

## 벤토나이트가 포함된 자동산화 건조형 수성코팅제의 제조 및 특성

이석기\* · 구광모 · 이병교†

경북대학교 무기재료공학과

\*경일대학교 공업화학과

(2001년 10월 19일 접수; 2001년 11월 13일 승인)††

### Preparation and Properties of Autoxidation Drying Type Waterborne Coatings Containing Bentonite

Suk-Kee Lee\*, Kwang-Mo Koo and Byung-Kyo Lee†

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*Department of Industrial Chemistry, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea

(Received October 19, 2001; Accepted November 13, 2001)††

#### 초 록

수팽윤성 점토로서 벤토나이트(BEN), 유기금속 비누계 건조제, 아크릴계 바인더 및 코팅첨가제들을 배합하여 서로 성분이 다른 자동산화 건조형 수성코팅제(WBC-1, WBC-2, WBC-3, WBC-4) 4종류를 제조하였다. 제조한 수성코팅제(WBC)의 용액점도, 고형분, 유동학적인 성질 및 자동산화 건조성을 조사하였다. 또한 주조된 WBC 필름의 열안정성, 투명성 및 내수성을 측정하였고, WBC 필름의 표면형상을 주사탐침현미경으로 조사하였다. BEN이 포함된 WBC-2, WBC-3 및 WBC-4는 전단력에 따라 요변성이 나타남으로서 WBC의 저장안정성이 우수하였다. 자동산화형 WBC의 건조성은 건조제가 Mn/Zn/Ba=1/2/3의 비로 혼합되었을 때, 60°C에서 5초로서 최대치를 나타내었다. 또한 BEN이 포함된 WBC 필름의 초기분해온도와 투명성은 시판 WBC(MC-21W)의 필름보다 32.2~54.7°C와 5.1~8.6%의 범위로 증가하였고, WBC 필름의 내수성은 MC-21W<WBC-1≤WBC-4<WBC-3<WBC-2의 순서로 증가하였다. 결과적으로, WBC-2 필름은 BEN 입자가 규칙적으로 배열된 표면형상을 가짐으로서 가장 우수한 물성을 나타내었다.

#### ABSTRACT

Four different composition of autoxidation drying type waterborne coatings (WBC-1, WBC-2, WBC-3, WBC-4) were prepared by the compounding of bentonite (BEN) as a water swellable clay and organometallic soaps as a drier with acrylic binder and coating additives. The solution viscosity, solid content, rheological properties and drying rate of WBCs were investigated. Also the thermal stability, the transmittance and the water-resistance of the films casted by WBCs were measured, and the surface topology of WBC films were investigated by the scanning probe microscopy. As WBC-2, WBC-3 and WBC-4 containing BEN showed the thixotropy with the shear rate, the storage stability of WBC was a excellent. When the driers was mixed in the ratio of Mn/Zn/Ba=1/2/3, the dry ability of WBCs showed maximum as 5.0 sec at 60°C. The initial decomposition temperature and the transmittance of WBC films containing BEN increased in range of 32.2~54.7°C and 5.1~8.6% than the commercial WBC (MC-21W), respectively. The water-resistance of WBC films increased in order of MC-21W<WBC-1≤WBC-4<WBC-3<WBC-2. Consequently, WBC-2 film showed the maximum physical property as the surface topology having a regular arrangement of BEN particles.

**Key words :** Bentonite, Drier, Waterborne coatings, Thixotropy, Topology

#### 1. 서 론

수성코팅제(Waterborne Coatings, WBC)의 경우, 일반적인 열풍순환식 건조방식의 공정으로는 60% 이상의 수분을 휘발시켜야함으로서 종래의 유성코팅제에 비해 line-speed가 저하되어 생산량이 떨어지는 결과를 초래하고, 코팅제품의

수축현상이 일어나 제품의 관리가 어려울 뿐만 아니라 투명성, 내수성 및 내열성 등의 물성이 떨어지는 문제점을 안고 있다. 이러한 WBC의 문제점들은 적외선 히터 및 원적외선 건조기술과 열풍순환건조법을 혼합하여 개선하거나 부분적인 건조공정을 수정하여 고품질 및 다량생산을 유도할 수 있지만 그 만큼의 설비투자가 뒤따라야 함으로서 경제적인 부담을 가중시키는 결과를 초래하고 있다.<sup>1,2)</sup>

한편, WBC에서 자동산화 건조성(속건성)을 유도할 수 있는 건조제(drier)로서 유기금속 비누계(organometallic soaps)

†Corresponding author : leebk@bh.knu.ac.kr

††This paper was accepted as an on-site paper at the submitted 2001 fall technical meeting of the Korean Ceramic Society.

에 대한 연구<sup>3-6)</sup>가 되어 있으나 건조제가 포함된 WBC는 다음과 같은 결점을 가지고 있다. 우선적으로 초기건조속도가 느리고, 건조제와 바인더와의 상용성 및 저장안정성이 나빠 WBC의 침전과 층분리 현상이 발생하며, 또한 코팅도막의 표면결점 및 투명성이 저하되기 때문에 WBC의 제조시 많은 제한이 주어짐으로서 그 적용범위가 국한되어 있는 실정이다. 본 연구에서는 WBC가 가지고 있는 제반 문제들 중에서 건조성능에 초점을 맞추어 인체에 무해하고 환경친화적이며, 현장작업성이 우수한 자동산화 건조형 수성코팅제를 제조하고자 하였다.

