

최종보고서(일반과제용)										보안등급			
										일반[✓], 보안[]			
중앙행정기관명	국토교통부			사업명	사업명		국토교통기술촉진연구사업						
전문기관명	국토교통과학기술진흥원				내역사업명								
공고번호	공고-제02호			총괄연구개발 식별번호		연구개발과제번호		-					
국가과학기술 표준분류	EI0408		40%	EH1404		30%	EC0509		30%				
총괄연구개발명	국문	친환경 건축물 대응을 위한 MOCA Free(Halogen 0 %) 콘크리트용 표면마감 시스템 및 옥외 실증화를 통한 공법 개발											
	영문	Development of MOCA Free(Halogen 0%) for environment-friendly buildings surface finishing system for concrete and the method through outdoor demonstration											
연구개발과제명	국문	친환경 건축물 대응을 위한 MOCA Free(Halogen 0 %) 콘크리트용 표면마감 시스템 및 옥외 실증화를 통한 공법 개발											
	영문	Development of MOCA Free(Halogen 0%) for environment-friendly buildings surface finishing system for concrete and the method through outdoor demonstration											
주관연구기관	기관명	(주)건용				사업자등록번호		127-81-30754					
	주소	(우)11188 경기도 포천시 내촌면 금강로 3146-14				법인등록번호		115411-0019226					
주관연구책임자	성명	박형진				직위		연구소장					
	연락처	직장전화	031-532-8121				휴대전화		010-7112-7712				
		전자우편	kunyonglab@paran.com				국가연구자번호		10918431				
연구개발기간	전체	2019. 04. 01 - 2021. 12. 31(33개월)											
	1년차	2019. 04. 01 - 2019. 12. 31(12개월)											
	2년차	2020. 01. 01 - 2020. 12. 31(12개월)											
	3년차	2021. 01. 01 - 2021. 12. 31(12개월)											
연구개발비 (단위 : 천원)	정부지원 연구개발비	기관부담 연구개발비		그 외 기관 등의 지원금				합계			연구개발비 외 지원금		
	현금	현금	현물	현금	현물	현금	현물	현금	현물	합계			
	총계	600,000	20,067	181,600	-	-	-	-	620,067	181,600		801,667	-
	1년차	130,000	4,400	39,600	-	-	-	-	134,400	39,600		174,000	-
	2년차	140,000	4,667	42,000	-	-	-	-	144,667	42,000		186,667	-
	3년차	330,000	11,000	100,000	-	-	-	-	341,000	100,000	441,000	-	
공동연구기관 등	기관명	책임자		직위	휴대전화		전자우편		비고				
									역할 기관유형				
	공동연구기관	한국산업기술지원 협동조합(KITNC)		김성길	이사장	010-6211-1948		skkim1206@hanmail.net					
	위탁연구기관												
	연구기관 외 기관												
연구개발담당자 실무담당자	성명	김현주				직위		차장					
	연락처	직장전화	031-532-8121				휴대전화		010-9006-2425				
		전자우편	kunyonglab@paran.com				국가연구자번호		11127753				

이 최종보고서에 기재된 내용이 사실임을 확인하며, 만약 사실이 아닌 경우 관련 법령 및 규정에 따라 제재 처분 등의 불이익도 감수하겠습니다.

2022 년 01 월 13 일

주관연구책임자 : 박 형 진 (직인)

주관연구기관의 장 : (주) 건 용 박 청 건 (직인)

국토교통과학기술진흥원장 귀하

< 요약 문 >

사업명	국토교통기술촉진연구사업	총괄연구개발 식별번호	-									
내역사업명		연구개발과제번호	사회적이슈해결 - 131									
국가과학기술 표준분류	EI0408	40%	EH1404	30%	EC0509	30%						
총괄연구개발명	친환경 건축물 대응을 위한 MOCA Free(Halogen 0 %) 콘크리트용 표면마감 시스템 및 옥외 실증화를 통한 공법 개발											
연구개발과제명	Development of MOCA Free(Halogen 0%) for environment-friendly buildings surface finishing system for concrete and the method through outdoor demonstration											
전체 연구개발기간	2019. 04. 01 - 2021. 12. 31(2년9개월)											
총 연구개발비	총801,667천원 (정부지원연구개발비 :600,000천원, 기관부담연구개발비 :201,667천원, 지방자치단체 : 천원, 그 외 지원금 : 천원)											
연구개발단계	기초[] 응용[] 개발[☒] 기타(위 3가지에 해당되지 않는 경우)[]		기술성숙도		착수시점 기준(4) 종료시점 목표(8)							
연구개발과제 유형	지정공모 [☒] 자유공모 []											
연구개발과제 특성	실용화											
연구 개발 목표 및 내용	최종 목표		MOCA Free(Halogen 0 %) 콘크리트용 표면마감 시스템 및 옥외 실증화를 통한 공법 개발									
	전체 내용		MOCA 대체 Halogen Free 아민화합물 개발 Non-MOCA 건축용 콘크리트 표면마감 시스템 개발									
	1년차	목표	MOCA 대체 Halogen Free 아민화합물 개발									
		내용	기존 물질의 단순 혼합이 아닌 화학적 반응에 의한 4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)의 대체 신규 원료 개발									
	2년차	목표	Non-MOCA 건축용 콘크리트 표면마감 시스템 개발									
		내용	중도 개질에 대한 하도 및 상도의 상용화 기술 개발									
	3년차	목표	장기 옥외폭로성능평가를 통한 실증화 연구									
		내용	강도에 따른 윤하중 마모 및 부착강도 향상									
			시스템의 종합적인 성능평가에 따른 공법 설계									
			품질관리 및 시공 매뉴얼 작성									
		적용 현장에서 요구하는 물성 구현 기술										
연구개발성과	특허(지식재산권) 3건, 시제품 2건, 학술발표 3편, 논문투고 1편, 품질관리지침서 1건, 현장시방서 1건, 옥외폭로시험, NET 설계(안) 1건, KS 개정안 1건											
연구개발성과 활용방안 및 기대효과	현장적용 방안 및 공법의 실용화, 신산업 창출, 응용산업육성											
연구개발성과의 비공개여부 및 사유	해당없음											
연구개발성과의 등록·기탁 건수	논문	특허	보고서 원문	품질 관리 지침	현장 시방 서	KS 개 정	NET 개정	옥외폭로시험		시제품	신제품	
								1차년	2차년			정보
	4	3	1	1	1	1	1	1	1	2	-	-
연구시설·장비 종합정보시스템 등록 현황	구입기관	연구시설· 장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	ZEUS 등록번호			
국문핵심어 (5개 이내)	유해물질		친환경 건축물		콘크리트 표면보호시스템		아민 (MOCA)		환경규제 및 취급제한			
영문핵심어 (5개 이내)	Hazardous Material		Environment- friendly building		Concrete surface protection system		Amine (MOCA)		Environmental regulation and Restriction on handling			

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요
2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행내용
3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도
4. 목표 미달 시 원인분석(해당 시 작성)
5. 연구개발성과 및 관련 분야에 대한 기여 정도
6. 연구개발성과의 관리 및 활용 계획

별첨자료(참고문헌 등)

1. 연구개발과제의 개요

1) 연구개발과제의 최종 목표

1. 연구개발의 필요성

1-1. 연구개발의 개요

- 기존 건축용 콘크리트의 열화를 방지하거나, 표면을 보호하기 위해 외면을 도장하는 공법을 주로 사용하고 있음. 다양한 현장에서 요구하는 물성을 만족하기 위해 우레탄, 우레아, 에폭시계 수지를 사용하고 있으나, 이들의 수지를 경화시키기 위해 사용되는 MOCA[4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)]이라는 아민계 화합물은 환경부와 세계적으로 유해물질 및 온실가스 배출원으로 지정되어 있음에도 불구하고 현재 국내에서는 대체물질 및 대응방안에 대한 해결책을 마련하지 못하고 있는 실정으로 MOCA 아민계 화합물은 건축용 액상 도료 100~150 g/1 kg으로 10 ~ 15 %로 국내 Top 10 도료제조사에서 일반적으로 많은 양을 사용하고 있음.
- 또한, 상기의 화합물의 가장 큰 문제는 분자구조에 할로겐(Cl) 원소를 포함하고 있어, 이들이 현장에서 열화되어 분해되면서 배출되는 할로겐 원소의 인체 유해성과 지구 온난화의 주요원인으로 대기중에서의 오존(O₃)의 생성을 방해하는 문제를 야기시키고 있음. 현재 세계적으로 '파리기후변화협약'에서 195개의 국가가 합의한 온실가스 감축을 위한 국가적인 해결방안을 마련하고, 특히, '친환경건축물' 인증제도의 정착을 위해서는 국민들에게 안전/안심한 유해한 건축자재의 사용을 방지해야 할 시점임.
- 따라서, MOCA는 방향족 고리에 두 개의 아민 작용기를 가진 방향족 화합물로서 Isocyanate와 Polyol의 반응으로 이루어지는 우레탄 결합은 도막의 질감성 및 강도가 떨어지므로 분자내의 우레아 결합을 만들어 수소결합을 부여함으로써 질감성 및 강도를 향상시키기 위해 폴리우레탄과 에폭시 수지의 경화제로 일반적으로 사용되고 있으나, MOCA는 지구 성층권 파괴 및 유해물질인 할로겐성분을 포함하고 있어, 국내에서도 취급제한물질로 지정되어, 본 연구에서는 이들의 대체 물질 개발과 친환경 건축물 구현을 위한 기존 콘크리트 표면 마감재와 동등한 물성의 소재를 개발하여 국내 건축현장에 안정적인 공법을 제공하고자 함.

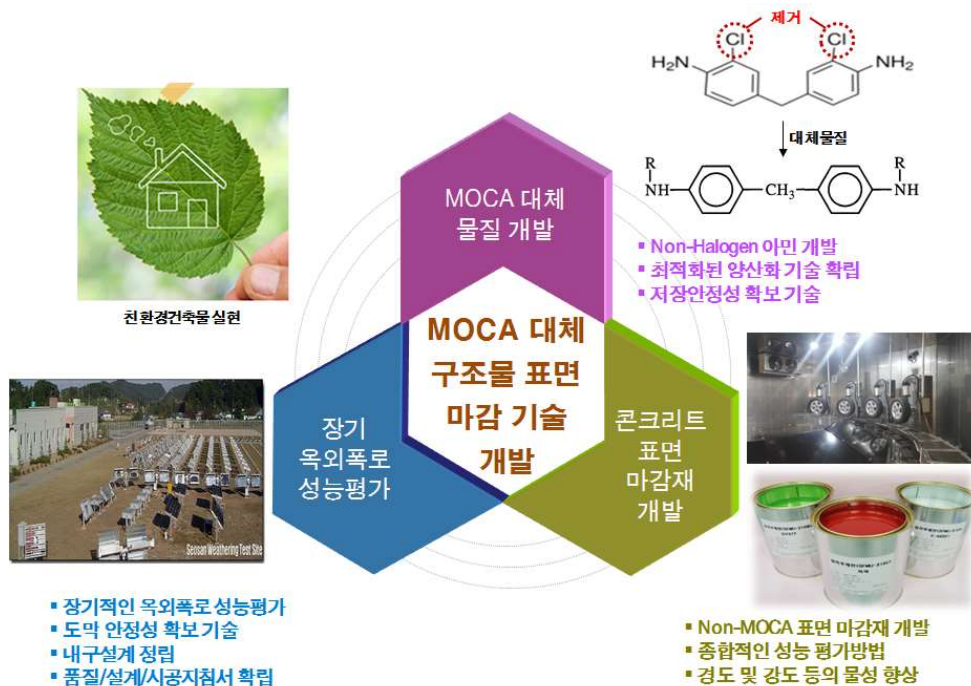


그림 1. 본 연구의 최종목표 개요

1-2. 연구개발 대상의 국내외 현황

○ 국내 현황

- 국내 친환경도료기술은 환경적 측면이나 수요적 측면에서 전 세계적으로 배출되는 대기오염원의 일종인 VOC 배출량에 대한 국제적인 환경규제에 국한되어 이러한 환경규제를 극복하기 위한 기술개발이 전 세계적으로 중요한 이슈가 되었고, 도장 재료의 고기능화, 활용성의 확장을 위한 혁신기술개발 및 가격 절감 기술의 개발을 통한 고부가가치형 산업으로만 진행되었고 원료자재에 잠재적인 유해성분에 대한 심각성에 대해서는 이슈화 되지 못하였음.
- 상기의 잠재적인 유해물질을 포함하고 있는 MOCA의 유해성에 대해서 국내에서도 10여년 전부터 인지하여 환경부에서 유해물질로 분류하였으나, 국내 열악한 건설자재시장을 고려하여 원자재 제조업체에서는 대체 물질에 대한 기술 개발이 미흡하였고, 현재 환경부에서 취급제한물질로 지정함에 따라서 혼란을 겪고 있는 실정임.
- MOCA 대체물질로 일반적으로 고가의 DMTDA가 사용되고 있지만, DMTDA는 특유의 취기(황냄새)와 자외선 안정성이 매우 떨어져서 기존 MOCA 사용 건축용 바닥재보다 변색 안정성이 매우 떨어져 현장에서는 MOCA보다 빠른 변색에 대한 문제가 제시되고 있음.
- 미국과 독일 등의 해외에서는 가격이 고가인 MOCA 대체 원료도 있으나, 기존 MOCA와 비교하여 최소 5~6배 이상의 원료가격 때문에 국내 시장에 적용하기에는 현실적으로 어려운 실정임.
- 현재 국내 일부 업체에서 MOCA 대체 원료를 개발하여, 안정화를 위해 많은 노력을 기울이고 있으나 아직까지는 MOCA가 나타낼 수 있는 물성, 가사시간, 가격 등에는 미치지 못하고 있는 것이 현실이며 지속적인 대체품 개발에 노력중임.
- MOCA 대체품으로 제조된 폴리우레탄 바닥재가 현재 국내 일부 유통(강남화성, 노루, 코오롱, 정석, 벽산 등)되고 있으나 아직까지는 전체 Share중에서 극히 일부분이며, 건축용 폴리우레탄 방수재로는 경도 50~60(Shore A)가 대부분으로 현재 MOCA 대체원료들도 동등 수준의 성능을 나타내지만, 대부분 국내 MOCA 대체 원료들은 경도 60(Shore A) 이상의 물성을 나타내지 못하여, 주차장, 사무실, 체육스포츠타일물의 바닥재로 사용하기 위해서는 현재 MOCA 대체 원료들로는 한계를 보이고 있으므로 이를 시급히 개선해야 함.
- 현재 MOCA가 0.1% 이상 함유된 제품은 유해화학물질로 분류되어 건축용 도료 제조 Major 3사는 가급적 빠른 시일내에 KS/비KS 방수, 바닥재 제품을 MOCA free로 변경중임.

○ 해외 현황

- 유럽에서는 '파리기후변화협약'을 이행하기 위해 환경 및 유해한 건축자재의 사용을 엄격히 규제하고 있으며, 인간 중심의 건축물 설계를 위해 친환경자재의 사용을 강제사항으로 규정하고 있음.
- 해외에서는 원천기술을 바탕으로 다품종의 MOCA 대체물질이 개발되어 상품화되고 있으나, 다양한 폴리우레탄 산업 중에서 건축용 바닥재(경도 95A 이상)에 적용하기 위해서는 국내 건축시장에 적합한 신규 물질의 개발로 친환경 건축물로서의 정부지원이 필요함.
- 또한, 선진국의 중심으로 친환경 건축자재에 대한 국민의 관심과 규제가 우리나라보다 높아, 미국의 Huntsman의 DETDA와 Dupont의 DMTDA 등의 다국적 기업에서 대체 물질을 생산하여 여러나라에 공급하고 있으며, 콘크리트 표면 마감재에 적용하고 있음.
- 국내에서도 상기의 제품들을 대상으로 수입하여, 현장에서 요구하는 마감 소재에 적용하였으나, 도막 경도(60 A 이하)의 한계, 짧은 가사시간, 황변색, 저장안정성, 고가의 원료 등의 문제로 우리나라 건설 현장에 적용하기에는 다소 어려운 실정임.

1-3. 연구개발의 중요성

- “파리기후변화협약”은 전 세계 온실가스 감축을 위해 2015년 12월 12일 프랑스 파리에서 맺은 국제 협약으로 산업화 이전 시기 대비 지구 평균기온 상승폭을 2 ℃보다 상당히 낮은 수준으로 유지하는 게 목표로서, 이 협약에는 중국을 포함해 총 195개 국가가 서명하였고, 이들의 나라에서 세계 온실가스 배출량의 90 % 이상을 차지하고 있음. 따라서, 우리나라가 처한 현실을 인지하여 기후변화 대응을 위해 온실가스 감축에 대한 국가적인 해결방안을 마련하고 규제하고 있는 실정임.
- 또한, 상기의 협약과 국민의 안전한 주거환경 및 생활권을 보장하기 위해 지속가능한 개발의 실현을 목표로 인간과 자연이 서로 친화하며 공생할 수 있도록 건축물을 계획, 설계하고 환경오염부하를 최소화하여 쾌적하고 건강한 주거환경 실현을 위해 국가적으로도 친환경건축물 인증제도를 도입하고 있음.
- 온실가스 배출 감축과 친환경건축물 실현을 위해 다양한 건축자재의 개발 및 설계 기술이 개발되고 있으나, 현재 건축용 콘크리트 표면 마감을 위해 사용되는 우레탄, 우레아, 에폭시계 도막재에 경화를 위한 가교제에 할로겐 화합물이 사용되고 있음.
- 국내에서 사용량이 가장 많은 대표적인 원료로는 MOCA[4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)]로, 환경부에서는 현재 유독물질로 취급제한물질로 지정함에 따라 대체물질의 개발이 필요한 실정임에도 불구하고 국내에서는 한국페인트·잉크공업협동조합에서는 MOCA의 취급제한물질 지정에 따른 업계 대응방안을 정부·학계·산업계 등으로 협의체를 구성하여 모색하고 있으나, 대안이 없는 실정임.
- MOCA는 방향족 고리에 두 개의 아민 작용기를 가진 방향족 화합물로서 Isocyanate와 Polyol의 반응으로 이루어지는 우레탄 결합은 도막의 질감성 및 강도가 떨어지므로 분자내의 우레아 결합을 만들어 수소결합을 부여함으로써 질감성 및 강도를 향상시키기 위해 폴리우레탄과 에폭시 수지의 경화제로 일반적으로 사용되고 있으나, MOCA는 지구 성층권 파괴 및 유해물질인 할로겐성분을 포함하고 있어, 국내에서도 취급제한물질로 지정되어, 이들의 대체 물질 개발과 친환경 건축물 구현을 위한 기존 콘크리트 표면 마감재와 동등한 물성의 소재 개발이 필요함.

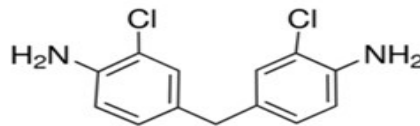


그림 2. 기존 메틸렌비스옥시클로로아닐린(MOCA)의 Cl을 포함하고 있는 구조

(환경유해성) 환경유해물질에 대한 사회적 관심이 증가되면서 세계적인 규제강화에 따라 MOCA의 환경저감 대체 소재의 개발이 시급함. MOCA 화합물이 포함된 소재가 마모 또는 분해되는 과정에서 할로겐성분인 Cl이 방출되어, 다단계를 거쳐 생물체 또는 지구 환경에 심각한 위험을 초래하는 문제로 현재는 규제 물질로 지정되었음.

(시장규모) 건설용 도료의 수요 증가 및 최근 기술개발의 성과 등이 시장 성장의 주요 요인으로 특히, 폴리우레탄 도료의 우수한 기능이 평가되면서 다양한 산업에서의 수요가 확대되고 있는 추세로 MOCA의 사용이 증가되고 있음.

표 1. 건축용 폴리우레탄 수지의 시장규모

(단위 : 억원)

구분	2017년도	2018년도	2019년도	성장률(%)
세계시장	286,888	300,326	315,044	4.3
국내시장	6,200	6,467	6,745	

※ 산출근거 : 중소기업 기술로드맵, 2016년.

- 국내 건축용 폴리우레탄 수지에서 MOCA가 차지하는 비중은 제조사별로 함량의 차이를 고려하여 약 10 ~15 %를 나타내고 있어 상당히 많이 사용되고 있음.

(온실가스 및 오염물질 배출) MOCA는 구조내 포함하고 있는 할로겐(Cl) 원소는 지구 온난화와 성층권 오존층의 파괴원인 물질, 대기중 악취물질 등 대기환경오염과 관련하여, 환경 및 건강에 직접 해를 끼칠 수 있고, 대기중의 반응에 참여하여 광화학산화 운동을 통해 2차적 피해를 초래함.

(기술현황) 국내에서는 MOCA 대체물질로 일반적으로 고가의 DMTDA가 사용되고 있지만, DMTDA는 특유의 취기(황냄새)와 자외선 안정성이 매우 떨어져서 기존 MOCA 사용 건축용 바닥재보다 변색안정성이 매우 떨어져 현장에서는 MOCA보다 빠른 변색에 대한 문제가 제시되고 있음.

- 해외에서는 다양한 종류의 MOCA 대체물질이 개발되어 상품화되고 있으나, 다양한 폴리우레탄 산업 중에서 건축용 바닥재에 적용하기 위해서는 국내 건축시장에 적합한 신규 물질의 개발로 친환경 건축물로서의 정부지원이 필요함.

(적용대상) MOCA는 건축, 토목용과 일반 산업용 폴리우레탄, 에폭시 수지의 경화제로 일반적으로 많은 양이 사용되고 있음. 기존의 우레탄 경화제로 사용되던 MOCA 수입량을 전량대체 가능하며, 친환경 무독성의 제품으로 사용량 증가 예상.

- 건물 옥상방수 및 보수용 우레탄 바닥재, 육상트랙, 체육시설 등의 바닥재, 어린이 놀이시설, 공원의 바닥재, 탄성 보도블럭, 스포츠용품, 완구용품, 안전용품, 미세구조용 Foam-Rubber, 사무용 고무용 가황제, 자동차용 Foam-Rubber 등에 다양한 제품에 적용되고 있음.

■ 기술적 측면

- 현재 국내 건축자재 업계 제품은 대부분 해외 원천기술에 의존하고 있음. 적정 환경안전성능을 갖춘 자체 제품 확보를 위한 지속적 기술개발 필요하며, 이를 통해 국내 업계의 원천기술 확보 및 연구 개발 지원으로 국가 경쟁력 향상에 기여.
- 대부분의 콘크리트 표면 보호재관련 연구는 그 동안 무질서하게 흩어져 있었으며, 설계 및 현장 단위에서 재료의 선택 및 사용과정 중에 기본적 품질기준, 시방기준, 유지관리 기준이 없는 상황에서 이를 새롭게 정비하는 방향으로 개별적으로 이루어졌으나, 기존의 연구들이 대형 건축물 및 시설물의 잠재적인 환경유해물질 배출 문제를 근본적으로 해결할 수 있는 것은 아니며, 종합적인 검토 필요.
- 완벽한 친환경건축물 실현을 위해서는 많은 환경적 조치사항이 발생하므로 이에 대한 대응책 필요.
- 특히, 성능 미달의 MOCA 대체 물질 사용시 콘크리트 구조물에서의 열화 발생 시 외부 열화인자에 포함된 염분 및 각종 오염물질에 대한 철근 부식 및 콘크리트의 열화문제 해결이 필요.
- 구조안전에 대한 고려와 동일한 개념으로 환경안전에 대해 접근방식을 전환하여 검토할 필요 있음.
- 경년변화(노후)적 한계 극복
 - 재료적 황변에 기인한 콘크리트 표면 보호성능을 회복시키기 위한 유지관리 개념이 전무하므로 이에 대한 대비책 필요.

■ 경제산업적 측면

- 국내 기존 주택 및 향후 건설될 주택의 건강한 주거환경 조성에 필수적인 기술이므로 적용 시장은 넓다고 볼 수 있음. 그러나 국내 건설시장 규모 대비 0.3% 내외의 낮은 국가 R&D 연구개발 투자와 건설산업계의 소극적 기술개발 투자에 따라 유해물질 배출 저감 및 실내공기질 향상 기술 관련 원천기술은 대부분 선진국에 의존하고 있음. 일부 국내 원천기술의 경우, 원천기술 보유 기관과 이를 활용하여 제품으로 상용화 할 수 있는 기관과의 연결 네트워크 구축이 미흡하여 사실상 상용화가 이루어지지 못하는 경우가 많음.

○ 외화의 반복적 소모

- MOCA 대체 물질의 해외 수입 의존이 높아 국내 수입대체를 위한 고성능의 대체 물질 개발 시급.
- 요구물성을 만족시키지 못하는 해외 MOCA 대체 물질의 도입으로 현장에서는 1-2년 주기로 보수 공사를 반복적으로 수행하고 있으며 소모비용의 낭비가 큼.
- 대부분의 콘크리트 표면 보호재용 재료는 석유화학제품이므로 하자에 의한 보수의 반복은 곧 외화 낭비를 의미하므로 반드시 근절책이 마련되어야 함.

