



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0108204
(43) 공개일자 2018년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 33/44 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01) G01N 30/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 33/44 (2013.01)
C08F 220/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0037661
(22) 출원일자 2017년03월24일
심사청구일자 2017년03월24일

(71) 출원인
주식회사 케이씨씨
서울특별시 서초구 사평대로 344 (서초동)
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
정다은
울산광역시 북구 염포로 715, 고려화학사택 B동 509호
박중윤
울산광역시 남구 문수로335번길 27
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

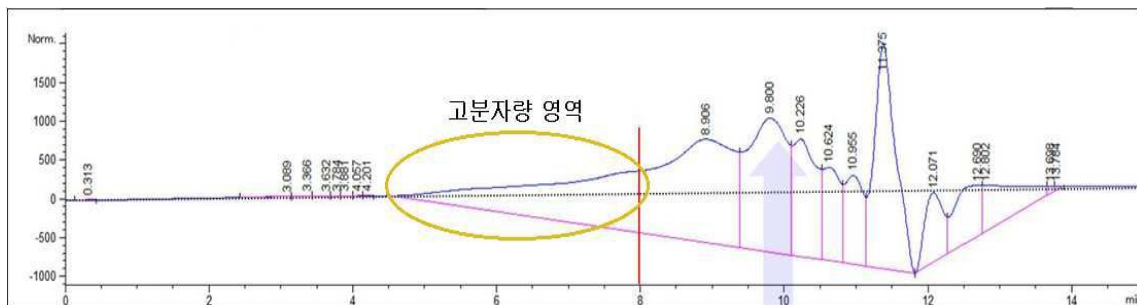
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 수지의 정량분석 방법 및 이로 분석된 방오 수지

(57) 요약

본 발명은 수지의 구조를 분석할 수 있는 수지의 정량분석 방법 및 상기 정량분석 방법으로 분석된 방오 수지에 관한 것이다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

C09D 5/1668 (2013.01)

G01N 30/02 (2013.01)

(72) 발명자

김찬훈

경기도 용인시 기흥구 구성로 105-15, 하마비마을
동일하이빌1차아파트 105동 1403호

송윤석

경상남도 사천시 상강청길 14, 대경파미르 102동
203호

조재형

경기도 용인시 수지구 수풍로 38, 수지2차 삼성래
미안 204동 104호

정진석

울산광역시 남구 대학로 164, 웰츠타워 103동 120
6호

허승현

울산광역시 남구 대학로 164, 웰츠타워 103동 405
호

라자고바란 바라수브라마니안

대전광역시 유성구 가정로 141, 306호

김병수

울산광역시 울주군 온양읍 솔밭3길 19-10, 여울목
아파트 105동 1204호

명세서

청구범위

청구항 1

원료 물질을 젤 투과 크로마토그래피(GPC)를 통해 분석하여 상기 원료 물질을 대표할 수 있는 피크를 선정하고,
상기 선정된 피크의 면적을 측정하고,
상기 원료 물질을 중합반응시켜 얻어진 수지를 젤 투과 크로마토그래피를 통해 분석하고,
상기 수지의 젤 투과 크로마토그래피의 분석 결과에서 상기 선정된 피크에 대응되는 피크의 면적을 측정하고,
상기 원료 물질에서의 선정된 피크의 면적 측정 결과와 상기 수지에서의 대응되는 피크의 면적 측정 결과를 대비하는 것을 포함하는 수지의 정량분석 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 원료 물질은 상기 젤 투과 크로마토그래피를 통해 분석하기 전에 진공 분위기 하에 건조되어 원료 물질에 함유된 용매가 제거된 것인 수지의 정량분석 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 수지는 상기 젤 투과 크로마토그래피를 통해 분석하기 전에 진공 분위기 하에 건조되어 수지에 함유된 용매가 제거된 것인 수지의 정량분석 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
상기 원료 물질이 다수일 경우, 다수의 원료 물질을 대표할 수 있는 피크를 각각 선정하고,
상기 선정된 각각의 피크의 면적을 측정하고,
상기 다수의 원료 물질을 중합반응시켜 얻어진 수지를 젤 투과 크로마토그래피를 통해 분석하고,
상기 수지의 젤 투과 크로마토그래피의 분석 결과에서 상기 선정된 각각의 피크에 대응되는 피크의 면적을 각각 측정하고,
상기 원료 물질에서의 선정된 각각의 피크의 면적 측정 결과와 상기 수지에서의 대응되는 각각의 피크의 면적 측정 결과를 일대일로 매칭하여 면적 측정 결과를 대비하는 것인 수지의 정량분석 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,
상기 선정된 각각의 피크의 면적을 측정하는 것은,
상기 다수의 원료 물질을 개별적으로 분리하여 젤 투과 크로마토그래피를 통해 분석한 후 개별적으로 얻어진 분석 결과에서 선정된 각각의 피크의 면적을 측정하거나,
상기 다수의 원료 물질을 혼합하여 젤 투과 크로마토그래피를 통해 분석한 후 통합적으로 얻어진 분석 결과에서 선정된 각각의 피크의 면적을 측정하는 것인 수지의 정량분석 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 원료 물질에서의 선정된 피크의 면적 측정 결과와 상기 수지에서의 대응되는 피크의 면적 측정 결과의 대비를 통해 상기 원료 물질이 상기 중합반응에 참여하여 전환되는 전환율을 산출하는 것인 수지의 정량분석 방법.

청구항 7

폴리아크릴산과 카르복실릭 에스테르를 포함하는 원료 물질의 중합반응에 의해 얻어지며,

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항의 정량분석 방법으로 분석 시 상기 폴리아크릴산 100 중량부를 기준으로, 20 내지 50 중량부의 폴리아크릴산이 상기 중합반응에 참여하는 것으로 확인되는 것인 방오 수지.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 정량분석 방법으로 분석 시 상기 폴리아크릴산 100 중량부를 기준으로, 20 내지 50 중량부의 폴리아크릴산이 서로 중합되어 수평균분자량이 50,000 이상인 고분자 화합물을 형성하는 것으로 확인되는 것인 방오 수지.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 정량분석 방법으로 분석 시 상기 카르복실릭 에스테르 100 중량부를 기준으로, 20 내지 50 중량부의 카르복실릭 에스테르가 상기 중합반응에 참여하는 것으로 확인되는 것인 방오 수지.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

가수분해 시 카르복실릭 에스테르 모노머, 또는 카르복실릭 에스테르 다이머가 용출되는 것인 방오 수지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수지의 정량분석 방법 및 상기 방법을 이용하여 정량분석된 방오 수지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 선박의 방오 성능을 높이기 위해 사용되는 SPC 도료(Self Polishing Copolymer Paint)는 metal 성분을 기준으로 크게 Zinc형과 Copper 형으로 구분할 수 있다. 이러한 SPC 도료로 선박에 도막을 형성할 경우, 해수 내에서 가수분해에 의해 도막이 마모되면서 방오제가 용출되어 선박에 방오 성능을 부여한다.

[0003] 상기 SPC 도료에 포함되는 방오 수지는 통상 친수성 아크릴레이트와 메탈에스테르의 결합으로 이루어져 있어, 이를 포함하는 SPC 도료로 형성된 도막이 자기마모성을 발휘할 수 있도록 하고 있다. 그런데 이러한 SPC 도료를 선박에 도장하여 도막을 형성하더라도 여전히 방오 성능을 높이는데 한계가 있고, 도막에 크랙이 발생하거나 도막의 색상이 변하는 등의 문제가 지속적으로 발생하고 있다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위해서는 SPC 도료에 포함되는 방오 수지의 정성/정량적인 분자구조의 분석, 또는 SPC 도료로 형성된 도막의 조성변화가 어떻게 일어나고 있는지에 대한 확인이 선결될 필요가 있다.

[0005] 그러나 고분자 화합물인 방오 수지는 분자량 분석이 용이하지 않아 분자구조의 분석이 쉽지 않고, 방오 수지 합성 시 여러 가지의 이성질체가 형성될 가능성이 있기 때문에 방오 수지의 분자구조를 정확히 분석하는 데는 한계가 있다. 또한 SPC 도료로 형성된 도막의 조성변화를 확인하고자 하는 시도는 거의 이루어지지 않고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허 제2003-0070332호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 수지의 분자구조를 예측할 수 있는 정량분석 방법을 제공한다.

