

3급 아민 함유 아크릴수지 도료 개발 및 물성

김진욱 · 이동찬 · 최중소[†]

광운대학교 화학공학과
01897 서울특별시 노원구 광운로 20
(2017년 3월 21일 접수, 2017년 3월 24일 수정본 접수, 2017년 3월 31일 채택)

Development and Physical Properties of Acrylic Resin Coatings Containing Tertiary Amine

Jin-Wook Kim, Dong-Chan Lee and Joong-So Choi[†]

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, 20, Kwangwoon-ro, Nowon-gu, Seoul, 01897, Korea
(Received 21 March 2017; Received in revised form 24 March 2017; accepted 31 March 2017)

요 약

본 연구에서는 3종류의 아크릴 단량체 n-butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), n-butyl methacrylate (BMA)와 3급 아민을 함유하는 2종류의 dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA)와 diethylaminoethyl methacrylate (DEAEMA)를 이용하여 라디칼중합에 의하여 3급 아민 함유 아크릴수지를 합성하여 이를 새로운 도료를 개발하는데 사용하였다. 또한 개발된 도료를 경화시키기 위한 경화제로는 에폭시기를 포함한 γ -glycidoxypopyl trimethoxysilane (GPTMS) 이나 γ -glycidoxypopyl triethoxysilane (GPTES)을 사용하였다. 합성된 3급 아민을 포함한 아크릴수지를 기본으로 백색도료를 제조한 후, 경화제로 경화시켜 각각의 도막에 대하여 물성을 측정하고 고찰하였다. 그 결과, 본 연구에서 개발한 3급 아민 함유 아크릴수지 도료는 건조환경에서 접착력에서 다양한 소재에서 모두 우수하게 나타났으며, 내후성 또한 우수한 결과로 나타났다.

Abstract – Acrylic resins containing tertiary amine were synthesized by a radical polymerization of monomers including n-butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), n-butyl methacrylate (BMA) and dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA), and diethylaminoethyl methacrylate (DEAEMA) containing tertiary amine. Synthesized acrylic resins were applied to develop coatings of acrylic resins containing tertiary amine. And γ -glycidoxypopyl trimethoxysilane (GPTMS) or γ -glycidoxypopyl triethoxysilane (GPTES) was used as hardener. Developed coatings were white colored ones to use titanium dioxide and were hardened with hardener for measuring their physical properties. Measured physical properties were basic properties, adhesivity and weatherability. As a result, developed acrylic resins coatings containing tertiary amine showed excellent adhesivity on various substrates and also showed the same result on weatherability on dry weather condition.

Key words: Acrylic resins containing tertiary amine, Radical polymerization, Adhesivity, Weatherability

1. 서 론

최근 도료의 연구방향은 환경문제 및 유지 보수비 절감 차원에서 환경 친화적이면서 고내구성을 갖는 기능성 도료를 개발하는 방향으로 진행되어 가고 있다[1-3].

고내구성 도료는 한번 도장으로 장시간에 걸쳐 피도물을 보호하고 외관을 초기 상태에 가깝게 유지할 수 있는 견고한 특성을 가지고

있어서 오래된 건축물의 보수가 필요한 부위에 적용되어 보수주기를 늘려주는 장점이 있기 때문에 차세대 도료로서 많은 관심의 대상으로 부상되고 있다. 이러한 장점으로 인하여 고내구성 도료는 고층빌딩의 외벽이나 강교와 같이 보수 도장이 어려운 곳 또는 일반 건축물의 외벽과 같이 항상 옥외에 노출되어 있는 피도물 분야에 적용되어 최대성능을 발휘할 뿐만 아니라 환경 친화적인 요소를 갖추고 있어 그 수요는 지속적으로 증대될 것으로 예상된다.

이러한 관점에서 고내구성 도료를 개발하기 위하여 내후성이 뛰어나고 환경 친화적인 원료물질이 실리콘이었다. 이러한 장점에 실리콘을 도료 분야에 접목시키는 실리콘 도료 개발이 시도된 연구가 있었다[4-8].

고내구성 도료인 실리콘 도료는 실리콘수지와 알콕시 실란을 함

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jschoi@kw.ac.kr

‡ 이 논문은 광운대학교 한 춘 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

유한 수지 도료, 실리콘 변성수지 도료로 분류하고 있다. 실리콘수지와 알콕시 실란 함유 수지는 수지 골격의 대부분이 Si-O-Si로 이루어진 무기 수지로 분류하고, 실리콘 변성수지는 수지 골격 내에 유기기를 일부 또는 상당량 함유하고 있어 유/무기 복합 수지로 분류하며, 결합 구조 내에 강한 실록산 결합을 가지고 있어 일반 유기수지들과 비교하여 탁월한 내후성 및 내구성을 발현하기 때문에 고 내후성 도료로 개발하기에 적합한 것으로 알려져 있다[9].

실리콘수지와 알콕시실란을 함유하는 수지의 경우, 내후성, 내열성, 발수성, 내용제성 및 내약품성과 같은 물성이 탁월한 반면에 경화시킬 때 고온의 에너지가 필요하고 가격적인 측면에서 고가인 관계로 이 수지의 장점을 발현하는 데는 한계를 가지고 있다. 특히, 알콕시실란 함유 수지의 경우는 저장 안정성과 크랙 안정성이 불량한 단점을 가지고 있어 범용적으로 사용되지 못하고 내열, 발수 등이 요구되는 특수 분야에만 제한적으로 사용되고 있는 실정이다.

