



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

도로 표지용 폴리아마이드계 수지의
합성 및 특성에 관한 연구



2015년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

공업 화학과

전 대 길

공 학 석 사 학위논문

도로 표지용 폴리아마이드계 수지의
합성 및 특성에 관한 연구

지도교수 박 성 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2015년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

공 업 화 학 과

전 대 길

전대길의 공학석사학위논문을 인준함.

2015년 2월



주심

공학박사

이근대



위원

이학박사

곽삼탁



위원

공학박사

박성수



Contents

Contents.....	i
List of Tables.....	iii
List of Figures.....	iv
Abstract.....	vi
제 1 장. 서론.....	1
제 2 장. 이론적 배경.....	5
2.1. 도로 표지용 수지.....	5
2.2. 차선재료의 구성.....	8
2.3. 석유수지.....	10
2.4. Polyamide resin.....	13
2.4.1. Polyamide resin의 특성.....	13
2.4.2. Polyamide resin의 용도.....	20
2.4.3. Polyamide resin의 합성법.....	21
제 3 장. 실험	22
3.1. 시약.....	22
3.2. Polyamide resin의 합성.....	22
3.2.1. 1단계 시험법.....	22
3.2.2. 2단계 시험법.....	29
3.3. 도로 표지용 도료의 시험법.....	29
3.4 측정 및 분석방법.....	31

3.4.1 점도 및 연화점 측정.....	31
3.4.2 접착력 측정.....	31
3.4.3 충격강도 측정.....	35
3.4.4 색상분석.....	37
3.4.5 DSC분석.....	37
3.4.6 구조분석.....	37
 제 4 장. 결과 및 고찰.....	 38
4.1. 물리적 특성.....	38
4.1.1 점도.....	38
4.1.2 연화점.....	39
4.2 기계적 특성.....	44
4.2.1 접착력.....	44
4.2.2 충격강도	44
4.3 열적 특성.....	45
4.4 열 변색 특성.....	50
 제 5 장. 결 론.....	 56
 참 고 문 헌.....	 57

List of Tables

Table 1. Category and construction method of lane stuff.....	7
Table 2. Properties of polyamide resin.....	16
Table 3. Change of property according to crystallinity and size of product.....	17
Table 4. Weight reduction ratio due to the plastic wear.....	19
Table 5. The properties of dimer acid.....	23
Table 6. The properties of ethylenediamine.....	24
Table 7. The properties of piperazine.....	25
Table 8. The properties of triethylenetetramine.....	26
Table 9. Combination of P-series samples.....	27
Table 10. Combination of T-series samples.....	30
Table 11. L*a*b* data and color difference of C5 hydrocarbon resin after weather test.....	51
Table 12. L*a*b* data and color difference of P-1 sample after weather test.....	52
Table 13. L*a*b* data and color difference of P-3 sample after weather test.....	53
Table 14. L*a*b* data and color difference of T-3 sample after weather test.....	54

List of Figures

Figure 1. Lane structure.....	4
Figure 2. The process of hydrocarbon resin.....	12
Figure 3. Property change of polyamide 6 according to water absorption.....	18
Figure 4. The chemical structure of polyamide resin.....	28
Figure 5. The conversion table of ford cup visco test #4.....	32
Figure 6. Test pattern for peel test.....	33
Figure 7. Measurement of peel strength by 180° peel.....	34
Figure 8. The preparation of sample for test of impact strength in ASTM test standard.....	36
Figure 9. The chemical structure for the combination of EDA, PIPERAZINE, and TETA polyamide resin.....	40
Figure 10. FT-IR spectrum of (a) Polyamide, (b) P-series and (c) T-series samples.....	41
Figure 11. The change of (a) viscosity and (b) softening point in P-series samples.....	42
Figure 12. The change of (a) viscosity and (b) softening point in T-series samples.....	43
Figure 13. The change of (a) impact strength and (b) adhesive strength in P-series samples.....	46
Figure 14. The change of (a) impact strength and (b) adhesive strength in P-series samples.....	47
Figure 15. DSC curves of P-series samples.....	48

Figure 16. DSC curves of T-series samples.....	49
Figure 17. Weather resistance test of (a) standard, (b) P-1, (c) P-3 and (d) T-3 samples.....	55



Synthesis and Properties of Polyamide Resin for Road Marking Paint

Jeon Dae Gil

Department of Industrial Chemistry, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

The polyamide resin, used for road marking type, was synthesized from dimer acid, tall oil fatty acid, ethylenediamine, piperazine and triethylenetetramine with different component. The chemical structure and color property of sample were analyzed by FT-IR spectrometer and color-difference meter, respectively. The effect of content of piperazine and triethylenetetramine was investigated by the comparison of properties of polyamide such as glass transition temperature, crystallinity, softening point, viscosity, mechanical property, and low-temperature property. As the mole fraction of piperazine was increased, physical properties of sample such as hardness, tensile strength and adhesion strength were enhanced. With the addition of triethylenetetramine, properties of sample were enhanced as compared to those of C5 hydrocarbon resin. The polyamide resin sample with superior property was obtained by synthesizing with contents of 3 mol% piperazine and 2.14 mol% triethylenetetramine.

제 1 장. 서론

도로는 땅 위의 사람이 다니는 길을 두 개 이상으로 서로 연결시켜 놓은 것이다. 보통 도로를 만들 때, 나무와 돌들을 제거하고 평평하게 만들며 과거에는 자갈이나 흙, 또는 벽돌들로 도로를 만들기도 했으나, 현대에는 콘크리트나 시멘트로 도로를 포장하는 것이 일반적이다.

차도란 연석선 (차도와 보도를 구분하는 돌 등으로 이어진 선), 안전표지나 그와 비슷한 공작물로써 경계를 표시하여 모든 차의 교통에 사용하도록 된 도로의 부분을 말하며, 차로란 차마가 한 줄로 도로의 정하여진 부분을 통행하도록 차선으로 구분되는 차도의 부분을 말한다. 차선이란 차로와 차로를 구분하기 위하여 그 경계지점을 안전표지에 따라 표시한 선을 말한다[1].

현행 도로표지용 도료의 품질기준은 KS M 6080에 1종, 2종, 3종, 4종으로 구분되어 있으며, 색상도 흰색, 노란색, 파란색으로 구분되어져 있다.

도로 표지용 도료의 품질기준은 현 품질기준인 KS M 6080을 만족하는 경우에도 도료 자체의 부착력 및 자동차 차륜에 의한 마모 손실로 인하여 재귀반사 기능을 부여하는 glass bead의 마모 및 탈착현상으로 인해 시인성이 저하되고 있다. 특히, 우천 시 야간에 차선도료의 품질 규격이 KS M 6080에 만족시키지만 빗물의 수막에 의해 재귀반사기능을 발휘하지 못하여 안전에 많은 문제점을 야기 시키고 있다[2-3].

야간에는 주간에 비해 교통사고 사망률이 훨씬 높게 나타나고 있는데, 이는 도로 노면 표시의 시인성의 감소로 인하여 야간 도로교통 시설물에 대한 시인성이 악화되어 운전자의 사전인진 반응 작용이 늦어지기 때문이다. 야간에는 조명이 없기 때문에 명확하게 차선을 운전자가 잘 인식할 수 없기 때문에 차선도료의 표면에 glass bead를 포설함으로서 자동차의

전조등에 의해 재귀반사 기능을 부여하여 야간 시인성을 높이도록 Figure 1과 같은 차선 구조를 갖는다[4-6].

차선 재료의 구성성분은 수지, 안료, 용제, 첨가제 등으로 나눌 수 있다. 그 중 수지는 도료의 구성성분 가운데 기본적인 성분으로 도막의 최종성능인 화학적, 물리적 기능을 좌우하게 된다[3].

현대는 과학과 산업기술의 발달로 현대인의 생활이 날로 편리하고 풍요롭게 변해가고 있다. 근래의 생산 현장에서도 품질 면에서 우수하며 다양한 물성과 디자인이 끊임없이 개발되고 있다. 또한 이렇게 개발된 기술들은 대량생산을 통한 경쟁력 강화는 물론 최근에는 환경 보호 및 자원 재활용까지 고려하여 기술이 발전되고 있는 실정이다.

최근 고분자의 합성 방법과 가공 방법의 개발로 인하여 재생 가능한 열가소성 수지에 대한 관심이 날로 증대되어 가고 있으며, 특히 polyamide resin의 경우에는 용제에 의한 대기오염, 중독, 화재 등의 문제가 없고, 고화 시간이 짧아서 단시간의 연속 작업이 가능하다는 장점으로 인해 주목을 받고 있다. 열 용융 수지는 상온에서 고체인 수지를 고온 · 용융 액상화하여 피착체에 도포시키면 수 초 내지 수십 초 내에 냉각과 동시에 고체화 되어 접착력을 발휘하는 열가소성 수지를 말한다. 열 용융 수지의 하나인 polyamide resin의 구조성은 식물성 유지 (toil oil fatty acid)에서 생성되는 dicarboxylic acid과 다가아민의 축중합에 의해 만들어지는 일종의 nylon resin 계통이다. 최종 생성물은 상온에서 100% 고체 상태이며, 융착식 도료, 미끄럼 방지용, 플라스틱, 잉크, 섬유 등 다양한 산업 분야에 이용되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 도료용 수지 자체의 부착력을 증진시키기 위하여 출발물질인 dimer acid와 ethylenediamine에 piperazine과 triethylenetetramine을 첨가하여 중합 반응기에서 약 210℃에서 4 h 이상

축합반응을 행한 후, piperazine과 triethylenetetramine의 첨가량에 따른
접착성, 충격강도 및 열 변색 특성을 비교 고찰 하였다.



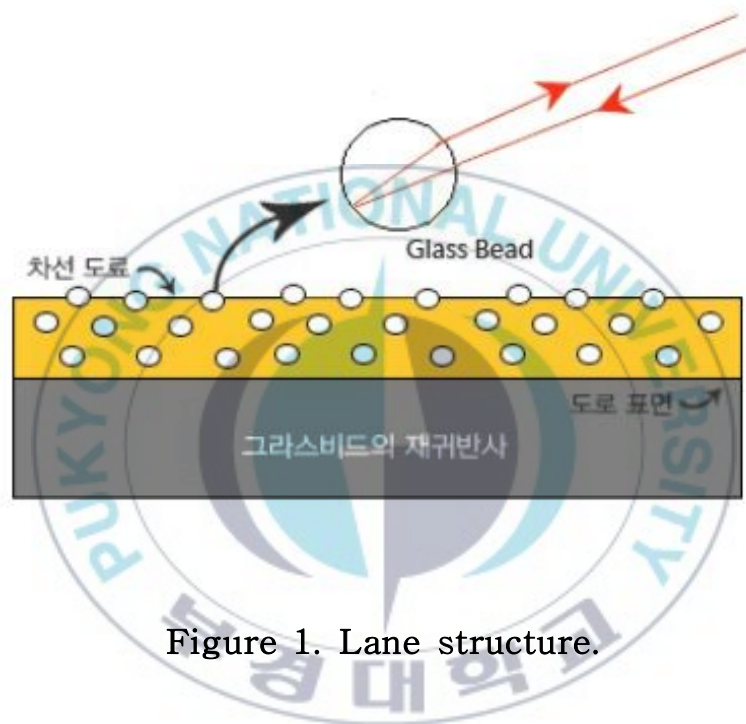


Figure 1. Lane structure.

제 2 장. 이론적 배경

2.1. 도로표지용 도료

도로표지용 도료는 문화가 발달되면서 교통수단인 도로가 건설되어 도로 상 인명의 위험, 주의, 안전을 위해 노면 상 방향 경계선, 인도와 차도의 경계 등을 표시하기 위한 도료로서 traffic paint 또는 road marking이라고 한다.

현재 사용 중인 차선재료의 재료를 시공 조건에 따라 대별하면 Table 1과 같이 상온식, 가열식, 용착식이 있고, 그 외에도 테이프식으로 나뉘어진다. 페인트란 유기 용매나 물에 입자를 부유시킨 액상의 제품으로서, 단일 또는 복수 성분 시스템으로 공급된다. 솔, 롤러, 스프레이 또는 적절한 기타 방법으로 시공하면 용매의 증발 또는 화학 반응에 의해서 밀착되어 피막이 형성되는 제품이다. 고성능 용착식이란 덩어리, 과립형 또는 분말 형태로 공급되는 무용매 차선표시 재료를 말한다. 열을 가하여 녹인 후 손이나 적절한 기계식 주걱으로 시공하며 식으면서 표면에 밀착된 피막이 형성되는 제품이다. 상온 경화형이란 단일 또는 복수 성분 형태로 공급되는 차선표시 재료이다. 시스템 유형에 따라 여러 성분들이 다양한 비율로 혼합되고, 적절한 모양의 주걱으로 시공된다. 오직 화학 반응에 의해서만 표면에 밀착된 피막이 형성된 제품을 말한다[7].

