



저작자표시-비영리 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

오르가노 실랄과 부톡시 아마이드
아크릴 단량체의 공중합물 제조와
이의 경화 도막 물성



2012년 2월

부 경 대 학 교 산 업 대 학 원

응용화학공학과

한 중 희

공 학 석 사 학 위 논 문

오르가노 실랄과 부톡시 아마이드
아크릴 단량체의 공중합물 제조와
이의 경화 도막 물성

지도교수 박 찬 영

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2012년 2월

부경대학교 산업대학원

응용화학공학과

한 중 희

한중희의 공학석사 학위논문을 인준함

2012년 2월



주 심 공학박사 박 상 보 (인)

위 원 공학박사 이 봉 (인)

위 원 공학박사 박 찬 영 (인)

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	-----	14
2-4 시편제조	-----	15
3. 결과 및 고찰	-----	19
3-1 수지의 물성평가	-----	19
3-2 도료의 물성평가	-----	30
3-3 도막의 물성평가	-----	30
4. 결 론	-----	40
5. 참고문헌	-----	42

List of Tables

Table 1. Regulation of Para-formaldehyde by Environment Report

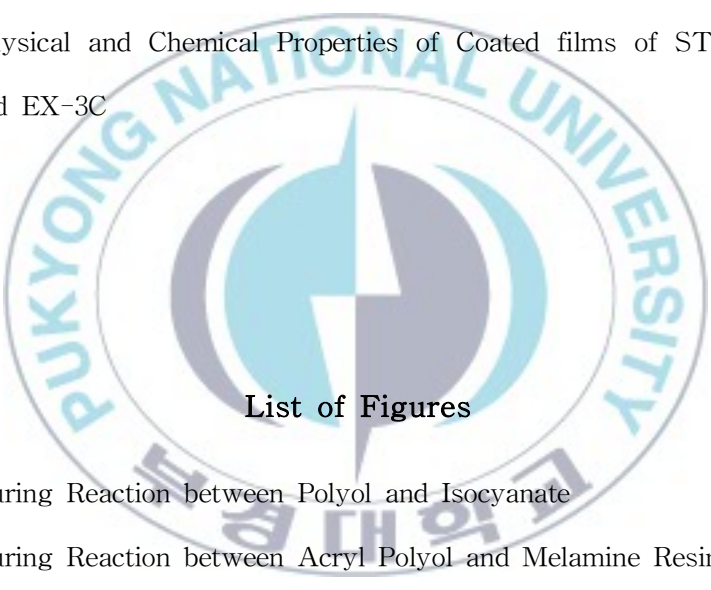
Table 2. Test Formula for Polymerization

Table 3. Test Formula for Paint

Table 4. Properties of Paints of STD-1, STD-2 and EX-3B

Table 5. Physical Properties of Coated films of STD-1, STD-2 and EX-3C

Table 6. Physical and Chemical Properties of Coated films of STD-1, STD-2 and EX-3C



List of Figures

Figure 1. Curing Reaction between Polyol and Isocyanate

Figure 2. Curing Reaction between Acryl Polyol and Melamine Resin

Figure 3. Experimental Apparatus for Polymerization

Figure 4. Copolymer of Methoxy Silane and N-Butoxymethyl Acrylamide
Monomer

Figure 5. β -scission Reactions of The t-Butoxy and t-Amyloxy Radicals

Figure 6. Polymerization of Methoxy silane and N-Butoxymethyl Acrylamide
Monomer

Figure 7. Cure Mechanism of Trimethoxy Silane and N-Butoxymethyl Acrylamide Copolymer with Polyol

Figure 8. GPC Analysis Data of Silane-Amide Copolymer

Figure 9. Molecular Weights of Copolymer Synthesized with Various Composition

Figure 10. DSC Results of Resin Composition; (a) Trimethoxy Silane homopolymer, (b) 5wt% N-Butoxymethyl Acrylamide added, (c) 10wt% N-Butoxymethyl Acrylamide added, (d) 20wt% N-Butoxymethyl Acrylamide added

Figure 11. Glass Transition Temperature of Resin Composition

Figure 12. Viscosities of Copolymers

Figure 13. Physical Properties of STD-1, STD-2 and EX-3C Coated steel sheets

Figure 14. Visual Results of STD-1, STD-2 and EX-3C Coated steel sheets after Humidity Tests of 240hrs at 40°C, 98% RH

Figure 15. Cure Behavior of Paint; (a) STD-1, (b) STD-2, (c) EX-3B

Copolymerization of organo silane with butoxy amide acryl monomer and measurement of film properties prepared from copolymer

Han, Jong Hee

Department of Polymer Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

During the past one century, both amino resin which is made with formaldehyde and isocyanate pre-polymer for urethane reaction were dominant cross-linker in coating industries and adhesive industries. Whereas, both formaldehyde and isocyanate are known as one of the most hazardous raw materials to be restricted in many applications. Many scientific approaches have been performed to develop alternative cross-linker system of amino resins and isocyanate pre-polymers. Carbamation system, acid-epoxy system started taking partially share the cross-linker product market place.

Trans-esterification reaction between alkoxy group and hydroxyl group was evaluated by introducing methoxy group involved in organo silane (Z-6030, Dow corning Co.) and butoxy group involved in N-butoxymethyl acrylamide (Sigma Aldrich CO.) into acryl resin backbone under the condition of radical polymerization and cure behavior was evaluated with commercial cross-linker for coating. New cross-linking system achieved similar properties of coating compared to existing cross-linker and cure behavior between alkoxy group and hydroxyl group has enough feasibility to be commercialized.

1. 서론

최근 들어 환경에 대한 관심이 높아짐에 따라, 기존 도료의 가교결합제의 원료로 사용 중인 formaldehyde, isocyanate와 같은 유독물에 대한 규제가 갈수록 심해지면서 환경 친화적인 가교결합제에 대한 연구가 각국에서 진행되고 있으며, 카바메이션(Carbamation), 산-에폭시 경화 메커니즘 등이 일부 상용화되어 자동차 마감용 투명 상도 도료와 같은 고부가가치 도료의 가교결합제로 사용되고 있으나, 가격 및 저장성 그리고 자동차 상도로서 필요한 도막의 기능적 성질에 있어 기존의 amino 수지 또는 isocyanate를 사용하여 경화한 도막에 비해 취약한 물성을 가지는 단점을 가지고 있다.

기존 도료 업계에서 가장 광범위하게 사용되는 가교결합제는 멜라민 또는 urea 수지로 통칭되는 amino수지¹⁾와 우레탄 결합을 위한 pre-isocyanate의 두 가지 형태가 주류이다. amino 수지의 제조 시 사용되는 formaldehyde는 그 유독성이 매우 심각하여 전 세계적으로 제조 및 사용이 제한되는 추세이며, 세계 보건기구 IPCS에서 암을 유발하는 모든 제품에 아주 소량이라도 첨가하게 되면 무조건 표기하여야 한다고 정의하고 있다. 최근 대두되기 시작한 새차 증후군 그리고 새집 증후군 등은 사용된 도료나 또는 접착제에 사용된 formaldehyde²⁾가 주요 원인으로 보고 있다. 이러한 유해성은 melamine free 타입의 도료에 대한 요구를 더욱 강화시키고 있다. Isocyanate³⁾ 역시 도료 및 접착제 업계에서 광범위하게 사용되는 가교 결합제로서, 우레탄 결합을 통해 가교 결합하여 기계적, 화학적 물성이 우수한 도막 코팅 조성물, 또는 접착제를 용이하게 제조 가능하여 formaldehyde 못

지않은 유독성과 발암성에도 불구하고 amino 수지와 더불어 현재에도 가장 널리 이용되고 있다. Table 1.에 formaldehyde에 대한 환경부 보고서상의 방산량 규제 수준 제시안을 정리하였다.

Table 1. Regulation of Para-formaldehyde by Environment Report

구분(HCHO함량)	일반자재 및 페인트	접착제
1등급	0.05 미만	0.125미만
2등급	0.05이상~0.125미만	0.125이상~0.4미만
3등급	0.125이상~1.25 미만	0.4이상~4.0미만
등급외	1.25이상	4.0이상

단위 : $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{H}$

그림 1, 2 에 전형적인 멜라민 수지와 Isocyanate의 Polyol과의 경화 Mechanism을 도시하였다.

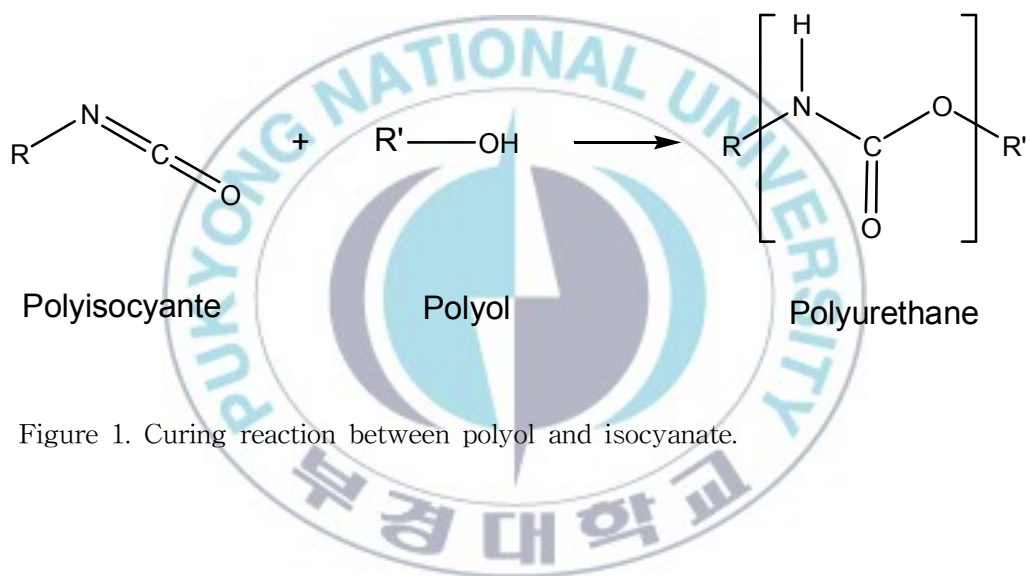


Figure 1. Curing reaction between polyol and isocyanate.

