

방오도료용 폴리우레탄 수지의 폴리올 종류에 따른 자기 마모 특성

김봉주 · 박순민 · 조남주[†]

부산대학교 고분자공학과

(2017년 3월 2일 접수, 2017년 4월 13일 수정, 2017년 4월 28일 채택)

Self-Polishing Properties of Antifouling Paint Resins Based on Polyurethanes According to the Types of Polyol

Bong-Ju Kim, Soon-Min Park, and Nam-Ju Jo[†]

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

(Received March 2, 2017; Revised April 13, 2017; Accepted April 28, 2017)

초록: 선박용 방오도료는 선박 표면의 부식과 선박 표면으로의 해양생물의 부착을 방지하는데, 해양 환경 오염 없이 방오성능이 우수한 방오도료 수지의 개발이 필요한 실정이다. 본 연구에서는 수용성 및 유성의 polyurethane(PU) 수지를 합성하고 방오제로써 4가 암모늄 염을 치환시킨 새로운 방오도료 수지를 개발하였다. 그리고 PU 수지의 폴리올로 에테르 계열의 poly(ethylene glycol)(PEG) (수평균 분자량 200과 600) 및 에스테르 계열의 poly(tetramethylene adipate) glycol(PTAd) (수평균 분자량 600)을 사용하여, 해수 침지 하에서의 폴리올 종류에 따른 수용성 및 유성 PU 수지의 자기 마모 특성을 평가하였다.

Abstract: Antifouling paints have been used to prevent corrosion of the surface of the ship hulls (vessels) and the adhesion of marine organisms from these surfaces. And the development of a new type of antifouling paint resin which has excellent antifouling performance and no persistence in the marine ecology is necessary. In this study, we have studied polyurethane (PU) and waterborne polyurethane (WPU) resins which are considered to be applied as a new antifouling paint matrix. PU and WPU resins were synthesized by 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), 2,2'-bis(hydroxymethyl)butyric acid (DMBA), 1,4-butanediol, polyethylene glycol (PEG) as ether type polyol and poly(tetramethylene adipate) glycol (PTAd) as ester type polyol. And then quaternary ammonium salts (QAS) which are effective biocides were substituted. After that, the synthesized PU and WPU resins were tested by the laser scan micrometer to confirm the self-polishing property with different types of polyol by measuring film thickness in sea water.

Keywords: antifouling paint resin, self-polishing copolymer (SPC), polyurethane (PU), waterborne polyurethane (WPU), polyol type.

서 론

도료란 피도물에 도장되어 도막을 형성하여 오염이나 부식으로부터 피도물을 보호하며 미관을 수려하게 함으로써 상품 가치를 높여주는 역할을 하는 화학 제품이다. 산업의 활성화를 통해 도료는 여러 분야에서 필수적인 요소가 되었는데 특히 환경 친화적인 페인트의 수요가 뚜렷하게 증가하고 있으며 무용제형, 수분산형 페인트 등은 환경 친화형 도료의 대표적인 예라고 할 수 있다. 이러한 도료는 용도에 따라 건축

용, 목공용, 자동차용, 공업용, 선박용 도료 등으로 나눌 수 있다.¹

선박도료라 함은 선체에 도장되어 해양 부식 환경으로부터 선박의 보호 및 해양 생물의 침해를 방지할 목적으로 사용되는 도료를 말하며, 방식(anticorrosion) 및 방오(antifouling)의 두 가지 중요한 목적을 가지고 있다. 여기서 방식이라 함은 염분 및 강렬한 자외선, 그리고 침수 및 건조가 반복되는 혹독한 해양의 부식 환경으로부터 선체를 보호하는 매우 중요한 역할을 한다.²

한편, 해중에서 서생하고 있는 물체의 종류는 동물류가 약 600여종, 식물류가 약 1300여종에 이르며, 이러한 다양한 해저 생물이 선체에 부착하게 되면 선박의 마찰 저항을 증대시켜 선박의 속도저하, 연료 소비량 증대로 인한 운항경비의 증

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: namjujo@pusan.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

대를 초래하게 된다. 노르웨이 선박 연구소의 보고에 따르면, 선체 표면의 불균일성이 10 μm 증가함에 따라 운항 시 연료 소비량이 약 1%씩 증가한다는 보고가 있다. 방오도료란 이러한 해중 미생물이나 해저 식물의 선체에 대한 부착 및 성장을 방지하여 운항 중 물의 마찰계수를 줄이기 위해 방청도료 위에 사용되는 도료이다.

지금까지 방오도료로 사용되어 온 물질 중 가장 뛰어난 성능을 발휘한 것은 유기주석(organo tin)을 기본으로 하는 tin-based self-polishing copolymer type 방오도료이다. 이 도료는 에스터 결합을 가지는 acrylic copolymer(일반적으로 methyl methacrylate)의 주사슬에 tributyltin(TBT) 그룹이 곁사슬로 결합된 형태이다. 해수에 가용성인 안료 입자는 침지 후에 해수와 접촉하여 용해되기 시작하며, 주사슬은 아크릴산 공중합체가 되어 해수에 용해되는 특성을 보인다. 이러한 유형의 도료 내에서 TBT methacrylate와 methyl methacrylate 공중합체는 소수성이기 때문에 물의 침투로부터 보호된다. 따라서 해수는 가용성인 안료입자의 용해를 통하여 만들어진 기공을 채우게 된다. 이와 같은 용해의 정도를 분자수준에서 조절할 수 있으며, 약염기성의 해수환경에서 수지의 표면으로부터 수 나노미터 범위 내의 제한적인 마모가 일어나게 되고 방출된 후에는 노출된 새로운 코팅의 영역을 남기게 된다(자기 마모 효과, self-polishing mechanism). 여기서 self-polishing copolymer(SPC) type은 초기에 M&T사가 Biomet이라는 상품명으로 출시하여 상업적으로 성공을 거두었는데, 이후 많은 적용사례를 통해 일반적으로 SPC를 바인더로 사용할 때 방오도료로서 가장 효과적으로 사용될 수 있다는 것이 공통된 의견이었다. 1999년 기준 전세계 상선의 70%에 육박하는 선박이 이러한 유형의 도료에 의해 보호되고 있는 것으로 추정되었으며, 연간 240억 달러에 달하는 비용을 절감한 것으로 보고되었다.³

