

하이솔리드 아크릴수지의 합성 및 멜라민과의 경화속도 연구

김승진* · 김대원 · 임완빈** · 함현식 · 박홍수

명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부
*한국전자재시험연구원 · **기술표준원
(2001년 1월 20일 접수 ; 2001년 2월 13일 채택)

Synthesis of High-Solids Acrylic Resins and Their Curing Rates with Melamine

Seung-Jin Kim* · Dae-Won Kim · Wan-Bin Im**
· 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*

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

(Received January 20, 2001 ; Accepted February 13, 2001)

Abstract : An acrylic resin was synthesized with several monomers, styrene(St), 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA), *n*-butyl acrylate, methyl methacrylate, and acetoacetoxyethyl methacrylate(AAEM) to prepare a high-solid coatings. Then, a high-solid acryl/melamine coatings was prepared by curing the acrylic resin with a curing agent, hexamethoxymethylmelamine(HMMM). The curing behavior of the acrylic resin with HMMM was investigated by the Ozawa method using DSC. For AAEM/HMMM and 2-HEMA/HMMM curing reactions, activation energies were 33.01 and 27.12 kcal/mol and frequency factors were 9.54×10^{15} and $1.53 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$, respectively. From the results, it was found out that 2-HEMA showed higher reactivity with the curing agent than AAEM.

Keywords : *high-solid, activation energy, frequency factor.*

1. 서 론

최근 국내·외 도료 사용량 증가는 많은 휘발성 물질을 배출하여 대기오염의 주요 원인으로 대두됨으로서 이로인한 하이솔리드 도료와 같은 환경 친화적인 도료 개발이 시급하

게 되었다. 현재 선진국에서는 고형분 60% 이상의 하이솔리드 도료가 개발되어 사용되고 있으며, 국내에서도 휘발성 유기화합물(VOC)에 대한 배출규제를 실시 할 예정에 있으므로 선진국 수준의 하이솔리드 도료의 개발이 요구되고 있다[1].

오늘날 자동차의 도장용으로 많이 사용되는 하이솔리드 도료는 다른 도료에 비해 작업성이 우수하고 기존의 도장설비를 그대로 사용할 수 있는 유익한 장점을 갖고 있다. 그러나 기술적으로는 하이솔리드를 유지하기 위한 점성도 조절에 따른 수지 분자량의 감소로 인한 내후성 등의 도막물성 저하와 sagging 등의 도막 외관성능의 저하를 극복해야만 하는 여러가지 문제점들을 내포하고 있다[2].

하이솔리드 도료의 모체수지 중 가장 인기가 있는 분야는 아크릴수지이다. 아크릴계 하이솔리드 도료는 흔히 히드록시 아크릴수지와 hexamethoxymethylmelamine (HMMM)과 같은 저분자량의 MF수지로 구성되는데, 히드록시기 함유 모노머는 hydroxyethyl methacrylate(HEMA) 혹은 그 외 다른 히드록시기를 갖는 모노머를 사용하여 합성되고 있다. 이 부분에 관한 최근 연구동향은 분자량을 줄이고, 분자량 분포를 좁히며 히드록시 관능성기의 함유량을 높이는 쪽으로 연구되고 있다. Nordstrom과 Dervan[3]은 아크릴 폴리에올과 블록 이소시아네이트 경화제를 사용하여 1 성분계 도료로서의 적용 가능성을 연구하였고, Berlin과 Matveyeva[4]는 연쇄이동제를 사용하지 않고 개시제로 *tert*-amyl peroxide를 사용하여 M_n 값 3,000~4,000 범위의 아크릴수지를 합성하였다. 또한 Park 등은 전보[5]에서 하이솔리드용 아크릴계 4원공중합체를 제조하여 중합 최적조건을 제시한 바 있다.

본 연구에서는 전보[5]의 연구결과를 토대로하여 아크릴계 5원공중합체를 합성하고 이를 하이솔리드 도료에 적용하여 좀 더 양호한 도막물성 향상을 이룩하고자 하였다.

따라서 본 연구에서는 고형분 70%인 하이솔리드용 아크릴수지를 제조하기 위하여 모노머로서 *n*-butyl acrylate, methyl methacrylate, styrene, 2-hydroxyethyl methacrylate 및 acetoacetoxyethyl methacrylate를 사용하여 라디칼 중합시켜 5원공중합체를 합성하였다. 합성된 중합체를 HMMM 경화제와 가교시켜 아크릴/멜라민 도료를 제조한 다음, 도막의 경화속도를 측정하여 그 속도거동을 알아보았다.

2. 실험

2.1.약품

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

개시제는 Akzo Nobel Chemical사의 *di-tert*-amyl peroxide(DTAP) 정제품을, 연쇄이동제는 Yakuri Pure Chemical사의 2-mercaptoethanol(2-MCE) 1급시약을, 용제는 Tokyo Kasei Kogyo사의 methyl-*n*-amylketone(MAK)을 각각 사용하였다. 또한 경화제인 hexamethoxymethylmelamine(HMMM)은 Cytec사 제품(상품명 Cymel 303, 고형분 98%)을 사용하였고, 경화촉매로서는 King Industries사의 *p*-toluenesulfonic acid(*p*-TSA) 정제품을 그대로 사용하였다.

