

아크릴수지도료의 설계기술

부경대학교 표면공학과 부교수 서 차 수

1. 서론

통상 플라스틱분야에서 말하는 아크릴樹脂란 MMA를 주성분으로하는 單量體를 重疊하여 얻어진 메타아크릴수지를 주로 지칭하지만 도료나 잉크의 바인더용으로 사용되는 아크릴수지는 아크릴산 및 메타아크릴산과 그 誘導體를 주성분으로 하는 單量體를 重疊시켜 얻어진 수지를 가르킨다.

아크릴수지는 耐候性, 耐汚染性, 耐食性 등이 우수하여 자동차, 가전기기, PCM, 캔 용, 알루미늄샷시, 건축재료, 자동차보수용, 가구, 플라스틱 등의 上塗塗料의 binder로 광범위하게 사용되고 있다.

아크릴수지가 최초로 도료에 응용된 것은 1930년경이라고 알려져 있지만 초장기에는 단량체가 高價로 그다지 많이 사용되지 않았으나 그후 원료의 대량생산에 따른 단량체의 가격의 하락으로 인해 高級塗料로부터 일반 공업용도료까지 사용이 많아졌다. 최근에는 塗料의 無公害化, 資源節約化, 에너지 절약화 등과 같은 사회적 요구에 의해 아크릴수지도 하이솔리드화, 수용화, 무용제화로 전환해야 할 것이며, 여기에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 여기에서는 도료나 잉크에 사용되는 아크릴수지의 물성을 좌우하는 설계기술과 앞으로 추구해야 할 과제의 방향에 대하여 논하고자 한다.

II. 본론

2-1. 도료의 형태

도료용 아크릴수지를 그 형상에 따라 분류하면 다음 표-1과 같이 분류된다.

크게 분류하면 有機溶劑形과 水性形, 無溶劑形의 세종류로 분류가 가능하지만, 有機溶劑形 塗料는 아크릴樹脂塗料의 개발 초기부터 이용한 형으로 아크릴락카나 아크릴 에나멜로 自動車補修용과 家電製品의 상도도료로 사용되어 왔다.

그러나 최근 유기용제의 휘발에 의한 공해문제가 크게 관심사가 되어 도료분야에서도 무공해도료의 개발 필요에 따라 휘발성 유기용제(VOC)를 감소시키기 위해 high solid化, 수성화, 무용제화의 개발이 진행되고 있다.

표-1. 塗料用 아크릴樹脂의 分類

형태별	도료 형태	대표적인 도료종류	건조조건
유기용제형	溶液형	아크릴 락카	자연건조
		아크릴 메라민	가열건조
		아크릴 우레탄	자연, 강제건조
	非水 에멀전형	NAD 락카	가열건조
		열경화 NAD	가열건조
水性形	水 溶 性	아크릴 메라민	가열건조
	Colloidal dispersion	아크릴 하이드로졸	자연, 가열건조
	수성에멀전	열가소성 에멀전	자연건조
		열경화성 에멀전	가열건조
無溶劑形	無溶劑 溶液形	아크릴 syrup	자연, 가열건조
		자외선경화아크릴	자외선경화
	粉 體 形	열가소성 아크릴	가열건조
		열경화성 아크릴	가열건조

2-2. 아크릴樹脂의 合成

아크릴酸 및 메타아크릴酸과 그 誘導體의 單量體는 過酸化物이나 아조화합물등과 같은 라디칼開始劑의 존재하에서는 容易하게 重合을 開始하여 高分子量의 重合體를 생성한다.

이의 重合方法에는 塊狀重合, 溶液重合, 懸濁重合 및 乳化重合의 4가지로 나눌 수 있다.

그러나 塊狀重合은 溶劑를 사용하지 않고 단량체에 개시제를 가하여 중합을 행하는 방법으로 중합열의 제거가 어려운 점등으로 인해 도료용 아크릴수지의 제조에는 거의 사용되지 않는다.

2-2-1. 溶液重合

단량체 및 폴리머에 대한 良溶劑의 존재하에 행하는 균일계의 중합방법으로 일반적으로 방향족탄화수소, 케톤, 에스테르 및 알콜계 용제가 사용된다. 중합열의 제거는 비교적 쉽지만 연쇄이동으로 인해 생성된 폴리머의 중합도는 다른방법으로 중합된 것보다 낮다. 앞에서 말한 도료의 형태별 중 용액형과 수용액형에는 용액중합법이 주로 사용되고 있다.

2-2-2. 懸濁重合

분산제를 첨가한 분산매(일반적으로 물)중에 중합개시제 들어있는 단량체를 가하여 강력한 교반장치하에서 단량체를 0.1~1mm정도의 크기로 분산시켜면서 중합을 행하

는 방법이다. 따라서 물과 반응하는 단량체나 물에 용해도가 큰 단량체의 중합에는 적당하지 않으며 또한 수용성의 중합개시제는 적당치 못하다.

微小粒子중에서의 중합거동은 괴상중합과 거의 같으며 일반적으로 중합도는 용액중합보다는 높고 유화중합보다는 낮다.

중합이 끝난 후에는 폴리머의 입자는 물중에서 현탁된 상태로 존재하므로 여과, 건조에 의해 아크릴수지를 얻는것이 가능하다. 무용제 또는 적당한 유기용제에 용해시켜 사용하기도 하며 또한 분체도료용 아크릴수지의 합성에는 현탁중합법이 많이 사용된다.

2-2-3. 乳化重合

통상 水中에서 계면활성제와 단량체 및 過黃酸鹽과 같은 水溶性의 重合開始劑를 加하여 교반하면서 중합을 행하는 방법이다. 단량체는 계면활성제의 존재하에 micelle 생성기구에 따라 水相으로 분산하여 중합은 micelle안에서 일어난다. 생성된 폴리머의 중합도는 다른 중합방법에 비하여 가장 높고 0.1~1 μ m의 미세한 입자로 되어 水相으로 분산하여 안정화된다.

水性에밀전형 도료용 아크릴수지의 합성법으로 이방법이 사용된다. 여기에 반하여 非水에밀전형의 중합방법은 용매로 물대신 유기용제를 사용하여 油溶性의 개시제를 使用하여 중합을 행하는 방법이다.

그의 최근에는 기능성 추구등과 같은 목적으로 blocked중합, graft중합, 다단계중합 등의 검토가 진행중에 있다.

2-3 共重合組成

2-3-1. 構成단량체 종류와 특징

아크릴수지의 원료인 아크릴산에스테르와 메타아크릴산에스테르의 단량체는 아주 많은 종류가 있으므로 종류의 선택과 조합에 대한 자유도가 크며 요구하는 성능에 알맞은 수지의 설계가 가능하다. 표-2에 도료용 아크릴수지에 사용되는 주요한 단량체의 종류를 나타내었다.

熱硬化性아크릴수지도료 및 塗膜의 性能을 지배하는 樹脂중의 因子로는 다음과 같은 것이 있다.