초기의 방오도료 수지는 저렴한 가격, 다양한 물성, 금속과의 좋은 접착성 등의 장점을 가진 유기주석을 치환체로 한 아크릴계 수지가 주류를 이루었으나 TBT의 독성으로 인해 사용이 금지되어 현재 이를 대체하기 위한 방오도료의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 주석을 배제하고 copper나 silicon, zinc, oligomer 등을 치환시킨 tin-free type의 SPC가 연구의 주류를 이루고 있으며, 그 밖에 tin을 함유하지 않으면서 방오성능을 발휘할 수 있는 비점성 도막시스템, 전기적인 방오시스템, 천연 방오제의 개발, 생분해성 고분자의 개발 등이 연구되고 있다. 이러한 시점에서 폴리우레탄 수지는 원료인 폴리올과 이소시아네이트의 종류와 특성이 다양하기 때문에 이를 조절하여 여러 가지 물성을 겸비하고 제어할 수 있어 현재 산업체에서 가장 각광받고 있는 도료로 사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 방오도료용 SPC 수지로서 polyurethane(PU)을 매트릭스로 하고, quaternary ammonium salt(QAS)를 이온성 작용기에 염으로 부착하여 SPC 수지로 적용하고자

한다. 이 때, PU의 원료인 폴리올의 종류를 에테르계 폴리올과 에스테르계 폴리올로 나누어 합성한 후 침지 시험을 통해 자기 마모 특성의 차이를 관찰한다. 또한 PU 수지에서 이와 같은 self-polishing mechanism을 충분히 나타내기 위해서는 어떠한 조건이 필요하며, 나아가 중방식 도료에서의 waterborne PU(WPU)의 활용을 위하여 개선해야 할 사안을 살펴보고 실제 적용해 보고자 한다.

실 험

원료. 폴리올인 poly(ethylene glycol)(PEG, Mn=200, 600 g mol⁻¹, Yakuri)과 poly(tetramethylene adipate) glycol(PTAd, Mn=600 g mol⁻¹, Unionchemicals Inc.)은 수분으로 인한 부반응과 젤의 생성 등을 방지하기 위하여 진공오븐에서 감압 하에 60 °C에서 24시간 동안 정제한 후 사용하였다. 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI, Mn=250.26 g mol⁻¹, BASF)는 사용직전에 flake 상태로 만들어 투여하였다. Triethyl amine(TEA, Mn=101.19 g mol⁻¹, Aldrich), tripropyl amine(Mn=143.27 g mol⁻¹, Aldrich), tributyl amine(Mn=185.36 g mol⁻¹, Aldrich), tripentyl amine(Mn=227.44 g mol⁻¹, Aldrich) 그리고 2-butanone(MEK, Mn=72.11 g mol⁻¹, Junsei)은 4 Å molecular sieve를 이용하여 24시간 이상 수분을 제거한 후 사용하였다. 사슬연장제인 2,2'-bis(hydroxymethyl)butyric acid(DMBA, Fw=148.16 g mol⁻¹, Aldrich)와 1,4-butanediol(1,4-BD, Fw=90.12 g mol⁻¹, Junsei)은 진공오븐에서 감압 하에 50 °C에서 24시간 동안 정제한 후 사용하였다.

유성 PU 수지의 합성. 먼저 감압 하에 정제된 폴리올을 4구 플라스크에 칭량하여 투여하고 간이펌프를 이용하여 반응조 내부를 진공상태로 만든 후 N₂ 가스를 충전하는 과정을 3회 반복하여 건조한 상태로 만든다. 그 후 MDI와 MEK를 칭량하여 반응조에 투여한 후 N₂ 가스 주입 하에서 70 °C의 온도로 1시간 동안 반응시켜 사슬 말단에 NCO기를 가지는

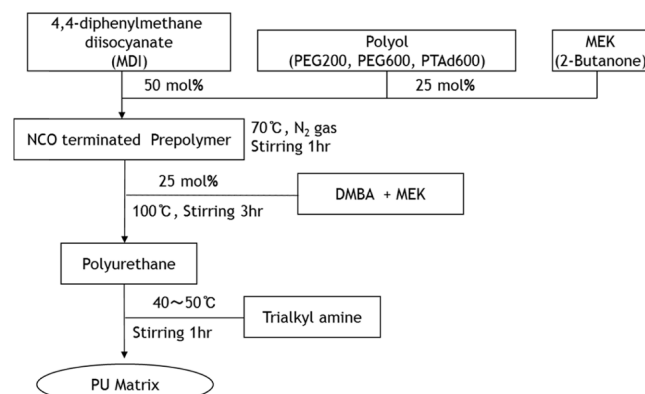


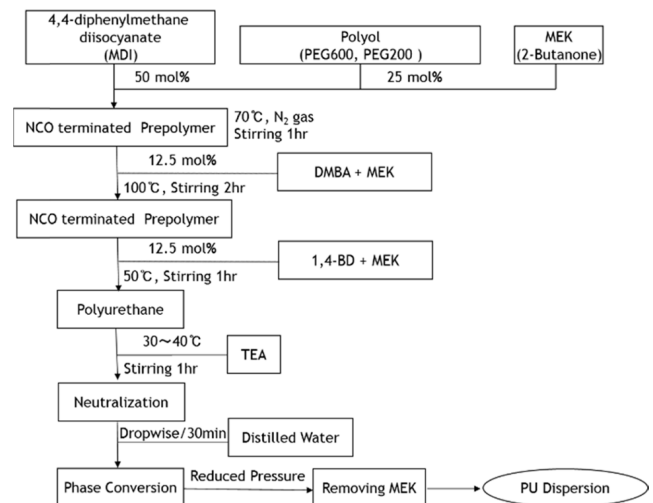
Figure 1. Synthetic process of PU resin.

Table 1. Mole Ratio of Monomer to Synthesize PU Resin

Sample name	Monomer (mol%)			
	MDI	Polyol	DMBA	Trialkyl amine
PU(PEG200)-C00				-
PU(PEG200)-C06				25 (triethylamine)
PU(PEG200)-C09		25 (PEG 200)		25 (tripropylamine)
PU(PEG200)-C12				25 (tributylamine)
PU(PEG200)-C15				25 (tripentylamine)
PU(PEG600)-C00				-
PU(PEG600)-C06				25 (triethylamine)
PU(PEG600)-C09	50	25 (PEG 600)	25	25 (tripropylamine)
PU(PEG600)-C12				25 (tributylamine)
PU(PEG600)-C15				25 (tripentylamine)
PU(PTAd600)-C00				-
PU(PTAd600)-C06				25 (triethylamine)
PU(PTAd600)-C09		25 (PTAd 600)		25 (tripropylamine)
PU(PTAd600)-C12				25 (tributylamine)
PU(PTAd600)-C15				25 (tripentylamine)

prepolymer를 제조하였다. 그리고 역적정을 통하여 이론적인 수지에 가까워졌을 때 준비된 DMBA와 MEK를 투여하고, 100 °C에서 3시간 동안 반응시킨 후 FTIR을 통하여 NCO 피크가 사라졌음을 확인하였으며, DMBA의 acid기를 trialkyl amine으로 중화시켜 최종 PU 매트릭스를 제조하였다. 이와 같은 유성 PU 수지의 합성과정을 Figure 1에 나타내었으며, Table 1의 조성에 따라 각각의 시약을 투여하였다.

