

경화제에 따른 열경화성 분체도료의 물성 비교

최성옥* · 김은미 · 유정희 · 정노희[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과

*(주) 동양유지 연구소

(2011년 9월 8일 접수 ; 2011년 9월 22일 채택)

Property of Carboxylic Polyester Powder Coatings with Different Hardeners

Seung-Ok Choi* · Eun-Mi Kim · Jung-Hee Yoo · Noh-Hee Jeong[†]

*Department of Engineering Chemistry, College of Engineering,
Chungbuk National University Cheong-ju 361-763, Korea*

**Dong Yang Oil & Fat Co., LTD*

(Received September 8, 2011 ; Accepted September 22, 2011)

Abstract : It was researched to be alternative of TGIC type hardener with human hazard element as PT 910 mix powder paint with hardener. Generally PT 910 was compared with TGIC & Epoxy resin of hardener to be used at thermosetting powder paint. We inquired a property of matter for paint through Gel time, glass transition temperature, melting point and a property of matter for film through a property of adhesion, a property of tolerance, softness, gloss, acid-resistant, alkali-resistant, salt water spray-resistant, facilitation climatic.

When PT 910 is used of hardener, it was shown the excellent results in gel time, softness, salt water spray-resistant, fracilitation climatic and the similar results in melting point, a property of tolerance, a property of adhesion, gloss, acid-resistant, alkali-resistant, as compared with the powder paint used by TGIC hardener.

The glass transition temperature was little low. But there was slightly different results. After the study results, we reached the conclusion that thermosetting powder used by PT 910 is alterative to by TGIC hardener.

Keywords : powder paint, polyester, hardener, thermosetting, resistant.

1. 서론

분체도료는 1950년대 유럽에서 폴리에틸렌, 염화비닐을 중심으로 한 용사법에 의해 급속에

응용되었는데 1952년 독일의 Gries Hein 사의 유동 침적법 개발, 1960년 프랑스의 Sames사에 의해 분체정전 도장기의 개발로 보다 광범위한 소재에 분체도장이 응용되고 있다.^[4]

우리나라에서는 1975년 Sames사의 설비가 수입되고 벨기에의 Cibert사의 도료가 수입되어

[†]교신저자 (E-mail : nhjeong@cbnu.ac.kr)

일부 사용한 것이 처음이며 1979년부터 도료업체 내의 국내 생산을 시작하여 환경 친화적인 도료로서 매년 급격하게 사용량이 증가하여 2007년 기준 35,000t이 국내 생산되었다.^[6]

분체도료는 용제를 함유치 않는 고품분 100%의 분말 도료이며 합성수지, 안료를 중심으로 경화제, 첨가제 등을 배합하여 균일하게 용융 분산시킨 분산물을 냉각 후 일정한 입자 분포도로 분쇄하고 분급하여 제조한다. 그리고 여러 가지 도장 방법에 의해 피도체의 도장, 가열, 용융, 경화시켜 우수한 도막을 얻을 수 있으며 그 사용 목적은 종래 액상도료와 같이 피도체의 미관 장식용 또는 보호용(방청, 경도, 내화학적 물성, 내후성 등)으로 광범위하게 사용된다. 특히 Over spray된 분말은 집진 회수하여 재사용할 수 있어 에너지 및 자원을 크게 절약할 수 있으며 환경문제를 해결할 수 있다. 그 외, 용제 사용으로 인해 발생할 수 있는 제반 문제(대기오염, 화재위험, 악취, 독성 등) 등을 해결할 수 있어 그 사용량은 증가 일로에 있다. 국내 분체도료의 용도별로 분류해 보면 일반 공업용으로 25%, 가전제품용으로 20%, 외장용으로 20%, 자동차용으로 15%, 부식 방지용으로 10%, 금속 가구용으로 10%로 각각 점유율을 나타낸다.^[3]

분체도료는 일반적으로 열가소성과 열경화성 2가지로 나누어지는데, 열가소성 분체도료는 가열시 단순히 금속 표면에 녹아 붙어 연속 도막을 형성하며, 열경화성은 가열시 분체 간에 교차 연결되거나 중합반응이 이루어져 망상구조의 견고한 도막을 형성하게 된다.^[3]

