



자동차용 선도장 베이스코트에서 알루미늄 입자 크기와 배향에 따른 내후성 연구

이재우 · 조을룡[†]

한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부
접수일(2013년 4월 25일), 수정일(2013년 5월 6일), 게재확정일(2013년 5월 8일)

A Study on Weatherability with Particle Size and Orientation of Aluminum in Pre-painted Basecoat for Automotive

Jae Woo Lee and Ur Ryong Cho[†]

School of Energy · Materials · Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, 1600, Chungjeol-ro, Byeongchon-Myeon, Cheonan, Chungnam 330-708, Republic of Korea
(Received April 25, 2013, Revised May 6, 2013, Accepted May 8, 2013)

요약 : 자동차용 선도장 베이스코트 도료에서 사용되는 알루미늄의 입자 크기와 배향에 따른 내후성을 연구하였다. UV를 촉진하여 조사할 수 있는 QUV[®] (Q-LAB) 장비를 이용하여 UV 투과율의 차이에 의한 소재의 손상 정도를 관찰하였다. Conflake 형태의 입자 크기가 서로 다른 3종의 알루미늄 paste를 이용하여 자동차용 선도장 조건으로 베이스코트를 도장하고 투명 클리어를 도장하여 필름과 시편을 제조하였다. 작성된 필름을 UV 투과 장비로 측정할 결과 입자 크기가 작고 수평 배향인 EKART사의 #790을 사용 시 낮은 UV 투과율을 나타내었다. 실제 내후성 시편의 단면 조사에서도 #790, #770, #750 순으로 높은 광택 유지율을 나타내었다.

ABSTRACT : Weatherability was examined according to aluminum particle size and its orientation used in PCM(Paint Coated Metal). Substrate delamination was checked by different UV transmission rate with QUV[®] (Q-LAB) equipment that can make accelerated UV irradiation. Film was prepared using three different types of conflake aluminum pastes under a PCM coating process and clearcoat was sprayed. UV transmission test results showed low transmission rate when EKART #790 having the smallest particle size and horizontal orientation was used. From the gloss retention results, gloss retention was highest in EKART #790 and followed by #770, #750.

Keywords : aluminum, particle size, orientation, weatherability, gloss retention

I. 서론

내후성이란 강한 UV-Vis 광선에 노출된 도장면이 주변의 온도, 물, 기타 오염원에 의해 폴리머 필름이 degradation되어 외관의 저하를 가져오는 것이다. 이 중 가장 영향력이 큰 인자는 UV-Vis 광선이며, 이를 적절하게 막거나 조절하지 않으면 외관 저하, 칼라변화 등을 초래 한다.¹ Delamination은 클리어 코트 층의 UV-Vis 광선의 흡수에 따른 색감을 내는 베이스코트 층의 옥외 폭로에 대한 저항 정도를 보여주는 것이다. 이러한 UV-Vis 광선의 침투를 클리어 층에 포함된 HALS (Hindered Amine Light Stabilizer)를 이용하여 일부 막음으로서 베이스코트의 손상을 줄이며 외관의 저하를 낮출 수 있다.²

도료 내의 알루미늄은 산업 전반에서 핵심적인 원재료로

사용될 뿐만 아니라 산소를 포함한 조건에서도 자연적인 부식에 대한 높은 저항성을 가지고 있다.³ 일반적으로 알루미늄 플레이크는 ball milling으로 mineral spirit과 fatty acid 조건하에 제조되어 진다.^{4,6}

미국의 플로리다 옥외 폭로시험을 촉진하여 시험할 수 있는 장비로서 QUV[®] (옥외 폭로 촉진장비)를 활용하여 500시간으로 실제 1년의 폭로효과를 나타낼 수 있다. 도장된 표면의 광택 유지율과 UV 투과율에 따라 소재의 degradation을 측정하여 도막의 내후성에 대한 영향을 측정할 수 있다.⁷

본 연구에서는 자동차에 베이스코트를 선도장 한 후 베이스코트에 포함된 알루미늄 입자 크기에 따른 가교밀도와 UV 투과율, 입자 크기와 배향에 따른 광택 유지율을 측정하여 그 차이의 분석에 의해 내후성에 미치는 영향을 측정하였다.

