

폴리카보네이트 분자량이 폴리에스터/멜라민 경화형도료의 도막 성형성 및 물성에 미치는 영향

이용희^{1,2} · 문제익¹ · 김현중^{1,2†} · 이재영³ · 노승만³ · 남준현³

¹서울대학교 환경재료과학전공 바이오복합재료 및 접착과학 연구실, ²농업생명과학연구원,

³PPG Industries Korea, 자동차기술연구소

(2011년 10월 10일 접수, 2011년 11월 16일 수정, 2011년 12월 1일 채택)

Effect of Formability of Physical Properties of Polyester/Melamine Cured Coating Using Polycarbonate Diol with Various Molecular Weight

Yong-Hee Lee^{1,2}, Je-ik Moon¹, Hyun-Joong Kim^{1,2†}, Jae-Young Lee³, Seung Man Noh³, and Joon Hyun Nam³

¹Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Program in Environmental Materials Science

²Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

³PPG Industries Korea, Cheonan 330-912, Korea

(Received October 10, 2011; Revised November 16, 2011; Accepted December 1, 2011)

요약: 폴리에스터/멜라민 경화형 도료는 기계적 물성, 내화학성 및 내마모성 등이 우수하여 pre-primed 도료 및 pre-coated metal에 널리 사용되고 있다. 그러나, 폴리에스터 수지 도료의 경화 도막은 강인하지만 유연성과 성형성이 낮은 문제점을 갖고 있다. 본 연구에서는 polycarbonate diol의 long alkyl chain을 폴리에스터 분자 구조 내에 연결시켜 경화 도막의 성형성을 개선하고자 하였으며, 성형성이 개선된 폴리에스터 도료의 선도장 강판용 도료의 적용 가능성을 확인하였다. 또한, 폴리카보네이트 디올 분자량이 경화 도막 물성에 미치는 영향을 평가하고자 인장강도와 점탄성을 측정하였으며, 성형성을 확인하고자 drawing test를 실시하였다.

Abstract: Polyester/melamine cured coatings had been used for pre-primed coatings and pre-coated metal coatings, because it has good mechanical, chemical properties, and mar resistance. But it has weak points such as stiffness and low formability for making automotive components. Polyester had been synthesized using polycarbonate diol of long alkyl chain which can improve flexibility and formability which is one of the important factors for pre-coated steel sheets (PCM). In this study, strain and tensile strength were examined by the tensile test and formability was examined by the drawing test. Also, Those polyester resins were also measured by DMA to verify flexibility of cured coatings.

Keywords: polyester, polycarbonate diol, pre-coated metal, automotive coatings, melamine-curing

1. 서 론

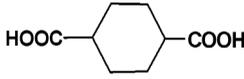
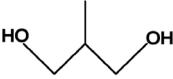
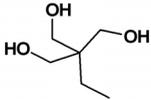
자동차 생산에 적용되고 있는 도장 공정은 아연도금 강판 절단, 가공, 용접 및 조립 공정을 거쳐 자동차 차체를 만든 후 도장 공정이 진행된다. 도장 공정은 세척 및 인산염 전처리 공정(pretreatment), 전착도장(electronic coat), 중도(primer), 상도 베이스코트(base coat), 상도

클리어코트(clear coat)의 연속 도장 공정을 통해 최종 도막이 형성된다. 이러한 여러 단계의 도장 공정은 각 단계별 대형 도장 설비 및 많은 인력 등이 소요되는 공정으로 자동차 생산 공정 중에서 효율이 떨어지는 공정으로 지적되고 있다[1-3].

기존 자동차 도장 공정의 효율성을 개선하기 위해 “단축 도장 공정(compact coating process)” 기술에 대한 연구가 진행되고 있으며, 단축 도장 공정은 wet-on-wet 방식으로 도장되기 때문에 도장 계면간의 혼합 현상

†Corresponding author: Hyun-Joong Kim (hjokim@snu.ac.kr)

Table 1. Raw materials of polyester resin

	Materials	Abbrev.	Chemical structure	M _n (g/mol)	Supplier
Acid	1,4-Cyclohexane-dicarboxylic acid	1,4-CHDA		172	Tokyo Chemical
	2-methyl-2,4-pentanediol	MPD		90	Tokyo Chemical
Alcohol	Trimethylol propane	TMP		135	Tokyo Chemical
	Polycarbonate diol	PCDL	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OCO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ n=5 or 6	500, 800, 1000	Asahi Casei Chemicals Corp.
	1,4-cyclohexane-dimethanol	1,4-CHDM		116	Tokyo Chemical

(intermixing problem)이 발생하는 문제점을 갖고 있다 [4-5].