[0008] 또한 본 발명은 상기 정량분석 방법으로 분석된 방오 수지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은, 원료 물질을 젤 투과 크로마토그래피(GPC)를 통해 분석하여 상기 원료 물질을 대표할 수 있는 피크를 선정하고, 상기 선정된 피크의 면적을 측정하고, 상기 원료 물질을 중합반응시켜 얻어진 수지를 젤 투과 크로마토그래피를 통해 분석하고, 상기 수지의 젤 투과 크로마토그래피의 분석 결과에서 상기 선정된 피크에 대응되는 피크의 면적을 측정하고, 상기 원료 물질에서의 선정된 피크의 면적 측정 결과와 상기 수지에서의 대응되는 피크의 면적 측정 결과를 대비하는 것을 포함하는 수지의 정량분석 방법을 제공한다.

[0010] 상기 원료 물질은 상기 젤 투과 크로마토그래피를 통해 분석하기 전에 진공 분위기 하에 건조되어 원료 물질에 함유된 용매가 제거된 것일 수 있다.

[0011] 상기 수지는 상기 젤 투과 크로마토그래피를 통해 분석하기 전에 진공 분위기 하에 건조되어 수지에 함유된 용매가 제거된 것일 수 있다.

[0012] 상기 원료 물질이 다수일 경우, 다수의 원료 물질을 대표할 수 있는 피크를 각각 선정하고, 상기 선정된 각각의 피크의 면적을 측정하고, 상기 다수의 원료 물질을 중합반응시켜 얻어진 수지를 젤 투과 크로마토그래피를 통해 분석하고, 상기 수지의 젤 투과 크로마토그래피의 분석 결과에서 상기 선정된 각각의 피크에 대응되는 피크의 면적을 각각 측정하고, 상기 원료 물질에서의 선정된 각각의 피크의 면적 측정 결과와 상기 수지에서의 대응되는 각각의 피크의 면적 측정 결과를 일대일로 매칭하여 면적 측정 결과를 대비하는 것일 수 있다.

[0013] 상기 선정된 각각의 피크의 면적을 측정하는 것은, 상기 다수의 원료 물질을 개별적으로 분리하여 젤 투과 크로마토그래피를 통해 분석한 후 개별적으로 얻어진 분석 결과에서 선정된 각각의 피크의 면적을 측정하거나, 상기 다수의 원료 물질을 혼합하여 젤 투과 크로마토그래피를 통해 분석한 후 통합적으로 얻어진 분석 결과에서 선정된 각각의 피크의 면적을 측정하는 것일 수 있다.

[0014] 상기 원료 물질에서의 선정된 피크의 면적 측정 결과와 상기 수지에서의 대응되는 피크의 면적 측정 결과의 대비를 통해 상기 원료 물질이 상기 중합반응에 참여하여 전환되는 전환율을 산출하는 것일 수 있다.

[0015] 한편 본 발명은, 폴리아크릴산과 카르복실릭 에스테르를 포함하는 원료 물질의 중합반응에 의해 얻어지며, 상기 정량분석 방법으로 분석 시 상기 폴리아크릴산 100 중량부를 기준으로, 20 내지 50 중량부의 폴리아크릴산이 상기 중합반응에 참여하는 것으로 확인되는 것인 방오 수지를 제공한다.

[0016] 상기 방오 수지는 상기 정량분석 방법으로 분석 시 상기 폴리아크릴산 100 중량부를 기준으로, 20 내지 50 중량부의 폴리아크릴산이 서로 중합되어 수평균분자량이 50,000 이상인 고분자 화합물을 형성하는 것일 수 있다.

[0017] 상기 방오 수지는 상기 정량분석 방법으로 분석 시 상기 카르복실릭 에스테르 100 중량부를 기준으로, 20 내지 50 중량부의 카르복실릭 에스테르가 상기 중합반응에 참여하는 것으로 확인되는 것일 수 있다.

[0018] 상기 방오 수지는 가수분해 시 카르복실릭 에스테르 모노머, 또는 카르복실릭 에스테르 다이머가 용출되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명은 수지의 분자구조 분석, 상기 수지를 포함하는 도료로 형성된 도막의 가수분해 전/후에 따른 조성변화 등을 확인할 수 있어, 수지(예를 들어, 방오 수지)를 포함하는 도료의 설계단계에서의 품질과 실제 적용단계에서의 품질 차이를 확인할 수 있다. 이와 같은 확인이 가능함에 따라 본 발명은 도막의 물성을 높일 수 있는 수지의 설계 및 중합조건의 최적화 탐색에 대한 기여도를 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 비교예 1을 설명하기 위한 참고도이다.
 도 2 내지 도 5는 실시예 1을 설명하기 위한 참고도이다.
 도 6은 실시예 2를 설명하기 위한 참고도이다.
 도 7 및 도 8은 실험예 1을 설명하기 위한 참고도이다.
 도 9 및 도 10은 실험예 2를 설명하기 위한 참고도이다.
 도 11은 실험예 3을 설명하기 위한 참고도이다.
 도 12는 실험예 4를 설명하기 위한 참고도이다.
 도 13 및 도 14는 실험예 5를 설명하기 위한 참고도이다.
 도 15는 실험예 6을 설명하기 위한 참고도이다.
 도 16은 실험예 8을 설명하기 위한 참고도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명을 설명한다.
- [0023] 본 발명은 수지(또는 중합물)를 젤 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography)하여 분석함에 있어, 젤 투과 크로마토그래피 분석 결과를 통해 수지의 분자량을 단순히 확인하는 것이 아닌, 젤 투과 크로마토그래피 분석 결과에서 나타나는 피크의 면적 변화를 이용하여 수지의 제조 시(중합 시) 사용된 원료 물질의 전환율을 정량적으로 분석하고, 이를 이용하여 수지의 분자구조의 변화/분자량 등을 예측하고자 하는 것이 특징으로, 이에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0025] 본 발명에 따른 수지의 정량분석 방법은 다음의 과정을 통해 이루어질 수 있다. 이때 하기 과정은 순차적으로 이루어지거나, 경우에 따라서 실시되는 순서가 유동적으로 변동될 수 있다.
- [0027] 1) 원료 물질을 대표할 수 있는 피크 선정
- [0028] 원료 물질을 젤 투과 크로마토그래피(이하, 'GPC'라 함)를 통해 분석하여 상기 원료 물질을 대표할 수 있는 피크(P_a)를 선정한다. 상기 원료 물질을 대표할 수 있는 피크(P_a) 선정은 원료 물질을 중합반응시켜 얻어진 수지를 GPC 분석하여 얻어진 피크 결과와 대비하여 선정할 수 있다. 구체적으로 원료 물질을 GPC 분석하여 얻어진 피크 결과와 수지를 GPC 분석하여 얻어진 피크 결과를 서로 대비하고 수지의 GPC 분석을 통해 얻어진 피크 결과에서 원료 물질에 의해 유래되는 고유 피크를 확인하여 이를 원료 물질을 대표할 수 있는 피크(P_a)로 선정하는 것이다.
- [0029] 여기서 원료 물질이 다수일 경우, 다수의 원료 물질을 대표할 수 있는 피크를 각각 선정하는 과정을 거칠 수 있다. 예를 들어, 수지의 중합반응에 제1 원료 물질과 제2 원료 물질이 사용된다면, 제1 원료 물질과 제2 원료 물질을 각각 GPC 분석하여 얻어진 피크 결과를, 제1 원료 물질과 제2 원료 물질을 중합반응시켜 얻어진 수지의 GPC 분석 피크 결과와 각각 대비하여 각 원료 물질을 대표할 수 있는 피크(P_{a1} , P_{a2})를 선정하는 것이다. 구체적으로, 제1 원료 물질을 대표할 수 있는 피크(P_{a1})는 다른 원료 물질의 GPC 분석에서는 나타나지 않고 제1 원료 물질의 GPC 분석에서만 나타나는 특정 피크로 정의할 수 있고, 제2 원료 물질을 대표할 수 있는 피크(P_{a2})도 다른 원료 물질의 GPC 분석에서는 나타나지 않고 제2 원료 물질의 GPC 분석에서만 나타나는 특정 피크로 정의할 수 있다.
- [0030] 또한 원료 물질에 용매가 함유되어 있을 경우, GPC 분석 전에 원료 물질에 함유된 용매를 제거하는 과정을 거칠 수 있다. 상기 원료 물질에 함유된 용매의 제거는 원료 물질을 상온에서 진공 분위기 하에 건조시키는 과정으로

이루어질 수 있다. 이와 같이 원료 물질에 함유된 용매를 제거한 후 원료 물질의 GPC 분석을 진행할 경우, GPC 분석 결과에서 나타나는 피크의 분해능력 향상으로 인해 보다 정확한 GPC 분석 결과를 얻을 수 있다.

