

아크릴계 하이솔리드 도료의 경화반응과 도막물성

박형진 · 김성래 · 정충호 · 안종일* · 박홍수 · 김태욱

명지대학교 공과대학 화학공학과

*산업자원부 기술표준원

(2001년 7월 27일 접수 ; 2001년 8월 25일 채택)

Curing Reaction and Physical Properties of Acrylic High-Solid Coatings

Hyong-Jin Park · Sung-Rae Kim · Choong-Ho Jung ·
Chong-Il Ahn* · Hong-Soo Park · Tae-Ok Kim

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

**Agency for Technology and Standards, MOCIE, Kwacheon 427-010, Korea*

(Received July 27, 2001 ; Accepted August 25, 2001)

Abstract : An ACR/HMMM film was prepared by blending high-solid ACR with curing agent, hexamethoxymethyl melamine (HMMM). An active curing reaction was observed at 170°C. The dynamic viscoelastic T_g of the final film increased with the static viscoelastic T_g of the film. The log damp value, which means a viscoelastic ratio, decreased with the increase in the curing temperature of the film. Physical properties of the films were within a suitable range for films, and by an accelerated weathering resistance test the films were proved weather resistible ones.

Keywords : acrylic resin, hexamethoxymethyl melamine, log damp, physical property.

1. 서론

최근 환경친화성의 아크릴계 하이솔리드 도료 [1,2]가 VOC(volatile organic compounds) 삭감 [3]을 위하여 많이 사용되고 있다. 그러나 아크릴계 하이솔리드 도료의 소비 중 거의 대부분을 차지하는 자동차 상도(top-coat)용 도료[4] 분야는 최근에 이르러 2가지 난제에 부딪치고 있다. 첫째는 이 부류의 도료가 산성비에 의한 물 오염이 발생하기 쉬운 단점이 있어서 유럽 등을 중심으로 문제 제기가 표면화 되고 있는 점이고, 둘째는 자동세차기의 보급과 세차횟수의 증가에 의한 도장 표면의 scratch가 생기는 점이다. 이러한 문제점들의 해결책에는 탄성변형 영역을 확대해서 파괴에너지를 크게 하는 방법과 유연하면서도 고도의 가교밀도를 지닌 도막을 형성시키는 방법이 있다. 따라서 최근 연구는 이러한 방면으로 많이 진행되고 있으나, 평균분자량과 점성도가 증가하는 부작용으로 인하여 아직까지 뚜렷한 성과를 거두지 못하고 있다.

이러한 여건하에서 저자들은 위에서 제시한 제반 난제들을 해결하고자, 점성도 상승을 제어할 수 있고 관능성기를 지닌 새로운 모노머들을 도입하여, 이미 제1보[5]에서 하이솔리드용 아크릴수지의 합성에 있어서의 개시제, 반응온도, 연쇄이동제 및 적하시간 등을 변화시켜 아크릴수지의 하이솔리드화를 위한 최적 반응조건을 결정하였다. 제2보[6]에서는 하이솔리드 아크릴수지의 도막물성 향상을 위하여 T_g 및 히드록시값을 변화시키면서 새로운 모노머인 acetoacetoxyethyl methacrylate의 함량을 변화시켜 아크릴수지를 합성하였다. 제3보[7]에서는 제2보에서 합성된 아크릴수지를 대상으로 하여 hexamethoxymethyl melamine(HMMM) 경화제와의 도막형성시 수지의 경화시간에 따른 점성도와 저장모듈러스(G') 및 손실모듈러스(G'') 변화를 측정하여 도막의 경화거동을 살펴보았다. 제4보[8]에서는 제2보에서의 아크릴수지를 경화제인 HMMM을 혼합하여 도막형성시 Pendulum형 점탄성 측정기로 경화거동을 측정하여 도막의 경화상태를 비교 분석하였다.

본 연구에서는 아크릴/멜라민 도막경화시의 FT-IR에 의한 관능성기의 구조변화를 검토하였고, Rheovibron으로 경화도막의 T_g 를 측정하였으며, 또한 도료의 각종 도막시험을 행하여 하이솔리드 도료의 물성향상 여부를 알아보았다.

2. 실험

2.1. 약품

제2보에서 하이솔리드 도료의 모체수지인 아크릴수지를 합성하였는데, 중합시의 반응물 조성과 불성값들을 일괄하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 반응물은 *n*-butyl acrylate(*n*-BA), methyl methacrylate(MMA), styrene(St), 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA) 및 acetoacetoxyethyl methacrylate(AAEM)인 모노머를, 용제는 methyl-*n*-amylketone(MAK)를 각각 사용하였다. 또한 경화제로는 hexamethoxymethyl melamine(HMMM)[Cytec사, Cymel 303, 고형분 98%]을, 경화촉매는 *p*-toluenesulfonic acid (*p*-TSA)[King Industries사] 특수정제품을 각각 사용하였다.

2.2. FT-IR에 의한 관능성기의 구조변화 측정

아크릴/멜라민 수지의 경화반응이 진행되는 동안 나타나는 화학적 구조의 변화를 관찰하기 위하여 Midax사의 FT-IR(M-2200)을 사용하였으며, 아크릴/멜라민 수지를 THF에 30wt%로 희석하여 NaCl disc에 얇게 도포한 다음 진공 건조기에서 30분간 건조시킨 후 열가열 장치에 넣어 FT-IR 내부에 장치한 다음 150°C와 170°C까지 승온시켜 20초 단위로 측정하였다.

