

Caprolactone기 함유 아크릴수지와 HDI-Trimer에 의한 하이솔리드 도료의 도막물성

조혜진 · 심일우 · 유혁재 · 우종표 · 김명수 · 함현식 · 박홍수[†] · 백운필^{*}

명지대학교 공과대학 화학공학과

^{*}명지대학교 이과대학 화학과

(2004년 8월 3일 접수 ; 2004년 10월 6일 채택)

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

Hye-Jin Jo · Il-Woo Shim · Hyuk-Jae You · Jong-Pyo Wu · Myung-Soo Kim
Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park[†] · Woon-Phil Baik^{*}

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

^{}Department of Chemistry, Myongji University, Yongin 449-728, Korea*

[†]e-mail : hongsu@mju.ac.kr

(Received August 3, 2004 ; Accepted October 6, 2004)

Abstract : High-solid coatings were prepared by blending of previously synthesized acrylic resins and hexamethylene diisocyanate-trimer and curing it at room temperature. The characterization of the films of the prepared coatings was performed. The impact resistance, cross-hatch adhesion, 60° specular gloss, 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. As a result of Rigid-body pendulum visco-elasticity measurement, dynamic T_g values of cured films increased with dynamic T_g values.

Keywords : acrylic resin, hexamethylene diisocyanate-trimer, high-solid coatings, visco-elasticity.

1. 서 론

미국 환경청(USEPA)에 의하면 VOC는 대기 중에서 태양광선에 의해 질소산화물(NO_x)과 광화학적 산화반응을 일으켜 지표면의 오존농도를 증가시켜 스모그 현상을 야기시키는 유기화합물로 정의하고 있다. VOC는 여러가지 형태로 대

기에 영향을 주고 있다. 우리나라의 경우 수치상의 대기 개선에도 불구하고, 실제 피부로 느끼는 오염도가 크게 느껴지게 하는 중요한 대기 오염 물질이다.

VOC의 배출량이 가장 많은 산업계는 도장·도료업계로 알려져 있다. 따라서 이 업계에서는 일찍부터 환경친화적인 도료제조에 주력하였는

바, 많은 연구가 이루어져 오늘날에는 이 부류의 도료를 수계도료[1], UV-EB 경화형도료[2], 분체도료[3] 및 하이솔리드 도료[4]로 나누고 있다. 그 중에서 가장 선호도가 높은 분야가 하이솔리드 도료부문이다. 따라서 저자들은 전보[5]에서 caprolactone기 함유 하이솔리드 도료용 아크릴수지의 합성에 대하여 연구하여 보고한 바 있다.

본 연구에서는 전보에서 합성된 하이솔리드용 아크릴수지와 경화제인 이소시아네이트를 혼합하여 상온경화시켜 고형분 70%인 하이솔리드 도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 점탄성 측정에 의한 도막의 경화반응을 고찰함과 동시에 경화반응에 따른 T_g 값의 거동을 살펴보았다. 또한 하이솔리드 도료의 도막물성을 확인하였고, 특히 원료인 아크릴 단량체들의 구조 중 같은 에틸기의 도입에 따른 물성변화도 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

하이솔리드 도료용 모체수지는 전보[5]에서 합성한 아크릴수지(고형분 70%) 정제품을 그대로 사용하였고, 경화제는 이소시아네이트인 hexamethylene diisocyanate의 trimer (HDI-trimer)[Desmodur N-3600, 고형분 100%, NCO 함량 23%, 점성도(23°C) 1200mPa·s]를 사용하였다.

또한 경화시에 반응촉진제로서 di-*n*-butyl tindilaurate (DBTDL)[송원산업], 분산제로서 Byk-066 [Byk-Chemie사] 및 플로우개량제로서 Dow Corning-11 [Dow Chemical사]을 각각 사용하였다.

2.2. 하이솔리드 도료의 제조

아크릴계 하이솔리드 도료는 주성분과 부성분인 경화제 성분을 혼합하여 상온경화시켜 제조하였다. 주성분으로는 전보에서 합성된 고형분 70%인 아크릴수지(HSC) 153.8g에 Byk-066 0.5g, DBTDL 1.5g 및 Dow Corning-11 3.0g을 균일하게 배합하여 얻었으며, 경화제는 HDI-trimer 35.2g을 희석하지 않고 그대로 단독 사용하였다.

한편 하이솔리드 도료는 위에서 언급한 주성분 158.8g과 부성분인 HDI-trimer 경화제 35.2g

을 혼합 균일교반하여 얻었는데, HSC/HDI-trimer로 제조된 하이솔리드 도료를 CHSC로 명명하였고, 공시험인 HS/HDI-trimer와 HSAa/HDI-trimer의 경우는 명칭을 CHS와 CHSAa로 각각 정하였다.