2.2. 아크릴수지의 합성

1L의 4구플라스크에 용제인 MAK 174.3g을 넣고 온도를 150°C로 승온한 후 *n*-BA 256.9g(2.0mol), MMA 57.6g(0.6mol), 2-HEMA 133.5g(1.0g), AAEM 64.0g(0.3mol) 및 St 128.0g(1.2mol)의 혼합액과 개시제인 DTAP 32g(고형분의 5%)과 연쇄이동제인 2-MCE 25.6g(고형분의 4%)을 MAK 100g과 혼합한 액, 각각을 연동 미량펌프를 사용하여 150°C에서 5시간 적하하였다. 이때의 교반속도는 250rpm으로 하였으며, 적하 종료후 동일한 온도에서 2시간 반응을 계속하여 내용물을 숙성시켰다.

얻어진 생성물을 아세톤에 용해시킨 후 노르말헥산과 증류수의 용해도 차를 이용하여 정제하였으며, 40°C, 5mmHg하에서 감압건조시켜 담황색 투명액상인 5원공중합체의 아크릴수지(ACR-10)를 얻었다.

2.3. 기기분석

FT-IR 분광분석은 Midax사의 FT-IR (M-2200형)을 사용하여, ¹H-NMR 분광분석은

용매로서 $CDCl_3/TMS$ 를 사용하여 Bruker (AMX-500MHz) NMR spectrometer로 각각 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포곡선은 Shimadzu사제 GPC(LC-10AT형)를 사용하여 25°C에서 시료의 유속은 1mL/min의 속도로 측정하였다. 또한 시차주사열분석은 Shimadzu 사제(TA-50형)의 DSC-50을 사용하여 N_2 기류하에서 승온속도를 10°C/min으로 측정하였다.

2.4. 아크릴수지의 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 $10^{-2} \sim 10^3$ 으로 하였다.

2.5. 아크릴/멜라민 경화반응의 반응속도 측정

아크릴수지와 경화제인 HMMM과의 열경화 특성을 분석하기 위하여 DSC-50을 이용하였다. 이 때 아크릴수지와 HMMM을 7:3(w/w)으로 기계식교반기를 사용하여 30분간 혼합한 후 25mg의 시료를 알루미늄 팬에 담아 DSC 셀 내부에 위치시킨 후, $\alpha-Al_2O_3$ 를 표준물질로하여 일정한 환경조건을 유지하기 위하여 N_2 가스를 25cc/min의 유량으로 계속 순환시켰다. Dynamic DSC법(승온실험법)에 의한 열분석 시험을 상온에서 200°C까지의 온도범위에서 2.5, 5, 10, 20°C/min의 가열속도로 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 아크릴수지의 합성조건 및 확인

아크릴수지 즉, 5원공중합체 합성에 사용된 모노머로서 *n*-BA는 유연성과 경도조절, MMA는 강인성 부여, St는 광택 부여, 2-HEMA는 가교결합 및 가교밀도 조절, AAEM은 가교결합을 이룩할 목적으로 각각 사용하였다.

아크릴수지의 하이솔리드화를 위한 아크릴수지의 배합조건 변화에 따른 합성방법은 Table 1과 같다. Table 1의 Group-1은 T_g 를

-20~30°C까지 변화시킨 것이고, Group-2는 OH값을 60과 120으로, Group-3은 스티렌의 함량변화로, Group-4는 AAEM의 함량을 변화시켜 각각 아크릴수지를 합성한 것이다. 합성한 아크릴수지의 대표적인 구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 2(a)에 ACR-3의 FT-IR 스펙트럼을 나타냈는데, $1736cm^{-1}$ 에 C=O 신축진동[6], $1167cm^{-1}$ 에 C-O- 신축진동 흡수[6]가 각각 나타나 아크릴수지의 구조속에 에스테르기가 존재함을 알았고, $3519cm^{-1}$ 에 OH기의 신축진동[7], $1072cm^{-1}$ 에 제1차 알코올의 신축진동 흡수[7]가 각각 나타남을 미루어 히드록시기도 확인하였다. Fig. 3(a)는 ACR-3의 1H -NMR 스펙트럼인데, 0.9ppm에서 CH_3-C , 1.3ppm에 C- CH_2-C , 1.6ppm에 C-H, 2.1ppm에 C- CH_2-CO- , 2.4ppm에 CH-CO-, 3.6ppm에 CH_3-O- , 3.8 및 4.1ppm에 C- CH_2-O- 의 양성자 흡수피크가 각각 나타나 ACR-3의 구조확인 가능하였다.

