

고형분 70% 아크릴수지 합성과 아크릴-우레탄 도료의 도막물성 비교 연구

김성길[†] · 박형진^{*}

[†]한국산업기술지원협동조합

^{*}(주)건용

(2021년 3월 31일 접수: 2021년 4월 28일 수정: 2021년 4월 28일 채택)

Syntheses of 70% Solids Acrylic Resin and Comparative Study in Physical Properties as Acrylic Urethane Resin Coatings

Seong-Kil Kim[†] · Hyong-Jin Park^{*}

Korea Industrial Technology Networking Cooperative, Ansan 15476, Korea

R&D Center, Kun Yong Co. Ltd., Pochen 11188, Korea

(Received March 31, 2021; Revised April 28, 2021; Accepted April 28, 2021)

요약 : 고형분 70% 아크릴수지를 합성하기 위해 *n*-butyl methacrylate(BMA), methyl methacrylate(MMA), 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA) 및 acetoacetoxyethyl acrylate(AAEA)와 caprolactone acrylate(CLA)를 사용하여 공중합체의 유리전이온도(T_g)를 50 °C로 조정하여 합성하였으며, 합성한 아크릴수지의 점도와 분자량은 수산기가(OH values)의 증가에 따라 증가되었다. 높은 고형분의 아크릴수지 합성에 적합한 반응개시제는 di-*tert*-amyl peroxide 이었으며, 최적의 합성조건은 반응개시제 5 wt%, 연쇄이동제 4 wt%, 반응온도 140 °C에서 적하시간은 4시간이었다. 합성수지의 구조는 FT-IR과 ¹H-NMR spectroscopy로 확인하였고, 수평균 분자량은 1900~2600, 분자량 분포도 1.4~2.1을 얻었다. 합성한 아크릴수지와 무황변성 폴리이소시아네이트인 hexamethylene diisocyanate trimer(Desmodur N-3300)의 NCO/OH 당량비를 1.2/1.0으로 조절하여 아크릴-우레탄 투명도료를 제조하였다. 도료의 물리적 특성으로 점도, 부착성, 건조시간, 가사시간, 연필경도 및 광택을 비교 검토한 결과 부착성, 건조시간, 가사시간, 연필경도 및 광택이 양호한 결과를 나타내었고, 특히 CLA를 10 % 도입한 도료는 부착성이 우수하고 낮은 점도와 높은 경도를 나타내었다.

주제어 : 아세토아세틸기, 카프로락톤기, 고 고형분, 아크릴수지, 아크릴-우레탄 도료

[†]Corresponding author

(E-mail: skkim1206@daum.net)

* This article is a revision of the author's scientific thesis from dongyang mirae university.

* 본 연구는 2000년 동양미래대학교 논문집에 발표된 것을 수정, 보완하여 작성됨.

Abstract : To prepare acrylic resin coatings containing 70% of solids, we used *n*-butyl methacrylate(BMA), methyl methacrylate(MMA), 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA), and acetoacetoxyethyl acrylate(AAEA), caprolactone acrylate(CLA) as raw materials, the glass transition temperature(T_g) of acrylic copolymer was adjusted around 50 °C. The viscosity and molecular weight of the acrylic resins was increased with increasing OH values. Di-*tert*-amyl peroxide was found to be the suitable initiator to get high-solids acrylic resins. The optimum reaction conditions found in the study are 5 wt% of initiator, 4 wt% of chain transfer agent, 4 hrs of dropping time, and 140 °C of reaction temperature. The structure of the synthesized resins were characterized by FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy. Number average molecular weight of 1900~2600 and molecular weight distribution of 1.4~2.1 were obtained. Crosslinked acrylic urethane clear coatings were obtained by curing reaction between the synthesized acrylic resins and hexamethylene diisocyanate trimer(Desmodur N-3300), the equivalent ratio of NCO/OH was 1.2/1.0. The physical properties from the following studies were carried out: viscosity(Zahn cup #2), adhesion, drying time, pot-life, pencil hardness, and 60° specular gloss. Various properties of the acrylic urethane clear coatings were also evaluated on the coating specimens. Adhesion property to a substrate, drying time, pot-life, pencil hardness, and 60° specular gloss of prepared paint showed quite good properties. Furthermore, prepared paint containing 10% of CLA showed quite good properties for adhesion, low viscosity and high hardness.

Keywords : acetoacetyl group, caprolactone group, high solids, acrylic resin, acrylic urethane coatings

1. 서론

도료는 소재 보호라는 측면에서 환경보존의 역할을 담당하고 있으나 도장시 휘발성 유기용제(volatile organic compounds: VOC)의 휘발로 환경문제의 대상이 되어 있으며, VOC 중 광화학 스모그의 원인물질인 탄화수소계 용제의 20%가 도로에서 배출되는 것으로 알려져 있다. 도로용 합성수지의 연구방향은 환경문제와 관련된 무공해·무독성, 에너지 절약형의 저온건조형 또는 속경화형으로, 다양한 용도와 특성을 갖는 고성능·고기능성 도료의 개발에 있으며, 금후 도료개발의 방향성을 좌우하는 가장 큰 요인을 환경문제에 두고 있다[1]. 도료산업에서 환경문제에 대응하기 위하여 관심을 가져야 할 분야로서는 높은 고형분(high solids) 도료, 분체도료, UV-EB(ultraviolet-electron beam) 경화형 도료, 수성도료 등을 들 수 있다. 여기에서 high solids 용제형 도료는 오늘날 자동차 도장을 비롯하여 코일 코팅, 금속가구, 대형기구, 그 외 여러 금속제품 등에 광범위하게 사용되고 있다[2]. High solids 도료의 최대 장점은 다른 도료에 비해 작

업성이 우수하고 종래의 도장설비를 그대로 사용할 수 있다는 점이나, 기술적으로는 high solids를 유지하기 위한 점성도 조절에 따른 수지 분자량의 저하로 내후성 등의 도막물성 저하와 흐름성 등의 도막 외관성능의 저하를 극복해야 하는 여러가지 기술적인 문제를 갖고 있다[3].