열가소성 분체도료는 CAB(Cellulose Acetate Butyrate), Polyamide(Nylon II), Polyethylene, PVC, Chlorinated polyester 등이 있다. 열경화성 분체도료는 Epoxy계, polyester계, hybrid(epoxy-polyester)계, polyurethane계, acryl계가 상용화 되어 있다.^[5]

최근 도료 적용의 목적인 내구성 향상 소비자 요구 때문에 위에서 열거한 분체도료 중 내후성, 내구성에서 우수한 물성을 나타내는 열경화성 polyester계 분체도료가 상대적으로 증가 추세에 있으나 사용하는 TGIC 경화제의 인체 유해 요소 때문에 최근 문제가 되어 대체 경화제로 전환되고 있는 실정이다.^{[1],[2]}

본 연구에서는 경화제의 종류에 따라서 다른 물성을 갖는 Carboxyl polyester수지와 가교할

수 있는 경화제를 선택하여 경화제나 도료, 도막 물성을 비교함에 시험의 목적이 있다.

현재 사용되고 있는 경화제인 TGIC, Epoxy 수지와 검토 중인 경화제인 PT910을 사용 도료를 제조하고 도막을 작성하여 여러 가지 물성에 대한 비교, 고찰을 통해 내후성 polyester 분체도료의 향후 배합 설계 방향을 설정하려 한다.

2. 실험 및 분석 방법

2.1. 실험재료

Carboxylic poly ester 분체도료를 제조하기 위해 Table 1에서와 같이 실험재료 및 기구들을 사용하였다. 실험에서 사용한 폴리에스테르 수지는 SK-cytec사의 원료를 사용했으며, 폴리에스테르 도료형태는 Hybrid type(에폭시 수지와 폴리에스테르 수지의 반응이 6:4), TGIC type, TGIC free type의 수지를 사용하였다.

도료의 경화를 위한 경화제로는 YD013K(국도화학), TGIC, PT910(Vantico 사)원료를 사용하였으며, 각 원료의 특성은 Table 2에 표로 나타내었다. 경화제는 투입량에 따라 가사시간, 경화시간, 경화 후 물성에 영향을 크게 주므로 배합 시에 주의를 요한다. 첨가제로는 도료의 뛰어난 외관(Lavelling 향상, 기포방지제거)을 위해 업체로부터의 시험결과에 의해 KS-CNT의 Flow agent 1.5%, 미원상사의 Anti-gassing agent 0.5%를 각각 사용하였으며, Pigment는 Kerrmcgee의 TiO₂를 60%을 동일하게 사용하였다. 실험에 사용된 장치들은 Table 1에서와 같다.

Table 1. Materials for Experiments and Equipments for Experiments

Materials	Equipment
Poly ester resin	electronic scale
Hardner	Pre-mixer
Pigment	Extruder
Flow agent	Grinder
Anti-gassing agent	Seive
Acetone	Spray-gun dust collector

Table 2. Characteristic and Maker of a Raw Materials

Raw Material	Maker	Characteristic
Crylcoat 350	Sk-cytec	Polyester Resin, for Hybrid, Acid Value 50, sp. gr. 1.2
CC440	Sk-cytec	Polyester Resin, for TGIC, Acid Value 33, sp. gr. 1.2
CC803	Sk-cytec	Polyester Resin, for PT910, Acid value 24, sp. gr. 1.2
YD013K	국도 화학	Epoxy Resin, EEW800, sp. gr. 1.2
TGIC		TGIC, Polyester Hardner, sp. gr. 1.3
PT910	Vantico	Polyester Hardener, for TGIC Free Type, Nontoxic, EEW 141~154, sp. gr. 1.2
TiO ₂ 826	Kerrmgee	TiO ₂ White pigment, sp. gr. 4.0
Rheoflow PV88	KC-CNT	Levellling Agent, Silica 35%, Acrylate 65%, sp. gr. 2.1

2.2. 실험방법

Hybrid type, TGIC type, TGIC free type 인 세 가지 sample을 제조하였다. 각각의 Sample을 제조하기 위한 배합은 Table 3에 나타내었다.

