

아크릴/폴리이소시아네이트 망상구조 폴리머의 하이솔리드 도료에의 적용

최용호 · 황규현 · 김대원 · 박홍수 · 김태욱

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2000년 1월 5일 접수; 2000년 3월 30일 채택)

An Application of Acrylic/Polyisocyanate Network Polymers to The High Solid Coatings

Yong-Ho Choi · Kyu-Hyun Hwang · Dae-Won Kim · Hong-Soo Park · Tae-Ok Kim

Dept. of Chem. Eng., Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea
(Received January 5, 2000 ; Accepted March 30, 2000)

Abstract : Quater polymer(MBHA) containing two types of acrylic functional group, acetoacetoxyethyl methacrylate(AAM) and 2-hydroxyethyl acrylate was prepared. Then, the MBHA was blended with polyisocyanate type Desmodur IL as a curing agent. Thereafter the mixture was cured at room temperature to get high solid acrylic/polyisocyanate. The MBHA was synthesized at 150°C for 6 hours typically, and the final conversion reached 87-88%. Lowering Tg and increasing AAM amount in the MBHA resulted in high value of conversion. There was no difference in conversion with the variations of OH values. From the results of physical property tests, MIHS coating was proved to be a good automotive top-coating material.

1. 서론

현재 세계 각국의 중화학공업에 따른 석유계 자원의 대량소비에 자연환경의 정화능력이 따르지 못해 심각한 대기오염 문제를 발생시키고 있다. 각종 산업에 의한 대기오염 중 큰 비중을 차지하는 volatile organic compound(VOC)의 삭감은 특히 도료공업에서 시작되었으며¹⁾, 이에 관한 대응으로 도료업계에서는 환경친화적 도료의 개발에 심혈을 기울이고 있다. 지금까지 연구된 환경친화적 도료는 3종류로 대별되는데 물을 용매로 하는 수계도료²⁾, 용제를 전혀 사용하지 않는 분체도료³⁾ 및 도료 성분의 주성분인 수지의 고형분을 늘인 하이솔리드(high solids) 도료^{4,5)}가 있다.

이들 중 하이솔리드 도료는 고형분 함량 60% 이상인 것을 말하는데, 앞으로 자동차코팅, 코일코팅, 금속기구 및 대형기구 등의 다방면의 용도로서 사용될 전망이다. 이 도료의 최대 장점은 타 도료에 비하여 작업성이 우수하고 기존의 도장설비를 그대로 사용할 수 있는 점이다.

하이솔리드 도료는 고형분을 조정하는 주성분인

수지와 경화제의 2종으로 구성되는데, 수지중에는 원료로 이용되는 모노머의 종류가 많고 내후성, 내유성, 내오염성, 내약품성 등이 우수하며, 특히 고분자 구조중에 극성기를 임의로 도입할 수 있는 장점을 지닌 아크릴 수지가 가장 선호도가 높다.⁶⁾ 또한 경화제로는 부틸화 멜라민과 부틸화 우레아의 2종류가 주로 사용되는데, 최근에 이르러 상온경화용인 폴리이소시아네이트가 주목을 받고 있다.

최근의 아크릴계 하이솔리드 도료에 관한 연구사례를 살펴 보면, Gray⁷⁾는 하이솔리드 도료용의 아크릴 올리고머 합성시 연쇄이동제로서 hydroxy-functional mercaptan을 사용하여 수평균분자량 2100, 다분산도 1.5 및 용액점성도 160-320 cps의 적정값을 각각 얻었으며, Myers⁸⁾는 하이솔리드 폴리아크릴레이트 수지 합성시에 15종의 개시제를 각각 첨가하여 그 성능을 비교한 결과 tert-butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoate와 tert-butylperoxy acetate 개시제가 가장 성능이 뛰어남을 발표하였다. 또한 Morimoto와 Nakano⁹⁾는 아크릴 폴리올과 경화제인 hexamethoxymethyl melamine과 경화촉매인 p-toluene sulfonic acid로서 경화시킬때의 가교반응의

매카니즘을 규명한 바 있다.

