J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 1, February 2009, 52-61

4HBA 변성 하이솔리드 아크릴 우레탄 도료의 반응성 및 물성 연구

서석환 · 서차수 · 박진환†

부경대학교 응용화학공학부 공업화학과
(2008년 10월 6일 접수, 2008년 12월 11일 채택)

A Study on the Reactivity, Performance of 4HBA Modified High Solid Acrylic Polyurethane Paint

Seok-Hwan Seo, Cha-Soo Suh, and Jin-Hwan Park†

Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 608-379, Korea
(Received October 6, 2008; accepted December 11, 2008)

본 연구에서는 2액형 아크릴 우레탄 도료에 있어서 바인더로 사용되는 하이솔리드 아크릴 폴리올 수지를 개발함에 있어서 핵심요소인 반응 개시제로 TAPEH (*t*-amyl peroxy 2-ethyl hexanoate)를 선택하였다. 그리고 하이드록시 모노머는 Tone M100 (caprolactone acrylate), 4HBA (4-hydroxy butyl acrylate), 2HEMA (2-hydroxy ethyl methacrylate)를 사용하였다. 앞의 물질을 2액형 아크릴 우레탄 도료용으로 응용함에 있어서 적용성과 VOC 저감을 위하여, 알리파틱 폴리이소시아네이트 경화제 종류에 따른 반응성과 도막물성을 검토하였다. 또한 최근 주석계 촉매의 사용 억제에 따라 저독성 금속촉매와의 반응성 및 물성도 비교 시험하였다. 이상의 결과로부터 2액형 하이솔리드 폴리우레탄 수지 도료의 응용에 필요한 기초자료 확보로 도막물성과 작업성 개량 및 친환경 도료개발에 효과적으로 응용 할 수 있는 것을 검토하였다.

In this study, TAPEH (*t*-amyl peroxy 2-ethyl hexanoate) was selected for the reaction initiator which is a core factor for developing acrylic polyol binder. Tone M100 (caprolactone acrylate), 4HBA (4-hydroxy butyl acrylate), and 2HEMA (2-hydroxy ethyl methacrylate) were used for hydroxy-monomers. To check the applicability of raw materials mentioned above into the binders of 2 components acrylic polyurethane paint and reduce the VOC, the reactivity and film performance by different kinds of aliphatic polyisocyanate hardeners which are already generalized were reviewed. As the Tin-based catalyst has been regulated, the comparison test of reactivity and performance between the conventional catalyst and non-toxic metal catalyst recommended as the alternative was conducted as well. As a result, we were able to obtain the basic data which are necessary for applying 2 components high solid polyurethane paint and also reached a conclusion that it can be applied for developing new paints in terms of high performance, workability and environmental care.

***Keywords**: Acryl urethane, high solid, global warming, 4HBA, environmental*

1. 서　　론

도료 업계에서는 지구 온난화를 유발시키는 요인 중의 하나인 도료용 유기용제 및 도료 내에 포함된 성분들에 대해 다양한 대책을 마련하고 있다. VOCs (Volatile Organic Compounds)를 감소시키는 방안으로 용제형 도료를 하이솔리드화, 자외선 경화형 도료화, 분체 도료화 및 수용성 도료개발 등 다양한 방법을 마련하고 있다. 특히 2액형 아크릴 우레탄 도료의 경우, 주제용 수지로 사용되는 하이솔리드 아크릴폴리올 수지는 뛰어난 내약품성과 광택유지성, 내황변성, 부착성 및 작업성이 우수하다[1-4]. 하이솔리드 아크릴 폴리올 수지도료 개발에 있어서 중요인자인 반응개시제의 경우는 실온에서 액상으로 존재하며 분자량 감소 및 낮은 다분산도에도 효과가 좋은 개시제를 선택하여야 한다. 경화제는 일반화된 알리파틱 폴리이소시아네이트와의 반응성과 물성을 검토한다. 도료의 하이솔리드화에 따른 수지 합성시 점성을 줄이기 위해 중합 개시제를 일반적으로 5∼10 wt% 정도로 과량 사용하기 때문에 하이솔리드 아크릴폴리올 수지의 저분자화에 따른 물성저하로 황변성, 내열성, 기계적물성 및 화학적물성 등의 검토가 반드시 필요하다[5-8]. VOCs를 감소시키는 방법으로서 주제수지의 점도를 조절하는 방법도 있으나 경화제를 하이솔리드화 시키는 방법도 있다[9,10]. 본 실험에서는 하이솔리드 알리파틱 폴리이소시아네이트 경화제 종류에 따른 물성과 반응성을 비교 시험하였다. 또한 최근 주석계 촉매의 사용 억제에 따라 2액형 우레탄도료의 경화촉매로 추천된 저독성 금속촉매와 기존 금속촉매와의 반응성과 물성을 비교시험 하였다. 2액형 하이솔리드 폴리우레탄 도료의 점탄성을 Rheometer를 이용하여 저장탄성률(G′)과 손실탄성률(G″)를 측정하여 가사시간을 확인한 후 Arrenius 식을 이용하여 활성화 에너지를

† 교신저자 (e-mail: jhpark@pknu.ac.kr)

Table 1. HDI-Isocyanurate Hardeners

Desmodur	Type	NV (%)	NCO-content (%)	Viscosity (mPas) at 23 ℃	NCO-functionality	Oligomer distribution (%)			Equivalent weight	T_g (℃)
						N = 3	5	7		
N 3300	Standard type, Solvent free	100	21.8	3,000	F = 3.5	~50	>20	>30	193	-60
Z 4470	Standard type, Solution	70MPA/Xyl	11.7	1,500	F = 3.3	~50	>20	>30	360	+60
N 3600	Low viscosity, for high solids	100	23.0	1,200	F = 3.2	~70	<20	<15	180	-60

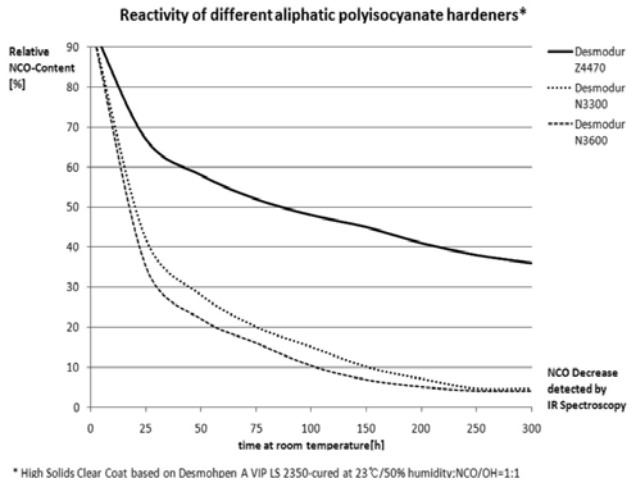


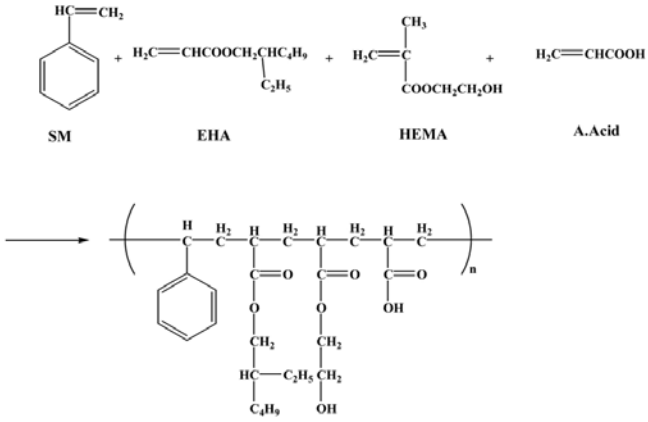
Figure 1. Reactivity of different aliphatic polyisocyanate hardeners.

