

포리우레탄樹脂塗料의 設計技術

釜山工業大學校 塗裝工學科 副教授 徐 且 守

* 目 次 *

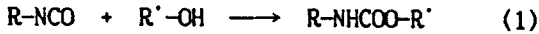
1. 概要
 2. 포리우레탄樹脂塗料의 特徵
 3. 포리우레탄樹脂塗料의 分類
 - 1) 油變性型 포리우레탄 塗料
 - 2) 濕氣硬化型 포리우레탄樹脂塗料
 - 3) Blocked isocyanate 塗料
 - 4) 觸媒硬化型 포리우레탄樹脂塗料
 - 5) 포리올 硬化型 포리우레탄樹脂塗料
 - 5-1) Polyisocyanate化合物
 - 5-2) 포리올
 - 5-3) 포리올과 이소시아네이트化合物과의 配合比의 계산
 4. 우레탄樹脂의 設計時의 P/E₀ 의 개념
 5. 水性우레탄樹脂의 概要
- 참고문헌

포리우레탄樹脂塗料의 設計技術

釜山工業大學校 塗裝工學科 副教授 徐且守

1. 概要

포리우레탄塗料란 塗膜形成主要所인 樹脂의 骨格中에 urethane結合(-NHCOO-)을 가지고 있거나 또는 乾燥過程중에서 urethane結合을 생성하는塗料를 말한다. Urethane結合은 통상 isocyanate(-N=C=O)基를 가진 prepolymer와 各種 活性水素物(hydrogen doner), 주로 水酸基(-OH)를 가진 polyol과의 附加反應으로 얻어지며 -NHCOO-와 같은 구조를 가지고 있다. Isocyanate基는 水酸基 외 活性水素化合物과 反應하여 urea, amide등과 같은結合을 生成하는 경우도 많이 있다.



우레탄工業의 最初의 발단은 1848년 獨逸의 Wurtz에 의한 isocyanate化合物의 合成을 모체로 시작하여 1937年 獨逸의 IG Farben社의 Otto Bayer박사팀에 의한 본격적인 合成, 개발이 이루어져 2차대전 전후로 독일의 Bayer 및 ICI사 등에서 실용적으로 사용되는 우레탄수지를 생산하기 시작하였다.

우리나라에서는 1960年代 하반기부터 각종분야에 도입되기 시작하여 현재 발포성 제품(foam)류, 탄성체류, 도로, 합성피혁류, 접착제, 섬유류등에 많이 사용되고 있다. 여기에서는 塗料用으로 사용되고 있는 포리우레탄樹脂의 현상과 새로운 개발동향, 設計技術, 水溶化 技術에 대하여 간략하게 說明하기로 한다.

2. 포리우레탄수지 도료의 特徵

1) 低溫 硬化性이다.

Isocyanate基는 反應性이 풍부하여 常溫에서도 포리올과 反應하여 硬化하기 때문에 自動車補修用, 大型車輛, 철도차량, 航空機, 橋梁等 加熱乾燥가 곤란한 분야의 塗裝에 많이 사용된다. 메라민계 塗料와 같은 加熱乾燥形 塗料에 비하여 에너지 절약과 현장도장이 가능하고 프라스틱 등과 같이 熱에 약한 素材의 塗裝에 장점이 있다.

2) 外觀이 우수하다.

粘度가 낮으며 부가반응형인 우레탄塗料를 사용한 塗膜은 光澤이 아주 우수하며 또한 鮮映性이 좋다.

3) 耐候性, 耐藥品性이 우수하다.

우레탄결합은 표1에 나타난바와 같이 높은 凝集力과 강한 水素結合力을 가지므로 우레탄 塗膜은 우수한 耐候性과 耐藥品性을 가진 要因이 된다.

표1 우레탄 塗膜에서 官能基의 凝集에너지

Group	Cohesion energy (kJ/mole)	Volume (cm ³ /mole)
Urethane $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \\ -\text{O}-\text{C}-\text{N}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	33.5	43.5
Urea $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \\ -\text{C}-\text{H}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	35.5	38.2
Phenyl $-\text{C}_6\text{H}_5-$	16.3	33.9
Methylene $-\text{CH}_2-$	2.8	21.5
$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	7.9	65.4
Oxygen $-\text{O}-$	4.2	7.3
Carboxyl $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	12.1	28.9
Ketone $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	11.1	21.6

표2 우레탄 塗膜의 特徵

	Polyurethane (aliphatic)	Epoxy	Vinyl	Amino-alkid	Amino-acyl
Mar resistance.	⊙	○	○	○	△
Alkali resistance	⊙	⊙	⊙	△	○
Acid resistance.	⊙	○	⊙	△	○
Water resistance.	⊙	⊙	⊙	○	○
Solvent resistance.	⊙	⊙	△	○	○
Brine resistance.	○	○	○	○	○
Impact resistance.	⊙	○	○	○	○
Non-yellowing prop. and durability	⊙	△	○	○	⊙

Note: The mark ⊙ expresses excellency, followed by ○, △ and △.

4) 塗膜의 設計가 자유롭다.

Isocyanate prepolymer, polyol의 種類를 적당하게 선택함에 따라 딱딱하고 強韌한 塗膜부터 柔軟하며 彈性이 있는 塗膜까지 자유로운 塗膜의 設計가 가능하다.

5) 毒性이 있다.

Isocyanate단량체는 비교적 毒性이 강하다. 따라서 塗料에 주로 사용되는 것은 揮發性이 없는 isocyanate誘導體가 사용된다. 그러나 유도체에도 미량의 isocyanate단량체가 함유되어 있으므로 취급에 주의해야 할 필요가 있다.

표2에 우레탄 塗料의 特徵을 다른 塗料과 비교하여 나타내었다.

3. Polyurethane樹脂 塗料의 分類

Polyurethane樹脂 塗料은 앞에서 말한바와 같이 一般的으로 polyisocyanate化合物과 polyol化合物과의 反應生成物의 塗料를 총칭하지만 이것을 ASTM에 따라 분류하여 일람표를 만들면 표3과 같이 된다.

표3과 같이 polyurethane樹脂 塗料은 다섯가지의 種類로 分類되며 각각 長短點을 갖고 있다. 그러나 우레탄도료의 전체적인 長短點을 요약하면 다음과 같다. 즉 長點으로는 耐摩耗性, 耐候性, 柔軟性(flexibility), 耐藥品性이 우수하다는 점을 들 수 있으며,

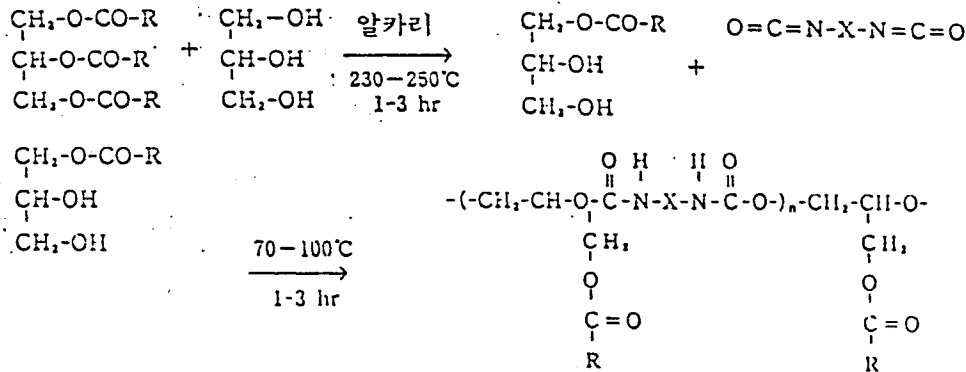
표3 ASTM에 의한 우레탄 塗料의 分類

形 式	타입	硬 化	유리 -NCO基	可使時間	着色法
1 油變性形	1액형	酸 素	無	無限	從來法
2 濕氣硬化形	1액형	濕 氣	有	6개월이내	特殊法
3 Blocked形	1액형	加 熱	無	無限	從來法
4 觸媒硬化形	2액형	아 민	有	제한됨	特殊法
5 Polyol硬化形	2액형	polyol	有	제한됨	포리올착색

한편 缺點으로는 紫外線에 의한 黃變性이 있고 價格이 비싸다는 점을 들수 있으며 또 한 pot life(可使時間)가 제한되는 경우도 있으며 독성이 있으며, 에나멜의 경우 塗膜의 白亞化의 問題 등을 들수 있다. 그러나 이러한 缺點은 無黃變 포리우레탄의 사용과 isocyanate의 價格이 낮아짐에 따른 우레탄 도료의 저렴화, 合成技術의 향상에 따른 독성의 감소에 의해 현재 상당히 보완되었다.

1) 油變性形 포리우레탄塗料

우레탄化 油 또는 우레탄化 알키드라고 일반적으로 칭하는 것으로 乾性油誘導體와 diisocyanate化合物과를 反應시켜 얻어진 것이다. 乾性油誘導體는 乾性油脂肪酸의 部分에스텔 또는 OH基를 함유한 乾性油 變性알키드수지이다.



사용되는 油로서는 亞麻仁油, 대두유, 脫水피마자유, safflower油등이 단독 또는 혼합되어 사용되며 이것을 포리올과 부분 에스텔화시키는 것은 통상 油脂와 포리올과를 알카리 觸媒 존재하에 230~250°C에서 한시간내지 3시간반응시켜 얻는다. 우레탄化油는 위의 포리올 부분에스텔에 diisocyanate化合物을 適下하여 70~100°C에서 1~3時間 反應하면, isocyanate基(-N=C=O)와 水酸基(-OH)와의 반응은 거의 완결된다.

反應終點에서 메탄올과 같은 저급알콜을 1~數% 첨가하여 미반응 -N=C=O基가 존재할 경우 이것을 안정화시킨다. 이 반응은 定量的으로 일어나므로 통상 미반응 -N=C=O基가 존재하지 않아 저급알콜을 첨가하지 않아도 -N=C=O基는 완전히 반응한다.

알칼처리한 것과 하지않은 生成樹脂의 分子量과 物性에는 別 차이가 없다. 저급알콜처리는 生成樹脂의 粘度조정 역할을 한다. 즉 극성이 강한 우레탄基의 습습을 저지하여 우레탄化 油의 粘度上昇을 방지한다.

塗膜의 形成時 硬化機構는 自然乾燥形 알키드樹脂와 같이 不飽和脂肪酸基의 二重結合이 空氣中の 酸素에 의한 酸化重合에 의해 架橋되어 硬化한다.

물론 이때에도 알키드수지 塗料와 같이 건조제를 첨가해야 한다.

常溫乾燥形 塗料로서 알키드樹脂 塗料에 비해 일반적으로 乾燥性, 塗膜의 硬度, 柔軟性, 強韌性, 耐摩耗性 및 耐藥品性이 우수하지만 다른 타입의 우레탄 塗料와 비교하면 油를 使用하기 때문에 耐藥品性이 떨어지나 대신 옥외에서의 黃變性은 적다.

이는 우레탄의 黃變이 乾性油의 紫外線에 의한 漂白作用과 상쇄된 效果라고 생각된다.

표4 各種 自然乾燥形 樹脂 塗料의 性狀比較

		알키드수지	에폭시에스텔수지	우레탄化 油
組 成 (%)	아마유지방산	59	59	59
	Glycerine	17	-	16
	TDI	-	-	25
	에폭시수지	-	41	-
	무수푸탈산	24	-	-
	固形分	50	50	50
	溶劑	Xylol	Xylol	Xylol
性 狀	粘度	A	C	Z
	지축건조	2시간	1시간	20분
	固着乾燥	5-6시간	2시간	40분
	硬化乾燥	8-10시간	12시간	2시간
	Sward硬度*	12	18	34

*: 건조 1주일 후

그러나 옥내에서는 약간 황변되는 현상이 있다. 또한 완전경화까지 시간이 많이 소요된다. 또 遊離isocyanate基를 가지고 있지 않기 때문에 活性水素와 반응하지 않으므로 可使時間에 제약이 없고 顔料의 선택이 자유롭다. 표 4에 自然乾燥形 塗料의 性狀을

비교하여 보았다.

