

수성도료용 수지

우 기 석 · 장 병 권

1. 서 언

수성(waterborne)도료는 저공해화를 목적으로 유기용제의 일부 또는 전량을 물로 변환한 것이나 극성이 매우 높은 물을 사용하고 있기 때문에 수성도료개발에는 어려움이 많다.

고대 이집트나 그리스에서 사용한 석회로 물을 혼합하면 시간이 경과함에 따라 공기중의 CO₂를 흡입하여 탄산칼슘으로 되어 물에 용해하기 어렵게 되는 것이 수성도료의 시초라 한다.

내수력을 어느정도 가지는 수성도료의 시초는 건성유를 계면활성제로서 물에 분산하여 이 에멀전을 수지로서 사용한 오일에멀전이다. 그러나 0.1-1.0 μ m의 에멀전상으로 될때까지 미세하게 기름을 분산하는것이 어려워 semi-paste상으로 사용되었다.

본격적으로 수성도료가 시작된것은 에멀전중합으로 만들어진 소위 폴리머에멀전이 개발되고 난 후 부터이다. 에멀전중합의 연구역사는 1909년경 천연고무라텍스에서 착안하여 독일에서 시작되었다. 1926년에 합성고무용으로 스티렌-부타디엔 라텍스가, 1934년에는 폴리초산비닐에멀전이 독일에서 생산되었다. 도료용으로 응용된것은 제2차세계대전 중 독일에서 아미닌유의 부족으로 이 에멀전을 사용한것이 최초였다. 1953년에 Rohm & Hass 사(미국)에서 내수성, 내후성, 내알칼리성이 우수한 아크릴에멀전이 시판되었다. 몰타르나 콘크리트와 같이 알칼리성을 나타내는 소재면에 그 당시 범용으로 사용되어 왔던 유기용제형 합성조합도료가 경화불량을 나타내는 사례들이 빈번하여 1950-1960년대에 걸쳐 에멀전도료의 사용이 급격히 증가하였다. 그러나 에멀전도료는 방청력이 떨어져 철과 같은 소재에 도장하는데는 합성조합도료의 성능에 미치지 못한다.

에멀전도료는 사용이 편리하고, 안전성을 중시하는 일

반용도료의 요구에 일치하며, 또한 몰타르와 같은 소재에도 적용할 수 있는 장점이 있기 때문에 상온건조형도료가 주체인 일반용도료의 수성화에 큰 기여를 하고 있다. 그러나 에멀전도료를 가열경화하여 광택이 있는 도막을 얻는 것이 곤란하기때문에 가열건조형 도료가 주로 사용되고 있는 공업용 도료에는 사용되고 있는 경우가 거의 없다.

공업용 도료 분야에서 대규모적으로 수성화가 이루어진 것은 전착도료의 개발에서 시작되었다. 전착도료는 자동차와 같이 복잡한 구조로된 구조물에 균일한 도막을 얻는것이 가능한 획기적인 방법으로서 공해방지라고 하는 현 추세에 부응하고 있다. 1970년대 세계적인 자동차생산메이커에서는 자동차 body-line을 거의 100% 전착도장방식을 채택하였으며 우리나라도 현재 대부분의 line이 양이온전착화 되어 있다.



우기석

1971~ 부산대학교 화학공학과(학사)

1978

1977~ 건설화학공업주식회사 기술연구소

현재 수석 연구원



장병권

1975~ 한양대학교 고분자공학과(학사)

1979

1979~ 한양대학원 공업화학과(석사)

1981

1990~ 한양대학원 공업화학과(박사)

1994

1982~ 건설화학공업주식회사

현재 기술연구소 책임연구원

Resin for Waterborne Coatings

건설화학공업주식회사 기술연구소(Woo Kiseok and Chang Byung Kwon, Kunsul Chemical IND. Co., LTD., #284, Dangjong-dong, Kunpo-city, Kyungki-do, KOREA)

한편 그 밖의 공업용도로 수성화는 저공해와 석유자원 위기극복을 위한 자원절약형 도료개발의 일환으로서 진행되고 있다.

현재 우리나라에서는 아직 공업용도료에 대해서 법규 제가 되고 있지 않으나 미국에서는 Rule 66, 일본에서는 공해대책기본법이나 대기오염방지법 등 VOC(Volatile Organic Compounds)를 중심으로 엄격히 진행되고 있기 때문에 우리도 멀지않아 같은 과정을 거칠 것이라고 생각된다. 그러나 실제로 수성도료를 공업적으로 사용하는 데는 현 도장설비의 개조, 도료사용의 제한성, 가격의 상승 등 고려해야 할 사항이 많아 개발에 어려움이 있다. 하지만 수성도료는 저공해와 자원절약이라는 장점이 있을 뿐만 아니라 실용면에서도 사회의 요구에 부합되는 것이므로 이에 새로운 기술과 연구로서의 진보가 필수불가결하다고 생각된다.

2. Waterborne(수성) 도료용 수지

2.1 수성화 방법

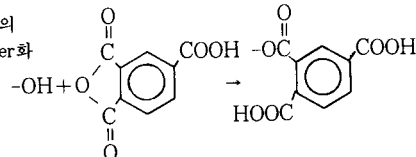
극성이 높은 용매인 물에 vehicle을 용해 혹은 분산시키기 위해서는 폴리머 골격내 친수성기(hydrophilic group)를 도입하여야 한다. 친수성기는 표 1에 나타낸 것처럼 세종류로 대별할 수 있다. 비이온성기는 이온성기와 비교해서 친수성이 낮고, 수분산 안정성도 떨어지기 때문에 이온성기가 주로 사용된다.

표 2에 대표적인 친수성기 도입방법을 나타낸다. 음이온성기로는 카르복시기, 술폰산기, 인산기 등은 산성이 강하여 도막의 내수성을 저하시키기 때문에 사용이 제한되어 있으나, 최근 활발한 연구가 행해지고 있다. 또 양(陽)이온성기와 음(陰)이온성기를 둘다 가지고 있는 양성(兩性)화합물도 검토가 되고 있다. 이온성기는 중화제라고 하는 저분자화합물로 이온해리를 시켜 극성을 크게 높힐 수 있기 때문에 비교적 적은 양으로서 수용화를 시킬 수 있다. Vehicle이 산성기를 가지고 있는

표 1. 대표적인 친수성기

종 류	명 칭	구 조
음 이온성기	카르복시기	-COOH
	술폰산기	-SO ₃ H
	황산 에스테르기	-OSO ₃ H
	인산 에스테르기	-OP(OH) ₂
양 이온성기	제1급 아미노기	-NH ₂
	제2급 아미노기	-NH-
	제3급 아미노기	-NR ₂
	제4급 암모늄염기	-N ⁺ R ₃
비 이온성기	수산기	-OH
	에테르기	-O-
	아미노기	-CONH ₂

표 2. 친수성기 도입방법

음 이 온 성 기	산모노머 공 중 합	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{R}_1 \\ + \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{R}_3 \\ \\ \text{COOR}_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{R}_3 \\ \quad \\ -\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \\ \quad \\ \text{COOH} \quad \text{COOR}_2 \end{array}$
	산무수물의 Half ester화	 Trimellitic anhydride
	말레인산무수 물의 부가	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ -\text{CH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH} - \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ -\text{CH} - \text{CH} - \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$
	불포화탄화수소기 Maleic anhydride(물로 개환되어 산이 됨.)	
양 이 온 성 기	염기성 모노머의 공중합	$\begin{array}{c} \text{COOR}_2 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{R}_1 \\ + \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{R}_3 \\ \\ \text{COOR}_4 \text{N}^+ \text{R} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{R}_3 \\ \quad \\ -\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{R} \\ \quad \\ \text{OOR}_2 \quad \text{COOR}_4 \text{N}^+ \text{R} \end{array}$
	에폭시기의 아민부가	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array} + \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{CH}_2 \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N}^+ \text{R}_2 \end{array}$
비 이 온 성 기	Polyethylene glycol의 ester화	$\begin{array}{c} -\text{COOH} \\ + \\ \text{HO}(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O})_n \text{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CO}(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O})_n \text{H} \end{array}$
	Amide 모노머의 공중합	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CNH}_2 \\ + \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{R}_1 \\ \\ \text{COOR}_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{R}_1 \\ \quad \\ -\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \\ \quad \\ \text{C} - \text{NH}_2 \quad \text{COOR}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$

경우에는 염기성의 중화제(암모니아, 유기아민), 염기성인 경우에는 개미산, 초산등의 유기산을 사용한다. 중화제를 선택할 때는 ①증발속도, ②염기(혹은 산)의 강도, ③물에 대한 용해성, 수지와와의 친화성을 고려해야 한다. 염기성인 경우는 일부가 도막중에 잔류하여 경화 저해, 내수성 저하 등을 가져오기 때문에 안정성을 시험한 후 최소량을 사용하는 것이 좋다.

2.2 Waterborne도료 vehicle의 형태

- 1) 수용성
- 2) 콜로이드 분산액
- 3) 에멀전
- 4) slurry

의 각형으로 분류된다. 수용성형태에서는 친수성을 나타내도록 하는 관능기가 비교적 균일하게 분포되어 있는 분자들의 회합수가 적기 때문에 투명하게 보인다. 친수성기가 감소하여 소수성기가 증가하면 극성이 높은 물중에서는 소수부분끼리가 회합하여 다수의 분자회합체가 형성되어져(콜로이드 분산액) 불투명한 상태가 된다. 이 계에서는 친수부가 소수부 주변을 에워싸는 형태로 안정화되어 있다. 특히 소수화가 더욱 진행되어 입자경이 크게 된 것을 에멀전이라 한다. 에멀전은 소수성의 고분자 입자표면에 이온기, 친수성 고분자 유효제 또는 친수성 저분자 유효제 등이 흡착 하거나 결합하여 안정화 된다. Slurry는 입자경이 큰 수지입자(안료를 함유한 것도 있음)를 물중에 현탁시킨 것으로서 역시 친수성의 분산안정제가 필요하다.

