

공학석사 학위논문

분체도료용 표면평활제의 표면장력, 점도,
및 분자량에 따른 도막 물성에 관한 연구



2013 년 02 월

부 경 대 학 교 대 학 원

공업 화학과

김 석 곤

공학석사 학위논문

분체도료용 표면평활제의 표면장력, 점도,
및 분자량에 따른 도막 물성에 관한 연구

지도교수 박 성 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2013년 02 월

부 경 대 학 교 대 학 원

공업 화학과

김 석 곤

김석곤의 공학석사 학위논문을 인준함.

2013년 2월



주 심 이학박사 문명준 (인)

위 원 이학박사 진영읍 (인)

위 원 공학박사 박성수 (인)

Contents

Contents.....	i
List of scheme.....	ii
List of Tables.....	iii
List of Figures.....	iv
Abstract.....	vi
1. 서론.....	1
2. 이론적 배경.....	5
2-1. 분체도료 소개	6
2-1-1. 분체도료 정의.....	6
2-2. 분체 도료용 표면 평활제의 분류와 비교	8
2-3. 표면장력.....	9
2-3-1. 접촉각 측정 및 표면에너지.....	11
2-4. 표면평활제의 작용원리.....	11
2-4-1. 표면 평활제의 정의.....	11
2-4-2. 표면평활제의 작용원리.....	12
2-5. 분체도료의 결합.....	14
3. 실험.....	19
3-1. 시약 및 재료	19
3-2. 합성 및 패널 제작.....	21
3-2-1. 표면 평활제 합성 및 분말작업	21
3-2-2. 분체도료 및 시편 제작	22
3-3. 측정 및 분석	24
3-3-1. 합성 표면 평활제 물성 측정	24
3-3-2. 표면 평활제와 Film의 접촉각 측정 및 표면에너지 측정.....	24
3-3-3. 표면 평활제에 따른 도료 및 도막의 물성 측정.....	25
4. 결과 및 고찰.....	28
4-1. 합성된 표면 평활제의 물성 측정.....	28
4-2. 표면 평활제와 Film의 접촉각 측정 및 표면 에너지 측정.....	37
4-3. 표면 평활제에 따른 도료 및 Film의 물성 측정.....	38
5. 결론.....	59
참고문헌.....	61
감사에 글	62

List of Scheme

Scheme 1. The contact angle equation	14
Scheme 2. The Mole fraction of Tg calculation	29
Scheme 3. The Mass fraction of Tg calculation	29



List of Tables

Table 1. The comparison of flow/levelling agent.....	8
Table 2. Methods for measuring surface tension	10
Table 3. Recipe of polymerization used in the preparation of samples	20
Table 4. Composition of hybrid (50 : 50) powder coatings	23
Table 5. γ_P and γ_D value	24
Table 6. The sample weight of powder coating with DSC	26
Table 7. The physical properties of 2-EHA & BAM	28
Table 8. The result of physical properties for levelling agent	31
Table 9. The result of Tg for levelling agent	31
Table 10. Surface energy of various levelling agents.....	38
Table 11. Tg of powder coatings prepared by various levelling agent	46
Table 12. Gloss and DOI value of hybrid powder coating prepared by various levelling agent	46
Table 13. Wave scann of hybrid powder coating prepared by various levelling agent	51

List of Figures

Figure 1. Film formation process of powder coatings	4
Figure 2. The chemistry of acrylates	4
Figure 3. Low surface tension contaminate induces flow toward areas of higher surface tension, leaving a void such as a crater or fish-eye	10
Figure 4. The mode of action by levelling agent for powder coating	13
Figure 5. Schematic model of levelling agent in powder coating	13
Figure 6. The case of the interfacial energy balance between solid / fluid / gas	14
Figure 7. Origin of crater	17
Figure 8. Effect of levelling agent on coating appearance	17
Figure 9. Origin of orange peel	18
Figure 10. The structure of leveling additives in powder form	23
Figure 11. Instruments of contact angle	25
Figure 12. Instruments of forced convection dry oven	26
Figure 13. The measurement principle of the wave scane	27
Figure 14. The measurement principle of DOI.	27
Figure 15. The glass transition temperature of levelling agent polymerized by various monomers; (a) L 2-EHA, (b) L BAM, and (c) L 2-EHA +BAM.	32
Figure 16. FT-IR spectra of the levelling agent ; (a) L 2-EHA , (b) L BAM, and (c) L 2-EHA+BAM	35
Figure 17. Overall Tg curve of powder coatings prepared by various levelling agents; (a) P Non, (b) P 2-EHA(1), (c) P 2-EHA(2), (d) P 2-EHA(3), (e) P BAM(1), (f) P BAM(2), (g) P BAM(3), (h) P 2-EHA+BAM(1), (i) P 2-EHA+BAM(2), and (j) P EHA+BAM(3)	41
Figure 18. Enlarged Tg curve of powder coatings prepared by various levelling agents; (a) P Non, (b) P 2-EHA(1), (c) P 2-EHA(2), (d) P 2-EHA(3), (e) P BAM(1), (f) P BAM(2), (g) P BAM(3), (h) P 2-EHA+BAM(1), (i) P 2-EHA+BAM(2), and (j) P 2-EHA+BAM(3).	41
Figure 19. Gloss value of hybrid powder coating prepared by various levelling agents; (a) P 2-EHA, (b) P BAM, and (c) P 2-EHA+BAM	47

Figure 20. DOI value of hybrid powder coating prepared by various levelling agents; (d) P 2-EHA, (e) P BAM, and (f) P 2-EHA+BAM49

Figure 21. Surface smoothness of hybrid powder coating prepared by various levelling agents; (a) P 2-EHA, (b) P BAM, and (c) P 2-EHA+BAM52

Figure 22. RSpec-Peak specular reflectance of hybrid powder coating prepared by various levelling agents; (a) P 2-EHA, (b) P BAM, and (c) P 2-EHA+BAM55

Figure 23. Flowing evaluation of powder coatings58



The Study for the Film Performance of Powder Coating by the Control of Surface Tension, Viscosity, and Molecular Weight of Levelling Agent

Seok-Gon Kim

Department of Industrial & Engineering Chemistry, The Graduate School,
Pukyong National University

요 약

분체도료의 도막에서 발생하는 결함을 예방하기 위해 표면 평활제가 사용되고 있다. 본 연구에는 homopolymer 6종과 copolymer 3종을 합성하여 액상의 표면 평활제를 실리카에 적용하여 분말상태로 제조하여 분체도료에 적용하였다. 아크릴계 표면 평활제의 합성에 사용된 원료로는 n-butyl acrylate와 2-ethylhexyl acrylate 2종의 모노머와 반응 개시제로 di-t-butyl peroxide를 사용하여 표면장력, 점도, 및 분자량이 상이한 표면 평활제들을 합성하였다. 분체도료 배합에서 1 wt% 정도 투입하기 때문에 전체 경화거동에는 영향을 주지 않지만, 초기 거동에 영향을 주는 것으로 판단되었다. 특히, 표면 장력이 도막에서 발생하는 결함에 영향을 미치는 인자인 것으로 판단되었다. 또한, 하나의 모노머보다는 두 가지 이상의 모노머를 사용하였을 경우, 도막에서 발생하는 결함을 감소시키는데 효과적 이었다.

Abstract

The levelling agent is used in order to prevent the defect generated in the film of the powder coatings. After, 6 kinds of homopolymer and 3 kinds of copolymer was synthesized, and with applying it into the silica, the levelling agent of the liquid was manufactured into the powder form, and then applied to powder coatings. The raw material in the composition of acryl group levelling agent was used 2 kinds of monomer, which are n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, and the di-t-butyl peroxide reactive initiators, with different synthesized the levelling agents. It was considered that in the formulation of powder coatings, it did not affect full curing behavior because of input the levelling agent about 1 wt% degree. Therefore, it was indicated that it affects initial behavior. In addition, when it came to using or more monomers was better than using one of the monomer. It was more effective at reducing the defects on the film.

1. 서 론

20세기 후반부터 시작된 환경보존과 대기오염에 관한 문제들이 대두되면서 환경에 대한 인식의 변화 및 건강 문제에 따른 각종 환경규제가 강화 되었으며, 그 중 휘발성 유기용매를 많이 사용하는 도료산업 분야는 어려움에 직면하게 되었다.¹

따라서, 용제를 대체 할 수 있는 도료 개발의 연구가 이루어지게 되었으며, 그 중 100% 고형분으로 구성되어 있어 휘발분이 존재하지 않는 환경친화성 도료인 분체도료, 용제 대신 물을 사용하는 수용성 도료, VOC (휘발성 유기 화합물)량을 최소화하기 위한 높은 고형분 도료, 반응성 용매인 모노머를 사용한 휘발분이 적은 UV 경화형 도료, 산화물, 탄화물 등과 같이 무기질을 주원료로 사용하는 세라믹도료 등이 그 대표적인 것들이다. 그 중 분체도료는 유해대기 오염 물질 (Hazardous Air Pollutants: HAPs)를 배출하는 용제를 사용하지 않고 고상으로 만들어진 합성수지, 경화제, 안료, 충전제, 각종 첨가제 등을 사용하여 제조된 100% 고형분의 도료로서 사용효율이 95% 이상 유지되며, 경화 시 휘발분이 없고, 도장 시 발생하는 손실분을 재활용할 수 있다는 점에서 자원 절약 및 에너지 절약 차원에서 경제적이고 또한 환경오염문제를 해결 할 수 있는 도료이다.²

분체도료의 역사는 폴리에틸렌, 폴리비닐클로라이드를 중심으로, 용사법에 의해 금속코팅에 일부 사용되어오다 1952년 서독의 Gries Heim사에서 유동침적법을 발표한 후, 열가소성수지 분체도료에 많이 적용되었으며, 1962년에는 프랑스의 Sames사에 의해 분체정전 도장기가 개발됨으로써 급성장 하였으며 현재는 광범위한 분야 및 재료들에 응용 되고 있다.³

분체도료에 사용하는 첨가제로 크게 7가지이며, 그 기능은 다음과 같다. 경화시 반응 속도를 증가시켜 반응 시간을 단축시키거나 낮은 온도에서 경화시키기 위해 사용되는 촉진제 (accelerator), 도료가 경화시 가스를 제거하여 도막에 기포가 남아 도막의 부식을 방지 시키는 benzoin, 표면의 표면장력을 감소시켜 유동과 도막의 외관을 향상시키고, 표면의 wetting성을 향상시키고 crater의 형성을 방지하는 표면평활제 (levelling Agent), 광택을 감소시키는 소광제 (metting agent), 도막의 무늬를 형성시켜 주는 무늬형성제 (texturing agent), 도막의 미끄럼성 (슬립성), 경도, 스크래치에 대한 내성을 향상시켜주는 왁스 등으로 구성된다. 분체도료의 도막 형성 과정은 fig. 1에 나타내었다.⁴

분체 도료의 경우 부드러운 표면을 얻기 위해 도막 형성과정에서 흐름성과 평활도를 조절한다. 도막 형성과정을 제어하기 위해서는 먼저 분말 입자의 확산에 관한 지식을 습득하고 이해해야 한다. 친수성과 소수성 표면과 같은 다양한 재질은 흐름성과 확산에 의해 도막 형성에 영향을 미친다. 도막 형성에 영향을 미치는 매개 변수를 보면 용융 온도, 점도 (분자량) 및 각 원료들의 표면 장력과 재질와의 표면 에너지 등이 있다. 특히, 분체도료의 경우 도막 형성과정에 있어 용융과 경화가 동시에 진행되므로 원료들의 점도 (분자량) 및 표면장력차로 인해 오렌지 필 (orange peel), 분화구현상 (cratering), 핀홀 (pinhole) 등과 같은 도막에 결함이 발생한다.³⁻⁴ 이러한 결함을 예방하고 부드러운 도막을 얻기 위해서는 도막형성에 영향을 미치는 매개 변수를 어떻게 조절하는 것이 중요하다. 일반적으로 분체도료에서의 결함을 예방하기 위해 사용되어지는 대표적인 것으로 표면 조절제 (flow agent) 또는 표면 평활제 (levelling agent)가 있다.

일부 표면 평활제는 고체 분말 형태도 있지만, 대부분의 흐름 조절제와 표면 평활제는 액상이다. 분체 경우에는 액상을 그대로 사용할 수 없기 때문에 고체 형태로 제공하기 위해 불활성 무기 재료와 조화를 이루고 있다. 이들의 조성을 보면, 일반적으로 polysiloxane, polyacrylate, fluoromodified polyacrylate, wax 등이 있다. 실리콘은 실리콘에 부가된 비닐 또는 페닐, 메틸기처럼 유기물의 사이드 그룹과 산소원자 (실록산 결합)에 실리콘이 치환된 중심적인 폴리머로 이루어진 거대한 분자이다. Si-O 사슬의 길이를 조정함으로써 사이드 그룹의 관능기와 가교 사이에서 분자쇄 실리콘은 독특한 화학적 성질과 성능, 특성 등의 거의 무한한 여러 가지 물질로 합성을 할 수 있다.

실리콘 첨가제는 표면장력의 차이를 없애거나 표면장력을 감소시키므로 소재 습윤성 불량, 분화구 현상, 오렌지 필 현상, 액상 도료에서의 버나드 셀 형성 및 색분리 등의 문제점들을 해결할 수 있지만 분자량이 매우 큰 실리콘은 도료와의 비상용성으로 인하여 함마톤 효과와 같은 분화구 현상을 일으키고 너무 낮은 표면장력으로 인한 타 도료와 상용성 불량으로 도료의 오염성을 유발 시킨다. 또한 다른 원료들에 민감하게 반응하므로 사용상에 특별한 주의가 요구된다. 이에 반해 아크릴계 첨가제의 경우 타 도료의 오염성이 적으며, 실리콘계 첨가제에서 발생하는 도막의 불량을 예방할 수 있으며, 표면의 유동성을 향상 시켜준다.

아크릴산은 Polyacrylate의 기본 성분이다. Figure 2와 같이 분자내의 C=C 이중 결합이 중합에 의해서 긴 사슬의 폴리아크릴산이 만들어지고, 아크릴산을 대신에 메타아크릴산을 사용해서 폴리메타Acrylate를 만들 수 있다. 아크릴산에스테르 모노머의 카르복실기 (-COOH)의 수소원자가 알킬기, 폴리에스테르 또는 폴리에스테르 그룹에 의해 변성 치환될 수 있고, 또한 산 그룹은 아민에 의해 중화될 수 있으며 반응성기 (-OH)를 가지사슬로 합성할 수 있다. 분자량은 일반적으로 중량평균분자량 (Mw) = 2,000 ~ 200,000까지 다양하며, 한 종류의 모노머를 이용하여 공중합체를 만들 수 있다.⁵⁻⁶

분체 도료에서의 표면 평활제는 도막에서 발생하는 분화구 현상, 오렌지 필 현상, 광택 저하, 부착성 불량 등과 같은 결함과 밀접한 관계가 있으며, 이러한 결함들은 사용되는 원료들 사이에 발생하는 표면장력 차이, 경화 과정에서의 도료의 점도 변화가 주요 원인에 의한 것으로 도막에서의 결함을 예방하기 위해 많은 연구들이 보고되었다.

1. Karina Grundke⁷ 는 얇은 섬유를 고체 프로브로 사용하는 Wilhelmy balance 기법을 적용하여 비반응성 바인더 시스템의 표면 장력에 아크릴 수지를 기본으로 분체도료에서 실리콘 첨가제의 효과를 연구가 이루어졌다.
2. Y. Zhao, J. D. Carey⁸⁻⁹ 는 열경화성 폴리에스테르 분체도료에서 낮은 분자량의 Acrylate계의 표면 평활제의 사용량에 따른 표면 장력의 변화가 경화 점도 및 표면 평활성의 연구가 이루어졌다.
3. Herbert Fisher¹⁰ 는 분체도료에서의 표면 평활제로 polyacrylates의 구조와 사슬에 따른 표면 평활성 연구가 이루어졌다.
4. Richard Foukes¹¹ 는 지방족 polyvinyl ethers의 함량에 따른 분체도료에서의 표면의 물성을 향상시키는 연구가 이루어졌다.

이러한 연구들은 첨가제 회사에서 제조된 표면 평활제를 사용하므로 표면 평활제의 연구가 제한적이다.

본 연구에서는 단량체의 n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate를 사용하여 합성 조건에 따른 표면 평활제의 표면장력, 분자량 및 점도의 변화를 연구하고, Hybrid 계 (50 : 50)의 분체도료에서 평활성이 우수하고, 도막형성과정에서 발생하는 결함을 예방할 수 있는 최상의 표면 평활제 제조기술 및 경화방식에 따른 우수한 표면 평활제의 제조 기술을 확보하고자 한다.

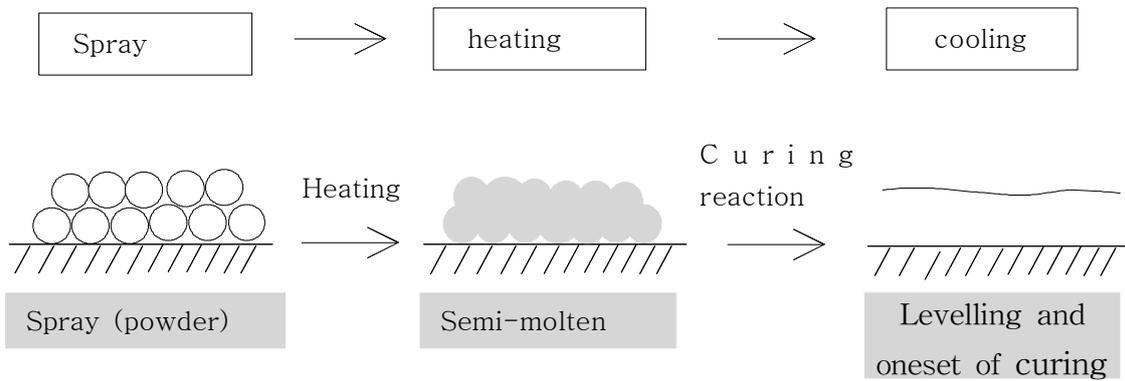


Figure 1. Film formation process of powder coatings.

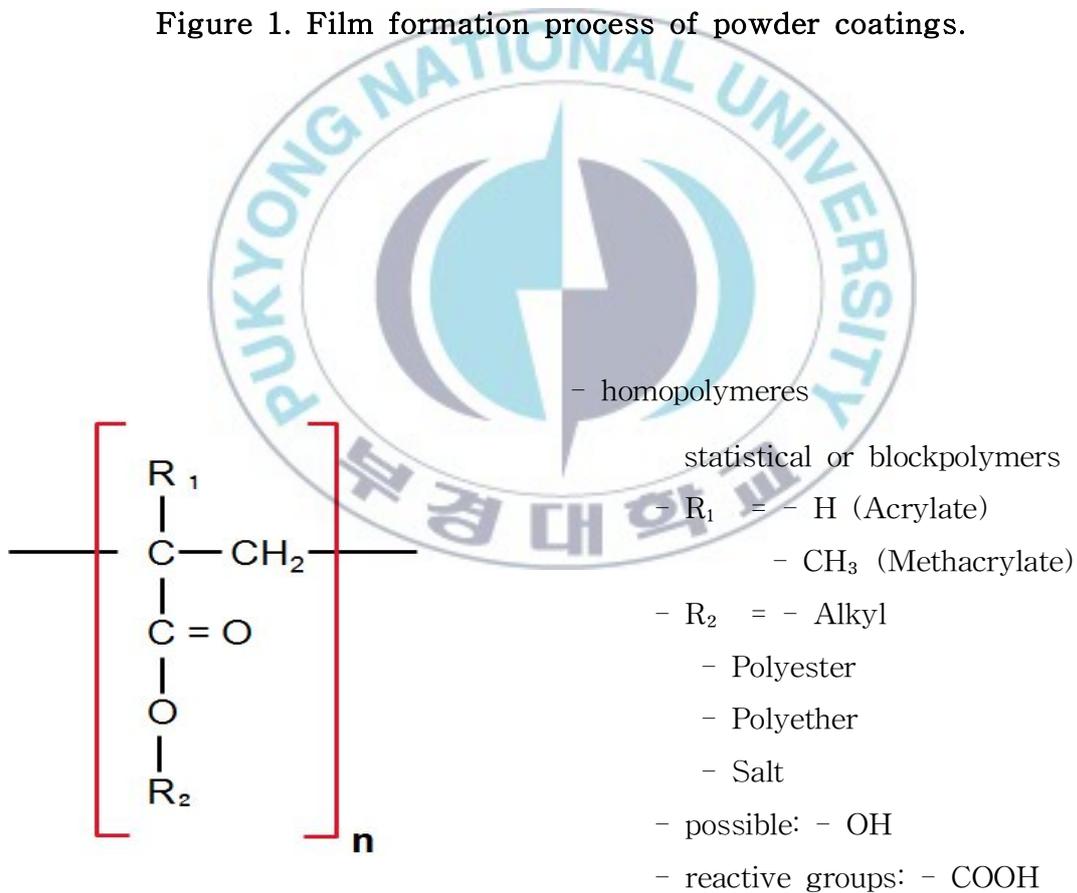


Figure 2. The chemistry of acrylates.

