

아세트아세톡시기 함유 90% 고형분인 아크릴수지의 하이솔리드 도료에의 적용

김보배 · 김지현 · 박은수 · 윤현돈 · 이영준 · 연제원 · 가은지 · 이지수 · 박홍수[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2008년 5월 1일 접수 ; 2008년 8월 26일 채택)

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

Bo-Bae Kim · Ji-Hyun Kim · Eun-Su Park · Hyun-Don Yoon · Young-Jun Lee
Je-Won Yeon · Eun-Ji Ka · Ji-Soo Lee · Hong-Soo Park[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received May 1, 2008 ; Accepted August 26, 2008)

Abstract : In order to synthesize high-solid coatings, acrylic resins (HSAs) containing 90% solid content were first synthesized, then the synthesized HSAs were cured with a curing agent, isocyanate, at room temperature to obtain high-solid coatings. In the HSAs synthesis, conversion was in a range of 82~87%, and viscosities and number-averaged molecular weight (M_n) of the HSAs were in a range of 4380~8010 cP and 1540~1660, respectively. From the correlation between T_g value, viscosity and M_n , it was found that, with increasing T_g value, viscosity increases rapidly and molecular weight increases slowly. From the visco-elasticity measured by the pendulum method, it was found that the curing time decreased with increasing T_g values. From the tests of physical properties of the coatings' film, 60° specular gloss, impact resistance and heat resistance were proved to be good and pencil hardness, drying time and pot-life were proved to be poor.

Keywords : high-solid coatings, acrylic resin, acetoacetoxy group, physical property, rigid-body pendulum method.

1. 서론

휘발성 유기용제(volatile organic compound : VOC)는 대기중에서 태양광선에 의해 질소산화물(NO_x)과 광화학적 산화반응을 일으켜 지표

면의 오존농도를 증가시켜 스모그 현상을 야기시키는 유기화합물로 정의를 내리고 있다.

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-EB경화형 도료[2], 분체도료[3] 및 하이솔리드 도료[4]로 나누고

[†]주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

있다. 그 중에서 가장 선호도가 높은 분야가 하이솔리드 도료 부문이다. 이 도료의 최대장점은 타의 도료에 비해 작업성이 우수하고 종래의 도장설비를 그대로 사용할 수 있다는 점이다 [5].

하이솔리드 도료는 구성성분상 모체수지와 경화제의 두 종류로 구분되며, 도장시에 이 두 가지 성분을 블렌드하여 상온경화 또는 열경화시켜 사용하게 된다. 모체수지에는 각종 합성수지가 사용될 수 있는데, 그 중에서 아크릴계 수지에 관한 연구가 가장 많이 진행되고 있다. 이는 아크릴계 수지의 원료인 단량체의 종류가 다양하고 반응성이 비교적 양호하며, 이 부류의 도막물성이 다른 수지의 물성에 비해 뛰어난 뿐만 아니라 내후성, 내유성, 내오염성 및 내약품성 등이 우수하기 때문이다[6]. 이러한 제반 장점 때문에 아크릴계 하이솔리드 도료의 개발에 관한 연구가 많이 시도되어 연구성과도 다수 발표되었다[7-10].

그러나 현재까지의 연구결과 두가지의 난관에 봉착해 있다. 이에 관한 애로점으로 첫째 모체가 되는 아크릴수지의 고형분을 극대화시키는데 따른 부작용 예를들면, 점도의 급상승 등의 결점과, 둘째 하이솔리드 도료의 자체의 결점인 도장표면의 scratch 방지와 산성비에 의한 물오염이 발생할 것을 막아줄 즉, 탄성변형 영역을 확대해서 파괴에너지를 크게 해주고 아울러 유연하면서도 고도의 가교밀도를 지닌 도막물성의 필요성이 대두되었다. 이런 사항들을 해결하기 위해서는 아크릴수지에 새로운 관능성기의 도입이 꼭 필요한데, 저자들은 용액점도의 저하, 높은 반응성 및 다양한 반응경로를 통한 가교화 기능보유 등의 특성을 갖춘 acetoacetoxy기[11]의 도입을 생각해 되었다.

본 연구에서는 3종류의 아크릴계 단량체와 위에서 언급한 도막물성 향상과 가교밀도를 극대화시켜 줄 acetoacetoxyethyl methacrylate를 새로이 도입하여 4원공중합시켜 90%의 높은 고형분을 보유한 아크릴수지를 합성하였다. 합성된 아크릴수지를 이소시아네이트 경화제와 상온경화시켜 하이솔리드 도료를 제조한 후, 도막의 경화거동과 도막물성 등을 측정하여 비교 검토함으로써 하이솔리드 도료로서의 사용가능성을 타진 해 보았다.

