

하이솔리드 아크릴/폴리이소시아네이트 도료의 제조와 도막 특성

김대원 · 황규현 · 정충호 · 우종표 · 박홍수[†]

명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부

(2000년 5월 4일 접수)

The Preparation and Characteristics of High Solids Acrylic/Polyisocyanate Coatings

Dae-Won Kim, Kyu-Hyun Hwang, Choong-Ho Jung, Jong-Pyo Wu, and Hong-Soo Park[†]

Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

[†]e-mail: hongsu@wh.myongji.ac.kr

(Received May 4, 2000)

요약: 본 연구는 고형분 70%인 하이솔리드 아크릴 수지 (BMHA)를 합성하여, 환경친화성 도료인 하이솔리드 아크릴/폴리이소시아네이트 도료 (BNHS)에 적용하고 그의 도막특성을 살펴본 것에 그 의의가 있다. BMHA는 새로운 형의 단량체로서 acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM)을 도입하고 여기에 *n*-butyl acrylate, methyl methacrylate 및 2-hydroxyethyl acrylate를 4원공중합시켜 얻었다. BMHA 합성에 있어서 T_g 값이 낮을수록, AAEM의 양이 많을수록 각각 높은 전환율을 나타내었고, T_g 값 고정하의 OH 값 변화에 따른 전환율은 큰 차이가 없었다. BMHA와 폴리이소시아네이트를 상온경화시켜 하이솔리드 BNHS 도료를 제조하고서 자동차 상도용 도료로서의 적합성 여부를 알아보기 위하여 도막물성 시험을 한 결과, BNHS내에 AAEM 도입 전후의 도막물성 비교시험에서 AAEM 도입후에 내마모성과 내용제성이 향상됨으로써 자동차 상도용 도료로서의 응용가능성을 보여주었다.

ABSTRACT: New high solid acrylic resins (BMHA) containing 70% of solids content have been synthesized. The environmental friendly high solid coatings (BNHS) were prepared by using these acrylic resins and polyisocyanates. The BMHA was obtained by introducing a new functional group, acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM), in the copolymerization of *n*-butyl acrylate, methyl methacrylate, and 2-hydroxyethyl acrylate. Lowering T_g and increasing the AAEM amount in the BMHA resulted in a high value of conversion. There was no difference in conversion with the variations of OH values. In the next step, high solid BNHS coatings were prepared by the curing reaction between BMHA and polyisocyanate at room temperature. The properties of these coatings were evaluated especially for the application of automotive top-coating materials. The introduction of AAEM in the BNHS enhanced the abrasion resistance and solvent resistance of the coatings, which indicated the possible use of BNHS coatings for top-coating materials of automobile.

Keywords: high solids, acrylic/polyisocyanate coatings, top-coating.

서 론

제품 특성상 다량의 휘발성 유기용제를 사용하는 도료공업에서는 volatile organic compound (VOC)

의 삭감이 환경오염 방지의 주된 업무가 되고 있다.¹ 따라서 VOC를 줄이기 위한 방안으로 도료업계에서는 환경대응형 도료의 개발에 박차를 가하고 있으며, 일부는 실용화 단계에 접어들고 있다. 지금까지 연구

된 환경대응형 도료는 크게 3종류로 나눌 수 있는데 수계도료,² 분체도료³ 및 하이솔리드 도료가⁴⁻⁶ 이에 속한다.

이들 중에서 하이솔리드 도료는 주로 자동차의 도장에 가장 많이 사용될 것으로 기대되는데, 1980년대 후반기부터 에너지 비용의 감소와 공해 규정 등을 충족시키기 위한 양면과제에서 개발되어 왔다. 이 도료의 최대장점은 타 도료에 비하여 작업성이 우수하고 종래의 도장설비를 그대로 사용할 수 있는 점이다.

하이솔리드 도료의 구성성분으로는 고형분을 조정하는 주성분인 수지와 경화제의 2종류로 나뉘어진다. 수지쪽의 종류로는 크게 알키드,⁷ 폴리에스테르,⁸ 폴리우레탄,⁹ 에폭시¹⁰ 및 아크릴 수지로¹¹ 구분된다. 경화제로서는 부틸화 우레아와 부틸화 멜라민이 주로 사용되는데, 2종류의 경화제 중 물성은 부틸화 멜라민쪽이, 저온 경화온도는 부틸화 우레아쪽이 각각 좋은 것으로 알려져 있다. 또한 상온경화용으로서 폴리이소시아네이트도 근래에 이르러 많이 쓰이는 추세에 있다.

지금까지 위에서 열거한 내용을 비교검토한 결과, 본 연구에서는 하이솔리드 도료 제조에 앞으로 가장 선호도가 높을 것으로 예상되는 아크릴/이소시아네이트 형을 선정하였다.

최근의 아크릴계 하이솔리드 도료에 관한 연구동향으로서, Rhum과 Aluotto는¹² 하이솔리드용 도료 수지로서 저분자량의 아크릴 에스테르 관능성 공중합체를 합성하는데 haloalkane류의 연쇄이동제와 벤질알코올의 용제를 사용함으로써 적절한 점성도를 얻음과 동시에 도막처리 후 물성 중 경도와 광택도가 증가함을 밝혔고, Zezza와 Talmo는¹³ 비교적 T_g 가 높은 cyclic 단량체 4종류를 사용하여 T_g 값을 30 °C와 60 °C로 고정하고 고형분 함량 60~65%인 하이솔리드 아크릴 도료 수지의 제조시에 얻어진 점성도 값을 비교검토하였다.

