

## 1. 서언

· 도료(페인트)란 물체의 표면에 塗布하여 도막(건조된 피막층)을 형성시킴으로써 물체에 소기의 성능을 부여하는 유동 혹은 분말상태의 화학제품을 말한다. 도료가 도막화되어 발휘하는 소기의 성능은 다음과 같다.

- 물체의 보호 : 방습, 방청, 방식, 내유, 내약품성 등
- 물체의 장식 : 색·광택의 변화, 미관, 평활화, 입체화 등
- 특수기능 : 광학, 전기·전자, 열, 기계, 환경보전과 안전, 생물저항 기능 등

이와같은 도료는 성분, 피도물, 도막성능, 사용장소 등 여러가지 방법으로 분류를 하고 있다.

DIY란 “Do It Yourself”의 약자로 DIY도료는 가정에서의 도장작업을 손수 자기 손으로 함으로써 시공을 전문도장인에게 맡기는 것보다 경비가 절약되는 경제적 잇점과, 스스로 자신의 주변을 새롭게 꾸몄다는 보람을 찾을 수 있는 도료이기 때문에, 소비자들로부터 좋은 반응을 얻으면서 수요가 점차로 증가하는 경향을 나타내고 있다. DIY용으로 사용되는 도료는 크게 수성도료와 유성도료로 나눌 수 있으며 각각의 특징과 용도는 표-1과 같다.

표-1

이 중에서도 실내 가정용 도료는 냄새가 적게 나고 취급 및 도장작업이 쉬운 수성도료를 주로 사용하고 있다. 수성도료는 사용되는 binder에 따라 수용성, 수분산성, 에멀전(emulsion)의 3가지 형태로 나눌 수 있으며 이 중에서도 도막의 물리·화학적 특성이 우수한 에멀전수지를 가장 널리 사용하고 있다. 따라서 수성 에멀전수지 도료에서도 최근 DIY용으로 가정에서 널리 사용되고 있는 벽지대용 고행도료, 공정단축용 고은폐형도료 및 광택도료에 대한 각각의 특성을 알아본다.

## 2. 벽지대용 고행도료

벽지대용 DIY도료로 널리 사용되는 수성 고행도료는 기존의 벽지를 뜯어내지 않고 그 위에 칠함으로써, 벽지를 사용할 때보다 작업이 용이하고 경제적인 점이 있으며, 국내에서 1988년 처음으로 제품이 출시된 이후 1992년 24억원의 시장수요에서 매년 약 15%

의 매출신장율로 1995년에는 약 40억원의 시장수요를 나타내고 있다.

이것은 일반적인 유동성의 수성 액상도료와는 달리 두부상 반고형 상태로 도료를 만들어 도장작업시 흐르거나 튀지않아 전문도장인이 아니더라도 누구나 가정에서 손쉽게 도장할 수 있으며 물로 희석하지 않고 그대로 사용하므로 도장작업이 간편한 특징을 지니고 있다. 이와같이 고형도료를 제조하는 방법으로는 다음과 같은 방법이 있다.

- i) Sodium silicate solution을 사용하는 방법
- ii) Carboxymethylcellulose의 aluminium염을 사용하는 방법
- iii) 주기율표의 III,IV,VIII족의 금속 착화합물을 사용하는 방법 (Si, Ge제외)
- iv) Alkanolamine aluminate를 사용하는 방법
- v) Mineral bentonite를 사용하는 방법
- vi) Polyacrylamide를 사용하는 방법

여기에서 iii)의 방법중 titanium chelate와 zirconium 착화합물을 사용하는 것이 도료의 thixotropy를 부여하는데 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다. 이 중에서도 zirconium 착화합물은 thixotropy성질이 매우 우수하나 강산성으로 냄새 및 상용성 문제가 있기 때문에 titanium chelate를 널리 사용하고 있다.

이처럼 thixotropy 혹은 non-drip성질을 지니면서 brush나 roller작업에 의한 shear stress하에서는 gel상태의 점도가 없어지고 다시 shear stress가 제거되면 gel상태를 회복하는 성질을 나타내는 도료를 structured paint(고형도료)라고 하고 여기에 사용되는 titanium chelate를 structuring agents라 한다.

이 장에서는 벽지대용 고형도료에 사용되는 에멀전 binder의 구성성분, 고형성상 mechanism, 도료의 배합성분 및 각종물성 등을 알아본다.

## 2-1. 에멀전수지의 구성성분

에멀전수지는 물, 유화제, 단량체, 중합개시제, 보호콜로이드 등 여러가지 성분으로 이루어져 있으며 용도에 따른 요구특성을 미리 파악한 후 에멀전수지의 설계가 이루어져야 한다.

여기에서는 벽지대용 수성 고형도료의 binder로 사용되는 에멀전수지에서의 중요성분인 유화제, 단량체, 및 보호콜로이드에 대하여 알아본다.

### 2-1-1 유화제

유화제(emulsifier)는 에멀전수지의 구성성분 중에서 제일 중요한 성분으로 내수성, 입자크기, 반응안정성, 기계적안정성, 동결안정성 등에 큰 영향을 미치며 이온성에 따라 비이온, 음이온, 양이온, 양성이온의 4가지로 나눌 수 있다. 일반적으로 에멀전수지에는 비이온과 음이온 유화제를 병용하여 각종 안정성을 기하고 있다. 이와같이 범용 유화제를 폴리머에 대하여 대략 1~7wt% 사용하여 에멀전수지를 안정화시키고 있으나 기포형성, 내수성저하, 가소성 부여 등으로 물성을 저하시키기 때문에 최근에는 수용성 폴리머를 seed로 이용하는 soap-free emulsion과 반응성 유화제의 도입에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

고형도료용 binder에 사용하기에는 상기의 물성 저하요인의 해결과 동시에 기계적 안정성이 높으면서 입자경이 크고 점도가 낮아 고형분 함량을 높일 수 있는 반응성 유화제를 선택하는 것이 바람직하다. 반응성 유화제로 상품화된 것은 자체의 분자구조 중에 불포화결합을 가지고 있는 음이온 혹은 비이온의 표면활성 단량체이다.