수성 PU 수지의 합성. 먼저 정제된 폴리를 반응조에 투입하여 진공에 의한 감압과 N₂ 가스 주입을 반복하여 반응조 내부를 건조한 상태로 만든 후 MDI를 flake 상태로 칭량하고 반응조에 투여하였다. 이후 수분이 제거된 MEK를 solid content 50 wt%가 되도록 맞추어 반응조에 투여하여 N₂ 가스를 주입하였으며 온도는 70 °C, 교반속도는 150 rpm을 유지시켰다. 그리고 나서 역적정을 행하면서 이론적인 NCO%에 근접하였을 때 DMBA와 MEK를 solid content 50 wt%가 되도록 반응조에 투입하였다. 2시간 동안 100 °C에서 반응을 진행한 후 역적정을 통하여 이론적인 NCO%에 다다랐을 때 1,4-BD와 MEK를 첨가하여 solid content 40 wt%가 되도록 하였다. 1시간 동안 70 °C에서 반응을 진행한 후 적외선 분광기(Fourier transform-infrared spectroscopy, FTIR) Jasco 460 Plus spectrometer의 측정결과 NCO peak가 사라졌다고 판단되었을 때 50 °C까지 온도를 낮추고, TEA를 전체 무게의 5 wt%에 해당하는 MEK에 용해한 후 dropping funnel을 이용하여 30 분간 적하하면서 200 rpm의 속력으로 교반하였다. 이후 3차 증류수를 solid content 20 wt%가 되도록 투여

**Figure 2. Synthetic process of WPU resin.**

하여 N₂ 가스를 주입하고 dropping funnel을 이용하여 1시간 가량 적하하였으며, 교반속도는 800~1200 rpm을 유지시켰다. 수분산 과정을 완료한 후 교반을 통해 용매인 MEK를 증발시켜 WPU 수지의 합성을 완료하였다. WPU 수지의 합성과정을 Figure 2에 나타내었으며, Table 2의 조성에 따라 각각의 시약을 투여하였다.

도막의 자기 마모 특성 평가. 합성된 수지의 자기 마모 특성을 평가하기 위해 rotor test를 실시하였다. 합성된 수지의 5 wt%만큼의 조색제와 혼합한 후, PVC를 피도막체로 하여

Table 2. Mole Ratio of Monomer to Synthesize WPU Resin

Sample name	Monomer (mol%)				
	MDI	Polyol	DMBA	1,4-BD	Triethyl amine
WPU(PEG200)	50	25	25	-	25
WPU(PEG200)-1,4-BD		(PEG 200)	12.5	12.5	12.5
WPU(PEG600)		25	25	-	25
WPU(PEG600)-1,4-BD		(PEG 600)	12.5	12.5	12.5
WPU(PTAd600)		25	25	-	25
WPU(PTAd600)-1,4-BD		(PTAd 600)	12.5	12.5	12.5

applicator 300 μm manual로 균일한 도막을 만들고 자연건조 3일 후 완전히 건조되었음을 확인한 후에 rotor test를 행하였다. 이 때 인공염수는 pH 8.3을, 회전 rpm은 300(5 knot)으로 유지하였다. 도막의 마모 정도는 laser scan micrometer를 이용하여 도막의 특정 3지점을 각각 5회씩 반복 측정하여 최대 값과 최소값을 제외한 평균 두께로 계산하였으며, 표준편차를 계산하여 error bar로 나타내었다.

결과 및 토론

FTIR 분석. 모든 분자는 일정량만큼 에너지를 가지고 있으며, 이 에너지는 결합을 신축(stretch)하게 하거나 굽히고(bend) 원자를 진동하게 한다. 이러한 분자는 특정 에너지 수준에 해당하는 진동수로만 신축하거나 굽힐 수 있으며, 따라서 어떤 분자를 적외선으로 쬔었을 때, 빛의 진동수와 분자의 진동이 일치하면 에너지를 흡수하게 되고, 흡수한 각각의 적외선은 분자 운동에 해당하므로 그 분자가 어떠한 운동을 하는가 알 수 있다. 적외선(infrared) 분광법은 이러한 분자와 적외선 복사 에너지간 상호작용을 이용하여 구조를 결정하는 방법으로 어떠한 유기 화합물을 전자파에 노출하면, 시료는 특정 파장의 에너지를 흡수하고 다른 파장을 가진 에너지는 그대로 투과한다. 따라서 수많은 파장을 모은 에너지로 조사한 후 어느 파장이 흡수되고 어느 파장이 통과되는가를 결정하면 그 화합물의 흡수 스펙트럼을 얻을 수 있다.⁴

Table 3. Characteristic IR Bands of the Polyurethane Bond

Wavenumber (cm^{-1})	Assignment
3445	N-H stretching (non-HB)
3320-3305	N-H stretching (HB)
2940	Asymmetric C-H stretching
2860	Symmetric C-H stretching
1730	C=O stretching (non-HB)
1710-1705	C=O stretching (HB urethane)
1645-1635	C=O stretching (HB urea carbonyl)

합성된 PU와 WPU의 합성 및 구조를 확인하기 위해 적외선 분광기(FTIR) Jasco 460 Plus spectrometer로 측정을 실시하였으며, 400~4000 cm^{-1} 의 범위를 설정하여 실온에서 측정하였다. Table 3에 우레탄 합성 시 나타나는 특징적인 피크의 값을 정리하여 나타내었다.

Figure 3에 폴리올로 PEG200, PEG600 그리고 PTAd600을 이용하여 합성한 PU의 FTIR 측정 결과를 나타내었다. 각각의 FTIR spectra의 아래에서부터 첫 번째 그래프는 MDI와 폴리올을 반응시킨 1시간 후의 prepolymer 단계를, 두 번째 그래프는 DMBA를 투여하여 3시간 반응시킨 후를 나타내며, 세 번째는 2270 cm^{-1} 부근에서 나타나는 NCO 피크가 사라짐을 확인하여 반응이 종결되었음을 알 수 있는 스펙트럼이다.⁵ 또한 Figure 4를 통해 WPU의 합성을 확인할 수 있으며, prepolymer 단계에서 2270 cm^{-1} 부근에 나타나는 NCO 피크가 사라짐을 확인한 후 TEA로 중화를 실시하였다.