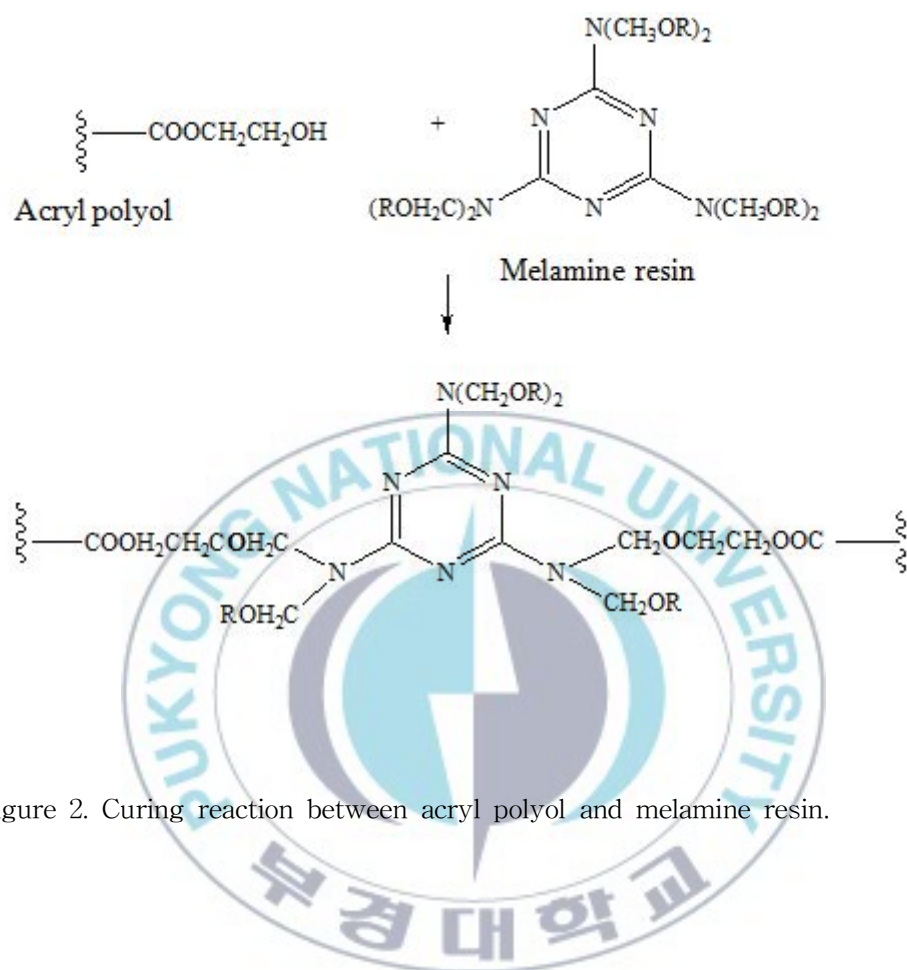


Figure 2. Curing reaction between acryl polyol and melamine resin.

한편 formaldehyde-free, isocyanate-free 타입의 가교결합제는 산-에폭시 가교결합 방식⁴⁾, 카바메이션 가교결합 방식⁵⁾, Organo silane⁶⁾ 중합체를 사용하는 방식 등 다양한 방법으로 개발, 적용되었다. 그러나 저장성, 가격, 작업성 등에 있어서 기존의 경화 방식이 가지고 있는 상업적인 도료가 가져야 할 고유의 장점을 확보하기에는 어려움이 있다. 특히, organo silane 중합체를 사용하는 방법은 내산성 및 내스크래치성 등에 있어 기존의 멜라민 가교결합방식에 비하여 상당히 개선된 장점을 보이고 있어 자동차용 상도 도료로서의 활용이 빈번해 지고 있는데, 미국특허 제 5,684,084호, 미국특허 제 5,886,125호 등에서 자동차 상도에 있어 organo silane 중합체의 활용에 대해 제시되어 있다.

그러나, 상기 organo silane 공중합체의 특허에서 제시된 예의 경우는 organo silane을 아크릴 폴리올 주사슬에 라디칼 반응을 통해 도입한 후 amino 수지 또는 isocyanate 등의 경화제를 이용하여 가교 결합시키는 기존의 amino 수지 또는 isocyanate를 주 경화 메커니즘⁷⁾으로 사용하고 organo silane 중합체를 보조 경화 메커니즘으로 사용하는 수준⁸⁾에 그치고 있다.

상기와 같은 기존의 formaldehyde 또는 isocyanate의 유해성을 근본적으로 개선하기 위하여 본 연구에서는 알콕시기를 함유한 불포화 에틸렌성 organo silane (Trimethoxy silane)계 화합물과 butoxy 기를 함유한 아크릴 단량체(Sigma Aldrich사의 N-Butoxymethyl acrylamide)의 이원 공중합물을 합성하였고 amino 수지 또는 isocyanate와 같은 가교결합제의 추가 조성 없이 단독으로 이렇게 합성한 공중합체를 사용하여 알킬 주쇄에 함유된

hydroxyl기와 반응시켜 양호한 경화 도막을 형성할 수 있는 가교결합제를 용액 중합 하였으며 이를 이용하여 hydroxyl기 함유 아크릴 폴리머와의 경화 특성을 확인하였다.

Methoxy기 함유 불포화 에틸렌성 organo silane계 화합물(Z-6030, Dow Corning Co.)과 butoxy기를 함유한 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체를 Luperox-575(tertiary-amyl peroxy-2-ethylhexanoate) 등과 같은 일반적인 중합개시제를 사용하여 불포화 이중결합 간의 라디칼 반응을 통해 아크릴 폴리머를 합성한 후 hydroxyl기가 함유된 아크릴 polyol 수지와 반응시켜 도막의 경화과정에서 organo silane의 methoxy기와 N-Butoxymethyl acrylamide 의 butoxy기가 hydroxyl기와 교환반응을 통해 결합하여 기존의 amino 수지와 isocyanate 가교 결합제가 보여주는 기계적, 화학적 물성을 가지는 신규 가교결합제를 제조하여 기존의 도료용 범용 가교 결합제인 amino 수지와 isocyanate와 같이 도료의 가교결합제로 사용하여 각각의 도료의 경화 후 도막 특성과 경화 거동에 대하여 비교 실험을 하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

합성에 사용한 organo silane 단량체는 Dow Corning 사의 trimethoxy silane (Z-6030 grade)를, N-Butoxymethyl acrylamide 단량체는 Sigma Aldrich 사의 제품을 사용하였다. 개시제는 Seki-Atochem. 사의 Luperox-575 (Tertiary-amyl peroxy-2-ethylhexanoate), 용액용 용매로는 LG Chemical사의 xylene을 정제없이 사용하였다.

Hydroxyl기 함유 아크릴 수지는 고형분 60 wt%, hydroxyl 함유량 2.0%인 PPG사의 HC-94-7996 grade를 사용하였다. 상대 비교를 위한 amino 수지는 Cytec Co.의 melamine formaldehyde 수지 중 methoxy 관능기 함량이 가장 많은 Hexa methoxy methyl melamine type인 Cymel 303 grade를 사용하였다. isocyanate 경화제는 Nippon Polyurethane Industries Co.의 Hexamethylene diisocyanate pre-polymer type인 Coronate HX를 사용하였다. 도막의 평활제는 BYK-Chemie사의 BYK-325® 정제품을, UV 흡수제와 안정제로는 Ciba-Geigy사의 Tinuvin® 400 및 Tinuvin® 292 정제품을 사용하였다. Alkoxy group과 hydroxyl기와의 교환반응 촉매로는 Cytec Co.의 Cypat 4040, Urethane 반응 촉매로는 Arkema Co.의 Dibutyl Tin Dilaurate를 xylene에 1 wt%로 희석하여 사용하였다. 유기용매들은 시약급의 캐톤류와 탄화수소계를 혼합하여 사용하였다.

2.2 수지 합성

Z-6030 및 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체를 이용한 아크릴 수지 합성 반응장치로서 2,000ml 4구 플라스크(Pyrex 제품), 환류 냉각장치, 유리제 온도계, 디지털 온도계, 단량체 및 개시제 dropping funnel, 교반기 등을 사용하였다. 본 실험에서는 그림 3과 같은 중합장치를 이용하여 아크릴 용액중합을 수행하였다.



Figure 3. Experimental apparatus for polymerization.

이어서 라디칼 반응은 용액중합법에 의해 진행하고 Table 2와 같은 중합 조건에서 합성하였다. 먼저 플라스크에 일정 비율의 Xylene을 투입하고 Xylene의 boiling point인 140℃까지 승온 하여 환류 분위기를 조성하였다. 90~120 rpm의 교반속도를 유지하면서 단량체의 혼합물과 개시제를 각각의 dropping funnel에서 3시간에 걸쳐 플라스크내로 균일하게 투입하였다. 적하 후 매시간 Brookfield 점도계를 이용하여 아크릴 중합체의 점도를 확인하였으며, 점도의 변화가 없는 시점을 반응종결점으로 하여 투명 액상의 acrylic 수지 2원 공중합체를 얻었다. 그림 4에는 이러한 과정을 거쳐 얻어진 아크릴 이원 공중합체의 구조식을 나타내었다.