실리콘 단량체와 반응성 관능기를 함유한 실리콘 중간체를 이용한 실리콘변성수지들은 경화조건을 다양하게 조절할 수 있고, 가격적인 면에서 저렴하며, 유기수지가 가지는 장점을 발현할 수 있을 뿐만 아니라 내후성이 우수하기 때문에 다양한 분야에 응용이 가능하다. 특히 이러한 실리콘변성수지 중에서 실리콘변성 아크릴수지 도료는 일반 유기수지 중 내후성이 우수한 아크릴수지에 실리콘을 접목시킨 것으로서, 불소수지 도료와 같이 고내후성을 발현할 뿐만 아니라 피도물에 대한 접착력, 내약품성, 내오염성 및 내용제성이 양호한 도료로서 이런 탁월한 제반물성과 저렴한 가격의 장점으로 인하여 이를 이용한 고내후성 도료를 개발한 연구사례가 있었다[9,10].

Kim 등[4,5]은 각각의 아크릴 단량체 n-butyl acrylate, methyl methacrylate, n-butyl methacrylate 및 3-methacryloxy-propyltrimethoxysilane을 이용하여 상온 습기경화형 실리콘/아크릴수지를 합성하기 위한 반응공정 최적조건을 제시하고 합성된 수지에 대하여 기기분석을 통하여 구조확인을 하였으며, 이어서 실리콘/아크릴수지의 적정 배합비 및 고내후성을 분석하여 보고하였다.

또한 Kanegafuchi사[6]는 실리콘 단량체를 일반 아크릴 단량체와 공중합하여 아크릴 주쇄에 실리콘을 직접 도입하는 방법으로 실리콘/아크릴수지 도료인 습기경화형 실리콘수지를 1988년에 상품화하였으며, Rao와 Babu[7]는 bromomethacrylate와 vinyltriacetoxysilane을 이용하여 공중합체를 합성하여 열적특성에 관한 결과를 보고하였고, Witucki[8]는 cold-blend 방법으로 알콕시실란과 아크릴을 에멀전화시켜 실리콘/아크릴 에멀전을 제조하여 실리콘을 10%정도 변성하였을 때 백화현상이 나타나지 않고 광택과 색상보존력이 개선됨을 보고하였다.

이상과 같은 각종 연구사례에서 보는바와 같이 환경친화적인 요소를 갖추면서 상온 습기경화형 실리콘/아크릴수지의 합성과 그에 따른 도료의 내후성을 보고한 연구는 있었지만, 습도와 온도가 낮은 동절기 같은 수분이 지원되지 않는 조건에서는 경화가 거의 되지 않는 것이 문제점으로 지적되고 있다.

따라서 본 연구에서는 환경친화적인 요소를 갖추면서 저습도 환경에서 쉽게 경화가 가능하며 내후성이 우수한 도료를 개발하고자 한다. 이를 위하여 3급 아민을 함유한 dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA)와 diethylaminoethyl methacrylate (DEAEMA)를 각각 아크릴 주쇄에 도입하여 3급 아민을 함유한 아크릴수지를 합성한 후, 합성된 각 생성물의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR, ¹H-NMR 분석으로 생성물을 확인하고자 한다.

한편, 제1제로서 합성된 3급 아민 아크릴 수와 제2제로서 에폭시 실란 경화제인 γ -glycidoxypopyl trimethoxysilane (GPTMS) 나 γ -glycidoxypopyl triethoxysilane (GPTES)을 선택하여, 최종적으로 에폭시실란 경화형 3급 아민 함유 아크릴수지 도료를 제조하고자 한다. 또한 제조된 도료에 대하여 접착성, 경도, 점성도 및 내후성 등을 측정하고, 각각에 대하여 고찰하고자 한다[11].

2. 실험

2-1. 시약

본 연구에서 3급 아민을 함유한 아크릴수지를 합성하기 위하여 사용된 아크릴 단량체는 n-butyl acrylate (BA), n-butyl methacrylate (BMA), methyl methacrylate (MMA), dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA), diethylaminoethyl methacrylate (DEAEMA)로서 Tokyo Kasei Kogyo의 1급 시약이었으며, 용매는 xylene, n-butanol로서 Aldrich Chemical사의 1급시약을 사용하였고, 반응개시제는 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN)로서 Wako Pure Chemical사의 1급시약을 사용하였다.

한편, 합성된 3급 아민 아크릴수지를 기본으로 하여 도료를 제조하기 위하여 백색안료로서 Dupont사의 TiO₂ (R-706)를 사용하였고, 안료의 물성 안정을 위한 습윤분산제(wetting and dispersing agent, WDA)는 BYK사의 BYK-163을 사용하였고, 소포제(defoamer)로 BYK-028과 BYK-021을 사용하였으며, UV흡수제(ultraviolet light absorber, UVA)는 Ciba-Geigy사의 Tinuvin-328 (benzotriazole 유도체)을 사용하였다. 또한 3급 아민을 함유한 아크릴수지를 적용한 도료를 경화시키기 위한 경화제로는 Aldrich Chemical사의 에폭시실란 계열의 γ -glycidoxypopyl trimethoxysilane (GPTMS)과 γ -glycidoxypopyl triethoxysilane (GPTES)을 선택하여 사용하였다.

2-2. 3급 아민 함유 아크릴수지의 합성

3급 아민 함유 아크릴수지는 전형적인 아크릴 단량체 n-butyl acrylate (BA), n-butyl methacrylate (BMA), methyl methacrylate (MMA)에 3급 아민을 함유한 아크릴 단량체 dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA)와 diethylaminoethyl methacrylate (DEAEMA)를 도입하여 합성하였는바, 아크릴 단량체와 3급 아민 함유 아크릴 단량체의 함량 비율은 각각 90/10, 80/20(w/w)로 변화시켰고, 아크릴수지의 유리전이온도(T_g)는 Hattori 등[12] 또는 Shi 등[13]의 방법과 같이 30 °C로 고정시켰다.

