

## Acetoacetoxy기 함유 아크릴수지와 HDI-Trimer에 의한 하이솔리드 도료의 도막물성

유혁재 · 정동진 · 함현식 · 박홍수<sup>†</sup> · 김성길<sup>\*</sup>

명지대학교 공과대학 화학공학과

<sup>\*</sup>삼화페인트공업(주)

(2003년 4월 4일 접수 ; 2003년 6월 26일 채택)

## Physical Properties of High-Solid Coatings with Acrylic Resins Containing Acetoacetoxy Group and HDI-Trimer

Hyuk-Jae You · Dong-Jin Chung · Hyun-Sik Hahm ·  
Hong-Soo Park<sup>†</sup> · Seong-Kil Kim<sup>\*</sup>

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

*<sup>\*</sup>Sam-Hwa Paints Ind. Co. Ltd., Ansan 425-110, Korea*

*<sup>†</sup>e-mail : hongsu@mju.ac.kr*

*(Received April 4, 2003 ; Accepted June 26, 2003)*

**Abstract** : The high-solid coatings were prepared by blending the synthesized acrylic resin in the previous paper and hexamethylene diisocyanate-trimer and curing it at room temperature. The characterization of the films of the prepared coatings was performed. The impact resistance, 60° specular gloss, cross-hatch adhesion, and heat resistance of the films proved to be good, and the pencil hardness and drying time proved to be slightly poor. Especially, there was a remarkable improvement in the heat resistance. This improvement may stem from the regular arrangement of ethyl groups introduced into the acrylic resin. From a viscoelastic measurement using a rigid-body pendulum, curing was accelerated with the  $T_g$  value. With the increase in  $T_g$ , log damp value was lowered and dynamic viscoelastic  $T_g$  of a cured film was increased.

**Keywords** : acrylic resin, HDI-trimer, curing, high-solid coatings.

### 1. 서 론

최근 세계각국의 대도시에서 흔히 볼 수 있는 스모그 현상에는 휘발성 유기용제인 VOC (volatile organic compound)의 양이 크게 관여하고 있다[1]. VOC는 인체에 유해함은 물론이고 대류권 오존 오염, 성층권 오존층 파괴 및

지구온난화 등으로 환경에 큰 영향을 초래하고 있다. 따라서 선진각국에서는 VOC의 삭감을 위하여 각고의 노력을 경주하고 있으며, VOC를 많이 배출하고 있는 산업계, 특히 도장·도료 부문에서는 이에 관한 대처방안으로 용제함유량을 줄인 하이솔리드 도료[2,3]의 개발에 박차를 가하고 있다.

환경친화적인 하이솔리드 도료의 개발에는 구성성분 등의 기술적인 어려움이 많이 등장하는데, 저자들은 전보[4]에서 acetoacetoxy기 함유 하이솔리드 도료용 아크릴수지의 최적 합성조건과 합성물의 구조확인 등을 보고하였으며, 또한  $T_g$ 값, 점성도 및 분자량과의 상관관계 등을 상세히 서술하여 발표한 바 있다.

본 연구에서는 전보[4]에서 합성된 하이솔리드용 아크릴수지와 이소시아네이트 경화제를 블렌드하여 상온경화시켜 고형분 70%인 하이솔리드 도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 도막의 경화거동과 도막물성을 각각 측정하여 비교 검토해 보았으며, 아크릴 단량체들의 구조 중 알킬기로 동일한 에틸기의 도입에 의한 규칙적인 배열의 아크릴수지를 사용했을 때의 도막물성에 미치는 영향도 알아 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

도료용 모체수지는 전보[4]에서 합성한 하이솔리드용 아크릴수지를, 경화제는 이소시아네이트인 hexamethylene diisocyanate의 trimer (HDI-trimer) [Desmodur N-3600, 고형분 100%, NCO 함량 23%, 점성도 (23°C) 1200 mPa·s]를 각각 사용하였다. 또한 경화시에 분산제로서 Byk-066 [Byk-Chemie사], 플로우개량제로서 Dow Corning-11 [Dow Chemical사] 및 반응촉진제로서 *di-n-butyl* tindilaurate (DBTDL) [송원산업]을 각각 사용하였다.