### 2-1-2 단량체

에멀전수지의 설계에 있어서 제일 먼저하는 것이 폴리머의 조성을 설정하는 것이다. 에멀전수지 합성에 사용되는 단량체는 아크릴계, 스티렌, 비닐아세테이트가 있으나 아크릴계를 주로 사용하는데 여기에는 다음과 같은 특징 때문이다.

- ① 용도에 따라 원하는 도막물성의 조정이 용이하다.
- ② 도막의 특성으로 내수성, 내알카리성, 내후성이 우수하다.

스티렌은 경도가 높고 가격이 저렴하지만 내후성이 불량하므로 아크릴계와 병용하게 되며, 비닐아세테이트는 접착력이 우수하나 내수성, 내열성이 불량하여 하도재나 중도재로 사용되고 있다.

따라서 벽지대용 고형도료에는 아크릴계를 사용하여 이론적인 Tg를  $10 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 설계한다. 왜냐하면 도장부위가 신체와 접촉이 많은 벽지이기 때문에 Tg가 낮을 경우 tack하여 내오염성이 불량하고 Tg가 높을 경우 crack현상이 발생하기 때문이다.

### 2-1-3 보호콜로이드

보호콜로이드(protective colloid)는 폴리머의 입자를 분산된 상태로 유지하면서 에멀전계를 안정화시키고 동시에 증점제(thickener)로써의 점도상승 작용을 나타내게 된다.

보호콜로이드는 polyvinylalcohol과 cellulose계를 널리 사용하고 있으며 비닐아세테이트계 에멀전수지에 주체적으로 사용되나 아크릴계에는 예외적으로 이용되고 있다. Structured paint를 제조하기 위해 사용되는 titanium chelate와 만족스런 고형도료를 제조하기에 적합한 것은 cellulose계가 포함된 binder이다. Polyvinylalcohol은 titanium chelate와 화학적인 반응으로 고무처럼 불용의 가교된

gel polymer를 만들기 때문에 가역적인 고형도료를 제조하기에는 적합하지 않다. 한편 보호콜로이드가 포함되지 않은 binder와는 고형도료를 제조하기가 곤란하다. Cellulose계로 널리 사용되는 것은 HEC(Hydroxyethylcellulose)이다. HEC는 중합에 사용되는 반응개시제(산화제)에 의해 분해되어 점도가 저하됨과 동시에 graft polymerization이 일어나게 된다.

여기에서 HEC의 분자량 및 사용함량이 증가할수록 점도와 입자크기가 증가하게 된다. 또한 과도한 graft반응은 shear-thickening현상과 도막의 투명성 저하를 유발하기 때문에 일반적으로 저분자량의 HEC를 binder의 1wt%이하로 사용하게 된다.

그리고 HEC를 반응초기에 가하여 graft중합시킨 것이 후첨으로 cold-blend한 것보다 thixotropy 점도를 나타내는 gel strength가 크게 될 뿐아니라 저장 중 점도안정성이 양호하게 된다. 변형 Stormer점도계를 사용하여 보호콜로이드의 사용에 따른 titanium chelate와의 gel strength를 측정 한 결과는 다음과 같다

- 보호콜로이드가 없는 binder : 20
- 천연콜로이드 사용 binder : 20~75
- Cellulose계 보호콜로이드 사용 binder : 122~175
- Polyvinylalcohol 사용 binder : 200이상

## 2-2 에멀전수지와 titanium chelate의 반응 mechanism

고형도료에 사용되는 structuring agents인 titanium chelate는 일반적인 alkyl titanate( $Ti(OR)_4$ )보다 가수분해 안정성이 우수한 titanium chelate화합물을 사용하는데 이 중에서 대표적인 것은 Fig. 1과 같다.

Fig. 1

여기에서도 triethanolamine titanate(이하 TEAT로 약함)는 물에 혼화하면서 가수분해 저항성이 크고 고형도료를 제조하기가 쉽기 때문에 널리 이용되고 있다.

따라서 HEC로 안정화된 에멀전 binder와 부분적으로 수화된 TEAT 사이에는 Fig. 2와 같은 수소 결합(물리적 가교)이 발생하여 가역적인 thixotropy구조를 나타내게 된다.

Fig. 2

TEAT의 잔여 alkoxy group은 에멀전 binder의 hydroxy group과 alcoholysis와 같은 화학반응이 많이 일어날 경우 Fig. 3과 같은 비가역적인 구조를 나타낼 수 있다.

Fig. 3

그러나 이 반응은 매우 천천히 일어나고 저장 중 점도상승이 일어나며 일정 점도상승 후에는 점도

가 안정하게 된다.(Fig. 4)

Fig. 4

따라서 고행도료 제조에는 물리적 혹은 화학적 반응의 상대적 비율을 조절하는 기술이 중요하게 된다. 고행성상은 gel strength로 나타내게 되는데 변형 Stormer viscometer 혹은 Boucher electronic jelly tester를 사용하여 측정한다.

### 2-3 고행도료 제조

#### 2-3-1 고행성상 실험

도료의 배합에는 첨가제 처방과 안료분산 등에 의한 물리·화학적 작용이 복잡하게 일어나므로 사용할 원료의 특성을 잘 파악하여야 한다.

고행도료 제조에는 첨가제 처방 이전에 고행성상을 신속히 파악하기 위해 사용될 에멀전 binder에 titanium chelate를 2~3wt% 정도로 과량 사용함으로써 gel 형성을 신속히 판단할 수 있게 된다.

Gel strength는 에멀전 binder에 포함된 콜로이드의 종류 및 함량, pH 그리고 coalescent(응착제), 후첨분산제, 도료 혼합시의 교반속도 등에 따라 조금씩 변동하게 된다. Gel strength에 가장 큰 영향을 미치는 것은 structuring agents의 종류와 농도이다. 따라서 도료제조시 structuring agents인 titanium chelate를 배합의 마지막 단계에 일시에 첨가하고 섞일 정도의 약한 교반으로 titanium chelate의 휘발이나 타혼합 성분과의 화학반응을 최소화하여 gel strength를 조절해야 한다.

한편, gel strength를 더욱 신속히 확인하기 위해 50~60℃의 항온조에서 실험하게 된다.

