

## 아크릴/우레아 가교 폴리머의 하이솔리드 도료에의 적용

정동진 · 박형진 · 김성래 · 함현식 · 박홍수<sup>†</sup> · 김성길\*

명지대학교 공과대학 화학공학과

\*삼화페인트공업(주)

(2002년 10월 16일 접수 ; 2002년 12월 30일 채택)

## Acrylic/Urea Crosslinked Polymers for High-Solid Coatings Applications

Dong-Jin Chung · Hyong-Jin Park · Sung-Rae Kim · Hyun-Sik Hahm  
Hong-Soo Park<sup>†</sup> · Seong-Kil Kim\*

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

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

<sup>†</sup>e-mail : hongsu@mju.ac.kr

(Received October 16, 2002 ; Accepted December 30, 2002)

**Abstract** : Environmental friendly acrylics/urea high-solid paints (BEHCU) were prepared through the curing reaction of acrylics resin(BEHC) containing 70wt% of solids content and butylated urea curing agent. BEHC was synthesized by addition copolymerization of caprolactone acrylate(CLA), 2-hydroxypropyl methacrylate(2-HPMA), ethyl methacrylate, and *n*-butyl acrylate. The addition polymerization of these monomers, especially including flexible CLA monomer and 2-HPMA monomer with OH functional group, under appropriate reaction conditions resulted in polymers with controlled glass transition temperature( $T_g$ ) and crosslinking density. The molecular weight( $M_w$ ) of these polymers(BEHCs) was 2940~3240 and polydispersity ( $M_w/M_n$ ) was in the range of 1.61~1.72. The viscosity and the molecular weight of these acrylic resins increased with increasing  $T_g$ . The coated films were prepared using curing reaction between BEHC resin and butylated urea curing agent at 100°C for 30 minutes. Our experimental resulted showed that enhancement of the coating properties such as adhesion, flexibility, impact resistance, water resistance, and abrasion resistance could be expected through introducing CLA component in acrylic resin for the high-solid content acrylics/urea coatings.

**Keywords** : acrylic/urea crosslinked polymer, high-solid coatings.

### 1. 서론

도료는 소재 보호라는 측면에서 환경보존의 역할을 담당하고 있으나 도장시에 휘발성 유기

용제(volatile organic compound : VOC)의 휘발 및 가열경화시의 연료소비나 휘발물의 발생으로 환경문제의 대상이 되어 왔다. VOC란 자동차에서 주로 발생하는 질소산화물(NOx)과 함께 오

존을 만들어내는 2대 원인물질로서, 쉽게 휘발하는 유기화합물을 총칭한다. VOC에는 벤젠, 톨루엔, 포름알데히드 등의 발암성 물질을 포함해 수백여종이 알려져 있고, 유기용제나 세정제의 사용과정 또는 자동차 배출가스에서 주로 발생된다. 이러한 연유에서 지금까지의 도료, 도장 공업과 환경오염과의 관계 중에서 가장 문제가 되는 것이 VOC 삭감이다[1,2].

VOC 저감을 위한 도료로서 현재 개발되어 일부 실용화되고 있는 환경친화적 도료에는 물을 용매로 사용하는 수계도료[3], 에너지 선을 이용하여 경화하는 UV-EB 경화형 도료[4], 용제를 전혀 사용하지 않는 분체도료[5] 및 고형분 함량을 높인 하이솔리드 (high-solid)형 도료[6]가 이에 속한다. 이들 중 하이솔리드 도료는 1980년대 중반부터 점증적인 환경법규의 강화로 인하여 탄생된 도료인데, 이 도료의 최대장점은 타 도료에 비해 작업성이 우수하고 종래의 도장 설비를 그대로 사용할 수 있는 점이다. 그러나 높은 고형분을 유지하기 위한 점성도 조절에 따른 수지 자체의 분자량 저하로 인하여 내후성 등의 도막물성 저하와 sagging 등의 도막 외관 성능의 저하를 극복해야 하는 제반 난제들을 지니고 있다[7].

하이솔리드 도료는 고형분을 조정하는 주성분인 수지와 경화제의 2성분계로서 구성된다. 주성분인 수지쪽의 종류로는 크게 알키드, 폴리에스테르, 에폭시, 폴리우레탄 및 아크릴수지로 분류되는데, 타 수지에 비해 아크릴수지는 모노머 자체가 강력한 관능성기를 보유하고 있어 반응성이 양호할 뿐만 아니라 모노머의 종류도 아주 다양하다[8]. 따라서 아크릴수지는 다양화된 시장의 요구에 부응하는 도료용 수지로서 현재 가장 널리 사용되고 있다. 한편 하이솔리드 도료의 경화제로는 부틸화멜라민과 부틸화우레아가 주로 사용되는데, 2종류의 경화제 중 물성은 부틸화멜라민쪽이, 저온경화온도는 부틸화우레아쪽이 각각 좋은 것으로 알려져 있다[9].

아크릴계 하이솔리드 도료에 관한 연구사례를 열거하면, Exsted와 Urban[10]은 novel phthalocyanine/polyol계 하이솔리드 도료를 제조하고서 화학구조와 물성과의 관계를 규명하였다. Nordstrom과 Dervan[11]은 아크릴 폴리올과 블록 이소시아네이트 경화제를 사용하여 1성분계 도료로의 적용가능성을 연구하였고, Zezza와 Talmo[12]는 높은  $T_g$ 의 cyclic 모노머를 사용하

여 점성도 변화를 살펴보았는데, cyclic 모노머를 사용함으로써 점성도 저하가 가능하다고 보고하였다.

지금까지 아크릴계 하이솔리드 도료의 개발에 관한 연구사례를 나열하였으나, 아크릴계 하이솔리드 도료의 소비중 거의 대부분을 차지하는 도료분야, 즉 자동차의 상도(top-coat)용 도료[13] 도막에는 최근 선진각국에서 내마모성 결여가 문제점으로 대두되었다. 이는 자동세차기의 등장으로 차체도막에 scratch가 생기기 때문인데, 이 같은 문제점은 아크릴계 하이솔리드 도료 수지에 새로운 관능성기를 도입하여 수지  $T_g$ 의 조정, 가교성의 연질 사슬성분 도입 및 높은 가교밀도화를 도모하여 고탄성과 고내후성의 도막을 형성시킴으로서 가능한 것이다.

