

## Acetoacetoxy기 함유 하이솔리드 도료용 아크릴 수지의 합성

유혁재 · 정동진 · 정충호 · 함현식 · 박홍수<sup>†</sup> · 김태옥

명지대학교 공과대학 화학공학과  
(2003년 3월 26일 접수 ; 2003년 6월 3일 채택)

### Synthesis of Acrylic Resins for High-Solid Coatings Containing Acetoacetoxy Group

Hyuk-Jae You · Dong-Jin Chung · Choong-Ho Jung ·  
Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park<sup>†</sup> · Tae-Ok Kim

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea  
<sup>†</sup>e-mail : hongsu@mju.ac.kr

(Received March 26, 2003 ; Accepted June 3, 2003)

**Abstract** : A copolymer (HSAs : EA/EMA/2-HEMA/AAEM) which is an acrylic resin containing 70% solid content was synthesized by the reaction of monomers, including ethyl acrylate, ethyl methacrylate, and 2-hydroxyethyl methacrylate with a functional monomer, such as acetoacetoxyethyl methacrylate, which may give improvements in cross-linking density and physical properties of films. The physical properties of prepared acrylic resins, HSA containing AAEM, are as follows : viscosity, 203~550cps ;  $M_n$ , 2590~2850 ; and conversion, 82~89%, respectively. It was found from the plotting of  $T_g$  versus viscosity and  $T_g$  versus molecular weight that viscosity increased with  $T_g$ , while number averaged molecular weight decreased with increasing  $T_g$ .

**Keywords** : acrylic resin, high-solid coatings, physical properties.

### 1. 서 론

휘발성 유기용제(volatile organic compound : VOC)는 인체 및 동식물에 유해한 2차 오염 물질인 광화학산화물을 형성하는 전구물질로서, 대도시의 시야장애를 일으키기도 한다. 현재 국내의 대기환경 규제지적내 VOC 총배출량 중에서 도장산업과 자동차 부분에서의 배출량이 전체의 약 70%를 차지하는 것으로 알려져 있다.

이러한 추세에 대응하여 도장업계는 VOC 삭감을 위한 소위 환경친화성의 도료제조에 더한층 노력을 경주하고 있다[1]. 환경친화성의 도료 중 하이솔리드 도료 부문이 근자에 이르러 가장 활발히 연구가 이루어지고 있다. 따라서 본 연구에서는 이 도료를 연구과제로 정하였다. 도료의 고형분을 높인 도료인 하이솔리드 도료의 최대장점은 타의 도료에 비해 작업성이 우수하고 종래의 도장설비를 그대로 사용할 수 있다는 점이다[2].

일반적인 도료의 고형분이 40% 정도인데 반하여 고형분이 60% 이상인 도료를 하이솔리드 도료라고 일컫는데, 이러한 높은 고형분을 유지하기 위해서는 여러 가지 기술적인 어려움이 뒤따른다. 그러므로 이 분야의 연구는 그 동안 많이 진척되고는 있었으나 실제 생산되는 제품은 선진국에서도 많지 않다. 더욱이 아크릴계 하이솔리드 도료의 소비 증 거의 대부분을 차지하는 자동차 상도용 도료[3] 분야는 최근에 이르러 두가지 난제에 부딪치고 있다. 첫째는 이 부류의 도료가 산성비에 의한 물 오염이 발생하기 쉬운 단점이 있어서[4], 선진국 등을 중심으로 문제 제기가 강력히 대두되고 있는 점이고, 둘째는 자동세차기 보급과 세차횟수의 증가에 의한 도장 표면의 scratch가 생기는 점이다. 이러한 문제점들의 해결책에는 탄성변형 영역을 확대해서 파괴에너지를 크게하는 방법과 유연하면서도 고도의 가교밀도를 지닌 도막을 형성시키는 방법이 있다.

이러한 연구의 일환으로 새로운 관능성기인 acetoacetoxy기가 등장하였는데, 이 기는 구조 내에 연결의 긴 사슬을 갖고, 또한 관능성기인 카르보닐기를 보유함으로써 반응성이 양호하여 높은 가교밀도화를 이룰 수 있는 장점을 지닌 것으로 알려졌다[5].

Acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM)를 도료에 적용한 예로서, Li와 Graham[6]은 AAEM을 포함한 3종류의 단량체로서 아크릴수지를 합성한 후 1,8-diazobicyclo(5,4,0)undeca-7-ene (DBU)을 촉매로 하여 도막을 형성시킨 다음 DBU의 존재하에 acetoacetyl화된 도료의 일반물성을 보고하였다. 또한 Witzeman 등[7]은 폴리머 말단에 acetoacetoxy기를 도입한 수지를 합성하여 제반 가교제와의 반응성 및 점성도 저하에 대하여 연구하였다. 그러나 AAEM을 하이솔리드 아크릴/이소시아네이트 도료에 사용한 예는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 ethyl acrylate, ethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate 단량체와 도막물성 향상과 가교밀도를 극대화시켜 줄 관능성기인 AAEM을 도입하여 공중합시켜 고형분 70%인 아크릴수지를 합성하였다. 합성된 아크릴수지의 최적 합성조건과 구조확인, 개시제의 농도 변화에 따른 점성도 효과를 알아보았으며,  $T_g$ 값과 점성도 및 분자량과의 상관관계 등도 고찰해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

Ethyl methacrylate (EMA) [Tokyo Kasei Kogyo사]와 acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM) [Aldrich Chemical사]은  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  각각의 5% 수용액과 증류수 순서로 세척한 후  $\text{MgSO}_4$ 로 건조시켜 사용하였고, ethyl acrylate (EA) [Aldrich Chemical사]는 5%  $\text{NaOH}$  수용액과 증류수 순서로 세척한 후  $\text{CaCl}_2$ 로 건조시켜 중합금지제를 제거하여 사용하였다. 2-Hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA) [Tokyo Kasei Kogyo사]는 증류수에 용해시킨 후 노르말헵탄을 추출하여, acrylic acid (Aa) [Sigma Chemical사]는  $30^\circ\text{C}$ , 3mmHg로 진공증류하여 각각 사용하였다[8].

개시제는 benzoyl peroxide (BPO) [Catayama Chemical사],  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyronitrile (AIBN) [Junsei Chemical사], *tert*-amylperoxy-2-ethyl hexanoate (APEH) [Elf Atochemical사] 및 di-*tert*-butyl peroxide (DTBP) [Akzo Nobel Chemical사]의 1급 내지는 특급시약을 사용하였다. 용제는 methyl-*n*-amylketone (MAK) [Tokyo Kasei Kogyo사], 연쇄이동제는 2-mercaptoethanol (2-MCE) [Yakuri Pure Chemical사]의 1급시약을 각각 그대로 사용하였다.

### 2.2. Poly(EA/EMA/2-HEMA)의 합성

온도계, 환류냉각기, 기계식 교반기 및 적하 깔대기가 부착된 용량 1L의 4구 플라스크에 유기용매인 MAK 100g을 가하고  $140^\circ\text{C}$ 로 승온시켰다. 이어서 모노머인 EA 143.8g (1.44mol), EMA 133.2g (1.17mol), 2-HEMA 73.0g (0.56mol)과 연쇄이동제인 2-MCE 10.5g (전체 고형분의 3wt%)을 섞어놓은 혼합액과 별도의 유기용매인 MAK 50g과 개시제인 APEH 17.5g (전체 고형분의 5wt%)을 섞은 혼합액 각각을 미량펌프를 사용하여 적하온도를  $140^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 5시간 동안 균일하게 서서히 적하하였다. 적하가 완료된 후, 동 온도에서 60분간 아크릴수지 내용물을 숙성시켰으며, 반응물의 점성도와 고형분 측정 결과로서 반응이 충분히 이루어진 것을 확인한 다음 중합반응을 중단하였다. 얻어진 생성물을 노르말

hexan 용제와 다량의 증류수에 침전시켜 미반응 물질을 제거하였으며 40°C, 4mmHg 하에서 48시간 감압건조한 후 MAK 150g을 가하여 용해 시킴으로서 노랑색 저점도의 투명액상인 고휘분 70%의 Poly(EA/EMA/2-HEMA) 3원공중합체인 아크릴수지(HS-7200)를 얻었다. 단 HS-7200의 부호에서 HS는 하이솔리드를, 7은 고휘분 70%를, 2는 T<sub>g</sub> 20°C를 각각 나타내었다.

### 2.3. Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa)의 합성

앞의 2.2절과 같은 반응조작하에 MAK 100g을 중합반응기에 가한 후 EA 185.3g (1.85mol), EMA 56.7g (0.50mol), 2-HEMA 73.0g (0.56mol), Aa 35.0g (0.16mol), 2-MCE 10.5g의 혼합액과 MAK 50g과 APEH 17.5g의 혼합액을 반응기 속에 삽입한 다음, 기타 반응조건은 2.2절과 같게 하여 부가반응을 시켰다. 얻어진 생성물을 2.2절과 동일한 정제과정을 거쳐 노랑색 중점도의 투명액상인 Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa) 4원공중합체인 아크릴수지(HSAa-7200)를 얻었다. 부호 중 Aa는 아크릴산을 뜻하였다.

