

아크릴수지와 헥사메틸렌 디이소시아네이트-뷰렛에 의한 고 고형분 도료의 제조 및 도막물성 연구

유혁재 · 정동진 · 박홍수[†] · 김성길* · 임완빈**

명지대학교 공과대학 화학공학과, *삼화페인트공업(주), **기술표준원
(2004년 1월 29일 접수, 2004년 5월 24일 채택)

Preparation and Physical Properties of High-Solid Coatings by Acrylic Resins and Hexamethylene Diisocyanate-Biuret

Hyuk-Jae You, Dong-Jin Chung, Hong-Soo Park[†],
Seong-Kil Kim*, and Wan-Bin Im**

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

*Sam-Hwa Paints Ind. Co. Ltd., Ansan, Kyonggi-do, 425-110, Korea

**Agency for Technology and Standards, Kwacheon, Kyonggi-do, 427-016, Korea

[†]e-mail : hongsu@mju.ac.kr

(Received January 29, 2004; accepted May 24, 2004)

초록 : 고형분 80%인 아크릴수지 (에틸 메타크릴레이트-2-히드록시프로필 메타크릴레이트-노르말부틸 아크릴레이트-아크릴산 : EHBC)를 합성한 후 이를 헥사메틸렌 디이소시아네이트-뷰렛 경화제로서 상온경화시켜 고 고형분 도료 (에틸 메타크릴레이트-2-히드록시프로필 메타크릴레이트-노르말부틸 아크릴레이트-아크릴산/헥사메틸렌 디이소시아네이트-뷰렛 : EHBCN)를 제조하였다. 진동자법에 의한 점탄성 측정에서 제조된 도료인 EHBCN-4 (EHBC-4 : 정적 T_g 0 °C)와 EHBCN-7 (EHBC-7 : 정적 T_g 30 °C)의 경화시간은 6.2시간과 4.5시간으로, 또한 경화된 도막의 동적 T_g 는 14 °C와 39 °C로 각각 나타났다. 도막 물성 중 접착력과 굴곡성은 카프로락톤 아크릴레이트 단량체 성분이 함유된 EHBCN쪽의 물성이 현저히 좋게 나타나, 카프로락톤 아크릴레이트 성분이 접착력과 굴곡성을 증진시켰음이 입증되었다.

ABSTRACT : Acrylic resins (ethyl methacrylate-2-hydroxypropyl methacrylate-*n*-butyl acrylate-acrylic acid : EHBCs) containing 80% of solid were synthesized. Then, high-solid coatings (ethyl methacrylate-2-hydroxypropyl methacrylate-*n*-butyl acrylate-acrylic acid/hexamethylene diisocyanate-biuret : EHBCNs) were prepared by curing of the acrylic resin with curing agent hexamethylene diisocyanate-biuret at room temperature. The cure time of prepared coatings EHBCN-4 (EHBC-4 : $T_g = 0$ °C) and EHBCN-7 (EHBC-7 : $T_g = 30$ °C), measured by rigid-body pendulum method, was recorded 6.2 hours and 4.5 hours, respectively. Dynamic viscoelastic experiment revealed the glass transition temperature of EHBCN-4 and EHBCN-7 to be 14 °C and 39 °C, respectively. It was found that the adhesion and flexural properties among various properties of coatings were enhanced by the incorporation of caprolactone acrylate monomer into the acrylic resins.

Keywords : hexamethylene diisocyanate-biuret, acrylic resins, high-solid coatings.

1. 서론

최근 환경규제법이 발효되면서 도료업계에서도 환경친화적인 도료 제조에 노력을 경주하고 있다. 도료의 도

장산업은 도장공정 뿐만 아니라 제품 자체에서도 환경유해 물질이 배출되는 문제점을 안고 있다. 배출되는 물질 중 가장 문제시 되는 것이 휘발성 유기화합물 (VOC)이다. VOC란 탄화수소 화합물로서 대기중의 질소 산화

물 (NO_x) 및 다른 화학물질과 광화학 반응을 통하여 광화학 스모그 (photochemical smog)의 원인이 되는 오존을 발생시키는 물질을 말한다. 또한 VOC는 산성비와 지구 온난화 등에도 직·간접적으로 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.^{1,2}

최근 개발된 환경친화성 도료 중 가장 흥미를 끄는 분야가 고 고형분 도료이다.^{3,5} 이 도료는 타의 도료에 비해 작업성이 우수하고 기존의 도장설비를 그대로 사용할 수 있는 장점을 갖고 있다. 고 고형분 도료의 주성분은 주체인 모체수지와 경화제로서 구성된다. 모체수지의 종류에는 알키드, 폴리에스터, 폴리우레탄, 에폭시 및 아크릴수지가 있는데, 이 중에서 가장 선호도가 높은 것이 아크릴수지이다. 이는 타의 수지에 비해 원료로 사용되는 단량체의 종류가 다양하고, 내후성, 내오염성, 내약품성 등의 물성이 우수하기 때문이다. 경화제의 종류에는 도막 물성이 비교적 양호하게 나타나는 부틸화멜라민, 저온경화가 가능한 부틸화우레아 및 상온경화용으로 사용되는 이소시아네이트 등이 속하는데, 최근 경화공정상 열처리가 전혀 필요 없는 이소시아네이트계에 비중을 크게 두고 있다.⁶

