

아크릴계 하이솔리드 도료의 Rotation Rheometer에 의한 경화거동 연구

양인모 · 정충호 · 김태옥 · 박홍수 · 박은경*

명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부

*중소기업청 기술지원센터

(2001년 1월 22일 접수 ; 2001년 2월 20일 채택)

Curing Behavior by Rotation Rheometer of Acrylic High-Solid Coatings

In-Mo Yang · Choong-Ho Jung · Tae-Ok Kim ·
Hong-Soo Park · Eun-Kyung Park*

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

**SMBA Technical Assistance Center, Daejeon 305-343, Korea*

(Received January 22, 2001 ; Accepted February 20, 2001)

Abstract : Curing reaction was carried out with the acrylic resin (ACR) [*n*-butyl acrylate/styrene/2-hydroxyethyl methacrylate/acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM)] synthesized before and a curing agent, hexamethoxymethylmelamine (HMMM). With rotational rheometer, the effect of catalysts on curing rate of acrylic resin/melamine was examined. Among the four catalysts used, *p*-toluene sulfonic acid showed the highest reactivity, and the optimum amount of catalyst was 0.5 phr. It was observed that in the ACR/HMMM curing reaction, gelation point was lowered with the increasing the amount of AAEM and HMMM in the ACR.

Keywords : acrylic resin, curing agent, gelation point, curing catalyst.

1. 서론

아크릴계 하이솔리드 도료의 모체수지인 아크릴수지[1,2]가 도료용 재료로서 알려진 것은 약 30여년 전이며, 현재 아크릴수지는 알키드, oil-free 알키드, 아미노 및 에폭시수지 등의 다른 수지에 비하여 원료로 사용되는 모노머의 종류가 많고 수지 설계면에서의 자유도

가 매우 큰 점과 내후성, 내오염성 및 내약품성 등의 성능이 우수하기 때문에 다양화된 시장의 요구에 부응하는 도료용 수지로서 오늘날에는 확고한 위치를 점유하고 있다.

하이솔리드 도료 중 최근 가장 선호도가 높은 분야인 아크릴 도료는 일반적으로 히드록시 아크릴수지와 hexamethoxymethylmelamine (HMMM)과 같은 저분자량의 멜라민-포름알데히드 수지로 구성되는데, 히드록시기 함유 모

노머는 hydroxyethyl methacrylate(HEMA) 혹은 그의 다른 히드록시기를 갖는 모노머를 사용하여 합성되고 있다. 이 부분에 관한 최근 연구동향은 평균분자량을 줄이고 분자량 분포를 좁히며 히드록시 관능성기의 함유량을 높이는 쪽으로 연구되고 있다.

아크릴계 하이솔리드 도료에 관한 최근의 연구로서, Exsted와 Urban[3]은 novel phthalocyanine/polyol 계 하이솔리드 도료를 제조하고서 화학구조와 물성과의 관계를 규명했는데, 가교제로서 metal phthalocyanine을 사용했을 때 도막물성 중 접착력, 경도 및 충격강도가 향상됨을 밝혔다. Morimoto와 Nakanof[4]는 아크릴 폴리올과 경화제인 HMMM 및 경화촉매인 *p*-toluene sulfonic acid 로서 경화시킬때의 가교반응의 메카니즘을 규명하였다. 그러나 아크릴계 하이솔리드 도료의 주용도인 자동차의 상도(top-coat)용 도료[5] 도막에는 최근 내마모성 결여가 문제점으로 등장하였다. 이러한 문제들의 해결책으로는 도료의 모체수지에 새로운 관능성기를 도입하여 수지 T_g 의 조정, 가교성의 연질 사슬성분의 도입 및 높은 가교밀도화를 도모하여 고탄성과 고내구성의 도막을 얻는 작업이 필요하게 되었다.

이러한 하이솔리드 도료 과제에 봉착하여 저자들은 이미 제1보[6]에서 하이솔리드용 아크릴수지의 합성에 있어서의 개시제, 반응온도, 연쇄이동제 및 적하시간 등을 변화시켜 아크릴수지의 하이솔리드화를 위한 최적 반응조건을 결정하였으며, 제2보[7]에서 하이솔리드 아크릴수지의 도막물성 향상을 위하여 T_g 및 히드록시 값을 변화시키면서 위에서 문제점으로 지적한 물성향상에 도움을 주는 모노머인 스티렌과 acetoacetoxyethyl methacrylate의 함량을 각각 변화시켜 아크릴수지를 합성한다.

