



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

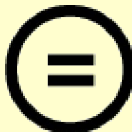
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



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](#)

공학석사 학위논문

H_{12} MDI와 IPDI의 혼합비율에 따른 폴리우레탄 수지의 물성 연구



2013년 2월

부경대학교 산업대학원

응용화학공학과

이진수

공학석사 학위논문

H₁₂MDI와 IPDI의 혼합비율에 따른 폴리우레탄 수지의 물성 연구

지도교수 문 명 준

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2013년 2월

부경대학교 산업대학원

응용화학공학과

이 진 수

이진수의 공학석사 학위논문으로 인준함

2013년 2월



주 심 이학박사 곽 삼 탁 (인)

위 원 공학박사 손 민 영 (인)

위 원 이학박사 문 명 준 (인)

목 차

제 1 장. 서론	1
제 2 장. 이론	3
2-1. 폴리우레탄이란	3
2-2. 폴리우레탄 수지 합성	5
2-2-1. 이소시아네이트와 폴리올의 반응	5
2-2-2. 혼합비(NCO/OH의 몰비 또는 당량비)에 따른 폴리우레탄의 종류	9
2-2-3. Soft, Hard-segment의 형성반응	11
제 3 장. 실험	13
3-1. 시약	13
3-2. 실험장치 및 기기	17
3-3. 폴리우레탄 수지 제조	18
3-3-1. NCO 정량 시험법	21
3-4. 시험편 제작	22
3-4-1. 코팅 시험편 제작	22
3-4-2. 코팅 필름 제작	22
3-5. 분석 방법	24
3-5-1. 점도 측정 방법	24
3-5-2. 경화속도 및 가교도 시험 방법	24
3-5-3. 광택 측정 방법	24
3-5-4. 기계적 물성 시험 방법	25
가. 인장 시험	25
나. 가공 시험	25
다. 충격 시험	25
라. 경도 시험	25

마. 접착력 시험	26
바. 내마모성 시험	26
사. 내오염성 시험	26
아. 내비등수성 시험	26
차. 내약품성 시험	26
카. 내용제성 시험	26
 제 4 장. 결과 및 고찰	28
4-1. 적외선 분광 스펙트럼 분석	28
4-2. TGA에 의한 내열성 측정	29
4-3. 임피던스를 이용한 내식성 평가	30
4-4. 도료 점성도 측정	31
4-5. 경화속도 및 가교도 시험	32
4-6. 광택 측정 시험	34
4-7. 기계적 물성 시험 결과	35
4-7-1. 인장 시험에 따른 신장성 변화	35
4-7-2. 가공 시험에 따른 굴곡성 변화	35
4-7-3. Impact 시험에 따른 충격성 변화	39
4-7-4. 경도 시험	41
4-7-5. 접착력 시험	43
4-7-6. 내마모성 시험	45
4-7-7. 내오염성 시험	47
4-7-8. 내비등수성 시험	49
4-7-9. 내약품성 시험	50
4-7-10. 내용제성 시험	54
 제 5 장. 결론	55
 참고문헌	57

List of Figures

Figure 1. Structural formula of soft segments and hard segments	4
Figure 2. Prepolymer route for the formation of polyurethane	7
Figure 3. One shot process for polyurethane elastomer preparation	8
Figure 4. The basic unit in a urethane block copolymer	12
Figure 5. Apparatus for the synthesis of polyurethane	17
Figure 6. Process for the preparation of polyurethane resins	20
Figure 7. Film production of polyurethane resins	23
Figure 8. FT-IR spectra for the diisocyanate mixture ratio	28
Figure 9. TGA curve for the diisocyanate mixture ratio	29
Figure 10. Impedance curve for the diisocyanate mixture ratio	30
Figure 11. Viscosity test result for the mixture ratio of diisocyanate ...	31
Figure 12. The test results for hourly hardening rate and the degree of crosslinking	33
Figure 13. Bending test result for the mixture ratio of diisocyanate	38
Figure 14. Impact test result for the mixture ratio of diisocyanate	40
Figure 15. Pencil hardness test result for the mixture ratio of diisocyanate	42
Figure 16. Adhesion test result for the mixture ratio of diisocyanate ...	44
Figure 17. Abrasion rubbing test result for the mixture ratio of diisocyanate ..	46
Figure 18. Stain resistance test result for the mixture ratio of diisocyanate	48
Figure 19. Boiling water test result for the mixture ratio of diisocyanate	49
Figure 20. Chemical resistance test result for the mixture ratio of diisocyanate ..	53
Figure 21. MEK rubbing test result for the mixture ratio of diisocyanate ...	54

List of Tables

Table 1. Classification of polyurethane with mole ratio of $[NCO]/[OH]$	10
Table 2. Chemicals used for experiments	16
Table 3. Formulation of H_{12} MDI and IPDI	19
Table 4. Compositions of prepared polyurethane resins	19
Table 5. Manufacturers test specifications	27
Table 6. The test results for hourly hardening rate and the degree of crosslinking	33
Table 7. Gloss measurement test result for the mixture ratio of diisocyanate ..	34
Table 8. Bending test result for the mixture ratio of diisocyanate	36
Table 9. Impact test result for the mixture ratio of diisocyanate	39
Table 10. Pencil hardness test result for the mixture ratio of diisocyanate ..	41
Table 11. Adhesion test result for the mixture ratio of diisocyanate	43
Table 12. Stain resistance test result for the mixture ratio of diisocyanate	47
Table 13. Boiling water test result for the mixture ratio of diisocyanate	49
Table 14. Chemical resistance test result for the mixture ratio of diisocyanate ...	51

List of Abbreviations



H ₁₂ MDI	Dicyclohexylmethane-4,4 Diisocyanate
IPDI	Isophorone Diisocyanate
PPG 1000, 2000	Polypropylene Glycol(Mw 1000, 2000)
PTMG	Polytetramethylene Glycol
DMPA	Dimethylolpropionic Acid
EG	Ethylene Glycol
CPL	Caprolactam
NMP	N-Methyl Pyrrolidone
TDI	Toluene Diisocyanate
MDI	4,4-Diphenyl methane Diisocyanate
NDI	1,5-Naphthalene Diisocyanate
HDI	Hexamethylene Diisocyanate
TO	Toluene
XY	Xylene
BA	Butyl Acetate
MEK	Methyl Ethyl Ketone

A study on the physical properties of the polyurethane resin which it follows in H₁₂MDI and IPDI mixture ratio

Lee, Jin Soo

Department of Applied Chemistry Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Typically, polyurethane materials are classified into polyol, diisocyanate, chain extender, blocking agent, solvent and additive. More than anything else, properties of polyurethane depend on the types of diisocyanate to a great extent. Accordingly, it is important to select suitable types of diisocyanate for usage.

At present, as coating materials for nonferrous metals are weak in terms of processability, they are subject to pre-processing and post-coating. Also, for improvement of adhesion, coating materials undergo a range of production processes ranging from the first primer processing, intermediate coat to top coat. Thus, coating materials would save production cost significantly with simplified steps in production based on pre-coating, post-processing and 1-bake if they assume similar properties to the existing coating materials.

Hence, the present study performed a comparative experiment regarding the properties of H₁₂MDI and IPDI, both of which diisocyanate are typically used for polyurethane resin, by injecting different ratios in polymerization of polyurethane (100:0, 75:25, 50:50, 25:75 and 0:100).

As the result, machinability improved, as IPDI's mixing ratio increased,

and it showed thermal stability in the TGA test, corrosion property in the impedance test, shock resistance in the impact test, and good wear resistance and solvent resistance.

Whereas room temperature stability, hardness, stain resistance and alkali resistance improved in the IR and viscosity measurement test, as H₁₂MDI's mixing ratio went up.

In particular, machinability displayed remarkably big differences. It is because H₁₂MDI has a symmetrical structure to NCO groups and thus two NCOs have the same reactivity. Unlike H₁₂MDI, IPDI has an asymmetrical structure to NCO groups.

Based on this molecular structure, polyurethane resin using H₁₂MDI was hard and a serious crack occurred in it, when banding it in the machinability test. Also, it appears that IPDI didn't cause any crack in the machinability test, because it has an asymmetrical structure and polyurethane resin's structure is entangled to make it flexible.

제 1 장. 서론

폴리우레탄의 역사는 isocyanate 화합물의 발전과정으로 말할 수 있다. 폴리우레탄 화학은 1848년 독일의 A. Wurtz팀에 의해서 세계에 알려졌는데 이 때 처음으로 유기 isocyanate를 합성하였고 1850년 A. W. Hofmann과 T. Curtius는 최초로 방향족 isocyanate인 페닐이소시아네이트를 얻을 수 있는 상업적인 합성법을 발견하였다.^[1]

그 후 O. Bayer팀은 1934년부터 1949년까지 Leverkusen에 위치한 I. G. Farben Lab에서 270종 이상의 diisocyanate를 합성하였고 이것을 사용하여 중합체를 얻음으로써 폴리우레탄의 개척자가 되었다.^[2]

폴리우레탄은 1937년 Otto Bayer에 의해 합성된 이후 수지원료의 종류가 여러 종류로 개발되어 수지의 특성이 사용하는 원료에 따라서 뚜렷이 변하므로 원료의 선택을 적절히 할 필요가 있으며 또한 이에 따라서 사용목적에 적당한 성능의 수지를 얻을 수가 있어 넓은 분야에 응용되고 있다. 폴리우레탄은 화학적으로 우레탄 결합을 일정량 함유하고 있는 고분자 화합물로서 활성수산기(-OH)를 갖고 있는 polyol과 isocyanate group (-N=C=O)을 갖고 있는 isocyanates가 반응하여 합성된다.^[3]

폴리우레탄은 일반적으로 섬유, 피혁, 플라스틱, 목재, 콘크리트, 유리, 금속 재료 등의 코팅제나 접착제, 충전제 등과 같은 다양한 형태와 폴리우레탄이 지니고 있는 여러 물성 즉, 내마모성, 유연성, 내구성, 강인성 때문에 공업적으로나 상업적으로 그 관심이 점점 높아지고 있다.^[4-6]

통상적으로 철 및 비철금속용 코팅은 접착기능을 부여한 하도(프라이머), 그리고 색상을 부여시키는 중도, 외부 환경에 대한 물성을 만족하는 상도코팅으로 수회의 코팅가공을 거쳐 생산하고 있다. 이러한 많은 공정을 거쳐서 코팅이 이루어지고 있으나 의장성 및 생산성 그리고 가공성 및 업계에서 요구되는 물성수준에는 미치지 못하고 있는 실정이다.

코팅제는 소재 보호 및 각종 특수한 기능성을 부여하기 위한 목적으로 널리 사용되고 있다. 그러나 형성된 도막의 내부로 환경물질이 침투 또는 흡수된다면 그 기능과 역할은 현저하게 저하된다. 실제 피도물은 노출환경 및 요구되

는 물성이 각각 다르기 때문에 이런 환경에 적합하게 적용되기 위해서는 폴리우레탄 수지의 설계 시 polyol과 isocyanate의 선택이 중요하다. 즉, 폴리우레탄의 제조에는 여러 성분이 들어가지만, 주성분인 polyol과 isocyanate로부터 만들어진다고 볼 수 있다. 따라서 이것들의 성질에 따라서 폴리우레탄의 성질이 달라진다고 생각할 수 있다.^[7-12] 일반적으로 사용되는 polyol의 관능기 사이의 사슬이 짧거나 다관능기의 isocyanate를 사용하면 생성수지의 가교밀도가 커져서 단단한 형태의 제품이 되며, polyol의 관능기 사이의 사슬이 긴 것을 사용할 경우 상대적으로 연한 제품을 얻을 수 있다.^[13,14]

대부분의 코팅제들이 가공성이 부족하여 코팅할 소재를 선가공(밴딩 및 절곡)후 코팅을 하고 있고, 판재의 접착향상을 위하여 1차 프라이머 처리, 중도, 상도로 이어지는 많은 단계의 생산 공정을 거치며, 또한 각 중간단계마다 층간부착 및 의장성 등을 위하여 샌딩 작업 및 수세작업이 들어감으로 인하여 생산제조시간이 너무 많이 소요됨으로 생산성이 상당히 떨어지고 있으며, 이로 인한 제조단가가 높게 책정되어 폭넓은 시장을 형성치 못하고 있는 실정이며, 코팅제로서 소재 코팅으로 인한 입체적 외관 변화, 우수한 가공성, 1-coat 1-bake 방식과 선도장 후가공 방식으로 가능하다면 획기적인 생산비 절감이 가능하게 된다. 이와 관련하여 isocyanate의 종류 및 혼합비율에 따라 합성한 polyurethane resin의 가공성 및 물성에 대한 연구는 찾아보기 어렵다. 본 연구에서는 H₁₂MDI의 내열성과 IPDI의 유연성, 기계적 강도, 물리적 물성의 우수한 장점을 고려하여 이 두 가지 diisocyanate의 혼합비율별로 polyurethane resin을 중합하였다. 따라서 비철금속 one-coating용으로 대표적인 isocyanate인 H₁₂MDI와 IPDI의 혼합비율별로 제조한 polyurethane resin의 가공성 및 물성에 미치는 영향을 연구하고자 한다.

제 2 장. 이론

2-1. 폴리우레탄이란

폴리우레탄은 화학 구조적으로 우레탄결합($-\text{NHCOO}-$)을 다수 가지고 있는 고분자 화합물의 총칭이다.

우레탄결합은 반응성이 센 $-\text{NCO}$ 기(isocyanate)와 활성수소를 가진 화합물의 $-\text{OH}$ 기(alcohol)와의 부가반응으로 생성되는데 활성수소를 가진 화합물로는 alcohol($-\text{OH}$)이외에 amine($-\text{NH}_2$), water($-\text{OH}$)등이 많이 사용되며 이때는 urea결합($-\text{NHCONH}-$)를 생성한다.

