

DMPA의 함량이 우레아 수지의 수분산 안정성과 기계적 성질에 미치는 영향

박재철 · 김동수¹ · 이 수[†]

경남 창원시 창원대학로 20, 국립창원대학교 화공시스템공학과
¹경남 양산시 유산공단10길, 새론테크
(2019년 11월 6일 접수: 2019년 11월 25일 수정: 2019년 11월 28일 채택)

The Effect of DMPA Contents on the Water Dispersability and Mechanical Properties of Urea Resin

Jae Cheol Park · Dong Soo Kim¹ · Soo Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, Korea

¹Saeron Technology, Yangsan, Korea

(Received November 6, 2019; Revised November 25, 2019; Accepted November 28, 2019)

요 약 : 이소시아네이트와 아민의 빠른 반응성으로 인해 고가의 전용 도포 설비가 있어야만 시공이 가능하였던 우레아 수지를, 일반적인 도포 설비로도 시공이 가능하도록 수분산 상태의 우레아 수지를 합성하기 위한 조건을 설정하기 위하여, 1차적으로 분자량과 관능기의 수가 다른 폴리이서 아민과 다이이소시아네이트를 사용하여 기계적 물성이 우수한 수분산 우레아 수지 합성 조건을 찾고, 2차적으로 DMPA [2,2-Bis(hydroxymethyl)propanoic acid]의 함량이 수분산 우레아 수지의 수분산 안정성에 미치는 영향을 연구하였다. 우레아기의 형성은 FT-IR ATR 분광법으로 확인하였다. 그 결과 수분산 우레아 수지의 기계적 물성은 분자량과 관능기 수가 다른 폴리이서 디아민과 폴리이서 트리아민을 함께 투입한 PU-4와 PU-6 배합의 경우, 각각 인장강도가 10.5 N/mm², 12.7 N/mm² 및 신장률이 1165 %, 969 %로 우수하였다. 또한, 인장강도가 가장 높은 PU-6 배합에 DMPA를 0.5 몰 첨가하여 합성한 후 트리에틸 아민으로 중화시킨 수분산 우레아 수지가 14.2 N/mm²의 인장강도와 993 %의 신율로 가장 우수하였으며, 8 주 동안의 저장안전성 평가에서도 수분산 상태가 가장 안정하게 유지되었다.

주제어 : 수분산, 우레아 수지, 폴리이서 아민, 이소시아네이트, DMPA

Abstract : In this study, different types of polyether amines and H₁₂MDI were used to synthesize water dispersed urea resins, which can be applied to coating material on the concrete slabs for bicycle road using the ordinary application equipments. The concentrations of several polyether amines with different molecular weights and the number of amine functionality were varied to set

[†]Corresponding author
(E-mail: slee@changwon.ac.kr)

up the optimal condition for water dispersed urea resin preparation with both an excellent tensile strength and an elongation. In addition, the effect of DMPA[2,2-Bis(hydroxymethyl)propanoic acid] concentration on the storage stability of the water dispersed urea resin was also investigated. The formation of urea bonds from isocyanate and polyether amines was confirmed through FT-IR ATR spectroscopy. From the mechanical properties of urea resins, PU-4 and PU-6, which were prepared with both diamines and triamine of different molecular weights and number of functionality, showed the tensile strength of 10.5 N/mm² and 12.7 N/mm², respectively and the elongation of 1165 % and 969%, respectively. Among the water dispersed urea resin synthesized with different contents of DMPA, PU-6 showed the highest mechanical properties, a tensile strength of 14.2 N/mm² and an elongation of 993%. In addition, the water dispersion state of this PU-6 was the most stable even after 8 weeks.

Keywords : water dispersion, urea resin, polyether amine, isocyanate, DMPA

1. 서론

일반적으로 자전거도로용으로 사용되고 있는 바닥재로는 투수 콘크리트재, 재생 고무 칩을 활용한 탄성 포장재, 도장형 바닥재 등이 있고, 이들 제품에 사용되고 있는 수지로는 에폭시 수지, 아크릴 수지, 우레탄 수지 등이 알려져 있다 [1-3].