2.3 Waterborne수지의 물회석 특성

균일하게 용해되어 있는 수지용액을 충분한 용해력을 가지고 있는 용제로 희석하면 그림 1의 (I)과 같은 희석율-회석 곡선이 얻어진다. 이와같이 직선적으로 점도가 저하하는 점도저동은 일반적으로 용제형도료에서 볼 수 있다. 한편, 친수성기와 소수성기를 함께 가지고 있는

수성수지를 용제에 용해하여 중화한 다음 물로 희석하면 그림 1의 (II)와 같은 특이한 곡선을 나타내고, 점도가 최대값을 나타내는 점이 생긴다. 그리고 최대값 아래로 점도저하가 급격히 일어난다. 도료를 제조하여 본 경험에 있는 사람은 수성도료의 점도가 높아 소량의 물을 사용하여 점도를 낮추려고 할 경우 점도가 급격히 떨어 지는 현상을 겪어 보았을 것이다. 이것은 물의 극성이 높아 수지를 녹이는 힘이 약하다는 수성 vehicle의 특이한 물회석 거동에 기인한 것이다.

그래서 그림 1의 물회석거동이 A-G 각 점에서 어떠한 상태를 가지고 있는가를 살펴보면, 이때 친수성기는 카르복시기를 유기아민으로서 중화한 음이온성기를 이용한다. A는 유기아민을 함유한 용제계로 물은 포함되어 있지 않다. A에 소량의 물을 가하면 일단 점도가 저하한다. 그림 1의 A-B사이에는 고형분 환산값으로서 3-8% 정도의 차이가 있으며 이때 점도저하를 나타내지 않는 계도 있다. A의 상태는 수지가 용제에 완전히 용해한 균일한 계로 되어 있다. 다만 카르복시기/아민의 이온성기가 일부 회합되어 있는 것이 특징이다. 이런 현상때문에 수지의 겉보기 분자량은 크게 되며, 수지고유의 점도보다 큰 값으로 되어 있는 A가 나타나는 것이다. 이 계에 물을 가하면 물은 이온성기와 수화하여 이온회합은 해소되고 점도가 떨어진다.

물의 양을 증가시키면 물을 함유한 용제는 극성이 높게 되어 수지에 대하여 빈용제(poor solvent)로 된다. 그 결과 수지중의 소수성기는 안정하게 용해되지 못하고 소수성끼리 일부 응집하여 안정화를 이루는 결과로 점도가 상승한다. 대개의 경우 이 단계에서는 외관이 거의 투명하다. 더욱 물을 증가시키면 소수성끼리의 상호작용이 촉진되어 점도가 상승됨과 함께 불균일계로 되어 외관이 불투명하게 된다. 이 불균일계는 연속상이 물로 되어 있는 O/W형 에멀전(예:우유)과는 다른 물이 비연속상을 형성하는 W/O형 에멀전으로 되어 있다.

E점에서는 비연속상의 물이 팽창하여 외관이 불투명하게 된다. 또 연속상의 수지들이 압박받는 형태로 되기때문에 점도는 더욱 상승한다. F는 상전이점이라고 하며, W/O형에서 O/W형으로 상이 전환하는 점이다. 여기에서는 비연속상의 물이 극대로 비대해져 수지를 더욱 압박하여 점도가 최대로 된다. 더욱 물을 증가시키면, 물이 연속상으로 되고 수지가 비연속상으로된 O/W형 에멀전이 형성된다. 이 후 가해지는 물은 수지입자 사이에 공급되고, 또 수지입자 사이의 용제가 입자 외부로 일부 이동하여 밀착상태의 입자로 된다. 이러한 이유 때문에 점도가 급격히 F아래로 떨어진다.

2.4 수지의 특성과 물회석 특성

수성도료용 vehicle을 설계할 때는, 친수성기 종류와 양, 비관능성 모노머의 종류와 양, 분자량, Tg, Sp(solu-

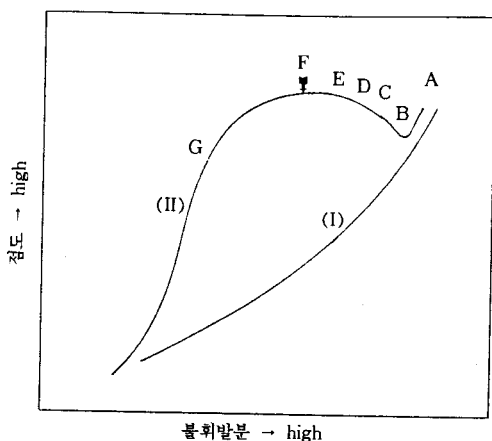


그림 1. 수성수지의 물회석 점도곡선.

bility parameter), 용제의 종류와 양, 중화제 종류와 양 등의 많은 인자를 변화시키면서 설계하며, 이러한 인자들이 물화특성을 크게 변화시켜 도료의 성능을 좌우하게 된다.

1) 친수기량

수지에 친수기량이 적으면 분산계 vehicle의 특징을 나타내고 친수기량을 증가시키면 소수성부분이 적게되어 물을 가하여도 수지의 용집이 적어진다. 친수성기를 증가시켜 소수성부분이 극단적으로 적게되면 수지의 용집이 일어나기 어렵기때문에 수성특유의 점도인 최대값을 나타내지 않고 수지를 용제에 희석한 경우와 같이 점도는 거의 직선적으로 떨어진다.

2) 중화당량

친수성기량이 동일하여도 중화당량이 다르면 물화특성이 변화한다. 중화당량이 높을수록 수용성 수지의 거동에 가깝게 된다.

3) 용제의 양 및 용해성

용제의 양을 감소시키면 수분산계 거동에, 그리고 증가시키면 수용성거동에 가깝게 된다.

4) 수지의 분자량

5) 수지의 Tg

2.5 수성수지의 안정화 메카니즘

수분산 vehicle은 본래 열역학적으로 불안정상태로 되어 있으며, 용집 한계는 자유에너지가 적게되어 안정한 상태로 된다. 바꾸어말하면 분산수지는 고체/액체 계면에서 높은 표면에너지를 갖게되며 고체/액체 계면을 작게하면 에너지가 작아진다. 그래서 분산 vehicle을 안정화시키는데는 열역학적으로 안정화시키는 인자가 필요하다. 수성 vehicle에서의 안정화 메카니즘은

①입자의 전기이중층에 의한 전기적 반발

②흡착층의 보호작용에 의한 입체적 반발

이 있으며 그림 2와 같은 모양으로 된다. A는 수지 말단의 중합개시제 조각 등에서 나온 이온성기에 의한 것, B는 수지중에 극성기를 많이 함유한 부분에서 형성된 수화층에 의한 것, C는 계면활성제의 흡착, D는 외부 친수성 수지의 흡착(보호콜로이드)에 의한 것을 나타낸다.

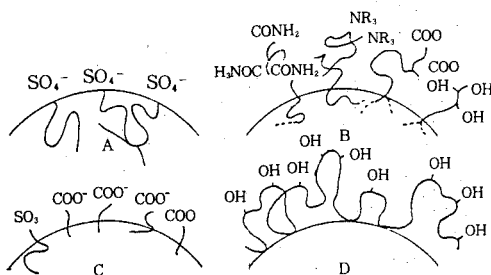


그림 2. 폴리머 분산 입자표면의 모델(A-D).

도료용 수성수지에서는 이들 이외에 수지자체에 변화가 없는 것이 안정화를 유지하는데 중요하다. 실제로 알키드수지의 가수분해가 문제로 되어 있다.

2.6 수성도료의 문제점과 해결방법

2.6.1 안료분산

안료를 분산할 때는 ①어떤방법을 사용하여 빠르고, 또한 미세한 안료를 분산시킬 것인가(안료분산성)와 ②분산된 안료를 어떻게 안정화시켜 둘 것인가(안료분산안정성)를 만족시켜야한다. 이것은 용제형 도료와 동일하다. 수성도료의 경우 물이라고 하는 특수한 희석매의 영향때문에, 특히 안료분산 안정성에 주의를 요한다.

물분용의 안료를 물중에 안정하게 분산시켜 두는 데는 계면활성제 또는 안료분산수지라고 부르는 친수성수지를 사용한다. 그림 3은 안료분산상태를 나타내며, 이 상태를 유지하는 데는 두가지 조건이 필요하다.

①친수성 폴리머가 안료표면에서 떨어져 나가면, 바로 안료용집이 일어난다.

이것을 억제하기 위해서는, 수지와 안료표면과의 상호작용이 필요하다.

②안료 분산용수지는 친수성기를 충분히 갖고 있어야 한다.

②의 극단적인 예로서 수계의 친수성기를 갖고 있지 않은 수지들에 있어서는 안료분산성을 거의 기대할 수 없다. ①의 상호작용에 대해서는 ④습윤(wetting)상태,

⑤흡착활성점을 검토할 필요가 있다.

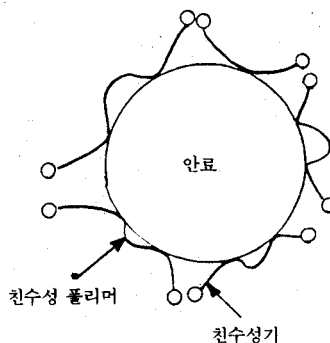


그림 3. 안료의 분산상태.

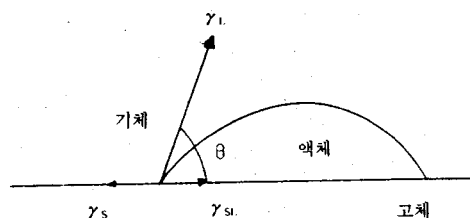


그림 4. 고체 표면의 액적.

고체로 되어 있는 안료표면이 액체로 습윤되어 있는 상태를 **그림 4**에 나타낸다. θ 를 접촉각(contact angle)이라고 한다. 액적이 정지하여 평형에 도달한 상태가 **그림 4**이며 고체와 액체의 표면장력(surface tension)을 각각 γ_s , γ_L 로 하고, γ_{SL} 을 고체/액체 계면의 계면장력(interfacial tension)이라고 하면 (1)식이 성립한다.

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad \dots\dots\dots (1)$$

습윤시 W_i (wetting tension)는 **그림 4**의 고체/기체 계면을 고체/액체 계면으로 변환되는 것을 의미하며, 식 (2)로 나타내진다.

$$W_i = \gamma_L \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{SL} \quad \dots\dots\dots (2)$$

이 식을 안료분산에 적용하면 안료에 외력을 가해 미세분말상으로 분산한 경우, 새롭게 나타난 고체표면은 표면에너지가 높아, 이 상태로는 바로 응집이 일어난다. 그래서 새롭게 만들어진 안료표면을 vehicle이 습윤하여 표면자유에너지가 낮아지고 계가 안정화된다. 그러나 안료표면을 습윤한 vehicle이 탈착하면 안료와 재응집해 버린다. 그래서 수지가 “얼마만큼 장시간 안료표면에 잔류하느냐”가 안료분산에서는 중요하다.

