

아세토아세톡시기 함유 80% 고형분인 아크릴수지의 하이솔리드 도료에의 적용

홍석영·김송형·유규열·안성환·함현식·박홍수[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2006년 5월 1일 접수 ; 2006년 11월 9일 채택)

Application of Acrylic Resins Containing Acetoacetoxy Group and 80% Solid Contents to High-Solid Coatings

Seok-Young Hong·Song-Hyoung Kim·Gyu-Yeol Yoo·Sung-Hwan Ahn
Hyun-Sik Hahn·Hong-Soo Park[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received May 1, 2006 ; Accepted Nov. 9, 2006)

Abstract : In order to prepare high-solid coatings, first acrylic resins (HSAs) which contain 80% solid were synthesized, and then the prepared resins were cured with isocyanate at room temperature. In the synthesis of HSAs, viscosity, number average molecular weight (M_n) and conversion were 1372~2700 cps, 1520~1650 and 83~87%, respectively. Among the four kinds of initiators used, tert-amylperoxy-2-ethyl hexanoate was the most proper one in the synthesis of HSAs. With increasing T_g values, viscosity increased rapidly and molecular weight increased slowly. As a result of the examination of coated films, it was found that 60° specular gloss, impact resistance, heat resistance and cross-hatch adhesion were good, and pencil hardness, drying time and pot life were poor.

Keywords : acetoacetoxy group, 80% solid contents, acrylic resin, high-solid coatings.

1. 서론

현재 지구상의 대표적인 공해물질에 속하는 휘발성 유기용제인 VOC (volatile organic compound)는 인체에 유해함은 물론이고 대류권 오존 오염, 성층권 오존층 파괴 및 지구온난화 등으로 환경에 큰 영향을 초래하고 있다[1]. 따라서 선진 각국에서는 VOC의 삭감을 위하여

각고의 노력을 경주하고 있으며, VOC를 많이 배출하는 산업계, 특히 도장·도료 부문에서는 이에 관한 대처방안으로 용제 함유량을 줄인 하이솔리드(high-solid) 도료[2,3]의 개발에 전력 기울이고 있다.

하이솔리드 도료는 구성성분상 모체수지와 경화제의 두 종류로 구분되며, 도장시에 이 두 가지 성분을 블랜드하여 상온경화 내지는 열경화시켜 사용하게 된다. 모체수지에는 각종 합성수지가 사용될 수 있는데[4,5], 그 중에서 아크릴계 수지에 관한 연구가 가장 많이 진행 중

[†]주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

에 있다. 이는 아크릴계 수지의 원료인 단량체의 종류가 다양하고 반응성이 비교적 양호하며, 이 부류의 도막물성이 다른 수지의 물성에 비하여 뛰어날 뿐만 아니라 특히 내구성, 내유성, 내오염성 및 내약품성 등이 우수하기 때문이다[6]. 이러한 여러 가지 장점 때문에 아크릴계 하이솔리드 도료의 개발에 관한 연구가 최근 활발히 이루어져 연구성과도 많이 발표되었다[7-10].

그러나 현재까지의 연구결과, 하이솔리드 도료의 결점인 도장표면의 scratch 방지와 산성비에 의한 물 오염이 발생할 것을 막아줄 즉, 탄성변형 영역을 확대해서 파괴에너지를 크게 해주고 아울러 유연하면서도 고도의 가교밀도를 가진 도막물성의 필요성이 대두 되었다. 이런 사항들을 해결하기 위해서는 새로운 관능성기의 도입이 필수적인데, 저자들은 용액점도의 저하, 높은 반응성 및 다양한 반응경로를 통한 가교화 기능 보유 등의 특성을 갖춘 acetoacetoxy기[11]의 도입을 생각하게 되었다.