콘크리트 포장은 경도가 높아 자전거 주행에 적합하고 투수가 잘 이루어져 자전거 이용자에게는 편의성을 부여할 수 있지만, 보행자에게는 쉽게 피로감을 줄 수 있으며 표면의 미끄럼저항성능이 낮아 어린이나 노약자 등의 이용자에서 안전상의 문제를 발생시킬 우려가 있다. 또한, 시공 후 태양광에 의한 탈색으로 인해 시인성이 저하되는 것을 개선하기 위하여 콘크리트 포장 표면에 아크릴 수지를 코팅하여 마감함으로써 우천시에 미끄럼에 대한 사고 가능성이 증가하고 있다. 이에 덧붙여 시공 직후에는 투수의 기능을 제대로 발휘하지만 시간이 경과함에 따라 먼지나 미세 입자에 의해 투수 공간이 막혀 제 기능을 발휘하지 못하고, 동결융해 반복의 계절변화에 대한 저항성이 떨어져 균열이 발생하며 단시간에 표면의 탈락과 분리도 발생되며 이에 대한 하자 보수의 작업성도 원활하지 못하다는 단점을 가지고 있다[4-5]. 재생 고무 칩을 활용한 탄성 포장재는 폴리우레탄 바인더와 고무 칩을 이용하여 콘크리트 표면에 포설하는 시공법으로 표면에 탄성층을 가지고 있어 보행감이 향상되고 보행자의 이용에는 편리성을 부여하지만, 탄성에 의해 자전

거 바퀴와의 마찰저항성이 증가되어 자전거 주행에는 적절하지 못하다. 또한 탄성포장재의 주원료로 사용되는 고무 칩의 경우 재활용 칩을 사용함으로써 인체에 유해한 다환방향족탄화수소와 프탈레이트 가소제가 검출되어 문제가 되며, 작업성 향상을 위해 과량 첨가한 금속축매로 인해 사회적 문제를 발생시키고, 표면의 투수성도 시간이 경과함에 따라 막힘 현상이 발생하여 그 기능이 저하되는 문제점을 발생시키고 있다. 또한, 여름철과 같이 기온이 높을 경우 고무 칩에서 발생하는 불쾌한 냄새도 문제점으로 나타날 수 있으며 칩 바인더의 접착력이 약하여 칩의 들뜸 현상과 분리, 탈락되는 현상이 많아 2차 환경오염에 대한 우려도 매우 크다[6-7]. 마지막으로 도장형 바닥재는 아스콘, 투수콘, 콘크리트 바닥의 표면을 에폭시 수지, 우레탄 수지 및 메틸 메타아크릴레이트 수지 등 아크릴 수지로 도포하여 크랙, 표면마모, 색상변화 등의 문제점을 보완하여 내구성이 우수하도록 설계되어 자전거도로, 보행로, 테마거리 등에 적용하고 있다. 하지만 기존의 도장형 바닥재는 도포 시 유기 용제를 사용하기 때문에 휘발성유기화합물 방출로 인해 작업자와 보행자에게 불쾌감 및 환경적인 문제를 일으킬 뿐만 아니라, 프탈레이트 가소제와 중금속에 대한 우려 또한 지속적으로 야기되고 있는 실정이다 [8-9].

자전거도로의 표면은 지속적인 옥외 노출과 낮과 밤의 온도 차에 따른 표면응축에 의해 쉽게 내구성이 저하되고, 사용자에게 의한 이동하중과 자전거 타이어와의 마찰에 의해 쉽게 마모가 발생

하여 유지 개보수에 상당한 시간과 경비를 발생시킨다[10]. 이러한 문제점으로 인해 도로 시설물에 대한 수명단축과 하자발생에 대한 보수비용이 발생하며, 자전거 이용자의 불편을 초래하고 철거와 재설치에 따른 이중적인 경제손실을 야기하고 있어 새로운 자전거도로용 친환경 바닥재 개발이 필요하다. 본 연구에서 시도한 바닥재인 우레아 수지는 우수한 물리적, 화학적 성질을 가지고 있고, 경화속도가 매우 빨라 작업성이 용이하며, 0 °C 이하의 저온에서도 시공이 가능하다는 장점을 가지고 있다[11-12]. 하지만 고비용이 발생하는 전용 스프레이설비를 이용해야 만 도포가 가능하고 주재와 경화제의 점도가 상이할 경우 혼합불량이 발생하는 단점을 가지고 있으며, 콘크리트, 강재 등 피착제의 종류에 따라 배합을 달리하여 시공하여야 하는 불편함이 있다. 또한 피착제의 표면에 수분이 존재할 경우 부착력 및 내구성의 저하도 발생할 우려도 매우 크다[13].

