

# 폴리에스터계 분체도료용 경화제 $N^1, N^1, N^4, N^4$ -Tetrakis(hydroxyethyl)cyclohexane-*trans*-1,4-dicarboxamide의 제조 및 특성

정흥련 · 허 준 · 이완진 · 김형진<sup>†</sup> · 임형수\*

전남대학교 응용화학공학부 기능성나노신화학소재사업단, \*리트머스화학(주)  
(2009년 1월 15일 접수, 2009년 2월 11일 채택)

## Preparation and Properties of $N^1, N^1, N^4, N^4$ -Tetrakis(hydroxyethyl)cyclohexane-*trans*-1,4-dicarboxamide as a Crosslinker of Polyester Powder Coatings

Hong-Ryun Jung, Joon Heo, Wan-Jin Lee, Hyung Jin Kim<sup>†</sup>, and Hyung Soo Lim\*

Center for Functional Nano Fine Chemicals, School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

\*Litmus Chemicals Co. Ltd., Muan-gun, Jeonnam 534-902, Korea

(Received January 15, 2009; accepted February 11, 2009)

폴리에스터계 분체도료용 경화제로 사용하기 위하여 상업용  $\beta$ -hydroxyalkylamide ( $\beta$ -HAA)의 주사슬에 cyclohexane 고리가 도입된  $N^1, N^1, N^4, N^4$ -tetrakis(hydroxyethyl)cyclohexane-1,4-dicarboxamide (Cy- $\beta$ -HAA)를 dimethyl *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate과 diethanolamine로부터 높은 수율로 합성하고 NMR, MS 및 FT-IR 스펙트럼으로 구조를 확인하였다. 합성된 Cy- $\beta$ -HAA는 기존의  $\beta$ -HAA에 비하여 열적 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 폴리에스터 분체 도료의 경화제로 사용했을 시  $\beta$ -HAA를 사용한 것에 비해 더 매끄러운 도막이 형성되었으며 도막 표면에 핀홀(pinhole)의 생성이 감소되었다.

To develop a crosslinker for the polyester powder coatings,  $N^1, N^1, N^4, N^4$ -tetrakis(hydroxyethyl)cyclohexane-1,4-dicarboxamide (Cy- $\beta$ -HAA), incorporated with a cyclohexane ring within the main chain of commercial  $\beta$ -hydroxyalkylamide ( $\beta$ -HAA), was prepared from the amidation of dimethyl *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate and diethanolamine in the presence of NaOCH<sub>3</sub>. The structure of Cy- $\beta$ -HAA was confirmed by its NMR, FT-IR and ESI-MS spectra. Cy- $\beta$ -HAA was thermally more stable than  $\beta$ -HAA. When Cy- $\beta$ -HAA was used as a crosslinker for the polyester powder coatings, it provided the smooth coating surface and reduced the formation of pinholes in the coating surface with comparison with  $\beta$ -HAA.

**Keywords:**  $\beta$ -hydroxyalkylamide,  $\beta$ -HAA,  $N^1, N^1, N^4, N^4$ -tetrakis(hydroxyethyl)cyclohexane-1,4-dicarboxamide, powder coatings, crosslinker

### 1. 서 론

분체도료(powder coatings)는 100% 고형분 도료로서 1회 도장으로 액체도료에 비해 두꺼운 도막과 우수한 도막성능을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 환경오염, 화재위험, 독성, 악취 등의 액체도료에서 발생하는 문제점을 한꺼번에 해결할 수 있어서 그 사용량이 꾸준히 증가하고 있다[1-4].

이러한 분체도료는 고분자수지, 경화제, 안료, 통상의 첨가제들로 구성되며 이 중 고분자수지와 경화제가 분체도료 조성물의 대부분을 차지하기 때문에 분체도료의 주요물질은 고분자수지와 경화제에 크게 의존한다. 폴리에스터수지[5-7]는 열경화성 분체도료를 구성하는 주요 수지로서 에폭시수지 다음으로 많이 사용되고 있다. 또한 폴리에스터수지는 다양한 색으로 착색이 가능하고 우수한 미적, 장식적인 성질을 갖고 있다. 내식성(corrosion resistance) 및 내화학성(chemical resistance)은 에폭시수지에 비해 다소 열등하나 내열성(thermal resistance)

과 내오존성(ozone resistnace) 및 내후성(weather resistance)이 우수하여 그 사용 양이 점점 증가하는 추세이다[8-10]. 이러한 카복실기를 지닌 폴리에스터계 분체도료의 경화제로는 1,3,5-triglycidylisocyanurate (TGIC)[11]가 주로 사용되고 있으며, 70년대 이후 고내후성 분체도료의 산업적 표준이 되어오고 있다. 폴리에스터수지-TGIC 분체도료는 내후성과 기계적 물성이 우수하여 건축용 천장재 및 외장재로써 광범위하게 사용되고 있으며[9], 경화과정 중 젤화 시간(gelation time)이 오래 지속되어 그에 상응하여 점도가 증가되기 때문에 다른 경화제에 비해 경화속도 조절이 비교적 용이한 장점이 있다[12]. 그러나 고온(250 °C 부근)에서 경화반응이 일어나므로 경화 반응 시 에너지 소모가 매우 높을 뿐만 아니라 열에 의한 변형이 염려되는 소재, 즉 목재나 플라스틱 재료 등에는 적용이 어려운 단점을 지니고 있다. 또한 TGIC의 독성으로 인해 선진국의 수입 규제의 큰 문제점을 지니고 있다[8,12].