○ 건설 기술자들의 위상 확립

- 현재 국내 건설 하자의 가장 큰 부분은 콘크리트용 보호 도막 하자로 이어져 누수 등이며, 건설업계에서 조차 해결 될 수 없는 고질적 문제로 인식되고 있음.
- 인천국제공항 등 역사적 구조물을 건설할 우수한 기술을 가지고 있으면서도 누수 등의 도막 하자에 의해 건설 기술자들의 위상이 평가 절하되고 있음.

○ 건설 산업의 기술적 도약

- 현재 전 세계적으로도 건축구조물은 부위별 환경문제를 고려한 요구성능 선택시스템 및 지표가 없는 실정임.
- 환경 대응이 최적화된 콘크리트용 표면 보호 공법 선정시스템이 개발된다면 이는 곧 국내 건설 기술의 세계적 위상을 확립할 수 있는 초석이 됨.

■ 사회문화적 측면

- 국민소득 증대에 따라 더 건강한 주거환경이 요구되고 있으며, 이에 따라 건강한 실내공기환경 유지관리를 위한 제품 수요가 지속 증가하고 있음. 실내공간에 존재하는 유해 환경인자를 적극적으로 개선하여 국민의 삶의 질 향상에 기여할 수 있는 유해물질 배출 저감 및 자재의 품질 향상 기술 개발은 사회 경제적 비용의 절감, 국민 복지 및 건강 증진, 환경 산업 발전 측면 등에서 절실히 요구되고 있음.
- 대형 건축구조물에 대한 사회적 도덕성 확보
 - 국내에서는 국가기반시설 등의 잠재적 유해성분이 포함된 건축자재 대체기술에 대한 관심이 적었고, 각종 대형 건축물 및 구조물의 시공, 유지관리에 있어서 고기능화로 인한 사회적 비난을 계속 받아오고 있음.
 - 현재 국내·외 대형 공공구조물은 환경유해물질 배출시(특히 건축물 내부공간의 경우) 배기 시스템에 의해 내부로 유입된 유해물질만 외부로 배출 시키고 있음.
 - 이러한 생활환경적 측면뿐만 아니라 주변대기 상황이 악화된다면 시민단체 및 언론 등에 의해 비난의 대상이 될 수 있으므로 이에 대한 문제 해결에 앞장설 필요가 있음.

■ 타산업 연계 및 국제협력 가능성

- 건축용 콘크리트 표면 마감재 설계 및 발주기관에 구조물 방수·방식 시공지침(안) 작성 및 배포, 성능 기준의 제공 등 성능기반의 제품 확대보급 및 신뢰관계 구축.
- 구조물 방수·방식재료 시공 전문업체와 상호협력 관계를 구축하여 시공기반 네트워크 구성하여 개발 기술의 확산.
- 친환경건축물 마감기술을 필요로 하는 공장생산 기반의 제품 제조업체와 유대관계 구축 및 기술이전 등 보급노력.
- ISO규격제정위원회 ISO/TC 71/SC7/WG3“건축 구조물 누수균열의 유지보수”분과와 연계하여 콘크리트의 내구성능 저하 방지를 위한 표면처리기술의 개발 및 내구성 평가기법 관련 선행 자료 습득 및 본 과제의 연구결과 반영을 위한 협력체계 구축 및 콘크리트 유지관리 및 내구성향상 관련 국제표준화 기반 구축.
- ISO TC 59/SC 8 방수재분야 분과의 KS개발위원회 활동과 연계하여 KS 표준개발시 연구결과물인 기준 및 평가방법을 국가표준 반영.
- 소재산업분야 세라믹 등의 중공필러 관련 산업과 협력하여 친환경건축물 실현을 위한 차열기능성 코팅공법 연계 가능.
- 국방시설분야 등과 같은 특수 목적의 다양한 형태 및 이형 재료간의 콘크리트, 강재 표면 보호기술에 접목 가능.

1-4. 관련분야의 국내외 연구동향 및 학술적 흐름 분석

① 국내외 연구동향

- 국외 발표논문은 116건으로, 이 중 본 기획과제와 관련이 있는 논문은 27건으로, 방수성능, 성능 개선을 위한 보수, 누수에 의한 영향 분석 등의 논문이 포함되어 있음.

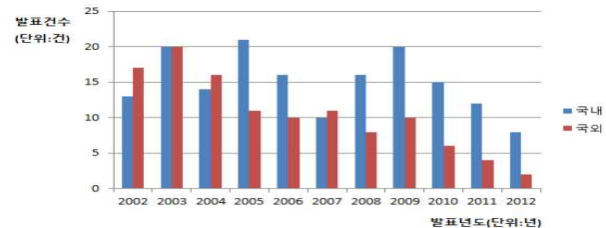
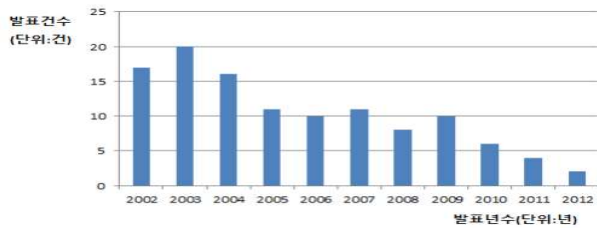


그림 3. 표면 마감재관련 분야 논문 연도별 발표 건수

그림 4. 국내 · 외 기술 관련 논문 등재 건수

- 국내 · 외 콘크리트 열화예방 기술 관련 논문 등재 건수를 비교하면 국내에서 활발하게 연구논문이 발표되고 있음을 확인할 수 있음. 국내 저널별 등재 현황(상위 5개 저널)을 살펴보면, 한국건축시공학회에 가장 많이 발표했으며, 대한건축학회, 한국콘크리트학회의 순으로 조사되고, 국외의 경우, Construction and Building Material, Building and Environment, Energy and Buildings 등의 순으로 논문이 수록된 것으로 나타남.

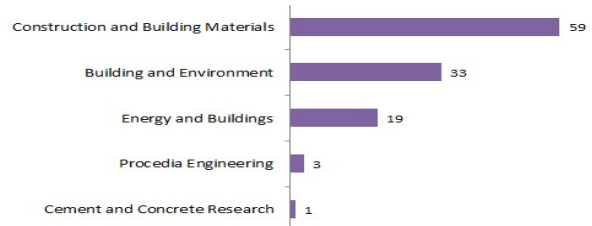
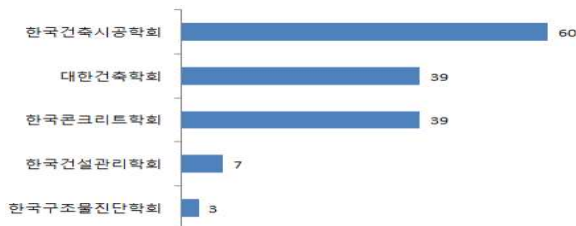


그림 5. 국내 마감기술 논문 발표 주요기관

그림 6. 국외 마감기술 논문 발표 주요기관

- 우리나라 20세기 건축 산업은 공급 중심의 양적 확대가 중심이었으나, 21세기 들어 친환경, 고성능, 장수명의 고품질의 수요자 중심으로 변화되고 있음. 이 중 건축 기술의 중요 요소 기술로서의 건축물의 내구성 향상기술은 구조물의 안정성과 장기적 내구수명 확보에 미치는 영향뿐만 아니라, 시대적 변화에 따라 콘크리트 구조물의 열화예방/진단/복구(유지관리) 기술이 하나의 통합 시스템 기술로 발전하고 있음.
- 이러한 콘크리트 표면 마감기술의 변화에도 불구하고, 건축 구조물에서 발생하는 만성적 누수 사고에 대한 원인 규명과 예방 대책은 아직도 후진국 수준에 머물러 있는 실정으로 다양한 사회간접 구조물에서 발생하는 누수로 인하여 이해 당사자 간의 소송 증가 및 보수로 인한 과다한 사회비용의 지출, 기업관 정부의 신뢰도 저하 등 많은 사회적 문제점이 도출되고 있음.
- 건축 구조물의 콘크리트 열화에 대한 누수 관련 법률에 있어서도 우리나라의 경우 건설산업기본법에 규정된 하자보증기간 3년, 집합건물관리법 4년으로 규정하고 있는 반면, 일본의 경우에는 건축물 품질확보법에 누수관련 보증기간을 10년으로 보증하고 있어 건축물 품질에 대한 법적 인식도 격차가 매우 큼.
- 이와 관련하여 본 연구에서는 방수기술의 국내외 기술 및 시장 동향을 살펴보고, 이를 통하여 우리나라의 설계기술, 시공기술, 품질관리기술, 유지관리기술 등의 현주소를 파악함.
- 콘크리트 표면 열화예방과 관련된 기술은 관련 이해관계 주체(발주자, 시공자, 입주자)의 보수적, 폐쇄적인 접근으로 실제적 문제의 규모가 드러나지 않는 한계가 있으며, 한국 및 미국, 일본, 유럽지역을 대상으로 누수예방 및 진단복구기술 특허를 검색한 결과 약 7,107건의 관련특허가 도출되었음.

표 2. 국내·외 표면 마감/누수예방/진단기술 관련 특허동향분석 검색 Keyword

분류	Keyword(국문)	Keyword(영문)
누수방지(방수)대응형 구조물 설계, 시공기반기술	누수, 품질, 방수설계, 시공, 유지관리, 표준, 표준설계	Water leakage, Quality, Waterproofing design, Maintenance, Standard
성능중심의 부위별 최적 방수 표준 설계기술	성능평가, LOC, 내구성, 방수재료, 방수공법, 코팅재료, 최적화	Performance estimation, Life cycle cost, Durability, Waterproofing Material, Coating Material, Optimization
환경대응형 방수재료 및 시공기술	습윤환경, 지하누수, 누수저감, 시공기술, 환경대응, 에폭시, 우레탄, 아스팔트, 자착식, 점착, 복합방수, 시트방수, 도막방수	Wet condition, Water leakage in underground, Reduced water leakage, Construction technique, Environmental responsibility, Epoxy, Urethane, asphalt, Self-adhesion, Viscosity, A Multi layered waterproofing membrane, sheet, liquid-applied membrane waterproofing
누수진단 및 성능복원 기반기술	보수재료, 누수진단, 시공매뉴얼, 성능복원, 규정, 법제도, 성능지침, 주입공법	Repair material, Leakage checking, Construction manual, Rehabilitation of performance, Regulation, Legal system, Performance guideline, Injection method

(1) 지속가능형 구조물 설계, 시공기반 기술

- 상습적 누수하자 발생원인 분석 및 대책 수립 필요
- 국내외 건축물 방식기술/진단/성능복원 기술 조사 미흡
- 표면 마감설계, 현장 시공 및 품질관리, 입찰제도(저가형 입찰제) 및 정책을 개선할 필요 있음
- 국가표준화를 위한 성능 평가 기술개발 및 성능 중심형 기술 표준 체계 필요
- 지하수위 및 수질 변동에 따른 방수대응력 부족으로 외부배수 최적화 기술 필요
- 지하구조물 구축 공법에 따른 최적 방수설계 기반기술 개발
- 지하수압 및 유속변화에 대응 가능한 방수 및 유지관리 기술 개발

(2) 성능중심의 부위별 방수설계기술

- 재료별 성능등급화 설정기술 및 리스크 기반 라이프사이클코스트(RWLCC) 산출 기술
- 환경조건을 고려한 부위별 최적 재료 및 공법 선정 기술
- 내구성 확보를 위한 설계, 시공, 유지관리 기술 지침 개발
- 나노단위 미세구조분석을 통한 마감 재료의 내구성 평가 기술 개발
- 열화예방을 위한 구조체 및 건축물 외부환경 열화저항 대응형 설계 및 시공기술
- 건설공사관리 형태에 따른 공종간 간섭 해결 및 마감 시공성 확보 기술

(3) 환경대응형 표면 마감재료 및 시공기술

- 풍환경(태풍 등) 고려형 노출형 마감 설계 및 시공 기술
- 대기중 열, 화학환경 변화에 따른 복합열화 손상 및 대응성 평가 기술
- 에너지 절감형 단열 기능, 유해물질 배출 저감 확보 방식기술
- 온도 변화 표면 마감재료의 개발과 시공 기술
- 마감 시공성 향상 및 품질확보를 위한 기계화/프리패브화 시공 기술
- 제품의 품질 및 성능 기준 향상을 위한 제도 개선(KS, 시방서, 국제표준 등)
- 내후성 확보를 위한 품질 관리 및 감리 관련 제도 개선

(4) 누수진단 및 성능복원 기반기술

- 국내·외 주거 건축물의 누수 실태 조사
- 기존 마감층의 성능 변화 및 누수 구조물의 진단 및 성능 복원력 향상 기술 개발
- 효율적 누수 진단 및 성능 복원을 위한 관련 기술 지침, 규정, 법제도 개선
- IT를 활용한 누수 관리 시스템 구축 및 요소 기술
- 구조체 및 외피 누수 하자 취약 부위 보강 기법

② 마감기술 관련 특허동향

- 마감기술 관련 특허는 국내 73건, 국외 289건으로(1980년~2012년), 국내의 경우, 방식재/우레탄/방수 구조/방수공법/내구성/마감재/마감공법 등과 관련된 키워드가 군집을 이루고 있으며, 국외의 경우, Upper surface/Roof deck/Roofing system/Water proofing membrane 등의 키워드들이 군집을 이루고 있음.
- 연도별 방수 공법 관련 특허출원 건을 살펴보면 국내의 경우, 2000년대부터 출원건수가 증가하고 있으나, 국외의 경우, '80년대부터 꾸준히 특허출원이 이루어지고 있는 추세임.

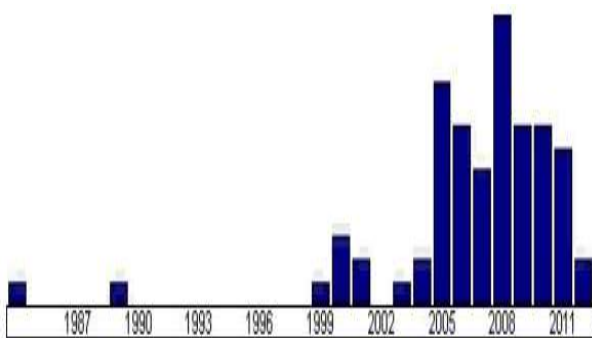


그림 7. 국내 관련 특허출원 건수

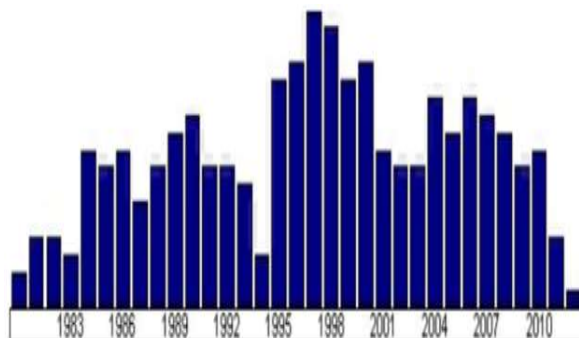


그림 8. 국내 관련 특허출원 건수

- 상위 10위까지의 출원인별 특허출원현황을 살펴보면 국내의 경우, (주)삼성건업과 주식회사 대화정밀화학 특허 출원이 가장 활발하며, 그 외에도 여러 기업체 및 개인출원인이 비슷한 분포를 보임.
- 국외의 경우, W.R.Grace&Co.에서 가장 많은 특허출원을 하였으며, 이외 여러 기업 및 개인이 다수의 특허를 보유하고 있음.

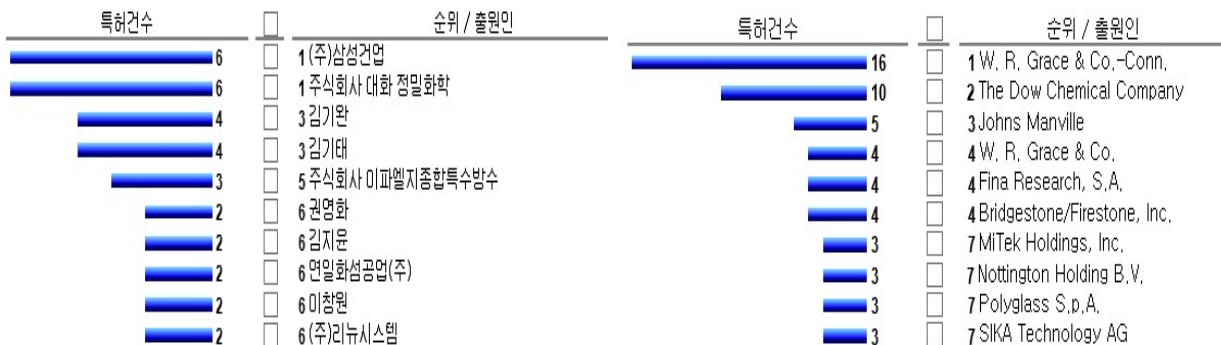


그림 9. 국내외 건축 구조물 표면마감기술 관련 출원인 특허 현황

③ 국내외 시장분석 및 산업동향

(1) 국내 시장분석 및 산업동향

- 2012년도 국내시장에서의 건설산업투자비용(기업 수주)은 다음 표와 같이 전년 대비 약 0.5% 감소한 약 103조원(경상금액 기준)으로 전망하고 있고, 부분별로는 토목분야 투자비용은 전년 대비 5.8% 감소한 33.8조원, 건축분야 투자비용은 전년 대비 2.4% 증가한 62.9조원으로 전망됨. 건축 구조물 표면마감 재료부분이 차지하는 비율이 전체 약 4조원 정도로 추정됨.

표 3. 2012년 건설수주 전망¹⁾

구분	2008	2009			2010			2011(e)			2012(e)
	연간	상반기	하반기	연간	상반기	하반기	연간	상반기	하반기	연간	연간
건설 수주액 (조원, 당해년 가격)											
공공	41.8	31.8	26.7	58.5	20.0	18.2	38.2	14.5	15.1	29.6	28.6
민간	78.2	19.0	41.2	60.2	30.7	34.3	65.0	35.5	38.4	73.9	74.4
토목	41.3	27.8	26.4	54.1	19.5	21.9	41.4	17.7	18.2	35.9	33.8
건축	78.8	23.0	41.6	64.6	31.2	30.7	61.8	32.3	35.3	67.6	69.2
주거	44.7	12.0	27.1	39.1	15.6	16.0	31.6	15.0	18.1	33.1	34.7
비주거	34.2	11.0	14.5	25.5	15.6	14.7	30.2	17.3	17.2	34.5	34.5
계	120.1	50.8	67.9	118.7	50.7	52.6	103.2	50.0	53.5	103.5	103.0
증감률 (% , 전년동기비)											
공공	12.8	82.2	9.4	39.8	-37.0	-31.8	-34.6	-27.6	-17.1	-22.6	-3.4
민간	-13.9	-49.6	1.7	-23.0	61.5	-16.7	7.9	15.7	11.9	13.7	0.7
토목	14.0	85.9	0.2	31.2	-29.7	-17.1	-23.6	-9.4	-16.7	-13.2	-5.8
건축	-14.1	-42.7	7.6	-18.1	35.4	-26.2	-4.2	3.6	15.1	9.3	2.4
주거	-23.2	-49.1	28.5	-12.5	29.6	-40.8	-19.1	-3.7	12.9	4.7	4.8
비주거	1.8	-33.7	-17.5	-25.4	41.7	1.1	18.6	11.0	17.4	14.1	0.0
계	-6.1	-7.9	4.6	-1.1	-0.2	-22.7	-13.0	-1.4	1.9	0.3	-0.5

- 적용부위별 마감재 시장 규모는 옥상 방식공사 약 70%, 지하 방식공사 약 25% 기타 실내와 외벽 공사가 약 5% 인 것으로 추정하고, 상기와 같이 국내 건축 구조물 표면마감 시장의 규모는 토목부분에 비해 건축부분의 공사시장이 활성화되어 있으며, 이중 옥상층과 지하층에 적용되는 표면보호마감공사가 전체 방수시장의 95% 이상을 차지함.

(2) 국외 시장분석 및 산업동향

- 중동 국가의 정치 변화를 비롯하여 미국 신용등급 강등, 유로 존 재정위기 심화 등의 글로벌 악재에도 불구하고, 최근 수년간 해외수주가 증가함 [398억불('07)→476억불('08)→491억불('09)→716억불('10)→591억불('11)]
- 2011년 해외건설 수주는 약 591억불로, 우리나라 총 391개사가 94개국에서 623건 591.32억불을 수주함 (지역별로는 중동 295억불(50%), 아시아 194억불(33%), 중남미 66억불(11%)이며, 공종별로 플랜트 432억불(73%), 건축 79억불(13%), 토목 58억불(10%)로 2010년 UAE 원전(186억불) 제외 시 역대 최고 금액을 수주함), 2012년의 해외건설수주 실적은 10월 현재 약 416억불 정도임.

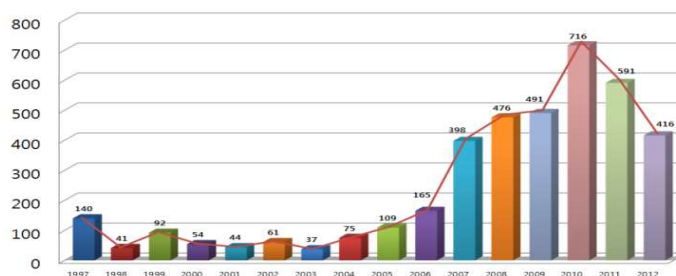


그림 10. 해외건설 시장 계약현황

1) 자료 : 대한건설협회(2011년 하반기), 한국건설산업연구원(2012년 전망) 자료 인용

표 4. 공종별 수주실적

(단위: 백만불, %)

공종	1965.1.1 ~ 현재		2010. 12. 31		2011.12.31		증감율 (금액)
	누계건수	누계금액	건수	금액	건수	금액	
계	8,402 (100.0)	479,980 (100.0)	593 (100.0)	71,579 (100.0)	623 (100.0)	59,132 (100.0)	-17.4
토 목	1,812 (21.6)	90,121 (18.8)	61 (10.3)	4,124 (5.8)	78 (12.5)	5,757 (9.7)	39.6
건 축	2,686 (31.9)	110,534 (23.0)	167 (28.2)	7,724 (10.8)	158 (25.4)	7,933 (13.4)	2.7
산업설비	1,391 (16.6)	260,336 (54.3)	105 (17.7)	57,285 (80.0)	110 (17.7)	43,205 (73.1)	-24.6
전 기	614 (7.3)	10,222 (2.1)	42 (7.1)	770 (1.1)	46 (7.4)	1,068 (1.8)	38.7
통 신	107 (1.3)	2,618 (0.5)	19 (3.2)	458 (0.6)	10 (1.6)	61 (.01)	-86.7
용 역	1,792 (21.3)	6,149 (1.3)	199 (33.5)	1,218 (1.7)	221 (35.4)	1,108 (1.9)	-9.0

- 국외 선진국(미국, 유럽, 러시아, 일본, 중동 등)의 방수산업 동향을 살펴보면 대체적으로 건설시장의 침체로 인한 하락세가 방수산업에도 영향을 미치고 있는 것으로 나타나고 있으며, 저마다 건설시장의 활성화를 위하여 다양한 정책을 수립하고 있음.

(3) 국내외 친환경 건축용 도료 시장현황 및 전망 분석

- 현재 전 세계 도료산업은 이미 성숙기로 접어들었으며, 원료인 석유 재고 감소와 국제유가상승으로 업계는 이윤 감소 국면에 직면함. 도료 업계는 이러한 상황에서 벗어나 제품 가치 증대를 위해 다음과 같은 노력이 필요
 - 자동차 보수용 도료 등 하이테크 제품의 생산에 주력하고 있으며, 주요 제조업체로는 Glasurit(BASF), Dupont, Akzo Nobel, PPG 등
 - 용제 사용량을 줄이는 등 석유의존성을 낮추고, 수성도료 분야를 육성, 새로운 고부가가치 기능성 제품 개발
- 세계의 2014년 전체 도료 및 페인트 생산량 중 건축용(약 49.9%)이 가장 큰 비중을 보이고 있으며, 다음은 산업용(약 36.1%), 기타 공업용, 자동차 OEM용, 도로표지용, 바닥/방수용 등 특수 목적용(14.1%)의 순서로 시장 점유율 확인
- 2012년 전 세계 페인트 소비금액은 1,112억 달러이고, 중량 기준으로 총 3,982만 톤이 사용되어 수요량은 약 10% 성장하여 페인트 수요는 꾸준히 증가하고 있으며, 선진국에서는 친환경 페인트의 사용량이 증가하고 있기 때문에 BCC research에서는 2013년 전 세계 페인트 소비량은 1,169억 달러로 증가할 전망이며, 2018년에는 1,410억 달러에 달할 전망
- 세계의 도료 소재시장은 2012년 619억 달러로 추정되며, 연평균 9.8 %의 성장으로 2016년에는 약 950억 달러에 도달할 것으로 예측되며, 지역별 점유율은 아시아가 42.3 %로 가장 많은 비중을 차지하고 그 뒤를 유럽과 미국이 차지



* 자료: WPCIA, Washington, 2013.