그 반응식을 간단히 나타내면 아래와 같다.

a. Alcohol



b. Amine



c. Water



거의 대부분의 polyurethane은 적어도 다음과 같은 3가지 기본 출발 물질에 의해서 만들어진다.

- Polymeric polyol(polyester polyol or polyether polyol 등)
- Diisocyanate
- Chain extender

여기서 diisocyanate와 polymeric polyol이 반응하여 이루어진 segment는 soft

segment가 되고, diisocyanate와 chain extender가 반응하여 이루어진 segment는 hard segment가 되어 Fig. 1과 같이 한 분자 내에 동시에 존재하게 된다.

이와 같은 분자 구조에 기인하여 polyurethane만의 독특한 성질인 플라스틱 성질(강도)과 고무성질(탄성)을 동시에 갖게 된다.

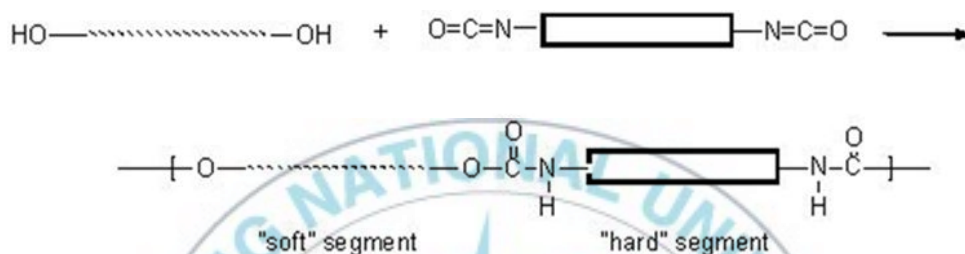


Figure 1. Structural formula of soft segments and hard segments.

가. 1액형 수지

용제를 제거하면 성막되어 그 자체로서 우수한 피막 물성을 나타내며, 가열 건조에 의해 용제를 증발하여 성막시키는 「건식수지」와 수중에 침지함으로써 용제와 물을 치환하여 성막시키는 「습식수지」로 구분한다. 습식수지의 용제는 폴리우레탄에 대한 용해력이 크고 물과 잘 섞이는 용제여야 한다.

나. 2액형 수지

용제를 제거해도 단독으로는 피막이 형성되지 않기 때문에 가교제(경화제)를 첨가하여 망상 구조를 만들어야만 피막 물성을 나타내는 것을 말한다.

본 연구에 사용된 수지는 2액형 수지로서 경화제로는 glycerine를 사용하여 실험하였다.

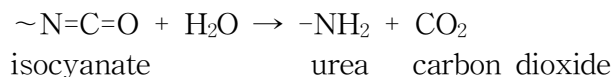
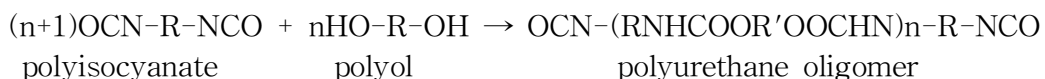
2-2. 폴리우레탄 수지 합성

폴리우레탄의 합성방법은 크게 one shot법과 two stage법의 두 종류가 있다. one shot법은 반응에 참가하는 모든 반응물을 처음에 같이 혼합하여 합성하는 방법으로 폴리우레탄 foam의 제조에 사용되고 간편한 반면에 합성물의 구조를 고르게 하기 어려운 점이 있다. two stage법은 예비 중합체법이라고 하며 이 방법은 polyol에 diisocyanate를 반응시킴으로써 양 말단에 NCO기를 가지는 예비중합체(prepolymer)를 먼저 합성하고 짧은 사슬의 디올(shot chain diol)또는 디아민(diamine)을 반응시켜 폴리우레탄을 얻는 방법이다. two stage법은 중합물의 구조를 보다 균일하게 조절할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 two stage법에 의해 polyurethane resin을 합성하였다.

2-2-1. 이소시아네이트와 폴리올의 반응^[15]

Polyol과 polyisocyanate의 반응은 양 말단에 isocyanate기를 가지고 있는 폴리우레탄 올리고머인 프리폴리머는 다음과 같이 반응이 진행되며, 프리폴리머의 프리이소시아네이트기와 경화제 및 습기와의 반응에 의하여 우레아 결합을 형성함으로써 고분자량의 폴리우레탄을 생성하여 경화가 진행된다.



모든 우레탄에 대한 화학적 형성의 일반적 진행 경로는 Fig. 2와 같다. 이것은 two stage법(프리폴리머 방법)으로 알려졌으며, 최종 폴리머는 두 개의 분리된 단계에 의해서 형성된다. 초기에 diisocyanate와 polyol은 서로 반응하여 프리폴리머라고 불리우는 분자량이 15,000~20,000인 중간 폴리머를 형성하는데, 보통 강도가 낮거나 없는 점도가 높은 액체 또는 융점이 낮은 고체의 형

태이다. 이 프리폴리머는 diol 또는 diamine 사슬연장제와 더 반응하여 최종적으로 고분자량의 폴리머로 전환된다. 최종 폴리머가 탄성중합체의 성질을 나타내며 가교결합이라고도 하지만, 이 단계는 일반적으로 사슬연장단계라고 한다.

또한 촉매 존재 하에서는 polyol, diisocyanate, chain extender를 동시에 혼합함으로써 완전한 폴리머 형성이 이루어진다. 이 단계는 폴리우레탄 형성의 one shot법 공정으로 나타내며, 도식적으로 표시하면 Fig. 3과 같다.



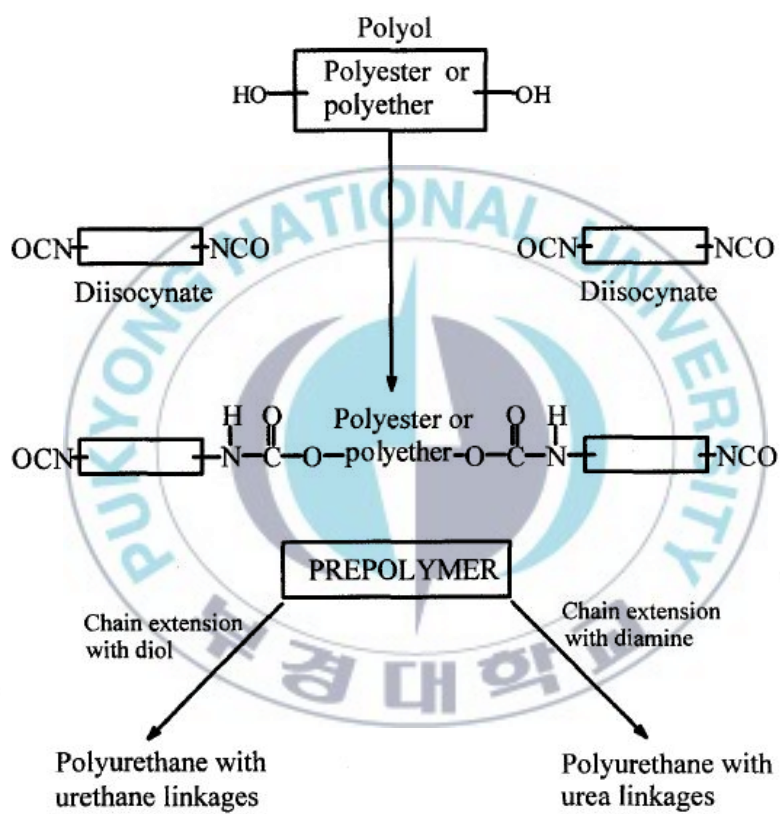


Figure 2. Prepolymer route for the formation of polyurethane.

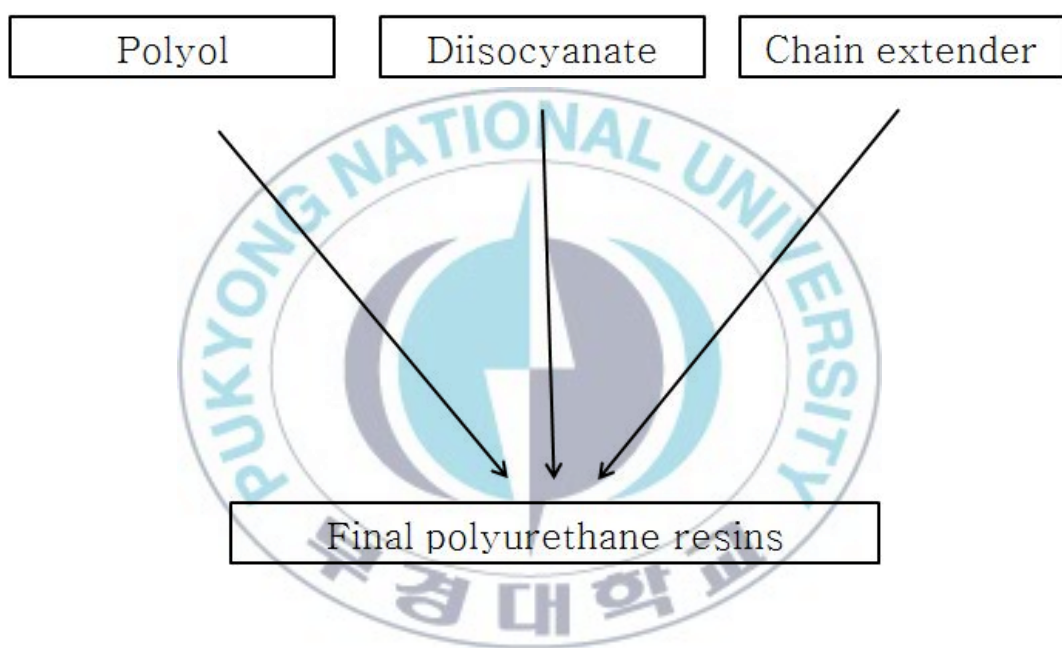
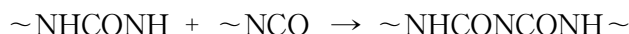
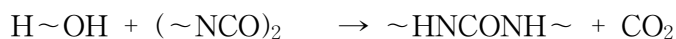


Figure 3. One shot process for polyurethane elastomer preparation.

Isocyanate의 대표적인 반응으로 다음과 같은 것들이 있다. Isocyanate는 히드록시기 이외에도 아민, 카르복실산, 수분과도 쉽게 반응하여 우레아, 아마이드, 아민 등이 만들어지며 반응생성물인 우레탄, 우레아 등과도 반응하며 알로파네이트, 뷰렛의 생성반응은 다음과 같다.



2-2-2. 혼합비(NCO/OH의 몰비 또는 당량비)에 따른 폴리우레탄의 종류

Polyol과 diisocyanate의 반응 생성물은 그 혼합비 R값($[\text{NCO}]/[\text{OH}]$)에 따라 여러 가지 종류의 폴리우레탄을 제조할 수 있다.^{[16][17]}

일반적으로 접착제, 도료, 실란트 및 습기경화형 폴리우레탄 제조를 위해서는 방향족 diisocyanate를 사용할 경우 혼합비 R값($[\text{NCO}]/[\text{OH}]$)은 1.5~1.8 사이에서 안정한 프리폴리머를 얻을 수 있고, 지방족 diisocyanate를 사용할 경우 1.2이하에서 안정한 프리폴리머를 얻을 수 있다. 폴리우레탄의 종류와 혼합비에 따른 상관관계를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Classification of polyurethane with mole ratio of
[NCO]/[OH].

Classification		R = ([NCO]/[OH])
General foams		1.1 ~ 1.3
Moisture-cured urethanes		1.6 ~ 2.0
One component blocked urethanes		1.08(OH+NH ₂)
		1.09(OH+NH ₂)
		1.11(OH+NH ₂)
		1.37
		1.38
Two component urethanes	Amine-cured urethanes	1.03 ~ 1.05(OH+NH ₂)
	Polyol-cured urethanes	1.04 ~ 1.07
Polyurethane foams	Flexible foams	1.03, 1.05, 1.07, 1.08
	Rigid foams	1, 1.05(OH+NH ₂)
		1.11, 1.25

2-2-3. Soft, hard-segment의 형성반응^[18~20]

폴리우레탄 점탄성의 기본특성은 soft segment, 사슬 그물구조, 사슬 결합력 및 가교결합 구조에 관계되어 X선 회절, 열분석 및 기계적 특성 등을 측정함으로써 예측할 수 있다. two stage법으로 폴리우레탄을 합성하는 것은 폴리올에 diisocyanate를 반응시킴으로서 양 말단에 NCO기를 갖고 분자량이 15,000~20,000인 프리폴리머를 먼저 합성하고 사슬 연장제로서 짧은 사슬의 diol 또는 diamine을 반응시켜 합성하는 방법으로, 본 연구에서는 H₁₂MDI 또는 IPDI가 PPG와 반응하여 soft-hard segment의 블록, EG와 반응하여 hard segment가 형성되며, H₁₂MDI 또는 IPDI가 트리올인 glycerine과의 반응에 의하여 3차원 망상구조를 형성한다. soft segment는 사슬길이 1,000~2,000nm, hard segment는 훨씬 짧은 150nm로 고려되어서 화학적으로 수소결합을 형성하며, Fig. 4에 표시된 그림과 같이 확장배향으로 나타낼 수 있다. 즉, isocyanate와 polyol이 반응하여 각각 연한 블록 및 단단한 블록들이 순차적으로 연결되어진다. 이러한 프리폴리머 제조법은 중합물의 구조를 보다 균일하게 조절할 수 있는 장점이 있다.

