

고내후성 도료용 실리콘/아크릴수지의 배합비에 따른 도막물성

김성래 · 박형진 · 김명수 · 박홍수[†] · 김성길*
명지대학교 공과대학 화학공학과, *삼화페인트공업(주)
(2002년 6월 8일 접수, 2002년 8월 16일 채택)

Film Properties of Weather-Resistant Silicone/Acrylic Coating Resins of Different Compositions

Sung-Rae Kim, Hyong-Jin Park, Myong-Soo Kim,
Hong-Soo Park[†], and Seong-Kil Kim*

Department of 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 June 8, 2002; accepted August 16, 2002)

요약: 전보에서 합성된 안료분산용 및 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비를 중량비율 4 : 6, 3 : 7 및 2 : 8로 다양화하여 내후성 도료를 제조하였다. 제조된 내후성 도료로써 내후성에 속하는 각종 도막물성 시험을 행한 결과 실리콘 성분함량이 증가할수록 열적 안정성, 도막의 일반물성 및 내후성 등이 전반적으로 향상되는 결과를 보여주었으며, 3종류의 수지 배합비 중 2 : 8의 배합비가 적정 선임을 알았다. 또한 실리콘 성분 30 wt% 함유한 도료는 고내후성 도료로서 거동함이 밝혀졌다.

ABSTRACT : Weather-resistant coatings were prepared by mixing a synthesized mill-base and let-down silicone/acrylic resin in weight ratios of 4 : 6, 3 : 7, and 2 : 8. The weatherability of the prepared coatings was tested. The thermal stability, general physical properties, and weatherability of the films of the coatings were improved with silicone content. Among the three mixing ratios mentioned, the ratio of 2 : 8 was the most suitable for the preparation of weather-resistant coatings. The coatings containing 30 wt% of silicone proved to be a high weather-resistant coating.

Keywords : weather-resistant coatings, silicone/acrylic resin, weatherability, mixing ratio.

서 론

1980년대 이후 선진국들의 도료공업은 도막의 장기간 내구성, 내식성, 내약품성 등의 기능을 발휘하는 도료의 사회적 요구가 대형 건축물, 옥외 건축물 및 대형 교량 등의 건설과 더불어 관심의 초점이 되기 시작하였으며, 이에 따라 내후성 도료가 등장하게 되었다.

내후성 도료의 내후성은 정상조건하에서 실사용 내후년수를 10년 이상으로 범위를 설정하고 있는데, 최

근에는 실사용 내후년수를 20년 이상으로 하는 고내후성 도료에 관한 연구가 활발히 진행중에 있다.^{1,2}

고내후성 도료의 선두주자는 불소수지 도료인데,³ 이 도료의 도막은 20년을 견디는 우수한 내후성을 발휘하나 가격이 비싸고 환경변화에 대한 오염성이 나쁘며 경도가 약한 단점들을 갖고 있다. 따라서 내후성은 불소수지 도료와 거의 대등하면서 저렴한 고내후성 도료를 제조할 수 있는 고내후성 고분자가 근간에 등장하였는데, 이것이 실리콘/아크릴수지 도료이다. 실리콘/아크릴수지 도료는 유·무기 복합도료

로 도막경도를 쉽게 조절할 수 있어 다양한 소재에 적용이 가능한 도료로서 가열건조형과 상온 습기경화형이 있는데, 상온 습기경화형은 작업성이 양호하고 특히 내후성이 우수하다고 알려져 금후 최고의 내후성 도료로서 각광을 받을 예정이다.

실리콘/아크릴수지를 주성분으로 하는 고내후성 도료개발에 관한 연구사례를 살펴보면, Kanegafuchi Kagaku Kogyo사에서 시릴기를 함유하는 고분자, 실란 화합물 및 경화촉매의 3 조성으로 이루어진 특허와⁴ 비닐공중합체, 히드록시기 함유 고분자, 실리콘 함유 화합물 및 경화촉매의 4 조성으로 이루어진 특허가⁵ 있는데, 이 2가지 형의 고내후성 도료는 경화촉매를 사용하는 것이 특징적이다. DuPont사에서는⁶ 히드록시기 함유 아크릴수지와 알콕시기 함유 실록산의 조성으로 이루어진 고내후성 도료를 개발했는데, 습기경화형이 아닌 2 성분계의 일반적인 반응형 타입임이 밝혀졌다. 또한 저자들은 전보에서⁷ 3 종류의 아크릴 단량체와 실리콘 특유의 내후성을 기대하여 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane을 각각 선정하고 이들을 부가반응시켜 실리콘/아크릴수지를 합성하였다. 동 합성물은 안료분산용 (mill-base)과 희석용 (let-down) 실리콘/아크릴수지로 각각 분리하여 얻었고, 이들의 배합비를 중량비율 3 : 7로 블렌드하여 백색도료를 제조하였으며, 제조된 도막시편으로 각종 도막물성 시험과 내후성 시험을 실시하여 고내후성 도료로서의 적법성 여부를 알아보았다.

