

도료용 폴리올 종류에 따른 폴리이소시아네이트와의 반응성

서석환 · 서차수 · 박진환[†]

부경대학교 응용화학공학과 공업화학과
(2008년 4월 10일 접수, 2008년 7월 15일 채택)

The Reactivity of Different Polyols for Paint to Polyisocyanate

Seok-Hwan Seo, Cha-Soo Suh, and Jin-Hwan Park[†]

Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 608-379, Korea
(Received April 10, 2008; accepted July 15, 2008)

2액형 폴리우레탄(Polyurethane)도료는 폴리올과 폴리이소시아네이트가 반응하여 분자간 3차원 망상구조를 형성하기 때문에 도막물성 및 작업성이 매우 우수하여 공업용 소재의 도장용으로 많이 사용하고 있다. 2액형 폴리우레탄도료는 사용목적에 따라 크게 알키드 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에스테르 변성 아크릴 폴리올 및 아크릴 폴리올로 분류되고 있으며, 수지의 화학적 특성에 따라 반응성 및 건조조건에 따라 도막의 물성차이가 많이 발생하기 때문에 현장적용에 어려움이 있다. 따라서 본 연구는 폴리우레탄 도료의 균일한 반응성 및 물성을 개선하기 위하여 수지의 점도, 용제 및 산가를 동일한 조건으로 하고, 폴리올의 화학적 조성에 따라 분자 중 OH 함유량과 촉매를 다르게 하고, 여기에 폴리이소시아네이트를 경화제로 하여 각각의 반응속도 및 반응 정도를 Rheometer, DMA, FTIR 등을 이용하여 측정하였다. 그 결과 폴리우레탄 도료에서 폴리올과 폴리이소시아네이트와의 반응성은 촉매, 폴리올 중 OH 함유량 및 화학적 조성에 따라 각각 다른 결과를 나타내었으며, 반응 온도 및 촉매에 따라 폴리에스테르 폴리올이 가장 빨랐고, 알키드 폴리올이 가장 늦었다. 그리고 아크릴 폴리올과 변성 아크릴 폴리올은 반응온도 및 촉매에 따라 반응이 다르게 나타났고, OH 함량에 따른 반응성은 OH 함량이 높을수록 빠른 것을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 반응성 및 도막의 물성이 우수한 조건을 선택하면 현장적용의 어려움이 개선될 것으로 판단된다.

2 Components polyurethane coatings are widely used for the industrial coating in general because of its excellent film performance and the workability which were brought by the 3 dimensional cross linked chain structures being formed after the reaction between polyol and polyisocyanate. 2 components polyurethane can be classified into alkyd polyol, polyester polyol, acrylic polyol and polyester modified acrylic polyol depending on where it is used. This research was conducted under the conditions below; different chemical compositions of resin for paint, set the same conditions of viscosity, thinner and acid value, set alternative polyols, OH values and catalysts, set alternative polyisocyanate hardeners of the paint, measure the reaction rates and dynamic mechanical characteristics using RPT-3000, Rotation Rheometer, DMA and FTIR. The research found that the reactivity between polyol and isocyanate influences the film performance and workability depending on the catalysts, OH values and chemical compositions. We find out that different reaction rate of acrylic polyol and polyester modified acrylic polyol with poly-isocyanate is not influenced on temperature and catalyst. In addition, reaction speed of high hydroxyl content polyol is faster than low hydroxyl equivalent. These results can improve difficult working condition to apply urethane coating.

Keywords: polyurethane, DMA, polyol, FTIR, OH values, workability

1. 서 론

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

키드 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에스테르 변성 아크릴 폴리올 및 아크릴 폴리올 등으로 분류하고 있다.

폴리올의 반응성은 히드록시기의 전기 음성도에 의해서 영향을 받으며, 그 전기음성도가 높을수록 반응이 빨라진다. 전기 음성도는 히드록시기 결합의 전자주개 또는 전자받개 그룹의 근접 정도에 따라 달라진다. 대부분 유기수지에서 heteroelement (이종원소)는 수지에 존재하지 않지만 alkyl 또는 oxygenated group과 같은 전자주개가 히드록시기와 근접해 있다면 반응도에서 활성화하 효과를 가진다. 20 °C에서 방향족 이소시아네이트와 다양한 OH기의 반응성은 secondary OH기가 1이었을 때 primary OH기 속도가 2~4배 빠르며 tertiary OH

[†] 교신저자 (e-mail: jhpark@pknu.ac.kr)

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

구 분	화학적 조성	당 량	분자량	성상	비점(°C)
Castor oil	RCOOR"	310	310	액체	
Coconut oil fat acid	RCOOH	210	210	액체	
Dipropylene glycol	(CH ₃ CH(OH)CH ₂) ₂ O	67.1	134.2	액체	230
Trimethylol ethane	CH ₃ C(CH ₂ OH) ₃	40.1	80.2	고체	
Pentaerythritol	C (CH ₂ OH) ₄	34	68.0	고체	
Trimethylol propane	CH ₃ CH ₂ (CH ₂ OH) ₃	44.7	134.1	고체	295
Glycerol	HOCH ₂ CHOHCH ₂ OH	30.7	61.4	액체	290
Ethylene glycol	HO(CH ₂) ₂ OH	31	62	액체	198
Propylene glycol	HC ₃ CH(OH)CH ₂ OH	38.1	76.2	액체	187
Neopentyl glycol	(HOCH ₂) ₂ C(CH ₃) ₂	52.1	104.2	고체	

기가 0.01, 물의 OH기가 0.4, 페놀의 OH기가 0.01로 그 반응성 정도를 나타낸다.