2) 濕氣硬化形 polyurethane樹脂 塗料

이는 各種 R-OH化合物과 R-N=C=O化合物로 부터 만들어진 prepolymer로서 分子中에 遊離isocyanate基(-N=C=O)를 가지고 있으며 포리올 경화형 및 촉매 경화형 prepolymer에 비하여 分子量이 높은 것이 특징이다.

① 硬化反應

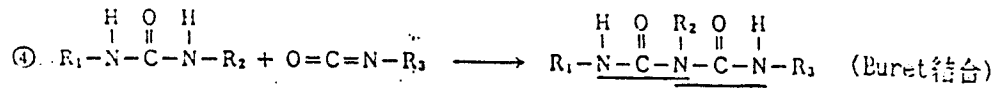
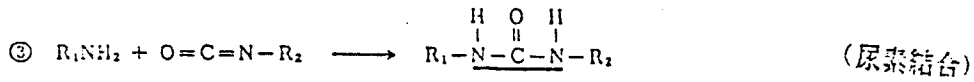
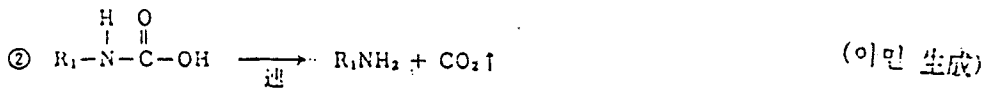
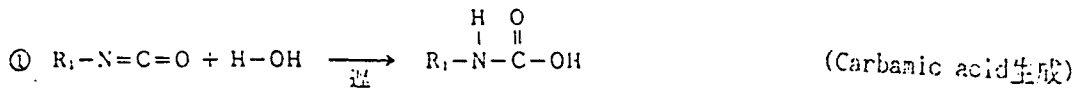
常溫硬化型 즉 1액형 포리우레탄樹脂 塗料로서 大氣中의 濕氣에 의해 反應, 즉 isocyanate와 물과의 反應에 의해 生成하는 아민이 실제적으로 관여하는 것으로 塗膜의 形成反應은 그림1과 같이 진행된다.

Allophanate結合을 形成하는 ⑤이하의 反應보다도 오히려 ①~④의 反應이 실제로 塗膜의 硬化反應에 기여하고 있다. 단 ①의 carbamic acid의 生成反應에 비해 ②의 carbamic acid의 脫炭酸 分解 反應이 현저히 빠르므로 물과 isocyanate와의 반응으로 生成하는 carbamic acid는 그대로 있지않고 바로 ②의 아민생성반응으로 진행한다. 따라서 polyisocyanate의 濕氣硬化反應의 제 1단계는 걸보기로는 ②의 탄산가스발생을 동반하는 아민생성반응으로 볼 수 있다. 또 실제 塗膜의 硬化는 ③의 尿素結合生成, 또는 ④의 buret結合(尿素結合 2개)生成으로 架橋反應이 일어난다.

이때문에 이러한 種類를 濕氣硬化形 포리우레탄樹脂塗料라고 부르고 있지만 실제로는 우레탄結合(R-NH-CO-O-R')을 生成하지 않으면서 포리우레탄수지라고 부르는 것은 비히클로서 polyisocyanate를 사용하므로 포리우레탄수지와 같이 취급되고 있다.

Polyisocyanate는 단순한 이소시아네이트化合物을 비히클로 이용하는 경우는 없고 大部分 포리올과 部分우레탄化 반응으로 末端에 -N=C=O基를 가진 올리고마로서 이용되고 있다. 塗料와 塗膜의 性能은 사용되는 polyol과 polyisocyanate에 의해 결정된다.

우레탄結合과 尿素結合을 함유한 포리우레탄수지에 있어서 물의 添加量에 의해 尿素結合量을 변화시킨 경우 물의 添加量이 高分子의 動的彈性率에 미치는 영향은 그림 2와 같다. 우레탄結合에 비해 尿素結合은 凝集性이 크고 또한 buret結合으로 인한 架橋度의 증가에 의해 彈性率, 機械的 強度가 높고 強韌하며 耐摩耗性이 우수한 硬化塗膜을 形成한다.



4

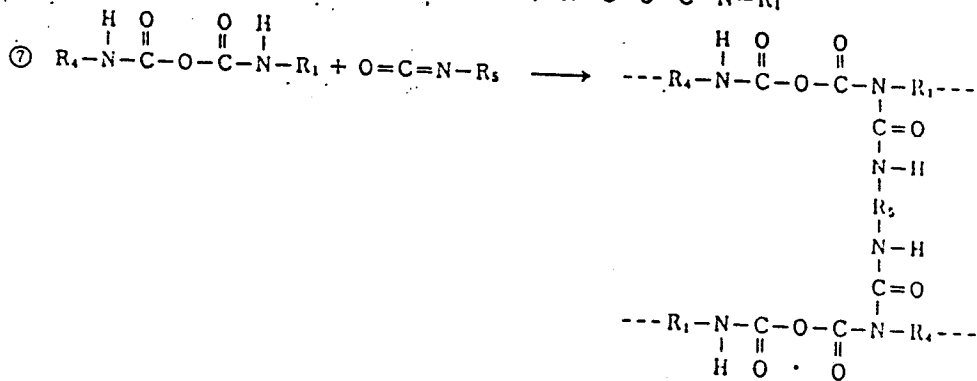
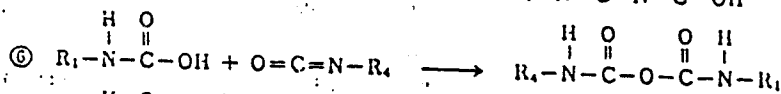
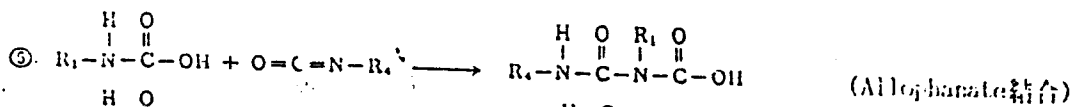
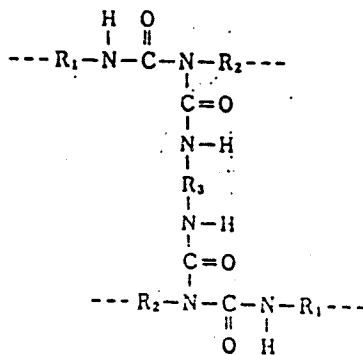


그림1 Polyisocyanate의 濕氣 硬化 機構

앞의 그림1과 같이 濕氣硬化形 우레탄樹脂에서 물 1분자는 isocyanate基 4個와 反應하여 塗膜을 形成할 가능성이 있으므로 소량의 습기라도 존재하면 硬化反應이 진행됨과 동시에 프리포리마는 습기에 민감하므로 취급에 주의할 필요가 있다. 硬化時間은 濕도에 영향을 받으며 濕도가 높을수록 硬化時間은 단축되지만 너무 濕도가 높을 경우 기포나 핀홀이 생긴다. 最適濕도는 常溫에서 70%정도이다. 硬化時 탄산가스가 발생하므로 1회에 너무 두껍게 도장할 경우 기포나 핀홀의 원인이 된다. 이 形은 다른 프리포리마와 같이 TDI를 사용하면 자외선에 의해 황변하는 결점이 있다.

開罐後의 pot life는 2액형과는 다르며 開罐하면 바로 濕氣가 침입하여 開罐한 그대로 방치하면 可使時間은 2~7日정도이지만 必要한 量만큼만 내어 쓰내고 바로 밀봉하면 침입한 약간의 水分이 전부 반응한 후 장기간 보존이 가능하다. 着色法으로는 우레탄 prepolymer가 活性水素와 쉽게 반응하므로 顔料中の 水分이나 顔料分散中 濕氣의 침입으로 인한 着色이 어려운 점이 있지만 ① slurry grinding法 ② 共沸法 ③ 水分을 흡수하는 첨가제를 사용하는 方法등으로 착색하며 또한 活性水素가 가능한한 적은 油등으로 color base를 만들어 사용직전에 prepolymer와 혼합하는 方法도 실용화 되어 있다.

濕氣硬化形 포리우레탄 塗料의 용도는 高耐久用 床材, 天然皮革, 合成皮革, 一般 목공용, 콘크리트, 낚싯대등에 사용되고 있다.

② 濕氣硬化形 우레탄에서 polyol의 영향

Poly triol에 分子量 1180의 poly diol을 配合하여, diol配合量과 TDI과잉율에 따른 영향을 조사하여 저장안정성의 결과를 표5에, 도막의 경도에 대한 결과를 표6,7에 각각 나타내었다.

즉 트리올의 분자량의 영향은 그다지 크지 않지만 디올의 배합량이 클수록 塗料의 저장안정성이 향상된다. 그러나 塗膜의 硬度低下에 미치는 영향은 매우 크다. TDI의 과잉율이 크게되면 도료의 保存安定性은 좋게 되고 한편 塗膜의 硬度가 높게 된다.

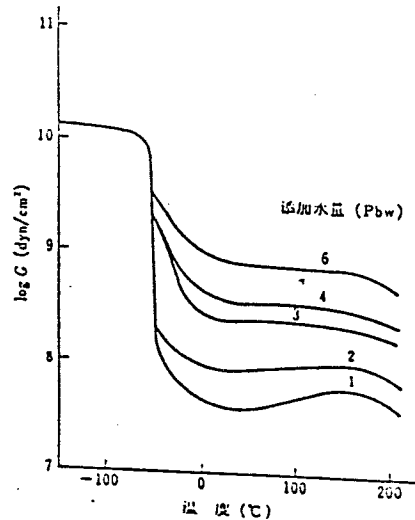


그림2 포리우레탄수지에 있어서 尿素結合量과 動的彈性率

표5. 폴리디올의 배합량과 TDI의 과잉율에 따른 저장안정성

Polydiol 배합량(%)	T D I의 과잉율 (%)			겔화 時間(日)
	150	175	200	
0	겔화	겔화	유동성	2
4	겔화	겔화	유동성	4
8	겔화	겔화	유동성	7
16	-	-	-	11

표6 폴리디올 배합량에 따른 도막의 Sward rocker 硬度

폴리디올 배합량(%)	T D I 과 잉 율 (%)					
	150	175	200	370	400	430
0	51.7	52.7	53.6	51.8	54.6	55.9
4	49.3	49.8	50.8	49.5	51.0	49.9
8	43.6	48.3	48.8	48.0	47.9	47.1

표7 폴리트리올 분자량에 따른 도막의 Sward rocker 硬度

폴리트리올 의 분자량	트리올/ TDI (몰비)							
	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3
698	20.0	27.3	44.0	28.7	49.0	38.3	43.3	47.6
930	2.7	5.7	12.7	17.8	30.6	38.3	37.3	50.3

따라서 isocyanate와 polyol로 부터 adduct prepolymer를 만들 경우는 폴리올의 OH기 전부를 완전히 우레탄결합으로 만들고 또한 말단에 NCO기가 잔존하도록 NCO/OH의 비를 조정할 필요가 있다.

그러나 TDI와 같은 휘발성의 polyisocyanate가 존재하면 안전위생상과 대기오염의 문제점이 있으므로 遊離된 휘발성 polyisocyanate가 존재하지 않도록 하지 않으면 안된다.