### 2.4. Poly(EA/EMA/2-HEMA/AAEM)의 합성

2.2절에서와 같은 반응조작하에 MAK 100g을 반응기에 넣은 후 EA 102.8g (1.03mol), EMA 139.2g (1.22mol), 2-HEMA 73.0g (0.56mol), AAEM 35.0g (0.16mol), 2-MCE 10.5g의 혼합액과 MAK 50g과 APEH 17.5g의 혼합액을 취해 반응기속에 서서히 적하시킨 다음, 기타 모든 반응조건을 2.2절과 같게 하여 합성하였다. 얻어진 합성물을 2.2절과 같은 방법으로 정제하여 저점도의 노랑색 투명액상인 Poly(EA/EMA/2-HEMA/AAEM) 4원공중합체인 아크릴수지(HSA-7210)를 얻었다. 숫자부호 중 끝자리 10은 AAEM 함량이 10wt%임을 나타낸 것이다.

### 2.5. 기기분석

NMR 분광분석은 용매로서 Acetone D<sub>6</sub>를 사용하여 미국 Varian사(Unit Plus 300형, 300MHz)의 <sup>1</sup>H-NMR로 분석하였다. IR 분광분석은 합성된 수지 시료를 아세톤에 10wt%로 희석하여 KBr disc에 얇게 도포한 다음 진공

건조기에서 30분간 완전건조시킨 후, 미국 Bio-Rod사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)을 사용하여 분석하였다. 평균분자량과 분자량 분포 곡선은 시료농도 1.0%, 시료크기 10mg으로 하여 미국 Waters사의 GPC (R-410형)을 사용하여 측정하였는데, 25°C에서 용매인 THF의 유속을 1.0mL/min 조건으로 행하였다.

### 2.6. 점성도 및 고휘분 측정

점성도는 25°C의 항온수조에 시료를 30분간 유지시킨 후 일본 Tokyo Keiki사의 회전점도계(BL형)를 사용하여 spindle #3, 60rpm의 조건으로 측정하였다.

고형분(KS M 5000-2113)은 시료 1g을 평취하여 송풍건조기로 105±2°C에서 3시간 유지시킨 후 다음식에 대입하여 그 값을 구하였다.

$$\text{고형분(\%)} = \frac{\text{건조후 시료중량}}{\text{건조전 시료중량}} \times 100$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Poly(EA/EMA/2-HEMA)의 합성 확인

본 실험에 앞서 공시험인 Poly(EA/EMA/2-HEMA)의 합성은 Hazan과 Nordstrom[9]의 아크릴계 공중합체 합성이론을 근거로 하여 이루어졌는데, 반응물의 혼합 T<sub>g</sub>값은 Gupta의 계산식[10]에 의거하여 얻어졌다.

Poly(EA/EMA/2-HEMA) 즉, HS-7200의 합성구조식을 Fig. 1에, 또한 HS-7200의 반응조건, 모노머의 배합량 및 전환율 등을 일괄하여 Table 1에 각각 나타내었다. Table 1에서 중합반응의 온도와 시간을 일정하게 고정시킨 것은 본 실험과 유사한 Kwon[11]의 아크릴/우레아계 고휘분 70%인 하이솔리드 도료 제조시의 반응 최적조건이 상세하게 이미 알려져 있기 때문에, 본 실험에서는 그의 최적조건을 그대로 적용하였다.

Fig. 2(a)에 HS-7200의 FT-IR 스펙트럼을 나타냈는데, 1730cm<sup>-1</sup>에 에스테르기의 C=O 신축진동, 1170cm<sup>-1</sup>에 acrylate의 C-O- 신축진동, 3520cm<sup>-1</sup>에 유리 OH 신축진동 및 1380cm<sup>-1</sup>에 C-CH<sub>3</sub> 신축진동 등으로 Fig. 1의 HS-7200 합성구조식의 관능성기를 추적할 수 있었다.