3급 아민을 함유한 아크릴수지를 합성하기 위한 공정의 첫째 단계는 단량체 혼합용액의 준비단계로서, 1,000 mL의 4구 플라스크에 용매 n-butanol 90 g, 단량체 혼합액 BA 45.97 g, BMA 32.37 g, MMA 11.66 g, DMAEMA 10.0 g, 반응개시제 AIBN 4 g을 투입하여 조제한 후에 별도의 분액여두에 보관하였다.

둘째 단계는 3급 아민을 함유한 아크릴수지를 합성하는 단계로서, 1,000 mL의 반응기에 용매 xylene/n-butanol 90.0g/90.0 g를 투입한 후, N₂ 가스의 주입속도를 30 ml/min로 유지하고, 교반속도 250 rpm으로 교반하면서 용매를 서서히 가열하였다. 반응기의 온도를 90 °C로 상승시켜 온도를 고정시키고 별도로 분액여두에 준비한 단량체 혼합용액을 1.7 ml/min 속도로 4시간 동안 균일하게 적하하고, 3시간 동안 숙성반응을 시켰다. 이어서 반응개시제인 AIBN 1g을 xylene에 용해시켜 동일 온도에서 20분 동안 균일하게 적하하고, 3

Table 1. Polymerization conditions and physical properties for synthesized acrylic resins

Products	Monomer(g)					Solvent (g)		Initiator (g)		Reaction Condition		T _g (°C)	Viscosity (cP)	Molecular Weight (Mn, g/mole)	Dispersity (Mw/Mn)	Conversion (%)
	^c BMA	^d MMA	^e BA	^f DMAEMA	^g DEAEMA	xylene/ n-butanol		^h AIBN		Temperature (°C)	Times (hr)					
^a AR-DM-01	45.97	32.37	11.66	10	-	90/90		5		90	10	30	14,500	14,000	2.0	54.8
^b AR-DE-01	45.97	32.37	11.66	-	10	90/90		5		90	10	30	14,500	14,300	2.1	55.2
^a AR-DM-02	41.41	29.16	9.43	20	-	90/90		5		90	10	30	15,100	14,900	2.0	54.6
^b AR-DE-02	41.41	29.16	9.43	-	20	90/90		5		90	10	30	16,100	15,500	2.0	54.9

^aAR-DM : Acrylic resin containing dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA)^bAR-DE : Acrylic resin containing diethylaminoethyl methacrylate (DEAEMA)^cBMA : n-butyl methacrylate^dMMA : methyl methacrylate^eBA : n-butyl methacrylate^fDMAEMA : dimethylaminoethyl methacrylate^gDEAEMA : diethylaminoethyl methacrylate^hAIBN : 2,2-azobisisobutyronitrile

시간 동안 다시 숙성반응을 시켰다.

반응의 종말점은 불휘발분을 1~2 g 채취하여 150 °C, 30분 동안 건조시킨 후, 무게를 측정하여 불휘발분이 이론값의 98%이상일 때 반응을 종료하였으며, 반응종료 시에 추가로 xylene, n-butanol을 충분히 투입하여 고형분 50%의 반응생성물을 얻었다. 이와 같이 동일한 방법으로 조성을 각각 달리하는 4가지의 3급 아민 함유 아크릴수지를 합성한 후, 각각 AR-DM-01, AR-DM-02, AR-DE-01, AR-DE-02로 명명하여 Table 1에 나타내었다.

2-3. 3급 아민 함유 아크릴수지의 기기분석

본 연구에서 합성한 3급 아민 함유 아크릴수지에 대하여 기기분석이 이루어졌는데, 적외선분광광도계(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)분석과 핵자기공명분광분석기(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)에 의하여 구조분석을 하였고, 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC)에 의하여 수분자량과 분자량 분포를 분석하였고, 회전형 점도계(Rotational Viscometer, Brookfield Viscometer)에 의하여 점성도를 측정하였으며, 각각의 기기분석에 대한 분석조건은 다음과 같다.

구조분석은 합성된 3급 아민 아크릴수지 시료를 아세트온에 10 wt%로 희석하여 KBr disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분 동안 건조시킨 후 적외선분광광도계(FTS-40, Bio-Rad, USA)에 의하여 이루어졌고, NMR 분광분석은 용매로서 CDCl₃/TMS를 사용하여 핵자기공명분광분석기(JNM-AL400, JEOL)에 의하여 이루어졌다.

분자량과 분자량 분포분석은 겔투과크로마토그래피(R-410, Waters, USA)를 사용하여 시료를 진공건조기로 충분히 건조시킨 다음, 시료의 농도는 1.0%, 시료크기 10 mg으로 하여 Shodex KF-802, KF-803, KF-804, KF-805의 4개 컬럼을 연결하여 사용하였으며, 25 °C에서 용매로서 THF를 사용하여 1.0 ml/min의 속도를 유지하며 겔투과크로마토그래피(R-410, Waters, USA)를 사용하여 이루어졌다.

점성도는 시료를 25 °C 항온수조에서 30분 동안 유지시킨 후 회전형 점도계(Brookfield Viscometer LVE, USA)에 spindle No.4를 장착하여 60 rpm으로 회전을 유지하면서 측정하였다.

고형분 측정은 KSM ISO 3251의 도료, 바니시 및 도료와 바니시 결합제의 불휘발분 함량측정법에 따라 합성한 아크릴수지 시료 1 g을 105±2 °C 항온건조기에 3시간 방치하여 무게변화가 없을 때까지 휘발성분을 충분히 건조시킨 후 시료의 무게를 측정하여 이루어졌다.