본 연구에서는 전보에서⁷ 합성된 안료분산용과 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비를 좀 더 확대해서 중량비율 4 : 6, 3 : 7 및 2 : 8의 3 종류로 구분하고 이들의 도막시편을 제작한 다음, 제반의 도막물성 시험 및 내후성 시험을 행하여 각종 측정자료들을 비교

검토함으로써 고내후성 도료의 안료분산용과 희석용수지의 적정 배합비 및 고내후성을 규명하였다.

실 험

약 품. 전보에서⁷ 합성한 안료분산용 (KMB-20)과 희석용 (KLD류)의 실리콘/아크릴수지 4 종류를 그대로 사용하였다 (Table 1). 백색안료는 DuPont사 TiO₂ (R-706), 유동성개량제는 Dow Chemical사 silicone glycol 공중합체 (Dow Corning-11), UV흡수제는 Ciba-Geigy사 benzotriazole 유도체 (Tinuvin-384), UV안정제는 Ciba-Geigy사 HALS (Tinuvin-292)를 각각 사용하였다.

내후성 도료의 제조. 전보에서 합성한 KMB-20과 KLD류의 실리콘/아크릴수지 제조시의 중합조건, 단량체 조성비 및 물성값들을 일괄하여 Table 1에 표시하였다. 표에서 안료분산용인 KMB-40은 1종류로 고정시켰으나, 희석용인 KLD류는 실리콘 성분인 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTS) 함량 10, 20, 30 wt%로 구분하여 합성되었기에 도료의 명칭을 KLD-21, KLD-22, KLD-23으로 각각 정하였다. 명칭 부호중 20 수치는 아크릴수지의 T_g 20 °C 임을 나타낸 것이다.

한편 Table 2에 실리콘/아크릴수지 도료 제조시의 배합조건을 표시했는데, 그 제조과정을 살펴보면 다음과 같다. 먼저 안료분산용 KMB-20과 백색안료인 TiO₂를 혼합하여 paint shaker에서 밀폐상태로 60분간 분산시켰다. 그 후 안료분산용 paste상의 연화물에 희석용 실리콘/아크릴수지인 KLD, 유동성개량제인 Dow Corning-11, UV흡수제인 Tinuvin-384, UV 안정제인 Tinuvin-292를 넣고 paint shaker로

Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties for Silicone/Acrylic Resins

| Exp. No. | materials | | | | T _g (°C) | | viscosity (Stoke) | Si content(%) | | conversion (%) |
|----------|-----------------|------------------|------------------|-------------------|---------------------|--------|-------------------|---------------|-------|----------------|
| | BA ^a | MMA ^b | BMA ^c | MPTS ^d | Calc. | by DSC | | Calc. | by AA | |
| | g(mol) | g(mol) | g(mol) | g(mol) | | | | | | |
| KMB-20 | 73.8(0.58) | 110.8(1.11) | 157.4(1.11) | 18.0(0.07) | 20 | 18 | 10.5 | 0.52 | 0.51 | 89.0 |
| KLD-21 | 68.3(0.53) | 102.5(1.03) | 145.5(1.02) | 43.7(0.18) | 20 | 17 | 5.8 | 1.25 | 1.23 | 88.5 |
| KLD-22 | 57.1(0.45) | 85.8(0.86) | 121.9(0.86) | 95.2(0.38) | 20 | 12 | 4.0 | 2.72 | 2.70 | 89.1 |
| KLD-23 | 46.0(0.36) | 69.2(0.69) | 98.2(0.69) | 146.6(0.59) | 20 | 11 | 2.0 | 4.20 | 4.18 | 88.0 |

^aBA : *n*-Butyl acrylate. ^bMMA : Methyl methacrylate. ^cBMA : *n*-Butyl methacrylate. ^dMPTS : 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilane.

Table 2. Preparation of White Enamel for Architectural Coatings

| types | materials | weight (wt%) | | |
|--------------------|--|--------------|------|------|
| mill-base | mil-base silicone/acrylic resin TiO ₂ | 14.4 | 21.6 | 28.8 |
| | | 24.0 | 24.0 | 24.0 |
| let-down | let-down silicone/acrylic resin | 57.6 | 50.4 | 43.2 |
| | flowing agent | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | UV absorber | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| let-down | UV stabilizer | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | xylene | 3.6 | 3.6 | 3.6 |
| mill-base/let-down | | 2/8 | 3/7 | 4/6 |

20분간 분산시켜 내후성 도료를 제조하였다. 또한 백색도료인 내후성 도료를 제조할때의 조성물과 조성비율을 나타냈는데, 안료분산용과 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비를 중량비율 4 : 6, 3 : 7 및 2 : 8의 3종류를 채택하였다. 표에서 배합비 4 : 6인 경우 KK-1046, KK-2046, KK-3046으로, 3 : 7인 경우 KK-1037, KK-2037, KK-3037로, 2 : 8인 경우 KK-1028, KK-2028, KK-3028의 명칭을 각각 정하였으며, 1000, 2000, 3000 단위의 숫자는 MPTS 함량 10, 20, 30 wt%를 나타내는 것이다.