Fig. 2(b)는 스티렌을 함유하는 ACR-11의 FT-IR 스펙트럼인데, Fig. 2(a)와 비교하여 $1602cm^{-1}$ 에 방향족의 공액이중결합[8]이 새로이 나타난 점으로 미루어 ACR-11내에 스티렌 모노머가 도입되었음을 알았다. Fig. 3(b)는 ACR-11의 1H -NMR 스펙트럼인데, Fig. 3(a)와 비교하여 7ppm에 방향족 고리의 -CH=CH-의 양성자 피크[9]가 새로이 나타난 것으로 보아 스티렌 모노머의 도입을 확인할 수 있었다.

3.2. 아크릴수지의 점성도 변화

하이솔리드 수지가 양호한 도막물성을 얻기 위해서는 저분자량의 히드록시기 아크릴계 수지가 쉽게 분산되어질 수 있을 정도의 낮은 점성을 유지해야 한다[10]. 따라서 본 실험에서는 동일한 분자량을 갖는 하이솔리드 수지의 점성도 차이를 비교하고 수지의 구조적 특성과 물성에 의한 점성도의 경향성을 구하고자 하였다. 점성이라함은 거시적 관점에서는 dynamic한 비평형 성질이지만 미시적인 관점에서는 분자간의 인력과 운동으로 나타나는 성질[11]로서, 극성분자인 경우 전기음성도가 큰 분자가 알킬기의 중심에 있을수록 점성도

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

Exp. No	Materials (g)						T _g (°C)		OH Value	Non-Volatiles (%)	Molecular			Conversion (%)
	n-BA	MMA	St	2-HEMA	AAEM	MAK	Calc.	by DSC			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 (1.7)	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)	56.7 (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)	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

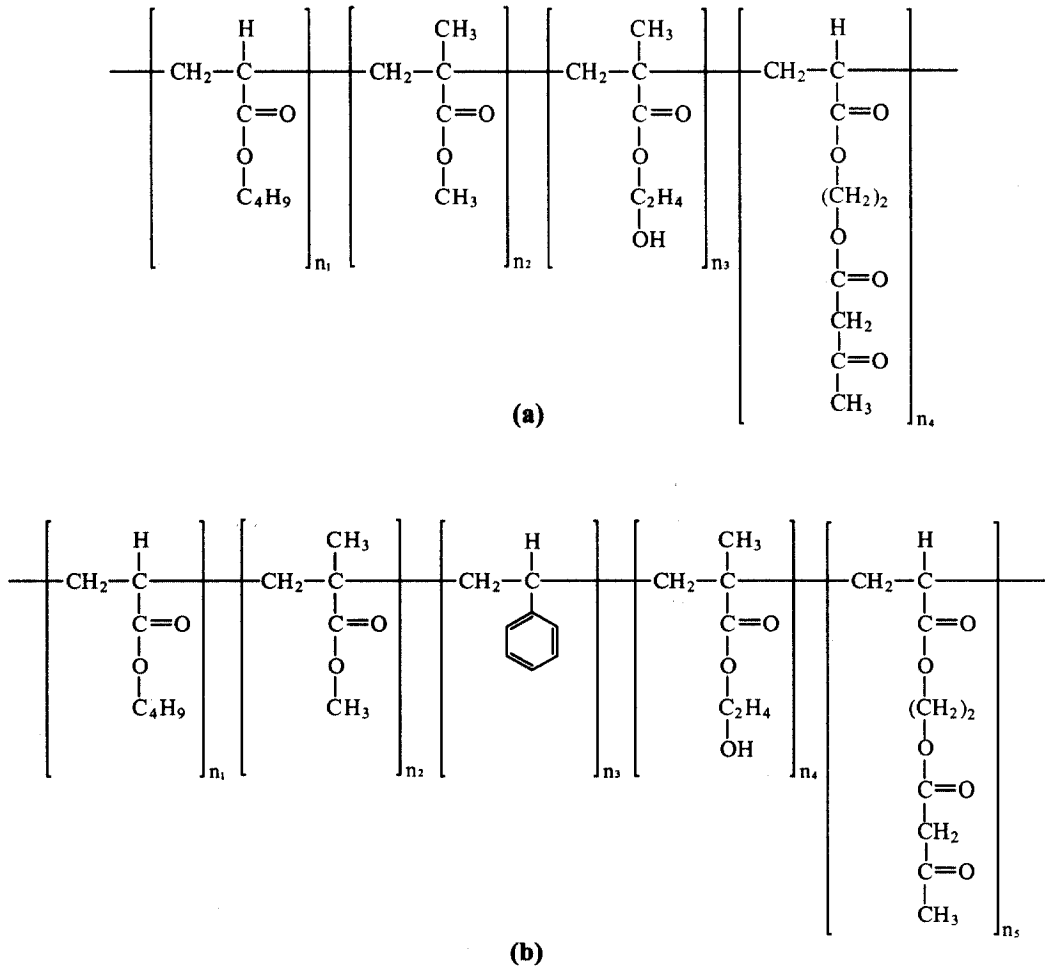


Fig. 1. Structure of (a) ACR-3 and (b) ACR-11.