일반적으로 isocyanate기를 가진 adduct prepolymer로서는 TMP(트리메치볼 프로판)과 TDI와의 부가물이 사용된다. Adduct에 사용되는 폴리올로서 TMP단독 만이 아니고 폴리프로필렌의 부가물 또는 adduct polymer를 또한 디올로서 포리에틸화한 긴사슬모양의 고분자물도 사용된다.

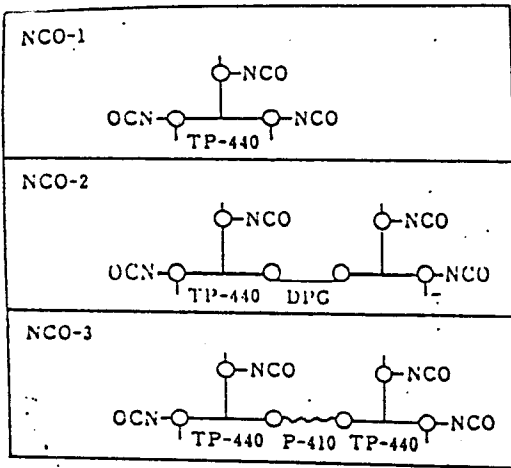


그림3 NCO기함유 polyether화 Adduct prepolymer

* TP-440: TMP의 PPG부가물(M.W.=400)

DPG: dipropylene-glycol

P-410: Polypropylene glycol(M.W.=400)

그림3과 같은 isocyanate기를 함유한 adduct prepolymer를 濕氣硬化形 塗料로 사용한 경우 도료와 도막에 미치는 영향을 그림4와 표8에 나타내었다.

Prepolymer의 polyether연쇄를 길게하고 NCO당량을 크게하면 塗膜의 柔軟性和 耐摩耗性は 좋게 되지만 역으로 硬度나 耐溶劑性이 떨어진다.

그 이유로는 polyurethane塗膜을 형성하는 포리마-分子 segment의 회전운동과 관계가 있다. 즉 架橋間 分子量이 크게되면 segment의 束縛이 緩和되어 自由運動을 하기가 쉬워지기 때문에 polyether화 時에 adduct에 사용되는 polyol의 連鎖길이를 조절하므로 원하는 塗膜性能을 나타낼 수 있는 비히클의 prepolymer를 얻을 수 있다. 이 경우 isocyanate基로서 TDI와 같은 방향족 polyisocyanate를 사용하므로 방향족으로 인한 剛直性도 얻을 수 있다.

㉓ 濕氣硬化形 우레탄에서 isocyanate의 영향

사용되는 原料中 isocyanate基와 물과의 反應性은 TDI가 크고 塗膜의 硬化가 빠르다는 면으로는 적당하지만 방향족polyisocyanate의 缺點인 塗膜의 黃變性이 크다. 濕氣硬化型 포리우레탄塗料의 原料로서 polyisocyanate의 영향은 다음절에서 취급하기로 한다.

Polyol과 isocyanate와의 adduct prepolymer의 제조는, NCO/OH = 1.8/1의 비율로 isocyanate와 polyol을 질소분위기하에 50°C에서 OH基가 전부 없어질 때까지 반응시키

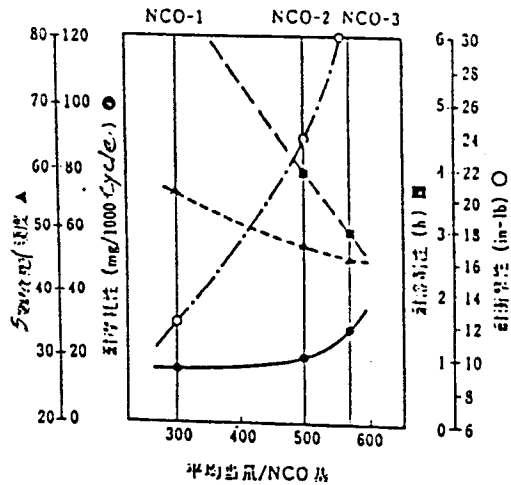


그림4 濕氣硬化形 포리우레탄塗膜의 성능

표 8 濕氣硬化型 포리우레탄塗料에 미치는 Adduct polymer의 영향

	Adduct	NCO-1	NCO-2	NCO-3
組 成	TDI (mol)	11	6	6
	TP-440(mol)	4	2	2
	DPG (mol)	-	1	-
	P-410(mol)	-	-	1
塗 膜 의 性 狀	特性	brittle	약간 柔軟性	柔軟性
	硬化時間			
	지속건조(h)	0.75	0.75	0.8
	경화건조(h)	2.5	2.4	2.5
	可使時間	>6個月	>6個月	>6個月
	Sward硬度	56	48	45
	伸度(%)	6	20	50
	引張強度(kg/cm ²)	330.5	337.5	365.6
	衝擊試驗(表cm/kg)	13.8	27.6	>34.6
	(裏 ”)	6.9	11.5	32.3
	摩耗抵抗*	16	20	29
	耐藥品性			
	20%NaOH	合格	合格	合格
	20%HNO ₃	合格	合格	合格
	Toluene	合格	合格	合格
	Cellosove acetate	合格	合格	3시간에 不合
MIBK	合格	合格	”	
물(25°C, 24h)	合格	合格	合格	
물(100°C, 0.5h)	合格	合格	合格	

*: 重量損失 mg/1000cycle

고 다음에 diol을 2.0당량 가하여 연쇄길이를 연장시켜 그림5와 같은 모양의 prepolymer를 만든다. H₁₂MDI를 사용할 경우에는 반응이 늦어 tin octate와 같은 촉매를 0.02%정도 사용하는 것이 좋다.

이와같은 2단반응으로 반응한 polyisocyanate prepolymer를 표9에 나타내었다.

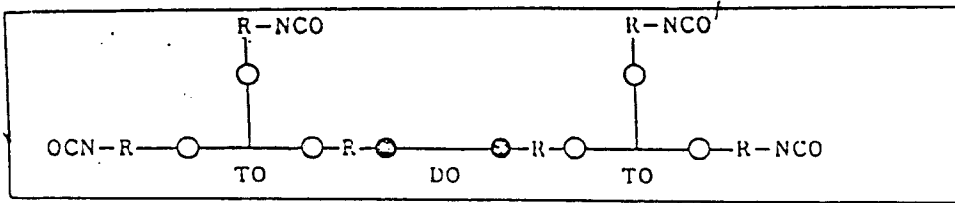


그림5 Isocyanate prepolymer의 構造

* TO: triol, DO: diol, ○: urethane結合(1단반응),

●: urethane結合(2단반응), R: alkyl, allyl基 등

이들의 prepolymer를 濕氣硬化시켜 얻은 塗膜의 性能을 표 10에 나타내었다.

架橋間 分子量(Mc)은 Sandridge式을 응용하여 다음과 같이 구할 수 있다.

$$Mc = \frac{F}{F - 2} (E_p + E_1)$$

F: 반응물질의 平均官능기의 수 (polyol 및 isocyanate)

E_p: Polyol의 平均 당량

E₁: Isocyanate의 平均 당량

표9 Polyisocyanate prepolymer

polymer No.	成 分			NCO 含有量 (%)	
	NCO	triol	diol	第一段所	第二段所
1	XDI	422	425	16.06	10.26
2	TDI	422	425	16.83	10.66
3	MIDI	422	425	13.35	8.76
4	H ₁₂ MDI	422	425	12.93	8.52
5	XDI	422	763	16.06	9.09
6	TDI	422	763	16.83	9.40
7	MIDI	422	763	13.35	7.89
8	H ₁₂ MDI	422	763	12.93	7.70

註 triol 422: TMP-poly (oxypropylene) glycol 附加物 (M. W.=422), diol 425: poly (oxypropylene) glycol (M. W.=425), diol 763: poly (oxypropylene) glycol (M. W.=763), XDI: xylene diisocyanate (m/p=70/30), TDI: tolylene diisocyanate (2, 4/2, 6=80/20), MDI: 4, 4'-di-phenylmethane diisocyanate, H₁₂MDI: 4, 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate

Mc와 溶劑膨潤性과의 관계는 표10에 나타내었다.

塗膜의 物性과의 관계는 대략적으로 다음과 같이 이야기 할 수 있다.

표10 塗膜의 性狀

No	抗張力 (psi)	伸度 (%)	sward 硬度	耐衝擊性 (im. lb.)		耐摩耗性 (重量損失) (mg/200回)	架橋間 分子量 (M _c)	膨脹比 V _s /V _n , %		Fade-Ometer 試驗	
				受	契			CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	黃變度	抗張力低下 (%)
1	4465	72.0	18	>80	>80	4.1	3120	124	116	18	7
2	8600	4.0	34	50	40	6.0	3080	121	110	138	53
3	7892	6.0	30	>80	>80	4.0	3346	121	115	160	29
4	5760	8.0	38	50	30	10.0	3388	133	127	7	6
5	3539	196.0	14	>80	>80	2.7	4312	124	115	21	22
6	5209	5.0	32	>80	>80	3.5	4263	120	112	146	52
7	6080	7.0	28	>80	>80	3.3	4529	128	112	255	44
8	5120	10.5	24	>80	>80	4.5	4571	142	129	6	4

즉 塗膜의 硬度和 剛直性에 대하여는 TDI > MDI > H₁₂MDI > XDI 의 順이며 柔軟性에 관해서는 위의 반대의 順으로 된다.

耐摩耗性에 대하여는 H₁₂MDI가 가장 우수하지만 耐溶劑性이 나쁘다. 架橋間分子量은 isocyanate로 사용한 原料의 영향보다 앞에서 말한바와 같이 오히려 연쇄 연장에 사용된 polyether polyol의 分子量에 의한 영향이 크게 나타났다. Polyether polyol로서 연쇄를 연장시켜 架橋間 分子量이 크짐에도 불구하고 반드시 耐溶劑性이 나빠지는 것은 아니다.

이것은 연쇄 연장에 사용된 polyether polyol의 극성기가 塗膜의 耐溶劑性에 유리하게 작용하고 있고 오히려 isocyanate의 R基의 영향이 나타난다.

그렇지만 연쇄 연장에 사용된 diol이 긴사슬의 alkyl diol로서 극성기의 효과가 없는 경우는 isocyanate基와 같은 영향을 받는다.

耐黃變性에 관해서는 脂環狀의 diisocyanate인 H₁₂MDI를 사용한 것이 가장 우수하였다.

다음으로 XDI가 좋았지만 芳香族의 MDI 또는 TDI를 사용한 것은 黃變이 심하였다. 紫外線 吸收劑와 같은 安定劑를 첨가함으로 인해 어느 정도 黃變을 방지하는 것은 가능하지만 완전히 방지할 수는 없다. 또한 黃變이 심한 것은 塗膜의 耐久性(機械的 性能)도 나쁜 경향이 있다.

塗膜의 耐熱性은 그림6에 나타난바와 같이 XDI > H₁₂MDI > TDI > MDI의 順으로 거의 耐黃變性和 거의 같은 경향이 있다.

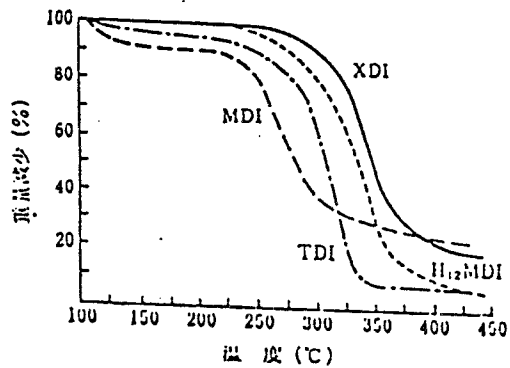


그림 6 塗膜의 耐熱性

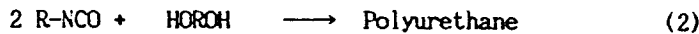
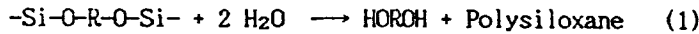
* DTA, 20°C/min, N₂氣流中

④ 새로운 濕氣硬化型우레탄 樹脂塗料

最近 無黃變타입의 습기경화형 우레탄도료의 요구가 늘어나고 또한 건조성 개량에 많은 연구가 진행되고 있어 여기에 몇가지 간략하게 소개한다.

