

실란 변성아크릴수지의 합성과 고내후성 실리콘/아크릴수지 도료의 도막물성

홍석영 · 김송형 · 유규열 · 안성환 · 함현식 · 박홍수[†] · 김성길^{*}

명지대학교 공과대학 화학공학과
^{*}(주)알엔씨 기술연구소

(2006년 11월 20일 접수 ; 2007년 2월 28일 채택)

Synthesis of Modified Silane Acrylic Resins and Their Physical Properties as Weather-Resistant Coatings

Seok-Young Hong · Song-Hyoung Kim · Gyu-Yeol Yoo · Sung-Hwan Ahn
Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park[†] · Seong-Kil Kim^{*}

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
^{*}R&D Center, R&C Co. Ltd., Gwangju 463-741, Korea

(Received Nov. 20, 2006 ; Accepted Feb. 28, 2007)

ABSTRACT : To prepare weather-resistant silicone/acrylic resin coatings for an architectural purpose, tetrapolymers were synthesized by a radical polymerization. 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTS) as a silicone monomer and n-butyl acrylate, methyl methacrylate, and n-butyl methacrylate as acrylic monomers were used. The compositions of monomers were adjusted to fix the glass transition temperature of acrylic polymer for 20°C. The composition of MPTS in the synthesized polymer were varied from 10 wt% to 30 wt%. On the basis of synthesized resin amber paints were prepared and their physical properties and effects for weatherability were examined. The presence of MPTS in silicone/acrylic resins generally resulted in low molecular weight and broad molecular weight distribution, and also lowered the viscosity of the copolymers. The coated films prepared from these resins showed good and balanced properties in general. Adhesion to the substrate was outstanding in particular. Weatherability tests were carried out in three different types such as outdoor exposure, QUV, and SWO. The test results showed that the silicone/acrylic resins containing 30 wt% of MPTS had weather-resistant properties.

Keywords : weather-resistant, silicone/acrylic resin, coatings.

[†]주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

1. 서 론

일반적으로 도료의 도막은 시간이 경과함에 따라 도막의 내부 및 외부인자의 작용에 의한 성능의 저하를 피할 수 없게 된다. 이와 같이 시간의 경과에 따른 성능의 저하를 열화라고 하고 열화에 대한 저항성을 내구성이라고 하며 광범위한 환경조건하에서 물질이 견디는 성질을 내후성이라고 한다.

도막의 열화는 광택저하[1], 변색[2], 백아화(chalk)[3], 부풀음[4], 녹[5], 갈라짐[6], 탈리[7], 마모[8], 오염부착[9] 및 전기저항치의 저하[10] 등의 도막결합 현상을 발생하게 한다. 도막결합의 장기성능을 시험하기 위해서는 원래 도막이 사용되는 환경하에서 직접 평가하는 것이 바람직하나 수년에서 수십년 이상의 장기간이 소요됨으로, 실제 내후성의 측정시에는 열화현상을 단시간에 측정할 수 있는 측진시험[11,12]이 이용되고 있다.

내후성 도료는 국민생활의 풍요에 따른 환경과의 조화 및 생활의 쾌적화 요구가 강하게 대두됨에 따라 건설, 건축도료 분야의 외장용에 널리 사용되고 있으며, 도막의 가교밀도가 치밀하고 경도가 높기 때문에 합성수지 열화의 원인이 되는 자외선이나 오존, 산소, 열 및 습도 등에 대해 우수한 저항을 지니게 된다. 1980년대 까지 내후성 도료는 fluoroethylene/alkyl vinyl ether 공중합체인 불소수지 도료[13]가 주류를 이루고 있다. 그러나 불소수지 도료는 가격이 높고 환경변화에 대한 오염성이 나쁘고 경도가 약하며 작업조건이 까다로워 새로운 도료에 대한 연구개발이 지속적으로 이루어져, 1990년대 이후 건축 내·외장용으로 새롭게 주목을 받는 것이 무기세라믹 도료와 실리콘/아크릴수지 도료이다. 무기세라믹 도료는 순수 세라믹 성분의 무기안료를 사용하여 불연성을 지니고 내오염성이 좋으나 균열 발생이 쉽고 처리시에 180~200°C에서 30분 정도 가열해야 하는 단점을 갖고 있다.

한편 실리콘/아크릴수지 도료는 1988년 일본 Kanegafuchi Chemical사에서 Kanega Gemlac[14]이란 상품을 소개하였는데, 동 논문에서 제조된 도료와 다른 불소수지 도료 및 무황변성 아크릴/우레탄수지 도료 등 과의 내후성에 관한

비교결과와 사용 용도를 소개하였다. 그 이후 Rao와 Babu[15]는 vinyltriacetoxysilane과 bromomethacrylate 공중합체의 제조 및 열적거동에 대하여 상세한 언급을 하였고, Witucki[16]는 알록시 실란의 반응메카니즘에 관한 연구에서 알록시 실란을 아크릴 에멀젼과 cold-blend 하면 실리콘/아크릴 에멀젼을 얻을 수가 있으며, 제조시에 2단계 공정을 거치는데, 첫번째 단계는 알록시기의 가수분해이고, 두번째 단계는 실라놀이 에멀젼의 히드록시기와 반응하여 실리콘 폴리머를 형성하게 되는데, 실리콘을 10%만 변성하여도 백아화에 대한 영향이 없어지고 광택 및 색상보존력이 개선된다고 보고하였다. 실리콘/아크릴수지 도료는 유·무기 복합도료로 도막경도를 쉽게 조절할 수 있어 다양한 소재에 적용이 가능한 도료로서 가열건조형과 상온 습기경화형이 있는데, 상온 습기경화형은 작업성이 양호하고 특히 내후성이 우수하다고 알려져 향후 최고의 내후성 도료로 각광을 받을 예정이다.

이상과 같은 각종의 연구사례에서 보는 바와 같이 상온 습기경화형 실리콘/아크릴수지의 합성과 그에 따른 도료의 내후성을 상세히 고찰한 연구는 거의 알려진 바 없다.

