

Coating용 Polyurethane 재료

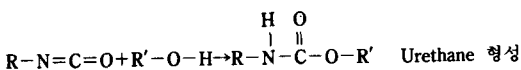
신 재 섭

1. 서 론

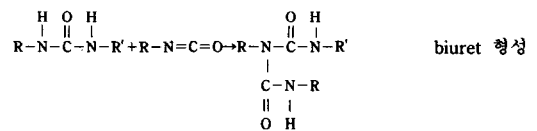
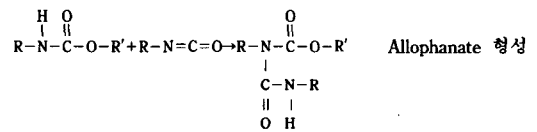
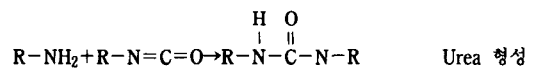
Polyurethane coating은 여러가지 재료를 선택하고 또 각각의 재료의 양을 조절함에 의해서 매우 다양한 물성을 갖게 할 수 있기 때문에 그 용도가 매우 다양하다. Polyurethane coating이 갖는 우수한 성질로는 내마모성, 내화학약품성, 광에 대한 안정성, 내후성 등이 있으며 또한 다양한 유연성과 강도를 갖는 재료를 형성할 수 있다는 것이다. 대부분의 polyurethane coating은 monomer나 저분자량의 oligomer를 이용하여 coating하려는 물체 위에서 직접 반응에 의해서 coating이 완성되므로 reactive coating으로 생각할 수 있다. 1)~3)

2. Polyurethane Chemistry

Polyurethane coating에 이용되는 화학 반응을 정리해 보면 다음과 같다.



충북대학교 자연과학대학 화학과



3. 기본 재료

3.1 Polyisocyanate

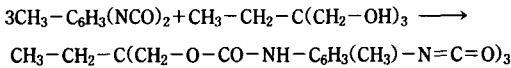
Coating을 함에 있어서는 낮은 증기압을 갖는 polyisocyanate가 필수적이다. Toluene diisocyanate(TDI)나 hexamethylene diisocyanate(HDI)와 같은 volatile한 diisocyanate는 직접 사용하기는 어려우며 여러가지 화학반응을 이용해서 polyisocyanate로 전환한 후 사용함이 바람직하다.

높은 분자량을 갖는 덜 volatile한 polyisocyanate를 합성하는 방법들은 다음과 같다. 1) polyol과 과량의 diisocyanate를 반응시키는 방법, 2) diisocyanate들끼리 biuret를 형성시키는 방법,

3) diisocyanate를 trimerization시켜 isocyanurate를 형성시키는 방법 등이 있다. 위와 같은 방법들에 의해 여러개의 isocyanate기를 갖고 접도가 낮은 화합물을 형성할 수 있다.

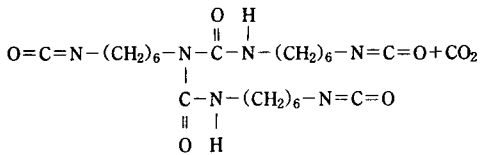
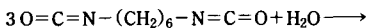
상품화된 polyisocyanate들을 대부분 50% 이상의 용액 형태로 되어 있으며 NCO기의 함량은 고형분에 대해서 8~22% 정도이다.

가장 대표적인 polyisocyanate는 trifunctional alcohol인 trimethylolpropane에 TDI를 반응시켜 얻어진다. 과량으로 존재했던 monomeric한 diisocyanate는 증류해서 제거하여 적어도 1% 이 내가 되도록 하여야 한다.



이 polyisocyanate는 Desmodur L 또는 Coronate L이라는 상품명을 갖고 있다.