2.2.1. 분체 제조공정

배합설정을 하기 위하여 폴리에스테르 수지와 경화제가 당량비 혹은 무게비에 의해 반응이 형성되므로 사용하는 수지와 경화제의 조건을 먼저 알아야 한다.^{[7],[8]} 본 실험에서는 Hybrid, TGIC, TGIC free type에 대해서 알아보았다. Hybrid는 에폭시 수지와 폴리에스테르 수지를 반응시킨 것으로 본 실험에 사용하는 에폭시 수지는 810eq, 폴리에스테르 수지 1122eq의 것을 사용하였다.

에폭시 수지와 폴리에스테르와의 반응이 당량 대 당량으로 반응하므로 여기에 맞추어 수지 비율이 조정되어야 한다.

Table 3. Formulation of materials

Sample	Material	Formulation of materials (wt%)
Hybrid type	TiO ₂	36.50
	Polyester Resin	36.50
	Epoxy Resin	26.07
	Flow Agent	0.63
	Anti-gassing Agent	0.30
TGIC type	TiO ₂	36.50
	Polyester Resin	58.19
	TGIC	4.38
	Flow Agent	0.63
	Anti-gassing Agent	0.30
TGIC-free type	TiO ₂	36.50
	Polyester Resin	58.19
	PT910	4.38
	Flow Agent	0.63
	Anti-gassing Agent	0.30

$$1\text{당량}(\text{eq}) = \frac{KOH(\text{mg})}{A \cdot V(\text{산가})}$$

산가의 단위 = mg-KOH/g

배합설정 단계에서 배합된 수지, 안료, Flow agent, Anti-gassing agent를 정량 배합하여 Pre-mixer기에 옮긴 후, 3kg의 공간이 있는 배합기에 1.2kg의 양을 200sec동안 혼합하였다. 혼합된 원료를 분산시키기 위하여 압출통은 정확하게 일정 온도를 유지해야 하는데 보통 70~90℃ 사이에서 혼합물이 연화하는 온도로 고정된다. 그리고 Hopper로 부터의 혼합물 공급 속도와 Screw 속도로 균형을 이루고 있어서 Screw는 항상 짝 차 있게 되며 이 세 가지의 조절을 위해 높은 분산성과 혼합 상태가 압출기 내에서 유지된다. 본 실험에서는 Screw가 2개인 분산기를 사용하였으며 분산기의 온도는 100℃를 유지한 상태에서 예비 혼합된 Powder를 Feeding속도와 Feed공급량을 일정하게 하여 분산을 하였다. 압출과정을 거쳐 나온 혼합물은 최종적으로 용도에 맞는 입자 크기로 만들기 위해 High-speed mill의 과정을 거쳐야 하는데, 이 High-speed mill을 통하기 위해서는 일단

5~10mm정도 크기의 Chip이 만들어져야 한다. 압출기를 통해 분산된 원료는 Resin(Base)에 안료 및 첨가제들이 Screw에 깨지고 녹으며 달라붙어 물엿과 같이 나오게 되는데, 이것을 Roller를 이용해 일정두께의 Chip상태로 만들었다. 용도에 맞는 입자크기로 완전 분쇄하기 위하여 Pin-Disc 또는 Hammer mill이 이용하였다. 다음으로 체를 통과시키게 되는데 이 과정은 일종의 보조 과정으로서 비정상적인 크기의 입자나 오물의 제거 역할을 한다. 여기서 걸러진 큰 입자들은 연속적으로 분쇄기에 되돌려져 다시 분쇄한 후, 체에 통과시켜 원하는 입자의 크기의 도료를 만들어냈다.