고형분 측정 및 열중량 분석. 고형분은 KS M 5000-2113의 도료의 휘발분 및 불휘발분 함량 시험방법에 따라 합성수지 시료 1 g을 105±2 °C의 항온건조에 3시간 방치하여 중량변화가 없을때까지 휘발성분을 충분히 건조시킨 후 시료의 중량을 측정하였다. 열중량분석은 일본 Shimadzu사 TGA-50H를 사용하여 공기중에서 측정하였다.

물성시험. 각종 물성시험을 위한 도막시편으로 냉간 압연강판 (KS D 3512), 주석판 (KS D 3516), 유리판 (KS M 5000-1121) 및 알루미늄판 (KS D 6701)을 제작하였다.

물성시험에 있어서 점성도는 Krebs-Stormer viscometer (Pacific Scientific사, Serial No. 80328형)를 사용하여 KS M 5000-2122의 도료의 주도 (consistency) 시험 방법, 비중은 KS M 5000-2131의 도료 비중시험 방법, 연화도는 연화도 측정기 (Braive Instruments사, 2020형)를 사용하여 KS M 5000-2141의 도료 연화도시험 방법, 건조시간은 지촉건조 (set-to-touch), 고화건조 (dry-hard) 및 경화건조 (dry-through)의 3종류를 사용하여 KS M 5000-2512의

도료 건조시간시험 방법, 경도는 연필경도 시험기 (Yasuda Seiki Seisakusho사, Serial No. 4664)를 사용하여 JIS K-5400 (8. 4. 1)의 연필경도시험 방법, 굴곡성은 굴림대 (Mandrel : Pacific Scientific사, Conical형)를 사용하여 KS M 5000-3331의 도료 굴곡성시험방법, 내충격강도는 DuPont Impact Tester (Ureshima Seisakusho사, 552형)를 사용하여 JIS K 5400 (8. 3. 2)의 도료 내충격강도시험 방법, 60° 경면광택도는 Glossmeter (Pacific Scientific사, Glossgard II형)를 사용하여 KS M 5000-3312의 도료 60° 경면광택도시험 방법, 접착력은 ISO 2409의 도료 접착력시험 방법, 내마모성은 Abrasion Tester (Toyo Seiki Seisakusho사, Taber형)를 사용하여 FS 141C-6192.1의 도료 내마모성시험 방법, 은폐율은 KS M 5000-3111의 도료 은폐율 및 은폐력 시험 방법, 확산반사율은 Spectro Color Meter (Nippon Denshoku Kogyo 사, SZ-Σ80형)를 사용하여 KS M 5000-3111의 도료 45°, 0° 확산반사율시험 방법에 의거하여 각각 측정하였다. 또한 염수분무폭로시험 (ASTM B-117)과 저장안정성시험 (KS M 5000-2031)도 병행하였다.

내후성 시험. 내후성시험 중 옥외폭로시험은 KS M 5000-3241의 시험방법으로 하였고, 촉진내후성시험은 QUV accelerated weathering tester (QUV : Q-Panel사)의 시험방법을 사용하여 KS M 5000-3231의 도료 촉진내후성 시험방법으로 처리하여 500, 1000, 2000, 3000, 4000시간대 별로 광택보존값, 황변도차, 색상차 및 명도지수차를 평가 분석하였다.

결과 및 고찰

실리콘/아크릴수지의 열안정성. 아크릴 혹은 실리콘수지의 열적거동에 관한 연구에서, Cascaval 등은⁸ 변성아크릴수지의 200~600 °C 범위에서의 TGA 분석을 통하여 다단계의 열중량 곡선을 분석하고 130~370 °C에서 대부분의 열분해 생성물이 얻어짐을 관찰하였다. Finzel은⁹ 내후성 촉진시험인 WOM (sunshine weather-Ometer) (4300시간)의 촉진시험을 통한 질량감소를 측정하였는데, 실리콘을 미함유한 알키드수지 도료에서 중량감소가 54% 이었으나 실리콘을 30% 변성한 실리콘/아크릴수지 도료는 20.3%

로 나타남을 밝혔다.

Figure 1~3은 KMB-20과 KLD류 2성분만을 취하여 중량배합비를 4 : 6, 3 : 7, 2 : 8로 하여 TGA를 측정한 것인데, T_g 20 °C의 동일한 조건에서 실리콘 성분인 MPTS의 함량변화에 따른 실리콘/아크릴수지의 무게감량을 비교한 것이다. Figure 1~3에서 열분해온도 300 °C를 기준점으로 정할 때, 실리콘/아크릴수지의 배합비 4 : 6 경우인 B-1046, B-2046, B-3046의 열적잔유량이 87.4, 88.2, 89.1%로, 배합비 3 : 7 경우인 B-1037, B-2037, B-3037의 잔유량이 87.0, 89.5, 90.8%로, 배합비 2 : 8 경우인 B-1028, B-2028, B-3028의 잔유량이 88.8, 90.0, 91.6%로 각각 나타나, 배합비 2 : 8 > 3 : 7 > 4 : 6 >의 순으로 고온에서의 열적 안정성이 좋게 나타났다.

