

## Acetoacetoxy기 함유 아크릴수지와 Allophanate-Trimer에 의한 하이솔리드 도료의 도막물성

조혜진 · 심일우 · 박홍수<sup>†</sup> · 김승진\* · 김성길\*\*

명지대학교 화학공학과, \*한국건설자재시험연구원, \*\* (주)알앤씨 기술연구원

(2006년 1월 20일 접수, 2006년 3월 22일 채택)

### Physical Properties of High-Solid Coatings with Acrylic Resins Containing Acetoacetoxy Group and Allophanate-Trimer

Hye-Jin Jo, Il-Woo Shim, Hong-Soo Park<sup>†</sup>, Seung-Jin Kim\*, and Seong-Kil Kim\*\*

Department of Chemical Engineering, Myongji University, San 38-2, Namdong, Yongin 449-728, Korea

\*Korea Institute of Construction Materials, 14-1, Dangdong, Gunpo 435-010, Korea

\*\*R&D Center, R&C Co. Ltd., 35-3 Neukhyeon-Ri, Chowol-Eup, Gwangju 463-741, Korea

(Received January 20, 2006; accepted March 22, 2006)

**초록 :** 단량체로 methyl methacrylate, *n*-butyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate와 도막물성 향상 및 가교밀도를 극대화시켜 줄 관능성 단량체인 acetoacetoxyethyl methacrylate(AAEM)를 반응시켜 4원공중합체인 고흡분 80%의 아크릴수지(HSA-98-20, HSA-98-0, HSA-98+20)를 합성하였다. AAEM 성분이 함유된 아크릴수지의 점성도는 1420~5760 cps, 수평균분자량 2080~2300 g/mol, 다분산도 2.07~2.19 및 전환율 88~93%이었다. 고흡분 80%인 아크릴수지와 이소시아네이트 경화제를 상온에서 경화시켜 하이솔리드 도료(HSA-98-20C, HSA-98-0C, HSA-98+20C)를 제조하고 도막시편을 제작하여 각종 물성 시험을 수행한 결과, 제조된 하이솔리드 도료내에 AAEM 도입 전후의 도막물성이 비교실험에서 AAEM 도입후에 내마모성과 내용제성이 증진됨으로써 자동차 상도용 도료에의 적용이 가능케 되었다. 또한 점탄성 측정에 의한 도막의 경화과정에서 HSA-98+20C > HSA-98-0C > HSA-98-20C의 순서로 경화가 빨리 진행됨으로써, 유리 전이 온도 값의 증가함에 따라 경화속도가 빨라짐을 알 수 있었다.

**Abstract :** Copolymers(HSA-98-20, HSA-98-0, HSA-98+20) which are acrylic resin containing 80% solid content were synthesized by the reaction of monomers, including methyl methacrylate, *n*-butyl acrylate, and 2-hydroxyethyl acrylate with a functional monomer, acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM), which may give improvements in cross-linking density and physical properties of films. The physical properties of prepared acrylic resins, containing AAEM, are as follows : viscosities, 1420~5760 cps ; number average molecular weight, 2080~2300 g/mol; polydispersity index, 2.07~2.19 ; and conversions, 88~93%. In the next step, high-solid coatings (HSA-98-20C, HSA-98-0C, HSA-98+20C) were prepared by the curing reaction between acrylic resins containing 80% solid content and isocyanate at room temperature. Various properties were examined on the film coated with the prepared high-solid coatings. The introduction of AAEM to the coatings enhanced the abrasion resistance and solvent resistance, which indicated the possible use of high-solid coatings for top-coating materials of automobile. Since the curing by viscoelastic measurement occurred in sequence of HSA-98+20C > HSA-98-0C > HSA-98-20C, it was concluded that the curing rates became faster with increasing  $T_g$  values.

**Keywords :** acetoacetoxy group, acrylic resin, allophanate-trimer, high-solid coatings.

### 서 론

최근 환경문제에 관한 세계 각국들의 규제책이 점차 강화되고 있는데, 이에 대응하여 도료 업계에서도 VOC(volatile organic

compounds) 물질 배출 때문에 심각한 문제점에 부딪히고 있다. VOC에는 벤젠, 톨루엔, 포름알데히드 등의 발암성 물질을 포함해 수백여 종이 알려져 있기에, 동 업계에서는 지구 환경보호와 인류의 건강보호를 위해 VOC 저감을 위한 대책이 시급히 마련되어야 하는 것이다.<sup>1,2</sup>

VOC 저감을 위해 개발되고 있는 환경 친화적 도료에는 사용용

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed. E-mail: hongsu@mju.ac.kr

도에 따라 자동차용 도료,<sup>3</sup> 건축용 도료,<sup>4</sup> 중방식 도료,<sup>5</sup> 분체도료<sup>6</sup> 및 기타의 공업용 도료로<sup>7</sup> 구분된다. 이들 중 자동차용 도료는 VOC 규제가 가장 까다로운데, 이로 인하여 상도(top-coat)용 하이솔리드 도료(high-solid coatings)가 탄생케 되었다.

하이솔리드 도료는 고형분을 높인 도료이기 때문에, 상대적으로 VOC 양이 줄어든 도료이며, 이 부류의 도료는 자동차 코팅, 코일 코팅, 금속기구, 대형기구 및 기타 금속제품 등에 광범위하게 사용될 전망이다. 따라서 하이솔리드 도료에 관한 연구가 최근 활발히 진행되어 왔으며,<sup>8-11</sup> 이 도료의 최대 장점은 다른 도료에 비해 작업성이 우수하고, 기존의 도장설비를 그대로 사용할 수 있다는 점이다. 그러나 높은 고형분을 유지하기 위한 점성도 조절에 따른 수지 자체의 분자량 저하로 인하여 내후성 등의 도막물성 저하와 sagging 등의 도막 외관 성능의 저하를 극복해야 하는 여러 가지 어려운 문제들을 안고 있다.<sup>12</sup>

하이솔리드 도료의 구성성분으로는 고형분을 조절하는 주성분인 모체수지와 이를 경화시키는 경화제로 이루어지는데, 최근 모체수지는 아크릴수지, 경화제로는 상온경화가 가능한 이소시아네이트계가 가장 선호도가 높은 편이다.<sup>13</sup>

지금까지 개발된 하이솔리드 도료의 결합 중 위에서 언급한 여러 가지 난제 이외에도 내마모성 저하로 인한 차체도막에의 scratch 발생문제가 심각히 대두되고 있는데, 이는 자동차차기의 등장때문인 것이다.<sup>14</sup> 이러한 내마모성을 향상시키기 위해서는 기존의 아크릴계 하이솔리드 도료 수지에 새로운 관능성기를 도입하여 수지 2차전이 온도( $T_g$ )의 조정, 가교성의 연질 사슬 성분 도입 및 높은 가교밀도화를 도모함으로써 해결가능한 것이다.

