

도료용 아크릴 레진의 합성

(Synthesis of Acrylic Resins for Coatings)

최동환/PIS 컨설팅 연구소장

요약

물리적 성질과 화학적 저항성이 우수한 아크릴 레진은 공업용 열경화성 가열도료에 많이 사용되고 있다. 이중 열경화성 아크릴(TSA) 레진은 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르 화합물을 모노머로 하여 유리 라디칼반응에 의해 중합한다. 중합은 개시제의 분해로 반응이 개시하여 체인이 성장하여 정지하는 3단계의 연쇄반응으로 진행된다. 도료용 아크릴 레진의 공업적 용액중합 방식에는 모노머를 전량 투입하여 반응하는 전량투입법과 모노머와 촉매를 서서히 적가하는 적하법이 있다. 중합율을 높이기 위해서는 추가 개시제를 사용하여 미반응 모노머가 남지 않도록 한다.

아크릴 레진을 설계할 때는 모노머의 특성, 분자량과 분자량 분포, 관능기의 부여, 공중합 모노머의 중합 반응성, Tg, 용해성 파라미터 등을 검토하여 합성해야 한다. 반응시 과산화물계 중합개시제의 분해로 발열이 심하므로 주의해야 한다. 원하는 물성을 모두 가진 아크릴 레진은 없으므로 2종 이상의 레진을 혼합하여 사용할 수도 있다.

머리말

1950년대 중반부터 실용화된 아크릴 레진은 뛰어난 내후성과 광택유지성으로 美 General Motors의 OEM 도료 아크릴 래커용 수지로 채택되기 시작하여 지금까지 자동차 보수용, 건축용 도료 등에 적용되고 있다. 아크릴 래커와 같이 상온경화형 도료에 이용되는 열가소성 아크릴(TPA) 레진은 도장이 쉬운 저점도로 하기에 많은 용제가 필요하기 때문에 고형분이 낮고 도막의 내용제성이 취약하다.

이러한 단점을 개선하기 위해 저분자량의 폴리머라도 관능기의 가교에 의해 고분자량의 망상구조를 가진 도막을 형성할 수 있는 열경화성 아크릴(TSA) 레진을 개발, 자동차 신차용 도료를 비롯한 공업용 도료분야에 널리 활용되고 있다. 아크릴계 도료는 일반적으로 경도, 물성, 내약품성 및 내후성이 우수하여 가전용, 자동차용 상도등 공업용 도료 분야에 사용되는 외에 일반 금속, 목공, 플라스틱 도료 등에 범용으로 쓰이고 있다.

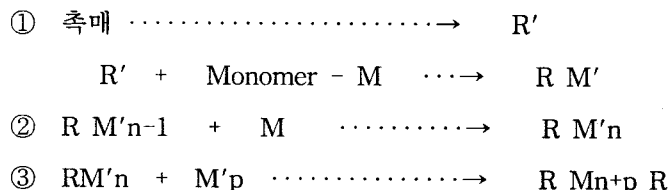
도료용 아크릴 레진은 $CH_2=C(R')-COOR''$ 로 표시되는 아크릴산, 메타아크릴산 유도체를 성분으로 하는 중합체로서 건조 및 경화 형식에 따라 열가소성(TPA)인 상온경화형과 열경화성(TSA)인 가열경화형으로 대별된다. 열경화성 아크릴 레진은 반드시 관능기(Functional Group)를 가지고 있다. 하이드록실 그룹(Hydroxyl group)은 멜라민 포름알데하이드 수지(MF Resin) 또는 폴리이소시아네이트(Polyisocyanates)와 가교를 이루는 등 가장 널리 이용되고 있다. 관능기로서 카복실기를 갖는 TSA는 에폭시수지나 하이드록시 알킬아마이드(2-Hydroxy alkylamide)와 가교를 이루게되며, MF레진과도 반응을 일으킨다. 또 아크릴 레진은 형상으로 통상의 용제형, 수용성형, 에멀전형, 고형상의 것으로 구분할 수 있다. 본고에서는 용액중합에 의한 유기용제형 아크릴 레진의 공업적 합성과 아크릴 레진 설계기술에 대해 살펴보기로 한다.

표1. 용제형 아크릴 레진 도료의 분류

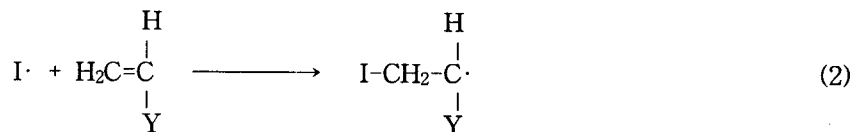
Type		관능기	관능성모노머	가 교 제 (도료)	용 도
열가소형	상온 건조형	-	-	(아크릴 래커)	자동차보수용 건축용
		-CH ₂ -OH 하이드록실기	Hydroxy alkyl-methacrylate	Polyisocyanates (아크릴우레탄도료)	자동차보수용 건축용
열경화형	가열 건조형	-CH ₂ -OH 하이드록실기	Hydroxy alkyl-methacrylate	MF Resin (아크릴멜라민도료)	자동차용도료 가전용 PCM 일반공업용
		$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ -CH-CH ₂ 에폭시기	Grycidylacrylate GMA Cadura E	다염기산 (아크릴계분체도료) Amino Resin	
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-C-NH-CH}_2\text{-OH} \end{array}$ 메틸올기	메틸올화-Acrylamide	자기가교 또는 에폭시수지	
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-C-NH-CH}_2\text{-OR} \end{array}$ 알킬메틸올기	알킬메틸올화-Acrylamide	아미노수지 (아크릴가열도료)	
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-C-NH}_2 \end{array}$ 아마이드기	Acrylamide Methacrylamide	Amino Resin	
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-C-OH} \end{array}$ 카복실기	Acrylic acid Methacrylic acid	Amino Resin Epoxy Resin	

