

폴리에스테르/락톤 폴리올과 HDI-Biuret에 의한 폴리우레탄 도료의 제조 및 경화거동

최용호 · 김대원 · 황규현 · 박홍수[†] · 김태옥

명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부

(1999년 10월 5일 접수)

Preparation and Curing Behavior of Polyurethane Coatings by Polyester/Lactone Polyol and HDI-biuret

Yong-Ho Choi, Dae-Won Kim, Kyu-Hyun Hwang, Hong-Soo Park[†], and Tae-Ok Kim

Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea

[†]e-mail : hongsu@wh.myongji.ac.kr

(Received October 5, 1999)

요 약: 벤조산 폴리에스테르/락톤 폴리올의 합성은 디올로서 폴리카프로락톤 0201, 트리올로서 트리메틸올프로판, 2염기산으로서 아디프산 및 1염기산으로 벤조산을 사용하였다. 폴리이소시아네이트 프리폴리머는 HDI-biuret형인 Desmodur N-100을 사용하였다. 벤조산 폴리에스테르/락톤 폴리올, 폴리이소시아네이트, 안료, 습윤분산제 및 플로우개량제 등을 블렌드하여 2성분계 폴리우레탄 도료를 제조하였다. 제조된 폴리우레탄 도료로서 도막시편을 제작하여 각종 도막 물성시험을 행한 결과 KS 규격에서 제시한 기준치와 비교하여 내마모성, 촉진내후성, 황변도는 우수하게, 굴곡성, 내충격성, 60° 경면광택도, 접착력, 내유성, 명도지수차는 양호하게, 경도는 다소 나쁘게 나타났다. 따라서 디올로서 폴리카프로락톤 0201을 도입한 후 내유성, 굴곡성, 내충격성의 장점이 나타남을 확인하였다. 또한 벤조산 함량변화에 따른 고화 및 경화거동을 살펴 본 결과, 고화에 따른 건조시간은 2~4시간으로, 경화에 따른 가사시간은 20~37시간으로 각각 나타나, 도막표면의 고화 및 경화상태가 양호함을 보여주었다.

ABSTRACT: Benzoic acid polyester/lactone polyol were synthesized by polycaprolactone 0201 as diol, trimethylolpropane as triol, adipic acid as dibasic acid, and benzoic acid as monobasic acid. Polyisocyanate prepolymer Desmodur N-100 of HDI-biuret type was used in this study. Two-component polyurethane coatings were prepared by blending benzoic acid polyester/polycaprolactone, polyisocyanate, wetting/dispersing agent, white pigment, and flowing agent. Various properties were examined on the film coated with the prepared polyurethane. They showed excellent physical properties such as abrasion resistance, accelerated weathering resistance, and yellowness index. They also showed good physical properties such as flexibility, impact resistance, 60° specular gloss, cross hatch adhesion, hydrocarbon resistance, and lightness index difference. Hardness of coating showed a little poor character. The introduction of polycaprolactone 0201 as diol in the polyurethane coatings improved the hydrocarbon resistance, impact resistance, and flexibility of coatings. According to the drying and curing behavior with the contents of benzoic acid, they seem to have reasonable coating properties such as drying time of 2 to 4 hours and pot-life time of 20 to 37 hours.

Keywords: polycaprolactone as diol, HDI-biuret, drying time, pot-life time, curing behavior.

서 론

오늘날 대형화하는 선박, 고층빌딩, 제품의 대량 생산화, 자동차 및 운송수단의 컨테이너화 함에 있어, 그 막대한 재산의 가치를 오랫동안 보존하기 위해 도료의 중요성이 점점 가중되고 있다.

최근의 합성도료 중 가장 선호도가 높은 것은 2성분계 폴리우레탄 도료인데, 이 부류의 도료는 도막의 밀착성, 내마모성, 내후성, 내약품성 및 전기특성 등이 우수하여 현재 가장 급속한 성장을 거듭하고 있다.¹ 2성분계 폴리우레탄 도료는 일반적으로 경화제로 사용되는 이소시아네이트와 주제로 사용되는 폴리올의 반응으로부터 얻어진다. 폴리이소시아네이트는 폴리올계와 배합하여 상온에서 경화되어 가교결합을 이루게 된다.

2성분계 폴리우레탄 도료의 연구사례를 소개하면, Laas 등은² dimer diols, 1,4-부탄디올 및 2-ethyl-1-hexanol로서 구성되는 폴리올과 폴리이소시아네이트를 블렌드하여 광택성과 유동성이 좋은 분말형 폴리우레탄 도료를 제조하였고, Shoemaker는³ 플라스틱용 이소폴리에스테르 우레탄 도료의 제조 및 물성 측정을 한 결과 도막물성 중 특히 충격강도, 경도, 내마모성 및 내후성이 좋음을 확인하였으며, Jacobs와 Yu는⁴ 물에 유화분산이 가능한 2성분계 폴리우레탄 도료를 제조하였다.

최근 저자 등은⁵⁻⁷ 2성분계 폴리우레탄 도료에 염소 혹은 브롬같은 할로겐기를 도입하여 난연도료를 제조하였다. 또한 저자 등은⁸ 폴리에스테르 폴리올 성분으로서 변성폴리에스테르를 택하고 여기에 벤조산 함량을 변화시키면서 가하여 페닐 변성폴리에스테르를 새로이 합성함과 동시에 벤조산의 함량이 증가할수록 평균분자량과 다분산도 값이 저하되고 내용물의 점성도가 낮아져 폴리우레탄 도료 제조시의 고형분 함량 증가가 가능함을 밝힌 바 있다.

이상과 같은 연구사례를 토대로 하여 폴리올쪽 성분으로서 폴리에스테르 폴리올과 디올의 폴리카프로락톤 폴리올을 공존하는 2성분계 폴리우레탄 도료의 합성이 가능하다면 도막의 물성향상에 크게 기여하게 될 것으로 생각되었다. 즉 폴리에스테르 폴리올의 장점인⁹ 우수한 내마모성, 경도, 유연성과 폴리카프로락톤 폴리올의 장점인¹⁰ 내열성, 내유성, 굴곡성, 내충격

성 등을 살려 2성분계 폴리우레탄 도료를 제조함으로써 양쪽의 물성 장점을 최대한으로 이용할 수 있을 것으로 생각되었기 때문이다. 또한 위에서 설명한 저자 등의⁸ 이론에 따라 벤조산 도입에 따른 고형분 함량증가 (high-solid)의 기대도 해 보았다. High-solid형 도료는 최근 환경친화성 도료로서^{11,12} 최근 선진국에서 연구가 활발히 이루어지는 분야이기 때문이다.