[0032] 2) 선정된 피크의 면적 측정

[0033] 상기 선정된 피크(P_a)의 면적(S_a)을 측정한다. 상기 과정을 통해 원료 물질을 대표할 수 있는 피크(P_a)가 선정되면, 선정된 피크(P_a)의 면적(S_a)을 계산할 수 있도록 설계된 알고리즘(또는 프로그래밍)을 통해 피크(P_a)의 면적(S_a)을 측정한다.

[0034] 여기서 원료 물질이 다수임에 따라 선정된 피크가 다수일 경우, 다수로 선정된 피크의 면적을 각각 측정하는 과정을 거칠 수 있다. 구체적으로 상기 다수의 원료 물질을 개별적으로 분리하여 GPC를 통해 분석한 후 개별적으로 얻어진 GPC 분석 결과에서 선정된 각각의 피크의 면적을 측정(예를 들어, 제1 원료 물질과 제2 원료 물질의 GPC 분석을 개별적으로 실시한 후, 제1 원료 물질의 GPC 분석 결과에서 제1 원료 물질을 대표할 수 있도록 선정된 피크(P_{a1})의 면적(S_{a1})을 측정하고, 제2 원료 물질의 GPC 분석 결과에서 제2 원료 물질을 대표할 수 있도록 선정된 피크(P_{a2})의 면적(S_{a2})을 측정)하거나, 상기 다수의 원료 물질을 혼합하여 GPC를 통해 분석한 후 통합적으로 얻어진 GPC 분석 결과에서 선정된 각각의 피크의 면적을 측정(예를 들어, 제1 원료 물질과 제2 원료 물질이 혼합된 혼합물의 GPC 분석을 실시한 후, 혼합물의 GPC 분석 결과에서 제1 원료 물질을 대표할 수 있도록 선정된 피크(P_{a1})의 면적(S_{a1})과 제2 원료 물질을 대표할 수 있도록 선정된 피크(P_{a2})의 면적(S_{a2})을 각각 측정)할 수 있다.

[0036] 3) 수지의 GPC 분석

[0037] 상기 원료 물질을 중합반응시켜 얻어진 수지를 GPC를 통해 분석한다. 이때 상기 원료 물질을 GPC 분석하는 조건과 동일한 조건으로 수지의 GPC 분석을 실시한다.

[0038] 한편 수지의 GPC 분석 및 그 결과는 상기 원료 물질을 대표할 수 있는 피크(P_a)를 선정하는 과정에서 실시된 수지의 GPC 분석 및 그 결과를 그대로 사용할 수도 있다.

[0039] 또한 수지에 용매가 함유되어 있을 경우, GPC 분석 전에 수지에 함유된 용매를 제거하는 과정을 거칠 수 있다. 상기 수지에 함유된 용매의 제거는 수지를 상온에서 진공 분위기 하에 건조시키는 과정으로 이루어질 수 있다. 이와 같이 수지에 함유된 용매를 제거한 후 수지의 GPC 분석을 진행할 경우, GPC 분석 결과에서 나타나는 피크의 분해능력 향상으로 인해 보다 정확한 GPC 분석 결과를 얻을 수 있다.

[0041] 4) 대응되는 피크의 면적 측정

[0042] 상기 수지의 GPC 분석 결과에서 상기 선정된 피크(P_a)에 대응되는 피크(P_b)의 면적(S_b)을 측정한다. 구체적으로, 수지의 GPC 분석 결과에 나타난 피크에서 상기 원료 물질을 대표할 수 있도록 선정된 피크(P_a)에 대응되는 피크(P_b)를 선택한 후, 선택된 피크(P_b)의 면적(S_b)을 알고리즘(또는 프로그래밍)을 통해 측정한다.

[0043] 여기서 원료 물질이 다수임에 따라 상기 선정된 피크가 다수일 경우, 상기 수지의 GPC 분석 결과에서 상기 선정된 다수의 피크에 각각 대응되는 피크를 선택한 후, 선택된 피크의 면적을 각각 측정하는 과정을 거칠 수 있다.

[0045] 5) 면적 측정 결과 대비

[0046] 상기 원료 물질에서의 선정된 피크(P_a)의 면적(S_a) 측정 결과와 상기 수지에서의 대응되는 피크(P_b)의 면적(S_b) 측정 결과를 대비한다. 즉, 원료 물질의 GPC 분석을 통해 선정된 피크(P_a)의 면적(S_a)을 측정한 측정값(V_a)과, 상기 수지의 GPC 분석 결과에서 상기 선정된 피크(P_a)에 대응되는 피크(P_b)의 면적(S_b)을 측정한 측정값(V_b)을 대비하여 측정값 간의 차이($V_a - V_b$)를 확인하는 것이다.

[0047] 상기 측정값 간의 차이($V_a - V_b$)를 확인함으로써 본 발명은 원료 물질이 수지의 중합반응에 어느 정도 참여하였는지 예측할 수 있다. 즉, 본 발명은 상기 원료 물질에서의 선정된 피크(P_a)의 면적(S_a) 측정 결과와 상기 수지에서의 대응되는 피크(P_b)의 면적(S_b) 측정 결과의 대비를 통해 상기 원료 물질이 상기 중합반응에 참여하여 수지로 전환되는 전환율을 산출할 수 있다.

[0048] 여기서 원료 물질이 다수일 경우, 상기 원료 물질에서의 선정된 각각의 피크의 면적 측정 결과와 상기 수지에서의 대응되는 각각의 피크의 면적 측정 결과를 일대일로 매칭하여 면적 측정 결과를 대비하는 과정을 거칠 수 있다.

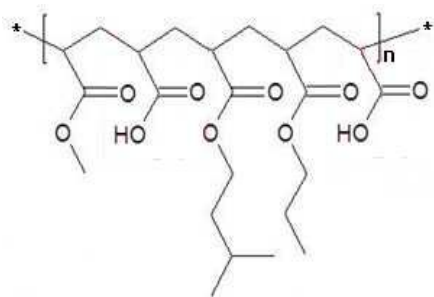
[0050] 상기와 같은 정량분석을 통해 본 발명은 원료 물질이 수지로 전환되는 전환율과 더불어 얻어진 수지의 분자구조, 분자량 등을 예측할 수 있기 때문에 수지의 적용 분야에 따라 요구되는 물성을 갖는 수지가 얻어질 수 있도록 원료 물질의 설계 및 수지의 중합 조건의 최적화가 가능해지도록 할 수 있다.

[0051] 특히, 본 발명에서의 수지는 방오 도료 분야에서 사용되는 방오 수지로, 본 발명은 방오 수지의 중합에 사용되는 원료 물질과 상기 원료 물질의 중합반응을 통해 얻어지는 방오 수지를 상기 정량분석 방법으로 분석함에 따라 방오 수지가 가져야 할 물성을 만족시키는 방오 수지의 설계 및 제공이 가능할 수 있다.

[0053] 본 발명에 따른 방오 수지는 폴리아크릴산(Polyacrylic acid)과 카르복실릭 에스테르(예를 들어, 하프 에스테르(Half ester))를 포함하는 원료 물질의 중합반응에 의해 얻어지는 것일 수 있다.

[0054] 상기 폴리아크릴산은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있고, 상기 카르복실릭 에스테르는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

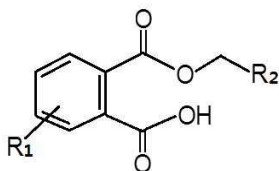
[0055] [화학식 1]



[0056]

[0057] 상기 화학식 1에서, n 은 1 내지 30의 정수이다.