2-4. 3급 아민 함유 아크릴수지 도료의 제조

합성한 3급 아민 함유 아크릴수지를 이용한 도료의 물성을 측정하고 고찰하기 위하여 도료를 제조하였다. 도료제조에 사용된 구성 성분은 안료분산용(Mill-base)에서는 합성된 아크릴수지, 백색안료 분산제 BYK-163, 백색안료 R-706, 용매 xylene 이었고, 희석용(Let-down)에서는 합성된 아크릴수지, 소포제 BYK-021과 BYK-028, UV흡수제 Tinuvin-328, 용매 Butanol 등이었다.

각각의 구성성분의 일정한 배합비율에 의하여 제1제가 제조되었고, 제2제인 경화제는 에폭시실란 계열의 γ -glycidoxypopyl trimethoxysilane (GPTMS) 나 γ -glycidoxypopyl triethoxysilane (GPTES)이 사용되었으며, 각각의 도료는 전체 1,000 g을 기준으로 하여 Mill-base를 투입하고 paint shaker에서 1시간 분산시킨 다음, Let-down을 혼합하여 paint shaker로 다시 20분 동안 균일하게 혼합하여 8종류의 백색도료인 C-DM-01, C-DM-02, C-DE-01, C-DE-02, C-DM-03, C-DM-04, C-DE-03, C-DE-04을 제조하였다.

한편, 도료의 물성을 측정하기 위하여 경화제는 에폭시실란을 사용하여 아민과 에폭시의 당량비를 1:1로 하여 백색 도막을 제조하였다.

2-5. 시편 제작

상기에서 합성한 3급 아민 함유 아크릴수지 도료의 물성을 측정하기 위하여 알루미늄판(aluminum plate), 주석판(tin plate), 유리판(glass plate), 에나멜코팅 철판(enamelled iron plate) 등 4종류의 시편을 제작하였고, 각각의 시편에 젖은 도막두께가 76 μ m가 되도록 Bird film applicator (0.003 inch)를 이용하여 코팅한후, 상대습도 50±4%, 온도 23±1 °C의 항온습습실에서 7일 동안 건조시켜 최종 시편을 준비하였다.

2-6. 3급 아민 함유 아크릴수지 도료의 물성 측정방법

본 연구에서 합성한 3급 아민 함유 아크릴수지를 이용하여 도료를 제조하여 물성을 측정하였다. 물성항목은 광택도, 경도, 건조시간, 가사시간, 내용제성, 접착성, 촉진내후성, 색상차 등이었고, 측정방법은 아래와 같다.

60° 경면광택도 측정은 KS M ISO 2813 방법에 따라 이루어졌는데, 비금속 도료도막의 20°, 60° 및 85° 경면광택도 측정법 중에서 광원으로 부터의 입사각 60°, 수광각 60°로 하여 시험편을 측정하는

방법을 선택하였고, 시험편 내의 측정지점을 바꾸어 5번 측정하고 그 평균값을 측정값으로 취하였다.

경도 측정은 KS M ISO 15184의 방법에 따라 이루어졌는데, 연필시험기에 의한 필름강도 측정법에 따라 유리판에 시험편을 제작한 후, 시험편에 도막을 코팅하여 1일 이상 충분히 건조시킨 후에 연필의 종류별(B, HB, F, H, 2H, 3H)로 45°각도로 하여 그어 흠집여부를 측정하였다.

건조시간은 KS M 5000-2511 방법의 도료의 건조시간 시험 방법에 따라 젖은 도막 두께가 0.05 mm가 되도록 Doctor film applicator (0.004 inch)로 도료를 유리판에 코팅을 한 다음 수평으로 놓고 자연건조를 시킨 후, 고화건조법(dry-hard method)을 사용하여 건조시간을 측정하는 방법으로 이루어졌다.

가사시간은 KS M ISO 9514 방법에 따라 주제와 경화제를 혼합하여 경화가 일어나기 시작 전까지의 사용 가능한 시간을 측정하였다.

내용제성은 ASTM D 4752의 MEK double rubs 시험방법에 따라 메틸에틸케톤을 형질에 충분히 묻힌 다음, 도막에 눌러 문지르는 회수에 따라 도막이 벗겨지는 것을 외관으로 관찰하여 내용제성 여부를 측정하였다.

접착성 시험은 KS M ISO 2409의 도료의 밀착성 시험방법에 따라 시험편의 위를 간격이 1 mm가 되도록 가로, 세로로 6줄을 긋고 그 위에 셀로판 접착테이프를 붙인 다음 떼어 보아서 도막 위에 25조각의 분리된 코팅면 중 남아있는 조각의 상태에 따라 0(박리가 전혀 없음)에서 5(완전박리됨)까지의 숫자로 분류하여 평가가 이루어졌다.

축진내후성시험은 KS M ISO 11507 방법의 날씨와 UV의 형광성 노출 시험방법에 따라 QUV accelerated weathering tester에 의하여 이루어졌는데, 자외선 형광등은 UV-B313 lamp (280~315 nm)가 사용되었고, 냉간압연강판을 사용하여 1,000 hrs, 2,000 hrs, 3,000 hrs 경과 후의 광택보존값 및 색상차를 평가하였다. 광택보존값은 광택계(glossmeter, Glossgard II, Pacific Scientific Co., UK)를 사용하여 아래의 식에 의하여 계산되었다.

$$\text{광택보존값(\%)} = \frac{\text{후기 } 60^\circ \text{ 경면광택도}}{\text{초기 } 60^\circ \text{ 경면광택도}} \times 100$$

색상차(color difference)는 분광비색계(spectro color meter, SZ-80, Nippon Denshoku Kogyo Co., Japan)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 3급 아민 함유 아크릴수지 도료를 개발하기 위하여 methacrylate 단량체로서 BMA, MMA, BA를 BMA<MMA<BA 순서로 조성을 유지하며 투입하였고, 3급 아민을 함유한 단량체로서 DMAEMA 또는 DEAEEMA 단량체를 각각에 대하여 10 wt% 또는 20 wt%를 투입하였고, T_g 는 30 °C로 맞추어 3급 아민 함유 아크릴수지로서 4종류의 새로운 아크릴수지를 합성하였으며, 이를 위하여 각각의 아크릴수지 합성에 투입된 각 성분에 대한 투입량과 각각의 합성결과에 대한 물성을 측정하여 Table 1에 함께 나타내었다.

