

하이솔리드 도료용 아크릴계 4원공중합체의 합성

김승진* · 양인모 · 황규현 · 김명수 · 함현식 · 박홍수

* 한국건설자재시험연구원
명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부
(2001년 1월 17일 접수 ; 2001년 2월 10일 채택)

Synthesis of Acrylic Quarternary Polymers for High-Solid Coatings

Seung-Jin Kim* · In-Mo Yang · Kyu-Hyun Hwang ·
Myung-Soo Kim · Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park

*Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University,
Yongin 449-728, Korea*

**Korea Institute of Construction Materials, Seoul 137-073, Korea
(Received January 17, 2001 ; Accepted February 10, 2001)*

Abstract : Acrylic quarternary polymers were synthesized to prepare high-solid coatings. Acrylic resins were synthesized by the radical polymerization of *n*-butyl acrylate, methyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate and acetoacetoxyethyl methacrylate. From the results of experiment on reaction condition to get high-solid acrylic resins with 70% solid content and viscosity of 1200cps, it was found that di-*tert*-amyl peroxide among the four types of initiators have lower viscosity and higher degree of conversion. The optimum initiator amount, chain transfer agent, reaction temperature and the dropping time were 5wt%, 4wt%, 150°C and 5hrs, respectively.

Keywords : high-solid, acrylic resin, solid content, viscosity.

1. 서 론

도료는 소재 보호라는 측면에서 환경보존의 역할을 담당하고 있으나 도장할 때에 휘발성 유기용제(volatile organic compounds : VOC)의 휘발 및 가열경화시의 연료 소비나 휘발물의 발생으로 환경문제의 대상이 되어 왔다[1]. 따라서 최근 국내·외의 도료용 합성수지의 연구방향은 환경문제와 관련된 무공해·무독성 수지도료, 에너지 절약형의 저온건조형 또

는 속경화용 수지도료 및 다양한 용도와 특성을 갖고 있는 고성능·고기능성 수지도료의 모체수지 쪽으로 기울리고 있다[2].

도료산업에서 위와 같은 현실에 대응하기 위하여 관심을 갖는 분야는 하이솔리드 도료이다. 하이솔리드 도료는 코일 코팅, 자동차 코팅, 대형기구 및 여러 가지 금속제품에 광범위하게 사용되고 있다[3]. 이 도료의 최대 장점은 타 도료에 비해 작업성이 우수하고 종래의 도장설비를 그대로 사용할 수 있다는 것이

다.

하이솔리드 도료의 제조방법 중 가장 중요한 부분이 모체수지의 선정과 동 수지의 고형분을 어떻게 증가시키는가 하는 점이다. 하이솔리드 도료의 모체수지 종류에는 알키드, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 에폭시 및 아크릴수지가 이에 속한다. 이들 수지중 최근 가장 연구가 활발히 이루어지는 것은 아크릴수지 분야이다. 이는 타의 수지에 비해서 원료로 이용되는 모노머의 종류가 많고 수지 설계면에서의 자유도가 매우 큰 점과 내후성, 내오염성 및 내약품성 등의 성능이 우수하기 때문이다. 하이솔리드 도료용 아크릴수지에 관한 연구로서, Rhum과 Aluotto[4]는 연쇄이동제와 용제를 사용하여 라디칼 중합을 시켜 저분자량의 아크릴수지를 합성하였고, Nordstom과 Dervan[5]은 아크릴 폴리올과 블록 이소시아네이트 경화제를 사용하여 1성분계 도료로서의 적용 가능성을 연구하였으며, Zezza와 Talmo[6]는 높은 Tg의 Cyclic 모노머를 사용하여 점성도 변화를 살펴 보았는데, cyclic 모노머를 사용함으로써 점성도 저하가 가능하다고 보고하였다.

이상의 보고에 접하여 아크릴수지 자체 합성은 그다지 어렵지 않아도 동 수지의 고형분 증가에 따른 부작용 해소방안이 큰 문제점으로 등장하였다. 즉, 고형분 함량 증가로 점성도 상승이 불가피하고, 수지의 유연성이 결여되며, 이에 수반하여 평균분자량값이 증가된다는 점이다. 따라서 이러한 제반 부작용을 최소화할 수 있는 하이솔리드 도료용 아크릴수지 합성의 최적조건을 구하는 것은 학술적으로 중요한 의의를 갖게 된다고 생각되었다.