2.2.2. 분체 정전도장

분체의 정전 도장 방법은 고전압 하에서 음(-)으로 대전된 분체를 접지된 피도물에 분사하여 전기적으로 부착시킨 후 가열 용해하여 도막화 시키는 방법으로(Fig.1) 원리는 용제형의 정전도장과 유사하다고 할 수 있으며 한번 부착된 분체 도료는 일반적으로 전기 저항이 높아 방전하기 어렵기 때문에 세팅(Setting)중에 피도물에서 떨어지는 경우가 없으며, 또한 분체 도료는 어느 정도의 두께로 부착하면 분체끼리 서로 크게 반발하게 되어 그 이상의 두께로는 부착하지 않게 되는 성질을 가지고 있다.^{[9],[10]} 이를 정전 평형 현상이라 부르고 있으며 이러한 현상을 이용하여 피도물의 도막 두께를 균일하게 해주었다.

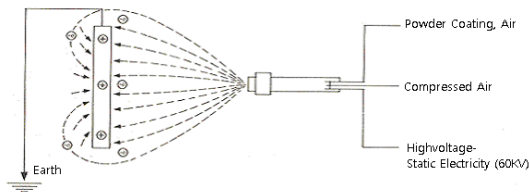


Fig. 1. Electrostatic spray coating.

2.2.3. 도료 물성 시험

분체도료의 반응 속도와, DSC 분석기를 통해 Powder 상태의 유리전이온도를 측정하였으며 열을 더 받으면 결정화온도로 진행이 되고, 더욱더 열을 받게 되면 결합이 끊어져 녹아버리는 상태를 측정하기 위하여 용융점도기를 이용하여 용융점을 확인하고 용융점도를 계산하여

기록하였다.^{[11],[12]}

$$\text{용융점} \times \text{cone} = \text{용융점도}$$

2.2.4. 도막 물성 시험

도막이 하지면에 부착되어 부착상태가 얼마나 좋은지를 확인하기 위하여 부착성 시험을 진행하였고, 도막의 충격 상태에 대한 저항성을 확인하기 위하여 충격성 시험을 진행하였다. 도장된 시편의 유연성을 확인하기 위하여 유연성 시험을 하였으며, 물체의 표면에서 받는 정반사광성분의 다소에 따라서 일어나는 감각의 속성을 측정하기 위하여 광택 측정을 하였다. 또한, 산의 작용에 저항하여 잘 변화하지 않는 도막의 성질을 알아보기 위하여 내산성 시험을 진행하였으며, 알칼리의 작용에 대하여 변하지 않는 도막의 성질을 알아보기 위한 시험인 내알칼리성 시험을 진행하였다. 식염수 용액을 분무상으로 하여 뽑어 넣는 용기 속에 시험편을 넣고 급속재료, 피복급속재료, 도장급속재료 등의 방식성을 비교하는 시험인 내염수분무성 시험을 진행하였으며, 도막이 외부환경에서 광택, 색상의 변화, 부식되는 정도 등을 측정하여 촉진내후성 시험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 도료 물성 비교

열경화성 분체도료는 경화제에 따라 경화 정도가 달라지고, 그에 따라서 경도(hardness), 부착성(adhesion), 유연성(flexibility)과 같은 물리적인 특성이 변화하게 된다.^{[13],[14]} 따라서 적절한 경화 정도를 알아내기 위해서 경화제 별로 경화시킨 도막의 Gel time을 측정하였다. Figure 2를 살펴보면 PT 910을 첨가한 도료가 다른 경화제를 사용한 도료보다 낮은 Gel time을 보인다. 따라서 다른 경화제에 비해 경화 시간이 짧다고 볼 수 있다.

고분자의 내열성을 알아보기 위하여 DSC를 사용하여 유리전이온도를 측정하였다^{[15],[16]}. Fig. 3을 보면 경화제에 따라 유리전이온도가 조금 달라지는 경향을 보였으나 대체적으로 유리전이온도는 약 52 °C 부근, 녹는점은 TGIC는 146.7 °C, Hybrid는 169.44 °C, PT910은 150.24 °C에서 관찰되었다.

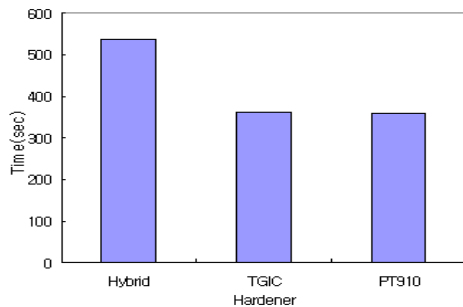


Fig. 2. Geltime of powder coatings with different hardener.

