J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.8, No.6, December 1997, 907-913

알키드 변성폴리에스테르를 함유하는 2성분계 폴리우레탄 도료의 제조와 도막물성

신 재 현 · 김 성 계 · 하 경 진 · 박 홍 수

명지대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 5월 2일 접수, 1997년 10월 18일 채택)

Preparation and Physical Properties of Two-Component Polyurethane Coatings Containing Alkyd Modified Polyesters

Jae-Hyun Shin, Sung-Gea Kim, Kyung-Jin Ha, and Hong-Soo Park

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Myong Ji Univ., Yongin 449-728, Korea
(Received May 2, 1997, Accepted October 18, 1997)

요 약 : 3,5,5-trimethylhexanoic acid(THA)와 트리메틸올프로판을 에스테르화시켜 중간생성물을 얻은 후, 중간생성물 속의 알키드 폴리올 성분인 THA의 함량을 10, 20, 30wt%로 변화시키면서 1,4-부탄디올, 트리메틸올프로판 및 아디프산과 축중합하여 알키드 변성폴리에스테르를 각각 합성하였다. 위에서 합성된 알키드 변성폴리에스테르에 폴리이소시아네이트쪽 성분인 Desmodur L-75와 블렌드하여 2성분계 폴리우레탄 도료를 제조하였다. 제조된 도료의 도막처리후의 제반 물성시험을 해 본 결과 3,5,5-trimethylhexanoic acid의 함량증가에 따라 8°점의 높은 연화도, 2~3시간의 짧은 건조시간 및 18~23시간의 긴 가사시간을 나타내어 알키드기의 장점이 일부 나타남을 확인하였다.

Abstract : Alkyd modified polyester was synthesized by the polycondensation of 1,4-butanediol, trimethylolpropane, adipic acid, and the intermediate obtained by the esterification of 3,5,5-trimethylhexanoic acid(THA) and trimethylolpropane, where the contents of THA as a component of alkyd polyol in the intermediate were changed according to 10, 20, and 30wt%, respectively. Two-component polyurethane coatings were prepared by blending the synthesized alkyd modified polyester with Desmodur L-75 as a component of polyisocyanate. Various tests for coating properties with the prepared coatings show that high fineness of grind of 8° point, short drying time of 2~3 hours, and long pot-life of 18~23 hours were observed with the content of 3,5,5-trimethylhexanoic acid.

1. 서 론

도료는 점성질 유기물로 된 유체에 색재 등의 물질을 블렌드 한 것으로서, 이를 고체표면에 도포하였을 때에 일정시간 후 탄성이 있는 피막을 형성하여 그 고체표면의 보호와 장식의 목적을 이루게 하는 물질을 말한다.

합성도료 중 최근에 가장 선호되고 있는 것은 2성분계 폴리우레탄 도료인데, 이는 2성분계 도료가 상온에서 폴리올과 폴리이소시아네이트가 쉽게 반응하여 강인한 3차원 망상구조를 형성하여 다른 종류의 폴리우레탄 도료보다 우수한 물성을 부여하기 때문이다[1].

최근의 2성분계 폴리우레탄 도료에 관한 연구동향을 살펴 보면, Shoemaker[2]는 2성분계 이소폴리에스테르 우레탄 도료를 제조하여 플라스틱 재료에 처리하였고, Park 등[3, 4]은 염소함유 지방족계 또는 방향족계인 폴리에스테르 폴리올과 폴리이소시아네이트를 각각 반응시켜 2성분계 폴리우레탄 난연도료를 합성하여 도막물성 향상과 함께 좋은 난연효과를 얻었다. 또한 Park 등[5]은 폴리에스테르 폴리올 성분으로서 변성폴리에스테르를 택하고 여기에 벤조산 함량을 변화시키면서 가하여 페닐 변성폴리에스테르를 새로이 합성함과 동시에 합성물의 점성도 저하에 따른 고형분 함량증가가 가능함을 밝힌 바 있다.

지금까지의 연구를 토대로 하여 폴리올쪽 성분으로서 폴리에스테르 폴리올과 알키드 폴리올을 공존하는 2성분계 폴리우레탄 도료의 합성만 가능하다면 도막의 물성향상에 크게 기여하게 될 것으로 생각되었다. 즉, 폴리에스테르 폴리올의 장점[6]인 밀착성, 경도, 유연성, 내마모성과 알키드 폴리올의 장점[7]인 경도, 광택, 속건성, 기계적 물성, 연화도를 살려 폴리우레탄 도료를 합성함으로써 양쪽의 물성 장점을 최대한으로 살릴 수 있

Table 1. Reaction Conditions and Yields for Modified Polyester, THA/TMP Intermediate, and Alkyd Modified Polyesters

