Polymer(Korea), Vol. 30, No. 4, pp 350-356, 2006

안료분산용 및 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비와 내후성과의 상관관계

조혜진 · 심일우 · 함현식 · 박홍수†
명지대학교 공과대학 화학공학과
(2006년 5월 2일 접수, 2006년 7월 3일 채택)

Relationship between Weather-Resistance and Mixing Ratio of Mill-Base and Let-Down Silicone/Acrylic Resins

Hye-Jin Jo, Il-Woo Shim, Hyun-Sik Hahm, and Hong-Soo Park†
Department of Chemical Engineering, Myongji University,
San 38-2, Namdong, Yongin 449-728, Korea
(Received May 2, 2006;accepted July 3, 2006)

초록 : 실리콘/아크릴수지를 기반으로 한 내후성 도료의 조성이 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 안료분산용 및 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비를 중량비율 2 : 8, 3 : 7, 4 : 6의 3종으로 변화시키면서 내후성 도료를 제조하였다. 제조된 도료의 도막물성 및 내후성이 판단할 수 있는 각종 도막실험을 실시한 결과, 실리콘 성분함량이 증가할수록 열적안정성, 염수분무 및 내후성 등이 향상되었으며, 적정배합비는 2 : 8임을 알 수 있었다. 또한 실리콘 성분을 30 wt% 함유한 도료는 고내후성을 보유함을 확인하였다.

Abstract : In order to investigate the effect of the composition of weather-resistant coatings on physical properties, three different weather-resistant coatings were prepared by varying the ratio of a mill-base silicone/acrylic resin and let-down silicone/acrylic resin in weight ratios of 2 : 8, 3 : 7, and 4 : 6. The physical properties and weather-resistance of the prepared coatings were tested. It was found that the thermal stability, salt spray exposure, and weather-resistance were improved with increasing the amount of silicone. The optimum mixing ratio of mill-base silicone/acrylic resin to the let-down silicone/acrylic resin was 2 : 8. The coating containing silicone component of 30 wt% was found to be suitable as high weather-resistant coatings.

Keywords : mill-base, let-down, silicone/acrylic resin, weather-resistant coatings.

서 론

국민생활의 풍요에 따른 환경과의 조화 및 생활의 쾌적화 요구가 강하게 대두됨에 따라 내후성 도료가 건설, 건축도료 분양의 외장용에 널리 사용되고 있는데, 이는 도막의 가교밀도가 치밀하고 경도가 높기 때문에 합성수지 열화의 원인이 되는 자외선이나 오존, 산소, 열 및 습도 등에 대해 우수한 저항을 갖기 때문이다. 최근들어 내후성 도료는 도장작업의 공정단축 및 작업성 향상을 위해 2성분계에서 1성분계로, 가열건조형에서 상온건조형으로 변화가 이루어지고 있는 추세이다.[1-5]

내후성 도료의 개발 동향을 살펴보면, 1980년대까지 내후성 도료는 fluoroethylene/alkyl vinyl ether 공중합체인 불소수지 도료가 주류를 이루고 있었다.[6] 그러나 불소수지 도료는 가격이 높고 환경변화에 따른 오염성 유발과 경도가 약하며 작업조건이 까다롭다는 단점이 있어, 새로운 도료에 대한 연구개발이 지속적으로 이루어져 1990년대 이후 건축 내 · 외장재용으로 새롭게 주목을 받는 것이 무기세라믹 도료와 실리콘/아크릴수지 도료이다.

무기세라믹 도료는 순수 세라믹 성분의 무기안료를 사용하여 불연성을 지니고 내오염성이 좋으나 균열(crack)이 쉽게 발생하고 처리시에 180~200 ℃에서 30분 정도 가열해야 하는 단점을 갖고 있다. 실리콘/아크릴수지 도료는 1998년 일본 Kanegafuchi Kagaku Kogyo에서 Kanega Gemlac이란 상품을 소개하였는데,[7] 여기에서 제조된 도료와 다른 불소수지 도료 및 무황변성 아크릴/우레탄수지 도료와의 내후성을 비교한 실험 결과와 용도를 소개하였다. 그 이후 Rao와 Babu는[8] vinyl triacetoxysilane과 bromomethacrylate 공중합체의 제조 및 열적 거동에 대하여 상세한 언급을 하였고, Kanegafuchi Kagaku Kogyo에서는[9] 실리콘/아크릴계의 내도장성을 주로 다룬 특허를 추후로 발표하였다. 이 밖에 저자들도[10,11] 실리콘/아크릴수지 도료에 관한 연구를 수행하여 내후성 도료의 제조 및 그들의 내후성을 비교 검토한 바 있다.