따라서 본 연구에서는 아크릴 모노머로서 T_g 가 낮고 도막의 유연성을 부여하는 n-butyl acrylate, T_g 가 높고 도막의 경도와 내후성을 부여하는 methyl methacrylate, 내습성이 우수한 n-butyl methacrylate 및 아크릴 모노머와의 반응성이 좋고, 실리콘 특유의 내후성을 기대하며 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane을 택하고, 이들을 부가중합시켜 4원공중합체인 실리콘/아크릴수지를 합성하였다. 동 합성물은 안료분산용(mill-base) 실리콘/아크릴수지와 희석용(let-down) 실리콘/아크릴수지로 각각 분리하여 얻었다. 도료의 제조는 일반적인 건축자재용으로 추천되는 도료 배합표에 따라 안료분산용과 희석용 실리콘/아크릴수지의 중량비율을 3:7로 배합하여 백색도료를 제조하였다. 또한 실란 변성함량에 따른 도막의 각종 물성측정과 내후성에 속하는 옥외폭로시험 및 측진내후성 시험 등을 비교 검토함으로써 고내후성 도료로서의 적합성 여부를 알아보았다.

2. 실험

2.1. 약품

아크릴 모노머로서 n-butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), n-butyl methacrylate (BMA)는 Tokyo Kasei Kogyo사의 1급시약을, 반응성 실리콘 모노머인 3-methacryoxypropyl trimethoxysilane (MPTS)은 Sigma Chemical사 1급시약을 각각 사용하였다. 개시제인 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)은 Wako Pure Chemical사 1급시약을, 수분흡수제인 methyltrimethoxysilane (MTS)은 Sigma Chemical사 1급시약, trimethyl orthoformate (TMO)는 Junsei Chemical사 1급시약을 사용하였다. 백색안료는 Dupont사 TiO₂ (R-706), 플로우개량제는 Dow Chemical사 silicone glycol 공중합체 (Dow Corning-11), UV흡수제는 Ciba-Geigy사 benzotriazole 유도체 (Tinuvin-384), UV안정제는 Ciba-Geigy사 HALS (Tinuvin-292), 경화촉매는 송원산업사 시약인 di-n-butyltindilaurate (DBTDL)를 각각 사용하였다.

2.2. 안료분산용 실리콘/아크릴수지의 합성

1L의 4구 플라스크에 용매로서 자일렌 137g과 툴루엔 125g을 넣은 후, 별도의 모노머 혼합용액을 제조하였는데, 그 조성은 모노머인 BA 73.8g (0.58mol), MMA 110.8g (1.11mol), BMA 157.4g (1.11mol), MPTS 18g (0.07mol), 개시제인 AIBN 2.52g 및 수분흡수제인 MTS 5.4g으로 이루어졌으며 이것을 별도의 분액깔대기에 보관하였다. 용매를 가열교반하면서 N₂ 가스를 주입시켰는데 교반속도는 250rpm, 가스 주입속도는 30mL/min을 유지하였다. 반응기의 온도를 올려 82°C에서 별도로 제조된 모노머 혼합용액을 3mL/min의 속도로 2시간 균일하게 적하하고, 2시간 숙성반응을 시켰다. 다음 AIBN 0.36g을 크실렌 3.6g에 용해시켜 가하고 동온도에서 1시간 유지시킨 후, AIBN 0.36g을 자일렌 3.6g에 용해시켜 가하고 30분간 온도를 지속시켜 반응시켰다. 이어서 82°C에서 30분에 걸쳐 90°C로 승온한 다음 AIBN 0.36g을 자일렌 3.6g에 용해시켜 재차 가하고 105°C로 서서히 승온하여 30분간 내용물을 숙성시켰다. 반응의 종말점은 고형분을 측정(150°C에서 30분간)하여 결정하였는데, 불휘발분 97.5% 이상에서 반응을 종료하였

으며, 반응종료시에 MTS 12.6g과 크실렌 102g을 가하여 고형분 50%의 반응생성물을 얻었다.

반응생성물을 10배의 노르말헥산에 침전시켜 미반응물질을 제거한 후 50°C, 5mmHg하에서 감압건조하여 무색투명한 점조액상의 4원공중합체(KMB-20)인 안료분산용 실리콘/아크릴수지를 얻었다.

2.3. 회석용 실리콘/아크릴수지의 합성

1L의 4구 플라스크에 자일렌 255g과 별도의 모노머 혼합용액 BA 68.3g (0.53 mol), MMA 102.5g (1.02 mol), BMA 145.5g (1.02 mol) 및 MPTS 43.7g (0.18 mol)의 혼합 모노머와 AIBN 2.52g, TMO 2.31g을 택하고, 이하 반응조건 및 조작방법을 안료분산용 수지 합성시와 같게 하여 반응물을 숙성시켰다. 반응종료시에 TMO 5.4g과 크실렌 98g을 가하여 고형분 50%의 생성물을 얻었다.

얻어진 생성물을 10배의 노르말헥산에 침전시켜 미반응물질을 제거한 후 50°C, 5mmHg하에서 감압건조하여 MPTS의 함량 10wt%로서 무색 투명한 점조액상의 4원공중합체(KLD-21)를 얻었다. 이와같은 방법으로 Table 1에서와 같이 MPTS의 함량이 20, 30wt%인 KLD-22와 KLD-23의 회석용 실리콘/아크릴수지를 각각 합성하였다.

2.4. 기기분석

적외선 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (FTS-40형)로서, 핵자기공명 분광분석은 용매로서 CDCl₃를 사용하여 Varian 사 (Unity-300형) ¹H-NMR로서, 문자량 및 문자량 분포곡선은 미국 Waters 사의 GCP (R-410형)를 각각 사용하였다. 열중량분석은 일본 Shimadzu 사 TGA-50H를 사용하여 공기중에서, 시차주사열분석은 미국 Thermold사 DSC 4000을 사용하여 N₂ 가스 중에서 각각 측정하였으며, 또한 원자흡광 분광분석 (AA)은 미국 Perkin-Elmer 5200을 사용하여 ASTM D 3733에 따라 실리콘 함량(%)을 측정하였다.

