

2액형 폴리우레탄 도료에 관한 연구(Ⅱ)

—폴리우레탄 도료의 제조와 도막물성—

김성길 · 정경택 · 박홍수*

삼화페인트공업(주)

*명지대학교 공과대학 화학공학과

2-Packaged Polyurethane Coatings(Ⅱ)

—Preparation and Physical Properties of Polyurethane Coatings—

Kim, Seong-Kil · Chung, Kyeng-Teak · Park, Hong-Soo*

Sam-Hwa points Ind. Co. Ltd., Ansan, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin, Korea*

(Received March, 29, 1995)

ABSTRACT

The 2-packaged polyurethane coatings were synthesized, blending phenylmodified polyesters(of which synthetic methods were reported in the previous paper), Desmodur L-75(polyisocyanate widely used for coatings), wetting-dispersing agent, white pigment, etc. A variety of coating properties were tested for the coating treatment polyurethane coatings. Compared with conventional 2-packaged polyurethane coating, abrasion resistance and lightness index difference of the ones synthesized in the present work were somewhat decreased, but the coating properties such as hardness, gloss specular, cross hatch adhesion, etc. were improved. Especially, resistance against chemical reagents and salt were strikingly improved. In addition, the coatings had short drying time and long pot-life. This shows that the coatings are appropriate for rapid drying coatings.

I. 서 론

도료는 도막으로 남아 피막을 형성하는 도막형성 주 요소와 도막의 형성되도록 보조역할을 하는 용제나 희 석제 같은 휘발성분인 도막형성 조요소로 되어 있다. 도막형성의 주요소에는 수지, 유지, 안료 및 첨가제 등 이 속하는데, 이들 중 도료용 수지 선택이 가장 중요하다.

합성수지용 도료는 열경화성 수지 도료와 열가소성

수지 도료로 크게 대분류되는데, 열경화성 수지 도료 에는 알키드 수지 도료,¹⁾ 폴리에스테르 수지 도료,²⁾ 아미드 수지 도료,³⁾ 페놀 수지 도료,⁴⁾ 에폭시 수지 도 료,⁵⁾ 폴리우레탄 도료,⁵⁾ 및 실리콘 도료⁶⁾ 등이 열가고 성 수지 도료에는 아크릴 수지 도료³⁾와 비닐 수지 도 료³⁾가 속하고, 이 밖에도 에멀전 도료³⁾와 특수경화용 합성수지 도료⁷⁾가 있다.

그 중에서도 폴리우레탄을 이용한 도료분야는 우레 탄 도막의 밀착성, 고도의 내마모성, 내후성, 내약품성 및 우수한 전기특성 등으로 인하여 현재 가장 급속한

성장을 이룩하고 있다.

폴리우레탄 도료는 크게 1액형과 2액형으로 구분되는데, 최근 상온 경화 및 속건성 도료로서 각광을 받고 있는 분야는 2액형 도료로서 이에 따른 종류와 도막특성 등을 전보⁸⁾에서 이미 열거한 바 있다. 폴리우레탄 2액형 도료는 폴리올과 폴리이소시아네이트로서 구성되는데, 저자 등은 전보에서 2액형 폴리우레탄 도료용의 폴리올쪽 성분으로서 페닐 변성폴리에스테르를 택하여 도료용 물성에 적합한 히드록시 함량 6.5wt%와 히드록시 값 215선을 유지하여 반응물 몰수를 계산한 다음, 이를 합성합과 동시에 중합조건과 평균분자량 및 구조확인 등을 나열하였다.

본 연구에서는 전보에서 합성된 페닐 변성폴리에스테르에 폴리이소시아네이트로서 도료용에 가장 널리 사용되는 Desmodur L-75와 습윤·분산제 및 백색안료 등을 첨가하고 블렌드하여 2액형 폴리우레탄 도료를 제조하였다.

제조한 폴리우레탄 도료로서 도막처리를 한 후 도료용으로서의 적합성 여부를 판정하기 위하여 점도, 연화도, 가사시간, 건조시간, 경도, 굴곡성, 내충격강도, 광택도, 접착력, 내마모성, 촉진내후성, 황변도, 명도지수차 측정 및 방청성 조사 등 다방면의 도료용 물성시험을 하였다. 또한 변성폴리에스테르와 폴리이소시아네이트와의 3차원적 가교결합 반응메카니즘을 추정해 보았다.

II. 재료 및 방법

1. 약 품

폴리이소시아네이트는 Bayer Leverkusen사제인 Desmodur L-75⁹⁾(L-75)[고형분 75%, NCO 함량 13%, 점도(20°C) 2000±500cps], 백색안료¹⁰⁻¹¹⁾는 British Titan Products사제인 티타늄옥사이드(상품명 RCR-6), 습윤·분산제¹¹⁾는 Byk-Ma-linckrodt제 Byk P-104S 및 플로우 개량제¹¹⁾는 Dow Chemical사제인 Dow Corning-11 정제품을 각각 사용하였다.

