 변성 알키드 수지의 DSC thermogram을 표시한 것이다. MA 및 TPMTA 변성 알키드의 유리 전이온도(T_g)는 13~27°C 범위이며, TMPTA 그래프트 양이 증가할수록 T_g 가 저하되고 있음을 알 수 있다. 이것은 TMPTA 그래프트 공중합체나 TMPTA 단독 중합체에 의해서 가소화 효과가 있음을 의미한다. 또한 10wt%의 TMPTA를 반응시킨 변성수지의 경우에도 단일 T_g 를 나타내고 있어 알키드 수지와 TMPTA 중합체와의 상용성이 양호함을 알 수 있었다.

Table 2에 TMPTA의 첨가량에 따른 MA 및 TMPTA 변성 수용성 알키드 수지의 분자량을 나타내었다. 중량평균 분자량은 4000~9400, 수평균 분자량은 2100~3100의 낮은 분자량으로 분포되어 있음을 알 수 있다. 그러나 TMPTA의 첨가량이 증가하더라도 중량평균 분자량은 크게 증가하지만 수평균 분자량은 거의 변화가 없는 것으로 나타나 그래프트 반응단계에서 TMPTA 단일중합체가 많이 생성되지 않음을 알 수 있다. 또한 TMPTA 첨가량이 증가함에 따라 다분산성이 커지고 있는데 이는 미반응 TMPTA가 많이 남아 있음을 의미하며 이러한 결과는 TMPTA의 낮은 그래프트율과 잘 일치한 것이라고 생각된다.

Table 3은 고형분 50%에서 TMPTA의 첨가량과 중화율에 따른 MA 및 TMPTA 변성 수용성 알키드 수지 수용액의 점성도 변화를 나타낸 것이다. 중화율이 커짐에 따라 점성도도 저하하나 미변성 수지의 경우를 제외하고는 4종 TMPTA 변성수지의 경우 105% 부근에서 점성도의 저하가 크게 일어나고 있음을 알 수 있다. 이것은 알키드 수지가 중화율 105% 부근에서 가장 큰 수용화 능력을 갖는 것을 의미하며 더 높은 중화율에서 점성도가 낮아지는 것은 과량의 DMEA의 첨가로 인한 희석효과로 생각할 수 있다. TMPTA의 첨가량에 따른 점성도 변화는 분자량의 증가에 기인한다. Table 4는 중화도 105%인 수용성 MA 및 TMPTA 변성 알키드 수지의 고형분 함량 변화에 따른 각각의 점성도 변화를 나타내었다. 동일한 고형분 함량에서 TMPTA의 그래프트율이 클수록 점성도는 높게 나타나고 있으나, 고형분 함량이 30% 일 때의 점성도가 40~50%의 고형분일 때보다 높은 점성도를 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

이는 수용성 합성수지의 특이한 물리적 거동에 기인한 것으로 물은 극성이 매우 높고, 수지의 용해 능력이 약하기 때문인 것으로 알려져 있다[22].

Table 3. Viscosities of MA and TMPTA Modified Alkyd Resins According to the Degree of Neutralization at 50wt% Solid Content

TMPTA Addition Amount(wt%)	Degree of Neutralization(%)					
	80	100	105	110	120	130
0	172	170	172	170	150	170
4	486	466	460	461	448	436
6	571	549	529	526	523	514
8	581	561	546	540	528	518
10	663	646	641	653	626	618

Table 4. Viscosity of TMPTA Modified Alkyd Resins According to the Solid Contents at Neutralization Degree of 105%

TMPTA Addition Amount(wt%)	Solid Contents(%)			
	30	40	50	60
0	185	150	172	281
4	528	426	460	580
6	610	498	529	671
8	631	503	546	680
10	746	596	641	807

Table 5. Gel Content(%) of MA and TMPTA Modified Alkyd Resin According to the Curing Temperature

TMPTA Addition Amount(wt%)	Curing Temperature(°C)			
	120	130	140	150
0	91.38	92.51	92.59	93.19
10	91.64	93.52	93.95	95.65

Table 5는 미변성 알키드 수지와 TMPTA 변성 알키드 수지를 멜라민 수지로 경화한 도막의 가열 경화 온도별 겔분율을 나타낸 것이다. 가열 경화 온도가 높아 질수록 겔분율은 증가하였으며, 경화온도 130°C 이상에서 TMPTA 변성 알키드의 겔분율이 급격히 높아짐을 알 수 있었다. 이것은 TMPTA에 의한 가교 밀도가 높아지는 것을 의미하며, 미변성 알키드 수지의 경우 150°C에서의 가교막 겔분율을 TMPTA 변성 알키드 수지는 130°C에서의 가교막에서 얻을 수 있어, 20°C 정도의 저온 경화 효과를 도막물성 저하없이 얻을 수 있음을 알 수 있다.