본 연구에서는 2액형 공업용 우레탄 도료의 물성에 있어 폴리올의 화학적 성질 및 도막의 가교밀도가 많은 영향을 미치기 때문에 2액형 우레탄도료용 바인더의 최적 물성조건을 시험하기 위하여 건조도막의 점탄성 성질을 이용하였다. 따라서 각 수지의 화학적 조성을 다르게 하고, 용제, 점도 및 산가를 동일한 조건으로 하고, 서로 다른 형태의 8가지 폴리올에 폴리이소시아네이트 경화제를 혼합하여 각각의 반응속도 및 반응 정도를 동적기계적 특성을 측정하여, 기존의 기계적 물성과의 관계를 검토했다. 또한 폴리올의 점도, 히드록시기 함량, 산가 및 용제를 동일하게 희석한 수지를 용제 종류별로 신나 건조성과 경화성 관련요소를 일정하게 한 후 폴리올 수지의 T_g, 수평균 분자량과 중량평균 분자량을 측정하여 polydispersity (Mw/Mn)값을 구하였다. 그리고 우레탄 경화도막의 대수 감쇄율(Log Damp, Tan δ)값, 경화도막 T_g, cycle time 측정에 의한 경화속도, loss modulus 및 storage modulus 값을 측정하여 2액형 우레탄도료의 경화속도와 pot life 측정, 올리고머들의 동적 점탄성을 측정하여 유변학적 이론을 도료제조에 적용하여 도료의 물성 개선 및 합리적으로 응용할 수 있도록 하기 위함이다[1-4].

2. 실험

2.1. 시약

알키드 폴리올, 폴리에스테르 폴리올 및 폴리에스테르 변성 아크릴 폴리올 수지의 합성에 사용된 원료는 Table 1과 2에 나타난 것과 같다. Coconut fatty acid (COCOFA), phthalic anhydride (PAn), maleic anhydride (MAN), terephthalic acid (TPA), isophthalic acid, adipic acid (Ad.A)를 사용하였고, 다가알콜로는 trimethylol propane (TMP), pentaerythritol (PENTA), neopentyl glycol (NPG), 1,6-hexandiol (1,6-HD)을 정제 없이 사용하였다.

Polyester 변성아크릴 polyol 수지 및 acrylic polyol수지의 합성에 사용된 원료는 Table 3과 4 중 styrene monomer (SM), methyl methacrylate (MMA), acrylic acid (A.A), methacrylic acid (MA.A), ethylhexyl acrylate (EHA), butyl acrylate (BAM), ethyl acrylate (EAM)와 hydroxy ethyl acrylate (HEA), hydroxy ethyl methacrylate (HEMA)를 사용하였고, 중합개시제로는 t-butyl perbenzoate (TBPB)과 benzoyl peroxide (BPO), 용제는 Table 5에서의 xylene, n-butyl acetate를 사용하였다.

경화제 polyisocyanate prepolymer는 HDI trimer 구조와 TDI adduct

화합물(Desmodure N-3300, NCO % = 21.6, Desmodure L-75 NCO % = 13.5)을 사용하였으며, 경화촉매는 지방족 폴리이소시아네이트에 DBTDL (dibutyl tin dilaurate), 방향족 이소시아네이트계 사용되는 아민계 촉매는 Desmorapid PP (tertiary amine)를 사용 하였고 투명도료 제조 시에는 소포제 BYK 065와 표면조정제 BYK 358을 사용하였다.

2.2. 합 성

2.2.1. 아크릴 폴리올의 합성

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

2.2.2. 알키드 폴리올의 합성

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

2.2.3. 폴리에스테르 폴리올의 합성

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

2.2.4. 폴리에스테르 변성 아크릴 폴리올의 합성

반응기에 phthalic anhydride, maleic anhydride, adipic acid를 넣고 다

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

구 분	화학적 조성	당 량	분자량	성상	비점(°C)
Adipic acid		73.1	146.1	고체	
Fumaric acid		58.0	116.0	고체	
Isophthalic acid		83.1	166.2	고체	
Maleic anhydride		49.0	98.0	고체	200
Phthalic anhydride		74.1	148.2	고체	284
Succinic acid		59.0	118.0	고체	235

Table 3. The Main Types of Monomers for Acrylic Polyol

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

Table 4. The Main Types of Initiators for Acrylic Polyol

화합물	반감기(h)		활성화 에너지(kcal/mol)	특성
Benzoyl peroxide	74 °C	10.0	31.1	일반적 분말
di-t-Butyl peroxide	124 °C	10.0	37.3	액상 고온분해형
Cumene hydroperoxide	158 °C	10.0	30.0	고온 분해형
t-Butyl hydroperoxide	167 °C	10.0	-	고온 분해형
t-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate	72.5 °C	10.0	29.2	취급안정
t-Butyl peroxy benzoate	104 °C	10.0	35.2	취급안정
Azobi dimethyl-valeronitrile	48 °C	10.0	29	저온 분해형
Azobis-isobutyronitrile	32 °C	10.0	34	일반적 분말

Table 5. The Solvent Characteristics for Polyurethane Coating

Solvent/blend	Content of the blend	HBA	Viscosity (cp)
MPA	100	10.5	1.2
Xylene/MPA	55/45	7.0	0.89
MAK	100	9	0.81
n-Butyl acetate	100	8	0.73
Xylene/Ethyl acetate	30/70	7.2	0.5
Ethyl acetate	100	8.4	0.46
Acetone	100	12.5	0.32

가 알콜로 trimethylol propanol, neopentyl glycol을 넣은 후, N₂ gas를 붙여넣은 상태에서 220 °C까지 서서히 승온시켜 산가가 5 mg KOH/g 이하일 때까지 반응시킨 후 냉각하여 160 °C 이하에서 다가산을 추가로 넣고, 다시 220 °C까지 서서히 승온시킨 후 xylene을 환류시켜 일정한 점도 및 산가가 될 때까지 유지시킨 뒤 진공으로 xylene을 회수한 다음 냉각시켜 수지의 고형분을 60 wt%로 조절하고 xylene/n-butyl acetate = 8/2로 희석한 후 반응기에 xylene, n-butyl acetate 및 합성한 폴리에스테르수지를 넣고 95~100 °C로 승온시킨 뒤 styrene monomer, methyl methacrylate, ethylhexyl acrylate, butyl acrylate, hydroxy ethyl methacrylate 단량체와 중합개시제로서 TBPB, BPO를 넣어 혼합액을 3 h 동안 적하하고 초기 개시제의 5%를 1 h 뒤에 추가한 뒤 3~4 h 반응시켜 중합체를 얻었다. 각 수지는 수산기 값과 Fox 식으로 계산한 이론상의 T_g 값을 50 °C로 하고 OH함량이 4%인 수지들은 Gardner 점도로 V-W, OH함량이 2%인 수지들은 Z2-Z3으로 설계하였고, 수지의 고형분은 60 wt%로 하여 xylene/n-butyl acetate = 8/2

의 비율로 희석하였다[9].

