<연구논문>

한국표면공학회지

J. Kor. Inst. Surf. Eng.

Vol. 47, No. 3, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.3.137>

에폭시와 아크릴 전착도료의 혼용성에 따른 물성 변화 연구

정성수, 이동욱, 김동원, 김명환^a, 곽삼탁, 문명준*부경대학교 공업화학과, ^a한국생산기술연구원 중소기업기술인력지원단

Study on the Physical Properties by Combining Epoxy and Acryl Electrodeposition Paints

Sung Soo Jung, Dong Uk Yi, Dong Won Kim, Myung Hwan Kim^a, Sam Tag Kwag, Myung Jun Moon*

Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

^aDongNam Technology Human Resource Support Center, Korea Institute of Industrial Technology(KITECH), Busan 618-230, Korea

(Received April 30, 2014 ; revised May 20, 2014 ; accepted June 18, 2014)

Abstract

The important drawback of epoxy electrodeposition(ED) coatings is the lack of the weathering resistance caused by the structure of bisphenol A. To improve this yellowing phenomena, acryl ED coatings have been developed. Compared with the epoxy ED coatings, however, acryl ED coatings are relatively weak in the corrosion resistance and mechanical properties. The purpose of this study is complemented their drawbacks by mixing epoxy and acryl ED paints. The salt spray, accelerated weathering test(QUV) and cupping, bending, impact test were employed to investigate the corrosion resistance, weathering resistance, and mechanical properties of ED coatings. When the ratio of acryl to epoxy resin of ED coating is 0.33, the weathering resistances are appropriately improved in condition maintaining the corrosion resistance. It was shown that the weathering resistance for epoxy ED coating was adjusted by optimally mixing acryl ED paint.

Keywords : Electrodeposition, Epoxy, Acryl, Paint

1. 서 론

미국의 PPG, Du Pont, 일본의 Kansai, Nippon Paint 그리고 독일의 BASF 등과 같은 다국적 기업들이 자동차 차체 및 내장 부품의 도장 기술을 바탕으로하여 생활 가전, 전자재료(PCB 기판 및 LCD color filter)코팅에 전착 도장(electrodeposition coating)을 응용하고 있지만 아직은 시장 진입단계 수준이다. 국내에도 여러 도료업체들이 전착도료(electrodeposition paint, ED paint)를 생산·판매하고 있으며 모두 상기 외국 회사들과의 기술제휴에 의해 이루어지고 있다. 특히 아크릴수지 전착도료는 일본 Simizu사의 전착도료가 많은 부분에서 사용되고 있

으며, 최근에는 국내 전착도료를 생산·판매하는 관련 업계에서 기술제휴에 의해 아크릴 전착도료를 생산하여 TV frame, 노트북, LED heat sink와 같은 생활 가전제품의 외장재 등에 적용하고 있으나, 아직은 기술 수준이 소비자의 기대에 미치지 못하는 실정이다¹⁻³⁾.

전착 도장의 장점은 복잡한 모양의 소재에도 균일한 도장이 가능하다는 점과 대량 연속생산이 가능하고, 도료손실을 최소화하므로 95% 이상의 높은 도착효율을 가져 다른 도료에 비해 환경에 대한 부담이 적다는 것이다^{2,4)}. 그러나 이와 같은 장점에도 불구하고 에폭시수지 전착 도장의 최대 단점은 bisphenol A 화합물의 벤젠고리구조에 의한 황변 현상으로 내후성이 매우 떨어지는 점이다. 이런 문제로 인해 에폭시수지 전착도료를 상도도장으로 단독

*Corresponding author. E-mail : mjmoon@pknu.ac.kr

사용하는 것은 어려우므로, 2coat(전착도장 + 상도도장) 및 3coat(전착도장 + 중도도장 + 상도도장) 도장을 대부분 실시하고 있다. 최근에는 이를 보완하기 위해 내후성이 우수한 아크릴수지를 이용하여 황변 현상을 보완하는 전착도료를 개발하고 있다. 그러나 아크릴 수지 전착 도료는 내식성, 기계적 특성 등의 도장 물성이 에폭시수지 전착도료에 비해 상대적으로 떨어지는 단점을 가지고 있다⁵⁾.