High solids를 위해 아세토아세틸기를 함유하는 공중합체의 합성은 Gasc 등[4]에 의해서 극성기를 조절하여 합성된 바 있으며, 아세토아세틸기를 도입한 아크릴수지는 보통 메타크릴계 모노머와 acetoacetoxyethyl acrylate(AAEA)을 사용하여 제조되고, 중합체에 아세토아세틸기가 도입되면 사슬분리의 증가와 수소결합의 감소를 유발하여 용액 점성도와 유리전이온도(T_g)가 감소하는 것과 동일한 효과를 나타낸다고 하였다. 또한 Cai 등[5]은 연질모노머로 수산기를 함유한 카프로락톤 아크릴레이트를 도입한 수지는 유연성, 내충격성, 산화안정성, 다양한 피도물에 우수한 부착성과 낮은 점성도를 나타내므로 도료에서의 점성도를 낮출 수 있다고 하였다. 그러나 이러한 연구들은 AAEA 및 CLA를 각각 단독으로 사용하였고 히드록시 관능기를 갖는 모노머와 동시에

병용하여 사용되지 않았으며, 또한 폴리이소시아네이트와의 경화반응에 대해서도 연구된 바가 없다. 따라서 AAEA 및 CLA 관능성기를 함유한 수지의 반응성과 점성도의 저하 여부 그리고 도료에서의 점도, 부착성, 경도 및 광택 등의 각종 물성을 비교·검토하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

아크릴 모노머로서 *n*-butyl methacrylate(BMA), methyl methacrylate(MMA), 2-hydroxy ethyl methacrylate(2-HEMA)는 Aldrich Chemical사, acetoacetoxyethyl acrylate(AAEA)는 Eastman사, caprolactone acrylate(CLA) 모노머는 Dow Chemical사(상품명: Tone M-100)의 정제품을 각각 사용하였다. 개시제로 *t*-amyl peroxy-2-ethylhexanoate(상품명: Luperox 575)와 *t*-butyl peroxy-2-ethylhexanoate(상품명: Luperox 26)는 Arkema사의 정제품을, 연쇄이동제인 2-mercaptoethanol은 Yakuri Pure Chemical사의 1급시약을, 용제인 *n*-butyl acetate와 *n*-hexane은 Kanto Chemical사와 삼전순약공업사의 1급시약을 각각 사용하였다. 또한 경화제인 폴리이소시아네이트는 Covestro사 HDI trimer(상품명: Desmodur N-3300, NCO: 21.8 %) 제품을 사용하였고, 분산제와 소포제는 Byk Chemie 사 Byk P104S, Byk 066N, UV 흡수제인 benzotriazole 유도체(상품명: Tinuvin 328)와 광안정제인 HALS(상품명: Tinuvin 292)는 BASF사의 정제품을, 수분흡수제는 Bayer사 Aditive Ti, 경화촉매는 송원산업사 시약인 di-*n*-butyltin dilaurate(DBTDL)를 각각 사용하였다.

2.2. 아크릴수지의 합성

1 L의 4구 플라스크에 유기용매인 *n*-butyl acetate 95.4 g을 먼저 넣고 온도를 130 °C까지 올린 후 BMA 150.4 g, MMA 146.2 g, 2-HEMA 83.4 g, AAEA 20.0 g의 모노머 혼합액에 개시제와 연쇄이동제를 균일하게 혼합한 용액을 연동 미량펌프를 사용하여 4시간 동안 적하하였다. 이 때의 교반속도는 200 rpm으로 하였으며, 적하 종료후 온도를 140 °C로 올린 후 2시간 동안 반응을 계속하여 내용물을 숙성시켰다. 숙성반응은 추가 개시제를 30분간 투입한 후 1시

간 30분 숙성반응을 시켰다. 얻어진 반응생성물을 용해시킨 후 노르말헥산과 증류수의 용해도차를 이용하여 정제하였으며, 40 °C, 5 mmHg하에서 감압건조시켜 담황색 투명 액상인 아크릴수지(HSA-9-7505)를 얻었다. HSA-9-7505에서 HS는 high solids를, A는 AAEA(CLA인 경우에는 C)를, 9는 OH value 90을, 7은 고형분 70%를, 5는 $T_g + 50$ °C, 05는 AAEA의 변성함량을 나타낸다. 이상과 같이 명명하여 7가지의 수지를 합성하여 각각 명명 구분하였다.

2.3. 기기분석

적외선 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (FTS-40형)을 사용하여 합성한 아크릴수지 시료를 아세톤에 10 wt%로 희석하여 KBr disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분 건조시킨 후 분석하였다. 핵자기공명 분광분석은 용매로서 CDCl₃를 사용하여 Varian사(Unity - 300형) ¹H-NMR spectrometer로 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포분석은 미국 Waters사의 GPC(R-410형)를 사용하여 시료 농도 1.0 %, 시료크기 10 mg으로 하여 Shodex KF-802, KF-803, KF-804, KF-805의 4개 칼럼을 연결하여 사용하였으며, 25 °C에서 용매인 THF의 유속을 1.0 ml/min로 하여 측정하였다.

2.4. 점성도 측정

점성도는 ASTM D 2196의 비뉴턴 물질의 회전점도계 시험방법으로 Brookfield Viscometer LVF를 사용하여 spindle No. 4, 60 rpm으로 측정하여 다음식에 따라 점성도를 cP(mPa·s)로 측정하였다.

$$f = \frac{V}{s} \quad (1)$$

여기서, f 는 점성도, V 는 표준오일의 점성도 (mPa·s), s 는 점도계의 눈금읽기를 나타낸다.

2.5. 고형분 측정

고형분 측정은 KSMISO 3251-도료와 바니시-도료, 바니시 및 도료와 바니시 결합체의 불휘발분 함량 측정법에 따라 합성한 아크릴수지 시료 1 g을 105±2 °C 항온건조기에 3시간 방치하여 무게변화가 없을 때까지 휘발성분을 충분히 건조시킨 후 시료의 무게를 측정하였다.

$$\text{고형분(\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_3 - W_2} \times 100 \quad (2)$$

여기서, $W_1 - W_2$: 건조 후 시료의 무게
 $W_3 - W_2$: 건조 전 시료의 무게

2.6. 도료 제조

도료제조는 일반적으로 추천되는 폴리우레탄 투명도료의 배합표에 따라 Table 2와 같이 NCO/OH 당량비를 1.2/1.0으로 하여 제조하였다.