#### 2-3-2 고행도료 배합

고행도료를 제조하기 위해 사용되는 titanium chelate는 일반적으로 전체 페인트 무게량의 0.2~2wt% 사용하고 있으나 에멀전 binder의 콜로이드함량에 따라 사용량을 결정하는 것이 바람직하다.

일반적인 고행도료의 배합량 및 기능은 다음 표-2와 같다.

표-2

도료배합에 사용되는 thickener는 증점효과가 우수한 HEC, Na-C.M.C, MC 등의 cellulose ethers계를 사용하며, pH조절제는 냄새가 양호하고 점도안정성이 우수한 Dimethylethanolamine을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 증점효과를 지닌 colloidal clay는 저장 중 점도상승을 억제하는 조절제로 작용하게 되며 요구되는 광택의 정도에 따라 소광제(matting agents)를 첨가할 수 있다.

## 2-4 고형도료의 물성

고형도료에서는 일반 액상 수성도료에서 중요시되는 내수성, 내알칼리성, 내후성 등의 물리·화학적 도막성능 이외에 고형성상에 따른 작업성이 중요한 물성 중의 하나이다. 이와같은 작업성은 콜로이드적 성질로써의 안정성 및 유동특성인 도료성능 분야이다.

따라서 viscometer, rheometer 등을 이용하여 rheology특성을 평가함으로써 만족할만한 도료 formulation을 확립해 나갈 수 있다. Rheology특성은 brushing前의 pigment settling, brush transfer, film build-up 특성과 brushing後의 sagging, levelling특성으로써 shear rate의 변화에 따른 점성과 탄성을 평가하는 것이다.

고형도료의 shear rate에 따른 점도 특성은 Fig. 5와 같다.

Fig. 5

■ Pigment settling

도료의 저장 중 안료의 침강현상으로 도료의 점성이 높을 때 침강현상이 양호하게 되며, 낮은 shear rate( $0.01 \sim 0.1 \text{sec}^{-1}$ )에서 측정하여 점도 500 poise 이상, 항복치(yield value) 10 dyne/cm<sup>2</sup> 이상일 때 안료의 settling 현상이 양호하게 된다.

■ Brush transfer

도료의 pick-up과 brushing작업 동안의 흐름방지(non-drip) 특성으로 중간정도의 shear rate( $15 \sim 30 \text{sec}^{-1}$ )에서 측정하여 점도가 15~30 poise일 때 brush transfer 현상이 양호하게 된다.

■ Film build-up

도막의 살오름성 특성으로 높은 shear rate( $300 \sim 10,000 \text{sec}^{-1}$ )에서 측정하여 점도가 2.5~5.0 poise일 때 film build-up 특성이 양호하게 된다.

■ Sagging

도장 후 흘러내리는 현상으로 낮은 shear rate( $0.01 \sim 0.1 \text{sec}^{-1}$ )에서 측정하여 점도 250 poise 이상일 때 sagging 현상이 양호하게 되며 Leneta anti-sag meter로 측정할 수 있다.

■ Levelling

도장 후 도막의 평활성(피집성)으로 도막의 두께, 점탄성, yield stress, 용매(물) 증발속도, 표면장력 등에 영향을 받는다. 낮은 shear rate( $0.01 \sim 0.1 \text{sec}^{-1}$ )에서 측정하여 항복치 2.5 dyne/cm<sup>2</sup> 이하일 때 levelling 성이 양호하게 된다.(ASTM D-4062)

응력(stress)에 대한 응력회복이 너무 빠르면 levelling 성이 불량하고 너무 느리면 sagging 성이 불

량하게 되므로 적합한 첨가제로 조절하게 된다. 고품도료는 높은 항복치와 높은 shear rate에서 낮은 점성의 특성을 가지고 있으나 항복치가 너무 높을 경우 입자의 응집에 의한 도막의 은폐력과 색상에 나쁜 영향을 미칠 수 있다.

이 외에도 roller spattering 현상이 있다. 이것은 roller로 도장시 roller의 회전작용에 의해 도료가 튀어나오는 현상으로 도장부위 하단에 먹지를 평평하게 놓고 도장하여 도료의 튀는 현상을 파악하게 된다.

### 3. 공정단축용 고은폐형도료

기능 노동자의 부족과 인건비 상승에 따라 거주자의 생활, 기업의 영업활동 등에 영향을 줄 수 있는 공정단축 도장system의 요구가 높아지고 있다. 이 도료는 단 1회의 도장으로 厚도막에 의한 높은 은폐력을 나타내면서, 동시에 튀김현상과 roller나 brush자국이 양호하여 전문도장인이 아니더라도 일반 소비자가 손쉽게 사용할 수 있는 DIY도료로 기존의 건축물 내외장용 수성도료인 KSM5310(외부용), KSM5320(내부용)과는 다른 품질로 건축물(사무실, 학교, 상점)의 실내, 복도 및 계단주위의 벽, 천정 등에 사용되는 도료이다.

따라서 이 장에서는 고은폐형도료에 사용되는 中空폴리머, 안료분산, 안료농도에 따른 은폐력 관계에 대하여 알아본다.

#### 3-1 中空 에멀전수지

이것은 도료의 은폐력을 나타내는 백색안료인 산화티탄( $TiO_2$ )의 양을 절감시켜 도료 제조원가를 낮추기 위해 사용하는 기능성 에멀전수지로 불투명한 도막을 형성하므로 opaque polymer라 부른다.

이 에멀전수지 합성의 초기목적은 저온에서 경도가 높은 도막을 얻기 위함이었다. 즉, polyethylacrylate(PEA)를 seed로 하여 styrene을 에멀전중합 시켰을 때 styrene이 70 mol%가 되어도 MFFT(Minimum film forming temperature)는  $-6^{\circ}C$ 가 된다. 이것은 PEA를 seed로 유화중합 하였음에도 불구하고 Fig. 6과 같이 내부에는 polystyrene이 풍부하고 외부에는 PEA가 풍부한 core-shell 에멀전수지가 생성되기 때문이다. 이와같이 에멀전 입자중에 상전환(phase inversion)이 일어나는 것은 PEA가 물에 대한 친화력이 강하기 때문이다.

