Elastomers and Composites
Vol. 54, No. 3, pp. 247~251 (September 2019)

Print ISSN 2092-9676/Online ISSN 2288-7725
DOI: https://doi.org/10.7473/EC.2019.54.3.247

Preparation of Unsaturated Polyester-based Hybrid Gel-Coats Containing Urethane Acrylate and Their Coating Performance

Ji-Hee Kim[*], Seung-Suk Baek[*,#], Oh Young Kim[*], Dong Hyup Park[**], and Seok-Ho Hwang[*,†]

[*]*Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Yongin, Gyeonggi 16890, Republic of Korea*
[**]*Applied Polymer Research Center, Korea Conformity Laboratory, Seoul 08503, Republic of Korea*

(Received September 2, 2019, Revised September 10, 2019, Accepted September 11, 2019)

Abstract: Two different urethane acrylates (mono-acrylate and di-acrylate) were used to prepare unsaturated polyester-based hybrid gel-coats. The physical properties and surface characteristics of these gel-coats were investigated on the basis of the content and type of urethane acrylate. The set-to-touch time increased and the physical properties (surface hardness and tensile strength) decreased with an increase in the urethane acrylate content. However, the type of urethane acrylate did not affect these parameters. It was found that the optimal urethane acrylate content for the application of unsaturated polyester-based hybrid gel-coats is ~10 wt%.

Keywords: gel-coat, unsaturated polyester resin, hybrid, urethane acrylate, coating performance

Introduction

복합재료는 화학적 성분 또는 구조적 형태가 서로 상이한 두 종류 이상의 재료가 매트릭스(matrix)와 보강재로서 거시적으로 서로 구분되는 계면을 가지도록 조합되어 유효한 기계적 성능을 구현하는 재료를 의미한다.[1] 그러므로 복합재료는 조합되는 각 성분의 독특한 특성에 따라 다양한 물성을 가지는 재료로 개질할 수 있기 때문에 항공, 우주, 자동차, 산업기계 분야 등 다양한 산업에 응용되고 있다. 최근에 다양한 형태의 복합소재들 중에서 토목·건축, 해양산업분야에 GFRP (Glass-Fiber Reinforced Plastics, 유리 섬유 강화 플라스틱) 복합소재가 적용되어 왔다.[2] 일반적으로 이러한 GFRP 복합소재는 직포, 부직포 형태의 유리 섬유 직물, 유리 섬유 웹에 에폭시 수지 또는 불포화에스테르 수지가 도포된 형태로서 형성된 복합소재 표면은 비교적 평탄하지 못하고, 외부환경의 과도한 광(UV) 및 풍화에 불안정 하다. 특히, 수침환경에서 수분 침투는 복합소재 내 고분자의 분자배열 및 화학적 성질을 변화시켜 기계적 특성을 저하시킬 수 있으며 더욱이 해상 환경에 노출된 어선은 FRP 외판의 파손부위에 소금성분이 더 많은 수분을 수용할 수 있기 때문에 육상 환경보다 쉽게 수분 침투에 의한 강도 저하가 일어날 수 있다.[3,4] 이러한 단점을 극복하기 위한 대안으로 수분, 화학적 침식 등 가혹한 열화환경에 장시간 노출되는 복합소재 표면에 새로운 겔코트(Gel-coat) 층을 형성시켜 수명을 연장시킬뿐만 아니라 유리섬유 보강재 패턴 등을 감추어 최종 제품의 외관을 미려하게 유지시켜주고 있다.[1,5,6]