다음으로, 일단 안료표면에 수지가 습윤되어 강한 상호작용이 부여되면 vehicle의 탈착이 어렵게 되는데, 이 상호작용하고 있는 점을 “흡착 활성점”이라고 하며, Fowkes, Drago등이 발표한 이론전개나 실험보고에서 “산,염기 이론”으로 설명하고 있다. 즉, “염기성 안료에는 산성수지를, 산성안료에는 염기성 수지를 사용하면 분산성이 양호하게 된다.”는 것이다.

두번째로 필요한것은 수지와 빈틈없이 상호작용하고 있는 안료입자들이 침강하지 않도록 하는 것이다. 이 안정화에는 에멀전에서와 같이 전기이중층에 의한 전기적 반발 및 흡착보호층에 의한 입체반발이 효과적이다. 카르본산의 양과 분산성의 관계를 검토해보면 수지의 산가가 높을 수록 ①안료의 입도분포가 미립자측으로 이동하여 ②분산가능한 안료/수지의 비가 크고, ③분산 paste의 함복값(yield value)이 낮아지며 ④제타전위가 높게된다. 즉, 충분한 친수성을 부여하면 안료 분산성이 향상한다. 또한 수지의 친수성이 높을 수록 안료 분산안정성도 양호하게 된다. 그러나 극단적으로 산가가 높은 계에서는 거꾸로 paste의 침강량이 증가하기 때문에 수지의 친수성도 특정한 범위내에서만 최적값으로 존재한다.

2.6.2 Popping

용제형 도료에서도 도막이 두꺼우면 popping이 생긴다(**그림 5**). 이것의 발생원인을 살펴보면, 도료를 소재에 도포한 후 가열 경화를 할때, 이 가열작업 초기(1-2

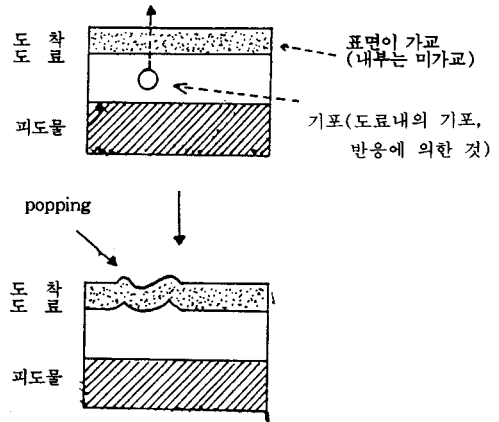


그림 5. Popping발생 메카니즘.

분후)에는 도착(塗着)막의 표면에서 부터 경화가 일어난다. 그 이유로는

①도막의 표면과 이면을 비교해보면, 도막표면측이 가열로의 설정된 온도에 가깝다.

②가열로 내에는 수지의 열분해로 인해, 산성 분위기로 되어있는 경우가 있다.

이 상태에서 멜라민수지경화계에서는 도막표면에 대하여 산촉매로 되어 작용하여 표면에서 부터 가교가 촉진되어진다. 이 같은 이유로해서 유동성을 잃은 도막표면에서 기포(도료내 기포, 또는 가교에 의한 생성물이 기화한 것)가 표면으로 나와 popping으로 된다.

수성도료는 용제형도료에 비해서 popping이 일어나기 쉽다. 그 이유로서는,

①수성도료는 수지를 극성이 높은 물에 용해 또는 분산시킬 필요가 있기 때문에, 수지중에 친수성기를 도입하면 이 계면의 활성능은 기포성(起泡性)을 촉진한다. 스프레이 등의 높은 전단으로서 도장하면 기포가 많이 발생한다. 이 기포는 도착액(塗着液)이 저점도일 때는 어느 정도 소포되어지나, 고점도 또는 가교가 시작되면 도막중에 고정화되어져 popping으로 된다.

②물은 비점이 100℃로 낮으나 증발잠열이 크다. 이 특성때문에 가열초기부터 경화가 어느정도 진행된 상태까지 계속적으로 물증발이 일어나기 때문에 popping을 발생하기 쉽다.

③수성도료는 중화제(아민)를 사용한다. 이 염기성 물질은 멜라민 수지가교계에서는 경화빈축매로서 작용한다. 즉 중화제는 도막표면으로부터 확산하기 때문에 표면에서는 중화제 농도가 낮으며, 이면측에서는 어느정도 억제되어져 용제형도료보다 표면가교가 현저히 빨라지게 된다.

④중화제가 도막표면으로 부터 휘산하기때문에 수지가 불용화한다.

이상의 원인으로서 수성도료는 popping이 생기기 쉽다.

이러한 popping현상의 발생억제 대책으로서는,

①기포성

저기포성의 계면활성제, 친수성수지를 사용하면서 효과적 인 소포제를 병용한다.

②물의 완전한 휘산(揮散)

High solid화를 통하여 물 양을 감소, 공비용제를 사용

③표면경화의 억제

저반응성의 가교제 사용, 친수성기를 갖는 수지의 저분자량화, 저 Tg화, 중화제에 의한 경화저해가 없고, 반응에 의한 부생성물의 발생이 없는 가교제로 전환하는등의 방법이 있다.

2.6.3 Sagging성

수성도료가 흐르기 쉬운것은 물의 증발이 느리고, 도착액의 점도상승이 적은 것이 원인이다. 이 수성도료의 흐름성을 개선 하는 방법의 하나로써 유동성조절을 들 수 있다. 즉 전단속도가 높을 경우 점도가 떨어지고 이것이 풀렸을 경우 점도가 올라가도록 도료액을 조절하는 것을 유동성조절이라 하며 이러한 거동을 도료에 부여하는데는

①분산 vehicle을 사용한다.

②도료를 불안정계로 한다.

③수지/수지계에서 상호작용을 하는 관능기를 도입한다.

상기 세가지 모두다 도료액을 용집계로 하는것으로 되기 때문에 도료의 저장안정성과의 균형을 어떻게 유지하느냐 하는것이 중요하다.

도료액의 유동성을 간단히 아는 방법으로서 Ti값(thixotropy index)이 있다. 이 값은 식(3)으로 나타낸다.

$$Ti\text{값} = \eta_{60rpm} / \eta_{6rpm} \dots\dots\dots (3)$$

Ti값은 6rpm과 60rpm으로 측정한 점도의 비이며, 값이 클수록 sagging성에는 바람직하다.

3. 상온 건조형 수성도료용 수지

수성화한 수지의 형태에는 수용액, 콜로이드분산액, 에멀전의 세가지가 있다. 도료용수지로 사용한 경우 다음과 같은 특색이 있다.

1) 수용액

분자단위로 용해되어 있는 것으로서 조막(造膜)은 용이하나, 친수부분이 많아 도막의 내수성이 떨어진다.

2) 콜로이드분산액

꽤 많은 부분의 수지가 용집한 상태 (입자경 0.01-0.1 μm)로 분산되어 있기 때문에 조막성은 수용액보다 떨어지나, 약간 변성하면 단 시간내 평활하게된 도막을 얻을

것이 가능하다. 친수성부분은 수용액의 경우보다 적고 가열등의 방법으로 수지에 변화(가교등)를 주면 내수성이 좋은 도막으로 된다.

3) 에멀전

콜로이드분산액 보다 훨씬 적은 친수부분을 가진 수지를 물에 분산하여 만드는 것으로 수지가 모인 상태(입자경 0.1-1.0 μm)인 분산형 에멀전과, 에멀전 중합에 의해 만들어지는, 즉 수지가 입자상으로 분산된 중합형 에멀전이 있다. 전자를 콜로이드분산액에서와 같이 조막하는데는 가교가 필요하나 친수성 부분이 적기때문에 조금만 가교해도 내수성이 좋은 양호한 도막을 얻을 수 있기 때문에 상온 건조형 도료용 수지로서 사용할 수 있다. 후자는 고분자량의 수지로 되어 있어 입자가 용착하면 가교반응 없이도 내수성이 좋은 도막이 얻어진다.

상온 건조형 도료는 건조시간은 길지만 가열등에 의한 변화가 일어나지 않으며, 주 수지가 에멀전으로 되어 있으므로 다른 것들이 보조 수단으로 사용되는 경우가 많다. 에멀전은 수지 대부분이 입자내부에 밀폐되어 있기 때문에 도료를 구성하는 다른 성분과 직접적으로 관련하는것은 없고 안료분산, 점성조절 등의 기능은 안료분산제, 증점제를 첨가함으로써 보완된다. 이러한 점들이 상온 건조형 도료가 용제형도료나 콜로이드분산액을 사용하는 수성 가열 건조형도료와 다른점이다. 따라서, 이분야에서는 적은 친수성 성분으로서 안정한 에멀전을 만드는 것이 주 연구과제이다.

3.1 에멀전의 분류

상온건조형도료에 사용되는 수지는 대부분 에멀전으로 되어 있으며 거의 모두가 에멀전중합법으로 제조된다. 에멀전중합에는 표 3에 나타낸것 같은 원료들이 필요하다.

표 3. 에멀전 중합에 필요한 원료

명 칭	기 능	적 용
모 노 머	폴리머로 되어서 수지의 거동을 하는것	1)라디칼중합이 가능한 것 2)물중에서 확산이 가능한 친수성기를 가지고 있는 것*
계면활성제**	에멀전입자의 안정제 단독 혹은 혼합	1)각 모노머에 합당한 것을 선택한다. 2)소량으로서 기능을 하는 것
이온 교환수	매 개 체	1)이온성 계면활성제의 거동을 약하게 하는 잡이온이 적은것
개시제 (또는 산화환원개시제)***	라디칼 중합개시제	1)수용성으로 되어 있을 것 2)100℃ 이하에서 라디칼을 발생하는 것
완 충 제	pH 조정	중 탄산나트륨

*친수성기의 친수성 정도는 스티렌경우는 충분하며, 탄소수 12 이상의 측쇄를 가진 메타크릴산 에스테르경우는 불충분하다.

