

불소계 변성이소시아네이트의 합성과 도막의 특성

김성래*** · 박지용* · 이상구*** · 이종대*[†]

*충북대학교 화학공학과, **한국건설생활환경시험연구원, ***한국화학연구원
(2015년 5월 12일 접수, 2015년 8월 8일 수정, 2015년 8월 24일 채택)

Synthesis and Film Property of the Fluorine-containing Modified Polyurea

Sung Rae Kim***, Ji Yong Park*, Sang Goo Lee***, and Jong Dae Lee*[†]

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

**Korea Conformity Laboratories, 654-1, Yangcheon-gu, Ochang-eup, Cheongwon-gun, Chungbuk 363-883, Korea

***Division of Green Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology, Yuseong, Daejeon 305-343, Korea

(Received May 12, 2015; Revised August 8, 2015; Accepted August 24, 2015)

초록: 도막의 특성 향상을 위해 PTPE-diol을 도입하여 불소계 변성 폴리우레아를 합성하였다. 합성된 PFDI는 PFPE-diol 함량에 따라 중평균 분자량은 2480에서 3170로 증가하는 경향성을 보였다. ¹H NMR과 FTIR을 통한 화학구조 분석을 통해 PFDI 내에 C-F 결합을 확인하였고 PFPE-diol 함량의 감소함에 따라 C-F 결합피크의 세기도 감소하는 것을 알 수 있었다. 불소의 함량이 증가함에 따라 PFDI와 경화제를 혼합하여 제작된 도막의 경우 열안정성, 내후성, 내약품성, 내오염성 및 내마모성이 향상되는 결과를 얻었다. 반면, 도막의 부착강도, 경도, 음극박리, 인장강도, 신장률 및 인열강도는 상대적으로 저하되었다.

Abstract: The fluorine-containing modified polyurea was synthesized using PTPE-diol in order to improve the film property. The weight-average molecular weight of the prepared PFDI was found to increase from 2480 to 3170 with increasing PFPE-diol content. The C-F bond of PFDI compounds was confirmed by the ¹H NMR and FTIR, and the intensity of C-F bond decreased as PFPE-diol content decreased. As a result of increasing fluorine content, the film synthesized from PFDI and hardening agent showed that the characteristics of thermal stability, weather resistance, chemical resistance, stain resistance and abrasion resistance were increased. However, the performances of the adhesion strength of the coating film, the hardness, the cathode separation, the tensile strength, elongation and tear strength were relatively decreased.

Keywords: perfluoropolyether diol, perfluorine diisocyanate, polyfluorineurea, coating film.

서론

폴리우레아 수지는 높은 기계적 물성을 보유하고 있기 때문에, 우레탄과 에폭시로 대표되는 유기 코팅재료에 비하여 뛰어난 내구성을 발휘할 수 있다. 또한 폴리우레아 수지는 경화속도가 빨라서 시공 시간이 짧을 뿐만 아니라, 우레탄이나 에폭시 수지에 비하여 소수성을 가지고 있어, 표면에 습기가 있거나 낮은 온도의 표면에도 직접 도포가 가능하며, 내열성이 강하여 적용 범위가 확대되고 있다. 일반적인 폴리우레아 수지는 반응이 매우 빠르게 일어나기 때문에, 주제와 경화제의 혼합 및 교반 작업이 불가하며, 이로 인해 폴리우레아 도막 형성 작업에는 고온/고압의 대형 기계장치 및 숙련된 작업자가 필요하다.^{1,2} 따라서 롤러 및 붓 도장이 어렵기 때문에 콘크리트 구조체의 모서리나 각진 부위에는 작업이 어려우며, 속경성의 특징으로 인하여 콘크리트 구조체에 핀홀이 있는 경우 기포가 빈번하게 발생하는 문제점이 있다.³

폴리우레아 수지는 상기의 장점으로 건설용 표면마감재, 상하수도용 강관 내외부 방식재, 양식장의 부표 방식재, 옥상 및 지하구조물의 마감재, 군사시설의 방폭재, 건축물, 교량 등의 다양한 용도로 산업에 적용되고 있으나, 속경성의 단점으로 응용이 제한적이다.^{4,6} 일반적으로 폴리우레아 도막은 빠른 경화속도, 낮은 흡수율, 내화학성이 우수한 재료로서 폴리우레아 스프레이 장비를 사용하여 0°C 이하의 온도에서도 시공이 가능하다는 특징을 가지고 있다. 그러나 주제와 경화제의 점도가 맞지 않는 경우에는 혼합불량이 발생하고 특히 방향족 폴리우레아의 경우 자외선에 의한 황변이 심하게 발생하는 문제점이 있었다. 또한 콘크리트 및 강재 등 피착물

