

## 자동차 선도장 강판용 폴리에스테르 폴리올 기반 폴리우레탄의 합성과 물성에 대한 연구

강충열<sup>1</sup> · 이재영<sup>1</sup> · 노승만<sup>1†</sup> · 남준현<sup>1</sup> · 박종명<sup>2</sup> · 정현욱<sup>3</sup> · 유상수<sup>4</sup>

<sup>1</sup>PPG Industries Korea 선형연구팀, <sup>2</sup>포항공대 철강대학원 표면공학연구소,

<sup>3</sup>고려대학교 화학생명공학과, <sup>4</sup> 포스코 C&C 기술연구소 제품연구그룹

(2011년 2월 8일 접수, 2011년 3월 2일 수정, 2011년 3월 2일 채택)

## Study for Synthesis and Properties of Polyurethane Based on Polyester Polyol with Varying Hydroxyl Values for Automotive Pre-painted Metal Sheet Applications

Choong Yeol Kang<sup>1</sup>, Jae Young Lee<sup>1</sup>, Seung Man Noh<sup>1†</sup>, Joon Hyun Nam<sup>1</sup>, Jong Myung Park<sup>2</sup>,  
Hyun Wook Jung<sup>3</sup>, and Sang Soo Yu<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Advanced Research Team, PPG Industries Korea Inc., Cheonan 330-912, Korea,

<sup>2</sup>Surface Engineering Lab, GIFT, POSTECH, Pohang 790-784, Korea,

<sup>3</sup>Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea,

<sup>4</sup>POSCO C&C, Pohang 790-705, Korea

(Received February 8, 2011; Revised March 2, 2011; Accepted March 2, 2011)

**요약:** 자동차용 도장시스템으로 새롭게 대두되고 있는 roll coating process는 비친환경적이면서도 생산성이 떨어지는 기존의 습식도장공정을 완전 대체할 수 있는 기술로 알려져 있다. Pre-painted 강판 시스템에서 도막 유연성 및 강도 등의 구현을 위하여 경화거동뿐만 아니라 내식성 및 성형가공성, 유연학적 거동 등의 평가가 매우 중요하다. 본 연구에서는 pre-painted system에 적용하기 위하여 polyester 수지를 수산화기 및 분자량 변성을 통하여 합성한 후, 경화거동 및 딥드로잉, 인장력, 유연특성 등을 평가하였다. 40 (mg KOH/mol) 정도의 수산화기를 갖는 N-0375-40 system이 유연성 및 도막 강도, 경화거동 등의 가장 우수한 물성을 나타내었다.

**Abstract:** The roll coating process is well-known for completely replacement coating system with an existing wet paint process for automotive which has low productivity and is not environment-friendly process. It is very important to evaluate the curing behavior, corrosion resistance and processing property as well as rheological behavior in order to realize a film flexibility and hardness simultaneously. In this study, we have synthesized the polyester resin modified with hydroxyl values and molecular weight to apply the pre-painted system, and then evaluated the curing behavior, deep drawing, tensile strength and rheological properties. It was observed that N-0375-40 of 40 (mg KOH/mol) hydroxyl values showed the most suitable for flexibility, film hardness, and curing behavior.

**Keywords:** pre-painted system, polyester, hydroxyl value, automotive coating, polyurethane, curing behavior

### 1. 서 론

일반적으로 자동차 도장공정은 냉연강판(cold roll steel) 및 아연도금강판(galvanized steel), 용융합금화아연도금

강판(galvanealed steel) 등을 절단 및 가공, 용접 등의 조립공정을 거쳐 자동차 차체를 완성한 후 화성처리 및 전착공정, 중도공정, 상도베이스코트공정, 클리어코트공정 등의 복잡하고 연속적인 도장과정을 거치게 된다. 이러한 공정은 공정 단계마다 대형설비 및 많은 인력이 필요하며, 이는 비친환경적이며 노동집약적인 공

<sup>†</sup>Corresponding author: Seung Man Noh (smnoh@ppg.com)

정으로 생산성이 많이 저하되는 문제점을 안고 있는 실정이다[1-3].

근래에 들어 선진 자동차 제조사를 중심으로 비친환경적이면서도 생산성이 떨어지는 기존의 습식도장공정을 크게 단축하는 동시에 친환경성을 동시에 높일 수 있는 기술들의 개발이 한창 진행 중에 있다. 이러한 기술들 중에는 중도 및 상도를 통합화시켜 기존의 도장공정을 크게 단축할 수 있는 BIB2 compact process와 전처리 및 전착공정을 통합화하여 기존의 매우 비친환경적인 전처리/전착공정을 단일화 할 수 있는 기술들의 개발이 주로 이루어지고 있다. 또한 자동차 도장공법 중 미리 도장된 강판 또는 소재 등을 절단 및 조립하여 제품으로 생산하는 roll coating process에 대한 기술적 공법이 미래의 기술적 화두로서 대두되고 있는 상황으로 기존의 후도장 공정에 비하여 제품 생산 공정을 크게 줄일 수 있는 장점을 갖고 있고, 생산성 향상과 에너지 절감 그리고 친환경적인 도장공법으로의 구현이 가능하여 최근에 크게 각광을 받고 있다[4-7].

Roll coating process는 도료가 우선적으로 자동차용 강판에 도장된 후 경화되면서 만들어지는 pre-coated technology를 기반으로 하는 도장기술로서, 추후 필요에 의하여 도장된 강판이 절단 및 가공, 성형 그리고 조립과정을 통하여 자동차용 차체 모듈로 제작이 가능한 기술이다. 이러한 roll coating process를 거쳐 생산되는 자동차용 pre-painted 강판은 자동차용 도료가 갖추어야 할 매우 엄격한 수준의 기계적 물성 및 외관특성 그리고 장기적인 내구성 등이 동시에 요구되기 때문에 이를 만족시키기 위한 구체적인 물성의 평가가 반드시 수반되어야 한다[8-11].

