

## 시릴기를 함유하는 아크릴수지의 합성과 고내후성 도료로서의 거동

양인모 · 김성길\* · 우종표 · 김명수 · 박홍수†

명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부, \*삼화페인트공업(주) 기술연구소

(2000년 11월 16일 접수)

### Synthesis and Behavior of Silyl Group-Containing Acrylic Resins as Weather Resistant Coatings

In-Mo Yang, Seong-Kil Kim\*, Jong-Pyo Wu, Myung-Soo Kim, and Hong-Soo Park†

Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

\*Sam-Hwa Paints Ind. Co. Ltd., Ansan 425-110, Korea

†e-mail : hongsu@mju.ac.kr

(Received November 16, 2000)

요약: 고내후성 시릴기를 함유하는 아크릴수지 도료를 제조할 목적으로, 먼저 아크릴수지를 단량체 *n*-butyl methacrylate, methyl methacrylate, *n*-butyl acrylate 및 3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane (MPTS)을 사용하여 이들을 부가중합시켜 얻었다. 아크릴 공중합체의  $T_g$ 를 20 °C로 조정하면서 MPTS 함량을 10, 20, 30 wt%로 변화시켜 합성하였다. 아크릴수지 합성에서 실리콘 성분인 MPTS 양이 많아질수록 점성도가 저하되었으며, 고온에서의 열적 안정성은 향상되었다. 한편 합성된 아크릴수지를 백색안료와 블렌드하여 도료를 제조한 후 도막물성을 시험한 결과, 여러 가지 피도물에 대하여 우수한 접착력을 보였고 기타의 물성들도 대체로 좋게 나타났다. 내후성 시험은 옥외폭로시험, WOM 및 QUV의 3종류로 하였는데, 각종 측정 수치로 보아 MPTS 함량 30 wt%인 아크릴수지 도료는 고내후성 도료임이 확인되었다.

**ABSTRACT:** Silyl group-containing acrylic resins were synthesized to prepare weather resistant coatings. Acrylic copolymer was synthesized by the addition copolymerization of *n*-butyl methacrylate, methyl methacrylate, *n*-butyl acrylate and 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane (MPTS). Acrylic copolymer were synthesized such that their  $T_g$ 's were adjusted to 20 °C and their MPTS contents were varied to 10, 20 and 30 wt%. As the content of MPTS increased, viscosity of coatings increased and thermal stability at the high temperature was improved. Coatings was prepared by blending the synthesized resins with a white pigment. The adhesion performance of coatings was superior with various substrates and their other properties were on the whole suitable. Weatherability was tested by outdoor exposure test, WOM test and QUV test. It was proved that resin with 30 wt% MPTS was suitable as the binder for weather resistant coatings.

**Keywords:** weather resistant coatings, acrylic resin, weatherability.

#### 서 론

도료의 내후성이란 옥외에서 햇빛, 비바람, 이슬, 서리, 한난 및 건습 등 자연의 작용에 저항해서 장시간 변하지 않는 도막의 성질을 일컫는다.

내후성 도료는 현재 건설 및 건축도료 분야의 외장 용에 널리 사용되고 있는데, 내후성 도막의 특징은 도막의 가교밀도가 치밀하고 경도가 높기 때문에 합성수지 열화의 원인이 되는 자외선이나 오존, 산소, 열 및 습도 등에 대하여 우수한 저항을 지니게 되는

것이다.<sup>1,2</sup> 최근에는 내후성 도료보다 내후성이 더욱 강화된 고내후성 도료에 관한 연구가 진행되고 있는데, 고내후성 도료의 내후성은 정상조건하에서 실사용 내후년수를 20년으로 잡고 있다.

고내후성 도료에 관한 연구는 1980년대부터 일부를 중심으로 활발히 연구가 시작되었는데, 지금까지 공업적으로 줄곧 사용되고 있는 대표적인 고내후성 도료는 불소수지 도료이다.<sup>3</sup> 그러나 불소수지 도료는 강력한 고내후성을 발휘하지만 경도, 광택, 용해성 및 자연건조형 등에 결함을 갖고 있다. 따라서 1990년대 이후 건축 내·외장용으로 새롭게 주목을 받는 것이 무기세라믹 도료와 실리콘/아크릴수지 도료이다. 무기세라믹 도료는 순수 세라믹 성분의 무기안료를 사용하여 불연성을 지니고 내오염성이 좋으나 균열발생이 쉽고 처리시에 180~200 °C에서 30분 정도 가열해 주어야 하는 애로점을 갖고 있다. 실리콘/아크릴수지 도료는 유·무기 복합도료로서 도막경도를 넓은 범위내에서 쉽게 조절이 가능하여 다양한 소재에 적용이 가능한 장점을 지니고 있다. 실리콘/아크릴수지 도료에는 가열건조형과 상온 습기경화형의 2종류가 알려져 있는데, 그 중에서 상온 습기경화형은 작업성이 좋고, 특히 내후성이 우수하다고 알려져 있으므로 고내후성 도료로서 선호도가 높아질 예정이다.

한편 최근의 실리콘/아크릴수지 도료연구에 관한 문헌들을 소개하면, Yasuyuki 등은<sup>4</sup> 실리콘 에멀전과 아크릴 에멀전을 합성하고 이들을 그래프트시킨 실리콘/아크릴 고무의 상분리 현상에 관한 연구를 밝혔으며, Witucki는<sup>5</sup> 알콕시 실란의 반응메카니즘에 대하여 보고하였다. 또한 Shirai 등은<sup>6</sup> 습기경화형 실리콘/아크릴수지 도료의 가교형식에 따른 부착강도에 대한 실험에서 제3급 아민기를 함유한 아크릴과 에폭시 실란의 2성분계 경화방식이 부착강도가 높다고 보고하였다. 이상과 같은 연구사례에서 상온 습기경화형 실리콘/아크릴수지를 합성하고 동 합성물을 도료에 적용해 본 연구내용들은 거의 드문 형편이다.