그 동안 전착도료에 대한 연구는 Kim 등⁵⁾이 에폭시와 아크릴 모노머의 수분산 중합 반응을 통해 마이크로겔을 합성하고, 이를 전착도료에 적용하여 모서리 도장을 개선했다는 보고가 있고, Ranjbar 등⁶⁾은 일정 전압과 전류 하에서 여러 가지 소재에 대한 전착 도장을 실시하여 도막의 전도성차이를 보고한 정도이고, Lin 등³⁾은 아크릴 수지와 clay의 nanocomposite를 양이온 전착을 통해 제조하고, 표면의 특성 분석을 하여 기계적 물성을 개선하였다고 보고하고 있으나, 전착도료에 대한 연구는 현재까지 활발하지 않고, 전착 도료에서 수분산 수지의 전착 도장 전후 표면 물성 변화와 수지 간 상관관계에 대한 연구는 시작 단계인 것으로 생각된다.

본 연구에서는 에폭시수지와 아크릴수지 전착도료를 혼합 적용하여 각각의 도료가 가지는 단점을 보완하면서 장점만을 살린 현장 적용 가능한 최적 배합과 이 조성에서 각 수지의 상호 연관성을 검토하였다. 에폭시수지와 아크릴수지 전착도료의 혼용 비율에 따른 전착도막의 내식성 및 내후성, 기계적 물성에 끼치는 영향을 조사하기 위해 염수 분무 시험, QUV, 신장성, 굴곡성, 충격성 시험을 실시하여 에폭시수지와 아크릴수지 전착도료의 혼용에 따른 물성 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 도료제조

본 연구에서 사용한 에폭시수지 및 아크릴수지 전착도료는 PPG(Korea)사에서 생산 되는 수지분의 혼합물인 바인더, 그리고 안료분의 혼합물인 페이스트로 구성된 2액형의 전착도료이다. 일반적으로 전착도료는 원액의 전착 도료를 순수에 일정 비율로 희석하여 사용하며, 통상 희석전착도료의 고형분은 15~25 wt.%, 희석도료 내의 안료와 수지의 비율(pigment binder ratio, P/B ratio)은 0.1~0.2 수준이다. 본 연구에서 사용된 전착 도료 바인더는 아크릴수지와 에폭시수지 전착도료의 바인더를 일정 비율로 혼합하여 제조하였으며, 실험적 변수를 최

소화하기 위해 페이스트는 기존 에폭시수지 전착도료와 동일한 조성으로 사용하였다.

아크릴수지 전착도료의 바인더는 고형분이 30 wt.%, 에폭시수지 전착도료의 바인더 고형분은 36 wt.%, 두 종류의 전착도료에 동일하게 사용된 검정색 안료 페이스트의 고형분은 46 wt.%인 것을 사용하였다. 두 종류의 바인더를 혼합하여 제조한 희석전착도료의 고형분은 아크릴수지 및 에폭시수지 바인더의 혼합 비율에 관계없이 동일하게 유지하기 위하여 바인더와 페이스트를 순수에 희석하는 비율을 조정하여 각각 15 wt.%가 되게 하였으며, 안료와 수지의 비율(Pigment/Binder ratio : P/B ratio)은 0.10로 동일하게 하였다. 두 가지 전착 도료에 사용한 희석전착도료의 조성은 표 1에 나타내었으며, 표 1에 따라 제조된 에폭시수지와 아크릴수지 희석전착도료를 표 2에 나타낸 바와 같이 혼용하여 총 5가지 종류의 희석전착도료 시료를 제조하였다. 표 3에는 전착도료에 사용된 용제의 기본 물성과 분자구조를 나타내었다. 표 4는 에폭시수지와 아크릴수지 전착도료의 혼용에 따른 희석 전착도료의 용제 함량 및 표면장력의 측정 결과를 나타내었다.

