

수분산성 아크릴 수지의 합성과 아크릴-실리콘 도료의 도막 물성

Preparation and Physical Properties of Acrylic Silicone Resin Coatings Using Water Dispersed Acrylic Resin

김 성 길* 박 형 진**

Kim, Seong-Kil Park, Hyong-Jin

Abstract

To prepare the waterborne silicone acrylic resin coatings, acrylic resin was prepared by a radical polymerization. Glass transition temperature(Tg) of the acrylic copolymer was fixed at 30°C and the contents of tertiary amine monomer(DMAEMA), were varied to be 5, 10, 15 and 20 wt%, hydroxyl monomer, and carboxyl monomer were fixed 10 wt%, and 4 wt% respectively. γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTMS) containing epoxy group was used for curing agents. The equivalent ratio of amine to epoxy was 1:1. The prepared coatings exhibited excellent adhesion to various substrates, and various physical properties of the coatings were satisfactory. The gloss retention and color difference were improved at low tertiary amine concentration. The coatings containing 10wt% tertiary amine concentration have especially good weather resistant properties.

키 워 드 : 수분산성 아크릴수지, 3급 아민기, 아크릴-실리콘 도료

Keywords : water dispersed acrylic resin, tertiary amine group, acrylic silicone coatings

1. 서 론

국내 도료 산업의 연구방향은 환경문제와 관련된 무공해·무독성, 에너지 절약형의 저온건조형 또는 속경화형으로, 금후 도료 개발의 방향성을 좌우하는 가장 큰 요인을 환경문제에 두고 있다.¹⁾ 도료 산업에서 환경문제에 대응하기 위하여 연구할 분야로서는 하이솔리드형, 분체형, UV-EB경화형 및 수성 도료가 있으며, 이 중에서도 수성 도료²⁾는 도장의 설비, 도료 및 작업의 안정성, 적용 소재, 가격 등을 종합적으로 비교해볼 때 다른 환경친화성 도료에 비하여 많은 잇점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 3급 아민기를 함유한 아크릴수지를 합성하고, 경화제는 에폭시실란을 사용하여 백색도료³⁾를 제조하여 도료의 광택, 경도, 가사시간, 건조 시간, 접착성 및 내후성 등의 기본물성을 비교·검토하였다.

2. 실 험

아크릴수지의 합성은 Table 1과 같이 n-butyl methacrylate(BMA), methyl methacrylate(MMA), n-butyl acrylate (BA), acrylic acid(AA), 2-hydroxypropyl methacrylate(2-HPMA) 및 dimethylaminoethyl methacrylate(DMAEMA)를 사용하였다. 한편 도료 배합은 경화제로 epoxysilane인 γ -glycidoxypropyltriethoxysilane(GPTES)를 사용하였으며, 아크릴수지의 수지명을 WAR로, 도료명을 WARC로 각각 명명하였다. 도료의 기본물성은 KS 및 ASTM의 시험방법에 따라 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

합성한 수분산성 아크릴수지의 배합비, 수산기가, 점도, 분자량 및 불휘발분 등을 일괄하여 Table 1에 표시하였고, 합성한 수지의 확인은 FT-IR 및 1H-NMR로 확인하였으며, 그 결과는 Table 2에 표시하였다.

* 한국산업기술지원협동조합 이사장, 공학박사, 교신저자(skkim1206@daum.net)