위에서 거론된 바와 같이 아크릴계 하이솔리드 도료에 관한 연구가 급진전되고는 있으나 아크릴계 하이솔리드 도료의 소비 중 거의 대부분을 차지하는 도료부분 즉, 자동차의 상도(top-coat)용 도료¹⁴ 코팅에는 최근 선진국에서 내마모성이 문제가 되고 있다. 이는 최근에 자동세차기 등장으로 차체 도막에 scratch가 생기기 때문인데, 이를 향상시키기 위한 일환으로 아크릴계 하이솔리드 도료 수지에 새로운

관능성기를 도입하여 수지 T_g 의 조정, 가교성의 연결 사슬성분 도입 및 높은 가교 밀도화를 도모한 새로운 경화형 도막을 제조함으로써 이러한 문제점을 해결할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

본 연구에서는 위에서 거론한 새로운 형의 관능성 단량체로서 acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM)를 도입하고 여기에 3종의 단량체를 부가 중합시켜 아크릴 수지를 합성하였다. 합성은 4가지 단량체 중 AAEM 함량을 10%로, OH 값 90 및 고형분 함량 70%로 3가지 조건을 각각 고정시킨 후 T_g 값을 변화시키면서 하이솔리드용 아크릴 수지를 얻었다. 다음 합성된 아크릴 수지를 폴리이소시아네이트 경화제로서 상온경화시켜 하이솔리드 아크릴/폴리이소시아네이트 도료를 제조하고 자동차 상도용 도료로서의 적합성 여부를 판정하기 위하여 제반 도막 물성을 측정하고 그 결과를 비교검토하였다.

실 험

시 약. 본 연구에 사용한 약품으로서 아크릴 수지의 주원료인 단량체는 acrylic acid (AA)[Junsei Chemical사], methyl methacrylate (MMA)[Sigma Chemical사], *n*-butyl acrylate (BA)[Aldrich Chemical사], 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA)[Tokyo Kasei Kogyo사] 및 acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM)[Eastman사] 5종류의 1급시약을 각각 그대로 사용하였다. 개시제는 Junsei Chemical사의 α, α' -azobisisobutyronitrile (AIBN)과 Akzo Nobel Chemical사의 *t*-butylperoxy benzoate (TBPB), di-*tert*-amyl peroxide (DTAP), di-*tert*-butyl peroxide (DTBP)의 1급시약 또는 특수 정제품을 각각 사용하였다. 연쇄이동제는 2-mercaptoethanol (2-MCE)[Yakuri Pure Chemical사], 유기용매는 methyl-*n*-amylketone (MAK)[Tokyo Kasei Kogyo사]의 1급시약을 사용하였다. 경화제는 폴리이소시아네이트인 Desmodur N-3390 (N-3390)[hexamethylene diisocyanate (HDI)형, Bayer Leverkusen사, NCO 함량 19.4%]을 사용하였고, 경화시에 분산제로서 Byk-320 [Byk-Chemie사], UV 안정제로서 Tinuvin 384 [Ciba-Geigy사], UV 흡수제로서 Tinuvin 292[Ciba-Geigy사], 소포

제로서 Byk 065 [Byk-Chemie사], 균염제로서 CAB-551-0.01 [Eastman Kodak사], 기타 반응촉진제로서 di-n-butyl tindilaurate (DBTDL) [송원산업]를 각각 사용하였다.

Poly(BA-MMA-2-HEA) 3원공중합체의 합성.

1 L의 4구 플라스크에 유기용매인 MAK 110 g을 먼저 넣고 온도를 140 °C로 올린 후 단량체인 BA 172.5 g (1.35 mol), MMA 169.3 g (1.69 mol), 2-HEA 78.2 g (0.67 mol) 3종류와 연쇄이동제인 2-MCE 12.6 g을 미리 섞은 혼합액과 별도의 MAK 70 g과 개시제 DTAP 21 g 혼합액 각각을 연동식 미량펌프를 사용하여 140 °C에서 5시간 적하하였다. 적하시의 교반속도는 250 rpm으로 하였으며, 적하 종료 후 동일한 온도에서 60분간 반응물을 숙성시킨 다음 점성도 및 고형분을 측정된 후 반응을 중지시켰다.

얻어진 생성물을 클로로포름에 용해시킨 후 노르말 헥산과 중류수에 각각 침전시켜 미반응물질을 제거하였으며, 50 °C, 7 mmHg 하에서 감압건조하여 연노랑색 투명액상인 저점도의 아크릴 수지 (고형분 100%)를 얻었다. 70%의 하이솔리드 수지를 얻기 위해 아크릴 수지 정제시 제거된 용매 MAK를 재투입하여 고형분이 70%인 수지 (A-1)를 제조하였다.

Poly(BA-MMA-2-HEA-AA) 4원공중합체의 합성. 앞에서와 같은 반응조작하에 MAK 110 g을 먼저 반응기에 넣고서 BA 172.5 g (1.35 mol), MMA 160.9 g (1.61 mol), 2-HEA 78.2 g (0.67 mol), AA 8.4 g (0.12 mol), 2-MCE 12.6 g의 혼합액 A와 MAK 70 g 및 DTAP 21 g의 혼합액 B를 가하고 기타 반응조건은 앞의 3원공중합체 합성시와 같게 하여 합성하였다.

얻어진 합성물을 앞절과 동일한 정제과정으로 하여 연담황색 투명액상인 저점도의 아크릴 수지 (A-2)를 얻었다.

Poly(BA-MMA-2-HEA-AAEM) 4원공중합체의 합성. MAK 110 g을 반응기에 넣고서 BA 138.4 g (1.08 mol), MMA 161.4 g (1.61 mol), 2-HEA 78.2 g (0.67 mol), AAEM 42 g (0.20 mol), 2-MCE 12.6 g의 혼합액 A와 MAK 70 g 및 DTAP 21 g의 혼합액 B를 가하고 기타 모든 반응조작과 정제과정을 앞의 3원공중합체 합성시와 같게 하여 담황색 투명액상인 저점도의 아크릴 수지 (BMHA-3)

를 얻었다.