일반적으로 사용되는 겔코트 소재는 스티렌 단량체를 포함하고 있는 불포화 폴리에스터, 비닐 에스터 수지 또는 에폭시 수지 기반으로 적용되고 있다. 일반적으로 사용되고 있는 불포화 폴리에스터계 겔코트인 경우, 이소프탈산과 같은 방향족 이가산(diacid)이 존재하여 막의 가수분해 내성을 향상시키지만 반면에 외부 내구성면에서 매우 불리한 화학적 구조를 지닌다. 또한, 에폭시계 겔코트인 경우에도 고온에서 내구성 저하가 빈번하게 발생하고 있는 실정이다.[7-10] 이러한 단점을 보완할 수 있는 새로운 겔코트 소재가 필수적이며, 이에 대하여 폴리우레탄계 겔코트가 대안소재로서 개발이 진행되고 있으며 관련시장도 확대되고 있으나 기존의 폴리에스터 수지에 비해 비용이 큰 단점이 있다.[11,12]

본 연구에서는 불포화 폴리에스터계 겔코트의 단점을 극복하고 다양한 부가기능을 부여하기 위해 불포화 폴리에스터 경화 시스템 내에서 경화반응에 참여할 수 있으며, 우레탄 관능기를 가지는 우레탄 아크릴레이트를 사용하여 새로운 하이브리드 겔코트를 설계하였다. 불포화 폴리에스터계 겔코드에 사용된 우레탄 아크릴레이트의 함량과 아크릴레이트 관능기 개수에 따른 하이브리드 겔코트 코팅막의 표면강도와 인장강도 등을 측정하여 불포화 폴리에스터 기반 하이브리드 겔코트의 내구성 특성을 비교 고찰하였다.

[†]Corresponding author E-mail: bach@dankook.ac.kr
[#]Current Address: R&D Center, Tapex Co., Ltd., Hwaseong, Gyeonggi 18627, Republic of Korea

Experimental

1. 시약 및 재료

본 실험에 사용한 불포화 폴리에스터 수지에 세원화성 제품(POLYSTAR G270, 점도 = 3~5 Ps)이며, 경화제로 methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO; Sigma-Aldrich) 와 경화촉진제인 cobalt octoate (Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 지방족 우레탄 아크릴레이트는 ㈜신아티앤씨 제품, SUO-2126 (일관능기, 점도 = 14500 cPs)과 SUO-2172 (이관능기, 점도 = 17400 cPs)을 사용하였다.

2. 하이브리드 겔코트 코팅막 제조

일정량의 불포화 폴리에스터 수지에 경화제와 경화촉진제를 넣은 후에 우레탄 아크릴레이트를 일정 비율로 첨가하여 상온에서 교반기로 30분간 혼합하였다. 혼합 코팅액을 honey wax로 이형 처리한 소다라임 유리판 위에 일정한 두께로 도포한 뒤, 상온에서 약 24시간 경화반응을 시킨 다음, 60°C의 순환식 건조 오븐에서 24시간 동안 추가 경화반응을 수행하여 약 1.0 mm 두께의 겔코트 코팅막을 제조하였다.

3. 특성분석

겔코트의 표면경도를 측정하기 위해, GS-702N durometer (TECLOCK Co.)를 이용하였다. 두께 4 mm 이상 되는 시편에 4 kg의 힘을 가했을 때의 표면경도를 측정하였다. 겔코트의 기계적 물성을 측정하기 위해, LR30K-Plus universal testing machine (AMETEK Ltd.)을 이용하였다. 겔코트 샘플을 폭 10 × 70 mm로 절단하고 5 mm/min의 테스트 속도로 기계적 물성을 측정하였다. 일반적으로 지촉건조의 의미는 손가락 끝을 도막에 가볍게 대었을 때, 점착성은 있으나 도료가 손 끝에 묻어나지 않으면 지촉건조가 된 것으로 판단하였다. 따라서 본 실험에서는 분 단위로 도막의 지촉건조를 확인하여 도막의 지촉건조 시간(KS M 500 규격)을 측정하였다.