표-2. 아크릴계 단량체의 종류와 특성값

단량체명	略號	化學式	Homopolymer의 T _g (°C)	分子量	효과*
Methyl acrylate	MA	CH ₂ =CH-COOCH ₃	8	86	가소성
Ethyl acrylate	EA	CH ₂ =CH-COOC ₂ H ₅	-22	100	가소성
Isopropyl acrylate	iso-PA	CH ₂ =CH-COO-CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	-5	114	가소성
n-Butyl acrylate	n-BA	CH ₂ =CH-COO-(n)C ₄ H ₉	-54	128	가소성
2-Ethylhexyl acrylate	2-EHA	CH ₂ =CHCOO-CH ₂ -CH-C ₄ H ₉ $\begin{matrix} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	-85	184	가소성
Methyl methacrylate	MMA	CH ₂ =C $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$	105	100	경도
Ethyl methacrylate	EMA	CH ₂ =C $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	65	114	경도
Isopropyl methacrylate	iso-PMA	CH ₂ =C $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COO-CH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{matrix}$	81	128	경도
n-Butyl methacrylate	n-BMA	CH ₂ =C $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COO-(n)C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$	20	142	가소성
Isobutyl methacrylate	iso-BMA	CH ₂ =C $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COO-CH}_2\text{-CH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{matrix}$	67	142	경도
n-Hexyl methacrylate	n-HMA	CH ₂ =C $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COO(n)C}_6\text{H}_{13} \end{matrix}$	-5	170	가소성
Lauryl methacrylate	LMA	CH ₂ =C $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COO-C}_{12}\text{H}_{25} \end{matrix}$	-65	254	가소성
Acrylic acid	AA	CH ₂ =CH-COOH	106	72	가교관능
Methacrylic acid	MAA	CH ₂ =C $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COOH} \end{matrix}$	130	86	가교관능
Maleic acid		HOOC-CH=CH-COOH	130	116	가교관능

單量體名	略號	化 學 式	Homopolymer의 T _g (°C)	分子量	효과*
Itaconic acid	IA	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array}$	-	130	가교관능
2-Hydroxyethyl methacrylate	2-HEMA	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \end{array}$	55	130	가교관능
Hydroxypropyl methacrylate	HPMA	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \text{-COO-CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{-COO-CH-CH}_2\text{-OH} \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	26	144	가교관능
2-Hydroxyethyl acrylate	2-HEA	$\text{CH}_2=\text{CH-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	-15	116	가교관능
Hydroxypropyl acrylate	HPA	$\text{CH}_2=\text{CH-COO-CH}_2\text{-CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH-CH}_3 \end{array}$ $\text{CH}_2=\text{CH-COO-CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-7	130	가교관능
Acrylamide	AAM	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	153	71	가교관능
N-Methylolacrylamide	N-MAAM	$\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{OH}$	-	101	가교관능
Diacetonacrylamide	DAAM	$\text{CH}_2=\text{CH-CONH-} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C-CH}_2\text{-C-CH}_3 \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	65	169	가교관능
Glycidylmethacrylate	GMA	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{-COO-CH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{CH-CH}_2 \end{array} \end{array}$	41	142	가교관능
Styrene	ST	$\text{CH}_2=\text{CH-}$	100	104	경도
Vinyltoluene	VT	$\text{CH}_2=\text{CH-}$ CH_3	-	116	경도
Vinylacetate	VAc	$\text{CH}_2=\text{CH-OCOCH}_3$	30	86	가소성
Acrylonitril	AN	$\text{CH}_2=\text{CH-CN}$	100	53	경도

*효과: 가소성;가소성부여, 경도;경도부여, 가교관능;가교 및 관능성부여

① 모노마의 組成에 따라 결정되는 T_g, S.P., 官能基의 濃度가 인자로 된다.

② 重合方法에 의해 좌우되는 分子量 및 分子量分布와 組成分布 등이 있다.

用度에 따라 이들 因子의 가장 좋은 조건을 선정하고 조정한다. 塗裝時 또는 塗膜의 性能으로는 硬度, 耐候性, 耐蝕性, 可塑性, 耐藥品性, 乾燥性, 기포, 흐름성과 같은 舉動등이 중요하며, 塗料로서는 顏料分散性, 貯藏安定性, 稀釋性, 칩소성 등이 주요한 사항으로 열거할 수 있다.

塗料用 熱硬化性아크릴수지에 사용되는 原料인 단량체의 選定基準으로는 styrene, 측쇄에 짧은 알킬에스텔을 가진 메타크릴산 등과 같은 剛直하고 높은 Tg를 가진 硬質모노마와 긴 알킬에스텔의 측쇄를 가진 메타크릴산과 아크릴산 유도체와 같은 낮은 Tg를 가진 軟質모노마를 같이 조합하여 사용하며 또한 架橋點이 되는 관능성모노마, 또는 다른 樹脂와의 相溶性을 향상시키고, 硬化時에 측매작용등의 보조적인 역할을 하는 酸모노마 등의 極性모노마를 일반적으로 병용한다.

架橋時에는 관능성모노마가 필요하지만 가장 일반화 되어 있는 아미노樹脂 및 isocyanate prepolymer를 架橋劑로 사용하는 架橋系의 경우에는 水酸基를 함유한 단량체 즉 2-HEMA, 2-HEA등이 使用된다. 塗膜에 可塑性을 부여하고 塗料로서의 反應性 등을 調整하는 目的으로 hydroxybutyl acrylate나 methacrylic acid 에 ϵ -caprolactone부가체 등도 利用된다. 아크릴계 분체도료의 경우에는 glycidyl methacrylate, methyl glycidyl methacrylate를 관능성 단량체로 사용한 아크릴수지에 多鹽基酸을 架橋劑로 사용한 것이 많이 사용되고 있다.

2-3-2. 單量體의 種類에 따른 塗料의 물성에 미치는 영향

아크릴수지의 物性は 原料로 사용된 단량체의 종류에 따라 크게 달라진다.

① 단량체가 가진 側鎖알콜의 炭素數가 12以下인 경우는 炭素數가 많을수록 유연하여 굴곡성이 좋고 粘着性이 있으며 같은 炭素數라도 iso-, sec-알콜基를 가진 것이 딱딱하고 경도가 높고 不粘着性으로 된다.

② Methacrylic ester monomer는 동일한 側鎖를 가진 acrylic ester 모노머 보다 딱딱하고 취약하며 불점착성이나 내약품성과 強度面에서는 우수하다.

③ 逆으로 acrylic ester monomer는 유연성이 풍부하여 굴곡성이 좋고 소지에 대한 밀착성이 우수하다. 따라서 物性이 좋은 樹脂를 얻기 위해서는 2種類 以上の 단량체를 공중합시켜 각 長短點을 補完하여 樹脂를 합성하는 것이 일반적이다.

④ Styren, vinyltoluene monomer를 사용하면 딱딱하고 硬度가 높아 취약하며 暴露時 黃變하기가 쉽지만 적당량으로 共重合시켜 사용하면 다른 樹脂와의 相溶性이 좋아지고 透明度, 光澤등이 개량될 수 있고 또한 價格도 저렴하게 될 수 있다.

⑤ Vinyl acetate monomer를 사용하면 유연성이 증가하고 비극성용제의 허용치를 증가시켜 가격절감에는 효과가 있지만, 반면 耐藥品性, 耐水性, 感溫性이 나빠지는 결점이 있다.

⑥ 에폭시수지의 사용은 내오염성, 밀착성, 내약품성은 좋아지지만 투명성, 내황변성이 나빠지고 가열건조 온도가 조금 높아진다.

⑦ 메라민수지의 배합은 소부온도를 낮추고 硬度, 내오염성은 좋아지지만 충격성, 에릭센, 굴곡 등의 물리적 성질이 나빠지는 단점이 있으므로 과량 사용은 주의해야 한다.

⑧ 관능기가 있는 단량체는 공중합시 架橋點이 되어 가교밀도를 조절하여 樹脂의 物性을 좌우하는 중요한 역할을 한다.

그외 수지의 중합도가 너무 낮으면 塗膜이 弱하고 耐久性, 耐藥品性, 物理的特性이 나빠지며 重合度가 너무 높으면 수지용액의 점도가 너무 높게되어 도막의 살오름성이 적게되고 스프레이 작업시 실킹현상이 생기는 등 塗裝作業性이 나쁘게 된다.

결국 樹脂의 合成에 사용되는 단량체의 선정은 모노머의 Tg와 같은 특징과 요구하는 도료의 물성과 최종제품의 코스트를 감안하여 해야한다.