일반적으로 국내서 생산되는 층상 실리케이트(phyllsilicate) 점토광물은 벤토나이트(bentonite, BEN)가 대표적이며, 수팽윤성, 양이온 교환능 및 유무기 복합체 형성능을 보유하고 있기 때문에 겔화제(gelling agent), 증점제(thickener) 및 유동성 개선제(rheological modifier)로서 공업적인 용도가 있는 것으로 알려져 있다.<sup>7-14)</sup> 그러나 천연 BEN 점토는 불순물이 많이 함유되어 있기 때문에 수분산액에서 낮은 수팽윤성 및 낮은 분산투명성을 나타낸다. 이러한 천연점토의 단점을 보완하기 위해 본 연구자들은 수팽윤성이 우수한 hectorite 점토를 수열법으로 합성하였고,<sup>15)</sup> 또한 합성 hectorite 점토를 함유한 WBC의 제조에 관해 보고한 바 있다.<sup>16)</sup> 그러나 합성점토는 천연점토에 비해 합성, 분리 및 소성 등의 여러 제조공정을 거쳐야함으로 대량생산 측면에서는 비경제적이다.

본 연구자들은 내열성이 요구되는 WBC 소재 개발을 위해 천연 BEN을 선택하였고, 산-염기 및 풀림제(peptizer)로 처리하여 수팽윤성이 우수한 BEN을 제조하였으며, 정제된 BEN은 WBC의 내열성 향상제 및 증점제로 적용하고자 한다. 따라서 본 연구에서는 수팽윤성 점토로서 BEN, 바인더로서 아크릴계 라텍스, 건조제로서 유기금속 비누계 및 코팅첨가제를 배합하여 4 종류의 자동산화 건조형 WBC를 제조하였다. 제조된 WBC의 물성, 유동학적인 성질 및 건조성을 측정하였고, 또한 WBC로부터 필름을 주조하여 열안전성, 투명성 및 내수성을 조사하였다. 그리고 WBC 필름의 표면형상을 주사탐침현미경으로 시판 WBC와 비교 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 원료 및 재료

본 연구의 WBC 제조에 사용한 천연 BEN(동신산업)은 다음과 같이 산 및 염기 전처리 과정을 거쳐 정제하여 사용하였다. 먼저 0.1N HCl에 일정량의 BEN을 투입하여 80°C에서 1시간 동안 교반하고, 상기 용액을 증류수로 3회 세척한 후, 0.1N NaOH로 80°C 및 1시간 동안 중화하고 증류수로 3회 세척하였다. 산 및 염기처리된 BEN은 80°C에서 24시간 건조한 후 ball mill로 분쇄하였으며 평균입경은 2.50  $\mu\text{m}$ 였다. 정제된 BEN의 수분산성을 향상시키는 풀림제(peptizer)로서 sodium hexametaphosphate(SHPP, 동양화학제)를 정제없이 그대로 사용하였다. 그리고 WBC의 건조제로서 사용한 유기금속계 비누는 manganese chloride (Mn, Osaka제), zinc acetate(Zn, Junsei제), barium acetate (Ba, Wako제), cobalt naphthenate(Co, Fluka제)를 각각 10% 용액으로 제조하고, 단독 및 몇 가지 조성으로 혼합하여 사용했다. 또한 본 실험에서는 WBC의 바인더로 개질된 styrene-butadiene emulsion(SBR, KSL-220, (주)금호석유화학) 라텍스를 사용하였고, WBC의 배합에 사용한 첨가제들은 Table 1에 성질과 제조사를 종합하였다. 한편 시판되는 WBC(MC-21W)는 (주)MCK에서 제공받아 사용하였다.

### 2.2. WBC의 제조

본 연구의 BEN을 포함한 자동산화 건조형 WBC는 점토, 바인더, 건조제 및 각종 코팅첨가제를 이전 연구<sup>16)</sup>에서와 동일한 방법으로 다음의 단계에 따라 배합하여 제조하였다. 1단계(점토의 수화)에서는 증류수에 산-염기로 정제된 BEN과 풀림제로 HSPP를 투입하여 전동교반기(600 rpm)로 상온에서 30분간 수분산시켜 점토를 수화(hydration)시킨다. 2단계(코팅첨가제 배합)로 건조제, 습윤분산제, 증점제, 소포제, 레벨링제 등의 코팅첨가제를 1단계 용액에 투입하고, 1000 rpm 이상으로 20분간 교반하여 배합(compounding)한다. 3단계(바인더 혼합)에서는 2단계의 용액에 바인더로서 SBR계 라텍스, 소포제 및 증류수를 투입하고

Table 1. Properties of Materials Used in WBC

Material Property	Binder	Wetting & Dispersing agent	Antifoaming agent	Leveling agent	Thickener
Grade	KSL 220	Disperbyk -181	BYK-028	BYK-333	HEC
Solid content (%)	50.0 $\pm$ 0.5	65.0	$\geq$ 98.0	$\geq$ 97.0	5.0
Density (25°C)	1.02	1.04	1.04	1.04	0.60
Comments	Carboxylated styrene-butadiene latex	Polyalkylol ammonium salt	Polysiloxane	Modified polydimethyl siloxane	2-Hydroxy ethyl cellulose
Supply	Kumho Petrochem. Co.	BYK-Chemie GmbH	BYK-Chemie GmbH	BYK-Chemie GmbH	Aldrich Chem. Co.