일반적으로 도로표지용 도료로는 유성 도로표지용 도료, 수성 도로표지용 도료, 용착식 도로표지용 도료들로 나뉜다. 유성 도로표지용 도료는 아크릴, 알키드 등과 같은 유기합성 수지에 유기용제 및 안료를 혼합하여 액상으로 제조되는데, 휘발성 유기화합물 (VOC: volatile organic compound)의 함량이 높아 환경적 유해인자가 되고 있으며, 용착식 도로

표지용 도료에 비해 내구성이 약하고, 포장용기 및 잔량의 폐기문제 등 환경적 유해성이 높다는 단점이 있다.

수성 도로표지용 도료는 수성 에멀전 수지에 물, 안료 등을 혼합하여 액상으로 제조되며, 수성제품이라는 점에서 주위시공 환경 (온도, 습도 등)에 영향을 받고, 건조시간이 느리기 때문에 시공 상 제약을 많이 받으며, 역시 포장 용기와 잔량의 폐기문제 등 환경적으로 유해하다는 단점이 있다.

융착식 도로표지용 도료는 열가소성 수지에 안료, glass bead 등을 혼합한 것으로서, 분말 형태로 제조되기 때문에 현장 시공 시에 1차 용해조에서 용해시킨 후, 2차 시공기에서 뿌려주면서 시공하는 방식으로 작업이 수행되며, 2차 시공기는 주로 인력으로 또는 소형의 원동기를 이용하여 작업하기 때문에 작업에 많은 시간이 소요되며, 이는 곧 도로의 교통흐름을 방해하여 정체 등의 문제를 유발하여 인력, 에너지 및 공해 측면 등에서 많은 손실을 초래하는 문제점이 있고, 인력 측면에서는 작업자가 직접 도로상에서 작업하기 때문에 안정상의 문제도 있다. 또한, 융착식 도로표지용 도료는 분말 상으로 이루어져 있기 때문에 이를 포장할 포장지가 요구되고 있고, 포장지는 작업 후 폐기되어야 하며, 분말은 바람이나 기타 작업 도중에 날리는 문제점이 있어 작업자의 작업환경을 열악하게 하여 건강상의 문제가 있다.

Table 1. Category and construction method of lane stuff

차선재료의 종류		공 법
페인트 재료	용제계	상온형 페인트 가열형 페인트
	열가소성	용착 테이프
	첨부 재료	테이프
		테이프식

2.2 차선재료의 구성

차선재료의 구성성분은 수지, 안료, 용제, 첨가제로 나눌 수 있다. 수지는 구성성분 가운데 기본적인 성분으로 도막의 최종성능인 화학적, 물리적 기능을 좌우하게 된다.

수지는 도료의 물성을 좌우하는 가장 중요한 성분으로서 도료의 건조기구를 결정하며 도막성능의 대부분을 좌우한다. 도료는 피도물이 처해 있을 환경에 따라 적합한 도료를 선택해야 하며, 그 선택에 따라 수지의 종류가 결정되지만, 주위 환경은 매우 다양하므로 모든 환경에 다 적용할 수 있는 만능 수지는 존재하지 않으므로 목적하는 조건 중 가장 중요한 것에 중점을 두어 수지를 선택하게 된다.

안료는 용제에는 용해되지 않고 분산되어 있는 옥사이드나 실리케이트와 같은 무기 화합물을 이르는 총칭이다. 이러한 안료는 착색안료와 체질안료로 구분이 가능하다. 착색안료는 색깔을 부여하거나 불투명하게 만들어지며, 에폭시와 같이 빛에 민감한 수지를 자외선으로부터 보호하는 기능을 줄 수 있다. 흔히 사용되는 talc, clay와 같은 체질안료는 색상을 부여하거나 불투명하게 하는 것과 관련 없이 도막의 기계적인 성능을 개선시키고 도료의 가격을 낮추는 작용을 한다. 이외에도 안료는 내열성, 방오성과 같은 다양한 형태의 기능성 안료들도 존재하며 색상, 은폐력, 광택, 내광성 등을 포함한 피도물의 미장 효과를 주로 결정하는 성분이다.

용제는 도료를 도장하기에 알맞은 유동상태를 부여하기 위하여 사용되는 성분이며, 도료의 점도 및 도장상태를 좌우한다. 용제는 도장된 뒤에는 휘발되어지므로 도막성분으로 남지는 않는다. 그러나 도막의 성능에 영향을 미치므로 용제의 선택 또한 매우 중요하다.

상기의 세 가지 성분 이외에도 도료의 제조부터 도료가 건조되어 내구성

을 가질 때까지 각각 여러 기능을 발휘하도록 첨가되어지는 보조적 기능을 가진 물질로 도료의 물성을 증진시키기 위해서 첨가되는 성분으로 첨가제가 있다. 이들 첨가제는 필요한 기능에 따라 소포제, 건조제, 산화방지제, 분산제, 침전 방지제 등 기타 여러 가지 첨가제가 사용되어진다. 수지가 가지고 있는 관능기가 도료의 성능과 물성에 가장 큰 영향을 주는 인자 중 하나이며, 기술의 초점은 관능기의 종류나 관능기의 수의 선택에 맞추어져 있다. 즉 도막의 형성은 도막의 건조 속도로 생각될 수 있고 관능기들 간의 반응 활성화 에너지가 화학반응 속도를 좌우하게 되기 때문에 건조 속도에 영향을 미친다. 더불어 상온이나 가열 경화, 자외선 경화 등과 같이 도막의 건조방식도 좌우하게 된다[3, 7-12].



2.3. 석유수지

석유수지는 납사분해 공정에서 발생하는 부산물로부터 얻어지는 불포화 단량체들의 혼합물을 이용해 합성되는 저분자량의 고분자이다. 불포화 단량체는 지방족계 모노올레핀과 디올레핀 (pentene, hexene, heptene, pentadiene, hexadiene), 지환족계 모노올레핀과 디올레핀 (cyclopentene, cyclopentadiene, methylcyclopentadiene, cyclohexene, cyclohexadiene) 그리고 방향족계 올레핀 (styrene, α -methylstyrene, vinyl toluene, indene, methyl indene)으로 나뉘어진다. 모든 석유수지는 중합이 이루어진 이후 수소 첨가반응을 통해 분자 구조 내 이중결합을 제거하여 무색투명 그리고 무취의 특성을 가지는 수침 수지로 제조된다[13,14].

석유수지는 저분자량, 무정형의 열가소성 고분자로 다양한 접착제 용도에서 점착 부여제, 고무 컴파운드의 가공 보조제, 페인트 또는 잉크의 물성 조절제, 폴리프로필렌 수지의 물성 조절제 등으로 널리 사용되고 있다. 점 · 접착제 및 페인트, rubber tackifier 용도로 사용되는 석유수지는 rosin 또는 terpene 등의 천연산 수지가 지니고 있는 물성을 보완하고 불안정한 수급현상에 대한 보완책으로 개발되었다.

일반적으로 도로표지용으로 사용되어지는 석유수지는 나프타 분해과정에서 생성되는 유분을 이용하여 합성되는 저분자량의 열가소성 탄화수소로서, 원료 및 생성공정에 따라 C5 지방족, C9 방향족, C5/C9 공중합, DCPD계 석유수지, 수침계 석유수지로 분류된다. 석유수지는 나프타 분해 공정 중 올레핀 공정에서 생산되는 유분 가운데 C6-C8 범위의 방향족, 공액 올레핀 및 곁가지가 달린 올레핀 등을 중합해 제조한다. 중합반응은 용매 상태에서 일어나게 되며, 용매로는 원료 자체에 포함돼 있는 중합되지 않은 성분을 일반적으로 많이 사용한다. 이 중에서 C5 석유수지는 고무

의 접착제 및 가온용융 접착제의 점착기능 강화용으로 점 · 접착제 분야에 많이 사용되지만 C5 계만으로는 응집력이 부족해 C9 계로 접착 유지성을 개선하고 있다. 도로용 페인트로 사용될 때에는 황변현상이 없는 특성을 가지고 있기 때문에 주로 흰색 페인트에 사용되어진다. 석유 수지의 공정과정은 Figure 2에 나타내었다.



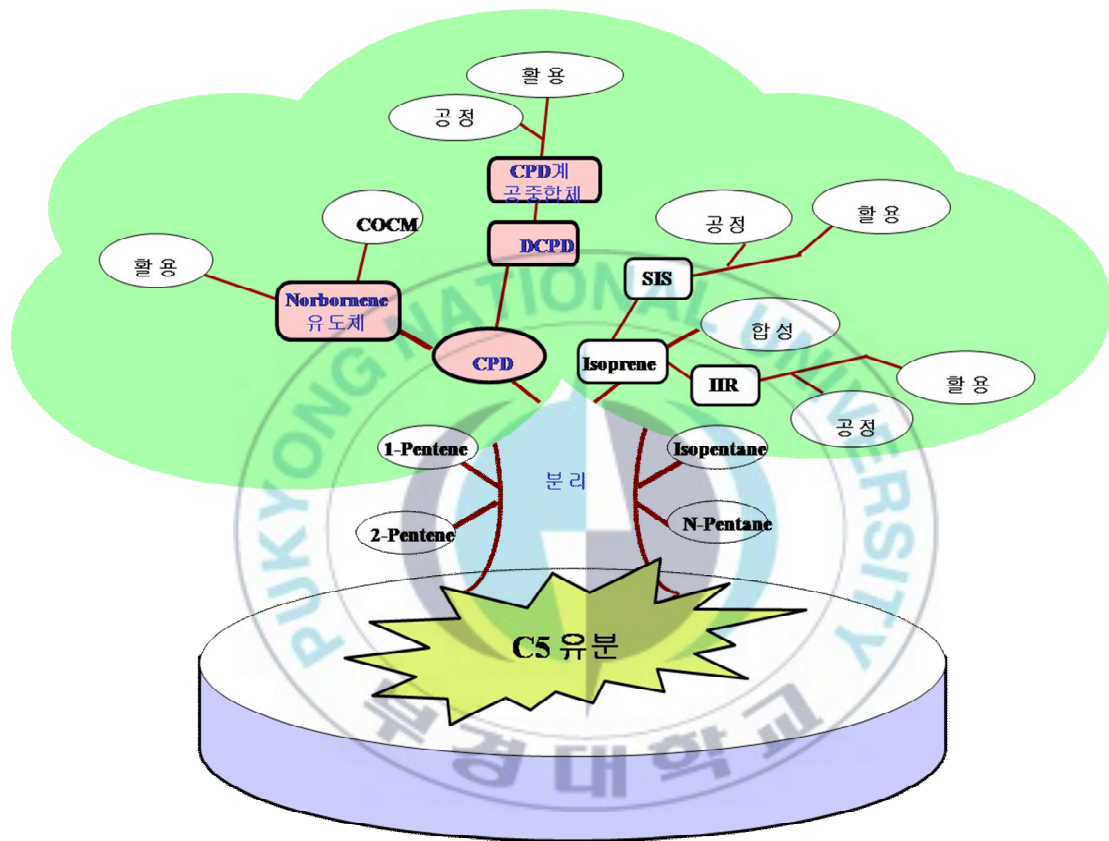


Figure 2. The process of hydrocarbon resin.

2.4. Polyamide resin

Polyamide resin은 열가소성 수지의 한 종류로 우수한 내열성, 기계적 특성, 난연성을 가지며 전기적 물질, 복합재료, 섬유, 필름 소재 등으로 널리 사용되어지고 있다[15-22]. Polyamide resin은 아마이드 결합($-\text{CONH}-$)에 의해 단량체가 연결된 중합체로서, polyamide 중합체를 이루는 단량체의 탄소 원자 수에 따라 nylon 6, 7, 9, 11, 12 또는 66, 610, 612 등으로 표기하며, 주로 polyamide 6 (nylon 6), polyamide 66 (nylon 66)가 가장 많이 알려져 있다.

