

Caprolactone기 함유 하이솔리드 도료용 아크릴수지의 최적 합성조건

정동진 · 유혁재 · 김성길* · 김명수 · 박홍수[†] · 김태옥

명지대학교 공과대학 화학공학과

*삼화페인트공업(주)

(2004년 4월 12일 접수 ; 2004년 7월 20일 채택)

Optimum Synthesis Condition of Acrylic Resins for High-Solid Coatings Containing Caprolactone Group

Dong-Jin Chung · Hyuk-Jae You · Seong-Kil Kim* · Myung-Soo Kim ·
Hong-Soo Park[†] · Tae-Ok Kim

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

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

[†]e-mail : hongsu@mju.ac.kr

(Received April 12, 2004 ; Accepted July 20, 2004)

Abstract : Acrylic resins (HSC_S : EA/EMA/2-HEMA/CLA) which contain 70% solid content were synthesized by the copolymerization of monomers (2-hydroxyethyl methacrylate, ethyl acrylate, and ethyl methacrylate) and functional monomer (caprolactone acrylate : CLA) which improves the crosslinking density and physical properties of films. The physical properties of the prepared acrylic resins (HSCs) containing CLA, are as follows : viscosity 245~515 cps ; M_n 2670~2840 ; and conversions, 83~91%, respectively. From the correlation of T_g values, viscosities, and M_n of the HSCs, it was found that viscosity and M_n increased with T_g value.

Keywords : caprolactone group, high-solid coatings, acrylic resins.

1. 서 론

최근 환경부에서 “휘발성 유기화합물질(VOC) 관리·정책”이라는 제목으로 연구조사 된 2003년도 국내의 대기환경 규제지역내 VOC 총 배출량은 285,000톤으로, 이 중 도장산업에서 119,000톤이 배출되어 제1위를 점하고, 다음은 자동차에서 83,000톤이 배출되어, 이 두종류의 배출원이 전체의 약 71%를 차지하였다고 보고

한 바 있다.

이러한 여건하에서 VOC 배출량이 많은 산업계에서는 이에 대한 대응책을 마련중에 있으며, 도료·도장업계에서도 VOC 배출량을 줄이는 소위 환경친화성의 도료[1-4]를 개발하게 되었다. 그 중 하나가 하이솔리드 도료이다. 하이솔리드 도료는 기존시설을 그대로 이용할 수 있으면서 VOC 양을 감소시킬 수 있어 이에 관한 연구가 가장 활발히 진행중에 있다.

하이솔리드 도료는 구성성분상 모체수지와 경화제의 두 종류로 구분되며, 도장시에 이 두가지 성분을 블렌드하여 상온경화 내지는 열경화시켜 사용하게 된다. 모체수지의 종류에는 폴리에스테르수지[5], 아크릴수지[6], 에폭시수지[7], 알키드수지[8] 및 폴리우레탄수지[9]가 속하는데, 이 중에서 아크릴계 수지에 관하여 가장 많은 연구가 이루어지고 있다. 이는 아크릴계 수지의 원료인 단량체의 종류가 많이 존재하고, 반응성이 비교적 좋으며, 이 부류의 도막물성이 타 수지의 물성에 비하여 뒤떨어지지 않고 특히 내후성, 내유성, 내오염성 및 내약품성 등이 우수하기 때문이다[10].

하이솔리드용 아크릴계 수지 제조에 관한 연구를 살펴보면, Myers[11]는 하이솔리드 폴리아크릴레이트 수지를 합성시에 15종의 개시제를 각각 첨가하여 그 성능을 비교 검토한 결과 *tert*-butylperoxy-3,5,5-trimethyl hexanoate와 *tert*-butylperoxy acetate 개시제가 가장 성능이 뛰어난 것을 발표하였고, Zezza와 Talmo[12]는 T_g 가 높은 cyclic 단량체 4종류를 사용하여 T_g 값을 30°C와 60°C로 고정하고 고휘분 함량 60~65%인 하이솔리드 아크릴 도료수지의 제조시에 얻어진 점성도 값을 비교 검토하였으며, Morimoto와 Nakano[13]는 아크릴 폴리올과 경화제인 hexamethoxymethyl melamine과 경화촉매인 *p*-toluene sulfonic acid로서 경화시킬 때의 가교반응의 메카니즘을 규명하였다.