2. 이론적 배경

스프레이 및 붓 도장 후 건조 시 도막형성 과정에서 여러 가지의 결함들이 발생하게 된다. 도막에서의 결함들은 제품의 이미지 손상 및 외부 환경에서 제품 보호 기능을 저하시킨다. 이러한 결함 발생원인은 건조과정에서의 점성의 변화, 표면장력의 변화, 온도에 따른 반응 속도 등이 원인들이다. 도료의 레올로지 (rheology: 거동, 유동학) 특성과 건조과정 및 도막형성과정을 레올로지-지수 (저전단속도의 점도/고전단속도의 점도)가 적은 1.0 (이상액체의 거동 newtonian flow)에 가까운 도료일수록 도장과정에서나 도막형성 후의 레벨링성이 좋고, 보통 도막두께에서는 도료의 표면장력이 피도물의 임계표면장력보다 낮을 필요가 있다.¹² 도막 표면에 발생되어지는 결함들을 살펴보면 fish eyes, 분화구 현상 (crater), 핀홀 (pinholes), 오렌지 필 (orange peel) 등이 대표적이다. 도막의 결함을 조정하는 첨가제로는 평활성 첨가제와 표면조정제가 있다. 그중 표면 평활제는 도막의 유동성을 개량하는 첨가제로서 건조과정에서의 도막의 점성변화와 레올로지-지수를 적게 만들고, 각 원료들간의 표면장력을 균일화하여 도막에서 발생하는 결함을 예방하여 레벨링성을 향상시킨다.⁶⁻¹⁵

표면 평활제의 표면장력은 건조과정 중 도막의 표면장력보다 작으며, 도료액상보다 표면장력이 적은 물질이고, 소량 첨가하여 효과를 발휘하기 위해서는 도료수지간의 상용성이 없는 것이 좋다. 그 중 대표적인 아크릴계 표면 평활제의 경우 타도료의 오염성이 적으며, 실리콘계 첨가제에서 발생할 수 있는 단점을 예방할 수 있고, 표면의 유동성을 향상시킬 수 있다. 표면 평활제는 분자량과 알킬기의 종류에 따라 표면장력과 점도가 다르며, 표면 평활제로 사용하기 위해 분자량은 수평균 분자량 (Mn)이 약 2,000 ~ 10,000 까지 다양한 범위의 homo 또는 copolymer들을 만들어 사용하고 있다.

2-1. 분체도료 소개

2-1-1. 분체도료 정의

분체도료란 건조된 페인트라 할 수 있으며, 또한 분쇄된 플라스틱으로 지칭될 수 있으므로 양쪽 물질 물성과 속성을 자지고 있다. 분체도료 생산하는데 사용된 합성 수지는 페인트와 플라스틱에 비슷하게 사용된다. 분체도료는 안료, 충전제, 각종 첨가제와 수지의 조합으로 구성되어 있으며, 보편적으로 열가소성이거나 열경화성이다.⁶⁻¹⁵ 화합물의 세 가지 유형 사이의 주요 차이점은 바인더로 사용되는 고분자의 분자량 범위이다. 플라스틱이 가장 높은 분자량 수지를 사용하며, 분체도료는 플라스틱보다 낮은 분자량을 사용하는 분말도료이다.

일반 페인트는 도장을 하기 위해 용해하거나 희석하여 다양한 용매를 포함하고 있지만 분체도료의 경우 용제를 사용하지 않은 100% 고형분의 도료를 말한다. 분체도료의 화학은 매우 액상도료와 크게 다르지 않다. 열경화성 분말 코팅에 사용되는 주요 수지는 액상도료에서 잘 알려진 에폭시, 폴리에스테르와 아크릴 중합체들이며, 이러한 수지로 부터 수많은 가교 결합이 가능하고, 분자량과 경화제가 조금 다를 뿐이다. 분체도료의 분류는 경화 방식에 의해 분류된다.

분체도장은 완전 건조 마감공정으로 피도물에 수지, 안료 및 기타 원료의 분쇄 입자들로 구성된 분체도료가 분무되고 전기적으로 정전하 상태가 되어 도장된다. 도장된 피도물은 강력한 접지상태에서 전기를 띤 입자로 균일한 상태가 되며 경화로에서 일정한 온도로 녹아 내구성 있는 고급 마감으로 도막을 형성하게 된다. 분체도료에는 열경화성 분체도료와 열가소성 분체도료 2가지 종류가 있는데 일반적으로 열경화성 분체도료가 광범위하게 사용되며, 열경화성 분체도료는 건조과정 시 가열 경화반응으로 도막을 형성하여 경화된 도막은 다시 녹지 않는다.

과거 분체도료는 열경화성 분말로서 열에 약한 비금속 재질에는 적용이 어려웠으나 현재에는 보다 낮은 온도에서 경화(저온 경화형)가 가능한 분말이 개발되어 부분적으로 목재와 플라스틱과 같은 비금속에도 확대 적용이 가능하다. 또한 색상선택이 무한하고 함마톤, 메탈릭, 텍스처어와 같은 독특한 표면 질감과 거친 표면 질감 등의 여러 가지 질감의 폭넓은 선택이 가능하다. 분체도료는 액체페인트와 비교하여 환경계수가 뛰어날 뿐 아니라 기술적 생산으로 원가절감을 제공하고 생산력 향상, 작업력 향상 및 균일한 외관을 제공함으로써 고품질로 연결되는 성과를 가져

와 산업용 금속재, 가전기구와 같은 수많은 산업시장에서 성공적으로 액상 도료를 대체하게 되었다. 분체도료는 VOC로 인한 제품의 낭비가 없어 분말의 재활용하기 때문에 환경오염을 줄이는 반면 제품생산에 대한 원가절감이 뛰어나다. 또한, VOC를 금지하는 범세계적인 환경규제가 점차 확대되고 있어 많은 회사들이 액상 도장에서 분체도료로 도장으로 전환하고 있다.

분체도료의 장점으로는 액상 도료와 달리 하도도장이 필요 없으며 1회 도장으로 용제형 도료에 비해 두꺼운 도막과 우수한 도막성능을 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 용제 사용으로 인해 발생될 수 있는 대기오염, 화재위험, 악취, 독성 등을 해결할 수 있다는 점에서 현재 세계적으로 크게 호응을 얻고 있다.³⁻⁴ 적용분야로는 일반 공업용, 부식 방지용, 생활 가전용, 가구, 자동차에 이르기 까지 여러 산업 분야에서 사용되고 그 성장세도 급격히 증가하고 있다.¹⁷ 분체도료는 수지의 종류에 따라 열가소성 분체도료와 열경화성 분체도료로 크게 나눌 수 있으며 열가소성 분체는 선상(線狀)구조 고분자 집합체인 수지를 주로 사용하며, 열을 가하면 쉽게 부드러워져 점성이 있는 액체가 되며 쉽게 성형 가능한 상태로 될 수 있는 중합체로서 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 폴리에틸렌 등의 수지가 사용되고 있다.¹⁴⁻¹⁶ 열경화성 분체도료는 3차원적 입체구조를 가지며 한번 경화가 되면 가열해도 액체로 되지 않고 어떤 용매에도 녹지 않는다. 수지의 종류로는 에폭시계, 에폭시-폴리에스테르계, 폴리에스테르-TGIC (triglycidylisocyanurate)계, 폴리우레탄계, 아크릴계를 주로 사용하고 있다.⁶

분체도료의 화학 조성은 액상 도료와 크게 다르지 않으며, 열경화성 분체도료에 사용되는 수지 유형의 경우도 액상 도료의 화학적 구성과 거의 유사하다. 에폭시, 폴리에스테르, 아크릴 폴리머는 액상 도료에서 잘 알려져 있지만, 분체 도료에 사용되는 수지의 분자량과 경화제와는 약간 다르다.¹²⁻¹⁷

분체도료의 구성 원료들에는 먼저 전체 배합의 주가 되는 수지와 경화제로서 경화 방식에 따라 수지와 경화제의 양이 결정되는데 여러 가지 방법들이 있다. 이론적인 방법은 사용되는 원료들의 분자량을 이용하면 효과적인 배합을 할 수 있다. 에폭시의 경우를 예로 들면 분자량을 에폭시기 수로 나누어 주면 에폭시의 당량이 되며, 반응에 관련되어 에폭시 1당량당 1개의 아민수소 또는 1개의 카르복시 그룹, 에폭시 2당량당 1개의 anhydride가 반응한다. 그리고, 충전제 (fillers)로서 화학적 비활성, 천연물, 혹은 인공적으로 제조된 화합물들을 사용한다. 용도에 따라 특별한

입자의 사이즈가 요구되기도 한다. 충전제의 경우 도료의 비용을 절약을 목적으로 사용되어지는 것만은 아니라, 도료의 유연성, 내마모성이나 내접촉성을 보장시키고, 내식성, 내습성, 충격성을 향상 시켜준다. 증량제는 도료의 은폐력을 유지 시켜주면서 TiO₂ 를 대체할 수 있으며, 박막도장에서 높은 굴절률이 요구되는 곳에 사용하기에 적합하다. 도료에 색깔을 내기 위해 사용되는 안료로써 카드뮴 안료, 산화크롬 안료 등과 같은 무기 안료와 indanthrone blue, phthalocyanine blue와 같은 유기 안료, carbon black, TiO₂ 등이 있고, 분체도료의 성능을 강화하거나 특수한 도료를 생산하는데 사용되어지는 첨가제들도 있다.¹

2-2. 분체 도료용 표면 평활제의 분류와 비교

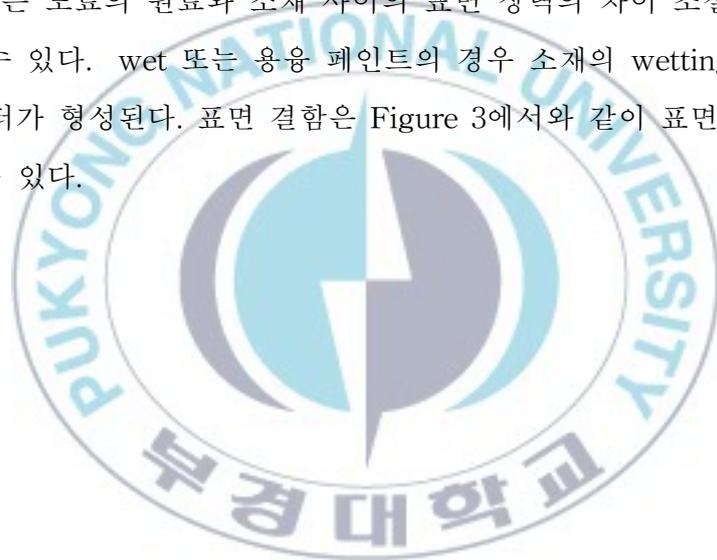
분말형태로 된 표면 평활제도 있지만, 일반적으로 액상에서 사용되어지는 것과 동일한 화학 성분과 형태의 표면 평활제를 실리카 등을 사용하여 분말형태로 만들어 이용하고 있다. 그 종류는 acrylics, wax, silicones, fluorides 4가지가 이용되며, 이들 levelling agent 특성을 비교하고 있다.¹⁸ silicones과 fluorides는 낮은 표면 장력을 가지고 있고, 사용량이 적다. 하지만, 재 코팅 될 때 크레이터와 기타 결함의 발생 할 가능성이 높으며, 더욱이 고온에 태워질 때 그들은 환경을 오염시킬 수 있다. 반면에 아크릴과 왁스에 관해서, 사용량은 다소 더 높지만, 상기에 언급한 문제의 발생은 매우 낮다.

Table 1. The comparison of flow/levelling agent

Fluorides	Silicones	Waxes	Acrylics
Low	← Surface tension	→	High
Low	← Additive level	→	High
Many	← Defects	→	Few
Recoatibility Cratering			

2-3. 표면장력

한 분자가 동일한 분자의 액체 bulk상에 존재할 경우 분자에 작용하는 분자들 간의 힘은 분자를 둘러싼 모든 방향에서 동일하게 작용된다. 그러나 한 분자가 유체 표면에 존재할 경우 분자에 작용하는 분자간의 힘은 안과 밖이 다르며, 이 때 액체분자의 응집력 (cohesion)이 명백하게 나타나게 된다. 한 분자를 bulk에서 표면으로 움직일 때 발생하는 이 상호 작용 에너지의 변화를 표면 장력 (surface tension)이라 하며 표면적 변화에 따른 자유에너지 변화로 정의 된다.¹⁸⁻²⁰ 표면장력은 도막의 흐름성과 평활성에 영향을 미치는 매개 변수이다. 고체 - 액체와 액체 - 공기 인터페이스 사이의 표면 장력의 차이는 도막의 표면에 나타나는 모든 결함을 야기 할 수 있으며, 코팅의 표면 형성의 결함은 도료의 원료와 소재 사이의 표면 장력의 차이 조절로 대부분의 경우에 감소 될 수 있다. wet 또는 용융 페인트의 경우 소재의 wetting 불량으로 결과로 표면에 크레이터가 형성된다. 표면 결함은 Figure 3에서와 같이 표면 장력 변화에 결과로 형성될 수 있다.



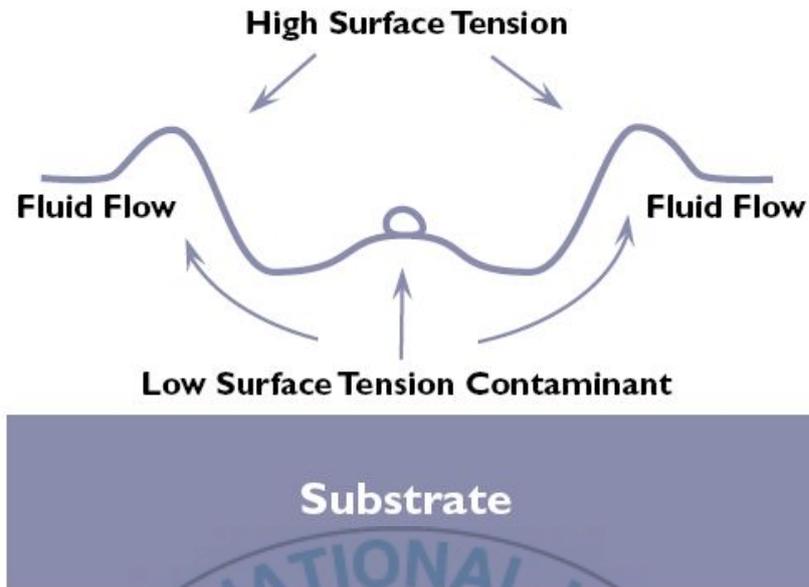


Figure 3. Low surface tension contaminate induces flow toward area of higher surface tension, leaving a void such as a crater or fisheye.

Table 2. Methods for measuring surface tension

방 법	원 리	특 징
Capillary height	Capillary rise	접촉각이 0인 경우 가장 좋음
Wilhelmy plate	Capillary force on a plate	편리하며 접촉각이 0이 경우 좋음
Drop profile	Analysis of the geometric shape	평형에 도달하기 위해 긴시간이 필요
DuNouy ring	Capillary force on a ring	편리하며 surfactant system에 사용
Spinning drop tensiometer	Analysis of the geometric shape of a centrifugally distorted drop	액-액 시스템에 적용되며 표면 장력이 작아 다른 방법으로 측정되기 어려운 경우 사용

2-3-1. 접촉각 측정 및 표면 에너지

접촉각이란 액체가 서로 섞이지 않은 물질과 접할 때 형성되는 경계면을 말한다. 기체나 진공상태에서 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때 갖는 각을 말한다. 즉, 접촉각은 각 계면간의 표면에너지의 열역학적 평형을 이루는 것으로 알려져 있다. 접촉각의 측정은 접착, 표면처리 그리고 폴리머 표면 분석과 같은 많은 분야에서 잘 알려진 분석 기술로서 계면의 연구 접착, 코팅, 고분자 분야, 박막기술, 표면처리 등에서 매우 중요한 분석 기술이다.¹⁷ 그 중 Sessile drop 측정법은 고체 표면의 물성을 측정하는 가장 일반적인 방법으로 고체 표면에 일정량의 액체 방울을 떨어뜨려 고체와 액체의 접촉각을 하는 방법이다. 표면에너지 계산은 액체 표면에너지 성분에 따른 해석 방법으로 한 개의 측정용액을 사용하는 Girifalco-Good-Fowkes-Young model, 두 개의 측정용액을 사용하는 Owens-Wendt-geometric mean와 Wu-harmonic man, 세 개의 측정용액을 사용하는 Lewis Acid/Base model 등이 있으며, 그 중 가장 정확하며 표면이 소수성인 경우에 잘 맞는 것으로 알려져 있다. 이 방법론은 “apolar (nonpolar, 비극성)” 과 “polar (극성)”의 새로운 개념을 소개하고 있다.

2-4. 표면 평활제 작용원리

2-4-1. 표면 평활제의 정의

서로 다른 성질을 가지고 있는 두 개의 화학적작용기 (친수기, 소수기)를 한 분자 내에 보유하고 있는 물질로서 두 계면의 표면장력 (또는 계면장력)을 저하시키는 물질을 말한다. 이 처럼 표면 평활제는 이러한 계면에 소량 존재해 그 계면의 고유한 물질을 크게 변화시킴으로써 용도에 적합한 작용, 습윤, 유화, 분산, 발포, 세정, 윤활, 소포, 파포, 레벨링 등의 기능을 부여하는 화학제품이다. 분체도료의 원료들은 100% 고형분을 사용하기 때문에 액체도료에서의 소포나 파포의 기능을 하지는 않는다. 주로 crater, fish eyes, orang peel 및 핀홀과 같은 표면 결함 감소시키거나 제거하는데 사용된다. 이것은 wet-out, 흐름과 도막과정에서의 도막의 평활도를 개선하고 소재에 최상 흐름 또는 젖음을 향상시키는데 사용된다.

2-4-2. 표면 평활제의 작용원리

도막의 불량 현상은 퍼짐성 불량, 크레터링 발생 등으로 표현 된다. 퍼짐성을 좋게 만드는 방법은 고비점 고용해도의 용제로 가능하고, 크레터링 방지는 도막 성분의 표면장력을 저하시켜 wetting성을 향상시키는 페인트 첨가제로서 개선시킬 수 있다. 표면 평활제 작용은 이론적으로 표면장력을 높이는 것과 도료의 점도 등에 직접 관여하는 것이 있으며, 습윤제의 작용과 전부 동일하게 유효한 것은 아니다. 그러나 첨가제의 사용량은 1 wt% 전 후에서 평활 작용을 나타낼 수 있고, 도료의 표면장력 저하에 의한 wetting성 향상은 실제 적용하는 측면에서 유효하며, 표면 평활제는 습윤제의 기능과 가까운 것이 많다. 첨가제의 관점에서 보면 증점제에 따라서 나타내는 레올로지 특성에 큰 영향을 받는다. Rhodes와 Orchard의 연구에 의하면 이상적으로 된 도포면을 생각할 경우, 레벨링성의 빠르기에 대해서 다음과 같은 이론이 가능하며, 이 이론은 용해 시 분체 도료 및 액체 도료에 적용이 가능한 방법이다.¹⁵

fig. 4는 표면 평활제가 분체도료에 사용되어 도막형성과정에서 작용하는 형태를 나타내었다. 분체도료의 경우 가열에 의한 추가적 용해는 표면 장력과 용융 점도를 낮춤으로써 도막의 습윤을 용이하게 하고, 짧게 과장을 만들뿐만 아니라 분체 코팅 입자의 용해의 초기 단계에 소포 능력을 가질 것이다. 도막형성과정 중 용해와 경화 과정에서 표면 제어제로서의 표면 평활제의 효과는 도막 표면으로 향하고 계면간의 표면 장력 차이 줄이거나 없애 도막을 평평하게 함으로써 오렌지 필과 크레이터를 회피할 수 있는 것 뿐 만 아니라, 습윤을 용이하게 한다.