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

의 종류에 따라 적합한 성분배합을 결정하는 것이 매우 어려우며, 표면에 수분이 존재하는 경우 급격한 부착력 저하가 발생하고 있다.^{7,8}

폴리우레아 도막수지는 특수아민(-NH₂)의 함량 조절과 체인증량제의 증량으로 기계적 성능을 향상시키며 다변화된 환경에서 내구성을 증진시킬 수 있으며, 원료 및 배합설계 검토로 건축토목구조물의 일반 표면보호재, 송유관 외부, 사회 기반시설 방수·방식을 비롯하여 교면과 고각방수에 응용할 수 있다. 특히, 폴리우레아 도막수지는 이소시아네이트와 아민의 화학반응으로 경화되는 것으로 이는 일반적인 우레탄 반응과 비교하여 약 100~1000배 빠르게 결합이 이루어진다. 이를 이용하여 수직면 도포가 가능하고 빠른 통행재개 등 많은 장점을 지니고 있다. 하지만, 인위적인 반응제어에 한계가 있는 것이 사실이며 고온·고압의 스프레이 기계와 고도로 숙련된 현장작업자가 필요하다.⁹⁻¹¹

본 연구에서는 상기의 폴리우레아 수지 도막의 장점을 극대화시키기 위해 불소 원소의 특성을 부여하여 시너지효과를 얻고자 한다. 불소수지 도료의 특성으로는 대단히 얇은 코팅 피막이라도 비점착성을 나타내며, 높은 고온 내열성을 가지면서 동시에 저온 특성도 우수하여 단시간이면 300 °C까지 사용하는 것이 가능하다. 또한 낮은 마찰 계수(0.05~0.15)를 가지므로 무거운 하중의 마모에서도 미끄럼 저항성이 우수한 내마모성을 나타낸다. 불소수지 도막의 표면은 기름, 물, 화학적 용매 등에 대하여 오염되지 않는 탁월한 내오염성과 뛰어난 전기적 특성, 내약품성을 보유하고 있어 최근에 다양한 용도의 불소 소재를 활용한 코팅제 연구가 활발히 진행되고 있다.^{12,13} 따라서 불소를 도입한 불소계 변성 폴리우레아 도료를 제조하여 불소 함량별 도막물성을 확인하였다. 양말단기에 OH 그룹을 갖는 불소계 perfluoropolyether diol(PFPE-diol)과 1,6-hexamethylene diisocyanate(1,6-HDI), 1,4-butanediol, poly(tetramethylene) glycol(PTMEG)와 polypropylene glycol(PPG)의 부가반응을 통해 변성폴리이소시아네이트(perfluorine diisocyanate, PFDI)를 합성하였다. 그리고 도막제작을 위해, 합성된 PFDI와 경화제 PDA를 반응시켜 제조된 2성분계 불소 함유 변성 폴리우레아(polyfluorineurea) 도료를 사용하여 도막을 제작하고 불소함량에 따른 도막의 접착력, 표면경도, 내오염성 등과 같은 기계적 물성 및 화학적 물성에 대해 조사하였다.

실 험

재료. 불소계 중간체 perfluoropolyether-diol(PFPE-diol, $M_w=1500$ g/mol)은 Fomblin사 제품을 구입하였고, 90 °C에서 2 시간 동안 감압, 건조하였다. Poly(tetramethylene) glycol(PTMEG, $M_w=2000$ g/mol, $M_w=1000$ g/mol)와 폴리에스테르계 polypropylene glycol(PPG, $M_w=2000$ g/mol)은 KPX chemical

사에서 구입하였고, 60 °C에서 2시간 동안 감압, 건조하였다. 1,4-butanediol(1,4-BD, $M_w=90$, Tokyo Kasei Kogyo사)은 환류냉각기가 장착된 플라스크에 1,4-butanediol과 calcium hydride(CaH₂, Aldrich, 95%)를 질소분위기 하에서 투입하고, 100 °C, 10⁻² torr 감압 하에서 8시간 환류시킨 후 단증류하였다. 이관능성 이소시아네이트인 1,6-hexamethylene diisocyanate(1,6-HDI, $M_w=168$ g/mol, NCO 함량 49.9%, bayer material science)를 투명한 액체 상태를 전처리 없이 사용하였다. 경화제는 aspaticester amine계인 Desmophen NH-1420(고형분 100%, 당량 276, 점도 1500 mPas, Bayer Material Science사)과 Desmophen NH-1520(고형분 100%, 당량 290, 점도 1500 mPas, Bayer Material Science사)을 혼합하여 사용하였다.

폴리이소시아네이트의 합성. 불소 미함유 폴리이소시아네이트 중간체를 합성하기 위하여 PTMEG 322.0 g(0.16 mol), PPG 322.0 g(0.16 mol), 1,4-BD 13.81 g(0.15 mol)과 1,6-HDI 342.19 g(2.04 mol)을 반응온도를 70~80 °C로 유지하면서 NCO(%) 함량을 12.9~13.2으로 맞춘 후 1시간 동안 숙성과 냉각하여 polydiisocyanate-adduct(PDI-adduct)를 얻었다.

