

## 하이솔리드 도료용 고 고형분인 아크릴수지의 합성에 관한 연구

양인모 · 우종표 · 박홍수 · 김성길\*

명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부  
(2000년 10월 10일 접수 ; 2000년 11월 28일 채택)

### Synthesis of Acrylic Resins with High-Solids Contents for HS Coatings

In-Mo Yang · Jong-Pyo Wu · Hong-Soo Park · Seong-Kil Kim\*

Div. of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

\*Sam-Hwa Paints Ind. Co. Ltd, Ansan 425-110, Korea

(Received October 10, 2000 ; Accepted November 28, 2000)

**Abstract :** To prepare an environmental friendly high-solid coatings an acrylic resin containing 80% of solid content was synthesized by addition polymerization of caprolactone acrylate, n-butyl acrylate, ethyl methacrylate, and 2-hydroxyethyl methacrylate. The conversion was 78~93% and the prepared resin's physical properties are as follows: viscosity, 212~3424cps;  $M_n$  1740~2400. There was a trend that viscosity and molecular weight of the resin increased with Tg, but no direct proportionality was observed.

**Keywords :** high-solids, acrylic resin, coatings.

### 1. 서론

최근 선진국과 개발도상국가들을 중심으로 환경 규제법이 연이어 제정되고 있으며, 환경오염 배출원의 삭감계획안이 구체화되고 있다. 따라서 이러한 추세에 편승하여 앞으로 모든 산업분야는 이에 대한 구체적인 해결방안을 찾아야 한다. 특히 다량의 유기용제를 사용하는 도료산업은 이러한 규제 정책에 더욱 큰 영향을 받고 있는 분야이다.[1]

도료산업에서 지금까지 연구된 저공해성 환경친화적 도료로는 분체도료,[2] UV-EB(ultraviolet-electron beam) 경화형도료,[3] 수계도료[4] 및 하이솔리드 도료[5]가 이에 속한다. 이들 중 하이솔리드 도료는 도료의 고형분을 높인 도료로서 위에서 언급한 환경법규의 강화로 인하여 탄생된 도료인데, 금후 자동차 코팅, 코일 코팅, 금속기구 및 기타의 금속제품 등에 광범위하게 사용될 전망이다. 하이솔리드 도료의 최대 장점은 타의 도료에 비해 작업성에 우수하고 종래의 도장설비를 그대로 사용할 수 있다는 점이다. 그러나 고 고형분 유지를 위한 점성도 조절에 따른 모체수지의 분자량 감소로 인한 내후성 등의 도막물성 저하와 흐름성, 평활성 등의 도막외관 성능의 저하를 극복해야 하

는 제반 문제점을 지니고 있다.[6]

한편 하이솔리드 도료용의 모체수지는 알키드,[7] 폴리에스테르,[8] 폴리우레탄,[9] 에폭시[10] 및 아크릴수지[11]로 분류된다. 이들 수지 중 최근 선호도가 가장 높은 것은 아크릴수지이다. 이 부류의 수지가 도료용 재료로서 알려진 것은 약 30여 년에 지나지 않으나 타의 수지에 비하여 원료로 사용되는 모노머의 종류가 다양하고 수지 설계면에서의 자유도가 매우 큰 점과 내후성, 내오염성 및 내약품성 등의 성능이 우수하기 때문에 다양화된 시장의 요구에 부응하는 도료용 수지로서 최근에 확고한 위치를 차지하고 있다.

본 연구에서는 하이솔리드 도료용 고 고형분의 아크릴수지를 제조할 목적으로 반응성이 좋은 관능성 모노머인 caprolactone acrylate와 n-butyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate 및 ethyl methacrylate의 부가중합에 의한 고형분 80%인 아크릴수지를 합성하였다. 합성물의 구조 확인은 첨단 기기분석법에 의해 이루어졌으며, 제조된 고 고형분 80% 생성물과 종래의 고 고형분 70%인 아크릴수지[12]를 각종 물성 측정을 통하여 비교 검토해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

