

초내후성 도료용 실리콘/아크릴수지의 합성

김성길 · 최용호* · 박홍수*

삼화페인트공업(주), *명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부
(1999년 4월 10일접수; 1999년 6월 19일 채택)

Synthesis of Silicone/Acrylic Resins for Super-Weatherable Coatings

Seong-Kil Kim, Yong-Ho Choi*, and Hong-Soo Park*

Sam-Hwa Paints Ind. Co. Ltd., Ansan 425-110, Korea

*Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea

(Received April 10, 1998; Accepted June 19, 1999)

ABSTRACT: The objectives of this study is to investigate the optimum reaction conditions and to identify the product formula in the synthesis of a silicone/acrylic resin that curing in moisture at room temperature. By the addition polymerization of monomers, *n*-butyl acrylate, methyl methacrylate, *n*-butyl methacrylate, and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane, a quarter polymer was obtained. Among various initiators investigated in this study, 2,2'-azobisisobutyronitrile was found to be the most suitable initiator. The optimum reaction conditions found in this study are 70 wt% of initial solvent amounts, 120 minutes of dropping time, 3 times of initiator addition, 82~105°C of reaction temperature, and 8 hrs of reaction time. Also, number average molecular weight of 11700~33100 and molecular weight distribution of 1.81~3.44 were obtained.

1. 서 론

도료의 도막은 오랜 세월이 경과됨에 따라 서서히 성능의 저하를 일으키게 되는데, 이런 현상을 도막의 열화에 부르며, 이러한 광범위한 환경하에서 물질이 견디는 성질을 내후성이라 칭한다. 도막의 열화에 영향을 미치는 인자 [1-4]는 방사선, 온도, 수분, 대기성분, 생물, 피도물 및 화학물질의 오염 등이다.

한편 내후성 도료는 국민생활의 풍요에 따른 환경과의 조화 및 생활의 쾌적화 요구가 강하게 대두됨에 따라 건설, 건축도료 분야의 외장용에 널리 사용되고 있는데, 내후성 도료의 도막물성은 도막의 가교밀도가 치밀하고 경도가 높기 때문에 합성수지 열화의 원인이 되는 인자들에 대하여 우수한 저항을 갖게 된다.

이와같이 내후성 도료의 도막성분은 위에서 열거한 바와같이 도막물성의 특수성을 요구하기

때문에 보통의 합성수지로서는 그 요구에 부응키 어려웠다. 1980년대 이후부터 오늘날에 이르기까지 fluoroethylene/alkyl vinyl ether 공중합체인 불소수지 도료[5]가 내후성 도료로서 줄곧 사용되어 왔다. 그러나 불소수지 도료는 고가이며 공해물질에 속할 뿐만 아니라 경도가 약하며 작업조건이 까다로운 면이 많았기 때문에, 최근에는 실리콘/아크릴수지 도료가 건축 내·외장용으로 새롭게 주목을 받고 있다. 실리콘/아크릴수지 도료는 유·무기 복합도료로서 도막경도를 넓은 범위내에서 쉽게 조절이 가능하여 다양한 소재에 적용이 가능한 도료이기 때문이다. 실리콘/아크릴수지 도료의 종류에는 가열건조형과 상온 습기경화형의 2종류가 알려져 있는데, 그 중에서 상온 습기경화형은 작업성이 좋고, 특히 내후성이 우수하다고 알려져 앞으로 최고의 내후성 도료로서 각광을 받을 예정이다.

최근까지 알려진 실리콘/아크릴수지 도료연구

에 관하여 나열하면, Rao와 Babu[6]는 vinyltriacetoxysilane과 bromomethacrylate 공중합체의 용해도, 분자량 및 열적거동에 관한 연구에서 vinyltriacetoxysilane의 영향에 관해서 조사했는데, 고분자 중에 실란의 무질서한 분포가 실란의 농도를 증가시켜 결국 lactone 형성의 함량이 감소한다고 보고하였다. Yasuyuki 등[7]은 실리콘 에멀전과 아크릴 에멀전을 합성하고 이들을 그래프트시킨 실리콘/아크릴 고무의 상 분리 현상에 관한 연구를 밝혔으며, witucki[8]는 알콕시 실란의 반응메카니즘에 대하여 자세히 보고하였다.