불소함량에 따른 변성 폴리이소시아네이트 합성. PFPE-diol의 함량을 100.15 g(0.07 mol), 200.31 g(0.13 mol), 300.19 g(0.20 mol)으로 변화시키고 NCO%를 13.1로 고정하기 위하여 1,6-HDI 344.04 g(2.05 mol), 347.40 g(2.07 mol), 350 g(2.08 mol)을 각각 넣고 70~80 °C로 2시간 동안 반응을 진행하여 fluorinediisocyanate-adduct(FDI-adduct)의 불소 원소 부가 중합을 완료하였다. 다음 각각의 생성된 내용물에 PFPE-diol 10 wt% 함유한 변성 폴리이소시아네이트의 반응물 배합량은 PFPE-diol 100.15 g이 들어간 중간체에 PTMEG 271.0 g(0.14 mol), PPG 271.0 g(0.14 mol), 1,4-BD 13.81 g(0.15 mol)을, PFPE-diol 20 wt% 함유한 변성폴리이소시아네이트의 배합량은 PFPE-diol 200.31 g이 들어간 중간체에 PTMEG 219.24 g(0.11 mol), PPG 219.24 g(0.11 mol), 1,4-BD 13.81 g(0.15 mol)의 조건으로, PFPE-diol 30 wt% 함유한 변성폴리이소시아네이트의 배합량은 PFPE-diol 300.19 g이 들어간 중간체에 PTMEG 168.0 g(0.08 mol), PPG 168.0 g(0.08 mol), 1,4-BD 13.81 g(0.15 mol)의 조건을 각각 택하였다. 이들의 반응조각과 정제과정을 공시험인 PDI-adduct의 경우와 같게 하여 투명한 점조액상인 polyfluorinediisocyanate-adduct의 프리폴리머(PFDI-10C, 20C, 30C)를 각각 얻었다.

폴리디아민 경화제의 제조. 폴리우레아 결합을 위한 경화제의 배합은 질량비(wt%)로 혼합하였다. 1000 mL PE 재질의 비이커에 아민 당량이 279인 제 1 아스파틱 에스테르(Desmophen NH-1420) 29.0 g, 아민당량이 290인 제 2 아스파틱 에스테르(Desmophen NH-1520) 18.6 g, 소포제(BYK-054) 0.3 g, 평활성 부여제(BYK-306) 0.3 g, 분산제(BYK-110) 0.3 g, 수분 흡습제(SA-1720) 3.0 g, 백색안료인 티타늄옥사이드

14.0 g, 중질 탄산칼슘 15.0 g, 바륨 설페이트 5.0 g, 활석분말 9.0 g, 자일렌 5.0 g, 자외선 안정제(Tinuvin B-97) 0.5 g으로 총중량 100 wt%로 상온에서 500 rpm의 속도를 유지하고 30 분간 블렌드하고 균일하게 배합하여 폴리아민 경화제인 polydiamine-adduct(PDA-adduct) 용액을 제조하였다.

내오존도료의 제조. 폴리이소시아네이트 수지 용액과 불소의 함유량을 10, 20, 30 wt%로 변화시킨 변성폴리이소시아네이트 수지 용액을 주재료로 하고, 폴리디아민을 경화제로 이용해 교반하여 최종합성물 PFDI-10C/PDA, PFDI-20C/PDA, PFDI-30C/PDA로 제조된 2성분계 폴리우레아 내오존도료를 PFDIA-10C, PFDIA-20C, PFDIA-30C로 각각 명칭을 정하였고, 공시험인 PDI/PDA인 경우는 명칭을 PDIA로 명명하였다.

분석. 합성된 PFDI의 중량평균 분자량은 굴절률 검출기와 TSK gel HXL type columns(G6000HXL, G4000HXL, G2000HXL, G1000HXL)이 장착된 젤 투과 크로마토그래피(GPC, TOSOH-HLC8220)를 통해서 확인하였다. 이동상 용매로는 THF를 사용했으며, 분석조건은 40 °C이고 흐름속도는 1.0 mL/min이다. 합성물의 화학구조는 수소원자 핵자기공명(¹H NMR, JEOL AL-400) 분석을 통해 확인하였다. 시료는 중수소 치환된 클로로포름(CDCl₃)에 1 wt%로 용해시켰다. 합성된 PFDI의 작용기는 푸리에변환 적외선분광법(FTIR, Thermo Nicolet Avater 360)을 사용하여 확인하였다. 시료는 THF에 12 wt% 용해시킨 후 NaCl pellet에 얇게 도포하고 30 분간 감압, 건조시킨 후 분석하였다. 열적특성은 열중량-시차열 분석기(DTA-TG, Shimadzu DTG-60H)를 통해 확인하였고 질소분위기 하에서 상온에서 600 °C까지 10 °C/min로 승온시키면서 측정하였다. 촉진내후성시험은 Xenon Weather-Ometer(XWO, Atlas Electric Devices사, Ci 4000)로서 필터는 Inner: Borosilicate, Outer: Borosilicate를, 블랙패널 온도는 63±3 °C, 상대습도 50±5%, 102분 조사 후 18분 조사 및 물분무의 사이클로 진행하였으며, 시험체 표면의 방사조도는 550 W/m², 300~800 nm로 250시간을 실시하였다.

결과 및 토론

불소계 변성폴리이소시아네이트(PFDI)의 중간체 합성. 합성된 PFDI의 중량평균 분자량은 Table 1에서 보이는 바와 같이 2643부터 3174를 나타내었다. PFPE-diol 함량이 증가할수록 중평균분자량 및 분포도는 증가했지만 20과 30 wt%의 경우 비슷한 값을 나타내었다.