[†] Corresponding Author. E-mail: urcho@kut.ac.kr

II. 실험

1. 재 료

본 연구에서 색감을 내는 베이스코트 배합에는 EKART사의 comflake 형태의 입자사이즈가 서로 다른 #750, #770, #790 3종을 사용하였다. 선도장의 전형적인 베이스코트 배합인 폴리에스터-멜라민 수지 형태로 배합을 설계하였으며, 폴리에스터 수지는 NUPLEX사의 setal 1715 VX-74[®]를 사용하였으며, 멜라민 수지는 NUPLEX사의 setamine us 134-65[®]를 사용하였다. 알루미늄 입자의 젖음성을 부여하기 위하여 홍산화성사의 setalit H-10X[®]를 사용하였고 반응성의 촉진을 위하여 촉매로는 FTC-Korea사의 B-CAT 0053[®] (aromatic sulfonic acid)을 사용하였다. 투명 클리어코트는 PPG-KOREA사의 MR-2000[®]을 사용하여 경화 필름을 제조하였다. 사용된 알루미늄은 Table 1과 같다.

2. 실버 베이스코트의 제조

선도장용 베이스코트의 실험 배합은 Table 2와 같다. 별도의 500 g 용기에 kocosal #100 (aromatic hydrocarbon solvent)용제를 넣고 300 rpm의 속도로 교반하면서 알루미늄 paste를 정량하여 서서히 넣어가며 녹인다. 용제가 흡유된 알루미늄 paste의 젖음성을 부여하기 위하여 왁스류인 setalit H-10X[®]를 첨가한 후 폴리에스테르 수지를 가하여 알루미늄 paste 반제품을 준비하고 30 분간 교반을 실시한다. 이후 유리판에 60 μm 의 applicator를 이용하여 외관을 확인하였다.⁸

주 바인더 슬루션을 만들기 위하여 별도의 용기에 Table 3과 같이 7번에서 12번까지 별도의 용기에 순서대로 교반하면서 투입하여 투명하게 될 때까지 교반을 지속한다.

Table 1. Solid Contents and Average Particle Size of Aluminum Pastes

Paste	Non volatile content(%)	Particle size distribution(μm)
Al paste #750	65	21
Al paste #770	65	16
Al paste #790	65	10

Table 2. Aluminum Paste Slurry (A parts)

No.	Description	Sample A	Sample B	Sample C
1	Kocosal #100	7.0	7.0	7.0
2	Dibasic ester	2.0	2.0	2.0
3	Al paste #750	8.0	0.0	0.0
4	Al paste #770	0.0	8.0	0.0
5	Al paste #790	0.0	0.0	8.0
6	Setalit H-10	7.0	7.0	7.0

Table 3. Solution for Basecoat (B parts)

No.	Description	Sample A	Sample B	Sample C
7	Setal1715 VX-74 [®]	56.0	56.0	56.0
8	Butyl Carbitol	5.0	5.0	5.0
9	Kocosal #150	4.0	4.0	4.0
10	SetamineUS134-65 [®]	7.0	7.0	7.0
11	B-CAT 0053 [®]	0.5	0.5	0.5
12	Kocosal #150	5.3	5.3	5.3
Total		100.0	100.0	100.0

A parts와 투명한 B parts가 모두 준비 되면 별도의 용기에 있는 B parts를 교반하면서 A parts를 서서히 넣어주어 안정화 될 때까지 700 rpm의 속도로 30 분간 교반한다. 충분히 A parts와 B parts가 섞이면 적절한 제조 점도를 만들기 위하여 kocosal #150(aromatic hydrocarbon solvents)으로 최종 제조 점도를 조절한다.

3. 도장 및 경화 필름 제조

제조된 베이스코트를 kocosal #150 으로 희석하면서 fordcup #4(중력에 의한 도료 flow rate 측정, ASTM D1200-94)를 이용하여 50~60 초의 점도를 갖는 도료를 준비한다. 경화된 필름을 얻기 위해서는 TPO(thermo plastic olefin)소재의 플라스틱 표면 위에 10 g정도를 넓게 도포한 후 barcoater(#18)를 이용하여 1회 도장한다. 도막의 두께는 10~15 μm 을 유지한다. 이를 10 초 후에 자동 배출형 오븐에 PMT(peak metal temperature) 210 $^{\circ}\text{C}$ 조건으로 경화한 후 배출된 시편을 상온에서 냉각한다.⁹ 냉각된 시편에 준비된 MR-2000투명 클리어를 사용하여 스프레이 도장 한 후 10 분 정도 상온에서 방치한 다음 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 경화시킨다. 경화된 필름을 꺼내 상온에서 다시 냉각한 후에 측정하고자 하는 부위를 칼로 오려 내어 UV-Vis 투과율 측정을 준비한다. 또한 광택유지율을 측정하기 위해 QUV[®] 기기에 장착할 시편(7×15 cm steel panel) 위에도 위와 같이 barcoater를 이용하여 베이스를 도장 한 후 클리어를 스프레이하여 경화시킨다.