본 연구에서는 기존에 사용되어 지는 자전거도로용 바닥재의 내구성 저하 및 유해성 문제를 개선하기 위해, 첫째로 일반 도포 설비로도 시공이 가능하며 인장강도와 신장률이 우수한 수분산 우레아 수지 합성을 위한 최적의 조건을 찾고, 여기에 친수성 단량체인 2,2-Bis(hydroxymethyl)propanoic acid(DMPA)의 함량변화가 최종 우레아 수지의 물에서의 안정성과 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. Materials

수분산 우레아 수지의 합성을 위해 이소시아네이트는 비황변 타입의 지방족 H₁₂MDI (4,4'-Methylene dicyclohexyl diisocyanate, Sigma Aldrich)를 사용하였고, 이소시아네이트를 용해시키기 위한 용매로 MEK (methyl ethyl ketone, Sigma Aldrich)를 사용하였다. 아민으로는 주쇄에 반복적인 oxypropylene기를 가진 1차 아민인 분자량 2000 g/mol의 2관능성의 polyoxypropylene diamine D-2000 (Huntsman)과 분자량 230 g/mol의 polyoxypropylene diamine D-230 (Huntsman)의 2종류와 분자량 5000 g/mol의 3 관능성의 polyether triamine T-5000 (Huntsman)을 사용하였다. 친수성 그룹의 도입을 위해 DMPA [2,2-Bis(hydroxymethyl)

propanoic acid, Sigma Aldrich]를 사용하였고, 반응의 촉매로는 DBTDL (dibutyltin dilaurate, Sigma Aldrich)를, 중화제로는 TEA (triethyl amine, Sigma Aldrich)을, 사슬연장제로는 piperazine (Sigma Aldrich)을 각각 사용하였다. 합성에 사용한 시약은 정제없이 사용하였고, 물은 2차 증류수를 사용하였다.

2.2. 수분산 우레아 수지의 합성

폴리이서 아민을 이용한 수분산 우레아 수지의 합성에는 교반기, 질소도입관, 온도센서, 가열시스템, 환류냉각기, dropping funnel을 장착한 4구 반응조에 Table 1에 나타난 바와 같은 양으로 H₁₂MDI와 MEK를 투입하여 완전히 용해한 후, 필요한 양의 폴리이서 아민을 투입하였다. 투입과 동시에 자체 발열반응으로 인해 온도가 상승하기 시작하며, 75 °C에서 1 시간 동안 반응시켰다. 그 다음 -OH기와 -COOH 구조를 가지고 있어, -OH기는 말단의 이소시아네이트기와 반응하여 우레탄 결합을 형성하여 쇄연장제의 역할을 하고, -COOH기는 반대 전하를 갖는 3차 아민과의 이온결합을 통해 합성된 우레아 수지에 친수성을 부여하는 DMPA를 반응조에 투입하였다. 반응조 내의 혼합물이 흰색으로 변하여 분산되는 것을 확인한 후 DBTDL 촉매를 dropping한 후 90 °C에서 2 시간 동안 반응시켰다. DMPA반응을 종결시킨 후 생성물의 온도를 35 °C 이하가 될 때까지 냉각시키고, 냉각이 완료된 후 중화를 위해 3차 아민인 TEA와 고형분이 45 %가 되도록 계산된 증류수를 혼합하여 30 분 동안 dropping하였다. 그 후 최종 사슬연장을 위해 piperazine과 고형분이 35 %가 되도록 계산된 증류수를 혼합하여 30 분 동안 서서히 첨가한 후 3 시간 동안 교반을 실시한 후 반응을 종료시키고, 24 시간 동안 23±2 °C, 50±5 % R.H.의 표준 조건하에서 유지시켰다. 24 시간 후 회전 증발 농축기를 사용하여 용매인 MEK를 제거하고, 300 mm × 300 mm의 시편 제조용 형틀에 제조된 수분산 우레아 수지 300 g을 붓고 표준조건하에서 3 일 동안 유지시킨 후 건조한 시편을 이용하여 기계적 물성과 휘발성유기화합물에 대한 안정성시험을 실시하였다. 수분산 우레아 수지 합성시 원료별 조성은 이소시아네이트기 당량에 대하여 알콜기와 아민기 전체의 당량비를 1:1로 맞추어 합성을 진행하였다. 또한, 수분산성이 우수한 우레아 수지 제조를 위한 최적의 배합을 설정하

기 위해 Table 1에 나타낸 PU-6의 조건에 DMPA의 함량을 기준이 되는 폴리이서 아민인 D-2000 1 몰에 대하여 0.1 몰에서 0.9 몰로 변화시키면서 반응시키고 시편을 제조하여 기계적 물성 시험과 저장안정성에 대한 시험을 실시하였다.

