

수분산 폴리우레탄-아크릴 공중합체를 이용한 내부식성 수지

이창록 · 정은영 · 조남주[†] 

부산대학교 고분자공학과

(2017년 9월 15일 접수, 2017년 10월 11일 수정, 2017년 11월 1일 채택)

Waterborne Polyurethane Acrylic Copolymer for Anti-Corrosion Resin

Chang-rok Lee, Eun-Young Jeong, and Nam-Ju Jo[†] 

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University,
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

(Received September 15, 2017; Revised October 11, 2017; Accepted November 1, 2017)

초록: Poly(tetramethylene glycol)(PTMG), 4,4'-methylene bis(cyclohexyl isocyanate)(H₁₂MDI), 2,2-dimethylol propionic acid(DMPA)와 caprolactone acrylate(CLA)를 사용하여 수분산 폴리우레탄-아크릴 공중합체(waterborne polyurethane acrylic copolymer, WPUA)를 합성하였다. Fourier transform-infrared spectroscopy(FTIR)와 gel permeation chromatography(GPC)를 통해 WPUA의 합성 여부를 확인하였으며, dynamic light scattering(DLS)과 universal testing machine(UTM) 측정 및 water absorption test를 통해 CLA의 유무와 폴리우레탄 prepolymer의 분자량 변화에 따른 WPUA의 물성 변화를 확인하였다. CLA의 도입으로 WPU의 인장강도와 내수성이 향상되었고 파단 신율은 감소하였다.

Abstract: Waterborne polyurethane acrylic copolymer (WPUA) was synthesized from the poly(tetramethylene glycol) (PTMG), 4,4'-methylene bis(cyclohexyl isocyanate) (H₁₂MDI), 2,2-dimethylol propionic acid (DMPA), and caprolactone acrylate (CLA). The synthesis of WPUA was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and gel permeation chromatography (GPC). Dynamic light scattering (DLS), universal testing machine (UTM) and water absorption tests were performed to confirm the change of the physical properties of WPUA according to the presence of CLA and the change of molecular weight of PU prepolymer. It was confirmed that the introduction of CLA improved the tensile strength and water resistance of WPU and decreased the elongation at break.

Keywords: waterborne polyurethane, waterborne polyurethane acrylic copolymer, anti-corrosion resin, mechanical strength, water absorption.

서 론

부식은 금속(또는 합금)과 주위 환경 사이의 화학적 반응으로 인해 야기되는 파괴적이고 해로운 결과이다. 부식현상은 우리 생활의 여러 분야에서 관찰할 수 있으며 때로는 어떤 이유로 인해 심각한 부식현상을 일으키는 경우가 있다. 일단 오염된 부위에서는 아주 짧은 시간에 녹 발생이 촉진되는 쪽으로 변화가 진행되며 도장을 위한 탈지공정에서도 제거되지 않고 남게 되어 도장 후 얼룩이 그대로 표면에 전사되어 도장품질을 저하시키는 결함을 야기한다. 따라서 기업 및 연구단체에서는 이러한 결함을 방지하기 위해서 소수성이 강한

일종의 차단막을 강판에 도입하는 것을 제안하였고, 그 일환으로 박막의 수지 피복을 선택하게 되었다.¹ 이때 코팅되는 유기도막은 다른 부식방지법들에 비해 경제적인 측면이나 효율성 면에서 큰 이점을 가지고 있으며 내부식성도 우수하다.²

이러한 유기도막으로 사용되는 도료는 국내 전 산업과 종속적 관계를 갖는 제품이며 국가 기간산업의 필수 소재로서 그 중요성이 매우 크다. 예를 들면, 부식을 방지하는 여러 가지 대책 중 약 60%를 도료에 의존하고 있는데, 1톤의 도료는 170톤의 철강제품을 10년간 부식으로부터 보호해주며, 또한 도료 제조에 필요한 에너지는 철강의 1/3에 지나지 않으므로 도료의 가치와 역할은 그만큼 중요하다고 할 수 있다.¹ 하지만, 기존의 고분자 수지는 제조과정에서 유기용제를 포함하고 있어 최근 환경적 규제에 의해 휘발성 유기 화합물(volatil organic compound, VOC)을 포함하지 않는 친환경적인 수계 코팅 수지에 대한 연구와 관심이 증대되고 있는 추세이다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
namjujo@pusan.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-7599-1863
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

그러나 수성 수지는 수용성과 분산성을 증대시키기 위하여 주사슬에 이온기를 도입하는 방법이 주로 사용되고 있으며, 이로 인해 기계적인 강도나 탄성력은 우수하지만 이온기가 친수적인 특성을 갖게 되어 유성 고분자에 비해 상대적으로 부족한 물성을 가지게 된다.² 이러한 수성 수지로는 에폭시, 불소, 우레탄, 아크릴 등이 주를 이루며, 부족한 물성을 향상시키기 위한 방법으로 적절한 특성을 갖는 두 가지 이상의 고분자 물질을 합성한 하이브리드 수지에 대한 관심도 높아지고 있다.

수성 수지의 부족한 물성을 보완하기 위한 다양한 연구들이 진행됨에 따라 친환경 도료의 적용범위 또한 점점 확대되고 있다. 하지만, 국내에서는 친환경 제품이 기존 제품에 비해 상대적으로 고가여서 건축용 도료를 제외하고는 수요가 거의 없어 친환경 도료 시장이 본격적으로 형성되지 않고 있다. 그러나 2005년말 KCC가 오랜 연구 끝에 자동차용 수성 페인트 개발에 성공하여 현대자동차 아산공장 납품을 시작하면서 자동차용 친환경 페인트를 채택하는 움직임이 나타나고 있다. 또한 건축용에 국한되었던 친환경 도료가 휴대폰, 첨단 정보 기기를 거쳐 자동차까지 확대되면서 친환경 제품의 적용이 본격 확산되고 있는 것으로 보인다.

또한 출원된 국내 특허기술 내용을 보면, 수성도료용 수지의 단량체 제조기술, 수성도료용 수지합성 및 공정기술, 수성도료 배합기술, 코팅장치를 포함한 도장기술이 70% 이상을 차지하고 있다.¹³ 현재까지 연구 및 상용화된 금속 코팅용 수성 수지는 수성 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU)이 주를 이루며, 우수한 물성을 보이는 알루미늄이나 실리카 등의 무기물을 수분산 폴리우레탄 수지 내에 도입하여 수지 자체에 변성을 주거나,⁴ 수성 폴리우레탄에 실리카 성분인 첨가제를 이용한 첨가제 변화에 따른 연구나 졸-젤 공정을 적용하는 등의 공정과정의 변화에 따른 연구 등^{5,6} 여러 가지 연구들이 진행되고 있다.

