

카프로락톤기 함유 80% 고형분인 아크릴수지와 HMDI-Trimer에 의한 하이솔리드 도료의 도막물성

정충호* · 조혜진 · 심일우 · 박홍수[†] · 김승진** · 김성길***

명지대학교 공과대학 화학공학과

*요업기술원

**한국건설자재시험연구원

*** (주)알앤씨 기술연구소

(2005년 12월 5일 접수 ; 2006년 6월 1일 채택)

Physical Properties of High-Solid Coatings with 80% Solid Contents Acrylic Resins Containing Caprolactone Group and HMDI-Trimer

Choong-Ho Jung* · Hye-Jin Jo · Il-Woo Shim · Hong-Soo Park[†]
Seung-Jin Kim** · Seong-Kil Kim***

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

**Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea*

***Korea Institute of Construction Materials, Gunpo 435-010, Korea*

****R&D Center, R&C Co. Ltd., Gwangju 463-741, Korea*

(Received December 5, 2005 ; Accepted June 1, 2006)

Abstract : The high-solid coatings were prepared by blending the synthesized acrylic resin in the previous paper, and hexamethylene diisocyanate-trimer and curing it at room temperature. The characterization of the films of the prepared coatings was performed. The 60° specular gloss, impact resistance, cross-hatch adhesion, and heat resistance of the films proved to be good, and the pencil hardness, drying time, and pot-life proved to be slightly poor. From a viscoelastic measurement using a rigid-body pendulum, curing was accelerated with the Tg value.

keywords : 80% solid contents, caprolactone group, HMDI-trimer, acrylic resin.

1. 서 론

휘발성 유기화합물(volatile organic compounds) 즉, VOC는 각종 산업체에서 많이

사용하는 유기용매와 화학 및 제약공장 등의 건조과정에서 배출되는 유기가스 등 매우 다양한 형태로 존재하는데, 이들이 환경 및 건강에 심각한 영향을 주고 있다. 따라서 선진국에서는 이미 VOC 저감을 위해 국제협약을 통한 규제 기준을 정하고 기간 설정을 통해 저감 목표 달

[†] 주저자(e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

성을 이행하고 있으며, 해마다 규제기준이 엄격해지고 있다[1,2].

VOC의 배출량이 가장 많은 산업체는 도장·도료업계로 알려져 있다. 따라서 이 업계에서는 일찍부터 환경친화적인 도료제조에 주력하였는바, 많은 연구가 이루어져 오늘날에는 이 부류의 도료를 수계도료[3], 분체도료[4], UV-EB경화형 도료[5] 및 하이솔리드 도료[6]로 구분하고 있다. 그 중에서 하이솔리드 도료는 기존의 도장, 제조설비를 그대로 사용할 수 있는 이점과 타도료에 비해 작업성이 우수한 장점을 갖고 있어, 이 분야에의 연구가 가장 인기가 높은 편이다.

환경친화적인 하이솔리드 도료의 개발에는 높은 고형분을 요구하고 있어, 구성성분 등의 기술적인 어려움이 많이 내포되고 있는데, 저자들은 전보[7]에서 caprolactone기 함유 하이솔리드 도료용 아크릴수지의 최적 합성조건과 합성물의 구조확인 등을 보고하였으며, 또한 Tg값, 점도 및 분자량과의 상관관계 등을 상세히 서술하여 발표한 바 있다.

본 연구에서는 전보[7]에서 합성한 하이솔리드 도료용의 80% 고형분을 함유한 아크릴수지와 이소시아네이트 경화제를 블렌드하여 상온경화시켜 고 고형분의 하이솔리드 도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 점탄성 측정에 의한 도막의 경화반응을 고찰함과 동시에 경화반응에 따른 Tg값의 거동을 살펴보았으며, 하이솔리드 도료의 도막물성도 측정하여 공업적 응용면도 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약

도료용 모체수지는 전보[7]에서 합성한 하이솔리드용 아크릴수지(고형분 80%)를, 경화제는 이소시아네이트인 Bayer Leverkusen사의 hexamethylene diisocyanate의 trimer (HMDI-trimer) [Desmodur N-3600, 고형분 100%, NCO 함량 23%, 점성도(23°C) 1200mPa·s]를 사용하였다. 또한 반응촉진제로서 di-n-butyltindilaurate (DBTDL)[송원산업], 분산제로서 Byk-163[Byk-Chemie사], UV안정제로서 Tinuvin-5050 [Ciba-Geigy사], 소포제로서 Byk-VP141 [Byk Chemie사] 및 균열제로서

Byk-341 [Byk Chemie사]을 각각 사용하였다.