개시제는 통상 아크릴 단량체들의 공중합에 사용되는 개시제인 t-amyloxy radicals 계열인 Luperox-575를 사용하여 공중합물의 용액중합을 진행하였다. 최근의 개시제 사용 동향에 있어서 고상의 경우는 효과에 비해 작업성이나 유해성, 폭발성 등의 우려로 인하여 사용이 감소하는 추세이다. 액상의 경우에는 butyl계와 amyl계의 개시제가 일반적이나, 기존 butyl계에 비해 amyl계 개시제는 β -scission reaction⁹⁾에서 상대적으로 빠른 반응속도와 안정된 H-abstraction으로 최종 합성물의 분자량 분포의 조절과 점도 조절에서 탁월한 효과를 보이며, 아울러 최종 합성물의 투명성이나 색상 그리고 내후성에서 장점을 가질 수 있어 이러한 개시제를 사용하였다.¹⁰⁾ 그림 5에서는 amyl계와 butyl계 개시제에 따른 β -scission 반응의 차이를 나타내었다. 그림 5의 (1)에 나타난 것과 같이 butyl계 개시제는 열에 의해 분해되어 t-butoxy라디칼이 된다. β -scission반응은 서서히 진행되고 개시

제는 주로 t-butoxy라디칼과 β -scission반응이 일어난다면 methyl 라디칼이 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.¹¹⁾ 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.¹²⁾

본 연구에서는 개시제로서 신속한 β -scission반응이 일어나 아크릴 공중합물의 high solid화에 유리한 t-amyl peroxy radicals 계열인 Luperox-575을 사용하여 중합을 수행하였다. 즉 유기휘발용제의 함량을 크게 감소시킨 최종 고형분의 함량이 70wt % 이상인 high solid를 갖는 아크릴공중합체를 중합함으로써 현재의 도료 업계에서 추구하는 유기휘발용제의 함량이 낮은 도료가교결합제로 응용하는데 본 실험의 목적이 있다.

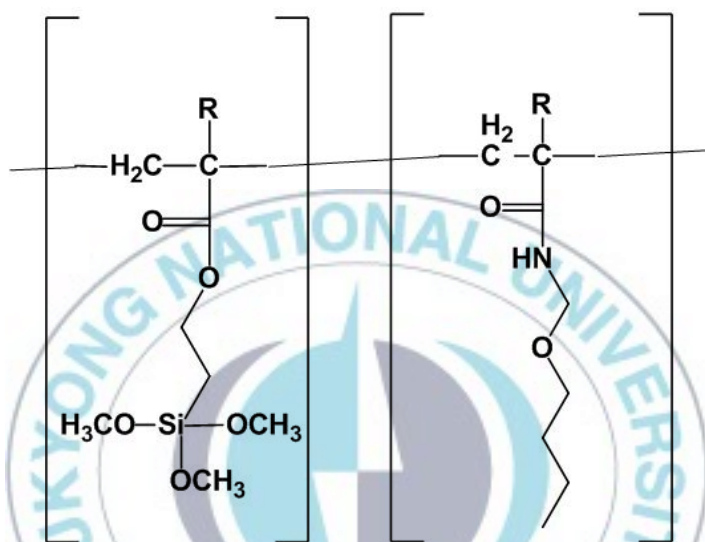
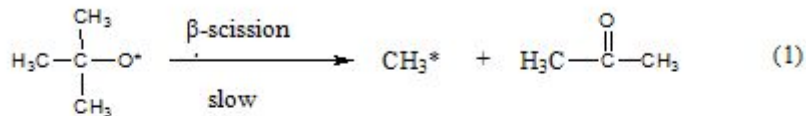


Figure 4. Copolymer of Methoxy Silane and N-Butoxymethyl acrylamide monomer.

t-Butoxy radical:



t-Amyloxy radical:

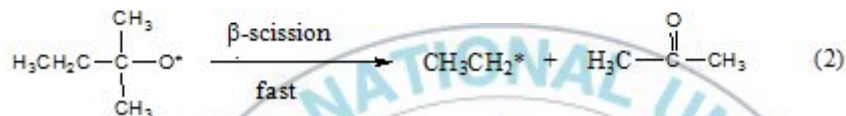


Figure 5. β -scission reactions of the t-butoxy and t-amylloxy radicals.

한편 수지합성은 도료로서 최적의 유리 전이 온도와 작업성 그리고 경화성을 확보하기 위하여 Z-6030과 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체의 함량을 조절하여 실험에 임하였다. 구체적인 배합 구성은 Table 2 에 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 2. Test Formula for Polymerization

Ingredient	EX-1	EX-2	EX-3	EX-4
Z-6030 ^{*1}	70.0	66.5	63.0	56.0
N-n-BMA ^{*2}	0.0	3.5	7.0	14.0
L-575 ^{*3}	1.4	1.4	1.4	1.4
Xylene	29.86	29.86	29.86	29.86
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00

*1): Tri methoxy silane,

*2): N-Butoxymethyl acrylamide,

*3): Luperox-575 (tertiary-*n*-butyl peroxy-2-ethylhexanoate).



2.3. 도료제조

도료의 제조는 자동차용 clear varnish 도료의 제조공정에 준하여 행하였다. 25℃의 조건에서 STD(Standard)로서 Melamine 경화제, Isocyanate 경화제와 함께 각각 2ℓ씩 high mixer를 이용하여 500rpm으로 20분간 교반하여 STD 1,2와 EX-3B로 제조하였다. 본 실험에서는 EX-3을 선정하여 실험에 임하였으며 최종 여과는 360mesh filter를 이용하여 불순물의 영향을 최소화 하였다. 도료제조의 배합구성은 아래의 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Test Formula for Paint

Ingredient	STD 1	STD 2	EX-3B	Function
	Melamine	Isocyanate		
HC-94-7996	60.0	60.0	60.0	TSA*
CYMEL 303	24.0			Melamine agent
Coronate HX		24.0		Isocyanate agent
New acrylic copolymer			24.0	
B. Cellusolve acetate	2.0	5.0	2.0	Glycol ether solvent
BYK - 325®	1.0	1.0	1.0	Levelling agent
Tinuvin® 400	1.0	1.0	1.0	UV absorber
Tinuvin® 292	1.0	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	8.0	Ketone solvent
TOTAL	100.0	100.0	100.0	

TSA* : Thermosetting acrylate

Isocyanate 경화제를 사용한 STD-2의 경우, 도료 제조 시 alcohol 용제를 사용하여 제조하게 되면 alcohol 용제에 포함된 hydroxyl기가 isocyanate의 관능기를 blocking¹⁰⁾ 시킬 우려가 있어 alcohol 용제를 배제하고 acetate계 용제인 butyl cellosolve acetate로 도료를 제조하였다.

2.4. 시편제조

2.3에서 제조한 도료를 이용하여 melamine 수지를 가교결합제로 사용한 STD-1, isocyanate를 가교결합제로 사용한 STD-2, 그리고 본 실험에서 합성된 공중합체를 사용한 EX-3B를 도장 후 경화하여 시편을 준비하였다. 모든 시편은 $25^{\circ}\text{C} \pm 2.0$, 53%의 상대습도 하에서 제조하였다. 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 마장판으로 size는 동일하다. 모든 시험의 정확도를 높이기 위해 시험 panel의 수는 2배수 도장과 실험을 원칙으로 하였다. 도장 방식은 air spray 방식을 적용하였으며 균일한 도막두께를 얻기 위해 Auto sprayation기기를 사용하였다.

도장 system을 간단하게 요약하면

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

도막두께: 20-25 μm (Blue, Orange color)

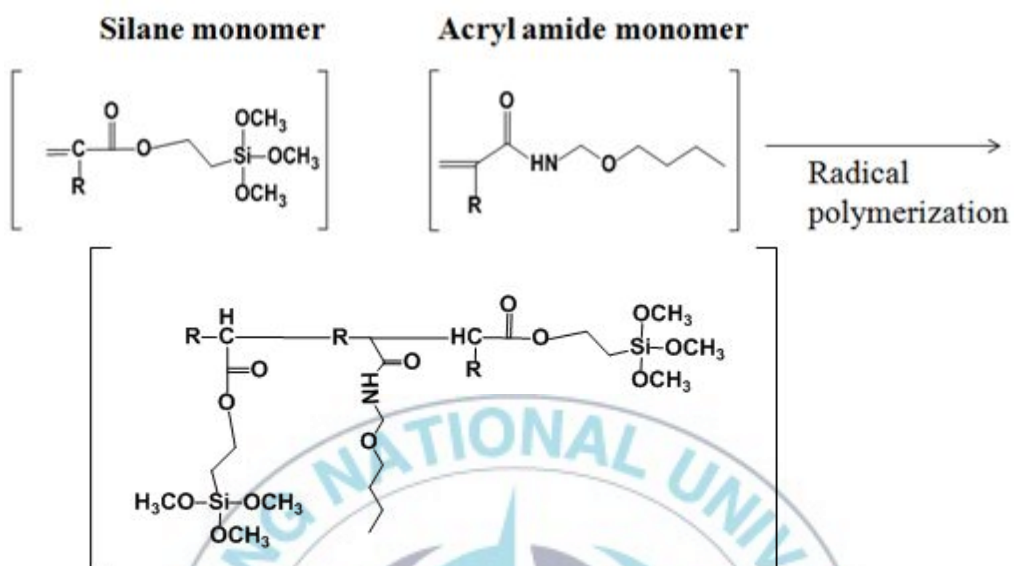
2단계 : 10 min. (flash time)

3단계 : 135℃×20 min. baking (keep time)

4단계 : 23℃± 2.0, 53±2.0 %RH 조건하에서 16~24hrs 경과 후 물성 test
실시

Methoxy silane과 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체의 라디칼중합 메커니즘을 그림 6에 나타내었다. 또한 아크릴 polyol 수지의 hydroxyl기와 본 연구로 합성된 아크릴 이원 공중합물내에 포함된 methoxy기 와 butoxy기 간의 교환반응에 의한 경화 메커니즘을 그림 7에 나타내었다.





Copolymer of Methoxy Silane and N-Butoxymethyl acrylamide monomer.

Figure 6. Polymerization of Methoxy Silane with N-Butoxymethyl acrylamide monomer.