TGIC의 독성으로 인해 수입규제의 문제점이 발생되자 1972년 롬앤하스(Rohm & Haas)에서 저독성의  $\beta$ -hydroxyalkylamide ( $\beta$ -HAA, Figure 1)[13,14]를 개발하였다. 이러한  $\beta$ -HAA는 TGIC에 비해 독성이

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: hyungkim@chonnam.ac.kr)

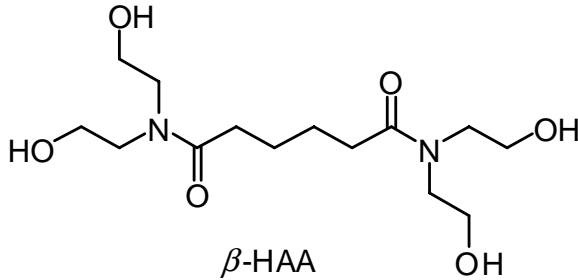


Figure 1. Structure of commercial  $\beta$ -HAA.

낮으며, 제조공정이 비교적 단순하고 제조원가가 저렴한 장점을 지니고 있으나 TGIC에 비해서 기계적 강도 및 내열성(overbake resistance)이 떨어진다는 단점을 지니고 있다. 이에  $\beta$ -HAA 주사슬의 알킬사슬을 불포화 알킬기로 치환하는 등의 연구가 시도되었으나[15,16], 상용화하기에는 물성이 떨어지며, 주사슬의 탄소수를 조절하거나 곁가지 알킬기의 탄소 개수를 증가시켜 내열성을 증진시키려는 시도들이 행하여졌으나 이 또한 제조가 쉽지 않아서 상용화가 어려운 실정이다.

본 연구에서는 기존의  $\beta$ -HAA의 단점을 해결하기 위하여  $\beta$ -HAA의 주사슬에 열역학적으로 안정한 cyclohexane 고리를 도입한  $N',N',N',N'$ -tetrakis(hydroxyethyl)cyclohexane-1,4-dicarboxamide ( $Cy$ - $\beta$ -HAA, **3**)를 합성하여 폴리에스터 분체도료용 경화제로서의 특성을 기존의  $\beta$ -HAA와 비교하여 알아보았다.  $Cy$ - $\beta$ -HAA는 *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (**1**)과 메탄올과의 에스터화 반응으로부터 dimethyl *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate (**2**)를 합성한 후, 다시 diethanolamine과 반응시켜 높은 수율로 합성하였다. 최종생성물의 구조는  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, FT-IR 및 MS스펙트럼을 이용하여 확인하였고, 열중량분석법(TGA) 및 시차 주사 열량법(DSC)을 이용하여 열적 안정성을 조사하였다. 또한 폴리에스터수지와 합성된 경화제( $Cy$ - $\beta$ -HAA), 기타 첨가제의 혼합 파우더를 제조하여 스프레이 건에 넣고 피도물에 분사하는 분체전도장법[17,18]을 이용하여 최종 분체도막을 형성한 후 도막 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시약

반응 시약 중 *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (Tokyo Chemical Industry), diethanolamine (Sigma-Aldrich), sodium methoxide ( $NaOCH_3$ , Sigma-Aldrich), *p*-toluenesulfonic acid (Sigma-Aldrich)는 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용 하였으며, 메탄올(대정화학)은 정제하여 사용하였다. 분체도료용 폴리에스터 수지는 UCB그룹으로부터 중량평균 분자량 = 7000~9000, 점도 = 7~16 포아즈 (P)/200  $^{\circ}C$ , 산가 = 25~40인 것을 구입하였고, 첨가제로서 benzoin,  $TiO_2$ ,  $CaCO_3$  등은 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였다.

### 2.2. 분석기기

핵자기공명분석기(NMR, Bruker ARX-R300 spectrometer, 300 MHz)와 질량분석기(MS, Thermofinnigan TSQ Quantum Ultra EMR)을 이용하여 화합물의 구조를 확인하였으며, 융점은 MEL-TEMP II (Laboratory Devices Inc.)를 사용하여 측정하였다. 화합물의 열적 안정성은 10  $^{\circ}C/min$ 으로 승온하면서 20~500  $^{\circ}C$  범위에서 열중량분석기(TGA, Mettler Toledo GA/SDTA851)를 사용하여 측정하였고, 시차 주사 열량법(DSC,

Mettler Toledo DSC823)은 20~300  $^{\circ}C$ 의 범위에서 측정하였다. 도막의 표면은 주사 전자 현미경(SEM, Hitachi S-4700)과 원자힘 현미경(AFM, MultiMode IV)을 이용하여 관찰하였다.