본 연구에서는 ethyl acrylate, ethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate 단량체와 위에서 언급한 도막물성 향상과 가교밀도를 극대화시켜 줄 acetoacetoxyethyl methacrylate를 새로이 도입하여 4원공중합시켜 80%의 높은 고형분을 보유한 아크릴수지를 합성하였다. 합성된 아크릴수지와 이소시아네이트 경화제를 블렌드하여 상온 경화시켜 하이솔리드 도료를 제조한 후, 도막의 경화거동과 도막물성 등을 측정하여 비교 검토하였으며, 아울러 해당분야에의 공업적 응용 가능성도 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약

아크릴수지의 주원료인 단량체로서 ethyl acrylate (EA)[Aldrich Chemical사]와 ethyl methacrylate (EMA)[Tokyo Kasei Kogyo사] 및 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA)[Tokyo Kasei Kogyo사]를 사용하였으며, acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM)[Aldrich Chemical사]는 NaNO_2 , NaHSO_3 , NaOH 각각의 5% 수용액과 증류수로 세척 후 MgSO_4 로 건조시켜 중합금지제를 제거해 사용

하였다. acrylic acid (Aa)[Sigma Chemical사]는 진공증류(30°C, 3mmHg) 하여 시약으로 사용하였다.

개시제로 tert-amylperoxy-2-ethyl hexanoate (APEH)[Seki Atochemical사], a,a'-azobisisobutyronitrile (AIBN)[Junsei Chemical사], benzoyl peroxide (BPO)[Catayama Chemical사] 및 di-tert-butyl peroxide (DTBP) [Akzo Nobel Chemical사]의 1급 또는 특급시약을 사용하였다. 유기용매로 methyl-n-amylketone (MAK)[Tokyo Kasei Kogyo사], 연쇄이동제로 2-mercaptoethanol (2-MCE)[Yakuri Pure Chemical사] 1급 시약을 그대로 사용하였다.

경화제는 이소시아네이트인 Bayer Leverkusen사의 hexamethylene diisocyanate의 trimer (HDI-trimer)[Desmodur N-3600, 고형분 100%, NCO 함량 23%, 점성도(23°C) 1200mPa·s]을 사용하였다. 또한 반응촉진제로서 di-n-butyl tindilaurate (DBTDL)[송원산업], 분산제로서 Byk-163[Byk-Chemie사], UV안정제로서 Tinuvin-5050[Ciba-Geigy사], 소포제로서 Byk-VP141 [Byk Chemie사] 및 균염제로서 Byk-341[Byk Chemie사]을 각각 사용하였다.

2.2. 고 고형분 Poly(EA/EMA/2-HEMA) 및 Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa)의 합성

Poly(EA/EMA/2-HEMA) [HS-8200]과 Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa) [HSAa-8200]의 합성에 있어서의 반응물의 조성은 Table 1의 HS-8200과 HSAa-8200의 조성 비율로 행하였으며, 기타의 반응조작과 정제 과정 등은 저자들[12]의 발표 논문에서 이미 보고한 바 있으므로 본 장에서는 생략하였다.

2.3. 고 고형분 Poly(EA/EMA/2-HEMA/AAEM)의 합성

온도계, 환류냉각기, 기계식 교반기 및 적하 깔때기가 부착된 용량 1L의 4구 플라스크에 유기용매인 MAK 70g을 가하고 140°C로 승온시켰다. 다음 table 1에서의 HSA-8210의 단량체 조성량과 연쇄이동제인 2-MCE 12g(전체 고형분의 3wt%)을 섞어 넣은 혼합액과 별도의 유기용매인 MAK 30g과 개시제인 APEH 20g(전체 고형분의 5wt%)을 섞은 혼합액 각각을

미량 펌프를 사용하여 적하 온도를 140℃로 유지하면서 5시간 동안 균일하게 서서히 적하하였다. 적하가 완료된 후, 동 온도에서 1시간 동안 아크릴수지 내용물을 숙성시켰으며, 반응물의 점도와 고휘분 측정 결과로서 반응이 충분히 이루어진 것을 확인한 다음 중합 반응을 정지하였다. 얻어진 생성물을 노르말헥산과 증류수에 침전시켜 미반응 물질을 제거하였으며 40℃, 4mmHg 하에서 48시간 감압건조한 후 MAK 100g을 가하여 용해시킴으로써 연노랑색 투명 액상인 고휘분 80%인 Poly(EA/EMA/2-HEMA/AAEM) 4원공중합체인 아크릴 수지(HSA-8210)을 얻었다. 부호에서 HS는 하이솔리드를, 8은 고휘분 80%를, 2는 T_g 20℃를, 또한 끝자리 10은 AAEM 함량이 10wt%임을 각각 나타낸 것이다.

