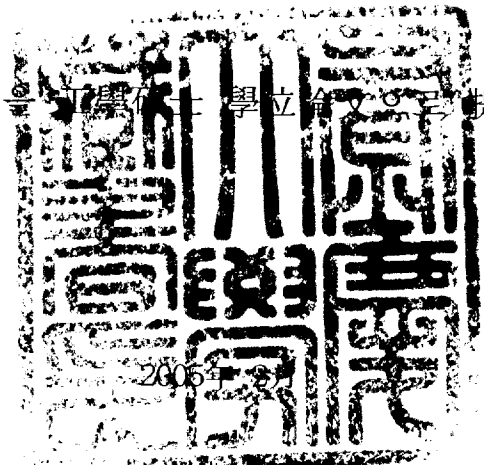
工 學 碩 士　學 位 論 文

환경친화형 아크릴 High Solid 수지와 내마모성이 우수한 고기능성 자동차용 High Solid 도료개발

指導敎授　李 元 基



이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2005年 2月

釜慶大學校 産業大學院

高分子工學科

朴 燦 男

朴燦男의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2005年 2月

主 審 工學博士 朴 相 保 (印)

委 員 工學博士 朴 讚 英 (印)

委 員 工學博士 李 元 基 (印)

목 차

List of Tables ---------- II

List of Figures ---------- III

Abstract ---------- V

1. 서론 ---------- 1

2. 실험 ---------- 7

2.1. 실험재료 ---------- 7

2.2. 수지합성 ---------- 8

2.3. 도료제조 ---------- 19

2.4. 시편제조 ---------- 20

3. 결과 및 고찰 ---------- 22

3.1. 수지의 물성평가 ---------- 22

3.2. 도료의 물성평가 ---------- 34

3.3. 도막의 물성평가 ---------- 35

4. 결 론 ---------- 52

5. 참고문헌 ---------- 54

List of Tables

Table 1. Various Environmental Problems and Regulations

Table 2. History of Environment Regulations in US. and Japan

Table 3. Test Formula 1 (Change of Initiator)

Table 4. Test Formula 2 (Contents of Initiator)

Table 5. Test Formula 3 (Contents of Chain Transfer)

Table 6. Test Formula 4 (Reaction temperature)

Table 7. Test Formula 5 (Paint formula)

Table 8. Properties of Paints of STD and EX-13P

Table 9. Physical Properties of Coatings of STD and EX-13C

Table 10. Physical and Chemical Properties of Coatings of STD and EX-13C

Table 11. Functional Properties of Coatings of STD and EX-13C

List of Figures

Fig. 1. Effect of various initiators on viscosity.

Fig. 2. Molecular weights of resins synthesized with various initiators.

Fig. 3. Effect of initiators on viscosity.

Fig. 4. Effect of L-575 content on molecular weights.

Fig. 5. Effect of content of AMSD as a chain transfer on viscosity.

Fig. 6. Effect of AMSD content as a chain transfer on molecular weight.

Fig. 7. Effect of reaction temperature on viscosity.

Fig. 8. Molecular weights of resins synthesized at different reaction temperatures.

Fig. 9. Physical properties of STD and EX-13 coated steel sheets.

Fig. 10. Visual results of STD and EX-13C coated steel sheets after humidity tests of 240hrs at 40℃, 98% RH

Fig. 11. Visual results of STD and EX-13C coated steel sheets after 500hrs in 40℃, 3.5% NaCl salt spray chamber.

Fig. 12. Visual results of STD and EX-13C coated steel sheets after 2000hrs weather-ability tests in xenon chamber.

Fig. 13. Mar resistance of STD and EX-13C at wet condition.

Fig. 14. Mar resistance of STD and EX-13C at dry condition.

Fig. 15. Mar resistance test of STD coated steel sheet at wet condition.

Fig. 16. Mar resistance test of EX-13C coated steel sheet at wet condition.

Fig. 17. Acid etch resistance test of STD coated steel sheet at pH=4.0~1.0

Fig. 18. Acid etch resistance test of EX-13C coated steel sheet at pH=4.0~1.0

Eco-Friendly Acrylic High Solid Resin and High-Solid Coatings for Automotive with Excellent Scratch Resistance

Chan-Nam Park

Department of Polymer Engineering. Industrial Graduate School
Pukyong National University

ABSTRACT

Higher solids have introduced new dimensions of complexity into the formulation of coating systems. High solids coatings are prone to surface defects due to high surface tension and excessive flow during the application and curing process. High solid coatings also require a higher concentration of functional groups which created problems in stability and cure response. And most High solids coatings have low molecular weight, it cause poor properties of coating. So a procedure has been developed for grafting ε - caprolactone onto a low molecular weight hydroxy acrylic polymer in the presence of dibutyl-tin oxide. High solids coatings formulations base on graft polymer(cure with melamine resins) exhibit impact strength and flexibility superior to that obtained with either the starting acrylic polymer. In accelerated weathering, scratch resistance, the durability of coatings based on the graft polymer is intermediate to coatings obtained from high solid acrylic polymers.

Key Words : High solid, Scratch resistance, Acrylic resin

1. 서 론

21세기에 접어든 현재 도료산업은 다양한 기능과 색채를 요구하는 한편 지구환경 문제로 커다란 변혁에 직면하고 있어 지금까지의 다양한 사용조건과 환경에 대응할 수 있는 기능과 색채를 지닌 고성능화, 고기능화의 도료 개발에 관심이 집중되고 있다.[1] 그러나 지구 환경 면에서 현재 사용중인 도료의 약 70%가 용제형으로 도장공정 등에서 환경유해 물질을 배출하고 있으며 안료나 첨가제의 일부에 중금속이 포함되기도 한다. 경제의 발달과 산업의 고도화에 따라 사회적 요구, 그리고 인간의 가치관의 다양화로 인해 지구환경보호 및 자원보존에 관한 문제가 세계의 중요한 관심이 되고 있다. 최근 들어 경제활동이 점점 혼탁해짐에 따라 범세계적 차원에서 환경파괴 방지를 위한 규제가 세계적으로 엄격해지는 실정이다. 미국의 경우 1969년 공기청정법 발효 이후 도료의 VOC(Volatile Organic Compounds)에 대하여 규제를 가하고 있으며 독일의 FA-Luft(대기정화법)와 같이 여러 나라에서 자연보호와 환경오염에 대한 규제가 더욱 엄격해지고 있다.[3),4)] 전 세계의 이산화탄소 배출량의 25%가 도료제조업체와 도장 관련업체와 같은 도료산업으로부터 발생되고 있기 때문에 환경오염의 주원인으로 관리대상이 되는 것이 당연한 일이다. 지구환경의 온난화의 원인은 프레온, 아산화질소, 대류권 오존 등 공장생산에 의해 배출되는 유기화합물이 주된 원인이며 일본에서는 1970년경 공업생산이 많았던 시기에 대기오염이 심했으며 구미에서는 VOC라는 휘발성 유기화합물의 규제가 시행되고 있고 그 대상 물질이 탄화수소계 화합물이다. 도료 및 도장업계에서의 발생되는 탄화수소계 화합물은

benzene, toluene, xylene, ethyl-benzen등이 있으며 산소를 함유한 탄화수소계로는 methanol, ethanol, propanol, butanol등이 있으며 ketone류 등과 같이 2개 이상의 관능기를 가진 화합물 등으로 분류 할 수 있다.

환경규제에 따른 도료산업계에서의 주된 연구과제는 무공해, 무독성, 자원절약형, 고성능 및 고기능성 도료의 개발이다. 이에 대한 대응 노력의 일환으로 탄화수소계 용제를 거의 사용하지 않고 물을 용제로 하는 수성도료, 탄화수소계 용제의 양을 감소시킨 고농도 저용제형(High Solid, 이하 H/S) 도료, 용제를 사용하지 않는 분체도료, 자외선도료 등으로 옮겨가고 있는 상태이지만 도장설비, 안정성, 가격, 적용가능 소재 등을 종합적으로 볼 때 용제의 대응으로 자연의 물을 사용하여 대기오염을 감소시키는 수성도료가 많은 장점을 가지고 있다.[5),6)] 유럽 및 미국에서의 도료 생산 추이는 수성도료가 점진적으로 증가하는 경향이 보이지만 용제형에 비해 물성이 낮아 급격한 증가는 보이지 않고 있다. 급속한 지구환경 보호 운동이 진행되고 있는 상황에서 수성도료는 대체 수단으로서 큰 관심을 모으고 있다. 그러나 수성도료의 주용제인 물은 석유계 유기 용제와 다르게 표면장력이 크고, 수지에 대한 용해력이 낮고, 비점이 낮은데 비해 증발잠열이 커서 도막 형성 과정에서 기후조건의 영향을 크게 받는 등 사용상의 제약이 많다.[7)] 이에 비해 H/S 도료의 경우에는 현재의 제조, 도장설비를 그대로 사용할 수 있고 작업성 등의 종합적인 물성을 고려할 때 가장 적절한 방법으로 볼 수 있다. 따라서, 1980년대 미국을 중심으로 에너지비용과 공해규정을 만족하기 위해 진행되어 왔던 H/S의 개발은 현재 대부분의 나라의 도장관련 업체에서 가

장 현실적인 대안으로 고려되고 있으며 적용이 증가하고 있는 추세이다. 1990년대 초부터 본격적으로 개발이 이루어졌던 H/S의 도료의 문제점으로 고형분의 증가와 더불어 점성 증가를 수반하여 작업성 등에 문제점이 있다. 이를 해결하기 위한 수지의 저분자량화는 내후성 등의 도막물성과 도막의 외관성능의 저하를 가져오는 단점을 가지고 있다. 이런 문제점 때문에 지금까지의 자동차용 도료의 주성분 수지인 acrylic resin의 H/S개발은 NV(Non-Volatile, 고형분, 이하 고형분) 60~70wt% 정도가 주류를 이루고 있었으며 물성효과 또한 한계가 있었다. 최근의 환경규제 등을 고려할 때 고형분 80wt%이상의 acrylic 수지의 필요성 더욱 더 커지고 있다. 본 실험에서는 고형분 증가에 따른 점성의 증가를 최소화하며, 주성분인 acrylic 수지 구조 중에 관능성기의 함유량을 높여 가교밀도의 증가를 도모하고 가교성의 연질 사슬성분의 도입 등으로 고탄성과 고내구성의 도막을 얻도록 노력하였다.[8] 또한 도막의 유동성이나 평활성의 저하를 막기 위해 Tg의 조절과 주성분 수지의 분자량 유지에 중점을 두었다. 본 실험의 결과로 얻어지는 자료는 자동차용 도료뿐만 아니라 다른 도료제조에 있어서 중요한 자료로 활용 될 수 있을 것으로 판단된다. 이에 몇 가지 주요 용어들과 환경규제들과 주요 국가들의 환경정책에 대하여 살펴보고자 한다.