### 2.3. $\beta$ -hydroxyalkylamide ( $\beta$ -HAA)의 제조

Dimethyl adipate 25 g (0.1404 mmol)와 diethanolamine 29.24 g (0.2784 mmol)를 증류장치와 교반기가 장착된 둥근바닥 플라스크에 넣고 0.1 wt%에 해당하는  $NaOCH_3$ 를 넣은 후 90  $^{\circ}C$ 에서 교반하였다. 30 min 정도 지난 후 증류장치에 감압을 걸어주어 MeOH을 제거하면서 반응을 진행 시킨 후 반응물이 굳게 되면 반응을 종결하고 얻어진 고체생성물을 막자사발을 이용해서 잘게 부순 후  $CHCl_3$ 로 세척하고 진공에서 건조하여  $\beta$ -HAA를 제조하였다. 융점 123.7  $^{\circ}C$ ; FT-IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu$  3378, 3232 (OH), 2939, 2866 (C-H), 1596 (C=O), 1468, 1428 ( $CH_2$ ), 1294, 1188, 1169, 1060 (C-N, C-O);  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm)  $\delta$  1.55 (m, 4H,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ), 2.35 (m, 4H,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ), 3.34~3.44 (m, 8H,  $NCH_2CH_2$ ), 3.53~3.56 (m, 8H,  $CH_2CH_2OH$ ), 4.5~4.8 (d, 2H, OH).

### 2.4. Dimethyl *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate (**2**)의 합성

환류장치가 부착된 250 mL 플라스크에 *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid 20.25 g (117.7 mmol)과 메탄올 150 mL을 넣은 후 진한 황산을 3~4방울을 떨어뜨린 후 90  $^{\circ}C$ 에서 12 h 동안 환류시켰다. 그 후 잔류 메탄올을 회전증발기를 이용하여 감압 하에서 제거하고 얻어진 잔류물을 다시 diethyl ether에 녹인 후,  $NaHCO_3$  포화 수용액으로 세척하였다. 유기층을 순차적으로 증류수와 포화  $NaCl$  수용액으로 세척한 다음, 무수  $MgSO_4$ 로 건조시켰다. 여과 후, 용매를 증발시켜 dimethyl *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate를 23.3 g (수율 99%) 얻었다. 융점 68~69  $^{\circ}C$ ;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm)  $\delta$  1.31~1.38 (m, 4H,  $-CHHCHH-$ ), 1.88~1.91 (m, 4H,  $-CHHCHH-$ ), 2.27~2.29 (m, 2H,  $CHC=O$ ), 3.57 (s, 6H,  $CH_3$ );  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm)  $\delta$  28.0 ( $CH_2$ ), 42.4 ( $CHC=O$ ), 51.5 ( $CH_3$ ), 175.8 ( $C=O$ ).

### 2.5. $N',N',N',N'$ -tetrakis(hydroxyethyl)cyclohexane-*trans*-1,4-dicarboxamide (**3**, $Cy$ - $\beta$ -HAA)의 합성

Dimethyl *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate 13.0 g (64.9 mmol)과 diethanolamine 13.647 g (129.8 mmol)을 증류장치와 교반기가 장착된 둥근바닥 플라스크에 넣고 에스터의 0.1 wt%에 해당하는  $NaOCH_3$ 를 넣은 후 90  $^{\circ}C$ 에서 교반하였다. 30 min 정도 지난 후 감압 하에서 MeOH을 제거해주며 반응을 계속 진행 시켰다. 30 min 정도 더 지나면 반응물이 굳어지며 교반이 어려워지는데 이때 반응을 종결하였다. 얻어진 고체생성물을 막자사발을 이용해서 잘게 부순 후,  $CHCl_3$ 로 세척하고 진공에서 건조시켜 최종생성물인  $Cy$ - $\beta$ -HAA를 20.59 g(수율 90%) 얻었다. 융점 190.3  $^{\circ}C$ ; FT-IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu$  3373, 3184 (O-H), 2940, 2866 (C-H), 1598 (C=O), 1463, 1428 ( $CH_2$ ), 1293, 1185, 1167, 1059 (C-N, C-O);  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$  + DMSO- $d_6$ , ppm)  $\delta$  1.40~1.43 (m, 4H,  $-CHHCHH-$ ), 1.65~1.67 (m, 4H,  $-CHHCHH-$ ), 2.50~2.60 (m, 2H,  $CHC=O$ ), 3.30 (t, 4H,  $NCH_2$ ), 3.37 (t, 4H,  $NCH_2$ ), 3.45 (t, 4H,  $CH_2OH$ ), 3.52 (t, 4H,  $CH_2OH$ ), 3.97 (m, 4H, OH);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$  + DMSO- $d_6$ , ppm)  $\delta$  28.7 ( $CH_2CHC=O$ ), 39.2 ( $CH_2CHC=O$ ), 48.9 ( $NCH_2$ ), 50.9 ( $NCH_2$ ), 59.5 ( $CH_2OH$ ), 59.9 ( $CH_2OH$ ), 175.9 ( $C=O$ ); ESI-MS for  $C_{16}H_{30}N_2O_6$ : calcd 346.21, found 347.24 ( $M + H$ ) $^+$ , 369.28 ( $M + Na$ ) $^+$ .