2.4.1. Polyamide resin의 특성

Polyamide resin은 유기산과 아민이 반응하여 생기는 아마이드 결합을 가지는 중합체를 말한다. 실험실적 단계로 합성되어 물성이 조사된 polyamide resin은 1000여 종에 이른다. 일반적으로 강도와 염색성이 우수하여 대부분은 섬유로서 쓰이지만, 윤활성, 내마모성, 내후성도 뛰어나서 톱니바퀴나 캠(cam) 등의 기계 부품뿐만 아니라 도로 표지용으로도 사용되어지고 있는 대표적인 고기능성 수지이다.

주요한 polyamide resin의 성질을 Table 2에 나타냈다. 주어진 표를 살펴보면 polyamide resin은 강인성, 윤활성, 내마모성과 내약품성이 우수하지만 흡수성을 갖고 있기 때문에 치수 안정성이나 전기적 성질이 떨어진다. 또한 이 성질은 결정화도, 결정구조, 흡수량과 온도에 의해 변화하는 것에 주의해야 한다.

Polyamide resin의 분자 중에는 일반적으로 amide기가 일정간격으로 존재하여 이 amide기가 인접분자의 amide기와 수소결합을 형성하기 때문

에 결정화되기가 쉽다. 결정화도는 용융체의 냉각속도나 분자량에 의해 다르지만 보통의 성형조건에서는 polyamide 66가 30~35%, 6와 610이 20~25%로 되고 결정의 용해도는 $66 > 610 > 6 > 12$ 의 순이다. 성형품의 조직은 표면에서 급냉각 시키면 무정형에 가깝지만 내부에서는 냉각속도가 느리기 때문에 하나의 중심핵부터 그 주위에 결정이 성장하여 구정(球晶)으로 불리는 결정구조를 갖는다. 결정화도와 제품의 크기가 기계적 성질에 끼치는 영향은 정성적으로 Table 3과 같다. 일반적으로 결정화도의 상승은 강도나 강성의 증가 내마모성이나 윤활성의 향상, 열팽창계수나 흡수율의 저하 등 바람직한 효과를 갖는다. 또한 충격 강도는 결정화도의 상승과 더불어 저하하는 경향이 있는데 오히려 크기나 분포가 더욱 강한 영향을 끼치므로 미세한 결정이 성형품전체에 균일하게 분포하고 있는 것이 물성 상 바람직한 경우가 많다.

Amide기가 친수성이기 때문에 polyamide resin는 흡수성을 갖고 분위기에 대응한 평형량까지 흡수한다. 흡수량은 분자중의 $(-CH_2-)/-(NHCO)$ 비가 크거나, 결정화도가 높을수록 작게 된다. 사출 성형품의 20℃, 65% RH에서의 평균수분량은 PA-6 DPTJ 3.5%, 66 DPTJ 2.5%, 610 DPTJ 1.5%, 11 DPTJ 1.1%, 12 DPTJ 0.8% 정도로 사용 시 평형수분의 물성을 고려하여야 한다. 흡수에 의한 물성의 변화를 Table 2와 Figure 3에 나타냈는데 polyamide resin중의 수분은 가소제적인 작용을 하여 수지의 강도와 강성을 저하시켜 성형품의 치수 변화를 일으킨다. 흡수율이 1% 증가함에 polyamide 6 에서 0.2%, polyamide 66에서 0.25%의 치수 증가를 일으킨다. Polyamide resin는 연화온도가 높기 때문에 비교적 고온에서도 각종 물성은 양호하다. 온도상승은 수분량의 증가와 같은 효과를 각종 물성에 영향을 미친다. 또한 60~70℃의 T_g 을 경계로 하여 급격한 물성변화를 나타나므로 미강화 polyamide resin의 사용온도는 무하중에서는 12℃

정도까지 하중 하에서는 polyamide 66에서는 100℃, polyamide 6과 610에서 70℃ 이하가 사용 가능한 온도이다.

주요한 기계적 성질을 Table 2에 기재했으며, polyamide resin의 인장강도와 충격강도는 plastic중에서도 우수하다. 충격강도는 공중합물이 특히 크고 다음으로 6, 610, 66의 순이다. Polyamide resin의 최대특징의 하나는 내마모성과 윤활성이 우수하다는 것이다. Polyamide resin의 마모에 의한 중량감소를 1%로 할 때, 각종 수지의 중량 감소율을 Table 4에 나타냈다. 윤활성은 사용조건에 의해 다른데 일반적으로 PTFE 다음으로 우수하다. Polyamide resin에 MoS₂, 흑연이나 PTFE의 분말을 첨가하면 윤활성이 개선했을 뿐만 아니라 내마모성도 향상된다.



Table 2. Properties of polyamide resin

Properties	PA-6			PA-66			PA 610	PA 11	PA 12	PA MXD6 30%G/F
	Dry	Equilibrium moisture (3.5%)	30% G/F	Dry	Equilibrium moisture (3.5%)					
Weight	1.14	–	1.37	1.14	–	1.08	1.04	1.02	1.43	
Tensile Strength	780	350	1,900	830	550	600	500	430	1,850	
Elongation	200	250	5.8	60	200	85	230	230	2.0	
Flexural strength	1,250	385	2,550	1,300	650	950	500	590	2,250	
Flexural modulus	28,400	8,300	75,000	33,000	12,000	23,600	11,000	12,200	113	
1% strain compressiv e strength	220	55	425	345	90	210	–	–	–	
Impact strength	8	56	8.8	4	14	5.6	5	5	7.5	
Melting point	220	–	220	260	–	213	187	178	243	
Coefficient of linear expansion	0.8	–	–	1.0	–	1.2	1.5	1.5	1.5	
Thermal conductivity	0.18	–	–	0.21	–	0.19	0.25	0.21	0.13	
Volume resistivity	7x10 ¹⁴	3x10 ¹²	2x10 ¹⁴	45x10 ¹²	–	4x10 ¹⁴	6x10 ¹³	8x10 ¹⁴	1.3x10 ¹⁶	
Dielectric strength	31	–	27	15.4	–	28	17	33	30.4	
Permittivity (10 ³ Hz)	4.0	–	3.0	3.9	–	3.6	3.7	3.6	3.8	
Water absorption ratio (20°C,24hr)	2.9	–	1.2	1.5	–	0.5	0.5	–	0.2	

Table 3. Change of property according to crystallinity and size of product

Properties	Yield stress	Tensile Strength	Impact strength	Elongation	Flexural modulus
Crystallinity	Increase	Increase	Decrease	Decrease	Increase
	Decrease	-	Decrease	Increase	Decrease



Figure 3. Property change of polyamide 6 according to water absorption.

Table 4. Weight reduction ratio due to plastic wear

Resin	Weight loss (%)
Polyamide	1
Poly acetal	2~5
Poly styrene	9~26
ABS	9
PMMA	25~5
Phenol	4~12

2.4.2. Polyamide resin의 용도

Polyamide resin는 나일론수지라고도 부르며, 엔지니어링 플라스틱의 일종으로 기계적 성질 특히 내충격성이 우수한 결정성 플라스틱이며, amide 결합 $[-CONH-]$ 의 반복으로 주쇄를 구성하는 선상고분자 물질이다. 내마찰성, 내마모성, 내약품성, 내유성등도 우수하며, 녹는점이 높고 흡수성이 우수한 것도 특징이다. 수분을 흡수하며, 기계적 강도는 저하하나, 유연성, 내충격성은 증가한다. 현재 판매되고 있는 주요 polyamide resin는 다음과 같다.

- ① ϵ -caprolactam의 개환중합에 의한 nylon 6
- ② Hexamethylenediamine과 adipic acid의 축중합에 의한 nylon 66
- ③ Hexamethylenediamine과 sebacic acid의 축중합에 의한 nylon 610
- ④ 11-Aminoundecanoic acid의 축중합에 의한 nylon 11

현재 생산되는 polyamide resin의 대부분이 합성섬유를 만드는데 쓰이지만, 일부는 열가소성 플라스틱으로써 자동차, 전기전자 분야에 이용되기도 하며 장차 용도가 점차 확대되는 경향이다.

일반기계부품으로 gear, bearing, nylon ball, valve sheet, bolt, nut, packing 등에 사용되고 자동차부품으로 fuel mixture valve, oil filter, speed meter gear, wire harness connector 등에 사용되고 전기부품으로 coil bobbin, washer, refrigerator door, latch, gear, connector, plug, electric binding agent 등에 사용된다. 건재부품으로 sash, door roller, door latch, curtain roller 등에 사용되고 잡화로 loco, hammerhead, lift, button switch 등에 사용되며 압출품으로는 film, tube, round bar, sheet, mono filament 등에 사용된다.

2.4.3. Polyamide resin의 합성법

일반적인 polyamide resin는 phenol이나 cyclohexane에서 얻어진 e-caprolactam에 중합개시제로 AH염이나 물을 가해 중합탑에서 연속적으로 가열·중합시킨다. 생성 polymer resin는 보통 10%정도의 monomer나 polygomer가 포함되어 있기 때문에 열수에 의해 그것들을 추출한 후, 감압 건조시킨다.

Cyclohexane에서 만들어진 adipic acid과 adipic acid이나 butadiene에서 adiponitrile를 거쳐서 얻어지는 hexamethylenediamine과의 당량을 혼합하면 AH염이 얻어진다. 이 AH염의 수용액을 산소를 제거한 상태에서 가압 하에서 탈수 중 축합시키면 polyamide 66로 된다. 또한 polyamide 610의 원료인 sebacic acid 이나 polyamide 11의 원료인 w-aminoundecane acid은 polyamide 610으로 부터 얻어지고, polyamide 12의 원료인 laurilactam은 butadiene으로 부터 얻어진다.

제 3 장. 실 험

3.1. 시약

본 실험에서는 polyamide resin을 제조하기 위하여 출발물질인 dimer acid (UNIDYME[®] 18) and tall oil fatty acid (TOFA, Arizona Chemical 社), ethylene-diamine (E.D.A, Huntsman 社), piperazine and triethylenetetramine (T.E.T.A, DOW 社)을 출발물질로 정제 없이 그대로 사용하였고, 이들의 특성을 Tables 5-8에 나타내었다.

3.2. Polyamide resin의 합성법

3.2.1. 1단계 시험법

본 실험을 수행하기 위해서 높이 조절이 가능한 받침대 위에 사구 둥근 바닥 플라스크를 설치하였고, 여기에 응축기와 교반기를 부착하였다.

1단계 합성법에서는 piperazine의 증가에 따른 접착력 증가를 비교 시험한 합성법으로 dimer acid를 고정한 상태에서 ethylene-diamine과 piperazine의량을 Table 9와 같이 조절하여 210℃에서 30 분간 축합반응과 4 시간의 aging을 행하였고, 제조된 시편들로부터 piperazine의 환경변화에 따른 접착력의 향상을 비교 · 분석하였다[23]. 일반적인 polyamide resin의 구조는 Figure 4와 같다.

Table 5. The properties of dimer acid

PROPERTIES	TYPICAL	SPECIFICATIONS
Appearance at 25°C	Amber viscous liquid	
Monomer Acids, %	1.5	2 max
Dimer Acids, %	81.8	79-85
Polymer Acids, %	16.7	15-19
Acid Number	194	190-196
Color Gardner	7	8 max
Iron, ppm	<1	2 max
Moisture, %	0.1	0.25 max
Saponification Number	200	–
Unsaponifiable, %	0.2	–
Viscosity, cSt at 25°C	10,500	–
Specific Gravity	0.95	–
Flash Point, °C	288	–
Fire Point, °C	330	–

Table 6. The properties of ethylenediamine

PROPERTIES	TYPICAL SPECIFICATIONS
Assay, EDA, wt.%	99.5 min
Amine Value, mgKOH/g	1855
Boiling Point, °C	115
Density, g/ml, 20°C	0.9
Flash Point, °C	43
Freezing Point, °C	11
Viscosity, cSt, 25°C	1.8
Molecular Weight, Typical product	60.1
Nitrogen Content, %	46.6
PH	12
Ionization Constants, K_b 1	8.0E-5
Specific Gravity	0.902
Vapor Pressure, mmHg, 20°C	10
Water Solubility, %	>10

Table 7. The properties of piperazine

PROPERTIES	TYPICAL SPECIFICATIONS
Molecular Weight for anhydrous piperazine	86.14
Boiling Point, °C	117.8
Freezing Point, °C	48
Density, g/ml, 20°C	1.034
Specific Gravity	1.036
Viscosity, cp at 60°C	22.5
Vapor Pressure at 20°C	3.5
Specific Heat, cal/g°C, 60°C	0.78
Heat of Vaporization, °C	528
Ionization Constants, K ₁ , 25°C in water	0.43×10^{-4}
Nitrogen Content, %	32.5
Amine Value, mgKOH/g	890

Table 8. The properties of triethylenetetramine

PROPERTIES	TYPICAL SPECIFICATIONS
Molecular Weight, Typical product	150
Boiling Point, °C	277
Freezing Point, °C	-35
Density, g/ml, 20°C	0.978
Specific Gravity	0.98
Viscosity, cp at 20°C	26
Vapor Pressure at 20°C	<0.01
Specific Heat, cal/g°C, 20°C	0.63
Heat of Vaporization, °C	162
Ionization Constants, K ₁ , 25°C in water	0.63×10^{-4}
Nitrogen Content, %	37
pH of 1 wt, %	11.5
Dielectric constant, 23°C and 1 kHz	11.4
Amine Value, mgKOH/g	1443

Table 9. Combination of P-series samples

		P-1	P-2	P-3	P-4
Dimer Acid	(g)		500		
Tall Oil Fatty Acid	(g)		100		
Ethylene-diamine	(g)	63	56	49	42
Piperazine	(g)	0	10	20	30

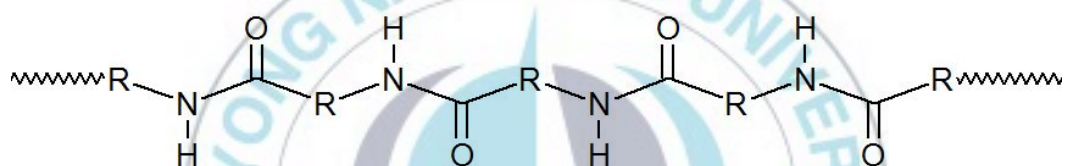


Figure 4. The chemical structure of polyamide resin.