2.2. 시험편 제작

본 연구에 사용된 인산염피막 처리 시험편은 미국 ACT Test panel technologies사에서 생산된 phosphated panel로 시험편 규격이 APR 15751인 시험편을 사용하였다. 두께가 0.8 t, 크기가 76 mm × 152 mm인 냉간압연강판(Cold Rolled Steel, C.R.S) 소재에 대해 그림 1에서 나타낸 화성 피막 공정에

Table 1. Ingredients of epoxy and acryl black ED paint diluted by the deionized water

Ingredients	Epoxy Black ED paint	Acryl Black ED paint
Deionized Water	59.50	52.26
Binder	36.24	43.48
Paste	4.26	4.26
Total	100	100

Table 2. The mixing ratios of epoxy to acryl ED paint used in this work

Description	Epoxy Black ED paint(%)	Acryl Black ED paint(%)
E100	100	0
A25	75	25
A50	50	50
A75	25	75
A100	0	100

Table 3. Physical properties and chemical structures of solvents included in ED paints

Solvents	Boiling point(°C)	Molar mass(g/mol)	Solubility in water	Structure
Ethylene glycol mono butyl ether	171	118.17	miscible	<chem>CCCCOCCO</chem>
Ethylene glycol mono hexyl ether	208	146	slightly soluble	<chem>CCCCCCOCCO</chem>
Propylene glycol phenyl ether	242	152.19	11g/L	<chem>CC(O)COc1ccccc1</chem>
Propylene glycol methyl ether	117	90.12	soluble	<chem>CC(O)COCC</chem>
Methyl iso butyl ketone	117	100.16	19.1g/L(20°C)	<chem>CC(C)CC(=O)CC</chem>

Table 4. Composition of solvent and surface tension for different ED paints

Description	E100	A25	A50	A75	A100
Ethylene glycol mono butyl ether	0.45	0.44	0.42	0.41	0.40
Ethylene glycol mono hexyl ether	-	0.57	1.21	2.09	2.79
Propylene glycol phenyl ether	-	0.00	0.03	0.06	0.07
Propylene glycol methyl ether	-	0.09	0.23	0.39	0.51
Methyl iso butyl ketone	0.03	-	-	-	-
Total solvent (%)	0.48	1.10	1.89	2.95	3.77
Surface tension(dyne/cm)	43.0	41.1	39.0	37.8	36.5

Fig. 1. Process of zinc phosphating on CRS substrates.

따라 zinc phosphate spray (Bonderite®952), chrome sealer(Parcolene®60), deionized water로 처리한 시험편이다⁷⁾.

인산염피막 처리된 시험편의 전착도장은 희석전착도료의 혼용비율에 관계없이 양극의 면적에 대해 피도물인 음극의 면적비인 극비를 1:4로 일정하게 유지하였으며, 희석도료 온도는 $28 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지한 상태에서 paddle type 교반기를 사용

Fig. 2. Process of ED coating.

하여 100 rpm의 속도로 교반하면서, 도장 시간은 2분으로 하여 전착도장을 실시하였다. 전착도장 후 전착도막의 경화건조는 165°C 의 온도로 설정된 열풍 건조로에서 20분(metal keeping time)동안 건조하였다⁷⁾. 자동차 방청도장 규격 기준에 의해 480시간 이상의 내식성을 갖는 도막 두께는 $20 \mu\text{m}$ 이상이어야 하므로 도막 두께는 $21 \pm 1 \mu\text{m}$ 를 기준으로 설정하고, 표 5에서의 인가전압에 따라 일정한 도막 두께의 시험편을 작성하였다⁸⁾. 그림 2는 전착도장하여 시험편을 작성하는 공정 순서이다.

Table 5. Thicknesses of ED coatings obtained by different coating voltages

Voltage	E100	A25	A50	A75	A100
50V	-	-	-		14.7 μm
60V	-	-	-	18.4 μm	21.2 μm
70V	-	-	-	20.6 μm	29.4 μm
80V	-	-	-	22.1 μm	32.3 μm
90V	-	-	20.8 μm	25.6 μm	-
100V	-	-	21.6 μm	29.8 μm	-
120V	-	-	22.7 μm	-	-
140V	-	18.4 μm	24.4 μm	-	-
160V	-	20.4 μm	25.6 μm	-	-
180V	18.7 μm	21.9 μm	27.4 μm	-	-
200V	20.6 μm	25.5 μm	-	-	-
220V	22.4 μm	-	-	-	-
240V	24.6 μm	-	-	-	-

Fig. 3. Scribe creepback measurement illustration.(GMW 15282)

2.3. 도막 성능평가

전착도장 된 시편의 내식성을 평가하기 위해서 ASTM B 117의 규격으로 염수분무시험을 실시하였으며, 염수분무 용액으로는 5 wt.%의 NaCl 수용액을 사용하고, 시험기내부 온도는 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하여 규정 시간 동안 시험을 진행하였다. 전착도장 된 시험편 표면에 GMW 15282에서 규정하는 X-cut을 실시하고, 규정시간 동안 염수분무시험을 한 후 시험편을 꺼내어 GMW 15282 규격에 의거하여 X-cut면을 중심으로 부식이 진행된 정도를 그림 3에서와 같이 평가하였다⁹⁾.