[0058] [화학식 2]



[0059]

[0060] 상기 화학식 2에서, R_1 및 R_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 의 알킬기이다.

[0061] 상기 폴리아크릴산과 상기 카르복실릭 에스테르를 포함하는 원료 물질을 중합반응시키는 조건은 요구되는 방오 수지의 물성에 따라 적절히 조절하여 설계할 수 있으며, 상기 중합반응 조건의 설계에는 상술한 정량분석 방법이 이용될 수 있다.

[0062] 구체적으로 본 발명의 방오 수지는 폴리아크릴산-Zn-카르복실릭 에스테르의 결합에 의해 얻어진 주생성물(이하, 'PAA-Zn-HE'라 함), 폴리아크릴산-Zn-폴리아크릴산의 결합에 의해 얻어진 부생성물(이하, 'PAA-Zn-PAA'라 함), 카르복실릭 에스테르-Zn-카르복실릭 에스테르의 결합에 의해 얻어진 부생성물(이하, 'HE-Zn-HE'라 함) 등을 포

합할 수 있다.

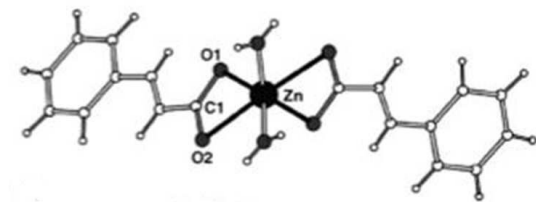
[0063] 이러한 본 발명의 방오 수지는 상술한 정량분석 방법으로 분석 시 상기 폴리아크릴산 100 중량부를 기준으로, 20 내지 50 중량부의 폴리아크릴산이 상기 방오 수지의 중합반응에 참여하는 것으로 확인되는 방오 수지일 수 있다.

[0064] 또한, 본 발명의 방오 수지는 상술한 정량분석 방법으로 분석 시 상기 폴리아크릴산 100 중량부를 기준으로, 20 내지 50 중량부의 폴리아크릴산이 서로 중합되어 수평균분자량이 50,000 이상인 고분자 화합물(예를 들어, 폴리아크릴산의 공중합물, PAA-Zn-PAA 등)을 형성하는 것으로 확인되는 방오 수지일 수 있다.

[0065] 또한, 본 발명의 방오 수지는 상술한 정량분석 방법으로 분석 시 상기 카르복실릭 에스테르 100 중량부를 기준으로, 20 내지 50 중량부의 카르복실릭 에스테르가 상기 방오 수지의 중합반응에 참여하는 것으로 확인되는 방오 수지일 수 있다.

[0066] 이러한 본 발명의 방오 수지는 가수 분해(구체적으로, 방오 수지 자체의 가수 분해, 또는 방오 수지를 함유한 도료로 형성된 도막의 가수 분해)를 통해 방오 역할을 수행하게 되는데, 상기 가수분해 시 카르복실릭 에스테르 모노머(예를 들어, Zn-HE 형태의 모노머), 또는 카르복실릭 에스테르 다이머(예를 들어, 하기 화학식 3의 구조로 표시되는 HE-Zn-HE)가 용출되는 것일 수 있다.

[0067] [화학식 3]



[0068]

[0070] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0072] [준비예] 원료 물질 및 이를 이용한 방오 수지의 중합

[0073] 질소 분위기 하에 온도계 및 냉각기가 구비된 4구 플라스크에 폴리아크릴산(Mn: 2200, 관능기 수 3개 이상)(제1 원료 물질) 260g(56.1%), 카르복실릭 에스테르(예를 들어, Half ester)(제2 원료 물질) 150g(32.4%), 산화아연 33g(7.1%), 부탄올 10g(2.2%) 및 자일렌 10g(2.2%)을 투입하고 혼합한 후 80℃에서 5시간 동안 중합반응시켜 방오 수지를 얻었다.

[0075] [비교예 1] 방오 수지의 분자량 분석

[0076] 상기 준비예에서 얻어진 방오 수지의 수평균분자량을 일반적인 GPC(Gel Permeation Chromatography) 분석 방법으로 분석하였다.

[0077] 구체적으로, 제1 원료 물질인 폴리아크릴산(이하, 'PAA'라 함), 제2 원료 물질인 카르복실릭 에스테르(이하, 'HE'라 함), 준비예에서 얻어진 방오 수지 및 자일렌을 각각 GPC 분석하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0078] 도 1을 참조하면, 파란색 화살표가 가리키는 피크는 PAA를, 빨간색 화살표가 가리키는 피크는 HE를, 초록색 화살표가 가리키는 피크는 자일렌임을 확인할 수 있다. 이에 따라 파란색 화살표가 가리키는 피크는 PAA를 대표하는 피크로, 빨간색 화살표가 가리키는 피크는 HE를 대표하는 피크로 선정하였다.

[0079] 다음, 제1 원료 물질과 제2 원료 물질이 단순 혼합된 혼합물(중합 전)과, 준비예에서 얻어진 방오 수지(중합 후)를 GPC로 각각 분석하고, 선정된 피크에서의 수평균분자량(Mn)을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	PAA를 대표하는 피크에서의 Mn	HE를 대표하는 피크에서의 Mn
중합 전	2258	216
중합 후	2183	216

상기 표 1을 참조하면, 중합 전과 중합 후의 PAA와 HE의 수평균분자량의 변화가 거의 없는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 방오 수지를 일반적인 GPC 분석 방법으로 단순 분석할 경우 그 분자량의 분석이 용이하지 않다는 것을 뒷받침하는 것이다. 또한 원료 물질이 얼마만큼 방오 수지의 중합반응에 참여하는지 여부와, 상기 중합반응에 참여하지 않은 원료 물질에 의해 부생성물이 얼마만큼 형성되는지를 분석하는데도 어려움이 있음을 알 수 있다.

[실시예 1] 방오 수지의 정량분석

상기 준비예에서 얻어진 방오 수지의 정량분석을 본 발명의 일 실시형태에 따라 다음과 같은 방법으로 실시하였다.

1) 원료 물질 및 방오 수지에 함유된 용매 제거

제1 원료 물질인 PAA 5g, 제2 원료 물질인 HE 5g, 및 준비예에서 얻어진 방오 수지 5g을 3개의 알루미늄 pan에 각각 붓고, 진공 오븐에 투입한 후 10시간 동안 건조시켜 PAA, HE 및 방오 수지에 함유된 용매를 각각 제거하였다.

2) 원료 물질을 대표할 수 있는 피크 선정

용매가 제거된 PAA 0.0435g을 4ml의 THF(Tetrahydrofuran)에 용해시키고 GPC(Gel Permeation Chromatography)로 분석하였다. 이때, GPC 분석조건은 시료주입량: 5 μ l, 펌프유량: 1ml/min, 컬럼(Plgel 10 μ m MIXED-B 300*7.5 mm) 온도: 35 $^{\circ}$ C, RID 온도: 35 $^{\circ}$ C, 분석시간: 30분으로 하였다. GPC 분석 후 CSV(Comma-Separated Value) File로 익스포트(export)하였다.

다음, 상기 PAA의 GPC 분석 과정을 동일하게 적용하여 용매가 제거된 HE를 GPC로 분석한 후, CSV File로 익스포트하였다. 이때 THF에 용해되는 HE의 양은 0.0565g으로 하였다.

그 다음, 상기 PAA의 GPC 분석 과정을 동일하게 적용하여 용매가 제거된 방오 수지를 GPC로 분석한 후, CSV File로 익스포트하였다. 이때 THF에 용해되는 방오 수지의 양은 0.1g으로 하였다.

상기 과정을 거쳐 얻어진 PAA, HE 및 방오 수지의 GPC 분석 결과를 도 2에 나타내었다.

도 2를 참조하면, 방오 수지의 GPC 분석 결과를 기준으로 1st 피크는 PAA에서 나타나고 있고, 3rd 피크는 HE에서 주로 나타나고 있다. 이러한 결과를 바탕으로, 1st 피크는 PAA를 대표하는 피크로, 3rd 피크는 HE를 대표하는 피크로 선정하였다.

