

산업 재해의 안전관리를 위한 열경화에 의한 304 스테인레스 스틸에 대한 폴리우레탄 도료의 영향

김기준[†] · 이주엽

[†]대진대학교 공과대학 화학공학과
(2012년 6월 7일 접수 ; 2012년 6월 20일 수정 ; 2012년 6월 22일 채택)

Effects of Polyurethane Coatings on 304 Stainless Steel Formed by Thermoset for Safety Management of Industrial Disaster

Ki-Jun Kim[†] · Joo-Youb Lee

[†]Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pochun 487-711, Korea
(Received June 7, 2012 ; Revised June 20, 2012 ; Accepted June 22, 2012)

요약 : 미세 조직은 SEM, FT-IR 스펙트라, 인장특성, 그리고 [NCO]/[OH]의 mole %, 입도분석에 의해 측정하였다. 친환경적인 NATM에 관한 관심이 고조됨에 따라 스테인레스같은 금속코팅에 더욱더 중요한 열경화 무용제 수지를 합성 하였다. 이 수지는 일반적 도료와 비교하여 매우 강도가 강하고 내구성이 매우 좋다. 폴리우레탄 수지는 폴리올, IPDI, 실리콘 계면활성제, 촉매, 충전제로 구성된다. 폴리우레탄 화합물은 가교제가 첨가된 수지가 가교제가 첨가되지 않은 수지보다 물성이 우수함을 나타냈다. 견고한 폴리우레탄 도료의 기계적 특성은 [NCO]/[OH]와 가교제가 증가함에 따라 강도가 증가하였다. 합성한 도료의 물성 향상은 스테인레스 산업뿐만 아니라 다양한 산업에서 폴리우레탄 고분자 수지가 강구조물의 보수보강에 많은 응용이 기대된다.

주제어 : 폴리우레탄 수지, NATM, 스테인레스 코팅, 가교제, 열경화, 부식방지.

Abstract : The microstructures were examined by SEM, FT-IR spectra, tensile properties mole % of [NCO/OH], and particle size analyzer. Growing concerns in the environment-friendly industries have led to the development of solvent-free formulations that can be cured. We had synthesized the polyurethane resin having the ability to protect stainless steel against corrosion. Compared with general packing materials and coatings, this resin is highly stronger in intensity and longer durability. Polyurethane resins were composed of polyols, IPDI, silicone surfactant, catalyst and crosslink agent. Moreover, thermal fillers such as Al₂O₃, fume silica and ZrO₂ not only accelerated the curing rate but also improved the physical property as thermal barriers. The rigid segments of polyurethane in mechanical properties were due to crosslink agent and the increase of [NCO/OH]. In conclusion, the polyurethane microstructure with crosslink agent can be good material for thermoset coating of metal substrates such as stainless steel.

Keywords : polyurethane resin, NATM, stainless coating, crosslink agent, thermoset, corrosion protection.

[†]주저자 (E-mail: kjkim@daejin.ac.kr)

1. 서론

NATM(New Austria Tunnel Method) 수지는 오스트리아에서 개발된 터널지지 기반 공법으로 NATM공법에 사용되는 수중경화성 폴리우레탄 수지(polyurethane resin)는 기존의 유기용매를 사용하는 NATM-Resin의 개량형으로 암반의 공극과 Rock-bolt의 접착에 사용한다[1]. 또한 지하철, 철도, 도로 지중선공사의 터널 굴착시 암반보강 및 천공시의 크랙, 공극 등을 폴리우레탄 수지와 에폭시 수지 계통의 레진으로 충전시켜 Rock-bolt와 암반사이에 접착력을 크게 강화시킨다[2]. NATM-Resin의 연구 개발에 의해 건축·토목용 고강도 고분자 수지는 콘크리트의 무수한 균열을 보수할 목적뿐만 아니라, 완충작용으로 수명을 연장시키는 중요한 역할을 한다[3-4]. 또한 금속표면의 부식은 자동차, 선박, 항공기, 교량 등의 많은 분야에서 발생하여 엄청난 경제적 손실을 생겨 금속 표면의 부식을 방지하는 연구는 매우 중요한 분야이다. 산업에 중요한 엔지니어링 소재인 스테인레스 스틸은 매년 꾸준한 성장속도를 보여주고 있으나 부식이 발생하고 있어, 이를 해결하면 다양한 금속의 부식내구성이 향상되어 활용이 크게 기대된다. 그리하여 새로운 NATM용 고분자 수지는 환경친화적인 수용성 수지로서 접착성, 내후성, 내약품성이 더욱 우수한 내진 고분자 소재로서 대외 경쟁력을 갖추뿐만 아니라 수입대체 효과 및 시너지 효과가 매우 크므로 개발이 시급한 상황이다. 기존의 NATM수지는 수분에 약한 단점으로 인하여 습도가 높은 곳이나 천공시에 시공이 어려워 비용, 인원, 시간의 손실이 매우 컸다[5-6]. 이러한 문제점들을 해결하고자 가교제(crosslink agents)와 충전제(fillers)를 사용하여 성능향상과 저장 안정성이 양호한 수지를 개발하였다. 본 연구는 이러한 고기능성의 폴리우레탄 소재를 개발하기 위하여 강구조물의 보수 보강용으로 활용할 수 있는 isophorone diisocyanate(IPDI)와 폴리올로 prepolymer[7,8,9]를 만들고, 가교제와 충전제를 첨가한 후에 한 IPDI를 반응시켜 단단한 구획(hard segments)을 갖도록 하여 내화학성, 내열성 및 강도를 증가시키는 물론 고강도이면서 내충격성인 양호한 수지를 여러 방면에 활용할 수 있도록 소재를 연구하였다.