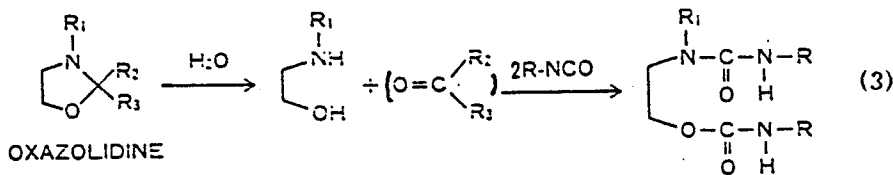
a) 水酸基를 硅酸에스테르로 blocked한 濕氣硬化型 1액형 우레탄用 polyol이다.

(1)과 같이 polyol의 硅酸에스테르가 空氣中の 濕氣에 의해 加水分解를 일으켜 水酸基가 再生된다. 再生된 polyol은 (2)와 같이 isocyanate와 반응하여 우레탄결합을 생성한다.

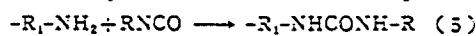
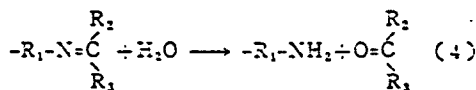


b) Oxazolidine環을 利用한 濕氣硬化型도 있다.

다음과 같은 oxazolidine環은 空氣中の 濕氣에 의해 開環하여 水酸基와 imino基가 된다. 生成된 水酸基와 아미노基가 isocyanate基와 반응하여 우레탄결합과 우레아결합이 되는 것을 이용하고 있다.(3)



c) Ketimin은 空氣中の 濕氣와 반응하여 (4)와 같이 되어 아민을 생성하는 것을 塗料로 이용한 것으로 재생된 아민은 isocyanate基와 반응하여 (5)와 같은 尿素結合을 형성한다.



3) Blocked polyisocyanate 塗料

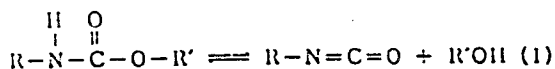
Isocyanate基(-N=C=O)는 앞에서 말한바와 같이 活性水素基 化合物 또는 물 등과 쉽게 반응하므로 이것을 塗料로 사용할 경우 안정성이 나빠 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 1액형 폴리우레탄수지 塗料, 분체도료, 水性塗料등에서는 문제가 된다. 이 경우 blocked化劑로 미리 반응성이 풍부한 isocyanate基를 반응시키면(예를 들면 우레탄 결

합동의 形으로 masking化), 塗料로서는 안정한 상태가 되고 이 塗料를 塗裝하여 塗膜을 형성하는 단계에서 加熱에 의해 브록化劑가 解離되어 원래의 遊離isocyanate基를 재현시킨다. 해리된 遊離isocyanate基를 도료에 있는 活性水素基를 가진 oligomer 또는 polymer의 硬化劑로 이용하는 것이다. 그외 blocked isocyanate를 그대로 에폭시수지의 硬化劑로 이용하는 경우도 있다.

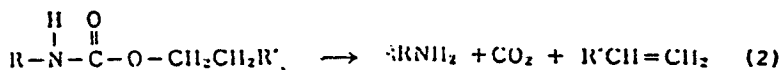
① 熱解離反應

우레탄結合의 熱解離反應에 대해서는 다음 세가지의 형식이 제안되어 있다.

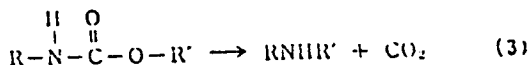
i) Isocyanate와 alcohol로의 解離反應



ii) 1급아민으로의 分解反應



iii) 2급아민으로의 分解反應



(1), (2)의 아민의 生成反應은 175°C 이상의 高溫에서 일어나고 그 以下の 溫度에서는 주로 (1)의 isocyanate基의 生成反應이 우선한다.

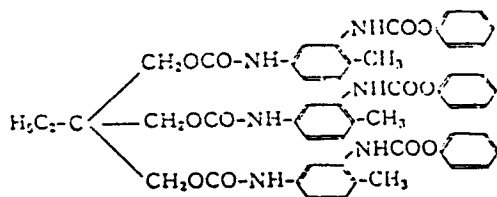
또한 이러한 熱解離反應은 isocyanate化合物의 종류와 blocked化劑의 종류에 따라 영향을 받는다. Blocked化劑로서는 phenol계, alcohol계, oxime계 및 아유산염계 등이 이용되며 塗料用으로는 주로 phenol과 ε-caprolactam이 많이 이용되고 있다.

표 11에 대표적인 브록化劑의 용점과 재생온도를 나타내었다.

표 11 Blocked isocyanate의 재생온도 및 용점

Blocked化劑	isocyanate의 재생온도	HMDI부가체의 용점
Phenol, Cresol	170~180°C	135°C
Diethyl malonate	130~140°C	121°C
Ethyl acetoacetate	~140°C	82°C
Acetyl acetone	~150°C	143°C
Hydrogen cyanamid	120°C	-

이와같이 blocked isocyanate를 각종 polyol과 혼합하여 해리온도(재생온도)이상으로 가열하면 -NCO기가 재생되어 계층에 있는 polyol과 반응하여 우레탄 결합을 형성한다. 이 때 解離된 blocked화제는 塗料中の 용제와 함께 휘발하여 塗膜중에는 남지 않게 된다. 일반 도료용으로 많이 사용되는 것은 다음과 같은 TDI와TMP의 부가물에 phenol을 blocked시킨 것으로 독일 Bayer사 제품인 Desmodur AP stable과 같은 것이 있다.



Desmodur AP stable의 구조

이와같은 가열경화형 polyurethane도료는 광택,전기적 특성(절연성 및 유연성이 좋아 전기 절연용 wire enamel에 특히 우수함),내열 내한성,내구성,내유 및 내용제성,내약품성이 우수하며 탄성이 풍부하다. 또한 습기에 대한 영향을 받지 않고 가사시간 (pot-life)에 제한이 없으며 점도변화가 없기 때문에 안정성이 좋고 작업성이 우수하지만 건조시에 blocked화제의 해리온도 이상으로 가열해야 하는 단점이 있다.

② 에폭시기와의 反應

우레탄결합의 水素는 活性水素로서의 역할을 하고 있기 때문에 에폭시기와 反應하여 附加化合物을 만든다.

따라서 이 경우는 1액형 폴리우레탄수지 도료라고 하기보다는 에폭시-우레탄수지 도료라고 하는게 합리적이다. 에폭시기를 에스테르화 또는 에틸화하여 開環한 것은 官能基가 OH기로 되어 통상 1액형 폴리우레탄수지 도료와 같이 취급된다. 에폭시기를 polyethylene glycol로서 開環한 것은 에폭시-우레탄수지 도료로서 塗膜의 硬度 및 유연성이 우수하다.

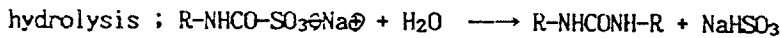
③ 工業的으로의 應用

Phenol로 blocked된 유도체로서는 TDI adduct의 block體가 電線의 코팅분야에 사용되고 있다.

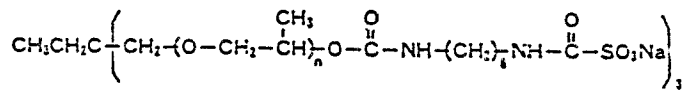
ϵ -Caprolactam으로 blocked된 IPDI유도체는 常溫에서 粉體로 되기 때문에 우레탄계의 粉體塗料의 硬化劑로 使用된다.

또한 ϵ -Caprolactam으로 blocked된 芳香族系 isocyanate의 유도체는 1액형의 耐chipping塗料등으로 사용되며 活性methylene系の diethyl malonate, ethyl acetoacetate 등의 브록체는 isocyanate의 재생온도가 140°C이하로 低溫硬化性의 特徵이 있으며 이 또한 耐chipping塗料등에 사용된다.

Isocyanate의 重亞黃酸나트륨브록체는 다음과 같이 加水分解하기 쉽다. 특히 芳香族isocyanate브록체는 加水分解하기 쉬워 貯藏安定성이 나쁘다.



Isocyanate의 重亞黃酸나트륨브록체는 水溶性이므로 纖維處理劑로 예를 들면 다음과 같은 HDI-PPG prepolymer의 브록체가 이용되고 있다.



Oxime브록체는 解離溫度가 ϵ -caprolactam과 活性methylene의 중간에 있어 일반 工業用으로 사용된다.

그외 blocked isocyanate를 사용한 塗料로서 카치온電着塗料가 있다. 카치온電着塗料는 에폭시樹脂를 base로 하고 硬化劑로서 芳香族isocyanate의 알코올브록체를 사용한 것이 많다. 最近 低溫燒付化, 耐候性의 改良, edge防蝕力の 向上, 칼라화와 같은 카치온電着塗料의 高性能化가 시도되고 있으며 보다 edge cover성이 좋고 평활성, 耐候性を 향상시키는 방법으로 불소계 포리올과 blocked isocyanate로 이루어진 카치온電着塗料도 있다.

4) 觸媒硬化形 polyurethane樹脂 塗料

觸媒硬化形 polyurethane은 기본적으로 濕氣硬化形과 비슷하며 觸媒를 사용하지 않으면 乾燥가 늦기 때문에 사용하기 전에 觸媒를 첨가하여 乾燥를 촉진시키는 2액형으로서 피마자유, polyether類(PEG, PPG등) 또는 피마자유와 포리올의 에스테르 교환체(mono- 및 di-glyceride)등에 과잉의 NCO를 반응시켜 만든다. 이때 촉매는 촉매역활과 함께 NCO基와 반응하여 활성수소 화합물과 같은 반응을 일으킨다. 일반적으로 많이 사용되고 있는 대표적인 觸媒는 표12와 같다.

표12 觸媒硬化形 포리우레탄에 사용되는 觸媒類

분 류	촉 매 명
Amine계	triethyl amine(TEA), N,N-diethylcyclohexylamine, 2,6-dimethyl morpholine, DABCO(triethylene diamine), dimethylamino ethyl adipate, diethylethanolamine, N,N-dimethyl benzyl amine
금속염계	Potassium oleate, tetra-2-ethyl-hexyl titanate, SnCl ₄ , FeCl ₃ , dibutyl tin dilaurate
나프텐산계	Zn-naphthenate, Pb-naphthenate, Co-naphthenate Ca-naphthenate

이의 주용도는 목재용, 금속용, 건축용 및 플라스틱용에 이용되지만 2액형 포리올 경화형보다 그 성능이 떨어지기 때문에 용도가 제한적이다.

그외 소위 蒸氣硬化(Vapor Cure)형 塗料로 아민의 蒸氣觸媒에 의한 塗膜의 硬化方法이 있다. 주로 제3급아민의 蒸氣를 촉매로 사용하여 포리우레탄樹脂 塗膜을 형성시키는 방법으로 triethyl amine, dimethyl amine, trimethyl amine과 같은 비교적 低沸點의 아민을 사용한다. 그리고 室內的 아민의 濃度를 600~1500ppm으로 하여 그 아민의 蒸氣를 촉매로 하여 常溫에서 2액형 포리우레탄樹脂 塗料의 硬化反應을 1~5분의 극히 짧은 時間안에 일으켜 塗膜을 형성시킨다.