본 연구에서는 디올로서 폴리카프로락톤 0201을 택하고 여기에 아디프산과 트리메틸올프로판으로서 축중합을 시켜 락톤 변성폴리에스테르를 합성한 다음, 벤조산 함량변화에 따른 벤조산 락톤 변성폴리에스테르를 새로이 합성하였다. 다음 등 화합물에 폴리이소시아네이트인 hexamethylene diisocyanate (HDI)-biuret형을 블렌드하여 도막을 제조한 후 경화거동과 도료의 제반 물성변화를 비교검토하였다.

실 험

약 품. 실험용 약품으로 트리메틸올프로판 (TMP), 벤조산 (BZA) (Tokyo Kasei사), 아디프산 (AA) (Sigma Chemical사) 및 폴리카프로락톤 0201 (PCL) (Union Carbide사, MW 530, OH No. 212, 점도 (55 °C) 65 cP, 비중 1.072) 정제품 내지는 1 급시약을 그대로 사용하였다.

또한 폴리이소시아네이트는 Desmodur N-100 (N-100) (HDI-biuret형, Bayer Leverkusen사, 고형분 100%, NCO 함량 22.0%, 무황변성), 백색안료는 TiO₂ (Britisch Titan Product사, 상품명 RCR-6), 습윤분산제는 Byk P-104S (Byk-Mal-linckrodt사) 및 플로우개량제는 Dow Corning-11 (Dow Chemical사) 정제품을 각각 사용하였다.

락톤 변성폴리에스테르의 합성. 기계식 교반기, 온도계, 환류냉각기 및 수분정량기 등을 부착한 500 mL 4구 플라스크에 AA 157.7 g (1.08 mol), PCL 139.2 g (0.26 mol), TMP 141.9 g (1.05 mol) 및 톨루엔 16 g을 넣은 후 N₂ 기류하에서 혼합교반하였다. 이 때의 교반속도는 250 rpm, N₂ 주입속도는 30 mL/min을 유지하였다. 축중합 반응이 진행되어 155 °C에서 190 °C까지 탈수가 되었고 170 °C부터 10 °C/hr의 속도로 승온시켜 내용물을 숙성하였으며, 반응의 종말점은 190 °C에서 9시간 반응을 유

지시킨 후 산가를 측정하여 결정하였다. 반응생성물을 다량의 크실렌으로 세척하여 미반응된 PCL과 TMP를 제거한 후 클로로포름에 용해시켜 미반응된 침전물인 AA도 없던 다음 클로로포름을 40 °C, 3 mmHg하에서 감압건조하여 제거하여 황색 투명 고점도 액상인 락톤 변성폴리에스테르 프리폴리머 (LMP-1) 356 g (수득율 89%, 탈수량 38.1 mL (이론량 38.9 mL), 산가 4.6)을 얻었다.

벤조산 락톤 변성폴리에스테르의 합성.

BZA/TMP 중간체의 합성: 500 mL 4구 플라스크에 BZA 153.7 g (1.26 mol), TMP 170.1 g (1.26 mol), 톨루엔 12 g 및 인산 0.5 g을 가한 후 N₂ 기류하에서 혼합교반하였다. 에스테르 반응이 진행되어 155~170 °C 범위까지 탈수가 진행되었고, 170 °C 이상의 고온에서는 10 °C/hr의 속도로 온도를 올렸으며, 반응의 종말점은 200 °C에서 5시간 반응을 유지시킨 후 산가를 측정하여 결정하였다. 반응생성물을 다량의 증류수와 노르말헥산에 침전시켜 미반응물질을 제거한 다음 40 °C, 3 mmHg하에서 감압건조하여 정제하였으며, 갈색 저점도 투명 액상의 BZA/TMP 중간체 (BT-6) 274 g을 얻었다.

BZA 함량에 따른 벤조산 락톤 변성폴리에스테르의 합성: 500 mL 4구 플라스크에 AA 124.8 g (0.85 mol), PCL 134.6 g (0.25 mol), TMP 98.9 g (0.73 mol), BT-6 78.4 g 및 톨루엔 16 g을 가한 후 N₂ 기류하에서 반응을 시작하였다. 탈수온도 범위는 150~178 °C였으며, 반응의 종말점은 200 °C에서 4시간 반응을 지속시킨 후 산가를 측정하여 결정하였다. 반응생성물을 다량의 증류수와 아세톤으로서 정제하였으며, 앞에서와 같은 조건으로 감압건조하여 연노랑색 고점도 투명액상인 BZA 함량 10 wt%인 벤조산 락톤 변성폴리에스테르 프리폴리머 (BLMP-10C) 356 g을 얻었다.

또한 BZA 함량이 20 wt%인 경우는 AA 92.0 g (0.63 mol), PCL 130.0 g (0.25 mol), TMP 55.8 g (0.41 mol), BT-6 156.7 g, 톨루엔 16 g으로서, BZA 함량이 30 wt%인 경우는 AA 59.1 g (0.40 mol), PCL 125.4 g (0.25 mol), TMP 12.7 g (0.09 mol), BT-6 235.1 g, 톨루엔 16 g의 조성으로서 각각 반응시켰고, 기타 반응조건과 정제과정은 앞에서와 같은 방법으로 하여 BZA 함량 20 wt% 및

30 wt%인 벤조산 락톤 변성폴리에스테르 프리폴리머 (BLMP-20C, BLMP-30C) 352 g과 344.0 g을 각각 얻었다.

기기분석. 앞에서 합성한 생성물 시료의 구조확인 은 FT-IR과 ¹H NMR 분석으로서 하였는데, IR 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)로서, ¹H NMR 분광분석은 미국 Varian (Unity Plus 300형) ¹H NMR로서 각각 행하였다. 또한 분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters사의 GPC (R-410형)로서, 시료의 열분석은 미국 DuPont사의 TGA (951 thermogravimetric analyzer)를 사용하여 N₂ 기류하에서 각각 측정하였다.