따라서 본 연구에서는 아크릴 단량체로서  $T_g$ 가 높고 도막의 경도와 내후성을 부여하는 methyl methacrylate,  $T_g$ 가 낮고 도막의 유연성을 부여하는 *n*-butyl acrylate, 내습성이 우수한 *n*-butyl methacrylate 및 아크릴 단량체와의 반응성이 좋고 실리콘 특유의 내후성을 기대하여 3-methacryloxypropyl-

trimethoxysilane을 택하고 이들을 라디칼 중합시켜 4원공중합체인 시릴기 함유 아크릴수지 즉, 실리콘/아크릴수지를 합성하였다. 동 합성물은 안료분산용(mill-base)과 희석용(let-down) 시릴기 함유 아크릴수지로 각각 분리 합성하여 얻었다. 도료의 제조는 일반적인 건축자재용으로 추천되는 도료 배합표에 따라 합성된 안료분산용과 희석용의 시릴기 함유 아크릴수지의 증량비율을 4:6으로 블렌드하여 백색도료를 만들었다. 또한 시릴기 함량 변화에 따른 도막의 물성과 내후성에 속하는 옥외폭로 시험 및 촉진내후성 시험을 거쳐 이들 내용을 비교 검토함으로써 고내후성 도료로서의 응용가능성을 조사해 보았다.

## 실 험

시 약. 아크릴 단량체로서 *n*-butyl methacrylate (BuMA, Hayashi Pure Chemical사), methyl methacrylate (MeMA, Aldrich Chemical사), *n*-butyl acrylate (BuA, Tokyo Kasei Kogyo사), 반응성 실리콘 단량체는 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTS, Sigma Chemical사), 개시제는 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN, Aldrich Chemical사), dibenzoyl peroxide (BPO, Aldrich Chemical사), di-tert-butyl peroxide (DTBP, Wako Pure Chemical사) 및 수분흡수제는 methyltrimethoxysilane (MTS, Sigma Chemical사)과 trimethyl orthoformate (TMO, Junsei Chemical사)의 1급시약을 각각 그대로 사용하였다. 광안정제는 Tinuvin-292 (Ciba-Geigy사, HALS), UV흡수제는 Tinuvin-384 (Ciba-Geigy사, benzotriazole 유도체), 백색안료는 TiO<sub>2</sub> (DuPont사), 유동개선제는 Dow Corning-11 (Dow Corning사, silicone glycol copolymer) 및 경화촉매는 di-*n*-butyltindilaurate [DBTDL 송원산업(주)]를 각각 사용하였다.

안료분산용 시릴기 함유 아크릴수지의 합성. 1 L의 4구 플라스크에 크실렌 140 g과 톨루엔 120 g을 가한 후 N<sub>2</sub> 기류하에 Table 1의 MBSA-201 명칭의 조성을 취하고 여기에 개시제인 AIBN 2.52 g과 수분흡수제인 MTS 5.4 g을 삼입한 별도의 혼합용액을 82 °C에서 120분간 균일하게 적하시키고 동 온도에서 120분간 숙성반응을 하였다. 다음 AIBN 0.36 g

**Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties for Silyl Group-Containing Acrylic Resins**

exp. no.	materials				initiators			$T_g$ (°C)		viscosity (stoke)	Si content (%)		conversion (%)
	BuMA <sup>a</sup> g (mol)	MMA <sup>b</sup> g (mol)	BuA <sup>c</sup> g (mol)	MPTS <sup>d</sup> g (mol)	AIBN <sup>e</sup> g	BPO <sup>f</sup> g	DTBP <sup>g</sup> g	calc.	by DSC		calc.	by AA	
MBSA-201	157.4 (1.11)	110.8 (1.11)	73.8 (0.58)	18.0 (0.07)	3.6	-	-	20	18	10.7	0.52	0.51	90
MBSA-202	157.4 (1.11)	110.8 (1.11)	73.8 (0.58)	18.0 (0.07)	-	3.6	-	20	18	5.5	0.52	0.50	82
MBSA-203	157.4 (1.11)	110.8 (1.11)	73.8 (0.58)	18.0 (0.07)	-	-	3.6	20	19	7.8	0.52	0.50	86
LDSA-204	145.5 (1.02)	102.5 (1.03)	68.3 (0.53)	43.7 (0.18)	3.6	-	-	20	17	6.0	1.25	1.23	87
LDSA-205	121.9 (0.86)	85.8 (0.86)	57.1 (0.45)	95.2 (0.38)	3.6	-	-	20	15	4.3	2.72	2.69	89
LDSA-206	98.2 (0.69)	69.2 (0.69)	46.0 (0.36)	146.6 (0.59)	3.6	-	-	20	14	2.8	4.20	4.16	88

<sup>a</sup> BuMA: *n*-Butyl methacrylate. <sup>b</sup> MMA: Methyl methacrylate. <sup>c</sup> BuA: *n*-Butyl acrylate. <sup>d</sup> MPTS: 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane. <sup>e</sup> AIBN: 2,2'-Azobisisobutyronitrile. <sup>f</sup> BPO: Dibenzoyl peroxide. <sup>g</sup> DTBP: *di-tert*-butyl peroxide.

을 크실렌 3.6 g에 녹인 용액을 4회에 걸쳐 주입하였는데, 주입시기는 82 °C에서 숙성반응 끝난 직후, 60분 후, 30분 후 및 90 °C로 승온하면서 30분간의 조건을 각각 택하였으며, 추후 105 °C로 승온하여 30분간 내용물을 숙성시켰다. 반응의 종말점은 고형분을 측정하여 결정하였는데, 불휘발분 97% 이상에서 반응을 종료하였으며, 반응 종료시에 MTS 12.6 g과 크실렌 100 g을 가하여 고형분 50%의 반응생성물을 얻었다.

정제는 용해도 시험을 거쳐 다량의 노르말렉산에 침전시킴으로써 미반응물질을 각각 제거하였으며 50 °C, 7 mmHg하에서 감압건조하여 무색 투명한 점조액상의 공중합체 (MBSA-201)를 얻었다.

**희석용 시릴기 함유 아크릴수지의 합성.** 1 L의 4구 플라스크에 크실렌 260 g과 Table 1의 LDSA-204의 단량체 조성의 혼합용액, AIBN 2.52 g 및 TMO 2.32 g을 각각 가하고, 이하 반응조건과 조작방법을 앞의 절과 같게 하여 반응물을 숙성시켰다. 반응 종료시에 TMO 5.4 g과 크실렌 100 g을 각각 가하여 고형분 50%인 생성물을 얻었다.