※ 휘발성 유기화합물질(Volatile Organic Compounds)의 정의[3]

탄화수소류중 레이드 증기압이 10.3 KPa (또는 1.5 psia)이상인 석유화학제품·유기용제 기타 물질로서 환경부장관이 관계 중앙행정기관의 장과 협의하여 고시하는 물질(대기환경 보전법 시행령 제39조 제1항)

※ US EPA의 정의 :대기중에서 태양광선에 의해 질소산화물(NOx)[4]과 광화학적 산화반응을 일으켜 지표면의 오존 농도를 증가시켜 스모그현상을 일으키는 유기화합 물질로서 그 특징은 아래와 같다.

a) 광화학 옥시던트에 의한 삼림고사

b) 발암성 등 인체에 유해한 VOC에 의한 건강 피해

c) 광화학 oxidant의 주성분인 ozone의 농도 증가에 따른 지구 온난화

d) VOC 및 이차적으로 발생하는 광화학 옥시던트에 의한 인체, 동식물에의 영향

e) 성층권의 ozone 층의 파괴에 의한 인체, 동식물에의 영향(염소계 VOC)

이러한 환경문제와 규제내용을 〈Table 1, 2〉 에 정리했다.[3),4),5)]

Table 1. Various Environmental Problems and Regulations

항 목	배 경	규 제 내 용	비 고
오존층 파괴	CFC에 의한 오존층의 파괴	87년 몬트리올의정서에 의한 제한→특정CFC. 할로겐 95년부터 제조중지	특정 CFC : CFC11-발포. 에어졸 CFC12-냉매. 에어졸 CFC13-세정 특정할로겐 : TCE - 금속세정
온난화	화석연료의 연소 열대림의 감소 →CO. CFC메탄. NO_x, CFC온도상승	69년 11월 정부간PANEL로 2005년까지 CO량 20% 삭감	CFC에너지 보존대책 대체 에너지대응
산성비	SOx,NOx에 의한 산성비 산림, 어폐류, 문화재, 건축물의 피해	유럽: 93년까지 SO를 80년의 30%로 삭감 미국: EPA에서 DATA로 집약중	호수의 산성화-캐나다, 북유럽등 산림피해-독일 중국
대기오염 (광화학스 모그)	탄화수소배출에 의해 NOx와 화학반응→ 인체피해, 식물영향	유럽: TA-Luft(독) 미국: EPA중심으로 VOC규제	도료→용제의 삭감, 용제종류의 변경

Table 2. History of Environment Regulations in US. and Japan

년 도	미 국	일 본
1950년대	대기오염이 문제화 대두	
1966년	Rule 66의 제정	
1970년	US. EPA의 설립 CLean Air Act의 제정 Occupational Safety and Health Act의 제정	탄화수소에 관한 환경 기준 전문위원회 설립
1971년	OSHA의 설립 NIOSH의 설립 Clean Water Act의 제정	
1973년		제1차 석유 쇼크 대판부조령
1975년	TSCA의 제정	횡풍시 탄화수소 증발방지요강
1976년	RCRA의 제정	도료 도장에 의성자원 대책
1977년	Clean Air Act의 제정 EPA가 RACT에 의한 CTG Guid Line 제시	
1979년		제2차 석유 쇼크
1980년	CERCLA의 제정	
1981년		신제천현 탄화수소 배출규제
1982년		횡풍시 탄화수소계 물질 대책 지도요강
1984년	HSWA의 개정	
1986년	SARA의 제정	천엽현 탄화수소 대책 지도 요강
1988년		기옥현 탄화수소 대책 지도 지침
1989년	New SARA Title III의 제정	
1990년	Clean Air Act의 개정 Land Ban Act의 제정	
1991년	ECE 의정서 체결	
1994년		악취방지법 시행규칙 공포

2. 실 험

2.1. 실험재료

수지합성에 사용된 Monomer들은 모두 정제된 1급 시약을 사용 하였으며 caprolactone acrylate monomer는 일본의 Diacel Co. 에서 공급하는 FM-4를 사용하였다. Initiator는 Akzo Novel Chemical 사에서 공급하는 AIBN (2,2′-azobisisobutyronitrile)과 BPO(benzyl peroxide) 98% 그리고 Seki-A Tochem. Co.에서 공급하는 Luperox-P(teriary-butyl peroxiate, 이하 L-P), Luperox-26 (teriary-butyl peroxy-2-ethylhexanoate, 이하 L-26), L-26의 butyl 기를 amyl기로 치환한 제품인 Luperox-575 (teriary-amyl peroxy-2-ethylhexanoate) 등을 사용하였다. Chain transfer로는 Goi chemical Co.의 AMSD-GRH(α-methyl styrene dimer)를 사용하였으며, 유기용매는 Tokyo Kasei Kogyo사의 MAK (methyl normal amyl ketone)을 사용하였다.

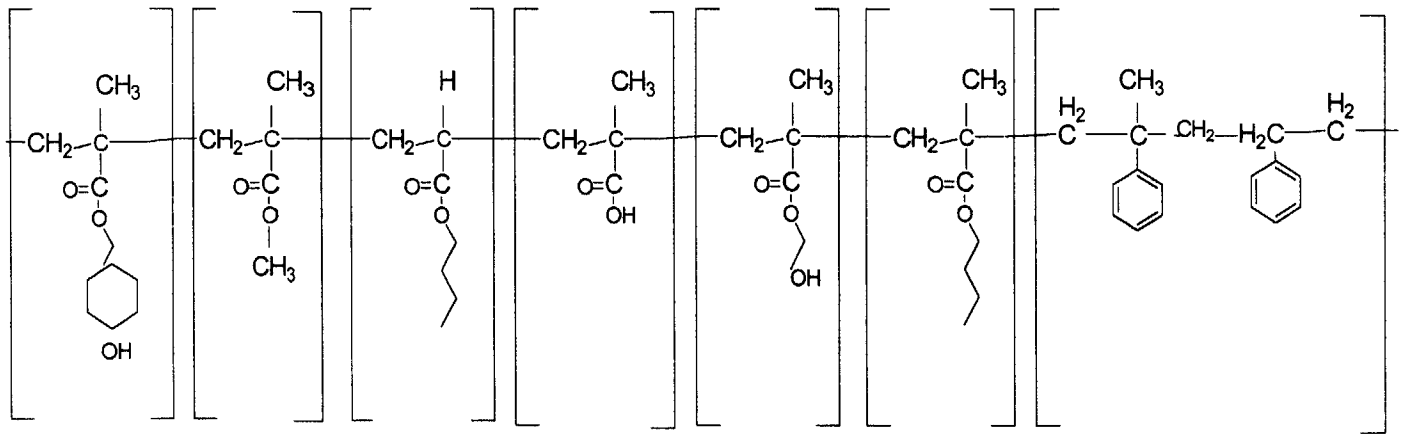
도료제조를 위한 원료로 acrylic polyol 수지는 고형분 64 wt%에 2.0%의 hydroxyl contents를 가지는 medium solid type으로 Akzo Novel Chemical 사의 Setalux 1760 VB 64 grade를 STD도료에 사용하였다. 가교제로는 CYTEC 사의 CYMEL 303 grade을 동일하게 적용하였으며, CYMEL 303은 6개의 관능기를 가지고 있는 highly alkylated melamine formaldehyde type의 HMMM(hexamethoxymethylmelamine)으로 반응성이 우수한 고형분 98 wt%에 점도는 2,600-4,000cps/25℃인 H/S형 resin이다. 도막의 평활제는 BYK-Chemie사의 BYK-325® 정제품을, UV 흡수제와 UV 안정제로는 Ciba-Geigy사의 TINUVIN® 400, TINUVIN® 292 정제품 grade를 사용하

였다. 반응촉진제는 CYTEC사의 CYCAT 4040을, 유기용매들은 시약급의 alcohol계와 hydrocarbon계를 사용하였다.

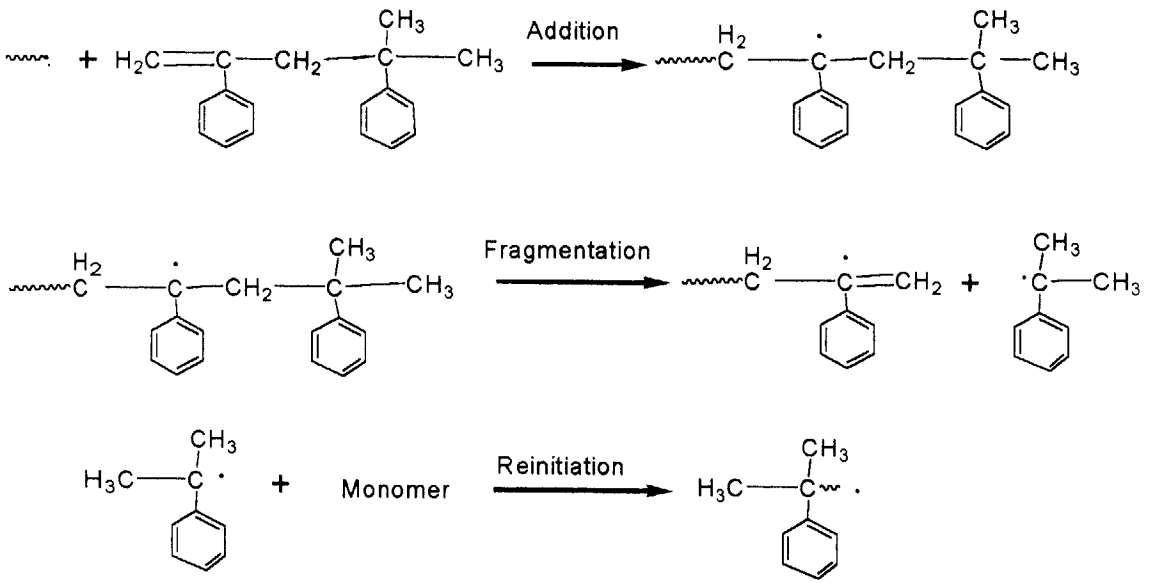
2.2. 수지합성

H/S acrylic 수지는 부가중합(Addition polymerization)에 의해 상압에서 합성하였다. 수지 배합의 기본 구성은 최종 도료와 도막의 물성을 고려하여 NV=80wt%, OH%=3.5, Tg=15℃로 계산하여 동일한 조건에서 시도하였으며, 중합시 사용되는 유기용매는 저 점성도로써 용해력이 좋고 chain transfer기능도 일부 지닌 MAK를 사용하였다. 반응온도는 115℃에서 145℃로 변화하여 비교 실험하였다. Monomer 혼합액의 주입속도는 3시간으로 하고 aging 시간도 3시간으로 동일하게 적용하였다. 얻어진 생성물은 아세톤에 용해시킨 후 노르말 헥산과 증류수의 용해도차를 이용하여 정제하였으며 40℃ 5mmHg에서 감압 건조시켜 투명 액상의 acrylic 수지 6원 공중합체를 얻었다. Scheme 1 에서는 이렇게 해서 얻어진 acrylic 수지의 구조식을 나타내었다. 기존의 공중합체에서 경화된 도막의 내마모성을 강화하기 위해 장쇄의 관능성 모노머인 FM-4(caprolactone acrylate monomer)을 도입하였으며, 고형분의 증가에 따른 점성도의 조절을 위해 AMSD(α-methyl styrene dimer)를 도입하였다.[8),9)] FM-4의 경우, 기존의 OH group을 말단에 가진 관능성 monomer인 2-HEMA에 ε-caprolactone을 도입하여 유연성을 극대화한 것이며, AMSD는 기존의 mercaptan류에 비해 점성의 저하의 효과는 적지만 동일 고형분에서의 높은 분자량을 확보할 수 있고 mercaptan의 악

취에 따른 작업환경 측면에서도 유리하다. Scheme 2 에서는 AMSD의 반응 메커니즘에 대해 보여주고 있다.[9] Scheme 3 에서는 AMSD와 대비되며 일반적으로 기존에 가장 널리 사용되고 있는 mercaptan를 함유하고 있는 혼합물의 chain transfer로써 역할과 그 메커니즘에 대해 나타내었다. Scheme 3 의 (1)과 (2)에 나타낸 것과 같이 이들 혼합물들은 chain 말단에 자유라디칼을 포함하고 있는 고분자 chain과 반응하여 mercapto 라디칼이 되며 chain transfer는 고분자 chain말단에 양성자를 생성시킨다. (3)과 (4)에 나타낸 것과 같이 mercapto 라디칼은 부가중합에 의해 새로운 polymerization을 개시하고 이들은 다시 모노머의 이중결합으로 자유라디칼을 전이시킨다.[10] 용매의 경우에도 chain transfer agents로써의 역할을 할 수 있는데 Scheme 4 에서는 CCl_4(Carbon tetrachloride)의 메커니즘을 보여주고 있다. 본 실험에서 용제로 사용된 MAK 도 동일한 효능과 역할을 가지고 있는 용제중의 하나이다. 하지만 이러한 용제의 chain transfer 효과는 mercaptan 류나 AMSD 등과 비교하면 미미하여 크게 주목 받지는 못하고 있다.[10]