기기분석. IR 분광분석은 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)을, NMR 분광분석은 용매로서 CDCl_3/TMS 를 사용하여 Varian사 (Gemini 200형, 200 MHz)의 ^1H -NMR을, 분자량 및 분자량 분포곡선은 Waters사 GPC (R-410형)를, 그리고 시차주사열분석은 Solomat사 (DSC 4000형)의 DSC를 사용하여 N_2 기류 중에서 승온속도를 3 °C/min으로, 측정범위는 -50~60 °C로 하였다.

고형분 및 점성도 측정. 고형분은 시료 1 g을 평취하여 송풍건조기 내에서 105 ± 2 °C에서 3시간 유지시킨 후 다음식에 의거하여 산출하였다.

$$\text{고형분}(\%) = \frac{\text{건조후 시료중량}}{\text{건조전 시료중량}} \times 100$$

점성도는 25 °C 항온수조에 시료를 30분간 유지시킨 후 Tokyo Keiki사의 회전점도계 (BL형)를 사용하여 spindle #3, 60 rpm의 조건으로 측정하였다.

하이솔리드 도료의 제조. 하이솔리드 아크릴-폴리아소시아네이트 도료는 아크릴 수지와 폴리아소시아네이트 경화제의 2성분으로 구성된다. 아크릴 수지용액은 앞에서 합성한 BMHA 143 g에 Byk-320 1.5 g, Tinuvin-384 1.5 g, Tinuvin-292 1.0 g, Byk-065 0.5 g, CAB-551-0.01 3.0 g, DBTDL 1.5 g 및 MAK 1.0 g을 균일하게 배합하여 조제하였다. 또한 폴리아소시아네이트 경화용액은 Desmodur N-3390 34.7 g을 희석하지 않고 그대로 사용하였다.

한편 하이솔리드 도료의 제조는 위에서 조제한 아크릴 수지용액 153 g과 폴리아소시아네이트 경화용액 34.7 g을 혼합하여 만들었는데, BMHA/N-3390으로 제조한 하이솔리드 도료를 BNHS로 명명하였고, A-1/N-3390과 A-2/N-3390의 경우에는 ANHS-1과 ANHS-2로 각각 명하였다.

하이솔리드 도료의 물성시험.

시편제작. 시편제작의 재질은 3종류의 금속판을 사용하였다. 냉간압연강판 (KS D 3512)을 사용할 때는 KS M 5000-1111의 시험방법 4.4 (도료 시험용 철판의 제작방법)에 의거하였고, 주석판 (KS D 3516)을 사용할 때는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제방법에 따라서, 또한 알루미늄판을

사용할 때에는 KS D 6701-5005의 규격에 맞추어 각각 선정하였다.

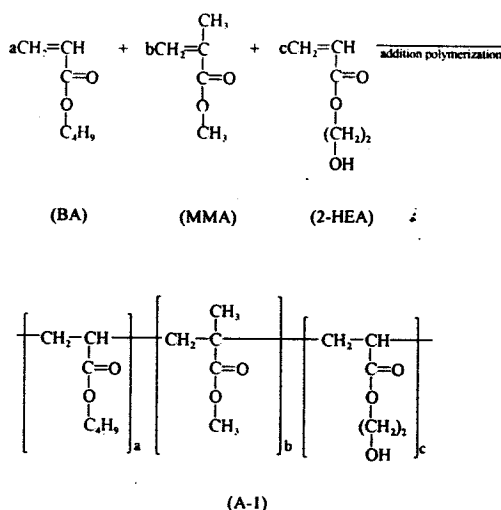
도막의 물성시험 방법. 점도 측정은 Krebs-Stormer viscometer (Pacific Scientific사, serial 80328형)로서, 건조시간 측정은 경화건조법 (Dry-through method)으로서, 가사시간 측정은 앞의 점도 측정시와 같은 방법으로 하여 점도가 최고값인 140 KU에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다. 접착력 측정은 Erichsen tester (Tokyo Seiki사)로, 내마모성 측정은 시편을 냉간압연강판으로 제작하여 Federal Test Method Standard 141C-6192.1의 규격에 맞추어 Abrasion tester (Toyo Seiki Seisakusho, taber형)로 각각 측정하였다. 또한 용제마모성 시험은 NCCA (National Coil Coaters Association) 규격에 의한 MEK rub 시험방법으로 하였고, 내열성 시험은 전기로[해동계측설비(주) HD-010형]에서 350 °F/hr의 조건으로 측정하였다.

결과 및 고찰

시 약. 일반적인 도료의 함량은 40-50%인데 반하여 환경대용형 도료인 하이솔리드 도료는 고형분이 60% 이상인 도료를 말한다. 그러나 고형분 60%인 하이솔리드 도료는 이미 많은 연구가 진행되었기에, 본 연구에서는 고형분 함량이 70%인 하이솔리드 도료를 제조하는데 연구목표를 두었다.

또한 서론에서 언급한 바와 같이 하이솔리드 도료 중 최근 가장 선호도가 높은 것이 아크릴계 하이솔리드 도료인데, 이 계통 도료의 주성분인 아크릴 수지 합성에는 보통 T_g 값과 OH 값 조정에 따른 3~4개의 단량체가 사용되며, 중합방법은 용액중합으로 이루어진다. 본 연구에 앞서 저자들은 개시체의 종류와 농도에 따른 분자량 거동, 연쇄이동제의 영향 및 단량체 조성에 따른 점성도 변화 등의 각종 예비실험을 실시하여 보고한 바 있다.¹⁵

Poly(BA-MMA-2-HEA)의 합성확인. 최근 Haacke 등은¹⁶ 스티렌, methoxy methacrylate, ethoxy methacrylate의 3원공중합체를 합성하여 변성멜라민과 경화시켜 아크릴계 도료를 제조하였다. Poly(BA-MMA-2-HEA) 3원공중합체, 즉 A-1의 합성은 위의 합성방법을 기초로 하여 행하였는데, 반응물



Scheme 1. Synthesis of A-1.