Fig. 6

Core-shell 에멀전수지로 실용화 된 것은 中空 에멀전수지로 내부에 中空(void)을 형성시킴으

로써 건조(도막형성)시 내부의 물이 증발할 때 굴절율의 차이에 의해 은폐력을 나타내게 된다. 따라서 도료에 사용되는 백색안료( $\text{TiO}_2$ )의 양을 절감시키는 효과가 있다. 이것은 core층에 carboxyl기를 많이 함유한 모노머 조성으로 에멀전seed를 만들고 이것을 중화·팽창시켜 입자를 크게 만든 다음 shell층에 Tg가 높은 소수성 겹질(styrene)을 섞워서 core-shell중합체로 제조하게 된다. 이것의 입자model은 Fig. 7과 같으며 일반적인 사용량은 백색안료( $\text{TiO}_2$ )의 약 15wt%전후를 사용하게 된다.

Fig. 7

### 3-2 안료분산

안료분산은 안료를 가능한 빠른 시간에 미세하게 분산시키는가(안료분산성)와 분산된 안료를 어떻게 안정화시키는가(안료분산 안정성)의 두가지를 만족해야 한다. 안료분산이란 2차입자(aggregates, agglomerates)의 안료집합체를 가능한한 1차입자(primary particle)에 가까운 입자크기로 미세하게 파괴하여 분산매 중에 균일하게 분포시키는 과정이다. 안료분산은 젖음(습윤, wetting), 분리(separation, deaggregation) 및 분산안정화(stabilization)의 세가지 단계가 있다. 젖음의 과정은 안료입자/공기 계면(혹은 안료입자/안료입자계면)을 안료입자/vehicle(수지용액)계면으로 치환하는 단계이다. 여기에서 안료 표면의 성질(친수성, 친유성), vehicle의 성질에 따라 젖음의 상태가 달라진다. 즉 젖음효과는 안료와 vehicle의 상대적 표면장력에 좌우된다. 분리는 습윤된 안료입자를 물리적인 힘으로 미세화시켜 분산매중에 균일하게 분포시키는 단계이다. 이때 분산력은 안료입자의 응집력(Van-der waals force)보다 커야한다. 이 단계에서는 새로운 입자의 생성으로 표면적이 증가하므로 이 새로운 입자의 표면을 습윤하는데 vehicle이 필요하게 되어 분산체의 점도가 상승한다. 안정화는 분산체중에 안료입자가 미세·균일하게 습윤되어 있을 지라도 불안정하면 저장중 침강(sedimentation)이나 안료입자간에 응집력이 작용하여 재응집(flocculation)하게 된다. 이 안정화 수단은 에멀전수지의 안정화기구와 같다.

- ① 전하를 띤 안료입자간의 정전기적 반발력(DLVO이론)
- ② 안료표면에 vehicle흡착층에 의한 입체장애(steric hinderance)에 의한 반발력  
(일정거리를 유지)

에멀전수지 도료의 안료분산에서 안료는 에멀전수지에 직접 첨가하지 않는 것이 일반적이다. 왜냐하면 분산과정 중에 기계적안정성 결여와 안료침가시 shock현상 때문이다. 따라서 안료는 분산제 및 습윤제를 사용하여 분산시키고, 에멀전수지는 후첨(let-down)하



는 방법을 사용하고 있다. 일반적으로 분산제는 1차분산제로 potassium triphosphate, sodium triphosphate같은 무기물질을 주로 사용하고 있으며 2차분산제로 dispersant, wetting, anti-floating, anti-flooding, anti-settling, anti-foaming 등의 성질을 동시에 부여하는 계면활성제를 병용하고 있다. 안료분산이 불량하게 되면 침강(sedimentation), 재용집(flocculation)현상이 발생하여 광택저하, 착색력(tint retention)불량, 은폐력저하, 안정성(floating, flooding, settling)불량 및 chalk 현상이 발생한다. 또한 피도물과의 접촉결합, 도막강도 저하, 황변현상 등을 초래할 수도 있다.

### 3-3 안료농도와 은폐력

도료에서의 안료와 binder의 비율은 중요한 영향을 미친다. 안료체적농도(Pigment volume concentration, PVC)는 다음과 같다.

$$PVC(\%) = V_p \frac{100}{V_p + V_b}$$

( $V_p$ :안료의 체적,  $V_b$ :binder의 체적)

PVC가 낮을 경우 도막형성은 연속 binder층에 안료가 분산되나, PVC가 한계치(CPVC, Critical pigment volume concentration)를 넘으면 binder가 안료입자 사이의 틈을 충분히 메우지 못한다.<Fig. 8참조> 따라서 도막의 물리적 성질은 CPVC에서 급격히 변한다. 일반적으로 PVC는 표-3에서 보는 바와같이 광택도료에는 10~25%, 반광택용에는 25~40%, 무광 및 고은폐용에는 40~70%정도이다.

Fig. 8

은폐력(Hiding power)은 피도물의 색을 감추는 능력을 말한다. 보통 도막에서 빛이 산란 혹은 흡수되는 것에 따라 생기므로 백색안료를 사용한 도료는 着色안료에 비해 가시광선의 흡수는 거의 없고, 빛의 산란만으로 은폐력이 생긴다. 백색안료로 널리 사용되는 친수성 안료인 산화티탄( $TiO_2$ )은 보통 알루미늄, 실리카, 산화아연 등으로 표면처리를 하므로 친유성, 친수성, 내후성, 분산성 등의 성능이 변한다. 높은 PVC 에멀전도료에서  $TiO_2$  입자는 체질안료 사이에서 그의 표면간 거리가 빛의 파장의 1/2이하로 접근하여 광산란 효율이 낮아지므로 은폐력이 저하된다. 그러나 에멀전도료용  $TiO_2$ 는 다음과 같은 이유에서 은폐력이 향상되는 것으로 생각된다.

- ①  $TiO_2$  표면처리층이 두껍기 때문에 안료입자의 접근을 방해한다.

- ② 표면처리층이 다공질이므로 흡유량이 높아 안료응집이 일어나기 어렵다.
- ③ 기포의 끌어당김 현상으로 확산반사율이 높아진다.