촉진내후성 시험은 UVB-313EL 램프(313nm, 40W)의 QUV(Q-LAB, U.S.A)장치를 사용하여 상대 습도 90~100%, 온도를 60°C 로 유지하여 120~240 시간 동안 시험하였으며, 시험 결과는 시험 전후의 색차 및 광택의 변화로 평가하였다.

BYK-Gardner사(Germany)의 색차계(Color guide)와 광택계(Gloss meter)를 사용하여 시험전후 전착도막의 노화에 따른 색차와 60° 에서의 광택을 측정

하였다. 색차는 국제조명위원회(Commission Internationale de l'Eclairage)에서 정의한 색 공간인 CIE $L^*a^*b^*$ 표색계를 사용하며, 색차(ΔE)값은 아래의 식 (1)과 같이 구하였다.¹⁰⁾

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)} \quad (1)$$

L : Lightness

a : Indicate color directions (+: Red, -: Green)

b : Indicate color directions (+: Yellow, -: Blue)

전착도막의 신장성 시험은 한국GM의 규격인 EDS-T-7974의 시험방법을 이용하였으며, 전착도장된 시험편을 cupping tester(Edun, Korea)에 단단히 고정시키고, 20 mm의 지름을 가지는 쇠구슬이 도장면에 대해서 수직 방향으로 약 0.2 mm/sec 속도로 밀도록 작동시킨다. 이때 확대경을 통해 시험편의 변형에 따른 도막의 균열을 확인하면서 도막의 균열이 생기기 시작할 때의 수치를 도막의 신장성으로 평가한다¹¹⁾.

굴곡성 시험은 한국GM 규격 EDS-T-7912¹²⁾를 준용하여 실시하였으며, 규정 조건의 conical bending tester(Edun, Korea)를 사용하여 시험편을 conical mandrel과 draw bar 사이에 끼우고 수직으로 단단히 나사를 조여 고정시킨다. 이 때 conical mandrel의 지름이 5.0 mm에서부터 15.0 mm까지 시험편이 위치되도록 하고, draw bar를 잡고 180° 에서 0° 까지 15초 동안 일정한 속도로 굽히는 시험을 실시하고, 시험기에서 시험편을 꺼낸 후 crack 유무를 확인한다.

내충격성 시험은 Dupont impact tester(HY, Korea)를 사용하여 KS M 5000 충격성시험 규격¹³⁾에 의거하

Table 6. Parameters of ED bath mixed by epoxy and acryl ED paints

Description	E100	A25	A50	A75	A100
NV(wt%)	14.97	14.86	14.88	14.89	14.92
P/B Ratio	0.104	0.102	0.100	0.098	0.096
pH	6.23	5.94	5.68	5.37	5.04
Conductivity(μ S/cm)	1291	1159	995	846	712

여 시험편의 도막 면을 위로 하고, 질량 500 g의 추를 50 cm의 높이에서 낙하시킨 후 유효면 도막의 벗겨짐, 터짐 등의 도막 결함 발생 유무를 확인한다.

도료의 표면장력 측정은 BYK사(Germany)의 Dynometer를 사용하여 각 도료 혼용성별로 전착도료의 표면장력을 20°C에서 측정하였다.

도막의 내열성을 조사하기 위해 thermogravimetric analysis(TGA7, Perkin Elmer, U.S.A)는 N₂ 분위기에서 분당 10°C로 증가시키며 상온에서 600°C까지 측정하였고, 도막의 유연성과 상분리를 평가하기 위한 T_g의 측정은 differential scanning calorimetry(DSC, Pyris 1, Perkin Elmer, U.S.A)를 사용하여 공기분위기에서 분당 20°C로 증가시키며 0°C에서 200°C까지 측정하였다. 또한, 전착 도장 후 표면의 형상을 관찰하기 위해 scanning electron microscope(SEM, VEGA II LSU, TESCAN, Czech)과 surface roughness tester(Surtronic 25, Taylor Hobson precision, UK)를 이용하여 arithmetical average roughness height, R_a를 구하고, 표면 거칠기를 평가하였다.