합성된 PDI 및 PFDI의 화학구조를 ¹H NMR 분석을 통해 확인했다. Figure 1(a)에서 볼 수 있듯이, 0.9(CH₃-C), 1.1~1.3((CH₂)₆, (OCH₂CH₃)₃), 2.4(C-CH₂-C-O-), 3.8(C-CH₂-O-), 4.2(C-CH₂-OCO-), 5.0 ppm(-NHC(=O)O-)에서 PDI와 관련된 피크가 나타난다. 한편, PFDI 경우 2.1 ppm에서 CF₂CH₂와 관련된 피크가 발생되어 PFPE-diol이 도입되었음이 입증되었다.

Table 1. GPC Data for the Modified Polyisocyanates

Type	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_z</i>	<i>M_w/M_n</i>
PDI	924	2481	6932	2.684
PFDI-10C	918	2643	9501	2.879
PFDI-20C	984	3133	10516	3.183
PFDI-30C	991	3174	10963	3.203

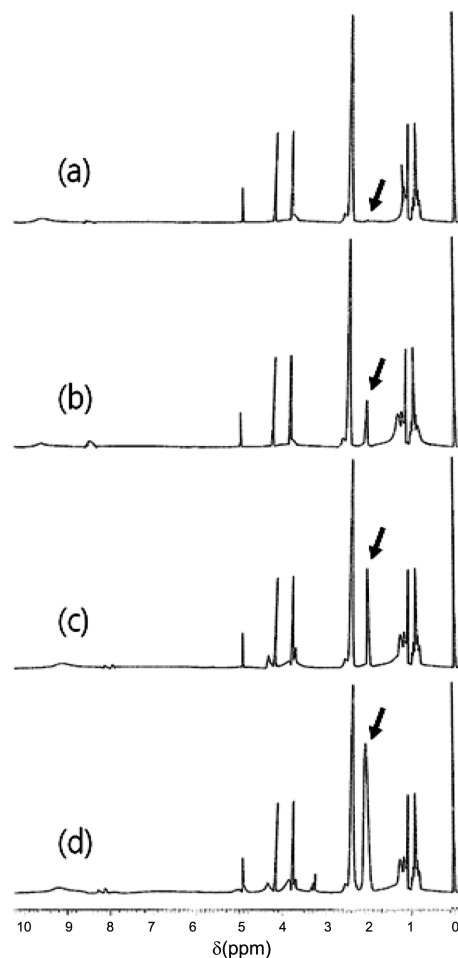


Figure 1. ¹H NMR spectra of PDI and PFDIs: (a) PDI; (b) PFDI-10C; (c) PFDI-20C; (d) PFDI-30C.

또한 PFPE-diol의 함량이 증가할수록 CF₂CH₂의 피크세기가 증가하고 있는 것을 확인할 수 있다. Figure 2는 PFDI의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이 C=N의 신축진동으로 발생하는 피크가 1687 cm⁻¹에서 나타난다. 특히, 다가올기(-OH)와 이소시아네이트기(NCO)의 반응으로 인해 발생하는 carbonyl group의 C=O 피크가 1730 cm⁻¹에서 확인되었다. 특히, PFPE-diol 함량이 증가할수록 1257~1261 cm⁻¹ 부근에서 C-F의 신축진동과 관련된 피크 발견되어 PFPE-diol이 원활하게 도입된 것을 확인하였다. 또한 PFPE-