Results and Discussion

본 연구에 사용한 우레탄 아크릴레이트는 말단 아크릴 관능기가 하나인 일관능성과 두 개인 이관능성 우레탄 아크릴레이트를 각각 사용하였다. 사용된 우레탄 아크릴레이트의 함량과 반응성 아크릴 관능기의 개수에 따른 불포화 폴리에스터 하이브리드 겔코트의 특성을 확인하기 위해 우레탄 아크릴레이트의 함량을 5~20 wt%의 조성비로 조절하여 겔코트를 제조하였다. 산업적으로 레저용 선박을 건조하기 위한 경량 복합소재 제조할 때 표면층을 형성하는 겔코트는 충분한 지촉건조 시간(set-to-touch time)이 요구된다. 그 이유는 넓은 면적의 선박 목업(mockup)에 일정한 두께로 도포해야 하고, 반건조 상태에서 복합소재가 적층되어 두 계면 간 접착력을 향상시키기 위한 충분한 시간이 필요하기 때문이다. 실제 현장 작업자들은 약 20~30분 이상의 지촉건조 시간을 요구하는 경우가 일반적이다.[13] 불포화 폴리에스터계 겔코트의 경화과정에 상온경화 시스템으로 잘 알려져 있는 혼합경화제를 산업적으로 주로 사용되어 왔다.[14-16] 본 실험에서는 경화제인 MEKPO와 경화촉진제인 cobalt octoate를 혼합하여 사용하였다. Figure 1은 상온경화 촉매하에서 우레탄 아크릴레이트 함량과 종류에 따른 겔코트의 지촉건조 시간을 보여주고 있다. 우레탄 아크릴레이트 함량이 증가할수록 겔코트의 지촉건조 시간이 증가하는 것을 보여주고 있다. 이러한 결과는 하불포화 폴리에스터 수지의 반응성 희석제로 사용되는 스티렌 단량체에 비해 본 실험에서 사용한 우레탄 아크릴레이트의 분자량이 커져 단위 질량당 이중결합의 함량이 상대적으로 감소하기 때문에 경화속도와 밀접한 상관관계가 있는 지촉건조 시간을 증가시킨 것으로 판단된다.[17] 또한, 이관능기 우레탄 아크릴레이트가 첨가되었을 때의 겔코트 지촉건조 시간이 일관능기 우레탄 아크릴레이트가 첨가되었을 때보다 약간 증가한 결과를 보여주고 있다. 일반적으로 우레탄 아크릴레이트는 반응성 희석제인 스티렌 단량체에 비해 반응성이 낮고 겔코트의 단위 질량당 아크릴 관능기가 증가하게 되어 이관능기 우레탄 아크릴레이트가 첨가되었을 때 겔코트의 지촉건조 시간을 늦추는 요인으로 작용한 것으로 판단된다. 이에 따라 우레탄 아크릴레이트 첨가된 겔코트는 상대적으로 느린 지촉건조가 진행되며, 이관능기 우레탄 아크릴레이트 첨가가 약간 더 지촉건조가 느리게 진행되는 것을 확인하였다.

Figure 2는 상온경화 촉매하에서 우레탄 아크릴레이트 함량과 종류에 따른 불포화 폴리에스터 하이브리드 겔코트의 표

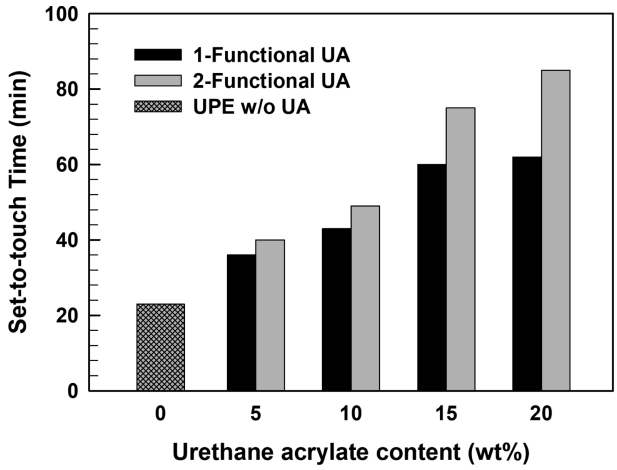

Figure 1. The set-to-touch time of the gel-coat depending on the urethane acrylate content and the number of the functional group, respectively.