3) 선정된 피크의 면적 측정

PAA가 THF에 용해되는 양에 따라 GPC 분석을 상기 과정과 동일하게 진행한 후 1st 피크와 3rd 피크의 면적을 각각 구하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 이때 각 피크의 면적은 Peakfit v4.12를 이용하여 GPC 데이터를 오픈하고 오토 생성된 피크 데이터를 분리하고 분리된 피크를 엑셀로 익스포트(export)한 후, OriginPro8로 엑셀을 오픈하여 측정하였다.

표 2

PAA의 무게(g)	1 st 피크 면적	3 rd 피크 면적
0	0	0
0.0548	2047	194.82
0.0741	2076.47	526.4
0.1193	3782.79	642.61
0.1408	5111.09	804.48
0.2009	7652.86	1090.71

상기 표 2의 측정값으로 Calibration Curve를 그렸으며(도 3 참조), Calibration Curve를 바탕으로 0.0435g의 PAA 적용 시 1st 피크와 3rd 피크의 면적을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

PAA의 무게(g)	1 st 피크 면적	3 rd 피크 면적
0.0435	1560.56	240.68

다음, HE가 THF에 용해되는 양에 따라 GPC 분석을 상기 과정과 동일하게 진행한 후 1st 피크와 3rd 피크의 면적을 각각 구하였으며, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 이때, 각 피크의 면적은 상기 PAA의 1st 피크 및 3rd 피크의 각 면적을 구하는 과정과 동일하게 적용하였다.

표 4

HE의 무게(g)	1 st 피크 면적	3 rd 피크 면적
0	0	0
0.0485	-	101.76
0.0652	-	129.13
0.1238	-	259.02
0.2395	-	458.84

상기 표 4의 측정값으로 Calibration Curve를 그렸으며(도 4 참조), Calibration Curve를 바탕으로 0.0565g의 HE 적용 시 1st 피크와 3rd 피크의 면적을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

HE의 무게(g)	1 st 피크 면적	3 rd 피크 면적
0.0565	-	110.5

상기 표 4와 표 5를 참조하면, 1st 피크는 PAA에서만 나타나고 있어 1st 피크는 PAA를 대표하는 것으로 볼 수 있다. 한편 3rd 피크는 HE를 대표하는 피크로 선정되었으나, PAA의 GPC 분석에서도 3rd 피크가 확인되고 있다. 따라서 방오 수지의 분자구조 분석 시 3rd 피크에 대해서는 HE의 GPC 분석에서 나타나고 있는 3rd 피크 및 그 면적과 더불어 PAA의 GPC 분석에서 나타나고 있는 3rd 피크 및 그 면적도 고려대상에 포함시켰다.

이에 따라 3rd 피크 및 그 면적의 변화를 보다 정확히 확인하기 위해 제1 원료 물질인 PAA(0.0435g)와 제2 원료 물질인 HE(0.0565g)가 단순 혼합된 혼합물의 GPC 분석과 1st 피크 및 3rd 피크의 면적 측정을 상기 과정과 동일하게 진행하였으며, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

PAA+HE의 무게(g)	1 st 피크 면적	3 rd 피크 면적
0.1	1433.9	298.79

4) 방오 수지의 GPC 분석 결과에서 선정된 피크에 대응되는 피크의 면적 측정

방오 수지가 THF에 용해되는 양에 따라 GPC 분석을 상기 과정과 동일하게 진행한 후 방오 수지의 GPC 분석 결과에서 상기 선정된 1st 피크와 3rd 피크에 각각 대응되는 피크의 면적을 각각 구하였으며, 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다. 이때 각 피크의 면적은 상기 PAA의 1st 피크 및 3rd 피크의 면적을 구하는 과정과 동일하게 적용하였다.

표 7

방오 수지의 무게(g)	1 st 피크 면적	3 rd 피크 면적
0	0	0
0.0642	492.6	100.52
0.0961	980.42	223.16
0.1763	1753.67	341.2
0.1874	1892.25	414.24

상기 표 7의 측정값으로 Calibration Curve를 그렸으며(도 5 참조), Calibration Curve를 바탕으로 0.1g의 방오 수지 적용 시 1st 피크와 3rd 피크의 면적을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

표 8

방오 수지의 무게(g)	1 st 피크 면적	3 rd 피크 면적
0.1	992.52	208.25

5) 선정된 피크의 측정 면적을 방오 수지의 GPC 분석 결과에서 대응되는 피크의 측정 면적과 대비하여 차이 확인

상기 과정을 통해 PAA를 대표하는 1st 피크 면적, HE를 대표하는 3rd 피크 면적 및 1st 피크와 3rd 피크가 방오 수지의 GPC 분석 결과에서 각각 대응되는 피크의 각 면적을 측정하였으며, 이를 정리하여 하기 표 9에 나타내었다.

표 9

구분	1 st 피크 면적	3 rd 피크 면적
PAA(0.0435g)	1560.56	240.68
HE(0.0565g)	-	110.5
PAA+HE(0.1g)	1433.9	298.79
방오 수지(0.1g)	992.52	208.25

상기 표 9를 참조하면 중합반응을 통해 얻어진 방오 수지의 GPC 분석 결과에서 측정된 1st 피크 면적은 992.52이고, 제1 원료 물질인 PAA의 1st 피크 면적은 1560.56으로 1st 피크 면적이 약 36% 정도 감소한 것을 확인할 수 있다. 이러한 분석 결과로 PAA 100 중량부를 기준으로 약 36 중량부의 PAA가 방오 수지의 중합반응에 참여하고, 나머지 약 64 중량부의 PAA는 미반응물로 존재할 것으로 예측된다.

[0119] 한편 PAA와 HE를 각각 GPC 분석한 경우 3rd 피크 면적의 합은 351.18(240.68+110.5)이고, 이들의 혼합물을 GPC 분석한 경우 3rd 피크 면적은 298.79로, 3rd 피크의 GPC 분석 결과는 약 15% 정도의 오차가 있는 것으로 나타났다. 이는 HE의 분자량이 낮고, 3rd 피크 주변에서 나타나는 큰 피크가 GPC 분석 결과에 영향을 미쳐 오차가 나타난 것으로 보인다.

[0120] 이외에 중합반응을 통해 얻어진 방오 수지의 GPC 분석 결과에서 측정된 3rd 피크 면적은 208.25이고, PAA와 HE의 혼합물의 GPC 분석 결과에서 측정된 3rd 피크 면적은 298.79으로 3rd 피크 면적이 약 30% 정도 감소한 것을 확인할 수 있다. 이러한 분석 결과로 HE 100 중량부를 기준으로 약 30 중량부의 HE가 방오 수지의 중합반응에 참여하고, 나머지 약 70 중량부의 HE는 서로 중합되어 부생성물인 HE 다이머(예를 들어, HE-Zn-HE)를 형성할 것으로 예측된다.

[0122] [실시예 2]

[0123] 상기 실시예 1에서 '1) 원료 물질 및 방오 수지에 함유된 용매 제거'과정을 거치지 않고 실시예 1과 동일한 조건으로 PAA, HE 및 준비예에서 얻어진 방오 수지의 GPC 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0124] 도 2와 도 6을 참조하면, 원료 물질 및 방오 수지에 함유된 용매를 각각 제거하여 GPC 분석을 실시하는 경우가, 용매를 제거하지 않고 GPC 분석을 실시하는 경우에 비해 피크가 보다 상세하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0126] [실험예 1] 고분자 화합물 형성에 대한 검증1

[0127] 상기 실시예 1에서 '방오 수지의 중합반응에 참여하지 않는 PAA가 고분자 화합물을 형성할 것으로 예측된다'라고 얻어진 분석 결과가 올바른 분석 결과인지를 검증하기 위해 상기 용매가 제거된 방오 수지를 GPC 분석하였으며, 그 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.

[0128] 도 7을 참조하면, 고분자량 영역(수평균분자량 약 50,000 이상인 영역)에서 피크가 완만하게 증가하고 있고, 이를 확대한 도 8을 참조하면, 고분자량 영역에서 다수의 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0129] 이와 같이 고분자량 영역에서 피크가 확인되는 것은 PAA가 서로 중합하여 고분자 화합물을 형성함에 따라 나타나는 것으로 볼 수 있다.