본 연구에서는 제2보에서 합성된 아크릴수지를 대상으로하여 HMMM 경화제와의 도막형성시 수지의 경화시간에 따른 점성도와 저장모듈러스(G') 및 손실모듈러스(G'') 변화를 측정하여 도막의 경화거동을 상세히 다루고자 하였다.

2. 실험

2.1.약품

제2보[7]에서 합성한 아크릴 4원공중합체(ACR류) 14종류 중 최적반응조건에 가장 근접한 ACR-11을 기준으로 선정하여 본 실험의 모체수지로서 사용하였다. ACR-11의 조성은 *n*-butyl acrylate 250.5g(2.0mol), styrene 192g(1.8mol), 2-hydroxyethyl methacrylate 133.5g(1.0mol) 및 acetoacetoxyethyl methacrylate 64g(0.3mol)으로 이루어 졌고, 특징적인 물성값으로 T_g 0°C, OH값 90, M_n 1630, M_w 5620, 다분산도 3.4 및 전환율 87.9% 였다.

경화제인 hexamethoxymethylmelamine(HMMM)은 Cytec사 제품(상품명 Cymel 303, 고형분 98%)을 사용하였고, 경화촉매로서는 King Industries사의 *p*-toluenesulfonic acid(*p*-TSA), dodecylbenzenesulfonic acid(DDBSA), dinonylnaphthalenesulfonic acid(DNNSA) 및 dinonylnaphthalenedisulfonic acid(DNNSDA) 정제품을 각각 그대로 사용하였다.

2.2. Rotational Rheometer에 의한 경화거동 측정

아크릴/멜라민 수지의 경화시간에 따른 점성도와 저장모듈러스(G') 및 손실모듈러스(G'')의 변화를 Rheometrics사의 Rheometrics Dynamic Analyzer(RDA)를 사용하여 측정하였다. 이때 25mm dispersible plate를 사용하고 가열온도는 10°C/min으로 200°C까지 승온하였으며, strain은 5%, frequency는 1Hz로 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Rotation Rheometer에 의한 경화거동 고찰

열경화성 고분자의 경화반응 중 점성도 변화를 예측하기 위한 화학유변학적(chemorheology) 연구는 다양한 접근방법[8,9]에 의해서 연구되고 있는데, 그 중 Williams-

Landel-Ferry(WLF)에 의해서 열가소성 수지 점성도의 온도의존성을 나타내기 위하여 제시된 WLF식을 수정하여 경화성 수지의 화학유변학적 변화를 예측할 수 있는 연구[10,11]가 많이 진행되고 있다. 본 실험에서는 경화온도에 따른 점성도 변화와 탄성모듈러스(G')와 손실모듈러스(G'')를 측정하여 아크릴/멜라민 수지의 경화거동을 고찰하고자 하였다.

Fig. 1~5는 ACR-11과 HMMM의 가열 경화반응시 촉매의 영향을 알아보기 위하여 승온속도를 10°C/min으로 하여 200°C까지 측정 한 결과이다. Fig. 1은 전형적인 열경화 수지의 점성도 특성을 보이고 있는데, 점성도는 초기에 완만히 감소하고 어느 단계를 넘으면 가속적으로 증가하는 곡선이 된다. 이 현상은 가교반응이 충분히 진행되어 전체에 걸쳐 3차원 그물구조가 형성되면 계는 탄성고체로서 거동하게 됨으로 일어나게 되는 것이다[12].

Fig. 2~5는 촉매의 첨가량에 따른 저장모듈러스와 손실모듈러스의 변화를 측정하기 위하여 각 촉매를 0.5phr(per hundred resin)을 첨가한 후 실험한 결과이다. Fig. 2를 보면 동적탄성률 G' 는 처음에는 아주 낮은 값을 나타

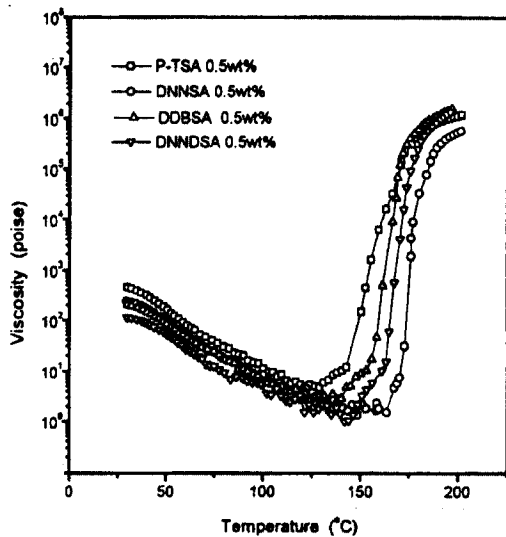


Fig. 1. The variation of dynamic viscosity of ACR-11/HMMM at various curing temperature with different initiators.