¹H NMR 분석. PU 및 WPU의 합성여부를 확인하기 위해 핵 자기 공명(nuclear magnetic resonance, ¹H NMR) Varian Unity plus 300 spectrometer(300 MHz)로 분석을 실시하였으며, 우레탄 합성 시 예상되는 주파수를 Table 4에 정리하여 나타내었다.

Figure 5에 PU의 ¹H NMR 측정 결과를 나타내었으며, 9.43 ppm에서의 NH 피크, 3.4~3.8 ppm에서 soft segment를 형성하는 폴리올의 CH 피크를 확인할 수 있었다. 예상되는 trialkyl amine 피크 영역을 확대하여 살펴본 결과 1.0 ppm과 2.43 ppm부근에서 proton 피크가 나타났다. 그리고 아무 결합도 하지 않은 TEA를 중수소로 치환된 DMSO에 용해하면 0.93과 2.43 ppm에서 각각 triplet과 quartet으로 나타난다.⁶ 먼저 C06의 경우 질소원자에서 가장 가까운 탄소에 결합된 수소 피크가 (n+1)의 법칙에 따라 quartet으로 2.71~2.64 ppm 부근에서 나왔는데 이는 tertiary amine과 carboxylate기가 결합함으로써 carbon기의 electron density가 감소하여 down-field 쪽으로 chemical shift한 결과라 할 수 있다. 가장 먼 탄소에 결합된 수소의 피크 또한 0.93보다 높은 1.04~0.99 ppm에서 나타났으며 이는 위와 같은 이유의 결과라고 할 수 있다.

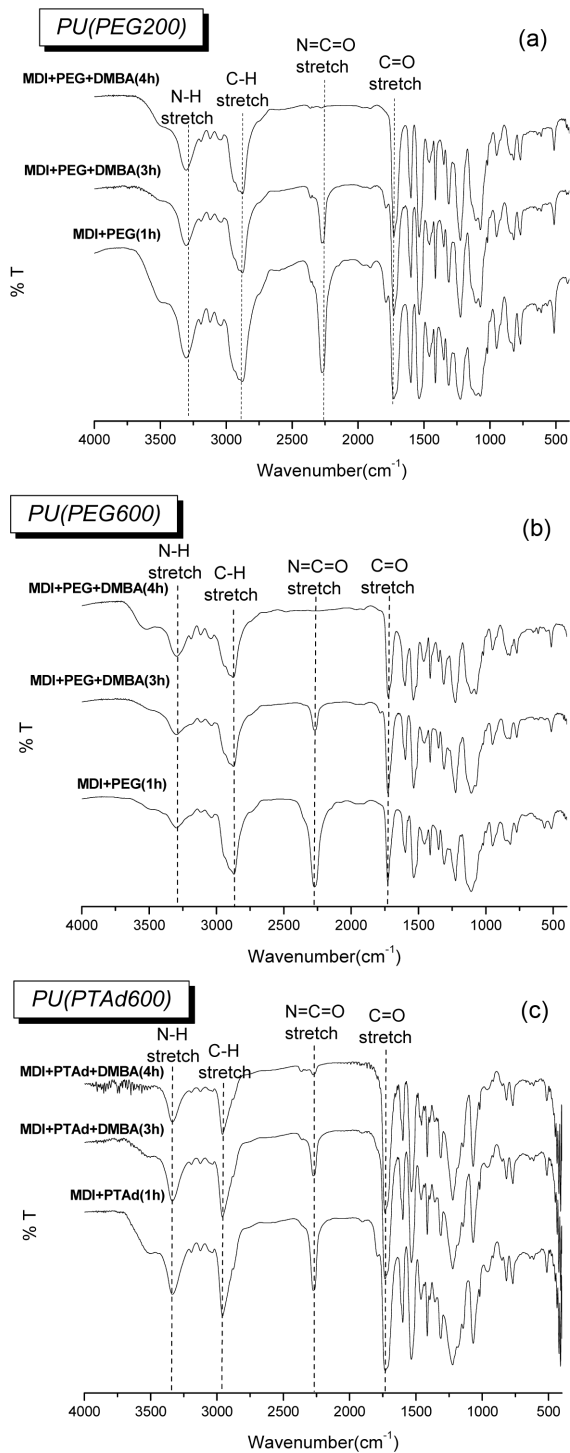


Figure 3. FTIR spectra of polyurethane films with different types of polyol: (a) PEG200; (b) PEG600; (c) PTAd600.

나머지 C09와 C12, C15에서는 질소와 가장 가까운 탄소에 결합된 수소의 피크는 triplet으로 2.43~2.36 ppm의 범위에
서 나타났고, 가장 먼 탄소에 결합된 수소의 피크는 triplet으로 0.89~0.81 ppm에서 up-field로 chemical shift하여 나타났