2.3. Pendulum형 점탄성 측정기에 의한 경화거동 측정

강체진자형 점탄성 측정기는 Rheovibron DDA-OPA III을 사용하였다. 아크릴/멜라민 경화도막의 T_g 측정은 hot plate를 250°C까지 10°C/min 속도로 가열하면서 진동주기(T)와 대수감쇄율(Δ)을 측정하였다.

2.4. 도료의 물성시험

먼저 시편 제작은 3종류의 재질로 행하였다. 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용시는 KS M 5000-1111의 시험방법 4.4(도료 시험용 철판의 제작방법)의 규격으로, 주석판(KS D 3516)을 사용시는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 제작방법에 따라, 또한 유리판을 사용할 때는 유리판 규격을 200×150×5mm로 맞추어 각각 제작하였다.

한편 물성시험 중 경도 측정은 JIS K

Table 1. Synthetic Conditions for the Polymerization of High-Solid Acrylic Resins

Exp. No	Materials (g)						T _g (°C)		OH Value	Non-Volatiles (%)	Molecular Weight			Conversion (%)
	n-BA	MMA	St	2-HEMA	AAEM	MAK	Calc.	by D.S.C			M _w	M _n	M _w /M _n	
Group 1														
ACR-1	355.8 (2.8)	86.7 (0.9)	-	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	-20	-19.8	90	69.4	7520	1590	4.7	85.8
ACR-2	305.7 (2.4)	136.6 (1.4)	-	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	-10	-11.2	90	69.4	7790	1650	4.7	88.1
ACR-3	259.3 (2.0)	183.2 (1.8)	-	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	0	-2.5	90	69.4	4090	1370	2.9	84.2
ACR-4	216.1 (2.7)	226.4 (2.3)	-	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	10	8.8	90	69.5	4150	1370	3.1	87.9
ACR-5	175.9 (1.4)	266.6 (2.7)	-	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	20	17.5	90	69.4	3830	1410	2.7	83.7
ACR-6	138.2 (1.1)	304.3 (3.0)	-	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	30	27.8	90	69.5	4500	1480	3.3	86.2
Group 2														
ACR-7	268.6 (2.1)	218.4 (2.2)	-	89.0 (0.7)	64 (0.3)	274.3	0	-2.5	60	69.3	4490	1390	3.2	88.4
ACR-8	249.9 (2.0)	148.2 (1.5)	-	178 (1.4)	64 (0.3)	274.3	0	-3.9	120	69.4	4410	1410	3.1	89.5
Group 3														
ACR-9	258 (2.0)	120.5 (1.2)	64 (0.6)	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	0	-4.5	90	69.3	4140	1500	2.8	83.6
ACR-10	256.9 (2.0)	57.6 (0.6)	128 (1.2)	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	0	-3.7	90	69.5	4260	1540	2.7	88.9
ACR-11	250.5 (2.0)	192 (1.8)	192 (1.8)	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	0	-4.7	90	69.5	5620	1630	3.4	87.9
Group 4														
ACR-12	205.1 (1.6)	45.5 (0.5)	128 (1.2)	133.5 (1.0)	128 (0.6)	274.3	0	-2.7	90	69.5	4040	1490	2.7	85.6
ACR-13	153.2 (1.2)	33.3 (0.3)	128 (1.2)	133.5 (1.0)	192 (0.9)	274.3	0	-0.3	90	69.3	3940	1230	3.2	81.1
ACR-14	101.2 (0.8)	21.2 (0.2)	128 (1.2)	133.5 (1.0)	256 (1.2)	274.3	0	-4.3	90	69.4	5590	1369	4.1	82.3

* Reaction condition : Initiator 5wt%, chain transfer agent 4wt%, temperature 150°C.

5400(8.4.1)의 연필경도법으로, 내충격강도는 JIS K 5400(8.3.2)의 도료의 내충격강도 시험방법에 따라 Dupont Impact Tester(Ueshima Seisakusho, 552형)으로, 60° 경면광택도는 KS M 5000-3312의 도료의 60° 경면광택도 시험방법에 따라 Glossmeter(Pacific Scientific Co., Glossgard II형)로, 접착력은 도료의 접착력(cross-hatch adhesion) 시험법인 ISO 2409에 따라, 촉진내후성은 KS M 5000-3231의 도료의 촉진내후성 시험방법에 따라 xenon Weather-Ometer(Atlas Electric Devices Co., Ci 65A형)를 사용하여 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR에 의한 경화반응 고찰

실제의 공정에서 취급되는 레올로지 거동은 복잡하지만, 반응기구나 반응속도에 관한 정보에 대해 화학적인 측정수단에 의한 추적이 가능하면 레올로지는 해석에 큰 도움을 주므로 화학반응을 동반한 계의 레올로지를 설명하기 위해 다른 물리적, 화학적 방법을 이용하여 동시 측정을 하는 것이 좋다[9]. 따라서 본 실험에서는 FT-IR을 이용하여 경화과정 중의 하이슬리드 아크릴수지와 HMMM의 관능성기의 변화를 추적하여 경화거동을 관찰하였다.