*n*-Butyl acrylate(BA)[Aldrich Chemical사]와 caprolactone acrylate(CA)[Union Carbide사]의 1급 시약을 5% NaOH 수용액과 증류수 순서로 세척한 후 CaCl<sub>2</sub>로 건조시켜서 각각 사용하였고, ethyl methacrylate(EMA)[Tokyo Kasei Kogyo사]는 NaNO<sub>2</sub>, NaHSO<sub>3</sub>, NaOH 각각의 5% 수용액과 증류수 순서로 세척한 후 MgSO<sub>4</sub>로 건조시켜 중합금지제를 제거하여 사용하였다. Acrylic acid(AA)[Sigma Chemical사]는 30°C/3mmHg로 진공증류하여, 2-hydroxypropyl methacrylate(2-HPMA)[Tokyo Kasei Kogyo사]는 증류수에 용해시킨 후 노르말헵탄으로 추출하여 각각 정제한 다음 사용하였다.[13]

연쇄이동제는 2-mercaptoethanol(2-MCE)[Yakuri Pure Chemical사], 용제는 methyl-*n*-amylketone(MAK)[Tokyo Kasei Kogyo사]의 1급 시약을 그대로 사용하였다. 개시제는 benzoyl peroxide(BPO)[Catayama Chemical사],  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyronitrile

(AIBN)[Junsei Chemical사], *di*-*tert*-amyl peroxide(DTAP)[Akzo Nobel Chemical사], *di*-*tert*-butyl peroxide(DTBP)[Akzo Nobel Chemical사]의 1급 또는 특급시약을 사용하였다.

### 2.2. 고휘분 80%인 Poly(BA/EMA/2-HPMA)의 합성

용량 1L 크기의 4구 플라스크 반응기내에 유기용매인 MAK 80g을 가하고 온도를 140°C로 올렸다. 다음 모노머인 BA 180.4g(1.41mol), EMA 127.2g(1.12mol), 2-HPMA 92.4g(0.64mol)과 연쇄이동제인 2-MCE 12g을 미리 섞어놓은 혼합액 A와 별도의 유기용매인 MAK 20g과 개시제인 DTAP 20g을 섞은 혼합액 B 각각을 미량펌프(metering pump)를 사용하여 140°C에서 5시간 동안 플라스크 속으로 적가하였다. 적가 완료후에 140°C에서 1시간 동안 아크릴수지 내용물을 숙성시킨 후 반응물의 점성도와 고휘분 측정 결과로서 반응이 충분히 이루어진 것을 확인한 다음 반응을 중지시켰다. 얻어진 생성물을 다량의 증류수와 노르말헵산에 침전시켜 정제하였으며 40°C 5mmHg 하에서 48시간 감압 건조하여 노랑색 저점도의 투명액상인 고휘분 80%의 Poly(BA/EMA/2-HPMA) 3원공중합체인 아크릴수지(BEH-80)를 얻었다. 단 BEH-80의 부호 중 B는 BA, E는 EMA, H는 2-HPMA를 각각 나타내며, 숫자 80은 고휘분 함량%를 의미한다.

### 2.3. 고휘분 80%인 Poly(BA/EMA/2-HPMA/AA)의 합성

22절과 같은 장치 및 반응조작하에 MAK 80g을 반응기에 가한 후 BA 188.4g(1.47mol), EMA 79.2g(0.69mol), 2-HPMA 92.4g(0.64mol), AA 40.0g(0.56mol), 2-MCE 12.0g의 혼합액 A와 MAK 20g 및 DTAP 20g의 혼합액 B를 넣고서 기타 반응 조건은 22절과 동일하게 하여 합성하였다. 얻어진 합성물을 22절의 정제과정과 같게하여 짙은 노랑색 중점도의 투명액상인 고휘분 80%의 Poly(BA/EMA/2-HPMA/AA) 4원공중합체인 아크릴수지(BEHA-80)를 얻었다.

### 2.4. 고휘분 70% 및 80%인 Poly(BA/EMA/2-HPMA/CA)의 합성

22절과 같은 조건하에 고휘분 70%인 경우는 MAK 100g을 반응기에 넣고 BA 130.8g(1.02mol), EMA 103.3g(0.91mol), 2-HPMA 80.9g(0.56mol), CA 35.0g(0.10mol), 2-MCE 10.5g의 혼합액 A와 MAK 50g과 DTAP 17.5g의 혼합액 B를, 고휘분 80%인 경우는 MAK 80g을 반응기에 넣고 BA 149.5g(1.17mol), EMA 118.1g(1.04mol), 2-HPMA 92.4g(0.64mol), CA 40.0g(0.12mol), 2-MCE 12.0g의 혼합액 A와 MAK 20g 및 DTAP 20g의 혼합액 B를 각각 반응기내에 취하였다. 이하 모든 반응조작과 정제과정을 22절에서와 같게하여 노랑색 저점도의 투명액상의 고휘분 70%와 80%의 Poly(BA/EMA/2-HPMA/CA) 4원공중합체인 아크릴수지(BEHC-74, BEHC-84)를 각각 얻었다.