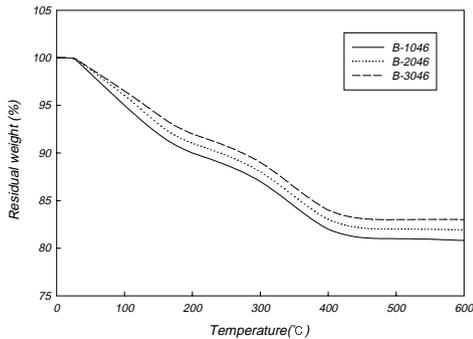


Figure 1. TGA thermograms of silicone/ acrylic resin. B-1046 : KMB-20/KLD-21=4/6, B-2046 : KMB-20/KLD-22=4/6, B-3046 : KMB-20/KLD-23=4/6.

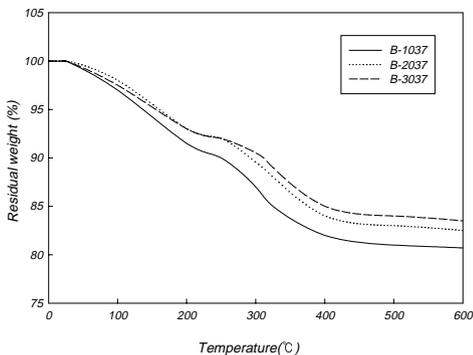


Figure 2. TGA thermograms of silicone/ acrylic resin. B-1037 : KMB-20/KLD-21 = 3/7, B-2037 : KMB-20/KLD-22 = 3/7, B-3037:KMB-20/KLD-23=3/7.

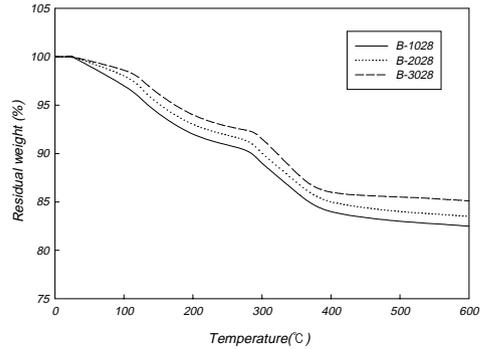


Figure 3. TGA thermograms of silicone/ acrylic resin. B-1028 : KMB-20/KLD-21=2/8, B-2028 : KMB-20/KLD-22=2/8, B-3028 : KMB-20/KLD-23=2/8.

이는 Table 1에서와 같이 MPTS의 함량증가와 더불어 고온에서의 열적 거동이 좋아짐을 보여주었으며, 앞의 Finzel이⁹⁾ 밝힌 실리콘의 함량이 증가할수록 열적 안정성이 향상된다는 보고와 잘 일치됨을 알 수 있었다.

내후성 도료의 도막물성. 중량 배합비 변화에 따른 실리콘/아크릴수지의 도막물성 결과를 Table 3에 나타내었다. 도막물성 중에서 점도는 실리콘 성분인 MPTS 함량이 많아질수록, 즉 배합비 4 : 6 < 3 : 7 < 2 : 8의 순으로 감소되었고, 연화도는 배합비 4 : 6과 3 : 7에서는 양호했으나 배합비 2 : 8에서는 나쁘게 나타났다. 이러한 현상은 배합비 2 : 8인 경우 안료분산용 수지의 함량미달 때문인 것으로 사료되었다. 은폐율은 백색안료의 함량에 크게 좌우되는데 안료 함량 40 wt%에서 0.936~0.953의 양호한 높은 값을 보여주었다. 도막의 경도는 HB~3H 범위로 건축용 도료에 적합한 값을 보였는데, MPTS의 함량이 증가할수록 경도가 낮아지는 경향을 나타내었다. 광택도는 기준값 90이상 보다 조금 미달되었고, 건조시간은 경화촉매를 사용하지 않았음에도 불구하고 경화건조가 70분 이내로 속건성 도료임이 입증되었으며, 내마모성은 중량감소가 0.54~1.72 mg으로 실리콘 함량 변화에 큰 영향을 끼치지 않는다고 나타났다. 굴곡성은 모두가 양호하게, 내열성은 MPTS 함량이 많을수록 좋게 나타났다으며, 내충격강도는 direct면에서는 도막 모두가 좋았으나 reverse면에서는 다소 나쁘게 나타났다. 접착력은 6 종류의 다양한 피도물을 대상으로 시험했