4. 경화거동 측정

RPT-3000(rigid pendulum tester-3000, AND사)을 이용하여 반응속도와 가교밀도를 관찰하였다. 온도가 상승함에 따라 도장 표면의 가교밀도에 따른 진자 운동의 변화를 감지하여 시료의 경화거동을 관찰할 수 있다.³ 3종의 알루미늄 paste를 이용하여 제조된 베이스코트의 안정적인 배합 설계를 위하여 액상 샘플로 10 μm 두께로 applicator를 이용하여 도장 후 히팅

블록에 거치하여 pendulum을 장착하고 온도를 상승시켰다. 소부 온도 조건은 최고 160 °C까지 10 분의 승온 시간까지 합하여 총 30 분 동안 경화시키면서 필름의 거동을 관찰하였다.

5. UV 투과율 측정

경화된 필름의 UV-Vis 투과율을 측정하기 위하여 UV-spectrophotometer (UV-3600, schimadzu사)를 사용하여 건조된 박막의 필름을 거치하여 250~550 nm 범위의 UV-Vis 광선을 조사하였다. 각각의 샘플을 3회 측정하여 이를 평균하여 투과율을 측정하였다.

6. 촉진 UV-Vis 시험

대표적인 옥외폭로 시험은 미국의 플로리다 주의 폭로시험이다. 최대한 폭로 조건을 근접하게 재현하기 위하여 QUV 313B 램프를 사용하고 40 °C 내습 조건 6 시간, 60 °C UV 조사 조건 8 시간으로 1 cycle로 setting하여 500 시간을 측정하였다. 경화된 필름은 steel panel에 내열 테이프로 부착하여 거치하였으며, 도장된 steel panel도 동일한 조건으로 방치하였다.

7. 입자 배향 및 광택 유지율 측정

표면적으로 인하여 입자밀도를 조밀하게 가입자의 배향성을 측정하기 위하여 도장된 steel panel의 단면을 측정하는 것이다. 측정하고자 하는 부위를 바로 세워 몰딩 틀에 거치한 후에폭시 수지와 경화제를 일정한 비율로 섞어 몰딩하였다. 이를 상온에서 24 시간 건조시킨 후 관찰하고자 하는 부위를 수직으로 전기톱으로 절단하여 거친 표면을 grinding하고 폴리싱한 후 광학 현미경으로 확인하였다. 또한 도장된 표면의 광택을 측정하여 촉진 폭로에 의한 광택의 변화를 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 가교밀도

Figure 1에서 3가지 샘플 모두 10분이 경과하면서 경화되기 시작하였으며, 반응속도는 주수지와 멜라민 반응 메카니즘에 따른 것으로 속도의 차이는 보이지 않았다. 지속적으로 경화 반응이 계속되어 30 분 경과 시까지 지속적인 경화 거동을 보였다. 입자 크기가 제일 작은 #790을 사용한 샘플이 작은 입자 표면을 가짐으로서 가교된 그물 구조간의 공간을 채워 높은 입자밀도를 가지며, 보다 충밀한 가교밀도를 갖게 됨을 알 수 있었다. 또한 입자 크기가 큰 #750의 경우 가교 그물간의 공간을 충분히 메우지 못하고 치밀하지 못한 가교 밀도를 가졌다. 3 가지샘플 모두 0.2~0.4의 주기(period)분율을 보여 정

상적인 가교밀도 분포를 보임을 알 수 있었다.

2. UV 투과율

도장이 되면 알루미늄 입자는 판상의 모양으로 인하여 소제면과 수평적으로 놓이게 되면서 자리를 잡아 일정한 배향을 갖게 된다. 도장된 표면의 입자 분포를 분석한 결과 Figure 2에서와 같이 입자가 작을수록 적은 표면적으로 인하여 입자

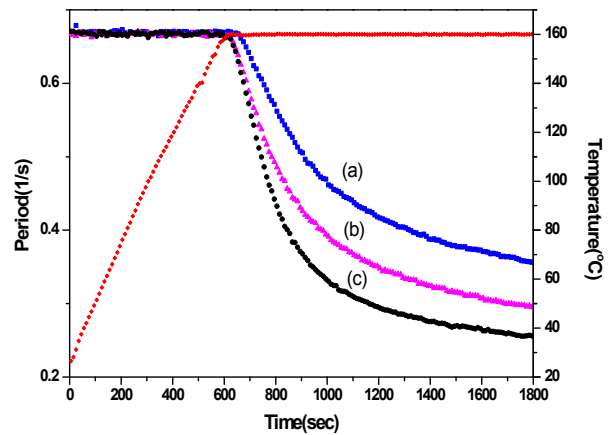


Figure 1. Period change with time dependent curing; (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C.

