

## 수용성 아크릴 변성 에폭시에스테르 수지의 합성 및 도막물성

김성길<sup>†</sup> · 신판우 · 이동찬\*

동양미래대학 생명화공과

\* 광운대학교 화학공학과

(2011년 1월 18일 접수 ; 2011년 3월 2일 채택)

## Synthesis of Water Soluble Acrylic Modified Epoxyester Resin and Physical Properties of Coatings

Seong-Kil Kim<sup>†</sup> · Pan-Woo Shin · Dong-Chan Lee\*

*Department of Biochemical Engineering, Dongyang Mirae University, Seoul 152-714, Korea*

*\*Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea*

*(Received January 18, 2011 ; Accepted March 2, 2011)*

**Abstract** : For the synthesis of water soluble acrylic modified epoxyester resin, fatty acid/epoxy ratio of 50/50 was used, and introduced maleic anhydride. Ratio of styrene/acrylic acid of acrylic monomers was fixed 85/15 and ratio of epoxyester/acrylic monomer was controlled 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, and degree of neutralization were changed 65%, 80%, to 100%. As a result, 40% solids acrylic modified epoxyester resins were synthesized. Resins were evaluated water soluble stability, drying time, water resistant, storage stability and physical properties . And the white paints were prepared, and were evaluated viscosity, drying time, water resistance, adhesion, sagging, spray workability, gloss, salt spray resistance, skinning, whiteness and flash rust. As a result, the degree of neutralization of 100% and the ratio of epoxyester/acrylic monomer of 75/25 showed the best properties.

*Keywords* : water soluble, acrylic modified, epoxyester resin, coatings.

### 1. 서론

도료는 수지, 안료, 용제, 첨가제 등으로 구성이 되며, 각종 제품의 기재 보호나 미관 향상 등을 목적으로 사용이 된다. 도료는 그의 제조와 도장되는 과정에서 발생하는 유기용제로 인하여 친환경산업으로 인식되지 못하고 있으며,

최근 세계적으로 환경오염에 대한 인식이 높아져 환경기준을 강화함으로써 도료가 환경보호를 위한 휘발성 유기화합물(VOC)의 규제 분야 [1]에 속해 있다.

최근 국내·외의 도료 산업의 연구방향은 환경문제와 관련된 무공해, 무독성, 에너지 절약형의 저온건조형 또는 수경화형으로, 다양한 용도와 특성을 갖는 고성능·고기능성 도료의 개발에 두고 있으며, 금후 도료 개발의 방향성을

<sup>†</sup>주저자 (E-mail : skkim1206@hanmail.net)

좌우하는 가장 큰 요인으로 환경문제[2]에 두고 있다.

환경문제에 대응하기 위하여 관심을 가져야 할 분야로서는 하이솔리드(high solids)형, 분체형, UV-EB(ultraviolet-electron beam) 경화형 및 수성 도료 등을 들 수 있다. 이 중에서도 수성 도료는 도장의 설비, 도료 및 작업의 안정성, 적용소재, 가격 등을 종합적으로 비교해 볼 때 다른 환경친화성 도료에 비하여 많은 잇점을 가지고 있다. 그러나, 수성 도료에 사용되는 물은 표면장력이 크고, 비점이 낮은 반면 증발잠열이 높아서 피막형성 중 기후조건의 영향을 크게 받는다. 또한 유성 도료에 비해 선명성(gloss distinctiveness), 광택, 내오염성, 내곰팡이성이 부족하고, 구조중에 카르복시기나 폴리 에틸렌옥사이드 등과 같은 친수성 물질을 내포하고 있어 이를 중화하게 하는데, 중화된 형태의 염은 피막에 남게 되어 상용성 부족으로 투명성 저하, 내수성, 내알칼리성, 내식성 및 내후성이 저하하는 문제를 발생시키는 것이다.

즉, 수성 도료는 수지가 수성 매체 중에 용해 또는 분산된 것으로 내수성 및 내식성이 뛰어난 도막을 형성할 수 없다는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 일정량의 유기용제를 병용하여 도료의 내수성 및 내식성을 향상시킬 수 있는 기술[3]이 제안된 바 있으나, 이 기술은 10wt% 이상의 유기용제를 사용하지 않으면 안료의 분산 안정성이 크게 저하되는 동시에 입자들이 응집되어 침강 등을 일으키는 문제가 있다.

따라서 본 연구에서는 상기 문제점을 해결하고자 산업계에서 요구되는 수준 이상의 우수한 물성을 지닌 수용성 아크릴 변성 에폭시에스테르 수지[4-7]를 합성하여, 수분산성, 건조성, 내수성, 저장안정성 등을 측정하였으며, 백색도료를 제조하여 접착성, 내염수성, 스프레이 작업성 등의 각종 물성을 비교 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시 약

톨유 지방산은 Prifac 7982(Uniquema사), 에폭시는 YD-011(국도화학사), styrene, acrylic acid, triethylamine, maleic anhydride는 Tokyo Kasei Kogyo사의 1급시약을 사용하였고, 용제

인 xylene, 부틸셀로솔브는 Sigma Chemical사, 개시제는 di-tert-butylperoxide(DTBP, Akzo사), 분산제인 Disperbyk과 소포제인 Byk-021는 BYK사, 무기 증점제는 OPIGEL LX(Rockwood Clay additives사), 아크릴 증점제는 THIXOL K-502(KYOEISHA Chemical사), 백색안료는 R-706(Dupont사), 지방산변성 탄산칼슘은 Okyumhwa TC[(주)동호사], 건조제는 ROWD-B2(진양화학사), anti skinning agent는 MEKO(홍산화학사), flash rust inhibitor는 Halox 550(Halox사) 정제품을 각각 사용하였다.

### 2.2. 수용성 아크릴 변성 에폭시에스테르 수지 합성

#### 2.2.1. 수용성 아크릴 변성 에폭시에스테르 수지의 중합조건

지방산/에폭시 비율을 50/50으로 하고, 무수 말레인산을 소량 도입하여, half-ester화 반응으로 에폭시에스테르 수지를 합성하였다. 에폭시에스테르(지방산+에폭시)/아크릴 모노머의 비율은 80/20, 75/25, 70/30, 65/35로 조정하고, 중화도를 65%, 80%, 100%로 변화시켜, 고형분 40%인 수용성 아크릴 변성 에폭시에스테르 수지를 합성하였다.