Scheme 1. Structural formula of Acrylic Polymer resin



Scheme 2. Mechanism of AMSD reaction

$$R\text{-}(CH_2\text{-}CH\text{-}(X)\text{-})n\text{-}CH_2\text{-}C^{*}H(\text{-}X) + R_1SH \quad (1)$$

$$R\text{-}(CH_2\text{-}CH\text{-}(X)\text{-})n\text{-}CH_2\text{-}CH_2(\text{-}X) + R_1S^{*} \quad (2)$$

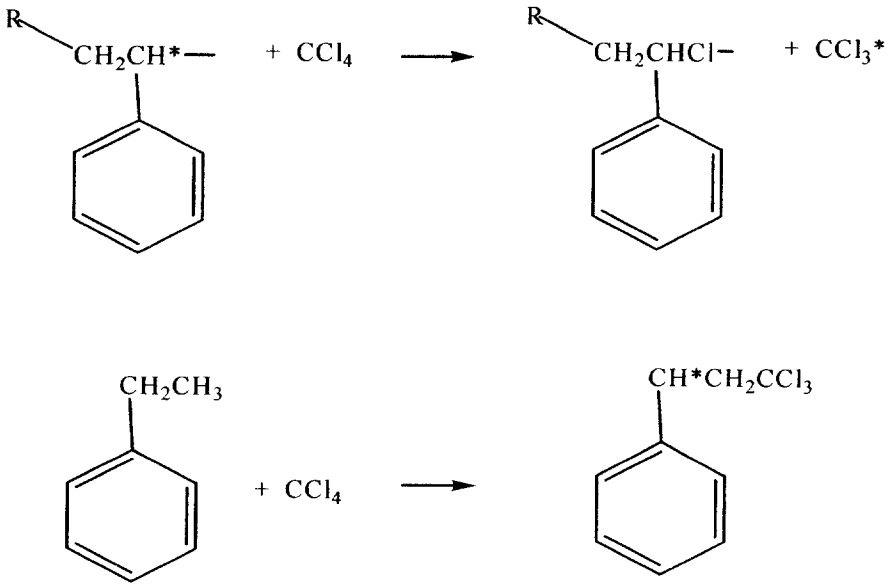
(mercapto radical)

$$R_1S^{*} + CH_2{=}CH\text{-}(X) \longrightarrow R_1\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}C^{*}H\text{-}(X) \quad (3)$$

$$R_1\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}C^{*}H\text{-}(X) + nCH_2{=}CH\text{-}(X) \longrightarrow$$

$$R_1\text{-}S\text{-}(CH_2\text{-}CH\text{-}(X))n\text{-}CH_2\text{-}C^{*}H\text{-}(X) \quad (4)$$

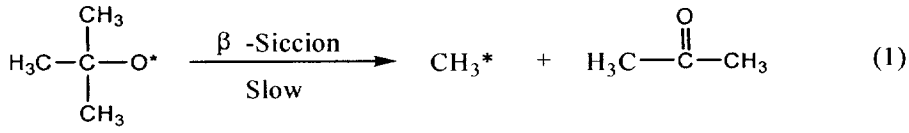
Scheme 3. Transfer reaction of mercaptan



Scheme 4. Chain transfer of free radical to solvent [10]

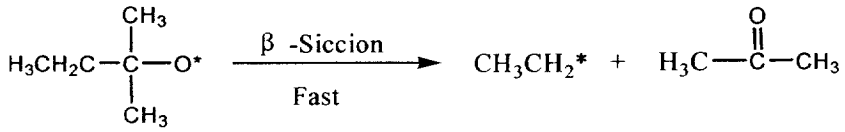
개시제는 고상 powder형의 AIBN과 BPO과 액상형의 L-26, L-P 그리고 L-575를 적용 비교하였는데 고상의 경우 효과에 비해 작업성이나 유해성 등으로 사용이 제한된다. 액상의 경우에는 butyl계와 amyl계의 개시제를 사용했는데 기존 butyl계에 비해 amyl계 개시제는 β-scission reaction에서 상대적으로 빠른 반응속도와 안정된 H-abstraction으로 최종 합성물의 분자f량 분포의 조절과 점도 조절에서 탁월한 효과를 보이며, 아울러 최종 합성물의 투명성이나 색상 그리고 내후성에서 장점을 가질 수 있다. 또한, 개시제 자체의 분자량이 butyl계에 비해 상대적으로 크므로 최종 합성물의 분자량 역시 커지며 이는 저분자화에 따른 물성저하에도 상당한 효과를 보여 준다. Scheme 5 에서는 amyl계와 butyl계 개시제에 따른 β-scission반응의 차이를 나타내고 있다.[11] Scheme 5 의 (1)에 나타낸 것과 같이 butyl계 개시제는 열에 의해 분해되어 t-butoxy라디칼이 된다. β-scission반응은 서서히 진행되고 개시제는 주로 t-butoxy라디칼과 β-scission반응이 일어난다면 methyl라디칼이 된다. 두 라디칼 모두 높은 반응성을 가지고 있으며 수소 흡인력이 강하다. 이러한 수소에 대한 흡인력이 커지면 branch chain이 많아지며 최종 합성수지의 분자량 분포도 넓어지게 된다. 이에 대해 (2)에 나타낸 amyl계 개시제는 열에 의해 분해되어 t-amyl 라디칼이 된다. 하지만 β-scission반응이 매우 빠르게 진행되어 acetone과 ethyl 라디칼을 생성한다. 개시제는 주로 ethyl 라디칼로 구성되며 이렇게 생성된 ethyl 라디칼의 반응안정성은 수소 흡인력을 최소화 시킨다. 따라서 branch chain의 생성이 적어지게 되며 최종 합성수지의 분자량 분포나 점도도 조절하기 쉬워진다.

t-Butoxy radical:



(1)

t-Amyloxy radical:



(2)

Scheme 5. β-scission reactions of the t-butoxy and t-amyloxy radicals.

수지합성은 최적의 수지를 합성하기 위하여 크게 4가지 즉, 개시제 종류(Table 3), 개시제양(Table 4), chain transfer양(Table 5), 반응온도(Table 6)를 변수로 하여 실험을 하였다. 구체적인 배합구성은 Table 3.~6.에서 자세히 나타내었다. 합성된 수지의 분광분석 작업은 영국의 Perkin-Elmer사의 FT-IR(Spectrum 2000형)으로 측정하였고 분자량 및 분자량 분포곡선은 ASTM D5296에 의거 미국 Waterst사의 GPC(M-410 DRI Detector)로 측정하였다.

Table 3. Test Formula 1 (Change of Initiator)

Ingredient	EX-1	EX-2	EX-3	EX-4	EX-5
n-BMA *1	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
MMA *2	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
BAM*3	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
AAc *4	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
2-HEMA *5	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
FM-4 *6	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
AMSD *7	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89
AIBN *8	4.64				
BPO *9		4.64			
TB-POB *10			4.64		
L-26 *11				4.64	
L-575 *12					4.64
MAK *13	17.97	17.97	17.97	17.97	17.97
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

*1): n-butyl methacrylate, *2): methyl methacrylate, *3): butyl methacrylate,
*4): acryl acid, *5): 2-hydroxyl ethyl methacrylate, *6) caprolactone monomer,
*7): α-methyl styrene dimer, *8): 2,2′-azobisisobutyrronitrile,
*9): BPO(Benzyl peroxide, *10): Luperox-P (teriary-butyl peroxiate),
*11): Luperox-26 (teriary-butyl peroxy-2-ethylhexanoate),
*12): Luperox-575 (teriary-amyl peroxy-2-ethylhexanoate)

Table 4. Test Formula 2 (Contents of Initiator)

Ingredient	EX-5	EX-6	EX-7	EX-8	EX-9
Others	77.39	77.39	77.39	77.39	77.39
L-575	2.32	3.87	4.64	5.42	6.96
Initiator/ Based on solid (%)	**3**	**5**	**6**	**7**	**9**
MAK	18.55	18.15	17.97	17.80	17.40
TOTAL	98.26	99.41	100.00	100.60	101.75

Table 5. Test Formula 3 (Contents of Chain Transfer)

Ingredient	EX-9	EX-10	EX-11	EX-12	EX-13
Others	80.14	80.14	80.14	80.14	80.14
AMSD	1.89	2.27	3.78	5.29	6.80
Chain Transfer/ Based on solid (%)	**2.5**	**3**	**5**	**7**	**9**
MAK	17.40	17.50	17.85	18.20	18.50
TOTAL	99.43	99.91	101.77	103.63	105.44

Table 6. Test Formula 4 (Reaction temperature)

Ingredient	EX-13	EX-14	EX-15	EX-16
Reaction Temp.(℃)	**145**	**135**	**125**	**115**

2.3. 도료제조

도료의 제조는 자동차용 clear varnish 도료의 제조공정이며 이는 2.2.에서 최적화된 EX-13을 사용하여 25℃의 조건에서 STD(Standard)와 함께 각각 2ℓ씩 high mixer를 이용하여 500rpm으로 20분간 교반하여 STD와 EX-13P로 제조되었으며, 최종 여과는 360mesh filter를 이용하여 불순물의 영향을 최소화 하였다. 도료제조의 배합구성은 아래의 Table 7 에 자세히 나타나 있다.

Table 7. Test formula 5 (Paint formula)

Ingredient	STD	EX-13P	Function
Setalux 1760 VB 64	**60.0**		TSA*
New acrylic resin(EX-13)		**60.0**	TSA
CYMEL 303	24.0	24.0	Melamine agent
B. Cellusolve acetate	2.0	2.0	Glycol ether solvent
BYK - 325®	1.0	1.0	Levelling agent
Tinuvin® 400	1.0	1.0	UV absorber
Tinuvin® 292	1.0	1.0	HALS
Methyl alcohol	1.0	1.0	Alcohol solvent
Butyl di glycol	2.0	2.0	Glycol ether solvent
Methyl amyl ketone	8.0	8.0	Ketone solvent
TOTAL	100.0	100.0	

TSA* : Thermosetting acrylic resin

2.4. 시편제조

시편은 23℃± 2.0, 53%의 상대습도 하에서 제조 하였다. 기계적 물성을 제외한 모든 실험에 사용된 panel은 ACT Laboratories. Inc 제품인 CRS(Cold Roll Steel)을 사용하였다. Panel size는 4"×6", 4"×12"에 두께 0.8T를 사용했으며 기계적 물성의 측정에 사용된 시편은 마강판으로 size는 동일하다. 모든 시험의 정확도를 높이기 위해 시험 panel의 수는 2배수 도장과 실험을 원칙으로 하였다. 도장방식은 air spray 방식을 적용하였으며 균일한 도막두께를 얻기 위해 Auto spraymation기기를 사용하였다.

