



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 박 사 학 위 논 문

4HBA 변성 High Solid 아크릴 우레탄도료의
반응성 · 물성 및 부식평가에 관한 연구



공 업 화 학 과

서 석 환

공 학 박 사 학 위 논 문

4HBA 변성 High Solid 아크릴 우레탄도료의
반응성 · 물성 및 부식평가에 관한 연구

지도교수 서 차 수

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함.

2009년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

공 업 화 학 과

서 석 환

서석환의 공학박사 학위논문을 인준함

2008년12월30일



주심 공학박사 박진환 (인)
위원 공학박사 이근대 (인)
위원 이학박사 곽삼탁 (인)
위원 공학박사 박재홍 (인)
위원 공학박사 서차수 (인)

목 차 (INDEX)

Abbreviations

List of tables

List of figures

제 I 장 서론	1
1.1. 연구배경	2
1.2. 연구내용	8
참고문헌	10
제 II 장 도료용 폴리올 종류에 따른 폴리이소시아네이트와의 반응성	11
2.1. 서론	12
2.2. 실험	13
가. 시약	13
나. 합성	20
(1) 아크릴 폴리올의 합성	20
(2) 알키드 폴리올의 합성	20
(3) 폴리에스테르 폴리올 수지의 합성	20
(4) 폴리에스테르 변성 아크릴 폴리올 수지의 합성	20
다. Dynamic Mechanical Analysis (동적 점탄성 측정기)에 의한 경화반응 측정 원리	21
라. Rotational Rheometer를 통한 Gel Time 측정원리	22
마. Pendulum 점탄성 측정기에 의한 경화반응 측정원리	22
바. FTIR에 의한 관능기의 변화 측정원리	24

2.3. 결과 및 고찰	24
가. Dynamic Mechanical Analysis (동적점탄성 측정기)에 의한 경화반응 측정	24
나. Rotational Rheometer를 통한 Gel Time 측정	34
다. Pendulum 점탄성(RPT3000)측정기에 의한 경화반응	34
라. 반응온도에 따른 FTIR에 의한 관능기의 변화측정	40
2.4. 결론	44
참고문헌	46

제III장 도료용 폴리올 종류에 따른 폴리이소시아네이트와의 물성

.	47
3.1. 서론	48
3.2. 실험	48
가. 도료종류 및 시편제작	48
나. 도막 물성 및 시험방법	52
(1) 기계적 강도 측정 및 역학적 감쇄특성	52
(2) 연필경도 측정	52
(3) 내 용제성 시험	52
(4) 광택측정	52
(5) 부착력 시험	52
(6) 촉진내후성 시험	52
(7) 내산성 및 내 알칼리성 시험	52
(8) 방식성 시험	53
(9) 내열성 시험	53
(10) 화학 당량비에 따른 가사시간 측정	53
3.3. 결과 및 고찰	57
가. 물성 시험 결과	57
(1) 역학적 감쇄특성 및 기계적 강도 측정시험	57
(2) 연필경도시험	63
(3) 내 용제성 시험	63
(4) 표면 광택 시험	63
(5) 부착력 시험	64

(6) 도막의 내후성 시험	64
(7) 내 산성·내 알칼리성 시험	64
(8) 방식성 시험	67
(9) 내열성 시험	67
(10) 화학 당량비에 따른 가사시간	67
3.4. 결론	73
참고문헌	75

제IV장 4HBA변성 하이솔리드 아크릴우레탄 도료의 반응성 및 물성

.	77
4.1. 서론	78
4.2. 실험	79
가. 시약 및 원료	79
나. 수지합성 및 결과	82
다. 도료 제조 및 시편작성	89
라. 유변학적 특성, 기계적물성 및 내용제성 측정	89
(1) Rotational Rheometer로 Gel Time 측정을 통한 반응속도	89
(2) DMA를 이용한 가교도 및 T_g	89
(3) 기계적 강도	90
(4) 내용제성	90
(5) 연필 경도시험	90
(6) 광택측정	90
(7) 부착력 시험	90
(8) 촉진내후성 시험	90
(9) 내열성 시험	90
(10) 내산성 및 내알칼리성 시험	90
(11) 방식성 시험	90
4.3. 결과 및 고찰	91
가. Gel Time 에 의한 반응속도	91
나. DMA를 이용한 가교밀도 및 T_g	106
다. 기계적 강도	113

라. 내 용제성	113
마. 연필경도 시험	113
바. 광택 시험	113
사. 부착력 시험	114
아. 촉진 내후성 시험	114
자. 내열성 시험	114
차. 내 산성·내 알칼리성 시험	114
카. 방식성 시험	114
4.4. 결론	117
참고문헌	119

제 V 장 교류임피던스법을 이용한 아크릴 우레탄도료의 방식성능 평가

5.1. 서론	121
5.2. 이론적 배경	124
가. 유기도막에 의한 방식기구	124
나. 교류 임피던스	127
(1) 교류 임피던스의 기초	127
(2) 교류 임피던스의 측정 원리	131
(3) 부식계의 등가회로와 임피던스 특성	134
5.3. 실험	137
가. 시험편 제작	137
나. 교류 임피던스 측정	139
다. NORSOK M501 Test	139
라. Prohesion Test	142
5.4. 결과 및 고찰	143
가. 임피던스 측정	143
(1) NORSOK M501 test의 임피던스 특성변화	143
(2) Prohesion Test	148
나. 도막의 정전용량 측정	153
(1) NORSOK M501 Test	153
(2) Prohesion Test	158

5.5. 결론	163
참고문헌	164
제VI장 결 론	165
Abstract	169



Abbreviations

A. A; acrylic acid
Ad.A; adipic acid
ASTM; American Society for Testing and Materials
BAM; butyl acrylate
BPO; benzoyl peroxide
CED; Cathodic Electro Deposition
COCOFA; coconut fatty acid
DBTDL; dibutyl tin dilaurate
DMA; Dynamic Mechanical Analysis
DSC; Differential Scanning Calorimeter
EAM; ethyl acrylate
EHA; ethylhexyl acrylate
EIS; Electrochemical Impedance Spectroscopy
FTIR; Fourier Transformation infrared spectroscopy
GPC; Gel Permeation Chromatography
HBA; hydroxy buthyl acrylate
HD; hexandiol
HDI; hexamethylene di-Isocyanate
HEA; hydroxy ethyl acrylate
HEMA; hydroxy ethyl methacrylate
MA.A; methacrylic acid
MAn; maleic anhydride
MMA; methyl methacrylate
Mn; number averaged molecular weight
Mw; weight averaged molecular weight
MPC; Metal Phosphate Complex
NPG; neopentyl glycol
NTS; Norwegian Technology Standards Institution
PAn; phthalic anhydride
PENTA; pentaerithritol

PVC; polyvinyl chloride
SM; styrene monomer
TBPB; t-butyl perbenzoate
TDI; toluene di-Isocyanate
TMP; trimethylol propane
TPA; terephthalic acid
UV; Ultraviolet
VOC; Volatile Organic Compound
ZPC; Zinc Potassium Chromate
ZPM; Zinc Phospho Molybdate



List of tables

- Table I –1. World Consumption in 2005 of Coating Raw Materials by Product Type (value)
- Table I –2. Production Transition of The Paint within The Country
- Table I –3. ASTM category of Polyurethane Paint
- Table II –1. The Main Types of Oils and Polyols for Polyurethane Coating
- Table II –2. The Main Types of Poly Acids for Polyurethane Coating
- Table II –3. The Main Types of Monomers for Acrylic Polyol
- Table II –4. The Main Types of Initiators for Acrylic Polyol
- Table II –5. The Solvent Characteristics for Polyurethane Coating
- Table II –6. Test Results of the Urethane Film Reaction with N3300, L75 and Various Polyol Resins Measured by DMA, Rheometer and RPT 3000
- Table II –7. Test Results of the Urethane Film Reaction with N3300 and Various Polyol Resins Contained 10% DBTDL (0.2%, 1%) Measured by DMA, Rheometer and RPT 3000
- Table II –8. Test Results of the Urethane Film Reaction with L75 and Various Polyol Resins Contained 5% Desmodur Rapid PP 0.2%, Measured by DMA, Rheometer and RPT 3000
- Table II –9. Test Results of the Urethane Film Reaction of Different Hydroxy Value Acrylic, Alkyd and Polyester Polyol Resin with N3300
- Table II –10. Test Results of the Urethane Film Reaction of Different Hydroxy Value Acrylic, Alkyd and Polyester Polyol Resin with L75
- Table II –11. Test Results of the Urethane Film Reaction of Different Hydroxy Value Acrylic, Alkyd and Polyester Polyol Resin Contained 10% DBTDL (0.2%, 1%) and 5% Desmodure Rapid PP with N3300 and L75
- Table III –1. Characteristic of Various Polyol
- Table III –2. Coating Types for Property Test

Table III-3. Characteristic of Structural Element	
Table III-4. Properties of Acrylic Monomer	
Table III-5. Properties of Different Polyol Type	
Table III-6(a). Test Results of Physical Property in Coating	
Table III-6(b). Test Results of Physical Property in Coating	
Table III-7(a). Test Results of Chemical and Physical Property	
Table III-7(b). Test Results of Chemical and Physical Property	
Table IV-1. HDI · Isocyanurate Hardeners	
Table IV-2. Characteristic of Various Polyols	
Table IV-3. Gel Time of Various Acrylic Polyols with Desmodur N3600	
Table IV-4. Gel Time of 4HBA Modified Acrylic Polyol (C) with Various Poly Isocyanates	
Table IV-5. Gel Time of 4HBA Modified Acrylic Polyol (C) with Desmodur N3600 at Various Metal Catalysts	
Table IV-6. Gel Time of Acrylic Polyol 1106 (D) with Poly Isocyanate N3600 at Various Metal Catalysts	
Table IV-7. Test Results of Physical Property in Coating with Various Acrylic Polyols and Desmodur N3600	
Table IV-8. Test Results of Physical Property in Coating with 4HBA Modified Acrylic Polyol (C) and Various Isocyanates	
Table IV-9. Test Results of Physical Property in Coating with 4HBA Modified Acrylic Polyol (C) and N3600 at Various Metal Catalysts	
Table IV-10. Test Results of Chemical and Physical Property in Coating with Various Acrylic Polyols and Isocyanates (Contained 0.02% DBTDL in Acrylic Polyol)	
Table V-1. Paint Formula for Testing	
Table V-2. Measurement Condition of Electrochemical Impedance Spectroscopy	

List of figures

Scheme II-1. Desmodure N3300.

Scheme II-2. Desmodure L75 and Desmodure IL.

Scheme VI-1. Synthesis of HEMA modified acrylic polyol (A).

Scheme VI-2. Synthesis of Tone M100 modified acrylic polyol (B).

Scheme VI-3. Synthesis of 4HBA modified acrylic polyol (C).

Scheme VI-4. Synthesis of acrylic polyol 1106 (D).

Fig. II-1. Mechanical model of a rigid body pendulum.

Fig. II-2. Tan delta and T_g of cured urethane film reaction of desmodur N3300 and various polyols at 80°C for 60min.

Fig. II-3. Tan delta and T_g of cured urethane film reaction of desmodur N3300 and various polyols with addition of DBTDL catalyst at 80°C for 60min.

Fig. II-4. Tan delta and T_g of cured urethane film reaction of acrylic polyol containing different hydroxy value (2%, 4%) with desmodur N3300 and L75 at 80°C for 60min.

Fig. II-5. The variation of storage modulus and loss modulus at 1.5Hz plotted against curing temperature for (C) polyester polyol 0725 with Desmodur N3300 and L75 reaction.

Fig. II-6. The variation of storage modulus and loss modulus at 1.5Hz plotted against curing temperature for (A) acryl polyol 0724 with Desmodur N3300 and L75 reaction by using different catalyst (10% DBTDL in BA and 5% rapid PP).

Fig. II-7. The variation of storage modulus and loss modulus at 1.5Hz plotted against curing temperature for different hydroxy value acryl polyol [(A) acryl polyol 0724 and (E) acryl polyol 0822] with Desmodur N3300 reaction.

Fig. II-8. Change of oscillation cycle of urethane reaction film with Desmodur N3300 and various polyol resins at 80°C for 60min.

Fig. II-9. FTIR spectra of urethane reaction film with Desmodur

N3300 and acrylic polyol 0724 at 80°C for various curing time.

Fig. II-10. FTIR spectra of urethane reaction film with Desmodur N3300 and various polyol resins at 80°C for 60min.

Fig. III-1. Tan delta and T_g of cured urethane film reaction of Desmodur N3300 and various polyols at 80 °C for 30 min.

Fig. III-2. Variation of T_g of cured urethane film reaction of Desmodur N3300 and various polyols according to reaction time.

Fig. III-3. Tan delta and T_g of cured urethane film reaction of Desmodur N3300 and L75 with acrylic polyol 1106 as various equivalent ratio at 80 °C for 30 min.

Fig. III-4. Variation of ΔE of cured urethane film reaction of Desmodur N3300 and acrylic polyol 1106 at 80 °C for 60 min according to QUV testing time.

Fig. III-5. Variation of ΔE of cured urethane film reaction of Desmodur N3300 and acrylic polyol 0724 at 80 °C for 60 min according to heating temperature.

Fig. III-6. Variation of ΔE of cured urethane film reaction of Desmodur N3300 and various polyol at 80 °C for 60 min according to heating temperature at 150 °C.

Fig. III-7. Variation of viscosity of reaction solution diluted with thinner of Desmodur N3300 and L75 with acrylic polyol 1106 at 20 °C for 10 hour.

Fig. III-8. The variation of Storage modulus and loss modulus at 1.5Hz plotted against curing temperature for (H) acrylic polyol 1106 with Desmodur N3300 and L75 reaction.

Fig. IV-1. Reactivity of different aliphatic polyisocyanate hardeners.

Fig. IV-2. FTIR spectra of synthesis various resins.

Fig. IV-3. The variation of storage modulus and loss modulus at 1.5Hz plotted against various curing temperatures for

4HBA modified acrylic polyol (C) with desmodur N3600.

Fig. IV-4. The variation of storage modulus and loss modulus at 1.5Hz plotted against various isocyanates for 4HBA modified acrylic polyol (C) with desmodur N3600 at 60 °C.

Fig. IV-5. Plots of gel time and curing temperature for various acrylic polyols with desmodur N3600.

Fig. IV-6. Plots of gel time and curing temperature for 4HBA modified acrylic polyol (C) with various isocyanates.

Fig. IV-7. Plots of gel time and curing temperature for reaction of 4HBA modified acrylic polyol (C) and desmodur N3600 at various metal catalysts.

Fig. IV-8. Tan delta and T_g of cured urethane film with various polyols and desmodur N3600 at 80 °C for 30 min.

Fig. IV-9. Tan delta and T_g of cured urethane film with various polyols and desmodur N3600 at 80 °C for 30 min.

Fig. IV-10. Storage modulus of cured urethane film with 4HBA modified acrylic polyol (C) and desmodur N3600 as curing temperature.

Fig. IV-11. Storage modulus of cured urethane film reaction with 4HBA modified acrylic polyol (C) and desmodur N3600 at various metal catalysts.

Fig. V-1. Schematic illustration of the corrosion resistance mechanism by organic coatings.

Fig. V-2. Electrochemical system for EIS.

Fig. V-3. Schematic diagram of frequency response analyzer.

Fig. V-4.

(a) Equivalent circuit to present a simple electrochemical system.

(b) Nyquist plot for a simple electrochemical system.

(c) Equivalent circuit to present Warburg impedance.

(d) Nyquist plot for Warburg impedance.

Fig. V-5. NORSOK M501 cyclic test process.

Fig. V-6. Prohesion test facility.

- Fig. V-7. Change of impedance magnitude (at 0.01Hz) of all systems exposed to NORSOK M501 test.
- Fig. V-8. Change of impedance magnitude (at 0.01Hz) of No. 2 · 1, 2 · 2, 2 · 3 exposed to NORSOK M501 test.
- Fig. V-9. Change of impedance magnitude (at 0.01Hz) of No. 3 · 1, 3 · 2, 3 · 3 exposed to NORSOK M501 test.
- Fig. V-10. Change of impedance magnitude (at 0.01Hz) of No. 1 · 1, 2 · 1, 3 · 1 exposed to NORSOK M501 test.
- Fig. V-11. Change of impedance magnitude (at 0.01Hz) of all systems exposed to Prohesion test.
- Fig. V-12. Change of impedance magnitude (at 0.01Hz) of No. 2 · 1, 2 · 2, 2 · 3 exposed to Prohesion test.
- Fig. V-13. Change of impedance magnitude (at 0.01Hz) of No. 3 · 1, 3 · 2, 3 · 3 exposed to Prohesion test.
- Fig. V-14. Change of impedance magnitude (at 0.01Hz) of No. 1 · 1, 2 · 1, 3 · 1 exposed to Prohesion test.
- Fig. V-15. Change of water uptake of all systems exposed to NORSOK M501 test.
- Fig. V-16. Change of water uptake of No. 2 · 1, 2 · 2, 2 · 3 exposed to NORSOK M501 test.
- Fig. V-17. Change of water uptake of No. 3 · 1, 3 · 2, 3 · 3 exposed to NORSOK M501 test.
- Fig. V-18. Change of water uptake of No. 1 · 1, 2 · 1, 3 · 1 exposed to NORSOK M501 test.
- Fig. V-19. Change of water uptake of all systems exposed to Prohesion test.
- Fig. V-20. Change of water uptake of No. 2 · 1, 2 · 2, 2 · 3 exposed to Prohesion test.
- Fig. V-21. Change of water uptake of No. 3 · 1, 3 · 2, 3 · 3 exposed to Prohesion test.
- Fig. V-22. Change of water uptake of No. 1·1, 2·1, 3·1 exposed to Prohesion test.

제 I 장 서 론

Chapter 1

Introduction



제 I 장

서 론 (Introduction)

1.1 연구 배경

하이솔리드(high solid)우레탄 도료를 설명하기에 앞서 우레탄 도료의 경화제로 사용되는 이소시아네이트의 역사를 살펴보겠다. 우레탄의 최초 개발은 1849년 독일의 Wurtz에 의해 처음 이소시아네이트 화합물의 합성을 모체로 발달 되었으며, 이소시아네이트와 폴리올이 중부가반응에 의해 거대분자로 합성 되는데 약 1세기가 걸렸다. 1973년 Otto Bayer 박사팀에 의해 본격적인 합성개발이 진행된 우레탄의 개발은 나이론에 견줄만한 새로운 섬유를 만들기 위해서였다. 폴리우레탄은 처음에는 폼이나 플라스틱 조성물 제조에 사용 되었으나 2차 세계 대전 시 독일 잠수함의 단열재 및 방음제등으로 사용되면서 사용량이 증가되었다. 도료용 폴리우레탄은 1950년대 TDI 유도체가 생산되기 시작하면서 개발이 시작되었다. 1967년 연속공정으로 제조된 폴리우레탄은 새로운 형태의 물성이 뛰어난 도료로 각광을 받기 시작했다. 그 후 자동차의 보수용도장, 일반산업용 및 코일코팅, 운송수단의 열차 및 우주선, 목재가구, 콘크리트, 플라스틱류의 자동차 범퍼, 대쉬보드, 접착제의 실란트 및 실러등 다양한 소재에 적용 할 수 있는 도료에 응용되고 있다.

2005년 전 세계의 원 재료별 도료시장 현황은 Table I-1에 나타낸 것과 같으며, 2005년도 유럽의 폴리우레탄도료 소모량은 144만 톤으로 전세계 도료시장의 추세와 유사하게 18% 정도를 차지하고 있으며 1985년의 30만 톤의 9%에 비해 큰 폭으로 증가하였다.

한국의 폴리우레탄 도료 생산량은 Table I-2에 나타난 것과 같이 2001년 6만1천kl에서 2004년 9만kl로 50%이상 성장하였고 2007년도에는 10만kl로서 전체도료 시장에서 10% 이상 점유하고 있다.

**Table I -1. World Consumption in 2005 of Coating Raw Materials
by Product Type (Value)**

Product Type	Market Share	Remark
Alkyd resins / Oil free polyester	25.0	
Amino / Phenolic resins	3.0	
Nitrocellulose	2.0	
Polyurethanes	18.0	Solvent base
Unsaturated polyester	2.0	
Powder coating resins	9.0	
Waterborne coating resins	12.0	incl. CED
UV-curing resins	7.0	
Epoxy resins	9.0	
Acrylic resins	5.0	
Others	8.0	
Total	100.0	

* Literature: Polyurethanes Coatings, Adhesives and Sealants,
by Ulrich Meier · Westhues, EU Coatings Tech Files, 2008.

Table I -2. Production Transition of The Paint within The Country

(Domestic)

(Unit: kℓ)

구 분	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
유성계	18,653	15,493	14,505	14,050	12,638	12,852	16,465
조합페인트							
초화면 락카	21,070	22,921	20,377	19,852	16,198	16,330	15,879
알키드에나멜	33,569	34,116	32,746	38,687	37,566	42,421	33,603
바니쉬							
방청페인트	19,592	20,901	20,378	14,446	13,421	13,420	15,186
아미노알키드							
도료	14,243	14,567	13,306	17,968	16,060	16,489	17,249
비닐계도료	6,521	5,632	5,651	6,001	5,849	5,448	7,296
에폭시계도료	52,190	59,874	74,573	90,634	80,612	103,854	126,120
아크릴계도료	42,768	45,027	56,577	58,754	57,551	61,484	59,091
우레탄계도료	60,781	64,157	77,665	89,718	80,985	91,856	101,451
염화고무계							
도료	7,292	6,831	6,117	6,453	5,319	7,018	8,007
불포화폴리에							
스테르계도료	35,996	37,415	37,837	37,334	39,282	39,427	43,205
에멀전계도료	89,751	109,887	89,028	101,865	81,320	100,401	100,962
수용성수계							
도료	31,638	12,773	36,456	42,544	38,480	25,616	25,965
무기질계도료	10,804	10,405	14,447	15,595	15,001	17,530	20,017
분체도료	16,481	18,789	34,106	37,088	35,001	35,109	35,135
신나 류	119,782	109,717	115,008	118,656	103,592	107,145	114,626
기타 도료	208,251	195,762	206,783	230,318	212,583	223,808	248,267
계	789,382	784,267	855,560	939,963	851,458	920,208	988,524

* Data from Paint and Inks, 2002~2008 spring print.

폴리우레탄도료는 활성수소를 가진 폴리올과 이소시아네이트와 반응에서 고분자화되어 사용하고 있으며, 실온에서 충분히 반응하는 자연건조형 도료로 물성측면에서 종래의 고온 강제건조 도료의 성능과 동등하거나 그 이상을 나타낸다. 그러므로 최근 플라스틱과 같이 열에 민감한 소재나 우수한 물성을 요구하는 대형설비에 많이 사용되고 있다. 우레탄구조의 점탄성적 성질에 의한 저온특성으로 우주선에도 이용 할 정도로 대단히 낮은 온도에서도 우수한 기계적 물성을 나타낸다. 또한 화학적 물성이 우수하여 중방식 도료에도 널리 이용되고 있다. 그리고 내구성과 내후성도 지방족 또는 지환족 이소시아네이트를 사용함으로써 타 도료보다 우수한 물성을 얻을 수 있다.

장점으로 우레탄 결합 후 점탄성적 성질에 의해 낮은 온도에서 우수한 기계적 물성과 작업성 및 안정성을 나타낸다. 따라서 사용되는 폴리올과 이소시아네이트 원료 종류에 따라 물성의 특성을 다르게 얻을 수 있기 때문에 소비자의 요구에 맞는 여러 가지 물성, 즉, 유연성, 내구성, 내용제성 및 내화학적 물성 등을 주체 폴리올과 경화제 이소시아네이트 종류별로 배합을 조정 할 수 있는 장점을 갖고 있다. 반면 단점으로는 2액형 도료 타입으로서의 가사시간에 대한 한계점을 갖고 있다는 것이다.

폴리우레탄 도료는 Table I -3에 나타난 ASTM 분류에서와 같이 도료 종류에 따라 다양한 폴리올과 여러 종류의 이소시아네이트가 조합되어 금속용 방청 하도 도료로 많이 응용되고 있다.

Table I -3. ASTM Category of Polyurethane Paint

ASTM Classification	Category	Curing Process
1	Oil modified urethanes	Oxidation of double bonds
2	Moisture cure urethanes	Reaction with moisture
3	Blocked urethanes	Thermal unblocking
4	Prepolymer plus catalyst	Reaction with moisture
5	2 component urethanes	NCO + OH reaction

오일변성 우레탄 타입은 요오드가 가 높은 건성유와 지방산 및 프탈산과 다가가 알코올 등으로 합성하여 잉여 OH기에 아로마틱 이소시아네이트를 고분자화 반응시킨 1액형 자연건조 형으로서 알키드 타입의 합성 수지가 갖고 있는 다량의 에스테르 결합으로 인한 가수분해 안정성을 떨어뜨리기 쉬운 요인 때문에 생긴다는 것을 인식하였다. 그리고 그 개선방법으로 우레탄을 변성시킨 알키드 타입을 개발하게 되었다. 우레탄 알키드가 가진 우레탄 결합들과 건조 촉진제들은 우수한 가수분해 안정성을 나타내어 온돌방과 전통 마루판 및 한지장판 소재에 적용되어 표면의 보호와 장식용으로 코팅 할 수 있는 자연 건조형 속건 바니스로 매우 인기가 있다.

단점으로 유(oil)와 함께 변성된 아로마틱 이소시아네이트는 열과 햇빛에 의해 황변되는 것 때문에 종종 문제가 발생되고 있다. 습기경화형 우레탄도료는 폴리에테르와 아로마틱 및 알리파틱 이소시아네이트를 과잉의 이소시아네이트와 반응시켜 놓아 대기 중 수분과 반응하여 우레아 결합을 형성한다. 이소시아네이트 혼합 비율(ratio)을 적절하게 조합하여 사용 용도와 목적에 따라 올리고머 분자량과 화학적 관능기를 다양하게 합성 응용되어 왔다. 서유럽처럼 습기가 많고 연간 기온변화가 크지 않은 곳에서는 적절한 작업성과 우수한 내수성 때문에 중방식 하도도료에 많이 적용되었다. 그러나 사계절의 온도와 습도차이가 심한 한국의 도장환경에서는 도막기포 및 건조지연 등 심각한 작업상의 문제발생으로 성공적인 정착을 하지 못하였다.

블록우레탄 타입 도료는 폴리에스테르폴리올과 아크릴폴리올을 주체로 하고 이소시아네이트기를 카프로락탐 메칠에칠 케토옥심과 디말로네이트를 차폐하고 있어 이는 1액형 우레탄 타입 도료로서 2액형 우레탄 타입의 단점인 가사시간 내에 작업하여야 하는 것을 극복할 수 있었다.

프리폴리머와 촉매 타입도료는 과량의 이소시아네이트와 폴리올 즉, 피마자유 및 폴리에테르류 또는 피마자유와 폴리올의 에스테르 교환체 등과 반응시켜 프리폴리머를 만들고 우레탄경화 촉매인 아민류와 금속염계 및 나프텐 산염계 들을 반응시킨 2액형 타입으로 촉매를 사용하지 않으면 경화가 늦기 때문에 사용 전에 반드시 첨가하여야 한다. 이때 촉매의 역할은 활성수소화합물과 같다. 주용도는 금속용, 목재용, 건축용 및

플라스틱용 도료에 이용되지만 2액형 폴리올 경화형 보다 물성이 떨어져 용도가 부분적으로 제한을 받고 있다.

2액형 폴리우레탄 타입 도료는 여러 가지 폴리올의 종류 즉, 알키드 폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올 및 아크릴 폴리올 등 다양한 분자량과 화학적 특성을 가진 합성수지를 주체로 이용 할 수 있다. 또한 각종 지방족 및 지환족 경화제와 화학반응이 되었을 때 내약품성, 내구성, 내후성에 영향을 주어 주체와 경화제의 정도와 연신력을 조정함으로써 우수한 물성의 도막을 확보할 수 있다[1~5].

또한, 환경친화적인 측면에서 세계적으로 VOC에 대한 환경오염 규제는 미국의 Rule 66 제정이 최초의 정책이고, 미국 환경보호국 (EPA)의 대기정화법(Clean Air Act: CAA)이 제정된 이후 도료분야에서는 지속적으로 환경오염에 대한 해결 대책을 마련 해 왔다. 국제적으로 VOC 규제에 대비하여 유럽에서는 수용성 도료화 및 분체(powder)타입 도료화로, 미국은 하이솔리드(high solid) 타입 도료화로 환경규제에 대비하고 있는 경향이다[6,7].

최근 한국도료 시장에서도 에너지절약, 내후성, 작업성, 환경친화적 및 내화학적 물성이 우수한 하이솔리드 타입의 도료가 자동차, 전동차, 중장비 및 산업 기계류 등의 생산업체로부터 개발요구의 중요성이 인식 되고있다. 그 중에 건조성과 작업성 및 내후성이 우수한 아크릴폴리올류는 최근 다양한 화학적 특성을 지닌 모노머와 반응 개시제 개발에 따른 하이솔리드 아크릴 폴리올류의 수지 합성이 가능 해 졌다. 도료분야에서는 다양한 알리파틱 폴리이소시아네이트류 경화제와 성분 조정으로 제조할 수 있는 2액형 도료로의 응용이 VOC 규제에 대처하는 최선의 방법으로 추천되고 있는 것이 현실이다[8].

또 다른 환경친화적 도료로 개발이 활발한 각종 수용성(water bone base) 타입 도료는 현장 적용성 테스트 결과 작업성, 건조성, 생산성 및 경제성 측면에서 아직도 유성(solvent base)타입 도료에 현저하게 못 미치고 있어 유성 타입 도료의 하이솔리드화가 더욱 필요하게 되었다.

1.2 연구 내용

본 논문은 제 I 장에서부터 제 VI 장까지 구성되어 있으며 연구내용은 다음과 같다.

2액형 우레탄 하이솔리드 도료시험방법을 종래의 점도측정과 산가 관리 등 주제 수지의 단순 관리방법에서 유변학적 이론을 적용하여 접근하였다. 경화제를 지정한 후 주제용 수지의 종류에 따른 반응정도 측정을 GPC와 DSC를 이용하여 각 수지의 T_g 와 수평균 분자량(M_n) 및 중량평균 분자량(M_w)을 측정하였고 다분산지수도 측정하였다. 우레탄 도료 도막의 점탄성적 성질을 이용하여 RPT3000과 DMA 및 인장력 측정기 등의 분석기기를 사용하여 반응속도와 도막의 기계적 물성특성을 측정하였다. 기존에는 경화제 물성검증을 단순 NCO 측정 및 당량 등으로 측정관리 하였으나, 본 연구에서는 경화제 T_g 와 반응성을 GPC와 DSC를 사용하여 자체 T_g 측정과 분자량 측정 후 폴리올을 지정한 후 RPT3000, DSC, DMA, Rheometer 등의 분석기기를 사용하여 반응속도와 도막의 동적·기계적 물성특성을 측정하였다.

특히, DMA와 Rheometer를 이용한 storage modulus 값과 loss modulus 값 측정에서 얻어진 $\tan \delta$ 값을 산출하여 경화도막의 T_g 와 가사시간 등을 분석 검증하는 방법으로 실험하여 측정원리에 따라 각 경화특성을 이론적으로 고찰하였다.

또한, 환경친화적인 측면에서 기존에 일반적으로 사용되고 있는 아민계와 주석계통 촉매의 단점인 냄새와 독성 및 도막 물성 저하 부문에는 저독성 지르코늄 및 비스무스계 우레탄경화 금속촉매 개발에 따른 제품 반응성과 도막의 기본 물성실험 및 현재의 노화진행 정도와 방식성능을 평가해 보았다[9~11].

본 논문의 부문별 내용은 II 장과 III 장에서는 각종 도료용 폴리올 종류에 따른 폴리이소시아네이트와의 반응성 및 물성검증과 IV 장에서는 Tone M100과 4HBA 및 HEMA 변성 하이솔리드 아크릴 우레탄 도료의 점탄성적 성질을 이용하여 하이솔리드화에 따른 적절한 수지 모노머 선택과 이소시아네이트와의 반응속도를 측정한 후 상·하도 도료

바인더로서 중요물성을 시험하였고, V 장에서는 반응성이 우수하게 나타난 Tone M100과 4HBA 변성 하이솔리드 아크릴 수지에 적절한 방청안료를 선택 적용하여 도료를 제조하여 교류임피던스(EIS)법을 이용한 아크릴 우레탄도료의 방식성능을 평가하였다[12]. 도막의 노화정도를 평가하여 정량화 하기 위한 대표적인 시험방법에는 ASTM D 5894와 ASTM G 85 및 NORSOK M501 test 등이 있다. 본 실험에서는 도막의 노화시간을 단축시키고 재현성과 신뢰성이 높은 NORSOK M501 (ISO 20340)과 Prohesion (ASTM G85 Annex A5)의 Thermal cycling test 등을 이용하여 도막을 노화시킨 후 광택소실, 색상차이, 도막외관, 접착력 등의 물성변화 과정을 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)로 측정하였다. 그 결과 도막의 현재 노화진행 상태와 방식성능을 파악하여 장기적으로 도막의 예측 수명을 측정할 수 있는 결과를 도출 하였으며, 제 VI 장에서는 본 논문의 결론을 제시하였다.



참고문헌 [Literature on Reference]

- [1] E. S. Kim, Polyurethane Coating, Polyurethanes Coatings, PU Science and Technology, **3**, 355, The Polyurethane Society of Korea (2006).
- [2] U. M. Westhues, Polyurethanes Coatings, Adhesives and Sealants, EU Coatings Tech Files, **2**, 17 (2008).
- [3] S. H. Choi, Polyol for Polyurethane and Foam, Polymer Science and Technology, **10**, 5, 621, The Polymer Society of Korea (1999).
- [4] Dr. Manfred Bock, Polyurethane for Coatings. 3, 65. Curt R Vincentz Verlag, Hannover (2001).
- [5] 新律治雄, 合成樹脂塗料, 6, 187. 高分子刊行會 (1963).
- [6] C. S. Suh, Ph. D. Dissertation, A Study on Syntheses of Urethane Acrylates and Their UV-Cured Characteristics, Busan National University, Busan, Korea (1994).
- [7] J. H. Park, Ph. D. Dissertation, Cure Kinetics and Film Properties of Epoxy and CTBN Toughened Epoxy Powder Coating, 39, Busan National University, Busan, Korea (1998).
- [8] R. Buter, Low Molecular Weight Acrylic Resins for High Solids Automotive Topcoats, JCT, Vol 59, 749, 37 (1987).
- [9] T. G. Mezger, The Rheology Hand Book, **8**, 117, Curt R Vincentz Verlag, Hannover (2002).
- [10] A. R. Marrion, The Chemistry and Physics of Coatings, 2nd Edition, 1~7, 1, The Royal Society of Chemistry (2004).
- [11] N. Tuck, PKT Oldring, Resin for Surface Coatings Volume 3, (Second Edition) 1, 3, SITA Technology Limited (2001).
- [12] D. Kranbuehl and A. Domanski, In Situ Monitoring of Coating Polymerization, Cure and Aging Using Frequency Dependent Dielectric Monitoring, Vol **1**, 6, 48, JCT Coating Tech (2004).

제 II 장

도료용 폴리올 종류에 따른
폴리이소시아네이트와의 반응성

Chapter II

**The Reactivity of Different Polyols
for Paint to Polyisocyanate**

제 II 장

도료용 폴리올 종류에 따른 폴리이소시아네이트와의 반응성

2.1 서 론

2액형 공업용 폴리우레탄(Polyurethane)도료는 경화 후 분자간 화학 결합에 의해 3차원 망상구조를 형성하게 된다. 또한 외부 힘에 의하여 탄성체가 변형되어도 원래대로 회복하는 성질이 강하다고 알려져 있다[1]. 특히, 열가소성 탄성체에 비교하여 변형이나 열에 대한 내구성이 좋고 도막외관 및 도장 작업성이 매우 우수하여 공업용 소재들의 도장재료로 많이 이용되고 있다. 폴리우레탄 도료는 사용목적에 따라 알키드 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에스테르 변성 아크릴 폴리올 및 아크릴 폴리올 등으로 분류하고 있다.

폴리올의 반응성은 히드록시기의 전기 음성도에 의해서 영향을 받으며 전기음성도가 높을수록 반응이 빨라진다. 전기 음성도는 히드록시기 결합의 전자주게 또는 전자받게 그룹의 근접 정도에 따라 달라진다. 대부분 유기 수지에서 이종원소(heteroelement)는 수지에 존재하지 않지만 alkyl 또는 oxygenated group과 같은 전자주게가 히드록시기와 근접해 있다면 반응도에서 활성저하 효과를 가진다. 20℃에서 방향족 이소시아네이트와 다양한 OH기의 반응성은 secondary OH기가 1이었을 때 primary OH기 속도가 2~4배 빠르며 tertiary OH기가 0.01, 물의 OH기가 0.4, 페놀의 OH기가 0.01로 그 반응성 정도를 나타낸다.

본 연구에서는 2액형 공업용 우레탄 도료의 물성에 있어 폴리올의 화학적 성질 및 도막의 가교밀도가 많은 영향을 미치기 때문에 2액형 우레탄도료용 바인더의 최적 물성조건을 시험하기 위하여 건조도막의 점탄성 성질을 이용하였다. 따라서 각 수지의 화학적 조성을 다르게 하고 용제와 점도 및 산가를 동일한 조건으로 하고 서로 다른 형태의 8가지 폴리올에 이소시아네이트 경화제를 혼합하여 각각의 반응속도 및 반응

정도를 동적·기계적 특성을 측정하여 기존의 기계적 물성과의 관계를 검토했다. 또한 폴리올의 점도, 히드록시기 함량, 산가 및 용제를 동일하게 희석한 수지를 용제 종류별로 신나의 증발성과 경화성 관련요소를 일정하게 조정 한 후 폴리올 수지의 T_g 및 수평균 분자량(M_n)과 중량평균 분자량(M_w)을 측정하여 polydispersity 값을 구하였다. 그리고 우레탄 경화도막의 대수 감쇄율(Log Damp, $\tan \delta$) 값, cycle time 측정에 의한 경화속도, 경화도막 T_g , loss modulus 및 storage modulus 값을 측정하여 2액형 우레탄도료의 경화속도와 가사시간 측정 및 올리고머들의 동적 점탄성을 측정하여 유변학적 이론을 도료제조에 적용하여 도료의 물성 개선과 이를 합리적으로 응용할 수 있도록 하기 위함이다[1~4].

2.2 실험

가. 시약

알키드 폴리올과 폴리에스테르 폴리올 및 폴리에스테르 변성 아크릴 폴리올 수지의 합성에 사용된 원료는 Table II-1과 2에 나타난 것과 같다. coconut fatty acid (COCOFA), phthalic anhydride (PAn), maleic anhydride(MAn), terephthalic acid (TPA), isophthalic acid, adipic acid(Ad. A)를 사용하였고, 다가알콜로는 trimethylol propane (TMP), pentaerithritol (PENTA), neopentyl glycol (NPG), 1,6-hexandiol (1,6-HD)을 정제 없이 사용하였다. Polyester 변성아크릴 polyol 수지 및 acrylic polyol수지의 합성에 사용된 원료는 Table II-3과 4의 내용 중 styrene monomer(SM), methyl methacrylate(MMA), acrylic acid(A.A), methacrylic acid(MA.A), ethylhexyl acrylate(EHA), butyl acrylate(BAM), ethyl acrylate(EAM)와 hydroxy ethyl acrylate(HEA), hydroxy ethyl methacrylate(HEMA)를 사용하였고, 중합개시제로는 t-butyl perbenzoate(TBPB)과 benzoyl peroxide(BPO), 용제는 Table II-5 에서의 xylene, n-butyl acetate를 사용하였다.

경화제 polyisocyanate prepolymer는 HDI trimer (Scheme II-1) 구조와 TDI adduct (Scheme II-2) 화합물(Desmodur N-3300, NCO % = 21.6, Desmodur L-75 NCO % = 13.5)을 사용하였으며, 경화촉매는 지방족 폴리이소시아네이트에 DBTDL (dibutyl tin dilaurate), 방향족 이소시아 네이트계에 사용되는 아민계 촉매는 Desmorapid PP

(tertiary amine)를 사용 하였고, 투명도료 제조 시에는 소포제 BYK 065와 표면조정제 BYK 358을 사용하였다.