본 연구에서는 위에서 열거한 제반 난제들을 해결할 목적으로, 3종의 단량체에 새로운 관능성기의 단량체인 acetoacetoxyethyl methacrylate를 도입하여 고형분 80%인 아크릴수지를 합성한 후에 이를 이소시아네이트 경화제와 상온경화시켜 하이솔리드용 아크릴/이소시아네이트 도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 여러 가

지 도막물성을 측정하고 비교 검토함으로써 자동차 상도용 도료로서의 적합성 여부를 알아보았다.

## 실 험

**약품.** 아크릴 단량체로 2-hydroxyethyl acrylate(Aldrich Chemical사, 2-HEA), *n*-butyl acrylate(Sigma Chemical사, BA), methyl methacrylate(Aldrich Chemical사, MMA), acetoacetoxyethyl methacrylate(Eastman사, AAEM) 및 acrylic acid(Tokyo Kasei Kogyo사, Aa)의 1급 시약을 그대로 사용하였다.

개시제는  $\alpha,\alpha'$ -azobisisobutyronitrile(Junsei Chemical사, AIBN), *di-tert*-butyl peroxide(Akzo Nobel Chemical사, DTBP), *t*-amylperoxy-2-ethyl hexanoate(Seki Atochem사, APEH), *t*-butylperoxy benzoate(Akzo Nobel Chemical사, TBPB)의 1급시약 또는 특수정제품을 사용하였다. 유기용매는 methyl-*n*-amylketone(Tokyo Kasei Kogyo사, MAK), 연쇄이동제는 2-mercaptoethanol(Yakuri Pure Chemical사, 2-MCE)의 1급시약을 그대로 사용하였다.

모체수지의 경화제는 이소시아네이트계인 Desmodur VPLS-2102[Leverkusen사, allophanate/trimer 복합체, 고형분 함량 100%, NCO함량 20.0%, 점성도(23 °C) 300 mPa·S, VPLS]를 사용하였고, 또한 경화시에 분산제로서 Byk-320(Byk-Chemie사), UV안정제로서 Tinuvin-327(Ciba-Geigy사), UV 흡수제로서 Tinuvin-292(Ciba-Geigy사), 소포제로서 Byk-065(Byk-Chemie사), 균염제로서 CAB-551-0.01(Eastman Kodak사) 및 반응촉진제로서 *di-n*-butyl tindilaurate(송원산업, DBTDL)를 각각 사용하였다.

**Poly(MMA/BA/2-HEA)의 합성.** 기계식 교반기, 환류냉각기, 온도계, 적하깔때기 및 질소기류관을 부착한 용량 1 L의 4구 플라스크에 유기용매인 MAK 49 g을 넣고 온도를 140 °C로 승온한 후, 단량체인 MMA, BA, 2-HEA 및 사슬이동체인 2-MCE를

**Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties for Acrylic Resins**

Products	Monomer					Solvent	Initiator	Chain transfer	Reaction		OH value	$T_g$ (°C)	Conversion (%)
	MMA <sup>a</sup> (g)	BA <sup>b</sup> (g)	2-HEA <sup>c</sup> (g)	Aa <sup>d</sup> (g)	AAEM <sup>e</sup> (g)				Temp. (°C)	DT(AT) <sup>i</sup> (hr)			
HS-98-0	112.9(1.13)	115.0(0.90)	52.1(0.45)	-	-	70	14	8.4	140	5(1)	90	0	80
HSAa-98-0	107.3(1.07)	115.0(0.90)	52.1(0.45)	5.6(0.08)	-	70	14	8.4	140	5(1)	90	0	85
HSA-98-20	65.4(0.65)	134.5(1.05)	52.1(0.45)	-	28(0.13)	70	14	8.4	140	5(1)	90	-20	92
HSA-98-10	87.3(0.22)	112.6(0.88)	52.1(0.45)	-	28(0.13)	70	14	8.4	140	5(1)	90	-10	91
HSA-98-0	107.6(1.08)	92.3(0.72)	52.1(0.45)	-	28(0.13)	70	14	8.4	140	5(1)	90	0	89
HSA-98+10	126.5(1.27)	73.4(0.57)	52.1(0.45)	-	28(0.13)	70	14	8.4	140	5(1)	90	10	89
HSA-98+20	144.1(1.44)	55.9(0.45)	52.1(0.45)	-	28(0.13)	70	14	8.4	140	5(1)	90	20	88
HSA-68-0	113.8(1.14)	103.4(0.81)	34.7(0.30)	-	28(0.13)	70	14	8.4	140	5(1)	60	0	87
HSA-128-0	101.4(1.02)	81.2(0.64)	69.4(0.60)	-	28(0.13)	70	14	8.4	140	5(1)	120	0	89
HSAm-98-0	108.5(1.68)	80.7(0.63)	34.7(0.30)	-	56(0.27)	70	14	8.4	140	5(1)	60	0	88
HSAn-98-0	103.2(1.03)	58.0(0.46)	34.7(0.30)	-	84(0.39)	70	14	8.4	140	5(1)	60	0	87

<sup>a</sup>MMA : Methyl methacrylate. <sup>b</sup>BA : *n*-Butyl acrylate. <sup>c</sup>2-HEA : 2-Hydroxyethyl acrylate. <sup>d</sup>Aa : Acrylic acid, <sup>e</sup>AAEM : Acetoacetoxyethyl methacrylate, <sup>f</sup>MAK : Methyl-*n*-Amylketone. <sup>g</sup>APEH : *tert*-Amylperoxy-2-Ethyl hexanoate. <sup>h</sup>2-MCE : 2-Mercaptoethanol. <sup>i</sup>DT(AT) : Dropping time (aging time).

Table 1(HS-98-0)과 같은 조성을 취한 다음, 별도의 MAK 21 g과 개시제 APEH 14 g의 혼합액 각각을 연동식 미량펌프(peristaltic pump)를 사용하여 140 °C에서 5시간 적하하였다. 적하할 때의 교반속도는 250 rpm으로 하였으며, 적하 종료 후 온도에서 60분간 내용물을 숙성시킨 다음 점성도 및 고형분 측정용을 하고 부가중합 반응을 중지시켰다.