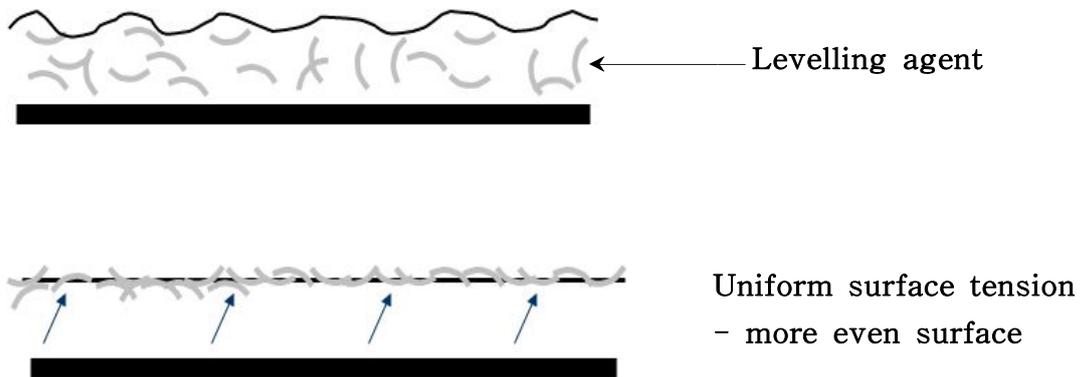


Figure 4. The mode of action for powder coating levelling agent.

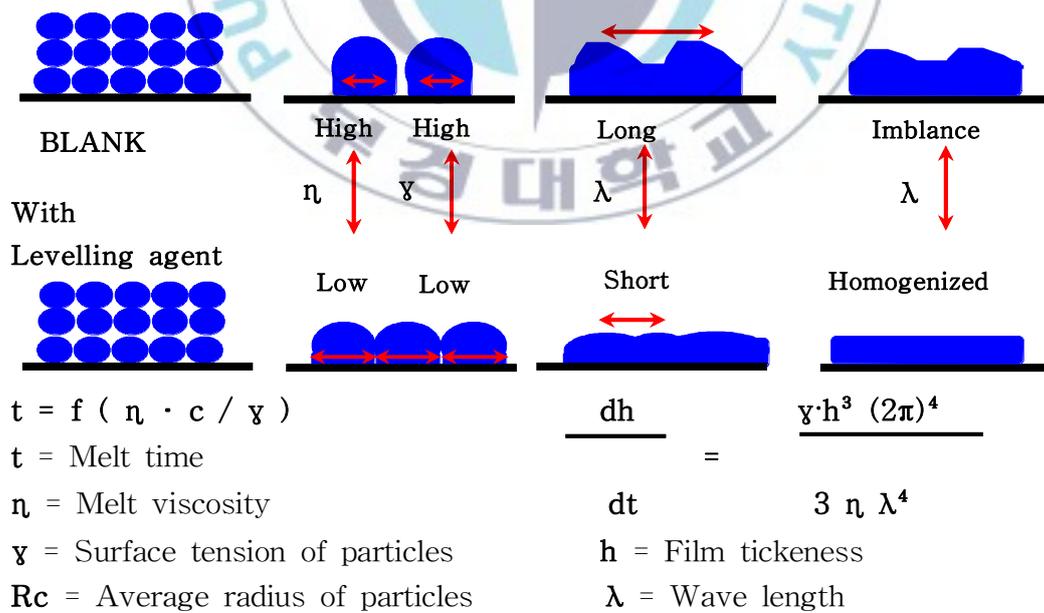


Figure 5. Schematic model of powder coating levelling agent.

2-5. 분체도료의 표면 결합

표면의 결합은 도료의 확산 (평활) 또는 소재의 wetting 부족이 직접적인 원인이 될 수 있다. Wetting이란 액체와 표면이 접촉 상태로 되었을 때 액체와 표면 사이의 접촉을 말 한다. 이때 액체가 높은 표면장력을 가지면 방울을 형성되고, 낮은 표면장력을 가진 액체는 보다 넓은 면적으로 퍼진다. 반면에 표면이 높은 표면에너지를 가지면 액체 방울은 표면에 퍼지거나 젖게 된다. 만약에 표면이 낮은 표면에너지를 가지면 방울을 형성한다. 이러한 현상은 계면에너지를 최소화하려는 결과에서 나온다.

젖음성 (wettability)를 결정하기 위한 초기 측정이 접촉각 측정이다. 이 측정은 표면과 표면 위에 있는 액체 방울 표면 사이의 각을 측정하는 것이다.

접촉각 θ 와 물질의 표면에너지는 식 (1)과 같다.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad \dots \dots \dots (1)$$

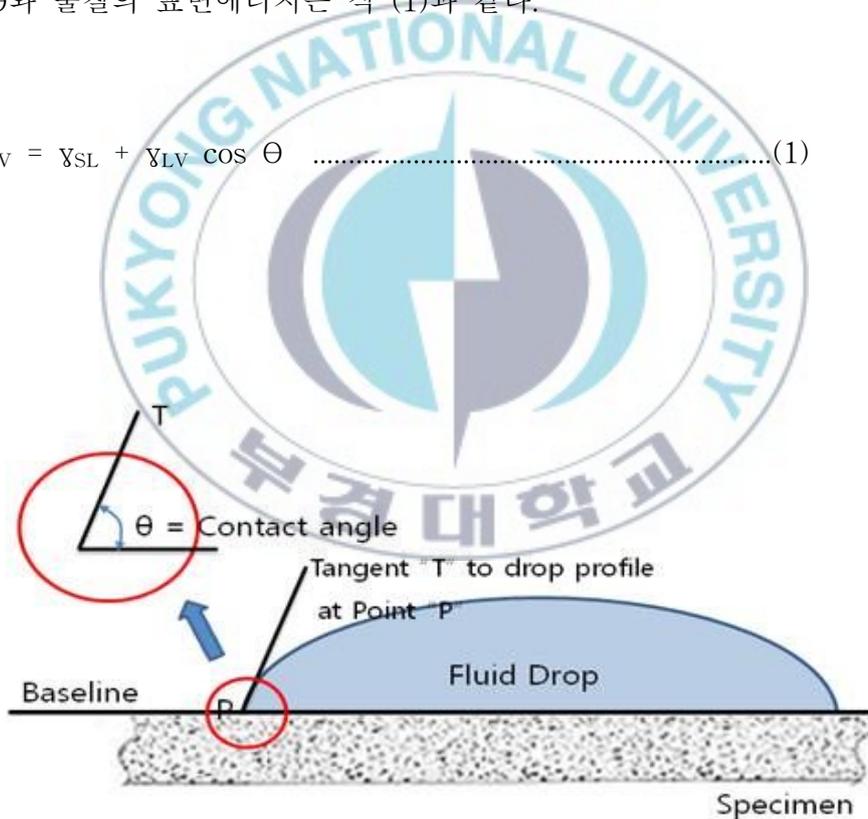


Figure 6. The case of interfacial energy balance between solid/fluid/ gas.

고상 (모재)의 표면장력을 γ_{SL} , 액상 (용가재)의 표면장력을 γ_{SU} , 고액상의 계면의 표면장력을 γ_{LV} 로 표시하면 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있을 것이다. 접촉각 θ 은 고체표면의 젖음성을 나타내는 척도로서 접촉각이 작을 경우 높은 젖음성 (친수성; hydrophilic)과 높은 표면에너지를 나타내고, 접촉각이 클 경우 낮은 젖음성 (소수성; hydrophobic)과 낮은 표면 에너지를 나타낸다.¹⁷ 접촉각이 90° 또는 그 이상인 경우는 표면이 젖지 않는 특성을 가지며, 90° 보다 작을 때는 표면이 젖을 수 있음을 의미한다. 도막에서 발생하는 결함을 크게 정리하여 보면 다음과 같다.

- 1) fish eyes
- 2) crater
- 3) pinholes
- 4) orange peel
- 5) Bénard cells & shrinkage
- 6) sinking
- 7) bad recoatability
- 8) brush drags (application effects), etc.

1) Fish eyes; 건조전의 도료 자체 또는 주위 환경에 의한 오염, 도료의 도막형성과정에서 Wetting 불량 및 표면장력 차이로 인하여 그 부위의 소지를 노출시키듯이 도막이 패이면서 작은 반점이 형성되는데 그 크기는 5 ~ 20 mm 까지 다를 수 있다.

2) 분화구 (crater)현상 ; fig. 7과 같이 fish eyes와 동일한 원인을 가지고 있지만 크기는 1 ~ 5 mm까지로 작은 편이고, 외부 상용성 불량에 의해뿐만 아니라 극단적인 평활성 불량에서 발생할 수 있습니다.

3) 편홀 (pinholes); 도료의 건조과정에서 높은 온도를 가하게 되는데 이때 소재 기공이 팽창되고 기공 속의 기포가 도막 밖으로 나오면서 fig. 8과 같이 1 mm 이하 크기의 작은 자국을 남기는 현상 도료의 점도와 건조 조건에 영향을 받는다.

4) 오렌지 필 (orange peel) 현상; fig. 9와 같이 도막의 표면에 오렌지 껍질과 같은

요철이 생기는 현상으로 스프레이 도장이나 정전도장 등에서 유전성이 부족하여 일어나며, 도막이 부드럽고 매끈하지 못한 외관 품질이 나빠진다. 오렌지 필은 일반적으로 고풍택의 도장에서 볼 수 있는 현상으로 도장 표에서 굴곡 (wave)의 크기에 따라서 육안으로 다르게 보일 수 있다. 차량 도장에서의 이러한 현상은 도장 표면의 굴곡이 0.1 mm ~ 30 mm 정도에서 영향을 미치며, 관측 거리에 따라서 다르게 나타나는데 짧은 굴곡 (short wave, range 0.1 ~ 1.2 mm)은 약 40 cm의 거리에서 가장 많이 보이고 긴 굴곡(long wave, range 1.2 ~ 30 mm)은 약 3 m의 거리에서 관측 할 때 가장 많이 보인다. 분체도료의 경우 표면 평활성 평가는 긴 굴곡으로 평가한다.

5) Bénard cells & shrinkage; 도료의 경화와 수지의 건조 과정 중에 도막 내에서는 항상 대류현상이 일어난다. 그러한 대류현상은 자연적인 현상이며 건조 중 도막의 저부층에 있는 물질을 도막의 표면으로 올라오게 한다. 이러한 현상은 버나드 셀이라고 하며, 밀도, 온도 특히 표면장력의 차이가 이런 셀의 구조를 이루게 된다. 버나드 셀이 발생된 패널이 수직으로 건조되면 실킹 효과가 발생한다. 분체도료의 경우 도막 형성과정에서 wetting성의 증가로 표면장력이 낮아지면서 표면에 굴곡이 발생하고, 분화구 현상, 광택 저하 및 DOI (distinction of image)가 낮아진다. 이러한 결함들은 적절한 첨가제의 사용으로 제거 할 수 있으며, 그 중 대표적인 것이 표면 평활제이다.

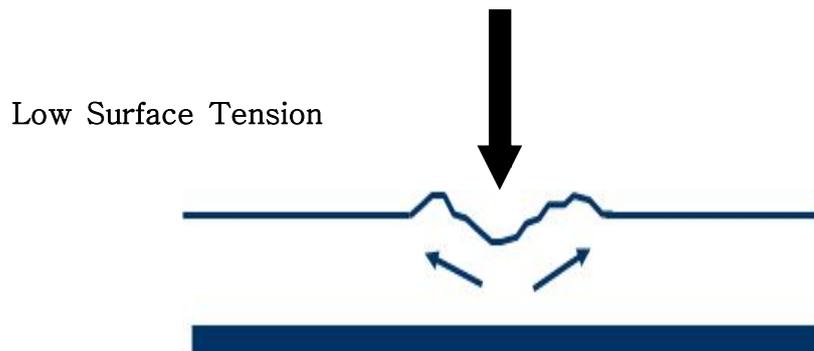


Figure 7. Origin of crater.



Figure 8. Effect of levelling agent on coating appearance.

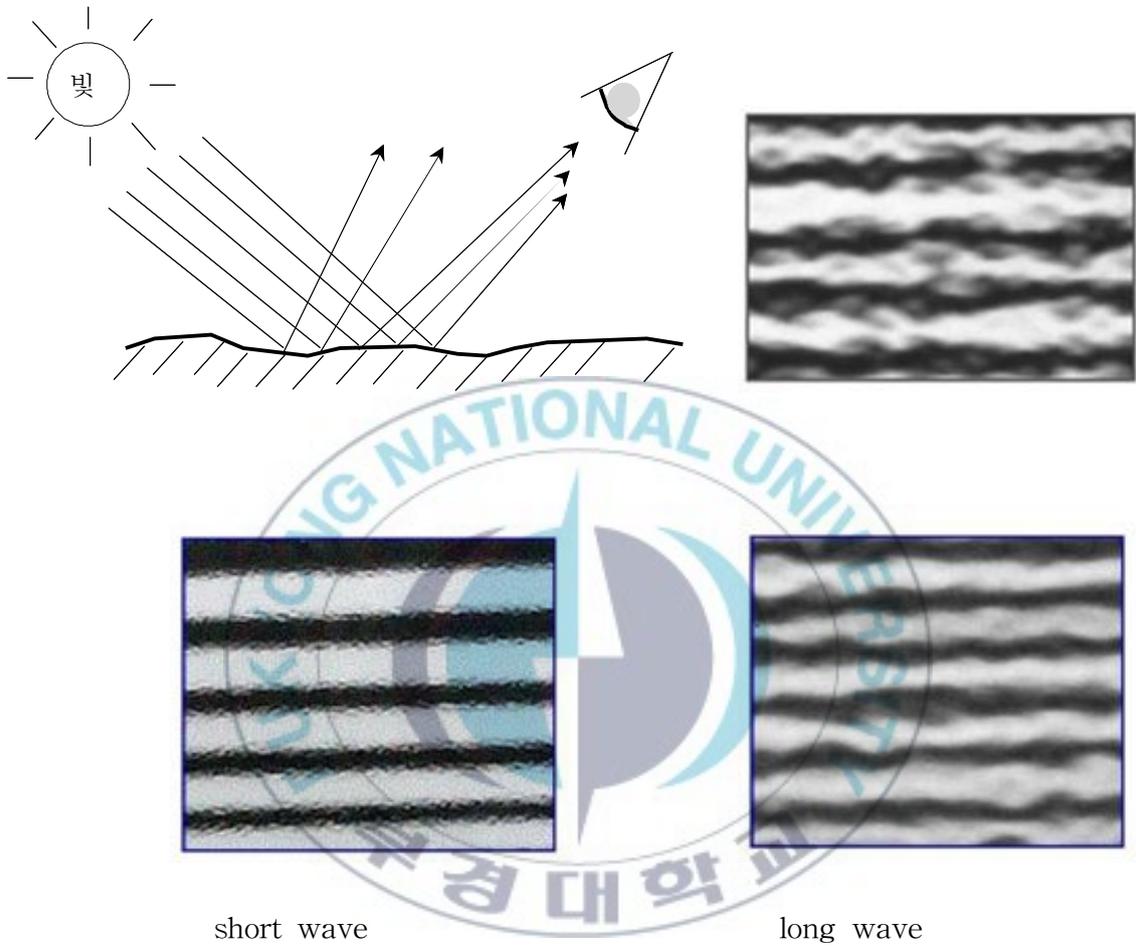


Figure 9. Origin of orange peel.

3. 실험

3-1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 아크릴 모노머는 n-butyl acrylate (BAM, Sigma-Aldrich 97%), 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA, Sigma-Aldrich 97%)를 정제 없이 사용하였다. 개시제는 di-t-butyl peroxide (DTBPO, Sigma-Aldrich)을 사용하였고, 용매로는 n-BuOH와 xylene 모두 정제 없이 사용하였다. 평활제의 모노머 조성, 개시제 투입량 및 용매의 함량은 Table 1에 나타내었다.

중류수와 ethylene glycol (Sigma-Aldrich)을 사용하여 표면 평활제와 도막의 접착각을 측정하고, 표면에너지를 계산하였다. 분체도료를 제조하기 위하여 사용된 수지로는 polyester resin (CC-1514-2, Cytec)과 epoxy resin (KD-013K, 국도화학)을 사용하였고, 표면 평활제는 아크릴 모노머에 따라 3가지씩 개시제 및 용제 함량을 달리하여 9가지 시료들을 제조하여 사용하였다. 핀홀 방지제로 benzoin (미원상사)을 사용하였으며, 충전제로는 BaSO₄ (Sigma-Aldrich 98%)를 사용하였고, 백색의 색깔을 표현하는 무기 안료로는 TiO₂ (DuPont)를 사용하였으며, 시험판 제작에는 두께 0.5 mm 크롬 도금철판 (포스코)을 사용하였다.

Table 3. Recipe of polymerization used in the preparation of samples

	Solvent(g)		Monomer(g)		Initial charge (%)*
	Xylene	n-BuOH	2-EHA	BAM	
2-EHA(1)	35		65		0.09
2-EHA(2)	35		65		0.15
2-EHA(3)	35		65		0.20
BAM(1)		18		82	0.09
BAM(2)	45			55	0.15
BAM(3)	45			55	0.20
2-EHA + BAM(3)	35		17.5	47.5	0.09
2-EHA + BAM(3)	35		17.5	47.5	0.15
2-EHA + BAM(3)	35		17.5	47.5	0.20

*: DTBPO phm(part per hundred monomer) wt%

3-2. 합성 및 시험판 제작

실험 장치는 표면 평활제의 합성에는 온도계, 냉각기, 적하 깔대기, 교반기 및 질소 주입구가 장착된 1,000 ml 둥근 5구 플라스크를 사용하였다. 가열맨틀을 사용하여 열 흐름을 균일하게 하였고, 적하 깔대기는 실험의 재현성을 높이고 분자량을 조절하기 위하여 사용되었다. 본 실험에서 발열반응에 따라 온도의 증가 및 중합 시 생기는 점도 상승으로 교반속도가 감소하므로 온도 및 교반속도를 주기적으로 관찰하여 온도를 150℃로 유지하였다. 합성법에는 반응기 중에 모노머, 중합 개시제 및 반응용제를 처음부터 전량 투입하여 반응시키는 ‘전량투입법’과 반응기 중에 용제를 넣고 모노머와 촉매를 서서히 적가하는 ‘적하법’이 있다. 어느 방법을 취하는가는 반응장치의 능력이거나 생성물의 성상 등에 의하여 결정하지만 일반적으로 컨트롤이 쉬운 적하법을 많이 선택한다. 전량투입법은 특히 발열 제어가 어려워 투입량을 제한하는 등의 난점과 생산성이 좋지 않은 단점이 있으나 분자량 분포가 넓은 생성물을 합성하는데 유리하다. 전량투입법은 초기 용제량이 적고 불균제화 (disproportionation)에 의한 정지반응이 일어나기 때문에 생성물의 점도가 높고 분자량 분포가 넓어지게 된다.²¹ 따라서 본 연구에서는 고휘분 함량이 높고, 분자량 컨트롤이 쉽고 점도 조절이 유리한 모노머 적하법을 사용하였다.