### 2.2. 하이솔리드 도료의 제조

아크릴계 하이솔리드 도료는 주제의 성분과 경화제 성분을 블렌드하여 상온 경화시켜 제조하였다. 주제의 성분으로는 전보에서 합성된 고형분 70%인 아크릴수지 (HSA) 153.8g에 Byk-066 0.5g, Dow Corning-11 3.0g 및 DBTDL 1.5g을 균일하게 배합하여 얻었으며, 경화제는 HDI-trimer 35.2g을 희석하지 않고 그대로 단독 사용하였다.

한편 하이솔리드 도료의 제조는 위에서 소개한 주제의 성분 158.8g과 HDI-trimer 경화제 35.2g을 혼합 교반하여 상온경화시킴으로서 얻을 수 있었는데, HSA/HDI-trimer로 제조된 하이솔리드 도료를 CHSA로 명명하였고, 공식

인 HS/HDI-trimer와 HSAA/HDI-trimer의 경우는 명칭을 CHS와 CHSAA로 각각 정하였다.

### 2.3. 강제진자형 점탄성 측정기에 의한 경화과정 측정

강체진자(rigid-body pendulum)형 점탄성 측정기(일본 A&D사, RPT-3000형)을 사용하여 도료 도막의 경화거동을 알아보았는데, 기기의 조작과정은 다음과 같다. 제조된 도료 시료를 금속판(20×40×2mm)에 두께 75 $\mu$ m로 코팅하여 hot plate에 고정시킨 후 상온에서 약 30분간 방치한 다음, 강제진자의 knife-edge를 수직으로 내렸다. 그 후 25°C를 유지하면서 진동주기(T)와 대수감쇄율( $\Delta$ )을 측정하였다. 또한 경화도막의  $T_g$ 를 측정하기 위하여 hot plate를 0°~200°C까지 10°C/min으로 가열하면서 경화온도에 따른 대수감쇄율( $\Delta$ )을 측정하였다.

### 2.4. 하이솔리드 도료의 물성시험

#### 2.4.1. 시편제작

하이솔리드 도료의 물성시험을 수행하기 위하여 시편 3종류를 제작하였는데, 각 재질의 규격은 다음과 같다. 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용할 때는 KS M 5000-1111의 시험방법 4.4(도료시험용 철판의 제작방법)에 의거하였고, 주석판(KS D 3516)을 사용할 때는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제방법에 따라서, 또한 알루미늄판을 사용시에는 KS D 6701-1991의 규격에 맞추어 각각 선정하였다.

#### 2.4.2. 도막의 물성시험 방법

경도는 JIS K 5400의 연필경도법에 의거하여 연필경도 시험기(Yasuda Seiki Seisakusho, serial No. 4664형)로서, 60° 경면광택도(시료의 경면광택도를 입사각과 수평각이 각각 60° 일 때의 반사율을 측정하여 기준면의 광택도를 100으로 하였을 때의 백분율임) 측정은 KS M 5000-3312의 도료의 60° 경면광택도 시험방법으로서, 건조시간 측정은 고화건조법(dry-hard method)으로서, 내충격성은 JIS K 5400의 도료의 충격강도 시험방법(6, B, 3B)에 의거하여 DuPont impact tester (Ureshima Seisakusho, 552형)로서 측정하였는데, 방법은 direct법과 reverse법을 채택하였다. Direct법은 도막의 도포하지 않은 부분이 위로 오게하여 직접 분동을

낙하시키는 방법이고, reverse법은 direct법과 조작방법은 동일하나 간접적으로 분동을 낙하시키는 방법이다. 접착력은 Erichsen tester (Tokyo Seiki사)로서, 굴곡성은 KS M 5000-3331에 따라 장치는 지름 3.18mm의 굴림대(Mandrel : Pacific Scientific사, Conical형)를 사용하여 측정하였으며, 가사시간 측정은 앞의 점도 측정시와 동일한 방법으로 하여 점도가 최고값인 140 KU (Krebs Unit)에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다. 또한 내열성 시험은 전기로[해동계측설비(주), HD-010형]에서 350°F/hr의 조건으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

전보[4]에서 하이솔리드 도료용으로 고흥분 70%인 아크릴수지를 합성하였는데(Table 1), Table 1에서 HS-7200과 HSAa-7200은 공시험 용이었고, HSA류  $T_g$ 값의 변화에 따라 HSA-7010부터 HSA-7410까지 구분한 것이다. 얻어진 생성물들의 합성구조식, 구조확인, 분자량 및 점성도 등을 이미 전보에서 밝힌 바 있다.