또한 T<sub>g</sub> 값과 CA 함량 변화에 따른 고휘분 80%인 일련의 아크릴수지(BEHC-81에서 BEHC-89까지)를 각각 합성하였다(Table 1).

### 2.5. 기기분석

IR 분광분석은 합성한 아크릴수지를 아세톤에 10wt%로 희석하여 KBr disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분간 완전건조시킨 후, 미국 Bio-Rod사의 FT-IR(Digilab FTS-40형)을 사용하여 분석하였다. NMR 분광분석은 용매로서 CDCl<sub>3</sub>/TMS를 사용하여 미국 Varian사(Gemini 200형, 200MHz)의 <sup>1</sup>H-NMR로 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포 곡선은 시료농도 1.0%, 시료 크기 10mg으로 하여 미국 Waters사의 GPC(R-410형)를 사용하였는데, 25°C에서 용매인 THF의 유속을 1.0mL/min 조건으로 하였다.

Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties for Acrylic Resins

Products	Monomer					Solvent MAK <sup>l</sup> (g)	Initiator DTAP <sup>m</sup> (g)	Chain transfer 2-MCE <sup>n</sup> (g)	Reaction		Solid Content (%)	T <sub>v</sub> (°C)	Conversion (%)
	BA <sup>a</sup> (g)	EMA <sup>o</sup> (g)	2-HPMA <sup>r</sup> (g)	AA <sup>q</sup> (g)	CA <sup>s</sup> (g)				Temp. (°C)	DT(AT) <sup>y</sup> (hr)			
BEH-80	180.4(1.41)	127.2(1.12)	92.4(0.64)	-	-	100	20	12	140	5(1)	80	0	90
BEHA-80	188.4(1.47)	79.2(0.69)	92.4(0.64)	40.0(0.56)	-	100	20	12	140	5(1)	80	0	92
BEHC-81	261.9(2.05)	5.7(0.05)	92.4(0.64)	-	40.0(0.12)	100	20	12	140	5(1)	80	-30	80
BEHC-82	221.4(1.73)	46.2(0.41)	92.4(0.64)	-	40.0(0.12)	100	20	12	140	5(1)	80	-20	83
BEHC-83	184.1(1.44)	83.5(0.73)	92.4(0.64)	-	40.0(0.12)	100	20	12	140	5(1)	80	-10	86
BEHC-84	149.5(1.17)	118.1(1.04)	92.4(0.64)	-	40.0(0.12)	100	20	12	140	5(1)	80	0	91
BEHC-74	130.8(1.02)	130.3(0.91)	80.9(0.56)	-	35.0(0.10)	150	17.5	10.5	140	5(1)	70	0	90
BEHC-85	117.4(0.92)	150.2(1.32)	92.4(0.64)	-	40.0(0.12)	100	20	12	140	5(1)	80	10	90
BEHC-86	87.4(0.68)	180.2(1.58)	92.4(0.64)	-	40.0(0.12)	100	20	12	140	5(1)	80	20	91
BEHC-87	59.4(0.46)	208.2(1.83)	92.4(0.64)	-	40.0(0.12)	100	20	12	140	5(1)	80	30	93
BEHC-88	118.6(0.93)	109.0(0.96)	92.4(0.64)	-	80.0(0.23)	100	20	12	140	5(1)	80	0	84
BEHC-89	87.7(0.68)	99.9(0.88)	92.4(0.64)	-	120.0(0.35)	100	20	12	140	5(1)	80	0	78

<sup>a</sup>BA : n-butyl acrylate, <sup>o</sup>EMA : ethyl methacrylate, <sup>r</sup>2-HPMA : 2-hydroxypropyl methacrylate, <sup>q</sup>AA : acrylic acid, <sup>s</sup>CA : caprolactone acrylate, <sup>l</sup>MAK : methyl-n-amyketone, <sup>m</sup>DTAP : di-tert-amyl peroxide, <sup>n</sup>2-MCE : 2-mercaptoethanol, <sup>y</sup>DT(AT) : dropping time (aging time).

2.6. 고형분 및 점성도 측정

고형분은 KS M 5000-2113 도료의 휘발분 및 불휘발분 함량 시험방법에 따라 합성한 시료 1g을 105±2°C의 항온건조기에 3시간 유지시킨 후 다음식에 의거하여 산출하였다.