한편 정제는 앞절에서와 동일한 방법으로 하였고, 50 °C, 7 mmHg하에서 감압건조하여 MPTS 10 wt% 함유한 무색 투명한 점조액상의 공중합체 (LDSA-204)를 얻었다. 또한 MPTS 20 wt%와 30 wt% 함유한 중합과 정제과정은 앞의 MBSA-201 경우와 같은 방법으로 하여 MPTS 20 wt%와 30 wt% 함유한 공중합체 (LDSA-205, LDSA-206)를 합성하였다.

**기기분석.** IR 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (FTS-40형)을 사용하여, NMR 분광분석은 용매

로서 CDCl<sub>3</sub>를 사용하여 미국 Varian사 (Unity-300형) <sup>1</sup>H-NMR spectrometer로 각각 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters사의 GPC (R-410형)로서, 열중량분석은 일본 Shimadzu사 TGA-50H를 사용하여 공기중에서 각각 측정하였으며, 시차주사열분석은 미국 Thermold사 DSC 4000을 사용하여 N<sub>2</sub> 기류하에서 측정하였다. 또한 원자흡광 분광분석 (AA)은 미국 Perkin-Elmer 5200을 사용하였으며 ASTM D 3733에 따라서 시릴기 함량을 측정하였다.

**동적점성도 및 고형분 측정.** 동적점성도는 KS M 5000-2121의 투명액체의 시험방법으로 측정하였다. 고형분은 KS M 5000-2113의 도료의 휘발분 및 불휘발분 함량 시험방법에 따라 합성한 시료 1 g을 105 ± 2 °C의 항온건조기에 3시간 방치하여 중량변화가 없을 때까지 휘발성분을 충분히 건조시킨 후 시료의 중량을 측정하였다.

**도료의 제조.** 도료의 제조는 백색안료인 TiO<sub>2</sub>를 사용하여 안료분산용과 희석용 시릴기 함유 아크릴수지의 중량비율을 4:6으로 하여 Table 2와 같이 제조하였으며, MPTS 함량 10, 20, 30 wt%인 도료의 명칭을 SWC-210, SWC-220, SWC-230으로 각각 정하였다.

**물성시험.** 도료의 물성시험을 위한 시편은 3종류를 제작하였다. 주석판 (KS D 3516)을 사용시는 KS M 5000-1112의 도료시험용 주석판 조제방법에 따라서, 냉간압연강판 (KS D 3512)을 사용시는 KS M 5000-1111의 도료 시험용 철판의 제작방법에 따라서, 유리판을 사용시는 KS M 5000-1121의 조건

**Table 2. Preparation of White Enamel for Architectural Coatings**

types	materials	weight (wt%)
mill-base	mill-base silyl group-containing acrylic resin	28.8
	TiO <sub>2</sub> (rutile)	24.0
let-down	let-down silyl group-containing acrylic resin	43.2
	levelling agent	0.1
	UV absorber	0.2
	UV stabilizer	0.1
	xylene	3.6
mill-base/let-down		4/6

으로 규격을 200×150×5 mm로 맞추어, 또한 알루미늄판 (KS D 6701)은 규격을 100×70×0.5 mm의 크기로 맞추어 각각 시편을 제작하였다.<sup>7</sup>

내후성시험. 내후성시험에 있어서 옥외폭로시험은 KS M 5000-3241의 시험방법으로 하였고, 촉진내후성시험은 Sunshine weather-Ometer (WOM: Atlas Electric Devices사, Ci 65A형)와 QUV accelerated weathering tester (QUV: Q-Panel사, UV B-313 lamp)의 2가지 시험방법을 사용하여 KS M 5000-3231의 도료 촉진내후성 시험방법으로 500, 1000, 2000, 3000, 4000 시간대 별로 광택보존값, 황변도차, 색상차 및 명도지수치를 평가하였다.

### 결과 및 고찰

건축자재용 실리콘/아크릴수지 도료를 얻기 위해 시릴기 함유 아크릴수지 합성에 있어서의  $T_g$ 를 Fox식에<sup>8</sup> 의한 이론값으로 20 °C로 고정시키고, 도막물성의 균형을 맞추기 위하여 MMA와 BuMA의 몰비를 1:1로 하였다.<sup>9</sup> 이 때 산과 염기성 단량체는 MPTS의 경화촉매로<sup>10</sup> 작용하기 때문에 사용하지 않았다. 또한 실리콘 성분인 MPTS 양은 전체 합성수지 고형분 중의 함량이 10, 20, 30 wt%가 되도록 하였다.

실리콘/아크릴수지 도료는 상온 습기경화용이므로 각각의 원료가 산, 염기 및 수분에 오염되어서는 안 된다. 따라서 이를 방지하기 위하여 수분흡수제를 사용해야 하는데, 안료종의 수분흡수능이 우수한 MTS와 공기중의 수분흡수능이 우수한 TMO를 중량비율 1:1로 취하여 수지를 각각 합성하였다.

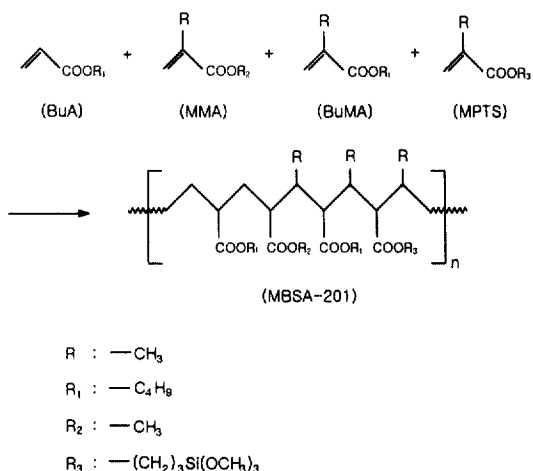
**Table 3. Test Methods and Conditions of Physical Properties**

types of tests	instrument and spec.
viscosity (KU)	Krebs-Stormer viscometer
	Pacific Scientific Co., serial 80328 KS M 5000-2122
specific gravity	KS M 5000-2131
fineness of grind	Braive Instruments Co., type 2020
	KS M 5000-2141
drying time	set-to-touch, dry-hard, dry-through method
	KS M 5000-2512
hardness	Yasuda Seiki Seisakusho, serial 4664
	JIS K 5400(8.4.1)
flexibility	mandrel: Pacific Scientific Co., Conical
	KS M 5000-3331
impact resistance	Dupont impact tester type 552
	Ureshima Seisakusho
60° specular gloss	JIS K 5400 (8.3.2)
	glossmeter
cross hatch adhesion	Pacific Scientific Co., Glossgard II
	ISO 2409
abrasion resistance	abrasion tester
	Tokyo Seiki Seisakusho, Taber FS 141C-6192.1
contrast ratio	KS M 5000-3111
salt exposure test	ASTM B-117
storage stability	KS M 5000-2031

