

## 안료분산 및 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비에 따른 고내후성 물성비교

김송형 · 함현식 · 박홍수<sup>†</sup>

명지대학교 공과대학 화학공학과  
(2007년 3월 10일 접수 ; 2007년 8월 20일 채택)

### Weatherability Comparison with Changing Mixing Ratios of Mill-Base and Let-Down Silicone/Acrylic Resins

Song-Hyoung Kim · Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park<sup>†</sup>

*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea  
(Received March 10, 2007 ; Accepted August 20, 2007)*

**Abstract** : Three different weather-resistant coatings were fabricated with the various weight ratios of a mill-base silicone/acrylic resin to let-down silicone /acrylic resin at 2:8, 3:7, and 4:6 respectively. The prepared coatings were tested to investigate the effect of composition of weather-resistant coatings on the physical properties. The thermal stability, salt spray exposure, and weather-resistance were improved with the increased silicone content. It was concluded that the optimum ratio of mill-base silicone/acrylic resin to let-down silicone/acrylic resin would be 2:8 and the coating with 30 wt% of silicone content would have high weather-resistance.

**Keywords** : weatherability, mill-base, let-down, silicone/acrylic resins.

### 1. 서론

일반적으로 도료의 도막은 시간이 경과함에 따라 도막의 내부 및 외부인자의 작용에 의한 성능의 저하를 피할 수 없게 된다. 이와같이 시간의 경과에 따른 성능의 저하를 열화라고 하고 열화에 대한 저항성을 내구성이라 하며 광범위한 환경조건하에서 물질이 견디는 성질은 내후성이라 한다. 도막의 열화는 광택저하[1], 변색[2], 백아화 (chalk)[3], 부풀음[4], 녹[5], 갈라짐[6], 탈리[7], 마모[8], 오염부착[9] 및 전기

저항치의 저하[10] 등의 도막결함 현상을 발생하게 한다. 도막결함의 장기성능을 시험하기 위해서는 원래 도막이 사용되는 환경하에서 직접 평가하는 것이 바람직하나 수년에서 수십년 이상의 장기간이 소요됨으로, 실제 내후성의 측정 시에는 열화현상을 단시간에 측정할 수 있는 촉진시험[11,12]이 이용되고 있다.

내후성 도료는 옥외에 폭로되어 최소한 10년 후에 도료의 교체를 검토하는 도료를 말하며, 고내후성 도료라 함은 최소한 20년 이상 견딜 수 있는 도료를 말한다. 이와같이 장기간의 실험이 요구되므로 시험시간을 단축하기 위한 촉진내후성 시험을 통해 상대적으로 평가하게 된다.

<sup>†</sup>주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

고내후성 도료의 시초는 fluoroethylene/alkyl vinyl ether 공중합체인 불소수지 도료로서 1980년대 까지 그 주류를 이루고 있었다[13]. 그러나 불소수지 도료는 가격이 높고 환경변화에 대한 오염성이 나쁘고 경도가 약하며 작업 조건이 까다로워 새로운 도료에 관한 연구개발이 지속적으로 이루어져, 1990년대 이후 건축 내·외장용으로 새롭게 주목을 받는 것이 실리콘/아크릴수지 도료이다. 실리콘/아크릴수지 도료는 유·무기 복합도료로서 도막경도를 넓은 범위내에서 쉽게 조절이 가능하여 다양한 소재에 적용이 가능한 장점을 지니고 있다. 실리콘/아크릴수지 도료에는 가열건조형과 상온 습기경화형의 2종류가 알려져 있는데, 그 중에서 상온 습기경화형은 작업성이 좋고, 특히 내후성이 우수하다고 알려져 앞으로 고내후성 도료로서 선호도가 높아질 전망이다.

실리콘/아크릴수지 도료 개발에 관한 연구로서, Rao와 Babu[14]는 vinyl-triacetoxysilane과 bromo methacrylate 공중합체의 제조 및 열적 거동에 대하여 상세한 언급을 하였으며, DuPont사[15]에서는 히드록시기 함유 아크릴수지와 알콕시기 함유 실록산의 조성으로 이루어진 고내후성 도료를 개발했는데 습기경화형이 아닌 2성분계의 일반적인 반응형 타입임이 밝혀졌다. 또한 저자 등[16]은 3종류의 아크릴 단량체와 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane에 의한 4원 공중합체인 실리콘/아크릴수지를 합성하여 내후성 도료로서의 도막물성 시험과 내후성에 속하는 옥외폭로 시험 및 촉진내후성 시험을 거쳐 고내후성 도료로서의 사용가능성을 타진한바 있다. 저자들의 고내후성 도료는 안료분산용(mill-base)과 희석용(let-down)의

실리콘/아크릴수지로 구성하는데 이들의 배합비를 중량비율 3:7로 블렌드하여 고내후성 도료를 제조하였다.