도장 system은 간단하게 요약하면

1단계 : Base coat 도장 (on primer surfacer coating panel)

도막두께: 10-15㎛ (black color) or 20-25㎛(white color)

2단계 : Clear coat 도장 (on base coat panel)

도막두께: 40-45㎛

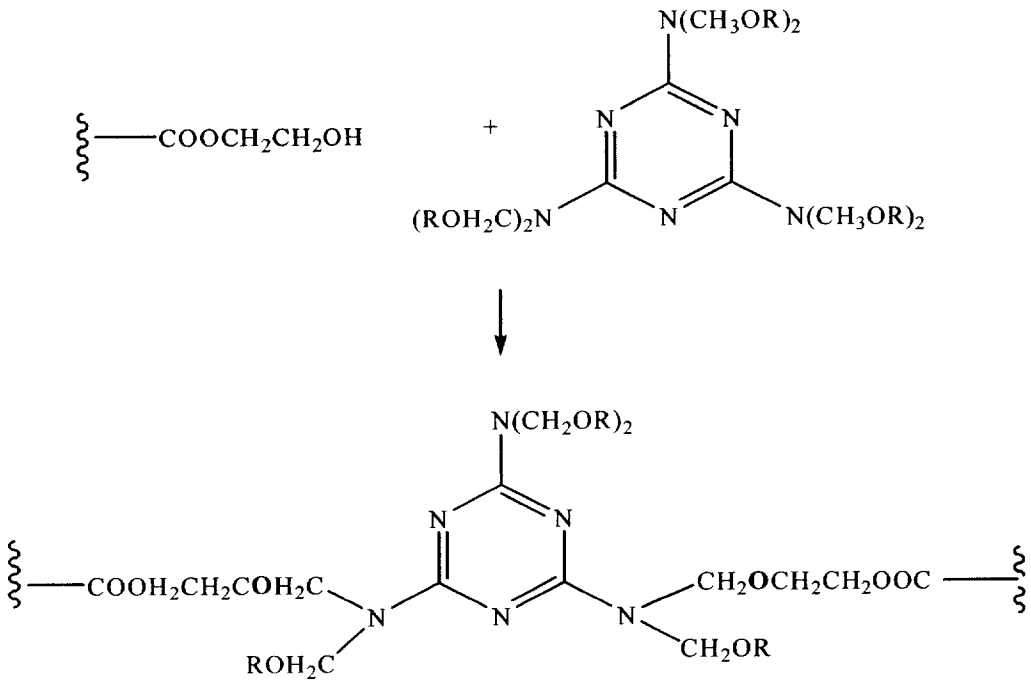
3단계 : 10 minute flash time

4단계 : 135℃×20 minute baking (keep time)

5단계 : 23℃± 2.0, 53RH% ± 2.0 조건하에서 16~24hrs 경과 후 물성 test 실시

Scheme 6 에는 hydroxyl기를 가진 acrylic polyol resin과 butylated melamine formaldehyde 구조인 CYMEL 303 과의 반응메커니즘을 나타낸

것인데, acrylic resin의 OH기와 CYMEL 303의 amino기에 의한 에테르 결합을 이루면서 가교결합이 형성된다.[12),13)]



Scheme 6. Curing reaction between acrylic and melamine resin

3. 결과 및 고찰

3.1. 수지의 물성평가

3.1.1. 개시제의 영향

점도 측정에는 ASTM-D4016 에 준하여 미국의 Engineering Labs. INC사의 Brook-filed viscometer를 사용하여 25℃에서 측정된 결과이며, 고형분 측정은 ASTM-D1259 에 준하여 110℃에서 1시간 동안 baking한 후 결과를 도출하여 비교하였다. Fig. 1 에 나타난 것처럼 개시제 종류에 따른 수지의 점도 영향에서 개시제의 함량은 사용 monomer함량 대비 6 wt%로 동일하게 적용하여 비교 합성한 결과로서 동일 고형분 대비 AIBN과 L-575를 사용한 것이 다른 개시제를 사용한 것에 비해 40~50%정도 좋은 효과를 보여주었다. 그러나 AIBN의 경우 점도 저하 효과에는 탁월하나 일정 함량이상(동조건 하에서는 5wt%이상)에서는 powder형상의 용해력 제한으로 적용상에 문제가 대두될 수 있어 2차 실험부터는 제외되었다. 앞서 설명한 봐와 같이 L-575를 사용한 EX-5가 점도 저하 효과가 큰 것은 개시반응에서 β-scission이 상대적으로 빨라 chain의 길이가 상대적으로 짧아졌기 때문인 것으로 보여 진다. L-P의 경우 반감기 온도가 다른 개시제의 비해 높아 개시효율이 상대적으로 떨어지는 것으로 판단된다. Fig. 2 에 나타난 것처럼 개시제 종류에 따른 수지의 분자량 영향에서는 AIBN과 L-26를 사용 한 것이 가장 분자량이 적었으며 L-575를 사용한 것이 점도에 비해 분자량이 다소 큰 것은 자체 분자량이 butyl계에 비해 다소 크기 때문으로 판단된다.

L-575 개시제의 함량에 따른 점도 저하 효과를 살펴본 실험에서는 개시제 함량이 증가함에 따라 점도의 저하 효과도 비례하는 것으로 나타났으며 그 결과를 Fig. 3 에 나타내었다. 이는 개시제의 농도가 증가함에 따라 개시효율이 증가됨을 알 수 있다.. 여기서 개시제 함량이 3%에서 6%까지 증가할 경우, 점도 저하 폭이 그 이상의 함량증가에서의 점도 저하 폭 보다 상대적으로 효과가 크게 나타났다. 이는 금번 실험 조건에서는 개시제 농도의 증가가 monomer 대비 6wt% 부근에서 임계농도로 나타난 것으로 판단되며 다른 실험조건에서도 유사한 결과가 나타났다. 따라서 이후 진행되는 실험에서는 개시제 함량을 6%로 최적화시켰다. Fig. 4 에서는 개시제 함량에 따른 수지 분자량에 대한 영향을 나타내었다. 여기에서도 개시제 함량과 점도의 영향에서와 같이 개시제의 함량이 3%에서 6%까지 증가할 때 분자량의 변화가 증가하였으나 그 이상의 범위에서는 개시제 함량이 증가하는 것에 비해 수지의 분자량이 상대적으로 변화가 없는 것으로 나타났다.

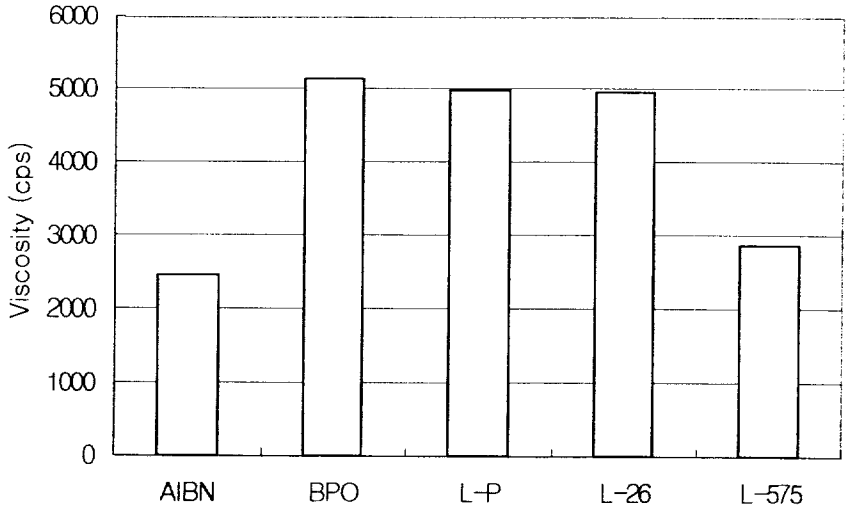


Fig. 1. Effect of various initiators on viscosity

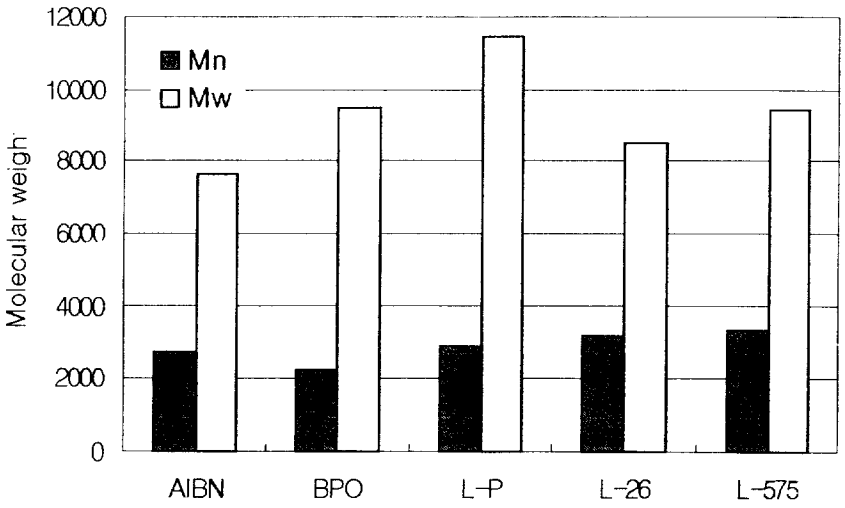


Fig. 2. Molecular weights of resins synthesized with various initiators

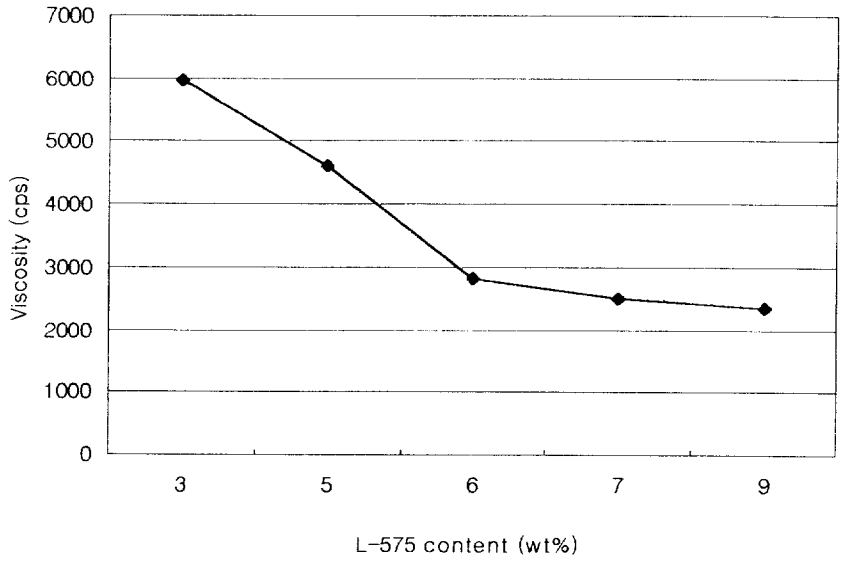


Fig. 3. Effect of L-575 content on viscosity.

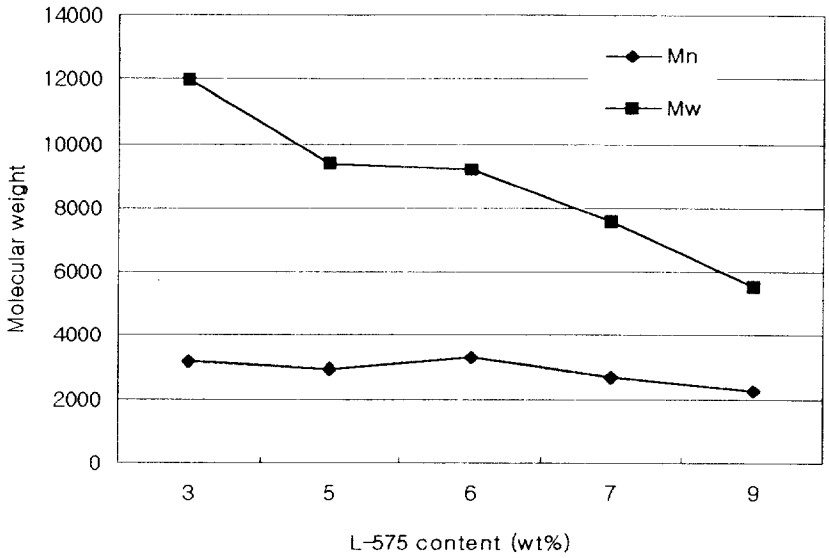


Fig. 4. Effect of L-575 content on molecular weights.

3.1.2. Chain transfer의 영향

Chain transfer의 함량에 따른 점도의 변화를 측정하기 위하여 AMSD의 함량을 3 wt%에서 9 wt%로 변화하였다. Fig. 5 에서는 chain transfer의 함량에 따른 점도의 영향을 보여주고 있다. AMSD의 함량이 증가할 수 록 점도저하 효과가 비례하여 증가하는 것으로 나타났다. 이는 chain transfer효과가 monomer대비 AMSD의 비율이 높아질 수 록 커지는 것을 의미한다. 본 실험에서는 9% 적용했을 때 가장 큰 효과가 있으며 그 이상의 함량를 적용했을 경우에는 점도 저하의 효과가 극히 미미했을 뿐만 아니라 전체 monomer에 대한 AMSD의 상대적인 함량이 10%이상 초과함에 따라 전체적인 수지의 물성에도 영향을 미칠 수 있으므로 실험에서 제외시켰다.