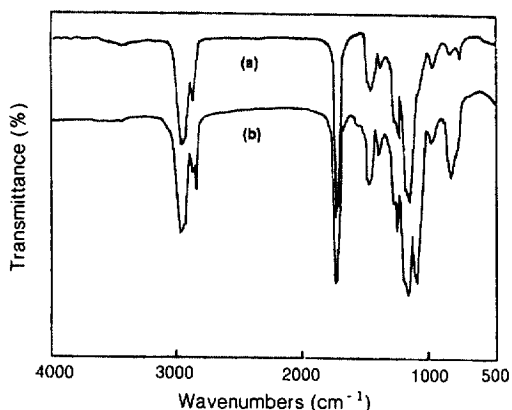
#### 안료분산용 시릴기 함유 아크릴수지의 합성확인.

안료분산용 시릴기 함유 아크릴수지의 합성구조식을 Scheme 1에, 제반 부가중합 조건을 Table 1에 각각 표시하였다. Table 1에서 MBSA-201, -202, -203은 개시제 종류의 변화에 따른 결과인데, 개시제 BPO와 DTBP를 각각 사용한 MBSA-202와 MBSA-203은 전환율, 점성도 및 분자량 크기 등을 미루어 적정 반응조건에 미달됨으로써 동 중합반응에 부적격한 반응조건임이 판명되었다. 따라서 3종류의 개시제중 AIBN이 가장 적합한 개시제임을 알았으며, MBSA-201을 안료분산용 시릴기 함유 아크릴수지 합성의 기준점으로 정하였다.

Figure 1(a)와 Table 4에 MBSA-201의 FT-IR 피크와 피크 해석을 각각 나타냈는데, 특히 845 cm<sup>-1</sup>에 Si-O-CH<sub>3</sub> 신축진동의 특성 흡수가 나타남으로써



**Scheme 1.** Synthesis of MBSA-201.



**Figure 1.** FT-IR spectra of (a) MBSA-201 and (b) LDSA-206.

MBSA-201의 구조확인이 가능하였다.

Figure 2(a)와 Table 4에 MBSA-201의 <sup>1</sup>H-NMR 피크와 피크 해석을 나타냈는데, 특히 δ 3.6 ppm에서 CH<sub>3</sub>-O-와 Si-O-CH<sub>3</sub>의 양성자 흡수피크가 나타나 LDSA-206의 구조가 확인되었다.

Table 5에 MBSA-201의 GPC 측정결과를 표시했는데, 4원공중합체 합성임을 감안해 볼때 분자량 분포도의 폭이 비교적 좁게 나타나 부가중합이 순조롭게 진행되었음을 알 수 있었다.

**회석용 시릴기 함유 아크릴수지의 합성확인.** 회석용 시릴기 함유 아크릴수지, 즉 LDSA류의 합성에 있어서의 반응조건과 물성값들을 일괄하여 Table 1

**Table 4.** FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR Chemical Shifts of MBSA-201 and LDSA-206

products	FT-IR (KBr, cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> , δ in ppm)
	2950 : CH <sub>3</sub>	1.0 (CH <sub>3</sub> -C)
	1460 : CH <sub>2</sub>	1.4 (C-CH <sub>2</sub> -C)
MBSA-201	1740 : C=O	1.6 (C-H)
	1150 : C-O-	2.4 (C-CH <sub>2</sub> -CO-)
	845 : Si-O-CH <sub>3</sub>	2.7 (CH-CO-)
		3.6 (CH <sub>3</sub> -O- and Si-O-CH <sub>3</sub> )
	1750 : C=O	1.0 (CH <sub>3</sub> -C)
	1160 : C-O-	1.4 (C-CH <sub>2</sub> -C)
LDSA-206	820 : Si-O-CH <sub>3</sub>	2.3 (C-CH <sub>2</sub> -CO-)
	1090 : Si-O-	2.7 (CH-CO-)
	2960 : CH <sub>3</sub>	3.6 (CH <sub>3</sub> -O- and Si-O-CH <sub>3</sub> )
	1470 : CH <sub>2</sub>	

**Table 5.** Molecular Weight Distribution Data for MBSA-201 and LDSA-206 Determined by GPC

type	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>z</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
MBSA-201	35100	65000	99500	1.85
LDSA-206	13700	38600	80400	2.82

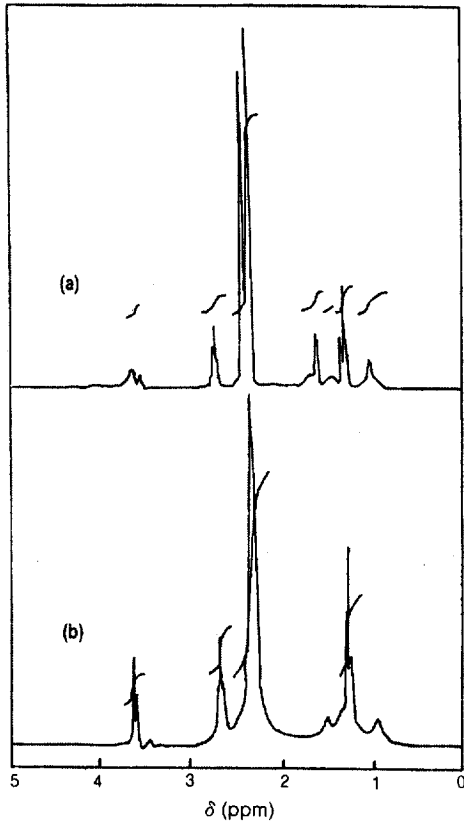
에 표시하였다. Table 1에서와 같이 LDSA류의 전환율은 거의 비슷하였으나, 점성도는 MPTS 함량이 증가할수록 점차 저하되었다. 이는 탄화수소에 대한 용해력이 우수하다고 알려진 MPTS의 특성으로 인하여 이러한 현상이 생겼다고 추측되어진다.