2.3. 분석 방법

합성된 폴리우레아의 우레아 형성 확인을 위해 적외선 분광분석기(미국, Thermo Fisher Scientific, Nicolet iN10)를 사용하여 ATR mode에서 collection time을 16 scans, resolution을 8 cm^{-1} 로 측정하였다. 기계적 물성은 시편절단기(독일, Portuna, No. 6511)를 사용하여 제작한 후 1 시간 이상 온도 (23 ± 2) °C, 상대습도 (50 ± 5) %의 표준상태에 방치 후 만능재료시험기(미국, Instron, 5569)를 사용하여 500 mm/min의 속도로 인장강도와 신장률을 측정하고 3 개 시편의 측정 평균값으로 하였다. 반응 중의 이소시아네이트의 함량은 한국산업표준 KS M 5969의 방법[14]으로 구하였다. 수분산 우레아 수지의 수분산 상태 및 저장 안정성은 KS M 5000 방법[15]으로 확인하였다. 총휘발성유기화

합물 방산량은 시험편을 소형챔버 시스템(한국, 탑트레이딩, CT-10) 내부에 장착한 다음 25 °C, 상대습도 50 %, 시간당 환기회수 0.5 회가 유지 되도록 조정한 후 가스를 채취하여 기체크로마토그래피/질량분석기(미국, Perkin-Elmer, Clarus 600)를 사용하여 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이소시아네이트기의 함량 변화

수분산 우레아 수지의 합성과정에서의 이소시아네이트기 함량 변화를 조사하기 위하여 역적정법을 이용하여 사용된 H_{12}MDI 원료의 이소시아네이트기의 함량과 H_{12}MDI 와 디아민인 D-2000의 반응 후의 함량을 측정하였다. 그 후 DMPA와 촉매인 DBTDL 투입하여 반응 후 이소시아네이트기 함량을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. H_{12}MDI 의 초기 이소시아네이트기 함량은 6.15 %이었으며, H_{12}MDI 와 D-2000의 반응 10 분 후의 이소시아네이트기 함량은 1.58 %로 현저히 감소되었으며, 20 분부터 60분까지의 반응 후에는 1.50 % 정도로 거의 변화가 없었다. DMPA

Table 1. Monomer composition of water dispersed polyureas

Material	f	MW	Weight (g) (# of equivalent)					
			PU-1	PU-2	PU-3	PU-4	PU-5	PU-6
D-2000	2	2000.00	200 (0.20)	120 (0.12)	160 (0.16)	80 (0.08)	120 (0.12)	100 (0.10)
D-230	2	230.00			18.40 (0.16)	9.20 (0.08)	20.70 (0.18)	17.25 (0.15)
T-5000	3	5000.00		90 (0.054)		60.00 (0.036)		75.00 (0.045)
DMPA	2	134.13	6.71 (0.10)	4.02 (0.06)	5.37 (0.08)	2.68 (0.04)	4.02 (0.06)	3.35 (0.05)
Piperazine	2	86.14	4.31 (0.10)	2.58 (0.06)	3.45 (0.08)	1.72 (0.04)	2.58 (0.06)	2.15 (0.05)
H_{12}MDI	2	262.35	52.47 (0.40)	36.0 (0.274)	62.96 (0.48)	36.20 (0.276)	55.09 (0.42)	51.81 (0.395)
TEA	-	101.19	5.06	3.04	4.05	2.02	3.04	2.53
MEK	-	-	67.14	63.96	63.56	47.96	51.36	63.03
Water	-	-	498.72	475.14	472.13	356.26	381.53	468.18

Final solid urea resin content: 33 %

의 투입 10분 후에 이소시아네이트 함량이 0.75 %로 다시 줄었으나, 반응 1 시간 후에도 0.73 %로 반응 10 분 후의 결과와 큰 차이를 보이지 않았다. 이소시아네이트와 아민은 10분 이내에 거의 반응이 완료되며, DMPA와 남아 있던 이소시아네이트기가 DMPA의 -OH기와 계속 반응하여 연쇄 성장이 일어남도 확인되었다.