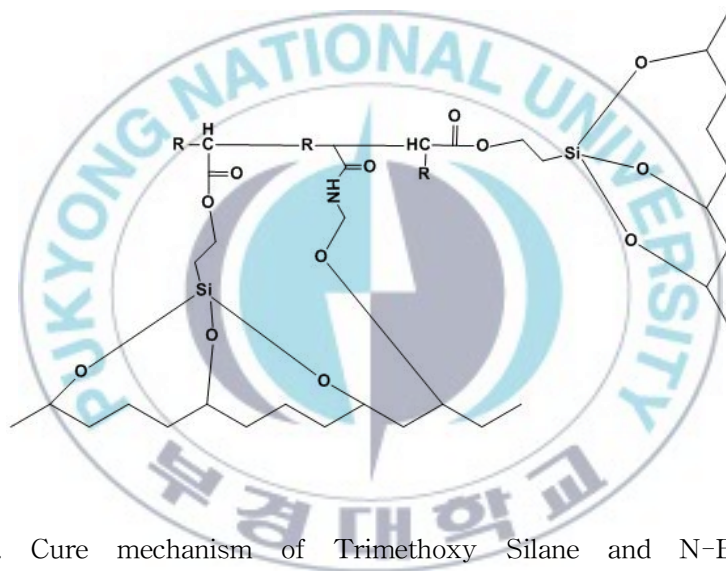
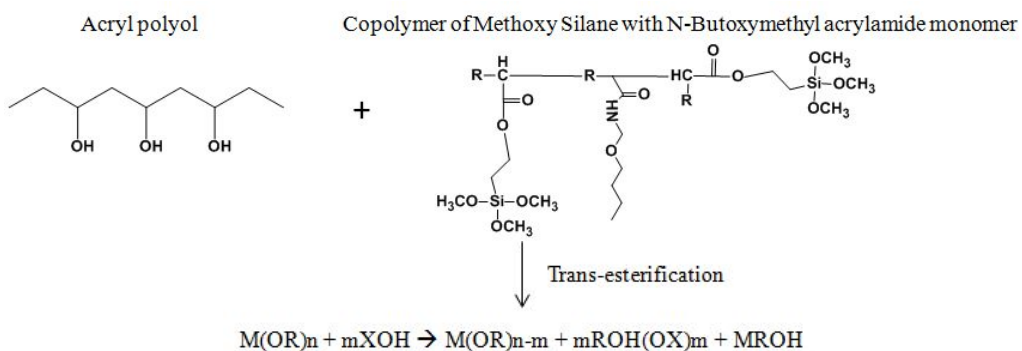


Figure 7. Cure mechanism of Trimethoxy Silane and N-Butoxymethyl acrylamide copolymer with polyol.

3. 결과 및 고찰

3.1 수지의 물성 평가

3.1.1 수지 분자량에 대한 고찰

중합한 아크릴 수지 조성물의 수평균 분자량(M_n) 및 중량평균분자량(M_w)을 측정하기 위하여 겔 투과 크로마토그래프(GPC; Waters Co. USA)를 이용하였다. 측정조건은 수분을 제거하여 건조된 시료의 농도를 0.1wt%(THF 용액)로 하고 시스템 온도 40℃, 유속 1.0mL/min, 관은 투과율 500, 103, 104 및 105Å 순서로 된 μ -스타르겔 관을 사용하였으며, 측정시의 보정은 폴리스티렌 표준품을 이용하였다. 그림 8은 Table 2의 배합비에 의하여 반응한 중합물을 분석한 GPC 분포곡선을 보여주며 그림 9에는 수평균분자량 및 중량평균분자량에 대한 분석결과를 나타내었다.

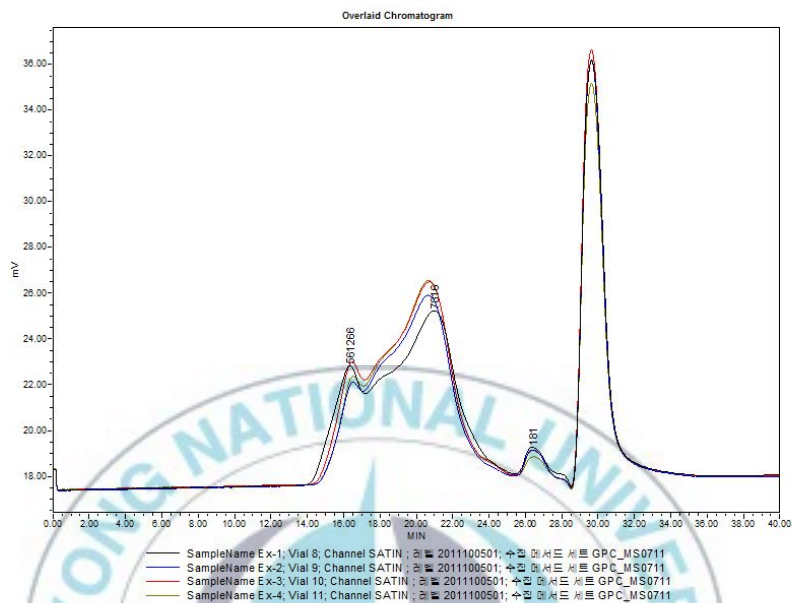


Figure 8. GPC analysis data of silane-amide copolymer.

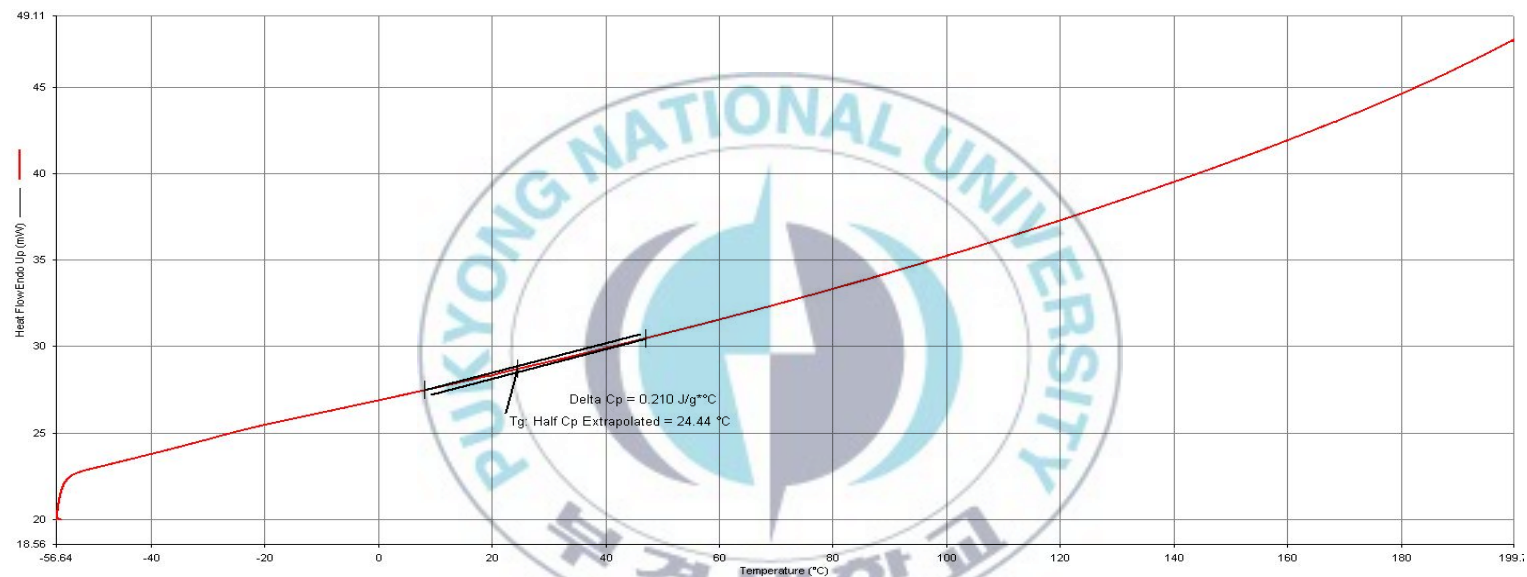


Fig 9. Molecular weights of copolymer synthesized with various composition.

그림 9에서 보는바와 같이 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체의 함량이 총 아크릴 단량체 중량 대비 5, 10, 20wt% 씩 증가함에 따라 분자량이 증가됨을 알 수 있다. 분석된 GPC data에 의하여 계산한 시료의 polydispersity index가 6.7 ~ 6.9의 넓은 분자량 분포를 보였다. 이는 일반적인 아크릴 단량체를 이용하여 라디칼 중합한 아크릴 폴리머들의 polydispersity index 인 2.0 ~ 4.0¹³⁾보다 높은 것을 알 수 있다. 이러한 넓은 polydispersity index 수치를 보이는 주요 원인은 본 실험에서 t-amyl peroxy radicals 계열 개시제인 Luperox-575를 사용하였음에도 불구하고 아크릴 단량체의 총합인 70.0wt%에 비하여 2.0wt %로 배합된 개시제에서 발생한 radical의 개수가 적어 빠른 β -scission반응을 통한 branch chain의 생성의 억제 효과¹⁴⁾가 떨어진 것이 주요 원인으로 판단된다.

