

## Quaternary Ammonium Salt를 도입한 방오도료용 폴리우레탄 수지

김대희 · 정민영 · 박 현\* · 이인원\* · 전호환\* · 조남주†

부산대학교 고분자공학과, \*부산대학교 첨단조선공학센터  
(2014년 6월 18일 접수, 2014년 8월 27일 수정, 2014년 8월 28일 채택)

### Antifouling Paint Resin Based on Polyurethane Matrix with Quaternary Ammonium Salt

Dae-Hee Kim, Min-Yeong Jung, Hyun Park\*, In-Won Lee\*, Ho-Hwan Chun\*, and Nam-Ju Jo†

Department of Polymer Science and Engineering,

\*Advanced Ship Engineering Research Center, Pusan National University,  
San 30, Jangeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

(Received June 18, 2014; Revised August 27, 2014; Accepted August 28, 2014)

**초록:** 최근 해양 산업에서는 해양환경에 잔류성은 없으면서 방오성능은 우수한 새로운 종류의 방오도료 수지 개발이 해결해야 할 시급한 과제로 대두되고 있다. 본 연구에서는 폴리우레탄계 수지를 방오도료용 수지로 적용하여 평가하였다. Polyethylene glycol(PEG), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI) 2,2'-bis(hydroxyl methyl)propionic acid(DMPA)를 사용하여 중합한 후 방오성능을 발휘하는 치환기로서 quaternary ammonium salt를 치환시켰다. 합성된 수지는 최종적으로 필름화하여 해수 내에서의 마모특성을 확인하였다. 그 결과, PEG의 분자량이 600인 방오도료용 폴리우레탄 수지의 기계적 물성이 가장 양호함을 알 수 있었으며, quaternary ammonium salt의 함량이 일정 이상으로 많은 경우에는 수지에 대한 부착력이 저하됨을 확인하였다.

**Abstract:** Recently, the development of a new class of anti-fouling paint resin which has excellent anti-fouling performance and no persistence in the marine ecology is necessary. In this study, we first polymerized polyurethanes (PUs) as the other type of matrix which have carboxylic acid groups by using poly(ethylene glycol) (PEG), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), and 2,2'-bis(hydroxyl methyl)-propionic acid (DMPA). And next, we synthesized final resins having quaternary ammonium salts on pendant acid groups of PUs. After synthesis, the physical self-polishing property of resin by the measurement of reduced thickness in sea water was tested. The mechanical property of anti-fouling paint resin was good when the molecular weight of PEG was 600 or less. It was confirmed that the adhesion of PU resin was deteriorated when the content of quaternary ammonium salt was incorporated over specific value.

**Keywords:** tin-free antifouling paint, self-polishing copolymer (SPC), polyurethane (PU) resin, quaternary ammonium salt.

## 서 론

해양 환경에는 수많은 종의 생물들이 존재하는데, 그 중 약 1700여종 이상의 유기생명체가 고체의 표면에 부착하여 서식한다. 이러한 표면 부착성 해양 유기체는 일반적으로 부착물이라 불리며, 해양환경 내 대부분의 표면 위에 서식하고 있다. 이러한 부착물은 경제적인 관점에서 볼 때, 해양구조물의 부식을 촉진하여 수명을 줄이거나 해양선박의 중량과 마찰저항을 증가시켜 연료손실을 증대시키는 등 많은 손실을 유발한다. 특히 선박의 경우를 따져보면 선저 부위에 해양 생물

의 부착물이 발생되면 선박의 연료효율을 크게 감소시키는데, 부착물이 선체에 1 mm 두께만 형성되어도 연료효율이 약 10% 정도 감소하게 된다.<sup>1</sup> 여기서 부착물에 의해 연료효율이 10% 감소될 경우를 경제적 관점에서 보면, 주요 대형선박인 컨테이너 선박, 유조선 및 살물선(bulk carrier)의 범위만 따져 봐도, 연료비를 실제 금액으로 환산했을 경우 세계적으로 연간 약 20억 달러 이상의 연료비 손실이 발생하게 된다.<sup>2</sup> 이처럼 해양 구조물 및 운송 산업에서 부착물은 높은 경제적 손실을 발생시키며, 이를 줄이기 위해서 방오도료의 사용이 필수적이다.

방오도료(anti-fouling paint)란 해양환경에 사용되는 구조물의 표면에 부착되는 많은 부착물의 서식을 방지하고 이들의 성장 또한 억제하는 특수 페인트로서, 구조물 표면의 유기생