따라서 본 연구에서는 위에서 언급한 내용에 합당한 관능성 모노머로서 자체 구조내에 카르보닐기와 히드록시기를 보유하고 있어서 반응성이 양호할 뿐만 아니라 굴곡강도, 충격강도 및 접착력 등의 물성이 우수한 것으로 알려진 caprolactone acrylate를 도입하고[14], 여기에 새로운 모노머인 ethyl methacrylate와 2-hydroxypropyl methacrylate 및 *n*-butyl acrylate를 부가중합시켜 4원공중합체인 아크릴 수지를 합성하였다. 합성된 아크릴수지에 저온경화형 부틸화우레아를 경화반응시켜 하이솔리드 아크릴/우레아 가교망상 구조의 도료를 제조하고서, 환경친화적인 자동차 상도용 도료로서의 응용가능성을 타진하기 위하여 각종 물성시험을 행하고 그에 따른 물성결과를 비교 검토해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 약 품

본 연구를 수행함에 있어 사용한 약품으로 아크릴 모노머는 ethyl methacrylate(EMA)[Tokyo Kasei Kogyo사], 2-hydroxypropyl methacrylate (2-HPMA)[Tokyo Kasei Kogyo사], *n*-butyl acrylate(BA)[Aldrich Chemical사], acrylic acid(AA)[Junsei Chemical사] 및 caprolactone acrylate(CLA)[Union carbide사]의 1급시약 내지는 정제품을 그대로 사용하였다.

개시제는 benzoyl peroxide (BPO)[Catayama Chemical사],  $\alpha,\alpha'$ -azobisisobutyronitrile

(AIBN)[Junsei Chemical사], di-*tert*-butyl peroxide (DTBP)[Akzo Nobel Chemical사], di-*tert*-amyl peroxide(DTAP)[Akzo Nobel Chemical사]의 1급 또는 특급시약을 그대로 사용하였다. 연쇄이동제는 2-mercaptoethanol (2-MCE)[Yakuri Pure Chemical사], 용제는 methyl-*n*-amylketone(MAK)[Tokyo Kasei Kogyo사]의 1급시약을 각각 사용하였다.

경화제는 부틸화우레아인 N,N-bis(butoxymethyl)urea(Beckamine P-138 : P-138)[애경화학(주), 고형분 60±2(%), 산가 2.0~5.0]를, 또한 경화시에 소포제로서 EFKA-31[EFKA사]을 각각 사용하였다.

## 2.2. P(BA/EMA/2-HPMA)/ 3원공중합체의 합성

1L의 4구 플라스크에 용제인 MAK 100g을 넣고서 140℃로 승온한 후 모노머인 BA 157.8g(1.23mol), EMA 111.3g(0.98mol), 2-HPMA 80.9g(0.56mol) 3종류와 연쇄이동제인 2-MCE 10.5g을 미리 섞어놓은 혼합액 A와 별도의 용제인 MAK 50g과 개시제인 DTAP 17.5g을 섞은 혼합액 B 각각을 연동식 미량펌프(peristaltic pump)를 사용하여 140℃에서 5시간 동안 플라스크 속에 적하하였다. 적하 완료 후에 140℃에서 1시간 동안 내용물을 숙성시킨 다음 반응물의 점성도와 고형분 측정을 통하여 반응이 충분히 진행된 것을 확인한 후 반응을 종결하였다.

반응 생성물을 다량의 노르말렉산에 침전시켜 미반응물질을 제거하였으며, 40℃, 3mmHg하에서 48시간 감압건조하여 노랑색 저점도의 투명액상의 P(BA/EMA/ 2-HPMA) 3원공중합체인 아크릴 수지(BEH-1)를 얻었다.

## 2.3. P(BA/EMA/2-HPMA/AA) 4원공중합체의 합성

2.2절에서와 동일한 반응조작하에 MAK 100g을 4구 플라스크에 넣고서 BA 164.8g(1.29mol), EMA 69.3g(0.61mol) 2-HPMA 80.9g(0.56mol) AA 35.0g(0.49mol), 2-MCE 10.5g의 혼합액 A와 MAK 50g과 DTAP 17.5g의 혼합액 B를 플라스크내에 가하고 기타의 반응조건은 2.2절과 같게하여 합성하였다.

합성물을 2.2절에서와 동일한 정제과정을 거쳐서 노랑색 저점도의 투명액상의 P(BA/EMA/

2-HPMA/AA) 4원공중합체인 아크릴수지(BEHA-1)를 얻었다.

## 2.4. P(BA/EMA/2-HPMA/CLA) 4원공중합체의 합성

2.2절에서와 같은 장치 및 반응조작하에 MAK 100g을 반응기에 넣고서 BA 130.8g(1.02mol), EMA 103.3g(0.91mol), 2-HPMA 80.9g(0.56mol), CLA 35.0g(0.10mol), 2-MCE 10.5g의 혼합액 A와 MAK 50g과 DTAP 17.5g의 혼합액 B를 반응기내에 삽입하였다. 이어서 모든 반응공정과 정제과정을 2.2절에서와 같게 하여 노랑색 저점도 투명액상의 P(BA/EMA/2-HPMA/CLA) 4원공중합체인 아크릴수지 (BEHC-4)를 얻었다.

## 2.5. 기기분석

IR 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)을 사용하여 합성한 아크릴수지를 아세톤에 10wt%로 희석하여 KBr disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분간 건조시킨 후 분석하였다. NMR 분광분석은 용매로서 CDCl<sub>3</sub>/TMS를 사용하여 미국 Varian사 (Gemini 200형, 200MHz)의 <sup>1</sup>H-NMR로 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters사의 GPC(R-410형)를 사용하여 시료 농도 1.0%, 시료 크기 10mg으로하여 Shodex KF-802, KF-803, KF-804, KF-805의 4개 칼럼을 연결하여 사용하였으며, 25℃에서 용매인 THF의 유속을 1.0mL/min로 하여 측정하였다.

## 2.6. 점성도 및 고형분 측정

점성도는 25℃ 항온수조에 시료를 30분간 유지시킨 후 일본 Tokyo Keiki사의 회전점도계(BL형)를 사용하여 spindle #3, 60 rpm의 조건으로 측정하였다.

고형분은 KS M 5000-2113의 도료의 휘발분 및 불휘발분 함량 시험방법에 따라 합성한 시료 아크릴수지 1g을 105±2℃의 항온건조기에 3시간 방치하여 증량변화가 없을 때까지 휘발성분을 충분히 건조시킨 후 시료의 증량을 측정하였다.