HDI로 부터 biuret 형성을 이용해 합성한 polyisocyanate는 monomeric한 HDI를 거의 갖고 있지 않으며 이것은 3 mole의 HDI와 1 mole의 물을 반응시키거나, 다른 biuretizing 시약을 과량의 HDI와 반응시켜 합성할 수 있다.



Cyclic trimer인 일명 Isocyanurate는 TDI, HDI, isophorone diisocyanate(IPDI) 등의 diisocyanate로 부터 합성될 수 있다.^{4)~6)} 요즈음에는 TDI와 HDI로 부터 얻어지는 mixed polyisocyanurate도 상품화되어 있다. 이러한 상품화된 polyisocyanurate는 monomeric한 diisocyanate를 거의 갖고 있지 않다.

Aliphatic isocyanate는 hydroxyl기와의 반응에서 aromatic isocyanate에 비해 매우 느리다. 그러나 aliphatic polyisocyanate를 이용한 coating에서도 반응할 hydroxyl기를 갖는 화합물을 pri-

mary만을 사용한다거나, organotin과 같은 촉매를 사용함으로써 적당한 curing 시간을 갖는 system을 찾을 수 있다.

Aromatic polyisocyanate는 aliphatic한 것과 반응성에서만 차이가 나는 것이 아니라 물성에서도 많은 차이를 보여준다. Aromatic polyisocyanate를 이용한 coating은 UV에 노출되었을 때 황변 현상이 일어난다. Stabilizer를 사용하면 이러한 황변현상을 늦출 수 있지만 단지 황변현상이 일어나는 시간을, 늦출 뿐 결국은 노란색을 띠게 된다. 그러므로 aromatic polyisocyanate를 이용한 coating은 색깔에 신경이 쓰이는 곳에는 선택되어서는 안된다. 반면 HDI biuret, HDI를 이용한 isocyanurate, IPDI 등의 aliphatic polyisocyanate를 이용한 coating은 빛에 대해 상당히 안정하므로 옥외에서 쓰이는 coating에 잘 사용될 수 있으며 내후성 또한 매우 좋은 것으로 알려져 있다.

특히 methylenebis(4-cyclohexylisocyanate)(H-MDI)를 이용한 coating은 내구성이 매우 강하고 질긴 성질을 갖는데 uv의 노출이나 hydrolysis에 대한 저항성이 매우 강하다.

3.2 Coreactants

Polyester나 polyether는 polyurethane 합성에 가장 많이 이용되는 보조재료이다. 그러나 최근에는 hydroxyl기를 갖는 vinyl polymer, epoxide, silicon, polybutadiene, coal tar, alkyd 등 쓰이는 용도에 따라서 매우 광범위한 보조 재료들이 사용된다.

Polyester의 경우는 분자량이 500~5000정도 되는 것이 많이 쓰이며 polyether의 경우는 분자량이 1000~4000정도 되는 것이 많이 쓰인다. Polyester를 이용한 coating에 비해 polyether를 이용한 coating이 훨씬 flexible한 부드러운 성질을 갖으며 hydrolysis에 대한 저항성이 높다. 그러나 oxidative degradation에 대한 저항성은 polyester를 이용한 coating이 더 높다.

Hydroxyl기를 갖는 epoxy resin과 polyisocyanate와의 반응에 의해 아주 좋은 물성을 갖는

film을 형성할 수 있다. 이 film은 여러가지 물질과 접착성이 좋으며 용매라든가, 다른 여러 화학약품에 대한 저항성이 좋다.

Hydroxyl기를 갖는 여러가지의 silicone resin과 polyisocyanate와의 반응이 시도되어 졌는데 silicone resin은 polyisocyanate나 polyol 등 다른 첨가물과 잘 섞이지 않는 문제점을 갖고 있다. Polyurethane film안에 silicone의 첨가는 그 film의 내후성을 증가시키며 silicone이 coating의 hydrophobic한 성격을 증가시킴으로써 광택의 유지성을 증가시켜 준다.