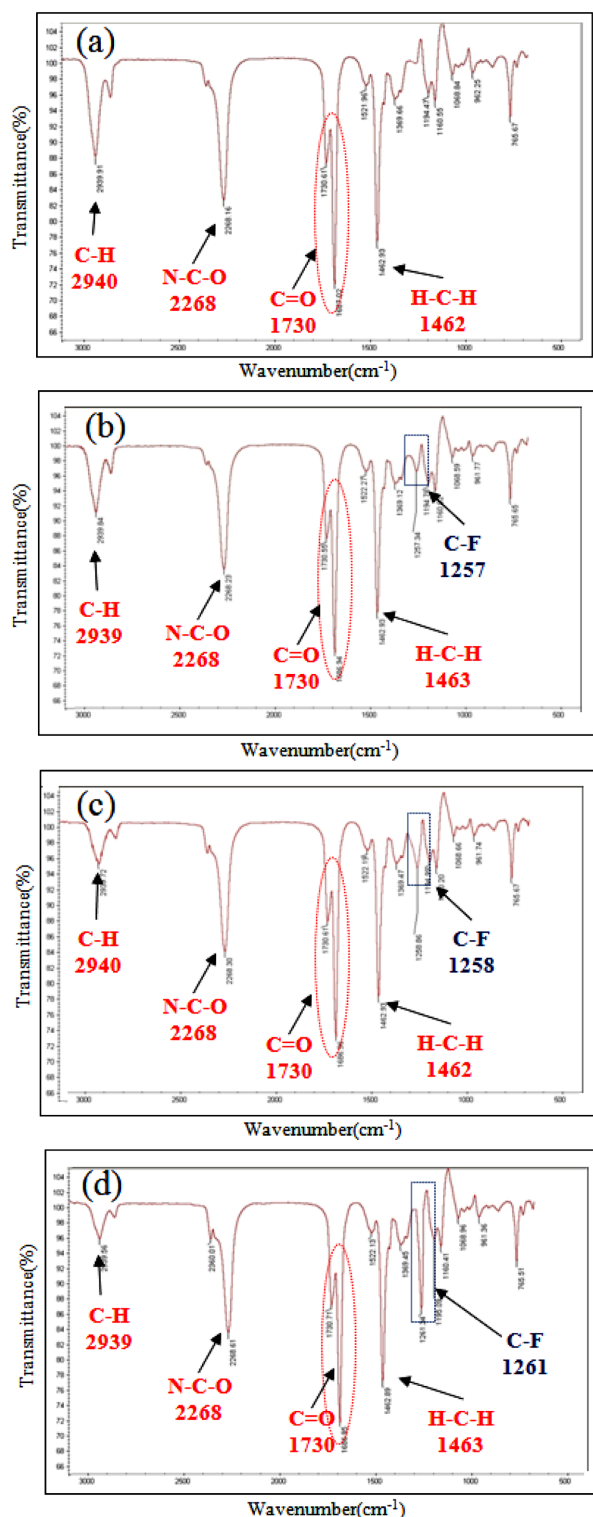


Figure 2. FTIR spectra of PDI and PFDI: (a) PDI; (b) PFDI-10C; (c) PFDI-20C; (d) PFDI-30C.

diol 함량이 증가할수록 피크세기 또한 증가하는 경향을 나타내었다.

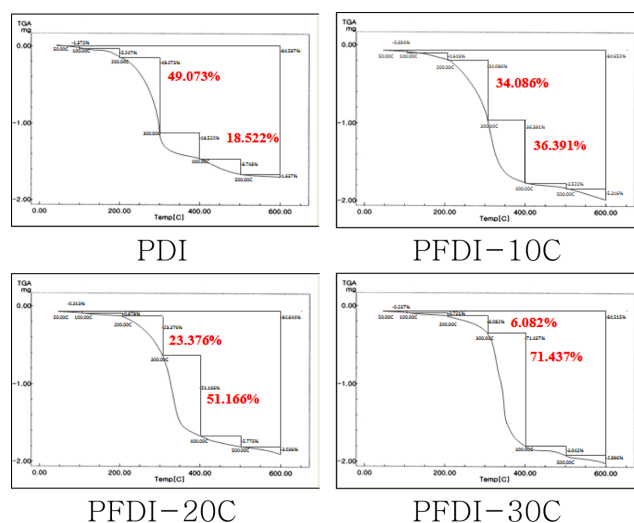


Figure 3. TGA thermogram of PDI and PFDI.

Table 2. Thermal Analysis Results of PDI, PFDI-10C, -20C, -30C

Sample	Temperature of thermal analysis(°C)				
	100	200	300	400	500
PDI	1.37	5.24	49.07	18.52	8.74
PFDI-10	0.69	4.64	34.08	36.39	3.52
PFDI-20	0.31	0.97	23.37	51.16	5.77
PFDI-30	0.23	0.72	6.08	71.43	3.04

합성된 PDI와 PFDI류의 불소 함량에 따른 열적특성을 TGA 분석을 통해 확인하였다. Figure 3(a)는 PDI의 TGA curve로 PDI는 150 °C 부근부터 열중량 곡선이 급격하게 감소하여 300 °C에서 49.1%의 최대 열중량 감소율의 최대치를 나타내었다. 반면, PFDI는 PFPE-diol 함량이 증가할수록 최대 감소 구간의 온도가 상승하고 있다. 정량적 분석을 위해 시료들의 TGA 열중량 감소율을 100 °C 별로 구분하여 Table 2로 정리하였다. 불소의 함량을 10, 20, 30wt%로 변화시킨 PFDI류의 열중량 감소곡선은 300 °C에서 PFDI-10C, 20C, 30C는 각각 6.1%이었다. 최대 열중량 감소율을 나타낸 400 °C에서는 36.4, 51.2, 71.4%로 각각 나타났다. 이러한 결과를 종합해 보면 PFPE-diol 함량이 PFDI의 열적 안정성에 영향을 주고 있는 것으로 판단된다.^{14,15}

경화제 PDA를 사용한 PFDI 도막의 형성 및 물성을 비교하였다. 주제용액과 경화제 용액의 블렌드 비율은 질량비=2:1 (NCO/NH의 당량비=1)로 하였다. 반응을 통해 형성된 도막의 화학구조 확인을 위해 FTIR 분석을 실시하였다. 공시험인 Figure 4는 PDI/PDA와 PFDI/PDA의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것으로, 폴리이소시아네이트와 폴리디아민의 결합을 확인할 수 있는 3342 cm⁻¹에서 N-H의 신축진동과 2274 cm⁻¹에서