동력학적 점도 측정. KS M 5000-2121의 투명액체의 점도 시험방법 즉, Gardner tube법에 따라 동력학적 점도를 측정하였는데, 조작방법과 계산식은 생략하였다.¹³

폴리우레탄 도료의 제조. 2성분계 폴리우레탄 도료는 주체인 수지용액과 경화제인 경화용액으로 이루어 지는데, 경화제는 폴리이소시아네이트인 N-100을 사용하였다. 먼저 N-100을 사용할 때의 수지용액은 BLMP 110 g, TiO₂ 89 g, Byk P-104S 0.5 g, Dow Corning-11 0.5 g 및 희석제로서 셀로솔브아세테이트, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 톨루엔 각 25 g으로, 경화용액은 N-100 80 g과 희석제로 셀로솔브아세테이트와 크실렌 각 35 g으로 구성되었다.

한편 2성분계 폴리우레탄 도료의 제조는 도막을 만들고자 할 시간에 맞추어 위에서 각각 조제된 2성분을 블렌드하여 만들었는데 BLMP-10C/N-100, BLMP-20C/N-100, BLMP-30C/N-100으로 제조된 2성분계 폴리우레탄 도료를 BNPU-10C, BNPU-20C, BNPU-30C로 각각 명명하였다. 또한 락톤 변성폴리에스테르인 경우는 LMP-1/N-100 명칭을 LNPU-1로 정하였다.

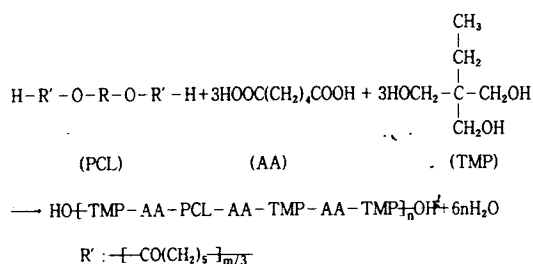
도료의 물성시험. 도료의 물성시험을 수행하기 위하여 시편 3종류를 제작하였다. 냉간압연강판 (KS D 3512)은 KS M 5000-1111의 도료 시험용 철판의 제작방법에 의거하여, 주석판 (KS D 3516)은 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제방법에 따라서, 또한 유리판을 사용할 때는 규격을 200 × 150 × 5 mm로 맞추고 건조방법은 냉간압연강판과 주석판의 조건과 같게 하였다.

한편 물성시험에 있어서 경도 측정은 Sward 경도법으로서, 굴곡성 측정은 주석판 시편으로서 KS M 5000-3331의 도료의 굴곡성 시험방법에 의거하여, 내충격성 측정은 냉간압연강판(KS D 3512) 시편으로 JIS K 5400의 도료의 충격강도 시험방법에 따라서 행하였으며, 60° 경면광택도 측정은 KS M 5000-3312의 도료의 60° 경면광택도 시험방법으로서, 접착력 시험법은 주석판(KS D 3516) 시편으로서 도료의 접착력 시험법으로서, 내마모성 측정은 냉간압연강판 시편으로 도료의 내마모성 시험방법(FS 141-6152)에 의거하여 각각 측정하였다. 내유성 시험은 주석판(KS D 3516)을 KS M 5000-1112에 따라 준비하고, 도료 시험방법 KS M 5000-3411에 의거하여 공업용 휘발유(KS M 2611-3)를 사용하여 20일 동안 침지시키면서 1, 3, 7, 12, 20일 간격으로 도막의 주름, 팽창, 균열, 벗겨짐, 색상 및 광택의 변화 상태를 관찰하여 판독하였다. 또한 촉진내후성 측정은 Xenon Weather-Ometer (Atlas Electric Devices사, Ci 65A형)로서 행하였고, 황변도 및 명도지수차 측정은 Spectro Color Meter (Data Color Ind.사, ACS-5)를 사용하고 KS M 5000-3211과 KS M 5000-3231의 조건에 각각 맞추었다.

도료의 고화 및 경화 측정. 도료의 고화는 고화건조법으로서 측정하였고, 경화는 Krebs-Stormer 점도계 (Pacific Scientific사, serial 80328형)로서 점도를 측정하여 점도가 최고값인 140 KU에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다.

결과 및 고찰

락톤 변성폴리에스테르의 합성확인. 2성분계 폴리우레탄 도료는 폴리올과 폴리이소시아네이트로서 구성되는데, 폴리올쪽 성분으로서 폴리카프로락톤과 폴리에스테르 폴리올을 공존하는 형태를 고안하였다. 즉 디올로서 PCL, 트리올로서 TMP, 2염기산으로서 AA 및 1염기산으로서 BZA를 선정하고 저자 등의⁸ 합성방법을 근거로 하고 OH값을 215 (OH 함량 6.5%)로 고정하고서 락톤 변성폴리에스테르를 합성하였다. 반응물의 몰수는 도료 물성에 적합한 3종류의 계산식¹³ 이용하여 얻었으며, Scheme 1과 같은 일반식으로 추정되는 락톤 변성폴리에스테르의 프리폴리머



Scheme 1. Synthesis of LMP-1.

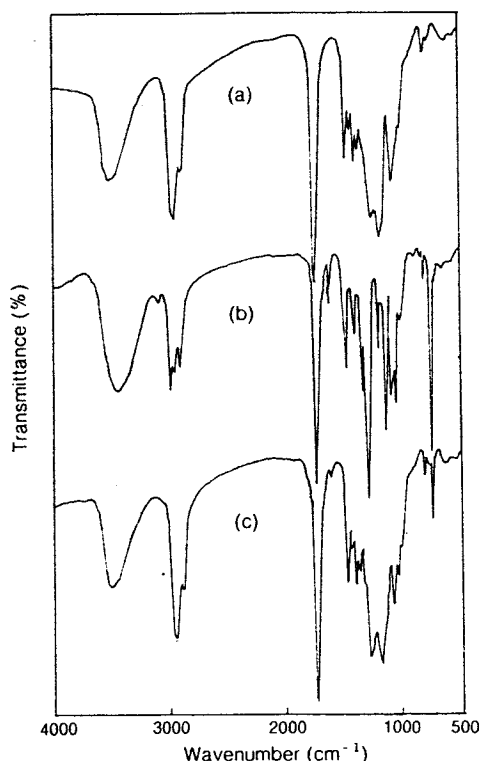


Figure 1. FT-IR spectra of (a) LMP-1, (b) BT-6, and (c) BLMP-10C.