한편 저자들은 전보에서[12] *n*-butyl acrylate, methyl methacrylate, *n*-butyl methacrylate 및 3-methacryloxypro-

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

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

Resins	Materials (g)				T_g (℃)		Color	Viscosity	Si content (%)		Conversion
	BA[a] g(mol)	MMA[b] g(mol)	BMA[c] g(mol)	MPTS[d] g(mol)	Calc.	by DSC	(G.H.)	(Stokes)	Calc.	by AA	(%)
SA-4000	12.1(0.09)	69.4(0.69)	98.5(0.69)	-	40	39	1	12.0	-	-	90.1
KMB-40	11.5(0.09)	65.9(0.66)	93.6(0.66)	9.0(0.04)	40	38	1	16.4	0.52	0.50	89.6
KLD-41	10.7(0.09)	61.0(0.61)	86.5(0.61)	21.9(0.09)	40	37	1	6.1	1.25	1.24	89.8
KLD-42	8.2(0.07)	51.3(0.52)	72.9(0.52)	47.6(0.19)	40	32	1~2	4.5	2.72	2.69	89.2
KLD-43	7.2(0.06)	41.1(0.41)	58.4(0.41)	73.3(0.30)	40	38	1~2	2.4	4.20	4.18	87.7

[a]BA : *n*-Butyl acrylate. [b]MMA : Methyl methacrylate. [c]BMA : *n*-Butyl methacrylate. [d]MPTS : 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane.

pyltrimethoxysilane 단량체에 의한 4원공중합체인 실리콘/아크릴수지를 합성하였는데, 안료분산용(mill-base)과 희석용(let-down) 실리콘/아크릴수지로 각각 분리하여 생성물을 얻었다. 도료의 제조는 안료분산용과 희석용 실리콘/아크릴수지의 중량비율을 3 : 7로 배합하여 백색도료를 제조한 후, 각종 도막물성과 내후성 시험을 실시한 결과 옥외에 폭로되어 최소한 20년 이상을 견딜 수 있는 소위 고내후성 도료로서의 적합성을 확인한 바 있다.

본 연구에서는 전보에서[12] 제조된 생성물을 기반으로 하여 안료분산용과 희석용 실리콘/아크릴수지의 중량비율을 다양화시키는 공정을 택하여, 중량비율을 2 : 8, 3 : 7, 4 : 6의 3종류로 블렌드하고 도막을 제작한 후 열안정성, 도막물성 및 내후성 등을 측정하였고, 이들 수지의 물성을 비교 검토함으로써 고내후성 도료 제조시의 적정 배합비를 산출하고자 하였다.

실 험

시약. 전보에서[12] 합성한 안료분산용(KMB-40)과 희석용(KLD류)의 실리콘/아크릴수지 4종을 그대로 사용하였다(Table 1). 백색안료는 DuPont사의 TiO_2 (R-706), UV흡수제는 Ciba-Geigy사의 benzotriazole 유도체 (Tinuvin-384), UV안정제는 Ciba-Geigy사의 HALS(Tinuvin-292) 및 흐름개량제는 Dow Chemical사의 silicone glycol 공중합체(Dow Corning-11)를 각각 사용하였다.

내후성 도료의 제조. 전보에서[12] 합성한 KMB-40과 KLD류의 실리콘/아크릴수지 제조에 관한 반응물 조성, 중합조건 및 물성값들을 Table 1에 나타내었다. 표에서 KMB-40은 조성이 하나로 고정되었으나, KLD류는 실리콘 성분인 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane(MPTS)의 함량이 10, 20, 30 wt%로 구분되는 세 종류를 사용하였으며 도료의 명칭을 KLD-41, KLD-42, KLD-43으로 각각 정하였다. 또한 SA-4000은 MPTS 성분이 전혀 함유되지 않은 공시험용이었다.

Table 2에 백색도료인 내후성 도료를 제조할 때의 조성물과 조성비율을 각각 나타냈는데, 안료분산용과 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비를 중량비율 2 : 8, 3 : 7, 4 : 6의 세종류를 채택하였다. 표에서 배합비 2 : 8인 경우 KK-1028, KK-2028, KK-3028로, 3 : 7인 경우 KK-1037, KK-2037, KK-3037로, 4 : 6인 경우 KK-1046, KK-2046, KK-3046의 명칭을 각각 정하였으며, 1000, 2000, 3000 단위의 숫자는 MPTS의 함량이 10, 20, 30 wt%를 나타내는 것이다.