대부분의 고분자와 같이 일반적인 폴리우레탄은 물에 분산되지 않으므로, 적절한 유화제와 강한 전단력을 가하여 NCO기로 중결된 소수성 폴리우레탄 prepolymer를 유화시키거나 분산시킬 수 있지만, 이러한 방법으로 얻어진 분산상은 입자 크기가 크고 저장 안정성이 떨어진다. 그러므로 수성 매체에서 분산하기 전에 구조 내에 어떤 종류의 친수성기를 가지게 하는 것이 필수적이며 대부분의 WPU는 구조 내에 이온기를 갖고 있는 이오노머형으로 제조되고 있다. 그러나 이때 사용되는 이온성 그룹이 본질적인 친수성을 가지고 있으므로, 이온성 그룹의 함량이 증가할수록 평균 입도 크기는 감소하지만 이온성 그룹의 혼합은 사슬 연장을 원활하게 하지 못하며 사슬 연장 후 최종 입자의 안정성에 도움을 주지 못한다. 그리고 PU 구조 내에 친수기가 도입됨에 따라 건조속도가 느리고 가수분해에 민감하여 내수성이 미흡하고 내약품성이 떨어진다는 단점을 가지고 있다.^{7,8}

한편, 폴리우레탄 사슬의 양 말단에 존재하는 NCO기에 말단에 OH기가 있는 caprolactone acrylate(CLA)를 결합시키면 수성의 폴리우레탄만으로는 부족한 물성을 보완할 수 있다. CLA는 자체 구조 내에 카보닐기와 히드록시기를 보유하고 있어 반응성이 양호할 뿐만 아니라 굴곡강도, 충격강도 및 접착력 등의 물성이 우수하다고 알려져 있다.⁹ 또 CLA를 가지 사슬로 포함하고 있는 수지는 코팅 시 접착력이 향상되어 내부식성의 향상을 가져오고, 굴곡강도의 향상은 유연성을 증가시켜 가공성을 높여줌으로써 금속 코팅 수지로 적용하기에 적합하리라 생각된다. 이에 본 연구에서는 CLA를 사슬 양 말단에 포함하는 tri-block 형태의 수분산 폴리우레탄-아크릴 공중합체(waterborne polyurethane acrylic copolymer, WPUA)를 합성하고 그 특성과 내부식성 수지로의 적합성을 판단하고자 하였다.

실 험

원료. Poly(tetramethylene glycol)(PTMG, $M_n=1000, 2000, 3000 \text{ gmol}^{-1}$, Korea PTG)은 수분으로 인한 부반응과 젤의 생성 등을 방지하기 위하여 vacuum oven에서 약 96시간 동안 감압 하에 정제한 후 사용하였다. 4,4'-Methylene bis(cyclohexyl isocyanate)(H₁₂MDI, Aldrich), 중화제로 사용된 triethyl amine (TEA, Sigma-Aldrich) 그리고 용매인 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, DC chemical Co., Ltd.)과 methyl ethyl ketone(MEK, Junsei)은 molecular sieve 4 Å를 이용하여 24시간 이상 수분을 제거한 후 사용하였다. 이오노머로 사용된 2,2-dimethylol propionic acid(DMPA, Aldrich)는 오븐에서 건조한 뒤 사용하였다. Tri-block 공중합체의 양 말단에 도입한 caprolactone acrylate(CLA, $M_n=335 \text{ gmol}^{-1}$, MIWON Specialty Chemical Co. Ltd.)와 촉매인 dibutyl tin dilaurate(DBDTL, Aldrich)는 별다른 정제 없이 바로 사용하였다.

Tri-block 공중합체의 합성. 상기와 같은 시약을 사용하여 반응물의 양은 총 44.62 g으로 맞추고, 중화제로 쓰이는 TEA는 DMPA만큼의 몰 비와 같게 투여하였다. 우레탄사슬의 분자량은 각각 15000과 20000 gmol^{-1} 로 고정하였다. 우레탄 사슬의 NCO/OH 값이 1에 근접할수록 분자량이 증가하며, NCO/OH 값이 작아짐에 따라 반응 시간에 따른 분자량의 증가 또한 급격해진다고 알려져 있다.^{10,11} 또한 CLA의 유무에 따른 물성 변화를 비교하기 위해 CLA를 포함하지 않는 WPU의 합성을 실시하였으며, 우레탄사슬의 분자량은 WPUA와 동일하게 10000, 15000, 20000 gmol^{-1} 로 설정하였다. 이를 토대로 Table 1과 같은 단량체 조성으로 합성을 진행하였으며, Figure 1에 나타낸 바와 같은 과정으로 WPU와 WPUA를 합성하였다.

먼저 준비된 three-neck round flask에 정제된 PTMG를 80 °C, 진공 하에서 약 30분 동안 한번 더 정제시킨 후, 질소

Table 1. Sample Composition of WPUA Dispersion (mol)

Sample name (polyol M_w)	PTMG	H ₁₂ MDI	DMPA	CLA	TEA	NCO/OH
20000 WPUA-1 (PTMG 1000)	0.0190	0.0601	0.0391	0.0040	0.0391	1.04
20000 WPUA-2 (PTMG 2000)	0.0106	0.0517	0.0391	0.0040	0.0391	1.04
20000 WPUA-3 (PTMG 3000)	0.0074	0.0484	0.0391	0.0040	0.0391	1.04
15000 WPUA-3 (PTMG 3000)	0.0074	0.0487	0.0386	0.0053	0.0386	1.06
10000 WPUA-1 (PTMG 1000)	0.0190	0.0608	0.0377	0.0080	0.0377	1.08
10000 WPUA-2 (PTMG 2000)	0.0106	0.0524	0.0377	0.0080	0.0377	1.08
10000 WPUA-3 (PTMG 3000)	0.0074	0.0491	0.0377	0.0080	0.0377	1.08