**계면활성제의 명칭은 여러가지가 있으며, 가장 널리 사용되는 명칭은 비누(s soap)이다.

***과산화물계 개시제에 환원제를 가하여 분해를 촉진하는 방법.

에멀전의 안정제 종류에 따라, 에멀전 중합은

- 1) 계면활성제법
- 2) 콜로이드법

으로 분류하며, 중합방법에 따라

- 1) 일괄중합법
- 2) Pre-emulsion적합법
- 3) 모노머 적하법

으로 분류한다. 일괄중합법이란 에멀전중합에 필요한 원료(이온교환수, 모노머, 계면활성제, 필요에따라 완충제)를 용기에 넣고 교반하면 pre-emulsion이라고 하는 불투명한 액으로 된다. 이것에 중합개시제를 가하여 중합하는 것을 말하며, 중합열의 조절이 곤란하다는 단점이 있다. Pre-emulsion 적하법은 반응용기에 소량의 물을 넣고 가열한 상태에서 pre-emulsion과 중합개시제를 동시에 가하여 반응하는 것으로서 중합열 조절이 용이하고, 응집물의 발생도 적다. 모노머적하법은 안정제를 함유한 가열된 물에 모노머와 중합개시제를 동시에 가하여 중합하는 방법이다.

에멀전은 계면활성제의 종류에 따라 음이온, 양이온, 양쪽성, 비이온으로 분류된다. 일반적으로는 음이온/비이온 혼합계가 많으며, 이것은 음이온 에멀전으로 분류된다. 대표적인 계면활성제의 구조를 표 4에 나타낸다. 계면활성제의 자체내에 음이온부분과 비이온부분을 가지고 있는 것도 있다. 일반적으로 많이 사용되고 있는 콜로이드로서는 폴리비닐알코올, hydroxy ethyl cellulose (HEC)가 있다.

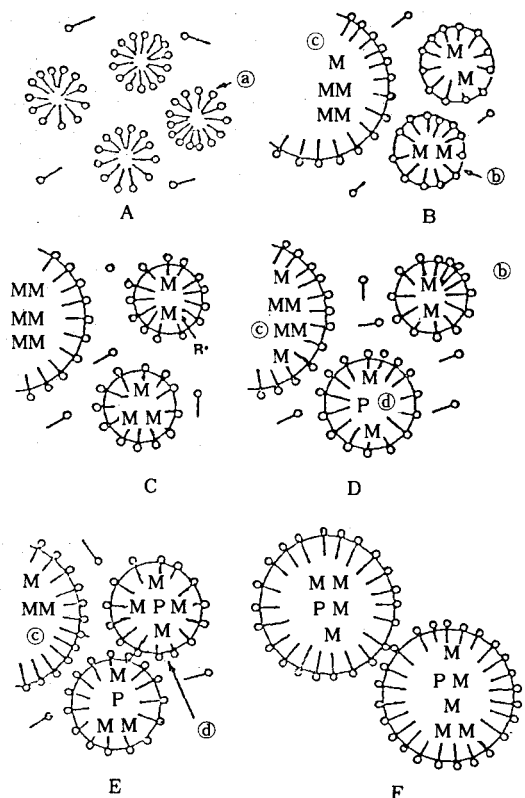
표 4. 대표적인 계면활성제의 구조

이온계 계면활성제	음이온 계면활성제	RCOONa ROSO_3Na $\text{R}=\text{C}_{1-18}$ 의 알킬기 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{SO}_3\text{Na}$
	양이온 계면활성제	$\text{RN}^+-(-\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$ $\text{RN}^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}^-$
	양쪽성 계면활성제	CH_2OOH $\text{RN}^+-\text{CH}_2\text{OOH}$ $\text{N}-\text{CH}_2$ CH_2 $\text{R}-\text{C}$ $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$ $\text{N}-\text{CH}_2$ $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ $\text{R}-\text{CH}-\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}^-$ COOH
비이온계 계면활성제		$\text{R}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$

3.2 에멀전 중합이란

3.2.1 계면활성제법

그림 6에 에멀전중합시 입자가 형성되는 과정을 나타낸다. 계면활성제를 임계미셀농도(critical micell concentration) 이상으로 가하면 (A)에 나타난것처럼 대략 10-10²개의 계면활성제가 모여서 미셀 ②를 만든다. 이것에 모노머를 가하여 교반하면 pre-emulsion이라고 하는 불투명한 액으로 된다. 이 내부에는 (B)에 나타난것처럼 모노머를 함유한 미셀 ⑤와 모노머가 미셀에 들어가 수 μm에서 수십 μm의 큰 모노머 유적 ③을 만들게 된다. 여기서 ⑤는 ③ 보다 압도적으로 많으며, 중합개시제를 가하여 가열하면 라디칼이 물중에서 발생하여 압도적으로 많이 존재하는 ⑤에 합치된다. 합치된 라디칼이 미셀내의 모노머와 중합하면, 지금까지 들어오고 나가고 했던 모노머는 입자내부에서 중합하여 나오지 않게되고 들어가는 것만 일어나게 되어 입자가 성장하게 된다.



S: 계면활성제 M: 모노머
 P: 폴리머 P·: 폴리머 라디칼
 ②: 미셀 ⑤: 모노머 함유 미셀
 ③: monomer-droplet ④: 성장입자
 R: 개시제 라디칼

그림 6. 계면활성제법의 에멀전입자 생성과정.

라디칼을 받아들여 성장할 수 있는 미셀은 극히 일부로 되고 나머지는 라디칼을 받아들여 성장해온 미셀에 모노머와 계면활성제와 합해져 소멸한다. 나머지는 모노머 유적 ㉔와 성장폴리머 입자 ㉕로 되어있는 (E)상태로 된다. 이때부터 새로운 입자의 발생은 없고 입자의성장만 일어난다. 마침내 모노머 유적도 소멸하고 모노머를 함유한 성장폴리머 입자로만 된 (F)상태로 되고 마침내 그 모노머도 중합하여 폴리머만의 입자로 된다. (E),(F)의 상태에서도 물중에서 라디칼 발생은 계속되어 성장폴리머의 입자에 공급된다. 그러나 성장하고 있는 입자에 라디칼이 공급되면 좁은 입자내에서 두개의 라디칼은 정지한다. 따라서 입자는 정지와 성장은 계속 되고, 어느 정도 이러한 과정이 진행되면 절반 정도의 입자는 성장하고 나머지 반은 정지된 상태로 된다. 이와같은 이론은 Smith-Evert에 의해 소개되었으며 스티렌과 같이 친수성이 약한 모노머의 에멀전 중합의 초기에는 잘 일치하지만, 물중에서도 친수성이 강하여 일부 중합이 일어나는 초산비닐의 경우나 중합 후기에 입자가 크게 되어 입자내 점도가 증가하므로써 입자내에 두개 이상의 라디칼이 존재가능한 스티렌의 경우는 이 이론에 잘 일치되지 않는다.

3.2.2 콜로이드법

폴리비닐알코올과 같은 폴리머를 물에 용해하면 그림 7의 A)처럼 콜로이드상으로 녹는다. 이계에 어느 정도 물에 희석되고 활성 라디칼을 발생하는 초산비닐과 같은 모노머를 가하면 이 모노머는 물중에서도 중합을 하고 B)의 ㉖처럼 초산비닐폴리머가 되며, 동시에 연쇄이동을 하여 폴리비닐알코올과의 그라프트반응에의해 그라프트폴리머 ㉗를 만든다. 그리고 이 그라프트폴리머는 (D)에 나타난 것처럼 폴리비닐알코올로 보호된 소립자를 만든다. 후에 가해지는 모노머는 이 입자내에 침투하여 중합성장한 후 (E)의 에멀전 입자로 된다.

3.3 일반 에멀전의 제조와 성능

3.3.1 아크릴계 에멀전

모든 아크릴 에멀전은 내후성, 내수성, 내알칼리성이 우수하여 고급에멀전으로서 내·외부도장용으로 사용되고 있다. 이것은 가격이 비싸다는 결점을 가지고 있으며 이를 보완한것이 스티렌-아크릴 에멀전이다.

스티렌-아크릴에멀전은 스티렌 양이 많아지게되면 황변, 백화(chalking)현상등의 결점이 있으나 그외에는 모든 아크릴계와 동등하게 사용할 수 있기 때문에 외부도장을 중심으로 현재 가장 많이 사용되고 있다.

이러한 에멀전은, 계면활성제법으로 만들어지는것이 일반적이며 되어 있으며 에멀전 중합이론에서 설명한 바와 같이 입자가 형성 된다. 공업적제조에서는 pre-emulsion 첨가법을 이용하는 것이 일반적인 방법이다.

그림 8에 에멀전 입자의 표면상태를 나타내었다. 음이온 계면활성제만으로는 염안정성이 떨어지고, 비이온 계

면활성제는 음이온계에 비해서 효력이 약하기 때문에 어느것을 사용하든지 다량으로 사용할 필요가 있다. 그러나 이런경우 도막의 내수성이 떨어지기때문에 이 단점을 보완하기 위해서 음이온/비이온 혼합계를 사용하는것이 일반적이다. 음이온/비이온 양쪽의 성질을 가지고 있는 계면활성제를 사용하는 경우도 많다. 그러나 계면활성제를 다량으로 사용하면 도막의 성능에 악영향을 나타내는 경우가 많기 때문에 가능한 한 소량으로 줄이고 필요한 안전성은 수용성모노머(아크릴산, 메타아크릴산, 아크릴아미드 등)를 공중합에 의해 변성시켜 사용하는 경우가 대부분이다.

3.3.2 초산비닐에멀전

초산비닐에멀전은 계면활성제법으로 제조되는 경우도 간혹 있으나, 대부분은 모노머 특성을 이용하여 폴리비닐알코올을 사용한 콜로이드법을 병용하여 제조 한다. 폴리비닐알코올은 계면활성제로서의 능력이 없어 pre-emul-

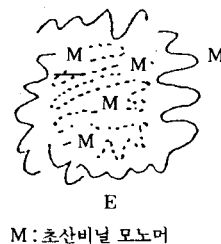
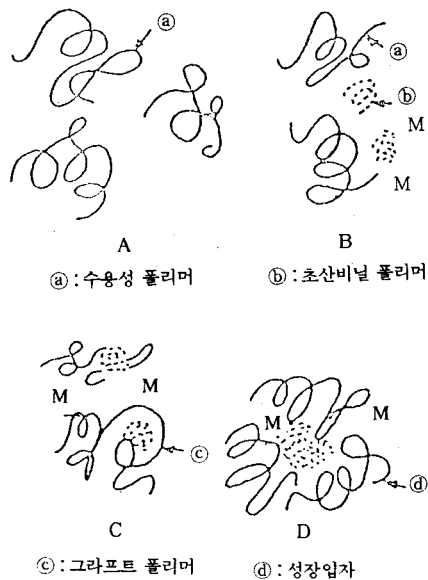


그림 7. 콜로이드법의 에멀전입자 생성과정.