#### 2.2.2. 수용성 아크릴 변성 에폭시에스테르 수지의 합성방법

- 1단계: 에폭시에스테르 화합물 합성

콘덴서, 온도계, 환류 물분리 장치, 적하깔대기를 구비하고, 질소의 공급과 온도조절 및 교반이 가능한 4구 플라스크에 톨유 지방산 13.52g, 에폭시(YD-011) 13.52g, xylene 1.3g를 정량 투입한 후 혼합 교반하면서 180℃로 승온하였다. 생성수가 유출되기 시작되면 xylene을 환류시키면서 탈수 상태를 관찰하면서 225℃까지 승온하여 반응 온도를 6시간 유지하면서 에스테르화 반응을 시켰다. 반응물의 산가가 10~6(mgKOH/g)이 되는 시점까지 감압하면서 환류 용제로 사용된 xylene을 회수하기 시작하여 회수량이 투입량의 90% 이상이 될 때까지 회수를 실시하고 냉각하였다. 이때, 반응물의 산가는 5(mgKOH/g)이하이고, 145℃에서 무수 말레인산 0.33g을 넣고 1시간 동안 half-ester화

반응을 시킨 다음 부틸셀룰로솔브 6.84g를 더 가하여 희석하고 고형분이 80%인 에폭시에스테르 화합물을 얻었다.

- 2단계: 아크릴 변성 에폭시에스테르 화합물 합성

에폭시에스테르/아크릴 모노머의 비율을 70/30으로 조정하여 2단계 합성을 진행하였다. 반응부의 온도를 130℃로 유지하여 상기 합성 에폭시에스테르 화합물(80%) 34.22g을 배합하고, styrene 10.16g, acrylic acid 1.57g, DTBP 0.74g, 부틸셀룰로솔브 3.69g를 혼합하여, 혼합액을 3시간에 걸쳐 주입하고, 3시간 더 반응시켜 아크릴 변성 에폭시에스테르 화합물을 얻었다.

- 3단계: 중합물의 중화

그 후 용액을 70℃까지 냉각하고, 반응부에 트리에틸아민 2.1g를 가해서 중화하고, 약 1시간 동안 유지하였다.

- 4단계: 중합물의 수분산

중화된 중합물에 이온교환수 47.52g를 소량씩 첨가하여 수분산시켜 고형분 40%인 유백색의 수용성 아크릴 변성 에폭시에스테르 수지를 합성하였다.

### 2.2.3. 기기분석

IR 분광분석은 제조된 수용성 아크릴 변성 에폭시에스테르 수지의 구조 분석을 위해 미국 Bio-Rad사의 FT-IR(FTS-40형)을 사용하여 합성한 수지 시료를 아세톤에 10 wt%로 희석하여 KBr disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분 건조시킨 후 분석하였다.

NMR 분광분석은 용매로서 CDCl<sub>3</sub>/TMS를 사용하여 JEOL사(JNM-AL400형) FT(<sup>1</sup>H)-NMR System으로 분석하였다.

분자량 및 분자량 분포분석은 미국 Waters사의 GPC(R-410형)를 사용하여 시료를 진공건조기로 충분히 건조시킨 다음, 농도 1.0%, 시료의 크기를 10 mg으로 하여 Shodex KF-802, KF-803, KF-804, KF-805의 4개 컬럼을 연결하여 사용하였으며, 25℃에서 용매인 THF의 유속을 1.0ml/min로 하여 측정하였다.

입도분포와 제타전위는 ELS-8000을 사용하여 laser doppler법으로 He-Ne laser(10mW)광원을 사용하여 시료를 1/1000로 희석하여 측정하였다.

### 2.2.4. 고형분 측정

고형분은 KSM ISO 3251의 도료, 바니시 및 도료와 바니시 결합체의 불휘발분 함량측정법에 따라 합성한 아크릴수지 시료 1 g을 (105±2)℃ 항온건조기에 3시간 방치하여 무게 변화가 없을 때까지 휘발성분을 충분히 건조시킨 후 시료의 무게를 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 무게  
W<sub>3</sub> - W<sub>2</sub> : 건조 전 시료의 무게

### 2.2.5. 점성도 측정

점성도는 25℃ 항온수조에서 시료를 30분간 유지시킨 후 ASTM D 2196의 비뉴튼 물질의 회전점도계 시험방법으로 Brookfield Viscometer LVF를 사용하여 spindle No. 4, 60rpm으로 측정하여 다음식에 따라 점성도를 cP(mPa·s)단위로 측정하였다.

$$f = \frac{V}{s}$$

여기서, f는 점성도, V는 표준오일의 점성도 (mPa·s), s는 점도계의 눈금읽기를 나타낸다.

### 2.2.6. 수분산성

수분산성은 합성한 수지를 중화한 후 물에 의한 분산성을 육안으로 관찰하여 우수(◎), 양호(○), 보통(△), 불량(×)으로 평가하였다.

### 2.2.7. 건조성

건조성은 KSM 5000-2511의 도료의 건조시간 시험방법에 따라 도료를 젖은 도막 두께가 0.05 mm가 되도록 Doctor film applicator (0.004 inch)로 유리판에 코팅을 한 다음 수평으로 놓고 자연건조 시켰다. 평가방법은 지축건조법 및 고화건조법(dry-hard method)을 사용하여 건조시간을 측정하였다.

지축 건조는 30분을 기준으로 측정하였으며, 고화건조는 지축건조와 동일한 시편을 준비하여 상온에서 수평으로 놓고 건조시키면서 손으로 강하게 문질러 도막이 밀려나지 않는 시점을 판정하여 정도에 따라 하기 4가지를 기준으로 하여 평가하였다.