Products	Materials						Reactions		Acid value	Dehydration (mL)	Yield (%)
	BD[a] g(mol)	AA[b] g(mol)	TMP[c] g(mol)	THA[d] g(mol)	THA-adduct[e] g	Toluene g	Temp (℃)	Time (hrs)			
MP-1	87.1 (0.97)	241.8 (1.66)	130.7 (0.98)	—	—	16	140~220	14	3.5	58.4	90
THA-adduct	—	—	198.5 (1.48)	234.1 (1.48)	—	16	140~200	12	3.4	26.1	92
AMP-10	83.3 (0.93)	207.6 (1.42)	95.3 (0.71)	—	69.6	16	145~200	13	2.8	55.0	89
AMP-20	79.4 (0.88)	173.4 (1.19)	59.9 (0.45)	—	139.2	16	140~200	13	3.6	50.8	87
AMP-30	75.5 (0.84)	139.2 (0.95)	24.4 (0.18)	—	208.9	16	145~200	13	3.8	47.3	85

[a] BD: 1,4-Butanediol [b] AA: Adipic acid [c] TMP: Trimethylolpropane [d] THA: 3,5,5-Trimethylhexanoic acid
[e] THA-adduct: THA/TMP intermediate

을 것으로 기대되었기 때문이다.

본 연구에서는 알키드 폴리올과 폴리에스테르 폴리올을 공존하는 2성분계 폴리우레탄 도료를 개발할 목적으로 먼저 지방산과 트리올을 에스테르화시켜 중간생성물을 얻은 후, 중간생성물속의 지방산 함량을 변화시키면서 디올, 트리올 및 2염기산과 축중합하여 올리고형 알키드 변성폴리에스테르를 합성한 다음, 폴리이소시아네이트인 Desmodur L-75와 블렌드하여 2성분계 폴리우레탄 도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 각종의 도막물성시험을 행하여 알키드기 도입에 따른 도막물성을 비교검토하였다.

2. 실 험

2.1. 약 품

사용된 약품으로는 트리메틸올프로판(TMP)[Tokyo Kasei사제], 3,5,5-trimethylhexanoic acid(THA)[Sam Jung사제], 아디프산(AA)과 1,4-부탄디올(BD)[Sigma Chemical사제]의 1급시약을 각각 그대로 사용하였다. 폴리이소시아네이트는 Desmodur L-75(L-75)[Bayer Leverkusen사제, 고형분 75%, NCO함량 13%, 점도(20℃) 2000±500 *cps*], 백색안료는 TiO_2[Britisch Titan Products사제, RCR-6], 플로우개량제는 Dow Corning-11[Dow Chemical사제] 및 습윤분산제는 Byk P-104S[Byk-Mallinckrodt제] 정제품을 각각 사용하였다. 기타 톨루엔과 셀로솔브아세테이트 등의 유기용매는 Aldrich Chemical사제와 Junsei Chemical사제의 1급시약을 주로 사용하였다.

2.2. 변성폴리에스테르의 합성

변성폴리에스테르의 합성은 Table 1의 MP-1 합성조건으로 하였는데, 온도 70℃부터 N_2가스를 흡인시켰고 교반속도는 230 rpm, 가스 주입속도는 30 mL/min을 유지하였다. 다음 10 ℃/hr의 속도로 승온하여 에스테르화 하였으며, 반응의 종말점은 산가를 측정하여 결정하였다. 반응생성물을 5배량의 크실렌에 2회 침전시켜 미반응물질을 용해 제거한 다음 40℃, 5 mmHg하에서 건조하여 무색의 점조투명 액상인 OH함유 변성폴리에스테르인BD / AA / TMP의 폴리에스테르 프리폴리머(MP-1)를 얻었다.

2.3. 알키드 변성폴리에스테르의 합성

2.3.1. THA/TMP 중간생성물

동 합성은 앞의 Table 1의 조건으로 하였고, 기타 합성방법은 MP-1 합성시와 같게 하였다. 반응생성물을 5배량의 노르말헥산과 증류수로서 각각 2회 세척하여 정제하였으며 40℃, 5 mmHg하에서 건조하여 연담황색의 투명액상인 THA / TMP 중간생성물(THA-adduct)을 얻었다.

2.3.2. THA 함량변화에 따른 알키드 변성폴리에스테르

THA 함량 10 wt%인 변성폴리에스테르 합성은 Table 1의 AMP-10 조건으로 하였다. 정제는 다량의 메탄올에 침전시켜서 행하였으며, 연담황색 투명액상인 THA 함량 10 wt%인 알키드 변성폴리에스테르 프리폴리머(AMP-10)를 얻었다. 또한 THA 함량 20 wt%와 30 wt%인 변성폴리에스테르의 합성은 역시 Table 1의 AMP-20과 AMP-30 조건과 동일하게 하였고, 정제는 AMP-10과 같은 방법으로하여 THA 함량 20 wt%와 30 wt%인 알키드 변성폴리에스테르 프리폴리머(AMP-20, AMP-30)를 각각 얻었다.