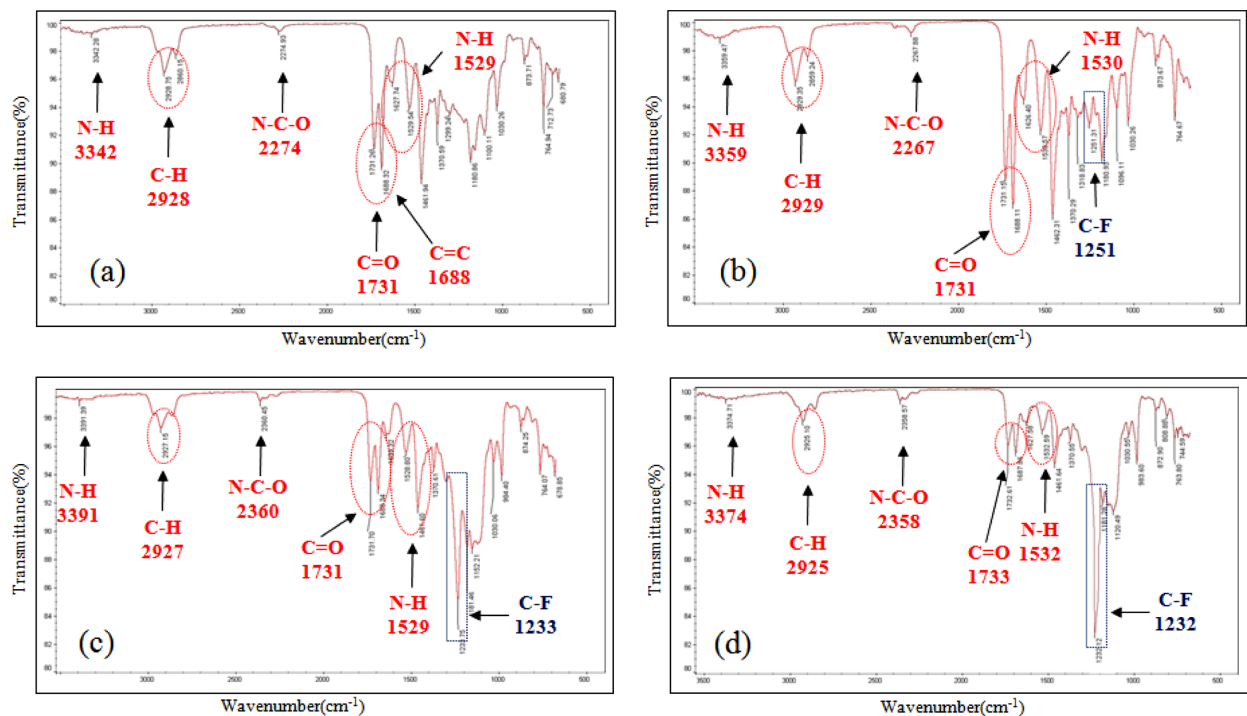


Figure 4. FTIR spectra of PDIA and PFDIAs: (a) PDI/PDA; (b) PFDI-10C/PDA; (c) PFDI-20C/PDA; (d) PFDI-30C/PDA.

Table 3. Physical Properties of Anti-ozone Coatings

Physical property	Unit	PDIA ^a	PFDIA-10C ^b	PFDIA-20C ^c	PFDIA-30C ^d
Adhesive strength	N/mm ²	2.8	2.7	2.9	2.4
Hardness	Type D	52	51	52	48
Abrasion resistance	mg	13	12	8	6
Chemical resistance					
2% Sulfuric acid solution	wt%	3.1	3.2	2.3	2.1
5% Sodium hydroxide solution	wt%	4.9	3.0	2.5	1.9
Chemical resistance Pot-life	min	30	30	30	30
Curing time	min	120	120	120	120
Cathodic-disbonding	mm	9.8	10.2	9.3	11.7
Accelerated exposure-discoloration	ΔE^*ab	1.5	1.2	1.1	1.0
Bending resistance	-	Good	Good	Good	Good
Tensile strength	N/mm ²	16	17	16	15
Elongation	%	112	108	102	98
Tear strength	N/mm	69	71	69	58
Pollution resistance performance	Degree	Poor	Good	Good	Very Good
Viscosity	cPs	1400/-	1200/-	1000/-	800/-

^aPDIA/PDA-4. ^bPFDI-10C/PDA-4. ^cPFDI-20C/PDA-4. ^dPFDI-30C/PDA-4.

N-C-O의 신축진동으로 우레아 결합이 확인되었다.¹⁶⁻¹⁸

불소 원소의 함유량을 변화시킨 변성 폴리이소시아네이트 (PFDI-10C, 20C, 30C)와 경화제인 PDA-4와 내오존도료의 공시험(PDI) 주제와 PDA-4를 블렌드하여 도막 시험체를 제

작한 다음 물성시험을 통하여 도막물성을 비교 검토해 보았다. 이들 도막 시험체의 물성시험을 측정한 결과는 Table 3으로 정리하였다. 불소 함량을 10, 20, 30 wt%로 증가함에 따라 Brookfield 점도는 PFDIA-30C는 800 cPs로 PDIA >