2.5. 동적점성도, 색상 및 고형분 측정

동적점성도(kinematic viscosity)는 KS M 5000-2121의 투명액체의 시험방법에 의거하여, 합성수지의 색상은 KS M 5000-4012의 도료용 수지의 색상 시험방법에 따라서 각각 측정하였

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

Exp. No.	Materials				T_g (°C)		Color by (G.H.)	Viscosity (Stoke)	Si content(%)	Non-volatile AA (%)	Conver- sion (%)
	BA ^a g(mol)	MMA ^b g(mol)	BMA ^c g(mol)	MPTS ^d g(mol)	Calc.	Dsc					
KMB-20	73.8(0.58)	110.8(1.11)	157.4(1.11)	18.0(0.07)	20	18	1	10.5	0.52	0.51	49.5
KLD-21	68.3(0.53)	102.5(1.03)	145.5(1.02)	43.7(0.18)	20	17	1	5.8	1.25	1.22	49.4
KLD-22	57.1(0.45)	85.8(0.86)	121.9(0.86)	95.2(0.38)	20	12	1	4.0	2.72	2.70	49.6
KLD-23	46.0(0.36)	69.2(0.69)	98.2(0.69)	146.6(0.59)	20	11	1-2	2.1	4.20	4.17	49.9
											87.8

^aBA : n-Butyl acrylate^bMMA : Methyl methacrylate^cBMA : n-Butyl methacrylate^dMPTS : 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane

Table 2. Preparation of White Enamel for Architectural Coatings

Materials	Weight (wt%)
<Mill-base>	
mill-base silicone/acrylic resin (50%)	21.6
titanium dioxide (rutile)	24.0
<Let-down>	
let-down silicone/acrylic resin (50%)	50.4
leveling agent	0.1
UV absorber	0.2
UV stabilizer	0.1
xylene	3.6
Total	100.0
solids (wt%)	60
pigment content (wt%)	40
resin content (wt%)	36
mill-base/let-down	3/7

다. 고형분은 KS M 5000-2113의 도료의 휘발 분 및 불휘발분 함량 시험방법에 따라 합성수지 시료 1g을 $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 의 항온 건조기에 3시간 방 치하여 중량변화가 없을 때까지 휘발성분을 충 분히 건조시킨 후 시료의 중량을 측정하였다.

2.6. 도료의 제조

도료 제조는 TiO_2 를 사용하여 안료분산용과 희석용 실리콘/아크릴수지의 중량비율을 3:7로 하여 Table 2와 같이 제조하였으며, 여기서 MPTS의 함량이 30wt% 일때는 제조원가가 상승하는 결점과 아울러 연화도, 굴곡성 및 접착 성 등의 물성 단점이 발생할 우려가 있기 때문에 MPTS의 함량을 10~30wt% 선으로 정하였다. MPTS 함량 10, 20, 30wt%인 도료의 명칭 을 SA-2010, SA-2020, SA-2030으로 각각 명명하였다.

2.7. 물성시험

각종 물성시험을 위한 도막 시편으로 냉간압 연강판 (KS D 3512), 주석판 (KS D 3516), 유리판 (KS M 5000-1121) 및 알루미늄판 (KS D 6701)을 제작하였다.

물성시험에 있어서 접착도는 Krebs-Stormer

viscometer (Pacific Scientific사, Serial No. 80328형)를 사용하여 KS M 5000-2122의 도료의 주도 (consistency)시험 방법, 비중은 KS M 5000-2131의 도료 비중시험 방법, 연화도는 연화도 측정기 (Braive Instruments사, 2020형)를 사용하여 KS M 5000-2141의 도료 연화도 시험 방법, 건조시간은 지촉건조 (set-to-touch), 고화건조 (dry-hard) 및 경화건조 (dry-through)법의 3종류를 사용하여 KS M 5000-2512의 도료 건조시험 방법, 경도는 연필 경도 시험기 (Yasuda Seiki Seisakusho사, Serial No. 4664)를 사용하여 JIS K-5400 (8.4.1)의 연필경도시험 방법, 굴곡성은 굴립대 (Mandrel : Pacific Scientific사, Conical형)를 사용하여 KS M 5000-3331의 도료 굴곡성시험 방법, 내충격강도는 DuPont Impact Tester (Ureshima Seisakusho사, 552형)를 사용하여 JIS K 5400 (8.3.2)의 도료 내충격강도시험 방법, 60° 경면광택도는 Glossmeter (Pacific Scientific사, Glossgard II형)를 사용하여 KS M 5000-3312의 도료 60° 경면광택도시험 방법, 접착력은 ISO 2409의 도료 접착력시험 방법, 내마모성은 Abrasion Tester (Toyo Seiki Seisakusho사, Taber형)를 사용하여 FS

141C-6192.1의 도료 내마모성시험 방법, 은폐율은 KS M 5000-3111의 도료 은폐율 및 은폐력시험 방법, 확산반사율은 Spectro Color Meter (Nippon Denshoku Kogyo사, SZ-S280형)를 사용하여 KS M 5000-3111의 도료 45°, 0° 확산반사율시험 방법에 의거하여 각각 측정하였다. 또한 염수분무폭로시험 (ASTM B-117)과 저장안정성시험 (KS M 5000-2031)도 병행하였다.

2.8. 내후성시험

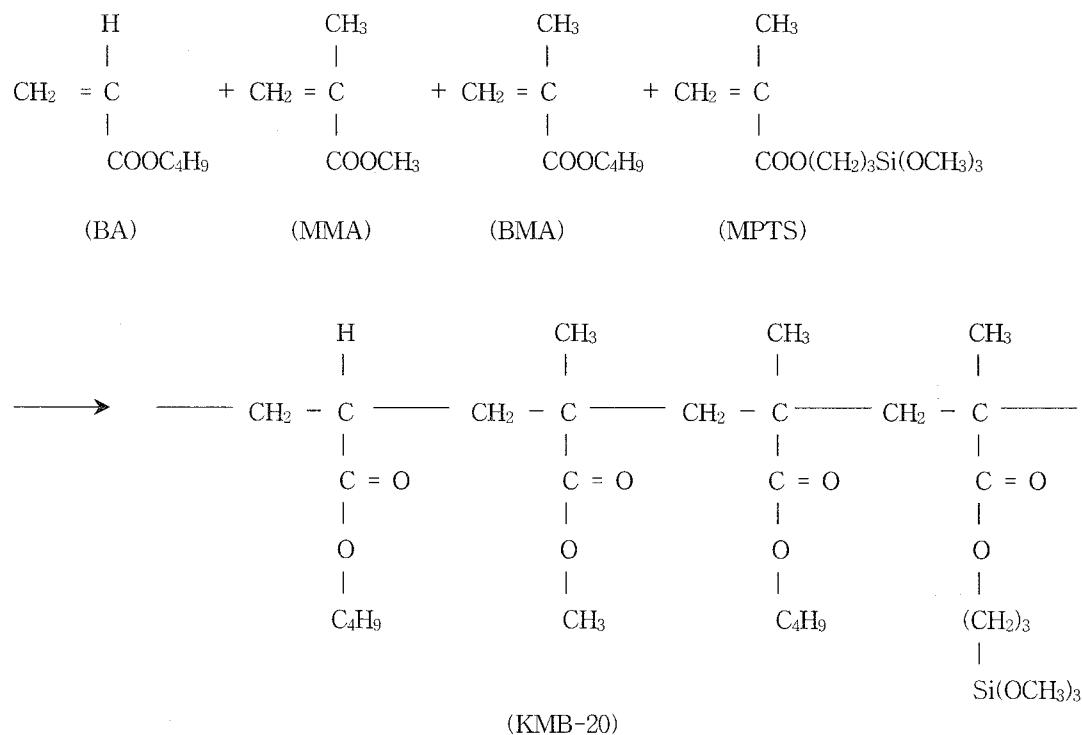
내후성시험에 있어 옥외폭로시험은 KS M 5000-3241의 시험방법으로 하였고, 촉진내후성시험은 Sunshine weather-Ometer (SWO : Atlas Electric Devices사, Ci65A형)와 QUV accelerated weathering tester(QUV : Q-Panel 사)의 2가지 시험방법을 사용하여 KS M 5000-3231의 도료·촉진내후성 시험방법으로 처리하여 500, 1000, 2000, 3000, 4000시간대 별로 광택보존값, 황변도차, 색상차 및 명도지수화차를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