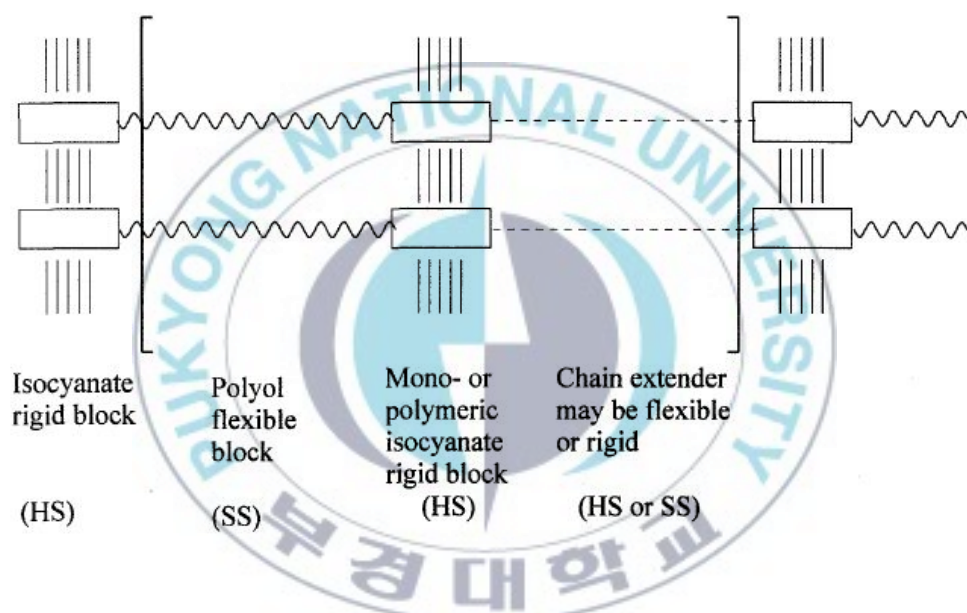


Figure 4. The basic unit in a urethane block copolymer.

제 3 장. 실험

3-1. 시약

가. Polymeric polyol

2개 이상의 OH기를 가지고 있고 분자량이 1000~4000 가량의 고분자량체 polyol로서 diisocyanate와 반응해서 polyurethane 분자의 soft segment를 형성한다. 본 연구에 사용된 에테르형 polyol인 PPG 1000, 2000은 alkylene oxide계 유도체로서 투명한 무색 액체이며 유기화합물에 용이하게 혼합되며 또한 유동점이 낮다. 분자량이 증가하면 더 연해지고 탄성적인 성질을 띠게 된다. 에테르형의 polyol은 저온물성과 내가수분해성은 우수하고, 내열성은 나쁘다. 본 연구에 polyol을 PPG 1000, 2000을 사용한 이유는 저단가, 저점도, soft성 측면에서 장점이 있기에 사용하였으며, 단점인 내열성을 보완하기 위해 아래의 isocyanate를 선택하였다.

나. Diisocyanate

방향족 isocyanate가 지방족 isocyanate보다 반응이 빠르며 기계적 성질이 우수하지만, 황변이라는 큰 단점이 있기에 본 연구에서는 지방족 isocyanate를 사용하였다. 지방족에는 IPDI, H₁₂MDI, HDI가 있으며 IPDI는 지환족환을 가지고 있으므로 반응성이 낮고 비싸지만 난황변성이 높다. 그리고, 우수한 기계적 강도와 함께 높은 유연성을 나타내고 내마모성 내수성 및 시간에 따른 광택 및 물리적 물성이 우수하게 유지된다. HDI는 두 NCO기의 반응성이 같아 전형적인 지방족 diisocyanate로서 비교적 반응성이 높다. H₁₂MDI는 MDI에 수소를 첨가하여 방향족환이 지환족환으로 바뀐 구조이며 반응성이 비교적 높고, 내열성이 좋으나, IPDI와 HDI는 내열성이 나쁘다.

다. Chain Extender

예비중합체 등의 장사슬 분자를 다시 연결시키거나, polyol과 더불어 최초부터 우레탄화 반응에 첨가해 중합·분자 간 가교를 진행하기 위해 이용되는 반응성 단분자를 사슬연장제 또는 가교제라고 한다.

사슬연장제는 분자량 500이하의 저분자량체로서 glycol과 diamine이 사용되며 diisocyanate와 반응해서 polyurethane 분자의 hard segment를 형성하고 polyol보다 반응성이 빠르다

본 연구에서는 DMPA와 EG을 사슬연장제로 사용하였으며, DMPA는 2개의 -OH group과 -COOH를 가지고 있는 구조이며, -OH는 urethane 결합을 함으로서쇄연장제 역할을 하며, 수성 urethane일 경우에 -COOH는 반대 전하를 갖는 중화제와의 이온결합을 통해 urethane에 친수성을 부여하는 역할을 한다. EG는 -OH기가 2개 즉, 다가 알콜류이며 반응온도 관리가 용이하고 저렴해서 일반적으로 많이 사용되고 있고, 수지의 hardness, 기계적 물성 조절을 위해 사슬연장제로 사용된다.

라. Blocking agent

Block제에는 알콜류, 옥심류, 아마이드류 케톤류 등 많은 종류가 있으나, 본 연구에서는 CPL(caprolactam)를 사용하여 -NCO를 blocking 하였다. Block제는 생산공정 중에 열에 의해 해리되어 -OH기나 amine기와 반응하여 가교반응을 일으키게 된다. CPL의 해리온도는 140℃이기에 본 연구에서는 코팅 후 건조를 140℃이상 즉, 150℃에서 건조하여 물성시험에 임하였다.

마. Solvent

용제는 용해성, 상용성, 안전성, 독성, 가격 등을 고려해서 선택하여야 하고 폴리우레탄수지 용액의 점도와 작업성 및 건조 속도를 조절한다.

본 연구에 사용된 NMP는 사슬연장제로 쓰인 DMPA를 용해하기 위해 사용하였고, 그 외 toluene, xylene, butyl acetate는 점도(고형분)를 낮추고, 스프레

이 코팅 시 작업성을 고려하여 선택하였다.

바. Additive

본 연구에서는 코팅 표면에 있어서 가장 기본이 되는 leveling과 소포를 위하여 BYK사의 BYK-333, BYK-065를 사용하였고, 그 외 다른 첨가제는 첨가제로 인해 물성에 영향을 줄 수 있기에 사용하지 않았다.

사. Hardener

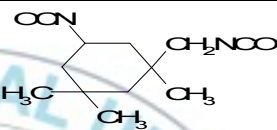
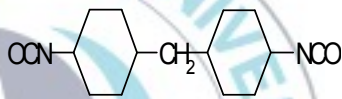
Hardener 즉, 경화제는 보통 TMP를 많이 사용하나 고체이기에 사용 시 용해해야 한다는 단점이 있어서 TMP와 같은 triol인 glycerine를 경화제로 사용하였다. 사용된 시약은 Table 2에 나타내었다.



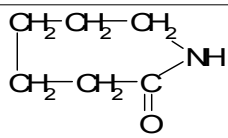
Table 2. Chemicals used for experiments.

Reagent	Structural formula	Maker
PPG 1000(M _w 1000) PPG 2000(M _w 2000) Polypropylene Glycol	$\text{HO}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\text{H}$	KPX Chemical

(A) Polyol

Reagent	Structural formula	Maker
IPDI Isophorone Diisocyanate		BAYER
H ₁₂ MDI Dicyclohexylmethane-4,4'-Diisocyanate		

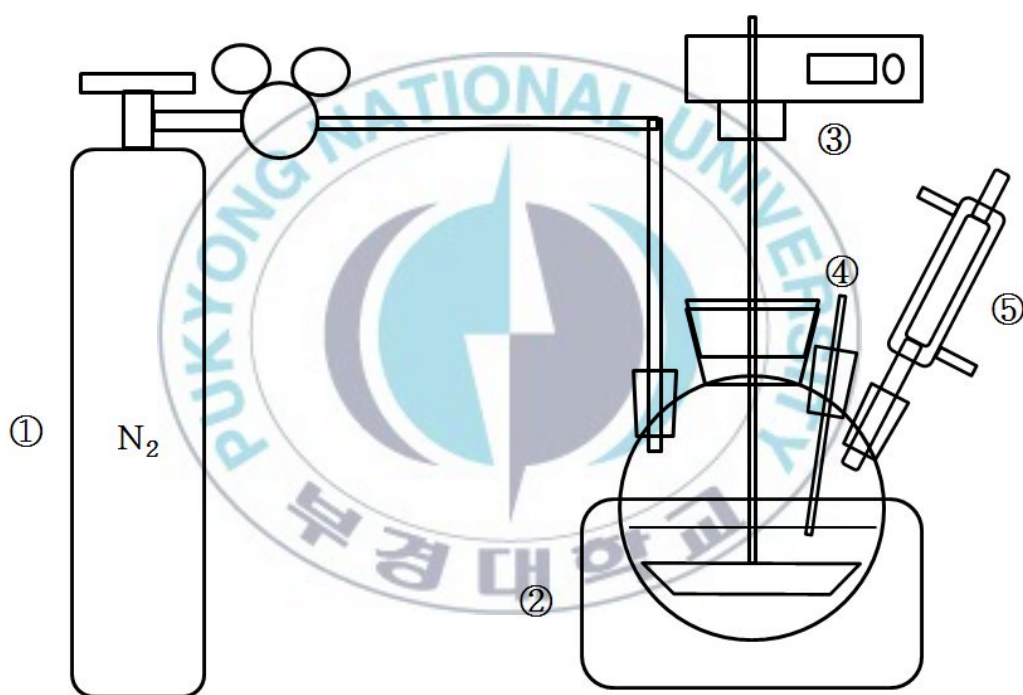
(B) Diisocyanate

Reagent	Structural formula	Maker
DMPA Dimethylolpropionic Acid	$\text{HO}-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COOH} \end{array}-\text{CH}_2-\text{OH}$	Sigma Aldrich
EG Ethylene Glycol	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	Daejung chem
CPL Caprolactam		CARPO
Toluene, Xylene, Butyl Acetate NMP(n-methyl pyrrolidone)	-	Daejung chem
Surface additive - BYK 333 Defoamers - BYK 065	-	BYK
Glycerine	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Daejung chem

(C) Chemicals used for other

3-2. 실험장치 및 기기

본 연구에서 사용한 polyurethane resin의 반응장치는 Fig. 5와 같이 질소 분위기 하에서 온도를 조절할 수 있도록 온도 조절기가 부착된 heating mantle, 2L 4구 플라스크, 교반기, 온도계, 질소가스 등이 사용되었다.



- | | |
|-----------------------|----------------|
| 1. Nitrogen gas | 4. Temperature |
| 2. Heating mantle | 5. Condenser |
| 3. Mechanical stirrer | |

Figure 5. Apparatus for the synthesis of polyurethane.

3-3. 폴리우레탄 수지 제조

실험 장치는 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 승온장치인 heating mantle, 환류냉각기, 교반기, 질소주입장치 및 온도계로 이루어진 2L 4구 플라스크를 사용하였으며, 실험은 아래의 Table 3에 따라 isocyanate의 혼합비율별로 5종류의 수지를 중합·제조하여 실험에 임하였다.

Fig. 6은 중합 공정도를 도식화한 것으로 중합하기 위해 질소가스로 충분히 건조시킨 2L 플라스크에 Table 4에 나타낸 양으로 polyol인 KPX 케미칼사의 PPG 1000(Mw.1000)과 PPG 2000(Mw.2000), 용제인 NMP를 넣고 교반기 속도를 300 RPM(회전수/min)에 맞추어 일정한 속도로 교반하였다.

Heating mantle로 60℃를 유지하며 고르게 교반이 되면 isocyanate를 투입하였다.

Isocyanate는 Bayer사의 H₁₂MDI, IPDI를 사용하였으며, 75℃에서 1시간 반응시킨 후 Sigma Aldrich사의 DMPA를 투입 후 1시간 반응시켰다.

그 후 chain extender인 E.G를 넣고 1시간, blocking agent인 CPL를 투입하고 1시간 동안 반응시킨 후 NCO 정량법으로 반응의 종말점을 확인하였다.^[21] NCO정량치가 이론값 이하일 때 냉각시키면서 고형분을 28%로 조정하기 위해 용제를 투입하였다.

Polyurethane resin 중합은 one shot법과 two stage법이 있는데 본 연구에서는 two stage법으로 중합하였으며, 혼합비 R값([NCO]/[OH])은 1.4이다.

R값([NCO]/[OH])은 1.4로 고정시킨 상태에서 isocyanate를 혼합비율별로 투입하여 R값의 변화 없이 순수 isocyanate의 함량변화만을 주었다.

제조된 폴리우레탄 수지의 고형분은 28%이며, 실제 코팅작업(스프레이 코팅)을 고려하여 고형분은 20%로 조정하여 실험하였다.

Table 3. Formulation of H₁₂MDI and IPDI.

Description	W 100	I 25	I 50	I 75	I 100
H ₁₂ MDI content(%)	100	75	50	25	0
IPDI content(%)	0	25	50	75	100

Table 4. Compositions of prepared polyurethane resins.