이상의 연구결과에 비추어, 현재의 하이솔리드 도료의 결점인 도장표면의 scratch 방지와 산성비에 의한 물오염이 발생할 것을 막아줄 즉, 탄성변형 영역을 확대해서 파괴에너지를 크게 해주고 아울러 유연하면서도 고도의 가교밀도를 가진 도막물성의 장점을 부여할 것으로 기대되는 caprolactone기[14] 함유 아크릴수지 합성을 생각하게 되었다. 이 부류에 관한 신합성법의 문헌은 아직까지 알려진 바 없다.

본 연구에서는 2-hydroxyethyl methacrylate, ethyl acrylate, and ethyl methacrylate 단량체와 위에서 언급한 도막물성 향상과 가교밀도를 극대화시켜 줄 관능성기인 caprolactone acrylate를 새로이 도입하여 4원공중합시켜 고휘분 70%인 아크릴수지를 합성하였다.

합성된 아크릴 수지의 합성과정, 최적반응조건, 생성물의 구조확인 등을 거친 다음, 적정 개시제의 종류선정 및 사용량을 알아보았으며, 또

한 점성도와 T_g 값 및 평균분자량 값과의 상관관계도 설정해 보았다.

2. 실험

2.1. 시약

Ethyl acrylate (EA)[Aldrich Chemical사]와 carprolactone acrylate (CLA)[Union Carbide사]의 1급시약을 5% NaOH 수용액과 증류수 순서로 세척한 후 $CaCl_2$ 로 건조시켜 중합금지제를 제거하여 사용하였다. Ethyl methacrylate (EMA)[Tokyo Kasei Kogyo사]는 $NaNO_2$, $NaHSO_3$, NaOH 각각의 5% 수용액과 증류수의 순서로 세척한 후 $MgSO_4$ 로 건조시켜 사용하였다. Acrylic acid (Aa)[Sigma Chemical사]는 30°C, 3mm Hg로 진공증류하여, 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA)[Tokyo Kasei Kogyo사]는 증류수에 용해시킨 후 노르말헵탄으로 추출하여 각각 사용하였다.

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

2.2. Poly(EA/EMA/2-HEMA) 및 Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa)의 합성

Poly(EA/EMA/2-HEMA) [HS-7200]과 Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa) [HSAa-7200]의 합성에 있어서의 반응물의 조성은 Table 1의 HS-7200과 HSAa-7200의 조성비율로 행하였으며, 기타의 반응조작과 정제과정 등은 저자 등[14]의 발표논문에서 이미 밝힌 바 있으므로 본 장에서는 생략하였다.

2.3. Poly(EA/EMA/2-HEMA/CLA)의 합성

온도계, 환류냉각기, 기계식 교반기 및 적하할 때기가 부착된 용량 1L의 4구 플라스크에 유기용매인 MAK 100g을 가하고 140°C로 승온시켰

Table 1. Synthetic Conditions for the Polymerization of Acrylic Resins

Products	Monomer		Solvent		Initiator		Chain transfer		Reaction		T _g Conversion (%)	
	EA ^a (g)	EMA ^b (g)	2-HEMA ^c (g)	Aa ^d (g)	CL A ^e (g)	MAK ^f (g)	APEH ^g (g)	2-MCE ^h (g)	Temp. (°C)	DT(AT) ⁱ (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
HSC-7010	185.3	56.7	73.0	-	35.0	150	17.5	10.5	140	5(1)	0	83
HSC-7110	142.6	99.4	73.0	-	35.0	150	17.5	10.5	140	5(1)	10	85
HSC-7210	102.8	139.2	73.0	-	35.0	150	17.5	10.5	140	5(1)	20	88
HSC-7310	65.6	176.4	73.0	-	35.0	150	17.5	10.5	140	5(1)	30	91
HSC-7410	30.8	211.2	73.0	-	35.0	150	17.5	10.5	140	5(1)	40	90