**Table 2.** Composition of Waterborne Coatings

Component		Sample		Composition (phr)				
		WBC-1	WBC-2	WBC-3	WBC-4	MC-21W		
Clay	Bentonite(BEN)	-	5.0	8.0	8.0	-		
	Disperbyk-181	1.0	1.0	1.0	1.0	Modified fluoro acrylic copolymer		
Additives	Byk-028	0.5	0.5	0.5	0.5			
	HEC	10.0	5.0	5.0	-			
	BYK-333	0.2	0.2	0.2	0.2			
	SHPP	-	0.5	0.7	0.7			
	Mn/Zn/Ba	-	0.6	0.6	0.6			
Solvent	Distilled water	33.0	50.0	140.0	100.0			
Binder	Latex(KSL 220)	100.0	100.0	100.0	100.0			

300 rpm으로 1시간 동안 혼합(mixing)한다. 이상의 3단계로 배합하여 서로 성분이 다른 WBC 4종을 제조하였으며, 제조한 자동산화 건조형 WBC의 조성을 Table 2에 나타내었다.

**2.3. WBC의 유동학적 성질 측정**

제조한 WBC의 용액점도는 25°C에서 Brookfield 점도계(DV-II+, spindle No. 31, Brookfield사)를 이용하여 측정하였다. 또한 Table 1에 나타낸 증점제로서 BEN이 포함되지 않은 WBC-1, BEN과 셀룰로오스계 증점제인 HEC가 포함된 WBC-2 및 WBC-3, BEN만이 포함된 WBC-4의 4종류의 WBC를 corn & plate형의 레오미터(Physica사, UDS200)를 사용하여 25°C에서 전단력(shear rate)을 10<sup>-2</sup>~10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>의 범위로 하여 점도변화를 측정하였다.

**2.4. WBC의 건조성 측정 및 필름 제조**

제조한 자동산화 건조형 WBC의 건조성은 일정량의 WBC를 유리접시(사알레)에 두께가 일정하도록 casting한 후, 분위기 온도가 60°C로 일정한 열풍순환식 건조기에 넣고 완전히 건조(잔류수분이 0.2% 미만)되었을 때의 시간을 측정함으로써 구하였다. 그리고 WBC 필름의 제조도 상기와 동일한 방법으로 casting하여 미세한 구멍이 뚫린 비닐 랩으로 봉하고, 상온에서 1시간 1차 건조 및 40°C의 진공오븐에서 24시간 2차 건조하여 생성된 WBC 필름을 열분석에 사용하였다. 또한 WBC 필름의 투명성, 내수성 및 표면형상을 살펴보기 위해 일정한 두께를 가지는 필름의 제조는 spin-coater(ECH사, SC-300)를 이용하여 20 mm×20 mm의 유리판 위에 WBC 일정량을 적하한 후, 1단계로 800 rpm 및 2단계로 2200 rpm의 속도로 스핀코팅한 후, 상온에서 30분 및 40°C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다. 스핀코팅한 WBC 필름의 두께는 6.0±1.0 μm였다.

**2.5. WBC 필름의 물성측정**

주조한 WBC 필름의 열분석은 TG-DTA(Rigaku사, 8078 G2)를 이용하여 10°C/min의 승온속도로써 온도에 따른 무게감량 및 500°C에서의 char yield를 측정하였다. 또한 WBC 필름의 투명성은 UV-VIS 분광광도계(Shimadzu사, UV-240PC)로 500 nm 파장의 빛에 대한 투과도로 측정하였다. 내수성은 WBC 필름에 약 0.3 ml의 물방울을 주사기로 떨어뜨린 후, 20분 동안 시간 경과에 따른 접촉각의 변화를 접촉각 시험기(G-I, Erma사)로 측정하였다. 그리고 WBC 필름의 표면형상(topology)은 Digital Instrument사의 주사탐침현미경(scanning probe microscopy, nanoscope IIIa AFM)을 이용하여 tapping mode로 측정하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 자동산화(autoxidation) 건조의 이론적 배경**

에틸렌형 WBC는 수분이 60% 이상 함유되어 있기 때문에 건조공정의 라인속도 증대 및 코팅표면의 균일화를 위해서는 건조제(drier)가 필수적인 가공첨가제이다.