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

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

용물의 몰수는 T<sub>v</sub>를 0°C, OH값을 90에 맞추어 역으로 계산하여 산출하였고, 반응물의 혼합 T<sub>v</sub>값은 Gupta의 계산식[15]에 의거하여 구하였다.

Fig. 1에 BEH-80의 합성구조식을, Table 1에 아크릴수지인 BEH-80의 중합조건과 고형분 및 전환율 등의 물성값들을 각각 표시하였다. 표의 반응조건 중 반응온도 140°C와 반응시간을 6시간으로 고정시킨 것은 본 실험과 유사한 Kim[16]의 아크릴/멜라민 하이솔리드 도료 제조시의 최적조건을 그대로 적용한 때문이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Poly(BA/EMA/2-HPMA)의 합성 확인

하이솔리드용 아크릴 공중합체를 합성하여 도료에 적용해 본 연구사례는 다음과 같다. Stamegna와 Strole[39]는 butyl methacrylate, lauryl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 스티렌을 공중합시켜 평균 분자량 2,000~10,000의 아크릴 프리폴리머를 얻은 후, 디올인 에틸렌글리콜과 디이소시아네이트인 isophorone으로 경화시켜 하이솔리드 도료를 제조하였다.

본 연구에서의 고형분 80%인 Poly(BA/EMA/2-HPMA) 3원공중합체 즉, BEH-80의 합성은 위에 열거한 합성방법을 기초로 하여 실시하였는데, 반

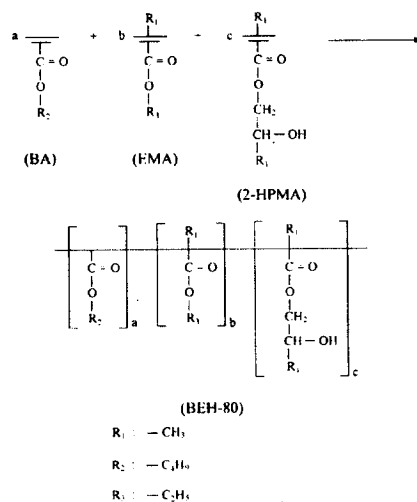


Fig. 1. Synthesis of BEH-80.

Fig. 2(a)에 BEH-80의 FT-IR 스펙트럼을 나타냈는데,  $2960\text{cm}^{-1}$ 에  $\text{CH}_3$  신축진동,  $1460\text{cm}^{-1}$ 에  $-\text{CH}_2-$  신축진동,  $1390\text{cm}^{-1}$ 에  $\text{C}-\text{CH}_3$  신축진동,  $3530\text{cm}^{-1}$ 에 유리 OH 신축진동,  $1730\text{cm}^{-1}$ 에 에스테르기의  $\text{C}=\text{O}$  신축진동 및  $1170\text{cm}^{-1}$ 에 acrylate의  $\text{C}-\text{O}-$  신축진동 등으로 Fig. 1의 BEH-80 합성구조식의 관능성기를 확인할 수 있었다.

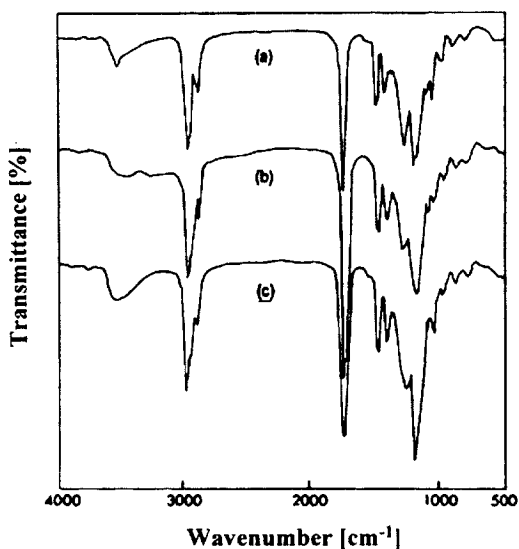


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) BEH-80, (b) BEHA-80, and (c) BEHC-84.

Fig. 3(a)는 BEH-80의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼인데,  $\delta 0.9\text{ppm}$ 에  $\text{CH}_3-\text{C}$ ,  $\delta 1.3\text{ppm}$ 에  $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ ,  $\delta 1.6\text{ppm}$ 에  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\delta 2.1\text{ppm}$ 에  $\text{CH}-\text{CO}-$  및  $\delta 4.0\text{ppm}$ 에  $\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$ 의 흡수피크가 나타남으로써 BEH-80의 구조가 확인되었다.

