

카프로락톤기 함유 90% 고형분인 아크릴수지의 하이솔리드 도료에의 적용

양인모* · 김승진* · 김영근* · 정충호** · 박홍수[†]

[†] 명지대학교 공과대학 화학공학과

* 한국건설자재시험연구원

** 요업기술원

(2007년 1월 27일 접수 ; 2007년 6월 15일 채택)

Application of Acrylic Resins Containing Caprolactone Group and 90% Solid Contents to High-Solid Coatings

In-Mo Yang* · Seung-Jin Kim* · Young-Geun Kim*
Choong-Ho Jung** · Hong-Soo Park[†]

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

* Korea Institute of Construction Materials, Gunpo 435-010, Korea

** Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received Jan. 27, 2007 ; Accepted June 15, 2007)

Abstract : In order to prepare high-solid coatings, acrylic resins, HSCs [poly(EA/EMA/2-HEMA/CLA)] that contain 90% solid, were synthesized by copolymerization of ethyl acrylate (EA), ethyl methacrylate (EMA), 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA) and caprolactone acrylate (CLA). The high-solid coatings named as CHSCs (HSCs/HDI-trimer) were prepared by the curing reaction between the acrylic resins containing 90% solid contents and the isocyanates (HDI-trimer) curing agent room temperature. The curing behavior and various properties were examined on the film coated with the both high-solid coatings. The glass transition temperatures (T_g) of CHSCs increased proportionally with increasing the predicted T_g value by Fox equation, and had nothing to do with the solid contents. The prepared film showed good properties for 60° specular gloss, impact resistance, cross-hatch adhesion and heat resistance, and bad properties for pencil hardness, drying time, and pot-life. Among the film properties, the heat resistance was very excellent and could be explained by the introduction of functional monomers of CLA.

Keywords : 90% solid contents, caprolactone group, acrylic resin, high-solid coatings.

[†]주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

1. 서론

인체 및 동식물에 유해한 2차 오염물질인 휘발성 유기용제 (volatile organic compound : VOC)는 광화학 산화물을 형성하는 전구물질로서, 대도시의 스모그 현상의 주요인이기도 하다. 현재 국내의 대기환경 규제지역 내 VOC 총배출량 중에서 도장산업과 자동차 부문에서의 배출량이 전체의 약 70%를 차지하는 것으로 알려져 있다[1].

이러한 상황 하에서 도장업계는 VOC 절감을 위한 소위 환경친화성의 도료 제조에 심혈을 기울이고 있다[2]. 환경친화성의 도료 중 하이솔리드 (high-solid) 도료 부문이 근자에 이르러 가장 활발히 연구가 이루어지고 있다. 따라서 본 연구에서는 이 도료를 연구과제로 정하였다. 도료의 고형분을 높인 하이솔리드 도료의 최대장점은 다른 도료에 비해 작업성이 우수하고 종래의 도장설비를 그대로 사용할 수 있다는 점이다[3].

일반적인 도료의 고형분이 40% 정도인데 반하여 고형분이 60% 이상인 도료를 하이솔리드 도료라고 부르는데, 이러한 높은 고형분을 유지하기 위해서는 점도조절 등의 여러 가지 기술적인 어려움이 뒤따른다. 그러므로 이 분야의 연구는 그 동안 많은 진척이 있었으나 실제 시판제품은 고형분 60~65%인 도료로서 그다지 많지 않다. 더욱이 아크릴계 하이솔리드 도료의 소비 중 거의 대부분을 차지하는 자동차 상도 (top-coat)용 도료[4] 분야는 최근에 이르러 두 가지 어려움에 직면하게 되었다. 첫째는 이 부류의 도료가 산성비에 의한 물 오염이 발생하기 쉬운 단점이 있어서[5], 선진국 등을 중심으로 문제 제기가 강력히 대두되고 있는 점이고, 둘째는 자동세차기 보급과 세차횟수의 증가에 의한 도장표면의 scratch가 생기는 점이다. 이러한 문제점들의 해결책에는 탄성 변형 영역을 확대해서 파괴에너지를 크게하는 방법과 유연하면서도 고도의 가교밀도를 지닌 도막을 형성시키는 방법이 있다.

따라서 본 연구에서는 ethyl acrylate, ethyl methacrylate 및 2-hydroxyethyl methacrylate 단량체와 도막물성 향상과 가교밀도를 극대화시켜줄 것으로 예상되는 새로운 관능성기를 보유한 caprolactone acrylate 단량체를 4원공중합

시켜 고형분 90%인 아크릴수지를 합성한 후, 이를 이소시아네이트 경화제로 상온경화시켜 하이솔리드 도료를 제조하였다.