지금까지 알려진 건조제의 종류는 다음과 같이 3종류가 있으며 유화제(emulsifier)의 범주에 포함시킨다. 먼저, 1차 건조제는 산화상태의 금속비누(metal soaps)로서 산화-환원반응에 관여하는 cobalt(Co), manganese(Mn), vanadium(V) 및 cerium(Ce) 등이 있다. 2차 건조제는 일가(single) 산화상태의 금속비누로서 1차 건조제와 결합하여 촉매효과를 증대시키는 calcium(Ca), zinc(Zn), barium(Ba) 및 strontium(Sr)이 있다. 그리고 협동건조제는 zirconium(Zr)과 같이 바인더에 포함된 hydroxy기, carboxyl기 등과 반응하여 건조를 촉진하는 역할을 한다. 따라서 WBC에 적합한 건조제는 [ML<sub>n</sub>]<sub>m</sub>[OOR]<sub>m</sub>(M: 금속, L 및 OOR: 배위자, m: 금속이온의 원자가, n: 배위자수)와 같은 유기금속 착물(organometal complex) 형태의 금속비누계 유화제로서 산

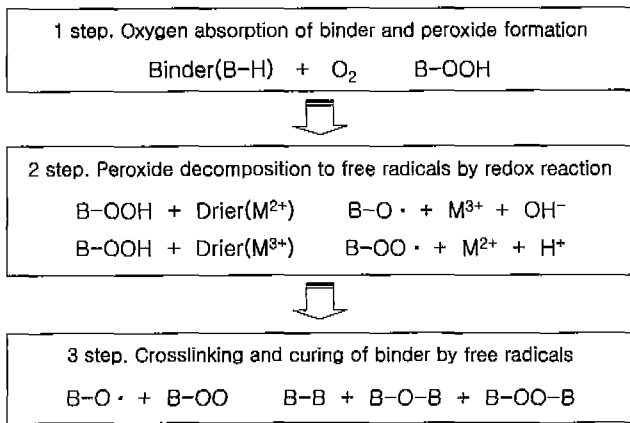


Fig. 1. Flow chart of autoxidation drying mechanism in WBC.

화-환원반응의 촉매 역할을 담당하여 수분의 건조를 촉진시키게 된다.<sup>3,4)</sup> Fig. 1은 WBC에 포함된 유기금속 비누계 건조제의 자동산화 건조 mechanism을 단계별로 나타내었다.

본 연구에서는 많은 종류의 유기금속 착물중에서 몇 종류를 선택하였고, 그중에서 건조성능이 우수한 건조제를 조성별로 조합하여 자동산화를 유도함으로써 건조성능을 개선하고, 코팅도막의 제반물성을 향상시키는 WBC를 제조하고자 하였다. 이전 연구<sup>16)</sup>에서도 언급하였지만 수팽윤성 점토(BEN)와 음이온성 바인더(SBR)를 서로 혼합하면 바인더의 수분에 의해 점토의 수화와 겔화가 진행되고, 바인더 입자가 겔화된 점토입자 층사이에 정전기적 인력 및 삼투압의 추진력으로 삽입되는 형태를 가짐으로서 결국 용액점도가 증가하여 요변성을 함유하게 될 것이다. 더불어 WBC의 저장안정성을 높일 수 있을 것이다.<sup>17,18)</sup> 또한 건조제를 포함하는 WBC는 코팅가공시 전단력(shear rate)에 의해 겔상에서 졸상으로 쉽게 전환됨으로서 재료표면에 코팅될 것이고, Fig. 1과 같이 공기중의 산소흡수 및 건조제의 산화-환원반응에 의해 바인더의 가교(crosslinking) 및 경화(curing)현상이 일어남으로서 자동산화 건조형 WBC 필름이 생성될 것이다.

3.2. WBC의 물성

증점제 및 내열성 향상제로서 정제된 BEN 점토, 바인더로서 SBR 라텍스 및 각종 코팅첨가제를 배합하여 제조한 WBC는 미황색의 에멀전상을 나타내었고, Table 3에 제조한 4종의 WBC(WBC-1, WBC-2, WBC-3, WBC-4) 및 시판 WBC(MC-21W)의 기본물성, 분산안정성, 저장안정성 및 건조성능을 나타내었다. 제조한 WBC 4종류 중에서 BEN이 포함된 WBC의 점도는 BEN이 포함되지 않은 WBC-1 조성보다 67.5~118.3 cP의 범위로 높게 나타났다. 이 결과로부터 BEN이 포함된 WBC는 고형분이 낮음에도 불구하고 수팽윤성 점토 즉 BEN에 의한 증점효과가 나타남을 확인하였다.

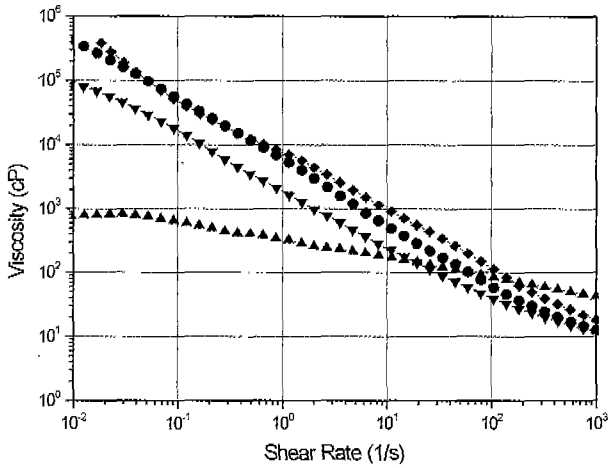
자동산화 건조형 WBC의 분산안정성(dispersion stability)을 조사하기 위해 24시간 경과 후의 코팅제 상태를 살펴본 결과, 4종의 WBC와 시판 MC-21W 모두 침전이 발생하지 않아 분산안정성이 우수하였다. 또한 3개월이 지난 후의 저장안정성(storage stability)을 살펴본 결과, 본 실험에서 제조한 WBC 4종은 상분리 현상이 없이 균일한 상태였고, 특히 BEN이 포함된 WBC-2, WBC-3 및 WBC-4는 겔보기 용액점도가 증가하여 안정한 겔(gel)상을 나타내었다. 그러나 시판 MC-21W는 용매층과 라텍스층이 서로 상분리(phase separation)되는 현상을 나타냄으로서 저장안정성이 본 실험에서 제조한 WBC 보다 낮게 나타났다. 한편, Table 3에서 60°C의 건조성능을 살펴본 결과, 유기금속계 비누의 건조제가 포함된 조성(WBC-2, 3, 4)은 5초로서 건조제가 포함되지 않은 조성(WBC-1) 및 시판 MC-21W 보다 각각 3배 및 18배의 우수한 속건성을 나타내었다. 이 결과는 본 연구의 WBC에 건조제가 포함되더라도 분산안정성 및 저장안정성에 영향을 미치지 않으면서 건조성능을 향상시킬 수 있다는 사실을 의미한다.