한편 본 연구에서는 전보에서 합성된 아크릴수지와 경화제로서 HDI-trimer를 2.2절에서와 같은 조건으로 하여 하이솔리드 도료인 CHSA류를 제조하였다.

#### 3.1. 점탄성 측정에 의한 도막의 경화반응

비교적 최근에 발명된 신형의 pendulum형 점탄성 측정기를 사용하여 동적점탄성을 측정해 보았다. 본 실험의 목적은 일정한 경화온도에서의 경화시간에 따른 아크릴-이소시아네이트 도료의 경화거동을 관찰하기 위함이다. 동적점탄성에 의한 경화과정의 추적에 대해서는 Macosko[5]의 보고가 있다.

Pendulum형 점탄성 측정기는 강제진자의 진동감쇄로서 도막형성 과정의 점탄성을 측정하는 것으로, 강제진자의 회전축 부에 도막을 형성하여 자유진동을 시키면 도막의 점탄성의 변화에 응답하여 pendulum의 진동주기  $T$  및  $\Delta$ 가 변화한다. 이 때 pendulum의 회전축 부에 있어서의 도막의 역화적인 응답을 pendulum의 진동운동으로 취급하고,  $T$  및  $\Delta$ 를 측정하여 도막의 동적모듈러스  $E'$  및 손실모듈러스  $E''$ 로 나타

내어 도료의 열경화 과정에 대한 점탄성의 변화를 관찰할 수 있는 것이다[6].

Fig. 1~3은 HSA-7010, HSA-7210, HSA-7410의 경화시간에 따른 대수감쇄율과 주기의 상관관계를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 HSA-7410>HSA-7210>HSA-7010의 순서로 경화가 빨리 진행됨을 알았으며, 경화완료시간은 HSA-7010이 385분, HSA-7210이 290분 및 HSA-7410이 190분으로 나타나  $T_g$ 값이 증가함에 비례하여 경화가 빨리 완성됨을 확인하였다.

#### 3.2. 경화반응에 따른 $T_g$ 값 거동

일반적으로  $T_g$ 값에 영향을 주는 주요 요인으로는 수평균분자량, 폴리머 골격의 유연성, 결사슬 등이 있다[7,8]. 또한 도료용 수지의 조성파  $T_g$ 와의 관계도 규명이 가능하다.

Fig. 4는 경화된 아크릴-이소시아네이트 도막을 10°C/min씩 승온시켜 온도에 따른 대수감쇄율을 측정해 본 것인데, 최대 피크일때의 온도가 경화된 도막의  $T_g$ 를 나타내고, 그때의 damp 값이 점탄성비를 나타내는 것이다. 피크가 높을수록 가교밀도가 낮고 점성이 많은 것을 의미한다[9]. 경화된 도막의 동적  $T_g$ 는 HSA-7010이 61°C, HSA-7210이 68°C 및 HSA-7410이 81°C로 각각 나타나 HSA의 정적  $T_g$ 값 증가에 따라 최종 도막의 동적  $T_g$ 값이 상승하는 경향을 보이고 있다. Rheovibron과 Fox식에 의해 계산된  $T_g$ 값은 서로 상이하게 나타나는데, 이는 전자가 열과 진동을 주어서 경화된 도막의 동적  $T_g$ 를 측정하고, 후자는 열에 의해 경화된 도막의 정적  $T_g$ 를 측정하기 때문인 것이다.

#### 3.3. 하이솔리드 도료의 물성 확인

제조된 하이솔리드 도료의 도막물성을 확인하기 위하여 HSA류에 이소시아네이트 경화제로서 상온경화시켜 얻어진 도막시편으로 각종 물성시험한 결과를 Table 2에 표시하였다. Table 2의 CHS-7200과 CHSAa-7200은 공시험의 도료이고, CHSA류는 HSA류의 아크릴수지 속에 AAEM 관능성 단량체가 각각 함유된 도료이다. 물성 중 60° 경면광택도(투명도료시 110이상 우수)는 모든 도료가 양호한 결과를 보여주었고, 연필경도(H이상 양호)는 다소 무르게 나타났으며, 건조시간(4시간 이내 양호)은 전부 불량하게 나타났다. 내충격성은 CHSAa-7200를 제외한 모든 도료가 양호하게, 접착력(90이상 양호)은