2. 실험

2.1.약품

아크릴 수지의 주원료인 단량체로서 ethyl acrylate (EA)[Aldrich Chemical사]와 ethyl methacrylate (EMA)[Tokyo Kasei Kogyo사] 및 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA)[Tokyo Kasei Kogyo사]의 1급시약을 사용하였으며, acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM)[Aldrich Chemical사]의 공업용 시약은 NaNO₂, NaHSO₃, NaOH 각각의 5% 수용액과 증류수로 세척 후 MgSO₄로 건조시켜 중합금지제를 제거해 사용하였다. Acrylic acid (Aa)[Sigma Chemical사] 1급시약은 진공증류(30°C, 3mmHg) 하여 시약으로 사용하였다.

개시제로 *tert*-amylperoxy-2-ethyl hexanoate (APEH)[Seki Atochemical사]와 α, α' -azobisisobutyronitrile (AIBN)[Junsei Chemical사] 그리고 benzoyl peroxide (BPO)[Catayama Chemical사] 및 di-*tert*-butyl peroxide (DTBP) [Akzo Noble Chemical사]의 1급 또는 특급시약을 사용하였다. 유기용매로 methyl-*n*-amylketone (MAK)[Tokyo Kasei Kogyo사], 연쇄이동제로 2-mercaptoethanol (2-MCE)[Yakuri Pure Chemical사] 1급 시약을 그대로 사용하였다.

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

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

Poly(EA/EMA/2-HEMA) [HS-9200]과 Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa) [HSAa-8200]의 합성에 있어서의 반응물의 조성은 Table 1의 HS-9200과 HSAa-9200의 조성비율로 수행하였으며, 기타의 반응조작과 정제과정 등은 저자 등[12]의 발표논문에서 이미 보고한 바 있으므로 본장에서는 생략하였다.

Table 1. Polycondensation Conditions and Yields for ATBT and ATBTPs

Products	Materials					Reactions			Dehyd- ration (mL)	Yield (%)
	AA ^a (g)	TMP ^b (g)	1,4-BD ^c (g)	TBOP ^d (g)	PPA ^e (g)	Toluene (g)	Temp (°C)	Time (hr)		
ATBT	200.3	209.5	69.8	97.8	—	20	100~150	4.1	76.3	80
ATBTP-10C	151.9	208.2	69.4	97.2	50.0	20	100~150	4.2	75.7	83
ATBTP-20C	103.6	206.9	69.0	96.6	100.0	20	100~150	4.2	75.1	85
ATBTP-30C	55.3	205.6	68.5	95.9	150.0	20	100~150	4.3	74.9	86

^aAA : Adipic acid, ^bTMP : Trimethylolpropane, ^c1,4-BD : 1,4-Butanediol,^dTBOP : Tetramethylene bis(orthophosphate), ^ePPA : Phenylphosphonic acid.

2.3. 고 고형분 Poly(EA/EMA/2-HEMA/AAEM)의 합성

온도계, 환류냉각기, 기계식 교반기 및 적하 깔때기가 부착된 용량 1L의 4구 플라스크에 유기용매인 MAK 40g을 가하고 140°C로 승온시켰다. 다음 Table 1의 HSA-9210의 단량체 조성량과 연쇄이동제인 2-MCE 13.5g(전체 고형분의 3wt%)을 섞어 놓은 혼합액과 별도의 유기용매인 MAK 10g과 개시제인 APEH 22.5g(전체 고형분의 5wt%)을 섞은 혼합액 각각을 미량펌프를 사용하여 적하온도를 140°C로 유지하면서 5시간 동안 균일하게 서서히 적하하였다. 적하가 완료된 후, 동 온도에서 1시간 동안 아크릴수지 내용물을 숙성시켰으며, 반응물의 점도와 고형분 측정 결과로서 반응이 충분히 이루어진 것을 확인한 다음 중합반응을 정지하였다. 얻어진 생성물을 노르말헥산과 증류수에 침전시켜 미반응물질을 제거하였으며 40°C, 4mmHg 하에서 48시간 감압건조 후 MAK 50g을 가하여 용해시킴으로써 연노랑색 투명액상인 고형분 90%인 Poly(EA/EMA/2-HEMA/AAEM) 4원공중합체인 아크릴수지(HSA-9210)을 얻었다. 부호 중 HS는 하이솔리드를, 9는 고형분을 90%를, 2는 T_g 20°C를, 또한 끝자리 10은 AAEM 함량이 10wt%임을 각각 나타낸 것이다.