3.3. WBC의 유동학적 성질

본 실험의 WBC에 포함된 BEN의 증점제로서의 효과를 보다 상세히 검토하기 위해, 10<sup>-2</sup>~10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> 범위의 전단력에 따른 점도변화를 레오메타로 측정함으로써 유동학적 성질을

Table 3. Physical Properties and Dry Ability of Waterborne Coatings

Property \ Sample	WBC-1	WBC-2	WBC-3	WBC-4	MC-21W
Solid content (%)	31.7	30.3	26.5	25.7	35.2
pH	7.8	8.4	8.3	8.4	8.8
Brookfield viscosity (25°C, cP)	132.5	200.1	250.8	232.0	110.0
Dispersion stability (after 24 h)	No precipitation	No precipitation	No precipitation	No precipitation	No precipitation
Storage stability (after 3 month)	No phase separation	No phase separation	No phase separation	No phase separation	Phase separation
Drying time (60°C, sec)	15.0	5.0	5.0	5.0	90.0



**Fig. 2.** Relationship between the shear rate and the solution viscosity in WBCs.  
 ▲ : WBC-1, ▼ : WBC-2, ◆ : WBC-3, ● : WBC-4.

조사하였다.

Fig. 2는 본 연구에서 제조한 WBC의 전단력에 따른 점도변화를 나타낸 것으로, BEN을 함유한 WBC(WBC-2, 3, 4)의 점도는 전단력이 낮은  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 에서  $1.0 \times 10^3 \sim 7.0 \times 10^5 \text{ cP}$ 의 범위로 나타났고 높은 전단력인  $10^3 \text{ s}^{-1}$ 에서는 약  $1.5 \times 10^3 \text{ cP}$ 로 거의 같게 나타나 낮은 전단력( $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ )과 높은 전단력( $10^3 \text{ s}^{-1}$ )에서의 점도는 약 70~350배의 차이를 나타내었다. 이 결과들로 부터 BEN을 포함한 WBC는 매우 낮은 전단력하에서는 겔상을 나타내지만 전단력이 높아질수록 흐름에 대한 저항이 작아지기 때문에 점도가 낮은 줄상으로 상전이 현상이 일어남으로서 요변성(thixotropy)이 나타난다는 사실을 알 수 있다. 그러나 BEN을 함유하지 않은 WBC-1의 경우는 전단력의 차이에 따라 점도의 변화가 큰 차이를 나타내지 않았다. 결과적으로, 본 연구의 WBC에 함유된 BEN의 우수한 수팽윤성으로 인해 점도를 높일 수 있는 증점제로서 작용하였고, 더불어 WBC의 저장안정성이 증가할 것이라고 예측할 수 있다.

한편, 이전 연구<sup>15)</sup>에서 나타난 셀룰로오스계 증점제와 수팽윤성 점도가 혼합된 용액의 점도의 상승효과(synergic effect)를 검토하기 위해, 증점제로서 HEC/BEN이 혼합된

WBC-3과 BEN만이 포함된 WBC-4의 전단력에 대한 점도변화를 측정된 결과, Fig. 2에서 보는 것처럼 HEC/BEN이 혼합된 WBC-3는 BEN만 포함된 WBC-4 보다 전단력이  $0.8 \text{ s}^{-1}$  이상에서 부터 점도상승이 일어났다. 이 현상으로부터 셀룰로오스계 증점제인 HEC와 BEN을 혼합하면 본 연구의 WBC용 점증제로서 점도를 더욱 높이는 상승효과가 나타남을 알 수 있었다.

### 3.4. WBC의 건조성

본 연구의 자동산화 건조형 WBC의 건조성능을 보다 상세히 살펴보기 위해, Table 2의 WBC-2 조성에 유기금속 비누계 건조제를 첨가하고, 건조제 종류 및 혼합조성에 따른 건조시간을  $60^\circ\text{C}$ 에서 측정하여 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 건조제가 포함되지 않은 WBC-2의 건조성은  $60^\circ\text{C}$ 에서 30초로 나타났으나, 건조제가 포함된 WBC-2의 건조시간은 5~20초 단축되어 나타났다. 특히, 유기금속 비누계 건조제가 WBC에 단독으로 첨가되었을 때보다 Mn/Zn/Ba=1/2/3의 비율로 혼합된 조성에서 건조시간이 5초로 가장 우수한 건조성능을 나타내었고, 또한 Table 3의 시판 MC-21W의 건조시간이 90초인 것에 비하면 건조제가 포함된 WBC-2의 건조성은 18배 증가한 결과이다. 따라서 본 연구의 WBC에는 유기금속 비누계 건조제를 Mn/Zn/Ba=1/2/3으로 혼합하여 사용하였을 때, Fig. 1의 자동산화 건조 mechanism과 같이 건조제는 산화-환원반응의 촉매역할을 담당하여 자유라디칼을 냄으로서 바인더에 포함된 수분건조 및 라텍스의 경화를 최대로 촉진시킬 수 있는 자동산화 건조형 WBC를 제조할 수 있다.