본 연구에서는 안료분산용과 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비를 좀더 다양화 할 목적으로 중량비율 2:8, 3:7, 4:6으로 블렌드하여 고내후성 도료를 제조한 후에 열안정성, 도막물성 및 내후성 시험을 행하여, 이들 배합비 변화에 따른 각종 자료들을 비교검토하여 배합비의 적정선을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 약 품

전보[16]에서 합성된 안료분산용(KMB-30)과 희석용(KLD류)의 실리콘/아크릴수지를 그대로 사용하였다(Table 1). 백색안료는 DuPont사 TiO<sub>2</sub>(R-706), 플로우개량제는 Dow Chemical사 silicone glycol 공중합체(Dow Corning-11), UV흡수제는 Ciba-Geigy사 benzotriazole 유도체 (Tinuvin-384), UV안정제는 Ciba-Geigy사 HALS (Tinuvin-292)를 각각 사용하였다.

### 2.2. 내후성 도료의 제조

전보에서 합성한 KMB-30과 KLD류의 실리콘/아크릴수지 제조에 관한 반응물의 조성 및 물성값들을 일괄하여 Table 1에 표시하였다. 표에서 KMB-30은 1개로 고정되었으나, KLD류는 실리콘 성분인 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(MPTS) 함량 10, 20, 30wt%로 구분하여 도료의 명칭을 KLD-31, KLD-32, KLD-33으로 각각 정하였다.

Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties for Silicone/Acrylic Resins

exp. no.	materials				Tg(°C)		viscosity (stoke)	Si content(%)		non-volatile (%)	conversion (%)
	BA <sup>a</sup> g(mol)	MMA <sup>b</sup> g(mol)	BMA <sup>c</sup> g(mol)	MPTS <sup>d</sup> g(mol)	calc	by DSC		calc	by AA		
KMB-30	47.5(0.37)	121.7(1.22)	172.8(1.22)	18.0(0.07)	30	33	10.9	0.52	0.50	49.4	88.8
KLD-31	44.0(0.34)	112.5(1.13)	159.8(1.13)	43.7(0.18)	30	29	5.9	1.25	1.23	49.8	89.0
KLD-32	36.8(0.29)	94.2(0.94)	133.8(0.94)	95.2(0.38)	30	26	4.2	2.72	2.71	49.4	88.8
KLD-33	29.7(0.23)	75.9(0.76)	107.8(0.76)	146.6(0.59)	30	31	2.3	4.20	4.16	49.2	88.4

<sup>a</sup>BA : *n*-Butyl acrylate.

<sup>b</sup>MMA : Methyl methacrylate.

<sup>c</sup>BMA : *n*-Butyl methacrylate.

<sup>d</sup>MPTS : 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane.

또한 Table 2에 백색도료인 내후성 도료 제조시의 첨가물과 조성비율을 각각 표시하였는데, 안료분산용과 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비를 중량비율 2:8, 3:7, 4:6의 3종류를 채택하였다. 표에서 배합비 2:8인 경우 KK-1028, KK-2028, KK-3028로, 3:7인 경우 KK-1037, KK-2037, KK-3037로, 4:6인 경우 KK-1046, KK-2046, KK-3046의 명칭을 각각 정하였으며, 1000, 2000, 3000 단위의 숫자는 MPTS 함량 10, 20, 30wt%를 나타내는 것이다.

**2.3. 열중량 분석 및 고형분 측정**

열중량 분석은 일본 Shimadzu사 TGA-50H 를 사용하여 공기중에서 측정하였다. 고형분은 KS M 5000-2113의 도료의 휘발분 및 불휘발분 함량 시험방법에 따라 합성수지 시료 1g을 105±2℃의 항온건조기에 3시간 방치하여 중량 변화가 없을때까지 휘발성분을 충분히 건조시킨 후 시료의 중량을 측정하였다.

**2.4. 물성시험**

각종 물성시험을 위한 도막시편으로냉간압연강판 (KS D 3512), 주석판 (KS D 3516), 유리판 (KS M 5000-1121) 및 알루미늄판 (KS D 6701)을 제작하였다. 내후성 도료의 물성시험은 앞에서 제작한 도막시편을 사용하여 Table 3의 물성기준에 맞추어 실시하였다.

**2.5. 내후성시험**

내후성시험에 있어 옥외폭로시험은 KS M 5000-3241의 시험방법으로 하였고, 촉진내후성 시험은 QUV accelerated weathering tester

(QUV : Q-Panel사)의 시험방법을 사용하여 KS M 5000-3231의 도료 촉진내후성 시험방법으로 처리하여 500, 1000, 2000, 3000, 4000시간 대 별로 광택보존값, 황변도차, 색상차 및 명도 지수차를 평가하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 내후성 도료의 배합조건**

실리콘/아크릴수지 도료의 구성성분 배합은 Table 2의 조성으로서 안료분산용 KMB-30과 백색안료인 TiO<sub>2</sub>를 혼합하여 Paint shaker에서 밀폐상태로 60분간 분산시켰다. 다음 안료분산용 paste상의 연화물에 희석용 수지인 KLD, 플로우개량제(flowing agent)인 Dow-Corning-11, UV흡수제인 Tinuvin-384, UV안정제인 Tinuvin-292를 넣고 Paint shaker로 20분간 분산시켜 내후성 도료를 제조하였다.