5) 포리올 硬化形 포리우레탄 樹脂 塗料

대부분의 우레탄樹脂 塗料가 포리올 경화형으로 polyisocyanate化合物과 포리올化合物의 두성분을 使用直前 혼합하여 사용하는 塗料이다.

Polyurethane樹脂에서는 polyol化合物이 主劑로 되고 polyisocyanate化合物이 硬化劑로 주로 취급된다.

5-1) Polyisocyanate化合物

Isocyanate化合物로는 여러종류가 알려져 있으며 주로 많이 사용되는 것을 표13에 나타내었다.

이 中에서 우레탄도료에 비교적 많이 사용되는 isocyanate 및 diisocyanate誘導體에 대하여 간단히 설명하고자 한다.

Isocyanate基(-N=C=O)는 -OH基만이 아니고 各種 活性水素등과도 容易하게 표 14와 같이 反應한다.

표13. 代表的인 이소시아네이트화합물의 物性

	TDI (T-80)	MDI pure	MDI polymeric	NDI	HDI	XDI	IPDI	hydrogenated XDI	hydrogenated MDI
molecular weight	174.2	250.3	350~400	210.2	168.2	168.2	223.3	154.2	252
specific gravity	1.22	1.19	1.2	1.42	1.04	1.2	1.05	1.10	1.07
viscosity (mPa·s)	3	solid	100~450	solid	25	4	15	6	29
freezing point (°C)	11.5~13.5	37~38	-	123~130	-37	-	-33	-33	10~15
boiling point (°C/KPa)	120/1	134~ 133/0.7	>190/0.7	133/1	140~ 142/3	151/0.8	153/1	110/0.7	213/1
vapor pressure (Pa)	1	0.01	<0.01	-	1	-	0.01	1	0.1
flash point (°C)	152	202	>200	155	143	185	153	150	201

또 포에서와 같이 제1차 生成物도 活性水素를 가지고 있어 反應條件에 따라서 allophanate結合, biuret結合, acylurea結合과 같은 제2차 生成物이 생성하는 경우도 있다.

① 芳香族 isocyanate

芳香族isocyanate는 benzene ring에 직접 isocyanate가 結合한 것으로 toluene diisocyanate(TDI), diphenyl methane diisocyanate(MDI), naphthalene diisocyanate(NDI)

표14 Isocyanate(R-NCO)와 活性水素化合物과의 反應物

Compounds containing active hydrogen atoms	Reaction products (first step)	Reaction products (second step)
R'-OH	R-NHCOO-R' (urethane)	R-NCOO-R' CONH-R (allophanate)
R'-NH ₂	R-NHCONH-R' (urea)	R-NCONH-R' CONH-R (biuret)
H ₂ O	R-NHCONH-R (urea)	R-NCONH-R CONH-R (biuret)
R'-COOH	R-NHCO-R' (amide)	R-NCO-R' CONH-R (acylurea)

등이 있으며 이는 햇빛에 의해 塗膜의 黃變이 일어나기 쉽다. 예를들면 MDI로 된 우레탄의 경우 그림7과 같이 quinone-imide구조로 변하여 황변되는 것으로 알려져 있다.

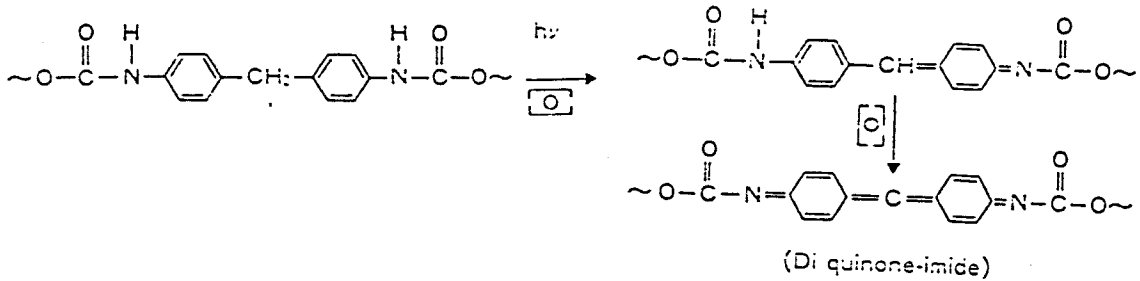


그림7 MDI系 urethane의 光酸化 process

芳香族 isocyanate는 黄變하기 쉽기 때문에 塗料로 使用할 경우에는 耐黄變性和 耐候性を 그다지 필요로 하지않는 下塗, 木工, 床材用 등에 사용된다.

芳香族系 isocyanate는 脂肪族系 isocyanate와 비교하면 벤젠環의 電子吸引性때문에 反應성이 풍부하고 가격이 싸며 塗料用으로는 주로TDI와 MDI가 많이 사용되고 있다.

TDI는 표13에서 알수있듯이 증기압이 비교적 높아 독성이 있으므로 표15와 같은 TMP adduct體 또는 isocyanurate體가 사용된다. TDI의 trimethylol propane adduct type은 溶解性和 主劑와의 상용성이 좋아 범용적인 경화제로 사용되며 TDI의 isocyanurate體는 triazine trione環을 가지고 있어 速乾性的 경화제로 사용되나 이는 주제, NC, CAB등과의 相溶性이 나쁘다. 또한 TDI를 base로 한 blocked體가 카치온電着塗料에 硬化劑로 사용되고 있다.

표15 TDI, MDI 및 그의 誘導體

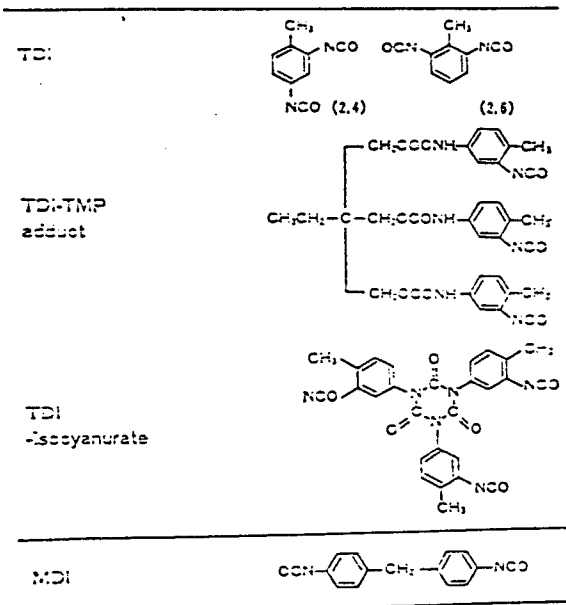
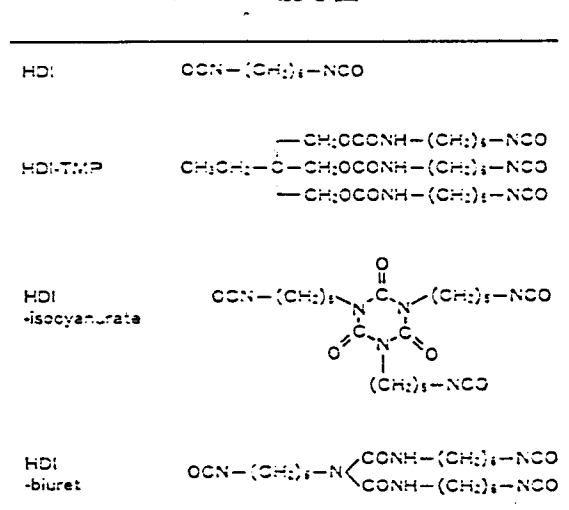


표16 HDI 및 그의 誘導體



MDI는 TDI에 비해 反應性이 풍부하고 또한 그 對稱構造 때문에 機械的特性이 우수하지만 黃變性이 크고 저장안정성이 나쁘기 때문에 2액형 우레탄도료의 경화제로서는 그다지 사용되지 않고 브록체는 건조중 연기의 발생이 적어 카치온電着塗料의 경화제로 사용되는 경우가 있다.

② 脂肪族 및 脂環族 isocyanate

脂肪族 및 脂環族isocyanate는 methylene基와 cyclohexane環에 isocyanate가 結合된 것으로 黃變하기 어렵고 耐候性이 우수하지만 反應性이 낮고 가격이 대체로 비싸다.

Hexamethylene diisocyanate(HDI)는 非黃變塗料용의 대표적인 원료이지만 실온에서 蒸氣壓이 높기 때문에 단량체 그대로는 塗料에 사용하지 않고 표16과 같은 유도체를 사용한다. TMP-adduct체는 비교적 점도가 크고 triazine trione環을 가진 isocyanurate體는 熱的安定性이 높으며 buret type은 isocyanate함유량이 높은 것이 특징이다.

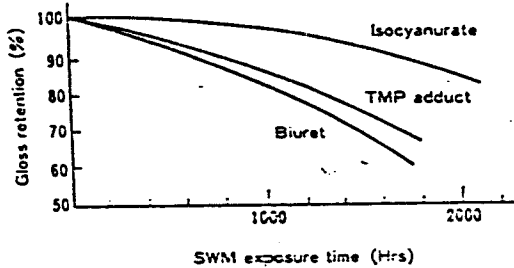
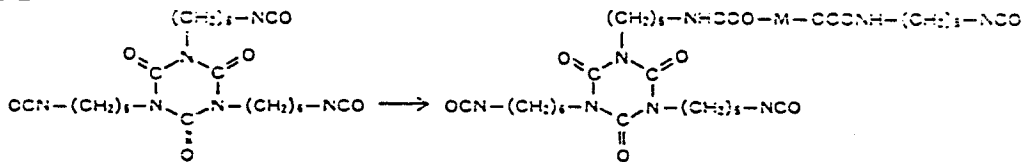


그림8 HDI계 유도체의 耐候性(Sunshine weather-O-meter)

주제: 아크릴 포리올

HDI유도체는 耐候性, 耐藥品性, 密着性이 우수하므로 自動車補修用, 建築외장, 중방식 등의 塗料의 경화제로 사용된다. HDI의 유도체중 내후성은 그림8과 같이 isocyanurate유도체가 가장 우수하며 또한 내열성도 우수하고 triazine trione環으로 인해 소견성이지만 polyol과의 상용성에 한계가 있다. 따라서 최근 새로운 타입의 isocyanurate體가 개발 연구되고 있다. 그 예로 1,3-butane diol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentane diol 등의 알콜로서 변성시킨 isocyanurate體가 있다.



HDI isocyanurate

HDI isocyanurate
modified by alcohol

그림9 알콜 변성 isocyanurate體의 구조 (M: diol)

그림9에 표시한 알콜로서 변성시킨 isocyanurate體는 주제의와 相溶性이 개량되고 또한 보통 HDI계 유도체를 용해시키기 위해서는 극성이 강한 용제가 필요하지만 알콜로서 변성시킨 것은 방향족 성분이 적은 석유계 용제에도 용해하기 쉽게 된다.

또다른 새로운 타입의 HDI의 isocyanurate體는 저점도의 형이다. 저점도의 것은 폴리올과의 相溶性에 악영향을 미치는 多量體를 감소시켜 isocyanurate 3量體를 70%정도까지 높인 것으로 앞에서 말한 알콜변성체와 같이 주제의와 相溶性, 석유계 용제에 대한 용해성이 개량되면서 우레탄 결합을 함유하지 않으므로 내열성과 내후성이 좋아진다.