2.3. 점탄성 측정기에 의한 대수감쇄율 측정

강체진자(rigid-body pendulum)형 점탄성 측정기 (일본 A&D사, RPT-3000형)을 사용하여 도료 도막의 경화거동을 조사하였는데, 기기의 조작과정은 다음과 같다. 제조된 도료 시료를 금속판 (20×40×2mm)에 두께 75 μ m로 코팅하여 hot plate에 고정시킨 후 상온에서 약 30분간 방치한 다음, 강체진자의 knife-edge를 수직으로 내렸다. 경화도막의 T_g 값은 위의 조작하에 hot plate를 0~200°C까지 10°C/min으로 가열하면서 경화온도에 따른 대수감쇄율(Δ)을 측정하여 얻었다.

2.4. 하이솔리드 도료의 물성시험

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

한편 도막의 물성시험은 도막의 시편제작한 시료로서 행하였다. 건조시간 측정은 고화건조법으로, 내충격성은 JIS K 5400의 도료의 충격강도 시험방법 (6, B, 3B)에 의거하여 DuPont impact tester (Ureshima Seisakusho, 552형)로서, 접촉력은 Erichsen tester (Tokyo Seiki사)로서, 가사시간 측정은 도료의 유동성 평가를 주로 맡고 있는 Krebs-Stormer 점도계(Pacific Scientific사, Serial 80328형)로서 측정하고 규격은 KS M 5000-2122인 도료의 주도시험 방법에 의거하여 점도가 최고값인 140KU (Krebs Unit)에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다. 경도는 JIS K 5400의 연필경도법에 의거하여 연필경도 시험기(Yasuda Seiki Seisakusho, serial No. 4664형)로서, 60°경면광택도 측정은 KS M 5000-3312의 도료의 60°경면광택도 시험방법으로서 각각 실시하였다. 또한 내열성 시험

Table 1. Synthetic Conditions for the Polymerization of Acrylic Resins

Products	Monomer			Solvent		Initiator	Chain transfer	Reaction		T _g (°C)	Conversion (%)
	E ^a (g)	EMA ^b (g)	2-HEMA ^c (g)	CL A ^e (g)	MAK ^f (g)			Temp. (°C)	DT(AT) ^g (hr)		
HS-7200	143.8	133.2	73.0	-	150	17.5	10.5	140	5(1)	20	89
HS Aa-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	-	150	17.5	10.5	140	5(1)	0	83
HSC-7110	142.6	99.4	73.0	-	150	17.5	10.5	140	5(1)	10	85
HSC-7210	102.8	139.2	73.0	-	150	17.5	10.5	140	5(1)	20	88
HSC-7310	65.6	176.4	73.0	-	150	17.5	10.5	140	5(1)	30	91
HSC-7410	30.8	211.2	73.0	-	150	17.5	10.5	140	5(1)	40	90

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

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

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

은 전기로 [해동계측설비(주), HD-010형]에서 350°F/hr의 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

전보[5]에서 하이솔리드 도료용으로 고형분 70%인 아크릴수지를 합성했는데 반응물의 조성비, 전화를 및 기타 반응조건들을 일괄하여 Table 1에 표시하였다. Table 1에서 HS-7200과 HSAa-7200은 공시험용이었고, HSC류는 T_g 값의 변화에 따라 HSC-7010부터 HSC-7410까지 구분한 것이다.

3.1. 하이솔리드 도료의 배합조건

본 연구에서의 아크릴계 하이솔리드 도료는 주성분인 아크릴수지와 부성분인 경화제를 상온 경화시켜 얻게 되는데, 부성분은 단독 사용이 가능하나 주성분 속에는 아크릴수지 이외에도 분산제, 플로우개량제, 반응촉진제가 들어있다. 분산제는 습윤침투력을 부여하여 단시간에 균일하게 배합시키기 위하여[6], 플로우개량제는 도장 후의 표면이 균일한 유동성을 갖게하기 위하여[7], 반응촉진제는 도막형성을 원활히 위하여[8] 각각 첨가하는 것이다.

한편 아크릴계 하이솔리드 도료의 제조에 있어서 주성분과 부성분의 혼합비율을 81.9 : 18.1, 비휘발분 75.0wt% 및 NCO/OH의 당량비를 1.2로 정하였다.

3.2. 도막의 경화온도에 따른 T_g 값 관찰

폴리머의 T_g 값에 영향을 주는 주요 인자에는 수평균분자량, 폴리머 골격의 유연성, 결사슬 등이 있다[9]. 또한 도료용 수지의 조성비와 T_g 와의 관계 해석도 가능하다.