**3.2. 실리콘/아크릴수지의 TGA에 의한 열적 성질**

아크릴 또는 실리콘수지의 열분해 성질에 관한 연구에서, Paul[17]은 에틸아크릴레이트와 메틸메타크릴레이트의 공중합체에서 에틸아크릴레이트의 몰%를 증가함에 따라 TGA에 의한 활성화에너지가 상승하고 열분해온도가 높아짐을 밝혔고, Finzel[18]은 내후성 촉진시험인 WOM (sunshine weather-Ometer)(4300시간)의 촉진시험을 통한 질량감소를 측정하였는데, 실리콘을 포함하지 않은 알키드수지 도료에서 중량감소가 54%이었으나 실리콘을 30% 변성한

Table 2. Preparation of White Enamel for Architectural Coatings

types	materials	weight (wt%)		
mill-base	mill-base silicone/acrylic resin	14.4	21.6	28.8
	TiO <sub>2</sub> (rutile)	24.0	24.0	24.0
let-down	let-down silicone/acrylic resin	57.6	50.4	43.2
	flowing agent	0.1	0.1	0.1
	uv absorber	0.2	0.2	0.2
	uv stabilizer	0.1	0.1	0.1
	xylene	3.6	3.6	3.6
mill-base/let-down		2/8	3/7	4/6

Table 3. Test Methods and Conditions of Physical Properties

types of tests	instrument and spec
viscosity (KU)	Krebs-Stormer viscometer Pacific Scientific Co., serial 80328 KS M 5000-2122
specific gravity	KS M 5000-2131
fineness of grind	Braive instruments Co., type 2020 KS M 5000-2141
drying time	Set- to-touch, Dry-hard, Dry-througu method KS M 5000-2512
hardness	Yasuda Seiki Seisakusho, serial 4664 JIS K 5400 (8.4.1)
flexibility	Mandrel : Pacific Scientific Co., Conical KS M 5000-3331
impact resistance	DuPont impact tester type 552 Ureshima Seisakusho JIS K 5400 (8.3.2)
60° specular gloss	Glossmeter Pacific Scientific Co., Glossgard II KS M 5000-3312
cross-hatch adhesion	ISO 2409
abrasion resistance	Abrasion tester Toyo Seiki Seisakusho, Taber FS 141C-6192.1
contrast ratio	KS M 5000-3111
salt exposure test	ASTM B-117
storage stability	KS M 5000-2031

실리콘/아크릴수지 도료는 20.3%로 나타났음을 발표하였다.

Fig. 1~3은 KMB-30과 KLD류 2성분만을 취하여 중량 배합비를 2:6, 3:7, 4:6으로 하여 TGA를 측정한 것인데, Tg 30°C의 동일한 조건에서 실리콘 성분인 MPTS의 함량변화에 따른 실리콘/아크릴수지의 무게감량을 비교한 것이다. 그림에서와 같이 배합비 2:8>3:7>4:6의 순서로 고온에서의 열안정성이 좋은 것으로 나타났고, 세부적인 배합비인 2:8인 경우 B-3028>B-2028>B-1028로, 3:7인 경우 B-3037>B-2037>B-1037로, 4:6인 경우 B-3046>B-2046>B-1046의 순서로 고온에서 열분해온도가 높아지는 경향을 나타내었다. 이는 Table 1에서와 같이 MPTS의 함량증가와 더불어 고온에서의 열안정성이 우수하다는 이론과 잘 일치하는 것이다.

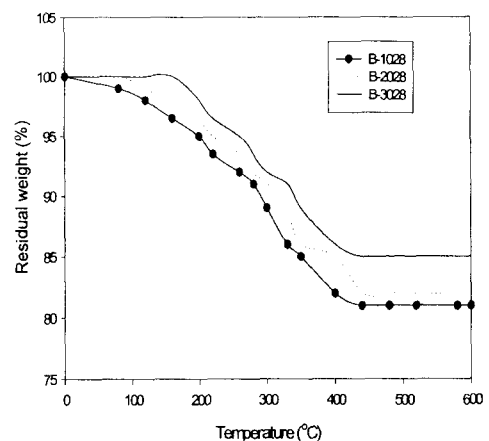


Fig. 1. TGA thermograms of silicone/acrylic resins.

B-1028 : KMB-30/KLD-31=2/8

B-2028 : KMB-30/KLD-32=2/8

B-3028 : KMB-30/KLD-33=2/8

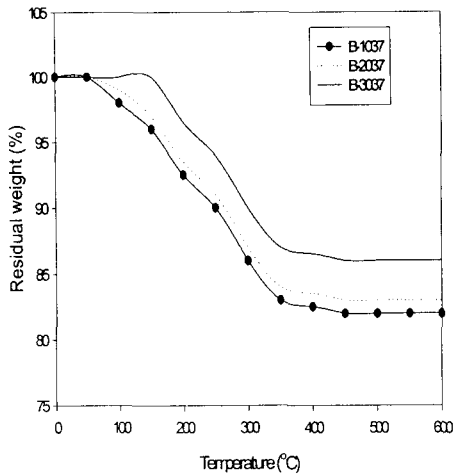


Fig. 2. TGA thermograms of silicone/acrylic resins.