생성물의 정제는 먼저 클로로포름에 용해시킨 후 노르말헥산과 증류수에 각각 침전시켜 실시하였으며 50 °C, 8 mmHg 하에서 감압건조하여 연노랑색 투명액상인 저점성도의 고형분 80%인 아크릴수지 즉, poly(MMA/BA/2-HEA) (HS-98-0)을 얻었다. 이때 HS-98-0의 명칭중 HS는 하이솔리드 도료를, 90은 OH value 90 값을, 8은 고형분 80%를, 0은  $T_g$  값 0 °C를 각각 표시한 것이다.

**Poly(MMA/BA/2-HEA/Aa)의 합성.** Poly(MMA/BA/2-HEA) 합성과 같은 장치 및 반응조작하에 MAK 49 g을 먼저 반응기에 넣고 MMA, BA, 2-HEA, Aa 및 2-MCE를 Table 1(HSAa-98-0)과 같은 조성을 취한 후, 이들 혼합액 A와 MAK 21 g과 APEH 14 g의 혼합액 B를 가하고 기타 반응 조작과 정제과정은 poly(MMA/BA/2-HEA) 합성과 같은 조건으로 합성하였다.

Poly(MMA/BA/2-HEA) 합성과 동일하게 하여 연노랑색 저점성도의 고형분 80%인 아크릴수지 즉, poly(MMA/BA/2-HEA/Aa) (HSAa-98-0)을 얻었다. 여기서 Aa는 아크릴산을 의미하는 것이다.

**Poly(MMA/BA/2-HEA/AAEM)의 합성.** Poly(MMA/BA/2-HEA) 합성과 같은 조건하에 MAK 49 g을 반응기에 넣고 MMA, BA, 2-HEA, AAEM, 2-MCE를 Table 1(HSA-98-0)과 같은 조성의 혼합액 A와 MAK 21 g과 APEH 14 g의 혼합액 B를 가하고 기타 모든 반응조작과 정제과정을 poly(MMA/BA/2-HEA)에서와 동일하게 하여 연노랑색 저점성도의 고형분 80%인 아크릴수지 즉, poly(MMA/BA/2-HEA/AAEM) (HSA-98-0)을 얻었다. 이때 HSA 부호 중 A는 AAEM 단량체를 나타낸 것이다.

**기기분석.** IR 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FTIR (Digilab FTS-40형)을, NMR 분광분석은 용매로서 아세톤 D6를 사용하여 미국 Varian사(Unit Plus 300형, 300MHz)의  $^1\text{H}$ -NMR로, 분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters사의 GPC(R-410형)를 사용하여 분석하였는데 25 °C에서 용매인 THF의 유속을 1.0 mL/min의 조건으로 하였다.

**점성도, 고형분 및 점탄성 측정.** 점성도는 25 °C의 항온수조에 시료를 30분간 유지시킨 후 일본 Tokyo Keiki사의 회전점도계(BL형)를 사용하여 spindle #3번, 60 rpm의 조건으로 측정하였다.

고형분(KS M 5000-2113)은 아크릴수지 시료 1 g을 채취하여 송풍건조기로 105±2 °C에서 3시간 유지시킨 후 다음 식에 대입하여 그 값을 산출하였다.

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

점탄성은 시료로서 아크릴수지를 채택하고 독일의 universal

dynamic spectrometer(Physica UDS 200형, 부속품 Z<sub>3</sub>DIN 25 mm Cup과 TEZ 180/UDS의 받침 사용)의 기기를 사용하여 shear rate를 0.01~1290 sec<sup>-1</sup>의 조건으로 25 °C에서 50초 동안 측정하였다.

**하이솔리드 도료의 제조.** 아크릴계 하이솔리드 도료는 주성분과 부성분인 경화제 성분을 상온경화시켜 제조하였다. 주성분으로는 앞에서 합성한 고형분 80%인 아크릴수지(HSA-98-0) 125.0 g에 Byk-320 1.5 g, Tinuvin-327 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 butyl acetate 37.4 g을 균일하게 배합하여 조제하였다. 이소시아네이트 경화용액은 VPLS 114.2 g을 희석하지 않고 그대로 사용하였다.

하이솔리드 도료의 제조는 위에서 조제한 아크릴수지 용액 171.4 g과 이소시아네이트 경화용액 114.2 g을 상온경화시켜 얻었는데, HSA-98-0/VPLS로 제조한 하이솔리드 도료를 HSA-98-0C로, HS-98-0/VPLS와 HSAa-98-0/VPLS인 공시험의 도료를 HS-98-0C 및 HSAa-98-0C로 각각 명명하였다. 이때 HSA-98-0의 명칭중 HS는 하이솔리드 도료를, HSAa-98-0의 Aa는 아크릴산을 의미하는 것이다.

**도막의 경화거동 측정.** 일본 A&D사의 강체진자(Rigid-Body Pendulum)형 점탄성 측정기(RPT-3000형)로서 도료 도막의 경화거동을 측정하였다. 실험은 먼저 제조된 도료 시료를 금속판(20×40×2 mm)에 두께 75 μm로 코팅하여 hot plate에 고정시킨 후 상온에서 약 30분간 방치한 다음, 강체진자의 knife-edge를 수직으로 내렸다. 그 후 25 °C로 유지하면서 진동주기( $T$ )와 대수 감쇄율( $\Delta$ )을 측정하였다. 또한 별도의 경화도막  $T_g$  값을 알아보기 위하여 hot plate를 0~200 °C까지 10 °C/min으로 가열하면서 경화온도에 따른  $\Delta$ 를 측정하였다.

**하이솔리드 도료의 물성시험.** 물성측정용 시편제작에는 3종류의 금속판 재질을 사용하였다. 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용할 때는 KS M 5000-1111의 도료시험용 철판의 제작방법에 따라, 주석판(KS D 3516)을 사용할 때는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제방법에 따라, 알루미늄판을 사용시에는 KS D 6701-1991의 규격에 맞추어 제작하였다.