Table 3. Film Properties of Silicone/Acrylic Resin Coatings

| name of sample type of test | | mill-base/let-down = 4/6 | | | mill-base/let-down = 3/7 | | | mill-base/let-down = 2/8 | | |
|---|---------------------------------|--------------------------|----------------|---------|--------------------------|----------------|----------------|--------------------------|----------------|---------|
| | | KK-1046 | KK-2046 | KK-3046 | KK-1037 | KK-2037 | KK-3037 | KK-1028 | KK-2028 | KK-3028 |
| viscosity (KU) | | 98 | 95 | 90 | 92 | 90 | 85 | 83 | 78 | 71 |
| fineness of grind | | 7 ⁺ | 7 ⁺ | 8 | 7 ⁺ | 7 ⁺ | 7 ⁺ | 6 | 6 | 6 |
| contrast ratio | | 0.944 | 0.953 | 0.942 | 0.950 | 0.944 | 0.946 | 0.936 | 0.951 | 0.947 |
| pencil hardness (7day) | | 3H | 2H | 2H | 2H | H | F~H | H | F ⁺ | HB |
| 60° specular gloss | | 85.7 | 82.9 | 85.2 | 84.0 | 82.2 | 81.9 | 87.4 | 87.5 | 87.0 |
| drying time (min) | set-to-touch | 3 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 | 3 | 4 | 4 |
| | dry-hard | 54 | 48 | 40 | 45 | 49 | 54 | 43 | 50 | 53 |
| | dry-through | 70 | 61 | 53 | 65 | 67 | 71 | 63 | 68 | 70 |
| storage stability (60°C×10days) | | good | good | good | good | good | good | good | good | good |
| abrasion resistance (mg loss/1000cycle) | | 0.54 | 0.62 | 0.70 | 0.62 | 0.66 | 0.87 | 0.85 | 1.10 | 1.72 |
| flexibility (1/8") | | good | good | good | good | good | good | good | good | good |
| heat resistance (150°C×1hr) | gloss retention (%) | 90 | 91 | 92 | 91 | 93 | 95 | 94 | 97 | 99 |
| | color difference (ΔE) | 0.26 | 0.50 | 0.60 | 0.22 | 0.45 | 0.49 | 0.60 | 0.60 | 0.44 |
| impact resistance (500g/30, 50cm) | direct | 30 cm | good | good | good | good | good | good | good | good |
| | | 50 cm | good | good | good | good | good | good | good | good |
| | reverse | 30 cm | good | good | good | poor | poor | poor | poor | poor |
| | | 50 cm | poor | good | good | poor | poor | poor | poor | poor |
| cross hatch adhesion (%) | steel plate | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 93 | 100 | 100 |
| | tin plate | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 94 | 95 | 95 |
| | aluminum | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 90 | 92 | 93 |
| | PET | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | brass | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 95 | 95 | 97 |
| | tile | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 91 | 93 | 100 |

데, MPTS 함량이 많은 배합비 2 : 8의 조건에서 그 수치가 조금 저하되기는 했으나 90 이상의 기준값내에 들므로서 앞으로 다양한 소재에 적용이 가능함을 확인하였다. 따라서 제반의 도막물성 시험 조건에 따른 적정 배합비 순서는 4 : 6 > 3 : 7 > 2 : 8임을 알 수 있었다.

염수분무. 염수분무 시험은 준비된 시료를 ASTM D 1654-2의 방법 (scraping)에 따라 X자로 scribed area를 만들었으며, rusting은 ASTM D 610으로, blistering은 ASTM D 714의 기준에 맞추어 판정하였다. Rusting의 구분은 11단계로 나누어 0.01% 이하로 녹이 발생했을 경우 10으로 하고 표면에 100% 녹이 발생한 것을 0으로, blistering의 구분은 발생부위의 직경을 4단계로 나누어 판정하였다. Table 4에 변화상태를 100, 200, 300, 400시간대 별로 측정하여 표시했는데, 서로간에 큰 차이는 없었으나 MPTS의 양이 많아질수록 염수분무에 대한 효과가 조금씩 향상되는 결과를 보여주었다.

옥외폭로. 옥외폭로 시험은 건물의 옥상에서 폭로 시험 각도를 30°로 하여 6, 12, 16, 24개월 동안 폭로시키면서 시간경과에 따른 광택보존값,¹⁰ 황변도차,¹¹ 색상차¹² 및 명도지수차¹³ 각각 측정된 것이다. Table 5에 배합비에 따른 각각의 값들을 열거했는데, 옥외폭로 시간경과에 따른 광택보존값에서 MPTS의 함량증가에 따라 광택보존값이 조금씩 상승하였으며, 배합비 2 : 8 > 3 : 7 > 4 : 6의 순으로 그 값이 양호하게 나타남을 알았다. 옥외폭로 시간에 따른 황변도차에서는 24개월 폭로후 모든 값들이 0.6이하로 비교적 좋게 나타났다. 특히 MPTS 함량에 큰 변화를 주어 MPTS 30 wt% 함유한 KK-3028의 경우 24개월 폭로후 황변도차가 0.04로 나타나 황변현상이 거의 발생치 않는 우수한 결과를 보여주었으며, 황변현상은 12개월 이후부터 급격한 증가추세를 나타내었다. 옥외폭로 시간에 따른 색상차에서는 전체 도료에서 24개월 폭로후 3.9 이하로 나타났고, MPTS 함량차이에 큰 변화를 보였다. 즉, MPTS 함량이 10