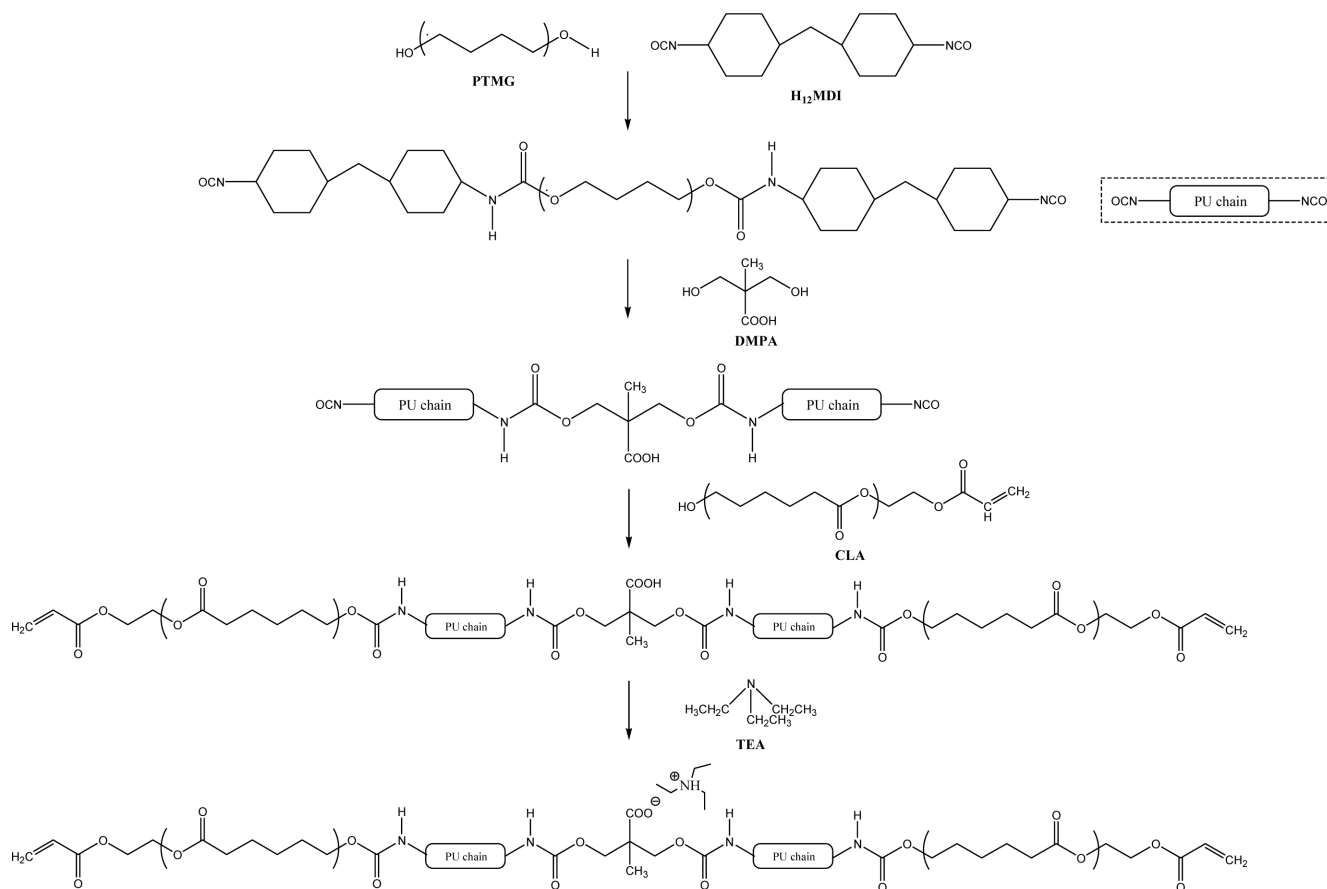


Figure 1. Synthetic scheme of WPUA.

가스 주입 하에서 H₁₂MDI를 약 20분 동안 한 방울씩 천천히 투입하였고 촉매인 DBTDL을 한 방울 떨어뜨린 후 약 1시간 정도 교반하였다. 이후 45 °C로 온도를 내려 수분산을 위한 이온기를 부여하기 위해 COOH기를 포함하는 DMPA를 NMP에 1:2 wt%의 비율로 용해시켜 천천히 투입하였다.

이 후 80 °C로 온도를 올리고, FTIR 측정을 통해 NCO기가 예상 값에 근접하여 더 이상 감소하지 않을 때까지 반응시켰다. 다시 온도를 60 °C로 낮춘 뒤 우레탄 사슬의 양 판단에 존재하는 NCO기와 반응할 CLA를 한 방울씩 천천히 투입하였으며, FTIR 측정으로 NCO기가 완전히 사라진 것을

확인한 후 수분을 제거한 TEA를 MEK와 함께 투입하여 약 30분 이상 DMPA의 COOH기와 중화시켰다. WPU의 경우, 온도를 80 °C로 그대로 유지하면서 1-hexanol을 투입하였으며 이후의 과정은 동일하다. 약 1시간 동안 중화를 진행한 후 온도를 25 °C로 낮추고 약 450 rpm으로 강하게 교반하면서 수분산을 실시하였다. 합성된 모든 WPUA와 WPU의 필름은 폴리에틸렌 판 위에 수지를 도포한 후 오븐에서 건조시켰으며, 건조온도는 25 °C에서 70 °C까지 점차적으로 온도를 올려가며 건조시켰다.

분자량이 1000, 2000, 3000 g mol⁻¹인 세 종류의 PTMG를

이용하여 분자량 20000 gmol^{-1} 인 WPUA와 WPU를 합성하였으며, 분자량 3000 gmol^{-1} 인 PTMG를 사용하여 분자량 15000 gmol^{-1} 인 WPUA와 WPU, 그리고 분자량 10000 gmol^{-1} 의 WPU를 합성하였다. 합성과정에서는 반응 시간과 촉매의 양에서 약간의 차이가 있을 뿐 과정은 모두 동일하며 필름의 제작 과정도 동일하게 하였다.

기기분석. 적외선 분광 분석: 합성된 WPUA 공중합체의 합성 및 구조를 확인하기 위해 적외선 분광기(Fourier transform-infrared spectroscopy, FTIR) Jasco 460 Plus spectrometer와 Nicolet 6700을 측정하였다. 400~4000 cm^{-1} 의 범위를 설정하여 실온에서 측정하였다.

젤 투과 크로마토그래피: PU prepolymer의 분자량을 확인하기 위해 젤 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC) Empower 2를 사용하여 측정하였다. 시료를 tetrahydrofuran에 0.1% w/w 농도로 녹인 후 측정하였으며, 폴리스티렌을 기준으로 하여 0.1 mL/min의 속도로 측정하였다.

동적 광산란: WPU와 WPUA의 입자 크기를 측정하기 위해 동적 광산란(dynamic light scattering, DLS)을 측정하였으며, Nano-S90 particle analyzer(Malvern Instrument Co.)를 사용하였다. 시료는 측정 전 분산매인 증류수에 0.1% w/w 농도로 희석시켜 측정하였다.

만능재료시험기: WPUA 필름의 기계적 물성을 측정하기 위해 만능재료시험기(universal testing machine, UTM, Shimadzu Co.)를 사용하였다. Load cell은 1000 kg이며 crosshead speed는 50 mm/min로 하였다. 인장강도와 파단 신율은 각각의 시료를 5회 측정한 후 평균값을 내어 식(1)과 (2)를 이용하여 구하였다.

$$\text{Tensile strength (N/mm}^2\text{)} = \frac{N(\text{force})}{S(\text{cross section})} \quad (1)$$

$$\text{Elongation (\%)} = \frac{A - A_0}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

A_0 : 시편의 최초 길이, A : 파단 직전의 시편 길이

침수 테스트: 시료를 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 물 속에 12시간 동안 넣어두고 꺼낸 후 표면의 수분을 제거하여 필름의 무게를 측정하였다. 식 (3)을 이용하여 침수 전과 후의 무게 차이를 바탕으로 필름의 흡수율을 계산하였다. W_d 는 침수 전의 필름 무게, W_s 는 침수 후의 필름 무게이다. 또한 필름의 백탁 현상을 관측하기 위해 필름의 사진을 찍어 확인하였다.

$$\text{Water absorbance ratio (\%)} = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (3)$$