2-3-3. 共重合組成과 점도

塗料用 아크릴수지의 共重合組成은 그 작용효과면에서 분류하면 표-2에서와 같이 경도부여성분과 가소성부여성분 및 가교관능성 부여 성분으로 되어 있다. 여기서 주성분으로는 경도부여성분 및 可塑性부여성분의 아크릴산에스테르, 메타아크릴산에스테르, 스킨렌 등이 주로 사용되고 다시 가교 및 관능성부여 성분이 용도와 도장조건에 따라 선택되어 사용된다. 대표적인 아크릴수지의 가교기구를 표-3에 나타내었다.

또한 공중합체의 유리전이온도(Tg)의 近似値는 다음식으로 구할 수 있다.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \frac{W_3}{T_{g3}} + \dots (1)$$

단; Tg: 공중합체의 유리전이온도(절대온도)

W₁, W₂, W₃... : 각 단량체의 중량%

Tg₁, Tg₂, Tg₃... : 각 homopolymer의 Tg

표-3. 아크릴樹脂의 架橋機構

아크릴수지 중의 반응성관능기	架橋劑
①-COOH	Epoxy수지 Melamine수지 Polyisocyanate
①-COOC ₂ H ₄ OH	Amino수지 Polyisocyanate
①-COONHCH ₂ OH	Amino수지 Epoxy수지
①-COOCH ₂ CH-CH ₂ \O/ /	多鹽基酸 Polyamine
①-COOCH ₂ CH=CH ₂	과산화물, 자외선

단 ①; acryl수지의 주쇄

MMA/EA = 50/50의 아크릴수지에서 분자량이 거의 같은 경우에도 수지농도와 점도와의 관계에 있어서 수지의 분산상태의 영향은 그림-1과 같다.

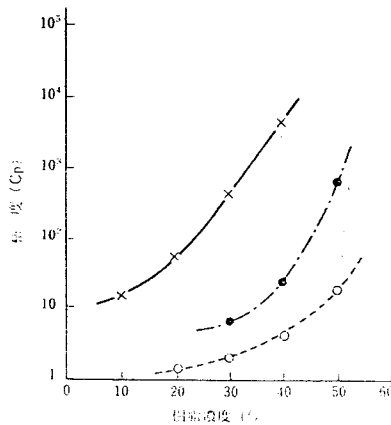


그림-1. 열가소성아크릴수지의 점도거동 (MMA/EA = 50/ 50)

- : 에말전형 [η] = 0.69
- : NAD형 [η] = 0.60
- × : 용액형 [η] = 0.63

그림에서 보는바와 같이 용액형 > NAD형 > 수성에말전형의 순으로 저점도 제품이 얻어진다.

아크릴수지의 수평균분자량(Mn), 또는 比粘度(η_{sp}/C)와 용액점도의 對數와는 직선관계가 있고 분자량 또는 비점도가 높으면 수지의 용액점도가 높아진다.

수지의 극성기효과, 水性結合효과, 분자량분포 등의 영향도 있어 수지용액점도와 Tg와는 항상 상관관계는 일치하지 않는다. 단 수지의 고유점도[η]가 같아도 수지용

액점도의 농도의존성은 Tg가 높을수록 크다. 즉 Tg가 높은 수지는 농도에 의한 점도의 변화율이 크게된다.

용액중에 확산되어 있는 수지의 각 segment의 자유운동성이 관여된다. 수지의 분자량과 스프레이 도장시의 silking 및 도막물성과는 서로 상반되는 관계가 있고 비닐수지에 있어서는 분자량이 높으면 도막물성은 양호하게 된다. 그러나 스프레이 도장시에 silking현상이 나타나고 용제로 많이 희석하면 도장작업성이 나빠진다.

수지의 분자량분포의 폭이 좁으면 용액점도는 특히 낮은 shear에서의 점도는 뉴턴 점도에 가깝고 스프레이 도장작업성도 좋아지며 분자량 140,000까지 스프레이 가능하다. 평균분자량이 30,000의 수지중에 분자량이 1,500,000의 수지가 약 1%정도 존재하여도 silking현상의 발생으로 스프레이 도장이 불가능하다. 또한 분자량분포의 폭이 크면 도막형성과정에서 상분리가 일어나고 도막물성이 나빠진다. 따라서 생성수지의 분자량이 좁을수록 바람직하다.

공중합수지의 합성시 생성수지의 공중합조성비가 배합한 단량체의 조성비와 동일한 것이 바람직하다. 공중합체 합성시에 폴리마의 쇄성장단계에서 4종류의 부가반응이 존재한다.

- ① $\sim m_1 + M_1 \rightarrow \sim m_1 m_1 \quad [k_{1,1}]$
- ② $\sim m_1 + M_2 \rightarrow \sim m_1 m_2 \quad [k_{1,2}]$
- ③ $\sim m_2 + M_1 \rightarrow \sim m_2 m_1 \quad [k_{2,1}]$
- ④ $\sim m_2 + M_2 \rightarrow \sim m_2 m_2 \quad [k_{2,2}]$

M_1, M_2 ; 단량체 1,2.

m_1, m_2 ; 라디칼 1,2.

$r_1 = k_{1,1}/k_{1,2}$, $r_2 = k_{2,1}/k_{1,2}$

공중합체의 조성식(r)은 다음식과 같다.

$$r = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \times \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad \text{공중합체 조성식}$$

예를 들어 MMA가 M_1 인 경우

r_1	M_2	r_2
1.5	Methacrylamide	0.5
6.7	M An	0.02
0.37	MAA	2.2
20	VAc	0.015
0.42	SM	0.48

MMA와 MAA를 공중합한 경우 단량체의 몰조성비를 MMA = 92%, MAA = 8%로 하면 중합 초기단계에서의 생성된 폴리머 조성비는 위 식에 의해 계산하면 MMA가 81.5%, MAA가 18.5%로 되어 초기에 생성된 고분자물에는 관능기인 MAA의 농도가 단량체에서의 농도보다 배이상으로 많게 되고 이 경우 반응도에 따른 공중합의 조성을 그림-2에 나타내었다.

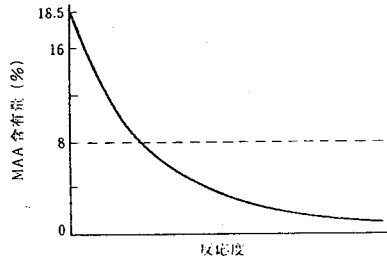


그림-2. MMA/MAA = 92/8의 단량체비로 공중합한

경우 반응도에 따른 생성되는 공중합조성비의 변화

따라서 공중합체의 조성비가 MMA/MAA = 92/8인 고분자를 얻기 위해서는 공중합체 조성식을 이용하여 단량체의 초기조성을 다음과 같이 하는게 좋다.

$$\frac{92}{8} = \frac{M_1}{M_2} \times \frac{0.37M_1 + M_2}{2.2M_2 + M_1}$$

위 식에서 의해 MMA 97%, MAA = 3%로 초기 조성비를 맞출 필요가 있다.

즉, MMA에 비하여 MAA의 부가속도가 크기 때문에 오히려 이와같은 경우에는 초기 단량체의 조성을 맞추어 주고 나머지를 적하하는 공중합을 행하면 고분자의 쇠에 MAA가 균일히 분포되어 있는 고분자물이 얻어진다. 공중합 합성시에 공중합 조성비가 차이가 있을 경우 수지의 용해성과 도막의 물성에 악영향을 미친다. 특히 열경화성수지에 있어서는 관능성기가 고분자의 골격에 균일하게 분포한 것이 바람직하다.

2-3-4. 熱硬化性 아크릴 樹脂의 架橋系와 그 특성과 用途

표-4에 열경화형 아크릴수지 가교계에 이용하는 가교용 수지를 나타내었고 이중 A타입이 가장 많이 사용되는 가교형으로 중점적으로 설명하고자 한다.