### 3.5. WBC 필름의 물성

BEN이 포함된 자동산화 건조형 WBC로 부터 주조된 필름의 열안정성을 조사하기 위해 온도에 따른 무게감량을 열중량분석기로 측정하였고, WBC 필름의 초기분해온도( $T_{di}$ ), 최대분해온도( $T_{dmax}$ ) 및  $500^\circ\text{C}$ 에서의 char yield의 열적인 data를 얻어 Table 5에 종합하였다.

Table 5에 나타낸 바와 같이 BEN이 포함된 WBC-2~WBC-4 필름의  $T_{di}$  및  $T_{dmax}$ 는 BEN이 포함되지 않은 WBC-1 필름보다 각각  $51.9 \sim 74.4^\circ\text{C}$  및  $66.2 \sim 80.1^\circ\text{C}$ 의 범

**Table 4.** Effect of Driers in WBC-2

Drier	Composition (phr) <sup>a)</sup>									
Co-naphthenate	-	0.2	-	0.2	0.2	0.1	-	-	-	-
Mn-chloride	-	-	0.2	0.2	-	-	0.2	0.1	0.1	0.1
Zn-acctate	-	-	-	-	0.2	0.2	-	0.2	-	0.2
Ba-acetate	-	-	-	-	-	0.3	-	-	0.2	0.3
Drying time ( $60^\circ\text{C}$ , sec)	30.0	20.0	20.0	13.0	12.0	15.0	13.0	10.0	8.0	5.0

<sup>a)</sup> Used WBC-2 composition.

**Table 5.** Transmittances and Thermal Properties of Waterborne Coating Films

Data	Sample	WBC-1	WBC-2	WBC-3	WBC-4	MC-21W
$T_{di}^{a)}$ (°C)		181.0	232.9	250.1	255.4	200.7
$T_{dmax}^{b)}$ (°C)		345.4	411.6	419.1	425.5	379.2
Char yield <sup>c)</sup> (%)		1.3	36.1	17.8	26.7	30.5
Transmittance <sup>d)</sup> (%)		98.7	97.8	96.5	96.2	90.1

<sup>a)</sup> $T_{di}$  is initial decomposition temperature.

<sup>b)</sup> $T_{dmax}$  is maximum decomposition temperature.

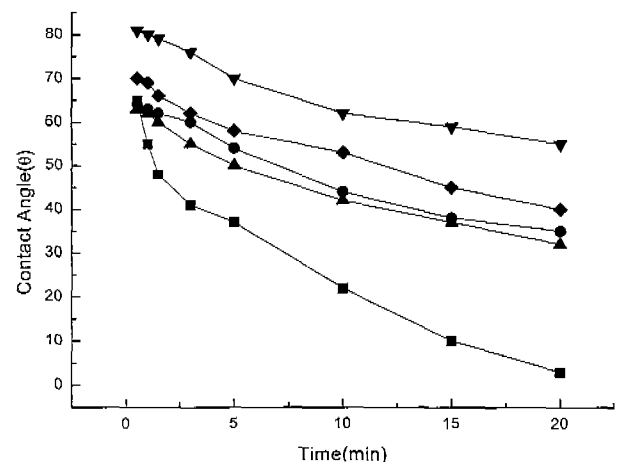
<sup>c)</sup>The char yield measured by the residue weight at 500°C.

<sup>d)</sup>Transmittance measured with 500 nm light transmitted through the waterborne coating films (water 100%).

위로 상승하였고, 500°C에서의 char 수율도 16.5~34.8%의 범위로 증가하였다. 특히 WBC-4의  $T_{di}$  및  $T_{dmax}$ 는 시판 MC-21W 보다 각각 54.7°C 및 46.3°C로 증가한 결과를 나타내었다. 이상의 열적인 결과들로 부터 WBC에 함유된 수팽윤성 점토 BEN은 SBR 라텍스를 코팅하여 팽윤된 겔 형태를 나타냄으로서 코팅필름의 열안정성이 우수해진다고 생각된다.<sup>16)</sup> 따라서 본 연구의 BEN이 함유된 WBC는 점토의 우수한 수팽윤성으로 인해 저장안정성이 우수해질 뿐만 아니라 각종재료의 표면코팅된 도막의 내열성도 향상시킬 수 있다.