Table 2. Preparation of White Enamels for Architectural Coatings

Type	Materials	Weight (wt%)		
Mill-base	mill-base silicone/acrylic resin	14.4	21.6	28.8
	TiO_2	24.0	24.0	24.0
Let-down	let-down silicone/acrylic resin	57.6	50.4	43.2
	flowing agent	0.1	0.1	0.1
	UV absorber	0.2	0.2	0.2
	UV stabilizer	0.1	0.1	0.1
	xylene	3.6	3.6	3.6
Mill-base/Let-down		2/8	3/7	4/6

한편 실리콘/아크릴수지 도료의 조제는 Table 2의 조성비율로 행하였는데, 안료분산용 KMB-40과 백색안료인 TiO_2를 혼합하여 paint shaker에서 밀폐상태로 60분간 분산시켰다. 그 후 안료분산용 paste상의 연화물에 희석용 실리콘/아크릴수지인 KLD, 플로우개량제인 Dow Corning-11, UV흡수제인 Tinuvin-384, UV안정제인 Tinuvin-292를 넣고 paint shaker로 20분간 분산시켜 내후성 도료를 제조하였다.

고형분 측정 및 열중량 분석. 고형분은 KS M 5000-2113에서 제시하는 도료의 휘발분 및 불휘발분 함량 시험방법에 따라 합성수지 시료 1 g을 105±2 ℃의 항온건조기에 3시간 방치하여 중량변화가 없을 때까지 휘발성분을 충분히 건조시킨 후 시료의 중량을 측정하였다. 열중량분석은 일본 Shimadzu사 TGA-50H를 사용하여 공기 중에서 측정하였다.

물성시험. 각종 물성시험을 위한 도막시편으로 냉간압연강판(KS D 3512), 주석판(KS D 3516), 유리판(KS M 5000-1121) 및 알루미늄판(KS D 6701)을 제작하였다.

물성시험에 있어서 점성도는 Krebs-Stormer viscometer (Pacific Scientific사, Serial No. 80328형)을 사용하여 KS M 5000-2122의 도료의 주도(consistency)시험 방법, 비중은 KS M 5000-2131의 도료 비중시험 방법, 연화도는 연화도 측정기(Braive Instruments사, 2020형)를 사용하여 KS M 5000-2141의 도료 연화도시험 방법, 건조시간은 지촉건조(set-to-touch), 고화건조(dry-hard) 및 경화건조(dry-through)의 세 종류를 사용하여 KS M 5000-2512의 도료 건조시간시험 방법, 경도는 연필경도 시험기(Yasuda Seiki Seisakusho, Serial No. 4664)를 사용하여 JIS K-5400(8.4.1)의 연필경도시험 방법, 굴

곡성은 굴림대(Mandrel : Pacific Scientific사, Conical형)를 사용하여 KS M 5000-3331의 도료 굴곡성시험 방법, 내충격강도는 DuPont impact tester(Ureshima Seisakusho, 552형)를 사용하여 JIS K 5400(8.3.2)의 도료 내충격강도시험 방법, 60° 경면광택도는 Glossmeter(Pacific Scientific사, Glossgard II 형)를 사용하여 KS M 5000-3312의 도료 60° 경면광택도시험 방법, 접착력은 ISO 2409의 도료 접착력시험 방법, 내마모성은 abrasion tester(Toyo Seiki Seisakusho, Taber형)를 사용하여 FS 141C-6192.1의 도료 내마모성시험 방법, 은폐율은 KS M 5000-3111의 도료 은폐율 및 은폐력시험 방법, 확산반사율은 spectro color meter(Nippon Denshoku Kogyo사, SZ-Σ80 형)를 사용하여 KS M 5000-3111의 도료 45°, 0° 확산반사율 시험 방법에 의거하여 각각 측정하였다. 또한 염수분무폭로시험(ASTM B-117)과 저장 안정성시험(KS M 5000-2031)도 병행하였다.

내후성 시험. 내후성 시험 중 옥외폭로 시험은 KS M 5000-3241의 시험방법을 따랐고, 촉진내후성 시험은 QUV accelerated weathering tester(QUV : Q-Panel사)의 시험방법을 사용하여 KS M 5000-3231의 도료 촉진내후성 시험방법으로 처리하여 500, 1000, 2000, 3000, 4000시간대 별로 광택보존값, 황변도차, 색상차 및 명도지수차를 평가 분석하였다.

결과 및 토론

실리콘/아크릴수지의 열적 성질. Liaw와 Shen은[13] 아크릴 또는 실리콘수지의 열분해 성질에 관한 연구에서 변성아크릴수지의 TGA 분석을 통하여 활성화에너지 및 반응차수 등의 반응속도 파라미터를 연구하였고, Finzel은[14] 내후성 촉진시험인 WOM (sunshine weather-Ometer)(4300시간)의 촉진시험을 통한 질량감소를 측정하였는데, 실리콘을 미함유한 알키드수지 도료에서 중량감소가 54%이었으나 실리콘을 30% 변성한 실리콘/아크릴수지 도료는 중량감소가 20.3%로 나타났음을 보고하였다.