새롭게 시도되고 있는 기술로는 roll coating process를 적용한 선도장 강판 도장 방법이다. 선도장 강판은 roll coating process를 이용하는 방법으로 강판 제조 시 도료가 강판에 직접 도장되며, 필요에 따라서 절단 및 성형, 조립과정을 거쳐 각종 제품으로 완성되게 된다. 가공 전에 미리 도장된 metal sheet이라는 뜻에서 pre-coated metal (PCM)이라 부르며 이러한 용도로 사용되는 도료를 PCM용 도료라 일컫는다[6-8].

본 연구에서는 도장 공정의 생산성 향상 및 도장 공정을 단축하기 위한 방법으로 적용되고 있는 선도장 후성형의 pre-coated metal (PCM) 도료에 적용하기 위하여 폴리에스터/멜라민 도료의 성형성 개선 연구를 수행하였다. 폴리에스터/멜라민 도료의 성형성을 개선하기 위하여 long alkyl chain을 갖고 있는 polycarbonate diol (PCDL)를 사용하여 폴리에스터 수지를 합성하였고, 멜라민 경화제(HMMM)를 사용하여 경화시켰다. 경화 도막의 성형성을 평가하기 위해 drawing test를 실시하였으며, polycarbonate diol 분자량이 경화 도막 물성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

폴리에스터 합성에 사용된 다가 알코올인 polycarbonate diol (PCDL)은 Asahi Kasei Chemical에서 평균 분자량이 500, 800, 1,000 g/mol의 세 종류를 공급받았다. 그리고 다가 산인 1,4-CHDA 및 다가 알코올인 MPD, 1,4-

CHDM, TMP은 TCI (Tokyo Chemical)로부터 구입하여 사용하였다. 폴리에스터 수지 합성에 사용한 원료는 Table 1과 같다.

2.2. 합성 배합표 및 합성 공정

폴리에스터 수지의 합성 배합표는 Table 2와 같으며, PCDL의 함량은 1 mol로 고정하였다. 폴리에스터수지 합성 공정은 fusion process와 solvent process 2단계를 통해 합성하였다.

1단계 fusion process : 용량이 500 mL인 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기, 수분 분리기 및 히팅 맨틀을 부착한 후 질소를 주입한다. 4구 플라스크에 다가 알코올인 1,4-CHDM, MPD, PCDL를 투입한 후 다가산인 1,4-CHDA을 투입하였다. 반응 온도 60°C에서 고상 원료들을 서서히 녹인 후 0.5°C/min의 속도로 150°C까지 승온 시키며, 생성수가 발생하는 반응 온도인 150°C에서 1 h 반응을 시킨 후 0.5°C/min의 속도로 200°C까지 서서히 승온하였다. 수분 분리기로 회수된 반응 생성수 함량을 측정하여 계산된 최종 생성수 대비 80%까지 축합 반응을 진행시킨 후 2단계인 solvent process로 전환하였다.

2단계 Solvent process : 환류 용제로 solvesso#100를 사용하여 solvent process로 전환시키며, 반응 온도는 200°C이다. 합성 중인 폴리에스터 수지의 산가를 측정하면서 축합 반응 진행 정도 확인하였으며, 폴리에스터 수지 산가가 2 이하이면 반응을 종결시켰다.

2.3. 분자량 측정

겔투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography,

Table 2. Formulation of polyester resin (unit : mole)

	PE-PC-500	PE-PC-800	PE-PC-1000
PCDL 500	1	-	-
PCDL 800	-	1	-
PCDL 1000	-	-	1
TMP	2	2	2
MPD	10	10	10
1,4-CHDM	9	9	9
1,4-CHDA	20	20	20

Table 3. Test condition of drawing test

Shape of punch	Rectangular
Corner radius of punch (mm)	5
Should radius of punch (mm)	5
Should radius of die (mm)	5
Size of punch (mm)	30 × 30
Size of PCM (mm)	100 × 100
Drawing height (mm)	30
Lubricant (mm)	PP sheet

GPC)는 합성된 수지의 평균 분자량 및 분자량 측정을 통해 수지 물성에 대한 정보를 제공한다. 합성된 폴리에스터 수지를 tetrahydrofuran (THF)에 녹여 0.2 μm polytetrafluoroethylene (PTFE) syringe filter로 거른 후 측정하였다. 35°C의 온도에서 유속 1.0 mL/min으로 THF를 흘려 보내면서 수평균 분자량(number-average, M_n), 중량평균 분자량(weight-average, M_w), polydispersity index를 측정하였다.