가 작은 값을 갖는다. 알콜, 에스테르, 케톤 및 아민의 작용기가 중심 사슬의 끝에 있을수록 전자끌기 효과에 의해 분자의 표면적은 작아지고 극성이 증가하여 이웃 분자들간의 인력이 증가하게 된다. 1차>2차>3차 알콜의 순서로 수소결합이 잘 형성됨으로 수소결합이 강하게 작용하는 1차 알콜의 점성이 가장 큰 값을 갖는다. 따라서 하이솔리드 도료의 저점도화를 위해서는 케톤계의 용제가 유효한데, 케톤은 아크릴수지간의 수소결합을 차폐시킨다는 보고가 있다[12]. 또한 저분자량의 아크릴수지를 합성하기 위한 효과적인 용제는 벤질

알콜이라는 이론도 보고되고[13], 수지의 구조와 점성도와와의 관계에서 수소결합을 형성하는 화합물은 현저히 점성도가 증가된다는 보고도 있다[14]. 하이솔리드 수지를 만들기 위해서는 아크릴수지의 분자량 저하로 인한 문제점을 2차 가교결합 모노머로 보충하지만 점성도를 고려하여 적절한 분자량을 찾을 필요가 있다.

Fig. 4~7에 전단율의 변화에 따른 전단점성도 측정결과를 나타내었다. 도료의 제조과정에서부터 최종 도막형성 과정까지 접하게 되는 몇가지 전형적인 전단속도 영역이 있다. High-speed disperser를 사용하여 도료를 제

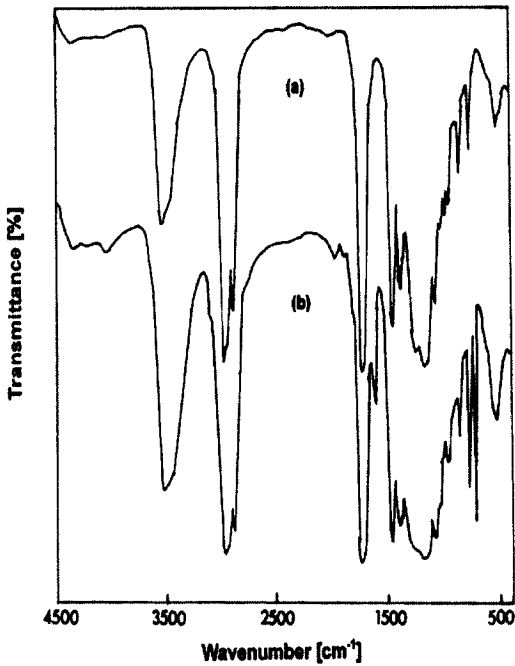


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) ACR-3 and (b) ACR-11.

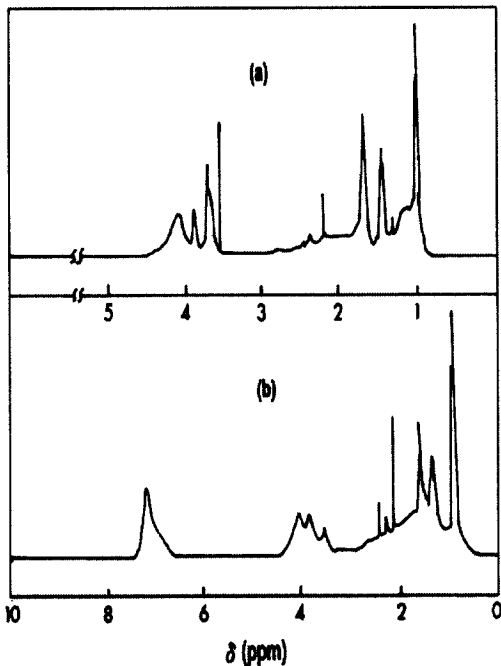


Fig. 3. ¹H-NMR spectra of (a) ACR-3 and (b) ACR-11.

조하는 과정에서는 disperser의 가장자리에는 1,000~10,000sec⁻¹의 전달속도가 걸리며, 용기의 벽면에는 1~10sec⁻¹의 전달속도가 걸린다 [15]. 도료 제조후 용기에 보관중에는 안료의 침강현상이 일어나는데, 이때는 10⁻³~0.5sec⁻¹ 범위의 낮은 전달속도가 작용한다. 붓이나 롤러 도장 혹은 스프레이 도장중에는 10³~10⁵sec⁻¹ 범위의 전달속도가 일어나게 되고, 도장후에는 1sec⁻¹의 전달속도가 작용하며, sagging 혹은 levelling 등의 현상이 생기게 된다[16]. 따라서 전달속도에 따른 점성도는 도료에서 중요한 요소중의 하나이다.

Fig. 4는 아크릴수지의 T_g변화에 따른 전달점성도의 효과를 측정된 결과로서, T_g가 20°C인 ACR-5의 점성도가 가장 높고, T_g가 -20°C와 0°C인 ACR-1과 ACR-3은 약 1000cps의 점성도를 보이고 있는데, 이는 ACR-5의 T_g가 20°C로 높아서 사슬구조의 경직성 때문에 점성도가 증가한 것으로 보인다.