아크릴계 고 고형분 도료에 관하여 언급하면, de Meijer는⁷ VOC가 감축된 옥외 목재용 도료의 내구성 향상제인 수계 아크릴 분산형 도료를 제조하여 그의 내후성을 비교 검토하였고, Fujii 등은⁸ 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트 등으로 구성된 모체수지에 지방족 탄화수소계 용제를 혼합한 비수용성 분산형의 고 고형분 도료를 제조하여 도막 물성 시험을 수행한 결과, 우수한 안료분산성과 접착력 및 양호한 내후성, 내알칼리성, 내후성을 보유함을 밝혔다. 그러나 이 부류 도료의 물성 중 아직까지 미해결 부분은 내마모성 결여로 인한 도장 표면의 금흔 자국이 생성되는 부분이다.

따라서 아크릴계 고 고형분 도료에 이러한 내마모성을 극대화시킬 수 있는 약제로서 비교적 최근에 알려진 관능성기인 아세토아세톡시기를 들 수 있는데, 이 기는 구조내에 연질의 긴 사슬을 지니고, 또한 카보닐기를 보유함으로써 반응성이 양호하여 높은 가교밀도화를 이룩할 수 있는 장점을 갖고 있는 것으로 알려져 있다.⁹

본 연구에서는 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트 단량체와 거의 흡사한 카프로락톤 아크릴레이트를 사용하여 이러한 물성향상을 개선하고자 하였다. 카프로락톤 아크릴레이트 단량체는 자체 구조내에 카보닐기와 히드록시기를 보유하고 있어서 반응성이 양호할 뿐만 아니라 굴곡강도, 충격강도 및 접착력 등의 물성이 우수한 것으로 알려져 있다.¹⁰

따라서 본 연구에서는 위에서 언급한 카프로락톤 아크릴레이트 단량체 외 3종류의 단량체를 선정하여 4원공 중합시켜 고형분 80%인 아크릴 수지를 합성한 후, 이소시아네이트 경화제로서 경화시켜 고 고형분 도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 시편제작하여 도막물성을 측정 한 다음, 그 결과를 비교 검토하여 도막물성 설계에 도움을 주는 것에 그 의의를 두었다.

2. 실험

시약. 단량체로서 에틸 메타크릴레이트 (Tokyo Kasei Kogyo사), 카프로락톤 아크릴레이트 (Union Carbide사), 2-히드록시프로필 메타크릴레이트 (Tokyo Kasei Kogyo사), 노르말부틸 아크릴레이트 (Aldrich Chemical사) 및 아크릴산 (Sigma Chemical사)의 1급 시약을 그대로 사용하였다.

개시제는 디터치어리아밀 퍼옥사이드 (Akzo Nobel Chemical사), 유기용매는 메틸노르말아밀케톤 (Tokyo Kasei Kogyo사), 연쇄이동제는 2-멜캅도에탄올 (Yakuri Pure Chemical사), 경화제는 Bayer Leverkusen사제인 Desmodur N-100 (N-100) (헥사메틸렌 디이소시아네이트-부렛형, 고형분 100%, NCO 함량 22%, 점도 (23 °C) 10,000 mPa·s), 소포제와 분산제는 BYK-Chemie사의 BYK-065와 BYK-320, UV흡수제와 UV안정제는 Ciba-Geigy사의 Tinuvin-328과 Tinuvin-292 정제품을 각각 사용하였다.

에틸 메타크릴레이트-2-히드록시프로필 메타크릴레이트-노르말부틸 아크릴레이트 공중합체의 합성. 용량 1L인 4구 플라스크에 유기용매인 메틸노르말아밀케톤 80 g을 가하고 140 °C로 승온하였다. 다음 Table 1의 EHB-1에 해당되는 단량체 3종류와 연쇄이동제인 2-멜캅도에탄올 12 g을 미리 섞어놓은 혼합액 A와 별도의 메틸노르말아밀케톤 20 g과 개시제인 디터치어리아밀 퍼옥사이드 20 g을 섞은 혼합액 B 각각을 연동식 미량펌프를 사용하여 150 °C에서 4시간 동안 플라스크 속으로 적가하였다. 적가 완료후에 150 °C에서 1시간 동안 내용물을 숙성시킨 후 생성물의 점성도와 고형분 측정결과로서 반응이 충분히 이루어진 것을 확인한 다음 반응을 중지시켰다. 정제는 다량의 증류수와 노르말헥산에 침전시켜 행하였으며, 50 °C 4 mmHg 하에서 48시간 감압 건조하여 고형분 80%의 에틸 메타크릴레이트-2-히드록시프로필 메타크릴레이트-노르말부틸 아크릴레이트 공중합체인 아크릴수지 (EHB-1)를 얻었다.