도료용 용제로서 셀로솔브아세테이트는 Aldrich Chemical사제를, 노르말부틸아세테이트와 에틸아세테이트는 Junsei Chemical사제인 1급시약을 각각 그대로 사용하였다.

2. 2성분계 폴리우레탄 도료의 제조

먼저 폴리에스테르 수지 용액의 조제(part A)조건은 다음과 같다. 전보⁸⁾에서 합성한 페닐 변성폴리에스테르(BAB-5, 10, -15, -20) 109.6g에 셀로솔브아세테이트, 노르말부틸아세테이트, 에틸아세테이트 및 톨루엔을 각각 39.5g씩 가하여 충분히 희석시킨 후, 백색안료인 티타늄옥사이드 88g, 습윤·분산제인 Byk P-104S 0.3g 및 플로우 개량제인 Dow Corning-11 0.4g을 블렌드 하고 균일하게 배합하여 폴리에스테르 수지 용액을 조제하였다.

다음 폴리이소시아네이트 수지경화 용액의 조제(part B)는 폴리이소시아네이트인 L-75 135.8g을 취한 후 여기에 용제인 셀로솔브아세테이트와 파라크실렌 각각 21.2g씩을 가하여 충분히 희석하여 제조하였다.

한편 2성분계 폴리우레탄 도료의 제조는 도막을 만들 고자 할 시간에 맞추어 위에서 각각 조제된 폴리에스테르 수지 용액 356.3g과 폴리이소시아네이트 수지경화 용액 178.2g을 블렌드하여 만들었는데, BAB-5/L-75, BAB-10/L-75, BAB-15/L-75 및 BAB-20/L-75로 제조한 2성분계 폴리우레탄 도료를 BABPU-5, BABPU-10, BABPU-15, BABPU-20으로 각각 명명하였으며, B-1/L-75시는 명칭을 BPPU-1로 정하였다.

3. 도료의 물성시험

1) 시편제작

본 실험에서 사용한 시편은 도료의 일반 시험방법에 따른 조건에 맞추어 3종류를 제작하였다.

먼저 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용시는 KS M 5000-1111의 도료 시험용 철판의 제작방법 중 기계적 전처리를 하는 시험편의 규격에 맞추어, 준비한 panel에 도료를 건조도막 두께가 약 0.076mm가 되도록 2회에 걸쳐 붓으로 도장하고 상대습도 50±4%, 온도 23±1°C의 항온항습실에서 7일간 건조시켰으며, 도장시 재도장 간격은 3시간으로 조정하였다.

주석판(KS D 3516)을 사용시는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제 방법에 따라 시편을 준비하고, KS L 6004(내수연마지)의 280번으로 금속광택이 날 때까지 균등하게 연마하고 유리염소나 염산을

포함하지 않은 퍼클로로 에틸론으로 세척한 다음 열풍으로 건조시키고, 다시 상온으로 하여 도료를 젖은 도막 두께가 0.076mm가 되도록 Doctor Film Applicator 0.15mm를 사용하여 도포한 후, 앞의 냉간압연강판과 같은 조건하에서 7일간 건조시켰다.

또한 유리판을 사용시는 유리판 규격을 200mm×150mm×5mm로 맞추고 도포와 건조방법은 앞의 주석판과 냉간압연강판의 조건과 각각 동일하게 하였다.

2) 물성시험 방법

점도 측정은 도료의 유동성 평가를 위하여 주로 사용하는 Krebs-Stormer Viscometer(Pacific Scientific사제, serial 80328형)를 사용하여 KS M 5000-2122의 도료의 주도시험 방법에 따라서, 연화도 측정은 연화도 측정기(Precisions Gauge & Tool사제)를 사용하여 KS M 5000-2141 시험방법에 의거하여, 건조시간 측정은 KS M 5000-2512의 도료의 건조시간 시험 방법에 의거하여 도막을 제작하고 평가방법은 지촉건조법(Set-to-Touch Method)과 고화건조법(Dry-Hard Method)의 2종류를 택하였으며, 가사시간 측정은 앞의 점도 측정시와 같은 방법으로 하여 점도가 최고값인 140KU에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다.

경도측정은 JIS K 5400의 연필경도법과 ASTM D-2134-66의 Sward 경도법으로, 굴곡성 측정은 시편을 주석판(KS D 3516)으로 제작하여 KS M 5000-3331의 도료의 굴곡성 시험방법에 의거하여, 내충격강도 측정은 시편을 냉간압연강판(KS D 3512)으로 제작하여 JIS K 5400의 도료의 충격강도 시험 방법에 따라서 행하였으며, 60°경면 광택도(60° specular gloss)측정은 KS M 5000-3312의 도료의 60°경면 광택도 시험 방법으로서, 접착력 시험은 시편을 주석판(KS D 3516)으로 제작하여 도료의 접착력(Cross Hatch Adhesion) 시험법으로서, 내마모성 측정은 시편을 냉간압연강판(KS D 3512)으로 제작하여 FS 141-6152의 도료의 내마모성 시험방법에 의거하여 각각 측정하였다.