결과 및 토론

수분산 폴리우레탄의 합성 확인. FTIR 측정을 통해 스펙

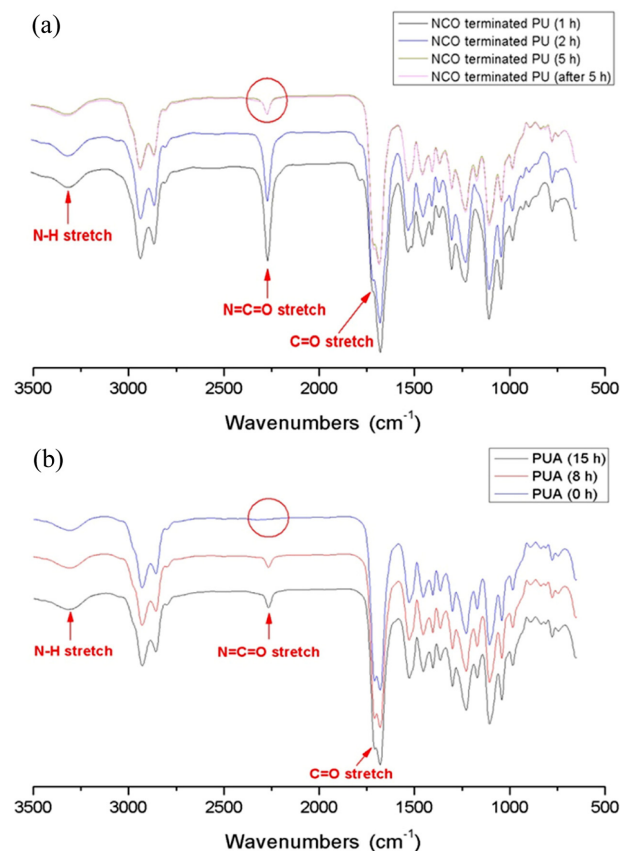


Figure 2. FTIR spectra: (a) PU prepolymer; (b) WPUA.

트럼에서 나타난 특정 흡수 피크를 분석하면 WPUA의 합성을 확인할 수 있다. FTIR 측정 결과를 Figure 2에 나타내었다. FTIR 측정은 H_{12} MDI를 투입한 직후부터 실시하였으며 Figure 2(a)에 PU prepolymer의 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. 2270 cm^{-1} 부근에서 PTMG의 OH기와 반응하지 않고 남아있는 H_{12} MDI의 NCO기를 확인할 수 있는데 시간이 흐르면서 NCO stretch peak가 점점 감소하다가 일정해지는 것을 확인하였다. 그 후 CLA를 넣고 FTIR을 측정하였으며 그 스펙트럼을 Figure 2(b)에 나타내었다. 마찬가지로 2270 cm^{-1} 에서 NCO기를 확인할 수 있는데, NCO기와 CLA의 OH기가 반응하여 NCO stretch peak의 크기가 줄어들다가 피크가 나타나지 않을 때 모두 반응하였음을 알 수 있었다. 또한 3400 cm^{-1} 영역에서 prepolymer의 우레탄 결합의 N-H stretch peak를 확인할 수 있었다. 그리고 1600 cm^{-1} 영역에서 우레탄 결합의 C=O stretch peak를 확인할 수 있었다. 합성된 시료들의 분자량을 확인하기 위해 GPC를 측정하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 GPC를 측정한 결과, GPC의 값이 상대적인 분자량의 값이고 calibration하는 방법에 따라 결과 값에 약간의 차이가 있는 것을 감안하였을 때, 시료는 모두 예상했던 분자량인 10000, 15000, 20000 gmol^{-1} 에 근접한 결과값을 얻

Table 2. Molecular Weight of Polyurethane Prepolymer

Sample	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
20000 WPUA-1	20100	35700	1.78
20000 WPUA-2	20800	34400	1.72
20000 WPUA-3	21000	36100	1.75
20000 WPU-1	20000	35200	1.76
20000 WPU-2	19900	36000	1.81
20000 WPU-3	19800	35800	1.81
15000 WPUA-3	15700	29200	1.86
15000 WPU-3	14700	22000	1.50
10000 WPUA-3	10400	16400	1.58

있음을 알 수 있었고, 분자량 분포는 1.5~1.9 사이의 수치를 얻을 수 있었다. 따라서 목표로 한 PU prepolymer의 분자량 값에 근접한 분자량을 가지는 우레탄 사슬의 합성이 이루어졌다고 판단하였으며, 이후 CLA를 투여하여 WPUA의 합성을 진행하였다.

Caprolactone Acrylate의 유무에 따른 WPUA의 물성 변화. CLA의 유무에 따른 분산된 WPUA의 입자크기 변화를 확인하고자 DLS를 사용하여 분산 입자들의 평균 크기를 측정하여 Figure 3에 나타내었다.

CLA를 포함하는 WPUA 시료의 경우에 분산된 평균 입자의 크기는 CLA를 포함하지 않은 순수 WPU의 경우보다 크게 나타남을 확인할 수 있었으며, 분산 시 CLA가 사슬의 입자 크기에 영향을 미치는 것을 확인하였다. 일반적으로 수분산된 입자의 크기가 수분산 우레탄 수지의 물리적인 특성에 직접적인 관계가 있다고 알려져 있지는 않지만, 입자의 크기를 조절하는 것은 수분산 우레탄 수지를 도포하는데 있어서 매우 중요하다. 예를 들어, 상대적으로 큰 분산 입자를 갖는 수지는 빠른 건조가 필요한 표면 코팅 분야에서 사용되지만,

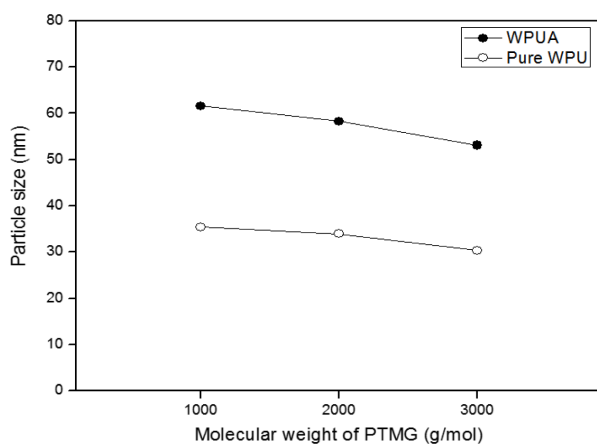


Figure 3. Average particle size of WPUA and WPU in accordance with the presence or absence of caprolactone acrylate.

비교적 작은 분산 입자를 갖는 수지는 피도체에 수지를 깊게 용입할 때 주로 사용된다. 또한 분산된 입자의 크기는 사슬의 분산 안정성에 직접적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있어 너무 큰 평균입자 크기(>1000 nm)는 분산 시 침전이 발생하여 분산 안정성을 떨어뜨리게 된다.^{12,13}

CLA의 유무에 따른 시료의 인장강도와 파단 신율의 변화를 확인하기 위해 UTM 측정을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 4(a)와 4(b)에 나타내었다. 전반적으로 WPU에 비해 CLA를 함유한 WPUA의 경우 인장강도가 더 커지는 것을 알 수 있었다. 반면, 파단 신율의 경우에는 CLA를 함유하지 않은 WPU가 상대적으로 더 높은 파단 신율을 가지는 것을 확인하였으며, 20000 g/mol의 WPU-1에서 가장 큰 값이 나타나 인장에 대한 변형이 가장 우수함을 알 수 있었다. WPUA의 경우, 굴곡 및 충격강도가 우수한 CLA가 사슬의 양 말단에 있으므로 WPU보다 더 우수한 인장강도를 가지는 반면 파단 신율은 낮아진 것으로 사료된다.