본 연구에서는 고형분 70%인 하이솔리드용 아크릴수지를 제조하기 위하여 모노머로서 *n*-butyl acrylate, methyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate 및 acetoacetoxyethyl methacrylate(AAEM)를 사용하였으며, 특히 가교성의 연질 모노머인 AAEM을 새로운 관능기로 도입하여 수지의 Tg(유리전이온도) 값의 조절 및 높은 가교밀도화를 도모하여 고탄성과 고내구성의 도막을 얻고자 하였다. 또한 동 아크릴수지 합성의 최적조건을 설계 해 보았다.

2. 실험

2.1. 시약

아크릴 모노머로서 *n*-butyl acrylate (*n*-BA)와 methyl methacrylate (MMA)는 Aldrich Chemical사, 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA)는 Tokyo Kasei Kogyo사, acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM)는 Eastman사의 1급시약을 각각 사용하였다.

개시제는 Akzo Nobel Chemical사의 α, α' -azobisisobutyronitrile(AIBN), di-*tert*-amyl peroxide(DTAP), di-*tert*-butyl peroxide (DTBP) 및 *tert*-butylperoxybenzoate(TBPB) 정제품을, 연쇄이동제는 Yakuri Pure Chemical사의 2-mercaptoethanol(2-MCE) 1급시약을, 용제는 Tokyo Kasei Kogyo사의 methyl-*n*-amylketone(MAK) 1급시약을 사용하였다.

2.2. 4원공중합체의 합성

1L의 4구 플라스크에 용제인 MAK 100g을 먼저 넣고 온도를 150℃까지 올린 후 *n*-BA 226.8g(1.8mol), MMA 160.2g(1.6mol), 2-HEMA 117.0g(0.9mol), AAEM 56.0g(0.3mol)의 혼합액과, 개시제 28g과 연쇄이동제 22.4g을 MAK 140g과 혼합한 액 각각을 연동미량펌프를 사용하여 5시간 동안 적하하였다. 이 때의 교반속도는 250rpm으로 하였으며, 적하 종료 후 동일한 온도에서 2시간 반응을 계속하여 내용물을 숙성시켰다. 얻어진 생성물을 아세톤에 용해시킨 후 노르말헥산과 증류수의 용해도차를 이용하여 정제하였으며 40℃, 5mmHg 하에서 감압건조시켜 담황색 투명액상인 아크릴수지 4원공중합체(ACR)를 얻었다.

2.3. 기기분석

FT-IR 분광분석은 미국 Midax사의 FT-IR(M-2200형)을 사용하여 앞에서 합성한 아크릴수지 시료를 THF에 30wt%로 희석하여 NaCl disk에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분간 건조시킨 후 분석하였다.

¹H-NMR 분광분석은 용매로서 CDCl₃/TMS를 사용하여 Bruker(AMX-500형) 500MHz NMR spectrometer로 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포곡선은 일본 Shimadzu사제 GPC (LC-10AT형)를 사용하여 시료농도 1.0%, 시료의 양 10mg, column은 Shodex KF-802, KF-803, KF-804, KF-805 4개를 연결하여 사용하였으며, 25°C에서 시료의 유속은 1mL/min의 속도로 측정하였다.

2.4. 점성도 측정

아크릴수지의 점성도 측정은 Rheometrics사의 Rheometrics Dynamic Analyzer(RDA)를 사용하였고, 온도 25°C에서 50mm dispersible plate를 사용하여 측정하였다. 이 때 측정할 shear rate의 범위는 10⁻²~10³으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 4원공중합체의 합성 확인

아크릴수지인 4원공중합체를 합성시 각 성분 단중합체 T_g와 중량분율로부터 Fox식[7]을 사용하여 혼합 T_g를 계산한 후 반응물의 몰수를 산출하였다. 또한 아크릴수지 합성법으로는 고형분 함량이 높은 하이솔리드 도료용 수지를 만들기 위해서 분자량과 점성도 조절이 쉽고 랜덤한 공중합체를 얻기 쉬운 모노머 적하법을 사용하였다.