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

여기서, W<sub>1</sub>-W<sub>2</sub> : 건조 후 시료의 증량  
W<sub>3</sub>-W<sub>2</sub> : 건조 전 시료의 증량

## 2.7. 도료의 제조

하이솔리드 도료는 주재인 아크릴수지와 경화제인 부틸화우레아인 P-138에 의해 제조되는데, 배합조성은 제조된 아크릴수지 120g, P-138 32.8g, 크실렌 10.6g으로 하였으며, 이때 소포제인 EFKA-31 0.46g을 첨가하였다.

경화반응은 100°C에서 30분간의 조건을 택하였으며, BEHC/P-138로서 제조된 하이솔리드 도료를 BEHCU로 명명하였으며, BEH-1/P-138과 BEHA-1/P-138의 경우는 명칭을 BEHU-1과 BEHAU-1로 각각 정하였다.

## 2.8. 도료의 물성시험

### 2.8.1. 도막시편 제작

도막시편은 일반 도장작업시에 가장 많이 사용되는 3종류의 금속판 재질을 선택하였다. 주석판(KS D 3516)을 사용할 때는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 조제방법에 따라서, 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용할 때는 KS M 5000-1111의 시험방법 4.4(도료시험용 철판의 제작방법)에 의거하여, 또한 알루미늄판을 사용시에는 KS D 6701-1991의 규격에 맞추어 각각 제작하였다.

### 2.8.2. 물성측정

점성도 측정은 Krebs-Stormer 점도계(Pacific Scientific사, Serial No. 80328형)로서, 경도 측정은 연필경도법에 따라 연필경도 시험기(Yasuda Seiki Seisakusho사, Serial No. 4664형)로서, 60° 경면광택도 측정은 Glossmeter(Pacific Scientific사, Glossgard II형)로서, 접착력은 도료의 접착력 시험법(cross-cut test)에 맞추어, 굴곡성 측정은 지름 3.18mm의 굴림대(Mandrel : Pacific Scientific사, Conical형)를 사용하며, 내충격성 측정은 DuPont Impact Tester (Ureshima Seisakusho사, 552형)로서, 내열성 측정은 전기로 {해동계측설비(주) HD-010형}에서 350°F/hr의 조건으로 각각 실시하였다. 내수성 시험은 증류수 속에서 24시간 경과후의 도막상태를 육안으로 판정하였고, 촉진내후성 시험인 QUV시험은 QUV accelerated weathering tester (Q-Panel사)를 사용하여 초기, 120시간 및 240시간대 별로 각각 구분하여 측정하였다. 또한 내마모성 측정은 시편을 냉간압연강판으로 제작하여 Federal Test Method Standard 141C-6192.1의 규격에 맞추어

Abrasion tester (Toyo Seiki Seisakusho사, Taber형)로 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

앞의 서론에서 언급한 바와같이 아크릴수지 도료는 타 도료에 비하여 여러 가지 장점들을 갖고 있어[27], 최근 하이솔리드 용으로서 많은 연구가 진척되고 있다. 도료용 아크릴수지의 물성을 좌우하는 최대의 인자는 수지의 분자구조를 구성하는 골격 모노머의 조성, 관능성기의 종류와 양인데, 중합조건에 기인하는 분자량 분포 및 분자의 배열 등도 영향을 미친다. 도료용으로 사용되는 수지는 거의 대부분이 공중합체이므로, 도료용 아크릴수지의 성질은 그 수지를 구성하는 모노머의 배합비에 의해 결정된다. 또한 각 도료용 아크릴수지의 선택,  $T_g$ , 수지의 산가, OH 값, 평균분자량 및 점성도 등이 최종 도막물성을 좌우하게 되는 요소들인 것이다.

### 3.1. P(BA/EMA/2-HPMA)의 합성 확인

도료용 아크릴수지의 합성에 관한 연구로서 Guo[15]는  $T_g$ 가 각각 0~20°C, 40~80°C, 70~90°C의 범위를 갖는 alkyl 혹은 aryl acrylate를 중합하여 수평균분자량 1000~5000범위를 갖는 폴리머를 합성하고서 폴리이소시아네이트와 가교반응시켜 하이솔리드용 아크릴 도료를 제조하였다. 또한 Kim[16]은 BA, styrene, methyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, acetoacetoxyethyl methacrylate의 공중합으로 5원공중합체의 아크릴수지를 얻고 이를 변성멜라민으로 경화시켜 아크릴계 하이솔리드 도료를 제조하였는데, 아크릴수지 합성의 적정 개시제의 양, 연쇄이동제 양, 적하시간 및 반응온도 등의 최적반응조건들을 상세히 제시하였다.

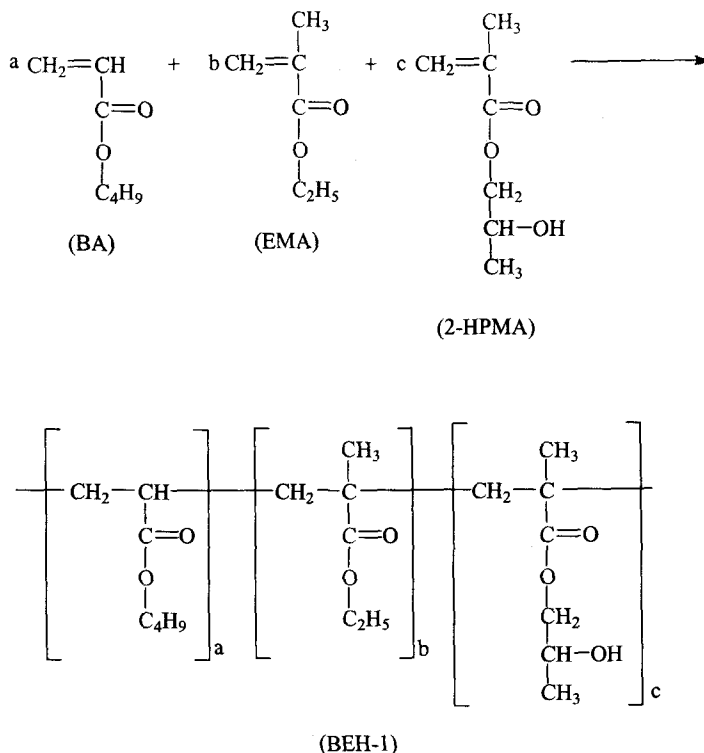
P(BA/EMA/2-HPMA) 3원공중합체, 즉 BEH-1의 합성은 위의 합성이론을 기초로 하여 행하였는데, 반응물의 몰수계산은 OH값을 90으로 고정하여  $T_g$ 값을 변화시켜 가면서 Fox 식[17]을 사용하여 구하였다.