Fig. 6 에는 chain transfer의 함량에 따른 분자량의 변화를 나타내었으며 점도변화에서와 거의 유사한 결과를 확인 할 수 있었다. 따라서 EX-9~EX-13과 같은 조건하에서와 같이 chain transfer의 함량을 최적화시키는 실험에서는 AMSD의 함량을 monomer 대비 9%일 때 가장 효과가 큰 것으로 나타났으며 이후 실험에서는 동일하게 적용하였다.

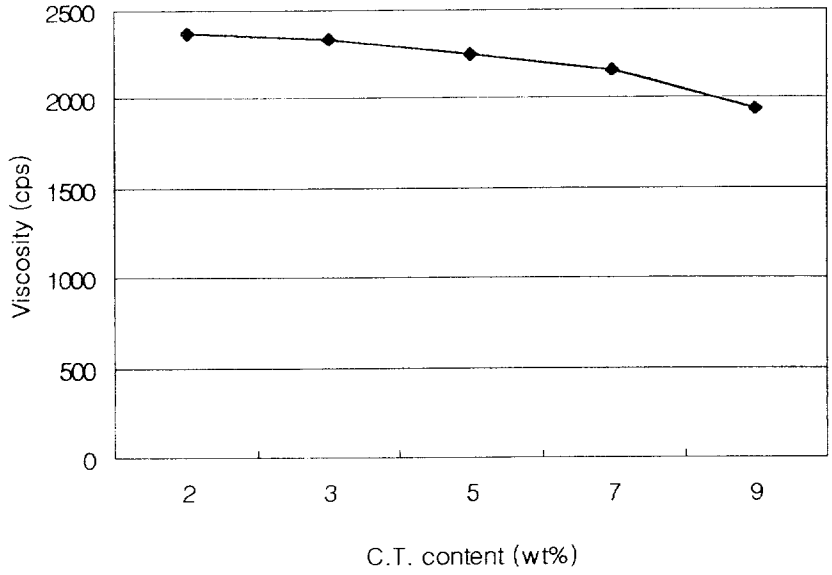


Fig. 5. Effect of content of AMSD as a chain transfer on viscosity

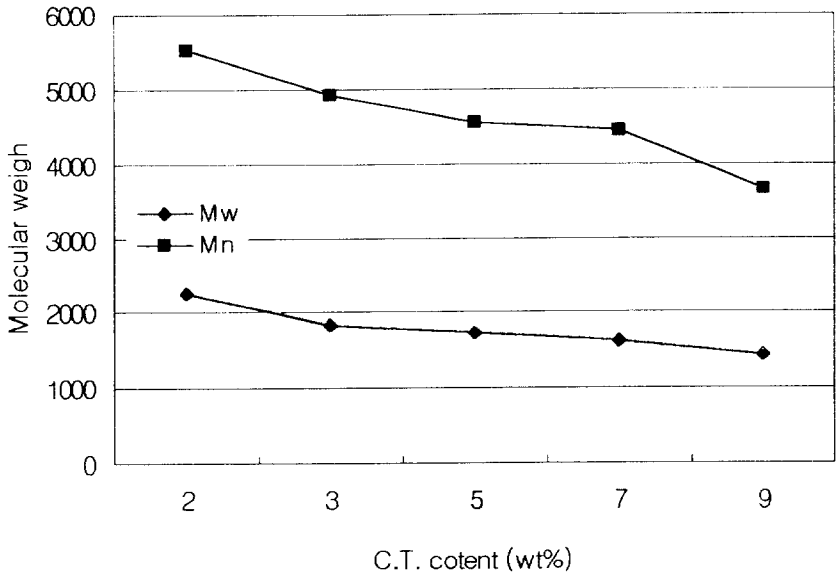


Fig. 6. Effect of AMSD content as a chain transfer on molecular weights.

3.1.3. 반응온도의 영향

반응온도에 따른 합성수지의 점도 변화를 살펴보고 최적화된 반응온도를 찾기 위한 EX-13에서 EX-16까지의 실험에서는 Fig. 7 에서 볼 수 있듯이 반응온도를 115℃에서 145℃로 변화시키면서 비교해 본 결과 반응온도가 상승할 수 록 수지점도는 저하되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는, 온도가 증가할 수 록 개시제의 반감기 시간이 짧아져 개시효율이 높아지며 또한 활성화 에너지가 낮아져 반응속도가 빨라지므로 나타나는 현상으로 판단된다.[14] 또한 125℃부근에서의 점도 변화가 크게 나타난 것을 확인할 수 있는데 이는 L-575의 반감기 온도와 관계있는 것으로 125℃~135℃ 부근에서의 반감기 속도가 다른 온도 범위에서의 반감기 속도보다 큰 영향을 받는 제품의 특성을 보여 준다. 145℃이상의 온도에서의 반응은 용매로 사용된 MAK의 boiling point의 한계(b.p: 147℃~154℃)와 반응부의 조건상의 문제로 제외시켰다. Fig. 8 에서는 반응온도에 따른 수지의 분자량 변화를 나타내었는데 반응온도가 높아질 수 록 분자량이 낮아지는 것을 확인 할 수 있으며 이 또한 개시제의 반감기 온도와 시간의 영향으로 판단된다. 반응시간과 반응온도를 고려할 때 145℃에서의 효과가 가장 큰 것으로 판단된다. 따라서 개시제의 종류, 함량, 그리고 chain transfer의 함량, 반응온도 등을 모두 고려할 때 H/S에 가장 최적화된 수지는 EX-13으로 개시제는 L-575, 개시제 함량과 chain transfer AMSD의 함량은 monomer대비 각각 6wt%, 9wt%로 배합이 구성되며 반응온도는 145℃가 가장 적합함을 알 수 있으며 최종 합성수지는 OH%=3.5, NV=80wt%, Tg=15℃물성을 가지고 있다.

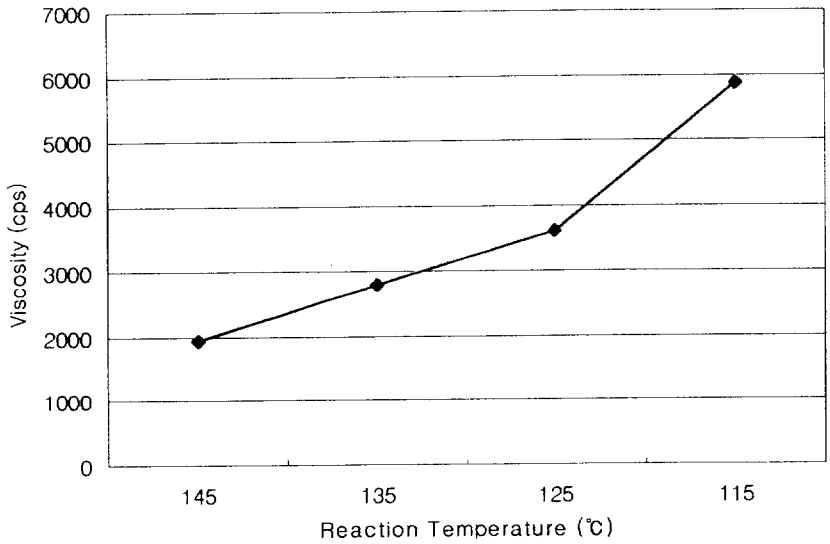


Fig. 7. Effect of reaction temperature on viscosity

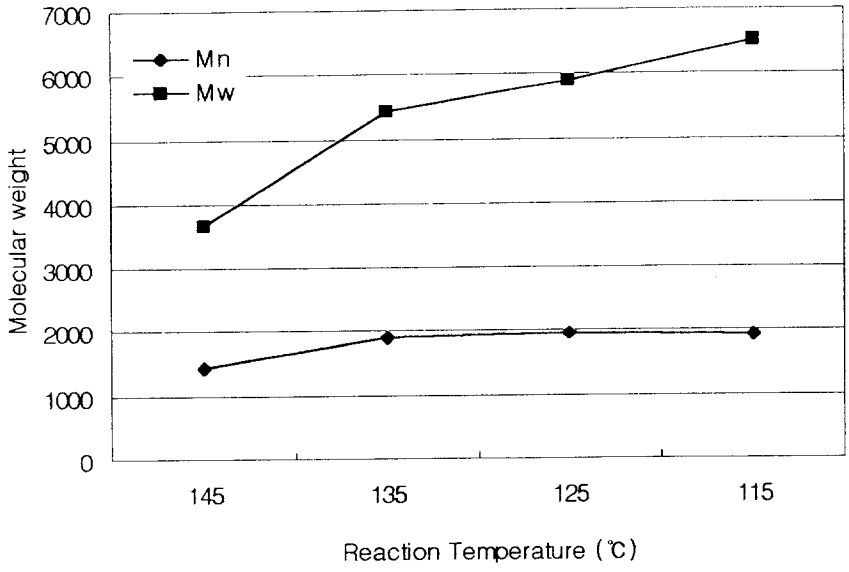


Fig. 8. Molecular weights of resins synthesized at different reaction temperature

3.2. 도료의 물성평가

Table 8 에 2.3.에 의하여 각각 제조된 STD와 EX-13P 도료의 물성을 나타내었다. 기존 STD제품에 비해 유사 점도에서 도료의 고형분은 20%가량 증가되었으며 저분자량의 수지를 사용함에 따라, 적절한 희석용제로 도장작업점도로 희석시킬 경우 희석비율 역시 30%정도 감소하여 VOC의 함량을 최소화 시킬 수 있다. 이에 따라 희석 고형분은 25%이상 증가하여 도장시 작업성뿐만 아니라 도막의 외관 등 물성의 향상을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. VOC함량은 ASTM D 3960에 의거 (1)에 나타난 식으로 계산했으며 기존 STD에 비해 20%이상 감소되는 효과를 얻어 본 연구에서 목적하였던 환경친화형 도료에 적합한 것으로 나타났다.

$$VOC(g/\ell) = (100 - NV\ wt\text{의 합}) \times 비중 \times 10 \qquad (1)$$

Table 8. Properties of Paints of STD and EX-13P

항 목	STD	EX-13P
고형분(120℃, 2hrs, wt%)	54.2	66.5
점도(F#4, 20℃, sec)	58	60
비중(20℃)	1.0012	1.0152
희석비율(F#4, 20℃, 30sec, %)	12.8	8.83
희석고형분 (120℃, 2hrs, wt%)	48.05	60.65
VOC함량 (g/ℓ)/희석도료	428.06	334.32

3.3. 도막의 물성평가

3.3.1. 도막의 기계적 물성

Table 9 는 도막의 물리적 물성에 대한 여러 가지 결과들을 나타내었다. 시편의 명칭은 각각 STD와 EX-13C로 표기한다. 도막의 외관, 기계적 성질 및 내후성 실험은 white와 silver color를 적용하였으며 기능성 실험은 black color를 적용하여 실험하였다. 모든 실험은 ASTM에 준하여 상온에서 16~24hrs 경과 시킨 후, 실시하였으며 결과는 Fig. 9 에 나타내었다. 도막의 외관은 STD에 비해 EX-13C가 육안평가로는 유사하지만 ASTM D 3928에 준하여 측정한 BYK gloss-meter와 ATI gloss-meter를 통한 기계적 수치는 광택 및 선영성 모두 다소 상승한 것을 알 수 있다. 이는 H/S를 통한 도막의 살오름성이 향상되어 나타난 결과로 판단된다. ASTM C 633에 준하여 측정한 도막의 부착성은 바둑목법으로 평가하였으며 초기부착성이나 7일 경과하여 도막의 경화성을 높인 후의 결과는 기존의 제품과 거의 동일하였다. 도막의 경도는 ASTM D 3363에 의거하여 측정한 연필경도 및 Buchholder Indentation tester법을 이용한 Indentation법에서도 기존과 비교하여 유사하거나 다소 연질인 것으로 나타났다. 이는 EX-13C가 H/S로 인한 주성분 수지의 분자량 저하로 인한 원인과 주쇄에 도입된 ε-caprolactone monomer와 같이 구조적으로 '탄성을 줄 수 있는 장쇄의 monomer 들의 영향으로 연질의 도막이 형성되었음을 보여 준다.