2.7. 도료의 물성시험

2.7.1. 시편 제작

본 실험에서 사용한 시편은 도료의 일반 시험 방법에 따른 조건에 맞추어 2종류를 제작하였다. 먼저 주석판(KS D 3516)을 사용할 때는 용제로 세척하여 시편을 준비하고, 표면을 건조도막두께 50 μm 으로 도장한 후 KS L 6004 (내수연마지)의 600번으로 샌딩하고 basecoat로 백색을 도장한 후 제조한 도료를 젖은 도막 두께가 0.076 mm 가 되도록 Doctor Film Applicator 0.15 mm (0.006 inch)를 사용하여 도포한 후 실온에서 7 일간 건조시켰다.

또한 유리판을 사용할 때는 유리판 규격을 200 mm×150 mm×5 mm로 맞추고 도포와 건조방법은 앞의 주석판의 조건과 각각 동일하게 하였다.

2.7.2. 물성시험 방법

(1) 점성도 측정

도료의 점성도는 ASTM D 4212에 따라 TQC B.V사(VF 2227) Zahn cup인 stainless steel dip viscosity cup No. 2(volume : 44 cm^3 , orifice diameter : 2.74)를 사용하여 점성도를 측정하였다.

(2) 건조시간 측정

건조시간은 KSM 5000-2512의 도료의 건조시간시험 방법에 따라 도료를 젖은 도막 두께가 0.076 mm가 되도록 Doctor film applicator(0.006 inch)로 유리판에 코팅을 한 다음 수평으로 놓고 자연건조시켰다. 평가방법은 경화건조법(dry-through method)을 사용하여 건조시간을 측정하였다.

(3) 가사시간 측정

가사시간은 KSMISO 9514 도료와 바니시 다 성분계의 가사시간-시료의 준비와 콘디셔닝과 시험방법에 따라 주제와 경화제를 혼합한 후 Brookfield사 Stomer viscometer KU-1⁺를 사용하여 점성도가 최고값인 140KU에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다.

(4) 60° 경면 광택도 측정

60° 경면 광택도(60° specular gloss)측정은 KSMISO 2813의 도료와 바니시-비금속성 도료 도막의 20°, 60° 및 85° 경면 광택도 측정방법으로서, 시험편은 유리판에 실험 2.7.1에서와 같이 처리하여 제작하였다. 시험방법은 BYK Gardner 사(Byk AG 4563) 광택도 측정장치를 사용하여 광원으로 부터의 입사각 60°, 수광각 60°로 하여 시험편을 측정하는데, 시험편 내의 측정지점을 바꾸어 5번 측정하고 그 평균값을 취하였다.

(5) 경도 측정

경도 측정은 KSMISO 15184 도료와 바니시-연필시험기에 의한 필름 강도 측정법으로 측정하였으며, 연필경도법은 유리판에 실험 2.7.1과 같은 방법으로 시편을 제작한 후, Yasuda Seiki Seisukusho사(serial No. 4664)를 사용하여 시험 방법은 코팅한 시편도막에 연필의 종류별(B, HB, F, H, 2H, 3H)로 45° 각도로 하여 그어 보았을 때 굽힘이 나는 정도를 조사하는 시험방법으로서, 평가방법은 육안으로 하였다.

(6) 접착력 측정

도료의 접착성 시험은 ASTM D 3359의 X-cut 시험 방법에 따라 실험 2.7.1과 같은 방법으로 처리한 2종류의 시편(Bare 및 Base)에 제조한 도료를 도장한 후 도막 위에 TQC B.V사 master plate와 cutter(sp 3000)를 사용하여 칼로 흠집을 내고 흠집 부위에 셀로판 테이프를 밀착을 시킨 뒤 셀로판 테이프를 박리시켜 흠집 부위의 도막박리 상태를 육안으로 비교하여 5A~0A로 구분하여 평가하였다. 여기에서 5A는 박리가 전혀 없는 상태를 나타내고, 0A는 완전 박리된 상태를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

아크릴수지 합성에 사용되는 아크릴 모노머는 아크릴레이트와 메타크릴레이트로 구분되는데, 아크릴레이트는 탄소수가 많아짐에 따라 유연성은 증가하지만 도막의 경도, 내오염성이 떨어지는 경향이 있고, 메타크릴레이트는 같은 탄소수에서 아크릴레이트에 비해 T_g 가 높아 도막의 경도, 내열성, 내약품성, 내후성 등은 좋으나 경도가 높아 가소성이 나쁘게 된다. 따라서 일반적으로 아크릴레이트와 메타크릴레이트를 블렌드하여 적합한 물성을 나타내도록 설계하게 된다.

본 실험에서 아크릴수지는 상도 도막으로서의 적합한 경도와 내스크래치성을 고려하여 T_g 를 Fox equation[6]에 의한 이론값으로 +50 °C로 선정하고 2-HEMA를 사용하여 OH value[7]를 60, 90, 120으로 조정하였다.

3.1. 합성조건에 따른 분자량 및 점성도 변화

일반적으로 high solids 도료용에 적합한 특성을 갖춘 아크릴수지는 연쇄이동제, 개시제 사용하여 높은 중합온도에서 라디칼 반응으로 부터 얻을 수 있다. 따라서 본 실험에서의 high solids 아크릴수지의 물성은 수지조성, 분자량, 분자량 분포도 및 점성도[8]에 따라 상당한 영향을 받기 때문에 개시제의 종류 및 양, 연쇄이동제 양, 반응온도, 적하시간 등의 반응조건을 분자량 및 점성도를 측정하여 결정하였다.

아크릴수지의 합성법으로는 분자량과 점성도 조절[9]이 쉽고 랜덤한 공중합체를 얻기 쉬운 모노머 적하법을 사용하였다. Fig. 1~3은 개시제의 종류, 반응온도, 적하시간의 변화에 따른 분자량 및 점성도와와의 관계를 나타낸 것이다.