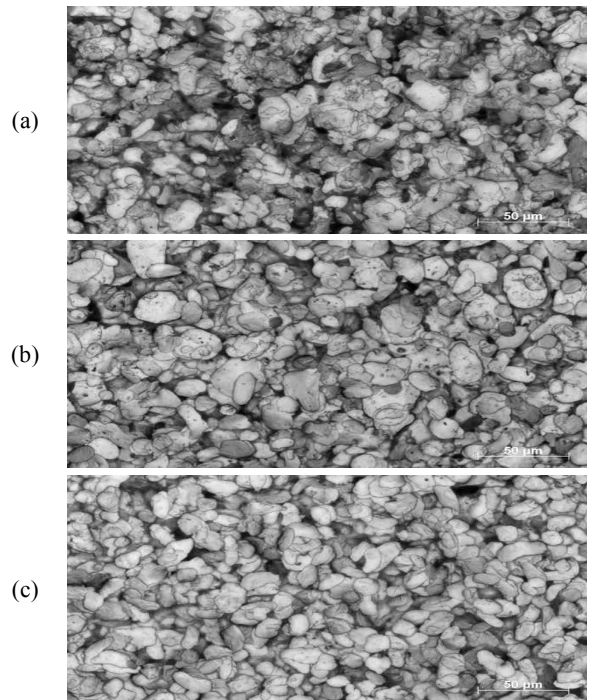


Figure 2. SEM images of coated surface; (a) #750 (b) #770 (c) #790 (Right bottom represents 50 μm).

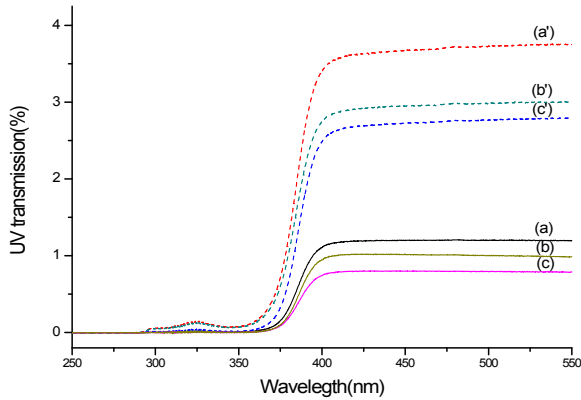


Figure 3. UV-Vis initial transmission & transmission after 500 hr of QUV test; (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C (a') sample A 500 hr, (b') sample B 500 hr, (c') sample C 500 hr.

밀도를 조밀하게 가지는 것으로 나타난다. UV 조사 범위는 250 nm에서 550 nm의 범위에서 측정하였다. 앞서 경화거동 그래프의 경화밀도에서 알 수 있듯이 보다 높은 밀도의 sample C의 경우가 보다 낮은 투과율을 나타내었다. Figure 3에서와 같이 350 nm 이전까지는 0%에 가까운 투과율을 보이다가 370 nm에서 가파르게 투과율이 상승하는 것을 알 수 있다. 위의 조사 영역대가 도장면의 투과 시작점이며, 400 nm이후에는 더 이상의 높은 투과율을 나타내지 않았다. 각각 0.887%, 1.14%, 2.75%의 투과율을 나타냈으며, sample A와 sample C의 경우 최고 약 3.5 배 이상의 투과율 차이를 보이는 것을 알 수 있었다. 또한 500 시간이 경과된 필름의 투과율을 측정할 결과 초기 투과율과 비례한 결과를 나타내었다. Sample C의 경우 초기 0.887%에서 2.750%로 증가하였으며, sample B의 경우 0.988%에서 3.004%로 증가하였으며, 마지막 sample A의 경우 1.147%에서 3.953%로 증가하였다. 입자의 밀도가 낮은 sample A의 경우 3배 이상의 투과율 증가를 보여 sample C의 경우보다 높은 투과율을 나타내었다. 이는 입자가 큰 경우 배향의 조건이 제한되고 소재면에 대한 은폐력이 취약하여 높은 투과율을 보이는 것으로 분석되었다.