제조된 도료로서 도막시편을 제작한 다음, 점탄성 측정에 의한 도막의 경화반응을 고찰함과 동시에 경화반응에 따른 T_g (2차전이온도) 값의 거동 및 하이솔리드 도료의 도막물성을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 약품

아크릴수지의 주원료인 단량체로서 ethyl acrylate (EA) [Aldrich Chemical사]와 ethyl methacrylate (EMA) [Tokyo Kasei Kogyo사] 및 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA) [Tokyo Kasei Kogyo사]를 사용하였으며 caprolactone acrylate (CLA) [Union Carbide 사]는 1급 시약을 5% NaOH 수용액과 증류수로 세척한 후 $CaCl_2$ 로 건조시켜 사용하였으며, acrylic acid (Aa) [Sigma Chemical사]는 진공 증류 (30°C, 3mmHg)하여 시약으로 사용하였다. 개시제로 *tert*-amylperoxy-2-ethyl hexanoate (APEH) [Seki Atochemical사], α, α' -azobisisobutyronitrile (AIBN) [Junsei Chemical사], benzoyl peroxide (BPO) [Catayama Chemical사] 및 di-*tert*-butyl peroxide (DTBP) [Akzo Nobel Chemical사]의 1급 또는 특급시약을 사용하였다. 유기용매로 methyl-*n*-amylketone (MAK) [Tokyo Kasei Kogyo사], 연쇄이동체로 2-mercaptoethanol (2-MCE) [Yakuri Pure Chemical] 1급 시약을 그대로 사용하였다.

경화제는 이소시아네이트인 Bayer Leverkusen사의 hexamethylene diisocyanate의 trimer (HDI-trimer) [Desmodur N-3600, 고형분 100%, NCO 함량 23%, 점도(23°C) 1200mPa·s]을 사용하였다. 또한 반응촉진제로서 di-*n*-butyl-tindilaurate (DBTDL) [송원산업], 분산제로서 Byk-163 [Byk Chemical사], UV안정제로서 Tinuvin-5050 [Ciba-Geigy사], 소포제로서 Byk-VP141 [Byk Chemical사] 및 균염제로서 Byk-341 [Byk Chemical사]를 각각 사용하였다.

2.2. 고 고행분 Poly(EA/EMA/2-HEMA)

3원공중합체의 합성

온도계, 환류냉각기, 기계식 교반기 및 적하 깔대기가 부착된 용량 1L의 4구 플라스크에 먼저 유기용매인 MAK 40g을 가한 뒤 온도를 140℃로 승온 시킨 후, 단량체인 EA 184.9g (1.85mol), EMA 171.2g (1.50mol), 2-HEMA 93.9g (0.72mol)과 연쇄이동제인 2-MCE 13.5g을 이미 혼합시켜 놓은 액과 별도의 유기용매인 MAK 10g과 개시제인 APEH 22.5g을 섞은 혼합액 각각에 대해 미량펌프 (metering pump)를 사용하여 140℃로 온도를 유지하면서 5시간동안 서서히 적하하였다. 적하 시 교반속도는 250rpm으로 하고, 적화 완료 후 같은 조건상태에서 1시간 동안 숙성시켰다. 이후 반응물에 대한 점도와 고행분을 측정하는 다음 반응을 중지하였다. 미반응 물질을 제거하기 위해 노르말헥산과 증류수에 침전시켜 제거하고 40℃, 4mmHg하에서 48시간 동안 감압건조하여 노랑색 투명 액상으로 고행분 90%의 3원공중합체인 아크릴수지 (HS-9200)를 얻었다. 명칭의 의미로서 HS는 high-solid, 9는 90% 및 2는 T_g 20℃를 각각 나타내었다.

2.3. 고 고행분 Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa)

4원공중합체의 합성

2.2절에서와 같은 장치를 한 4구 플라스크에 MAK 40g을 가한 후 EA 198.5g (1.99mol), EMA 112.6g (0.99mol), 2-HEMA 93.9g (0.72mol), Aa 45.0g (0.63mol)과 2-MCE 13.5g을 이미 혼합시켜 놓은 액과 별도의 유기용매인 MAK 10g과 개시제인 APEH 22.5g을 2.2절과 같은 반응조건으로 부가반응 시켰다. 이후 반응조작과 정제과정도 같게 하여 고행분 90%의 4원공중합체인 아크릴수지 (HSAa-9200)를 얻었다.

2.4. 고 고행분 Poly(EA/EMA/2-HEMA/CLA)

4원공중합체의 합성

CLA 관능성 단량체를 도입한 경우로서, 4구 플라스크에 MAK 40g을 가한 다음, EA 132.2g (1.32mol), EMA 179.0g (1.57mol), 2-HEMA 93.9g (0.72mol), CLA 45.0g (0.13mol) 그리고 2-MCE 13.5g과 MAK 10.0g, APEH 22.5g을 2.2절과 같은 반응조건으로 부가반응 시켰다. 이후 반응조작과 정제과정을 2.2절과 동일한 조건으로 하여 고행분 90%의 4원공중합체

(HSC-9210)를 얻었는데, 숫자부호 중 끝자리 10은 CLA 함량이 10wt%임을 표시한 것이다.

2.5. 기기분석

IR 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)을, NMR 분광분석은 독일 Bruker사 (Avance-600, 600MHz)의 H-NMR로, 분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters사의 GPC (Waters 2414형)를 사용하여 각각 측정하였다.

2.6. 고행분 및 점도측정

고행분(KS M 5000-2113) 측정은 합성한 아크릴 공중합체 시료 1g을 취하여 송풍건조기로 105±2℃에서 3시간 유지시킨 후 다음과 같은 식에 대입하여 값을 산출하였다.

$$\text{고행분(\%)} = \frac{\text{건조후 시료중량}}{\text{건조전 시료중량}} \times 100$$

점도 측정은 25℃의 항온수조에 시료를 30분간 유지시킨 후 일본 Tokyo Keiki사의 회전점도계 (BL형)을 사용하여 spindle #3, 60rpm의 조건으로 시험을 실시하였다.