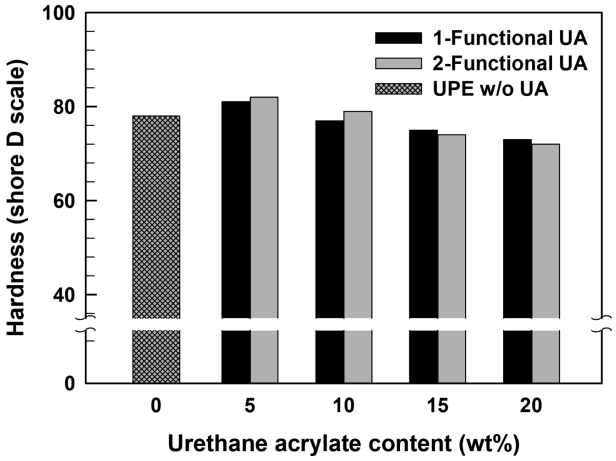

Figure 2. The surface hardness of the gel-coat depending on the urethane acrylate content and the number of the functional group, respectively.

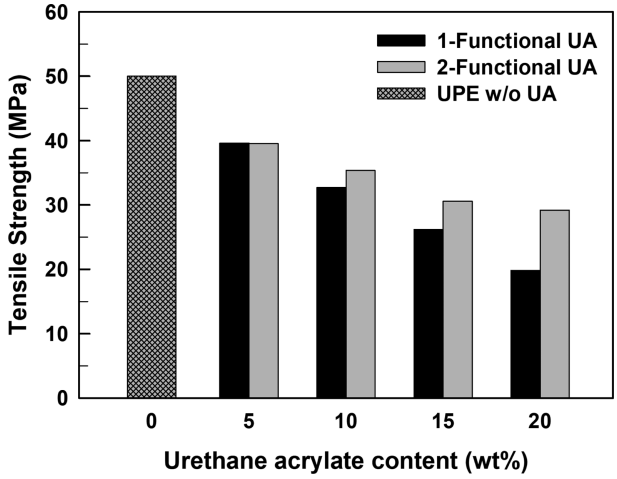

Figure 3. The tensile strength of the gel-coat depending on the urethane acrylate content and the number of the functional group, respectively.

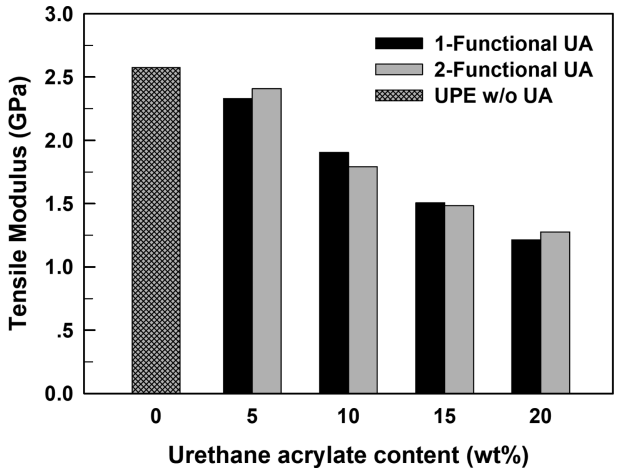

Figure 4. The tensile modulus of the gel-coat depending on the urethane acrylate content and the number of the functional group, respectively.