B-1037 : KMB-30/KLD-31=3/7  
 B-2037 : KMB-30/KLD-32=3/7  
 B-3037 : KMB-30/KLD-33=3/7

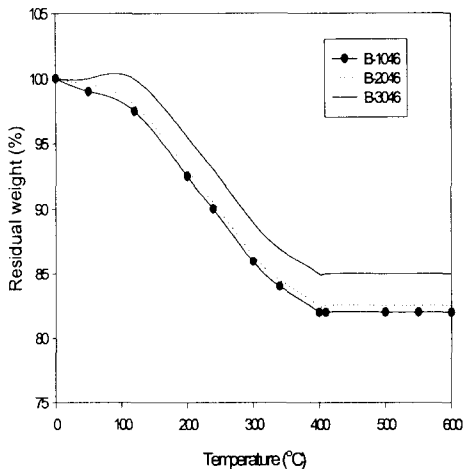


Fig. 3. TGA thermograms of silicone/acrylic resins.

B-1046 : KMB-30/KLD-31=4/6  
 B-2046 : KMB-30/KLD-32=4/6  
 B-3046 : KMB-30/KLD-33=4/6

3.3. 내후성 도료의 도막물성

Table 4에 실리콘/아크릴수지 도료의 도막물

성을 표시하였다. 물성 중 점도는 배합비 4:6에서 점성이 많아져 다소 나쁘게 나타났고, 연화도는 배합비 3:7과 4:6에서는 양호했으나 배합비 2:8에서는 불량하게 나타났다. 이러한 현상은 배합비 2:8의 경우 안료분산용 수지의 함량미달 때문인 것으로 사료되었다. 은폐율은 백색안료의 함량이 크게 좌우되는데 안료 함량 40wt%에서 0.921~0.950의 양호한 높은값을 나타내었다. 도막의 경도는 HB~2H로 건축용 도료에 적합한 수치를 보였는데, MPTS의 함량이 증가할수록 경도가 다소 떨어지는 경향을 나타내었다. 광택도는 기준치보다 조금 미달되는 양상이었고, 건조시간은 경화촉매를 사용하지 않았음에도 불구하고 경화건조가 70분 이내로 속건성 도료임이 판명되었으며, 내마모성은 중량감소가 0.35~2.23mg으로 MPTS 함량에 큰 영향을 나타내지 않았다. 굴곡성은 모두가 양호하게, 내열성은 MPTS 함량이 많을수록 좋게 나타났으며, 내충격강도는 direct면에서는 도막 모두가 양호하였으나 reverse면에서는 다소 불량하게 나타났다. 접착력은 6가지의 다양한 피도물을 대상으로 시험했는데, MPTS 함량이 많은 배합비 2:8의 조건에서 그 수치가 조금 저하되기는 했으나 90이상의 기준치내에 들므로서 앞으로 다양한 소재에 적용할 수 있음을 확인하였다. 따라서 도막물성 시험에 의한 실리콘/아크릴수지의 적정 배합비 순서는 4:6>3:7>2:8임이 밝혀졌다.

3.4. 염수분무

염수분무 시험은 준비된 시료를 ASTM D 1654-2의 방법(scraping)에 따라 X자로 scribed area를 만들었으며, rusting은 ASTM D 610으로, blistering은 ASTM D 714의 기준에 따라 판정하였다. Rusting의 구분은 11단계로 나누어 0.01% 이하로 녹이 발생하였을 경우를 10으로 하고 표면에 100% 녹이 발생한 것을 0로, blistering의 구분은 발생부위의 직경을 4단계로 나누어 판정하였다. Table 5에 변화상태를 100, 200, 300, 400시간때 별로 측정하여 표시하였는데, 서로 간에 큰 차이는 없었으나 MPTS의 양이 많아질수록 염수분무에 관한 효과가 조금 향상되는 경향을 나타내었다.