그림 11. 세계 친환경도료시장 지역별 점유율

- 미국 도료시장은 세계에서 가장 큰 시장 규모를 보이고 있으나 이미 성숙기에 접어든 상태로 2011년도 미국의 전세계 페인트 수출은 1,960백만불로 전년대비 10.3 % 증가하였고, 수입은 637백만불로 전년대비 22.3 % 증가하여 1,322백만불 무역흑자를 보이고 있음, 수출단가는 톤당 약 5천불로 수입 단가 약 6천불보다 낮아 미국도 수출에 비해 상대적으로 고부가가치 제품이 수입되는 것을 확인
- 미국 도료시장의 약 45 %(출하액 기준)가 건축물의 내외장용으로 사용되는 건축용 페인트가 차지 하였으며, 다음으로는 분체페인트 등을 포함하는 OEM(Original Equipment Manufacturer)용 페인트 27 %, 특수페인트가 20 %를 차지
- 미국의 페인트업체는 1980년대 초에는 약 2,000개의 업체가 존재 하였으나 대형화, 성숙화가 지속되면서 현재는 600여개 정도의 업체가 영업 활동을 하고 있는 것으로 확인
- 국내 도료산업은 전형적인 내수산업으로 수출비중은 10 %에 불과하며 이는 페인트 제품이 액상형태로 부피가 커서 물류비용이 크고 휘발성을 지닌 물질로 위험 요인이 있기 때문이며, KCC, 노루페인트, 건설화학, 삼화페인트, 한진화학 등이 상해 지역에 진출하는 등 중국과 일본, 베트남과 같은 근거리 국가를 중심으로 수출
- 메이저 제조업체가 시장의 70~80 %를 점유하고 있으며, 기술력과 자금력이 부족한 중소기업은 부가가치가 낮은 제품 개발에 주력 하고 있음. 중소기업의 성장을 위해서는 국가차원에서 기술개발 지원 필요 및 학계와 연구계와의 공동연구를 통한 기술적 자립 확립이 필요

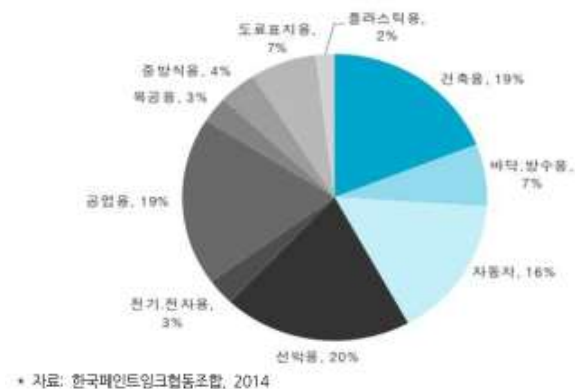


그림 12. 국내 도료시장 용도별 점유율

- 2010년도 국내 도료산업은 4조 5천억원으로 2009년 4조 4천억 원에 비해 2.8 % 증가하였고, 세계 시장 약 1,100 억불의 약 4.0 % 점유. 페인트산업의 내수 경기는 이미 성숙기로 접어들어 있으나, 동남아 등 개도국으로의 수출 등으로 인해 2007년 이후 연간 4.5 % 정도의 성장을 지속
- 국내 도료산업의 생산 규모는 2010년 기준 4조 6천억원으로 전년도에 비해 6.1 % 증가하였으며, 정밀화학전체 생산의 11.8 %를 차지
- 국내도료 시장은 2013년 기준 약 5.5조원으로 추정되며 원료의 70 %를 수입에 의존하는 반면 매출의 90 % 이상이 내수이기 때문에 양적 성장은 이미 성숙기. 단가 역시 범용 건축용 도료를 제외하면 요구되는 기술수준을 충족시킨 상위 5사가 과점적 지위를 누리고 있고 2013년부터 하락한 원자재 가격은 도료산업의 수익성에 장기적으로 긍정적
- 국내 도료산업은 건축/공업용(38 %)이 비중이 가장 높으나 150여개의 군소 업체가 난립해 경쟁이 치열하며, 그 외 선박용(20 %), 자동차용(16 %), 바닥/방수용(7 %), 도로표지용(7 %), 중방식용(4 %) 등이 대부분으로 건축용 외에는 대부분 진입장벽이 높은 것으로 분석

- 대표적인 생산업체로는 KCC, 삼화페인트, 노루페인트, 건설화학, 조광페인트 등 상위 5개사의 점유율이 80 %인 과점체제를 형성하고 있는데 이들은 자동차/조선/IT/목공용 등 각 시장에서 입지가 공고하지만 전후방 산업의 영향이 큼
- 국내 도료산업은 지구온난화와 새집증후군 등 석유화학 산업의 문제 해결 의식이 제기되며 고기능/친환경 도료에 대한 기술 요구가 커지고 국내 도료업체의 범용 도료기술은 선진국과 대등한 수준이나 고기능/친환경 기능의 산업용 특수 도료기술은 외국 선진기업과 JV(합작투자) 형태로 도입

표 5. 도료분야 국내 시장현황 및 전망

(단위 : 억원)

주요품목	2013	2014	2015	2016	2017	2018	성장률(%)
친환경 도료	7,325	7,988	8,760	9,742	10,724	11,706	9.1
세라믹 도료	730	790	880	970	1,060	1,150	8.7
광전자 및 열적도료	2,197	2,368	2,805	3,425	4,045	4,665	17.1
물리화학적 도료	7,337	7,987	8,685	9,465	10,245	11,025	8.4

* 자료: KISTI MARKET REPORT, Vol. 1 Issue 2012, 2009~2013년 예상치 기준 추정, KISTI MARKET REPORT, Vol. 1 Issue 2012, 2009~2013년 예상치 기준 추정. 한국페인트잉크공업협동조합 2011년 페인트 성분별 생산실적(2012), 씨스켄닷컴(주) 최신 국내 및 세계의 도료(Paints & Coatings)시장 및 환경규제 현황 보고서(2006), 산업연구원, 관세 청(2008), BCC Research (2011) Global Markets and technologies for Paints and Coatings, 통계청 광업제조업 조사(2012), 한국염안료공업협동조합(2008~2010), (염료 5.9% 성장을 2012년부터 추정함).

○ 연구개발과제의 차별화 방안

(중복성) 선행 연구개발과제를 www.kaia.re.kr과 www.ntis.go.kr 등의 인터넷 검색을 통해 조사한 결과는 MOCA 화합물을 대체한 건축용 마감재의 개발은 존재하지 않으며, 현재 관련 기관에서도 이들의 문제해결을 위해 노력하고 있음. 따라서, 중복 가능성 및 별도의 차별화 방안은 해당되지 않음.

(차별성) 기존의 MOCA 대체물질은 외산으로 5 ~ 6 배 이상의 고가로 수입되어, 사용되고 있으나, 비싼 원재료 가격에도 불구하고 폴리우레탄, 에폭시 바닥재의 경도를 만족하지 못하여 도막의 박리 및 파단, 마모 등에 대한 하자가 빈번하게 발생되고, 도막의 황변도 심하게 발생되어 현장 적용에 어려움을 있음.

특히, 국내 건축용 도료 제조산업에 적합하지 않은 대체물질의 사용으로 소비자의 혼란이 지속되고 있어, 현장에서 요구하는 물성을 만족하는 신규 원료와 제품을 개발하고자 함.

표 6. 기초 연구를 통한 MOCA 대체물질이 적용된 바닥재의 물성 비교(KS F 4937 기준)

구분	단위	기존 MOCA 사용	기존 MOCA 대체원료 사용	개발 대체원료
내충격성능	-	양호	강도 미흡으로 불량	양호
부착성능	N/mm ²	1.2 이상	0.8 이하	1.5 이상
경도	Shore A	95 이상	60 이하	95 이상
가사시간	hr	1 이상	0.4 이하	1 이상
윤하중 저항 성능	300 kg, 80 000회	3 mm 이하	10 mm 이상	3 mm 이하
저장안정성	개월	6 이상	1 이하	6 이상
할로겐 성분	-	검출	미검출	미검출
도막 황변	급	3	1	4

현재까지 폴리우레탄 바닥재에 MOCA 대체 물질 적용시 경도 60A 이상 발현 및 기존 MOCA 만큼의 가사 시간 확보가 어려우며, MOCA 대체원료는 대부분 액상 타입으로 동결기 결정화되어 사용이 제한적임.

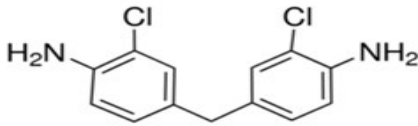
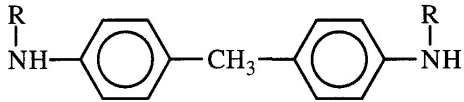
기존의 MOCA 물질이 대체된 폴리우레탄 바닥재는 단순 외산을 수입하여 사용하거나, 여러 가지의 아민화합물을 혼합하여 사용하였으나, 본 연구에서는 상기의 방법으로도 해결하지 못한 요구물성을 화학적 반응으로 신규 원료를 합성공정으로 개발하고, 이들을 기존 바닥재와 동등이상의 물성을 발현하는 건축용 소재를 개발하는데 차별성이 높음.

2) 연구개발과제의 년차별 목표

2-1. 연구개발의 최종 목표

가. 연구 개발의 최종 목표 및 최종 성과물

1) 최종목표

구분	내용
최종 목표	건축용 콘크리트 표면 마감재의 액상 도료 경화를 위해 필수적으로 사용되는 MOCA(4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline))의 환경유해물질 지정에 따른 대체 물질 개발과 이를 이용한 친환경 건축용 콘크리트 표면 마감 시스템 개발 ○ MOCA 대체 Halogen free 아민화합물 개발 ○ Non-MOCA 건축용 콘크리트 표면 마감 시스템 개발 ○ 하도 및 상도의 상용화 기술 개발 ○ 건축용 바닥재 강도 및 경도(95A 이상) 물성향상 기술 ○ 윤하중 마모도 성능평가를 통한 소재 안정화 기술 개발 ○ 장기 옥외폭로성능평가를 통한 실증화 연구
세부 목표	○ MOCA 대체물질 개발 - 기존 물질의 단순 혼합이 아닌 화학적 반응에 의한 4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)의 대체 신규 원료 개발 - 환경적인 문제를 야기시키는 Cl 원소를 배제한 화학적 구조 설계 - Isocyanate와 상온경화 가능 및 Polyol에 용해성이 양호한 물질 합성 - 냄새 및 황변색 저감을 위한 분자량 조절 최적화 - 장기적인 저장안정성을 확보하기 위한 Tg를 고려한 화학 조성 확립 - 수지의 반응속도 조절을 위한 가사시간과 경화시간 조절이 가능한 대체 물질 개발 - 국내 도입 가능한 외산대비 경제성 분석을 통한 사업화 연구  그림 13. 메틸렌비스옥시클로로아닐린(MOCA)의 구조  그림 14. 대체물질의 예상 구조 ○ MOCA 대체 콘크리트용 표면 마감 시스템 개발 - 중도 개질에 대한 하도 및 상도의 상용화 기술 개발 - 기존 바닥재 대비 가사시간 95 % 이상 발현 가능한 도료 개발 - 도막의 경도 95A 이상으로 부착강도 및 마모성능 향상 - 냄새 및 황변색이 저감된 도료 개발 - 도료의 계절적 저장안정성 6개월 이상 확보된 배합 최적화 - 종합적인 물성 검토 및 현장 적용을 통한 품질 검증 - 기존 외산 대체물질의 적용 한계인 주차장 바닥재 개발[KS F 4937] - 콘크리트 표면 마감 시스템의 종합적인 성능평가 ○ 친환경화형 콘크리트 보호용 액상도료의 옥외 실증 평가방법 연구 - 슬래브, 벽체 등 적용환경에 대한 장기 폭로를 통한 현장 적용성 검토 및 분석 - 강도에 따른 윤하중 마모 및 부착강도 향상 - 수밀, 방식 등에 대한 저항성 평가 - 장기내구성을 고려한 촉진반복시험 개발 - 시스템의 종합적인 성능평가에 따른 공법 설계 - 품질관리 및 시공 매뉴얼 작성 - 적용 현장에서 요구하는 물성 구현 기술 - 도료의 저장 안정화 기술 설계

■ 최종목표의 성격

본 연구는 국내 콘크리트 건축물, 강재 구조물 등에 많이 사용되고 있는 우레탄, 우레아, 에폭시 수지계 표면 마감재에 현재까지 유해물질은 MOCA 아민계를 경화제로 사용되고 있어, 환경부에서 유해물질 지정과 취급제한 물질로 지정함에 따라 국내 도료제조사와 관련 조합에서는 해결방안을 모색하고자 노력하고 있으나, 대안을 제시하지 못하고 있는 실정임.

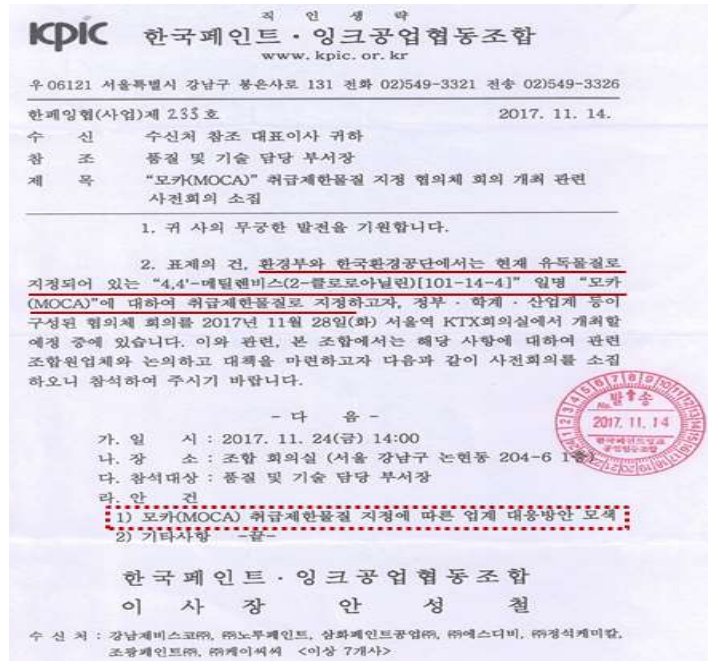


그림 15. MOCA 취급제한물질 지정에 따른 업계 대응방안 모색 참석 공문

따라서 아직까지 국내에서는 진행되지 않은 MOCA 대체 물질의 개발과 기존 대체물질의 한계 물성을 극복하고자 장기적인 옥외폭로시험 등의 정량화된 성능평가로 적합한 공법을 제공하고자 함.

■ 설정근거

본 신청기술은 CO₂ 환산 농도에는 모든 온실가스에 할로겐 가스와 대류권 오존이 포함되어 이산화탄소 배출량의 범위를 정량화하기 위해서 비-이산화탄소를 함께 고려하였음(IPCC 제5차 평가 종합보고서 중 정책 결정자를 위한 요약보고서, 제40차 IPCC 총회, 2014.11.01).

또한, 할로겐 화합물은 광학스모그 원인물질, 발암성 등의 유해물질, 지구 온난화와 성층권 오존층의 파괴 원인 물질, 대기중 악취물질 등 대기환경오염에 관련되어 있는 휘발성 유기화합물에 포함되어 환경 및 인간의 건강에 직접적으로 유해한 물질로 분류되어 있음(엔지니어링 플랜트 표준용어집).

할로겐 화합물은 팔우설(Octet theory)에 의하여 최외각 전자가 홀로 존재하여 안정한 구조를 위해 반응성이 매우 커서 다양한 화합물을 만들어 인류의 생존을 크게 위협하는 대표적인 물질임.

그림 17과 같이 오존의 생성은 산소 원자의 농도에 크게 영향을 받는데, 할로겐화합물은 대기중에서 자외선에 의해 분해되어 Cl이 생기고 오존과 반응해 생성된 ClO가 산소 원자를 제거하면서 오존의 생성 속도를 저하시켜, 지구 온난화를 가속화시킴.

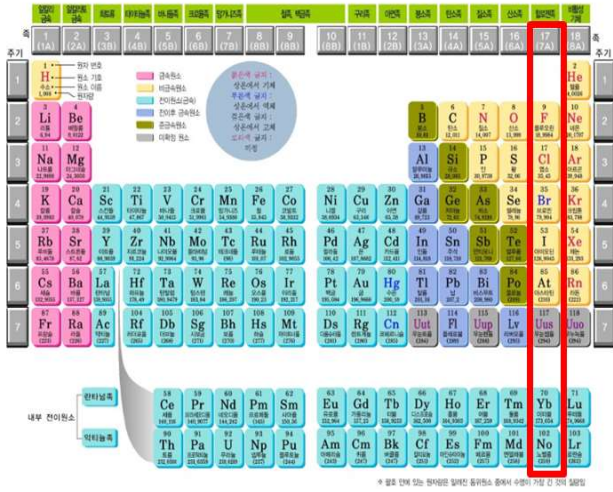


그림 16. 할로겐 원소가 포함된 원소주기율표

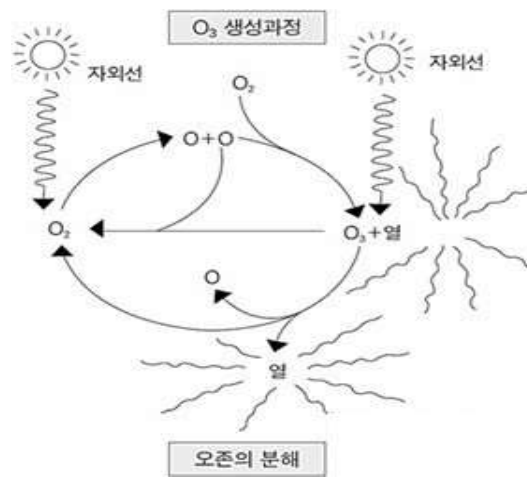


그림 17. 할로겐(Cl)의 오존 분해 과정

(위험극복 방법) MOCA는 아민계 화합물로 장치산업에서도 숙련된 기술이 요구되는 제품으로 개발자의 전문 지식과 경험이 매우 중요한 과제임. 따라서, 기존 MOCA 대체물질을 개발하기 위해서는 응용제품인 고분자 소재의 인장, 인열, 강도에 대한 고분자 한계영역의 메커니즘을 극복할 수 있는 능력이 필요함.

따라서, 본 연구의 제안자는 개발과정에서 예상되는 화학적 반응 및 구조의 설계를 수십년간 시행착오를 경험하여, 체계적인 원인 분석과 해결방안을 제시하고, 재실험 및 재현성을 통하여 사업화까지의 연구를 수행할 수 있음.

2) 최종성과물

- 지식재산권 2건
- 유해물질 대체 및 콘크리트 표면 보호 시스템 시제품 2건
- 학술발표 3편, 논문투고 2편
- 품질관리지침서 1건, 현장시방서 1건
- NET 설계(안) 1건

나. 최종성과물의 기술성숙도 설정근거

- 기술개발 성숙도

구분		연구 착수	연구 종료	단계별 설명	
기초연구 단계	TRL 1	☐	☐	TRL 1	이론적 연구단계
	TRL 2	☐	☐	TRL 2	기술적 개념정립 단계
실험 단계	TRL 3	☐	☐	TRL 3	실험적 증명 단계
	TRL 4	☐	☐	TRL 4	실험실 성능평가 단계
시작품 단계	TRL 5	■	☐	TRL 5	유사환경 시험 단계
	TRL 6	☐	☐	TRL 6	유사환경 기술시험 단계
실용화 단계	TRL 7	☐	☐	TRL 7	실제환경 시작품 데모 단계
	TRL 8	☐	■	TRL 8	시제품 설치 및 성능시험 단계
사업화 단계	TRL 9	☐	☐	TRL 9	현장적용/사업화 단계

○ 최종성과물의 기술성숙도 설정근거

최종성과물	기술성숙도(TRL)		설정근거
	연구시작시	연구종료시	
지식재산권 2건	5	8	-(연구시작시)실험실규모의 유해물질대체 기술개발 -(연구종료시)2차년도 특허출원 2건, 3차년도 등록 2건
유해물질 대체 및 콘크리트 표면 보호 시스템 시제품 2건	5	8	-(연구시작시)실험실규모의 콘크리트 보호시스템 개발 -(연구종료시)보호시스템의 신뢰성 평가 및 검증완료
학술발표 3편, 논문투고 2편	5	8	-(연구시작시)학술발표 및 논문투고 준비단계 -(연구종료시)국내 학술지 발표 3편, 논문투고 2편
품질관리지침서 1건, 현장시방서 1건	5	8	-(연구시작시)실험실규모의 품질관리, 시방서 작성 준비단계 -(연구종료시)현장평가를 통한 품질관리지침서 1건, 현장시방서 1건 확립
NET 설계(안) 1건	5	8	-(연구시작시)실험실규모의 신기술성 확보단계 -(연구종료시)연구실적 및 신뢰성 검증결과로 NET 설계(안) 도출

실험실 규모의 테스트 결과 및 Mock-up Test의 차이점을 명확한 분석하여 실제 사용환경에서 발생될 수 있는 하자요인을 줄이고 환경적인 유해요소를 검증하여 시스템을 설계하며 최종 결과물 시스템의 구성요소들이 통합되었을 경우 최적의 성능발현을 위한 실증화 연구와 성능방법을 개발 및 검증하기 위한 단계임. 또한, 개발 기술이 실제 현장에서 구현 될 수 있도록 적합한 신뢰도를 갖추어 수요자 또는 국민의 사회이슈를 해결하고 발전시키는 단계임.

구분	연구개발목표	핵심 연구개발성과 (연구개발성과물)	현재 국내·외 기술수준	연구개발 목표치	목표치 설정 근거	가중치 (%)
1년차 (2019)	MOCA 대체 원료 개발	최적의 원료 기초 연구	2	8	유해 물질 대체 기술개발	10
		기존 원료별 성능평가 분석	3	8	유해 물질 대체 기술개발	10
	환경친화형 콘크리트 표면 마감재 강도 향상 기술 개발	해외 선진 공법 및 평가방법 조사	4	8	선진 공법 비교	5
		현장적용에 따른 기존 표면 마감재의 성능평가	4	8	실험실규모의평가	10
2년차 (2020)	MOCA 대체 아민계 화합물의 안정화 기술	시제품 선정에 위한 조성비 정량화 설계	2	8	신기술성 확보단계	10
		개발 원재료별 성능평가	2	8	실험실규모의평가	10
	옥외폭로성능평가를 통한 실증화 연구	장기옥외폭로성능시험 실시	3	8	신뢰성 평가	10
		축진 열화조건과 상관관계 비교 검토	4	8	검증완료	5
3년차 (2021)	환경친화형 콘크리트 표면 마감재 강도 향상 기술 개발	시제품의 시공을 위한 적절한 공법 설계	4	8	콘크리트 보호시스템 개발	10
		중도 개질에 따른 하도 및 중도의 상용화 기술 개발	4	8	Mock-up Test	10
	옥외폭로성능평가 분석 및 상용화 방안 연구	현장적용 또는 Mock-up 시험을 통한 실증화 검증	3	8	품질관리서 작성	5
		현장성 평가를 통한 시공기술 매뉴얼(안)작성	4	8	시방서 작성	5

2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행 내용

1) 1차년도

1. 폴리우레탄계 바닥재

폴리우레탄계 바닥재는 폴리우레탄수지의 특성을 이용하여 이음새 없는 바닥재로서 사용된다. 폴리우레탄 구성방법에 의하여 1액형과 2액형이 있고, 1액형은 습기경화형을 주로 사용하고 2액형은 polyol을 주성분으로 하는 활성수소함유 화합물과 polyisocyanate 조성으로 사용되며, 1액형의 습기경화형을 두껍게 도장하면 공기중 수분에 의해 발포의 염려가 있으므로 두꺼운 도장에는 맞지 않으나 2액형의 무용제형은 보통 두께에 제한이 없는 대신에 물성상 표면경도를 충분히 내기 어렵다. 그러나 충전제, 촉매, 조제를 적절히 배합한 polyol을 주성분으로 하는 주제는 자유로히 경도를 폭넓게 조정할수 있고 표면은 내마모성이 좋은 바닥재를 만들수 있다. 바닥재로 사용되는 대표적인 3종류에 대해 비교하면 다음과 같다.