4원공중합체의 합성구조식을 Fig. 1에, 중합 조건에 따른 분자량 및 점성도의 변화를 알아보기 위한 반응조건을 Table 1에 각각 나타내었다. Table 1의 ACR-1에서 -4까지는 개시제를 TBPB, DTBP, AIBN, DTAP의 4종류를 사용한 것이고, ACR-5에서 -8까지는 개시제의 양을 3~7wt%까지 변화시키면서 합성한 조건이다. ACR-9에서 -11까지는 연쇄이동제 양을 2~5wt%로 변화시켜 실험한 것이고, ACR-12에서 -15까지는 반응온도를 130~170°C 범위까지, ACR-16에서 -19까지는 적하시간을 3~7시간 변화시키면서 아크릴수지를 합성한 조건이다. 또한 이 표를 기점으로 하여 반응조건에 따른 분자량과 점성도의 변화를 검토하여 하이솔리드화를 위한 최적 반응조건을 구하고자 하였다.

Table 2에 4원공중합체의 기준점이 되는 ACR-4의 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼을 각각 나타내었는데, 대체로 Fig. 1의 합성구조식의 피크와 잘 일치되는 경향을 나타내어 그 구조확인이 가능하였다.

3.2. 아크릴수지의 합성조건에 따른 분자량 및 점성도 변화

일반적으로 하이솔리드 도료용에 필요한 적절한 특성을 갖춘 아크릴계 수지는 연쇄이동제나 개시제의 사용 및 높은 중합온도 등의 중합조건을 이용하여 라디칼 반응으로부터 얻을 수 있다[8]. 따라서 본 실험에서는 하이솔

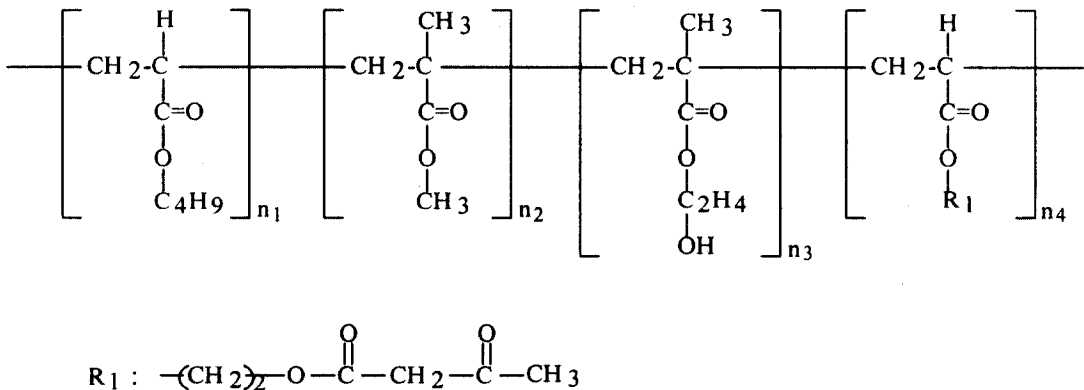


Fig. 1. Structure of ACR-13.

Table 1. Reaction Conditions for High-Solids Acrylic Resin

Exp. No	Monomer (g)				Solvent (MAK) (g)	Initiators (g)	Chain transfer agent (2-MCE) (g)	Reaction		
	n-BA	MMA	2-HEMA	AAEM				Temp. (°C)	Dropping time (Aging time) (hr)	Conversion (%)
ACR-1	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	28(TBPB)	22.4	140	5 (2)	91.5
ACR-2	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	28(DTBT)	22.4	140	5 (2)	75.4
ACR-3	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	28(AIBN)	22.4	140	5 (2)	79.5
ACR-4	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	28(DTAP)	22.4	140	5 (2)	87.2
ACR-5	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	16.8(DTAP)	22.4	140	5 (2)	87.3
ACR-6	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	22.4(DTAP)	22.4	140	5 (2)	86.6
ACR-7	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	33.6(DTAP)	22.4	140	5 (2)	87.4
ACR-8	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	39.2(DTAP)	22.4	140	5 (2)	88.3
ACR-9	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	28(DTAP)	11.2	140	5 (2)	87.3
ACR-10	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	28(DTAP)	16.8	140	5 (2)	87.5
ACR-11	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	28(DTAP)	28.0	140	5 (2)	88.6
ACR-12	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	28(DTAP)	22.4	130	5 (2)	84.5
ACR-13	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	28(DTAP)	22.4	150	5 (2)	85.7
ACR-14	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	28(DTAP)	22.4	160	5 (2)	88.3
ACR-15	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	28(DTAP)	22.4	170	5 (2)	88.6
ACR-16	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	28(DTAP)	22.4	140	3 (2)	84.5
ACR-17	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	28(DTAP)	22.4	140	4 (2)	86.7
ACR-18	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	28(DTAP)	22.4	140	6 (2)	87.4
ACR-19	226.8(1.8)	160.16(1.6)	117.04(0.9)	56(0.3)	140	28(DTAP)	22.4	140	7 (2)	87.5