그러나 현재까지 아크릴계 하이솔리드 도료에 관한 연구가 급진전 되고는 있으나 아크릴계 하이솔리드 도료의 소비 중 거의 대부분을 차지하는 도료 부문, 즉 자동차의 상도(top-coat)용 도료¹⁰⁾ 코팅에는 최근 선진각국에서 내마모성이 새로운 문제점으로 지적되고 있다. 이는 자동세차기의 등장으로 차체 도막에 scratch가 생기기 때문인데, 이를 개선하기 위한 방안으로는 높은 가교밀도화를 도모한 새로운 경화형 고탄성과 고풍장력의 도막제조가 필요한 것이다. 그러나 아직까지 이 부문에 대한 연구는 미진한 형편이다.

본 연구에서는 위에서 언급한 새로운 형의 관능성 모노머로서 acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM)를 도입하고 여기에 n-butyl acrylate, methyl methacrylate 및 2-hydroxyethyl acrylate를 부가중합시켜 고품분 70%인 4원공중합체를 얻었다. 또한 합성된 아크릴 수지와 경화제인 폴리이소시아네이트를 상온경화시켜 3차원적인 망상구조의 아크릴/폴리이소시아네이트 하이솔리드 도료를 제조한 후 제반 도막물성을 실시하여 자동차 상도용 도료로서의 응용가능성을 타진 해 보았다.

2. 실험방법

2.1 시약

모노머는 2-hydroxyethyl acrylate(HEA)[Tokyo Kasei Kogyo사], n-butyl acrylate(BA)[Aldrich Chemical사], acetoacetoxyethyl methacrylate(AAM)[Eastman사], acrylic acid(AA)[Junsei Chemical사] 및 methyl methacrylate(MMA)[Sigma Chemical사] 1급시약을 그대로 사용하였다. 개시제는 di-tert-amyl peroxide(DTAP)[Akzo Nobel Chemical사], 연쇄이동제는 2-mercaptoethanol(MCE)[Yakuri Pure Chemical사], 용제는 methyl-n-amylketone(MAK)[Tokyo Kasei Kogyo사], 경화제는 폴리이소시아네이트인 Desmodur IL(IL)[TDI-isocyanurate, Bayer Leverkusen사, 고품분 51%, NCO 함량 8.0%]을 사용하였고, 또한 경화시에 UV안정제로서 Tinuvin-384[Ciba-Geigy사], UV흡수제로서 Tinuvin-292 [Ciba -Geigy사], 분산제로서 BYK-320[BYK-Chemie사], 균염제로서 CAB-551-0.01 [Eastman Kodak사], 반응촉진제로서 di-n-butyl tindilaurate(DBTDL)[송원산업] 및 소포제로서

BYK-065[BYK-Chemie사]를 각각 사용하였다.

2.2. Poly(MMA/BA/HEA/AAM) 4원공중합체의 합성

Poly(MMA/BA/HEA/AAM)의 합성은 Table 1의 MBHA 합성조건으로 하였는데, 합성과정은 다음과 같다. 1L의 4구 플라스크에 유기용매인 MAK 90g을 먼저 넣고 온도를 140°C로 올린 후 모노머인 BA, MMA, HEA 3종류와 연쇄이동제인 MCE를 미리 섞은 혼합액[Table 1]과 별도의 MAK 60g과 개시제 DTAP 혼합액 각각을 연동식 미량펌프(peristaltic pump)를 사용하여 150°C에서 5시간 적하하였다. 적하시의 교반속도는 250 rpm으로 하였으며, 적하 종료 후 동 온도에서 1시간 반응물을 숙성시킨 다음 점성도 및 고품분 측정용 하고서 반응을 종결하였다. 얻어진 생성물을 아세톤에 용해시킨 후 노르말헥산과 증류수에 각각 침전시켜 미반응물질을 제거하였으며, 50°C, 5mmHg 하에서 감압건조하여 담황색 투명액상인 저점도의 아크릴 수지(MBHA-3)를 얻었다.

2.3. 기기분석

적외선 분광분석은 Bomem BM-100의 FT-IR을, 핵자기공명 분광분석은 Varian EM-360A의 ¹H-NMR을, 평균분자량은 Waters GPC R-410을, 시차주사 열분석은 Solmat DSC-4000을 각각 사용하여 N₂ 기류 중에서 승온속도를 3°C/min으로, 측정범위는 -50~60°C로 하였다.