한편, 제작된 도막으로서 물성측정시의 조건들을 알아보면 다음과 같다. 즉, 점성도 측정은 Krebs-Stormer viscometer(Pacific Scientific사, serial 80328형)으로서, 60° 경면광택도는 KS M 5000-3312의 도료의 60° 경면광택도 시험법으로서, 연필 경도는 pencil hardness tester(Yasuda Seiki Seisakusho, serial 4664형)로서, 접착력은 시편을 주석판으로 제작하여 도료의 접착력 시험법인 Erichsen tester(Tokyo Seiki사)로서, 굴곡성은 KS M 5000-3331의 도료의 굴곡성 시험방법에 의거하여, 내충격성은 JIS K 5400의 도료의 충격강도 시험방법(6, B, 3B)에 따라서 건조시간은 경화건조법(dry-through method)으로서, 가사시간은 점성도가 최고값인 140 KU에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다. 촉진내후성은 sunshine weather-ometer(SWO, Atlas Electric Devices사, Ci 65A)로서 측정하였는데 초기값, 500시간 및 1000시간 조사후의 조건으로 구

분하여 실시하였다. 내마모성은 냉간압연강판 시편으로 Federal Test Method Standard 141C-6192.1의 규격에 맞추어 abrasion tester(Toyo Seiki Seisakusho, taber형)로, 용제마모성 시험은 NCCA(National Coil Coaters Association) 규격에 의한 MEK rub tester로서 수행하였으며, 내열성 시험은 전기로 [해동계측설비(주) HD-010형]에서 350 /hr의 조건으로 측정하였다.

## 결과 및 토론

환경친화적 도료인 하이솔리드 도료의 고형분은 60% 이상인데, 본 연구에서는 고형분 함량을 높인 하이솔리드 도료의 제조를 연구목표로 정하였다. 또한 하이솔리드 도료 중 최근 가장 선호도가 높은 아크릴계 도료의 모체인 아크릴수지는  $T_g$  값과 OH 값 조정에 따라 보통 3~4개의 단량체가 사용되며, 주로 용액중합으로 합성되어진다.

**Poly(MMA/BA/2-HEA)의 합성 확인.** 최근 Wan과 Lu는<sup>15</sup> 비닐 아세테이트, BA 및 Aa에 의한 에멀션형 3원공중합체를 합성하여 그의 반응조건, 구조확인 및 에멀션의 물성시험을 시도한 결과 도료용 재료로 적절함을 발표하였다. 본 실험에서의 poly(MMA/BA/2-HEA) 3원공중합체, 즉, HS-98-0의 합성은 위의 합성 이론을 근거로 하여 행하였는데, 반응물의 조성은  $T_g$  및 OH 값을 근거로 한 계산방법에 의거하여 그의 물수 값을 구하였고, 반응물의 혼합  $T_g$  값은 Fox의 계산식에<sup>16</sup> 대입하여 얻었다. Figure 1에 HS-98-0의 합성구조식을, Table 1에 HS-98-0의 중합 반응에 따른 반응물의 조성값 및 기타의 물성값들을 각각 나타내었는데, 반응조건에서 반응시간을 140 °C에서 6시간으로 고정한 것은 본 실험과 유사한 Kim의<sup>17</sup> 아크릴/멜라민계 하이솔리드 도료 제조시 반응의 최적조건을 적용한 때문이다. Table 2에 HS-

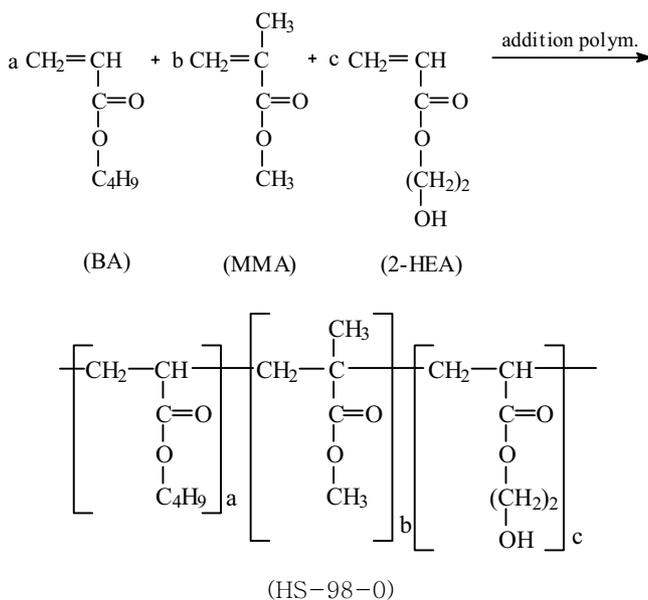


Figure 1. Synthetic scheme of HS-98-0.

Table 2. FTIR Spectra and <sup>1</sup>H-NMR Chemical Shifts of HS-98-0, HSAa-98-0, and HSA-98-0

Products	FTIR (NaCl, cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR (300MHz, acetone D6 δ in ppm)
HS-98-0	1072 : OH (pri-alcohol)	0.9(CH <sub>3</sub> -C)
	1168 : C-O-	1.3(-CH <sub>2</sub> -C)
	1239 : C-O-	1.6(C-CH <sub>2</sub> -C)
	1387 : C-CH <sub>3</sub>	2.2(CH-CO-)
	1454 : -CH <sub>2</sub> -	2.7(C-CH <sub>2</sub> -CO-)
	1734 : C=O	3.6(C-CH <sub>2</sub> -O-)
	2958 : CH <sub>3</sub>	4.1(C-CH <sub>2</sub> -OCO-)
	3526 : OH (free)	
HSAa-98-0	1071 : OH (pri-alcohol)	0.9(CH <sub>3</sub> -C)
	1169 : C-O-	1.4(-CH <sub>2</sub> -C)
	1239 : C-O-	1.6(C-CH <sub>2</sub> -C)
	1387 : C-CH <sub>3</sub>	2.2(CH-CO-)
	1453 : -CH <sub>2</sub> -	2.7(C-CH <sub>2</sub> -CO-)
	1735 : C=O (ester and carboxylic acid)	3.6(C-CH <sub>2</sub> -O-)
	2959 : CH <sub>3</sub>	4.1(C-CH <sub>2</sub> -OCO-)
	3530 : OH (free and carboxylic acid)	
HSA-98-0	1075 : OH (pri-alcohol)	0.9(CH <sub>3</sub> -C)
	1169 : C-O-	1.3(-CH <sub>2</sub> -C)
	1237 : C-O-	1.6(C-CH <sub>2</sub> -C)
	1387 : C-CH <sub>3</sub>	2.1(CH-CO-)
	1453 : -CH <sub>2</sub> -	2.7(C-CH <sub>2</sub> -CO-)
	1734 : C=O (ester and -CO-CH <sub>2</sub> -OCO-band)	3.7(C-CH <sub>2</sub> -O-)
	2958 : CH <sub>3</sub>	4.1(C-CH <sub>2</sub> -OCO-)
	3522 : OH (free)	

Table 3. GPC Data for Synthesized Copolymers

Type	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_w/M_n$
HS-98-0	1710	4130	7560	2.41
HSAa-98-0	2050	4290	7640	2.10
HSA-98-20	2110	4600	8750	2.19
HSA-98-0	2080	4380	8050	2.10
HSA-98+20	2300	4750	8040	2.07

98-0의 FTIR과 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 결과를 표시했는데, 대체로 Figure 1의 관능성기 위치 및 수소흡수 피크들이 일치됨으로써 구조확인이 가능하였다. Table 3에 HS-98-0의 평균분자량과 다분산도 값을 나타냈는데, 그 수치로 보아 비교적 낮은 중합도 값을 보여주었으며, 분자량 분포곡선이 좁게 나타남을 확인하였다.