실리콘/아크릴수지 합성에 사용되는 아크릴모노머는 acrylate와 methacrylate로 구분되는데, 도막의 유연성, 경도, 내열성, 내후성 등의 물성을 고려하여 MMA와 BMA 모노머의 몰비를 1:1로 하여 합성하였다. 또한 아크릴수지의 T_g 는 Fox식[17]에 의거하여 계산하였는데, T_g 가 높을수록 점성도는 상승하고 견조가 빠르나 굴곡성, 내충격성, 접착성이 저하됨으로, T_g 는 견축자재용에 적합하도록 20°C로 고정하여 실험하였다.

3.1. 안료분산용 수지의 합성확인

안료분산용 실리콘/아크릴수지, 즉 KMB-20의 합성에 대한 구조식을 Scheme 1에, 제반 부가중합 조건을 Table 1에 각각 표시하였다. Table 1의 지정 반응조건을 택한 것은 전보[18]의 저자들의 논문에서 최적 반응조건을 이미 제시하였기 때문이다.



Scheme 1. Synthesis of KMB-20.

Fig. 1(a)는 KMB-20의 FT-IR 스펙트럼인데, 1740cm^{-1} 에 C=O 신축진동, 1150cm^{-1} 에 C-O 신축진동의 흡수가 나타나 KMB-20의 구조속의 에스테르 결합이 존재함을 알았고, 845cm^{-1} 에 Si-O-CH₃의 신축진동이 나타남으로써 KMB-20의 구조확인이 가능하였다. Fig. 2(a)는 KMB-20의 ¹H-NMR 스펙트럼인데, $\delta 1.0\text{ppm}$ 에서 CH₃-C, $\delta 1.3\text{ppm}$ 에서 C-CH₂-C, $\delta 1.6\text{ppm}$ 에서 C-H, $\delta 2.4\text{ppm}$ 에서 C-CH₂-CO-, $\delta 2.7\text{ppm}$ 에서 CH-CO-, $\delta 3.6\text{ppm}$ 에서 CH₃-O-와 Si-OCH₃의 양성자 흡수파크가 각각 나타나 KMB-20의 구조가 확인되었다. Fig. 3에 KMB-20의 GPC 측정에 의한 용출곡선을 나타냈는데, M_n 33900, M_w 62800, M_z 99700 및 다분산도 1.85의 값을 얻으므로써 분자량분포도의 폭이 비교적 좁음을 알 수 있었다.

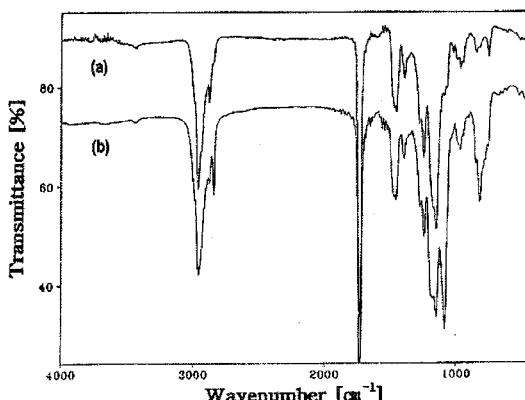


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) KMB-20 and (b) KLD-23.

3.2. 회석용 수지의 합성확인

회석용 실리콘/아크릴수지, 즉 KLD류의 합성에 있어서의 반응조건과 물성값들을 일괄하여 Table 1에 표시하였다. Table 1에서와 같이 KLD류의 전환율에는 큰 차이가 없었으나, 점성도는 MPTS 함량이 증가할수록 점차 저하되었다. 이는 탄화수소에 대한 용해력이 우수하다고 알려진 MPTS의 특성으로 인하여 이러한 현상이 생겼다고 추측되어진다.

Fig. 1(b)는 KLD-23의 FT-IR 스펙트럼인데, 대체로 Fig. 1(a)의 피크와 비슷한 경향을 나타냈으나, MPTS 함량이 많은 KLD-23쪽의 820cm^{-1} 에 Si-O-CH₃ 신축진동과 1090cm^{-1} 의

Si-O 신축진동 피크가 커짐을 알 수 있었다.

Fig. 2(b)는 KLD-23의 ¹H-NMR 스펙트럼인데, $\delta 1.0\text{ppm}$ 에서 CH₃-C, $\delta 1.3\text{ppm}$ 에서 C-CH₂-C, $\delta 2.3\text{ppm}$ 에서 C-CH₂-CO-, $\delta 2.7\text{ppm}$ 에서 CH-CO-, $\delta 3.6\text{ppm}$ 에서 CH₃-O-와 Si-O-CH₃의 양성자 흡수파크가 각각 나타나 KLD-23의 구조가 확인되었다.

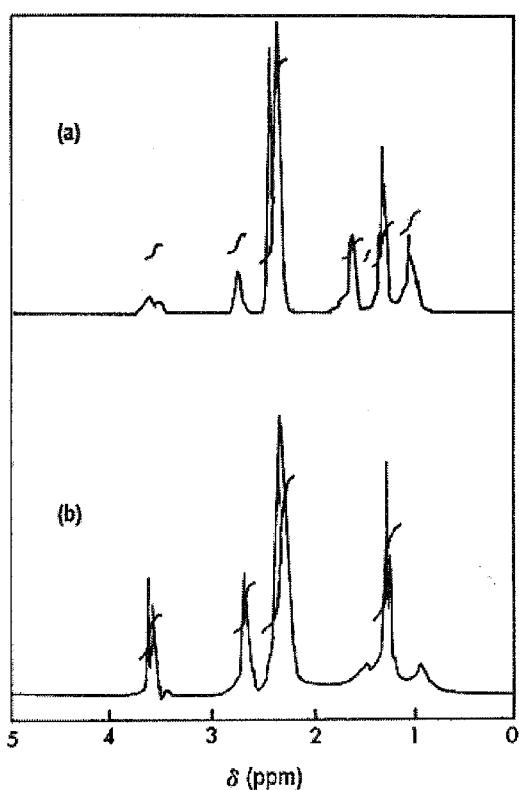


Fig. 2. ¹H-NMR spectra of (a) KMB-20 and (b) KLD-23.