2.4. FT-IR 분석

폴리에스터 수지 분자 내에 결합된 PCDL를 확인하기 위해 카보네이트 그룹 피크인 1,720 cm^{-1} 과 1,240 cm^{-1} 를 FR-IR로 분석하였다. 카보네이트 그룹 분석은 FT-IR 6100 (JASCO, Japan)로 측정하였다.

2.5. 점탄성

DMA (Dynamic Mechanical Analysis, Q800, TA Instruments)를 사용하여 경화 도막의 점탄성적인 특성을 측정하였다. 시편의 크기는 길이 10 mm, 너비 6.0 mm, 두께 0.50 mm로 제작하였으며, tensile mode로 frequency는 1 Hz, strain 0.3%로 고정하고, -60~150°C의 범위에서 3 °C/min로 승온 시키면서 측정하였다.

2.6. 인장강도

경화 도막의 인장강도 특성은 UTM (Universal Testing

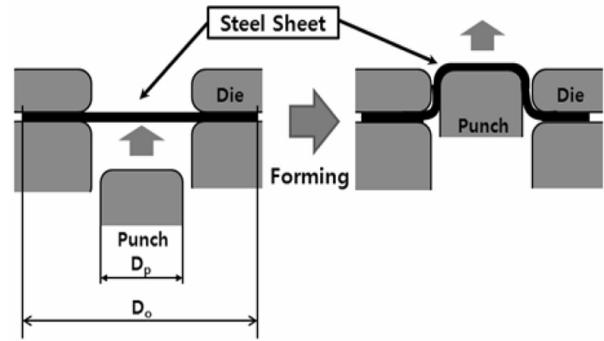


Figure 1. Procedure of drawing test[7].

Machine, Z010, Zwick, Germany)를 사용하여 경화도막의 인장거동을 평가하였다. 시편의 크기는 길이 20 mm, 너비 6.0 mm, 두께 0.50 mm로 제작하였고, 시험 조건은 온도 25 ± 1°C, 습도 50 ± 2% R.H. 하에서 인장 속도는 10 mm/min로 인장강도 및 신장률을 평가하였다.

2.7. Drawing Test

GI 광판(0.8T) 소재에 용제로 유분 등과 같은 이 물질을 탈지 후 barcoat#22로 도장을 한 후 자동배출오븐에서 경화를 시켰으며, 경화 조건은 PMT 245°C, 30 s이다.

Drawing test는 프레스를 사용하여 Figure 1과 같은 형태로 실시하였고, drawing test 조건은 Table 3과 같으며, drawing height는 3 mm, drawing speed는 300 mm/s로 실제 생산 속도를 기준으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성 및 기본 물성