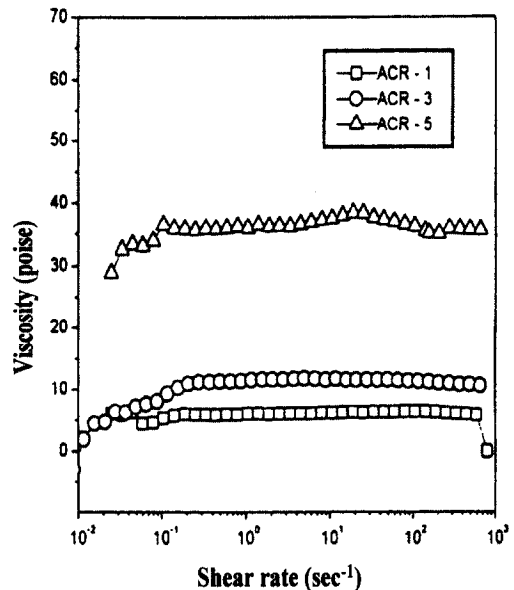


Fig. 4. Effect of shear rate on the shear viscosity of the acrylic resins for various T_g.

Fig. 5는 히드록시기 값의 변화에 따른 아크릴수지의 전달점성도를 측정된 결과로서, OH값이 120인 ACR-8의 경우가 OH값이 90과 60

인 ACR-3, -7보다 더 높은 점성도를 나타냈는데, 이는 히드록시기의 회합[10]의 결과로 해석되며, 히드록시기의 함유량에 따른 점성도 저하를 얻기 위해서는 OH값을 90이하로 유지해야 할 것으로 생각되었다. Fig. 6은 스티렌의 함량에 따른 점성도 변화를 실험한 결과인데, 스티렌의 함량이 30wt%인 ACR-11과 10wt%인 ACR-9의 점성도 변화가 크지 않았다. 이는 비극성기인 스티렌을 도입함으로써 생기는 점성도의 감소가 예상되었으나, 수지를 설계할 때 T_g 를 0으로 고정하였기 때문에 스티렌의 함량에 따라서 차이가 발생하지 않은 것으로 추측되었다. Fig. 7은 AAEM의 함량에 따른 점성도 변화를 나타낸 것인데, AAEM의 함량이 40wt%인 ACR-14와 10wt%인 ACR-3 간의 점성도 차이가 크게 생기지 않았다. 따라서 AAEM은 히드록시기의 증가에 따른 점성도 상승을 막을 수 있는 관능성기를 지닌 모노머임을 알았다.

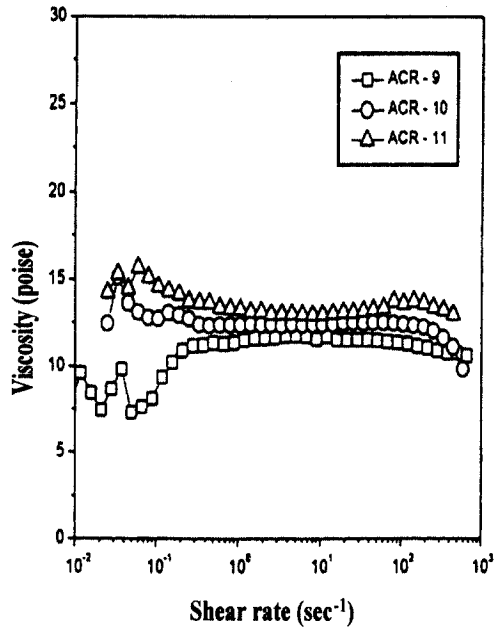


Fig. 6. Effect of shear rate on the shear viscosity of the acrylic resins for various styrene contents.

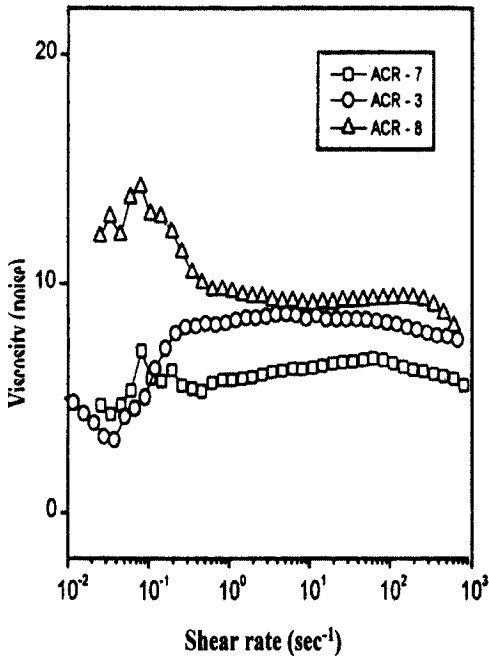


Fig. 5. Effect of shear rate on the shear viscosity of the acrylic resins for various OH value.