2.2. 하이솔리드 도료의 제조

아크릴계 하이솔리드 도료는 주제의 성분과 경화제 성분을 블렌드하여 상온경화시켜 제조하였다. 주제의 성분으로는 합성된 고형분 80%인 아크릴수지 125.0g에 BYK-163 1.5g, Tinuvin-5050 2.5g, BYK-VP141 0.5g, Byk-341 3.0g, butyl acetate 12.0g 및 DBTDL 5.0g을 균일하게 배합하여 얻었으며, 경화제는 HMDI-trimer 99.3g을 희석하지 않고 그대로 단독 사용하였다.

한편 하이솔리드 도료의 제조는 위에서 언급한 주제와 경화제 성분을 혼합 교반하여 상온경화 시킴으로써 얻을 수 있었는데, 명칭은 HSC/HMDI-trimer로 제조된 하이솔리드 도료는 CHSC로, 공시험인 HS/HMDI-trimer와 HSAA/HMDI-trimer의 경우는 각각 CHS와 CHSAA로 명명하였다.

2.3. Pendulum형 점탄성 측정기에 의한 경화거동 측정

점탄성 측정은 일본 A&D사의 강제진자(Rigid-Body Pendulum)형 점탄성 측정기(RPT-3000형)를 사용하여 도료 도막의 경화거동을 알아보았다. 실험은 먼저 제조된 도료 시료를 금속판(20×40×2mm)에 75 μ m 두께로 코팅한 후 hot plate에 고정시켜 30분간 상온에서 방치한 후 강제진자의 knife-edge를 수직으로 내렸다. 그 후 25°C로 유지하면서 진동주기(T)와 대수감쇄율(Δ)을 측정하였다. 또한 hot plate를 0~200°C까지 10°C/min로 가열하면서 경화도막의 Tg값을 알아보고, 경화온도에 따른 대수감쇄율(Δ)을 측정하였다.

2.4. 도료의 물성시험

2.4.1. 시편제작

물성시험에 필요한 시편은 도료의 일반 시험방법에 따라 3종류의 시편을 준비하였고, 각 재질의 규격은 다음과 같다. 냉간압연강판(KS D 3512-2002)을 사용할 때는 KS M 5000-1111의 시험방법 4.4(도료시험용 철판의 제작방법)에 따라 시편규격에 맞추어 준비한 pannel에 도장을 하였으며, 주석판(KS D 3516-2002)을 사용할 때는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석

판 조제방법에 따라서, 또한 알루미늄판을 사용 시에는 KS D 6701-2002의 규격에 맞추어 각각 제작하였다.

2.4.2. 도막의 물성시험 방법

경도는 JIS K 5400의 연필경도법에 의거하여 연필경도 시험기(Yasuda Seiki Seisakusho, serial No. 4664형)로서, 60°경면광택도 측정은 KS M 5000-3312의 도료의 60°경면광택도 시험방법으로서, 건조시간 측정은 고화건조법(dry-hard method)으로서, 내충격성은 JIS K 5400의 도료의 충격강도 시험법(6, B, 3B)에 의거하여 DuPont impact tester (Ureshima Seisakusho, 552형)로서 각각 측정하였다. 접착력은 Erichsen tester (Tokyo Seiki사)로서, 가사시간 측정은 도료의 유동성 평가를 주로 맡고 있는 Krebs-Stormer 점도계(Pacific Scientific사, serial 80328형)로서 측정하고 규격은 KS M 5000-2122인 도료의 주도시험 방법에 의거하여 점도가 최고값인 140KU (Krebs Unit)에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다. 또한 내열성 시험은 전기로[해동계측설비(주), HD-010형]에서 350°F/hr의 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

전보[7]에서 하이솔리드 도료용 고형분 80%인 아크릴수지를 합성하였는데(Table 1), Table 1에서 HS-8200과 HSAa-8200은 공시험 용이었

고, HSC류 Tg값의 변화에 따라 HSC-8010부터 HSC-8410까지 구분한 것이다. 얻어진 생성물들의 합성구조식, 구조확인, 분자량 및 점도 등을 이미 전보에서 보고한 바 있다.