- 1) 건조시간이 10시간 이하 : ◎
- 2) 건조시간이 10시간 ~ 12시간 : ○
- 3) 건조시간이 12시간 ~ 16시간 : △
- 4) 건조시간이 16시간 이상 : ×

### 2.2.8. 내수성

내수성은 KSMISO 2811-2 도료와 바니시-액체 저항성측정 : 물 침지법에 따라 시험편에 도막을 80 $\mu$ m로 도장하고 상온에서 5시간 건조하여 얻어진 시험편을 상온의 수중에 2주간 침지한 후 도막의 블리스터링(blistering), 접착성 저하, 도막의 연질이나 경질화, 박리정도를 육안으로 판정하여 정도에 따라 하기 4가지를 기준으로 하여 평가하였다.

- 1) 도막에 이상이 없음 : ◎
- 2) 도막에 미세한 부풀음이 있음 : ○
- 3) 도막의 부풀음이 생기고, 도막이 박리되지 않음 : △
- 4) 도막의 부풀음이 생기고, 도막이 박리됨 : ×

### 2.2.9. 접착성

접착성은 KSMISO 2409의 도료의 밀착성 시험방법에 따라 시편의 위를 간격이 1mm가 되도록 가로, 세로로 6줄을 긋고 그 위에 셀로판 접착테이프를 붙인 다음 떼어 보아서 도막 위에 25조각의 분리된 코팅면 중 남아있는 조각의 상태에 따라 숫자로 접착성을 평가하였다. 여기에서 25/25는 박리가 전혀 발생하지 않고, 0/25는 완전 박리된 것을 나타낸다.

### 2.2.10. 내염수성

내염수성은 시험편 도막에 소지가 보이도록 크로스컷트하여 내염수분무 시험기(35 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C, 5% 염화나트륨 수용액)에 200시간 시험 후에 도막의 박리정도와 부식정도를 육안으로 판정하며 크로스컷트부 발청 정도에 따라 하기 4가지를 기준으로 하여 평가하였다.

- 1) 크로스컷트 부에 발청이 없으면 : ◎
- 2) 크로스컷트 부에 발청이 0.5mm미만이면 : ○
- 3) 크로스컷트 부에 발청이 0.5 ~ 1mm이면 : △
- 4) 크로스컷트 부에 발청이 1mm이상이면 : ×

### 2.2.11. 저장안정성

저장안정성은 KSM 5000-2031의 도료의 저장성 시험방법에 따른 수분산 종료 (pH:9~10) 후 투명한 용기에 합성된 수지를 3/4정도 채우

고 밀폐한 다음 항온조(60 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C)에 7일 방치한 후 각각의 수지 조성물의 상태를 육안으로 판정하며 점도의 변화 정도에 따라 하기 4가지를 기준으로 평가하였다.

- 1) 수지 조성물의 외관 변화 없고 / 점도 변화 초기의 50% 미만 : ◎
- 2) 수지 조성물의 외관 변화 없고 / 점도 변화 초기의 50% 이상~100% 미만 : ○
- 3) 수지 조성물의 외관 변화 있거나 또는 점도 변화 초기의 100% 이상 : △
- 4) 침전물이 관찰되거나 물층이 분리 됨 : ×

## 2.3. 도료의 물성시험

### 2.3.1. 시편 제작

본 실험에서는 주석 시편에 젖은 도막두께가 80 $\mu$ m로 Doctor film applicator로 코팅하여 상대 습도 (50 $\pm$ 4)%, 온도 (23 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C)의 항온 항습실에서 24시간 건조시켰다.

### 2.3.2. 도료 물성 측정

#### (1) 점도(Krebs unit)

점도는 KSM(5000-2122) 도료의 주도 시험방법에 준하여 크레브스 스토마점도계(krebs-stomer viscometer)를 이용하여 측정하였다. 시료를 충분히 교반하여 0.5L 용기에 넣어 시료의 온도를 (25 $\pm$ 0.5 $^{\circ}$ C)로 조정한다. 시료를 점도계의 시료대 위에 놓고 회전자를 고정시킨 후 회전자의 눈금까지 시료가 담기게 시료대를 올린다. 다음 추를 조정하여 회전자가 100회전에 요하는 시간을 (25~33)초 되게 한다.

이때 사용한 추의 무게와 측정된 시간으로 정해진 표에서 수치를 얻어 KU로 한다. 단 점도를 측정할 때 회전자가 10회전 하기까지는 시간을 측정하지 않는다.

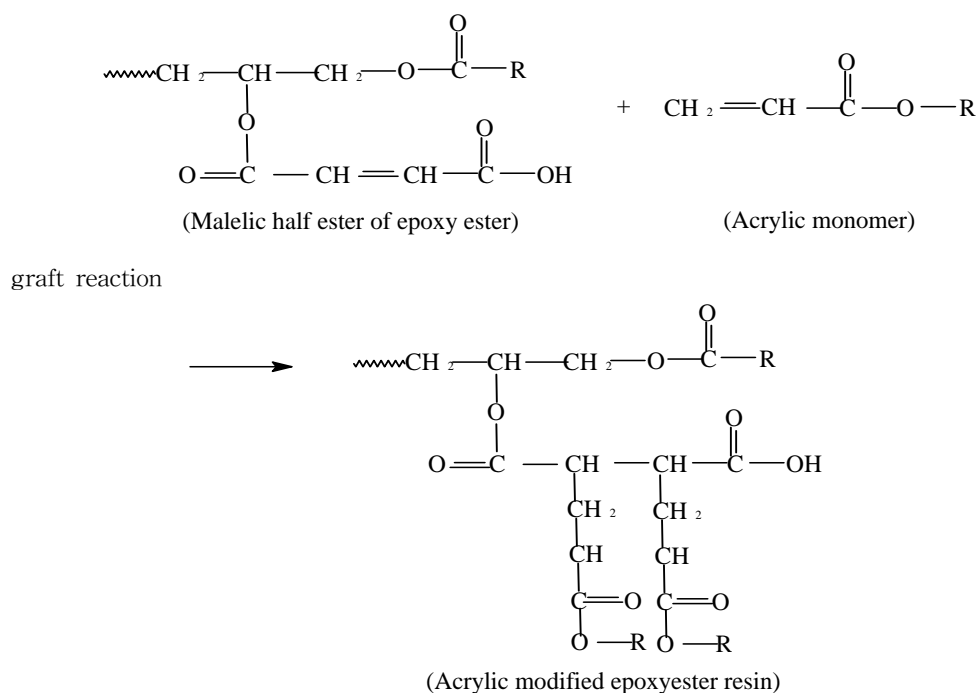
#### (2) 내흐름성

내흐름성은 KSMISO 16862의 도료와바니시-흐름 저항성 평가방법에 따라 850 $\mu$ m Leneta clearance를 사용하여 측정하였다.