Indentation을 평가하는 일반적인 계산식은 (1)과 같으며 통상적으로

Indentation width = 1~1.3,

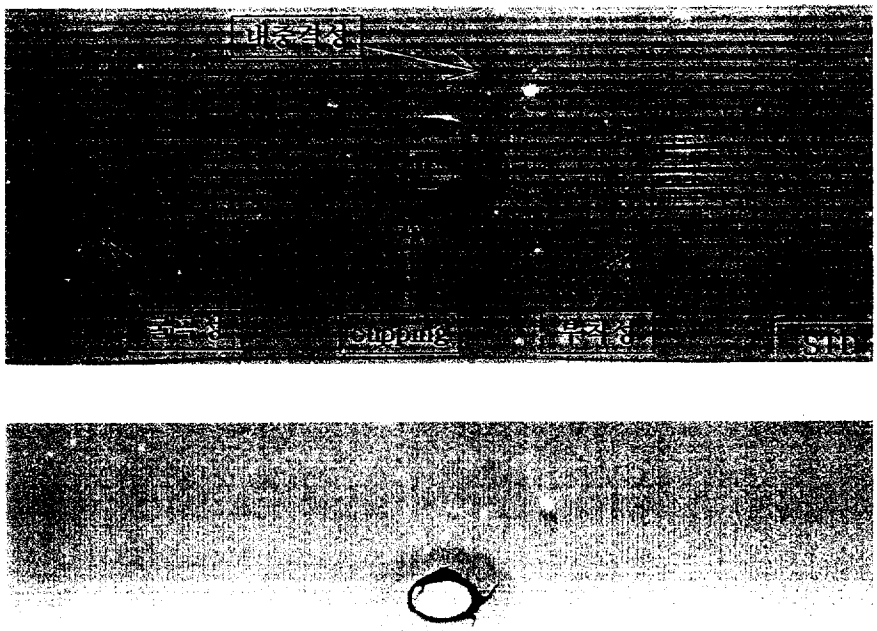
Indentation = 77-100을 적절한 규격으로 본다.

Calculation of Indentation = 1/Indentation width × 100 (1)

도막의 한부분에 대한 신장률을 평가하는 cupping 실험에서는 BYK EB-5317 cupping tester를 사용했으며, STD에 비해 EX-13C의 물성이 거의 유사하거나 다소 연성인 것으로 나타났다. 이 또한 H/S의 영향과 장쇄 monomer의 도입으로 인한 도막의 연질화로 보여 진다. 내충격성 실험은 ASTM G 13에 준하여 Dupont식 낙하 충격기를 사용했으며 기존과 EX-13C 모두 유사한 결과를 보이며 적정규격에 만족되었으며, 이는 EX-13C가 H/S로 인한 저분자량화를 보완하기 위해 주성분 수지에 관능기 함량을 높여 경화 도막의 가교밀도를 극대화시킨 결과로 보여 진다. 굴곡성 실험은 ASTM D522에 준하여 Conical Mandrel bending 법으로 실시하였으며, 기존과 EX-13C 모두 적정규격에 만족되었으며 앞서 언급한 H/S로 인한 도막의 연질화로 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

Table 9. Physical Properties of Coatings of STD and EX-13C

항 목	STD	EX-13C
도막 두께 (㎛)	43	45
광택(20°) by BYK	94	96
광택/선영성(DOI) by ATI	99/82	99/84
초기부착	100/100	100/100
경시변화부착(1주일후)	100/100	100/100
연필경도	HB	HB
Indentation	83	87
Cupping	6.0	6.3
내충격성 (1/2" x 500g, cm)	45↑	45↑
굴곡성 (3.5~40.5φ)	NO CRACK	NO CRACK



EX-13C

Fig. 9. Physical properties of STD and EX-13C coated steel sheets.

3.3.2. 도막의 물리 화학적 특성

Table 10 에는 도막의 물리화학적 특성을 나타내었다. 내습성 실험은 DIN 50017에 준하여 40℃, 98% RH(Relative-humidity)조건하에서 240hrs 동안 실험 후, 상온에서 24hrs 동안 방치하여 도막의 상태나 부착성 등을 평가한 것으로 STD와 EX-13C 모두 유사한 수준의 결과가 나타났다. Fig. 10 에는 내습성 실험 후, 시편을 비교하여 나타내었다. Fig. 11 에는 내염수분무성 실험시편을 비교하여 나타내었다. 내염수분무성 실험은 ASTM D 2059에 준하여 40℃, 3.5% NaCl 조건하에서 500hrs동안 실험한 후 도막의 상태나 부착성 등을 평가한 것으로 기존 제품과 유사한 수준의 결과가 나타났다. 내후성 실험은 (Weather-O-Meter)의 제논(Xenon)에서 발생된 빛과 물이 미세하게 분무되는 조건하에서 폭로 실험하여 도막 표면에서 일어나는 여러 가지 변화를 측정하는 하였으며 모든 실험과정은 ASTM G 90에 준하여 실시하였다. 총 2000hrs 동안 실험진행 후 상온에서 24hrs 방치하고 추가실험을 진행했으며 도막의 상태나 부착성, 그리고 광택유지율을 평가한 결과 기존 STD와 5% 이내의 유사한 수준으로 나타났다. Fig. 12 에 STD와 EX-13C의 내후성 실험후의 시편을 비교하여 나타내었다.

Table 10. Physical and Chemical Properties of Coatings of STD and EX-13C

항 목	STD	EX-13C
내습성(40℃, 98% RH, 240hrs)		
부착	100/100	100/100
변색정도	양호	양호
blister	Good	Good
내염수분무성(40℃, 3.5%NaCl, 500hrs)		
부착	100/100	100/100
변색정도	양호	양호
blister	Good	Good
내후성(2000hr, Xenon)		
부착	100/100	100/100
외관상태	양호	양호
Gloss retention(%)	90.0	90.2

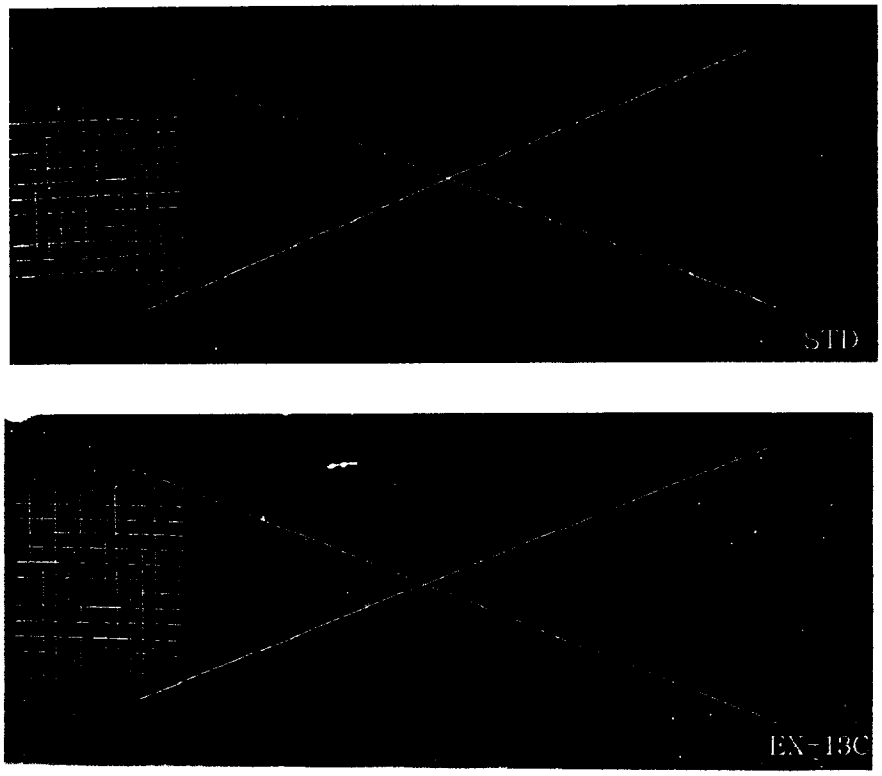


Fig. 10. Visual results of STD and EX-13C coated steel sheets after humidity tests of 240hrs at 40℃, 98% RH.

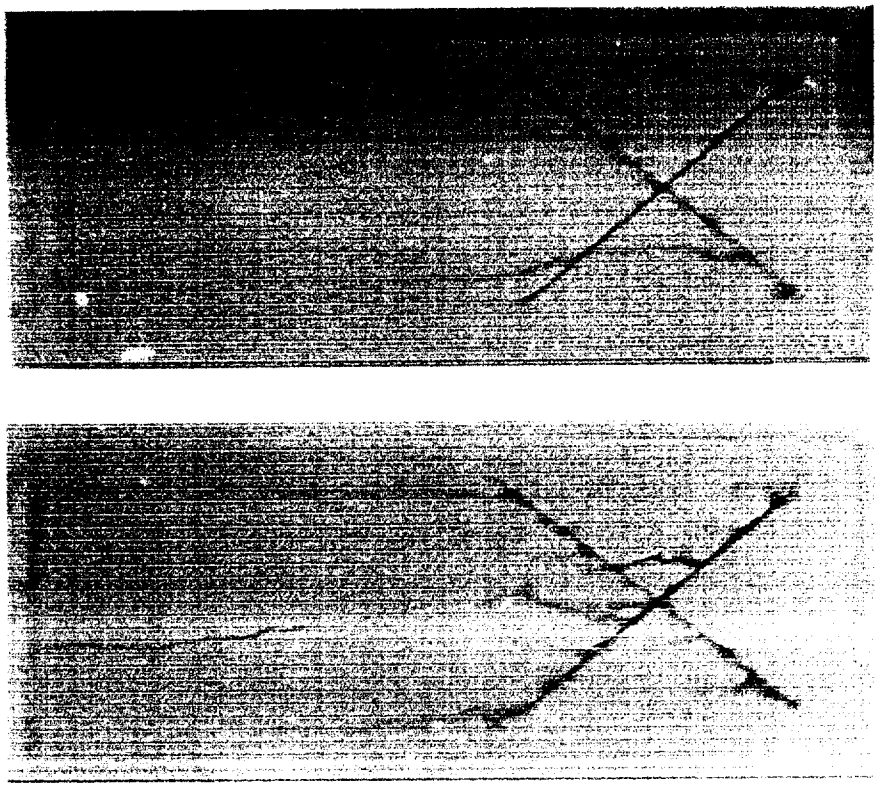


Fig. 11. Visual results of STD and EX-13C coated steel sheets after 500hrs in 40℃, 3.5% NaCl salt spray chamber.

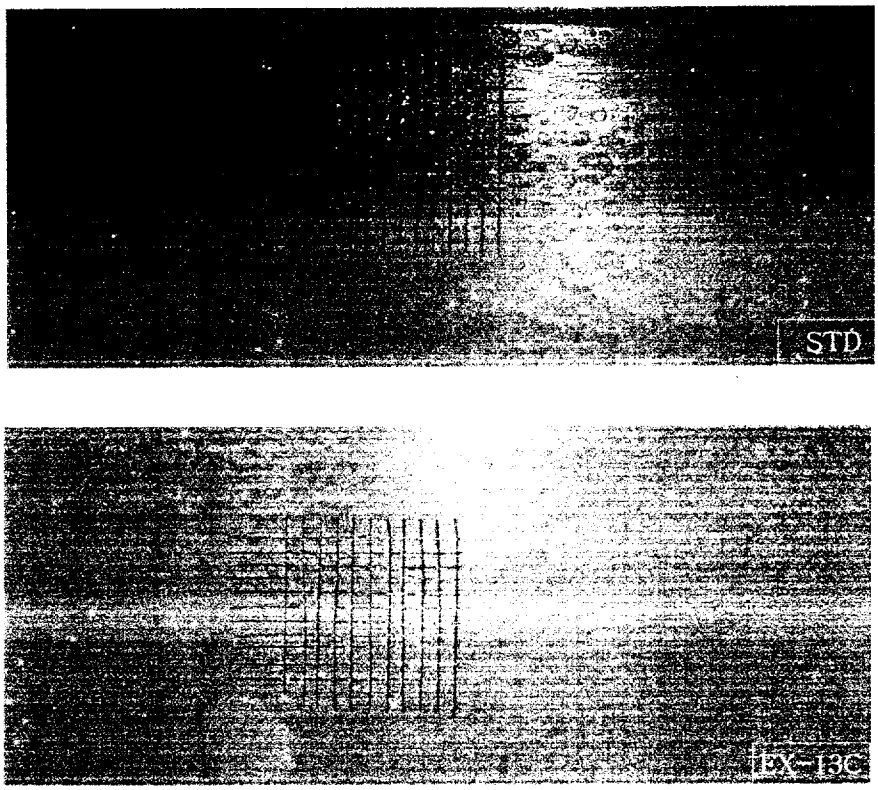


Fig. 12. Visual results of STD and EX-13C coated steel sheets after 2000hrs weather-ability tests in Xenon chamber.