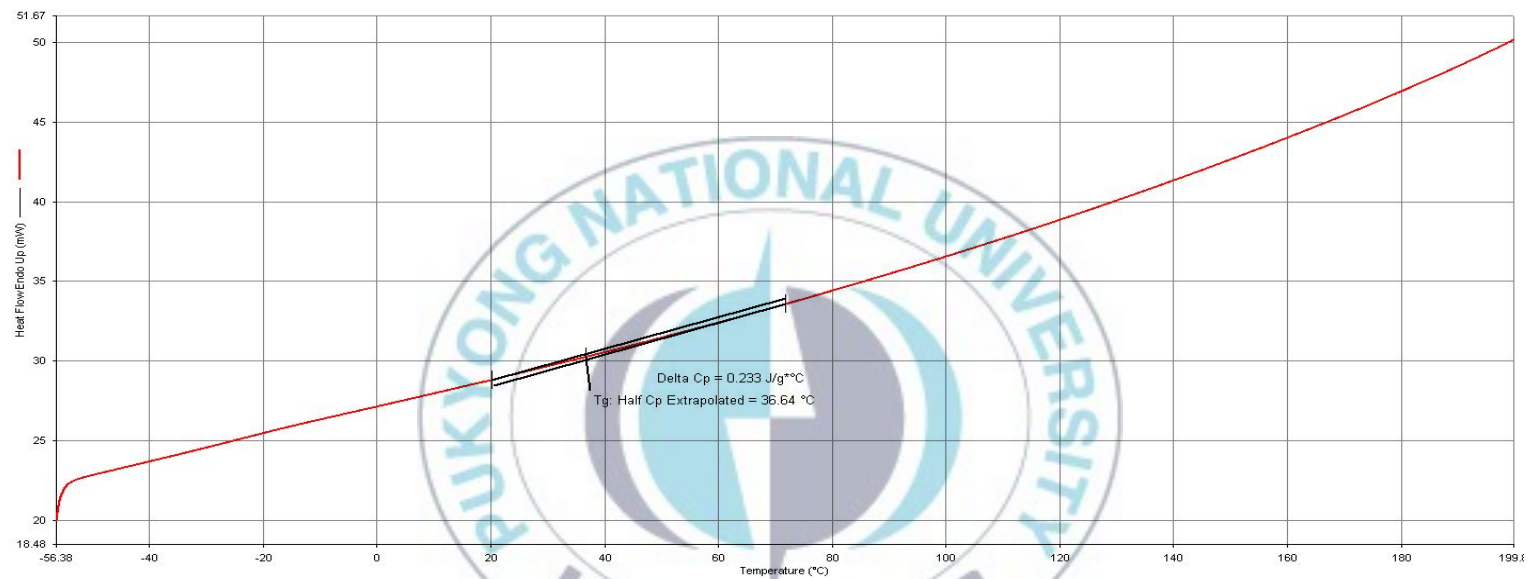
3.1.2 유리전이온도에 대한 고찰

Table 2에 의거하여 중합한 아크릴수지 조성물의 유리전이온도(Tg)는 DSC(Universal V 1.12E TA Instruments)를 이용하였다. 시료를 상온, 진공건조기에서 완전히 건조하여 알루미늄 시료판에 옮겨 -10~200℃의 온도 범위로 2~20℃/min으로 가열시키면서 Tg를 측정하였다. 측정된 Trimethoxy silane과 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체의 공중합물의 유리전이온도를 그림 10 및 11에 나타내었다.

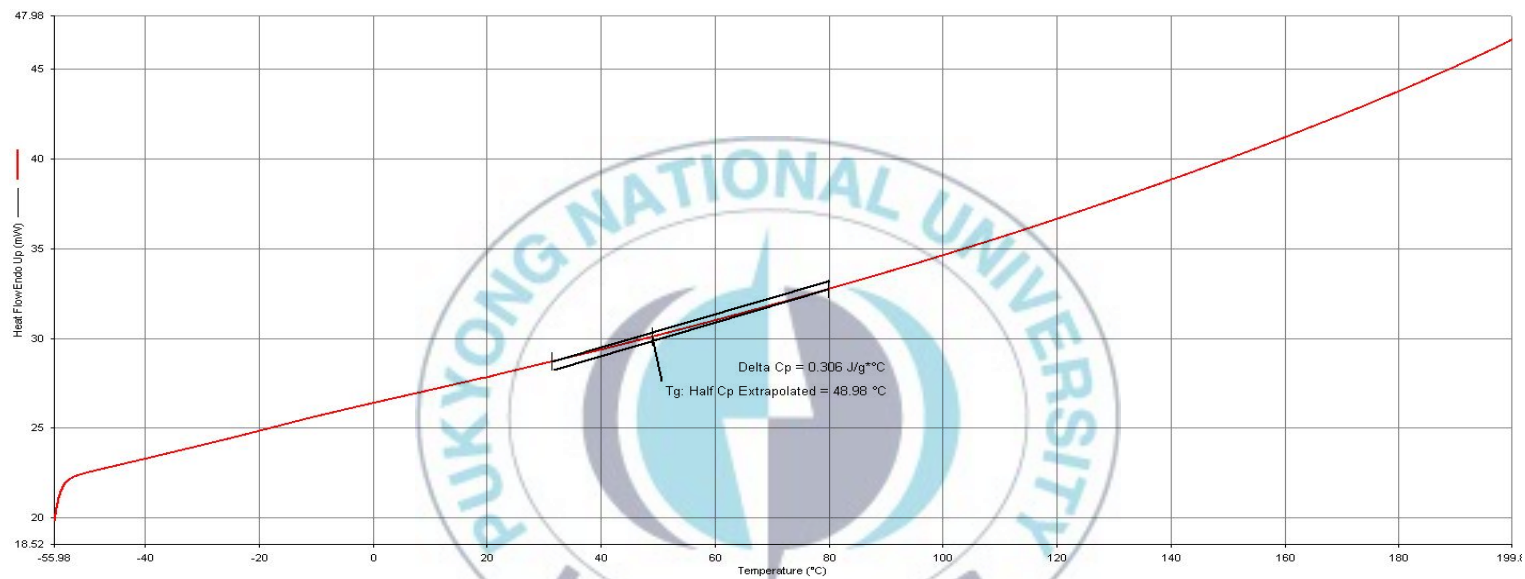


(a)

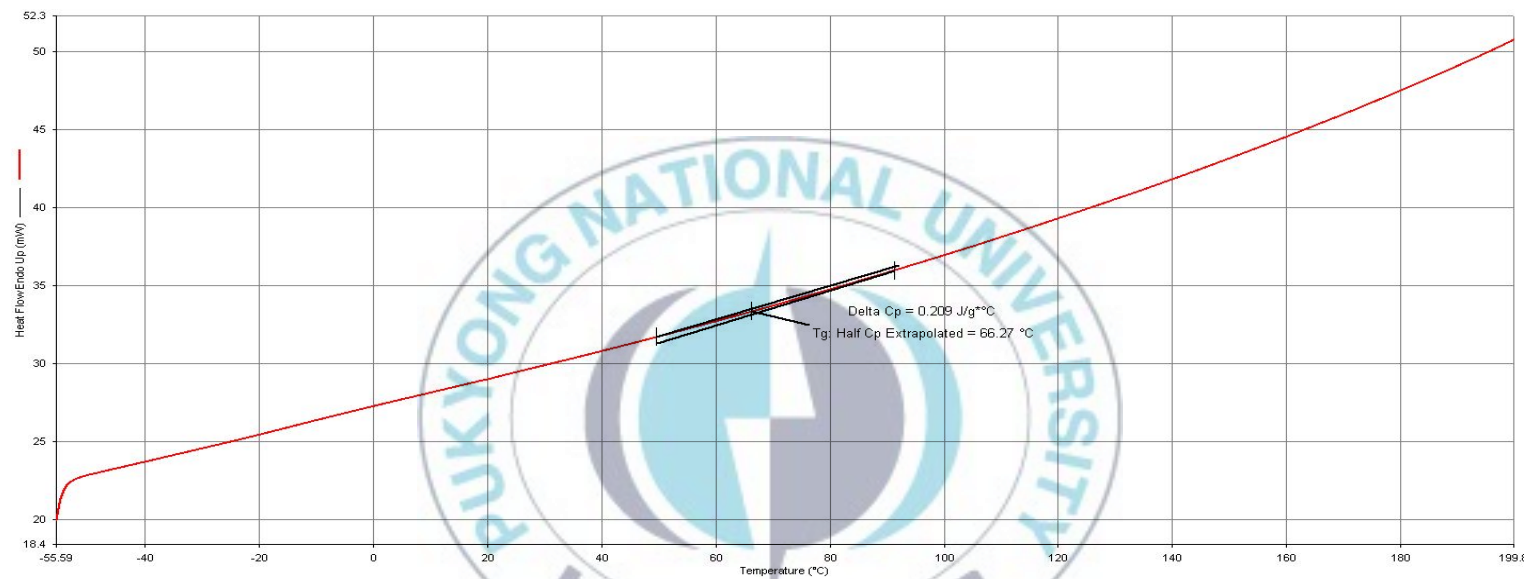
Figure 10. DSC results of copolymers; (a) Trimethoxy silane homopolymer, (b) 5wt% N-Butoxymethyl acrylamide added, (c) 10wt% N-Butoxymethyl acrylamide added , (d) 20wt% N-Butoxymethyl acrylamide added.



(b)



(C)



(d)

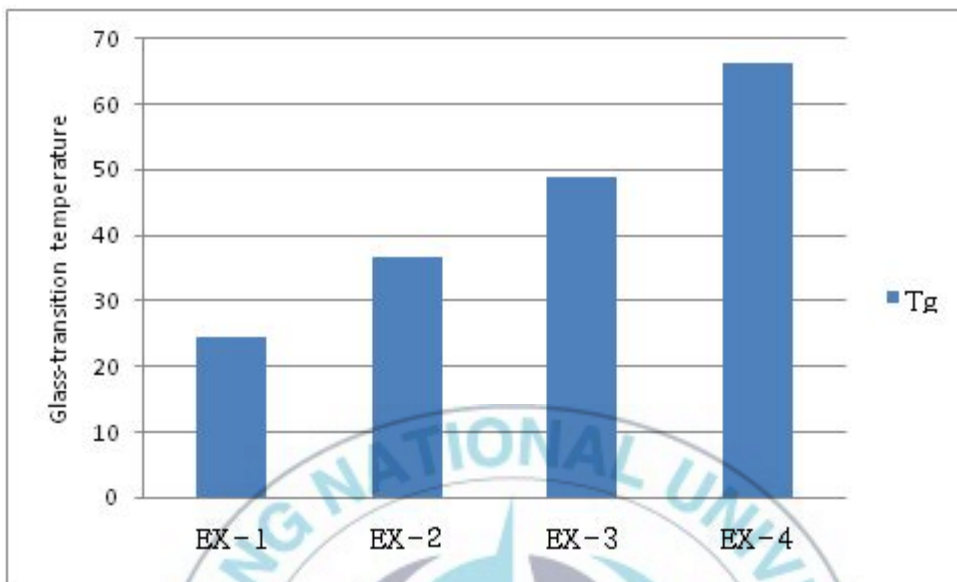


Figure 11. Glass transition temperature of copolymers.