Fig. 3에 KLD류의 GPC 측정에 의한 분자량 분포곡선을 나타냈는데 KLD-21은 M_n 22500, M_w 52900, M_z 99000, 다분산도 2.35를, KLD-22는 M_n 20500, M_w 49700, M_z 93500, 다분산도 2.42를, KLD-23은 M_n 11900, M_w 40500, M_z 83600, 다분산도 3.40을 각각 얻었다. 같은 Fig. 3에 있는 KMB-20의 결과와 비교해 볼때 MPTS 함량이 증가함에 따라 분자량은 작아지고 분자량분포도는 넓어졌는데, 이는 MPTS의 양이 많아짐에 따라 공중합시 다분산형의 공중합체가 생성되기 때문으로 생각된다.

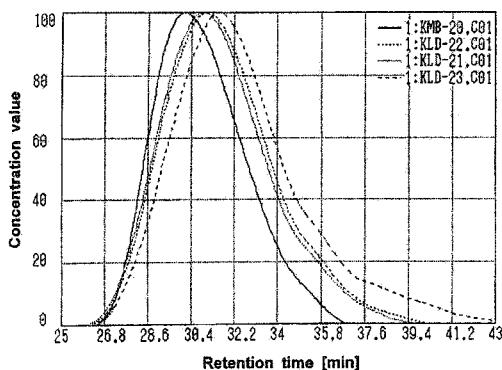


Fig. 3. Molecular weight distribution curves for KMB-20, KLD-21, KLD-22, and KLD-23 determined by GPC.

3.3. 실리콘/아크릴수지의 열적거동

Liaw와 Shen[19]은 아크릴 또는 실리콘수지의 열분해 성질에 관한 연구에서 변성아크릴수지의 TGA 분석을 통하여 활성화에너지 및 반응차수 등의 반응속도 파라미터를 연구하였고, Finzel[20]은 weather-Ometer (WOM) (4300시간) 측진시험을 통한 질량감소를 측정하였는데, 실리콘을 함유하지 않은 알키드수지 도료에서 중량감소가 54%이었으나 실리콘을 30% 변성한 실리콘/아크릴수지 도료는 20.3% 감소함을 발표하였다. Fig. 4는 KMB-20과 KLD류를 중량비율 3:7로 블랜드하여 TGA를 측정한 것으로서, MPTS의 함량변화에 따른 실리콘/아크릴수지의 중량감량을 비교한 것이다. Fig. 4에서와 같이 MPTS 함량이 많을수록, 즉 ML-2030 > ML-2020 > ML-2010의 순서로 열안정성이 상대적으로 좋아, 앞에서 Finzel[20]이 밝힌 실리콘의 함량이 증가할수록 열안정성이 향상된다는 이론과 잘 일치되는 경향을 보여주었다.

3.4. 실리콘/아크릴수지 도료의 물성

Table 3에 실리콘/아크릴수지 도료의 도막물성을 표시하였다. 물성 중 접성도(적정선 80~100ku)는 대체로 양호하였고, 연화도는 shaker로 60분간의 짧은시간 분산시켰음에도 불구하고 전체도료가 좋은 값을 보였으며, 은폐율은 백색안료의 함량에 크게 좌우되는데 안료 함량 40wt%에서 0.944~0.951의 양호한 높은 값을 나타내었다. 도막의 경도는 F~H로 건축용 도료에 적합한 수치를 보였는데, MPTS의 함량이 증가할수록 경도가 다소 떫어지는 경향을 나타

내었다. 광택도는 기준치보다 조금 미달되는 양상이었고, 건조시간은 경화촉매를 사용하지 않았음에도 불구하고 경화건조가 72분 이내로 속건성 도료임이 판명되었으며, 내마모성은 중량감소가 0.62~0.87mg으로 MPTS 함량에 영향을 나타내지 않았다. 굴곡성, 내열성은 MPTS 함량이 많을수록 좋게 나타났으며, 내충격강도는 direct면에서는 도막 모두가 양호하였으나 reverse면에서 다소 불량하게 나타났다. 접착력은 6가지 다양한 피도물을 대상으로 시험했는데, 모든 피도물에 완벽한 접착력을 보임으로써 앞으로 다양한 소재에 적용할 수 있음을 확인하였다.

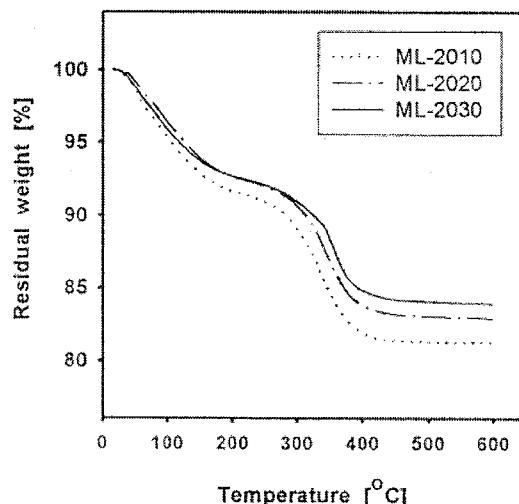


Fig. 4. TGA thermograms of silicone/acrylic resins

$$\text{ML-2010 : KMB-20/KLD-21 = } \frac{3}{7}[\text{wt/wt}]$$

$$\text{ML-2020 : KMB-20/KLD-22 = } \frac{3}{7}[\text{wt/wt}]$$

$$\text{ML-2030 : KMB-20/KLD-23 = } \frac{3}{7}[\text{wt/wt}].$$

3.5. 염수분무

염수분무 시설은 준비된 시료를 ASTM D 1654-2의 방법(scraping)에 따라 X자로 scribe area를 만들었으며, rusting은 ASTM D 610으로, blistering은 ASTM D 714의 기준에 따라 각각 판정하였다. Rusting의 정도는 11단계로 나누어 0.01% 이하로 녹이 발생하였을 경우를 10으로 하고 표면에 100% 녹이 발생한 것을 0,