3. 결 과

3.1. 전착도료의 혼용성 분석

표 5는 희석전착도료의 혼용율에 따라 도장전압에 따른 도막 두께의 차이가 발생하고, 이는 에폭시수지와 아크릴수지 전착도료의 입자 크기와 입자의 zeta-potential 크기에 따른 이동도 차이에서 기인한 것으로 보인다¹⁴⁾. 전착도료에 사용된 수지의 입자 크기와 zeta potential은 Zeta Plus(Brookhaven Instruments Corporation, U.S.A) 장비를 사용하여 측정하였다. 입자 크기는 에폭시수지 바인더의 경우 900 ~ 1100 Å(90 ~ 110 nm)이며, 아크릴수지 바인더는 500 ~ 600 Å(50 ~ 60 nm)으로 큰 차이를 보인다. 또한 zeta-potential의 측정에서도 에폭시 바인더는 +20 ~ 25 eV, 아크릴 바인더는 +40 ~ 50 eV로 일정 전압 하에서 이동도가 다르게 나타남을 확인할 수 있다. 그러므로 동일한 도장 시간에 입자가 크고, zeta-potential 값이 낮은 에폭시 바인더는 60 V의

Fig. 4. TGA analysis of different ED coatings.

전압이 필요한 아크릴 바인더에 비해 동일한 도막 두께를 형성하기 위해서 200 V의 높은 전압이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

에폭시수지와 아크릴수지 전착도료의 혼용에 따른 희석 전착도료를 분석한 결과를 표 6에 나타내었으며, 희석도료의 고형분과 P/B 비율은 일정하게 유지가 되었으나, 두 가지 도료 특성에 따른 pH 및 전도도에서는 차이가 있는 것으로 나타났다.

아크릴수지 바인더 함량이 증가하면서 용제량이 증가하며 이에 따라 희석 전착도료의 표면장력이 감소하므로 아크릴수지 바인더의 증가에 따라 도료의 젖음(wetting)성이 향상될 것으로 생각된다. 또한 표 4에 나타낸 바와 같이 비점이 높고 물에 대한 용해성이 낮은 ethylene glycol monohexyl ether, propylene glycol phenyl ether의 사용으로 미건조 전착도막(wet film)에서 소수성이 증가하여 미건조 전착도막 표면의 물 흡수성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

3.2. 내열성 측정

그림 4에 나타낸 TGA 결과에서 대부분 전착도료는 200°C 부근에서 열분해가 진행되어 질량이 감소하는 것을 볼 수 있으며, 아크릴수지가 100%인 A100에서 에폭시수지가 100%인 E100까지의 질량 감소 추이를 보면 에폭시수지의 함량이 증가할수록

Fig. 5. DSC analysis for A100, A50, and E100 ED coating.

고온에서의 질량감소는 적어지며, 동일한 수준으로 질량감소가 되는 온도가 높아지는 것으로서 내열성은 에폭시수지의 함량이 높아질수록 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 600°C에서의 잔류량도 에폭시수지의 양이 증가할수록 증가하며, 이것은 에폭시수지 전착도료의 도막 경화밀도가 아크릴 바인더보다 높으므로 B. Wunderlich에 의해 연구된 내용과 같이 높은 경화밀도를 가지는 고분자 물질이 잔류물도 많고, 고분자 물질의 분해 시작 온도도 높아 내열성도 우수한 것으로 생각된다.¹⁵⁾