의 몰수는 T_g 를 0 °C, OH 값을 90에 맞추어 역으로 계산하여 산출하였고, 반응물의 혼합 T_g 값은 Gupta의 계산식에¹⁷ 의거하여 얻어졌다.

Scheme 1에 A-1의 구조식을, Table 1에 A-1의 중합에 따른 반응조건과 얻어진 물성값들을 각각 표시하였다. Figure 1(a)에 A-1의 FT-IR 스펙트럼을¹⁸ 나타냈는데, 3520 cm^{-1} 에 OH 신축진동, 1070 cm^{-1} 에 제1급 알코올의 신축진동, 1740 cm^{-1} 에 에스테르의 C=O 신축진동, 1240 cm^{-1} 와 1170 cm^{-1} 에 아크릴레이트의 C-O- 신축진동, 2960 cm^{-1} 에 CH_3 신축진동 및 1460 cm^{-1} 에 $-\text{CH}_2-$ 변각진동이 각각 나타남을 미루어 Scheme 1의 구조식이 제대로 형성되었음을 알았다. Figure 2(a)는 A-1의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼인데,¹⁹ δ 0.9 ppm에 $\text{CH}_3\text{-C}$, δ 1.3 ppm에 $\text{C-CH}_2\text{-C}$, δ 1.5 ppm에 C-H, δ 2.1 및 2.4 ppm에 CH-CO- , δ 3.6 ppm에 $\text{CH}_3\text{-O-}$, δ 3.8 및 4.1 ppm에 $\text{C-CH}_2\text{-O-}$ 의 피크가 각각 나타나 A-1의 구조확인이 가능하였다. Figure 3에 A-1의 GPC 피크를 나타냈는데, M_n 2700, M_w 5180, M_z 9430 및 다분산도 1.92로서 비교적 중합도가 낮은 값을 보여주었고 다분산도 값으로보아 분자량 분포가 좁음을 알 수 있었다.

Poly(BA-MMA-2-HEA-AA)의 합성확인. Poly(BA-MMA-2-HEA-AA) 4원공중합체, 즉 A-2는 구조중에 카르복시산이 도입됨으로써 이 작용기가 폴

Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties for Acrylic Resin

exp. no.	monomer					solvent	initiator	C. transfer	reaction		OH value	T_g (°C)	conversion (%)
	BA ^a (g)	MMA ^b (g)	2-HEA ^c (g)	AA ^d (g)	AAEM ^e (g)				temp. (°C)	DT(AT) ^f (hr)			
A-1	172.5(1.53)	169.3(1.69)	78.2(0.64)	-	-	180	21	12.6	140	5(1)	90	0	84
A-2	172.5(1.35)	160.9(1.61)	78.2(0.67)	8.4(0.12)	-	180	21	12.6	140	5(1)	90	0	82
BMHA-1	201.8(1.58)	98.0(0.98)	78.2(0.67)	-	42(0.20)	180	21	12.6	140	5(1)	90	-20	90
BMHA-2	168.9(1.32)	131.0(1.31)	78.2(0.67)	-	42(0.20)	180	21	12.6	140	5(1)	90	-10	90
BMHA-3	138.4(1.08)	161.4(1.61)	78.2(0.67)	-	42(0.20)	180	21	12.6	140	5(1)	90	0	88
BMHA-4	110.1(0.86)	189.7(1.90)	78.2(0.67)	-	42(0.20)	180	21	12.6	140	5(1)	90	10	86
BMHA-5	83.7(0.65)	216.1(2.16)	78.2(0.67)	-	42(0.20)	180	21	12.6	140	5(1)	90	20	87
BMHA-6	59.1(0.46)	240.7(2.41)	78.2(0.67)	-	42(0.20)	180	21	12.6	140	5(1)	90	30	81
BMHA-7	155.1(1.21)	170.8(1.71)	52.1(0.45)	-	42(0.20)	180	21	12.6	140	5(1)	60	0	87
BMHA-8	121.8(0.95)	152.0(1.52)	104.2(0.90)	-	42(0.20)	180	21	12.6	140	5(1)	120	0	88
BMHA-9	121.1(0.95)	162.8(1.63)	52.1(0.45)	-	84(0.39)	180	21	12.6	140	5(1)	60	0	87
BMHA-10	87.1(0.68)	154.8(1.55)	52.1(0.45)	-	126(0.59)	180	21	12.6	140	5(1)	60	0	89

^aBA: n-butyl acrylate, ^bMMA: methyl methacrylate, ^c2-HEA: 2-Hydroxyethyl acrylate, ^dAA: acrylic acid, ^eAAEM: acetoacetoxyethyl methacrylate, ^fMAK: methyl-n-amylketone, ^gDTAP: di-tert-amyl peroxide, ^h2-MCE: 2-mercaptoethanol, ⁱDT (AT): dropping time (aging time).

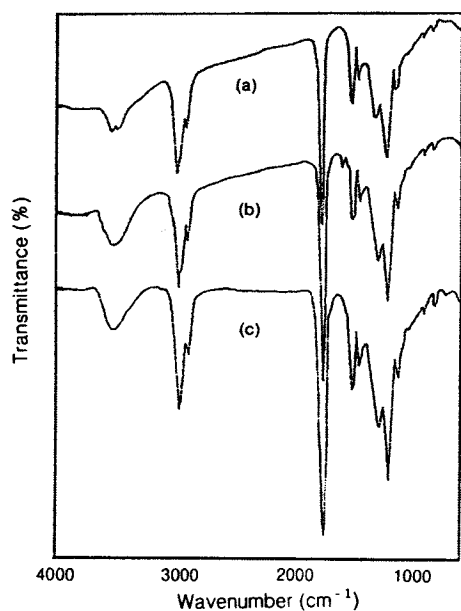


Figure 1. FT-IR spectra of (a) A-1, (b) A-2, and (c) BMHA-3.