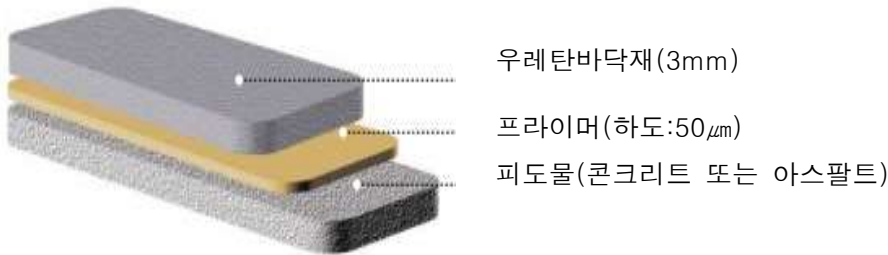
표 7. 바닥재 종류

구분	우레탄계	폴리우레아계	에폭시 레진물탈
수지 Type	우레탄계수지	순수 폴리우레아계	에폭시계수지
도장 시스템	하 도 : 50 μ m 중 도 : 3mm 상 도 : 45 μ m	하도 : 50 μ m 중도 : 2mm 상도 : 45 μ m	하도 : 50 μ m 중도 : 5mm 상도 : 50 μ m
도장 방법	흠손, 전용레기	전용 스프레이장비 사용	흠손
도막 두께	3~5mm	2mm	3~5mm
단가 (원/㎡)	26,069원/㎡	29,276~37,526원/㎡	26,878원/㎡
인장 강도	45(Kgf/cm ²)	140~210(Kgf/cm ²)	200(Kgf/cm ²)
인열 강도	20(Kgf/cm ²)	100 (Kgf/cm ²)	-
경도	82 $\pm$ 5(ShoreA)	95 (ShoreA)	82(듀로미터경도계 HDD)
내마모성	1 Kg 1000회시 200 mg	1Kg 1000회시 20~40mg	1 Kg 1000회시 100 mg
신장율	300%	350%	2%
내약품성	황산2% 7일 침적=이상없음 NaOH포화용액7일 침적=이상없음	10%황산12개월 침적=이상없음 10%염산12개월 침적=이상없음 10%NaOH 12개월 침적=이상없음	
방수성	방수성능 있음	방수성능 우수	방수성능 없음
특 징	1.유연한 탄력성 및 충격 흡음성이 좋다. 2.견고한 도막과 내마모성이 뛰어나고 보행감이 우수하다. 3.색상 및 도막두께 조절이 자유롭다. 4.방진성 및 내오염성이 우수하다. 5.반응성 도료로 가사시간에 제한을 받는다. 6.습기에 민감하여 보관에 주의해야 한다. 7.상대적으로 인장강도 등의 제반 물성이 떨어진다. 8.주차장 적용시 타이어 마찰음 발생	1.인장, 인열강도 및 신장률, 내마모성, 내충격성, 내오염성, 내한성 등 우수 (하중을 많이 받는 경우에 유리함) 2.탄력성, 흡음성, 보행감이 우수 3.크랙추종성이 우수하며 Spattering 도장으로 타이어 마찰음이 없으며 샌드살포로 경사면 미끄럼방지 기능부여가 가능하다. 4.초속 경화형으로 수직벽면 및 경사면 시공이 가능하며 도장완료 30분 이후 차량통행 가능 5.온도 및 가사시간에 영향을 받지 않는다. 6.색상선택이 자유롭다. 7.전용 스프레이 장비가 필요하다. 8.가격이 비교적 고가이다.	1.내마모성, 내약품성, 내충격성이 우수. 2.미끄럼 방지 기능이 있는 도막 형성. 3.요철면이나 경사면에 시공가능. 4.우레탄 바닥재와 유사하게 가격이 저렴하다. 5.반응성 도료로 가사시간에 제한을 받는다. 6.옥외 폭로시 변색 및 쇼킹이 발생할 수 있다. 7.방진성능 및 내오염성이 상대적으로 떨어진다. (크랙 추종성 불량) 8.하중을 많이 받는 경우에 유리함.

2. 프라이머 제조연구

(1) 습기경화형 폴리이소시아네이트 우레탄 바인더(접착제)

우레탄계 바닥재의 도장시스템은 통상 다음과 같이 구성된다.



폴리우레탄 바닥재의 프라이머는 통상 1액형의 습기경화형 폴리우레탄을 사용한다. 국내에서 사용하는 습기경화형 1액형 폴리우레탄수지는 점도 및 NCO 함량을 조절하여 사용하여야 한다. 습기경화형 폴리우레탄수지 접착제를 프라이머로 사용할 경우, 온도 및 습도가 뚜렷하게 구별되어 4계절이 나타나는 우리나라에서는 이들의 기본 특성을 이해하여 계절에 따라 배합비를 다르게 하여야 한다. 폴리우레탄수지 접착제로는 가격이 저렴한 디이소시아네이트로계의 TDI와 crude MDI가 널리 사용되고 있다. 폴리올로서는 분자량이 다른 폴리프로필렌 글리콜을 조합하여 기온 및 습기의 영향을 고려하여 최대한의 접착 효과가 나타나는 접착제를 선정하여 사용하여야 한다. 또한, 작업성을 고려하여 24시간 내에 경화가 이루어져야 하기 때문에 경화촉매를 사용할 수 있는데, 일반적으로 디부틸틴디라우레이트 등의 주석촉매를 널리 사용하고 있다.

습기경화형 1액형 폴리우레탄수지는 실링재, 방수재, 접착제 및 도료 등에 사용되는 페이스트상 혹은 점성 용액상의 재료로써, 습기경화형은 폴리머 말단에 가지고 있는 이소시아네이트기가 공기 중의 수분과 반응하여 카바믹산을 거쳐 아미노기를 생성하는데, 이것이 다른 이소시아네이트기와 반응하여 경화한다. 이때 이산화탄소가 부생물로 발생할 수 있는데, 이산화탄소가 서서히 발생할 경우에는 우레탄 재료 중에 확산되기 때문에 문제가 되지 않으나, 다량의 수분이 포함되는 경우에는 이산화탄소가 격렬히 발생하여 경화물 중에 기포가 잔재할 수가 있다.

이런 문제를 해결하기 위해 습기와 먼저 반응하여 경화제로 작용하는 여러가지 물질들이 보고되고 있어, 이들을 사용하여 이산화탄소의 발생을 제어하고 있다. 발생하는 이산화탄소를 제어하기 위해서 부가되는 첨가제의 문제점으로는 경화가 지연되거나 저장안정성이 나빠지는 단점이 있으나, 이들은 주석촉매 보다 활성화되어 가수분해가 촉진되는 것으로 알려진 옥사졸리딘은 염산, 카르본산 등의 산촉매, 디부틸틴디라우레이트 등으로 해결할 수 있다.

접착제로는 하지의 종류에 따라 습기경화형 1액형 폴리우레탄수지와 2액형 폴리우레탄수지를 사용하는데, 계절에 따른 포장재의 작업성과 물성을 고려하여 온도와 습도에 따라 점도와 NCO 함량을 조절하여 사용하게 되며, 주로 사용되는 것은 습기경화형 1액형 폴리우레탄수지이다. 폴리머 말단에 가지고 있는 이소시아네이트기가 공기 중의 수분과 반응하여 부생물로 발생하는 이산화탄소를 억제함으로써 콘크리트 포장재의 기공을 줄여 우수한 물성과 접착력을 갖도록 이산화탄소 제어 물질을 첨가하고 경화속도를 조절하기 위해서 산촉매형 경화 촉진제를 부가하게 된다.

따라서, 폴리우레탄 접착제와 경화촉진제의 온도와 습도에 따른 특성을 고찰하여 우리나라의 계절에 따라 변화되는 환경에 적절한 방법으로 시공하기 위해서 다음과 같은 성분의 우레탄 접착제, 경화촉진제에 대한 실험을 하였다.

습기경화성 폴리우레탄수지는 각종 히드록시기와 디이소시아네이트 화합물로부터 만들어진 프리폴리머로서 분자중에 유리 이소시아네이트기를 가지고 있으며, 폴리올 경화형 및 촉매 경화형 프리폴리머에 비하여 분자량이 높은 것이 특징이다. 또한 최종 도막 성능은 사용되는 폴리올과 이소시아네이트에 의해 결정되고, 우레탄 결합과 탄소결합을 함유한 폴리우레탄수지에 있어서 수분의 첨가에 의해 탄소 결합량을 변화시킨 경우 수분 함량에 의해 고분자의 동적 탄성률에 영향을 미친다. 우레탄 결합에 비해 탄소결합은 응집성이 크고 또한 뷰렛(buret) 결합으로 인한 가교도의 증가에 의해 탄성률 및 기계적 강도가 높고 질기며, 내마모성이 우수한 경화도막을

형성한다. 그러나 toluene diisocyanate(TDI)와 같은 휘발성의 이소시아네이트가 존재하여 안전 위생상과 대기 오염의 문제점이 있으므로 유리된 휘발성 이소시아네이트가 존재하지 않도록 하여야 한다. 이 외에도 습기경화형 우레탄수지 도료로 무항변형의 습기경화형 우레탄 도료의 요구가 늘어나고 또한 건조성 개량에 많은 연구가 진행되고 있다.

경화반응은 상온경화형으로 즉, 1액형 폴리우레탄수지가 대기중의 습기에 의해 isocyanate와 물과의 반응에 의해 생성하는 아민이 실제적으로 관여하는 것으로 도막의 형성과정은 아래의 그림과 같이 생성된다.

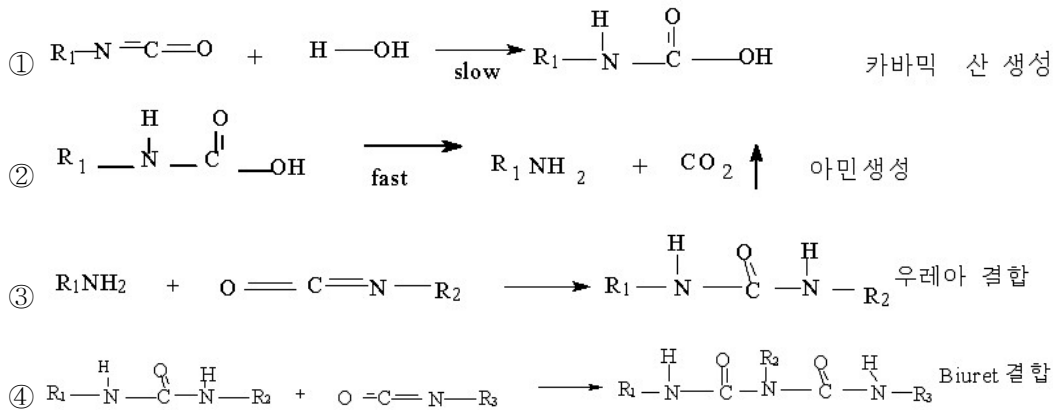


그림 18. 폴리이소시아네이트의 습기경화 기구

습기경화형 polyisocyanate는 ①~④의 반응이 실제로 도막의 경화반응에 기여하고 있다.

단 ①의 carbamic acid의 생성반응에 비해 ②의 carbamic acid의 탈탄소 분해반응이 현저히 빠르므로 물과 isocyanate와의 반응으로 생성하는 carbamic acid는 그대로 있지 않고 바로 ②의 탄산가스 발생을 동반하는 아민 생성반응으로 진행된다.

따라서, polyisocyanate의 습기경화 반응의 제1단계는 겉보기로는 ②의 탄산가스 발생을 동반하는 아민 생성 반응으로 볼 수 있다.

또 실제 도막의 경화는 ③의 요소결합 생성 또는 ④의 biuret 결합(요소결합 2개)생성으로 가교반응이 일어난다. 이 때문에 이러한 종류를 습기경화형 폴리우레탄수지라고 부르고 있지만 실제로는 우레탄결합(R-NH-CO-R')를 생성하지 않으면서 폴리우레탄수지라고 부르는 것은 바인더로서 polyisocyanate를 사용하므로 폴리우레탄수지와 같이 취급하고 있다.

Polyisocyanate는 단순한 이소시아네이트 화합물을 바인더로 이용하는 경우는 없고 대부분 폴리올과 부분 우레탄화 반응으로 말단에 -N=C=O기를 가진 올리고머가 이용되고 있다.

도료로서의 도막의 성능은 사용되는 polyol과 polyisocyanate에 의해 결정된다.

위의 습기경화 기구 그림과 같이 습기경화형 우레탄수지에서 물 1분자는 isocyanate기 4개와 반응하여 도막을 형성할 가능성이 있으므로 소량의 습기라도 존재하면 경화반응이 진행된다.

따라서, 프리폴리머는 습기에 민감하므로 취급에 주의할 필요가 있다.

개봉후의 pot-life(가사시간)는 2액형과는 다르며 개봉하면 바로 습기가 침입하여 개봉한 그대로 방치할 경우 가사시간은 2~7일 정도이지만 필요한 양만큼만 내어쓰고 바로 밀봉하면 침입한 약간의 수분이 전부 반응한 후 장기간 보존이 가능하다.

착색법으로는 우레탄 prepolymer가 활성수소와 쉽게 반응하므로 안료 중의 수분이나 안료분산 중 습기의 침입으로 인한 착색이 어려운 점이 있지만, slurry grinding법, 공비법, 수분을 흡수하는 첨가제를 사용하는 방법 등으로 착색하며 또한 활성수소가 가능한 적은 오일 등으로 토너(tonner, mill base)를 만들어 사용직전에 prepolymer와 혼합하는 방법도 실용화 되어있다.

습기경화형 폴리우레탄 도료의 용도는 고내구용, 상재(床材), 천연피혁, 일반 목공용, 콘크리트, 낚싯대 등에 사용되고 있다.

습기경화형 우레탄에서 polyol의 영향으로 poly triol에 분자량 1180g/mol의 poly diol을 배합하여 diol 배합량과

TDI 과잉율에 따른 영향을 조사하여 저장안정성의 결과와 도막의 경도에 대한 결과를 각각 아래의 표들에 나타내었다.

표 8. 폴리디올의 배합량과 TDI의 과잉율에 따른 저장안정성

Polydiol 배합량(%)	TDI의 과잉율(%)			겔화 시간(일)
	150	175	200	
0	겔 화	겔 화	유 동 성	2
4	겔 화	겔 화	유 동 성	4
8	겔 화	겔 화	유 동 성	4
16	-	-	-	11

표 9. 폴리디올 배합량에 따른 도막의 Sward Rocker 경도

Polydiol 배합량(%)	TDI의 과잉율(%)					
	150	175	200	370	400	430
0	51.7	53.7	53.6	51.8	54.6	55.9
4	49.3	49.8	49.5	49.5	51.0	49.9
8	43.6	48.3	48.8	48	47.9	47.9

표 10. 폴리트리올 분자량에 따른 도막의 Sward Rocker 경도

Polytriol	Triol / TDI의 몰비							
	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3
698	20	27.3	44.0	28.7	49.0	38.3	43.7	47.6
930	2.7	5.7	12.7	17.8	30.6	38.3	37.7	50.3

따라서, isocyanate와 polyol로부터 adduct prepolymer를 만들 경우에는 폴리올의 hydroxy기 전부를 완전히 우레탄결합으로 만들고 또한 말단에 isocyanate기가 잔존하도록 NCO/OH의 비를 조정할 필요가 있다. 그러나 TDI와 같은 휘발성의 polyisocyanate가 존재하면 안전위생상과 대기오염의 문제점이 있으므로 유리된 휘발성 polyisocyanate가 존재하지 않도록 하여야 한다.

Prepolymer의 polyether 연쇄를 길게 하고 NCO 당량을 크게 하면 도막의 유연성과 내마모성은 좋게 되지만 역으로 경도나 내용제성이 떨어진다.

그 이유로는 polyurethane 도막을 형성하는 폴리머 분자단위(반복단위)의 회전운동과 관계가 있다. 즉 가교간 분자량이 크게 되면 속박이 완화되어 자유운동을 하기가 쉬어지기 때문에 polyether화 시에 adduct에 사용되는 polyol의 사슬길이를 조절하여 원하는 도막성능을 나타낼 수 있는 수지를 얻을 수 있다.

이 경우 isocyanate기로서 TDI와 같은 방향족 polyisocyanate를 사용하므로 방향족으로 인한 강직성(剛直性)도 얻을 수 있다.

(2) 시험 방법

폴리우레탄 프라이머의 접착제 및 경화촉진제의 종류와 함량에 따른 물성변화를 측정하기 위하여 아래와 같이 시험을 실시하였다. 이때 각 실험은 $23 \pm 3^\circ\text{C}$ 의 조건에서 실시하였다.

1) 시험 재료

본 실험에 사용한 polyol류는 표 11과 같이 평균분자량이 400~1000의 KPX Chemical사 polyether diol과, 3관능성 triol인 trimethylol propane을 일반적으로 사용하는 것을 그대로 사용하였다. 사용하기 전에 수분을 측정하여 0.05% 이상인 경우는 100°C 에서 진공 탈수하여 사용하였으며, 수산기가를 측정하여 정확한 당량비를 계산하여 사용하였다.

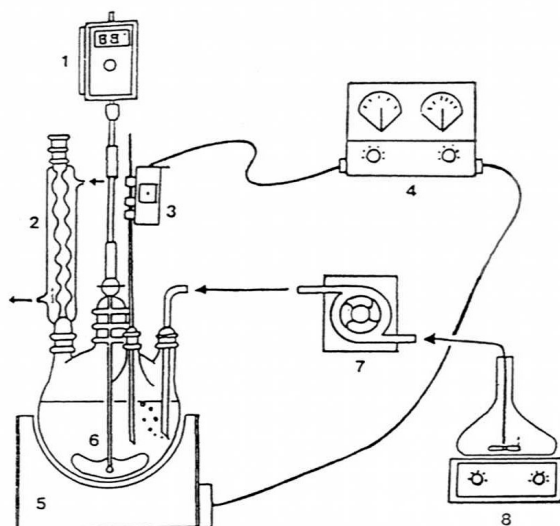
본 실험에서 사용한 isocyanate는 toluene diisocyanate(Lupranate T-80, 한국바스프사)를 -20°C 냉암실에 보관하여 사용하였다. 1액형 폴리우레탄 도막의 기포발생 방지 및 경화속도 조절용으로 사용된 반응성 첨가제는 Junsei 특급시약을 선정하여 사용하였다.

또한, 가소제는 일반적으로 사용되는 공업용으로 NEO-T(애경화학), GL-300 및 GL-500(LG화학)을 사용하였고, 용제류는 xylene, propyleneglycolmonomethylether acetate, ethyl acetate 등을 사용하였다. 가소제는 사용하기

전에 수분을 측정하여 0.05% 이상일 경우 100℃에서 3시간 동안 진공 탈수하여 사용하였으며, 용제류는 단순 증류하여 수분 등의 불순물을 제거한 뒤에 사용하였다. Chain extender(사슬연장제)는 1,4-butanediol(BASF사)을 사용하였다.

2) 합성 방법

합성은 그림 19와 같이 질소주입관, 교반기, 온도계 및 적하조를 부착한 2L 4구 플라스크에 toluene diisocyanate 및 반응촉매로 HCl을 소량 첨가한 후 55~60℃로 승온, 용해시킨 후, 폴리올 및 사슬연장제로 1,4-butanediol과 가소제(GL-300)를 적하조에서 주입하여 동온도에서 3시간 반응을 시킨 후, 반응온도를 80~85℃로 올려 2시간 숙성반응을 시킨 후, ASTM D2572에 의한 디부틸아민 표준용액을 이용한 역적정법으로 확인하였는데, NCO 함량이 이론값에 근접하면 반응을 종료하고 온도를 냉각하고 합성물을 여과 포장하였다. (표 12)



- | | |
|--|-------------------------|
| 1. Mechanical motor | 5. Cooling bath |
| 2. Water-jacketed packed partial condenser | 6. Teflon stirrer blade |
| 3. Thermocouple | 7. Peristaltic pump |
| 4. Therm-O-watch electronic controller | 8. Magnetic stirrer |

그림 19. 실험장치 모식도

표 11. 본 실험에 사용된 polyol 및 물성

구 분	PP-400	PP-1000	TMP
OH Value	265~295	108~116	1264
점 도 (30℃/cps)	50~90	130~170	flake
산 가 mgKOH/g	0.05 이하	0.04 이하	0.02 이하
수 분(%)	0.05 이하	0.05 이하	0.1 이하

표 12. 1액형 폴리우레탄 바인더 prepolymer 배합표

원료명 시료명	Isocyanate	Polyol	Chain extender	가소제 및 기타	NCO함량 (%)
PC-1	250.3	630.8	18.9	100	4
PC-2	249.4	643.4	7.2	100	5
PC-3	303.2	578.9	17.9	100	6
PC-4	338.5	543.7	17.8	100	7
PC-5	381.4	496.3	22.3	100	8

(3) 결과 및 고찰

1) Isocyanate-terminated prepolymer 합성

Polymer 말단에 반응성이 있는 NCO-group를 남기는 NCO-prepolymer 합성방법은 일반적으로 많이 알려져 있으며, 본 실험에서도 그 방법에 따라 실시하였다. 먼저 toluene diisocyanate는 TDI-80을 사용하였고, polyol은 2관능성 polyether diol인 PP-400과 PP-1000을, 3관능성 triol인 trimethylol propane(TMP)을 사용하였고, chain extender는 1,4-butanediol을 도입하였다.

1액형 폴리우레탄 바닥재용 프라이머는 NCO%가 4, 5, 6, 7, 8인 isocyanate prepolymer를 합성하였다. 이들의 NCO% 측정에는 표준 dibutylamine를 이용한 역적정법을 이용하였으며, 구조분석은 FT-IR(Nicolet co. spectrometer 550)과 FT-NMR(Jemini-Varian, 200MHz ^1H -NMR)를 이용하였다. 여러 분석 결과 중 대표적으로 PC-4의 ^1H -NMR spectrum과 IR을 그림 20과 그림 21에 나타내었다. 즉 NMR spectrum에서는 7.1-7.3ppm과 3.95ppm을 통하여 TDI가 도입되었음을 확인할 수 있었고, IR spectrum에서 3302cm^{-1} 에 우레탄의 NH 피크, 1730cm^{-1} 부근의 우레탄의 C=O 피크, 1610cm^{-1} 에 벤젠고리에 의한 C=C 신축진동, 701cm^{-1} 에 C=C의 굽힘진동, 특히 2275cm^{-1} 의 NCO피크를 확인할 수 있었다.

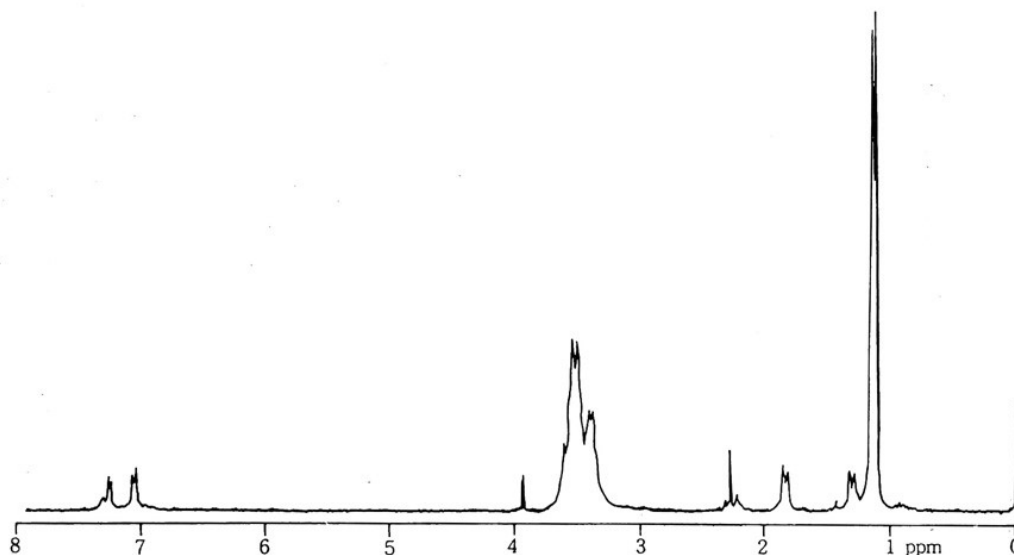


그림 20. PC-4의 NMR 스펙트럼

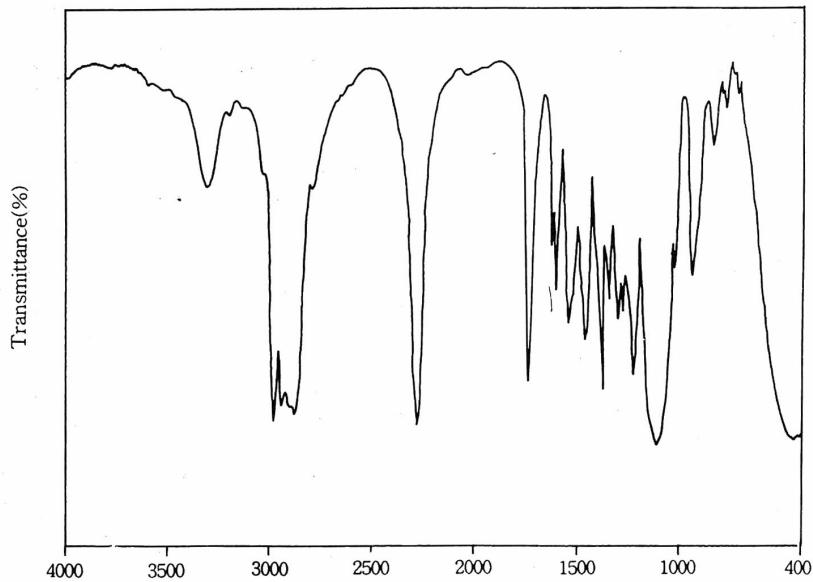


그림 21. PC-4의 IR 스펙트럼

2) 경화시간에 미치는 경화촉진제(촉매)의 영향

NCO 함량이 4, 5, 6, 7, 8%인 isocyanate-terminated prepolymer 100g에 NCO함량에 따른 촉매를 각각 0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5%를 첨가하여 “KS F 4032, 건축용 씰링코팅재의 용도별 성능” 규격의 태그프리 시험 방법에 준하여 지촉경화 시간을 측정하였다.