**Table 1. Mixing Ratios and Usages of the Components in the Formulation of the Powder Coatings**

Materials	Compositions (wt%)	Usage
Polyester	95	Polymer
$\beta$ -HAA or $Cy$ - $\beta$ -HAA	5	Crosslinking agent (hardener)
Poly(butylacrylate)	1.5	Flow-control agent
Benzoin	0.5	Anti pinhole agent
TiO <sub>2</sub>	50	Pigment
CaCO <sub>3</sub>	10	Extender

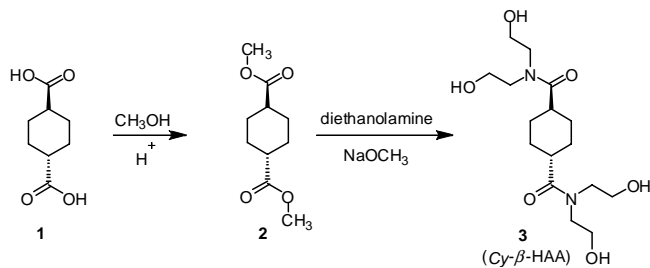
**2.6. 분체도료 제조 및 도막 형성**

분체도료용 분말제조는 카복실기 함유 폴리에스테르 수지와  $Cy$ - $\beta$ -HAA를 95:5의 무게 비율로 분쇄기(Henschel FM-10 Premixer)에 넣어서 1 min 동안 고르게 분산시킨 다음, poly(butyl acrylate), benzoin, TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>를 각각 중량비 1.5, 0.5, 50, 10 (wt%)의 비율로 첨가하여 다시 고르게 분산시킨 후[8,9], 100 °C에서 용융압출기(Werner & Pfleiderer ZSK-30)를 이용하여 압출하였다(Zone 1: 100 °C, Zone 2: 100 °C, Screw Speed: 300 rpm, Torque: 30~50 %). Table 1에 폴리에스테르수지 및 경화제 그리고 기타 첨가물의 함량을 요약하였다. 압출된 물질을 다시 상온에서 냉각시킨 후, Paudal K2-1형 햄머밀로 2회 재분쇄하여 얻어진 140 mesh 분급의 분말을 스프레이 건(Nordson Versa-Spray 100, applied at 80 kV)으로 피도물(강판)에 분사시켜 건조된 도막의 두께가 ~40  $\mu$ m이 되게 하였다. 피도물을 오븐에서 200 °C를 유지한 채 14 min 동안 굽는 과정을 거쳐 도막을 형성하였다.

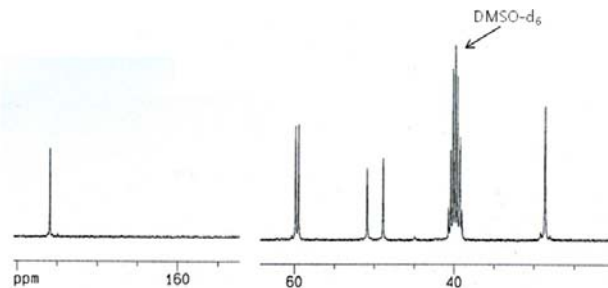
**3. 결과 및 고찰**

Scheme 1에  $Cy$ - $\beta$ -HAA의 합성 경로를 나타내었다. 카복실산(1)과 diethanolamine으로부터 직접  $Cy$ - $\beta$ -HAA (3)를 합성하는 방법을 고려해 볼 수 있으나, 이럴 경우 통상 아마이드화 반응의 coupling agent로서 약 1.2당량 이상의 1,3-dicyclohexylcarbodiimide가 필요하며 반응 종료 후 고체로 생성되는 1,3-dicyclohexylurea가  $Cy$ - $\beta$ -HAA와 섞여 있어서 대량 생산 시 분리 정제의 어려움이 따른다[19,20]. 따라서 본 연구에서는 대량 제조 공정 시 생성물의 분리 및 정제가 쉽게 이루어질 수 있도록 메틸에스터(2)의 합성을 경유하는 두 단계의 합성 방법을 채택하였다. 우선 *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid와 메탄올을 황산 촉매 하에서 에스터화하여 dimethyl *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate를 높은 수율로 합성하였으며 <sup>1</sup>HNMR 스펙트럼에서 메틸에스터의 CH<sub>3</sub>O의 공명 피크가 3.57 ppm에서 관찰되었다. 이 에스터를 0.1 wt%의 NaOCH<sub>3</sub> 존재 하에서 2몰 당량의 dimethanolamine과 가열반응시키면 축합반응에 의해 1시간 이내에  $Cy$ - $\beta$ -HAA이 생성되었다. 위의 아마이드화 반응은 염기 촉매(NaOCH<sub>3</sub>)가 없어도 진행시킬 수 있었으나 이 경우 다소 높은 반응온도(120 °C 이상)와 긴 반응시간(약 6 h 이상)이 요구되었다. 또한, NaOCH<sub>3</sub>의 양을 더 넣을수록 반응시간은 단축되었지만 잔존 NaOCH<sub>3</sub>에 의해 최종생성물의 건조가 힘들어지는 단점이 있었다.