^aEA : ethyl acrylate, ^bEMA : ethyl methacrylate, ^c2-HEMA : 2-hydroxyethyl methacrylate, ^dAa : acrylic acid,

^eCLA : caprolactone acrylate, ^fMAK : methyl-*n*-amylketone, ^gAPEH : *tert*-amylperoxy-2-ethyl hexanoate,

^h2-MCE : 2-mercaptoethanol, ⁱDT(AT) : dropping time(aging time).

다. 다음 Table 1에서의 HSC-7210의 단량체 조성량과 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°C로 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 노르말헥산 용제와 다량의 증류수에 침전시켜 미반응 물질을 제거하였으며 40°C, 4mmHg하에서 48시간 감압건조한 후 MAK 150g을 가하여 용해시킴으로써 저점도의 노랑색 투명액상인 고형분 70%인 Poly(EA/EMA/2-HEMA/CLA) 4원공중합체인 아크릴수지(HSC-7210)을 얻었다. 단 HSC-7210의 부호에서 HS는 하이솔리드를, 7은 고형분 70%를, 2는 T_g 20°C를, 또한 끝자리 10은 CLA 함량이 10wt%임을 각각 나타낸 것이다.

2.4. 기기분석

NMR 분광분석은 용매로서 Acetone D6를 사용하여 미국 Varian사(Unit Plus 300형, 300MHz)의 ¹H-NMR로 분석하였다. IR 분광분석은 합성된 수지시료를 아세톤에 10wt%로 희석하여 KBr disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분간 완전건조시킨 후, 미국 Bio-Rod사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)을 사용하여 분석하였다. 평균분자량과 분자량 분포곡선은 시료농도 1.0%, 시료크기 10mg으로 하여 미국 Waster사의 GPC (R-410)을 사용하여 측정하였는데, 25°C에서 용매인 THF의 유속을 1.0mL/min 조건으로 행하였다.

2.5. 점성도 및 고형분 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

본 실험에 앞서 공시험인 Poly(EA/EMA/2-HEMA) 및 Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa)의 합성은 Lazzara[15]의 아크릴계 공중합체 합성이론을 근거로 하여 얻어졌는데, 2.2절에서 언급한 바와같이 저자 등[14]이 이미 발표한 바 있으므로 합성에 있어서의 구조확인 및 최적 반응조건 제시 등을 생략하였다.

3.1. Poly(EA/EMA/2-HEMA/CLA)의 합성 확인

본 실험에서는 카르보닐기와 히드록시기를 함께 보유한 CLA 단량체[16]를 도입하여 서론에서 언급한 자동차용 하이솔리드 도료의 결점인 내마모성을 개선하고자 하였다. Poly(EA/EMA/2-HEMA/CLA), 즉 HSC의 합성구조식을 Fig. 1에, HSC류의 제반 중합 반응조건과 그에 따른 물성값들을 모아 Table 1에 각각 수록하였다.

Table 1의 HSC-7010에서 HSC-7410까지는 OH값을 90으로 고정시키고 T_g값을 0~40°C로 변화시킬때의 중합조건과 전환율을 각각 나타낸 것인데, T_g값이 커질수록 전환율이 증가되는 현상을 보였다.

Table 2에 HSC-7210의 FT-IR 스펙트럼을 표시했는데, 3520cm⁻¹에서 유리 OH와 락톤기의 인접 OH 신축진동 흡수가 서로 중복되어 났으며, 1170cm⁻¹에서는 에스테르기의 C=O와 락톤기의 C=O 신축진동 흡수가 역시 중복되는 현상을 보였다. 그러나 그 외의 모든 피크들은 Table 2의 HSC-7200과 거의 같게 나타났다.