인 LMP-1을 합성하였다.

Figure 1(a)는 LMP-1의 FT-IR 스펙트럼인데,¹⁴ 2940 cm⁻¹에 CH₃ 신축진동과 1470 cm⁻¹에 -CH₂-변각진동 흡수로 알킬기를 확인하였고, 3520 cm⁻¹에 OH기의 신축진동과 1060 cm⁻¹에 제1급 알코올의 신축진동 흡수로 히드록시기도 확인되었으며, 1740 cm⁻¹와 1170 cm⁻¹에 C=O 신축진동과 C-O- 신축진동 흡수가 각각 나타나 LMP-1의 구조속에 에스테르기

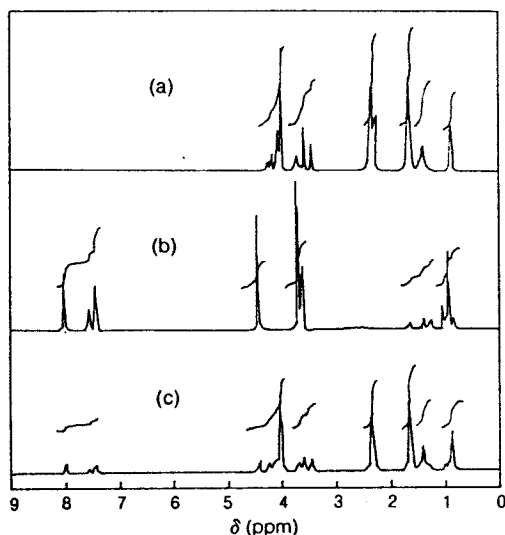


Figure 2. ^1H NMR spectra of (a) LMP-1, (b) BT-6, and (c) BLMP-10C.

가 들어있음이 확인되었다.

Figure 2(a)는 LMP-1의 ^1H NMR 스펙트럼인데, $^{15}\delta$ 4.1 ppm에 $\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCO}-$ 피크, δ 3.6 ppm에 $\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 피크, δ 2.3 ppm에 $\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ 피크, δ 1.7 ppm에 $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ 피크, δ 1.4 ppm에 CH_2-C 피크 및 δ 0.9 ppm에 $\text{R}-\text{OH}$ 에 기인된 수소 흡수피크가 관찰됨으로써 LMP-1의 구조확인이 가능하였다.

Figure 3에 LMP-1의 GPC 측정 결과를 나타냈는데, M_n 9250, M_w 76800, M_z 458600이었고, M_w/M_n 의 다분산도 값이 8.30으로 나타났다. 위의 수치로 보아 프리폴리머 치고는 비교적 큰 분자량 값을 나타냈는데, 이는 중축합시 적절한 반응조건 유지 이외에도 디올로서 사용된 큰 분자량을 가진 PCL의 높은 반응성도 반응에 크게 작용했을 것으로 추측된다.

벤조산 락톤 변성폴리에스테르의 합성확인. 최근 환경친화성 도료를 얻기 위하여 도료의 고형분 함량 증가에 관한 연구사례가 많아지고 있는데,^{11,12} 저자 등과⁸ Kim 등은¹⁶ 2성분계의 폴리올쪽에 BZA의 1염기산을 도입하여 고형분 함량증가를 도모한 바 있다.

따라서 본 부문에서는 고형분 함량증가를 얻을 목적으로 방향족 1염기산인 BZA를 택하고 BZA의 함량을 락톤 변성폴리에스테르 고형분에 대하여 10, 20, 30 wt%로 각각 변화시키면서 PCL, TMP, AA

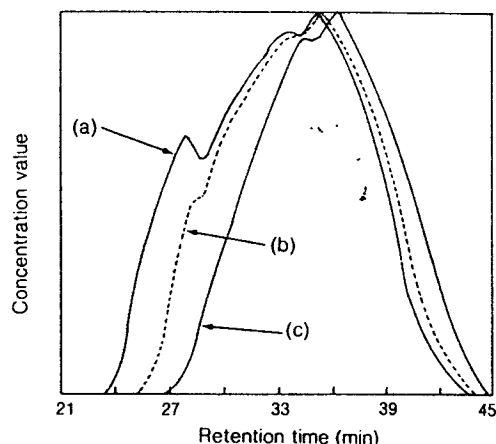


Figure 3. GPC chromatograms of (a) LMP-1, (b) BLMP-10C, and (c) BLMP-30C.

와의 중축합을 시도하였다. 그러나 중축합시 단량체가 4종류 즉, 알코올류 및 산류가 각각 2종류인 까닭에 명확한 반응배치를 규명하기 위하여 먼저 BZA와 TMP에 의해 중간생성물 BT-6을 합성한 후, BT-6와 PCL, AA와를 중축합시키는 2단계법을 선택하였다.

우선 BT-6 중간생성물의 적정 합성조건과 분석결과를 살펴 보면 다음과 같다. 중간생성물 BT-6의 합성조건을 일괄하여 Table 1에, 반응구조식을 Scheme 2에 각각 나타내었다.

Table 1에서 BT-1과 BT-2는 무촉매하에서, BT-3은 SnCl_2 촉매, BT-4는 파라톨루엔술폰산 촉매, BT-5에서 BT-7은 인산 촉매하에서 각각 반응시킨 것인데, 대체로 인산 촉매를 사용한 결과가 가장 좋게 나타났으며, 각종 반응조건을 보아 적정 반응조건은 BT-6임을 알 수 있었다.