2.4. 2성분계 폴리우레탄 도료의 제조

2성분계 폴리우레탄 도료의 2성분계는 알키드 폴리에스테르와 폴리이소시아네이트의 2성분으로 이루어진다. 알키드 변성폴리에스테르 성분으로는 앞에서 합성한 알키드 변성폴리에스테르인 AMP 109.6 g에 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 톨루엔을 각각 39.5 g씩 가하여 충분히 희석시킨 후 TiO_2 88g, Dow Corning-11 0.4 g 및 Byk P-104S 0.3 g을 블렌드하여 수지용액을 조제하였다. 폴리이소시아네이트 성분인 수지경화 용액의 조제는 폴리이소시아네이트인 L-75 135.8 g에 크실렌과 셀로솔

브아세테이트 각각 11.3 g씩을 희석하여 제조하였다.

한편 2성분계 폴리우레탄 도료의 제조는 도막을 만들고자 할 시간에 맞추어 위에서 각각 조제된 폴리에스테르 수지 용액 316.8 g과 폴리이소시아네이트 수지경화 용액 158.4 g을 블렌드하여 만들었는데 AMP-10/L-75, AMP-20/L-75, AMP-30/L-75로 제조된 2성분계 폴리우레탄 도료를 AMPU-10, AMPU-20, AMPU-30으로 각각 명명하였다. 또한 공시험인 변성폴리에스테르 MP-1인 경우는 MP-1/L-75 명칭을 MPU-1로 정하였다.

2.5. 동적점도 측정 및 기기분석

동적점도는 KS M 5000-2121의 투명액체의 점도 시험방법 즉, Gardner tube법에 따라서 각각 측정하였다. 기기분석에 있어서 IR 분광분석은 Bio-Rad사의 FT-IR(Digilab FTS-40형)로서, NMR 분광분석은 Bruker(AMX-400형) ^{1}H-NMR로서, 분자량 및 분자량 분포곡선은 Waters사제 GPC(R-410형)를 사용하여, 또한 열분석법인 TGA와 DTA는 Setaram사제(TG-DTA 92형)를 사용하여 N_2 기류하에서 각각 측정하였다.

2.6. 도료의 물성시험

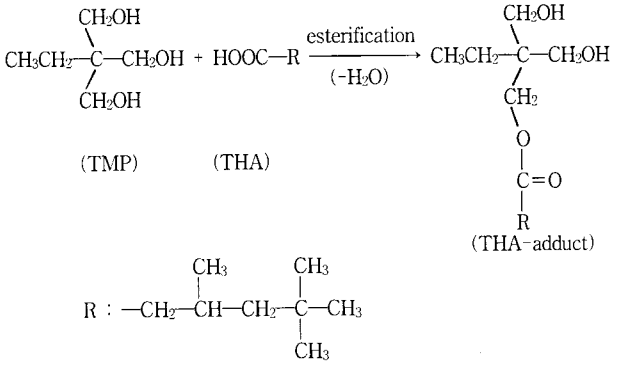
2.6.1. 시편제작

도료의 물성측정을 위한 도막의 시편은 3종류를 택하였다. 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용시[8]는 KS M 5000-1111의 시험방법에 따라, 주석판(KS D 3516)을 사용할 시[8]는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제방법에 의하여 각각 시편을 준비하였고, 또한 유리판을 사용시[8]는 유리판 규격을 200 mm×150 mm×5 mm로 맞추고 도포와 건조방법은 앞의 주석판과 냉간압연강판의 조건과 같게 하였다.

2.6.2. 물성시험 방법

물성시험에 있어서 점도 측정은 Krebs-Stormer viscometer (Pacific Scientific사제, serial 80328형)로서, 연화도 측정은 연화도 측정기(Precisions Gauge & Tool사제)로서, 건조시간 측정은 고화건조법으로서, 가사시간 측정은 앞의 점도 측정시와 같은 방법으로 하여 점도가 최고값인 140KU에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다.

경도 측정은 Sward 경도법으로서, 내충격성 측정은 시편을 냉간압연강판으로 제작하여 JIS K 5400의 도료의 충격강도 시



Scheme 1. Synthesis of THA-adduct.