1. 아크릴 레진의 중합기구

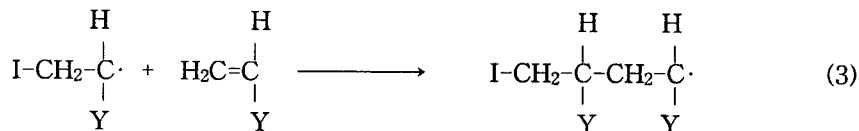
도료용 아크릴 레진은 표2.에 있는 경질모노머, 연질모노머 외에 각종의 관능성모노머를 조합시켜 표3.에 있는 중합개시제를 사용하여 크실렌(Xylene), 톨루엔(Toluene) 등의 방향족 탄화수소계 용제 단독 또는 알코올, 에스테르, 케톤류의 혼합용제중에서 아래식과 같이 유리 라디칼(Free Radical) 중합에 의하여 합성된다.¹⁾



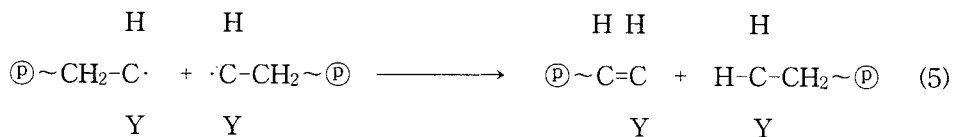
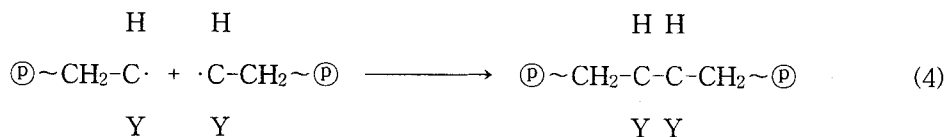
여기서 식①은 개시반응(Initiation) ②는 성장반응(Propagation), ③은 정지반응(Termination)의 3 단계를 나타내고 있다. 아크릴산 에스테르 모노머의 유리 라디칼 중합반응의 예를 들면 다음과 같이 표현할 수 있다.



반응개시제(Initiator)의 활성화에 의해 유리 라디칼을 형성, 모노머 분자에 신속하게 부가하여 제 2의 유리 라디칼을 형성한다.



유리 라디칼이 모노머에 부가하는 성장반응(Propagation reaction)이 일어나는 동안에 폴리머 체인이 성장하여 새로운 유리 라디칼을 형성한다. 성장반응은 매우 빠르게 진행된다. 유리 라디칼 형성이 개시된 중합반응에서는 성장반응의 속도는 개시반응의 속도보다 빠르다.



최종단계는 체인의 성장이 멈추는 정지반응(Termination)으로서 Combination(Coupling) (4)과 Disproportionation (5)이 복합적으로 일어난다. 이상적인 조건에서 유리 라디칼 중합의 Combination에 의해 얻을 수 있는 고분자량 중합체의 분자량 분포, Mw/Mn은 이론적으로 계산할 때 가장 낮은 값은 1.5 이며, Disproportionation에 의해 얻을 수 있는 고분자량 중합체의 이론적인 분자량 분포, Mw/Mn은 2가 된다.¹⁾

일반적으로 합성수지의 성능은 수지조성과 분자량, 분자량 분포에 따라 상당한 영향을 받기 때문에 개시제의 량, 모노머의 농도, 반응온도, 용제량과 주입방법, 연쇄이동제의 사용 등 반응조건을 선택해야 한다. 예를 들면 분자량 분포가 넓은 경우 광택이나 용해성 등은 좋으나, 페인트 필름의 케미컬 저항성을 저하시킬 수 있으므로 모노머의 선택과 조합에 의해 결정되는 수지조성과 함께 이들 요인의 최적조건을 선정함으로써 다종다양한 성상을 가진 수지를 합성할 수 있다.

표2. 아크릴 수지의 주요 모노머 종류

MONOMER			분자량	Tg(°C)	Sp
경질모노머	St	Styrene	104	100	9.35
	MMA	Methyl methacrylate	100	105	9.23
	EMA	Ethyl methacrylate	114	65	8.30
	n-BMA	n-Butyl methacrylate	142	20	8.25
	i-BMA	i-Butyl methacrylate	142	53	8.15
	t-BMA	t-Butyl methacrylate	142	118	8.05
	AN	Acrylonitrile	53	97	10.56
	MAN	Methacrylonitrile	67	120	10.20
연질모노머	MA	Methyl acrylate	86	10	9.38
	EA	Ethyl acrylate	100	-24	8.81
	n-BA	n-Butyl acrylate	128	-54	8.63
	i-BA	i-Butyl acrylate	128	-22	8.50
	t-BA	t-Butyl acrylate	128	43	8.37
	2-EHA	2-Ethylhexyl acrylate	184	-53	7.87
	2-EHMA	2-Ethylhexyl methacrylate	198	-10	7.85
	LMA	Lauryl methacrylate	245	-65	7.80
	(S)LMA	(S)Lauryl methacrylate	263	-65	7.80
카복실산	AAc	Acrylic acid	72	106	12.89
	MAAc	Methacrylic acid	130	228	13.11
	IA	Itaconic acid	130	-	-
하이드록실 모노머	2-HEMA	2-Hydroxy ethyl methacrylate	130	55	9.90
	2-HEA	2-Hydroxy ethyl acrylate	116	-60	10.62
	HPMA	Hydroxy propyl methacrylate	144	76	9.70
	HPA	Hydroxy propyl acrylate	-7	-60	9.90
아마이드	AAm	Acryl amide	71	165	12.00
	M-AAm	Methacryl amide	85	197	11.70
	N-MAM	N-Methylol acryl amide	101	100	11.00
	N-MAM-BE	N-n-Buthoxy acryl amide	157	0	9.05
글리시딜	GA	Glycidyl acrylate	128	-10	8.60
	GMA	Glycidyl methacrylate	142	46	8.30
기타	VT	Vinyl toluene	116	101	9.10
	α -Me St	α -Methyl styrene	118	168	9.11
	VAc	Vinyl acetate	86	32	9.05
	VCl	Vinyl chloride	62.5	81	7.80
	CD	Cadura E	250	-10	8.56