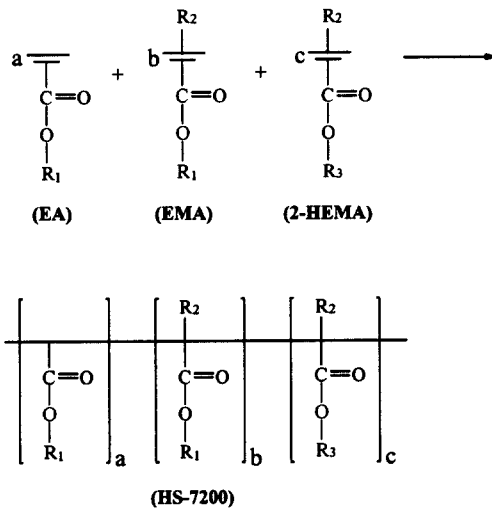
Table 1. Synthetic Conditions for the Polymerization of Acrylic Resins

Products	Monomer			Solvent		Initiator		Chain transfer		Reaction		T <sub>g</sub> (°C)	Conversion (%)
	EA <sup>a</sup> (g)	EMA <sup>b</sup> (g)	2-HEMA <sup>c</sup> (g)	AAEM <sup>c</sup> (g)	MAK <sup>i</sup> (g)	APEH <sup>g</sup> (g)	2-MCE <sup>h</sup> (g)	Temp. (°C)	DT(AT) <sup>j</sup> (hr)				
HS-7200	143.8	133.2	73.0	-	150	17.5	10.5	140	5(1)	20	89		
HSAa-7200	154.4	87.6	73.0	35.0	150	17.5	10.5	140	5(1)	20	94		
HSA-7010	185.3	56.7	73.0	-	150	17.5	10.5	140	5(1)	0	89		
HSA-7110	142.6	99.4	73.0	-	150	17.5	10.5	140	5(1)	10	87		
HSA-7210	102.8	139.2	73.0	-	150	17.5	10.5	140	5(1)	20	87		
HSA-7310	65.6	176.4	73.0	-	150	17.5	10.5	140	5(1)	30	85		
HSA-7410	30.8	211.2	73.0	-	150	17.5	10.5	140	5(1)	40	82		

<sup>a</sup>EA : ethyl acrylate, <sup>b</sup>EMA : ethyl methacrylate, <sup>c</sup>2-HEMA : 2-hydroxyethyl methacrylate, <sup>d</sup>Aa : acrylic acid,

<sup>e</sup>AAEM : acetoacetoxyethyl methacrylate, <sup>f</sup>MAK : methyl-*n*-amylketone,

<sup>g</sup>APEH : *tert*-amylperoxy-2-ethyl hexanoate, <sup>h</sup>2-MCE : 2-mercaptoethanol, <sup>j</sup>DT(AT) : dropping time(aging time).



- R<sub>1</sub> : —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
- R<sub>2</sub> : —CH<sub>3</sub>
- R<sub>3</sub> : —C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH

Fig 1. Reaction scheme for synthesis of HS-7200.

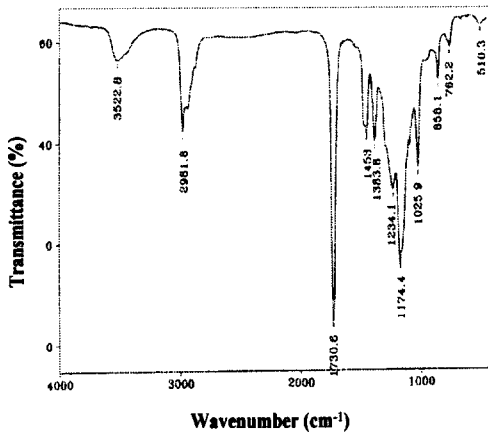


Fig. 2(a). FT-IR spectrum of HS-7200.