3-1. 3급 아민 함유 아크릴수지의 합성확인

Table 1에 나타난 바와 같이 합성한 4종류의 3급 아민 함유 아크릴수지의 구조 확인은 FT-IR [14,15] 및 $^1\text{H-NMR}$ [16,17]의 분석으로 이루어졌으며, 대표적으로 Table 1의 합성된 AR-DM-01에 대한

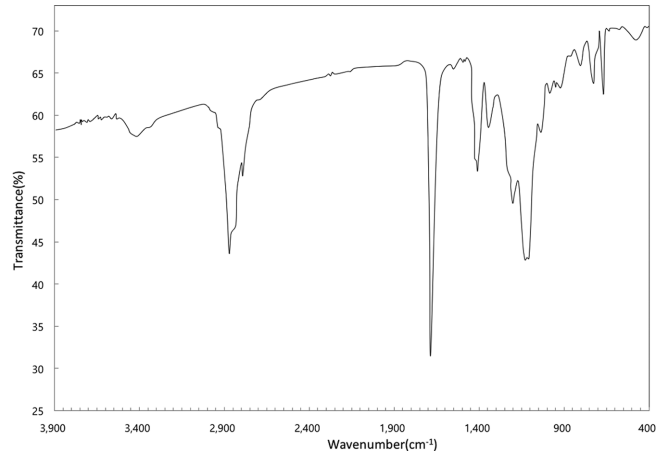


Fig. 1. FT-IR spectra of synthesized AR-DM-01.

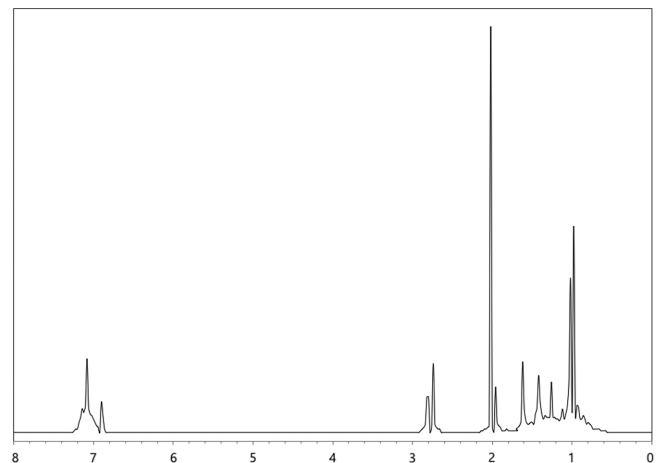


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of synthesized AR-DM-01.

분석결과를 Fig. 1, 2에 표시하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이, FT-IR 스펙트럼에서 3448 cm^{-1} 에 O-H, 1731 cm^{-1} 에 C=O 신축진동, 1160 cm^{-1} 에 C-O 신축진동의 흡수대가 나타나 구조 속에 에스테르결합이 존재함을 알았고[18], 1610 cm^{-1} 에 C=C의 신축진동, 701 cm^{-1} 에 C=C의 굽힘진동, 1236 cm^{-1} 에 C-N의 신축진동이 나타남으로 3급 아민 함유 아크릴수지가 원활하게 합성된 것을 알 수 있었다.

또한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서, 0.9 ppm에서 $\text{CH}_3\text{-C}$, 1.1 ppm에서 $\text{CH}_2\text{-OH}$, 1.3 ppm에서 $\text{-CH}_2\text{-}$, 1.6 ppm에서 C-H, 2.1 ppm에서 CH-CO- , 2.6 ppm에서 $\text{C-N-(CH}_3)_2\text{-}$ 및 7.0 ppm에서 C=C의 양성자 흡수피크[19]가 각각 나타나 3급 아민 함유 아크릴수지가 가지는 작용기의 구조 확인을 할 수가 있었다.

대표적으로 AR-DM-01는 FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 의 분석으로부터 3급 아민 함유 아크릴수지임을 확인할 수 있었고, 나머지 AR-DE-01, AR-DM-02, AR-DE-02에 대해서도 동일한 방법으로 분석한 결과, 동일한 결과를 얻었다.