구하고 주제와 경화제 종류별, 촉진제 종류별 반응성을 측정하였다. 또한 DMA를 이용하여 tanδ 값, T_g 및 가교밀도를 구하여 충격저항성 측정 데이터와 비교하여 반응성을 확인하였다. 2액형 우레탄 도료의 기본물성을 비교 실험하여 하이솔리드 폴리우레탄 도료 응용에 필요한 기초자료의 확보로 도료의 물성개량, 도장작업성 및 친환경 도료개발에 효과적으로 응용할 수 있는 가를 검토하였다[11-14].

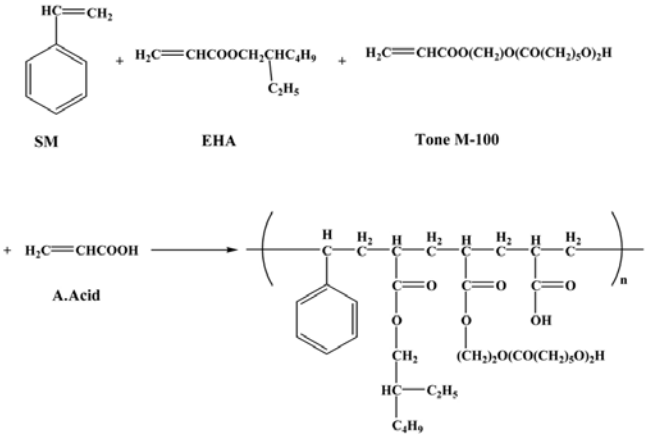
2. 실 험

2.1. 시약 및 원료

본 연구에 사용한 모노머는 styrene monomer (SM), acrylic acid (A.A), 2-ethylhexyl acrylate (EHA), ethyl acrylate (EAM)은 Junsei Chemical Co.의 1급 시약을 정제없이 사용하였다. 2-hydroxy ethyl methacrylate (HEMA, Aldrich Chemical Co.), 4-hydroxy butyl acrylate (4HBA, Osaka Organic Chemical Co.), carprolactone acrylate (Tone M100, Union Carbide Co.) 1급 시약을 사용하였다. 개시제는 *t*-amyl peroxy 2-ethyl hexanoate (TAPEH, Atopina Chemicals Co.), *t*-butyl peroxy benzoate (TBPB, Aldrich Chemical Co.)를 사용하였고, 연쇄이동제로는 α-methyl styrene dimer (AMSD, Goi Chemical Co.) 1급 시약을 사용하였다. 폴리이소시아네이트 프리폴리머는 Table 1과 Figure 1에 나타낸 HDI isocyanurate로 Desmodur N-3300 (NCO% = 21.3), 저점도 하이솔리드 HDI isocyanurate로 N-3600 (NCO% = 23.4)과 isophrone isocyanurate 타입 알리파틱 폴리이소시아네이트



Scheme 1. Synthesis of HEMA modified acrylic polyol (A).

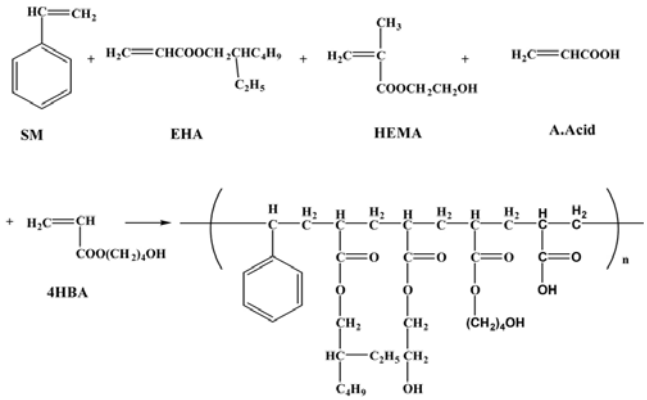


Scheme 2. Synthesis of Tone M-100 modified acrylic polyol (B).

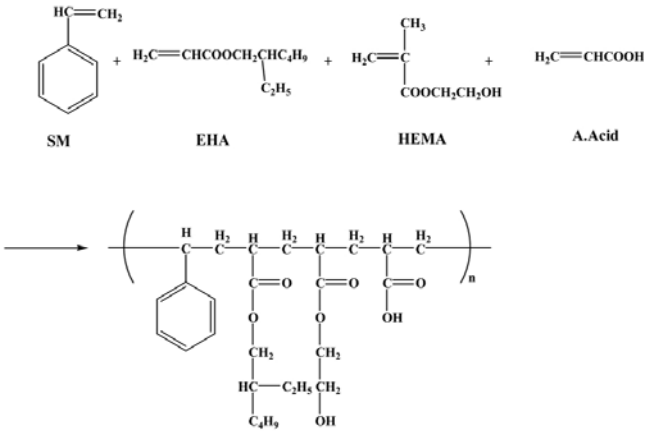
로 Z-4470 (NCO% =11.9)을 사용하였다. 안정제로 additive Ti와 OF (Bayer Co.)를 사용하였다. 경화촉진제로 tin free 경화 촉매인 K-KAT 4205 (Zirconium Chelate), K-KAT 348 (Bithmuth Complex, King industry Co.)과 DBTDL (Songwon chemical Co.)을 사용하였다.

2.2. 수지합성 및 결과

아크릴 수지의 배합은 Scheme 1~4에 나타낸 메카니즘으로 합성을 하였으며, homopolymer의 T_g점의 값을 이용하여 공중합한 수지의 T_g는 homopolymer의 T_g 사이에 있다고 가정하고 실험적으로 아래 FOX 식을 이용하여 계산하였다.



Scheme 3. Synthesis of 4HBA modified acrylic polyol (C).



Scheme 4. Synthesis of acrylic polyol 1106 (D).

$$1/T_g = W1/T_g1+W2/T_g2+W3/T_g3+W4/T_g4+\cdots\cdot$$

여기서, T_g는 절대온도, W1과 W2 등은 각 모노머의 중량이다.