본 연구에서는 자동차용 선도장 강판용으로 적용이 가능한 도료 시스템의 개발을 위하여 고탄성 프라이머에 적용되는 polyester polyol 수지의 수산화기를 변화시켜 합성하여 분자량과 수산화기의 비율( $M_{mol}/n_{OH}$ )에 따른 도막의 탄성변화도 및 도막물성 그리고 경화거동과 유변학적 물성 등의 상호작용을 알아보았다. 또한 선도장 강판에서 가장 중요한 도막적 물성인 성형가공성에 대한 실험을 진행하여 가장 적합한 polyester polyol 수지의 분자량과 수산화기의 비율( $M_{mol}/n_{OH}$ )의 범위를 확인하였고, 이를 도료화 하여 기계적 물성 등을 평가하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

자동차용 도료에서 가장 중요한 부분을 차지하고 있는 주수지의 경화반응 범위를 조절할 수 있는 역할을 하는 수산화기와 경화 치밀도 및 경화도막의 물성을

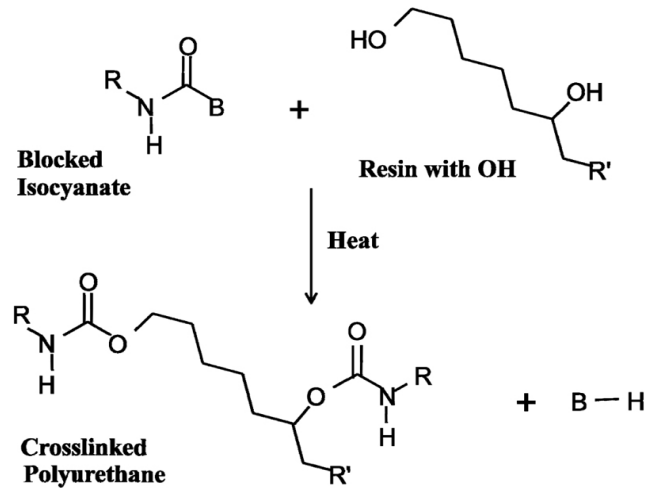


Figure 1. The curing mechanism of polyester polyol resin using blocked isocyanate at the PTM of 232°C for pre-painted metal sheet.

좌우할 수 있는 분자량을 변화시켜 5종류의 polyester polyol 수지를 합성하였으며, 선도장 강판에서 가장 중요한 성형가공성을 높이고 내식성과 방청성능을 보완하기 위하여 후도막 형성이 가능한 우레탄 결합을 생성하는 도료시스템으로 설계하였다. 경화제로는 roll coating process에 범용적으로 사용되고 있는 hexamethylene diisocyanate (HDI) 형태의 Desmodur BL 3175 (Bayer, Germany)를 blocked isocyanate로 사용하였다. Figure 1은 합성한 polyester polyol 수지와 blocked isocyanate 경화제와의 반응메커니즘을 나타낸 것으로서, 이것은 polyester 수지의 수산화기와 열적 소부과정에 의하여 해리된 isocyanate의 NCO 그룹이 서로 반응하여 도막을 형성하는 과정을 나타낸 것이다.

Table 1에 합성된 수지들의 기본물성을 나타내었다. 수지의 점도는 Gardner bubble viscometer (Gardner, USA)를 이용하여 측정하였고, 분자량은 gel permeation chromatography (Water 510, Waters 410 RID, Waters, USA)를 이용하여 측정하였다. 수지의 유리전이온도는 differential scanning calorimeter (Pyris 1-Intercooler 2P, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 측정하였으며, 190°C에서 2 h 동안 baking하여 시료를 전처리 하였다. 또한, Table 1의  $M_{mol}/n_{OH}$ 는 분자사슬 세그먼트들과 가교점간의 길이를 표현한 것으로서, 종종 수지의 functionality로 작용한다. 실험에 적용된 polyester 수지는 20, 40, 60, 80, 100 (mg KOH/mol)의 수산화기를 변화시켜 합성하였으며, 결과적으로 수산화기가 20 mg KOH/mol인 시스템이 가장 높은 분자량을 나타내었다. 유리전이온도의 경우, 일반적으로 같은 분자구조를 가질 때 분자량 상승에 따라 같이 증가하는 것이 일반적이나, 합성 결과는 분자량의 증감에 따른 Tg의 영향이 거의

**Table 1.** The structural properties of polyester resins (viscosity,  $n_{OH}$ -hydroxyl value,  $M_{mol}$ -molar mass, glass transition)

Binder	Viscosity (G#, 25°C)	$n_{OH}$ [mg KOH/mol]	$M_{mol}$	$T_g$ (°C)	$M_{mol}/n_{OH}$ [g/mg KOH]
HC-833R	Z5	20	4,466	22	223.3
HC-834R	Y	40	3,002	25	75
HC-835R	U/V	60	2,002	26	33.4
HC-836R	V	80	2,363	23	29.5
HC-837R	R	100	2,057	27	20.6

**Table 2.** Used formulations of paint using different hydroxyl values (units in wt%)

NO.	Description	Contents				
		N-0375-20	N-0375-40	N-0375-60	N-0375-80	N-0375-100
1	HC-833R	40.00				
2	HC-834R		40.00			
3	Polyester Polyol HC-835R			40.00		
4	HC-836R				40.00	
5	HC-837R					40.00
6	DS-EEP	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
7	Koco#150	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
8	PMA	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
9	TiO <sub>2</sub>	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
10	Eco Antico 101	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
11	ASP 200 China Clay	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
12	Desmodur BL-3175	3.00	6.00	8.00	11.00	13.00
13	Koco#150	6.00	6.00	4.00	3.00	1.00
14	DBTDL	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
15	DS-EEP	6.00	3.00	3.00	1.00	1.00
	Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

없는 것으로 나타났다. 본 연구에 적용된 수지들로 구성된 도료 배합을 Table 2에 나타내었다. 안료 및 첨가제, 용제 등은 동일한 함량을 적용하였고, 합성된 polyester 수지들의 함량과 blacked isocyanate 함량을 변화시켜 OH/NCO의 비율을 1 : 1로 고정한 후 평가하였다 [12].