에틸 메타크릴레이트-2-히드록시프로필 메타크릴레이트-노르말부틸 아크릴레이트-아크릴산 공중합체의 합성. 배합비는 Table 1의 EHBA-2와 같게 하였고, 기타 반응

Table 1. Reaction Conditions and Physical Properties for Acrylic Resin

products	monomer					solvent MAK ^f (g)	initiator DTAP ^g (g)	chain transfer 2-MCE ^h (g)	reaction		T _g (°C)	conversion (%)
	EMA ^a (g)	2-HPMA ^b (g)	BA ^c (g)	AA ^d (g)	CA ^e (g)				temp. (°C)	time (hr)		
EHB-1	127.2	92.4	180.4	-	-	100	20	12	150	5	0	91
EHBA-2	79.2	92.4	188.4	40.0	-	100	20	12	150	5	0	96
EHBC-1	5.7	92.4	261.9	-	40.0	100	20	12	150	5	-30	81
EHBC-2	46.2	92.4	221.4	-	40.0	100	20	12	150	5	-20	84
EHBC-3	83.5	92.4	184.1	-	40.0	100	20	12	150	5	-10	89
EHBC-4	118.1	92.4	149.5	-	40.0	100	20	12	150	5	0	92
EHBC-5	150.2	92.4	117.4	-	40.0	100	20	12	150	5	10	91
EHBC-6	180.2	92.4	87.4	-	40.0	100	20	12	150	5	20	93
EHBC-7	208.2	92.4	59.4	-	40.0	100	20	12	150	5	30	94
EHBC-8	109.0	92.4	118.6	-	80.0	100	20	12	150	5	0	84
EHBC-9	99.9	92.4	87.7	-	120.0	100	20	12	150	5	0	79

^aEMA : ethyl methacrylate, ^b2-HPMA : 2-hydroxypropyl methacrylate, ^cBA : *n*-butyl acrylate, ^dAA : acrylic acid, ^eCA : caprolactone acrylate, ^fMAK : methyl-*n*-amylketone, ^gDTAP : di-*tert*-amyl peroxide, ^h2-MCE : 2-mercaptoethanol.

조건 및 정제과정은 앞절과 같은 방법으로 하여 고형분 80%의 에틸 메타크릴레이트-2-히드록시프로필 메타크릴레이트-노르말부틸 아크릴레이트-아크릴산 공중합체인 아크릴수지 (EHBA-2)를 얻었다.

에틸 메타크릴레이트-2-히드록시프로필 메타크릴레이트-노르말부틸 아크릴레이트-카프로락톤 아크릴레이트 공중합체의 합성. 배합비는 Table 1의 EHBC-4와 같게하였고, 나머지 반응조작과 정제과정은 앞절과 동일한 방법으로 하여 고형분 80%인 에틸 메타크릴레이트-2-히드록시프로필 메타크릴레이트-노르말부틸 아크릴레이트-카프로락톤 아크릴레이트 공중합체인 아크릴수지 (EHBC-4)를 합성하였다.

또한 T_g 값과 카프로락톤 아크릴레이트 함량 변화에 따른 고형분 80%인 일련의 아크릴수지 (EHBC-1에서 EHBC-9까지)를 Table 1의 배합조건으로 하여 각각 합성하였다.

기기분석, 고형분 및 점도 측정. IR 분광분석은 미국 Bio-Rod사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)로서, NMR 분광분석은 미국 Varian사 (Gemini 200형, 200 MHz)의 ¹H-NMR로 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters사의 GPC (R-410형)로서 측정하였다.

고형분은 KS M 5000-2113의 조건에 맞추어, 점도는 25 °C 항온수조에 시료를 30분간 유지시킨 후 일본 Tokyo Keiki사의 회전점도계 (BL형)로서 측정하였다.

고 고형분 도료의 제조. 고 고형분 도료는 주제와 경화제를 혼합하여, 소위 2성분계로 제조된다. 주제의 성분으로는 앞에서 합성한 고형분 80%인 아크릴수지 125 g에 BYK-320 0.7 g, Tinuvin-328 0.7 g, Tinuvin-292 0.4 g, BYK-065 0.5 g 및 노르말부틸 아세테이트 17.9 g을 균일하게

배합하여 조제하였다. 경화제는 헥사메틸렌 디이소시아네이트-부렛 구조인 Desmodur N-100 36.8 g을 희석하지 않고 사용하였다.

한편 고 고형분 도료는 조제한 주제 용액 145.2 g과 경화제 용액 36.8 g을 상온경화시켜 얻었는데, EHBC/N-100으로 제조한 도료의 명칭을 EHBCN으로 명명하였고, EHB-1/N-100과 EHBA-2/N-100의 경우는 EHBN-1과 EHBAN-2로 정하였다.