Fig. 1은 경화된 아크릴-이소시아네이트 도막을 10°C/min씩 승온시켜 온도에 따른 대수감쇄율 값을 측정하여 얻은데, 최대 피크일 때의 온도가 경화된 도막의 T_g 를 나타내고, 그때의 damp 값이 점탄성비를 나타내는 것이다. 피크가 높을수록 가교밀도가 낮고 점성이 많음을 의미하는 것이다[10]. 경화된 도막의 동적 T_g 는 HSC-7010이 63°C, HSC-7210이 69°C, HSC-7410이 77°C로 각각 나타나 HSC의 정적 T_g 값 증가에 따라 최종 도막의 동적 T_g 값이 상승하는 경향을 나타내었다. Rheovibron과 Fox식[11]에 의해

계산된 T_g 값은 서로 다르게 나타나는데, 이러한 현상은 전자가 열과 진동을 주어서 경화된 도막의 동적 T_g 를 측정하고, 후자는 열에 의해 경화된 도막의 정적 T_g 를 측정하는데에서 오는 오차로서 해석되었다.

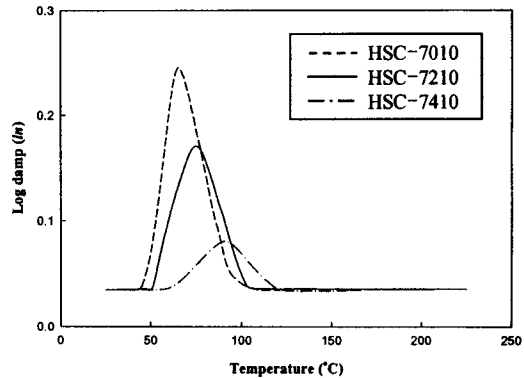


Fig. 1. Damp and T_g of HSC/HDI-trimer with various curing temperature by rigid-body pendulum method (RPT-3000).

3.3. 하이솔리드 도료의 물성조사

제조된 하이솔리드 도료의 도막물성을 확인하기 위하여 HSC류에 이소시아네이트 경화제로서 상온경화시켜 얻어진 도막시편으로 각종 물성 시험한 결과를 Table 2에 표시하였다. Table 2의 CHS-7200과 CHSAa-7200은 공시험의 도료이고, CHSC류는 HSC 아크릴수지 속에 CLA 관능성 단량체가 각각 함유된 도료이다.

물성 중 건조시간(4시간 이내 양호)은 전부 불량하게 나타났고, 내충격성은 CHSAa-7200을 제외한 모든 도료가 양호하게, 접착력(90이상 양호)은 CHSAa-7200 이외에는 모두가 우수하게, 가사시간(240분 이상 양호)은 CHSAa-7200과 CHSC-7410을 제외하고는 대체로 양호한 결과를 나타내었다. 위의 수치 중 유독 CHSAa-7200의 모든 물성값들이 나쁘게 나오는 것은 아크릴수지 합성시 유기산인 Aa 성분이 들어가 도막 필름을 형성할 때 일부 경화촉매로서 작용하여 도막물성이 저하된 것으로 판단되었다. 연필경도(H이상 양호)는 다소 무르게 나타났으며, 60°경면광택도(투명도로서 110이상 우수)는 모든 도료가 양호한 결과를 보여주었다. 또한 내열성은 초기광택도 수치와 비교하여

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

Tests	CHS -7200	CHSAa -7200	CHSC -7010	CHSC -7210	CHSC -7410
60° Specular gloss	113	138	115	110	112
Pencil hardness (7days)	F	H	HB	F	F
Drying time (D.H. : hr)	10	10	10	10	10
Impact resistance D ^a (30cm/500g) R ^b	◎ ^c ◎	◎ △ ^d	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎
Cross-hatch adhesion (%)	100	90	100	100	100
Pot-life (min)	245	30	235	184	168
Heat resistance (150°C×1hr)	113	136	114	112	110

^aD : direct, ^bR : reverse, ^c◎ : excellent, ^d△ : poor

광택변화가 거의 없는 것으로 나타나 내열성이 아주 우수함을 알았으며, 이 물성의 향상은 아크릴 단량체 중 알킬기로 같은 에틸기의 도입에 의한 규칙 정연한 배열성[12]을 아크릴수지 속에 많이 보유했기 때문인 것으로 생각되었다.