A100, A50, 그리고 E100 전착도료로 전착도장을 실시한 전착도막의 유리전이 온도(T_g)를 측정한 결과를 그림 5에 나타내었다. E100은 60°C에서 T_g 가 뚜렷하게 나타났으나 아크릴수지의 함량이 증가할수록 60°C에서 흡열곡선 기울기가 작아지고 A100에서는 T_g 가 나타나지 않았다. 이는 완전 경화된 도막을 시료로 채취했으므로 건조 과정에서 T_g 가 높은 아크릴 수지의 T_g 가 경화 밀도가 증가되면서 측정이 되지 않은 것으로 보이고¹⁵⁾, 또한 에폭시수지와 아크릴 수지가 혼용된 A50에서 E100에서 보이던 T_g 피크가 나타나지 않는 것은 에폭시수지와 아크릴수지 전착도료 간에 상분리 현상이 일어나지 않고, 상용성이 좋은 것으로 생각되어진다.¹⁶⁾

3.3. 표면 분석

그림 6은 에폭시수지와 아크릴수지 전착도료의 도장 후 외관 변화를 알아보기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 전착도막 표면을 1,000배로 확대하여 분석한 결과이다. 서로 다른 수지를 사용한 전착도료의 혼용 비율에 따른 전착도막 표면에서의 특별한 형상이나 결함은 없으며, roughness 측정 결과도 Ra 값이 0.16 ~ 0.22 μm 범위로

ED Coatings	SEM Micrographs	Roughnesses, $R_a/\mu\text{m}$
E100		0.16
A25		0.16
A50		0.18
A75		0.20
A100		0.22

Fig. 6. SEM images and the roughness of surfaces for ED coatings.

전체적으로 균일하게 나타나 전착도료의 혼용에 따른 전착도막의 외관변화는 거의 없는 것으로 판단된다.

3.4. 내식성 평가

자동차 부품의 전착도장 규격에서는 도막면에 대해 X-cut을 한 뒤 염수분무 시험 480시간 이후에 도막 두께 20 μm 이상에서 박리폭이 양측 최고 6 mm 이내로 규정되어 있고⁹⁾, 생활가전제품에서는 168시간 후 박리폭이 양측 최고 3 mm 이내로 규정되어 있다. 그림 7에서 에폭시수지와 아크릴수지 바인더만을 혼합한 E100과 A100의 전착도료도 모두 생

Fig. 7. Change of the scribe creepback of ED coatings after the salt spray.

활 가전제품의 내식성 규격은 만족하지만 A100의 경우 380시간 염수분부시험 이후에는 자동차 부품의 내식성 규격은 만족하지 못하는 것으로 나타났

다. 그러나 에폭시수지 바인더가 25 wt.% 혼용된 A75 전착도료 및 25 wt.% 이상 혼용된 전착 도료 모두가 자동차 부품의 내식성 규격은 만족하는 것으로 나타났다. 아크릴수지 바인더에 에폭시수지 바인더의 혼용 비율이 높아질수록 전착도료의 내식성은 증가한다는 것을 확인할 수 있다. 그림 8과 그림 9에 바인더 혼용성에 따른 전착도장 시험편의 염수 분무 시간 결과를 나타내었으며, A100을 제외하고 모두 내식성이 자동차 부품의 내식성 규격을 만족하는 것으로 나타났다.

3.5. QUV 시험

에폭시수지 전착도료를 주로 사용 중인 자동차의 도장 시험 규격에는 에폭시수지 전착도료가 도장의 하도로 사용되므로 자외선 노출에 대한 색차의 명확한 규정은 없으나, 생활가전 제품에서는 자외선 B파장(290 ~ 320 nm)에 48시간 노출이 되었을 때 색차변화(ΔE) 1.0이하로 규정되어 있다¹⁷⁾.

Description	E100	A25	A50	A75	A100
300h					
380h					
480h					
600h					

Fig. 8. Visual aspects of the scribe creepback of ED coatings after the salt spray.

Fig. 9. Results of X-cut tape adhesion test after 600h of exposure in the salt spray chamber.

Fig. 10. Visual aspects of ED coatings after 120h and 240h in QUV test.