3.2.2. 2단계 시험법

본 시험법은 1단계와 마찬가지로 높이 조절이 가능한 받침대 위에 사구 둥근바닥 플라스크를 설치하고, 여기에 응축기와 교반기를 부착한 뒤 1단계에서 합성되어진 polyamide resin에 triethylenetetramine을 Table 10과 같이 첨가하여 그에 따른 접착성, 충격강도 및 열 변색 특성의 변화와 pertroleum resin과의 상용가능성을 비교 · 분석하였다.

3.3. 도로 표지용 도료의 시험법

본 시험법은 polyamide resin을 적용하여 도로표지용 시험방법 KS M 6080 4종에 적합한 방법으로 시험을 진행하였으며, 그 시공법으로는 아래와 같다[2].

- 가. 용착식 도료는 190 ~ 210℃에서 용해한다.
- 나. 프라이머 건조 후, 시공기를 통해 도료를 도색(도포)하여야 하며, 적절한 곡선 및 직선을 유지해야 한다.
- 다. Glass bead는 시공에 앞서 도료에 혼입해서 도료와 도막 표면에 균등히 살포, 정착되어야한다. 또한 직전에 glass bead를 살포할 경우에는 살포기를 사용하여 균일하게 살포해야 한다.
- 라. 측구와 포장면이 만나는 구간의 노면표시는 미관을 고려, 측구면에 1 cm정도 겹치게 시공하여야 한다.
- 마. 용착식 도료의 경우 도막두께는 노면으로부터 1.5cm 이상, 3cm이내 가 되도록 한다.

Table 10. Combination of T-series samples

	T-1	T-2	T-3	T-4
Dimer Acid (g)		500		
Tall Oil Fatty Acid (g)		100		
Ethylene-diamine (g)	49	41.4	33	24.7
Piperazine (g)		20		
Triethylenetetramine (g)	0	10	20	30

3.4. 측정 및 분석방법

3.4.1 점도 및 연화점 측정

합성된 시료의 점도는 수지 6 g, talc 17 g, wax 1 g, white pigment 1 g을 210℃에서 용융시켜 시료가 완전히 떨어지는 시점의 시간을 측정하였다. 시료의 정확한 점도를 비교하기 위하여 ford cup visco tester #4 (Gardco, USA)를 사용하여 측정하였고, 이를 Figure 5에 주어진 환산표에 따라 환산하였다.

시료의 연화점은 standard ring (In Dia. 5/8 inch, D : 1/4 inch 황동제) 4곳에 시료를 채우고 그 위에 standard ball (ϕ 9.53 mm, 3.5 ± 0.05 g)를 올려놓고 간접 가열하여 시료가 연화할 때 강구가 떨어지는 온도를 측정하였다. 시료의 정확한 연화점을 비교하기 위하여 연화점 시험기 (S1-1711~3)를 사용하여 측정하였다.

3.4.2 접착력 측정

합성된 시료의 접착력은 Figure 6과 같이 시편 폭이 10 mm인 C5 수지 위에 동박을 228.6 mm * 3 mm 크기로 패턴 형성한 후 210℃에서 에칭하여 준비하였고, UTM (universal testing machine; INSTRON 4485)을 이용하여 Figure 7과 같이 조성별로 180° peel test를 실시하였다. cross head speed는 50 mm/min으로 유지하였고, 시험은 시편의 동박이 55 mm로 박리될 때까지 수행하였다. 시편의 접착력은 각 10회 실시하여 이들의 평균값으로 나타내었다.

 VISCOSITY CONVERSION CHART								
Poise P	Centi- poise cP	Anest Iwata cup sec (NK-2)	Ford cup sec (#4)	Ford cup sec (#3)	Krebs KU	Zahn cup sec (#4)	Zahn cup sec (#2)	Saybolt SSU
0.1	10		5				16	60
	15		8				17	80
0.2	20	5	10	12			18	100
	25	8	12	15			19	130
0.3	30	11	15	19			20	150
0.4	40	14	17	25			22	210
0.5	50	16	19	29	30		24	250
0.6	60	19	21	33	33		27	320
0.7	70	21	23	36	35		30	370
0.8	80	25	26	41	37		34	430
0.9	90	29	29	45	38		37	480
1.0	100	31	31	50	40	10	41	530
1.2	120	38	36	58	43	11	49	580
1.4	140	44	41	66	46	13	53	690
1.6	160	49	45	67	48	14	56	790
1.8	180	56	51		50	16	74	900
2.0	200	63	56		52	17	82	1,000
2.2	220	69	61		54	18		1,100
2.4	240	76	67		56	20		1,200
2.6	260	83	72		58	21		1,280
2.8	280	88	76		59	22		1,380
3.0	300	96	83		60	24		1,475
3.2	320					25		1,530
3.4	340					26		1,630
3.6	360				62	28		1,730
3.8	380					29		1,850
4.0	400				64	30		1,950
4.2	420					32		2,050
4.4	440					33		2,160
4.6	460				66	34		2,270
4.8	480				67	36		2,380
5.0	500				68	37		2,480
5.5	550				69	40		2,560
6.0	600				71	44		2,900
7.0	700				74	51		3,370
8.0	800				77	58		3,880
9.0	900				81	64		4,300
10.0	1,000				85			4,600
12.0	1,200				92			5,620
14.0	1,400				95			6,480
16.0	1,600				100			7,500
18.0	1,800							8,500
20.0	2,000				103			9,400
25.0	2,500				114			11,600
30.0	3,000				121			14,500
35.0	3,500				129			15,500
40.0	4,000				133			18,500
45.0	4,500				136			21,000
50.0	5,000							23,500
60.0	6,000							28,000
70.0	7,000							32,500
80.0	8,000							37,000
90.0	9,000							41,000
100.0	10,000							48,500
150.0	15,000							69,500
200.0	20,000							93,000
300.0	30,000							140,000

© 2006 ANEST IWATA USA, Inc.

Figure 5. The conversion table of fordcup visco test #4.

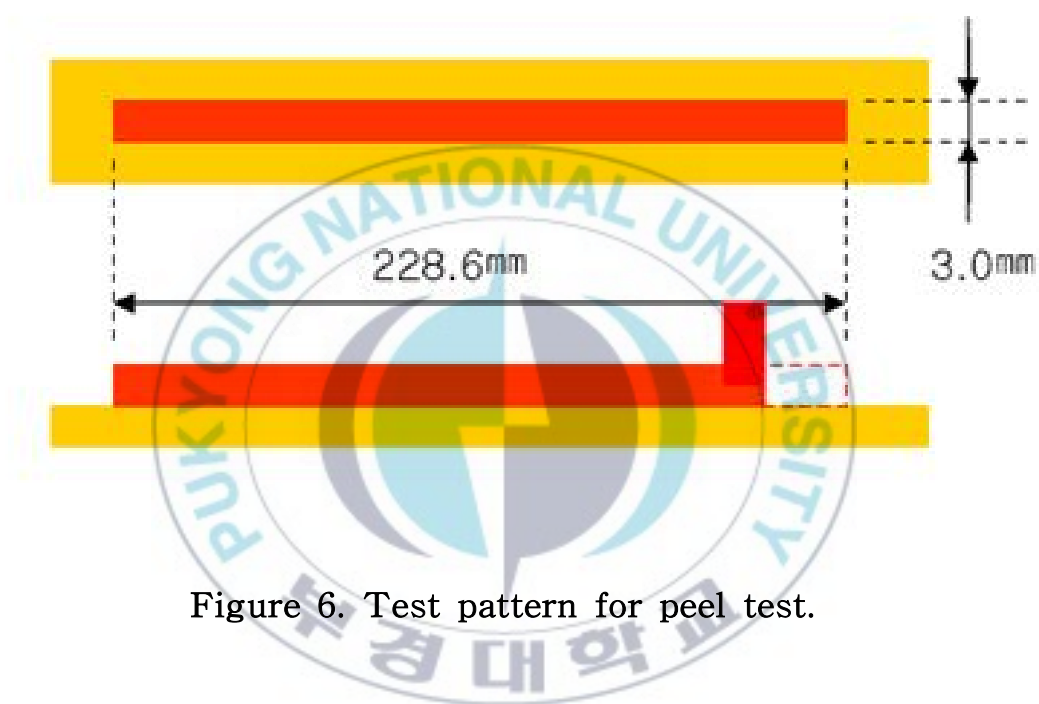


Figure 6. Test pattern for peel test.

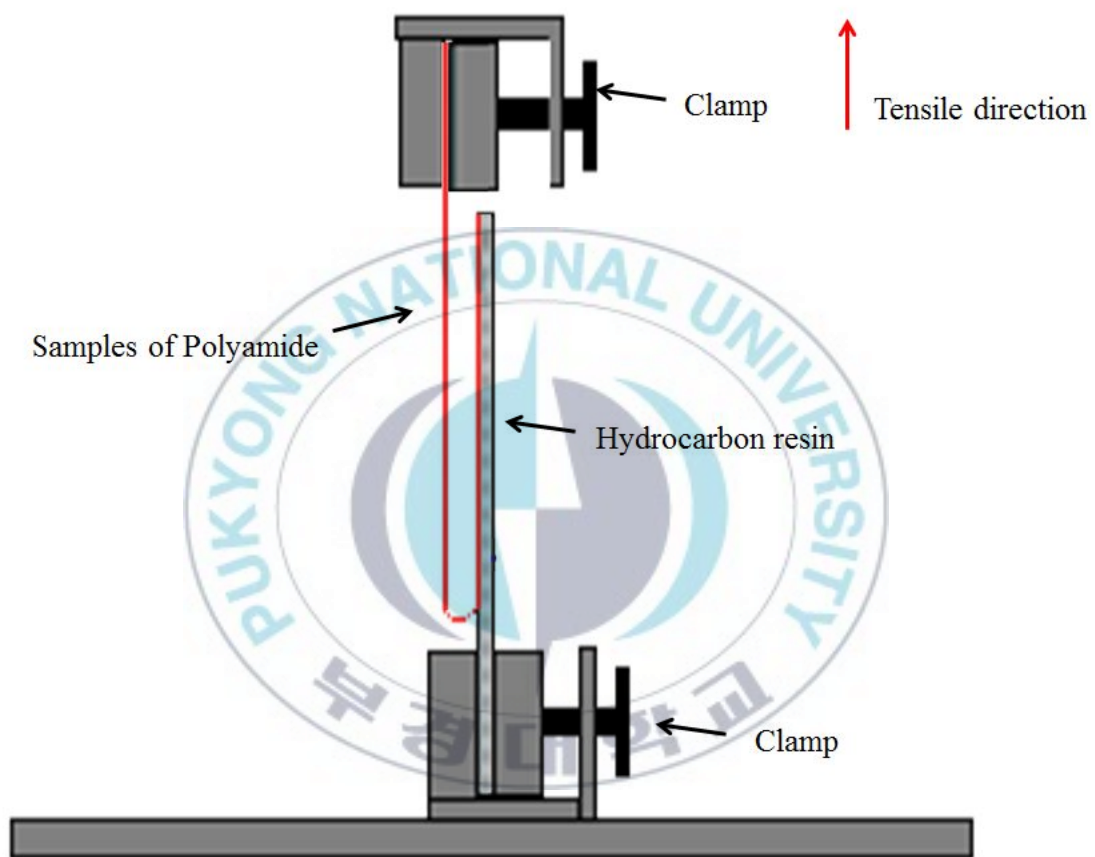


Figure 7. Measurement of peel strength by 180° peel.