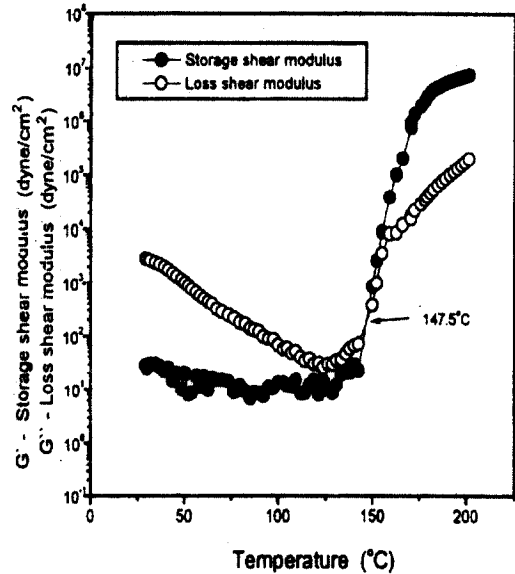


Fig. 2. Logarithms of storage shear modulus and loss shear modulus at 1Hz plotted against curing temperature for ACR-11/HMMM with p -TSA 0.5 phr.

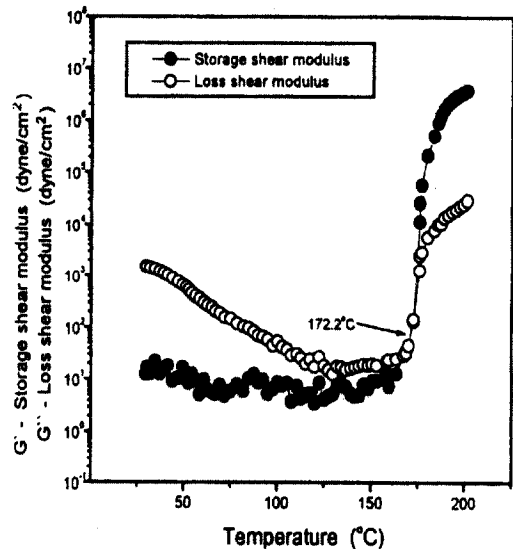


Fig. 3. Logarithms of storage shear modulus and loss shear modulus at 1Hz plotted against curing temperature for ACR-11/HMMM with DNNSA 0.5 phr.

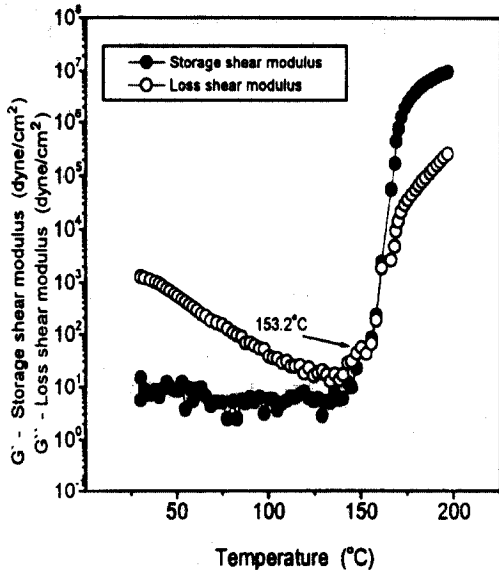


Fig. 4. Logarithms of storage shear modulus and loss shear modulus at 1Hz plotted against curing temperature for ACR-11/HMMM with DBSA 0.5 phr.