Table 2. FT-IR and ¹H-NMR Chemical Shifts of ACR-13

Product	FT-IR(NaCl, cm ⁻¹)	¹ H-NMR(500MHz, CDCl ₃ , δ in ppm)
ACR-13	1736 : C=O	0.9(CH ₃ -C)
	1167 : C-O-	1.3(C-CH ₂ -C)
	3519 : OH	1.6(C-H)
	1072 : OH of pri-alcohol	2.1(C-CH ₂ -CO-)
	2958 : CH ₃	2.4(CH-CO-)
	1465 : CH ₂	3.6(CH ₃ -O-)
		3.8 and 4.1(C-CH ₂ -O-)

리드 아크릴수지의 물성이 수지조성, 분자량, 분자량 분포 및 점성도에 따라 상당한 영향을 받기 때문에[9], 개시제의 종류, 개시제의 양, 반응온도, 연쇄이동제 양, 적하시간 등의 반응 조건에 따른 분자량 및 점성도 변화를 측정하였다.

Fig. 2~6은 개시제의 종류, 개시제의 첨가량, 반응온도, 연쇄이동제의 사용량 및 적하시간의 변화에 따른 중량평균분자량, 수평균분자량, 점성도와의 관계를 나타낸 것이다. 아크릴 모노머의 라디칼 중합에서의 개시제 선택은 도료용 수지생산의 가격, 반응물의 생산주기와 시간에 커다란 영향을 미치기 때문에 개시제 선정에 관한 연구가 많이 진행되고 있으며[10], 이러한 연구의 한 부분으로서 *tert*-부틸 과산화물과 *tert*-아밀 과산화물을 비교하는 연구가 많이 수행되고 있다[11]. 본 실험에서의 개시제 선택(Table 3 참조)은 저온분해 개시제인 AIBN과 고온분해 개시제로서 *tert*-부틸 및 *tert*-아밀 과산화물인 DTBP, DTAP와 TBPB를 개시제로 각각 사용하여 하이솔리드 수지를 만들 수 있는 조건들을 비교 검토하였다.

Fig. 2는 개시제의 종류에 따른 아크릴수지의 분자량과 점성도의 변화를 측정한 결과인데, DTBP 개시제로서 합성한 수지의 M_w 와 M_n 이 10,000과 2,900으로서 다른 개시제들 보다 높은 분자량을 나타내었다. 저온분해 개시제인 AIBN은 낮은 M_n (1,800)과 점성도(900cps)를 보여주었고, TBPB는 M_n 이 2,400 정도로 낮게 나타났으나 점성도는 2000cps로

높게 나타났다. 또한 전환율 측정 결과, TBPB는 93%로 높은 수치로, DTAP와 AIBN은 87.2%와 79.5%를 각각 나타냈으며, 한편 DTBP는 75.4%로서 낮은 전환율을 나타내었다. 따라서 분자량값이 큰 DTBP가 낮은 점성도를 보이는 것은 전환율이 낮게 나타나서 일어나는 결과로 보이며, 본 실험에서는 전환율이 높고 점성도가 1400cps로 나타난 DTAP를 주된 개시제로 사용하였다.