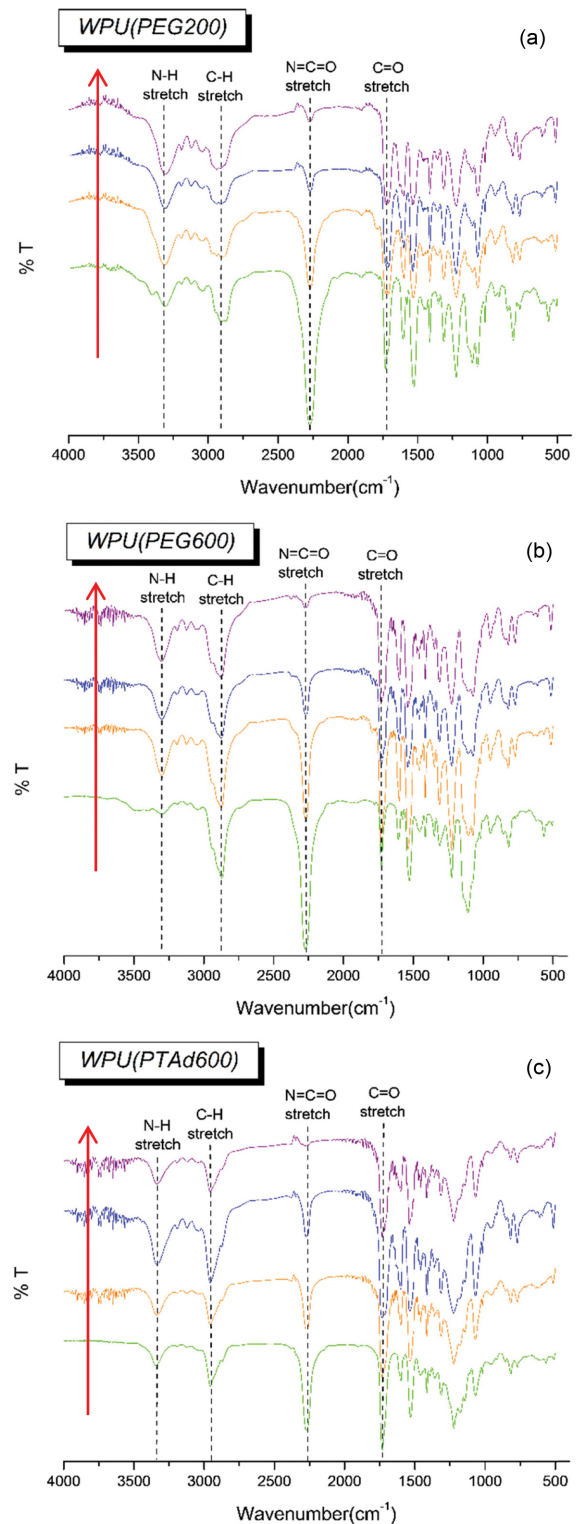
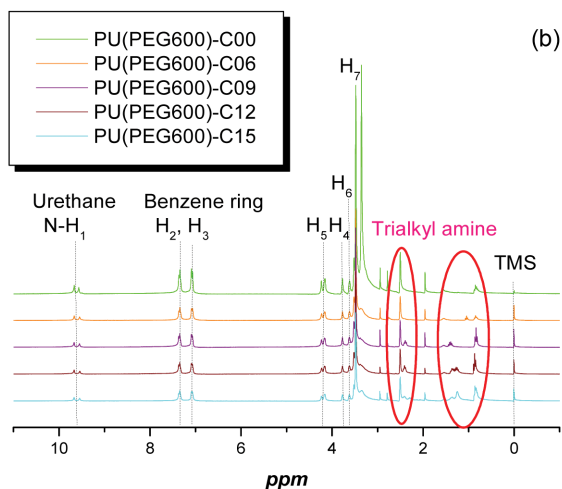
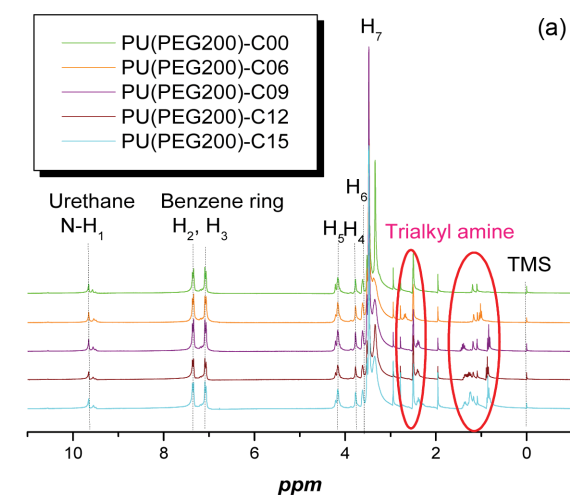
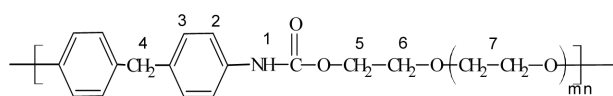
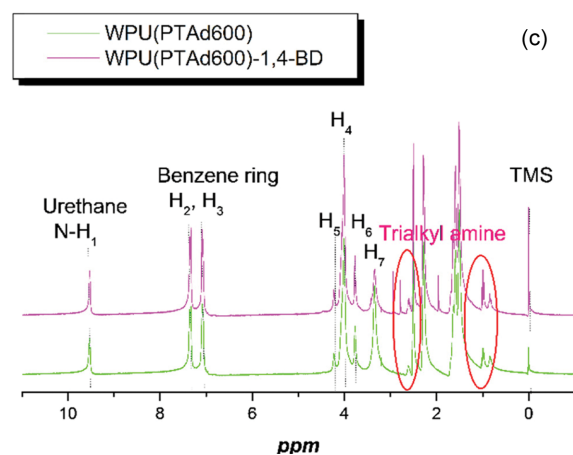
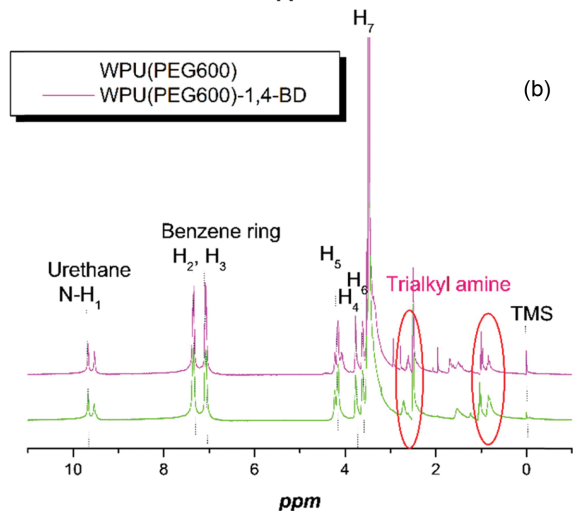
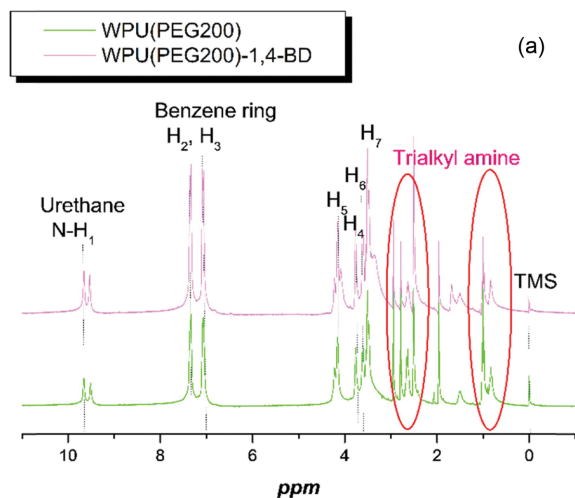


Figure 4. FTIR spectra of WPU films with different types of polyol: (a) PEG200; (b) PEG600; (c) PTAd600.