3-2. 3급 아민 함유 아크릴수지의 물성변화

합성된 각각의 3급 아민 함유 아크릴수지에 대하여 점성도, 수평균 분자량, 분자량분포도, 수율 등을 측정하여 Table 1에 각각의 합성조건과 함께 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 3급 아민

Table 2. Optimal formula of acrylic resin coatings containing tertiary amine

Acrylic resins coatings		^c C-DM-01	^c C-DM-02	^l C-DE-01	^l C-DE-02	^c C-DM-03	^c C-DM-04	^l C-DE-03	^l C-DE-04
		AR-DM-01	AR-DM-02	AR-DE-01	AR-DE-02	AR-DM-01	AR-DM-02	AR-DE-01	AR-DE-02
Mill-base	Acrylic resin (g)	453.2	389.3	464.4	407.0	440.6	369.9	453.2	389.3
	^a WDA (BYK-163) (g)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	TiO ₂ (R-706) (g)	150.0	150.0	150.0	150.0	150.0	150.0	150.0	150.0
	Xylene (g)	139.1	167.8	134.0	159.9	144.7	176.5	139.1	167.8
Let-down	Acrylic resin (g)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	^b UVA (Tinuvin-328) (g)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Defoamer (BYK-021) (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Defoamer (BYK-028) (g)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	Buthanol (g)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Curing agent	^c GPTMS (g)	45.7	80.9	39.6	71.1	-	-	-	-
	^d GPTES (g)	-	-	-	-	52.7	91.6	45.7	80.9
Total (g)		1,000.0	1,000.0	1,000.0	1,000.0	1,000.0	1,000.0	1,000.0	1,000.0

^aWDA : wetting and dispersion agent^bUVA : ultraviolet light absorber^cGPTMS : γ -glycidoxypopyl trimethoxysilane^dGPTES : γ -glycidoxypopyl triethoxysilane^cC-DM : Acrylic resin coating containing dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA)^lC-DE : Acrylic resin coating containing diethylaminoethyl methacrylate (DEAEMA)

함유 단량체의 함량 변화는 합성된 수지의 물리적 특성에 영향을 미치는 것으로 나타났는데, 3급 아민 함유 아크릴수지 단량체인 DMAEMA 나 DEAEMA의 함량이 증가됨에 따라 점성과 수분자량[20]은 조금씩 증가하는 경향으로 나타났고, 분자량 분포도는 변화없이 일정하게 나타났으며, 전환율에도 영향을 미치지 않은 것으로 나타났다.

3-3. 3급 아민 함유 아크릴수지 도료의 물성

3급 아민을 함유한 아크릴수지를 이용하여 8종류의 도료가 제조되었고, 각각의 도료에 대하여 여러 가지의 배합조건 중 최적배합조건을 Table 2에 나타내었다. Table 2의 배합조건에 따라 제조된 3급 아민 아크릴수지 도료는 상온에서 아크릴 주쇄의 3급 아민과 경화제 에폭시실란의 에폭시기가 쉽게 반응하는 결과[21]로 나타났고, 또한 강제로 가열하는 조건하에서는 아크릴 주쇄의 히드록시기 및

카르복시기가 경화제 에폭시실란의 에폭시기와 반응하는 결과[22,23]로 나타났기 때문에 습기가 존재하지 않는 조건에서도 쉽게 경화될 수 있음을 알 수 있었다.

한편, Table 2의 배합조건에 따라 제조한 각각의 도료에 대한 물성을 고찰하기 위하여 도막으로 제조한 도료에 대하여 기초물성, 접착성, 촉진내후성으로 분류하여 각각에 대하여 세부 물성을 측정하여 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 기초물성 항목으로는 광택도, 경도, 내용제성, dry-hard, pot-life가 측정되었고, 접착성 항목으로는 알미늄판, 주석판, 유리판, 에나멜 코팅철판 위에 제조된 최종도료를 도포하여 접착강도가 측정되었고, 촉진내후성 항목으로는 1,000 hr, 2,000 hr, 3,000 hr 간격으로 광택보존도 (gloss retention), 색편차(color deviation) 등이 측정되었다.

Table 3의 각각의 항목에 대한 측정치를 고찰하면, 기초물성 항목인 광택도는 경화제로 GPTMS를 사용하거나 GPTES를 사용하

Table 3. Physical properties for acrylic resin coatings containing tertiary amine

Acrylic resin coatings		C-DM-01	C-DM-02	C-DE-01	C-DE-02	C-DM-03	C-DM-04	C-DE-03	C-DE-04
Basic properties	60° specular gloss	86	85	87	85	86	88	87	89
	Pencil hardness	H	2H	H	2H	H	2H	H	2H
	Solvent resistance (MEK rub)	60	80	50	70	50	70	50	70
	Dry-hard (hrs)	2.5	2.0	3.0	2.5	3.0	2.5	3.5	3.0
	Pot-life (hrs)	9.0	8.0	10.0	9.5	9.5	9	10.5	10.0
Adhesivity (%)	Aluminum plate	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	Tin plate	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	Glass plate	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	Enameled Iron Plate	○	○	○	○	○	○	○	○
QUV accelerated weatherability	1,000 hrs	Gloss retention (%)	100.8	99.4	99.4	98.8	98.1	97.0	98.3
		Color difference (ΔE)	0.46	0.77	0.81	0.83	0.67	0.84	0.71
	2,000 hrs	Gloss retention (%)	92.5	80.0	91.2	78.2	91.0	78.1	90.0
		Color difference (ΔE)	0.67	0.88	0.92	1.37	0.71	0.89	0.85
	3,000 hrs	Gloss retention (%)	87.6	72.0	88.6	69.0	87.0	71.4	86.7
		Color difference (ΔE)	0.71	1.03	1.07	1.67	0.83	1.02	1.09

◎ Excellent, ○: Good

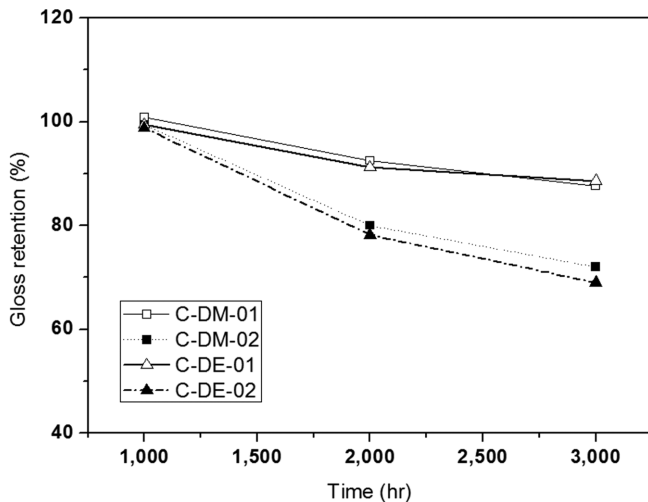


Fig. 3. Gloss retention of tertiary amine acrylic resin coating using γ -glycidoxypopyl trimethoxysilane (GPTMS).