2.4. 기기분석

IR 분광분석은 합성된 수지시료를 아세톤에 10wt%로 희석하여 KBr disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분간 완전건조시킨 후, 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)을 사용하여 분석하였다. NMR 분광분석은 용매로서 클로로포름을 사용하여 독일 Bruker사(Avance-600MHz)의 ¹H-NMR로 분석하였다. 평균분자량과 분자량 분포곡선은 시료농도 1.0%, 시료의 양 10mg으로 하여 미국 Waters사의 GPC (Waters-2414형)를 사용하여 측정하였다.

2.5. 고형분 및 점도 측정

고형분 (KS M 5000-2113) 측정은 합성한 아크릴 공중합체 시료 1g을 취하여 송풍건조기로 105±2°C에서 3시간 유지시킨 후 다음의 식에 대입하여 그 값을 산출하였다.

$$\text{고형분 (\%)} = \frac{\text{건조 후 시료 중량}}{\text{건조 전 시료 중량}} \times 100$$

점도 측정은 25°C의 항온수조에 시료를 30분간 유지시킨 후 일본 Tokyo Keiki사의 회전점도계(BL형)를 사용하여 spindle #3, 60rpm의 조건으로 시험을 수행하였다.

2.6. 하이솔리드 도료의 제조

아크릴계 하이솔리드 도료는 주제의 성분과 경화제 성분을 블랜드하여 상온경화시켜 제조하였다. 주제의 성분으로는 합성된 고형분 90%인 아크릴 수지 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 HSA/HDI-trimer로 제조된 하이솔리드 도료는 CHSA로, 공시험인 HS/HDI-trimer와 HSAa/HDI-trimer의 경우는 각각 CHS와 CHSAa로 명명하였다.

2.7. 점탄성 측정기에 의한 경화과정 측정

강체진자(rigid-body pendulum)형 점탄성 측정기(일본 A&D 사, RPT-3000형)를 사용하여 도료도막의 경화거동을 알아보았는데, 기기의 조작과정은 다음과 같다. 제조된 도료 시료를 금속판(20×40×2mm)에 두께 75μm로 코팅하여 hot plate에 고정시킨 후 상온에서 약 30분간 방치한 다음, 강체진자의 knife-edge를 수직으로 내렸다. 그 후 25°C를 유지하면서 진동주기(T)와 대수감쇄율(Δ)을 측정하였다. 또한 경화도막의 T_g를 측정하기 위하여 hot plate를 0~200°C까지 10°C/min 으로 가열하면서 경화온도에 따른 대수감쇄율(Δ)을 측정하였다.

2.8. 도료의 물성시험

하이솔리드 도료의 물성시험을 수행하기 위하여 도막 시편 3종류를 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 시

험방법 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. 경도는 JIS K 5400의 연필 경도법에 의거하여 연필경도 시험기(Yasuda Seiki Seisakusho, serial No. 4664형)로서, 건조 시간 측정은 고화건조법(dry-hard method)로서, 60°경면광택도 측정은 KS M 5000-3312의 도료의 60°경면광택도 시험방법으로서, 내충격성은 JIS K 5400의 도료의 충격강도 시험방법(6, B, 3B)에 의거하여 DuPont impact tester (Ureshima Seisakusho, 552형)로서 각각 측정하였다. 접착력은 Erichsen tester (Tokyo Seiki 사)로서, 가사시간 측정은 도료의 유동성 평가를 주로 맡고 있는 Krebs-Stormer 점도계 (Pacific Scientific사, Serial 80328형)로서 측정하고 규격은 KS M 5000-2122인 도료의 주도 시험방법에 의거하여 점도가 최고값인 140KU (Krebs Unit)에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다. 또한 내열성 시험은 전기로[해동계측설비(주), HD-010형]에서 150°C/hr의 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에 앞서 공시험인 Poly(EA/EMA/2-HEMA) 및 Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa)의 합성은 Lazzara[13]의 아크릴계 공중합체 합성 이론을 근거로 하여 얻어졌는데, 2.2절에서 언급한 바와 같이 저자 등[12]이 이미 보고한 바 있으므로 합성에 있어서의 구조확인 및 최적 반응조건 제시 등을 생략하였다.