** (주)건용 기술연구소장

Table1. Polymerization conditions and physical properties for acrylic resins

| Products | Monomer(g) | | | | | | Solvent | Initiator | Reaction | | OH Value | Tg (°C) | Viscosity (cP) | Molecular Weight (Mn) | Dispersity (Mw/Mn) | Conversion (%) |
|----------|------------|-------|------|----|------|----|-------------|-----------|-----------|-------|----------|---------|----------------|-----------------------|--------------------|----------------|
| | BMA | MMA | BA | AA | HPMA | DM | | | Temp (°C) | Times | | | | | | |
| WAR-05 | 42.42 | 29.87 | 8.72 | 4 | 10 | 5 | 21.45/21.45 | 4 | 82 | 8 | 38.95 | 30 | 35,000 | 29,500 | 2.2 | 34.8 |
| WAR-10 | 40.13 | 28.26 | 7.61 | 4 | 10 | 10 | 21.45/21.45 | 4 | 82 | 8 | 38.95 | 30 | 35,400 | 30,000 | 23 | 35.3 |
| WAR-15 | 37.86 | 26.66 | 6.48 | 4 | 10 | 15 | 21.45/21.45 | 4 | 82 | 8 | 38.95 | 30 | 35,600 | 31,800 | 2.5 | 35.1 |
| WAR-20 | 35.57 | 25.05 | 5.38 | 4 | 10 | 20 | 21.45/21.45 | 4 | 82 | 8 | 38.95 | 30 | 37,200 | 32,500 | 2.6 | 34.7 |

Table 2. FT-IR and 1H-NMR chemical shifts of synthetic acrylic resin

| Product | FT-IR(NaCl, cm-1) | 1H-NMR(400MHz, CDCl3, δ in ppm) |
|----------------------|-------------------|---|
| WAR Acrylic resin | 3450 | : O-H |
| | 1735 | : C=O |
| | 1610/700 | : C=C |
| | 1160 | : C-O |
| | 1235 | : C-N |
| | | 0.9 : CH3-C 1.1 : CH2-OH 1.4 : -CH2- 1.7 : C-H 2.2 : CH-CO- 2.7 : C-N-(CH3)2- 7.1 : C=C |

Table 3. Film properties of waterborne silicone acrylic coatings (◎Excellent, ○:Good)

| Resin type | WARC-05 | WARC-10 | WARC-15 | WARC-20 | | |
|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|---------|---------|------|------|
| Curing agent type | γ-glycidioxypropyltrimethoxysilane | | | | | |
| 60°Specular gloss | 85.7 | 85.9 | 86.3 | 89.0 | | |
| Pencil hardness | H | 2H | 2H | 2H | | |
| dry-hard, hrs | 5.5 | 5.0 | 4.5 | 4.0 | | |
| pot-life, hrs | 8.0 | 7.5 | 7.0 | 6.5 | | |
| Solvent resistance (MEK rub/times) | 60 | 80 | 85 | 90 | | |
| Mill-base storage stability | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | | |
| Adhesion(%) | aluminum | ◎ | ◎ | ◎ | | |
| | tin plate | ◎ | ◎ | ◎ | | |
| | glass | ◎ | ◎ | ◎ | | |
| | tile | ◎ | ◎ | ◎ | | |
| | enameled iron | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| Accelerated weather resistance | QUV (1000hrs) | gloss retention(%) | 94.4 | 95.7 | 93.6 | 93.0 |
| | | color difference (ΔE) | 1.04 | 0.92 | 1.22 | 1.32 |

4. 결 론

수분산성 아크릴수지의 유리전이온도(Tg)를 +30°C로, 2-HPMA 모노머를 10 wt%, AA 4%로 고정하여 합성한 후에, 경화제로 에폭시실란을 사용하여 아민과 에폭시의 당량비를 1:1로 하여 백색 도료를 제조하였다. 제조한 도료의 도막물성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) DEAEMA 10%를 사용한 도료가 내후성이 가장 우수하였으며, 10% 초과 사용 시 오히려 내후성이 감소됨을 알 수 있었다.
- 2) 가사시간, 건조시간, 광택, 경도, 내용제성 등의 전반적인 물성이 양호하게 나타났고, 특히 접착성은 다양한 소재에 우수한 특성을 나타냈으며, 내후성이 우수하였다.

Acknowledgement

본 연구는 2019년 국토교통부의 국토교통기술촉진연구사업(과제번호: CTAP-C153202)의 일환으로 수행된 연구임을 밝히며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. N. Kagi, S. Fujii, H. Tamura, and N. Namiki, Building and Environment, 44, 6, pp 1199-1205 (2009).
2. H. Dariush et al., Journal of Adhesion Science and Technology, 21, 2, pp 141-151 (2007)
3. H.S. Park et al., J. Coat. Technol., 75, 936, pp 55-64 (2003).