J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 22, No. 4. December, 2005. 362~370

하이솔리드 도료용 80% 고형분인 아크릴수지의 합성

조혜진 · 심일우 · 김승진* · 김영찬** · 함현식 · 박홍수†

명지대학교 공과대학 화학공학과
*한국건자재시험연구소
**중부대학교 화장품과학과

(2005년 8월 1일 접수 ; 2005년 10월 18일 채택)

Synthesis of Acrylic Resins with 80% Solid Contents for High-Solid Coatings

Hye-Jin Jo · Il-Woo Shim · Seung-Jin Kim* · Yeoung-Chan Kim**
Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park†

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
**Department of Weathering Test & Evaluation Center, KICM, Gunpo 435-010, Korea*
***Department of Cosmetic Science, Joongbu University, Chungnam 312-702, Korea*
(Received August 1, 2005 ; Accepted October 18, 2005)

Abstract : Copolymers (HSA-98-20, HSA-98-0, HSA-98+20) which are acrylic resin containing 80% solid content were synthesized by the reaction of monomers, including methyl methacrylate, *n*-butyl acrylate, and 2-hydroxyethyl acrylate with a functional monomer, such as acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM), which may improve in cross-linking density and physical properties of films. The physical properties of prepared acrylic resins, containing AAEM, are as follows : viscosity, 1420~5760*cps* ; number average molecular weight, 2080~2300 ; polydispersity index, 2.07~2.19 ; conversions, 88~93%, respectively. To prepare acryl resins, four kinds of initiators including *a,a'*-azobisisobutyronitirile (AIBN), *di*-tert-butyl peroxide (DTBP), *t*-amylperoxy-2-ethyl hexanoate (APEH), benzoyl peroxide (BPO) were used. The viscosity of the acrylic resins prepared with these initiators was increased in the order of DTBP>APEH>AIBN>BPO. APEH was proved as a suitable initiator in this study. Shear rates of acrylic resins were constant in respect to viscosity. From these results, it would appear that the resins have Newtonian flow characteristics and good workability.

Keywords : 80% solid contents, acrylic resins, high-solid coatings, Newtonian flow.

† 주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

1. 서 론

현재 지구환경이나 자연과의 공생, 자원의 효율적인 이용이 인류의 가장 중요한 과제로 되고 있다. 도료공업에 있어서도 지구환경 문제가 부각되고 있는데, 화학물질을 취급하는 산업으로서의 여러가지 과제를 떠안고 있어 도료관련 각 산업체에서는 이에 대한 적극적인 대응을 하고 있다. 그 중에 가장 시급히 해결해야 할 당면과제가 VOC (volatile organic compounds)의 삭감이다[1].

최근 VOC 삭감을 위한 도료로서 개발되고 있는 환경 친화적 도료에는 사용용도에 따라 자동차용 도료[2], 건축용 도료[3], 중방식 도료[4], 분체도료[5] 및 기타의 공업용 도료[6]로 구분된다. 이들 중 자동차용 도료는 VOC 규제가 가장 까다로운데, 이로 인하여 상도(top-coat)용 하이솔리드 도료가 탄생하게 되었다.

하이솔리드 도료는 1980년대 중반부터 점증적인 환경법규의 강화로 인하여 탄생된 도료인데, 이 도료의 최대 장점은 다른 도료에 비해 작업성이 우수하고 종래의 도장설비를 그대로 사용할 수 있다는 점이다. 그러나 높은 고형분을 유지하기 위한 점성도 조절에 따른 수지 자체의 분자량 저하로 인하여 내후성 등의 도막물성 저하와 sagging 등의 도막 외관성능의 저하를 극복해야 하는 여러가지 난제들을 갖고 있다[7,8]. 따라서 하이솔리드 도료 제조시에는 고형분의 증가, 주성분인 수지 구조 중에 관능성기의 도입, 고형분 증가로 인한 수지의 2차 전이온도(T_g)와 분자량의 조절 등의 여러가지 해결책이 선행되어야만 가능한 것이다[9].

하이솔리드 도료의 구성성분으로는 고형분을 조절하는 주성분인 모체수지와 이를 경화시키는 경화제로 이루어지는제, 최근 모체수지로는 아크릴수지, 경화제로는 상온경화가 가능한 이소시아네이트 계가 가장 선호도가 높은 편이다[10].