지촉경화 시간은 경화속도와 유사하다고 볼 수 있으나 이것은 경화속도와는 근본적인 차이가 있다. 예를 들면, 도포량을 얇게(0.5mm이하 정도)하여 여러 번 도포하고자 할 때, 처음 도포하고 어느 시기에 다음 작업을 할 것인가를 결정하는데 매우 중요한 자료가 되는데, 이것은 바로 작업시간과도 직결되는 것으로 경제성과도 관계가 있다고 볼 수 있다. 즉, 지촉경화 시간이 빠를수록 작업시간이 단축되기 때문에 더욱 경제적이다. 따라서, 이러한 지촉경화 시간에 영향을 주는 여러 인자 중에서 가장 크게 지배하는 것으로 알려진 촉매와의 관계를 알아보고자 NCO%별로 촉매를 변화시켜 표 13, 그림 22, 그림 23과 같은 지촉경화 시간을 얻었다.

먼저 그림 22에서와 같이 NCO%별 경화제에 따른 지촉경화 시간을 보면, 촉매 첨가량이 증가할수록 지촉경화 시간은 감소함을 알 수 있었다. 그러나, 2.5% 이상에서는 촉매의 영향이 거의 없는 것으로 나타났다. 이것은 촉매가 isocyanate와 alcohol과의 반응속도에 영향을 주기 때문이며, 2.5% 이상에서는 크게 영향을 주지 않는 것은 2.5% 이상에서는 이미 우레탄 반응이 대부분 진행되었기 때문으로 예측되어 진다.

다음은 경화제별 NCO%에 따른 지촉경화시간을 그림 23에서 보면 NCO%가 증가하면 할수록 지촉경화 시간은 감소하나, NCO 7% 이상에서는 크게 감소하지 않음을 알 수가 있었다. 그 정도에 있어서는 촉매를 전혀 사용하지 않은 경우는 지촉경화 시간이 길어지나, 촉매 2.5% 이상에서는 효과가 두드러지지 않음을 알 수 있었다. 그러나, NCO 8% 이상에서는 촉매의 영향이 거의 없는 것으로 나타났다. 이것은 촉매가 isocyanate와 alcohol과의 반응속도에 영향을 주기 때문이며, 2.5% 이상에서는 크게 영향을 주지 않는 것은 2.5% 이상에서는 이미 우레탄 반응이 대부분 진행되었기 때문으로 예측되어 진다.

표 13. 촉매 첨가에 따른 지촉경화 시간(단위 : 분)

NCO% \ 촉매첨가량 (wt.%)	0%	1.5%	2.0%	2.5%	3.0%
4%	75	43	27	17	15
5%	63	39	26	15	14
6%	52	34	22	13	12
7%	50	30	18	11	10
8%	48	28	16	10	9

최적 배합을 보면, NCO%별 촉매에 따른 지촉경화 시간은 2.5% 이상에서는 촉매의 영향이 거의 없는 것으로 나타났다. 또한, 촉매량에 따라 NCO%에 따른 지촉경화 시간은 NCO%가 증가하면 할수록 지촉경화 시간은 감소하나, 7% 이상에서는 크게 감소하지 않음을 알 수가 있었다. 따라서, 촉매 최적 사용량은 2.5%, NCO%는 7%를 기준으로 하여 겨울철과 여름철에는 변화를 주어서 시공하는 것이 최적상의 우레탄 포장 물성을 나타냄을 알 수 있었다.

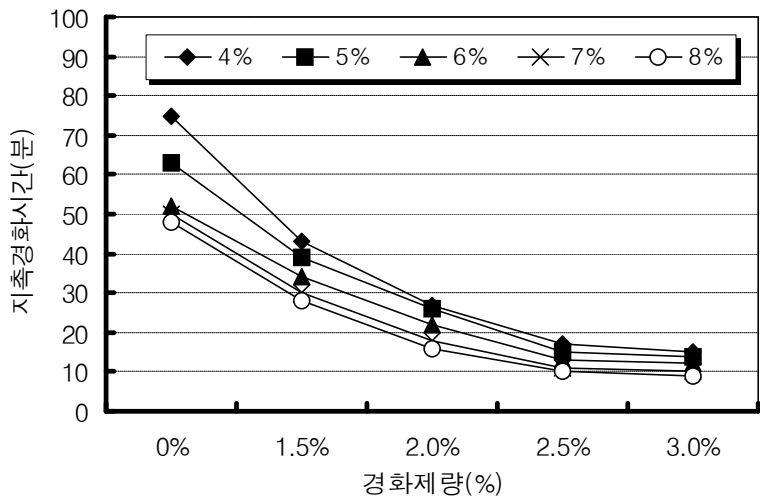


그림 22. NCO%별 촉매 첨가량에 따른 지촉경화 시간

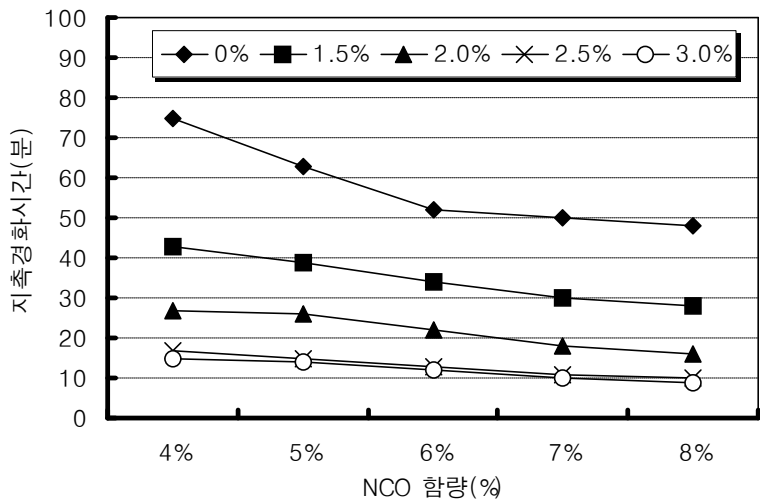


그림 23. 촉매 첨가량별 NCO%에 따른 지촉경화 시간

(4) 결 론

본 프라이머 연구에서는 가장 중요한 요소인 피도물과의 접착성과 작업성을 고려한 경화시간에 중점을 두어 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

본 실험에서 결정한 최적배합을 기준으로 하여 각 계절별 접착제 및 촉매의 사용량을 종합하여 보면, 실험조건인 23℃와 비슷한 여름철에는 NCO함량을 7% 내외, 촉매 사용량은 프라이머용 우레탄수지의 함량대비 기온과 습도에 따라서 각 계절에서의 최적사용량을 결정하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

표 14. 계절별 폴리우레탄 접착제의 점도, 최적 NCO 함량 및 촉매량

계절	연평균기온	연평균습도	1액형 폴리우레탄수지		촉매 최적사용량 (wt%)
			점도 (Stokes, G-H, 25℃)	NCO content(%)	
(MDD-A) 봄, 가을	5.9~18.6℃	약 70 %	Z(22.7 Stokes)~ Z3(46.3 Stokes)	4~6 %	2.0~2.5
(MDD-B) 여름	17.9~24.8℃	약 78 %	Z2(36.2 Stokes)~ Z5(98.5 Stokes)	6~8 %	0.5~1.5
(MDD-C) 겨울	-6.0~7.5℃	약 66 %	X(12.9 Stokes)~ Z1(27.0 Stokes)	3~5 %	3.0~4.0

상기 제조된 100% 1액형 폴리우레탄수지는 콘크리트 표면과의 부착 및 작업성을 고려하여 xylene, propyleneglycolmonomethylether acetate, ethyl acetate 등의 용매를 사용하여 고형분을 35~45wt%로 조정하여 점도가 0.5~2 Stokes이었을 때 로라 및 스프레이 작업성이 양호하였다.

3. 우레탄 바닥재(중도재) 제조연구

(1) 폴리올 경화형 폴리이소시아네이트 수지

폴리우레탄 바닥재의 중도에 사용되는 폴리우레탄수지는 polyol 경화형으로 polyisocyanate 화합물과 폴리올 화합물의 두 성분을 사용직전에 혼합하여 사용하는 2액형의 폴리우레탄수지이다. 2액형의 폴리우레탄수지는 사용 시 혼합을 해야 한다는 불편함은 있지만 1액형에 비해 물성이 좋고 목적에 따라 혼합비를 적당히 조절해서 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 2액형 폴리우레탄수지는 보통 주제와 경화제로 분류되는데 주제는 대부분 폴리올 성분이며 경화제는 이소시아네이트 성분이다. 주제 polyol에는 사슬연장제, 소포제, 경화촉진제, 난연제, 가소제, 침강방지제 등을 혼합한 것이고, 경화제 성분에는 반응성의 이소시아네이트 성분이 들어 있기 때문에 일반적으로 다른 첨가제는 첨가하지 않는다.

표 15. 대표적인 이소시아네이트 화합물의 특성

항목	TDI (T-80)	MDI Pure	MDI Polymeric	NDI	HDI	XDI	IPDI	Hydro genated XDI	Hydro Genated MDI
Molecular Weight	174.2	250.3	360~400	210.2	168.2	188.2	223.3	194.2	262
Specific Gravity	1.22	1.19	1.2	1.42	1.04	1.04	1.06	1.10	1.07
Viscosity (mPa/s)	3	Solid	100~450	Solid	25	4	15	6	29
어는점(℃)	115~135	37~38	-	128~130	-67	-	-60	-50	10~15
끓는점 (℃/kPa)	120/1	194~199/0.7	>190/0.7	183/1	140~142/3	151/0.8	158/1	110/0.7	206/1
증기압(Pa)	1	0.01	<0.01	-	1	-	0.01	1	0.1
Flashpoint (℃)	132	202	>200	155	140	185	163	150	201

이 중에서 우레탄수지에 비교적 많이 사용되는 isocyanate 및 diisocyanate 유도체에 대하여 간단히 설명한다. Isocyanate기는 hydroxy기만이 아니고 각종 활성수소 등과도 용이하게 다음 표 16에서와 같이 반응한다. 또 표 16에서와 같이 제1차 생성물도 활성수소를 가지고 있어 반응조건에 따라 Allophanate 결합, Biuret 결합, acylurea 결합과 같은 제2차 생성물이 형성되는 경우도 있다.

표 16. Isocyanate와 활성수소 화합물과의 반응물

Compounds containing active hydrogen atoms	Raction products (First step)	Raction products (Secand step)
R'-OH	R-HNCOO-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-RCONH-R (Biuret)
R'-COOH	R-NHCO-R' (Amide)	R-NCO-R'CONH-R (Acrylurea)

Polyisocyanate 화합물은 폴리이소시아네이트 프리폴리머로 방향족 이소시아네이트인 TDI, MDI 등을 이용하여 활성 수소기(-OH)를 가지고 있는 폴리올과 이소시아네이(-NCO)를 가지고 있는 디이소시아네이트의 부가반응에 의하여 형성된 우레탄 결합을 일정량 이상 함유하고, 1000mol/L이상의 분자가 결합된 고분자 화합물이다. 폴리우레탄은 segmented block copolymer로서 일반적으로 연질부분(soft segment)과 경질부분(hard segment)으로 구분되며 연질부분에 속하는 폴리올은 400~3000mol/L의 분자량을 갖는 폴리에스테르 혹은 폴리에테르계 폴리올로 구성된다.

TDI(toluene diisocyanate)는 상온에서 액체 상태이며 2,4-및 2,6-isomer가 80:20비율의 혼합물 TDI가 주로 사용되고 있다. 65:35비율의 TDI도 있다.

MDI(4,4-diphenylmethane diisocyanate)는 상온에서 고체로 존재하며 주로 aniline과 포름알데히드로부터 제조되며 분자량 및 관능기수가 다른 여러 가지의 종류가 혼합되어 있다. (polymeric MDI) 정제에 의하여 관능기수가 일정한 MDI제품이 얻어질 수 있으며 응용분야도 큰 차이가 생기는데 관능기 수에 따른 용도를 다음의 표17에 나타내었다.

표 17. MDI 관능기 수에 따른 용도

Average Functionality	Product Description	Polyurethane Type	Main Application
2.0	Pure MDI	High performance elastomers	Shoe-soling.Spandex fibres. Flexible coatings.thermoplastics.
2.01-2.1	Modified liquid pure MDI	High performance elastomers. Micro cellular elastomers.	Shoe-soling.Flexible coatings. RIM and RRIM. Cast elastomers.
2.1-2.3	Liquid. low functionality polyisocyanates	Flexible. semi-rigid and rigid(structural) foams. One component froth	Automotive parts. Cabinets for electronic equipment. Insulating sealants. Cast elastomers
2.7	Low viscosity polymeric MDI	Low density rigid foams. Semi-rigid foams.Isocyanurate	Insulating foams. Energy absorbing foams. Isocyanurate foam building panels. Mine-face consolidation. Chipboard and foundry sand binders
2.8-3.1	High functionality polymeric MDI	Rigid polyurethane and isocyanurate foams	Continuous lamination of rigid foam and rigid foam slabstock

Polyether polyol은 ethyleneoxide(EO), propyleneoxide(PO), tetrahydrofuran(THF)으로부터 제조되고, EO는 내수성이 나쁘기 때문에 단독으로 사용하기 보다는 PO와 공중합으로 주로 사용되어지고 THF의 개환반응에 의해 제조되는 PTMG(polytetramethyleneetherglycol)는 주로 elastomer, 섬유, film등의 제조에 주로 사용된다. Polyeter polyol은 대부분이 -OH기를 갖고 있는 기본 물질에 propylene oxide, ethylene oxide, THF 등을 단독 또는 복합적으로 annionic mechanism에 의하여 부가중합에 의하여 제조한 ether결합 -(C-O-C)-을 반복적으로 갖고 있는 폴리머이다.

Polyester polyol은 polyether polyol보다 점도가 높고 고가로서 현재는 특수용도로만 주로 사용되고 있고, glycol과 di-carboxylic acid의 축합반응에 의해 비교적 쉽게 제조가 가능하며 다가의 hydroxyl그룹을 갖는 화합물을 소량 사용하므로서 branched polyester polyol을 만들 수 있다. ϵ -caprolactone의 개환중합에 의해 제조된 polyester polyol은 점도가 낮고 제조된 폴리우레탄의 내열성, 내가수분해성, 저온특성이 우수하다.

Polyurethane 제조용 원료로 사용되는 polyester polyol은 그 분자량이 10,000 이상의 것으로 caboxylic acid와 hydroxyl compound 의 polycondensation 반응으로 제조된다.

폴리에스테르계 폴리올은 에스테르결합의 강한 상호작용 때문에 폴리우레탄 물성에 있어서 인장강도, 열적안정성, 내약품성의 우수한 특성을 가지고 있으며, 저온에서도 좋은 탄성을 나타냄으로 합성피혁이나 인공피혁에 사용되며 섬유 코팅제로서 사용가능하다.

(2) 시험 방법

폴리우레탄 중도재의 물성변화를 측정하기 위하여 폴리이소시아네이트 화합물의 합성은 다음과 같이 시험을 실시하였다. 이때 각 실험은 $23 \pm 3^\circ\text{C}$ 의 조건에서 실시하였다.

1) 시험 재료

본 실험에 사용한 polyol류는 표 5와 같이 평균분자량이 2000~3000의 KPX chemical사 polyether diol과, polyether triol을 일반적으로 사용하는 것을 그대로 사용하였다. 사용하기 전에 수분을 측정하여 0.05% 이상인 경우는 100°C 에서 진공 탈수하여 사용하였으며, 수산기가를 측정하여 정확한 당량비를 계산하여 사용하였다. 본 실험에서 사용한 isocyanate는 toluene diisocyanate(Lupranate T-80, 한국바스프사)를 -20°C 냉암실에 보관하여 사용하였다. 1액형 폴리우레탄 도막의 기포발생 방지 및 경화속도 조절용으로 사용된 반응성 첨가제는 Junsei 특급시약을 선정하여 사용하였다.

또한, 가소제는 일반적으로 사용되는 공업용으로 NEO-T(애경화학), GL-300 및 GL-500(LG화학)을 사용하여 무용제형으로 제조하였다. 가소제는 사용하기 전에 수분을 측정하여 0.05% 이상일 경우 100°C 에서 3시간 동안 진공 탈수하여 사용하여 사용하였다. Chain extender(사슬연장제)는 1,3-butylene glycol(Celanese사)을 사용하였다.

2) 합성 방법

합성은 앞의 그림 19와 같이 질소주입관, 교반기, 온도계 및 적하조를 부착한 2L 4구 플라스크에 toluene diisocyanate 및 반응촉매로 인산(85%)를 소량 첨가한 후 $55 \sim 60^\circ\text{C}$ 로 승온, 용해시킨 후, 폴리올 및 사슬연장제로 1,3-butylene glyco과 가소제(NEO-T)를 적하조에서 주입하여 동온도에서 3시간 반응을 시킨 후, 반응온도를 $80 \sim 85^\circ\text{C}$ 로 올려 2시간 숙성반응을 시킨 후, ASTM D2572에 의한 디부틸아민 표준용액을 이용한 역적정법으로 확인하였는데, NCO 함량이 이론값에 근접하면 반응을 종료하고 온도를 냉각하고 합성물을 여과 포장하였다.

표 18. 본 실험에 사용된 polyol 및 물성

구 분	PP-2000	GP-3000
OH Value	54~58	54~58
점 도 ($25^\circ\text{C}/\text{cps}$)	260~340	460~520
산 가 mgKOH/g	0.03 이하	0.03 이하
수 분(%)	0.05 이하	0.05 이하

표 19. 폴리이소시아네이트 화합물 배합표

원료명 Test No	Isocyanate	Polyol	Chain extender	가소제 및 기타	NCO함량 (%)	점도 (Stokes)
MC-1	160.5	724.5	15	100	4	28.6
MC-2	179.6	705.4	15	100	5	31.2
MC-3	198.6	686.4	15	100	6	38.7
MC-4	217.7	667.3	15	100	7	43.5
MC-5	236.7	648.3	15	100	8	54.8

상기 합성한 폴리이소시아네이트 화합물을 이용하여 폴리우레탄 바닥재로서의 도막 특성을 알아보기 위해 하기표 21과 같이 폴리테르 디올과 트리올, 사슬연장제, 가소제, 경화촉진제 및 소포제 등을 포함하는 녹색 주제를 제조하고, 합성한 경화제인 폴리이소시아네이트 화합물의 NCO 함량에 따른 경화시간, 가사시간, 경도, 인장강도, 신장률 등을 평가하였다. 폴리우레탄 녹색도료의 NCO/OH의 당량비는 1.2/1로 하여 제조하였다. 일반적으로 NCO/OH의 당량비에 따른 폴리우레탄의 물성은 다음 표 20과 같다.

표 20. NCO/OH의 당량비에 따른 폴리우레탄의 물성

NCO/OH 당량비	0.6	1.0	1.6
건조시간	—	단축	→
경도	—	증가	→
굴곡성	←	항상	—
내습성, 내약품성, 내용제성, 내마모성	—	항상	→

도막의 경도, 인장강도 및 신장률 시험 시편은 다음과 같이 제조하였다.

우선 이형지에 주제와 경화제를 충분히 혼합시킨 다음, 건조도막두께(DFT)가 3mm가 되도록 부은 다음 7일간 자연건조시켜 시험도막을 얻은 후 물성을 평가하였다.

표 21. 폴리우레탄 바닥재 배합표

구분		UC-1	UC-2	UC-3	UC-4	UC-5	비고
주제	Polyether polyol mixture (f=2,3분자량 3000~4000)	38	38	38	38	38	OHV=38
	CaCO ₃	45	45	45	45	45	체질안료
	PANAX GREEN 5000L	2	2	2	2	2	녹색안료
	사슬연장제	7	7	7	7	7	MOCA
	NEO-T	5	5	5	5	5	애경화학, 가소제
	JY-106(Bismuth)	2	2	2	2	2	진양화성, 경화촉진제
	Byk 066N	1	1	1	1	1	BYK사, 소포제
계		100	100	100	100	100	
경 화제 (Polyisocyanate)		MC-1 79.1	MC-2 72.6	MC-3 68.2	MC-4 65.2	MC-5 62.8	합성품
물성	경화시간(hr)	24	20	18	15	12	
	가사시간(분)	60	50	40	40	30	
	경도(Shore A)	60	65	68	74	82	
	인장강도(kgf/cm ²)	30	35	42	48	55	
	신장률(%)	680	550	500	320	280	

* MOCA 아민당량(%)=MOCA의 사용 중량/MOCA 아민몰당량(133.6) X 100

표 21에서 보는 바와 같이 합성한 폴리이소시아네이트의 NCO 함량이 증가할수록 가교밀도가 높아져 경도, 인장강도가 증가하며, 신장률이 감소하는 결과를 나타내었다.

4. MOCA 대체품 제조연구

(1) 사슬연장제(chain extender,가교제(crosslinker))

폴리이소시아네이트 프리폴리머(예비중합체) 등의 장사슬 분자를 다시 연결시키거나, 폴리올과 더불어 최초부터 우레탄화 반응에 참가하여 중합, 분자간 가교를 진행하기 위해 이용되는 반응성 단분자를 말하며 다음과 같은 사슬연장제가 있다.

표 22. 반응성 단분자 사슬연장제

Diol	- Ethylene glycol - Diethylene glycol - Propylene glycol - Dipropylene glycol - 1,4-Butanediol
Triol	- Glycerin - Trimethylolpropane
Tetraol	- Oxypropylated ethylenediamine - Oxypropylated/oxyethylated ethylenediamine - Tetra-oxyalkylated-4,4'-diaminodiphenylmethane - Pentaerythritol
Diamine	- Hexamethylenediamine - 4,4'-Diaminodiphenylmethane - <i>m</i>-Phenylenediamine - Diethylated toluenediamine - 3,3'-Dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane(MOCA) - Mixed mono and dichloro(3,3' and 5,5'-) isomer of 4,4'-diaminodiphenylmethane - Hydrazine
Aminealcohol	- Diethanolamine - Triethanolamine - Aminoethylethanolamine - Aminoalcohols(e.g. 2-Amino-2-methyl-1-propanol)

폴리우레탄이나 폴리우레아의 제조시 사슬연장제 또는 에폭시 경화제가 사용된다. 이러한 사슬연장제 또는 에폭시 경화제로 MOCA(4,4'-methylene bis(ortho-chloroaniline))가 주로 사용되어 오고 있다. MOCA는 방수 및 바닥재용 우레탄 도료의 경도 향상과 함께 경화제 혼합 후 적절한 가사시간을 확보하여 안정적인 도장작업을 가능하게 하는 사슬연장제로 오래 전부터 사용되고 있으나 인체 유해한 발암성 물질로 알려져 있으며, 국내에서도 2020년 9월 이후 0.1% 이상 함유 제품에 대한 제조, 수입 및 판매 금지 대상 물질로 지정 입법 예고되어 있어 이를 대체할 사슬연장제 조성물이 절실하게 요구되고 있는 실정이다.

따라서 본 실험에서는 상기의 문제점을 해결하여, 발암성 물질로 인체에 유해한 기존 사슬연장제 조성물인 모카(MOCA)의 대체재로 저가이며 폴리우레탄 제조시 폴리올과 상용성이 우수하고, 폴리이소시아네이트와 가사시간이 길어지면서도 도막경도를 임의로 조절할 수 있으며 환경친화적인 방수 바닥재 도료 등의 원료로 사용되는 폴리우레탄용 사슬연장제를 합성하였다.

(2) 사슬연장제 합성

폴리이소시아네이트 사슬연장제 조성물은 방향족 모노 혹은 비스 디아민과 프로필렌옥사이드의 축매 존재 하 부가반응으로 수산기와 아민기를 포함하는 사슬연장제를 제조하였다.

상기 방향족 모노 혹은 비스 디아민과 프로필렌옥사이드의 몰비를 조절하여 수산기가(hydroxyl value)와 아민가

(amine value)를 조정할 수 있으며, 몰비는 5:1에서 1:5몰비로 조정하여 실험하였다.

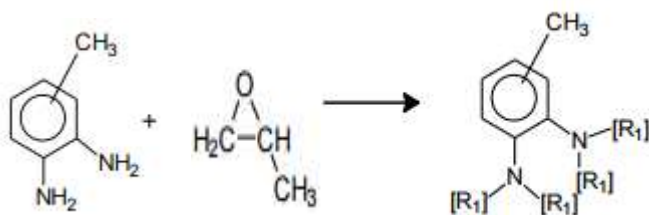
여기에서 방향족 모노 디아민은 이소포론디아민, 1,3- 및 1,4-크실렌디아민, 페닐렌디아민, 트릴렌디아민, 비스(4-아미노페닐)메탄, 비스(4-아미노사이클로헥실)메탄, 1,2-, 1,3- 및 1,4-디아미노사이클로헥산, 2,4- 및 2,6-디에틸톨루엔디아민(DETDA), 메틸벤젠디아민, 2,4- 및 2,6-디메틸톨루엔디아민 등을 들 수 있다.