표-4 熱硬化性아크릴 樹脂塗料의 架橋系

다 입	架橋劑중의 官能基 아크릴 수지중의 反應性官能基	아미노 수지 -CH ₂ OR -CH ₂ OH	isocy anate -NCO	epoxy -C-C \O/	多價 水酸基 -OH	多鹽基酸 -COOH	不飽 和基 -CH =CH ₂	水分 H ₂ O	금속 이온 M ⁺⁺
A	水酸基 : -OH	◎	◎	△		△			
B	酸 基 : -COOH	○	○	◎	△				◎
C	에폭시基 : -CH-CH ₂ \O/	△	△	△	△	◎			
D	N-methylol(alkyl) : >NCH ₂ OH	◎	△	△	◎	△			
E	不飽和基 : -CH=CH ₂						◎		
F	alkoxy silane : -Si-OR				△			◎	

注) ◎ : 實用化되고 있다.

○ 또는 △ : 一部實用化되고 있거나 또는 實用化의 可能性이 있는 것.

각 架橋系의 性能比較를 표-5에 나타내었다.

그리고 각 官能基도입에 사용되는 단량체의 종류를 표-6에 나타내었다.

1) 水酸基와 아미노수지의 가교계

뇨소, 메라민, 벤조구아나민 등의 아미노화합물과 포름알데하이드와의 附加축합체를 아미노수지라 칭하지만 수성계의 일부를 제외하면 塗料用으로는 축하물에 다시

표-5 架橋系와 塗膜性能比較

架橋系		塗膜性能等	硬 貨 性	光澤 · 外觀	耐 候 性	耐 食 性	可 燒 性	耐藥 品性	一液 또는 二液	經 濟 性
1	水酸基 - 메라민수지		○	○	○	○	○	◎	1	◎
2	水酸基 - isocyanate prepolymer		◎	◎	○	○	◎	◎	2	△
3	酸 基 - 에폭시수지		○	○	(○)	(◎)	○	○	2	○
4	N-메치를基 - (自己架橋等)		△	◎	△	△	◎	△	1	○
5	에폭시基 - 多鹽基酸		○	○	○	○	○	○	1또는2	○
6	不飽和基 - (自己架橋)		◎	○	△	○	○	○	2	△
7	alkoxy silane-(濕氣硬化)		○	○	◎	△	△	◎	2	△

표-6 각 官能基 도입에 사용되는 단량체의 종류

Functional Group	Monomer
Carboxyl	Acrylic acid Methacrylic acid
Hydroxyl	Hydroxyethyl acrylate and methacrylate Hydroxypropyl acrylate and methacrylate
Anhydride	Maleic anhydride Itaconic anhydride
Epoxide	Glycidyl acrylate and methacrylate Alkyl glycidyl ether
Amine	Dimethylaminoethyl methacrylate
Isocyanate	Vinyl and allyl isocyanate
Amide	Acrylamide Methacrylamide Maleimide

1가알콜로 일부 내지 전부를 ether化한 것을 사용하여 溶劑에 대한 溶解性을 부여하고 도막에 가소성을 부여 시킨다. 使用하는 1가알콜로는 부탄올이나 메탄올로서 에테르화시킨 메라민 수지가 많이 사용된다.

아크릴수지의 水酸基와 아미노수지의 메치롤기 또는 alkoxyethyl기와의 반응 이외에 여러종류의 副反應이 있으며 반응의 종류는 표-7에 나타내었다. 반응 3과 4가 바람직한 가교반응이라 생각된다.

표-7 메라민수지와 반응기구

1. $>NCH_2OH \rightleftharpoons >NH + HCHO$
2. $>NCH_2OH + HN< \rightarrow >NCH_2N< + H_2O$
3. $>NCH_2OH + HOR \rightleftharpoons >NCH_2OR + H_2O$
4. $>NCH_2OCH_3 + HOR \rightleftharpoons >NCH_2OR + CH_3OH$
5. $2>NCH_2OCH_3 + H_2O \rightarrow >NCH_2N< + HCHO + 2CH_3OH$
6. $>NCH_2OCH_3 + HN< \rightarrow >NCH_2N< + CH_3OH$
7. $2>NCH_2OCH_3 \rightarrow >NCH_2N< + CH_3OCH_2OCH_3$
8. $2>NCH_2OH \rightarrow >NCH_2OCH_2N< + H_2O$
9. $>NCH_2OCH_3 + HOCH_2N< \rightarrow >NCH_2OCH_2N< + CH_3OH$
10. $>NCH_2OCH_2N< + HOR \rightarrow >NCH_2OR + >NCH_2OH$
11. $>NCH_2OCH_3 + H_2O \rightarrow >NCH_2OH + CH_3OH$

熱硬化性아크릴 樹脂塗料는 高級가열건조형 도료로 가장 널리 사용되고 있으며 알키드-아미노수지 도료에 비하여 내약품성, 내후성, 내용제성, 경도, 내오염성 등이 우수하다는 특징이 있다. 표-8에 熱硬化性아크릴 樹脂塗料의 주용도와 수지의 배합에와 특징을 나타내었다.

硬化성에 미치는 官能度の 영향을 그림·3에 나타내며 그림에서 보는 바와 같이 2관능성 전후에서 큰 변화를 나타낸다. 數平均分子量이 10,000 前後의 경우는 보통 10관능 전후의 수산기를 가지고 있다.

표-8 熱硬化性아크릴 樹脂塗料의 주용도 및 특징

代表的用途	家電塗料	자동차용 메타릭도료	PCM 塗料
燒付條件	140~170℃/20'	140~150℃/20'	200~250℃/60"
主要要求性能	耐汚染, 耐食, 附着	外觀, 耐候, 耐酸	加工性, 耐候, 耐食
樹脂의 Tg* ₁	5~25℃	20~40℃	0~20℃
塗膜의 Tg* ₂	90~100℃	100~110℃	80~90℃
樹脂의 配合例 (고형분비)	아크릴/메라민/에폭시 =7/2/1	아크릴/메라민=7/3	아크릴/메라민= 8/2
顔料濃度	백색도료 * ₃ R-TiO ₂ , PWC50%	silver-metallic Al안료, PWC10%	백색도료 R-TiO ₂ , PWC40%

注) 위는 代表例

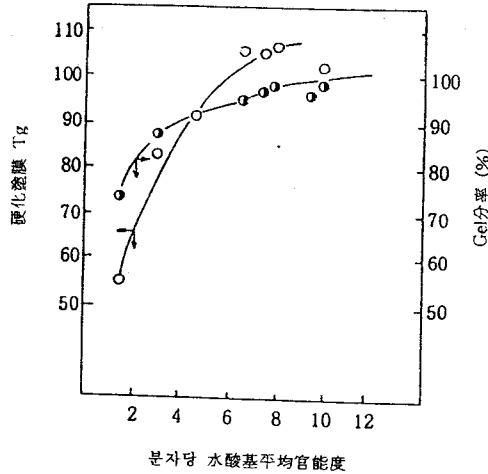
*₁: 計算值

*₂: 動的粘彈性測定裝量에 의해 측정

*₃: PWC Pigment Weight Concentration(顔料重量濃度)

냉장고용과 같은 家電塗料에서는 耐汚染性, 耐비등수 試驗後의 物성과 耐蝕性 등이 要求되어 架橋密度가 높고 耐加水分解性 또는 加水分解되어도 樹脂의 骨格이 可塑性이 유지되는 樹脂組成이 필요하다. 스티렌이 들어가는 공합체에는 Tg가 낮은 BPA계의 에폭시수지가 통상 배합되어 사용된다.

또 塗料로서의 顔料의 分散性, 安定性を 유지하기 위해 分子量分布에 주의해야 한다. 표-9에 용제의 절감을 목적으로 한 저분자량의 high solid형과 중래형 및 아미노 알키드 樹脂계와의 도막성능의 비교치를 나타내었다.