이상과 같은 연구사례에서 상온 습기경화형 실리콘/아크릴수지를 합성하고 동 합성물을 초내후성 도료에 적용해 본 연구는 아직까지 알려져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 상온 습기경화형 실리콘/아크릴수지의 합성에 있어서의 반응공정 최적조건과 합성구조식의 분석확인에 주안점을 두었다. 즉 아크릴 모노머로서 *n*-butyl acrylate, methyl methacrylate, *n*-butyl methacrylate 및 3-methacryloxy-propyltrimethoxysilane를 택하여 이들을 부가중합시켜 4원공중합체를 얻었는데, 안료분산용(mill-base)과 희석용(let-down) 실리콘/아크릴수지로 각각 분리하여 합성하였다. 각 합성물의 구조확인을 FT-IR과 ¹H-NMR로, 분자량과 분자량분포도를 GPC로, T_g는 DSC를 사용하여 각각 측정하였으며, 실리콘/아크릴수지의 적정 반응공정과 경화반응 메카니즘을 규명하였다.

2. 실험

2.1. 시약

반응성 실리콘 모노머는 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(MPTS)[Sigma Chemical사], 아크릴 모노머는 *n*-butyl methacrylate(BMA)[Junsei Chemical사], methyl methacrylate(MMA)[Aldrich Chemical사], *n*-butyl acrylate(BA)[Tokyo Kasei Kogyo사] 3종류의 1급시약을 그대로 사용하였다. 반응개시제는 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN)[Junsei Chemical사], di-benzoyl peroxide(BPO)[Wako Pure Chemical사] 및 di-tertiary butyl peroxide(DTBP)[Wako Pure Chemical사]의 1급시약을, 또한 수분흡수제는 methyltrimethoxysi-

lane(MTS)[Sigma Chemical사]과 trimethyl orthoformate(TMO)[Junsei Chemical사]의 1급시약을 각각 사용하였다.

2.2. 안료분산용 실리콘/아크릴수지의 합성

500mL의 4구 플라스크에 크실렌 70g과 톨루엔 60g을 가한 후 질소기류하에 Table 1의 MBR 항의 조성을 취하고, 여기에 개시제인 AIBN 1.26g과 수분흡수제인 MTS 2.7g을 주입한 별도의 혼합용액을 82°C에서 120분간 균일하게 적하시키고 동 온도에서 120분간 숙성반응을 하였다. 다음 AIBN 0.18g을 크실렌 1.8g에 녹인 용액을 4회에 걸쳐 주입하였는데, 주입시기는 82°C에서 숙성반응 끝난 직후, 60분 후, 30분 후 및 90°C로 승온하면서 30분간의 조건을 각각 택하였으며, 재차 105°C로 승온하여 30분간 내용을 숙성시켰다. 반응의 종말점은 고형분을 측정하여 결정하였고, 불휘발분 97% 이상에서 반응을 종료하였으며, 반응 종료시에 MTS 6.3g과 크실렌 50g을 가하여 고형분 50%의 반응생성물을 얻었다.

정제는 용해도 시험을 거쳐 다량의 노르말렉산에 침전시킴으로써 미반응물질을 각각 제거한 후 50°C, 4mmHg 하에서 감압건조하여 무색 투명한 점조액상의 4원공중합체(MBR)를 얻었다.

2.3. 희석용 실리콘/아크릴수지의 합성

500mL의 4구 플라스크에 크실렌 130g과 Table 1의 LDR-10의 모노머 조성의 혼합용액, AIBN 1.26g 및 TMO 1.16g을 각각 가하고, 이하 반응조건과 조작방법을 2.2절과 같게하여 반응물을 숙성시켰다. 반응 종료시에 TMO 2.7g과 크실렌 50g을 각각 가하여 고형분 50%인 생성물을 얻었다.

한편 정제는 2.2절에서와 동일한 방법으로 하였고, 50°C, 4mmHg하에서 감압건조하여 MP-TS 10wt% 함유한 무색 투명한 점조액상의 4원공중합체(LDR-10)를 얻었다. 또한 MPTS 20wt% 및 30wt% 조성의 중합과 정제과정은 앞의 LDR-10 경우와 같은 방법으로 하여 MPTS 20wt% 및 30wt% 함유한 4원공중합체(LDR-20, LDR-30)를 합성하였다.