면 경도변화를 나타내었다. 전체적으로 우레탄 아크릴레이트 함량이 20 wt% 이하인 경우, 겔코트의 표면경도는 우레탄 아크릴레이트 함량이 증가할수록 약간 감소하지만 거의 일정한 표면 경도값을 보여주고 있다. 게다가 관능기의 개수에 따라서 겔코트의 경도변화가 거의 없는 결과를 보여주고 있다. 일반적으로 경화소재의 표면경도는 경화물의 경화도에 의존하는 경우가 대부분이다.[18] 그러나 Figure 2의 관능기 개수에 따른 표면경도 차이가 거의 없는 것을 보여주는 이유는 불포화 폴리에스터 주쇄의 경화에 의한 형성된 경화구조의 표면경도가 상대적으로 매우 커서 우레탄 아크릴레이트에 의한 경화구조의 유연화 효과가 큰 역할을 하지 못하는 것으로 판단된다. 이러한 결과로부터 상대적으로 유연한 우레탄 측쇄를 구성하는 우레탄 아크릴레이트가 하이브리드 겔코트의 표면 경도에 미치는 영향이 많지 않은 것을 확인하였다.

상온경화 촉매하에서 우레탄 아크릴레이트 함량과 종류에 따른 불포화 폴리에스터 하이브리드 겔코트의 인장강도 변화를 Figure 3에 나타내었다. 우레탄 아크릴레이트의 함량이 증가할수록 인장강도가 감소하는 결과를 보여주고 있다. 이는 우레탄 아크릴레이트의 함량이 증가할수록 겔코트의 경화도가 낮아져 인장강도가 감소하는 것으로 판단된다. 이관능기 우레탄 아크릴레이트가 일관능기 우레탄 아크릴레이트보다 하이브리드 겔코트의 경화도가 상대적으로 크기 때문에 일관능기 우레탄 아크릴레이트를 포함하는 겔코트보다 높은 인장강도값을 보여주는 것으로 판단된다. Figure 4에는 우레탄 아크릴레이트 첨가에 따른 하이브리드 겔코트의 인장탄성율을 나타내었다. 인장탄성율은 인장실험에서 얻어진 응력-변형율 곡선에서 초기 직선기울기를 의미한다. 보다 유연한 우레탄 아크릴레이트의 함량이 증가할수록 하이브리드 겔코트의 인장탄성율이 감소하는 것은 겔코트의 강성율이 감소하면서 인성이 보완적으로 향상되는 것을 의미하고 있다. 우레탄 아크릴레이트의 관능기 개수에 따른 하이브리드 겔코트의 인장탄성율 변화는 거의 보이지 않았으며 그 이유는 응력-변형율 곡선에서 초기 기울기 변화에 우레탄 아크릴레이트 관능기 개수의 영향이 제한적인 것을 확인하였다.

Figure 5와 6에서 우레탄 아크릴레이트 함량과 종류에 따른 불포화 폴리에스터 하이브리드 겔코트의 동적점탄성실험 결과를 보여주고 있다. 우레탄 아크릴레이트 함량이 증가할수록 겔코트의 저장탄성율(storage modulus)가 감소하는 것을 보여주고 있다. 이러한 결과는 인장강도실험 결과와 유사한 경향을 보여주는 것으로, 우레탄 아크릴레이트 함량이 증가할수록 하이브리드 겔코트의 강성율이 감소하여 저장탄성율도 함께 감소한 것으로 판단된다. 이관능기 우레탄 아크릴레이트에 의한 겔코트의 경화도가 증가되어 고온(80°C)근처에서 일관능기 우레탄 아크릴레이트에 의한 겔코트의 저장탄성

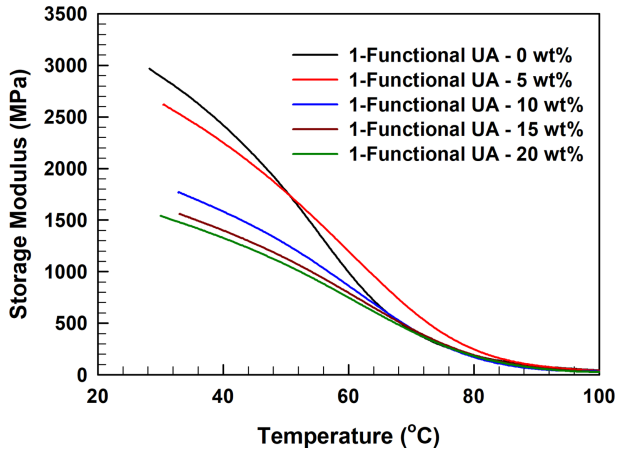

Figure 5. The storage modulus of the gel-coat depending on the content of urethane acrylate having mono-functional group.