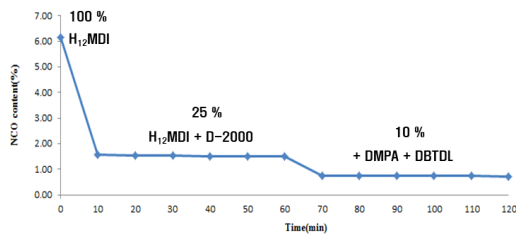


Fig. 1. Isocyanate content change(%) with reaction time.

3.2. 적외선분광법에 의한 화학구조

적외선분광(FT-IR ATR)분석으로 이소시아네이트로 사용된 H_{12} MDI와 아민으로 사용된 D-2000의 반응으로 형성된 우레아 수지의 화학구조를 확인하였다. 디아민인 D-2000의 스펙트럼(Fig. 2a)에서 2870 cm^{-1} 및 2970 cm^{-1} 부근에서의 C-H의 대칭 및 비대칭 신축진동 피크, 1100 cm^{-1} 부근의 C-O-C 신축진동 피크, 1375 cm^{-1} 및 1450 cm^{-1} 부근의 CH_3 대칭 굽힘진동 피크 및 비대칭 굽힘진동 피크를 보였다. 3400 cm^{-1} 부근의 N-H 신축진동 피크는 D-2000의 분자량이 2000 g/mol 로 높아 N-H 신축진동 피크가 잘 나타나지 않았다. H_{12} MDI의 스펙트럼(Fig. 2b)에서는 2930 cm^{-1} 부근에서 C-H 신축진동 피크를, 2250 cm^{-1} 부근에서 이소시아네이트기(-N=C=O)의 강한 신축진동 피크를 보였다. 필름으로 제조된 우레아 수지의 스펙트럼(Fig. 2c)에서는 동일하게 2970 cm^{-1} 부근에서 C-H 신축진동 피크를, 1632 cm^{-1} 부근에서 우레아의 C=O 신축진동을 피크를, 3330 cm^{-1} 와 1550 cm^{-1} 부근의 N-H 신축진동 피크를, 1100 cm^{-1} 부근의 C-O 신축진동 피크를 보였으며, 이소시아네이트가 아민과 반응하여 우레아 결합을 형성하는데 사용되어 2360 cm^{-1} 부근에서의 이소시아네이트 피크가 거의 사라졌다. 이상의 결과로 디아민과 디이소시아네이트의 반응으로 우레아 결합이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있다.

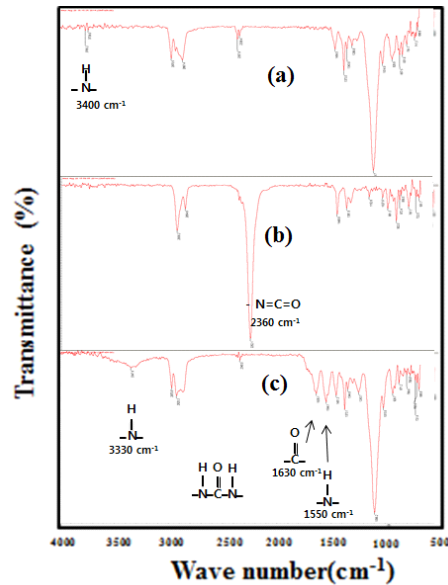


Fig. 2. FT-IR spectra of monomers and polyurea; (a) polyether diamine D-2000, (b) H_{12} MDI, (c) polyurea.