3.1.1. 반응개시제 및 연쇄이동제의 영향

아크릴-우레탄수지 도료는 일반적으로 수산기 함유 아크릴수지와 폴리이소시아네이트와 같은 저분자량 수지로 구성되는데, 수산기 모노머는 hydroxyethyl methacrylate(HEMA) 혹은 그외 다른 수산기를 갖는 모노머를 사용하여 합성되고 있다. 이 부분에 관한 최근 연구동향은 분자량을 줄이고, 분자량 분포를 좁히며 관능성기인 수산기 함유량을 높이는 쪽으로 연구되고 있다. Berlin과 Matveyeva[10]는 연쇄이동제를 사용하지 않고 $3000 < \overline{M}_n < 4000$ 범위의 아크릴수지를 합성하기 위한 개시제로 Azo계, *t*-butyl peroxide,

t-amyl peroxide을 사용하였는데 개시제를 비교 검토한 결과, *t*-amyl peroxide로써 얻어진 수지는 광택과 내후성 실험에서 장기간의 광택을 유지할 수 있다고 보고하였다. 따라서 본 합성에서의 반응개시제로 반감기가 유사한 *t*-amyl peroxy-2-ethylhexanoate(APEH)와 *t*-butyl peroxy-2-ethylhexanoate(BPEH)를 사용하였는데 개시제에 따른 평균분자량과 점도에 미치는 영향을 비교한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서와 같이 반응개시제로 APEH를 사용한 것이 분자량은 유사하나, 수소흡인력을 감소시키는 *tert*-amyl기의 영향으로 낮은 점성도를 나타내어 APEH를 반응개시제로 선정하였다. 반응개시제의 함량 대소는 작업성, 점탄성 및 내구성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있는데, 사용량이 많을 경우 작업성은 양호하나 점도 및 분자량이 저하되어 물리화학적 성질이 불량하게 되고, 사용량이 너무 적을 때에는 물리화학적 성질은 우수하나 그 반면 점도가 너무 높아져 실릴림 현상이 발생하여 결국 작업성이 나쁘게 나타남으로, 이런 점을 감안하여 점성도가 낮으면서 수평균분자량이 2000 이상이 되는 양으로 결정하였는데, 반응개시제의 사용량은 전체 모노머 함량에 대하여 5 wt%로 정하였다.

추가로 투입하는 개시제 양은 전환율을 높이기 위해 사용하는 방법이다. 전체 반응시간 8시간에서 반응이 75 % 진행된 6시간 경과 시점에서 전체 개시제량의 20 %인 1 wt%를 30분간 적하하고 1시간 30분 동안 숙성반응을 진행시켰다.

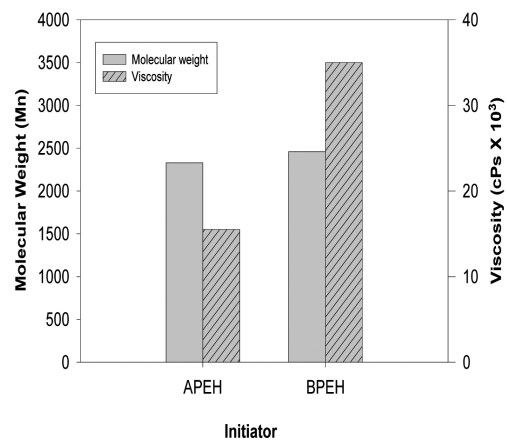


Fig. 1. Effects of initiators on molecular weight and viscosity.

Diakoumakos 등[11]은 연쇄이동제로 hydroxy functional mercaptan과 non-hydroxy functional mercaptan을 사용하여 연쇄이동 효과, 도막의 물성 및 냄새의 정도 실험에서, 연쇄이동 효과는 유사하나 정도, 내용제성 및 냄새 상태에서 hydroxy functional mercaptan이 우수한 효과를 발휘한다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서도 연쇄이동제로 hydroxy functional mercaptan인 2-mercaptoethanol을 사용하여 함량을 전체 모노머 함량에 대하여 2~5 wt%까지 변화시켜 실험한 결과, 연쇄이동제의 사용량 증가에 따라 분자량 및 점성도가 급격히 감소하였고 4 wt% 이상에서는 수평균분자량이 2000 이하로 감소되었다. 따라서 수평균분자량이 2000 이상이면 점성도가 낮은 4 wt%를 최적의 함량으로 결정하였다. 연쇄이동제를 과량 사용시 아크릴수지의 착색 현상 및 냄새 문제를 유발할 수 있다.

3.1.2. 반응공정에 대한 영향

아크릴 모노머의 중합조건에 따른 분자량 및 점성도의 변화를 실험하였다. 반응온도를 120 °C~150 °C까지, 적하시간을 2~5시간까지 변화시키면서 아크릴수지를 합성하였다. 그리고 반응조건에 따른 아크릴수지의 분자량과 점성도의 변화를 검토하여 high solid화를 위한 최적 반응조건을 구하고자 하였다. Fig. 2는 반응온도에 대한 분자량과 점성도 변화를 나타낸 것인데, 반응온도 140 °C까지는 분자량과 점성도가 크게 감소하고 있으나 140 °C 이상에서는 점성도가 거의 일정하게 유지되었다. 한편 분자량은 온도변화에 따라 다소 감소되었으나 큰 차이를 나타내지 않았다. 일반적으로 중합온도의 상승에 따라 중량평균분자량은 감소하는 경향을 나타내는데, 이는 중합온도가 상승함에 따라 생성된 개시제 라디칼의 증가로 인한 정지반응의 용이함 때문인[11] 것으로 사료되었다. 따라서 본 실험에서 요구되는 수평균분자량 2000 이상과 낮은 점성도를 만족하는 아크릴수지를 high solids화하기 위한 중합 온도는 130~140 °C가 적절하였으며, 140 °C가 더 양호한 결과를 나타내었다.

또한 Fig. 3은 적하시간에 따른 분자량과 점성도의 실험 결과인데, 적하시간에 따라 분자량 및 점성도의 변화에는 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 특히 적하시간이 4시간 이후부터는 큰 변화를 보이고 있지 않아서 적정 적하시간은 4시간으로 결정하였다.

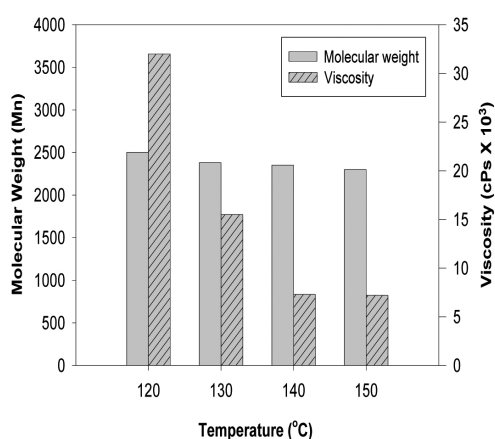


Fig. 2. Effects of reaction temperature on molecular weight and viscosity.