최근의 아크릴계 하이솔리드 도료에 관한 연구로, de Meijer[11]는 VOC가 감축된 옥외 목재용 도료의 내구성 향상제인 수계 아크릴 분산형 도료를 제조하여 그의 내후성을 비교 검토하였고, Fujii 등[12]은 아크릴계 3원공중합으로 구성된 모체수지에 지방족 탄화수소계 용제를 혼합한 비수용성 분산형의 하이솔리드 도료를 제조하여 도막 물성을 측정한 결과 안료분산성, 접착력, 내수성 및 내후성이 양호함을 밝혔다.

그러나 자동차의 상도용 도료로서 가장 많이 소비중인 아크릴계 하이솔리드 도료를 처리시 도막물성에 큰 결함이 생기는 것을 아직까지 해결하지 못하고 있는데, 이는 차체도막에 scratch가 발생하기 때문으로, 그 근본 원인은 내마노성 결여 때문인 것으로 알려져 있다[13].

따라서 본 연구에서는 아크릴수지와 이소시아네이트에 의한 하이솔리드 도료를 제조함에 있어, 선행 실험인 아크릴수지를 합성하는데 주안점을 두었다. 즉, 내마모성을 향상시킬 목적으로 새로운 관능성 단량체인 acetoacetoxyethyl methacrylate와 3종의 아크릴계 단량체를 4원공중합시켜 지금까지 알려지지 않은 고형분 80%의 아크릴수지를 합성하고 이들 수지의 구조확인 및 최적 중합조건 등을 규명하는데, 연구초점을 맞추었다.

2. 실 험

2.1. 시약

아크릴 단량체로 2-hydroxyethyl acrylate (Aldrich Chemical Co. 2-HEA), *n*-butyl acrylate (Sigma Chemical Co. BA), methyl methacrylate (Aldrich Chemical Co. MMA), acetoacetoxyethyl methacrylate (Eastman Co. AAEM) 및 acrylic acid (Tokyo Kasei Kogyo Co. Aa)의 1급시약을 그대로 사용하였다.

개시제는 *a,a'*-azobisisobutyronitrile (Junsei Chemical Co. AIBN), *di*-tert- butyl peroxide (Akzo Nobel Chemical Co. DTBP), *t*-amylperoxy-2-ethyl hexanoate (Seki Atochem Co. APEH), *t*-butylperoxy benzoate (Akzo Nobel Chemical Co. TBPB)의 1급시약 또는 특수정제품을 사용하였다. 유기용매는 methyl-*n*-amylketone (Tokyo Kasei Kogyo Co. MAK), 연쇄이동제는 2- mercaptoethanol (Yakuri Pure Chemical Co. 2-MCE)의 1급시약을 그대로 사용하였다.

2.2. Poly(MMA/BA/2-HEA)의 합성

기계식 교반기, 온도계, 적하깔때기, 환류냉각기 및 질소기류관을 부착한 용량 1L의 4구 플라스크에 유기용매인 MAK 70g을 넣고 온도를 140℃로 올린 후, 단량체인 MMA, BA, 2-HEA

및 연쇄이동제인 2-MCE 를 Table 1 (HS-98-0)과 같은 조성을 취한 다음, 별도의 MAK 30g과 개시제 APEH 20g의 혼합액 각각을 연동식 미량펌프(peristaltic pump)를 사용하여 140℃에서 5시간 적하하였다. 적하할 때의 교반속도는 250rpm으로 하였으며, 적하종료 후 동일 온도에서 60분간 내용물을 숙성시킨 다음 점성도 및 고형분을 측정하고 부가중합 반응을 중지시켰다.

생성물의 정제는 먼저 클로로포름에 용해시킨 후 노르말헥산과 증류수에 각각 침전시켜 실시하였으며, 50℃, 8mmHg하에서 감압건조하여 연노랑색 투명액상인 저점성도의 80% 고형분인 아크릴수지 즉, poly(MMA/BA/2-HEA) (HS-98-0)를 얻었다. 이때 HS-98-0의 명칭 중 HS는 하이솔리드 도료를, 90은 OH value 90값을, 8은 고형분 80%를, 0은 T_g값 0℃를 각각 표시한 것이다.

2.3. Poly(MMA/BA/2-HEA/Aa)의 합성

앞의 2.2절에서와 같은 장치 및 반응조작하에 MAK 70g을 먼저 반응기에 넣고 MMA, BA, 2-HEA, Aa 및 2-MCE를 Table 1 (HSAa-98-0)과 같은 조성을 취한 후, 이들 혼합액 A와 MAK 30g과 APEH 20g의 혼합액 B를 가하고 기타 반응조건은 2.2절과 동일하게 하여 합성하였다.

얻어진 내용물을 2.2절과 동일하게 정제하여 연노랑색 저점성도의 80% 고형분인 아크릴수지 즉, poly(MMA/BA/2-HEA/Aa) (HSAa-98-0)을 얻었다. 여기서 Aa는 아크릴 산을 의미하는 것이다.