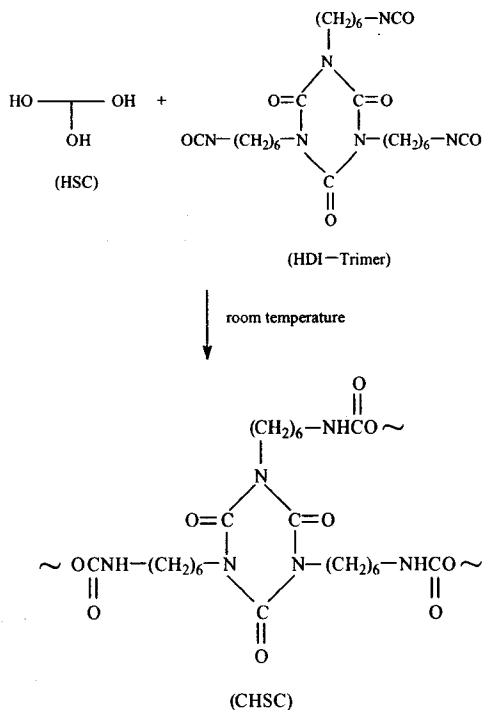


Fig. 2. Reaction scheme for preparation of polyurethane by HSC and hexamethylene diisocyanate trimer.

3.4. 아크릴수지/HDI-Trimer의 경화반응기구 고찰

하이솔리드 도료는 아크릴수지와 이소시아네이트 성분을 상온경화시켜 얻게된다. Fig. 2는 아크릴수지인 HSC와 hexamethylene diisocyanate 단량체인 Desmodur N-3600에 의한 경화반응기구를 열거한 것인데, 모두 -NHCOO- 결합에 의한 3차원적인 폴리우레탄 구조를 갖고 있음을 알았다.

4. 결론

전보에서 같은 에틸기를 갖는 3종의 아크릴 단량체와 도막물성 향상과 가교밀도를 극대화시켜 줄 관능성기인 caprolactone acrylate 단량체를 도입하여 공중합시켜 고형분 70%의 아크릴수지(HSC류)를 합성하였다. 합성된 수지와 이소시아네이트 경화제로 상온경화시켜 하이솔리드 도료를 제조한 다음, 각종 도막물성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 경화된 도막의 동적 T_g 는 HSC-7010이 63°C, HSC-7210이 69°C, HSC-7410이 77°C로 각각 나타나 HSC류의 정적 T_g 값 증가에 따라 최종 도막의 동적 T_g 값이 상승하는 경향을 나타내었다.
2. 도막의 물성시험에서 내충격성, 접착력, 60° 경면광택도 및 내열성은 양호하게, 연필경도

와 건조시간은 다소 불량하게 나타났다.

3. 도막의 내열성은 초기광택도 수치와 비교하여 광택변화가 거의 없는 것으로 나타나 내열성이 아주 우수함을 알았으며, 이는 에틸렌기의 규칙적인 배열의 결정성을 아크릴 수지 속에 많이 보유했기 때문인 것으로 생각되었다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 산업자원부의 청정생산기술산업(10006812)과 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. E. Glass, "Technology for Waterborne Coatings", American Chemical Soc., Washington, DC (1997).
2. J. J. Gummeson, Acrylated Melamines in UV Curable Coatings, *J. Coat. Technol.*, **62**(785), 43 (1990).
3. P. Parsons, "Surface Coatings", pp. 123-126, New South Wales Univ. Press, Kensington (1995).
4. H. Tanabe and H. Ohsugi, A New Resin System for Super High Solids Coating, *Prog. Org. Coatings*, **32**, 197 (1997).
5. D. J. Chung, H. J. You, S. K. Kim, M. S. Kim, H. S. Park, and T. O. Kim, Optimum Synthesis Condition of Acrylic Resins for High-Solid Coatings Containing Caprolactone Group, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **21**(3), 197 (2004).
6. L. J. Calbo, "Handbook of Coating Additives", vol. 1, pp. 511-539, Marcel Dekker, Inc., New York (1992).
7. G. Hobisch, I. Kriessman, and W. Staritzbichler, Leveling Agents for Waterborne Coating Systems, *Surface Coatings Inter., Part A : Coatings J.*, **86**(A7), 277 (2003).
8. D. Stoye and W. Freitag, "Paints, Coatings and Solvents", 2nd ed., p. 165, Wiley-VCH, New York (1998).
9. M. B. Roller, The Glass Transition : What's the Point?, *J. Coat. Technol.*, **54**(691), 33 (1982).
10. J. H. Park and Y. J. Shin, The Study on Reaction Kinetics of Epoxy Based Powder Coating with Various Curing Agents, *Polymer(Korea)*, **21**, 894 (1997).
11. J. R. Fried, "Polymer Science and Technology", p. 161, Prentice-Hall International Inc., New Jersey (1995).
12. J. H. Saunders, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 11, pp.410-445, Wiley, New York (1998).