2.아크릴 레진의 원료

1) 모노머(Monomer)

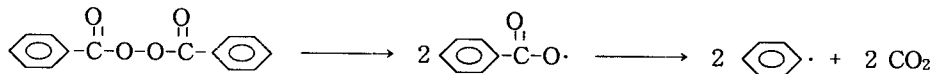
표2.에 아크릴 레진 원료로 사용되는 대표적인 모노머를 표시하고 있다. 모노머는 그 용도, 기능, 사용목적 따라 선택해야 한다. 선택의 기준은 페인트의 성능에 미치는 효과, 관능기, Tg(유리전이점), Sp(용해성 지수)를 주체로 하고 그 밖에 반응성(중합 및 공중합성), 가격, 취급(액체, 기체, 고체, 독성, 모노머의 저장성등), 공급안정성 등도 고려 해야 한다. 그밖에 도료용 아크릴 레진은 2가지 이상의 모노머를 조합하여 사용하므로 개별 모노머의 화학식과 분자량, 비점, 굴절율, 비중, 인화점, 중합열, 등의 물리 상수를 숙지하거나 표를 만들어 쉽게 찾아볼 수 있도록 하는 것이 좋다.

2) 중합개시제(Initiator)

표3.에 대표적인 중합개시제를 표시 하였다. 일반적으로 중합개시제는 BPO나 AIBN을 대표적으로 사용하고 있으나, BPO는 취급에 주의해야 하기 때문에 75%로 된 것을 사용하는 것이 안전하다. 보통 AIBN을 많이 쓰고 있으나 그라프트(Graft)중합을 해야 할 경우에는 BPO를 사용 한다. AIBN은 가격이 저렴하나 용제에 대한 용해력이 떨어지는 단점이 있다. 중합개시제의 분해온도는 보통 10시간 반감기를 기준으로 해서 표시하므로 반응온도에 따라 분해속도와 활성이 달라지므로 선택에 주의해야 한다.

Azo-bis-dimethylvaleronitrile(V-65)는 용해성이 좋고 저온분해형이므로 추가촉매(Additional Initiator)로서 많이 사용되고 있다. t-Butyl peroxy octanoate나 t-Butyl peroxy benzoate는 액상으로서 취급이 용이하고 안전함으로 잘 쓰이고 있다. 또 고온에서의 반응이나 고분자량의 수지를 얻기 위하여는 di-t-Butyl peroxide나 Cumen hydro peroxide 등의 고온분해형 촉매가 사용된다. 중합개시제의 사용량은 그 설계 목적에 따라 다르나 통상 모노머 100/wt에 대해 0.3-3/wt가 사용된다.

* BPO의 분해



* AIBN의 분해



표3. 아크릴 수지 중합개시제

화학명	반감기		활성화에너지 kcal/mol	특징
	온도(℃)	시간(hr)		
(과산화물계 개시제)				
Benzoylperoxide (BPO)	74	10.0	31.1	일반개시제, 취급주의
di-t-Butylperoxide (DTBPO)	124	10.0	37.3	액상, 고온분해형
Cumenhydroperoxide (CHPO)	158	10.0	30.0	액상, 고온분해형
t-Butylhydroperoxide (TBHPO)	167	10.0	-	액상, 고온분해형
t-Butylperoxyoctanoate	72.5	10.0	29.2	액상, 안정성
t-Butylperoxybenzoate	104	10.0	35.5	액상, 안정성
(아조계 개시제)				
Azo-bis-dimethylvaleronitrile (V-65)	48	10.0	29	저온분해형 용해성이 좋다
Azo-bis-iso-butyl nitrile (AIBN)	62	10.0	34	일반개시제 가격이 싸다.

3) 반응용제(Solvent)

반응용제는 설계시 레진의 고형분 함량을 결정하기 위해 사용할 뿐만 아니라 분자량의 결정과 반응중 연쇄이동제로도 작용하므로 주입시기와 주입량 결정이 중요하다.

반응용제의 선택기준에는 일반적으로 다음과 같은 항목을 주체로 고려해야 한다.

- 초기 모노머 및 생성 폴리머를 잘 용해할 것.
- 가격이 비싸지 않을 것.
- 특별한 경우를 제외하고는 중합 반응에 영향을 미치지 않을 것.(연쇄이동등)
- 최종제품(도료)의 시너(Thinner)로서 적합할 것.

대표적인 반응용제에는 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소계, 이소프로필알코올(IPA), 부틸알코올(n-BuOH)등 알코올계, 에틸아세테이트(Et-Acetate), 부틸아세테이트(Bu-Acetate) 등의 에스테르계 용제가 있으나, 일반적으로 2종류 이상의 용제를 혼합하여 쓰는 경우가 많다.