또한 BEH-80의 GPC 측정결과  $M_n$  2090,  $M_w$  3260,  $M_z$  4740,  $M_w/M_n$  1.56으로서 전반적으로 저분자량 값을 보여주었으며, 다분산도 값으로 보아 분자량 분포폭선이 좁게 나타남으로써 부가중합에 의한 아크릴 공중합체 합성이 잘 이루어 졌음을 알았다.

### 3.2. Poly(BA/EMA/2-HPMA/AA)의 합성 확인

고형분 80%인 Poly(BA/EMA/2-HPMA/AA) 4원공중합체인 BEHA-80의 합성은 앞의 2.2절에서 합성한 BEH-80에 AA 성분을 부가한 것이다. AA 성분을 도입한 것은 AA 자체구조내의  $-\text{COOH}$ 기가 아크릴수지와 이소시아네이트에 의한 경화시에 일부 산촉매로서 거동 여부 및 도막물성에 끼치는 영

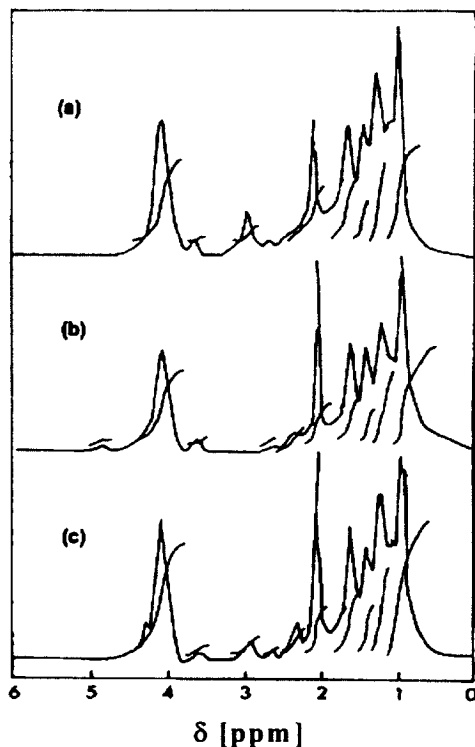


Fig. 3.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of (a) BEH-80, (b) BEHA-80, and (c) BEHC-84.

향 등을 살펴보기 위함이다.

BEHCA-80의 합성구조식을 Fig. 4에, 또한 BEHA-80의 합성에 있어서의 반응물의 조성과 이에 따른 제반 물성값들을 Table 1에 각각 나타냈는데, 표에서 보느바와 같이 생성물 중 전환율이 높게 나타나 가장 좋은 편에 속하였다. 이는 반응성이 좋은 관능성기인 AA 성분을 도입했기 때문인 것으로 사료되었다.[17]

Fig. 2(b)는 BEHA-80의 FT-IR 스펙트럼인데, 대체로 Fig. 2(a)의 스펙트럼과 거의 흡사한 결과를 나타내어 피크해석을 생략하였다. 다만  $3440\text{cm}^{-1}$ 에 유리 OH기와 카르복시산기의 OH 신축진동 및  $1730\text{cm}^{-1}$ 에 에스테르기의  $\text{C}=\text{O}$ 와 카르복시산기의  $\text{C}=\text{O}$  신축진동이 각각 중복되어 나타났다고 해석되었다. 또한 위와같이 피크가 거의 비슷한 양상을 나타낸 것은 Table 1의 반응물 조성 수치에서와 같이 AA 함량을 타의 모노머 양보다 훨씬 적게 취한 결과로 생각되었다.

Fig. 3(b)는 BEHA-80의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼인데, Fig. 3(a)의 피크와 거의 유사한 결과를 나타내어 흡수피크 해석을 생략하였다.

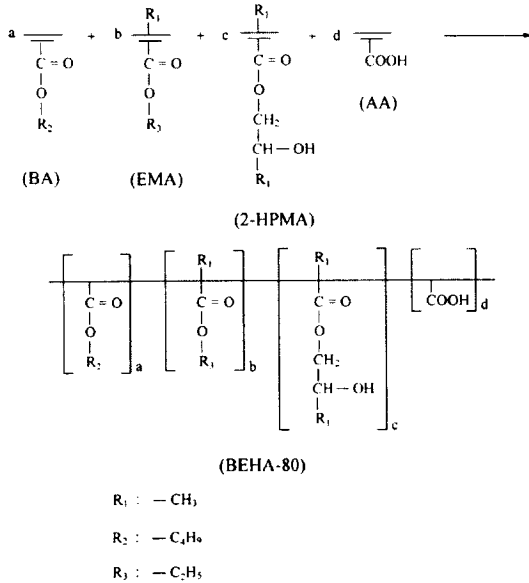


Fig. 4. Synthesis of BEHA-80.