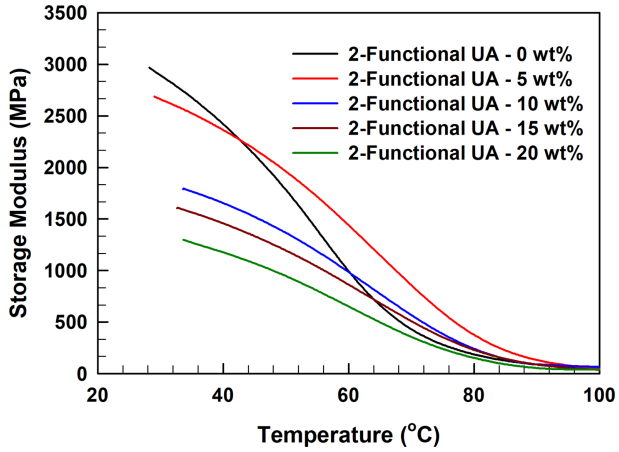

Figure 6. The storage modulus of the gel-coat depending on the content of urethane acrylate having di-functional group.

율이 약간 높은 것을 볼 수 있다. 이 결과는 이관능기 우레탄 아크릴레이트에 의한 하이브리드 겔코트의 경화도 증가에 의한 것으로 판단된다.

Conclusion

본 연구에서는 불포화 폴리에스터계 겔코트 내에 우레탄 아크릴레이트를 사용하여 불포화 폴리에스터 하이브리드 겔코트를 제조하여 우레탄 아크릴레이트 함량과 관능기 개수에 따른 겔코트 코팅막의 표면강도와 인장강도 등을 측정하여 하이브리드 겔코트의 내구성 특성을 비교 고찰하였다. 상대적으로 유연한 우레탄 아크릴레이트 함량에 따라 하이브리드 겔코트의 지촉건조 시간과 물리적 특성(표면경도와 인장강도)은 직접적으로 상호의존관계를 가지지만, 관능기 개수에 의한 상호의존관계는 크지 않았다. 하이브리드 겔코트의 결과로부터, 우레탄 아크릴레이트 함량은 약 10 wt% 전후까지 사용하여도 겔코트의 기본물성을 유지할 수 있는 결론을 도출하였다. 이러한 결과들을 바탕으로 불포화 폴리에스터 하이브리드 겔코트의 기능성 향상을 위한 연구개발에 적용할 수 있는 기본적인 데이터로 사용될 수 있을 것으로 기대한다.