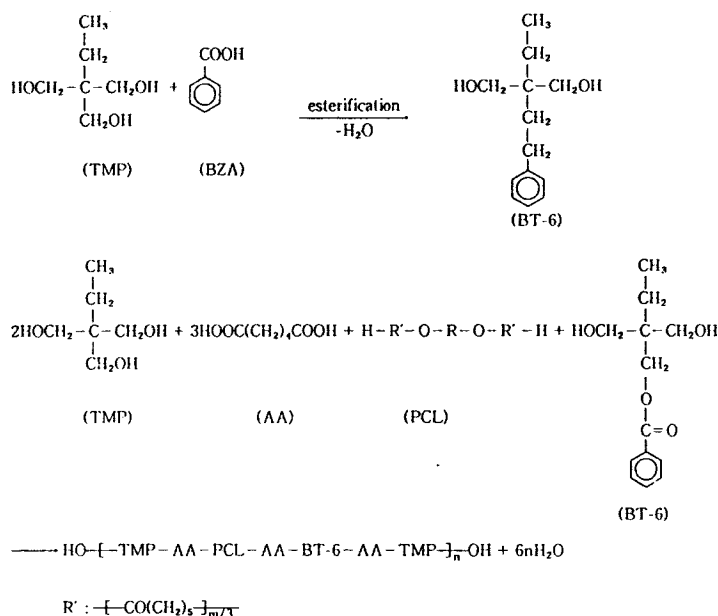
Figure 1(b)는 BT-6의 FT-IR 스펙트럼인데,¹⁴ 3420 cm^{-1} 에 OH기 흡수, 1280 cm^{-1} 와 1070 cm^{-1} 에 제1급 알코올의 신축진동 흡수가 나타나 히드록시기 존재함을 알았고, 1720 cm^{-1} 에 에스테르의 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동 흡수가 나타났으며, 특히 Figure 1(a)에는 없는 피크 즉, 1600 cm^{-1} 및 710 cm^{-1} 에 방향족 공액이중결합 고리의 $\text{C}=\text{C}$ 신축진동과 $\text{C}-\text{H}$ 밴드가 새로이 크게 나타남을 미루어 BT-6에 방향족기가 도입되었음을 알 수 있었다.

Figure 2(b)는 BT-6의 ^1H NMR 스펙트럼인데,¹⁵ δ 7.5~8.0 ppm에 벤젠고리의 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 피크, δ 4.4

Table 1. Reaction Conditions and Yields for BZA/TMP Intermediates

products	materials				reactions		acid value	dehydration (mL)	yield (%)
	BZA ^a g (mol)	TMP ^b g (mol)	cat. ^c g	toluene g	temp. (°C)	time (hrs)			
BT-1	153.7(1.26)	170.1(1.26)	-	12	160-200	9	6.8	19.0	85
BT-2	153.7(1.26)	170.1(1.26)	-	12	160-210	11	6.3	20.1	87
BT-3	153.7(1.26)	170.1(1.26)	SnCl ₂ 0.5	12	160-210	10	6.0	19.6	87
BT-4	153.7(1.26)	170.1(1.26)	PTS 0.5	12	160-200	9	5.7	19.9	88
BT-5	153.7(1.26)	170.1(1.26)	H ₃ PO ₄ 0.5	12	160-200	8	5.1	20.7	89
BT-6	153.7(1.26)	170.1(1.26)	H ₃ PO ₄ 0.5	12	160-200	9	4.6	21.5	91
BT-7	153.7(1.26)	170.1(1.26)	H ₃ PO ₄ 0.5	12	160-210	11	4.6	21.5	91

^a BZA : Benzoic acid. ^b TMP : Trimethylolpropane. ^c PTS : *p*-Toluene sulfonic acid.



Scheme 2. Syntheses of BT-6 and BLMP.

ppm에 C-CH₂-OCO- 피크, δ 3.7 ppm에 C-CH₂-O- 피크, δ 1.5 ppm에 C-CH₂-C 피크가 나타났고, δ 0.9 ppm에 CH₃-C 피크와 R-OH에 기인된 수소 흡수피크가 중복되어 크게 나타난 점으로 미루어 BT-6이 제대로 합성되었음을 확인하였다.

한편 BT-6 중간생성물과 PCL, AA, TMP로서 2 단계법에 의한 벤조산 락톤 변성폴리에스테르인 BLMP의 합성조건과 분석결과를 조사해 보면 다음과 같다. BLMP 합성의 반응조건과 수득율 등을 일괄하여 Table 2에 표시하였고, Scheme 2에 BLMP의 구조로 추정되는 일련의 반응식을 나타내었다.

Table 2에서 반응물의 몰수는 앞의 LMP-1 합성할 때와 같은 계산식에¹³ 의하여 계산되었으며 BLMP-10, BLMP-20, BLMP-30은 BZA의 함량을 각각 10, 20, 30 wt% 취한 것이다. Table 2에서 BLMP-10A, -10B, -10C, -10D는 반응조건 중 반응온도와 시간을 변화시켰을 때의 결과인데, 산가, 탈수량 및 수득율의 결과치로 보아 BLMP-10C가 적정 반응조건임을 알았다. 또한 BLMP-20C와 BLMP-30C도 거의 같은 결과를 나타내어 BLMP-10C, BLMP-20C, BLMP-30C를 벤조산 락톤 변성폴리에스테르의 합성시료로 선택하였다.

Table 2. Synthetic Conditions for BLMP-10, BLMP-20, and BLMP-30

products	materials					reactions		acid value	dehydration (mL)	yield (%)
	AA (g)	PCL (g)	TMP (g)	BT-6 (g)	toluene (g)	temp. (°C)	time (hrs)			
BLMP-10A	124.8	134.6	98.9	78.4	16	150-185	14	5.9	35.5	83
BLMP-10B	124.8	134.6	98.9	78.4	16	150-190	14	5.0	36.0	86
BLMP-10C	124.8	134.6	98.9	78.4	16	150-200	15	4.8	36.4	89
BLMP-10D	124.8	134.6	98.9	78.4	16	150-210	16	4.8	35.7	89
BLMP-20A	92.0	130.0	55.8	156.7	16	150-180	12	5.6	32.2	82
BLMP-20B	92.0	130.0	55.8	156.7	16	150-190	13	5.0	32.9	85
BLMP-20C	92.0	130.0	55.8	156.7	16	150-200	14	4.5	33.2	88
BLMP-20D	92.0	130.0	55.8	156.7	16	150-210	15	4.5	33.3	87
BLMP-30A	59.1	125.4	12.7	235.1	16	150-175	12	5.6	30.7	80
BLMP-30B	59.1	125.4	12.7	235.1	16	150-180	12	4.7	31.4	85
BLMP-30C	59.1	125.4	12.7	235.1	16	150-190	13	4.3	31.6	86
BLMP-30D	59.1	125.4	12.7	235.1	16	150-200	14	4.3	31.6	87

^a AA: Adipic acid. ^b PCL: Polycaprolactone 0201. ^c TMP: Trimethylolpropane. ^d BT-6: BZA/TMP intermediate.