3.3. 우레아 수지의 기계적 성질

배합 조건을 달리하여 제조된 수분산 우레아 수지의 인장강도 및 신률 시험 결과 Table 2에 나타난 바와 같이 분자량이 2000 g/mol 인 D-2000 1 mol 단독으로 사용하여 합성한 PU-1 수지와 D-2000 1 mol과 분자량이 5000 g/mol 인 T-5000 0.3 mol을 혼합하여 합성한 PU-2 수지의 인장강도는 각각 1.3 N/mm^2 과 2.2 N/mm^2 로 다른 배합의 우레아 수지에 비해 낮았으며, PU-2 수지의 신률은 1226 %로 다른 수지에 비해 높은 값을 나타내었다. 이는 폴리이서 아민의 분자량이 너무 커서 우레아 반응이 잘 일어나지 않았기 때문으로 판단된다. D-2000 1 mol과 분자량이 230 g/mol 인 D-230 1 mol을 혼합하여 합성한 PU-3 수지는 분자량 낮은 폴리이서 디아민의 첨가로 D-2000을 단독으로 사용했을 때 보다 이소시아네이트기와 우레아 형성 반응이 많이 일어나 10.0 N/mm^2 의 높은 인장강도를 나타내었으며 신률은 812 %이었다.

D-2000 1 mol과 D-230 1.5 mol의 배합인 PU-5 수지는 14.6 N/mm^2 의 가장 높은 인장강도를 보였지만, 신률은 616 %로 너무 낮았다. D-2000과 D-230의 폴리이서 디아민 각각 1 mol과 T-5000의 폴리이서 트리아민 0.3 mol을

동시에 첨가한 PU-4 수지의 경우 인장강도 10.5 N/mm², 신률 1165 %을 나타내었으며, D-2000 1 mol, D-230 1.5 mol 및 T-5000 0.3 mol을 동시에 첨가한 PU-6 수지의 경우 12.7 N/mm²의 인장강도와 신률 969 %를 나타내었다. 이와 같은 결과로 볼 때 예상대로 분자량이 높은 디아민과 낮은 디아민을 함께 사용하는 경우 인장강도가 증가되며, 여기에 가교반응이 가능한 트리아민이 첨가되면 인장강도와 신률의 조절이 가능하였다.

Table 2. Mechanical properties of urea resins

Sample	Tensile Strength (N/mm ²)	Elongation (%)
PU-1	1.3	647
PU-2	2.2	1226
PU-3	10.0	812
PU-4	10.5	1165
PU-5	14.6	616
PU-6	12.7	969

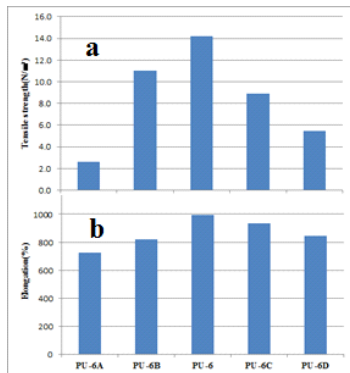


Fig. 3. Tensile strength(a) and elongation(b) of urea resins prepared with various amounts of DMPA.

또한, DMPA 함량을 D-2000 1 mol에 대하여 0.1 mol, 0.3 mol, 0.5 mol, 0.7 mol, 0.9 mol로 변화시키면서 얻은 필름 상태의 우레아 수지의 기계적 물성의 결과는 Fig. 3과 같다. 시험 결과 DMPA 함량이 0.1 mol에서 0.5 mol까지는 농도가 증가할수록 인장강도 및 신장률은 증가하였다. 그러나 DMPA 함량이 0.5 mol 보다 많이 첨가할 경우 신장율은 비슷하나 인장강도는 오히려 크게 감소하였다. 이는 DMPA 함량 0.5 mol

로 증가하면서 고분자의 친수성 커져 상전이가 쉽게 일어나 입자의 크기가 작아지면서 조밀한 필름이 형성되어 기계적 물성 또한 증가한 것으로 판단되며 0.5 mol 이상에서는 -OH기를 가진 DMPA 함량이 너무 많아 우레탄결합이 왕성하여 우레아 결합이 적게 일어나기 때문에 인장강도가 증가하지 않았다. 이상의 결과로 판단할 때 기계적 물성이 가장 우수한 DMPA의 최적 배합 조건은 0.5 mol이었다.