Table 4. Results of Salt Exposure Test

| sample | | test time (hr) | scribed areas | | | | | | | | unscribed areas | | | | | | | |
|--------------------------|---------|-------------------|---------------|-----------------|------------------|-----|------------|-----|-----|-----|-----------------|-----|-----|-----|------------|-----|-----|-----|
| | | | rusting | | | | blistering | | | | rusting | | | | blistering | | | |
| | | | 100 | 200 | 300 | 400 | 100 | 200 | 300 | 400 | 100 | 200 | 300 | 400 | 100 | 200 | 300 | 400 |
| mill-base/let-down = 4/6 | KK-1046 | 10 | 10 | 8F ^a | 8D ^d | 10 | 10 | 8D | 8D | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| | KK-2046 | 10 | 10 | 9D | 8MD ^c | 10 | 10 | 8F | 8MD | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| | KK-3046 | 10 | 10 | 9M ^b | 8M | 10 | 10 | 9D | 8F | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| mill-base/let-down = 3/7 | KK-1037 | 10 | 10 | 9D | 8M | 10 | 10 | 8M | 8M | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| | KK-2037 | 10 | 10 | 9MD | 8MD | 10 | 10 | 9F | 8F | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| | KK-3037 | 10 | 10 | 10 | 9F | 10 | 10 | 9F | 9F | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| mill-base/let-down = 2/8 | KK-1028 | 10 | 10 | 9F | 8M | 10 | 10 | 9D | 8MD | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| | KK-2028 | 10 | 10 | 10 | 9F | 10 | 10 | 9F | 9F | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| | KK-3028 | 10 | 10 | 10 | 9F | 10 | 10 | 9F | 9F | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | |

^aF : few. ^bM : medium. ^cMD : medium dense. ^dD : dense.

Table 5. Physical Properties of Silicone/Acrylic Resin Coatings after Outdoor Exposure

| type of test | mill-base/let-down = 4/6 | | | mill-base/let-down = 3/7 | | | mill-base/let-down = 2/8 | | | |
|--|--------------------------|---------|---------|--------------------------|---------|---------|--------------------------|---------|---------|------|
| | KK-1046 | KK-2046 | KK-3046 | KK-1037 | KK-2037 | KK-3037 | KK-1028 | KK-2028 | KK-3028 | |
| gloss retention | | | | | | | | | | |
| month | 6 | 88 | 91 | 94 | 91 | 92 | 97 | 93 | 96 | 98 |
| | 12 | 83 | 87 | 91 | 82 | 87 | 93 | 88 | 87 | 94 |
| | 18 | 77 | 85 | 88 | 77 | 84 | 90 | 81 | 83 | 90 |
| | 24 | 69 | 73 | 82 | 68 | 73 | 85 | 76 | 81 | 88 |
| yellowness index difference (δV) | | | | | | | | | | |
| month | 6 | 0.05 | 0.18 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.10 | 0.01 |
| | 12 | 0.20 | 0.20 | 0.04 | 0.08 | 0.04 | 0.01 | 0.03 | 0.11 | 0.02 |
| | 18 | 0.36 | 0.26 | 0.07 | 0.42 | 0.10 | 0.03 | 0.30 | 0.17 | 0.03 |
| | 24 | 0.59 | 0.40 | 0.10 | 0.52 | 0.20 | 0.08 | 0.45 | 0.25 | 0.04 |
| color difference (δE) | | | | | | | | | | |
| month | 6 | 0.7 | 0.5 | 0.4 | 0.9 | 0.7 | 0.2 | 0.4 | 0.4 | 0.3 |
| | 12 | 1.2 | 1.7 | 0.7 | 1.6 | 1.2 | 0.7 | 1.3 | 1.8 | 0.6 |
| | 18 | 2.9 | 2.4 | 1.6 | 2.4 | 2.2 | 1.4 | 2.0 | 2.3 | 0.9 |
| | 24 | 3.9 | 3.1 | 2.0 | 3.7 | 3.0 | 1.8 | 2.8 | 2.5 | 1.4 |
| lightness index difference (δL) | | | | | | | | | | |
| month | 6 | 0.39 | 0.24 | 0.06 | 0.26 | 0.17 | 0.13 | 0.37 | 0.25 | 0.07 |
| | 12 | 0.58 | 0.45 | 0.32 | 0.44 | 0.30 | 0.25 | 0.65 | 0.34 | 0.22 |
| | 18 | 1.08 | 0.77 | 0.51 | 0.89 | 0.76 | 0.46 | 0.99 | 0.67 | 0.31 |
| | 24 | 1.31 | 1.19 | 0.79 | 1.07 | 0.98 | 0.70 | 1.02 | 0.80 | 0.55 |

wt%인 KK-1046, KK-1037, KK-1028은 24개월 폭로후 눈에 약간 떨 정도인 2.8~3.9 범위의 색차를 보였고, MPTS 함량이 30 wt%인 KK-3046, KK-3037, KK-3028은 24개월 폭로후 눈으로 색상차이를 느끼지 못하는 1.4~2.0의 색상차를 나타내어 양호한 판정을 받았다. 옥외폭로 시간에 따른 명도지수

차에서는 전체 도료에서 24개월 폭로후 1.31이하 있고 전체적으로 어두워지는 경향을 나타내었다. MPTS 함량 30 wt%인 KK-3046, KK-3037, KK-3028은 명도지수차가 0.55~0.79로서 약간 어두워지는 경향을 보였는데, 이는 백아화(chalk) 현상이¹⁴ 거의 발생치 않음을 의미하는 것이다.