또한 방향족 비스 디아민은 o-tolidine, benzidine, bis(4-amino-2-chloro-3,5-diethylphenyl)methane, bis(4-amino-3-ethylphenyl)methane, 4,4'-methylenedianiline, 4,4'-methylene bis(2-ethylaniline), trimethylene glycol di-p-aminobenzoate 등을 들 수 있다.

상기 부가반응의 촉매로는 pyridine, triethylamine과 같은 3급아민, 혹은 sodium metal hydroxide, lithium metal hydroxide, potassium metal hydroxide와 같은 alkali metal hydroxide를 사용할 수 있으며, 그 함량은 아민에 대하여 0.05~0.2wt% 사용하는 것이 적합하다.

본 실험에서의 폴리이소시아네이트 사슬연장제 조성물은 방향족 모노 혹은 비스 디아민과 프로필렌옥사이드의 촉매 존재 하 부가반응으로 합성되며, 일반식은 아래 [화학식]과 같다.

[화학식]



여기서, R₁는 H 혹은 $\left[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O} \right]_m$ 이다.

(합성방법)

합성은 앞의 그림 19와 같이 온도계, 콘덴서, 적하깔대기, 교반기가 장착된 1L 4구 플라스크에 o-toluenediamine 488g, triethylamine 0.5g을 넣은 후, 질소가스로 치환시키고 교반하면서 105 °C로 온도를 올렸다. 이 후 온도를 일정하게 유지시키면서 propylene oxide 58g을 가하고 105~100 °C에서 3~5시간 반응시켜 부가물을 얻었다. 부가물을 acetic acid로 중화하고 불순물을 여과, 제거하여 수산기와 아민기를 포함하는 옅은 주황색의 투명한 사슬연장제를 합성하였다.(표 23)

표 23. 사슬연장제 합성 배합표

	o-toluenediamine (g)	propylene oxide(g)	triethylamine (g)	점도 (cPs)	아민가	수산기가	수율 (%)
MF-100	488	58	0.5	240	505	210	89.5
MF-200	549	87	0.5	168	430	280	87.8
MF-300	488	116	0.5	125	360	330	85.6

(3) 결과 및 고찰

1) 합성 확인

합성물의 구조분석은 FT-IR(Nicolet co. spectrometer 550)과 FT-NMR(Jemini-Varian, 200MHz ¹H-NMR)를 이용하였다. 여러 분석 결과 중 대표적으로 MF-100의 IR, ¹H-NMR spectrum을 그림 24와 그림 25에 나타내었다. 즉 IR spectrum에서 3380cm⁻¹에 우레탄의 NH 피크, 2960cm⁻¹과 1480cm⁻¹에 CH₃ 신축진동과 -CH₂- 변각진동 흡수대가 각각 나타나 알킬기를 확인하였고, 1610 및 1660cm⁻¹에 벤젠고리에 의한 C=C 신축진동, 1100 cm⁻¹에 제1급 알코올의 OH기의 신축진동을 확인할 수 있었고, NMR spectrum에서는 δ1.2ppm에 -CH₂-C, δ1.9ppm과 δ2.1ppm에 -NH, δ3.5ppm에 -OH, δ6.7ppm에 Ar-OH를 통하여 방향족 아민의 구조가

확인되었다.

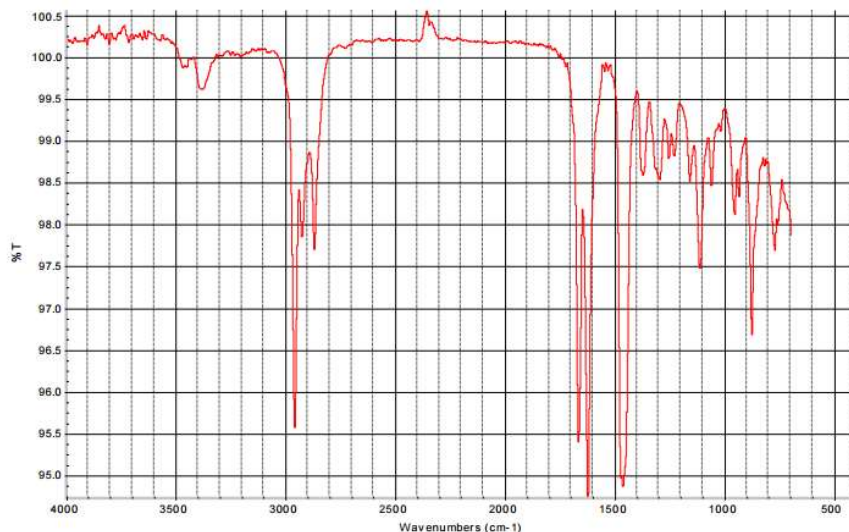


그림 24. MF-100의 FT-IR 스펙트럼

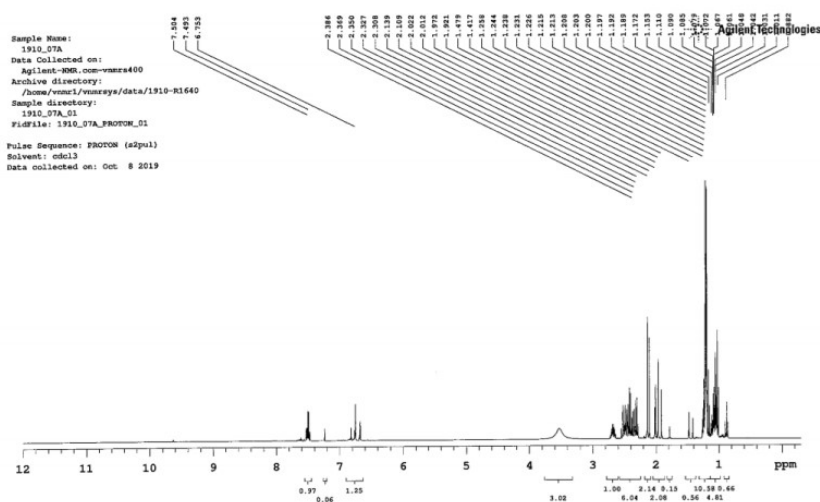


그림 25. MF-100의 ^1H -NMR 스펙트럼

2) 도막의 물성평가

상기 합성 배합표의 사슬연장제를 포함하는 조성물로부터 형성된 폴리우레탄 바닥재로서의 도막 특성을 알아보기 위해 하기 표 24와 같이 폴리에테르 디올과 트리올, 사슬연장제 등을 포함하는 녹색 주제와 경화제로 폴리이소시아네이트(NCO=8.0%)인 애경화학 AT-2150을 사용하여 폴리우레탄 녹색 바닥재를 제조하였는데 NCO/OH의 당량비를 1.2/1로 하여 제조하였다. 도막의 경도시험 시편은 다음과 같이 제조하였다.

우선 이형지에 주제와 경화제를 충분히 혼합시킨 다음, 건조도막두께(DFT)가 3mm가 되도록 부은 다음 7일간 자연 건조시켜 시험도막을 얻은 후 경도를 측정하였다.

표 24. 폴리우레탄 녹색 바닥재 배합표

구분		FC-1	FC-2	FC-3	FC-4	비고
주 제	Polyether polyol mixture (f=2,3분자량 3000~4000)	38	38	38	38	OHV=43.4
	CaCO ₃	45	45	45	45	체질안료
	Chrome green	2	2	2	2	녹색안료
	사슬연장제	MOCA 7	MF-100 7	MF-200 7	MF-300 7	
	GL-500	5	5	5	5	LG화학, 가소제
	JY-106(Bismuth)	2	2	2	2	진양화성, 경화촉진제
	Byk 066N	1	1	1	1	BYK사, 소포제
	계	100	100	100	100	
경화제 (Polyisocyanate)		46.0	46.0	46.0	46.0	애경화학 AT-2150 (NCO=8.0%)
물 성	폴리올/사슬연장제 상용성	△~○	◎	○	○	
	경도(Shore A)	65	68	63	60	
	가사시간(분)	30	40	50	60	

* MOCA 아민당량(%)=MOCA의 사용 종량/MOCA 아민물당량(133.6) X 100

<물성 평가 방법>

주제와 경화제의 NCO/OH 비율에 따라 폴리우레탄의 물성이 다양할 것이나 본 실험에서는 중요 관점이 사슬연장제의 성능 비교이므로 NCO/OH=1.2/1로 하여 도료를 제조하여 사슬연장제를 주제의 7wt%로 동일하게 사용하여 MOCA와 물성을 비교 평가하였다.

<물성 평가 결과>

FC-2,3,4에서 사용한 사슬연장제 MF 시리즈는 모두가 폴리에테르 디올, 트리올과의 상용성 및 가사시간에서 MOCA와 비교하여 우수한 것을 확인할 수 있었다.

경도는 아민가가 높은 FC-2의 경우 MOCA 보다도 도막경도가 우수한 것을 확인할 수 있었고, 아민가가 낮아질수록 도막경도가 낮아짐을 확인할 수 있었다. FC-2,3,4는 MOCA를 사용한 것과 비교하여도 폴리에테르 디올과의 상용성 및 가사시간이 우수하고, 아민가를 조정함에 따라 도막경도를 조절할 수 있기에 저독성 사슬연장제로 MOCA의 대체 물질로 사용 가능함을 알 수 있었다.

3) 사슬연장제의 저장안정성 평가

합성한 사슬연장제(MF-100)는 기존 시판되는 사슬연장제로 DMTDA와 DETDA와 같이 저장안정성을 상온 및 고온(60℃)에서 저장안정성을 평가하였는데, 초기점도에서 점도변화량을 측정하여 안정성을 평가하였다.(그림 27, 28)

그림 27에서 보는바와 같이 상온 2개월간 점도 변화는 3종류의 시료가 초기값의 20%내외로 모두 양호하였다. 한편 상온과 고온(60℃)에서 점도안정성을 비교한 결과는 유사한 점도상승 곡선을 나타냈는데, 상온 10일의 결과가 60℃ 1일의 결과와 유사한 점도값을 보였다.

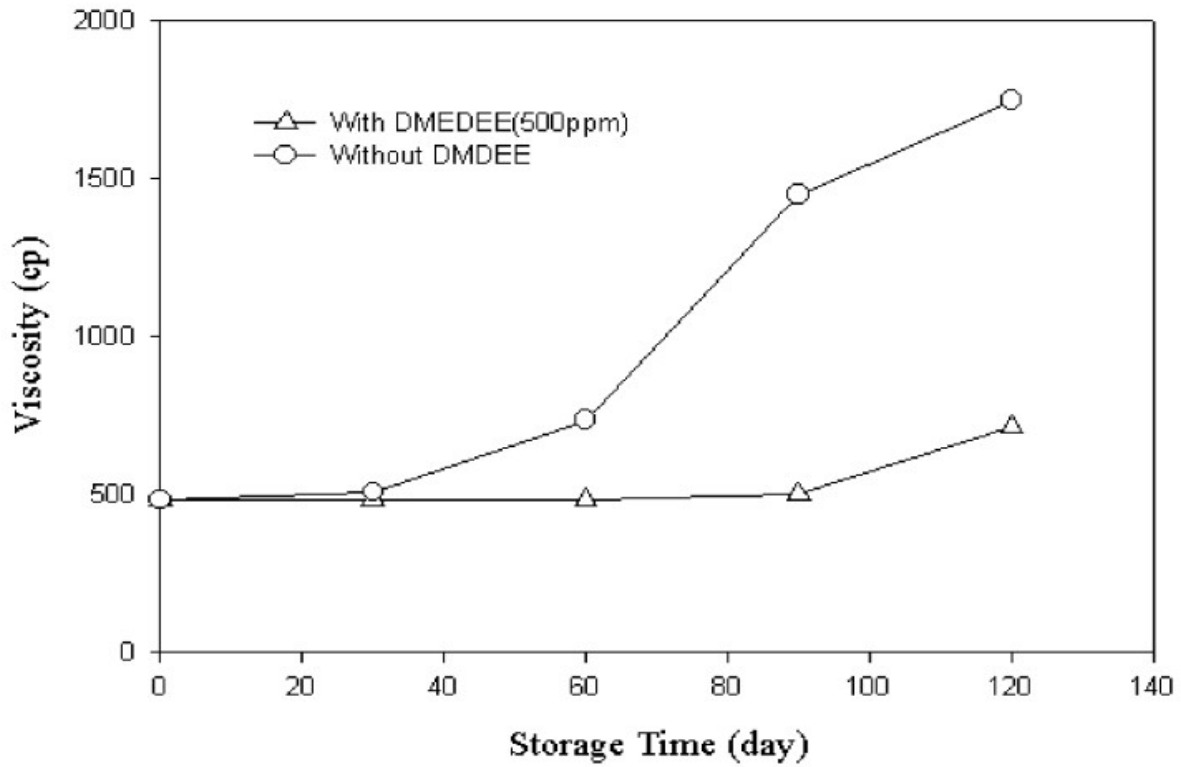


그림 26. DMTDA, DETDA의 저장안정성 비교

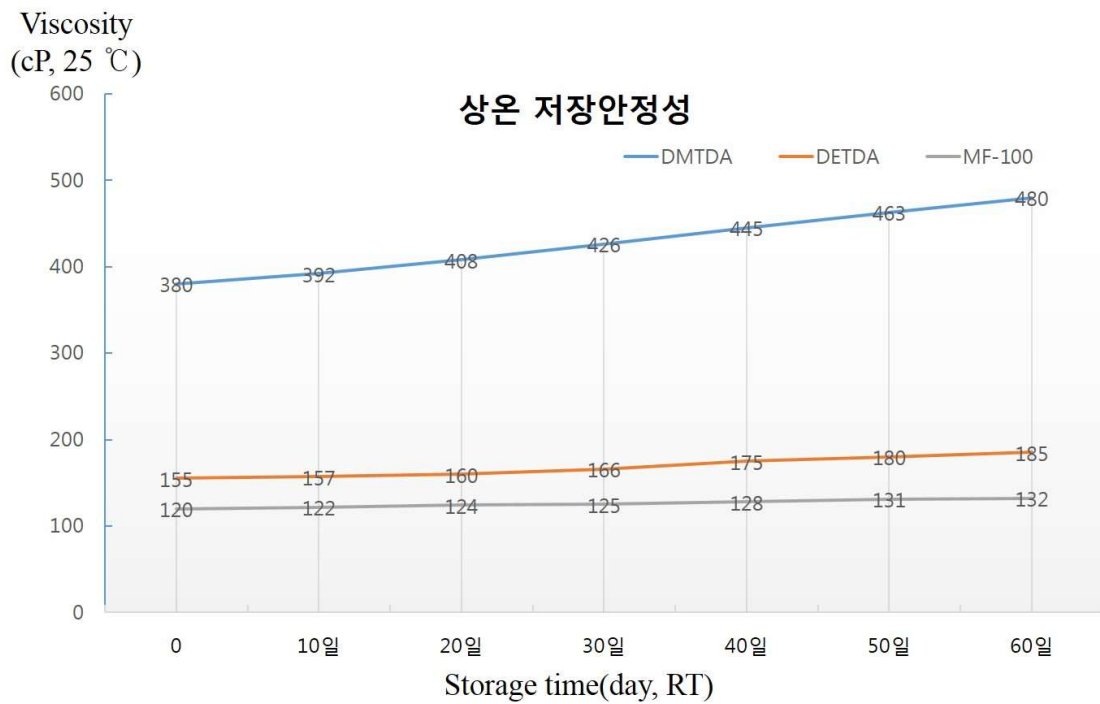


그림 27. 상온 저장안정성

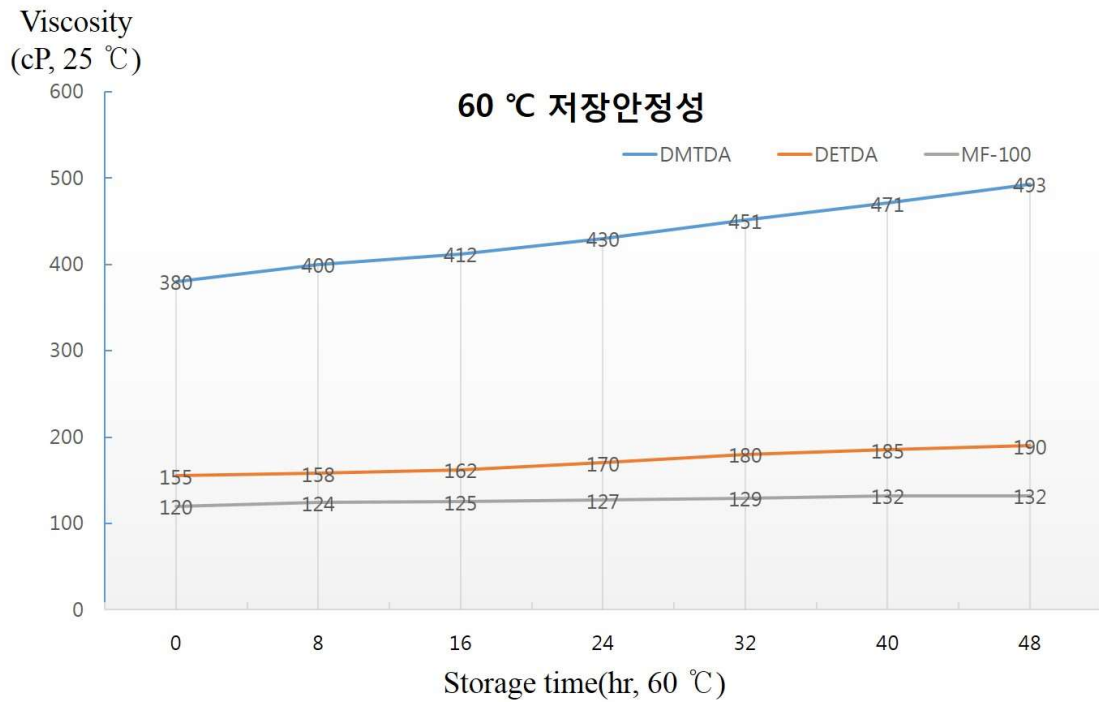


그림 28. 60°C 저장안정성

5. 현장 하자별 원인분석 및 대책방안

국내의 방수 바닥재 현황을 2019년 6월에서 9월까지 습식방수공사협회의 도움을 받아 조사한 결과는 다음과 같다.



도장시스템 : 콘크리트/무용제에폭시1차/무용제에폭시2차(또는 보수도장)

도막 박리

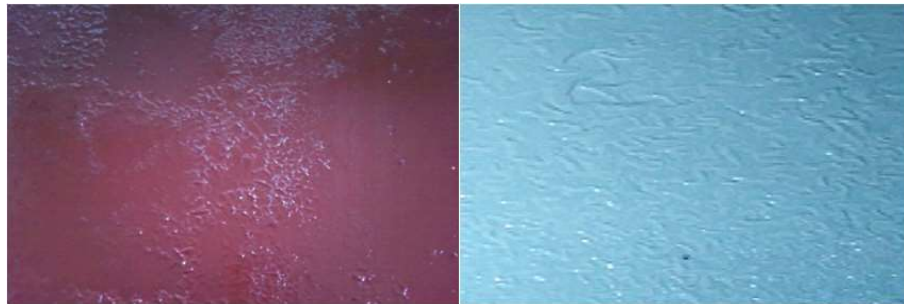
1. 발생원인: 재도장 간격 미준수에 따른 층간 접착력(특히 외부에 도장된 에폭시의 경우 초킹현상으로 접착불량이 더욱 심함)
2. 대책방안:
 - 재도장 간격 준수(일반에폭시: 20°C에서 2~7일 이내)
 - 무용제에폭시 미건조시 물을 침적하면 미건조된 도막으로 인해 도막표면이 끈적이고 하얗게 변하므로(아민브러싱) 침적시간(20°C에서 3일 이후)을 반드시 준수토록 해야 함



도장시스템 : 고강도 콘크리트/에폭시 프라이머/무용제에폭시 도장

도막 박리

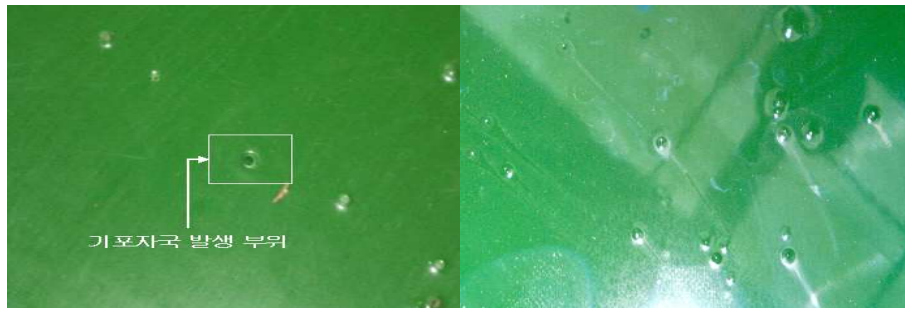
1. 발생원인: 콘크리트 양생기간이 1개월여 된 상황에서 줄눈을 모두 막고 도장하여 미양생 상황에서 수분에 의한 들뜸과 고강도 콘크리트에 프라이머가 침투되지 못하고 투명 막이 형성되어 접착력이 저하됨.
2. 대책방안:
 - 들뜬도막은 제거 후 그라인딩하여 하드너용 프라이머 도장 후 에폭시계 도료로 도장하여 마감해야 함.
 - 수분이 잔존함으로 줄눈을 그어 수분이 배출되어 콘크리트가 양생되도록 해야 함.



도장시스템 : 아크릴 구도막/ 약 용제형 에폭시 2회 도장

주름 발생

1. 발생원인: 아크릴 구도막에 약용제형 에폭시 도장시 아크릴 구도막 피도면 처리 미흡 및 약용제형 에폭시 2회 도장으로 인한 부분 주름 발생함.
2. 대처방안:
 - 약용제형 에폭시를 아크릴 구도막에 추천시 1회 도장하여 마감토록 추천하며 기본적으로 아크릴바닥에는 아크릴로 추천토록하고 에폭시 도장시에는 아크릴 구도막을 제거 후 도장해야 함.
 - 아크릴 구도막에 약용제형 에폭시 제품류 도장시 주름발생 가능성을 반드시 주지시키고 가급적 적용하지 않도록 해야 함.



도장시스템 : 콘크리트/에폭시프라이머/무용제 에폭시

핀홀 발생

1. 발생원인: 피도면(콘크리트) 기공 처리 부족, 하도 및 중도 도장 간격 미준수, 1회 도장시 1mm 이하 박막 도장시 및 동절기 저온상태에서 더욱 심하게 발생함.
2. 대처방안: - 후도막형을 1mm 이하 작업 금지
- 작업 조건 개선[도료 및 도장 현장 온도 상승]
도장 후 20분 정도 경과 되어도 소포 되지 않을 경우 신나 분무 도장 피도면의 기공이 심할 경우 프라이머를 충분히 도장[2회 이상]



도장시스템 : 콘크리트/에폭시프라이머/무용제 에폭시

크레터링 발생

1. 발생원인 : 겨울철 후막형 무용제 에폭시를 1mm 이하로 얇게 도장시 표면장력 차이에 의해 발생됨
2. 대처방안: - 후도막형을 1mm 이하 작업 금지
- 작업 조건 개선[도료 및 도장 현장 온도 상승]
- 1mm이하 작업시 중도막형 무용제 에폭시1mm 사용해야 함.



도장시스템 : 콘크리트/에폭시프라이머/용제형 에폭시 투명

크레터링 발생

1. 발생원인: 도장시 최소도막두께 부분이 2mm이하로 얇게 도장시 발생
동절기 저온에서 도장시 크레터링 현상이 심하게 발생(표면장력 차이에 의해 발생됨)
2. 대처방안: - 도장시 최소도막두께 부분이 2mm 이상 도장토록 작업 조건 개선(도료 및 도장 현장 온도 상승)
- 도장 피도면의 기공이 심할 경우 프라이머를 충분히 도장해야 함.



도장시스템 : 콘크리트/우레탄 방수재 하도/무용제 우레탄 방수재

부풀음 발생(엠보싱 현상)

1. 발생원인: 주제, 경화제 혼합비 및 교반 불량-2액형 우레탄 탄성방수 신나 5%이상 과량희석 및 부적합 신나 사용: 에폭시, 락카 등 알콜계 함유 신나
2. 대처방안: - 2액형 무용제 혼합시 전동교반기로 균일하게 교반
- 주제, 경화제 혼합비 및 희석량(지정신나 사용)준수
- 바닥에 떨어진 경화제는 반드시 제거 후 도장해야 함.