2. 실험

본 논문에서 사용한 폴리올은 Aldrich사의 polyethylene glycol(PEG)400, glycerol과 polytetramethylene glycol(PTMG)를 구입하여 사용하였다.

잔존하는 수분을 제거하기 위하여 폴리올을 5시간동안 100 °C에서 건조한 후에 사용하였다. IPDI는 ICI사의 제품을 사용하였다. 촉매인 dibutyltin dilaurate는 Switzerland Fluka사의 제품을 사용하였고 소포제인 실리콘 오일을 다우코닝사에서 구입하였다. 도료의 보강제(reinforcement agent)인 Al_2O_3 , $CaCO_3$, ZrO_2 과 glycerine은 국산을 사용하였다. 가교제 m-phenylene diamine과 pentaerythritol, 충전제 Fume silica, 중화제 triethylamine(TEA) 등을 Junsei Chemical 사에서 구입하여 사용하였다.

분석기기는 Lab-Line Instrument INC(Germany)사의 모델명 3608의 건조기와 FT-IR 460 plus와 Philips(USA)의 XL-30E SEM을 사용하였다. 인장강도 측정에는 일본 IMADA기기를 사용하여 충전제와 가교제의 영향을 확인하였다.

Fig. 1에 나타난 합성장치에 가열기, 기계적 교반기, 질소, 환류 냉각기, 온도계가 장치된 4구 플라스크에 IPDI를 넣고 질소가스를 주입하면서 65 °C하에서 교반하면서 PEG-400과 PTMG의 용액을 서서히 적가하여 반응을 진행하였다. 본 연구는 prepolymer, IPDI, 촉매, 소포제, 가교 망상제, 충전제를 사용하여 경질 우레탄 도료를 합성하였다. 폴리우레탄 수지의 실험에서 가교제의 양을 변화시키기에 따라 기계적 특성인 NCO/OH, 입도분석기(particle size analyzer)와 SEM을 측정하여 영향을 조사하였다. 합성된 수지의 조성은 prepolymer 100 g에 충전제 10 g, 촉매와 소포제 1 g와 IPDI 50 g으로 실험하였다. 시편은 샌딩처리된 304SUS 5×5×0.1 cm 크기로 isopropylalcohol에 세척하여 사용하였다. 시편을 dip coating하여 150 °C의 오븐에서 2시간동안 열경화하였다. 물성을 3회 측정하여 평균값을 얻었다. 도료의 입자크기 분포(particle size distribution)는 레이저 산란의 Coulter(Miami FL Co., model No. LS230, USA)로 측정하였다.