2.4. Poly(MMA/BA/2-HEA/AAEM)의 합성

2.2절과 같은 조건하에 MAK 70g을 반응기에 넣고 MMA, BA, 2-HEA, AAEM, 2-MCE를 Table 1 (HSA-98-0)과 같은 조성의 혼합액 A와 MAK 30g과 APEH 20g의 혼합액 B를 가하고 기타 모든 반응조작과 정제과정을 2.2절에서와 동일하게 하여 연노랑색 저점성도의 80% 고형분인 아크릴수지 즉, poly(MMA/BA/2-HEA/AAEM) (HSA-98-0)을 얻었다. 이때 HSA 부호 중 A는 AAEM 단량체를 나타낸 것이다.

2.5. 기기분석

IR 분광분석은 미국 Bio-Rad Co.의 FT-IR (Digilab FTS-40형)을, NMR 분광분석은 용매로서 아세톤 D6를 사용하여 미국 Varian Co. (Unit Plus 300형, 300MHz)의 ^{1}H-NMR로, 분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters Co.의 GPC (R-410형)를 사용하여 분석하였는데 25℃에서 용매인 THF의 유속을 1.0mL/min의 조건으로 하였다.

2.6. 점성도, 고형분 및 점탄성 측정

점성도는 25℃의 항온수조에 시료를 30분간 유지시킨 후 일본 Tokyo Keiki Co.의 회전점도계(BL형)을 사용하여 spindle #3번, 60rpm의 조건으로 측정하였다.

고형분(KS M 5000-2113)은 시료 1g을 채취하여 송풍 건조기로 105±2℃에서 3시간 유지시킨 후 다음식에 대입하여 그 값을 산출하였다.

$$\text{고형분}(\%) = \frac{\text{건조후 시료중량}}{\text{건조전 시료중량}} \times 100$$

점탄성은 시료로서 아크릴수지를 채택하고 독일의 Universal Dynamic Spectometer (Physica UDS 200형, 부속품 Z_3DIN 25mm Cup과 TEZ 180/UDS의 받침 사용)의 기기를 사용하여 shear rate를 0.01~1290sec^{-1}의 조건으로 25℃에서 50초 동안 측정하였다.

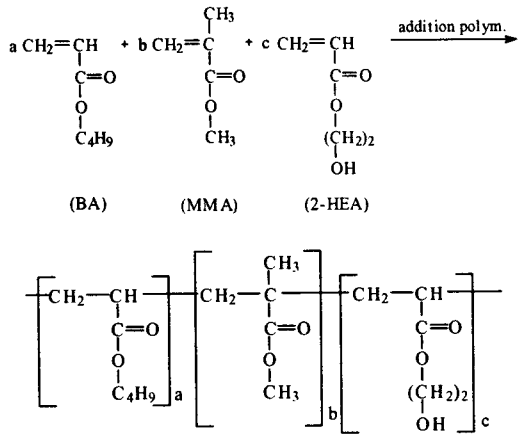
3. 결과 및 고찰

3.1. Poly(MMA/BA/2-HEA)의 합성 확인

최근 Wan과 Lu[14]는 vinyl acetate, BA 및 Aa에 의한 에멀젼형 3원공중합체를 합성하여 그의 반응조건, 구조확인 및 에멀젼의 물성시험을 시도한 결과 도료용 재료로 적절함을 발표하였으며, Komatsu[15]는 2-hydroxyethyl methacrylate, BA, MMA, Aa에 의한 용제형 4원공중합체를 합성하고 얻어진 합성물을 isocyanurate형 경화제로 경화시켜 도료를 제조한 후 물성시험을 수행한 결과, 물성 중 특히 접착력과 내충격성이 뛰어남을 보고하였다. 본 연구에서의 poly(MMA/BA/2-HEA) 3원공중합체, 즉 HS-98-0의 합성은 위의 합성이론들은 근거로 하여 행하였는데, 반응물의 몰수는 T_g를 0℃, OH값을 90에 맞추어 역으로 산출하였고 [16], 반응물의 혼합 T_g값은 Fox의 계산식[17]

에 대입하여 얻었다.

Fig. 1에 HS-98-0의 합성구조식을, Table 1에 HS-98-0의 중합반응에 있어서의 반응물의 조성값 및 물성값들을 나타내었다. Table 1에서 반응조건을 140℃에서 6시간으로 고정한 것은 본 실험과 유사한 Kim 등[18]의 아크릴/멜라민계 하이솔리드 도료 제조시 반응의 최적조건을 적용한 때문이다.