합성은 반응기에 xylene, n-butyl acetate 를 넣고 95～100 ℃로 승온하여 styrene monomer (SM), acrylic acid (A.A), ethylhexyl acrylate (EHA), butyl acrylate (BAM), hydroxy ethyl methacrylate (HEMA), 4-hydroxy butyl acrylate (4HBA), caprolactone acrylate (Tone M100)의 단량체와 중합개시제는 *t*-amyl peroxy 2-ethyl hexanoate (TAPEH), *t*-butyl peroxy 2-ethyl hexanoate (TBPEH, Atopina Chemicals), α, α'-azobisisobutyronitrile (AIBN, Junsei Chemical Co.)을, 연쇄 이동제로는 α-methyl styrene dimer (AMSD)를 넣은 혼합액을 3 h 동안 적하하고, 초기 개시제의 5%의 *t*-butyl peroxy benzoate (TBPB)를 1 h 뒤에 추가한 뒤, 3～4 h 반응시켜 라디칼 중합체를 얻었다. 각 수지는 수산기 값과 FOX 식으로 계산한 이론상의 T_g 값을 30 ℃와 40 ℃에서 점도를 유사하게 배합을 설계하였다. 수지의 고형분은 60～70 wt%로 하여 xylene/n-butyl acetate = 8/2의 비율로 희석하였다. 점도, 색상, 산가, 고형분 등의 기초물성 측정 및 GPC로 수평균 분자량과 중량평균 분자량을 측정하였고, DSC로 폴리올 T_g와 PD 값을 측정 하여 Table 2에 나타내었다. Figure 2의 FTIR 측정결과에서와 같이 1730 cm^{-1} 부근에서 에스테르의 C=O, 1240 cm^{-1}과 1170 cm^{-1}부근에서 아크릴레이트의 C-O-, 2940 cm^{-1} 부근에서 CH_3, 1450 cm^{-1} 부근에서 $-CH_2-$ 및 3500 cm^{-1} 부근에서 OH의 신축진동으로 각각 생성물질의 구조를 확인하였다.

Table 2. Characteristic of Various Polyols

Test \ Resin	HEMA modified acrylic polyol (A)	Tone M100 modified acrylic polyol (B)	4HBA Modified Acrylic polyol (C)	Acrylic Polyol 1106 {60%, (D)}
OH% (Solution)	2.0	2.0	2.0	2.4
Viscosity (#G 25 ℃)	Y-	V-W	X-Y	U-V
Color (#G)	1.0 ↓	1.0 ↓	1.0 ↓	1.0 ↓
A V	6.26	6.43	2.49	5.28
NV (%)	69.6	68.5	69.4	60.5
Mn	1934	2211	2128	1458
Mw	4385	7053	5298	5676
PD	2.58	3.19	2.48	3.81
T_g (℃)	30	-9.11	10.81	32.41

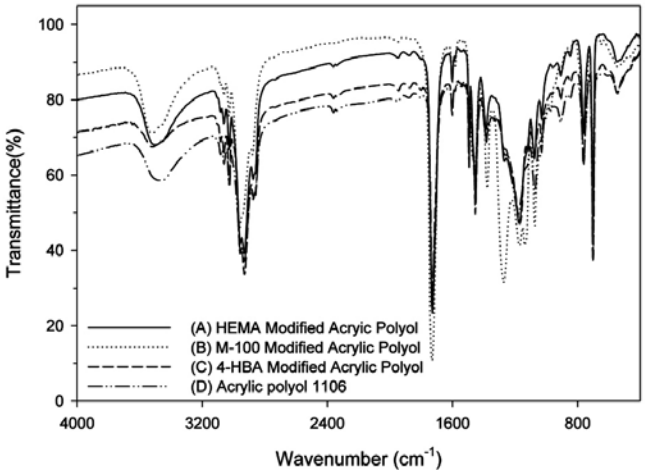


Figure 2. FTIR spectra of synthesis various resins.

2.3. 도료 제조 및 시편작성

본 연구에 사용한 도료는 Scheme 1～4와 같은 메카니즘으로 합성한 수지를 사용하였고 수지 특성은 Table 2에 나타내었다. 이 수지들에 소포제 BYK-065와 표면조정제 BYK-358 (BYK Chemical Co.)를 사용하여 고형분이 동일한 투명도료를 제조하였다. 경화제는 Table 1에 나타낸 것과 같이 알리파틱 폴리이소시아네이트를 사용하였다. 주제와 경화제의 화학 당량비를 1 : 1로 조정한 후 냉연압연 강판(KSD-3512)을 사용하여 KSM 5000-1111의 시험방법 4.4에 의거하여 전처리 한 시편에 건조도막두께 45～50 μm으로 조절하여 건조하였다.

2.4. 유변학적 특성, 기계적물성 및 내용제성 측정

경화도막의 유변학적 특성은 Rheometer (MCR-100)로 하이솔리드 아크릴 폴리올 수지와 하이솔리드 알리파틱 폴리이소시아네이트 N-3600의 온도에 따른 gel time을 측정한 데이터로 활성화 에너지를 계산하였으며, DMA (Universak V4.4A TA Instruments Co.)로 수지와 경화제 반응에 따른 T_g 및 가교결합 밀도와 반응성을 측정

하였다.

2.4.1. Gel Time에 의한 반응속도

아크릴폴리올과 폴리이소시아네이트 수지의 종류별로 시편을 도장한 후 저장모듈러스 (G′)와 손실모듈러스 (G″)가 같아지는 점을 Rheometer를 사용하여 측정하였다. 25 mm dispersible plate를 사용하였고, 가열은 분당 7.5 ℃로 60, 80, 100 ℃까지 승온 유지하였으며, strain은 1%, 주파수는 1.5 Hz로 하였다. 즉, tanδ 값이 1인점을 겔화하는 시간으로 하여 경화제 종류, 촉매 종류와 량, 화학 당량비에 따라 활성화 에너지를 측정하였다.

2.4.2. DMA를 이용한 가교도 및 T_g

도료 및 경화제 종류별로 각각 시편을 제작한 후 80 ℃에서 30 min간 가열건조 후 2일 동안 상온에서 건조하여 시험하였다. 경화된 우레탄 투명도막의 T_g 는 DMA 측정으로 tanδ (Log damp)값이 최대일 때의 온도를 의미하며 그 때의 대수 감쇄율(Log damp)을 시료의 점탄성 비로 나타내었다.

2.4.3. 기계적 강도

충격성, 유연성 등 도막의 기계적 물성 시험은 JIS K5400-8.3.2에 의거하여 측정하였다.

2.4.4. 내용제성

내용제성 시험은 도막의 가교결합 정도를 측정하는 방법으로 경화도막을 크실렌을 적신 헝겊으로 문질러 도막의 광택이 소실되거나 소재가 노출되는 지점을 측정하였다.

2.4.5. 연필 경도시험

연필경도 시험은 JIS K 5400에 의거하여 측정하였다.

2.4.6. 광택측정

광택도는 KSM 5000-3312에 의거하여 측정하였다.