2.7. 하이솔리드 도료의 제조

아크릴계 하이솔리드 도료는 주제의 성분과 경화제 성분을 블랜드하여 상온경화시켜 제조하였다. 주제의 성분으로는 합성된 고행분 90%인 아크릴수지 111.1g에 Byk-163 1.5g, Tinuvin-5050 2.5g, Byk-VP141 0.5g, Byk-341 3.0g, 부틸아세테이트 12.0g 및 DBTDL 5.0g을 균일하게 배합하여 얻었으며, 경화제는 HDI-trimer 99.3g을 희석하지 않고 그대로 단독 사용하였다.

한편 하이솔리드 도료의 제조는 주제와 경화제 성분을 혼합 교반하여 상온경화 시킴으로써 얻을 수 있었는데, 명칭은 HSC/HDI-trimer로 제조된 하이솔리드 도료는 CHSC로, 공식시험인 HS/HDI-trimer와 HSAa/HDI-trimer의 경우는 각각 CHS와 CHSAa로 명명하였다.

2.8. 점탄성 측정기에 의한 경화거동 측정

강체진자 (rigid-body pendulum)형 점탄성 측정기 (일본 A&D사, RPT-3000형)을 사용하여 도료 도막의 경화거동을 알아보았는데, 기기

의 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. 그 후 25 $^{\circ}$ C를 유지하면서 진동주기 (T)와 대수감쇄율 (Δ)을 측정하였다. 또한 경화도막의 T_g를 측정하기 위하여 hot plate를 0~200 $^{\circ}$ C까지 10 $^{\circ}$ C/min으로 가열하면서 경화온도에 따른 대수감쇄율 (Δ)을 측정하였다.

2.9. 도료의 물성시험

하이솔리드 도료의 물성시험을 수행하기 위하여 도막시편 3종류를 제작하였는데, 각 재질의 규격은 다음과 같다. 주석판 (KS D 3156)을 사용할 때는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제방법에 의거하여, 냉간압연강판 (KD D 3512)을 사용할 때는 KS M 5000-1111의 시험방법 4.4 (도료시험용 철판의 제작방법)에 따라서, 또한 알루미늄 판을 사용 시에는 KS D 6701-1991의 규격에 맞추어 각각 선정하였다.

한편 도막의 물성시험은 도막의 시편제작한 시료로서 행하였다. 경도는 JIS K 5400의 연필경도법에 의거하여 연필경도 시험기 (Yasuda Seikei Seisakusho, serial No. 4664형)로서, 건조시간 측정은 고화건조법 (dry-hard method)로서, 60 $^{\circ}$ 경면광택도 측정은 KS M 5000-3312의 도료의 60 $^{\circ}$ 경면광택도 시험방법으로서, 내충격성은 JIS K 5400 도료의 충격강도 시험방법(6, B, 3B)에 의거하여 DuPont impact tester (Ureshima Seisakusho, 552형)로서 각각 측정하였다. 접착력은 Erichsen tester (Tokyo Seikei사)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. 또한 내열성 시험은 전기로 [해동계측설비(주), HD-010형]에서 150 $^{\circ}$ C/hr의 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고 고형분 Poly(EA/EMA/2-HEMA) 3원공중합체의 합성 확인

본 실험에 앞서 공시험인 poly(EA/EMA/2-HEMA)의 합성은 Hazan과 Nordstrom[6]의 아크릴계 공중합체 합성이론을 근거로 하여 이루어 졌는데, 반응물의 혼합 T_g값은 Fox 혹은 Gupta의 계산식[7]에 의거하여 얻어졌다.

Poly(EA/EMA/2-HEMA) 즉, HS-9200의 합성구조식을 Fig. 1에, 또한 HS-9200의 중합조건과 물성 등을 일괄하여 Table 1에 각각 나타내었다. Table 1에서 중합조건 중 반응온도와 시간을 일정하게 고정한 것은, 본 실험과 유사한 Kim[8]의 하이솔리드 도료용 70% 고형분을 함유한 아크릴수지 합성시의 반응 최적조건이 이미 알려져 있기 때문에, 본 실험에서는 그의 최적조건을 그대로 적용하였다. Table 2에 HS-9200의 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼을 표시했는데, 각 흡수피크들이 Fig. 1의 구조식과 대체로 일치되는 경향을 보임으로써 그의 구조 확인이 가능하였다. Table 3에 HS-9200의 평균분자량과 다분산도 값을 나타냈는데, 중합도가 낮은 값을 보여주었고, 다분산도 값으로 보아 분자량 분포곡선이 좁음을 알 수 있었다.