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: namjujo@pusan.ac.kr

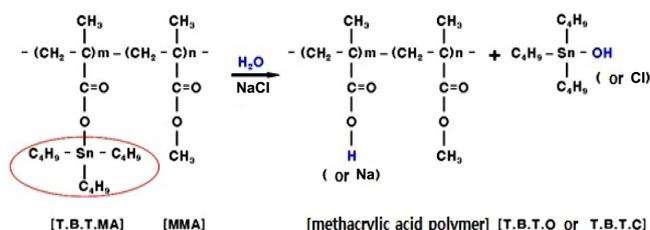


Figure 1. Self-polishing mechanism of conventional TBT-SPC resin.<sup>4</sup>

물체에 의한 추가적인 중량을 감소시키고 해수에 대한 마찰 저항을 줄이며, 결과적으로 구조물에 대한 부식까지 미연에 방지하는 역할을 한다. 이러한 방오도료의 수요는 현재까지 점차 증가하여 소비시장의 규모도 매우 크고 다양화되어 가고 있으며, 국내의 경우 한 해 평균 약 10만 톤 이상의 방오도료가 사용되고 있다.<sup>3</sup> 방오도료는 1970년대 oil shock 이후부터 1990년대까지는 해양생물의 세포에 대한 침투성과 방오능이 그 이전의 Cu 화합물 보다 10배나 큰 organo tin을 사용한 tin-based acrylate 형태의 방오도료가 가장 많이 사용되었는데, 이중 tributyl tin self-polishing copolymer(TBT-SPC)로 잘 알려져 있는 TBT-acrylate copolymer가 가장 많이 사용되었다. 기존의 TBT-SPC 수지의 self-polishing 메커니즘을 Figure 1에 나타내었다. 하지만, 이 tin-based 형태의 방오도료에서 용출되는 organo tin계 화합물은 해수 환경 내에서의 분해성이 낮아 잔류성, 축적성이 높고, 특이한 현상으로서 패류의 암, 수 생식기가 함께 생성되는 imposex와 같은 현상을 유발하는 등 많은 환경적 문제를 발생시켜, 1990년 이후부터는 사용이 규제되기 시작하였으며, 2003년부터는 전면적으로 사용이 금지되었다. 이후로 현재까지 방오도료는 organo tin을 함유하지 않은 tin-free화의 추세로 가고 있으며, 이로 인해 방오도료에 사용되는 biocide와 수지 개발에 대해 새로운 시도가 이뤄지고 있는데, 특히 수지의 경우 종전의 tin-based 형태의 acrylate 수지를 개량한 modified tin-free acrylate 수지가 주로 개발되고 있으며, 그 외에 modified biodegradable 수지, modified silane copolymer 수지 등도 개발되고 있다.<sup>4,6</sup>

본 연구에서는 방오도료 수지로서 연구에 대한 보고가 거의 알려지지 않은 우레탄을 이용한 방오도료 수지를 제조하여 그 성능을 시험해 보고자 한다. 방오도료용 우레탄 수지를 합성하기 위해 먼저, diisocyanate로서 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)와 폴리올로서 poly(ethylene glycol)(PEG)를 이용하여 프리폴리머를 제조한 후, 2,2'-bis(hydroxyl methyl) propionic acid(DMPA)를 이용하여 폴리우레탄 수지를 제조하고 결사슬에 다양한 3차 amine을 결합시켜 quaternary ammonium salt 형태의 biocide group을 지닌 우레탄 수지를 제조하였다. 제조된 각각의 수지는 시속 5 knot의 rotor test를 이용하여 해수 내에서 마찰을 인가하였으며, 1주마다 증감된 도막의 두께를 측정하였다.

## 실 험

**이론적 배경.** 현재까지 tin-free 방오도료 개발 추세에 따라 연구되고 있는 수지를 살펴보면 self-polishing mechanism을 이용한 tin-free SPC 형태의 수지가 대표적이라 할 수 있는데, 이는 acrylate에 여러 종류의 tin-free metal biocide나 oligomer biocide, silane 등을 결합시킨 수지이며, Hempel, Chugoku 등의 기업에 의해 연구가 진행되었다. 기존의 TBT-SPC의 특성 중 표면 용출속도를 일정하게 하는 self-polishing 특성은 유지하면서 tin-free 형태의 수지를 제조하기 위한 목적이다. 다음으로 선박의 운항 중 마찰에 의해 부착물이 자연적으로 제거되는 fouling release 형태의 modified silane copolymer 수지가 많이 연구되어 왔는데, 이는 수지 자체의 낮은 표면 에너지를 이용하여 유기물의 부착력 자체를 떨어뜨려 부착물을 억제하는 메커니즘을 가진다. 그 외에도 부착물의 성장을 억제하는 특성을 지닌 생분해성 고분자를 이용하여 중합한 수지도 점차적으로 연구되고 있다.

그러나 방오도료용 수지로서, 폴리우레탄(PU) 수지를 사용한 방오도료는 현재까지의 문헌이나 특허에서 알려진 바가 거의 없다.<sup>7</sup> 이는 PU의 경우 일반적으로 대량부식 특성을 지니서 기존의 acrylate 공중합체의 표면부식 특성과는 근본적으로 상이한 메커니즘을 지니기 때문인 것으로 사료된다. 실제로 acrylate 형태의 공중합체는 ion exchange 반응과 표면부식 특성으로 인해 self-polishing 특성을 나타내므로 대량부식 특성을 가지는 PU와는 매우 다른 특성을 가진다고 할 수 있다. 하지만, PU는 중합에 사용되는 단량체의 종류, 즉 폴리올, diisocyanate, chain extender의 종류에 따라 매우 다양하며, 상대적으로 일반 acrylate 형태의 공중합체보다 분자량도 크며 물성이 좋고, 단량체의 조합에 따라 부식 특성 또한 조절이 가능하므로 방오도료용 수지로서의 상용화 가능성이 충분할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 이러한 PU의 적용 가능성을 평가해 보고자 하는데, PU 단량체의 선택 시 공중합체의 주사슬 segment에 단백질의 주요소인 fibrinogen의 흡착을 방지할 수 있도록 추가적인 방오특성 또한 부여하였으며, 화학 구조적으로 결합된 biocide도 잔류성 및 축적성이 거의 없는 organic oligomer 형태의 biocide를 사용하였으므로 본 연구는 기존의 tin-free 수지에 대한 연구는 물론 해양 생태계 순환에 문제를 발생시키지 않는 환경 친화적인 연구가 될 것으로 예상된다.