#### (3) 스프레이 작업성

스프레이 작업성은 airless spray를 사용하여 spray pattern, 무화상태, leveling 등을 육안으로 관찰하여 우수(◎), 양호(○), 보통(△), 불량





Scheme 3. Graft reaction of epoxyester and acrylic monomer.

- 1단계: 에폭시를 분자 내 불포화결합을 가지는 지방산과 에스테르화 반응시켜 에폭시에스테르 화합물을 생성하는 단계
- 2단계: 상기 1단계에서 생성된 에폭시에스테르 화합물에 말레인산을 도입하여 half ester화 반응을 시키는 단계
- 3단계: 상기 에폭시에스테르 화합물과 아크릴 모노머를 그래프트화 반응을 시키는 단계
- 4단계: 상기 3단계에서 중합된 중합물을 염기성 중화제로 중화시키고 수분산시키는 단계

Table 1에 수용성 아크릴 변성 에폭시에스테르 수지의 합성 배합비와 합성에 따른 실측 고형분, 수분산안정성, 수평균분자량 등을 나타내었다. Table 2에 에폭시에스테르와 아크릴 모노머의 비율에 따른 건조속도, 내수성, 입도, 제타전위, 분자량분포를 나타내었고, Table 3에는 중화도에 따른 수지의 점도, 수분산성, 건조성,

내수성, 저장안정성을 나타내었다.

Fig. 1의 FT-IR 스펙트럼[8]에서  $3473\text{cm}^{-1}$ 에 O-H,  $1735\text{cm}^{-1}$ 에 C=O 신축진동,  $1244\text{cm}^{-1}$ 에 페놀의 C-O 신축진동,  $1182\text{cm}^{-1}$ 와  $1044\text{cm}^{-1}$ 에 지방족의 C-O 신축진동의 흡수대가 나타나 구조 속에 에스테르결합이 존재함을 알았고,  $1607\text{cm}^{-1}$ ,  $1582\text{cm}^{-1}$  및  $1509\text{cm}^{-1}$ 에 벤젠핵의 C=C 신축진동,  $701.9\text{cm}^{-1}$ 에 C=C의 굽힘 진동이 나타남으로 수용성 아크릴 변성 에폭시에스테르 수지가 원만히 합성됨을 알 수 있었다. 또한 Fig. 2의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼[9, 10]에서, 0.9 ppm에서  $\text{CH}_3\text{-C}$ , 1.2 ppm에서  $\text{CH}_2\text{-OH}$ , 1.3 ppm에서  $-\text{CH}_2-$ , 1.6 ppm에서 C-H, 2.3 ppm에서  $\text{CH-CO-}$ , 7.1 ppm에서 C=C의 양성자 흡수피크가 각각 나타나 수용성 아크릴 변성 에폭시에스테르 수지의 구조 확인이 가능하였다. Fig. 3과 Fig. 4에 합성한 AMESR-8의 입도분포와 제타전위를 측정한 그래프를 각각 나타내었다.

Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties for Water Soluble Acrylic Modified Epoxyester Resin

| Products                       | AMESR-1 | AMESR-2 | AMESR-3 | AMESR-4 | AMESR-5 | AMESR-6 |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Tall fatty acid                | 7.65    | 12.96   | 12.75   | 12.48   | 14.56   | 21.63   |
| Epoxy resin                    | 17.85   | 19.44   | 12.75   | 8.32    | 6.24    | 5.41    |
| Maleic anhydride               | 0.50    | 0.60    | 0.50    | 0.40    | 0.40    | 0.33    |
| Xylene                         | 1.30    | 1.60    | 1.30    | 1.10    | 1.10    | 1.6     |
| Butyl cellosolve               | 3.50    | 4.50    | 3.80    | 3.30    | 3.00    | 10.23   |
| Styrene                        | 15.50   | 8.20    | 15.50   | 13.40   | 13.40   | 10.16   |
| Acrylic acid                   | 1.50    | 1.90    | 1.50    | 1.30    | 1.30    | 1.57    |
| DTBP                           | 1.00    | 0.60    | 1.00    | 0.90    | 0.90    | 0.74    |
| Triethylamine                  | 2.00    | 2.50    | 2.00    | 1.70    | 1.70    | 2.10    |
| Deionized water                | 49.20   | 47.70   | 48.90   | 57.10   | 57.40   | 47.52   |
| Total                          | 100.00  | 100.00  | 100.00  | 100.00  | 100.00  | 100.00  |
| Solid(theoretical)             | 43.00   | 43.09   | 43.00   | 35.90   | 35.90   | 40.0    |
| Solid(actual)                  | 43.00   | 43.00   | 43.30   | 36.30   | 36.00   | 40.0    |
| Viscosity(cPs)                 | 3500    | 1700    | 1000    | 920     | 830     | 640     |
| Water soluble stability        | ×       | △       | ○       | ○       | ○       | ◎       |
| Drying time                    | ◎       | ○       | ○       | ○       | △       | ×       |
| Water resistance               | ◎       | ○       | ○       | ○       | △       | ×       |
| Adhesion                       | △       | △       | ○       | ○       | ○       | ◎       |
| Salt spary resistance(200hrs)  | △       | ○       | ○       | △       | △       | ×       |
| Number of molecular weight(Mn) | 5,500   | 5,100   | 4,700   | 4,100   | 3,800   | 3,300   |

