

4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)과 1,3-Propanediolbis(4-aminobenzoate)를 가교제로 사용하여 제조한 폴리우레탄 코팅 필름의 특성 비교

이 성 일 · 김 덕 배 · 박 영 덕* · 김 정 기 · 한 운 봉 · 남 기 석 · 이 연 식[†]

전북대학교 환경·화학공학부

*전북대학교 화학과

(2004년 2월 20일 접수, 2004년 2월 25일 수정 및 채택)

A Comparative Study on Polyurethane Coating Films Prepared Using 4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline) and 1,3-Propanediolbis(4-aminobenzoate) as Crosslinking Agents

Sung-Il Lee, Duk-Bae Kim, Young-Deok Park*, Jung-Kee Kim,
Yoon Bong Hahn, Kee Suk Nahm, and Youn-Sik Lee[†]

*Division of Environmental and Chemical Engineering, The Nanomaterials
Research Center, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea.*

**Department of Chemistry, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea.*

(Received February 20, 2004, Revised and Accepted February 25, 2004)

요 약 : 폴리우레탄 탄성체의 가교제로 널리 사용되고 있는 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) (MOCA)는 현재 독성이 높은 물질로 분류되어 있기 때문에 머지않아 사용이 제한될 전망이다. 본 연구에서는 MOCA와 유사한 구조를 가지는 1,3-propanediolbis(4-aminobenzoate)(PDBA)를 대체 가교제로 사용하여 폴리우레탄 코팅을 제조하고 물성을 조사하였다. MOCA와 PDBA를 polyoxypropylene($M_n=2000$)에 녹이고 각종 첨가제를 혼합하여 주제를 제조하였다. 경화제로는 NCO-terminated toluene diisocyanate prepolymer를 사용하였으며, 주제와 경화제를 실온에서 혼합하여 폴리우레탄 코팅 필름을 제조하였다. PDBA를 이용하여 제조한 폴리우레탄 코팅에서는 MOCA를 이용한 경우에 비해 초기점도가 높았고 낮은 반응성으로 인하여 가사시간도 더 길게 나타났다. 또한 인장강도와 인열강도는 MOCA를 사용할 때에 비하여 매우 낮게 측정되었다. 그러나 촉매(Pb-octoate)량을 증가시키면 PDBA의 반응성 향상으로 인하여, 건조시간, 인장강도, 신율 및 인열강도 등의 특성이 MOCA를 사용하여 제조할 때와 유사하게 나타났다. 따라서 촉매 첨가량을 증가시키거나 다른 적당한 촉매를 사용함으로써, PDBA의 반응성을 향상시킨다면, PDBA는 폴리우레탄 코팅의 제조에 있어서 MOCA를 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

ABSTRACT : 4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)(MOCA) has been widely used as a crosslinking agent, but classified as a toxic chemical. Thus, its use will be limited in the near future. In this research, polyurethane coating films were prepared using 1,3-propanediolbis(4-aminobenzoate)(PDBA) as an alternative to MOCA. The base part was prepared by melting MOCA or PDBA in polyoxypropylene($M_n=2000$), followed by

[†] 대표저자(e-mail : yosklear@moak.chonbuk.ac.kr)

the addition of the various additives. The NCO-terminated toluene diisocyanate prepolymer was used as a curing agent. The polyurethane coating films were prepared by mixing the base part with the curing agent in an appropriate ratio at room temperature. The polyurethane coatings prepared using PDBA exhibited higher initial viscosity, but much longer pot life, compared to those prepared using MOCA under the same conditions, due to lower reactivity of PDBA. The tensile strength and tear strength of the coating films were much weaker. However, the pot life, tensile strength, elongation, and tear strength of the coating films, prepared using PDBA in the presence of an increased amount of Pb(II)-octoate, were close to those of the coating films prepared using MOCA. Thus, it was concluded that PDBA can substitute MOCA in the preparation of polyurethane coatings as long as the reactivity of PDBA is enhanced using appropriate amounts of the catalyst or other appropriate catalyst.