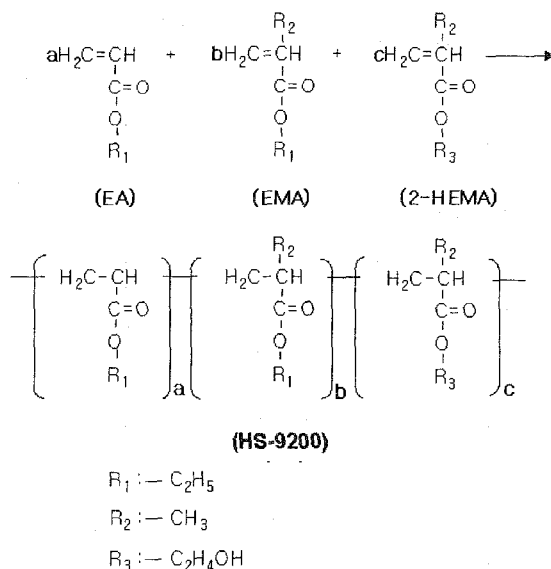


Fig. 1. Reaction scheme for synthesis of HS-9200.

Table 1. Synthetic Conditions for the Polymerization of Acrylic Resins

Products	Monomer (g)			Solvent (g)			Initiator (g)		Chain Transfer (g)		Reaction Temp. (°C)	DT(AT) (hr)	T _g (°C)	Conversion (%)
	EA	EMA	2-HEMA	Aa	CLA	MAK	APEH	2-MCE						
HS-9200	184.9	171.2	93.9	-	-	50	22.5	13.5	140	5(1)	20	84		
HSAa-9200	198.5	112.6	93.9	45.0	-	50	22.5	13.5	140	5(1)	20	90		
HSC-9010	238.3	72.9	93.9	-	45.0	50	22.5	13.5	140	5(1)	0	79		
HSC-9110	183.4	127.8	93.9	-	45.0	50	22.5	13.5	140	5(1)	10	80		
HSC-9210	132.2	179.0	93.9	-	45.0	50	22.5	13.5	140	5(1)	20	81		
HSC-9310	84.3	226.8	93.9	-	45.0	50	22.5	13.5	140	5(1)	30	82		
HSC-9410	39.6	271.6	93.9	-	45.0	50	22.5	13.5	140	5(1)	40	84		

Table 2. FT-IR and ¹H-NMR Chemical Shifts of HS-9200, HSAA-9200 and HSC-9210

Products	FT-IR[KBr, cm ⁻¹]	¹ H-NMR(600MHz, CDCl ₃ , δ in ppm)
HS-9200	1170 : C-O-	0.9(CH ₃ -C)
	1730 : C=O	1.3(C-CH ₂ -C)
	1370 : C-CH ₃	2.1(CH-CO-)
	3530 : free OH	4.1(C-CH ₂ -O-)
HSAA-9200	1170 : C-O-(acrylate)	0.9(CH ₃ -C)
	1730 : C=O (ester and carboxylic acid)	1.3(C-CH ₂ -C)
	3490 : free OH	2.1(CH-CO-)
	3520 : OH (carboxylic acid)	4.0(C-CH ₂ -O-)
HSC-9210	1170 : C=O (ester and lactone)	0.9(CH ₃ -C)
	1770 : lactone, sat.	1.3(C-CH ₂ -C)
	3530 : free OH, OH(lactone)	1.6(C-H)
		2.1(CH-CH ₂ -CO-)
		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-9200	1390	2990	5900	2.15
HSAA-9200	1750	4140	8060	2.37
HSC-9010	1270	3250	8630	2.56
HSC-9210	1480	3570	7740	2.41
HSC-9410	1640	4150	9260	2.53

3.2. 고 고형분 Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa)

4원공중합체의 합성 확인

4원공중합체인 poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa) 즉, HSAA-9200은 앞에서 합성한 3원공중합체에 카르복시산인 Aa 성분을 도입한 것으로서, Aa 구조 내에 -COOH 작용기가 이소시아네이트와의 경화반응 시 일부분이 산촉매로 작용했는지의 여부와 도막물성에 미치는 영향을 알아보기 위해 합성한 것이다

Fig. 2에 HSAA-9200의 구조식을, Table 1에 HSAA-9200의 중합조건과 합성에 따른 물성값을 표시하였다. HS-9200과 HSAA-9200 2개의 공시험 합성에서 HSAA-9200의 전화율이 훨씬 증가되었는데, 이러한 현상은 반응성이 좋은 유기산 Aa 성분 때문인 것으로 생각되었다.

Table 2에 HSAA-9200의 FT-IR 스펙트럼을 표시했는데, 3490cm⁻¹와 3520cm⁻¹에서 유리 OH기와 카르복시산의 OH 신축진동이 나타났고, 두가지 모두 1730cm⁻¹에서 에스터와 카르복시산의 C=O 신축진동이 각각 중복되어 나타났으며, 아크릴레이트의 C-O- 신축진동을 1170cm⁻¹에서 확인할 수 있었다. 이외의 피크들은 HS-9200의 IR 피크와 거의 흡사하게 나타났는데, 이는 Table 1에서와 같이 Aa 함량이 타의 단량체 양보다 적게 취한 것 때문인 것으로 추측되었다. Table 2에 HSAA-9200의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타냈는데, HS-9200의 피크와 비교하여 60.9ppm의 CH₃-C와 64.0ppm의 C-H 피크의 위치이동이 조금 일어난 것이 차이점이었다. Table 3에 HSAA-9200의 GPC 측정결

과를 표시했는데, HS-9200보다 분자량이 증가됨을 알았다. 이것은 반응성이 좋은 Aa의 도입으로 인하여 산촉매로서 작용하여 중합체의 분자량이 증가된 것으로 해석되었다.