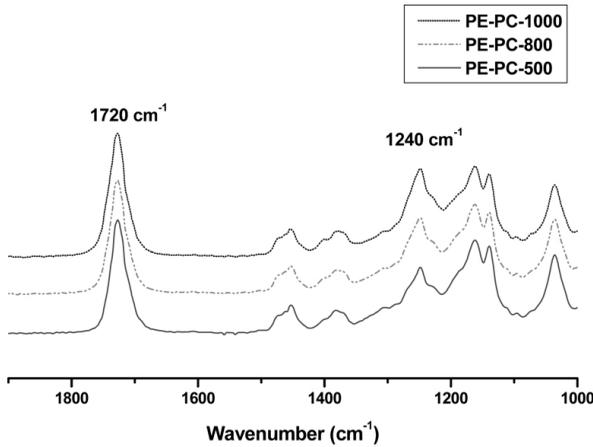
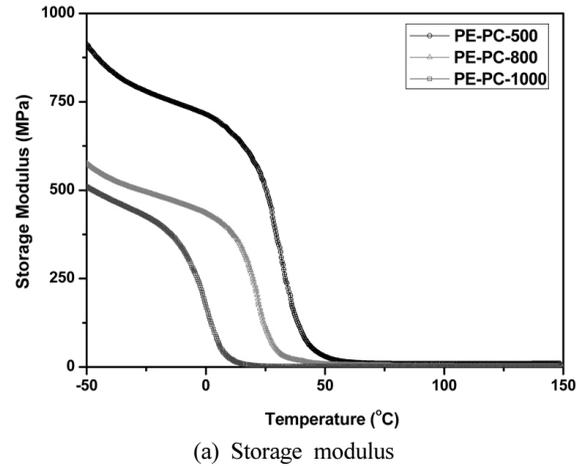
합성된 폴리에스터 수지의 분자량을 GPC를 통하여 분석하였으며, 분석한 결과는 Table 4와 같다. Table 4에서 보는 바와 같이 폴리에스터 수지의 분자량은 4,000~6,000 정도이며, PCDL 분자량이 증가함에 따라 폴리에스터 수지 분자량도 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 폴리에스터 수지의 분자량이 증가함에 따라 가교 결합 사이의 거리를 나타내는 M_n/n_{OH} 값이 증가하는 것을 확인하였다[9]. 가교 결합 사이의 거리가 증가함에 따라 폴리에스터 수지와 멜라민 경화제가 결합하는 경화 밀도가 감소하는 것을 알 수 있었다.

3.2. FT-IR 분석

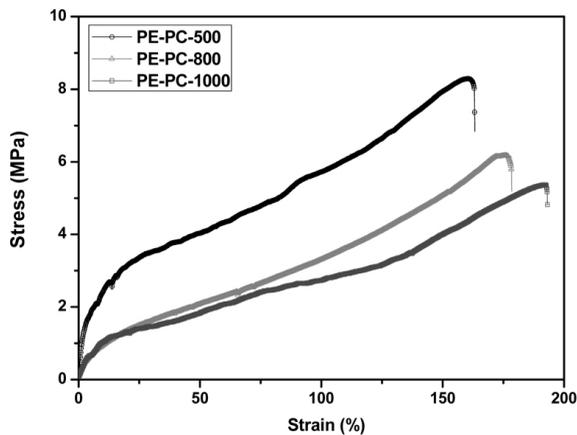
합성된 폴리에스터 수지의 FT-IR 분석 결과는 Figure 2와 같으며, Figure 2에서 보는 바와 같이 PCDL 분자량이 증가함에 따라 폴리에스터 수지 내에 결합된 카보네이트 그룹 피크인 1,720 cm^{-1} 과 1,240 cm^{-1} 이 증가

Table 4. Characteristics of polyester resin

Property	PE-PC-500	PE-PC-800	PE-PC-1000
Number average M.W. (M_n)	4,620	5,220	5,940
Weight average M.W. (M_w)	12,150	15,080	16,750
Polydispersity (M_w/M_n)	2.63	2.89	2.82
n_{OH} (mg KOH/mol)	28.8	27.4	26.5
M_w/n_{OH} (g/mgKOH)	160.4	190.5	224.1

**Figure 2.** IR spectra of polyester resin.

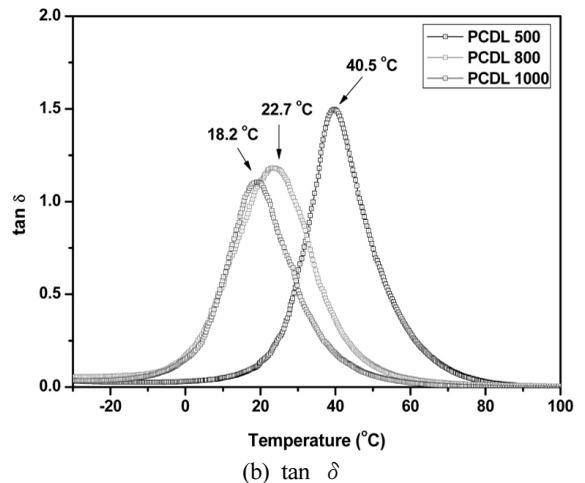
(a) Storage modulus

**Figure 3.** Stress-strain curve of polyester/melamine coating.

하는 것을 알 수 있었다. PCDL 분자량이 증가함에 따라 PCDL이 갖고 있는 카보네이트 그룹이 증가하였고, 이로 인해 폴리에스터 수지 내에 카보네이트 그룹 함량이 증가하였기 때문이다[10].