Raw material(g)	W 100	I 25	I 50	I 75	I 100
PPG 1000	101.14				
PPG 2000	43.35				
NMP	288.98				
H ₁₂ MDI	147.32	110.49	73.66	36.83	–
IPDI	–	23.61	47.22	70.83	94.43
DMPA	46.52				
EG	20				
CPL	35.98				
Solvent XY:TOL:BA = 1:1:1	725	691	657	623	589
NV(%)	28	28	28	28	28

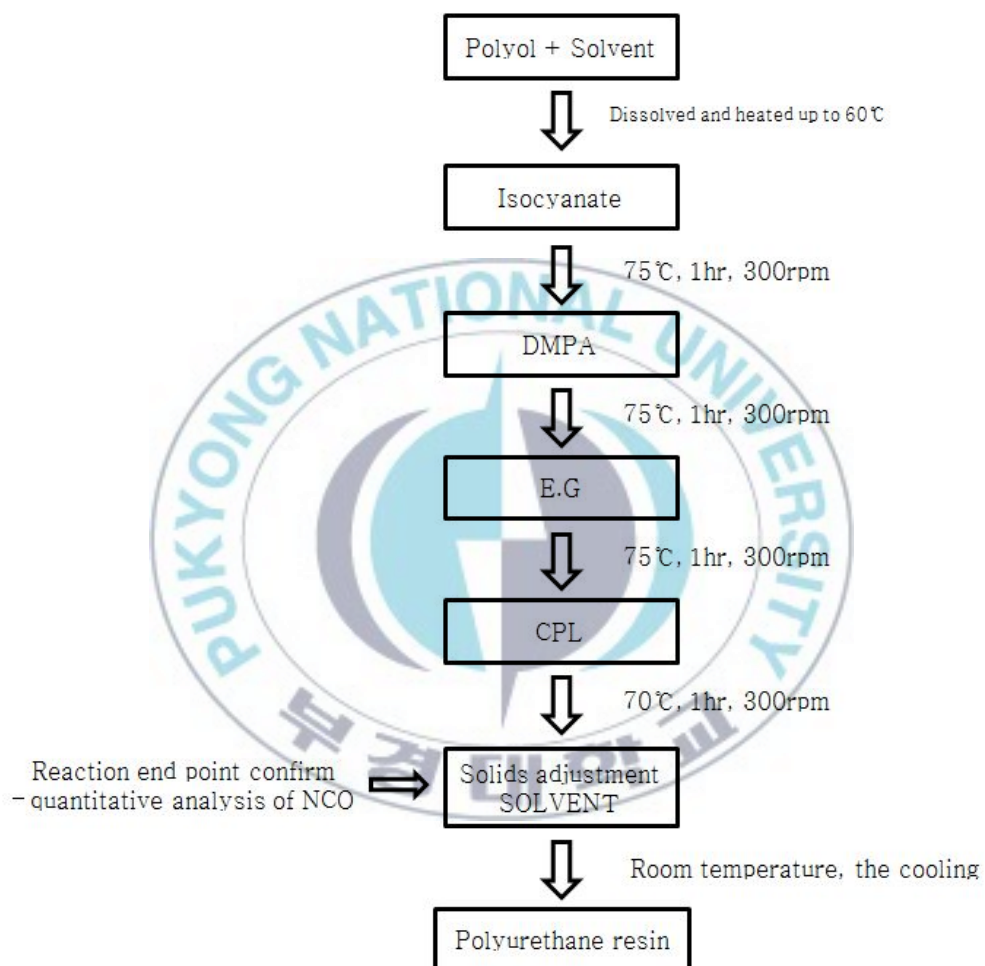


Figure 6. Process for the preparation of polyurethane resins.

3-3-1. NCO 정량 시험법^[21]

반응의 종말점을 확인하기 위하여 di-n-butylamine(DBA)을 이용하여 역적정하였다.

300cc 공냉 삼각플라스크에 시료 약 1g 정도를 전자저울로 정확히 취한 뒤에 탈수 초산에틸 약 15ml를 매스피펫으로 가하여 시료를 용해한다. 그 후 1N-DBA 10ml를 피펫으로 정확히 가하여 잘 흔들어 혼입한다.

실온에서 20분 이상 방치한 후 메탄올 약 30~50ml를 매스실린더로 가한 후 0.1%-브롬페놀블루(B.P.B) 지시약을 약 7~8 방울 적하한다. 적하 후 0.5N-HCl 수용액으로 적정하여 자색으로부터 황색으로 변하는 시점을 종말점으로 하여 그때의 적정량을 읽는다.

$$NCO = (B-T) \times F \times 4.202 \times 0.5 / S \quad \text{-----} (1)$$

T : 본시험에서 0.5N-HCl 알콜용액 소비량(ml)

B : 공시험에서 0.5N-HCl 알콜용액 소비량(ml)

F : 0.5N-HCl 알콜용액 농도계수

S : 시료량

3-4. 시험편 제작

3-4-1. 코팅 시험편 제작

본 연구에 사용된 시험편은 총 3종류이며 철금속류인 미국 ACT test panel technologies사에서 생산된 phosphated panels로 시험편 규격 APR15751 test panel과 스테인레스 스틸류인 BNG STEEL사의 304계, 알루미늄류인 풍산메탈사의 5005계를 사용하였으며, 3종류 모두 동일한 두께로 0.8mm 인 것을 사용하였다.

코팅 방법은 스프레이 코팅방식으로 spray gun의 토출량은 10각, 분사압력은 3.5 kgf/cm^2 으로 일정하게 하여 도료의 건조도막 두께가 약 $11 \sim 12 \mu\text{m}$ 되도록 하였다.

Spray gun은 IWATA사의 W-61 모델을 사용하여 스프레이 코팅을 하였다.

스프레이 코팅 후 건조는 dry oven에서 150°C 에서 40분간 열풍 건조하였으며 Defelsko사의 Positector 6000 모델로 코팅 후 도막 두께를 측정하였다.

3-4-2. 코팅 필름 제작

본 연구에 사용된 분석시험용 필름은 Fig. 7에 나타낸 것처럼 OHP필름을 사각틀 형태로 제작하여 그 안에 제조한 polyurethane resin을 부어서 dry oven에 70°C 에서 24시간 건조하였다.

완전 건조 확인은 24시간 후 1시간 단위로 무게를 측정하여 무게 감소가 없는 시점으로 확인을 하였으며 예상 이론 고형분(20%)과도 비교하였다.

$$\text{고형분 \%} = (B-C) / (A-C) \times 100 \text{ ----- (2)}$$

A : OHP film과 film에 부은 polyurethane resin 총 무게

B : 건조 후 OHP film과 film에 부은 polyurethane resin 총 무게

C : OHP-film 단독 무게

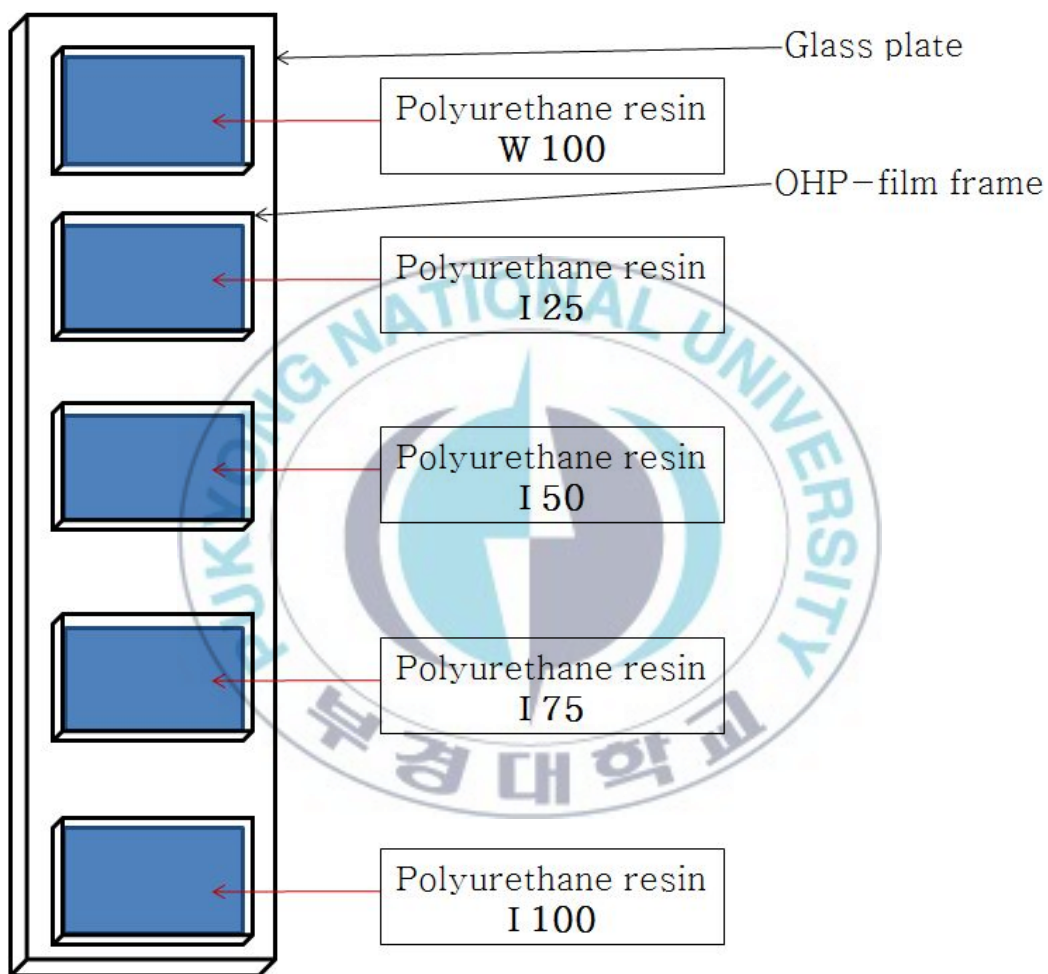


Figure 7. Film production of polyurethane resins.

3-5. 분석 방법

3-5-1. 점도 측정 방법

도료의 유동성 평가를 위해 사용하는 점도는 산업체에서 일반적으로 쓰이는 ford cup #4를 사용하여 cup에 도료를 부어서 완전히 밑으로 떨어지는 시간을 측정하였다. ASTM D1200에 의거하여 도료의 온도는 일정한 온도(20℃)로 유지시킨 후 측정하며, 3회 측정 후 평균치를 나타낸다.

3-5-2. 경화속도 및 가교도 시험 방법

경화속도 및 가교도 시험을 위해 시험편의 무게를 측정하고 W 100에서 I 100을 각각 스프레이 코팅 후 150℃에서 건조 후 5분, 10분, 20분, 30분, 40분, 50분 시간대별로 꺼내어 코팅된 피막의 무게를 측정한다. 그 후 각각의 시험편을 MEK에 침지 48hr 후 꺼내어 무게 측정, 70℃에서 5시간 동안 건조 후 최종 무게를 측정하여 각각의 코팅된 피막 무게를 100로 하여 시간대별로 건조된 피막 무게와 MEK에 침지 후 건조한 피막 무게를 %로 나타내며 경화속도 및 가교도를 비교분석한다.

3-5-3. 광택 측정 방법

광택 측정 시험은 ASTM D523에 의거하여 ZEHTNER사의 모델 ZGM 1020으로 반사각 60° 일 때 측정하고 3회 평균값을 나타낸다.

3-5-4. 기계적 물성 시험 방법

가. 인장 시험

Cupping tester기에 시험편 정치 후 lever를 회전하여 시험편을 단단히 고정시킨다. 이때 시험편의 가운데를 측정하도록 고정시키고 cupping tester기의 전원을 on한 다음 push button을 눌러 steel ball이 소지면을 밀도록 작동시킨다. 현미경으로 시험편의 변형에 따른 도막의 crack을 확인하고 이때 도막이 약간이라도 균열이 생기기 시작하면 바로 stop button을 누른 후 수치를 기록한다.

나. 가공 시험

시험편을 conical mandrel과 draw bar사이에 끼우고 (도장된 면이 draw bar 쪽으로 향하도록 끼울 것) 수직으로 단단히 나사를 조여 고정시킨다. 이때 conical mandrel의 지름이 5.0mm에서부터 15.0mm까지 시험편이 위치되도록 한다. draw bar를 잡고 일정한 속도로 180°를 15초 동안 bending을 실시한다. 시험편을 conical bending tester에서 꺼낸 후 crack 유무를 확인한다.

다. 충격 시험

Dupont식 충격시험기를 사용하였으며 격심 직경 $12.7 \pm 0.03\text{mm}$, 낙하 추 무게 500g, 높이 50cm에서 자연낙하를 실시하여 도막에 crack, 박리, 사이가 벌어지는 것 등의 도막 결함을 확인한다.

라. 경도 시험

ASTM 3363-92A에 의거하여 연필경도기로 Mitsubish사의 pencil을 사용하여 경도별 연필을 바꿔가며 45°의 각도로 코팅된 도막을 긁어서 측정하며 3회 측정 후 표면에 발생하는 scratch의 유무를 확인한다.

마. 접착력 시험

도료의 접착력은 소재를 크실렌으로 깨끗이 세척하고 도장(코팅)한 시험편에 cross-cut(칼로 가로와 세로를 각각 1mm간격으로 11줄 긋고)후, 그 위에 테이프를 붙인 다음 떼어서 100조각 중에 남아있는 조각의 숫자로서 접착력을 평가하는 방법으로 ASTM D-3359A에 의거하여 측정한다.

바. 내마모성 시험

내마모성 시험은 도막의 가교결합 정도를 측정하는 방법의 하나로서 코팅 피막에 메탄올로 적시고 지우개를 500g 하중을 가하여 일정한 행정(40회/min, 15mm)을 반복하여 왕복운동을 하여 도막의 광택이 소실되거나 소재가 노출되는 지점을 측정하는 것으로 ASTM 1004에 의거하여 시행한다.

사. 내오염성 시험

내오염성 시험은 제품이 일상생활에서 생길 수 있는 오염에 대한 평가를 하는 시험으로 유성 매직을 코팅도막에 쓰고 10분 뒤에 형겔에 MEK를 묻혀서 한번에 깨끗이 지워지는 정도를 확인한다.

아. 내비등수성 시험

내비등수성 시험은 항온조를 이용하여 실험하고, 98℃ 물에 침지한 상태로 1시간 경과 후에 상온에서 1시간 방치 후 cross-cut 후 박리되는 것과 도막의 부풀음, 변색 등 이상 유무를 확인한다.

차. 내약품성 시험

내약품성 시험은 내산성 및 내알칼리성 시험 2가지를 보는 것으로 5%-CH₃COOH, 5%-NaOH 용액이 20℃일 때 시험편을 침지하여 시간 경과에 따른 도막변화의 이상 유무를 확인한다.