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

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

우레탄 폴리올 수지의 조성과 경화온도는 가교밀도, 가교점 분포 및 망상구조의 형태와 관련된 고분자 점탄성 성질에 영향을 미친다. 일반적으로 가교밀도가 증가하면 가교점간 분자량 분포가 불균일하게 되어 분자쇄가 변형되기 때문에 Tan δ 값이 작아지고, 가교점의 분자쇄가 변형되기 쉬울수록 Tan δ 값이 커지게 된다. 따라서 Tan δ 값이 작을수록 또는 T_g가 높을수록 반응이 더 진행되었다고 할 수 있다.

2.4. Rotational Rheometer를 통한 gel time 측정원리

열경화성 고분자의 경화반응 중 점성도 변화에 의한 유변학적 연구가 많이 보고되고 있다. 그 중에서 열가소성수지의 점성도의 온도 의존성을 나타내기 위한 William Landel Ferry식을 수정하여 열경화성수지의 유변학적 변화를 예측하는 연구도 진행되고 있다. 점탄성체가 탄성고체로 변화하는 것이 열경화성수지 도료의 가교반응에서 점탄성을 나타낸다. 그러나 반응 중 다양한 분자형태를 가지기 때문에 분자구조와 레오로지 관계에 대한 설명이 부족한 실정이다. 경화반응이 일어나 분자량이 무한대로 접근할 수 있는 지점이 망상구조로 형성되

Table 6. Test Results of the Urethane Film Reaction with N-3300, L-75 and Various Polyol Resins Measured by DMA, Rheometer and RPT 3000

시험명	수지명	A/C-0724 (A)		Alkyd-0725 (B)		PE-0725 (C)		PE-A/C-0831 (D)		A/C-1106 (H)	
		N3300	L75	N3300	L75	N3300	L75	N3300	L75	N3300	L75
DMA 50 (μm)	Tan δ 80 × 1 hr	0.86	0.78	1.035	0.75	0.8	0.725 (0.68)	0.96	0.725	0.89	0.725
	Tg (°C) 80 × 1 hr	73(48)	109 (84)	67 (76)	105 (106)	42 (48)	54(58) (60)	61 (49)	80 (68)	82 (50)	104 (72)
Rheometer (Tan δ = 1, °C)		109	114	130	130 ↑	75	100	115	119	113	115
RPT 3000 (Cycle time) 40 (μm)		2	2	5	5	1	1	3	4	4	3

* RPT-3000 cycle time은 빠르기 순으로 표시(1; 빠름, 5; 느림)

Table 7. Test Results of the Urethane Film Reaction with N-3300 and Various Polyol Resins Contained 10% DBTDL (0.2%, 1%) Measured by DMA, Rheometer and RPT 3000

시험명	수지명	A/C-0724 (A)	Alkyd-0725 (B)	PE-0725 (C)	PE-A/C-0831 (D)	A/C-1106 (H)	
		DBTL	DBTL	DBTL	DBTL	DBTL	
		N3300	N3300	N3300	N3300	N3300	
DMA 50 (μm)	Tan δ	80 × 1 hr	0.78 (0.86)/0.2%	1.03 (1.0)/0.2%	0.97 (0.785)/0.2%	0.83 (0.965)/0.2%	0.84 (0.90)/0.2%
		120 × 1 hr	0.835	0.915	1.1	0.94	0.8949
	T _g (°C)	80 × 1 hr	68.30 *75.21/0.2% (44)	67 *70.55/0.2% (76)	39 *46.82/0.2% (45)	58 *61.02/0.2% (45)	82 *76.99/0.2% (50)
		120 × 1 hr	80.22	67.67	56.58	69.17	86.641
Rheometer (Tan δ=1, °C)		97 (107, 5% PP 0.25)	113 (121, 5% PP 0.25)	54 (79, 5% PP 0.25)	95 (107, 5% PP 0.25)	102	
RPT 3000 (Cycle time) 40 (μm)		2	4	1	5	3	

* RPT-3000 cycle time는 빠르기 순으로 표시(1; 빠름, 5; 느림)

는 순간이며, 이 순간을 겔화점이라 한다. 겔화 지점은 실험적으로 구하기가 힘들어 초기점도에 대한 상대점도가 1000~10000에서의 겔점 또는 storage modulus와 loss modulus가 일치하는 점 즉, Tan δ 값이 1인 지점을 겔화점으로 하였다[10].

2.5. Pendulum 점탄성 측정기에 의한 경화반응 측정원리

Pendulum 점탄성 측정기는 주어진 경화온도에서 진동주기와 Damping 값을 나타내는데 진동주기는 도료의 경화반응이 열에 의해 진행됨에 따라 가교반응 및 가교결합이 일어나면서 시료의 탄성이 커지기 때문에 진동주기가 짧아 지고 Log Damping 값이 변하게 된다. 그것은 강제진자(Rigid-Body Pendulum)의 진동감쇄로서 도막형성과정의 점탄성을 측정하는 것으로 강제진자의 회전축 부분에 도막이 형성되어 자유진동을 시키면 도막의 점탄성 변화에 응답하여 Pendulum 진동주기 T 및 대수 감쇄 Δ가 변한다. 이 때 Pendulum의 회전축 부분에 있어서 도막의 역학적 응답을 Pendulum 진동운동으로 취급하고 T 및 Δ를 측정하여 도막의 동적모듈러스 G' 및 손실모듈러스 G''로 나타내는 도료의 열경화 반응 과정변화를 측정 할 수 있다. 이 진동계에 있어서 Pendulum이 정지 지점으로부터 swing 각 만큼 변위하면 도막은 변이속도 및 변이량에 의하여 Knife edge의 측면에 대하여 Figure 1과 같이 수직방향의 응력을 발생한다.