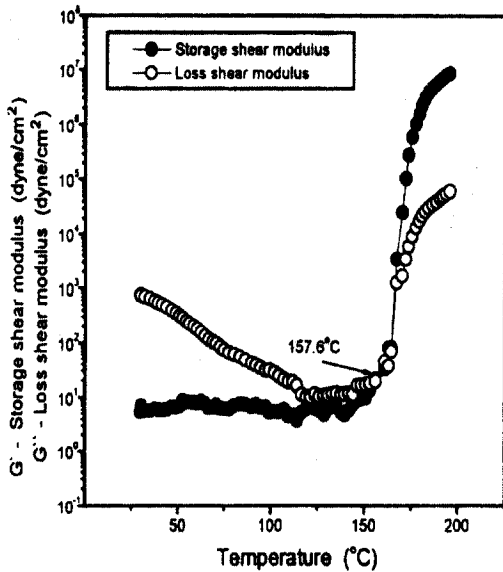


Fig. 5. Logarithms of storage shear modulus and loss shear modulus at 1Hz plotted against curing temperature for ACR-11/HMMM with DNNSA 0.5 phr.

내다가 경화온도가 증가함에 따라 급격히 피크가 상승하는데 비해, 손실탄성률 G'' 는 처음에 최대가 되고 그 후는 감소한 후 경화온도의 증가에 따라 피크가 급격히 상승하는 현상을 보이고 있다. G' 의 최종값이 크게 높지 않은 경우는 G'' 곡선이 최대를 갖지 못하고 시간에 따라 단순 증가하게 되는 것도 있지만, 많은 가교 경화반응의 최종단계에서 G' 가 평형에 도달함과 동시에 G'' 가 최대값을 갖는 점탄성 곡선이 나타나는 현상을 보이고 있다[13].

점탄성 액체가 탄성고체로 변화하는 것이 열경화성 도료의 가교 경화반응이므로 반응도중의 단계에서 반응계는 점탄성을 나타낸다. 그러나 반응도중에는 극히 다양한 분자형태를 갖기 때문에 분자구조와 레올로지와의 관계에 대해서는 아직까지 충분한 해명이 나와 있지 않다. 따라서 최근 이 복잡한 구조변화를 단순화하여 상전이로서 해석하려는 경향이 두드러지고 있다[14]. 즉, 경화반응이 진행되어 분자량이 무한대라고 할 수 있는 망상구조가 형성된 순간이나, 액체로부터 고체로의 상전이가 일어나는 순간을 겔화점이라고 부르고 있다[15].

열경화성 고분자의 경화반응에 의해서 겔화점에 도달하는 정의는 여러 연구자들에 의해 다양하게 제안되었다. 겔화점을 구하는 방법으로서 점성도 변화가 흔히 사용되는데 점성도가 무한대로 증가하는 점이 겔화점으로 알려져 있다. 그러나 점성도가 무한대로 증가하는 점은 실험적으로 구하기는 매우 어려우므로 초기점성도에 대한 상대점성도가 10^3 또는 10^4 이 되는 점을 겔화점으로 정의하는 방법이 있다[16]. 또 다른 방법으로는 저장모듈러스와 손실모듈러스가 같아지는 점 즉, $\tan \delta$ 가 1이 되는 점을 겔화점으로 정의하는 방법이 있다[17]. 본 실험에서는 저장모듈러스와 손실모듈러스가 같아지는 $\tan \delta$ 가 1이 되는 점을 겔화점으로 구하였다.

Fig. 2~5는 저장모듈러스와 손실모듈러스를 측정된 것인데, 촉매의 종류에 따라 겔화점은 큰 차이를 나타내었다. *p*-TSA 촉매시는 겔화점이 148°C이고, DNNSA는 172°C, DBSA는 153°C, DNNSA는 158°C로 각각 나타났다. 따라서 아크릴/멜라민의 경화속도에

미치는 영향은 p -TSA > DDBSA > DNNSA > DNNSA의 순서로 경화반응 온도가 빨라짐을 알 수 있었다.

한편 경화촉매의 종류에 따른 도료 도막의 물성향상에 관한 연구는 불분명하기 때문에 [18], 본 실험에서는 새로운 관능성 모노머인 AAEM을 사용하면 경화온도가 높아질 가능성을 기대하여, 겔화점이 제일 낮은 p -TSA촉매를 선정하여 촉매량에 따른 겔화점 변화를 살펴보았다.