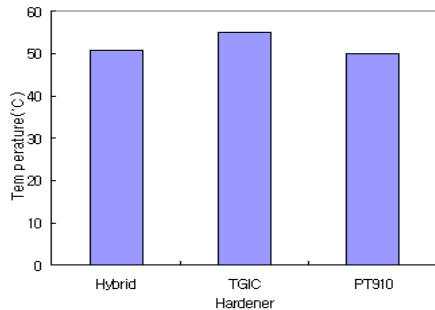


Fig. 3. Glass transition temperature of powder coatings with different hardener.

또한 용융점도를 측정된 결과, 다음과 같은 결과를 얻었다.

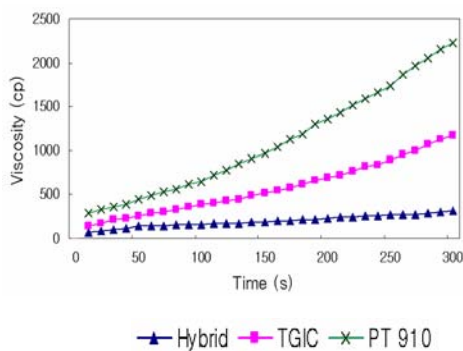


Fig. 4. Melting viscosity of powder coatings with different hardener.

3.2. 도막 물성 비교

분체도료를 두께 100 μ m로 도장하여 경화시킨 후 부착력을 측정된 결과는 Fig. 5에 나타내었으며, 부착력은 세 가지의 경화제 모두 우수한 것을 알 수 있었다.

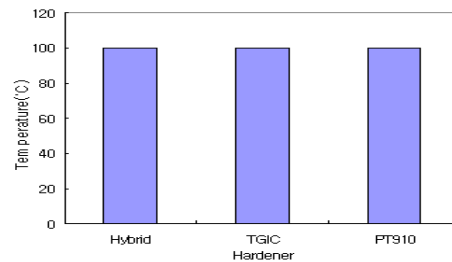


Fig. 5. Adhesion test of powder coatings with different hardener.

경화제에 따라 만들어진 분체도료로 도장한 도막이 외부의 충격에 의해서 크랙이 생기는 것을 알아보기 위해서 Dupont 충격시험기를 이용하여 충격성을 측정된 결과, 상온에서는 모두 100kg.cm으로 나왔으나 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 -3 $^{\circ}$ C에서는 Hybrid type만 100kg.cm이 나왔고 다른 제품은 30kg.cm에서 cracking이 발생한 것을 볼 수 있었다.^[17]

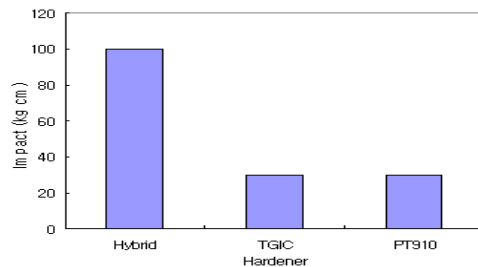


Fig. 6. Impact test of powder coatings with different hardener.

유연성 측정 결과, PT910이 12.7mm로 가장 유연한 것으로 나타났으며, 도막에 약 10mm 곡률 반경 punch를 이면에서 0.1mm/sec 속도로 일정하게 압을 가했을 때 crack이 발생하는 시점을 수치로 Fig. 7에 나타내었다.

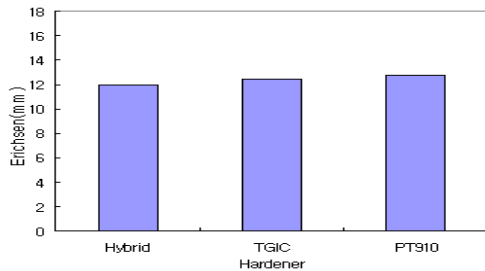


Fig. 7. Erichsen test of powder coatings with different hardener.