다. 이는 alkyl amine의 탄소수가 길어지면서 인접 탄소에 인하여 electron density가 증가하여 나타난 결과라고 볼 수 있다.⁴

Table 4. Assignment of the Signals of the Polyurethane

δ (ppm)	Assignment
9.43	NH ₁ (Ut)
7.37	H ₂ +H ₂ '
7.09	H ₃ +H ₃ '
4.17	H ₅
3.79	H ₄
3.64	H ₆
3.54	H ₇
3.45	-OCH ₂ CH ₂ OH
2.43	Trialkyl amine
0.93-1.2	Trialkyl amine

**Figure 5.** ¹H NMR spectra of PU films with different types of polyol: (a) PEG200; (b) PEG600.**Figure 6.** ¹H NMR spectra of WPU films with different types of polyol: (a) PEG200; (b) PEG600; (c) PTAd600.

마찬가지로 WPU도 ¹H NMR 측정을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 9.43 ppm에서의 NH 피크, 3.4~3.8 ppm에서 soft segment를 형성하는 폴리올의 CH 피크

를 관측할 수 있었으며, 질소원자에서 가장 인접한 탄소와 결합된 수소 피크가 WPU(PEG200)과 WPU(PEG600)에서 각각 2.61과 2.66 ppm에서, 가장 먼 탄소와 결합된 수소 피크는 각각 1.02와 1.03 ppm의 down-field로 chemical shift하는 것으로 보아 carboxylate기와 결합된 것을 알 수 있었으며, 그 결과 합성이 성공적으로 이루어진 것을 알 수 있었다.

GPC 분석. 합성이 완료된 PU 수지의 분자량을 확인하기 위해 젤 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC) Empower 2를 이용하여 측정하였으며 그 결과를 Table 5에 나타내었다. Tetrahydrofuran을 이동상으로 사용하고, 0.05 w/v% 농도의 시료를 주입하여 분자량을 측정하였다. GPC 측정 결과 수평균분자량이 20000 g mol⁻¹ 전후로 나타났으며, 중량평균분자량이 30000~40000 g mol⁻¹ 가까이 나타났다. 일반적으로 안료를 섞기 전에 아크릴수지는 분자량이 3000 g mol⁻¹ 이하이면 도막의 내수성이 좋지 않고, 10000 g mol⁻¹ 이상이면 고분자의 용액의 점도가 높아져 흐름성이 불량해지고 균일한 도막을 얻기 힘들다.⁷ 우레탄수지는 하도용 도료로써 10000~100000 g mol⁻¹ 사이의 분자량을 가질 때 스프레이 도장이 가능하며, 그 이상의 분자량을 지니면 평활성이 불량해진다.⁸ 따라서 GPC 측정으로 확인한 PU 수지의 분자량을 통해 분사식 도장이 가능할 것으로 판단된다.

에테르계 폴리올로 합성한 PU 수지의 자기 마모 특성. 에테르계 폴리올로 poly(ethylene glycol)(PEG)을 사용하였으며, 폴리올의 분자량은 200과 600 g mol⁻¹의 2종류를 사용하여 PU 수지를 합성한 후 rotor test를 실시하였다. 먼저 Figure 7에 PU(PEG200)의 10주 간의 동적 침지시험 후 결과를 나타내었다.

PEG200을 사용한 시편의 침지 시험 결과, trialkyl amine으로 중화시키지 않은 C00시편은 2주부터 도막의 두께가 점차 감소하는 것을 볼 수 있었다. 하지만, 탄소수와 관계없이 trialkyl amine이 염의 형태로 붙어있는 시편에서는 2주간 팽윤하다가 도막이 차츰 감소하거나 일정한 것을 확인할 수 있었다. 물질의 용해성은 기본적으로 용질과 용매의 화학구조 및 분자간 힘에 의해 결정된다. 친수성기인 수산기, 카복실기, 아미노기, 술폰기 등을 갖는 화합물은 극성용매에 녹으며, 소수성기인 알킬기와 페닐기 등으로 된 화합물은 비극성용매에 잘 녹게 되며, 저분자외는 달리 고분자는 용매분자가 공간이

많은 void 혹은 분자간 힘이 약한 비결정영역으로 천천히 침투하여, 팽윤상의 젤을 형성하게 되어, 결정영역에까지 침입하여 완전히 녹아 들어간다.⁹ 기존의 아크릴 SPC의 경우에는 소수성의 성질이 강하며, 금속과 해수 이온들의 ion exchange 반응이 활발하여 surface erosion을 하게 되며, 우레탄의 경우에는 분자 내에 soft와 hard segment의 소수성과 친수성을 동시에 지니고 있어 일반적으로 팽윤상이 나타나며, bulk erosion의 행태를 띠게 된다. 그러나 side chain에 acid기를 가지는 ionomer의 함량을 높이고, 일반적으로 가수분해가 유리한 에스터 결합이나 acid 그룹을 가지게 되면, 우레탄 수지 또한 해수에 의한 가수분해가 잘 일어난다고 볼 수 있다.

Figure 8에는 PEG600을 사용한 PU 수지의 6주 간의 rotor test 결과를 나타내었다.

PEG600을 사용하여 합성한 시편은 PEG200을 사용하여 합

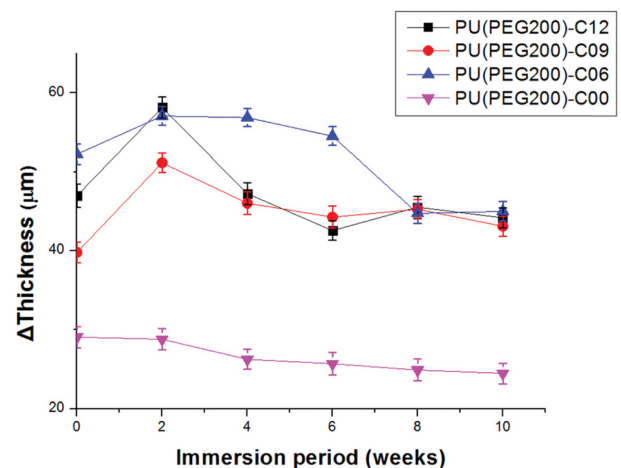


Figure 7. Thickness change of the PU (PEG200) film under dynamic immersion test.