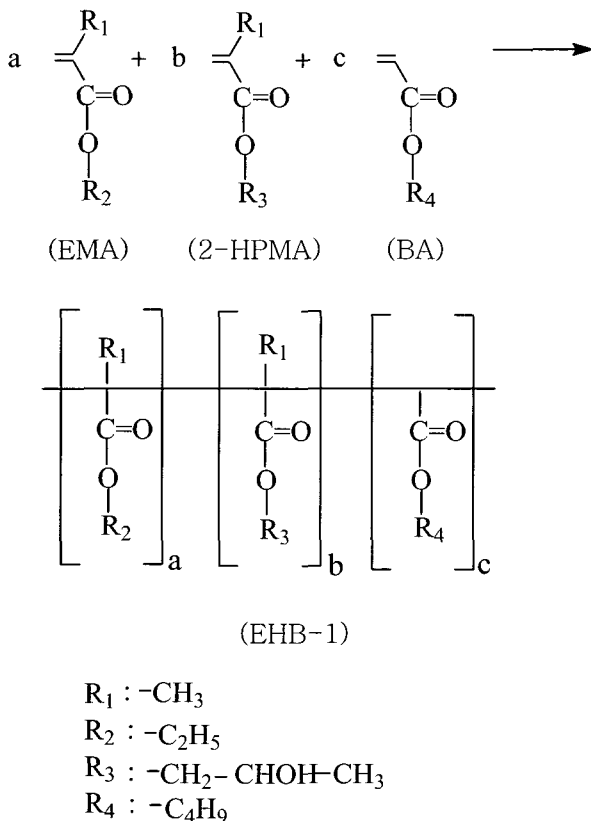
점탄성 측정기에 의한 경화저동 측정. 진동자형 점탄성 측정기는 일본 A & D사의 RPT-3000형을 사용하여 25 °C를 유지하면서 진동주기 (T)와 대수감쇄율(Δ)을 측정하였다. 또한 고 고형분 경화도막의 T_g를 측정하기 위하여 hot plate를 0~200 °C까지 10 °C/min으로 가열하면서 경화온도에 따른 대수감쇄율 (Δ)을 측정하였다.

도료의 물성시험. 물성시험용 시편은 냉간압연강판 (KS D 3512), 주석판 (KS D 3516) 및 알루미늄판 (KS D 6701)의 3종류를 사용하였다. 이어서 도막 물성시험을 하였는데 각 시험법의 규격은 다음과 같다. 점도는 Krebs-Stormer 점도계 (Pacific Scientific사 serial 80328형)로서, 건조 시간은 KS M 5000-2512의 규격에 따라, 가사시간은 점도 측정시와 같은 방법으로, 경도는 연필경도 시험기 (Yasuda Seiki Seisakusho, Serial No. 4664형)로서, 60° 경면광택도는 Glossmeter (Pacific Scientific사, Glossgard II형)로서, 내충격성은 DuPont impact 시험기 (Ureshima Seisakusho, 552형)로서, 접착력은 Erichsen 시험기 (Tokyo Seiki사)로서, 굴곡성은 KS M 5000-3331에 의거하여, 촉진내후성인 QUV 시험은 QUV 촉진내후성 시험기 (Q-Panel사)로서 각각 측정하였다.

3. 결과 및 토론

에틸 메타크릴레이트-2-히드록시프로필 메타크릴레이트-노르말부틸 아크릴레이트 공중합체의 합성 확인. 고휘분 80%인 에틸 메타크릴레이트-2-히드록시프로필 메타크릴레이트-노르말부틸 아크릴레이트 공중합체 즉 EHB-1의 반응물 몰수는 T_g 를 0 °C, OH 값을 90에 맞추고 역으로 환산하여 얻었으며, 반응물의 혼합 T_g 값은 Gupta의 계산식에¹¹ 의해서 산출하였다.

Scheme 1에 EHB-1의 반응식을, Table 1에 EHB-1의 중합조건과 물성값들을 각각 표시하였다. Table 1의 반응조건 중 반응온도, 반응시간 및 개시제 양 등을 고정시킨 것은 본 실험과 유사한 Ha의⁶ 아크릴/멜라민계 고고형분 도료 제조시의 최적조건을 그대로 적용한 때문이다. Table 2에 EHB-1의 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼을 각각 나타냈는데, 피크 확인결과 Scheme 1의 구조식과 잘 일치됨을 알았다. Table 3에 EHB-1의 GPC 측정값을 표시하였는데, 전반적으로 저분자량 값을 보였으며, 분자량 분포폭선이 좁게 나타나 합성이 잘 이루어 졌음을 알 수 있었다.



Scheme 1. Synthesis of EHB-1.

에틸 메타크릴레이트-2-히드록시프로필 메타크릴레이트-노르말부틸 아크릴레이트-아크릴산 공중합체의 합성 확인. 고휘분 80%인 에틸 메타크릴레이트-2-히드록시프로필 메타크릴레이트-노르말부틸 아크릴레이트-아크릴산 공중합체 4원공중합체인 EHBA-2의 합성은 EHB-1에 아크릴산 성분을 합한 것이다. 아크릴산 성분을 도입한 것은 아크릴산 자체구조내의 히드록시기가 아크릴수지와 이소시아네이트에 의한 경화시에 일부 산촉매로서의 거동 여부 및 도막물성에 미치는 영향 등을 알아보기 위함이다.

EHBA-2의 구조식은 공시험에 해당되어 생략했으며, 반응에 있어서의 물성값 등을 Table 1에 열거하였는데, 표에서와 같이 생성물의 전환율 값이 비교적 높게 나타났다. 이러한 현상은 반응성이 좋은 관능성기인 아크릴산 성분을 도입했기 때문인 것으로 생각되었다.¹² Table 2에 EHBA-2의 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼 분석결과를 표시했는데 원하던 피크가 모두 발현함으로써 그 구조 확인이 가능하였다. Table 3에 EHBA-2의 GPC 측정결과를 나타냈는데, EHB-1의 평균분자량 값보다 조금 증가되는 추세를 보여주었다.