2.4. 기기분석

IR 분광분석은 합성된 수지 시료를 아세톤에 10wt%로 희석하여 KBr disc에 얇게 도포한 다음 진공 건조기에서 30분간 완전 건조시킨 후, 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)을 사용하여 분석하였다. NMR 분광분석은 용매로서 클로로포름을 사용하여 독일 Bruker사(Avance-600MHz)의 ¹H-NMR로 분석하였다. 평균 분자량과 분자량 분포곡선은 시료농도 1.0%, 시료의 양 10mg으로 하여 미국 water사의 GPC(Waters-2414형)를 사용하여 측정하였다.

2.5. 고휘분 및 점도 측정

고분 (KS M 5000-2113) 측정은 합성한 아크릴 공중합체 시료 1g을 취하여 송풍건조기로 105±2℃에서 3시간 유지시킨 후 다음의 식에 대입하여 그 값을 산출하였다.

$$\text{고분(}\%) = \frac{\text{건조후 시료 중량}}{\text{건조전 시료 중량}} \times 100$$

점도 측정은 25℃의 항온 수조에 시료를 30분간 유지시킨 후 일본 Tokyo Keiki사의 회전점도계(BL형)를 사용하여 Spindle #3, 60rpm의 조건으로 시험을 수행하였다.

2.6. 하이솔리드 도료의 제조

아크릴계 하이솔리드 도료는 주제의 성분과 경화제 성분을 블렌드하여 상온 경화시켜 제조하였다. 주제의 성분으로는 합성된 고휘분 80%인 아크릴수지 125.0g에 BYK-163 1.5g, Tinuvin-5050 2.5g, BYK-VP141 0.5g, BYK-341 3.0g, 부틸아세테이트 12.0g DBTDL 5.0g을 균일하게 배합하여 얻었으며, 경화제는 HDI-trimer 99.3g을 희석하지 않고 그대로 단독 사용하였다.

한편 하이솔리드 도료의 제조는 주제와 경화제 성분을 혼합 교반하여 상온화 시킴으로써 얻을 수 있었는데, 명칭은 HSA/HDI-trimer로 제조된 하이솔리드 도료는 CHSA로, 공식험인 HS/HDI-trimer와 HSAa/HDI-trimer의 경우는 각각 CHS와 CHSAa로 명명하였다.

2.7. 점탄성 측정기에 의한 경화거동 측정

강체진자(rigid-body pendulum형 점탄성 측정기(일본 A&D사, RPT-3000형)을 사용하여 도료 도막의 경화 거동을 알아보았는데, 기기의 조작과정은 다음과 같다. 제조된 도료 시료를 금속판(20×40×20mm)에 두께 75μm로 코팅하여 hot plate에 고정시킨 후 상온에서 약 30분간 방치한 다음, 강체진자의 knife-edge를 수직으로 내렸다. 그 후 25℃를 유지하면서 진동주기(T)와 대수감쇄율(Δ)을 측정하였다. 또한 경화도막의 T_g를 측정하기 위하여 hot plate를 0~200℃까지 10℃/min으로 가열하면서 경화온도에 따른 대수감쇄율(Δ)을 측정하였다.

2.8. 도료의 물성시험

하이솔리드 도료의 물성시험을 수행하기 위하여 도막 시편 3종류를 제작하였는데, 각 재질의 규격은 다음과 같다. 주석판(KS D 3516)을 사용할 때는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제방법에 의거하여, 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용할 때는 KS M 5000-1111의 시험 방법 4.4(도료시험용 철판의 제작방법)에 따라서, 또한 알루미늄판을 사용시에는 KS D 6701-1991의 규격에 맞추어 각각 선정하였다.

한편 도막의 물성시험은 도막의 시편제작한 시료로서 행하였다. 경도는 JIS K 5400의 연필경도법에 의거하여 연필경도 시험기(Yasuda Seiki Seisakusho, serial No. 4664형)로서, 건조시간 측정은 고화건조법(dry-hard-method)로