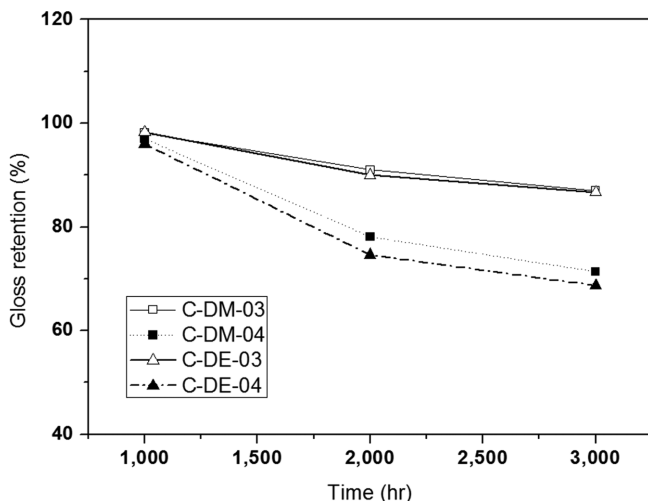


Fig. 4. Gloss retention of tertiary amine acrylic resin coating using γ -glycidoxypopyl triethoxysilane (GPTES).

여도 뚜렷한 변화를 보이지 않았지만, 3급 아민 아크릴수지의 함량이 줄어들수록 경도 및 내용제성은 증가하였고, 경화건조시간이나 가용시간은 감소하는 경향으로 나타났다. 접착성 항목 면에서는 에나멜코팅 판을 제외하고는 모든 기질에 대하여 양호한 접착력을 보였다. 촉진내후성 시험 항목 면에서는 QUV accelerated weatherability를 사용하여 1,000 hr, 2,000 hr, 3,000 hr 시간대 별로 촉진시키면서 시간경과에 따른 광택보존값과 색차를 측정하였고, 촉진내후성 경향을 가시적으로 고찰하기 위하여 Fig. 3, 4에 경화제별로 시간변화에 따른 gloss retention (%)을 도시하였다

Fig. 3, 4에서 보는 바와 같이 경화제로서 GPTMS 나 GPTES를 사용함과 무관하게 3급 아민 아크릴수지의 함량이 증가할수록 광택유지성이 양호하고 색편차가 작아져 본 연구에서 개발된 3급 아민 함유 아크릴수지를 적용한 도료는 양호한 물성을 나타내었다.

한편, 이러한 결과로부터 종합적으로 고찰하면, 3급 아민 함유 단량체의 함량 변화에 따른 도막 물성은 3급 아민 함유 단량체의 함량이 상대적으로 증가할수록 연필경도 및 내용제성이 양호한 경향을 나타내었는바, 이는 3급 아민 함유 단량체의 함량이 증가됨에

따라 이에 비례하여 경화제로 사용되는 에폭시실란의 사용량이 증가됨에 따라 반응성 관능기 함량이 증가되어 경화성과 가교 밀도가 증가되었기 때문으로 사료된다.

또한 접착성[24,25]은 3급 아민 함유 단량체의 함량 변화에 상관없이 4종류의 백색도료 모두 우수한 접착성을 나타내어 3급 아민 함유 아크릴수지 도료의 접착성이 매우 우수함을 확인할 수 있었다. 그러나 3급 아민 함유 단량체의 함량이 증가할수록 상대적으로 도료의 가사시간이 짧아지는 경향이 있었으며 내후성이 불량해지는 경향을 나타내었다. 따라서 3급 아민 함유 단량체의 사용량은 수지 고형분의 10 wt%를 사용하는 것이 내후성면에서 적합한 것으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 일반적인 아크릴 단량체 n-butyl acrylate (BA), n-butyl methacrylate (BMA), methyl methacrylate (MMA) 및 3급 아민 함유 단량체로 methylaminoethyl methacrylate (DMAEMA), diethylaminoethyl methacrylate (DEAEMA)를 사용하여 T_g 를 30°C로 하여 3급 아민 함유 아크릴수지를 합성하였다. 경화제는 에폭시 실란으로 γ -glycidoxypopyl triethoxysilane (GPTES)를 사용하여 에폭시 당량과 아민 당량비를 1:1로 하여 3급 아민 함유 아크릴수지 도료를 개발하였고, 개발된 도료에 대하여 기초물성, 접착성, 내후성 등을 측정하여 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 3종류의 아크릴수지 n-butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), n-butyl methacrylate (BMA)와 3급 아민을 함유하는 2종류의 dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA)와 diethylaminoethyl methacrylate (DEAEMA)를 이용하여 라디칼중합에 의하여 3급 아민 함유 아크릴수지를 개발하였다.

(2) 3급 아민 함유 단량체 함량이 증가할수록 합성된 3급 아민 함유 아크릴수지의 점도와 분자량이 증가하는 결과로 나타났다.

(3) Dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) 보다 diethylaminoethyl methacrylate (DEAEMA)를 사용한 도료가 건조시간 및 가사 시간이 상대적으로 길게 나타났다.