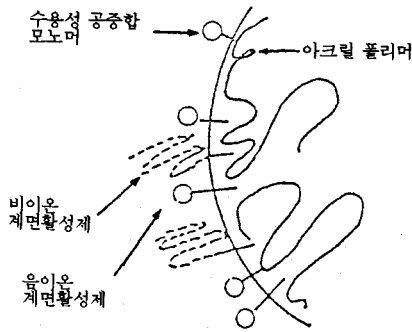


그림 8. 아크릴계 에멀전 입자표면.

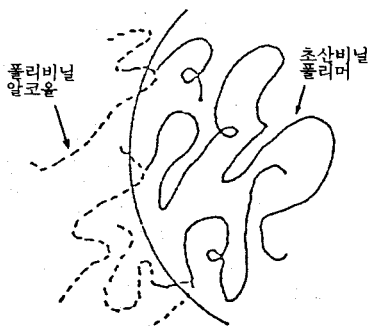


그림 9. 초산비닐계 에멀전 입자표면.

sion화 할 수 없기 때문에 이 경우에는 모노머적합법으로 제조되고 있다.

이 에멀전의 특징은 입자경이 큰 것이다. 그림 9에 나타난 것과 같이 입자표면이 콜로이드폴리머로 둘러 싸여 있어 점도가 높고, 초기부착성과 내수성이 우수하다.

초산비닐 자체는 친수성을 나타내기 때문에 내가수분해성은 떨어지나, 가격이 저렴하여 내부용으로 많이 사용되고 있다. 큰 입체효과를 가진 Veova 10(Shell 사)을 공중합시키면 가수분해성을 막을 수 있어 외부용으로도 사용할 수 있다. 또 Tg를 낮출 목적으로 아크릴 모노머를 공중합하는 방법이 일반적으로 이용되고 있다. 에틸렌과 공중합시킨 EVA에멀전은 신축성이 우수하여 시멘트 혼합용, sealing 재 등의 용도로 주로 사용된다.

3.4 에멀전의 조막 메카니즘

에멀전에서 물을 제거 하면 입자가 접근하게 되어 그림 10의 (B)처럼 입자사이에 모세관형태의 물상(水狀)이 만들어지고 그곳에서 물의 표면장력에 의한 모세관력이 생겨나 입자와 입자를 누르게 된다. 이것이 진행되면, 입자표면의 계면활성제는 물 또는 입자내로 옮겨지고 입자와 입자는 (C)처럼 직접 표면이 접촉하게 된다. 그러면 입자표면에 계면장력이 작용하여 입자끼리의 융합이 진행된다. 이와같이 하여 30분~1시간이 지나면 약간 투명

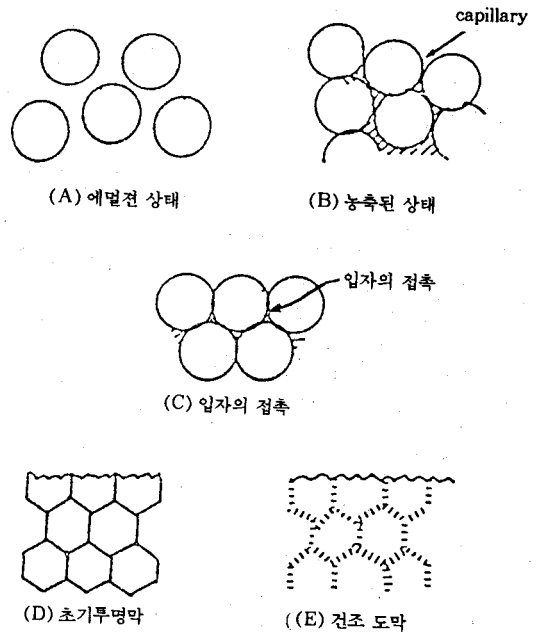


그림 10. 에멀전의 조막형성도.

한 (D)의 도막으로 되며, 이 시점에서는 각 입자들의 표면은 아직 원래의 성질을 유지하고 있어서 물을 흡수하면 원상태로 젖어버리기 쉽기 때문에 바로 불투명 하게 된다. (D)의 상태를 1주일에서 1개월정도 방치하면 계면의 분자는 서로 침투하여 계면이 확실하게 되지 않는 (E)의 완전한 도막으로 된다. 따라서 에멀전은 속건성이 아닌 경우 충분한 도막성능을 발휘하는데는 최소한 1주일 이상이 필요하다.

에멀전 입자가 유연하면 빨리 융합하나, 이와같은 도막은 점착성이 있어 오염이 되기 쉽다. 거꾸로 딱딱한 입자는 융합이 곤란하여 도막의 치밀성이 떨어진다. 여름에는 도막에 점착성이 있고, 겨울에는 완전한 조막형성이 어렵다는 것이 에멀전의 최대 결점으로 되고 있다. 이런 결점을 개량하기 위하여 조막조제와 가소제를 사용한다. 조막조제는 수지를 녹이는 고비점 용제로서 물이 증발한 후에도 막내부에 잔존하여 입자를 유연하게 하고, 입자들끼리의 융합을 도와준다. 그러나 다량으로 사용하게되면 에멀전의 안정성이 저하되며, 동시에 공해성을 증가시키는 결과를 초래한다. 가소제는 조막조제보다 훨씬 고비점으로서 얼마간 도막내 잔류한다. 그러나 표면에서는 휘발 또는 물에 씻겨 제거되기 때문에 유연성은 어느정도 개량된다. 그러나 이 경우에도 다량으로 사용하면 점착성을 나타내어 도막에 악영향을 미친다. 중합형 에멀전에서는 고도로 치밀한 도막을 얻기 어렵기 때문에 철과 같이 방청을 필요로 하는 소재에 도장하는 것은 바람직하지 않다.

그러나 몰타르나 콘크리트에 도장하면 치밀성이 양호하고 통기성도 어느정도 있는 도막을 얻을 수 있으므로 에멀전에 첨가되는 조막조제, 가소제를 적당량 가함으로서 소기의 목적에 합당한 도막을 얻을 수 있다.

3.5 에멀전의 특성인자

에멀전은 불균일계로 되어 있기 때문에 용제형 수지와는 다른 측정항목들이 있다.

3.5.1 입자경 및 분포

에멀전의 특성을 나타내는 가장 중요한 인자이며, 다음과 같은 경향이 있다.

	소	입자경	대
도막의 광택	고	←	→ 저
결합력	대	←	→ 소
점도	고	←	→ 저

측정방법은 탁도법, 광산란법, 전자현미경법, 원심침강법 등이 있다.

3.5.2 M.F.T.(Minimum Film Forming Temperature)

에멀전에서 연속피막이 가능한 최저 온도를 말하며 온도배판법으로 측정한다. 이론적으로는 Tg점과 일치하나 물이 증발하는 시간내에 입자의 변형이 일어날 필요가 있기 때문에 Tg보다 낮은 경우도 있다. 실제로는 온도뿐만 아니라 풍속, 습도에 의해서 크게 변화된다.

3.5.3 각종 안정성

에멀전은 불균일계로 되어 있기 때문에, 폴리머의 화학적 변화에 대한 안정성 외에 다음과 같은 안정성을 측정하는 항목들이 있다.

○기계적 안정성: 분산기에 넣어서 측정하며, 이 안정성이 떨어지면 붓, 로울러, airless-spray도장기를 사용할 수 없다.

○염 안정성: Ca⁺⁺ 등의 이온을 가하여 측정하며, 비이온 계면활성제를 가하면 개선된다. 몰타르, 시멘트 등 이온을 발생하는 면에 도장시 필요하다.

○동결안정성: 동결, 융해를 반복하여 측정하며, 에틸렌글리콜을 첨가하면 개선된다.

3.6 기능성 에멀전

3.6.1 Soap-free에멀전

콜로이드 분산법으로 만든 초산비닐 에멀전은 계면활성제를 사용하지 않기 때문에 soap-free에멀전이라고 하지만 일반적으로 soap-free에멀전은 스티렌, 아크릴계로 된 에멀전으로서 수지자체의 내수성, 내알칼리성이 좋고 계면활성제가 없기 때문에 고성능이 기대되는 에멀전이다. 그러나 실제로 계면활성제를 완전히 없애는 것은 불가능하다.

공업적으로 이용할 수 있는 soap-free화법은 다음 두 가지가 있다.

①수용성 고분자의 이용

②반응성 계면활성제의 이용

①의 방법은 스티렌이나 아크릴처럼 활성이 약한 라디칼에서도 반응을 할 수 있는 기를 가진 수용성 수지를 이용하고, 초산비닐과 동일한 방법으로 soap-free에멀전을 만들거나 별도로 만든 그라프트고분자를 사용하는 것 등이 있다. Soap-free에멀전을 아크릴계로 하는 이유는 우수한 내수성과 내한성을 얻기위함으로 수용성 수지 자체도 도막성능을 높일 수 있는 것이어야 한다. 수용성 수지의 분자량이 크면 점도가 높아져 사용할 수 없기 때문에 분자량이 비교적 작은 것을 사용한다. 그런데 이는 의도하는바와 달리 상온건조형도로서 성능이 기대에 못 미칠 뿐만아니라 실용화가 많이 되어 있지 않다. 실용화된 예로서는 말레인화 알키드 수지, 말레인화 폴리부타디엔수지와 같이 라디칼 부가반응을 일으킬 수 있는 것이 있으며, 도막이 형성된 후 산화가교에 의해 고분자화 될 수 있는 것도 있다.

②의 방법은 일반적인 계면활성제와 동일하게 사용되기 때문에 최근 많이 시도되고 있다. 반응성 계면활성제는 초기에 일반 계면활성제와 동일하게 미셀을 만들고 입자를 형성하나 중합중에는 반응하여 soap-free로 된다. 그러나 대부분의 반응성 계면활성제는 반응성 기로서 알릴기를 가지고 있기 때문에 아크릴계모노머와의 공중합성이 떨어져 soap에멀전에 가까운 것이 되므로 중합방법에 대한 연구가 필요하다.