서, 60°경면광택도 측정은 KS M 5000-3312의 도료의 60° 경면광택도 시험방법으로서, 내충격성은 JIS K 5400의 도료의 충격강도 시험방법(6, B, 3B)에 의거하여 DuPont impact tester (Ureshima Seisakusho, 552형)로서 각각 측정하였다. 접착력은 Erichsen tester (Tokyo Seiki 사)로서, 가사시간 측정은 도료의 유동성 평가를 주로 맡고 있는 Krebs - Stormer 점도계 (Pacific Scientific사, Serial 80328형)로서 측정하고 규격은 KS M 5000-2122인 도료의 주도 시험 방법에 의거하여 점도가 최고값인 140KU(Krebs Unit)에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다. 또한 내열성 시험은 전기로 [해동계측설비(주), HD-010형]에서 150°C/hr의 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에 앞서 공시험인 Poly(EA/EMA/2-HEMA) 및 Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa)의 합성은 Lazzara[13]의 아크릴계 공중합체 합성 이론을 근거로 하여 얻어졌는데, 2.2절에서 언급한 바와 같이 저자 등[12]이 이미 보고한 바 있으므로 합성에 있어서의 구조확인 및 최적 반응조건 제시 등을 생략하였다.

3.1. 고 고형분 Poly(EA/EMA/2-HEMA/AAEM)의 합성 확인

본 실험에서는 자동차용 하이솔리드 도료의 단점으로 지적되어온 내마모성을 증진시키고자 에스터와 케톤의 작용기를 지닌 AAEM 관능성 단량체를 도입하였다. AAEM 단량체는 열경화성 아크릴수지용으로서 1993년 개발한 품목으로서, 금속과 반응하여 킬레이트 화합물을 형성하고, 반응성 양호, 용액점도 저하, T_g 값 저하 및 여러 가지 반응경로를 이용한 가교화가 가능한 점 등의 좋은 물성을 보유한 것으로 알려져 있다[14]. 따라서 AAEM속의 acetoacetoxy기가 관능성기로서 도료에 도입되기 시작했으며[15], acetoacetoxy기는 벨라민, 이소시아네이트, 아민 및 킬레이트 결합 등의 다양한 반응 메카니즘을 통해 열경화성 도료에 사용될 수 있는 것이다.

Poly(EA/EMA/2-HEMA/AAEM), 즉 HSA의 반응구조식을 Fig. 1에 나타내고, 반응조건을

다양하게 한 물성값들을 Table 1에 각각 표시하였다. Table 1의 HSA-8010에서 HSA-8410까지는 OH값을 90으로 고정시키고 T_g 값을 0-40°C로 변화시킬 때의 중합조건과 전환율을 각각 나타낸 것인데, T_g 값이 커질수록 전환율이 증가되는 현상을 보였다.

Table 2에 HSA-8210의 FT-IR 스펙트럼을 표시했는데, 3530 cm^{-1} 에 유리 OH 신축진동, 1380 cm^{-1} 에 C-CH₃ 신축진동이 각각 나타났으며, 1180 cm^{-1} 에 1730 cm^{-1} 에 에스터의 C=O 신축진동과 AAEM의 -CO-CH₂-OCO-의 흡수밴드가 서로 중복되어 다소 큰 피크를 이루고 있었다. Table 2에 HSA-8210의 ¹H-NMR 스펙트럼을 표시했는데, δ 0.9ppm에 CH₃-C, δ 1.3ppm에 C-CH₂-C, δ 2.1ppm에 C-CH₂-CO-, δ 2.4ppm에 CH-CO- 및 δ 4.0ppm에 C-CH₂-O-의 수소 흡수 피크가 나타나 HSA-8210의 구조확인이 가능하였다. Table 3에 HSA류의 GPC 측정결과를 표시했는데, T_g 값이 증가함에 따라 분자량 값이 다소 커짐을 알 수 있었고, 분자량 값이 커짐에 따라 다분산도 값도 점차 증가되는 추세를 보여주었다.

3.2. 개시제의 농도 변화에 따른 점도 효과

일반적인 도료의 고형분은 40% 내외인데 반하여, 고형분 60% 이상인 도료를 하이솔리드 도료라고 부른다. 따라서 고형분 함량이 많아짐에 따라 도료의 점도가 점차 증가하게 되는데, 이에 관한 대책이 기술적으로 가장 어려운 것이다.

도료의 도막과 점도와의 관계를 알아보면, 최종 도막의 점도가 너무 묽으면 하이솔리드 도료의 고형분 함량에는 충분히 도달하나 그 대신 도막 물성이 나빠지는 현상이 생기고, 반대로 점도가 너무 높으면 하이솔리드 도료 제조시 고형분 함량에 미달하게 된다[16]. 따라서 모체 수지를 합성할 때에 점도 크기를 좌우하는 개시제의 역할이 중요하고, 이에 따른 개시제의 종류 선정 또한 중요한 것이다.