카. 내용제성 시험

내용제성 시험은 MEK rubbing으로 형겔에 MEK를 묻혀서 코팅 건조된 시험편에 문질러서 스크래치, 벗겨짐, 광택변화 등 피막의 이상 유무를 묻지른

왕복 횡수로서 판단한다.

Table 5. Manufacturers test specifications.

Classification	Test standards	Test method	Remark
Pencil hardness	Mitsubish pencil	ASTM 3363-92A	2H or more
60° Specular gloss	60° Gloss	ASTM D523	80% or more
MEK rubbing test	MEK rubbing	-	More than 100 times
Bendability	180° bending	-	No crack
Adhesion	1mm × 1mm = 11 line	ASTM D-3359A	Cross cut 100/100, No exfoliation
Boiling water resistance	98℃ 1hr	KSD 8303	At room temperature 1hr → Cross cut 100/100, No exfoliation
UV resistance	20W, 20cm, 48hr	-	ΔE 2.0 or less
Chemical resistance (Acid-resistant)	5%-CH ₃ COOH 168 hr	KSM ISO 2812-1 :2007	Will not change during the 168hr
Chemical resistance (Alkali-resistant)	5%-NaOH 168 hr	KSM ISO 2812-1 :2007	Will not change during the 168hr

제 4 장. 결과 및 고찰

4-1. 적외선 분광 스펙트럼 분석

아래의 Fig. 8은 경화제와 혼합된 도료를 상온에 3일 방치 후 용액 상태의 샘플을 IR로 측정한 데이터이다. 적외선 분광 스펙트럼에서 보듯이 W 100에서 I 100으로 갈수록 N-H 피크의 intensity가 증가한다.

이는 경화제와 혼합 후 상온에서 서서히 반응이 일어나면서 isocyanate기 ($-N=C=O$)가 반응하여 N-H로 전환이 되는 것을 의미하며, polyurethane resin의 IPDI의 혼합비율이 증가할수록 상온 보관 중인 용액의 반응성이 더 클 것이라는 것을 예상할 수 있다. 즉, IPDI보다 H_{12} MDI가 보관성(상온안정성)이 더 우수함을 의미한다.

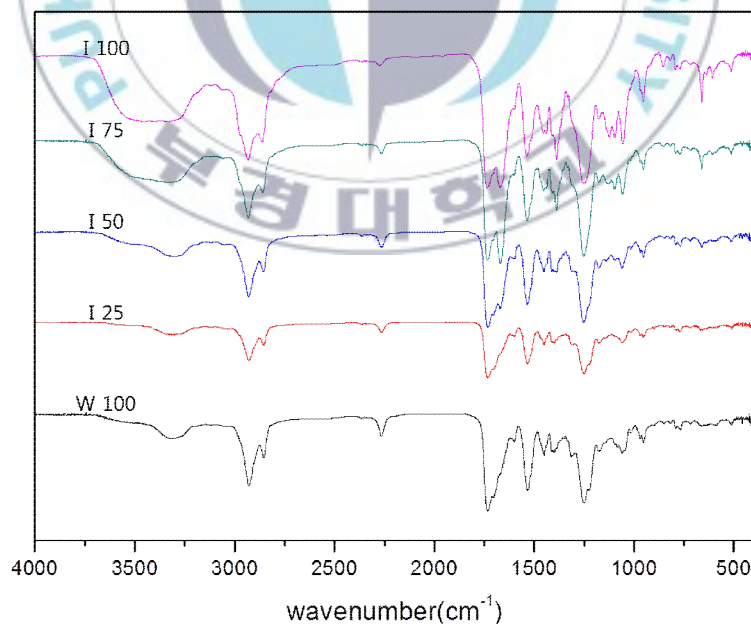


Figure 8. FT-IR spectra for the diisocyanate mixture ratio.

4-2. TGA에 의한 내열성 측정

각 코팅된 도막의 TGA 결과 Fig. 9에서 나타낸 것처럼 모든 시험편이 200℃ 부근에서 열분해되어 질량이 감소하는 것을 볼 수 있으며, 360℃부터 질량 감소율의 차이가 생기는 것을 관찰할 수 있다. 즉, polyurethane resin의 H₁₂MDI보다 IPDI의 혼합비율이 증가할수록 도막의 열적 안정성이 우수하여 내열성이 커지는 것을 알 수 있다.

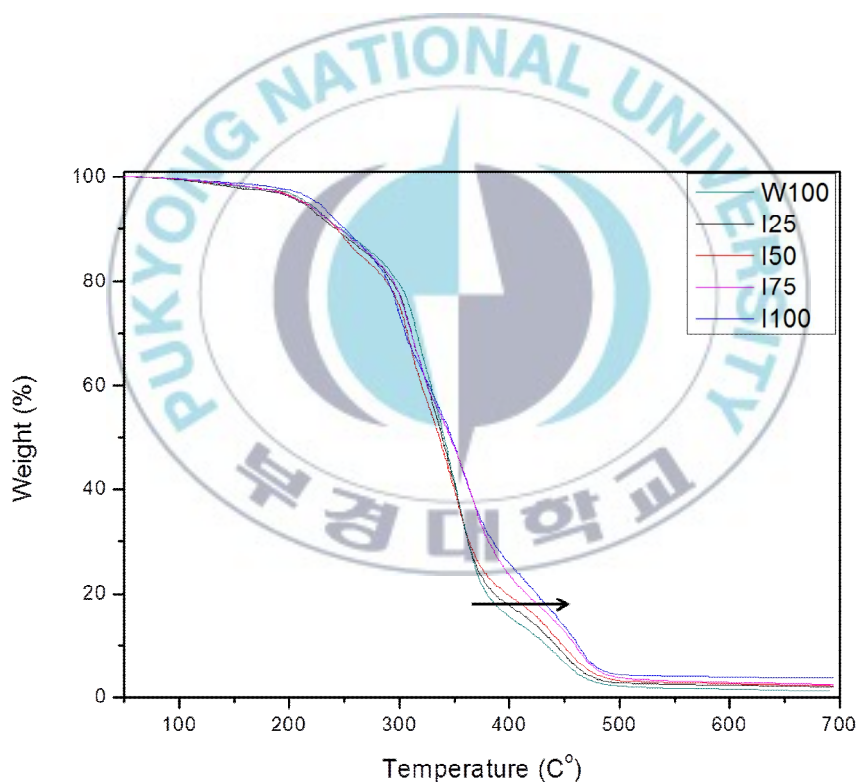


Figure 9. TGA curve for the diisocyanate mixture ratio.

4-3. 임피던스를 이용한 내식성 평가

각 코팅된 도막의 임피던스 측정 결과 Fig. 10에서 나타난 것처럼 주파수 0.01Hz 영역에서 최종 저항값(Z)을 보면 W100는 (1.89×10^6), I25는 (2.92×10^6), I50는 (9.26×10^6), I75는 (1.62×10^8), I100는 (1.69×10^9)의 값을 가진다. 즉, I 100의 도막 저항이 가장 크게 나타났으며 W 100의 저항이 가장 낮게 나타났다.

이 저항 값은 코팅 피막의 저항이 높아 즉, 경화밀도가 높아서 전류가 시험편으로 잘 흐르지 않아 시험편의 전기적 반응이 잘 일어나지 않음을 의미한다.

이것으로 polyurethane resin의 H_{12} MDI보다 IPDI의 혼합비율이 증가할수록 경화밀도가 높아서 내식성도 우수해진다고 평가 할 수 있다.

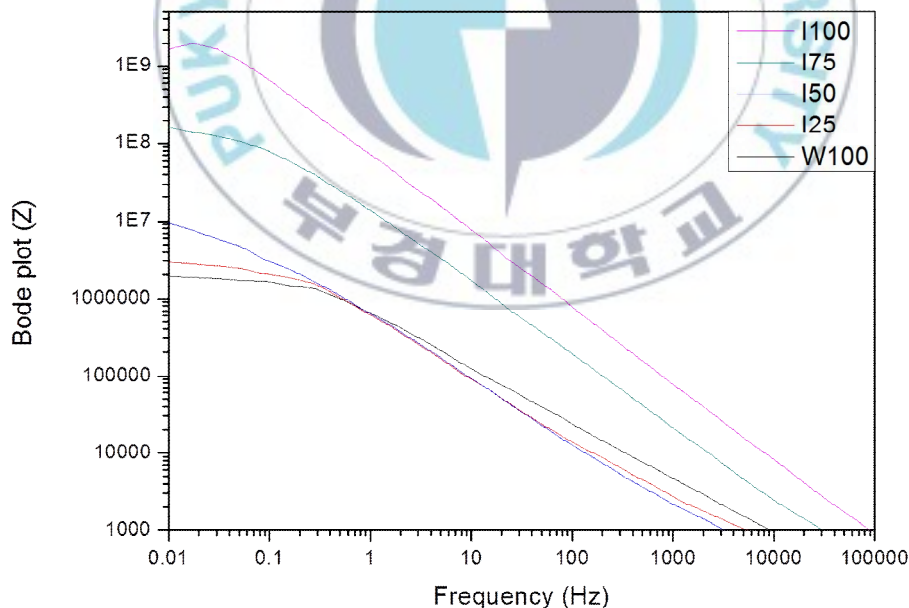


Figure 10. Impedance curve for the diisocyanate mixture ratio.

4-4. 도료 점성도 측정

ASTM D1200에 의거하여 ford cup #4을 사용하여 20℃일 때 측정하였으며 수지 제조 후, 3개월 후, 6개월 후 3차례 측정하였으며 Fig. 11은 3회 측정 평균치를 그래프로 나타내었다.

도료제조 후 점도는 약간의 차이를 보였으나, 시간이 경과할수록 I 100의 점도 변화가 커지는 것을 확인 할 수 있었으며, 이것은 도료의 안정성에서 문제가 있음을 나타낸다.

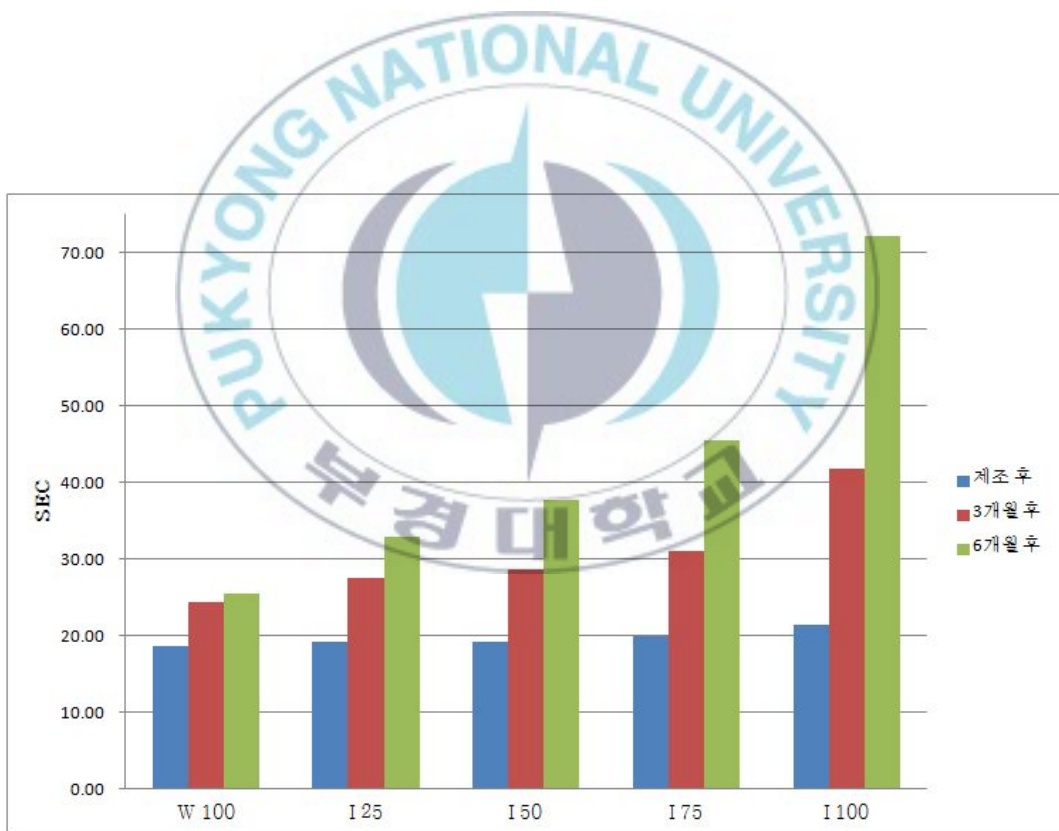


Figure 11. Viscosity test result for the mixture ratio of diisocyanate.

4-5. 경화속도 및 가교도 시험

도료 W 100에서 I 100을 스프레이 코팅 후 150℃에서 건조 후 5분, 10분, 20분, 30분, 40분, 50분 시간대별로 꺼내어 코팅된 피막의 무게를 100으로 하였을 때 MEK 침지 48hr 후 재 건조된 시험편의 피막 무게를 %로 나타내었다. Fig. 12에 나타난 것처럼 코팅피막의 경화는 최소 30min 이상이어야 하며 polyurethane resin속의 IPDI의 혼합비율이 증가할수록 경화속도 및 가교도가 높아짐을 알 수 있다.



Table 6. The test results for hourly hardening rate and the degree of crosslinking.