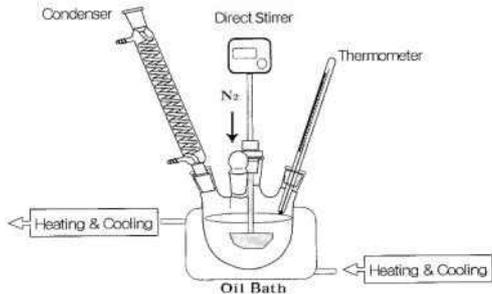


Fig. 1. Polyurethane Experimental Apparatus.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에서 (a)는 prepolymer, glycerol. 충전제인 알루미늄, fume silica, ZrO₂, IPDI를 반응시켜 생성된 NATM 수지의 FT-IR스펙트럼이고, (b)는 prepolymer, glycerol. 충전제인 알루미늄, fume silica, ZrO₂과 가교제인 m-phenylene diamine과 pentaerythritol에 IPDI를 반응시켜 형성된 도료를 측정된 결과이다. 본 연구는 하이드록실 말단기 고분자체와 디이소시아네이트에 의한 우레탄 생성반응에 따라 사슬연장, 가교 망상화를 일으켜 분자를 경화시켜 코팅을 완성하였다[10-15]. (a)의 스펙트럼에서 3,350 cm⁻¹ 과 1,530 cm⁻¹ 부근에서의 흡수피크는 각각 우레탄 그룹내의 -NH의 신축진동(stretching vibration)과 굽힘진동(bending vibration)으로 인하여 나타난 피크이다. (b)에서 측정된 피크는 1,740 cm⁻¹ 부근의 흡수피크(absorption peak)는 카르보닐기(carbonyl functional group)의 신축진동이다. 또한 3,000 cm⁻¹ 와 2,700 cm⁻¹에서의 피크는 C-H stretching vibration으로 판단된다. 투광도가 (a)보다 낮게 나타났다.

Fig. 3에서 나타낸 SEM은 (a) polyols과 충전제가 혼합된 에멀전 수지에 IPDI를 혼합하여 경화시킨 것이고, (b)는 polyols에 충전제와 가교제가 혼합된 에멀전 수지에 IPDI를 혼합하여 경화한 NATM 수지로 (a)보다 매우 조밀한 구조로 나타났으며, 특히, 외부하중에 대하여 파괴와 변형이 생기지 않는 등의 우수한 기계적 물성을 얻을 수 있었다.

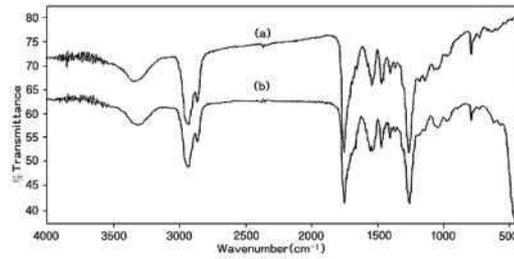
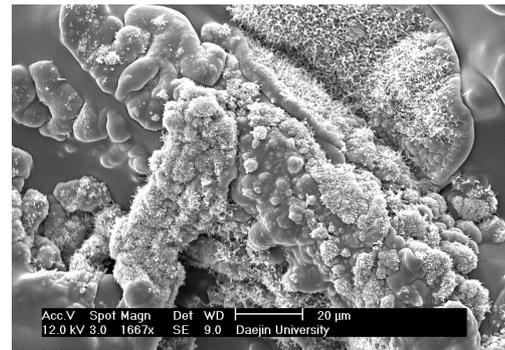


Fig. 2. FT-IR Spectra of coatings.
(a) Polyols + fillers + IPDI, (b) Polyols + fillers + IPDI + cross liner



(a)



(b)

Fig. 3. SEM Photographs of NATM-resin coatings.

- (a) polyols + fillers + IPDI,
- (b) Polyols + fillers + cross linkers + IPDI.

Fig. 4는 가교제에 대한 IPDI의 mole % [NCO/OH]의 값이 증가함에 따라 점성도가 증가하였고, mole % [NCH/OH]가 감소함에 따라 tensile strength가 비례하여 감소된 것을 알 수 있었다.

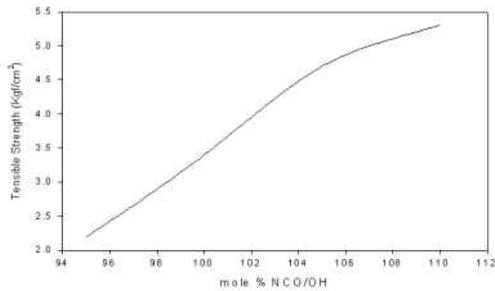


Fig. 4. Tensile Strength of PU Emulsion with Different Mole % of NCO/OH.