3.1. 고 고흥분 Poly(EA/EMA/2-HEMA/AAEM)의 합성 확인

본 실험에서는 자동차용 하이솔리드 도료의 단점으로 지적되어온 내마모성을 증진시키고자 에스터와 케톤의 작용기를 지닌 AAEM 관능성 단량체를 도입하였다.

AAEM 단량체는 열경화성 아크릴 수지용으로써, 1993년 개발한 품목으로 금속과 반응하여 킬레이트 화합물을 형성하고, 반응성 양호, 용액점도 저하, T_g값 저하 및 여러 가지 반응 경로를 이용한 가교화가 가능한 점 등의 좋은 물

성을 보유한 것으로 알려져 있다[14]. 따라서 AAEM속의 acetoacetoxy기가 관능성기로서 도료에 도입되기 시작했으며[15], acetoacetoxy기는 멜라민, 이소시아네이트, 아민 및 킬레이트 결합 등의 다양한 반응 메커니즘을 통해 열경화성 도료에 사용될 수 있는 것이다.

Poly(EA/EMA/2-HEMA/AAEM) 즉, HSA의 합성구조식을 Fig. 1에, 다양한 반응조건에 따른 물성값들을 Table 1에 각각 제시하였다. Table 1의 HSA-9010에서 HSA-9410까지는 OH값을 90으로 고정시키고 T_g값을 0~40°C로 변화시킬때의 중합조건과 전환율을 각각 나타낸 것인데, T_g값이 커질수록 전환율이 증가되는 현상을 보였다.

Table 2에 HSA-8210의 FT-IR 스펙트럼을 표시했는데, 3520cm⁻¹에 유리 OH 신축진동, 1380cm⁻¹에 C-CH₃ 신축진동이 각각 나타났으며, 1180cm⁻¹와 1730cm⁻¹에 에스터의 C=O 신축진동과 AAEM의 -CO-CH₂-OCO-의 흡수밴드가 서로 중복되어 다소 큰 피크를 이루고 있었다.

Table 2에 HSA-8210의 ¹H-NMR 스펙트럼을 표시했는데, δ0.9ppm에 CH₃-C, δ1.3ppm에 C-CH₂-C, δ2.1ppm에 C-CH₂-CO-, δ2.4ppm에 CH-CO- 및 δ4.1ppm에 C-CH₂-O-의 수소 흡수피크가 나타나 HSA-8210의 구조확인이 가능하였다.

Table 3에 HSA류의 GPC 측정결과를 표시했는데, T_g값이 증가함에 따라 분자량 값이 다소 커짐을 알 수 있었고, 분자량 값이 커짐에 따라 다분산도 값도 점차 증가되는 추세를 보여주었다.

3.2. 개시제의 농도변화에 따른 점도 효과

일반적인 도료의 고흥분은 40% 내외인데 반하여, 고흥분 60% 이상인 도료를 하이솔리드 도료라고 부른다. 따라서 고흥분 함량이 많아짐에 따라 도료의 점도가 점차 증가하게 되는데, 이에 관한 대책이 기술적으로 가장 어려운 것이다.

도료의 도막과 점도와의 관계를 알아보면, 최종 도막의 점도가 너무 묽으면 하이솔리드 도료의 고흥분 함량에는 충분히 도달하나 그 대신 도막물성이 나빠지는 현상이 생기고, 반대로 점도가 너무 높으면 하이솔리드 도료 제조시 고흥분 함량에 미달하게 된다[16]. 따라서 모체