Table 1. Synthetic Conditions for the Polymerization of Acrylic Resins

| Products  | Monomer                |                         |                            | Solvent                  |                         | Initiator<br>APEH <sup>g</sup><br>(g) | Chain<br>transfer<br>2-MCE <sup>h</sup><br>(g) | Reaction      |                             | T <sub>g</sub><br>(°C) | Conversion<br>(%) |
|-----------|------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------|--|---------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|
|           | EA <sup>a</sup><br>(g) | EMA <sup>b</sup><br>(g) | 2-HEMA <sup>c</sup><br>(g) | AAEM <sup>e</sup><br>(g) | MAK <sup>f</sup><br>(g) |                                       |  | Temp.<br>(°C) | DT(AT) <sup>i</sup><br>(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                       | -                        | 35.0                    | 17.5                                  | 10.5   | 140           | 5(1)                        | 0                      | 89                |
| HSA-7110  | 142.6                  | 99.4                    | 73.0                       | -                        | 35.0                    | 17.5                                  | 10.5   | 140           | 5(1)                        | 10                     | 87                |
| HSA-7210  | 102.8                  | 139.2                   | 73.0                       | -                        | 35.0                    | 17.5                                  | 10.5   | 140           | 5(1)                        | 20                     | 87                |
| HSA-7310  | 65.6                   | 176.4                   | 73.0                       | -                        | 35.0                    | 17.5                                  | 10.5   | 140           | 5(1)                        | 30                     | 85                |
| HSA-7410  | 30.8                   | 211.2                   | 73.0                       | -                        | 35.0                    | 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>i</sup>DT(AT) : dropping time(laging time).

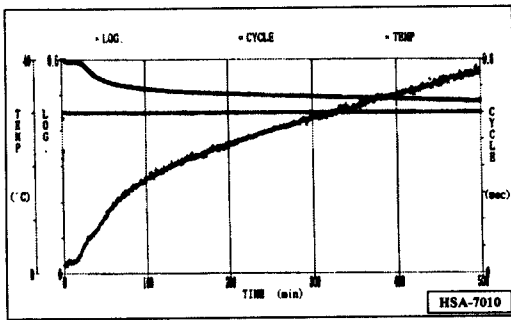


Fig. 1. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSA-7010/HDI-trimer mixture during cure at 30°C.

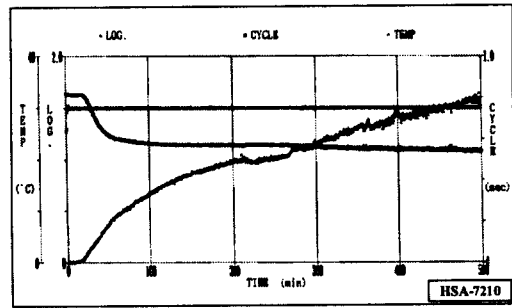


Fig. 2. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSA-7210/HDI-trimer mixture during cure at 30°C.

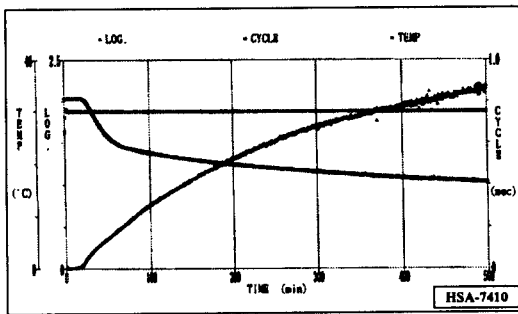


Fig. 3. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSA-7410/HDI-trimer mixture during cure at 30°C.

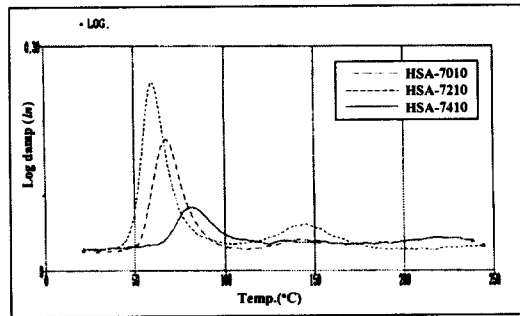


Fig. 4. Damp and  $T_g$  of HSA/HDI-trimer with various curing temperature by rigid-body pendulum method (RPT-3000).