Keywords : polyurethane, coating, MOCA, PDBA, catalyst

I. 서 론

폴리우레탄은 폴리올(polyol)을 주성분으로 하는 연질부(soft segment)와 이소시아네이트(isocyanate)와 저분자량의 디올(diol) 또는 디아민(diamine)의 사슬연장제로 구성된 경질부(hard segment)로 이루어진 블록형 고분자이다.¹ 폴리우레탄은 화학구조에 따라 물성의 변화가 다양하여, 탄성체에서 엔지니어링 플라스틱에 준하는 폭 넓은 물성을 지닌 소재로서 엘라스토머, 코팅제, 접착제 등 산업적으로 널리 활용되고 있다.² 특히, 폴리우레탄을 사용한 제품 중에서, 폴리우레탄 코팅제는 고부가가치와 높은 기술력을 바탕으로 건축과 도목에 많이 적용되고 있으며, 수요가 매년 증가되고 있다. 건축용 코팅의 대표적인 탄성체는 방수제(waterproof coating)와 바닥재(floor coating)인데, 피도체가 대부분이 콘크리트인 건축구조물에 우수한 탄성과 접착력을 가지는 폴리우레탄 소재가 주로 사용되고 있다.³

폴리우레탄 방수제 및 바닥재를 구성하는 원료 중 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) (MOCA)은 폴리우레탄 전구체와 반응함으로써 폴리우레탄의 경질부를 형성하며 코팅의 반응성, 인장강도, 신율 등에 큰 영향을 주고 있다 (Figure 1, Table 1).² 그러나 MOCA는 구조적으로 분자당 2개의 염소원자가 붙어 있기 때문에, Environmental Protection Agency(EPA)에서는 가장 독성이 큰 물질 중의 하나로 분류하고 있다. 국내에서도 이미 1998년에 산

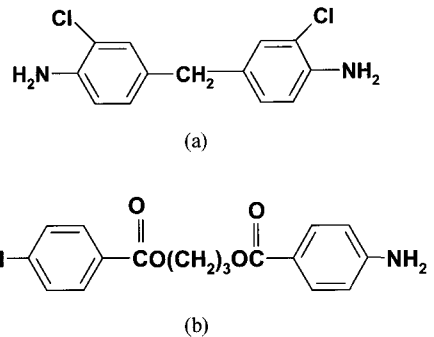


Figure 1. Chemical structures of (a) 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) (MOCA) and (b) 1,3-Propanediolbis(4-aminobenzoate) (PDBA).

Table 1. Basic Physical Properties of MOCA and PDBA

Item	MOCA	PDBA
Molecular weight (g/mol)	267.2	314.3
Melting point (°C)	98	124-127
Amine value (mmol/g)	7.4-7.6	6.4-6.6
Density (g/ml)	1.26	1.14

업안전보건법 39조에 의거하여 유독물질로 분류하고 있다.⁴ 따라서 머지않아 이 물질의 사용이 규제될 것으로 예측되고 있다.

1,3-propanediolbis(4-aminobenzoate) (PDBA)는 MOCA와 유사한 구조를 가지고 있지만 독성이 거의 없는 것으로 알려져 있다. 문헌에 의하면,^{2,5-8} 열경화의 조건하에서 PDBA를 사용하여 제조된 폴리우레

탄 필름의 물성이 MOCA를 사용할 때와 유사하거나 오히려 약간 향상될 수 있다고 알려져 있다. 그러나 실온에서 경화가 이루어지는 건축용 폴리우레탄 코팅제의 제조에 대해서는 MOCA와 PDBA의 비교실험에 대한 연구결과가 아직까지 문헌에 발표되지 않았다.

본 연구에서는 건축용 폴리우레탄 코팅제의 제조에 있어서, 가교제로서 PDBA가 유독성 물질인 MOCA의 대체 가능성을 타진하기 위하여, 폴리우레탄 코팅제를 제조하고 제반 특성들을 비교분석하였다. 따라서 본 논문에서는 폴리우레탄 코팅의 제조와 코팅 필름의 가사시간, 신율, 인장강도 및 인열강도 등에 대하여 기술하였다.