Table II-1. The Main Types of Oils and Polyols for Polyurethane Coating

Types of oils and polyols	Chemical formula	Equivalent weight	Mw	Phase	Boiling point (°C)
Castor oil	RCOOR"	310.0	310.0	Liquid	—
Coconut oil fat acid	RCOOH	210.0	210.0	Liquid	—
Di propylene glycol	$(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_2\text{O}$	67.1	134.2	Liquid	230.0
Trimethylol ethane	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	40.1	80.2	Solid	—
Pentaerythritol	$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$	34.0	68.0	Solid	—
Trimethylol propane	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_3$	44.7	134.1	Solid	—
Glycerol	$\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$	30.7	61.4	Liquid	290.0
Ethylene glycol	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	31.0	62.0	Liquid	198.0
Propylene glycol	$\text{HC}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	38.1	76.2	Liquid	187.0
Neopentyl glycol	$(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	52.1	104.2	Solid	—

Table II-2. The Main Types of Poly Acids for Polyurethane Coating

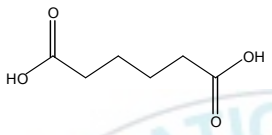
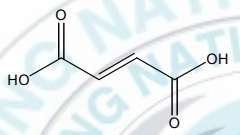
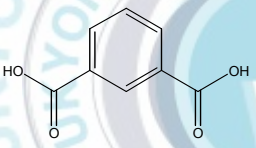
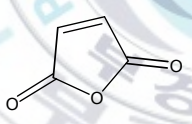
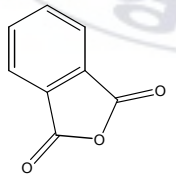
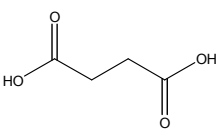
Types of poly acids	Chemical formula	Equivalent weight	Mw	Phase	Boiling point (°C)
Adipic acid		73.1	146.1	Solid	—
Fumaric acid		58.0	116.0	Solid	—
Isophthalic acid		83.1	166.2	Solid	—
Maleic anhydride		49.0	98.0	Solid	200.0
Phthalic anhydride		74.1	148.2	Solid	284.0
Succinic acid		59.0	118.0	Solid	235.0

Table II-3. The Main Types of Monomers for Acrylic Polyol



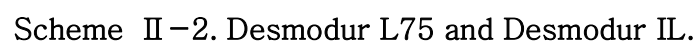
Monomers		T _g (°C)	SP	Mw	Monomers		T _g (°C)	SP	Mw
Hard type monomer	Styrene	100	9.35	104	-OH	HEMA	55	9.90	130
	MMA	105	9.23	100		HEA	-60	10.62	116
	EMA	65	8.30	114		HPMA	76	9.7	144
	n-BMA	20	8.25	142		HPA	-60	9.90	130
	I-BMA	53	8.15	142		Tone-100	-37	-	344
	t-BMA	107	8.05	142	Amide	AAm	165	12.0	71
	AN	97	10.56	53		MAAm	197	11.7	85
	MAN	120	10.20	67		N-MAM	100	11.0	101
						N-MAM-BE	0	9.50	157
					Epoxy 	GA	-10	8.60	128
Soft type monomer	MA	10	9.38	86		GMA	46	8.30	142
	EA	-24	8.81	100	Amine	DMAEMA	19	10.60	177
	n-BA	-54	8.63	128		DEAEMA	16-24	10.50	185
	i-BA	-22	8.50	128		t-BAEMA	33	10.30	185
	t-BA	43	8.37	128		VT	101	9.10	118
	2-EHA	-85	7.87	184	Others	α -MeST	168	9.11	118
	2-EHMA	-10	7.85	198		VAc	32	9.05	86.1
	(S)LMA	-65	7.80	254		VCl	81	7.80	62.5
						Cardur-MA	-10	8.56	-
						AAEM	7	-	214.2
-COOH	AAc	106	12.89	72					
	MAAc	185	13.11	86					

Table II-4. The Main Types of Initiators for Acrylic Polyol

Types of initiators	Half-life period (hr)		Activation energy (kcal / mol)	Remark
	Temperature (°C)	Half-life (hr)		
Benzoyl peroxide	74°C	10.0	31.1	Powder phase
di-t-Butyl peroxide	124°C	10.0	37.3	—
Cumene hydroperoxide	158°C	10.0	30.0	—
t-Butyl hydroperoxide	167°C	10.0	—	—
t-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate	72.5°C	10.0	29.2	Handling safely
t-Butyl peroxy benzoate	104°C	10.0	35.2	Handling safely
Azobi dimethyl-valeronitrile	48°C	10.0	29.0	—
Azobis-isobutyronitrile	32°C	10.0	34.0	Powder phase

Table II-5. The Solvent Characteristics for Polyurethane Coating

Solvent / blend	Content of the blend	HBA	Viscosity(cp)
MPA	100	10.5	1.20
Xylene/MPA	55/45	7.0	0.89
MAK	100	9.0	0.81
n-Butyl acetate	100	8.0	0.73
Xylene/Ethyl acetate	30/70	7.2	0.50
Ethyl acetate	100	8.4	0.46
Acetone	100	12.5	0.32



20

(1) 아크릴 폴리올의 합성

아크릴 폴리올 합성은 반응기에 xylene과 n-butyl acetate를 넣고 reflux temperature 또는 95~100℃로 승온한 다음 styrene monomer(SM), acrylic acid(A.A), ethylhexyl acrylate(EHA), butyl acrylate(BAM), hydroxy ethyl methacrylate(HEMA)와 중합 개시제 TBPB, BPO를 넣어 혼합한 액을 3시간 동안 적하하고 초기 개시제의 5%를 1시간 뒤에 추가로 넣은 뒤 3~4시간 반응시켜 라디칼 중합체를 얻었다. 각 수지는 수산기 값과 Fox식으로 계산한 이론상의 T_g 값을 10℃와 40℃로 하였고, 얻어진 수지의 점도도 비슷하게 설계하였으며 수지의 고형분은 60 wt%로 하여 xylene / n-butyl acetate = 8 / 2의 비율로 희석하였다[5].

(2) 알키드 폴리올의 합성

반응기에 coconut fatty acid, phthalic anhydride, pentaerithritol, trimethylol propane을 넣은 후 N₂ gas blowing 상태 하에서 220℃까지 서서히 승온한 후 xylene을 환류시키면서 점도 및 산가를 체크하고 Gardner (25℃)=V~W, Z1~Z3, 산가 3~9mg KOH/g가 되었을 때 진공으로 xylene을 회수한 후 냉각시켜 수지의 고형분을 60 wt%로 하여 xylene / n-butyl acetate = 8 / 2로 희석하였다[6].

(3) 폴리에스테르 폴리올의 합성

반응기에 phthalic anhydride, terephthalic acid, iso phthalic acid, adipic acid를 넣고 다가 알콜로는 trimethylol propanol, neopentyl glycol을 넣고, N₂ gas를 불어넣은 상태에서 220℃까지 서서히 승온하여 산가가 2 mg KOH/g 이하일 때까지 반응시킨다. 그 다음 160℃이하에서 다가산을 추가로 넣고 다시 220℃까지 서서히 승온시킨 후 xylene을 환류시켜 일정 점도 및 산가가 될 때까지 유지시킨 뒤 진공으로 xylene을 회수한 후 냉각하고 수지의 고형분을 60wt%로 하여 xylene / n-butyl acetate = 8 / 2로 희석하였다[7,8].

(4) 폴리에스테르 변성 아크릴 폴리올의 합성

반응기에 phthalic anhydride와 maleic anhydride 및 adipic acid를 넣고 다가 알콜로 trimethylol propanol과 neopentyl glycol을 넣은 후 N₂ gas를 불어넣은 상태에서 220℃까지 서서히 승온시켜 산가가 5 mg KOH / g 이하 일 때까지 반응시킨 후 냉각하여 160℃ 이하에서 다가산을

추가로 넣고 다시 220℃까지 서서히 승온시킨 후 xylene을 환류시켜 일정한 점도 및 산가가 될 때까지 유지시킨 뒤 진공으로 xylene을 회수한 다음 냉각시켜 수지의 고형분을 60wt%로 조절하고 xylene / n-butyl acetate = 8 / 2로 희석한 후 반응기에 xylene과 n-butyl acetate 및 합성한 폴리에스테르수지를 넣고 95~100℃로 승온시킨 뒤 styrene monomer, methyl methacrylate, ethylhexyl acrylate, butyl acrylate, hydroxy ethyl methacrylate 단량체와 중합개시제로서 TBPB와 BPO를 넣어 혼합액을 3시간 동안 적하하고 초기 개시제의 5%를 1시간 뒤에 추가한 뒤 3~4시간 반응시켜 중합체를 얻었다. 각 수지는 수산기 값과 Fox 식으로 계산한 이론상의 T_g 값을 50℃로 하고 OH함량이 4%인 수지들은 Gardner 점도로 V~W, OH함량이 2%인 수지들은 Z2~Z3으로 설계하였고 수지의 고형분은 60 wt%로 하여 xylene / n-butyl acetate = 8 / 2의 비율로 희석하였다[9].

다. Dynamic mechanical analysis(동적 점탄성 측정기)에 의한 경화반응 측정원리

시간과 하중의 변화를 주면서 온도를 조절하여 시료의 열적거동과 기계적 거동을 측정하기 위한 장비로서 저장탄성율(storage modulus)과 손실탄성율(loss modulus) 그리고 시료의 변형계수온도 및 가변하중을 주는 주기(Hz) 함수 등을 측정할 수 있다. 시료에 일정한 힘을 주기적으로 가하면 응력이 발생하여 응력에 따라 변형을 하게 된다. 이와 같이 재료의 점탄성은 시간의 경과에 따라 주기적으로 변하는 응력의 위상차가 발생하게 된다.

우레탄 폴리올 수지의 조성 및 경화온도는 가교밀도와 가교점 분포 및 망상구조의 형태와 관련된 고분자 점탄성 성질에 영향을 미친다. 일반적으로 가교밀도가 증가하면 가교점간 분자량 분포가 불균일하게 되어 분자쇄가 변형되기 때문에 $\tan \delta$ 값이 작아지고, 가교점의 분자쇄가 변형되기 쉬울수록 $\tan \delta$ 값이 커지게 된다. 따라서, $\tan \delta$ 값이 작을수록 또는 T_g 가 높을수록 반응이 더 진행되었다고 할 수 있다.

라. Rotational Rheometer를 통한 Gel time 측정원리

열경화성 고분자의 경화반응 중 점성도 변화에 의한 유변학적 연구가 많이 보고되고 있다. 그 중에서 열가소성수지의 점성도의 온도 의존성을 나타내기 위한 William Landel Ferry식을 수정하여 열경화성 수지의 유변학적 변화를 예측하는 연구도 진행되고 있다. 점탄성체가 탄성고체로 변화하는 것이 열경화성수지 도료의 가교반응에서 점탄성을 나타낸다. 그러나, 반응 중 다양한 분자형태를 가지기 때문에 분자구조와 레오로지 관계에 대한 설명이 부족한 실정이다. 경화반응이 일어나 분자량이 무한대로 접근할 수 있는 지점이 망상구조가 형성되는 순간이며 이 순간을 겔화점이라 한다. 겔화 지점은 실험적으로 구하기가 힘들어 초기점도에 대한 상대점도가 1,000~10,000 에서의 겔화점 또는 storage modulus와 loss modulus가 일치하는 점. 즉, $\tan \delta$ 값이 1인 지점을 겔화점으로 하였다[10].

마. Pendulum 점탄성 측정기에 의한 경화반응 측정원리

Pendulum 점탄성 측정기는 주어진 경화온도에서 진동주기와 Damping 값을 나타내는데 진동주기는 도료의 경화반응이 열에 의해 진행됨에 따라 가교반응 및 가교결합이 일어나면서 시료의 탄성이 커지기 때문에 진동주기가 짧아지고 Log Damping 값이 변하게 된다. 그것은 강체진자(Rigid · Body Pendulum)의 진동감쇄로서 도막형성과정의 점탄성을 측정하는 것으로 강체진자의 회전축 부분에 도막이 형성되어 자유진동을 시키면 도막의 점탄성 변화에 응답하여 Pendulum 진동주기 T 및 대수 감쇄 δ (Δ)가 변한다. 이 때 Pendulum의 회전축 부분에 있어서 도막의 역학적 응답을 Pendulum 진동운동으로 취급하고 T 및 δ (Δ)를 측정하여 도막의 저장모듈러스(G') 및 손실모듈러스(G'')로 나타내는 도료의 열경화 반응의 과정변화를 측정할 수 있다. 이 진동계에 있어서 Pendulum이 정지 지점으로부터 swing 각 만큼 변위하면 도막은 변이속도 및 변이량에 대응하여 Knife edge의 측면에 대하여 Fig. II-1 과 같이 수직 방향의 응력이 발생한다.

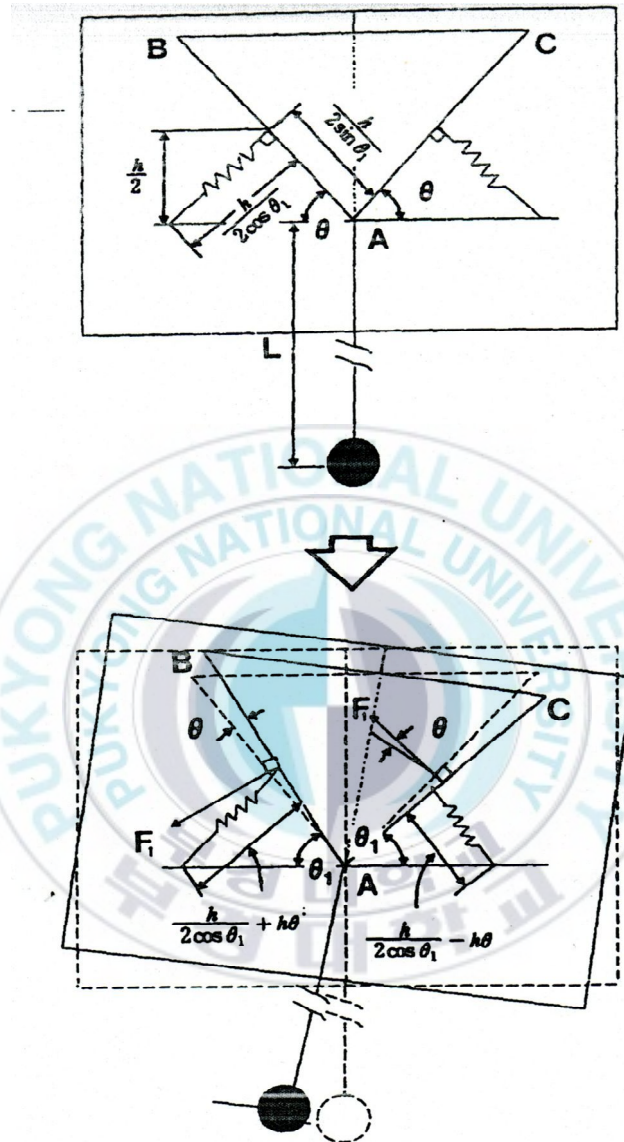


Fig. II-1. Mechanical model of a rigid body pendulum.

바. FTIR에 의한 관능기의 변화 측정원리

Polyol과 isocyanate prepolymer의 배합 비는 $\text{NCO}/\text{OH} = 1/1$ 의 화학당량비로 혼합하여 $50\mu\text{m}$ 의 건조도막 두께로 만들어 건조기 온도 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 에서 20, 30, 60, 90분 및 120분 동안 경화시켜 도막의 온도별 반응률을 측정한다. 경화율의 측정은 FTIR (BIO · RAD Co. Ltd, FT165형)의 스펙트럼 변화로 관찰하였다. 경화 전후의 NCO기 ($2,270\text{cm}^{-1}$)의 흡광도의 변화에 따라 관능기의 감소율을 관찰하는 방법으로 시간 및 온도에 따라 화학적 반응의 완성도를 측정한다[11].

2.3 결과 및 고찰

가. 동적 점탄성 측정기(DMA)에 의한 경화 반응 측정

Table II-6과 7에 나타난 히드록시기 함량이 같은 폴리올들과 2개의 이소시아네이트 경화제인 알리파틱 이소시아네이트 N3300 및 아로마틱 이소시아네이트 L75와 반응시켜 만든 도막을 각각 $50\mu\text{m}$ 두께로 조절하여 80°C 에서 60분 건조하여 2일 동안 상온 건조 후 시험하였다.

Fig. II-2~4에서는 경화된 우레탄 도막의 T_g 와 $\tan \delta$ (Log damping) 값과 DMA 측정은 분당 5°C 승온 시키면서 그 최대 피크온도 일 때가 경화도막의 T_g 로 하여 그 때의 대수 감쇄율을 시료의 점탄성 비로 나타내었다.

T_g 는 반응온도가 높을수록 폴리에스테르수지보다 알키드 수지의 경화도가 급격하게 증가되어 가교반응에 의해서 $\tan \delta$ 값이 감소하였다. Tables II-6~10에 나타난 결과에서 $\tan \delta$ 값이 높은 것이 $\tan \delta$ 값이 낮은 것보다 기계적 물성이 상대적으로 우수하다고 할 수 있다.

Table II-8에서 보듯이 히드록시기 함량이 같은 폴리올과 경화제 N3300 과 L75 를 80°C 에서 1시간 경화 후 aging time 3일 후 반응성을 $\tan \delta$ 로 알 수 있다. N3300 과의 반응성에서 $\tan \delta$ 값이 낮은 순으로 보면 $C > A > H > D > B$ 로 나타났으며 L75와의 반응에서는 $\tan \delta$ 값이 $C = H = D > B > A$ 순으로 나타났다.

이 반응들에 경화 촉진제 DBTDL 과 Desmodur Rapid PP를 첨가해서

반응을 시켰을 때 반응성은 Tables II-6과 9에서 보듯이 경화제 N3300 과의 반응시 10% DBTDL 1% 사용했을 때는 $\tan \delta$ 값이 $A > D > H > C > B$ 순으로 낮았으며 10% DBTDL 0.2% 사용했을 때는 $\tan \delta$ 값이 $C > A > H > D > B$ 순으로 낮았고, 경화제 L75 와의 반응시 5% Desmodur Rapid PP 0.25% 사용했을 때는 $\tan \delta$ 값이 $A > H > D > C > B$ 순으로 낮게 나타났다.

히드록시기 함량이 다른 폴리올 들의 반응에서는 $\tan \delta$ 값이 Table II-9와 10에서 보듯이 경화제 N3300 과 반응 시 $A(4\%) < E(2\%)$, $B(4\%) > F(2\%)$, $C(4\%) > G(2\%)$ 순으로 낮았으며, 경화제 L75 와의 반응 시 $A(4\%) > E(2\%)$, $B(4\%) > F(2\%)$, $C(4\%) > G(2\%)$ 순으로 낮은 것으로 결과가 나왔다.



Table II-6. Test Results of the Urethane Film Reaction with L75 and Various Polyol Resins Contained 5% Desmodur Rapid PP 0.2%, Measured by DMA, Rheometer and RPT3000

Resin Test items			A/C 0724 (A)	Alkyd 0725 (B)	PE 0725 (C)	PE A/C 0831 (D)	A/C 1106 (H)
			PP	PP	PP	PP	PP
			L75	L75	L75	L75	L75
DMA 50 (μm)	$\tan \delta$	$80 \times$ 1hr	0.72	0.85	0.75	0.78	0.74
	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	$80 \times$ 1hr	119 (94)	109 (118)	71 (77)	96 (84)	111 (78)
Rheometer ($\tan \delta = 1, ^{\circ}\text{C}$)			110 (108, 10% DBTDL 1%)	121 (121, 10% DBTDL 1%)	93 (93, 10% DBTDL 1%)	110 (107, 10% DBTDL 1%)	116
RPT 3000 (Cycle time) 40 μm			2	5	1	4	3

* RPT3000 cycle time; 1: Fast, 5: Slow

Table II-7. Test Results of the Urethane Film Reaction of Different Hydroxy Value Acrylic, Alkyd and Polyester Polyol Resin with N3300

(); increase T_g of after chemical reaction

Resin			Acrylic polyol		Alkyd polyol		Polyester polyol	
			0724 (A) 4%	0822 (E) 2%	0725 (B) 4%	0810 (F) 2%	0725 (C) 4%	0820 (G) 2%
DMA 50 (μm)	$\tan \delta$	80 × 1hr	0.86	0.976	1.04	1.19	0.8	1.378
	T_g ($^{\circ}C$)	80 × 1hr	73 (48)	67 (28)	67 (76)	61 (58)	41.5 (48)	33 (37.3)
Rheometer ($\tan \delta = 1, ^{\circ}C$)			109	109	131	119	74.5	107
RPT 3000 (Cycle time) 40 μm			SF	FS	F	S	F	S

* RPT3000 cycle time; F: Fast, S: Slow

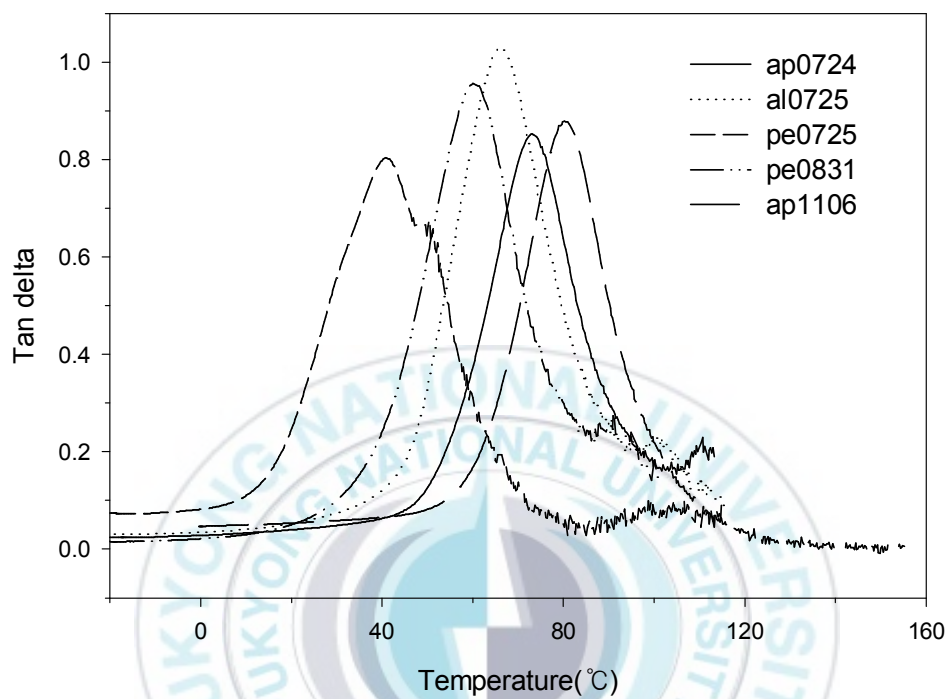


Fig. II-2. Tan delta and T_g of cured urethane film reaction of desmodur N3300 and various polyols at 80°C for 60min.

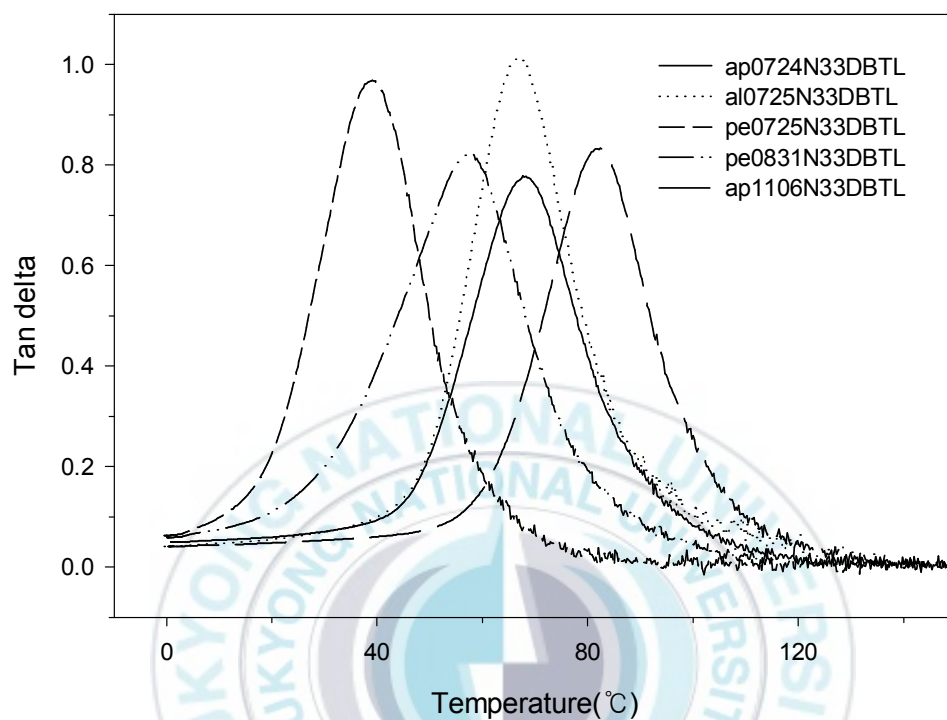


Fig. II-3. Tan delta and T_g of cured urethane film reaction of desmodur N3300 and various polyols with addition of DBTDL catalyst at 80°C for 60min.

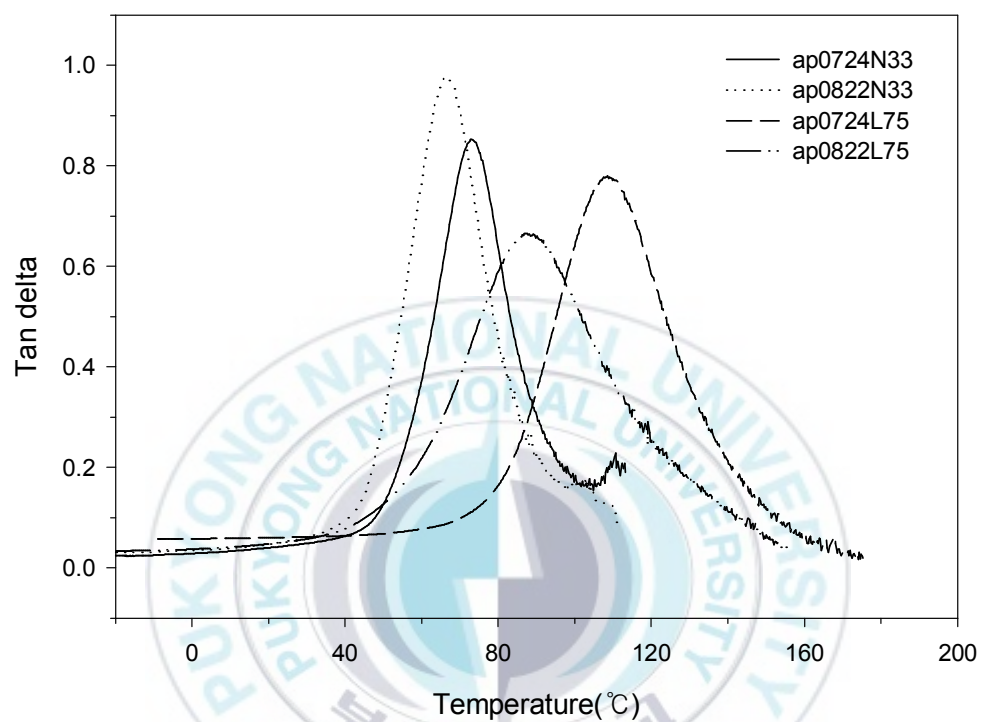


Fig. II -4. Tan delta and T_g of cured urethane film reaction of acrylic polyol containing different hydroxy value (2%, 4%) with desmodur N3300 and L75 at 80°C for 60min.

Table II-8. Test Results of the Urethane Film Reaction with N3300, L75 and Various Polyol Resins Measured by DMA, Rheometer and RPT3000

Resin Test item			A/C 0724 (A)		Alkyd 0725(B)		PE 0725 (C)		PE A/C 0831(D)		A/C 1106 (H)	
			N3300	L75	N3300	L75	N3300	L75	N3300	L75	N3300	L75
DMA 50 (μm)	$\tan \delta$	$\times$ 80 1hr	0.86	0.78	1.035	0.75	0.8	0.725 (0.68)	0.96	0.725	0.89	0.725
	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	$\times$ 80 1hr	73 (48)	109 (84)	67 (76)	105 (106)	42 (48)	54 (60)	61 (49)	80 (68)	82 (50)	104 (72)
Rheometer ($\tan \delta = 1, ^{\circ}\text{C}$)			109	114	130	130 $\uparrow$	75	100	115	119	113	115
RPT 3000 (Cycle time) 40 μm			2	2	5	5	1	1	3	4	4	3

* RPT3000 cycle time; 1: Fast, 5: Slow

Table II-9. Test Results of the Urethane Film Reaction with N3300 and Various Polyol Resins Contained 10% DBTDL (0.2%, 1%) Measured by DMA, Rheometer and RPT 3000

Resin Test item			A/C 0724 (A)	Alkyd 0725 (B)	PE 0725 (C)	PE A/C 0831 (D)	A/C 1106 (H)
			DBTL	DBTL	DBTL	DBTL	DBTL
			N3300	N3300	N3300	N3300	N3300
DMA 50 (μm)	$\tan \delta$	80 $\times$ 1hr	0.78 (0.86) / 0.2%	1.03 (1.0) / 0.2%	0.97 (0.785) / 0.2%	0.83 (0.965) / 0.2%	0.84 (0.90) / 0.2%
		120 $\times$ 1hr	0.835	0.915	1.1	0.94	0.895
	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	80 $\times$ 1hr	68.30 *75.21 / 0.2% (44)	67 *70.55 / 0.2% (76)	39 *46.82 / 0.2% (45)	58 *61.02 / 0.2% (45)	82 *76.99 / 0.2% (50)
		120 $\times$ 1hr	80.22	67.67	56.58	69.17	86.64
	Rheometer ($\tan \delta = 1, ^{\circ}\text{C}$)		97 (107, 5% PP 0.25)	113 (121, 5% PP 0.25)	54 (79, 5% PP 0.25)	95 (107, 5% PP 0.25)	102
	RPT 3000 (Cycle time) 40 μm		2	4	1	5	3

* RPT3000 cycle time; 1: Fast, 5: Slow

Table II-10. Test Results of the Urethane Film Reaction of Different Hydroxy Value Acrylic, Alkyd and Polyester Polyol Resin with L75

(); increase T_g of after chemical reaction

Resin Test items			Acrylic polyol		Alkyd polyol		Polyester polyol	
			0724 (A) 4%	0822 (E) 2%	0725 (B) 4%	0810 (F) 2%	0725 (C) 4%	0820 (G) 2%
DMA 50 (μm)	$\tan \delta$	80 $\times$ 1hr	0.78	0.67	0.75	1.03	0.73	1.10 (0.93)
	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	80 $\times$ 1hr	109 (84)	88 (49)	105 (114)	78 (76)	54 (60)	57 (62)
Rheometer ($\tan \delta = 1, ^{\circ}\text{C}$)			113.5	113.5	131.0	127.0	100.0	122.0
RPT 3000 (Cycle time) 40 μm			Fast	Slow	Fast	Slow	Fast	Slow

나. Rotational Rheometer를 통한 Gel time 측정

Fig. II-5~7 에서는 8 종류의 폴리올과 2종류의 이소시아네이트 경화제를 혼합하여 일정한 습도막 두께로 시편을 작성하여 저장모듈러스(G')와 손실모듈러스(G'')가 같아지는 점을 Rheometer MCR100을 사용하여 측정하였다. 25mm dispersible plate를 사용하여 가열온도를 분당 7.5°C 로 150°C 까지 승온하였으며 strain은 1%로 주파수는 1.5Hz 로 하였다. 즉, $\tan \delta$ 값이 1인점을 겔화하는 방법으로 2액형 우레탄 도료의 작업성 및 반응속도를 측정 한 결과 온도가 낮은것이 건조속도 및 가사시간 (pot life) 이 빠른 것으로 나타났다.

Table II-8의 폴리올들과 경화제 N3300 과의 반응 시에는 gel time 이 $C > A > H > D > B$ 순으로 빠르게 나타났고, 경화제 L75 와의 반응 시에는 $C = H = D > B > A$ 순의 결과를 얻었다. 이 반응들에 경화 촉진제 10% DBTDL 및 5% Desmodur Rapid PP를 첨가해서 반응을 시켰을 때 Table II- 6과 9 에 보듯이 N3300 은 $C > A > D > H > B$ 순으로 빠른 결과를 얻었고, L75 는 $C > D > A > H > B$ 순으로 빠른 것으로 나타났다.

히드록시기 함량이 다른 폴리올들의 반응에서는 N3300 과의 반응은 $A(4\%) > E(2\%)$, $B(4\%) > F(2\%)$, $C(4\%) > G(2\%)$ 순으로 빠르게 나타났고, L75 또한 $A(4\%) > E(2\%)$, $B(4\%) > F(2\%)$, $C(4\%) > G(2\%)$ 순으로 나타났다.

다. Pendulum 점탄성 (RPT 3000) 측정기에 의한 경화반응

우레탄 폴리올과 폴리이소시아네이트의 경화반응성을 측정하기 위하여 pendulum 점탄성 측정기를 이용하여 8개의 폴리올수지와 2개의 폴리이소시아네이트를 일정한 경화온도 및 경화시간을 변수로 동적 점탄성을 측정하였다. 시편 작성 후 진동주기와 $\tan \delta$ 값의 변화를 측정 시 T_g 부근에서 탄성에 대한 점성의 비(ratio)가 최대치를 나타내었다. 폴리올 수지는 경화반응 진행이 시작되면서 점도가 상승하여 탄성이 증가하면서 진동주기가 짧아진다. 따라서 Fig. II-8 에서와 같이 감소 기울기가 클수록 급속히 반응이 진행하고 감소 폭이 클수록 가교도가 큰 것으로 나타났다.

Table II-8 에 나타난 히드록시기 함량이 같은 폴리올들과 경화제 N3300 과 L75 의 반응에서는 각각 cycle time 이 $C > A > D > H > B$, $C > A > H > D > B$ 순으로 빠르게 나타났고, 이들 반응에 경화 촉진제 10% DBTDL과 5% Desmodur Rapid PP를 첨가 했을 때는 Table II-6과 9 에서와 같이 $C > A > H$, $B > D$, $C > A > H > D > B$ 순으로 나타났다.

히드록시기 함량이 다른 폴리올 들의 반응에서는 경화제 N3300 과의 반응시 cycle time 은 $A(4\%) > E(2\%)$, $B(4\%) > F(2\%)$, $C(4\%) > G(2\%)$ 순으로 빠르게 나타났고, L75 또한 $A(4\%) > E(2\%)$, $B(4\%) > F(2\%)$, $C(4\%) > G(2\%)$ 순서와 같은 결과를 얻을 수 있었다.



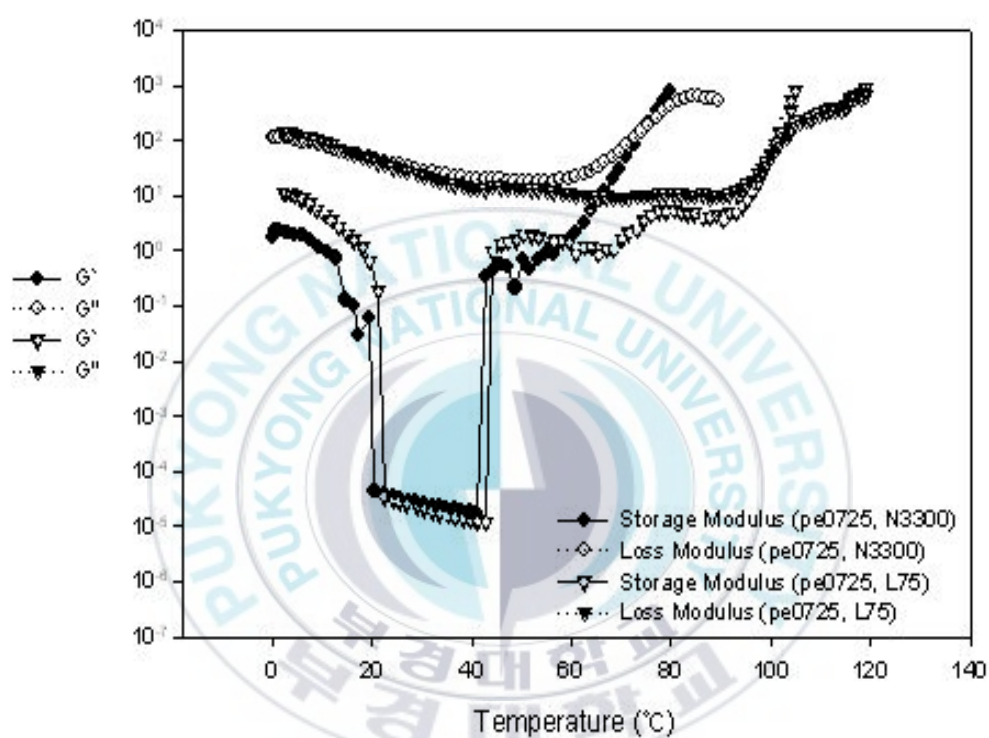


Fig. II -5. The variation of storage modulus and loss modulus at 1.5Hz plotted against curing temperature for (C) polyester polyol 0725 with Desmodur N3300 and L75 reaction.

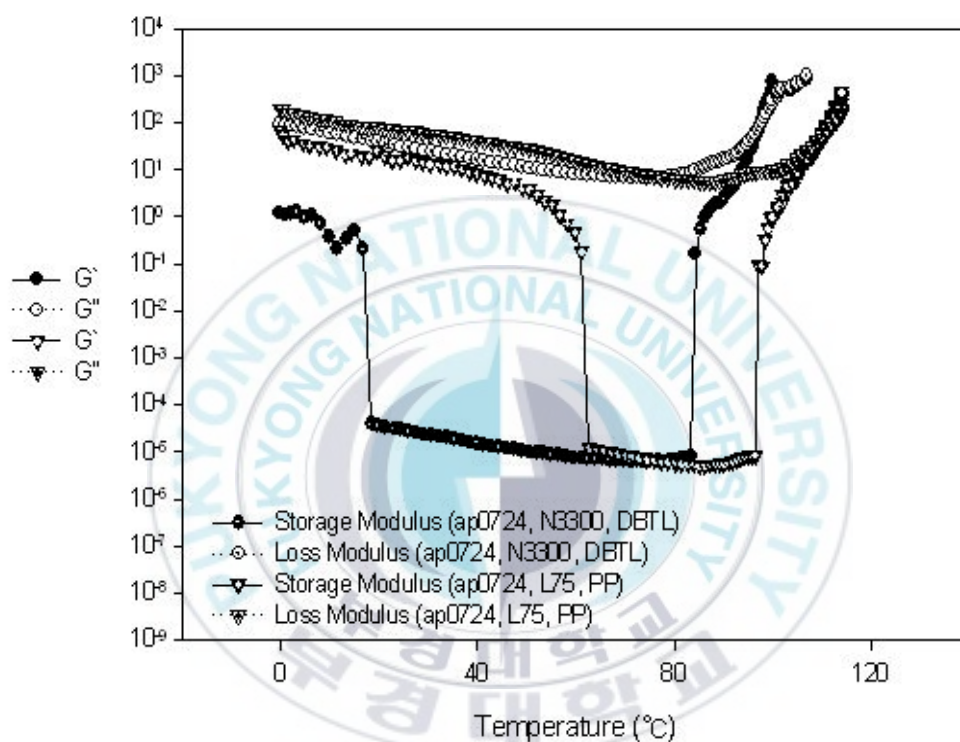


Fig. II-6. The variation of storage modulus and loss modulus at 1.5Hz plotted against curing temperature for (A) acryl polyol 0724 with Desmodur N3300 and L75 reaction by using different catalyst (10% DBTDL in BA and 5% rapid PP).