Figure 1(c)는 BLMP-10C의 FT-IR 스펙트럼인데, 14 3520 cm^{-1} 에 OH기의 신축진동, 1270 cm^{-1} 와 1070 cm^{-1} 에 제1급 알코올의 신축진동, 1740 cm^{-1} 에 C=O 신축진동, 1180 cm^{-1} 에 C-O- 신축진동 등으로 히드록시기와 에스테르기의 존재를 확인하였다. 또한 1600 cm^{-1} 및 710 cm^{-1} 에 방향족 공액이중결합의 C=C 신축진동과 C-H 밴드가 Figure 4의 BT-6보다는 훨씬 줄어들었는데, 이는 유기 단일화합물인 BT-6에서 분자량이 비교적 큰 올리고형의 BLMP-10C가 됨으로써 방향족기 분자량 비율이 상대적으로 낮아지기 때문인 것으로 해석된다. 한편 BLMP-30C의 FT-IR 스펙트럼도 측정은 하였으나, BLMP-10C와 거의 비슷한 경향을 보여 피크 해석을 생략하였다. Figure 2(c)는 BLMP-10C의 ^1H NMR 스펙트럼인데, 15 δ 7.3~8.0 ppm에서 벤젠고리의 -CH=CH- 피크, δ 4.2 ppm에서 C-CH₂-OCO- 피크, δ 3.6 ppm에서 C-CH₂-O- 피크, δ 2.3 ppm에서 C-CH₂-CO- 피크, δ 1.5 ppm에서 C-CH₂-C 피크 및 δ 0.9 ppm에서 R-OH의 수소 흡수피크가 나타나 BLMP-10C의 구조 확인이 가능하였고, 또한 BLMP-30C의 ^1H NMR 스펙트럼도 측정은 하였으나 대체적으로 BLMP-10C의 피크와 거의 유사한 결과를 나타내어 피크 해석을 생략하였다.

앞의 Figure 3에 BLMP-10C와 BLMP-30C의 GPC 측정 결과를 나타냈는데, BLMP-10C는 M_n 5530, M_w 31700, M_z 139700, 다분산도 값 5.73로

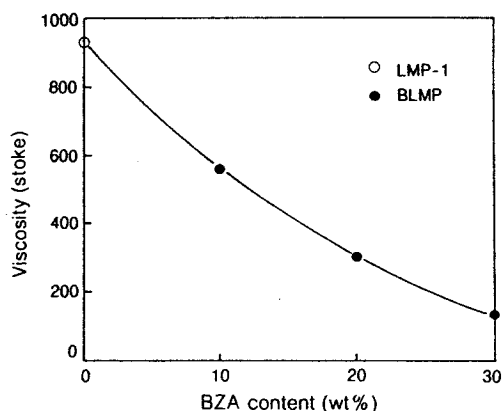


Figure 4. Effect of BZA content on the viscosity of the benzoic acid lactone modified polyester.

서, BLMP-30C는 M_n 3400, M_w 13500, M_z 50500, 다분산도 값 3.97로 각각 나타나 BZA 함량이 많아질수록 평균분자량과 다분산도 값이 적어지는 추세를 보여주었다.

벤조산 락톤 변성폴리에스테르의 동력학적 점도 거동. 앞의 절에서 언급한 바와 같이 최근의 도료에 관한 연구는 고형분 함량증가를 중요시하고 있는데, 고형분 함량증가 여부는 도료의 동력학적 점도를 측정하여 그 값으로부터 판정을 내리고 있다. 2성분계 폴리우레탄 도료의 동력학적 점도는 주로 폴리올 성분이 좌우하는데, 이는 폴리이소시아네이트가 항상 고점도를 유지하는 반면에 폴리올은 그 구성성분에 따

라 점도 차이가 많기 때문이다.

본 연구에서 합성한 벤조산 락톤 변성폴리에스테르는 TMP와 PCL의 몰수를 미리 고정시켜 도료용 물성에 적합하도록 점도조정을 하여 합성하였으나 BZA를 도입하였기 때문에 그에 따른 유동성을 알아 볼 목적으로 점도측정을 하였다.

Figure 4는 BLMP의 BZA 함량변화에 따른 동력학적 점도와의 관계를 나타낸 것인데, BZA가 들어 있지 않은 LMP-1의 동력학적 점도가 930 stoke인데 대하여 BZA 함량증가에 따라 점도가 점차 저하되어 BZA 함량 30 wt%에서는 140 stoke가 되었다. 따라서 동력학적 점도가 떨어진 만큼 고형분의 함량증가가 가능케 되었고, 앞으로 환경친화성 도료 제조에의 적용이 기대된다. BZA 함량이 증가할수록 점도가 저하되는 것은 폴리올 합성시에 사용된 단량체들의 관능성기의 반응성 차이에서 비롯된 것으로 볼 수 있다. 즉, BZA 함량이 많아지면 폴리올의 관능성 비 OH : COOH에서 OH기의 증가를 의미하는데, 도료 제조시 OH기가 많아지면 반응성이 저하되는 것으로 알려져 있고,¹⁷ 또한 본 실험에서는 R_{COOH}/R_{OH} 의 값이 1로 접근시 분자량이 최대가 되고 BZA 함량이 증가할수록 $R_{COOH}/R_{OH} < 1$ 의 값으로 접근되는 까닭에 점도가 떨어지는 것으로 해석되었다.

벤조산 락톤 변성폴리에스테르의 열적 성질. 할로겐화 및 알키드 변성폴리에스테르의 열적 거동과^{13,18} 트리올로서 폴리카프로락톤 301을 사용한 폴리카프로락톤 변성폴리에스테르의 열적 성질에 대해서는 잘 알려져 있으나, 폴리올에 디올로서 PCL을 사용한 벤조산 락톤 변성폴리에스테르의 열적 거동에 관해서는 지금까지 알려진 적이 없으므로 본 장에서는 BT-6 및 BLMP류의 열적 변화를 측정하여 비교검토 하였다.