Isophorone diisocyanate(IPDI)도 蒸氣壓이 높기 때문에 塗料로서는 표17에서와 같은 TMP adduct體나 isocyanurate體가 사용된다. IPDI系 유도체의 반응성은 HDI系유도체보다 낮지만 環狀構造를 가지고 있기 때문에 겔보기상 건조성이 빠르며 가소성이 떨어진다. IPDI의 속건성을 높이고 결점인 가소성을 개량한 것으로 HDI-IPDI共重合體가 개발되어 있다. 그 한가지로 HDI와 IPDI를 buret결합으로 반응시킨 것으로 HDI계 유도체와 IPDI계 유도체를 단순히 blend한 것보다 도막물성이 우수하다. 또 다른 것으로는 HDI와 IPDI를 isocyanurate결합으로 반응시킨 것으로 저극성 용매에 대한 용해성이 우수하다고 보고 되어 있다.

Xylene diisocyanate(XDI)는 isocyanate基가 methylene基를 사이에 두고 베젠고리에 結合되어 있기 때문에 방향족과 지방족의 중간적인 성질을 나타낸다. 耐黃變성은 약간 나쁘지만 반응성이 크기 때문에 TMP부가체로 목공용에 사용되고 있으며 그의 水素添加 XDI와 水素添加MDI등도 도료에 사용되기도 한다.

③ 새로운 isocyanate化合物

새로운 isocyanate化合物은 지금도 많이 연구되고 있지만 최근 개발되어 시판되는 새로운 isocyanate를 3가지 소개한다.

그림10의 (1)은 Akzo社에서 개발된 1,4-diisocyanate cyclohexane(DICH)이다. 이는 結晶하기 쉬운 성질을 가지고 있다.

(2)는 American Cyanamid에서 개발된 1,3-bis(α, α di-methyl isocyanate methyl)benzene(TMXDI)이다. 이는 아주 반응성이 낮은 단량체이다. (3)은 Bayer社에서 개발된 isocyanate methyl, methyl cyclohexyl isocyanate (IMCI)이다. 2개의 isocyanate基의 반응성이 아주 다른 것이 특징이다.

DICH 및 TMXDI는 포스젠을 사용하지 않은 방법으로 제조된 것이 특징이다.

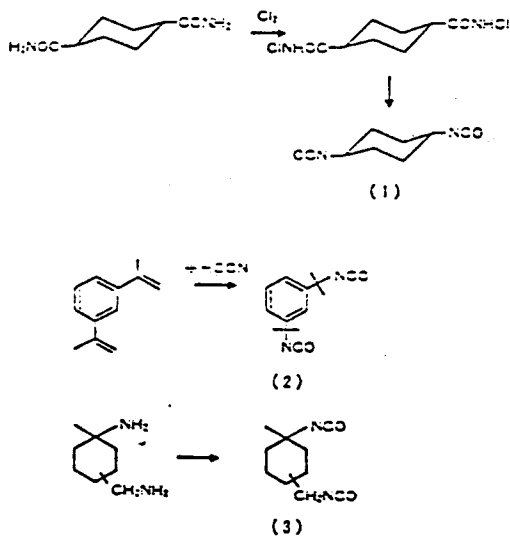
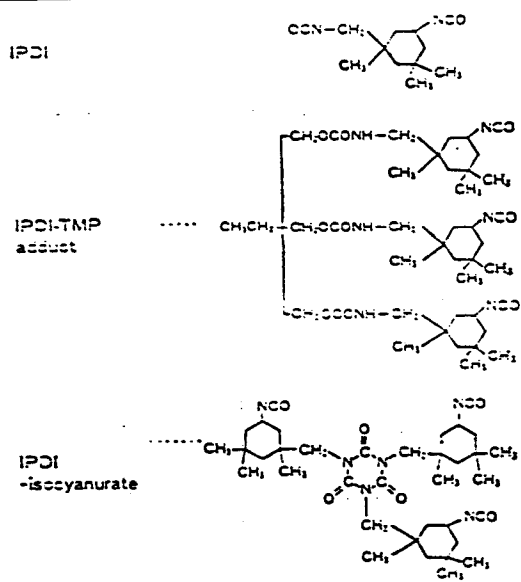


그림10 새로운 isocyanate의 構造

④ Isocyanate prepolymer의 種類와 性質

많이 사용되고 있는 isocyanate prepolymer를 종류별로 구분하여 이름과 製造會社名을 표18에 나타내었다. 一般的으로 우레탄樹脂塗料의 性能에 미치는 isocyanate基의 영향은 다음과 같이 말할 수 있다.

塗膜의 硬化反應速度는 脂環族NCO < 脂肪族NCO < 芳香族NCO의 順으로 우수하며 耐光性은 芳香族NCO < 脂肪族NCO < 脂環族NCO의 順으로 우수하여 塗膜의 硬化速度와 耐光性과는 상반되는 거동을 나타내므로 塗裝하는 목적에 따라 선택할 필요가 있다.

우레탄樹脂는 주재인 polyol의 구조에 따라 영향을 받지만 isocyanate의 影響을 생각하면 위와 같으며 TDI와 같은 芳香族系 isocyanate의 경우는 塗膜중에 芳香族基가 함유되어 있으므로 塗膜을 剛直하게 만드는 效果가 있다.

5-2) Polyol

우레탄塗料의 主劑로서 polyester polyol, polyether polyol, acryl polyol, 불소계 polyol등의 polyol類가 사용되고 있다.

Polyol의 종류를 알맞게 선택함에 따라 彈性이 있는 塗膜은 물론 딱딱하고 強韌한 塗膜까지 아주 넓은 범위의 역학적 성질을 가진 도막을 얻을 수 있으며 耐候性, 耐水性, 耐藥品性, 耐熱性이 우수한 塗膜을 얻을 수 있다.

표18 Isocyanate prepolymer의 종류와 상품명

NCO의 種類	TMP-Adduct	Buret Type			isocyanurate type
		저점도	중점도	고점도	
TDI	CORONATE L SUMIDUR L-75 DAKENATE D-102 BURNOCK D-750 MITECK GP302A P49-75S	(MDI Adduct:CORONATE2061) (HDI-TDI혼합isocyanurate:DESMODUR H)			CORONATE 2030 SUMIDUR IL DAKENATE D-204 BURNOCK D-800 MYTECK GP-750A
HDI	CORONATE HL SUMIDUR HT DAKENATE D-160N BURNOCK DN950 NP 2000	SUMIDUR N-75 SUMIDUR N-3200 DAKENATE D-165N DURANATE 22A DURANATE 75CX 18-70E DURANATE24A-90CX NP-100			CORONATE EH DESMODUR N-3390 DAKENATE D-170N BURNOCK DN980
IPDI	DAKENATE D-140N MITECK NY215A				DESMODUR Z-4370
XDI	DAKENATE D-110N				
H ₆ XDI	DAKENATE 120N				

*CORONATE: 日本포리우레탄, SUMIDUR DESMODUR: 往友BAYER우레탄, DAKENATE: 武田藥品,

BURNOCK: DIC, MYTECK: 三菱化成, P49-75S NP1000 NP2000: 三井東稜의 제품

또한 polyol은 isocyanate와의 反應速度가 다른 活性水素에 비해 中間정도로 混合後 可使時間과 상온에서의 硬化性的 균형이 이루어져 塗裝作業性이 좋다. 많이 사용되는 活性水素와 isocyanate와의 相對反應性은 다음과 같다.

Aliphatic NH₂ > aromatic NH₂ > primary OH > water > secondary OH > tertiary OH
> phenolic OH > COOH > RNHCONHR > RCONHR > RNHCOOR

또한 표18에 2액형 우레탄塗料의 주제로 사용되는 代表的인 polyol의 構造를 나타내었다.

표18 各種 polyol의 構造

Polyether polyol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{--}[\text{O CH}_2 \text{ CH}_2]_n\text{--OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--C--CH}_2\text{--}[\text{O CH}_2 \text{ CH}_2]_m\text{--OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{--}[\text{O CH}_2 \text{ CH}_2]_y\text{--OH} \end{array}$
Acryl polyol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \cdots\text{--CH}_2\text{--C--CH}_2\text{--C--CH}_2\text{--CH--CH}_2\text{--CH--}\cdots \\ \quad \quad \quad \\ \text{O=C} \quad \text{O=C} \quad \text{O=C} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_4\text{--OH} \quad \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$
Polyester polyol	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{CH}_2\text{--OH} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \cdots\text{--O--C}_2\text{H}_4\text{--O--C--C--O--CH}_2\text{--C--CH}_2\text{--O--C--C--O--}\cdots \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Fluorine-containing polyol	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \cdots\text{--C--C--CH}_2\text{--CH--C--C--CH}_2\text{--CH--C--C--CH}_2\text{--CH--}\cdots \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{F} \quad \text{Cl} \quad \text{O} \quad \text{F} \quad \text{Cl} \quad \text{O} \quad \text{F} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5\text{--OH} \end{array}$

① Polyether polyol

末端에 OH기를 가진 polyether로서 polyol과 alkylene oxide를 부가반응시키면 hydroxy polyether가 얻어지는데 이것을 주제로 사용한다. Polyether의 연쇄로서는 직쇄인 ethylene oxide를 사용한 것보다 분기를 가진 propylene oxide를 사용한 것이 물성이 양호하다. 특징으로는 가스성과 내약품성이 우수하고 저점도이나 반응성이 polyester보다 낮고 塗膜의 耐久性이 나쁘다.

② Polyester polyol

多鹽基酸과 多價알콜과의 축합반응에 의해 얻어진 分子內 에스테르결합과 수산기를 가진 高分子物이다. 塗膜의 性能은 원료인 알콜과 산의 種類 및 비합비, 分子量, 水酸基價, 酸價등에 의해 지배되며 물성을 자유로이 조정 가능하다. 폴리우레탄수지 塗料용 polyester polyol에서 多鹽基酸과 polyol로서 만든 수지의 OH기 함유량과 塗膜의 성능에 미치는 영향을 개략적으로 보면 표19와 같다.

표19 포리우레탄수지 도료용 polyester polyol의 영향

No	Polyester polyol			polyurethane樹脂의
	多鹽基酸	polyol	OH基数	塗膜의 硬度
1	2염기산	triol	多	硬質 ↑ ↓ 軟質
2	2염기산	triol/diol=1/1	↕	
3	2염기산	triol//diol=1/3		
4	2염기산	diol	少	

Poyester polyol을 사용한 塗膜은 가스성이 있지만 건조성과 내수성은 acryl polyol 보다 떨어진다. 최근 polyester polyol을 사용하여 자동차의 플라스틱과 금속을 한번에 塗裝하는 Unicoat system이 개발되었다. 이 시스템은 플라스틱의 도장에 요구되는 가스성을 얻기 위해 軟質成分의 polyester polyol과 acryl polyol을 혼합하여 사용하고 있다. 또한 hard segment와 soft segment의 균형을 위한 polyester polyol을 사용한 塗膜은 내스크래치성이 우수하다고 보고된 바 있다. 즉 hard segment의 energy탄성과 soft segment의 entropy탄성에 의해 한번 받은 상처가 회복되는 성질(Self healing 性)이 있다고 설명하고 있다.

③ Acryl polyol

Acryl polyol은 水酸基를 가진 아크릴 단량체와 기타 다른 아크릴 단량체, 필요에 따라 스티렌 단량체등을 溶液 共重合한 polyol로서 성능은 아크릴 단량체의 種類와 組成比, 分子量, 水酸基價, 酸價에 의해 지배되지만 일반적인 특징으로 速乾性, 耐候性, 耐候性 등이 우수하다.