또한 촉진내후성 측정은 시편을 냉간압연강판으로 제작하여 Xenon Weather-Ometer(Atras Electric Devices사제, Ci65A형)을 사용하여 KS M 5000-3231의 도료의 촉진내후성 시험 방법에 따라서, 황변도 측정은 시편을 냉간압연강판(KS D 3512)으로 제

작하여 Spectro Color Meter(Nippon Denshoku Kogyo사제, SZ-Σ80형)을 사용하여 KS M 5000-3211의 황변도 측정방법에 따라서, 명도 지수차 측정은 시편을 냉간압연강판(KS D 3512)으로 제작하여 KS M 5000-3031의 도료 색상의 명도 지수차 시험 방법에 의거하여 각각 측정하였다.

한편 염수분무 폭로 시험은 시편을 냉간압연강판(KS D 3512)으로 제작하여, 시험편을 KS D 9502에 의거하여 20wt%의 NaOH 수용액이 35°C로 분사되는 salt spray에 넣어 480시간 폭로시키면서 50, 150, 300, 480 시간별로 도막상태를 조사하였으며, 염수분무 폭로시킨 시험편의 표면상태를 관찰하여 softness, adhesion & gloss, blistering size 및 density 등을 육안으로 판정하였다. 침지저항 시험은 시편을 주석판(KS D 3516)으로 제작하여 KS M 5000-3411의 도료 건조도막의 침지저항성 시험 방법에 따라 증류수, 5wt%의 NaOH 수용액 및 5wt% H₂SO₄ 수용액에 20일 동안 침지시키면서 1, 3, 7, 12, 20일 간격으로 시편약품 침지저항 시험을 행하였으며, 침지 후의 도막상태를 염수분무 폭로시험 때와 같은 방법으로 관찰하여 결정하였다.

III. 결과 및 고찰

2액형 폴리우레탄 도료는 폴리올과 폴리이소시아네이트로서 구성되는데 이 분야의 연구로서 Bauer 등¹³⁾은 아크릴과 폴리이소시아네이트로서, 또한 Shoemaker¹⁴⁾는 이소폴리에스테르와 폴리이소시아네이트로서 각각 2액형 폴리우레탄 도료를 제조하여 충격강도, 내후성, 내마모성 및 접착력 등의 물성을 향상시킨 바 있다.

저자 등은 이미 전보에서 폴리올쪽 성분으로서 페닐 변성폴리에스테르를 택하여 이를 합성하고 그 특성을 검토하였는데 간단히 요약하면 다음과 같다.

폴리우레탄 도료의 물성향상을 목적으로, 트리메틸올프로판과 벤조산을 에스테르화시켜 중간생성물을 얻은 후, 중간생성물 속의 벤조산 함량을 5, 10, 15, 20wt%로 변화시키면서 1, 4-부탄디올, 트리메틸올프로판 및 아디프산과 축중합하여 페닐 변성폴리에스테르인 BAB-5, -10, -15, -20을 각각 합성하였고 그 구조 확인 및 벤조산 함량차이에 따른 내용물의 점

도 변화를 살펴보았다.

따라서 본 연구에서는 전보에서 합성한 페닐 변성폴리에스테르를 폴리올쪽 성분으로서, 또한 L-75⁹⁾를 폴리이소시아네이트쪽 성분으로서 각각 선정하고 이들을 블렌드하여 2액형 폴리우레탄 도료를 제조하였다.

1. 도료의 배합조건

도료의 구성성분 배합은 part A인 폴리올 쪽에는 수지인 페닐 변성폴리에스테르 이외에 용제로서 셀로솔브아세테이트, 부틸아세테이트, 에틸아세테이트, 톨루엔, 백색안료인 티타늄옥사이드, 습윤·분산제인 Byk P-104S 및 플로우 개량제인 Dow Corning-11을 각각 배합하여 조제하였고, part B인 폴리이소시아네이트 쪽에는 폴리이소시아네이트인 L-75에 용제인 셀로솔브아세테이트와 파라크실렌으로서 충분히 희석한 다음 part A와 part B를 앞의 실험에서의 조건으로 블렌드하여 2성분계 폴링우레탄 도료를 제조하였다.

배합물 중 용제는 도료의 도막형성 주요소인 불휘발 전색제를 용해시키거나 도료의 점도조절 역할을 하기 위하여 첨가되는 도막형성 조요소로서, 본 실험에서 셀로솔브아세테이트, 부틸아세테이트, 에틸아세테이트는 진용제로서, 톨루엔은 조용제로서 또한 파라크실렌은 희석제로서 각각 사용하였다.

안료는 도료 중에 분산되어 착색, 은폐, 내구성, 기계적 강도 및 금속소재에 대한 방식 등을 목적으로 사용되는데,¹⁵⁾ 도료에 가장 많이 사용되는 안료는 주로 백색안료로서, 그 종류로는 TiO₂, ZnS, Lithophone, Sb₂O₃ 및 ZnO 등이 있고, 이 중에서 TiO₂를 선정한 것은 TiO₂ 도장 후의 물성 중 특히 착색력 1600m²/kg, 은폐력 30m²/kg으로서 다른 안료의 물성값보다 2배 이상의 높은 성능을 지녔기 때문이다.