(HS-98-0)

Fig. 1. Synthetic scheme of HS-98-0.

Table 2에 HS-98-0의 FT-IR과 ^{1}H-NMR 스펙트럼 결과를 나타냈는데, 대체로 Fig. 1의 관능성기 위치 및 수소흡수 피크들이 잘 들어맞으므로써 구조확인이 가능하였다. Table 3에 HS-98-0의 평균분자량과 다분산도 값을 나타냈는데, 그 수치로 보아 비교적 낮은 중합도 값을 보여주었으며, 분자량 분포곡선이 좁게 나타남을 확인하였다.

3.2. Poly(MMA/BA/2-HEA/Aa)의 합성 확인

4원공중합체인 poly(MMA/BA/2-HEA/Aa) 즉, HSAa-98-0의 합성은 그 구조중에 Aa에 의한 카르복시산을 도입함으로써 이 작용기가 뒤의 이소시아네이트와의 경화반응시 산 촉매로서의 거동여부를 알아볼 목적으로 공시험에서 얻은 것이다.

HSAa-98-0의 합성구조식을 Fig. 2에, 중합조건과 그에 따른 물성값들을 일괄하여 Table 1에 각각 표시했는데, HSAa-98-0의 전환율이 HS-98-0보다 조금 상승함을 알 수 있었다. Table 2에 HSAa-98-0의 FT-IR과 ^{1}H-NMR 스펙트럼 결과를 나타내었는데, Fig. 2의 합성구조식의 위치와 잘 일치되는 경향을 보여 합성이 제대로 이루어 졌음을 확인하였다. Table 3에 HSAa-98-0의 평균분자량과 다분산도 값을 표시했는데, 카르복시산기의 도입으로 분자량 값이 조금 증가되는 추세를 보여주었다.

3.3. Poly(MMA/BA/2-HEA/AAEM)의 합성 확인

앞의 공시험인 3.1절과 3.2절을 기초로 하여 본 연구에서는 서론에서 이미 언급한 바와같이 자동차용 하이솔리드 도료의 단점인 내마모성 향상을 위한 새로운 관능성 단량체인 AAEM을 도입케 되었다. AAEM 단량체는 1993년 Eastman Chemical Co.에서 열경화성 아크릴수지용으로 처음 개발한 것인데, 용액 점성도의 저하, 높은 반응성, 폴리머 T_g값의 감소, 다양한 반응경로를 통한 가교화 기능 및 금속과 쉽게 반응하여 킬레이트 화합물을 형성하는 등의 우수한 물성을 갖고 있는 것으로 알려져 있다[19].

AAEM 도입에 의한 고형분 80%의 하이솔리드 도료용 아크릴수지인 poly (MMA/BA/2-HEA/AAEM) 즉, HSA-98-0의 합성구조식을 Fig. 3에, 중합반응의 제반 반응조작과 물성값들을 일괄하여 앞의 Table 1에 각각 표시하였다. 표의 HSA-98-20에서 HSA-98+20까지는 OH value를 90으로 고정시키고 T_g값을 변화시킨 것인데, 공시험인 HS-98-0, HSAa-98-0와 비교하여 비교적 높은 전환율을 보였으며, HSA-98 중에서는 T_g값이 낮을수록 높은 전환율을 나타내었다. HSA-68-0와 HSA-128-0는 T_g값을 0으로 고정시키고 OH value를 변화시킨 것인데 OH value 90 때보다 전환율이 조금씩 저하됨을 알았다. HSAm-98-0와 HSAn-98-0는 AAEM 양을 많이 취한 것인데, AAEM 양의 과잉으로 인하여 전환율이 좀 더 저하됨을 알 수 있었다.

Table 2에 HSA-98-0의 FT-IR과 ^{1}H-NMR 스펙트럼 결과를 표시했는데, Fig. 3의 합성구조식의 내용과 비교적 잘 일치됨을 알았다. Table 3에 HSA-98류의 평균분자량과 다분산도 값을 표시했는데, 공시험때 보다 분자량 값이 조금씩 증가 추세를 나타내었다. 이는 AAEM의 높은 반응성으로 인하여 다른 폴리머 생성때 보다 중합도가 증가한 것으로 해석되었다.

Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties for Acrylic Resins

Products	Monomer					Solvent	Initiator	Chain transfer	Reaction		OH	T_g	Conversion
	MMA[a] (g)	BA[b] (g)	2-HEA[c] (g)	AA[d] (g)	AAEM[e] (g)	MAK[f] (g)	APEH[g] (g)	2-MCE[h] (g)	Temp. (℃)	DT(AT)[i] (hr)	value	(℃)	(%)
HS-98-0	161.3(1.61)	164.3(1.28)	74.4(0.64)	-	-	100	20	12	140	5(1)	90	0	81
HSAa-98-0	153.3(1.53)	164.3(1.28)	74.4(0.64)	8.0(0.11)	-	100	20	12	140	5(1)	90	0	84
HSA-98-20	93.4(0.93)	192.2(1.50)	74.4(0.64)	-	40(0.19)	100	20	12	140	5(1)	90	-20	93
HSA-98-10	124.7(0.31)	160.9(1.26)	74.4(0.64)	-	40(0.19)	100	20	12	140	5(1)	90	-10	92
HSA-98-0	153.7(1.54)	131.8(1.03)	74.4(0.64)	-	40(0.19)	100	20	12	140	5(1)	90	0	90
HSA-98+10	180.7(1.81)	104.9(0.82)	74.4(0.64)	-	40(0.19)	100	20	12	140	5(1)	90	10	90
HSA-98+20	205.8(2.06)	79.8(0.64)	74.4(0.64)	-	40(0.19)	100	20	12	140	5(1)	90	20	88
HSA-68-0	162.6(1.63)	147.7(1.16)	49.6(0.43)	-	40(0.19)	100	20	12	140	5(1)	60	0	88
HSA-128-0	144.8(1.45)	116.0(0.91)	99.2(0.86)	-	40(0.19)	100	20	12	140	5(1)	120	0	89
HSAm-98-0	155.0(1.55)	115.3(0.90)	49.6(0.43)	-	80(0.38)	100	20	12	140	5(1)	60	0	88
HSAn-98-0	147.4(1.47)	82.9(0.65)	49.6(0.43)	-	120(0.56)	100	20	12	140	5(1)	60	0	87

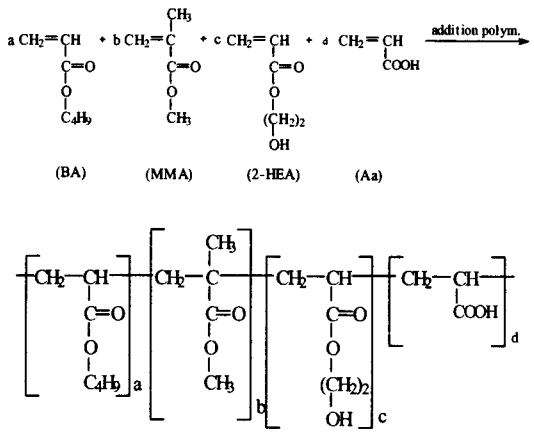
[a]MMA : Methyl methacrylate, [b]BA : *n*-butyl acrylate, [c]2-HEA : 2-hydroxyethyl acrylate, [d]AA : acrylic acid,
[e]AAEM : acetoacetoxyethyl methacrylate, [f]MAK : methyl-*n*-amylketone, [g]APEH : *tert*-amylperoxy-2-ethyl hexanoate,
[h]2-MCE : 2-mercaptoethanol, [i]DT(AT) : dropping time (aging time).

Table 2. FT-IR Spectra and ^{1}H-NMR Chemical Shifts of HS-98-0, HSAa-98-0 and HSA-98-0

Products	FT-IR (NaCl, cm^{-1})	^{1}H-NMR (300MHz, acetone D6 δ in ppm)
HS-98-O	1072 : OH(pri-alcohol) 1168 : C-O- 1239 : C-O- 1387 : C-CH_3 1454 : -CH_2- 1734 : C=O 2958 : CH_3 3526 : OH (free)	0.9 (CH_3-C) 1.3 (-CH_2-C) 1.6 (C-CH_2-C) 2.2 (CH-CO-) 2.7 (C-CH_2-CO-) 3.6 (C-CH_2-O-) 4.1 (C-CH_2-OCO-)
HSAa-98-0	1071 : OH (pri-alcohol) 1169 : C-O- 1239 : C-O- 1387 : C-CH_3 1453 : -CH_2- 1735 : C=O (ester and carboxylic acid) 2959 : CH_3 3530 : OH (free and carboxylic acid)	0.9 (CH_3-C) 1.4 (-CH_2-C) 1.6 (C-CH_2-C) 2.2 (CH-CO-) 2.7 (C-CH_2-CO-) 3.6 (C-CH_2-O-) 4.1 (C-CH_2-OCO-)
HSA-98-0	1075 : OH (pri-alcohol) 1169 : C-O- 1237 : C-O- 1387 : C-CH_3 1453 : -CH_2- 1734 : C=O (ester and -CO-CH_2 -OCO-band) 2958 : CH_3 3522 : OH (free)	0.9 (CH_3-C) 1.3 (-CH_2-C) 1.6 (C-CH_2-C) 2.1 (CH-CO-) 2.7 (C-CH_2-CO-) 3.7 (C-CH_2-O-) 4.1 (C-CH_2-OCO-)