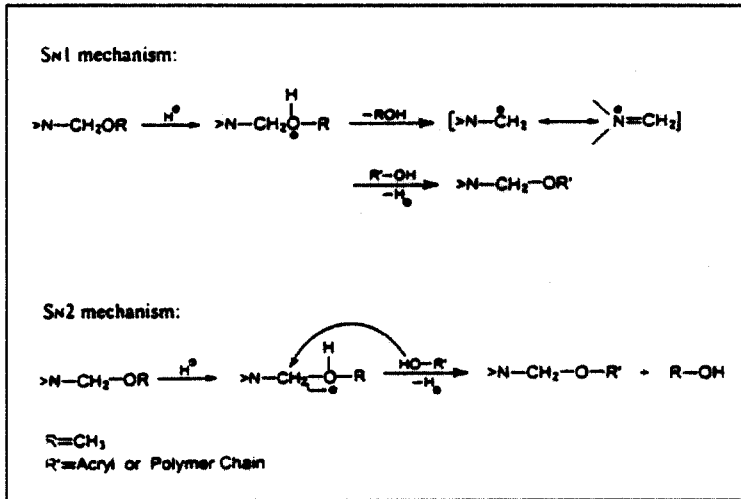
Scheme 1에 HMMM의 경화반응과 자기축합 및 가수분해 과정을 나타내었다. 지금까지 발표된 연구[10]는 N-알콕시메틸기와의 가교결합 과정은 Scheme 1과 같은 S_N1과 S_N2 반응메카니즘을 통해서 카르보늄 이온인 =N-CH₂⁺의 영향을 받고 있음을 지적하였다. 그러나 이러한 제안은 아미노 수지와 -SH, 히드록시 및 카르복시기 간의 경화속도에서 측정된 차이를 명확하게 설명치 못하고 있고, 경화 결정단계 이후에 카르보늄 이온에 대한 친핵성 공격이 발생치 않으면 경화속도에 아무런 영향이 없는 것으로 알려져 있다. 최근에는 멜라민 수지의 가교결합과 자기축합반응이 S_N2반응을 통해서 진행된다는 보고도 있다[11]. 따라서 경화속도는 멜라민의 관능성기의 특성과 수지의 친핵성에 의지하며, 이런 반응들이 사실상 고분자적(bimolecular)이라면 반응종들에 의해서 가해진

입체장애와 촉매는 가교결합 또는 자기축합 중 어떤 것이 동력학적인 인자가 되는지를 결정하는데 영향을 줄 것이다[12].

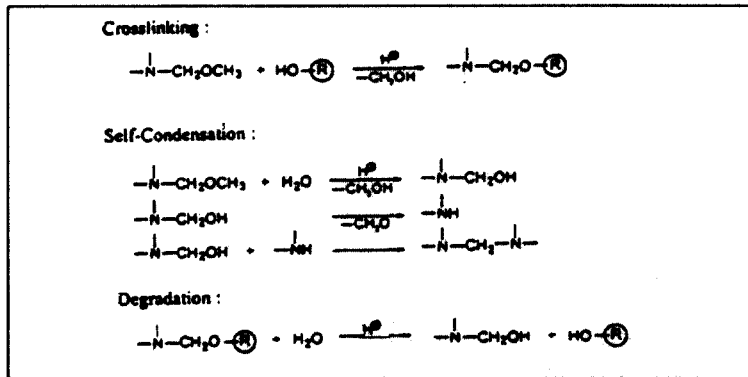
Fig. 1~2는 ACR-11과 HMMM을 150°C와 170°C에서 각각 경화반응을 할 때 3500cm⁻¹에서 OH(stretching)기의 변화와 1090cm⁻¹에서 =N-CH₂-O-CH₃(ether stretching), 900cm⁻¹에서 =N-CH₂-O-CH₃(deformation)의 피크 변화를 관찰하고자 FT-IR을 사용하여 경화시간에 따라 측정된 FT-IR 흡수피크를 3차원적으로 플롯한 결과이다.

Fig. 1~2에서와 같이 경화온도가 170°C일 때 더 급격한 화학결합이 일어나며, 모두 경화 10분 이후부터 일정한 흡수강도를 유지하는 것으로 나타났다. 이러한 현상을 미루어 온도가 낮으면 탈메톡시화 및 HMMM의 자기축합 반응이 크게 일어나지 않고, 에테르교환 반응은 완전히 메틸화된 HMMM과의 경화에서 어느시점이 지나면 일어나지 않는다는 연구와 일치하는 것이다[13].