Fig. 6~10은 ACR-11과 HMMM과의 가열 경화반응시 촉매인 p -TSA의 첨가량이 경화온도에 미치는 영향을 측정된 결과이다. Fig. 6에서는 촉매의 사용량이 증가할수록 경화온도가 점차 단축되는 경향을 보여주었다. Fig. 7~10은 저장모듈러스와 손실모듈러스를 측정 한 것인데, p -TSA를 무첨가시의 겔화점은 176°C이나 양을 0.5phr과 1.0phr을 각각 첨가 할때는 147°C와 144°C로 나타났다. 따라서 점성도 변화에서와 같이 Fig. 9, 10에서 겔화점에 큰 차이를 보이지 않으므로 최적 촉매사용량은 0.5phr로 판단되었다.

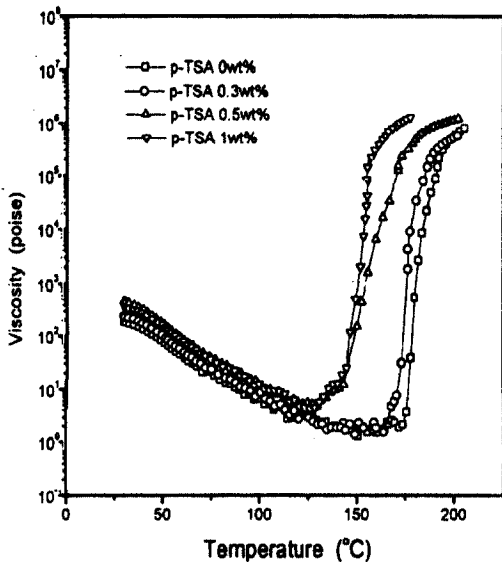


Fig. 6. The variation of dynamic viscosity of ACR-11/HMMM at various curing temperature with different p -TSA concentration.

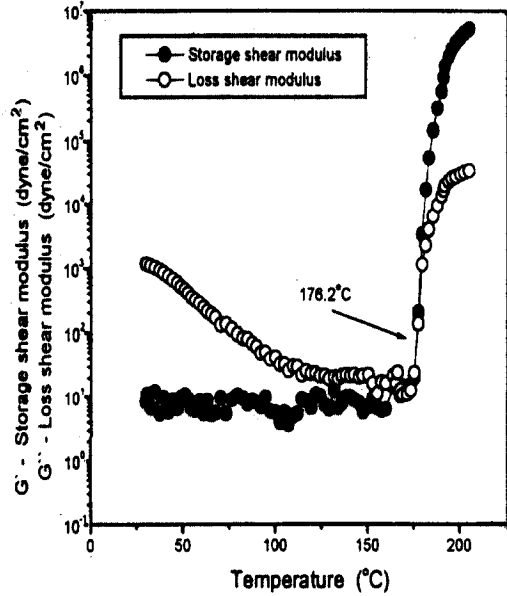


Fig. 7. Logarithms of storage shear modulus and loss shear modulus at 1Hz plotted against curing temperature for ACR-11/HMMM with non-added of p -TSA.

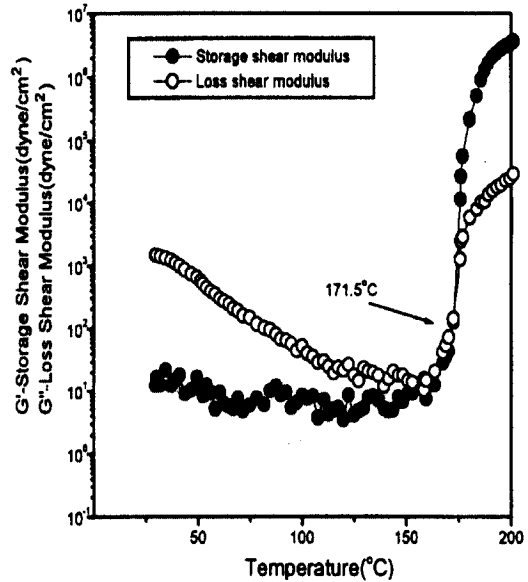


Fig. 8. Logarithms of storage shear modulus and loss shear modulus at 1Hz plotted against curing temperature for ACR-11/HMMM with 0.3 phr of p -TSA.