3.3.3. 도막의 기능성 시험

Table 11 에는 도막의 기능성에 대한 실험 결과를 나타내었다. Mar resistance test는 도막의 내 scratch성을 판단하는 기준으로 내세차 test실시하였으며, 도장 후 초기의 상태와 장기물성을 거친 후의 도막상태 비교실험을 병행하여 진행하였다. 실험과 평가기준은 ASTM D 5178을 따라 실시하였다. 그 결과를 Fig. 13 ~ Fig. 16 에 나타내었다. STD와 비교하여 EX-13C가 유사하거나 5%정도 양호한 결과를 나타냈으며 장기물성을 10회 반복한 경우에도 동일한 결과를 나타내었다. 이는 앞 선 실험에서 나타난 결과에서와 같이 acrylic 수지에 장쇄 monomer를 적용하여 도막의 연질성을 높인 결과로 보인다.[14),15)] ASTM C 282에 따라 실시한 Acid Etch resistance test는 산성비나 새똥 등에 포함되어 있는 산에 대한 도막의 영향평가로 H_2SO_3수용액을 사용하여 pH=1.0~4.0 수준으로 조정하여 도막에 0.5cc씩 drop하여 동일 평가하였다. Fig. 17 와 Fig. 18 에서는 산에 대한 도막의 영향을 나타내었다. STD에 비해 EX-13C의 물성이 유사하거나 동일한 결과를 나타냈으며, 이는 H/S로 인한 저분자화에 따른 물성저하를 보전하기 위해 주쇄에 관능기 함량을 증가하여 최종 도막의 가교밀도를 높여 물성 향상을 가져온 결과로 판단된다.[16)] 특히 산성비와 새똥의 농도인 pH=4.0~5.3의 범위 내에서는 전혀 영향이 없는 것으로 나타났으며, pH=3.0 이상의 강산으로 갈수록 도막의 산에 의한 부식정도가 높아지는 것으로 나타났다.

Table 11. Functional Properties of Coatings of STD and EX-13C

항 목		STD	EX-13C
Mar resistance, GR%*			
as-prepared	wet	70.5	72.5
	dry	74.4	75.7
After 1 cycle	wet	69.0	70.7
	dry	71.2	72.3
After 5 cycle	wet	65.1	66.9
	dry	67.4	70.0
After 10 cycle	wet	61.7	62.2
	dry	63.0	66.1
Acid etch resistance, 70℃, 20min			
pH=1.0		0**	0
pH=2.0		2	2
pH=3.0		4	4
pH=4.0		5	5

* Gloss retention

**Acid value grade

Grade 5 : No surface change

Grade 4 : Barely visible

Grade 3 : Completely circle visible, but not filled in

Grade 2 : Totally visible and filled circle

Grade 1 : Blistering evident

Grade 0 : Removal of film to bare panel

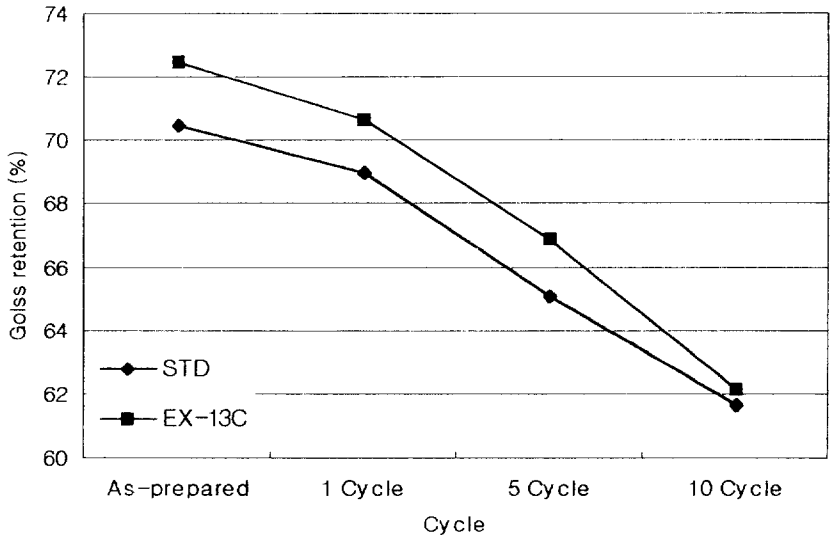


Fig. 13. Mar resistance of STD and EX-13C at wet condition.

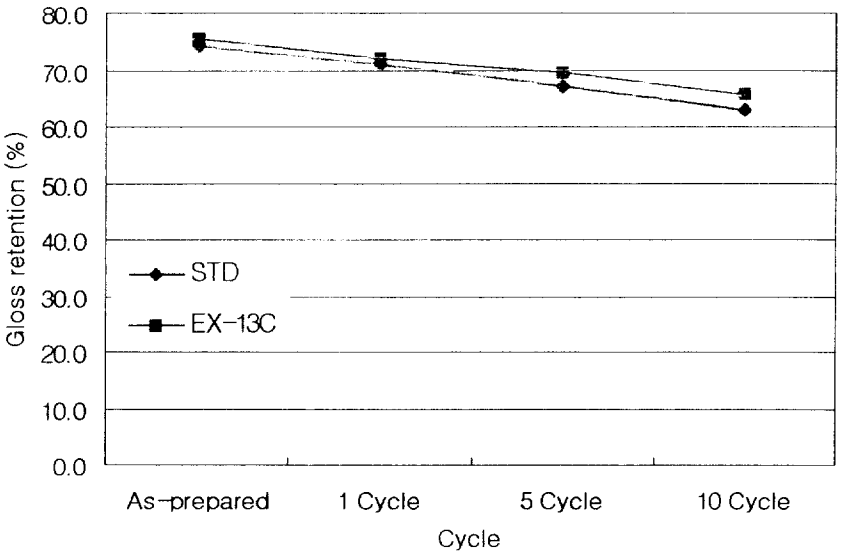


Fig. 14. Mar resistance of STD and EX-13C at dry condition.

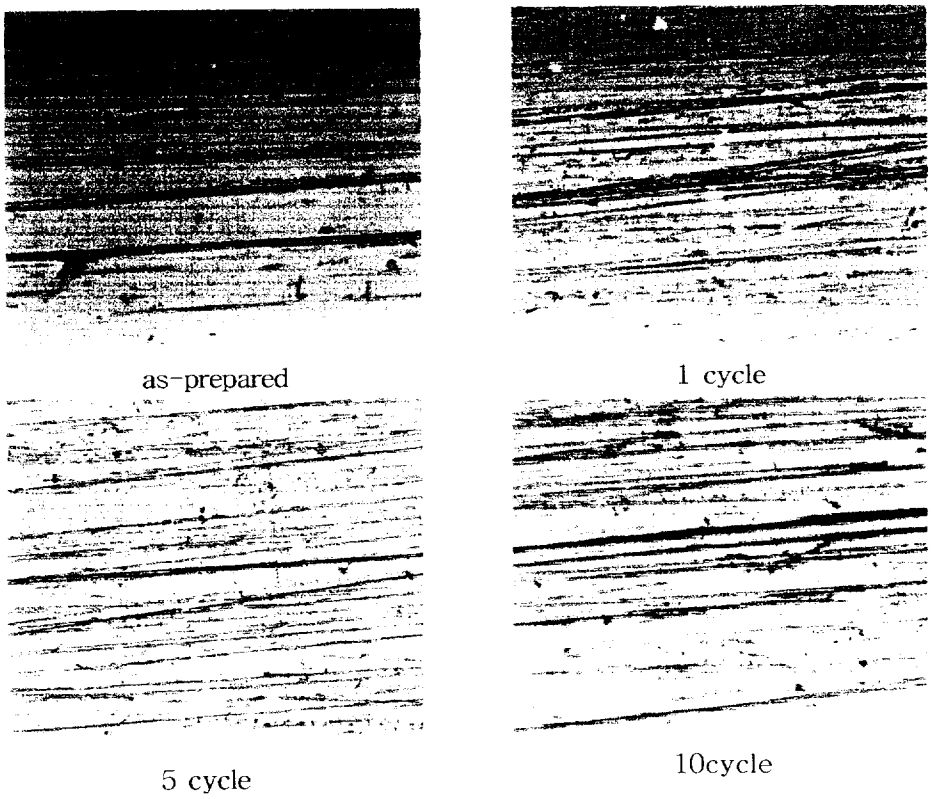


Fig. 15. Mar resistance test of STD coated steel sheet at wet condition.

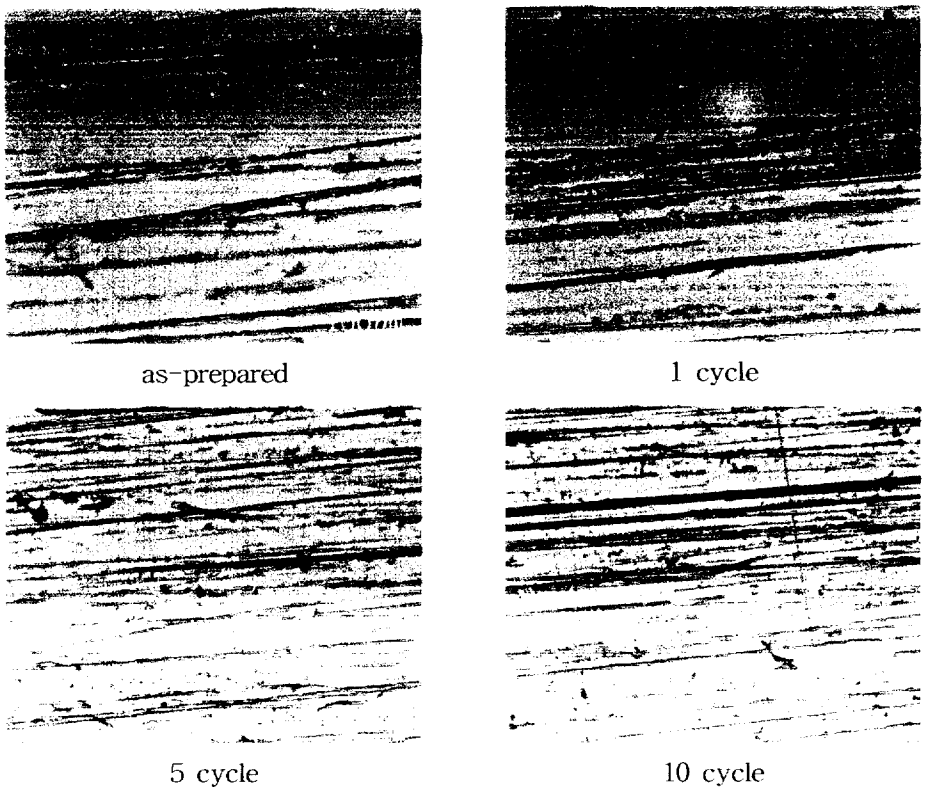


Fig. 16. Mar resistance test of EX-13C coated steel sheet at wet condition.