Table 4. Film Properties of Silicone/Acrylic Resin Coatings

name of sample		mill-base/let-down=2/8			mill-base/let-down=3/7			mill-base/let-down=4/6			
		KK -1028	kk -2028	KK -3028	KK -1037	KK -2037	KK -3037	KK -1046	KK -2046	KK -3046	
type of test											
viscosity (KU)		83	76	66	105	90	70	111	108	105	
fineness of grind		6	6	5+	7+	7+	7+	8	8	8	
contrast ratio		0.944	0.946	0.938	0.950	0.945	0.921	0.931	0.950	0.948	
pencil hardness (7day)		H	F~H	HB	H	H	F	2H	H	F~H	
60° specular gloss		87.0	87.4	87.2	85.6	83.7	84.2	84.0	82.1	80.7	
drying time (min)	set-to-touch	3	4	3	3	2	3	3	4	4	
	dry-hard	47	53	45	57	34	55	40	45	45	
	dry-through	54	60	50	69	43	50	65	68	70	
storage stability (60°C×10days)		good	good	good	good	good	good	good	good	good	
abrasion resistance (mg loss/1000cycle)		0.95	1.05	2.23	0.32	0.96	0.60	0.35	0.47	0.68	
flexibility (1/8")		good	good	good	good	good	good	good	good	good	
heat resistance (150°C×1hr)	gloss retention (%)	93	97	98	92	94	96	88	91	93	
	color difference (ΔE)	0.63	0.34	0.45	0.39	0.25	0.67	0.20	0.40	0.39	
impact resistance (500g/30,50cm)	direct	30cm	good	good	good	good	good	good	good	good	
		50cm	good	good	good	good	good	good	good	good	
	reverse	30cm	poor	poor	poor	good	poor	poor	good	good	good
		50cm	poor	poor	poor	poor	poor	poor	good	good	good
cross-hatch adhesion(%)	steel plate	92	96	100	100	100	100	100	100	100	
	tin plate	93	94	94	100	100	100	100	100	100	
	aluminum	90	91	95	100	100	100	100	100	100	
	PET	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	brass	95	96	100	100	100	100	100	100	100	
	tile	90	90	93	100	100	100	100	100	100	

Table 5. Results of Salt Exposure Test

test		scribed areas								unscribed areas							
		rusting				blistering				rusting				blistering			
sample	time(h)	100	200	300	400	100	200	300	400	100	200	300	400	100	200	300	400
	mill-base/ let down =2/8	KK-1028	10	10	9F <sup>a</sup>	8F	10	10	9F	9M <sup>b</sup>	10	10	10	10	10	10	10
KK-2028		10	10	10	9M	10	10	9F	9MD <sup>c</sup>	10	10	10	10	10	10	10	10
KK-3028		10	10	10	10	10	10	9D <sup>d</sup>	9MD	10	10	10	10	10	10	10	10
mill-base/ let down =3/7	KK-1037	10	10	9F	8F	10	10	8F	9D	10	10	10	10	10	10	10	10
	KK-2037	10	10	9F	9F	10	10	9F	9D	10	10	10	10	10	10	10	10
	KK-3037	10	10	10	9F	10	10	9F	9MD	10	10	10	10	10	10	10	10
mill-base/ let down =4/6	KK-1046	10	10	9D	8F	10	10	8F	8MD	10	10	10	10	10	10	10	10
	KK-2046	10	10	9M	8M	10	10	8F	8D	10	10	10	10	10	10	10	10
	KK-3046	10	10	9F	8MD	10	10	9F	8M	10	10	10	10	10	10	10	10

<sup>a</sup>F : few, <sup>b</sup>M : medium, <sup>c</sup>MD : medium dense, <sup>d</sup>D : dense.

3.5. 옥외폭로

옥외폭로 시험은 건물의 옥상에서 폭로시험 각도를 30°로 하여 6, 12, 16, 24개월 동안 폭로시키면서 시간경과에 따른 광택보존값, 황변도차, 색상차 및 명도지수차를 각각 측정하는 것이다. Table 6에 배합비에 따른 각각의 수치들을 나열했는데, 옥외폭로 시간경과에 따른 광택보존값에서 MPTS의 함량 증가에 따라 전반적으로 광택보존값이 상승하였으며, 배합비 2:8>3:7>4:6의 순서로 광택보존값이 양호하게 나타남을 알았다. 옥외폭로 시간에 따른 황변도차에서는 24개월 폭로후 모두가 0.5이하로 좋게 나타났다. 특히 MPTS 함량에 큰 변화를 보여 MPTS 30wt% 함유한 KK-3028의 경우 24개월동안 폭로후 황변도차가 0.05로 나타나 황변현상이 거의 발생치 않는 우수한 결과를 보여주었으며, 황변현상은 12개월 이후에 급격히 증가함을 알 수 있었다. 옥외폭로 시간에 따른 색상차에서는 전체 도료에서 24개월 폭로후 3.4이하로 나타났고, MPTS 함량차이에 큰 영향을 끼쳤다. 즉, MPTS 함량이 10wt%인

KK-1028, KK-1037 및 KK-1046은 24개월 폭로후 눈에 약간 뿔 정도인 2.7~3.4 범위의 색차를 보였고, MPTS 함량이 30wt%인 KK-3028, KK-3037 및 KK-3046은 24개월 폭로후 눈으로 색상차이를 느끼지 못하는 1.3~1.8의 색상차를 나타내어 양호한 판정을 받았다.

옥외폭로 시간에 따른 명도지수차에서는 전체 도료에서 24개월 폭로후 1.30이하였고 전체적으로 어두어지는 경향을 나타내었다. MPTS 함량 30wt%인 KK-3028, KK-3037 및 KK-3046은 명도지수차가 0.58~0.64로서 약간 어두워지는 경향을 보였는데, 이는 백화현상이 거의 발생되지 않음을 의미하는 것이다.