한편 본 연구에서는 전보에서 합성된 아크릴수지와 경화제로서 HMDI-trimer를 2.2절에서와 같은 조건으로 하여 하이솔리드 도료인 CHSC류를 제조하였다.

3.1. 점탄성 측정에 의한 도막의 경화반응

본 시험은 강제진자형 물성시험기를 사용하여 일정한 경화온도와 경화시간에 따른 아크릴-이소시아네이트 도료의 경화거동을 관찰하기 위함으로, 도료를 피도물에 도장했을 경우 물성평가를 하는데 유용하게 사용되는 대표적인 실험장치이다. 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 열경화 과정에 대한 점탄성의 변화를 관찰할 수 있는 것이다[8,9].

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

Products	Monomer (g)					Solvent (g)	Initiator (g)	Chain transfer(g)	Reaction		T _g (°C)	Conversion (%)
	EA	EMA	2-HEMA	La	CLA				Temp. (°C)	DT(AT) (hr)		
HS-8200	164.4	152.2	83.4	—	—	100	20.0	12	140	5(1)	20	86
HSAa-8200	176.5	100.1	83.4	40.0	—	100	20.0	12	140	5(1)	20	90
HSC-8010	211.8	64.8	83.4	—	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	0	81
HSC-8110	163.0	113.6	83.4	—	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	10	84
HSC-8210	117.5	159.1	83.4	—	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	20	84
HSC-8310	75.0	201.6	83.4	—	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	30	86
HSC-8410	35.2	241.4	83.4	—	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	40	86

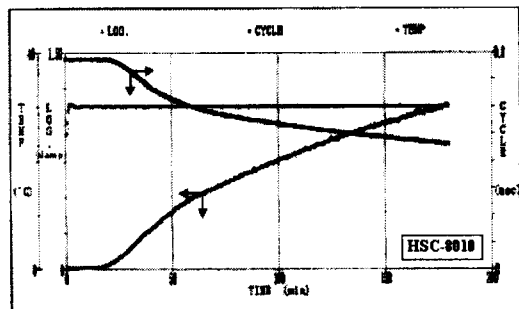


Fig. 1. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSC-8010/HMDI-trimer mixture during cure at 30°C.

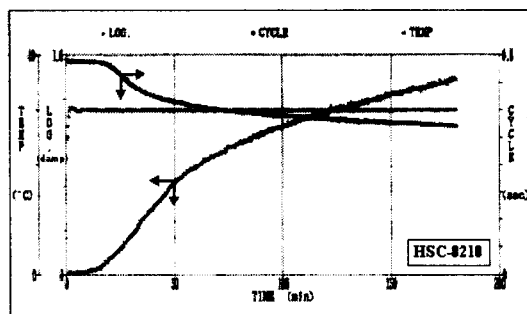


Fig. 2. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSC-8210/HMDI-trimer mixture during cure at 30°C.

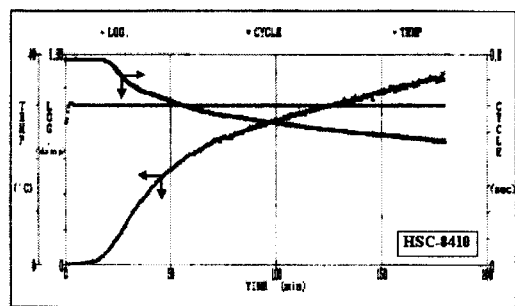


Fig. 3. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSC-8410/HMDI-trimer mixture during cure at 30°C.

Fig. 1~3은 HSC류의 경화시간에 따른 대수 감쇄율과 주기의 상관관계를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 HSC-8410 > HSC-8210 >

HSC-8010의 순서로 경화가 빨리 진행됨을 알았으며, 경화완료시간은 HSC-8010이 134분, HSC-8210이 112분 및 HSC-8410이 98분으로 나타나 Tg값이 증가함에 비례하여 도막경화가 빨리 완성됨을 확인하였다.

3.2. 하이솔리드 도료의 물성 확인

도료의 도막물성을 알아보기 위하여 HSC류에 이소시아네이트 경화제로서 상온경화시켜 얻어진 시편으로 각 항목별로 물성시험한 결과를 Table 2에 표시하였다. Table 2의 시료들은 80%의 고형분을 갖는 아크릴수지와 이소시아네이트와 경화반응시킨 것인데, 명칭중 CHS-8200과 CHSAa-8200은 공시험의 도료이고 CHSC류는 아크릴수지 속에 CLA의 카르복시기를 함유한 도료이다.