3.4. 총휘발성유기화합물 방산량 분석

합성한 우레아 수지에 대한 환경유해성 평가를 위해 한국산업표준 KS M 1998:2017, 건축 내장재 등의 휘발성 유기화합물 방출량 측정방법 중 소형 챔버 시험법으로 시험을 실시하여, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 소형 챔버에 필름상태의 시험편을 거치시킨 다음 7 일, 28 일 간격으로 TVOCs 방출량을 측정하였다. 분석 결과 측정되어진 7 가지의 필름 모두 친환경규제 기준인 7 일 후 TVOCs 방출량 0.4 mg/(m²·h) 이하의 결과를 나타내었다. 또한 시간에 따른 휘발성유기화합물의 방출량의 감소를 분석한 결과 28 일 후에는 TVOCs 방출량이 현저히 감소함을 보였다. 가스크로마토그램에서 방출량의 99 % 이상을 차지하는 용출시간(retention time) 14.8 분의 피크의 정성 분석 결과 triethylamine으로 확인되었으며, 이는 수분산 우레아 수지의 합성과정에서 이온기 도입 후 중화를 위해 첨가된 트리에틸아민이 잔존해 있으면서 방출되어 나오는 것으로 판단된다

Table 3. TVOCs test results of urea resins

Sample	TVOCs	
	7 d	28 d
PU-1	0.16	0.02
PU-2	0.04	0.01
PU-3	0.12	0.05
PU-4	0.07	0.01
PU-5	0.16	0.03
PU-6	0.05	0.01

Standard limit : below 0.40 mg/(m²·h)

3.5. 수분산 우레아 수지의 저장 안정성

합성된 우레아 수지를 바닥재로 사용함에 있어 시간에 따른 저장안정성은 아주 중요한 물성 중

에 하나로 작용한다. 바닥재가 합성되고 제품으로 생산되어 실제 바닥에 도포되기까지는 많은 시간이 소요되며, 도포되기 전에 도료의 상태가 딱딱해지거나 교반에도 풀리지 않는 상태로 변하는 hard cake 상태가 되면 바닥재로서의 역할을 할 수 없게 된다. DMPA의 함량을 변화하여 제조된 수분산 우레아 수지의 시간에 따른 분산 상태와 용액상태의 안정성을 확인한 결과 Table 4에 나타낸 바와 같이 24 시간 후 DMPA 함량이 0.1 mol로 가장 적은 PU-6A 수지가 가장 빨리 침전이 발생하였고 48 시간 후 hard cake 상태로 변하였다. PU-6B 수지는 5일 후 침전이 시작되었으며 120 시간 후 hard cake 상태로 변하였다. PU-6C 수지는 168 시간 이후 침전이 확인되었으나 6주 후에 hard cake 상태로 변하였다. PU-6D 수지 역시 8 주 후 hard cake 상태로 변하였다. 하지만 DMPA가 0.5 mol 첨가된 PU-6 수지의 경우 168 시간 이후 약간의 침전은 확인되었으나 8 주 동안의 확인에도 soft cake 상태로 유지되었으며 교반에 쉽게 풀어지는 상태로 용액상태의 안정성을 보였다. 이와 같은 결과로 DMPA 0.5 mol이 첨가된 PU-6 배합의 수분산 우레아 수지가 바닥재로 사용함에 있어 가장 우수한 저장안정성을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 폴리이서 아민과 디이소시아네이트를 주원료로 수분산 우레아 수지를 합성하였고, DMPA의 함량 변화에 따른 기계적 성질과 저장안정성에 미치는 영향을 조사하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 이소시아네이트기와 일차 아민의 빠른 반응성으로 인해 혼합 후 10 분 이내에 75 % 이상의 우레아가 형성되었다. DMPA와의 2차 반응역시 10분 이내에 완료되었다.
2. 합성한 수분산 우레아 수지의 기계적 성질은 D-2000과 D-230으로만 합성된 PU-5의 경우 인장강도는 14.6 N/mm²로 가장 높았으나 신률은 616 %로 가장 낮았다. D-2000과 T-5000으로 합성된 PU-2는 신률이 1226 %로 가장 높았지만 인장강도는 2.2 N/mm²로 가장 낮았다. D-2000, D-230 및 T-5000이 함께 혼합된 PU-4와 PU-6은 각각 인장강도는 10.5 N/mm², 12.7 N/mm², 신률은 1165 %, 969 %을 나타내었다. 배합 중 분자량이 낮은 디아민의 함량이 높으면 인장강도가 증가하였으며, 분자량이 높은 아민의 함량이 높으면 신률이 증가하였다.
3. DMPA의 함량을 변화시키며 합성한 수분산 우레아 수지중 기계적 성질과 수지의 저장안정성을 확인한 결과 가장 우수한 수지 합성 조건은 DMPA 함량 0.5 몰인 PU-6이었다.
4. 모든 수분산 우레아 수지의 7 일 후 TVOCs 방출량은 0.04~0.16 mg/(m²·h)로 친환경 바닥재의 방출량 기준 0.4 mg/(m²·h)와 비교할 때 현저히 낮아 우수한 친환경 바닥재 도포용 소재로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