[0131] [실험예 2] 고분자 화합물 형성에 대한 검증2

[0132] 제1 원료 물질인 PAA, 제2 원료 물질인 HE, 준비예에서 얻어진 방오 수지, 제1 부생성물인 PAA-Zn-PAA, 제2 부생성물인 HE-Zn-HE에 대해 TGA(Thermogravimetric analysis) 분석과 DSC(Differential scanning calorimetry) 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 9, 도 10 및 하기 표 10에 나타내었다. 이때, 제1 부생성물과 제2 부생성물은 임의로 제조한 것을 사용하였다. 또한 TGA 분석 시 분석 조건은 20-800℃, 10℃/min으로, DSC 분석 시 분석 조건은 -80-200℃, 10℃/min으로 하였다.

표 10

구분	유리 전이 온도(Tg)
방오 수지	0.44℃
PAA	-4.98℃
PAA-Zn-PAA	-
HE-Zn-HE	-28.61℃

[0135] 도 9를 참조하면, PAA-Zn-PAA의 경우가 내열성이 가장 우수한 것을 확인할 수 있다. 또한 도 10 및 표 10을 참조하면, PAA-Zn-PAA는 유리 전이 온도(Tg)가 확인되지 않는 것을 알 수 있다. 일반적으로 분자량이 높은 경우 내열성이 높고 유리 전이 온도가 높은 것으로, 상기와 같이 PAA의 결합이 가장 많은 PAA-Zn-PAA는 내열성이 가

장 높고 Crosslinking polymer의 형성으로 인해 유리 전이 온도가 확인되지 않는 것으로 보인다. 이러한 결과는 PAA가 서로 결합함에 따라 고분자 화합물을 형성한다는 것을 뒷받침하는 것이라 볼 수 있다.

[실험예 3] 고분자 화합물 형성에 대한 검증3

PAA와 HE의 사용 비율을 조절하여 방오 수지를 제조하고, 제조된 방오 수지 5g을 자일렌 20ml에 희석한 후 30℃의 항온조에서 Viscometer를 이용하여 점도를 측정하였으며, 측정된 점도를 도 11에 나타내었다.

도 11을 참조하면, PAA의 사용 비율이 증가함에 따라 Viscosity가 급격히 상승하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 점도의 상승은 PAA가 서로 결합하여 고분자 화합물을 형성함에 따라 나타나는 것으로 볼 수 있다.

[실험예 4] 방오 수지의 가수분해에 따른 정량분석

방오 수지의 가수분해에 따른 정량분석을 다음과 같은 방법으로 실시하였다(도 12 참조).

먼저, 준비예에서 얻어진 방오 수지 10g을 약 250ml의 비이커에 투입한 후 Buffer solution(pH 9) 100g을 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 다음, 마그네틱바를 이용하여 350rpm으로 혼합물을 교반하여 방오 수지의 가수분해가 일어나도록 하였다. 그 다음, 교반을 중지한 후 혼합물을 깔대기(funnel)와 여과지(filter paper)를 이용하여 Solid part와 Buffer solution part로 분리하였다. 이후 진공건조기(Vacuum dry)를 이용하여 Buffer solution part에서 Buffer solution를 제거하여 Buffer part(주된 용출 물질)를 수득하였다.

상기 과정을 가수분해 시간(교반 시간)에 따라 6회에 걸쳐 실시하였으며, 각 과정에 따라 Buffer part의 무게 변화를 정리하여 하기 표 11에 나타내었다.

표 11

가수분해 시간 (Reaction time)	방오 수지 사용량(g)	Buffer solution 사용량(g)	Buffer part 의 수득량(g)	100g 당 Buffer part 의 수득량(g)	무기물(ex: Zn) 제외 후 Buffer part 의 수득량(g)	무기물(ex: Zn) 제외 후 100g 당 Buffer part 의 수득량(g)
6h	10	100	0.8007g	0.897g	0.545g	0.611g
24h	10	100	1.443g	1.601g	1.186g	1.315g
2days	10	100	1.822g	2.03g	1.566g	1.744g
3days	10	100	2.2g	2.516g	1.95g	2.230g
10days	10	100	2.103g	2.63g	1.875g	2.344g
30days	10	100	2.381g	2.90g	2.15g	2.614g

상기 표 11을 참조하면, 가수분해 시간에 따라 Buffer part, 즉, 용출되는 물질의 양이 3일 정도까지는 일정하게 증가하다가 3일 이후에는 Buffer part의 양이 비교적 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 점으로 인해 본 발명의 방오 수지는 가수분해될 경우 비교적 빠른 시간 내에 초기 가수분해가 일어난 후 가수분해의 안정화가 이루어진다는 것을 확인할 수 있다.

[실험예 5] 방오 수지의 가수분해에 따른 정성분석1

방오 수지의 가수분해에 따른 정성분석을 다음과 같은 방법으로 실시하였다.

먼저, PAA, HE 및 준비예에서 얻어진 방오 수지를 FT-IR 분석($4000-400\text{cm}^{-1}$, KBr로 Pellet 제조)하였으며, 그 결과를 도 13에 나타내었다.

도 13을 참조하면, 중합반응으로 인해 Asymmetric -COO(M-complex) 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

다음, 상기 실험예 4와 동일한 과정으로 방오 수지를 6시간 동안 가수분해시킨 후 Solid part와 Buffer part를 수득하여 이들을 FT-IR 분석하였으며, 그 결과를 도 14에 나타내었다. 이때 가수분해 후 용출되는 성분이 HE monomer(Monodentate)와 HE dimer(Bidentate)인지에 대한 정성분석을 실시하기 위해 하기 표 12의 데이터를 이

용하였다.

표 12

Sample name	HE monomer			Free COO ⁻			HE dimer		
	V _{asy}	V _{sym}	△ V	V _{asy}	V _{sym}	△ V	V _{asy}	V _{sym}	△ V
방오 수지	-	-	-	-	-	-	1624	1433	191
Solid part	-	-	-	1600	1431	169	-	-	-
Buffer part	1568	1441	127	-	-	-	1627	1450	177

도 14를 참조하면, Solid part에서는 방오 수지의 주생성물(PAA-Zn-HE)이 가수분해되어 Zn-HE가 떨어져 나감에 따라 Free COO⁻ 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있고, Buffer part에서는 떨어져 나온 Zn-HE로 인해 HE monomer 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[실험예 6] 방오 수지의 가수분해에 따른 정성분석2

상기 실험예 4와 동일한 과정으로 방오 수지를 10일에 걸쳐 가수분해시킨 후, Solid part와 Buffer part를 각각 수득하여 이들을 실험예 5의 조건과 동일한 조건으로 FT-IR 분석하였으며, 그 결과를 도 15에 나타내었다.

도 15를 참조하면, Solid part에서는 가수분해 시간이 길어짐에 따라 피크 low shift가 나타나고 있으며, HE dimer는 초기 감소 이후 큰 변화가 나타나지 않고 있음을 확인할 수 있다. 또한 Buffer part에서는 초기 가수분해 시 HE monomer가 증가하다가 가수분해 시간이 길어질수록 HE dimer가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 점으로 인해 본 발명의 방오 수지는 초기 가수분해 시 방오 수지의 중합반응에 참여하지 않은 미반응 HE monomer가 용출되다가 가수분해 시간이 늘어나면 HE Dimer의 용출이 지속적으로 이루어질 것으로 보인다.

[실험예 7] 방오 수지로 형성된 도막의 가수분해에 따른 정량분석

방오 수지로 형성된 도막의 가수분해에 따른 정량분석을 다음과 같은 방법으로 실시하였다.

준비예에서 얻어진 방오 수지를 포함하는 도료(KCC, 메탈게 SPC 방오도료)를 스틸(steel) 기체에 여러 번 도포하고 건조시켜 도막이 형성된 시편을 준비하였다.

준비된 시편을 상기 실험예 4와 동일한 과정으로 가수분해시켜 Buffer part(용출된 물질)를 수득하였다.

상기 과정을 가수분해 시간(교반 시간)에 따라 3회에 걸쳐 실시하였으며, 각 과정에 따라 Buffer part의 무게 변화를 정리하여 하기 표 13에 나타내었다.