Scheme 1에 BEH-1의 합성구조식을, Table 1에 부가중합에 따른 제반 반응조건과 전환율 등을 각각 나타내었다. Table 1의 BEH-1에서와 같이 140°C에서 6시간의 반응조건을 정한 것은 위에서 거론된 Kim[16]의 아크릴 도료수지

Table 1. Addition Polymerization Conditions and Physical Properties of Acrylic Resins

Exp. No.	Monomer			Solvent		Initiator		Chain transfer		Reaction		OH value	T <sub>g</sub> (°C)	Conversion (%)
	BA <sup>a</sup> (g)	EMA <sup>b</sup> (g)	2-HPMA <sup>c</sup> (g)	AA <sup>d</sup> (g)	CLA <sup>e</sup> (g)	MAK <sup>f</sup> (g)	DTAP <sup>g</sup> (g)	2-MCE <sup>h</sup> (g)	Temp. (°C)	DT(AT) <sup>i</sup> (hr)				
BEH-1	157.8(1.23)	111.3(0.98)	80.9(0.56)	—	—	150	17.5	10.5	140	5(1)	90	0	91	
BEHA-1	164.8(1.29)	69.3(0.61)	80.9(0.56)	35.0(0.49)	—	150	17.5	10.5	140	5(1)	90	0	92	
BEHC-1	229.1(1.79)	5.0(0.04)	80.9(0.56)	—	35.0(0.10)	150	17.5	10.5	140	5(1)	90	-30	81	
BEHC-2	193.8(1.51)	40.4(0.35)	80.9(0.56)	—	35.0(0.10)	150	17.5	10.5	140	5(1)	90	-20	84	
BEHC-3	161.1(1.26)	73.0(0.64)	80.9(0.56)	—	35.0(0.10)	150	17.5	10.5	140	5(1)	90	-10	88	
BEHC-4	130.8(1.02)	103.3(0.91)	80.9(0.56)	—	35.0(0.10)	150	17.5	10.5	140	5(1)	90	0	90	
BEHC-5	102.7(0.80)	131.5(1.15)	80.9(0.56)	—	35.0(0.10)	150	17.5	10.5	140	5(1)	90	10	90	
BEHC-6	76.4(0.60)	157.7(1.38)	80.9(0.56)	—	35.0(0.10)	150	17.5	10.5	140	5(1)	90	20	89	
BEHC-7	52.0(0.41)	182.2(1.60)	80.9(0.56)	—	35.0(0.10)	150	17.5	10.5	140	5(1)	90	30	91	
BEHC-8	103.8(0.81)	95.3(0.84)	80.9(0.56)	—	70.0(0.20)	150	17.5	10.5	140	5(1)	90	0	83	
BEHC-9	76.8(0.60)	87.4(0.77)	80.9(0.56)	—	105.0(0.31)	150	17.5	10.5	140	5(1)	90	0	79	

<sup>a</sup>BA : *n*-butyl acrylate, <sup>b</sup>EMA : ethyl methacrylate, <sup>c</sup>2-HPMA : 2-hydroxypropyl methacrylate, <sup>d</sup>AA : acrylic acid,<sup>e</sup>CLA : caprolactone acrylate, <sup>f</sup>MAK : methyl-*n*-amylketone, <sup>g</sup>DTAP : di-*tert*-amyl peroxide, <sup>h</sup>2-MCE : 2-mercaptoethanol,<sup>i</sup>DT(AT) : dropping time (aging time).



Scheme 1. Synthesis of BEH-1.

의 최적 반응조건을 그대로 인용한 때문이다.

Fig. 1(a)는 BHE-1의 FT-IR 스펙트럼인데,  $3520\text{cm}^{-1}$ 에 유리 OH 신축진동,  $1730\text{cm}^{-1}$ 에 에스테르기의 C=O 신축진동,  $1170\text{cm}^{-1}$ 에 acrylate의 C-O- 신축진동,  $2960\text{cm}^{-1}$ 에  $\text{CH}_3$  신축진동,  $1460\text{cm}^{-1}$ 에  $-\text{CH}_2-$  신축진동 및  $1390\text{cm}^{-1}$ 에 C- $\text{CH}_3$  신축진동 등으로 Scheme 1의 BHE-1 구조가 확인되었다.

Fig. 2(a)는 BEH-1의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼인데,  $\delta 0.9\text{ppm}$ 에  $\text{CH}_3-\text{C}$ ,  $\delta 1.2\text{ppm}$ 에 C- $\text{CH}_2-\text{C}$ ,  $\delta 1.5\text{ppm}$ 에 C-H,  $\delta 2.1\text{ppm}$ 에 CH-CO- 및  $\delta 3.9\text{ppm}$ 에 C- $\text{CH}_2-\text{O}$ -의 흡수피크가 나타남으로써 BEH-1의 구조확인이 가능하였다.

Fig. 3(a)는 BEH-1의 GPC 피크인데,  $M_n$  1940,  $M_w$  2980,  $M_z$  4200,  $M_w/M_n$  1.54로서 대체로 낮은 분자량 값을 보여주었으며, 분자량 분포곡선이 좁게 나타났다.

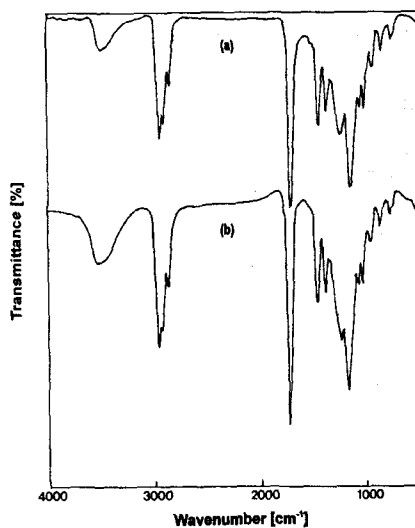


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) BEH-1 and (b) BEHC-4.