## 2.2. 도장 및 경화 조건

선도장 강판시스템은 분당 50~60 m를 고속으로 이동하는 continuous coating line의 roll coater를 통과하여 도장된 강판을 생산하는 공정이다. 이러한 조건을 수반하기 위하여, 고속 열풍 건조시스템에 맞게 합성된 수지를 이용하여 기본적인 도료배합을 설계하였다. 시험편의 작성을 위하여 아연도금강판(galvanized steel, GI, 0.8 mm)을 사용하였으며, bar coater (#40, 습도막 두께 40~50  $\mu$ m)를 이용하여 시편 위에 도료시스템을 도장시킨 후, 자동배출오븐(TSA-103, 태성엔지니어링)

을 이용하여 PMT 232°C가 되는 조건으로 30 s간 경화하였다. Table 2에 물성 시험을 위하여 설계된 배합을 나타내었다.

## 2.3. 도막 피로실험 - 크리프 회복

도료의 유변학적 특성을 평가하기 위하여 dynamic mechanical analyzer (Haake MARSII, ThermoScientific, Germany)를 이용하여 액상도료의 크리프 회복 시험을 수행하였다. 이는 도료가 시편에 도장된 후에 얼마나 빠르게 흐름성이 복원되는지를 확인할 수 있는 시험방법으로 도료의 유변학적 특성이 도장된 강판의 외관에 미치는 영향을 알 수 있다. 5 g의 액상도료를 loading plate에 loading한 후, 직경이 60 mm이고 1°의 경사를 가지는 corn shape plate를 이용하여 60 s 동안 0.1 Pa의 shear stress로 응력을 가하고, 응력을 제거하여 120 s 동안 도료의 복원성을 측정하였다. 크리프 회복 시험에서 creep compliance  $J(t)$ 는 단위 응력에 대한 신축 및

전단 변형에 대한 크기를 나타내는 것으로써, 이 값이 클수록 탄성체라는 것을 의미하며 이것은 도장 후의 외관과 성형가공성에 많은 영향을 미칠 수 있는 중요한 인자로서 본 실험에서 중요하게 평가하였다[15,16].

#### 2.4. 경화거동

경화거동은 실제 roll coating process의 고속 열경화 공정에 대한 건조 및 경화조건을 최적화하기 위한 평가 방법이다. 수산화기와 분자량에 대한 상관관계를 알아보기 위하여 합성된 polyester 수지의 수산화기 변화에 따른 OH/NCO 당량비를 1 : 1로 설계한 도료에 대하여 열적 경화거동을 측정하였다. 본 실험에는 강제진자형 물성측정기(rigid pendulum tester, RPT-3000W, A&D, Japan)를 이용하였으며, 시험에 사용된 시편은 강제진자형 물성측정기 전용 applicator (PCT-040, 습도막 두께 : 40  $\mu\text{m}$ )를 사용하여 도장하였다. 25°C에서 180°C 구간을 분당 15.5°C의 승온속도로 10 min 동안 승온시킨 후, 180°C에서 20 min간 유지시키면서 도막의 경화 period를 관찰하였다.

#### 2.5. FT-IR 분광 분석

시험에 사용된 도료를 OH/NCO 당량비로 설계하여 FT-IR 분광분석기(Spectrum 100, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 ATR (attenuated total reflection) 방법으로 합성된 각 수지들의 주요 functional groups에 따른 경화 반응 여부를 반응 전과 반응 후로 나누어 비교 관찰하였다. 본 실험에서는 평가한 파장범위는 3,530  $\text{cm}^{-1}$  파장범위에서의 OH groups 반응여부와 1,726  $\text{cm}^{-1}$  파장범위의 C=O groups의 반응여부 및 1,685  $\text{cm}^{-1}$  파장범위에서 우레탄 반응에 따른 NHCOO groups의 변화를 알아보았다.

#### 2.6. 인장물성

인장강도를 평가하기 위하여 polyacetal에 시험용 도료를 5 g 도포한 후, 150°C에서 30 min 동안 열경화 과정을 거쳐 유리도막(free film)을 만든 후, 두께 1,000  $\pm$  10  $\mu\text{m}$  및 길이 5.5 mm, 폭 4.6 mm의 인장시험용 시편을 만들어 인장강도측정기인 texture analyzer (TA-XTi, Texture Technologies Co., UK)를 이용하여 각 도막별 인장강도를 측정하였다. 200 mm/sec의 인장속도로 0.98 N의 힘을 가하여 인장시키면서 인장강도와 신장율을 비교 및 평가하였다.

#### 2.7. 동적점탄성 특성

Polyacetal에 시험용 도료를 5 g 도포한 후, 150°C에서 30 min 동안 열경화 과정을 거쳐 두께 1 mm 및 폭 10 mm, 길이 50 mm의 유리도막(Free Film)을 제조하고, dynam-

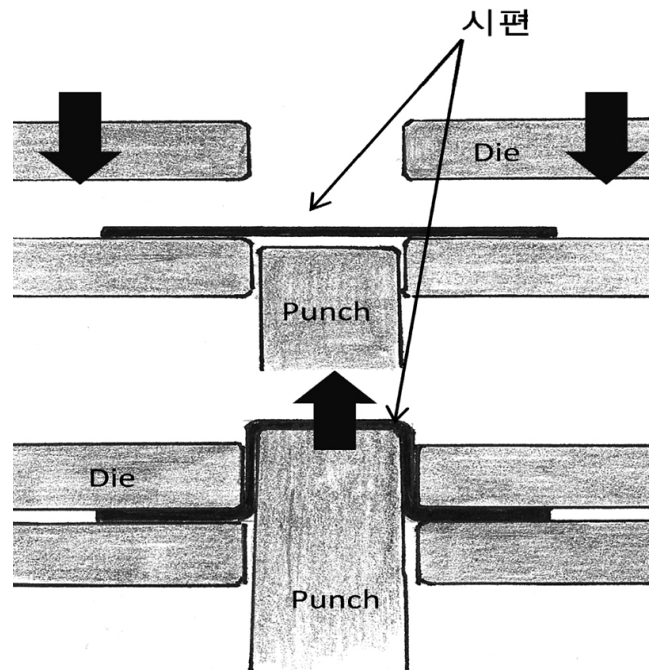


Figure 2. Schematic of the deep drawing tester for metal sheet.