**원료.** 본 연구의 PU에는 diisocyanate로 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI,  $M_n = 250.26$  g/mol, BASF)를 사용하였다. MDI는 활성 수소를 가지는 반응물에 대해 aliphatic 형태 또는 다른 일반적인 aromatic 형태의 diisocyanate 보다 반응성이 매우 빠르다.<sup>8</sup> 이러한 빠른 반응성은 선박에 대량으로 사용되는 방오도료용 수지의 시간당 생산량을 증가시킬 수 있다. MDI로 중합된 PU의 경우, 다른 diisocyanate들로

중합된 PU에 비하여 인장강도, 인열강도 그리고 modulus 등의 기계적 물성이 우수하다.<sup>9</sup> MDI의 기계적 물성이 우수한 이유는 MDI의 diisocyanate기가 선형으로 배치되어 있어서, hard segment들이 hard domain 내에서 치밀하고 규칙적으로 배열되기 때문이다. 이런 MDI로 인한 우수한 기계적 특성은 해수의 마찰에 견뎌야 하는 방오도료용 수지에 적합하다고 판단된다.

중합에 사용되는 폴리에틸렌 glycol(PEG, yakuri pure chemicals)을 사용하였다. Harris 등에 의해 연구된 결과에 따르면<sup>10</sup> PEG는 혈액 등을 엉키게 하는 단백질이 자 섬유소원인 fibrinogen의 흡착을 효과적으로 막는 특성을 가진다. 또한 본 연구실에서 선행되었던 PEG를 도입한 마이크로 상분리 구조의 PU 구조의 생체 고분자의 연구에서도<sup>11</sup> 그 효과는 확인된 바 있다. 또한 PEG는 친수성을 나타내므로 해수 내에서의 기계적 물성에 영향을 미칠 것으로 판단된다. 이에 본 연구에서는 중량평균분자량이 2000, 1000, 600의 다른 분자량을 가진 PEG를 사용해 ethylene oxide unit의 길이를 달리하여 기계적 특성을 비교해 보았다.

분자량을 증가시키는 chain extender로는 2,2'-bis(hydroxyl methyl)propionic acid(DMPA,  $F_w=134.13$  g/mol, Aldrich)를 사용하였다. 일반적으로 DMPA는 수용성 또는 수분산 PU 제조 시 물에 대한 친화성을 부여하기 위해 사용된다. 또한 본 연구에서는 DMPA로 chain extension 반응을 진행한 후, biocide인 quaternary ammonium salt를 carboxylic acid기에 도입하기 위해 사용하였다. Carboxylic acid에 3차 amine을 반응시키면 quaternary ammonium salt를 형성하는데, 이러한 메커니즘은 기존의 수분산 PU의 carboxylic acid에 triethyl amine(TEA)으로 중화시키는 과정과 동일하다. 문헌에 따르면<sup>12</sup> quaternary ammonium salt는 박테리아 살균성을 지닌 물질로서 biocide의 기능을 하며, quaternary ammonium salt가 소기의 성능을 발휘하기 위해서는 alkyl기에 존재하는 탄소의 수가 8 이상이 되어야 한다고 알려져 있다. 이러한 특성을 이용하여 C. Hugues 등은 SPC 형태의 수지로서 acrylate 공중합체의 carboxylic acid에 한 쪽의 alkyl chain이 더 긴 3차 amine을 반응시켜 수지를 제조하고 부착물에 대한 오염 방지 특성을 확인한 결과, quaternary ammonium salt 형태의 acrylate 공중합체는 marine organism의 부착을 효과적으로 방지할 수 있었다고 보고하고 있다.<sup>13</sup> 본 연구에서는 PU에 quaternary ammonium salt를 형성시키기 위해 trialkyl amine을 사용하였다. Trialkyl amine을 사용한 이유는 dialkyl alkyl amine처럼 반응 시 quaternary ammonium salt의 형태를 가질 수 있으면서도 시약의 가격이 dialkyl alkyl amine 보다 일반적으로 3~10배 정도 더 낮기 때문이다. 이에 본 연구에서는 quaternary ammonium salt를 형성시키기 위해 alkyl chain의 탄소수가 6, 9, 12, 15인 triethyl amine( $F_w=101.19$  g/mol, Aldrich), tripropyl amine( $F_w=143.27$  g/mol, Aldrich), tributyl

amine( $F_w=185.36$  g/mol, Aldrich), tripropyl amine( $F_w=227.44$  g/mol, Aldrich)과 같은 trialkyl amine을 사용하였다.

우레탄 합성 반응에 사용될 수 있는 용매는 *N,N*-dimethylformamide(DMF), tetrahydrofuran(THF) 등 여러 가지가 있다. 그 중에 Lyman의 연구에 의해 *N,N*-dimethylacetamide(DMAC)는 부반응이 적고 수율 및 중합도가 높음이 연구된 바 있으므로<sup>14</sup> solvent는 DMAc( $M_w=87.12$  g/mol, Junsei)를 사용하였다.

**수지의 합성.** 합성에 사용된 모든 시약은 반응 시 isocyanate와의 부반응을 줄이기 위해 수분을 제거하였다. Diisocyanate인 MDI는 60 °C 오븐에 1일간 용융 후, 불투명한 부분을 제거하고 투명한 부분만을 사용하였으며, 폴리에틸렌 PEG는 60 °C에서 감압 하에 12시간 이상 교반시키며 탈포 후에 사용하였다. Chain extender인 DMPA는 80 °C에서 진공 하에 24시간 이상 건조시킨 후 사용하였으며, 용매인 DMAc는 molecular sieve 4 Å을 이용하여 24시간 이상 수분을 제거한 후 사용하였다.