**Poly(MMA/BA/2-HEA/Aa)의 합성 확인.** 4원 공중합체인 poly(MMA/BA/2-HEA/Aa) 즉, HSAa-98-0의 합성은 그 구조중에 Aa에 의한 카복시산을 도입함으로써 이 작용기가 뒤의 이소시아네이트와의 경화반응시 산 촉매로서의 거동여부를 알아볼 목적으로 공시험으로 얻은 것이다.

Table 1에 HSAa-98-0의 조성값과 물성값들을, Table 2에 FTIR과 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 결과를 각각 나열했는데, HSA-

98-0의 경우와 큰 차이점이 없어서 합성구조식 표현을 생략하였다. Table 3에 HSAa-98-0의 평균분자량과 다분산도 값을 표시했는데, HS-98-0와 비교하여 카복시산 기의 도입으로 분자량 값이 조금 증가되는 추세를 보여주었다.

**Poly(MMA/BA/2-HEA/AAEM)의 합성 확인.** 앞의 공시험을 기초로 하여 본 연구에서는 서론에서 이미 언급한 바와 같이 자동차용 하이솔리드 도료의 단점인 내마모성 향상을 위한 새로운 관능성 단량체인 AAEM을 도입케 되었다. AAEM 단량체는 1993년 Eastman Chemical사에서 열경화성 아크릴수지용으로 처음 개발한 것인데, 용액점성도의 저하, 높은 반응성, 고분자  $T_g$  값의 감소, 다양한 반응경로를 통한 가교화 가능 및 금속과 쉽게 반응하여 킬레이트 화합물을 형성하는 등의 우수한 물성을 갖고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>18</sup>

AAEM 도입에 의한 고휘분 80%의 하이솔리드 도료용 아크릴수지인 poly(MMA/BA/2-HEA/AAEM) 즉, HSA-98-0의 합성구조식을 Figure 2에, 중합반응의 제반 반응조작과 물성값들을 일괄하여 Table 1에 각각 표시하였다. 표의 HSA-98-20에서 HSA-98+20까지는 OH value를 90으로 고정시키고  $T_g$  값을 변화시킨 것인데, 공시험인 HS-98-0, HSAa-98-0와 비교하여 비교적 높은 전환율을 보였으며, HSA-98중에서는  $T_g$  값이 낮을수록 높은 전환율을 나타내었다. HSA-68-0와 HSA-128-0는  $T_g$  값을 0으로 고정시키고 OH value를 변화시킨 것인데 OH value 90때보다 전환율이 조금씩 저하됨을 알았다. Table 1에서 HSA<sub>m</sub>-98-0와 HSA<sub>n</sub>-98-0는 AAEM 양을 많이 취한 것인데, AAEM 양의 과잉으로 인하여 전환율이 좀 더

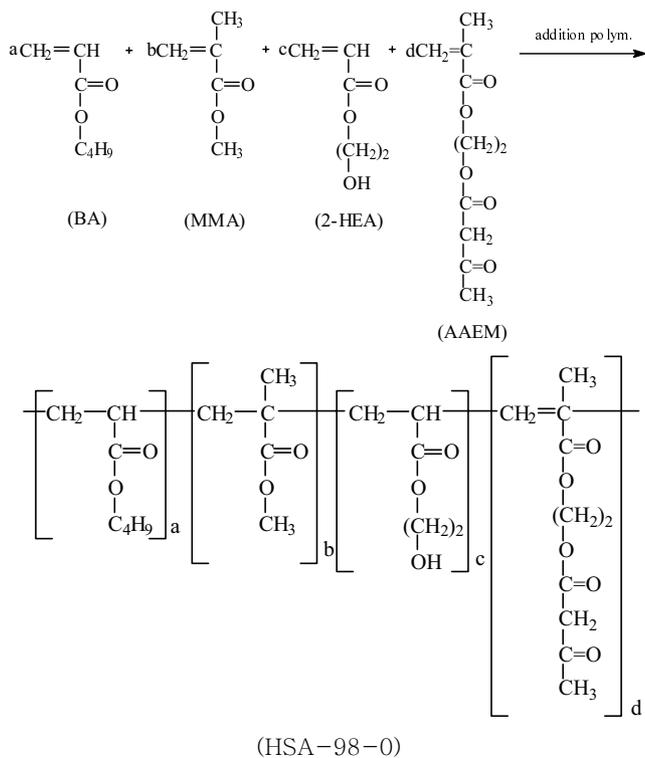


Figure 2. Synthetic scheme of HSA-98-0.

저하됨을 알 수 있었다.

Table 2에 HSA-98-0의 FTIR과 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 결과를 표시했는데, Figure 2의 합성구조식의 내용과 비교적 잘 일치됨을 알았다. Table 3에 HSA-98류의 평균분자량과 다분산도 값을 표시했는데, 공시험때보다 분자량 값이 조금씩 증가 추세를 나타내었다. 이는 AAEM의 높은 반응성으로 인하여 다른 고분자 생성 때보다 중합도가 증가한 것으로 해석되었다.

**개시제의 농도변화에 따른 점성도 효과.** 일반적으로 라디칼중합에서 개시제 선정은 도료용 수지 생산의 가격, 반응물의 생산주기 및 시간에 큰 영향을 주기 때문에 개시제 선택에 관한 별도의 연구가 활발히 진행 중에 있다.<sup>19</sup> 또한 개시제의 종류에 따라 하이솔리드용 아크릴수지의 점성도가 많이 변하기 때문에 개시제의 종류 선정과 사용농도 등은 하이솔리드 도료 분야에서 중요한 인자 인 것이다.