본 실험에서는 BPO, AIBN, DTBP, DTAP 4종의 개시제를 사용했는데, 아크릴 수지인 HSA-8210의 개시제 농도에 따른 점도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 DTBP>APEH>AIBN>BPO의 순서로 점도가 커졌고, 개시제 간에도 그 값에 큰 격차를 나타냄을 알았다. 여기서 하이솔리드용 도료의 개시제로서

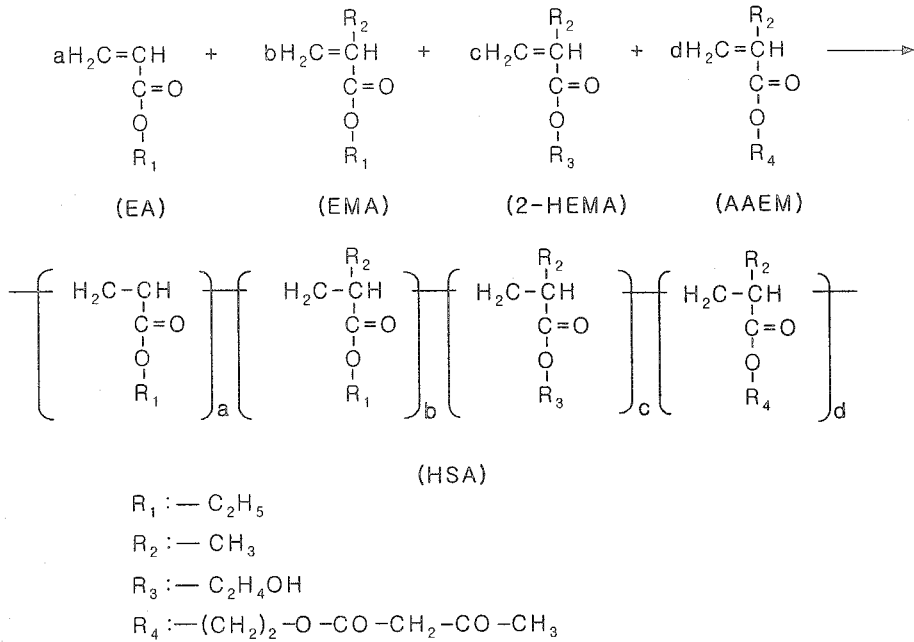


Fig. 1. Reaction scheme for synthesis of HSA.

Table 1. Synthetic Conditions for the Polymerization of 80% Solid-Content Acrylic Resins

Products	Monomer (g)			Solvent		Initiator (g)		Chain transfer (g)	Reaction		T _g	Conversion
	EA	EMA	2-HEMA	Aa	AAEM	MAK	APEH	2-MCE	Temp (°C)	DT(AT) (hr)	(°C)	(%)
HS-8200	164.4	152.2	83.4	-	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	20	86
HSAa-8200	176.5	100.1	83.4	40.0	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	20	90
HSA-8010	211.8	64.8	83.4	-	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	0	83
HSA-8110	163.0	113.6	83.4	-	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	10	84
HSA-8210	117.5	159.1	83.4	-	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	20	84
HSA-8310	75.0	201.6	83.4	-	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	30	85
HSA-8410	35.2	241.4	83.4	-	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	40	87

Table 2. FT-IR and ¹H-NMR Chemical Shifts of HSA-8210

Products	FT-IR (KBr, cm ⁻¹)	¹ H-NMR (600MHz, CDCl ₃ , δ in ppm)
	HSA-8210	1180 : C=O, -CO-CH ₂ -OCO-
1380 : C-CH ₃		1.3(C-CH ₂ -C)
1730 : C=O, -CO-CH ₂ -OCO-		2.1(C-CH ₂ -CO-)
3530 : free OH		2.4(CH-CO-)
		4.0(C-CH ₂ -O-)

Table 3. GPC Data for Synthesized Copolymers

Type	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
HS-8200	1670	4150	8300	2.49
HSAa-8200	1750	4410	9280	2.52
HSA-8010	1520	3490	7030	2.30
HSA-8210	1590	3760	7280	2.36
HSA-8410	1650	4090	8280	2.48