Table 2. Physical Properties of High-Solid Acrylic/Isocyanate Coatings

| Tests  | CHS-7200            | CHSAa-7200          | CHSA-7010 | CHSA-7210 | CHSA-7410 |
|--|---------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|
| 60° Specular gloss   | 113                 | 138                 | 117       | 125       | 112       |
| Pencil hardness (7days)  | F                   | H                   | F         | F         | H         |
| Drying time (D.H. : hr)  | 10                  | 10                  | 13        | 10        | 10        |
| Impact resistance D <sup>a</sup><br>(30cm/500g) R <sup>b</sup> | ◎ <sup>c</sup><br>◎ | ◎<br>△ <sup>d</sup> | ◎<br>◎    | ◎<br>◎    | ◎<br>◎    |
| Cross-hatch adhesion (%)                                       | 100                 | 90                  | 100       | 100       | 100       |
| Pot-life (min)   | 245                 | 30                  | 260       | 205       | 200       |
| Heat resistance (150°C × 1hr)                                  | 113                 | 136                 | 117       | 123       | 113       |

<sup>a</sup>D : direct, <sup>b</sup>R : reverse, <sup>c</sup>◎ : excellent, <sup>d</sup>△ : poor

CHSAa-7200 이외에는 모두가 우수하게, 가사 시간(240분 이상 양호)은 CHSAa-7200를 제외하고는 대체로 양호한 결과를 각각 나타내었다. 위의 수치 중 유독 CHSAa-7200의 모든 물성값들이 나쁘게 나오는 것은 아크릴수지 합성시 유기산인 Aa 성분이 들어가 도막 필름을 형성할 때에 일부 경화촉매로서 작용하여 도막물성이 저하된 것으로 판단되었다. 또한 내열성은 초기 광택도 수치와 비교하여 광택변화가 거의 없는 것으로 나타나 내열성이 아주 우수함을 알았으며, 이 물성의 향상은 아크릴 단량체 중 알킬기로 같은 에틸기의 도입에 의한 에틸기의 규칙 정연한 배열성[10]을 아크릴수지 속에 많이 보유했기 때문인 것으로 해석되었다.

#### 4. 결 론

전보에서 합성된 고품분 70%인 아크릴수지에 이소시아네이트 경화제로 상온경화시켜 하이솔리드 도료를 제조한 다음, 각종 도막물성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Pendulum법에 의한 점탄성 측정에서 아크릴수지인 HSA-7010, HSA-7210, HSA-7410의 경화완료시간은 385, 290, 190분으로 나타나  $T_g$ 값이 증가함에 비례하여 경화가 빨리 완성됨을 알 수 있었다.
2. 경화된 도막의 동적  $T_g$ 는 HSA-7010이 61°C, HSA-7210이 68°C, HSA-7410이 81°C로 각각 나타나 HSA류의 정적  $T_g$ 값 증가에 따라 최종 도막의 동적  $T_g$ 값이 상승하는 경향을 보였다.
3. 도막의 물성시험에서 60° 경면광택도, 내충격성, 접착력 및 내열성은 양호하게, 연필경도와 건조시간은 다소 불량하게 나타났다.
4. 도막의 내열성은 초기광택도 수치와 비교하여 광택변화가 거의 없는 것으로 나타나 내열성이 아주 우수함을 알았으며, 이는 에틸렌기의 규칙정연한 배열성을 아크릴수지 속에 많이 갖고 있기 때문인 것으로 해석되었다.

#### 감사의 글

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

#### 참고문헌

1. C. K. Yeom, H. K. Kim, and J. W. Rhim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 601 (1999)
2. F. Chu, C. Graillat, and A. Guyot, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 2667 (1998)
3. J. R. Leiza, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1797 (1997).
4. H. J. You, D. J. Chung, C. H. Jung, H. S. Hahm, H. S. Park, and T. O. Kim, *J. Kor. Oil Chem Soc.*, **20**, in press (2003).
5. C. W. Macosko, *British Polym. J.*, **17**, 239 (1985).
6. Y. H. Choi, "Preparation of High Solids Coatings Using Acrylic Resins and Isocyanate Curing Agent and Their Property Changes with Solids Contents", M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1997).
7. G. C. Stevens and M. J. Richardson, *Polymer*, **24**, 851 (1983).
8. M. B. Roller, *J. Coat. Technol.*, **54**(691), 33 (1982).
9. J. H. Park and Y. J. Shin, *Polymer (Korea)*, **21**, 894 (1997).
10. J. H. Saunders, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 11, pp. 410-445, John Wiley & Sons, Inc., New York (1998).