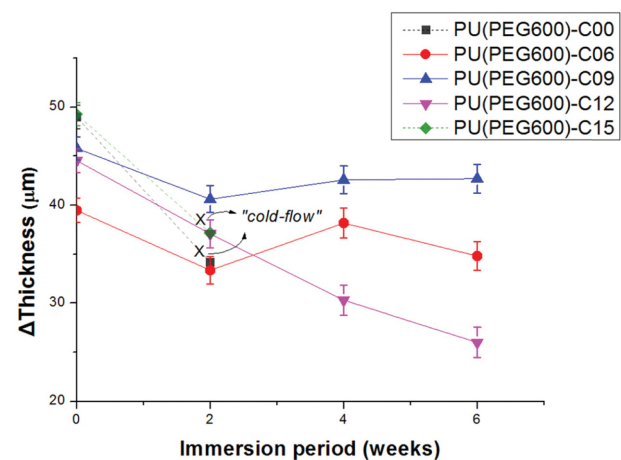


Figure 8. Thickness change of the PU (PEG600) film under dynamic immersion test.

Table 5. Molecular Weight and PDI of PU Resins with Different Types of Polyol

Sample	M_n (g·mol ⁻¹)	M_w (g·mol ⁻¹)	PDI
PU(PEG200)	20587	39882	1.93
PU(PEG600)	20089	31935	1.59
PU(PTAd600)	19563	32066	1.64

성한 시편과 비교하였을 때, 같은 기간 rotor test 후 도막이 많이 밀리는 현상이 발생하였다. 2주 간의 rotor test 결과, 시편 중에서 먼저 C00과 C15부터 도막이 밀리는 현상이 발생하였고, 이는 전단력이 가장 심한 최외각부터 발생하였다. 이는 PEG의 분자량에 따른 T_g 의 차이 때문이라 판단된다. 우레탄 수지에서 연질상과 경질상의 상분리 정도는 경질 세그먼트의 응집력(세그먼트 간의 상호작용력)과 연질상과 경질상의 친화력에 의존한다. 에스터의 carbonyl기 (-CO-)는 에테르기(-O-)보다 우레탄의 NH와 강한 수소결합을 형성한다. 따라서 폴리에스테르우레탄이 폴리에테르우레탄보다 상혼합이 좋으며 연질상 T_g 의 증가, 경질상 T_g 의 감소, 그리고 연질상과 경질상의 T_m 의 감소가 커진다. 한편, 경질상은 실온에서 딱딱한 유리상으로 연질상을 보강하며 도메인 하나 하나가 다 관능성 가교체로 작용하여 강도, 경도 및 고온 물성을 좌우하지만 저온 물성에는 거의 영향을 미치지 못하며, 이는 연질상이 좌우하게 된다. 경질상의 함량이 적어 T_g 의 변화가 관찰되지 않는 경우에도 상혼합이 좋으면 연질상의 T_g 상승은 뚜렷이 관찰된다.¹⁰ 또한 폴리올의 분자량이 클수록 상분리 정도가 뚜렷하며 이는 T_g 의 감소로 이어짐을 확인할 수 있었다. 따라서 폴리올이 폴리우레탄의 연질 세그먼트가 되면 경질 세그먼트의 영향으로 T_g 는 증가하고 T_m 은 감소하는 것이 일반적이며, 유리전이 거동은 경질 세그먼트와의 상혼합에 크게 의존하므로 폴리올의 분자량이 작을수록 rotor test 결과 좀 더 안정함을 알 수 있었다.

에스터계 폴리올로 합성한 PU 수지의 자기 마모 특성. 에스터계 폴리올인 poly(tetramethylene adipate) glycol(PTAd)로 합성한 PU 수지로 rotor test를 실시하였으며, Figure 9에 PTAd 600으로 합성한 PU 수지의 침지 후 두께 변화를 나타내었다.

PTAd를 이용하여 합성한 PU 수지의 rotor test 결과, 정도

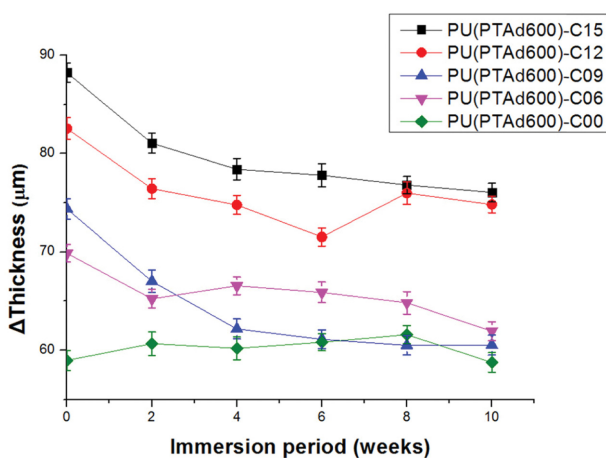


Figure 9. Thickness change of the PU (PTAd600) film under dynamic immersion test.

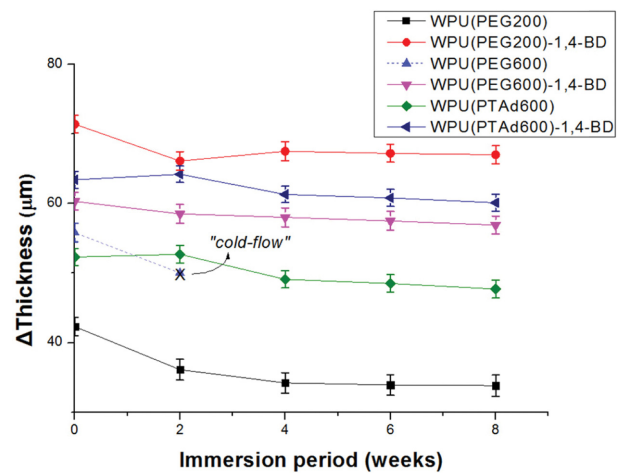


Figure 10. Thickness change of the WPU film under dynamic immersion test.

의 차이는 보이지만 거의 모든 시편에서 팽윤 없이 도막 두께가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 에테르계 폴리올을 사용했을 때와는 다른 결과이다. 이는 에스테르가 염기나 산 수용액에 의하여 가수분해되어 카복시산과 알코올을 형성하기 때문이다. 염기 용액 중에서 에스테르를 가수분해하는 것을 비누화(saponification)라 하며, 에스테르의 가수분해는 수산화 이온 친핵체가 에스테르 카보닐 기에 첨가되고 사면체형 중간체가 생성되는 친핵성 아실 치환 과정이다. 이 중간체에서 알콕시화 음이온이 이탈하여 카복시산을 만들고, 곧 양성자를 잃어 염을 형성한다. 한편, 카복시산은 산성이므로 수산화 나트륨과 같은 강염기와 작용하여 카복시산 금속 염을 형성한다. 탄소원자 수가 6 이상인 카복시산은 물에 거의 녹지 않으나, 이들의 알칼리 금속 염은 이온성이므로 위의 결과와 같이 에테르계 폴리올을 사용한 PU 수지보다 물에 잘 용해되는 것으로 판단된다.