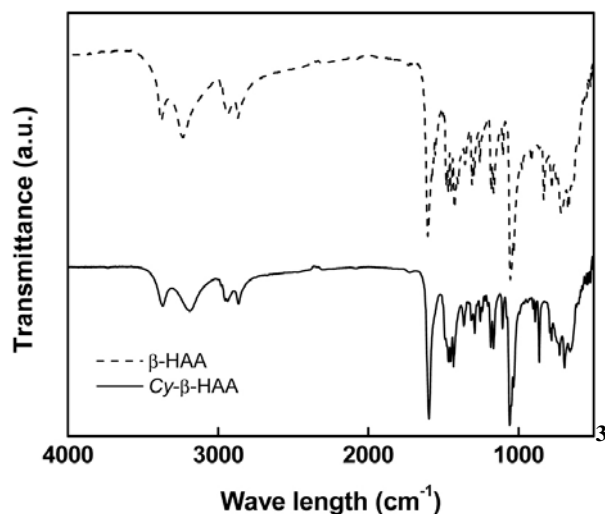
얻어진  $Cy$ - $\beta$ -HAA의 구조는 <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>C NMR 및 질량스펙트럼으로 확인하였으며, 핵자기공명분석에서는 화합물의 용해도 때문에 CDCl<sub>3</sub>와 DMSO-d<sub>6</sub>의 혼합용매를 사용하여 스펙트럼을 얻었다. 특히 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼에서 NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH에 해당하는 공명피크가 48.9와



**Scheme 1. Synthesis of  $Cy$ - $\beta$ -HAA.**



**Figure 2. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of  $Cy$ - $\beta$ -HAA.**



**Figure 3. FT-IR spectra of  $\beta$ -HAA and  $Cy$ - $\beta$ -HAA.**

50.9 ppm에서, 그리고 NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH에 해당하는 공명피크가 59.5와 59.9 ppm에서 각각 나타남으로써 diethanolamine 기[-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]가 결합되었음을 확인할 수 있었으며, amide 결합의 카보닐 탄소의 공명피크는 175.9 ppm (C=O)에서 확인되었다(Figure 2). ESI-MS 스펙트럼에서는 분자이온이  $m/z$  347.24 (M + H)<sup>+</sup>과 369.28 (M + Na)<sup>+</sup>에서 각각 관찰됨으로써  $Cy$ - $\beta$ -HAA의 생성을 확인할 수 있었다.

Figure 3은  $\beta$ -HAA와  $Cy$ - $\beta$ -HAA의 FT-IR스펙트럼을 비교하여 나타낸 것이다.  $\beta$ -HAA와  $Cy$ - $\beta$ -HAA 모두 각각 3400~3200 cm<sup>-1</sup> 영역에서 O-H 신축 진동에 의한 흡수 봉우리가 나타나며 3000~2800 cm<sup>-1</sup> 영역에서 C-H 신축 진동, 1650~1600 cm<sup>-1</sup> 영역에서 amide의 C=O 신축 진동에 의한 흡수 봉우리가 관찰되었다. 또한 1500~1400 cm<sup>-1</sup> 및 1050 cm<sup>-1</sup>에서 각각 CH<sub>2</sub>의 굽힘 진동, C-N과 C-O의 신축 진동에 의한 흡수 봉우리가 각각 나타남에 따라 최종생성물이 잘 합성됨을 확인할 수 있었다.

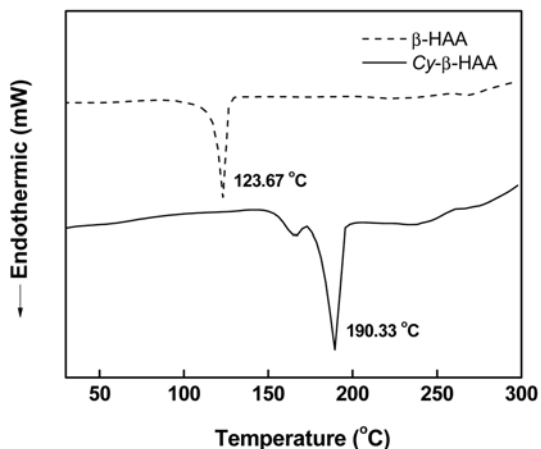


Figure 4. DSC diagrams of  $\beta$ -HAA and  $Cy$ - $\beta$ -HAA.

Figure 4는  $\beta$ -HAA와  $Cy$ - $\beta$ -HAA의 DSC 스펙트럼을 나타낸다.  $\beta$ -HAA의 경우 123.67 °C에서 용점이 나타나는 반면,  $Cy$ - $\beta$ -HAA는 190.33 °C에서 화합물의 용점이 관찰되었다. 이는  $\beta$ -HAA의 경우 알킬 사슬의 회전으로 인해 비교적 구조가 유연하며 낮은 온도에서 흡열에 의한 용점을 보이는 것으로 생각되며,  $Cy$ - $\beta$ -HAA의 경우 사이클로헥산의 경직된 고리 구조에 의해 사슬의 자유회전이 제한되어 화합물 자체가 다소 견고하기 때문에 더 높은 용점을 지닌 것으로 생각된다. 따라서 Figure 4의 DSC 결과로부터  $Cy$ - $\beta$ -HAA가 기존 상용화 경화제인  $\beta$ -HAA에 비해 경화 온도가 다소 높음을 예측할 수 있다.