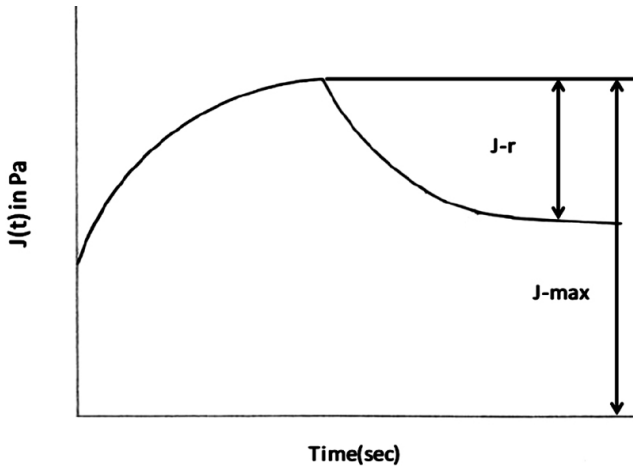
ic mechanical analyzer (Haake MARSII, ThermoScientific, Germany)를 이용하여 oscillation mode로 frequency 0.001 Hz 및 각속도 0.05 rad/s의 조건으로 동적점탄성 특성 시험을 수행하였다. 유리필름에 적용된 시험온도 조건은 -30°C에서 150°C까지 승온시키면서 저장탄성률 및 손실탄성률 그리고 탄젠트 델타 값을 구하였다.

#### 2.8. 성형가공 성능

건조된 도막의 신장율을 평가하기 위하여 아연도금 강판(galvanized steel, GI, 0.8 mm) 위에 bar coater (#40, 습도막 두께 40~50  $\mu\text{m}$ )를 사용하여 도장한 후, 자동 배출오븐(automatic ejecting oven, TSA-103A, 태성엔지니어링)을 이용하여 건조도막두께 20  $\pm$  1  $\mu\text{m}$ 의 평가 시편을 작성하였다. Figure 2에 성형가공 성능을 평가하기 위하여 성형가공 성능시험기(deep drawing machine)의 도막가공에 대한 모식도를 나타내었다. 선도장된 시험시편을 가로 13 cm 및 세로 13 cm로 절단하여 성형가공 성능시험기(WHD-10, 우창산업, Korea)에 투입한 후, drawing 속도 10 mm/sec로서 50 mm  $\times$  50 mm  $\times$  50 mm (가로  $\times$  세로  $\times$  높이)로 성형하여 도막의 모서리 및 표면 부분에 대한 도막의 박리여부 및 crack 발생 정도를 평가하였다.

**Table 3.** The test results of creep and recovery for various polyester resin systems;  $J(t)$  : creep compliance,  $J-r$  : recoverable elastic portion,  $J-max$  : maximum portion of deformation

Sample	N-0375-20	N-0375-40	N-0375-60	N-0375-80	N-0375-100
$M_{mol}/n_{OH}$	223.3	75	33.4	29.5	20.6
$J-r$	0.3147	0.0178	0.1842	0.4831	1.464
$J-max$	0.54550182	0.024247378	0.74454325	1.480085784	6.621438263
$J(t)$	57.69%	73.41%	24.74%	32.64%	22.11%

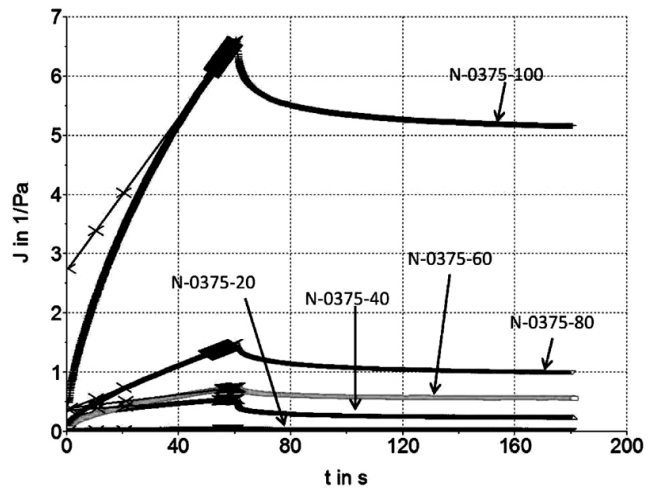


**Figure 3.** The typical creep and recovery behavior of polymeric film :  $J(t)=J-r/J-max$ ,  $J-r$  : Recoverable deformation portion,  $Jmax$  : maximum of deformation portion.