도장시스템 : 콘크리트/우레탄 방수재 하도/무용제 우레탄 방수재

핀홀 발생

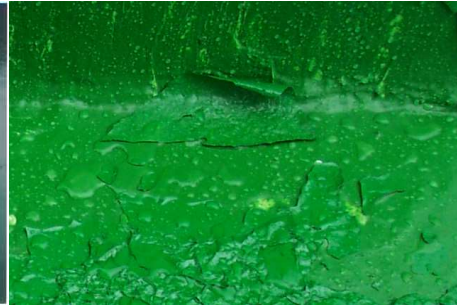
1. 발생원인: 하절기 피도면 온도차 및 과도막 형성에 의한 발생 소지에서 수분 삼출
2. 대처방안: - 우레탄 방수재 하도 도장 후 6~24시간 이내에 중도 도장해야 함.
- 하절기 중도 작업은 오후 4시 이후에 실시함.
- 과도막이 형성되지 않게 도장(5mm 이상)
- 소지면 수분제거, 신축은 충분한 양생(함수율 8% 이하)해야 함.



도장시스템 : 콘크리트/우레탄 방수재 하도/무용제 우레탄 방수재

크랙 발생

1. 발생원인: 줄눈 메꿈 부위에서 KSF 3211 1류로 메꿈도장하여 방수재 건조과정에서 콘크리트 줄눈부위의 수축 팽창에 의한 방수재 크랙 발생함.
과도한 신나사용에 의한 1회 과도막(5mm이상), 고온다습조건이나 폭염작업
2. 대처방안: - 콘크리트 줄메꿈은 우레탄 실란트로 도장함.
- 크랙 발생 부위 절개 후 우레탄 실링재로 충전 후 방수 도장을 실시하며 실크랙일 경우 부직포 혹은 그라스화이버 부착 후 방수재 도장해야 함.
- 신나 사용배제, 1회 적정도막 유지, 35℃고온 작업 피함.



도장시스템 : 우레탄 하도/우레탄 중도(2회)/우레탄 상도

도막(상도재) 박리

1. 발생원인: - 우레탄 중도 도장 후 습기에 노출되어 고경질 우레탄의 경화가 촉진되어 상도와 접착력이 불량함.
- 재도장 간격(여름철 1~2일 이내) 미준수 및 상도 과도막 도장으로 인한 층간 접착력 불량으로 크랙 및 박리 발생함.
2. 대처방안: - 재도장 시간이 지나거나 습기에 노출될 경우 하도를 약 50% 희석하여 얇게 추가 1회 도장 후 상도 도장해야 함.
- 상도 도장시 유성로라로 신나 30% 정도 희석 후 1회 마감토록 함.



도장시스템 : 우레탄 하도/우레탄 중도(2회)/우레탄 상도

건조 불량

1. 발생원인: - 피도물의 수분 함수율이 높을 경우, 교반불량(불균일 혼합:주제/경화제 혼합비 미준수)
 - 로라로 박막 도장($200 \sim 300 \mu\text{m}$)을 하기 위해 신나를 과량 희석 및 동절기 저온 작업에 따른 건조 지연 현상.
2. 대처방안: - 하도(프라이머)를 얇게 코팅한 후 후속도장 실시
 - 전동 교반기 용량 부족 및 부적합한 인펠라 (교반기 1000~1500RPM 사용, 핸드 드라이버, 자체 제작 임펠라 사용금지)
 - 과량희석할 경우(희석량 준수 5%이내-우레탄 신나)
 - 특히 알콜계 용제 (락카,에폭시 신나)는 절대 사용 금지

상기 현장 하자별 원인분석을 통하여, 본 연구에서는 이와 같은 기존제품 및 기술의 문제점을 해결할 수 있는 재료와 공법의 개발 필요성을 확인하였으며 따라서 다음과 같은 재료 및 공법이 필요하다.

기존 제품과 기술 동향분석을 통한 재료 및 공법의 개발 방향

- 재료간 호완성이 우수하고, 친환경적인 재료를 사용한 공법 개발
- 작업성이 우수하고, 균열 추종 성능이 우수한 재료 및 공법 개발
- 구조물의 신설 및 보수, 보강용 방수 바닥재료 및 공법 개발
- 방수, 방식 성능과 열화방지 대책의 동시 구현 가능한 재료 및 공법 개발

국내에서 시판되는 우레탄계 방수 바닥재의 국내 3개 회사 중도 제품을 입수하여, 사용비율에 따른 원액과 용매를 5% 희석한 경우의 평활성 등 작업성을 비교 검토한 결과는 다음과 같다.

표 25. 사용비율에 따른 평활성 등 작업성을 비교 검토한 결과

우레탄 바닥재 중도 도료		A		B		C	
		원액	희석	원액	희석	원액	희석
작 업 성	평활성	◎	◎	○	○	△	○
	소포성	○	◎	△	○	○	◎
	이색성	△	○	○	○	△	○
	광택	○	△	△	×	△	×
	레기작업성	◎	△	○	◎	◎	△
	레기작업성 (혼합 30분 후)	△	○	◎	○	△	○
	건조성	○	△	○	△	○	×

(◎:우수, ○:양호, △:미흡, ×:불량)

상기 작업성 결과는 제조사에서 제공하는 원액 혹은 5% 이내로 희석하여 작업하도록 추천하는 작업사양서 대로 작업을 하였음에도 불구하고, 원액과 희석했을 경우 모두 양호한 결과를 얻은 제품은 없었다. 이것은 제조사에서 사용한 재료간의 혼화성, 점도 등의 레올러지 특성 등을 세밀하게 고려하지 않고 제품을 출시한 결과라 판단된다.

6. 폴리우레탄수지의 원료별 특성

바닥재용 폴리우레탄은 폴리올 경화형으로 polyisocyanate 화합물과 polyol 화합물의 두 성분을 사용직전에 혼합하여 사용하는 수지이다.

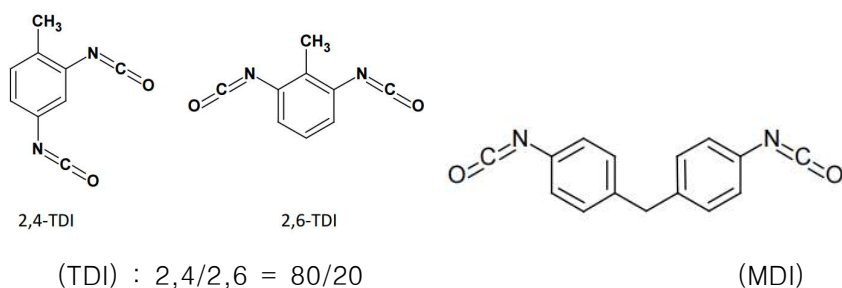
Polyurethane 수지에는 polyol 화합물이 주제로 되고 polyisocyanate 화합물이 경화제로 주로 취급된다.

표 26. 대표적인 이소시아네이트 화합물의 특성

항목	TDI (T-80)	MDI Pure	MDI Polymeric	NDI	HDI	XDI	IPDI	Hydrogenated XDI	Hydrogenated MDI
Molecular Weight	174.2	250.3	360~400	210.2	168.2	188.2	223.3	194.2	262
Specific Gravity	1.22	1.19	1.2	1.42	1.04	1.04	1.06	1.10	1.07
Viscosity (mPa/s)	3	Solid	100~450	Solid	25	4	15	6	29
어는점 (°C)	115~135	37~38	-	128~130	-67	-	-60	-50	10~15
끓는점 (°C/kPa)	120/1	194~199/0.7	>190/0.7	183/1	140~142/3	151/0.8	158/1	110/0.7	206/1
증기압 (Pa)	1	0.01	<0.01	-	1	-	0.01	1	0.1
Flashpoint (°C)	132	202	>200	155	140	185	163	150	201
경화성	빠름	빠름	빠름	빠름	느림	빠름	느림	느림	느림

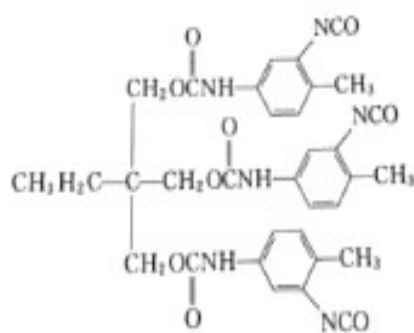
Aromatic isocyanate는 황변하기 쉽기 때문에 도료로 사용할 경우에는 내황변성과 내후성을 그다지 필요로 하지 않는 하도, 목공, 상재용(床材用) 등에 사용된다.

Aromatic isocyanate는 Aliphatic isocyanate와 비교하면 Benzen ring의 전자흡인성(Electrophilic) 때문에 반응성이 풍부하고 가격이 싸며 도료용으로는 주로 TDI와 MDI 가 많이 사용되고 있다.

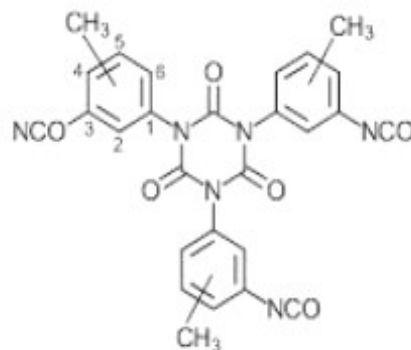


TDI는 위에 나와 있는 표 26에서 알 수 있듯이 증기압이 비교적 높아 독성이 있으므로 아래의 TMP adduct 또는 Isocyanurate가 사용된다.

TDI의 trimethylol propane adduct type은 용해성과 주제와의 상용성이 좋아 범용적인 경화제로 사용되며, TDI의 isocyanurate는 triazine 환을 가지고 있어 속건성의 경화제로 사용되나 이는 주제, NC, CAB 등과의 상용성이 나쁘다. 또한 TDI를 기초로 한 blocked cation-전착도료의 경화제로 사용되고 있다.



(TDI-TMP Adduct)



(TDI Isocyanurate)

MDI는 TDI에 비하여 반응성이 풍부하고 또한 그 대칭구조 때문에 기계적 특성이 우수하지만 황변성이 크고 저장안정성이 나쁘기 때문에 2액형 우레탄도료의 경화제로서는 그다지 사용되지 않고 블록체는 건조 중 연기의 발생이 적어 cation-전착도료의 경화제로 사용되는 경우가 있다.

우레탄 수지는 주제인 polyol의 구조에 따라 영향을 받지만 isocyanate만의 영향을 생각하면 위와 같으며 TDI와 같은 방향족계 isocyanate의 경우 도막중에 방향족기가 함유되어 있으므로 도막의 경도를 높게 만드는 효과가 있다.

구체적인 isocyanate의 특성과 경향은 아래와 같다.

- Isocyanate의 반응성 : MDI > TDI > HDI > H12MDI > IPDI
- 우레탄결합과 변성체 사이의 열안정성 : Aromatic > Alliphatic
(Isocyanurate > Urea > Urethane > Birret > Allophanate)
- 우레탄결합과 변성체 사이의 광안정성 :
Isocyanurate > Urethane > Birret > Allophanate > Alliphatic > Aromatic
- 우레탄결합과 변성체 사이의 내가수분해성 :
Isocyanurate > Urea~Birret > Urethane > Ester
- 경화속도 : TDI-isocyanurate / TDI TMP adduct = 6 / 1
- Isocyanate의 접착성 : TDI > MDI > IPDI, XDI > HDI
- 우레탄 반응성에서 주제(폴리올)의 반응성 :
Aliphatic NH₂ > Aromatic NH₂ > Primery OH > Water > Secondary OH > Tertiary OH > Phenolic OH
> COOH > R-NH-CO-NH-R > R-COONH-R > R-NH-COOR

표 27. 특정 수소화합물에서 일반적인 반응속도

활성수소화합물	일반구조	상대반응속도
지방족 아민 (Aliphatic amine)	R-NH ₂	100000
2차 지방족 아민 (Sec. aliphatic amine)	R-NH-R	20000~50000
1차 방향족 아민 (Primary aliphatic amine)	Ar-NH ₂	200~300
1차 수산기 (Primary hydroxyl)	R-CH ₂ OH	100
물 (Water)	H-O-H	100
카르복실 산 (Carboxyl acid)	R-COOH	40
2차 수산기 (Secondary hydroxyl)	R ₂ CH-OH	30
우레아 양성자 (Urea proton)	R-NH-CO-NH-R	15
3차 수산기 (Tertiary hydroxyl)	R ₃ C-OH	0.5
우레탄 양성자 (Urethane proton)	R-NH-CO-OR	0.3
아마이드 (Amide)	R-CO-NH ₂	0.1

수산기 특성의 영향 이소시아네이트기와 수산기의 반응속도는 수산기의 전기음성도(electronegativity)에 영향을 받는다. 전기음성도가 높으면 반응성이 높아진다. 전기음성도는 근처에 전자주개(electron donating)나 수산기 결합의 전기적 배분으로 변화를 줄 수 있는 주변기에 의존한다.

대부분의 유기 수지에서 비탄소 구성요소(hetero elements)는 수지의 뼈대(backbone)를 이루지는 못하지만, 알킬기나 산화기(전자주개 역할을 하는)가 수산기와 가까이 있을 때 반응성을 떨어뜨리는 역할을 하게 된다. 다양한 수산기에 대한 방향족 이소시아네이트와의 20℃에서의 반응성을 아래의 표에 나타내었다.

1° OH	2° OH	3° OH	Water	Phenol
2~4	1	0.01	0.4	0.01

방향족 수산기(페놀)의 경우 방향족 고리에서의 전자주개 특성에 의하여 순수하게 선형의 지방족 알콜과 비교하여 볼 때 반응성이 200배 이상 떨어진다.

Polyol의 종류를 알맞게 선택함에 따라 탄성이 있는 도막은 물론 딱딱하고 강인한 도막까지 아주 넓은 범위의 역학적 성질을 가진 도막을 얻을 수 있으며, 내후성, 내수성, 내약품성, 내열성이 우수한 도막을 얻을 수 있다. 또한 polyol은 isocyanate와의 반응속도가 다른 활성수소에 비해 중간정도로 배합 후 가사사간과 상온에서의 경화성의 균형이 이루어져 도장작업성이 좋다.

많이 사용되는 활성수소와 isocyanate간의 상대반응성은 다음과 같다.

Aliphatic NH₂ > Aromatic NH₂ > Primary OH > Water > Secondary OH > Tertiary OH > Phenolic OH > COOH > RNHCONHR > RCONHR > RNHCOOR

또한 아래의 표 28에 2액형 우레탄도료의 주제로 사용되는 대표적인 polyol의 구조를 나타내었다.

표 28. 2액형 우레탄도료의 주제로 사용되는 대표적인 polyol의 구조

품 명	구 조 식
Polyether polyol	
Polyester polyol	
Acryl polyol	

Polyether polyol 말단에 hydroxy(-OH)기를 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 가소성과 내약품성이 우수하고 저점도이나 반응성이 polyester보다 낮고 도막의 내구성이 나쁘다.

Polyester polyol은 다염기산과 다가 알콜과의 축합반응에 의해 얻어진 분자 내 에스테르결합과 수산기를 가진 고분자물이다.

도막의 성능은 원료인 알콜과 산의 종류 및 배합비, 분자량, 수산기가(OH Value), 산가(acid value) 등에 의해 지배되며 물성을 자유로이 조정 가능하다. 폴리우레탄수지 도료용 polyester polyol에서 다염기산과 polyol로 만든 수지의 수산기 함유량과 도막의 성능에 미치는 영향을 개략적으로 보면 아래의 표 29와 같다.

표 29. 폴리우레탄수지 도료용 polyester polyol의 영향

No	Polyester polyol			Polyurethane 도막의 경도
	다염기산	Polyol	수산기 수	
1	2염기산	Triol	많 다	연 질
2	2염기산	Triol / Diol = 1 / 1	↕	↕
3	2염기산	Triol / Diol = 1 / 3		
4	2염기산	Diol	적 다	경 질

Polyester polyol을 사용한 도막은 가소성이 있지만 건조성과 내수성은 acryl polyol보다 떨어진다.

최근 polyester polyol을 사용하여 자동차의 플라스틱과 금속을 한번에 도장하는 unicoat system이 개발되었다. 이 시스템은 플라스틱의 도장에 요구되는 가소성을 얻기 위해 연질성분의 polyester polyol과 acryl polyol을 혼합하여 사용하고 있다.

또한 hard segment와 soft segment의 균형을 취한 polyester polyol을 사용한 도막은 내스크레치성이 우수하다고 보고된 바 있다.

즉 hard segment의 entropy 탄성과 soft segment의 entropy 탄성에 의해 한번 받은 상처가 회복되는 성질 (self healing성)이 있다고 설명하고 있다.

표 30. 폴리올에 따른 물성비교

폴리올	물성	기계적 강도	내한성	내수성	내유성	항균성	내열성
에스테르계		◎	△	△	○	△	○
에테르계		△	◎	◎	△	◎	△
락톤계		◎	○	○	◎	○	◎
카보네이트계		◎	△	◎	◎	○	◎

Acryl polyol은 수산기를 가진 아크릴 단량체와 기타 다른 아크릴 단량체, 필요에 따라 스티렌 단량체 등을 용액 공중합한 polyol로서 성능은 아크릴 단량체의 종류와 조성비, 분자량, 수산기가, 산가에 의해 지배되지만, 일반적인 특징으로는 속건성, 내후성, 내약품성 등이 우수하다.

자동차보수용 분야를 위시해 속건성을 요구하는 곳에는 acryl polyol에 CAB(cellulose acetate butyrate)를 graft화시켜 사용한다. Graft화의 방법은 수소를 당기는 성질이 있는 유기과산화물을 사용하던가 CAB와 maleic acid의 에스테르 반응물을 사용하던가 또는 CAB의 염기산 유도체와 glycidyl alkyl acrylate의 반응을 이용하는 방법이 있다.

최근 연구에 의하면 polybutadiene으로 변성한 acryl polyol은 내후성, 내충격성, 냉열사이클성, 소지밀착성이 우수하다고 알려진 바 있는데, 이는 hydroxy-1,2-butadiene의 한쪽 말단에 methacrylo기를 도입한 macromer와 아크릴 단량체를 공중합하여 얻는다. Polyol과 isodyanate의 반응성은 수지의 산가가 높을 경우 수지 중의 카르보산이 강한 촉매효과를 가지므로 빠르게 진행된다.

<NCO % 계산법>

1) TDI의 NCO %?

TDI(분자량 174), 당량 $174/2 = 87$, $NCO \% = (42 \times 2)/174 \times 100 \approx 48.3\%$

2) 합성에서의 NCO % ?

원료명	사용량(g)	당량	당량수
TDI	156.6	87	1.8
NPG	65.0	130	0.5
Polyacetone	207.5	415	0.5
용매	400.0		
계	829.1		

$NCO \% = (1.8-1)42/829.1 \times 100 = 4\%$

예) 우레탄용 바인더(접착제)에서

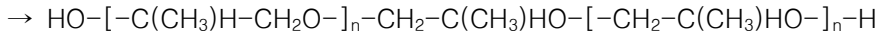
$$\text{NCO \%} = (5.9379 - 3.0111)42/2050(\text{전체 무게}) \times 100 \approx 6\%$$

종류	사용량(g)	분자량	관능기수	당량	당량수
PP-400	110.7	400	2	200	0.5535
PP-1000	369.0	1000	2	500	0.738
PP-3000	433.6	3000	2	1500	0.2891
GP-3000	364.5	3000	3	1000	0.3645
1,3-BG	48.0	90	2	45	1.066
TDI	516.6	174	2	87	5.9379
계	2050.0(첨가제, 용매 포함)				

* PP- : 폴리프로필렌글리콜(Polypropylene glycol)의 KPX케미칼 상품명(관능기: 2개)

: 디프로필렌글리콜{Dipropylene glycol, DPG, $[\text{CH}_3\text{-C(OH)H-CH}_2\text{]}_2\text{O}$ }과

프로필렌 옥사이드($\text{CH}_3\text{-CH-(O)-CH}_2$)의 반응물(Polyether 구조)



* GP- : Polyether 폴리올의 KPX케미칼 상품명(관능기: 3개)

: 글리세린(Glycerine, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)과 프로필렌 옥사이드($\text{CH}_3\text{-CH-(O)-CH}_2$)의 반응물

예) 폴리이소시아네이트 프리폴리머의 분자량과 요구되는 아민량 계산 ?

종류	사용량(g)	분자량	관능기수	몰수	당량
TDI	348	174	2	2	4
1,4-Butanediol	18	90	2	0.2	0.4
PP-4000	3200	4000	2	0.8	1.6
계	3566				

- 폴리이소시아네이트 프리폴리머의 분자량

$$: (174 \times 2) + (90 \times 0.2) + (4000 \times 0.8) = 3566$$

- 폴리이소시아네이트 프리폴리머의 NCO%

$$\begin{aligned} : \% \text{NCO} &= (\text{NCO의 분자량} \times \text{NCO의 수} \times 100) / \text{isocyanate의 분자량} \\ &= (42 \times 2 \times 100) / 3566 = 2.36\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{혹은 \%NCO} &= [(\text{NCO의 당량} - \text{OH 당량}) \times 42 \times 100] / \text{총반응물량} \\ &= [4 - (0.4 + 1.6)] \times 42 \times 100 / 3566 = 2.36\% \end{aligned}$$

- 아민 사용량

요구되는 아민은 NCO 기와 1:1 당량비

폴리이소시아네이트 프리폴리머의 당량: $4 - (0.4 + 1.6) = 2$ 당량

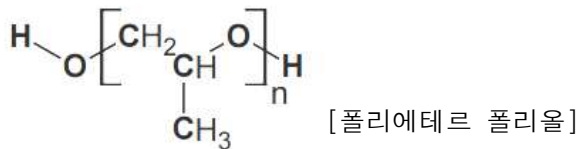
아민(예:MOCA=분자량=267.2, 당량=133.6) $133.6 \times 2 = 267.2\text{g}$

2) 2차년도

1. 유해물질(할로겐) 함유 제품과의 성능 비교평가

기존 MOCA 사용제품 대비 MOCA 대체품으로 합성한 MF-100이 폴리올과의 상용성에서 가장 양호하였기에 MF-100을 사용하고, 경도 및 가사시간 향상시키기 위한 시험을 실시하였다.

폴리에테르 폴리올은 ethyleneoxide(EO), propyleneoxide(PO), tetrahydrofuran(THF)으로 부터 제조되고, EO는 내수성이 나쁘기 때문에 단독으로 사용하기 보다는 PO와 공중합으로 주로 사용되며, anionic mechanism에 의하여 부가중합에 의하여 제조한 ether결합 -(C-O-C)- 을 반복적 갖고 있는 폴리올로 연쇄로서는 직쇄인 ethylene oxide를 사용한 것보다 분기를 가진 propylene oxide를 사용한 것이 물성이 양호하며, 특징으로는 가소성과 내약품성이 우수하고 저점도이나 반응성이 polyester형 보다 낮고 도막의 내구성이 나쁘다.



이를 위해 3관능성 폴리에테르폴리올을 도입하게 되었다.

표 31. 3관능 폴리에테르폴리올을 사용한 중도재 배합비 및 물성

구분		FC-10	FC-11	FC-12	FC-20	비고
중도 (주제)	Polyether polyol GP-400(f=3)	35.4	30.4	25.4	20.4	OHV=42
	Polyether polyol GP-4000(f=3)	7.3	12.3	17.3	22.3	OHV=400
	사슬연장제	MF-100 7	MF-100 7	MF-1007	MOCA 7	아민당량 MF-100:120 MOCA:133.6
	녹색안료	3	3	3	3	독일 Bayer Chemicals사 Chrome oxide green GX
	체질안료	42	42	42	42	CaCO ₃ , Talc, BaSO ₄
	첨가제	5	5	5	5	난연제, 향균제, 소포제, 흐름침강방지제
	경화촉진제	0.3	0.3	0.3	0.3	진양화성, JY-106(24%Bi smuth)octoate)
	계	100	100	100	100	
중도 (경화제)	Polyisocyanate prepolymer	63.9	78.8	95.4	105.7	합성품 고형분 100%, NCO=9%
물성						
도막경도 (Shore A)	1일 경과 후	87	85	84	82	KSM ISO 18517
	7일 경과 후	88	87	85	84	
가사시간 (분)		50	55	60	40	KSM ISO 9514

【도막의 물성평가】

도막성능 시험 시편은 다음과 같이 제조하였다.

우선 콘크리트 표면의 소지 정리를 한 다음 프라이머로 폴리우레탄 프리폴리머를 사용하여 건조도막두께 (DFT) 50 μ m으로 분무도장하여 자연 건조시킨 후에, 고경도 폴리우레탄 코팅제를 3mm 도막두께로 도장하여 1일간 자연건조시켜 시험도막을 얻은 후 도막성능을 조사하여 표 31에 나타내었다. 또한 경시변화를 알아보기 위해 7일 경과 후 도막의 경도변화를 측정하였다.

도막 성능시험은 다음과 같이 일반적인 도막물성 평가방법에 따라 평가하였다.