자동산화 건조형 WBC 필름의 투명성을 조사하기 위해 500 nm의 파장에 대한 투과도를 UV-VIS 분광광도계로 측정하여 Table 5에 나타내었다. Table 5에 나타낸 수성코팅 필름 5종의 투과도를 살펴보면, WBC에 BEN이 포함되면 투과도는 소량 감소하는 경향을 나타내었으나, 모두 96.2% 이상의 높은 투과도를 나타냄으로서 본 연구에서 제조한 WBC의 필름은 투명하였다. 그러나 시판 MC-21W 필름의 투과도는 90.1%로서 본 연구의 WBC 필름보다 낮게 나타났다. 따라서 본 연구의 BEN이 함유된 WBC는 구조된 필름의 투명성이 우수하기 때문에 코팅된 재료의 색상 및 선명도를 저하시키지 않으면서 코팅 제반물성의 향상을 기대할 수 있을 것이다.

또한 본 연구의 WBC 필름의 내수성을 살펴보기 위해 접촉각 시험기로 시간에 따른 접촉각의 변화를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 것처럼, 시판 MC-21W가 적용된 필름은 약 10분 동안 물방울이 서서히 침투하는 현상을 보이는 반면에 본 연구의 WBC 필름은 15분이 경과하여도 침방울의 침투 속도가 느린 것을 알 수 있다. WBC 필름의 내수성은 MC-21W < WBC-1 ≤ WBC-4 < WBC-3 < WBC-2의 순서로 증가하였다. WBC 필름의 내수성은 BEN이 함유된 WBC 조성물(WBC-2, 3, 4)이 함유되지 않은 조성 WBC-1 보다 상대적으로 높게 나타났으며, 특히 BEN이 5 phr 함유된 WBC-2 필름에서 가장 높게 나타났다. 이 현상은 다음절에서 설명되는 Fig. 4의 주사탐침현미경 사진의 표면형상에서 보는 바와 같이 BEN 입자가



**Fig. 3.** Relationship between the water contact angle and the time in WBC films.

▲ : WBC-1, ▼ : WBC-2, ◆ : WBC-3, ● : WBC-4, ■ : MC-21W.

규칙적인 형상을 나타낼 수록 내수성은 증대됨으로서 수분에 대한 우수한 친화성 및 분산성을 가지는 BEN 점토입자의 고유한 성질에 의해 나타난 결과라고 판단된다.

### 3.6. WBC 필름의 표면형상

제조한 WBC를 실험부분에서와 같이 필름으로 구조하여 생성된 표면형상(surface topology)을 확인하기 위해 Fig. 4에 주사탐침현미경(SPM) 사진을 나타내었다. Fig. 4에서 보는 것처럼, BEN이 포함되지 않은 WBC-1 필름의 표면형상은 균일한 반면에 BEN을 포함하는 조성인 WBC-2 및 WBC-3 필름의 표면형상은 바인더인 라텍스의 수분에 의해 겔화된 BEN 점토의 1차 입자가 0.10~0.15 μm의 크기로 규칙적이게 배열된 것을 볼 수 있다. 그리고 BEN이 포함된 WBC 필름의 표면형상은 규칙적인데 반해 시판 MC-21W 필름은 불규칙적인 domain을 나타냄으로서 WBC 필름의 우수한 내수성을 뒷받침하는 결과라고 할 수 있다. 또한 WBC 필름의 표면형상 결과로부터, 이전 연구<sup>16)</sup>에서 보고

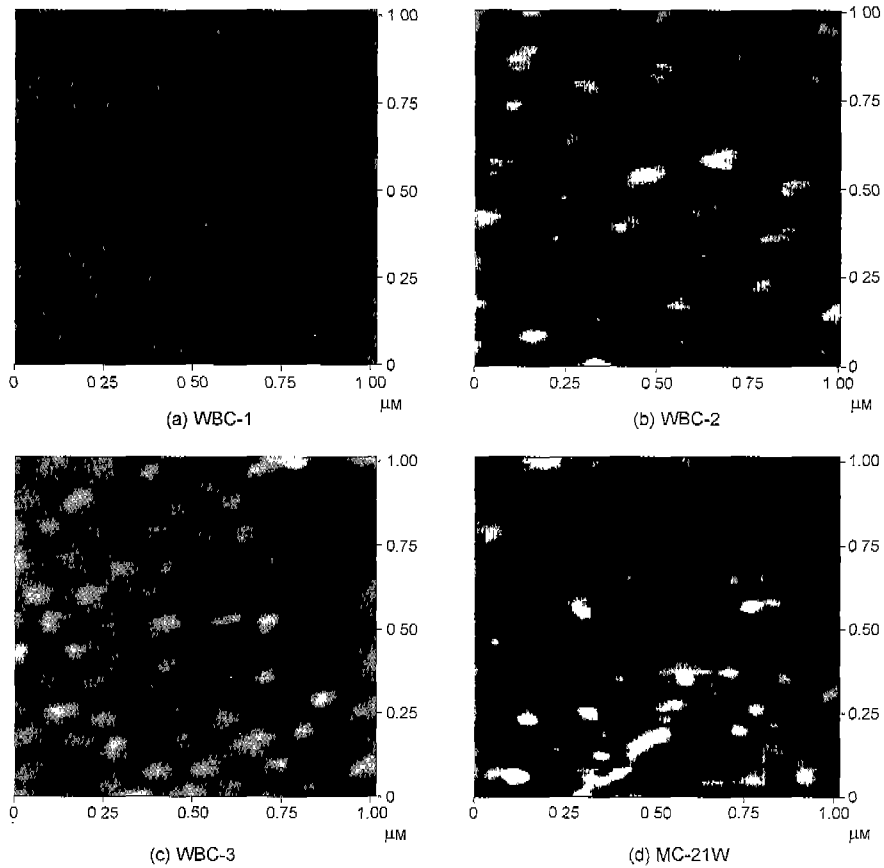


Fig. 4. Scanning probe microscopy images of WBC films.