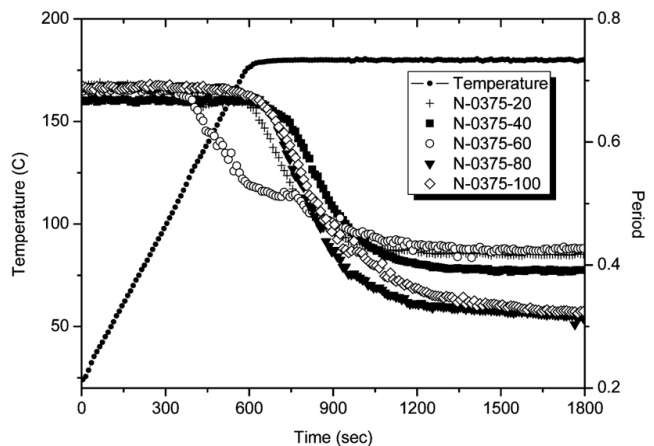
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 도막 피로실험 - 크리프 회복

Creep compliance  $J(t)$ 는 단위응력에 따르는 신축 및 전단 변형에 대한 크기를 나타내는 중요한 도막적 특성의 인자로서, 이 값은 회복 가능한 변형률( $J-r$ )을 최대 변형률( $J-max$ )로 나누어 계산된다(Figure 3). 이 값이 크면 클수록 적용된 도료는 상대적으로 탄성율이 높은 탄성체라는 것을 의미하는데, 본 실험에서 측정된 creep compliance 값을 Table 3에 나타내었고, Figure 4에 그 결과를 그래프로 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이, N-0375-40 시스템의 복원 성능이 가장 높은 것을 알 수 있으며, 이것은 도장 후에 나타나는 leveling 또는 sagging 등에서 다른 도료에 비하여 상대적으로 빨리 복원될 수 있다는 것을 의미하는데, roll coating process에서 매우 중요한 roll에 의한 롤자국 및 롤무늬가 빠르게 사라져 깨끗한 외관과 레벨링 등을 확보할 수 있을 것으로 예상된다. 또한 roll application 시에 중요한 픽업성능에 따른 차이를 상대적으로 쉽게 극복할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 분자량과 수산화기의 비율( $M_{mol}/n_{OH}$ )이 클수록 크리프 회복율이 커지는 경향을 보이지만  $J(t)$ 값이 70 이상에서는 다소 감소하는 경



**Figure 4.** The test results of creep and recovery for various polyester resin systems :  $J(t)_{N-03775-20} = 57.69\%$ ,  $J(t)_{N-03775-40} = 73.41\%$ ,  $J(t)_{N-03775-60} = 24.74\%$ ,  $J(t)_{N-03775-80} = 32.64\%$ ,  $J(t)_{N-03775-100} = 22.11\%$ .

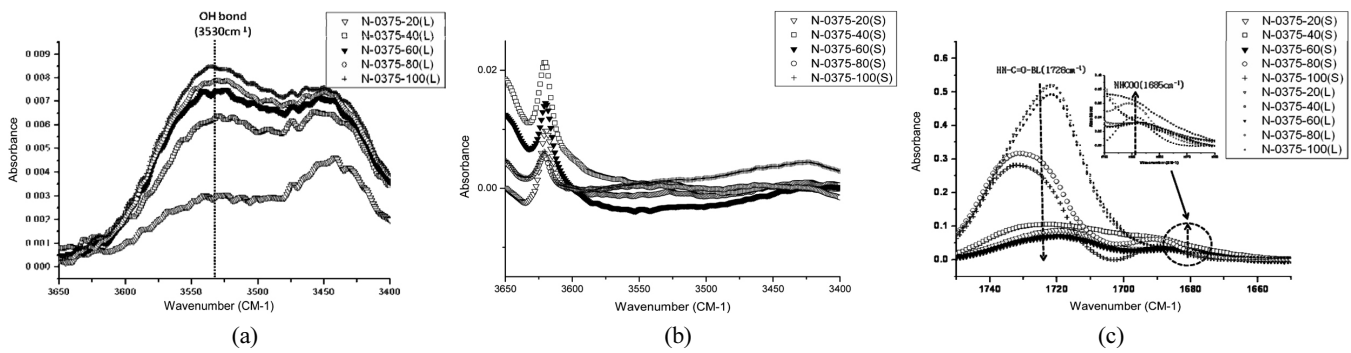


**Figure 5.** The curing behavior of various polyester resin systems and their thermal curing behavior results depend on the hydroxyl values of resin.

향을 보였다.

#### 3.2. 경화거동 분석

Figure 5에 각 도료 시스템의 강제진자형물성측정기



**Figure 6.** (a) The FT-IR spectrum for hydroxyl functional groups between  $3,650\text{ cm}^{-1}$  and  $3,400\text{ cm}^{-1}$  for liquid samples before thermal curing; (b) The FT-IR spectrum for hydroxyl functional groups between  $3,650\text{ cm}^{-1}$  and  $3,400\text{ cm}^{-1}$  for solid samples after curing; (c) The FT-IR spectrum for carbonyl functional groups and urethane bond between  $1,750\text{ cm}^{-1}$  and  $1,650\text{ cm}^{-1}$  for before & after curing.

(RPT-3000W, AND, Japan)를 이용하여 열경화 거동 특성을 그래프로 나타내었다. 강제진자형 물성측정장비는  $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$  범위의 온도영역에서 고분자 재료의 열적경화거동 특성을 평가할 수 있는 매우 유용한 장비로 알려져 있다. 측정되는 period는 고분자 물질의 가교밀도와 유사한 화학적 결합 또는 고분자 엉킴과 같은 물리적 결합에 영향을 받는 특징을 갖고 있는데, 이러한 부분을 모니터링 함으로써 고체도막으로의 경화되어가는 과정을 쉽게 예측할 수 있다[13,14]. 액상도료의 경우, 경화되면서 강제진자측정기의 진자의 자유운동을 감소시켜, period가 점진적으로 감소되며, 그 후 period가 다시 일정해지면서 경화반응이 종료된다. 경화 전과 후의 period의 차이는 경화반응이 진행된 그 정도를 알려주는 척도라 판단할 수 있다.