3.6.2 Core-shell 에멀전

실제 에멀전중합은 입자수가 초기에 정해지고 후에 가해진 모노머는 그 입자에 차례로 진입하여 중합되기 때문에 가해지는 모노머의 조성을 도중에서 바꾸면 그림 11에 나타난 것처럼 입자의 내부와 외부가 다른 수지층을 만드는 것이 가능하며, 조성을 변화시킬 수 있는 인자로는 Tg, 분자량, Sp값, 수용성 모노머 양, 가교성 모노머 양 등이 있다. 다만 대부분의 경우에 후에 가해진 모노머가 외층에만 존재하는지는 명확히 알 수 없다.

Core-shell 에멀전을 만드는 목적은 저온에서 경도가 높은 도막을 얻는 위함이다. 에멀전의 조막은 입자의 용합에 의해 이루어지기 때문에 Tg가 낮은 폴리머는 균일한 도막을 형성하지만, 이러한 도막은 경도가 낮을 수 밖

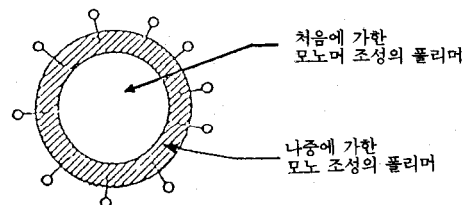


그림 11. Core-shell 에멀전의 구조.

에 없다. 내부가 딱딱하고 외부가 유연한 core-shell 에멀전을 만들어 조막하면 그림 12에 나타난 것처럼 딱딱한 core가 조밀하게 충전되어 높은 경도를 나타내고, 그 사이에 유연한 shell성분이 채워져 높은 치밀도를 나타낸다. 그 효과는 주로 투명도막에서 확인이 되지만 도료는 안료 이외에 많은 첨가물이 사용되며, 그 조막조건도 겨울과 여름, 기상 변화에 따라 영향을 받기 때문에 일반적으로 그 효과가 줄어 그다지 실용화되지 않고 있다.

Core-shell에멀전으로서 실용화되어 있는 것은, TiO_2 를 절약하기 위하여 사용하는 중공(中空)에멀전이 있다. 이것은 그림 13에 나타난것처럼 일단 카르복시기를 다량으로 함유하는 모노머조성으로 에멀전을 제조하고 이것을 중화 팽창시킨 후 이 외측에 Tg가 높은 비친수성의 폴리머가 에워싸도록 core-shell에멀전 중합을 행한다. 이것을 건조하면 내부의 물이 증발하여 중공으로 되어 은폐력을 나타낸다. 이 은폐력만으로서 도료는 되지 않으나 TiO_2 를 절약하는 것은 가능하다.

3.6.3 에멀전-수용성 수지 혼합형

Core-shell 에멀전에서는 shell 성분으로서 유연한 에멀전을 core입자 사이에 채우는 것은 도료계에서 무리가

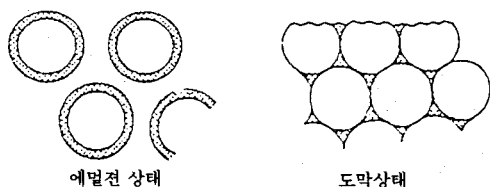


그림 12. Core-shell 에멀전의 조막.

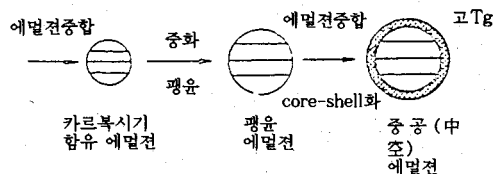


그림 13. 중공(中空) 에멀전의 합성.

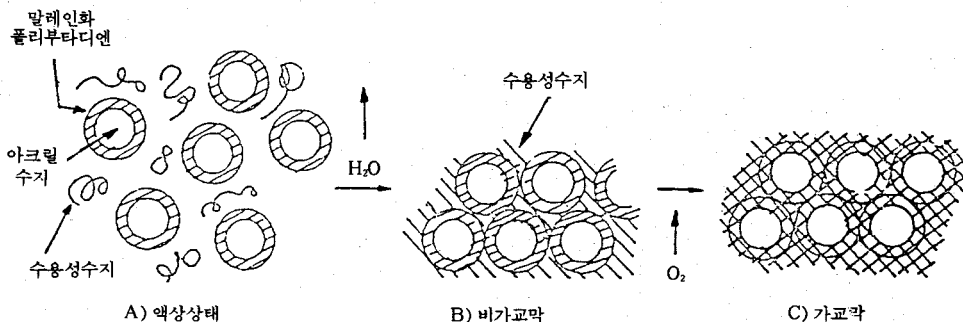


그림 14. 에멀전-수용성수지 혼합계의 조막.

있다고 설명하였으나, 이러한 shell성분이 충전제로 작용하는것을 이용하여 자유도가 큰 수용성수지를 가하는 것이 많이 검토되고 있다. 그 예로 위 soap-free 에멀전 형에서 기술한 말레인화 폴리부타디엔을 분산안정제로 하는 에멀전제와 산화 경화 가능한 수용성 수지를 가하는 계가 있다. 이러한 계는 그림 14에 나타난 것처럼 조막하면 산화 경화하여 치밀한 도막을 형성함으로써 용제형 도료에 성능에 필적하는 물성을 나타내기 때문에 철판 같은 소재에도 적용할 수 있다.

3.6.4 가교형 에멀전

- 가교형 에멀전
- ①에멀전 입자 내부에서 가교되는 것
 - 에멀전 입자 내에서는 가교되지 않고 도막으로 되면 가교되는 것
 - ②도막으로 되어짐에 따라 가교가 되는 것
 - ③에멀전내에 거의 대부분의 가교성분을 가지고 있는것

①은 입자내부에서 바로 가교되기 때문에 때로는 그 자체로 조막이 곤란하여 일반 에멀전과 혼합하거나 core-shell에멀전에서 처럼 산화가교형수용성수지를 가하는 경우가 있다. 상온에서 산화가교하는 기는 라디칼중합을 금지하는 경향이 있기 때문에 검토가 필요하다. ③은 에멀전 중에 반응기가 대부분 함유되어 있기 때문에 저장안정성에 유의하여야 한다.

3.6.5 기타 중합형 에멀전

내후성, 내오염성을 목적으로 한 불소함유에멀전, 실리콘 함유 에멀전의 연구가 활발하며 이러한 수지들은 용제형에서 고성능을 나타내는 것이 관명되어 있기 때문에 수계에서도 동일한 효과를 기대할 수 있다. 또한 염화비닐리덴공중합체 에멀전은 barrier성이 우수하기 때문에 방청도료로 사용되고 있으며, 도막에 방미성(내곰팡이성)을 부여할 목적으로 살균성을 가진 모노머의 공중합도 연구되고 있다.

3.7 분산형 에멀전

3.7.1 알키드 수지 에멀전

장유성 알키드 수지에 말레인산 무수물을 가하고 가열

하면 이 무수물이 불포화지방산에 부가되어 무수기를 가진 알키드 수지가 얻어진다. 이것에 알키드 수지를 가하여 가열하면 알키드 수지에 잔존하는 -OH기와 반응하여 그라프트 수지가 얻어진다. 남아있는 무수기를 개환하여 암모니아 혹은 아민으로서 중화하면 말레인화 알키드 수지부분은 수용성으로 되기때문에 이것을 물에 분산하면 에멀전이 얻어진다.

3.7.2 우레탄 에멀전

합성할 때 디메틸올프로판산을 반응시켜 카르복시기를 가진 우레탄 수지를 합성하고 이것을 다량의 아세톤에 용해하여 물에 중화 분산한 후 아세톤을 뽑아내어 우레탄 에멀전을 제조하는 방법이 지금까지 행해지고 있다. 이 방법의 결점은 우레탄수지가 고분자화될수록 점도를 떨어뜨리기 위해 다량의 아세톤을 필요로 하게 된다는 것이다. 이것을 개량하기 위하여 우선 저분자로서 말단에 이소시아네이트를 가진 prepolymer를 합성하고 이것을 디아민과 함께 분산한 다음 분산과 동시에 디아민에 의해서 체연장(chain extending)이 되도록 하는 방법이 제안되어 있다.

우레탄 에멀전 수지의 특징은 대략 30%전후의 낮은 고형분으로 되어 있으나 입자경이 0.1 μ m이하인 반투명의 콜로이드 분산액으로 되어 있기 때문에 다른 에멀전에서는 기대할 수 없는 광택이 좋은 도막을 얻을 수 있으며, 가교반응등의 변화를 주지 않아도 우레탄수지 특유의 선형성과 용집력으로 인해 내수성이 좋고 탄성이 좋은 도막을 얻을 수 있다는 점이다. 그러나 고가인 관계로 범용도료로서 이용은 되지 않고 있으며 자동차용 플라스틱 소재에 적용이 되고 있다.

3.7.3 기타 분산형 에멀전

물과 반응성이 있는 이소시아네이트를 가교제로 사용하는 수지는 수용화하는 것이 불가능하나, 에폭시 수지처럼 비교적 반응성이 낮은 것들을 에멀전화 하는 것은 오래전부터 시도가 되고 있다. 이 목적 중 하나는 작업위생상의 개선을 위한 것이다. 이온성의 계면활성제는 에폭시기의 자기촉합반응을 촉진하기 때문에 비이온성의 계면활성제로서 분산하여 저분자량의 bisphenol A형 에폭시 수지를 에멀전화한 것이 시판되고 있다.

3.8 기타 상온건조형 수성수지

3.8.1 말레인화 알키드수지

건성유지방산 변성알키드수지에 말레인산무수물을 가하고 가열하면 부가반응이 일어나고 무수기를 물로서 개환하여 중화하면 수용화된다. 이 방법은 요오드가 높은 장유성알키드수지 밖에 적용할 수 없기 때문에 공업용도료 수지에는 적용할 수 없으나 카르복시기가 C-C결합하여 주체에 결합되기 위해 trimellitic anhydride를 부가하여 수용화한 가열건조형 알키드수지에 비해서 저장안정성이 좋기 때문에 장기저장성을 요하는 범용도료용으로

로 적합하다.

3.8.2 지방산 변성 스티렌-알릴알코올 공중합체

스티렌-알릴알코올 공중합체에 건성유 지방산을 축합시킨 다음 무수말레인산을 부가하여 합성한다. 주쇄에서 가수분해를 일으키지 않아 말레인화 알키드 수지보다 내 가수분해성이 우수하다.