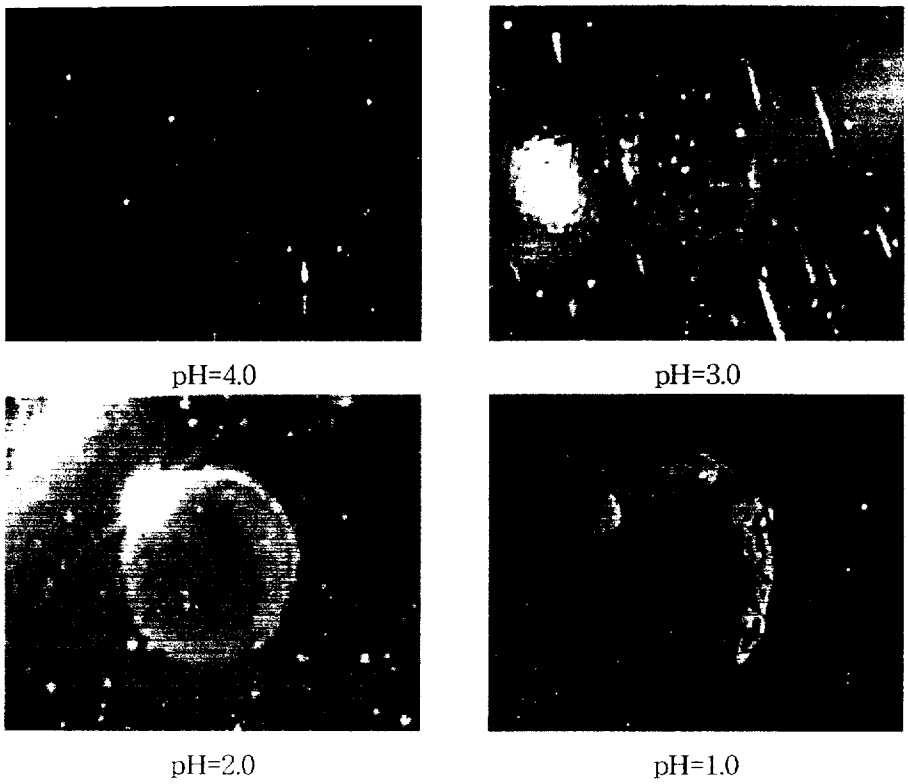


Fig. 17. Acid etch resistance test of STD coated steel sheet at pH=4.0~1.0

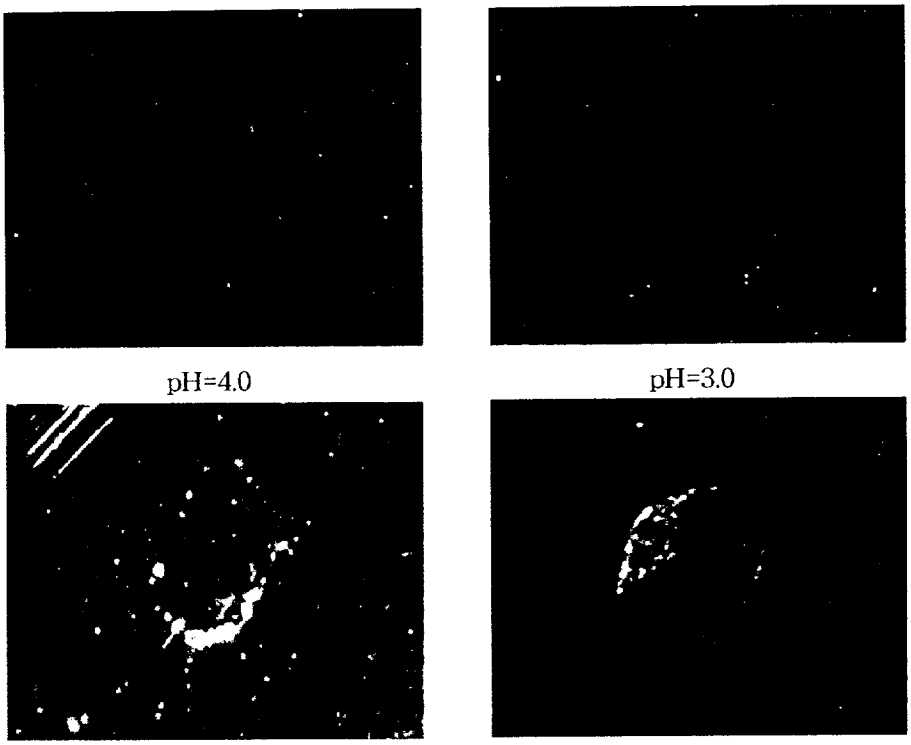


Fig. 18. Acid etch resistance test of EX-13C coated steel sheet at pH=4.0~1.0

4. 결 론

환경친화형 H/S Acrylic 수지개발`을 위해 기존 방식의 중합법에서 개시의 종류와 함량, 그리고 chain transfer의 함량과 반응온도를 최적화 시켜 EX-13의 OH%=3.5, NV=80wt%, Tg=15℃의 물성을 가지고 있는 H/S acrylic 수지를 개발할 수 있었다. 또한 이들 Acrylic 수지을 적용하여 제조한 EX-13P 도료 역시 기존 STD 도료와의 비교에서도 가 모든 물성에서 유사하거나 우수한 도막물성을 나타내는 도료를 개발할 수 있었다.

우선 H/S Acrylic 수지개발에 있어서

1) 개시제 종류에 따른 물성 비교에서는 기존 powder형상의 AIBN이나 BPO 그리고 액상인 t-butyl type의 L-26보다 액상인 t-amyl type 의 개시제가 H/S효과가 가장 우수했다.

2) 개시제 함량이 증가할 수 록 H/S 효과가 우수했으며,

3) Chain transfer의 함량이 증가할 수 록 H/S효과가 우수했다.

4) 합성시 반응온도의 영향은 반응온도가 높아질수록 H/S의 효과가 높아짐을 알 수 있었다.

도장에 있어서도 H/S화 된 EX-13P를 적용한 EX-13C가 기존 STD에 비해 baking시 유출되는 VOC함량이 저하되었고, 도막의 전반적인 모든 물성에서 유사하거나 우수한 것으로 나타났다. 또한 주쇄에 장쇄의 ε-caprolactone monomer를 적용하여 도막의 연질화를 얻어 도막의 scratch성을 향상시킬 수 있었으며 적절한 Tg, 관능기 함량을 증가시켜 최종 도막의 가교밀도를

높여 내산성에 대한 물성도 기존과 유사한 수준의 나타낼 수 있었다.[16),17)]

위와 같이 고기능성 H/S Acrylic 수지의 개발로 최종 도료의 VOC 함량을 20%이상 감소할 수 있는 환경친화형 도료 개발하게 되었다.

5. 참고문헌

1. A.N Theodore & Chattha M.S., 1982, "Modification of Acrylic polymers For High Solid Coatings" Vol. 54 No. 693

2. P. Thomas, 1999, SITA Tech., "Polyurethane", P. 4-7

3. 휘발성 유기화학물질(VOC)관리 정책, 1999, 환경부

4. United States Environmental Protection Agency, 1988

5. 대기환경보전법 개정 법률안(정부) 검토보고서, 2002, 환경노동위원회

6. VOC 문제에 대한 현실적 해법, 1997, 우석훈, 현대 환경 연구원, 도료, 도장 심포지움

7. W, J. Blank, 1992, " Novel Polyurethane Polyols for Water-borne & High Solid Coatings." , Progress in Organic Coatings, P. 235-259

8. Daicel chemical ind Ltd., 1996, General catalogue of functional monomers, P. 5-22

9. Goi chemical Co., Ltd R&D, 1996, P. 1-19

10. Paul Thomas, 1999, SITA Tech., "Polyurethane", P. 43-47

11. Catalogue of SEKI ATOFINA Co., Ltd. 2002, P. 15-17

12. Dr.P.K.T. Oldring BA, Ph.D, 1999, SITA Tech., "The chemistry & Application of Amino Crosslinking Agents or Aminoplasts", P. 17-40

13. American Cynamid Company, 1977, "Cynamid High Solids Amino Crosslinking Agents, "Form CRT-1216-2145 5M,

14. Clive H. Hare, 1994, "Protective Coatings", P.239-266, TPC.

15. Dr. P.K.T. Oldring BA, Ph.D & G.Hayward C.Chem., 1987. "Resin For Surface Coatings" P.131-199

16. Wicks Jones Pappas, 1994, "Organic Coatings: Science & Technology", P.171-177

17. R. D. Athey, Jr., Amer, 1992, Paint and Coatings J., December 7, 38, P. 121-122

감사의 글

올 한 해 저에게는 참으로 多事多難하다는 표현이 정확하다는 생각이 듭니다. 살아온 시간보다 살아갈 시간이 더 많은 저에게 猥濫되지만 2004년은 다른 몇 해를 거쳐야 느낄 수 있는 수 있는 많은 일들이 있었습니다.

드디어 모든 것들이 종착점에 다가선 지금 다른 이들에게 지난 3년을 어떻게 살아왔는가를 선보이는 학위논문을 부끄럽지만 이렇게 완성하게 되었습니다. 돌이켜보면 짧은 시간이었지만 저에게 남겨지는 여운은 결코 무게로 형언할 수 없을 만큼 크게 느껴집니다.

하지만 언제나 그랬던 것처럼 이번에도 다행스럽게 역시 혼자가 아니었습니다. 주의의 도움이 없었다면 생각할 수도 없었을 일들입니다.

오히려 그 속에서 저는 도와주는 조견자 정도로밖에 이렇다할 만큼의 역할이 없었던 것 같습니다. 고맙습니다, 그리고 감사드립니다.

지난 3년간 부족하고 게으른 저를 보살펴주시고 이끌어주신 이완기 교수님을 비롯하여 항상 바른 조언을 아끼지 않으셨던 민성기 교수님, 박상보 교수님, 박성수 교수님, 박찬영 교수님, 이봉 교수님께도 감사의 마음 전합니다.

항상 부모님처럼 바람막이가 되어주시는 장인어른, 장모님, 멀리서 모두 믿어주시고 성원 보내주시는 대구의 큰형님을 비롯한 형님&형수님들 모두에게 감사를 전합니다. 그리고 저희가족들의 어려움을 항상 자신들 일처럼 발 벗고 도와주시는 부산의 형님들, 대구의 형님에게도 고마운 전

하고요.
옆에서 짜증 섞인 게으름 모두 받아주고 일깨워주는 현명한 나의 아내 박성주, 그 나이 또래들처럼 놀아주지도 못해 미안한 우리 제일 딸 똑순이 수민이, 아빠만 보면 싱글벙글 붕어빵 아들 현준이, 우리가족 모두에게 행복과 사랑으로 감사의 마음 대신합니다.

그리고 부족한 저에게 믿고 일을 지도해주시는 최항용차장님, 김동간차장님, 항상 저에게 끊임없는 의지와 희망으로 믿고 따라주는 수지연구팀의 식구들 이제 한 식구가 된 분석실분 들에게도 같은 마음을 전합니다.
학교와 회사를 같이한 동문 선배님들에게도 고마움 나눠 전합니다.
학교는 내가 선배지만 인생에서는 저보다 빨리 달리고 있는 친구 같은 후배 철규, 든든한 인생친구 삼태씨 모두 고맙습니다.

하루 종일 손꼽아도 모자랄 만큼 도와주신 분들이 많군요.
지면으로 말씀들이지 못한 분들에 죄송한 마음 보내드리고요.
끝으로 함께 하셨으면 자랑스러워 하셨을 부모님을 생각하며 행복한 마음으로 감사의 글을 마칠까 합니다.

이제 저에게 또 다른 시작들이 기다리고 있습니다. 지금까지도 그랬지만 계속해서 제가 가진 모든 힘을 다해 달려갈 생각입니다. 앞으로도 격려와 조언 부탁드리며 모든 분들에게 항상 건강과 행복이 가득하시길 기원하며...