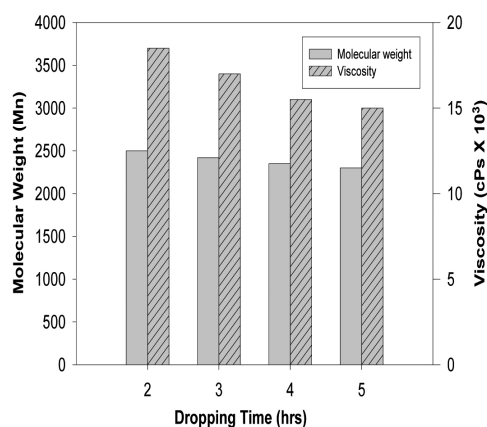


Fig. 3. Effects of dropping time on molecular weight and viscosity.

3.2. 아크릴수지의 합성 확인

아크릴수지의 high solid화를 위한 배합조건 변화에 따른 수지의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1에서와 같이 2가지의 Group으로 반응을 시켰는데, OH 값을 60~120으로 변화, 유연한 모노머인 AAEA와 CLA의 종류와 함량을 변화시켜 각각 아크릴수지를 합성하였다. 이때 합성한 아크릴수지의 구조식은 Fig. 4와 같다. Fig. 5는 HSA-9-7505의 FT-IR 비교 스펙트럼인데, 1726.7 cm⁻¹에 C=O 신축진동, 1153 cm⁻¹에 C-O 신축진동 흡수가 각각 나타나 아크릴 수지의 구조 속에 에스테르기가 존재함을 알았고, 3483.3 cm⁻¹에 OH기의 신축진동, 1073.6 cm⁻¹에

Table. 1. Polymerization conditions and physical properties for high solids acrylic resins

Exp. No.	Materials(g)					OH Value	Viscosity (cP)	Molecular Weight (Mn)	Dispersity (Mw/Mn)	Non-Volatile (%)
	BMA	MMA	2-HEMA	AAEA	CLA					
HS-6-7500	51.39	34.70	13.91			60	12500	1974	2.1	70.2
HS-9-7500	47.73	31.41	20.86			90	15500	2066	1.5	70.1
HS-12-7500	42.70	29.88	27.82			120	28000	2456	1.4	70.8
HSA-9-7505	37.60	36.54	20.86	5		90	3725	2382	1.4	70.7
HSA-9-7510	27.46	41.68	20.86	10		90	8100	2556	1.4	70.1
HSC-9-7505	37.60	36.54	20.86		5	90	5500	2602	1.5	70.6
HSC-9-7510	27.46	41.68	20.86		10	90	9800	2614	1.5	70.4

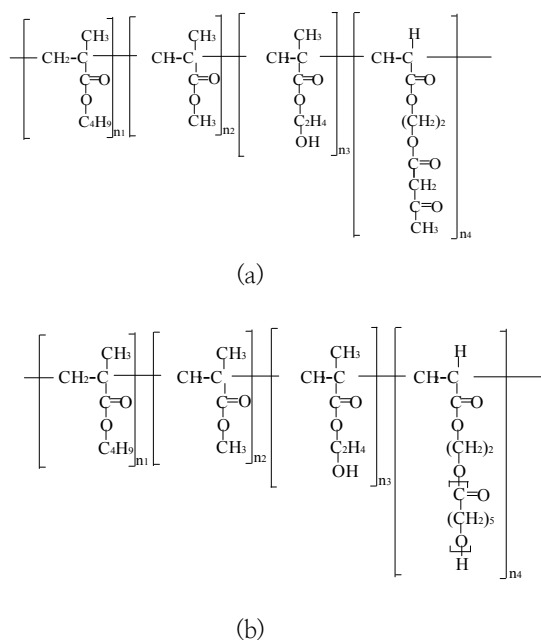


Fig. 4. Structure of high solids acrylic resin.
[(a) : BMA/MMA/2-HEMA/AAEA, (b) :
BMA/MMA/2-HEMA/CLA]

제 1차 알코올의 신축진동 흡수[12]가 각각 나타남을 미루어 수산기도 확인하였다.

Fig. 6은 HSA-9-7505의 ¹H-NMR 스펙트럼 [13]인데, 0.9 ppm에서 CH₃-C, 1.3 ppm에 C-CH₂-C, 1.4 ppm에 C-H, 2.0 ppm에 R-OH의

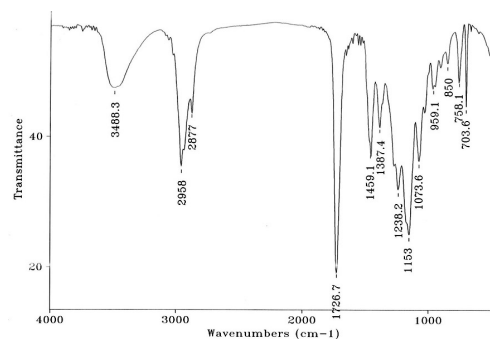


Fig. 5. FT-IR spectrum of HSA-9-7505.

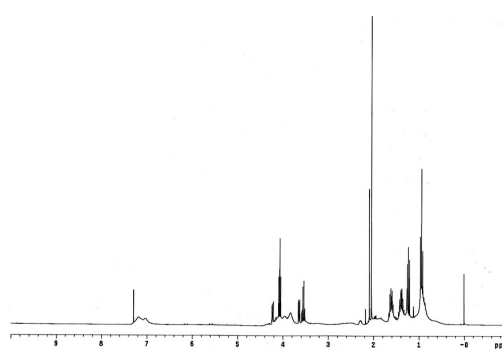


Fig. 6. ¹H-NMR spectrum of HSA-9-7505.

수소결합의 변환, 3.5 ppm에 CH₃-O-, 3.6 ppm, 4.0 ppm 및 4.2 ppm에 C-CH₂-O-의 양성자 흡수 피크가 각각 나타나 HSA-9-7505의 구조확인이 가능하였다.