2.4. 기기분석

IR 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR(FTS-40형)로, NMR 분광분석은 용매로서 CDCl₃를 사용하여 Varian사(Unity-300형) ¹H-

Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties for Silicone/Acrylic Resins

Exp. No.	Materials(g)				T _g (°C)		Viscosity (stokes)	Si content(%)		Conversion (%)
	BMA	MMA	BA	MPTS	Calc.	by DSC		Calc.	by AA	
MBR	78.7(0.56)	55.4(0.56)	36.9(0.29)	9.0(0.04)	20	18	10.6	0.52	0.50	87
LDR-10	72.8(0.51)	51.3(0.51)	34.2(0.27)	21.9(0.09)	20	19	6.11	1.25	1.23	86
LDR-20	61.0(0.43)	42.9(0.43)	28.6(0.23)	47.6(0.19)	20	17	4.00	2.72	2.70	87
LDR-30	49.1(0.35)	34.6(0.35)	23.0(0.18)	73.3(0.30)	20	16	2.27	4.20	4.17	85

NMRspectrometer로 각각 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters사의 GPC (R-410형)로, DSC 분석은 미국 Thermold사 DSC 4000을 사용하여 질소기류 중에서 각각 측정하였으며, 또한 AA 분광분석은 미국 Perkin-Elmer 5200을 사용하여 ASTM D 3733 규격에 의거하여 실리콘 함량을 측정하였다.

2.5. 동적점성도 측정

동적점성도(kinematic viscosity)는 KS M 5000-2121의 투명액체의 시험방법으로 측정하였으며, 다음식에 따라 초 단위의 시간을 stokes 단위의 점성도로 환산하였다.

$$\nu = 0.73 t - \frac{0.5}{t^2}$$

여기서 ν 는 점성도(stokes)이고 t 는 시간(sec)이다.

3. 결과 및 고찰

건축자재용 실리콘/아크릴수지 도료를 얻기 위한 선제조건인 실리콘/아크릴수지 합성에 있어서의 T_g를 Fox식[9]에 의한 이론값으로 20°C로 고정시키고, 도막물성의 균형을 맞추기 위하여 MMA와 BMA의 몰비를 1:1로 하였다[10]. 이때 산과 염기성 모노머는 MPTS의 경화촉매[11]로 작용하기 때문에 사용하지 않았다. 또한 실리콘 성분인 MPTS 양은 전체 합성수지 고형분 중의 함량이 10, 20, 30 wt%가 되도록 하였다.

실리콘/아크릴수지 도료는 상온 습기경화형이므로 각각의 원료가 산, 염기 및 수분에 오염되어서는 안된다. 따라서 이를 방지하기 위하여 수분흡수제(moisture scavenger)를 사용해야 하

는데, 안료 중의 수분흡수능이 우수한 MTS와 공기중의 수분흡수능이 우수한 TMO를 1:1로 취하여 수지를 각각 합성하였다.

3.1. 반응개시제의 영향

반응개시제는 BPO, DTBP 및 AIBN의 3종류를 사용했는데, BPO는 반응 중 혹은 저장 중에 겔화를 일으켰다. 이는 벤조일옥시 라디칼이 아크릴 모노머의 열분해에 의해 발생된 활성수소와 결합하여 벤조산을 형성하여 이것이 MPTS의 경화촉매로 작용했기 때문인 것으로 추측되었다.

Fig. 1은 MBR 합성에서 반감기가 각각 1시간인 AIBN과 DTBP의 개시제로서의 효능을 비교하여 도표로 나타낸 것인데, 전환율과 분자량 값 등으로 미루어 AIBN을 개시제로 선정하였으며, 사용량을 모노머 양에 대하여 1 wt%로

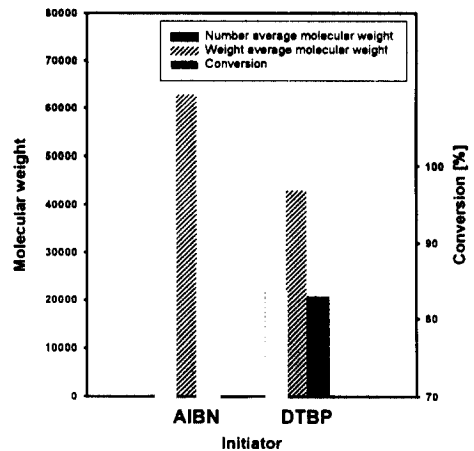


Fig. 1. Effects of initiators on molecular weight and conversion.