Figures 1~3은 KMB-40과 KLD류 2성분만을 취하여 중량배합비를 2 : 6, 3 : 7, 4 : 6으로 변화시킨 조성물을 TGA로 측정한 결과인데, T_g는 40 ℃ 부근에서 거의 동일하게 나타날 때

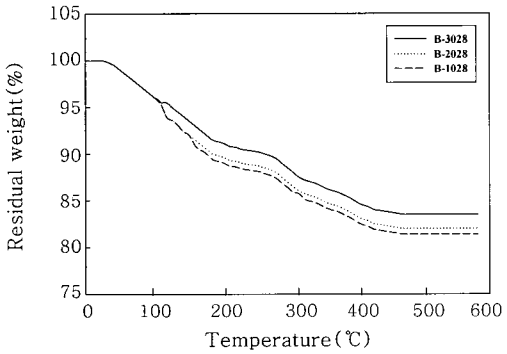

Figure 1. TGA thermograms of silicone/acrylic resins. B-1028 : KMB-40/KLD-41=2/8, B-2028 : KMB-40/KLD-42=2/8, B-3028 : KMB-40/KLD-43=2/8.

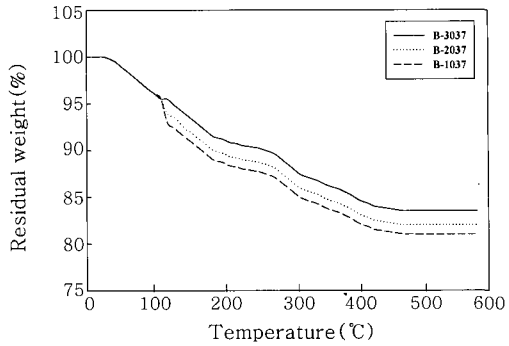

Figure 2. TGA thermograms of silicone/acrylic resins. B-1037 : KMB-40/KLD-41=3/7, B-2037 : KMB-40/KLD-42=3/7, B-3037 : KMB-40/KLD-43=3/7.

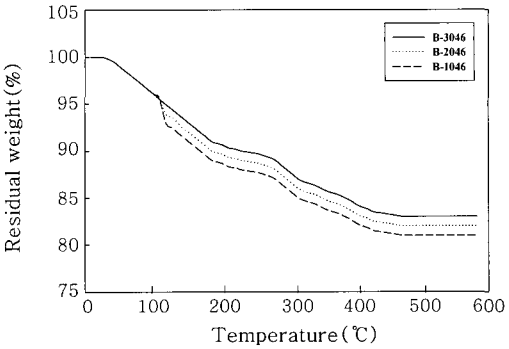

Figure 3. TGA thermograms of silicone/acrylic resins. B-1046 : KMB-40/KLD-41=4/6, B-2046 : KMB-40/KLD-42=4/6, B-3046 : KMB-40/KLD-43=4/6.

실리콘 성분인 MPTS의 함량변화에 따른 수지의 무게감량을 비교할 수 있다. 그림에서 배합비 2 : 8>3 : 7>4 : 6의 순서로 고온에서의 열안정성이 좋게 나타나며, 세부적 배합비가 2 : 8인 경우 B-3028>B-2028>B-1028로, 3 : 7인 경우 B-3027>B-2027>B-1027로, 4 : 6인 경우 B-3046>B-2046>B-1046의 순서로 고온에서의 열분해온도가 높아지는 경향을 보여주고 있다. 이는 Table 1에서와 같이 MPTS의 함량증가와 함께 고온에서의 열적 안정성이 향상됨을 나타내고 있으며, 앞의 Finzel이[14] 밝힌 실리콘의 함량이 증가할수록 열적 안정성이 우수하다는 이론과 잘 규합함을 알 수 있었다.

내후성 도료의 도막물성. 실리콘/아크릴수지 도료의 도막물성을 측정한 결과를 Table 3에 표시하였다. 물성 중 점도는 배합비 4 : 6에서 증가되는 추세를 나타냈고, 연화도는 배합비 3 : 7과 4 : 6에서는 양호했으나 배합비 2 : 8에서는 불량하게 나타났다. 이러한 현상은 배합비 2 : 8의 경우 안료분산용 수지의 함량미달 때문인 것으로 추측된다. 은폐율은 백색안료의 함량에 크게 좌우되는데 안료함량 40 wt%에서 0.934~0.951의 양호한 높은 값을 나타내었다. 도막의 경도는 HB~2H 범위로 건축용 도료로 사용되기에 적합한 수치를 보였는데, MPTS의 함량이 증가할수록 경도가 다소 낮아지는 경향을 나타내었다. 광택도는 기준치 90이상 보다 조금 미달되었고, 건조시간은 경화촉매를 사용하지 않았음에도 불구하고 경화건조가 70분 이내로 속건성 도료임이 판명되었으며, 내마모성은

중량감소가 0.63~1.60 mg으로 MPTS 함량에 큰 영향을 나타내지 않았다. 굴곡성은 모두가 양호하게, 내열성은 MPTS 함량이 많을수록 좋게 나타났으며, 내충격강도는 direct면에서는 도막 모두가 양호하였으나 reverse면에서는 다소 나쁘게 나타났다. 접착력은 6종의 다양한 피도물을 대상으로 시험했는데, MPTS 함량이 많은 배합비 2 : 8의 조건에서 그 수치가 조금 저하되기는 했으나 90이상의 기준치내에 들므로서 앞으로 다양한 소재에 적용할 수 있음을 확인하였다. 따라서 본 연구에서의 도막물성 시험에 의한 실리콘/아크릴수지의 적정 배합비 순서는 4 : 6>3 : 7>2 : 8임이 밝혀졌다.