Table 2에 HSC-7210의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타냈는데, δ0.9ppm에 CH₃-C, δ1.3ppm에 C-CH₂-C, δ1.6ppm에 C-H, δ2.1ppm에 C-CH₂-CO-, δ2.4ppm에 CH-CO- 및 δ4.0ppm 부근에 C-CH₂-O-의 흡수피크가 각각 나타나 Fig. 1의 화학식 구조를 확인할 수 있었다.

Table 3에 HSC류의 GPC 피크결과를 나타냈는데 T_g값이 높아짐에 따라 분자량이 이에 비례하여 증가되는 경향을 보여주었다.

Table 2. FT-IR and ¹H-NMR Chemical Shifts of HS-7200, HSAa-7200, and HSC-7210

Products	FT-IR (KBr, cm ⁻¹)	¹ H-NMR (300MHz, Acetone D6, δ in ppm)
HS-7200	1730 : C=O	0.9 (CH ₃ -C)
	1170 : C-O-	1.3 (C-CH ₂ -C)
	3520 : free OH	2.1 (CH-CO-)
	1380 : C-CH ₃	4.0 (C-CH ₂ -O-)
HSAa-7200	1730 : C=O (ester and carboxylic acid)	0.9 (CH ₃ -C)
		1.3 (C-CH ₂ -C)
	3490 : free OH, OH (carboxylic acid)	2.1 (CH-CO-)
		4.1 (C-CH ₂ -O-)
	1380 : COO ⁻	11.5 (-COOH)
HSC-7210	3520 : free OH, OH (lactone)	0.9 (CH ₃ -C)
		1.3 (C-CH ₂ -C)
	1170 : C=O (ester and lactone)	1.6 (C-H)
		2.1 (C-CH ₂ -CO-)
	1770 : lactone, sat.	2.4 (CH-CO-)
	4.0 (C-CH ₂ -O-)	

Table 3. 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
HSC-7010	2670	4340	6750	1.63
HSC-7210	2750	4380	6600	1.59
HSC-7410	2840	4390	6440	1.55

3.2. 개시제의 농도 변화에 따른 점성도 효과

일반적인 도료의 고형분은 40% 내외인데 반하여, 고형분 60% 이상인 도료를 하이솔리드 도료라고 말한다. 따라서 고형분 함량이 많아짐에 따라 도료의 점성도가 점차 증가하게 되는데, 이에 관한 대책이 기술적으로 가장 어려운 것이다.

도료의 도막과 점성도와와의 관계를 알아보면, 최종 도막의 점성도가 너무 묽으면 하이솔리드 도료의 고형분 함량에는 도달하나 그 대신 도막 물성이 나빠지는 현상이 생기고, 반대로 점성도가 너무 높으면 하이솔리드 도료 제조시 고형분 함량에 미달하게 되기 때문이다[17,18]. 따라서

모체수지를 합성할 때에 점성도 크기를 좌우하는 개시제의 역할이 중요하고, 이에 따른 개시제의 종류 선정이 또한 중요한 것이다.

본 실험에서는 BPO, AIBN, APEH, DTBP 4 종류의 개시제를 사용했는데, 아크릴수지인 HSC-7210의 개시제 농도에 따른 점성도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 DTBP > APEH > AIBN > BPO의 순서로 점성도가 커졌고, 개시제 간에도 수치에 큰 격차를 나타냈음을 알았다. 여기서 하이솔리드용 도료의 개시제로서 적합한 것은 APEH 였는데[19], 이는 DTBP 경우 점성도가 너무 높아서, 또한 AIBN 과 BPO는 역으로 점성도가 너무 낮았기 때문

이며, 이에 관한 근거는 위에서 언급한 내용에 따른 것이다.