2.4. 점성도 및 고품분 측정

점성도는 25°C 항온수조에 시료를 30분간 유지시킨 후 Tokyo Keiki사의 회전점도계(BL형)를 사용하여 spindle #3, 60rpm의 조건으로 측정하였다.

고형분은 시료 1g을 평취하여 송풍건조기 내에서 105±2°C에서 3시간 유지시킨 후 다음식에 의거하여 산출하였다.

$$\text{고형분(\%)} = \frac{\text{건조후 시료중량}}{\text{건조전 시료중량}} \times 100$$

2.5. 하이솔리드 도료의 제조

하이솔리드 아크릴/폴리이소시아네이트 도료는 아

크릴 수지와 경화제인 폴리이소시아네이트의 2성분으로 이루어진다. 아크릴 수지용액은 합성된 MBHA 143g에 BYK-320 1.5g, Tinuvin-384 1.5g, Tinuvin-292 1.0g, BYK-065 0.5g, CAB-551-001 3.0g 및 DBTDL 1.5g을 균일하게 배합하여 조제하였다. 경화용액은 NCO/OH=1.0을 기준으로하여 환산된 Desmodur IL 79.5g을 희석하지 않고 그대로 사용하였다.

한편 하이솔리드 도료의 제조는 위에서 조제한 아크릴 수지용액 153g과 경화용액 79.5g을 상온경화시켜 만들었는데, MBHA/IL로 제조한 하이솔리드 도료를 MIHS 로 명명하였고, C-1/IL과 C-2/IL시는 명칭을 CIHS-1과 CIHS-2로 각각 정하였다.

2.6. 하이솔리드 도료의 물성시험

도막 시편제작의 재질은 3종류의 금속판을 사용하였다. 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용할때는 KS M 5000-1111의 시험방법에 의거하여, 주석판(KS D 3516)을 사용할때는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제방법에 따라서, 또한 알루미늄판을 사용시에는 KS D 6701-5005의 규격에 맞추어 각각 선정하였다.

한편 도막의 물성시험 방법으로서 점도 측정은 Krebs-Stormer viscometer (Pacific Scientific, serial 80328형)로서, 건조시간 측정은 경화건조법(Dry-through method)으로서, 가사시간 측정은 앞의 점도 측정시와 같은 방법으로하여 점도가 최고값인 140 KU에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다. 접착력 측정은 Erichsen tester(Tokyo Seiki사)로서, 내마모성 측정은 시편을 냉간압연강판으로 제작하여 Abrasion tester(Toyo Seiki Seisaku-sho, taber형)로서 각각 측정하였다. 또한 용제마모성 시험은 NCCA(National Coil Coaters Association) 규격에 의한 MEK Rub tester로서 행하였고, 내열성 시험은 전기로[해동계측설비(주) HD-010형]에서 350°F/hr의 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

서론에서 밝힌바와 같이 환경친화적 도료인 하이솔리드 도료의 고형분은 60% 이상인데, 본 연구에서는 고형분 함량이 70%인 하이솔리드 도료의 제조를 연구목표로 정하였다. 또한 하이솔리드 도료 중 최근 가장 인기가 높은 아크릴계 도료의 모체인 아크릴 수지는 2차전이온도인 Tg 값과 OH 값 조

정에 따라 보통 3-4개의 모노머가 사용되며, 주로 용액중합으로 합성되어진다.

Table 1의 아크릴 수지인 C-1과 C-2의 합성은 Kim¹¹⁾이 이미 밝혔기 때문에 제반 반응조건을 생략하였다.