리이소시아네이트와의 경화반응시 산촉매로 작용하여 경화반응에 일부 관여하게 될 것으로 사료된다.

합성에 있어서의 T_g 값에 따른 반응물의 몰수 값은 앞절과 같은 방법으로 하여 계산하였다. 또한 Scheme 2에 A-2의 구조식을, Table 1에 A-2의

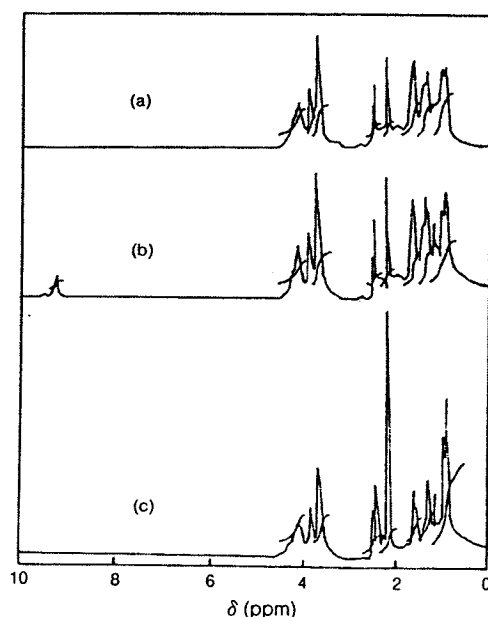


Figure 2. ¹H-NMR spectra of (a) A-1, (b) A-2, and (c) BMHA-3.

반응조건과 물성 값들을 일괄하여 표시했는데, A-2의 전환율이 A-1보다 약간 낮음을 알 수 있었다.

Figure 1(b)는 A-2의 FT-IR 스펙트럼인데, Figure 1(a)의 A-1 피크와 비교하여 1740 cm⁻¹에 에스테르의 C=O와 카복시산의 C=O 신축진동이,

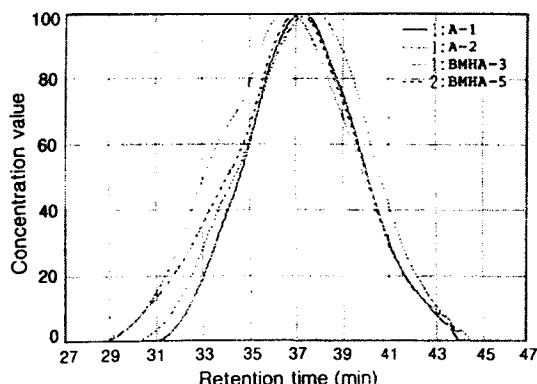
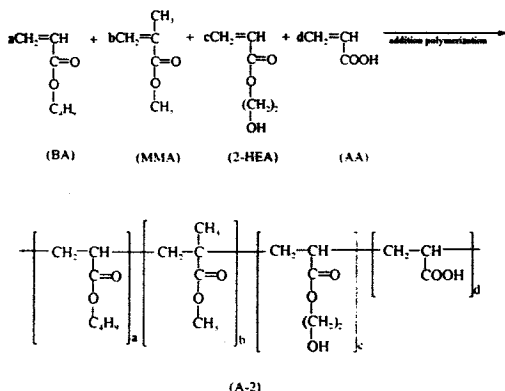


Figure 3. GPC chromatograms of (a) A-1, (b) A-2, (c) BMHA-3, and (d) BMHA-5.



Scheme 2. Synthesis of A-2.

또한 3520 cm^{-1} 에 유리 OH와 카르복시산의 OH 신축 진동이 각각 중복되어 크게 나타났으며, 1560 cm^{-1} 에 카르복시산의 COO^- 특성흡수대가 새로이 나타난 점으로 미루어 A-2의 구조확인이 가능하였다. Figure 2(b)는 A-2의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼인데, 대체로 A-1의 피크와 비슷한 경향을 나타냈으나, $\delta\ 9.2\text{ ppm}$ 부근에 카르복시산의 $-\text{COOH}$ 피크가 새로이 나타남으로써 A-2의 구조가 확인되었다. Figure 3에 A-2의 GPC 피크를 표시했는데, $M_n\ 2560$, $M_w\ 5590$, $M_z\ 12100$, 다분산도 2.18로 나타나 카르복시산 기의 도입으로 A-1보다 분자량 분포가 다소 넓어짐을 알 수 있었다.

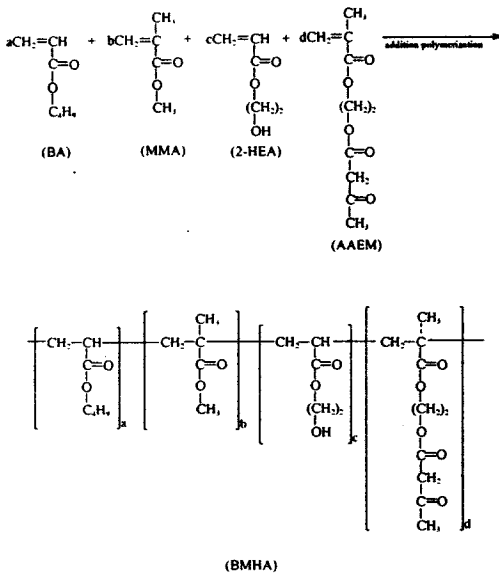
Poly(BA-MMA-2-HEA-AAEM)의 합성확인. 본 장에서는 케톤의 작용기를 가진 AAEM 관능성 단량체를 새로이 도입하여 서론에서 밝힌 바와같이 자동