3.2. 적정 반응공정 고찰

반응공정은 최소한의 반응시간에 적절한 점성도 및 높은 전환율을 나타내는 실리콘/아크릴수지를 얻기 위해 MBR을 기본수지로 택하여 5가지 방법을 비교 검토하였다.

3.2.1. 반응시간

실리콘/아크릴수지 합성시의 반응시간에 대한 영향을 알아보기 위하여 반응온도를 82°C로 고정시키고 전체 반응시간을 7~10시간으로 변화시켜 얻은 점성도와 전환율과의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서와 같이 얻어진 전환율과 점성도의 수치로 보아 8시간이 적정 반응시간임을 알았다.

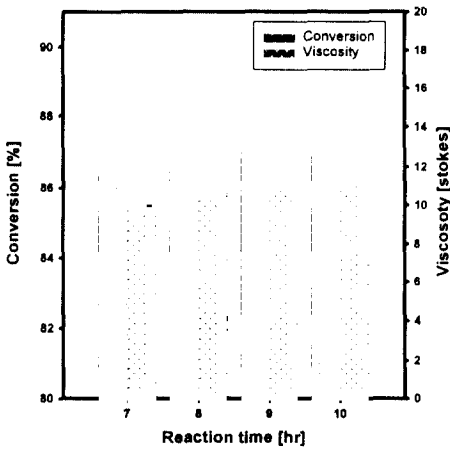


Fig. 2. Effects of reaction time on conversion and viscosity.

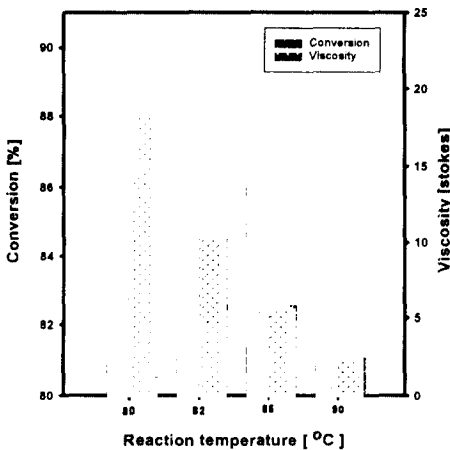


Fig. 3. Effects of reaction temperature on conversion and viscosity.

3.2.2. 반응온도

반응온도에 따른 전환율과 점성도의 관계를 알아보기 위하여 반응시간을 8시간으로 고정시키고 반응온도를 80~90°C로 변화시키면서 합성한 실리콘/아크릴수지의 결과를 Fig. 3에 나타냈는데, 전환율과 점성도 값으로 보아 82°C가 적정 반응온도임을 알았다.

3.2.3. 용매 초기배합량

반응시간을 8시간, 반응온도를 82°C로 고정시키고, 용매의 초기배합량을 60~80 wt%로 변화시키면서 합성한 실리콘/아크릴수지는 Fig. 4와 같은 결과를 나타냈는데, 대체로 70 wt%로 배합하는 것이 전환율 및 점성도에서 좋은 결과를 보여주었다. 배합량 60 wt%시는 전환율은 상승되었으나 점성도가 너무 높게 나타났다. 이러한 현상은 초기용매량이 적음에 따른 분자 연쇄 이동 효과[12]가 적어 고분자량체의 합성수지가 생성되는 Tromsdorf-Norrish 효과[13]를 가져온 것으로 생각되며, 이러한 결과로 보아 배합되는 용매의 양에 따라 반응조건이 크게 좌우됨을 알 수 있었다.