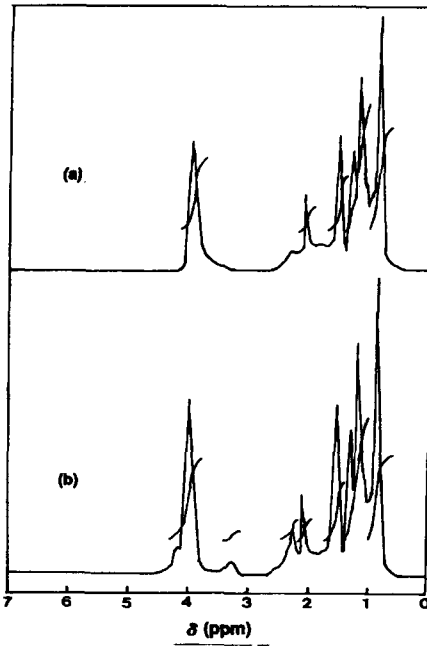


Fig. 2. <sup>1</sup>H-NMR spectra of (a) BEH-1 and (b) BEHC-4

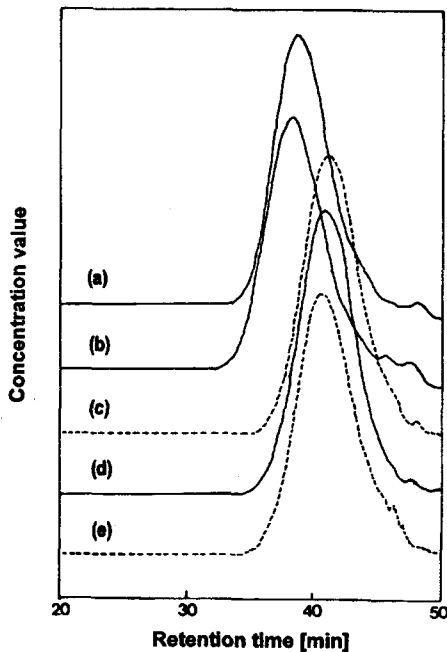


Fig. 3. GPC chromatograms of (a) BEH-1, (b) BEHA-1, (c) BEHC-1, (d) BEHC-4, and (e) BEHC-7.

### 3.2. P(BA/EMA/2-HPMA/AA)의 합성 확인

P(BA/EMA/2-HPMA/AA) 4원 공중합체, 즉 BEHA-1의 합성은 앞의 3.1절의 BEH 구조중에 AA기를 별도 도입함으로써 카르복시산이 존재하여, 뒤의 부틸화 우레아와의 경화반응시에 카르복시기가 산촉매로서의 작용여부를 알아볼 목적으로 이룩된 것이다.

BEHA-1의 합성구조식을 Scheme 2에, 또한 BEHA-1의 합성에 있어서의 중합반응 조건과 기타 물성값들을 일괄하여 앞의 Table 1에 열거하였는데, 생성물 중 전환율이 가장 좋게 나타났다. 이러한 현상은 반응성이 우수한 작용기인 AA가 도입되었기 때문인 것으로 추측된다.

BEHA-1의 FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼은 측정은 하였으나 앞의 BEH-1의 피크와 거의 같게 나타나 피크 설명을 생략하였다.

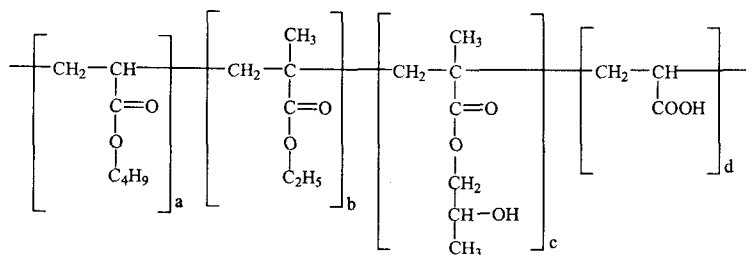
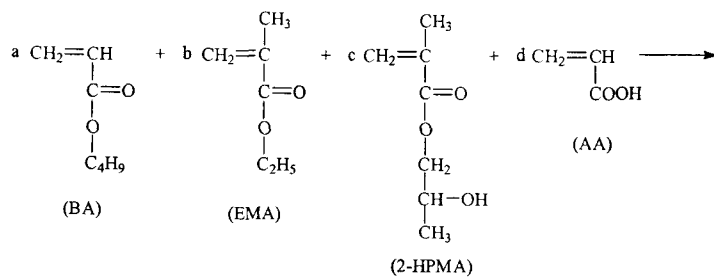
Fig. 3(b)는 BEHA-1의 GPC 측정결과인데, M<sub>n</sub> 1960, M<sub>w</sub> 3230, M<sub>z</sub> 4830, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> 1.65로 나타나 Fig. 3(a)의 BEH-1보다 평균분자량과 다분산도 값이 조금 증가되었음을 알았다.

### 3.3. P(BA/EMA/2-HPMA/CLA)의 합성 확인

본 실험에서는 공실험의 BA/EMA/2-HPMA 모노머에 카르보닐기와 히드록시기를 함께 보유한, 즉 caprolactone기를 가진 CLA를 새로이 도입하여 서론에서 거론한 자동차용 하이솔리드 도료의 결점인 내마모성을 개선하고자 하였다. CLA는 Union Carbide사에서 개발한 아크릴계 모노머인데, 위에서 언급한 바와같이 관능성기를 2개 갖고 있어 경화제에 대한 우수한 반응성과 함께 특유의 유연성 등의 제반 물성이 양호한 것으로 알려져 있다[14].