3.4.3 충격강도 측정

합성된 시편의 충격강도 표준측정 방법은 아이조드(Izod) 충격저항 시험 : ASTM D256에 근거하였고 아이조드 충격강도 시험은 일정한 무게의 추를 이용한 방법으로 시편에 추를 가격하여 회전 시 돌아가는 높이로 얻어지는 흡수에너지를 시편 노치부의 단면적으로 나누어 충격강도를 얻는다. ASTM 시편규격은 Figure 8에 나타내었다.

아이조드 시험장비는 ASTM에서 진자의 길이는 325 ~ 406 mm 사이이고 타격높이는 610 mm이며, 충격속도는 약 3.46 m/sec의 속도로 유지하였다. 타격 시 에너지가 2.7 ~ 21.6 J이 되는 해머를 사용하였다.

충격강도 값은 아래에 주어진 식 (1)로부터 계산하였다.

$$(\text{kg}\cdot\text{cm} / \text{cm}) = \frac{E}{N_w} \text{-----}(1)$$

단, N_w 는 시편 진입부의 폭 (cm)이고, E 는 시편 파괴에 소요된 에너지 (Kg/cm)를 나타낸다.

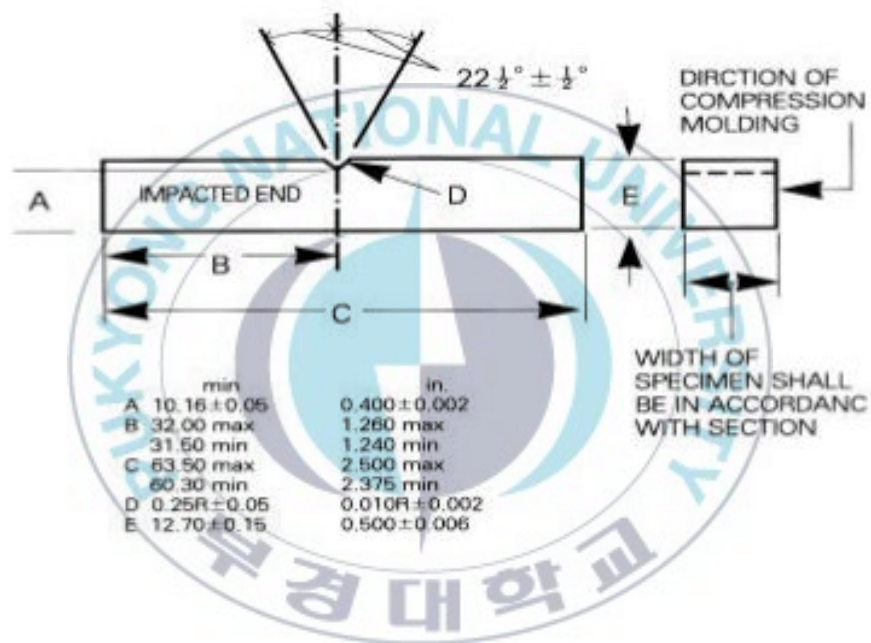


Figure 8. The preparation of sample for test of impact strength in ASTM test standard.

3.4.4 색상 분석

합성된 시료의 색상은 수지 6 g, talc 17 g, wax 1 g 및 white pigment 1 g을 210℃에서 용착시켜 건조시킨 후, 이들의 색상을 측정하였다. 시료의 정확한 색상을 비교하기 위하여 color difference meter (SP62, X-rite, USA)를 사용하여 측정하였고 백색도(L^* , lightness), 적색도($+a^*$, redness), 녹색도($-a^*$, greenish), 황색도($+b^*$, yellowness) 및 청색도($-b^*$, bluish)를 비교 조사하였다[24].

3.4.5. DSC 분석

시료의 유리전이 온도는 시차주사열분석기 (DSC; differential scanning calorimetry, Pyris 1, Perkin Elmer, USA)를 사용하여 질소 분위기하에서 5 °C/min의 속도로 -49 ~ 47 °C에서 측정하였다. DSC는 시료와 reference furnace에 공급된 보상 에너지로부터 얻은 온도, 열량 변화 자료로부터 생성된 피크의 위치, 모양, 개수 등으로부터 정량적인 정보를 얻을 수 있다.

3.4.6. 구조분석

합성한 시료들의 구조분석은 KBr을 사용하여 고압에서 펠렛을 제작하였고, FT-IR spectrometer (GX, Perkin Elmer, U.S.A.)를 사용하여 측정하였다.

제 4 장. 결과 및 고찰

4.1. 물리적 특성

3.2 절에서 언급한 방법과 같이 합성되는 시료의 구조는 주어진 Figure 9와 같고, 합성된 시료들의 물성을 비교하기 위하여 표준 시료로 BIOTONER 社의 C5 resin을 선택하였다. 시료의 합성을 확인하기 위하여 FT-IR 분석한 결과를 Figure 10에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, $1350 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ (C-N), 1465 cm^{-1} (CH₂), $1680 \sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), $3000 \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), $3500 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ (N-H)의 피크가 존재하므로 성공적으로 합성되었음을 확인하였다[25]. 또한 (b) 피크의 amine인 piperazine과 (c) 피크의 amine인 triethylenetetramine이 추가된 polyamide resin에서는 amide기가 ethylenediamine만 있는 (a) 피크에 비해 (b) 피크의 경우에는 2차 amine인 ethylenediamine과 piperazine의 혼합되어 amine기가 더 많이 존재하고, (c) 피크는 ethylene, piperazine, triethylenetetramine의 혼합으로 amine기가 많이 존재하므로 피크가 강하게 나타나는 것을 볼 수 있다.

4.1.1. 점도

도로 표지용으로 사용되어지는 수지에서 점도는 용착 시 흐름성과 밀접한 관련이 있어 매우 중요한 물성 중 하나이다. 따라서, 도로 표지용 수지의 기본 물성인 점도를 비교하기 위한 표준시료의 점도를 측정한 결과 100 cPs로 나타났다. P-series 시료는 piperazine이 증가함에 따라 점도가 감소함을 보였고, 이를 Figure 11에 나타내었다. Base polyamide와

P-series 시료는 용착 시험에서 수지와 수지 이외의 물질과 상용성이 떨어지므로 표준시료에 비해 점도가 상승한 것으로 사료된다. 또한, T-series 시료는 triethylenetetramine이 증가함에 따라 점도가 감소함을 보였으며, 이들의 경향을 Figure 12에 나타내었다. T-series 시료는 talc, wax와 solvent 등과의 상용성이 좋으며 표준시료와 비슷한 점도 및 흐름성을 나타내었다.

4.1.2. 연화점

Polyamide resin의 기본 물성인 연화점은 고분자 재료에서 아주 중요한 물성을 나타낸다. 뿐만 아니라 도로 표지용 수지에서의 연화점은 작업환경과 밀접한 관계를 가지므로 매우 중요한 요소라 할 수 있다. Ring & ball 시험으로 측정된 연화점에 대한 결과를 Figures 11과 12에 나타내었고, 표준시료의 연화점은 92℃로 측정되었다. P-series와 T-series 시료들 모두가 piperazine과 triethylenetetramine이 증가함에 따라 연화점은 감소함을 보였고, 이는 구조적으로 합성시 그물형 구조로서 네트워크를 형성하지만 네트워크 형성시 네트워크의 크기가 상이하여 공극이 발생하여 도막이 물러지는 것으로 사료된다.

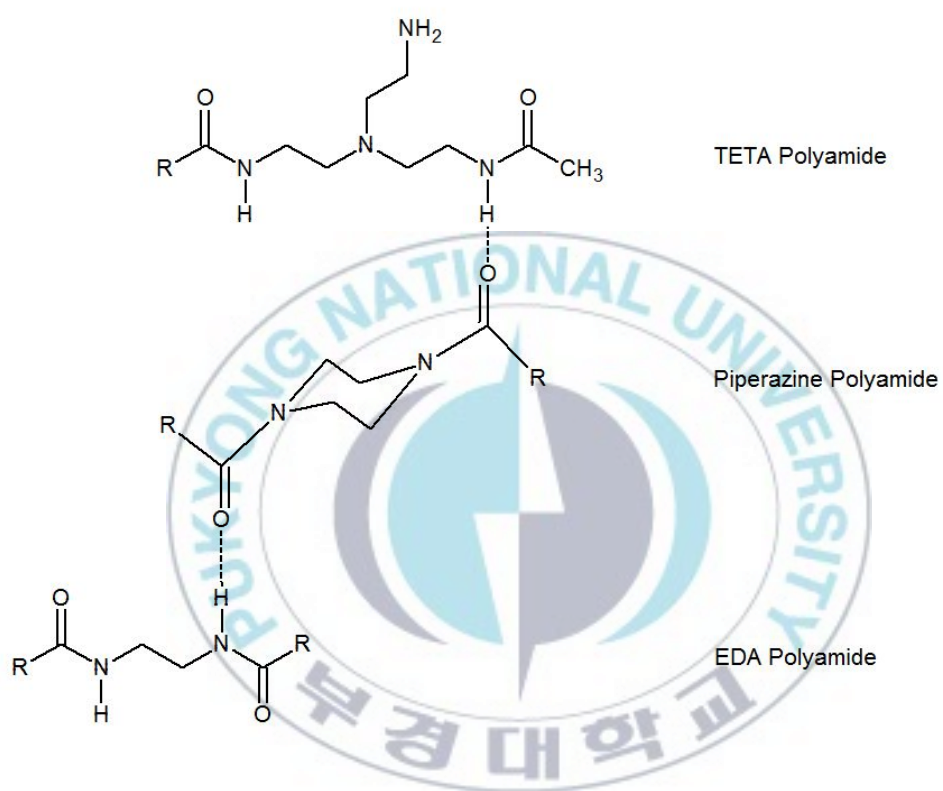


Figure 9. The chemical structure for the combination of EDA, PIPERAZINE, and TETA polyamide resin.

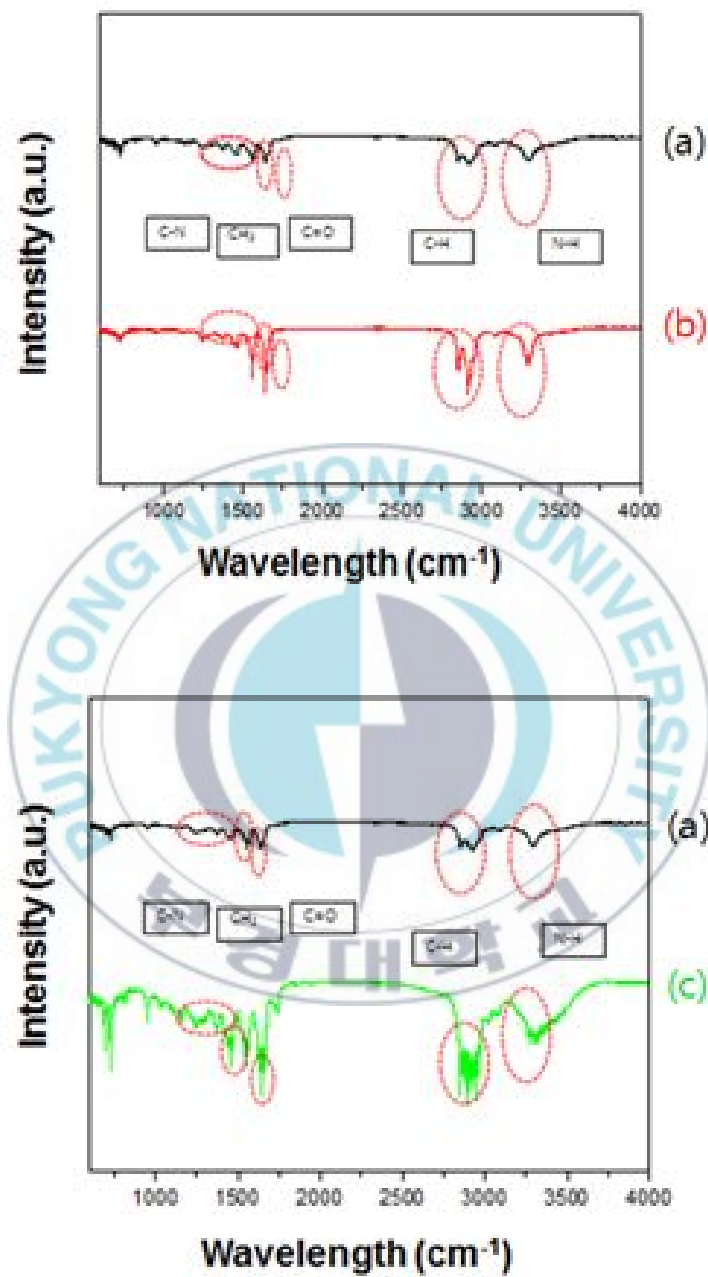


Figure 10. FT-IR spectrum of (a) polyamide, (b) P-series, and (c) T-series samples.