Table 7. Gloss and the color difference of ED coatings after 120h and 240h in QUV test

Description	E100	A25	A50	A75	A100
Standard Gloss	80.9	73.0	72.7	73.0	70.2
After 120h, 60°Gloss (Loss of Gloss%)	57.7 (29.0%)	59.0 (19.2%)	62.4 (14.2%)	69.0 (5.5%)	70.2 (0%)
After 240h, 60°Gloss (Loss of Gloss%)	0.9 (98.9%)	2.5 (96.6%)	34.6 (53.3%)	64.8 (11.0%)	68.5 (5.9%)
After 120h, ΔE	2.90	1.27	0.32	0.26	0.10
After 240h, ΔE	5.13	3.59	2.50	0.69	0.38

표 7은 에폭시수지 바인더와 아크릴수지 바인더를 혼용하여 전착 도장한 시험편에 대해 240시간까지 QUV 시험을 진행하였을 때 나타난 색차 측정의 결과로 아크릴수지 바인더가 75 wt.% 이상 혼용된 A75와 A100에서는 색차(ΔE)가 1.0 이하로 나타났으며, 그림 10에 보이는 것처럼 에폭시수지 바인더의 혼용비가 25 wt.% 이상인 A50, A25, E100

의 경우 육안으로도 광택의 손실이 관찰되고 있으며, 시험 전후의 색차가 커지는 것을 확인 할 수 있다. 시험 결과에 따라 A75의 경우와 같이 에폭시수지 바인더가 25 wt.% 미만으로 혼용된 전착도료는 자외선 노출이 우려되는 가전제품에도 적용이 가능할 것으로 생각된다.

ED Coatings	Cupping Test	Bending Test	Impact Test
E100
A25
A50
A75
A100

Fig. 11. Results of cupping test, bending test and impact test for ED coatings.

3.6. 기계적 물성

신장성(cupping) 시험은 도장된 도막이 늘어나는 정도를 확인하는 것으로 자동차 시험 규격에서는 최소 5 mm가 되도록 규정하고 있다. 에폭시수지 전착도료에 아크릴수지 전착도료의 혼용비율이 높아짐에 따라 그림 11과 같이 아크릴수지 전착도료의 특징인 도막이 단단한 성질이 나타나 도막의 신장성(cupping)이 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

굴곡성(bending)시험은 이전의 신장성(cupping) 시험과 유사한 시험으로 도막의 유연한 정도를 확인하는 시험이다. 아크릴수지 전착도료의 혼용 비율이 높아질수록 도막이 유연하지 않아 아크릴수지 단독의 전착도료인 A100에서는 시험편 굴곡부의

도막이 완전히 벗겨지는 것이 그림 11에서와 같이 확인된다.

충격성 시험은 KS M 5000에 의한 시험 방법으로 높이 50 cm에서 500 g 추를 자연 낙하하여 도막의 벗겨짐, 터짐 등의 발생 유무를 확인하였다. 국내 자동차 3사의 시험규격은 추의 낙하 높이에서 약간의 차이가 있으며 전반적인 시험 내용은 유사하다. 시험 결과를 그림 11에 나타내었으며, 에폭시수지를 단독으로 사용한 E100과 아크릴수지를 25 wt.% 혼용한 A25에서 양호한 시험 결과를 나타나며 아크릴수지 혼용 비율이 높아지는 A50에서부터는 도막의 갈라짐이 발생하는 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 에폭시수지와 아크릴수지 전착도료의 혼용 비율에 따른 완성 도막의 물성 변화에 대한 연구이며, SEM 분석 결과 혼용 비율에 따른 외관에는 큰 변화가 없었다. 에폭시수지와 아크릴수지 혼용 전착도료의 전착도막 특성 변화를 확인하기 위해 내식성, 내후성, 기계적 물성 시험을 진행한 결과, 에폭시수지 전착도장의 최대 장점인 내식성과 기계적 물성이 아크릴수지 전착도료의 혼용 비율이 높아질수록 저하되는 것을 알 수 있었다. 이와는 반대로 아크릴수지 전착도료의 혼용 비율이 높아질수록 에폭시수지 전착도료가 가지지 못한 내후성은 크게 향상되므로 수지의 혼용 비율을 조정해 물성의 최적화가 가능함을 확인할 수 있었다.

1) 에폭시와 아크릴 전착도료의 도장 전압이 도막 두께 20 μm 기준으로 에폭시 전착의 경우 200 V, 아크릴 전착의 경우 60 V로 아크릴 전착도료의 혼용 비율이 높아질수록 도장 전압은 감소하고, 고비점 용제 함량은 증가되어, 표면 장력은 감소되고, 도료의 젖음성은 향상되는 것을 알 수 있었다.