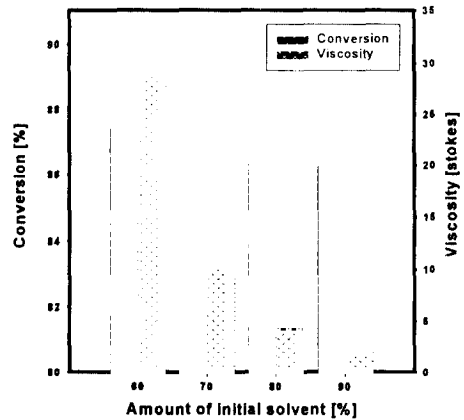


Fig. 4. Effects of amount of initial solvent on conversion and viscosity.

3.2.4. 적하시간

Fig. 5는 실리콘/아크릴수지의 적하시간에 따른 영향을 조사하기 위하여 반응시간을 8시간, 반응온도 82°C 및 용매 초기배합량을 70 wt%로 각각 고정시키고 적하시간을 1.5, 2, 2.5, 3시간으로 변화시키면서 합성한 결과인데, 2시간에 걸쳐 적하시키는 것이 전환율 및 점성도 면에서 양호한 결과를 나타내었다.

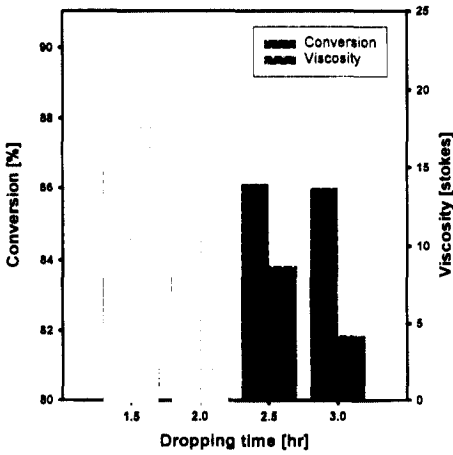


Fig. 5. Effects of dropping time on conversion and viscosity.

3.2.5. 추가 개시제 투입횟수

추가로 투입되는 개시제 양은 전환율을 높이기 위해 사용하는 방법이다. 전체 반응시간 8시간, 반응온도 82℃, 용매 초기배합량 70 wt%, 적하시간을 2시간으로 각각 고정시키고 추가 투입되는 개시제를 2, 3, 4회 분할 투입하여 전환율 및 점성도를 측정한 결과를 Fig. 6에 나타냈는데, Fig. 6에서와 같이 4회 분할시 양호한 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 반응공정의 번거로움을 피하기 위해 3회 분할하고 반응온도를 82℃에서 105℃까지 승온하면서 반응시킨 결과

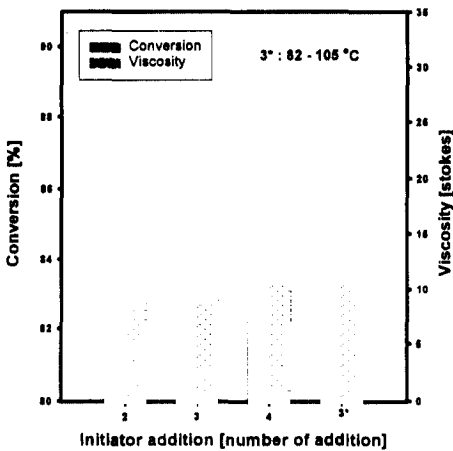


Fig. 6. Effects of frequency of initiator addition on conversion and viscosity.

(3°)는 4회 분할과 유사한 전환율과 점성도를 나타냄으로써 반응공정은 반응온도를 승온하는 방법(3°)을 채택하였다.

3.3. 수분흡수제의 영향

수분흡수제에 관한 연구는 습기경화형 폴리우레탄 도료 제조시에 처음으로 이루어졌다. 이러한 현상은 이 계통의 도료가 저장 및 경화시에 수분을 흡착함으로써 저장안정성이 저하되고 경화속도가 빨라지는 단점 때문이었다.