(4) 본 연구에서 개발한 3급 아민 함유 아크릴수지 도료는 접착력에서 다양한 소재에서 모두 우수하게 나타났으며, 내후성 또한 우수한 결과로 나타났다.

(5) 3급 아민 단량체는 본 연구에서 개발한 3급 아민 함유 아크릴수지 고형분의 10 wt%를 사용하는 것이 내후성이 양호하다는 결과를 얻게 되었다.

감 사

이 논문은 2017년도 광운대학교 교내 학술연구비의 지원을 받아 수행되었음.

References

1. Lee, H. J., Jang, S. H., Chang, S. M. and Kim, J. M., "Study on Polymerization Condition of Water-based Acrylic Adhesion," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(5), 609-614(2010).

2. Moon, C. J. and Lee, J. H., "Use of Curdlan as Environmental Friendly Paint Additive," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(5), 675-678 (2003).
3. Park, H. Y., Kim, S. K., Kim S. S., Choi, I. C, Kim, B. W. and Kim, S. J., "Development and Performance Evaluation of Anti-cavitation Paint with Lamella Glass-flake," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(2), 145-151(2016).
4. Kim, S. K., Choi, Y. H. and Park, H. S., "Synthesis of Silicone/ acrylic Resins for Super-weatherable Coatings," *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **16**(2), 171-177(1999).
5. Kim, S. R., Park, H. J., Kim, M. S., Park, H. S. and Kim, S. K., "Film Properties of Weather-resistant Silicone/acrylic Coating Resins of Different Compositions," *Polym. Korea*, **26**(5), 615-622 (2002).
6. Kanegafuchi Kagaku Kogyo Co., "Curable Composition at Room Temperature," U.S. Patent No. 4,975,488(1990).
7. Rao, V. L. and Babu, G. N., "Copolymerizations of Methyl α -bromoacrylate, 2-bromoethyl Methacrylate and 2,3-dibromopropyl Methacrylate with Vinyltriacetoxysilane," *Eur. Polym. J.*, **26**(2), 227-231(1990).
8. Witucki, G. L., "A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes," *J. Coat. Technol.*, **65**(822), 57-60(1993).
9. Rosen, M. R., "From Treating Solution to Filler Surface and Beyond: the Life History of a Silane Coupling Agent," *J. Coat. Technol.*, **50**(644), 70-82(1978).
10. Park, H. S., Yang, I. M., Wu, J. P., Kim, M. S., Hahm, H. S., Kim, S. K. and Rhee, H. W., "Synthesis of Silicone-acrylic Resins and Their Applications to Superweatherable Coatings," *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**(7), 1614-1623(2001).
11. Ryntz, R. A., Xie, Q. and Ramamurthy, A. C., "Effects of Coating Solvents on the Morphology of Thermoplastic Polyolefins (TPO)," *J. Coat. Technol.*, **67**(843), 45-55(1995).
12. Hattori, N., Tanigawa, M. and Okido, M., "Effects of Glass Transition Temperatures of Films on the Corrosion Resistance after Forming of Pre-Coated Aluminum Sheets," *Mat. Trans.*, **49**(5), 1180-1185(2008).
13. Shi, X., Fernando, B. M. D. and Croll, S. G., "Concurrent Physical Aging and Degradation of Crosslinked Coating Systems in Accelerated Weathering," *J. Coat. Technol. Res.*, **5**(3), 299-309(2008).
14. Orel, B., Orel, Z. C., Jerman, R. and Radoczy, I., "Coil-coating Paints for Solar Collector Panels-II. FT-IR Spectroscopic Investigations," *Sol. Wind Tech.*, **7**(6), 713-717(1990).
15. Bellamy, L. J., *The infra-red spectra of complex molecules*, John Wiley and Sons, New York(1954).
16. Wang, S. J., Fan, X. D., Si, Q. F., Kong, J., Liu, Y. Y., Qiao, W. Q. and Zhang, G. B., "Preparation and Characterization of a Hyperbranched Polyethoxysiloxane Based Anti-fouling Coating," *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**(6), 5818-5824(2006).
17. Pouchert, C. J. and Behnke, J., *The aldrich library of ^{13}C and ^1H FT-NMR spectra*, Aldrich Chemical(1993).
18. Fratricova, M., Schwarzer, P. and Kuhn, W., " ^1H -NMR Relaxation Study of Cross-linking and Aging Processes in Polyurethane Coatings," *KGK.*, **59**(5), 229-235(2006).
19. Pretsch, P. D., Clerc, T., Siebl, J. and Simon, W., *Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, 2nd ed., Springer-Verlag(1989).
20. Sonpatki, M. M., Ravindranath, K. and Ponrathnam, S., "Segmented Copoly(ether-ester) Elastomers. Influence of Hard Segment Length and Substitution on Mesophase Formation," *Polym. J.*, **26**(7), 804-815(1994).
21. Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd., "Curable Composition," JPN. Patent No. 630300521(1988).
22. Rees, S. W., "Non-isocyanate Two-pack Coatings," *Oil Colour Chem. Assoc.*, **75**(3), 102-104(1992).
23. Ooka, M. and Ozawa, H., "Recent Developments in Crosslinking Technology for Coating Resins," *Prog. Org. Coat.*, **23**(4), 325-338 (1994).
24. Ni, H., Skaja, A. D., Sailer, R. A. and Soucek, M. D., "Moisture-curing Alkoxysilane-functionalized Isocyanurate Coatings," *Macromol. chem. phys.*, **201**(6), 722-732(2000).
25. Rogers, G., "Test Instruments for Coating Adhesion," *Mat. Perform.*, **42**(7), 40-44(2003).