실험에 사용된 각 수지의 중합은 2단계 중합법으로 진행하였다. 먼저, 질소관과 환류관이 장착된 4구의 분리형 반응조에 MDI와 PEG 및 용매를 투입한 후, 60 °C에서 반응하여 isocyanate terminated prepolymer를 제조하였다. 이 때 각 프리폴리머 반응의 완료시점은 역적정 방법을 이용하여 NCO%를 통해 확인하였다. 반응이 완료된 프리폴리머는 25 °C 상온으로 낮추고 DMPA와 용매를 투입하여 약 1시간 동안 사슬연장반응을 진행하였다. 사슬연장반응은 FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy, JASCO, FT/IR-460 plus)을 통해 2270  $\text{cm}^{-1}$ 의 isocyanate 피크가 사라질 때까지 진행하였으며, 피크가 사라진 후에 반응을 종료하였다. 중합 반응 종료 후, carboxylic acid기가 존재하는 최종 batch에 담긴 PU 수지를 단량체와 solvent의 총 중량을 계산하여 5등분으로 나눈 후, 순수 PU 공중합체(C00) batch를 제외하고, 나머지 4등분을 새로운 batch에 옮겨 triethyl amine(C06), tripropyl amine(C09), tributyl amine(C12), tripropyl amine(C15)을 각각 반응시켜 quaternary ammonium salt group을 형성시켰다. Quaternary ammonium salt group의 이온결합반응은 용매와 함께 40 °C에서 1시간 동안 진행되었다. 전체적인 합성과정 중에 용매의 경우, prepolymer 반응에서는 MDI와 PEG의 중량에 대해 고체 함유량이 50 wt%가 되도록 용매를 사용하였으며, 사슬연장반응에서는 고체 함유량이 MDI, PEG 및 DMPA의 중량에 대해 30 wt%가 되도록 용매를 사용하였다. 이러한 수지 제조과정 중 중합 및 합성에 따른 분자구조의 변화를 Figure 2에 나타내었다.

상기와 같은 합성 방법을 이용하여 수지를 제조할 때, 해수 내에서의 물성 시험결과에 영향을 미칠 수 있을 것으로 예상되는 인자로서 3가지를 고려하여 각 단량체의 조성을 설계하였다. 먼저 soft segment로서 친수성을 가지는 PEG 내의

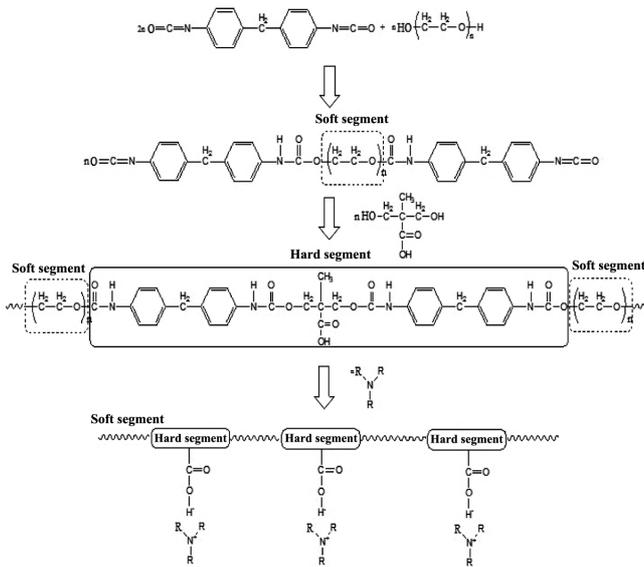


Figure 2. Synthesis and chemical structure of PU resin.

ethylene oxide unit의 함량에 따른 기계적 물성을 비교하기 위해 분자량이 각각 2000, 1000, 600인 서로 다른 분자량의 PEG를 사용하여 PU를 중합하였으며, 다음으로 quaternary ammonium salt group의 함량에 따른 특성을 비교하기 위해

MDI에 대한 PEG와 DMPA의 조성비를 달리하여 중합하였다. 마지막으로 PU의 가지사슬에 결합된 quaternary ammonium salt의 종류에 따른 특성을 비교하기 위해 각각의 PU 수지에 alkyl chain의 탄소수가 다른 4종의 trialkyl amine을 반응시켰다. 이러한 설계에 따른 각 단량체의 조성비를 Table 1에 나타내었다.

**필름의 제조 및 시험.** 수지의 합성 완료의 여부는 먼저, FTIR과 <sup>1</sup>H NMR(nuclear magnetic resonance, Varian Unity plus 300 spectrometer(300 MHz)) spectrometer를 이용해 확인하였다. FTIR은 측정 시 resolution은 4 cm<sup>-1</sup>로 하고 scanning은 22회로 하여 transmittance mode로 측정하였으며, <sup>1</sup>H NMR은 chloroform-d<sub>1</sub>을 용매로 사용하여 측정하였다. 다음으로 합성된 수지의 분자량을 확인하기 위해 GPC(gel permeation chromatography, Waters)를 이용하였으며, 측정을 위해 이동상으로 THF를 사용하였고, 1 w/v% 농도의 시료를 주입하여 분자량을 측정하였다.