마지막으로 CLA의 유무가 내수성에 미치는 영향을 알아보고자 수분 흡수 테스트를 진행하였으며, 그 결과를 Figure

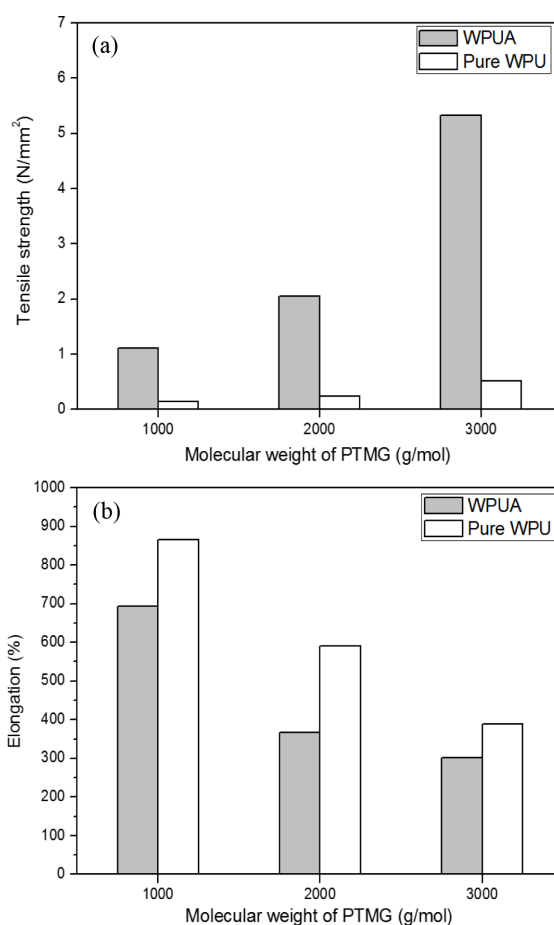


Figure 4. Mechanical properties of WPUA and WPU film: (a) tensile strength; (b) elongation at break.

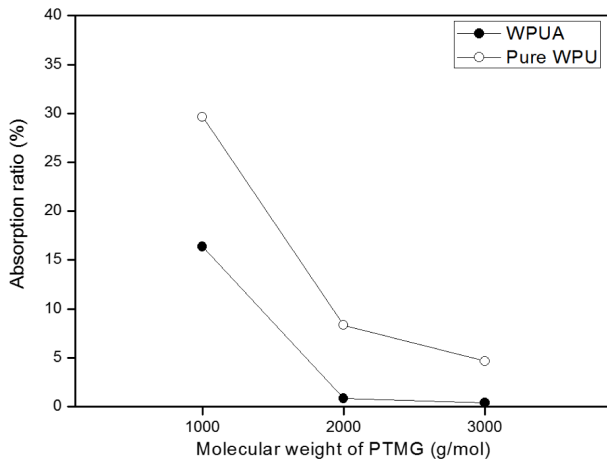


Figure 5. Water absorption ratio of WPUA and WPU film.

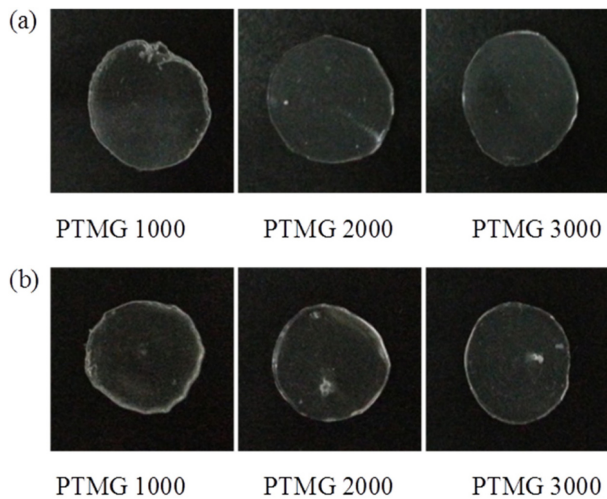


Figure 6. Water absorption test images of (a) WPUA; (b) WPU.

5에 나타내었다. CLA를 포함하는 WPUA 필름의 경우가 수분 흡수에 대한 저항성이 더 큰 것을 알 수 있었으며, 특히 PTMG 3000 g/mol⁻¹을 사용하여 합성한 시료의 경우 0.4% 정도의 아주 낮은 흡수율을 나타내어 내수성이 가장 우수함을 알 수 있었다. 또한 침수 후의 필름의 상태를 확인하고 백탁 현상의 발생을 비교해보기 위해 필름의 물기를 제거한 후의 상태를 사진으로 촬영하여 Figure 6에 나타내었다. PTMG 1000 g/mol⁻¹을 사용하여 합성한 WPU의 경우에는 필름의 가장자리에서 일부 백탁 현상이 발생하였으나, 이를 제외한 모든 시료에서 백탁 현상은 거의 발생하지 않았다.

Polytetramethylene Glycol(PTMG)의 분자량에 따른 WPUA의 물성 변화. PTMG의 분자량에 따른 분산된 WPUA의 입자 크기를 DLS로 측정된 결과를 Figure 7에 나타내었다. PU prepolymer의 분자량이 10000 g/mol⁻¹인 경우와 20000 g/mol⁻¹인 경우의 평균 입자 크기는 둘 다 PTMG의 분자량에

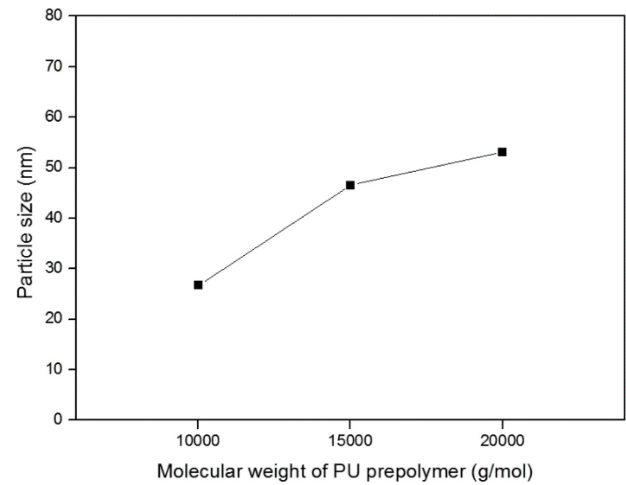


Figure 7. Average particle size of WPUA in accordance with the molecular weight of PTMG.