	5min	10min	20min	30min	40min	50min
W 100	0.00	36	68.75	100.00	100.00	100.00
I 25	0.00	53	71.67	100.00	100.00	100.00
I 50	0.00	62	76.67	100.00	100.00	100.00
I 75	37.5	68	80.00	100.00	100.00	100.00
I 100	53.85	75	82.50	100.00	100.00	100.00

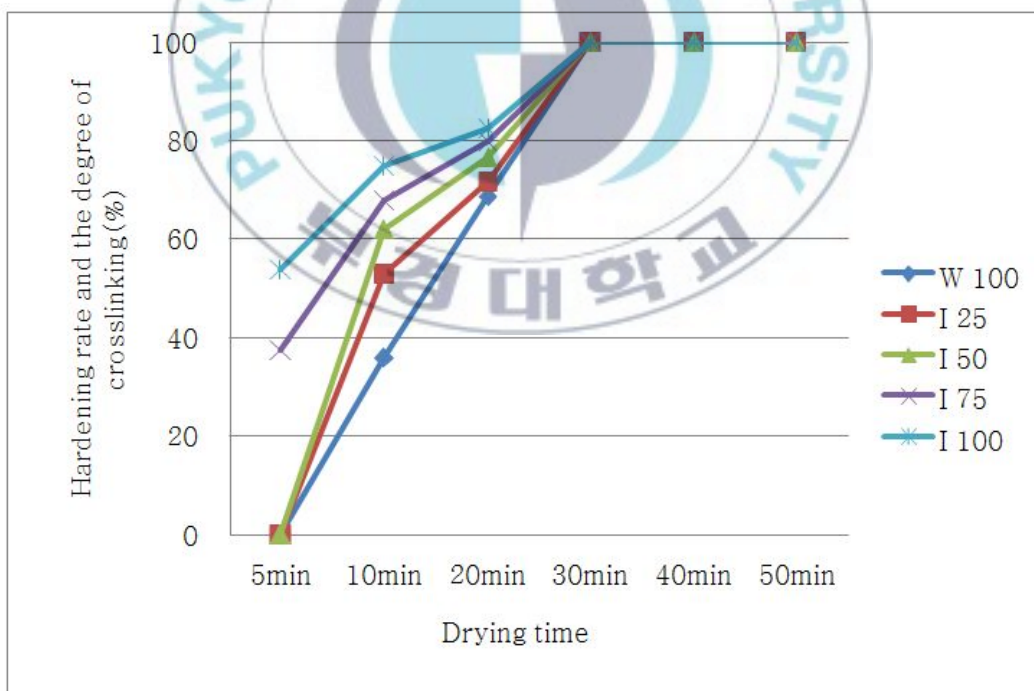


Figure 12. The test results for hourly hardening rate and the degree of crosslinking.

4-6. 광택 측정 시험

광택 측정은 ASTM D523에 의거하여 반사각 60°일 때 측정하였으며 결과는 Table 7과 같이 모두 광택도가 80% 이상으로 isocyanate에 따른 도료별 W 100에서 I 100 모두 큰 차이가 없었다.

Table 7. Gloss measurement test results for the mixture ratio of diisocyanate.

	Stainless steel 304계 0.8mm	Aluminium 5005계 0.8mm	ACT test panel APR15751 0.8mm
W 100	110	145	97
I 25	112	149	102
I 50	112	135	100
I 75	112	150	97
I 100	111	135	101

4-7. 기계적 물성 시험 결과

4-7-1. 인장 시험에 따른 신장성 변화

인장성은 도장된 도막의 늘어나는 정도를 확인하는 것으로 시험 결과 isocyanate 혼합비율별로 W 100에서 I 100 모두 시험편 자체의 균열이 생길 때 까지 도장된 도막에는 이상이 없었다.

4-7-2. 가공 시험에 따른 굴곡성 변화

가공 시험은 앞선 인장 시험과 유사한 시험으로 도막면의 유연한(flexible)정도를 확인하는 시험이다.

시험에 사용된 시험편은 3종류이며 철금속류의 대표적인 test panel인 미국 ACT test panel technologies사에서 생산된 phosphated panels로 시험편 규격 APR15751 test panel과 스테인레스 스틸류의 대표적인 304계 중 BNG STEEL사의 304계, 알루미늄류의 대표적인 5005계인 풍산메탈사의 5005계를 사용하였으며, 3종류 모두 동일한 두께로 0.8mm 인 것을 사용하였다.

Conical bending tester를 사용하여 180°로 회전 시 도막의 이상 유무를 확인한 결과, H₁₂MDI 100%를 사용하여 제조한 W 100의 시험편 스테인레스 스틸과 알루미늄에서만 crack이 발생하였고 I 25에서 I 100은 시험편 모두 양호했다. 시험결과는 Table 8의 (A)와 같이 나타났으며, 좀 더 가공성의 취약성을 확인하기 위해 완전히 180°로 밴딩한 시험을 실시한 결과 Table 8의 (B)는 H₁₂MDI와 IPDI의 혼합비율이 50% 일 때 부터, 즉 I 50에서 180°로 완전히 밴딩 시 이상 없었다.

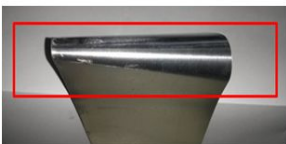
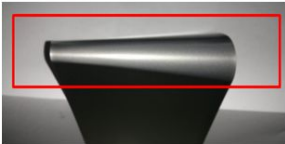
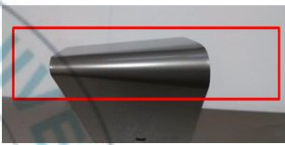
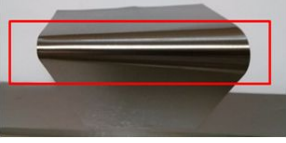
Table 8. Bending test result for the mixture ratio of diisocyanate.

Classification	Stainless steel 304계 0.8mm	Aluminium 5005계 0.8mm	ACT test panel APR15751 0.8mm
W 100	Overall crack	Overall crack	No crack
I 25	No crack	No crack	No crack
I 50	No crack	No crack	No crack
I 75	No crack	No crack	No crack
I 100	No crack	No crack	No crack

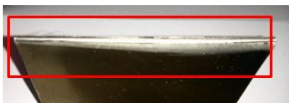
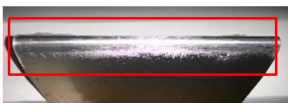
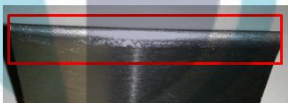
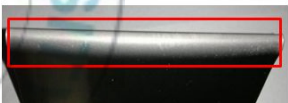
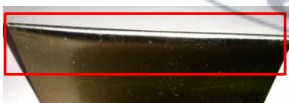
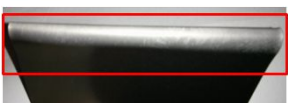
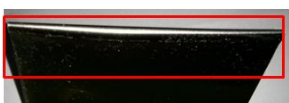
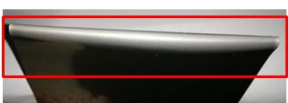
(A) Conical bending tester

Classification	Stainless steel 304계 0.8mm	Aluminium 5005계 0.8mm	ACT test panel APR15751 0.8mm
W 100	180° crack	90° crack	180° cack
I 25	180° crack	180° crack	180° crack
I 50	180° No crack	180° No crack	180° No crack
I 75	180° No crack	180° No crack	180° No crack
I 100	180° No crack	180° No crack	180° No crack

(B) Pressing 180°

	Stainless steel 304계 0.8mm	Aluminium 5005계 0.8mm	ACT test panel APR15751 0.8mm
W 100	전체적인 Crack 	전체적인 Crack 	NO Crack 
I 25	NO Crack 	NO Crack 	NO Crack 
I 50	NO Crack 	NO Crack 	NO Crack 
I 75	NO Crack 	NO Crack 	NO Crack 
I 100	NO Crack 	NO Crack 	NO Crack 

(A) Conical bending tester

	Stainless steel 304계 0.8mm	Aluminium 5005계 0.8mm	ACT test panel APR15751 0.8mm
W 100	180° Crack 	90° Crack 	180° Crack 
I 25	180° Crack 	180° Crack 	180° Crack 
I 50	180° NO Crack 	180° NO Crack 	180° NO Crack 
I 75	180° NO Crack 	180° NO Crack 	180° NO Crack 
I 100	180° NO Crack 	180° NO Crack 	180° NO Crack 

(B) Pressing 180°

Figure 13. Bending test result for the mixture ratio of diisocyanate.

4-7-3. Impact 시험에 따른 충격성 변화

충격성 시험은 Dupon식 시험 방법으로 높이 50cm에서 추를 자연 낙하하여 도막의 crack 유무를 확인하는 것이다. 인장성도 같이 볼 수가 있는 시험이다. Table 9와 같은 결과가 나왔는데, 시험편 스테인레스 스틸 304계 0.8mm, 알루미늄 5005계 0.8mm에서는 W 100, I 25, I 50에서 crack이 발생했으며, ACT test panel APR1575에서는 W 100, I 25에만 crack이 발생했다. 즉, I 75와 I 100에서는 시험편 구분 없이 crack이 발생하지 않았다.

Table 9. Impact test result for the mixture ratio of diisocyanate.

	Stainless steel 304계 0.8mm	Aluminium 5005계 0.8mm	ACT test panel APR1575 0.8mm
W 100	Crack-C	Crack-C	Crack-B
I 25	Crack-B	Crack-B	Crack-A
I 50	Crack-A	Crack-A	No crack
I 75	No crack	No crack	No crack
I 100	No crack	No crack	No crack

평가기준 :

A : Small crack, B : Normal crack, C : Large crack

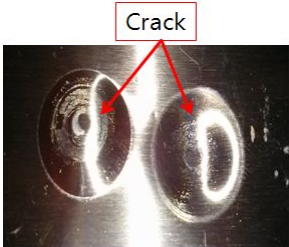
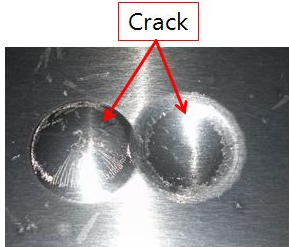
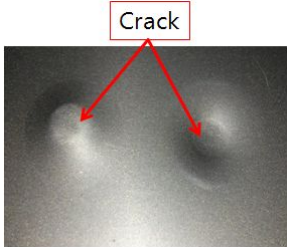
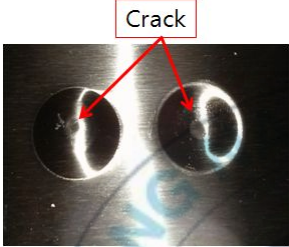
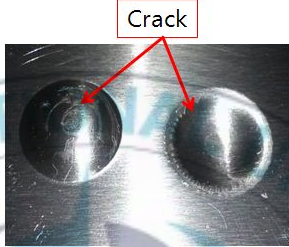
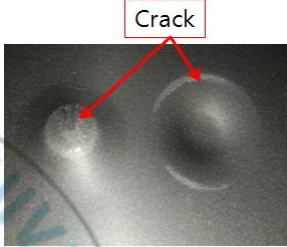
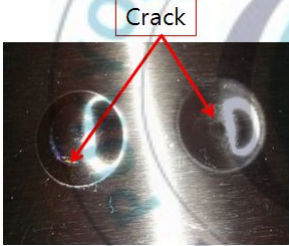
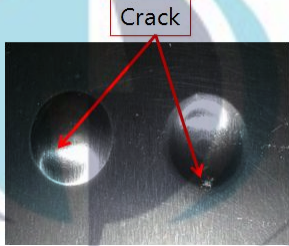
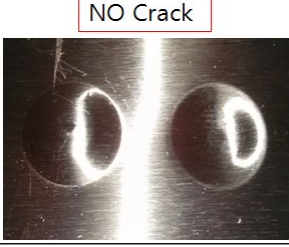
	Stainless steel 304계 0.8mm	Aluminium 5005계 0.8mm	ACT test panel APR15751 0.8mm
W 100			
I 25			
I 50			
I 75			
I 100			

Figure 14. Impact test result for the mixture ratio of diisocyanate.

4-7-4. 경도 시험

경도 시험은 Mitsubishi사의 pencil을 사용하여 3회 측정하였다.

측정결과를 Table 10에 나타내었으며 W 100에서는 5H에서 scratch가 발생했고, I 25, I 50, I 75, I 100에서는 4H에서 scratch가 발생했으며, I 25, I 50, I 75, I 100 순으로 4H 부분의 scratch부분이 점점 심해짐을 알 수 있었다.

Table 10. Pencil hardness test result for the mixture ratio of diisocyanate.

		W 100	I 25	I 50	I 75	I 100
H a r d n e s s	3H	OK	OK	OK	OK	OK
	4H	OK	Scratch-A	Scratch-B	Scratch-C	Scratch-D
	5H	Scratch-B	Fail	Fail	Fail	Fail

Assessment standards :

OK : Passing, **A** : Thin scratch, **B** : Middle scratch, **C** : Thick scratch,

D : Severe scratch

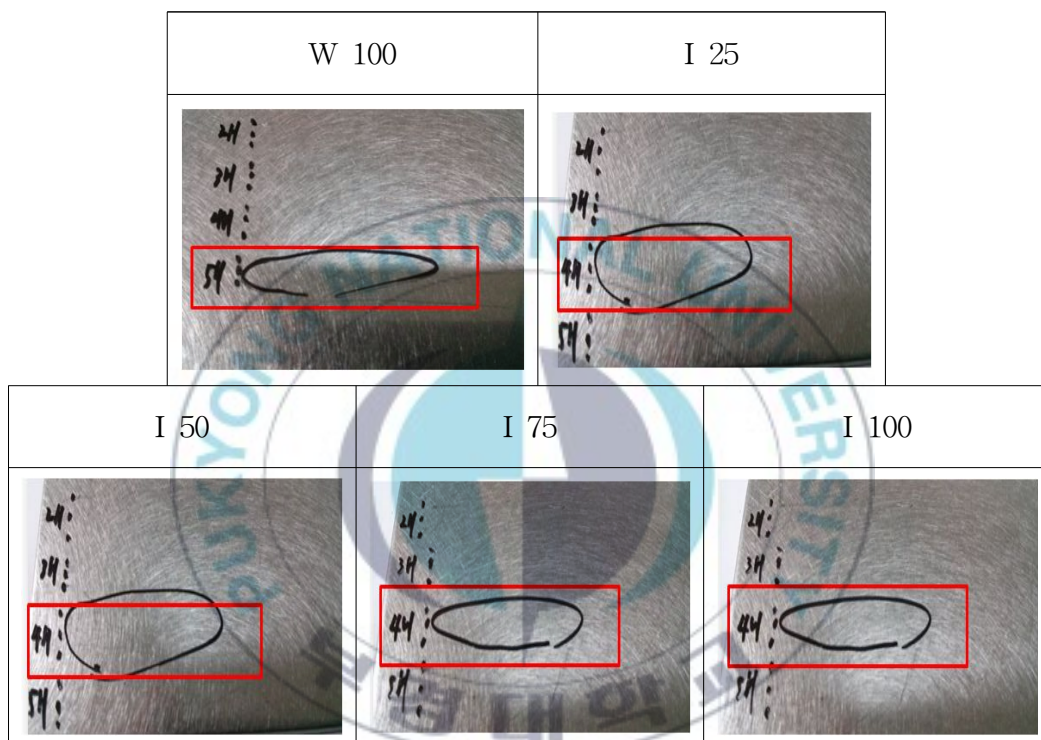


Figure 15. Pencil hardness test result for the mixture ratio of diisocyanate.