3-2-1. 표면 평활제 합성 및 분말 작업

용액중합 공정에서 보면 먼저 반응기에 불활성 가스를 주입하여 산소에 의한 중합 억제제가 일어나지 않도록 한다. 반응용제 (xylene 또는 n-BuOH)를 투입하여 약 500 ~ 800 rpm으로 천천히 교반하면서 80 ~ 140 ℃의 반응온도 까지 승온 하였다. 모노머와 개시제를 혼합하여 2 ~ 5시간 동안 균일하게 적하한 후, 30분 ~ 1시간 동안 숙성하였다. 미 반응 모노머를 반응시켜 중합율을 높이기 위해 중합 개시제를 30분 ~ 1시간 동안 추가로 적하한 후, 약 1 ~ 2시간 동안 숙성하였다. 추가 중합개시제의 양은 처음 량의 10 wt% 정도로서 추가적으로 투입하였다. 합성된 표면 평활제의 고휘분 함량을 알아보기 위해 합성된 시료를 채취 후 건조 오븐을 이용하여 용제의 끓는점 보다 높은 150℃ 온도에서 15분간 건조 후, 시료의 무게변화를 측정하여 고휘분의 함량 확인하는 무게분석법과 합성된 표면 평활제의 물성을 평가하기 위해 GPC (gel

permeation chromatography)를 이용하였다. 고분자의 분자량 (M.W.)과 분자량 분포 (M.W.D.)를 결정하는 가장 기본적인 방법으로 용출법에 의한 액상-고상형의 액체 크로마토 그래피의 일종으로 표준시료(standard sample)와 합성한 시료 (unknown sample)의 상대적인 평균 분자량과 분자량의 분포를 측정에 사용된다. 저분자 물질과 달리 고분자 물질은 중합속도의 차이에 의한 사슬 길이의 분포 (분자량 분포) 및 중합도(DP)가 존재하게 되며, 고분자의 분자량과 분자량 분포는 고분자 물질의 역학적 성질, 열적 성질 그리고 기계적 성질에 큰 영향을 미치게 된다. GPC의 가장 큰 장점은 실험 준비과정 및 측정이 간단하고 재현성 있는 결과를 얻을 수 있다. GPC를 통한 분자량과 분자량 분포 측정은 비교적 짧은 시간에 결과를 얻을 수 있는 방법으로서 고분자 화학 뿐만 아니라 생화학 유기 화학등 기타 여러 방면의 분석도구로 많이 사용되고 있다. GPC를 통하여 시료의 중합 정도를 측정한 후, 용제를 제거하여 모노머, 개시제 및 용제의 종류와 함량을 조절하고, 표면장력, 분자량 및 점도가 상이한 9종류의 표면 평활제를 제조하였다. 합성된 표면 평활제들은 액체 상태이며, 이를 분체도료에 사용하기 위해 실리카를 사용하여 분말상태로 제조하였다.

3-2-2. 분체도료 제조 및 panel 제작

분체 도료 제조에는 원료 혼합을 위해 배합비에 해당되는 조성물을 먼저 고속 믹스를 사용하여 15분 동안 초기혼합 시킨 후, 원료의 분산 및 압출을 위해 twin screw extruder에서 100℃ 조건으로 분산시켰다. twin extruder에서 분산 및 압출 후 상온에서 냉각시켜 grinder로 분쇄 후, 125 μm sieve를 이용하여 일정한 직경의 분말상태의 분체도료를 제조하였다. 시험판 제작을 위하여 코로나 스프레이 건을 사용하여 두께 0.5 mm의 철판에 약 70 μm 두께로 도장을 행한 후, 열풍순환식 건조기를 사용하여 180℃ 온도에서 14분 동안 건조하였다.

Table 4. Composition of hybrid (50 : 50) powder coatings

	No add	add	Remarks
Crylcoat 1514-2	50	50	SK Cytec
YD-013K	50	50	Kukdo chem
Levelling agent*	-	1.5	Polymerization of 9 samples
Benzoin	0.5	0.5	Miwon
TiO ₂	50	50	DuPont
BaSO ₄	10	10	Sigma-aldrich
Total	160.5	162.0	

* Acrylic home or copolymer with silica

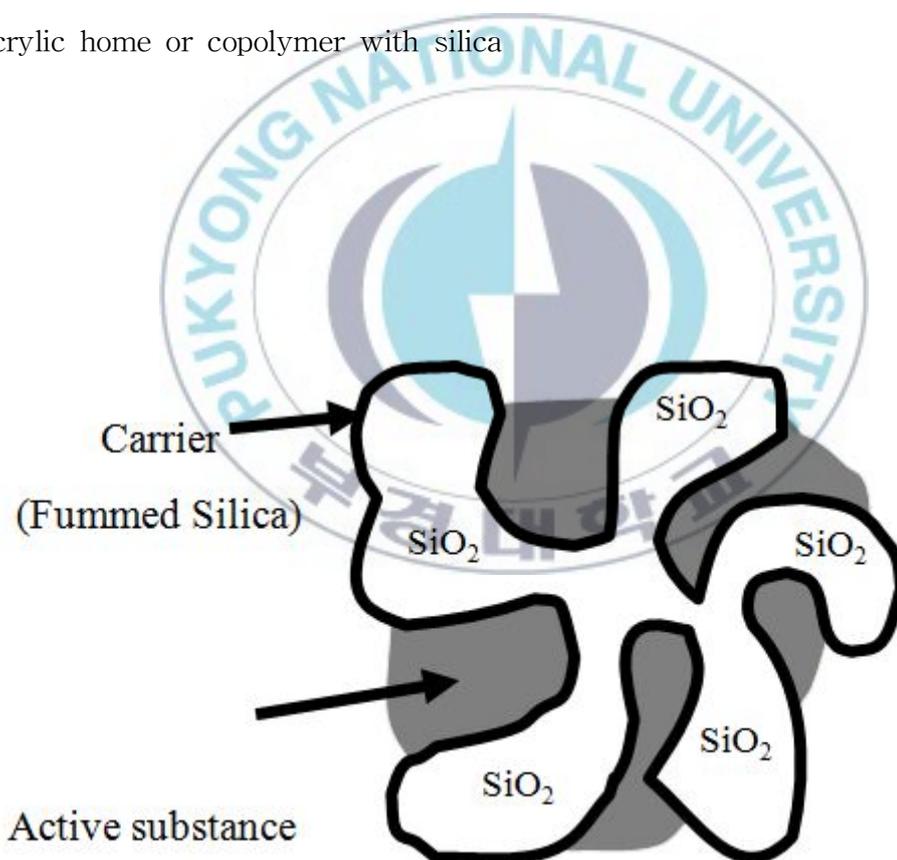


Figure 10. The structure of leveling additive in powder form.

3-3. 측정 및 분석

3-3-1. 합성 표면 평활제의 물성 측정

합성된 표면 평활제의 구조분석과 결정학적 특성은 FT-IR spectrometer (Thermo사의 Nicolet380, USA)와 분자량 측정에 사용된 GPC는 Agilent 1260 series에 RID detector를 사용하였고, column은 PLgel MIED-D (300 * 7.5 mm, 5 mm)을 사용하여 분석하였다. 컬럼 오븐은 35°C로 유지하였으며, THF 용매를 이동상으로 1.0 ml/min으로 분석하였다, 점도는 Brookfield사의 DV-II+ Pro를 사용하여 con은 CPE-41 사용하였으며, 23°C에서 정확히 2 ml 채취하여 측정하였다. 또한, 표면 평활제의 이론적 Tg와 실험적 Tg를 측정하기 위해서 시차주사열량계 (DSC; differential scanning calorimeter)를 사용하였다. 시료의 무게는 10 mg 이내로 하고, 승온 속도는 10 °C/min, 온도측정 범위는 -100 ~ 50°C이다

3-3-2. 표면 평활제와 film의 접촉각 및 표면 에너지 측정

접촉각 및 표면에너지의 측정에서 접촉각 측정장비 (KRUSS, DSA100S)를 사용하여 측정하였다. 합성된 표면 평활제의 점도가 높아 바늘에 직접 주입측정이 불가능하여 표면 평활제를 10 μ m 두께로 직접 코팅한 시편을 제작하였다. 측정은 기구의 바늘에서 액체방울이 떨어지면 장비가 접촉각을 측정하고, 이를 자동적으로 표면에너지를 계산해주는 원리로 분산력과 분산력의 관한 식에서 계산되었다. 액체의 표면에너지로 증류수와 ethylene glycol의 표면에너지의 값을 알고 있으므로, 상수로 둘 수 있고 사용한 표면 평활제의 종류에 따른 접촉각의 차이에 따라 장비에 입력된 식을 이용하여 접촉각을 입력하고 표면에너지를 구하였다.

Table 5. γ_P and γ_D value

Material	γ_P	γ_D	γ
Water	51.00	21.70	72.70
E.G	29.70	28.60	48.30

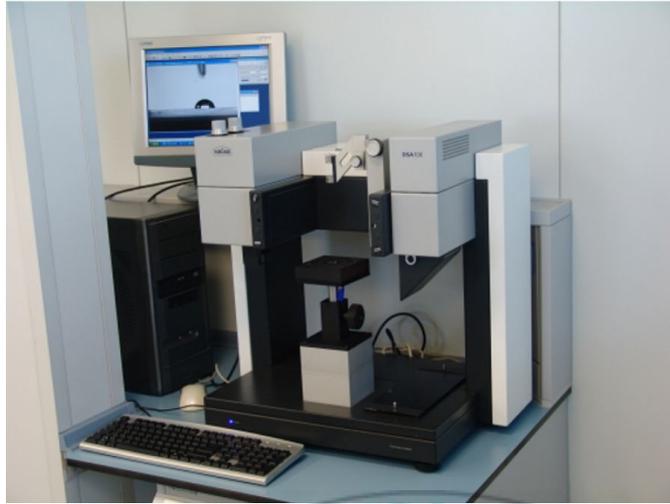


Figure 11. Instruments of contact angle.

3-3-3. 표면 평활제에 따른 도료 및 도막의 물성 측정

분체도료의 정확한 유리전이온도 (T_g)와 녹는점 (T_m)을 측정하기 위해 시차주사열량계를 사용하였다. 시료의 무게는 Table 4와 동일한 양을 사용했으며, 승온 속도는 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 온도측정 범위는 $50 \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 이다. 표면 평활제에 분자량과 점도에 따른 경화된 도막의 물성을 평가하기 위해 각 시편을 ASTM D2457, D523에 의거해 광택도를 Tri-microgloss (20-60-85, Rhopoint IQ, England)를 사용하여 측정하였다. 표면의 평활도는 Wave-scanner (BYK사의 Wave-scan Dual)을 사용하여 측정하였다. 오렌지 필 측정원리는 레이저 광원이 도장 표면을 조사하여 ($1 \times 10\text{ cm}$ 면적에 3,750 points 스캔) 반대편에 위치한 감지 센서가 도장 표면의 여러 가지 파장 ($0 \sim 30\text{ mm}$)에 대해 반사되는 빛을 측정하여 이를 도장 외관 품질 지수로 수치화하였고, DOI 측정원리는 0.1 mm 이하의 미세한 굴곡은 레이저를 사용하여 반사되는 빛을 측정하기 어렵기 때문에 Tri-microgloss에 부착된 카메라를 이용하여 미세한 굴곡에 의해서 확산된 빛을 수치화한 것을 이용하여 DOI 값을 구하였다.

상기 분체도료 hybrid (5:5) 배합에 합성한 표면 평활제에 1 wt% 적용한 도료와 적용하지 않은 도료를 각 0.5 g 계량한 후, 열풍순환식 건조기를 사용하여 180°C 온도에서 시간에 따른 흐름성 실험을 행하였다.



Figure 12. Instruments of forced convection dry oven.

Table 6. The sample weight of powder coating with DSC

No add	P 2-EHA (1)	P 2-EHA (2)	P 2-EHA (3)	P BAM (1)	P BAM (2)	P BAM (3)	P 2-EHA+ BAM (1)	P 2-EHA+ +BAM (2)	P 2-EHA+ BAM (3)
11.95	11.85	9.29	14.03	10.21	14.26	15.10	12.10	12.01	13.24

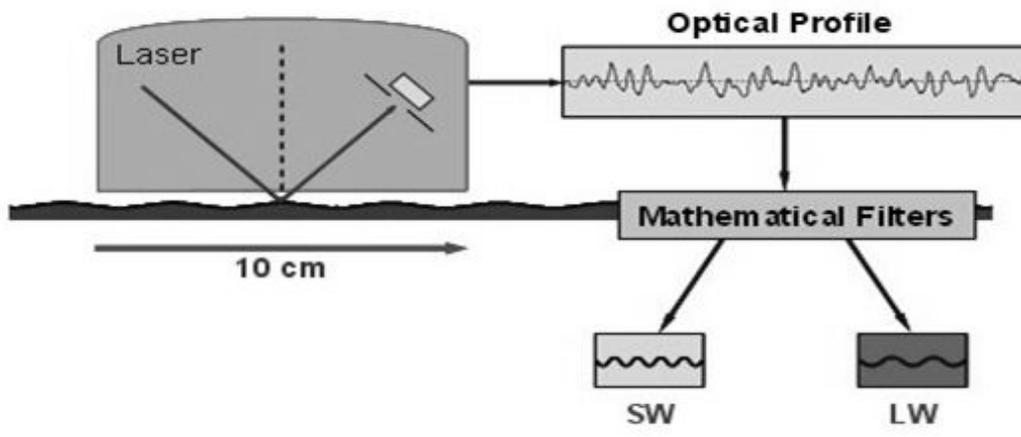


Figure 13. The measurement principle of wave scanner.

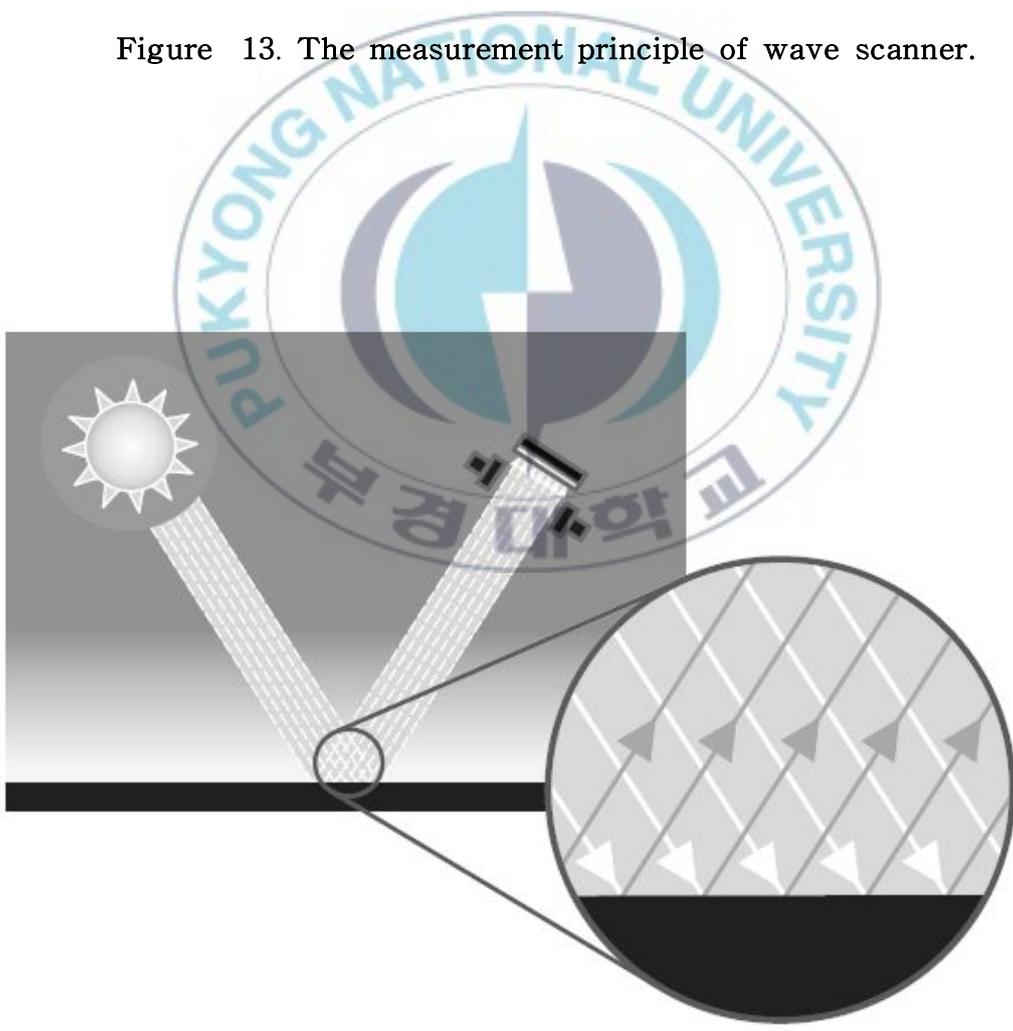


Figure 14. The measurement principle of DOI.

4. 결과 및 고찰

4-1. 합성된 표면 평활제의 물성 측정

표면 평활제의 물성은 분체도료의 도막형성에 있어 중요한 요소이다. 따라서, 합성된 9종류의 시료들의 기본 물성을 측정하여 그 결과 값들을 Table 5에 나타내었다. 주어진 Table 5와 같이 점도, NV', 분자량, PDI가 상이한 9가지의 표면 평활제를 합성할 수 있었다.

분체도료에서 표면 평활제로 사용되기 위해서는 유동성과 퍼짐성이 중요하므로 낮은 Tg가 요구된다. Tg란 유리전이온도(Glass Transition Temperature)라고 하며 비결정성 또는 결정성 Polymer의 비결정성 부분에 있어서 Segment (분자사슬의 일정한 부분-보통 수개에서 50개의 원자 연결)가 짧은 거리를 이동하는 Micro-brownian motion (Segment의 회전에 의한 열운동-Segment가 움직일 수 없도록 속박된 분자 간력에서 개방되어 자유롭게 움직이기 시작함)이 보이기 시작하는 온도를 Tg(유리전이온도)라 한다. 즉 유리전이온도의 경우 질량분율로 계산하느냐 아니면 몰분율로 계산하느냐에 따라 비슷하거나 차이가 많이 날 수 있다. 투입량, 분자량, 호모폴리머의 유리전이온도의 차이가 적으면 비슷하지만 특히 분자량의 차이가 많으면 어떻게 계산하느냐에 따라 이론 Tg 값은 큰 차이가 발생한다. 유리전이온도는 문헌에 따라 호모폴리머의 유리전이온도 값의 차이가 상이할 수 있고, 일정한 기준에 의해 동일한 값으로 이론값을 계산하는 것이 적절하다.

Table 7. The physical properties of 2-EHA & BAM

	Monomer	Weight (g)	Tg (K)	Molecular weight
L*2-EHA +	2-EHA	26.92	203	184.28
BAM	BAM	73.18	218	128.17

L* : Levelling agent

물분율 Tg 계산식

$$1/T_g = (X_1 / T_{g1}) + (X_2 / T_{g2}) + \dots + (X_i / T_{gi}) \dots\dots\dots(2)$$

유리전이온도 (Tg) : co-polymer의 유리전이온도, X₁ , X₂ , X_i : 혼합물의 mole 비율, T_{g1} , T_{g2} , T_{gi} : homo-polymer의 유리전이온도

$$2\text{-EHA mole} = \text{투입량} / \text{분자량} = 26.92 / 184.28 = 0.15$$

$$\text{BAM mole} = \text{투입량} / \text{분자량} = 73.18 / 128.17 = 0.57$$

$$X_{2\text{-EHA}} = 0.15 / 0.72 = 0.20, X_{\text{BAM}} = 0.57 / 0.72 = 0.80$$

$$1 / T_g = (0.20 / 203) + (0.80 / 218) = 0.0049$$

$$T_g = 1 / 0.0049$$

$$= 206\text{K} = -67^\circ\text{C} (205.9\text{K} - 273^\circ\text{C})$$

질량분율 Tg 계산식

$$1/T_g = (W_{M1} / T_{g1}) + (W_{M2} / T_{g2}) + \dots + (W_{Mi} / T_{gi}) \dots\dots\dots(3)$$

Tg : co-polymer의 유리전이온도, W_{M1}, W_{M2}, W_{Mi} : 모노머의 질량 비율,
T_{g1}, T_{g2}, T_{gi} : homo-polymer의 유리전이온도

$$W_{M2\text{-EHA}} = 2\text{-EHA 투입량} / \text{모노머 총량} = 26.92 / 100 = 0.27$$

$$W_{\text{MBAM}} = \text{BAM 투입량} / \text{모노머 총량} = 73.18 / 100 = 0.73$$

$$1 / T_g = (0.27 / 203) + (0.73 / 218)$$

$$= 213.5\text{K} = -59.5^\circ\text{C} (213.5\text{K} - 273^\circ\text{C})$$

Table 6에서는 시료 9종을 계산식에 의해 유리전이온도를 구한 값과 DSC로 측정
한 유리전이온도 값을 Table 6에 나타내었다. 측정한 값에서 단일 모노머를 사용한
homopolymer의 경우에는 이론값과 측정값이 거의 유사하였으며, 두 가지 모노머를
사용한 copolymer의 경우에는 물분을 유리전이온도 계산식에서는 이론값보다 측정
한 값의 유리전이온도가 약 10°C 높게 나왔다. 질량분을 유리전이온도 계산식에서
는 약 2 ~ 5°C 높게 나왔다. 이는 어떤 계산식을 적용하는 따라 이론 유리전이온
도는 차이가 날 수 있다. 실제 유리전이온도가 이론값들 보다 높게 나오는 경향이
있으며, 이것은 사용된 모노머의 반응정도에 따라 높은 분자량, 폴리머 골격의 유연
성, 사이드 체인의 크기에 따라 유리전이온도가 상승한 것으로 사료된다.¹⁴ 또한,
fig. 14 (a)을 살펴보면, 2-EHA로 합성한 3종의 경우 측정의 한계를 벗어나 유리전
이온도를 측정하지 못했다.