4) 기 타

그외에 분자량 조절에 기여하는 연쇄이동제로서 Mercaptane을 사용하는 경우가 있다. 그러나 용제형 아크릴 레진의 합성에는 Mercaptane과 같은 연쇄이동제는 거의 사용하지 않으나, 만약 사용할 경우 연쇄이동제의 선택조건으로서는

- 연쇄이동 효과가 클 것.
 - 생성 수지에 악취를 남기지 않을 것.
 - 가격이 저렴할 것 등을 들 수 있다,
- 사용량은 통상 모노머 100/wt에 대하여 0.5-5/wt를 추천할 수 있다,

3.아크릴 레진의 합성

아크릴 레진 합성법에는 반응기중에 모노머, 중합개시제, 반응용제를 처음부터 전량 투입하여 반응시키는 '전량투입법'과 반응기중에 용제 등을 넣고 모노머와 촉매를 서서히 적가하는 '적하법'이 있다.⁵⁾

어느 방법을 취하는가는 반응장치의 능력이나 생성수지의 성상 등에 의하여 결정하지만 일반적으로 컨트롤이 쉬운 적하법을 많이 선택한다. 전량투입법은 특히 발열 제어가 어려워 투입량을 제한하는 등의 난점과 생산성이 그렇게 좋지 않은 결점이 있으나 분자량 분포가 넓은 수지를 합성하는 데에는 유리하다. 전량투입법은 초기 용제량이 적고 불균제화(Disproportionation)에 의한 정지반응이 일어나기 때문에 레진의 점도가 높고 분자량 분포가 넓어지게 되는 것으로 사료된다. 고휘분 함량이 높은 하이솔리드 도료에 사용하는 아크릴 레진을 만들기 위해서는 분자량 컨트롤이 쉽고 레진의 점도 조절이 유리한 모노머 적하법을 적용한다. 때로는 전량투입법과 모노머 적하법을 절충하여 모노머의 일부를 먼저 반응기에 투입하고 나머지 모노머를 3-5시간에 걸쳐 적가하는 방법도 사용한다. 또한 중합율을 높이고 반응을 충분히 완결시키기 위해 통상 중합개시제를 추가 공급한다. 그림1.에 적하법에 의한 대표적인 아크릴 레진 용액중합공정을 예시 했다.

그림1. 적하법에 의한 아크릴 레진 용액중합공정

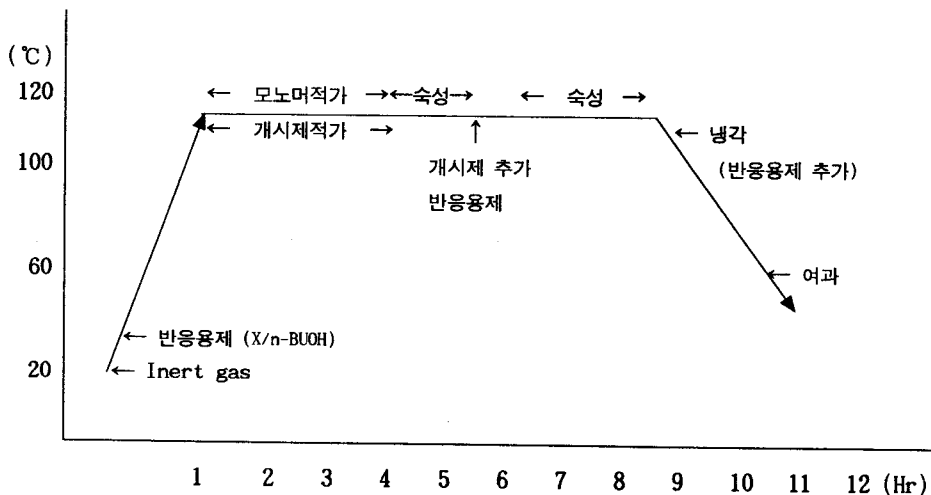


그림1.의 아크릴 레진 용액중합 공정에서 보면 먼저 반응기에 불활성 가스를 주입하여 산소에 의한 중합억제가 일어나지 않도록 한다. 반응용제를 투입하여 저속(500~800rpm)으로 교반하면서 반응온도(80~140℃)까지 승온한다. 모노머와 개시제를 혼합하거나 분리해서 2~5시간 동안 균일하게 적가한 후 30분-1시간 동안 숙성한다. 미반응 모노머를 반응시켜 중합율을 높이기 위해 중합개시제를 30분-1시간 동안 추가로 적가한다음, 1~2시간 동안 숙성한 후 냉각하고 레진의 온도가 40~60℃가 되면 여과한다. 추가 중합개시제의 양은 처음량의 10% 정도로서 1-2회 추가 한다.

4. 아크릴 레진 설계

1) 분자량 조절

분자량은 수지조성과 같이 아크릴 수지 설계상 중요한 요인의 하나이다. 일반적으로 고분자량의 수지는 여러가지 분자량으로된 혼합물이기 때문에 수지의 분자량은 평균치로 표시된다. 이것은 고분자물의 생성반응이 통계적으로 일어나서 크기가 서로 다른 분자들이 반응 생성물에 분포되기 때문이다. 한 고분자물의 분자량 특성을 가장 잘 나타내는 방법은 완전한 분포곡선을 제시하는 것이지만 편의상 몇가지 평균분자량을 정의하여 사용하고 있다.

이들 평균분자량은 정의에 의해 강조되는 분자 크기가 서로 다르다. 수평균분자량(\bar{M}_n)은 크기가 작은 분자에 민감한 반면 중량평균분자량(\bar{M}_w)은 분자량이 큰 분자에 영향을 많이 받고, Z-평균분자량은 더욱 큰 분자에 의해 결정된다. 점도평균분자량(\bar{M}_v)은 중량평균분자량보다 작다.