Table 4. Storage stability test results of water dispersed polyureas with different amounts of DMPA

Sample	1 d	2 d	5 d	6 wk	7 wk	8 wk
PU-6A	soft cake	hard cake	hard cake	hard cake	hard cake	hard cake
PU-6B	soft cake	soft cake	hard cake	hard cake	hard cake	hard cake
PU-6	soft cake	soft cake	soft cake	soft cake	soft cake	soft cake
PU-6C	soft cake	soft cake	soft cake	hard cake	hard cake	hard cake
PU-6D	soft cake	soft cake	soft cake	soft cake	soft cake	hard cake

감사의 글

이 논문은 2013~2014년도 중소기업청 창업성장기술개발사업으로 수행된 연구결과를 일부 포함하고 있어 연구비 지원에 감사드립니다.

References

1. K. N. Kim, S. H. Jo, J. H. An, N. S. Kim, "A study on the evaluation criteria of pavement condition using investigation equipment of bicycle road", *J. Kor. Civil Eng. Sci.*, Vol.36, No.6, pp. 1125-1131, (2016).
2. B. I. Whang, H. J. Kim, "Comparison of physical properties of permeability concrete using acrylic polymer", *J. Kor. Academia-industrial Cooperation Sci.*, Vol.20, No.7, pp. 265-271, (2019).
3. Recycling Co, KR 100965122B1, "A construction process of water permeability pavement for bicycle", (2010).
4. M. Sonebia*, M. Bassuonib, A. Yahiac, "Pervious Concrete: Mix Design, Properties and Applications", *RILEM Tech. Let.*, Vol.1, pp. 109-115, (2016)
5. S. J. Choi, S. J. Kim, J. M. Moon, S. J. Kwon, "Permeability evaluation of OPC and GGBFS concrete with cold joint", *J. Kor. Concrete Inst.*, Vol.27, No.4, pp. 435-441, (2015).
6. J. K. Skulski, "A Longitudinal study of playground surfaces to evaluate accessibility", NCA Playground Surface Study Final Report, (2013).
7. M. Karacasu, V. Okur, A. Er, "A Study on the Rheological Properties of Recycled Rubber-Modified Asphalt Mixtures", *The Sci. World J.*, Article ID 258586, 9 pages, (2015).
8. SPS-KSPICKTS-001-7189 "Surface coating for floor coverings" (2017).
9. H. B. Go, M. Y. Go, "An experimental study on the basic properties of elastic paving materials", *J. Kor. Academia-industrial Cooperation Sci.*, Vol.16, No.7, pp. 5021-5028, (2015).
10. S. K. Oh, W. B. Chae, S. M. Choi, "Optimal Mixing Ratios of Silica and Hybrid Resin with Epoxy Resin for Concrete Floor Surface Covering", *J. Mat. in Civil Eng.*, Vol.27, No.3, Article ID 04014126, 10pages, (2015).
11. S. K. Oh, S. R. Kim, E. K. Choi, S. M. Choi, Y. K. Kim, "Analysis of chemically resistant characteristic to the liquid-applied membrane waterproofing materials of the rapidly hardening sprayed type applied on the concrete structure", *J. Arch. Ins. Kor. Struc. Const.*, Vol.29, No.12, pp. 113-120, (2013).
12. J. H. Lee, E. G. Choi, J. Y. Song, S. Y. Kim, S. G. Oh, "Applicability of composite polyurea method considering the required performance in underground parking lot upper slab", *J. Kor. Recyc. Const. Resources Inst.*, Vol.7, No.3, pp. 243-254, (2019).
13. Y. L. Cho, Y. S. Jung, H. S. Choi, K. Hur, S. W. Lee, J. E. An, "Development of method for anti-wear and surface protection of concrete using polyurea", *Proceeding of 2013 Spring meeting of Kor. Concrete Inst.*, Vol.25, No.1, pp. 319-320, (2013).
14. KS M 5969 "Testing method of isocyanate group content in urethane intermediate or prepolymer" (2018).
15. KS M 5000 "Testing method for organic coatings and their related materials" (2014).