3. 광택 유지율

투명 클리어가 도장된 면을 QUV® (옥외 폭로 촉진장비) 시험 이전에 TRI-gloss meter를 이용하여 20° 광택을 측정하였다. 도장면은 고유의 광택을 가지고 있다. 특히 실버 칼라의 경우 다른 유색칼라에 비하여 높은 광택을 가지며, 촉진 내후에 의한 광택의 저하를 변별력 있게 측정할 수 있었다. 광택 유지율은 초기 광택 대비한 시험 후 광택의 차이에 대한 값을 초기 광택 값으로 나누어 이에 대한 백분율 값을 100에서 감하여 광택의 변화를 측정하는 것이다. 광택 유지율 계산식은 아래 식(1)과 같다. (DIN 55668, EDS-T-7953 규격)

$$GR : 100 - \left(\frac{G_1 - G_2}{G_1} \times 100 \right) \tag{1}$$

GR : 광택 유지율(%)

G₁ : 초기 광택

G₂ : 시험 후 광택

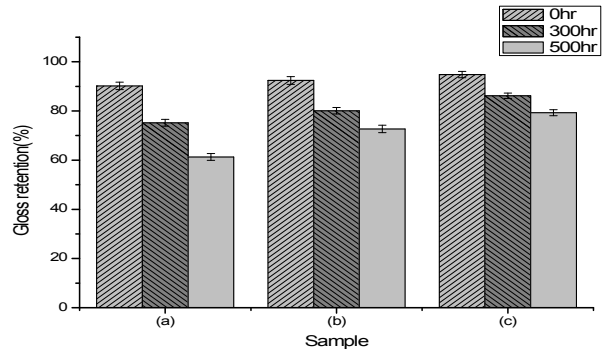


Figure 4. Gloss retention(%) at 0 hr, 300 hr, 500 hr; (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C.

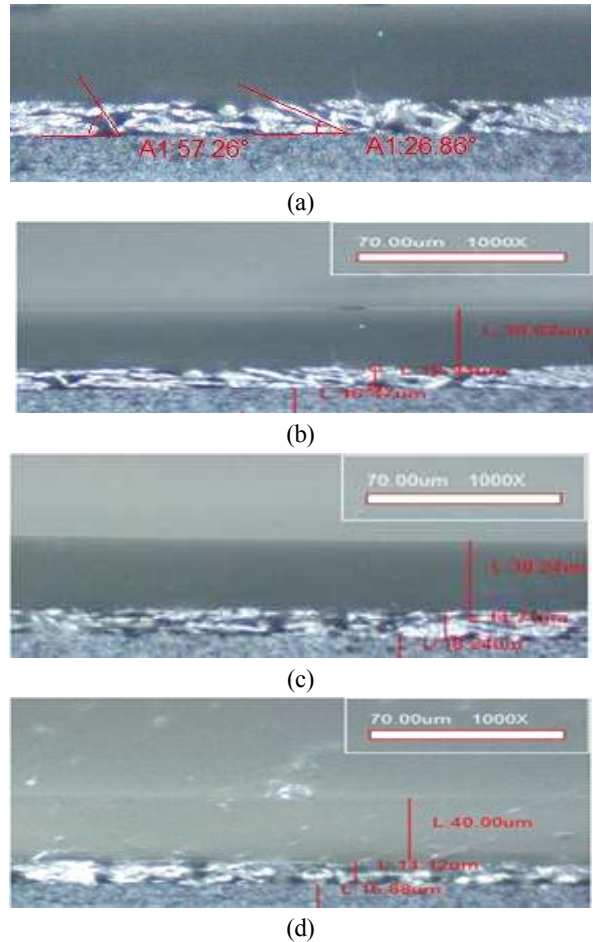


Figure 5. Aluminum orientation difference with particle size; (a) orientation angle of sample A (b) sample A, (c) sample B, (d) sample C.