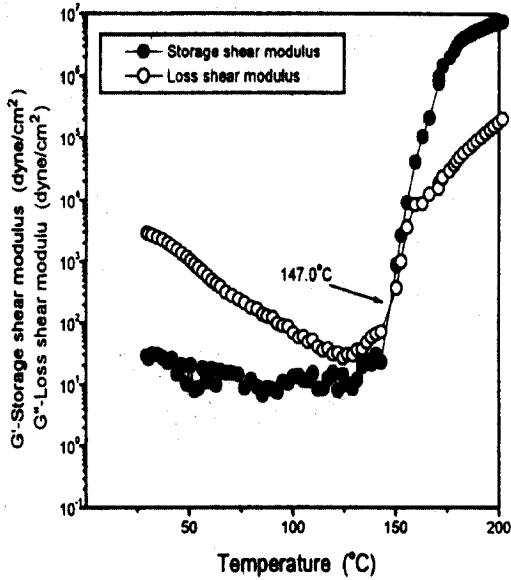


Fig. 9. Logarithms of storage shear modulus and loss shear modulus at 1Hz plotted against curing temperature for ACR-11/HMMM with 0.5 phr of *p*-TSA.

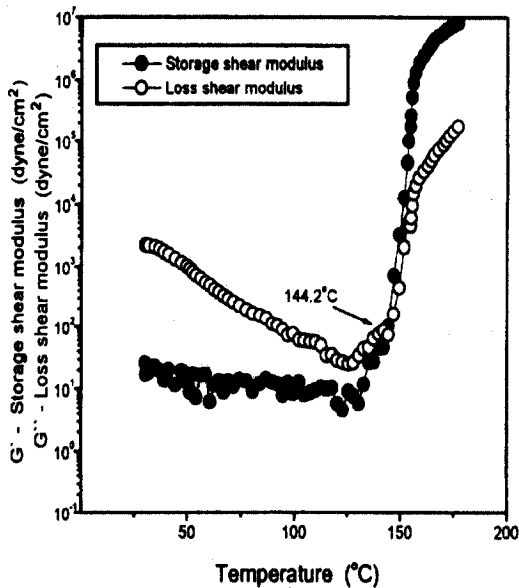


Fig. 10. Logarithms of storage shear modulus and loss shear modulus at 1Hz plotted against curing temperature for ACR-11/HMMM with 1 phr of *p*-TSA.

Fig. 11~15는 ACR과 HMMM의 배합비를 변화시킨 것과 AAEM이 20wt%와 40wt% 함유한 ACR-12/HMMM과 ACR-14/HMMM의 경화반응을 각각 나타낸 것이다. Fig. 11에서 HMMM 양이 20wt%에서 40wt%로 증가할수록 점성도의 증가가 낮은 온도에서 이루어짐을 알 수 있다. 또한 ACR-12와 -14를 비교하면 ACR-14가 빠른 점성도의 증가를 보였는데, 이는 AAEM의 양이 증가할수록 가교밀도가 빨리 진행되어 이러한 현상이 생겼다고 추측되었다.

또한 HMMM을 40wt% 첨가한 ACR-11/HMMM의 곡선에서는 125°C까지 점성도가 저하되어 최소값을 나타낸 다음, 경화반응이 급격히 진행되다가 곧이어 점성도 증가가 완만해지는 것으로 보아 가교밀도가 얼마간 높아진 후에는 경화반응이 도중에서 억제되는 거동을 보이고 있다. 한편 ACR-11/HMMM과 ACR-12/HMMM 및 ACR-14/HMMM을 서로 비교해 볼 때, AAEM의 함량이 많은 ACR-12/HMMM과 ACR-14/HMMM쪽이 더 높은 점성도의 증가 곡선을 이루는 것으로 보아 AAEM성분이 가교밀도와 탄성을 크게 증가시키는 것으로 나타났다.

Fig. 12~15는 ACR/HMMM의 혼합비(Fig. 12, 13)와 AAEM의 함량변화(Fig. 14, 15)에 따른 저장모듈러스와 손실모듈러스를 측정된 결과이다. Fig. 13에서 HMMM의 함량이 40wt%일 때 겔화온도가 146°C까지 저하되었다. 이는 HMMM 함량 40wt%인 자체 구조내의 다량의 메톡시기가 처음에 아크릴수지와 멜라민수지 사이의 에테르 교환반응이 빠르게 일어나기 때문인 것으로 추측되었다[19]. 또한 AAEM의 양이 증가할수록(Fig. 14, 15) 겔화점이 낮아졌는데, 이는 AAEM속의 관능성기 밀도의 증가로 인하여 HMMM과의 반응이 빠르게 진행된 결과로 해석되어졌다.