自動車補修用 分野를 위시해 속건을 요구하는 곳에는 acryl polyol에 CAB(cellulose acetate butyrate)를 graft화시켜 사용한다. Graft화의 방법은 水素를 당기는 성질이 있는 有機過酸化물을 사용하던가 CAB와 maleic acid의 에스테르반응물을 사용하던가 또는 CAB의 염기산 유도체와 glycidyl alkyl acrylate의 반응을 이용하는 방법이 있다.

최근 연구에 의하면 polybutadiene으로 변성한 acryl polyol은 내후성, 내충격성, 냉열 사이클성, 소지밀착성이 우수하다고 복고한바 있는데 이는 水素化 1,2-butadiene의 한쪽 末端에 methacryloil基를 도입한 macromer와 아크릴 단량체를 공중합하여 얻는다.

Polyol과 isocyanate의 반응성은 수지의 산가가 높을 경우 수지중의 카르본산이 강한 촉매효과를 가지므로 빠르게 된다.

④ Fluorine-containing polyol

불소수지는 유기용제에 분산시킨 polyvinylidene fluoride가 塗料用으로 사용되지만 300°C의 高溫에서 건조해야 하므로 용도가 한정되어 있다.

그러나 최근 성능이 우수한 polyol로서 溶劑可溶型의 塗料用 polyol이 개발되었다. 불소계 포리올을 사용한 2액형 우레탄도로는 상온건조와 가열건조가 모두 가능하며 또한 그림11에서와 같이 우수한 내후성을 가지고 있어 건축외장, 중방식등의 분야에 시장이 확대되고 있다. 또 自動車分野에서도 불소의撥水性등의 장점으로 주목되는 도료이다.

불소계 polyol은 그림12와 같이 내후성이 좋은 fluoro olefine과 여러개의 alkyl vinyl ether가 규칙적으로 共重合하고 있다. 共重合하고 있는 alkyl vinyl ether는 相溶性, 透明性, 可塑性, 密着性, 顔料分散性등의 기능을 가지도록 分子設計가 되어 있다.

불소계의 포리올은 현재에도 많은 연구가 진행중이며 fluoro olefine과 alkyl vinyl ether의 共중합 외에 카르본酸 vinyl ester등의 구성성분을 가진 것도 알려져 있다.

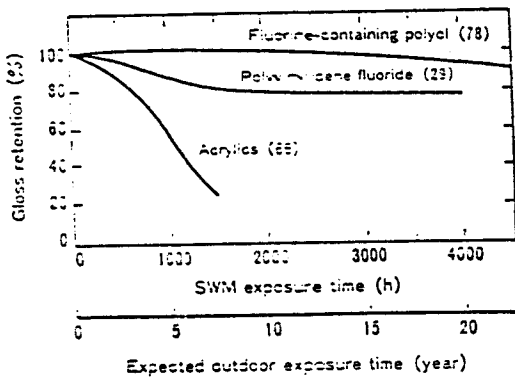


그림11 불소계 polyol의 耐候性
(Sunshine weather-O-meter)
() 내는 초기 광택

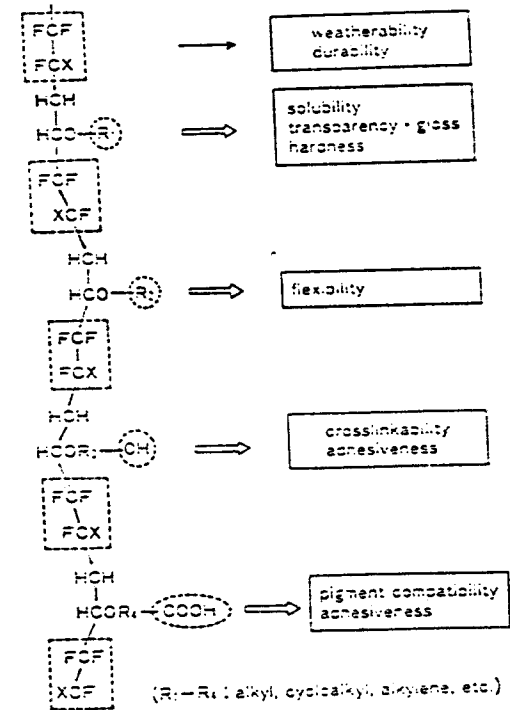


그림12 불소계 polyol의 各成分의 機能

기타 포리올로는 triazine polyol이 있는데 이는 相溶性, 顔料分散性이 우수하다.

5-3) Polyol과 isocyanate화합물 배합비의 계산

Polyol경화형 polyurethane樹脂塗料에서는 OH기 1당량과 NCO基 1당량이 이론적으로 반응하므로 各樹脂에서의 OH당량과 NCO당량을 계산 또는 측정할 필요가 있다.

(1) 水酸基함량 계산법

Polyol prepolymer에서 수산기의 함량은 배합량이나 KOH로 적정한 水酸基價로 부터 계산이 가능하다. Polyester를 예로 들어 계산해 보기로 한다.

$$\text{OH함량} = \frac{(\text{알콜당량} - \text{산의 당량}) \times 17}{\text{반응물의 생성량}} \quad \text{OH(\%)} = \text{OH 함량} \times 100$$

$$\text{水酸基價} = \text{OH \%} \times 33 [=56100 / (17 \times 100)]$$

(예)

原料名	분자량	몰수	OH당량	COOH당량	무 계
무수푸탈산	148	1몰	-	2	148
T.M.P	134	1몰	3	-	134
E.G	62	0.5몰	1	-	31
(4 - 2) × 17					총원료량 313
OH 함량(이론치) = $\frac{(4 - 2) \times 17}{295} = 0.115$					生成水 -18
					반응물의 생성량 295

(예) 위의 原料로서 OH 함량이 0.05인 polyester polyol을 만들 경우 각원료의 몰수는 어떠한가? (단 TMP/EG = 2/1 mol比로 함)

원료명	몰수	OH당량	COOH당량	무 계
P.An.	x	-	2x	148x
T.M.P.	y	3y	-	134y
E.G.	y/2	y	-	31y

생성된 수지의 량을 100으로 하면 生成水의 량은 18x이다.

$$148x + 134y + 31y = 100 + 18x$$

$$(3y + y - 2x) \times 17 / 100 = 0.005$$

$$x \approx 0.413\text{mol}, \quad y \approx 0.28\text{mol}$$

(2) Isocyanate(-N=C=O)基 함량 계산법

TDI에서의 계산; TDI의 MW = 174, * NCO% = 42×2×100/174≒48.3%

(예) TMP-TDI adduct(Desmodur L-75)의 예를 들면

중간체(원료)	몰수	분자량	사용량	당 량
T.M.P.	1	134	134	3
T.D.I.	3	174	522	6
Ethyl acetate			218	
Total			874	

* NCO % = (6 - 3)×42×100/874 ≒ 13 % * NCO 당량 42×100/13 ≒323

(3) 우레탄塗料에서의 계산법

2액형 포리우레탄도료의 주재(Polyol)와 경화제(polyisocyanate)의 혼합시는 polyol의 OH함량(%)과 polyisocyanate의 NCO함량(%)을 화학당량비로 1:1로 계산하여 혼합한다. 경우에 따라서는 화학다량비를 1:1로 하지않는 경우도 있다.

(예) Polyol 100g에 첨가해야 하는 isocyanate prepolymer(경화제)의 량은 다음과 같다.

$$\text{경화제의 량} = \frac{42 \times \text{polyol의 OH함량}(\%) \times 100}{17 \times \text{isocyanate의 NCO함량}(\%)} = \frac{2.47 \times \text{polyol의 OH함량}(\%) \times 100}{\text{isocyanate의 NCO함량}(\%)}$$

(예) NCO함량이 13%인 TMP-TDI adduct를 OH 함량이 8.8%인 polyol 100g에 첨가해야 하는 경화제의 량? (단 NCO/OH의 당량비를 1.2/1로 할 경우)

$$\text{경화제의 량(g)} = \frac{8.8 \times 2.47 \times 100 \times 1.2}{13} \approx 200$$

일반적으로 NCO/OH의 화학당량비가 1보다 크면 경질의 도막이, 1보다 적으면 연질의 도막이 얻어진다.

4. 우레탄수지의 設計時의 P/E의 概念

P란 官能基의 parameter이며 이는 重縮合系樹脂에 있어서 重縮合反應의 醞化 初期段階에서의 反應度(%)를 말한다.

E란 架橋度parameter를 나타내며 架橋당량 즉 架橋間 平均分子량을 말한다.

이들 2개의 parameter의 상호관계로 부터 生成樹脂塗膜의 物性を 예측하여 樹脂를 構成하는 各成分의 最適配合比를 계산하는 方法을 Carothers氏가 제안하여 그 후 P/E 개념의 발전에 따라 우레탄도료의 樹脂設計에도 P/E개념이 적용되게 되었다.

Polyurethane vehicle의 最適組成比를 구하는 경우 P,E에 관하여 다음과 같은 기준을 만족시킬 필요가 있다.

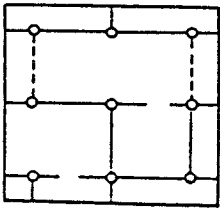
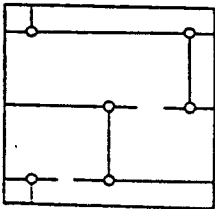
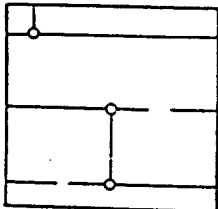
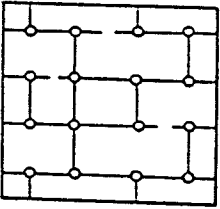
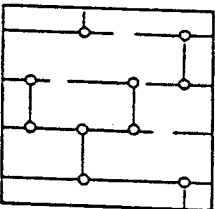
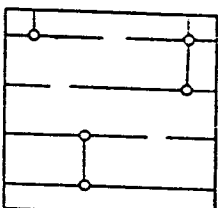
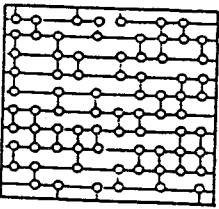
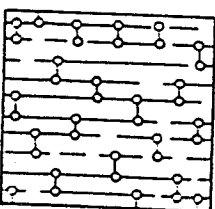
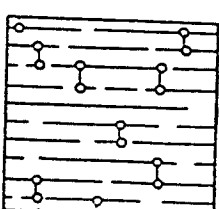
		官能基 parameter		
		P = 0.65	P = 0.80	P = 0.95
架橋度 parameter	E = 800	 <p>軟質 - 可塑性</p>	 <p>軟質 - 可塑性 中</p>	 <p>軟質 - 粘着性</p>
	E = 500	 <p>硬質</p>	 <p>強韌</p>	 <p>악함</p>
	E = 200	 <p>극히 脆弱</p>	 <p>脆弱</p>	 <p>強固</p>

그림13 P, E 값과 塗膜物性과의 관계

즉, 경화제(촉매, 水, 酸素等) 配合前의 단계에서는 $P > 1$

塗膜硬化後의 단계에서는 $P = 0.70 \sim 0.90$, $E = 300 \sim 700$ 이다.

P, E 값과 우레탄 塗膜의 物性과의 관계는 그림13과 같다.

Parameter P, E 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

(1) 官能基 parameter (P)

포리우레탄 塗料의 경우 成分 A의 官能基(-NCO)와 成分B의 官能基(-OH)가 重縮合反應 하여 A - B結合 (urethane結合, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$)을 생성한다.