험방법에 따라서 행하였으며, 60° 경면 광택도측정은 KS M 5000-3312의 도료의 60° 경면 광택도 시험방법으로서, 접착력 시험은 시편을 주석판으로 제작하여 도료의 접착력 시험법으로서 각각 행하였다. 내마모성 측정은 시편을 냉간압연강판으로 제작하여 FS 141-6152의 도료의 내마모성 시험방법에 의거하여, 촉진내후성은 Xenon Weather-Ometer(Atlas Electric Devices 사제, Ci 65A형)로서 각각 측정하였다. 또한 황변도, 명도지수차 및 색차 측정은 Spectro Color Meter(Data Color Ind.사제, ACS-5)를 사용하고 KS M 5000-3211, KS M 5000-3231, KS A 0063에 각각 의거하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 알키드 변성폴리에스테르의 합성 확인

일찍이 David[9]는 알키드 도료에 1염기산을 도입하여 도막물성을 개량한 바 있다. 폴리우레탄 도료용의 폴리에스테르에서는 Park 등[5]이 1염기산으로서 안식향산을 사용하여 도막물성을 향상시켰고, Park 등[3]은 난연성을 지닌 디클로로아세트산을 사용하여 난연성 도료를 합성하였다. 그러나 폴리우레탄 도료용의 폴리에스테르에 1염기산으로서 지방산인 THA를 도입하여 알키드 및 폴리에스테르 폴리올을 공존하는 2성분계 폴리우레탄 도료를 혼합제조하여 실험한 논문은 지금까지 발표된 적이 없다.

알키드 폴리올의 구성성분인 THA는 고온에서 황변현상을 일으키지 않고, 우수한 기계적 특성 및 고도의 탄성을 얻을 수 있으며, 특히 도막의 표면경도가 높아지는 특징을 지닌 것으로 알려져 있다[10].

따라서 변성폴리에스테르 성분에 THA를 도입하면 도막물성의 향상에 크게 기여할 것으로 생각되어, 본 연구에서는 THA의 함량을 변성폴리에스테르에 대하여 10, 20, 30 wt%로 변화시키면서 BD, TMP, AA와의 축중합을 시도하였다. 그러나 THA는 1염기산이기 때문에 미반응 상태의 유리산 존재여부와 폴리머 분자구조의 배열 등을 함께 조사하기 위하여 THA를 TMP와 먼저 에스테르화 반응을 시켜 THA-adduct를 제조한 후, 도료용의 물성 기준을 맞추어 THA-adduct, BD, TMP 및 AA를 축중합시키는 2단계의 합성법을 채택하였다.

THA-adduct 합성에 있어서의 반응조건과 수득율을 Table 1에, 반응구조식을 Scheme 1에 각각 나타내었다. Fig. 1(a)에 THA-adduct의 FT-IR 스펙트럼[11]을 표시하였는데, 2960 cm^{-1}에 CH_3 신축진동 흡수와 1470 cm^{-1}에 -CH_2- 변각진동 흡수로 알킬기를 확인하였고, 3440 cm^{-1}에 OH기 흡수, 1250 cm^{-1}와 1060 cm^{-1}에 제1급 알코올의 신축진동 흡수가 나타나 히드록시기가 존재함을 알았으며, 1730 cm^{-1}에 C=O 신축진동과 1160 cm^{-1}에 C-O- 신축진동으로 에스테르기가 도입되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 2(a)는 THA-adduct의 ^{1}H-NMR 스펙트럼[12]인데, δ 0.9 ppm(multiplet, 15H, CH_3-C≡)에서 메틸기, δ 1.3 ppm(multiplet, 4H, ≡C-CH_2-C≡)에서 메틸렌기, δ 2.1 ppm (singlet, 1H, ≡C-CH=)에서 C-H기, δ 2.6 ppm(singlet, 2H, ≡C-CH_2-CO-)에서 메틸케톤기, δ 3.7 ppm(triplet, 4H, ≡C-CH_2-

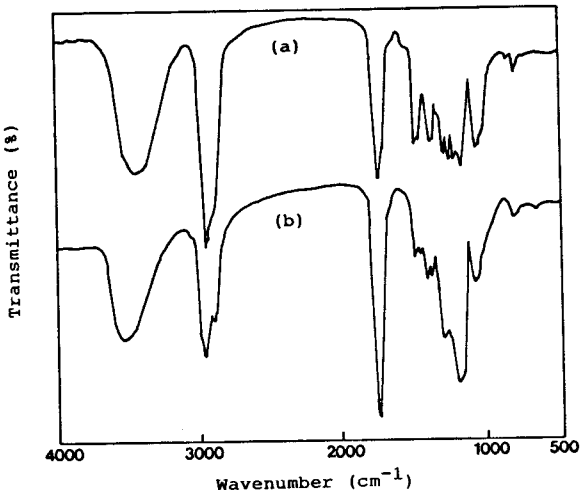
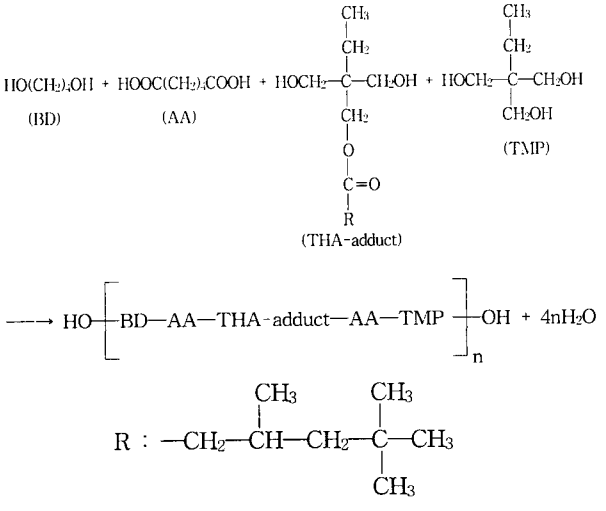


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) THA-adduct and (b) AMP-10.