수분흡수제의 사용량을 결정하기 위하여 수분흡수제를 제외시키고 합성한 MBR과 LDR-20을 무게비 3:7로 혼합한 수지에 실리콘/아크릴수지의 고형분에 대하여 수분흡수제를 1, 2, 3, 4, 5 wt%로 변화시키면서 cold-blend로 후첨하여 60℃ 항온조에 7일 동안 방치하여 저장안정성을 시험한 결과, 1~2 wt%시에는 질화가 발생하였고 3 wt% 이상에서는 저장안정성이 좋게 나타났는데, 건조성을 고려하여 3 wt%를 적정 사용량으로 선정하였다.

3.4. 안료분산용 실리콘/아크릴수지의 합성확인

안료분산용 실리콘/아크릴수지인 MBR의 반응물 조성을 Table 1에, 그의 합성구조식을 Scheme 1에 각각 나타내었다. Table 2에 MBR의 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼을 각각 표시했는데, Scheme 1의 합성구조식과 대체로 잘 일치되어 그의 구조확인이 가능하였다. Table 3에 MBR의 GPC 측정값들을 나열했는데, 수평균분자량이 33100이고 다분산도 값이 1.81로 나타나 부가중합이 잘 이루어졌음을 알았다.

Table 2. FT-IR and ¹H-NMR Chemical Shifts of MBR and LDR-20

Products	FT-IR(cm ⁻¹)	¹ H-NMR(CDCl ₃ , δ in ppm)
MBR	1740 : C=O	1.0(CH ₃ -C)
	1150 : C-O-	1.3(C-CH ₂ -C)
	845 : Si-O-CH ₃	1.6(C-H)
	2970 : CH ₃	2.4(C-CH ₂ -CO-)
	1470 : -CH ₂ -	2.7(CH-CO-)
3.6(CH₃-O- and Si-O-CH₃)		
LDR-20	1740 : C=O	1.0(CH ₃ -C)
	1150 : C-O-	1.3(C-CH ₂ -C)
	825 : Si-O-CH ₃	1.6(C-H)
	1090 : Si-O-	2.4(C-CH ₂ -CO-)
	2960 : CH ₃	2.7(CH-CO-)
	1450 : -CH ₂ -	3.5(CH₃-O- and Si-O-CH₃)

Table 3. Molecular Weight Distribution Data for MBR and LDRs Determined by GPC

Type	Mn	Mw	Mz	Mn/Mw
MBR	33100	59800	99200	1.81
LDR-10	21900	52400	98600	2.39
LDR-20	20000	49700	93500	2.49
LDR-30	11700	40300	82800	3.44

3.5. 회석용 실리콘/아크릴수지의 합성확인

회석용 실리콘/아크릴수지 합성에 있어서의 모노머 배합량과 각종 물성값들을 일괄하여 Table 1에 나타내었다. Table 2에 LDR-20의 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 함께 표시했는데, 피크 해석결과 대체로 Scheme 1의 구조식과 잘 일치하는 경향을 보여주어 합성이 잘 이루어졌음이 입증되었다. Table 3에 LDR류의 GPC 측정값을 열거하였는데, 실리콘 성분인 MPTS 함량이 증가할수록 평균분자량이 감소되었으며 다분산도 값은 오히려 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 MPTS 함량의 증가로 다분산형의 공중합체가 생성되기 때문으로 해석된다.

3.6. 실리콘/아크릴수지의 경화추정

실리콘의 경화메카니즘 연구에서 Kinkelaar 등[14]은 실리콘/폴리에스테르의 경화과정을 밝히기 위해 ATR-IR로 초기 $-\text{OH}/\text{C}=\text{O}$ 의 피크 높이를 시간의 경과에 따라 감소되는 비율을 측정하여 경화메카니즘을 규명하였고, Chen 등[15]은 알콕시기가 가수분해되어 실란올을 형성하고 이어서 실란올의 축합에 의한 실록산 결합을 형성하여 coupling 또는 가교작용의 역할을 하는데 완전 경화시까지는 50일이 소요된다는 것을 보고하였다.