Figure 3은 각종 개시제의 농도변화에 따른 점성도 효과를 나타낸 것인데, DTBP > APEH > AIBN > BPO의 순서로 점성도가 증가되었고, 개시제 간에도 점성도 값이 큰 차이를 나타내었다. 여기서 하이솔리드용 도료의 개시제로서 적합한 것은 APEH 였는데, 이는 DTBP 경우 점성도가 너무 높아서, 또한 AIBN과 BPO는 저온용 개시제로서<sup>20</sup> 점성도가 많이 저하되었기 때문이다.

**$T_g$  값에 대한 점성도와 분자량과의 관계.** 고휘분 80%인 아크릴수지의 높은 고휘분은 도막의 유동 및 평활성 등에 큰 영향을 미치게 되므로 이에 따른 레올로지와 수지물성에 속하는 유동성 변화에 대해 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>21</sup> 또한 이들 수지의 유동성과 유연성에 큰 영향을 주는 인자에는  $T_g$  값, 점성도 및 분자량 등이 있고, 이들 인자들은 서로 상관관계를 갖고 있다.<sup>22</sup>

Figure 4는  $T_g$  값의 변화에 따른 즉, HSA-98-20에서 HSA-98+20까지의 고휘분 80%인 아크릴수지와 점성도 및 분자량과의 상관관계를 도표로서 나타낸 것이다. Figure 4에서  $T_g$  값 상승에 따라 이에 비례하여 점성도가 증가되는 경향을 나타냈으나<sup>23</sup>  $T_g$  값과 분자량은 비례관계가 성립치 않음을 확인하였다.

**$T_g$  값에 따른 점탄성 변화.** 일반적으로 페인트는 안료, 바인더, 충전제, 물, 용매 및 첨가제 등을 포함하고 있어 비균일 다상 분산계인데, 따라서 페인트에서의 점성도 거동은 비뉴턴성의 흐름(non-Newtonian flow)을 보임으로서 일정한 온도에서 점성도는 전단

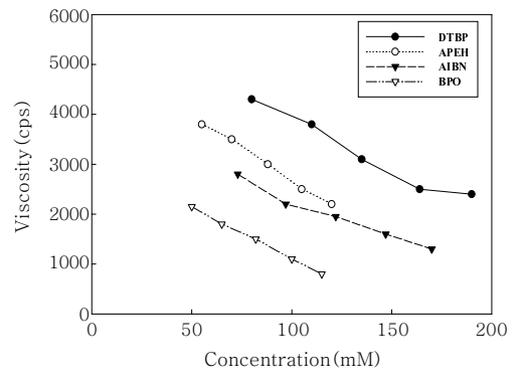


Figure 3. Effect of initiator concentration on viscosity of HSA-98-0 at 25 °C.

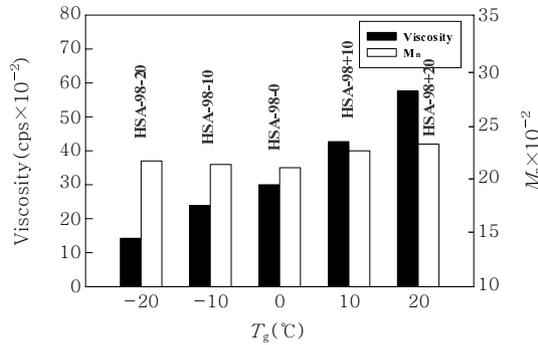


Figure 4. Viscosity and number average molecular weight of HSAs as a function of  $T_g$ .

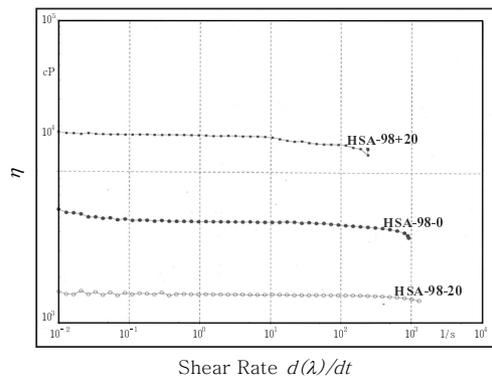


Figure 5. Relationship between viscosity and shear rate of HSAs.

속도에 따라 변화한다. 즉 pseudoplastic이나 plastic의 흐름을 보여주는 것이다.<sup>24</sup> 이에 반하여 페인트의 모체수지인 아크릴수지는 뉴턴성 흐름을 보이는 것을 양호하다고 평가하고 있다. 즉, 작업성이 양호함을 뜻한다. 따라서 본 연구에서 합성한 고휘분 80%인 아크릴수지의 점탄성 측정을 통하여 전단속도와 점성도와의 관계를 규명해 보았다.

Figure 5는 HSA류의 전단속도와 점성도와의 관계를 나타낸 것인데, 그림중 x축의 shear rate  $d(\lambda)/dt$ 는 shear stress를, y축의 eta는 centi-poise를 각각 의미하는 것이다. 그림에서와 같이 피크가 일정한 양상을 보임으로써 뉴턴성 흐름임을 확인하여 동 수지의 작업성이 양호함을 알 수 있었다. 또한 HSA류의  $T_g$  값이 증가할수록 점탄성의 점성도가 상승함을 확인하였다. 이는 HSA류의  $T_g$  값이 높아질수록 고분자 사슬구조의 경직성이 증가하게 되는데, 이로 인하여 점탄성의 점성도가 상승하는 것으로 해석되었다.<sup>17</sup>

**점탄성 측정에 의한 도막의 경화거동.** 앞에서 합성된 고휘분 80%의 아크릴수지와 경화제인 VPLS에 의한 도료의 경화거동을 알아볼 목적으로 pendulum형 점탄성 측정기를 사용하여 동적점탄성을 측정하였다. 동적점탄성에 의한 경화과정의 추적에 대해서는 Macosko의<sup>25</sup> 보고가 있다.

Figures 6~8은  $T_g$  값이 -20, 0, 20 °C인 3종의 HSA류의 경화시간에 따른 대수감쇄율과 주기의 상관관계를 나타낸 것이

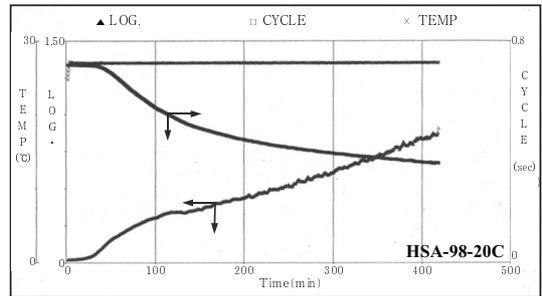


Figure 6. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSA-98-20/VPLS mixture cure at 27 °C.