표 13

No.	가수분해 시간 (Reaction time)	Buffer solution 사용량(g)	Buffer part의 수득량(g)	275g 당 Buffer part의 수득량(g)	무기물(ex: Zn) 제외 후 Buffer part의 수득량(g)	무기물(ex: Zn) 제외 후 275g 당 Buffer part의 수득량(g)
1	5days	275	0.788	0.836	0.046	0.0495
2	15days	275	0.818	0.972	0.156	0.185
3	30days	275	1.263	1.476	0.59	0.689

상기 표 13을 참조하면, 방오 수지 자체를 가수분해할 경우 초기 가수분해가 빠르게 일어난 것과는 달리, 방오 수지로 형성된 도막은 가수분해가 비교적 천천히 일정하게 진행되는 것을 확인할 수 있다.

[실험예 8] 방오 수지로 형성된 도막의 가수분해에 따른 정성분석

상기 실험예 4와 동일한 과정으로 실험예 7에서 준비된 시편을 30일에 걸쳐 가수분해시킨 후, Solid part와

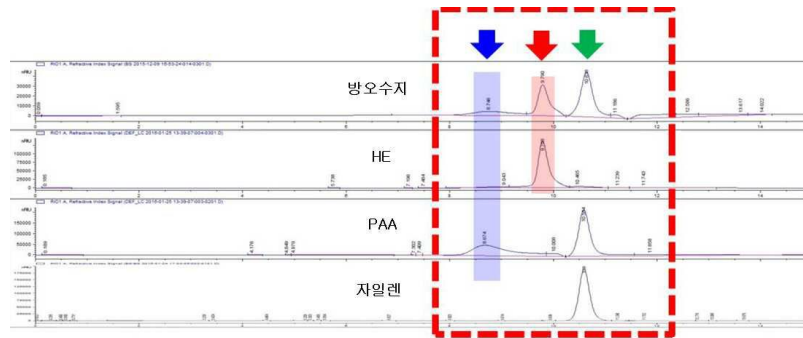
Buffer part를 각각 수득하여 이들을 실험에 5의 조건과 동일한 조건으로 FT-IR 분석하였으며, 그 결과를 도 16에 나타내었다.

[0170]

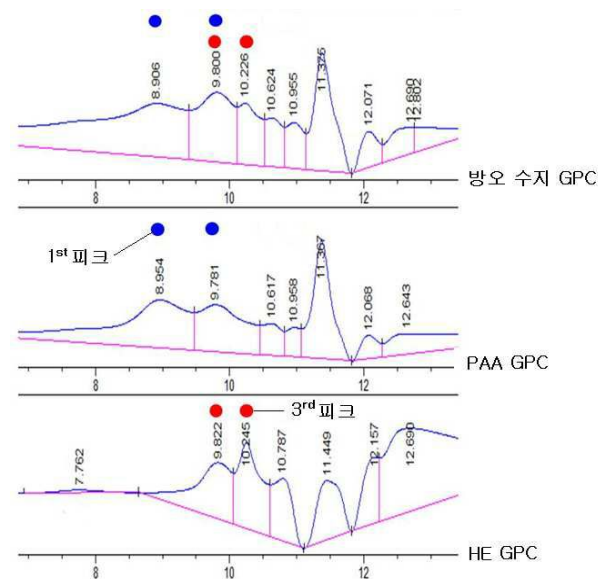
도 16을 참조하면, 방오 수지로 형성된 도막은 가수분해 시간이 15일을 경과할 때까지는 다량의 HE monomer가 용출되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과에서도 도막 상태일 때의 가수분해의 진행이 비교적 느리게 이루어진다는 것을 확인할 수 있다.