Fig. 3은 ACR-11/HMMM 혼합물을 150°C에서 경화시 3500cm⁻¹에서 OH(stretching)기의 변화와 900cm⁻¹에서 =N-CH₂-O-CH₃(deformation)의 흡수피크의 경화시간에 따른 강도변화를 나타낸 것이다. 이때 OH기는 에스테르의 C=O(1731cm⁻¹)를, =N-CH₂-O-CH₃의 에테르 결합은 트리아진 고리(815cm⁻¹)의 흡수를 기준점으로 하여 정량화하였다. 일반적으로 경화되는 과정에서 OH기 피크지역에서의 흡수는 메톡시 밴드의 흡수만큼 감소하므로 OH기의 흡수피크 감소와 메톡시기의 흡수피크 감소 경향을 추적함으로써 경화반응의 유추를 알 수 있는 것이다[14,15]. Fig. 3과 같이 경화온도가 150°C에서 약10분까지 계속적인 흡수피크 변화가 일어나고 있는데, =N-CH₂-O-CH₃와 OH기의 피크가 거의 일정하게 감소하고 있다. 고분자의 가교에는 분자와 분자사이를 직접적인 화학결합을 통하여 결합시키는 가교결합과 영구적인 얽힘(permanent entanglement)에 의한 물리적 가교결합이 있는데[16], 본 연구에서는 관능성기가 많이 함유된 수지를 사용했으므로, 물리적 가교결합보다 화학적인 가교결합이 더 지배적으로 일어났다고 판단되었다[17].



(a)



(b)

Scheme 1. Reaction mechanisms for (a) nucleophilic substitution reaction and (b) crosslinking, self-condensation, and degradation of crosslinked HMMM coatings.

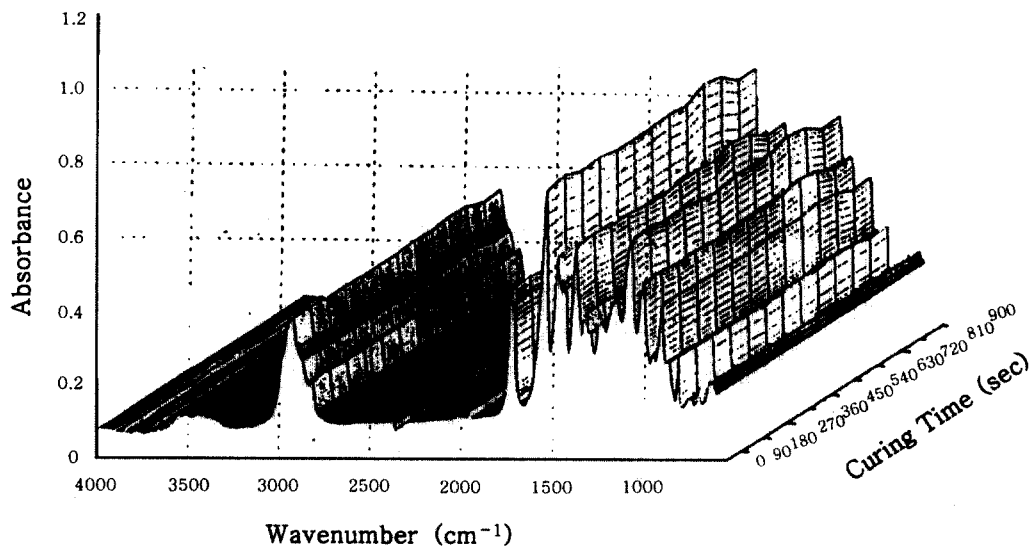


Fig. 1. Change in infrared absorption spectra according to curing time of ACR-11/HMMM mixture cured at 150°C.

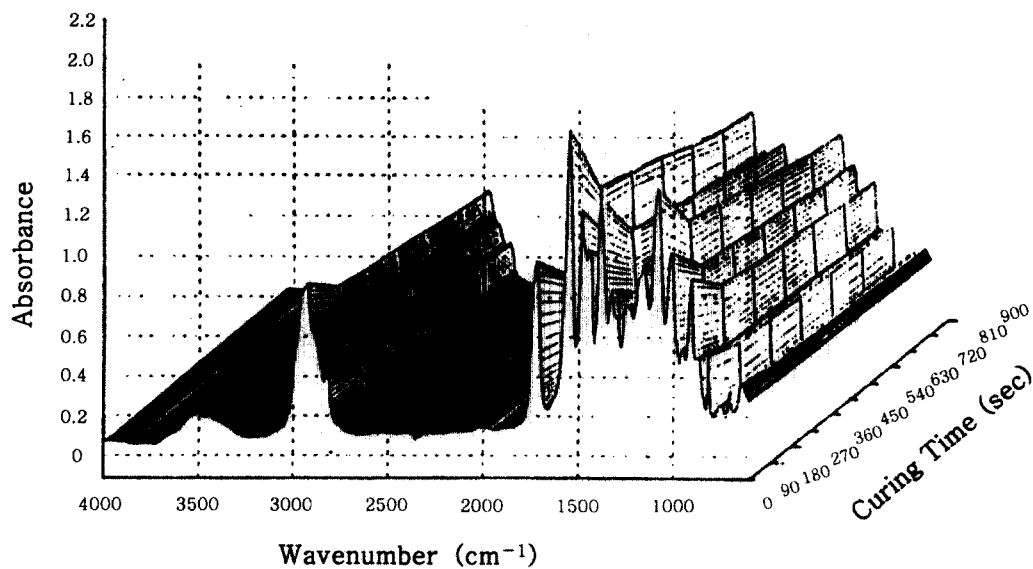


Fig. 2. Change in infrared absorption spectra according to curing time of ACR-11/HMMM mixture cured at 170°C.