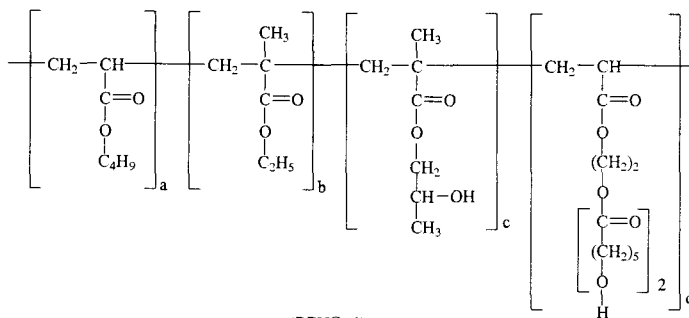
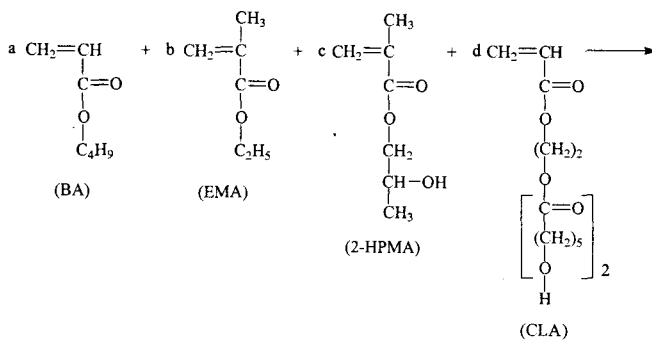
P(BA/EMA/2-HPMA/CLA), 즉 BEHC류 중 기준점이 되는 BEHC-4의 합성 구조식을 Scheme 3에 표시하였고, BEHC류의 각종 반응조건에 따른 합성 결과를 Table 1에 제시하였다. Table 1의 BEHC-1에서 -7은 OH값을 90으로 고정시키고 T<sub>g</sub> 값을 -30℃에서 +30℃까지 변화시킬때의 반응조건과 전환율을 각각 나타낸 것인데, T<sub>g</sub> 값 +10℃ 이상에서 일부 오차는 발생했으나 전반적으로 T<sub>g</sub> 값이 높을수록 전환율이 증가됨을 알았고, BEHC-8과 -9는 BEHC-4와 비교하여 CLA의 양을 0.1몰에서 0.2~0.3몰로 증가시킨 것인데, 부가중합시에 반응성 저하로 전환율이 오히려 감소됨을 보여주었다.

Fig. 1(b)는 BEHC-4의 FT-IR 스펙트럼인데,



(BEHA-1)

Scheme 2. Synthesis of BEHC-1.



(BEHC-4)

Scheme 3. Synthesis of BEHC-4.



3520cm<sup>-1</sup>에서 유리 OH기와 lactone 기의 인접 OH기 신축진동 흡수가 서로 중복되어 넓은 피크를 나타내었고, 1170cm<sup>-1</sup>에서는 에스테르기의 C=O와 lactone기의 C=O 신축진동 흡수가 역시 중복되어 큰 피크를 이루었다. 그러나 전반적인 흡수피크가 Fig. 2의 공시험때와 거의 차이가 없게 나타났다.

Fig. 2(b)는 BEHC-4의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼인데, δ 0.9ppm에 CH<sub>3</sub>-C, δ 1.2ppm에 C-CH<sub>2</sub>-C, δ 1.5ppm에 C-H, δ 2.1ppm에 CH-CO- 및 δ 4.0ppm에 C-CH<sub>2</sub>-O- 흡수피크가 각각 나타남을 미루어 BEHC-4의 합성이 제대로 이루어졌음을 확인하였다.

Fig. 3(d)는 BEHC-4의 GPC 측정 결과인데, M<sub>n</sub> 1850, M<sub>w</sub> 2980, M<sub>z</sub> 4510, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> 1.61 이었다. 또한 BEHC-1, -7의 GPC 측정결과를 Fig. 3(c)와 Fig. 3(e)에 각각 나타냈는데, BEHC-1, -4, -7의 수평균분자량 크기를 종합해 보면 BEHC-7 > BEHC-4 > BEHC-1의 순서로 분자량이 커짐을 알았다. 따라서 부가중합시에 반응물 조성 및 반응조작을 일정하게 유지할 때에는 T<sub>g</sub> 값이 커질수록 분자량 값이 조금씩 증가함을 알 수 있었다.

### 3.4. 개시제의 사용농도에 대한 점성도 변화

아크릴 모노머에 의한 라디칼 중합에서의 개시제 선택은 도료용 수지생산의 가격, 반응물의 생산주기 및 시간에 큰 영향을 주기 때문에 개시제 선정에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다 [18]. 본 실험에서는 저온분해 개시제인 BPO와 AIBN과 고온분해 개시제인 DTBP 및 DTAP를 개시제로 각각 선정하여 하이솔리드용 아크릴수지를 합성시의 사용농도에 따른 점성도 변화를 살펴보았는데, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 DTBP > DTAP > AIBN > BPO의 순서로 점성도가 증가되었으며, 개시제 간에도 점성도 수치에 큰 차이를 나타냄을 알았다. 여기서 BPO와 AIBN 개시제의 효능이 저하된 것은 동 합성반응이 140℃에서 진행되는 점을 고려한다면 저온용 개시제이기 때문인 것으로 사료되었다. 종합적으로 검토한 결과 하이솔리드용 아크릴수지 합성시의 개시제로서 가장 적합한 것은 DTAP 였는데, 이는 DTBP 경우 점성도가 너무 높아져서, 또한 AIBN과 BPO는 역으로 점성도가 극히 낮았기 때문이다. 일반적으로 하이솔리드 도료에서 점성도가 너무 높으면 고

형분 함량에 미달하게 되고, 반대로 점성도가 너무 낮으면 하이솔리드 도료의 고형분 함량에는 도달하나 그 대신 도료의 도막물성이 떨어지게 되므로[19], 이러한 사유를 고려하여 DTAP 개시제가 선정된 것이다.

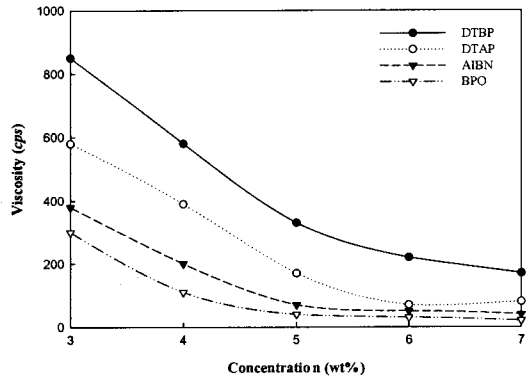


Fig. 4. The effect of concentration of various initiators on the viscosity of BEHC-4.

### 3.5. T<sub>g</sub> 값에 대한 점성도 변화

아크릴수지의 점성도는 고형분과 분자량에 밀접한 관계를 갖고 있어서 하이솔리드 도료 제조에 있어 꼭 필요한 요소이다.