II. 실험

1. 시 약

폴리우레탄 코팅제의 제조에 사용된 원료는 폴리옥시프로필렌글리콜 (PPG-1000, PPG-2000, PPG-3000, PPG-2100, 금호석유화학(주)), 디옥틸프탈레이트 (DOP, 애경유화), 조색제(TD-4500, 태솔), 탄산칼슘 (NAC-400, 10.5 μ m, 우진케미칼), xylene (SK Chem), 촉매 (Pb(II)-octoate, 24%, 진양화성), 소포제 (AIREX-931, Tego Chem), 침전방지제 (Tediset 410-20, TEDI), 분산제 (Nuospense 657, CONDEA Servo LLC), MOCA (Kingyorker, 중국), PDBA (Sigma-Aldrich) 및 경화제 (JU2250, NCO%=5.6%, 정우화인) 등이다.

2. 폴리우레탄 코팅 필름의 제조

PPG-2000이 담긴 4구 플라스크에 MOCA 혹은 PDBA를 넣고 교반하면서 완전히 녹을 때까지 110 $^{\circ}$ C 혹은 120 $^{\circ}$ C로 열을 가하였다. 폴리올(PPG-3000, PPG-2100 triol), 첨가제 및 조색제 등을 첨가하여 300 rpm으로 교반하였고, xylene과 탄산칼슘을 첨가하여 1000 rpm으로 약 2시간 동안 교반함으로써 폴리우레탄 코팅제의 주체부(part A)를 제조하였다.⁹ 조성 성분들의 함량은 Table 2에 나타난 바와 같다. 제조된 폴리우레탄의 주체부는 60 $^{\circ}$ C의 진공 오븐에서 24시간 동안 탈포시켰다. 폴리우레탄의

Table 2. Compositions of Part A and B for Preparation of PU Coatings

Ingredient		PW-1	PW-2	PW-3
Part A	MOCA	3.3	-	-
	PDBA	-	3.3	3.3
	PPG-2000	7.22	7.22	7.22
	PPG-3000	16.0	16.0	16.0
	PPG-2100(triol)	6.0	6.0	6.0
	CaCO ₃	56.5	56.5	56.5
	Tinter	3.0	3.0	3.0
	Xylene	4.4	4.4	4.4
	Anti-settleing	0.9	0.9	0.9
	Defoamer	0.3	0.3	0.3
Catalyst	0.65	0.65	1.65	
Part B	TDI-80	NCO%= 5.6% Part A: Part B=100:25(wt/wt %)		
	PPG-2100			
	PPG-2000			

경화제(part B)는 toluene diisocyanate와 PPG-2000/PPG-2100으로부터 제조된 고분자 전구체로서 사슬 말단에 이소시아네이트가 존재하며 액상이다. 경화제의 NCO와 주체부의 OH 당량비가 1.05/1이 되도록 혼합하여 상온에서 필름을 제조하였다.

3. 물성측정

폴리우레탄 코팅제의 점도는 Brookfield Digital Viscometer(Model: DV-1+, Brookfield Engineering Laboratories, Inc.)를 이용하여 25 $^{\circ}$ C에서 측정하였다 (spindle#3, 6rpm). 폴리우레탄 코팅제의 주체와 경화제를 혼합한 후 도포하였을 때 도료의 흐름성, 기포상태, 초기경화 및 완전경화시간에 대하여 비교하였다. 또한 일정량의 주체와 경화제를 혼합한 후 점도가 100,000 cps에 도달하는 시간을 가사시간(pot life)으로 하였다. 침전특성은 폴리우레탄의 주체부를 투명 메스실린더에 넣고 60 $^{\circ}$ C에서 7일간 방치한 후, 비교하였다. 폴리우레탄 코팅제의 물성 측정을 위한 시험편의 크기, 모양 및 개수는 KSM 6518의 규정에 따랐다. 물성측정을 위하여 주체와 경화제를 혼합한 후 실온에서 형성된 필름은 25 $^{\circ}$ C에서 7일간 건조하였으며, 시험편의 두께는 대략 1

mm로 측정되었다. 인장성능의 실험은 인장시험기의 최대하중이 10 kgf인 것으로 하였다. 시험편은 표준 상태에서 1시간 이상 방치한 후 인장 시험기에 부착하고 500 mm/min의 인장속도로 시험편이 파단될 때까지 인장하였다. 인열강도 및 파단시 신율도 동일한 조건에서 측정하였으며, 시험편 3개의 평균값으로 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