한 바와 같이 라텍스 바인더가 수팽윤 및 재배열된 점토 (BEN)층 사이에 삽입되어 점토가 바인더를 코팅한 형태를 가진다는 모델을 지지해주고, Table 4의 열적 data와 같이 WBC 필름의 내열성 증대에 중요한 요인으로 작용한다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

수팽윤성 점토로서 벤토나이트(BEN), 유기금속 비누계 건조제, 아크릴계 바인더 및 코팅첨가제들을 배합하여 서로 성분이 다른 자동산화 건조형 수성코팅제(WBC-1, WBC-2, WBC-3, WBC-4) 4종류를 제조하였다. 제조한 수성코팅제(WBC)의 용액점도, 고형분, 유동학적인 성질 및 자동산화 건조성을 조사하였다. 또한 주조된 WBC 필름의 열안정성, 투명성 및 내수성을 측정하였고, WBC 필름의 표면형상을 주사탐침현미경(SPM)으로 조사하여 시판 WBC(MC-21W)와 비교 분석한 결과를 종합하면 다음과 같다.

BEN이 5 phr 이상 포함된 WBC-2, WBC-3 및 WBC-4는 전단력에 따라 요변성이 나타남으로서 분산안정성 및 저장안정성이 우수하였다. 자동산화 건조형 WBC의 건조성은 유기금속 비누계 건조제가 Mn/Zn/Ba=1/2/3의 비로 혼합되

었을 때, 60°C에서 5초로서 최대치를 나타내었다. 또한 BEN이 포함된 WBC 필름의 초기분해온도와 투명성은 시판 WBC(MC-21W)의 필름보다 32.2~54.7°C와 5.1~8.6%의 범위로 증가하였고, WBC 필름의 내수성은 MC-21W < WBC-1 ≤ WBC-4 < WBC-3 < WBC-2의 순서로 증가하였다. 결과적으로, WBC-2 필름은 BEN 입자가 규칙적으로 배열된 표면형상을 가짐으로서 가장 우수한 물성을 나타내었다.

#### REFERENCES

1. D. J. Coyle, "Morden Coating and Drying Technology," pp. 63-108, VCH Publishers, New York, 1992.
2. G. I. Kheboian, "Coating and Drying Defects," pp. 210, John Wiley & Sons, New York, 1995.
3. J. H. Bieleman, "The Effect of Driers in Water-borne, Oxidatively Drying Surface Coatings," *Polym. Paint Colour J.*, **182**, 412-422 (1992).
4. K. Doren, W. Freitag and D. Stoye, "Water-borne Coatings," pp. 53-72, Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1994.
5. L. Yang, Z. Xie and Z. Li, "Studies on Acrylate Copolymer Soap-free Waterborne Coatings Crosslinked By Metal Ions," *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 91-96 (1999).

6. T. Brock, M. Groteklaes and P. Mischke, "European Coatings Handbook," pp. 159-180, Vincentz Verlag, Hannover, 2000.
7. B. S. Neumann and K. G. Sansom, "The Formation of Stable Sols from Laponite," *Clay Minerals*, **8**, 398-404 (1970).
8. B. Velde, "Clays and Clay Minerals in Natural and Synthetic Systems," pp. 60-100, Elsevier, New York, 1977.
9. B. K. G. Theng, "Formation and Properties of Clay-polymer Complexes," pp. 1-36, Elsevier, New York, 1979.
10. W. Alexander and N. Ill, "Hydrogen Enriched Water Swellable Clay Having Reduced Acid Demand and Stable at Low pH," U. S. Patent 4,514,510 (1985).
11. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, "Polymer-Clay Nanocomposites," pp. 97-109, John Wiley & Sons, New York, 2000.
12. B. S. Shin and M. S. Kim, "Improvement of Adsorbability of Methylene Blue on Bentonite Treated with Electrolyte Solution," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **11**(2), 42-47 (1974).
13. C. E. Kim, J. H. Choy and K. W. Hyung, "Synthesis of Organo-montmorillonite by Intercalation Reaction and Its Kinetic Study," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21**(1), 67-73 (1984).
14. K. G. Lee, C. J. Park, Y. T. Kim, S. B. Kim and J. H. Kim, "Rheological Behavior of Coal-fly-ash and Clay Slip," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(2), 180-184 (1998).
15. S. K. Lee, K. M. Koo, J. H. Lee and B. K. Lee, "Synthesis and Characteristics of Hectorite Clay by Hydrothermal Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(12), 1192-1197 (2000).
16. S. K. Lee and B. K. Lee, "Preparation of Heat-resistance Waterborne Coatings Containing Synthetic Hectorite Clay," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(2), 122-127 (2001).
17. H. Van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry," 2nd Ed., pp 95, John Wiley & Sons, New York 1977.
18. R. S. Farinato and P. L. Dubin, "Colloid-polymer Interaction," pp. 3-50, John Wiley & Sons, New York 1999.