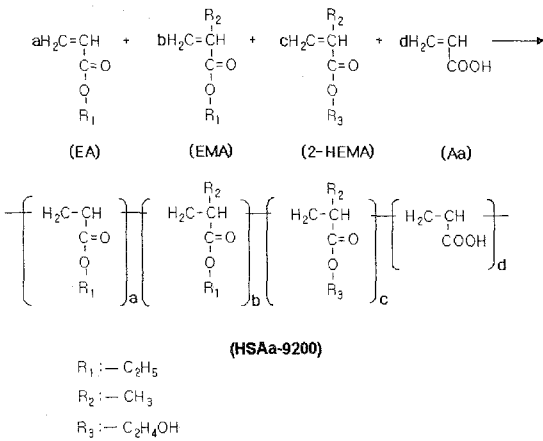


Fig. 2. Reaction scheme for synthesis of HSAa-9200.

3.3. 고흥분 Poly(EA/EMA/2-HEMA/CLA) 4원공중합체의 합성 확인

본 실험에서는 카르보닐기와 히드록시기를 함께 보유한 CLA 단량체[9]를 도입하여 서론에서 언급한 자동차용 하이솔리드 도료의 결점인 내마모성을 개선하고자 하였다.

Poly(EA/EMA/2-HEMA/CLA) 즉, HSC-9210의 합성구조식을 Fig. 3에, HSC류의 제반 중합 반응조건과 그에 따른 물성값들을 모아 Table 1에 각각 수록하였다. Table 1의 HSC-9010에서 HSC-9410까지는 OH값을 90으로 고정시키고 T_g값을 0~40°C로 변화시킬때의 중합조건과 전환율을 각각 나타낸 것인데, T_g값이 커질수록 전환율이 조금씩 증가되는 현상을 보였다. Table 2에 HSC-9210의 FT-IR 스펙트럼을 표시했는데, 대체로 공시험인 HS-9200의 피크와 거의 같았으며, 단지 1170cm⁻¹에서 에스터기의 C=O과 락톤기의 C=O 신축진동 흡수 및 3530cm⁻¹에서 유리 OH기와 락톤기의 OH 신축진동 흡수 피크가 각각 중복되어 나타났다. 또한 Table 3에 HSC류의 GPC 피크 결과를 나타냈는데, T_g값이 높아짐에 따라 분자량이 이에 비례하여 증가되는 경향을 보여주었다.

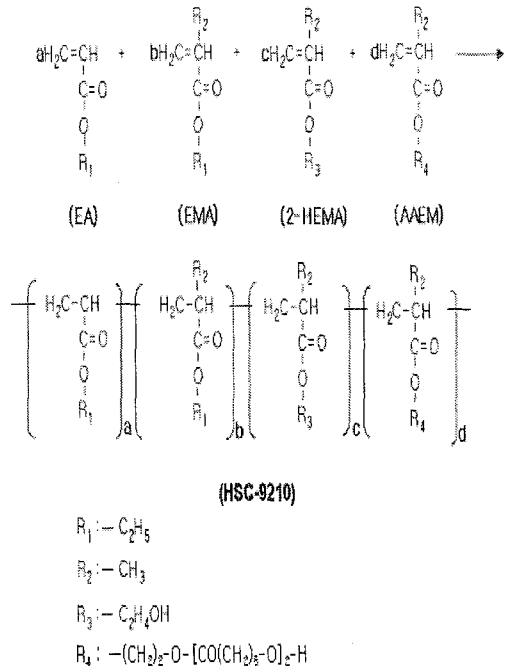


Fig. 3. Reaction scheme for synthesis of HSC-9210.

3.4. 개시제의 농도변화에 따른 점도 변화

도료의 도막과 점도와의 관계를 알아보면, 최종 도막의 점도가 너무 높으면 하이솔리드 도료의 고흥분 함량에는 충분히 도달하나 그 대신 도막물성이 나빠지는 현상이 생기고, 반대로 점도가 너무 높으면 하이솔리드 도료 제조시 고흥분 함량에 미달하게 된다[10]. 따라서 모체 수지를 합성할 때에 점도 크기를 좌우하는 개시제의 역할이 중요하고, 이에 따른 개시제의 종류 선정이 또한 중요한 것이다.

본 실험에서는 BPO, AIBN, DTBP, DTAP 4종의 개시제를 사용했는데, 아크릴 수지인 HSC-8210의 개시제 농도에 따른 점도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 DTBP > APEH > AIBN > BPO의 순서로 점도가 커졌고, 개시제 간에도 그 값에 큰 격차를 나타냄을 알았다. 여기서 하이솔리드용 도료의 개시제로서 적합한 것은 APEH였는데, 이는 DTBP의 경우 점도가 너무 높아서, 또한 AIBN과 BPO는 역으로 점도가 너무 낮기 때문이며, 이에 관한 근거는 위에서 거론한 내용에 따른 것이다.