또한 습윤·분산제는 도료성분 중 특히 안료에 강한 습윤침투력을 부여하여 단시간내에 균일하게 배합시키기 위하여, 플로우 개량제는 도장 후의 표면이 균일한 유동성을 갖게 하기 위하여 각각 사용되는 고분자형 계면활성제 성분의 약제이다.

한편 part B의 L-75는 무색 투명한 고점도 액상의 폴리이소시아네이트로서 Bayer사의 제품을 그대로 사용하였다.

2성분계 폴리우레탄 도료의 제조에 있어서 part A와 part B의 조성비율을 살펴보면, part A : part B의

블렌드 비율을 2 : 1, 비휘발분 56.0wt%, 안료 : 수지 비율 29.4 : 70.6, 비중 1.214 및 NCO/OH의 당량비 1.0의 조건으로 하였다.

여기서 주목할 것은 우레탄 도료의 원료인 폴리올과 폴리이소시아네이트의 반응물비를 같게 하여도 NCO/OH의 당량비에 따라서 도막의 물성이 크게 변화된다는 점이다. 즉 NCO/OH의 당량비가 1이하인 경우는 "under crosslinking"하여 도막의 내수성, 내약품성, 경도 등이 저하되나 그 반면 유연성은 신장되는 경향을 나타내고, NCO/OH의 당량비가 1이상인 경우는 과잉의 NCO기가 대기 중의 수분과 반응하여 "over crosslinking"하게 되므로 앞의 이론과 서로 상반되는 결과를 가져오게 되는 것이다. 따라서 이와같은 상관관계의 균형을 유지하기 위하여 본 실험에서는 NCO/OH의 당량비를 1.0으로 정하였다.²⁾

2. 점도 및 연화도

투명도료 혹은 착색도료의 점도는 주로 바인더와 안료의 종류와 양에 의해 크게 좌우되고, 점도거동은 비뉴턴성(non-newtonian)이어서¹⁶⁾ 일정한 온도에서 착색도료의 점도는 전단속도에 따라 변화되기 때문에 양호한 도장성, 저장성, 안정성 및 흐름 등이 얻어지는 것이다.¹⁷⁾