2.4.7. 부착력 시험

도료의 부착력 시험은 ISO-2409에 의거하여 측정하였다.

2.4.8. 촉진내후성 시험

촉진내후성 시험은 시험방법 KSM 5000-3312에 의해 △E 값을 측정하였다.

2.4.9. 내열성 시험

내열성 시험은 아크릴우레탄 백색도료를 40～45 μm로 도장한 시편 위에 투명도료를 45～50 μm으로 도장하여, 80 ℃에서 30 min간 건조한 후 상온에서 2일 건조한 다음 150 ℃에서 2 h 동안 열을 가한 후 △E를 측정하였다.

2.4.10. 내산성 및 내알칼리성 시험

내산성 및 내알칼리성 시험은 KSM 5000-3411에 의거하여 건조도막을 X자로 절개하여 내산성 시험은 5%-HCl 용액에 내알칼리성 시험은 5%-NaOH 용액에 240 h 침지시켜 시간경과에 따른 도막의 부풀음정도 및 광택변화를 측정하였다.

2.4.11. 방식성 시험

방식성 시험은 내수성 및 내염수 분무시험법을 이용하여 측정하였다. 시험편을 KSD 9502에 의거 도막을 X자로 절개하여 상수 침적시험 및 염수분무 시험을 24 h부터 240 h까지 실시한 후 광택소실, 부풀음의 크기 및 편측 부식 폭 3 mm 까지의 진행 시간을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Gel Time에 의한 반응속도

Rheometer로 저장탄성률 G′과 손실 탄성률 G″를 측정한 결과 G'는 처음에는 아주 낮은 값을 나타내다가 경화온도가 증가함에 따라 급격히 증가하고, G″는 처음에는 최대를 나타나고 온도상승에 따라 감소 후 경화온도 상승에 따라 급격히 상승한다. 점탄성 액체가 탄성고체로 변화하는 것이 열경화 도료에 있어 경화 반응이다. 열경화 반응에 있어서 겔화지점의 정의는 경화 반응이 진행되어 분자량이 무한대라 할 수 있는 망상구조가 형성되는 순간이나 액체가 고체로 상 전환이 일어나는 순간, 즉 tanδ 값이 1 인점을 겔화점 및 pot life라 부른다. Tables 3～6과 Figures 3～7에서는 Rheometer 온도에 따라 측정한 결과 하이솔리드 아크릴 폴리올, 폴리이소 시아네이트 및 촉진제 종류에 따른 겔화시간은 온도가 높아짐에 따라 결과 값은 다르게 나타났다. 반응온도가 높을수록 겔화시간이 짧아졌다. 따라서 겔화시간과 경화온도를 Arrenius equation에 적용하여 가교반응에 있어 활성화 에너지는 각각 다른 온도에서 gel time 측정으로 구할 수 있다. Gel time 이전의 가교중합은 동역학적 제어를 받게 되며 아래와 같은 식의 적분에 의하여 동력학 반응식을 구한다.

$$dp/dt = k.f(p) \quad (1)$$

$$k = A.e^{-E/RT} \quad (2)$$

$$dp/f(p) = A.e^{-E/RT}dt \quad (3)$$

$$\ln t_c = [\ln\{\int^{pc}_{o} dp/f(p)\}-\ln A]+E_c/RT \quad (4)$$

Gel point에서의 전화량은 온도와 무관하고, 상수 값을 갖는다는 연구결과에 의해 식 (4)는 다음과 같이 단순화 된다[15-19].

$$\ln t_c = E_c/RT+C \quad (5)$$

E_c = crosslinking activation energy
t_c = gel time
R = gas constant
T = cure temperature (K)
C = constant
p = reaction extent
p_c = reaction extent at the gel point
k = rate constant

활성화 에너지는 식 (5)를 이용하여 Figures 5～7에 나타난 gel time과 경화 온도 그래프의 기울기로 가교 활성화 에너지 E_c를 구

Table 3. Gel Time of Various Acrylic Polyols with Desmodur N-3600

Resin and Hardener \ Test items		Reaction temperature (℃)	Gel time (s)
HEMA modified acrylic polyol (A)	Poly isocyanate N-3600	60	2048
		80	582
		100	195
Tone M100 modified acrylic polyol (B)		60	1004
		80	274
		100	100
4HBA modified acrylic polyol (C)		60	1204
		80	351
		100	150
Acrylic polyol 1106 {60%, (D)}		60	1623
		80	477
		100	165

Table 4. Gel Time of 4HBA Modified Acrylic Polyol (C) with Various Poly Isocyanates

Hardener and Resin \ Test items		Reaction temperature (℃)	Gel time (s)
Poly isocyanate N-3300	4HBA modified acrylic polyol (C)	60	1075
		80	353
		100	130
Poly isocyanate N-3600		60	1204
		80	351
		100	150
Poly isocyanate Z-4470		60	2205
		80	741
		100	346

Table 5. Gel Time of 4-HBA Modified Acrylic Polyol (C) with Desmodur N-3600 at Various Metal Catalysts

Catalysts, Resin ad Hardener \ Test items			Reaction temperature (℃)	Gel time (s)
0.02% K-AT4205	4HBA modified acrylic polyol (C)	Poly isocyanate N-3600	60	1085
			80	330
			100	125
0.02% K-KAT348			60	1080
			80	332
			100	148
0.02% DBTDL			60	923
			80	325
			100	115

한 결과를 Tables 7~8에 나타내었는데 가교 활성화 에너지가 낮으면 반응이 더욱 빠르다고 할 수 있다.

Table 6. Gel Time of Acrylic Polyol 1106 (D) with Poly Isocyanate N-3600 at Various Metal Catalysts

Catalysts, Resin and Hardener \ Test items			Reaction temperature (℃)	Gel time (s)
0.02% K-KAT4205	Acrylic polyol 1106 (60%) (D)	Poly isocyanate N-3600	60	1882
			80	569
			100	186
0.02% K-KAT348			60	2594
			80	487
			100	188
0.02% DBTDL			60	908
			80	318
			100	127

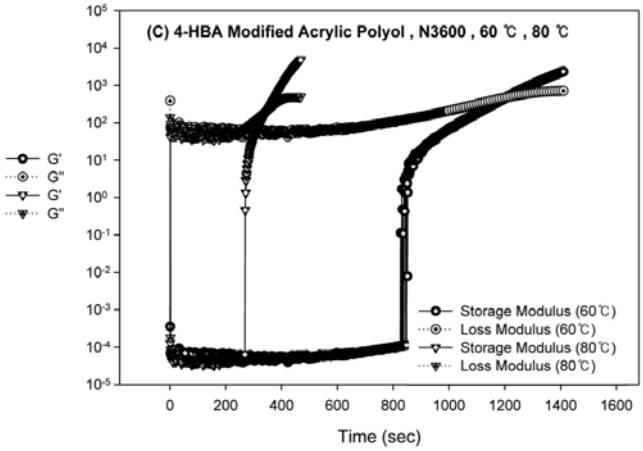


Figure 3. The variation of storage modulus and loss modulus at 1.5 Hz ploted against various curing temperatures for 4HBA modified acrylic polyol (C) with desmodur N-3600.