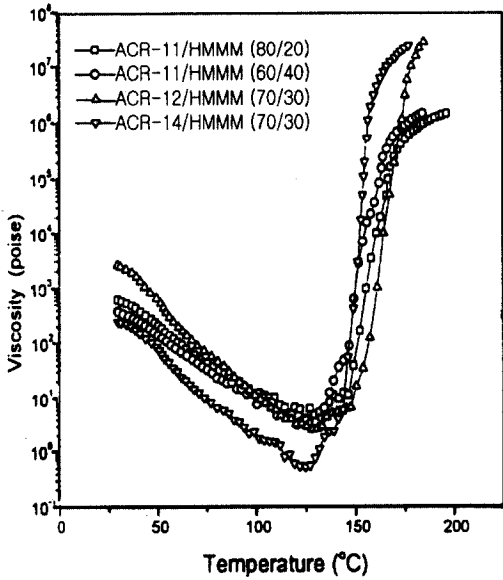


Fig. 11. The variation of dynamic viscosity of ACR/HMMM at various curing temperature with acrylic resins composition.

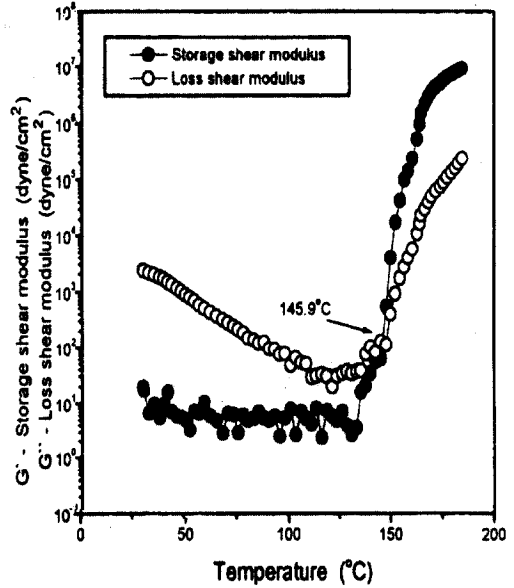


Fig. 13. Logarithms of storage shear modulus and loss shear modulus at 1Hz plotted against curing temperature for ACR-11/HMMM(60wt%/40wt%).

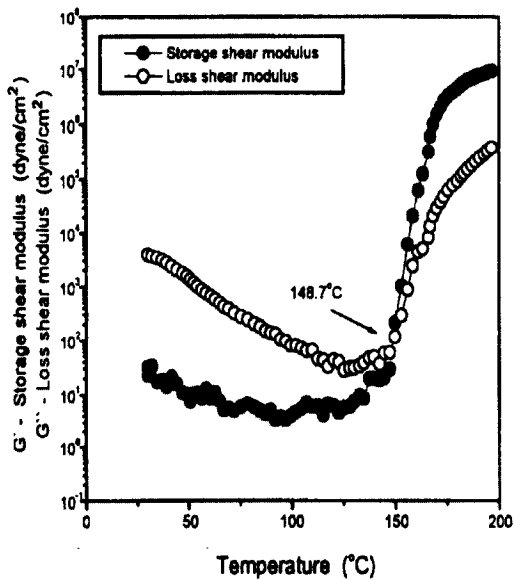


Fig. 12. Logarithms of storage shear modulus and loss shear modulus at 1Hz plotted against curing temperature for ACR-11/HMMM(80wt%/20wt%).

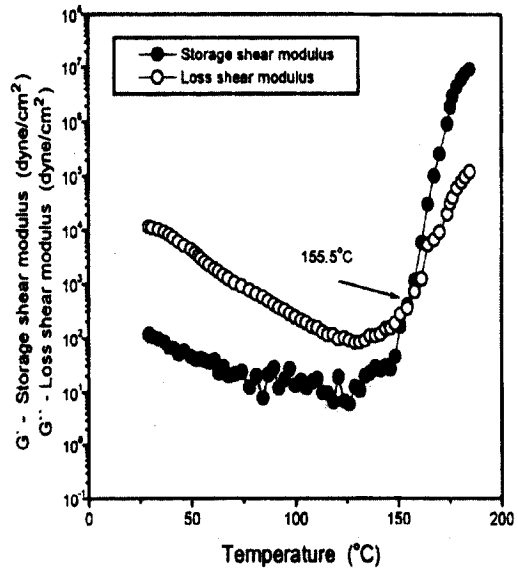


Fig. 14. Logarithms of storage shear modulus and loss shear modulus at 1Hz plotted against curing temperature for ACR-12/HMMM(70wt%/30wt%).