Fig. 5에서 폴리우레탄과 사슬연장제의 몰비에 의한 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 폴리우레탄에 사슬연장제를 첨가함에 따라 3400 cm⁻¹에서 -NH₂ 그룹과 OH 그룹의 stretching vibration에 의해 넓게 나타났으며, (a)에서 흡광도의 넓고 큰 피크가 나타났는데, 이는 폴리우레탄에 사슬연장제가 가장 많은 양이 함유되어 -NH₂ 그룹과 -OH그룹이 크게 나타났다고 사료된다. 따라서 사슬연장제 함량이 많아짐에 따라 3400 cm⁻¹ 넓은 피크가 점점 증가함을 알 수 있다. N=O(sym), C=O, 1350cm⁻¹, N-O(sym), 1230cm⁻¹ 에서 C-N이 관측되어 나타난 피크라고 생각된다.

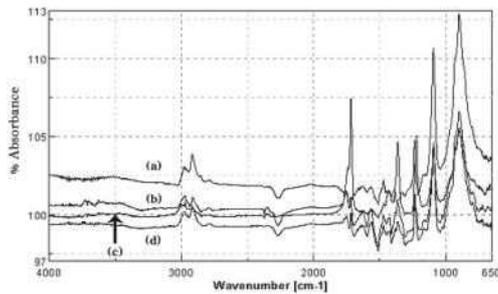


Fig. 5. FT-IR Spectra of weight ratios of cross linkers in 304 SUS coatings. (a) cross linker 15.0 g, (b) cross linker 5.0 g, (c) cross linker 10.0 g, (d) cross linker 0.0 g

Fig. 6은 입도분석을 나타낸 그림으로 (a) polyols + fillers + IPDI이고, (b) Polyols + fillers + cross linkers + IPDI의 입도 크기로 가교제가 첨가됨에 따라 입도 부피가 약간 크게 관측되었다.

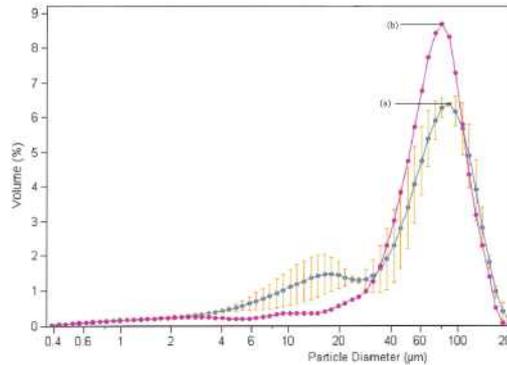
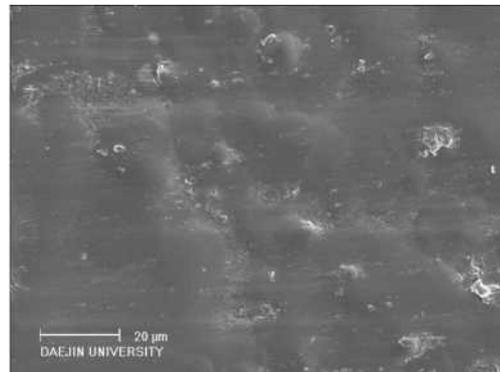
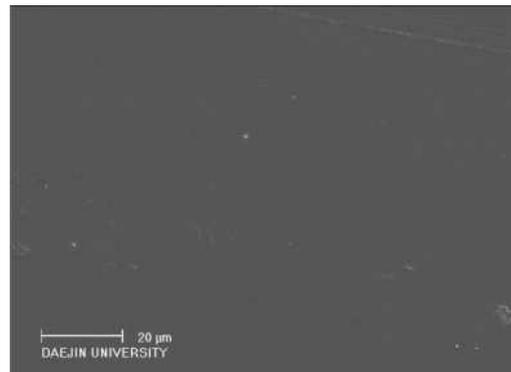


Fig. 6. Particles size distribution of coating on Stainless steel with different compositions. (a) polyols + IPDI + fillers, (b) polyols + IPDI + fillers + crosslinker.



(a) polyols + IPDI + fillers.



(b) polyols + IPDI + fillers + crosslinker.

Fig. 7. SEM photomicrographys of coatings on stainless steel plates with different compositions.