에틸 메타크릴레이트-2-히드록시프로필 메타크릴레이트

Table 2. FT-IR and ¹H-NMR Chemical Shifts of Acrylic Resins

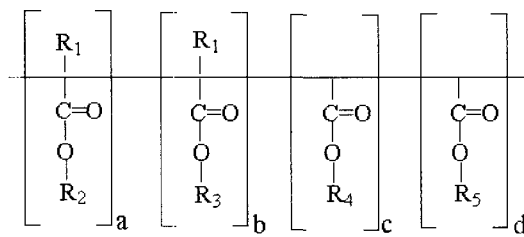
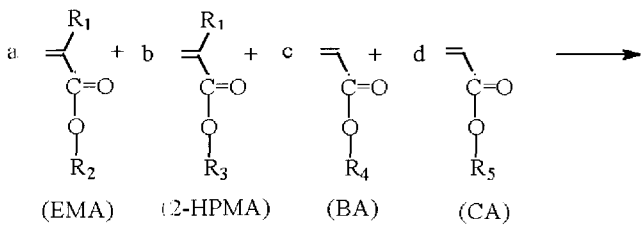
products	FT-IR (KBr, cm ⁻¹)	¹ H-NMR (200, CDCl ₃ , δ in ppm)
EHB-1	2970 : CH ₃	0.9 (CH ₃ -C)
	1460 : -CH ₂ -	1.3 (C-CH ₂ -C)
	3510 : OH	1.6 (C-H)
	1730 : C=O	2.1 (CH-CO)
	1170 : C-O-	4.0 (C-CH ₂ -O-)
EHBA-2	2960 : CH ₃	0.9 (CH ₃ -C)
	1450 : -CH ₂ -	1.3 (C-CH ₂ -C)
	3440 : free OH and OH of carboxylic acid	1.6 (C-H)
	1730 : C=O (ester and carboxylic acid)	2.1 (CH-CO)
	1170 : C-O-	4.0 (C-CH ₂ -O-)
EHBC-4	2960 : CH ₃	0.9 (CH ₃ -C)
	1460 : -CH ₂ -	1.3 (C-CH ₂ -C)
	3520 : free OH and OH of lactone group	1.6 (C-H)
	1730 : C=O	2.1 (CH-CO)
	1170 : C-O-(ester and actone group)	4.1 (C-CH ₂ -O-)

Table 3. GPC Data for Synthesized Acrylic Resins

type	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
EHB-1	2130	3520	4870	1.65
EHBA-2	2690	5110	5910	1.90
EHBC-4	2530	4790	9600	1.89

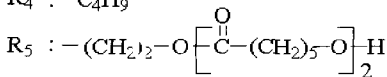
트-노르말부틸 아크릴레이트-카프로락톤 아크릴레이트 공중합체의 합성 확인. 고흥분 80%인 에틸 메타크릴레이트-2-히드록시프로필 메타크릴레이트-노르말부틸 아크릴레이트-카프로락톤 아크릴레이트 공중합체 즉, EHBC-1에서 EHBC-9까지의 중합에서 카보닐기와 히드록시기를 함께 보유한 단량체를¹⁰ 도입하여 서론에서 언급한 고 고흥분 도료의 결점인 내마모성을 개선하고자 하였다.

합성한 EHBC류 중 합성조건의 기준이 되는 EHBC-4의 구조식을 Scheme 2에, 합성에 따른 물성값들을 모아 Table 1에 각각 표시하였다. 표의 EHBC-1에서 EHBC-9는 고흥분 80%로서 OH 값을 90으로 고정시키고 T_g 값을 변화시킬때의 중합조건과 전환율을 각각 나타낸 것인데, T_g 값 0~10 °C 부근에서 일부 오차는 생겼으나 대체적으로 T_g 값이 높아질수록 전환율이 증가되는 현상을 보여주었다. 이는 T_g 값이 높아질수록 점도가 증가하면서 고흥분 값이 커지게 되는데, 이 값이 커짐에 따라 전환율이 이에 비례하여 증가된 것으로 해석되었다. EHBC-8과 EHBC-9는 EHBC-4와 비교하여 카프로락톤 아크릴레이트의 양을 증가시킨 것인데, 카프로락톤 아크릴레이트 단량체 중에 OH기가 함유됨으로써 카프로락톤 아크릴레이트의 함량이 증가할수록 반응성을 악화시키는 OH기가 점점 많아져,¹³ 전환율이 떨어지는 경향을 나타낸 것이다.



(EHB-1)

- R₁ : -CH₃
- R₂ : -C₂H₅
- R₃ : -CH₂-CHOH-CH₃
- R₄ : -C₄H₉



Scheme 2. Synthesis of EHBC-4.

Table 2에 EHBC-4의 FT-IR과 ¹H-NMR 피크를 나타냈는데, Scheme 2의 구조식과 잘 일치함으로써 그 구조가 확인되었다. Table 3에 EHBC-4의 GPC 측정 결과를 표시했는데, EHBA-2의 분자량 크기와 거의 비슷한 양상을 보여주었다.