축진내후성. 축진내후성 시험은 QUV 시험기를 사용하여 1000, 2000, 3000 및 4000시간대 별로 축진하였다. Figure 4는 축진시험에 관한 시간대 별 광택보존값을 측정된 것인데, MPTS 함량증가에 따라 광택보존값이 좋게 나타났고, 안료분산 및 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비 2 : 8 > 3 : 7 > 4 : 6의 순으로 광택보존값이 향상되었다. 이러한 순서는 내후성 도료의 조성중 MPTS 즉, 실리콘 성분의 대소에 따른 현상으로 해석되었다. 축진내후성 시험중 WOM 시험보다 더 엄격한 QUV시험에서 KK-3028, KK-3037, KK-3046은 4000시간 폭로후에도 광택보존값이 86, 78, 80%로 각각 나타나 이 3종류의 내후성 도료는 고내후성 도료에 속함을 알 수 있었다. Figure 5는 축진시험에 따른 황변도차값들을 측정된 것인데, 황변도차는 4000시간 폭로후 전체 도료가 0.4이하로

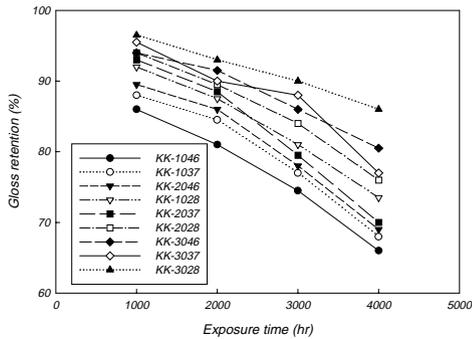


Figure 4. Effects of exposure time on the gloss retention of silicone/acrylic resin coatings in the accelerated weatherability test.

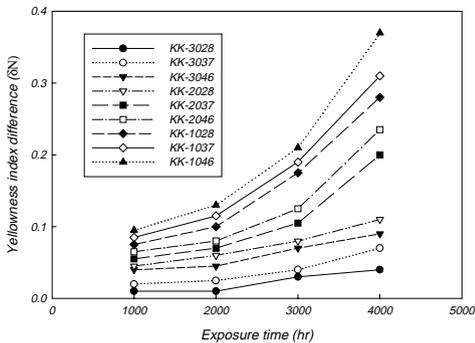


Figure 5. Effects of exposure time on the yellowness index difference of silicone/acrylic resin coatings in the accelerated weatherability test.

Table 5의 옥외폭로시험때 보다 좋게 나타났으며, MPTS 함량에 큰 변화를 주어 KK-3028, KK-3037, KK-3046은 4000시간 폭로후 황변도차가 0.1이하로 나타나 황변현상이 거의 발생치 않음을 알았다. 또한 황변현상은 2000시간 이후부터 급격히 증가되는 양상을 나타내었다. Figure 6은 축진시험에 따른 시간대 별 색상차를 측정된 것인데, 색상차는 전체 도료에서 4000시간 폭로후 4.0이하로 나타나 옥외폭로 시험때보다 조금 나쁜결과를 보여주었다. 4000시간 폭로후 MPTS 10 wt% 함유한 KK-1046, KK-1037, KK-1028은 육안으로도 차이를 느낄 정도인 3.0 이상의 색상차를 보였고, 기타의 모든 도료들은 눈으로 색상차이를 구별못하는 2.0 이하의 색상차를 나타내었다. 특히 MPTS 함량 30 wt% 함유한 KK-3028과 KK-3037 2종류의 도료는 장시간 폭로후에도 거의 변색이 되지 않는 1.0이하의 색상값을 보여주었다. Figure 7은 축진시험에 따른 명도지수차 값을 측정된 것인데, 명도지수차는 전체 도료에서 4000시간 폭로후 1.2 이하로 나타났고 음의 부호로 보아 대체로 어두워지는 경향을 나타내었다. 실리콘 성분함량에 민감한 반응을 보여 MPTS 함량 20과 30 wt%인 6종류의 도료들은 명도지수차가 0.6 이하로서 백아화 현상이 거의 발생치 않음을 알 수 있었다.

이상의 내후성 시험 범주에 속하는 옥외폭로 시험과 축진내후성 시험의 모든 시험내용을 비교 검토한 결과, 실리콘 성분인 MPTS의 함량이 많아질수록 내후성이 향상되는 결과를 보여주었다. 서론에서 거론한 바와 같이 불소수지 도료나 실리콘수지 도료가 내

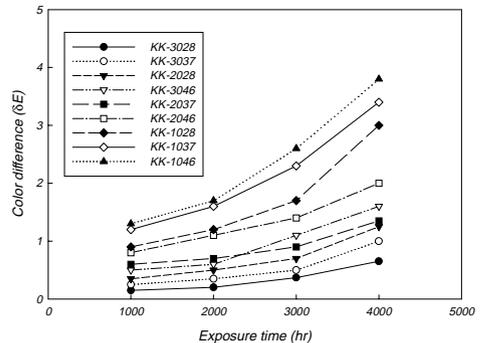


Figure 6. Effects of exposure time on the color difference of silicone/acrylic resin coatings in the accelerated weatherability test.