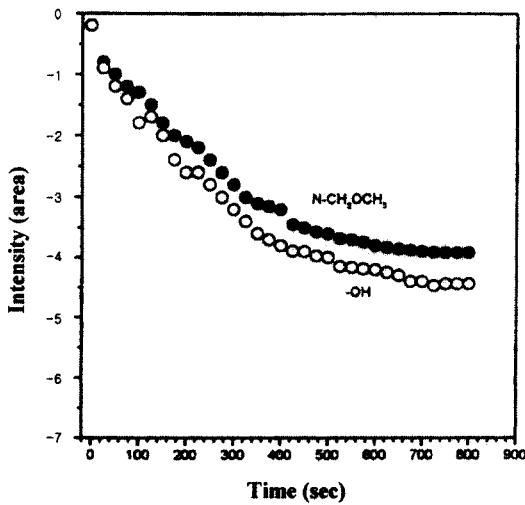


Fig. 3. Change in hydroxy and methoxy group absorption spectra according to curing time of an ACR-11/HMMM mixture cured at 150°C.

Fig. 4에서는 170°C에서 15분간 경화시킬때의 아크릴수지의 OH기와 HMMM의 메톡시기의 흡수피크 강도 감소가 3분내에 크게 일어났으며, 그 후 완만한 감소현상을 보이고 있고, 또한 OH기와 메톡시기의 감소비율이 일정하게 유지

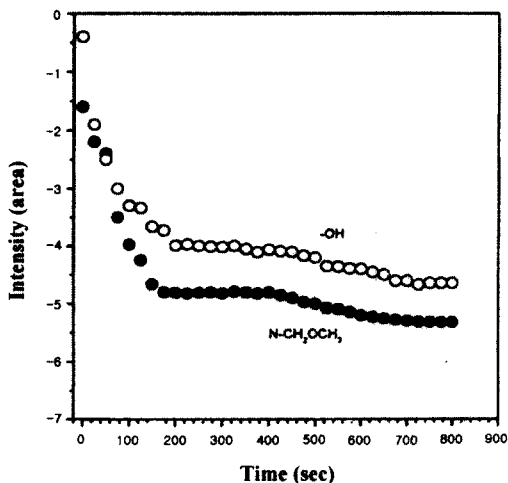


Fig. 4. Change in hydroxy and methoxy group absorption spectra according to curing time of an ACR-11/HMMM mixture cured at 170°C.

되었다. 특히 Fig. 3의 150°C 경화조건과는 달리 OH기의 흡수피크보다 메톡시기의 흡수피크 감소가 더 크게 일어났는데, 이는 150°C에서는 AAEM과 HMMM과의 반응이 조금 일어나는 반면에, 170°C에서는 AAEM과의 반응이 빠르게 진행되는 물론 HMMM의 자기축합 반응이 많이 발생함으로써, 결과적으로 ACR-11 수지의 OH기 보다 HMMM의 메톡시기의 감소가 크게 일어났다고 해석되었다.

3.2. 경화반응에 따른 T_g변화

일반적으로 폴리머의 성분조성과 수평균분자량으로 T_g를 예측할 수 있는것과 같이 도료용 수지의 조성과 T_g와의 관계를 규명할 수 있다 [18]. 그리고 T_g에 영향을 주는 주요 요인으로는 수평균분자량, 폴리머 골격의 유연성, 결사슬 등이 있다[19,20]. 따라서 아크릴수지의 조성과 T_g의 변화와의 관계, 경화온도 조건 등이 최종 도막의 T_g에 미치는 영향을 검토하기 위하여 Pendulum형 점탄성 측정기로 도막의 T_g를 측정하였다.

Fig. 5는 경화된 ACR/HMMM 도막을 Rheovibron으로 10°C/min씩 승온시켜 대수감쇄율 값을 측정 한 것인데, 최대 피크일때의 온도가 경화된 도막의 T_g를 나타내고 그때의 damp 값이 점탄성비를 나타낸다. 피크가 높을수록 가교밀도가 낮고 점성이 많은 것을 의미한다[21]. 경화된 도막의 T_g는 ACR-1이 59.9°C, ACR-3가 79.5°C, ACR-5가 101.4°C로 나타나 ACR의 T_g값(계산값 : Table 1)에 따라서 최종 도막의 T_g값도 상승하는 경향을 보이고 있다. Rheovibron과 DSC에 의한 T_g값에는 약간의 차이를 보이는데[21], 이것은 전자가 열과 진동을 주어서 경화된 도막의 동적 T_g를 측정하고 후자는 열에 의한 경화된 도막의 정적 T_g를 측정하기 때문에 측정원리의 차이가 생길뿐만 아니라 승온속도가 다르기 때문이다. 또한 경화된 도막의 T_g에서의 대수감쇄율 값은 ACR-1이 0.215, ACR-3이 0.236으로 거의 유사하고, ACR-5가 0.145로서 아주 낮은 값을 나타내는데, 이는 ACR-5 수지의 T_g가 높아 탄성모듈러스가 증가하기 때문인 것으로 해석되었다[22].