4-7-5. 접착력 시험

도료의 접착, 즉 부착력은 코팅제로서의 가장 기본이 되는 물성으로 소재와의 접착력을 측정하였다. 측정방법은 가로와 세로를 칼로 각각 1mm간격으로 11줄 긋고 그 위에 테이프를 붙인 다음 떼어서 100조각 중에 남아있는 조각의 숫자로서 접착력을 평가하는 방법으로 본 연구에서의 결과는 Table 11에 나타내었으며 시험편당 10회씩 접착시험을 3회 실시하였고 시험편 3종 모두 isocyanate의 혼합비율별 모두 시험편별 접착에는 아무런 영향은 없었다.

Table 11. Adhesion test result for the mixture ratio of diisocyanate.

	Stainless steel 304계 0.8mm	Aluminium 5005계 0.8mm	ACT test panel APR15751 0.8mm
W 100	100 / 100	100 / 100	100 / 100
I 25	100 / 100	100 / 100	100 / 100
I 50	100 / 100	100 / 100	100 / 100
I 75	100 / 100	100 / 100	100 / 100
I 100	100 / 100	100 / 100	100 / 100

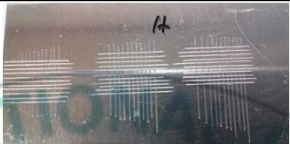
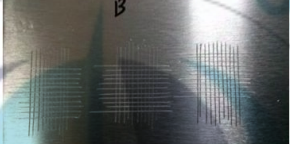
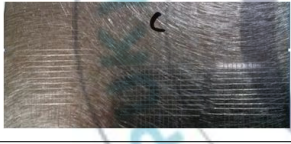
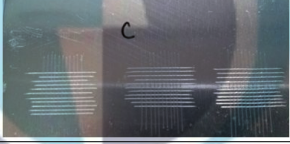
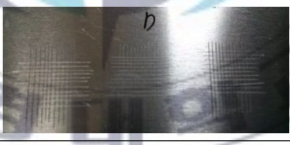
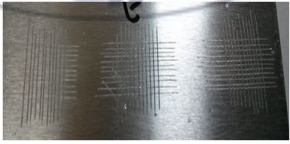
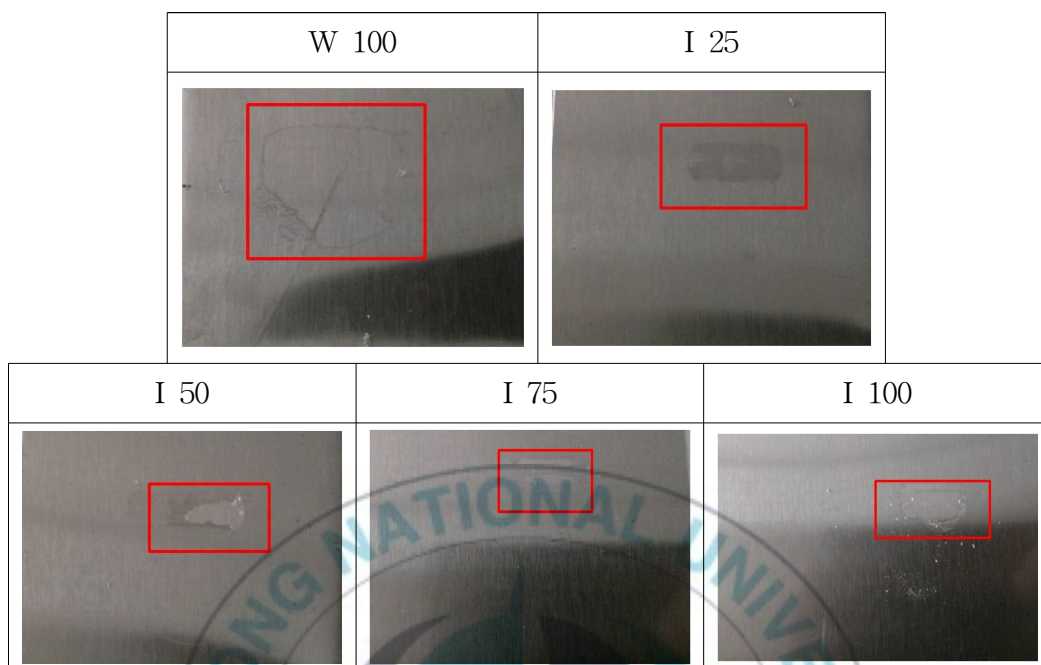
	Stainless steel 304계 0.8mm	Aluminium 5005계 0.8mm	ACT test panel APR15751 0.8mm
W 100			
I 25			
I 50			
I 75			
I 100			

Figure 16. Adhesion test result for the mixture ratio of diisocyanate.

4-7-6. 내마모성 시험

내마모성 시험은 코팅 피막에 메탄올을 적시고 지우개를 일정한 하중과 일정한 행정으로 왕복운동을 반복하여 도막의 광택이 소실되거나 소재가 노출되는 지점을 측정하였다. 그 결과를 Fig. 17에 나타내었다. IPDI의 혼합비율이 증가할수록 가교도가 높아져서 내마모성도 향상됨을 알 수 있었다.





(A)



(B)

Figure 17. Abrasion rubbing test result for the mixture ratio of diisocyanate.

4-7-7. 내오염성 시험

내오염성 시험은 코팅 피막에 유성 매직으로 글씨를 쓰고 MEK로 지웠을 때 지워지는 정도를 평가하는 시험으로 측정결과 W 100에서 I 100으로 갈수록 매직이 지워지지 않고 매직의 흔적이 심하게 남아있는 것을 확인할 수 있었다.

Table 12. Stain resistance test result for the mixture ratio of diisocyanate.

	W 100	I 25	I 50	I 75	I 100
Stain resistance	OK	Marks-A	Marks-B	Marks-C	Marks-D

Assessment standards :
OK : passing, A : Thin marks, B : Middle marks, C : Thick marks,
D : Severe marks

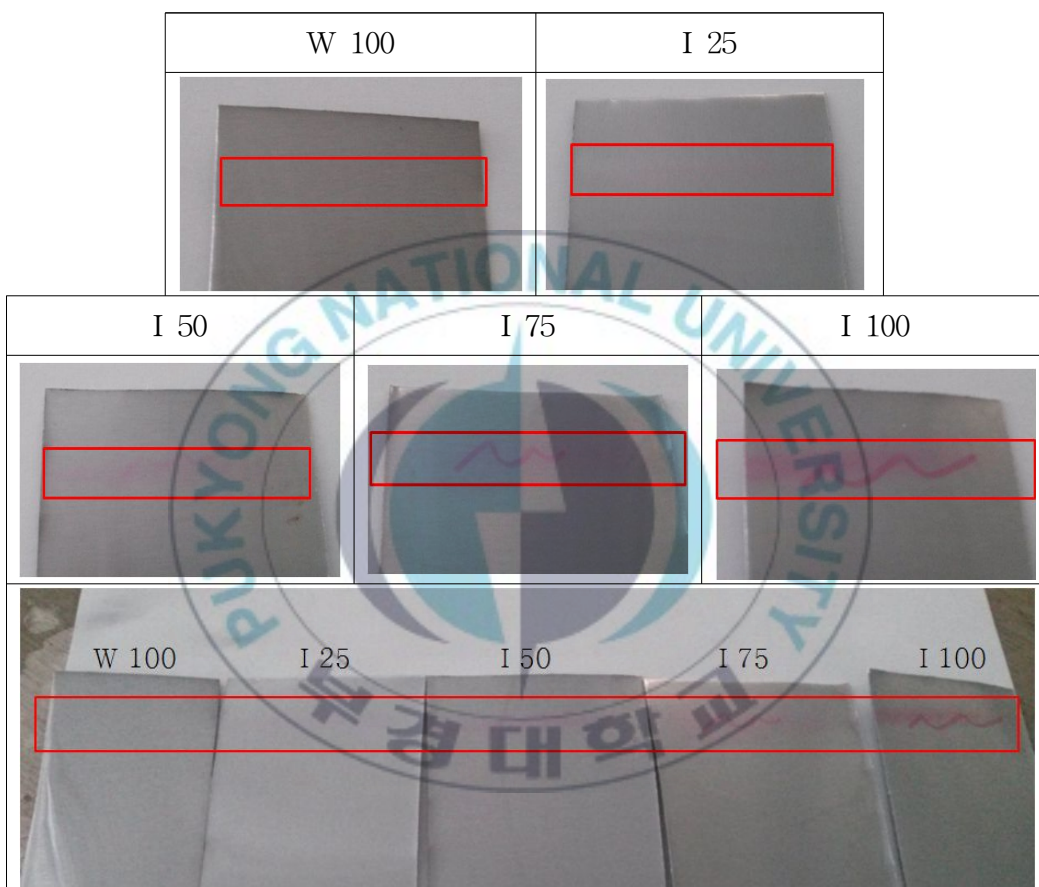


Figure 18. Stain resistance test result for the mixture ratio of diisocyanate.

4-7-8. 내비등수성 시험

물 98℃에서 1시간 동안 침지 후 W 100부터 I 100 모두 광택과 피막 부풀음 등 피막에는 아무런 변화가 없었고 상온에 1시간 방치 후 cross-cut 시험도 모두 100/100으로 이상 없었다. 즉 isocyanate 혼합비율에 따른 내비등 물성에는 영향이 없다는 것이 나타났다.

Table 13. Boiling water test result for the mixture ratio of diisocyanate.

	W 100	I 25	I 50	I 75	I 100
Coating film	No change	No change	No change	No change	No change
Adhesion	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

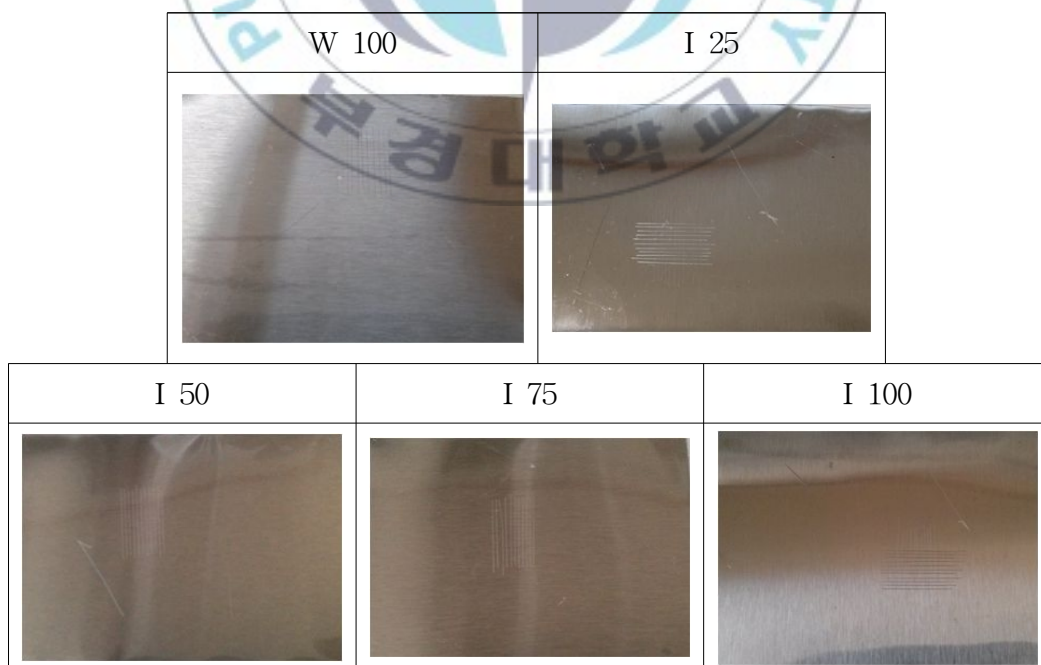


Figure 19. Boiling water test result for the mixture ratio of diisocyanate.

4-7-9. 내약품성 시험

내산성은 5%-CH₃COOH, 내알칼리성은 5%-NaOH용액에 실은 20℃일 때 시험편을 침지 후 경과시간에 따른 피막의 변화를 관찰하였는데 5%-CH₃COOH 용액에서는 168시간 동안 isocyanate의 혼합비율에 따른 변화는 없었다. 하지만 5%-NaOH용액에서는 W 100에서 I 100으로 갈수록 즉, H₁₂MDI의 혼합비율이 감소하고 IPDI의 혼합비율이 증가할수록 내알칼리성은 떨어졌다. I 75는 48시간부터 피막이 시험편에서 떨어져 나가기 시작했으며 I 100은 84시간에 없어졌다. IPDI가 내알칼리성에서는 취약하다는 것을 알 수 있었다.



Table 14. Chemical resistance test result for the mixture ratio of diisocyanate.