Scheme 2. Synthesis of AMP.

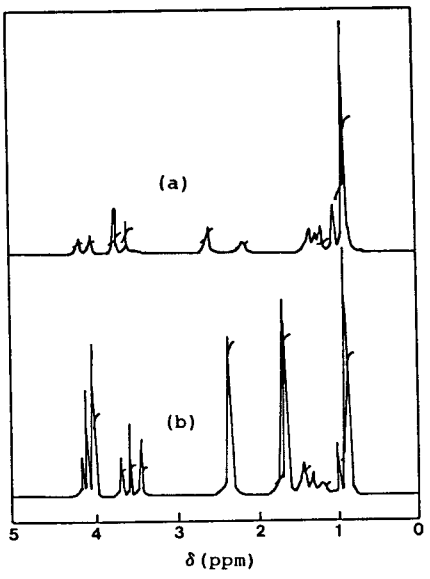


Fig. 2. ^{1}H-NMR spectra of (a) THA-adduct and (b) AMP-10.

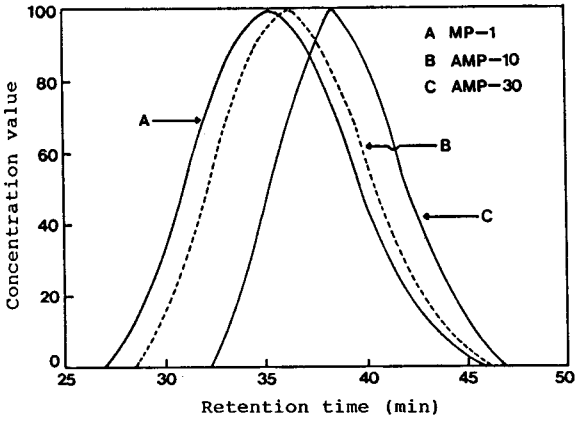


Fig. 3. Molecular weight distribution curve for MP-1, AMP-10, and AMP-30.

O-)에서 메틸올기 및 δ 4.1 ppm(doublet, 2H, ≡C-CH_2-OCO-)에 에스테르에 기인된 메틸렌 수소 흡수피크 등으로 THA-adduct의 구조를 확인하였다.

한편 THA-adduct와 AA, BD, TMP에 의한 알키드 변성폴리에스테르인 AMP의 합성과정과 분석결과를 살펴 보면 다음과 같다.

AMP의 합성은 THA 함량 10, 20, 30 wt%에 대응하여 AMP-10, -20, -30의 3종류를 제조하였는데, 합성에 있어서의 제반조건을 일괄하여 Table 1에, 개략적인 반응구조의 일반식을 Scheme 2에 각각 나타내었다. Fig. 1(b)에 AMP-10의 FT-IR 스펙트럼[11]을 나타내었는데, 1730 cm^{-1}에 C=O 신축진동 및 1170 cm^{-1}에 C-O- 신축진동 흡수가 Fig. 1(a)의 THA-adduct때 보다 훨씬 크게 나타남을 미루어 에스테르기로 연결된 프리폴리머가 형성되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 2(b)는 AMP-10의 ^{1}H-NMR 스펙트럼[12]인데, δ 0.9 ppm에 CH_3-C≡, δ 1.3 ppm에 -CH_2-C≡, δ 1.7 ppm에 ≡C-CH_2-C≡, δ 2.3 ppm에 ≡C-CH_2-CO-, δ 3.6 ppm에 ≡C-CH_2-O- 및 δ 4.1 ppm에 ≡C-CH_2-OCO- 수소 흡수피크가 나타나 AMP-10의 구조를 확인하였다.

Fig. 3은 AMP-10과 -30의 GPC 측정결과인데, AMP-10은 $\overline{Mn}$ 1710, $\overline{Mw}$ 4460, $\overline{Mz}$ 12100 및 다분산도 값 2.61로, AMP-30은 $\overline{Mn}$ 1280, $\overline{Mw}$ 2650, $\overline{Mz}$ 4780 및 다분산도 값 2.07로 각각 나타나 THA 함량이 많아질수록 다분산도 값이 오히려 적어지는 경향을 나타내었다. 이러한 차이점은 물론 반응조건에 따른 영향도 있겠으나, 여기서는 주로 분자량의 크기에 따른 결과로 추정되어진다.