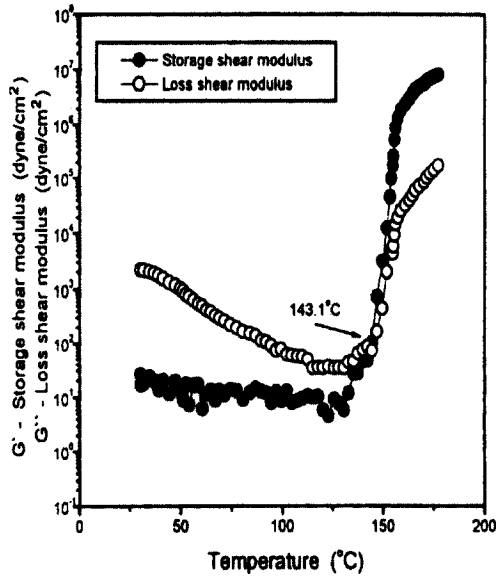


Fig. 15. Logarithms of storage shear modulus and loss shear modulus at 1Hz plotted against curing temperature for ACR-14/HMMM(70wt%/30wt%).

4. 결론

전보에서 합성한 아크릴수지인 ACR류 [*n*-butyl acrylate/styrene/2-hydroxyethyl methacrylate/acetoacetoxyethyl methacrylate(AAEM)]를 모체수지로 하여 hexamethoxy methylmelamine(HMMM) 경화제와의 도막형성시, 수지의 경화시간에 따른 점성도와 모듈러스 변화를 각각 측정하여 도막의 경화거동을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Rotational rheometer를 사용하여 아크릴수지/멜라민의 경화속도에 미치는 촉매의 영향을 실험한 결과 *p*-toluene sulfonic acid > dodecylbenzenesulfonic acid > dinonylnaphthalenedisulfonic acid > dinonylnaphthalenesulfonic acid 의 순서로 경화반응 온도가 낮아졌으며, 경화촉매의 적정 사용량은 0.5phr 이었다. 또한 ACR/HMMM 경화반응에서 ACR속의 AAEM과 HMMM의 양이 많아질수록 겔화온도가 저하됨을 알았다.

감사의 글

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

참고문헌

1. K. J. H. Kruithof and H. J. W. van der Haak, *J. Coat. Technol.*, **62**(790), 47 (1990).
2. R. Armat, S. G. Bike, G. Chu, and F. N. Jones, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1927 (1996).
3. B. J. Exsted and M. W. Urban, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2019 (1993).
4. T. Morimoto and S. Nakano, *J. Coat. Technol.*, **66**(833), 75 (1994).
5. L. J. Boggs, M. Rivers, and S. G. Bike, *J. Coat. Technol.*, **68**(855), 63 (1996).
6. 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.
7. S. J. Kim, D. W. Kim, W. B. Im, H. S. Hahm, and H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **18**(1), to be accepted.
8. O. Cohu and A. Magnin, *J. Rheol.*, **39**(4), 767 (1995).
9. G. G. Fuller, C. A. Cathey, B. Hubbard, and B. E. Zebrowski, *J. Rheol.*, **31**(3), 235 (1987).
10. J. Mijovic and C. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 889 (1989).
11. Y. Otsubo, T. Amari, K. Watanabe, and T. Nakamichi, *J. Rheol.*, **31**(3), 251 (1987).
12. D. R. Bauer and R. A. Dickie, *J. Coat. Technol.*, **54**(685), 57 (1982).
13. F. Chambon and H. H. Winter, *J. Rheol.*, **31**(8), 683 (1987).

14. C. Friedrich and L. Heymann, *J. Rheol.*, **32**(3), 235 (1988).
15. C. Michon, G. Cuvelier, and B. Launay, *Rheol. Acta*, **32**(1), 94 (1993).
16. H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **27**(22), 1698 (1987).
17. H. Ishida and M. E. Smith, *Rheol. Acta*, **30**(2), 184 (1991).
18. G. G. Myers, *J. Coat. Technol.*, **67**(841), 31 (1995).
19. D. R. Bauer and R. A. Dickie, *J. Polym. Sci.(Part B)*, **18**, 2015 (1980).