Classification	48 hr (1 day)	84 hr (3day)	168 hr (7day)
W 100	No change	Coating film 20% blisters	Coating film 50% blisters
I 25	No change	Coating film 50% blisters	Coating film 90% peeling
I 50	No change	Coating film 90% blisters	Coating film 100% peeling
I 75	Coating film 40% blisters	Coating film 80% peeling	Coating film 100% peeling
I 100	Coating film 100% blisters	Coating film 100% peeling	-

Assessment standards :

Film changes(swelling, peeling, blisters, etc.)

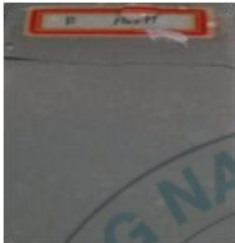
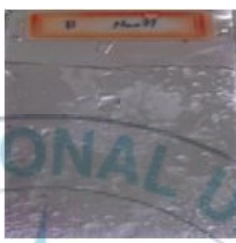
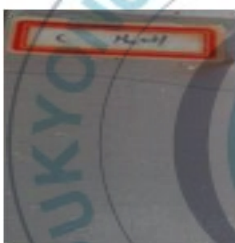
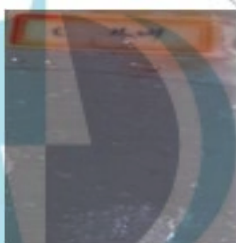
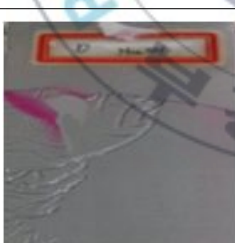
(A) Alkali-resistant(5%-NaOH)

Classification	48 hr (1 day)	84 hr (3 day)	168 hr (7 day)
W 100	No change	No change	No change
I 25	No change	No change	No change
I 50	No change	No change	No change
I 75	No change	No change	No change
I 100	No change	No change	No change

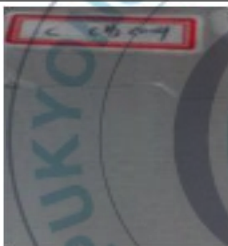
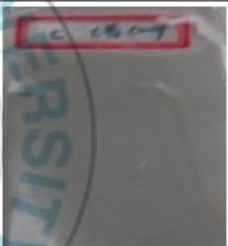
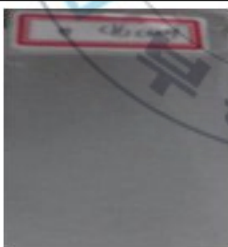
Assessment standards :

Film changes(swelling, peeling, blisters, etc.)

(B) Acid-resistant(5%-CH₃COOH)

	48 hr	84 hr	168 hr
W 100			
I 25			
I 50			
I 75			
I 100			

(A) Alkali-resistant(5%-NaOH)

	48 hr	84 hr	168 hr
W 100			
I 25			
I 50			
I 75			
I 100			

(B) Acid-resistant(5%-CH₃COOH)

Figure 20. Chemical resistance test result for the mixture ratio of diisocyanate.

4-7-10. 내용제성 시험

내용제성 시험은 코팅된 피막에 MEK rubbing으로 시험하였으며 Fig. 21과 같은 결과가 나왔다. 즉, IPDI 혼합비율이 증가할수록 경화밀도가 높아져서 MEK rubbing의 횟수도 증가함을 알 수 있다.

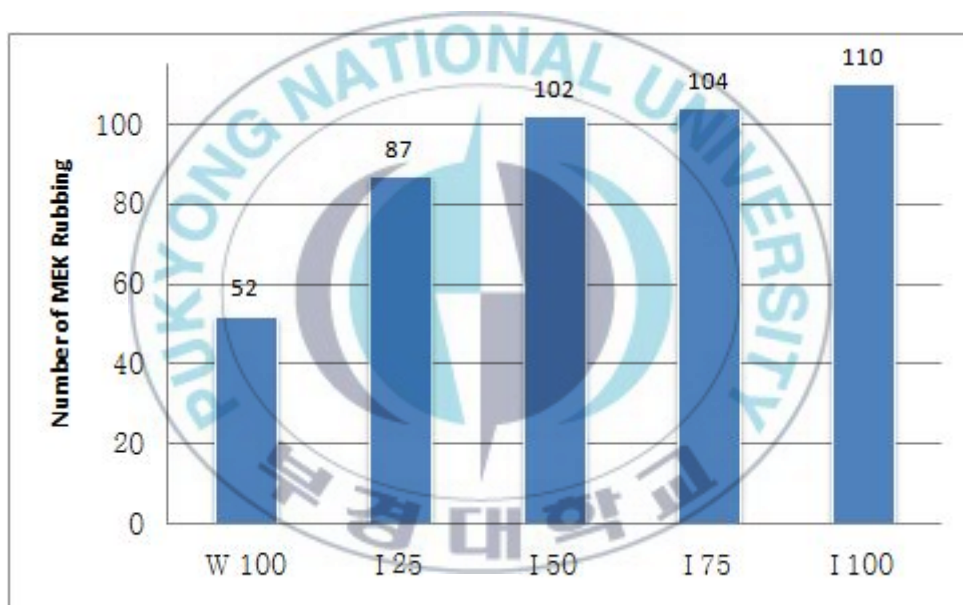


Figure 21. MEK rubbing test result for the mixture ratio of diisocyanate.

제 5 장. 결론

본 연구는 polyurethane 중합에 있어서 주원료로 사용되는 isocyanate의 종류 및 혼합비율에 따른 물성 변화를 알아보기 위해 실시하였으며 사용된 isocyanate는 H₁₂MDI와 IPDI이며 혼합비율별로 polyurethane resin를 중합하여 물성변화를 관찰하였다.

H₁₂MDI는 NCO groups에 대하여 대칭적인 구조를 가지고 있어서 두 NCO의 반응성도 같다고 볼 수 있으며 H₁₂MDI와는 달리 IPDI는 NCO기가 비대칭적인 구조를 가지고 있다. 이와 같은 분자 구조에 기인하여 H₁₂MDI를 사용한 polyurethane resin은 단단하여 가공성 시험에서 밴딩 시 crack 발생이 심하게 일어났으며 IPDI는 비대칭적인 구조로 인하여 polyurethane resin의 구조가 얹혀 있어서 유연성 때문에 가공성 시험에서 crack이 발생하지 않은 것으로 보인다.

IPDI의 NCO기가 비대칭적인 구조로 인해 가교도가 높아져서 polyurethane resin의 IPDI의 혼합비율이 증가할수록 가공성, 내마모성, 내용제성에서도 향상됨을 알 수 있었다.

즉, H₁₂MDI를 사용한 polyurethane resin의 코팅피막 특성은 단단하고, IPDI를 사용한 코팅피막 특성은 부드럽다고 할 수 있다.

H₁₂MDI의 혼합비율이 높은 polyurethane resin은 코팅피막이 단단하여 내오염성에서는 우수한 결과를 얻었지만, 오히려 내용제성, 내마모성에서는 취약함을 나타냈으며 적외선 분광 스펙트럼 분석 결과와 실제 점도 경시변화를 관찰한 결과 H₁₂MDI의 혼합비율이 증가할수록 보관 안정성은 높았으며, IPDI의 혼합비율이 높을수록 보관 안정성은 낮았다.

1) Polyurethane resin의 IPDI의 혼합비율이 증가할수록 H₁₂MDI보다 가공성 측면에서 향상됨을 알 수 있다.

2) IR 분석 결과와 실제 점도 측정 결과 IPDI의 혼합비율이 증가할수록 polyurethane resin의 액 안정성은 떨어짐을 알 수 있었다.

3) TGA 결과에서 모든 시편이 200℃ 부근에서 열분해되어 질량이 감소하였고 360℃에서 질량 감소율의 차이가 생겼으며 IPDI의 혼합비율이 증가할수록 도막의 열적 안정성과 내열성이 우수함을 알 수 있다.

4) 임피던스를 이용한 내식성을 확인한 결과 IPDI의 혼합비율이 증가할수록 내식성이 우수함을 알 수 있다.

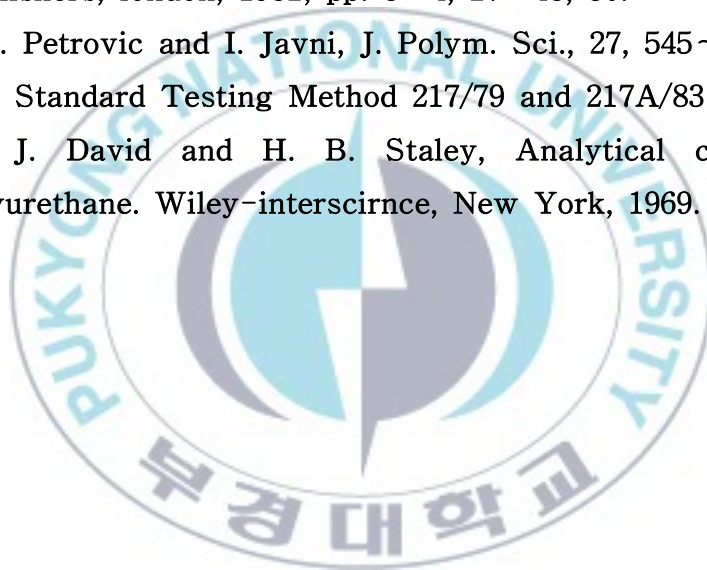
5) 일반적 코팅물성인 접착력과 내비등수성 시험에서는 물성변화가 없었지만 내마모성, 내용제성에서 IPDI의 혼합비율이 증가할수록 H₁₂MDI보다 우수한 결과를 얻었지만, 내오염성과 내약품성(5%-NaOH)에서는 반대인 H₁₂MDI의 혼합비율이 증가할수록 우수한 결과를 얻었다.

6) H₁₂MDI와 IPDI의 단단함과 부드러움을 이용한다면 산업체에서 요구하는 가공성과 물성 모두 만족하는 우수한 polyurethane resin으로서 비철금속용 one-coating으로 현재 코팅업계에서의 많은 생산공정을 단축시켜서 생산비 절감, 생산성 향상이 가능하게 될 것이다.

참고문헌

- [1] E. N. Doyle, The Developement and Use of Polyurethane Products, McGraw Hill Co., New York .N. Y. 1971.
- [2] Pyo, Min Woong.: " The Poyurethane world", 1, 2, Polyurethane Monthly Newspaper, Seoul, 1993.
- [3] C. Hepbum, Polyurethane Elasttomers, Elsevier, New York, 1991.
- [4] G. Woods, The ICP Polyurethane Book, ICI Polyurethanes, 1987.
- [5] G. Oertel, Polyurethane Handbook, Carl Hanser Verlag, Munich 1985.
- [6] M. Tehranisa, R. A. Ryntz, H. X. Xiao, P. I. Kordomenos, and K. C. Frisch, "Urethane Acrilic Interpenetating Polymer Networkong for Coating application", J. Coat. technol.,59, 43, 1987.
- [7] J. W. Baker, J. J. Gaunt, J. Chem. Soc, 9, 1949.
- [8] J. W. Baker, J. J. Gaunt, J. Chem. Soc, 19, 1949.
- [9] J. W. Baker, J. J. Gaunt, J. Chem. Soc, 27, 1949.
- [10] J. W. Baker, J. B. Holsworth, J. Chem. Soc, 713, 1947.
- [11] A. E. Oberth, and P. J. Sansom, J. Chem. Soc. Perkin trans.II 664, 1981.
- [12] M. Gambiroza-Jukic, Z. gomzi, and J. Menceer, J. App. Polym, Sci., Vol. 47, 513-519, 1993.
- [13] Y. Minoura, S. Yamashita, H. Okamoto, and T. Matsou, Rubber Chem. Technol., 52, 920, 1979.
- [14] J. Blackwell, M. a. Nagarajan, and T.B. Hoitnik, polymer, 23, 950, 1982.

- [15] H. J. Lee, Characteristics and Reaction Kinetics on Synthetic Polyurethane with Ether-polyol and Aromatic Diisocyanate, Dong-A University , Pusan, Korea, 1999.
- [16] E. N. Doyle, The Developement and Use of Polyurethane Products, McGraw Hill Co., Inc., New York, 1984, pp. 5, 16, 24~62, 93, 212, 224~231.
- [17] M. Dollhausen and W. Warrach, Adhesive Age., Jun, 28. 1982.
- [18] C. Hepburn, "Polyurethane elastomers", applied Science Publishers, london, 1982, pp. 3~4, 27~48, 50.
- [19] Z. S. Petrovic and I. Javni, J. Polym. Sci., 27, 545~546, 1989.
- [20] PPG Standard Testing Method 217/79 and 217A/83
- [21] D. J. David and H. B. Staley, Analytical chemistry of polyurethane. Wiley-interscirnce, New York, 1969.



감사의 글

논문이 완성되기까지 학문적으로 부족한 저에게 세심한 배려와 지도를 아끼지 않으신 지도교수님이신 문명준 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다. 그리고, 바쁘신 와중에도 부족한 저의 논문을 심사해 주신 곽삼탁 교수님, 손민영 교수님을 비롯하여 진영읍 교수님, 이근대 교수님, 박성수 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

뒤늦게 시작한 학위를 무사히 끝낼 수 있도록 도와준 실험실의 동원, 동욱, 상호, 성호, 학위과정을 같이 한 PPG사의 정성수, 김윤환 차장님께 고마움을 전하고 싶습니다.

저를 키워 여기까지 올 수 있게 해주신 어머니의 지극한 사랑과 희생에 이 작은 논문으로 조금이나마 죄송스러움을 대신하고 싶으며 오늘의 결실이 있기까지 내조해준 아내에게 감사를 드리며 사랑한다고 전하고 싶습니다.

마지막으로 변함없는 모습으로 저를 지켜봐주신 모든 분들에게 감사드리며, 이 논문을 바칩니다.

2013년 2월

이진수 올림