각각의 경화거동 그래프는  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 10 min 동안  $180^{\circ}\text{C}$ 로 승온시킨 후,  $180^{\circ}\text{C}$  열적조건에서 20 min 동안 등온으로 열경화시켜 독특한 각 도료시스템별 경화거동에 대한 특성을 확인하였다. 이것은 도료시스템이 경화함에 따라 period 곡선이 변화하는 것으로써, 이러한 변화로서 도막시스템의 경화밀도를 간접적으로 추정할 수 있다. 경화가 끝난 시점에서 period 값이 낮을수록 경화밀도가 높은 것으로 평가할 수 있다. Figure 5의 결과에 의하면, N-0375-80 및 N-0375-100시스템의 경우에는 period값이 가장 낮은 것으로 보아 상대적으로 도막의 가교밀도가 높은 것으로 판단되며, 그 외 나머지 시스템에서는 도막의 가교밀도가 다소 낮은 것으로 보아 roll coating process를 통하여 얻는 도막의 유연성이 상대적으로 높을 것으로 보인다. 이러한 결과는 도막의 가교밀도가 상대적으로 낮은 것이 pre-painted 시스템의 적용에 적합할 것으로 예측되는 것으로서, 이 결과는 인장강도 및 성형가공 성능과 함께 복합적으로 판단되었다. 또한 대체적으로 분자량과 수산화기의 비율 ( $M_{\text{mol}}/n_{\text{OH}}$ )값이 작을수록 period 곡선이 아래로 향하여

가고 밀도가 높은 것으로 functionality와 상관관계가 있다는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.3. FT-IR 분광 분석

수산화기 함량 변화에 따라서 합성된 polyester polyol 수지와 blocked isocyanate의 열경화 반응을 통하여 생성되는 우레탄결합의 생성여부를 판단하기 위하여 FT-IR 분광 분석을 파장대  $4,000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 에서 수행하였다. 각 도료의 열경화 반응과정 이전 FT-IR 적외선 파장범위를 스캔하여 확인한 결과, Figure 6(a)의  $3,530\text{ cm}^{-1}$ 에서 상당한 -OH groups을 검출할 수 있었다. 또한 polyester polyol 수지의 수산화기 함량을 상대적으로 변화시켜 그에 따른 결과를 비교하였으며, 의도한 바와 같이 상대적으로 수산화기의 함량이 각각 다르게 나타남을 확인하였다. 이러한 각 polyester polyol 수지를 blocked isocyanate와 경화반응을 시켰을 때, Figure 6(b)에서 수산화기인 -OH groups이 반응에 의하여 소멸됨을 확인하였으며, Figure 6(c)에서는 blocked isocyanate의 NH bond 옆의 -C=O groups ( $1,726\text{ cm}^{-1}$ )의 피크가 우레탄 반응에 의하여 감소하는 반면,  $1,685\text{ cm}^{-1}$  피크에서 우레탄 결합인 NHCOO groups이 증가하는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과를 볼 때, 본 연구에서 진행하였던 roll coating process에 의한 열경화 반응인 OH/NCO의 경화반응이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 특히, 상대적으로 과량인 OH와 blocked isocyanate가 적용된 N-0375-80과 N-0375-100 시스템에서 보다 높은 카보닐 그룹을 확인할 수 있었는데, 이 부분은 blocked isocyanate의 반응이 덜 이루어진 NCO group이 소량 남아 있는 것으로 판단된다.

### 3.4. 인장물성 시험

본 연구에서는 도막의 인장강도 시험을 통하여 열경화된 pre-painted 도막의 유연성을 평가하였다. Figure 7의

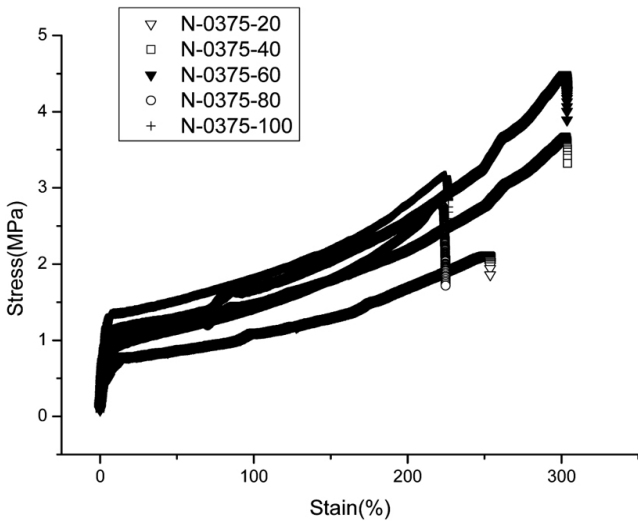


Figure 7. Strain-stress curves of various polyester resin systems for tensile strength.

응력-변형곡선(stress-strain curve)를 비교하면, N-0375-40과 N-0375-60시스템의 경우에 신장률이 300% 정도로 가장 높은 것으로 확인되었는데, 이러한 결과로 볼 때 도막이 가장 유연할 것으로 판단된다. 반면 N-0375-80 및 N-0375-100시스템에서는 인장강도의 최대값과 신장률이 상대적으로 낮게 나와 도막이 다소 강하고, 잘 부서지는 경향을 갖는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 앞서 언급된 경화거동 분석에서 확인된 바와 같이, N-0375-80 및 N-0375-100의 경화시스템에서 period 값이 가장 낮아 상대적으로 도막의 가교밀도가 높을 것으로 예상하였던 결과와 일치하는 것으로써, 대체적으로 분자량과 수산화기의 비율( $M_{mol}/n_{OH}$ )값이 클수록 유연성이 큰 것을 확인할 수 있었으며, pre-painted 시스템에 적용을 위해서는 N-0375-40 또는 N-0375-60시스템이 도막의 유연성을 위해서는 보다 적합할 것으로 판단된다.