Table 8. The physical properties of levelling agent

	점도(PS)	N.V(%)	Mn	Mw	P.D.I
L 2-EHA (1)	80	99.10	3691	6774	1.84
L 2-EHA (2)	74	99.20	3507	6299	1.80
L 2-EHA (3)	62	99.20	3260	5748	1.76
L BAM (1)	160*	99.20	24852	100880	4.06
L BAM (2)	340	99.10	6277	15450	2.46
L BAM (3)	210	99.30	4477	10663	2.38
L 2-EHA + BAM (1)	380	99.30	9672	18449	1.91
L 2-EHA + BAM (2)	330	99.20	8350	17768	2.13
L 2-EHA + BAM (3)	280	99.20	6666	15838	2.38

* The viscosity of pyroxene by 50% of EA

Table 9. The glass transition temperature of levelling agent

L 2-EHA (1)	L 2-EHA (2)	L 2-EHA (3)	L BAM (1)	L BAM (2)	L BAM (3)	L 2-EHA+ BAM (1)	L 2-EHA+ BAM (2)	L 2-EHA+ BAM (3)
-65*			-54*			-67(59.5)*		
값을 얻지 못함			-48.36	-52.23)	-53.76	-55.95	-55.72	-57.21

* Tg of monomer & theory Tg of levelling agent

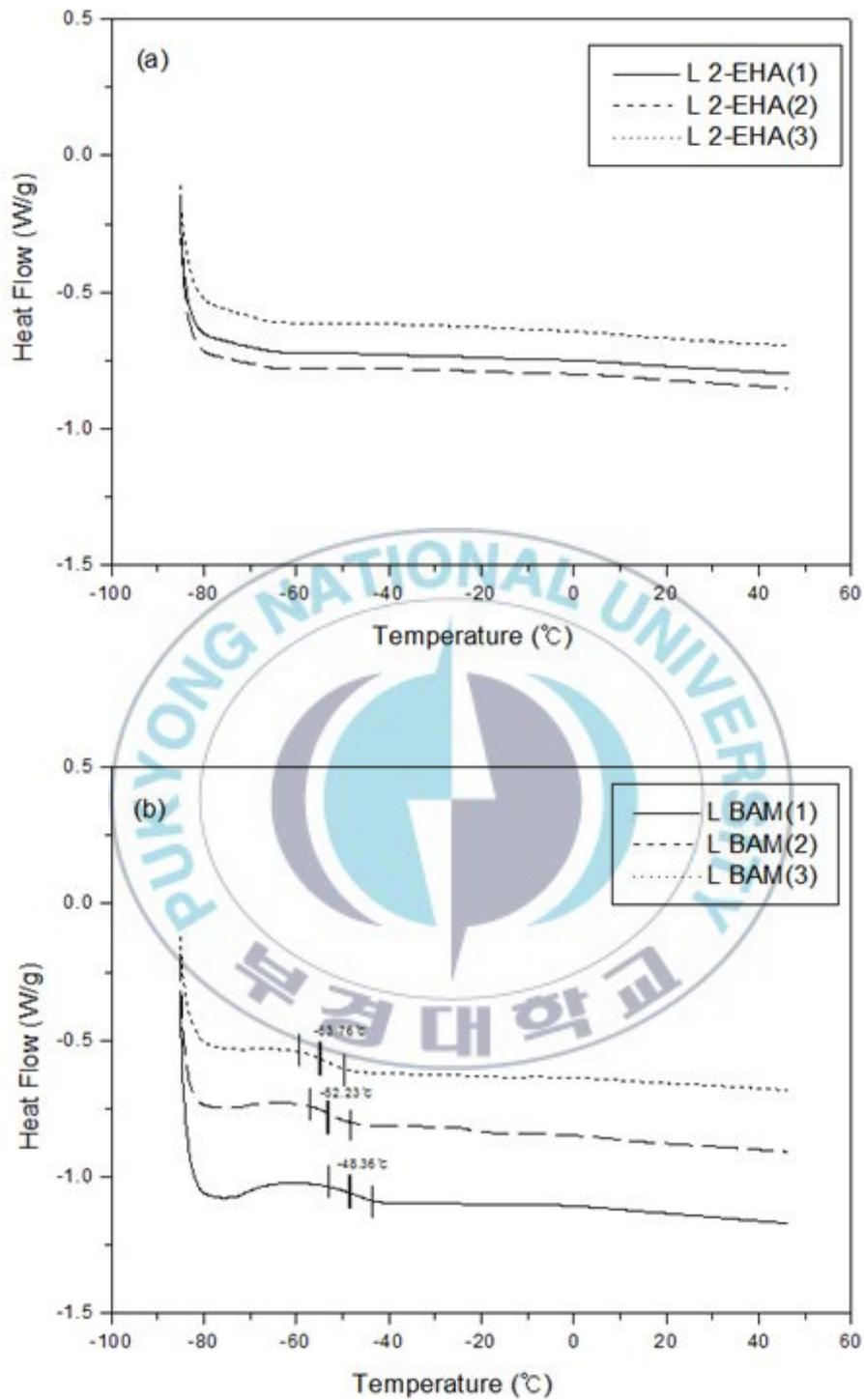


Figure 15. The glass transition temperature of levelling agent polymerized by various monomers; (a) L 2-EHA, (b) L BAM, and (c) L 2-EHA + BAM.

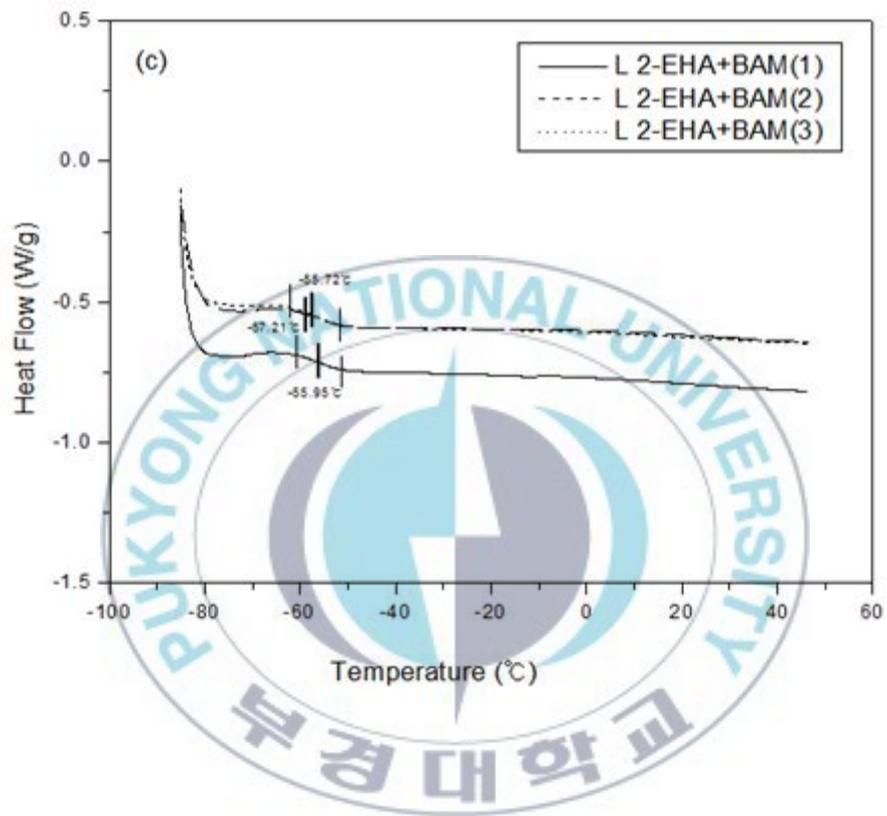


Figure 15. To be continued.

fig. 16에서는 합성된 9종류 시료의 분광특성을 나타내었다. 합성된 시료들의 분광 특성을 비교해 보면, fig. 15 (a), (b)와 (c)에서는 $3000 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 C-H 신축 진동과 $1460 \sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 -CH 신축 진동에 의한 carbonyl 흡수 피크가 관찰되었고 동일 지방족 그룹으로 확인할 수 있었다. 1640 cm^{-1} 영역에서의 C=C 이중결합이 합성된 표면 평활제의 경우 관찰되지 않았으며, 1100 cm^{-1} 이하 영역의 모노머와 비교해 보면 합성된 표면 평활제의 경우 브로드하게 변화였다.



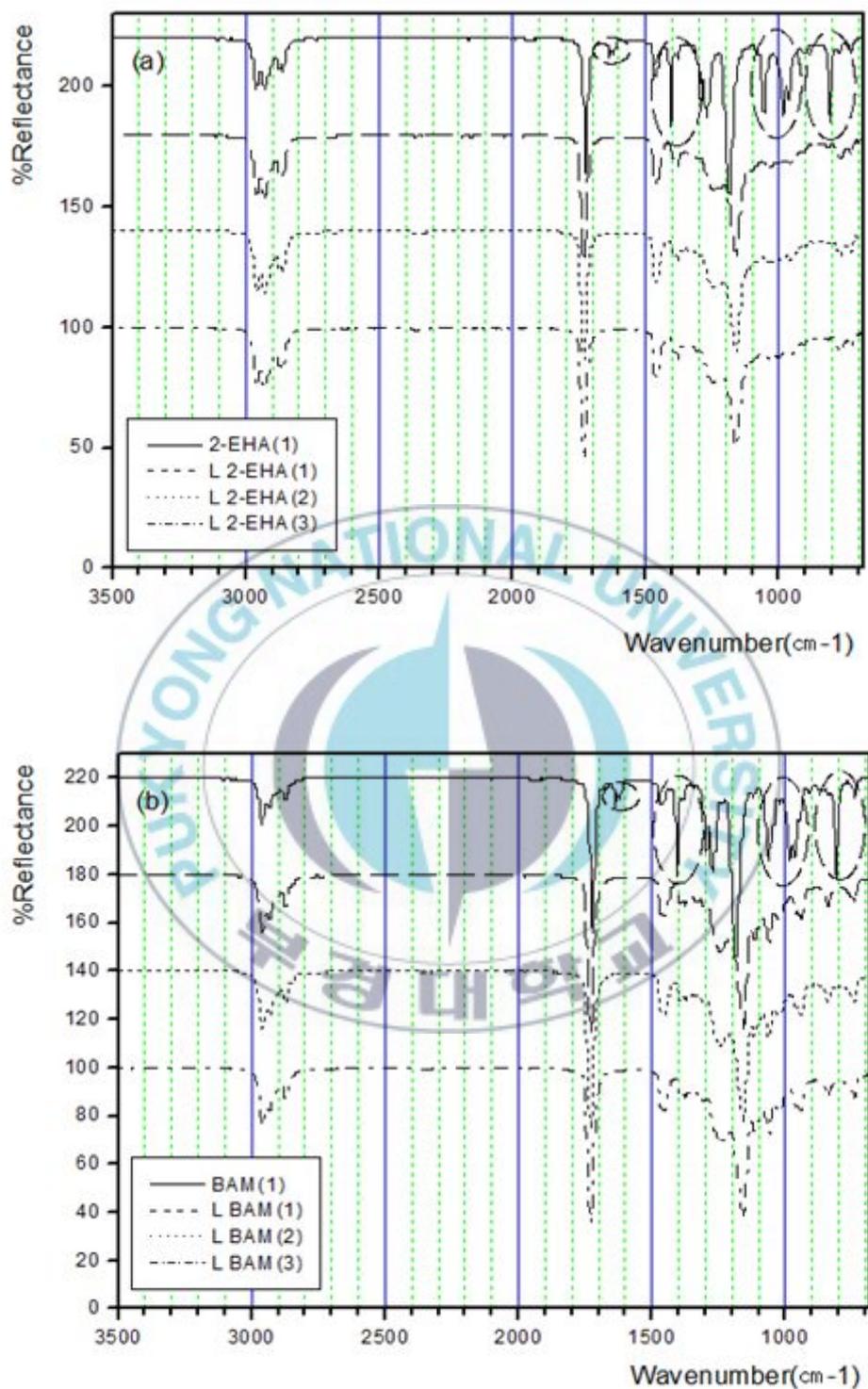


Figure 16. FT-IR spectra of levelling agent; (a) L 2-EHA, (b) L BAM, and (c) L 2-EHA+BAM.

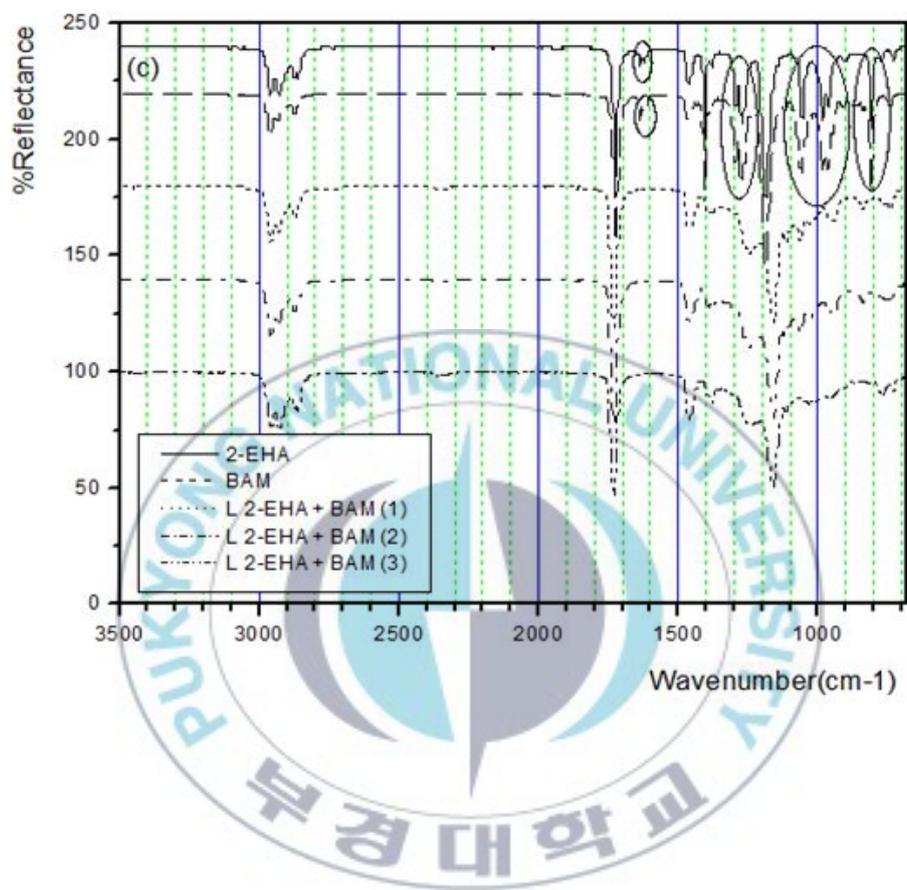


Figure 16. To be continued

4-2. 표면 평활제와 필름의 접촉각 및 표면 에너지 측정

접촉각 및 표면에너지 측정에서 접촉각 측정장비를 사용하여 측정한 결과들을 Table 10에 나타내었다. Table 10에서 나타난 바와 같이 접촉각 및 표면에너지 값이 분자량과 점도의 영향보다는 모노머의 극성도에 따라 많은 영향을 받는 것으로 사료된다. 아크릴 copolymer의 극성도는 곁사슬의 탄소수가 커지면 극성도는 낮아지고, 같은 탄소일때 iso 보다는 일자형 노르말 형태가 극성도가 낮아진다. N, O 가 있으면 극성도는 높아지고, 수소가 F 로 치환 될 경우는 아주 낮아진다. 아크릴모노머의 구조에서 사슬의 길이와 구조로부터 copolymer의 유리전이온도와 표면장력이 결정된다. 체인이 짧은 모노머 (MMA, EAM)와 긴 모노머 (LMA, SMA)를 비교하면 긴 모노머들은 더 낮은 표면장력을 가지고 있어서 보통 소포제로 사용한다. 본 연구에 사용된 레벨링제의 표면 에너지를 보면 homopolymer의 경우가 copolymer의 보다 낮은 경향의 값을 나타내었으며, 낮은 표면에너지의 표면 평활제를 도료에 사용시 도막의 표면에너지가 높게 나왔으며, 반대로 높은 표면에너지의 표면 평활제를 사용시 도막의 표면에너지는 낮아지는 경향을 보였다.

Table 10. Surface energy of various levelling agents

Samples	levelling agent			coating film		
	water	EG	surface energy	water	E.G	surface energy
L 2-EHA (1)	80±0.5	60±0.5	26.86	87±0.5	64±0.5	24.87
L 2-EHA (2)	74±0.5	57±0.5	29.80	86±0.5	65±0.5	24.07
L 2-EHA (3)	80±0.5	64±0.5	25.48	86±0.5	62±0.5	26.03
L BAM (1)	82±0.5	70±0.5	24.25	86±0.5	66±0.5	37.48
L BAM (2)	73±0.5	60±0.5	30.11	80±0.5	59±0.5	27.31
L BAM (3)	71±0.5	60±0.5	21.79	71±0.5	51±0.5	32.59
L 2-EHA + BAM(1)	74±0.5	57±0.5	29.80	77±0.5	58±0.5	28.32
L 2-EHA + BAM(2)	72±0.5	60±0.5	30.91	78±0.5	66±0.5	26.31
L 2-EHA + BAM(3)	67±0.5	63±0.5	37.30	80±0.5	58±0.5	27.80

4-3. 표면 평활제에 따른 도료 및 도막의 물성

표면 평활제의 유리전이온도에 따른 도료의 유리전이온도와 녹는점의 변화를 조사하기 위하여 DSC로 분석한 결과를 fig. 17에 나타내었고, 유리전이온도는 측정할 수 있었으나, 녹는점은 측정할 수 없었다.

표면 평활제의 물성에 따른 도료의 유리전이온도를 Table 8에 나타내었고, 표면 평활제를 사용하지 않은 도료의 경우에는 57°C 부근에서 유리전이온도가 나타났으며, 표면 평활제를 사용한 도료의 경우에는 56 ~ 57°C 부근에서 표면 평활제를 사용하지 않은 도료 비하여 유리전이온도가 조금 떨어지는 경향을 보였지만, 오차범위 내에서 큰 차이를 보이지 않았다. 이 결과는 표면 평활제의 유리전이온도는 낮지만, 사용되는 양이 1 wt%로 적기 때문에 도료의 유리전이온도에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 사료되고, 전체 분체도막의 물성에는 영향을 주지 않는 것으로 보인다.