주제부는 가교제 형태와 Pb(II)-octoate의 첨가량에 따라서 3 가지 종류로 제조되었다. 즉, 가교제로서 MOCA, PDBA, 혹은 PDBA와 과량의 촉매로부터 주제부를 제조하였다. 주제부에 적당량의 경화제를 혼합하여 실온에서 코팅 필름을 제조하였고 이들을 각각 PW-1, PW-2 및 PW-3로 나타내었다. 가교제가 포함되어 있는 주제부와 경화제의 혼합 후, 시간에 따른 점도의 변화를 Figure 2에 나타냈다. 전형적인 폴리우레탄 코팅제에 있어서는, 일정한 시간이 경과하면 서서히 가교가 일어나면서 점차적으로 겔화가 진행되며, 일정시간이 경과한 후에는 급격한 점도변화가 일어나서 더 이상의 흐름성이 발생되지 않는다. MOCA를 가교제로 사용한 PW-1 경우에는 이러한 전형적인 폴리우레탄 코팅제의 경화특성이 관찰되었다. 즉, 초기에는 점도가 완만하게 증가하다가 40여분이 경과한 후에는

급격히 증가하여 가사시간이 75분 정도로 측정되었다. 반면에, PDBA를 사용하여 제조된 PW-2는 PW-1에 비해 초기점도는 약간 높게 나타났으나 시간에 따른 점도의 증가가 거의 선형적으로 완만하게 진행됨으로써 가사시간이 무려 115 분 정도로 측정되었다. 이러한 결과는 PDBA의 반응성이 실온에서는 MOCA 보다 매우 낮기 때문인 것으로 이해되고 있다. 또한 필름 내부에는 다량의 기포가 존재하였으며, 도료의 흐름성은 초기의 높은 점도 때문에 PW-1에 비해 떨어졌다. 초기의 높은 점도는 MOCA에 비하여 PDBA의 용점이 높고 분자량이 크기 때문인 것으로 판단된다.

PDBA의 가사시간을 단축시킬 수 있는 가장 쉬운 방법은 촉매의 첨가량을 증가시키는 것이다. 따라서 본 실험에서는 PDBA의 첨가량을 고정시키고 촉매 첨가량을 0.65 wt%에서 1.65 wt%로 증가시킴으로써 PW-3를 제조하였다. PW-3의 초기 점도는 PW-2 보다 더 높게 관찰 되었는데, 이는 촉매의 높은 농도로 인하여 초기 반응이 많이 진행되었기 때문인 것으로 생각된다. 시간에 따른 점도의 변화는 PW-2와 유사하게 거의 선형적으로 증가하지만, 가사시간은 90분 정도로 크게 단축되었다. 이 정도의 가사시간은 MOCA를 사용한 PW-1의 경우에 비하여 다소 느리지만 현장에 적용하는데 있어서 불편이 없다고 판단된다. 만일 촉매 첨가량을 약간 더 증가 시킨다면, 가사시간은 MOCA를 사용할 때와 같거나 더 단축시킬 수도 있을 것으로 기대된다.

건조된 코팅 필름의 인장강도와 인열강도를 Figure 3에 나타내었다. 인장강도와 인열강도의 크기는 PW-1>PW-3>PW-2 순서로 측정되었다. 즉, PDBA를 사용하여 제조한 코팅제가 MOCA를 사용하여 제조한 코팅제보다 약한 물성을 나타냈다. 이러한 물성 저하의 주 원인은 PDBA의 낮은 반응성 때문인 것으로 판단된다. 즉, Figure 2에 대하여 이미 설명한 바와 같이 PDBA의 반응성이 실온에서는 MOCA 보다 매우 낮기 때문에, PDBA로부터 제조된 폴리우레탄의 분자량은 MOCA로부터 제조된 폴리우레탄의 분자량보다 작을 것으로 예측된다. 다른 모든 조건이 같을 경우, 인장강도는 고분