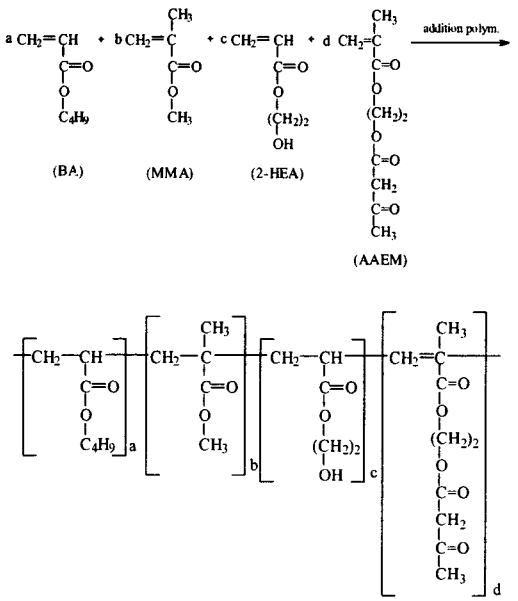
Table 3. GPC Data for Synthesized Copolymers

Type	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
HS-98-0	1710	4130	7560	2.41
HSAa-98-0	2050	4290	7640	2.10
HSA-98-20	2110	4600	8750	2.19
HSA-98-0	2080	4380	8050	2.10
HSA-98+20	2300	4750	8040	2.07



(HSAa-98-0)

Fig. 2. Synthetic scheme of HSAa-98-0.



(HSA-98-0)

Fig. 3. Synthetic scheme of HSA-98-0.

3.4. 개시제의 농도변화에 따른 점성도 효과

일반적으로 라디칼중합에서 개시제 선정은 도료용 수지생산의 가격, 반응물의 생산주기 및 시간에 큰 영향을 주기 때문에 개시제 선택에 관한 별도의 연구가 활발히 진행 중에 있다[20]. 또한 개시제의 종류에 따라 하이솔리드용 아크릴수지의 점성도가 많이 변하기 때문에 개시제의 종류 선정과 사용농도 등은 하이솔리드 도료 분야에서 중요한 인자인 것이다.

Fig. 4는 각종 개시제의 농도변화에 따른 점성도 효과를 나타낸 것인데, DTBP > APEH > AIBN > BPO의 순서로 점성도가 증가되었고, 개시제 간에도 점성도 값이 큰 차이를 나타내었다. 여기서 하이솔리드용 도료의 개시제로서 적합한 것은 APEH 였는데, 이는 DTBP 경우 점성도가 너무 높아서, 또한 AIBN과 BPO는 저온용 개시제[21]로서 점성도가 많이 저하되었기 때문이다.

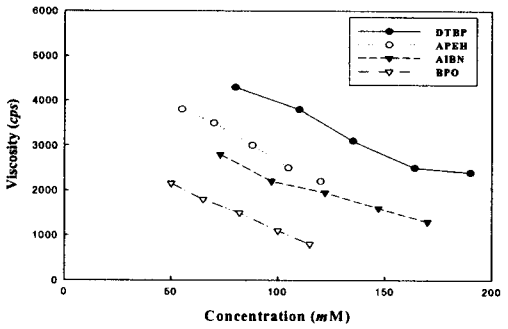


Fig. 4. Effect of initiator concentration on viscosity of HSA-98-0 at 25℃.

3.5. T_g값에 대한 점성도와 분자량과의 관계

80% 고형분인 아크릴수지의 높은 고형분은 도막의 유동 및 평활성 등에 큰 영향을 미치게 되므로 이에 따른 레올로지와 수지물성에 속하는 유동성 변화에 대해 많은 연구가 진행되고 있다[22]. 또한 이들 수지의 유동성과 유연성에 큰 영향을 주는 인자에는 T_g값, 점성도 및 분자량 등이 있고, 이들 인자들은 서로 상관관계를 갖고 있다[23].

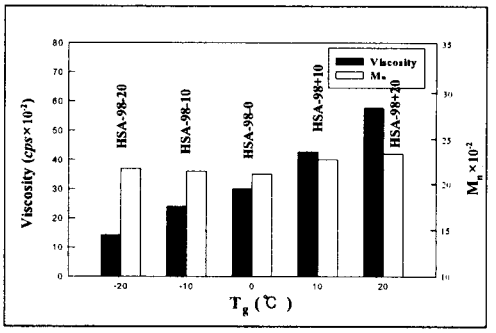


Fig. 5. Viscosity and number average molecular weight of HSAs as a function of T_g.