염수분무. 염수분무 시험은 준비된 시료를 ASTM D 1654-2의 방법(scraping)에 따라 X자로 scribed area를 만들었으며, rusting은 ASTM D 610으로, blistering은 ASTM D 714의 기준에 따라 각각 판정하였다. Rusting의 정도는 11단계로 나누어 0.01% 이하로 녹이 발생하였을 경우 10으로 하고 표면에 100% 녹이 발생한 것을 0으로, blistering의 정도는 발생부위의 직경을 4단계로 구분 판정하였다. Table 4에 변화상태를 100, 200, 300, 400 시간대 별로 측정하여 표시했는데, 서로간에 큰 차이는 없었으나 MPTS의 양이 많아질수록 염수분무에 관한 효과가 조금 향상되는 경향을 나타내었다.

옥외폭로. 옥외폭로 시험은 건물의 남쪽 옥상에서 폭로시험 각도를 30°로 하여 6, 12, 16, 24개월 동안 폭로시키면서 시간경과에 따른 광택보존값, 황변도차, 색상차 및 명도지수차를 각각 측정하였다. Table 5에 배합비에 따른 각각의 값들을 열거했는데, 옥외폭로 시간경과에 따른 광택보존값에서 MPTS의 함량

Table 3. Film Properties of Silicone/Acrylic Resin Coatings

Type of test \ Name of sample		Mill-base/Let-down = 2/8			Mill-base/Let-down=3/7			Mill-base/Let-down = 4/6		
		KK-1028	KK-2028	KK-3028	KK-1037	KK-2037	KK-3037	KK-1046	KK-2046	KK-3046
Viscosity(KU)		70	65	62	80	76	73	97	90	84
Fineness of grind		6	6	6	7^+	7^+	7^+	7^+	8	8
Contrast ratio		0.944	0.935	0.949	0.934	0.950	0.948	0.951	0.944	0.941
Pencil hardness(7day)		H	F	HB	2H	H	F~H	2H	2H	H
60° Specular gloss		84.3	82.9	81.6	87.1	87.4	87.4	85.5	82.0	84.7
Drying time(min)	set-to-touch	3	2	3	3	4	3	3	4	4
	dry-hard	55	35	54	45	45	40	43	52	57
	dry-througth	66	43	70	54	58	50	61	68	69
Storage stability(60 ℃×10 days)		good	good	good	good	good	good	good	good	good
Abrasion resistance(mg loss/1000 cycle)		0.85	1.05	1.60	0.70	0.74	0.96	0.63	0.68	0.69
Flexibility(1/8″)		good	good	good	good	good	good	good	good	good
Heat resistance (150 ℃×1hr)	gloss retention(%)	93	97	98	93	94	95	90	91	92
	color difference(ΔE)	0.61	0.34	0.64	0.61	0.34	0.44	0.45	0.50	0.42
Impact resistance (500 g/30, 50 cm)	direct 30 cm	good	good	good	good	good	good	good	good	good
	direct 50 cm	good	good	good	good	good	good	good	good	good
	reverse 30 cm	poor	poor	poor	fair	poor	poor	good	good	good
	reverse 50 cm	poor	poor	poor	poor	poor	poor	poor	good	good
Cross-hatch adhesion(%)	steel plate	94	100	100	100	100	100	100	100	100
	tin plate	95	95	97	100	100	100	100	100	100
	alumium	91	93	94	100	100	100	100	100	100
	PET	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	brass	93	94	96	100	100	100	100	100	100
	tile	94	95	100	100	100	100	100	100	100

Table 4. Results of Salt Exposure Test

Sample \ Test Time(hr)		Scribed areas								Unscribed areas							
		rusting				blistering				rusting				blistering			
		100	200	300	400	100	200	300	400	100	200	300	400	100	200	300	400
Mill-base/ Let-down=2/8	KK-1028	10	10	9M	8MD	10	10	9F[a]	9D[d]	10	10	10	10	10	10	10	10
	KK-2028	10	10	10	9F	10	10	9F	9MD[c]	10	10	10	10	10	10	10	10
	KK-3028	10	10	10	9F	10	10	9F	9M[b]	10	10	10	10	10	10	10	10
Mill-base/ Let-down=3/7	KK-1037	10	10	9D	8MD	10	10	9M	9F	10	10	10	10	10	10	10	10
	KK-2037	10	10	9M	8F	10	10	9D	8M	10	10	10	10	10	10	10	10
	KK-3037	10	10	10	8F	10	10	9F	9MD	10	10	10	10	10	10	10	10
Mill-base/ Let-down=4/6	KK-1046	10	10	8F	8MD	10	10	9M	8D	10	10	10	10	10	10	10	10
	KK-2046	10	10	9F	8F	10	10	9MD	8M	10	10	10	10	10	10	10	10
	KK-3046	10	10	9F	9F	10	10	9F	9F	10	10	10	10	10	10	10	10