그림 11은 Trimethoxy silane 단량체 조성물에 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체를 EX-1 : 0%로부터 EX2~4까지 5, 10, 20 wt%씩 증량한 수지 조성물의 유리전이온도를 나타내었다. 그림 11에서 알 수 있는 것과 같이 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체의 증가에 따라 유리전이온도의 증가가 관찰되었으며, N-Butoxymethyl acrylamide 단량체가 수지 조성물의 유리전이온도를 높이는데 효과적인 것을 확인하였다. 도막에 있어 유리전이온도는 경화 도막의 기계적 강도를 결정하는 중요한 인자의 하나로서, 가교결합제와 주 수지 간의 가교도, 그리고 분자량과 더불어 상용화된 도료의 경화도막의 경도를 결정하는 주요 인자중 하나이다. Trimethoxy silane만으로 중합된 EX-1의 경우, 유리전이온도가 24℃ 정도의 낮은 유리전

이온도를 보이나, 최종 20wt%의 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체가 배합된 EX-4의 경우는 66℃의 높은 유리전이온도가 나타났다.

두 종류 이상의 단량체로 구성된 랜덤공중합체의 유리전이온도는 공중합체를 구성하고 있는 각 단량체의 질량 비율에 의해 결정¹⁴⁾되는데, N-Butoxymethyl acrylamide의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도가 상승하는 원인은 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체의 amide기로 인한 분자회합¹⁵⁾에 의하여 공중합고분자 사슬의 유연성이 감소했기 때문으로 판단된다.

아크릴 수지 공중합물을 합성할때 아크릴 수지 공중합체의 유리전이온도를 확인하여 최종 경화 도막의 경도를 거시적으로 예측하는 것이 보통 사용하는 방법이다¹⁶⁾. Melamine 수지의 triazine 구조 또는 isocyanate의 trimer 구조를 가진 기존의 가교결합제는 hydroxyl기를 가진 수지와 반응하여 망목구조의 강한 결합을 형성¹⁷⁾할 수 있으므로, 가교결합제 자체의 유리전이온도보다는 가교결합제의 총 관능기의 갯수와 구조를 고려하여 도료 배합을 설계하게 된다. 하지만, 본 실험과 같이 지방족 아크릴 단량체를 라디칼 중합시켜 제조된 아크릴 공중합체는 반응 경로상 선상인 구조의 아크릴 단량체의 공중합체 이어서 기존의 melamine 수지 또는 isocyanate와 같이 hydroxyl기가 반응하여 망목상의 가교결합을 기대하기 어려우므로 수지공중합체의 유리전이온도를 확인함으로써 도료의 경화 도막을 예측하는 방법을 사용하였다.

3.1.3. 수지 조성물의 점도에 대한 고찰

점도는 ASTM-D4016 에 준하여 측정하였으며 그림 12에 측정된 점도를 나타내었다. 그림 12에서 나타난 바와 같이 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체의 함량이 증가함에 따라 점도가 상승하였다. 이는 그림 9의 GPC 분자량 분석 및 그림 10 의 유리전이온도의 측정 결과에서 알 수 있는 바와 같이 합성된 공중합체의 분자량의 증가보다는 공중합 고분자 사슬의 유연성 감소로 인해 유체역학적 부피(Hydrodynamic volume)가 증가하여 점도가 증가한 것이 주요 원인으로 판단된다.

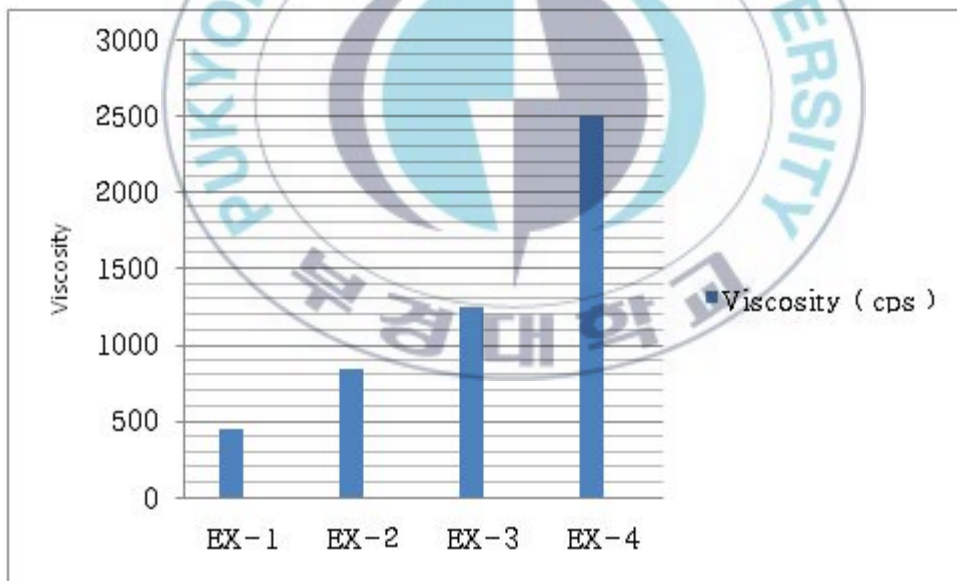


Figure 12. Viscosities of copolymers.

아크릴 단량체를 사용하여 합성된 비결정성 고분자 중합체는 유리전이온도에서 주사슬의 40~50개의 탄소의 협동적인 회전운동이 일어난다.¹⁸⁾ 비결정성 고분자쇄의 측쇄에 치환된 알킬기의 종류와 크기에 따라서 주사슬을 구성하고 있는 탄소원자들의 회전에 영향을 주는 입체효과¹⁹⁾가 중합체의 유연성과 관련된 주요 인자이다. EX-1 , EX-2 , EX-3 , EX-4에서 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체의 사용량이 증가함에 따라 공중합체에 포함된 methyl기와 amide기에 의한 입체효과가 증가하게 되어 결국 고분자 중합체의 유연성을 단계적으로 감소시켜 점도가 증가한 것으로 판단된다.

본 연구의 주목적인 상업화된 도료의 제조에 주지하여 도료의 외관 그리고 기계적 물성을 좌우하는 주요 인자 중 하나인 유리전이온도를 고려하여, EX-1은 244℃의 낮은 유리전이온도로 인하여 경화도막의 경도 및 기계적 특성 등의 제반 물성이 도막이 고온에 노출되는 흑서기의 경우 취약해 질 우려가 있어 배제하였고, 그리고 66.3℃의 유리전이온도를 가진 EX-4는 내한굴곡성등 도료의 내한특성에 대한 품질 우려로 인해 배제하였다. EX-2와 EX-3 중에서 본 실험에 사용된 hydroxyl기 함유 아크릴 수지의 점도와 가장 유사한 EX-3을 선정하여 주제와 경화제의 점도 차이를 최소화 하여 도료를 제조하였다.

3.2. 도료의 물성평가

Table 3 의 배합비에 의하여 각각 제조된 STD-1, STD-2 와 EX-3B 도료의 기본 물성을 Table 4. 에 나타내었다.

Table 4. Properties of Paints of STD-1, STD-2 and EX-3B

항 목	STD-1	STD-2	EX-3B
고형분(120℃, 2hrs, wt%)	53.2	54.2	55.2
점도(F#4, 20℃, sec)	58	58	60
비중(20℃)	1.0024	1.0012	1.0152
희석비율(F#4, 20℃, 30sec, %)	12.4	13.8	12.7

3.3. 도막의 물성평가

3.3.1. 도막의 기계적 물성

Table 5에는 도막의 물리적 물성에 대한 여러 가지 결과들을 나타내었다. 시편의 명칭은 각각 STD-1, STD-2와 EX-3C로 표기하였다. 도막의 외관, 기계적 성질은 orange와 blue color를 적용하여 실험하였다. 모든 실험은 ASTM에 준하여 상온에서 16~24hrs 경과 시킨 후 실시하였으며 실험결과를 그림 13에 나타내었다. 도막의 외관은 ASTM D 3928에 준하여 BYK Gloss-meter와 ATI Gloss-meter에 의하여 측정된 기계적 수치는 광택 및 선영성에서 3개의 시편 모두 비슷함을 알 수 있었다. ASTM C 633에 준하여 측정한 도막의 부착성은 바둑목법으로 평가하였으며 초기부착성이나 7

일 경과하여 도막의 경화성을 높인 후의 결과는 기존의 제품과 거의 동일하였다. 도막의 경도는 ASTM D 3363에 의거하여 측정된 연필경도와 KSMISO2815에 의거하여 측정된 도료와 바니시-부흐홀츠 압흔 시험방법은 BYK Gardner사의 경도 압흔 시험기(Buchholz hardness indentation tester)를 이용하여 측정된 압흔 저항(Resistance to indentation) 실험치는 기존과 비교하여 거의 유사한 것으로 나타났다.

압흔치를 평가하는 일반적인 계산식은 (1)식과 같으며 통상적으로 압흔폭 = 1~1.3, 압흔치 = 77-100 을 적정규격으로 본다.

$$\text{압흔치} = 1/\text{압흔폭} \times 100 \text{ -----(1)}$$

도막의 한 부분에 시행한 굴곡성 실험은 ASTM D522에 의거하여 Conical Mandrel 굴곡법으로 실시하였으며, 기존치와 EX-3C 시료의 실험치는 모두 적정규격에 만족되었다.