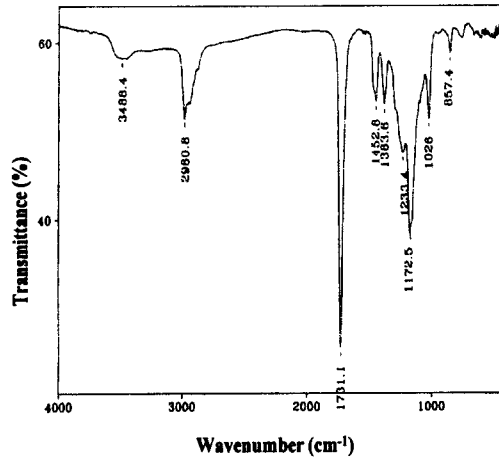


Fig. 2(b). FT-IR spectrum of HSAa-7200

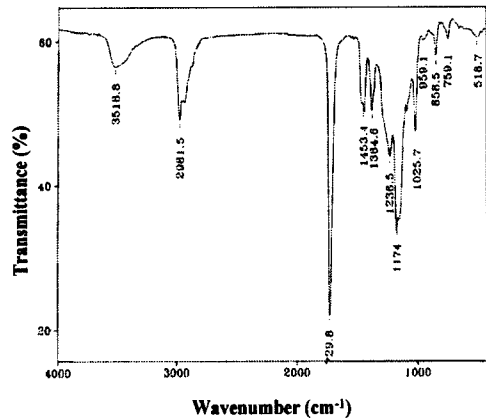


Fig. 2(c). FT-IR spectrum of HSA-7210.

Fig. 3(a)는 HS-7200의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼인데, δ 0.9ppm에 CH<sub>3</sub>-C, δ 1.3ppm에 C-CH<sub>2</sub>-C, δ 2.1ppm에 CH-CO- 및 δ 4.0ppm 부근에 C-CH<sub>2</sub>-O-의 흡수피크가 나타남으로써 HS-7200의 구조 확인이 가능하였다.

Table 2에 HS-7200의 GPC 피크 영역을 표시했는데, 대체로 중합도가 낮은 값을 보여주었고, 다분산도 값으로 보아 분자량 분포곡선이 좁음을 알 수 있었다.

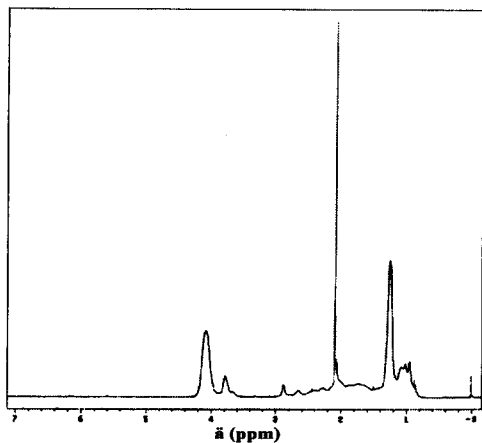
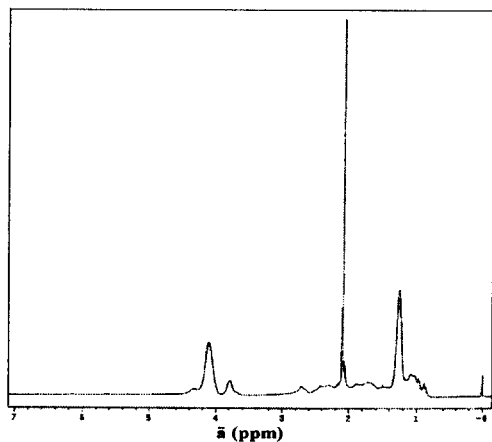
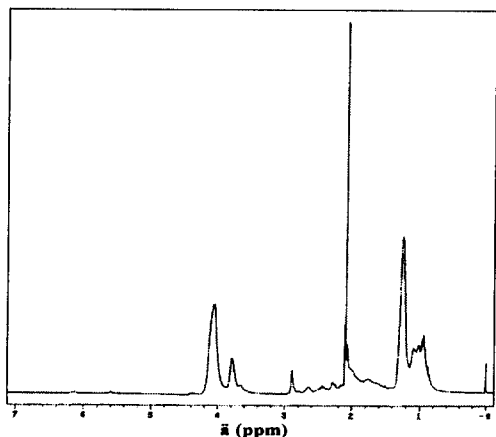
Fig. 3(a).  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of HS-7200.Fig. 3(b).  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of HSAa-7200.Fig. 3(c).  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of HSA-7210.

Table 2. GPC Data for Synthesized Copolymers

Type	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_w/M_n$
HS-7200	2710	4140	5990	1.53
HSAa-7200	3420	8650	21760	2.53
HSA-7010	2850	4520	6830	1.58
HSA-7210	2630	3940	5540	1.50
HSA-7410	2590	3860	5480	1.49

### 3.2. Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa)의 합성 확인

3.1절의 3원공중합체에 카르복시산인 Aa성분을 도입한 Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa) 4원공중합체 즉, HSAa-7200의 합성은 역시 공시험속에 포함시켰는데, 이는 HSAa-7200 구조속의 COOH 작용기가 이소시아네이트와의 경화반응시 산촉매로 작용하여 경화반응에 일부 관여했는지의 여부를 알아보기 위해서 시도한 것이다.