2.6. FT-IR에 의한 관능기의 변화 측정원리

Polyol과 isocyanate prepolymer의 배합비는 NCO/OH = 1/1의 화학당량비로 혼합하여 50 μm의 건조도막 두께로 만들어 건조기 온도 80~120 °C에서 20, 30, 60, 90 및 120 min 동안 경화시켜 도막의 온도 별로 반응율을 측정한다. 그 경화율의 측정은 FT-IR (BIO-RAD Co. Ltd, FT-165 형)의 스펙트럼 변화로 관찰하였다. 경화 전후의 NCO기 (2270 cm⁻¹)의 흡광도의 변화에 따라 관능기의 감소율을 관찰하는 방법으로 시간 및 온도에 따라 화학적 반응의 완성도를 측정한다[11].

3. 결과 및 고찰

3.1. 동적 점탄성 측정기(DMA)에 의한 경화 반응 측정

Table 8과 9에 나타난 히드록시기 함량이 같은 폴리올들과 2개의

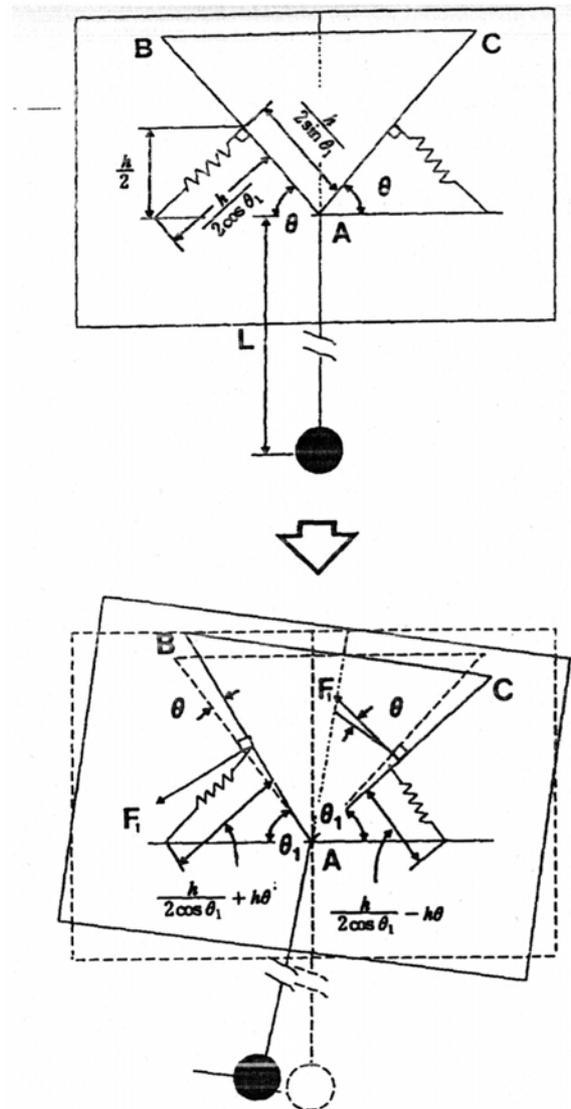


Figure 1. Mechanical model of a rigid-body pendulum.

Table 8. Test Results of the Urethane Film Reaction with L-75 and Various Polyol Resins Contained 5% Desmodur Rapid PP 0.2%, Measured by DMA, Rheometer and RPT 3000

시험명	수지명		A/C-0724 (A)	Alkyd-0725 (B)	PE-0725 (C)	PE-A/C-0831 (D)	A/C-1106 (H)
			PP	PP	PP	PP	PP
			L75	L75	L75	L75	L75
DMA 50 (μm)	Tan δ	80 × 1 hr	0.72	0.85	0.75	0.78	0.74
	T _g (°C)	80 × 1 hr	119 (94)	109 (118)	71 (77)	96 (84)	111 (78)
Rheometer (Tan δ =1, °C)			110 (108, 10% DBTDL 1%)	121 (121, 10% DBTDL1%)	93 (93, 10% DBTDL 1)	110 (107, 10% DBTDL 1)	116
RPT 3000 (Cycle time) 40 (μm)			2	5	1	4	3

* RPT-3000 cycle time는 빠르기 순으로 표시(1; 빠름, 5; 느림)

Table 9. Test Results of the Urethane Film Reaction of Different Hydroxy Value Acrylic, Alkyd and Polyester Polyol Resin with N-3300 (광호안 경화 후 증가 T_g)

시험명	수지명		Acrylic polyol		Alkyd polyol		Polyester polyol	
			0724 (A) 4%	0822 (E) 2%	0725 (B) 4%	0810 (F) 2%	0725 (C) 4%	0820 (G) 2%
			0724 (A) 4%	0822 (E) 2%	0725 (B) 4%	0810 (F) 2%	0725 (C) 4%	0820 (G) 2%
DMA 50 (μm)	Tan δ	80 × 1 hr	0.86	0.976	1.04	1.19	0.8	1.378
	T _g (°C)	80 × 1 hr	73(48)	67(28)	67(76)	61(58)	41.5(48)	33(37.3)
Rheometer (Tan δ =1, °C)			109	109	131	119	74.5	107
RPT 3000 (Cycle time) 40 (μm)			초반늦음 중간빠름	초반빠름 중간늦음	빠름	늦음	빠름	늦음

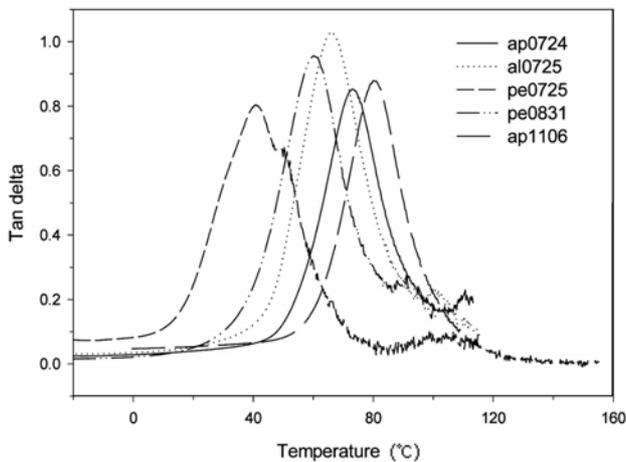


Figure 2. Tan delta and T_g of cured urethane film reaction of desmodur N3300 and various polyols at 80 °C for 60 min.