WPU 수지의 자기 마모 특성. 마지막으로 PEG200, PEG600, PTAd600을 폴리올로 사용하여 합성한 WPU 수지의 rotor test 결과를 Figure 10에 나타내었다. 앞서 합성한 PU 수지와는 달리 WPU(PEG600)에서는 rotor test 실시 이틀 후 도막이 모두 벗겨지는 현상을 확인할 수 있었으며, WPU(PEG200)의 경우에는 1주와 2주 사이에 도막이 박리되었다. 이러한 현상이 나타난 이유는 ionomer의 양이 너무 많아 해수에 빠르게 용출된 것으로 판단되며 물성보완을 위해 ionomer의 양을 반으로 줄이고 같은 몰수의 1,4-BD를 co-chain extender로 사용하여 해수에서 좀더 안정한 도막을 만들고자 하였다. 1,4-BD를 co-chain extender로 첨가한 결과 도막이 해수에서 안정화되고 도막의 기계적 물성이 향상됨을 확인하였다. 반면, 도막의 두께 변화는 기존보다 작아졌는데 이는 가수분해가 일어날 수 있는 에스테르 결합의 수가 1,4-BD의 도입으로 인해 감소하였기 때문으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 PU를 매트릭스로 하고, quaternary ammonium salt를 이온성 작용기에 염으로 부착함으로써 자기 마모 특성을 갖는 방오도료용 SPC 수지를 제작하였으며, PU의 원료인 폴리올의 종류를 에테르계 폴리올과 에스터계 폴리올로 나누어 합성한 후 침지함으로써 이에 따른 자기 마모 특성의 차이를 관찰하였다. 또한 PU 수지가 자기 마모 특성을 충분히 나타내기 위해 필요한 조건과 더불어 중방식 도료로의 WPU 수지의 활용을 위해 개선해야 할 사항을 살펴 보완하고 실제 적용해 보고자 하였다.

먼저 isocyanate로는 MDI를, 폴리올로는 에테르 계열의 PEG(200 및 600 g mol⁻¹)와 에스터 계열의 PTAd(600 g mol⁻¹)를 사용하여 prepolymer를 합성하였고, DMBA를 chain extender로 사용하여 합성을 진행하였다. 또한 DMBA의 side chain인 acid기에 carbon 수가 다른 triethyl amine, tripropyl amine, tributyl amine과 tripentyl amine을 염의 형태로 치환시켜 폴리올의 종류에 따른 물성 변화 및 amine의 형태에 따른 물성 변화를 연구하였다. FTIR과 ¹H NMR 측정을 통하여 PU 수지가 성공적으로 합성되었음을 확인하였으며, GPC 측정을 통해 수평균분자량이 20000 g mol⁻¹, 중량평균분자량이 30000~40000 g mol⁻¹의 값을 가져 선박용 방오도료로 분사식 도장이 가능함을 확인하였다.

또한 합성한 다양한 PU 수지의 rotor test를 실시하고 인공 해수에서의 도막의 두께 변화를 측정함으로써 자기 마모 특성을 평가하였다. 먼저 폴리올의 분자량이 높아질수록 도막의 기계적 물성이 저하하였으며, PEG600을 사용한 PU 수지가 PEG200을 사용한 PU 수지보다 해수의 물리적 전단력에 의한 cold-flow 현상이 빨리 발생하였다. 또 에테르계 폴리올과 에스터계 폴리올로 합성한 PU 수지의 자기 마모 특성을 비교한 결과, 에테르 계열의 PEG를 사용하였을 때는 2주간 팽윤 특성을 보였지만, 에스터 계열의 PTAd를 사용한 시편에서는 측정 초기부터 팽윤 현상 없이 도막의 두께가 뚜렷하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 에스터계 폴리올을 사용한 시편에서 더욱 쉽게 가수분해 반응이 일어난 결과로 볼 수 있으며, 비록 에스터계 폴리올이 내수성 면에서 부족하다고 알려져 있으나 약염기성인 해수에 의해 일정한 도막의 감소가 반드시 이루어져야 하는 SPC 수지의 경우 오히

려 장점으로 작용한다고 볼 수 있다. 한편, 수분산 형태의 PU 수지는 rotor test 실시 이틀 후 도막이 모두 벗겨지거나 1~2 주 사이에 도막이 박리되었다. 이러한 현상이 나타난 이유는 ionomer의 양이 너무 많아 해수에 빠르게 용출되었다고 판단되며, 물성보완을 위하여 ionomer의 양을 반으로 줄이고 같은 몰수의 1,4-BD를 co-chain extender로 사용하여 해수에서 더욱 안정한 도막을 만들고자 하였다. 그 결과, cold-flow 현상이 발생하지 않았으며 물의 마찰력과 압력이 존재하는 환경에서의 저항성이 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 장기 침지시험을 통해 용출인자를 확인하고, 첨가할 단량체의 함량 및 조성을 조절한다면 해수에 대한 안정성 및 마모 속도를 제어할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글: 이 논문은 Brain Korea 21 PLUS 동남권 화학 신기술 창의인재양성사업단(21A20131800002)의 도움을 받았으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. M. Lee, H. S. Jeon, and Y. S. Kim, *The Direction of Paint Development & The Status of Filler Supplies*, Symposium of the Rare Earth Material Development and Application, 2004.
2. B. S. Kim, *Paint Coating Technology*, The Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, p 185 (1997).
3. S. H. Jin, *Journal of the Society of Naval Architects of Korea*, **35**, 23 (1998).
4. S. S. Mun and M. G. Park, *Introduction to Spectroscopy*, Freedom Academy, 2000.
5. Z.-Y. Ren, *Chinese J. Polym. Sci.*, **22**, 225 (2004).
6. H. E. Gottlieb, *J. Org. Chem.*, **62**, 7512 (1997).
7. T. M. Sohn and C. Y. Lee, *Foundation Engineering for Paint*, Donghwa Publishing, 2008.
8. Samhwa Paints Industrial Co., Ltd., *Urethane Composition for PCM Base Coating and a Coat Containing the Composition*, 1020030002669, Korea, 2004.
9. M. Sumi, Y. Chokki, Y. Nakai, M. Nakabayashi, and T. Kanzawa, *Die Makromolekulare Chemie*, **78**, 146 (1964).
10. The Polyurethane Society of Korea, *PU Science and Technology*, Guduk Publishing, 2006.