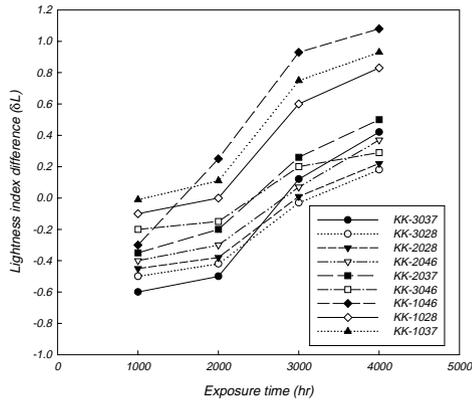


Figure 7. Effects of exposure time on the lightness index difference of silicone/acrylic resin coatings in the accelerated weatherability test.

후성이 향상되는 것은 불소 혹은 실리콘수지 자체의 원자간 결합에너지 값이 크기 때문에, 이로 인하여 열화를 일으키는 인자들에 의해 열화가 쉽게 진행되지 못함에 기인한 것으로써,¹⁵ 본 실험의 결과를 미루어 보아 대체로 이 이론에 접근함을 인지할 수 있었다.

한편 안료분산 및 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비에 따른 각종 측정자료들을 종합적으로 검토해 볼 때, 중량 배합비인 2 : 8에서 비록 물성시험 중 연화도 및 점도측정에서 다소 그 수치가 저하되긴 했으나, 기타의 모든 도막시험과 내후성 시험에서 월등한 판정을 얻음으로써 4 : 6, 3 : 7, 2 : 8의 3종 배합비 중 적정배합비는 2 : 8임을 알 수 있었다.

결 론

전보에서 합성된 안료분산용 및 희석용 실리콘/아크릴수지의 배합비를 중량비율 4 : 6, 3 : 7, 2 : 8로 다양화하여 내후성 도료를 제조한 후에 열적 안정성, 도막물성 및 내후성 시험 등을 거친 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

실리콘/아크릴수지의 열적 거동에서 실리콘 성분량과 열적 안정성은 서로 비례관계가 성립함을 알았다. 도막물성 시험에서 3 종류의 배합비중 2 : 8인 경우 점도와 연화도 물성을 제외한 모든 물성값에서 나머지 2 종류의 배합비 때보다 양호하게 나타났다. 또한 내후성에 속하는 모든 물성시험에서 실리콘 성

분함량이 증가할수록 모든 측정값들의 향상을 가져왔으며, 수지배합비는 2 : 8일때가 가장 양호한 결과를 보여주었다. 따라서 본 실험의 내후성 도료제조시의 수지배합비 3종류 중 2 : 8의 배합비가 적정선임을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Lambourne and T. A. Strivens, "Paint and Surface Coatings", 2nd ed., p. 658, Woodhead Pub. Ltd., Cambridge, 1999.
2. T. Brock, M. Groteklaes, and P. Mischke, "European Coatings Handbook", p. 381, Vincentz Verlag, Hannover, 2000.
3. T. Endo, "Development and Applications of New Reactive Monomers", p. 266, CMC, Tokyo, 1993.
4. Kanegafuchi Kagaku Kogyo Co., U. S. Patent 4,975,488 (1990).
5. Kanegafuchi Kagaku Kogyo Co., U. S. Patent 5,891,958 (1999).
6. E. I. DuPont Co., U. S. Patent 5,066,698 (1991).
7. I. M. Yang, S. K. Kim, J. P. Wu, M. S. Kim, and H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **25**, 349 (2001).
8. C. N. Cascaval, D. Rosu, and A. Stoleriu, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 129 (1999).
9. W. A. Finzel, *J. Coat. Technol.*, **52**(660), 55(1980).
10. T. Brock, M. Groteklaes, and P. Mischke, "European Coatings Handbook", p. 66, Vincentz Verlag, Hannover, 2000.
11. L. J. Calbo, "Handbook of Coatings Additives", p. 250, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
12. Z. W. Wicks, Jr., F. N. Johnes, and S. P. Pappas, "Organic Coatings: Science and Technology", 2nd ed., p. 335, Wiley, New York, 1999.
13. R. Lambourne and T. A. Strivens, "Paint and Surface Coatings", 2nd ed., p. 628, Woodhead Pub. Ltd., Cambridge, 1999.
14. G. Kaempf, *J. Coat. Technol.*, **51**(655), 51 (1979).
15. D. G. Castner and D. W. Grainger, "Fluorinated Surfaces, Coatings, and Films", ACS, Washington, DC, 2001.