폴리이소시아네이트 경화제 N3300 및 L75와 반응시켜 만든 도막을 각각 50 μm 정도 두께로 조절하여 80 °C에서 60 min 건조하여 2일 방치 후 시험하였다.

Figures 2~4에서는 경화된 우레탄 도막의 T_g와 Tan δ (Log damping)값 DMA 측정은 분당 5 °C 승온 시키면서 그 최대 피크온도 일 때가 경화도막의 T_g로 하여 그 때의 대수 감쇄율을 시료의 점탄성 비로 나타내었다.

T_g는 반응온도가 높을수록 폴리에스테르수지보다 알키드 수지의 경화도가 급격하게 증가되어 가교반응에 의해서 Tan δ 값이 감소하

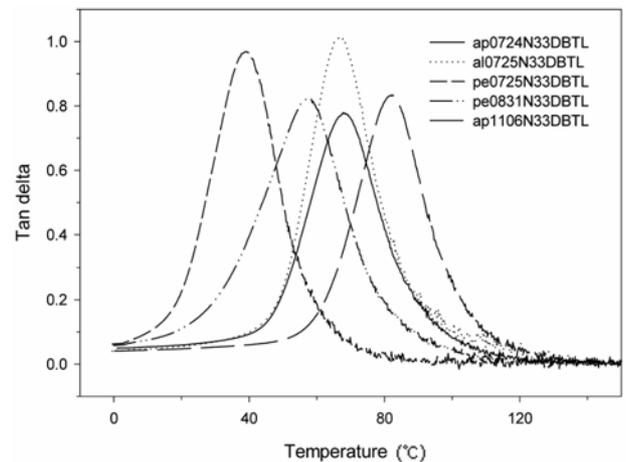


Figure 3. Tan delta and T_g of cured urethane film reaction of desmodur N3300 and various polyols with addition of DBTDL catalyst at 80 °C for 60 min.

였다.

Tables 6~10에 나타난 결과에서 Tan δ 값이 높은 것이 Tan δ 값이 낮은 것보다 기계적 물성이 상대적으로 우수하다고 할 수 있다.

Table 6에서 보듯이 히드록시기 함량이 같은 폴리올과 경화제 N-3300과 L-75의 80 °C, 1 h 경화 후 aging time 3일 후 반응성을 Tan δ 로 알 수 있다.

N-3300과의 반응성에서 Tan δ 값이 낮은 순으로 보면 C > A > H > D > B로 나타났으며, L-75와의 반응에서는 Tan δ 값이 C = H = D >

Table 10. Test Results of the Urethane Film Reaction of Different Hydroxy Value Acrylic, Alkyd and Polyester Polyol Resin with L-75
(괄호안 경화 후 증가 T_g)

시험명	수지명	Acrylic polyol		Alkyd polyol		Polyester polyol		
		0724 (A) 4%	0822 (E) 2%	0725 (B) 4%	0810 (F) 2%	0725 (C) 4%	0820 (G) 2%	
DMA 50 (μm)	Tan δ	80 × 1 hr	0.78	0.67	0.75	1.025	0.725	1.055 (0.9276)
	T _g (°C)	80 × 1 hr	109(84)	88(49)	105(114)	78(76)	54(60)	57(62) 53.39
Rheometer (Tan δ=1, °C)			113.5	113.5	131	127	100	122
RPT 3000 (Cycle time) 40 (μm)			빠름	늦음	빠름	늦음	빠름	늦음

Table 11. Test Results of the Urethane Film Reaction of Different Hydroxy Value Acrylic, Alkyd and Polyester Polyol Resin Contained 10% DBTDL (0.2%, 1%) and 5% Desmodur Rapid PP with N-3300 and L-75

시험명	수지명	A/C-0724 (A)		Alkyd-0725 (B)		PE-0725 (C)		PE-A/C-0831 (D)		A/C-1106 (H)	
		N3300	L75	N3300	L75	N3300	L75	N3300	L75	N3300	L75
투과도(%) 50 (μm)	80 °C × 20 min	82	77.5	75	75	94	85	80	80	87.5	75
	80 °C × 30 min	88	87	84	77	97	87	91.5	88	88	85
	80 °C × 60 min	93	90	87	77	98	92	91.5	90.5	92	91
	80 °C × 120 min	97	95	97	94.5	98	93.5	94.5	92.5	93.5	95.5

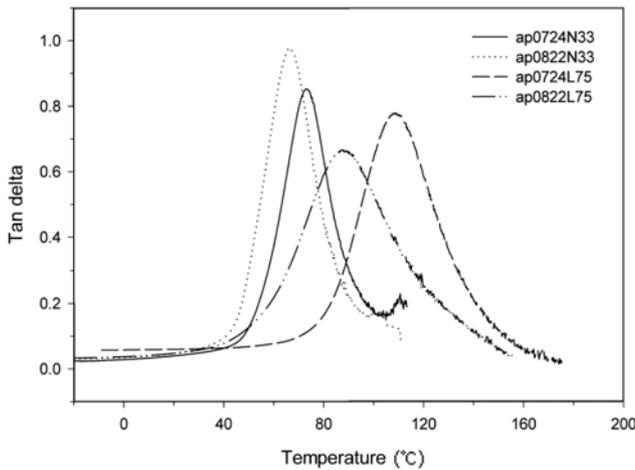


Figure 4. Tan delta and T_g of cured urethane film reaction of acrylic polyol containing different hydroxy value (2%, 4%) with desmodur N3300 and L75 at 80 °C for 60 min.