Hydroxyl기를 갖는 vinyl polymer나 alkyl resin과 polyisocyanate와의 반응을 이용한 polyurethane coating도 몇몇 분야에서 시도되고 있다.

Polyamine과 polyisocyanate와의 반응은 너무 빠르기 때문에 two-component coating에는 이용하기 어렵다. 하지만 blocked amine, 즉 oxazolidine이나 enamine들은 용도에 따라 사용이 가능하다.

3.3 재료의 선택

Polyurethane 합성을 위한 기본물질들의 선택에 의해 또한 선택된 기본물질들의 첨가되는 양의 비에 따라 최종적으로 얻어지는 polyurethane의 물성이 부드럽고 flexible한 것에서부터 단단하고 brittle한 것까지 아주 다양한 종류의 polyurethane을 합성할 수 있다. 또한 기본물질들의 물리적인 상태, branching의 정도, functionality 등도 최종 polyurethane coating의 물성에 큰 영향을 준다.

Polyol의 hydroxyl group의 양의 증가 즉, functionality의 증가는 최종 coating의 물성을 단단하고 brittle하게 만든다. 또한 functionality의 증가는 높은 crosslinking 정도를 가져오며 높은 내화학약품성을 나타내게 된다. 반면에 hydroxyl group을 적게 갖고 있는 polyol을 사용하면, 보다 부드럽고 flexible한 film이 얻어진다.

NCO/OH의 비가 1보다 작게 사용하면, 얻어진 coating film의 물성이 보다 flexible해지며 내화학약품성은 낮아진다. 반면에 NCO/OH의 비가

1보다 크게 사용하면, 얻어진 coating film의 물성이 보다 단단해지며 crosslinking의 정도가 높아지며 내화학약품성이 좋아진다.

4. Coating의 종류

4.1 Two-Component Coatings

Two-component system은 사용하기 전에 polyol과 polyisocyanate를 미리 혼합해서 준비한다. 그러므로 isocyanate와 hydroxyl기의 반응이 혼합과 동시에 일어나며 그 결과로 viscosity가 천천히 증가하고, 오래두면 결국에 가서는 gel 상태로 된다. 그러므로 two-component system은 혼합후 coating에 이르는 시간까지가 제한을 받게 된다. 이 제한된 시간을 pot life라 한다.

용매를 사용하는 coating system에서는 흔히 binder, pigment, filler, 촉매 등 여러 첨가물들을 함유하고 있다.

Two-component coating system에서는 coronate L, HDI의 biuret, HDI의 isocyanurate 등이 polyisocyanate로 선택되어 진다. 이 system을 사용하면 상온에서의 cure만으로도 아주 우수한 물성을 갖게 할 수 있다.

흔히 사용되어지는 용매로는 ester류나, ketone류 또는 aromatic 계열로 toluene, xylene 등이 있다. Isocyanate는 물과 잘 반응하기 때문에, 이러한 system에 사용되는 solvent는 첨가물과 반응성이 없어야 할 뿐만 아니라 물의 함량이 될 수 있는 한 매우 낮아야 한다. pigment나 filler들도 역시 isocyanate기와 반응성이 있으면 안된다.

4.2 One-Component Polyurethane Coatings

4.2.1 Moisture cure

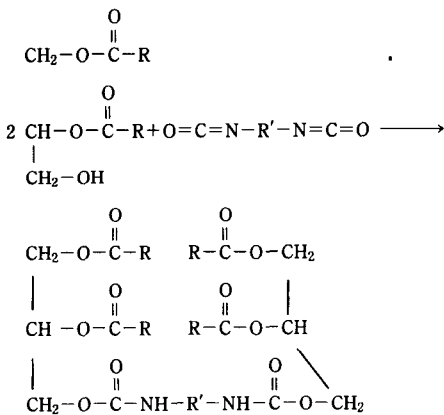
말단기가 isocyanate기인 prepolymer들을 상온에서 습기와 접촉시키면 polymer 물질이 얻어져 coating이 형성되는데 이와같은 system을 one-component coating 또는 one-package system이라고 한다. Moisture cure 방법에 쓰이는 polyisocya-