[a]F : Few. [b]M : Medium. [c]MD : Middle dense. [d]D : Dense.

Table 5. Physical Properties of Outdoor Exposure Time of Silicone/Acrylic Resin Coatings

Type of test		Mill-base/Let-down=2/8			Mill-base/Let-down=3/7			Mill-base/Let-down=4/6		
		KK-1028	KK-2028	KK-3028	KK-1037	KK-2037	KK-3037	KK-1046	KK-2046	KK-3046
Gloss retention (%)										
month	6	92	95	98	90	93	96	89	92	95
	12	87	88	93	85	90	92	83	90	91
	18	80	84	90	79	85	90	77	85	89
	24	75	80	89	71	76	87	68	72	83
Yellowness index difference (δN)										
month	6	0.01	0.10	0.01	0.01	0.12	0.02	0.03	0.14	0.02
	12	0.15	0.11	0.03	0.12	0.10	0.03	0.18	0.15	0.03
	18	0.30	0.15	0.03	0.25	0.17	0.04	0.30	0.22	0.07
	24	0.41	0.25	0.04	0.46	0.29	0.07	0.50	0.33	0.09
Color difference (δE)										
month	6	0.3	0.4	0.4	0.3	0.4	0.3	0.4	0.5	0.6
	12	1.3	1.4	0.4	1.2	1.6	0.5	1.3	1.7	0.7
	18	2.0	2.1	0.7	2.3	2.1	0.9	2.8	2.4	1.2
	24	2.7	2.7	1.3	3.0	2.5	1.5	3.5	3.0	1.9
Lightness index difference (δL)										
month	6	0.38	0.26	0.07	0.40	0.26	0.09	0.43	0.31	0.09
	12	0.64	0.33	0.19	0.55	0.35	0.17	0.55	0.48	0.12
	18	1.01	0.67	0.30	1.03	0.69	0.32	1.09	0.72	0.36
	24	1.25	0.99	0.56	1.27	0.96	0.60	1.33	1.08	0.65

증가에 따라 전반적으로 광택보존값이 상승했으며, 배합비 2 : 8> 3 : 7>4 : 6의 순으로 광택보존값이 좋게 나타남을 알 수 있다. 옥외폭로 시간에 따른 황변도차에서는 24개월 폭로 후 모두가 0.5이하로 좋게 나타났다. 특히 MPTS 함량에 따라 그 값에 큰 차이를 나타내어 MPTS를 30 wt% 함유한 KK-3028의 경우 24개월 폭로 후 0.04로 나타나 황변현상이 거의 발생치 않음을 보여주었으며, 황변현상은 12개월 폭로 이후부터 급격히 발생함을 확인하였다. 옥외폭로 시간에 따른 색상차에서는 전체 도료에서 24개월 폭로후 3.5이하로 나타났고, MPTS 함량변화에 민감한 반응을 보였다. 즉, MPTS 함량이 10 wt%인 KK-1028, KK-1037, KK-1046은 24개월 폭로후 눈에 약간 띌 정도인 2.7~3.5 범위의 색차를 보였고, MPTS 함량이 30 wt%인 KK-3028, KK-3037, KK-3046은 24개월 폭로후 눈으로 색상차이를 느끼지 못하는 1.3~1.9의 색상차를 나타내어 양호한 판정을 받았다. 옥외폭로 시간에 따른 명도지수차에서는 전체 도료에서 24개월 폭로후 1.33이하였고 전체적으로 어두워지는 경향을 나타내었다. MPTS 함량 30 wt%인 KK-3028, KK-3037, KK-3046은 명도지수차가 0.56~0.65로서 약간 어두워지는 경향을 나타냈는데, 이는 백아화(chalk) 현상이[15] 거의 발생치 않음을 의미하는 것이다.