3.1. Poly(MMA/BA/HEA/AAM)의 합성확인

최근 Lazzara¹²⁾는 styrene, MMA, BA, HEA의 4원 공중합체를 합성하여 멜라민과 경화반응을 시켰다. Poly(MMA/BA/HEA/AAM), 즉 MBHA의 합성은 위의 Lazzara의 합성이론을 근거로하여 행하였는데, 반응물의 몰수계산은 OH 값과 Tg 값을 기준으로 Gupta의 계산식¹³⁾에 의거하여 얻어졌다. 또한 모노머 중 AAM은 자동차 용 하이솔리드 도료의 단점인 내마모성을 증진시키고자 사용했는데, 동 모노머는 높은 반응성, 용액점성도의 저하 및 다양한 반응경로를 통한 가교화 가능성 등의 우수한 물성을 지닌 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾

MBHA의 반응구조식을 Scheme에, 반응조건에 따른 각종 물성값들을 앞의 Table 1에 각각 표시하였다. Table 1의 MBHA-1에서 -6은 OH 값을 90으로 고정시키고 Tg를 -20°C에서 +30°C의 범위로 각각 변화시킬때의 결과인데, 공시험인 C-1과 C-2와 비교하여 비교적 높은 전환율을 보였고 MBHA 중에서는 Tg 값이 낮을수록 높은 전환율을 나타내었다. MBHA-7과 -8은 Tg를 0°C로 고정시키고 OH 값을 변화시킨 것인데, 서로간의 전환율에 큰 차이는 없었다. MBHA-9와 -10은 Tg를 0°C로, OH 값을 60으로 각각 고정시키고 AAM의 양을 증가시킨 것인데, 기준점인 MBHA-3과 거의 비슷한 전환율을 나타내었다.

Table 2는 MBHA-3의 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼인데, 대체로 Scheme의 구조식과 잘 일치함으로써 그 구조확인이 가능하였다. 또한 MBHA-5의 스펙트럼도 측정은 하였으나 MBHA-3의 결과와 거의 일치하는 경향을 보여 피크 해석을 생략하였다.

Table 3은 공시험의 C-1, C-2와 MBHA류의 GPC 측정 결과인데, MBHA류가 C-1, C-2보다 평균분자량값이 증가하였다. 이러한 현상은 AAM의 큰 반응성으로 인하여 같은 반응조건하의 다른 폴리머 성장때 보다 중합도가 커진 것으로 해석된다.

3.2. 이론 및 실측 Tg 값 비교

아크릴계 공중합체들의 혼합 Tg의 이론값은

Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties for Acrylic Resins

Exp. No.	Monomer			Initiator		Solvent		Chain transfer		Reaction		OH value	Tg (°C)	Conversion (%)
	MMA ^a (g)	BA ^b (g)	HEA ^c (g)	AA ^d (g)	AAM ^e (g)	DTAP ^f (g)	MAK ^g (g)	2-MCE ^h (g)	Temp. (°C)	DT(AT) ⁱ (hr)				
C-1	141.1(1.41)	143.8(1.12)	65.2(0.56)	-	-	17.5	150	10.5	150	5(1)	90	0	84	
C-2	134.1(1.34)	143.8(1.12)	65.2(0.56)	7.0(0.10)	-	17.5	150	10.5	150	5(1)	90	0	81	
MBHA-1	81.7(0.82)	168.2(1.31)	65.2(0.56)	-	35.0(0.16)	17.5	150	10.5	150	5(1)	90	-20	91	
MBHA-2	109.2(1.09)	140.8(1.10)	65.2(0.56)	-	35.0(0.16)	17.5	150	10.5	150	5(1)	90	-10	90	
MBHA-3	134.5(1.35)	115.3(0.90)	65.2(0.56)	-	35.0(0.16)	17.5	150	10.5	150	5(1)	90	0	88	
MBHA-4	138.1(1.58)	91.8(0.72)	65.2(0.56)	-	35.0(0.16)	17.5	150	10.5	150	5(1)	90	10	85	
MBHA-5	180.1(1.80)	69.8(0.54)	65.2(0.56)	-	35.0(0.16)	17.5	150	10.5	150	5(1)	90	20	85	
MBHA-6	200.6(2.01)	49.3(0.38)	65.2(0.56)	-	35.0(0.16)	17.5	150	10.5	150	5(1)	90	30	83	
MBHA-7	142.3(1.42)	129.3(1.01)	43.4(0.37)	-	35.0(0.15)	17.5	150	10.5	150	5(1)	60	0	90	
MBHA-8	126.7(1.27)	101.5(0.79)	86.8(0.75)	-	35.0(0.16)	17.5	150	10.5	150	5(1)	120	0	88	
MBHA-9	135.7(1.36)	100.9(0.79)	43.4(0.37)	-	70.0(0.33)	17.5	150	10.5	150	5(1)	60	0	86	
MBHA-10	129.0(1.29)	72.6(0.57)	43.4(0.37)	-	105.0(0.49)	17.5	150	10.5	150	5(1)	60	0	89	