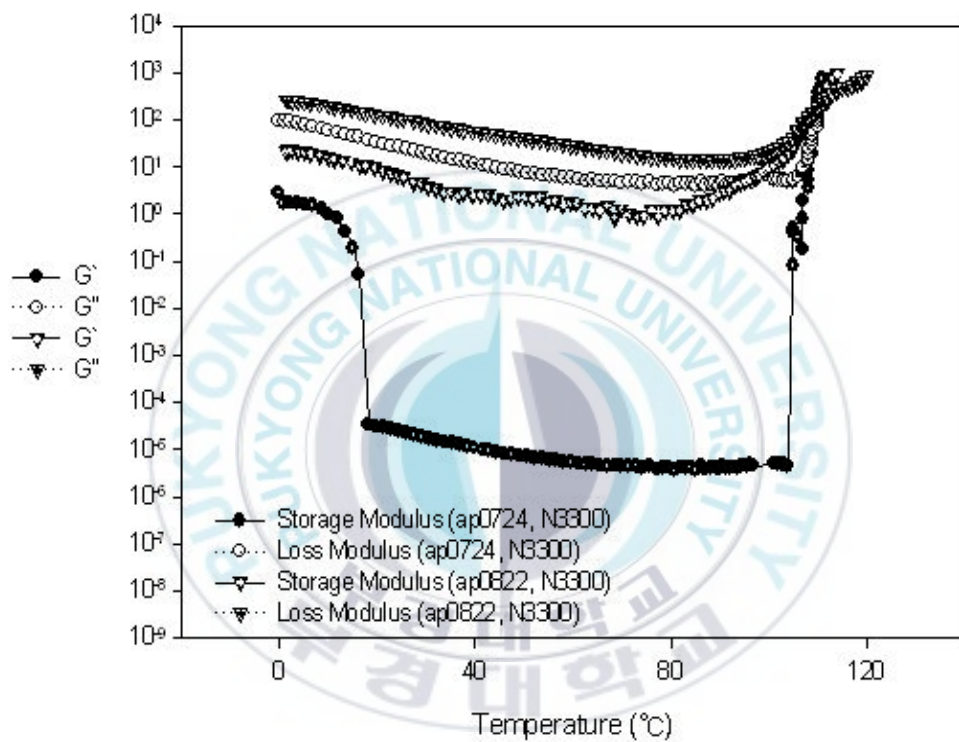


Fig. II-7. The variation of storage modulus and loss modulus at 1.5Hz plotted against curing temperature for different hydroxy value acryl polyol [(A) acryl polyol 0724 and (E) acryl polyol 0822] with Desmodur N3300 reaction.

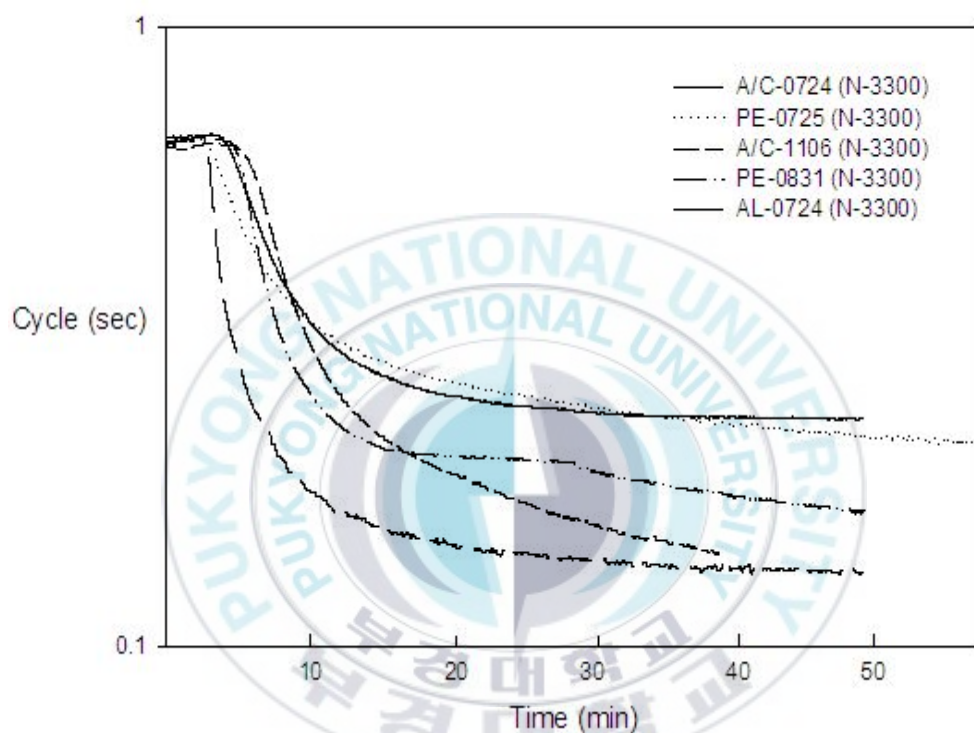


Fig. II-8. Change of oscillation cycle of urethane reaction film with Desmodur N3300 and various polyol resins at 80°C for 60min.

라. 반응 온도에 따른 FTIR에 의한 관능기의 변화

5종류 폴리올과 2종류의 이소시아네이트 프리폴리머의 배합비는 NCO / OH = 1 / 1의 당량비 및 경화촉진제 종류에 따라 혼합하여 유리판에 50 μ m 건조도막을 형성시켜 80℃ 건조기에 20, 30, 60분 동안 건조하여 온도별 그 반응율을 측정하였다. 온도별 투과도는 Fig. II-9 와 10에 나타내었다. 또한 Table II-11 에서 보듯이 투과도로서 상대적인 반응성을 알 수 있는데 히드록시기 함량이 같은 폴리올과 경화제 N3300 과 L75 반응 시 경화 촉진제 10% DBTDL 0.2%와 5% Desmodur Rapid PP 0.25% 첨가하여 80℃ 에서 20, 30, 60, 120분 동안 반응을 시켜 투과도를 비교 해 본 결과 경화제 N3300 과의 반응에서는 반응시간이 20분일 때 C > H > A > D > B, 30분일 때는 C > D > H = A > B, 60분일 때는 C > D > H > A > B, 120분일 때는 C > B > H > A > D 순으로 반응성이 좋았다. L75 와의 반응에서는 20분일 때 C > D > A > H = B, 30분일 때는 D > H = A > C > B, 60분일 때는 C > D > A > H > B, 120분일 때는 H > A > B > C > D 순으로 반응성이 좋은 것으로 나타났다.



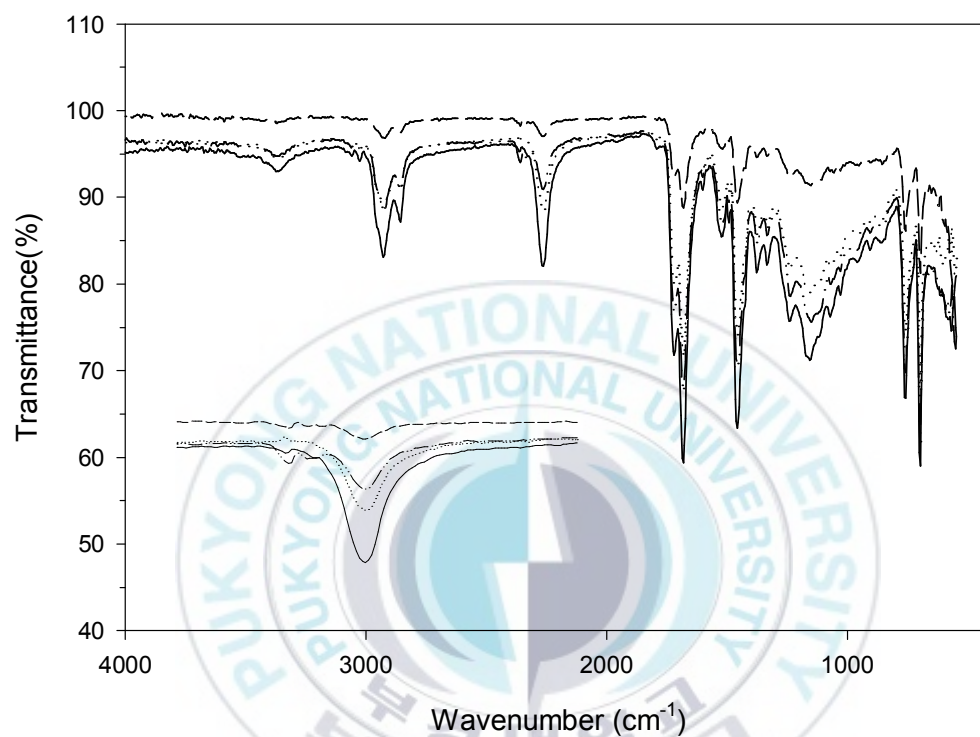


Fig. II-9. FTIR spectra of urethane reaction film with Desmodur N3300 and acrylic polyol 0724 at 80°C for various curing time.

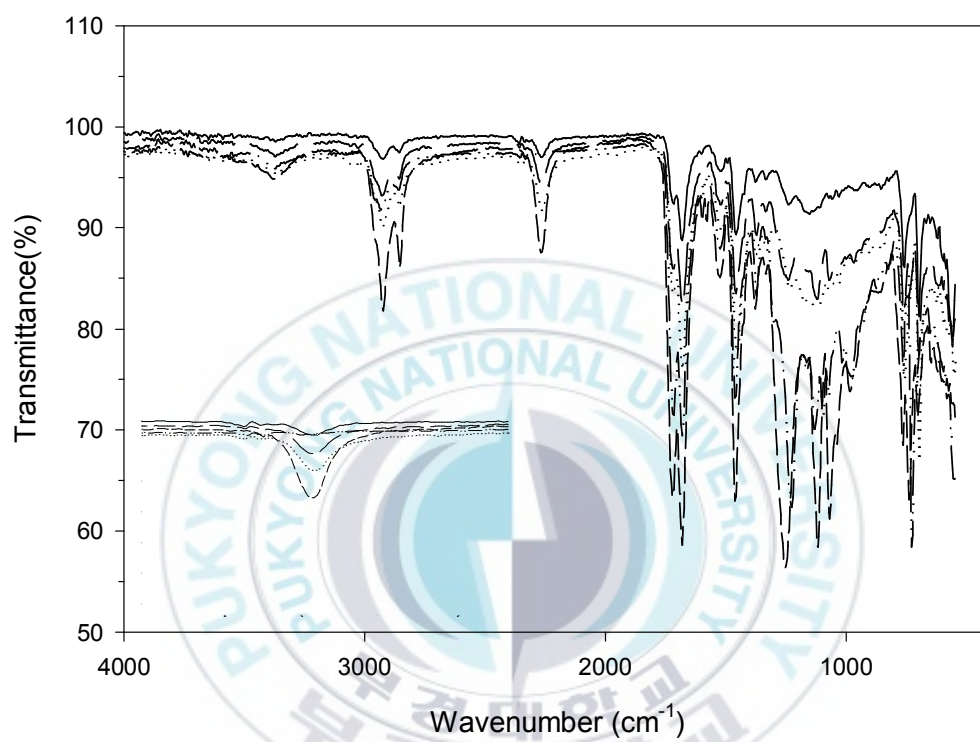


Fig. II -10. FTIR spectra of urethane reaction film with Desmodur N3300 and various polyol resins at 80°C for 60min.

Table II-11. Test Results of the Urethane Film Reaction of Different Hydroxy Value Acrylic, Alkyd and Polyester Polyol Resin Contained 10% DBTDL (0.2%, 1%) and 5% Desmodur Rapid PP with N3300 and L75

Resin & Hardener Test items		A/C 0724 (A)		Alkyd 0725 (B)		PE 0725 (C)		PE A/C 0831 (D)		A/C 1106 (H)	
		N3300	L75	N3300	L75	N3300	L75	N3300	L75	N3300	L75
Transmissivity (%), 50 (μm)	80℃ × 20min	82	77.5	75	75	94	85	80	80	87.5	75
	80℃ × 30min	88	87	84	77	97	87	91.5	88	88	85
	80℃ × 60min	93	90	87	77	98	92	91.5	90.5	92	91
	80℃ × 120min	97	95	97	94.5	98	93.5	94.5	92.5	93.5	95.5

2.4 결 론

폴리우레탄 도료의 반응성 및 물성을 개선하기 위하여 수지의 용제와 점도를 동일하게 하고 폴리올의 화학적 조성에 따라 히드록시기 함량 및 촉매를 변화시키고, 여기에 경화제로 이소시아네이트를 사용하여 반응속도 및 반응 정도를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

가. 경화 촉매 없는 순수 히드록시기 함량 4%인 폴리올 종류에 따른 폴리알리파틱 경화제 N3300과의 반응성은 C(폴리에스테르 폴리올)> A(아크릴 폴리올)> H(아크릴 폴리올)> D(폴리에스테르 변성 아크릴 폴리올)> B(알키드 폴리올) 순으로 반응성이 빠르게 나타났는데 폴리에스테르 수지가 가장 빠른 것은 반응기의 입체장애가 적고 OH기의 회전반경이 상대적으로 크기 때문에 NCO기와 반응성이 빠른것으로 판단되며, 알키드 폴리올이 경화가 늦은 것은 코코넛 지방산 분자가 주변 OH기와 반응하는데 있어서 입체장애를 일으키고 폴리올 내 3가 알콜 및 4가 알콜들이 밀집해 있기 때문에 NCO와의 반응지연을 가져 온다고 판단된다.

나. 10% DBTDL 0.2% 와 1% 경화 촉매가 포함된 히드록시기 함량 4%인 폴리올 종류에 따른 알리파틱 폴리이소시아네이트 경화제 N3300과의 반응성은 경화 촉진제량에 따라 차이가 났다. 1% DBTDL을 0.2% 포함 때 T_g 와 $\tan \delta$ 값에 의한 반응성은 $C > A > H > D > B$ 순으로 나타났고, 촉매가 없는 것과 일치 하였으며 10% DBTDL 1% 정도 과량 사용시 pot life만 빨라지고 경화 속도는 그다지 빨라지지 않는 현상이 나타났다. 그 결과 $\tan \delta$ 값과 T_g 값에서 10% DBTDL 0.2%를 넣은 폴리우레탄 도막의 T_g 가 훨씬 높게 나타났으며 경화촉매를 과량 사용하면 도막 내에 남아 있게 되어 가소제 역할을 하여 도막의 T_g 가 낮게 나온 것으로 보이며 또한 도막의 내후성을 저해하는 요인으로 작용할 것으로 판단된다.

다. 5% Desmodur Rapid PP 0.25% 포함된 히드록시기 함량 4%의 폴리올과 L75의 반응성은 폴리에스테르 폴리올(C)가 가장 빠르게 나타났고, 알키드 폴리올(B)가 상대적으로 가장 반응성이 느렸다. 아크릴

폴리올은 측정시간과 온도 및 촉매에 따라 반응성 차이가 많은 것을 알 수 있었는데, 이는 폴리올의 히드록시기의 측쇄간 분자량과 T_g 및 경화 촉매 종류에 따라 차이가 있으므로 이를 잘 고려하여 배합설계에 적용하면 좋은 결과를 얻을 것으로 판단된다.

라. 히드록시기 함량 4% 및 2%인 폴리올 종류별로 폴리이소시아네이트 N3300 및 L75 반응성에서는 폴리올 분자량에 의한 히드록시기 함량이 낮을수록 반응속도가 느렸으며, 경화제 자체 T_g 또한 N3300이 크기 때문에 상대적으로 L75와의 반응보다 빠르게 나타났다. 이는 HDI trimer 구조의 N3300의 입체장애가 적어 반응속도가 빠른 것으로 판단된다.



참고문헌 [Literature on Reference]

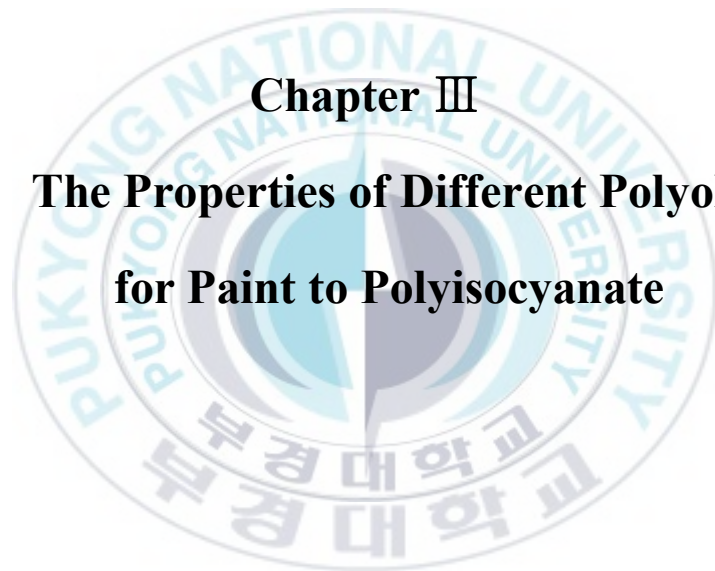
- [1] S. J. Lee, J. D. Nam and J. U. Lee, 유변학의 이론과 응용, 166, 한국 유변학회 유변학 총설발간위원회 (2001).
- [2] T. G. Mezger, The Rheology Handbook, Ulrich Zorll, 156, Cur R, Vincentz Verlaq. Hannover (2002).
- [3] 剛 小天 編著, 레오리지 입문, 191, 電氣 硏究社, 첨단과학기술도서 총관 (2002).
- [4] P. I. Anderson, Polymer Testing, Wolfgang Grellmann Sabine Seidler, 92, Hanser (2007).
- [5] T. C. Patton, Alkyd Technology, 6, Iterscience Publishers (1980).
- [6] S. J. Kim, Ph. D. Dissertation, Myongji University, Seoul, Korea (1997).
- [7] 三原一幸編, 塗料學, 李明換譯, 16~39, 63~66, 大光書林 (1984).
- [8] Editorial Department of Korea Paint and Printing Ink Industry Cooperative, 10, 163 (1994).
- [9] D. H Choi, Acrylic Resin in Polymer Study, 86, Polymer Report (1996).
- [10] A. J. Wright, Hydroxyl Functional Acrylics for VOC Compliance, 496, ECJ (1996).
- [11] S. J. Hwang, Master's Thesis, A Study on Curing Rate of Two Component Acrylic Urethane Resins, Busan University, Korea (2002).

제Ⅲ장

도료용 폴리올 종류에 따른
폴리이소시아네이트와의 물성

Chapter III

**The Properties of Different Polyols
for Paint to Polyisocyanate**



제III장

도료용 폴리올 종류에 따른 폴리이소시아네이트와의 물성

3.1 서론

도막은 소재 보호 및 각종 특수한 기능성을 부여하기 위한 목적으로 널리 사용되고 있다. 그러나 형성된 도막의 내부로 환경물질이 침투 또는 흡수된다면 그 기능과 역할은 현저하게 저하 된다[1]. 실제 피도물은 노출 환경 및 요구되는 물성이 각각 다르기 때문에 이런 환경에 적합하게 적용되기 위해서는 폴리우레탄 도료의 설계 시 폴리올 수지와 이소시아네이트 경화제는 선별되어 각각 다르게 선택되어야 한다[2~4].

수지는 동일한 분자량과 산가 및 희석용제에 OH함량이 다른 알키드 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에스테르 변성아크릴 폴리올 수지와 T_g 를 다르게 조정한 아크릴 폴리올과 OH 함량에 의해 분자량이 조정된 아크릴 폴리올 및 알키드 등 총 6종류의 폴리올 수지를 사용하였다. 그리고, 경화제로서는 알리파틱 이소시아네이트(N3300)와 아로마틱 이소시아네이트(L75)의 2가지 타입과 앞장(Ⅱ장)의 폴리올 수지 6가지와 배합하여 총 12종류의 투명도료를 제조하였다. 화학적·기계적 물성실험과 DMA (Dynamic Mechanical Analysis)와 Rheometer를 이용한 도막의 동적 점탄성을 측정하였다[5~12].

본 연구에서는 폴리우레탄 도료의 도장시스템에서 가장 중요한 역할을 하는 폴리올 수지 및 이소시아네이트 경화제 종류에 따른 도막의 제반물성을 검토하였다.

3.2 실험

가. 도료종류 및 시편제작

본 연구에 사용한 도료는 Table III-1에 나타난 것과 같이 폴리올 수지를 사용하였다. 소포제는 BYK065, 표면조정제는 BYK358을 사용하여 투명 도료를 제조하였다. 경화촉진제는 10% DBTDL을 0.2%,

5% Desmorapid PP를 0.25% 넣어 Table III-2에 나타난 배합비로 하였다. 소재는 냉연압연강판(KSD · 3512)을 KSM 5000 · 1111의 시험방법 4.4(도료시험용 철판제작방법)에 의거하여 건조도막 두께는 45~50 μ m 으로 조절하였다. Table III-2에 나타난 배합비로 시편을 제작하였다.



Table III-1. Characteristic of Various Polyol

Resins	OH% (Solid)	Viscosity (#G, 25℃)	Color (#G)	AV	NV (%)	*T _g (℃)	Mn	Mw	PD
Acrylic 0724 (A)	4%	W	1.0 ↓	8.23	60.00	24.83 (10℃)	3,680	9,520	2.58
Alkyd 0725 (B)	4%	V~W	1.0 ↓	3.31	60.90	-9.3	2,260	10,500	4.65
Polyester 0725 (C)	4%	V+	3~4	0.16	61.30	-6.07	2,960	24,230	8.18
PE 변성 acrylic 0831 (D)	4%	V+	1.0 ↓	5.25	60.50	12.32 (50℃)	2,380	46,290	19.48
Acrylic 0822 (E)	2%	Z2+	1.0 ↓	5.4	60.05	38.82 (10℃)	12,500	39,690	3.17
Acrylic 1106 (H)	4%	V~W	1.0 ↓	5.28	60.06	32.41 (40℃)	1,490	5,680	3.81

* T_g (℃); () is theory T_g of Acrylic resin

Table III-2. Coating Types for Property Test

Paints			Acrylic 0724 (A)	Alkyd 0725 (B)	Polyester 0725 (C)	PE변성 Acrylic 0831 (D)	Acrylic 0822 (E)	Acrylic 1106 (H)	Remark
No	Hardener	Ratio							
1	N3300	1.0:1.0	○						
2	N3300	1.0:1.0		○					
3	N3300	1.0:1.0			○				
4	N3300	1.0:1.0				○			
5	N3300	1.0:1.0						○	
6	N3300	1.0:1.0					○		
7	N3300	1.2:1.0						○	
8	N3300	0.8:1.0						○	
9	L75	1.0:1.0		○					
10	L75	1.0:1.0						○	
11	L75	1.2:1.0						○	
12	L75	0.8:1.0						○	

나. 도막 물성 및 시험방법

폴리올 종류에 따른 우레탄 도막의 성능 및 특징에 대한 비교는 Table III-3~5에 나타내었다.

(1) 기계적 강도 측정 및 역학적 감쇄특성

Impact resistance와 flexibility 시험은 도료의 기계적 물성 시험방법 (JIS K5400 · 8.3.2)에 의거하여 측정하였다.

경화제 종류에 따른 도막의 T_g 와 $\tan \delta$ (Log damp) 값 측정용 시편은 80℃에서 30, 60, 120분 가열 건조 후 다시 2일 동안 자연 건조하여 제작한 후 역학적 감쇄특성을 측정하였다.

(2) 연필 경도시험

연필경도 시험은 JIS K 5400에 의거하여 측정하였다.

(3) 내 용제성 시험

내용제성 시험은 도막의 가교결합 정도를 측정하는 방법으로 경화도막을 크실렌을 적신 헝겊으로 문질러 도막의 광택이 소실되거나 소재가 노출되는 지점을 측정하였다[13].

(4) 광택측정

광택도는 KSM 5000 · 3312에 의거하여 측정하였다.

(5) 부착력 시험

도료의 부착력은 ISO · 2409에 따라 냉연압연 강판을 크실렌으로 깨끗이 세척 후 도장한 시편과 연마지 320목으로 연마 후 작성한 시편을 가로와 세로를 각각 1mm간격으로 11줄을 긋고 그 위에 테이프를 붙인 다음 떼어서 100조각 중에 남아있는 조각의 숫자로서 부착력을 평가하는 방법으로 시행하였다.

(6) 촉진내후성 시험

촉진내후성 시험은 하도 도료에 아크릴 우레탄 백색을 건조도막 40~45 μ m 도장한 후 촉진 내후성 시험방법(KSM 5000 · 3312)에 의거하여 색상차이 ΔE 값을 측정하였다.

(7) 내산성 및 내 알칼리성 시험

내산성 및 내알칼리성 시험은 KSM 5000 · 3411에 의해 건조도막을 X자로 절개하여 내산성 시험은 5% · HCl 용액에 내알칼리성 시험은 5% · NaOH 용액에 240시간 침지시켜 시간 경과에 따른 도막의 부풀음 정도 및 광택변화를 측정하였다.

(8) 방식성 시험

방식성 시험은 내수성 및 내염수 분무시험법을 이용하여 측정하였다. 시험편을 KSD 9502에 의거 도막을 X자로 절개하여 상수에 침적시험 및 염수분무 시험을 24시간부터 240시간까지 실시 후 광택소실과 부풀음의 크기 및 편측 부식 폭 3mm까지의 진행 시간을 측정하였다.

(9) 내열성 시험

내열성 시험은 아크릴 우레탄 백색 도료를 40~45 μ m로 도장한 시편 위에 상도용 투명도료를 45~50 μ m으로 도장하여 80℃에서 30분 건조한 다음 상온에서 2일 방치 후 150℃에서 2시간까지 30분 단위로 변색 정도인 ΔE 를 측정하였다.

(10) 화학 당량비에 따른 가사시간 측정

일정한 온도 및 시간에 따라 가사시간을 자동으로 측정할 수 있는 측정 기기인 레오메타 (Rotational Rheometer MCR100)를 사용하였고, 시험은 25mm dispersible plate를 사용하여 가열은 분당 7.5℃로 150℃까지 승온하였다. 또한 주제와 경화제를 당량비로 혼합한 후 에어스프레이 점도로 희석(Ford cup#4, 15.5초, 20℃) 후 시간대 별로 점도를 측정하여 측정이 불가능 할 때까지의 시간을 측정하였다[14].

Table III-3. Characteristic of Structural Element

Structural Element	Viscosity	Chemical property	UV resistance	Flexibility	Hardness	Scratch resistance	Water resistance
Aliphatic Hydrocarbon	++	+	+++	+	+	+	++
Aromatic Hydrocarbon	+	+++	-	o	+++	+++	+++
Ether bonding	++	+++	-	++	+	+	o
Ester bonding	+	-	+	+++	o	+	+
Urea bonding	-	+	-	-	+++	++	+
Urethane bonding	o	+	+++	++	+	+++	+
Allophanate group	+++	o	++	o	+	+	+
Low functionality	+++	+	+	+++	o	o	o
High functionality	o	+++	++	-	+++	++	+
Low Molecular Weight	+++	-	-	o	o	o	-
High Molecular Weight	-	+	+	+	+	+	++

* Rating; +++ (Excellent) to --- (Poor)

Table III-4. Properties of Acrylic Monomer

Monomer	Hardness	Flexibility	Alkali Resistance	UV Resistance	Solubility
α -Methyl styrene	+++	---	+++	---	---
Styrene	++	---	+++	-	--
Methyl methacrylate	++	-	++	++	-
Ethyl methacrylate	+	-	+++	+++	+
Butyl methacrylate	+	+	+++	+++	+
Methyl acrylate	-	+	++	-	++
Ethyl acrylate	--	++	++	+	++
Butyl acrylate	---	+++	++	++	+++

* Rating; +++ (Excellent) to --- (Poor)

Table III-5. Properties of Different Polyol Type

Properties	Polyester	Alkyd	Polyester Acrylic	Acrylic
Versatility	+	—	+	++
Color	+	—	++	++
Durability	+	—	++	++
Flexibility	++	+	++	+
Solvent Resistance	+	—	+	+
Acid/Alkali Resistance	—	—	+-	+
Flow	+	++	+	+
Cost	+	++	+	+

* Rating; +++ (Excellent) to --- (Poor)

3. 3 결과 및 고찰

가. 물성 시험 결과

(1) 기계적 강도 및 역학적 감쇄특성 측정시험

도막의 기계적 강도 및 역학적 감쇄 특성을 측정할 수 있는 T_g 와 $\tan \delta$ 값을 Fig. III-1~3에 나타내었다. 상기 결과와 같이 도막의 가교도가 높지 않은 도막에서는 가교도 증가에 따라 탄성율이 증가하고 파괴신장은 저하되는 것으로 나타났다.

Table III-6 (a)와 (b)는 6종류의 폴리올 수지로 제조한 투명 도료에 알리파틱 경화제를 사용하여 기계적 물성인 impact resistance와 flexibility 및 Erichsen value를 측정한 결과를 나타내었다. 기계적 물성은 No. 2 = 6 > 4 > 3 > 5 = 1 순으로 우수하였다. 그리고 Fig. III-3에서의 아로마틱 이소시아네이트 경화제의 반응은 알리파틱 이소시아네이트 경화제보다 $\tan \delta$ 값이 적을 뿐만 아니라 경화된 도막의 T_g 가 상대적으로 높아 기계적 물성이 현저하게 감소하는 것으로 나타났다.

이와 같은 결과는 알리파틱 이소시아네이트 경화제가 가교점간 분자쇄의 자유회전이 향상될 수 있어 아로마틱 이소시아네이트 경화제보다 상대적으로 유연성이 우수한 것으로 생각된다.

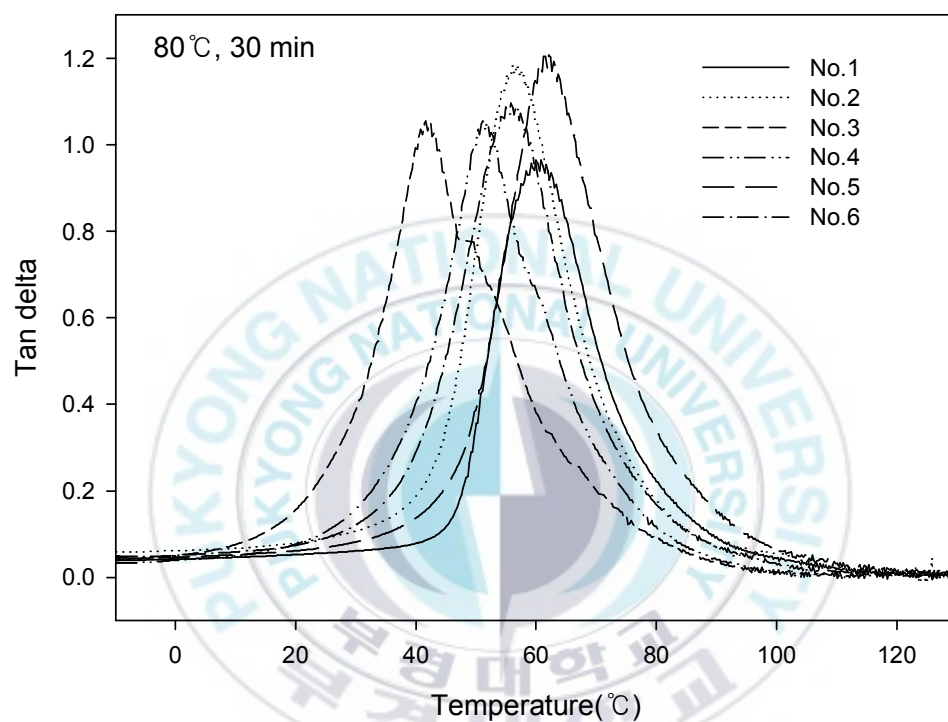


Fig. III-1. Tan delta and T_g of cured urethane film reaction of Desmodur N3300 and various polyols at 80 °C for 30 min.

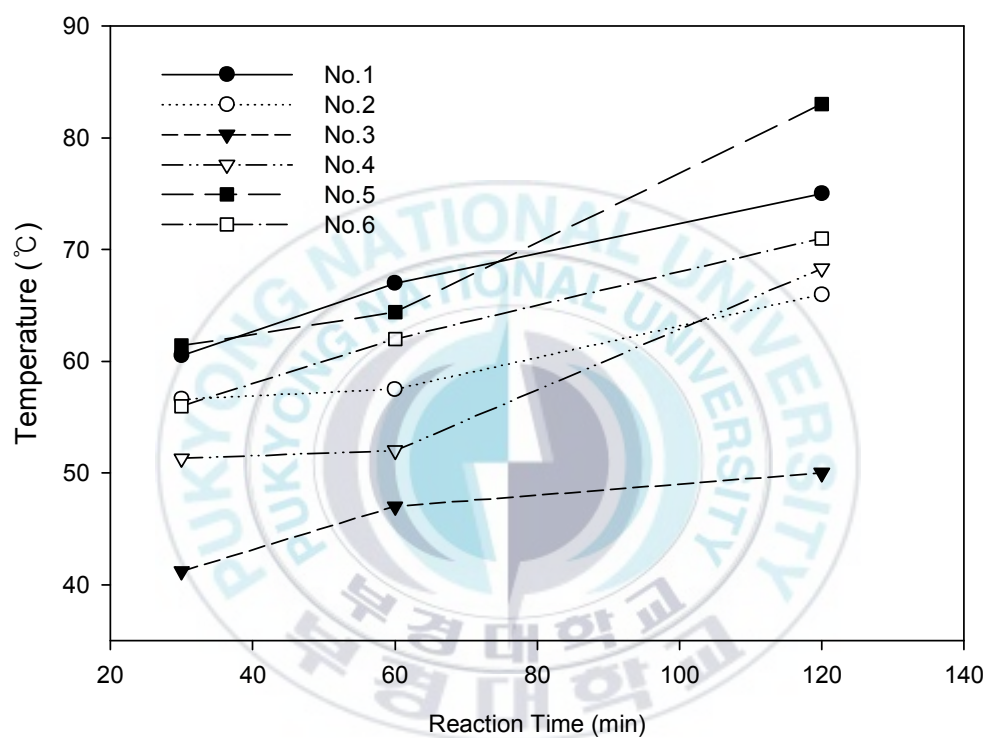


Fig. III-2. Variation of T_g of cured urethane film reaction of Desmodur N3300 and various polyols according to reaction time.

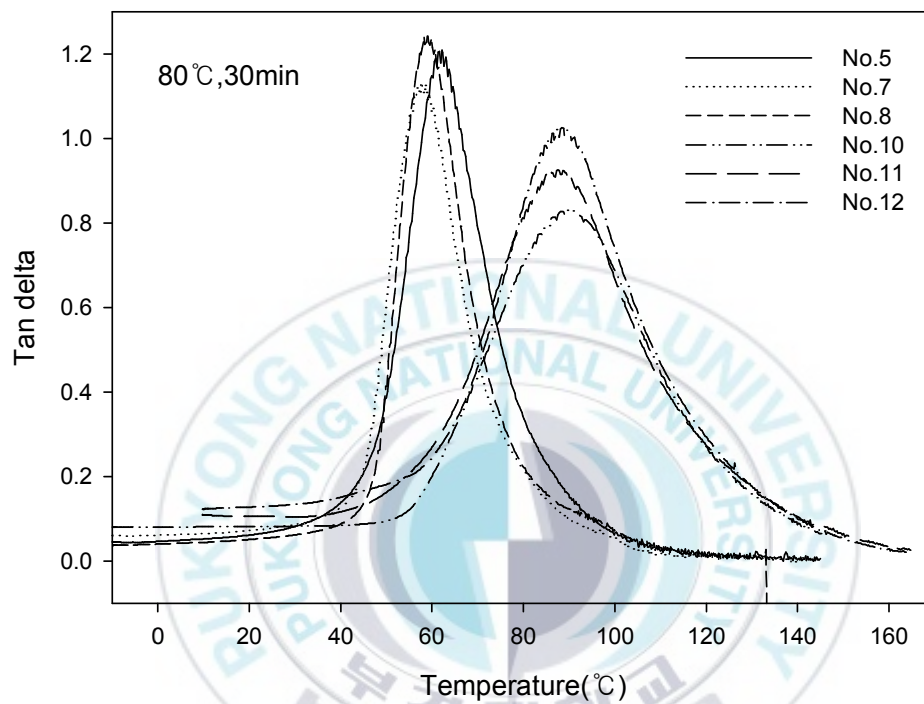


Fig. III-3. Tan delta and T_g of cured urethane film reaction of Desmodur N3300 and L75 with acrylic polyol 1106 as various equivalent ratio at 80 °C for 30 min.

Table III-6(a). Test Results of Physical Property in Coating

Test items Paint and Hardener		tan δ (80℃)			T _g ℃ (80℃)		
		30min	1hr	2hr	30min	1hr	2hr
(No1) Acrylic 0724(A)	N3300	0.94	0.94	0.85	60.5	67.0	75.0
(No 2) Alkyd 0725(B)	N3300	1.17	1.15	0.95	56.6	57.5	66.0
(No 3) Polyester 0725(C)	N3300	0.80	0.78	1.00	41.2	47.0	50.0
(No 4) PE변성 Acrylic0831(D)	N3300	1.05	1.04	1.00	51.3	52.0	68.3
(No 5) Acrylic1106(H)	N3300	1.20	0.94	0.94	61.4	64.4	83.0
(No 6) Acrylic 0822(E)	N3300	1.09	1.03	0.97	56.0	62.0	71.0
(No 7) Acrylic 1106(H)	N3300	1.13	0.82	0.92	58.0	63.0	78.0
(No 8) Acrylic 1106(H)	N3300	1.25	1.08	0.88	58.9	64.4	84.0
(No 9) Alkyd 0725(B)	L75	—	0.75	0.87	—	105	108
(No 10) Acrylic 1106(H)	L75	0.82	0.77	0.73	89.4	101	114
(No 11) Acrylic 1106(H)	L75	0.92	0.79	0.78	87.0	84.0	100
(No 12) Acrylic 1106(H)	L75	1.02	0.79	0.67	89.0	118	113

* Drying condition for test specimen;

80℃×30min forced drying + Room temperature(20~25℃) 2day drying

Table III-6(b). Test Results of Physical Property in Coating

Test items Paint and Hardener		Impact Resistance	Erichsen /Flexibility (4mm) (1/8")
(No 1) Acrylic 0724 (A)	N3300	1/2"×500g×50cm	Pass /Pass
(No 2) Alkyd 0725 (B)	N3300	1/2"×1000g×50cm	Pass/Pass
(No 3) Polyester 0725 (C)	N3300	1/2"×1000g×30cm	Pass /Pass
(No 4) PE변성 Acrylic0831 (D)	N3300	1/2"×1000g×30cm	Pass /Pass
(No 5) Acrylic1106 (H)	N3300	1/2"×500g×50cm	Pass /Pass
(No 6) Acrylic 0822 (E)	N3300	1/2"×1000g×50cm	Pass /Pass
(No 7) Acrylic1106 (H)	N3300	1/2"×500g ×50cm	Pass /Pass
(No 8) Acrylic1106 (H)	N3300	1/2"×500g×50cm	Pass /Pass
(No 9) Alkyd 0725 (B)	L75	1/2"×500g×30cm	No pass /No pass
(No 10) Acrylic1106 (H)	L75	1/2"×500g×30cm	No pass /No pass
(No 11) Acrylic 1106 (H)	L75	1/2"×500g×30cm	No pass /No pass
(No 12) Acrylic 1106 (H)	L75	1/2"×500g×30cm	No pass /No pass

* Drying condition for test specimen;

80℃×30min forced drying + Room temperature (20~25℃) 2day drying

(2) 연필경도시험

Table III-7(a)에서는 연필경도 시험결과를 나타내었다. 알리파틱 이소시아네트 경화제로 경화한 No.1, 2, 4, 5번 도막은 상도 도료로 적합한 HB정도의 경도를 나타내었고, No.3 (폴리에스테르 폴리올)과 OH 함량이 낮은 No.6 (아크릴 폴리올)은 B정도의 경도를 나타내었다.

경화제는 알리파틱 이소시아네트보다 아로마틱 이소시아네트가 H정도로 높게 나타났다. 이와 같은 결과는 경화제 L75의 화학적 주성분인 아로마틱 이소시아네이트 방향족 환에 의한 것으로 생각된다[15~18].

(3) 내용제성 시험

Table III-7(a)은 도막의 내용제성을 나타내었다. 알리파틱 이소시아네트를 경화제로 한 폴리올 수지의 내용제성은 No. 3 > 2 = 4 > 1 = 5 > 6 순으로 우수하게 나타났다. 그리고 OH 함량이 낮은 아크릴 수지가 가장 나쁘게 나타났다. 경화제는 아로마틱 이소시아네트 경화제가 알리파틱 이소시아네트 경화제보다 내용제성이 우수한 결과를 얻었다. 또 주체보다 경화제 당량이 높을수록 용제성이 우수했다. 이는 우레탄 도막에 주어진 경화 온도 및 시간에 따라 폴리우레탄 결합이 형성되어 도막 T_g 및 가교밀도에 따라 용제에 견디는 성질이 달라지기 때문이다. 그리고 아로마틱 이소시아네트 경화제는 당량을 높일수록 가교밀도가 향상되었기 때문이라 판단된다.