촉진내후성. 촉진내후성 시험은 QUV 시험기를 사용하여 1000, 2000, 3000 및 4000시간대 별로 촉진하였다. Figure 4는 촉진시험에 관한 시간대 별 광택보존값을 비교한 것인데, MPTS 함량 증가에 따라 광택보존값이 좋게 나타났고, 안료분산 및 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비가 2 : 8>3 : 7>4 : 6의 순으로 광택보존값이 향상되었다. 이러한 순위는 내후성 도료의 조성 중 MPTS 즉, 실리콘 성분의 많고 적음에 따라 차이가 나는 것으로 해석되었다. 촉진내후성 시험 중 WOM 시험보다 더 엄격한 시험에 속하는 QUV 시험에서 KK-3028, KK-3037, KK-3046은 4000시간 폭로

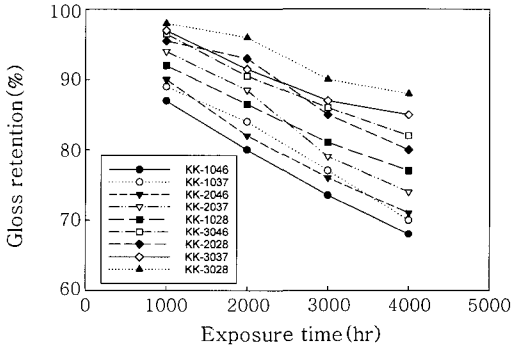

Figure 4. Effects of exposure time on the gloss retention of silicone/acrylic resin coatings in the accelerated weatherability test.

후에도 광택보존값이 87, 85, 81%로 각각 나타나 이 3종류의 내후성 도료는 고내후성 도료에 속함을 확인하였다. Figure 5는 촉진시험에 따른 황변현상을 비교한 것인데, 황변도차는 4000시간 폭로후 전체 도료가 0.4이하로 Table 5의 옥외폭로 시험 때보다 좋게 나타났으며, MPTS 함량에 큰 변화를 주어 KK-3028, KK-3037, KK-3046은 4000시간 폭로후 황변도차가 0.1 이하로 나타나 황변현상이 거의 발생치 않음을 알았다. 또한 황변현상은 2000시간 이후부터 급격히 증가되는 경향을 보여주었다. Figure 6은 촉진시험에 따른 시간대 별 색상차를 비교한 것인데, 색상차는 전체도료에서 4000시간 폭로후 4.0 이하로 나타나 옥외폭로 시험 때보다 조금 나쁜 결과를 나타내었다. 4000시간 폭로 후 MPTS를 10 wt% 함유한 KK-1028, KK-1037, KK-1046은 육안으로도 차이를 느낄 정도인 3.0 이상의 색차를 보였으나, MPTS를 10 및 20 wt% 함유한 도료에서는 그 순위가 다소 뒤바뀌어 KK-3046 보다 KK-

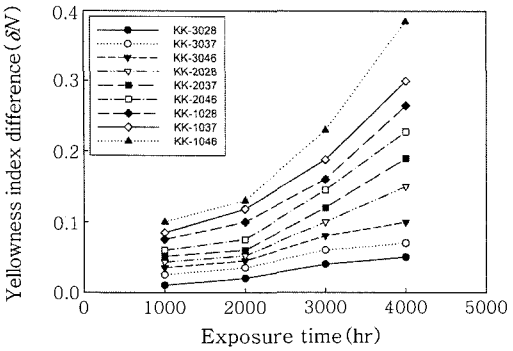

Figure 5. Effects of exposure time on the yellowness index difference of silicone/acrylic resin coatings in the accelerated weatherability test.

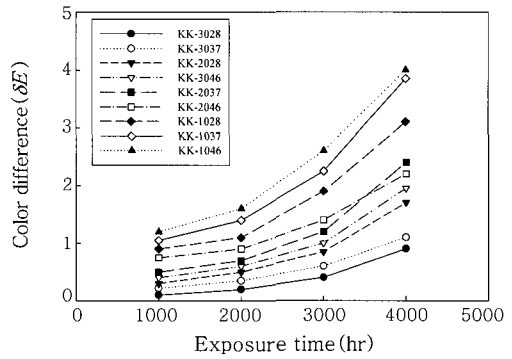

Figure 6. Effects of exposure time on the color difference of silicone/acrylic resin coatings in the accelerated weatherability test.

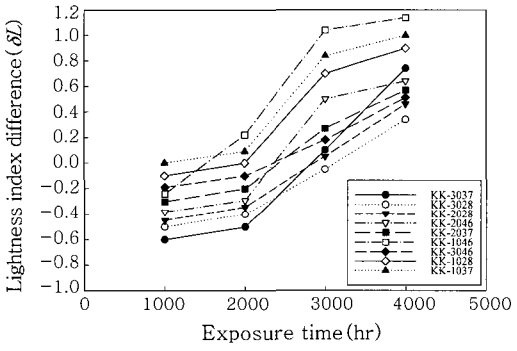

Figure 7. Effects of exposure time on the lightness index difference of silicone/acrylic resin coatings in the accelerated weatherability test.