Figure 4에서와 같이 sample A의 경우 500시간(40 °C 내습 조건 6시간, 60 °C UV 조사 조건 8시간) 경과 되었을 시 광택이 90.2에서 61.3으로 떨어졌으며, sample C의 경우 94.8에서 79.3으로 보다 높은 83.7%의 광택 유지율을 보였다. 클리어 층이 노화되면서 이에 의한 크랙의 영향으로 입자 크기가 큰 도막의 경우 배향의 조건이 틀려져 빛의 반사가 난반사로 반사되어 광택의 손실이 커지는 것을 알 수 있다. 난반사에 의한 광택 유지율의 손실이 sample C 경우가 가장 적은 것으로 나타났다.

4. 입자 배향에 의한 UV-Vis 광선 투과

선도장의 경우 베이스코트 도장 시에 용제를 많이 함유하고 있어 입자의 유동성이 매우 크다. 이는 판상의 구조를 갖고 크기가 큰 실버 입자의 경우 배향각이 쉽게 틀어진다.⁶ Figure 5에서와 같이 도장이 이루어지면 소재와 얼마만큼 평행하게 배향을 하느냐에 따라서 UV-Vis 광선의 투과율이 달라지게 되는 것이다. 입자의 크기가 클수록 스파클성과 외관의 수려함은 얻을 수 있으나 이는 입자의 배향성이 소재와 평행하지 못하여 UV-Vis 광선을 많이 투과하게 된다. Figure 5의 (a)에서와 같이 26° ~ 57° 정도의 배향각을 가지고 있어 이를 통하여 반사된 UV-Vis 광선은 내부로 난반사되어 소재까지 영향을 미치게 된다. 따라서 소재의 부식과 크랙 현상을 일으켜 자동차의 금속부위를 노출시키는 반면 작은 입자 크기를 갖는 sample C의 경우 보다 양호한 배향성과 소재에 대한 높은 은폐력을 갖고 있으며 보다 충밀하게 입자 배열을 가질 수 있다.

IV. 결 론

외관의 손상을 주는 가장 중요한 요소 중의 하나인 옥외 폭로의 촉진 장비인 QUV® (옥외 폭로 촉진장비)를 이용하여 알루미늄 입자의 크기와 배향에 따른 UV-Vis 광선의 투과율을 관찰하였다. 파장이 작은 영역 대에서는 차이를 볼 수 없었지만 400 nm 이상의 영역의 센 파장 영역에서는 높은 투과율 차이를 보였다. 이는 빛을 통과시키지 않는 알루미늄 입자가 입자 밀도가 높고 배향이 중요한 UV 투과율의 요인이라 할

수 있다. 본 연구에 사용된 #750, #770, #790 입자가 각각 5 μm 정도의 차이를 보이지만 입자가 클수록 입자의 배향이 커지며, 이에 의한 빛의 산란이 일정치 않아 내부로 반사되어지는 빛의 양이 많아짐을 알 수 있다. 이에 비해 크기가 작은 #790의 경우 입자의 배열이 양호하고 밀도가 높아 난반사에 의한 영향이 적어 소재에 도달하는 빛의 양이 적어 내후성에 의한 소재의 손상이 적다. 또한 광택 유지율에도 작은 입자(#790)를 사용하는 것이 보다 높은 광택 유지율을 나타내었다. 이는 촉진 내후성 시험을 통하여 입자의 선정과 배합 설계를 예측할 수 있으며 자동차용 도장의 옥외 폭로에 대한 안료의 적절한 혼합비를 통하여 외관의 수려함과 내후성을 보장할 수 있는 것이다.

Reference

1. B.W. Jonhson, "Analysis of test methods for UV durability predictions of polymer coatings", *Progress in Organic Coatings*, **27**, 95 (1996).
2. Leo G.J. van der Ven, "Durability prediction of p-urethane clearcoats", *Progress in Organic Coatings*, **48**, 214 (2003).
3. Anita Augustiniak, "Early detection of aluminum corrosion via "turn-on" fluorescence in smart coatings", *Progress in Organic Coatings*, **71**, 406 (2011).
4. A Kiehl, "Encapsulated aluminium pigments", *Progress in Organic Coatings*, **37**, 179 (1999).
5. Takeyuki Tanaka, "The measurement for physical properties of coated materials by Rigid-body pendulum", A&D Co., Ltd., 1982.
6. Eric Kirchner, "Film shrinkage and flake orientation", *Progress in Organic Coatings*, **65**, 333 (2009).
7. 김현중, "도료 및 도막의 물성 평가법", (사) 한국 접착 및 계면학회, 2010.
8. Ulrich Poth, "Automotive coating formulation", Vicentz Network, 2008.
9. Arthur A. "Traction, Coating materials and surface coatings", CRC Press, 2007.