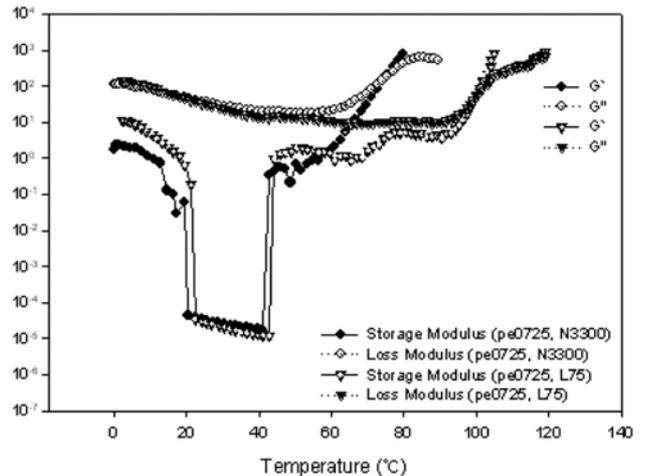


Figure 5. The variation of storage modulus and loss modulus at 1.5 Hz plotted against curing temperature for (C) polyester polyol 0725 with Desmodur N3300 and L75 reaction.

B > A 순으로 나타났다. 이 반응들에 경화 촉진제 DBTDL 과 Desmodur Rapid PP를 첨가해서 반응을 시켰을 때 반응성은 Table 7 과 8에서 보듯이 경화제 N-3300과의 반응 시 10% DBTDL 1% 사용했을 때는 Tan δ 값이 A > D > H > C > B 순으로 낮았으며, 10% DBTDL 0.2% 사용했을 때는 Tan δ 값이 C > A > H > D > B 순으로 낮았고, 경화제 L-75와의 반응 시 5% Desmodur Rapid PP 0.25% 사용했을 때는 Tan δ 값이 A > H > D > C > B 순으로 낮았다.

히드록시기 함량이 다른 폴리올 들의 반응에서는 Tan δ 값이 Table 9와 10에서 보듯이 경화제 N-3300 과 반응 시 4% A < 2% E, 4% B > 2% F, 4% C > 2% G 순으로 낮았으며 경화제 L-75와의 반응 시 4% A > 2% E, 4% B > 2% F, 4% C > 2% G 순으로 낮았다.

3.2. Rotational Rheometer를 통한 Gel time 측정

Figures 5~7에서는 8종류의 폴리올과 2종류의 폴리이소시아네이트 경화제를 혼합하여 일정한 습도막 두께로 시편을 작성한 후, Rheometer에서는 저장모듈러스(G')와 손실모듈러스(G'')가 같아지는 점을 Rheometer MCR-100을 사용하여 측정하였다. 25 mm dispersible plate 를 사용하였고 가열온도를 분당 7.5 °C로 150 °C까지 승온하였으며, strain은 1%, 주파수는 1.5 Hz로 하였다. 즉, Tan δ 값이 1인점을 꺾화 하는 방법으로 2액형 우레탄 도료의 작업성 및 반응속도를 측정하 결과 온도가 낮은 것이 건조 및 pot life 속도가 빠른 것으로 나타났다.

Table 6의 폴리올들과 경화제 N-3300과의 반응 시에는 gel time이 C > A > H > D > B 순으로 빨랐으며, 경화제 L-75와의 반응 시에는

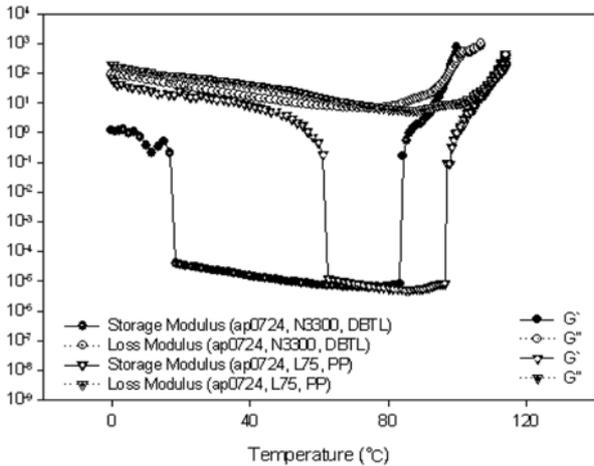


Figure 6. The variation of storage modulus and loss modulus at 1.5 Hz plotted against curing temperature for (A) acryl polyol 0724 with Desmodur N3300 and L75 reaction by using different catalyst (10% DBTDL in BA & 5% rapid PP).

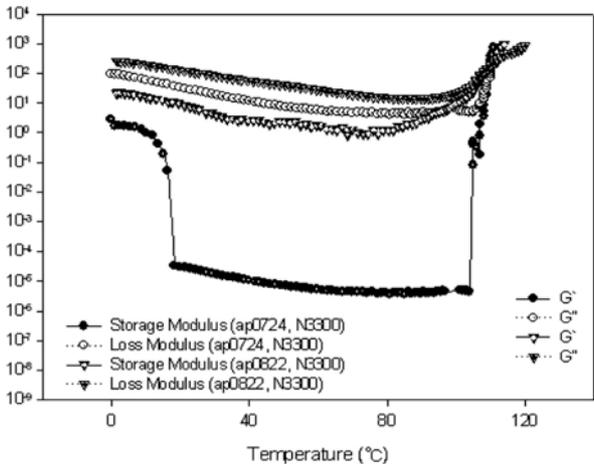


Figure 7. The variation of storage modulus and loss modulus at 1.5 Hz plotted against curing temperature for different hydroxy value acryl polyol [(A) acryl polyol 0724 and (E) acryl polyol 0822] with Desmodur N3300 reaction.