Fig. 1은 시료인 BPU-1, BABPU-5, -10, -15, -20을 사용하여 가사시간에 따른 점도변화를 플롯한

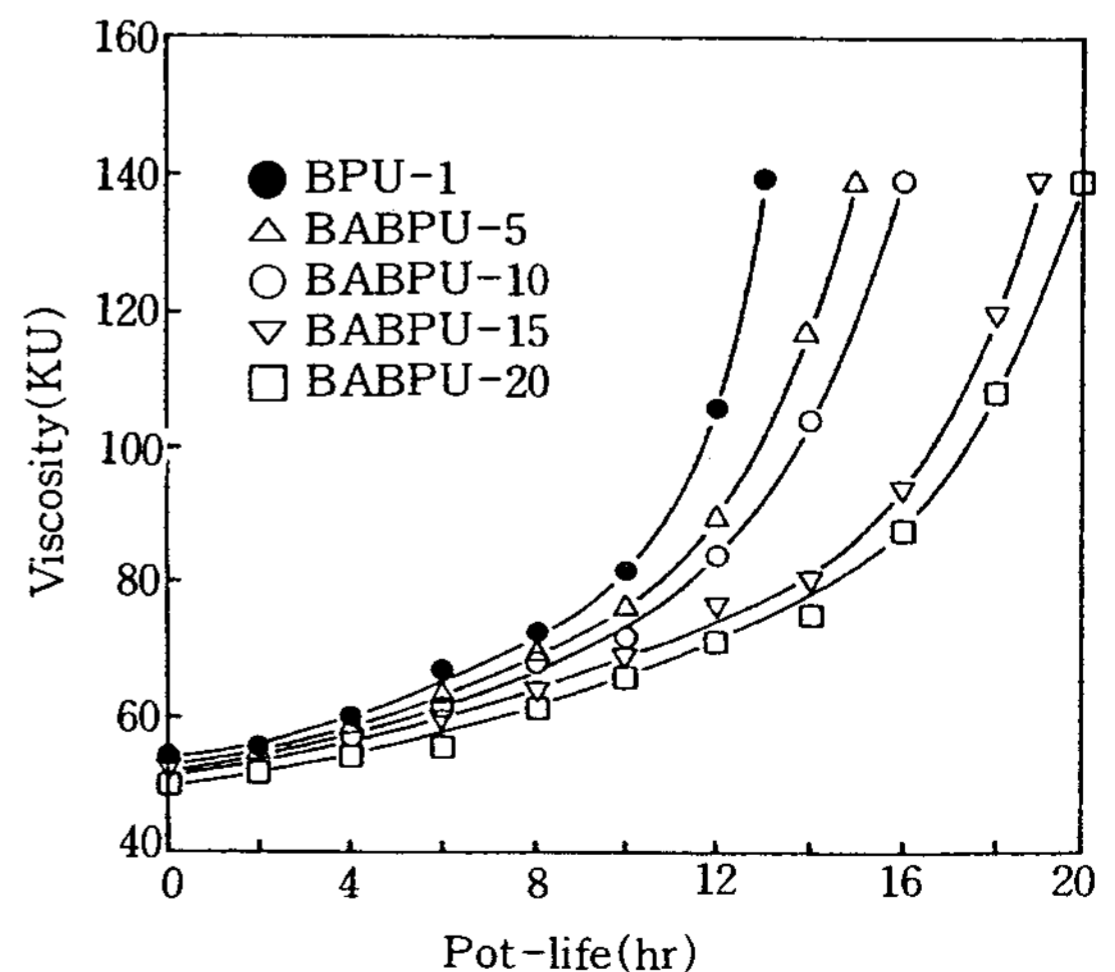


Fig. 1. Relationship between viscosity and pot-life of polyurethane coatings.

것인데, 점도 값 KU는 도료나 페인트 업계에서 흔히 사용되는 Stormer 점도계의 단위로서 측정값들을 Krebs-Stormer 주도환산표에 의해서 계산하였다.

Fig. 1에서 BABPU-20>BABPU-15>BABPU-10>BABPU-5>BABPU-1의 순서로 벤조산 함량이 많아질수록 느린 점도상승에 보여 주었고, KU값 140에서 가사시간이 끝나 경화가 이루어짐을 알았다.

한편 연화도 거동을 살펴 보면 다음과 같다.

연화도란 안료의 분산도를 말하는데, 앞에서와 같이 습윤·분산제로서 안료의 분산도를 조절하였다. 연화도 측정값을 Table 1에 표시하였는데, 연화도 값 1~10에서 6이상이면 연화도가 양호하다고 평가됨을 볼 때, 본 실험에서 제조된 도료는 양호한 범위내에 속함을 알 수 있다.

3. 건조시간 및 가사시간

도료의 건조시간을 알아보기 위하여 지촉건조법과 고화건조법으로 시험한 결과를 Table 1에 나타내었는

데, Table 1의 지촉건조법에서 BPU-1의 건조시간은 15분이었고, BABPU류는 15~19분으로 나타났으며, 또한 고화건조법에서는 BPU-1이 1²/₃시간, BABPU류는 1²/₃~2시간의 건조시간을 나타내어 최근 속건성을 선호하는 경향을 감안하여 볼 때 4시간 이내의 속건성 도료 범주내에 들어갔다.

한편 건조 후의 가사시간에 대하여 서술하면, 최근 도료의 도장처리에 있어서 건조시간이 빠르고 가사시간이 긴 쪽을 선호하는데, Table 1에 도료의 벤조산 함량변화에 따른 가사시간을 표시하였다.

Table 1에서 BPU-1의 가사시간은 13시간인데 반하여 BABPU류는 15~20시간으로 나타났고, 또한 벤조산 함량이 증가할수록 가사시간이 길어져, 건조시간과 가사시간을 함께 비교해 볼 때 본 실험에서 제조된 도료는 이상적인 도료임이 입증되었다.

4. 경도, 내굴곡성 및 내충격강도

도료의 경도는 연필경도와 Sward 경도의 2가지 방법으로 측정하였고 그 결과를 Table 1에 표시하였는

Table 1. Physical properties of two-packaged polyurethane coatings

Types of tests		Name of samples				
		BPU-1	BABPU-5	BABPU-10	BABPU-15	BABPU-20
Fineness of grind		7 ⁺	7 ⁺	7 ⁺	7 ⁺	7 ⁺
Drying time	S. T. T(min)	15	15	17	19	19
	D. H(hrs)	1 ² / ₃	1 ² / ₃	2	2	2
Pot-life(hrs)		13	15	16	19	20
Pencil hardness(7 days)		HB	HB	H	H	2H
Sward hardness(7 days)		38	40	42	42	48
Flexibility(1/8")		good	good	good	good	good
Impact resistance (1000g/50cm)	direct	good	good	good	good	good
	reverse	good	good	good	good	good
60° Gloss specular		95	101	102	102.5	107
Cross hatch adhesion(%)		30	91	98	100	100
Abrasion resistance (mg loss/100 cycles)		32	37	40	41	42
Accelerated weathering resistance(1% glossretension)		61	54	53	62	64
Yellowness index		0.159	0.173	0.256	0.281	0.292
Lightness index difference		4.19	5.32	5.82	7.43	7.89

데, 연필경도 값은 BABPU-5를 제외하면 H~2H를, Sward 경도 값은 40~48의 범위를 각각 나타내어, 보통의 우레탄 도료의 연필경도 값 H~3H, Sward 경도 값 40정도일 때 양호한 판정을 내림을 감안할 때 본 실험에서 제조된 도료의 경도는 대략적으로 좋은 것으로 생각되었다.