^aMMA : methyl methacrylate, ^bBA : n-butyl acrylate, ^cHEA : 2-hydroxyethyl acrylate, ^dAA : acrylic acid, ^eAAM : acetoacetoxyethyl methacrylate, ^fDTAP : di-tert-amy1 peroxide, ^gMAK : methyl-n-amy1ketone, ^h2-MCE : 2-mercaptoethanol, ⁱDT(AT) : dropping time(lagging time).

Table 2. FT-IR and ¹H-NMR Chemical Shifts of MBHA-3

Product	FT-IR(NaCl, cm ⁻¹)	¹ H-NMR(300MHz, CDCl ₃ , δ in ppm)
	3510 : OH	0.9 (CH ₃ -C)
	1060 : OH of pri alcohol	1.3 (C-CH ₂ -C)
	1740 : C=O and	1.6 (C-H)
MBHA-3	CO CH ₂ OCO-	2.1 (C-CH ₂ -CO-)
	1170 : C-O-	2.5 (CH-CO)
	2960 : CH ₃	3.6 (CH ₃ -O)
	1470 : CH ₂	3.7-4.1 (C-CH ₂ -O-)

Table 3. GPC Data for Synthesized Copolymers

Type	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
C-1 ^a	3100	5980	11000	1.93
C-2 ^b	3150	6330	11400	2.01
MBHA-3 ^c	3850	10000	25700	2.60
MBHA-5 ^c	3760	9740	23400	2.59

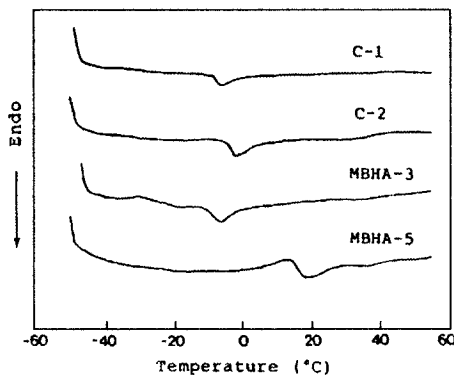
aC-1 : Poly(MMA/BA/HEA)

bC-2 : Poly(MMA/BA/HEA/AA)

cMBHA : Poly(MMA/BA/HEA/AAM)

Gupta의 계산식¹³⁾에 의하여 얻을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 물성의 한 지표가 되는 Tg 값을 변화시켜[Table 1] 하이솔리드 도료의 물성차이를 조사하고자 했는데, 본 장에서는 Tg의 이론값과 측정값과의 일치 여부를 알아보기 위하여 DSC로 Tg를 측정하였다.

Fig. 1은 C-1, C-2 및 MBHA류의 온도변화에 따른 Tg의 측정값을 나타낸 것인데, Table 1의 이론값과 거의 일치하는 경향을 보여주었다. 이로써 앞에서 언급한 혼합 Tg의 이론값이 상당한 근거가 있음을 알았다.

Fig. 1. DSC thermograms of acrylic resins with heating rate of 3°C/min under N₂ atmosphere.

3.3. Tg 값에 따른 점성도 변화

아크릴 수지의 점성도는 고형분과 밀접한 관계를 갖고 있어서 아크릴계 하이솔리드 도료의 중요한 인자이다.¹⁵⁾ 따라서 Table 1의 Tg 값이 각각 다른 MBHA-1에서 -6의 점성도를 각각 측정하여 해당되는 Tg 값과의 상관관계를 Fig. 2에 도표로서 나타내었다. Fig. 2에서 MBHA-3의 Tg 0°C를 기준점으로 볼 때, 다소 오차는 있으나 Tg 값 크기와 점성도 수치간에는 서로 비례관계가 성립함을 알았다.