3.5. 동적점탄성 특성

Figures 8 및 9는 도료 시스템 별로 유리도막(free film)을 만든 후, dynamic mechanical analyzer (Haake MARSII, ThermoScientific, Germany)를 이용하여 도막에 미세한 변형을 가하는 oscillation mode로 -30°C에서 150°C까지 승온 시키면서 저장탄성을 및 손실탄성을 그리고 탄젠트 델타 값을 측정된 결과이다. Figure 8은  $G''$  (loss modulus)/ $G'$  (storage modulus)로 계산되는 loss factor tan delta에 대한 결과를 나타낸 것으로서, 도료의 점탄성적인 거동과 정량적인 yield를 검출할 수 있어 도료와 도막의 기계적 물성측정에 매우 사용빈도가 크다. 또한 Figure 9의  $G'$  (storage modulus)는 도막의 탄성적인 특성을 의미하는 것으로 특정한 온도에서 높은 값을

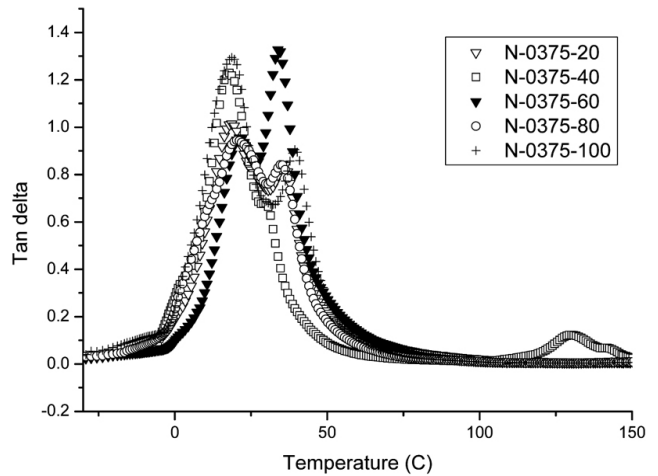


Figure 8. Loss factor (tan delta) of various polyester resin systems for tan delta.

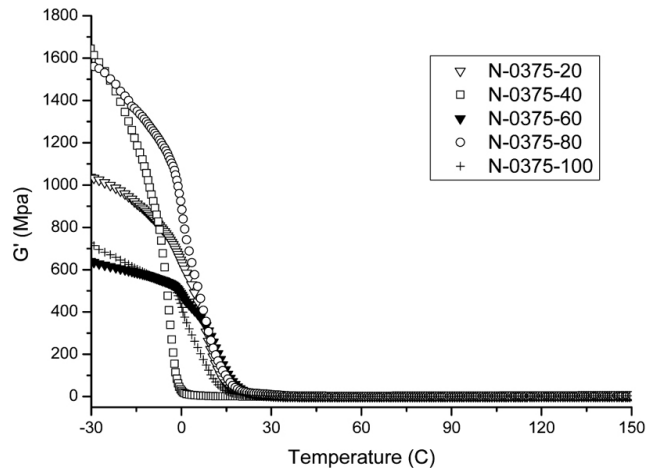
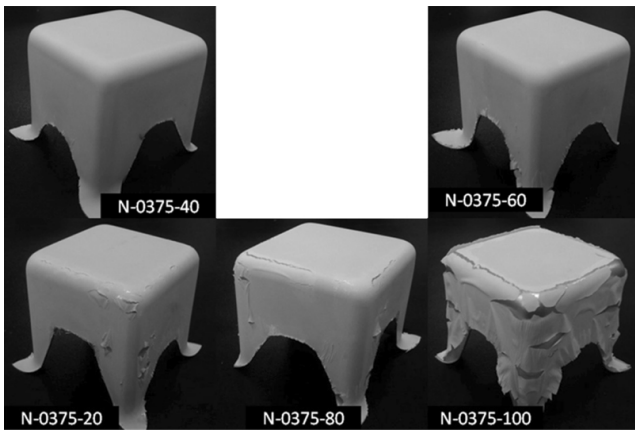


Figure 9. Storage modulus curves for various polyester resin systems.

나타내는 시스템이 보다 높은 기계적 강도를 나타내는 것으로 볼 수 있다. 결과를 볼 때, N-0375-40 및 N-0375-20 시스템은 상대적으로 낮은 수산화기 비율을 갖고 있음에도 불구하고 상대적으로 높은 결과를 얻을 수 있었으며, 이러한 결과는 도막의 유연성 및 경도 등의 특성과 대비되는 성형가공 성능과 비교하여 평가되어야 할 것으로 판단된다. Figure 8에 나타낸 바와 같이, N-0375-40 시스템의 경우에는 18°C의 유리전이온도에서  $G'$  (storage modulus)값이 0.94로 상대적으로 낮은 값을 나타내는 것으로 보아 도막강도는 낮지만, pre-painted 도장시스템에서 반드시 필요로 하는 적합한 도막의 유연성과 가공성을 가장 잘 제공해줄 것으로 기대된다. 또한, 각 도료 시스템에서 loss tan delta peak가 두 개씩 나타나는 것은 유리도막 내의 polyester polyol 수지와 blocked isocyanate가 완전하게 반응이 이루어지



**Figure 10.** Photographs of various polyester resin systems for the square pillar deep drawing test;  $50 \times 50 \times 50$  (W  $\times$  H  $\times$  D, mm).

지 않은 소량의 2개의 상(phase)이 남아 있어 나타나는 것으로 판단된다. 이로써 도막의 functionality를 나타내는 분자량과 수산화기의 비율( $M_{mol}/n_{OH}$ )에 따른 결과는 경화 거동 결과 및 인장강도 시험에서 나온 결과와 상응하는 결과를 보여주고 있다.