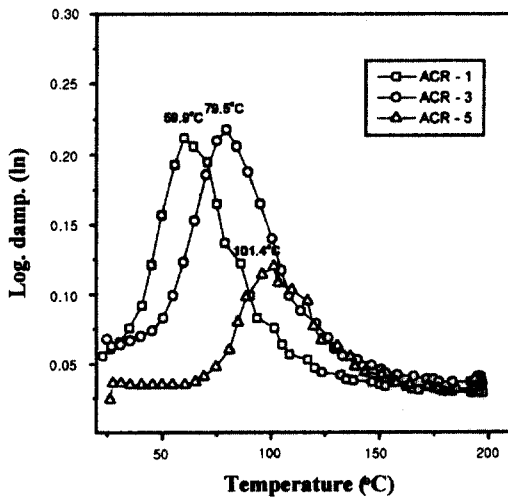


Fig. 5. Damp and T_g of an ACR/HMMM with various curing temperature measured by Rheovibron.

Fig. 6은 경화된 아크릴/멜라민 도막을 10°C/min씩 승온시켜 대수감쇄율 값을 측정하는 것인데, 가열 처리온도가 높을수록 높은 T_g 값을 나타내었다. 경화된 도막의 T_g 에서의 log damp 값은 열처리 온도가 150°C일 때 0.168을 보이며, 170°C일 때는 0.125로 더 낮아지고 있다. 이것은 경화온도가 증가됨으로써 AAEM의 반응과

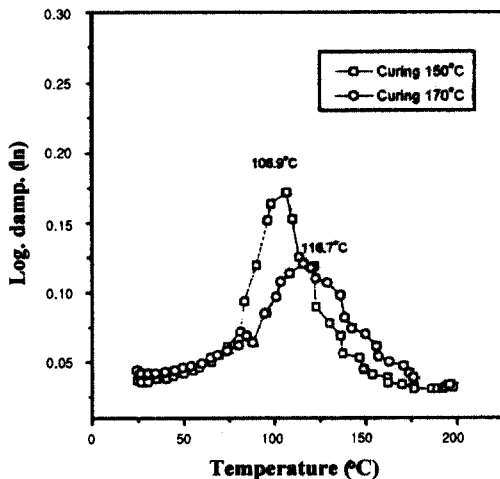


Fig. 6. Damp and T_g of an ACR-11/HMMM with various curing temperature measured by Rheovibron.

HMMM의 자기축합에 의해 가교밀도가 높아져서 생기는 현상으로 추측되었다. 따라서 수지의 조성 및 경화온도는 가교밀도, 가교점의 분포 및 망상구조의 결합 등과 같은 망상구조의 형태와 관련된 고분자의 성질에 직접 또는 간접적으로 큰 영향[23]을 미치는 것으로 해석되었다.

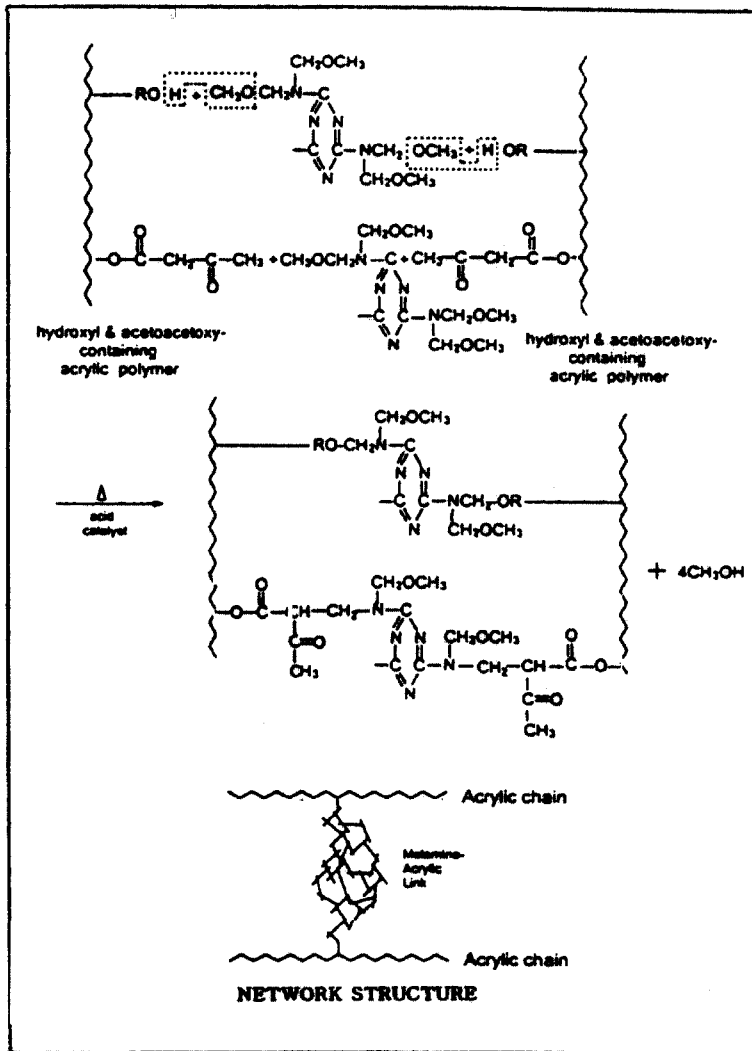
3.3. 아크릴/멜라민 도료의 도막물성 비교

Scheme 2에 제2보[6]에서 합성된 하이솔리드 아크릴수지와 경화제인 HMMM과의 경화매카니즘[11]을 나타냈는데, 먼저 아크릴수지의 히드록시기와 acetoacetoxy기가 멜라민과 반응하고 그 후 멜라민의 자기축합에 의해서 도막이 형성되는 것이다.