3.8.3 지방산 변성 아크릴수지

건성유 지방산을 부가한 모노머와 아크릴산 혹은 메타아크릴산 및 일반모노머를 공중합하여 제조한다. 건성유 지방산에 함유되어 있는 산화가교성기는 라디칼 중합을 억제하는 경향이 있기 때문에 가교성은 그다지 우수하지 않으나 아크릴 수지로 되어있기 때문에 내가수분해성이 우수하고 Tg를 자유로이 조절할 수 있어 상온건조형 전착용수지로 사용할 수 있다.

3.8.4 지방산 변성 vinyl pyrolidone 공중합체

3.8.3의 일반모노머와 다량의 vinyl pyrolidone을 공중합한다. 이 모노머는 친수성이 강하여 다량으로는 사용할 수 없으나 안료분산성이 매우 좋기 때문에 안료분산제로서 사용된다. 이같은 고분자분산제는 저농도에서도 탈착이 없고 let-down등의 혼합시 shocking도 일으키지 않는다.

3.8.5 아크릴(스티렌)변성 에폭시 에스테르

건성유 지방산으로서 변성한 산화가교성의 에폭시수지에 수용성의 아크릴수지 혹은 스티렌수지를 그라프트중합하여, 수용성과 속건성을 가지도록한 수지이며, 내식성이 우수하여 하도(under coat)용으로 사용한다.

4. 가열 건조형 수성도료용 수지

수성도료에 사용되는 수지인 아크릴, 폴리에스테르, 우레탄 등의 기본골격은 용제형도료 vehicle과 큰 차이는 없다. 그러나 물이라고하는 용매를 사용하기 때문에 다음 사항에 주의하여야 한다.

- ① 수용화를 위해 친수성기의 도입
- ② 가수분해안정성 고려
- ③ 친수성기, 소수성기의 배향 검토

4.1 알키드수지

수성 알키드수지를 설계할 때 가장 중요한 점은 알키드수지에 카르복산 도입을 위해 산무수물을 사용한다는 점이다. 수성도료용 vehicle에 사용되는 산무수물을 그림 15에 나타내었다. 이 중에서 trimellitic anhydride, phthalic anhydride가 가장 많이 사용된다. 여기서 유의해야할 점은 가수분해안정성이며, 3급아민(트리에틸아민)을 중화제로 사용한 음이온제에서는 실온에서 수 개월의 저장성이 나온다.

다음으로 유의해야할 점은 지방산을 사용하는 것이다.

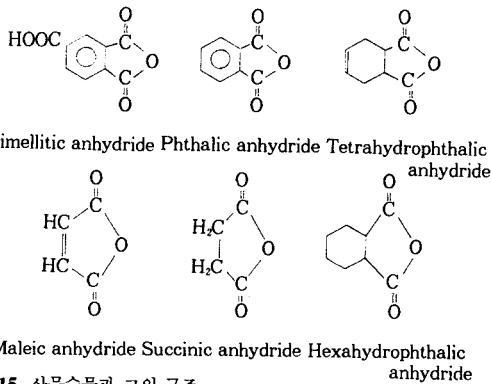


그림 15. 산무수물과 그의 구조.

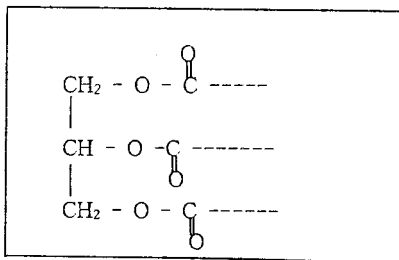


그림 16. 유지의 구조.

표 5. 대표적인 유지와 요오드값

유	지	요 오 드 값
아	마 인 유	168 - 178
오	동 나 무 (桐) 유	155 - 164
대	두 유	128 - 134
유	채 유	101 - 105
피	마 자 유	82 - 84
배	(梨) 유	8 - 10

표 5에 대표적인 유지와 그들의 요오드값을 나타내었다. 유지는 글리세린 1몰과 지방산 3몰로 만들어지며 그림 16에 그 구조를 나타내었다. 지방산은 다음과 같은 특징을 갖는다.

- ① 이중결합이 많을 수록(요오드값이 클수록), 탄소수가 적을 수록 용점이 낮다.
 - ② 천연유지에서 얻어지는 지방산의 대부분은 탄소수가 짝수로 되어 있다. 이 지방산이 알키드수지중에 점유하는 비율을 유장(oil length)이라고 한다. 유장이 길게 되면,
 - ① 수성도료는 경시변화에 따라 증점이 억제되어 저장안정성이 향상한다.
 - ② 도료 고형분이 낮아져 흘러 댕기 쉽다.
 - ③ 도막의 표면장력이 저하한다.
 - ④ 도막의 흡수율이 저하하여 내수성이 향상된다.
- 이와같이 유장에 따라 도막특성이 변하기 때문에 주의

할 필요가 있다. 또한 요오드값에 따라서도 도막특성이 변하는데 요오드값이 크게 되면,

① 지방산의 산화중합이 촉진되어 저온경화성이 향상한다. 단, 중화제로 사용되는 염기성 물질은 산화중합을 저해하므로 중화제의 염기성을 낮추거나, 비점을 낮출 필요가 있다.

② 금속소재와의 부착성이 개량되어 내식성이 향상된다.

단, 건성유의 일종인 아민유지지방산은 열분해에 의해 acrolein을 발생시켜 냄새등 작업환경을 매우 저해하기 때문에 주의를 요한다.

4.2 아크릴수지

현재 도료용 수지로서 가장 많이 사용되고 있는 수지중의 하나이다. 그 이유로서는,

- ① 유화중합등 합성공정이 용이하다.
- ② 모노머 종류가 많다.
- ③ 멜라민수지 이외의 가교방법 사용이 가능하다.
- ④ 내후성이 우수하다.
- ⑤ 수분산 vehicle을 용이하게 합성할 수 있고 수분산 안정성도 비교적 양호하다

4.3 아크릴 변성 알키드수지

아크릴수지의 내후성, 수분산안정성등의 장점과 알키드수지가 가지고 있는 물성 및 볼름감 등의 장점을 동시에 갖는 vehicle로서 아크릴 변성 알키드수지가 개발 검토되고 있다. 이 경우는 근본적으로 아크릴수지와 알키드수지와의 상용성이 좋지 않기 때문에 이를 향상시키는 방법으로서 아크릴 그래프트방법이 시도되고 있다. 즉,

① 알키드수지 원료에 tetrahydrophthalic anhydride를 이용하고 과산화물제의 라디칼개시제를 이용하여 탈수소반응에 의해 아크릴 그래프트를 행한다.

② 알키드수지의 카르본산에 대하여 이중결합 및 glycidyl기를 부가시켜 그래프트를 행한다.

이와같이 제조된 아크릴 변성 알키드수지는 그 형태에 따라 두가지로 나눌 수 있다.

① 카르본산 등의 친수성기가 아크릴수지에 분포하여 "껍질"을 형성하고, 친수성기가 적은 알키드수지가 "핵"을 형성하는 것

② ①과는 반대로 알키드수지가 친수성기를 갖고 있어 "껍질"을 형성하고 아크릴수지가 "핵"을 형성하는 것

두가지 다 각각의 장단점을 갖고 있다. 전자는 가수분해안정성이 우수한 아크릴수지가 "껍질"을 형성하고 있기 때문에 시간 경과에 따라 화학반응(가수분해)에서 발생하는 저장안정성이 우수하나, 알키드수지가 주쇄에 에스테르 결합을 가지고 있어 극성이 높아 "핵"으로 되기 어렵다. 그 결과 저장시 물이나 용제가 입자내로 침투하기 쉬워 증점되기 쉽다. 후자는 그 역으로 된다. 따라서 용도에 따라 그 특성을 고려하여 선택사용해야 한다.

4.4 에폭시수지

용제형도료에서는 부착성, 내식성을 향상시키기 위해 bisphenol A형의 에폭시수지를 비교적 소량 사용하고 있다. 그러나 수성도료에서는 그대로 사용할 수 없다. 왜냐하면 수성도료의 수용해성 부여를 위하여 사용된 카르본 산에 중화제로 첨가한 아민이 촉매작용을 하여 서서히 에폭시기와 반응을 하기 때문이다. 그 결과 도료의 안정성이 현저히 저하되므로 수성도료에는 에폭시기를 남긴 채로 에폭시수지를 그대로 사용하는 것이 곤란하다. 그러나 에폭시수지는 에폭시기가 남아있지 않아도 그 구조적인 특징과 경도, 도막의 부착성 및 내식성을 향상시키기 때문에 수성도료에서도 많이 사용되고 있다. 수성도료에 사용되는 에폭시수지의 대표적인 예로서는,

- ① 양이온 전착도료
- ② 캔(can)용 도료

양이온 전착도료에서는 가소화 변성제로서 에폭시수지를 변성하여, 내부응력을 낮추어 내식성과 물성을 조절하고 있다. 특히 말단의 에폭시기에 아민을 부여하여 친수기를 만든다. 가소화 방법은 **그림 17**에 나타내었다. 또한 제관용 도료에서는, 금속캔의 부식을 방지하고 외부의 미관을 유지하는 것과 아울러 내용물의 품질유지가 필요하다. 이 목적에 합당한 수지계로서 캔내면도료는 아크릴변성 에폭시수지가 있으며 국내 캔메이커에서는 이미 사용하고 있다.

4.5 우레탄수지

우레탄수지는 물성이 우수하여 용제형 도료에서는 광범위하게 사용되고 있다. 우레탄 결합의 도입방법으로는 폴리에스테르, 아크릴수지우레탄변성 방법도 행해지고 있다. 그러나 우레탄수지는 친수성기 도입이 어렵고 수용화

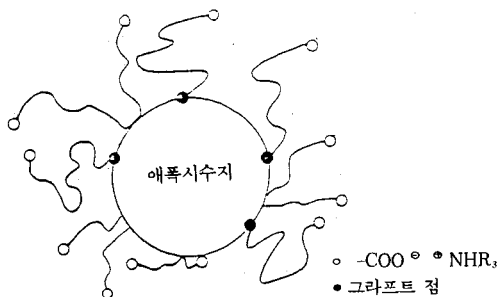


그림 17. 아크릴변성 에폭시수지의 수분산물 모델.

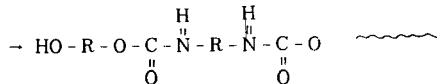
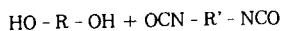


그림 18. 디이소시아네이트와 폴리올과의 반응.