注) 아크릴수지/부칠에 텔화메라민수지=70/30(固形分重量)
160°C/20分 가열한 투명도막

그림 3 아크릴수지의 평균기능기도와 塗膜의 Tg, Gel분율

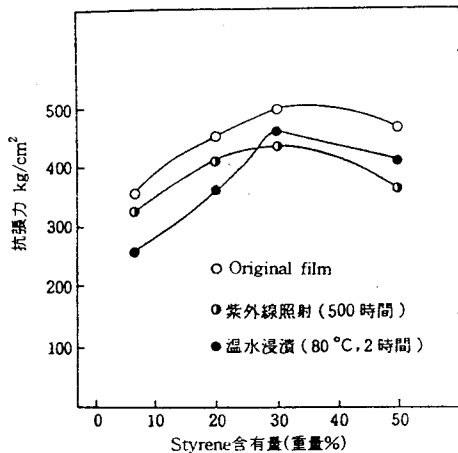
自動車用 metallic塗膜은 메타릭도막층과 그 위의 크리아층으로 이루어져 있고 外觀以外에 特히 耐候性이 좋아야 한다. 耐候性에 영향을 크게 미치는 수지의 因子로는 스티렌함량과 모노마의 種類, 分子量, Tg가 전부 관계된다.

그림 4, 5, 6, 7에 스티렌함량, 分子量과 塗膜의 crack 발생의 傾向에 관하여 그 예를 나타내었다. 크리아층에 紫外線吸收劑를 첨가함으로 도막에 crack의 발생을 효과적으로 지연시킬 수 있다. 塗膜의 外觀으로는 크리아층의 樹脂의 分子量, Tg, 메타릭층과의 極性차이를 고려해야 하며, 메타릭층에는 알루미늄안료의 配向을 위해 도장 후의 도막점도를 높히도록 설계해야 한다. 공해를 줄이기 위해 용제량이 적은 N.A.D가 사용되는 경우도 있으며 이는 分散系임으로 塗裝直後 도막의 점도가 높아 메타릭층의 수지로 적합하다. 또한 자동차용 메타릭도료의 high solid화를 위해 저분자량아크릴수지의 도장작업성을 개량하기 위해 부분 겔입자를 첨가하기도 한다.

표-9 High solid형 가전도료와 다른수지도료와의 도막의 성능

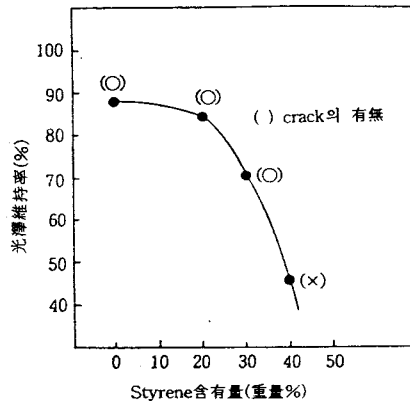
	家 電	일반 소부용 도료					
		從來型		從 來 型		하이소리드형	
		아크릴	아크릴	아크릴	알키드	아크릴	알키드
樹脂配合比	메라민/에폭시*1(固形%)	20/10	30/10	25/5	30/0	30/10	30/0
PWC	TiO ₂ R-580*2%	50	50	50	R-820,50	50	R-820,50
塗裝時不揮發分	% (R.S.E.)	41(1.44)	68(0.47)	40(1.5)	54(0.85)	71(0.41)	71(0.41)
塗料粘度	Ford cup #4, 20℃(秒)	20	25	20	23	30	28
소부조건	℃/分	150/20	160/20	150/20	130/20	160/20	130/20
硬 度	鉛筆	2H	2H	2H	H	3H	H
光 澤	60°	94	94	94	92	95	91
附着性	Cross cut-Tape	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Erichsen시험	mm	6.5	5.5	3.5	4.3	3.1	4.0
耐衝擊性	1/2"φ, 500gr/cm	50	40	30	40	20	40
層間附着性	180℃/30分→150℃/20分	◎	◎	△	(◎)* ³	○	(◎)* ³
耐藥品性	5% NaOH-72Hrs	◎	◎	◎	○	◎	△
	5% CH ₃ COOH, 72Hrs	◎	◎	◎	(◎)* ⁴	◎	(△)* ⁴
耐煮沸水性	附着性	◎	◎	○	(◎)* ⁵	-	(◎)* ⁵
(2Hrs)	에릭센(mm)	5	4	1	-	1	-
내열수분무성	240Hrs	◎	◎	○	△	○	○
耐熱黃變性	+200℃/40分	◎	◎	○	○	○	△~X
耐紫外線性	48Hrs	◎	◎	○	-	○	-
耐汚染性	니코친,	◎	○~△	△	X	△	X
	적색매직	◎	○	○	-	△	-

- *₁ : DIC, 부칠화 메라민수지 : super beckamine L-117-60 : DIC, Epiclone 1050
- *₂ : 石原産業(株)
- *₃ : 150℃/40分→120℃/20分
- *₄ : 1% H₂SO₄, 24Hrs
- *₅ : 40℃ 溫水 72Hrs



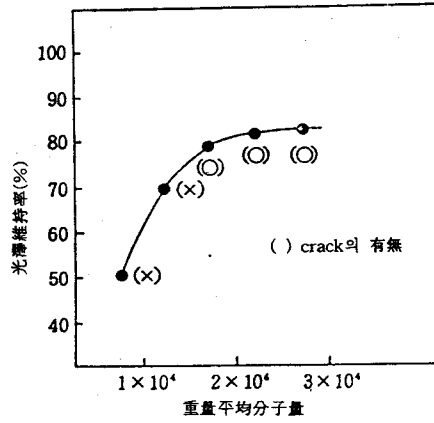
註) 配合: 아크릴수지/부칠에틸화 메라민수지 = 70/30(固形分重量) 소부온도: 140℃, 30分, Clear film

그림 4 스티렌 함유량과 劣化試驗後의 抗張力



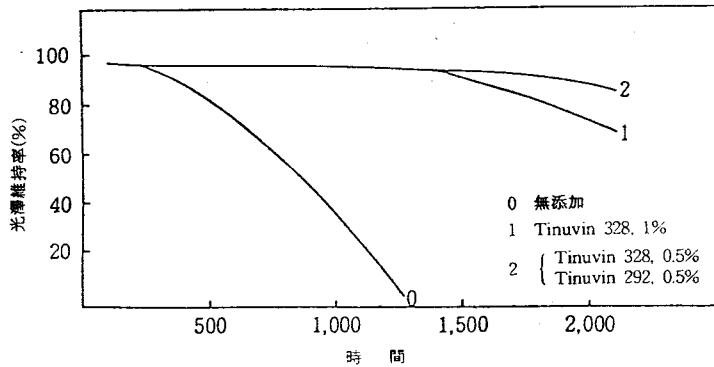
註) 配合: Clear-아크릴수지/부칠에틸화 메라민수지 = 70/30(固形分重量) Base: 아크릴수지/부칠에틸화 메라민수지 = 80/20(固形分重量) Al-paste PWC 10% 소부온도: 140℃, 30分 耐熱試驗: S-WOM(600Hrs)-耐濕(50℃, 95RH-72Hrs) 을 1cycle로 하여 5cycle後

그림 5 스티렌 함유량과 促進耐候性 光澤維持率



注) 配合:Clear:아크릴수지/부칭에틸화 메라민수지 =70/30(고형분 중량)
 Base:아크릴수지/부칭에틸화 메라민수지 =80/20(고형분 중량)
 소부온도:140℃ 30분
 耐候試驗:SWOM(600Hrs)-耐濕(50℃ 95% R.H-72Hrs)
 을 1cycle로 하여 5cycle後

그림 6 分子量과 促進耐候性 試驗後의 光澤維持率



注) 配合:Clear:아크릴수지/부칭에틸화 메라민수지=70/30(고형분 중량)
 紫外線吸收劑(固形分比)
 Base:아크릴수지/부칭에틸화 메라민수지=80/20(고형분 중량)
 Al-paste PWC 10%
 소부온도:140℃ 30분
 耐候試驗:QUV:UV(60℃) 8Hrs/Wet(45℃) 4Hrs