도막의 평활도를 상대 비교하기 위해서 광택을 측정 한 결과 Fig. 8에 나와 있듯이 경화제에 따라 차이가 많지 않은 것을 알 수 있다.

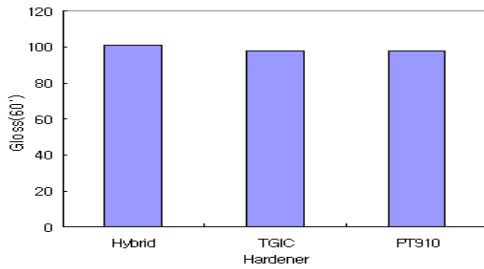


Fig. 8. Gloss test of powder coatings with different hardener.

도장된 제품이 산성비와 같은 외부 환경에 의해서 도막의 외관, 광택 및 색상변화가 일어나는 가를 알아보기 위하여 내산성을 측정 한 결과, 시편을 5% HCl 수용액 안에 침적시켜 240시간 후에 꺼내어 도막의 외관, 광택 및 색상변화를 체크하여 Fig. 9에 나타내었다.

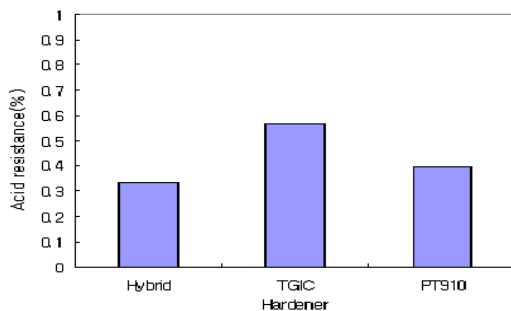


Fig. 9. Acid resistance of powder coatings with different hardener.

도장된 제품이 알칼리 분위기에 있을 때, 도막의 외관, 광택 및 색상변화가 일어나는 가를 알아보기 위하여 내알칼리성을 측정 한 결과, 시편을 5% NaOH 수용액 안에 침적시켜 240시간 후에 꺼내어 도막의 외관, 광택 및 색상변화를 체크하여 Fig. 10에 나타내었다.



Fig. 10. Alkali resistance of powder coatings with different hardener.

내염수분무성 측정 결과, cross-cut 하여 35°C, 5% NaCl 수용액이 분무되는 내염수 분무 시험기에 집어넣고 240시간이 지난 후 꺼내어 도막에 cross-cut 한 부분의 박리폭을 측정하여 Fig. 11에 나타내었다

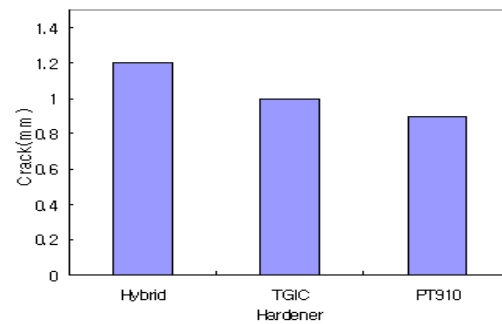


Fig. 11. Salt spray test of powder coatings with different hardener.

촉진내후성 시험기를 이용하여 240시간이 지난 후 도막의 광택 및 칼라 변화를 체크한 결과를 Table 4에 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 인체에 무해하고 환경 친화적

Table 4. Analysis of Accelerated Weathering

Test	Hybrid	TGIC	PT910
Accelerated weathering (240Hr)	3.195/3.189/2.813 48%/18.2%/11.9%	0.417/0.892/0.519 96.1%/84.7%/73.5%	0.288/0.615/0.355 95.9%/94.9%/73.5%

인 분체도료를 만들기 위하여 TGIC 경화제를 대체할 수 있는 개발된 경화제로 검토 중인 PT910을 사용 하여 만든 분체도료의 물성을 비교 하였다. PT910을 사용하였을 때의 분체도료의 물성을 비교하기 위해서 기존의 도료인 Hybrid Type과 TGIC type의 경화제를 사용한 분체도료와의 물성을 비교하였다.