nate prepolymer는 diisocyanate(MDI, TDI, HDI등)와 polyfunctional polyether와의 반응으로부터 얻거나, polyisocyanate(polymeric MDI등)와 polyfunctional polyether와의 반응으로부터 얻는다. 이 prepolymer는 NCO양이 3~16% 정도인데 상온에서 아주 건조한 곳에 저장할 경우에는 안정하다. 이 system에서 이용하는 cure방법은 isocyanate와 물과의 반응에 의해서이며 이 반응의 결과 얻어지는 것은 정확히 말해서 polyurea이기 때문에 이 system은 urea기와 urethane기를 모두 갖는 coating system이다. 그리고 isocyanate기와 물의 반응으로부터 형성되는 이산화탄소는 coating내에 bubble을 형성할 경우도 있다는 것을 유의하여야 한다. 또한 cure의 속도는 공기중의 습도와 밀접한 관계를 갖는다.

4.2.2 Air Drying

이 system은 또다른 one-component coating system으로 용매를 함유하는 urethane-modifiedoil이나 urethane-modified alkyd형태를 하고 있다.

이 system은 상온에서의 건조만으로 coating이 완성된다. Urethane oil은 linseed, soybean, safflower 등으로 부터 얻은 oil에 polyol을 transesterification시킨 다음 TDI나 IPDI와 같은 diisocyanate와 반응시켜 얻는다.



R=Unsaturated fatty-acid residue

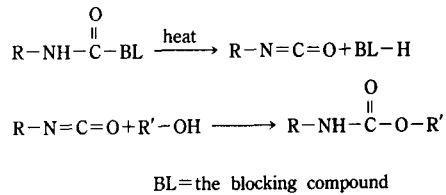
Urethane-modified alkyd(uralkyd)는 alkyd 합성과 비슷한 방법으로부터 얻어지는데 alkyd 합

성중에 흔히 쓰이는 phthalic acid 대신에 diisocyanate를 쓴다는 것이 다른 점이다. 일차적인 cure는 oxidative polymerization에 의해 일어나는데 이것은 oil분자 내에 존재하는 이중 결합에 의해 일어난다. Metal octoate나 metal naphthenate가 cure를 촉진시키는 촉매로 쓰인다.

Urethane기의 형성이 건조를 촉진시키며 기계적 강도를 향상시키고 내화학약품성을 증진시킨다. Urethane-oil이나 urakyd coating system은 비교적 저렴한 가격으로 system을 구성할 수 있다는 것이 큰 장점이다. 그러나 two-component polyurethane coating에서와 같은 물성을 얻기는 어렵다. 그밖에 다른 air drying system으로는 UV에 의해 cure되는 system과 electron-beam에 의해 cure되는 system이 있다. 이 coating system에서는 hydroxy acrylate로 capping된 polyurethane prepolymer를 기본 물질로 사용한다. 용매는 사용되지 않으며 점도가 낮은 polyfunctional acrylate 첨가물을 이용해 희석한다. 여기에는 UV를 쬐이면 free radical을 형성하는 initiator가 첨가된다. 그러므로 이 system에 UV나 electron-beam을 쬐이면 system내의 이중결합이 중합하게 된다.

4.2.3 Blocked Isocyanate

세번째 one-component coating system은 blocked(capped)되어진 isocyanate를 사용하는 것이다.⁹⁾ 이러한 blocked isocyanate는 상온에서는 안정하며 높은 온도에서는 분해되어 isocyanate를 다시 형성한다.