3.2. AMP의 THA 함량에 따른 동적점도 변화

폴리우레탄 도료의 최종 점도를 조절하기 위하여 증점제 내지는 신나를 많이 사용하고있다[13]. 따라서 도료의 전단계인 AMP의 점도를 미리 측정하는 것은 중요한 일로서 그 측정결과에 따라 최종단계의 폴리우레탄 도료 제조시의 배합비에 영향을 미치게 되는 것이다. 본 실험에서는 AMP의 점도조정을 위하여 이미 TMP와 BD를 몰비 1 : 1로 고정시켜 반응물의 양

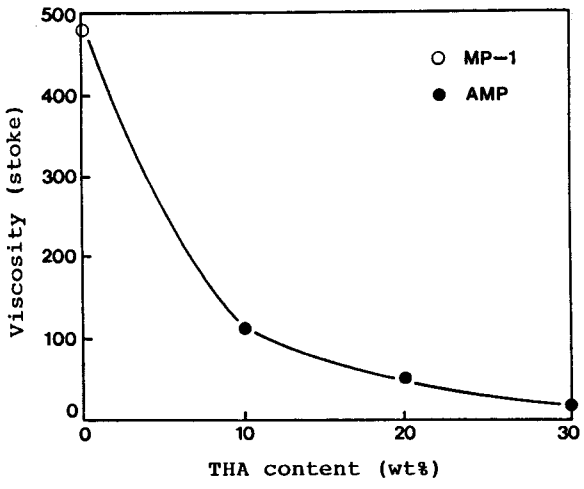


Fig. 4. Effect of THA contents of viscosity in alkyd modified polyester.

을 산출하였으나[4], THA를 도입하였기 때문에 그에 따른 유동성을 조사하기 위하여 점도측정을 하였다.

Fig. 4는 AMP의 THA 함량에 따른 동적점도와의 관계를 나타낸 것인데, MP-1은 480 stoke인데 반하여 AMP는 THA의 함량증가에 따라 동적점도가 점차 저하되어 THA 함량 30 wt%에서는 12 stoke로 떨어져 고형분 함량증가가 가능케 되었다. 이러한 현상은 THA 함량이 증가할수록 원료들 간의 OH기와 COOH기 간의 비율 중 OH기가 많아지는데, OH기가 증가할수록 알키드 도료의 반응성이 떨어진다는 이론[14]과 일치되어 결국 반응성 저하로 중합이 느리게 진행되어 점도가 떨어졌다고 추측되어진다.

3.3. AMP의 열적거동

폴리에스테르의 열분해 반응메카니즘에 관해서는 분자사슬의 말단기가 먼저 열분해를 일으킨다는 설[15]과, 폴리에스테르 사슬이 끊어짐으로써 분해반응이 일어난다는 이론[16]이 있으며, 또한 열분해에 의하여 카르복시 말단기가 증가한다고 알려져 있다[17].

Fig. 5에 각 생성물의 DTA 곡선을 나타냈는데, MP-1은 460 ℃에 열분해 흡열피크가, AMP-10과 -30에서는 350~450℃의 온도범위에 걸쳐 열분해 흡열피크가 나타났다. 또한 THA-adduct에서는 320~350℃에서 각각 열분해 흡열피크가 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 6은 각 생성물의 TGA 곡선인데, MP-1은 320℃에서 분해되기 시작하여 490℃ 부근에서 약 96%의 중량감소를 나타내고 있는데 반하여, AMP-10과 -30에서는 250~485℃ 및 220~480℃의 온도범위에 걸쳐 각각 1단계의 중량감소를 나타내었고, THA-adduct 에서는 180~390℃의 온도범위에서 역시 1단계의 중량감소 현상을 보였다. 위의 DTA 및 TGA 분석에서 THA-adduct > AMP-30 > AMP-10 > MP-1의 순서로 열안정성이 저하되었는데, 알키드기를 많이 도입할수록 고온에서의 열분해속도가 빨라짐을 알았다. 이는 알키드 화합물의 곁사슬 탄소수의 증가에 따른 현상으로 보여지는데, 알키드 화합물의 곁사슬 탄소수가 많아질수록 고온에서 쉽게 열분해된다는 이론