차용 하이솔리드 도료의 단점인 내마모성을 증진시키고자 하였다. AAEM 단량체는 Eastman Chemical사가 1993년에 열경화성 아크릴 수지용으로서 처음 개발한 것인데, 용액점성도의 저하, 고분자 T_g 값의 감소, 높은 반응성, 다양한 반응경로를 통한 가교화 가능 및 금속과 쉽게 반응하여 킬레이트 화합물을 형성하는 등의 우수한 물성을 지닌 것으로 알려져 있다.²⁰

Poly(BA-MMA-2-HEA-AAEM), 즉 BMHA의 반응구조식을 Scheme 3에, 제반 반응조건에 따른 물성 값들을 일괄하여 앞의 Table 1에 각각 표시하였다. 표의 BMHA-1에서 -6은 OH 값을 고정시키고 T_g 값을 변화시킬 때의 결과인데, 공시험인 A-1, A-2와 비교하여 비교적 높은 전환율을 보였고 BMHA 중에서는 T_g 값이 낮을수록 높은 전환율을 나타내었다. BMHA-7과 -8은 T_g 값을 고정시키고 OH 값을 변화시킨 것인데, 서로간의 전환율에 큰 차이는 없었으나 대체로 높은 전환율을 보여주었다. BMHA-9와 -10은 T_g 값과 OH 값을 각각 고정시키고 AAEM의 양을 많이 가한 것인데, 높은 전환율을 나타내었다.

Figure 1(c)는 BMHA-3의 FT-IR 스펙트럼인데, 1740 cm^{-1} 에 에스테르의 C=O 신축진동과 AAEM의 $-\text{CO-CH}_2\text{-OCO-}$ 의 흡수밴드가 서로 중복되어 보다 큰 피크를 이루는 것 이외에는 A-1의 피크와 거의 비슷하게 나타났다. Figure 2(c)는 BMHA-3의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼인데, $\delta\ 0.9\text{ ppm}$ 에 $\text{CH}_3\text{-C}$, $\delta\ 1.3\text{ ppm}$ 에 $\text{C-CH}_2\text{-C}$, $\delta\ 1.6\text{ ppm}$ 에 C-H , $\delta\ 2.1\text{ ppm}$ 에 $\text{C-CH}_2\text{-CO-}$, $\delta\ 2.4\text{ ppm}$ 에 CH-CO- , $\delta\ 3.6\text{ ppm}$ 에 $\text{CH}_3\text{-O-}$, $\delta\ 3.8\text{ ppm}$ 에 $\text{C-CH}_2\text{-O-}$ 의 수소 흡수피크가 각각 나타나 BMHA-3의 구조확인이 가능하였다. Figure 3에 BMHA-3과 -5의 GPC 측정결과를 나타냈는데, BMHA-3은 $M_n\ 3140$, $M_w\ 8380$, $M_z\ 21100$, 다분산도 2.67을, BMHA-5는 $M_n\ 2980$, $M_w\ 7650$, $M_z\ 20900$, 다분산도 2.57을 각각 나타내었다. 따라서 AAEM을 도입한 BMHA류가 공시험의 A-1, A-2보다 평균분자량이 커졌는데, 이는 AAEM의 큰 반응성으로 인하여 같은 조건하의 다른 고분자 생성때 보다 중합도가 증가한 것으로 추측된다.

각종 개시제의 농도에 따른 점성도 효과. 도료용의 아크릴 수지 합성은 주로 라디칼 반응에 의한 용액중



Scheme 3. Synthesis of BMHA.

합으로 이루어 지는데, 사용된 개시제의 종류에 따라 합성된 수지의 점성도에 큰 변화가 생기게 되는 것이다. 여기서 합성물의 적정 판정여부의 기준을 점성도에 두는 것은 하이솔리드 도료에서는 점성도가 고형분 양에 직접적인 영향을 주기 때문이다. 즉 점성도가 너무 높으면 하이솔리드 도료 제조시 고형분 함량에 미달하게 되고 반대로 너무 묽으면 하이솔리드 도료의 고형분 함량에는 도달하나 그 대신 도료의 도막 물성이 저하되기 때문이다.²¹

Figure 4는 각종 개시제의 농도변화에 따른 점성도 효과를 나타낸 것인데, DTBP>DTAP>TBPB>AIBN의 순서로 점성도가 커졌고, 개시제 간에도 점성도 수치에 큰 격차를 나타냄을 알았다. 여기서 하이솔리드용 도료의 개시제로서 적합한 것은 DTAP 였는데, 이는 DTBP 경우 점성도가 너무 높아서, 또한 TBBP와 AIBN은 역으로 점성도가 극히 저하되었기 때문이며, 이에 관한 근거는 위에서 거론한 내용에 입각한 것이다.

DSC 측정에 의한 T_g 값 비교검토. 아크릴 단량체들은 각각의 고유한 T_g 값을 갖고 있어서 앞에서 거론한 Gupta의 계산식에¹⁷ 의거하여 아크릴 고분자의 혼합 T_g 값을 미리 알게 됨으로써, 중합전에 단량체의 종류 선정 내지는 사용량을 잘 조정하여 원하는

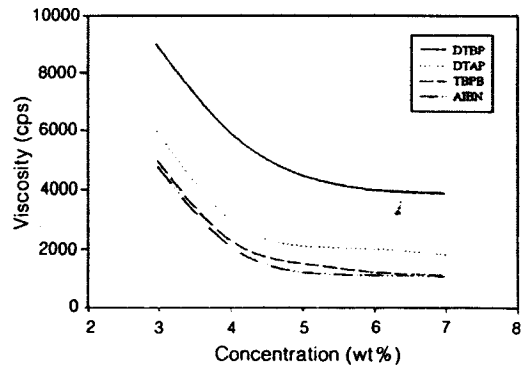


Figure 4. The effect of concentration of various initiators on the viscosity of BMHA-3.