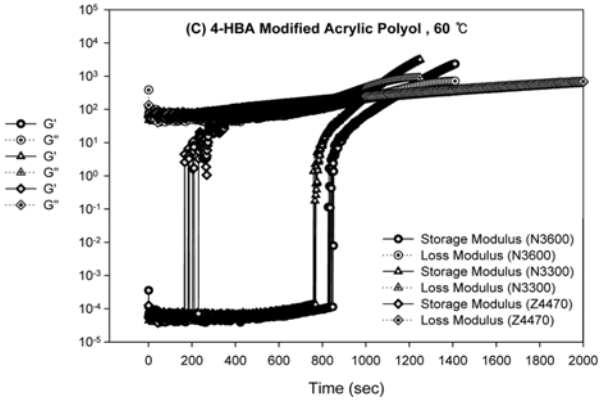


Figure 4. The variation of storage modulus and loss modulus at 1.5 Hz ploted against various isocyanates for 4HBA modified acrylic polyol (C) with desmodur N3600 at 60 ℃.

3.2. DMA를 이용한 가교밀도 및 T_g

하이솔리드 우레탄폴리올 수지는 가교밀도가 증가하면 가교점

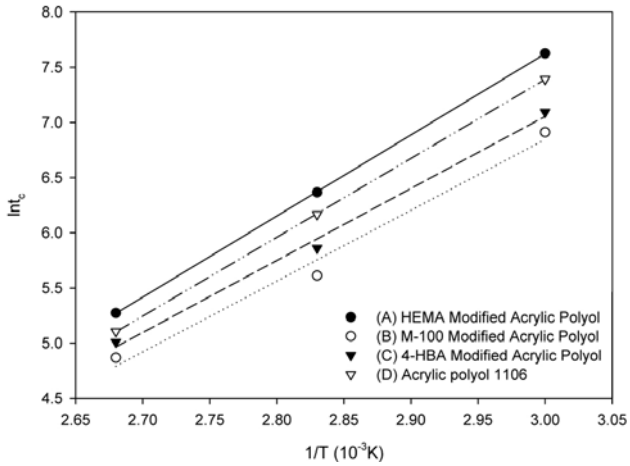


Figure 5. Plots of gel time and curing temperature for various acrylic polyols with desmodur N-3600.

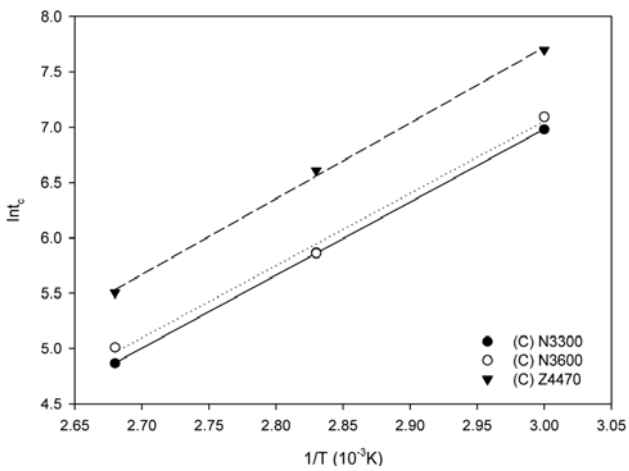


Figure 6. Plots of gel time and curing temperature for 4HBA modified acrylic polyol (C) with various isocyanates.

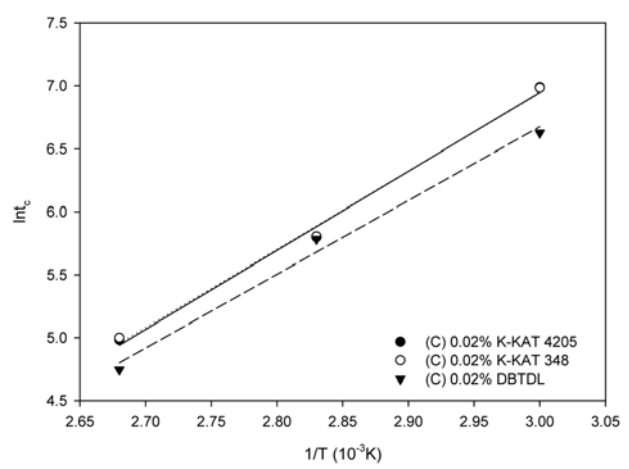


Figure 7. Plots of gel time and curing temperature for reaction of 4HBA modified acrylic polyol (C) and desmodur N-3600 at various metal catalysts.

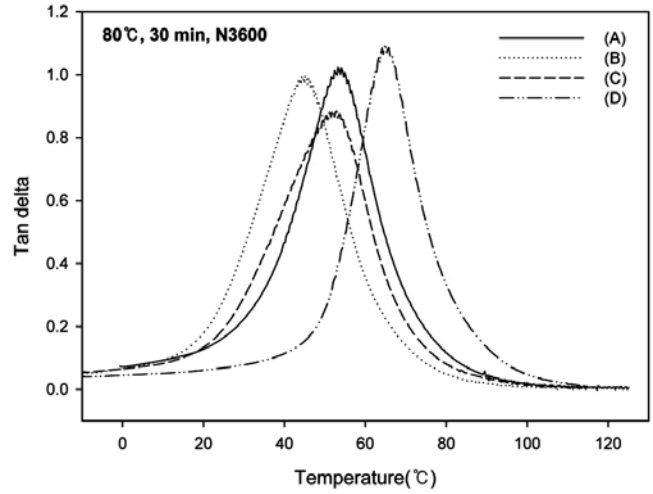


Figure 8. Tan delta and T_g of cured urethane film with various polyols and desmodur N-3600 at 80 ℃ for 30 min.

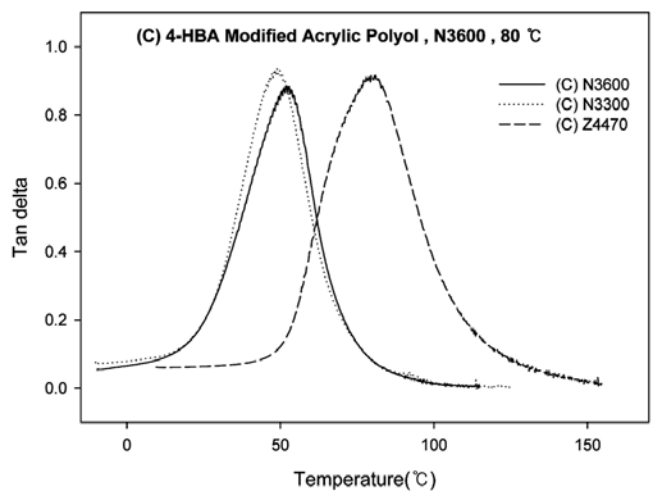


Figure 9. Tan delta and T_g of cured urethane film with various polyols and desmodur N-3600 at 80 ℃ for 30 min.