도면

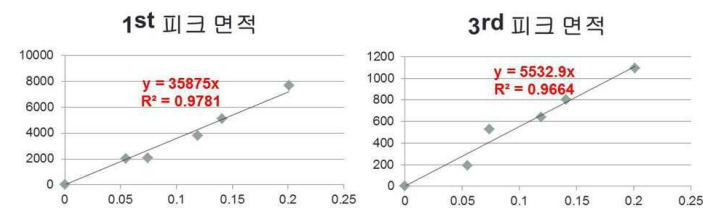
도면1



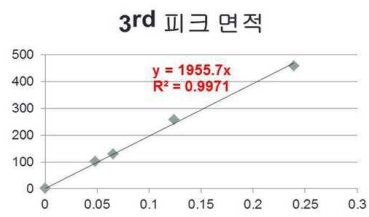
도면2



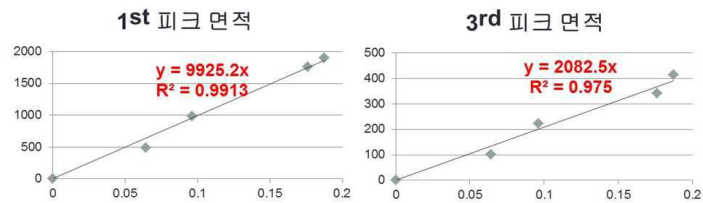
도면3



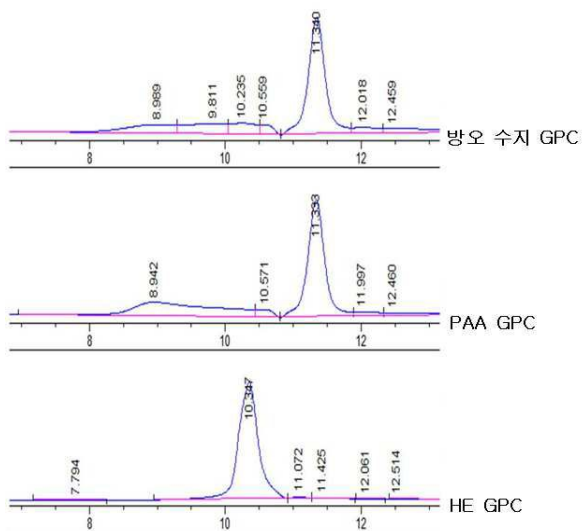
도면4



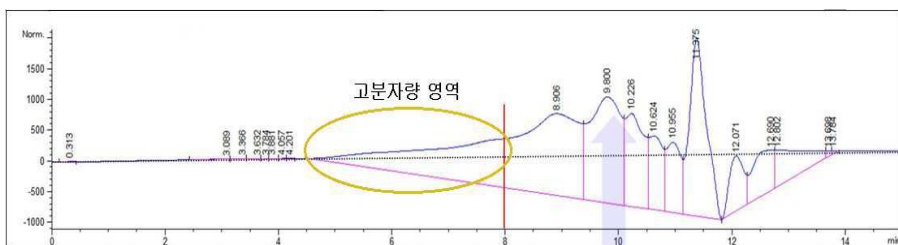
도면5



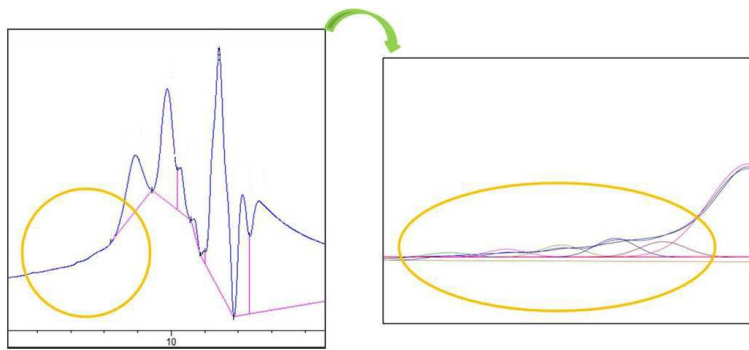
도면6



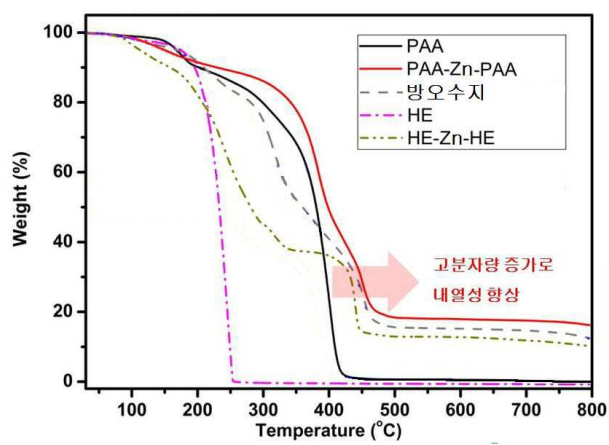
도면7



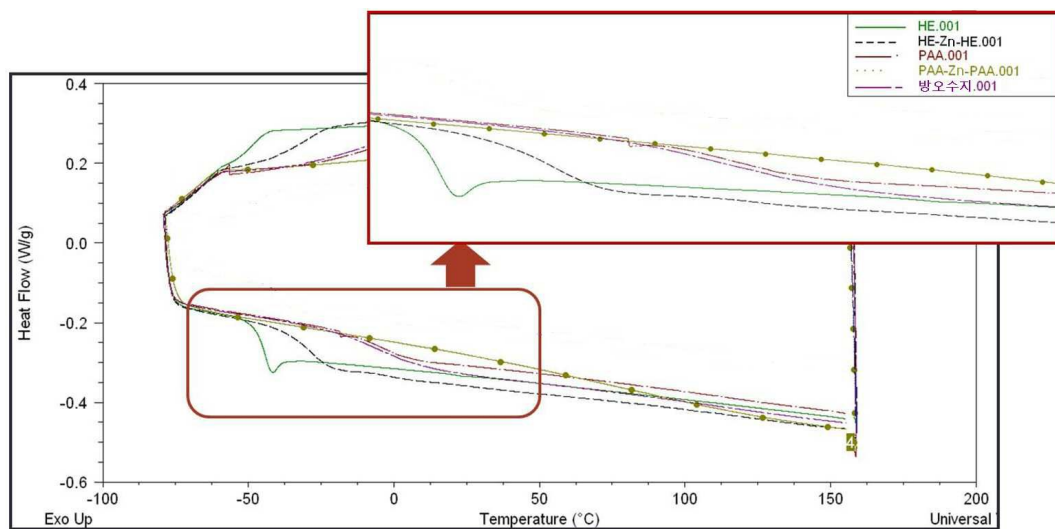
도면8



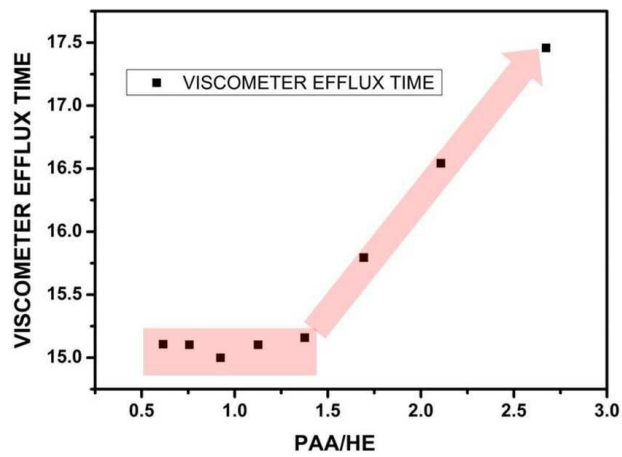
도면9



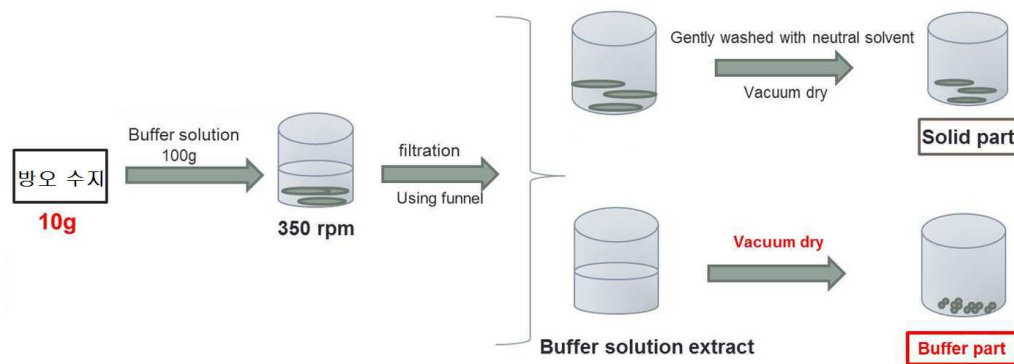
도면10



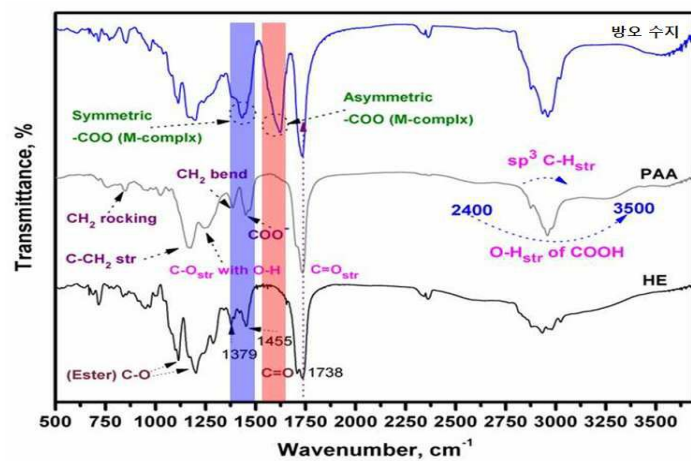
도면11



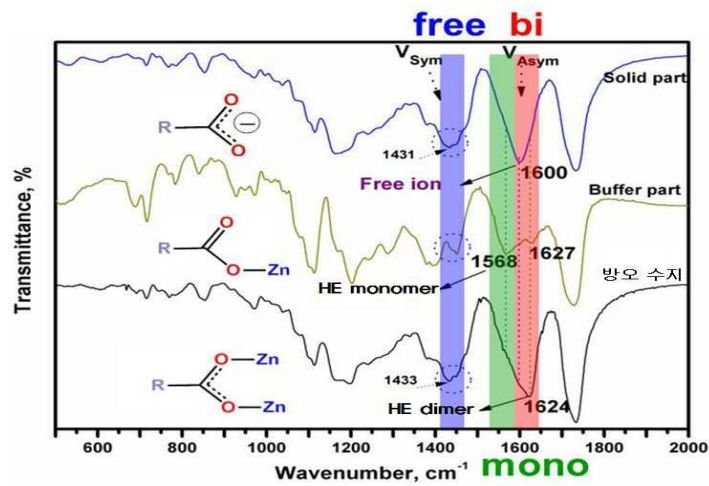
도면12



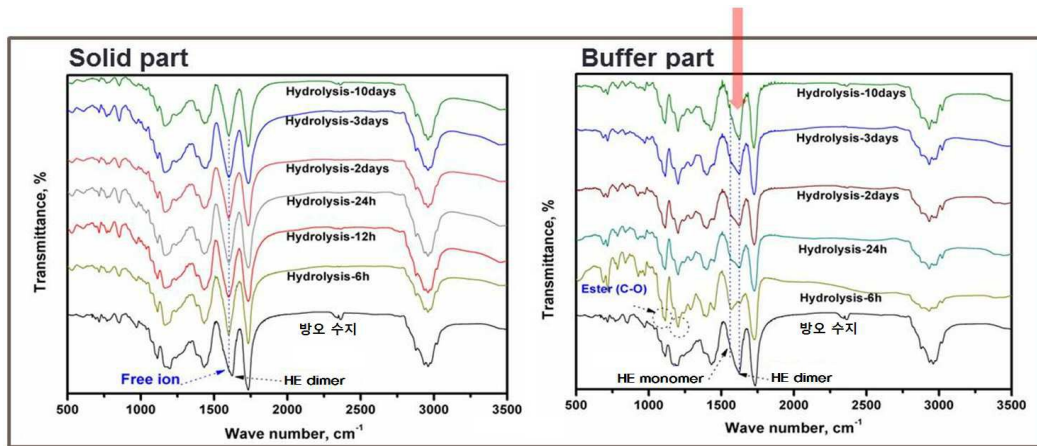
도면13



도면14



도면15



도면16