Fig. 5는 T<sub>g</sub> 값의 변화에 따른, 즉 BEHC-1에서 -7까지의 아크릴수지와 점성도와의 상관관계를 도표로서 표시한 것이다. Fig. 5에서와 같이 T<sub>g</sub> 값이 커질수록 점성도가 증가하는 비례관계를 나타내었다. 한편 앞의 GPC 측정에 의한 BEHC-1, -4, -7의 수평균분자량 값을 본 Fig. 5와 대조하여 비교검토한 결과 부분적 수

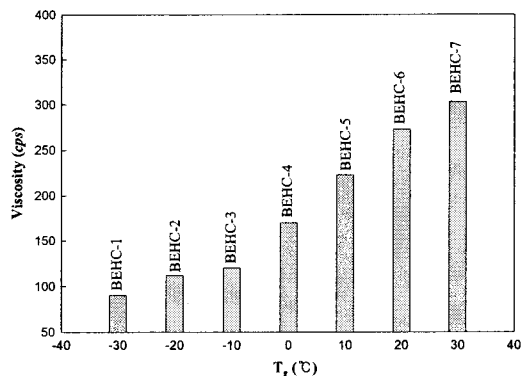


Fig. 5. Relationship between viscosity and T<sub>g</sub> of BEHCs.

차이기는 하나 Tg 값 증가에 따라 점성도 뿐만 아니라 분자량도 조금씩 증가함을 알 수 있었다.

**3.6. 도료제조시의 경화반응 메카니즘 고찰**

하이솔리드 도료 제조시의 경화제는 크게 부틸화멜라민, 부틸화우레아 및 폴리아소시아네이트의 3종류로 나뉘어지는데, 각각의 경화반응 조건을 열거하면, 부틸화멜라민은 고온반응으로서 150°C에서 30분간[9], 부틸화 우레아는 저온 반응으로서 80~100°C에서 30분간[20], 폴리아소시아네이트는 상온경화[21]하는 것으로 알려져 있다.

도료의 모체인 아크릴수지와 경화제와의 배합비는 도막의 물성조건에 따라 중량비율 9:1, 7:3, 8:2 등으로 다양한 형태를 취하는데, 도료업계에서는 8:2 비율을 가장 많이 택하고 있다. 본 실험에서는 제조된 아크릴수지와 부틸화우레아와의 배합비를 78.5% : 21.5% 채택하여 100°C에서 30분간 경화반응을 시켰다.

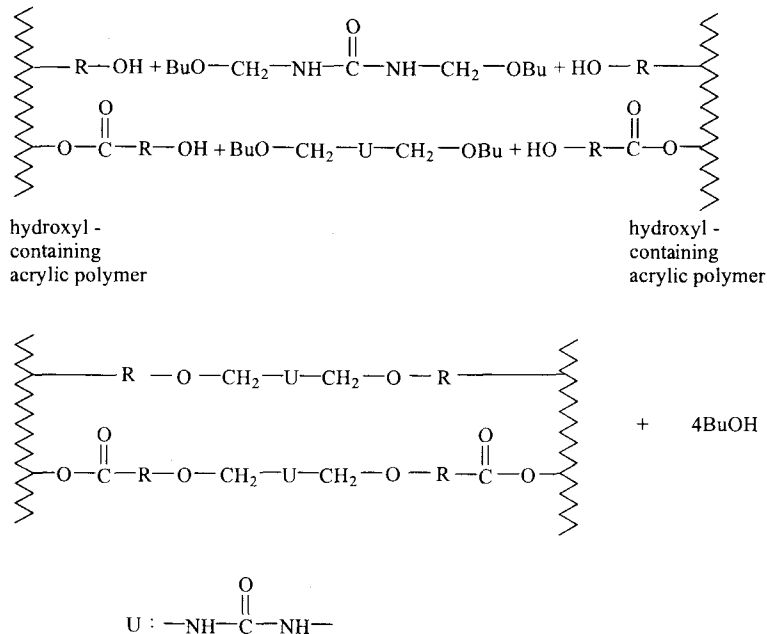
Scheme 4는 아크릴수지의 히드록시기와 Beckamine P-138인 부틸화우레아의 부톡시기가 반응하여 에테르 가교를 형성하는 경화반응

메카니즘을 나타낸 것이다. Scheme 4에서와 같이 열경화 도료의 가교결합에는 에테르기, 에스테르기 및 메틸렌기가 서로 공존하여 도막을 형성하고 있었는데, 흔히 열경화 도료는 중합이 더욱 진행되면 계 전체에 걸쳐서 망상구조화되어 가교점의 밀도가 현저히 증가하는 것으로 알려져 있다[22].

**3.7. 도료의 물성 확인**

일반적으로 합성수지의 열적, 기계적 성질은 분자량이 어느 정도 이하에서는 분자량의 증가에 따라 급격하게 상승하다가 어느 한계점 이상에서는 거의 일정하게 되며, 고분자물의 가공성은 분자량이 작을수록 좋아지고, 열적·기계적 성질은 분자량이 클수록 우수해진다[23]. 본 연구에서 사용한 도료용 수지는 하이솔리드화를 위하여 분자량을 낮추어서 합성한 것으로서 분자량 저하에 따른 최종 도막물성 변화를 비교 검토하였다.

Table 2는 제조된 하이솔리드 도료의 도막물성 측정결과를 표시한 것인데, 도료 명칭 중 BEHU-1과 BEHAU-1은 공시험의 도료이고,



Scheme 4. Crosslinking mechanism of hydroxyl-containing acrylic resin with N,N-bis(butoxymethyl)urea.

Table 2. Physical Properties of High-Solids Acrylic/Urea Coatings

Tests	BEHU-1 <sup>a</sup>	BEHAU-1 <sup>b</sup>	BEHCU-1 <sup>c</sup>	BEHCU-4 <sup>d</sup>	BEHCU-7 <sup>e</sup>	BEHCU-9 <sup>f</sup>
Viscosity (KU)	55	62	50	53	59	55
Pencil hardness (7days)	4B	H	4B	4B	F	HB
60° Specular gloss	105.9	106.5	105.1	106.4	105.4	107.3
Cross-hatch adhesion (%)	88	90	97	100	100	98
Flexibility (1/8 inch)	good	poor	good	good	good	good
Impact resistance direct (1000g/50cm)	reverse	poor	poor	good	good	good
Heat resistance (60° gloss retention, %)	94.9	90.6	89.2	94.7	93.1	95.4
Water resistance (distilled water, 24hrs)	poor	poor	poor	good	good	good
QUV (gloss) initial	104.3	107.3	108.2	105.3	104.7	108.2
120 hrs	102.1	72.9	19.1	97.8	91.3	19.7
240 hrs	68.7	20.5	18.1	75.8	84.5	18.5
Abrasion resistance (mg loss/100 cycles)	0.065	0.073	0.028	0.024	0.019	0.012