### 3.6. 성형가공 성능

도막성형가공기인 deep drawing machine (WHD-10, 우창 산업, Korea)을 사용하여 딥드로잉 시험하여 도막 박리 및 crack 여부를 관찰하였다. Figure 10에 각 시스템별로 딥드로잉 평가한 도막시편의 결과를 나타내었다. 시험 결과에 의하면,  $M_{mol}/n_{OH}$  비율이 중간정도인 N-0375-40 및 N-0375-60 시스템의 경우에 표면 및 모서리 부분에 crack 없이 깨끗하게 도막이 신장되는 것을 알 수 있다. 반면에  $M_{mol}/n_{OH}$  비율이 낮은 N-0375-100 및 N-0375-80 시스템의 경우에는 도막이 취성(brittle)을 가질 것으로 예상된 바와 같이 도막이 박리되거나 crack이 심하게 생기는 가장 열악한 상태를 보였으며 또한 N-0375-20의 경우에는 도막이 너무 연하여 모서리 부분에 일부 crack이 생기는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 각각의 시스템에 대해서 연필경도를 평가해 본 결과, N-0375-20, N-0375-40, N-0375-60의 경우에는 2H 정도 경도를 보였고, N-0375-80 및 N-0375-100의 경우에는 3H 정도의 표면 경도를 나타내었다. 이러한 결과는 위에서 언급된 크리프 회복 결과 및 경화거동 분석, 인장강도 결과 그리고 동적점탄성 결과와 일치하는 것으로 판단되며, N-0375-40 또는 N-0375-60 시스템의  $M_{mol}/n_{OH}$  비율을 갖는 시스템이 선도장 강판을 위한 적합한 유연성 및 도막 강도 그리고 경화거동을 갖는 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

선도장 강판용 pre-painted 시스템에 대한 자동차용 도료로서의 적용 성능을 판단하기 위하여 도막을 후막화하기 위한 방법으로 다양한 수산화기를 갖는 polyester polyol 수지들을 합성하였으며, 분자량과 수산화기의 비율( $M_{mol}/n_{OH}$ )에 따른 물성변화를 알아보기 위하여 blocked isocyanate과 반응시켜 우레탄 결합을 형성한 후 다양한 유변학적 물성과 도막의 기계적 물성 등을 평가하였다. 강판 도장 시에 도막의 외관에 많은 영향을 미칠 수 있는 요소인 도료의 유변학적인 거동을 평가하기 위하여 크리프 회복 실험을 진행한 결과, creep compliance  $J(t)$  값이 가장 높은 N-0375-40이 가장 우수한 것으로 확인되었으며, FT-IR 분광분석을 통하여 각각의 도료시스템이 예측한 바와 같이 우레탄 결합을 이루는 OH/NCO 반응이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 인장강도 시험을 통하여 신장율을 평가한 결과에서는 N-0375-60이 가장 높은 결과를 보였다. 이와 유사하게 N-0375-40의 인장강도는 N-0375-60 보다 상대적으로 낮게 측정되었으나 신장율은 거의 유사한 수준으로 확인되었다. 도막 경화 후의 외관 및 기계적 물성에 대한 영향성을 평가하기 위하여 강제진자형 물성 측정기를 이용한 시험에서는 N-0375-80 및 N-0375-100 시스템에서 가장 높은 가교밀도를 나타내었는데, 이것은 본 연구에서 실질적으로 필요로 하는 도막의 유연성 및 가공성능 그리고 도막의 적절한 강도를 유지하기 위하여 필요로 하는 성질과는 상반되는 시스템으로 확인되었고, 특히 도막의 취성(brittle)으로 인하여 추후 도막이 깨어지는 현상을 관찰하였다. 반면에 N-0375-20 및 N-0375-40, N-0375-60 시스템의 경우에는 가교밀도는 다소 낮았으나, 이것은 성형 가공 시에 우수한 유연성을 부여하고, 성형가공 특성 결과에서 N-0375-40 및 N-0375-60 시스템에서 가장 우수한 결과를 제공하였다. 종합적으로 도막의 유연성과 도막강도, 도료의 복원 성능 등을 평가한 결과, 분자량과 수산화기비율( $M_{mol}/n_{OH}$ )이 75 g/mg KOH 정도인 수지 및 도료시스템이 가장 우수한 물성적 결과를 구현하였다.

## 사 사

본 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업(과제 번호 : 10035163)의 정부 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.



## 참 고 문 헌

1. U. Poth, Automotive Coatings Formulation, Vincentz, Network, Hannover (2008).
2. T. Brock, M. Groteklaes, and P. Mischke, European Coatings Handbook, Vincentz, Hannover (2000).
3. L. Prendi, E. K. L. Tam, and A. Anastassopoulos, *Coatings Tech*, **5**, 30 (2008).
4. A. Anastassopoulos, *Coatings Tech*, **6**, 26 (2009).
5. S. Detiveaux, *Coatings Tech*, **6**, 36 (2009).
6. H.-J. Streitberger and K.-F. Dossel, Automotive Paints and Coatings, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008).
7. C. Testa, *Coatings Tech*, **5**, 24 (2008).
8. Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas, and D. A. Wicks, Organic Coatings - Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (2007).
9. A. Goldschmidt and H.-J. S. Streitberger, Basics of Coating Technology, Vincentz Network, Munster (2007).
10. R. Schwalm, UV Coatings : Basics, Recent Developments and New Applications, Elsevier, Amsterdam ; London (2007).
11. D. Santos, H. Raminhos, M. R Costa, T. Diamantino, and F. Goodwin, *Prog. Org. Coat.*, **628**, 265 (20087).
12. M. Buder-Stroisznigg, G. M. Wallner, B. Strauß, L. Jandel, and R. W. Lang, *Prog. Org. Coat.*, **65**, 44 (2009).
13. B. H. Lee, J. H. Choi, and H. J. Kim, *Prog. Org. Coat.*, **52**, 241 (2005).
14. B. H. Lee, J. H. Choi, and H. J. Kim, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **92**, 625 (2004).
15. K. Ueda, H. Kanani, and T. Amari, *Prog. Org. Coat.*, **45**, 15 (2002).
16. K. Ueda, H. Kanani, and T. Amari, *Prog. Org. Coat.*, **45**, 267 (2002).