또한 BEHA-80의 GPC 측정결과 M<sub>n</sub> 2400, M<sub>w</sub> 3740, M<sub>z</sub> 5620, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> 1.56으로 나타나 BEH-80의 평균분자량 값보다 조금 증가되는 추세를 보여주었다.

**3.3. Poly(BA/EMA/2-HPMA/CA)의 합성 확인**  
고형분 70%인 Poly(BA/EMA/2-HPMA/CA)의 합성은 이미 Kwan[12]에 의해 시도된 바 있다. 따라서 고형분 70%인 공중합체의 합성은 생략하고, 본 장에서는 고형분 80%인 4원공중합체의 합성내용에 관하여 소개하고자 한다. 고형분 80%인 Poly(BA/EMA/2-HPMA/CA) 즉, BEHC-81에서 -89까지의 중합에서도 카르보닐기와 히드록시기를 함께 보유한 CA 모노머[18]를 도입하여 서론에서 언급한 자동차용 하이슬리드 도료의 결점인 내마모성을 개선하고자 하였다.

고형분 80%인 Poly(BA/EMA/2-HPMA/CA) 즉, BEHC류 중 합성조건의 기준점이 되는 BEHC-84의 합성구조식을 Fig. 5에, 합성에 따른 각종 물성값들을 모아 Table 1에 각각 표시하였다.

표의 BEHC-81에서 -89는 고형분 80%로서 OH 값을 90으로 고정시키고 T<sub>g</sub>값을 변화시킬 때의 중합조건과 전환율을 각각 나타낸 것인데, T<sub>g</sub>값 0~10°C 부근에서 일부 오차는 있었으나 대체적으로 T<sub>g</sub>값이 높을수록 전환율이 증가되는 현상을 보여주었다. BEHC-88과 -89는 BEHC-84와 비교하여 CA의 양을 증가시킨 것인데, 라디칼 중합시에 상호간

의 반응성 저하로 인하여 전환율이 떨어지는 경향을 나타내었다.

Fig. 2(c)는 BEHC-84의 FT-IR 스펙트럼인데, 3520cm<sup>-1</sup>에서 유리 OH기와 락톤기의 인접 OH기 신축진동 흡수가 서로 중복되어 나타났고, 1170cm<sup>-1</sup>에서는 에스테르기의 C=O와 락톤기의 C=O 신축진동 흡수가 역시 중복되는 현상을 보였다. 그러나 전반적인 관능성기의 흡수피크가 Fig. 2(a)와 거의 일치되는 경향을 나타내었다.

Fig. 3(c)은 BEHC-84의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼인데, 80.9ppm에 CH<sub>3</sub>-C, 81.3ppm에 C-CH<sub>2</sub>-C, 81.6ppm에 C-H, 82.1ppm에 CH-CO- 및 84.1ppm에 C-CH<sub>2</sub>-O-흡수피크가 각각 나타나 Fig. 5의 구조확인이 가능하였다.

한편 BEHC-84의 GPC 측정 결과 M<sub>n</sub> 2320, M<sub>w</sub> 4580, M<sub>z</sub> 8930, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> 1.97로 나타났다. 고형분 80%인 BEHC-84와 고형분 70%인 Kwan[12]의 BEHC-4의 분자량 값과의 크기를 비교해 볼 때, 고형분 80%쪽의 평균분자량 값이 조금 큰 결과를 보여주었다. 이러한 현상은 일정시간 내에서 고농도의 중합반응 조건쪽이 반응이 다소 격렬하게 진행된 사례로 판단되었다. 또한 BEHC-81, -87, -89의 GPC 측정결과를 부록 A.11~A.13에 각각 나타냈는데, BEHC-87>BEHC-84>BEHC-89>BEHC-81의 순서로 분자량이 증가함을 알았다. 이는 BEHC-84를 기준으로 볼 때, BEHC-89는 CA 성분 과잉으로 인한