분자량, T_g 및 점도의 상관관계. 아크릴수지의 고흥분, 점도 및 분자량은 서로 밀접한 관계를 갖고 있어서 아크릴계 고 고흥분 도료의 중요한 인자이다.

Figure 1은 T_g 값의 변화에 따른 즉, EHBC-1에서 -7까지의 아크릴수지와 점도 및 분자량과의 상관관계를 도표로서 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 일부 오차는 있으나 분자량이 상승함에 따라 대체로 점도와 T_g 가 증가하는 추세를 보여주었다.

점탄성 측정에 의한 도막의 경화거동. 일정한 경화온도에서의 경화시간에 따른 아크릴-이소시아네이트 도료의 경화반응을 알아볼 목적으로 진동자형 점탄성 측정기를 사용하여 동적점탄성을 측정하였다. 동적점탄성에 의한 경화과정의 연구에는 Macosko와¹⁴ Lapasin 등의¹⁵ 보고가 있다.

Figure 2와 3은 EHBCN-4 (T_g 0 °C)와 EHBCN-7 (T_g 30 °C)의 경화시간에 따른 대수감쇄율과 주기의 상관관계를 각각 나타낸 것이다. EHBCN-1 (T_g -30 °C)의 경우도 측정해 보았으나 T_g 가 너무 낮은 관계로 도막형성이 잘 안되어 실패하고 말았다. 그림에서와 같이 EHBCN-4보다 -7쪽의 기울기가 더 급경사를 이루어 경화가 빨리 이루어짐을 알았으며, 경화완료시간은 EHBCN-4가 6.2시간, EHBCN-7이 4.5시간임을 확인하였다.

경화반응에 따른 T_g 변화. 일반적으로 폴리머의 성분 조성과 수평균 분자량으로 T_g 를 예측할 수 있는 것과 같이 도료용 수지의 조성과 T_g 와의 관계를 규명할 수 있

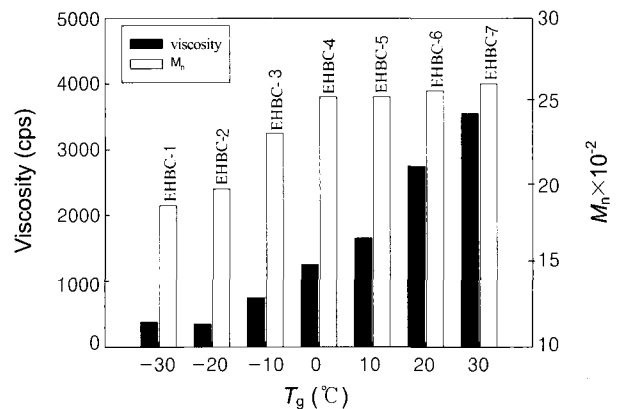


Figure 1. Viscosity and number average molecular weight as a function of T_g of EHBCs.

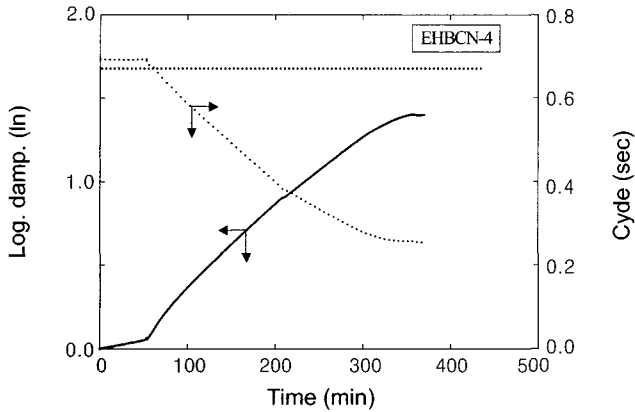


Figure 2. Change of the cycle and the logarithmic decrement of an EHBC-4/Desmodur N-100 mixture during cure at 25 °C.

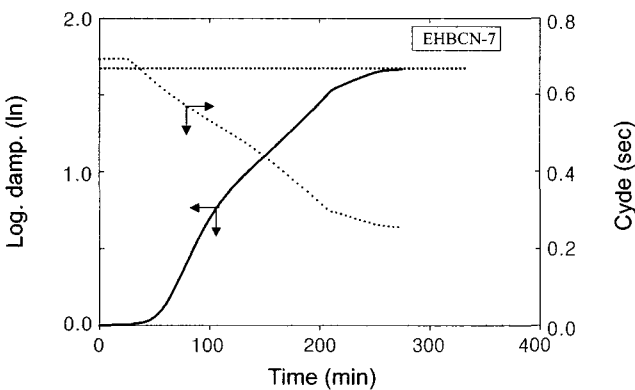


Figure 3. Change of the cycle and the logarithmic decrement of an EHBC-7/Desmodur N-100 mixture during cure at 25 °C.

다.¹⁶ 따라서 아크릴수지의 조성과 T_g 변화와의 관계, 경화온도 조건 등이 최종 도막의 T_g 에 미치는 영향을 검토하기 위하여 진동자형 점탄성 측정기로 도막의 T_g 를 측정하였다.