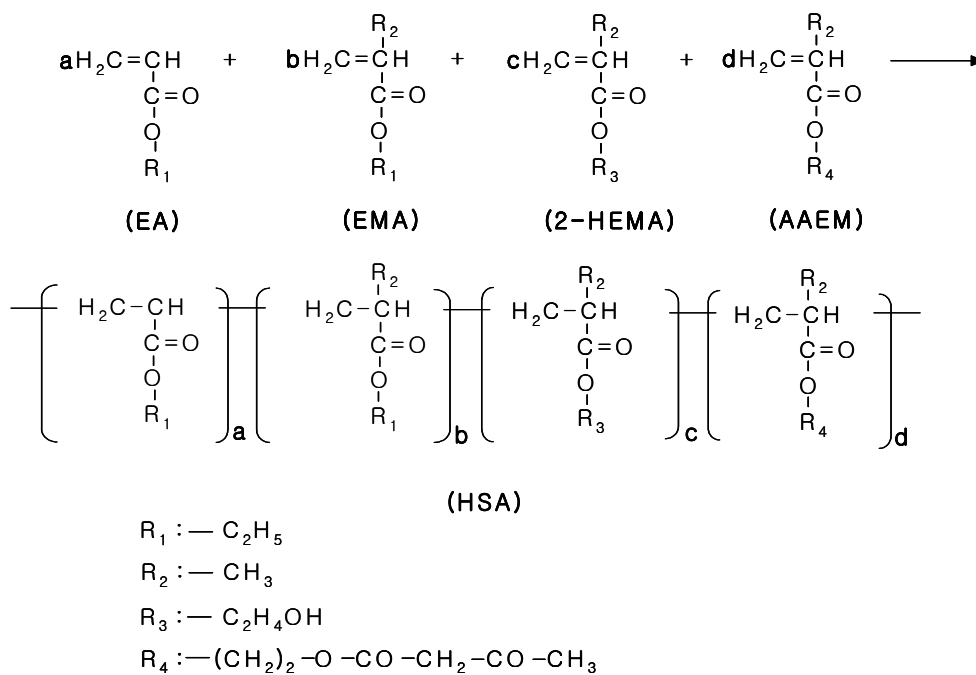


Fig. 1. Reaction scheme for synthesis of HSA.

Table 2. FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ Chemical Shifts of HSA-9210

Products	FT-IR (KBr, cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3 , δ in ppm)
HSA-9210	1180 : C=O, -CO-CH ₂ -OCO-	0.9(CH ₃ -C)
	1380 : C-CH ₃	1.3(C-CH ₂ -C)
	1730 : C=O, -CO-CH ₂ -OCO-	2.1(C-CH ₂ -CO-)
	3520 : free OH	2.4(CH-CO-)
		4.1(C-CH ₂ -O-)

Table 3. GPC Data for Synthesized Copolymers

Type	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
HS-9200	1370	2960	4910	2.16
HSAa-9200	1730	4200	8150	2.43
HSA-9010	1540	3530	7050	2.29
HSA-9210	1580	3740	7200	2.37
HSA-9410	1660	4170	8390	2.51

수지를 합성할 때에 점도크기를 좌우하는 개시제의 역할이 중요하고, 이에 따른 개시제의 종류 선정이 또한 중요한 것이다.

본 실험에서는 BPO, AIBN, DTBP, DTAP 4종의 개시제를 사용했는데, 아크릴수지인 HSA-8210의 개시제 농도에 따른 점도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 DTBP > APEH > AIBN > BPO의 순서로 점도가 커졌고, 개시제 간에도 그 값에 큰 격차를 나타냄을 알았다. 여기서 하이솔리드용 도료의 개시제로서 적합한 것은 APEH 였는데, 이는 DTBP의 경우 점도가 너무 높아서, 또한 AIBN과 BPO는 역으로 점도가 너무 낮기 때문이며, 이에 관한 근거는 위에서 거론한 내용에 따른 것이다.

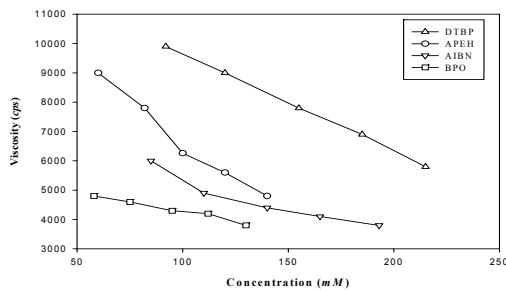


Fig. 2. The effect of concentration of various initiators on viscosity of HSA-9210 measured at 25°C.

3.3. T_g 값, 점도 및 분자량과의 상관관계

아크릴수지의 T_g 값, 점도 및 분자량은 서로 불가분의 관계를 맺고 있어 아크릴계 하이솔리드 도료의 중요한 인자들이다. 일반적으로 하이솔리드 도료용 적정 점도 범위는 2000~6000cps 정도로 알려져 있다[17]. Fig. 3은 T_g 값 변화에 따른 즉, HSA류의 아크릴수지, 점도 및 분자량과의 상관관계를 도표로서 표시한 것이다. Fig. 3에서 점도는 4380~8010cps, 수평균 분자량은 1540~1660의 범위를 보여 주었고, T_g 값 증가에 따라 점도는 급격히, 분자량은 완만히 상승하는 추세를 각각 나타내었다.