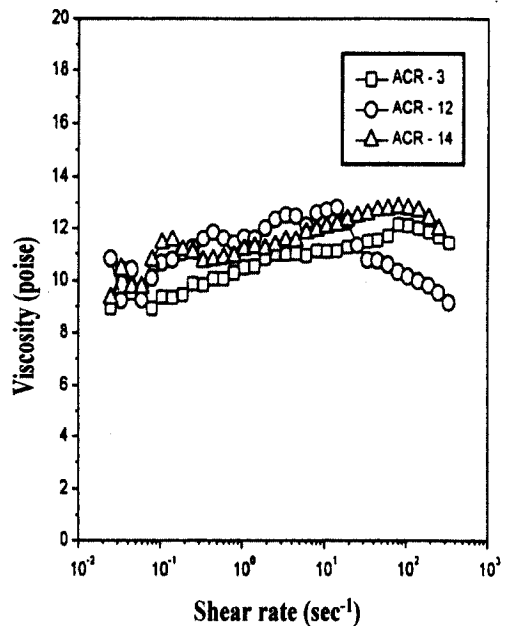


Fig. 7. Effect of shear rate on the shear viscosity of the acrylic resins for various AAEM contents.

3.3. DSC에 의한 경화속도 관찰

본 실험에서는 히드록시 관능성기인 2-HEMA 및 아세토아세톡시 관능성기를 가진 AAEM과 경화제인 HMMM의 반응성을 DSC를 이용한 Ozawa 방법[17]으로 구하고자 하였다. 열경화성 수지의 활성화에너지와 빈도 인자(frequency factor)를 구하기 위해서 온도 상승속도를 달리하여 실험을 한 뒤에 어떤 온도 상승속도에 대하여 일정한 전환율에 도달할 때 까지의 온도의존성을 분석하는 방법은 상당한 신뢰성을 주는 것으로 알려져 있다[18]. 온도가 가열속도 $\phi (=dT/dt)$ 로 상승할 때 P함수에 기초한 활성화에너지는 다음식(1)을 이용하여 구할 수 있다.

$$P(x) = \frac{\exp(-x)}{x} - \int_{\infty}^x \frac{\exp(-x)}{x} dx \quad (1)$$

또한 결정된 활성화에너지를 사용할 때, 빈도 인자 A는 다음 식(2)로 결정될 수 있다[19].

$$\frac{\phi \Delta E}{RT^2} - A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \approx 0 \quad (2)$$

한편 도료의 열경화반응은 반응열의 발생이 수반되며, 반응열의 발생이 정지되면 반응이 완료된 것으로 볼 수 있다. 그러므로 반응열의 발생과 전환율의 증가는 직접적으로 비례하여 승온과정에서 각각의 온도에서의 반응속도 dx/dT 는 발열속도 dH/dT 에 비례한다고 가정할 수 있다[20]. 이때 임의의 온도 T까지의 전환율 X는 반응완료시 까지 발생한 총열량 ΔH_{rxn} 에 대한 임의의 온도 T까지의 발열량 ΔH_T 의 비로서 다음 식(3)과 같이 정의할 수 있다[21].

$$X = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_{rxn}} \quad (3)$$

본 연구에 사용한 경화제인 HMMM은 메틸화 멜라민으로서 히드록시기, 카르복시기 및 아민기와의 반응성이 우수한 것으로 알려져 있으며, 경화 촉매로서는 술폰산계 잠재성 촉매인 p-TSA[22]를 사용하였다.

Fig. 8은 무촉매시의 ACR-11과 HMMM의 혼합물에 대한 dynamic DSC thermogram을 가열속도 2.5~20°C/min으로 하여 나타낸 것이다. 이때 식(3)을 사용하여 승온속도에 대한 전환율을 산출하였는데, 실험결과를 보면 가열

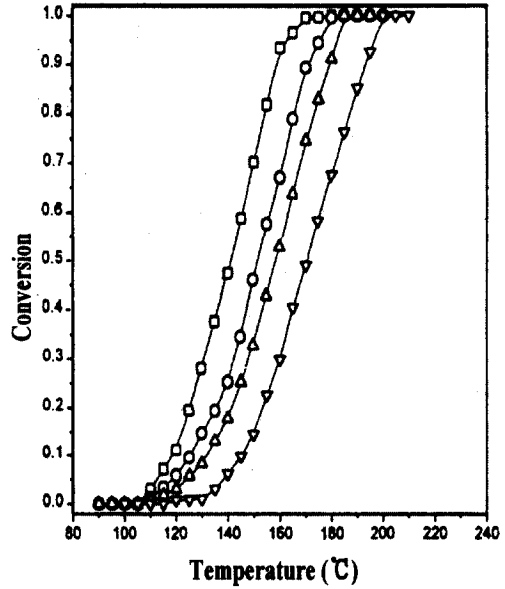


Fig. 8. Comparison of conversion changes measured by DSC at various heating rates for ACR-11/HMMM 2.5°C/min(□), 5°C/min(○), 10°C/min(△), 20°C/min(▽).