Table 2. Physical Properties on Epoxyester and Acrylic Monomer Ratio

| Products                       | AMESR-7 | AMESR-8 | AMESR-9 | AMESR-10 |
|--------------------------------|---------|---------|---------|----------|
| Epoxyester/Acryl               | 80/20   | 75/25   | 70/30   | 65/35    |
| Epoxy resin                    | 40.00   | 37.50   | 35.00   | 32.50    |
| Tall fatty acid                | 40.00   | 37.50   | 35.00   | 32.50    |
| Maleic anhydride               | 0.40    | 0.38    | 0.35    | 0.33     |
| Styrene                        | 17.00   | 4.25    | 25.50   | 29.75    |
| Acrylic acid                   | 3.00    | 0.75    | 4.50    | 5.25     |
| Drying time                    | △       | ○       | ○       | ◎        |
| Water resistance               | ◎       | ◎       | ○       | △        |
| Particle size(nm)              | 150.3   | 170.2   | 190.8   | 235.1    |
| Zeta potential(mV)             | -44.62  | -41.44  | -32.71  | -27.48   |
| Number of molecular weight(Mn) | 4508    | 3384    | 3698    | 3030     |
| Weight of molecular weight(Mw) | 413790  | 38827   | 33302   | 21352    |
| Dispersity                     | 91.8    | 11.5    | 9.0     | 7.0      |

Table 3. Physical Properties on Degree of Neutralization

| Products                    | AMESR-8 |     |      |
|-----------------------------|---------|-----|------|
| Degree of neutralization(%) | 65      | 80  | 100  |
| Viscosity(cPs)              | 850     | 950 | 1100 |
| Water soluble stability     | △       | ○   | ◎    |
| Drying time                 | ◎       | ○   | ○    |
| Water resistance            | △       | ○   | ◎    |
| Storage stability           | X       | △   | ◎    |

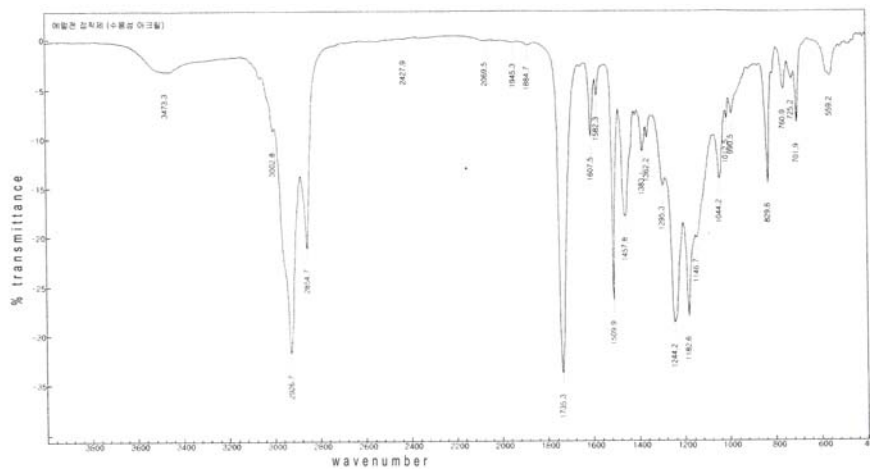


Fig. 1. FT-IR spectra of water soluble acrylic modified epoxyester resin(AMESR-8).

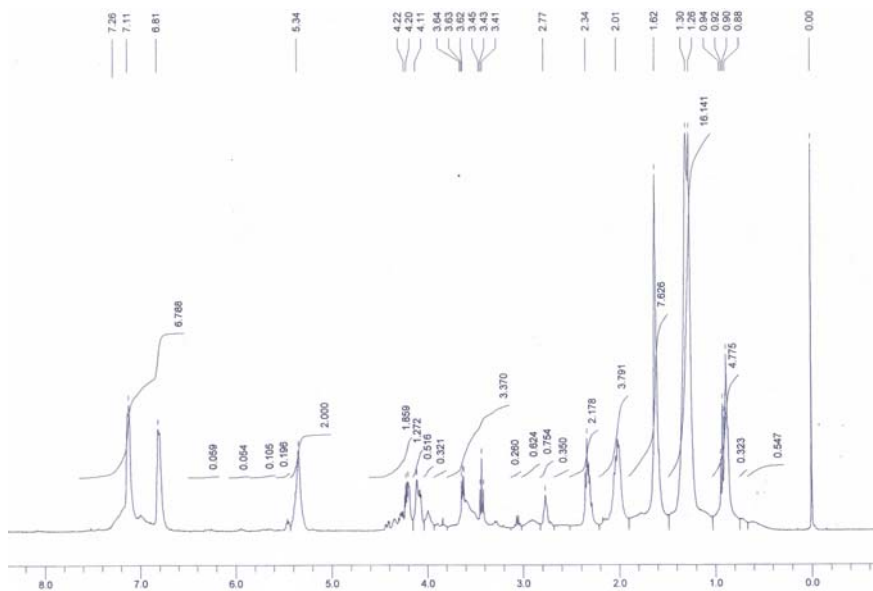


Fig. 2. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of water soluble acrylic modified epoxyester resin(AMESR-8).