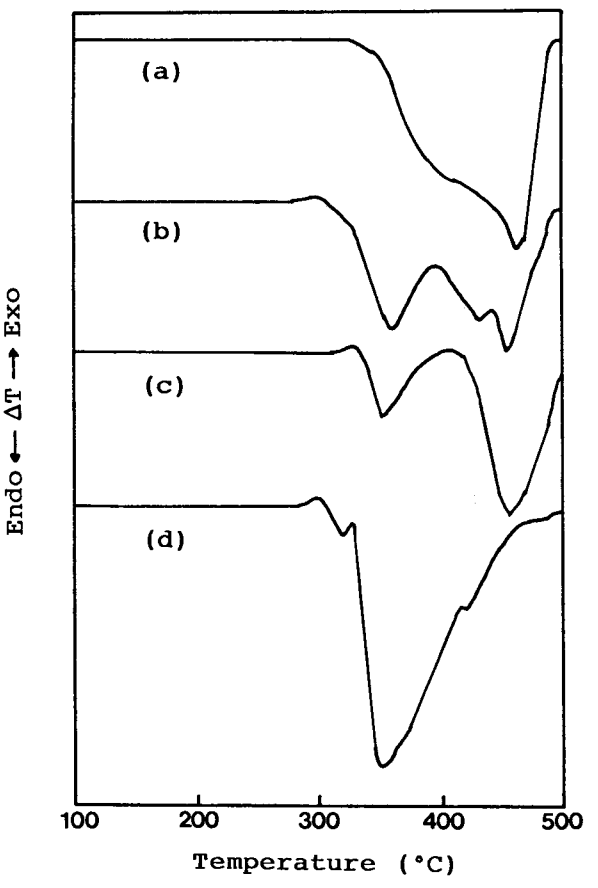


Fig. 5. DTA thermograms of (a) MP-1, (b) AMP-10, (c) AMP-30, and (d) THA-adduct. Scan rate, 10℃/min.

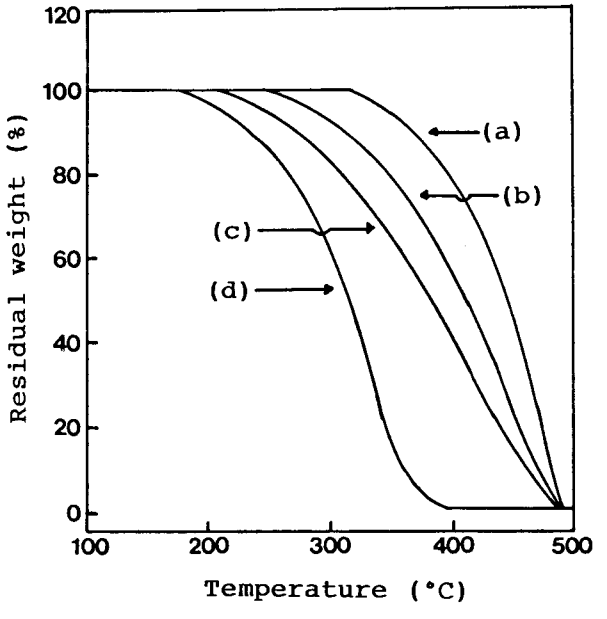


Fig. 6. TGA thermograms of (a) MP-1, (b) AMP-10, (c) AMP-30, and (d) THA-adduct with heating of 25℃/min in N_2 gas.

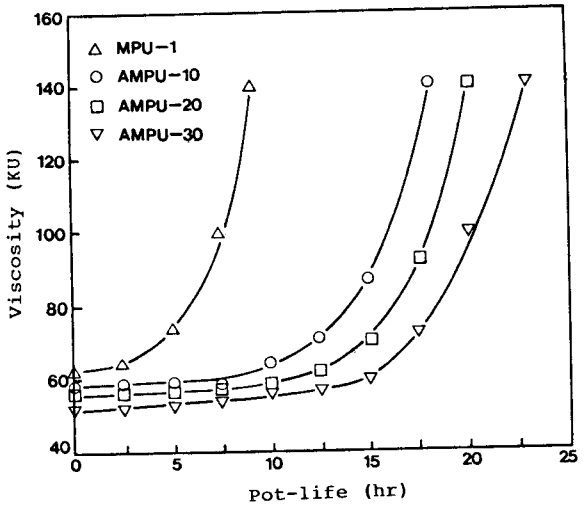


Fig. 7. Relationship between viscosity and pot-life of two-component polyurethane coatings.

[18]과 잘 일치하는 것이다.

3.4. 도막물성 비교검토

도료의 제조나 응용에서 점도의 중요성은 매우 커, 적당한 점도를 갖게 하는 것이 도료의 물성을 최대한으로 이용하는데 가장 중요한 관건이다.

Fig. 7은 제조된 2성분계 폴리우레탄 도료의 가사시간에 따른 점도변화를 플롯한 것인데, THA의 함량이 많아질수록 모노머속의 관능성기 비율 즉, OH/COOH의 값이 증가되어 상대적으로 반응성이 저하됨으로써[14] 서서히 경화가 일어나 가사시간이 길어짐을 알 수 있었다.