각분자량 성분의 존재 비율의 분포, 즉 분자량 분포를 나타내는 지수를 Poly Dispersity Index(PDI)라고 하며 \bar{M}_w/\bar{M}_n , 또는 \bar{M}_z/\bar{M}_w 로 나타내고 있다.¹⁾

이 분자량 분포지수(Q)는 고분자화물의 특성을 표현하는데 없어서는 안되는 중요한 특성치이다. 이 지수는 고분자의 반응거동에 의해 상당히 달라지는데 Anionic 중합에 의해 합성된 고분자는 Q=1에 가깝고, 축합반응에 의해 합성된 선형고분자는 이론적으로 Q=1.5이다. 아크릴 수지와 같이 래디컬 중합에 의한 선형고분자는 정지반응(Termination)의 거동에 따라 Q=1.5~2.0이 되기도 하며 같은 래디컬 중합에 의한 것이라도 저밀도 폴리에틸렌과 같은 분지 고분자의 경우 Q=30~50까지 나타난다. 도료용 용액중합형 아크릴 수지의 경우 Q=2~3, $\bar{M}_n=3,000\sim 10,000$ 이 대부분이다.

평균분자량이 같은 동일한 성분의 고분자물이라도 중합방법에 따라 제조된 수지의 분자량 분포 곡선은 서로 다르다. 수평균분자량이 같은 한 종류의 고분자물이 전혀 다른 물

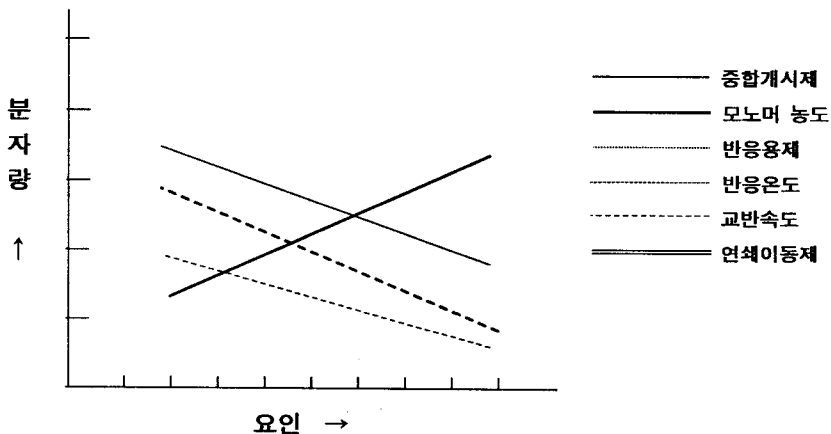
성을 가질 수 있는 가능성은 이 때문이다. 그러므로 고분자물의 분자량 특성을 나타내기 위해서는 평균분자량과 함께 반드시 분자량 분포지수와 분자량 분포 곡선을 파악하여야 한다. 수평균분자량과 분자량 분포지수가 같은 고분자물이라도 분자량 분포곡선이 전혀 달라 서로 다른 성질을 나타낼 수도 있다.

합성수지는 분자량이 저분자량이 될수록 액상으로 되고 필름화 하기 어려워진다. 고분자량체는 기계적 성질이 우수하며 고체상으로 되어 용제에 대한 용해성이 낮고 점도가 높다. 고분자물의 가공성을 대표하는 용융점도는 분자량의 증가에 따라 상승하므로 분자량이 큰 고분자물은 가공성이 나빠진다. 그러나 대부분 합성수지의 열적, 기계적 성질은 분자량이 어느정도 이하에서는 분자량의 증가에 따라 급격하게 상승하다가 어느 한계 이상에서는 거의 일정하게 된다. 대체로 고분자물의 가공성은 분자량이 낮을수록 좋아지고, 열적, 기계적 성질은 분자량이 높을수록 우수해진다. 도료용으로 사용되는 수지는 저분자량의 합성수지를 사용하여 도료화 하고, 도장후 적당한 방법으로 경화함으로써 고분자량체를 만들어 목적하는 최종물성을 얻을 수 있다.

아크릴 수지 반응상의 요인이 분자량에 미치는 효과를 살펴보면 다음과 같다.

- 중합개시제가 고온분해형이 저온분해형 보다 분자량이 높다
- 중합개시제 양이 많을수록 분자량이 낮아진다.
- 중합 모노머는 농도가 높을수록, 모노머의 적가속도가 빠를수록 분자량이 높아진다.
- 반응용제는 양이 많을수록 분자량이 낮아진다
- 반응온도가 높을수록 분자량이 낮아진다.
- 반응시 믹서의 회전속도가 빠를수록 분자량이 낮아진다.
- 연쇄이동제를 사용하면 분자량이 낮아진다.

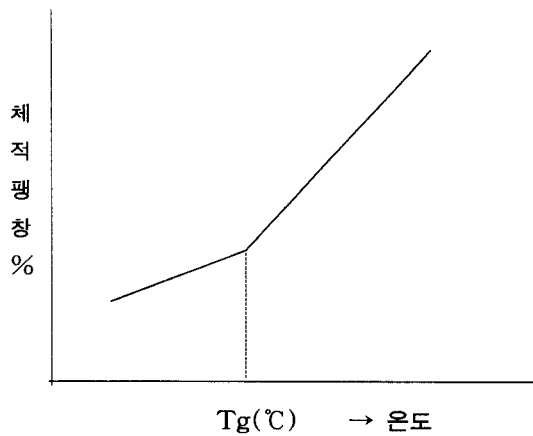
그림2. 아크릴 레진의 분자량에 미치는 요인



2) 경도(Har ness) 조절

레진의 조성을 결정 하는데는 Hardness의 요인이 중요하다. 무정형의 수지를 가열하면 그림3.과 같이 체적변화가 일어난다. 이렇게 체적변화가 급격히 일어나는 점을 유리 전이 온도(Glass transition temperature, Tg) 또는 2차 전이온도라고 부르며, 이 온도 부근에서 수지의 열팽창 계수,유전율, 비열등이 크게 달라진다. 즉 이 온도 이상에서는 열팽창 계수가 크게 된다. 일반적으로 Tg 이하에서는 무정형의 수지가 딱딱(Brittle)하고 이 온도 이상에서는 유연(Flexible) 하게 되기 때문에 그라스 전이온도라고도 부른다.