속도가 느릴수록 낮은 온도영역에서 경화반응이 주로 진행됨을 보여주었다[23]. Fig. 9는 AAEM과 HMMM을 혼합한 후 dynamic DSC thermogram을 2.5~20°C/min의 가열 승온은

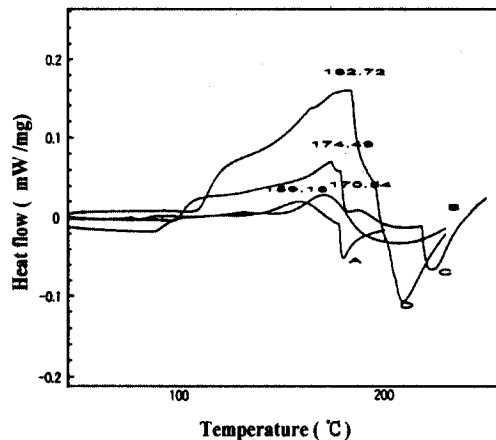


Fig. 9. Dynamic DSC thermograms of AAEM/HMMM for various heating rates (A : 2.5°C/min, B : 5°C/min, C : 10°C/min, D : 20°C/min).

도에 의해서 나타낸 것인데, 가열속도가 2.5°C/min에서는 159°C에서 최대발열피크를 보이지만, 20°C/min에서는 182°C에서 최대발열이 나타났다. Fig. 10의 2-HEMA와 HMMM의 경우는 가열속도가 2.5°C/min에서 155°C에서 최대발열을 보이지만, 20°C/min에서는 180°C에서 최대발열피크를 나타내어 가열속도가 느릴수록 낮은 온도영역에서 경화가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 저분자물질의 화학반응은 온도와 무관하게 반응차수가 일정한 것으로 알려져 있으며, Arrhenius의 법칙에 의해 활성화에너지와 빈도인자를 구할 수 있다. 그러나 본 계에서는 반응차수가 경화온도에 따라 변하기 때문에 Arrhenius 법칙을 적용할 수 없으며, 따라서 Ozawa 방법을 이용하여 구하였다. 또한 본 계의 반응은 AAEM 및 2-HEMA와 HMMM과의 반응, HMMM의 자기축합반응[24] 등이 복잡하게 일어나므로 경화온도의 변화가 각 반응에 미치는 영향이 달라지며, 이로 인하여 전체 반응에 미치는 영향이 달라지기에 반응차수가 변화하는 것으로 여겨져[25], 반응차수는 산출하지 않았다.

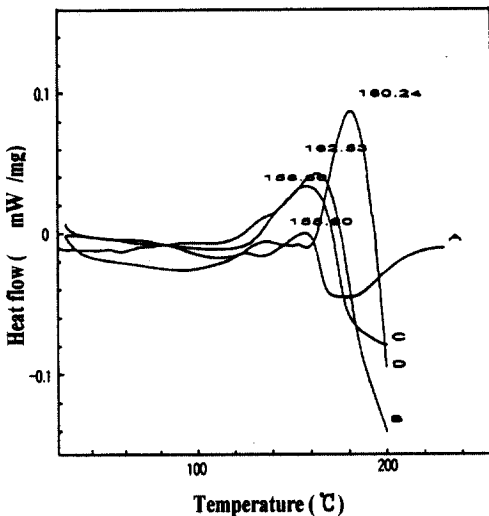


Fig. 10. Dynamic DSC thermograms of 2-HEMA/HMMM for various heating rates (A : 2.5°C/min, B : 5°C/min, C : 10°C/min, D : 20°C/min).

Fig. 11은 AAEM/HMMM과 2-HEMA/HMMM의 최대발열온도와 승온속도를 플롯해 놓은 것인데, 회귀분석 방법으로 구한 직선의 기울기로부터 위에서 언급한 Ozawa식을 사용하여 계산한 결과, AAEM/HMMM의 활성화에너지는 33.01kcal/mol, 빈도인자는 $9.54 \times 10^{16} \text{min}^{-1}$ 으로 나타났다. 또한 2-HEMA/HMMM의 경우는 활성화에너지 27.12kcal/mol, 빈도인자는 $1.53 \times 10^{13} \text{min}^{-1}$ 으로 나타나 2-HEMA/HMMM쪽의 활성화에너지 값이 낮게 측정되었다. 이상의 결과로서 AAEM/HMMM의 반응이 2-HEMA/HMMM 반응보다 조금 느리게 진행됨을 알 수 있었다.