Table 3. Film Properties of Silicone/Acrylic Resin Coatings

Type of test	Name of sample	SA-2010	SA-2020	SA-2030
Viscosity(KU)		80	94	90
Fineness of grind		7 ⁺	7 ⁺	7 ⁺
Contrast ratio		0.951	0.944	0.946
Pencil hardness(7days)		H	F~H	F
60 °Specular gloss		84.0	82.1	81.9
Drying time (min)	set-to-touch	3	4	4
	dry-hard	43	50	55
	dry-through	65	68	72
Storage stability(60°C × 10days)		good	good	good
Abrasion resistance (mg loss/1000cycles)		0.62	0.87	0.62
Flexibility(1/8")		good	good	good
Heat resistance (150°C × 1hr)	gloss retention(%)	91	93	95
	color difference(ΔE)	0.21	0.46	0.49
Impact resistance (500g/30, 50cm)	Direct	30cm	good	good
		50cm	good	good
	Reverse	30cm	good	poor
		50cm	poor	poor
Cross-hatch adhesion (%)		Steel plate	100	100
		Tin plate	100	100
		Aluminum	100	100
		PET	100	100
		Brass	100	100
		Tile	100	100

blistering의 정도는 발생부위의 직경을 4단계로 구분 판정하였다. Table 4에 변화상태를 100, 200, 300, 400 시간대 별로 측정하여 표시했는데, 서로 간 큰 차이는 없었으나 MPTS의 양이 많아질수록 염수분무에 대한 효과가 조금 향상되는 경향을 나타내었다.

3.6. 옥외폭로

옥외폭로 시험은 6, 12, 16, 24개월 동안 폭로시키면서 시간경과에 따른 광택보존값, 황변도차, 색상차 및 명도지수차를 각각 측정한 것이다.

Fig. 5는 옥외폭로 시간경과에 따른 광택보존값을 나타낸 것인데, MPTS의 함량이 증가함에 따라 광택보존 값이 상승하고 있는데, MPTS의 함량이 30wt%인 SA-2030은 24개월 후에도 광

택보존값이 85%로 아주 양호하게 나타났다. Fig. 6은 옥외폭로 시간에 따른 황변현상 측정 값을 비교한 것인데, 황변도차는 24개월 폭로 후 모두가 0.6이하로 좋게 나타났다. 특히 MPTS 함량차이에 큰 변화를 보여 MPTS 30wt% 함유한 SA-2030의 경우 24개월 폭로 후 황변도차가 0.1이하로 나타나 황변현상이 거의 발생치 않는 우수한 결과를 보여주었으며, 황변현상은 12개월 이후에 급격히 증가함을 알 수 있었다. Fig. 7은 옥외폭로 시간에 따른 색상차를 비교한 것인데, 색상차는 전체 도료에서 24개월 폭로 후 4.0 이하로 나타났고, MPTS 함량차이에 큰 영향을 끼쳤다. 즉 MPTS 함량이 10wt%인 SA-2010은 24개월 폭로 후 옥외으로 도 완연한 차이를 느낄 정도인 3.5 이상의 색차를 보였고, MPTS 함량이 20, 30 wt%인

Table 4. Results of Salt Exposure Test

Test Time(hrs)	Scribe area								Anscribe area							
	Rusting				Blistering				Rusting				Blistering			
	100	200	300	400	100	200	300	400	100	200	300	400	100	200	300	400
Name of sample																
SA-2010	10	10	9F	8F	10	10	8F	8M	10	10	10	10	10	10	10	10
SA-2020	10	10	10	9M	10	10	9F	9MD	10	10	10	10	10	10	10	10
SA-2030	10	10	10	9M	10	10	9F	9MD	10	10	10	10	10	10	10	10

* F : few, M : medium, MD : middle dense, D : Dense, No.9 : 0.1~0.4mm, No.8 0.5mm

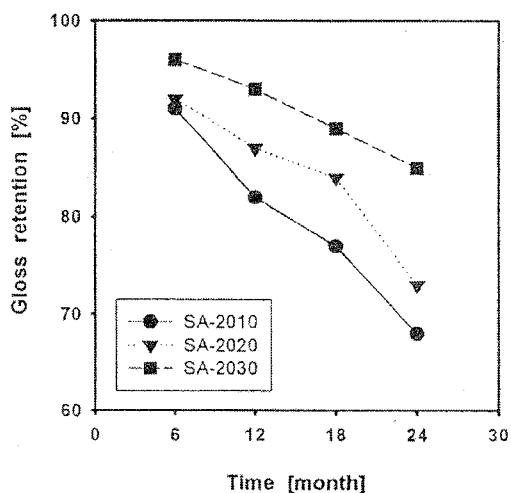


Fig. 5. Effects of outdoor exposure time on gloss retention of silicone/acrylic resin coatings.

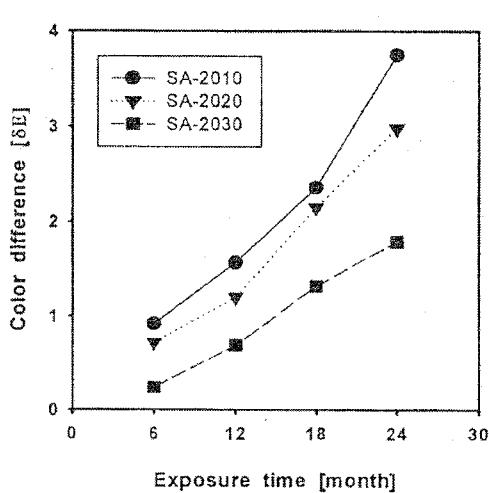


Fig. 7. Effects of outdoor exposure time on color difference of silicone/acrylic resin coatings.

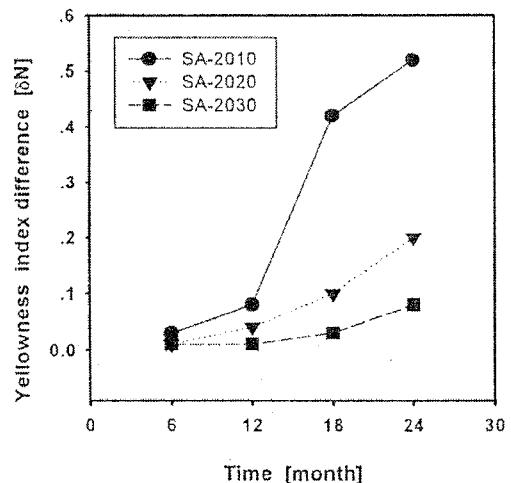


Fig. 6. Effects of outdoor exposure time on yellowness index difference of silicone/acrylic resin coatings.