그림 7 促進耐候性 試驗에 있어서 紫外線吸收劑의 添加效果

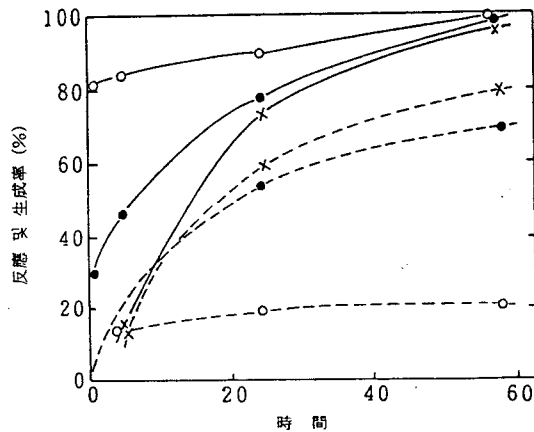
2) 水酸基와 isocyanate prepolymer架橋系

이 架橋系는 2액형인점, 가교제인 isocyanate prepolymer의 가격이 메라민수지보다 비싼 점과 free isocyanate monomer(TDI, HMDI 등)의 독성이 있는 문제점이 있지만 塗膜의 성능이 우수하여 常溫 내지 低溫硬化로 내후성과 可塑性이 요구되는 自動車 補修用, 建築, 건축자재, 플라스틱용 도료의 수지로 많이 사용되고 있다.

아크릴계 樹脂(acryl polyol)과 같이 사용되는 가교제로는 耐候性的의 면에서 HMDI, XDI, IPDI의 유도체가 많이 사용된다.

水酸基와 isocyanate基는 反應에 의해 urethane結合이 生成되지만 塗膜의 硬化에 있어서는 공기중의 濕氣로 인해 isocyanate基가 amino基로 변하여 尿素結合의 形成에 의한 架橋등도 현실적으로 중요한 反應이 된다.

Acryl polyol과 HMDI prepolymer를 사용한 2液形 透明塗膜에 있어서 시간에 따라 生成된 結合의 種類를 그림-8에 나타내었다.



注) Acrylic 54-630^{*)} Burnock DN-950^{*)} = 1.0/1.0(당량)
 ---○---: 140°C × 20分 → 23°C 放置時의 -NCO反應率^{*)}
 ---○---: 140°C × 20分 → 23°C 放置時의 尿素結合生成率^{*)}
 ---●---: 80°C × 20分 → 23°C 放置時의 -NCO反應率^{*)}
 ---●---: 80°C × 20分 → 23°C 放置時의 尿素結合生成率^{*)}
 ---×---: 23°C 放置時의 -NCO反應率
 ---×---: 23°C 放置時의 尿素結合生成率
 *) Acryl polyol: 水酸基價 65(고형분); DIC 제품
 *) HMDI계 prepolymer: -NCO 16.7%(고형분); DIC 제품
 *) 초기 -NCO 당량에 대한

그림-8 硬化條件과 Isocyanate(-NCO)基의 反應舉動

Isocyanate基가 空氣중의 濕氣로 아미노基로 변화하는 반응은 우레탄 결합이 생긴다고 계산한 2液形 配合에서는 配合의 實質的인 當量關係를 틀리게 만든다. 塗膜性能을 위주로 하는 경우에는 isocyanate基를 水酸基에 대하여 10~20% 과잉 配合하는 게 좋다.

配合를 固定한 경우에는 乾燥溫度가 높은 쪽이 우레탄 結合의 比率이 높게 되고 전반적으로 性能이 양호한 편이지만 실질적인 塗膜性能에는 큰 差異가 없다.

표-11에 自動車補修用 塗料로서 利用되고 있는 各樹脂타입의 塗膜性能을 비교하여 나타내었다.

아크릴-우레탄 (acryl polyol-isocyanate prepolymer)系가 당연히 다른 樹脂보다 塗膜物性이 우수하다.

塗膜의 常溫硬化促進을 위해 아민系 觸媒 분위기下에서 塗膜을 硬化시키는 方法이 工業化되어 있으며 이는 프라스틱, 木工 등과 같은 加熱硬化를 할 수 없는 것이나 또는 熱容量이 큰 피도물의 도장에 적용되고 있다.

표-10. 自動車補修用 塗料의 塗膜性能比較

		pyroxylin락카	아크릴락카	아크릴락카	아크릴 우레탄
乾燥性	指觸, 硬化	◎	◎	○	△
塗膜外觀	orange peel, 艶	△	△	○	◎
耐溶劑性	溶劑:가소린	△	△	○	◎
耐候性	光澤保持, 내초킹성	△	○~△	○	◎
可燒性	耐衝擊	○	○	○	◎
耐藥品性	耐酸, 耐알카리성	△	○	◎	◎

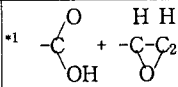
3) 酸基와 에폭시수지 架橋系

酸基를 가진 아크릴樹脂에 에폭시를 블렌딩하여 架橋시키는 系는 美國에서 燒付 塗料로 실용화되고 있지만 塗料의 貯藏安定性이 나쁘고 硬化溫度가 높아 우리나라에 서는 그다지 사용량이 많지 않다.

最近 2液형으로 觸媒작용의 機構를 도입하여 常溫 내지 低溫硬化系의 塗料를 水酸基-isocyanate架橋系의 塗料 代用으로 사용할려는 연구가 進行되고 있다. 표-11에 兩架橋系의 塗膜性能을 比較한 예를 나타내었다.

非芳香族系의 에폭시 化合物을 사용함으로 耐候性도 양호하고 촉매의 작용으로 경화성도 좋다. 架橋는 開環에 의한 에스텔化로 반응에 따른 물과 탄산가스와 같은 低分子化合物은 생기지 않지만 水酸基가 잔류함으로 耐水性에 주의할 필요가 있다. 可塑性, 耐溶劑性은 isocyanate架橋系보다 調整의 폭이 좁다.

표-11. 酸-에폭시 架橋와 水酸基-isocyanate prepolymer架橋의 塗膜性能

		*1 	*2 -OH+-NCO
硬 度	鉛筆	H	F
光 澤	60°	92	94
付 着 性	본드라이징 144처리	◎	◎
Crosscut-Tape	알루미늄 (A1050P)	◎	△
Erichsen	mm	>7	>7
耐衝擊性	1/2"φ, 500g/cm	30	>50
耐알카리성	5% NaOH, 24Hrs	◎	◎
耐 酸 性	5% H ₂ SO ₄ , 24Hrs	◎	◎
耐汚染性	적색매직, 흑색매직 24Hrs	◎	◎
耐煮沸水性 (2Hrs)	外觀	◎	◎
	附着性(전처리판)	○	◎
	Erichsen(mm)	>7	>7
	耐衝擊性(500g/cm)	30	>50
冷熱 cycle *3	外觀	○	○
	crack	◎	◎
促進耐候性 *4	Q-UV, 光澤維持率(%)	85	30

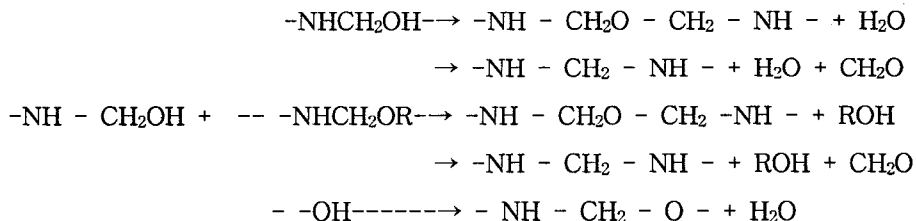
注) *1 : 酸基含有 아크릴수지/지방산계 다관능 에폭시 = 1/1 (官能基當量)
 *2 : 水酸基價 100의 스티렌含有 아크릴수지/HMDI prepolymer=1/1 (當量)
 *3 : 水浸滴(18Hrs)/-20℃(3Hrs)/50℃(3Hrs)을 1cycle로 하여 13cycle 試驗
 *4 : UV(70℃) 8Hrs/Wet(50℃) 4Hrs을 cycle로 하여 1100Hrs 試驗
 白色에나멜(R-TiO₂) ; PWC 40% 常溫硬化 7日

用途로는 建築, 建材用과 自動車補修用 塗料에 응용 가능하다.