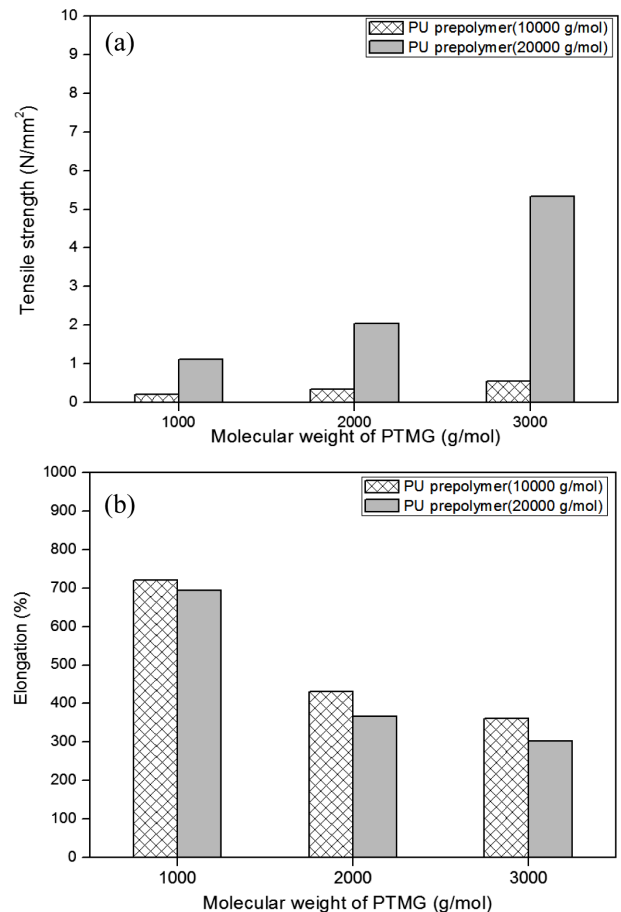


Figure 8. Mechanical properties of WPUA film in accordance with the molecular weight of PTMG: (a) tensile strength; (b) elongation at break.

따라서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 PU prepolymer의 입자 크기는 PTMG의 분자량에 영향을 받지 않음을 시사하

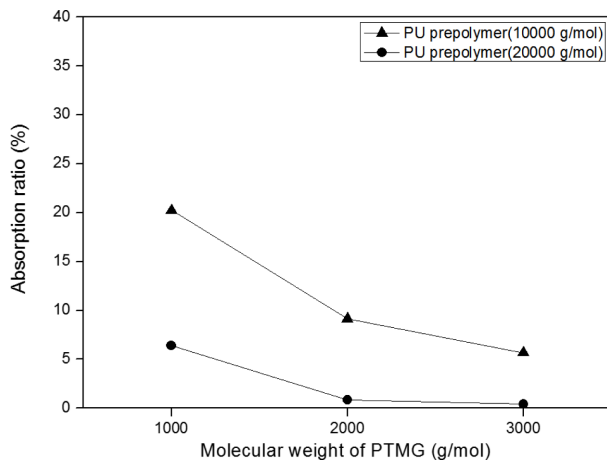


Figure 9. Water absorption ratio of WPUA film in accordance with the molecular weight of PTMG.

고 있다. 또 PTMG의 분자량에 따른 WPUA 필름의 인장강도 변화를 확인하기 위해 UTM을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 8(a)와 8(b)에 나타내었다. PTMG의 분자량이 증가할수록 인장강도는 증가하는 경향을 나타내었으나, 파단 신율의 경우에는 PTMG의 분자량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. PTMG의 분자량이 증가할수록 hard segment와 soft segment의 상분리가 잘 일어나므로 전체적으로 강도가 좋아진 것으로 판단된다.

PTMG의 분자량 변화가 필름의 내수성에 미치는 영향을 알아보기 위해 수분흡수 테스트를 진행하였으며, 그 결과를 Figure 9에 나타내었다. 내수성은 PTMG의 분자량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며, 이는 PU prepolymer의 분자량이 10000과 20000 g/mol의 두 경우 모두 같은 경향성을 보였다. 이 결과로 미루어보아, 상대적으로 큰 분자량의 PTMG를 사용한 시료일수록 내수성이 더 좋아짐을 의미한다.

침수 후의 필름의 상태를 확인하고 백탁 현상의 발생을 확인하기 위해 필름에 물기를 제거한 후의 상태를 사진으로 촬영하여 Figure 10에 나타내었다. PU prepolymer의 분자량이 10000 g/mol인 필름의 경우에는 PTMG 1000과 2000 g/mol을 사용한 시료에서 백탁 현상이 발생하였으며, PTMG 3000 g/mol을 사용한 시료의 경우에는 약간의 백탁 현상이 확인되었다. 한편, PU prepolymer의 분자량이 20000 g/mol인 경우에는 백탁 현상이 발생하지 않았다. 따라서 PTMG의 분자량이 클수록, 그리고 PU prepolymer의 분자량이 증가할수록 백탁 현상이 나타나지 않음을 확인하였다.

Polyurethane Prepolymer의 분자량에 따른 WPUA의 물성 변화. PU prepolymer의 분자량에 따른 분산된 WPUA의 입자 크기 변화를 확인하고자 DLS를 사용하여 분산 시 입자들의 평균 입자 크기를 측정하였으며, 그 결과를 Figure 11에 나타내었다. 측정 결과, PU prepolymer의 분자량이 20000

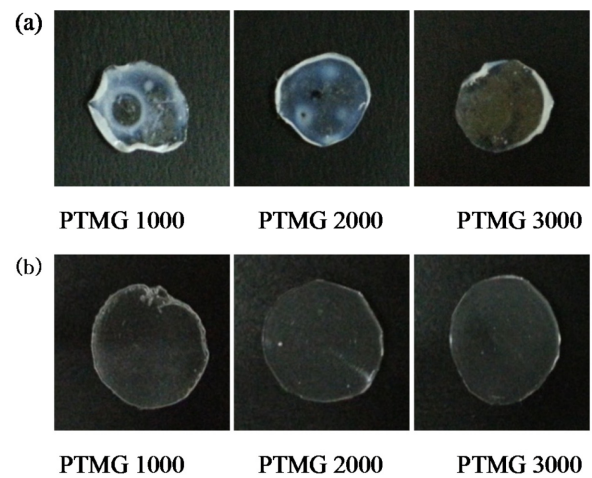


Figure 10. Water absorption test images of WPUA film in accordance with the molecular weight of PTMG: (a) PU prepolymer with 10000 g/mol⁻¹; (b) PU prepolymer with 20000 g/mol⁻¹.

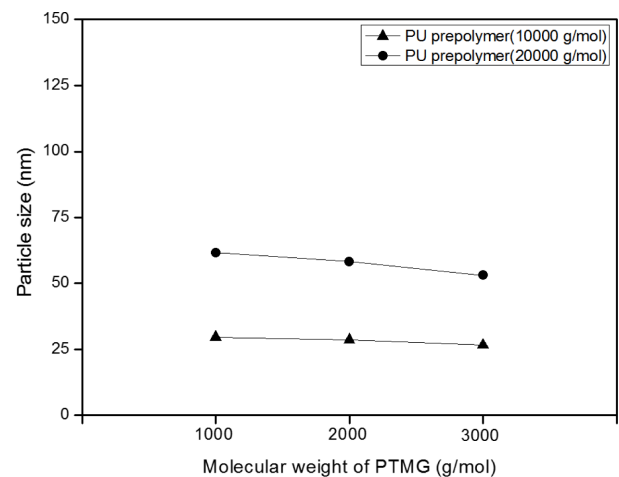


Figure 11. Average particle size of WPUA in accordance with the molecular weight of PU prepolymer.

g/mol일 때, 약 53 nm 정도의 입자 크기를 가졌으며, PU prepolymer의 분자량이 증가할수록 분산된 평균 입자의 크기 또한 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 PU prepolymer의 분자량이 증가함에 따라 분자사슬의 길이가 길어져 상대적으로 큰 크기의 입자를 형성한 것으로 판단된다. 한편, PU prepolymer 분자량에 따른 인장강도와 파단 신율의 변화를 Figure 12에 나타내었다. Figure 12(a)를 보면, PU prepolymer의 분자량이 증가할수록 인장강도가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, PU prepolymer의 분자량이 20000 g/mol일 때 5.32 N/mm²으로 가장 큰 값을 가진다. 반면, 파단 신율은 PU prepolymer의 분자량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 PU prepolymer의 분자량이 증가할수록 사슬의 길이가 증가하여 분자간 entanglement가 증가하게 되고, 분자량이 높