실리콘/아크릴수지 도료의 경화반응 메카니즘은 상온 습기경화형으로 Scheme 2와 같다. 여기서 가수분해에 의한 실란올의 확인을 위하여 MBR과 LDR-30을 3:7 비율로 혼합(ML-37)하여 상대습도 50%에서 7일간 방치한 후 FT-IR로 그 구조를 확인한 결과 Fig. 7에서와 같이 3496cm^{-1} 에 실란올의 OH기가 증가하였고, 또한 822cm^{-1} 에서 Si-O-CH_3 결합이 감소함을 미루어 앞의 Chen 등에 의한 경화반응 메카니즘과 잘

일치하는 경향을 나타내었다.

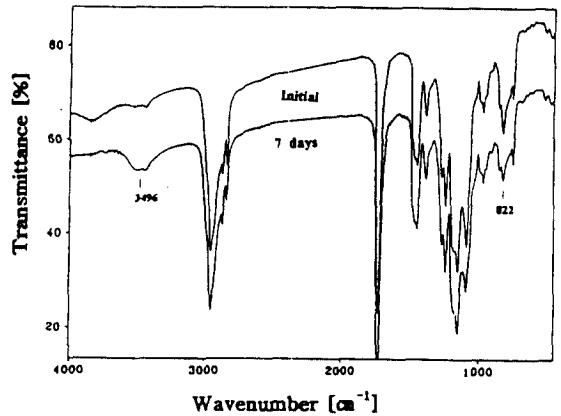


Fig. 7. FT-IR spectra of ML-37 (MBR/LDR-30 = 3/7).

4. 결 론

아크릴 모노머로서 n-butyl acrylate, methyl methacrylate, n-butyl methacrylate 및 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane을 택하여 이들을 부가중합시켜 4원공중합체를 얻었는데, 안료분산용과 회석용 실리콘/아크릴수지로 각각 분리하여 합성하였다. 각 합성에 있어서의 반응공정 최적조건과 합성물의 구조확인 등을 실시한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 실리콘/아크릴수지의 합성시 3가지 개시제 중 2,2'-azobisisobutyronitrile이 가장 높은 전환율과 분자량은 나타내었다.
2. 합성공정에서 개시제 사용량은 1 wt%, 초기용매 배합량은 70 wt%, 적하시간 120분, 추가개시제 투입횟수 3회 및 반응온도 82~105°C로서 8시간 반응이 적절한 반응조건이었다.
3. 합성된 실리콘/아크릴수지의 수평균분자량은 11700~33100, 다분산도 값은 1.81~3.44이었으며, 수분흡수제로 methyltrimethoxysilane을 사용한 것이 trimethylorthoformate 선택시 보다 평균분자량 값이 커짐을 알았다.

참 고 문 헌

1. K. E. Isakson, *J. Paint Coat.*, **44**(573), 41(1972).
2. T. Nakamichi, F. Sakurai, and S. Okamoto, *J. Jpn. Col. Material*, **60**(10), 519(1987).
3. K. Tsubouchi, *J. Jpn. Col. Material*, **59**(5), 272(1986).
4. S. Yamazaki and Y. Yokoi, *J. Jpn. Col. Material*, **46**(10), 579(1973).
5. T. Endo, "Development and Applications of New Reactive Monomers", pp. 266-275, CMC, Tokyo(1993).
6. V. L. Rao and G. N. Babu, *Eur. Polym. J.*, **26**(2), 227(1990).
7. F. Yasuyuki, I. Masakazu, Y. Akira, and Y. Naoki, *J. Polym. Sci. Technol.*, **50**(5), 391(1993).
8. G. L. Witucki, *J. Coat. Technol.*, **65**(822), 57(1993).
9. M. Kobayashi, *J. Jpn. Col. Material*, **56**(8), 518(1983).
10. R. J. Groele and F. Rodriguez, *J. Coat. Technol.*, **61**(774), 55(1989).
11. H. Terashima and O. Isozaki, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **75**(6), 222(1992).
12. D. H. Klein, *J. Coat. Technol.*, **42**(545), 337-338(1970).
13. P. K. T. Oldering and G. Hayward, "A Manual of Resins for Surface Coatings", Vol. II, p. 173, SITA Technology Ltd., London(1987).
14. E. W. Kinkelaar, J. T. Rozsa, and L. J. Vovruska, *J. Coat. Technol.*, **46**(595), 63(1974).
15. M. J. Chen, A. Chaves, F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, and W. B. Herdle, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **79**(12), 539(1996).