Figure 5는  $\beta$ -HAA와  $Cy$ - $\beta$ -HAA 화합물의 TGA 스펙트럼을 나타낸다.  $\beta$ -HAA의 경우 160 °C 부근에서 말단기의 열분해가 시작되어 점차적으로 알킬 사슬이 분해되어 400 °C 부근까지 꾸준히 중량이 감소하는 것을 볼 수 있고,  $Cy$ - $\beta$ -HAA는 200 °C 부근부터 말단기의 열분해가 시작되며 300 °C 부근에서 사이클로헥산의 열분해로 이중결합이 생김에 따라 평탄한 지점이 생긴 후 다시 점차적으로 중량이 감소함을 알 수 있다. 따라서  $Cy$ - $\beta$ -HAA는 화합물 내의 고리 구조에 의해 열적 안정성이 증가되었음을 보여준다.

Figure 6은 폴리에스터 수지와 경화제로서  $\beta$ -HAA 또는  $Cy$ - $\beta$ -HAA를 사용하여 분체 도장 후 도막 표면을 500배(왼쪽)와 10000배(오른쪽)로 각각 확대하여 측정된 SEM 이미지이다. 500배 확대된 이미지에서 보는 바와 같이  $\beta$ -HAA를 경화제로 사용한 도막의 경우에는 핀홀이 많이 발달되어 있는 것을 확인할 수 있었으나,  $Cy$ - $\beta$ -HAA를 경화제로 사용한 도막의 경우에는 핀홀의 크기가 작아졌을 뿐만 아니라 그 숫자도 상당히 감소되었음을 알 수 있다. 일반적으로 열경화성 분체도료의 가교공정은 두 단계로 나뉘는데 첫 번째 단계는 무한히 가교된 분자 네트워크가 형성되는 단계인 탄성젤(elastic gel)의 생성단계이며, 두 번째는 거의 모든 자유분자들이 가교거리가 짧은 구조로 되기 위해 조립되어 탄성젤에서 경화된 상태로 변환되는 단계이다[21].  $\beta$ -HAA는 용점이 약 120 °C로 상대적으로 낮기 때문에 100 ~ 130 °C 부근에서 폴리에스터의 카르복실기와  $\beta$ -HAA의 하이드록실기 간의 가교반응이 빠르게 일어남에 따라 도막이 상당히 경직된 상태에 신속하게 이르게 되며, 가교반응 시 생성된 수분( $H_2O$ )의 방출이 경직된 도막 표면으로부터 급속히 일어나기 때문에 핀홀이 많이 발생하는 것으로 여겨진다. 반면에  $Cy$ - $\beta$ -HAA의 경우는 용점이 상대적으로 높기 때문에 100 °C 이상부터 경화반응이 서서히 시작되어 190 °C 부근에서 완전 가교가 일어난다. 따라서 100 ~ 150 °C 부근에서 경

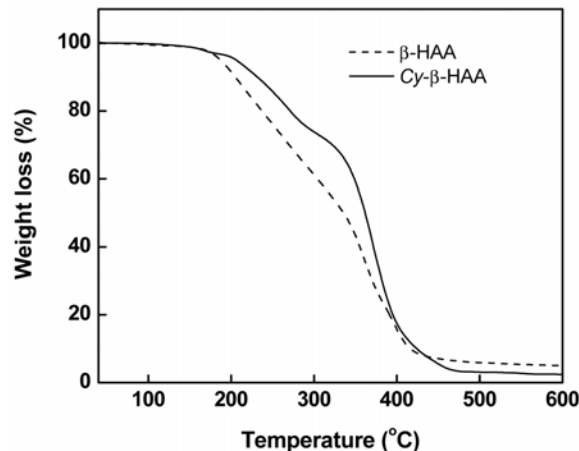


Figure 5. TGA diagrams of  $\beta$ -HAA and  $Cy$ - $\beta$ -HAA.

화반응 속도가 완만하여 수분의 방출이 서서히 일어날 뿐 아니라 분체도료의 흐름성이 좋아서 수분 방출 후 곧바로 표면이 복원되기 때문에 핀홀 생성이 감소된 것으로 여겨진다. 즉  $Cy$ - $\beta$ -HAA를 사용한 분체도료의 경우  $\beta$ -HAA를 사용한 경우에 비해 동일 온도조건에서 동점도(dynamic viscosity)가 상대적으로 더 낮기 때문에 핀홀 생성 억제 효과를 보이는 것으로 여겨진다. 10000배 확대된 이미지에서는 두 시료 모두 안료로써 첨가된  $TiO_2$ 가 잘 분산되어 있음을 보여주나,  $\beta$ -HAA에 비해  $Cy$ - $\beta$ -HAA를 사용한 경우 표면이 다소 더 매끄러움을 알 수 있는데 이것은 경화 과정에서 분체도료의 흐름성이 상대적으로 더 좋았음을 의미하고 있다.