Table 5. Physical Properties of Coated Films of STD-1, STD-2 and EX-3C

항 목	STD-1	STD-2	EX-3C
도막 두께 (μm)	45	43	45
광택(20°) by BYK	95	94	96
광택/선영성(DOI) by ATI	98/83	99/82	99/84
초기부착	100/100	100/100	100/100
경시변화부착(1주일 후)	100/100	100/100	100/100
연필경도	HB	HB	HB
압흔 저항치	85	87	83
굴곡성 ($3.5 \sim 40.5\phi$)	균열없음	균열없음	균열없음





(a)



(b)



(c)

Figure 13. Physical properties of STD-1, STD-2 and EX-3C coated steel sheets.

3.3.2. 도막의 물리 화학적 특성

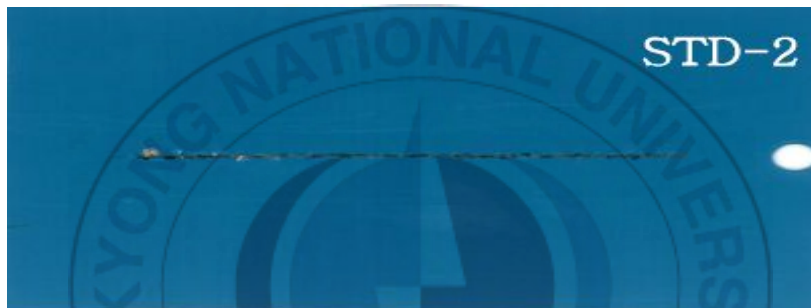
Table 6에는 도막의 물리화학적 특성을 나타내었다. 내습성 실험은 DIN 50017에 의거하였다. 40℃, 상대습도 98%RH 조건하에서 240시간 동안 실험 후, 상온에서 24시간 동안 방치하여 도막의 상태나 부착성 등을 평가하였으며 STD-1, STD-2와 EX-3C들은 모두 유사한 수준의 결과가 나타났다. 그림 14에는 내습성 측정을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 내습성 실험 후 도막의 상태나 부착성 등을 평가한 결과 기존의 멜라민경화제와 이소시아네이경화제로써 경화시킨 도막과 비교하여 유사한 결과가 나타났다.

Table 6. Physical and Chemical Properties of Coated Films of STD-1, STD-2 and EX-3C

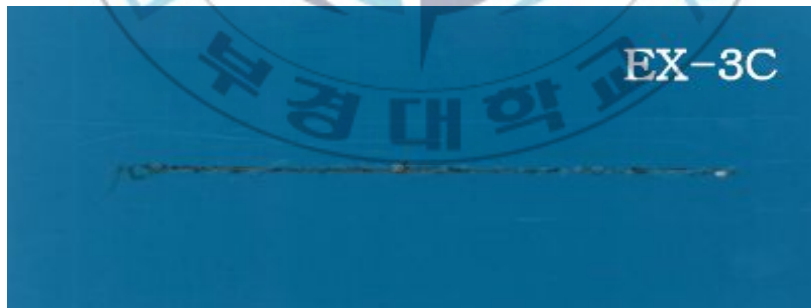
항 목	STD-1	STD-2	EX-3C
내습성 (40℃, 98% RH, 240hrs)	양호	양호	양호
부착	100/100	100/100	100/100
변색정도	양호	양호	양호
부풀음	편측1mm이내	편측1mm이내	편측1mm이내



(a)



(b)



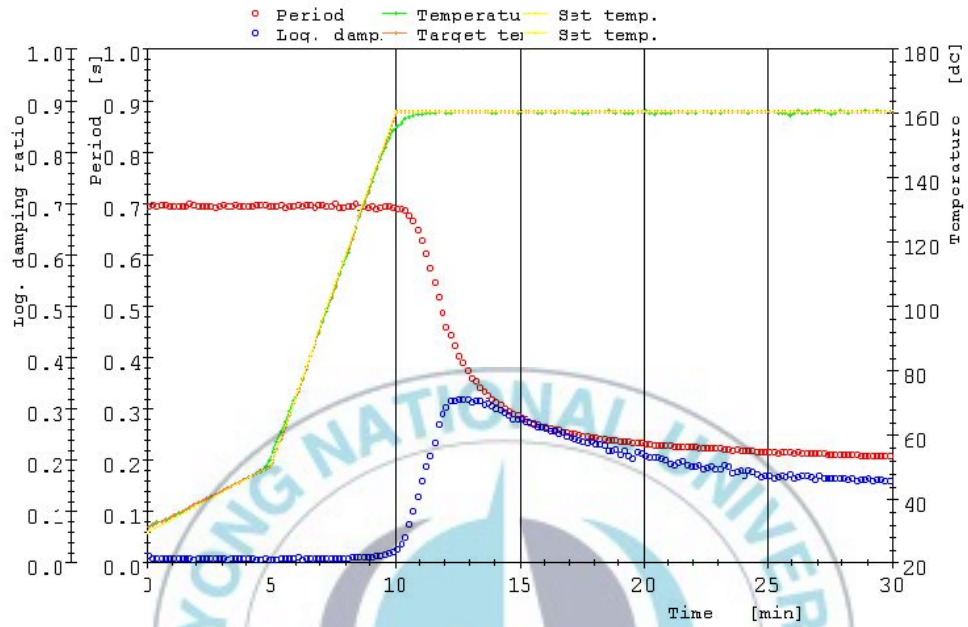
(c)

Figure 14. Visual results of STD-1, STD-2 and EX-3C coated steel sheets after humidity tests of 240hrs at 40°C, 98% RH.

3.3.3. 도막의 경화거동 측정

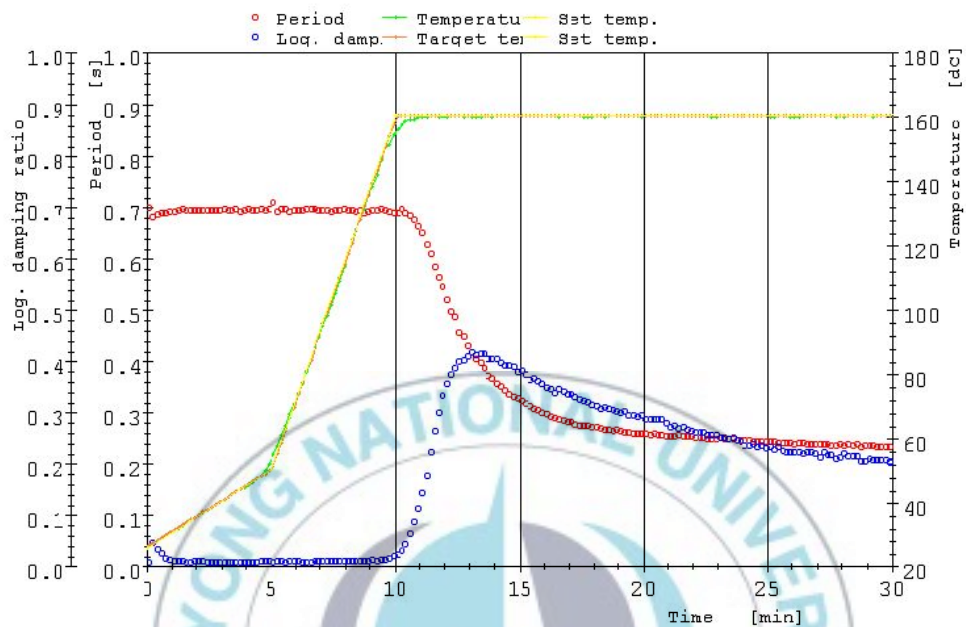
제조된 도료 STD-1, STD-2 및 EX-3C의 경화거동을 측정하기 위하여 강제 진자형 물성측정기(A&P회사, RPT-3000W)를 사용하였다. 1.2cm x 4.5cm 크기의 알루미늄 시편에 30 내지 40 μm 두께로 도장하여 장치내의 hot plate에 거치한 후 진자를 거치하여 자력에 의한 일정한 주기를 측정하였다. 시간 대비 온도 상승에 따른 주기의 변화를 측정하여 반응시간 및 경화 밀도를 측정하였다. 본 실험의 주기는 고분자의 가교와 같은 화학적 결합이나 고분자 엉킴(Entanglement)과 같은 물리적 결합에 영향을 받는 요소로서 판단할 수 있어 이에 의하면 액상도료가 고체화 도막으로 경화되어가는 과정을 쉽게 예측할 수 있는 장점을 가지고 있다.

그림 15는 가교결합제를 달리하여 동일한 아크릴 폴리올과 반응시켜 경화거동을 관찰한 결과이다. 여기서 melamine 수지를 이용한 STD-1, isocyanate를 이용한 STD-2, 그리고 본 연구에서 제조된 trimethoxy silane 과 N-Butoxymethyl acrylamide 아크릴 단량체들의 공중합체를 이용한 EX-3C가 도료의 경화거동 측정에서 EX-3C의 완전 경화에 도달하는 시간이 STD-1(15분) 및 STD-2(13분) 보다 다소 긴 19분에 도막의 경화가 완결되었다. 그 원인은 본 실험에서 합성한 공중합체의 주된 가교기인 알콕시기가 hydroxyl기와의 교환 반응에 보다 많은 에너지가 필요하기 때문인 것으로 판단 된다²⁰⁾.