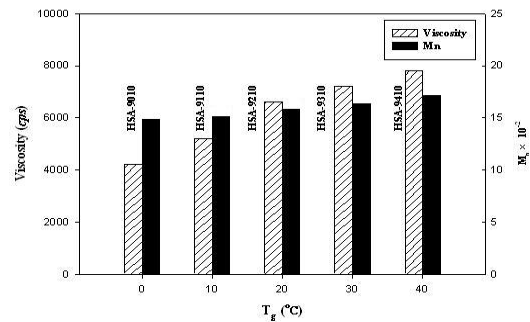


Fig. 3. Viscosity and number average molecular weight of 90% solid-content HSAs as a function of calculated by Fox eq. T_g .

3.4. 점탄성 측정에 의한 도막의 경화시간 확인

비교적 최근에 발명된 신형의 pendulum형 점탄성 측정기를 사용하여 동적점탄성을 측정해보았다. 본 실험의 목적은 일정한 경화온도에서의 경화시간에 따른 아크릴-이소시아네이트 도료의 경화거동을 관찰하기 위함이다. 동적점탄성에 의한 경화과정의 추적에 대해서는 Macosko[18]의 보고가 있다.

Pendulum형 점탄성 측정기는 강제진자의 진동감쇄로서 도막형성 과정의 점탄성을 측정하는 것으로, 강제진자의 회전축 부에 도막을 형성하여 자유진동을 시키면 도막의 점탄성의 변화에 응답하여 pendulum의 진동주기 T 및 Δ 가 변화한다. 이 때 pendulum의 회전축 부에 있어서의 도막의 역학적인 응답을 pendulum의 진동운동으로 취급하고, T 및 Δ 를 측정하여 도막의 동적모듈러스 E' 및 손실모듈러스 E'' 로 나타내어 도료의 열경화 과정에 대한 점탄성의 변화를 관찰할 수 있는 것이다[19].

Fig. 4~6은 HSA류의 경화시간에 따른 대수 감쇄율과 주기의 상관관계를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 HSA-9410 > HSA-9210 > HSA-9010의 순서로 경화가 빨리 진행됨을 알았으며, 경화완료시간은 HSA-9410이 56분, HSA-9210이 92분 및 HSA-9010이 103분으로 각각 나타나 T_g 값이 증가함에 비례하여 경화가 빨리 완성됨을 알았다.

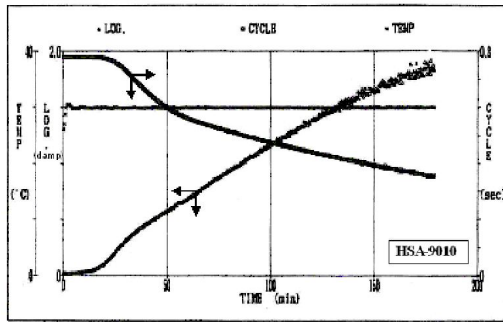


Fig. 4. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSA-9010/HDI-trimer mixture during cure at 30°C.

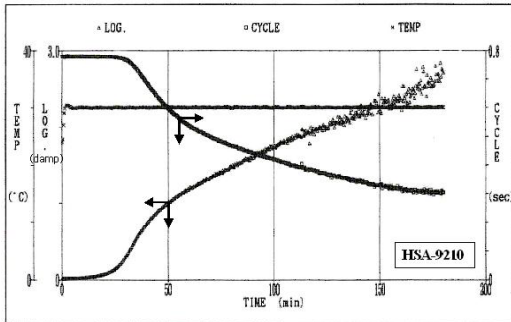


Fig. 5. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSA-9210/HDI-trimer mixture during cure at 30°C.

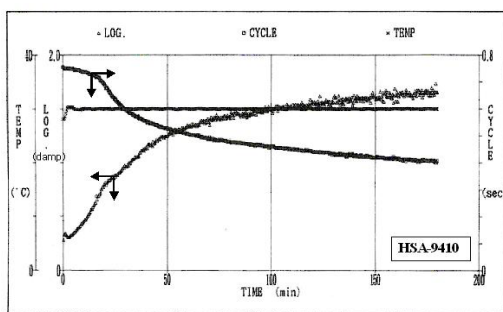


Fig. 6. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSA-9410/HDI-trimer mixture during cure at 30°C.

3.5. 경화반응에 따른 T_g값 거동

일반적으로 T_g값에 영향을 주는 주요 요인으로는 수평균분자량, 폴리머 골격의 유연성, 결사슬 등이 있다[20,21]. 또한 도료용 수지의 조성 and T_g와의 관계도 규명이 가능하다.