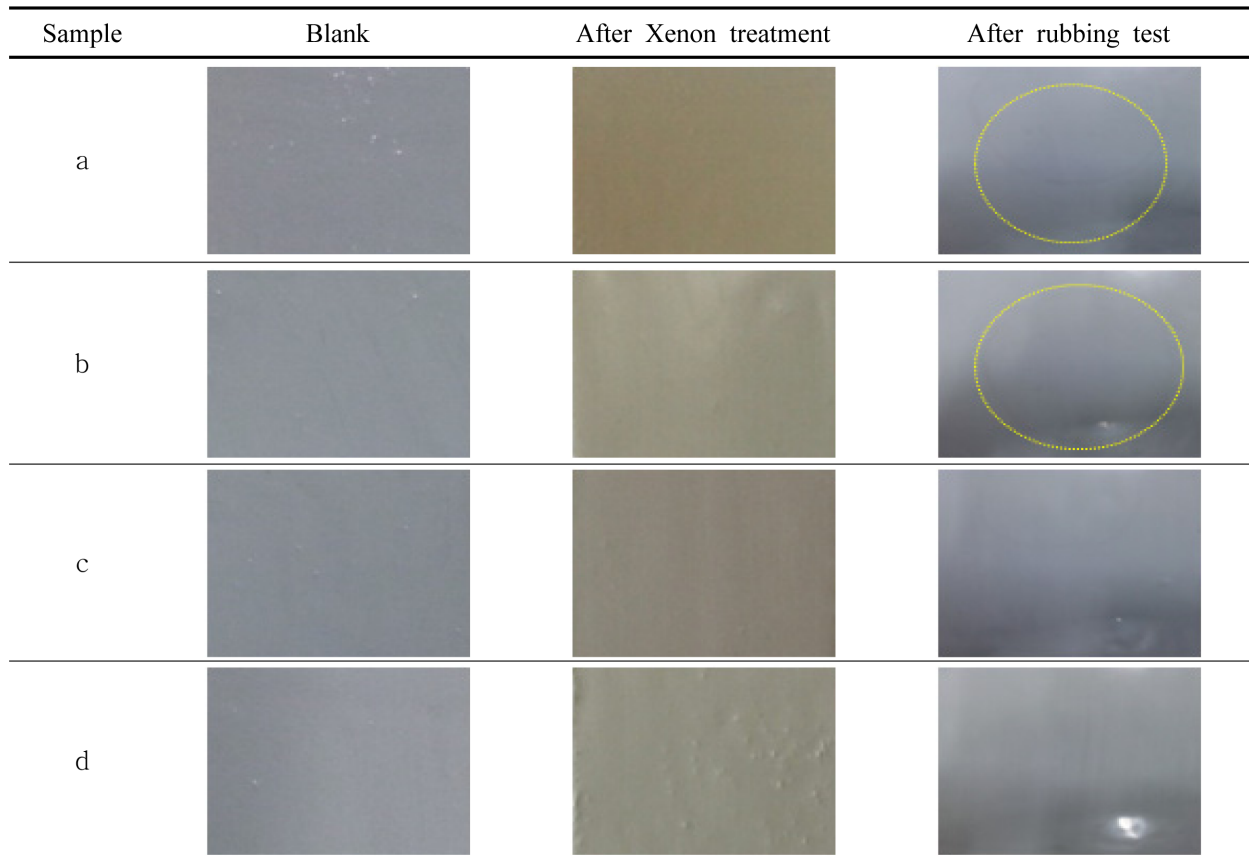


Figure 5. Surface photographs of coating films after Xenon-arc exposure treatment for 250 h and after rubbing test: (a) PDIA; (b) PFDIA-10C; (c) PFDIA-20C; (d) PFDIA-30C.

PFDIA-10C > PFDIA-20C > PFDIA-30C의 순서로 감소하는 경향을 보였고, PFDIA-30C의 경도(Type D)가 48로 가장 낮은 수치로 측정되어 상대적으로 연질임을 알았다. 화학저항성 시험에서는 2% 황산 수용액과 5% 수산화나트륨 수용액에 30일 침지하여 확인한 화학저항성 시험의 경우, 불소함량이 증가함에 따라 중량 감소율이 감소되어 내화학성이 증가하고 있다는 것을 알 수 있다. 도막의 부착강도는 2.4 N/mm²과 음극박리의 박리 면적은 11.7 mm로 바탕체와의 접착강도는 저하되었고, 인장강도와 신장률 및 인열강도의 기계적 물성도 각각 15 N/mm², 98%, 58 N/mm를 나타내어 불소 원소의 함량이 증가함에 따라 공시험체와 불소 원소의 함량 10, 20 wt% 함유한 시험체와 비교하여 상대적으로 물성이 떨어짐을 알 수 있었다.

샘플의 내후성을 확인하기 위해 Xenon에 250시간 동안 조사 후 관찰한 결과, Figure 5와 같이 모두 양호한 결과를 보였다. 내후성의 정량적으로 확인하기 위해 색차계를 이용하여 측정하였다. Table 3 및 Figure 6에서 보이는 바와 같이, 불소함량이 0, 10, 20, 30 wt%로 증가할수록 색차(ΔE^*ab)는 각각 1.5, 1.2, 1.1, 1.0으로 색변화가 감소되어 내후성이 향상

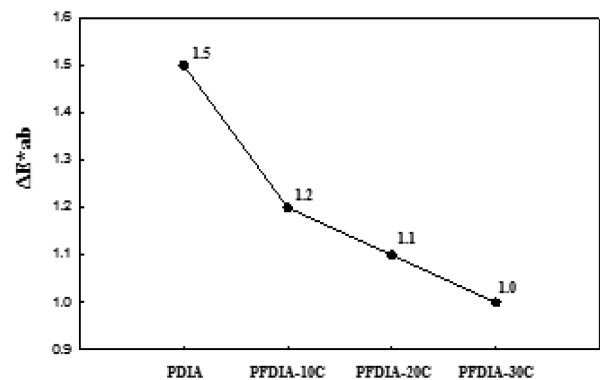


Figure 6. Yellowing(ΔE^*ab) of coating film before and after Xenon-arc exposure treatment for 250 h.