또한 굴곡성과 내충격강도의 측정결과를 역시 Table 1에 표시하였는데, 굴곡성과 내충격강도 모두 양호하게 나타났다.

5. 60°경면 광택도, 접착력 및 내마모성

60°경면 광택도¹⁸⁾ 측정, 접착력 시험 및 내마모성의 측정결과를 Table 1에 각각 표시하였는데, 60°경면 광택도의 평가방법은 값이 클수록 양호하고, 보통 백색 안료 사용시 90 이상이면 양호, 90~100 이상이면 양호 내지 우수 판정을 내리는데, 본 실험에서의 결과 101~107의 값을 나타내어 제조된 도료의 광택도는 우수한 것으로 나타났다.

또한 접착력 평가방법은 값이 클수록 접착력이 우수하여 90 이상이면 양호한 상태인데, 벤조산을 가하지 않은 BPU-1의 접착력은 30으로서 불량하게 나타난 반면에, 벤조산이 함유된 BABPU류는 91~100으로서 양호한 접착력을 나타내었다.

한편 내마모성은 내마모성 값이 30 이하이면 양호한 판정을 내리는데, 본 실험에서는 37~42의 값을 나타내어 다소 저하되었다.

6. 촉진내후성, 황변도 및 명도지수차

촉진내후성¹⁹⁾의 광택보존 값을 측정한 결과를 Table 1에 표시하였는데, 방향족계 도료의 광택보존 값이 60 이상일 때 양호한 판정을 내림을 미루어 벤조

산 함량이 적은 BABPU-5와 -10은 광택보존 값이 다소 떨어지고 벤조산 함량이 많은 BABPU-15와 -20은 양호한 범위에 들어갔다.

또한 Table 1에 벤조산 함량변화에 따른 황변도²⁰⁾와 명도지수차¹¹⁾ 값을 각각 나타내었는데, 황변도와 명도지수차 값은 서로 비례관계가 성립함을 알았다. 일반적으로 황변도는 방향족계에서는 0.2~0.3이면 양호하고, 명도지수차는 5 이하이면 양호, 10 이상에서는 불량 판정을 내리는데, 본 실험에서 제조된 도료는 황변도는 좋은 판정을 받았으나 명도지수차는 벤조산 함량이 증가할수록 다소 저하되어 불량한 값을 나타내었다.

7. 염수분무 폭로 및 침지저항 시험 결과

제조한 도료의 방청특성^{21~22)}을 나타내는 염수분무 폭로시험과 침지저항 시험은 측정 후 Table 2의 시험 판정기준을 근거로 하여 판정하였다.

Table 3에 염수분무 폭로시험 결과를 표시하였는데, 벤조산이 미함유된 BPU-1은 blistering size 시험시 480 시간에서 blistering이 나타났고 density 시험에서는 300시간 이후부터 극히 나쁜 현상을 보였지만, 벤조산이 함유된 BABPU류는 위의 시험결과 모두 양호하게 나타났다.

또한 침지저항 시험은 증류수, 5% NaOH 및 5% H₂SO₄ 수용액을 구분하여 각각 시험한 결과를 Table 4~6에 표시하였는데, BPU-1은 침지 3일 후부터 모든 물성이 떨어지는 판정을 받았으나 제조한 BABPU류는 모두 양호하여 산성 혹은 알칼리성 용액 하에서 부식이 일어나지 않음으로써 내약품성이 강함을 보여 주었다.

Table 2. Criterions for softness, adhesion & gloss, blistering size, and density

Softness	Adhesion & Gloss	Blistering size	Density
1 hard	1 no change	1 none	0 none
2 slightly hard	2 slightly change	2 small pin point	1 scattered
3 medium soft	3 good	3 medium(1/16")	2 25%
4 soft	4 fair	4 large(1/8")	3 50%
5 very soft	5 poor		4 75%
			5 100%

Table 3. Results of salt spray exposure test

Tests	Blistering size				Density			
	50(hr)	150(hr)	300(hr)	480(hr)	50(hr)	150(hr)	300(hr)	480(hr)
Coatings times								
BPU-1	0	0	2	3	0	0	3	4
BABPU-5	0	0	2	2	0	0	1	1
BABPU-10	0	0	2	2	0	0	1	1
BABPU-15	0	0	2	2	0	0	1	1
BABPU-20	0	0	2	2	0	0	1	1

Table 4. Results of water immersion test

Tests	Softness					Adhesion					Gloss					Blistering size					Density				
	Days					Days					Days					Days					Days				
Coatings	1	3	7	12	20	1	3	7	12	20	1	3	7	12	20	1	3	7	12	20	1	3	7	12	20
BPU-1	1	2	3	3	4	1	2	3	3	3	1	2	4	4	5	0	0	1	1	2	0	0	5	5	5
BABPU-5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BABPU-10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BABPU-15	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BABPU-20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Table 5. results of 5% NaOH immersion test