(4) 표면 광택 시험

Table III-7(a)은 도막의 광택측정 결과를 나타내었다. 그 결과 경화제 종류에 따른 폴리올 도막의 광택은 경화제와 상용성이 우수한 알키드 폴리올, 폴리에스테르 수지 중에서 방향족 그룹수가 많을수록 표면광택이 높게 나타났다. 경화제의 경우는 아로마틱 이소시아네트 타입 경화제가 더욱 광택이 높고 내수성 및 내화학적 물성이 우수하였다. 그리고 아크릴수지에 있어서는 모노머가 방향족 환기가 많을수록 광택이 높았다.

알리파틱 이소시아네트 경화제로 경화한 폴리올 수지는 모두 상도도료로서 적합한 95%이상 광택을 나타내었다. 또 아로마틱 이소시아네트 경화제가 알리파틱 이소시아네트 경화제 보다 광택도가 4~5% 이상 높게 나타났다. 그러나 당량비에 따른 광택도 차이는 크게 나타나지 않았다 [19~20].

(5) 부착력 시험

부착력 시험은 Table III-7(a)에 나타난 것과 같이 No. 6 > 3 > 5 > 4 > 2 > 1 순으로 우수 하였다. 당량비 차이에 따라서 알리파틱 이소시아네이트 경화제를 사용한 폴리올은 변화가 없었으나 아로마틱 이소시아네이트 경화제를 사용한 경우에는 주제의 OH 당량이 과량 남아 있는 도료가 부착이 우수하였다. 따라서 부착성은 초기 경화성 및 도막의 유연성이 우수하고 경화 시 내부응력이 적게 발생하는 폴리에스테르 폴리올 수지와 같은 타입의 도료가 부착성이 우수한 것으로 판단된다.

(6) 도막의 내후성 시험

Table III-7(a)에서와 같이 옥외 폭로 시 폴리올 종류 및 아로마틱과 알리파틱 경화제 종류에 따라 ΔE 값의 차이는 많았고 경화제를 당량비 기준 과량 사용함에 따라 변색 정도가 크게 나타났다. 또 주제에서는 Fig. III-4 에 나타난 것과 같이 No. 6 > 5 > 1 > 4 > 2 > 3 순으로 내후성이 우수하였다. 황변성은 경화제의 화학적 조성 및 당량비에 따라 영향이 크다는 것을 확인할 수 있었다[21~22].

(7) 내 산성, 내 알칼리성 시험

Table III-3~5 및 Table III-7(a)에서는 도막의 내산성 및 내알칼리성에 대한 결과를 나타내었다. 알키드 수지와 폴리에스테르 수지 및 폴리에스테르 변성 아크릴수지는 광택소실이 없이 일정하게 유지되는 것을 알 수 있었다[23]. 그 이유는 알키드 폴리올 수지의 초단유성의 유장과 폴리에스테르 수지가 폴리올 수지 분자쇄 내 가수분해 안정성이 우수하기 때문인 것으로 생각되며 No. 1~12번 모두 화학적 물성 중에서 내알칼리성과 내산성이 240시간으로 양호한 결과가 나타났다.

Table III-7(a). Test Results of Chemical and Physical Properties

Properties Paint	Hardness	Solvent resistance	Gloss (%)	Adhesion property (1mm)	Weather resistance Q U V 240hr (∠E)	Alkali/Acid resistance 240hr (∠G)
No 1	HB	×	99.0	60 /100	16.1	93.7 /93.3
No 2	HB	△	102.0	60 /100	20.2	95.7 /93.9
No 3	B	◎	99.7	85 /100	21.5	93.6 /94.0
No 4	HB	△	101.0	80 /100	20.8	91.4 /95.9
No 5	HB	×	103.0	85 /100	14.8	93.8 /94.9
No 6	B	××	102.5	90 /100	9.9	94.5 /97.4
No 7	HB	××	102.4	90 /100	13.8	93.6 /92.0
No 8	HB	○	102.5	100 /100	14.1	93.9 /93.8
No 9	H	○	104.4	100 /100	31.6	94.8 /95.4
No 10	H	△	104.0	100 /100	32.9	96.9 /97.0
No 11	H	××	109.0	40 /100	32.7	95.3 /96.9
No 12	H	○	106.3	50 /100	35.0	99.8 /99.0

* Drying condition for test specimen;

80℃ × 30min forced drying + Room temperature (20~25℃) 2day drying

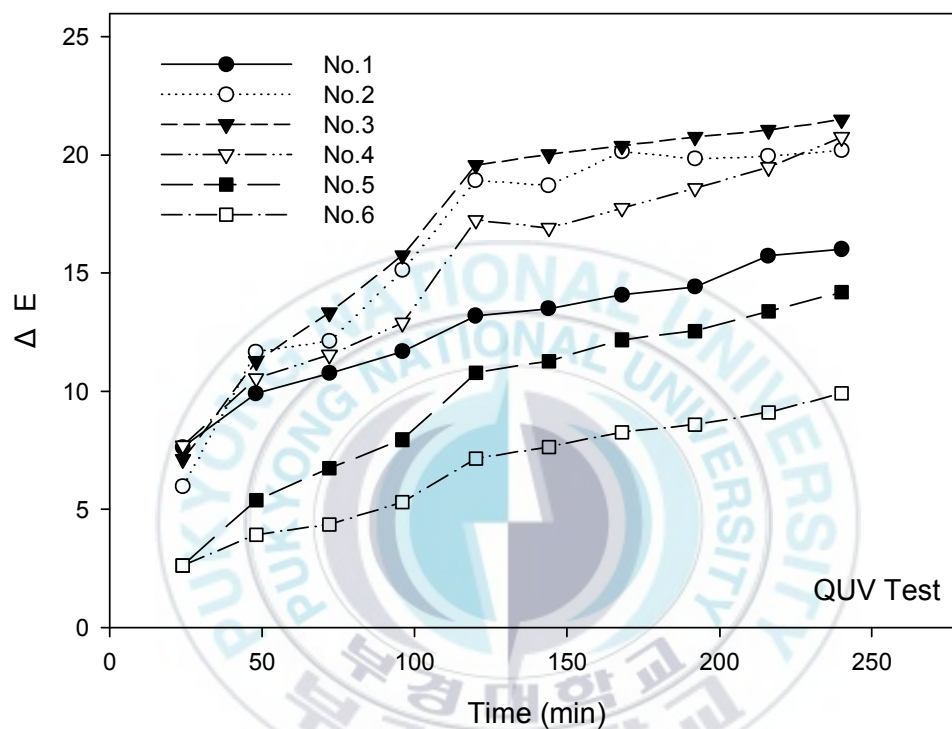


Fig. III-4. Variation of ΔE of cured urethane film reaction of Desmodur N3300 and acrylic polyol 1106 at 80 °C for 60 min according to QUV testing time.

(8) 방식성 시험

Table III-7(b)은 도막의 염수분무시험과 내수성 시험결과를 나타내었다. 여기서 알리파틱 이소시아네트 경화제와 폴리올 수지 종류별 도막물성은 No.3 > 4 > 1 = 2 = 5 > 6 순으로 우수한 것으로 나타났다. 이것은 폴리올 수지의 종류별 경화반응에 따라 가교밀도의 차이에 의한 것으로 판단된다.

(9) 내열성 시험

Table III-7(b) 및 Fig. III-5와 6에서는 도막의 내열성 결과를 나타내었다. 알리파틱 이소시아네트 경화제를 사용한 6종류의 폴리올 수지의 내열성은 No. 6 > 5 > 4 > 3 > 1 > 2 순으로 나타났다. 아로마틱 이소시아네트 경화제를 사용한 도막은 변색이 많이 나타났고, 아크릴 폴리올 수지는 T_g 가 높을수록 주제보다 알리파틱 이소시아네트 경화제량이 적을수록 내열성이 우수하였다. 그리고 알키드 폴리올 수지와 아로마틱 이소시아네트 경화제로 반응시킨 도막이 가장 변색이 심하게 나타났다.

(10) 화학 당량비에 따른 가사시간

Table III-7(b) 및 Fig. III-7과 8은 도막의 화학적 당량비에 따른 가사시간을 나타내었다. 여기서 N3300 경화제인 경우는 서로 다른 당량비로 반응시켰을 때 포드컵 점도계로 측정한 가사시간과 Rheometer로 측정한 가사시간은 일치하지 않았다. Rheometer의 경우는 No. 7 > 5 > 8으로 나타났으나, 포드 컵 점도계로 측정결과는 No. 8 > 7 = 5 순으로 나타났다. 그리고 경화제 L75의 경우는 Rheometer 측정한 결과는 No. 10 > 11 > 12 순으로 가사시간이 짧게 나타났고, 포드 컵 점도계로 측정한 결과는 No. 12 > 10 > 11 순으로 Rheometer 측정결과와는 다소 다른 결과를 얻을 수 있었다.

또한, N3300과 L75 경화제를 사용한 경우 Rheometer로 측정한 가사시간과 포드 컵으로 측정한 가사시간은 반대의 결과가 나왔다. 그 원인은 과량의 이소시아네이트를 사용했을 경우 먼저 공기 중 수분과의 반응으로 폴리올 수지의 하이드록시기와의 반응의 활성이 떨어지기 때문인 것으로 생각된다.

Table III-7(b). Test Results of Chemical and Physical Properties

Properties Paint	SST/Water Resistance (both side 3mm)	Heating Resistance 150℃ × 1hr (ΔE)	Pot life (Gel temp, ℃/Fc#4, 3sec increasing time)
No 1	96 /192	1.47	97 / not measure
No 2	96 /192	1.95	113 / not measure
No 3	216 /240	1.18	54 / not measure
No 4	120 /192	1.04	95 / not measure
No 5	96 /192	0.87	180 /8.0hr
No 6	96 /168	0.65	109 / not measure
No 7	96 /168	1.10	98 /8.0hr
No 8	96 /168	0.92	103 /6.5hr
No 9	240 /216	3.33	121 / not measure
No 10	96 /96	2.56	106 /5.0hr
No 11	96 /168	2.40	109 /5.5hr
No 12	96 /144	2.96	112 /4.5hr

* Drying condition for test specimen;

80℃ × 30min forced drying + Room temperature (20~25℃) 2day drying

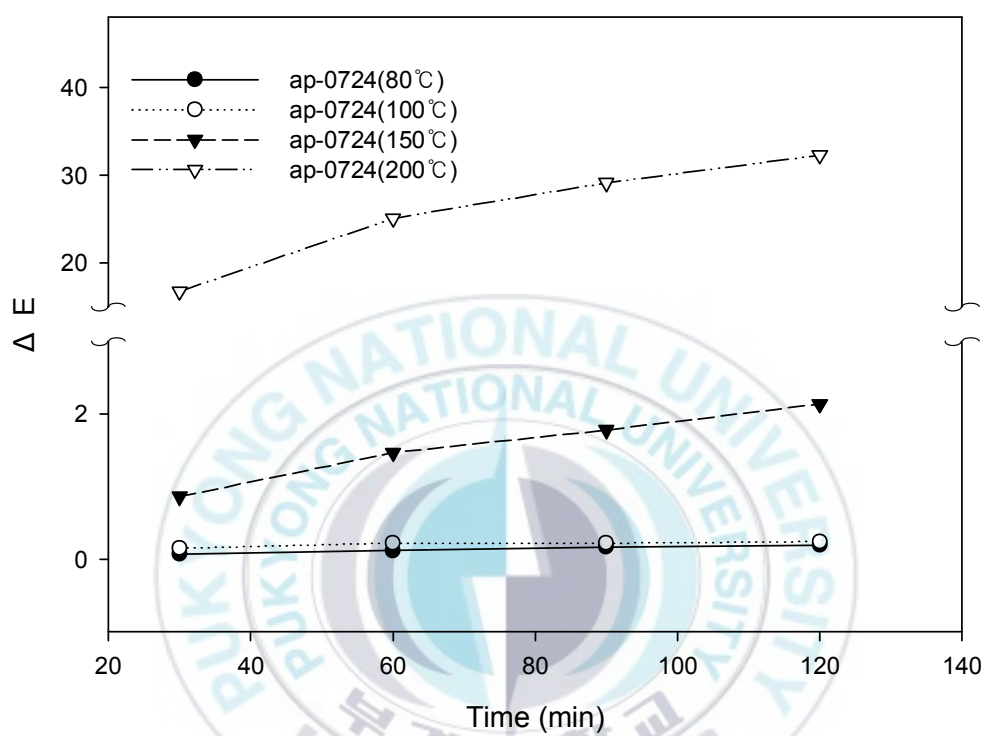


Fig. III-5. Variation of ΔE of cured urethane film reaction of Desmodur N3300 and acrylic polyol 0724 at 80 °C for 60 min according to heating temperature.

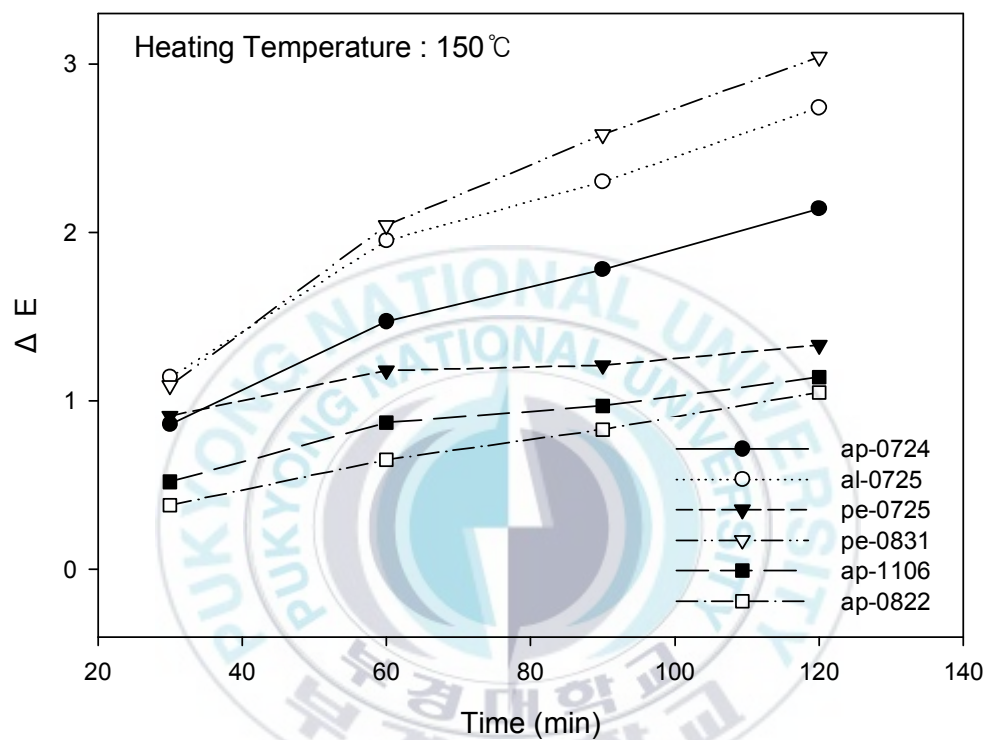


Fig. III-6. Variation of ΔE of cured urethane film reaction of Desmodur N3300 and various polyol at 80 °C for 60 min according to heating temperature at 150 °C.

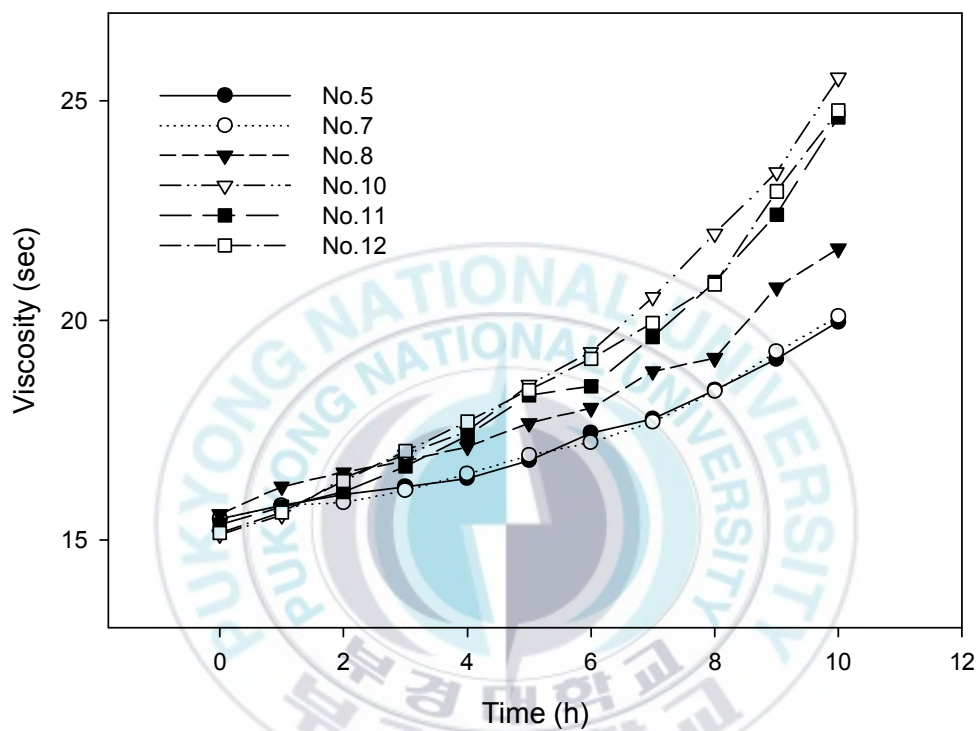


Fig. III-7. Variation of viscosity of reaction solution diluted with thinner of Desmodur N3300 and L75 with acrylic polyol 1106 at 20 °C for 10 hour.

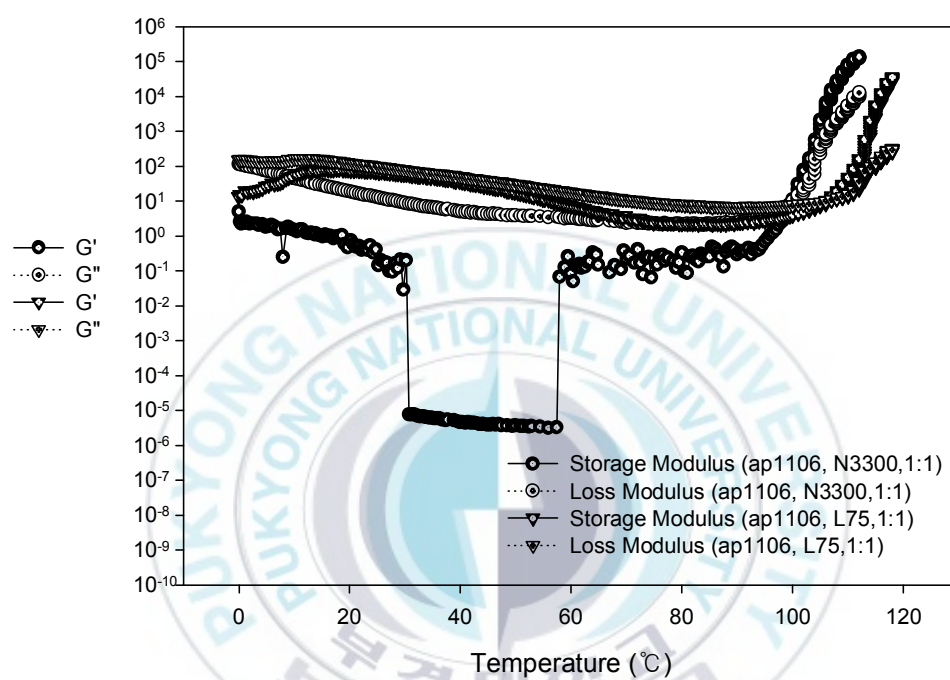


Fig. III-8. The variation of Storage modulus and loss modulus at 1.5Hz plotted against curing temperature for (H) acrylic polyol 1106 with Desmodur N3300 and L75 reaction.

3. 4 결론

본 연구에서는 당량비를 다르게 한 12 종류의 우레탄 투명도료를 제조하여 도막의 물성을 검토하였을 때 물리적, 기계적, 화학적 물성 및 가사시간에 대한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

가. 폴리에스터 수지의 종류별 기계적 물성은 No.2 (알키드 폴리에스터 수지) = No.6 (아크릴 폴리에스터) > No.4 (폴리에스테르변성 아크릴 폴리에스터) = No.3 (폴리에스테르 폴리에스터) > No.5 (아크릴 폴리에스터) = No.1 (아크릴 폴리에스터) 순으로 우수한 결과를 얻었다.

나. 알리파틱 이소시아네이트 경화제와 반응한 No.6 (아크릴 폴리에스터 수지) 도료는 반응성, 기계적 물성, 부착성, 방식성이 우수하여 하도 도료용 바인더로서 우수한 물성조건을 갖추었으나 가사시간이 짧은 단점이 있는 것을 실험을 통하여 재확인 할 수 있었다.

다. 아로마틱 이소시아네이트 경화제와 반응된 No.9 (알키드 폴리에스터 수지)도료는 부착성, 방식성이 아크릴 폴리에스터 수지보다 우수하였으나 건조성은 약간 늦었고 내 알칼리성은 양호한 것으로 실험결과 나타났다.

라. 알리파틱 이소시아네이트 경화제와 반응된 No.6 (아크릴 폴리에스터 수지)도료는 내열성, 내후성, 경도 등 기계적 물성이 우수한 결과를 얻었고 하이드록시기의 함량을 높여 가교도를 상승시키면 상도 도료의 바인더로서 우수할 것으로 판단된다.

마. 아로마틱 이소시아네이트 경화제 및 알리파틱 이소시아네이트 경화제의 두 종류 모두 80℃에서 30분 건조했을 때 경화제의 당량비에 관계없이 T_g 가 유사하였고 $\tan \delta$ 값은 경화제 당량이 높을수록 높게 나타났다. 또 80℃에서 120분 정도 충분히 건조시켰을 때 경화제 당량비를 높일수록 T_g 는 높게 나타났고 $\tan \delta$ 값은 상대적으로 낮게 나타났다.

바. Rheometer로 가사시간을 측정한 결과는 알리파틱 및 아로마틱 이소시아네트 경화제 모두가 수지의 OH 당량보다 높은 것이 가사시간이 길었으며 포드 컵으로 가사시간을 측정했을 때에는 반대로 경화제 당량이 높을수록 가사시간이 짧게 나타나는 경향이었다.

이상의 실험 결과로부터 폴리우레탄 도료 개발 시 바인더로 적절한 폴리올 수지의 선택이 도막의 물성 및 작업성과 밀접한 관계가 있는 것을 알 수 있었다. 특히 DMA로 측정한 도막의 T_g 와 Rheometer로 측정한 겔 포인트는 도막의 화학적·기계적 물성의 연계성과 도료 물성전반에 매우 큰 영향을 주는 것을 알 수 있었고 2액형 폴리우레탄 상·하도 도료를 설계하는데 있어서 합리적으로 응용할 수 있다는 결론을 얻었다.



참고문헌 [Literature on Reference]

- [1] A.R. Marrion, The Chemistry and Physics of Coating's, **2**, 26, Inter Science Publishers RSC (2004).
- [2]李明換譯, 塗料檢查法, 塗料學, 373, 大侖書林 (1995).
- [3] 新律治雄, Poly Urethane Paint, 合成樹脂塗料, 187, 高分子刊行會 (1983).
- [4] Polymer Materials Compilation Committee, Polymer Materials (I), 57, 77, Munbook (2004).
- [5] PKT Oldring, N Tuck, Resin for Surface Coatings, **2**, 3, SITA Technology Limited (2001).
- [6] Z. W. Wicks, Jr, F. N. Jones and S. Peter Pappas, Exterior Durability1, **71**, 53 (1999).
- [7] S. S. Kim and J. N. Park, Industrial Application of Polyurethane, **10**, 614, Polymer Science and Technology (1999).
- [8] S. I. Ma and C. Seol and H. S. Lee, Mechanical Property on the Polymer, Polymer science, 386, Hyungseol Publishing Company (1998).
- [9] C. K. Schoff, Automotive Coatings Defects, **3**, 22, JCT Coatings Tech (2004).
- [10] O. Haillant, Polymer Weathering, **9**, 28, PPJ (2006).
- [11] E. W. Orr, Performance Reengineering in Environmentally Friendly Coatings, **3**, 38, Coatings World (1998).
- [12] O. Wagner and G. Pillay, Light on the Yellowing of Waterborne Coatings, **5**, 54, Paint Report (2000).
- [13] J. H. Saunders and K. C. Frisch, Relationships between Polymer Structure and Properties in Polyurethane, 261, Interscience Publishers (1979).
- [14] M. U. Kim, The Rubber Industry Chemistry, Adhesives, 347, Sunjin Cultural History (2000).
- [15] W. Jones, Mechanical Properties, 63, Organic Coating and Technology (1999).

- [16] Editorial Department of Korea Paint and Painting Ink Industry Cooperative, Requirement Properties of Coating Film, **10**, 163, Paint and Coating (1994).
- [17] W. Grellmann Sabine Seidler (Eds), Mechanical Properties of Polymer, Polymer Testing, 73, Hanser.
- [18] S. J. Kim, Ph. D. Dissertation, Myongji University, Seoul, Korea (1997).
- [19] J. H. Park, Ph. D. Dissertation, Busan National University, Busan, Korea (1998).
- [20] J. H. Saunders and K. C. Frisch, Relationships between Polymer Structure and Properties in Polyurethane, 261, Interscience Publishers (1979).
- [21] J. C. Lim and B. S. Kim and S. Y. Choi, Role of Resin Property Coating Application, **6**, 213, Polymer Science and Technology (1995).
- [22] C. K. Lee and J. H. Park, Researches on The Relativity of Weathering Test in Paint, **9**, 60, Paints and Painting (1986).
- [23] K. Hideaki, Corrosion Protection Technique of the Materials and Products, Korea Institute of Construction Materials (2003).

제IV장
4HBA 변성 하이솔리드 아크릴 우레탄
도료의 반응성 및 물성

Chapter IV
A study on the Reactivity, Performance of
4HBA Modified High Solid
Acrylic Polyurethane Paint

제IV장

4HBA 변성 하이솔리드 아크릴 우레탄 도료의

반응성 및 물성

4.1 서 론

도료 업계에서는 지구 온난화를 유발시키는 요인 중의 하나인 도료용 유기용제 및 도료 내에 포함된 성분들에 대해 다양한 대응책을 마련하고 있다. VOCs(Volatile Organic Compounds)를 감소시키는 방안으로 용제형 도료를 하이솔리드화, 자외선 경화형 도료화, 분체 도료화 및 수용성 도료개발 등 다양한 방법이 그것들이다. 특히 2액형 아크릴 우레탄 도료의 경우에 주제용 수지로 사용되는 하이솔리드 아크릴폴리올은 뛰어난 내약품성과 광택유지성, 내황변성, 부착성 및 작업성이 우수하다[1~4]. 하이솔리드 아크릴폴리올 수지타입 도료의 개발에 있어서 중요한자인 반응개시제는 실온에서 액상으로 존재하며 분자량 감소 및 낮은 다분산도에도 효과가 좋은 개시제를 선택하여야 한다. 그리고 경화제는 상용화된 알리파틱 폴리이소시아네이트와의 반응성과 물성을 검토한다. 도료의 하이솔리드화에 따른 수지 합성시 점성을 줄이기 위해 중합 개시제를 일반적으로 5~10wt% 정도로 과량 사용하기 때문에 하이솔리드 아크릴폴리올 수지의 저분자화에 따른 물성저하로 황변성, 내열성, 기계적 물성 및 화학적 물성 등의 확인 검토가 반드시 필요하다[5~8]. VOCs를 감소시키는 방법으로는 주제수지의 점도를 조절하는 방법도 있으나 경화제를 하이솔리드화 시키는 방법도 있다[9~10]. 본 연구에서는 하이솔리드 알리파틱 폴리이소시아네이트 경화제 종류에 따른 물성과 반응성을 비교 시험하였다. 또한 최근 주석계 촉매의 사용 억제에 따라 2액형 우레탄도료의 경화촉매로 추천된 저독성 금속촉매와 기존 금속촉매와의 반응성과 물성도 병행 비교시험 하였다. 2액형 하이솔리드 폴리우레탄 도료의 점탄성을 Rheometer를 이용하여 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')를 측정하여 가사시간을 확인한 후 Arrhenius 식을

이용하여 활성화 에너지를 구하고 주제와 경화제 종류별 및 촉진제 종류별 반응성을 측정하였다. 또한 DMA를 이용하여 $\tan\delta$ 값과 T_g 및 가교밀도를 구하여 충격저항성 측정 데이터와 비교하여 반응성을 확인하였다. 2액형 우레탄 도료의 기본물성을 비교 실험하여 하이솔리드 폴리우레탄 도료 응용에 필요한 기초자료의 확보로 도료의 물성개량과 도장작업성 및 친환경 도료개발에 효과적으로 응용할 수 있는 가를 검토하였다[11~14].

4.2 실험

가. 시약 및 원료

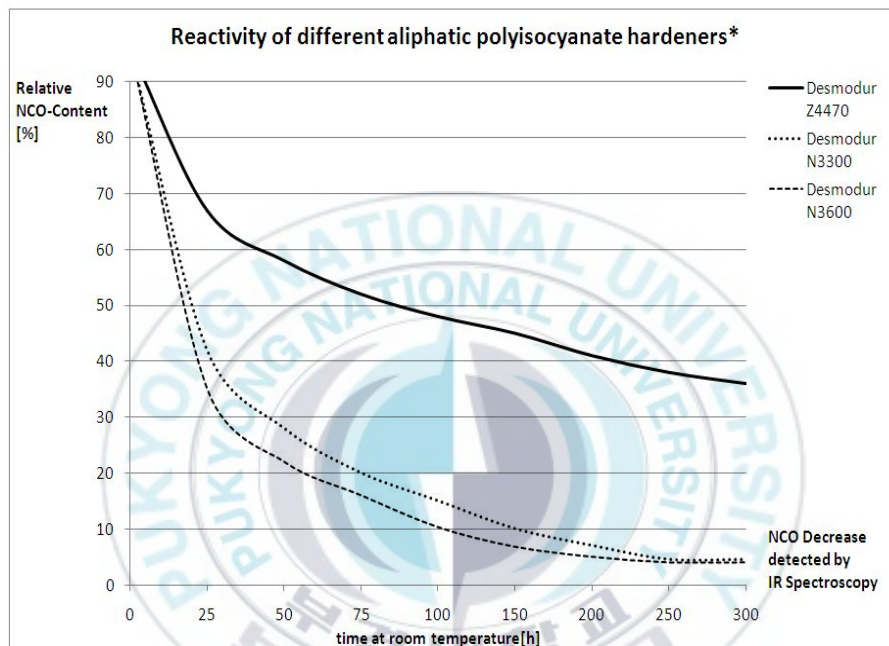
본 연구에 사용한 모노머는 styrene monomer (SM), acrylic acid (A.A), 2-ethylhexyl acrylate (EHA), ethyl acrylate (EAM)은 Junsei Chemical Co.의 1급 시약을 정제없이 사용하였다. 2-hydroxy ethyl methacrylate (HEMA, Aldrich Chemical Co.), 4-hydroxy butyl acrylate (4HBA, Osaka Organic Chemical Co.), carprolactone acrylate (Tone M100, Union Carbide Co.) 1급 시약을 사용하였다. 개시제는 *t*-amyl peroxy 2-ethyl hexanoate (TAPEH, Atopina Chemicals Co.), *t*-butyl peroxy benzoate (TBPB, Aldrich Chemical Co.)를 사용하였고, 연쇄 이동제로는 α -methyl styrene dimer (AMSD, Goi Chemical Co.) 1급 시약을 사용하였다. 폴리이소시아네이트 프리폴리머는 Table IV-1(a), (b)와 Fig. IV-1에 나타낸 HDI isocyanurate로 Desmodur N3300 (NCO% = 21.3), 저점도 하이솔리드 HDI isocyanurate로 N3600 (NCO% = 23.4)과 isophrone isocyanurate 타입 알리파틱 폴리이소시아네이트로 Z4470 (NCO% = 11.9)을 사용하였다. 안정제로 additive Ti와 OF (Bayer Co.)를 사용하였다. 경화촉진제로 tin free 경화 촉매인 K-KAT 4205 (Zirconium Chelate)와 K-KAT 348 (Bismuth Complex, King industry Co.) 및 DBTDL (Songwon chemical Co.)을 사용하였다.

Table IV-1(a). HDI · Isocyanurate Hardeners

Desmodur	Type of hardener	NV (%)	NCO content (%)	Viscosity (mPas) at 23℃
N 3300	Standard type, solvent free	100	21.8	3,000
Z 4470	Standard type, solution	70MPA/Xyl	11.7	1,500
N 3600	Low viscosity, for high solids	100	23.0	1,200

Table IV-1(b). HDI · Isocyanurate Hardeners

Desmodur	Type	NCO functionality	Oligomer distribution (%)			Equivalent weight	T _g (℃)
			N=3	5	7		
N 3300	Standard type, Solvent free	F=3.5	~50	>20	>30	193	-60
Z 4470	Standard type, Solution	F=3.3	~50	>20	>30	360	+60
N 3600	Low viscosity, for high solids	F=3.2	~70	<20	<15	180	-60



* High Solids Clear Coat based on Desmophen A VIP LS 2350-cured at 23°C/50% humidity;NCO/OH=1:1

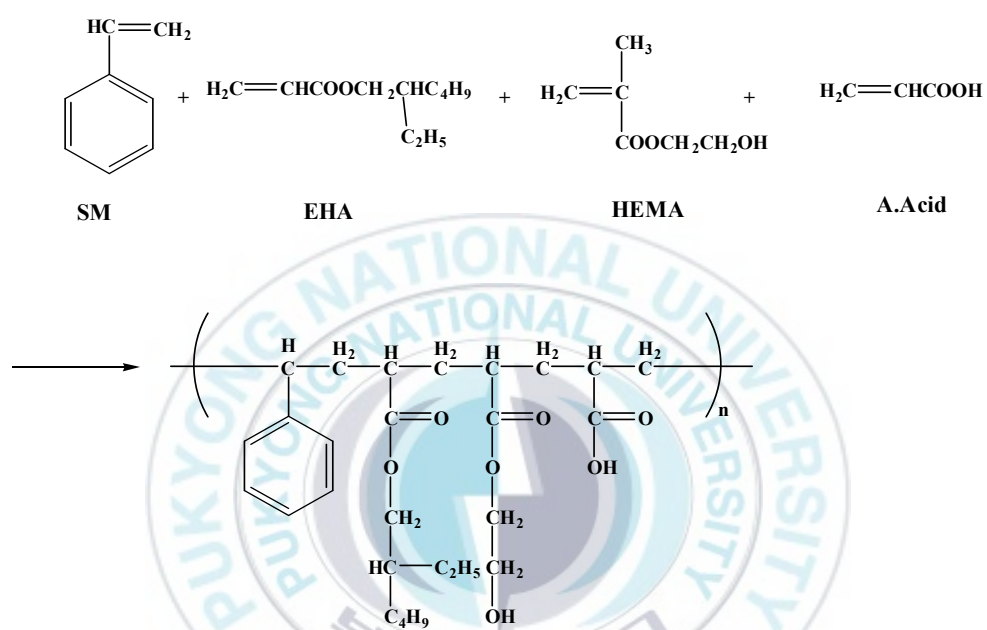
Fig. IV-1. Reactivity of different aliphatic polyisocyanate hardeners.

나. 수지합성 및 결과

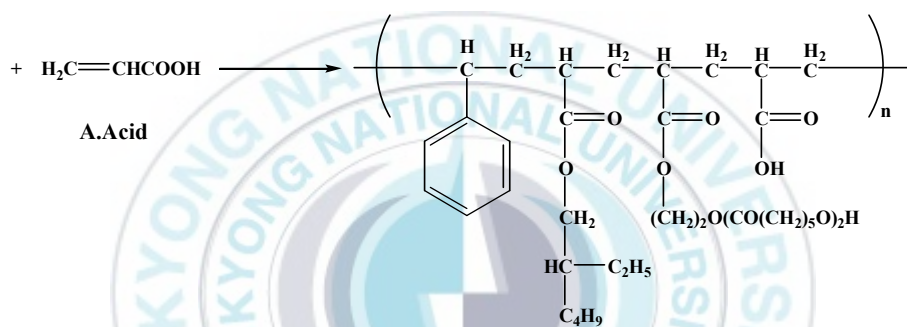
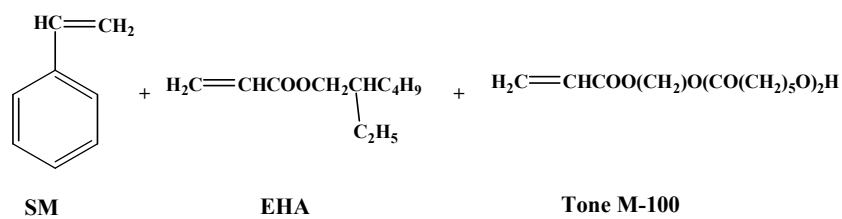
아크릴 수지의 배합은 Scheme IV-1~4에 나타낸 메카니즘으로 합성을 하였으며 homopolymer 의 T_g 점의 값을 이용하여 공중합한 수지의 T_g 는 homopolymer의 T_g 사이에 있다고 가정하고 실험적으로 아래 FOX 식을 이용하여 계산하였다.

$$1/T_g = W1/T_{g1} + W2/T_{g2} + W3/T_{g3} + W4/T_{g4} + \dots$$

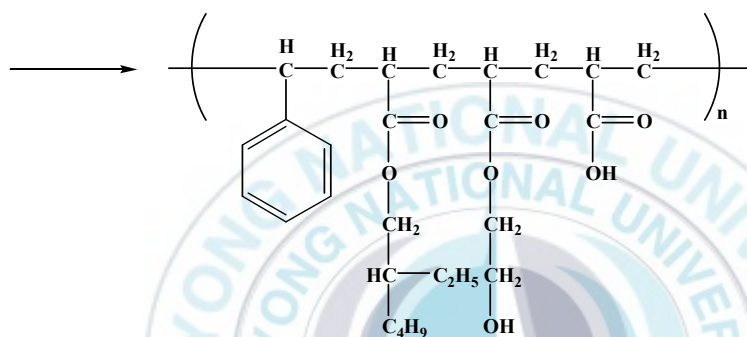
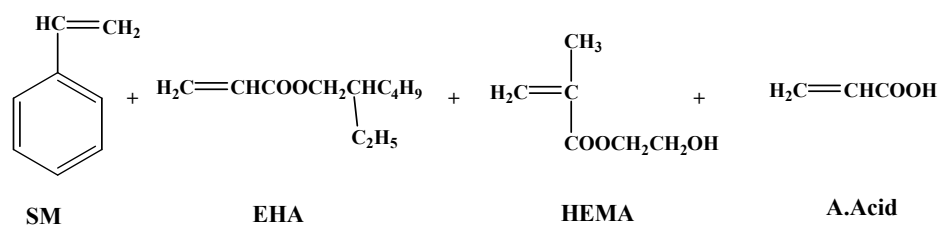
여기서 T_g 는 절대온도이고 $W1$ 과 $W2$ 등은 각 모노머의 중량이다. 합성은 반응기에 xylene과 n-butyl acetate 를 넣고 95 ~ 100℃로 승온하여 styrene monomer (SM), acrylic acid (A.A), ethylhexyl acrylate (EHA), butyl acrylate (BAM), hydroxy ethyl methacrylate (HEMA), 4-hydroxy butyl acrylate (4HBA), caprolactone acrylate (Tone M100)의 단량체와 중합개시제는 *t*-amyl peroxy 2-ethyl hexanoate (TAPEH), *t*-butyl peroxy 2-ethyl hexanoate (TBPEH, Atopina Chemicals), α, α' -azobisisobutyronitrile (AIBN, Junsei Chemical Co.)을 연쇄 이동제로는 α -methyl styrene dimer (AMSD)를 넣은 혼합액을 3시간 동안 적하하고 초기 개시제의 5%의 *t*-butyl peroxy benzoate (TBPB)를 1시간 뒤에 추가한 뒤 3~4시간 반응시켜 라디칼 중합체를 얻었다. 각 수지는 수산기 값과 FOX 식으로 계산한 이론상의 T_g 값을 30℃와 40℃에서 점도를 유사하게 배합을 설계하였다. 수지의 고형분은 60~70wt%로 하여 xylene/n-butyl acetate = 8/2의 비율로 희석하였다. 점도, 색상, 산가, 고형분 등의 기초물성 측정 및 GPC로 수평균 분자량과 중량평균 분자량을 측정하였고 DSC로 폴리올 T_g 와 PD 값을 측정하여 Table IV-2에 나타내었다. Fig. IV-2의 FTIR 측정 결과에서와 같이 1730cm⁻¹ 부근에서 에스테르의 C=O, 1240cm⁻¹과 1170cm⁻¹부근에서 아크릴레이트의 C-O-, 2940cm⁻¹ 부근에서 CH₃, 1450cm⁻¹ 부근에서 -CH₂- 및 3500cm⁻¹부근에서 OH의 신축진동으로 각각 생성물질의 구조를 확인하였다.