간 분자량 분포가 불균일하여 분자쇄의 가동성이 억제되기 때문에 Figures 8, 9에 나타낸 것과 같이 tanδ 값이 작아지고 T_g가 높아지며, 가교점의 분자쇄가 변형되기 쉬울수록 tanδ 값이 커지고 T_g는 낮아지는 것을 알 수 있다. 따라서 tanδ 값이 작을수록 또는 T_g가 높을수록 반응이 더 빨리 진행되었다고 할 수 있으며, 이 값들은 Tables 7~9에 나타내었다.

또한 Figures 10,11에서는 DMA로 측정한 가교밀도를 나타내었다. 여기서 측정된 가교밀도는 storage modulus 그래프가 위쪽으로 갈수록, 즉 저장탄성률 (G')값이 클수록 높다고 할 수 있다.

3.3. 기계적 강도

도막의 기계적 강도는 impact resistance와 DMA로 측정된 tanδ과 T_g 값을 비교해 본 결과를 Tables 7~9에 나타내었다. 가교도가 높지 않은 도막에서는 가교도가 증가함에 따라 탄성율이 증가하여 파괴신장은 저하했다. 폴리올의 종류별 impact resistance는 하이솔리드 폴리이소시아네이트 경화제 N-3600과 N-3300 사용한 것은

Table 7. Test Results of Physical Property in Coating with Various Acrylic Polyols and Desmodur N-3600

Paint and Hardener \ Items		Rheometer measurement: Gel time: Temperature 1/T (10^{-3} K)	Rheometer measurement: Gel time: $\ln t_c$	Rheometer measurement: Gel time: Activation energy (KJ/mol)	DMA measurement: T_g: 80 ℃ × 0.5 h	DMA measurement: T_g: 100 ℃ × 0.5 h	DMA measurement: tan δ: 80 ℃ × 0.5 h	DMA measurement: tan δ: 100 ℃ × 0.5 h	Impact resistance (80 ℃ × 1 h)
HEMA modified acryic polyol (A)	N 3600	3.00	7.6247	61.10	53.39 $\triangle T_g$ = 44.0	62.68 $\triangle T_g$ = 53.29	1.018	1.147	1/2″ × 1,000 g × 50 cm
		2.83	6.3665						
		2.68	5.2730						
Tone M100 modified acrylic polyol (B)		3.00	6.9117	53.12	45.11 $\triangle T_g$ = 65.0	52.50 $\triangle T_g$ = 72.39	0.992	1.276	1/2″ × 1,000 g × 50 cm
		2.83	5.6131						
		2.68	4.8675						
4HBA modified acrylic polyol (C)		3.00	7.0934	54.11	52.21 $\triangle T_g$ = 57.0	58.37 $\triangle T_g$ = 62.0	0.877	1.121	1/2″ × 1,000 g × 50 cm
		2.83	5.8608						
		2.68	5.0106						
Acrylic polyol 1106 (60%) (D)		3.00	7.3920	59.39	65.03 $\triangle T_g$ = 57.0	68.68 $\triangle T_g$ = 61.0	1.121	0.879	1/2″ × 1,000 g × 50 cm
		2.83	6.1675						
		2.68	5.1060						

Table 8. Test Results of Physical Property in Coating with 4HBA Modified Acrylic Polyol (C) and Various Isocyanates

Hardener and Paint \ Items		Rheometer measurement: Gel time: Temperature 1/T (10^{-3} K)	Rheometer measurement: Gel time: lntc	Rheometer measurement: Activation energy (KJ/mol)	DMA measurement: T_g: 80 ℃ × 0.5 h	DMA measurement: T_g: 100 ℃ × 0.5 h	DMA measurement: tan δ: 80 ℃ × 0.5 h	DMA measurement: tan δ: 100 ℃ × 0.5 h	Impact resistance (80 ℃ × 1 h)
N-3300	4HBA modified acrylic polyol (C)	3.00	6.9800	54.88	48.86	51.62	0.929	0.961	1/2″ ×1,000 g ×30 cm
		2.83	5.8665						
		2.68	4.8675						
N-3600		3.00	7.0934	54.11	52.21	58.37	0.878	1.121	1/2″ ×1,000 g ×50 cm
		2.83	5.8608						
		2.68	5.0106						
Z-4470		3.00	7.6985	56.92	79.24	76.80	0.902	0.971	1/2″ ×1,000 g ×30 cm
		2.83	6.6080						
		2.68	5.5053						

반응성 및 도막의 물성이 우수하였다. 경화속도가 늦고, T_g가 높은 isophrone isocyanurate 타입 경화제 Z-4470과 반응된 acrylic polyol 1106 (D) 및 HEMA modified acrylic polyol (A)의 물성은 양호하지 않았다. 그러나, 가교점 간의 분자량이 큰 모노머인 Tone M100과 4HBA로 반응시킨 하이솔리드 아크릴 폴리올은 기계적 물성이 양호하였다.

3.4. 내 용제성

Table 10은 도막의 내용제성에 대한 결과를 나타내었다. 실험결과 반응성이 떨어진 acrylic polyol 1106 (D)과 경화제 Z-4470을 제외하고, 나머지는 내용제성은 모두 우수한 것으로 나타났다. 이는 폴리올의 반응이 우수하여 부착 및 기계적 물성이 우수한 도막의 형성으로 내용제성이 우수하였다.

3.5. 연필경도 시험

연필경도 시험에 대한 결과는 Table 10에서는 나타내었다. 경화제 Z-4470과 반응한 폴리올들은 연필경도는 H로 나왔고, 경화제 N-3600과 N-3300과 반응한 폴리올은 acrylic polyol 1106 (D) > 4HBA modified acrylic polyol (C) > Tone M100 modified acrylic polyol (B) > HEMA modified acrylic polyol (A)순으로 나타났다. 연필경도는 하이솔리드 폴리올 합성 시 스틸렌모노머가 많고 반응성이 우수한 경화제 및 화학적 조성이 사이클릭 화합물의 분율이 높을 수록 높게 나왔다.

3.6. 광택 시험

도막의 광택 측정결과는 Table 10에 나타내었다. 모두 95% 이상으로 우수한 광택을 나타내었다.