합성 완료 여부 및 분자량이 확인된 각각의 PU 수지를 DMAc에 의한 영향을 받지 않는 99% solvent free 형태의 OHP 필름(CG3460, 3M) 위에 applicator를 이용하여 300 μm 두께의 균일한 도막으로 제조하고 5일간 자연건조하여 용매를 모두 제거한 후, Figure 3에 나타낸 rotary machine을 이용하여 해수에서 일정 속도(5 knot)로 회전시켜 도막의 상태

Table 1. Sample Names and Compositions of PU Resins

Sample name	Monomer (mol%)			
	MDI	PEG	DMPA	Trialkyl amine
PU10-5-5(2000) C06	50 mol%	25 mol% (PEG2000)	25 mol%	25 mol%(triethyl amine)
PU10-5-5(2000) C09				25 mol%(tripropyl amine)
PU10-5-5(2000) C12				25 mol%(tributyl amine)
PU10-5-5(2000) C15				25 mol%(tripentyl amine)
PU10-5-5(1000) C06	50 mol%	25 mol% (PEG1000)	25 mol%	25 mol%(triethyl amine)
PU10-5-5(1000) C09				25 mol%(tripropyl amine)
PU10-5-5(1000) C12				25 mol%(tributyl amine)
PU10-5-5(1000) C15				25 mol%(tripentyl amine)
PU10-5-5(600) C06	50 mol%	25 mol% (PEG600)	25 mol%	25 mol%(triethyl amine)
PU10-5-5(600) C09				25 mol%(tripropyl amine)
PU10-5-5(600) C12				25 mol%(tributyl amine)
PU10-5-5(600) C15				25 mol%(tripentyl amine)
PU10-8-2(600) C06	50 mol%	40 mol% (PEG600)	10 mol%	10 mol%(triethyl amine)
PU10-8-2(600) C09				10 mol%(tripropyl amine)
PU10-8-2(600) C12				10 mol%(tributyl amine)
PU10-8-2(600) C15				10 mol%(tripentyl amine)
PU10-2-8(600) C06	50 mol%	10 mol% (PEG600)	40 mol%	40 mol%(triethyl amine)
PU10-2-8(600) C09				40 mol%(tripropyl amine)
PU10-2-8(600) C12				40 mol%(tributyl amine)
PU10-2-8(600) C15				40 mol%(tripentyl amine)

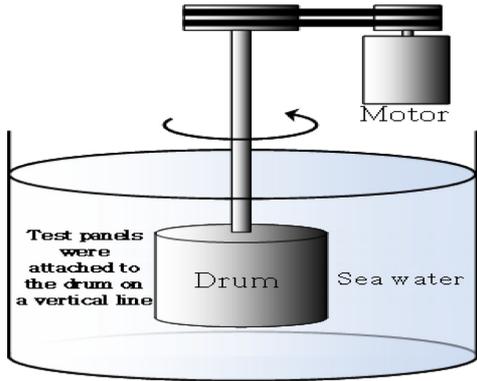


Figure 3. Rotary test machine.

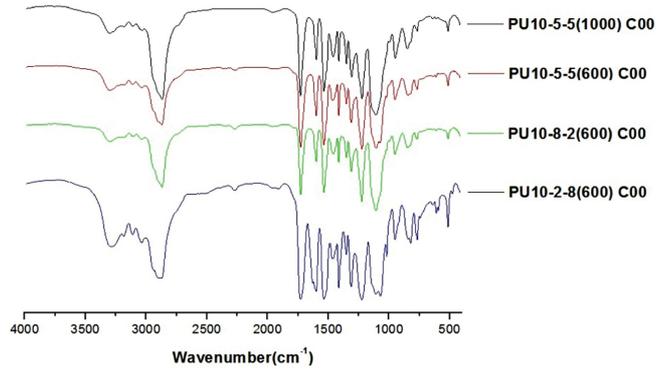


Figure 5. FTIR spectra of PUs.

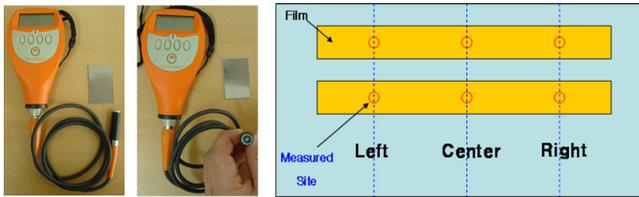


Figure 4. Elcometer A456 and measured site of sample.

와 감소된 두께를 측정하였다.

도막의 두께는 Figure 4에 나타난 접촉식 도막두께 측정기 기인 Elcometer A456을 이용하여 측정하였다. 측정 시, 필름 두께의 오차를 줄이기 위해 도막의 특정 3 지점을 측정하였으며, 한 지점에 각각 5회씩 측정하여 평균 두께를 계산하였으며 이 3 지점의 각각의 평균두께를 다시 한 번 합산하여 평균을 내었다. Rotor test는 4주에 걸쳐 시험되었으며, 1주일 간 rotor test를 행한 후에 시험된 도막을 증류수로 세척하여 염분을 제거하고 4-5일간 수분을 자연건조시킨 후, 도막의 증감된 두께를 측정하였다.

### 결과 및 토론

**FTIR 분석.** Figure 5는 중합이 완료된 PU로 2250 cm<sup>-1</sup> 부근의 isocyanate 피크가 완전히 사라짐을 확인하였으며, 3300 cm<sup>-1</sup> 부근의 우레탄 피크인 N-H stretch 피크 또한 확인할 수 있었다. 이를 통해 우레탄 반응이 완료되었음을 확인하였다. Figure 6은 각각의 PU에 trialkyl amine을 반응시킨 최종물질(PU resin)의 FTIR spectra이며, 1630 cm<sup>-1</sup> 부근의 carboxylate의 흡수 피크가 반응 전(Figure 5 참조)에 비해 면적비가 증가하였음을 알 수 있다. 따라서 trialkyl amine이 carboxylic acid group과 반응하여 이온결합이 잘 진행되었음을 확인하였다.