Figure 5는 LMP-1, BLMP-10C, BLMP-30C 및 BT-6의 TGA 곡선을 각각 나타낸 것이다. TGA 곡선을 살펴 보면 LMP-1은 200~510 °C에서, BLMP-10C는 180~500 °C, BLMP-30C는 160~500 °C 및 BT-6은 150~410 °C의 온도범위에 걸쳐 각각 1단계의 중량감소를 나타내었고, 위의 수치를 보아 BZA 함량이 증가할수록 열안정성이 나빠져 높은 온도에서 쉽게 열분해가 일어남을 보여주었다.

일반적으로 락톤계 폴리올은 내열성이 좋은 것으로 알려져 있으나,¹⁰ 위의 TGA 결과에서와 같이 BZA

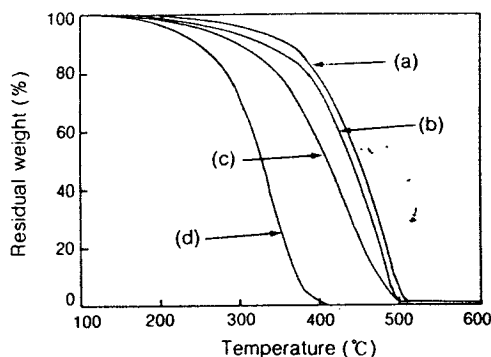


Figure 5. TGA thermograms of (a) LMP-1, (b) BLMP-10C, (c) BLMP-30C, and (d) BT-6 with heating of 25 °C/min in N₂ gas.

함량증가로 열안정성이 오히려 떨어지는 것으로 보아 1염기산의 도입이 내열성에 큰 변화를 가져옴을 알 수 있었다.

폴리우레탄 도료의 제조회인. 폴리우레탄 도료는 폴리올과 폴리이소시아네이트 성분으로서 이루어진다.

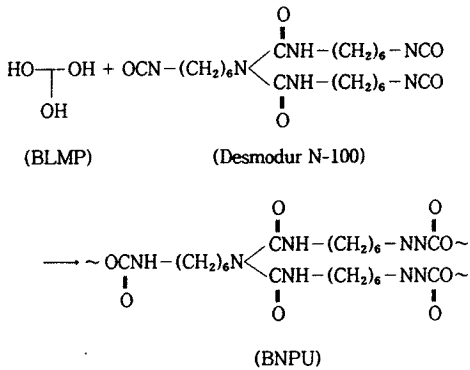
Scheme 3에 HDI-biuret형인 N-100과 벤조산 변성폴리올인 BLMP에 의한 폴리우레탄 제조의 반응식을 열거하였는데, 모두 -NHCOO- 결합에 의한 3차원적인 폴리우레탄 구조를 취하고 있었다.

도료의 물성확인. 락톤 변성폴리에스테르에 고형분 함량증가를 위한 벤조산 도입에 따른 도막의 물성변화를 알아보기 위하여 BNPU의 폴리우레탄 도막에 각종 물성측정한 결과를 Table 3에 표시하였다.

Table 3은 BZA 미처리한 LNPU-1과 BZA 처리한 BNPU류 1 도막물성 측정결과인데, 도료의 물성 평가에 따른 판정기준을 적용해 볼 때 내마모성, 촉진내후성, 황변도는 우수하게, 굴곡성, 내충격성, 60° 경면광택도, 접착력, 내유성, 명도지수차는 양호하게, 경도는 다소 나쁘게 나타났으나 평가 범위내에는 들어갔다. 따라서 디올로서 폴리카프로락톤 폴리올을 도입한 후 내유성, 굴곡성, 내충격성의 장점이 일부 나타남을 알 수 있었다.

도료의 고화 및 경화거동. 일찍이 Dijk는²⁰ 멜라민 back-bone 구조를 가진 도료로서 열경화 과정의 도막물성을 연속적으로 측정하여 발표하였고, Nakamichi와 Ishidoya는²¹ 2성분계 아크릴 우레탄 도료의 고화, 경화거동과 도막물성에 대하여 자세히 언급한 바 있다.

최근 도료의 공업적 응용에 있어서 고화과정인 건



Scheme 3. Preparation of polyurethane by benzoic acid lactone modified polyester and polyisocyanate.

조시간의 단축과 경화과정인 가사시간을 길게함이 최대의 관심사이다. 따라서 본 연구에서 합성한 도료의 BZA 함량에 따른 건조시간 및 가사시간 측정과 점도와 가사시간과의 관계를 Table 3과 Figure 6에 각각 나타내었다.

Table 3에서 건조시간은 2~4시간 (4시간 이내 양호), 가사시간은 20~37시간 (4시간 이상 양호)으로 나타나 대체로 좋은 고화 및 경화상태를 보여주었다. 여기서 BZA 함량이 증가할수록 건조시간과 가사시간이 점차 길어졌는데, 이러한 현상은 BZA 함량이 많아질수록 분자량 값이 작아지고 BZA 구조내 벤젠고리의 입체장애로 인하여 결국 인접한 히드록시 작용기와 이소시아네이트와의 반응성이 약화되기 때

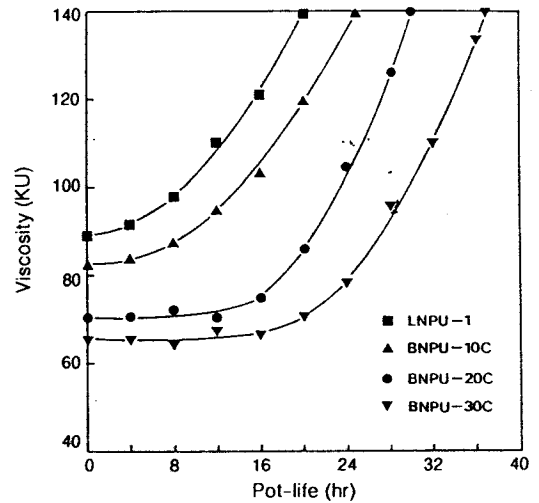


Figure 6. Relationship between viscosity and pot-life of two-component polyurethane coatings.