Acknowledgments

본 연구는 산업핵심기술개발사업(과제번호: 10060307)과 경기도 지역협력 연구사업(GRRC 단국 2016-B01)에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. P. K. Mallick, “Fiber Reinforced Composites. Materials, Manufacturing and Design”, 3rd Ed. p. 1-5, CRC Press, Boca Raton, 2007.
2. H. K. Lee and J. S. Park, “An Investigation of Structural Behavior of Underground Buried GFRP Pipe in Cooling Water Intake for the Nuclear Power Plant”, *Korea Soc. Adv. Compos. Struct.*, **6**, 91 (2015).
3. D. Kim, J. Eom, Y. Ko, and K.-I. Lee, “Study on the Crack and Thermal Degradation of GFRP for UPE Gelcoat Coated Underground Pipes Under the High Temperature Water-Immersion Environment”, *J. Korean Geosynthet. Soc.*, **17**, 169 (2018).
4. D. K. Kang and J. H. Park, “The Prevention Effect of Seawater Penetration of Cel Coat Applied in Repair of FRP Fishing Vessel”, *J. Korean Soc. Safety*, **33**, 15 (2018).
5. J. Layton, “*Weathering*”, in “*Reinforced Plastics Durability*”, ed. by G. Pritchard, p. 186, Woodhead Publishing, Cambridge, 1999.
6. M. Y. Yuhazri, S. Haeryip, and Z. A. M. Zaimi, “A Review on Gelcoat used in Laminated Composite Structure”, *Int. J. Res. Eng. Technol.*, **4**, 49 (2015).
7. C. R. Kennedy, S. B. Leen, and C. M. Ó. Brádaigh, “Immersed Fatigue Performance of Glass Fibre-Reinforced Composites for Tidal Turbine Blade Applications”, *J. Bio. Tribo. Corros.*, **2**, 1 (2016).
8. E. Suzuki, T. Kikuchi, Y. Takai, A. Goto, and H. Hamada, “*An Investigation on Skillful Gel-Coat Techniques and its Application to Beginner's Application*” in “*Digital Human Modeling*”, ed. by V. G. Duffy, p. 182, Springer International Publishing, Switzerland, 2015.
9. Ahmad, M. R. Adullah, and A. S. A. Kadir, “Effect of the Gel Coat Composition on the Tensile Strength for Glass Fibre Reinforced Polyester Composites”, *Adv. Mater. Res.*, **1125**, 79 (2015).
10. Q. T. Nguyen, P. Tran, T. D. Ngo, P. A. Tran, and P. Mendis, “Experimental and Computational Investigations on Fire

Resistance of GFRP Composite for Building Façade", *Compos. Part B-Eng*., **62**, 218 (2014).
11. S.-H. Jang, D.-H. Kim, D. H. Park, O. Y. Kim, and S.-H. Hwang, "Construction of Sustainable Polyurethane-based Gel-coats Containing Poly(ε-caprolactone)-grafted Lignin and Their Coating Performance", *Prog. Org. Coat.*, **120**, 234 (2018).
12. S.-H. Jang, S.-S. Baek, and S.-H. Hwang, "Preparation, Surface Characteristics and Physical Properties of Polyurethane-based Gel-coat Containing Reactive Silicone Oligomers", *Elast. Compos.*, **51**, 269 (2016).
13. J. H. Park, S.-S. Baek, O. Y. Kim, S. Hong, D. H. Park, and S.-H. Hwang, "Chemical Structure Effect of Diisocyanate on the Coating Performance of Polyurethane-based Gel-coats", *Elast. Compos.*, **54**, 30 (2019).
14. J. P. Gorninski, D. C. Dal Molin, and C. S. Kazmierczak, "Study of the Modulus of Elasticity of Polymer Concrete Compounds and Comparative Assessment of Polymer Concrete and Portland Cement Concrete", *Cem. Concr. Res*., **34**, 2091 (2004).
15. E. H. Hwang, J. M. Kim, and J. H. Yeon, "Characteristics of Polyester Polymer Concrete using Spherical Aggregates from Industrial by-products", *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 2905 (2013).
16. S. H. Lee and J. O. Lee, "Curing Behaviors and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resins with Different Glycol Molar Ratios", *Polym. Korea*, **24**, 599 (2000).
17. S. Oh, K. Park, C. Park, and W. Bae, "Synthesis and Photopolymerization Kinetics of Polyether Urethane Methacrylate Oligomers", *Clean Technol.*, **1**, 19 (2006).
18. K.-S. Yeon and J.-H. Yeon, "Setting Shrinkage, Coefficient of Thermal Expension, and Elastic Modulus of UP-MMA based Polymer Concrete", *J. Korea Concr. Inst.*, **24**, 491 (2012).