이 system의 특징은 저장성이 우수하며 열을 가했을때 cure가 되는 one-component system이라는 점인데 polyol과 blocked polyisocyanate를 혼합해서 형성시킨다. Blocked isocyanate를 이

Blocking을 제거하는데 필요한 반응 온도는 isocyanate의 구조와 쓰여진 blocking agent에 달려 있다. 보통의 경우 blocking group을 떼어내어 isocyanate를 재생시키는데 120~250°C 정도로 10~30분 정도가 필요하다. Blocked aromatic polyisocyanate가 aliphatic인 것보다 훨씬 더 낮은 온도에서 분해될 수 있다. Blocking agent에 따른 blocked isocyanate의 분해온도가 높은 순서는 alcohol>lactam>hexoxime>active methylene compound이다.¹⁰⁾

4.3 Powder Coating

Powder coating system은 용매를 사용하지 않는 coating system으로 dry powder를 coating하고자 하는 곳에 직접 가해서 coating를 하는 system이다. 고체 형태로 된 가루를 온도를 올려 용융시키거나 정전기적인 인력을 이용하여 coating하고자 하는 곳에 접촉시킨다. 온도를 올려 고체 형태로 된 가루를 용융시킬 때 resin에 따라서는 2차 curing이 일어나기도 한다. Powder coating system은 상당히 우수한 내구성을 나타내며 내마모성도 우수하다. 또한 이 system은 부산물을 거의 동반하지 않는다는 것이 또다른 장점이며, 그리고 다시 한번더 coating을 하기 원할 때 재사용이 가능하며, 용매를 사용하지 않기 때문에 용매를 사용함에 따르는 비용 문제나 공정상의 어려운 문제들이 이 system에서는 없다는 것이 장점들이다. 단점으로는 두께가 25 μ m 이하로는 조절하기 어렵다는 점하고 균일한 도포가 어렵다는 점인데 특히 모서리 부분의 균일한 도포가 문제점으로 남는다.

Powder coating system에는 열가소성 plastic과 열경화성 plastic 모두를 사용할 수 있다. 열가소성 plastic는 주로 125~1000 μ m 정도되는 두꺼운 coating을 원할 때 사용한다. 열경화성 plastic는 얇은 coating을 원할 때 사용되는데 epoxide, polyester, acrylic, epoxy-polyester 등을 기본으로 하여 system을 형성한다.

가장 일반적인 polyester를 기본으로 하는 polyurethane powder system은 hydroxyl number가

30~300 정도인 saturated polyester와 함께 isocyanate 함량이 무게 비로 10~15% 정도되는 blocked polyisocyanate를 crosslinking 시약으로 사용하는 것이다. Crosslinking 시약으로 가장 널리 쓰이는 blocked isocyanate는 ϵ -caprolactam-blocked IPDI나 ϵ -caprolactam-blocked TDI가 쓰이며 이 경우에도 aliphatic diisocyanate를 쓰는 것이 황변 현상없이 빛에 대한 안정성이 우수해 진다는 것을 염두에 둘 필요가 있다.

Polyester와 blocked isocyanate를 사용하는 powder system에서 이와같은 powder는 softening point가 50°C 이상일 필요가 있다. 그 이유는 저장중에 응집하는 현상을 막기 위해서이다. Powder coating system에서는 pigment, filler 등을 포함하는 경우가 많다. Coating 작업은 보통 용융시켜 잘 섞은 다음 180~200°C 정도로 15~30분 동안 가열하여 cure시킨다. 이 system에 주로 쓰이는 촉매는 stannous octoate로 urethane 형성 반응을 크게 촉진한다.

4.4 Fully Reacted Polyurethane Coating

4.4.1 Solvent-borne system

이 system은 높은 분자량을 갖는 polyurethane의 용액을 이용하여 직접 coating하는 system으로 단순히 용매를 건조시킴에 의해 film이 형성된다. 끓는점이 낮고, 잘 증발하는 용매를 사용하면 film을 수분내에 형성시킬 수 있고 비교적 좋은 물성을 갖게 할 수 있다. 하지만 당연히 용매에 대한 저항성이 매우 낮아 용도에 제한이 따르게 된다.