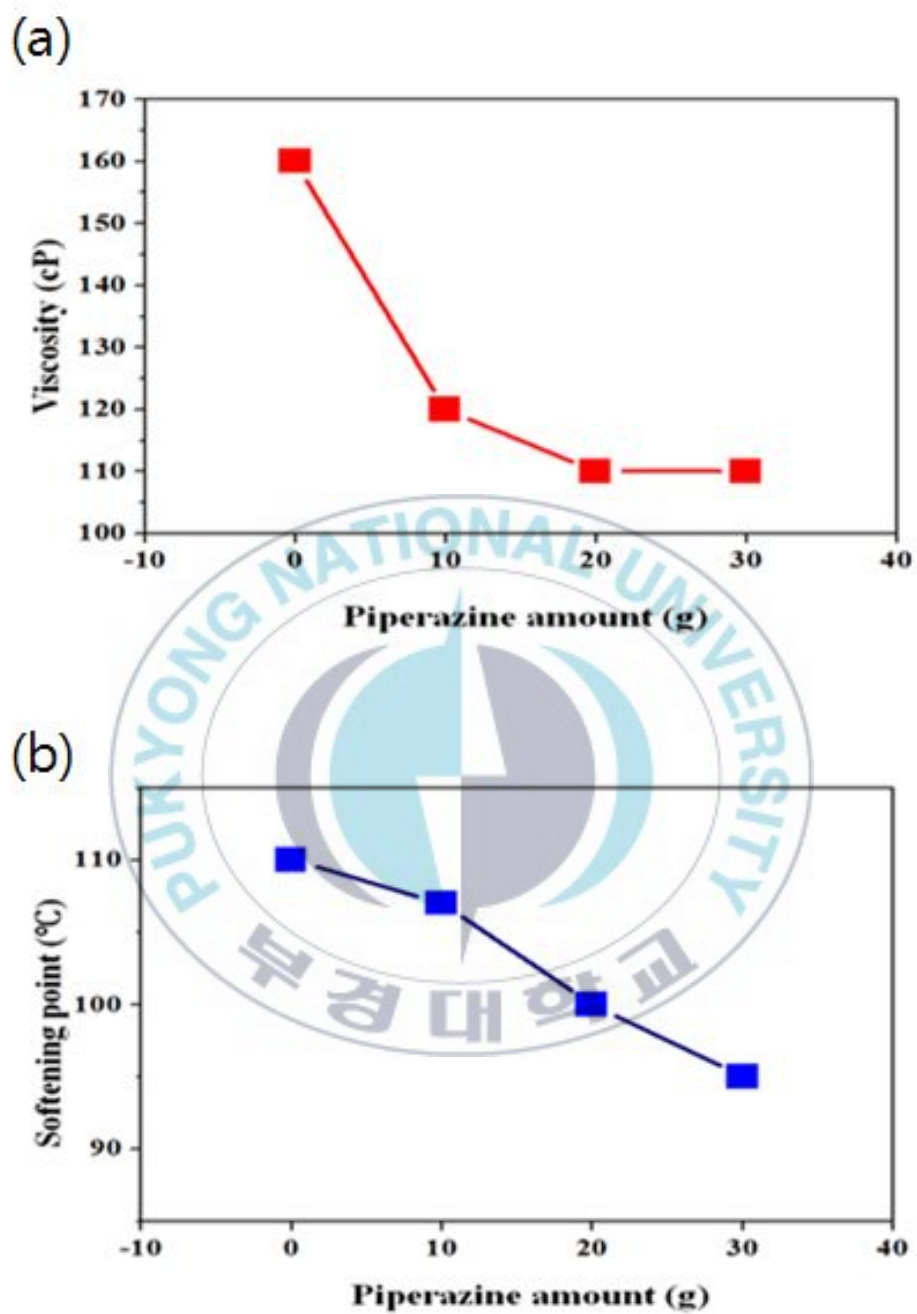


Figure 11. The change of (a) viscosity and (b) softening point in P-series samples.

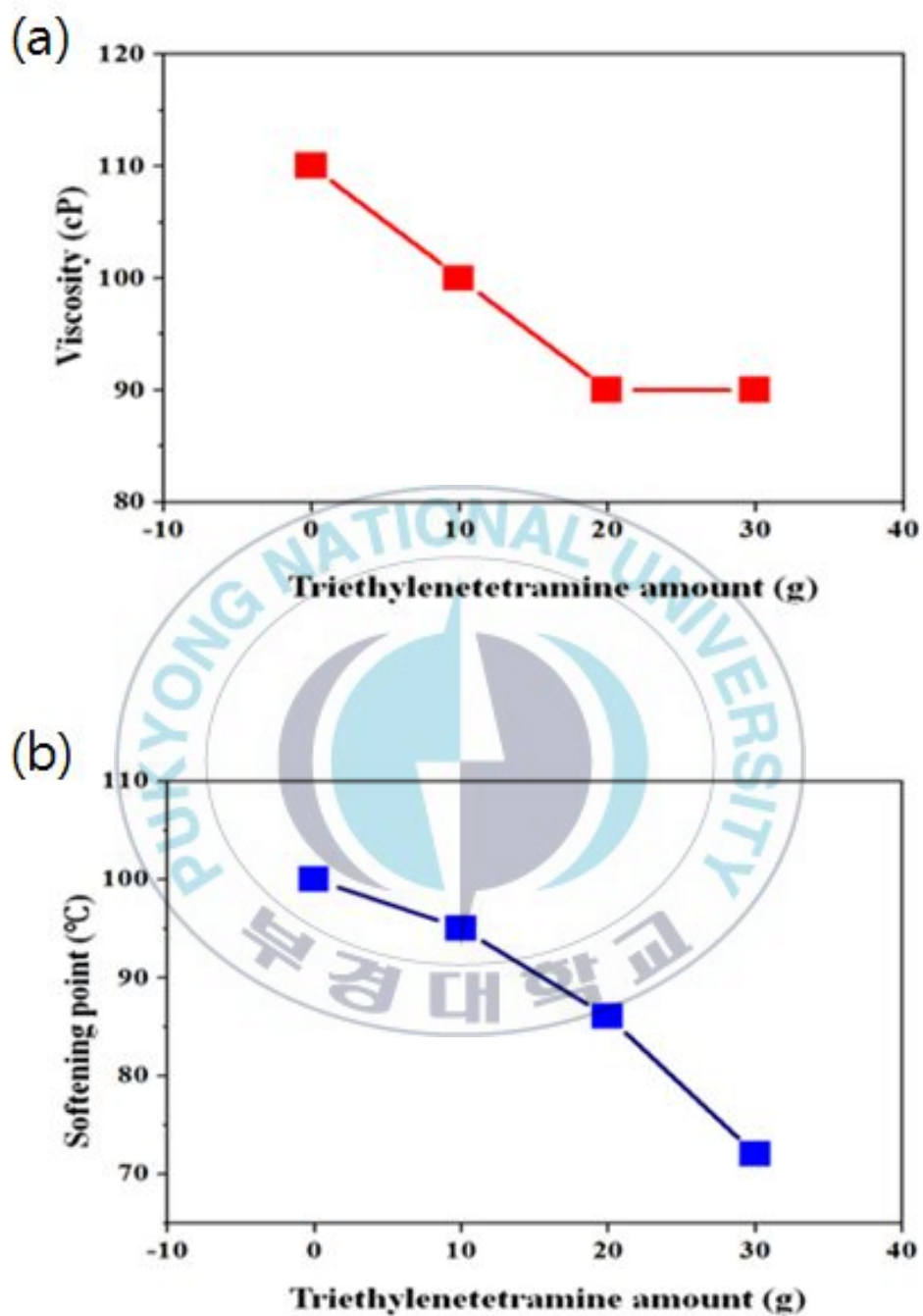


Figure 12. The change of (a) viscosity and (b) softening point in T-series samples.

4.2. 기계적 특성

4.2.1. 접착력

도로 용착용 수지로 사용되기 위해서는 우수한 표면경도와 표면층, glass bead와의 접착성도 우수해야 한다. Polyamide resin의 접착특성은 3.4.2절에 주어진 접착성 테스트를 기준으로 측정하였고 그 결과를 Figures 13과 14에 각각 나타내었다. 표준시료의 경우 0.08 Kg/cm의 결과가 나왔으며, 이는 매우 낮은 접착정도이다. Polyamide resin의 경우 piperazine이 들어갈 경우 접착력이 증가함을 보였으며, piperazien이 과량 들어갈 경우 접착력은 증가하나 도막이 소프트해지며, tacky가 심하게 발생함을 알 수 있었다. 이는 piperazine는 aromatic amine기로 aromatic amine이 포함된 구조는 접착력이 linear한 형태에 비해 우수하기 때문으로 사료된다. 또한 piperazine과 triethylenetetramine이 함께 들어갈 경우 접착력이 증가하며, tacky가 감소하는 것을 확인하였다.

4.2.2. 충격강도

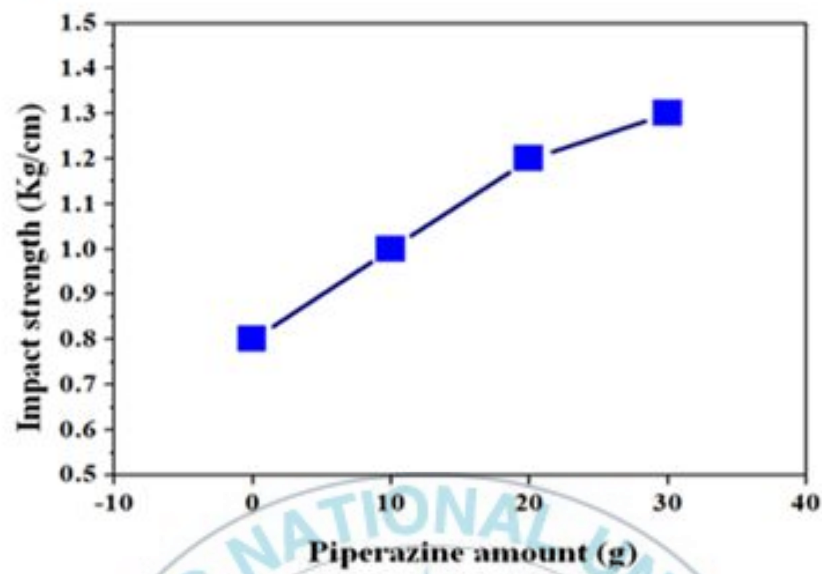
Piperazine과 triethylenetetramine의 첨가에 따른 polyamide resin의 충격강도를 분석하기 위하여 표준측정 방법으로 아이조드 충격저항 시험법 ASTM D256에 근거하여 측정하였고, 그 결과를 Figures 13과 14에 각각 나타내었다. 표준시료의 경우 그 충격강도는 0.4 kg/cm로 이는 작은 충격에도 쉽게 깨어지는 정도를 나타낸다. 충격 강도의 경우 시료의 도막강도와 크게 연관되어 지며, 기존 사용되어지는 용착용 수지는 도막이 딱딱하여 쉽게 깨짐을 보였다. Polyamide resin의 경우 기존 C5 resin에 비해 도

막이 소프트함을 보였으며, piperazine이 증가할 경우 그 경향이 심해짐을 확인하였다. Triethylenetetramine이 첨가되어진 경우 도막이 심하게 소프트하지는 않지만 쉽게 깨어지지 않음을 확인하였다. Piperazine이나 triethylenetetramine이 추가되어질 경우 사슬간의 crosslinking이나 얽힘 현상이 발생하므로 기본 polyamide resin에 비해 쉽게 깨어지지 않는다고 사료된다.