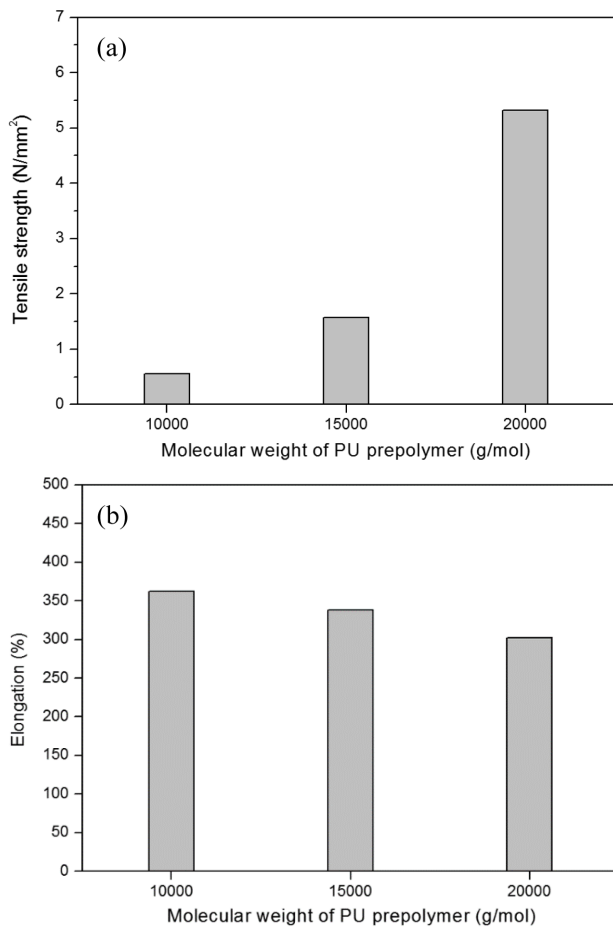


Figure 12. Mechanical properties of WPUA film in accordance with the molecular weight of PU prepolymer: (a) tensile strength; (b) elongation at break.

을수록 서로 얹혀있는 사슬간의 상호인력이 증가하게 되어 사슬의 강도가 강해지므로 파단 신율은 감소하게 된다고 판단된다.

PU prepolymer의 분자량 변화가 내수성에 미치는 영향을 Figure 13에 나타내었다. PU prepolymer의 분자량이 증가할수록 수분 흡수율은 감소하는 경향을 보였으며, PU prepolymer의 분자량이 20000 g mol^{-1} 일 때 가장 낮은 값인 0.4%를 나타내었다. 이를 통해 PU prepolymer의 분자량이 증가할수록 필름의 내수성 또한 향상됨을 알 수 있었다. 침수 후의 필름의 상태를 확인하고 백탁 현상의 발생을 비교해보기 위해 물기를 제거한 필름의 상태를 사진으로 촬영하여 Figure 14에 나타내었다. PU prepolymer의 분자량이 10000 g mol^{-1} 인 WPUA로 제작된 필름의 경우, 필름의 가장자리 부분에서 약간의 백탁 현상이 발생하는 것을 확인하였으나, PU prepolymer의 분자량이 15000과 20000 g mol^{-1} 인 WPUA로 제작된 필름의 경우에는 백탁 현상이 발생하지 않음을 알 수 있었다. PU prepolymer의 분자량이 증가할수록 더 낮은 흡수

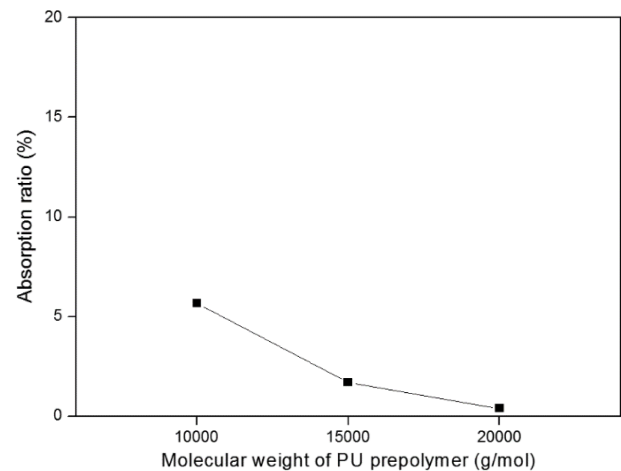


Figure 13. Water absorption ratio of WPUA film in accordance with the molecular weight of PU prepolymer.

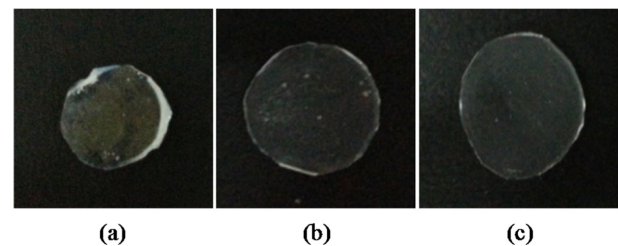


Figure 14. Water absorption test images of WPUA film in accordance with the molecular weight of PU prepolymer: (a) 10000 g mol^{-1} ; (b) 15000 g mol^{-1} ; (c) 20000 g mol^{-1} .

율을 나타내며 백탁 현상 또한 발생하지 않는 것으로 보아, 내수성이 더 강해졌음을 알 수 있었다.

강판에 대한 코팅 적용 테스트. 각 시료별로 강판에 코팅하였을 때의 물성을 평가하기 위해 전기 아연 도금 강판에 수지를 코팅한 후 물성 테스트를 실시하였다. 수지가 코팅된 각 강판들을 이용하여 도막 경화도 테스트, edge 및 평판 내 부식성 테스트, 마찰계수 측정 테스트, 접착력 테스트를 진행하였으며, 그 결과를 Figure 15에 나타내었다. Figure 15(a)는 도막 경화도 테스트의 결과로, 코팅 층에 용제인 methyl ethyl ketone(MEK)을 분사하여 1 kg의 하중을 가하고 10회 왕복하여 도막의 경화 정도를 테스트하였다. CLA를 함유한 WPUA 수지를 코팅한 강판이 MEK에 더 잘 견디는 것을 확인할 수 있었다. Figure 15(b)는 내부식성 테스트의 결과로, 약 24시간 동안 5%의 NaCl 수용액을 증기상태로 분무하여 얼마나 부식에 강한지 테스트한 결과이다. WPUA와 WPU 모두 부식이 진행되기는 하였지만, WPUA 수지를 코팅한 강판에서 부식이 더 느리게 진행되는 것을 알 수 있었다. Figure 15(c)는 마찰계수 측정 결과로, 마찰계수 값을 통하여 표면 거칠기 정도를 알아볼 수 있으며, 2회 실시하여 그 평균 값으로