Fig. 4에 HSAa-7200의 구조식을, Table 1에 HSAa-7200의 중합조건과 합성에 따른 물성값들을 표시하였다. HS-7200과 HSAa-7200 2개의 공시험 합성에서 HSAa-7200의 전환율이 훨씬 증가되었는데, 이러한 현상은 반응성이 큰 유기산의 모노머인 Aa를 도입하였기 때문인 것으로 사료되었다.

Fig. 2(b)에 HSAa-7200의 FT-IR 스펙트럼을 표시했는데,  $3490\text{cm}^{-1}$ 에 유리 OH와 카르복시산의 OH 신축진동이,  $1730\text{cm}^{-1}$ 에 에스테르의 C=O와 카르복시산의 C=O 신축진동이 각각 중복되어 나타났으며, 그 외 나머지 피크들은 Fig. 2(a)의 HS-7200의 IR 피크와 거의 흡사하게 나타났다. 이러한 현상은 Table 1에서와 같이 Aa 함량이 타의 모노머 양보다 극히 적게 취한 때문인 것으로 추측되었다.

Fig. 3(b)는 HSAa-7200의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼인데, 대체적으로 Fig. 3(a)의 HS-7200 피크와 거의 비슷하게 나타나 피크해석을 생략하였다. 다만 HS-7200의 피크와 비교하여  $\delta$  0.9ppm의  $\text{CH}_3\text{-C}$ 와  $\delta$  4.0ppm의 C-H피크의 위치동이 약간 생긴 것이 차이점이었다.

Table 2에 HSAa-7200의 GPC 측정결과를 표시했는데, HS-7200보다 현격한 차로 분자량

증가를 가져왔는데, 이는 반응성이 좋은 Aa가 도입됨으로써, 또한 Aa가 산촉매로서 작용하여 중합체의 분자량이 증가된 것으로 해석되었다.

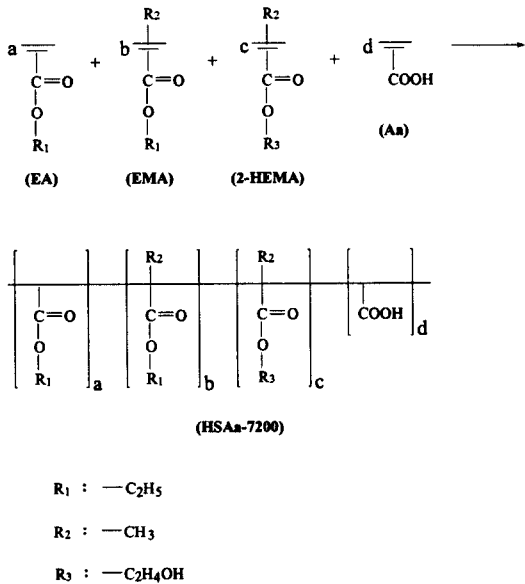


Fig. 4. Reaction scheme for synthesis of HSAa-7200.

**3.3. Poly(EA/EMA/2-HEMA/AAEM)의 합성 확인**

앞의 공시험 합성을 기초로 하여, 본 실험에서는 AAEM 관능성 모노머를 새로이 도입하여 서론에 밝힌 바와 같이 자동차용 하이솔리드 도료의 단점인 내마모성을 향상하고자 하였다. AAEM 모노머는 Eastman Chemical사가 1993년에 열경화성 아크릴 수지용으로서 처음 개발한 품목인데, 용액점성도의 저하, 폴리머 T<sub>g</sub>값의 감소, 높은 반응성, 다양한 반응경로를 통한 가교화 기능 및 금속과 쉽게 반응하여 킬레이트 화합물을 형성하는 등의 우수한 물성을 보유한 것으로 알려져 있다[5].

Poly(EA/EMA/2-HEMA/AAEM), 즉 HSA의 반응구조식을 Fig. 5에, 여러 가지 반응조건에 의한 합성의 물성값들을 일괄하여 Table 1에 각각 표시하였다. Table 1에서 HSA류의 반응조건을 살펴보면, HSA-7010에서 HSA-7410까지는 T<sub>g</sub>값을 0, 10, 20, 30, 40℃로 각각 유지시킨 것인데, T<sub>g</sub>값 증가에 따라 전환율이 점차 감소되는 추세를 보여주었다. 그러나 완전

한 비례관계를 나타내지는 않았다.