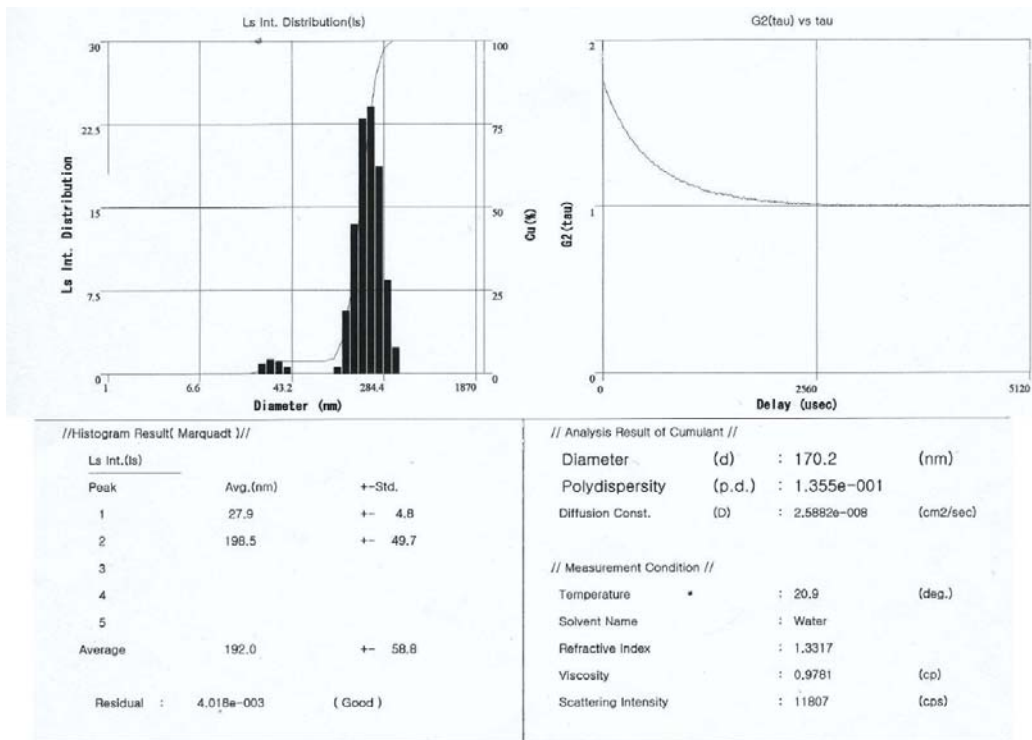


Fig. 3. Particle size of water soluble acrylic modified epoxyester resin(AMESR-8)

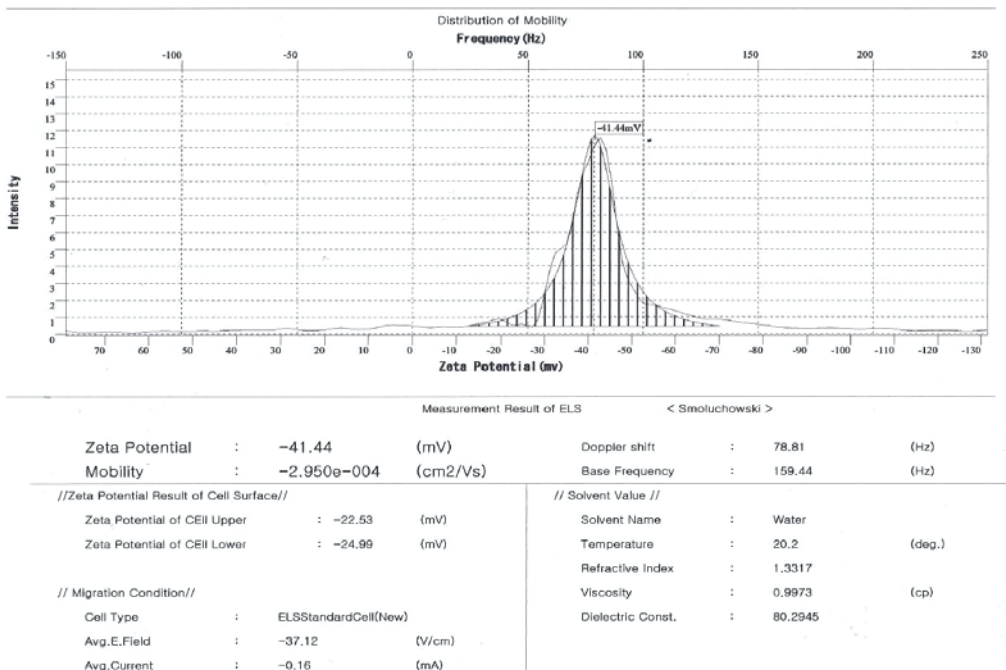


Fig. 4. Zeta potential of water soluble acrylic modified epoxyester resin(AMESR-8).

### 3.2. 지방산과 에폭시 수지의 비율에 따른 연구

지방산과 에폭시의 비율에 따른 에폭시에스테르의 합성연구는 Table 1에서 보는바와 같이 에폭시의 사용량이 증가할수록 에스테르화 반응에 의해 생성되는 에폭시에스테르 화합물의 점도[11]가 상승하고 분자량이 커져서 수분산성이 떨어지며, 반대로 에폭시의 사용량이 작을 경우에는 수분산성은 향상되나 분자량이 저하되어 도막의 건조성, 내수성 및 내염수성 등이 저하되는 경향이 나타났다.

즉, 수지 중에 에폭시가 적게 포함될 경우 기재와의 밀착성이 저하되어 도막의 내수성 및 내염수성[12]이 저하되었으며, 상대적으로 많을 경우에는 수지의 점도가 상승되어 고 고형분의 수지 합성이 어려우며, 도료 적용 시에도 흐름성이 불량하여 피도물과의 부착성[13]이 저하되어 오히려 내염수성이 저하되는 경향을 나타내었다. 지방산이 적을 경우에는 분자구조 내에 불포화결합이 상대적으로 적기 때문에 아크릴 모노머와의 그래프트 가교밀도가 떨어져 도막 형성 시 내수성 및 내염수성이 저하되었으며, 너무 많이 포함되면 도막의 건조성이 저하되었다. 따라서 지방산과 에폭시의 사용 비율은 50/50일 경우 수분산성 등 전반적인 물성이 양호하게 나타났다.

### 3.3. 에폭시에스테르/아크릴 모노머 비율에 따른 연구

Table 1에서와 같이 합성한 수지의 수분산성 및 전반적인 물성이 가장 양호한 AMESR-3를 기준으로 지방산/에폭시의 비율을 50/50으로 고정하고, 에폭시에스테르/아크릴 모노머의 비율을 80/20, 75/25, 70/30, 65/35로 조정하면서 수지를 합성하였다.

수지는 상기 에폭시에스테르 화합물에 반응개시제를 사용하여 아크릴 모노머를 라디칼 중합반응시켜 합성하였다.

아크릴 모노머에 존재하는 이중결합 부분이 상기 에폭시에스테르 화합물에 존재하는 불포화결합 부분과 그래프트 중합반응을 함에 따라 최종 도막의 건조성[14, 15] 및 경도를 향상시킬 수 있으며, 아크릴 모노머에 포함된 아크릴산으로부터 유래되는 카르복실기가 합성된 중합물을 물에 분산시 친수성기로 작용함에 따라 중합물의 수분산성을 높일 수 있다.