3.3. MA 및 TMPTA 변성 알키드 수지 경화막의 물성

TMA 및 TMPTA 변성 알키드 수지[6]와 MA 및 TMPTA 변성 알키드 수지와 물성을 비교하기 위하여 멜라민 수지를 첨가하여 가열 경화시킨 도막의 내열성, 내자외선성 및 내수성의 변화를 조사하였다. Table 6에는 각 온도 별로 각각 30분간 경화시킨 도막의 내열성을 색상 변화로 측정된 값(ΔE)으로 나타내었다. 경화온도 130°C 이상에서 얻은 MA 및 TMPTA 변성 알키드 수지의 내열성이 우수함을 알 수 있었다. 이것은 TMA의 방향족 구조에서 오는 황변현상으로 판단할 수 있다.

Table 7은 가열 경화온도 140°C에서 30분간 경화시킨 도막의 자외선에 의한 색상 변화를 그 측정 시간별로 변화된 값(ΔE)으로 나타낸 것이다. MA 및 TMPTA 변성 알키드 수지 경화 도막의 내자외선성이 TMA 및 TMPTA 변성 알키드 수지 경화 도막보다 전반적으로 우수함을 알 수 있었다. 이것도 역시 방향족 구조를 갖는 TMA가 내자외선성에 의해 열

Table 6. Heat Resistance of Alkyd Resin Measured by ΔE Value According to Curing Temperature

Modified Alkyd Resin	Curing Temperature(°C)			
	120	130	140	150
TMA and TMPTA	1.43	4.08	5.50	8.10
MA and TMPTA	1.74	3.33	5.07	7.17

★ ΔE was calculated by ASTM D2244-85

Table 7. Color Difference(ΔE) of Modified Alkyd Resin According to Q. U. V. Test

Modified Alkyd Resin	Q. U. V. Exposure Time(hrs)				
	48	96	144	192	240
TMA and TMPTA	2.93	3.33	4.26	4.78	5.64
MA and TMPTA	0.63	1.53	2.00	2.13	2.95

Table 8. Gloss Retention(%) of Alkyd Resin According to Water Resistance Test

Modified Alkyd Resin	Dipping Time(hrs) at 40°C Water				
	24	72	120	168	216
TMA and TMPTA	93.22	93.00	83.80	78.80	58.70
MA and TMPTA	95.60	85.70	83.30	83.60	78.50

화됨에 기인한 것으로 판단할 수 있다.

Table 8은 내수성의 측정을 위하여 가열 경화온도 140℃에서 30분간 경화시킨 도막을 40℃ 물에 일정 시간 침지시킨 후 내수성에 의한 광택 변화를 초기 광택과 비교하여 퍼센트로 환산하여 나타낸 것이다. MA 및 TMPTA 변성 알키드 수지 경화 도막의 내수성이 120시간 이후에도 변화가 적은 반면 TMA 및 TMPTA 변성 알키드 수지는 120시간 이후에 급격히 광택이 저하함을 알 수 있었다.

3. 4. 저장 안정성

MA 및 TMPTA 변성 알키드 수지와 TMA 및 TMPTA 변성 알키드 수지의 저장시 가수분해에 의한 PH 변화와 점성도 변화를 알기 위하여 60℃ 항온조에 각각의 수용성 수지를 방치하였다가 일정 시간별 PH와 점성도를 측정된 결과를 Table 9에 나타냈으며, 이를 Fig. 3에 표시하였다. TMA 및 TMPTA 변성 알키드 수지의 PH 변화는 전반적으로 일정하게 PH 변화가 없는 반면에 MA 및 TMPTA 변성 알키드 수지는 96시간 이후부터 급격히 PH가 저하함을 알 수 있었다. 이것은 MA 및 TMPTA 변성 알키드 수지가 가수분해[23]되어 산성으로 변하는 것을 의미하며, 또한 192시간 이후에 점도가 약간 상승하게 되는 것은 가수분해된 알키드 수지의 수용화 능력이 저

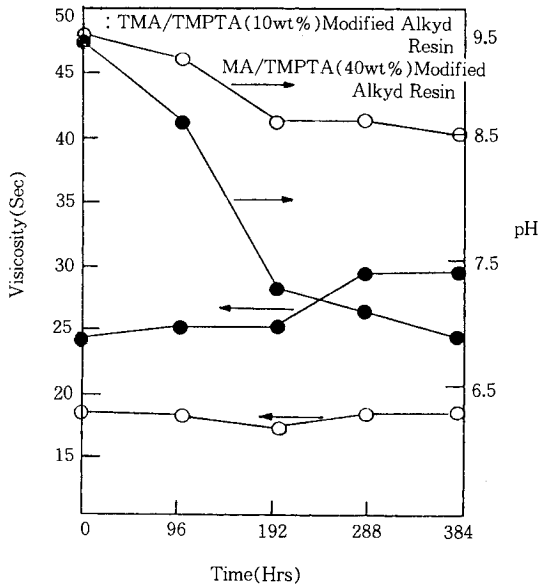


Fig. 3. Viscosity and pH of modified alkyd resin according to storage time at 60°C.