Figure 4는 경화된 아크릴/이소시아네이트 도막을 10 °C/min씩 승온시켜 경화온도에 따른 대수감쇄율을 측정한 것인데, 최대 피크일때의 온도가 경화된 도막의 T_g 를 나타내고 그때의 damp 값이 점탄성비를 나타낸다. 피크가 높을수록 가교밀도가 낮고 점성이 많은 것을 의미한다.¹⁷ 경화된 도막의 T_g 는 EHBCN-4가 14 °C, EHBCN-7이 39 °C 각각 나타나 EHBC의 T_g 에 따라 최종 도막의 T_g 값이 조금 상승하는 경향을 보이고 있다. Rheoviborn과 DSC에 의한 T_g 값은 서로 다르게 나타났는데, 이러한 현상은 전자가 열과 진동을 주어서 경화된 도막의 동적 T_g 를 측정하고 후자는 열에 의한 경화된 도막의 정적 T_g 를 측정하기 때문이다.

도막의 경화 메카니즘 고찰. 고 고형분 도료는 아크릴

수지와 이소시아네이트 성분을 상온경화시켜 얻게 된다. Scheme 3은 아크릴수지인 EHBC와 헥사메틸렌 디이소시아네이트-뷰렛 구조인 Desmodur N-100에 의한 도막의 경화 메카니즘을 추정해 본 것인데, EHBC의 OH기와 N-100의 NCO기에 의한 우레탄 결합을 이룩하면서 가교결합이 진행되는 것이다.

도막물성 확인. 고 고형분 도료 도막을 시편으로 하여 각종 물성측정한 결과를 Table 4에 표시하였다. 표에서 점도는 모두 적정선을 유지하였다. 가사시간은 아크릴산이 함유된 EHBCN-2와 T_g 값이 30 °C인 EHBCN-7이 시간 단축으로 나쁘게 나타났다. EHBCN-2의 경우는 아크릴산이 일부 경화촉매로서 작용한 것으로 보여지며, EHBCN-7은 높은 T_g 값으로 인하여 점도가 증가하여

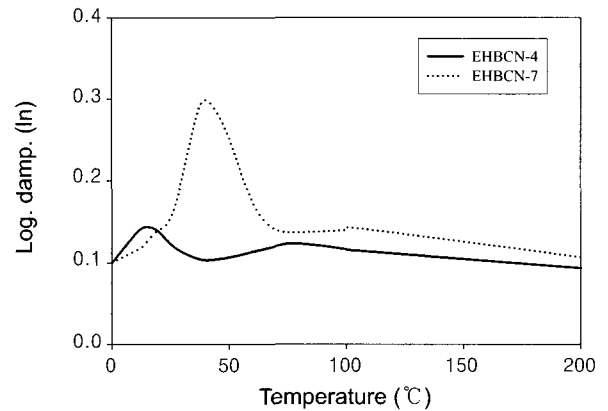
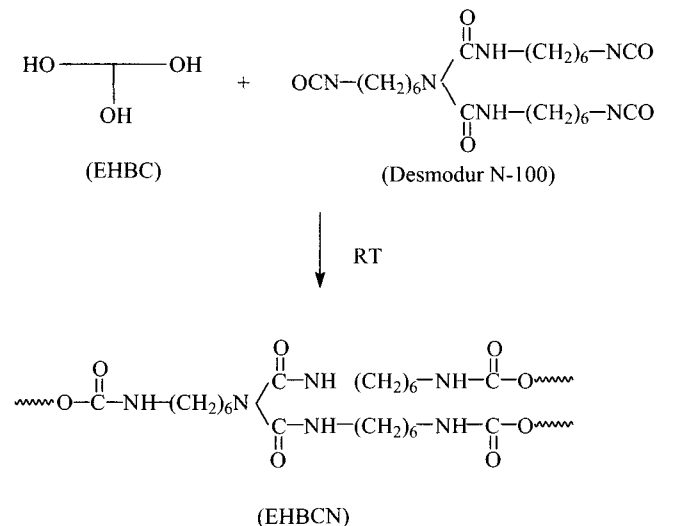


Figure 4. Damp and T_g of an EHBC/Desmodur N-100 with various curing temperature measured by rigid-body pendulum method (RPT-3000).



Scheme 3. Preparation of polyurethane by EHBC and hexamethylene diisocyanate-buret.

Table 4. Physical Properties of High-Solid Acrylic/Isocyanate Coatings

tests	EHBN-1 ^a	EHBAN-2 ^b	EHBCN-4 ^c	EHBCN-7 ^d
viscosity (KU)	62	70	65	67
pot-life (min)	154	90	151	116
pencil hardness (7 days)	4B	H	F	H
60° specular gloss	110	108	116	117
drying time (dry-through/min)	400	270	290	220
impact resistance (1 kg/50 cm)				
direct	good	good	good	good
reverse	good	good	good	good
cross-hatch adhesion (%)	83	90	100	100
flexibility (1/8 inch)	poor	poor	good	good
QUV gloss retention (%)				
200 hr	109	115	113	124
500 hr	55	78	79	116
1000 hr	27	33	55	114

^aEHBN-1 : EHB-1/Desmodur N-100. ^bEHBAN-2 : EHBA-2/Desmodur N-100. ^cEHBCN-4 : EHBC-4/Desmodur N-100. ^dEHBCN-7 : EHBC-7/Desmodur N-100.