따라서 은폐력을 높이기 위해서는 CPVC를 높여야 하며 이를 위해서는 에멀전수지의 입자경이 작고, 동시에 Tg가 낮은 쪽 또는 적합한 coalescent의 첨가에 의해 도막형성시 에멀전수지의 유동성을 향상시키는 쪽으로 도료의 formulation을 설계해야 한다.

PVC와 에멀전도료의 도막성능 관계는 Fig. 9와 같다.

Fig. 9

### 3-4 고은폐형 도료제조

고은폐형 도료제조에는 사용되는 원료가 은폐력에 미치는 영향을 잘 파악하고 사용되어야 하며 일반적인 백색 고은폐형 도료의 배합량 및 기능은 표-4와 같다.

표-4

여기에서 PVC를 높이기 위해 사용되는 체질안료인 Ground calcite는 입자크기가 미세하여 은폐력에 기여하게 되며, rheology modifier로 사용된 urethane thickener는 high shear rate에서 점도가 높아 후도막으로 은폐력에 기여하며 튀김현상도 양호하여 DIY용으로 사용하기에 적합하다. 상기 배합으로 제조된 도료의 도막은 wet film의 무게가 4.5 g/150cm<sup>2</sup>로 두께는 200 $\mu$ m이상인 후도막으로 은폐율은 젖은도막두께 130 $\mu$ m에서 0.995이상 이 된다.

## 4. 광택도료

수성도료에서도 유성도료와 같은 광택을 요구하는 경향이 점차 증가하고 있고 따라서 유성도료와 유사한 평활성, 광택을 유지하면서 작업성(튀김성)이 양호한 도료가 개발되어 시장수요가 점차 확대되고 있다. 수성 광택도료는 안료조성과 배합량, 에멀전수지의 굴절율과 입자경 및 유동성을 조절함으로써 제조가 가능하게 되었다. 도막의 광택에 가장 큰 영향을 미치는 것은 안료체적농도(PVC)로 PVC가 높아질수록 광택은 저하하게 된다. 이 장에서는 광택도료의 광택에 보조적인 역할을 하는 에멀전수지의 특성, rheology modifier, coalescent의 영향 등을 알아본다.

### 4-1 에멀전수지의 특성

광택도료용에 사용될 에멀전수지의 설계에는 에멀전수지의 굴절율과 입자크기를 고려하여야 한다. 폴리머의 굴절율은 순수 아크릴계보다 스티렌/아크릴계가 굴절율이 높아 광택이 우수하게 된다. 그리고 에멀전수지의 입자경에 따른 도료의 특성은 표-5와 같으며 입자경이 작을수록 광택이 증가하게 된다. 이와같이 입자경을 작게하는 방법으로는 전체 유화제량의 증가, 음이온 유화제량의 증가, 반응개시제의 증가, batch중합 공정, 저온반응, 전해질 감소, 친수성 단량체의 증가와 같은 방법 등이 있다.(측정:PSA~particle size analyzer)

표-5
-----

#### 4-2 Rheology modifier

수성도료에 사용되는 rheology modifier는 도료의 제조, 저장 및 작업성에 큰 영향을 미치며 일반적으로 증점현상을 나타내는데 사용되는 rheology modifier의 종류에 따라 levelling, sagging, film build-up, roller spattering, dripping, pigment settling 등의 rheology특성과 gloss, hiding power 등의 도막물성이 달라지게 되므로 사용할 때에는 이러한 특성을 잘 파악하고 선정해야 한다.

Rheology modifier는 크게 2가지로 나눌 수 있다.

- (1) Nonassociative thickener~cellulose ethers, polyacrylic acids, polysaccharides
- (2) Associative thickener~hydrophobically modified ethylene-oxide urethane block copolymer  
                hydrophobically modified alkali-soluble acrylic copolymer  
                hydrophobically modified hydroxyethylcellulose

최근 rheology modifier로 associative thickener를 널리 사용하고 있는데 여기에는 다음과 같은 이유 때문이다.

- ① 낮은 flocculation으로 분산안정성이 우수
- ② 다양한 shear rate에서 점도조정이 용이
- ③ Levelling, film build-up, roller spattering resistance가 우수

이러한 associative thickener를 사용할 때에는 타성분과의 상호작용을 충분히 숙지한 다음 사용하여야 한다. 즉, 에멀전수지, 분산제, 계면활성제, coalescent, 동결안정제, 안료체적농도에 따른 상호작용이 충분히 조사되어야 한다.

#### 4-3 광택도료 제조

광택도료에서는 PVC를 낮게, binder의 함량을 높게 조정하여 도료를 제조하고 있으며, 일반적인 백색 광택도료의 배합량 및 기능은 표-6과 같다.

표-6

백색 광택도료에는 일반적으로 백색안료로  $TiO_2$ 를 단독 사용하며 은폐력 및 block저항성을 고려하여 PVC를 10~25%로 조절하여 설계하게 된다. 한편 분산제, 소포제 및 동결안정제는 광택에 효과적이며 안정한 것을 선택·사용하여야 한다. Rheology modifier로 후도막성을 부여하여 은폐력에 기여하는 urethane thickener는 사용되는 타성분과의 상호작용을 충분히 파악한 후 사용하여야 한다. 즉, 점도 상승이 필요할 경우에는 다음과 같이 처방한다.

- ① 비이온 유화제의 HLB 값이 낮은 것을 사용 (HLB<13)
- ② 음이온 유화제량의 감소
- ③ Non-water miscible coalescent의 사용(예:Texanol)
- ④ 동결안정제량의 감소
- ⑤ PVC의 증가
- ⑥ 입자크기가 작은 binder사용

## 5. 결 언

「지구환경보전」을 위하여 각 도료업계에서는 환경적합형 도료의 개발 및 보급에 꾸준한 노력을 하고 있으며, 특히 수성도료에서는 도막성능, 작업성 등이 용매형에 비교하여 뒤떨어지므로 기대했던 만큼의 큰 진전을 보지 못하고 있다. 따라서 현재까지는 건축용에 주로 사용되고 있으며 고성능화·고기능화의 요구에 따라 新意匠도료(다채무늬 형성도료), 오염제거성 도료, 무취형 도료 등의 제품으로 전개 되었으나 DIY용으로써는 기존의 벽지외에 콘크리트, 시멘트, 몰탈, 석고보드 등의 피도물에 도장할 수 있는 가정용 도료로 벽지대용 고품도료, 고은폐형 공정단축도료, 수성 광택도료가 개발되어 점차 시장수요가 증가되고 있다. 앞으로 DIY도료는 다양한 신규 소재에 새로이 적용하기 위해서 신원료의 도입 및 배합기술(첨가제 처방에 의한 rheology 조절기술)에 대한 연구개발이 지속적으로 이루어져야 한다.