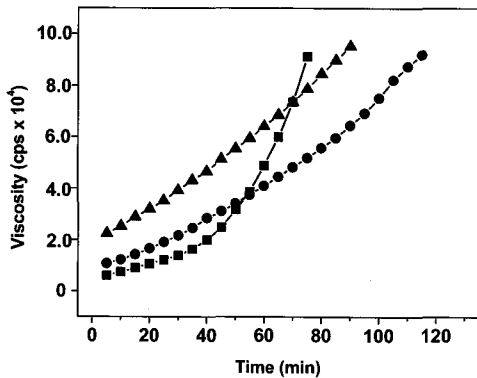
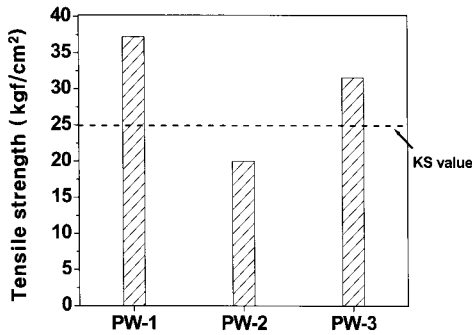
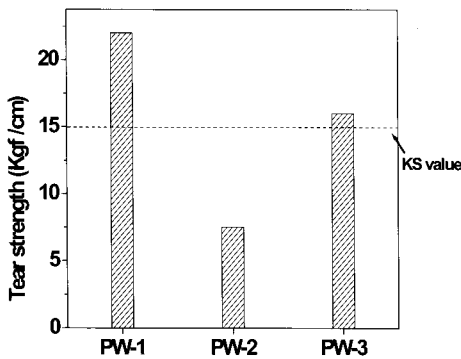


Figure 2. Viscosity change of PU coating as a function of time. The symbols of ■, ● and ▲ represent PW-1, PW-2 and PW-3, respectively.



(a)



(b)

Figure 3. Tensile strength(a) and tear strength(b) of polyurethane coating films of PW-1, PW-2 and PW-3.

자의 분자량에 크게 의존하게 된다.¹⁰ 결국 PDBA로 제조된 폴리우레탄의 상대적으로 작은 분자량은 더 낮은 인장강도를 나타낼 수밖에 없다. 인열강도의 크기도 유사하게 설명될 수 있지만, 가교밀도의 영향도 매우 클 것으로 판단된다. 즉, PW-2의 경우에는 낮은 반응성으로 인하여 가교밀도가 PW-1에 비하여 매우 낮을 것으로 기대된다. 따라서 PW-1에 비하여 PW-2의 인열강도가 매우 작은 것은 폴리우레탄의 낮은 분자량과 낮은 가교밀도 때문인 것으로 이해되고 있다. 그러나 PW-3의 경우에는 PW-1의 인장강도와 인열강도 값에 많이 접근하여 유사한 값을 나타내었다. PW-3의 인장강도와 인열강도가 많이 향상된 것은, 과량의 촉매 사용으로 상온에서 PDBA의 반응성이 향상되어 폴리우레탄의 분자량과 가교밀도가 각각 크게 증가하

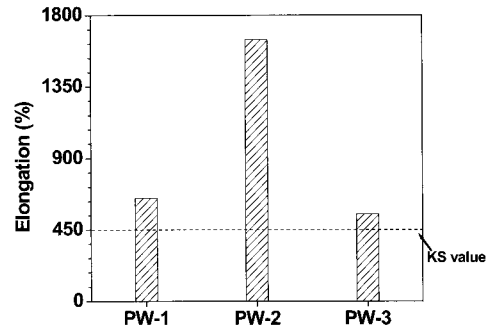


Figure 4. Elongation of polyurethane coating films of PW-1, PW-2 and PW-3.