Scheme IV-1. Synthesis of HEMA modified acrylic polyol (A).



Scheme IV-2. Synthesis of Tone M100 modified acrylic polyol (B).



Scheme IV-4. Synthesis of acrylic polyol 1106 (D).

Table IV-2. Characteristic of Various Polyols

Test \ Resin	HEMA modified acrylic polyol (A)	Tone M100 modified acrylic polyol (B)	4HBA modified acrylic polyol (C)	Acrylic polyol 1106 {60%, (D)}
OH% (Solution)	2.0	2.0	2.0	2.4
Viscosity (#G 25°C)	Y~	V~W	X~Y	U~V
Color (#G)	1.0 ↓	1.0 ↓	1.0 ↓	1.0 ↓
A V	6.26	6.43	2.49	5.28
NV (%)	69.6	68.5	69.4	60.5
Mn	1934	2211	2128	1458
Mw	4385	7053	5298	5676
PD	2.58	3.19	2.48	3.81
T _g (°C)	30	-9.11	10.81	32.41

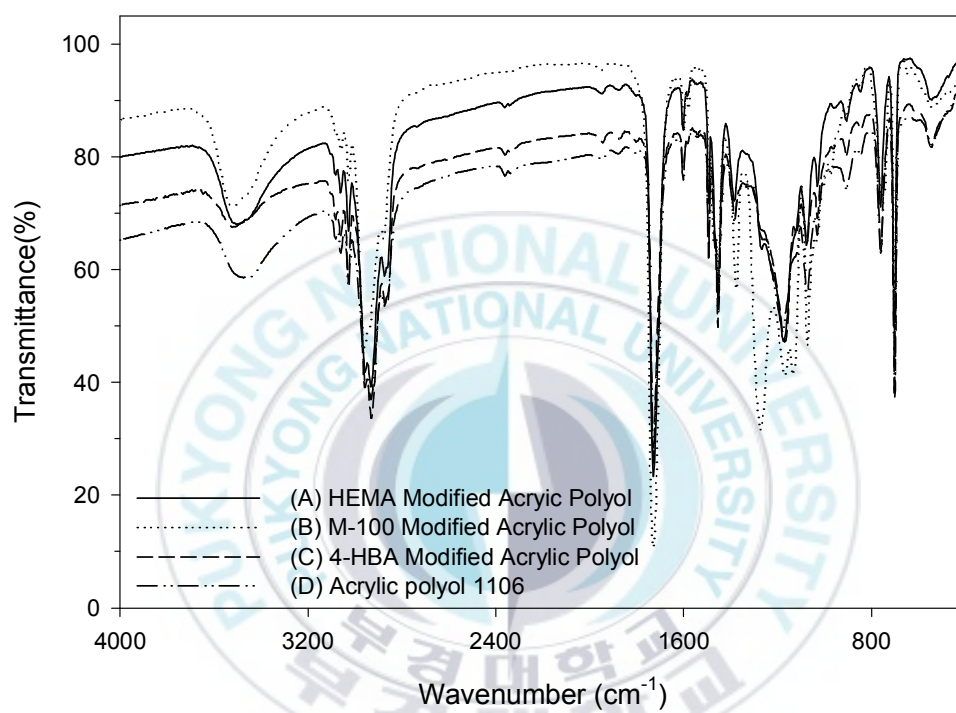


Fig. IV-2. FTIR spectra of synthesis various resins.

다. 도료 제조 및 시편작성

본 실험에 사용한 도료는 Scheme IV-1~4와 같은 메카니즘으로 합성한 수지를 사용하였고 수지 특성은 Table IV-2에 나타내었다. 이들 수지에 소포제 BYK065와 표면조정제 BYK358 (BYK Chemical Co.)을 사용하여 고형분이 동일한 투명도료를 제조하였다. 경화제는 Table IV-1에 나타난 것과 같이 알리파틱 폴리이소시아네이트를 사용하였다. 주제와 경화제의 화학 당량비를 1:1로 조정한 후 냉연압연 강판(KSD 3512)을 사용하여 KSM 5000 · 1111의 시험방법 4.4에 의거하여 전처리 한 시편에 건조도막두께 45~50 μ m으로 조절하여 건조 하였다.

라. 유변학적 특성, 기계적 물성 및 내용제성 측정

경화도막의 유변학적 특성은 Rheometer (MCR100)로 하이솔리드 아크릴 폴리올 수지와 하이솔리드 알리파틱 폴리이소시아네이트 N3600의 온도에 따른 gel time을 측정한 데이터로 활성화 에너지를 계산하였으며, DMA (Universak V4.4A TA Instruments Co.)로 수지와 경화제의 반응에 따른 T_g 및 가교결합 밀도와 반응성을 측정하였다.

(1) Gel time 에 의한 반응속도

아크릴폴리올과 폴리이소시아네이트 수지의 종류별로 시편에 도장을 한 후 저장모듈러스(G')와 손실모듈러스(G'')가 같아지는 점을 Rheometer를 사용하여 측정하였다. 25mm dispersible plate를 사용하였고 가열은 분당 7.5 $^{\circ}$ C 로 60, 80, 100 $^{\circ}$ C까지 승온 유지하였으며 strain은 1%, 주파수는 1.5Hz 로 하였다. 즉, $\tan \delta$ 값이 1인점을 겔화하는 시간으로 하여 경화제 종류, 촉매 종류와 량 및 화학 당량비에 따라 활성화 에너지를 측정하였다.

(2) DMA를 이용한 가교도 및 T_g

도료 및 경화제 종류별로 각각 시편을 제작한 후 80 $^{\circ}$ C 에서 30 분간 가열건조 후 2일 동안 상온에서 건조하여 시험하였다. 경화된 우레탄 투명도막의 T_g 는 DMA 측정으로 $\tan \delta$ (Log damp)값이 최대일 때의 온도를 의미하며 그 때의 대수 감쇄율(Log damp)을 시료의 점탄성 비(ratio)로 나타내었다.

(3) 기계적 강도

충격성과 유연성 등 도막의 기계적 물성 시험은 JIS K5400 · 8.3.2에 의거하여 측정하였다.

(4) 내 용제성

내용제성 시험은 도막의 가교결합 정도를 측정하는 방법으로 경화도막을 크실렌을 적신 형짚으로 문질러 도막의 광택이 소실되거나 소재가 노출되는 지점을 측정하였다.

(5) 연필 경도시험

연필경도 시험은 JIS K 5400에 의거하여 측정하였다.

(6) 광택측정

광택도는 KSM 5000 · 3312에 의거하여 측정하였다.

(7) 부착력 시험

도료의 부착력 시험은 ISO 2409에 의거하여 측정하였다.

(8) 촉진내후성 시험

촉진내후성 시험은 시험방법 KSM 5000 · 3312에 의해 ΔE 값을 측정 하였다.

(9) 내열성 시험

내열성 시험은 아크릴우레탄 백색도료를 40~45 μ m로 도장한 시편 위에 투명도료를 45~50 μ m으로 도장하여 80℃에서 30분 건조한 후 상온에서 2일 건조 하여 150℃에서 2시간 동안 열을 가한 후 변색 정도인 ΔE 를 측정하였다.

(10) 내산성 및 내알칼리성 시험

내산성 및 내알칼리성 시험은 KSM 5000 · 3411에 의거하여 건조 도막을 X자로 절개하여 내산성 시험은 5% · HCl 용액에 내알칼리성 시험은 5% · NaOH 용액에 240시간 침지시켜 시간경과에 따른 도막의 부풀음 정도 및 광택 변화도를 측정하였다.

(11) 방식성 시험

방식성 시험은 내수성 및 내염수 분무시험법을 이용하여 측정하였다. 시험편을 KSD 9502에 의거 도막을 X자로 절개하여 상수에 침적시험 및 염수분무 시험을 24시간부터 240시간까지 실시한 후 광택소실과 부풀음의 크기 및 편측 부식 폭 3 mm까지의 진행 시간을 측정하였다.

4.3 결과 및 고찰

가. Gel time 에 의한 반응속도

Rheometer로 저장탄성률(G')과 손실 탄성률(G'')를 측정한 결과 G' 는 처음에는 아주 낮은 값을 나타내다가 경화온도가 증가함에 따라 급격히 증가하고 G'' 는 처음에는 최대가 나타나고 온도상승에 따라 감소 후 경화온도 상승에 따라 급격히 상승한다. 점탄성 액체가 탄성고체로 변화하는 것이 열경화 도료에 있어 경화 반응이다. 열경화 반응에 있어서 겔화지점의 정의는 경화 반응이 진행되어 분자량이 무한대라 할 수 있는 망상구조가 형성되는 순간이나 액체가 고체로 상 전환이 일어나는 순간. 즉, $\tan \delta$ 값이 1 인점을 겔화점 및 pot life라 부른다. Table IV-3~6과 Fig. IV-3~7 에서는 Rheometer 온도에 따라 측정한 결과 하이솔리드 아크릴 폴리올과 폴리이소시아네이트 및 촉진제 종류에 따른 겔화시간은 온도가 높아짐에 따라 결과 값은 다르게 나타났다. 반응온도가 높을수록 겔화시간이 짧아졌다. 따라서 겔화시간과 경화온도를 Arrhenius식에 적용하여 가교반응에 있어 활성화 에너지는 각각 다른 온도에서 gel time 측정으로 구할 수 있다. Gel time 이전의 가교 중합은 동역학적 제어를 받게 되며 아래와 같은 식의 적분에 의하여 동력학 반응식을 구한다.

$$dp/dt = k \cdot f(p) \text{ ----- (1)}$$

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \text{ ----- (2)}$$

$$dp/f(p) = A \cdot e^{-E/RT} dt \text{ ----- (3)}$$

$$\ln t_c = [\ln \{ \int_{p_c}^0 dp/f(p) \} - \ln A] + E_c/RT \text{ ----- (4)}$$

gel point에서의 전화량은 온도와 무관하고 상수 값을 갖는다는 연구 결과에 의해 식(4)는 다음과 같이 단순화 된다[15~19].

$$\ln t_c = E_c/RT + C \text{ ----- (5)}$$

E_c =crosslinking activation energy

t_c =gel time

R = gas constant

T = cure temperature (K)

C = constant

p = reaction extent

p_c = reaction extent at the gel point

k = rate constant

활성화 에너지는 (5)식을 이용하여 Fig. IV-5~7에 나타난 gel time과 경화 온도 그래프의 기울기로 가교 활성화 에너지 E_c 를 구한 결과를 Table IV-7~8에 나타내었는데 가교활성화 에너지가 낮으면 반응이 더욱 빠르다고 할 수 있다.



Table IV-3. Gel Time of Various Acrylic Polyols with Desmodur N3600

Test items Resin and Hardener		Reaction temperature(℃)	Gel time (sec)
HEMA modified acrylic polyol(A)	Poly isocyanate N3600	60	2,048
		80	582
		100	195
Tone M100 modified acrylic polyol(B)		60	1,004
		80	274
		100	100
4HBA modified acrylic polyol(C)		60	1,204
		80	351
		100	150
Acrylic polyol 1106 {60%,(D)}		60	1,623
		80	477
		100	165

Table IV-4. Gel Time of 4HBA Modified Acrylic Polyol (C)
with Various Poly Isocyanates

Test items Hardener and Resin		Reaction temperature (℃)	Gel time (sec)
Poly isocyanate N3300	4HBA modified acrylic polyol (C)	60	1,075
		80	353
		100	130
Poly isocyanate N3600		60	1,204
		80	351
		100	150
Poly isocyanate Z4470		60	2,205
		80	741
		100	346

Table IV-5. Gel Time of 4HBA Modified Acrylic Polyol (C) with Desmodur N3600 at Various Metal Catalysts

Test items Catalysts, Resin ad Hardener			Reaction temperature (℃)	Gel time (sec)
0.02% K-AT4205	4HBA modified acrylic polyol (C)	Poly isocyanate N3600	60	1,085
			80	330
			100	125
0.02% K-KAT348			60	1,080
			80	332
			100	148
0.02% DBTDL			60	923
			80	325
			100	115

Table IV-6. Gel Time of Acrylic Polyol 1106 (D) with Poly Isocyanate N3600 at Various Metal Catalysts

Test items			Reaction temperature (℃)	Gel time (sec)
Catalysts, Resin and Hardener				
0.02% K-KAT4205	Acrylic polyol 1106 (60%) (D)	Poly isocyanate N3600	60	1,882
			80	569
			100	186
0.02% K-KAT348			60	2,594
			80	487
			100	188
0.02% DBTDL			60	908
			80	318
			100	127

Table IV-7(a). Test Results of Physical Property in Coating with Various Acrylic Polyols and Desmodur N3600

Items		Rheometer measure		
		Gel time		
		Temperature 1/T(10 ⁻³ K)	Int _c	Activation energy (KJ/mol)
HEMA modified acrylic polyol (A)	N 3 6 0 0	3.00	7.6247	61.10
		2.83	6.3665	
		2.68	5.2730	
Tone M100 modified acrylic polyol (B)		3.00	6.9117	53.12
		2.83	5.6131	
		2.68	4.8675	
4HBA modified acrylic polyol (C)		3.00	7.0934	54.11
		2.83	5.8608	
		2.68	5.0106	
Acrylic polyol 1106(60%) (D)		3.00	7.3920	59.39
		2.83	6.1675	
		2.68	5.1060	

Table IV-7(b). Test Results of Physical Property in Coating with Various Acrylic Polyols and Desmodur N3600

Items Paint and Hardener		DMA measure				Impact resistance
		T _g		tan δ		
		80℃ ×0.5hr	100℃ ×0.5hr	80℃ ×0.5hr	100℃ ×0.5hr	
HEMA modified acrylic polyol (A)		53.39 △T _g =44.0	62.68 △T _g =53.29	1.018	1.147	1/2” ×1000g ×50cm
Tone M100 modified acrylic polyol (B)	N 3 6	45.11 △T _g =65.0	52.50 △T _g =72.39	0.992	1.276	1/2” ×1000g ×50cm
4HBA modified acrylic polyol (C)	0 0	52.21 △T _g =57.0	58.37 △T _g =62.0	0.877	1.121	1/2” ×1000g ×50cm
Acrylic polyol 1106(60%) (D)		65.03 △T _g =57.0	68.68 △T _g =61.0	1.121	0.879	1/2” ×1000g ×50cm

Table IV-8(a). Test Results of Physical Property in Coating with
4HBA Modified Acrylic Polyol (C) and Various
Isocyanates

Items Hardener and Paint		Rheometer measure		
		Gel time		Activation energy (KJ/mol)
		Temperature 1/T (10 ⁻³ K)	Int _c	
N3300	4HBA modified acrylic polyol (C)	3.00	6.9800	54.88
		2.83	5.8665	
		2.68	4.8675	
N3600		3.00	7.0934	54.11
		2.83	5.8608	
		2.68	5.0106	
Z4470		3.00	7.6985	56.92
		2.83	6.6080	
		2.68	5.5053	

Table IV-8(b). Test Results of Physical Property in Coating with 4HBA Modified Acrylic Polyol (C) and Various Isocyanates

Items Hardener and Paint		DMA measure				Impact resistance
		T _g		tan δ		
		80℃ ×0.5hr	100℃ ×0.5hr	80℃ ×0.5hr	100℃ ×0.5hr	
N3300	4HBA modified acrylic polyol (C)	48.86	51.62	0.929	0.961	1/2" × 1000g×30 cm
N3600		52.21	58.37	0.878	1.121	1/2" × 1000g×50 cm
Z4470		79.24	76.80	0.902	0.971	1/2" × 1000g×30 cm

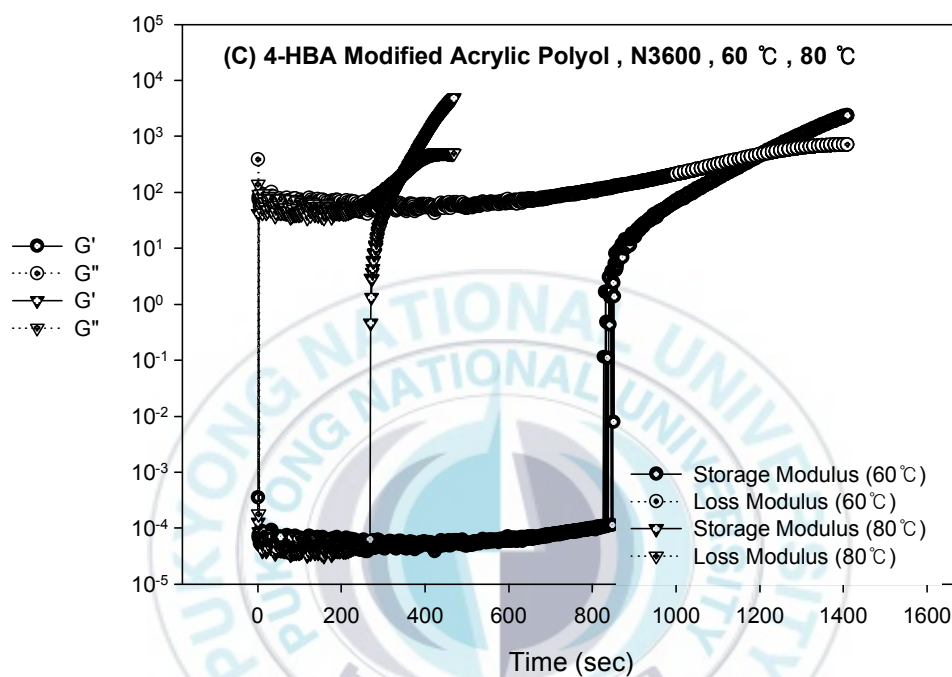


Fig. IV-3. The variation of storage modulus and loss modulus at 1.5Hz plotted against various curing temperatures for 4HBA modified acrylic polyol (C) with desmodur N3600.

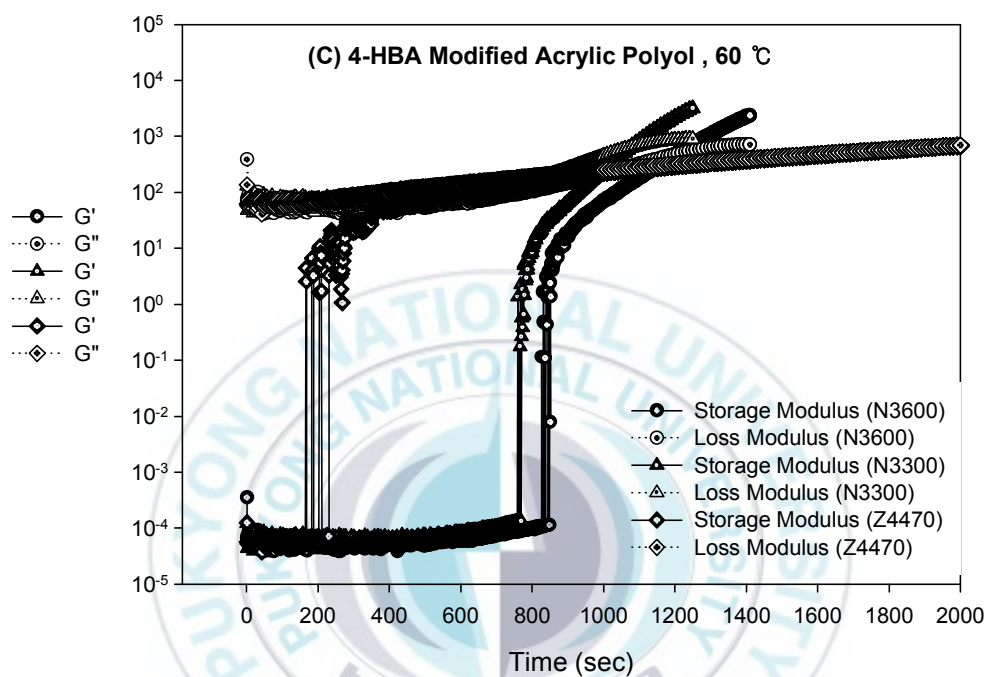


Fig. IV-4. The variation of storage modulus and loss modulus at 1.5Hz plotted against various isocyanates for 4HBA modified acrylic polyol (C) with desmodur N3600 at 60 °C.

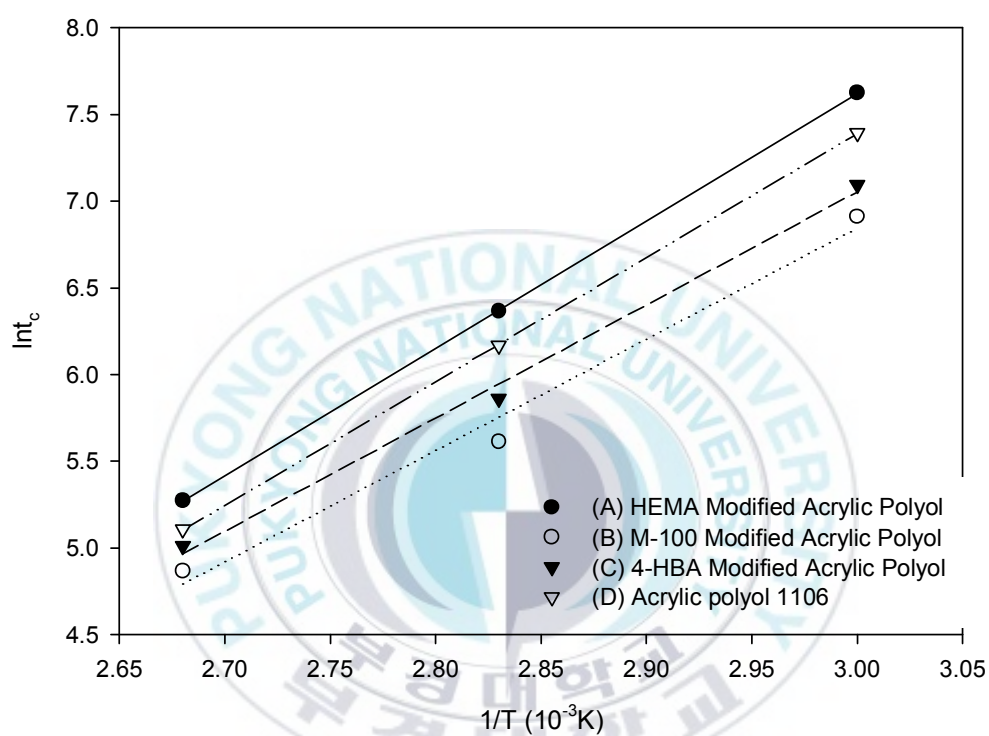


Fig. IV-5. Plots of gel time and curing temperature for various acrylic polyols with desmodur N3600.

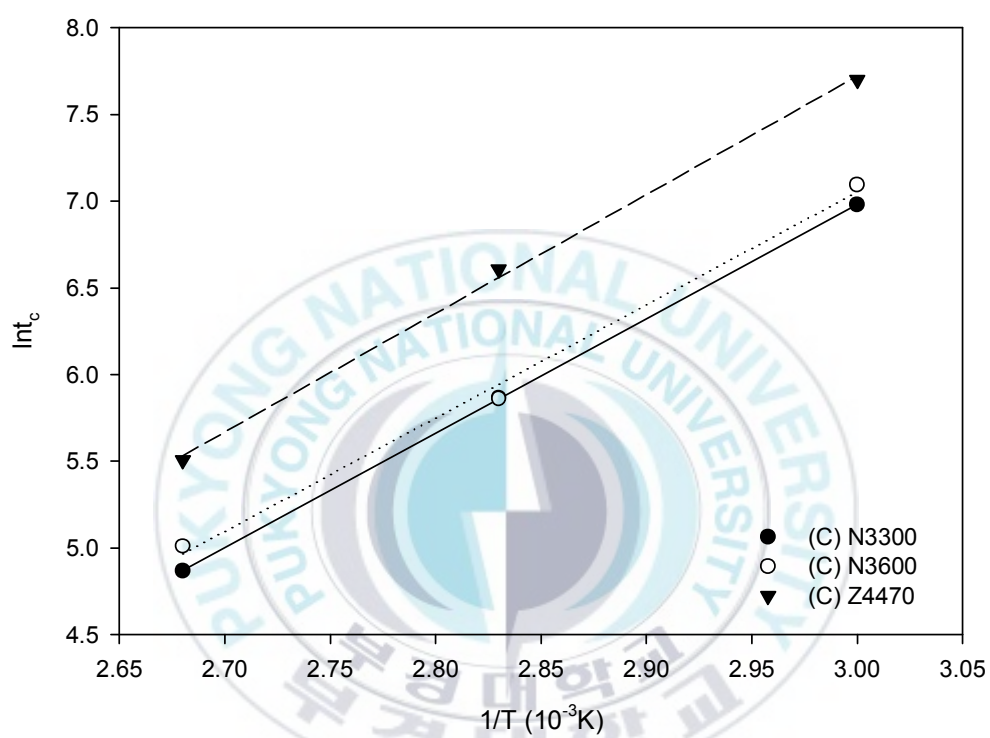


Fig. IV-6. Plots of gel time and curing temperature for 4HBA modified acrylic polyol (C) with various isocyanates.

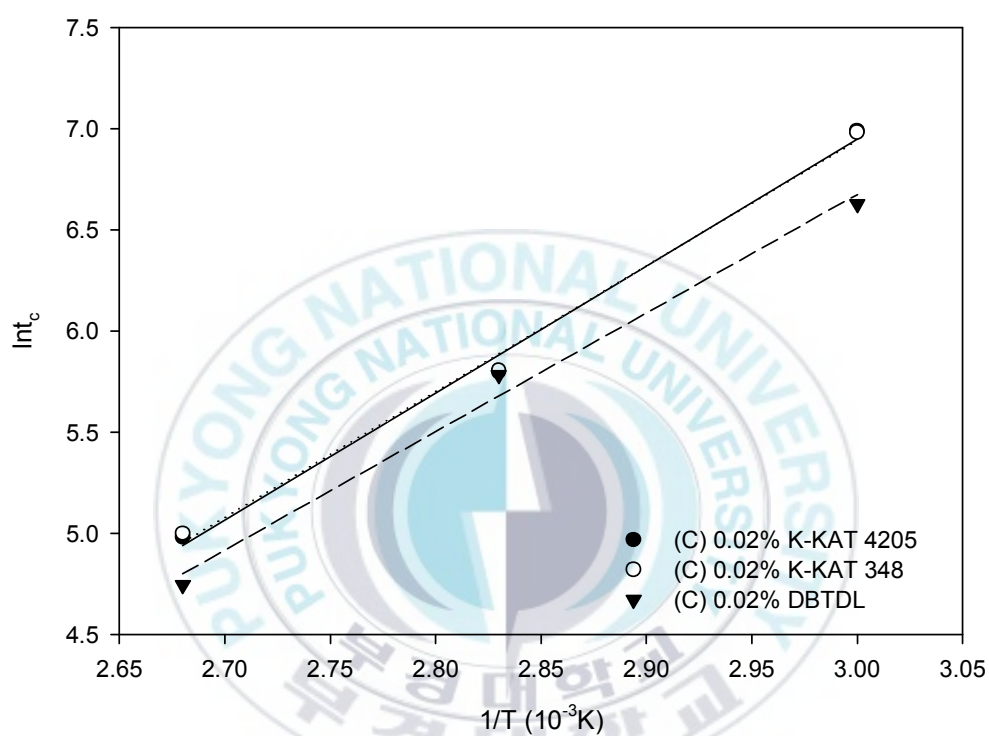


Fig. IV-7. Plots of gel time and curing temperature for reaction of 4HBA modified acrylic polyol (C) and desmodur N3600 at various metal catalysts.

나. DMA를 이용한 가교밀도 및 T_g

하이솔리드 우레탄폴리올 수지는 가교밀도가 증가하면 가교점간 분자량 분포가 불 균일하여 분자쇄의 가동성이 억제되기 때문에 Fig. IV-8과 9에 나타낸 것과 같이 $\tan\delta$ 값이 작아지고 T_g 가 높아지며 가교점의 분자쇄가 변형되기 쉬울수록 $\tan\delta$ 값이 커지고 T_g 는 낮아지는 것을 알 수 있다. 따라서, $\tan\delta$ 값이 작을수록 또는 T_g 가 높을수록 반응이 더 빨리 진행되었다고 할 수 있으며 이 값들은 Table IV-7~9에 나타내었다. 또한, Fig. IV-10과 11에서는 DMA로 측정한 가교밀도를 나타내었다. 여기서 측정된 가교밀도는 storage modulus 그래프가 위쪽으로 갈수록 즉, 저장탄성률 (G')값이 클수록 높다고 할 수 있다.



Table IV-9(a). Test Results of Physical Property in Coating with 4HBA Modified Acrylic Polyol (C) and N3600 at Various Metal Catalysts

Catalysts and Paint			Items		Rheometer measure		
					Gel time		Activation energy (KJ/mol)
					Temperature 1/T (10 ⁻³ K)	Int _c	
0.02% K-KAT 4205	4HBA modified acrylic polyol (C)	N		3.00	6.9893	51.99	
				2.83	5.7991		
				2.68	4.9836		
0.02% K-KAT 348		3		3.00	6.9836	51.52	
				2.83	5.8051		
				2.68	5.0003		
0.02% DBTDL		0		3.00	6.6276	48.92	
				2.83	5.7838		
				2.68	4.7449		

Table IV-9(b). Test Results of Physical Property in Coating with 4HBA Modified Acrylic Polyol (C) and N3600 at Various Metal Catalysts

Catalysts and Paint			DMA measure				Impact resistance
			T _g		tan δ		
			80℃ ×0.5hr	100℃ ×0.5hr	80℃ ×0.5hr	100℃ ×0.5hr	
0.02% K-KAT 4205	4HBA	N	56.47	66.30	1.168	1.155	1/2" × 1000g×50 cm
0.02% K-KAT 348	modified acrylic polyol (C)	3 6 0 0	60.78	64.75	1.134	1.180	1/2" × 1000g×50 cm
0.02% DBTDL			52.16	68.20	0.915	1.248	1/2" × 1000g×50 cm

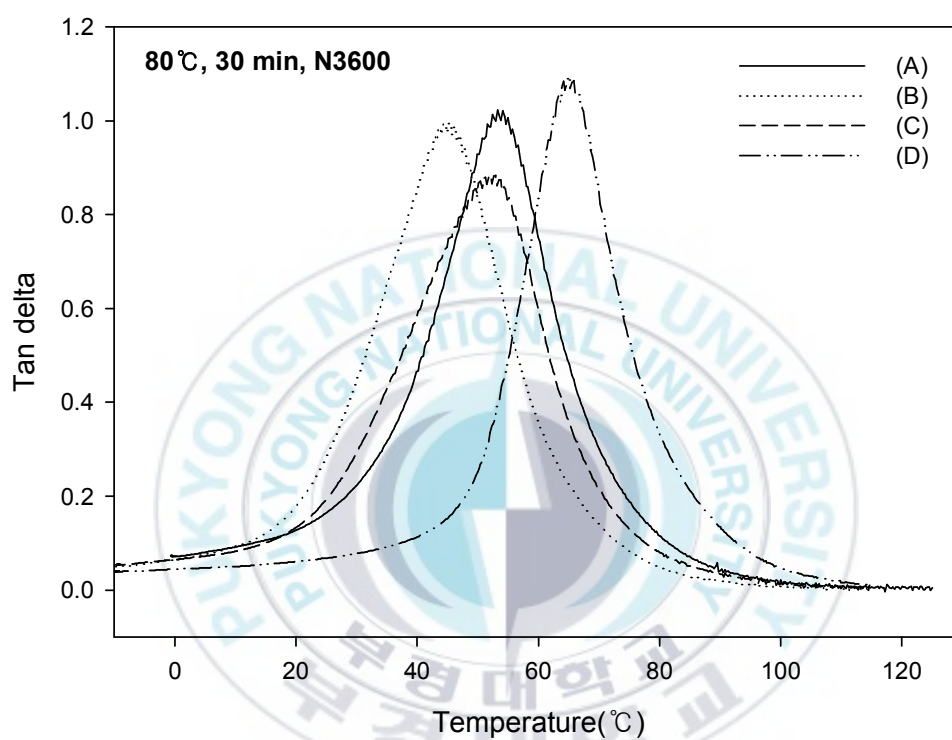


Fig. IV-8. Tan delta and T_g of cured urethane film with various polyols and desmodur N3600 at 80 °C for 30 min.

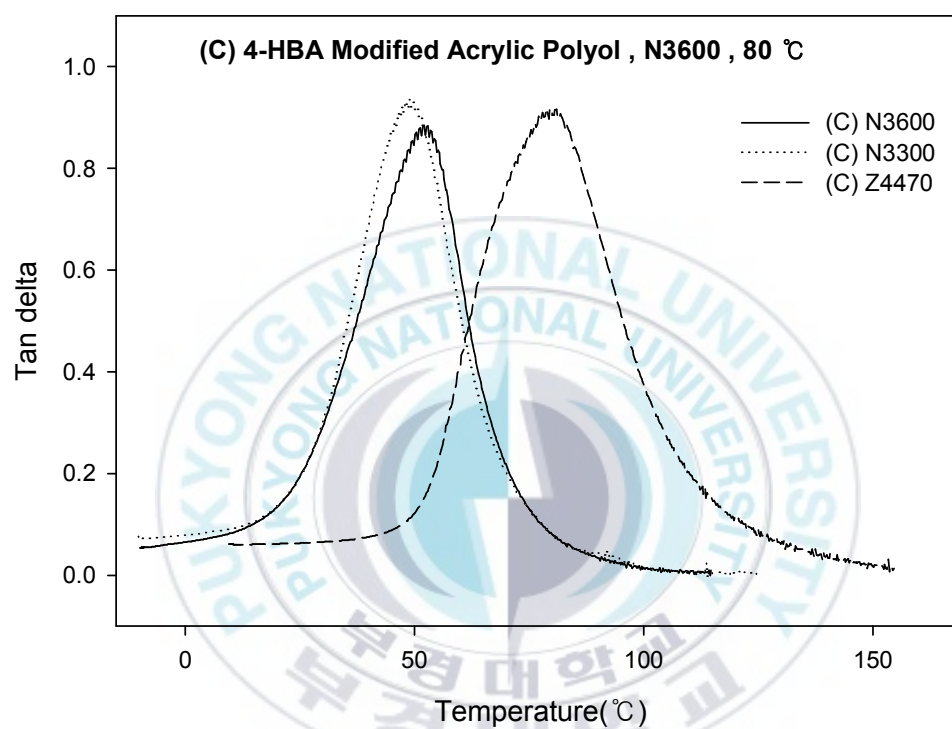


Fig. IV-9. Tan delta and T_g of cured urethane film with various polyols and desmodur N3600 at 80 °C for 30 min.

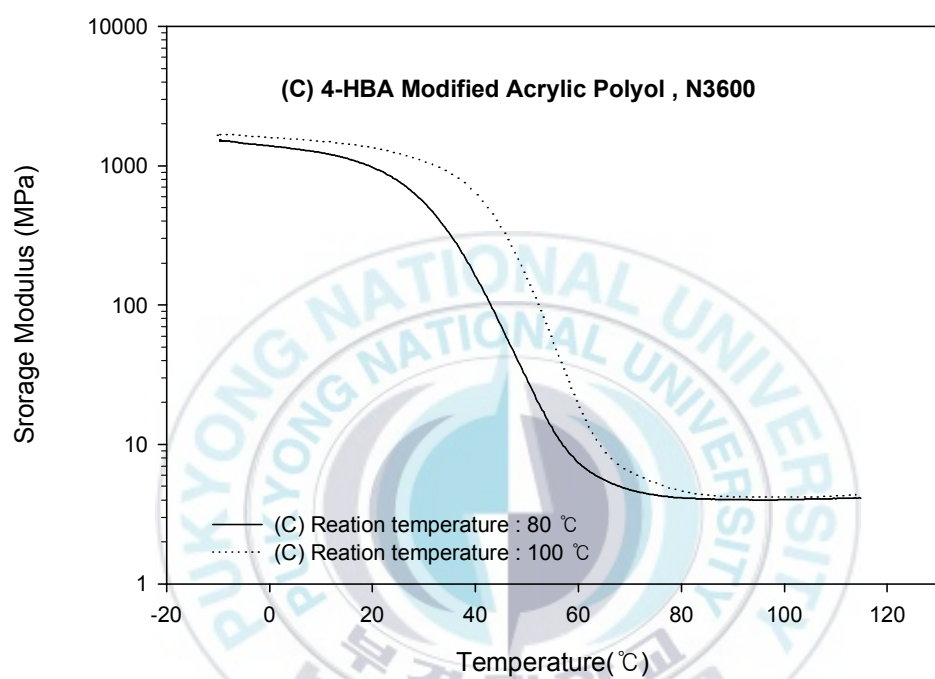


Fig. IV-10. Storage modulus of cured urethane film with 4HBA modified acrylic polyol (C) and desmodur N3600 as curing temperature.

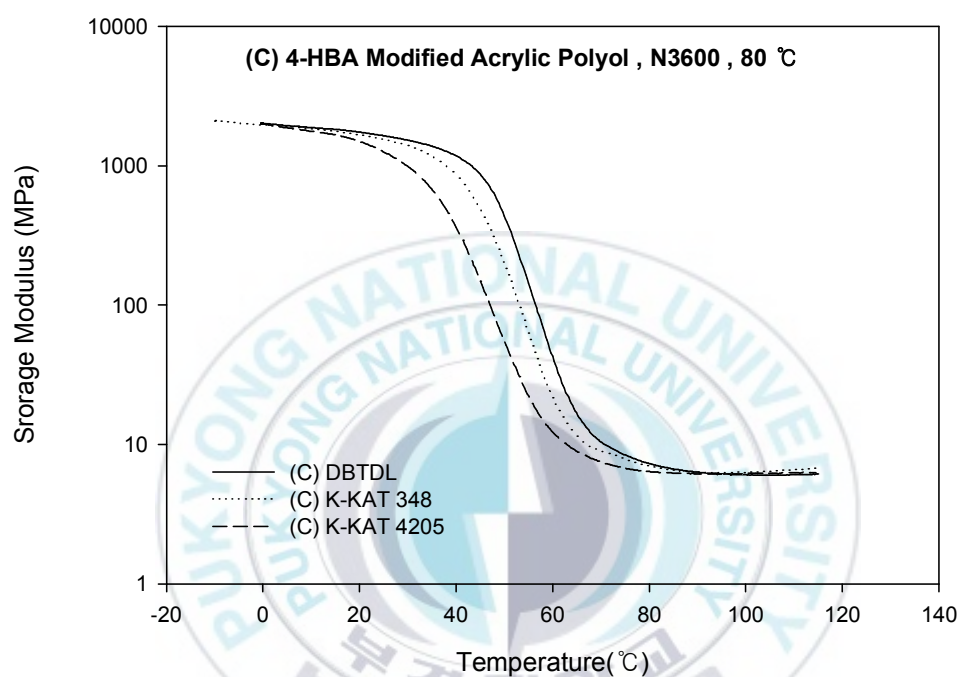


Fig. IV-11. Storage modulus of cured urethane film reaction with 4HBA modified acrylic polyol (C) and desmodur N3600 at various metal catalysts.