그림3. 유리 전이온도



아크릴 레진의 Tg는 매우 유용한 컨셉이다. 성분 조성과 수평균분자량의 확인으로 Tg를 합리적으로 예측할 수 있는 바와 같이 폴리머의 구조와 Tg와의 관계를 이해할 수 있다. Tg에 영향을 주는 요인으로서는 수평균분자량, 폴리머 골격의 유연성, 사이드 체인 등이 있다.

아크릴 레진 공중합체의 Tg는 호모폴리머 Tg 사이에 있다고 보고, 각 성분 호모폴리머 Tg와 중량 분율을 알면 'Fox equation'으로부터 계산할 수있다. 일반적으로 아크릴 공중합체의 Tg 조절은 표2.의 경질 모노머와 연질 모노머의 조합에 의하여 결정한다.¹⁾

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

여기서 W_1, W_2, W_3 : 각 성분 모노머의 중량 분율

T_{g1}, T_{g2}, T_{g3} : 각 성분 모노머의 호모 폴리머의 Tg(°K)

보다 근접한 계산으로는

$$T_g = V_1T_{g1} + V_2T_{g2} + V_3T_{g3} + \dots$$

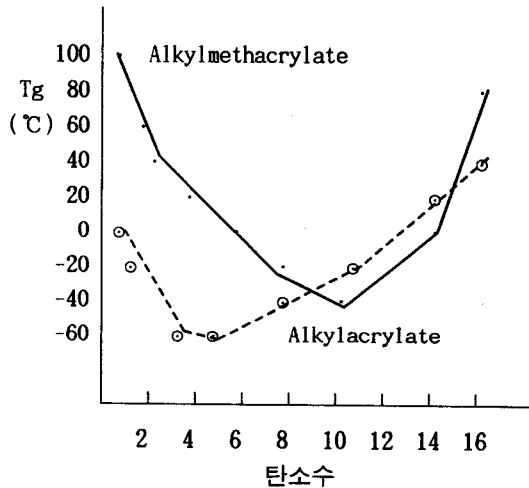
여기서 V_1, V_2, V_3 : 각 성분 모노머의 용적 분율

표4. 아크릴 모노머의 호머폴리머 T_g ($^{\circ}\text{C}$)

Monomer	Methacryate	Acrylate
Free acid	228	106
Methyl	105	10
Ethyl	65	-24
n-Butyl	20	-54
i-Butyl	53	-24
t-Butyl	114	74
2-Ethyl hexyl	-10	-50
n-Octyl	-45	-65
2-Hydroxy ethyl	70	
2-Hydroxy propyl	76	

그림4.에서 보는 바와같이 아크릴 모노머의 에스테르 측쇄의 탄소수가 많아질수록 T_g 가 낮아지다가 다시 탄소수가 많아지면 T_g 가 높아진다. 열가소성 수지는 T_g 가 직접 수지의 성질에 영향을 미치므로 T_g 의 설정은 특히 중요하다.¹⁾

그림4. 아크릴 모노머의 탄소수와 T_g 와 관계



3) 수지 극성의 조절

페인트의 도장작업성, 다른수지와 상용성, 그리고 용제에 대한 용해성 등을 위해 수지 설계시에 극성을 고려해야 한다. 극성은 일반적으로 용해성 파라미터 (Solubility parameter, Sp)를 대용치로서 사용하고 있다.

호모폴리머의 Sp는 표2.에 나와 있으나, 폴리머의 구조에 대한 지식과 폴리머의 밀도로부터 계산할 수도 있다.

$$\delta = d \Sigma G/M$$

여기서 δ : Solubility parameter

d : 폴리머의 밀도

ΣG : 폴리머 반복단위의 원자단의 mole 응집에너지 정수의 총화

M : 폴리머 반복단위의 분자량

공중합체의 경우에는 다음식으로 계산할 수 있다.

$$\delta_{AB} = \delta_A \Phi + \delta_B(1 - \Phi)$$

여기서 δ_{AB} : 공중합체의 Sp

δ_A : 모노머 A 호모 폴리머의 Sp

δ_B : 모노머 B 호모 폴리머의 Sp

Φ : 공중합체중 모노머 A의 용적분율

레진끼리의 상용성이나 페인트의 도장작업성(정전도장성, 또는 Wet On Wet도장성)에 수지의 Sp는 중요한 의미를 가진다. 용제에 대한 용해성을 좋게 하기 위하여는 용제의 Sp와의 균형이 필요하다. 일반적으로 수지의 화학구조와 극성이 가까운 용제는 양용제(Good Solvent)이나, 그렇지 못할 경우에는 빈용제(Poor Solvent)라고 할 수 있다

저분자량 아크릴 수지는 비교적 용제 선택의 허용범위가 넓어나 고분자량체가 될수록 그 범위가 한정되는 경향이 있다. 실제로 용제의 Sp를 알아보고 아크릴 수지와 Sp가 가까운 용제를 선택하면 용해하기 쉬운 것을 알 수 있다.

Hildebrand에 의하여 정의된 용제의 Sp는 다음식으로 표현하고 있다.³⁾

$$\delta = (\Delta E / V)^{1/2}$$

여기서 ΔE : Cohesive energy / mole

V : molar volume

Unit : (cal/ml)^{1/2}

용제의 Sp는 Toluene, Xylen, Mineral spirit 등이 9 이하로서 비교적 낮고, MEK, Acetone, BuOH, EtOH순으로 높아진다. 각 용제의 용해성 파라미터(Sp)는 표5.와 같다.