Figure 7은 폴리에스터 수지와 경화제로서  $\beta$ -HAA 또는  $Cy$ - $\beta$ -HAA를 사용한 분체 도장 표면의 3차원 AFM 이미지이다. 시료의 표면형태(topography)는 silicon tip (RTESTP 7)을 이용하여 tapping-mode로 측정하였다. 이때 주사 속도(scan speed)는 0.5 Hz이었고, 얻어진 AMF 이미지와 RMS roughness는 Nanoscope version 5.12를 이용하여 분석되었다.  $\beta$ -HAA를 경화제로 사용한 도막의 경우(사진 a)에 비해  $Cy$ - $\beta$ -HAA를 경화제로 사용한 도막(사진 b)의 경우에 핀홀의 크기가 더 작음을 볼 수 있을 뿐 아니라, RMS roughness 역시  $\beta$ -HAA를 경화제로 사용한 도막의 경우 19.67nm,  $Cy$ - $\beta$ -HAA를 사용한 경우 14.41 nm로서  $Cy$ - $\beta$ -HAA를 사용하여 제조한 도막이 상대적으로 더 매끄러움을 알 수 있었다. 이는 위에서 설명한 바와 같이  $Cy$ - $\beta$ -HAA를 폴리에스터 수지의 경화제로 사용할 경우 기존 상용화 제품인  $\beta$ -HAA에 비해 경화반응 속도가 완만하여 경화 과정 중 분체도료의 흐름성이 더 좋기 때문에 더 매끄러운 도막이 형성되며 아울러 핀홀 생성이 감소되는 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

*Trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid와 methanol을 산 촉매 하에 반응시켜 dimethyl *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate 합성한 후, 이것을  $NaOCH_3$  존재 하에서 diethanolamine과 반응시켜  $\beta$ -HAA의 주사슬에 cyclohexane 고리가 도입된  $Cy$ - $\beta$ -HAA를 높은 수율로 합성하였다. DSC 및 TGA 결과에 의하면 본 연구에서 제조된  $Cy$ - $\beta$ -HAA는 기존의  $\beta$ -HAA 경화제에 비해 열적 안정성이 우수할 뿐 아니라, 폴리에스터 분체도료의 경화제로 사용하여 분체도장을 하였을 경우 더 매끄러운 도막의 형성과 더불어 핀홀 생성이 상당히 감소되는 경향을

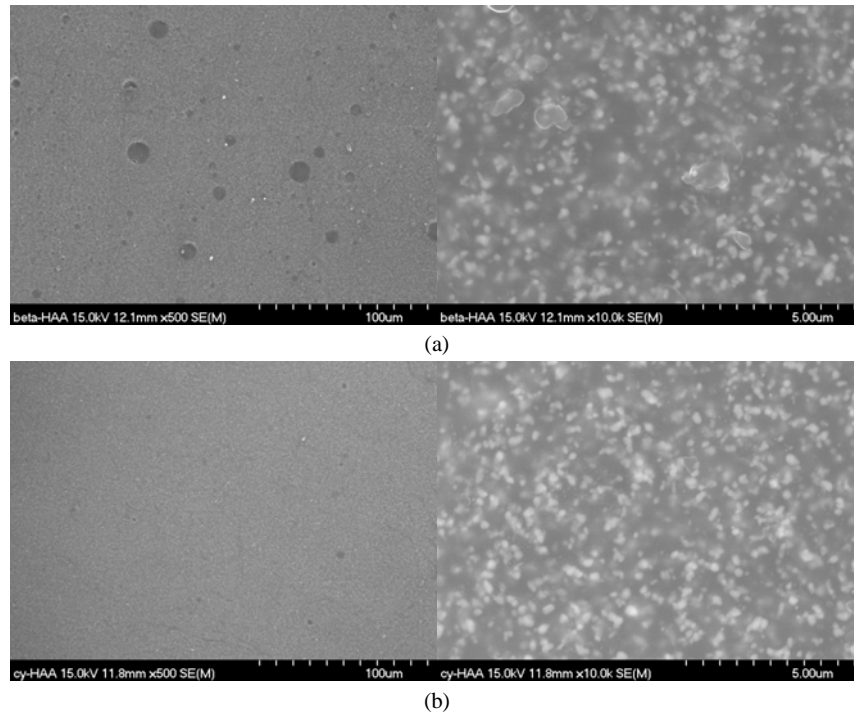


Figure 6. SEM images ( $\times 500$  left,  $\times 10000$  right) of the polyester powder coatings employing  $\beta$ -HAA (a) and  $Cy$ - $\beta$ -HAA (b).