다. 기계적 강도

도막의 기계적 강도는 impact resistance와 DMA 로 측정된 $\tan \delta$ 와 T_g 값을 비교 실험한 결과를 Table IV-7~9에 나타내었다. 가교도가 높지 않은 도막에서는 가교도가 증가함에 따라 탄성율이 증가하여 파괴신장은 저하했다. 폴리올의 종류별 impact resistance는 하이솔리드 폴리이소시아네이트 경화제 N3600과 N3300 사용한 것은 반응성 및 도막의 물성이 우수하였다. 경화속도가 낮고 T_g 가 높은 isophrone isocyanurate 타입 경화제 Z4470과 반응된 acrylic polyol 1106 (D) 및 HEMA modified acrylic polyol (A)의 물성은 양호하지 않았다. 그러나 가교점 간의 분자량이 큰 모노머인 Tone M100 modified acrylic polyol (B)과 4HBA modified acrylic polyol (C)로 반응시킨 하이솔리드 아크릴 폴리올은 기계적 물성이 양호한 것으로 나타났다.

라. 내 용제성

Table IV-10은 도막의 내용제성에 대한 결과를 나타내었다. 실험결과 반응성이 떨어진 acrylic polyol 1106 (D)와 경화제 Z4470을 제외하고 나머지는 모두 내용제성이 양호한 것으로 나타났다. 이는 폴리올의 반응성이 우수하여 부착성 및 기계적 물성이 우수한 도막 형성으로 내용제성이 양호한 것으로 판단된다.

마. 연필경도 시험

연필경도 시험에 대한 결과는 Table IV-10에 나타내었다. 경화제 Z4470과 반응한 폴리올들은 연필경도는 H로 나왔고, 경화제 N3600 및 N3300과 반응한 폴리올은 acrylic polyol 1106 (D) > 4HBA modified acrylic polyol (C) > Tone M100 modified acrylic polyol (B) > HEMA modified acrylic polyol (A)순으로 나타났다. 연필경도는 하이솔리드 폴리올 합성 시 스티렌모노머가 많고 반응성이 우수한 경화제 및 화학적 조성에서 사이클릭 화합물의 분율이 높을 수록 높게 나오는 경향이였다.

바. 광택 시험

도막의 광택 측정결과는 Table IV-10에 나타내었다. 모두 95% 이상으로 우수한 광택을 나타내었다.

사. 부착력 시험

도막의 부착력 시험결과는 Table IV-10에 나타내었다. 모든 폴리올의 종류별 전반적으로 부착성이 우수 하였으며, 경화 반응 후 T_g 증가 폭이 큰 경화제 Z4470과 반응시킨 도막은 acrylic polyol 1106 (D)가 다른 폴리올보다 조금 우수했는데 이는 T_g 증가 폭이 커짐으로 도막의 경도가 올라가면서 부착이 떨어지는 결과를 초래하는데 (D) 수지의 T_g 증가 폭이 다른 수지보다 적었기 때문이라 판단된다.

아. 촉진 내후성 시험

도막의 촉진 내후성 시험결과는 Table IV-10에 나타내었다. 경화제 N3300과 acrylic polyol 1106 (D)와 반응한 도료가 내후성이 약간 우수하였으며, 하이솔리드 아크릴 폴리올수지(A, B, C)를 사용한 도료들의 변색은 거의 유사한 것으로 나타났다.

자. 내열성 시험

도막의 내열성 시험 결과는 Table IV-10에 나타내었다. 도막의 내열성은 경화제 N3600 및 N3300과 Tone M100 modified acrylic polyol (B), 경화제 Z4470과 acrylic polyol 1106 (D)와 반응한 도료가 가장 우수했다. 수지와 경화제에 따라 미세한 차이는 있었으나 열에 의한 변색 정도는 큰 차이가 없이 유사하였다.

차. 내 산성, 내 알칼리성 시험

도막의 내 산성과 내 알칼리성 시험 결과는 Table IV-10에 나타내었다. 12가지 도료 모두 내산성 및 내알칼리성 시험에 의한 광택 변화는 거의 나타나지 않았다. 고분자 주쇄결합이 안정한 하이솔리드 폴리올과 하이솔리드 알리파틱 폴리이소시아네이트 경화제의 특징에 의해서 내약품성이 우수한 것으로 판단된다.

카. 방식성 시험

도막의 염수분무시험과 내수성 시험결과는 Table IV-10에 나타내었다. 시험결과 폴리올과 이소시아네이트의 반응성 및 화학적 조성에 따라 약간 차이가 있는 것으로 나타났다. 경화제 N3600과 acrylic polyol 1106 (D)

및 4HBA modified acrylic polyol (C)와 반응한 폴리우레탄 수지 도료가 가장 우수하였다. 특히 4HBA modified acrylic polyol (C)의 경우는 알리파틱 경화제와 반응시킨 도막의 방식성이 모두 우수하게 나타났는데, 이는 4HBA modified acrylic polyol (C)의 수지가 반응할 때 모노머 특성상 입체장애를 적게 받아 반응성이 우수하여 양호한 도막 형성으로 물성이 좋은 것으로 판단된다.

Table IV-10(a). Test Results of Chemical and Physical Property in Coating with Various Acrylic Polyols and Isocyanates (Contained 0.02% DBTDL in Acrylic Polyol)

Polyol and Hardener		Items	Hardness/Solvent (100times)	Gloss (60°)	Adhesive (1mm, 5B)
(A)	N3600		F/Pass	101.3	100/100
(B)			HB/Pass	101.2	100/100
(C)			H/Pass	101.0	100/100
(D)			H/Pass	96.1	100/100
(A)	N3300		H/Pass	98.8	100/100
(B)			H/Pass	99.3	100/100
(C)			H/Pass	98.0	100/100
(D)			H/Pass	100.0	100/100
(A)	Z4470		H/Pass	100.8	100/100
(B)			H/Pass	100.2	100/100
(C)			H/Pass	96.8	100/100
(D)			H/No pass	99.5	100/100

Table IV-10(b). Test Results of Chemical and Physical Property in Coating with Various Acrylic Polyols and Isocyanates (Contained 0.02% DBTDL in Acrylic Polyol)

Items Polyol and Hardener		QUV (144hr) /Heat resistance (150℃, 2hr), ΔE	Alkali /Acid resistance (24hr, Gloss reduce)	Salt Spray /Water resistance 240hr
(A)	N3600	21.2/4.5	3.4/5.5	192hr/Gloss good
(B)		20.2/2.9	4.2/4.2	168hr/Gloss good
(C)		21.4/3.7	0.3/3.3	216hr/Gloss good
(D)		21.6/3.3	2.0/3.0	216hr/Gloss good
(A)	N3300	20.8/4.8	3.8/2.6	192hr/Gloss good
(B)		20.6/2.9	6.5/1.7	168hr/Gloss good
(C)		21.6/3.5	7.0/1.2	216hr/Gloss good
(D)		15.7/3.2	4.8/6.8	216hr/Gloss good
(A)	Z4470	21.7/3.7	4.5/2.3	168hr/Gloss good
(B)		20.3/3.0	7.1/3.2	198hr/Gloss good
(C)		22.2/3.1	4.9/0.4	204hr/Gloss good
(D)		15.7/2.9	5.8/5.5	200hr/Gloss good

4. 4 결론

본 연구의 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

가. 고휘분 70wt% 하이솔리드 폴리올들이 개시제 TAPEH 5~7%의 응용과 연쇄 이동제 α -methyl styrene dimer 1~3% 사용으로 polydispersity 값이 2.0~3.5 이내 및 중합 모노머가 98% 이상 컨버전화 되어 점도(25℃, Gardner U~Y) 10~20 poise로 도료용 수지에 적합하게 고분자화되어 하이솔리드 도료를 만드는데 이용할 수 있다고 판단된다.

나. 하이솔리드 폴리올 종류에 따른 하이솔리드 알리파틱 이소시아네이트 N3600과의 경화반응성은 활성화 에너지가 낮은 Tone M100 modified acrylic polyol (B)이 반응이 빠르게 나타났으며, 4HBA modified acrylic polyol (C)와 acrylic polyol 1106 (D) 및 HEMA modified acrylic polyol (A)수지 순으로 빠른 결과를 얻었다.

다. 하이솔리드 폴리이소시아네이트 N3600은 N3300 보다 반응 활성화 에너지가 낮은 측정결과로 반응성이 더 빠르다는 결과를 얻었으나 도료의 전반적인 물성 차이는 크게 나타나지 않았다.

라. 하이솔리드 아크릴 우레탄 도료에서 저독성 금속촉매의 반응성은 활성화 에너지가 낮은 DBTDL이 가장 높게 나타났고, bismuth carboxylate K-KAT 348 및 zirconium chelate K-KAT 4205 순으로 빠른 결과를 얻을 수 있었다.

마. 하이솔리드 아크릴 우레탄 도료에서 4HBA modified acrylic polyol (C)타입이 상도용 도료조건에 적합한 경도, 내용제성, 내열성, 내약품성 및 내후성이 우수한 물성 결과를 얻었고, 하도용 도료에 요구되는 물성인 부착성, 내약품성, 방식성 및 기계적 물성시험 결과에서도 Tone M100 및 HEMA 보다 우수하였다. 그러나 일반적으로 사용되고 있는 폴리머인 아크릴 폴리올 acrylic polyol 1106 (D) 타입이 방식성 및 내후성 측면에서의 물성이 약간 우수한 결과를 나타내었다.

이상의 실험결과로부터 2액형 하이솔리드 폴리우레탄 도료응용에 필요한 기초자료 확보로 여러 가지 모노머들을 변성하여 반응성을 조절하면 하이솔리드 타입의 도료물성과 작업성 개량 및 친환경 도료개발에 효과적으로 응용할 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.



참고문헌 [Literature on Reference]

- [1] J. Huntley and Chris Riley, Non Isocyanate and Low VOC Urethane Resin, ECJ, **12**, 936 (1995).
- [2] S. C. Lee, VOC Current Trend of Application Technologies for VOC Reduction, Paint and Coating, Korea, **24**, 11 (2000).
- [3] N. Henry, M. Moerman and G. Uytterhoeven, Development of Two Pack High Solids Acrylic Systems for Automotive Refinish Clear Coats, Coatings World, **4**, 49 (1998).
- [4] F. Bustato, The VOC Conundrum, European Coatings Journal, The Insider Edition, 36 (2006)
- [5] G. G. Meyer, Initiator for High Solid Polyacrylate Resins, Selection Guidelines and Performance Review, J. Coat, **31**, 67 (1995).
- [6] J. C .Lim, B. S Kim and S.Y. Choi, Role of Resin Properties on Coating Applications, Polymer Science and Technology, **6**, 215 (1995).
- [7] M. G. Jang, Master's Thesis, Preparation and Curing Kinetics of High Solid Acrylic Polyol, Busan National University, Busan, Korea (2003).
- [8] H. J. Jo, I. W. Shim, H. S. Park, S. J. Kim and S. K. Kim, Physical Properties of High Solid Coatings with Acrylic Resin containing, Acetoacetoxo Group and Allophanate Trimer, Polymer, Korea, **30**, 230 (2006).
- [9] U. M. Westhues, Polyurethanes Coatings, Adhesives and Sealants, Vincentz Network, **17**, 156 (2008).
- [10] N. Oyabu, Y. Nishiura and H. Takeda, Influence of Molecular Weight Distribution of Polyisocyanate on Poly Urethanes Coatings (part 1), Coating Sibo, **23**, 197 (1994).
- [11] Z. A. He, W. J. Blank and Marie, Picci-King Industry Inc, A Selective Catalyst for Two Component Waterborne Poly Urethane Coatings, JCT , **74**, 930, 31 (2002).

- [12] C. S. Suh, Study of Improving Curing Rate on Non Yellowing Coating, Industrial Technology Research Thesis Series1, Bukyung National University, Busan, Korea (1986).
- [13] S. H. Kang, Y. K. Yang, N. S. Kwan, Y. U. Kang and T. S. Hwang, Kinetics on the Synthesis of Poly and Aliphatic Isocyanate by FTIR Spectroscopy, Polymer, Korea, **29**, 59 (2005).
- [14] D. S. Lee, Arrhenius Equation, Chemical Kinetics, Dong Hwa Publishers, **4**, 71 (2005).
- [15] T. Tkkhama, and P. H. Geil, Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Resin, J. Polym. Sci **20**, 453 (1982)
- [16] P. A. Oyanguren, and R. J. Williams, Cure of Epoxy Novolacs with Aromatic Diamines. J. Appl. Polymer Sci, **47**, 1361 (1993)
- [17] S. J. Park, M. K. Seo and J. R. Lee, Cure Kinetics, Thermal Stabilities and Rheological Properties of Epoxy and Phenol Resin Blend System Initiated by Cationic Thermal Latent Catalyst, The Korea Society of Rheology, **11**, 135 (1999).
- [18] M. E. Davis and R. J Davis (Y.G. Hong by 3interperation), Fundamentals of Chemical Reaction Engineering, Mccraw Hill Korea Inc, **2**, 67 (2006).
- [19] M. J. Shuitz, Chemistry for Engineers an Applied Approach Reaction Rate, Freedom Academy Publishers, **12**, 465 (2007).

제 V 장

교류임피던스(EIS)법을 이용한 아크릴우레탄도료의 방식성능평가

Chapter V

Study on the corrosion resistance of acrylic polyurethane coating by Electrochemical Impedance Spectroscopy

제 V 장

교류임피던스(EIS)법을 이용한 아크릴 우레탄도료의

방식성능 평가

5.1. 서론

금속소재 코팅용 도료들은 소재가 대기 중에 노출됨에 따라 대기 중 햇빛, 수분, 가스, 산성성분 및 기타 화학물질의 공격에 의한 도막의 산화 및 노화에 견디면서 일정한 기간 동안 내구성을 지닐 수 있도록 설계되어야 한다[1]. 도료는 일반적으로 하도·중도·상도 등과 같이 시스템적으로 도장되는데, 특히 하도 도료의 경우 소재와 밀착되어 방식효과를 발휘 할 수 있도록 설계되어 물과 산소 및 이온 등 부식성 인자의 투과가 적게 되어야 한다. 선박 중방식 부품 등 베치식 도장방법에는 2액형 에폭시계 도료가 많이 사용되고 있으나 연속 라인화 작업과 속 건성 및 우수한 도장외관이 요구되는 공업용 도장에는 2액형 폴리우레탄도료 타입을 선호하고 있다.

따라서, 하도도료의 경우 방식효과를 가장 중요시하며 그 효과가 도장계 전체의 방식성에 큰 영향을 미치므로 방식성을 요구하는 우레탄 수지와 더불어 우수한 방청안료를 사용하여야 하며, 아울러 소재를 보호하고 가공할 수 있도록 내화학적 물성과 기계적 물성이 확보되도록 설계되어야 한다[2].

방청도료의 안료선택 조건을 대별하면 첫째, 화학적 조건으로는 유리산등 유해물질과 반응하여 노화를 방지하고 수지와 반응하여 치밀한 구조로 산이나 알칼리에 견디며 중화할 수 있는 안료선택. 둘째, 습기와 반응하여 강력한 억제 이온을 발생하여 안료와 철재표면에 전위를 음극으로 변화시킬 수 있는 안료선택이 필요하다. 셋째, 물리적 조건의 하도 안료로서 수지와 안료의 융합으로 유연성이 풍부한 안료의 선택과 도막이 외부 충격마찰에 견디며 경도 및 탄성에 기여하는 안료를 선택하여 방청도료에 응용되고 있다. 일반적으로 방청프라이어용 안료에는 염기성

안료와 금속안료 및 가용성 안료로 구분할 수 있다. 종래 방청도료에 이용된 안료들이 대부분 인체에 유해한 성분인 납과 크롬 화합물로 되어있어 생식독성 및 발암 물질로 인체와 자연환경에 나쁜 영향을 주는 것으로 알려져 있다[3].

따라서, 본 연구에서는 제 II, III, IV 장의 실험에서 얻은 폴리올 수지와 이소시아네이트 경화제와의 반응성 및 기타 제반물성이 우수한 4HBA 및 Tone M100 (modified high solid acrylic polyol) 수지와 기존에 일반적으로 사용하던 아크릴 폴리올 수지를 선정하고, 경화제는 알리파틱 폴리이소시아네이트 N3600을 사용하였다. 방청안료로는 ZPC (Zinc potassium chromate)와 저독성 방청안료인 MPC(Metal phosphate complex), ZPM(Zinc Phosphomolybdate)을 Mica 및 BaSO₄의 체질 안료와 배합하여 2액형 폴리우레탄 방청 하도 도료를 제조하였다. 가속노화시험법으로 도막의 노화시간을 촉진시키고 재연성과 신뢰성이 높은 NORSOK M501 시험과 Prohesion 시험을 진행한 후 교류임피던스법(EIS)으로 도막의 노화진행 상태 및 방식성능을 파악하고, 장기적으로 도막의 예측 수명을 측정 할 수 있는 결과를 도출하려 한다.



5.2 이론적 배경

가. 유기도막의 방식기구

유기도막에 의한 방식법은 금속소지를 부식으로부터 보호하기 위해 사용되는 가장 보편적인 방법이다. 일반적으로 유기도막은 폭로되는 부식 환경이나 그에 따라 요구되는 방식조건의 차이에 따라 달라지지만 기본적으로 유기도막의 방식성능은 도막을 구성하는 성분들의 물리적 물성과 화학적 물성에 의존하게 된다. 따라서 유기도막을 구성하는 성분을 요약하여 설명하면 다음과 같다.

(1) 수지(Resin)

수지는 도막을 형성하는 요소로서 밀도와 수지의 화학적 조성은 도막의 내구성(Durability)과 강도(Strength) 및 내화학성(Chemical resistance)에 지대한 영향을 준다.

(2) 안료(Pigment)

도료에 첨가되는 안료는 외관의 최종색상(Color)과 은폐력(Opacity)을 부여하는 목적과 방식 특성을 향상시키기 위한 목적으로 사용된다.

(3) 용제(Solvent)

용제는 도료의 점도를 조절하여 균일한 혼합물로 만드는 역할을 하며 또한 도막 형성 시 평활성 부여와 증발되면서 연속된 도막을 얻게 한다.

위와 같은 성분들로 이루어진 도료가 금속소지에 적용될 때 유기도막은 크게 다음의 3 가지 방식기구를 통하여 부식으로부터 금속소지를 보호하게 된다. 각각의 방식기구들은 독립적으로 작용하는 것이 아니라 상호 보완적으로 작용하여 효과적인 방식기능을 수행한다. Fig. V-1 에서 유기도막의 3 가지 방식기구를 나타내었다[4].

첫째, 유기도막은 폭로된 부식 환경으로부터 금속소지를 격리시키는 물리적 장벽기능을 수행한다. 즉 부식반응을 시작시키는 물과 산소 및 이온과 같은 부식인자들의 침입을 일차적으로 차단함으로써 금속소지의 부식반응을 억제시킨다. 그러나 현실적으로 유기도막이 금속소지와 부식 환경을 완벽히 차단시키는 것은 불가능하다. 이는 실제 적용되는 유기도막이 최대 수백 마이크로(μm)정도이고 도막 내에 형성되는 미세 모세관이나 기공을 통해 부분적으로 부식인자들이 침투하기 때문이다.

따라서, 이런 유기도막의 제한적인 장벽특성은 노화가 진행됨에 따라 더욱 감소하게 된다.

둘째, 도막 내의 방청안료나 부식억제제를 통해 부식으로부터 금속소지를 보호하는 기능이다. 이는 도막의 장벽특성이 감소함에 따라 도막 내부로 부식인자들이 다소 침투하여도 부식반응 진행을 억제하거나 침투한 부식인자와 반응하여 부동태 피막을 형성함으로써 장벽특성의 감소를 보완해 주는 역할을 한다. 그리고 희생양극을 이용한 방식기구에서 Zinc rich paint 의 경우 아연은 철보다 전기화학적으로 이온화 경향이 큰 금속이므로 도막 내로 부식인자가 침투될 때 Zinc rich 도막 내부의 아연 분말 상호간 또는 아연분말과 금속소지면 사이에 전자가 형성되고 아연이 희생양극으로 작용하여 아연에서 금속소지 면으로 방식전류가 흐르는 기구가 형성되어 금속소지를 부식으로부터 보호한다. 또한 발생된 부식생성물 층(layer)은 부식인자의 침투에 대한 차단기능과 더불어 화학적 부식억제 기능도 가지고 있어 방식효과가 증대된다.

셋째, 금속소지와 도막의 우수한 접착력에 의한 방식기구를 제공한다. 이는 도막과 금속소지 계면에 존재하는 오염물의 의해 도막이 반투막으로 작용하여 외부로부터 부식인자들이 침투할 때 계면에서 부풀음이 발생하는 것과 전기화학적 반응에 의해 산소 농담전지가 발생하게 되고 이로 인하여 양극부위의 부식반응이 촉진됨에 따라 상대적으로 음극부위에서 발생하는 부풀음 등 계면에서 일어나는 도막노화에 지대한 영향을 준다. 이를 방지하고자 도막과 금속소지 사이에 우수한 접착력이 요구된다.

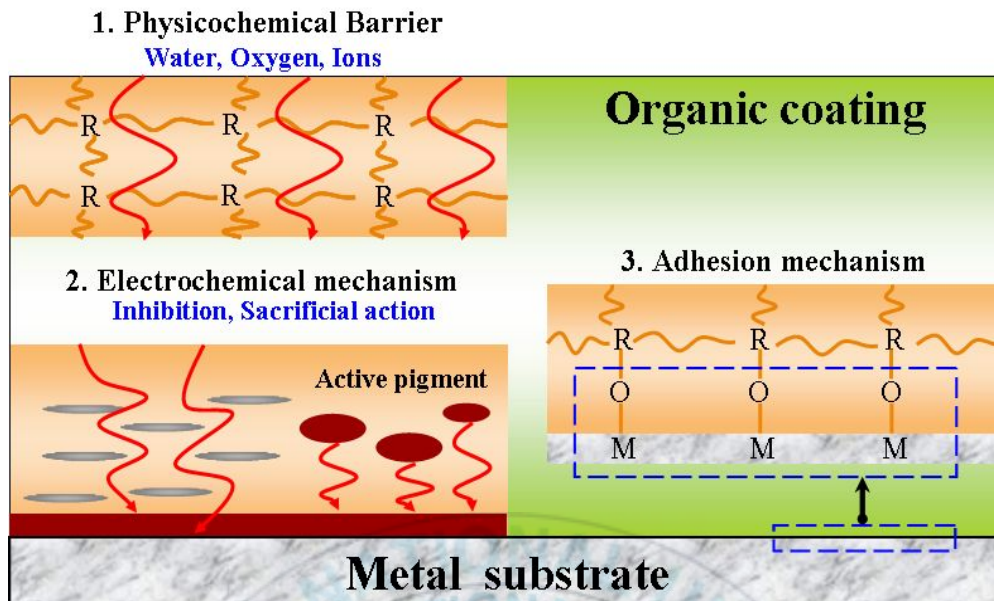


Fig. V –1. Schematic illustration of the corrosion resistance mechanism by organic coatings.

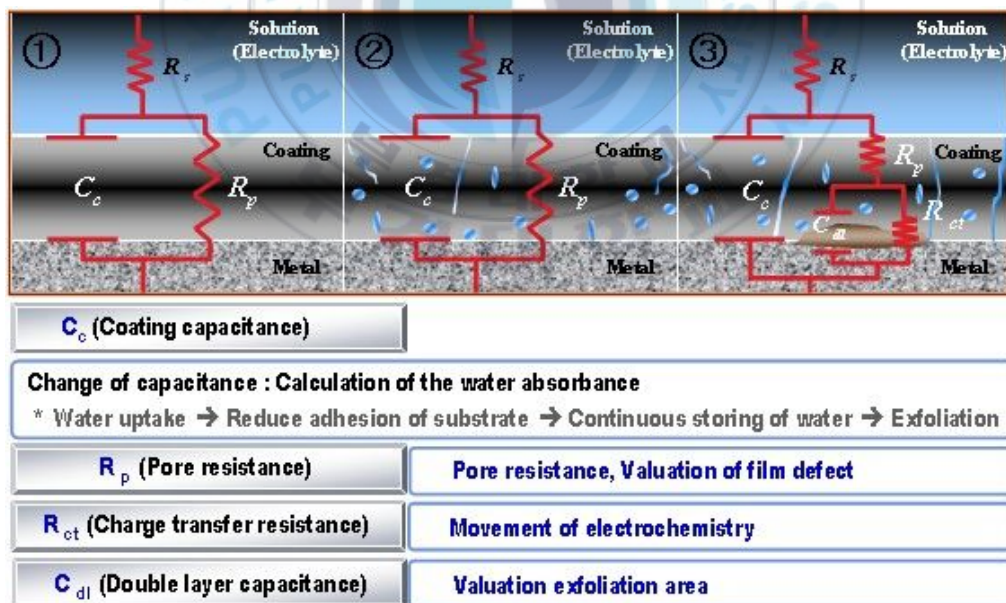


Fig. V –2. Electrochemical system for EIS.

나. 교류 임피던스

단일 주파수를 사용하는 직류 분극법으로는 도막의 노화 mechanism에 대해 제한적인 정보만을 얻을 수 있다. 그 이유는 도막의 노화에 관한 정보를 담고 있는 capacitance 와 resistance 등의 값들이 주파수에 의존하기 때문이다. 이와 같이 교류임피던스법(EIS)은 주파수에 따른 임피던스를 측정함으로써 전기화학적 시스템, 특히 유기도막이 적용된 금속의 방식성능을 연구하는데 적합하다[5~8]. Fig. V-2 에 유기도막에 대한 EIS의 electrochemical system에 대해서 나타내었다.

EIS는 도막의 노화 과정을 좀 더 다양하게 연구할 수 있고 더욱 객관적이고 정량적인 데이터를 얻을 수 있는 장점이 있다. 이러한 이유로 도장된 금속표면의 방식성능 평가를 EIS를 이용하여 지난 20여년간 꾸준히 연구되고 있다.

(1) 교류 임피던스의 기초

전기적인 저항의 개념은 옴(Ohm)의 법칙에 의해 정의된다. 저항이란 회로상에서 전류의 흐름을 방해하는 요소를 말하고 수학적으로는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$V = I \cdot R \quad (1)$$

여기서 R은 저항(Ohm)을 V와 I는 전압(Volt)과 전류(Ampere)를 의미한다.

그러나 이러한 관계는 회로요소 중 저항에 대해서만 국한되어 있다. 실제로는 많은 계에서 이보다 복잡한 거동을 보이며 단순한 저항의 개념만으로 실제 현상을 이해하는 것은 어렵다. 이러한 이유로 임피던스를 사용하게 된다. 임피던스란 회로 상에서 교류 전류의 흐름을 방해하는 요소들 즉, 저항과 축전기 및 유전기 등을 통틀어서 칭하는 것이다. 옴의 법칙을 교류회로로 바꾸면,

$$v = i \cdot R \quad (2)$$

이 된다. 다시 말하면 어느 회로 상에서 저항의 역할은 직류회로 또는 교류회로를 구별할 필요가 없다. 그러나 축전기 또는 유전기의 역할은 그들이 직류 또는 교류회로냐에 따라 다르다. 임피던스 측정법은 교류 전원에 의해서 발생하는 전류의 측정으로 계산된다. 교류는 일정한 시간 간격에 따라 그 크기가 주기적으로 변하고 그 크기는 다음과 같다.

$$v(t) = v_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (3)$$

여기서, ω 는 각속도(angular velocity)로써 그 값은 $2\pi f$ 이다. f 는 단위 s^{-1} 을 가지는 주파수이다. 교류회로에 저항만 있을 때는 옴의 법칙을 그대로 적용하면 다음과 같다.

$$i(t) = \frac{v(t)}{R} = \frac{v_{\max} \cdot \sin(\omega t)}{R} = i_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (4)$$

이 식을 식 (3)과 비교해 보면 전류 값은 저항 R 의 값에 따라 전위와 함께 sine 함수를 따라 다니는 것을 알 수 있다. 즉, 이들 두 양들은 위상이 같다. 그러면 축전기가 전기회로 중에 연결되었을 경우 축전기는 두 개의 전도체 판 사이에 유전성 물질(dielectric material)을 채워 넣어 만들기 때문에 직류회로에 연결하면 회로는 열리고 유전성 물질에 충전(charge)된다. 충전된 양 Q 는 다음과 같다.

$$Q = C \cdot V \quad (5)$$

여기서 C 는 축전기의 크기이며 그 단위는 Faraday(F)이다. 교류회로 속에서 v 의 값이 식 (3)으로 표현되므로 축전기에 충전되는 전기의 양은

$$Q = C \cdot v_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (5)'$$

이 되며, 이 때 흐르는 전류는 시간에 따른 전기량의 변화이므로

$$i(t) = dQ/dt = C \cdot v_{\max} \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) \quad (6)$$

$$= i_{\max} \cdot \cos(\omega t) \quad (6)'$$

이 됨을 알 수 있다. 이 식으로부터 $i_{\max}$ 는 C 및 ω 에 달렸다는 점과 전류의 값은 cosine 함수를 따르므로 전위보다 $\pi/2$ radian 만큼의 위상차를 가지고 있다. 이 점이 저항에 흐르는 전류(식(4))와 크게 다른 점이다.

식 (6)과 (6)'로부터

$$i_{\max} = C \cdot v_{\max} \cdot \omega \quad (7)$$

임을 알 수 있고 옴의 법칙으로부터 $i = v / R$ 이므로 식 (7)에 의하면 저항 R 에 해당하는 양은

$$X_C = \frac{v_{\max}}{i_{\max}} = \frac{1}{\omega \cdot C} = \frac{1}{2\pi f C} \quad (8)$$

이 됨을 알 수 있다. 교류회로 안에서의 축전기는 직류회로 속에서 저항처럼 행동하는데 이에 해당하는 양을 reactance 라 하고 그 단위는 저항과 마찬가지로 Ω 이다. Reactance 에는 위에서 설명한 바와 같이 축전기로부터 생기는 capacitive reactance 와 유전기로 인하여 생기는 inductive reactance 가 있다. 식 (8)로부터 알 수 있는 사실은 교류회로 안에서의 축전기는 저항의 역할을 하는데 그 크기는 주파수 f 와 축전기의 크기에 반비례한다.

교류전원을 코일에 연결해도 전류가 흐르는데 저항을 받는다. 그 이유는 전류가 흐름에 따라 자장이 생기고 그로 인해 역 전류가 발생하기 때문이다. 이와 같은 성질을 가지는 coil 을 유전기라 하고 L 이란 부호로 나타내며 그 단위는 Henry 이다. 유전기를 통과하는 전위는 다음과 같다.

$$v(t) = 2\pi f \cdot L \cdot i(t) \quad (9)$$

따라서, inductive reactance X_L 은

$$X_L = \frac{v(t)}{i(t)} = 2\pi f L \quad (10)$$

이 된다. 이때의 전류는 전위에 비해서 90° ($\pi/2$) 뒤져간다.

이들 세 개(저항, 축전기, 유전기)가 직렬로 함께 연결된 경우 이들의 크기와 서로간의 위상관계는 벡터의 합으로 나타낸다. 저항까지 합친 임피던스는 이들 전체의 벡터합이 되는데 위상이 서로 다른 경우에는 대수합을 직접 표시할 수 없으므로 축전기와 유전기의 양에는 허수하는 것을 나타내기 위하여 허수상수 $j(=\sqrt{-1})$ 를 덧붙여서 표기한다. 즉,

$$X = R + jX_L - jX_C = R + j(X_L - X_C) \quad (11)$$

로 나타내며, 이는 곧 저항의 값은 축전기와 유전기로부터 얻은 값과 직접 더하거나 뺄 수 없음을 뜻한다. 따라서 이 벡터합의 절대 scalar 값은

$$X = \sqrt{R^2 + (X_C - X_L)^2} \quad (12)$$

이고, 이때의 위상각(phase angle)은

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{R^2 + (X_C - X_L)^2}}{R} \right) \quad (13)$$

이 된다. 이들 중 식 (11)에 나타난 내용을 좀 더 새겨 보면, 실수 항 R 과 허수 항 X 들이 함께 섞여있다. 이와 같은 경우를 도표로 나타내려면 cartesian 또는 극좌표(polar coordinate)의 방식을 따를 수 있다. 임피던스 측정 결과를 나타낼 때는 cartesian 방식을 많이 사용하므로, 식 (11)을 먼저 cartesian 방식으로 표현해보면 다음과 같다.

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (14)$$

가 되는데 여기서 실수 항인 Z' 는 x 값으로 사용하고 허수인 Z'' 의 값을 y 값으로 사용하여 정해지는 값에 한 점을 찍는다. 또한 이렇게 정해진 값을 $Z(\omega)$ 라고 표시하여 이 임피던스의 값은 주파수의 함수임을 시사한다. Z'' 의 값은 축전기 또는 유전기 중 어디서 발생하는가에 따라

y 축의 양(+) 또는 음(-)의 값을 나타낸다. 같은 결과를 극좌표로도 표시할 수 있는데 이 경우에는

$$Z(\omega) = |Z|e^{i\phi} \quad (15)$$

이다. 그럼 지금까지 소개된 양들을 정리해 보면 다음과 같다.

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad (12)'$$

$$\phi = \tan^{-1} \left[\frac{Z''}{Z'} \right] \quad (13)'$$

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad (16)$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi \quad (17)$$

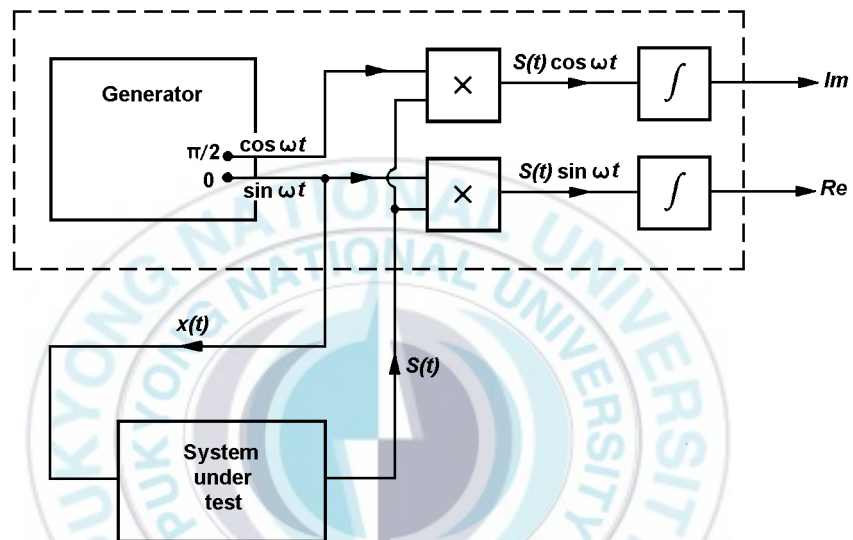
이들 상호관계는 매우 중요하고 임피던스 측정 뒤에 필요한 양을 계산하는데 사용된다. 이들 함수는 모두 교류신호의 주파수 함수이다.

(2) 교류 임피던스의 측정 원리

교류임피던스 측정은 분석하고자 하는 전기화학적계에 교류전류 또는 전압을 가하여 전기화학적 계의 평형상태를 미소 요동시켜 그 응답을 측정하는 것이다. 이렇게 측정된 응답의 진폭과 위상을 처음 가해진 교류전류 또는 전압과의 차이를 측정하여 전기화학적 계의 임피던스를 결정한다. 임피던스 측정에 사용되는 기기인 주파수 응답 분석기(Frequency Response Analyzer)는 미소 진폭을 가지는 사인파를 전기화학적 계에 인가하고 그 응답을 분석하는 장비로서 다른 전기화학 장비(dielectric interface, potentiostat)와 같이 구성되기도 한다.

한편, 인가되는 사인파는 전기화학적 계의 섭동(perturbation)을 최소화 하기 위해서 고주파수에서 저주파수로 가해진다. Fig. V-3 에 주파수 응답 분석기의 임피던스 측정원리를 나타내었다. 측정 과정은 분석하고자 하는 전기화학적 계에 미소 진폭을 가지는 사인파를 고주파수에서 저주파수로 가해서 가해진 사인파와 동일 위상(in phase)을 가지는 성분과 탈 위상(out of phase)을 가지는 성분을 분리하여 각각의 신호를 증폭시켜 주파수 의존성분(imaginary resistance)과 주파수 독립성분(real resistance)에 대한 임피던스 값을 수학적 처리 과정을 거친 후 컴퓨터에 나타낸다.





- Im: imaginary part
- Re: real part
- $x(t)$: perturbing signal
- $S(t)$: cell response signal

Fig. V-3. Schematic diagram of frequency response analyzer.

(3) 부식계의 등가회로와 임피던스 특성

가장 단순한 부식 계의 등가회로는 전하이동 저항(R_{ct})과 전기이중 층(C_{dl})의 병렬회로에 용액저항(R_s)이 직렬로 결합한 회로로써 Fig. V-4(a)와 같이 나타낼 수 있다. 이러한 등가회로를 가지는 전극반응의 임피던스 측정 결과는 Fig. V-4(b)와 같이 Nyquist plot 상에서 R_s 만큼 원의 중심에서 떨어진 반원의 형태로 나타난다. 따라서 Nyquist plot 상에서 R_{ct} 와 R_s 는 x 축의 절편값이 되고, 반원의 최고 진동수를 나타내는 곳의 시간 정수(time constant)로부터 C_{dl} 을 구할 수 있다.

Fig. V-4(c)는 음극반응에 확산이 관여하는 경우의 등가회로이다. 부식반응에 확산이 관여하는 경우 확산 임피던스인 Warburg 임피던스(W)가 도입된다. 이 임피던스는 주파수의 제곱근의 역수($1/\sqrt{\omega}$)에 비례한다. 따라서 확산 과정은 높은 주파수보다 낮은 주파수 영역에서 관찰된다.

일반적으로 도막의 교류임피던스 측정 결과는 크게 Bode plot 과 Nyquist plot 으로 나타낸다. Bode plot 은 주파수와 임피던스가 대수로 표시되기 때문에 정밀도는 떨어지지만 저주파수에서 고주파수까지 넓은 주파수 범위의 임피던스 변화를 나타낼 수 있다. 특히 임피던스 값이 측정시간에 따라 큰 폭으로 변하는 경우에도 동일 그림 상에 표시할 수 있고 시간에 따른 임피던스 변화의 비교가 쉽다. 이런 이유 때문에 도장강판의 부식과 같이 임피던스 및 시간정수가 큰 폭으로 차이가 나는 시스템에 대한 해석에는 Bode plot 을 많이 사용한다. Bode plot 은 횡축에 주파수(f)의 대수와 종축에 임피던스의 절대치를 두어서 두 개의 곡선을 조합해서 표시하는 방법이다.

또한, 복소평면으로 표시되는 Nyquist plot 은 짧은 주파수 영역에서 알기 쉽게 표시할 수 있고 몇 개의 완전한 반원을 만드는 경우에는 저항성분이나 시간정수를 매우 정확하게 나타낼 수 있다. 일반적으로 임피던스의 실수부를 R , 허수부를 X 라고 하면 식(14)로부터 교류 임피던스 Z 는 식(18)로 표시된다.

$$Z = R + jX \quad (18)$$

Nyquist plot 은 각주파수(ω)를 파라미터로 하고 임피던스 Z , $|Z|$ 의 실수부 R 을 횡축, 허수부 X 를 종축으로 하여 복소평면상에 linear scale 로 표시하는 방법이다.