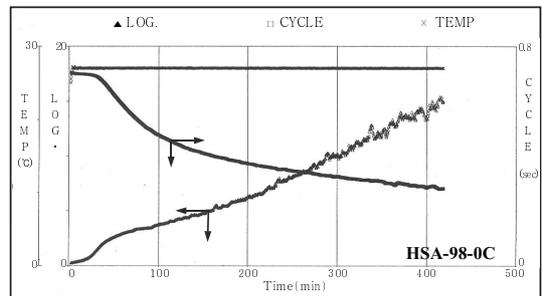


Figure 7. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSA-98-0/VPLS mixture cure at 27 °C.

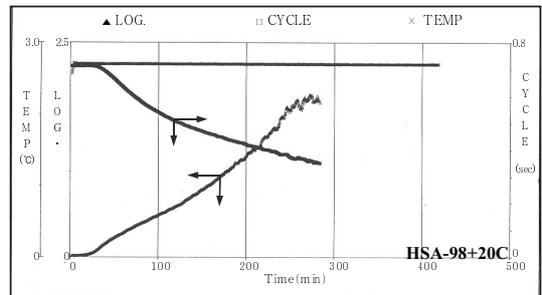


Figure 8. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSA-98+20/VPLS mixture cure at 27 °C.

다. 그림에서와 같이 HSA-98+20C > HSA-98-0C > HSA-98-20C의 순서, 즉  $T_g$  값이 증가함에 따라 경화가 빨리 진행됨을 알았다. 일반적으로 도막의 경화가 진행되면 주기가 짧아지면서 수지의 점성도가 증가되는데, 위에서와 같이  $T_g$  값이 증가할수록 경화가 빨리 완성됨을 미루어, 앞에서 밝힌  $T_g$  값의 증가로 인하여 점성도가 높아진다는 결과와 서로 잘 일치하는 경향을 보여주었다.

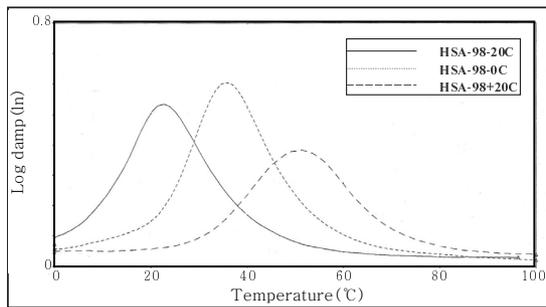
**경화반응에 따른  $T_g$  값 변화.** 도료의 최종도막  $T_g$  값에 영향을 미치는 인자에는 아크릴수지의 조성과  $T_g$  변화와의 관계 및 경화온도 조건 등이 속한다. 따라서 이들 최종도막의  $T_g$  에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pendulum형 점탄성 측정기로 도막의  $T_g$  값을 측정해 보았다.

Figure 9는 경화된 아크릴/VPLS 도막을 10 °C/min씩 승온시켜 경화온도에 따른 대수감쇄율 값을 측정하는 것인데, 최대 피

크릴때의 정점에서의 온도가 경화된 도막의  $T_g$ 를 나타내고 그 때의 damp값이 점탄성비를 나타내는 것이다. 피크가 높을수록 가교밀도가 낮고 점성이 많은 것을 의미한다.<sup>26</sup> 경화된 도막의 동적  $T_g$ 는 HSA-98-20C가 23 °C, HSA-98-0C가 36 °C 및 HSA-09+20C가 51 °C로 각각 나타나 HSA류의 정적  $T_g$  값 증가에 따라 최종 도막의 동적  $T_g$  값도 커지는 경향을 보였다. 그러나 Rheovibron과 Fox식에 의해 계산된  $T_g$  값은 서로 다르게 나타나는데, 이는 전자의 경우 열과 진동을 주어서 경화된 도막의 동적  $T_g$ 를 측정하고, 후자는 열에 의해 경화된 도막의 정적  $T_g$ 를 측정하기 때문인 것이다.

**하이솔리드 도료의 물성 검토** 제조된 하이솔리드 도료의 도막물성을 시험한 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 HS-98-0C와 HSAa-98-0C는 공시험의 도료이고, HSA-98-20C, HSA-98-0C 및 HSA-98+20C는 아크릴수지 속에 AAEM 단량체가 함유된 도료로서 -20C, 0C, +20C는  $T_g$  값 -20, 0, +20 °C를 구분하여 명명한 것이다.

물성 중 점성도(70~80 KU 양호)는 111~129 KU로 그 값이



**Figure 9.** Damp and  $T_g$  of HSA/VPLS with various curing temperature by rigid-body pendulum method (RPT-3000).

아주 높게 나타났는데, 이는 고휘분 80%인 아크릴수지를 사용했기 때문인 것으로 해석되었다. 60 °C 경면광택도(90이상 양호)는 모두 만족할만한 결과를 나타냈으나  $T_g$  값이 증가할수록 그 값이 향상됨을 알았고, 연필경도(기준 H~2H)는 그 수치로 보아 도막경도가 조금 약하고 연질상태임을 보여 주었으며,  $T_g$  값이 커짐에 따라 연질에서 경질로 점차 재질이 변함을 알 수 있었다. 접착력(90이상 양호), 굴곡성 및 충격강도는 모두가 좋게 나타났고, 건조시간(4시간 이내 양호)은 1~4시간으로서 소위 “속건성 도료” 임이 입증되었으며, 가사시간(4시간 이상 양호)은 4~7시간을 나타내어 양호한 결과를 보여주었다. 촉진내후성(SWO 500시간시 90%이상 양호, 1000시간시 85%이상 양호)은 모든 수치가 좋게 나타났고 수치상에 큰 차이가 없음을 알 수 있었으며, 내마모성(0.03이하 양호)은 공시험 때보다 AAEM이 함유된 HSA류 도료쪽이 훨씬 좋게 나타났다. 또한 자동차 상도용 도료에서 가장 중요시 되는 시험은 내용제성(10회이상 양호)과 내열성(90 이상 양호) 시험인데, 내열성은 모두가 우수하게 나타났고, 내용제성의 경우는 AAEM을 도입한 HSA류 도료쪽이 더 좋은 결과를 보여 주었다. 따라서 AAEM 도입에 따른 내마모성과 내용제성의 향상을 얻음으로써 본 연구에서의 목적하는 소기의 결과를 얻을 수 있었다.