Figure 1(b)와 Table 4에 LDSA-206의 FT-IR 피크와 피크 해석을 각각 나타냈는데, 대체로 Figure 1(a)의 피크와 비슷한 경향을 나타냈으나, MPTS 함량에 많은 LDSA-206쪽의 820 cm<sup>-1</sup>에 Si-O-CH<sub>3</sub> 신축진동과 1090 cm<sup>-1</sup>의 Si-O 신축진동 피크가 커짐을 알 수 있었다.

Figure 2(b)와 Table 4에 LDSA-206의 <sup>1</sup>H-NMR 피크와 피크 해석을 나타냈는데, 특히 δ 3.6 ppm에서 CH<sub>3</sub>-O-와 Si-O-CH<sub>3</sub>의 양성자 흡수피크가 나타나 LDSA-206의 구조가 확인되었다.

Table 5에 LDSA-206의 GPC 측정결과를 표시했는데, MPTS 함량이 많아질수록 평균분자량 값이 감소되는 경향을 나타내었다.

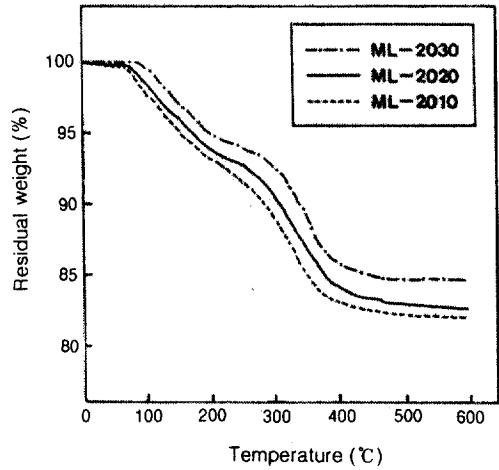
**수지의 열적 성질.** 실리콘 또는 아크릴수지의 열분해 거동에 관해서 Paul은<sup>11</sup> 에틸아크릴레이트와



**Figure 2.** <sup>1</sup>H-NMR spectra of (a) MBSA-201 and (b) LDSA-206.

MMA와의 공중합체에서 에틸아크릴레이트의 몰비를 증가시키에 따라 활성화에너지가 상승하고 열분해온도가 높아짐을 밝혔다. Finzel은<sup>12</sup> WOM (4300시간) 촉진시험을 통한 질량감소를 TGA로 측정하였는데, 실리콘을 포함하지 않은 알키드수지 도료에서 중량감소가 54%였으나 실리콘을 30% 변성한 실리콘/아크릴수지 도료는 20.3%를 나타내었다. 또한 WOM (4000시간) 촉진시험에서 실리콘이 미 포함된 폴리에스테르수지 도료는 무게감소가 38.7%였으나 실리콘을 30%와 50% 변성한 실리콘/폴리에스테르수지 도료는 21.4%와 15.8%의 중량감소를 각각 나타내어 실리콘 함량이 많을수록 중량감소가 적어짐을 보고하였다.

Figure 3은 MBSA-201과 LDSA류를 중량비율 4:6으로 혼합하여 MPTS 함량변화에 따른 TGA를



**Figure 3.** TGA thermograms of silyl group-containing acrylic resins. ML-2030: MBSA-201/LDSA-206=4/6, ML-2020: MBSA-201/LDSA-205=4/6, ML-2010: MBSA-201/LDSA-204=4/6.

측정한 것인데, MPTS 함량이 증가할수록, 즉 ML-2030>ML-2020>ML-2010의 순서로 고온에서의 열적 안정성이 좋아져, 앞의 Finzel 이론과 잘 일치되는 경향을 나타내었다.

**도료의 일반물성.** 제조된 시릴기 함유 아크릴수지 도료의 도막물성을 Table 6에 표시하였다. 물성 중 은폐율은 백색안료의 함량에 크게 좌우되는데 안료 함량 40 wt%에서 0.950~0.960의 양호한 높은 값을 나타내었고, 연화도는 paint shaker로 60분간의 짧은 시간 분산시켰음에도 불구하고 전체도료가 양호한 값을 보였으며, 점성도는 Fox식에 의해  $T_g$ 값을 잘 조절된 관계로 대체로 적정 수준을 유지하였다. 도막의 경도는 건축용 도료에 적합한 수치를 보였는데, 실리콘 성분인 MPTS의 함량이 증가할수록 경도가 다소 떨어지는 경향을 나타내었다. 광택도는 기준치보다 조금 미달되었고, 건조시간은 경화촉매를 사용하지 않았음에도 불구하고 4시간 이내의 우수한 성능을 보여 속건성 도료임이 입증되었으며, 내충격강도는 도막의 칠한 부분이 위로 오게 하여 직접 분동을 떨어뜨리는 direct법에서는 도막 모두가 양호하였으나 도막의 칠하지 않은 부분이 위로 오게 하여 간접적으로 분동을 떨어뜨리는 reverse법에서는 다소 불량하게 나타났다. 내마모성은 중량감소가 0.65~0.74