3.6. 촉진내후성

촉진내후성 시험은 QUV 시험기를 사용하여 1000, 2000, 3000, 4000시간대 별로 촉진시켰다. Fig. 4는 촉진시험에 대한 시간대 별 광택보존값을 비교한 것인데, MPTS 함량증가에 따라 광택보존값이 상승함을 알았고, 안료분산 및 희

Table 6. Physical Properties of Outdoor Exposure Time of Silicone/Acrylic Resin Coatings

type of test	mill-base/let down=2/8			mill-base/let down=3/7			mill-base/let down=4/6		
	K-1028	KK-2028	KK-3028	KK-1037	KK-2037	KK-3037	KK-1046	KK-2046	KK-3046
gloss retention (%)									
6	94	95	99	92	94	97	89	91	95
12	87	90	95	86	91	92	84	90	90
18	79	89	93	79	86	91	75	83	89
24	75	80	89	70	77	87	68	73	85
month									
yellowness index difference ( $\Delta N$ )									
6	0.01	0.10	0.01	0.01	0.12	0.02	0.02	0.14	0.02
12	0.10	0.09	0.02	0.12	0.09	0.02	0.15	0.11	0.04
18	0.22	0.13	0.03	0.24	0.13	0.04	0.27	0.16	0.07
24	0.40	0.29	0.05	0.45	0.31	0.07	0.50	0.33	0.09
month									
color difference ( $\Delta E$ )									
6	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4	0.6	0.6
12	1.1	1.5	0.4	1.2	1.6	0.5	1.3	1.6	0.7
18	1.9	2.0	0.8	2.0	2.0	0.8	2.2	2.3	0.9
24	2.7	2.6	1.3	2.9	2.7	1.4	3.4	2.9	1.8
month									
lightness index difference ( $\Delta L$ )									
6	0.38	0.27	0.07	0.38	0.27	0.08	0.40	0.31	0.09
12	0.50	0.33	0.12	0.52	0.34	0.14	0.55	0.40	0.05
18	1.00	0.67	0.29	1.03	0.69	0.32	1.05	0.72	0.36
24	1.25	0.96	0.58	1.27	0.96	0.59	1.30	1.08	0.64
month									

석용 실리콘/아크릴수지의 배합비 2:8>3:7>4:6의 순서로 광택보존값이 향상되었다. 이러한 순위는 내후성 도료의 조성 중 MPTS 즉, 실리콘 성분의 대소에 따른 현상으로 해석되었다. 촉진내후성 시험 중 WOM 시험보다 더 엄격한 시험에 속하는 QUV 시험에서 KK-3028, KK-3037, KK-3046은 4000시간 폭로 후에도 광택보존값이 90, 84, 82%로 각각 나타나 이 3종의 내후성 도료는 고내후성 도료에 속함이 입증되었다. Fig. 5는 촉진시험에 따른 황변현상을 비교한 것인데, 황변도차는 4000시간 폭로

후 전체 도료가 0.4이하로 Table 5의 옥외폭로 시험때 보다 좋게 나타났으며, MPTS 함량에 큰 변화를 주어 KK-3028, KK-3037, KK-3046은 4000시간 폭로후 황변도차가 0.1 이하로 나타나 황변현상이 거의 발생치 않음을 알 수 있었다. 또한 황변현상은 2500시간 이후부터 급격히 증가하는 추세를 보여주었다. Fig. 6은 촉진시험에 따른시간때 별 색상차를 비교한 것인데, 색상차는 전체 도료에서 4000시간 폭로후 4.0이하로 나타나 옥외폭로 시험때 보다 다소 나쁜 결과를 보여주었다. MPTS 함량에 따른



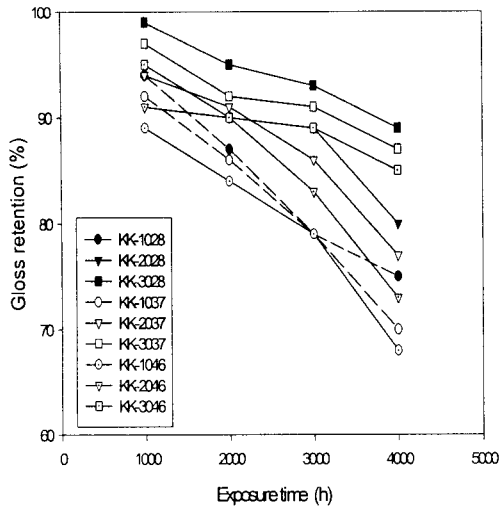


Fig. 4. Effects of exposure time on the gloss retention of silicone/acrylic resin coatings in the accelerated weatherability test.