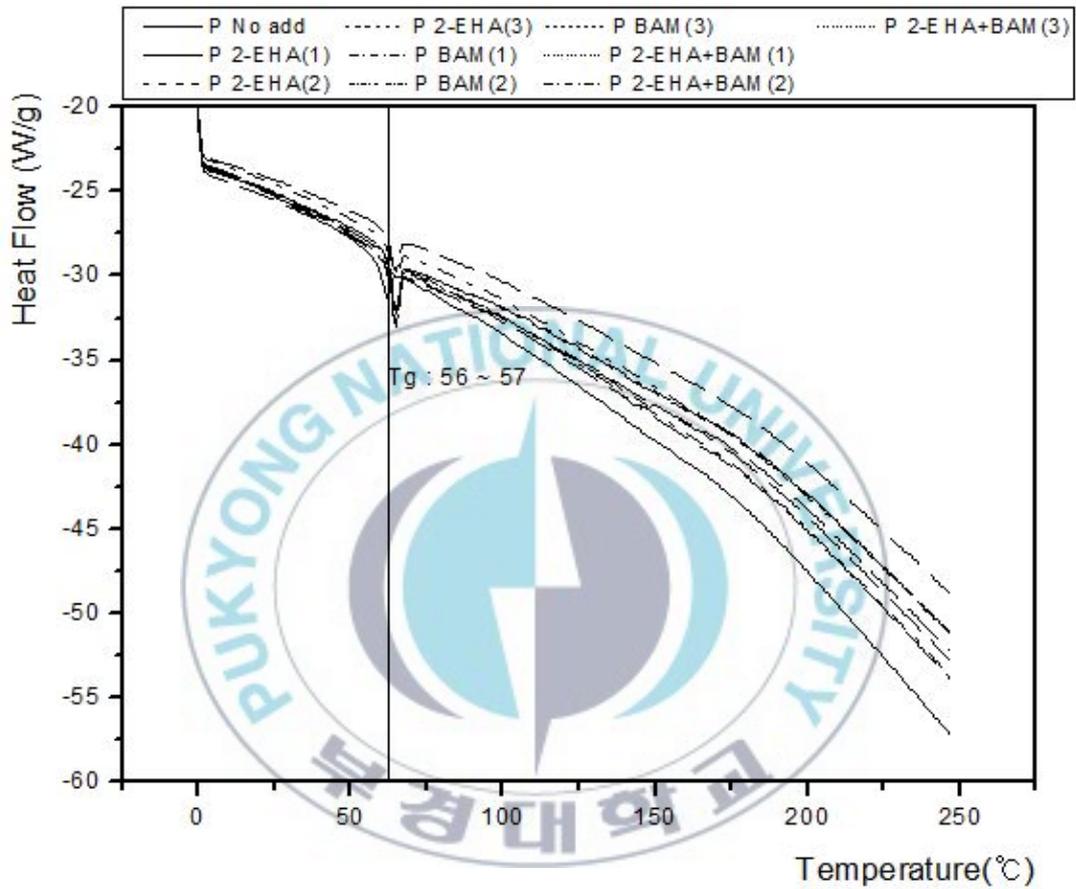


Figure 17. Overall Tg curve of powder coatings prepared by various levelling agents: (a) P No add, (b) P 2-EHA(1), (c) P 2-EHA(2), (d) P 2-EHA(3), (e) P BAM(1), (f) P BAM(2), (g) P BAM(3), (h) P 2-EHA+BAM(1), (i) P 2-EHA+P BAM(2), and (j) P 2-EHA+BAM(3).

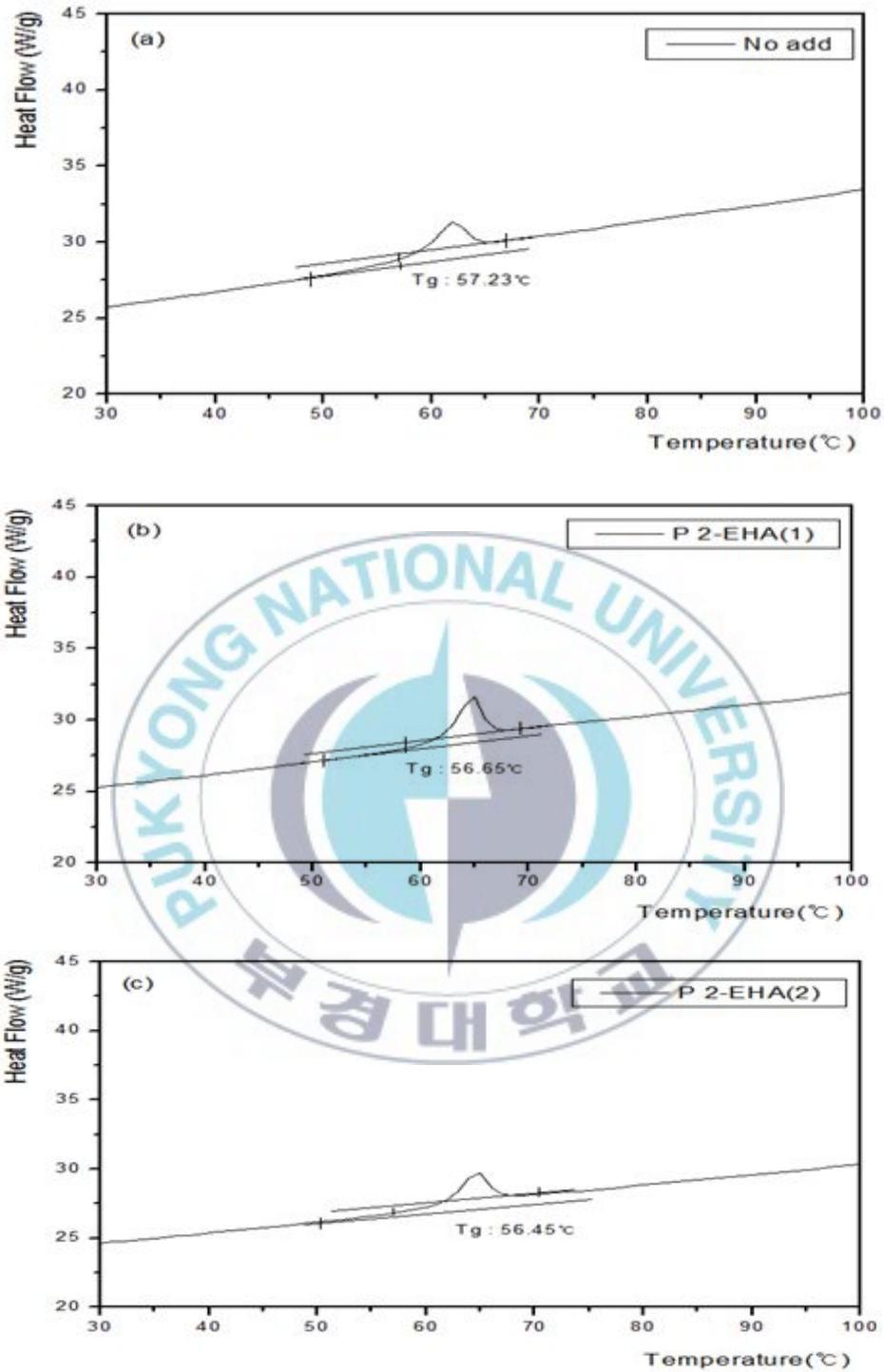


Figure 18. Enlarged Tg curve of powder coatings prepared by various levelling agents; (a) P No add, (b) P 2-EHA(1), (c) P 2-EHA(2), (d) P 2-EHA(3), (e) P BAM(1), (f) P BAM(2), (g) P BAM(3), (h) P 2-EHA+BAM(1), (i) P 2-EHA+BAM(2), and (j) P 2-EHA+BAM(3).

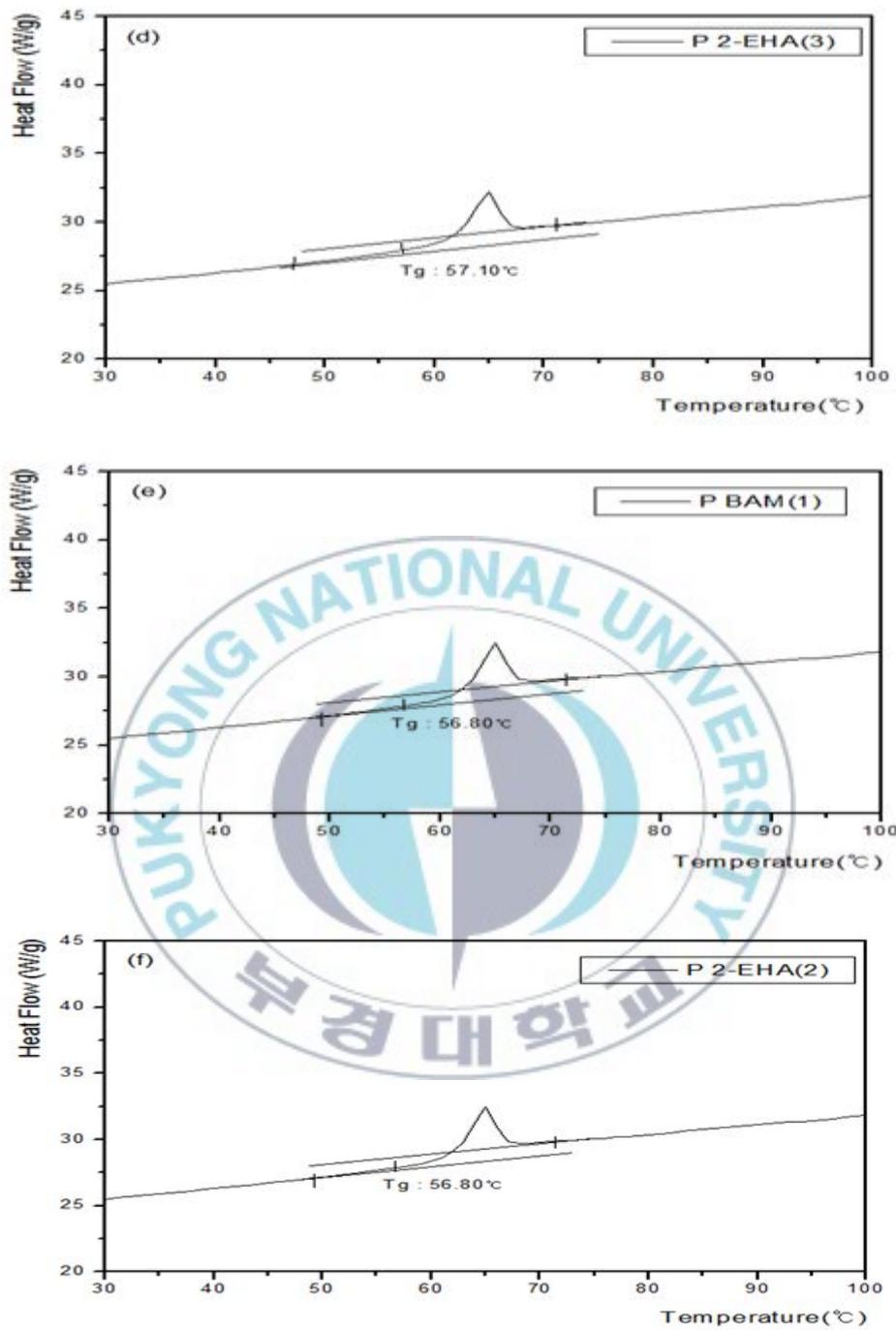


Figure 18. To be continued

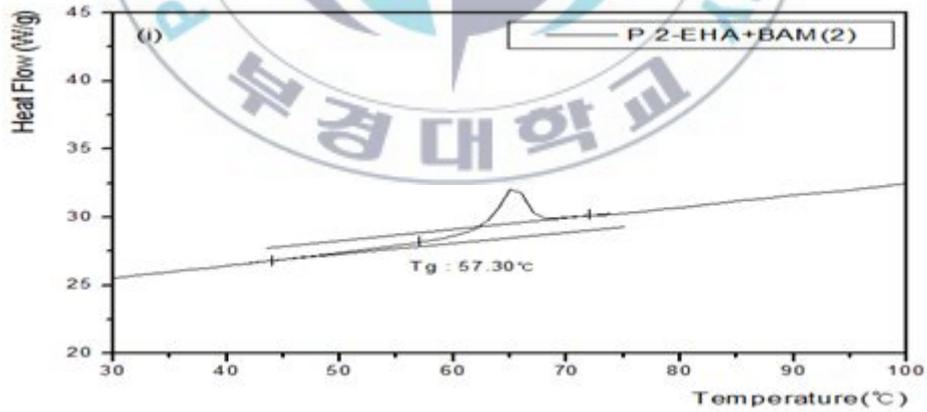
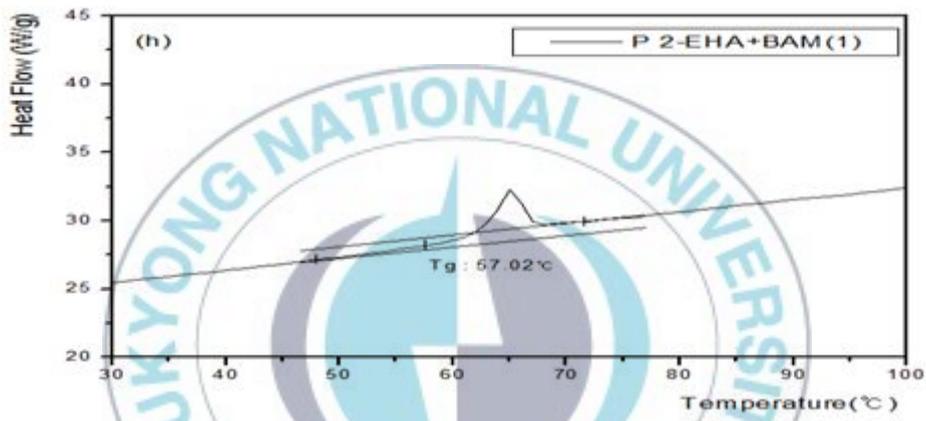
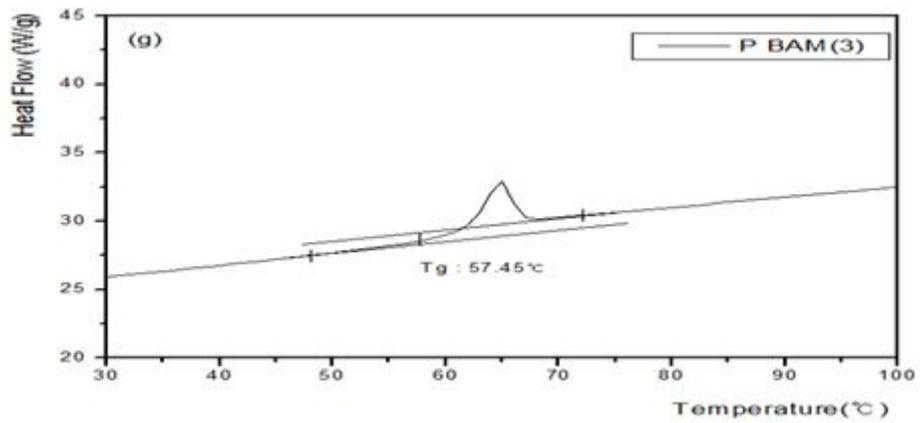


Figure 18. To be continued

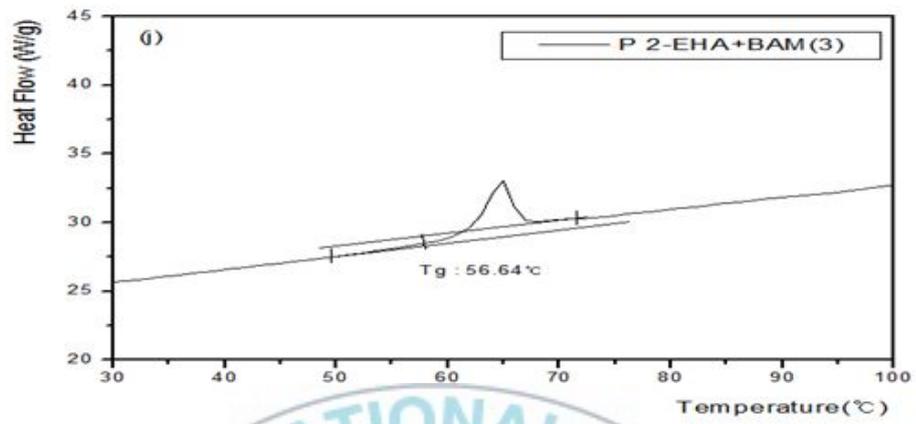
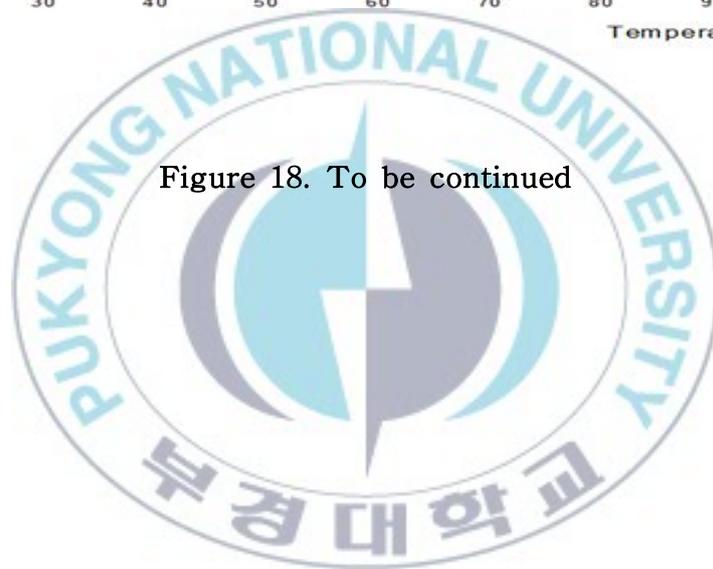


Figure 18. To be continued



표면 평활제들의 분자량과 점도가 도막의 물성 중 외관에 미치는 영향을 Tri-microgloss을 사용하여 각 패널들의 광택 및 DOI를 측정하였고, 이의 결과들을 Table 9, Figure 19 및 Figure 20에 나타내었다. 표면 평활제를 첨가하지 않은 도막의 경우 다량의 crater 발생으로 인하여 광택 및 DOI의 측정은 의미 없는 것으로 사료된다. Table 9를 살펴보면, 단일 모노머로 합성한 것보다 2가지 모노머를 함께 사용한 것이 광택 및 DOI 값이 높아지는 경향을 확인할 수 있었다.