시험결과 Table 2에서 보는바와 같이 아크릴

모노머의 함량이 증가할수록 건조속도가 상대적으로 향상되었으나, 내수성은 불량하게 나타났다.

입도는 아크릴 모노머의 함량이 증가할수록 커졌으며, 제타전위[16] 측정결과 안정성은 조금씩 나빠지는 것을 확인할 수 있었다.

분자량 분포도[17]를 측정한 결과 Fig. 5에서 보는바와 같이 아크릴 모노머의 함량이 증가할수록 분자량 및 분자량 분포도가 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

본 실험에서 에폭시에스테르/아크릴 모노머의 비율이 75/25인 AMESR-8 수지가 가장 양호한 물성을 나타내었다.

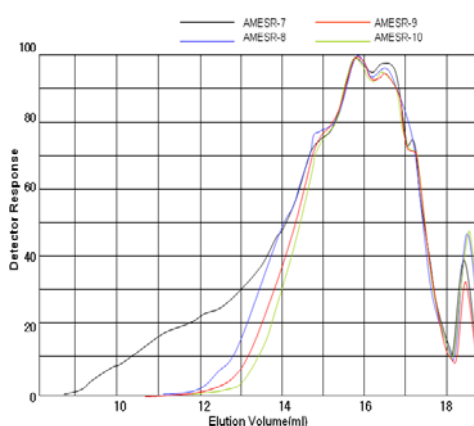


Fig. 5. Molecular weight distribution on epoxyester and acrylic monomer ratio.

### 3.4. 중화도에 따른 수분산 특성 연구

Table 3에서와 같이 중화도[18]에 따른 영향을 살펴보기 위해 에폭시에스테르/아크릴 모노머의 비율을 75/25로 하고 중화도를 65, 80, 100%로 변화시켰다. 염기성 중화제로 중화되기 전 중합물의 산가는 보통 20~55(mgKOH/g) 정도인데, 이와 같이 중합물은 산가가 낮은 경우에는 중화 과정에서 물에 안정적으로 분산시킬 수 있기 때문에 추후 안료의 분산 안정성을 향상시킬 수 있으며, 저산가인 중합물을 포함하는 수지를 도료에 사용할 경우 내수성 및 내식성이 향상되는 도막을 형성할 수 있다. 이와 같이 합성된 중화물은 3,000 ~ 4,500의 수평균 분자량을 나타냄을 확인할 수 있었다.

중화도가 높을수록 점도가 높아지고, 건조속도가 다소 느려지나 수분산성, 내수성 및 저장

안정성이 우수하였으며, 본 실험에서는 중화도 100%에서 가장 양호한 결과를 나타내었다.

아크릴의 함량을 80/20, 75/25, 70/30, 65/35로 조정하고, 중화도를 100%로 하여 합성한 수지를 Table 4와 같이 도료를 제조하였다.

Table 4와 같이 제조한 도료의 물성을 Table 5에 나타내었다.

### 3.5. 도료의 물성확인

#### 3.5.1. 도료의 배합조건

본 연구에서 도료의 배합은 에폭시에스테르/

Table 4. Preparation of Water Soluble Acrylic Modified Epoxyester Resin Coatings

| Products        | AMESC-1 | AMESC-2 | AMESC-3 | AMESC-4 |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|
| AMESR-7         | 525     |         |         |         |
| AMESR-8         |         | 525     |         |         |
| AMESR-9         |         |         | 525     |         |
| AMESR-10        |         |         |         | 525     |
| Disperbyk       | 10      | 10      | 10      | 10      |
| Byk-021         | 5       | 5       | 5       | 5       |
| Deionized water | 20      | 20      | 20      | 20      |
| OPIGEL LX       | 2       | 2       | 2       | 2       |
| THIXOL K-502    | 5       | 5       | 5       | 5       |
| R-706           | 300     | 300     | 300     | 300     |
| Okyumhwa TC     | 123     | 123     | 123     | 123     |
| ROWD-B2         | 5       | 5       | 5       | 5       |
| MEKO            | 2       | 2       | 2       | 2       |
| Halox 550       | 3       | 3       | 3       | 3       |
| Total           | 1000    | 1000    | 1000    | 1000    |

Table 5. Film Properties of Water Soluble Acrylic Modified Epoxyester Resin Coatings

| Products                      | AMESC-1                                  | AMESC-2 | AMESC-3 | AMESC-4 |       |
|-------------------------------|--|---------|---------|---------|-------|
| Viscosity(KU)                 | 100                                      | 105     | 110     | 117     |       |
| Drying time                   | set-to-touch(min)                        | 30      | 25      | 25      | 20    |
|                               | dry hard(hrs)                            | 16      | 5.5     | 5.5     | 5     |
| Water resistance              | 5hrs drying, 2weeks dipping (blistering) | ◎       | ◎       | ○       | △     |
| Adhesion                      | blasted steel                            | 25/25   | 25/25   | 25/25   | 25/25 |
|                               | galvanized                               | 24/25   | 25/25   | 24/25   | 23/25 |
| Sagging(Leneta, clearance)    | 437                                      | 437     | 437     | 350     |       |
| Spray workbility              | pattern                                  | △       | ○       | ○       | ○     |
|                               | spray state                              | ○       | ○       | ○       | ○     |
|                               | leveling                                 | ○       | ◎       | ○       | △     |
| Gloss(60°)                    | 61                                       | 82      | 76      | 75      |       |
| Salt spary resistance(200hrs) | ○  | ◎       | ○       | △       |       |
| Skinning(5°/40℃)              | ○  | ○       | ○       | ○       |       |
| Whiteness                     | 90.2                                     | 90.4    | 90.0    | 88.9    |       |
| Flash rust(24hrs)             | ○  | ○       | ○       | △       |       |

### 3.5.2. 도료의 물성

상기 합성된 수지의 물성이 도료의 물성에 큰 영향을 미치므로 수지는 지방산/에폭시 비율을 50/50으로 에폭시에스테르 수지를 합성하고, 아크릴 모노머의 성분비는 styrene/acrylic acid를 85/15로 고정하고, 에폭시에스테르/아크릴 모노머의 비율을 80/20, 75/25, 70/30, 65/35로 조정하고, 중화도를 100%로 변화시킨 4종의 수지를 합성하여, 이를 백색도료를 제조하고 도료 물성을 측정하였다.