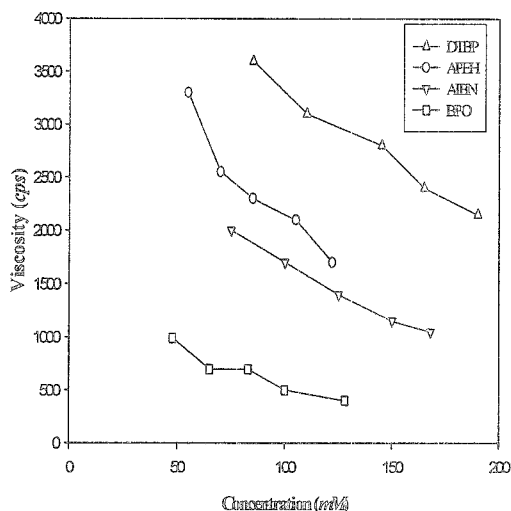


Fig. 2. The effect of concentration of various initiators on viscosity of HSA-8210 measured at 25°C.

적합한 것은 APEH이었는데, 이는 DTBP의 경우 점도가 너무 높아서, 또한 AIBN과 BPO는 역으로 점도가 너무 낮기 때문이며, 이에 관한 근거는 위에서 거론한 내용에 따른 것이다.

3.3. T_g 값, 점도 및 분자량과의 상관관계

아크릴 수지의 T_g 값, 점도 및 분자량은 서로 불가분의 관계를 맺고 있어 아크릴계 하이솔리드 도료의 중요한 인자들이다. 일반적으로 하이솔리드 도료용 적정 점도 범위는 2000~4000cps 정도로 알려져 있다[17].

Fig. 3은 T_g 값 변화에 따른 즉, HSA류의 아크릴수지, 점도 및 분자량과의 상관관계를 도표로서 표시한 것이다. Fig. 3에서 점도는 1372~2700cps, 수평균분자량은 1520~1650의 범위를

보여 주었고, T_g 값 증가에 따라 점도는 급격히, 분자량은 완만히 상승하는 추세를 각각 나타내었다.

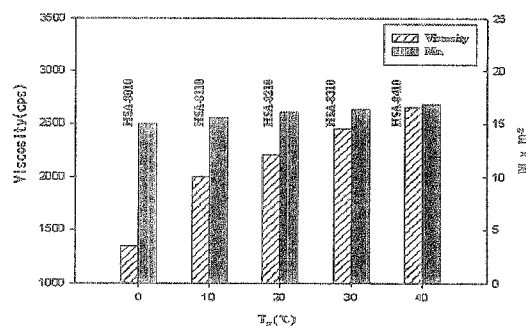


Fig. 3. Viscosity and number average molecular weight of 80% solid-content HSAs as a function of T_g .

3.4. 점탄성 측정에 의한 도막의 경화반응

본 시험은 강제진자형 물성시험기를 사용하여 일정한 경화온도와 경화시간에 따른 아크릴-이소시아네이트 도료의 경화거동을 관찰하기 위하여, 도료를 피도물에 도장했을 경우 물성평가를 하는데 유용하게 사용되는 대표적인 실험 장치이다. Pendulum형 점탄성 측정기는 강제진자의 진동감쇄로서 도막이 형성되는 과정의 점탄성을 측정하는 것으로, 강제진자의 가운데 부근에 있는 접지봉을 수직형태로 도막위에 올려놓고, 진자를 진동시키면 접지봉은 도장면에 점성이 있을시 감쇄가 일어나며, 그 감쇄상태는 도면 점성에 따라 차이가 나게 된다. 즉 강제진자의 회전축 부에 도막을 형성해 자유진동을 시키면 도막의 점탄성의 변화에 응답하여 pendulum의 진동주기(T) 및 대수감쇄율(Δ)이 변화하게 된다. 이때 도막의 역학적인 응답을 pendulum의 진동운동으로 취급하고, T 및 Δ

를 측정하여 도막의 동적모듈러스 E' 및 손실 모듈러스 E''로 나타내어 도료의 열 경화 과정에 대한 점탄성의 변화를 관찰할 수 있는 것이다[18].