Table 2~3은 아크릴/멜라민 도료의 도막물성을 측정된 결과이다. 60° 경면광택도의 평가방법은 광택도의 값이 클수록 양호하고 백색안료 사용시 90~100 이상이면 우수 내지 양호한 판정을 내리는데, 본 실험에서는 99~102의 값을 나타내어 광택도는 우수한 것으로 나타났다. 연필경도 값은 H~2H의 범위를 나타냈는데, 보통 아크릴 상도용 도료의 연필경도 값이 2H~3H 정도일 때 양호한 판정을 내림을 감안할 때, 본 실험의 경도는 대체로 좋은 것으로 나타났다. 특히 ACR-10부터는 모두 2H의 값을 나타낸 점으로 미루어, 이는 스티렌과 AAEM의 함유에 따른 결과로 보여진다. 접착력 평가는 값이 클수록 접착력이 우수하고 90이상이면 양호한 판정을 내리는데 모든 시편에서 87~92의 범위로 나타나 접착력이 양호함을 알았다. 기타 내충격 강도, 내약품성 및 내수성 등도 비교적 좋게 나타났다.

3.4. 촉진내후성 비교

내후성의 정의는 옥외폭로시 태양광 등의 자연환경의 작용에 견디어낼 수 있는 도막의 성질을 뜻한다. 일반적으로 옥외폭로시 도막은 기계적 성질, 부착성의 저하, 색상 및 광택 등의 변화가 수반된다. 이러한 내후성에 미치는 원인 중에서 태양광 특히, 자외선에 의한 인자가 가장 큰 요인으로 볼 수 있다.



Scheme 2. Melamine-formaldehyde resin for crosslinking a hydroxy and acetoacetoxy-containing acrylic resins.

Table 2. Film Properties of Acrylic-Melamine Coatings

Test items	Group 1					
	ACR-1	ACR-2	ACR-3	ACR-4	ACR-5	ACR-6
Gloss (60°)	101	101	100	101	99	99
Hardness (Pencil)	B	HB	H	H	2H	2H
Adhesion (Cross-cut)	89	88	88	87	87	87
Impact(1/2" · 500gr. cm)	40	40	30	30	20	20
Chemical resistance (at 23°C, 480 hr) 5% H ₂ SO ₄	○	○	○	○	◎	◎
Water resistance (at 50°C, 480 hr)	○	○	○	◎	◎	◎

○ : good, ◎ : excellent

Table 3. Film Properties of Acrylic-Melamine Coatings

Test items	Group 2		Group 3			Group 4		
	ACR-7	ACR-8	ACR-9	ACR-10	ACR-11	ACR-12	ACR-13	ACR-14
Gloss (60°)	99	101	101	101	102	101	102	102
Hardness (Pencil)	H	H	H	2H	2H	2H	2H	2H
Adhesion (Cross-cut)	88	87	87	89	89	91	92	92
Impact (1/2" · 500gr. cm)	30	40	30	30	30	40	40	40
Chemical resistance (at 23°C, 480 hr) 5% H ₂ SO ₄	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Water resistance (at 50°C, 480 hr)	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎

○ : good, ◎ : excellent

Fig. 7에 ΔE 값을, Fig. 8에 촉진내후성의 광택보존값[24]을 측정한 결과를 각각 나타내었다. 색차이론에서 3차원적 측색방법으로 색 차이를 나타냈는데, ΔE 값이 작을수록 색차이가 작고 따라서 내광성이나 내후성이 큼을 표시하는 것이다. Fig. 7에서 스티렌이 미포함된 시편에서는 거의 색차가 발생치 않았으나, 스티렌 함량이 가장 많은 ACR-11은 100시간 폭로 후 1.7정도를 나타냄으로써 약간의 황변현상이 나타남을 확인하였다. 이러한 현상은 스티렌 모노머 구조내의 방향족 고리가 존재하기 때문인 것으로 해석되었다.

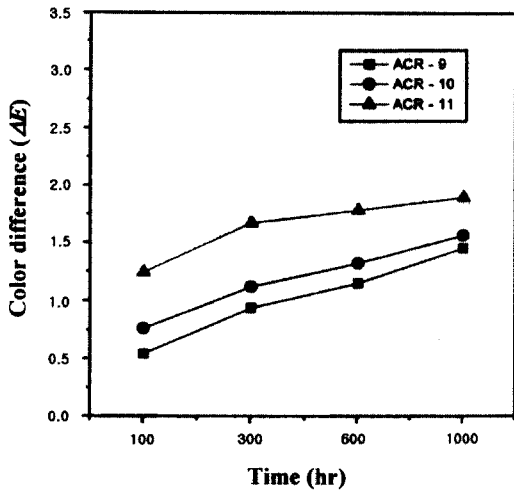


Fig. 7. Relationship between color difference and styrene contents of ACR/HMMM coatings.