Table 9. Viscosity and PH of Modified Alkyd Resin According to Storage Stability at 60°C

Modified Alkyd Resin		Storage Time (hrs) of Alkyd Resin at 60°C				
		0	96	192	288	384
TMA and TMPTA	Vis	18.0	18.0	17.0	18.0	18.0
	PH	9.3	9.1	8.6	8.6	8.5
MA and TMPTA	Vis	24.0	25.0	25.0	29.0	29.0
	PH	9.2	8.6	7.3	7.1	6.9

★ CPS=sec/Ford Cup No. 4, 25°C

하함에 기인하는 것으로 생각된다. TMA 및 TMPTA 변성 알키드 수지는 가수분해에 의한 산성으로의 변화도 없으며 점도 변화도 거의 없는 안정한 상태를 유지함을 알 수 있어 저장성이 우수한 특성을 갖는 것이 판명되었다.

4. 결 론

1. LOFA, TMP 및 PPA로부터 합성된 기본 알키드를 MA로 변성하고 TMPTA를 그래프트 중합시킨 MA/TMPTA 변성 알키드 수지는 TMPTA 첨가량이 증가할수록 그래프트율, 분자량, 수용화 후의 점성도, 겔분율이 증가하는 반면 유리 전이온도는 감소함을 알 수 있었다.

2. 그래프트율은 TMPTA의 첨가량이 기본 알키드 수지 고형분대비 10wt%일 때가 48%로 가장 높게 나타났다.

3. 유리 전이온도는 TMPTA의 첨가량이 증가할수록 낮아졌으며, 그 결과는 TMPTA로 변성시키지 않은 알키드 수지보다 TMPTA를 10wt% 첨가한 경우 약 14℃ 낮게 나타났다.

4. 중화도에 따른 점도 변화는 TMPTA의 첨가량이 증가할수록 수용액의 점성도는 높게 나타났으며, 고형분 함량에 따른 점성도 변화는 고형분 30%일 때 보다 40~50%일 때의 점성도가 낮게 나타나는 특성을 알 수 있었다.

5. 겔분율은 TMPTA의 첨가량이 증가할수록 증가하며, 특히 경화온도 130℃ 이상에서는 TMPTA를 첨가하지 않은 것에 비해 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있었다.

6. MA 및 TMPTA 변성 수용성 알키드 수지는 TMA 및 TMPTA 변성 수용성 알키드 수지와 비교하여 황변성, 내자외선성 및 내수성은 우수한 반면,

저장 안정성에서는 PH의 저하가 저장시간 96시간 이후에 급격하였으며, 점성도도 상승하여 TMA 및 TMPTA 변성 수용성 알키드 수지보다 저하됨을 알 수가 있었다.

참고문헌

1. 北岡協三著, "塗料用 合成樹脂 入門", 7, 高分子刊行會發行, 日本 大阪(1987).
2. 外村貞一, 色材, **64**, 537(1991).
3. 外村貞一, 色材, **64**, 598(1991).
4. 根津嗣男, 表面技術, **43**, 267(1992).
5. 野末純, 土谷保之, 色材, **65**, 317(1992).
6. Y. H. Cho and S. T. Noh, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, 823(1993).
7. W. Riddick, *J. Coat. Tech.*, **55**, 57(1983).
8. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "A Manual of Resins for Surface Coatings", 2nd ed., 1, SITA Tech. Inc., UK(1987).
9. J. M. Waldie, D. D. Bonney, and J. A. Foxton et al., "Surface Coatings", 2nd ed., Chapman and Hall LTD., London(1983).
10. T. C. Patton, "Alkyd Resin Tech.", 41, Inter-science Publishers, N. Y., London(1962).
11. E. J. Kuzma and E. Levine, *J. Coat. Tech.*, **56**, 45(1984).
12. 平橋宗勝, 塗料 技術, **29**, 102(1990).
13. J. Caze, "Chromatographic Science", Waters Associates, Inc., Massachusetts, **19**(1981).
14. R. C. Mackenzie, "Differential Thermal Analysis", Academic Press Inc., 1, New York(1978).
15. 花井後彦, 化學の領域, **109**, 23(1976).
16. G. D. Parfitt and A. V. Patsis, "Organic Coatings", Marcel Dekker Inc., **6**, New York(1984).
17. K. W. Lee, E. K. Ryu, S. H. Lee, K. Y. Choi, and B. O. Chang, "Basic Gas Chromatography", 136, KSRI, Korea(1983).
18. G. D. Parfitt and A. V. Patsis, "Organic Coatings", Marcel Dekker Inc., **5**, New York(1983).
19. E. Levine and E. J. Kuzma, *J. Coat. Tech.*, **51**, 35(1979).
20. M. J. Husbands and G. Hayward, "A Manual of Resins for Surface Coatings", 171, SITA Tech. Inc., U. K.(1987).
21. J. T. Vandenberg, "An Infrared Spectroscopy", Atlas Co., Pennsylvania(1980).
22. J. R. Overton and C. A. Herb, *J. Coat. Tech.*, **55**, 33(1983).
23. E. T. Turpin, *J. of Paint Tech.*, **47**, 40(1975).