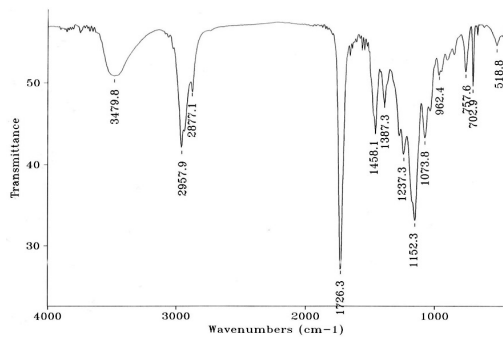
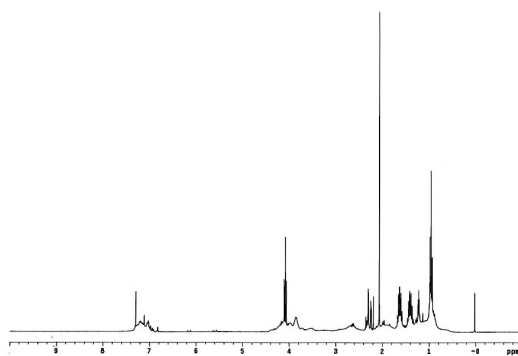


Fig. 7. FT-IR spectrum of HSC-9-7505.

Fig. 8. ¹H-NMR spectrum of HSC-9-7505.

3.3. 아크릴수지의 점성도 및 분자량 변화

아크릴수지가 high solids 도료로서 양호한 도막물성을 얻기 위해서는 수산기 함유 아크릴수지가 용매에 쉽게 용해될 수 있을 정도의 저분자량과 낮은 점성을 지녀야 한다[14]. 따라서 본 실험에서는 유사한 분자량을 갖는 high solids 수지에서의 점성도 차이를 비교하고 수지의 구조적 특성에 의한 점성도의 변화 경향성을 구하고자 하였다. 점성이라 함은 거시적 관점에서는 dynamic 비평형 성질이지만 미시적인 관점에서는 분자간의 인력과 운동으로 나타나는 성질로서, 극성분자인 경우 전기음성도가 큰 분자가 알킬기의 중심에 있을수록 점성도는 작은 값을 갖는다. 알코올, 에스테르, 케톤과 아민의 작용기가 중심 사슬의 끝에 있을수록 전자기 효과에 의해 분자의 표면적은 적어지고, 극성이 증가하여 이웃 분자들간의 인력이 증가하게 된다. 1차 알코올, 2차 알코올, 3차 알코올 순으로 수소결합이 잘 형성되므로 수소결합이 강하게 작용하는 1차 알코올의 점성이 가장 큰 값을 갖는다. 따라서 high

solids 도료의 저점도화를 위해서는 케톤계의 용제가 유효한데 케톤은 아크릴수지 구조내의 수소결합을 차폐시킨다는 보고가 있다[15]. 또한 저분자량의 아크릴수지를 합성하기 위한 효과적인 용제는 벤질알콜이라고 알려져 있고[16], 수지의 구조와 점성도와와의 관계에서 수소결합을 형성하는 화합물은 현저하게 점성도가 올라 간다. High solids 수지를 만들기 위해서는 아크릴수지의 분자량 저하로 인한 문제점을 2차 가교결합 모노머로 보충하지만 점성도를 고려하여 적절한 분자량으로 합성할 필요가 있다.

수산기량의 변화에 따른 아크릴수지의 점성도를 시험한 결과, 수산기량 120인 HS-12-7500의 경우가 수산기량 90과 60인 HS-9-7500, HS-6-7500에 비하여 높은 점성도를 나타내고 있는데 이는 수산기의 회합[17]의 결과로 해석되며 수산기의 함유량에 따른 점성의 저하를 위해서는 가급적 수산기량을 낮게 유지하면서 점성도에 영향을 덜 미치는 관능성분을 도입해야 할 것으로 생각되었기에 수산기량은 90이 적정함을 알 수 있었다.

동일한 수산기량 90에서 관능성 모노머인 AAEA와 CLA의 종류와 함량에 따른 점성도의 변화를 실험한 결과를 Table 1에 나타내었는데, AAEA의 경우 함량이 10 wt%인 HSA-9-7510은 함량이 5 wt%인 HSA-9-7505보다 점성도가 증가하였다. 여기에서 유연한 성분인 AAEA를 도입함으로써 점성도의 감소가 예상하였으나, 수지를 설계할 때 T_g 를 +50 °C로 고정하였기 때문에 상대적으로 공중합용 모노머인 MMA의 함량이 증가함에 따라 점성도가 증가한 것으로 생각되며, 따라서 AAEA 보다는 T_g 가 높은 모노머에 의해 점성이 좌우됨을 확인할 수 있었다. 또한 CLA의 경우에도 AAEA와 유사한 결과를 나타내었고, AAEA와 CLA의 비교에서는 AAEA가 점도저하성이 양호하였다. 이것은 CLA의 구조 중에 포함된 1차알콜이 수소결합을 지니고 있기 때문에 고점성을 나타내는 것으로 판단된다.

그리고 점성도와 같은 조건으로 모노머의 종류 및 합성변수에 따른 분자량의 변화를 Table 1과 Fig. 9~10에 나타내었는데, 분자량의 변화는 AAEA와 CLA에 의해서는 큰 차이를 나타내지 않았다.

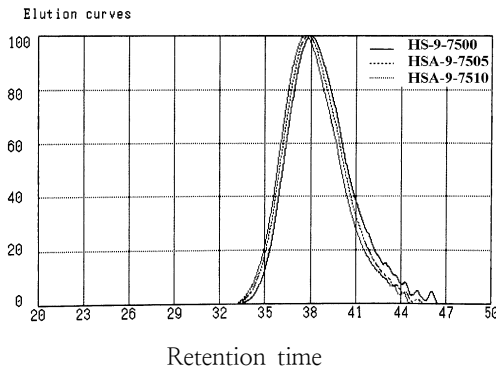


Fig. 9. Molecular weight distribution curves. [HS-9-7500/HSA-9-7505/HSA-9-7510]

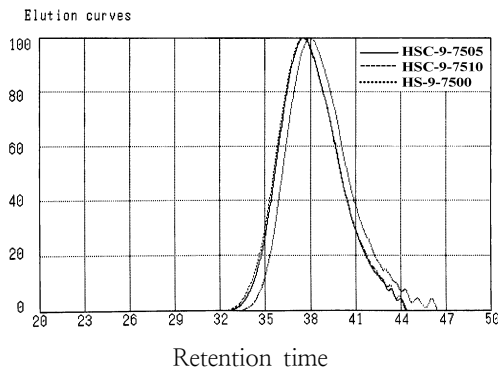


Fig. 10. Molecular weight distribution curves. [HS-9-7500/HSC-9-7505/HSC-9-7510]