표5. 도료용 용제의 용해성 파라미터 (Sp)

Solvent	Solubility parameter	Solvent	Solubility parameter
Acetone	10.0	n-Heptane	7.4
n-Amyl acetate	8.5	n-Hexane	7.3
Aniline	11.8	Isobutyl acetate	8.3
Benzene	9.2	Isopropyl acetate	8.4
Benzyl alcohol	12.1	Methyl alcohol	14.5
n-Butyl acetate	8.5	Methyl amyl acetate	8.0
n-Butyl alcohol	11.4	Methyl benzoate	10.4
Carbon disulfide	10.0	Methyl ethyl ketone	9.3
Carbon tetrachloride	8.6	Methyl isoamyl ketone	8.3
Cyclohexanone	9.7	Methyl isobutyl ketone	8.4
Diacetone alcohol	9.2	Methylene chloride	9.7
Dioxane(1,4)	9.9	2-Nitropropane	10.7
Dipentene	8.5	Octyl alcohol	10.3
Ethyl acetate	9.1	n-Propyl alcohol	11.9
Ethyl alcohol	12.7	Pyridine	10.7
Ethylene glycol	14.2	Styrene(monomer)	9.3
Ethylene glycol monobutyl ether	8.9	Touene	8.9
Ethylene glycol monoethyl ether	9.9	Trichloroethane(1,1,2)	9.6
Ethylene glycol monoethyletheracetate	8.7	Xylene	8.8
Ethylene oxide	11.1	VM&P naphtha	7.6

4) 기타 성능의 Balance

아크릴 수지의 설계에는 분자량이나 Tg, Sp의 조절외에도 모노머 고유의 특성도 고려하여야 한다. 예를들면, Styren은 비교적 값이 저렴하며, 광택, 내수성, 내약품성은 우수하나 내후성이 약하여 황변이 일어날 수 있다. 그러나 MMA 모노머는 반대로 내후성은 좋으나 내약품성은 비교적 약하다. Vinyl toluene은 스티렌과 같이 방청성이 우수하며 체인이 짧은 아크릴, 메타크릴 모노머는 내오염성이 우수하다. Acrylonitrile은 내용제성, 내약품성, 내열성은 좋으나 황변이 쉽고 결정성이 있기 때문에 바니시의 점도가 높아진다. 아크릴아마이드는 마찰에 대한 저항성(Mar resistance)이 좋으며, 자기 가교형 아크릴 레진을 만들 수 있다. 특히 GMA는 에폭시기를 가지고 있음으로 공중합하면 내산성을 크게 향상할 수 있다. 이와같이 모노머에는 그 구조상 고유한 특성이 있기 때문에 이들을 충분히 잘 파악해 둘 필요가 있다.

a) 산가(Acid Value)

아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산(Itaconic acid), 프말산, 말레인산 등 카복실산을 도입하여 도료화할 때 아크릴 레진의 가교밀도를 높일 수 있으므로 카복실산 종류와 사용량의 결정은 중요하다. 페인트 필름 광택과 내용제성은 적용하는 카복실산의 종류와 산가와 관계가 있다. 산가를 얼마로 할 것이지 레진 설계자는 검토해야 한다. 산가가 너무 높으면 내수성이 나빠진다.

b) 수산기(Hydroxy Value)

열경화성 아크릴 레진중에서 가장 많이 사용되는 수산기 관능성 아크릴 레진(Hydroxy-functional acrylic resins)은 관능성 모노머로서 2-HEMA, HEA, HPMA 등을 사용한다. 일반공업용 아크릴 레진 페인트는 대체로 멜라민 가교방식이 많기 때문에 관능성 모노머의 선정과 사용량의 결정은 매우 중요한 설계포인트가 된다. 아크릴 페인트의 가교밀도와 관계되기 때문에 경화후 도막의 물성과 화학적 저항성에 직결된다.

5) 모노머의 반응성

아크릴 레진은 2종 이상의 모노머를 공중합하며, 때로는 관능성 모노머를 사용하여 공중체를 합성하기 때문에 주의해야 할 사항은 모노머의 반응성이다. 반응성 차이가 많은 모노머는 균일한 공중합체를 만들기 어렵다. 관능기를 가진 모노머인 경우 반응성이 크기 때문에 반응성 비를 고려하지 않고 초기 투입량을 결정하면 레진중 관능기가 균일하게 분포하지 않게 된다.²⁾

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \left[\frac{M_1}{M_2} \frac{(r_1 M_1 + M_2)}{(r_2 M_2 + M_1)} \right]$$

위의 공중합식(Copolymer equation)에서 r_1, r_2 는 각각 모노머 M_1, M_2 의 반응성 비이다. MMA/MA의 공중합에서 원하는 몰비(mole ratio)를 90:10으로 하면 표6.에서 $r_1=0.3, r_2=1.5$ 이므로 만약 초기 투입 모노머의 비를 몰비와 같이 90:10으로 한다면 공중합식에서

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{90(0.3 \times 90 + 10)}{10(1.5 \times 10 + 90)} = 9 \times \frac{37}{105} \approx \frac{3}{1}$$

따라서 초기 공중합물 MMA/MA의 몰비는 3:1 이 되어 공중합 조성에서 관능성이 전체 공중합물 보다 높아지게 된다. MA 모노머의 반응성이 MMA 모노머 보다 크기 때문에 초기에 반응이 빨리 진행되어 전체로 보면 관능성 분포가 불균일 하게 된다.