Fig. 2. The effect of Tg of MBHAs on the viscosity of MBHAs solution.

3.4. 하이솔리드 도료의 배합조건

하이솔리드 아크릴/폴리이소시아네이트 도료는 아크릴 수지쪽의 part A와 폴리이소시아네이트쪽의 part B의 블렌드에 의해 제조된다. Part A의 구성 성분으로는 아크릴 수지 이외에 분산제, UV안정제 및 UV흡수제, 소포제, 균염제, 반응촉진제 및 용제 등이 속하고, part B의 성분으로는 폴리이소시아네이트인 Desmodur II만이 사용되었다.

아크릴 수지, 경화제인 II 및 용제의 양은 고형분 함량과 NCO 함량 수치 등을 정량적으로 환산하여 정하였으며, 최종 하이솔리드 도료의 NCO/OH의 당량비는 1.0으로 하였다. 일반적으로 NCO/OH의 당량비를 1.0-1.2로 정하는 것이 통례인데¹⁶⁾, 이는 당량비가 1.0이하 일때는 도막의 경도, 내약품성, 내수성 등이 저하되나 그 반면 유연성이 신장되는 경향을 나타내며, 당량비가 1.0이상에서는 앞의 이론과 서로 상반되는 결과를 초래하기 때문이다.

3.5. 하이솔리드 도료의 일반물성 검토

제조된 도료가 하이솔리드 도료의 일반물성 기준에 적합한 여부를 알아보기 위하여 측정된 물성값들을 Table 4에 표시하였다. Table 4의 CIHS-1과 -2는 공시험의 도료이고, MIHS류는 MBHA속에 AAM이 함유된 도료이다.

일반물성 중 점도는 CIHS-1과 -2가 알맞는 점도값을 가졌으나, MIHS-3은 조금 높은 점도값을, MIHS-5는 매우 높은 점도값을 각각 나타내었다. 이러한 현상은 앞의 Fig. 2에서와 같이 Tg 값 상승에 따른 MBHA 내용물의 점성도 증가와 관련이 있는 것으로 해석되었고, 결국 MBHA와 II의 블렌

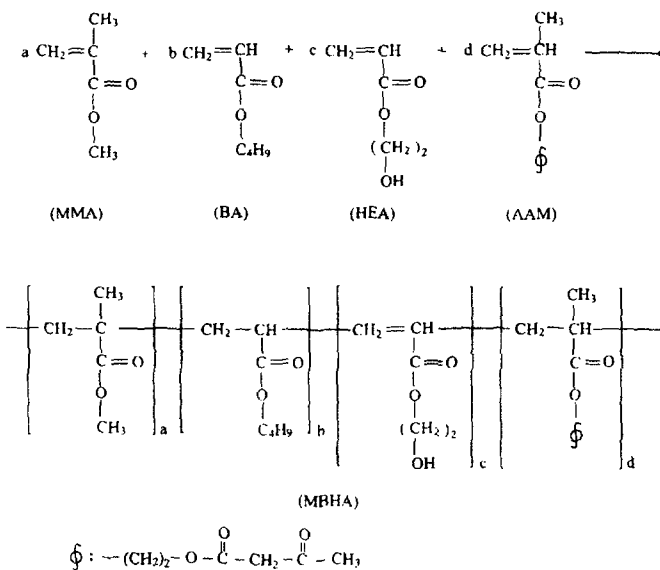
드인 MIHS 도료의 최종 점도에도 동일한 영향을 주었다고 추측되었다. 건조시간과 가사시간 측정에서 양쪽 모두의 수치가 나쁘게 나타났으나 건조시간은 MIHS에서, 가사시간은 CIHS류에서 다소 개선되는 현상을 보여주었다. 접착력과 내마모성은 공시험 때 보다 AAM이 함유된 MIHS류 쪽이 아주 양호하게 나타났다. 또한 자동차 상용도료에서 가장 중요시되는 물성은 내용제성과 내열성인데, 내용제성은 AAM을 도입한 MIHS류에서 좋은 결과를 보여주었고, 내열성은 모두가 우수하게 나타났다.