2028인 경우의 색차 수치가 더 작게 나타나 오차 범위가 넓게 나타남을 알았다. 또한 KK-3028과 KK-3037은 눈으로 색상차이를 구별 못하는 색차 1.1 이하로 나타나 이들의 도료들은 장시간 폭로 후에도 거의 변색이 되지 않는 도료임을 확인하였다. Figure 7은 촉진시험에 따른 명도지수차를 비교한 것인데 명도지수차는 전체 도료에서 4000시간 폭로 후 1.2 이하로 나타났고 음의 부호로 보아 대체적으로 어두워지는 경향을 보여주었다. 실리콘 성분인 MPTS 30 wt% 함유한 KK-3028, KK-3037, KK-3046은 명도지수차가 0.8 이하로서 백아화 현상이 거의 발생하지 않음을 알 수 있었다.

지금까지 실시한 내후성 시험 범주에 속하는 옥외폭로 시험과 촉진내후성 시험의 종합적인 시험결과를 통하여, 실리콘 성분인 MPTS의 차이에 따라 내후성에 미치는 영향이 큼을 인지할 수 있었다. 서론에서 언급한 바와 같이 불소수지 도료나 실리콘수지 도료가 내후성이 향상되는 것은 불소 또는 실리콘수지 자체의 원자간 결합에너지 값이 크기 때문에, 이로 인하여 열화를 일으키는 인자들에 의해 쉽게 열화가 진행되지 못한다는 이론이 있는데,[16] 본 실험 내용을 분석한 결과 대체로 이 이론에 접근함을 유추할 수 있었다.

한편 안료분산 및 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비에 따른 각종 물성값들을 비교 검토해 볼 때, 중량배합비 2 : 8인 경우 도막물성 중 연화도와 점도의 수치에서 다소 나쁜 결과를 보였으나, 기타의 모든 도막시험에서 양호한 판정을 받으므로써 2 : 8, 3 : 7, 4 : 6의 3종류 배합비 중 적정배합비는 2 : 8임을 확인하였다.

결 론

전보에서 합성한 안료분산용 및 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비를 중량비율 2 : 8, 3 : 7, 4 : 6의 3종으로 변화시키면서 고내후성 도료를 제조한 후, 도막물성 및 내후성에 영향을 미치는 각종 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

실리콘/아크릴수지의 열적 거동에서 실리콘쪽 성분 함량이 많아질수록 열적 안정성이 증가됨을 알았으며 도막물성 시험에서 3종의 배합비 중 2 : 8인 경우 연화도와 점도의 물성이 다소 나쁘게 나타났으나, 기타의 모든 물성값들이 배합비 3 : 7 및 4 : 6인 경우보다 좋은 결과를 보여 주었다. 내후성 시험에서 실리콘 성분 함량이 증가할수록 모든 측정값들이 좋게 나타났으며, 수지배합비 2 : 8일 때가 가장 양호한 결과를 나타내었다. 따라서 3종의 수지 배합비 중 적정배합비는 2 : 8임이 확인되었으며, 실리콘 성분을 30 wt% 함유한 도료는 고내후성을 보유함을 확인하였다.

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

참 고 문 헌

1. M. Zielecka and E. Bujnowska, *Pro. Org. Coat.*, **55**, 160 (2006).
2. T. Matsuura and W. Egoshi, *Toso. Kogaku*, **40**, 406 (2005).
3. N. D. Tran, N. K. Dutta, and N. R. Choudhury, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 1052 (2006).
4. D. Stoye and W. Freitag, *Paints, Coatings and Solvents*, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, pp 262-266 (1998).
5. C. H. Simpson, C. J. Ray, and B. S. Skerry, *J. Protec. Coat. Linings*, **8**, 28 (1991).
6. T. Endo, *Development and Applications of New Reactive*

Monomers, Tokyo CMC, pp 266-275 (1993).
7. Kanegafuchi Kagaku Kogyo Co., U. S. Patent 4,975,488 (1990).
8. V. L. Rao and G. N. Babu, *Eur. Polym. J.*, **26**, 227 (1990).
9. Kanegafuchi Kagaku Kogyo Co., U. S. Patent 5,891,958 (1999).
10. H. S. Park, I. M. Yang, J. P. Wu, M. S. Kim, H. S. Hahm, S. K. Kim, and H. W. Rhee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1614 (2001).
11. H. S. Park, D. J. Chung, H. S. Hahm, S. K. Kim, W. B. Im, and S. J. Kim, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **37**, 158 (2004).
12. H. S. Park, S. R. Kim, H. J. Park, Y. C. Kwak, H. S. Hahm, and S. K. Kim, *J. Coat. Technol.*, **75**, 55 (2003).
13. D. J. Liaw and W. C. Shen, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1297 (1994).
14. W. A. Finzel, *J. Coat. Technol.*, **52**, 55 (1980).
15. G. Kaempf, *J. Coat. Technol.*, **51**, 51 (1979).
16. H. Mayer, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **81**, 89 (1998).