일반적으로 하이솔리드 도료를 제조하기 위해서는 저분자량의 아크릴수지가 가교결합을 형성해야 하는데, 이 때 충분한 히드록시기를 함유하지 않으면 최종 도막의 물성에 나쁜 영향을 미치게 된다. 따라서 하이솔리드 도료에서 개시제에 따른 수지의 분자량 분포도와 점성도, 그리고 전환율에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Fig. 2에서와 같이 저온분해 개시제인 AIBN의 전환율이 가장 낮게 나타났는데, 이는 라디칼이 분해될 때 반감기온도가 79°C로 비교적 낮기 때문인 것으로 사료되고, DTBP와 DTAP의 비교 결과에서도 점성도에서는 큰 차이를 보이고 있지 않으나, 전환율에서의 큰 격차를 나타내어 *tert*-아밀 개시제가 *tert*-부틸 개시제보다 하이솔리드 수지를 합성시 유효하다는 타의 연구자들의 연구결과[12,13]와 잘 일치하고 있다.

Fig. 3은 DTAP의 사용량에 대한 분자량 및 점성도와의 관계를 나타낸 것인데, 개시제의 사용량 5wt%까지는 점성도가 감소하고 있으나 그 이상의 사용량에서는 분자량이 크게 감소되지는 않았다. 이러한 현상은 용제를

Table 3. Characteristics of Initiator for High-Solids Resins

Chemical name	Abbreviation	1 Hr Half-life T(°C)	Active oxygen, %
2,2'- azobis(isobutyronitrile)	AIBN	79	8.36*
di- <i>tert</i> -amyl peroxide	DTAP	124	8.70
di- <i>tert</i> -butyl peroxide	DTBP	136	10.83
<i>tert</i> -butyl peroxybenzoate	TBPB	122	8.07

* Active nitrogen, %

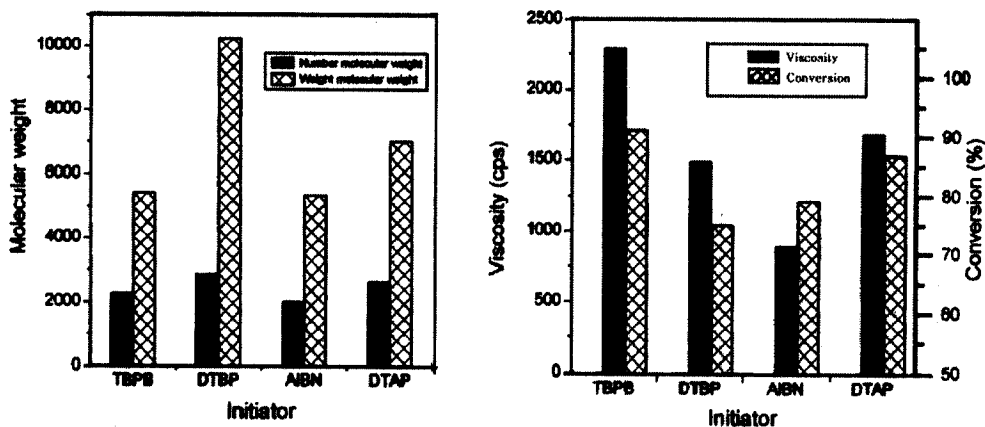


Fig. 2. Effect of initiators on the average molecular weight and viscosity of acrylic resins.

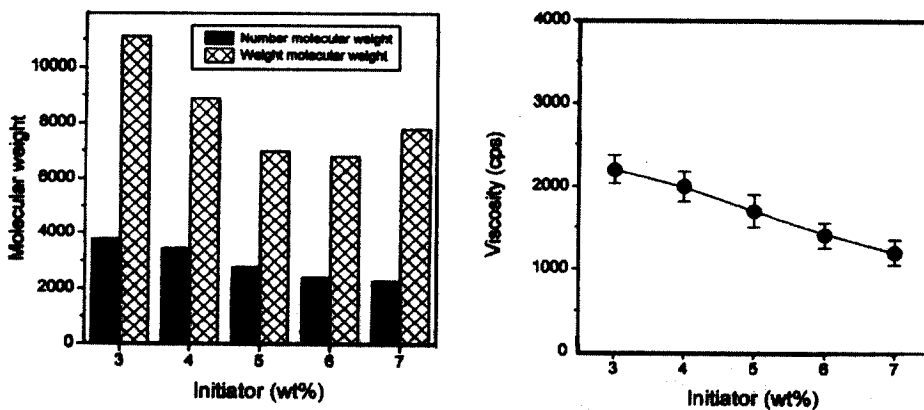


Fig. 3. Effect of DTAP concentration on the average molecular weight and viscosity of acrylic resins.