2) TGA 결과에서 아크릴 수지 100 % 인 A100은 200°C 이하에서 열분해가 시작되고, 에폭시 수지의 함량이 높을수록 질량 감소가 시작되는 온도 구간이 높아지는 것으로 보아 내열성은 에폭시수지의 함량에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있었다.

3) 내식성 시험 결과는 X-cut 후 염수 분무 시험을 실시한 결과, 아크릴수지 전착도료의 혼용 비율이 높을수록 내식성이 떨어지고, 또한 에폭시 수지의 혼용율이 25 wt.%(A75) 정도에서도 내식성이 크게 향상되어 에폭시 수지의 효과를 확인할 수 있었다.

5) 내후성 시험인 QUV 시험을 통해 색차 및 광택도(60°Gloss)를 측정한 결과, 에폭시 수지 전착도료의 혼용율이 높아질수록 내후성 시험 후의 광택도가 하락됨과 동시에 도막면에 백화 현상이 발생하였다. 아크릴 수지가 75 wt.%(A75) 이상 혼용된 전착도료에서는 전착도막의 내후성(색차 및 광택도)에 대해서 큰 변화가 없는 것을 알 수 있었다.

6) 기계적 물성인 신장성, 굴곡성, 내충격성 시험 결과 에폭시수지 도료의 혼용 비율이 높아질수록 기계적 물성은 우수함을 알 수 있었다.

생활가전제품 및 자동차의 도장 물성 규격에 대해 에폭시 수지 75 wt.% 와 아크릴수지 25 wt.%의 혼용 전착도료인 A25는 두 가지 규격을 모두 만족하는 수준으로 생활가전 및 자동차에 동시 적용이 가능할 것으로 기대되고, 에폭시수지 전착도료 단

독 사용하는 경우보다 아크릴 수지 전착 도료의 혼용을 통해 에폭시 수지 전착도료의 내후성을 개선할 수 있는 가능성을 보여주었다.

후 기

본 연구는 부경대학교 자율창의 학술연구비(2013년)에 의하여 수행된 연구결과입니다.

References

1. B. Muller, U. Poth, Coatings Formulation and Technical Terms, Vol. 1, Vincentz, Hannover, (2006)
2. T. Brock, M. Broteklaes, and P. Mischke, European Coatings Handbook, 2nd, Vincentz, Hannover, (2010)
3. W. Lin, C. A. Wang, B. Long, and Y. Huang : Compos Sci Technol, 68(2008) 880-887
4. Y. B. Kim, Synthesis and Application technology of water-based paint resin, Paint and Coating Technology Symposium, (2000) 33-64
5. Y. B. Kim, H. K. Kim and J. W. Hong, Surf. Coat. Technol., 153(2002) 284-289
6. Z. Ranjbar, S. Moradian, Prog. Org. Coat., 54 (2005) 292
7. C. K. Schoff, Electrodeposition Training Manual, PPG Industries, (1993)
8. HYUNDAI-KIA MOTOR Engineering Standard, MS 630-01 Painting-Steel Parts (anticorrosive)
9. GM Test Procedure Materials GMW 15282, Corrosion/Under cutting Scribe Creepback
10. D. W. Kim, S. T. Kwak, Y. S. Seo, I. K. Kim, M. J. Moon, Appl. Chem. Eng., 23(6) (2012) 567
11. Engineering, GM DAEWOO Auto & Technology Standards, EDS-T-7974 TEST METHOD FOR CUPPING OF PAINT COATINGS
12. Engineering, GM DAEWOO Auto & Technology Standards, EDS-T-7912 TEST METHOD FOR BENDING OF PAINT COATINGS
13. HYUNDAI-KIA MOTOR Engineering Standard, MS 600-35 Section 6.12 Impact resistance Test Method
14. T. F. Tadros, Colloids in Paints, Wiley-VCH, Weinheim (2010) 82
15. Bernhard Wunderlich, Thermal Analysis of Polymeric Materials, Springer, Netherlands (2005)
16. B. Stuart : Polymer Analysis, John Wiley & Sons, West Sussex(2002) 154
17. SAMSUNG ELECTRONICS Component reliability Test Standards, 24-4 Paint, ink, Plating, Deposition Hot-Stamping, Color steel Test Standard