1. PT910을 사용한 경우 Gel time이 가장 적게 나와 경화되는데 걸리는 시간이 가장 짧고, 유연성 test 에서도 가장 유연한 것으로 확인 되었다.
2. 내염수분무성은 기존의 경화제에 비해 우수 했고, 내산성과 내염기성, 촉진내후성은 Hybrid type에 비해 다소 열등하지만 TGIC type에 비해 우수한 것을 알 수 있었다.
3. 충격성과 유리전이온도는 기존의 경화제에 비해서 같거나 열등하게 나타났다.

이러한 결과를 바탕으로 PT 910을 사용 하였을 때, TGIC type을 사용한 분체도료보다 물성이 뛰어나거나 비슷한 것을 알 수 있었다. 따라서 인체에 유해한 요소를 지닌 TGIC type의 분체도료가 사용되는 알루미늄 샐시, 가로등, 자판기, 농기구 등 내후성이 요구되는 실외제품의 도장에 PT 910을 사용한 분체도료를 사용할 수 있다는 것을 알 수 있다.

참고문헌

1. Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Donald Mackay, Taylor & Francis, USA (2006).
2. Powder Coatings Chemistry and Technology. T.A. Miser. WILEY, England (1991).
3. The Science of Powder Coatings Chemistry formulation and Application, David A, BATE BSC(Hons), UK (1994).
4. Thechnology of Powder Coatings, S. T. HARRIS, PORTCULLIS PRESS, UK (1981).
5. Eighth International Powder Coating Conference. OXYPLAST BELGIUM.
6. J.H Park, Y.J Shin, "A Study on the Properties of Epoxy Based Powder Coating with Various Curing Agents.", *J. of I. and Engineering Chemistry.*, **9** (1), 58 (1998).
7. H.J Lim, K.H Jeong, "Study on the Compositional Construction of Epoxy Based Powder Paint.", *J. of Korean Society of Clean Technology.*, **12** (1), 27 (2006).
8. K.H Park, Y.S Lee, "The Effect of Thermal Decomposition of Epoxy Resin for a Variation of Hardener.", *J. of Korean Oil Chemists' Society*, **24** (4), 393 (2007).
9. K.S Lee, J.H Han, "A Study on the Chemical Composition and MSDS Reliability of Powder Coatings.", *J. of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiece*, **14** (3), 221 (2004).
10. K. Okadaa, K. Yamaguchi and H. Takeda, "Acrylic/polyester hybrid powder coating system having excellent weather durability.", *Progress in Organic Coatings.*, **34** (1), 169 (1997) .

11. G. Merfeld, C. Molaison, "Acid/epoxy reaction catalyst screening for low temperature (120 °C) powder coatings.", *J. of Progress in Organic Coatings.*, **52** (2), 98 (2005).
12. M. Osterhold, F. Niggemann, "Viscosity - temperature behaviour of powder coatings.", *J. of Progress in Organic Coatings.*, **33** (1), 30 (1998).
13. M. Wulf, S. Michel, "Surface tension studies of levelling additives in powder coatings.", *J. of Progress in Organic Coatings.*, **38** (2), 59 (2000).
14. D.F.Parra, L.P.Mercuri, "Thermal behavior of the epoxy and polyester powder coatings using thermogravimetry/differential thermal analysis coupled gas chromatography/mass spectrometry (TG/DTA - GC/MS) technique: identification of the degradation products.", *J. of thermochimica acta.*, **386** (2), 143 (2002).
15. K. Yanagida, T. Morita, "A new powder flow control system for electrostatic powder coating: a closed-loop-control system equipped with a capacitance sensor.", *J. of Electrostatics*, **49** (1), 1 (2000).
16. S. A. Madbouly, A. F. Serag Eldin, "Effect of curing on the broadband dielectric spectroscopy of powder coating.", *J. of European Polymer Journal*, **43** (6), 2462 (2007).
17. F. Schmitt, A. Wenning, "Dimeric isocyanates in polyurethane powder coatings .", *J. of Progress in Organic Coatings*, **34** (1), 227 (1997).