에폭시기를 가진 아크릴樹脂를 耐候性이 좋은 에폭시系 架橋劑를 배합하여 이용한 경우가 polyester粉體塗料로 實用화 되어 있으며 이는 分子量이 크므로 官能度의 調節도 용이하고 내후성과 경화성이 좋다.

4) N-methylol基 含有 架橋系

N-methylol基 또는 alkoxy methyl基를 官能基를 가진 아크릴수지는 自己架橋 또는 水酸基나 酸基 등의 다른 官能基와 縮合反應에 의해 架橋한다.



硬化速度는 水酸基 - 메라민樹脂 架橋系보다 늦고 高溫燒付가 필요하다.

메라민樹脂 架橋의 경우는 메라민樹脂의 自己架橋反應에 의해 架橋點이 硬質化하여 塗膜의 可塑性을 잃어버리는 傾向이 있지만 N-methylol基에 의한 反應은 可塑性은 아주 좋다. 이점을 이용하여 PCM용 塗料로 사용되기도 하나 耐候性이 일반적으로 메라민 架橋系보다 나쁘기 때문에 많이 채용되지 않고 硬化性을 높이기 위해 메라민수지를 같이 사용하는 경우가 많다.

5) 에폭시基-多鹽基酸 架橋系

Glycidyl methacrylate 등을 官能基 단량체로 共重合한 아크릴樹脂에 多鹽基酸을 配合한 系로서는 아크릴系 粉體塗料가 가장 많이 실용화되어 있다.

數平均分子量이 3,000~7,000, T_g ; 70°C 前後, 에폭시당량; 450~1,000의 固形아크릴樹脂에 decane dicarboxylic acid, sebacic acid와 같은 固形2鹽基酸을 架橋劑로 사용한 粉體塗料는 貯藏安定性, 硬化性, 塗膜의 外觀, 耐候性, 耐汚染性이 우수하다.

6) 不飽和基를 含有한 架橋系

不飽和基의 重合에 의해 架橋하는 硬化系로서 대표적인 것은 紫外線硬化 또는 電子線硬化이다. 光重合性 prepolymer와 光重合性 단량체, 光開始劑로 이루어진 이 塗料는 용도가 다양하다. 이들은 不飽和基로서 末端 또는 側鎖에 acryloil基 ($CH_2=CH-COO-$)를 가진 것이 많다.

光重合性prepolymer로서는 分子의 主構造에 의해 polyurethane acrylate, polyester acrylate, epoxy acrylate 등으로 분류할 수 있다. 光重合性 prepolymer의 主鎖가 acryl polymer 또는 oligomer인 경우도 있지만 실제로는 많이 사용되지 않고 있다. 紫外線 硬化塗料는 短時間, 低에너지에 의한 硬化가 可能하고 加熱이 필요없음으로 木材, 플라스틱과 같이 加熱할 수 없는 素材 또는 熱容量이 큰 素材의 塗裝에 適合하고 종이, 스테이트, 건축재료, 목공, 인쇄잉크에도 사용된다. 電子線 硬化塗料는 紫外線 硬化塗料와 거의 類似하지만 에너지가 크기 때문에 紫外線 硬化에 필요한 光重合開始劑, 增感劑가 필요없다. 經濟性면에서는 紫外線硬化가 유리하지만 電子線硬化는 紫外線硬化보다 速硬化로 被塗物의 형상에 영향을 적게 받아 顏料가 들어 있는 에나멜의 硬化도 가능한점 등 자유도가 높다.

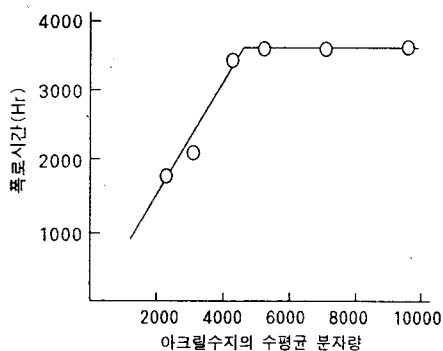
主鎖가 아크릴系 폴리머로 側鎖에 不飽和基를 가져 酸化重合에 의해 경화하는 예로서는 glycidyl methacrylate 共重合體에 不飽和酸을 그래프트한 것, 또는 dicyclopentenyl meth-acrylate 共重合體 등이 있다.

오래전부터 사용하여온 不飽和알키드에 스티렌 또는 아크릴 단량체를 그래프트시킨 소위 스티렌화알키드 樹脂, 아크릴화 알키드樹脂도 같은 酸化重合에 의해 硬化하는 아크릴계라고 생각할 수도 있다.

Ⅲ. 최근의 도료용 아크릴수지

3-1. High solid화

용제량을 감소시킨 high solid화를 진행시키면 통상 高濃度로 되기 때문에 용액점도가 높게되어 도장작업성이 문제가 된다. 따라서 高濃度에서도 용액점도가 낮은 樹脂의 개발을 목표로 하지만, 분자량을 낮추면 도막의 물리적 화학적 성능이 저하된다. 분자량을 낮추면 점도는 떨어지게 되고 도료를 도장할 시 고형분은 상승하게 된다. 그러나 그림-11에서 보는 바와 같이 아크릴수지의 수평균 분자량이 5000이하로 되면 내후성이 급격히 나빠진다. 이문제를 해결하기 위해 궁극적으로는 분자량분포가 單分散이고 관능기로서 적당한 량과 종류를 도입할 필요가 있다. 이 때문에 많은 연구와 개발이 진행중에 있으며 그 일부를 소개하고자 한다.



폭로시험: Sunshine weathero-meter

메타릭: 아크릴/부칠에테르화메라민을 주성분으로 한 Silver

크리어: 아크릴/부칠에테르화 메라민 = 70/30(중량비)

그림-9. 2C-1B 메타릭도장계에서 도막의 클랙발생시간

(1) Graft transfer중합법

1983년 미국 dupont의 Webster氏 등에 의해 MMA와 비닐 단량체의 새로운 graft transfer중합이 제안되어 單分散에 가까운 MMA의 올리고마의 합성이 가능하여 주목을 받았다.

이 반응은 ketensilyl acetal의 α, β -불포화에스테르, nitril 또는 carboxyamide를 반복 접착시켜 michael附加로 진행되는 高分子化 反應 즉 시릴기를 가진 개시제의 말단에 단량체가 리빙폴리머로 부가하였을 때 시릴기가 말단으로 이동하기 때문에 중합도의 제어가 가능하게 된다. 대표적인 반응예는 그림-10과 같다.

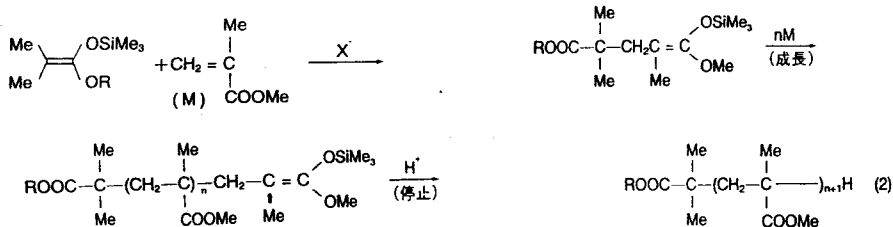
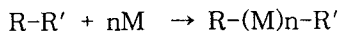


그림-10. Graft transfer의 중합기구

(2) Iniferter重合法

관능성 또는 telechelic polymer를 라디칼중합으로 합성하여도 통상의 개시제의 중합 조건에서는 말단에 일정수의 개시제의 절편을 가진 폴리머를 합성하는 것은 곤란하지만 연쇄이동이나 1차라디칼停止能을 하나 또는 양쪽 다 가진 개시제(R-R')를 사용하면 가능하다. 중합은 R-R'결합에 단량체의 삽입반응으로 진행된다.