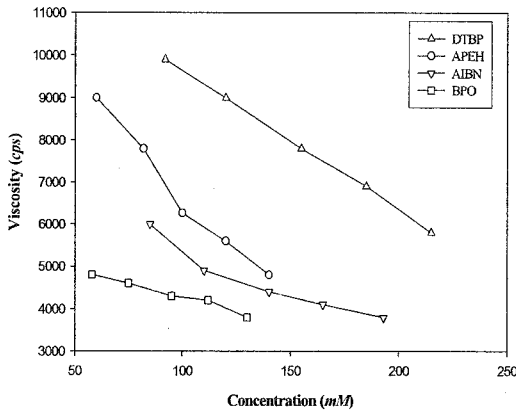


Fig. 4. The effect of concentration of various initiators on viscosity of HSC-9210 measured at 25°C.

3.5. 아크릴 공중합체의 T_g값, 점도 및 분자량과의 상관관계

아크릴수지의 T_g값, 점도 및 분자량은 서로 불가분의 관계를 맺고 있어 아크릴계 하이솔리드 도료의 중요한 인자들이다. 일반적으로 하이솔리드 도료용 적정 점도 범위는 2000~6000cps 정도로 알려져 있다[11].

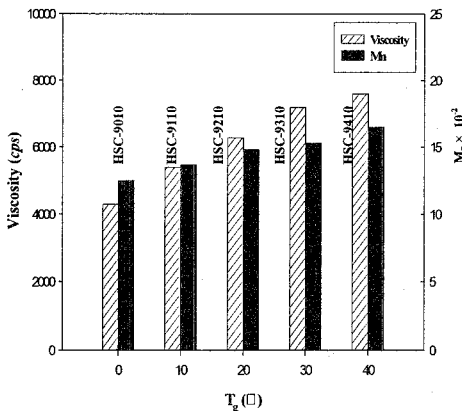


Fig. 5. Viscosity and number average molecular weight of 90% solid-content HSCs as a function of calculated by Fox eq. T_g.

Fig. 5는 T_g값의 변화에 따른 즉, HSC류의 아크릴수지, 점도 및 분자량과의 상관관계를 도표로서 표시한 것이다. Fig. 5에서 점도는 4300

~7740cps, 수평균분자량은 1270~1640의 범위를 보여 주었고, T_g값 증가에 따라 점도는 급격히, 분자량은 완만히 상승하는 추세를 각각 나타내었다.

3.6. 점탄성 측정에 의한 도막의 경화반응

본 시험은 강제진자형 물성시험기를 사용하여 일정한 경화온도와 경화시간에 따른 아크릴-이소시아네이트 도료의 경화거동을 관찰하기 위함으로, 도료를 피도물에 도장했을 경우 물성평가를 하는데 유용하게 사용되는 대표적인 실험장치이다. Pendulum형 점탄성 측정기는 강제진자의 진동감쇄로서 도막이 형성되는 과정의 점탄성을 측정하는 것으로, 강제진자의 가운데 부분에 있는 접지봉을 수직형태로 도막위에 올려놓고, 진자를 진동시키면 접지봉은 도장면에 점성이 있을시 감쇄가 일어나며, 그 감쇄상태는 도막 점성에 따라 차이가 나게 된다. 즉 강제진자의 회전축 부에 도막을 형성해 자유진동을 시키면 도막의 점탄성의 변화에 응답하여 pendulum의 진동주기(T) 및 대수감쇄율(Δ)이 변화하게 된다. 이때 도막의 역학적인 응답을 pendulum의 진동운동으로 취급하고, T 및 Δ를 측정하여 도막의 동적모듈러스 E' 및 손실모듈러스 E''로 나타내어 도료의 열경화 과정에 대한 점탄성의 변화를 관찰할 수 있는 것이다 [12,13].

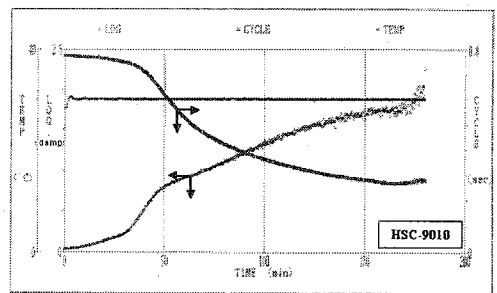


Fig. 6. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSC-9010/HDI-trimer mixture during cure at 30°C.

Fig. 6~8은 HSC류의 경화시간에 따른 대수감쇄율과 주기의 상관관계를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 HSC-9410 > HSC-9210 > HSC-9010의 순서로 경화가 빨리 진행됨을 알

았으며, 경화완료시간은 HSC-9010이 90분, HSC-9210이 65분 및 HSC-9410이 46분으로 각각 나타나 T_g 값이 증가함에 비례하여 도막경화가 빨리 완성됨을 확인하였다.

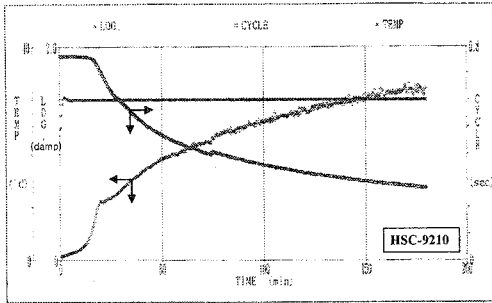


Fig. 7. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSC-9210/HDI-trimer mixture during cure at 30°C.