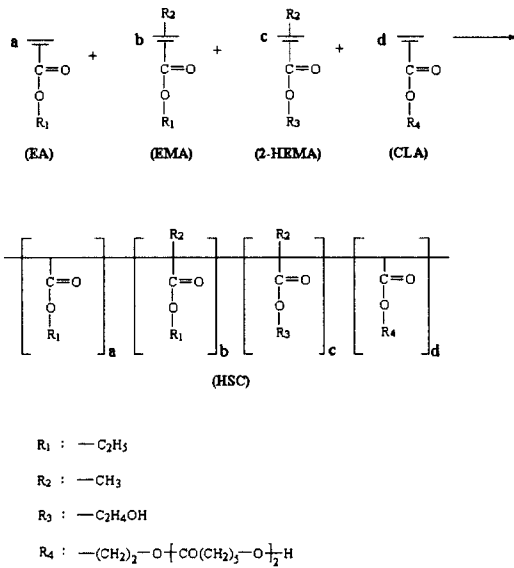


Fig. 1. Reaction scheme for synthesis of HSC.

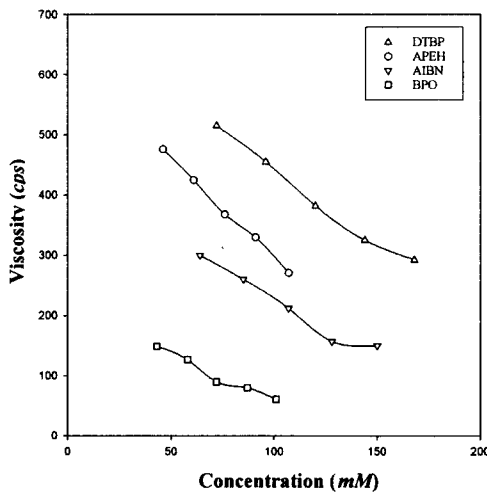


Fig. 2. The effect of concentration of various initiators on viscosity of HSC-7210 at 25°C.

3.3. T_g값, 점성도 및 분자량과의 상관관계

아크릴수지의 T_g값, 점성도 및 분자량은 서로

불가분의 관계를 맺고 있어서 아크릴계 하이슬리드 도료의 중요한 인자들이다.

Fig. 3은 T_g값의 변화에 따른 즉, HSC류의 아크릴수지, 점성도 및 분자량과의 상관관계를 도표로서 표시한 것이다. Fig. 3에서 HSC류의 점성도는 245~515cps, 수평균 분자량은 2670~2840의 범위를 각각 보였으며, T_g값 증가에 따라 점성도와 수평균 분자량 값이 점차 증가되는 추세를 나타내었다.

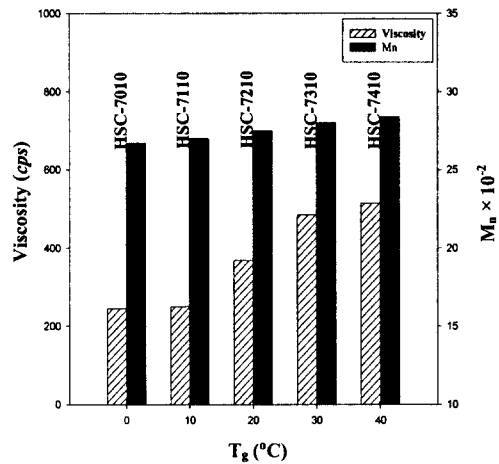


Fig. 3. Viscosity and number average molecular weight of HSCs as a function of T_g.

4. 결론

동종의 알킬기를 보유한 3종의 아크릴 단량체와 도막물성 향상과 가교밀도를 극대화 시켜줄 관능성기인 carprolactone acrylate (CLA) 단량체를 도입하여 4원공중합시켜 고형분 70%인 아크릴수지(HSC류)를 합성하였다. 합성된 HSC류의 적정 반응조건과 전환율 등을 알아본 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. CLA함유 HSC류의 아크릴수지를 합성하여 점성도 245~515cps, M_n 2670~2840 및 전환율 83~91%를 각각 얻었다.
2. HSC류 합성에 4종의 개시제를 사용해 본 결과 tert-amylperoxy-2-ethyl hexanoate 개시제가 가장 적당함을 알았다.