30wt% 가하여 수지를 합성함으로써 용제량이 적어서 개시제의 양을 증가시켜도 분자량의 저하는 일어나지 않았다고 해석되었다.

Fig. 4는 반응온도에 대한 분자량과 점성도 변화를 나타낸 것인데, 반응온도 140°C까지는 분자량과 점성도가 크게 감소하고 있으나 150°C부터는 거의 일정하게 유지되었다. 일반적으로 중합온도의 상승에 따라 M_w 는 감소하는 경향을 나타내는데, 이는 중합온도가 상승함에 따라 생성된 개시제 라디칼의 증가로 인한 정지반응의 용이함 때문인 것으로[14] 사료되었다. 따라서 본 실험에서 요구되는 분자량 2,000과 점성도 1200cps를 만족하는 아크릴수지를 하이솔리드화 하기 위한 중합온도는 150°C로 판단되었다.

Fig. 5는 연쇄이동제의 사용량에 따른 분자량과 점성도의 실험 결과인데, 연쇄이동제로 2-MCE를 사용한 결과 사용량 증가에 따라 분자량과 점성도가 급격히 감소되었고, 5wt% 이상일때도 계속 감소하는 현상을 보였다. 그러나 연쇄이동제를 5wt% 이상 사용할 때에는 합성된 하이솔리드 아크릴수지에 착색 현상등이 발생되어서 적정 사용량은 4wt%로 생각되었다.

Fig. 6은 적하시간에 따른 분자량과 점성도의 실험 결과인데, 적하시간에 따라 역시 분자량과 점성도의 변화에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 특히 적하시간이 5시간 이후부터는 큰 변화를 보이고 있지 않아서 적정 적하시간은 5시간으로 판단되었다.

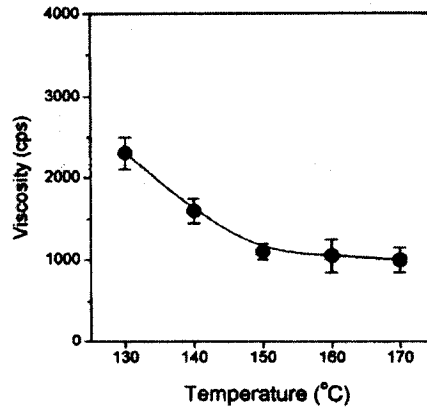
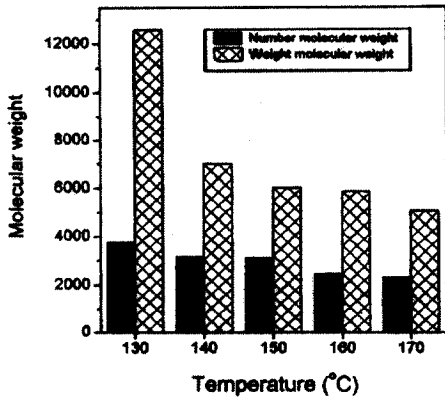


Fig. 4. Effect of temperature on the average molecular weight and viscosity of acrylic resins.

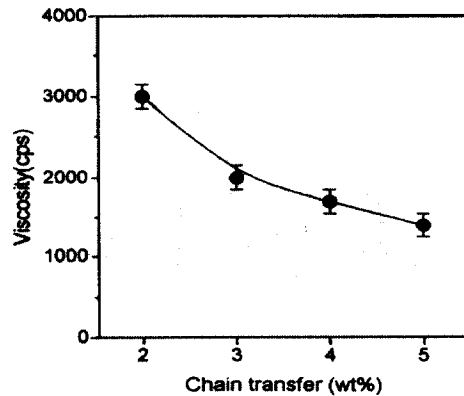
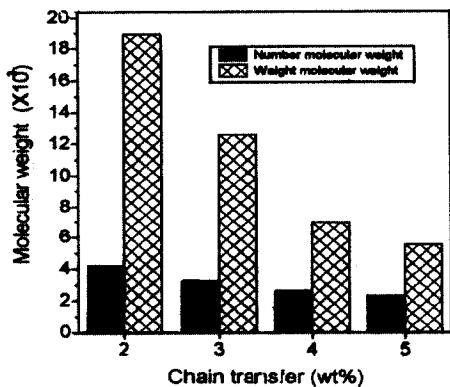


Fig. 5. Effect of chain transfer agent on the average molecular weight and viscosity of acrylic resins.