<sup>a</sup>BEHU-1 : BEH-1/P-138, <sup>b</sup>BEHAU-1 : BEHA-1/P-138, <sup>c</sup>BEHCU-1 : BEHC-1/P-138

<sup>d</sup>BEHCU-4 : BEHC-4/P-138, <sup>e</sup>BEHCU-7 : BEHC-7/P-138, <sup>f</sup>BEHCU-9 : BEHC-9/P-138

BEHCU류는 아크릴 수지인 BEHC속에 CLA 성분이 함유된 도료이다. Table 2에서 점성도는 모두가 조금 낮게 나타났는데, 이는 하이솔리드 도료의 고형분을 올리기 위해 고의적으로 저점성도를 유지한 때문이고, 경도는 공시험의 BEHU-1과 BEHAU-1에 비해 BEHCU류 쪽이 무르게 나타났는데, 이러한 현상은 저점성도를 지닌 CLA를 도입하였기 때문에 사료된다. 60° 경면광택도와 내열성은 모두 양호하게 나타났고, 접착력, 굴곡성, 내충격성, 내수성 및 내마모성의 5종의 물성은 BEHU-1 혹은 BEHAU-1에 비해 BEHCU류 쪽이 모두 좋게 나타났는데, 이는 서론에서 이미 언급한 바와같이 CLA 성분이 도입됨으로써 CLA의 물성장점이 일부 나타난 것으로 해석되었다. 일반의 촉진내후성 시험보다 더욱 가혹한 조건인 QUV 측정에서 초기에는 모든 수치가 90이상으로서 양호한 판정을

받았으나, 120과 240시간 후의 측정에서는 특히 BEHCU-1과 BEHCU-9의 물성이 아주 나쁘게 나타났다. 이는 BEHCU-1의 경우 타의 도료에 비하여 아주 작은 분자량을 지녔기 때문으로, 또한 BEHCU-9는 수지내의 CLA 함유량이 많아졌기 때문인 것으로 각각 추측되었다.

#### 4. 결론

반응형 모노머인 caprolactone acrylate와 2-hydroxypropyl methacrylate를 새로이 도입하고 여기에 ethyl methacrylate와 *n*-butyl acrylate를 부가중합시켜 1개의 구조단위속에 2개의 관능성기를 보유한 하이솔리드형 아크릴 수지(BEHC)를 합성하였다. 합성된 BEHC와 부

틸화우레아 경화제를 혼합하여 가열경화시켜 가교폴리머인 하이솔리드 아크릴/우레아 도료(BEHCU)를 제조하였다. 제조된 BEHCU 도료를 3종류의 금속판 재질에 도장하여 도막시편을 제작 후 각종의 도막물성 시험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $T_g$ 를  $-30^\circ\text{C}$ 에서  $+30^\circ\text{C}$ 까지 7단계로 변화시킨 BEHC류 합성에서,  $T_g$ 값이 증가할수록 점성도와 평균분자량 값의 점진적인 증가추세를 보였으나 전환율에는 큰 변화가 없었다.
2. 고품분 70%인 하이솔리드 수지 합성에서  $M_n$  1790~1880,  $M_w$  2940~3240, 다분산도 1.61~1.72, 점성도 90~303 cps 및 전환율 79~91%를 얻었다.
3. 하이솔리드 도료인 BEHCU류와 공시험 도료와의 도막물성 비교시험에서 물성중 경도는 BEHCU류 쪽이 저하되었으나, 접착력, 굴곡성, 내충격성, 내수성 및 내마모성의 물성은 공시험 도료보다 BEHCU류 쪽이 좋게 나타남으로써 caprolactone acrylate 성분에 의한 물성 장점이 일부 나타남을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. E. Denise and F. Fiori, *Progress in Organic Coatings*, **32**(1-4), 65 (1997).
2. V. R. Kamath and J. D. Sargent, Jr., *J. Coat. Technol.*, **59**(746), 51 (1987).
3. A. T. Chen, L. E. Katz, R. T. Wojcik, and J. M. O'Connor, "Novel Water-Borne Polyurethane Coatings", Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, Feb. 14-16, New Orleans (1996).
4. J. J. Gummeson, *J. Coat. Technol.*, **62**(785), 43 (1990).
5. C. M. Neag and R. B. Prime, *J. Coat. Technol.*, **63**(797), 37 (1991).
6. T. Morimoto and S. Nakano, *J. Coat. Technol.*, **66**(833), 75 (1994).
7. R. Buter, *J. Coat. Technol.*, **59**(749), 37 (1987).
8. H. S. Hahm and H. S. Park, *J. Kor. Soc. Text. Eng. Chemists*, **26**, 208 (1989).
9. G. Haacke, J. S. Brinen, and P. J. Larkin, *J. Coat. Technol.*, **67**(843), 29 (1995).
10. B. J. Exsted and M. W. Urban, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2019 (1993).
11. J. D. Nordstrom and A. H. Dervan, "Blocked Isocyanate Crosslinkers for Automotive Topcoats", 16th Water-Borne & Higher-Solids, and Powder Coatings Symposium, **16**, 2 (1989).
12. C. A. Zezza and K. D. Talmo, *J. Coat. Technol.*, **68**(856), 49 (1996).
13. L. J. Boggs, M. Rivers, and S. G. Bike, *J. Coat. Technol.*, **68**(855), 63 (1996).
14. Union Carbide Co., "Tone M-100 Monomer Caprolactone Acrylate Monomer for Radiation Curing", UCAR Coatings Resins, CT 06817-0001, Danbury (1987).
15. S. Guo, U. S. Patent, 5,646,213A (1987).
16. S. J. Kim, Ph. D. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1998).
17. J. R. Fried, "Polymer Science and Technology", p. 161, Prentice-Hall International, Inc., New Jersey (1995).
18. S. Zhu, Y. Tian, A. E. Hamielec, and D. R. Eaton, *Macromolecules*, **23**(4), 1144 (1990).
19. O. Yasufumi, A. Takeshi, and W. Koichiro, *J. Rheol.*, **31**(3), 251 (1987).
20. H. R. Kricheldorf, "Handbook of Polymer Synthesis", Part A, pp. 713-721, Marcel Dekker, Inc., New York (1992).
21. K. J. Ha, M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1998).
22. Y. Otsubo, T. Amari, K. Watanabe, and T. Nakamichi, *J. Rheol.*, **31**(3), 251 (1987).
23. S. Paul, *J. Coat. Techol.*, **54**(692), 59 (1982).