이와같은 개시제를 iniferter(initiator-transfer agent-terminator 줄여서 iniferter)라 부르고 여러종류의 화합물이 소개되어 있다.

3-2. 高機能化

(1) Polymeric peroxide의 利用

한편 高分子量化는 重合體의 機械的 特性, 특히 인장강도와 충격강도에 크게 영향을 주며 분자량이 클수록 좋아지는 경향이다. 그러나 통상의 방법으로는 생산성이 떨어지는 점 등으로 한계가 있지만 이것을 해결하는 한가지 방법으로 多官能過酸化물을 이용하는 연구가 있다. 여기서 多官能過酸化물이란 1개의 분자중에 -O-O-결합을 2개 이상 가진 화합물로 poly(2,5-dimethyl hexane-2,5-diperoxy)cyclohexane carboxyl chelate류가 이용되고 이는 하나의 -O-O-결합의 開裂에 의해 라디칼중합이 개시하여 성장한 폴리머의 말단에는 -O-O-결합이 도입된다. 이 폴리머의 말단에 부가한 過酸化물이 다시 라디칼을 발생하여 다시 연쇄가 성장된다.

이 반응이 축차적으로 일어남에 따라 이론적으로는 아주 거대한 고분자체가 얻어진다.

多官能過酸化物로는 -O-O-結合을 2~4개 가지고 있는 것으로 다수의 -O-O-結合이쇄중에 연결되어 있는 화합물 즉 polymeric peroxide가 있다. 이 polymeric peroxide를 사용하여 2-HEMA 등의 친수성 단량체와 MMA와의 블록공중합체를 합성하면 친수성segment와 소수성 segment로 된 블록공중합체가 얻어져 금속이나 유리표면에 도막의 밀착성이 향상되고 플라스틱표면에 대전방지성을 부여한다고 알려져 있다.

(2) Macromonomer의 利用

아크릴수지를 합성할 때 효과적으로 많은 기능을 나타내는 고분자의 합성방법으로 graftpolymer가 많이 이용된다. Macromonomer는 그 기능성 graftpolymer를 합성하는 전단계의 물질로 개발된 것으로 고분자의 말단에 중합성관능기를 가진 비교적 고분자량의 단량체를 말한다. Macromonomer법에 의한 graftpolymer의 합성법은 그림-11과 같이 미리 합성된 分岐성분(Macromonomer)과 주쇄성분의 단량체를 공중합시켜서 합성된다.

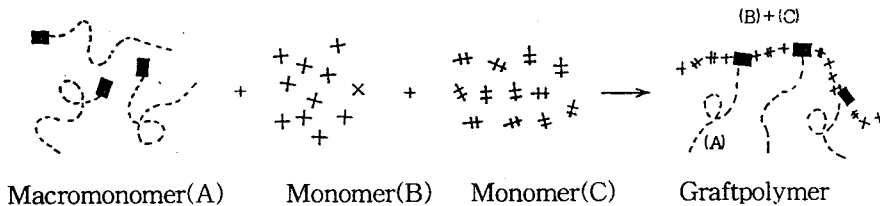


그림-11. Macromonomer법에 의한 graftpolymer의 模式圖

Macromonomer법에 의해 얻어진 graftpolymer로 얻어지는 기능으로는 macromonomer의 성질에 따라

- ① micro相分離구조를 이용한 충격성의 향상 또는 물리적인 가교에 의한 응집력의 향상,
- ② 고분자 계면활성을 이용한 안료분산제 또는 相溶化劑,
- ③ 표면(계면)의 치밀함을 이용한 발수성, 용제배척성, 내오염성, 윤향성의 향상 또는 접착성, 밀착성, 대전방지성 등의 부여,
- ④ 그외 목적기능물질의 graft에 의한 산화방지제, 자외선흡수제, 염료 등의 블리딩 방지 성능 등을 들 수 있다.

도료분야에서는 경도도 높고 굴곡 등의 가공성이 좋은 즉, 서로 상반되는 특성을 동시에 만족시키는 도막을 얻는데에 이용된다. 또한 최근에 maintenance free paint와 같은 高耐候性 도료가 주목되어 silicone의 macromonomer와 아크릴계 단량체를 공중합시켜 도료에 이용되기도 한다.

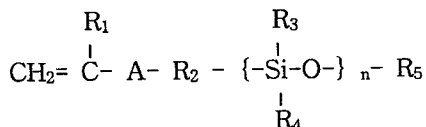
3-3. 새로운 架橋시스템

(1) 가수분해성 silyl기의 이용

통상 자연건조형 가교경화로 모든 물성이 우수한 isocyanate를 가교제로 사용하여 왔으나 최근 실리콘 아크릴수지로서 가수분해성 시릴기에 의한 가교방법이 최근 개발되어 이용되고 있다.

이 아크릴 실리콘수지는 주쇄인 아크릴수지 성능을 증가하는 고내후성과 내오염성의 특징을 가진 것으로 건축외장용과 금속용으로 사용된다.

이는 다음과 같이 나타낸 alkoxysilan기를 함유한 비닐단량체와 수산기를 함유한 불포화 단량체와의 공중합체를 사용하여 이 수지의 존재하에 유기용제 중에 라디칼 중합성 불포화 단량체를 중합시킨 중합체의 非分散液에 가교반응성 경화제인 킬레이트 화합물을 배합하면 저온경화성, 도막의 내약품성, 내수성이 우수하고 또한 기계적 강도와 내후성이 우수한 도료를 얻을 수 있다.



(2) Glycidyl기/Carboxyl기의 부가반응

Carboxyl기를 가진 아크릴수지를 주체로 사용하고 glycidyl기를 가진 아크릴수지를 경화제로 사용한 아크릴수지는 특히 자동차 상도용 크리아로 사용한 경우 부가반응이기 때문에 도막의 수축이 적고 외관이 우수하며 또한 부가반응시 생성한 결합이 에스테르 결합이기 때문에 산성비에 우수하다고 보고되어 있다.

참고문헌

- 1) 村上他外;塗裝技術,(1974-6)61
- 2) H.Brendley, et al; Paint & Varnish Prod. July('73)19
- 3) W.J. Blank; J. Coatings Tech. 51[656]('79) 61
- 4) 村上;工業塗裝 [53]('81)74
- 5) 村上;熱硬化性樹脂,4[2]('83)69
- 6) A.J.Backhouse; J. of Coatings Tech.,54[693]('82)83
- 7) D.R.Bauer et al;Ind. Eng. Chem. Prod,21(4)('82)686
- 8) 特工昭 51-2091
- 9) 特工昭 53-19038
- 10) 佐藤弘三;塗料と塗裝,[385],55('82.10)
- 11) D.H.Solomon;J.O.C.C.A.,48[3],282('65)
- 12) 田中久夫外;高分子加工,30,9('81)
- 13) 桐生春雄;塗裝工學,24,351,('89)
- 14) O.W.Webster et al;J. Am. Chem. Soc.,105,5706,('83)
- 15) 大津隆行;高分子,33,222('84)
- 16) 石恒英世外;塗裝工學,24,276,('90)
- 17) 大村博外;高分子論文集,45,857('88)
- 18) 特開昭 54-36395
- 19) 特開昭 62-187749
- 20) 特開昭 61-60748
- 21) 徐且守;塗料工學('94)