3.4. 아크릴-우레탄수지 도료의 배합 및 물성

3.4.1. 아크릴-우레탄수지 도료의 배합

아크릴-우레탄수지 도료의 구성성분 배합은 Table 2의 조성과 같이 수산기 함유 아크릴수지 용액에 분산제인 Byk P104S, 광안정제인 Tinuvin-292, UV 흡수제인 Tinuvin-328, 소포제인 Byk 066N 및 경화촉매로서 DBTDL를 넣고, 폴리이소시아네이트수지 용액에는 수분흡수제인 Additive Ti를 넣어 NCO/OH의 당량비가 1.2/1.0이 되도록 하여 투명도료를 제조하였다.

배합물 중 유기용매는 도료의 도막형성 주요소인 불휘발 전색제를 용해시키거나 도료의 점성도를 조절하기 위해 첨가하며, 용매를 선택할 때는 합성수지 및 용매의 용해도 파라미터, 용매의 극성 파라미터를 보아 이에 유사한 파라미터를 갖

는 용매를 선택해야 하고, 또한 용매는 도막이 형성되기 까지 적당한 증발속도를 가져 도막의 평활성을 주는 것을 선택해야 하며 특히 독성이 적어야 하는 등의 선택성에도 제한이 있다. 본 실험에서는 high solids용으로 수소결합지수가 8인 *n*-butyl acetate를 진용제(good solvent)로 사용하였다.

Table 2. Preparation of acrylic urethane clear coatings

Materials	Weight (wt%)
Part A(hydroxy acrylic resin)	
High solids acrylic resin (70%)	133.3
Byk P104S	0.7
Tinuvin 328	0.7
Tinuvin 292	0.4
Byk 066N	0.5
DBTDL	0.1
<i>n</i> -Butyl acetate	11.0
Part B(curing agent)	
Desmodur N-3300	35.2
Additive Ti	0.2
<i>n</i> -Butyl acetate	11.0
Total	193.1
Solids (wt%)	70.0
NCO/OH	1.2/1.0

3.4.2. 아크릴/우레탄수지 도료의 물성

제조한 도료의 기본물성을 Table 3에 나타내었다. 도료의 점도는 작업성에 관계되는 중요한 물성으로 스프레이 작업성에 적합한 도료의 점도는 Zahn cup 12-20초 정도이다. 제조한 도료의 점도는 35~120초로 점성도의 차이가 많이 발생하였다. 이것은 high solids 아크릴수지를 사용하여 도료의 고형분을 70 %로 하였기 때문이며, 목표로 하는 점성도인 20초 보다는 대체적으로 높게 나타났으나 50초 이하의 점성도를 가진 것들은 스프레이 작업성이 양호하였다. 점성도의 저하는 사용하는 용매의 변경 혹은 반응성 희석제를 사용할 경우 더욱 낮은 점성도를 유지할 수 있다. 건조시간은 경화건조가 40분~60분으로 비교적 속건성을 나타내었는데 이것은 도료제조시 경화

Table 3. Film properties of acrylic urethane clear coatings

Test Items	Group I			Group II			
	HS-6-7500	HS-9-7500	HS-12-7500	HSA-9-7505	HSA-9-7510	HSC-9-7505	HSC-9-7510
Viscosity(Zahn cup#2, sec)	95	105	120	57	48	42	35
Drying time(dry-through, min)	40	47	50	55	60	55	60
Pot-life(Hrs)	1.6	1.5	1.8	2.0	2.2	1.8	2.0
Gloss(60°)	92	91	96	93	92	90	93
Pencil hardness	H	H	2H	F	F	H	H
Adhesion(Bare/Base)	2A/3A	2A/3A	2A/3A	3A/4A	3A/4A	3A/4A	4A/5A

축매[18]인 DBTDL을 사용하였기 때문에 사료된다. 가사시간은 1.5시간~2.2시간으로 비교적 짧은 가사시간을 보였는데 건조시간을 촉진하는 경화촉매의 영향으로 건조시간은 빨라졌으나 가사시간이 짧아진 것으로 생각된다. 상도용 투명도로는 고외관 품질화의 선형성, 즉 투영된 상이 얼마나 맑고 선명하며 정확하게 비치는가 하는 감각적인 것이 중요한 물성인데, 선형성에 가장 큰 영향을 미치는 것은 광택과 평활성이다. 따라서 고선형성을 얻기 위해서는 광택도[19]가 높아야 하는데 본 실험에서의 도료들은 60° 경면광택도가 90~96으로 양호한 결과를 나타내었다. 도막의 경도는 F~2H로 비교적 다소 낮은 경도를 나타내었다. 도막의 경도는 사용한 아크릴수지의 T_g , NCO/OH 당량비 등에 따라 달라지게 되는데, 본 실험에서 사용한 아크릴수지는 T_g 를 +50 °C로, NCO/OH를 1.2/1.0으로 고정하고, 2-HEMA의 수산기만 고려하였기 때문에 변성에 사용된 CLA의 수산기나, AAEA의 관능성기를 고려하지 않아 불충분한 가교, 즉 under-crosslinking이 발생하여 도막경도가 낮아진 것으로 생각되었다. 접착력[20]은 연질 모노머인 AAEA와 CLA를 도입한 경우가 접착력이 양호하였고, CLA를 10 % 도입한 HSC-9-7510가 가장 우수한 접착력을 나타내었다.