Tests	Softness					Adhesion					Gloss					Blistering size					Density				
	Days					Days					Days					Days					Days				
Coatings	1	3	7	12	20	1	3	7	12	20	1	3	7	12	20	1	3	7	12	20	1	3	7	12	20
BPU-1	2	2	3	4	5	2	4	4	5	5	2	2	3	4	5	3	4	4	4	4	5	5	5	5	5
BABPU-5	1	1	2	2	2	1	1	2	2	2	1	1	1	1	2	0	0	1	1	1	0	0	1	1	1
BABPU-10	1	1	2	2	2	1	1	2	2	2	1	1	1	2	3	0	1	1	1	1	0	1	1	1	1
BABPU-15	1	1	2	2	2	1	1	2	2	2	1	1	1	1	2	0	1	1	1	1	0	1	1	1	1
BABPU-20	1	1	2	2	2	1	1	2	2	2	1	1	1	2	2	0	1	1	1	1	0	1	1	1	1

Table 6. Results of 5% H₂SO₄ immersion test

Tests	Softness					Adhesion					Gloss					Blistering size					Density				
	Days					Days					Days					Days					Days				
Coatings	1	3	7	12	20	1	3	7	12	20	1	3	7	12	20	1	3	7	12	20	1	3	7	12	20
BPU-1	2	2	3	3	3	2	4	4	4	4	2	2	3	4	5	3	3	3	3	3	5	5	5	5	5
BABPU-5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BABPU-10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BABPU-15	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BABPU-20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

8. 변성폴리에스테르와 폴리이소시아네이트와의 가교결합 메카니즘

2성분계 폴리우레탄 도료가 촉매의 도움없이 상온에서 경화되어 유연한 도막을 형성하는 것은 반응성이 높은 변성폴리에스테르와 폴리이소시아네이트의 다관능성기에 의한 가교결합 형성 때문이다.

Fig. 2는 BAB와 L-75에 의한 가교결합 메카니즘을 나타낸 것인데, BAB의 OH기와 L-75의 NCO에 우레탄 결합을 형성하면서 가교화 되는 것으로 생각된다. 이렇게 하여 얻어진 우레탄 도막은 멜라민 폴리에스테르 수지 도료 등에 비하여 우수한 성능을 발휘하는데, 앞의 제반 물성시험 결과에서와 같이 우레탄 특