**Table 6. Film Properties of Silyl Group-Containing Acrylic Resin Coatings**

tests	sample names		
	SWC-210	SWC-220	SWC-230
contrast ratio	0.960	0.951	0.950
fineness of grind	7 <sup>+</sup>	7 <sup>+</sup>	7 <sup>+</sup>
viscosity (KU)	80	91	94
pencil hardness (7 days)	H	F~H	F
60° specular gloss	85	83	81
drying time: set-to-touch (hr)	3	4	4
impact resistance	direct	good	good
	(500 g/50 cm) reverse	poor	poor
abrasion resistance (mg loss/1000 cycles)	0.65	0.74	0.70
flexibility (1/8")	good	good	good
	steel plate	100	100
	tin plate	100	100
cross hatch	aluminum	100	100
adhesion (%)	brass	100	100
	tile	100	100
	PET	100	100
heat resistance gloss retention (%) (150 °C × 1 hr)	90	93	95
color difference (ΔE)	0.22	0.45	0.48
storage stability (60 °C × 10 days)	good	good	good

mg으로 MPTS 함량변화에 영향을 끼치지 않았고, 굴곡성은  $T_g$ 가 낮고 도막의 유연성을 부여하는 BuA의 함량 보유로 인하여 모두가 좋게 나타났으며, 접착력은 6종류의 다양한 피도물을 대상으로 시험했는데, 아크릴수지 특유의 우수한 접착력 기능 보유로 인하여 모든 피도물에 완벽한 접착력을 보임으로써 앞으로 다양한 소재에 적용이 가능함을 예측할 수 있었다. 내열성은 실리콘 특유의 높은 내열성 보유로 인하여 MPTS 함량이 많을수록 점차 증진되었으며, 저장안정성은 모든 도료가 좋게 나타났다.

**Table 7. Results of Salt Exposure Test<sup>a</sup>**

sample name	scribed area								unscribed area							
	rusting (hrs)				blistering (hrs)				rusting (hrs)				blistering (hrs)			
	100	200	300	400	100	200	300	400	100	200	300	400	100	200	300	400
SWC-210	10	10	9F	8F	10	10	8F	8MD	10	10	10	10	10	10	10	9F
SWC-220	10	10	9F	9D	10	10	9F	9M	10	10	10	10	10	10	10	10
SWC-230	10	10	10	9M	10	10	10	9F	10	10	10	10	10	10	10	10

<sup>a</sup> F: few, M: medium, MD: middle dense, D: dense, No. 9: 0.1~0.4 mm, No. 8: 0.5 mm.

**염수분무.** 염수분무 시험은 준비된 시료를 ASTM D 1654-2의 방법 (scraping)에 따라 X자로 scribed areas를 만들었으며, rusting은<sup>13</sup> ASTM D 610으로, blistering은<sup>13</sup> ASTM D 714의 기준에 의거하여 각각 판정하였다. Rusting의 정도는 11단계로 나누어 0.01% 이하로 녹이 발생했을 경우를 10으로 하고 표면에 녹이 100% 발생한 것을 0<sup>F</sup>로, blistering의 정도는 발생부위의 직경을 4단계로 구분 판정하였다.

Table 7에 변화상태를 100, 200, 300, 400시간대 별로 측정하여 표시했는데, 염수분무폭로 시간이 오래 경과할수록, 또한 MPTS 양이 많아질수록 수치에 큰 변화는 없었으며 대체로 염수분무에 대하여 좋은 물성을 나타내었다.

**옥외폭로.** 옥외폭로는 6, 12, 16, 24개월 동안 폭로시킨후의 시간경과에 따른 광택보존값, 황변도차, 색상차 및 명도저수차를 각각 측정한 것이다.

Figure 4는 옥외폭로 시간경과에 따른 광택보존값을 측정한 결과를 플롯한 것인데, MPTS의 함량이 증가함에 따라 광택보존값이 상승하였으며, MPTS 함량 30 wt%인 SWC-230은 24개월 폭로후에도 광택보존값이 86%로 비교적 양호한 결과를 보여주었다.

Figure 5는 옥외폭로 시간에 따른 황변현상 측정값을 비교한 것인데, 황변도차는 24개월 폭로후 모두 0.5이하의 양호한 값을 나타내었다. 특히 MPTS 함량에 큰 변화를 나타내어 MPTS 30 wt% 함유한 SWC-230의 경우 24개월 폭로후 황변도차가 0.1 이하로 나타나 황변현상이 거의 발생치 않음을 보여주었으며, 피크 곡선으로 보아 황변현상은 폭로 12개월 이후부터 급격히 증가함을 알았다.

Figure 6은 옥외폭로 시간에 따른 색상차를 비교한 것인데, 색상차는 전체 도료에서 24개월 폭로후 4.0

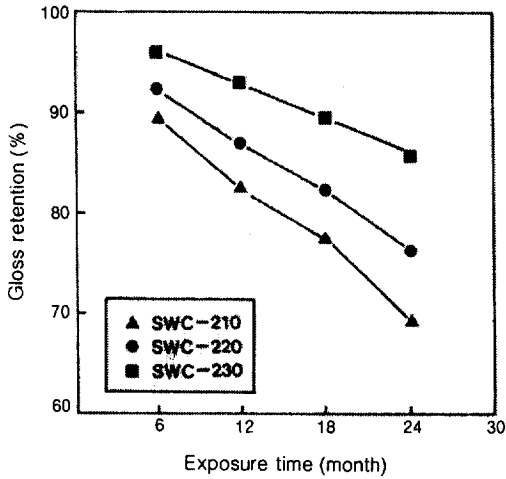


Figure 4. Effects of outdoor exposure time on gloss retention of silyl group-containing acrylic resin coatings.

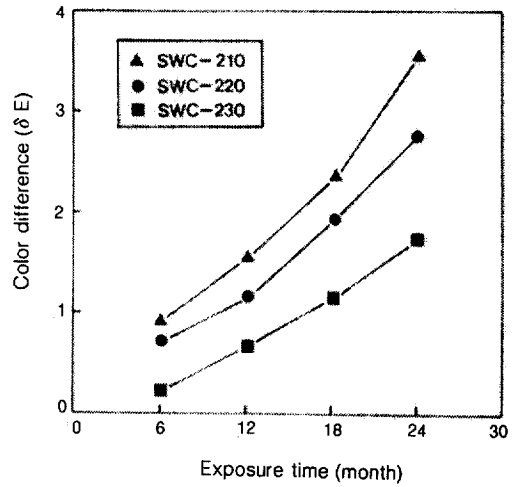


Figure 6. Effects of outdoor exposure time on color difference of silyl group-containing acrylic resin coatings.