**<sup>1</sup>H NMR 분석.** Figure 7에 수지의 <sup>1</sup>H NMR 결과를 나타내었다. <sup>1</sup>H NMR의 측정결과, 각 반응이 완료된 각 생성물의 피크에서 0.9~2.1 ppm 사이에서 trialkyl amine의 alkyl기에서

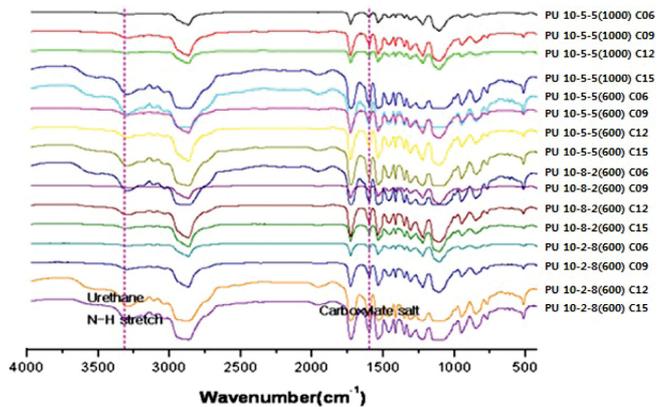


Figure 6. FTIR spectra of PU resins.

나타나는 proton 피크를 확인할 수 있었다. 이를 통해 carboxylic acid와 trialkyl amine이 성공적으로 반응하였음을 FTIR과 함께 확인할 수 있었다.

**GPC 분석.** Table 2에 trialkyl amine을 반응시키기 이전의 순수 PU 수지(C00)의 분자량을 나타내었다. 측정결과 PEG 2000을 사용한 PU10-5-5(2000) C00 수지를 제외한 나머지 수지는 수평균분자량이 41000~57000 사이였으며, PDI는 약 2.0이었다. 이로써 본 연구에서 합성한 PU 수지가 방오도로 용 수지로 적합한 분자량을 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

**Rotor Test 분석.** Rotor test에는 trialkyl amine을 반응시키지 않은 각각의 순수 PU(C00)수지도 함께 측정하였으며, 1차로 수지 자체의 시험을 4주간 행하였으며, 2차로 조색제를 배합한 수지를 4주간 시험하였다. 시험에 앞서, 각 수지에 대해 tripentyl amine(C15)을 반응시킨 모든 수지는 Figure 8에 나타난 것처럼 도막이 평탄하지 않고 굴곡이 많으며 도막 두께의 오차가 최대 50 μm까지 발생하여, 두께의 측정이 불가능하므로 시험 대상에서 제외하였다.

또한 초기에 도막은 잘 형성되었으나 시험결과 기계적 물성이 좋지 않아서 마찰이 발생하는 방향으로 도막이 밀리는 cold flow 현상이 Figure 9에 보이는 것과 같이 전체수지의

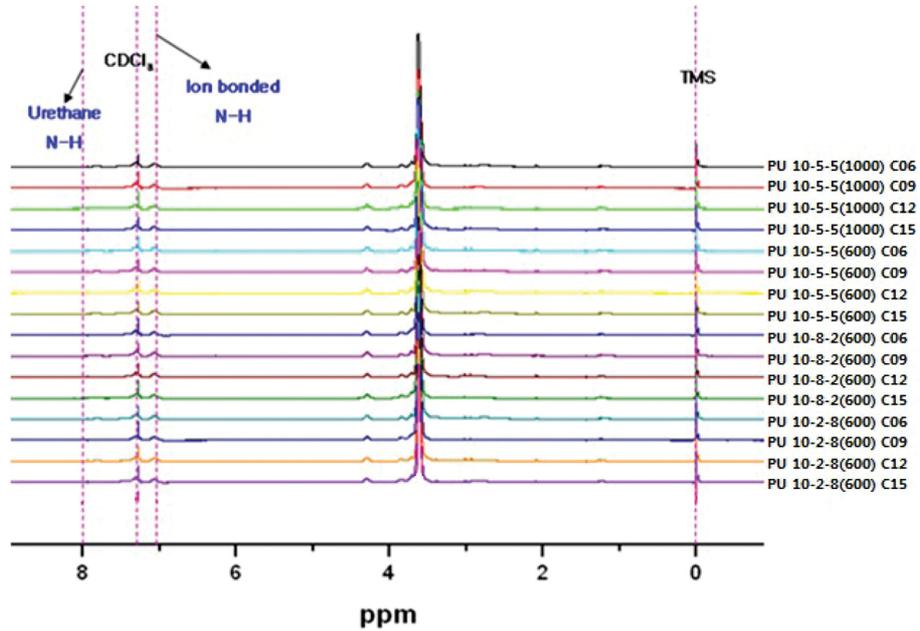


Figure 7. <sup>1</sup>H NMR spectra of PU resins.