또한 2성분계 폴리우레탄 도료의 각종 도막물성 값을 Table 2에 표시하였다. Table 2에서 알키드 변성폴리에스테르 도료인 AMPU류와 변성폴리에스테르 도료인 MPU-1의 물성 값을 서로 비교한 결과 60° 경면 광택도, 촉진내후성, 황변도, 명도지수차 값은 서로 비슷하게 나타났고, 연화도, 건조시간, 가사시간, 경도, 접착력, 내마모성은 AMPU류 쪽이 증가되는 경향을 보였으며, 충격강도와 색차 값은 저하되었으나 도료물성 평가 기준내에는 들어갔다. 특히 THA의 함량증가에 따라 높은 연화도(6점 이상 양호), 짧은 건조시간(4시간 이내 양호) 및 긴 가사시간(4시간 이상 양호)을 나타내어 알키드기 도입에 따른 장점이 일부 나타남을 확인하였다.

4. 결 론

알키드 폴리올과 폴리에스테르 폴리올을 공존하는 2성분계 폴리우레탄 도료를 개발할 목적으로, 지방산(THA)과 폴리에스테르를 축중합시켜 올리고형 알키드 변성폴리에스테르 (AMP-10, -20, -30)를 합성하고, AMP류를 폴리이소시아네이트와 가교시켜 3차원적 망상구조의 2성분계 폴리우레탄 도료를 제조하였다.

제조된 도료의 도막처리 후의 제반 물성시험을 통하여 다음

Table 2. Physical Properties of Two-Component Polyurethane Coatings

Types of tests \ Name of samples	MPU-1	AMPU-10	AMPU-20	AMPU-30
Fineness of grind	7+	8+	8+	8+
Drying time(hrs)	3	3	2	2
Pot-life(hrs)	9	18	20	23
Hardness (7 days)	48	50	52	53
Impact resistance (1000g/50cm)	good	good	good	poor
60° Specular gloss	97.5	96.0	95.0	95.0
Cross hatch adhesion(%)	40	95	98	97
Abrasion resistance (mg loss/100 cycles)	40	20	23	21
Accelerated weathering resistance (% gloss retension)	58	60	59	53
Yellowness index(ΔN)	0.151	0.143	0.144	0.148
Lightness index difference(ΔL)	1.65	2.10	2.78	3.44
Color difference(ΔE)	2.85	3.00	3.35	3.50

의 결론을 얻었다.

1) AMP-10, -20, -30의 반응조건은 140~200℃에서 13시간이었으며, $\overline{Mn}$ 1280~1710, $\overline{Mw}$ 2650~4460, $\overline{Mz}$ 4780~10100, 다분산도 2.07~2.61 및 수득율 85~89%를 얻었다.

2) 알키드 폴리올을 도입함으로써 AMP의 동적점도가 저하되어 도료의 고형분 함량증가가 가능케 되었다.

3) THA의 함량증가에 따라 8⁻점의 높은 연화도, 2~3시간의 짧은 건조시간 및 18~23시간의 긴 가사시간을 나타내어 알키드기의 도입에 따른 장점이 일부 나타남을 확인하였다.

감 사

본 연구는 명지대학교 부설 산업기술연구소의 '97 교내연구비 지원으로 수행된 과제로서, 연구조성비의 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coatings", Vol. III, 27-31, Selective Industrial Training Associates, London, 1987.
2. S. H. Shoemaker, *J. Coat. Technol.*, **62**, 49(1990).
3. H. S. Park, J. H. Keun, and K. S. Lee, *J. Polym. Sci. (Part A)*, **34**, 1455(1996).
4. H. S. Park, H. S. Hahm, and E. K. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 421(1996).
5. H. S. Park, E. K. Park, S. K. Kim, and K. T. Chung, *Polymer(Korea)*, **19**, 19(1995).
6. 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, 259-261, Wiley, New

York, 1989.
7. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coatings", Vol. III., 20-23, Selective Industrial Training Associates, London, 1987.
8. S. K. Kim, K. T. Chung, and H. S. Park, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **12**, 19(1995).
9. W. G. David, *Official Digest*, **33**, 642(1961).
10. Farbwerke Hoechst AG, "Isooctanoic Acid/Isononanoic Acid", Technical Bulletin 44A-10, Frankfurt, 1964.
11. C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra", 2nd ed., Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 1975.
12. W. Fresenius, J. F. K. Huber, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon, and Th. S. West, "Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds", 2nd ed., H15-H17, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
13. L. J. Calbo, "Handbook of Coatings Additives", Vol. I, 33-117, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
14. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., Vol. 1, 656, Wiley, New York, 1985.
15. R. Yokouchi and I. Nakamura, "Polyester Fiber", 5th ed., 87, Korona Co. Ltd., Tokyo, 1974.
16. H. A. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5660(1951).
17. R. J. Gardner and J. R. Martin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2353(1980).
18. W. W. Wendlandt, "Thermoanalytical Techniques", Vol. 2, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.