되었다. 공시험체인 PDIA는 황변을 일으키는 aromatic diisocyanate를 사용하지 않고 aliphatic diisocyanate를 사용하여 기본적인 내황변성을 보유하고 있어 큰 차이를 보이지 않았다. 샘플의 내오염성 시험을 Figure 5(rubbing test)에서 보이는 바와 같이, 불소 원소의 함량 증가에 따라 유성매적을 닦

았을 때 남아있는 흔적이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

이상의 결과를 비교 검토한 결과, 불소 원소를 10, 20 wt% 함유한 PFDI-10C와 PFDI-20C가 주제로 사용된 시험체는 일반적인 물성이 대체로 증가하는 경향이 나타났으나, 불소 원소 함량이 30 wt%인 PFDI-30C가 주제로 사용된 도막에서는 일반적인 부착강도, 음극박리, 경도 등의 기계적 물성은 저하되지만, 내마모성, 내화학성, 내후성, 내오염성 등의 내구성능은 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 폴리우레아에 불소원자를 도입하는 연구를 진행함으로써 상하수도 고도정수처리 분야의 오존열화에 대해 보다 향상된 코팅 막 제조로 오존 처리과정 시 발생하는 코팅제의 문제점을 해결하기 위한 연구를 진행하였다. PFPE-diol을 도입하여 불소계 변성 폴리이소시아네이트를 합성하였고 합성된 주제와 경화제를 혼합하여 도막을 제작 후 다양한 물성 시험 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성된 PFDI의 중량평균 분자량은 첨가된 PFPE-diol 함량에 따라 2480에서 3170로 증가하는 경향성을 보였다.

2. ^1H NMR을 통한 화학구조 분석을 통해 PFDI 내에 CF_2CH_2 에서 나타나는 피크를 2.1 ppm에서 확인하였고 PFPE-diol 함량이 증가함에 따라 그 세기는 상대적으로 증가하는 경향성을 보였다. 더욱이 FTIR 분석을 통해 $1181\sim 1251\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-F와 관련된 피크가 나타났고, PFPE-diol 함량이 증가함에 따라 그 세기도 증가하여 ^1H NMR 결과와 동일한 경향성을 나타내었다.

3. TGA 분석을 통해 확인된 열안정성의 경우, 300°C 에서 불소의 함량이 증가함에 따라 열중량 감소가 작게 나타나, 최대분해온도는 증가하는 경향을 보여 열적 안정성이 향상되었다.

4. 합성된 PFDI와 경화제를 혼합하여 얻은 도막의 경우, FTIR 분석을 통해 우레아 결합이 원활하게 이루어진 것을 확인하였다.

5. 도막의 내후성, 내약품성, 내오염성 및 내마모성은 불소 함량이 증가함에 따라 향상되는 결과를 얻었다. 반면, 도막의 부착강도, 경도, 음극박리, 인장강도, 신장률 및 인열강도는 상대적으로 저하되었다.

감사의 글: 본 연구는 2010년 국토해양부 건설기술혁신사업의 '내오존성이 우수한 고도정수처리시설용 방수/방식재 및 시공기술개발(10기술혁신E07)'의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. L. Caillaud, S. Deguillaume, M. Vincent, J. C. Giannotta, and J. M. Widmaier, *Polym. Int.*, **40**, 1 (1996).
2. W. Dzierza, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1331 (1978).
3. S. L. Cooper and A. V. Tobolsky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1837 (1966).
4. P. M. Frontini, M. Rink, and A. Pavan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 2023 (1993).
5. C. J. Paul, M. G. R. Nair, P. Koshy, and B. B. Idage, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 706 (1999).
6. A. Pegoretti, L. Fambri, A. Penati, and J. Kolarik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 577 (1998).
7. N. Sasaki, T. Yokoyama, and T. Tanaka, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1765 (1973).
8. J. W. V. Van Bogart, P. E. Gibson, and S. L. Cooper, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **21**, 65 (1983).
9. Y. W. Tong, J. P. Santerre, and R. S. Labow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1133 (1996).
10. R. Benrashid, G. L. Nelson, J. H. Linn, and K. H. Hanley, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 523 (1993).
11. B. Hartmann, J. V. Duffy, G. F. Lee, and E. Balizer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1829 (1988).
12. Y. J. Ryu, J. S. You, J. O. Kweon, and S. T. Noh, *J. Appl. Chem.*, **9**, 137 (2005).
13. C. H. Lin, H. S. Choi, and S. T. Noh, *J. Korean ind. Eng. Chem.*, **10**, 913 (1999).
14. C. H. Lee, S. G. Lee, S. R. Kim, and J. D. Lee, *Korea Chem. Eng. Res.*, **50**, 421 (2012).
15. O. Bayer, *Angew. Chem.*, **A59**, 257 (1947).
16. P. Barbeau, J. F. Gerard, B. Magny, and J. P. Pascault, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **38**, 2750 (2000).
17. C. Tonelli, T. Trombetta, and M. Scicchitano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1031 (1995).
18. A. S. Nasar, S. Subramani, and G. Radhakrishnan, *Polym Int.*, **48**, 614 (1999).