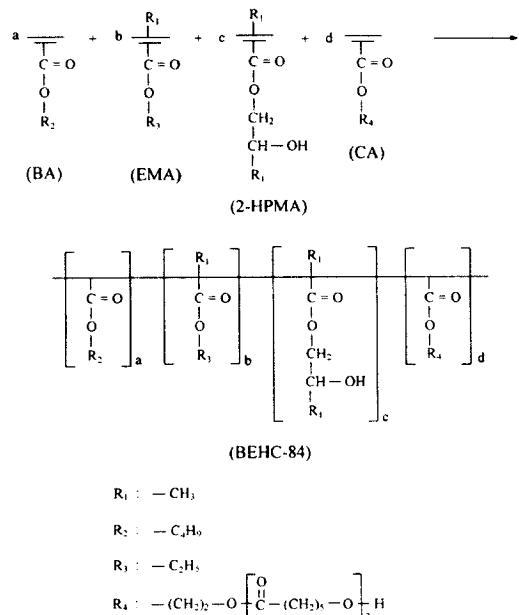


Fig. 5. Synthesis of BEHC-84.

반응성 저하로, BEHC-81은 -30°C의 극히 낮은  $T_g$  값의 영향으로 각각 저분자량을 나타내었으며, BEHC-87은 30°C의 가장 높은  $T_g$  값을 유지함으로써 가장 컸다고 생각되었다.

3.4. 개시제의 농도에 따른 점성도 변화

도료용의 아크릴수지 제조시에 거의 대부분 개시제에 의한 라디칼 반응으로 중합이 이루어 지는데, 제조된 수지의 점성도 변화에 큰 영향을 미치는 요건 중 한가지가 개시제의 선정이다. 현재 사용중인 개시제의 종류만 해도 수십종에 이르고 있다. 본 실험에서는 여러 종류의 개시제 중 가장 많이 쓰이고 있는 4종류의 개시제를 엄선하여 아크릴수지를 제조하였다.

Fig. 6는 각종 개시제의 몰농도에 따른 아크릴수지의 점성도 변화를 알아본 것인데, DTBP > DTAP > AIBN > BPO의 순서로 점성도가 커졌다. 그림에서 AIBN과 DTAP 피크를 검토한 결과 AIBN 쪽이 자체 분자량이 작아 DTAP보다 다소 많은 양이 투입됨에도 불구하고 점성도가 저하되었다. 이는 개시제와 반응물간의 상용성 문제와, 또한 AIBN이 저온분해 개시제인 점 등으로 이러한 결과가 얻어졌다고 판단되었다. 여기서 하이솔리드용 도료의 개시제로서 가장 적합한 것은 DTAP였는데 [16], 이는 DTBP 경우 점성도가 너무 높아서, 또한 BPO와 AIBN은 역으로 점성도가 저하되었기 때문이다.

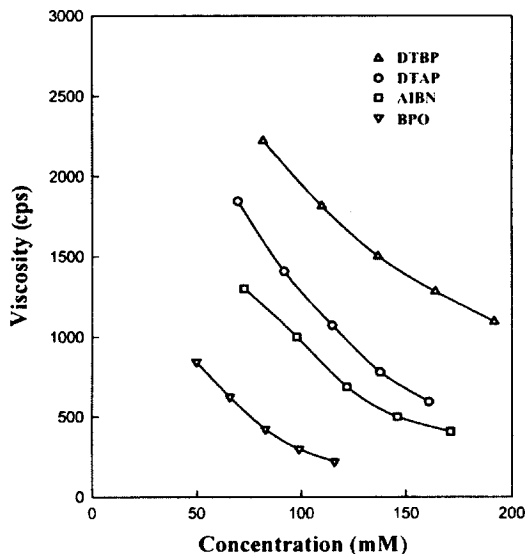


Fig. 6. The effect of concentration of various initiators on the viscosity of BEHC-84 at 25°C.

3.5.  $T_g$  값, 점성도 및 분자량과의 상관관계

아크릴수지의 고형분, 점성도 및 분자량은 서로 밀접한 관계를 갖고 있어서 아크릴계 하이솔리드 도료의 중요한 인자이다.

Fig. 7은  $T_g$  값의 변화에 따른 즉, BEHC-81에서 -87까지의 아크릴수지와 점성도 및 분자량과의 상관 관계를 도표로서 나타낸 것이다. 그림에서  $T_g$  값 상승에 따라 대체로 점성도와 분자량이 증가하는 경향을 보였으나 수치상의 비례관계는 성립치 않음을 알 수 있었다.