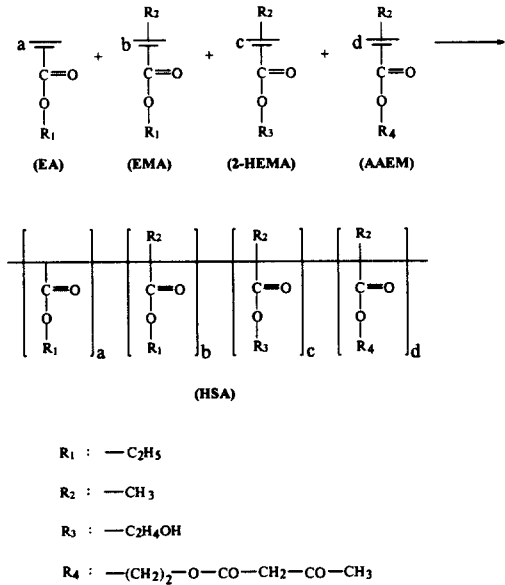


Fig. 5. Reaction scheme for synthesis of HSA.

Fig. 2(c)는 HSA-7210의 FT-IR 스펙트럼인데, 1730cm<sup>-1</sup>에 에스테르의 C=O 신축진동과 AAEM의 -CO-CH<sub>2</sub>-OCO-의 흡수밴드가 서로 중복되어 다소 큰 피크를 이루는 것 이외에는 HS-7200의 피크와 거의 비슷하게 나타났다.

Fig. 3(c)는 HSA-7210의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼인데, δ 0.9ppm에 CH<sub>3</sub>-C, δ 1.3ppm에 C-CH<sub>2</sub>-C, δ 2.1ppm에 C-CH<sub>2</sub>-CO-, δ 2.4ppm에 CH-CO- 및 δ 4.0ppm 부근에 C-CH<sub>2</sub>-O-의 수소 흡수피크가 나타나 HSA-7210의 구조 확인이 가능하였다.

Table 2에 HSA류의 GPC 측정결과를 표시했는데, T<sub>g</sub>값이 낮아지는 HSA-7010>HSA-7210>HSA-7410의 순서로 분자량 값이 커짐을 알 수 있었고, 또한 분자량 값이 커짐에 따라 다분산도 값도 점차 증가되는 추세를 보여주었다.

**3.4. 개시제의 농도 변화에 따른 점성도 효과**

하이솔리드 도료는 고형분 함량을 높인 도료이기 때문에 모체수지의 점성도 크기를 잘 살펴야만 하는 것이다. 즉, 최종도막의 점성도가 너무 묽으면 하이솔리드 도료의 고형분 함량에는 도달하나 그 대신 도막물성이 나빠지는 현

상이 생기고, 반대로 점성도가 너무 높으면 하이솔리드 도료 제조시 고형분 함량에 미달하게 되기 때문이다[12]. 따라서 모체수지를 합성할 때에 점성도 크기를 좌우하는 개시제의 역할이 중요하고, 이에 따른 개시제의 종류 선정이 또한 중요한 것이다.

본 실험에서는 BPO, AIBN, APEH, DTBP 4종류의 개시제를 사용했는데, 아크릴수지인 HSA-7210의 개시제 농도에 따른 점성도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 DTBP>APEH>AIBN>BPO의 순서로 점성도가 커졌고, 개시제 간에도 수치에 큰 격차를 나타냈음을 알았다. 여기서 하이솔리드용 도료의 개시제로서 적합한 것은 APEH 였는데[13], 이는 DTBP 경우 점성도가 너무 높아져, 또한 AIBN과 BPO는 역으로 점성도가 너무 낮았기 때문이며, 이에 관한 근거는 위에서 언급한 내용에 따른 것이다.

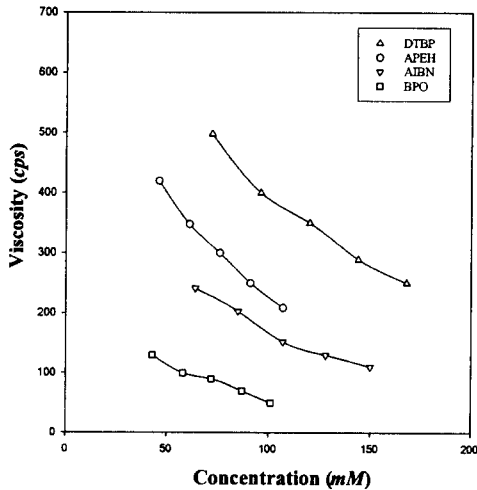


Fig. 6. The effect of concentration of various initiators on viscosity of HSA-7210 at 25°C.