Fig. 7은 경화된 아크릴-이소시아네이트 도막을 10°C/min 씩 승온시켜 온도에 따른 대수 감쇄율 값을 측정하여 얻은 것인데, 최대 피크일때의 온도가 경화된 도막의 T_g를 나타내고, 그때의 damp값이 점탄성비를 나타내는 것이다. 피크가 높을수록 가교밀도가 낮고 점성이 많은 것을 의미한다[22]. 경화된 도막의 동적 T_g는 HSA-9010이 49°C, HSA-9210이 54°C 및 HSA-9410이 66°C로 각각 나타나 HSA의 정적 T_g값 증가에 따라 최종 도막의 동적 T_g값이 상승하는 경향을 보이고 있다. Rheovibron과 Fox 식에 의해 계산된 T_g값은 서로 상이하게 나타나는데, 이는 전자가 열과 진동을 주어서 경화된 도막의 동적 T_g를 측정하고, 후자는 열에 의해 경화된 도막의 정적 T_g를 측정하기 때문인 것이다.

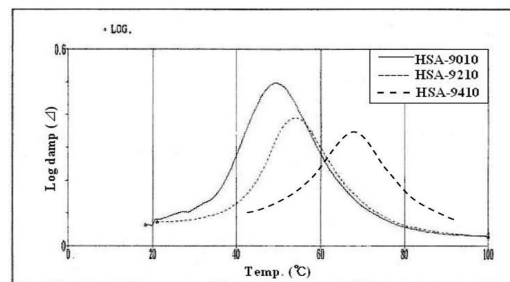


Fig. 7. Damp and T_g of HSA/HDI-trimer with various curing temperature by rigid-body pendulum method (RPT-3000).

3.6. 하이솔리드 도료의 물성 확인

제조된 하이솔리드 도료의 도막물성을 확인하기 위하여 HSA류에 이소시아네이트 경화제로서 상온경화시켜 얻어진 도막시편으로 각종 물성시험한 결과를 Table 4에 표시하였다. Table 4의 CHS-9200과 CHSAa-9200은 공시험의 도료이고, CHSA류는 HSA류의 아크릴수지 속에 AAEM 관능성 단량체가 각각 함유된 도료이다. 물성 중 60°경면광택도(투명도료시 110 이상 우수)는 모든 도료가 양호한 결과를 보여

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

Tests	CHS -9200	CHSAa -9200	CHSA -9010	CHSA -9210	CHSA -9410
60° Specular gloss	134	127	130	119	119
Pencil hardness (7days)	B	F	B	F	F
Drying time (D.H. : hr)	10	10	7	5	5
Impact resistance D ^a (30cm/500g) R ^b	◎ ^c ◎	△ ^d △	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎
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	125	128	120

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

주었고, 연필경도(H이상 양호)는 다소 무르게 나타났으며, 건조시간(4시간 이내 양호)은 전부 불량하게 나타났다. 내충격성은 CHSAa-9200를 제외한 모든 도료가 양호하게, 접착력(90이상 양호)은 모두가 우수하게, 가사시간(240분 이상 양호)은 모두가 불량하게 나타났다. 위의 내충격성 결과에서 CHSAa-9200만이 유독 나쁘게 나타난 것은 아크릴수지 합성시 유기산인 Aa 성분이 들어가 도막필름을 형성할 때에 일부 경화촉매로서 작용하여 도막물성이 저하되었다고 해석되었다. 또한 내열성은 초기광택도 수지와 비교하여 광택변화가 거의 없는 것으로 나타나 내열성이 뛰어난 것을 알 수 있었다.

4. 결론

고 고형분의 하이솔리드 도료를 제조하고자, 먼저 모체수지인 90% 고형분의 아크릴수지(HSA류)를 합성한 후, 이를 이소시아네이트 경화제로 상온경화시켜 하이솔리드 도료(CHSA류)를 제조하였다. 제조된 CHSA류로서 도막시편을 제작하여 경화반응동과 도막물성 등을 알아본 결과 다음의 결론을 얻었다.

HSA류 합성에서 점도 4380~8010cps, 수평균분자량 1540~1660 및 전환율 82~87%를 각각 얻었으며, 개시제 4종류를 HSA류 합성에 사용한 결과 *tert*-amylperoxy-2-ethyl

hexanoate 개시제가 가장 적합한 것으로 나타났다. T_g값, 점도 및 분자량과의 상관관계에서 T_g값 증가에 따라 점도는 급격히, 분자량은 완만히 상승하는 결과를 보여주었으며, 도막의 물성시험에서 60°경면광택도, 내충격성 및 접착력은 양호하게, 연필경도, 건조시간 및 가사시간은 불량하게 나타났으며, 특히 내열성은 아주 양호한 것으로 확인되었다.