또한 도막성능의 고성능화·고기능화에 의한 다용도 가정용도료의 개발과 작업성이 더욱 우수한 DIY도료의 개발이 필요하며 이를 위해서는 매우 다양하고 복잡한 원료를 효과적으로 사용하여 최대의 효과를 낼 수 있는 중합 및 배합의 기술적인 설계기술 및 도장기술에 대한 연구가 복합적으로 이루어져야 한다.

아울러 다양한 design의 도료용기로 소비자와의 친화 image 구축과 소비자가 손쉽게 DIY도료를

구입할 수 있는 제도적인 도료의 유통구조 개선이 있을 때 DIY도료는 도료시장에서 점차로 그 수요가 증가할 것으로 예상된다.

<참고문헌>

1. H.Warson, "The Application of Synthetic Resin Emulsions vol I"  
Ernest Benn Limited, 474~479 (1972)
2. N.Sarkar and R.H.Calk, JPT, 46, 590, 29~34 (1974)
3. J.E.Glass, JCT, 50, 640, 53~68 (1978)
4. J.R.Grawe and B.G.Bufkin, JCT, 52, 661, 73~87 (1980)
5. A.J.Walton, Pigment and Resin Technology, 11, 7, 4~9 (1982)
6. A.J.Walton, Pigment and Resin Technology, 11, 8, 4~10, (1982)
7. J.J.Ritter, JCT, 56, 714, 55~60 (1984)
8. I.R.Ehren, MPC, 76, 11, 30~33 (1986)
9. B.D.Ngugen and Rudin, JCT, 58, 736, 53~69 (1986)
10. J.E.Hall, JCT, 59, 749, 51~62 (1987)
11. D.H.Craig, JCT, 61, 779, 49~53 (1989)
12. G.Turcotte, JOCCA, 77, 8, 347~351 (1994)
13. Y.Yatabe, Y.Matsumoto, H.Yoshike, 色材, 68, 5, 263~270 (1995)
14. Y.Nagao, Y.Yatabe, Y.Abe, 色材, 69, 5, 1~6 (1996)
15. K.L.Hoy, JCT, 68, 853, 33~39 (1996)
16. D.Juhue, J.Lang, JOCCA, 79, 8, 352~355 (1996)

표-1 DIY용 도료

종류 특성	수성도료		유성도료
	액상도료	고형도료	
특징	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 건조가 빠름.</li> <li>○ 냄새가 없다.</li> <li>○ 물로 희석한다.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 건조가 빠름.</li> <li>○ 냄새가 없다.</li> <li>○ 희석이 필요없다.</li> <li>○ 두부와 같은 상태의 고형도료로 DIY작업에 적합.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 건조가 늦음.</li> <li>○ 냄새가 난다.</li> <li>○ 유기용매(신나)로 희석한다.</li> </ul>
용도	시멘트, 콘크리트, 몰탈 석고보드, 벽지, 목재	벽지, 시멘트 등 수성 액상 페인트와 동일	철재, 목재