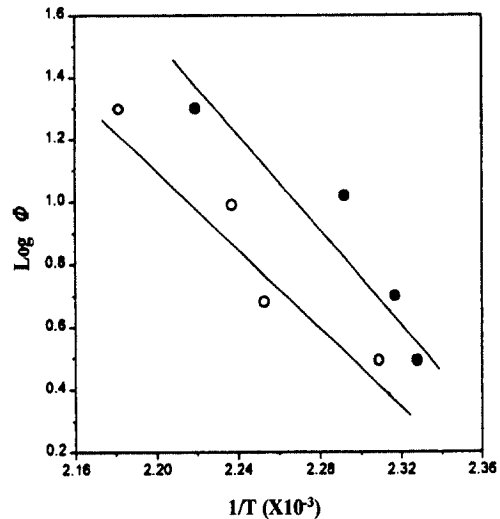


Fig. 11. The plots of logarithms of heating rate versus the reciprocal absolute temperature for 2-HEMA/HMMM(○) and 2-AAEM/HMMM mixture(●).

4. 결 론

모노머 styrene(St), 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA), *n*-butyl acrylate, methyl methacrylate 및 acetoacetoxyethyl methacrylate(AAEM)에 의한 5원공중합체인 하이솔리드 아크릴수지를 합성한 후에, 이를 경화제인 hexamethoxymethyl melamine(HMMM)과 경화반응시켜 하이솔리드 아크릴

/멜라민 도료를 제조하였다. 동 반응의 진행에 있어서의 아크릴수지 합성과 아크릴/멜라민의 경화속도 연구 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. M_n 1230~1650, M_w 3830~7790 및 전환율 81.1~89.5%인 하이솔리드용 아크릴수지를 합성하였다.
2. 아크릴수지의 전단점성도는 T_g 값과 OH값이 높을수록 상승하였으며, St와 AAEM 모노머의 함량변화에는 큰 영향을 미치지 않았다.
3. 아크릴수지와 HMMM과의 경화거동을 알아보기 위하여 DSC를 이용한 Ozawa 방법으로 실험한 결과, AAEM/HMMM의 활성화 에너지는 33.01kcal/mol, 빈도인자는 $9.54 \times 10^{15} \text{min}^{-1}$ 으로, 2-HEMA/HMMM의 활성화 에너지는 27.12kcal/mol, 빈도인자는 $1.53 \times 10^{13} \text{min}^{-1}$ 으로 각각 나타나 경화제와의 반응성이 AAEM보다 2-HEMA쪽이 더 큰 것으로 나타났다.

감사의 글

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

참고문헌

1. G. P. Craun, U. S. Patent 5,576,361 (1996).
2. T. Provder, M. A. Winnik, and M. W. Urban, "Film Formation in Waterborne Coatings", p. 205, American Chemical Society, Washington (1996).
3. J. D. Nordstorm and A. H. Dervan, "Blocked Isocyanate Crosslinkers for Automotive Topcoats", 16th Water-Borne & Higher-Solids, and Powder Coatings Symposium, **16**, 2 (1989).
4. A. A. Berlin and N. G. Matveyeva, *J. Polym. Sci.*, **12**, 1 (1977).
5. S. J. Kim, I. M. Yang, K. H. Hwang, H. S. Hahm, and H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **18**(1), to be accepted.
6. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., p. 179, Wiley, New York (1966).
7. *Ibid.*, p. 96, Wiley, New York (1966).
8. N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", 3rd ed., pp. 266-270, Academic Press Ltd., London (1990).
9. W. Fresenius, J. F. K. Huber, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon, and T. S. West, "Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds", 2nd ed., pp. H245-H255, Springer-Verlag, Berlin (1989).
10. L. W. Hill and Z. W. Wicks, *Prog. Org. Coatings*, **10**, 55 (1982).
11. R. C. Reid and J. M. Prousnitz, "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed., p. 435, McGraw-Hill, New York (1977).
12. C. M. Hansen, *J. Coat. Technol.*, **39**(511), 505 (1967).
13. 武井昇, 中井朗, 吉田豊彦, 中道敏彦, 色材, **65**(1), 2 (1992).
14. D. V. Gibson and B. Leary, *J. Coat. Technol.*, **49**(625), 53 (1977).
15. J. J. Gummeson, *J. Coat. Technol.*, **62**(785), 43 (1990).
16. D. Rhum and P. F. Aluotto, *J. Coat. Technol.*, **55**(703), 75 (1983).
17. T. Ozawa, *J. Therm. Anal.*, **2**, 301 (1970).
18. A. A. Duswalt, *Thermochem. Acta*, **8**, 57 (1974).
19. T. Ozawa, *Anal. Chem.*, **38**(11), 1881 (1965).
20. S. S. Chang, *J. Therm. Anal.*, **34**, 135 (1988).

21. D. S. Kim and S. C. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **34**(8), 625 (1994).
22. W. J. Muizebelt, *J. Coat. Technol.*, **57**(725), 43 (1985).
23. J. M. Kenny and A. Trivisano, *Polym. Eng. Sci.* **31**(19), 1426 (1991).
24. W. Zimmt, J. Collette, M. Lazzara, and C. Senkler, "Organic Coatings Science Technology, vol. 3, pp. 41-57, Marcel Decker, Inc., New York (1984).
25. D. S. Kim and B. T. Hong, *Polymer(Korea)*, **21**, 252 (1997).