참고문헌

1. X. Zhou and B. Yu, Determination of Halocarbon Content in Water-borne Coatings by the Electronic Capture Detector (ECD), *Shanghai Tuliao*, **45**(3), 21 (2007).
2. F. Zhang, H. Zhu, W. Yang, Z. Wu, H. Qi, H. He, Z. Fan, and J. Shao, Al₂O₃/SiO₂ Films Prepared by Electron-beam Evaporation as UV Antireflection Coatings on 4H-SiC, *Applied Surface Science*, **254**(10), 3045 (2008).
3. J. Yan, Weathering Performance of Polyester Powder Coatings, *Tuliao Gongye*, **38**(2), 58 (2008).
4. D. M. Mahli, M. J. Steffenhagen, and J. E. Glass, Spray Applications : Part V.

- Influence of High Solid Compositions on Coatings Sprayability, *J. Coatings Technology and Research*, **5**(1), 33 (2008).
5. J. H. Olsen, Water-Borne High-Solids Exterior Wood Coatings, *Surface Coatings International, Part A : Coatings J.*, **88**(A8), 317 (2005).
 6. E. Carretti and L. Dei, Physicochemical Characterization of Acrylic Polymeric Resins Coating Porous Materials of Artistic Interest, *Prog. in Org. Coat.*, **49**, 282 (2004).
 7. B. Xiang, Y. F. Yang, and F. Wei, Application and Development Trend of High-Solid Coatings, *Xiandai Tuliiao Yu Tuzhuang*, **10**(10), 40 (2007).
 8. R. G. Wang, L. Li, and X. D. Yang, Present Situation and Development Trend of High-Solid Coatings, *Xiandai Tuliiao Yu Tuzhuang*, **9**(8), 13 (2006).
 9. A. Kubo, High-Solid Paint Formation by Lowering Molecular Weight Distribution of Resins in Coating Materials, *Toso Kogaku*, **38**(8), 284 (2003).
 10. N. N. Prabhu and S. V. Kulkarni, Liquid Crystalline Polymers for Surface Coatings, *Paintindia*, **51**(5), 41 (2001).
 11. F. D. Rector, W. W. Blount, and D. R. Leonard, Applications for Acetoacetyl Chemistry in Thermoset Coatings, *J. Coat. Technol.*, **61**(771), 31 (1989).
 12. I. M. Yang, S. J. Kim, Y. G. Kim, C. H. Jung, and H. S. Park, Application of Acrylic Resins Containing Caprolactone Group and 90% Solid Contents to High-Solid Coatings, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **24**(2), 149 (2007).
 13. M. G. Lazzara, Techniques to Measure Melamine/Polyol Reactions in a Film, *J. Coat. Technol.*, **56**(710), 19 (1984).
 14. Eastman Chemical Co., "For the Resins Market : Acetoacetyl Chemistry", Eastman Kodak Co., N-319A, June, Kingsport (1993).
 15. S. Y. Hong, S. H. Kim, G. Y. Yoo, S. H. Ahn, H. S. Hahm, and H. S. Park, Application of Acrylic Resins Containing Acetoacetoxy Group and 80% Solid Contents to High-Solid Coatings, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23**(4), 319 (2006).
 16. R. Lambourne and T. A. Strivens, "Paint and Surface Coatings", 2nd ed., pp. 550-597, Woodhead Pub. Ltd., Cambridge (1999).
 17. C. H. Jung, H. J. Jo, I. W. Shim, H. S. Park, S. J. Kim, and S. K. Kim, Physical Properties of High-Solid Coatings with 80% Solid Contents Acrylic Resins Containing Caprolactone Group and HMDI-Trimer, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23**(2), 110 (2006).
 18. C. W. Macosko, Rheological Changes During Crosslinking, *British Polym. J.*, **17**, 239 (1985).
 19. A. S. Sarvestani and C. R. Picu, Network Model for the Viscoelastic Behavior of Polymer Nanocomposites, *Polymer*, **45**(22), 7779 (2004).
 20. D. W. Kim, "Preparation and Property Design of High-Solid Coatings Containing Acrylic Resins and HDI-Trimer", M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (2003).
 21. J. C. Lim, B. S. Kim, and S. Y. Choi, Role of Resin Properties on Coating Applications, *Polym. Sci. Technol.*, **6**(3), 213 (1995).
 22. J. H. Park and Y. J. Shin, A Study on the Properties of Epoxy Based Powder Coating with Various Curing Agents, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **9**(1), 58 (1998).