Table 2. Molecular Weights and PDI's of Pure PU Resins

Sample name	$M_n$	$M_w$	PDI
PU10-5-5(2000) C00	24988	84853	3.39
PU10-5-5(1000) C00	57234	109171	1.90
PU10-5-5(600) C00	52577	102913	1.95
PU10-8-2(600) C00	51190	100990	1.97
PU10-2-8(600) C00	41437	97644	2.35

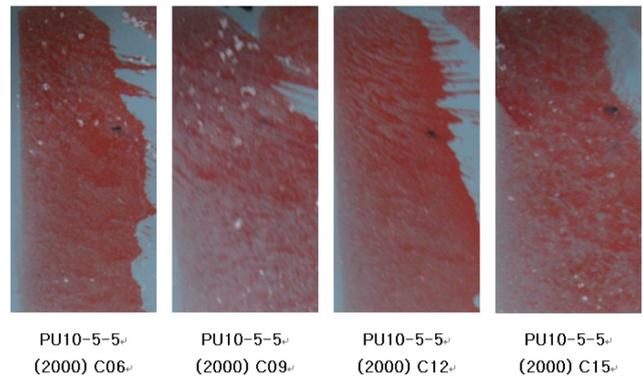


Figure 9. Cold flow phenomena (PU 10-5-5(2000) series).

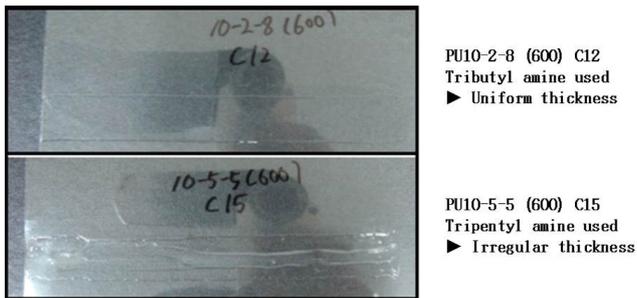


Figure 8. Comparison of C15 series resin and other series resin.

절반 정도에서 발생하였으며, 이러한 도막들 역시 측정이 불가하였다. 이런 cold flow 현상이 발생하는 수지의 공통점은 PU 고분자 내에 친수성의 ethylene oxide의 단위 조성비가 높은 것이라는 점을 알 수 있는데, 이를 통해 PEG의 함량이 많을수록 해수 내에서 PU 수지의 기계적 물성은 저하됨을 알 수 있다. 결과적으로 PEG 2000, PEG 1000을 사용한 모든 수지와 PEG 600을 사용한 수지 중에 PEG의 함량이 많은 PEG 10-8-2(600) 시료는 해수 내에서의 기계적 물성이 낮아

서 방오도료 수지로 적용하기에 적합하지 않았다.

Cold flow가 발생하는 수지는 기계적 물성이 부적합함은 물론 도막의 정확한 두께 측정 또한 불가능하므로 이후의 측정대상에서 제외하였으며, 기계적 물성이 양호한 나머지 수지들을 대상으로 증감된 도막 두께를 측정하였는데 이를 Figure 10과 Figure 11에 나타내었다.

1차 시험인 수지 단독시험은 4주에 걸쳐 진행되었다. 시험과정 중 처음 1주차의 경우는 1주간 해수 내에서 동적 침지 시험을 진행한 후, 70 °C에서 2일간 가열건조하여 측정된 두께이며, 나머지 2~4주 후의 측정 두께는 각 1주간의 침지 시험 후 상온에서 약 4일간 자연 건조하여 측정된 두께이다. 측정결과, 열 건조를 통한 1주차 도막필름은 두께가 초기도막보다 감소됨을 알 수 있었으며, 이를 통해 PU 수지가 최종적으로는 해수 내에서 용해됨을 알 수 있었다. 다음으로 2주 후부터 4주 후의 시험까지 시험 후 자연 건조한 필름을 통해

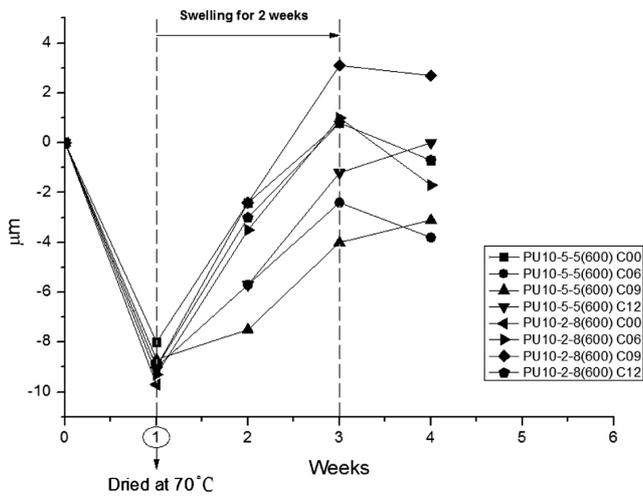


Figure 10. Thickness variation with remained resin (pure resin).

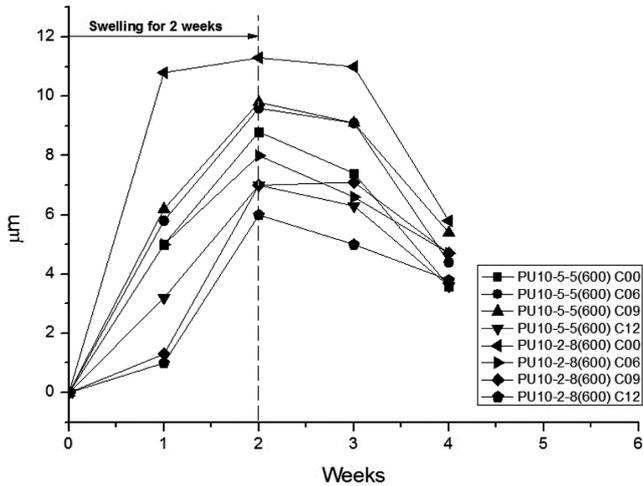


Figure 11. Thickness variation with remained resin (resin mixed with red color filler).