물성을 얻을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 물성의 한 지표가 되는 T_g 값을 변화시켜 (Table 1 참조) 하이솔리드 도료의 물성차이를 조사하고자 했는데, 본 장에서는 T_g 의 이론값과 실제 측정된 값과의 일치 여부를 알아보기 위해서 DSC로 T_g 를 측정하였다.

Figure 5는 A-1, A-2 및 BMHA류의 온도변화에 따른 T_g 값을 측정된 것인데, DSC의 곡선으로 보아 대체적으로 Table 1의 이론값에 접근하는 양상을 보여주었다. 이로써 계산식에 의한 T_g 의 이론값이 상당한 근거가 있음을 알 수 있었다.

T_g 값에 대한 점성도와 분자량과의 관계. 아크릴 수지의 점성도는 고형분과 분자량에 밀접한 관계를 갖고 있어서 하이솔리드 도료 제조에 있어 꼭 필요한 요소이다.

Figure 6은 T_g 값의 변화에 따른, 즉 BMHA류의 아크릴 수지와 점성도 및 분자량과의 상관관계를 도료로서 표시한 것이다. Figure 6에서와 같이 T_g 값이 커질수록 점성도는 점차 증가되는 추세를 보였으나, 수평균분자량 값은 T_g 값과 비례관계를 나타내지 않음을 알 수 있었다.

도료 제조시의 경화반응 메커니즘 고찰. 하이솔리드 아크릴/폴리이소시아네이트 도료가 촉매의 도움 없이 상온에서 경화되어 유연한 도막을 형성하는 것은 반응성이 높은 아크릴 수지와 폴리이소시아네이트의 다관능성기에 의한 가교결합 형성때문이다.²²

Scheme 4는 아크릴 수지와 폴리이소시아네이트에 의한 가교결합 메커니즘을 나타낸 것인데, 아크릴 수지 사슬내의 2-HEA에 의한 OH기와 AAEM에 의한 활성화 메틸렌기가 폴리이소시아네이트의 NCO기

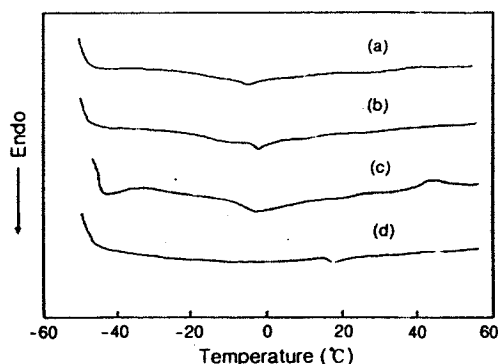


Figure 5. DSC thermograms of (a) A-1, (b) A-2, (c) BMHA-3, and (d) BMHA-5 (3 °C/min, N₂).

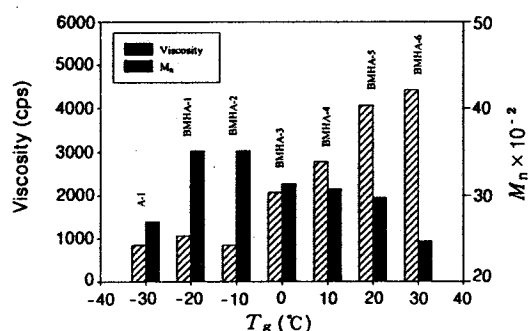
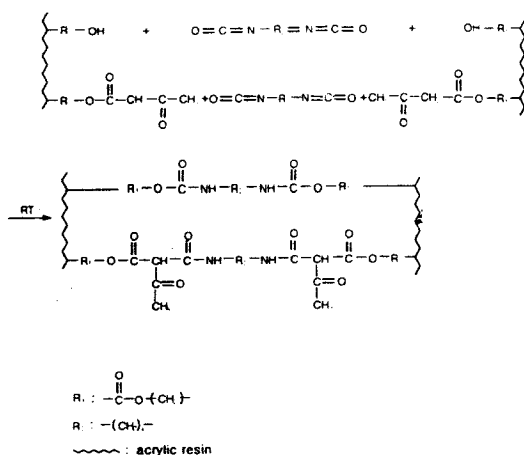


Figure 6. Viscosity and number average molecular weight (M_n) as a function of T_g of BMHAs.

와 각각 반응하여 전자는 NHCOO의 우레탄 결합을, 후자는 NCC (질소-탄소-탄소) 결합을 형성하는²⁰ 것이다. 이렇게 하여 얻어진 도막은 우레탄 특유의 밀착성, 내후성, 전기특성 등의 물성이 향상되고 고도의 내마모성과 내약품성을 갖게 되는 것이다.

하이슬리드 도료의 물성확인. 제조된 하이슬리드 도료의 도막물성을 조사하기 위하여 각종 물성시험 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2의 ANHS-1과 -2는 공시험의 도료이고, BNHS류는 BMHA속에 AAEM이 함유된 도료이다.

물성 중 점도 (70-80 KU 양호)는 ANHS-1과 -2가 알맞은 점도를 가졌으나, BNHS-3은 조금 높은 점도를, BNHS-5는 매우 높은 점도를 각각 나타내었다. 이러한 현상은 앞의 Figure 6에서 보는 바와같이 T_g 값 상승에 따른 BMHA 내용물의 점성도 증가와 관련이 있는 것으로 판단되었고, 결국 BMHA



Scheme 4. Hexamethylenediisocyanate for crosslinking a hydroxy and acetoacetoxy-containing acrylic resins.