하기도 용이하지 않다. 따라서, 일반적으로는 수용화 능력이 있는 폴리올을 이용한다. **그림 18**에 나타난 것처럼 우레탄수지는 디이소시아네이트와 폴리올을 반응하여 제조한다. 이 폴리올이 친수성기를 가지고 있으면 수용화 혹은 수분산이 가능하게 된다.

5. 수성 도료용 경화제

현재 수성 가열건조형 도료에 사용되고 있는 경화제는 용제형도료의 경우와 큰 차이가 없다. 다만 수성도료의 특성 및 기능성을 부여하기 위해서 다음에 유의하여야 한다.

- ① 극성이 매우 높은 용매인 물을 사용하기 때문에 경화제도 물에 용해되어 도료의 안정성을 유지해야 한다
- ② 물에 녹지 않는 경화제를 사용할 경우에는 수지나 계면활성제 등으로서 물에 분산하여 안정화시켜야 한다.
- ③ 물 및 경화제(아민 또는 산)와 반응하거나 불안정화 되는 경화제는 사용해서 안된다.
- ④ 최근 내산성비 및 내scratch성 등의 개선요구가 높는데 이는 멜라민 경화제가 원인인 경우가 많아 비멜라민 경화제의 연구가 시급하다.

5.1 아미노수지

아미노수지는 **표 6**에 나타난 각종 아미노화합물을 원료로 하여 포르말린과의 반응(메틸올화) 및 알코올 변성에 의한 에스테르화반응(알콕시메틸화)의 2단계반응으로 합성된다.

아미노화합물로 된 멜라민이 멜라민 수지로 변하면 6개의 반응점은,

- ① 메틸올기
- ② 이미노기

표 6. 아미노수지 합성에 이용되는 아미노 화합물

아미노화합물	구 조 식	분 자 량
멜 라 민	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{N} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	126
벤조구아나민	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph}-\text{C} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	187
요 소	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$	60

③ 알콕시메틸기

④ 멜라민수지 자신의 고분자화

로 된다. 멜라민수지의 경화성을 포함한 제반성능은 이러한 관능기 중합도의 양이나 비로써 나타나며 아래와 같다.

① 메틸올, 이미노기가 많으면 수용해성이 증가한다.

② 알콕시메틸올기가 많고 중합도가 크면 친수성이 떨어져 물에 용해하기 어렵다.

③ 알콕시메틸기에 알킬기의 탄소수가 많게되면 소수성이 증가하여 수용해성이 감소한다.

멜라민수지는 수지의 -OH기와 반응하며, 이 반응에는 산촉매가 필요하고 염기성분위기 하에서는 경화가 어렵다. 이 수지의 특성은 다음과 같다.

① 열에 대한 내황변성이 좋고, 내후성이 우수하다.

② 반응성 희석제로 되어 도료의 high solid화를 가능하게 한다.

③ 열 흐름이 용이하여 도막의 평활성이 양호하다.

④ 저장중 서서히 자기축합반응이 일어나 안정성을 저해한다.

⑤ 수지와와의 상용성이 좋다.

Benzoguanamine수지는 부착성이 우수하여 실러나 하도로 사용되고 있다.

5.2 Block isocyanate

주로 양이온 전착도료의 경화제로 많이 사용되고 있다.

표 7, 표 8에 나타낸디이소시아네이트나 폴리이소시아네이트를 표 9의 block제로 보호한다. 이렇게 하여 얻은 경화제는 상온에서 안정하며, -OH기 함유 수지와 혼합하여 도료를 만든다. 이를 도장하여 가열하면 block제는 떨어져 나가고 재생된 이소시아네이트가 -OH와 반응하여 경화가 일어난다.

이 경화제의 장점은,

① 반응성기가 보호되어 있기 때문에 도료의 저장안정성이 양호하다.

② 결합력이 강하여 내약품성이 우수하다.

③ 우레탄결합은 금속소재와 부착성이 우수하기 때문에 내식성이 우수하다.

또한 단점은,

① 멜라민수지보다 높은 경화온도가 필요하다.

② 이소시아네이트의 종류에 따라 열에 의해 황변하기 쉽다.

그리고 경화성은 ①이소시아네이트의 종류 ②block제의 종류 ③해리촉매에 의해서 좌우된다.

다음으로, block제의 종류에 관해서는 경화성(해리온도 혹은 이소시아네이트의 재생온도)과 아울러 ①독성이 적을 것 ②용해성이 양호하고 수지와와의 상용성이 양호할 것 등의 사항이 요구된다. 이 조건에 합당한 block제로는 ①oxime 계 ②caprolactam 계가 많이 사용되고 있다.

해리 촉매는 아민류, 유기금속화합물, 금속비누 등이

표 7. 대표적인 이소시아네이트

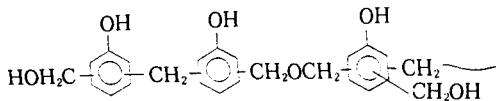
품 명	구 조
TDI (Toluene diisocyanate)	
MDI (Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate)	OCN-Ph-CH ₂ -Ph-NCO
HDI (Hexamethylene diisocyanate)	OCN-(CH ₂) ₆ -NCO
IPDI (Isophorone diisocyanate)	

표 8. 대표적인 폴리이소시아네이트

품 명	구 조
Burret 결합형 polyisocyanate	
Isocyanate 결합형 polyisocyanate	
TMP변성형 polyisocyanate	CH ₂ OCONH-(CH ₂) ₆ -NCO CH ₃ CH ₂ -C-CH ₂ OCONH-(CH ₂) ₆ -NCO CH ₂ OCONH-(CH ₂) ₆ -NCO

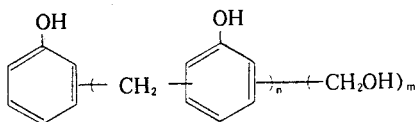
표 9. Block제의 종류

분 류	품 명
Phenol계	Phenol, Cresol
Alcohol계	Methanol, Butanol, Butyl cellosolve
활성methylene계	Dimethyl malonate, Diethyl malonate
Amide acid계	Acetanilide, Acetamide
Imide계	Succinimide
Amine계	Aniline, Carbasole
요소계	요소, 에틸렌요소
Imine계	Ethylene imine
Oxime계	Methyl ethyl oxime, Cyclohexanone oxime
기 타	Caprolactam



메틸올기 1-3개/분자
분자량 300-700

그림 19. 레졸수지.



메탄올기 0-1개/1분자
분자량 1200-1500

그림 20. 노볼락 수지.

사용되고 있다.

도료화시 block isocyanate 자신은 수불용성으로 되어 있기 때문에 친수성 수지와 혼합하여 수분산시킴으로 수 분산 안전성에 주의를 요한다.

5.3 페놀수지

도료용 수지로서 역사가 깊고, 용제형 도료에서는 주로 에폭시수지의 경화제, 알키드수지의 변성제 등에 사용되고 있다. 이수지는 ①레졸수지와 ②노볼락수지의 두종류로 분류된다.

레졸수지는 그림 19에 나타난 것처럼 관능기로 메틸올기를 다량 함유하며, 가열 혹은 산성촉매를 첨가하면 열경화성수지로 된다. 노볼락수지는 그림 20에서 처럼 메틸렌결합으로서 페놀 핵을 연결한 선형구조로 되어 있고 메틸올기는 거의 가지고 있지 않다. 특히 레졸형 페놀수지가 에폭시수지와 경화하면 그 가교수지는 ①내화학약품성이 양호하고 ②부착성 및 내식성이 우수한 장점이 있는 반면에, ①내후성이 떨어지고 ②열에 의해 황변하기 쉽다는 단점을 가지고 있어 상도용으로는 사용하지 않는다. 페놀수지가 수성도료로 사용되는 예는 제관용도료가 있다.

5.4 Acryl amide유도체

아미노수지의 자기가교형이라고도 하는 경화제이며 아크릴수지계에서 사용된다. 그 예로는 ①N-methylol

acrylamide ②N-alkoxy methyl acrylamide가 있다. N-methylol acrylamide는 ①비교적 저온에서 경화하고 ②소량을 사용하여도 내열성 등의 물성이 개량된다는 장점과 ①다른 모노머와의 혼용성이 나쁘고(친수성이 높아 물 이외에는 녹지 않는다) ②도료를 저장할 때 메틸올기 끼리 반응하여 겔화하며 ③독성이 있고 ④내수성이 떨어진다는 단점을 가지고 있다.

그러나 N-alkoxy methyl형은 N-methylol형의 결점을 보완하기 위해 개발되어져 알킬화아미노 수지로 사용되고 있다. 즉, 다른 모노머와의 혼화성도 개선되고 독성도 낮으며 도료저장중 겔화도 크게 개선된다. 그러나 반응성이 낮아 고온(150-170℃)으로 가열해야 한다.

참 고 문 헌

1. Charles R. Martens, "Waterborne coatings", Van Norstrand Reinhold New York, p5 (1981).
2. 成島芳衛 吉田豊彦, 色材, 64(2), 122 (1991).
3. D. Webber, *Polymer Paint Colour.*, 183(4324), 114 (1993).
4. 室井宗一, "高分子ラテックスの化学", 高分子刊行會, 64 (1973).
5. W. V. Smith and R.H.Ewart, *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948).
6. Sarah T. Eckersley and Alfred Rudin, *J. Coatings Technol.*, 62(780), 89 (1990).
7. D. Y. Perera, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 68(11), 275 (1985).
8. D. Y. Perera and D. Vanden Eynde, *J. Coatings Technol.*, 56(718), 69(1984).
9. Y. Nakayama, T. Watanabe, and I. Toyomoto, *J. Coatings Technol.*, 56(716), 73 (1984).
10. David M. Fasano, *J. Coatings Technol.*, 59(752), 109 (1987).
11. John R. Grawe and George Bufkin, *J. Coatings Technol.*, 50(645), 81 (1978).
12. Howard R. Lucas, *J. Coatings Technol.*, 51(652), 37 (1979).
13. A. Noomen, *Progress in Organic Coatings*, 17, 27 (1989).
14. A. J. Burgess, D. Caldwell, and J. C. Padget, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 64, 175 (1981).
15. R. G. Humphries, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 70(6), 150 (1987).
16. 齋藤邦秀, 高分子加工, 30, 355 (1981).
17. T.Fjelderf, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 70(10), 278 (1987).
18. N.Usman, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 71(1), 17 (1973).
19. James W. Rosthauser and Klans Machtamp, *Elastomerics(U.S.A.)*, 120(3), 10 (1988).
20. 相原哲夫, 塗料の研究, 177, 62 (1992).