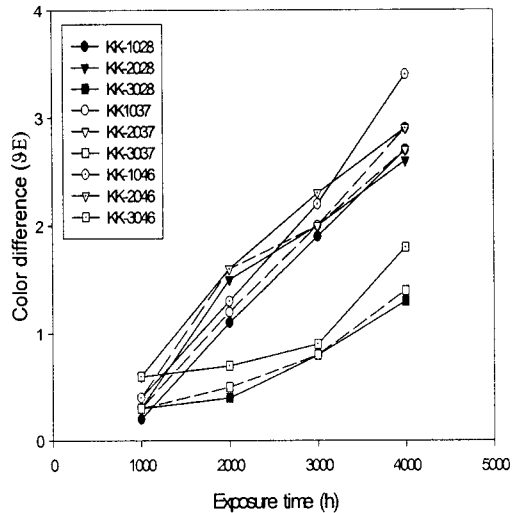


Fig. 6. Effects of exposure time on the color difference of silicone/acrylic resin coatings in the accelerated weatherability test.

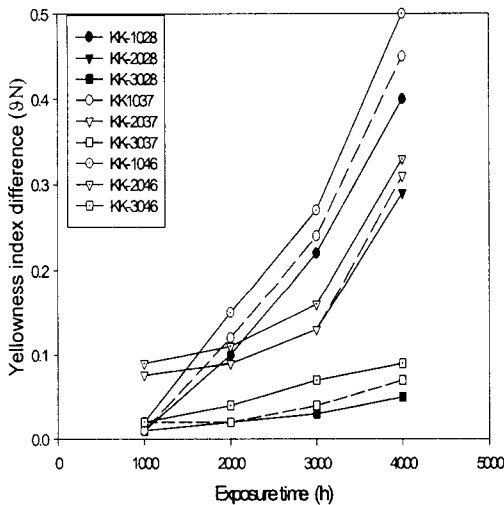


Fig. 5. Effects of exposure time on the yellowness index difference of silicone/acrylic resin coatings in the accelerated weatherability test.

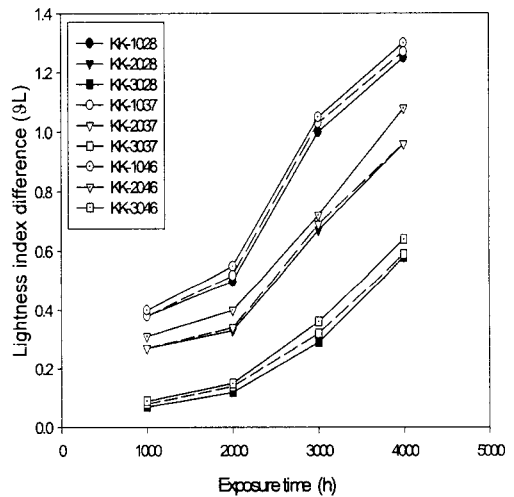


Fig. 7. Effects of exposure time on the lightness index difference of silicone/acrylic resin coatings in the accelerated weatherability test.

색차치를 비교해 볼때, 4000시간 폭로후 KK-1028, KK-1037, KK-1046은 육안으로도 차이를 느낄 정도인 3.0이상의 색차를 보였고, KK-2028, KK-2037, KK-2046은 눈에 약간

될 정도의 3.0이하의 색차를, KK-3028, KK-3037, KK-3046은 눈으로 색차치를 구별 못하는 2.0이하의 색차를 각각 보여주었다. 따라서 MPTS 함량 30wt% 함유하는 KK-3028,

KK-3037, KK-3046의 도료들은 장시간 폭로후에도 거의 변색이 되지 않는 도료임을 확인하였다. Fig. 7은 촉진시험에 따른 명도지수차를 비교한 것인데, 명도지수차는 전체 도료에서 4000시간 폭로후 1.2이하로 나타났고 음의 부호로 보아 대체로 어두워지는 경향을 보여주었다. 실리콘 성분인 MPTS 함량에 큰 변화를 나타내어 MPTS 함량 30wt%인 KK-3028, KK-3037, KK-3046은 명도지수차가 0.8이하로서 백아화 현상이 거의 발생치 않음을 알 수 있었다.

이상의 내후성 시험 범주에 속하는 옥외폭로 시험과 촉진내후성 시험의 모든 시험내용을 비교 검토한 결과, 실리콘 성분인 MPTS의 함량이 많아질수록 내후성이 신장되는 결과를 보여주었다. 서론에서 언급한 바와같이 불소수지 도료나 실리콘수지 도료가 내후성이 향상되는 것은 불소 또는 실리콘수지 자체의 원자간 결합에너지 값이 크기 때문에, 이로 인하여 열화를 일으키는 인자들에 의해 쉽게 열화가 진행되지 못함에 기인하는 것으로서[19], 본 실험의 결과를 미루어 보아 대체로 이 이론에 접근함을 유추할 수 있었다.

한편 안료분산 및 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비에 따른 열안정성, 물성, 내후성 등을 종합적으로 검토해 볼 때, 중량 배합비 2:8인 경우 비록 연화도와 점도의 물성시험에서 다소 나쁜 결과를 보였으나, 기타의 모든 도막시험에서 양호한 판정을 받았으므로 2:8, 3:7, 4:6 3종의 배합비중 적정배합비는 2:8임이 밝혀졌다.