문인 것으로 생각된다.

Figure 6은 BNPU의 가사시간에 따른 점도와 관계의 관계를 나타낸 것인데, BNPU-30C > BNPU-20C > BNPU-10C > LNPU-1의 순서로 느린 점도상승을 나타냈으며, KU값 140에서 가사시간이 끝나거나 경화가 이루어짐을 알았다. BZA 함량이 증가할수록 느린 점도상승을 나타내는 것은 BZA 함량증가로 OH기와 COOH기 비에서 OH기가 COOH기 보다 많아짐을 뜻하는데, 일반적으로 OH기가 증가할수록 느린

Table 3. Physical Properties of BNPU Coatings

tests	B-5*	LNPU-1	BNPU-10C	BNPU-20C	BNPU-30C
hardness (7 days)	33	35	33	32	30
flexibility (1/8")	poor	good	good	good	good
impact resistance (1000 g/50 cm)	direct	poor	good	good	good
	reverse	good	good	good	good
60° specular gloss	96	94	93	94	96
cross hatch adhesion (%)	30	99	100	100	100
abrasion resistance (mg loss/100 cycles)	2.75	2.39	2.30	2.27	2.05
hydrocarbon resistance (20 days)	poor	good	good	good	good
accelerated weathering resistance (% gloss retention)	85	93	96	93	80
yellowness index (ΔN)	0.084	0.004	0.004	0.002	0.002
lightness index difference (ΔL)	2.01	2.44	2.18	4.03	4.14
drying time (hr)	2	2	2	3	4
pot-life (hr)	9	20	25	30	37

*B-5: Two-component polyurethane coating prepared by the curing reaction of HDI-biuret with the modified polyester polyol composed of 241.8 g (1.66 mol) of adipic acid, 130.7 g (0.97 mol) of trimethylolpropane, and 87.1 g (0.97 mol) of 1,4-butanediol at room temperature.

반응성을 나타낸다는 이론을¹⁷ 근거로 할 때, 결국 반응성 저하로 경화가 서서히 진행되어 가사시간이 길어지는 것으로 해석된다.

결론

다음으로 폴리카프로락톤 0201, 트리올로서 트리메틸올프로판, 2염기산으로서 아디프산 및 1염기산으로서 벤조산을 사용하여 벤조산 폴리에스테르/락톤 폴리올 (BLMP)을 합성한 후에 폴리이소시아네이트인 HDI-biuret와 블렌드하여 2성분계 폴리우레탄 도료 (BNPU)를 제조하였다. 제조된 폴리우레탄 도료로서 도막시편을 제작 후 각종 물성시험과 고화 및 경화거동을 살펴 본 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. BLMP 합성시의 적정 반응조건은 150~200℃에서 13~15시간으로 나타났고, M_n 3400~5530, M_w 13500~31700, M_z 50500~139700, 다분산도 3.97~5.73, 수득율 86~89%를 얻었다.

2. 제조된 도료로서 도막 물성시험 결과 내마모성, 촉진내후성, 황변도는 우수하게, 굴곡성, 내충격성, 60° 경면광택도, 접착력, 내유성, 명도지수차는 양호하게, 경도는 다소 나쁘게 나타났으나 평가 범위내에는 들므로서, 다음으로 폴리카프로락톤 폴리올을 도입한 장점이 일부 나타남을 알았다.

3. 벤조산 함량변화에 따른 고화 및 경화거동에 있어서 BNPU는 건조시간 2~4시간, 가사시간 20~37시간으로 각각 나타나 대체로 좋은 고화 및 경화상태를 보여주었다.

감사의 글: 본 연구는 1999년도 산업자원부의 청정생산기술사업 (99-1-M-11-4)과 한국학술진흥재단의 BK21 핵심분야사업과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Tehranisa, R. A. Ryntz, H. X. Xiao, P. I. Kordomenos, and K. C. Frisch, *J. Coat. Technol.*, **59** (746), 43 (1987).
2. H. J. Laas, R. Halpaap, H. U. Meier, and W. Schultz, Euro. Patent 08060091 A2 (1996).
3. S. H. Shoemaker, *J. Coat. Technol.*, **62**(787), 49 (1990).
4. P. B. Jacobs and P. C. Yu, *J. Coat. Technol.*, **65**(822), 45 (1993).
5. H. S. Park, J. H. Keun, and K. S. Lee, *J. Polym. Sci. (Part)*, **34**, 1455 (1996).
6. H. S. Park, H. S. Hahm, and E. K. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 421 (1996).
7. C. H. Park, J. P. Wu, H. S. Park, and S. K. Kim, *J. Coat. Technol.*, **69**(875), 41 (1997).
8. H. S. Park, E. K. Park, S. K. Kim, and K. T. Chung, *Polymer(Korea)*, **19**, 19 (1995).
9. 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, p. 259, Wiley, New York, 1989.
10. Union Carbide Co., "Tone Polyols for High-Performance Coatings, Adhesives, and Elastomers", 2nd ed., p. 1, Union Carbide Chem. & Plastics Tech. Co., New York, 1989.
11. G. M. Ginger, *J. Coat. Technol.*, **67**(841), 31 (1995).
12. A. Z. Charles and D. T. Kimberly, *J. Coat. Technol.*, **68** (856), 49 (1996).
13. E. K. Park, Ph. D. Dissertation, Myong Ji Univ., Seoul, Korea, 1993.
14. C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra", 2nd ed., Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 1975.
15. 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., Springer-Verlag, Berlin, 1989.
16. S. K. Kim, K. T. Chung, and H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **12**(1), 19 (1995).
17. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 1, p. 656, Wiley, New York, 1985.
18. J. H. Shim, S. G. Kim, K. J. Ha, and H. S. Park, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 907 (1997).
19. E. S. Hong, M. S. Dissertation, Myong Ji Univ., Yongin, Korea, 1996.
20. J. H. Dijk, "Continuous Measurement of Stoving Film Properties During Thermal Curing with Melamines", in "Advances in Organic Coatings Science and Technology", vol. 4, p. 72, Technomic Publishing Co. Inc., Westport, 1982.
21. T. Nakamichi and M. Ishidoya, *J. Coat. Technol.*, **60** (766), 33 (1988).