MDI나 IPDI를 기본으로 하는 이 system은 주로 5~25% resin을 갖는 낮은 농도의 용액 상태로 사용되며 인조 가죽등 flexible한 물체위의 후처리용으로 널리 쓰인다.

4.4.2 Aqueous Dispersions

이 system은 물을 포함하는 system으로 위의 system과 비교할 때 유기용매를 쓰지 않으며 따라서 비용을 절감할 수 있는 여러가지 잇점이 있다. 이 system은 linear한 열 가소성 polyure-

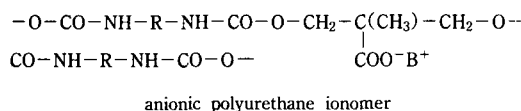
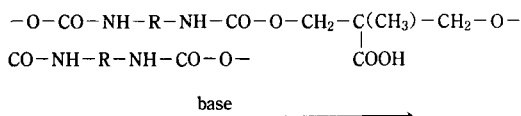
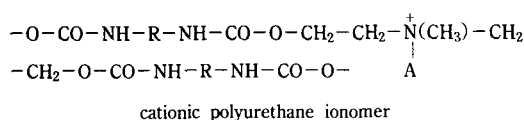
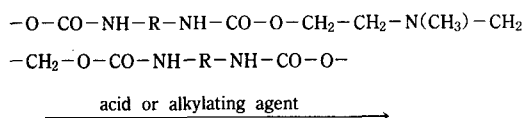
용하는 이 system은 wire나 coil의 coating에 상당히 오래 전부터 사용되어져 왔다.

thane을 물에 disperse시켜서 상온에서 물을 증발시키는 것만으로 cure를 해서 film을 형성시키는 system이다.

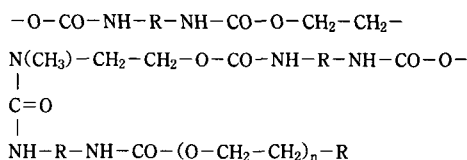
Aqueous polyurethane dispersion system은 1960년대 말에 처음 소개되어 졌는데 그 뒤로 미국 특허만 1000개가 훨씬 넘게 발표되었다.¹¹⁾

Aqueous polyurethane dispersion system은 처음에는 solvent-borne polyurethane system이 쓰이는 곳에 대신해서 적용되기 시작했는데 그 뒤로 차츰차츰 그 용도가 확대되었다. 지금은 나무, 유리섬유, textile, leather, rubber, paper, foil, plastic, metal 등 많은 분야의 물질의 coating에 이용이 가능하다.

이 system에 쓰이는 polyurethane이 가져야 될 가장 중요한 물성은 안정한 aqueous dispersion을 만드는 것이다. 그러므로 polyurethane의 backbone에 ionic한 group을 집어 넣어, 즉 polyurethane ionomer를 만들어 물에 dispersion시킨다.¹²⁾ 여기서 ionic한 group은 마치 내부에 존재하는 emulsifier와 같이 작용한다. 이 polyurethane ionomer에서 ionic group으로는 양 이온성 또는 음 이온성 모두 쓰일 수 있다. 그 예를 들어보면 아래와 같다.



Nonionic aqueous polyurethane dispersion system도 합성이 가능한데 이것은 hydrophilic한 polyether chain을 polymer에 삽입하여 얻는다. 예를 들어 적당한 분자량을 갖는 poly(ethylene glycol)을 polyurethane의 backbone에 연결시켜 합성할 수 있다.