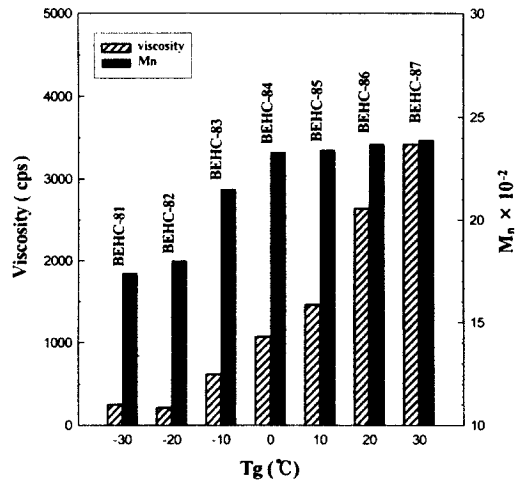


Fig. 7. Viscosity and number average molecular weight as a function of  $T_g$  of BEHCs.

4. 결론

반응성이 좋은 관능성 모노머인 caprolactone acrylate와 *n*-butyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate 및 ethyl methacrylate의 부가중합에 의한 고형분 80%인 아크릴수지를 합성하였다. 제조된 고 고형분 80% 생성물과 종래의 고 고형분 70%인 아크릴수지를 각종 물성 측정용 통하여 비교 검토한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 환경친화적인 고형분 80%의 하이솔리드 아크릴수지를 합성하여 점성도 212~3424 cps,  $M_n$ : 1740~2400 및 전환율 78~93%를 얻었다.
2. 고형분 70%와 80%인 아크릴수지의 물성값에는 경도를 제외하고는 큰 차이점이 없었으나, 내용물의 점성도는 220cps와 1072cps로서 현저한 격차를 보였다.
3. 각종 개시제의 몰농도에 따른 아크릴수지의 점성도 변화를 알아본 결과 di-tert-butylperoxide > di-

tert-amyl peroxide) >  $\alpha,\alpha'$ -azobisisobutyronitrile) > benzoyl peroxide의 순서로 점성도가 커짐을 알았다.

4. 아크릴수지  $T_g$ 값, 점성도 및 분자량과의 상관관계에서  $T_g$ 값 상승에 따라 점성도와 분자량이 증가하는 경향을 보였으나, 수치간의 비례관계는 성립치 않음을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 1999년도 산업자원부의 청정생산기술 사업(99-1-M-11-4)과 한국학술진흥재단의 BK21 핵심분야사업과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. R. Atkinson, S. M. Aschmann, and J. Arey, *Atmospheric Environment*, **24A**(10), 2647(1990).
2. G. Bell, *Surface Coatings Inter.*, **81**(10), 485 (1998).
3. J. J. Gummeson, *J. Coat. Technol.*, **62**(785), 43(1990).
4. T. Provder, M. A. Winnik, and M. W. Urban, "Film Formation in Waterborne Coatings", p. 2 05, American Chemical Society, Washington (1996).
5. Z. W. Wicks, Jr., F. N. Jones, and S. P. Pappas, "Organic Coatings : Science and Technology", 2nd ed., pp. 453-466, Wiley, New York(1999).
6. S. F. Thames and Z. A. He, "Environmentally Compliant High-Solids Chlorinated Rubber Coatings", Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, Feb. 24-26, New Orleans(1993).
7. J. Beetsma and A. Hofland, *Surface Coatings In ter.*, **81**(10), 491(1998).
8. R. S. Dearth, R. R. Roesler, N. H. Nodelman, and P. D. Schmitt, U. S. Patent, 5,202,406 (1993).
9. B. W. Ludwig and M. W. Urban, *J. Coat. Technol.*, **68**(857), 93(1996).
10. J. Mijovic, J. H. Kim, and J. Slaby, *J. Appl. Polym., Sci.*, **29**, 1449(1984).
11. D. Rhum and P. F. Aluotto, *J. Coat. Technol.*, **55**(703), 75(1983).
12. S. Y. Kwon, M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea(1999).
13. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratoty Chemicals", 3rd ed., Pergamon Press, Oxford(1988).
14. A. P. Stamegna and C. H. Strolle, U. S. Patent, 4,711,929A(1987).
15. M. K. Gupta, *J. Coat. Technol.*, **67**(846), 53(1995).
16. S. J. Kim, Ph. D. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea(1997).
17. H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **16**, 693(1992).
18. Union Carbide Co., "Tone M-100 Monomer Caprolactone Acrylate Monomer for Radiation Curing", UCAR Coatings Resins, CT 06817-0001, Danbury(1987).