였기 때문인 것으로 판단된다. Figure 3a에 나타난 바와 같이 PW-3의 인장강도는 PW-1보다는 약간 작지만 여전히 상온에서의 KS 규정치 보다 더 높은 값을 나타내고 있기 때문에, MOCA 대체물질로서 PDBA를 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

선형 폴리우레탄의 신율은 일반적으로 연질부를 형성하는 폴리올의 형태와 폴리우레탄의 분자량에 크게 의존한다.¹¹ 폴리우레탄 코팅에서는 완전한 선형 폴리우레탄이 아니라 부분적으로 가교된 폴리우레탄이 형성된다. 가교에 영향을 미치는 것은 주로 PPG-2100과 MOCA 혹은 PDBA이다. 본 실험에서는 모든 조건이 동일하고 가교제만이 다르다. MOCA는 반응성이 높은 가교제이기 때문에 정상적인 가교가 이루지는 반면에, PDBA는 낮은 반응성으로 인하여 폴리올들과 폴리우레탄 전구체들의 대부분이 먼저 반응할 것이다. 이렇게 형성된 폴리우레탄의 가교밀도는 MOCA를 사용하여 제조된 폴리우레탄 필름에 비하여 매우 낮을 것으로 예측된다. 일반적으로 가교밀도가 높으면, 신율은 감소한다. 따라서 PW-1에 비하여 가교밀도가 낮은 PW-2의 신율이 더 크게 나타날 것으로 예측할 수 있다. 그러나 PW-3의 경우에는 PW-1의 신율과 유사한 값을 나타내었다. PW-3의 신율이 많이 감소된 것은 위에서 이미 언급한 바와 같이 과량의 촉매 사용으로 인하여 PDBA의 반응성이 향상되어 MOCA와 유사한 정도로 가교 밀도가 증가하였기 때문인 것으로 이해되고 있다. PW-3의 신율이 PW-1보다는 약간 작지만 여전히 KS 규정치 보다

더 높은 값을 나타내고 있다.

IV. 결 론

폴리우레탄 탄성체의 가교제로서 MOCA와 PDBA를 사용하여 폴리우레탄 코팅 필름을 제조하였다. 상온에서는 PDBA의 낮은 반응성으로 인하여 동일한 조건에서는 가사시간, 인장강도, 인열강도 등의 특성이 MOCA를 사용한 경우에 비하여 상당히 미흡한 것으로 측정되었다. 그러나 반응촉매인 Pb(II)-octoate의 첨가량을 증가시킬 경우에는 PDBA의 반응성이 향상되어 MOCA를 사용하여 제조한 코팅재의 제반특성과 유사하게 되었다. 또한 과량의 촉매와 PDBA를 사용하여 제조된 코팅필름의 물성은 모두 상온에서 KS 규정치 보다 더 높은 값을 나타내었다. 따라서 현장에 적용 가능한 코팅재를 제조하는데 있어서도 촉매의 첨가량을 적절히 조절하거나 혹은 적당한 다른 형태의 촉매를 사용하면, PDBA가 가교제로서 MOCA를 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 두뇌한국21사업(‘나노소재 공정연구팀’)에 의하여 지원되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. H. Saunders, K. C. Frisch, "Polyurethanes Chemistry and Technology", Interscience, New York, 1962.
2. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Applied Science Publishers LTD, London and New York, 1982.
3. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd ed, Carl Hanser, Verlag Munich Vienna New York, 1994.
4. 환경부, 유독물고시, 1998.
5. L. D. Cerankowski, N. Mattucci, C. Richard, U. S. Patent 3932360 (1976).
6. B. Holm, U. S. Patent 4283549 (1981).
7. T. Harada, and C. Yazawa, U. S. Patent 4476318 (1984).
8. P. Barrows, and V. J. Gajewski, U. S. Patent 6111129 (2000).
9. S. I. Lee, D. B. Kim, G. S. Yang, W. Y. Kim, Y. S. Byoun, and Y. S. Lee, "Preparation and characterization of polyurethane waterproof coatings containing fly ash", *Elastomer*, **38**, 243 (2003).
10. T. O. Ahn, I. P. Hong, J. H. Kim, and H. M. Jeong, "Properties of polyurethane elastomer. 2. The effect of hard segment structure", *Polymer(Korea)*, **14**, 608 (1990).
11. T. O. Ahn, S. Y. Lee, S. W. Lee, and H. M. Jeong, "Properties of polyurethane elastomer. 1. The effect of molecular weight and composition of soft segment", *Polymer(Korea)*, **14**, 497 (1990).