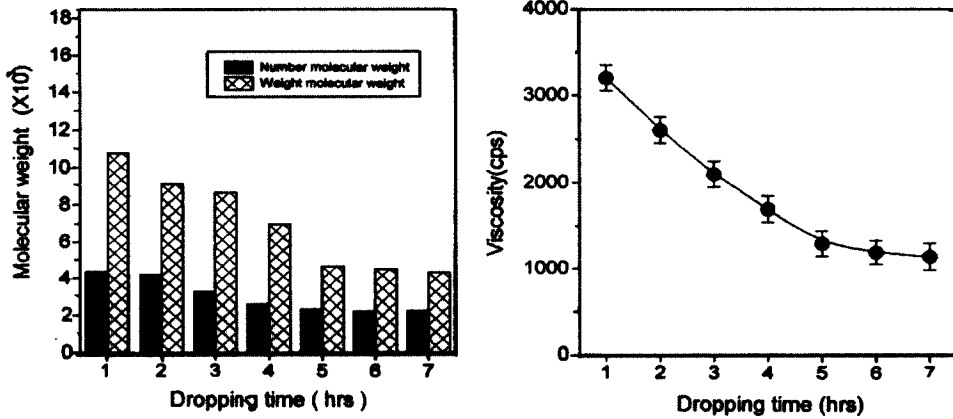


Fig. 6. Effect of dropping time on the average molecular weight and viscosity of acrylic resins.

4. 결 론

하이솔리드 도료용 아크릴계 4원공중합체를 제조할 목적으로 *n*-butyl acrylate, methyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate 및 acetoacetoxyethyl methacrylate 모노머를 선정하여 아크릴수지를 합성하였다. 아크릴수지를 얻기 위한 라디칼 중합에 있어서의 중합 최적조건을 알아본 결과 다음의 결론을 얻었다.

환경대응형 하이솔리드 아크릴수지(점성도 1200cps, M_n 2,000 이하)를 얻기 위한 반응조건 실험 결과, 4개의 개시제 중 di-*tert*-amyl peroxide와 *tert*-butyl peroxybenzoate가 높은 전환율과 낮은 점성도를 나타내었고, 개시제의 사용량 5wt%, 연쇄이동제의 양 4wt%, 반응온도 150℃, 적하시간 5시간이 적정 반응조건이었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 한국학술진흥재단의 BK21 핵심

분야사업과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. G. P. Craun and V. V. Kaminski, U. S. Patent 5,576,360 (1996).
2. R. Atkinson, S. M. Aschmann, and J. Arey, *Atmospheric Environment*, **24A**(10), 2647 (1990).
3. S. Paul, "Surface Coating : Science and Technology" 2nd ed., pp. 105-117, Wiley, Chichester (1996).
4. D. Rhum and P. F. Aluotto, *J. Coat. Technol.*, **55**(703), 75 (1983).
5. J. D. Nordstrom and A. H. Dervan, "Blocked Isocyanate Crosslinkers for Automotive Topcoats", 16th Water-Borne & Higher-Solids, and Powder Coatings Symposium, **16**, 2 (1989).
6. C. A. Zezza and K. D. Talmo, *J. Coat. Technol.*, **68**(856), 49 (1996).
7. J. R. Fried, "Polymer Science and Technology", p. 161, Prentice-Hall

- International Inc., New Jersey (1995).
8. C. M. Kania and S. Porter, U. S. Patent 4,808,656 (1989).
 9. J. R. Taylor and H. Foster, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **54**, 1030 (1971).
 10. S. Zhu, Y. Tian, A. E. Hamielec, and D. R. Eaton, *Macromolecules*, **23**, 1144 (1990).
 11. G. K. Noren, *Polymer New*, **10**, 39 (1984).
 12. R. A. Haggard and S. N. Lewis, *Prog. Org. Coatings*, **12**, 1 (1984).
 13. G. G. Myers, *J. Coat. Technol.*, **67**(841), 31 (1995).
 14. R. A. Gray, *J. Coat. Technol.*, **57**(728), 83 (1985).