Fig. 5는 T_g값의 변화에 따른 즉, HSA-98-20에서 HSA-98+20까지의 80% 고형분인 아크릴수지와 점성도 및 분자량과의 상관관계를 도표로서 나타낸 것이다. Fig. 11에서 T_g값 상승에 따라 이에 비례하여 점성도가 증가되는 경향을 나타냈으나[24]. T_g값과 분자량은 비례관계가 성립치 않음을 확인하였다.

3.6. T_g값에 따른 점탄성 변화

일반적으로 페인트는 안료, 바인더, 충전제, 물, 용매 및 첨가제 등을 포함하고 있어 비균일 다상 분산계인데, 따라서 페인트에서의 점성도 거동은 비뉴톤성의 흐름(non-newtonian flow)을 보임으로서 일정한 온도에서 점성도는 전단속도에 따라 변화한다. 즉 pseudoplastic이나 plastic의 흐름을 보여주는 것이다[25]. 이에 반하여 페인트의 모체수지인 아크릴수지는 뉴톤성 흐름을 보이는 것을 양호하다고 평가하고 있다. 즉, 작업성이 양호함을 뜻한다. 따라서 본 연구에서 합성한 80% 고형분인 아크릴수지의 점탄성 측정을 통하여 전단속도와 점성도와의 관계를 규명해 보았다.

Fig. 6은 HSA류의 전단속도와 점성도와의 관계를 나타낸 것인데, 그림중 x축의 shear rate인 d(gamma)/dt는 shear stress를, y축의 eta는 centi-poise를 각각 의미하는 것이다. 그림에서와 같이 피크가 일정한 양상을 보임으로서 뉴톤성 흐름임을 확인하여 동 수지의 작업성이 양호함을 알 수 있었다. 또한 HSA류의 T_g값이 증가할수록 점탄성의 점성도가 상승함을 확인하였다. 이는 HSA류의 T_g값이 높아질수록 폴리머 사슬구조의 경직성이 증가하게 되는데, 이로 인하여 점탄성의 점성도가 상승하는 것으로 해석되었다[26].

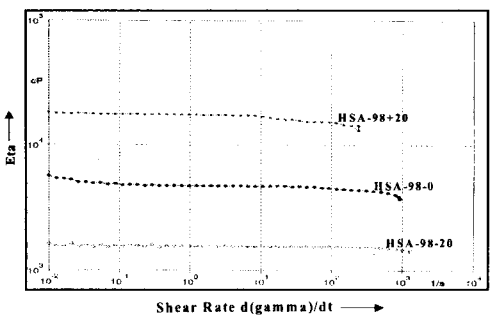


Fig. 6. Relationship between viscosity and shear rate of HSAs.

4. 결 론

하이솔리드 도료를 제조하기 위한 전단계로서, 80% 고형분인 아크릴수지를 합성하는데 주안점을 두었다. 즉, acetoacetoxyethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, *n*-butyl acrylate 및 methyl methacrylate 단량체를 4원 공중합시켜 하이솔리드용 80% 고형분인 아크릴수지 (HSA-98-20, HSA-98-0, HSA-98+20)를 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 80% 고형분인 하이솔리드 아크릴수지인 HSA-98류의 합성에서 수평균 분자량 2080~2300, 다분산도 2.07~2.19, 점성도 1420~5760*cps* 및 전환율 88~93%를 각각 얻었다.
2. 아크릴수지 합성시에 4종의 개시제를 사용했는데, 이들 중 적정 개시제는 *t*-amylperoxy-2-ethyl hexanoate 이었다.
3. 아크릴수지와 점성도 및 분자량과의 상관관계에서, T_g값 상승에 따라 이에 비례하여 점성도가 증가하는 경향을 보였으나 T_g값과 분자량은 비례관계가 성립치 않음을 확인하였다.
4. 아크릴수지의 전단속도와 점성도와의 관계에서는 피크가 일정하게 나타나 뉴톤성 흐름임을 확인하였으며, 이를 미루어 동 수지의 작업성이 양호함을 알았다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 명지대학교 천연신기능성 소재 연구센터(RRC) 및 기술표준원의 학술 용역사업인 도료의 KS개정 연구과제의 일부 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. S. Okuyama, Design of Coating Film Hardened Drying for Removal of VOC, *Toso Gijutsu,* 43(11), 90-95 (2004).
2. Y. Nakano, Environmentally Friendly Technology for Automobile Coatings, *Toso Gijutsu,* 40(13), 91 (2001).
3. A. Ito, Sealing Material for Architecture and Coating Material Suitability, *Toso*