가사시간에 나쁜 영향을 미친 것으로 추측된다. 연필경도는 공시험인 EHBN-1이 극히 무르게 나타났고, 기타 도료들은 비교적 양호한 편이었으며, 60° 경면광택도는 모든 도료가 좋게 나타났다. 건조시간은 EHBCN-7이 가장 양호하게, EHBN-1은 나쁘게 나타나 결국 T_g 값이 높을수록 건조시간이 짧아짐을 알았다. 내충격성은 모두가 양호하게 나타났고, 접착력과 굴곡성은 카프로락톤 아크릴레이트 성분이 함유된 EHBCN 쪽이 좋게 나타나 카프로락톤 아크릴레이트 성분이 접착력과 굴곡성을 향상시켰음이 입증되었다. 이는 서론에서 이미 언급한 대로, 카프로락톤 아크릴레이트 성분 속의 굴곡강도, 충격강도 및 접착력 등의 물성을 향상시키는 우수한 기계적 물성이 도막물성 시험을 통하여 나타난 것으로 해석되었다. 내후성 시험인 QUV 측정에서 T_g와 분자량이 높아질수록 내후성이 좋아지는 경향을 나타내었다.

4. 결론

굴곡강도, 충격강도 및 접착력 등의 물성이 우수한 것으로 알려진 카프로락톤 아크릴레이트에 단량체 3종류를 부가하여 고형분 80%인 4원 공중합체를 얻고 이것을 다시 헥사메틸렌 디이소시아네이트-뷰렛으로 상온경화시켜 고 고형분 도료 (에틸 메타크릴레이트-2-히드록시프로필 메타크릴레이트-노르말부틸 아크릴레이트-아크릴산/헥사메틸렌 디이소시아네이트-뷰렛 : EHBCN)를

제조하였다. 제조된 EHBCN으로서 도막시편을 제작한 후 물성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 고형분 80%, 점도 380~3520 cps, M_n 2170~4000 및 전환율 79~94%인 아크릴수지를 합성하였다.

2) Rigid-body 진동법에 의한 점탄성 측정에서 제조된 도료인 EHBCN-4 (EHBC-4 : 정적 T_g 0 °C)와 EHBCN-7 (EHBC-7 : 정적 T_g 30 °C)의 경화시간은 6.2시간과 4.5시간으로, 또한 경화된 도막의 동적 T_g는 14 °C와 39 °C로 각각 나타났다.

3) 도막물성 중 점도, 60° 경면광택도, 건조시간, 내충격성은 비교적 양호하게, 연필경도는 다소 무르게 각각 나타났다. 가사시간은 EHBAN-2와 EHBCN-7이 나쁘게 나타났다. 또한 접착력과 굴곡성은 카프로락톤 아크릴레이트 성분이 함유된 EHBCN이 좋게 나타나 카프로락톤 아크릴레이트 성분이 이들 물성을 향상시켰음이 입증되었다.

4) QUV측정에서 T_g 값과 분자량이 커질수록 내후성이 양호해지는 경향을 보였으며, 특히 아크릴산을 함유한 EHBAN-2의 내후성이 나빠짐을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 2003년도 산업자원부의 청정생산기술사업 (10006812)과 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터 (RRC)의 지원에 의한 것으로서 이에 감사드립니다.

References

1. P. Parsons, *Surface Coatings : Raw Materials and Their Usage*, 3rd. ed., New South Wales University Press, Kensington, Australia 1995 ; p 395-397.
2. R. F. Eaton and K. T. Lamb, *J. Coat. Technol.*, **68**(860), 49 (1996).
3. G. K. Noren, S. C. Lin, and E. Eldridge, *J. Coat. Technol.*, **57**(720), 61 (1985).
4. S. Avci, N. M. Patel, L. D. Leo, and R. H. Reiter, U.S. Patent, 5,312,877, 1993.
5. B. J. Exsted and M. W. Urban, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2019 (1993).
6. K. J. Ha, M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1998).
7. M. de Meijer, *Progress in Org. Coatings*, **43**, 217 (2001).
8. T. Fujii, H. Obata, S. Yakita, A. Kume, H. Serizawa, and T. Komatsu, U. S. Patent, 5,929,140A, 1999.
9. H. J. You, D. J. Chung, H. S. Hahm, H. S. Park, and S. K. Kim, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **20**, 237 (2003).
10. Union Carbide Co., *Tone M-100 Monomer Caprolactone Acrylate Monomer for Radiation Curing*, UCAR Coatings Resins, CT 06817-0001, Danbury, 1987.

11. M. K. Gupta, *J. Coat. Technol.*, **67**(846), 53 (1995).
12. H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **16**, 693 (1992).
13. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 1, p. 656, Wiley, New York, 1985.
14. C. W. Macosko, *Brithish Polym. J.*, **17**, 239 (1985).
15. R. Lapasin, P. Mangano, and G. Torriano, *Rheol. Acta.*, **25**, 426 (1986).
16. M. B. Roller, *J. Coat. Technol.*, **54**(691), 33 (1982).
17. J. H. Park and Y. J. Shim, *Polymer(Korea)*, **21**, 894 (1997).