Table 2. Physical Properties of High Solids Acrylic/polyisocyanate

types of tests	ANHS-1 ^a	ANHS-2 ^b	BNHS-3 ^c	BNHS-5 ^d
viscosity(KU)	72	78	92	116
drying time(D.T./min)	480	450	425	300
pot-life(min)	150	155	85	65
adhesion(Erichsen test, %)	36	82	54	76
abrasion resistance (mg loss/100 cycles)	0.061	0.041	0.020	0.023
solvent resistance (MEK rubs/cycles)	8	8	12	13
heat resistance (60° gloss retention, %)	98.5	97.2	99.4	98.7

^a ANHS-1: A-1/N-3390. ^b ANHS-2: A-2/N-3390. ^c BNHS-3: BMHA-3/N-3390. ^d BNHS-5: BMHA-5/N-3390.

와 N-3390의 블렌드인 BNHS 도료의 최종 점도에도 같은 영향을 끼쳤다고 생각되었다. 건조시간 (240분 이내 양호)과 가사시간 (240분 이상 양호) 측정에서 양쪽 모두의 수치가 나쁘게 나타났으나 건조시간은 BNHS류 쪽이, 가사시간은 역으로 ANHS류 쪽이 다소 개선되는 현상을 보여주었다. 접착력 (60% 이상 양호)과 내마모성 (0.03 이하 양호)은 공시험 때 보다 AAEM이 함유된 BNHS류 쪽이 아주 좋게 나타났다. 또한 자동차 상도용 도료에서 가장 중요시되는 시험은 내용제성과 내열성 시험인데, 내열성은 모두가 우수하게 나타났고, 내용제성의 경우는 AAEM을

도입한 BNHS류 쪽이 양호한 결과를 보여주었다. 따라서 AAEM 도입에 따른 내마모성과 내용제성의 향상을 얻음으로써, 본 연구의 소기의 목적이 달성되었다고 판단되었다.

결 론

Acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM)와 2-hydroxyethyl acrylate의 단량체 도입으로 2개의 관능기를 보유한 하이솔리드 형의 아크릴 수지(BMHA)를 합성하고 여기에 폴리이소시아네이트 경화제를 첨가하여 상온경화시켜 하이솔리드 아크릴/폴리이소시아네이트 도료(BNHS)를 제조하였다. 제조된 BNHS 도료로서 도막제작 후 도막물성 시험을 행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 고품분 70%의 하이솔리드 아크릴 수지인 BMHA-3과 -5의 합성으로서 수평균분자량 2980~3140, 다분산도 2.57~2.67 및 전환율 87~88%를 얻었다.

2. T_g 와 OH 값을 기준으로 Flory-Fox식에 의한 반응물수 계산으로 한 BMHA 합성에 있어서 T_g 값이 낮을수록, AAEM의 양이 많을수록 각각 높은 전환율을 나타내었고, T_g 값 고정하의 OH 값 변화에 따른 전환율은 큰 차이가 없었다.

3. BMHA 합성시 T_g 값이 높을수록 점성도는 상승하였고, T_g 값이 낮을수록 점성도가 저하되는 경향을 나타내었다.

4. AAEM 도입 전후의 도막물성 비교시험에서 AAEM 도입후에 내마모성과 내용제성이 향상됨으로써 자동차 상도용 도료에의 응용을 가능케 하였다.

감사의 글: 본 연구는 1999년도 산업자원부의 청정생산기술사업(99-1-M-11-4)과 한국학술진흥재단의 BK21 핵심분야사업과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. V. R. Kamath and J. D. Sargent, Jr., *J. Coat. Technol.*, **59**(746), 51 (1987).
2. A. Wegmann, "Chemical Resistance of Waterborne Epoxy/Amine Coatings", *Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium*, Feb. 5-7, New Orleans (1997).
3. M. Rao, R. F. Tomko, and D. R. Sayre, U. S. Patent, 4,983,716 (1990).
4. G. K. Noren, S. C. Lin, and E. Eldridge, *J. Coat. Technol.*, **57**(720), 61 (1985).
5. S. Avci, N. M. Patel, L. D. Leo, and R. H. Reiter, U. S. Patent, 5,312,877 (1993).
6. B. J. Exsted and M. W. Urban, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2019 (1993).
7. A. C. Smith and J. H. Danneman, U. S. Patent, 5,198,528 (1992).
8. C. D. Han and D. S. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 793 (1987).
9. H. S. Park, J. H. Keun, and K. S. Lee, *J. Polym. Sci. (Part A)*, **34**, 1455 (1996).
10. Y. Otsubo, T. Amari, and K. Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4071 (1984).
11. S. Takahashi, N. Okoshi, T. Matsumoto, and T. Ikeda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 613 (1988).
12. D. Rhum and P. F. Aluotto, *J. Coat. Technol.*, **55**(703), 75 (1983).
13. C. A. Zezza and K. D. Talmo, *J. Coat. Technol.*, **68**(856), 49 (1996).
14. R. Buter, *J. Coat. Technol.*, **59**(749), 37 (1987).
15. S. J. Kim, Ph. D. Dissertation, Myong Ji Univ., Seoul, Korea, 1998.
16. G. Haacke, J. S. Brinen, and P. J. Larkin, *J. Coat. Technol.*, **67**(843), 29 (1995).
17. M. K. Gupta, *J. Coat. Technol.*, **67**(846), 53 (1995).
18. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.
19. C. J. Pouchert and J. Behnke, "The Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT NMR Spectra", vol. 1, Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee, 1993.
20. Eastman Chemical Co., "Acetoacetoxyethyl Methacrylate: Acetoacetyl Chemistry", N-319A, June, Kingsport (1993).
21. O. Yasufumi, A. Takeshi, and W. Koichiro, *J. Rheol.*, **31**(3), 251 (1987).
22. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coatings", vol. III, p. 27-31, Selective Industrial Training Associates, London, 1987.