Kogaku, 37, 316 (2002).
4. E. Tixhon, "Coated Substrate with High Reflectance", U. S. Patent 6,423,414 (2002).
5. R. Nan and S. Jin, Preliminary Discussion on Formulation Design of Powder Coatings, *Xiandai Tuliao Yu Tuzhuang*, 2, 13-15 (2004).
6. T. Tomita and H. Noda, "Arc Welding of Oxide-Coated Aluminum", Jpn. Patent 331373A2 (2002).
7. A. Kubo, High-Solid Paint Formation by Lowering Molecular Weight Distribution of Resins in Coating Materials, *Toso Kogaku* 38(8), 284-288 (2003).
8. M. Homann, R. Lemmerz, and B. T. Ralf, New Final "Super High-Solid" Polymethane Layer. Productivity Increments of Protective Coatings, *Pinturasy Acabados Industriales*, 46(291), 36-42 (2004).
9. R. Buter, "Low Molecular Weight Acrylic Resins for High Solids Automotive Topcoats" , *J. Coat. Technol.*, 59(749), 37 (1987).
10. G. Bremer, H. J. Gawin, and H. Kerber, " High-Solid Coating Compositions Containing Hydroxy-and Amino-Containing Reaction Compounds, and Crosslinking Agents", U. S. Pat. Appl., 157995A1 (2004).
11. M. de Meijer, Review on the Durability of Exterior Wood Coatings with Reduced VOC-Content, *Progress in Org. Coatings*, 43, 217 (2001).
12. T. Fujii, H. Obata, S. Yakita, A. Kume, H. Serizawa, and T. Komatsu, "Coatings Containing Aliphatic Hydrocarbon Solvent, Carboxy-Functional Acrylic Polymer and Polymer Particles", U. S. Pat. Appl., 5929140A (1999).
13. S. W. Loper and P. W. Uhlianuk, "Scratch and Mar Resistant Low VOC Coating Composition", U. S. Pat. Appl., 185269A1 (2004).
14. C. Wan and X. Lu, Synthetic Study on VAc/*n*-BA/AA Terpolymer Emulsion, *Tuliao Gongye*, 30(12), 5 (2000).
15. T. Komatsu, "Resin Coating Compositions with Good Adhesion to Cured Coating Surfaces", Jpn. Patent 01263160A2 (1989).
16. I. M. Yang, J. P. Wu, H. S. Park, and S. K. Kim, Synthesis of Acrylic Resins with High-Solids Contents for HS Coatings, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 17(4), 233-239 (2000).
17. M. Schwartz and R. Baumstark, "Waterbased Acrylates for Decorative Coatings" , pp. 17-21, Vincentz Verlag, Hannover (2001).
18. S. J. Kim, I. M. Yang, K. H. Hwang, M. S. Kim, H. S. Hahm, and H. S. Park, Synthesis of Acrylic Quarternary Polymer for High-Solid Coatings, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 18(1), 20-28 (2001).
19. Eastman Chemical Co., "Acetoacetoxyethyl Methacrylate : Acetoacetyl Chemistry", N-319A, June, Kingsport (1993).
20. S. Zhu, Y. Tian, A. E. Hamielec, and D. R. Eaton, Radical Concentrations in Free Radical Copolymerization of MMA/EGDMA, *Polymer*, 31, 154 (1990).
21. G. Odian, "Principles of Polymerization" , 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1981).
22. P. G. de Lange, Film Formation and Rheology of Powder Coatings, *J. Coat. Technol.*, 56(717), 23 (1984).
23. D. W. Kim, K. H. Hwang, C. H. Jung, J. P. Wu, and H. S. Park, The Preparation and Characteristics of High Solids Acrylic/Polyisocyanate Coatings, *Polymer (Korea)*, 24, 520 (2000).
24. C. H. Han and D. S. Lee, Curing Behavior of Unsaturated Polyester Resin with Mixed Initiators, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 793 (1987).
25. R. Lambourne and T. A. Strivens, "Paint and Surface Coatings : Theory and Practice" , 2nd ed., pp. 550-597, Woodhead Pub. Cambridge (1999).
26. D. W. Kim, K. H. Hwang, S. J. Kim, J. P. Wu, and H. S. Park, Curing Behavior by Rheovibron of Acrylic High-Solid Coatings, *J. Kor. Oil. Soc.*, 18(2), 142-152 (2001).