C = H = D > B > A 순으로 빨랐고, 이 반응들에 경화 촉진제 10% DBTDL 및 5% Desmodur Rapid PP를 첨가해서 반응을 시켰을 때 Table 7과 8에 보듯이 N-3300은 C > A > D > H > B 순으로 빨랐고 L-75는 C > D > A > H > B 순으로 빨랐다.

히드록시기 함량이 다른 폴리올들의 반응에서는 N-3300과의 반응은 4% A > 2% E, 4% B > 2% F, 4% C > 2% G 순으로 빨랐으며, L-75는 4% A > 2% E, 4% B > 2% F, 4% C > 2% G 순으로 빨랐다.

3.3. Pendulum 점탄성(RPT-3000) 측정기에 의한 경화반응

우레탄 폴리올과 폴리소시아네이트의 경화반응성을 측정하기 위하여 pendulum 점탄성 측정기를 이용하여 8개의 폴리올수지와 2개의 폴리소시아네이트를 일정한 경화온도 및 경화시간을 변수로 동적 점탄성을 측정하였다. 시편 작성 후 진동주기와 Tan δ 값의 변화를 측정 시 T_g 부근에서 탄성에 대한 점성의 비가 최대치를 나타내었다. 폴리올 수지는 경화반응 진행이 시작되면서 점도가 상승하여 탄성이

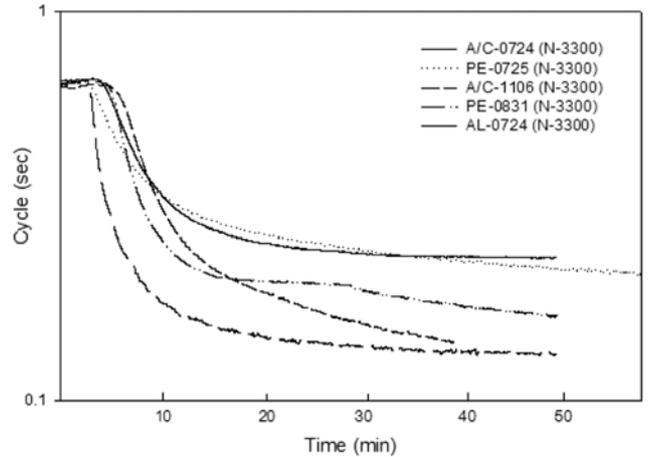


Figure 8. Change of oscillation cycle of urethane reaction film with Desmodur N3300 and various polyol resins at 80 °C for 60 min.

증가하면서 진동주기가 짧아진다. 따라서 Figure 8에서와 같이 감소기울기가 클수록 급속히 반응이 진행되고 감소 폭이 클수록 가교도가 큰 것으로 나타났다.

Table 6에 나타난 히드록시기 함량이 같은 폴리올들과 경화제 N-3300과 L-75의 반응에서는 각각 cycle time이 C > A > D > H > B, C > A > H > D > B 순으로 빨랐으며, 이들 반응에 경화 촉진제 10% DBTDL과 5% Desmodur Rapid PP를 첨가 했을 때는 Table 7과 8에서와 같이 C > A > H, B > D, C > A > H > D > B 순으로 빨랐다.

히드록시기 함량이 다른 폴리올들의 반응에서는 경화제 N-3300과의 반응시 cycle time은 4% A > 2% E, 4% B > 2% F, 4% C > 2% G 순으로 빨랐고, L-75는 4% A > 2% E, 4% B > 2% F, 4% C > 2% G 순으로 빨랐다.

3.4. 반응 온도에 따른 FT-IR에 의한 관능기의 변화

5종류 폴리올과 2종류의 이소시아네이트 프리폴리머의 배합비는 NCO/OH = 1/1의 당량비 및 경화촉진제 종류에 따라 혼합하여 유리판에 50 μm 건조도막을 형성하여 80 °C 건조기에 20, 30, 60 min 동안 건조시켜 온도별 그 반응율을 측정하였다. 온도별 투과도는 Figure 9와 10과 같고 그 결과는 다음과 같다.

Table 11에서 보듯이 투과도로서 상대적인 반응성을 알 수 있는데 히드록시기 함량이 같은 폴리올과 경화제 N-3300 과 L-75 반응 시 경화 촉진제 10% DBTDL 0.2%와 5% Desmodur Rapid PP 0.25% 첨가하여 80 °C에 20, 30, 60, 120 min 반응을 시켜 투과도를 비교해 보니 경화제 N-3300과의 반응에서는 반응시간이 20 min일 때 C > H > A > D > B, 30 min일 때는 C > D > H = A > B, 60 min일 때는 C > D > H > A > B, 120 min일 때는 C > B > H > A > D 순으로 반응성이 좋았다. L-75와의 반응에서는 20 min일 때 C > D > A > H = B, 30 min일 때는 D > H = A > C > B, 60 min일 때는 C > D > A > H > B, 120 min일 때는 H > A > B > C > D 순으로 반응성이 좋았다.

4. 결 론

폴리우레탄 도료의 반응성 및 물성을 개선하기 위하여 수지의 점도와 용체를 동일하게 하고 폴리올의 화학적 구성에 따라 히드록시기 함량 및 촉매를 변화시키고 여기에 폴리소시아네이트를 경화제로 하

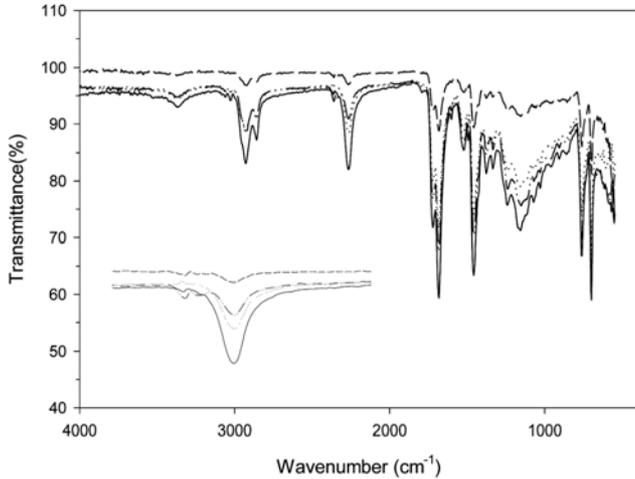


Figure 9. FTIR spectra of urethane reaction film with Desmodur N3300 and acrylic polyol-0724 at 80 °C for various curing time.