3. HSC류 수지의 T_g 값, 점성도 및 M_n 과의 상관관계를 플랫폼해 본 결과, T_g 값이 커짐에 따라 점성도와 M_n 값이 점차 증가되는 현상을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. T. P. Takas and B. A. Naderhoff, "Proc. XXII Waterborne, High-Solids and Powder Ctg. Symp.", 110 (1995).
2. J. J. Gummesson, Acrylated Melamines in UV Curable Coatings, *J. Coat. Technol.*, 62(785), 43 (1990).
3. T. Brock, M. Groteklaes, and P. Mischke, "European Coatings Handbook", pp. 204-207, Vincentz Verlag, Hannover (2000).
4. M. D. Bhabhe and V. D. Athawale, Chemoenzymatic Synthesis of Oil-Modified Acrylic Monomers as Reactive Diluents for High Solids Coatings, *Prog. Org. Coatings*, 30, 207 (1997).
5. S. Avci, N. J. Narendra, M. Patel, L. D. Leo, and R. H. Reiter, U. S. Patent 5,312,877 (1994).
6. R. Fang, Y. Chen, and J. Gao, Hydroxy-Functional Acrylic Resin for High Solid Coatings, *Shanghai Tuliao*, 40(3), 5 (2002).
7. C. Cooper, P. Galick, S. Harris, D. Pourreau, and C. Rodriguez, Tert-Butyl Acetate : Non-HAP Solvent for High-Solids Epoxy Formulations, *J. Coat. Technol.*, 73(922), 19 (2001).
8. C. Wang, J. Qu, R. Lan, and H. Chen, Preparation of Alkyd Resin Having High Solid Content and Coating Containing the Same, *Tuliao Gongye*, 33(5), 8 (2003).
9. S. Chakrabarti and S. Ray, Special Techniques for Synthesis of High Solid Resins and Applications in Surface Coatings, *Paintindia*, 53(1), 33 (2003).
10. Y. K. Kim and H. S. Park, A Study on the Synthesis of the Acetated Poly(alkyl methacrylate-co-2-diethylaminoethyl methacrylate), *Polymer(Korea)*, 17, 49 (1993).
11. G. G. Myers, Initiators for High-Solids Polyacrylates Resins : Selection Guidelines and Performance Review, *J. Coat. Technol.*, 67(841), 31(1995).
12. C. A. Zezza and K. D. Talmo, Viscosity Reduction via Monomer Selection in Solvent-Borne High-Solids Styrene/Acrylic Coating Resins, *J. Coat. Technol.*, 68(856), 49 (1996).
13. T. Morimoto and S. Nakano, High Solids Coatings Using Benzylammonium Sulfonates, *J. Coat. Technol.*, 66(833), 75 (1994).
14. H. J. You, D. J. Chung, C. H. Jung, H. S. Hahm, H. S. Park, and T. O. Kim, Synthesis of Acrylic Resins for High-Solid Coatings Containing Acetoxy Group, *J. Kor. Oil Chem.*, 20(3), 221 (2003).
15. M. G. Lazzara, Techniques to Measure Melamine/Polyol Reactions in a Film, *J. Coat. Technol.*, 56(710), 19 (1984).
16. Union Carbide Co., "Tone M-100 Monomer Caprolactone Acrylate Monomer for Radiation Curing", UCAR Coatings Resins, CT 06817-0001, Danbury (1987).
17. D. Stoye and W. Freitag, "Paints, Coating and Solvents", 2nd ed., pp. 293-303, Wiley-VCH, New York (1998).
18. R. Lambourne and T. A. Strivens, "Paint and Surface Coatings", 2nd ed., pp. 550-597, Woodhead Pub. Ltd., Cambridge (1999).
19. Elf Atochem North America, Inc., "Organic Peroxides", Q766 1M 7193, Philadelphia (2000).