여기서 m_A : 成分 A의 官能基(NCO)의 몰수

m_B : 成分 B의 官能基(OH)의 몰수

e_D : 理論反應 당량수가 적은 成分의 당량수 (주로 OH)

P : 重縮合反應度 (%) 이다.

m_o : $m_A + m_B$ (反應開始前의 반응계의 관능기의 총몰수)

m_p = 反應度 $P\%$ 反應後에 남아있는 반응혼합물계의 관능기의 몰수

$$m_p = m_o - e_D P \quad (1)$$

$$P = (m_o - m_p) / e_D \quad (2)$$

여기서 結化점에서는 $m_o \gg m_p$ 가 되므로 結化점에서의 反應度(P_g)는

$$P_g = m_o / e_D \quad (3) \text{으로 近似值的으로 나타내어 진다.}$$

官能基数가 큰 단량체를 사용하면 P_g 값은 크게 되고 逆으로 官能基数가 적은 단량체를 사용하면 P_g 값은 낮아진다.

塗料의 安定性面에서 보면 경화제 배합전의 단계에서는 $P_g > 1$ 이 절대조건이며 우레탄化油의 경우에는 $P_g = 1.04$ 정도로 충분하다.

硬化劑를 配合한 後 塗膜의 硬化단계에서는 $P_g < 1$, 가능하면 $P_g = 0.7 \sim 0.9$ 의 범위에 있는 것이 바람직하다.

$P_g < 0.7$ 이하이면 塗膜이 너무 脆弱하여 잘 부스러지며 $P_g > 0.9$ 이면 塗膜이 軟弱하게 되어 때에 따라서는 完全 硬化가 되지 않고 粘着성을 띄는 경우도 있다.

(2) 架橋度 parametr (E)

塗膜의 物性は 架橋間 分子량이 큰 영향을 미치는 중요한 因子가 된다. 網狀構造를 가진 vehicle polymer는 線狀 polymer 분자사이를 경화제로 架橋結合시킨 構造라고 볼 수도 있다.

架橋結合사이의 分子鎖가 길면 길수록 柔軟性이 크게 되고 너무 길게 되면 塗膜이 軟化하여 바람직하지 않다. 逆으로 架橋間 分子鎖가 너무 짧으면 塗膜이 脆弱하게 되어 耐衝擊성에 결함이 생긴다.

따라서 架橋間 平均 分子量(E)에는 적당한 값이 있어야 한다.

反應物의 官能基度(F)로부터 架橋官能基度(C)를 다음과 같이 규정한다.

$$C = F - 2 \quad (4)$$

따라서 架橋官能基도를 1以上으로 할려면 官能基도 3以上을 적용해야 한다.

成分 A에 대하여

W_A = 分子量, F_A = 官能基도, E_A = 官能基당량 이라고 하면 架橋당량(E_{CA})는

$$E_{CA} = (W_A \times C) / (F_A \times E_A) \text{로 된다.}$$

塗膜全體에 대한 架橋당량(E)는 다음과 같이 된다.

$$E = \frac{\sum W}{\sum \{W(F-2)\} / (F \cdot E)} = \frac{W}{e_c} \quad (6)$$

우레탄塗料에 있어서 $E = 300 \sim 700$ 의 범위에 있으면 塗膜의 性能에 있어서 비교적 만족할만한 것이 된다. E 가 700보다 크면 軟質의 塗膜으로 된다.

被塗裝物이 종이나 고무와 같이 탄성체인 경우에는 柔軟性이 요구되어 E 의 한계치인 700을 초월하는 경우도 있으나 일반적으로 E 값이 1000以上인 경우는 塗膜에 粘着성을 가지게 된다.

E 값이 300以下인 경우는 塗膜은 強韌하게 되지만 E 값이 250以下로 되면 塗膜은 脆弱하게 되어 내충격성이 아주 나빠지게 된다.

塗膜의 物性에는 分子鎖의 種類, 架橋構造의 性質, 二次原子價力, 分枝鎖의 有無, 立體障害의 有無등에 의하여서도 影響을 받지만 우레탄수지의 배합을 검토하는 예비수단으로 P/E parameter는 한 수단이 된다.

5. 水性우레탄樹脂의 概要

1) 우레탄樹脂의 水性化 方法

우레탄樹脂를 水性化하는 方法으로는 自己乳化法과 強制乳化法으로 크게 나눌수 있다. 自己乳化型은 ionomer형과 重亞黃酸鹽형과 非이온형으로 나누어지며, 強制乳化型은 폴리마형, blocked isocyanate형, prepolymer형으로 나뉘어진다.

A) 自己乳化性 水性우레탄 樹脂

自己乳化型은 分子中에 여러형태로 親水基가 導入된 構造를 가지고 있다.

① Ionomer型 水性 우레탄

Polyurethane은 일반적으로 疎水性이지만 分子中에 anion 또는 cation形으로의 이온성基를 導入하여 乳化劑의 도움없이도 물속에서 安定하게 分散시키는 것을 기본으로 한 것이다. 이러한 乳化方法의 利點은 다음과 같다.

a) 強力한 剪斷力을 필요로 하지 않는다.

b) 生成된 水性우레탄樹脂의 粒子크기는 미세한 것부터 큰 입자까지 자유로이 調整이 가능하다.

c) 生成된 水性우레탄樹脂의 分散安定性이 좋다.

d) 乾燥되어 얼어지는 우레탄 皮膜의 耐水性이 좋다.

이러한 ionomer型의 自己乳化性 水性우레탄樹脂를 제조하는 방법으로는 이온성基의 種類, 導入方法, 이온化的 時機등에 따라 여러가지 방법이 있으며 工業적으로도 많이 이용되고 있는 劑이며 그림14와 같다.

아니온의 예-1은 polyurethane prepolymer와 amino alkane sulfonate의 水溶液을 反應시켜 아니온性 포리우레탄 尿素體를 얻는다.

아니온의 예-2는 diol과 diisocyanate로 부터 prepolymer를 만들어 hydroxyl基를 가진 酸과 反應시킨 것을 加성소다로 中和하여 水溶化하던가 triethanol amine을 加하여 ionomer로서 물을 넣어 예말전으로 하고 다시 필요에 따라 diamine을 加하여 連鎖를 길게 하기도 한다.

카치온型의 예-1은 polyurethane prepolymer를 3級 아미노基를 가진 鎖延長劑로 高分子化하여 分子中에 있는 3급 아미노基를 4級化劑로 카치온化하여 水系 우레탄 예말전을 제조한다.

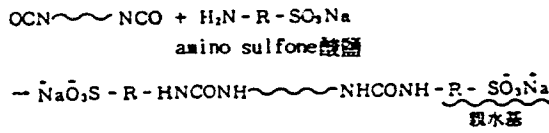
카치온型의 예-2는 polyurethane prepolymer를 OH基를 가진 3級아민과 反應시킨 것을 4급화劑로 水化하던가 또는 酸의 水溶液으로 中和하여 乳化하는 방법이다.

② 重亞黃酸鹽型 水性우레탄樹脂

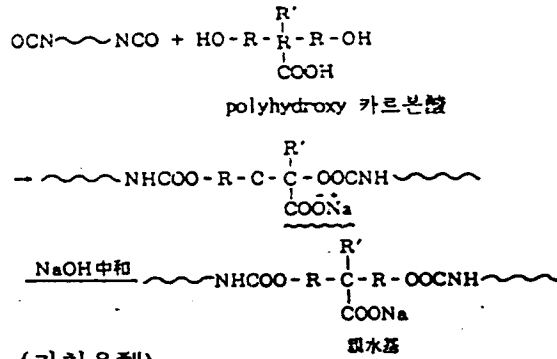
Urethane prepolymer의 isocyanate基에 重亞黃酸鹽을 부가시켜 isocyanate基를 block化 하면 blocked된 sulfonate基의 親水性에 의해 물에 溶解 또는 분산된 것이다.

(아니온형)

例-1

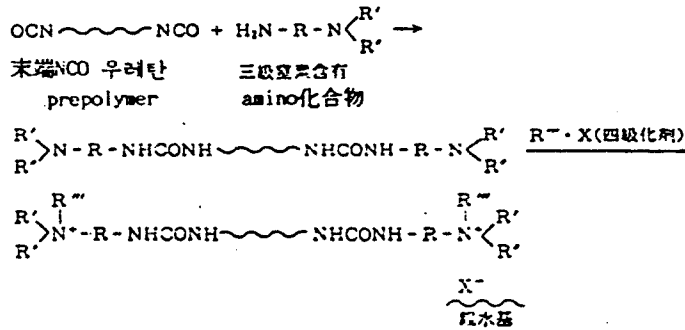


例-2



(카치온형)

例-1



例-2

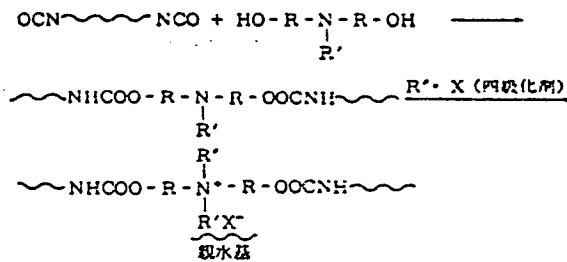


그림 14 Ionomer型 水性우레탄의 種類

亞黃酸鹽은 비교적 低溫에서 해리되기 때문에 해리된 isocyanate가 물과 반응하여 高分子化되나 이 경우 문제점으로는 亞黃酸鹽이 不揮發性이기 때문에 도막에 잔류하는 결점이 있다.

⑤ 非이온型的 水性우레탄樹脂

主原料인 polyol의 成分으로 poly ethylene glycol과 같은 水溶性 polyol을 使用하여 水性化하는 方法이지만 耐水性이 나쁘기 때문에 그다지 사용하지 않는다.

B) 强制乳化型 水性우레탄樹脂

이 方法은 polyurethane(또는 prepolymer)를 乳化劑를 사용하여 높은 機械的 剪斷力으로 强制乳化시키는 方法이다.

① Polymer乳化型 水性우레탄 樹脂

反應이 完結된 polyurethane polymer의 溶液을 乳化劑水溶液을 使用하여 相을 轉移하던가 또는 콜로이드 밀등에 의해 강제적으로 乳化分散시키는 方法이다. 이 경우에는 polyurethane prepolymer의 溶液粘度에 제한이 있기 때문에 低分子량의 高分子만 제조 가능하여 塗膜物性에 문제점이 있다.

② Blocked isocyanate型 우레탄樹脂

비교적 低分子량의 urethane prepolymer를 胨늘이나 옥심으로 브록화 한 후 ①과 같은 方法으로 물중에 乳化分散시키는 方法이다. 生成된 분산액은 使用時에 isocyanate와 反應성이 있는 活性水素化合物을 같이 사용하여 열과 촉매에 의해 브록제를 해리시켜 高分子化시킨다.

③ Prepolymer乳化型 水性우레탄樹脂

비교적 低分子량의 polyurethane prepolymer를 乳化劑水溶液과 콜로이드밀로 강제적으로 乳化分散시켜 prepolymer의 乳化液을 만들고 여기에 포리아민과 같은 鎖伸張劑를 가하여 高分子化시키는 方法이다.

이들중 工業的으로 많이 이용되는 것은 Ionomer型 水性우레탄樹脂와 prepolymer乳化型 水性우레탄樹脂이다.

참고문헌

- C.Hepburn : "Polyurethane elastomer" Applied Science Publishers(1982)
- 増田毅, 日本고무協會誌, 46, No.5, p1-5(1973)
- 渡邊昭夫, 染色工業, 35, No.11, P534-552
- 大村英正, 日本接着協會志, 18, No.6, p.277-282(1982)
- 竹川久男, 日本接着協會志, 20, No.3, p.119-126(1984)
- 坂和樹, 色材協會志, 63,[1] 29-39 (1990)
- M.Bock, R.Halpaap : J. of Coatings Tech. 59(755),131(1985)
- Glasbrenner,S.N.,Golding B and Case L.C: Offic.digest.,32[421] 203-212
- Temple C. Patton: Offic digest., 34 [446] 348-365(1962)

