

3급아민기 함유 아크릴수지 합성과 에폭시실란 경화형 도료의 도막 물성

Preparation and Physical Properties of Acrylic Resin Coatings Containing Tertiary Amine and Epoxysilane Curing Agent

김 성 길* 박 형 진**

Kim, Seong-Kil Park, Hyong-Jin

Abstract

To prepare the good-adherent and weather-resistant 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) was varied to be 5, 10, 15, 20 wt% respectively. γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTMS) containing epoxy group was used for curing agents and di-n-butyltindilaurate(DBTDL) was used for drying accelerator. 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 : 아크릴수지, 3급 아민기, 아크릴-실리콘 도료

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

1. 서 론

최근 도료 연구 방향은 다양한 용도 및 특성을 요하는 고기능성 도료의 개발에 중점을 두고 있다. 특히, 환경문제와 건강 및 유지 보수비 절감 차원에서 고내구성 도료¹⁾의 개발이 강력히 요구되고 있는 실정이다. 특히 실리콘 변성 아크릴수지 도료²⁾는 일반 유기 수지 중 내후성이 우수한 아크릴수지에 실리콘을 접목시킨 것으로 불소수지 도료와 대등한 고내후성을 발현할 뿐만 아니라 피도물에 대한 접착력, 내약품성, 내오염성 및 내용제성과 같은 도료로서의 제반 물성이 탁월하여 이를 이용한 고내후성 도료에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 3급 아민기를 함유한 아크릴수지를 합성하고, 경화제는 에폭시실란을 사용하여 백색도료를 제조하여 도료의 접착성, 경도, 점성도³⁾ 및 내후성 등을 평가 및 검토하였다.

2. 실 험

아크릴수지의 합성은 Table 1과 같이 n-butyl methacrylate(BMA), methyl methacrylate(MMA), n-butyl acrylate(BA), styrene 및 dimethylaminoethyl methacrylate(DMAEMA)를 사용하였다. 한편 도료 배합은 경화제로 epoxysilane인 γ -glycidoxypropyltriethoxysilane(GPTES)를 사용하였으며, 아크릴수지의 수지명을 AAR로, 도료명을 AARC로 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

Table 1. Polymerization conditions and physical properties for acrylic resins

Products	Monomer(g)					Solvent xylene/n-butanol	Initiator AIBN	Reaction		Tg (°C)	Viscosity (cP)	Molecular Weight (Mn)	Dispersity (Mw/Mn)	Conversion (%)
	BMA	MMA	BA	Styrene	DM			Temp (°C)	Times					
AAR-05	40.71	28.67	15.62	10	5	90/90	5	90	10	30	24,000	24,000	2.0	54.8
AAR-10	38.44	27.07	14.49	10	10	90/90	5	90	10	30	24,500	24,300	2.1	55.2
AAR-15	36.17	25.47	13.36	10	15	90/90	5	90	10	30	24,800	24,800	2.0	54.6
AAR-20	33.88	23.86	12.26	10	20	90/90	5	90	10	30	25,600	25,600	2.0	54.9

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

Product	FT-IR(NaCl, cm ⁻¹)	¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃ , δ in ppm)
AAR Acrylic resin	34480 : O-H 1731 : C=O 1610/701 : C=C 1160 : C-O 1236 : C-N	0.9 : CH ₃ -C 1.1 : CH ₂ -OH 1.4 : -CH ₂ - 1.7 : C-H 2.2 : CH-CO- 2.7 : C-N-(CH ₃) ₂ - 7.1 : C=C

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

Resin type		AARC-05	AARC-10	AARC-15	AARC-20	
Curing agent type		γ-glycidoxypropyltriMethoxysilane				
60° specular gloss		86.7	86.9	87.3	89.3	
Pencil hardness		H	2H	2H	2H	
Solvent resistance (MEK rub)		5.5	5.0	4.5	4.0	
dry-hard, hrs		8.0	7.5	7.0	6.5	
pot-life, hrs		60	75	80	85	
Adhesion (%)	Aluminum plate	◎	◎	◎	◎	
	Tin plate	◎	◎	◎	◎	
	Glass plate	◎	◎	◎	◎	
	Enameled Iron Plate	○	○	○	○	
QUV accelerated weatherability	1000 hrs	gloss retention(%)	98.3	98.5	97	96
		color difference(ΔE)	0.71	0.67	0.74	0.79
	2000 hrs	gloss retention(%)	94	95	90.1	88.6
		color difference(ΔE)	0.85	0.71	0.89	0.92
	3000 hrs	gloss retention(%)	89.7	90.5	87.4	85.7
		color difference(ΔE)	0.90	0.83	1.02	1.67

4. 결 론

3급아민기 함유 아크릴수지의 Tg를 30°C로, 경화제는 에폭시실란으로 γ-glycidoxypropyltriMethoxysilane를 사용하여 에폭시 당량과 아민 당량비를 1:1로 하여 백색도료를 제조하였다. 제조한 도료의 도막물성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 3급 아민기 함유 모노머의 양이 증가할수록 점도와 분자량이 조금 증가하였고, DEAEMA 10%를 사용한 도료가 내후성이 가장 우수하였으며, 10% 초과 사용 시 오히려 내후성이 감소됨을 알 수 있었다.
- 2) 접착력은 다양한 소재에서 모두 우수하게 나타났으며, 내후성 또한 우수하였다.

Acknowledgement

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

참 고 문 헌

1. D. Stoye, Dr. W. Freitag "Paints, Coatings and Solvents " 2nded (1985)
2. H. S. Park et al., J. Appl. Polymer Sci, 81, 1614 (2001)
3. V. R. Kamath, J. D. Sargent Jr., Chemical Engineering World, 31, 2, pp 57-62 (1996)