Fig. 8에 촉진내후성의 결과를 나타내었다. 촉진내후성의 평가방법은 지방축계와 방향축계 도료로 구분하여 지방축계 도료의 광택보존값은 80이상일때, 방향축계 도료는 60이상일때 양호한 판정을 평가 받는다. 이렇게 값에 차이를 두는 것은 방향축계 도료가 황변성이 심하기 때문이다. Fig. 8에서 광택보존값이 94이상으로서 평가의 적정 범위내에 들어감으로써 제조된 아크릴/멜라민 도료가 방향축 모노머를 함유하고 있지만 촉진내후성이 양호함을 알 수 있었다.

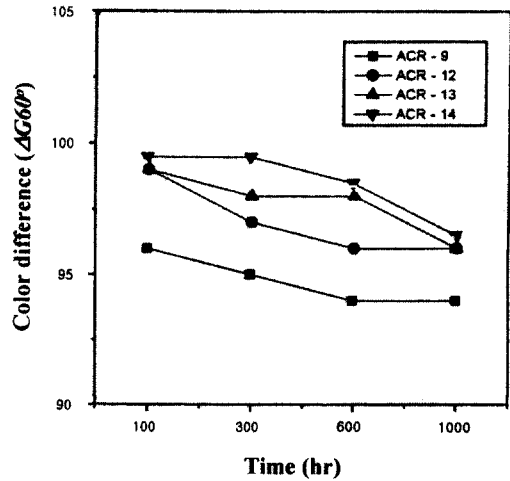


Fig. 8. Relationship between 60° specular gloss retention and AAEM contents of ACR/HMMM coatings.

4. 결론

제2보에서 합성한 하이솔리드 아크릴수지를 대상으로 하여 경화제인 hexamethoxy methyl melamine(HMMM)과의 아크릴/멜라민 도막형성시의 경화반응 고찰, 경화도막의 T_g 값 측정 및 각종 도막 물성시험을 행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. FT-IR에 의한 도막의 관능성기 구조의 변화 측정에서 도막의 경화온도 170℃일때 acetoacetoxyethyl methacrylate의 반응과 HMMM의 자기축합 반응이 빠르게 진행됨을 확인하였다.
2. 아크릴/멜라민 도막형성시 정적 T_g 값이 높은 도막일수록 이에 비례하여 최종 도막의 동적 T_g 값도 증가함을 보였으며, 경화온도가 증가할수록 점탄성비인 log. damp값이 낮아지는 경향을 나타내었다.
3. 도막의 물성시험에서 각종 물성값들이 도막 판정 범주내에 속하였고, 촉진내후성도 대체로 양호한 결과를 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 한국학술진흥재단의 BK21 핵심분야사업과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. Li and J. C. Graham, *J. Coat. Technol.*, **65**(821), 63 (1993).
2. W. H. Chang, M. M. Chau, J. A. Erikson, R. J. Lipinski, D. T. McKeough, and R. M. Nugent, Jr., U. S. Patent 4,652,605 (1987).
3. V. R. Kamath and J. D. Sargent, Jr., *J. Coat. Technol.*, **59**(746), 51 (1987).
4. I. Hazan and J. D. Nordstrom, U. S. Patent 5,066,698 (1991).
5. S. J. Kim, I. M. Yang, K. H. Hwang, M. S. Kim, H. S. Hahm, and H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **18**, 20 (2001).
6. S. J. Kim, D. W. Kim, W. B. Im, H. S. Hahm, and H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **18**, 29 (2001).
7. I. M. Yang, C. H. Jung, T. O. Kim, H. S. Park, and E. K. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **18**, 40 (2001).
8. D. W. Kim, K. H. Hwang, S. J. Kim, J. P. Wu, and H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **18**, 142 (2001).
9. G. Haacke, J. S. Brinen and P. J. Larkin, *J. Coat. Technol.*, **67**(843), 29 (1995).
10. 中道敏彦, 桜井文雄, 大江收, *色材*, **58**(9), 522 (1985).
11. L. J. Calbo, *J. Coat. Technol.*, **52**(660), 75 (1980).
12. D. R. Bauer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 651 (1982).
13. W. J. Blank, *J. Coat. Technol.*, **51**(656), 61 (1979).
14. D. R. Bauer and R. A. Dickie, *J. Polym. Sci.(Part B)*, **18**, 2015 (1980).
15. M. G. Lazzara, *J. Coat. Technol.*, **56**(710), 19 (1984).
16. Y. Otsubo, T. Amari, K. Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4071 (1984).
17. Y. Otsubo, T. Amari, K. Watanabe, and T. Nakamichi, *J. Rheol.*, **31**, 251 (1987).
18. M. B. Roller, *J. Coat. Technol.*, **54**(691), 33 (1982).
19. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).
20. L. Aras, *Polymer*, **30**, 2246 (1989).
21. J. H. Park and Y. J. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 58 (1998).
22. B. Levenfeld and J. S. Roman, *Macromolecules*, **28**, 3650 (1995).
23. H. Stutz, K. H. Illers, and J. Mertes, *J. Polym. Sci.(Part B)*, **28**, 1483 (1990).
24. C. H. Hare, *Mod. Paint Coatings*, **72**(1), 50 (1982).