## 결론

하이솔리드 도료를 제조할 목적으로 acetoacetoxyethyl methacrylate(AAEM)와 2-hydroxyethyl acrylate의 관능성 단량체를 도입하여 고휘분 80%인 아크릴수지(HSA-98-20, HSA-98-0, HSA-98+20)를 합성하고 여기에 이소시아네이트 경화제를 혼합하여 상온경화시켜 하이솔리드 아크릴/이소시아네이트 도료(HSA-98-20C, HSA-98-0C, HSA-98+20C)를 제

**Table 4. Physical Properties of High-Solid Acrylic/Isocyanate Coatings**

Physical property	HS-98-0C <sup>a</sup>	HSAa-98-0C <sup>b</sup>	HSA-98-20C <sup>c</sup>	HSA-98-0C <sup>d</sup>	HSA-98+20C <sup>e</sup>
Viscosity (KU)	120	124	111	123	129
60° Specular gloss	113	112	110	119	130
Pencil hardness	HB	B	3B	HB	H
Cross-hatch adhesion (%)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Flexibility (1/8 inch)	good	good	good	good	good
Impact resistance (30 cm/500g) direct	good	good	good	good	good
reverse	good	good	good	good	good
Drying time (hr)	2	3	4	3	1
Pot-life (hr)	6	6	7	5	4
Accelerated weathering resistance, SWO (500 hr)					
gloss retention (%)	92.7	93.2	92.9	91.8	90.9
SWO (1000hr) gloss retention (%)	90.3	91.2	90.4	89.7	88.3
Abrasion resistance (mg loss/100 cycle)	0.057	0.043	0.019	0.021	0.025
Solvent resistance (MEK rubs/cycle)	7	7	13	14	15
Heat resistance (%)	98.6	98.0	99.2	98.8	98.5

<sup>a</sup>HS-98-0C : HS-98-0/VPLS. <sup>b</sup>HSAa-98-0C : HSAa-98-0C/VPLS. <sup>c</sup>HSA-98-20C : HSA-98-20/VPLS. <sup>d</sup>HSA-98-0C : HSA-98-0/VPLS. <sup>e</sup>HSA-98+20 : HSA-98+20/VPLS.

조하였다. 제조된 도료로서 도막제작 후 도막물성 시험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

고형분 80%인 하이솔리드 아크릴수지인 HSA-98류의 합성에서 수평균분자량 2080~2300 g/mol, 다분산도 2.07~2.19, 점성도 1420~5760 cps 및 전환율 88~92%를 각각 얻었다. 아크릴수지 합성시에 4종의 개시제를 사용했는데, 이들 중 적정 개시제는 *t*-amylperoxy-2-ethyl hexanoate이었다. 아크릴수지와 점성도 및 분자량과의 상관관계에서,  $T_g$  값 상승에 따라 이에 비례하여 점성도가 증가하는 증가하는 경향을 보였으나  $T_g$  값과 분자량은 비례관계가 성립치 않음을 확인하였다. 점탄성 측정에 의한 도막의 경화거동에서 HSA-98+20C > HSA-98-0C > HSA-98-20C의 순서로 경화가 빨리 진행됨으로써,  $T_g$  값의 증가함에 따라 경화가 빨리 완성됨을 확인하였다. 또한 AAEM 도입 전후의 도막물성 비교시험에서 내마모성은 0.043~0.057에서 0.019~0.025로, 내용제성은 7회에서 13~15회로 각각 향상됨으로써 자동차 상도용 도료에의 적용이 가능케 되었다.

**감사의 글 :** 본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 관련된 연구로서 이에 감사 드립니다.

### 참 고 문 헌

1. S. Okuyama, *Toso Gijutsu*, **43**, 90 (2004).
2. Y. Nakayama, *Kogyo Zairyo*, **46**, 21 (1998).
3. Y. Nakano, *Toso Gijutsu*, **40**, 91 (2001).
4. A. Ito, *Toso Kogaku*, **37**, 316 (2002).
5. H. Schicht, H. Schindler, U. Schmidt, and A. Marold, WO 0242234A1 (2002).
6. G. Merfeld, C. Molaison, R. Koeniger, and A. Acar, *Prog. Org. Coat.*, **52**, 98 (2005).
7. Y. Yokogawa, M. Inagaki, and T. Kameyama, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **25**, 555 (2004).
8. Q. Guo and H. Chen, *Huagong Jinzhan*, **22**, 947 (2003).
9. V. V. Gite, U. R. Kapadi, and D. G. Hundiwale, *Paintindia*, **53**, 47 (2003).
10. A. Kubo, *Toso Kogaku*, **38**, 284 (2003).
11. H. Onoda, K. Sugiura, Y. Matsuno, and H. Isaka, U. S. Patent 176,568A1 (2003).
12. R. Buter, *J. Coat. Technol.*, **59**, 37 (1987).
13. D. J. Chung, H. J. Park, S. R. Kim, H. S. Hahm, H. S. Park, and S. K. Kim, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **20**, 8 (2002).
14. S. W. Loper and P. W. Uhlianuk, U. S. Patent 185,269A1 (2004).
15. C. Wan and X. Lu, *Tuliao Gongye*, **30**, 5 (2000).
16. M. Schwartz and R. Baumstark, *Waterbased Acrylates for Decorative Coatings*, pp 17-21, Vincentz Verlag, Hannover, 2001.
17. S. J. Kim, "Syntheses of High Solids Acrylic Resins Containing Acetoacetoxy Group and Their Curing Behaviors with Melamine", Ph. D. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1997).
18. Eastman Chemical Co., *Acetoacetoxyethyl Methacrylate: Acetoacetyl Chemistry*, N-319A, June, Kingsport, 1993.
19. S. Zhu, Y. Tian, A. E. Hamielec, and D. R. Eaton, *Polymer*, **31**, 154 (1990).
20. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.
21. P. G. de Lange, *J. Coat. Technol.*, **56**, 23 (1984).
22. D. W. Kim, K. H. Hwang, C. H. Jung, J. P. Wu, and H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **24**, 520 (2000).
23. C. H. Han and D. S. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 793 (1987).
24. R. Lambourne and T. A. Strivens, *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*, 2nd ed., pp 550-597, Woodhead Pub. Cambridge, 1999.
25. C. W. Macosko, *Britisch Polym. J.*, **17**, 239 (1985).
26. J. H. Park and Y. J. Shin, *Polymer(Korea)*, **21**, 894 (1997).