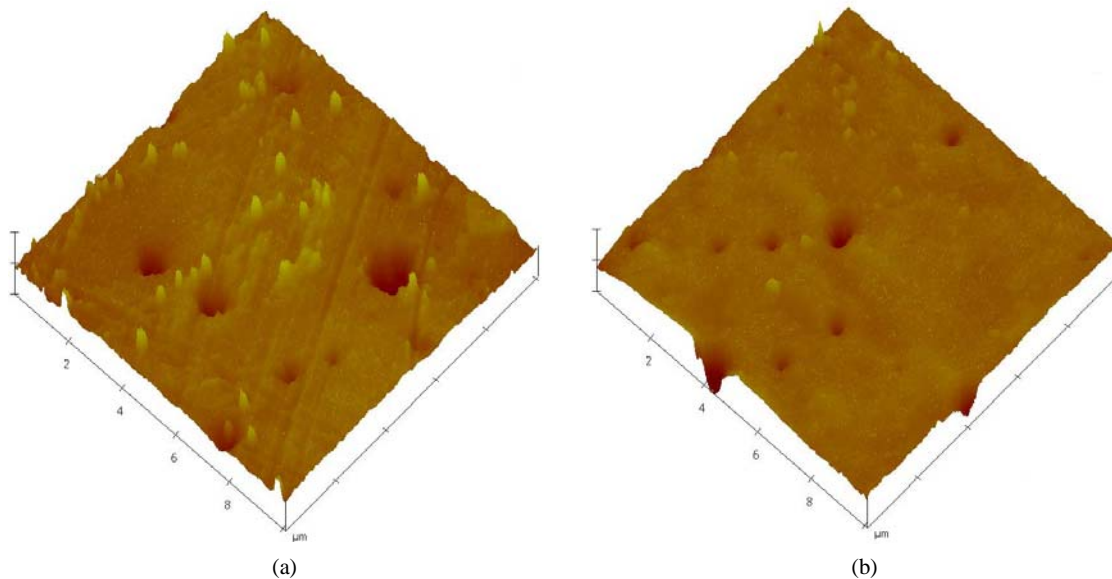


Figure 7. AFM Images ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) of the polyester powder coatings employing  $\beta$ -HAA (a) and  $Cy$ - $\beta$ -HAA (b).

보임을 SEM과 AFM을 이용하여 확인하였다. 따라서  $Cy$ - $\beta$ -HAA는 기존  $\beta$ -HAA의 핀홀 생성 문제를 해결할 수 있는 대체 경화제로서 사용이 기대된다.

### 감 사

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

### 참 고 문 헌

1. D. M. Howell, Powder Coatings: The Technology, Formulation and Application of Powder Coatings, ed J. D. Sanders, **1**, John Wiley and Sons, London, UK (2000).
2. R. Mafi, S. M. Mirabedini, M. M. Attar, and S. Moradian, *Prog. Org. Coat.*, **54**, 164 (2005).
3. E. G. Belder, H. J. J. Rutten, and D. Y. Perera, *Prog. Org. Coat.*, **42**, 142 (2001).

4. B. Utech, A Guide to High-performance Powder Coating, Society of Manufacturing Engineers, Michigan (2002).
5. S. H. Lee, T. W. Park, and J. O. Lee, *Polymer (Korea)*, **23**, 293 (1999).
6. R. S. Dearth, R. R. Roseler, N. H. Nodelman, and P. D Schmitt, *U.S. Patent* 5,202,406 (1993).
7. R. Mafi, S. M. Mirabedini, R. Naderi, and M. M. Attar, *Corros. Sci.*, **50**, 3280 (2008).
8. D. F. Parra, L. P. Mercuri, J. R. Matos, H. F. Brito, and R. R. Romano, *Thermochim. Acta*, **386**, 143 (2002).
9. K. Okadaa, K. Yamaguchi, and H. Takeda, *Prog. Org. Coat.*, **34**, 169 (1997).
10. R. van der Linde, E. G. Belder, and D. Y. Perera, *Prog. Org. Coat.*, **40**, 215 (2000).
11. L. Véchet, I. Bombard, P. Laurent, and J. Lieto, *Int. J. Therm. Sci.*, **45**, 86 (2006).
12. T. A. Misev and R. van der Linde, *Prog. Org. Coat.*, **34**, 160 (1998).
13. F. Roman and S. Montserrat, *Prog. Org. Coat.*, **56**, 311 (2006).
14. F. W. Schlaefer, *European Patent*, 473,380 A1 (1991).
15. B. A. J. Noordover, V. G. van Staalduinen, R. Duchateau, C. E. Koning, R. A. T. M. van Benthem, M. Mak, A. Heise, A. E. Frissen, and J. van Haveren, *Biomacromolecules*, **7**, 3406 (2007).
16. A. Palanisamy and B. S. Rao, *Prog. Org. Coat.*, **56**, 297(2006).
17. Y. Cho, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **4**, 1 (1993).
18. F. J. Wang, R. Martinuzzi, and J. Zhu, *Powder Technol.*, **150**, 20 (2005).
19. M. Bodanszky, *Peptide Chemistry: A Practical Textbook*, Springer, New York (1988).
20. D. Hudson, *J. Org. Chem.*, **53**, 617 (1988).
21. S. A. Madbouly, A. F. S. Eldin, and A. A. Mansour, *Eur. Polym. J.*, **43**, 2462 (2007).