4.3. 열적 특성

Polyamide resin의 열적 특성을 살펴보면, piperazine이 증가함에 따라 유리전이 온도가 낮아지며, triethylenetetramine도 증가함에 따라 유리전이 온도가 낮아짐을 확인할 수 있다[26]. 이에 대한 결과를 Figures 15와 16에 각각 나타내었다. 고분자에서의 유리전이 온도는 고분자가 유리상태에서 고무상태로 변하는 온도이므로 고분자 사슬이 움직이기 시작하는 온도라 할 수 있다. 즉, piperazine이나 triethylenetetramine이 증가한 polyamide resin의 경우 사슬 간 cross linking이 되어 있고 사슬 얽힘 현상이 발생하기 때문에 외부에서 열이 가해질 때의 사슬이 움직이기 시작하는 온도가 낮다고 할 수 있다.

(a)



(b)

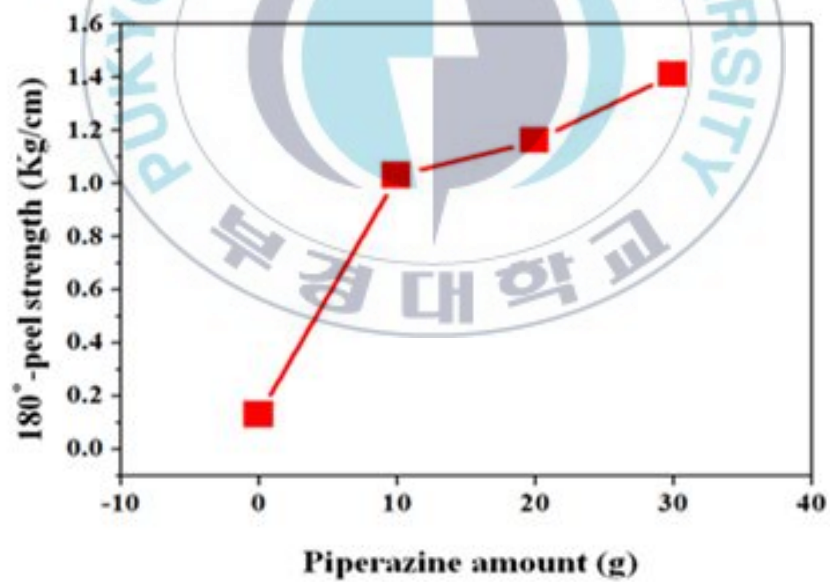


Figure 13. The change of (a) impact strength and (b) adhesive strength in P-series samples.

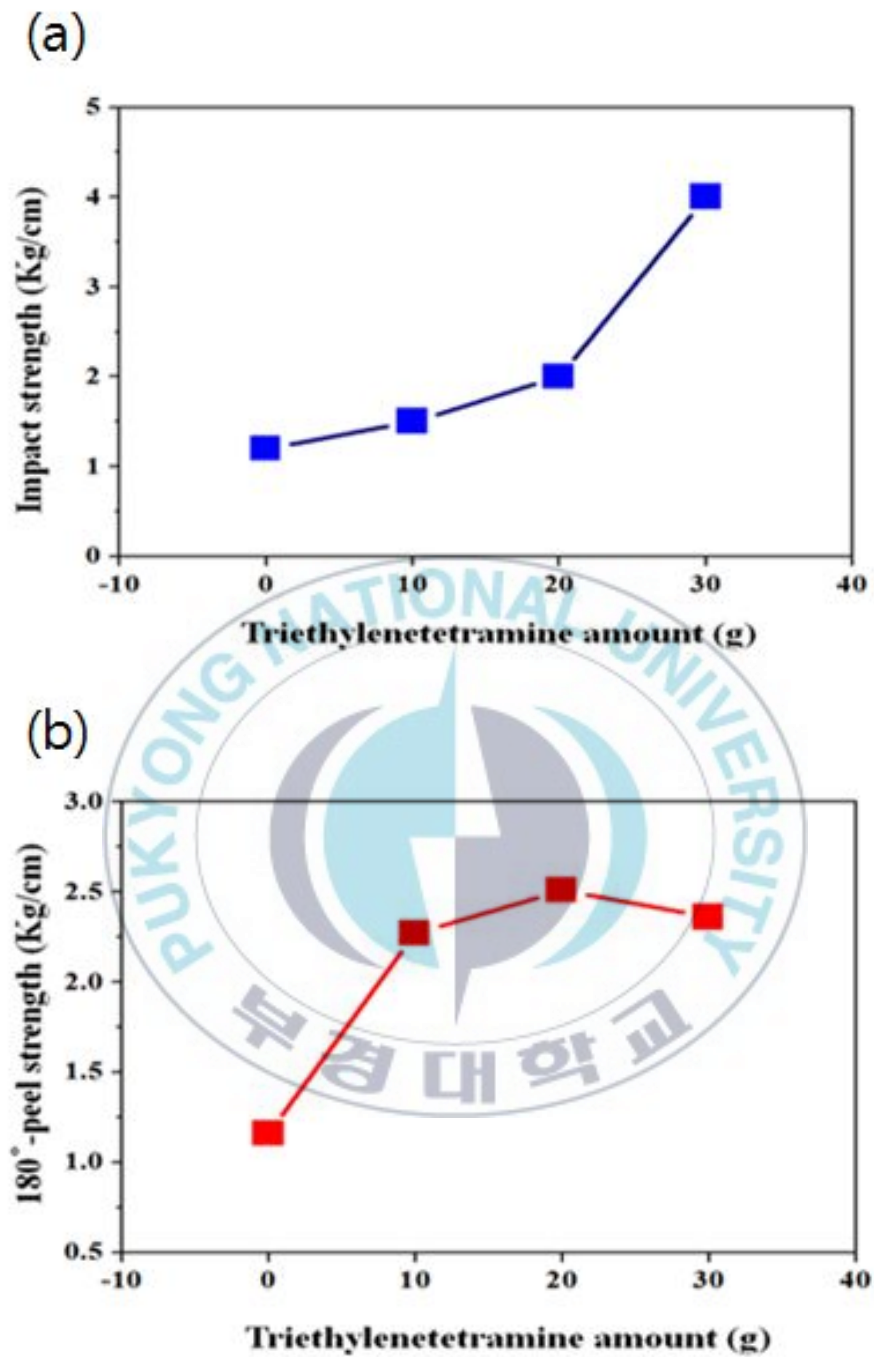


Figure 13. The change of (a) impact strength and (b) adhesive strength in T-series samples.

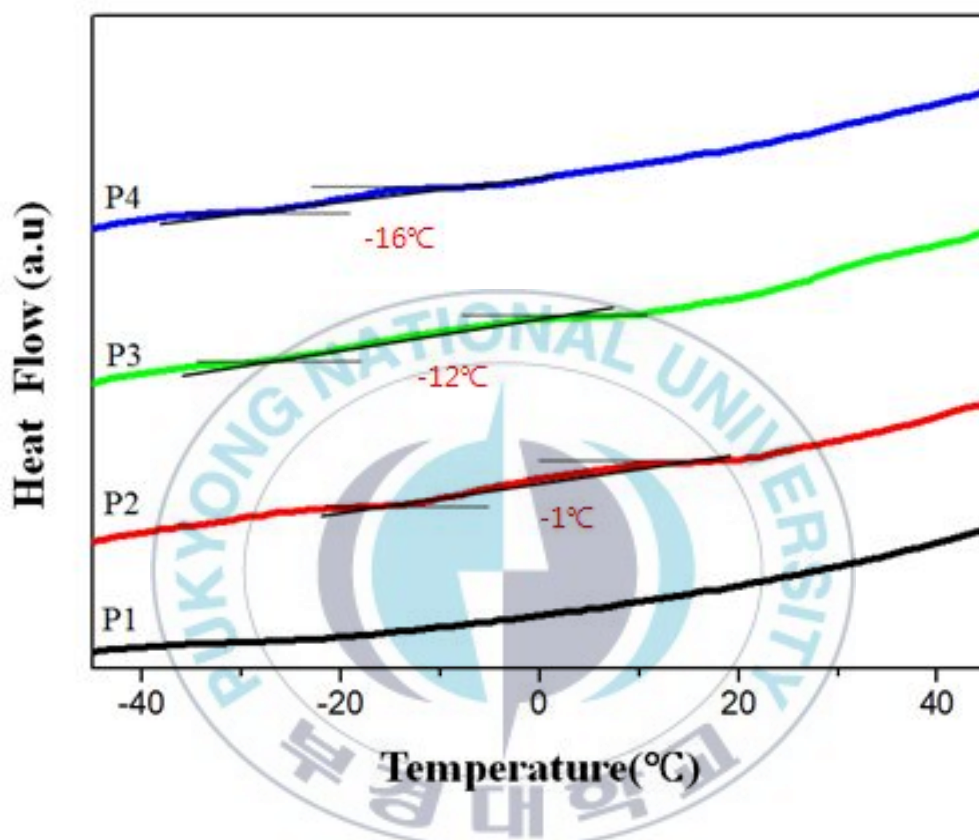


Figure 15. DSC curves of P-series samples.

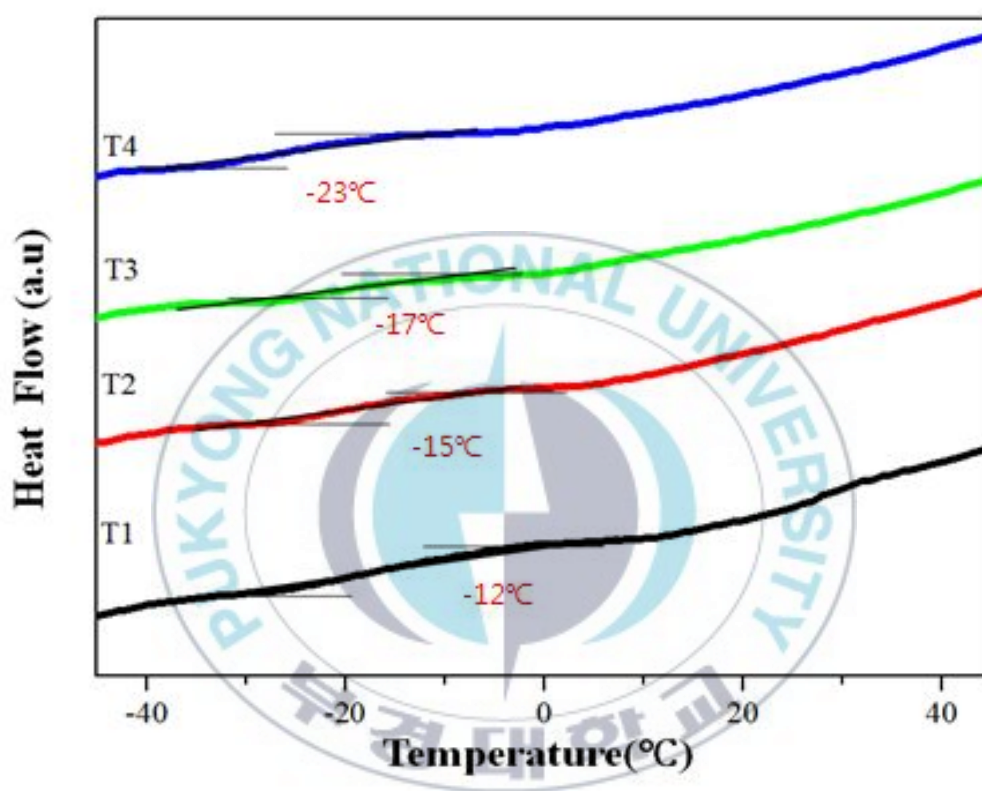


Figure 16. DSC curves of T-series samples.

4.4. 열 변색 특성

Piperazine과 triethylenetetramine의 첨가에 따른 용착시료의 색상을 분석하기 위하여 3.3 절의 방법으로 용착하여 색차계를 이용하여 비교 분석하였고, 이들의 내후성을 확인하기 위해 6개월간의 외부 노출을 실시하였으며, 이들 시료의 색상을 분석한 자료를 Tables 13-16에 나타내었다. 색상의 차이는 적색도(+a*, redness), 녹색도(-a*, greenish), 황색도(+b*, yellowish), 청색도(-b*, bluish) 및 백색도 (L. lightness)로 비교하였다. 6개월간의 노출로 인한 차이를 ΔE 값으로 나타내었으며, polyamide resin을 이용한 용착 시료가 기존 표준시료 C5 resin을 이용한 용착 시료에 비해 뛰어남을 볼 수 있었다. 또한 내후성 확인을 위한 색상 및 흐름성에 대한 자료를 Figure 17에 나타내었다. Polyamide resin의 경우 piperazine을 첨가함에 따라 ΔE 값이 더 감소하는 것을 알 수 있다. 그리고, triethylenetetramine이 들어감에 따라 ΔE 값도 감소하며, 또한 흐름성도 좋아짐을 알 수 있다.