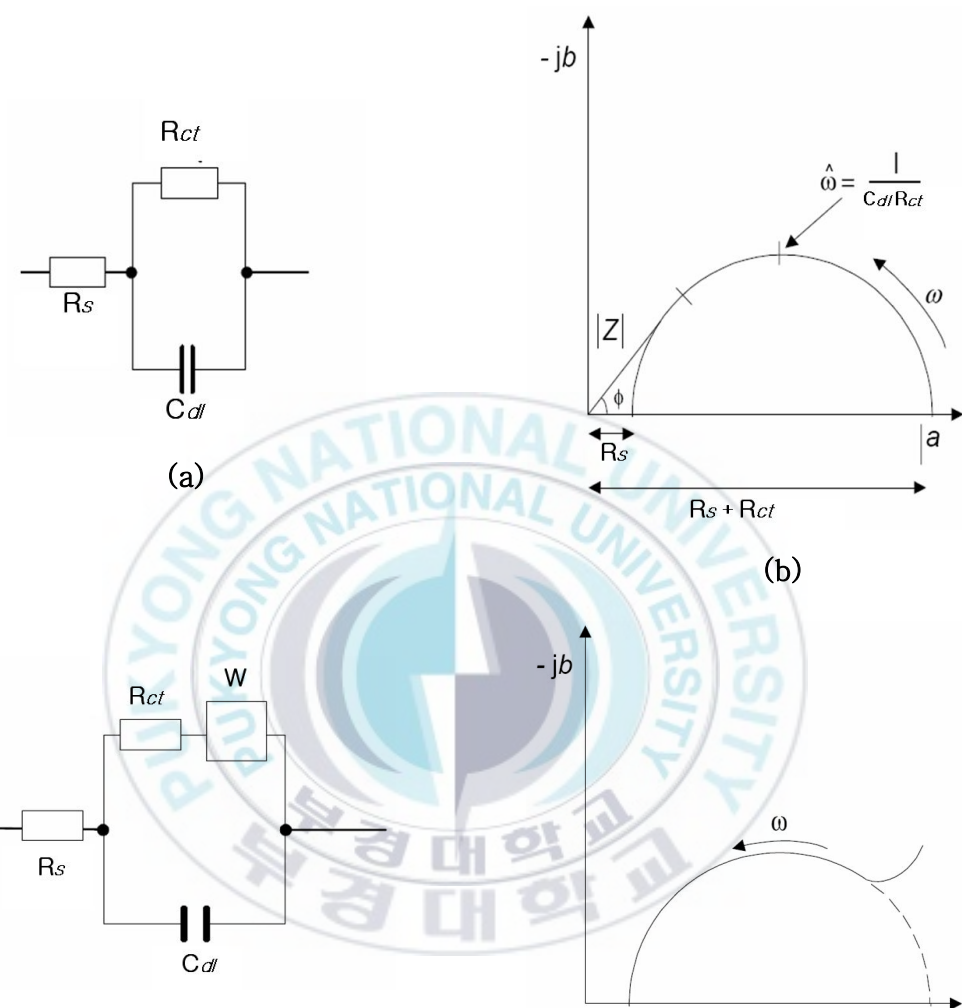


Fig. V-4.

- (a) Equivalent circuit to present a simple electrochemical system.
- (b) Nyquist plot for a simple electrochemical system.
- (c) Equivalent circuit to present Warburg impedance.
- (d) Nyquist plot for Warburg impedance.

5.3 실험

가. 시험편 제작

시험편은 $150 \times 70 \times 2.5$ (mm)의 HR 강판을 사용하였고 알칼리 탈지 후 sandpaper #220 을 이용하여 power tool cleaning (SSPC-SP-3)을 실시하고 초음파세척을 통해 미세먼지 및 이물질을 제거하였다. 18 ± 2 초(Ford cup No.4)의 점도로 도료를 배합하여 25°C , 40 RH%의 환경에서 air spray 방법으로 도장 후 30 분간의 setting 시간을 가진 다음 80°C 에서 2 시간 동안 강제건조를 실시하였다. 건조도막 두께는 $40 \sim 45 \mu\text{m}$ 로 작성하여 가속 열화시험 시작 전에 3 일간의 안정화 시간을 주었다. 수지는 acrylic polyol (T_g 40°C)과 Tone M100 및 4HBA 의 3 가지 종류를 사용하였고, 방청안료로 ZPC (Zinc Potassium Chromate)와 ZPM (Zinc Phosphomolybdate) 및 MPC (Metal Phosphate Complex)를 각각의 체질안료와 혼합하여 사용하였다. 상세 도장 시스템은 Table V-1 에 나타내었다. Table V-1 의 도료 1·1 은 기준에 사용되는 아크릴 우레탄도료에 방청안료로 ZPC 가 사용된 시험편으로하고, 이를 실험용 하이솔리드수지 및 저독성 방청안료의 비교 기준용으로 제작하였다.

Table V-1. Paint Formula for Testing

Paint no. Paint formula	1 · 1	2 · 1	2 · 2	2 · 3	3 · 1	3 · 2	3 · 3
Acrylic Polyol(1106)	39.0	—	—	—	—	—	—
HS Tone M100	—	33.0	33.0	33.0	—	—	—
HS 4HBA A/Polyol	—	—	—	—	33.0	33.0	33.0
Dispers Agent	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Rheology additive	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Extender Pigment	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Color Pigment (Tio2/Iron Oxide)	14.5/—	17.5/2	17.5/2	17.5/2	17.5/2	17.5/2	17.5/2
Barium Sulfate	6.0	—	6.0	—	—	6.0	—
Micro mica W-1	—	6.0	—	6.0	6.0	—	6.0
Zinc Potassium Chromate(ZPC)	6.0	—	10.0	—	—	10.0	—
Zinc Phospho molybdate(ZPM)	—	10.0	—	—	10.0	—	—
Metal Phosphate Complex (MPC)	—	—	—	10.0	—	—	10.0
BYK065(소포제)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
BYK358(표면조정제)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Adhesion Promoter	—	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Urethane Thinner	22.77	17.18	17.18	17.18	17.18	17.18	17.18
10%DBTDL in EA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
주제: 경화제 (by wt%)	4.3:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1

나. 교류임피던스 측정

교류 임피던스 측정은 시험편을 working electrode 로 그리고 탄소전극을 counter electrode 로 사용하는 2 전극 방식을 적용하였다. 측정된 임피던스 값은 각 주파수의 대수에 대한 임피던스의 절대치의 대수를 표시하는 Bode Plot 으로 나타내었으며, 도막의 정전용량 변화는 capacitance 의 영역인 10kHz 의 주파수에서 나타내는 임피던스 값에 의해 측정되었다. 상세한 측정 조건을 Table V-2 에 나타내었다.

다. NORSOK M501 Test

NORSOK M501 은 노르웨이의 NTS(Norwegian Technology Standards Institution)가 개발한 해양 구조물의 도장에 관한 요건으로 최적의 coating system 설계에 그 목적이 있다. 그러므로 NORSOK M501 cyclic test 는 유기도막이 해안지역과 같은 가혹한 부식 환경에 폭로되었을 때를 모사한 가속 노화 시험법으로 Fig. V-5 에서 보는 바와 같이 크게 3 단계로 구성된다.

먼저 ASTM G53(Standard Practice for Operating Light and Water-Exposure Apparatus Fluorescent UV-Condensation Type for Exposure of Nonmetallic Materials)에 따라 72 시간 동안 수분응축을 병행한 UV 조사가 수행되고 ASTM B117 (Test Method of Salt Spray(Fog) Testing)에 따른 염수분무 시험이 72 시간 동안 진행된 이후 $-20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간 동안 저온열 충격 시험이 수행된다. 시험 기간은 위의 168 시간을 1 cycle 로 지정한 후 총 25Cycle (4,200 시간)동안 반복하여 진행되고 시험이 종료된 후에 규격에 따라 시험편의 corrosion creep, blistering, chalking, rusting, adhesion 변화 정도를 평가하게 된다[9]. 본 실험에서는 총 10 cycle 이 진행되는 동안 교류 임피던스법을 이용하여 도막의 방식특성 및 전기화학특성을 평가하였다.

Table V-2. Measurement Condition of Electrochemical Impedance Spectroscopy

Electrochemical measurement equipment	Solartron FRA 1260
	Dielectric interface 1296
Measurement solution	0.5N · NaCl
Measurement area	13.9Cm ²
Measurement point	5/decade
Frequency range	100kHz~10mHz
Amplitude	AC 50mV



Fig. V – 5. NORSOK M501 cycle test process.

라. Prohesion Test

Prohesion test 는 영국의 industrial maintenance coating applications 를 위해 개발된 시험법으로 기존에 사용되던 salt spray test(SST)보다 신뢰성이 높은 시험법으로 간주된다. 이 Prohesion test 는 유기도막이 공업지대와 같은 부식 환경에 폭로되었을 때를 모사하는데 적합한 시험법으로 Fig. V-6 에 나타낸 바와 같이 연속적인 salt fog 가 아닌 wet and dry cycle 로 구성되어 유기도막의 내부 응력에 큰 영향을 미치는 흡·탈수 과정이 반복하여 작용한다[10, 11].

	Solution 0.05% sodium chloride 0.35% ammonium sulfate
	Cycle Salt fog 1h (25 °C) Dry-off 1h (35 °C)

Fig. V – 6. Prohesion test facility.

5.4 결과 및 고찰

가. 임피던스 측정

부식 환경에 있어서 도막의 노화과정은 수분 및 부식인자의 침투로 인한 장벽특성의 감소와 도막과 금속 소지 계면에서의 수분 축적 그리고, 도막아래에서 부식이 발생하여 도막이 박리되는 순으로 진행된다. 일반적으로 도막의 장벽특성은 수지 성분의 특성(극성, 가교밀도, 유리 전이온도)과 안료의 특성 그리고 도막 형성 시 발생하는 미세 모세관 및 pin hole 과 같은 결함들의 영향을 받으며 장벽특성의 감소가 빠를수록 도막의 노화는 촉진된다. 그러므로 도막의 장벽특성은 방식기구 중 중요한 요소로 인식된다. 따라서 본 연구에서는 저주파수(0.01Hz)에서의 절대 임피던스 값을 측정하여 부식 환경에 따른 도막의 방식성능 변화를 비교하였다[12].

(1) NORSOK M501 test의 임피던스 특성변화

Fig. V-7 은 10cycle 로 진행된 전체 system 의 전체 임피던스 변화 (at 0.01Hz)를 나타내었다. 결과는 $1 \cdot 1 > 3 \cdot 2 > 3 \cdot 1 > 2 \cdot 1 > 2 \cdot 2 > 3 \cdot 3 > 2 \cdot 3$ 의 순으로 높은 임피던스를 유지함을 보여준다. 2 가지의 독립변수(수지 종류, 방청안료 종류)에 의한 물성 차이가 나타남을 확인할 수 있는데 이를 각각의 변수에 따라 정리해 보았다. Fig. V-8 에는 $2 \cdot 1$, $2 \cdot 2$, $2 \cdot 3$ 의 임피던스 변화를 나타내었다. Tone M100 수지에 ZPC, ZPM, MPC 를 배합하여 각각 방청안료의 성능을 확인해 본 결과 ZPC ($2 \cdot 1$)와 ZPM ($2 \cdot 2$)은 10 cycle 이 경과 함에도 $10^8 \Omega$ 근처를 유지하며 비슷한 성능을 유지하였고, MPC ($2 \cdot 3$)는 초기 임피던스 $10^8 \Omega$ 에서 $10^6 \Omega$ 근처까지 2 차수 정도 저하되며 가장 저조한 방청성능을 나타내었다.

Fig. V-9 역시 Fig. V-8 과 유사하게 4HBA 수지에 3 가지 방청안료를 배합하여 실험한 결과 $ZPC > ZPM > MPC$ 순으로 성능이 우수하였다. 수지를 Tone M100 을 사용한 시험편 과는 달리 MPC($3 \cdot 3$)가 함유된 시험편의 임피던스는 $10^7 \Omega$ 이상으로 유지함을 확인하였다. 다음으로 3 종류의 수지에 ZPC 를 방청안료로 동일하게 사용한 시험편의 임피던스 변화를 Fig. V-10 에 나타내었다. 그 결과 Acrylic polyol ($1 \cdot 1$) $>$ HBA ($3 \cdot 1$) $\geq$ Tone M100 ($2 \cdot 1$) 순으로 높은 임피던스를 유지하였다.

NORSOK M501 시험에서는 기존에 사용되던 일반 아크릴수지가 하이솔리드 수지보다 우수한 성능을 유지함을 확인할 수 있었다.

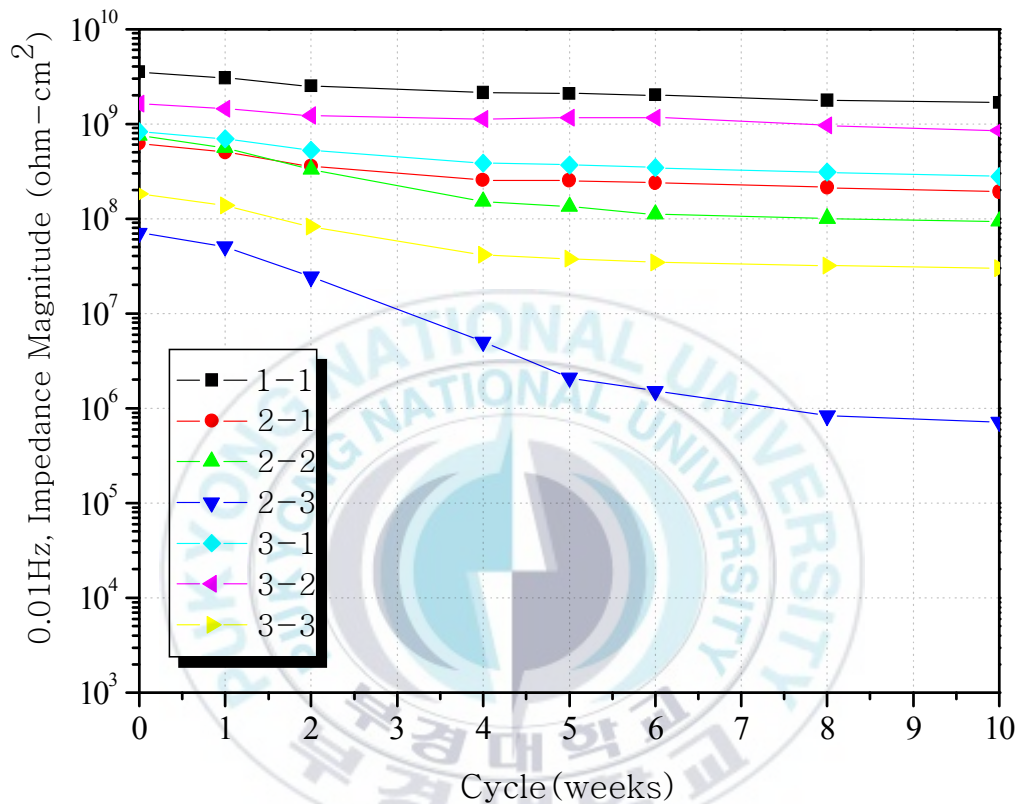


Fig. V-7. Change of impedance magnitude (at 0.01Hz) of all systems exposed to NORSOK M501 test.

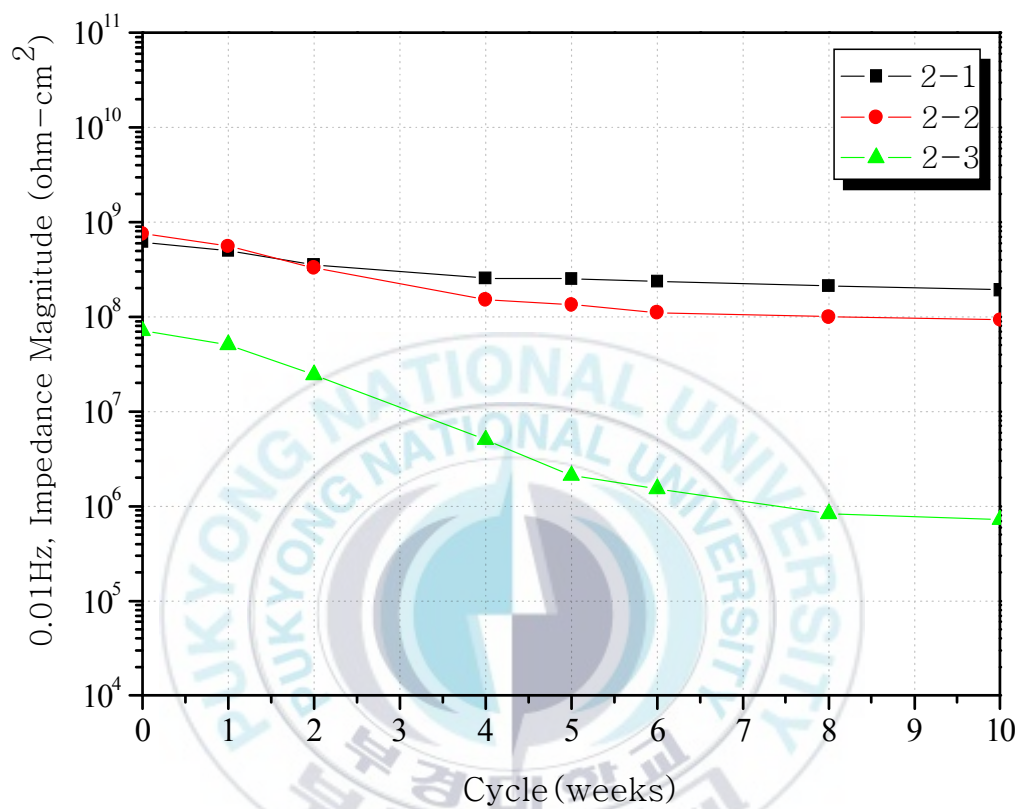


Fig.V -8. Change of impedance magnitude (at 0.01Hz) of No. 2 · 1, 2 · 2, 2 · 3 exposed to NORSOK M501 test.

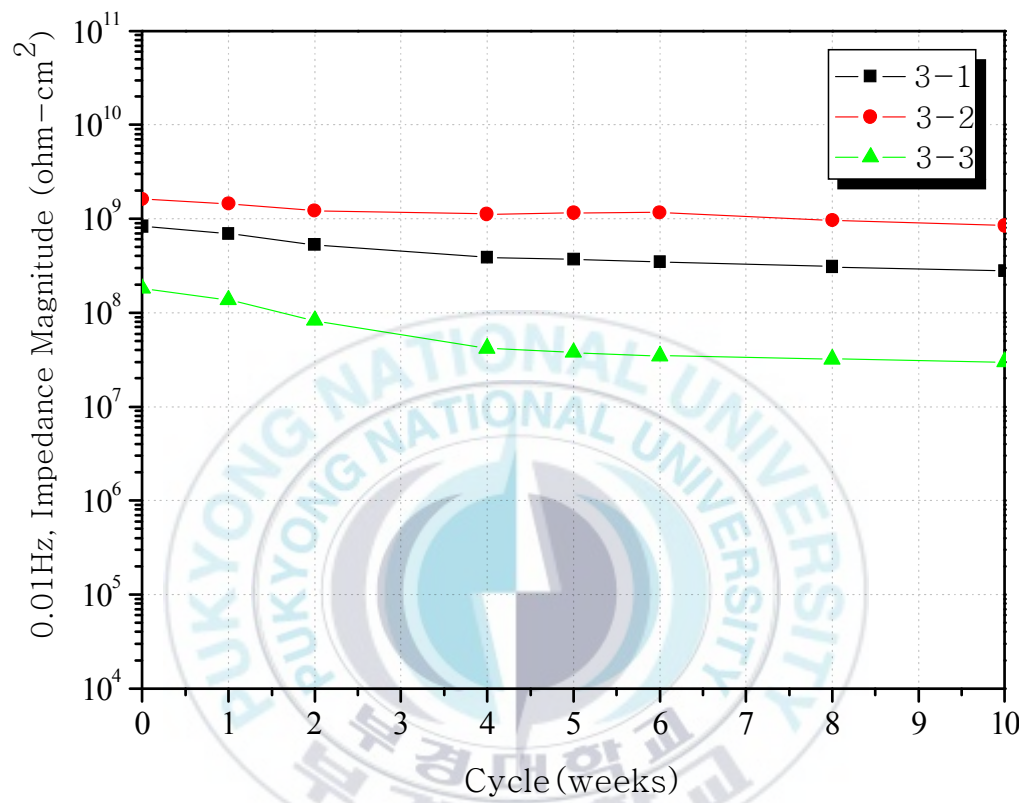


Fig. V-9. Change of impedance magnitude (at 0.01Hz) of No. 3 · 1, 3 · 2, 3 · 3 exposed to NORSOK M501 test.

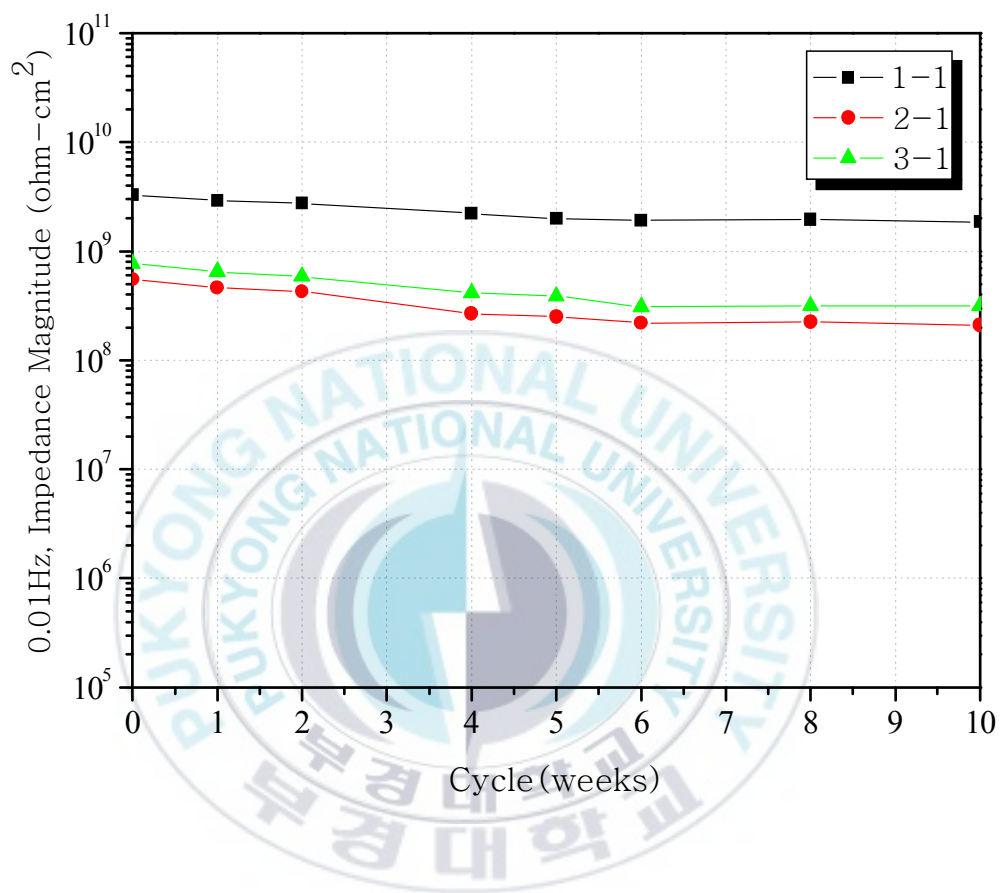
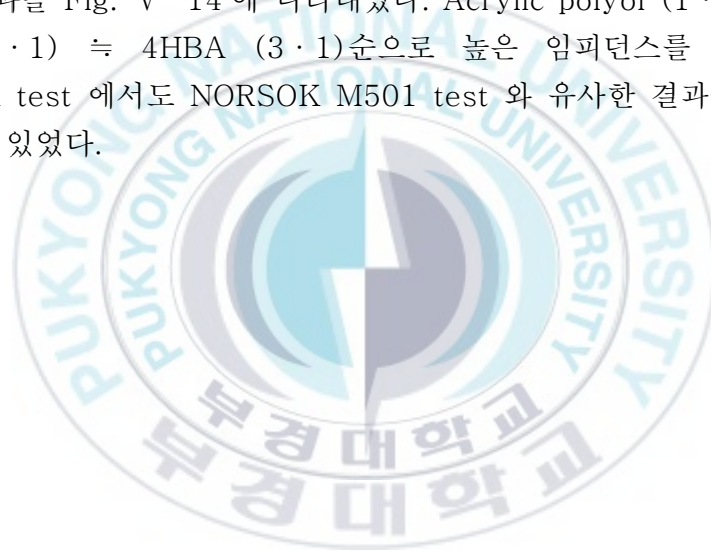


Fig. V-10. Change of impedance magnitude (at 0.01Hz) of No. 1 · 1, 2 · 1, 3 · 1 exposed to NORSOK M501 test.

(2) Prohesion Test

Fig. V-11 에 전체 system 의 Prohesion test (17 cycle)에 의한 임피던스 변화를 나타내었다. 각 system 은 $1 \cdot 1 > 3 \cdot 2 \approx 2 \cdot 2 > 2 \cdot 1 \approx 3 \cdot 1 > 2 \cdot 3 \approx 3 \cdot 3$ 순으로 높은 임피던스를 유지하였으며 각각의 방청안료로 비교한 내용은 Fig. V-12, 13 에 나타내었다. 그래프 상에서 볼 수 있듯이 Tone M100 를 수지로 사용한 시험편의 임피던스는 ZPM ($2 \cdot 2$) > ZPC ($2 \cdot 1$) > MPC ($2 \cdot 3$) 순으로 나타내었고, 4HBA 를 수지로 사용한 시험편 또한 ZPM ($3 \cdot 2$) > ZPC ($3 \cdot 1$) > MPC ($3 \cdot 3$) 순으로 임피던스 변화를 나타냈다. NORSOK M501 test 와는 달리 Prohesion test 에서는 ZPC 보다 ZPM 이 방청성능이 더 우수함을 확인할 수 있었다. 다음으로 ZPC 를 방청안료로 사용한 각각의 수지를 비교한 결과를 Fig. V-14 에 나타내었다. Acrylic polyol ($1 \cdot 1$) > Tone M100 ($2 \cdot 1$) $\approx$ 4HBA ($3 \cdot 1$) 순으로 높은 임피던스를 유지하였다. Prohesion test 에서는 NORSOK M501 test 와 유사한 결과를 나타냄을 확인할 수 있었다.



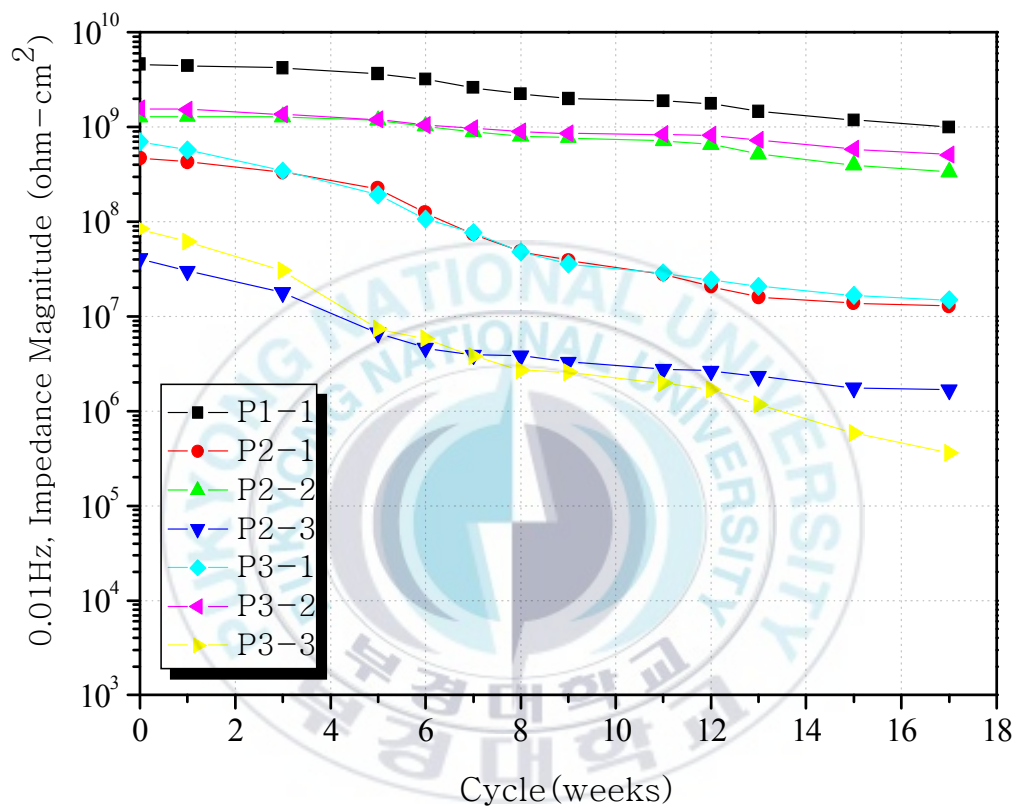


Fig. V -11. Change of impedance magnitude (at 0.01Hz) of all systems exposed to Prohesion test.

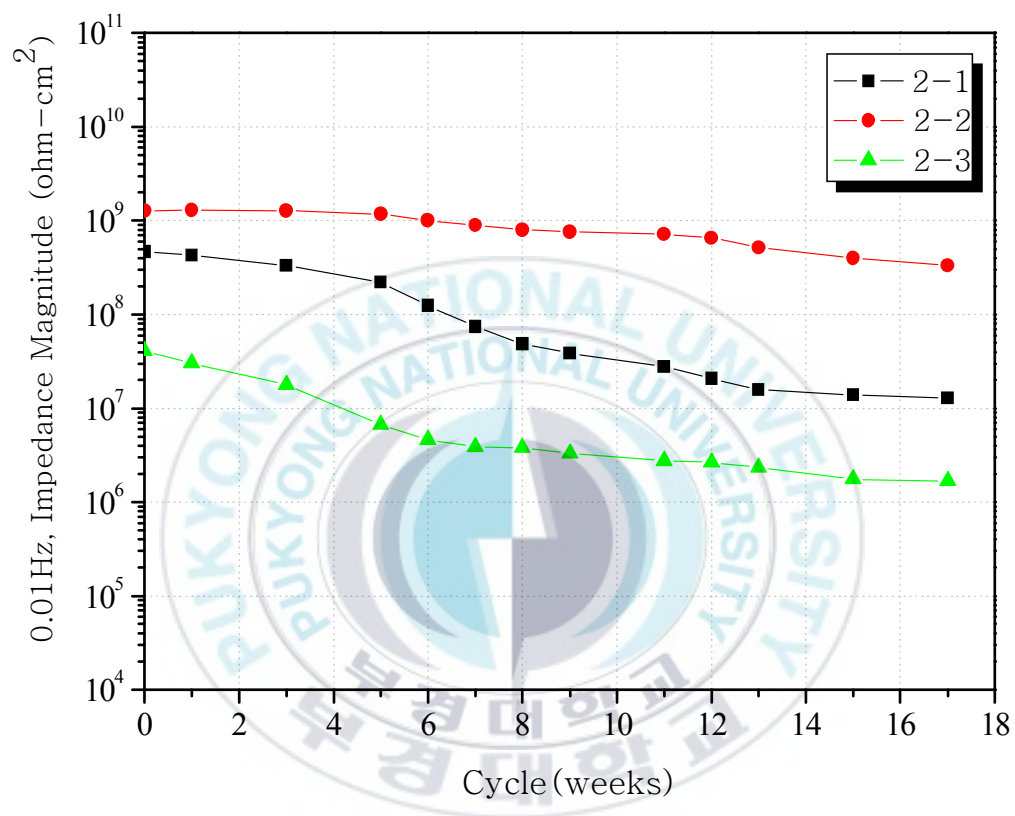


Fig. V -12. Change of impedance magnitude (at 0.01Hz) of No. 2 · 1, 2 · 2, 2 · 3 exposed to Prohesion test.

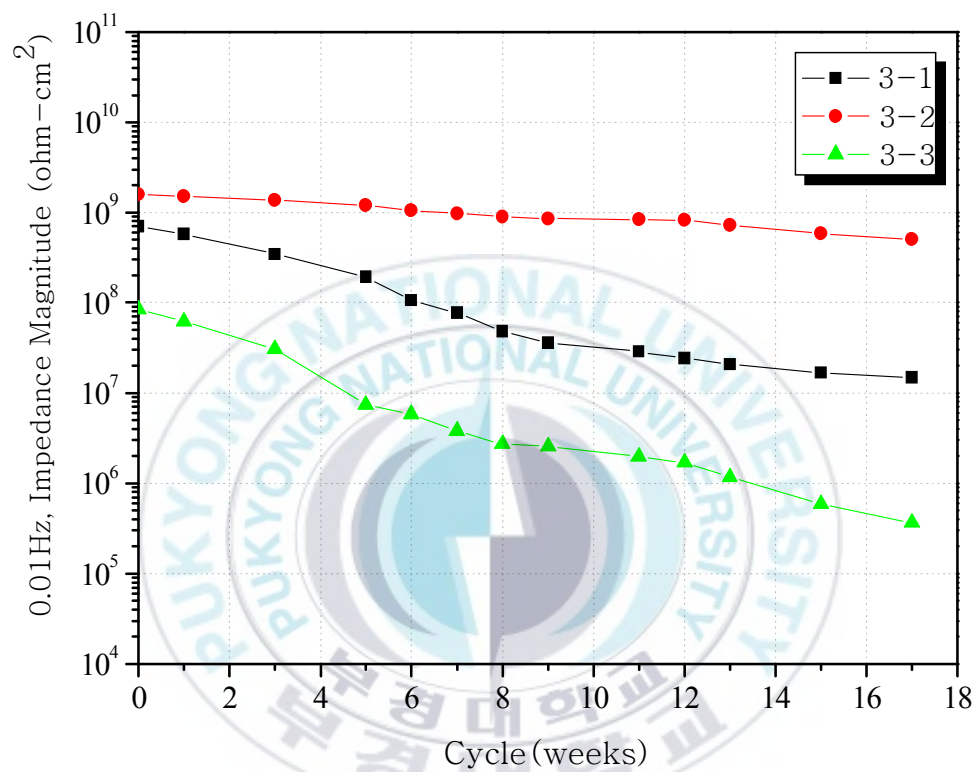


Fig. V -13. Change of impedance magnitude (at 0.01Hz) of No. 3 · 1, 3 · 2, 3 · 3 exposed to Prohesion test.

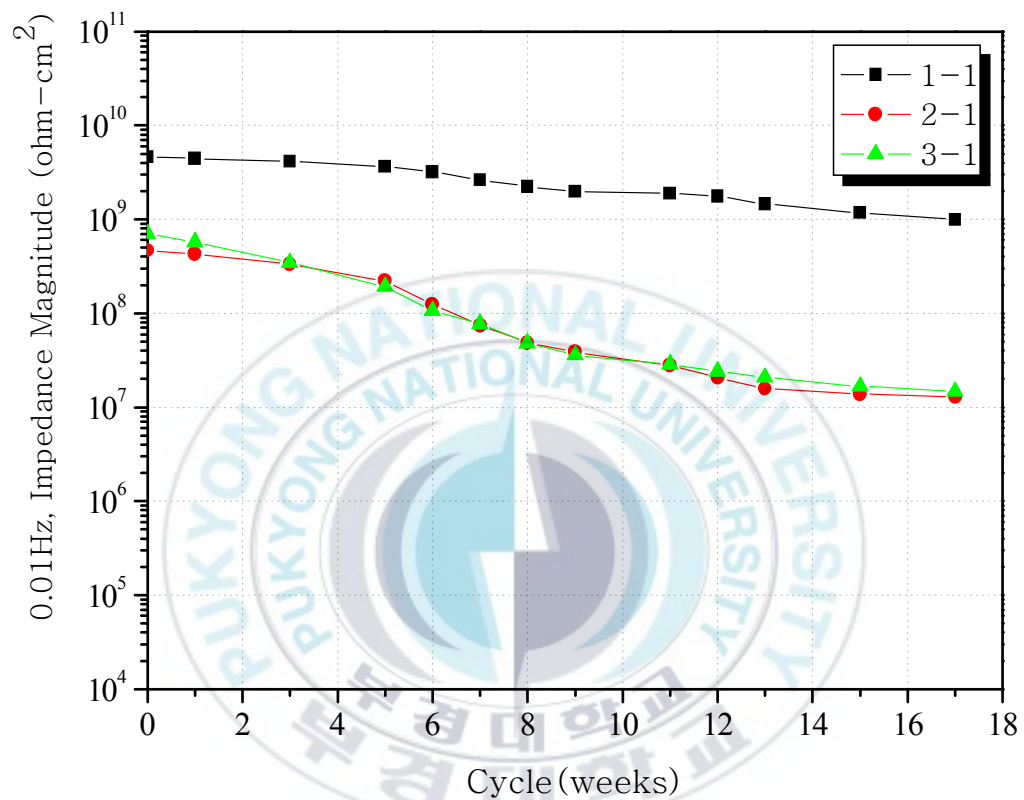


Fig. V-14. Change of impedance magnitude (at 0.01Hz) of No. 1 · 1, 2 · 1, 3 · 1 exposed to Prohesion test.

나. 도막의 정전용량 측정

도막의 정전용량은 물 흡수량 및 도막 형성 시에 발생하는 미세 모세관 등의 양을 나타내는 척도로 사용된다. 일반적으로 도막의 정전용량 변화는 유전상수가 80 인 물이 3~5 정도의 유전상수를 갖는 도막에 침투함으로써 일어나는 현상을 말하여, 이런 도막의 정전용량을 분석함으로써 물이 도막내부에 존재할 때 도막의 물 흡수 거동을 평가할 수 있다. 또한 도막의 정전용량은 고주파 수 또는 두꺼운 도막에서 측정이 용이한 parameter 로서 도막의 성능을 나타내는 지표로 사용될 수 있다. 도막내부에 존재하는 수분은 부식반응을 진행시키는 역할뿐만 아니라 부착력의 저하나 blistering 과 같은 결함을 발생시키기 때문에 도막의 물 흡수 거동은 도막의 성능평가에 있어 매우 중요한 척도이다[13].

(1) NORSOK M501 Test

Fig. V-15 에 전체 system 의 물 흡수량 변화를 나타내었다. 그 결과 $2 \cdot 3 > 3 \cdot 3 = 1 \cdot 1 = 2 \cdot 1 > 2 \cdot 2 > 3 \cdot 1 \approx 3 \cdot 2$ 순으로 물 흡수량이 많은 것으로 나타났다. 절대 임피던스와는 조금 다른 경향의 결과가 나타났는데 각각의 수지 및 방청안료의 비교로 알아보았다. 먼저 Fig. V-16 에 Tone M100 을 수지로 사용한 3 가지의 안료를 비교해보았다. MPC ($2 \cdot 3$) > ZPC ($2 \cdot 1$) > ZPM ($2 \cdot 2$) 순으로 물 흡수량이 많은 것을 확인하였다. 절대 임피던스 변화에서는 근소한 차이로 ZPC 가 성능이 우수하게 나타났지만 물 흡수량에 따른 결과에서는 ZPM 이 우수함을 확인할 수 있었다. 그리고 Fig. V-17 에서 보면 4HBA 를 수지로 사용한 시험편은 MPC ($3 \cdot 3$) > ZPC ($3 \cdot 1$) $\approx$ ZPM ($3 \cdot 2$) 순으로 물 흡수량이 많게 나타났다. 다음으로 Fig. V-18 에 ZPC 를 방청안료로 사용한 3 가지 수지의 물 흡수량을 비교하였다. 그 결과, Acrylic polyol ($1 \cdot 1$) $\approx$ Tone M100 ($2 \cdot 1$) > 4HBA ($3 \cdot 1$) 순으로 물 흡수량이 많게 나타났다. 임피던스 변화의 결과에서 Acrylic polyol ($1 \cdot 1$)이 가장 우수했던 것과는 다르게 물 흡수량변화에 따른 결과에서는 4HBA ($3 \cdot 1$)가 가장 우수하게 나타났다.

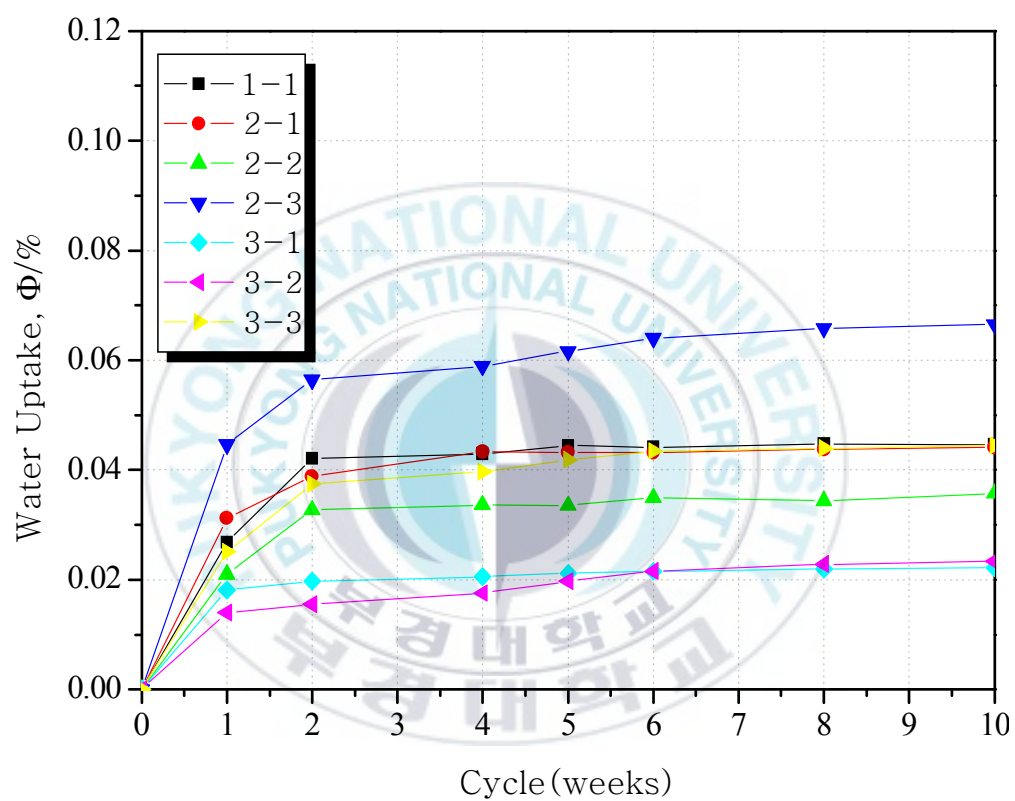


Fig. V-15. Change of water uptake of all systems exposed to NORSOK M501 test.