Table 9. Test Results of Physical Property in Coating with 4HBA Modified Acrylic Polyol (C) and N-3600 at Various Metal Catalysts

Catalysts and Paint \ Items			Rheometer measurement: Gel time: Temperature 1/T (10^{-3}K)	Rheometer measurement: Gel time: $\ln t_c$	Rheometer measurement: Activation energy (KJ/mol)	DMA measurement: T_g: 80 ℃ × 0.5 h	DMA measurement: T_g: 100℃ × 0.5 h	DMA measurement: tan δ: 80 ℃ × 0.5 h	DMA measurement: tan δ: 100 ℃ × 0.5 h	Impact resistance (80 ℃ × h)
0.02% K-KAT 4205	4HBA modified acrylic polyol (C)	N 3600	3.00	6.9893	51.99	56.47	66.30	1.168	1.155	1/2″ ×1,000 g ×50 cm
			2.83	5.7991						
			2.68	4.9836						
0.02% K-KAT 348			3.00	6.9836	51.52	60.78	64.75	1.134	1.180	1/2″ ×1,000 g ×50 cm
			2.83	5.8051						
			2.68	5.0003						
0.02% DBTDL			3.00	6.6276	48.92	52.16	68.20	0.915	1.248	1/2″ ×1,000 g ×50 cm
			2.83	5.7838						
			2.68	4.7449						

Table 10. Test Results of Chemical and Physical Property in Coating with Various Acrylic Polyols and Isocyanates (Contained 0.02% DBTDL in Acrylic Polyol)

Polyol and Hardener \ Items	Hardness /Solvent (100 times)	Gloss (60°)	Adhesion property (1 mm)	QUV Test (144 h) /Heat resistance (150 ℃, 2 h) ⊿E	Alkali /Acid resistance (24 h, Gloss reduce)	Salt Spray /Water resistance 240 h
N 3600 (A)	F/Pass	101.3	100/100	21.2/4.5	3.4/5.5	192 h /Gloss not defect
N 3600 (B)	HB/Pass	101.2	100/100	20.2/2.9	4.2/4.2	168 h / Gloss not defect
N 3600 (C)	H/Pass	101.0	100/100	21.4/3.7	0.3/3.3	216 h / Gloss not defect
N 3600 (D)	H/Pass	96.1	100/100	21.6/3.3	2.0/3.0	216 h / Gloss not defect
N 3300 (A)	H/Pass	98.8	100/100	20.8/4.8	3.8/2.6	192 h / Gloss not defect
N 3300 (B)	H/Pass	99.3	100/100	20.6/2.9	6.5/1.7	168 h / Gloss not defect
N 3300 (C)	H/Pass	98.0	100/100	21.6/3.5	7.0/1.2	216 h / Gloss not defect
N 3300 (D)	H/Pass	100.0	100/100	15.7/3.2	4.8/6.8	216 h / Gloss not defect
Z 4470 (A)	H/Pass	100.8	100/100	21.7/3.7	4.5/2.3	168 h / Gloss not defect
Z 4470 (B)	H/Pass	100.2	100/100	20.3/3.0	7.1/3.2	198 h / Gloss not defect
Z 4470 (C)	H/Pass	96.8	100/100	22.2/3.1	4.9/0.4	204 h / Gloss not defect
Z 4470 (D)	H/No pass	99.5	100/100	15.7/2.9	5.8/5.5	200 h / Gloss not defect

3.7. 부착력 시험

도막의 부착력 시험결과는 Table 10에 나타내었다. 모든 폴리올의 종류별로 부착이 우수 하였으며, 경화 반응 후 T_g 증가 폭이 큰 경화제 Z-4470과 반응시킨 도막은 acrylic polyol 1106 (D)이 다른 폴리올보다 우수했는데 이는 T_g 증가 폭이 커짐으로 도막의 경도가 올라가면서 부착이 떨어지는 결과를 초래하는데 (D) 수지의 T_g 증가 폭이 다른 수지보다 적었기 때문이다.

3.8. 촉진 내후성 시험

도막의 촉진 내후성 시험결과는 Table 10에 나타내었다. 경화제 N-3300과 acrylic polyol 1106 (D)이 반응한 도료가 내후성이 약간 우수하였으며, 하이솔리드 아크릴 폴리올 수지(A, B, C)를 사용한 도료들의 변색은 거의 유사하였다.

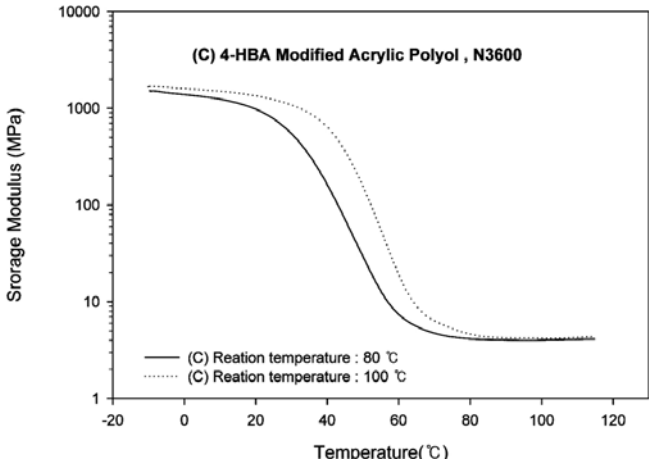


Figure 10. Storage Modulus of cured urethane film with 4HBA modified acrylic polyol (C) and desmodur N-3600 as curing temperature.

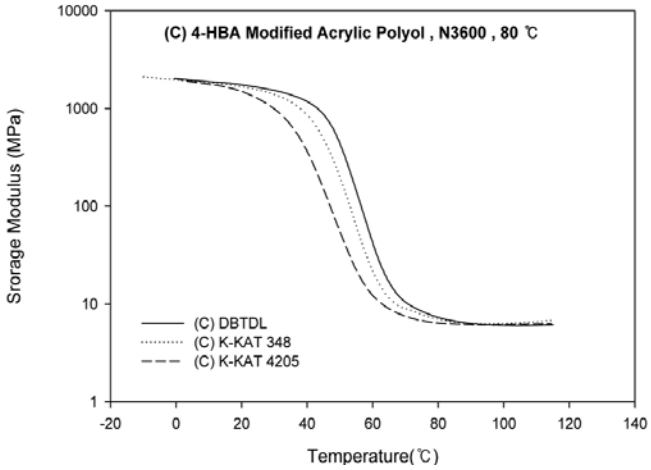


Figure 11. Storage modulus of cured urethane film reaction with 4HBA modified acrylic polyol (C) and desmodur N-3600 at various metal catalysts.

3.9. 내열성 시험

도막의 내열성 시험 결과는 Table 10에 나타내었다. 도막의 내열성은 경화제 N-3600 및 N-3300과 Tone M100 modified acrylic polyol (B), 경화제 Z-4470과 acrylic polyol 1106 (D)이 반응한 도료가 가장 우수했다. 수지와 경화제에 따라 미세한 차이는 있었으나, 열에 의한 변색 정도는 유사하였다.

3.10. 내 산성, 내 알칼리성 시험

도막의 내 산성, 내 알칼리성 시험 결과는 Table 10에 나타내었다. 12가지 도료 모두 내산성 및 내알칼리성 시험에 의한 광택 변화는 거의 나타나지 않았다. 고분자 주쇄결합이 안정한 하이솔리드 폴리올과 하이솔리드 알리파틱 폴리이소시아네이트 경화제의 특징에 의해서 내약품성이 우수한 것으로 판단된다.