Table 11. Tg of powder coatings prepared by various levelling agent

P No add	P 2-EHA (1)	P 2-EHA (2)	P 2-EHA (3)	P BAM (1)	P BAM (2)	P BAM (3)	P 2-EHA + BAM(1)	P 2-EHA + BAM (2)	P 2-EHA + BAM (3)
57.23	56.65	56.45	57.10	56.80	57.21	57.45	57.02	56.64	56.64

Table 12. Gloss and DOI value of hybrid powder coating prepared by various levelling agent

	P 2-EHA (1)	P 2-EHA (2)	P 2-EHA (3)	P BAM (1)	P BAM (2)	P BAM (3)	P 2-EHA + BAM (1)	P 2-EHA + BAM (2)	P 2-EHA + BAM (3)
Gloss (60°)	97.20	98.70	97.60	97.50	98.30	99.30	98.70	98.50	98.40
	97.50	98.40	97.90	97.60	98.50	99.30	98.70	98.50	98.60
	97.30	98.30	97.20	97.90	98.70	99.60	99.30	98.60	98.60
	97.80	98.50	97.80	98.10	98.70	99.50	99.50	98.80	98.70
Avg	97.45	98.48	97.63	97.78	98.55	99.43	99.05	98.60	98.58
DOI	92.80	74.50	78.90	78.70	86.50	80.70	92.20	92.50	91.00
	92.60	73.60	76.20	81.70	88.00	85.60	92.40	91.20	88.50
	94.50	80.20	83.60	80.30	89.60	88.20	92.50	92.60	88.70
	93.10	79.90	85.00	83.80	90.70	88.60	92.70	92.80	89.50
Avg	93.25	77.05	80.90	81.23	88.70	87.00	92.45	92.28	89.43

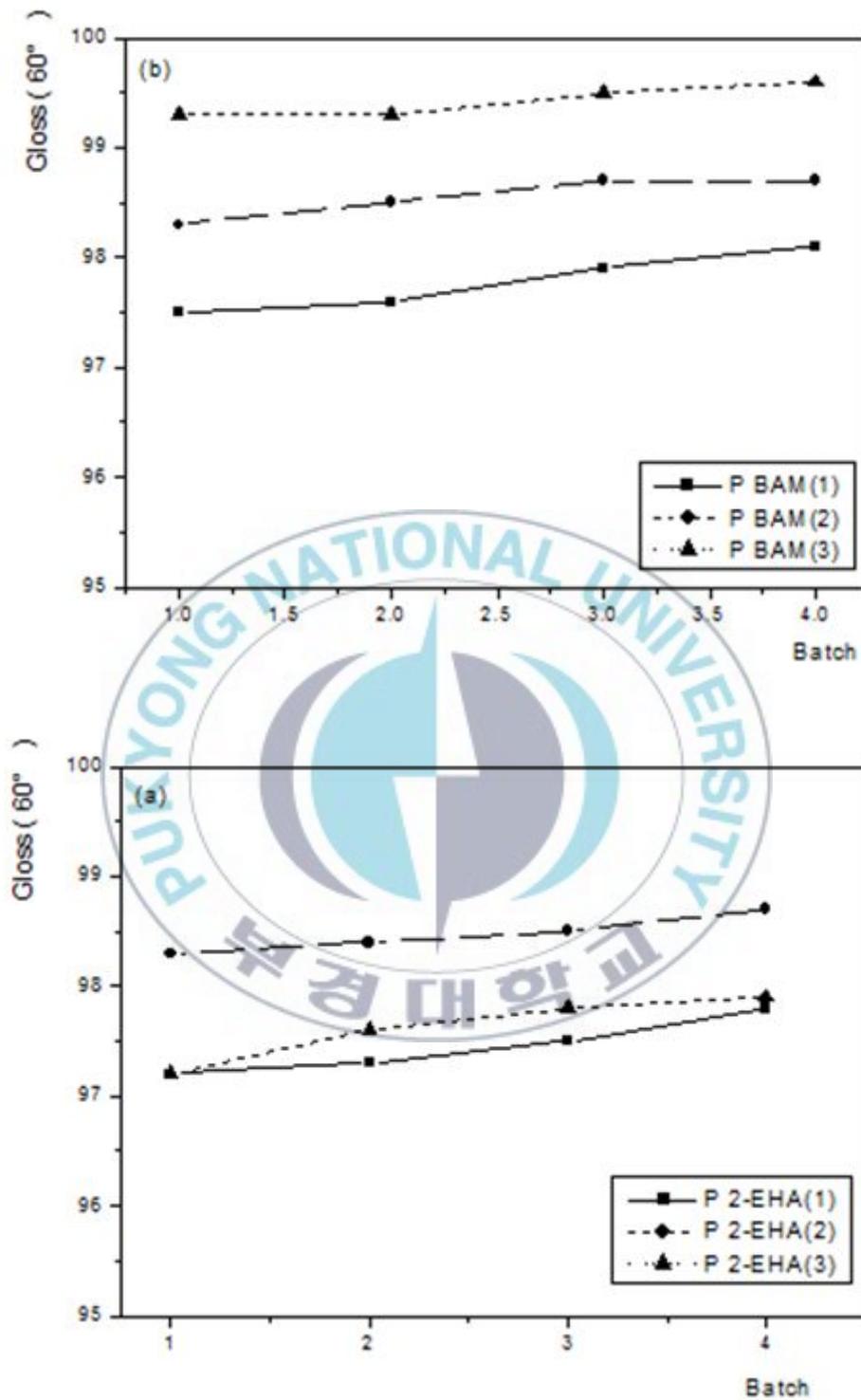


Figure 19. Gloss value of hybrid powder coating prepared by various levelling agents; (a) P 2-EHA, (b) P BAM, and (c) P 2-EHA+BAM.

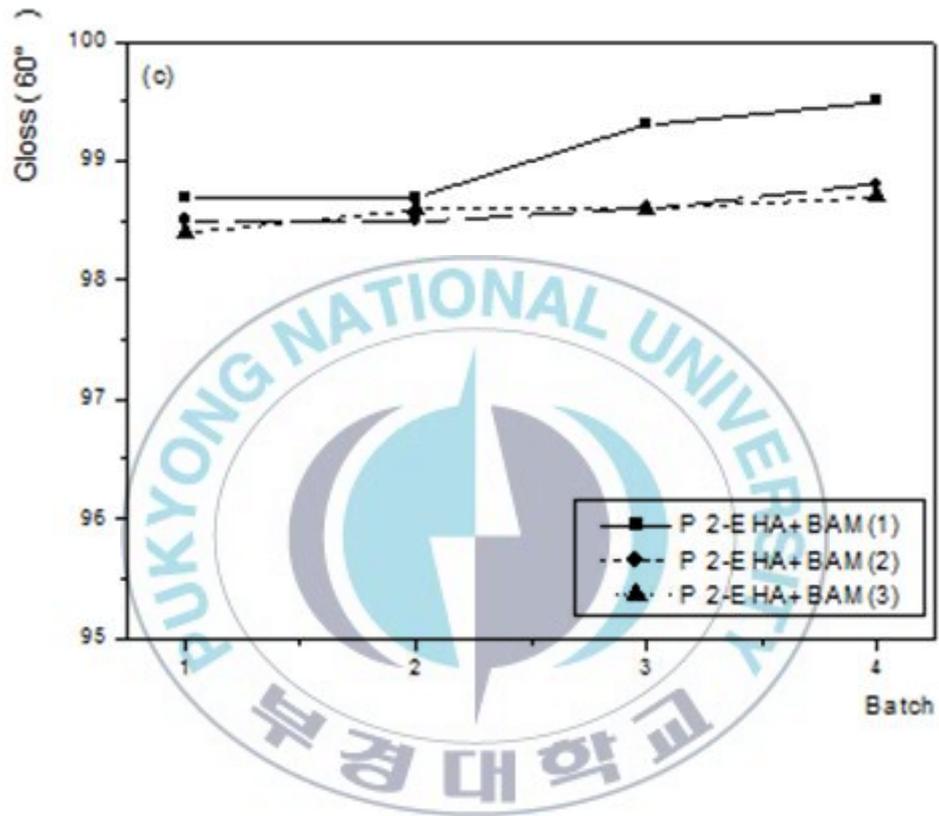


Figure 19. To be continued.

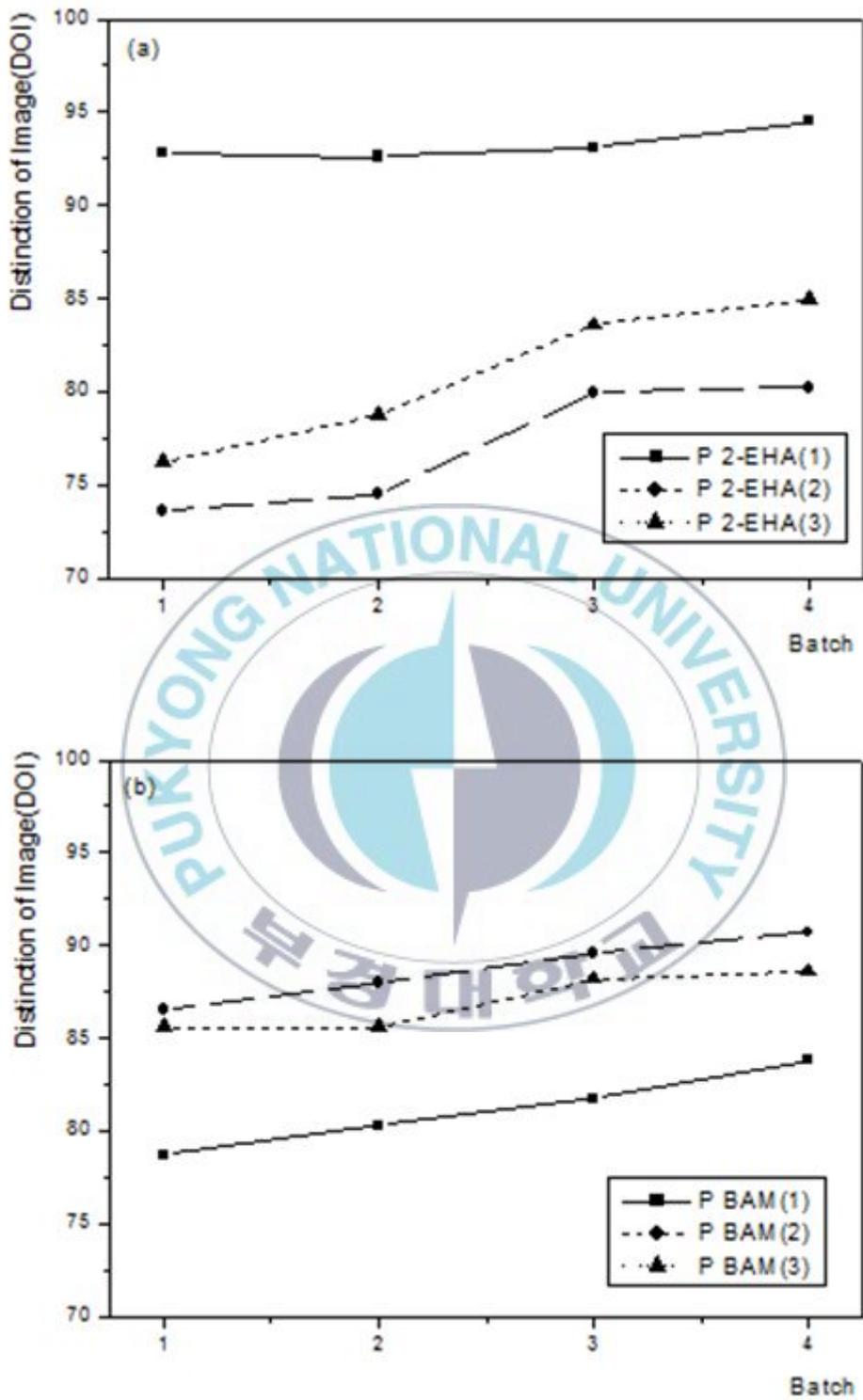


Figure 20. DOI value of hybrid powder coating prepared by various levelling agents; (d) P 2-EHA, (e) P BAM, and (f) P2-EHA+BAM.

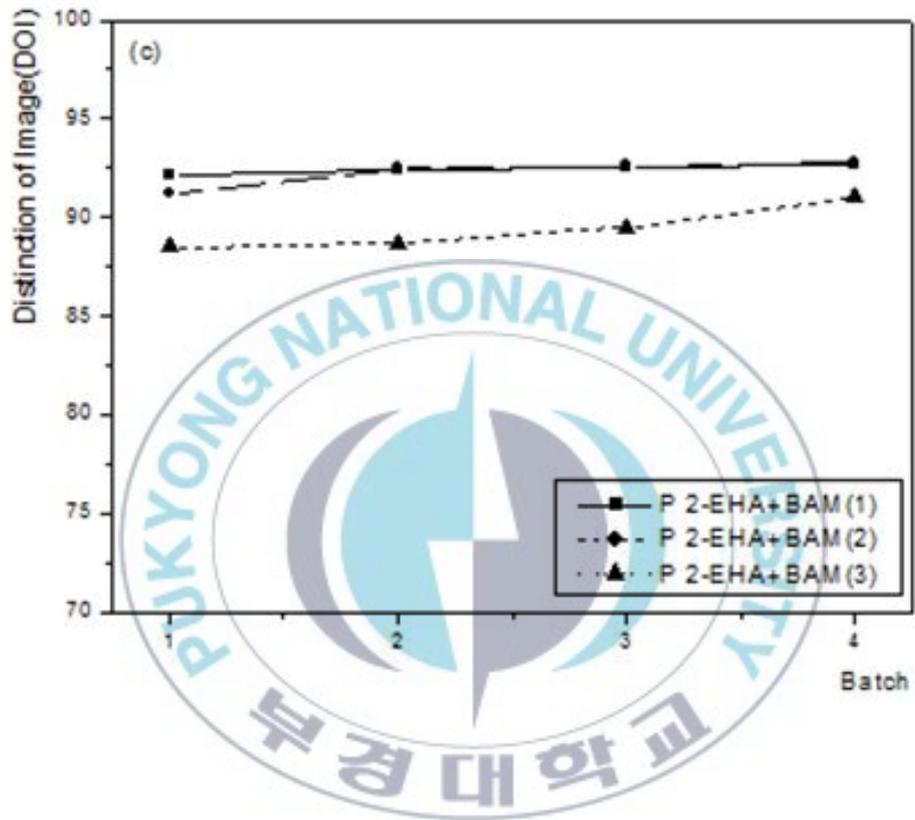


Figure 20. To be continued.

fig. 22는 wave-scanner를 사용하여 표면 평활도를 나타내었고. fig. 22은 Tri-microgloss를 사용하여 오렌진 필을 측정 한 결과들을 나타내었다. Figure 21의 결과를 살펴보면, short wave 영역의 Wb와 Wc 값과 long wave의 Wd 값의 수치가 낮을수록 도막 표면의 평활도는 좋으며, 표 13에서 P 2-EHA(2)과 P 2-EHA+BAM(2)의 값들이 보편적으로 낮게 나왔다.

Table 13. Wave scan of hybrid powder coating prepared by various levelling agent

	Long wave	Short wave	du dullness	Wb 0,3-1,0mm	Wc 1-3mm	Wd 3-10mm
P 2-EHA (1)	26	22	22.3	18.7	34.1	35.1
P 2-EHA (2)	8.2	7.7	19.8	11.1	12.7	21.3
P 2-EHA (3)	17.5	10.4	20.2	11.1	21.1	31
P BAM (1)	13.7	17.2	22.1	18.3	17.6	28.3
P BAM (2)	12.2	17.5	26.7	28.9	23.9	26.2
P BAM (3)	15.9	12.3	20.8	17.4	19.9	32.1
P 2-EHA+ BAM(1)	16.4	11.5	22.2	12.4	18.5	24.3
P 2-EHA+ BAM(2)	10.7	7.6	19	9.2	11.4	22.5
P 2-EHA+ BAM(3)	13	11.9	22.4	18.8	20.9	23.6

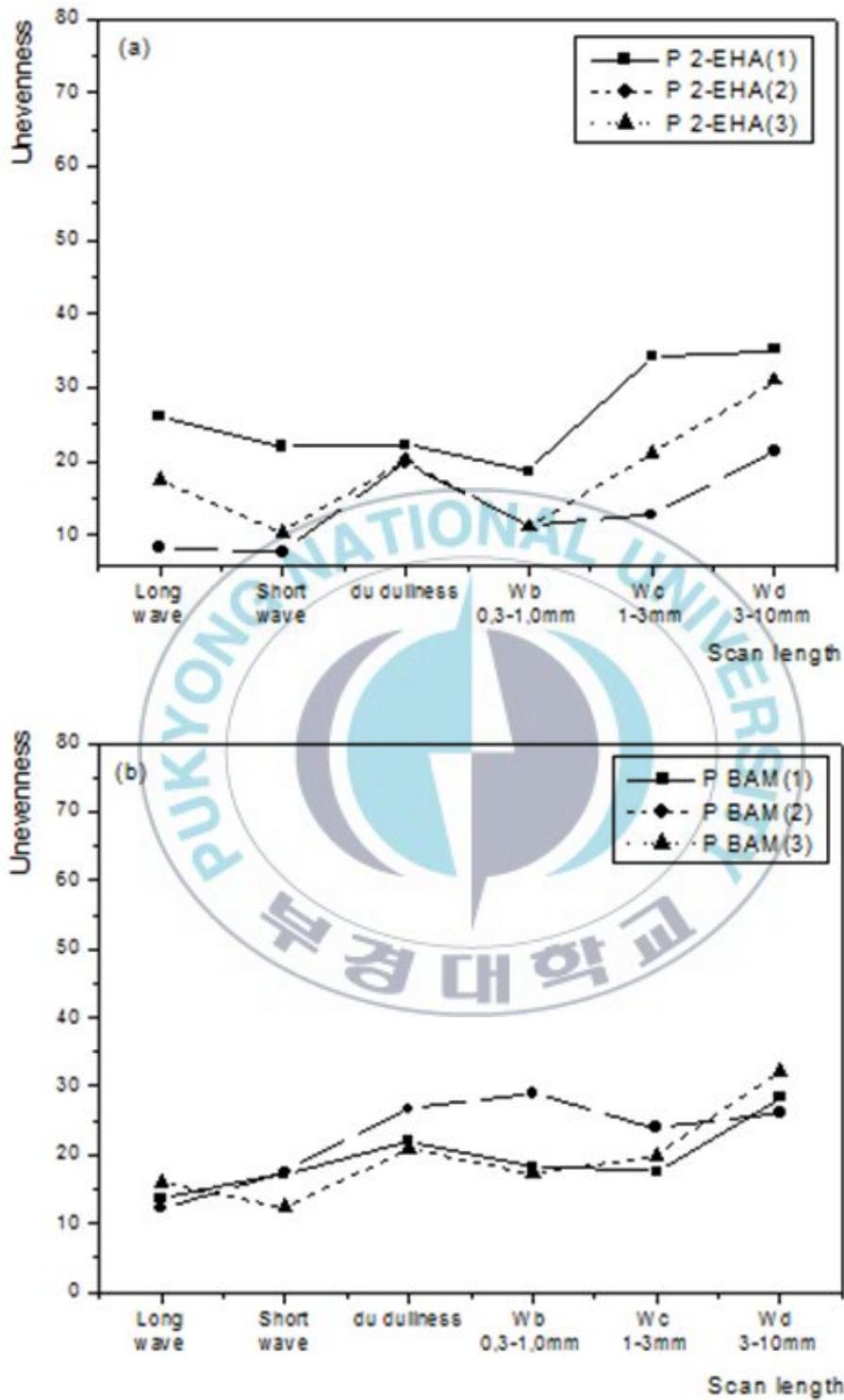


Figure 21. Surface smoothness of hybrid powder coating prepared by various levelling agents; (a) P 2-EHA, (b) P BAM, and (c) P 2-EHA+BAM.

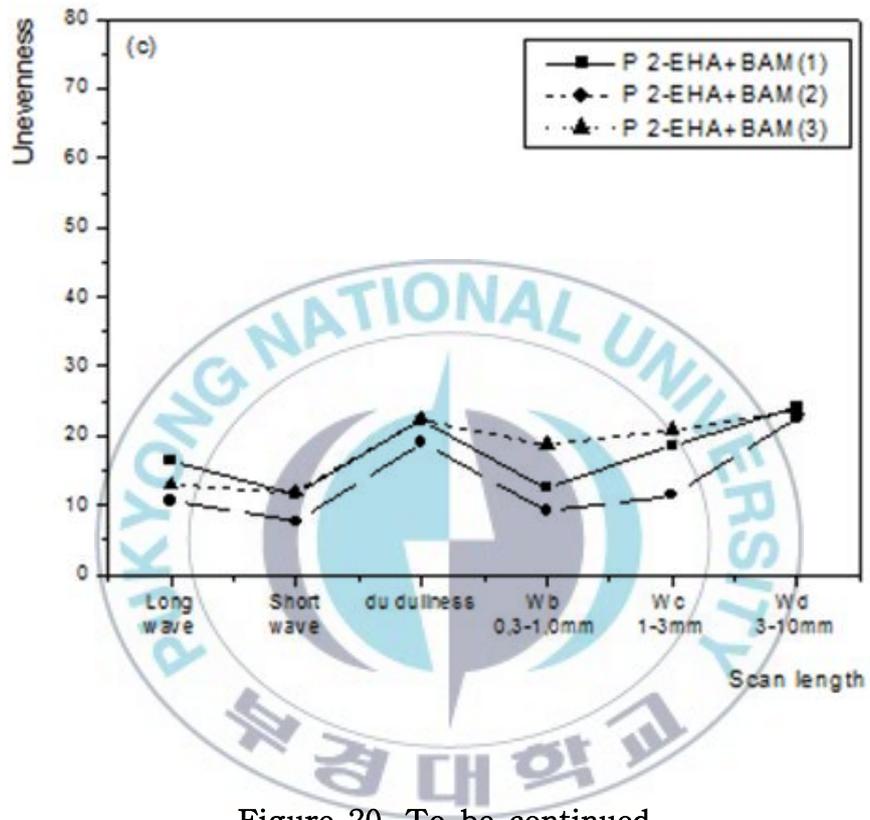


Figure 20. To be continued.

fig. 22에서 Reflectance 20°의 각도에서 측정된 결과로서, 20°를 기준으로 좌우대칭이면서 폭이 좁고 수치가 높게 나오는 것이 평활도, 광택 및 DOI가 좋은 것이다. 측정 결과로 볼 때 2-EHA의 경우 P 2-EHA 1, 2번 샘플, 2-EHA+BAM의 경우 P 2-EHA+BAM 1, 2의 결과가 좋은 것으로 나타났으며, BAM단독의 경우 떨어지는 경향을 보였다. 그 중 P 2-EHA(1)과 P 2-EHA+BAM(2)이 가장 레벨링성이 우수하다고 사료된다.