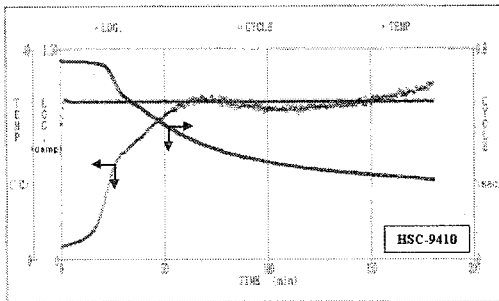


Fig. 8. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSC-9410/HDI-trimer mixture during cure at 30°C.

3.7. 경화반응에 따른 T_g 값 거동

일반적으로 도막의 T_g 는 형성과정에서 반응에 의해 분자량이 커짐으로 인해 증가하게 되며, 가교점 사이의 segment 길이와 가교된 수지의 구조에 의한 영향도 무시할 수 없다. 고분자 물질의 물리적, 열역학적 및 기계적 성질들은 전이온도 부근에서 변화하는데 이러한 성질들을 온도의 함수로 측정해 볼 수 있으며 동적 기계적 성질의 측정 즉, 고분자의 점탄성 거동에 대해 알아볼 수 있다[14,15].

Fig. 9~10은 경화된 아크릴-이소시아네이트 도막을 10°C/min 씩 온도변화를 시키면서 승온시켜 온도에 따른 대수감쇄율 값을 측정한 것

으로 최대 피크일 때의 온도가 경화된 도막의 T_g 를 나타내고, 그때의 damp값이 점탄성비를 나타내는 것이다. 이것은 구조변화 (가교현상)가 시작되면서 탄성은 증가되고, 그 변화가 끝나면 탄성은 최대치가 된다. 피크가 높을수록 가교밀도가 낮고 점성이 높으며, 피크가 낮을수록 가교밀도가 높아 탄성이 많다는 것을 의미하는 것이다[16].

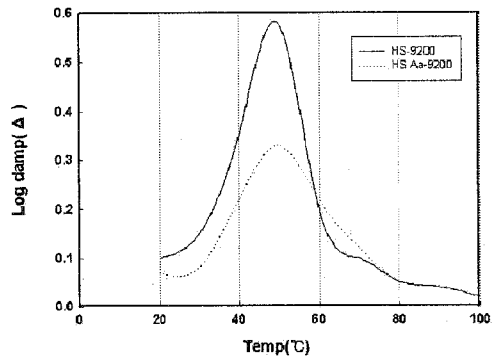


Fig. 9. Damp and T_g of HSA/HDI-trimer with various curing temperature by rigid-body pendulum method (RPT-3000).

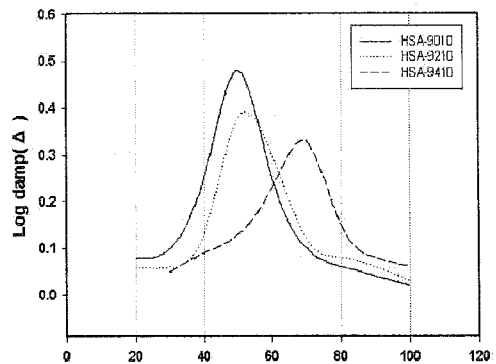


Fig. 10. Damp and T_g of HSA/HDI-trimer with various curing temperature by rigid-body pendulum method (RPT-3000).

Fig. 9는 공시험의 결과인데, 경화된 도막의 동적 T_g 는 HS-9200은 46°C, HSAa-9200은 51°C로 큰 차이가 없는 것으로 보아 정적 T_g 값이 20°C로 동일하게 한 결과 때문인 것으로 생각되었다. Fig. 10은 HSC류의 고흥분 90%일

Table 4. Physical Properties of 90% Solid-Content Acrylic/Isocyanate Coatings

Tests	CHS -9200	CHSAa -9200	CHSC -9010	CHSC -9210	CHSC -9410
60° Specular gloss	134	127	109	119	134
Pencil hardness(7days)	B	F	HB	F	F
Drying time(D.H : hr)	10	10	7	5	5
Impact resistance D ^a (30cm/500g)	◎ ^c	△ ^d	◎	◎	◎
R ^b	◎	△	◎	◎	◎
Cross-hatch adhesion(%)	100	100	100	100	100
Pot-life(hr)	1	1	1	0.5	0.5
Heat resistance (150°C×1hr)	130	127	104	123	133

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

때의 정적 T_g 값 변화에 따른 경화반응시의 동적 T_g 값을 측정할 결과이다. Fig. 10에서 동적 T_g 값은 HSA-9010, HSA-9210, HSA-9410이 49, 54, 65°C로 각각 나타나 Fox식에 의해 계산된 정적 T_g 값 증가에 따라 최종 도막의 동적 T_g 값이 상승하는 경향을 나타내었다. 또한 정적 및 동적 T_g 값들이 일치하지 않는 것은 Rheovibron에 의한 동적 T_g 값은 열과 진동을 주어서 경화된 도막의 T_g 를 의미하고, Fox식에 의한 정적 T_g 값은 열에 의해 경화된 도막의 정적 T_g 이기 때문인 것이다.