### 3.5. T<sub>g</sub>값, 점성도 및 분자량과의 상관관계

아크릴수지의 T<sub>g</sub>값, 점성도 및 분자량은 서로 불가분의 관계를 맺고 있어서 아크릴계 하이솔리드 도료의 중요한 인자들이다.

Fig. 7은 T<sub>g</sub>값의 변화에 따른 즉, HSA류의 아크릴수지, 점성도 및 분자량과의 상관관계를

도표로서 표시한 것이다. Fig. 7에서 점성도는 203~550cps, 수평균분자량은 2590~2850의 범위를 각각 보여 주었으며, T<sub>g</sub>값 증가에 따라 점성도는 증가되었고, 수평균분자량은 역으로 감소되는 경향을 나타내었다.

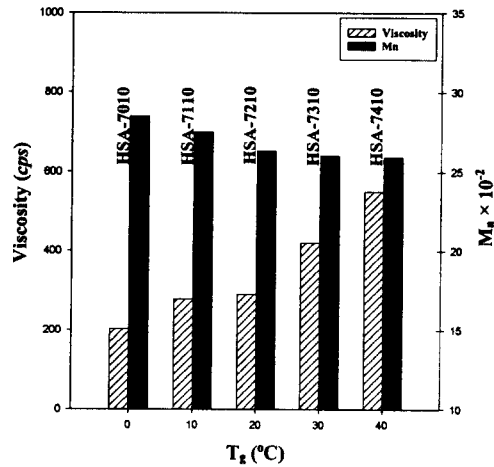


Fig. 7. Viscosity and number average molecular weight of HSAs as a function of T<sub>g</sub>.

## 4. 결론

같은 에틸기를 갖는 3종류의 아크릴 모노머와 도막물성 향상과 가교밀도를 극대화시켜 촉관능성기인 acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM) 단량체를 도입하여 공중합시켜 고형분 70%의 하이솔리드용 아크릴수지 (HSA류)를 합성한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. AAEM 함유 HSA류의 아크릴수지를 합성하여 점성도 203~550cps, M<sub>n</sub> 2590~2850 및 전환율 82~89%를 각각 얻었다.
2. 4종류의 유용성 개시제를 아크릴수지 합성에 응용한 결과 *tert*-amylperoxy-2-ethyl hexanoate 개시제가 가장 적합함이 입증되었다.
3. T<sub>g</sub>값, 점성도 및 분자량과의 상관관계에서 T<sub>g</sub>값 증가에 따라 점성도는 증가되었으며, M<sub>n</sub>값은 역으로 감소되는 경향을 나타내었다.



## 감사의 글

본 연구는 2002년도 산업자원부의 청정생산 기술사업 (10006812)과 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터 (RRC)의 지원에 의한 것으로서 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. G. P. Craun and V. V. Kaminski, "Low-VOC Polyester Acrylic Coatings", U. S. Patent 5,576,360 (1996).
2. The Educational Source for the Coatings Industry, SciQuest, vol. 1, pp. 412-413, Federation of Societies for Coatings Technology, Blue Bell, PA (1995).
3. R. Buter, *J. Coat. Technol.*, **59**(749), 37 (1987).
4. 安保敏夫, 伊藤英二, *色材*, **65**, 605 (1992).
5. Eastman Chemical Co., "For the Resins Market: Acetoacetyl Chemistry", Eastman Kodak Co., N-319A, June, Kingsport (1993).
6. T. Li and J. C. Graham, *J. Coat. Technol.*, **65**(821), 63 (1993).
7. J. S. Witzeman, W. D. Nottingham, and F. D. Reactor, "A Comparison of Methods for the Preparation of Acetoacetylated Coating Resins", 16th Water-Borne & Higher-Solids, and Power Coatings Symposium, **16**, 400 (1989).
8. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd ed., Pergamon Press, Oxford (1988).
9. A. I. Hazan and J. D. Nordstorm, U. S. Patent, 5,066,698A (1991).
10. M. K. Gupta, *J. Coat. Technol.*, **67**(846), 53 (1995).
11. S. Y. Kwon, "Application of Acrylic/Urea Crosslinked Polymers to High Solids Coatings", M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1999).
12. D. Yasufumi, A. Takeshi, and W. Koichiro, *J. Rheol.*, **31**, 251 (1987).
13. Elf Atochem North America, Inc., "Organic Peroxides", Q766 1M 7193, Philadelphia (2000).