3.3. 인장강도

인장강도 및 신장률 평가 결과는 Figure 3과 같으며, 긴 사슬 구조를 갖고 있는 PCDL 분자량이 증가함에 따라 인장강도는 감소하지만 신장률은 증가하는 경향

(b) $\tan \delta$ **Figure 4.** Viscoelastic properties of cured film according to molecular weight of polycarbonate diol.

을 나타내었다. 신장률은 PE-PC-1000 > PE-PC-800 > PE-PC-500 순서이며, PE-PC-1000의 경우 신장률이 190%를 넘어서 유연성이 가장 우수한 것을 알 수 있었다.

이는 Table 4에서 보는 바와 같이 폴리에스터 수지와 경화제와의 가교 결합을 의미하는 M_w/n_{OH} 값이 증가하고 가교 결합 사이의 거리가 증가함에 따라 폴리에스터 수지와 멜라민 경화제가 결합하는 경화 밀도가

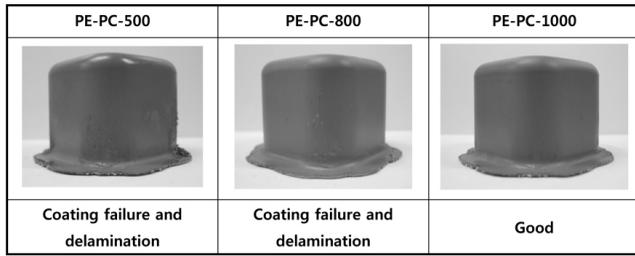


Figure 5. Formability of cured film according to molecular weight of polycarbonate diol on GI substrate.

감소하기 때문이다.

3.4. 점탄성 거동

폴리에스터 수지 도료의 점탄성 거동 분석 결과는 Figure 4와 같다. Figure 4(a)에서 보는 바와 같이 긴 사슬 구조를 갖고 있는 PCDL 분자량이 증가함에 따라 storage modulus는 감소하는 경향을 나타낸다. 동일한 몰수로 PCDL을 사용하였지만 분자량이 증가함에 따라 사용된 PCDL 함량이 증가하였기 때문이며, 이로 인하여 경화 도막 자체의 유연성이 크게 향상되었음을 알 수 있었다.

Figure 4(b)에서 보는 바와 같이 PCDL 분자량이 증가함에 따라 유리전이온도(T_g)도 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 멜라민 경화제와 반응하는 폴리에스터의 -OH 그룹의 가교 결합 사이의 길이가 길어졌기 때문이며, 가교 결합 사이의 길이가 길어짐에 따라 경화 밀도가 감소하기 때문에 최종 경화 도막에 유연성 향상에 기여되는 것을 알 수 있었다[9].

3.5. Drawing Test

자동차 부품 공정에서 사용되는 프레스 공정에서 발생할 수 있는 die와 press사이의 마찰력과 응력에 대한 저항성을 평가하기 위해 drawing test를 실시하였다. Drawing test 중 경화 도막의 코너 부위에 압축 스트레스와 인장 스트레스를 동시 받게 되므로 이 부위에서 도막 파괴 및 박리 현상이 발생하게 된다.

Figure 5에서 보는 바와 같이 drawing test 결과는 PE-PC-500과 PE-PC-800에서는 도막 파괴 및 박리 현상이 나타났다. 그러나 PE-PC-1000에서는 도막 파괴 및 박리 현상이 없는 양호한 성형성 결과를 보였다. 이 결과는 인장강도 평가에서 얻은 결과와 동일한 결과로 신장률이 제일 우수한 PE-PC-1000이 drawing test에서도 우수한 결과를 보였다. 이는 PCDL 분자량이 클수록 폴리에스터/멜라민 경화 도막의 유연성 확보에 유리한 것을 알 수 있었다[11].