3.8. 하이솔리드 도료의 물성 확인

도료의 도막물성을 알아보기 위하여 HSC류에 이소시아네이트 경화제로서 상온경화시켜 얻어진 시편으로 각 항목별로 물성시험한 결과를 Table 4에 표시하였다. Table 4의 시료들은 90%의 고형분을 갖은 아크릴수지와 이소시아네이트를 경화반응시킨 것인데, 명칭 중 CHS-9200과 CHSAa-9200은 공시험의 도료이고 CHSC류는 아크릴수지 속에 CLA의 카프로락톤기를 함유한 도료이다.

물성평가 항목 가운데 60° 경면광택도 (투명도료 시 110이상 우수)는 모든 도료가 양호한 결과를 보여주었고, 연필경도 (H이상 양호)는 물개 나타났으며, 건조시간 (4시간 이내 양호)은 전부 나쁘게 나타났다. 내충격성은 CHSAa-9200을 제외한 모든 도료가 양호하게, 접착력 (90이상 양호)은 모두가 우수하게, 가사시간 (4시간 이상 양호)은 모두가 불량하게 나

타났다. 위의 내충격성 결과에서 CHSAa-9200만이 유독 나쁘게 나타난 것은 아크릴수지 합성 시 유기산인 Aa 성분이 들어가 도막필름을 형성할 때에 일부 경화촉매로서 작용하여 도막물성이 저하되었다고 판단되었다. 또한 내열성은 초기광택도 수치와 비교하여 광택변화가 거의 없는 점을 미루어 내열성이 아주 우수함을 알 수 있었다.

4. 결론

아크릴수지의 주원료인 단량체로서 ethyl acrylate, ethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate와 관능성 단량체인 caprolactone acrylate (CLA)를 도입하여 고형분 90%인 HSC류의 하이솔리드 아크릴수지를 합성하였다. 합성된 아크릴수지에 이소시아네이트 경화제로 상온경화시켜 하이솔리드 도료를 제조한 후 도막시편을 제작해 도막의 경화거동을 알아봄과 동시에 다양한 항목의 물성시험을 통한 평가로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CLA 함유 90% 고형분인 HSC류의 아크릴수지를 합성하여 점도 4300~7740cps, M_n 1270~1640 및 전환율 79~84%를 얻었다.
2. 유용성 개시제 4종류를 아크릴수지 합성에 사용한 결과 *tert*-amylperoxy-2-ethyl hexanoate 개시제가 가장 적합함을 확인하였다.

3. T_g 값, 점도 및 분자량과의 상관관계에서 T_g 값 증가에 따라 점도는 급격히, 분자량은 완만히 상승하는 추세를 보여주었다.
4. Pendulum법에 의한 점탄성 측정에서 T_g 값이 증가함에 비례하여 경화완료시간이 단축됨을 알았다.
5. 도막의 물성시험에서 60° 경면광택도, 내충격성, 접착력 및 내열성은 양호하게, 연필경도, 건조시간 및 가사시간은 불량하게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 경기도 후원 명지대학교 천연신기능성소재연구센터 (RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. L. Chen and H. Chen, *Huaxue Jiancai*, 20(6), 1 (2004).
2. Y. Nishimura, *Sangyo to Kankyo*, 32(12), 20 (2003).
3. J. H. Olsen, *International, Part A : Coatings J.*, 88(A8), 317 (2005).
4. Z. Zhong, *Tuliao Gongye*, 34(8), 33 (2004).
5. H. Kubota, *Petrotech(Tokyo, Japan)*, 26(11), 893 (2003).
6. A. I. Hazan and J. D. Nordstorm, U. S. Patent 5,066,688A (1991).
7. M. K. Gupta, *J. Coat. Technol.*, 67(846), 53 (1995).
8. S. J. Kim, "Syntheses of High Solid Acrylic Resins Containing Acetoacetoxy Group and Their Curing Behaviors with Melamines", Ph. D. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1997).
9. Union Carbide Co., "Tone M-100 Monomer Caprolactone Acrylate Monomer for Radiation Curing", UCAR Coating Resins, CT 06817-0001, Danbury (1987).
10. D. Stoye and W. Freitag, "Paints, Coating and Solvents", 2nd ed., pp. 293-303, Wiley-VCH, New York (1998).
11. D. J. Chung, H. J. You, S. K. Kim, M. S. Kim, H. S. Park, and T. O. Kim, *J. Kor. Oil, Chem. Soc.*, 21(3), 197 (2004).
12. H. Miyagi and Y. Kano, "Evaluation of Coating Materials and Adhesive Type by Pendulum Type Dyanamic Mechanical Apparatus", *Koen Yoshishu-Nippon Setchaku Gakkai Nenji Taikai*, 40, 63-64 (2002).
13. Y. Otake, A. Araya and K. Hidano, *Review of Scientific Instruments*, 76(5), 054501/1-054501/9 (2005).
14. J. C. Lim, B. S. Kim, and S. Y. Choi, *Polym. Sci. Technol.*, 6(3), 213 (1995).
15. A. S. Sarvestani and C. R. Picu, *Polymer*, 45(22), 7779 (2004).
16. J. H. Park and Y. J. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 9(1), 58 (1998).