또한 nonionic한 것과 ionic한 것을 함께 사용한 system도 보고되어 졌다.^{13), 14)}

Crosslinking을 도입하면 최종적으로 합성된 film의 용매 저항성 및 물에 대한 저항성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어 anionic polyurethane에 존재하는 carboxylic acid group은 aziridine을 이용하여 crosslinking시킬 수 있다.¹⁵⁾ Alkoxylated melamine-formaldehyde resin을 aqueous dispersion system에 사용하면 crosslinking을 도입할 수 있다. 즉 coating을 한 후 높은 온도에서 cure시키는 도중에 methoxylated melamine resin과 polymer내의 urethane기나 urea기와의 반응을 통해 crosslinking이 일어난다. 요즘 새로 등장하는 system은 water-dispersible blocked polyisocyanate를 이용하는 것이다. 물론 이것 역시 crosslinking시키는데 높은 온도가 필요하다.

이와같이 해서 얻은 liner dispersion system과 crosslinked dispersion system의 물성을 two-component coating system의 물성과 비교하여 다음표에 보였다.¹⁶⁾

Table 1. Properties of films formed from aqueous polyurethane dispersions

Property ^a	Linear dispersion ^b	Cross-linked dispersion ^c	Two-component flexible coating ^d
Pendulum hardness, s	30	115	180
Reverse impact, N. m	18.08	18.08	18.08
100% modulus, MPa	1.38	35.85	20.68
Tensile strength, MPa	20.68	45.50	32.40
Elongation at break, %	700	170	110
Elongation set, %	10		
Volume swell, % ^e			
Water	15	0	0
2-Propanol	52	95	33
2-Butanone	640	146	95
2-Ethoxyethyl acetate	392	95	73
Xylene	310	73	73
1,1,1-Trichloroethane	700	120	95

a. Determined after drying for 2 wk at RT

b. Impranil DLN(Bayer AG)

c. Baybond XW-110(Mobay Crop.)

d. Based on Desed on Desmodur N Polyisocyanate and Desmophen 670 polyol(Mobay).

e. Determined after 24-h immersion in the solvent.

참 고 문 헌

- J. H. Saunders and K. C. Frisch, Polyurethanes : Chemistry and Technology, Vol. XVI of High Polymer, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1962.
- G. Oertel, Polyurethane Handbook Hansen Publishers, New York, 1985.
- T. A. Potter, H. G. Schmelzer, and R. D. Baker, *Prog. Org. Coat.*, **12**, 321(1984).
- J. S. Senger, I. Yilgoer, J. E. McGrath, and R. A. Patsiga, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **23**, 244(1985).
- U. S. Pat. 4,476,054(Oct. 9, 1984), J. Disteldorf, W. Heubel, and E. Wolf.
- U. S. Pat. 3,748,329(July, 24, 1973), D. Lieb-sch, E. Meisert, and G. Stopp.
- W. D. Emmons, A. Mercurio, and S. N. Lewis, *J. Coat. Technol.*, **49**, 65(1977).
- Brit. Pat. 1,200,718(July, 29, 1970), H. G. Schmelzer, H. Gruber, E. Degner, and W. Zecher.
- Z. W. Wicks, *Prog. Org. Coat.*, **9**, 3(1981).
- J. W. Rosthauser and J. L. Williams, *ACS Div. Polym. Mater. Sci. Eng.*, **50**, 344(1984).
- J. W. Rosthauser and K. H. Nachtkamp in K. C. Frisch and D. Klempner, eds., *Advances in Urethane Science and Technology*, Vol. 10, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Pa., 1986, p. 121.
- D. Dieterich, *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, **9**, 40(1970).
- U. S. Pat. 3,870,684(Mar. 11, 1975), P. H. Markusch.
- D. Dieterich, *Prog. Org. Coat.*, **9**, 281(1981).
- U. S. Pat. 4,301,053(Nov. 17, 1981), A. Wolfrey.
- R. E. Tirpak and P. H. Markusch, *Proceedings of the Twelfth Water borne and Higher-solids Coatings Symposium*, New Orleans, Feb. 13~15, 1985, Univ. of Southern Mississippi, Hattiesburg, Miss.