#### 4. 결론

전보에서 합성한 안료분산용 및 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비를 중량비율 2:8, 3:7, 4:6으로 다양화 하여 고내후성 도료를 제조한 후에 열적성질, 도막물성 및 내후성시험 등을 실시한 결과 다음의 결론을 얻었다.

실리콘/아크릴수지의 열적성질에서 실리콘 성분 함량이 증가할수록 고온에서의 열안정성이 향상됨을 알았다. 도막물성 시험에서 3종류의 배합비 중 2:8인 경우 연화도와 점도의 물성이 다소 불량하게 나타났으나, 기타의 모든 물성값들이 배합비 3:7 및 4:6 경우보다 양호한 결과를 보여주었다. 염수분무 및 내후성에 속

하는 옥외폭로 시험과 촉진내후성 시험에서 실리콘 성분 함량이 증가할수록 모든 측정값들이 향상되었으며, 수지 배합비 2:8일 때가 가장 양호한 결과를 나타내었다. 따라서 3종류의 수지 배합비 중 적정배합비는 2:8임이 확인되었고, 실리콘 성분을 30wt% 함유한 도료는 고내후성 도료에 속함이 입증되었다.

#### 참고문헌

1. M. Nakai, H. Matsumo, and H. Tanabe, The Degradation Phenomenon of Coating Films in Weathering Test, *J. Jpn. Col. Material*, **66**(12), 736 (1993).
2. E. Takeshima, T. Kawano, and H. Takamura, Study the Method of Predicting Service Life of Coated Steel Sheet : Degradation of Phthalocyanine Pigments in Polyvinyl Chloride Resin Coating, *J. Jpn. Col. Material*, **57**(5), 239 (1984).
3. D. G. Shchukin, M. Zheludkevich, and H. Moehwald, Feedback Active Coatings based on Incorporated Nano-Containers, *J. Materials Chemistry*, **16**(47), 4561 (2006).
4. F. A. Pfaff and F. S. Gelfant, Osmotic Blistering of Epoxy Coatings on Concrete, *J. Protec. Coat. and Linings*, **14**(12), 52 (1997).
5. K. Matsuoka, M. Yamamoto, and K. Goto, Analysis for Macro-cell Corrosion Phenomena of Steels Exposed in Sea Water, *Zaiyo to Kankyo*, **56**(3), 99 (2007).
6. C. Chaiwong, D. R. McKenzie, and M. M. M. Bilek, Cracking of Titanium Nitride Films Grown on Polycarbonate, *Surface and Coatings Technology*, **201**(9-11), 5596 (2007).
7. K. Saegusa and T. Samukawa, "Manufacture of Decorative Building Materials with Good Weather and Water Resistance, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 044614A (2007).
8. L. Kahl, R. Halpaap, and C. Wamprecht, 2C-PU Automotive OEM Clear Coats

- with Improved Etch and Scratch Resistance, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **76**(10), 394 (1993).
9. D. Maetens, Weathering Degradation Mechanism in Polyester Powder Coatings, *Progress in Organic Coatings*, **58**(2-3), 172 (2007).
  10. A. Pud, Electrochemical Resistance and Degradation of Fluorinated Polyolefins, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **8**(16), 292 (1998).
  11. V. Mannari, P. Ziemer, A. Saraf, and F. Johns, Reactive Phenol-functional Polyesters with UV-absorbing Moiety and Their Coating Applications, *International J. Polymeric Materials*, **56**(1), 13 (2007).
  12. N. D. Tran, N. K. Dutta, and C. N. Roy, Weatherability and Wear Resistance Characteristics of Plasma Fluoropolymer Coatings Deposited on an Elastomer Substrate, *Polym. Degradation and Stability*, **91**(5), 1052 (2006).
  13. T. Endo, "Development and Applications of New Reactive Monomers", pp. 266-275, CMC, Tokyo (1993).
  14. V. L. Rao and G. N. Babu, Copolymerization of Methyl-Alpha-Bromoacrylate, 2-Bromoethyl Methacrylate, and 2,3-Dibromophenyl Methacrylate Vinyltriace-toxy Silane, *Eur. Polym. J.*, **26** (2), 227 (1990).
  15. E. I. DuPont Co., "Coating Composition of an Acrylic Polymer, a Crosslinking Agent and Silane Oligomer", U. S. Patent 5,066,698 (1991).
  16. H. S. Park, I. M. Yang, J. P. Wu, M. S. Kim, H. S. Hahm, S. K. Kim, and H. W. Rhee, Synthesis of Silicone-Acrylic Resins and Their Applications to Superweatherable Coatings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**(7), 1614 (2001).
  17. S. Paul, Pyrolysis Gas Chromatographic Analysis of Methyl Methacrylate-Ethyl Acrylate Copolymers, *J. Coat. Technol.*, **52**(661), 47 (1980).
  18. W. A. Finzel, Film Erosion Studies of Silicone-Modified Copolymer Paints, *J. Coat. Technol.*, **52**(661), 55 (1980).
  19. H. Mayer, Masonry Protection with Silane, Siloxanes and Silicone Resin, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **81**(2), 89 (1998).