Fig. 4는 본 실험의 기준점인 HSA-8210의 시료를 택하여 경과시간에 따른 대수감쇠율과 주기의 상관관계를 나타낸 것인데, 그림에서와 같이 경화완료 시간이 146분임을 알 수 있었다.

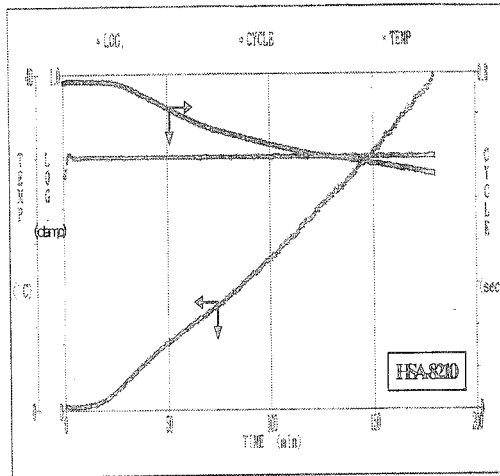


Fig. 4. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSA-8210/HDI-trimer mixture during cure at 30°C.

3.5. 하이솔리드 도료의 물성 확인

도료의 도막물성을 알아보기 위하여 HSA류에 이소시아네이트 경화제로서 상온 경화시켜 얻어진 시편으로 각 항목별로 물성 시험한 결과를 Table 4에 표시하였다. Table 4의 시료들은 80%의 고형분을 갖은 아크릴수지와 이소시아네이트를 경화반응시킨 것인데, 명칭 중 CHS-8200과 CHSAa-8200은 공시험의 도료이고 CHSA류는 아크릴수지 속에 AAEM의 아세토아세톡기를 함유한 도료이다.

물성평가 항목 가운데 60° 경면광택도(투명도료시 110이상 우수)는 모든 도료가 양호한 결과를 보여주었고, 연필경도(H이상 양호)는 물개 나타났으며, 건조시간(4시간이내 양호)은 전부 나쁘게 나타났다. 내충격성은 CHSAa-8200을 제외한 모든 도료가 양호하게, 접착력(90이상 양호)은 모두가 우수하게, 가사시간(4시간 이상 양호)은 모두가 불량하게 나타났다. 위의 내충격성 결과에서 CHSAa-8200만이 유독 나쁘게 나타난 것은 아크릴수지 합성시 유기산인 Aa 성분이 들어가 도막필름을 형성할 때에 일부 경화 촉매로서 작용하여 도막물성이 저하되었다고 판단되었다. 또한 내열성은 초기광택도 수치와 비교하여 광택변화가 거의 없는 점을 미루어 내열성이 아주 우수함을 알 수 있었다.

Table 4. Physical Properties of 80% Solid-Content Acrylic/Isocyanate Coatings

Tests	CHS-8200	CHSAa-8200	CHSA-8010	CHSA-8210	CHSA-8410
60° Specular gloss	122	133	119	120	117
Pencil hardness (7days)	HB	F	HB	F	H
Drying time (D.H. : hr)	10	9	8	7	6
Impact resistance D ^a	◎ ^c	△ ^d	◎	◎	◎
(30cm/500g) R ^b	◎	△	◎	◎	◎
Cross-hatch adhesion (%)	100	100	100	100	100
Pot-life (hr)	2	1	2	2	1
Heat resistance (150°C×1hr)	120	132	124	121	117