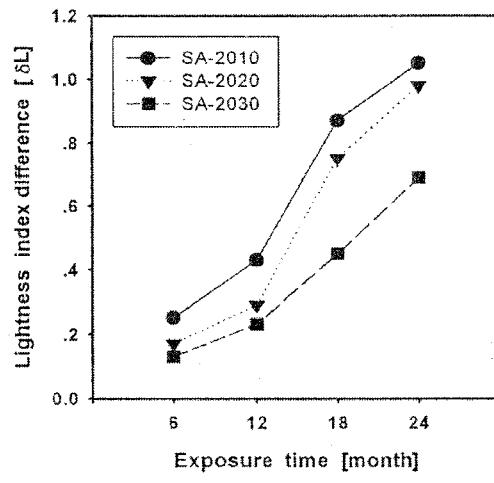


Fig. 8. Effects of outdoor exposure time on lightness index difference of silicone/acrylic resin coatings.

SA-2020과 SA-2030은 눈에 약간 떨 정도인 3.0과 눈으로 색상의 차이를 느끼지 못하는 1.7 정도의 색상차를 각각 나타내어 양호한 판정을 받았다. Fig. 8은 옥외폭로 시간에 따른 명도지수차를 비교한 것인데, 명도지수차는 전체 도료에서 24개월 폭로 후 1.5이하였고 전체적으로 어두워지는 경향을 나타내었다. MPTS 함량변화에도 영향을 미쳐 SA-2030은 명도지수차가 0.7이하로서 약간 어두워지는 경향을 나타냈는데, 이는 백아화 현상이 거의 발생치 않음을 의미하는 것이다.

3.7. 촉진내후성

촉진내후성 시험은 WOM과 QUV를 사용하여 1000, 2000, 3000 및 4000 시간대 별로 촉진시켰다.

Fig. 9는 촉진시험에 관한 시간대 별 광택보존값을 비교한 것인데, MPTS 함량 증가에 따라 대체로 광택보존값이 상승함을 알 수 있었다. MPTS 함량이 30wt%인 SA-2030은 4000시간 폭로 후에도 광택보존값이 WOM 시험에서 86%, QUV 시험에서 78%로 각각 양호하게 나타났다. 촉진시험 중 WOM 보다 QUV 시험에서 광택보존값이 저하되었으며, 촉진내후성 기준점과 본 수치값을 비교해 볼 때 SA-2030은 초내후성 도료에 속함이 입증되었다. Fig. 10은 촉진시험에 따른 황변현상을 비교한 것인데, 황변도차는 4000시간 폭로 후 전체 도료가 0.4이하로 옥외폭로 시험(24개월) 때 보다 좋게 나타났으며, MPTS 함량에 큰 변화를 주어 SA-2030은 4000시간 폭로 후 황변도차가 약 0.1 정도로 나타나 황변현상이 거의 발생하지 않음을 알 수 있었다. 또한 황변현상은 3000시간 이후에 급격히 증가되는 추세를 보여주었다. Fig. 11은 촉진시험에 따른 시간대 별 색상차를 비교한 것인데, 색상차는 전체 도료에서 4000시간 폭로 후 6.0 이하로 나타나 옥외폭로시험(24개월 폭로) 때 보다 나쁜 결과를 보여주었다. MPTS 함량에 따른 색상차를 비교해 볼 때, SA-2010은 육안으로도 차이를 느낄 정도의 3.0 이상의 색차를 보였고, SA-2020은 눈에 약간 떨 정도의 2.8 부근의 색차를, SA-2030은 눈으로 색상차이를 구별 못하는 2.0 이하의 색차를 각각 보여주었다. 따라서 SA-2030은 장시간 폭로 후에도 거의 변색이 되지 않는 도료임을 확인하였다. Fig. 12는 촉진시험에 따른 명도지수

차를 비교한 것인데, 명도지수차는 전체 도료에서 4000시간 폭로 후 1.2 이하로 나타났고 대체로 어두워지는 경향을 나타내었다. 실리콘 성분인 MPTS 함량에 큰 변화를 나타내어 SA-2030은 명도지수차가 1.0 이하로서 백아화 현상이 거의 발생하지 않음을 알 수 있었다.

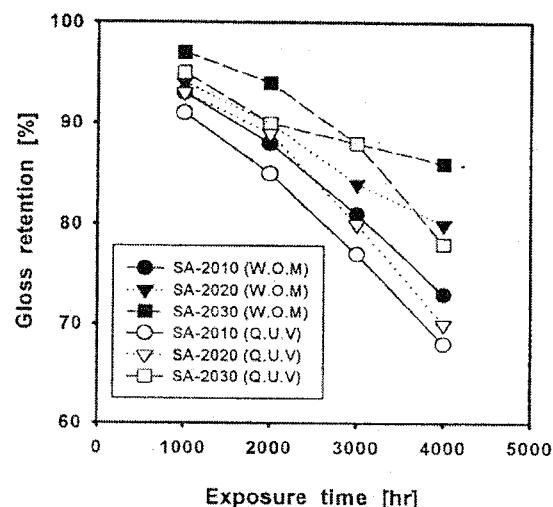


Fig. 9. Effects of exposure time on gloss retention of silicone/acrylic resin coatings in the accelerated weather test.

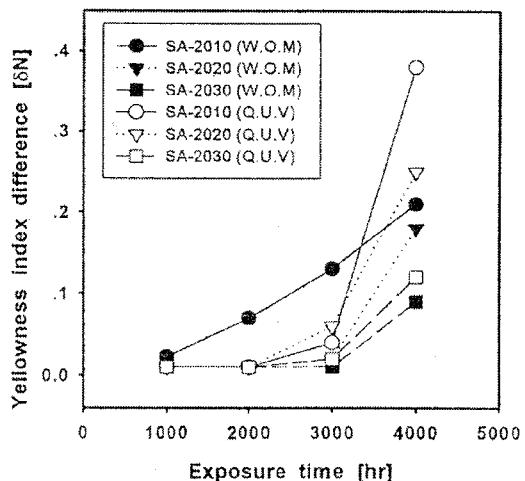


Fig. 10. Effects of exposure time on yellowness index difference of silicone/acrylic resin coatings in the accelerated weather test.