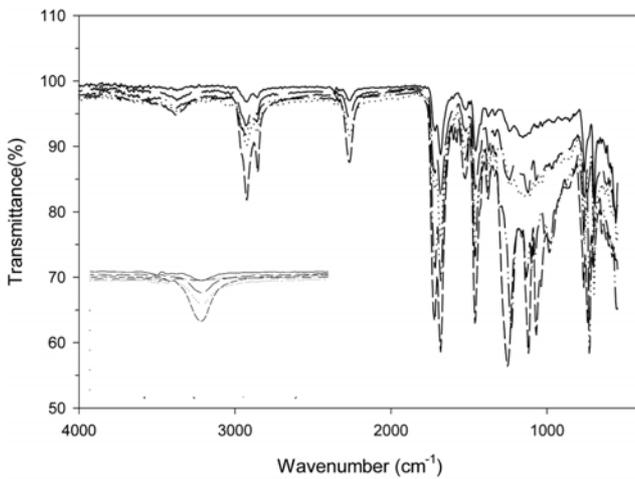


Figure 10. FTIR spectra of urethane reaction film with Desmodur N3300 and various polyol resins at 80 °C for 60 min.

여 반응속도 및 반응 정도를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 경화 촉매 없는 순수 히드록시기 함량 4%인 폴리올 종류에 따른 N-3300 폴리알리파틱 경화제와의 반응성은 C (폴리에스테르 폴리올) > A (아크릴 폴리올) > H (아크릴 폴리올) > D (폴리에스테르 변성 아크릴 폴리올) > B (알키드 폴리올) 순으로 반응성이 빨랐는데 폴리에스테르 수지가 가장 빠른 것은 반응기의 입체장애가 적고 OH기의 회전반경이 상대적으로 크기 때문에 NCO기와 반응성이 빨랐으며, 알키드 폴리올이 경화가 늦은 것은 코코넛 지방산 분자가 주변 OH기가 반응하는데 있어서 입체장애를 일으키고 폴리올 내 3가 알콜 및 4가 알콜들이 밀집해 있기 때문에 NCO와의 반응지연을 가져 온다고 판단된다.

2) 10% DBTDL 0.2%와 1% 경화 촉매가 포함된 히드록시기 함량 4%인 폴리올 종류에 따른 알리파틱 폴리이소시아네이트 경화제 N-

3300과의 반응성은 경화 촉진제량에 따라 차이가 났다. 1% DBTDL 을 0.2% 포함할 때 T_g 와 $Tan \delta$ 값에 의한 반응성은 $C > A > H > D > B$ 순으로 나타났고, 촉매가 없는 것과 일치 하였으며 10% DBTDL 1% 정도 과량 사용시 pot life만 빨라지고 경화 속도는 그다지 빨라지 지 않는 현상이 나타났다. 그 결과 $Tan \delta$ 값과 T_g 값에서 10% DBTDL 0.2%를 넣은 폴리우레탄 도막의 T_g 가 훨씬 높게 나타났으며 경화촉매 를 과량 사용하면 도막 내에 남아 있게 되어 가소제 역할을 하여 도막 의 T_g 가 낮게 나온 것으로 보이며 도막의 내후성을 저해하는 요인으 로 작용 할 것으로 판단된다.

3) 5% Desmodur Rapid PP 0.25% 포함된 히드록시기 함량 4%의 폴리올과 L-75의 반응성은 폴리에스테르 폴리올(C)가 가장 빨랐고, 알키드 폴리올(B)가 상대적으로 가장 반응성이 느렸다. 아크릴 폴리 올은 측정시간, 온도 및 촉매에 따라 반응성 차이가 많은 것을 알 수 있었는데 이는 폴리올의 히드록시기의 측쇄간 분자량, T_g , 경화 촉매 에 따라 차이가 있으므로 이를 잘 고려하여 배합설계에 적용하면 좋 을 것으로 판단된다.

4) 히드록시기 함량 4% 및 2%인 폴리올 종류별로 폴리이소시아네 이트 N-3300 및 L-75 반응성에서 경화제와 반응성은 폴리올 분자량 에 의한 히드록시기 함량이 낮을수록 반응속도가 느렸으며 경화제 자 체 T_g 또한 N-3300이 크기 때문에 반응이 상대적으로 L-75와의 반응 보다 빨랐는데 이는 TDI trimer 구조의 N-3300의 입체장애가 적어 반 응이 더 빨랐다고 판단된다.

감 사

본 연구는 조광페인트 기술연구소의 협조 하에 수행되었으며, 이에 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. J. Lee, J. D. Nam, and J. U. Lee, 유변학의 이론과 응용, 166, 한국 유변학회 유변학 총설발간위원회 (2001).
2. T. G. Mezger, The Rheology Handbook, Ulrich Zorll, 156, Cur R, Vincentz Verlaq. Hannover (2002).
3. 剛 小天 編著, 레오리지 입문, 191, 電氣 硏究社, 첨단과학기술도 서 총판 (2002).
4. P. I. Anderson, Polymer Testing, Wolfgang Grellmann Sabine Seidler, 92, Hanser (2007).
5. T. C. Patton, Alkyd technology, 6, Iterscience publishers (1980).
6. S. J. Kim, Ph. D. Dissertation, MyongJi Univ., Seoul, Korea (1997).
7. 三原一幸編, 塗料學, 李明換譯 16~39, 63~66, 大光書林 (1984).
8. Editorial Department of Korea Paint & Printing Ink Industry Cooperative, 10, 163 (1994).
9. D. H. Choi, Acrylic Resin in Polymer study, 86, Polymer Reort (1996).
10. A. J. Wright, Hydroxyl functional acrylics for VOC compliance, 496, ECJ (1996).
11. S. J. Hwang, Master's thesis, Pusan, Korea (2002).