이상의 물성시험 결과로서 AAM 도입에 따른 내마모성과 내용제성의 향상을 도모함으로써, 본

Table 4. General Physical Properties of High Solid Acrylic/Polysiocyanate Coatings

Tests	CIHS-1 ^a	CIHS-2 ^b	MIHS-3 ^c	MIHS-5 ^d
Viscosity(KU)	76	80	95	121
Drying time(D.T./min)	475	453	418	316
Pot-life(min)	150	152	82	65
Adhesion(Erichsen test, %)	33	80	55	77
Abrasion resistance (mg loss/100 cycles)	0.059	0.047	0.020	0.025
Solvent resistance (MEK Rubs/cvcles)	7	8	13	14
Heat resistance (60° gloss retention, %)	97.6	97.0	98.3	98.0

^aCIHS-1 : C-1/IL ^bCIHS-2 : C-2/IL ^cMIHS-3 : MBHA-3/IL ^dMIHS-5 : MBHA-5/IL



Scheme. Synthesis of MBHA.

연구의 소기의 목적이 이룩되었음을 인지할 수 있었다.

4. 결론

1개의 구조단위속에 2개의 아크릴 관능성기인 acetoacetoxyethyl methacrylate (AAM)와 2-hydroxyethyl acrylate가 존재하는 4원공중합체 (MBHA)를 합성하고, 여기에 경화제로서 폴리이소시아네이트를 블렌드하여 상온경화시켜 하이솔리드 아크릴/폴리이소시아네이트 도료(MIHS)를 제조하였다. MIHS 도료로서 도막시편을 제작 후 자동차 상도용 도료에 적합한 물성시험을 시도한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

고형분 70%인 아크릴 수지, 즉 MBHA-3과 -5의 합성에서 Mn 3760-3850, Mw 9740-10000, 다분산도 2.59-2.60 및 전환율 85-88%를 얻었다. DSC 측정에서 MBHA류의 혼합 Tg의 이론값과 실측값이 거의 일치함을 알았고, Tg 값 크기와 점성도 수치간에는 서로 비례관계가 성립함을 발견하였으며, 또한 Tg 값이 낮을수록, AAM의 양이 많을수록 각각 높은 전환율을 나타내었다. 한편 관능성기인 AAM의 도입으로 상도용 도료의 중요한 물성인 내마모성과 내용제성이 향상됨을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 出雲正, 塗裝工學, 29(8), 328 (1994).
2. R. D. Hester and D. R. Squire, Jr., "The Rheology of Waterborne Coatings", Waterborne, High-Solids, and Power Coatings Symposium, Feb. 14-16, New Orleans (1996).
3. C. M. Neag and R. B. Prime, *J. Coat. Technol.*, **63**(797), 37 (1991).
4. A. D. English and H. J. Spinelli, *J. Coat. Technol.*, **56**(711), 43 (1984).
5. C. M. Kania and S. Porter, Jr., U. S. Patent, 4,808,656 (1987).
6. Y. K. Kim and H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **17**, 49 (1993).
7. R. A. Gray, *J. Coat. Technol.*, **57**(728), 83 (1985).
8. G. G. Myers, *J. Coat. Technol.*, **67**(841), 31 (1995).
9. T. Morimoto and S. Nakano, *J. Coat. Technol.*, **66**(833), 75 (1994).
10. R. Buter, *J. Coat. Technol.*, **59**(749), 37 (1987).
11. S. J. Kim, Ph. D. Dissertation, Myong Ji Univ., Seoul, Korea (1998).
12. M. G. Lazzara, *J. Coat. Technol.*, **56**(710), 19 (1984).
13. M. K. Gupta, *J. Coat. Technol.*, **67**(846), 53 (1995).
14. Eastman Chemical Co., "Acetoacetoxyethyl Methacrylate : Acetoacetyl Chemistry", N-319A, June, Kingsport (1993).
15. L. J. Boggs, M. Rivers, and S. G. Bike, *J. Coat. Technol.*, **68**(855), 63 (1996).
16. C. H. Park, J. P. Wu, and H. S. Park, *J. Coat. Technol.*, **69**(875), 41 (1997).