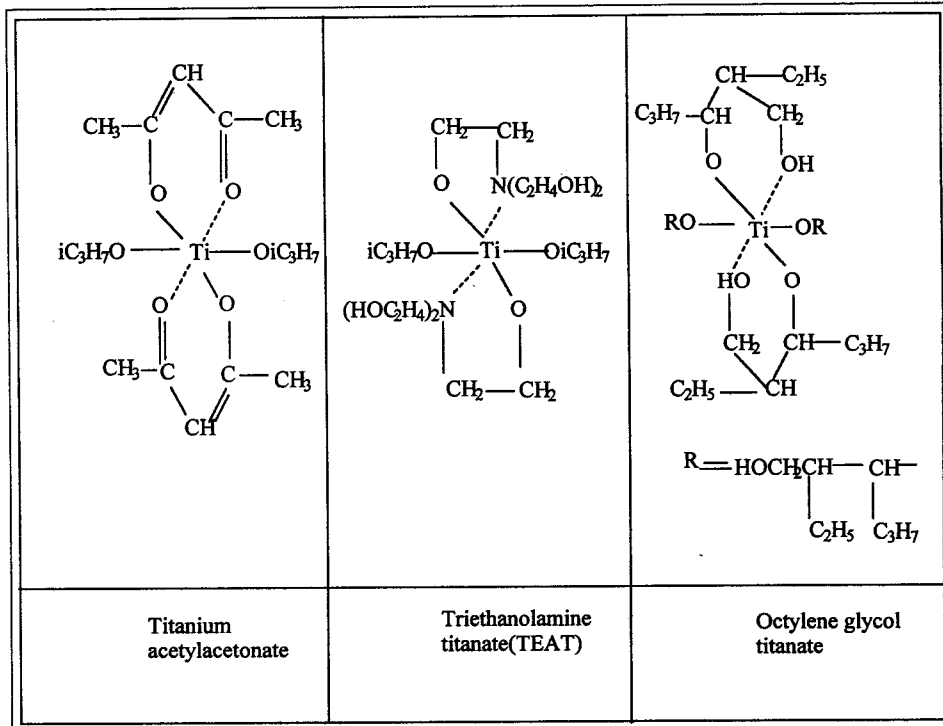


Fig. 1 대표적인 titanium chelate 화합물

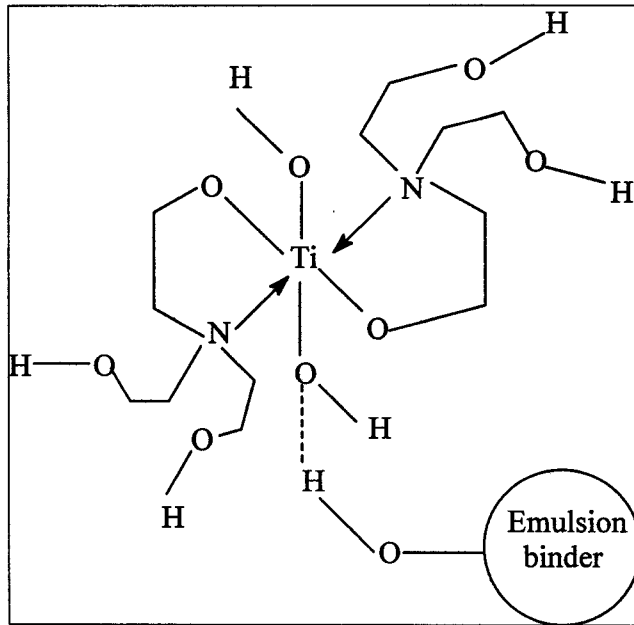


Fig. 2 TEAT와 HEC로 안정화된  
에멀전 binder의 수소결합

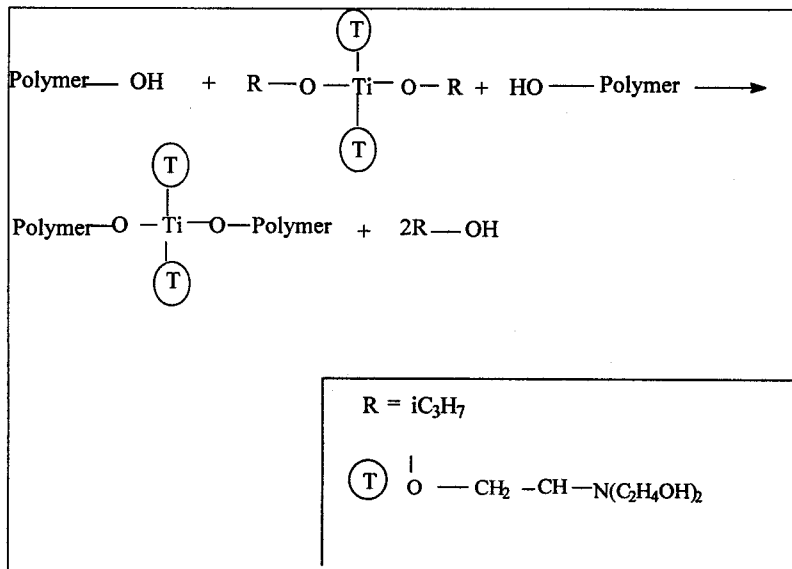


Fig. 3 TEAT의 alkoxy group과 에멀전 binder의  
hydroxy group과의 반응



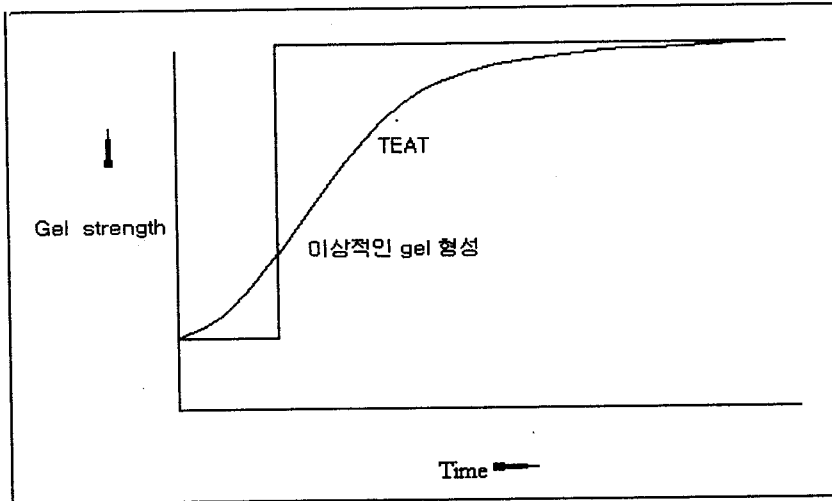


Fig. 4 TEAT를 가한후 시간에 따른 gel형성 상태

표-2 백색 고형도료 배합표

원료	배합량(weight)	기능
이온교환수	23.2	점도조절
Titanium dioxide	25.0	TiO <sub>2</sub> (rutile):은폐력
Talc	10.0	Extender:광택,PVC조절
Colloidal clay	2.0	점도안정
Thickener	0.5	Cellulose ethers
Dispersant	0.5	1차분산제
Wetting agents	0.1	2차분산제
Propylene glycol	0.5	Freeze/thaw stabilizer
Texanol	1.0	Coalescent
Dimethylethanolamine	0.1	pH조정
Defoamer	0.2	Defoamer
Preservative	0.1	Preservative
Emulsion binder(50%)	35.0	광택,내구성
TEAT	1.8	Structuring agents
Total	100.0	
PVC(안료체적농도)%	36.3	불휘발 부피고형분中
Solids(volume)%	40.8	
(weight)%	56.9	
pH	9.0	
Viscosity(KU)	90~110	
Specific gravity(25/25℃)	1.372	

표-3 광택에 따른 분류

종 류	60° 광택	PVC(%)
High Gloss	70~95	10~25
Semi Gloss(silk)	30~70	25~40
Flat(matt)	2~10	40~70