3.11. 방식성 시험

도막의 염수분무시험과 내수성 시험결과는 Table 10에 나타내었다. 시험결과 폴리올과 이소시아네이트의 반응성 및 화학적 조성에 따라 약간 차이가 있는 것으로 나타났다. 경화제 N-3600과 acrylic polyol 1106 (D) 및 4HBA modified acrylic polyol (C)과 반응한 폴리우레탄 수지 도료가 가장 우수하였다. 특히 4HBA modified acrylic polyol (C)의 경우는 알리파틱 경화제와 반응시킨 도막의 방식성이 모두 우수하게 나타났는데 이는 4HBA modified acrylic polyol (C)의 수지가 반응할 때 모노머 특성상 입체장애를 적게 받아 반응성이 좋아 우수한 도막의 형성으로 물성이 나은 걸로 판단된다.

4. 결 론

본 연구 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 고형분 70 wt% 하이솔리드 폴리올들이 개시제 TAPEH (*t*-amyl peroxy 2-ethyl hexanoate) 5～7%의 응용과 연쇄 이동제 α-methyl styrene dimer 1～3% 사용으로, polydispersity 값이 2～3.5 이내 및 중합 모노머가 98% 이상 컨버젼화 되어 점도(25 ℃, Gardener U～Y) 10～20 poise로 도료용 수지에 적합하게 고분자화되어 하이솔리드 도료를 만드는데 이용할 수 있다고 판단된다.

2) 하이솔리드 폴리올 종류에 따른 하이솔리드 알리파틱 이소시아네이트 N-3600과의 경화반응성은 활성화 에너지가 낮은 Tone M 100 modified acrylic polyol (B)가 반응이 빨랐으며, 4HBA modified acrylic polyol (C), acrylic polyol 1106 (D) 및 HEMA modified acrylic polyol (A)수지 순으로 빠르게 나타났다.

3) 하이솔리드 폴리이소시아네이트 N-3600은 N-3300보다 반응 활성화 에너지가 낮아 반응성이 더 빠르다고 할 수 있으나, 도료의 전반적인 물성 차이에서 크게 나타나지 않았다.

4) 하이솔리드 아크릴 우레탄 도료에서 저독성 금속촉매의 반응성은 활성화 에너지가 낮은 DBTDL이 가장 좋았고, bismuth carboxylate K-KAT 348 및 zirconium chelate K-KAT 4205 순으로 반응성이 빠른 결과를 얻었다.

5) 하이솔리드 아크릴 우레탄 도료에서 4HBA modified acrylic polyol (C) 타입이 상도용 도료조건에 적합한 경도, 내용제성, 내열성, 내약품성 및 내후성이 우수하였고, 하도용 도료에 요구되는 물성인 부착성, 내약품성, 방식성 및 기계적 물성시험 결과에서도 Tone M100 및 HEMA보다 우수하였다. 그러나 일반적으로 사용되고 있는 폴리머인 아크릴 폴리올 acrylic polyol 1106 (D) 타입이 방식성 및 내후성 측면에서의 물성이 약간 우수한 결과를 나타내었다.

이상의 결과로부터 2액형 하이솔리드 폴리우레탄 도료 응용에 필요한 기초자료로써 여러 가지 모노머들을 변성하여 반응성을 조절하면 하이솔리드 타입의 도료물성, 작업성 개량 및 친환경 도료 개발에 효과적으로 응용 할 수 있다는 결과를 얻었다.

참 고 문 헌

1. J. Huntley and C. Riley, Non Isocyanate and Low VOC Urethane Resin, *ECJ*, **12**, 936 (1995).
2. S. C. Lee, VOC Current Trend of Application Technologies for VOC Reduction, *Paint and Coating, Korea*, **24**, 11 (2000).
3. N. Henry, M. Moerman, and G. Uytterhoeven, Development of Two Pack High Solids Acrylic Systems for Automotive Refinish Clear Coats, *Coatings World*, **4**, 49 (1998).
4. F. Bustato, The VOC Conundrum, European Coatings Journal, *The Insider Edition*, **36** (2006).

5. G. G. Meyer, Initiator for High Solid Polyacrylate Resins, Selection Guidelines and Performance Review, *J. Coat*, **31,** 67 (1995).
6. J. C. Lim, B. S Kim, and S. Y. Choi, Role of Resin Properties on Coating Applications, *Polymer Science and Technology*, **6,** 215 (1995).
7. M. Q. Jang, Master's Thesis, Preparation and Curing Kinetics of High Solid Acrylic Polyol, Busan National University, Busan, Korea (2003).
8. H. J. Jo, I. W. Shim, H. S. Park, S. J. Kim, and S. K. Kim, Physical Properties of High Solid Coatings with Acrylic Resin containing, Acetoacetoxy Group and Allophanate Trimer, *Polymer*, *Korea*, **30**, 230 (2006).
9. U. M. Westhues, Polyurethanes Coatings, Adhesives and Sealants, **17**, 156, Vincentz, Network (2008).
10. N. Oyabu, Y. Nishiura, and H. Takeda, Influence of Molecular Weight Distribution of Polyisocyanate on Poly Urethanes Coatings (part 1), *Coating Sibo*, **23**, 197 (1994).
11. Z. A. He, W. J. Blank, and Marie, Picci-King Industry Inc, A Selective Catalyst for Two Component Waterborne Poly Urethane Coatings, *JCT*, **74**, 31, 930 (2002).
12. C. S. Suh, Study of Improving Curing Rate on Non Yellowing Coating, Industrial Technology Research Thesis Series1, Pukyung National University, Busan, Korea (1986).
13. S. H. Kang, Y. K. Yang, N. S. Kwan, Y. U. Kang, and T. S. Hwang, Kinetics on the Synthesis of Poly and Aliphatic Isocyanate by FTIR Spectroscopy, *Polymer*, *Korea*, **29**, 59 (2005).
14. D. S. Lee, Arrenius Equation, Chemical Kinetics, **4**, 71, Dong Hwa Publishers, Korea (2005).
15. T. Tkkhama and P. H. Geil, Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Resin, *J. Polym. Sci.*, **20**, 453 (1982).
16. P. A. Oyanguren and R. J. Williams, Cure of Epoxy Novolacs with Aromatic Diamines. *J. Appl. Polymer Sci*., **47**, 1361 (1993).
17. S. J. Park, M. K. Seo, and J. R. Lee, Cure Kinetics, Thermal Stabilities and Rheological Properties of Epoxy and Phenol Resin Blend System Initiated by Cationic Thermal Latent Catalyst, *The Korea Society of Rheology*, **11**, 135 (1999).
18. M. E. Davis and R. J Davis (Y. G. Hong by 3 interpretation), Fundamentals of Chemical Reaction Engineering, **2**, 67, Mccraw Hill Korea Inc, Seoul Korea (2006).
19. M. J. Shuitz, Chemistry for Engineers an Applied Approach Reaction Rate, **12**, 465, Freedom Academy Publishers (2007).