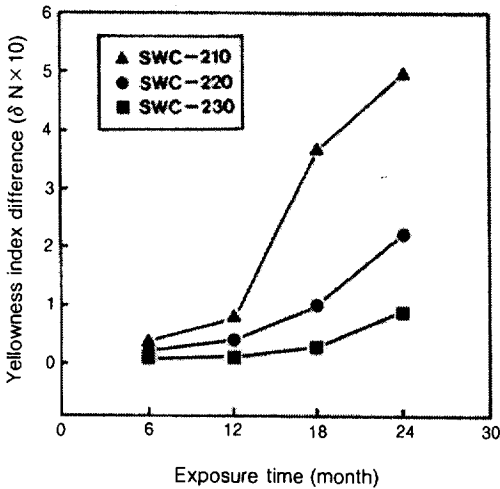


Figure 5. Effects of outdoor exposure time on yellowness index difference of silyl group-containing acrylic resin coatings.

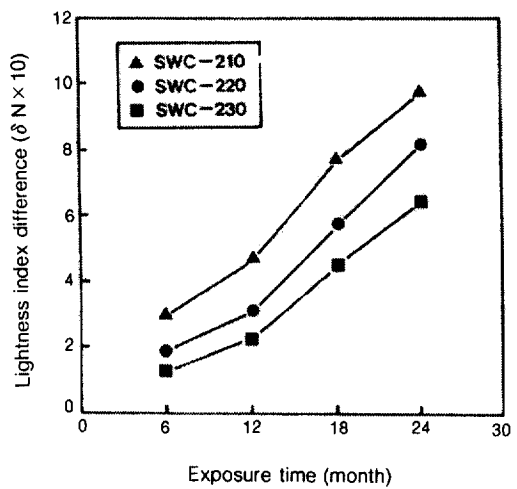


Figure 7. Effects of outdoor exposure time on lightness index difference of silyl group-containing acrylic resin coatings.

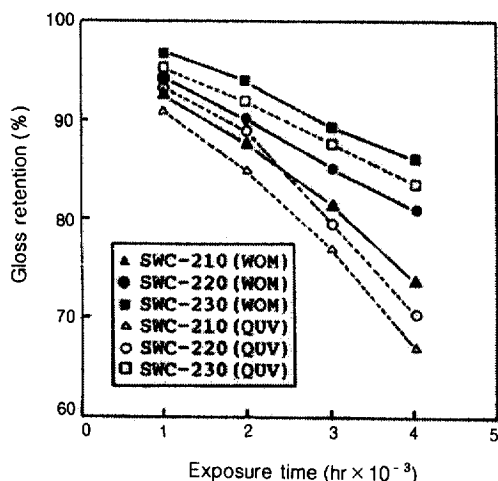
이하로 나타났고, MPTS 함량차이에 큰 변화를 나타내었다. 즉, MPTS 함량 10 wt%인 SWC-210은 24개월 폭로후 육안으로도 완전한 차이를 느낄 정도인 3.6의 색차를 보였고, MPTS 함량이 20, 30 wt%인 SWC-220과 SWC-230은 눈에 약간 떨 정도인 2.8과 눈으로 색상 차이를 식별이 불가능한 1.8정도의 색상차를 각각 나타내어 양호한 판정을 받았다.

Figure 7은 육외폭로 시간에 따른 명도지수차를 비

교한 것인데, 명도지수차는 전체 도료에서 24개월 폭로 후 1.0이하로 나타났다. MPTS 함량변화에도 영향을 미쳐 SWC-230은 명도지수차가 0.7이하로서 약간 어두워지는 경향을 나타냈는데, 이는 백아화(chalking) 현상이 거의 발생치 않음을 의미하는 것이다.

**축진내후성.** 축진내후성 시험은 WOM과 QUV를 사용하여 1000, 2000, 3000 및 4000 시간대 별로 축진을 행하였다.



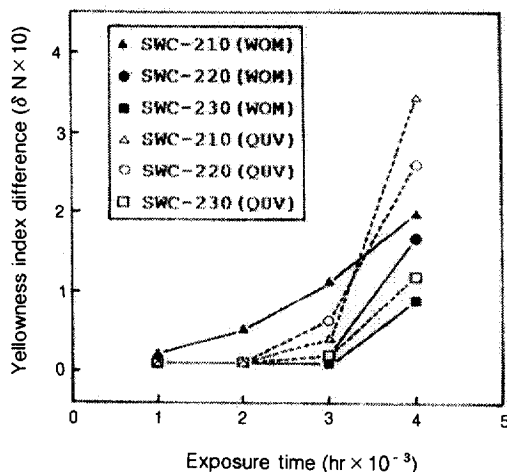


**Figure 8.** Effects of exposure time on the gloss retention of silyl group-containing acrylic resin coatings in the accelerated weather test.

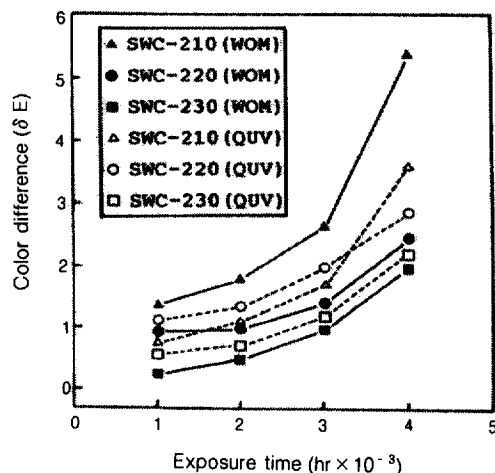
Figure 8은 촉진시험에 관한 시간대 별 광택보존값을 비교한 것이데, MPTS 함량증가에 따라 대체로 광택보존값이 상승함을 알 수 있었다. MPTS 함량이 30 wt%인 SWC-230은 4000시간 폭로후에도 광택보존값이 WOM 시험에서 87%, QUV 시험에서 84%로 각각 양호하게 나타났다. 촉진시험 중 WOM보다 QUV 시험에서 광택보존값이 저하되었으며, 촉진내후성 기준점과 본 수치값을 비교해 볼 때 SWC-230은 고내후성 도료에 속함이 입증되었다.

Figure 9는 촉진시험에 따른 황변현상을 비교한 것이데, 황변도차는 4000시간 폭로후 전체 도료가 0.4이하로 옥외폭로 시험(24개월)때보다 좋게 나타났으며, MPTS 함량에 큰 변화를 주어 SWC-230은 4000시간 폭로후 황변도차가 약 0.1정도로 나타나 황변현상이 거의 발생치 않음을 알 수 있었다. 또한 황변현상은 3000시간 이후에 급격히 증가되는 추세를 나타내었다.