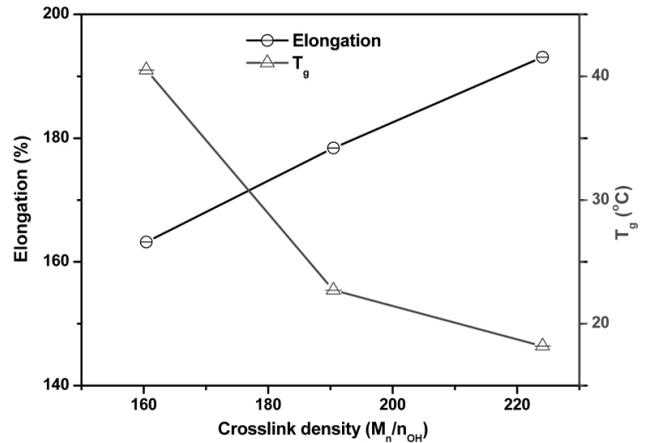


Figure 6. Correlation of crosslink density (M_n/n_{OH}) with glass transition temperature (T_g) and elongation.

3.6. 폴리에스터 가교 결합 거리와 신장률과 유리전이온도와의 관계

Figure 6은 폴리에스터의 가교 결합 사이의 길이를 나타내는 M_n/n_{OH} 와 신장률과 유리전이온도와 관계를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이, M_n/n_{OH} 가 증가할수록 신장률은 증가하고 T_g 는 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 M_n/n_{OH} 가 증가함에 따라 경화제와 결합하는 반응 사이트가 멀기 때문에 폴리에스터/멜라민 경화 밀도가 감소됨을 의미한다[9].

4. 결론

PCDL 분자량이 증가함에 따라 폴리에스터 수지 분자량도 함께 증가하는 경향을 나타내었고, FT-IR 분석 결과 카보네이트 그룹인 $1,720\text{ cm}^{-1}$ 과 $1,240\text{ cm}^{-1}$ 이 증가하는 것을 확인하였다.

점탄성 거동의 경우, PCDL 분자량이 클수록 폴리에스터 수지와 경화제와의 경화 밀도가 감소하여 storage modulus가 감소하였고, 이에 따라 T_g 도 감소하는 경향을 나타내어 경화 도막의 유연성이 증가한 것을 확인하였다.

선도장 칼라강판에서 가장 중요한 성형성은 PE-PC-1000이 drawing test에서 양호한 결과를 얻어 PCDL의 긴 사슬이 경화 도막의 성형성과 유연성 개선에 영향을 주는 것을 확인하였다.

사 사

본 연구는 우수제조기술센터사업(과제번호 : 10032218)의 지원으로 수행 되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 황현득, 이용희, 김현중, 노승만, 남준현, 박종명, 김중훈, *KIC News*, **13**, 36 (2010).
2. H. J. Streitberger and K. F. Dossel, *Automotive Paints and Coatings*, WILEY-VCH, Weinheim (2008).
3. L. Prendi, E. K. L. Tam, and A. Anastassopoulos, Life Cycle Inventory of the Automotive Paint Processes, *JCT Coatings Tech.*, **5**, 30 (2008).
4. 황현득, 문제익, 이용주, 김현중, 현진호, 노승만, 강충열, 이재우, 남준현, 박종명, *J. Adhesion and Interface*, **10**, 155 (2009).
5. K.-F. Dösse, Consolidated Coating Systems Waterborne and Solventborne Market Development in Europe, Asia and Americas, Car Body Painting 2009, Bad Nauheim, Germany (2009).
6. K. Ueda, H. Kanai, T. Suzuki, and T. Amari, *Prog. Org. Coat.*, **43**, 233 (2001).
7. K. Ueda, H. Kanai, and T. Amari, *Prog. Org. Coat.*, **43**, 267 (2002).
8. A.-S. Jandel and B. Meuthen, *Coil Coating*, Vieweg & Sohn, Wiesbaden (2005).
9. M. B. Stroisznigg, G. M. Wallner, B. Straub, L. Jandel, and R. W. Lang, *Prog. Org. Coat.*, **65**, 328 (2009).
10. S. Nakano, *Prog. Org. Coat.*, **35**, 141 (1999).
11. D. Santos, H. Raminhos, M. R. Costa, T. Diamantino, and F. Goodwin, Performance of finish coated galvanized steel sheets for automotive bodies, *Prog. Org. Coat.*, **62**, 265 (2008).