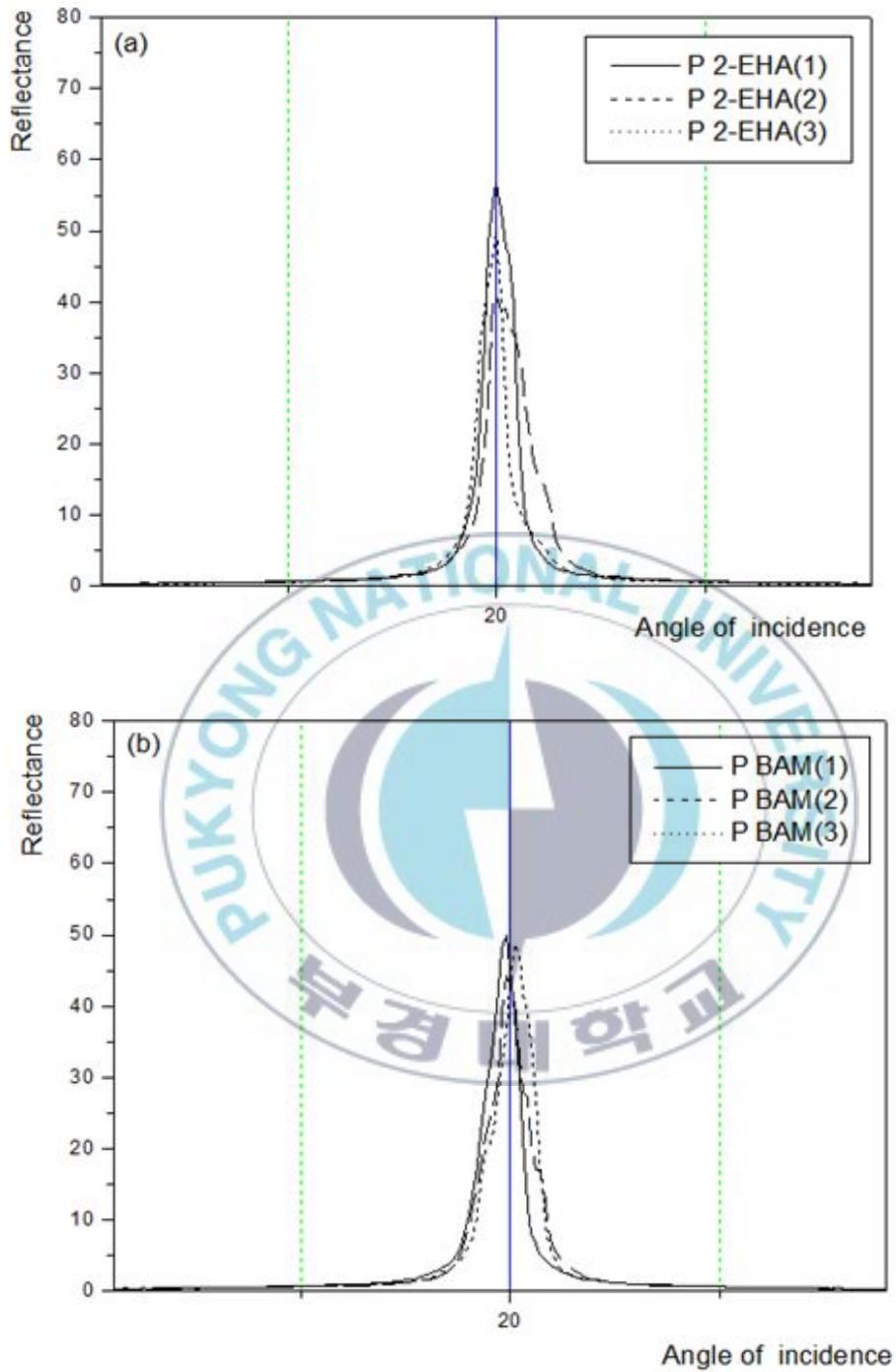


Figure 22. RSpec-Peak specular reflectance of hybrid powder coating prepared by various levelling agents; (a) P 2-EHA, (b) P BAM, and (c) P 2-EHA+BAM.

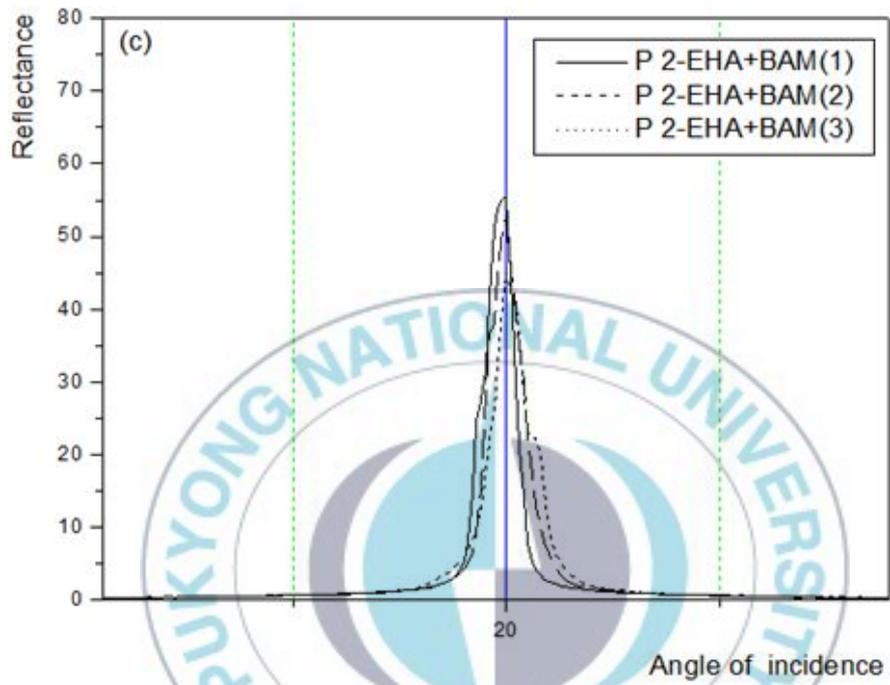


Figure 22. To be continued.

표면 평활제들에 따른 도료의 흐름성을 확인해 본 결과를 fig. 23에 나타내었다. 3 분 후 도료는 용융되면서 흐름성을 나타냈고, 표면 평활제를 사용한 도료들의 흐름성이 상대적으로 우수하였다. 그 중에서도 P 2-EHA, P 2-EHA + BAM(2)와 P 2-EHA+BAM(3)의 표면 평활제를 사용하여 만든 도료의 흐름성이 좋은 것으로 나타났다. 이 결과로 볼 때 표면 평활제가 도료형성과정에서 흐름성에 영향을 미치는 것을 알 수 있었고, 2가지 이상의 모노머를 사용 할 경우 도료의 흐름성이 좋아진다는 것을 알 수 있었다.



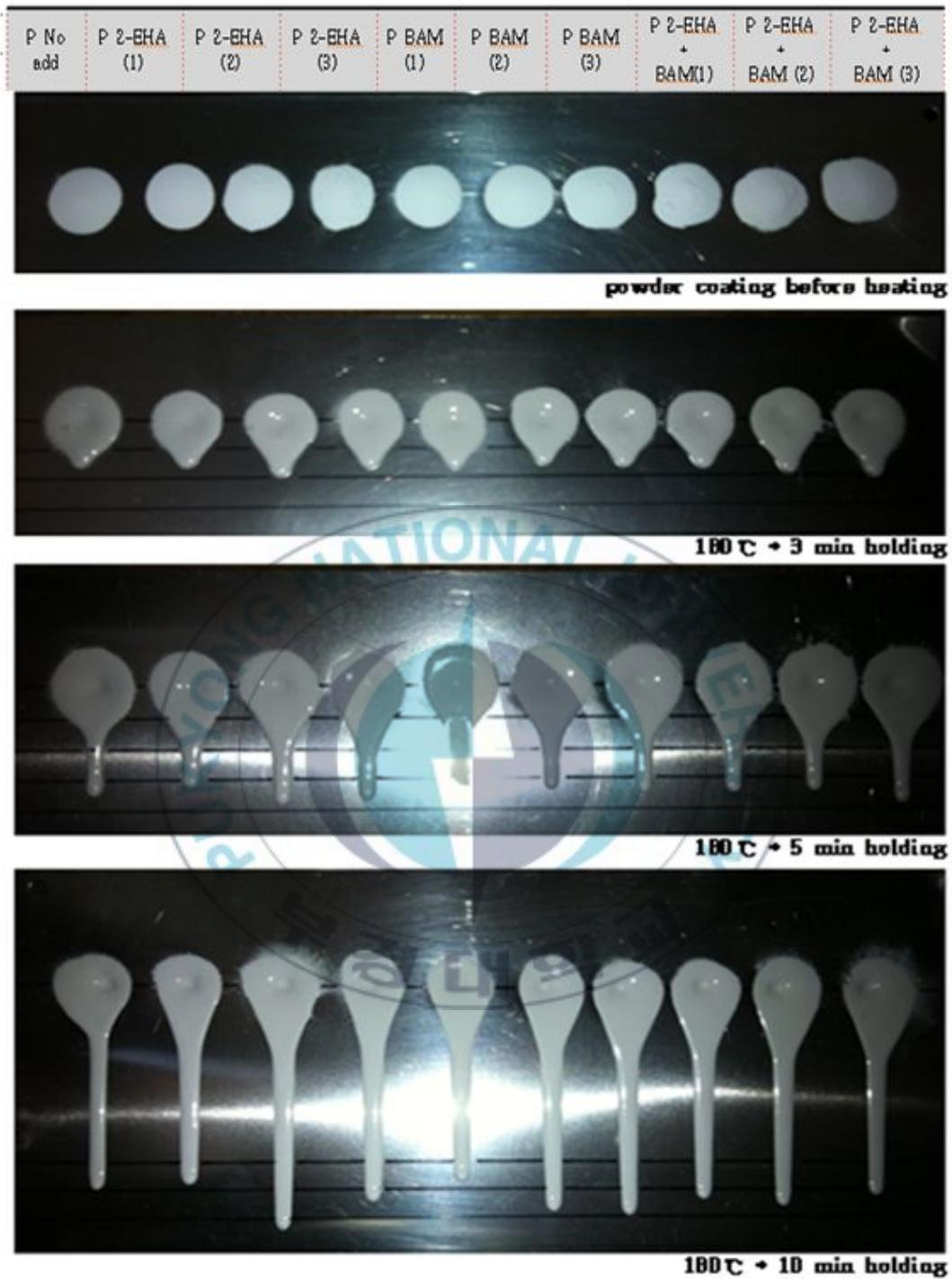


Figure 23. Flowing evaluation of powder coatings.

5. 결 론

본 연구에서는 분체도료용 표면 평활제를 아크릴 모노머 (n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate)와 개시제 (di-t-butyl peroxide)를 사용하여 적화법으로 점도, 분자량, PDI가 상이한 9종의 표면 평활제를 합성하였으며, 먼저 합성된 시료들의 물성을 알아보기 위해 DSC을 사용하여 시료들의 유리전이온도를 분석하였다.

합성에 사용된 원료와 합성된 시료들의 조성을 분석하기 위해 적외선 분광기를 사용하여 확인하였으며, 합성 후 시료들의 분자량, 점도, 중합도, 고형분 함량 등을 알아보기 위해 GPC, 점도계, 무게중량법으로 시료들의 물성을 분석하였다. 그리고 시료들의 표면 장력을 알아보기 위해 접촉각 측정기를 사용하여 접촉각을 구했으며, 측정된 값을 이용하여 표면에너지를 계산하였다. 동일 모노머를 사용한 경우에도 모노머와 용제의 비율, 함량 및 투입되는 개시제 양에 따라 시료들을 점도, 분자량, PDI가 달랐고, 시료들의 접촉각은 분자량, 점도와 상관관계를 가지는 것은 아니었다. 실험결과로 볼 때 유리전이온도가 낮은 모노머를 사용하여 합성한 경우 시료들의 접촉각도 낮아지는 경향을 보였다.

제조된 9종류의 시료들을 분체도료에 사용하기 위해 실리카를 사용하여 분말상태의 표면 평활제를 제조하였으며, 이들이 분체도료에 사용되어 도막의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위해 미 사용한 배합과 1 wt% 배합을 각각 이중 스크류가 달린 압출기를 사용하여 압출, 분쇄기로 분쇄하여 분체 도료를 제조하였다. DSC를 사용하여 표면 평활제가 미사용 도료 1종과 합성된 9종류의 시료들을 사용하여 만든 도료의 유리전이온도를 확인하였다. 도료 배합에서의 사용되어지는 양이 적어 도료의 유리전이온도는 사용한 도료가 오차 범위 내에서 조금 떨어졌다. 또한, 표면 평활제가 도료의 흐름성의 영향을 미치는지 알아보기 위해 제조된 10종의 도료들을 0.5 g 계량하여 경화온도 조건하에서 시간에 따른 흐름성을 확인해 본 결과 보편적으로 유리전이온도가 낮은 모노머를 사용한 경우 흐름성이 좋았다. 단일 모노머를 사용한 것보다는 이중모노머를 사용한 것이 초기 흐름성 및 완전 경화 시까지의 흐름성도 좋은 것으로 나타났다. 마지막으로 제조된 10종의 도료를 사용하여 패넌을 제작하여 wave-scanner를 사용하여 도막의 굴곡성을 확인하였으며, 광택기를 사용하여 광택도, DOI (선영도), 굴곡성을 확인하였다. 표면 평활제를 사용하지 않은 패넌의 경우 crater가 발생되었고, 광택 및 DOI가 떨어졌으며, 굴곡성이 좋지 않았으

며, 표면 평활제를 사용한 경우 도막에서 발생하는 결함이 거의 발생하지 않았다. 또한, 패널에서도 표면 장력이 낮은 표면 평활제를 사용한 경우 결과들이 좋았다. 특히, 단일 모노머를 사용하여 제조한 것보다 이중 모노머를 사용하여 제조된 표면 평활제의 경우 더 좋은 결과가 나타났다.

본 연구의 결과를 종합해 보면, hybrid (50 : 50)의 분체도로 배합에서는 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 표면 평활제가 도막에서 발생하는 결함을 예방하는 역할을 하며, 도막의 물성에 영향을 미치는 요인 (표면장력, 분자량, 점도 (모노머의 Tg))중 표면장력이 가장 중요한 인자인 것으로 사료된다.
2. 유리전이온도가 낮은 모노머를 사용한 경우 도막의 평활성도 좋아진다.
3. Acrylate계 표면 평활제의 경우 표면에너지가 30 ~ 37 erg/cm² 일때 도막의 평활도, 광택, DOI 및 crater 예방효과가 좋은 것으로 사료된다.
4. 단일 모노머보다는 이중모노머를 사용한 경우 표면 평활도, 광택, DOI 등의 도막에서의 결함 예방효과가 좋은 것으로 사료된다.

본 연구의 결과는 분체도로의 모든 배합에서 행한 것이 아니므로 수지의 종류, 경화방식, 표면 평활제의 종류에 따라 상이한 결과 나올 수 있다. 또한 도료의 평활도는 사용되는 원료들의 표면장력과 표면 평활제의 어떻게 조화를 (표면장력 차이) 이루는 것이 중요하다. 현재 분체도로의 경화방식들이 에너지 절감과 작업성을 높이기 위해 저온 경화조건으로 변화되고 있으며, 도료 배합에서 많은 비율을 차지하고 있는 수지와 경화제들의 경우 저점도, 반응성이 빠른 방식으로 변화하고 있다. 본 연구에서 사용된 수지 (폴리에스테르 수지, 에폭시 수지)의 경우도 저점도와 반응성이 빠르다. 따라서, 향후 분체도로의 우수한 품질 및 도막의 물성을 만드는데 사용될 표면 평활제 개발에 도움이 되리라 사료된다.

참 고 문 헌

1. David M. Howell, Powder Coatings: The Technology, Formulation and Application of Powder Coatings, ed J. D. Sanders, John Willey and Sons, UK (2000).
2. Douglas S. Richart, "Powder coatings – A review of the technology," Am. Paint & Coat. J., (1991).
3. P. G. Clements. Patent GB 643,691; 9/27/50, Schori Metallizing Process, Ltd.
4. M. Albu, Modern Paint and Coating.,(1997).
5. J. Hess, Powder everywhere, Coatings World, 36 (1999).
5. Misev, T.A. Powder Coatings Chemistry and Technology. John Wiley & sons Ltd. P 43.(1991).
6. de Lange, P.G. Powder Coatings Chemistry and Technology. 2 nd edtion ed. (2004).
7. K. Grundke, P. Uhlmann, T. Gietzelt, B. Redlich, H.-J. Jacobasch, Colloids Surf. A 116 (1996).
8. L. W. Schwartz, D. E. Weidner & R. R. Eley, Langmuir 11 (1995).
9. L. W. Shewartz, R. A Cairncross & D. E. Weidner, Phys. Fluids 8 (1996).
10. United States Patent 5,397,844.
11. United States Patent 5,919,845.
12. Thermoset Powder Coatings, Lawrence R. Waelde Troy Corporation (2006).
13. S. Gabriel, J. Oil Coat. Chem. Assoc. 58 (1975).
14. P.G. de Lange, J. Coat. Technol. 56 (1984).
15. Patent GB 915,575.
16. S. E. Orchard, Progr. Org. Coat. 23 (1994) 341.
17. R. E. Johnson and R. H. Dettre. Wettability. edited by J. C. Berg (Marcel Decker, Inc., New York), pp. 2~73.
18. A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surface, 6th ed., (John Wiley & Sons, Inc., New York). pp. 347~389 (1997).
19. Kusumoto Chemicals, Ltd. (2003).
20. United States Patent 5,047,259.
21. D.H. Napper, Polymer Molecules, Surface Coatings Raw Materials and Their Usage 3rd Edition, Chanpman & Hall, P. Parsons (1995).

감사의 글

석사 2년이라는 시간. 어떻게 보면 긴 시간이지만 저에게는 정말 빠르게 지나간 것 같습니다. 처음엔 회사에 다니며 공부한다는 것에 많이 걱정도 되고, 제가 잘 할 수 있을까 하는 마음의 부담에 망설이기도 하였습니다. 그런데 벌써 2년 시간이 흘러 이렇게 졸업을 하게 되었습니다.

이 논문이 나오기까지 많은 도움을 주신 분들께 감사 인사를 전합니다.

공업화학과 전공 교수님들, 문명준 교수님, 진영읍 교수님, 손민영 교수님, 이근대 교수님, 그리고 무엇보다 저의 대학원 생활에 무사히 마무리 할 수 있도록 큰 도움을 주신 지도교수님이신 박성수 교수님께 항상 감사드립니다. 또한 2년 동안 학교 생활을 할 수 있도록 많은 배려와 지원을 해 주신 전홍식 사장님, 그리고 직장동료들에게도 진심으로 감사드립니다.

실험실 가족들, 선배님들, 동기들, 후배님들 그리고 전도성고분자 실험실 후배님들께도 감사드립니다. 이렇게 모든 사람들의 도움으로 2년의 학교생활을 즐겁게 지낼 수 있었습니다. 앞으로도 좋은 인연 계속되길 바랍니다.

그리고, 항상 제 옆에서 묵묵히 응원해주던 아내와 가족들 너무너무 고맙고 사랑합니다. 2년의 대학 생활이 앞으로의 제 인생에 새로운 계기가 될 수 있도록 더욱 열심히 노력하겠습니다. 또한, 어디에서든 부끄럽지 않은 부경대학교 공업화학과 졸업생이 되겠습니다.

많이 부족하지만 저의 졸업논문을 읽어주셔서 감사합니다.