Figure 10은 촉진시험에 따른 시간대 별 색상차를 나타낸 것이데, 색상차는 전체 도료에서 4000시간 폭로 후 5.4로 나타나 옥외폭로 시험(24개월)때보다 나쁜 결과를 보여주었다. MPTS 함량에 따른 색상차를 비교해 볼 때, SWC-210은 육안으로도 차이를 느낄 정도의 3.0이상의 색차를 보였고, SWC-220은 눈에 약간 펄 정도의 2.8 부근의 색차를, SWC-230은 눈으로 색상차 식별이 불가능한 2.1정도의 색차를 각각 나



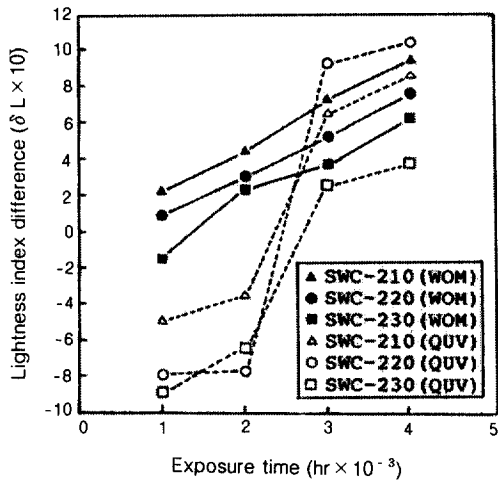
**Figure 9.** Effects of exposure time on the yellowness index difference of silyl group-containing acrylic resin coatings in the accelerated weather test.



**Figure 10.** Effects of exposure time on the color difference of silyl group-containing acrylic resin coatings in the accelerated weather test.

타내었다. 따라서 SWC-230은 장시간 폭로후에도 거의 변색이 되지 않는 도료임을 확인하였다.

Figure 11은 촉진시험에 따른 시간대 별 명도지수차를 나타낸 것이데, 명도지수차는 전체 도료에서 4000시간 폭로후 1.2이하로 나타났고 대체로 명도가 어두워지는 양상을 보여주었다. 실리콘 성분인 MPTS 함량에 큰 변화를 나타내어 SWC-230은 명도지수차



**Figure 11.** Effects of exposure time on the lightness index difference of silyl group-containing acrylic resin coatings in the accelerated weather test.

가 1.0이하로서 백아화 현상이 거의 발생치 않음이 관찰되었다.

이상의 내후성시험 범주에 속하는 옥외폭로와 촉진 내후성의 각종 시험결과를 비교검토해 볼 때, 모든 시험에서 실리콘 성분인 MPTS의 함량이 많아질수록 내후성이 신장되는 결과를 보여주었다. 서론에서 언급한 바와 같이 불소수지 도료나 실리콘수지 도료가 내후성이 향상되는 것은 불소 또는 실리콘수지 자체의 원자간 결합에너지 값이 크기 때문에 이로 인하여 열화를 일으키는 인자들에 의해 쉽게 열화가 진행되지 못함에 기인하는 것으로서,<sup>14</sup> 본 실험의 결과를 미루어 보아 대체로 이 이론에 근접함을 인지할 수 있었다.

### 결 론

*n*-Butyl methacrylate, methyl methacrylate, *n*-butyl acrylate 및 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane (MPTS)을 택하여 이들을 부가중합시켜 안료분산용과 회색용의 2종류 시릴기 함유 아크릴수지를 각각 합성한 후에, 이들 수지류에 TiO<sub>2</sub> 등을 블렌드하여 백색도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 도막시편을 제작하여 도막의 물성 및 내후성 시험을 행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

제조된 내후성 도료의 도막물성 시험에서 여러 종류

의 피도물에 대하여 우수한 접착력을 나타내었고, 기타의 물성들도 대체로 양호한 결과를 얻었다. 또한 옥외폭로 및 촉진내후성 시험에서 실리콘 성분인 MPTS 함량이 증가할수록 광택보존값, 황변도차, 색상차 및 명도지수차 값이 좋게 나타났고, 특히 *T<sub>g</sub>*가 20 °C이고 MPTS 함량 30 wt%인 SWC-230의 각종 내후성 값들이 고내후성 도료로서의 수치를 보임으로써, 앞으로 고내후성 도료로서의 활용을 기대케 한다.

**감사의 글:** 본 연구는 1999년도 산업자원부의 청정생산기술사업 (99-1-M-11-4)과 한국학술진흥재단의 BK21 핵심분야사업과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. C. H. Simpson, C. J. Ray, and B. S. Skerry, *J. Protec. Coat. Linings*, **8**(5), 28 (1991).
2. E. Takeshima, T. Kawano, and H. Takamura, *J. Jpn. Col. Mater.*, **57**(5), 239 (1984).
3. T. Endo, "Development and Applications of New Reactive Monomers", p. 266, CMC, Tokyo, 1993.
4. F. Yasuyuki, I. Masakazu, Y. Akira, and Y. Naoki, *J. Polym. Sci. Technol.*, **50**(5), 391 (1993).
5. G. L. Witucki, *J. Coat. Technol.*, **65**(822), 57 (1993).
6. N. Shirai, A. Syouji, and S. Matsufuji, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **63**(6), 344 (1990).
7. S. K. Ki, "Synthesis of Modified 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane Acrylic Resins and Their Physical Properties as Super-Weatherable Coatings", Ph. D. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1998).
8. M. Kobayashi, *J. Jpn. Col. Mater.*, **56**(8), 518 (1983).
9. R. J. Groele and F. Rodriguez, *J. Coat. Technol.*, **61**(774), 55 (1989).
10. H. Terashima and O. Isozaki, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **75**(6), 222 (1992).
11. S. Paul, *J. Coat. Technol.*, **52**(661), 47 (1980).
12. W. A. Finzel, *J. Coat. Technol.*, **52**(660), 55 (1980).
13. L. J. Calbo, "Handbook of Coatings Additives", p. 307, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
14. A. Szbo and P. Hencsei, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **81**(3), 135 (1998).