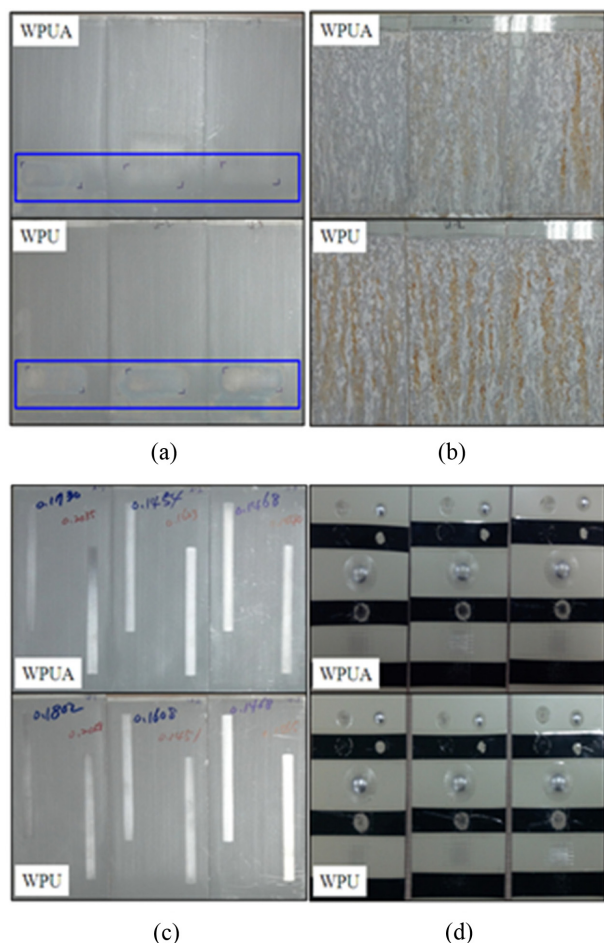


Figure 15. Application test images: (a) cure test of coating resin; (b) corrosion resistance test; (c) the coefficient of friction test; (d) adhesion test.

나타내었다. WPUA의 경우에는 가장 낮은 값인 0.145의 값을 얻었으나, WPUA와 WPU의 마찰계수 값은 큰 차이를 보이지 않았다. 마지막으로 Figure 15(d)는 접착력 테스트의 결과로, 500 g의 추를 약 50 cm 높이에서 낙하하여 코팅 층의 박리여부를 조사하여 코팅된 수지의 접착력을 평가하였다. WPUA를 코팅한 강판의 경우 박리가 일어나지 않은 것을 알 수 있었으며, 이로부터 CLA를 함유한 WPUA 수지가 강판과의 접착력이 더 우수함을 알 수 있었다. 이상의 결과로 미루어보아, CLA를 함유한 WPUA 수지가 강판에 대한 코팅 수지로서 적용하기에 더 적합한 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 강판 코팅에 적용 가능한 친환경적인 코팅 수지를 개발하고자 하였다. 휘발성 유기화합물의 배출을 최소화하기 위해 물에 분산이 가능한 수성 우레탄을 주사슬로

도입하고, 내부식성과 가공 시 유연성을 부여하기 위하여 굴곡성이 좋고 강판에 대한 접착성이 우수한 caprolactone acrylate(CLA)를 우레탄 사슬의 양 말단에 도입하여 tri-block 형태의 수분산 폴리우레탄-아크릴 공중합체(WPUA)를 합성하여 강판코팅용 수지로서의 적합성과 그 특성을 평가하였다.

FTIR과 GPC를 통해 WPUA의 합성 여부를 확인하였으며, 합성된 시료들의 CLA의 유무와 PTMG의 분자량 변화, 그리고 PU prepolymer의 분자량 변화에 따른 WPUA의 물성 변화를 확인하기 위하여 DLS와 UTM 측정 및 water absorption test를 실시하였다. 그 결과, CLA를 도입함으로써 수분산 폴리우레탄의 인장강도는 증가하고 파단 신율은 감소하며, 내수성이 향상됨을 확인하였다. 또 합성 원료인 PTMG의 분자량과 합성 중간체인 PU prepolymer의 분자량이 증가할수록 필름의 기계적 물성이 증가하였으며 내수성 또한 향상되었다. 그리고 본 연구에서 개발한 WPUA를 강판용 코팅 수지로 적용한 결과, CLA를 함유한 WPUA가 경화도, 강판과의 접착력, 그리고 내부식성이 향상됨을 확인하였다.

결론적으로 CLA를 수분산 폴리우레탄과 공중합시킴으로써 기존의 수분산 폴리우레탄이 가지는 취약점인 기계적 물성과 내부식성이 향상되었으며, PTMG 3000 g/mol을 사용하고 PU prepolymer의 분자량이 20000 g/mol인 WPU의 양 말단에 CLA를 도입하여 WPUA를 합성한 경우가 부식방지를 위한 강판 코팅용 수성 수지로 적용하기에 가장 적합함을 밝혔다. 이상의 결과를 토대로 강판 코팅에 적합한 수지의 합성 설계가 가능해졌으며, 이 결과들을 적용하여 표면처리 제품 개발 시 품질 향상을 위한 데이터 베이스로 활용이 가능하다. 또한 표면처리용 코팅 수지뿐만 아니라 다양한 물성을 요구하는 코팅용 수지로서 응용될 수 있을 것으로 사료된다.

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

참 고 문 헌

1. J. D. Lee, S. T. Kim, H. U. Choi, J. S. Lee, S. G. Shin, M. S. Lee, and J. H. Lee, *The development of Cr-free Nanocoating materials*, Ministry of Environment, Korea, 2006.
2. E. H. Lee, H. R. Lee, W. S. Hwang, and K. G. Kim, *Principles and prevention of corrosion*, Donghwa Technology Publishing Co, Korea, 1999.
3. Y. T. Kim, Hanyang University Master's Thesis, Korea, 2011.
4. B. S. Kim, M. G. Hong, B. W. Yoo, M. G. Lee, W. I. Lee, and K. C. Song, *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 410 (2012).
5. Korea Research Institute of Chemical Technology, *KOTEF Issue Paper*, **7**, 1 (2007).
6. Y. T. Shin, M. G. Hong, B. S. Kim, W. K. Lee, B. W. Yoo, M. G. Lee, and K. C. Song, *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 191 (2012).
7. Y. T. Shin, M. G. Hong, J. J. Choi, W. K. Lee, G. B. Lee, B. W.

- Yoo, M. G. Lee, and K. C. Song, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 428 (2010).
8. Y. T. Shin, M. G. Hong, J. J. Choi, W. K. Lee, G. B. Lee, B. W. Yoo, M. G. Lee, and K. C. Song, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 434 (2010).
9. H. C. Kong, I. W. Cheong, Y. J. Park, and J. H. Kim, *Appl. Chem.*, **7**, 13 (2003).
10. S. G. Kang, C. J. Park, J. S. Jang, and H. Ryu, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 46 (2002).
11. H. J. Lee and K. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 491 (1998).
12. M. V. Ebrahimi, M. Barikani, S. Mohammad, and S. Mohaghegh, *Iran. Polym. J.*, **15**, 323 (2006).
13. M. M. Rahman, H. D. Kim, and W. K. Lee, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **23**, 177 (2009).