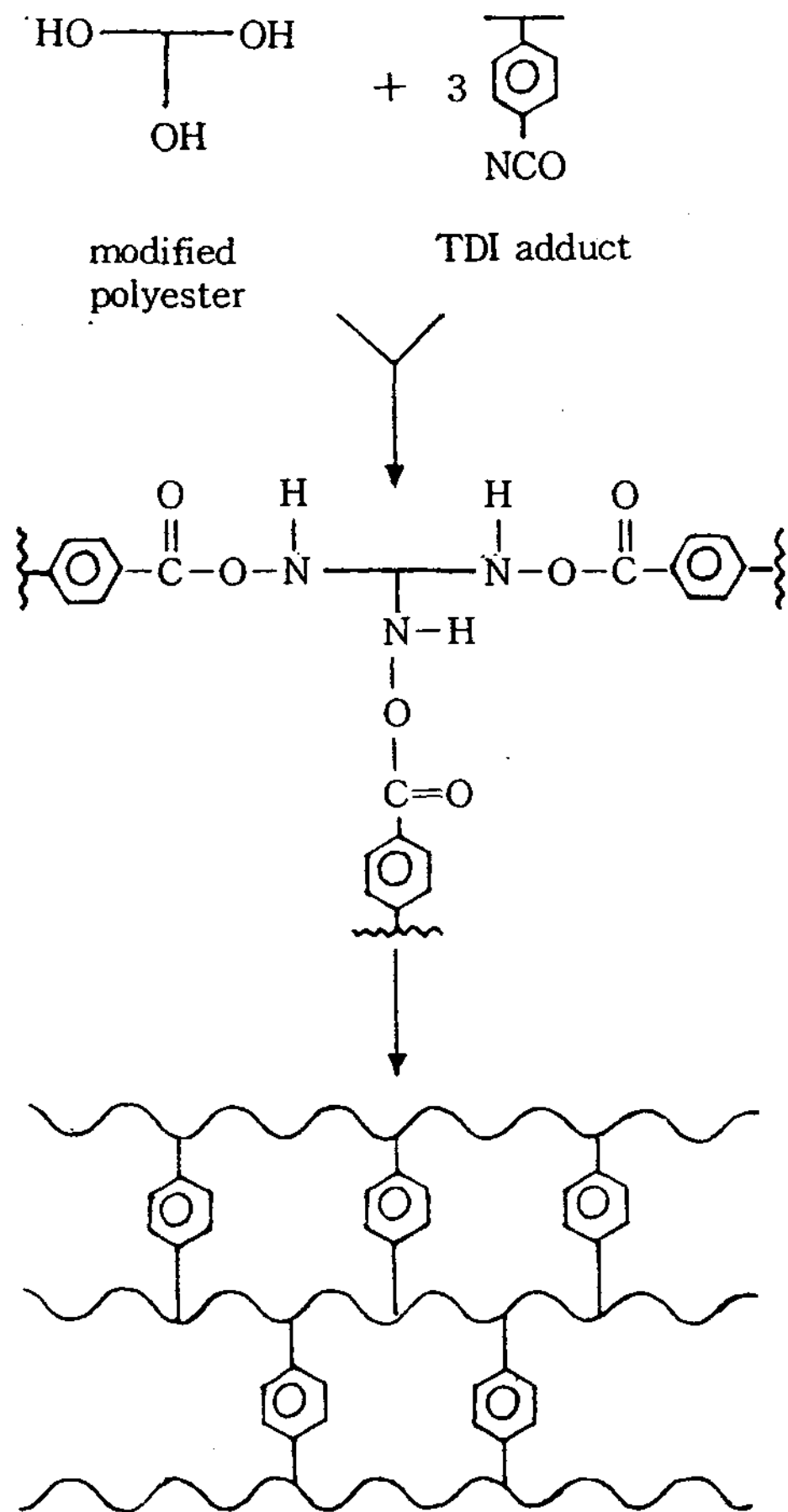


Fig. 2. Three-dimensional crosslinking from aromatic polyisocyanate and polyfunctional modified polyester.

유의 밀착성, 내후성, 경도 등의 물성이 향상되고 고도의 내약품성을 내리게 되는 것이다.

IV. 결 론

전보에서 합성된 페닐 변성폴리에스테르에 폴리이소시아네이트로서 도료용에 널리 사용되는 Desmodur L-75와 습윤·분산제 및 백색안료 등을 첨가하여 2액형 폴리우레탄 도료를 제조하였다.

제조된 폴리우레탄 도료로서 도막처리를 한 후 도료용으로서의 적합성 여부를 판정하기 위하여 각종 물성시험을 한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 벤조산의 함량이 증가할수록 내마모성과 명도지수차 값은 다소 저하되었으나 그 외의 경도, 광택도, 접착력 등의 제반 도막물성이 개선되었으며, 특히 내염수성과 내약품성의 급격한 향상을 가져왔다.
2. 건조시간은 벤조산의 함량 10wt% 이상에서 조금 길어졌으나 속건성 도료 범주내에 들었다.
3. 가사시간은 벤조산의 함량 5, 10wt%에서 보다 15, 20wt%에서 급격히 길어지는 경향을 나타내어, 바람직한 도료임이 입증되었다.

문 헌

1. Oldring, P. K. T. and Hayward, G. "Resins for Surface Coatings", Vol. I, Selective Industrial Training Associates Ltd, London (1987).
2. *Ibid.*, : Vol. III, Selective Industrial Training Associates Ltd, London(1987).
3. *Ibid.*, Vol. II, Selective Industrial Training Associates Ltd, London, 1987.
4. Partansky, A. M. : U. S. Patent, 3, 239, 476 (1966).
5. Woods, G. : "The ICI Polyurethane Books", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., Chichester(1990).
6. French, F. J. and Mitchell, D. C. : U. S. Patent, 3, 634, 136(1972).
7. Kirstle, J. F. : "Radiation Curing of Polymeric Materials", ACS Symposium, No. 417, p. 17

- (1989).
8. Park, H. S., Park, E. K., Kim, S. K. and Chung, K. T. : *Polymer(Korea)*, 19, 19(1995).
 9. Bayer AG & LS Group: "Desmodur/Desmophen for Polyurethane Coating", Order No. RL-1560e, Leverkusen(1966).
 10. Hird, M. J. : *J. Coating Technol.*, 48, 620(1976).
 11. Calbo, L. J. : "Handbook of Coating Additives", vol. 2, Marcel Dekker, Inc., New York(1992).
 12. Zisman, W. A. : *J. Paint Technol.*, 44, 42(1972).
 13. Bauer, D. R., Dean, M. J. and Gerlock, J. L. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 65(1988).
 14. Shoemaker, H. : *J. Coat. Technol.*, 62, 49(1990).
 15. Laxmikanth, R. J., Balakrishna, R. S. and Shirsalkar, M. M. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 1873(1992).
 16. Rohm and Haas Co., : "Acrysol Thickeners and Rheology Modifiers for the Textile Industry", Product Bulletin 21, A52, June, Philadelphia(1988).
 17. NL Chemicals, Inc. : "Rheology Handbook", Product Bulletin 113, Hightstown, New Jersey(1980).
 18. Blank, W. J. : *J. Coat. Technol.*, 61, 119(1989).
 19. Gerlock, J. L. Mielewski, D. F. and Bauer, D. R. : *Polym. Degradation Stab.*, 26, 241(1989).
 20. Braithwaite, M., Davidson, S., Holman, R., Lowe, C., Oldring, P. K. T., Salim, M. S. and Wall, C. : "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Ink & Paints", vol. 4, Selective Industrial Training Associates, London(1991).
 21. Hamel, F. G., Blain, J. and Masounave, J. : *Can. Metall. Q.*, 29, 81(1990).
 22. Olson, R. : *Surf. Mount, Technol.*, 5, 37(1991).