제조된 PU 수지가 해수와 해수 내의 salt를 흡수하여 팽윤되는 특성 또한 가짐을 알 수 있었다. 여기서 PU 수지 도막이 최대 부피로 팽윤되기까지는 최대 2주의 시간이 소요되었으며, 2주간의 팽윤 후에는 도막의 부피가 감소하며 도막 두께도 감소하였다. 또한 부착성 비교에 대한 결과로서, 결사슬 함량이 적은 PU 10-5-5(600) 시리즈는 모두 4주까지 안정한 도막을 유지하는 반면, 결사슬 함량비율이 상대적으로 많은 PU10-2-8(600) 시리즈에서는 C00과 C12를 사용한 수지가 시험도중 박리되는 결과를 나타내었다. 즉, 부착성은 PU10-5-5(600) 수지가 PU10-2-8(600) 수지보다 더 나음을 알 수 있었다. 이를 통해 PU 수지의 quaternary ammonium salt의 함량이 일정 이상으로 높아지면 접착력이 저하된다는 사실을 알 수 있었다.

수지 단독시험결과 후에, 상기의 수지와 조색제(red)를 배

합한 수지 8종으로 2차 마모시험을 실시하였으며 그 결과를 Figure 10에 나타내었다. 배합에 사용된 조색제는 수지에 대해 4 wt%의 양으로 섞어 고속 교반기에서 45분간 수지와 함께 교반하였으며, 균일한 배합을 위해 비드를 수지+조색제 중량의 5% 만큼 첨가하여 사용하였다. 2차 시험에서는 1차 시험과는 달리 가열건조 방법을 전혀 사용하지 않고, 매 시험 후 4일 이상 상온에서 자연 건조한 후 도막의 두께를 측정하였다. 2차 시험결과, 1차 수지 단독 시험 때와 마찬가지로 각 도막은 2주 만에 팽윤되므로 인한 최대 두께와 부피를 가지게 되었으며, 그 이후에는 두께가 유지되거나 약간 줄어들었다. 그 외에 2차 시험에서는 PU10-5-5(600) C06, PU10-2-8(600) C06과 같은 triethyl amine(C06)을 사용한 수지의 경우 부분적으로 크랙 현상이 발견되었는데, 이는 조색제에 의한 영향으로 판단된다.

### 결론

본 연구에서는 환경 보호 목적에 부합하는 새로운 형태의 방오도료 개발을 목적으로 tin-free self-polishing 공중합체 (SPC) 방오도료 수지의 방오 메커니즘을 응용하여, 관능기 반응을 통해 화학구조를 제어한 폴리우레탄(PU)계 방오도료용 수지를 개발하고자 하였다. 그리고 poly(ethylene glycol) (PEG)의 분자량과 함량에 따른 해수 내에서의 기계적 물성을 확인하였으며, quaternary ammonium salt 함량에 따른 기계적 물성과 부착력도 조사하였다. 그러나 biocide인 quaternary ammonium salt의 함량과 종류에 따른 방오성능은 실제 해양 환경에서 시험되지 않아 아직은 알 수 없지만 기계적 물성에 대한 더 많은 자료의 확보와 물성 보완이 이루어진 후 실제 적용 시험을 진행할 수 있을 것이다.

본 연구의 rotor test 결과에서, 해수 내에서의 동적 환경에 적합한 기계적 물성을 가지기 위한 단량체의 종류와 조성비를 확인한 결과, PEG의 경우 중량평균분자량이 600인 경우가 기계적 물성이 가장 우수하였으며, PU내 PEG 600의 상대적인 함량이 전체 단량체의 25 mol% 이하가 되어야 함을 알 수 있었다. 또한 PU 수지에 도입된 quaternary ammonium salt의 함량이 일정 이상으로 많은 경우에는 수지의 부착력이 저하될 수 있음을 확인하였다.

**감사의 글:** 이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. K. Ina and H. Itho, *Kagaku to Seibutsu*, **28**, 132 (1990).
2. Clarkson Research Studies, *Shipping Intelligence Weekly*, International Paint, 2003-10-1 (Article).

3. B. S. Kim, *Paint Coating Technology*, The Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, p 185 (1997).
4. D. M. Yebra, S. Kiil, and D.-J. Kim, *Prog. Org. Coat.*, **50**, 75 (2004).
5. E. Almeida, T. C. Diamantino, and O. de Sousa, *Prog. Org. Coat.*, **1841**, 1 (2007).
6. I. Omae, *Appl. Organometal. Chem.*, **17**, 81 (2003).
7. W. Xu, C. Ma, J. Ma, T. Gan, and G. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 4017 (2014).
8. H. J. Kim, *Rubber Technology*, **4**, 77 (2003).
9. M. J. Han and Y. H. Kwon, *Polymer(Korea)*, **2**, 207 (1978).
10. Y. X. Qiu, D. Klee, W. Plüster, B. Severich, and H. Höcker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2373 (1996).
11. N. J. Jo, S. G. Lee, Y. S. Lee, and S. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **23**, 552 (1999).
12. O. Rahn and W. P. Van Eseltine, *Rev. Microbiol.*, **1**, 173 (1947).
13. C. Hugues, C. Bressy, P. Bartolomeo, and A. Margaillan, *Eur. Polym. J.*, **39**, 319 (2003).
14. K. Bergström, E. Osterberg, K. Holmberg, A. S. Hoffman, T. P. Schuman, A. Kozlowski, and J. M. Harris, *Polymer Biomaterials in Solution, as Interface and as Solid*, S. L. Cooper, C. H. Bamford, and T. Tsuruta, Editors, VSP BV, Netherland, p 195 (1995).