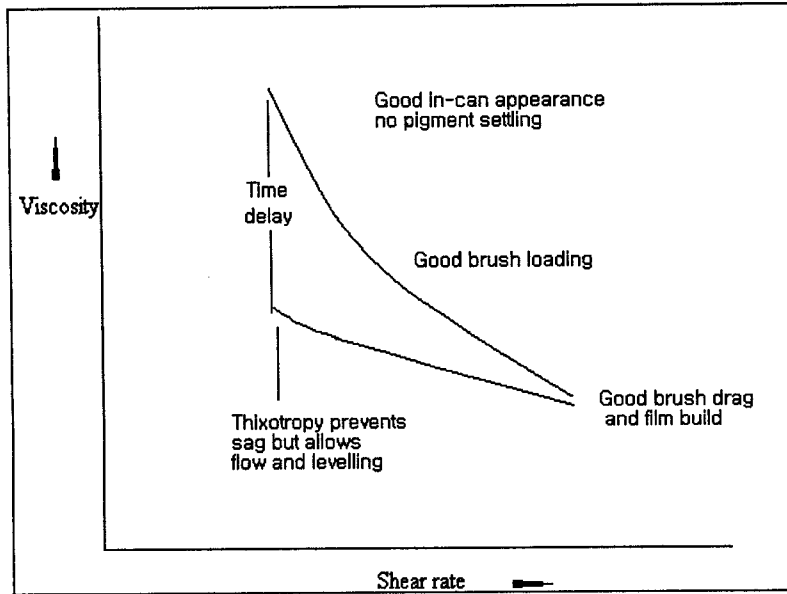


Fig. 5 Shear rate에 따른 점도 특성

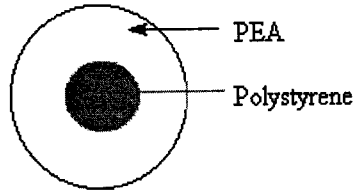


Fig. 6 Core-Shell 에멀전수지 구조

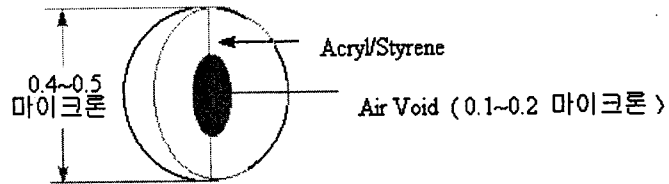


Fig. 7 중공 에멀전수지의 입자 Model

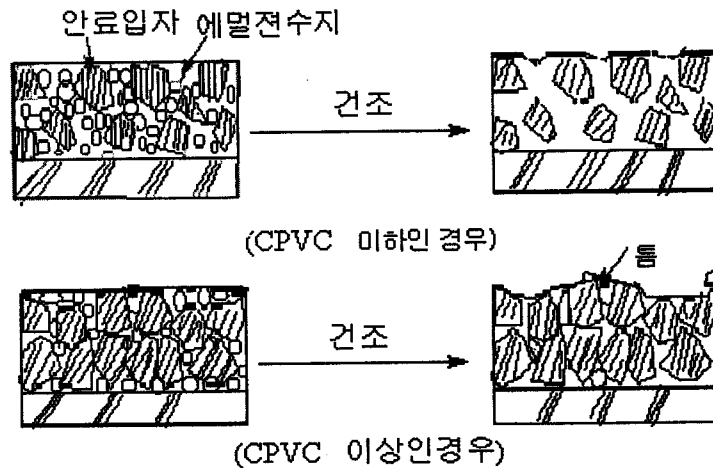


Fig. 8 에멀전수지 도료의 도막구조

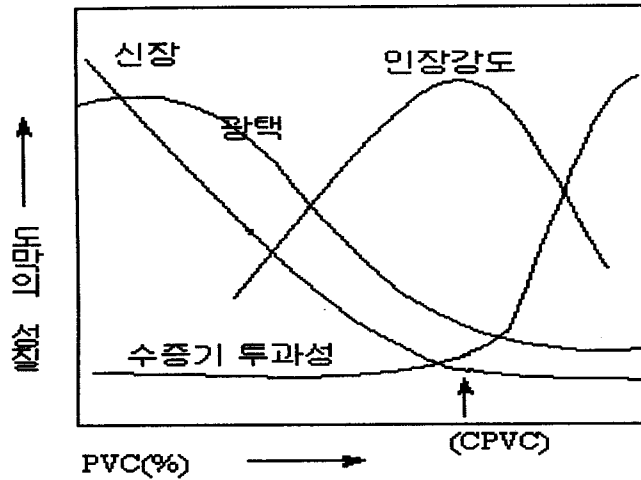


Fig. 9 PVC와 도막의 성능

표-4 백색 高隱蔽型도료 배합표

원료	배합량(weight)	기능
이온교환수	21.9	점도조절
Titanium dioxide	32.0	TiO <sub>2</sub> (rutile):은폐력
Ground calcite	18.0	Extender:광택,PVC조절
Opaque polymer	4.5	中空에멀전수지:은폐력
Urethane thickener	1.0	Rheology modifier
Dispersant	0.5	1차분산제
Wetting agents	0.2	2차분산제(습윤제)
Propylene glycol	0.5	Freeze/thaw stabilizer
Texanol	1.0	Coalescent
Dimethylethanolamine	0.1	pH조정
Defoamer	0.2	Defoamer
Preservative	0.1	Preservative
Emulsion binder(50%)	20.0	광택,내구성,은폐력
Total	100.0	
PVC(안료체 적농도)%	55.4	불휘발 부피고형분中
Solids(volume)%	41.3	
(weight)%	62.3	
pH	9.0	
Viscosity(KU)	90~110	
Specific gravity(25/25℃)	1.560	
은폐율	0.995이상	

표-5 입자경에 따른 도료의 특성

특 성	종 류	입 자 경	
		小	大
도막의 광택		高	低
점 도		高	低
도막 형성성		○	×
안료 결합력		○	×
Sagging성		○	×
붓 작업성		○	×
은 페 력		○	×
色 안정성		×	○
착 색 성		×	○
동결 안정성		×	○
저장 안정성		×	○

( ○:양호, ×:불량)

표-6 백색 광택도료 배합표

원료	배합량(weight)	기능
이온교환수	12.4	점도조절
Titanium dioxide	20.0	TiO <sub>2</sub> (rutile):은페력
Urethane thickener	0.7	Rheology modifier
Dispersant	0.3	1차분산제
Wetting agents	0.2	2차분산제
Propylene glycol	1.0	Freeze/thaw stabilizer
Texanol	2.0	Coalescent
Dimethylethanolamine	0.1	pH조정
Defoamer	0.2	Defoamer
Preservative	0.1	Preservative
Emulsion binder(45%)	63.0	광택,내구성
Total	100.0	
PVC(안료체적농도)%	15.1	불휘발 부피고형분中
Solids(volume)%	39.4	
(weight)%	49.1	
pH	9.0	
Viscosity(KU)	90~110	
Specific gravity(25/25℃)	1.191	
60° gloss	91	
		WFT : 76 $\mu$ m