Fig. 7은 304 SUS 시편을 딥코팅하여 150 °C 하에서 2시간 동안 열경화시킨 후에 측정된 SEM 사진으로 (a) polyols + fillers + IPDI이고, (b) Polyols + fillers + cross linkers + IPDI의 입도 크기로 가교제가 첨가됨에 따라 조밀한 구조를 보이고 있으며, 기계적 물성이 우수하게 나타났다.

4. 결론

본 연구는 폴리올, IPDI, 충진제, 적합한 촉매와 가교제를 사용하여 합성한 도료를 304SUS에 dip coating한 후에 150 °C의 오븐에서 2시간동안 열경화하였다. NATM 공법용 수지에 활용할 수 있는 도료로서 환경친화적이면서 금속코팅 등의 여러 NATM산업분야에 활용 가능한 성능과 저장 안정성이 양호하여 점도변화가 없고 자체점도가 낮아 상온에서 액상으로 장기간 보관할 수 있는 인장력과 강도가 양호한 도료를 합성하여 SUS 코팅에 따른 실험 결과는 다음과 같다.

1. 폴리우레탄 수지 조성 중에서 polyols + IPDI + 촉매 + 계면활성제인 경우보다, Polyols + fillers(Al_2O_3 , fume silica, ZrO_2) + IPDI + 촉매 + 계면활성제의 경우 더욱 규칙적인 결정구조를 형성하였다.
2. Polyols + fillers + IPDI의 경우 보다, polyols + fillers + cross linkers + IPDI의 경우 가교제가 첨가됨에 투광도의 세기가 더 낮게 측정되었다.
3. 입도 분석의 결과 Polyols + fillers + IPDI의 경우 보다, polyols + fillers + cross linkers + IPDI의 경우 가교제가 첨가됨에 입도부피가 크게 나타났다.
4. NCO/OH의 함량이 증가할수록 반응속도가 빨라지며, 인장강도도 비례하여 증가함을 알 수 있었다.
5. 가교제에 대한 IPDI의 NCO/OH의 값이 증가함에 따라 점성도가 증가하였으며, 가교제로 인해 반응성과 반응열이 높았다.
6. 304 SUS 코팅 후에 SEM 사진으로 polyols + fillers + IPDI보다, polyols + fillers + cross linkers + IPDI의 경우 코팅이 잘 이루어진 것을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2012학년도 대진대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

참고문헌

1. K. Haruyama, S. Teramoto, and Kazuo, Taira Tunnelling and Underground Space Technology, **20 (2)**, 111 (2005).
2. C. F. Shen, J. Hawari, and A. Kamen, *Journal of Chromatography B*, **810(1)**, 119 (2004).
3. H. L. Dai, X. Wang, G. X. Xie, and X. Y. Wang, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, **81 (9)**, 739 (2004).
4. E. Hodgkinson, *Journal of the Franklin Institute*, **19(2)**, 141 (1835).
5. J. Golser, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science & Geomechanics Abstracts*, **18(1)**, 10 (1981).
6. S. Mallakpour and F. Rafiemanzelat, *Reactive and Functional Polymers*, **62 (2)**, 153 (2005).
7. K. A. Oudhoff, F. A. VanDamme, E. P. C. Mes, P. J. Schoenmakers, and W. Th. Kok, *Journal of Chromatography A*, **1046(1-2)**, 263 (2004).
8. E. Dominguez-Rosado, J. J. Liggat, C. E. Snape, B. Eling, and J. Pichtel, *Polymer Degradation and Stability*, **78(1)**, 1 (2002).
9. K. Studer, C. Decker, E. Beck, and R. Schwalm, *European Polymer Journal*, **41(1)**, 157 (2005).
10. H. J. Adler, K. Jahny, and B. V. Birnbrich, *Progress in Organic Coatings*, **43(4)**, 251 (2001).
11. E. Scoranu, E. G. Hitruc, and A. A. Caraculacu, *European Polymer Journal*, **39(5)**, 1051 (2003).
12. R. M. Hill, *Colloid & Interface Science*, **7(5-6)**, 255 (2002).
13. H. J. Liu, L. H. Lin, and K. M. Chen, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **215(1-3)**, 213

- (2003).
14. D. Y. Wang, Y. Z. Wang, J. S. Wang, D. Q. Chen, Q. Zhou, B. Yang, and W. Y. Li, *Polymer Degradation and Stability*, **87(1)**, 171 (2005).
 15. M. Modesti, N. Baldoïn, and F. Simioni, *European Polymer Journal*, **34(9)**, 1233 (1998).