^aD : direct, ^bR : reverse, ^c◎ : excellent, ^d△ : poor

4. 결론

고 고형분의 하이솔리드 도료를 제조할 목적으로, 모체수지인 80% 아크릴수지(HAS류)를 먼저 합성한 후, 이를 이소아네이트 경화제로 상온 경화시켜 하이솔리드 도료(CHSA류)를 제조하였다. 제조된 CHSA류로서 경화거동과 도막물성 등을 측정된 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. HSA류의 합성에서 점도 1372~2700cps, M_n 1520~1650 및 전환율 83~87%를 얻었다.
2. 유용성 개시제 4종류를 HAS류 합성에 사용한 결과 tert-amylperoxy-2-ethyl hexanoate 개시제가 가장 적합함을 확인하였다.
3. T_g 값, 점도 및 분자량과의 상관관계에서 T_g 값 증가에 따라 점도는 급격히, 분자량은 완만히 상승하는 결과를 얻었다.
4. 도막의 물성시험 결과 60° 경면광택도, 내충격성 및 접착력은 양호하게, 연필경도, 건조시간 및 가사시간은 불량하게 나타났으며, 특히 내열성이 아주 우수한 결과를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 경기도 후원 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. Nishimura, VOC Regulation has Started, *Toso Kogaku*, 41(6), 210-215 (2006).
2. R. Buter, Low Molecular Weight Acrylic Resins for High Solids Automotive Topcoats, *J. Coat. Technol.*, 59(749), 37-41 (1987).
3. H. Tanabe and H. Ohsugi, A New Resin System for Super High Solids Coating, *Prog. in Org. Coat.*, 32, 197-203 (1997).
4. O. Saravari, P. Phapant, and V. Pimpan, Synthesis of Water-Reducible Acrylic - alkyd Resins based on Modifid Palm Oil, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96(4), 1170-1175 (2005).
5. D. K. Chattopadhyay, D. B. R. Kumar, B. Sreehar, and K. V. S. N. Raju, Thermal Stability and Dynamic Mechanical Behavior of Acrylic Resin and Acrylic Melamine Coatings, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91(1), 27-34 (2004).
6. E. Carretti and L. Dei, Physicochemical Characterization of Acrylic Polymeric Resins Coating Porous Materials of Artistic Interest, *Prog. In Org. Coat.*, 49, 282-289 (2004).
7. H. Petit, N. Henry, A. Krebs, G. Uytterhoeven, and F. de Jong, Ambient Cure High Solids Acrylic Resins for Automotive Refinish Clear Coat Applications, *Prog. in Org. Coatings*, 43(1-3), 41-49 (2001).
8. I. Azuma, N. Kosaka, G. Iwamura, Y. Marutani, and H. Uemura, Acrylic Oligomer for High Solid Automotive Top Coating System having Excellent Acid Resistane, *Prog. in Org. Coating*, 32, 1-7 (1997).
9. H. J. You, D. J. Chung, H. S. Park, S. K. Kim, and W. B. Im, Preparation and Physical Properties of High-Solid Coatings by Acrylic Resins and Hexamethylene Diisocyanate - Biuret, *Polymer(Korea)*, 28(3), 273-280 (2004).
10. R. Fang, Z. Y. Geng, X. H. Zhang, J. M. Gao, Y. H. Chen, and Y. F. Liang, Study of Hydroxyl - Functional Acrylic Resin for High Performance Coating, *Reguxing Shuzhi*, 20(2), 16-21 (2005).
11. F. D. Rector, W. W. Blount, and D. R. Leonard, Applications for Acetoacetyl Chemistry in Thermoset Coatings, *J. Coat. Technol.*, 61(771), 31-37 (1989).
12. H. J. Jo, I. W. Shim, H. S. Park, S. J. Kim, and S. K. Kim, Physical Properties

- of High-Solid Coatings with Acrylic Resins Containing Acetoacetoxy Group and Allophanate - Trimer, *Polymer (Korea)*, 30(3), 230-237 (2006).
13. M. G. Lazzara, Techniques to Measure Melamine/Polyol Reactions in a Film, *J. Coat. Technol.*, 56(710), 19 (1984).
 14. Eastman Chemical Co., "For The Resins Market : Acetoacetyl Chemistry", Eastman Kodak Co., N-319A, June, Kingsport (1993).
 15. H. J. You, D. J. Chung, H. S. Hahm, H. S. Park, and S. K. Kim, Physical Properties of High-Solid Coatings with Acrylic Resins Containing Acetoacetoxy Group and HDI-Trimer, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 20(3), 237-242 (2003).
 16. R. Lambourne and T. A. Strivens, "Paint and Surface Coatings", 2nd ed., pp. 550-597, Woodhead Pub. Ltd., Cambridge (1999).
 17. D. J. Chung, H. J. You, S. K. Kim, M. S. Kim, H. S. Park, and T. O. Kim, Optimum Synthesis Condition of Acrylic Resins for High-Solid Coatings Containing Caprolactone Group, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 21(3), 197-203 (2004).
 18. A. S. Sarvestani and C. R. Picu, Network Model for the Viscoelastic Behavior of Polymer Nanocomposites, *Polymer*, 45(22), 7779-7790 (2004).