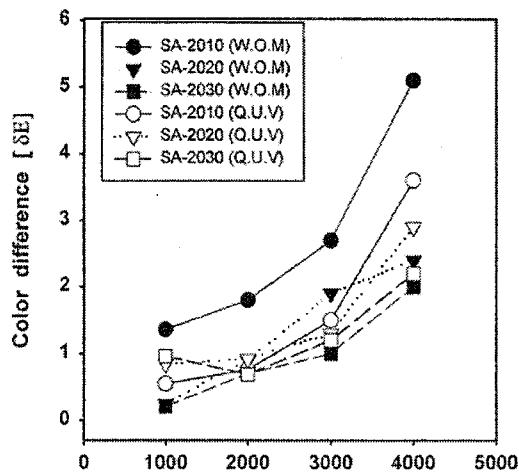


Fig. 11. Effects of exposure time on color difference of silicone/acrylic resin coatings in the accelerated weather test.

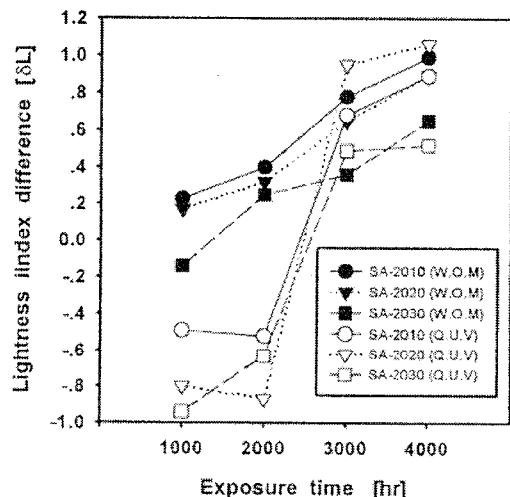


Fig. 12. Effects of exposure time on lightness index difference of silicone/acrylic resin coatings in the accelerated weather test.

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 바와 같이 불소수지 도료나 실리콘수지 도료가 내후성이 향상되는

것은 불소 또는 실리콘수지 자체의 원자간 결합 에너지 값이 크기 때문에 이로 인하여 열화를 일으키는 인자들에 의해 쉽게 열화가 진행되지 못함에 기인되는 것으로서[21], 본 실험의 결과를 미루어 보아 대체로 이 이론에 접근함을 유추할 수 있었다.

4. 결 론

3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTS), n-butyl acrylate, methyl methacrylate 및 n-butyl methacrylate로서 안료분산용과 회색용 실리콘/아크릴수지를 합성 (KMB-20과 KLD류)한 후에, 이를 수지류와 안료등을 블렌드하여 백색도료를 제조한 다음 도막의 물성 및 내후성 시험을 거친 결과 다음의 결과를 얻었다.

1. 실리콘/아크릴수지인 KLD류의 합성에서 수 평균분자량 11900~22500, 중량평균분자량 40500~52900, 다분산도 2.35~3.40, 점성도 2.1~5.8 stoke 및 전환율 87.8~89.6%를 얻었다.
2. KLD류 합성에서 실리콘 성분인 MPTS 함량이 많아질수록 평균분자량과 점성도가 감소 하였으며, 다분산도 값은 증가되었다.
3. KLD류의 열적성질에서 MPTS 함량이 증가 할수록 고온에서의 열적안정성이 좋아짐을 알았다.
4. 제조된 도료의 도막물성 시험에서 다양한 피도물에 대하여 우수한 접착력을 보였고, 경도, 광택, 건조시간, 내마모성, 굴곡성, 내열성 및 내염수분무성이 좋게 나타났으나, 내충격 강도는 direct면에서는 양호, reverse면에서는 다소 불량하게 각각 나타났다.
5. 옥외폭로 및 촉진내후성 시험에서 MPTS 함량이 증가할수록 광택보존값, 황변도차, 색상차 및 명도지수차 값이 좋게 나타났고, 특히 MPTS 함량이 30wt%인 SA-2030의 각종 내후성 측정값들이 양호하게 나타남으로써 고 내후성 도료의 범주에 속함을 확인하였다.

참고문헌

1. A. Asakawa, M. Yamauchi, S. Masuda,

- and M. Unoki, "Compositions for Fluororesin Powder Coating Materials with Low Gloss and Weather-Resistance", PCT Int. Appl., WO 029369A1 (2003).
2. T. Yoshida, *Toso Gijutsu*, **40**(11), 141 (2001).
 3. R. Risnes, H. Haghghi, R. I. Korsnes, and O. Natvik, *Tectonophysics*, **370**(1-4), 213 (2003).
 4. H. Matsuzawa and S. Kudo, "Ultraviolet-Curable Resin Composition, Ultraviolet-Curable Coating Material, and Coated Article", PCT Int. Appl., WO 095686A1 (2006).
 5. B. S. Skerry and C. H. Simpson, *Corrosion* (Houston, U. S.), **49**(8), 663 (1993).
 6. M. Oosterbroek, R. J. Lammers, L. G. J. Van der Ven, and D. Y. Perera, *J. Coat. Technol.*, **63**(797), 55 (1991).
 7. I. Nakamoto, *Kogyo Toso*, **201**, 48 (2006).
 8. L. Kahl, R. Halpaap, and C. Wamprecht, *Surface Coatings International*, **76**(10), 394 (1993).
 9. G. Zheng, *Shanghai Tuliao*, **43**(3), 36 (2005).
 10. A. Pud, *Surface Coatings International*, **81**(6), 292 (1998).
 11. N. D. Tran, N. K. Dutta, and N. Roy Choudhury, *Polym. Degradation and Stability*, **91**(5), 1052 (2006).
 12. K. Mori, T. Narita, K. Tachi, and S. Umemura, *Materiaru Raifu Gakkaishi*, **13**(4), 180 (2001).
 13. T. Endo, "Development and Applications of New Reactive Monomers", pp. 266-275, CMC, Tokyo (1993).
 14. Kanegafuchi Kagaku Kogyo Co., U. S. Patent 4,975,488 (1990).
 15. V. L. Rao and G. N. Babu, *European Polym. J.*, **26**(2), 227 (1990).
 16. G. L. Witucki, *J. Coat. Technol.*, **65**(822), 57 (1993).
 17. M. Schwartz and R. Baumstark, "Waterbased Acrylates for Decorative Coatings", pp. 17-21, Vincentz Verlag, Hannover (2001).
 18. S. K. Kim, "Syntheses of High Solids Acrylic Resins Containing Aceetoacetoxy Group and Their Curing Behaviors with Melamine", Ph. D. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1998).
 19. D. J. Liaw and W. C. Shen, *Polym. Engineering and Science*, **34**(16), 1297 (1994).
 20. W. A. Finzel, *J. Coat. Technol.*, **52**(660), 55 (1980).
 21. H. Mayer, *Surface Coatings International*, **81**(2), 89 (1998).