P-series 시료는 ethylenediamine (60.1 g mol^{-1}), piperazine (86.14 g mol^{-1})의 2종류의 분자량이 다른 아민을 첨가하였고, T-series 시료는 ethylenediamine (60.1 g mol^{-1}), piperazine (86.14 g mol^{-1}), triethylenetetramine ($146.23 \text{ g mol}^{-1}$)의 3종류의 분자량이 다른 아민을 첨가하였기 때문에 축합 반응시 아민간의 상용성과 분자량의 증가에 따라 가교도가 증가하므로 내열성이 향상되어 ΔE 값이 감소한 것으로 사료된다.

Table 11. $L^*a^*b^*$ data and color difference of C5 hydrocarbon resin after weather test

	Before	After
L^*	90.08	77.80
a^*	-1.15	0.19
b^*	9.49	16.40
ΔE^*_{ab}	—	14.16

* color tendency : ($+a^*$, redness), ($-a^*$, greenness), ($+b^*$, yellowness), ($-b^*$, blueness), (L^* , color lightness), (ΔE^*_{ab} , color difference)

Table 12. $L^*a^*b^*$ data and color difference of P-1 sample after weather test

	Before	After
L^*	89.88	82.49
a^*	-0.91	-1.20
b^*	10.56	15.58
ΔE^*_{ab}	—	8.95

* color tendency : ($+a^*$, redness), ($-a^*$, greenness), ($+b^*$, yellowness), ($-b^*$, blueness), (L^* , color lightness), (ΔE^*_{ab} , color difference)

Table 13. $L^*a^*b^*$ data and color difference of P-3 sample after weather test

	Before	After
L^*	88.89	83.70
a^*	-0.96	-0.61
b^*	10.54	12.33
ΔE^*_{ab}	—	5.50

* color tendency : ($+a^*$, redness), ($-a^*$, greenness), ($+b^*$, yellowness), ($-b^*$, blueness), (L^* , color lightness), (ΔE^*_{ab} , color difference)

Table 14. $L^*a^*b^*$ data and color difference of T-3 sample after weather test

	Before	After
L^*	88.71	85.07
a^*	-1.07	-0.54
b^*	11.55	13.98
ΔE^*_{ab}	—	4.41

* color tendency : ($+a^*$, redness), ($-a^*$, greenness), ($+b^*$, yellowness), ($-b^*$, blueness), (L^* , color lightness), (ΔE^*_{ab} , color difference)

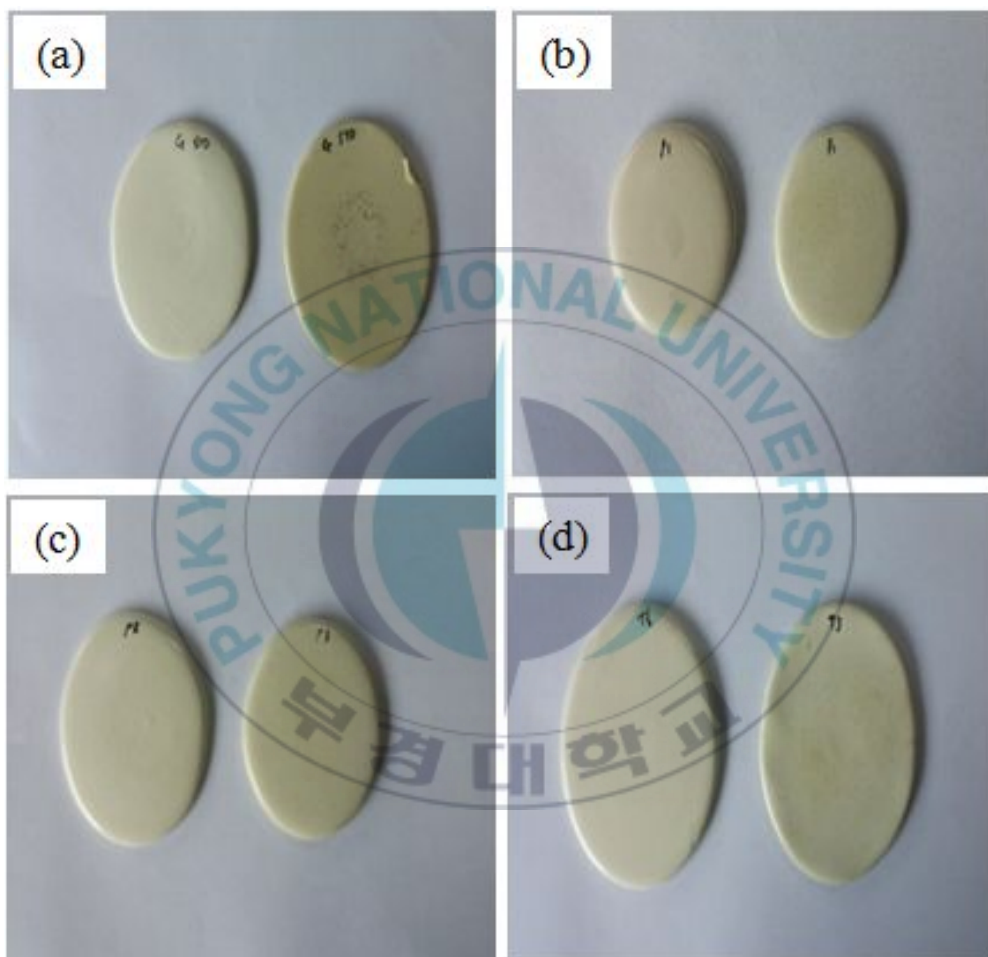


Figure 17. Weather resistance test of (a) standard, (b) P-1, (c) P-3, and (d) T-3 samples.

제 5 장. 결 론

본 연구에서는 C5 석유수지를 대체할 우수한 물성을 가지는 polyamide resin을 다양한 조건하에서 성공적으로 합성하였고, 이들의 점도, 연화점, 접착강도, 충격강도, 내후성 등의 특성을 체계적으로 분석한 결과, 다음과 같은 결론들을 도출할 수 있었다.

- 1) Polyamide resin 합성 시 piperazine의 함량이 증가할수록 접착강도가 증가하는 경향성을 확인하였고, 도막 표면의 끈적임이 심해지는 경향성을 나타내었다.
- 2) Polyamide resin 합성과정에서 triethylenetetramine의 함량이 증가할수록 도막강성이 약해지는 경향을 확인하였고, 접착강도가 증가함을 확인하였다.
- 3) Piperazine과 Triethylenetetramine의 함량비를 통해서 시료의 유리전이온도의 조절이 가능하였다.
- 4) Polyamide resin 합성 시 Piperazine 3 mol%, Triethylenetetramine 2.14 mol%일 때 가장 좋은 물성을 나타내었고, 첨가량이 증가할 경우 오히려 물성이 떨어지는 경향성을 나타내었다.
- 5) 최종적으로 합성된 시료의 점도, 연화점, 접착강도, 충격강도, 내후성 등의 분석을 통하여 고기능성 도로 용착용 수지로서의 적용가능성을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. The Traffic Laws the First chapter General rules Section 2.
2. KS M 6080, Paint for Road Signs (2008).
3. International Journal of Highway Engineering / V.13 No.49, 75-82 (2011).
4. Ministry of Construction and Transportation, Road Safety Facility Installation and Care Instructions (2012).
5. Yeo Un Ung, Technical Data Traffic, Road Pavement Marking Nighttime Visibility Analysis / No.18, 2007.
6. Ministry of Construction and Transportation, Road Safety Facility Development Report for Nighttime Visibility Enhancement, 2006.
7. Yong Cao, Jyh Hong Wang, A Driving Simulation Based Study on the Effects of Road Marking luminance Contrast on Driving Safety, 2004.
8. Pan Liu, High performance traffic markings in wet weather, 2007
9. Gibbons, R.B., McElheny, M., and Edwards, C.J. Impact of Pavement Marking Width on Visibility Distance. In *Proceedings of the 85th Annual Meeting of the Transportation Research Board*, Washington D.C., January 2006.
10. Neville A. Parker and Massawe S. J. Meja, Evaluation of Performance of Permanent Markings, *Transportation Research Record* 1824, 2003.
11. Graham, J. R., and L. E. King. Retroreflectivity Requirements for Pavement Markings. *Transportation Research Record*, 1316, 18,

- Washington, D.C., 1991.
12. Scheuer, M., T. L. Maleck, and D. R. Lighthizer. Retroreflectivity over Time. *Transportation Research Record*, 1585, 53, Washington, D.C., 1997.
 13. Loetterle, F. E., R. A. Beck, and J. Carlson. Public Perception of Pavement Marking Brightness. *Transportation Research Board 78th Annual Meeting*, Washington, D.C., January 10, 1999.
 14. E. E. J. Ewins, D. J. St Clair, J. R. Erickson, and W. H. Korez, In *The Handbook Pressure-Sensitive Adhesive Technology*, 2th ed.; Satas D. E.d., Van Nostrand Reinhold: New York (1989).
 15. Bonggeun Chun, Ickkyeung Sung, and Jungjoon Lee, *Journal of Adhesive and Interface* 14(4), 192, (2013).
 16. D. Liaw, P. Hsu, B. Liaw, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 39, 63 (2001).
 17. K. Babooram, B. Francis, R. Bissessur, R. Narain, *Compos. Sci Technol.* 69, 617 (2008).
 18. Elodie Hablot, Bertrand Donnio, Michel Bouquey, and Luc Averous, Dimer acid-based thermoplastic bio-polyamides. *Polymer* 51, 5895, 2010
 19. S. Hsiao, W. Chen, *Polym. Sci. Pol. Chem.*, 28, 1149 (1990).
 20. D. Liaw, W. Chen, *Polym. Degrad. Stabil.*, 91, 1731 (2006).
 21. M. Barikani, S.M. Ataei, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 37, 2245 (1999).
 22. Y. Wang, S. Goh, T. Chung, P. Na, *J. Membrane Sci.*, 326, 222 (2009).
 23. Xuming Chen, Hua Zhong, Lanqin Jia, Jiacheng Ning, Ruiguo Tang, Jinliang Qiao, Zhongyue Zhang, Polyamides derived from

- piperazine and used for hot-melt adhesives. *International Journal of Adhesives & Adhesives*, 22, 75 (2002).
24. R.S. Berms, "Principles of Color Technology" Sigma Press (2003).
25. Pravin G. Kadam, S.T. Mhaske, *International Journal of Adhesives & Adhesives*, 31, 735 (2011).
26. G. Entura, E. Gottardi, I. Peroni, A. Peruzzi, G. Ponti, *Nucl. Phys. B*, 78, 571 (1999).



감사의 글

이렇게 논문이 나올 수 있도록 많은 도움을 주신 모든 분들에게 먼저 감사의 인사를 전합니다.

지도교수이신 박성수 교수님, 2년간 부족한 저를 잘 이끌어 주셔서 석사과정을 무사히 마칠 수 있었습니다. 감사합니다. 이 마음 영원히 간직하며, 교수님의 제자로서 부족함이 없도록 최선을 다하겠습니다.

그리고 공업화학과 교수님들, 이근대 교수님, 곽삼탁 교수님, 문명준 교수님, 진영읍 교수님, 손민영 교수님께도 글로나마 감사의 인사를 드립니다.

학부를 졸업하고 뒤늦게 대학원에 와서 어리둥절하고 잘 모르는 제게 많은 조언을 해준 우리 마이크로과 실험실 선배님들께도 감사하다는 말을 드리고 싶습니다. 퍼스트칼라의 송혁선배님, 재환선배님, CFC의 대희선배님, 헌동선배님, 진이선배님, 승엽선배님, 진모선배님 항상 잘 챙겨 주시고 많이 도와 주셔서 감사합니다.

그리고 옆에서 많은 조언을 해준 바룡이와 같이 졸업하는 관주도 늘 고맙고, 앞으로도 다같이 WIN-WIN 할 수 있도록 노력하자.

마지막으로 대학원을 보내주신 실버스타케미칼 정철경 사장님과 항상 저를 응원해 주시는 가족에게 고맙고 사랑한다는 말씀을 드리고 싶습니다.

응원해 주신 모든 분들 감사드립니다.