물성평가 항목 가운데 60°경면광택도(투명도료시 110이상 우수)는 모든 도료가 양호한 결과를 보여주었고, 연필경도(H이상 양호)는 물체 나타났으며, 건조시간(4시간 이내 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-8200 만이 나쁘게 나타난 것은 아크릴수지 합성시 유기산인 Aa 성분이 들어가 도막필름을 형성할 때 일부 경화촉매로서 작용하여 도막물성이 저하됐다고 판단되었다. 또한 내열성은 초기광택도 수치와 비교하여 광택변화가 거의 없는 점을 미루어 내열성이 아주 우수함을 알 수 있었다.

Table 2. Physical Properties of 80% Solid-Content Acrylic/Isocyanate Coatings

Tests	CHS-8200	CHSAa-8200	CHSC-8010	CHSC-8210	CHSC-8410
60° Specular gloss	122	133	113	119	128
Pencil hardness (7days)	HB	F	HB	F	F
Drying time (D.H. : hr)	10	9	8	6	6
Impact resistance D ^a (30cm/500g)	◎	△ ^d	◎	◎	◎
	◎	△	◎	◎	◎
Cross-hatch adhesion (%)	100	100	100	100	100
Pot-life (hr)	2	1	3	2	1
Heat resistance (150°C×1hr)	120	132	112	120	126

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

4. 결 론

전보에서 합성한 고형분 80%인 아크릴수지에 이소시아네이트 경화제로 상온경화시켜 하이솔리드 도료를 제조한 후, 도막물성 및 도막의 경화반응 등을 고찰한 결과 다음의 결론을 얻었다.

Pendulum법에 의한 점탄성 측정에서 아크릴수지인 HSC-8010, HSC-8210, HSC-8410의 경화완료시간이 134, 112, 98분으로 나타나 Tg값이 증가함에 비례하여 경화가 빨리 완성됨을 알았다. 또한 도막의 물성시험에서 60°경면광택도, 내충격성, 접착력 및 내열성은 양호하게, 연필경도, 건조시간 및 가사시간은 다소 불량하게 나타났다.

감사의 글

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

참고문헌

1. K. Bay, H. Wanko, and J. Ulrich, Absorption of Volatile Organic Compounds in Biodiesel : Determination of Infinite Dilution Activity Coefficients by Headspace Gas Chromatography, Chem. Eng. Research Design, 84(A1), 22-28 (2006).
2. M. Hirasawa, T. Seto, and S. B. Kwon, Decomposition of Volatile Organic Compounds Using Surface-Discharge Microplasma Devices, Jpn. J. Applied Physics, Part 1. Regular Paper, Brief Communications & Review Papers, 45(3A), 1801-1804 (2006).
3. H. P. Rink and B. Lettmann, Water-Based 3-Pack Paint Systems for High-End Coatings, Euro. Coatings J., 6, 32-33 (2002).
4. W. Goebelmeier, Loco Environmental Impact and Heat Resistant : Silicone-Based Powder Coatings Capture New Applications, Coatings, 39(1), 25-27 (2006).
5. K. Willard, UV/EB Curings for Automotive Coatings, RadTech Report, 14(6), 22-27 (2000).
6. R. Narayan, D. K. Chattopadhyay, K. V. S. N. Raju, N. N. Mallikarjuna, S. S. Jawalkar, and T. M. Aminabhavi, Viscosity Behavior of Hydroxylated and Acetoacetylated Polyesters, J. Appl. Polym. Sci., 100(3), 2422-2435 (2006).
7. H. J. Jo., I. W. Shim, H. S. Park, C. H. Jung, and Y. G. Kim, Synthesis of Acrylic Resins Containing Caprolactone Group and 80% Solid Contents for High-Solid Coatings, J. Kor. Oil Chem. Soc., 23(1), 85-91 (2006).
8. P. A. Janmey, A Torsion Pendulum for Measurements of the Viscoelasticity of Biopolymers and Its Application to Action Networks, J. Biochemical and Biophysical Methods, 22(1), 41-53 (1991).
9. B. Cao, P. Luo, H. Li, and Y. Zhang, Viscoelasticity and Rheological Behaviors of Hydrophobic Association Polymer Solution, Shiyou Xuebao, 27(1), 85-88 (2006).