Table 5에서 보는 바와 같이 제조된 도료의 점도, 스키닝, 백색도는 대부분 양호하였고, 건조시간의 경우 에폭시에스테르의 함량이 많아질수록 건조속도가 느려졌다.

즉, 아크릴 모노머의 함량이 증가할수록 건조속도가 빨라졌으나, 내수성 및 내염수성은 나쁘게 나타났다. 건조성, 내수성, 접착성, 스프레이 작업성, 광택, 내염수성 등 전반적인 물성의 경우 에폭시에스테르/아크릴 모노머의 비율이 75/25, 중화도 100%일 경우가 가장 양호한 결과를 나타내었다.

## 4. 결론

수용성 아크릴 변성 에폭시에스테르 수지를 합성하기 위해 지방산/에폭시의 비율을 50/50으로 하고 무수말레인산을 도입하여 에폭시에스테르 수지를 합성하였으며, 에폭시에스테르/아크릴 모노머의 비율을 80/20, 75/25, 70/30, 65/35로 조정하고, 중화도를 65%, 80%, 100%로 변화시켜 고형분 40%인 수지를 합성하여, 수분산성, 건조성, 내수성, 저장안정성 등의 물성을 시험하였다. 도료는 백색도료를 제조하여 점도, 건조성, 내수성, 접착성, 내흐름성, 스프레이 작업성, 광택, 내염수성, 스키닝, 백색도, flash rust에 대하여 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 지방산과 에폭시의 사용 비율에서 에폭시의 사용량이 증가할수록 수분산성, 부착성이 저하되었으나 분자량, 건조성, 내수성은 향상되었다. 따라서 지방산과 에폭시의 사용 비율은 50:50인 경우가 가장 양호한 물성을 나타내었다.
2. 에폭시에스테르/아크릴 모노머의 비율에서 아크릴 모노머의 함량이 증가할수록 건조속

도가 빨라지고 입도가 증가하였으며, 분자량 분포도가 작게 나타났고 내수성은 나쁘게 나타났다.

3. 중화도를 65, 80, 100%로 변화시켜 시험한 결과 중화도가 높을수록 건조속도가 느려지거나 수분산성, 내수성 및 저장 안정성이 우수하였으며, 중화도 100%가 가장 양호한 결과를 나타내었다.
4. 도료의 물성을 시험한 결과 점도, 스키닝, 백색도는 대부분 양호하였고, 아크릴 모노머의 함량이 증가할수록 건조속도가 빨라졌으나, 내수성 및 내염수성은 나쁘게 나타났다. 건조성, 내수성, 접착성, 스프레이 작업성, 광택, 내염수성 등 전반적인 물성시험 결과, 에폭시에스테르/아크릴 모노머의 비율이 75/25, 중화도 100%인 AMESC-2가 가장 양호한 결과를 나타내었다.

## 감사의 글

본 논문은 2009학년도 동양미래대학 학술연구 지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. M. de Meijer, Review on the Durability of Exterior Wood Coatings with Reduced VOC-Content, *Progress in Org. Coat.*, **43**(1-3), pp. 217-225 (2001).
2. R. Atkinson, S. M. Aschmann, and J. Arey, *Atmospheric Environment*, **24A**(10), 2647 (1990).
3. D. M. Mahli, M. J. Steffenhagen, and J. E. Glass, *J. Coatings Technology and Research*, **5**(1), 33 (2008).
4. P. K. T. Oldering and G. Hayward, "A Manual of Resins for Surface Coatings", Vol. II, SITA Technology Ltd., London, pp. 16-26 (1987).
5. Anand S. Khanna, "High-performance Organic Coatings", Woodhead Publishing Limited, pp. 258-261 (2008).

6. NPCS Board of Consultants & Engineers, "Polymer Materials and Applications", -Coatings, Emulsions, Inks, Adhesives, Resins-Vol. I. Adhesives & Resins Technology, Anshan Ltd., pp. 553-555 (2008).
7. England Library Cataloguing in Publication Data, "Polymeric Resins for Industrial Applications", Vol. I. Water Soluble Polymers, Smithers Rapra Technology Limited, pp. 27-34 (2009).
8. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 96 (1966).
9. C. J. Pouchert and J. Behnke, "The Aldrich Library of <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H FT NMR Spectra", Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee, Vol. 1 (1993).
10. F. A. Bovey and P. A. Mirau, "NMR of Polymers", Academic Press. Inc., SanDiego 37 (1996).
11. S. Paul, "Surface Coating : Science and Technology", 2ed ed., John Wiley & Sons, Chichester, pp. 105-117 (1996).
12. Anand S. Khanna, "High-performance organic Coatings", Woodhead Publishing Limited pp. 272-273 (2008).
13. P. Walker(Cleveland Society for Coatings Technology), *J. Coat. Technol.*, **51**(653), 53 (1979).
14. NPCS Board of Consultants & Engineers, "Polymer Materials and Applications", -Coatings, Emulsions, Inks, Adhesives, Resins-Vol. I. Adhesives & Resins Technology, Anshan Ltd., 563 (2008).
15. H. Kiryu, "シリコーン・アクリル コーティ ンの 展 望.", *塗 装 と 塗 料*, **33**(448), 39 (1989).
16. T. Brock, M. Groteklaes, and P. Mischke, "European Coatings Handbook", 2<sup>nd</sup> ed., Vincentz Network GmbH & Co KG, Hannover, 265 (2008).
17. M. M. Sonpatki, K. Ravindranath, and S. Ponrathnam, *J. Polymer Chemistry*, **32**, 29 99 (1994).
18. England Library Cataloguing in Publication Data, "Polymeric Resins for Industrial Applications", Vol. I. Water Soluble Polymers, Smithers Rapra Technology Limited, 48 (2009).