4. 결론

n-butyl methacrylate(BMA), methyl methacrylate(MMA), 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA),

acetoacetoxyethyl acrylate(AAEA), caprolactone acrylate(CLA)를 사용하여 아크릴수지를 합성하였는데, 공중합체의 T_g 를 +50 °C로, 수산기가를 90으로 각각 변화시켜 합성한 후에 경화제인 hexamethylene diisocyanate trimer와 NCO/OH의 당량비를 1.2/1.0으로 하여 아크릴-우레탄 투명도료를 제조하였다. 제조한 도료로 도막의 물성 시험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. High solids 아크릴수지를 얻기 위한 반응조건 실험 결과, 반응 개시제로 *tert*-amyl peroxy-2-ethylhexanoate가 높은 전환율과 낮은 점성도를 나타내었고, 개시제의 사용량 5 wt%, 연쇄이동제의 양 4 wt%, 반응온도 140 °C, 적시시간 4시간으로 전체반응시간 8시간이 적정 반응조건이었다.
2. 아크릴수지의 점성도는 수산기가가 높을수록 점성도가 증가되었으며, 연질 모노머인 AAEA나 CLA의 함량증가는 점성도에 큰 영향을 미치지 않았다.
3. 아크릴수지의 수평균분자량은 1900~2600, 분자량분포도 1.4~2.1로 나타났고, 분자량의 변화는 AAEA나 CLA에 의해서는 큰 차이를 나타내지 않았다.
4. 제조한 도료에서 AAEA와 CLA에 따른 접착성, 점도, 건조시간, 가사시간, 광택 및 연필경도를 비교 검토한 결과 CLA를 10% 도입한 도료가 접착력이 우수하고, 낮은 점도와 높은 경도를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2019년 국토교통부의 국토교통기술 촉진연구사업과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

References

1. A. Rolewicz-Kalinska, K. Lelicinska-Serafin, P. Manczarski, "Volatile organic compounds, ammonia and hydrogen sulphide removal using a two-stage membrane biofiltration process", *Chemical Engineering Research & Design*, Vol.165, pp. 69-80, (2021).
2. R. Gonzalez-Blanco, M. F. Cunningham, E. Saldivar-Guerra, "High Solids TEMPO-Mediated Radical Semibatch Emulsion Polymerization of Styrene", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol.54, No.1 pp. 49-62, (2016).
3. T. McAfee, N. Leonardi, R. Montgomery, J. Siqueira, T. Zekoski, M. F. Drenski, W. F. Reed, "Automatic Control of Polymer Molecular Weight during Synthesis", *Macromolecules*, Vol.49, No.19 pp. 7170-7183, (2016).
4. F. Gasc, S. Clerc, E. Gayon, J. M. Campagne, P. Lacroix-Desmazes, "Supercritical CO₂-mediated design of Pd supported catalysts using an amphiphilic functional copolymer", *Journal of Supercritical Fluids*, Vol.105, pp. 136-145, (2015).
5. L. Cai, S. F. Wang, "Poly(epsilon-caprolactone) acrylates synthesized using a facile method for fabricating networks to achieve controllable physicochemical properties and tunable cell responses", *Polymer*, Vol.51, No.1 pp. 164-177, (2010).
6. L. F. Gao, J. Oh, Y. F. Tu, T. Chang, C. Y. Li, "Glass transition temperature of cyclic polystyrene and the linear counterpart contamination effect", *Polymer*, Vol.170, pp. 198-203, (2019).
7. J. W. Kim, D. C. Lee, J. S. Choi, "Synthesis of Eco-Friendly High Solid Acrylic Resins and Curing Properties of Acrylic Urethane Resin Coatings", *Korean Chemical Engineering Research*, Vol.55, No.5 pp. 586-592, (2017).
8. A. Romo-Urbe, "Viscoelastic Behavior of Unentangled POSS-Styrene Nanocomposites and the Modification of Macromolecular Dynamics", *Macromolecules*, Vol.50, No.18 pp. 7177-7189, (2017).
9. J. P. Xu, S. Xue, J. L. Zhang, Y. Han, S. Q. Xia, "Molecular Design of the Amphiphilic Polymer as a Viscosity Reducer for Heavy Crude Oil: From Mesoscopic to Atomic Scale", *Energy & Fuels*, Vol.35, No.2 pp. 1152-1164, (2021).
10. A. A. Berlin, N. G. Matveyeva, "The progress in the chemistry of polyreactive oligomers and some trends of its development. I. Synthesis and physicochemical properties", *Journal of Polymer Science*, Vol.12, pp. 1-64, (1977).
11. C. D. Diakoumakos, I. Raptis, A. Tserepi, P. Argitis, "Free-radical synthesis of narrow polydispersed 2-hydroxyethyl methacrylate-based tetrapolymers for dilute aqueous base developable negative photoresists", *Polymer*, Vol.43, No.4 pp. 1103-1113, (2002).
12. L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, (1966).
13. C. J. Pouchert, J. Behnke, *The Aldrich Library of 13C and 1H FT NMR Spectra*, Vol.1, Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee, (1993).
14. J. L. Mann, A. K. Grosskopf, A. A. A. Smith, E. A. Appel, "Highly Branched Polydimethylacrylamide Copolymers as Functional Biomaterials", *Biomacromolecules*, Vol.22, No.1 pp. 86-93, (2021).
15. Y. H. Fu, C. Perales, T. Eliason, D. E.

- Bergbreiter, "110th Anniversary: Reversible Solubilization of Polar Polymers and Polymeric Catalysts in Nonpolar Solvents", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.58, No.31 pp. 14579–14587, (2019).
16. A. Paknejad, R. Mohammadkhani, H. Zarei, "Experimental High-Temperature, High-Pressure Density Measurement and Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Modeling of Dimethyl Sulfoxide, Isoamyl Acetate, and Benzyl Alcohol", *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol.64, No.12 pp. 5174–5184, (2019).
 17. G. M. Tow, E. J. Maginn, "Fully Atomistic Molecular Dynamics Simulations of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene with Insights into Hydroxyl Aggregation", *Macromolecules*, Vol.53, No.7 pp. 2594–2605, (2020).
 18. Y. Zhang, L. Yuan, F. Chen, A. J. Gu, G. Z. Liang, "Cure kinetics of cyanate ester resin using microencapsulated dibutyltin dilaurate as catalyst", *Polymer Bulletin*, Vol.74, No.4 pp. 1011–1030, (2017).
 19. H. S. Park, D. J. Chung, H. S. Hahm, S. K. Kim, W. B. Im, S. J. Kim, "Preparation and physical properties of weather resistant silicone/acrylic resin coatings", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol.37, No.2 pp. 158–165, (2004).
 20. Y. M. Boiko, "Statistical adhesion strength of an amorphous polymer–its miscible blend interface self-healed at a temperature below the bulk glass transition temperature", *Journal of Adhesion*, Vol.96, No.8 pp. 760–775, (2020).