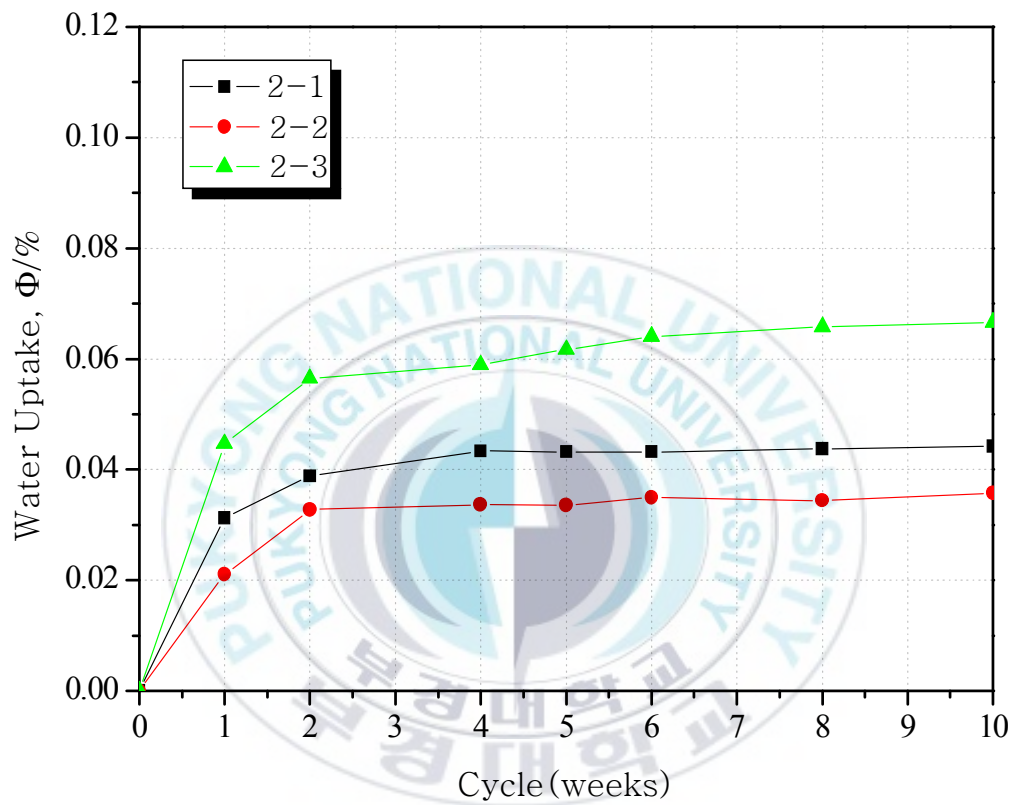


Fig. V-16. Change of water uptake of No. 2 · 1, 2 · 2, 2 · 3 exposed to NORSOK M501 test.

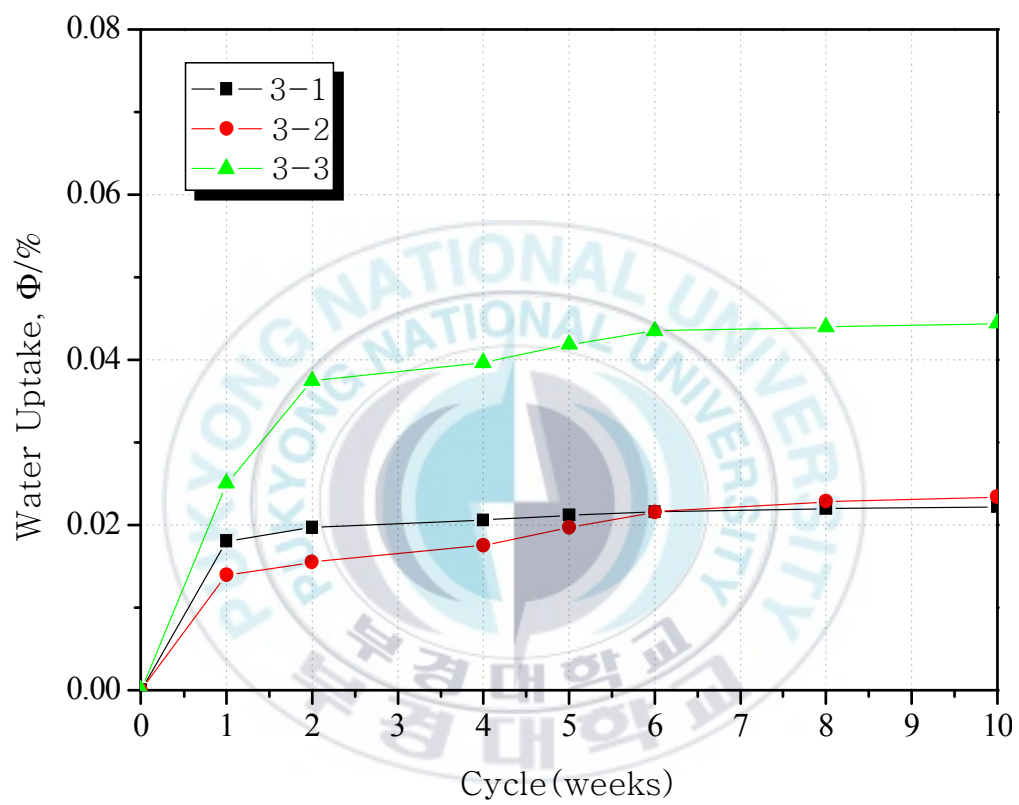


Fig. V-17. Change of water uptake of No. 3 · 1, 3 · 2, 3 · 3 exposed to NORSOK M501 test.

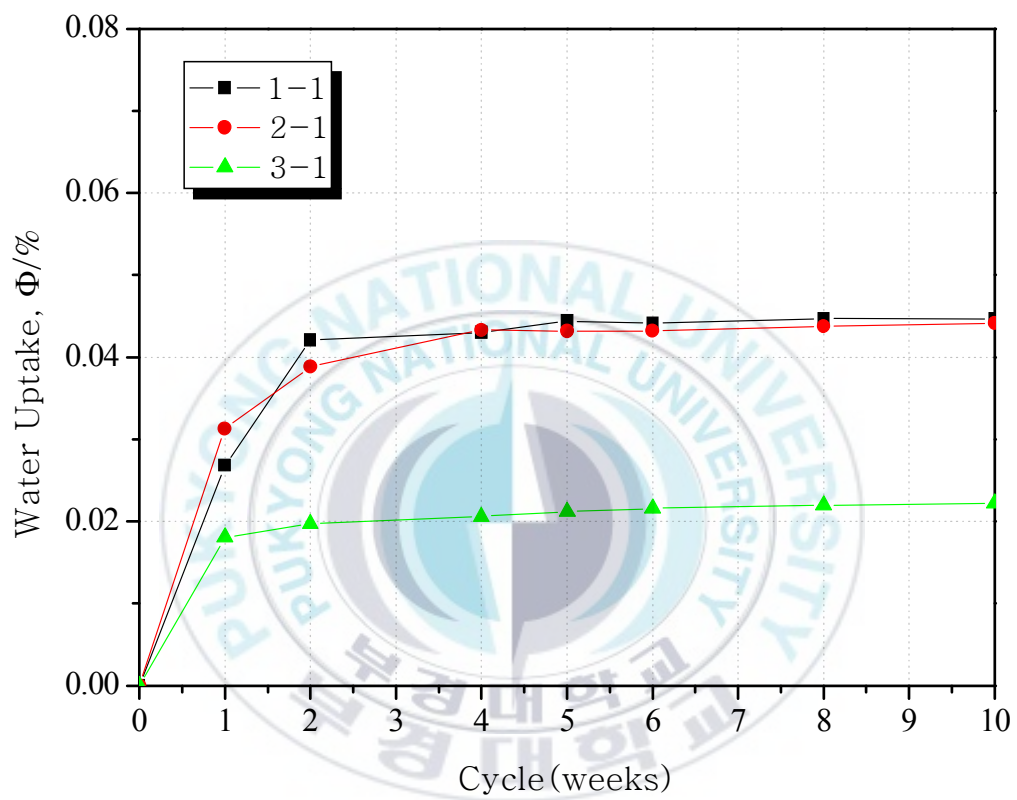


Fig. V-18. Change of water uptake of No. 1 · 1, 2 · 1, 3 · 1 exposed to NORSOK M501 test.

(2) Prohesion Test

Fig. V-19 에 Prohesion test 의 전체 system 물 흡수량 변화를 나타내었다. 3·3, 2·3 의 높은 물 흡수량 외에는 큰 차이를 보이지 않음을 확인할 수 있다. Fig. V-20 에서 안료에 따른 차이를 알아보면 MPC (2·3) 가 포함된 시험편의 물 흡수량이 확연히 많음을 알 수 있고, 그 다음으로 ZPM (2·2)이 ZPC (2·1)보다 근소한 차이로 많음을 확인하였다. 반면에 Fig. V-21 에서는 ZPM (3·2)과 ZPC (3·1)의 물 흡수량이 동일한 거동을 보였다. Fig. V-22 의 수지에 대한 물 흡수량 비교를 보면 초반에는 acrylic polyol (1·1) > 4HBA (3·1) > Tone M100 (2·1)순으로 물 흡수량이 많음을 확인할 수 있었다. NORSOK M 501 시험 결과와는 다르게 Tone M100(2·1)을 사용한 시험편이 물 흡수량이 가장 적게 나타나는 결론을 얻었다.



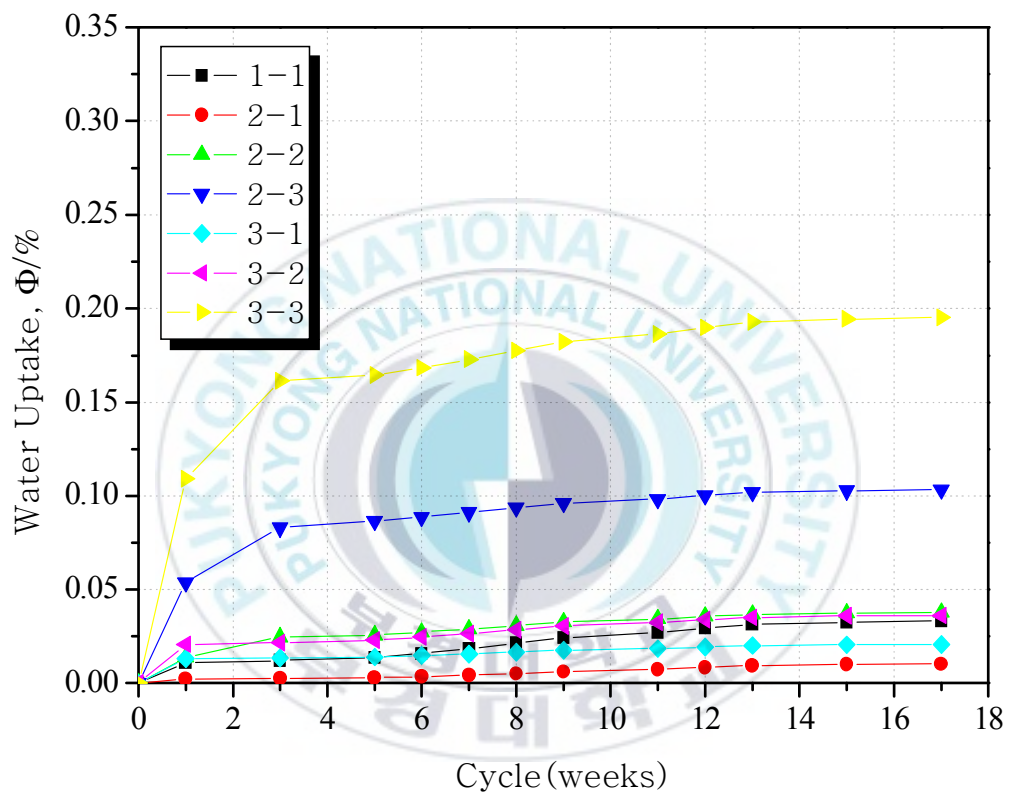


Fig. V-19. Change of water uptake of all systems exposed to Prohesion test.

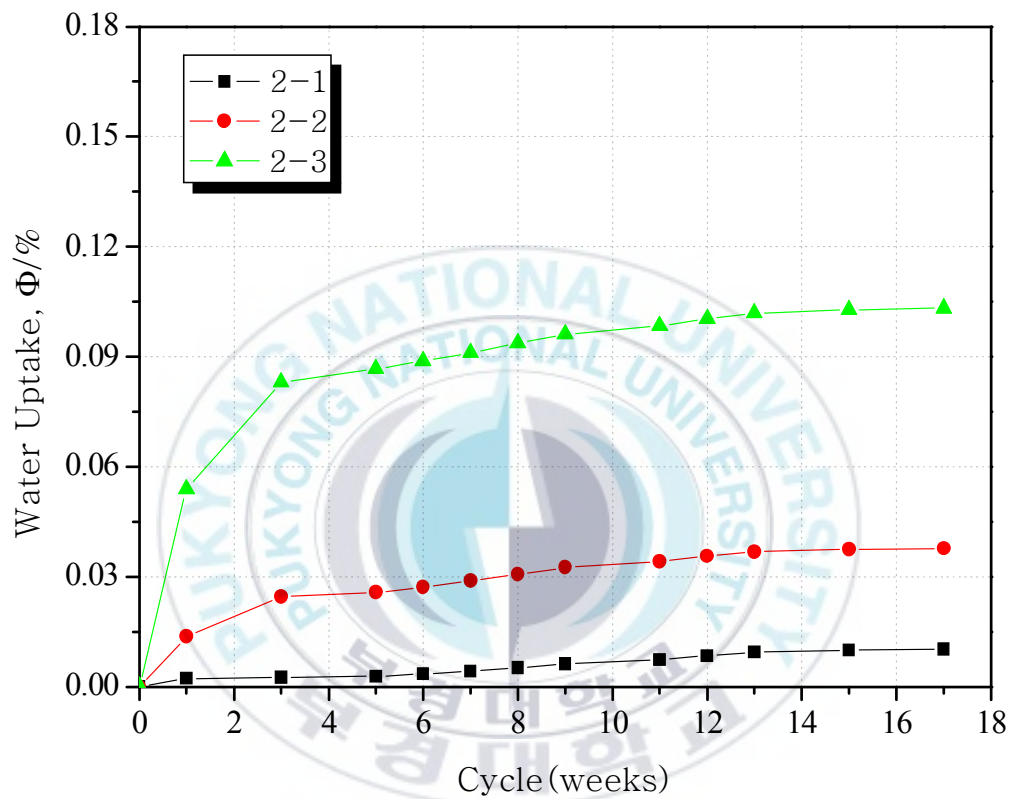


Fig. V -20. Change of water uptake of No. 2 · 1, 2 · 2, 2 · 3 exposed to Prohesion test.

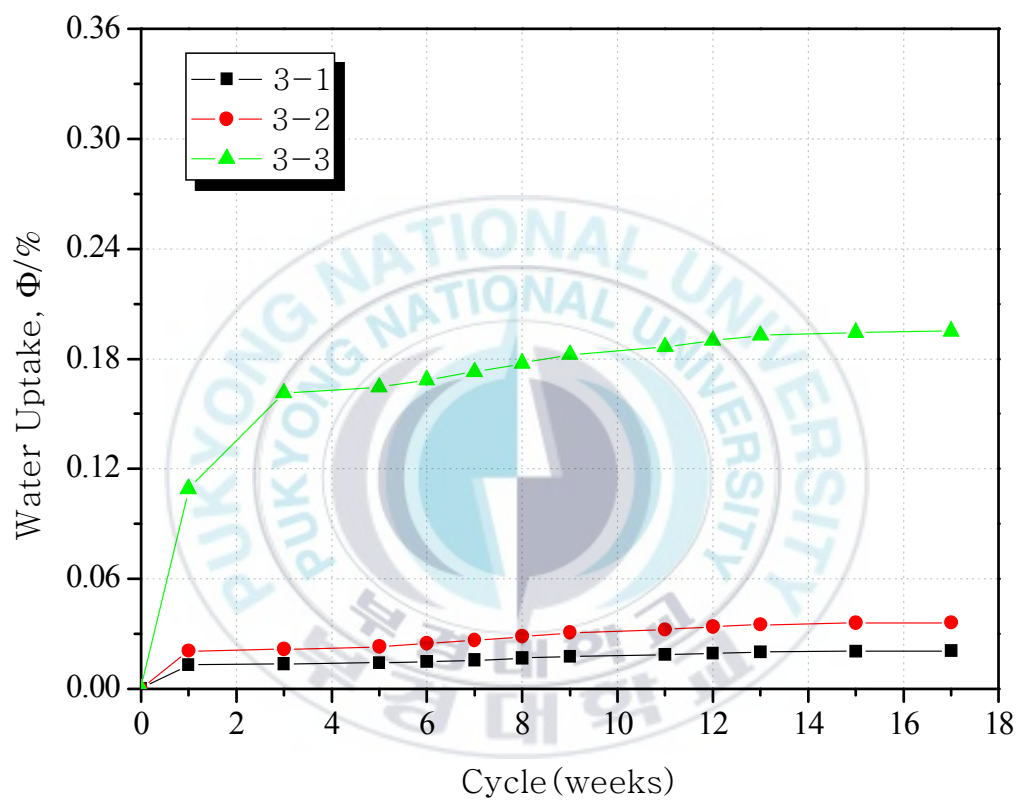


Fig. V-21. Change of water uptake of No. 3 · 1, 3 · 2, 3 · 3 exposed to Prohesion test.

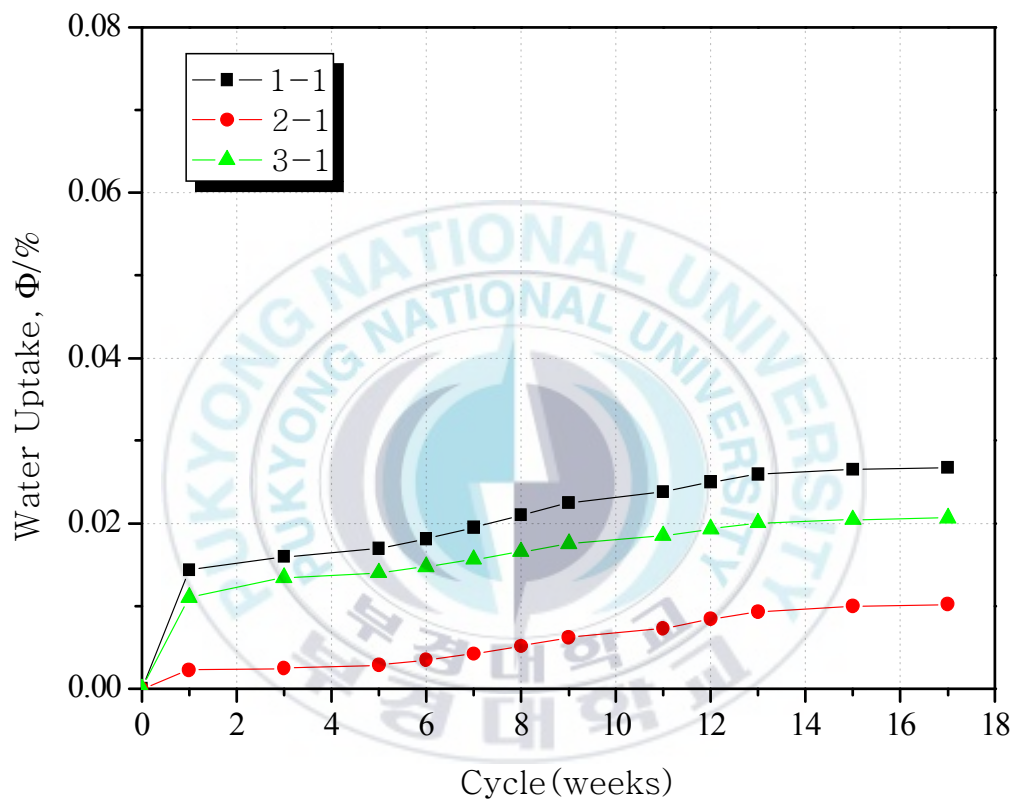


Fig. V-22. Change of water uptake of No. 1 · 1, 2 · 1, 3 · 1 exposed to Prohesion test.

5.5 결론

본 연구에서는 각각의 수지와 방청안료를 사용하여 제조한 비교시험용 도료로 제작된 시험편의 도막성능을 전기화학적 시험법에 의해 비교 분석하여 다음과 같은 결과를 도출할 수 있었다.

가, NORSOK M501 및 Prohesion 시험 결과 절대 임피던스 변화에서는 일반 아크릴 폴리올 수지가 상대적으로 다른 두 종류의 하이솔리드 수지 도료보다 우수한 성능을 보였다.

나, 도막의 물 흡수량 변화에 따르면 하이솔리드 수지가 일반 아크릴 폴리올 수지도료 보다 물 흡수량이 적음을 확인할 수 있었다.

다, 두 종류의 하이솔리드 수지 Tone M100 과 4HBA 는 임피던스 및 물 흡수량 모두에서 유사한 물성적 성능을 나타내었다.

라, 세가지 종류의 방청안료 가운데 복합 금속 인산염으로 구성된 MPC(Metal Phosphate Complex)의 방청성능이 가장 저조함을 확인할 수 있었고, ZPC(Zinc Potassium Chromate)와 ZPM(Zinc Phosphomolybdate)의 방청성능은 유사한 결과를 나타내었다. 본 실험의 결과로부터 ZPM의 저 독성 대체 안료로써 가능성을 확인할 수 있었고, 친환경 도료개발에 효과적으로 응용할 수 있다는 결과를 도출할 수 있었다.

참고문헌 [Literature on Reference]

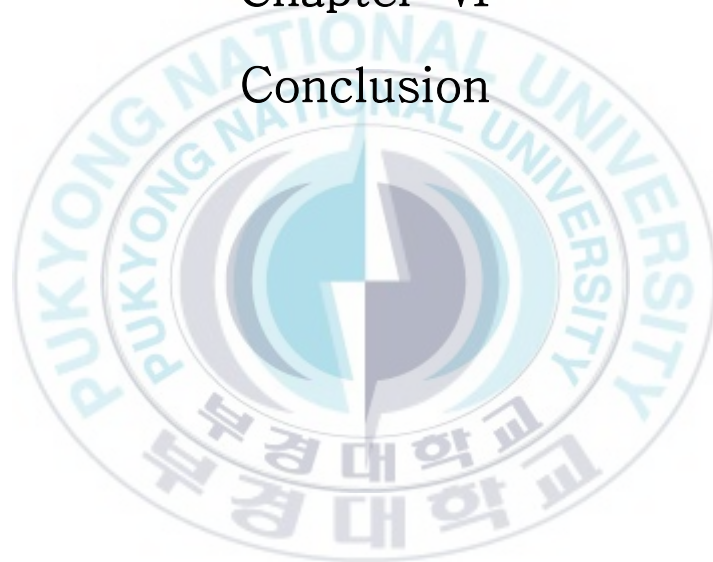
- [1] C. G. Munger and L. D. Vincent, Corrosion Prevention by Protective Coatings 2nd Edition (1999).
- [2] Clive H. Hare, Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition (1994).
- [3] Clive H. Hare, Paint Film Degradation: Mechanisms and Controls (2001).
- [4] J.R. Davis, Corrosion: Understanding the Basics 363~405 (2006).
- [5] J. H. Park, Ph. D. Dissertation, 有機塗膜の吸水過程のモニタリングと塗膜劣化の平価に 關する 研究, 東京工業大学大学院, 東京, 日本 (平成15年).
- [6] G. W. Walter, A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals, Corrosion Science, 26, 681~703 (1986).
- [7] A. Amirudin and D. Thierry, Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Degradation of Polymer Coated Metals, Prog. Org. Coat, 26, 1~28 (1995).
- [8] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications Second Edition (2005).
- [9] NORSOK Standard M501: Surface Preparation and Protective Coating, Standards Norway (2004).
- [10] JAGUAR JNS 30.16.15, Prohesion Corrosion Testing, England (2002).
- [11] ASTM G85 · A5, Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing (2006).
- [12] EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy, A Tool to Predict Remaining Coating Life, JPCL February (2003)
- [13] F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi and P. L. Bonora, Organic Coating Capacitance Measurement by EIS: Ideal and Actual Trends, Prog. Org. Coat, 44, 4243~4249 (1999).

제VI장

결 론

Chapter VI

Conclusion



제 VI 장

결 론 (Conclusion)

2액형 폴리우레탄 도료는 폴리올수지와 폴리이소시아네이트 경화제가 반응하여 분자 상호간 3차원 망상구조를 형성함에 도막의 물성이 매우 우수하고 도장 작업성이 편리하다. 또한 도료의 하이솔리드화에 따른 저 VOC화와 연계하여 친환경적으로 접근이 가능하기 때문에 공업용 소재의 보호용 코팅재료로 지속적으로 확대 사용될 것으로 판단된다.

첫째, 폴리우레탄 건조도막의 점탄성적 성질을 이용하여 Rheometer와 DMA 및 RPT 3000과 FTIR 등으로 폴리우레탄 도료에서의 주제와 경화제의 반응성을 측정하였다. 이 결과 촉매와 폴리올 수지 중 하이드록실기의 함유량 및 화학적 조성에 따라 각각 다른 결과를 나타내었으며, 반응 온도 및 촉매에 따라 폴리에스테르 폴리올이 가장 빠르게 나타났고 알키드 폴리올이 가장 느린 결과를 얻었다. 그리고, 폴리올 수지중 하이드록실기의 함량에 따른 반응성은 함량이 높을수록 빠른 것을 알 수 있었다.

둘째, 합성된 6가지 폴리올 수지와 경화제를 사용하여 12종류의 투명 도료를 제조한 후 화학적, 기계적 물성실험과 DMA 및 Rheometer를 이용한 도막의 동적 점탄성을 측정하였다. 그 결과 폴리우레탄 도료의 상·하도 도장시스템에서 가장 중요하게 요구되는 물리적, 화학적 물성차이는 각 폴리올별로 특성을 지니고 있었다. 폴리올 종류별 기계적 물성은 알리파틱 폴리 이소시아네이트 경화제와 반응된 알키드 폴리올과 아크릴 폴리올 수지가 우수하였으며, 그 중에서도 알키드 폴리올과 분자량이 크고 T_g 및 하이드록실 함량이 낮은 아크릴 폴리올이 특히 우수하였다. 알리파틱 경화제와 반응한 폴리에스테르 폴리올 도료의 경우 반응성, 기계적 물성, 부착성, 방식성이 우수하여 하도 도료용 바인더로서 우수한 물성조건을 갖추었으나, 가사시간이 짧아 2액형 도료의 작업성 측면에서 결점이 보였다. 알키드폴리올에 아로마틱 경화제 L75를 사용한

도료는 부착성과 방식성이 아크릴 폴리올 보다 우수하였으나, 2액형 우레탄 도료 배합에서는 건조성이 약간 느린 것으로 나타났고 화학적 물성인 내알칼리성에서는 양호하였으나 아크릴 폴리올보다는 다소 열세로 나타났다. 알리파틱 경화제 N3300과 반응된 아크릴 폴리올 도료가 내열성과 내후성 및 경도 등 외부환경에 잘 견디면서 기계적 물성이 우수한 결과를 얻어 상도용 도료의 바인더로 최적의 반응성과 제반 물성의 조건을 갖추었다고 판단된다.

셋째, 2액형 하이솔리드 아크릴 우레탄 도료의 주제용 상·하도 바인더로 동시에 적용 가능성 여부를 실험하기 위하여 폴리올 수지를 합성하여 실험하였다. 그 결과 고형분 70wt% 하이솔리드 아크릴 폴리올들은 반응 개시제 TAPEH 5~7%의 사용과 연쇄 이동제 α -methyl styrene dimmer 1~3wt% 사용으로 poly dispersity 값이 3 이내로 중합 모노머들이 98wt% 이상 컨버전화 되면서, 적정 점도로 반응되어 도료용으로 적합한 하이솔리드 Tone M100, 4HBA, 2HEMA 모노머 변성아크릴 폴리올 수지로 합성된다는 것을 확인할 수 있었다. 수지의 저분자량화가 이루어지면서 이러한 원인으로 인한 도막물성이 저하됨으로 이에 따른 반응성을 개선하기 위하여 하이솔리드 폴리올 수지의 하이드록실기의 가교점간 분자량이 증가할 수 있는 모노머를 변성 시켰다. 이 반응성을 Rheometer로 가사시간 측정 후 아르니우스 식에서 활성화 에너지측정 및 DMA를 이용하여 경화도막의 T_g 를 확인한 결과 4HBA 변성하이솔리드 타입이 하이솔리드 폴리이소시아네이트 경화제 N3600과의 반응성에서 활성화에너지가 낮으면서 방식성과 부착성 등이 우수하게 나타나는 결론을 얻을 수 있었다.

넷째, 친환경적 측면에서 저독성 경화촉진제와 기존 금속촉매의 반응성은 활성화 에너지가 낮은 DBTDL이 가장 높게나타났고, bismuth carboxylate K-KAT 348 및 zirconium chelate K-KAT 4205 순으로 빠르다는 것을 고찰할 수 있었다.

다섯째, 방청도료에서 금속소재를 보호할 수 있도록 소재를 부동태화할 수 있고 작업성을 개선할 수 있는 저독성 방청안료인 징크 몰리브데이트 및

mica BaSO₄ 체질 안료 등을 적용하고, 반응성이 우수한 하이솔리드 HBA 변성 및 Tone M100 변성하이솔리드 아크릴 폴리올 수지와 기존에 일반적으로 이용하는 아크릴 폴리올 수지를 사용하여 유색 방청 프라이마를 제조하였다. 그리고 경화제로는 폴리에소시아네이트 N3600을 사용하여 건조 도막을 형성 시킨후 교류임피던스법(EIS)으로 도막의 노화진행 상태 및 방식성능을 실험하였다. 그 결과 HBA변성 아크릴폴리올 수지타입 도료가 하이폴리머 타입에 비해서 약간 불량하였으나, 유사 하이솔리드 Tone M100 변성하이솔리드 아크릴 폴리올수지 타입보다 물성이 우수 하였다. 방청안료 적용시험에서는 저독성 징크몰리브데이트와 기존의 방청안료 징크크로메이트가 유사한 물성을 갖고 있다는 것을 확인할 수 있었다.

이상의 연구 결과로부터 2액형 아크릴폴리올 우레탄 도료에 사용되는 폴리올 수지와 폴리에소시아네이트 경화제의 반응성 및 제반 물성실험에서 도출된 우수한 결과와 제반 응용 조건들을 신규 도료개발 및 현장적용의 문제점 개선 시 용도에 맞게 적합하게 선택 적용하면 수요자 요구에 부합하는 도료 개발을 할 수 있음과 동시에 도장 시스템 측면에서 친환경 도료개발에 효과적으로 대응할 수 있다는 결론을 도출할 수 있었다.

A study on the Reactivity, Performance and the Evaluation of the Corrosion of 4HBA Modified High Solid Acrylic Polyurethane Paint

SEOK-HWAN SEO

Department of Industrial Chemistry, Graduate School
Pukyong National University, Busan, Korea
(Adviser by Professor C.S. Suh, J. H. Park)

ABSTRACT

2 components polyurethane coating is generally often used for the industry due to its excellent performance and workability by 3 dimensional cross linked chain structure that is built from the reaction between polyol and polyisocyanate.

Viscoelasticity is measured by rheometer, DMA and RPT-3000. Reactivity using absorption peak is measured by FTIR. As a result of this test, reactivity of polyol and polyisocyanate is affected by catalyst, OH values and chemical composition. In result, polyester is the fastest and alkyd is the slowest. Acrylic polyol and polyester modified acrylic polyol reacted differently by the temperature and catalyst. And the more OH values are high, the more reaction rate is fast. Thus depending on what kind of reactivity and film performance are selected, many problems that are difficult to apply on work site can be resolved and improved.

12 kinds of mixtures made from 6 kinds of polyols and hardeners are measured for dynamic viscoelasticity by DMA and Rheometer instrument. The test showed that each polyol has different mechanical and chemical properties. And this result can be practicable for resolving the painting problems and developing the paint technique.

As a result of this test, mechanical property of No.2 alkyd polyol and No. 6 acrylic polyol with reaction of aliphatic polyisocyanate Desmodure N3300 is the most excellent. The high molecular weight of alkyd polyol and high T_g and low OH values of acrylic polyol has excellent mechanical property. In case of polyester, it has good property (reactivity, mechanical property, adhesion and anti-corrosion) with aliphatic hardener as a primer binder but it is defective as 2 components painting system due to its short pot life.

No. 9 alkyd polyol with the aromatic hardener Desmodure L75 has better adhesion and anti-corrosion than acrylic polyol but dry time is a little slow to be used for 2 components painting system. And alkali resistance (5% NaOH) is good but a little less than acrylic polyol. No.6 Acrylic polyol paint reacted with Aliphatic hardener "Desmodur N3300" has a good result of a mechanical property, hardness, weather ability and heat-resisting property in order to endure in exterior, therefore, Desmodur N3300 is decided as a optical binder. I can cook 70% high solid resin measured 3 poly dispersity Index A 98% conversion that is applied as 5~7% TAPEA initiator, 1~3% of methyl styrene chain transfer agent and various monomers. After that, it is composed to high solid Tone M100, 4HBA and 2HEMA monomer modified acrylic polyol resin for paints with 10~20 Poise of Viscosity (25 °C, Gardener U~Y).

However, a property of film is going to be deteriorated due to low molecular weight of resin. According to a this result, for making reaction speed up, when Tone M100, 4HBA, 2HEMA etc, which can be a bigger molecular weight in bridge-building, are modified, then the urethane bonding reaction is measured by rheometer for Pot life(Gel time) with the store modulus of elasticity G' and loss modulus of elasticity G'' .

According to a measured result of T_g of the film by activation Energy in ARRENIUS formula and dynamic viscoelastic with DMA. The reactivity rate of 4HBA modified high solid acrylic polyol with others as well as has low activation energy among K-KAT 4205, K-KAT 348 and DBTDL used now. The K-KAT 4205 and K-KAT 348 are shown the high activation energy than DBTDL.

Anti-rust primer coating with poly isocyanate N3600 hardener is built by selected three type of resin "Modified high solid 4HBA, Tone M100 modified high solid acrylic polyol resin and general used acrylic polyol resin" after adding two pigments " low toxicity anti-rust pigment 'Zinc Molybrate' so as to product metal by passivation and make it better workability, another is mica BaSO_4 for malting film hard". Through the Test of NORSOK M501 and Thermal cycling test, we can find paint film how aging and Anti-corrosion performance by EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) in measuring difference of the color, gloss, observing a surface of film and variation of an adhesion. A long period of time, HBA modified acrylic polyol resin coating is a little bit worse than high polymer type but a bit better than Tone M100 modified high solid acrylic polyol resin on a property of matter. In case of anti-rust pigment test, it has a very similar property between the low toxicity anti-rust pigment 'Zinc Molybrate' and a pigment 'Zinc Chromate'.

As a result of this study, we were able to get the basic data which are necessary for applying 2 components high solid polyurethane paint and also reached a conclusion that it can be applied for developing new paints in terms of high performance, workability and environmental care.

감 사 의 말 씀

돌이켜 보면 직장생활을 하면서 석·박사 과정의 학업을 해 온지 짧지 않은 시간이 지났습니다. 개인적으로 감격스럽고 뿌듯한 마음이 듭니다. 그동안 어려움과 좌절의 시간도 있었지만 그것이 나를 전문분야에서 역할을 담당 할 수 있는 사회의 일원으로 성숙시켜 주었습니다. 지금까지 저와 시간을 같이 해 주시고 현재의 위치에서 최선을 다 할 수 있도록 변함없이 도와주신 많은 지인 분들께 이 글을 통하여 삼가 감사의 마음을 전합니다.

본 논문이 완성되기까지 저의 부족한 학문적 소양 향상을 위해 자상하고 엄격한 지도를 해 주시고 세심한 가르침과 배려, 학자로서의 길을 보여주신 존경하옵는 徐且守 교수님, 朴振煥 교수님께 깊은 감사 드리며, 교수님의 은혜와 학문적, 인격적 가르치심을 가슴 깊이 새기겠습니다.

바쁘신 중에도 본 논문을 끝까지 성의껏 심사 해 주시고 많은 도움을 주신 이근대 교수님, 곽삼탁 교수님, 박재홍 박사님 및 문명준 교수님, 김주현 교수님과 응용화학공학부 교수님께 감사 드리며, 송기명 박사님, 한양대학교 노시태 교수님, 서울대학교 김현중 교수님, 창원대학교 김태형 교수님, 이택순 교수님, 서정운 교수님, 배성근 교수님, 서규태 교수님, 문병현 교수님, 하현철 박사님, 동아대학교 손진언 명예교수님, 김상열 명예교수님, 설수덕 교수님, 이성식 교수님, 박동원 교수님, 김광 교수님께 고마움을 표합니다.

이 같은 결실을 맺기까지 실험을 도와준 부경대학교 공업화학과 부방식 연구실 김준영 군 외 대학원 석, 박사과정 연구생들께 감사 드립니다. 그리고 실험진행에 큰 힘이 되어 주신 김웅섭 선배님과 이기태 책임연구원, 김영규 선임연구원, 이기호 후배님 및 실험을 도와주신 연구원 분들께 많은 감사 드리며, 특히 채상희 수석연구원님과 강필수 선임연구원께 깊은 감사를 드립니다. 또한 논문 진행에 제반 도움을 주신 (사)한국공업화학회, (사)한국화학시험연구원, (사)한국부식방식협회, (사)한국도장기술인협회 관련자께도 감사 드립니다.

더불어, Volvo Group Korea Co., Ltd.와 전 삼성중공업 (주) 및 조광페인트 (주) 임직원께 감사 드리며, 항상 귀감이 가는 조언과 고언을 아끼지 않으신 허병도 님, 이수환 님, 홍대웅 님 고맙습니다. 그리고 어려울 때 묵묵히 변함없이 큰 힘이 되어준 고향 친구들과 Volvo CE Korea, Volvo Truck Korea의 BP3S member 및 한마음회와 조연회 회원님께 특별히 고마움을 표합니다.

특히, 항상 큰 그늘이 되어주시는 형님(錫龍, 錫賀, 錫元, 錫仁)과 형수님 및 처(妻)어르신께 고개 숙여 형언 할 수 없는 감사의 마음을 올립니다. 또한 학생들 가르침에 대한 피곤함을 내색하지 않고 지금까지 가족을 위해 모든 어려움 감내하고 묵묵히 내조 해 준 아내 데레사, 아빠 보다 더 사려깊은 루치아(址后)와 항상 자기 본분을 잘 지키며 매사에 열심인 아들 안토니오(俊煥)에게 사랑하는 마음을 전하고, 항상 용기를 북돋아 준 근면 성실한 조카들에게도 고마움을 표하며, 이 한 권의 책이 후일 작은 보탬이 되었으면 하는 바램입니다.

본 논문을 보시는 모든 분들께 진심으로 감사 드리며, 언제나 행복하시고 늘 오늘보다 더 좋은 일만 앞으로 있으시길 바랍니다.

마지막으로, 한 평생을 자식 위한 헌신적 사랑만 주시다 먼저가신 요셉, 안 마리아 님께 늦게나마 공학박사 학위 논문을 당신의 영전에 바칩니다.

감사의 마음을 전하면서,
2009년 2월 25일
서석환 (徐錫煥)