설정된 몰비로 균일하게 반응시키기 위해서는 $M_2=1$ 로 정하고 M_1 을 위의 공중합식에서

$$\frac{10}{1} = \frac{M_1(0.3M_1 + 1)}{1(1.5 + M_1)}$$

$$\therefore 15 + 10M_1 = 0.3M_1^2 + M_1$$

$$\therefore M_1^2 - 30M_1 - 50 = 0$$

M_1 은 약 32가 된다. $M_1/M_2 = 32/1$ 의 비율로 초기 투입하면 MMA : MA의 몰비는 10:1이 된다. 반응이 이상적으로 진행된다면 이 비율로 모노머를 혼합하여 계속해서 주입하면 균일한 관능성 분포를 가진 레진을 합성할 수 있다. 그러나 초기 모노머가 10% 남아 있었다고 하면 몰비는 10:1이 아니라 9.2:1이 될 것이다.²⁾

표6. 모노머의 반응성

모노머 $M_1 = \text{MMA}$			모노머 $M_1 = \text{Styrene}$		
r_1	M_2	r_2	r_1	M_2	r_2
1.5	Methacrylamide	0.5	0.04	Maleic anhydride	0
6.7	Maleic anhydride	0.02	0.13	Mono ethyl maleate	0.03
0.3	Methacrylic acid	1.5	6.5	Diethyl maleate	0.005
20	Vinyl acetate	0.015	0.15	Methacrylic acid	0.7
0.42	Styrene	0.48	55	Vinyl acetate	0.01

모노머의 반응성은 공명 안정항(Q), 전자 밀도항(e), 입체 장애 3가지에 의해 지배되어 모노머의 중합성이나 공중합성에 영향을 미친다. 예를들면 Q 값이 상당히 큰 것은 중합속도도 느리고 분자량이 커지기도 어렵다. 또 e 값이 큰 것도 전기적 반발에 의해 단독중합이 어렵기 때문에 반대 전하의 모노머를 공중합 상대로 선택 해야 한다. 측쇄가 긴 모노머들도 입체 장애에 의해 중합이 힘들며 공중합 비율도 제한적이다.

6) 아크릴 레진의 변성

아크릴 레진 단독으로는 충분한 성능을 발휘하기 어려우므로 실제로는 질화면(NC)이나 CAB(Cellulose Acetate Butylate), Cadura E, 실리콘 레진 등을 변성하는 경우가 많다. 그 때문에 이들 섬유소계 유도체와의 상용성을 고려하여 수지 설계가 이루어져야 한다. 이와같은 목적으로 비닐 아세테이트나 알키드수지 변성도 행하고 있다.

CAB 수지에 아크릴을 그라프트 중합한 변성 레진은 도막의 평활성과 도장작업성이 아크릴 레진에 CAB를 단순 혼합한 것보다 우수한 물성을 나타내므로 자동차 보수도료에 사용되고 있다. Cadura E-10을 변성한 아크릴 레진은 내후성, 광택, 평활성 등이 우수하여 자동차 신차용 도료의 톱코트로 사용되고 있다.

5. 맺음말

최근 환경문제의 대두로 아크릴계 페인트는 종래의 유성도료에서 휘발성 유기용제(VOC)를 감소시킨 하이솔리드화, 수용성화, 분체도료화 및 방사선 경화도료 등으로의 점차 확대 전환되어 가고 있다. 이러한 기술동향에 맞는 아크릴 레진을 합성하기 위해서는

- 1) 각 모노머의 특성을 잘 파악 한다.
- 2) 분자량 및 분자량 분포를 설계 한다.
- 3) Tg를 검토하여 레진의 경도를 예측 한다.
- 4) SP(극성)의 확인으로 레진의 용해력을 높이고 용제선택을 바르게 한다.
- 5) 관능기의 종류와 양을 결정하여 가교밀도를 높인다.
- 6) 모노머의 반응성을 면밀히 검토한 후 공중합 반응을 진행 한다.
- 7) 중합은 발열반응이므로 모노머의 중합열을 미리 알아두고 발열에 대비 한다.
- 8) 물성개선을 위해 타 수지를 변성할 때는 다른 물성의 저하가 없는지 검토 한다.

아크릴 레진은 고유한 물리적 성질과 화학적 안정성, 그리고 물성개선을 위해 셀룰로스, 실리콘, 알키드, 에폭시, 우레탄, 멜라민 수지 등과 변성 및 가교가 쉬운 장점이 있으므로 자동차를 비롯한 공업용 도료에는 앞으로도 계속해서 사용이 늘어날 것으로 예상된다.

특히 수용화와 하이솔리드 등 환경대응형 도료의 바인더로서 용도가 증대될 것이다. 그러나 1종류의 수지로서 모든 물성이 우수한 도료를 만들기는 어려운 일이므로 특성에 따라 2종 이상의 레진을 일정비로 혼합하여 사용하면 원하는 물성을 가진 페인트를 얻을 수 있다. 레진 설계자에게는 위에 열거한 항목들이 아크릴 수지를 설계하는 데에 반드시 필요한 선택기준이 될 것이다.

참고문헌

1. Zeno W. Wicks, Jr. and Frank N, Jones and S. Peter Pappas,
Organic Coatings science and technology, John Willy & Sons, Inc. 1994,
2. D.H. Napper, Polymer Molecules, Surface Coatings Raw Materials and Their usage
Third Edition 1995, Chapman & Hall, P. Parsons.
3. William H. Ellis, Solvents, New Federation Series on Coatings Technology I
Federation of Societies for Coatints Technology.
4. Paint/Coatings Dictionary, Compiled by Difinitions Committee of the
Federation of Societies for Coatings Technology.
5. 페인트리포트, Vol 3, No.1 아크릴 레진, p85-88
" Vol 3, N0.2 " p75-80