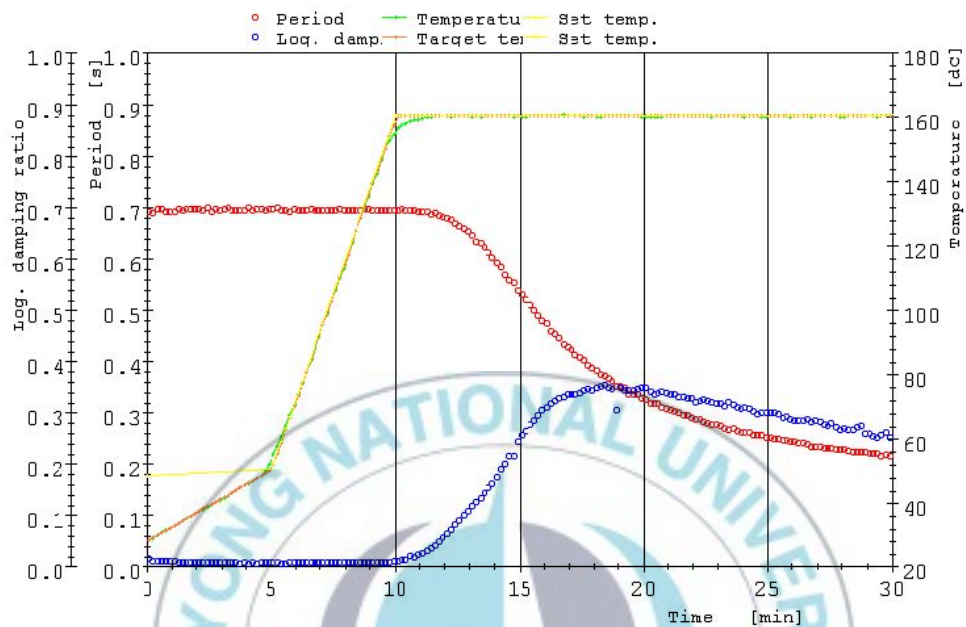


(a)

Figure 15. Cure behavior of paint; (a) STD-1, (b) STD-2, (c) EX-3B.



(b)



(c)

4. 결 론

환경친화형 도료용 가교결합제 개발을 위해 기존 amino 수지와 isocyanate의 유해한 가교결합제 대신 도료산업에 사용 가능한 신규 가교결합제를 용액중합을 통한 합성 가능성을 확인하였다. 즉 trimethoxy silane 단량체와 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체를 사용하여 단량체의 농도를 변화시켜 중합된 아크릴 수지 조성물의 분자량 분포, 유리전이 온도, 점도 및 제조된 아크릴 수지 조성물을 이용하여 제조한 도료를 기존의 도료용 가교결합제인 amino 수지와 isocyanate 가교결합제와 비교하여 경화 도막의 내습성, 내습 후 부착, 내습 후 변색 정도, 부풀음과 같은 물리화학적 특성치와 광택, 선영성, 초기부착, 경시부착 연필경도, 압흔 저항치, 굴곡성과 같은 기계적 특성치 그리고 경화거동을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 기존 도료업계에서 통상 사용하고 있는 유해한 amino 수지 및 isocyanate 가교 결합제가 나타내는 기계적, 화학적 물성, 그리고 유사한 경화 거동을 가진 신규 가교결합제로서의 활용 가능성이 확인되었다.
- 2) Trimethoxy silane 단량체와 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체를 이용하여 제조된 아크릴 수지 조성물의 유리 전이 온도, 내습성, 내습 후 부착, 내습 후 변색 정도, 부풀음과 같은 물리화학적 특성치와 광택, 선영성, 초기부착, 경시부착 연필경도, 압흔 저항치, 굴곡성과 같은 기계적 특성치가 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체의 함량에 따라 증가하였으며, 아크릴단량체의 공중합체 총량에 대하여 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체

10wt% 일 때 도료화를 위한 최적 물성을 보였다.

3) Trimethoxy silane 단량체와 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체를 이용하여 제조된 아크릴수지 조성물을 hydroxyl기와 교환반응을 통한 가교결합 반응시 기존의 amino 수지 및 isocyanate 가교결합제보다 다소 높은 경화 온도 및 경화 시간을 필요로 하나, 가교가 완료된 도막은 기존의 amino 수지 및 isocyanate 가교결합제와 유사한 기계적 및 화학적 특성을 나타내었다.



5. 참고문헌

1. Dr.P.K.T. Oldring BA, Ph.D, 1999, SITA Tech., "The chemistry & Application of Amino Crosslinking Agents or Aminoplasts", P. 17-40
2. 일반자재, 페인트 및 접착제에 대한 총 VOC 및 포름알데히드 방산량 규제 수준 제시안, 환경부 보고서 2003.1.10
3. W, J. Blank, 1992, "Novel Polyurethane Polyols for Water-borne & High Solid Coatings." , Progress in Organic Coatings, P. 235-259
4. Zeno W.Wicks, Jr., 1994, "Organic coatings Vol. 1: film formation, components, and appearance" P. 178-179
5. Kh. M. Mostafa,¹ A. A. El-Sanabary², 2002 "Graft Polymerization of Different monomers onto Carbamated Starches Derived from Native and Hydrolyzed Starches" P. 120 - 134
- 6) P. Walker, J. Coatings Technology, 1980, "Organo Silanes as Adhesion Promoters For Organic Coatings P. 248 - 260
7. E. I. Du Pont de Nemours and Company patent, 1997, "Coating containing acrylosilane polymer to improve mar and acid etch resistance"
8. E. I. Du Pont de Nemours and Company patent, 1994, "Crosslinkable copolymers comprising vinyl silane and vinyl esters of branched fatty acid"
9. Rauk, A., Boyd, R.J, Boyd, S.L, Henry, D.J. and Radom, L., 2003

- "Alkoxy radicals in the gaseous phase: β -scission reactions and formation by radical addition to carbonyl compounds. Canadian Journal of Chemistry, 81 (6). P. 431-442.
10. Elf-atochem., "Organic peroxides-Product bulletin , t-amyl peroxide."
 11. Elf-atochem., "Organic peroxides-Technical data , The initiators of choice for high solid coatings."
 12. Elf-atochem., "Organic peroxides-Product bulletin , t-amyl peroxide."
 13. John von neumann., 1972 "Properties of polymers" P. 22-23
 14. Ulrich Poth, R. Schwalm, M. Schwartz., 2011, "European coatings Tech. files" P. 39
 15. Ulrich Poth, R. Schwalm, M. Schwartz., 2011, "European coatings Tech. files" P. 38
 16. Ulrich Poth, R. Schwalm, M. Schwartz., 2011, "European coatings Tech. files" P. 41
 17. Ulrich Poth, R. Schwalm, M. Schwartz., 2011, "European coatings Tech. files" P. 65 - 70, 82 - 93
 18. 김 홍재., 1995, "플라스틱 재료강좌 , 아크릴수지" P. 39
 19. 김 홍재., 1995, "플라스틱 재료강좌 , 아크릴수지" P. 40
 20. C.J. Brinker and G. W. Scherer., 1990, "Sol-Gel Science" P. 111

감사의 글

오랜 동안 밀린 숙제를 비로소 책상에 올려 두는 무거운 마음으로 2011년 학기를 시작하였다. 2001년도에 이직을 하면서 바쁘다는 핑계로 그만두었던 산업대학원 공부를 다시 시작한 것은, 어쩌면 공부를 그만 두었던 그때 이유가 실은 한낱 핑계에 지나지 않았다는 것을 10여년의 직장생활을 통해 비로소 깨달았기 때문 일지도 모른다. 세상은 넓고 해야 할 일 또한 많다. 올해 초등학교에 입학한 큰딸 채윤이에게 아빠가 다니는 학교를 보여주고, 같이 앉아서 책을 읽는 것이 어쩌면 이제 갓 초등학교에 입학한 딸에게 공부를 해야 하는 이유를 설명하는 것 보다 더 가치 있는 일이 될 수 있을 거라는 생각도 했다.

“가치 있는 것들은 종종 고난이라는 포장지에 싸여 있다” 라는 격언처럼, 올해 내가 성취하고자 하는 것들, 또는 성취해야 하는 일들은 온통 고난이라는 포장지에 싸여있거나 심지어 넘쳐날 정도로 많은 것들을 해내야 했지만, 한참을 걸어가다 돌이켜 보면 이 역시 한낱 삶의 한 작은 편린에 지나지 않을 것이라 생각된다. 한 걸음 한 걸음 걷다 보면 갈래길에 다달아 어디로 가야 할지 고민할 때도 있고, 때론 막다른 길에 닿아 왔던 길을 되돌아 나와야 할 때도 있지만, 그때 필요한 것은 걷고 있는 이유가 아니라 무엇에 향해 걸어가고 있는지를 잊지 않는 것 이라 생각한다.

미국에 교환 교수로 가 계시는 동안에도 늘 관심을 아끼지 않고 돌봐주셨던 지도 교수 박 찬영 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 올립니다. 항상 열정과 의욕에 넘치시는 모습과 여러모로 부족한 부분이 많은 저에게 베풀어주신 배려는 잊지 않고 늘 가슴에 새기겠습니다. 제가 부경대학교 고분자 공학과에 적을 둔지 근 20년이라는 긴 시간이 흘렀고, 제가 처음 교수님들을 뵈었을 때 기억하는 교수님들의 모습만큼 저도 나이가 들었지만 올해 공부를 다시하면서 느꼈던 교수님들의 열의와 열정은 20년 전 그 강의실에 다시 앉아 있는 듯한 기분 좋은 상상에 빠지게 하곤 하였습니다. 한결같이 같

은 자리에서 저를 포함하여 많은 학생들에게 많은 지도와 지식을 전달해주신 박 상보 교수님, 민 성기 교수님, 이봉 교수님, 이 원기 교수님 정말 감사드리고 늘 건강하십시오. 김 주현 교수님 그리고 유 성일 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

같이 공부했던 넥센의 설 점수 부장님, 황 영배 씨, 또 앞으로 새로운 도전을 준비 중인 신 창욱 씨 , 모두 즐거웠고 앞으로 건승을 기원 합니다. 올 한해 공부에 매진 할 수 있도록 배려 해주시고, 항상 길을 알려주시는 김 동간 팀장님 그리고, 늘 고생한다며 용기를 분돋아 주신 박 찬남 차장님, 그리고 정 호철 과장, 박 경민 대리, 모두 감사드립니다. 무엇보다 항상 옆에서 믿고 따라주고, 내가 가지지 못한 많은 것으로 늘 나를 채워 주는 아내에게 감사와 사랑의 말을 전합니다. 그리고 채윤아, 주윤아 사랑한다. 어머니..... 감사합니다. 그리고 사랑합니다.