1. 경도 시험은 KS M ISO 18517의 가황 또는 열가소성 고무 경도 시험방법에 따라 Shore A 경도계로 측정하였다. 경시 변화를 알아보기 위해 1일과 7일 경과 후의 경도를 비교하였다.
2. 가사 시간 측정은 KS M ISO 9514 도료와 바니시-액체계의 가사시간 시험방법에 따라 혼합한 시료 약 250 mL를 용량 약 300 mL의 안지름(70 ~ 80) mm인 깡통, 유리병 또는 폴리에틸렌병에 넣고 10 분 간격으로 혼합물을 조사한다. 시간별로 혼합한 직후에 비하여 사용이 불가능할 정도의 심한 점도 상승이나 겔화가 있는 지 조사한다.

【도막의 물성시험 결과】

상기 표 31에 나타난 바와 같이, 3관능성 폴리에테르 폴리올을 사용하고 MOCA 대체품으로 합성한 MF-100을

사용한 FC-10, FC-11 및 FC-12의 조성물을 이용했을 때보다 MOCA를 사용한 FC-20은 동일 조성물에서 도막 경도가 낮았으며, 특히 가사시간이 짧게 나타났다.

3관능성 폴리에테르 폴리올의 OH Value가 낮은 것을 많이 함유할수록 도막경도가 증가함을 알 수 있었고, 시간 경과에 따라 약 7일 경과 후에 경도가 1~2정도 상승하는 경향을 나타내었고, 가사시간에는 큰 영향이 없었다.

2. 열화인자 분석 및 촉진 열화조건

(1) 열화인자 분석

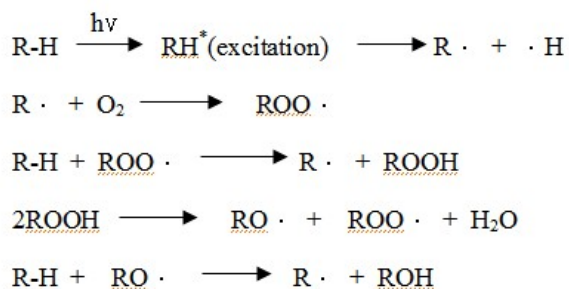
도막의 열화에 영향을 미치는 인자는 방사선, 온도, 수분, 대기성분, 생물, 피도체 및 화학물질의 오염 등으로 나눌 수 있다. 여기에는 내적 요인인 폴리머, 안료, 첨가제의 종류 및 배합비에 따른 도막의 화학구조를 비롯하여 중합도, 분자량분포, 물리·화학적 특성 등에 따라 내후성이 달라지게 되고, 외적 요인으로 자외선, 산소, 열, 수분, 해수, 아황산가스, 황화수소, 탄화수소 및 미생물 등이 열화인자로 작용하며, 기타 도장 조건에 따른 소재의 전처리, 도막의 두께 및 건조조건 등도 내후성에 영향을 미치게 된다.

도막의 열화는 광택저하, 변색, 백아화(chalk), 부풀음, 녹, 갈라짐, 탈리, 마모, 오염부착 및 전기저항치의 저하 등의 도막결함 현상을 발생하게 한다. 도막결함이 발생하면 도막의 두께 및 무게 감소가 일어나게 되고 도료의 교체시기를 결정하게 된다. 이와 같은 복합적인 열화현상이 일어나는 것을 1차적으로 광택의 변화로 도막의 열화 정도를 판정하게 되며, 도막의 변색은 20°경면광택도에서, 백아화는 60°경면광택도로 각각 평가를 하게 된다. 즉 20°경면광택 값이 75% 감소할 때를 변색의 시기로, 60°광택이 50% 감소하는 시기가 백아화의 시기와 각각 일치함을 Church가 보고하였다.

장기성능을 시험하기 위해서는 원래 도막이 사용되는 환경하에서 평가하는 것이 바람직하나 수년에서 수십년 이상의 장기간이 소요되므로, 실제 내후성을 측정시에는 열화현상을 단시간에 측정할 수 있는 촉진시험이 이용되고 있으며, 이와 관련하여 옥외폭로 시험과 촉진내후성 시험의 상관관계에 대하여도 많은 연구가 진행되고 있다. 또한 도막의 내후성은 광택, 변색, 백아화, 접착력, 경도 및 표면상태 관찰 등의 방법으로 평가를 한다.

지금까지 도막의 열화 및 열화 평가방법에 대하여 언급하였는데, 도막의 열화에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 자외선, 산소, 열 및 수분 등으로 알려져 있다. 이들의 열화현상을 살펴 보면 다음과 같다.

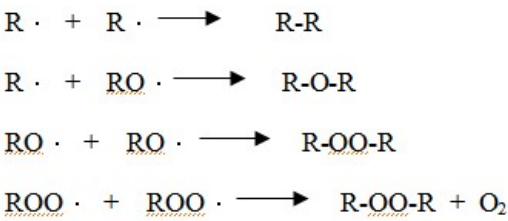
자외선과 산소는 도막 열화의 가장 중요한 인자이다. 태양광 중에는 자외선, 가시광선, 적외선이 포함되어 있으나 고분자 재료를 열화시키는 것은 400 nm 이하의 단파장인 자외선으로써 이것은 산소가 공존할 때 열화가 급격히 진행된다. 즉, 산소에 의한 산화작용을 일으키게 된다. 태양광 중의 자외선 영역은 단파장(~290 nm), 중파장(290~320 nm) 및 장파장(320~400 nm)로 나뉘어 지는데, 이 중에서 단파장의 에너지가 가장 높으나 오존층과 대기중의 공기, 수증기, 먼지 등에 흡수 또는 확산되어 지표면에는 거의 도달되지 못한다. 한편 중, 장파장은 에너지 강도는 약하나 지표면에 도달되어 피부를 손상시키고, 도막의 열화 및 안료의 색상에 큰 영향을 끼치게 되는 것이다. 여러가지 파장을 지닌 태양광이 도막에 조사될 때 합성수지 성분의 원자간 결합에너지가 광의 에너지보다 크면 결합은 끊어지기 어려워 열화가 발생되지 않는다. 바꾸어 말하면 낮은 결합에너지 부분은 해리 혹은 여기(excitation)되어 산소 존재하에 그 부분의 원자가 공격을 받아서 자동산화가 연쇄적으로 일어나 도막의 산화열화를 일으키게 된다. 탄화수소계 수지성분의 일반식을 R-H로 표기 할 때,



즉, C-H 결합의 약한쪽 수소를 공격하여 ROOH가 생성함과 동시에 이 과산화물의 O-O 결합이 분해가 쉬운 2개의 라디칼로 되고, 이것이 다시 약한 결합 부분의 C-H를 공격하여 R·을 만든다. R·은 산소와 결합하면

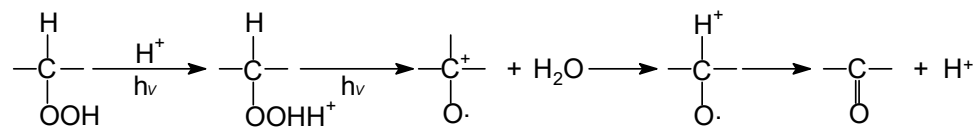
자동산화가 진행된다. 산소분자는 ·O-O·의 라디칼로 볼 수 있고 합성수지중의 여기된 수소원자와 쉽게 결합하여 도막열화의 주요인으로 된다. ROOH의 농도가 높게 되면 2분자 반응으로 RO·와 ROO·를 발생하고 이어서 2개의 라디칼을 생성함에 따라 다시 열화반응을 진행하게 된다.

한편 유리라디칼은 서로 결합하여 아래와 같은 안정한 물질로 되어 정지반응이 일어난다.



자동산화 현상은 산소의 결합속도(산소흡수량)를 측정하여 알 수가 있는데, 이런 현상을 방지하여 열화현상을 최소화하기 위한 도료로서, 원자간 결합에너지가 큰 불소수지 도료와 실리콘수지 도료가 최근 개발되었으며, 첨가제로 자외선 흡수제와 광안정제가 열화현상을 줄이기 위해 사용되고 있다. 자외선 흡수제는 자외선의 에너지를 우선적으로 흡수하여 분자구조를 가역적인 변화에 의해 에너지를 소비하여 무해한 열 에너지, 인광, 형광으로 반사한다. 그 결과 도막에는 유해한 400 nm 이하의 자외선을 단절하여 도막의 열화를 방지한다. 광안정제는 Hindered Amine Light Stabilizer(HALS)가 대표적으로 사용되며 이것은 산화에 의한 유리라디칼의 제거제로 작용하여 자동산화를 방지한다. 따라서 자외선 흡수제와 광안정제를 병용하면 도막의 내후성을 향상시킬 수 있게 된다.

도막 열화의 인자인 물은 태양광과 산소에 의한 자동산화를 촉진하고 도막에서는 빗물, 안개, 이슬 혹은 수분의 형태로 작용하게 되는데, 도막에 침투하여 도막을 팽윤시키고 그 후 탈수에 의한 수축이 일어남과 동시에 피도물과 도막과의 부착열화가 진행되어 박리현상을 촉진한다. 즉, 수분은 도막 내부로의 산소의 이동체(carrier) 역할로 자동산화를 촉진하게 되는 것이다. 물 중에 존재하는 수소이온(H⁺)은 다음과 같이 광산화의 촉매역할을 한다.



위의 화학식에서와 같이 물은 축합계의 합성수지에 가수분해 반응을 일으켜 그 주사슬의 절단에 의한 열화의 인자로 작용하게 되는 것이다.

또한 온도도 도막 열화의 한 인자로 작용하게 된다. 태양의 적외선이 도막에 열선으로 작용하게 되면 도막의 온도는 상승한다. 자외선에 도막중의 수지 성분이 여기와 해리가 일어나므로 온도의 영향을 크게 받지 않는다. 화학반응이 온도상승에 따라 반응속도가 증가 하듯이 광과 산소에 의한 자동산화 반응도 온도의 상승에 따라 그 반응속도는 증가하게 된다.

이와 같이 도료의 도막은 여러가지 성분의 복합물로 이루어져 있는데, 지금까지 언급한 이들의 상호작용에 의해 열화 과정에 크게 영향을 끼치게 되는 것이다.

(2) 촉진 열화조건

1) 내후성

내후성이란 광범위한 환경조건하에서 물질이 견디는 성질로서, 옥외에 폭로된 도막은 태양광, 열, 물, 산소, 대기오염 물질 등에 의해 도막형성의 주요소인 합성수지가 산화를 일으키고, 특히 295 nm 이상의 태양광에서 불과 4% 정도를 차지하는 자외선에 의해 크게 영향을 받으며 광택저하, 백아화에 견디는 성질을 일컫는다. 내후성 도료는 옥외에 폭로되어 최소한 10년 후에 도료의 교체를 검토하는 도료를 말하며, 초내후성 도료라 함은 최소한 20년 이상 견딜 수 있는 도료를 말한다. 최근에는 30년 이상 견디는 초내후성 도료의 개

발이 선진국에서 한창 진행 중에 있다. 이와 같이 장기간의 실험이 요구되므로 시험시간을 단축하기 위해 촉진하여 내후성을 상대적으로 평가하게 된다.

2) 내후성 평가기기 및 시험방법

촉진내후성은 실험실에서 짧은 시간내에 장기간의 옥외폭로한 경우와 가장 유사한 결과를 얻기 위하여 만들어진 시험법으로서, 국제적으로 승인된 4가지 광원으로는 sunshine carbon arc lamp, UV carbon arc lamp, Xenon arc lamp 및 UV lamp가 있으며 옥외폭로 시험과 연관성이 있는 Sunshine Weather-Ometer(SWO)와 QUV accelerated weathering tester(QUV)를 가장 많이 사용하고 있고, 최근에는 시험시간을 더욱 단축시키기 위한 강에너지 weather meter의 개발이 지속적으로 이루어지고 있다.

SWO의 sunshine carbone arc lamp는 280~400 nm의 자외선 영역에 풍부한 에너지를 가지며 가시광선 및 적외선 영역에서도 태양광에 근사한 광원으로 내후성 시험의 주류를 이루고 있다. QUV는 미국 Q-Panel사에서 개발된 시험기로 UV lamp를 파장에 따라 UV-A(315~400 nm), UV-B(280~315 nm) 및 UV-C(280 nm 이하)를 사용하고 있으며, UV-A는 일부 폴리머의 변화, sun-tan을 유발하고 유리에 전도되고, UV-B는 태양광선 중의 가장 짧은 파장에 해당되며 대부분의 폴리머를 파괴하고 sun-burn을 유발하며 유리에 흡수된다. UV-C는 외계의 태양광선에서 발견되며 대기 중의 오존에 의해 정화되고, 미세 유기물을 살균한다. 따라서 촉진내후성 시험에서는 태양광에 의한 폭로효과와 유사하면서 촉진효과가 높은 UV-B lamp를 널리 사용하고 있는 것이다.

3) 색상의 측정

색이란 고유의 파장을 지닌 어떤 종류의 빛에 의해 사람의 눈이 느낄 수 있는 감각의 일종으로, 사람이 물체의 색을 느낄 수 있는 것은 어떤 광원으로 부터 나온 가시광선이 물체의 표면을 구성하고 있는 물질에 의해 선택반사 또는 투과됨으로써 본래 광선의 파장에 따른 빛의 세기분포, 즉 분광분포를 변화시켜 그 빛이 눈의 망막에 도달하여 자극을 발생시키고 그 자극이 시신경을 통해 대뇌에 전달되므로 색감을 느끼게 되는 것이다. 사람의 눈이 감지할 수 있는 빛의 파장은 가시광선 영역(380~700 nm)으로 색에 대한 감도는 광원의 종류 및 물체의 크기 즉, 시야각(viewing angle)에 따라 다르다.

① 광원

광원(light source)은 국제조명위원회(CIE, Commission Internationale de l' Eclairage)에서 A광원, B광원, C광원 및 D65광원을 표준광원으로 제정하였다. A광원은 백열등에서 나오는 2856 K의 빛이고, B광원은 정오의 4800 K의 태양광선이고, C광원은 태양광과 유사하여 조색(color matching)이나 기초색상 연구에 많이 사용되는 6770 K 평균서광이며, D65광원은 태양광과 가장 근접한 분광분포를 갖고 C광원에 비해 자외선의 분광분포를 포함하여 형광을 갖는 시료의 측정에 사용되며 최근에 가장 널리 사용되는 6500 K의 서광이다. 여기서 K는 색온도로 완전방사체의 색도와 일치하는 시료방사의 색도를 절대온도로 표시한 것이다.

② 시야각

국제조명위원회에서 1931년 2°시야각(viewing angle), 1964년 10°표준 관측자에 대한 정의를 내렸으며 2°시야각은 물체의 크기가 $\phi 1.7$ cm인 것을, 10°시야각은 물체의 크기 $\phi 8.8$ cm의 것을 각각 50 cm의 거리에서 눈으로 관측할 때의 눈의 각도를 말한다. 10°시야각은 2°시야각보다 정확성이 2~3배 증가하는 것이 실험에 의해 증명되었고 사람의 눈으로 물체를 볼 때 물체의 반경을 r , 반경 r 에 대한 각도를 ϵ , 떨어진 거리를 d 라고 하면

$$\tan \epsilon = r/d \quad (r = d \times \tan \epsilon)$$

즉, 2°시야각일 때, 거리가 50 cm이면 물체의 반경은 0.873 cm가 된다.

4) 색의 표시방법

색을 기호나 숫자로 표시하는 방법에는 먼셀(Munsell) 색표시계, XYZ 색표시계, Hunter Lab 색표시계 및 CIE Lab 색표시계가 있다.

① 먼셀 색표시계

색의 3요소인 색상, 명도, 채도로 표시하는 방법으로 색의 표시인 H(Hue), V(Value), C(Chroma)를 HV/C로

나타내는데, 색상은 빨강, 노랑, 녹색, 파랑, 보라의 5가지와 각색의 중간색을 합한 10가지 색상을 기본으로 각 색상별로 2.5, 5, 7.5, 10의 4가지 단계로 세분하여 총 40가지의 색상으로 표시한다.

명도는 명도지수는 백색(1.5)에서 흑색(9.0) 사이를 0.5 단계로 세분하여 16 단계로 표시하고, 채도는 무채색을 0으로 하여 20 까지의 숫자로 표시한다. 2.5 RP 4.5/12라는 먼셀 칼라번호에서 2.5RP는 색상을, 4.5는 명도를, 12는 채도를 각각나타낸다.

② XYZ 색표시계

색상을 수학적으로 표현하기 위해 사람의 눈이 받는 총자극(stimulus) [광원의 빛에너지 분포×물체의 반사도 ×눈의 감도]으로 나타낼 수 있으며, 이를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$S(\text{총자극}) = \int E_{\lambda} R_{\lambda} V_{\lambda} d\lambda$$

여기서, E_{λ} = 광원의 파장에 따른 강도

R_{λ} = 파장 λ 에서의 물체의 반사도

V_{λ} = 빛의 파장에 따른 눈의 감도

이 식을 3원색의 합으로 표시하면

$\int E_{\lambda} R_{\lambda} V_{\lambda} d\lambda = \int E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{X}_{\lambda} d\lambda + \int E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{Y}_{\lambda} d\lambda + \int E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{Z}_{\lambda} d\lambda$ 이다. 위 각각의 적분을 사용된 표준광원의 광도 $\int E_{\lambda} \bar{Y}_{\lambda} d\lambda$ 에 대한 백분율로 표시한 것을 3자극치(tristimulus values)라 하며 각 등색함수에 따라 다음과 같이 표시된다.

$$X = K \int E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{X}_{\lambda} d\lambda$$

$$Y = K \int E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{Y}_{\lambda} d\lambda$$

$$Z = K \int E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{Z}_{\lambda} d\lambda$$

여기서, $K = \frac{100}{\int E_{\lambda} Y_{\lambda} d\lambda}$

X, Y, Z 의 3자극치로 변환시킨 색표시 방법에서 X, Y, Z는 어떤 광원이나 물체가 갖고 있는 색상 중 그 색상에 포함되어 있는 적색, 녹색, 청색의 양을 말하는데, X의 값이 크면 배합된 색상 중에 적색의 양이 많다는 것을 뜻하고, Y의 값이 크면 녹색이, Z의 값이 크면 청색의 성분이 많다는 것을 각각 의미한다.

③ Hunter Lab 색표시계

1948년 R. S Hunter가 제안한 것으로 XYZ 색표시계에서는 색간의 거리가 일정하지 않으므로 이를 등색차 공간(uniform color space)으로 변환하여 표시한 것으로 가장 많이 사용하는 색표시 방법이다.

$$L = 100Y^{1/2}$$

$$a = 17.5(1.02X - Y)/Y^{1/2}$$

$$b = 7.0(Y - 0.847Z)/Y^{1/2}$$

여기서, L= Hunter 색차식에서의 명도지수

a, b= Hunter 색차식에서의 크로마틱네스계수

X, Y, Z= XYZ 색표시계에서의 3자극치

윗 식에서 L은 밝기를 나타내고, a, b는 색도의 좌표로 a가 +값일 때 적색 색상의 정도를, -값이면 녹색 색상의 정도를 각각 나타내며, b가 +값이면 황색 색상의 정도를, -값이면 청색 색상의 정도를 각각 표시하게 된다.

④ CIE Lab 색표시계

1976년 국제조명위원회에서 정의한 등색차공간 중의 하나로 Adams 색표시계를 기초로 하여 만든 색표시 방법이다.

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}]$$

$$b^* = 500[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}]$$

여기서, X_n, Y_n, Z_n = 완전 확산반사면의 XYZ계에서의 3자극치

5) 색상차의 표시방법

색상의 차이를 시각적 개념에서 수치적 개념으로 표현한 것이다. 색공간 좌표에서 2색의 기하학적인 거리를 수치로 표시하는 방법으로, 색상차에 대하여 NBS(National Bureau of Standard, 미국 국립표준국)에서 정한 1 NBS 단위는 사람이 느낄 수 있는 최소 색상차의 약 5배에 달하는 양의 색상차이며 NBS 단위의 수치와 감각적 표현과의 관계를 표 32에 나타내었다.

색상차(ΔE) = [(ΔL)² + (Δa)² + (Δb)²]^{1/2}

여기에서 L = Hunter 색표시계의 명도지수
a , b = Hunter 색표시계의 크로마틱네스 계수

표 32. NBS 단위와 관찰된 색변화 정도 관계

NBS unit	Degree of observed color change
0.0 ~ 0.5	Trace
0.5 ~ 1.5	Slight
1.5 ~ 3.0	Noticable
3.0 ~ 6.0	Applicable
6.0 ~ 12.0	Much
12.0 over	Very much

6) 광택보존값 측정

광택보존값은 Glossmeter(Pacific Scientific Co., Glossgard II 형)를 사용하여 아래의 식에 의하여 계산한다.

광택보존값(%) = $\frac{\text{후기 } 60^\circ\text{경면광택도}}{\text{초기 } 60^\circ\text{경면광택도}} \times 100$

7) 황변도차 측정

황변도차 측정은 KS M 5000-3211의 도료 건조도막의 황변도 측정방법에 따라 45, 0°확산반사율 측정시와 동일한 기기를 사용하여 황변도를 측정하였으며 황변도 값은 아래의 식에 의해 계산한다.

황변도(N) = $\frac{1.250X-1.038Z}{Y}$

황변도차(ΔN)는 촉진시험 후의 황변도값(N₁)에서 촉진시험 전의 황변도값(N₀)를 뺀 값이다.

8) 명도지수차 측정

명도지수차 측정은 KS M 5000-3031의 도료색상의 명도지수차 시험방법에 따라 45°, 0°확산반사율 측정시와 동일한 기기를 사용하여 명도지수를 측정하였으며 명도지수값은 아래의 식에 의해 계산한다.

L = 10 Y^{1/2}

여기서 Y는 시감확산 반사율이다.

3. 하도, 중도 시스템의 상용화기술 개발 (상도 코팅제 개발)

특허출원 : 주차장 바닥용 상도 코팅제 (10-2020-0134259, 2020. 10. 16)

상기 열화인자 분석 및 촉진 열화조건을 감안하여 내후성이 우수한 실리콘/아크릴계 상도코팅제를 다음과 같이 개발하였다.

내후성 도료는 국민생활의 풍요에 따른 환경과의 조화 및 생활의 쾌적화 요구가 강하게 대두됨에 따라 건설, 건축도로 분야의 외장용에 널리 사용되고 있으며 도막의 가교밀도가 치밀하고 경도가 높기 때문에 합성수지

열화의 원인이 되는 자외선이나 오존, 산소, 열, 습도 등에 대해 우수한 저항을 지니게 된다. 최근들어 내후성 도료는 도장작업의 공정단축 및 작업성 향상을 위해 2성분계에서 1성분계로, 가열건조형에서 상온건조형으로 변화가 이루어지고 있는 추세이다.

1980년대까지 내후성 도료는 fluoroethylene/vinyl ether 공중합체인 불소수지 도료가 주류를 이루고 있으며 이것은 분자구조 중에 고급 알킬기를 도입하여 유연성 및 용매에 대한 용해성을 부여하고, 수산기를 도입하여 가열건조 시키거나 상온에서 폴리이소시아네이트와 가교결합을 형성시키는 2성분계로 설계되어 있다. 불소수지 도료는 가격이 높고 환경변화에 대한 오염성이 불량하고 경도가 약하며 작업조건이 까다로워 새로운 도료에 대한 연구개발이 지속적으로 이루어져, 1990년대 이후 건축 내외장용으로 새롭게 주목을 받는 것이 무기세라믹 도료와 실리콘/아크릴수지 도료이다. 무기세라믹 도료는 순수 세라믹 성분의 무기안료를 사용하여 불연성을 지니고 내오염성이 양호하나 균열(crack)발생이 쉽고 180~200℃에서 30분 정도 가열해야 하는 단점을 지니고 있다.

한편 실리콘/아크릴수지 도료는 1988년 일본 Kanegafuchi Chemical사에서 Kanega Gemlac이란 상품을 소개하였는데, 동 본문에서 합성된 도료와 타의 불소수지 도료 및 무황변성 아크릴/우레탄수지 도료와의 내후성에 대한 비교결과와 용도를 소개하였다. 그 이후 Weitemeyer 등은 아크릴 관능기를 가진 dimethylpolysiloxane의 자외선 경화 release coatings에 관한 연구를 시도하였는데, 아크릴 관능기를 가진 dimethylpolysiloxane(분자량 : 1000~20000 g/mol)에서 아크릴 관능기의 함량이 3~75%로 변함에 따라 release 특성이 달라지며 제품의 점도 및 경화속도에 영향을 미치게 되고 release force는 도막의 무게가 1g/m² 상승함에 따라 급격히 감소함을 밝혔다. Rao와 Babu는 vinyltriacetoxysilane과 bromo methacrylate 공중합체의 용해도, 분자량 및 열적거동에 관한 연구에서 vinyltriacetoxysilane의 영향에 대하여 조사하였는데, 폴리머 중에 실란의 무질서한 분포가 실란의 농도를 증가시켜 결국 lactone 형성의 함량이 감소한다고 주장하였다. Witucki는 알콕시 실란의 반응메카니즘에 관한 연구에서 알콕시 실란을 아크릴 에멀전과 cold-blend하면 실리콘/아크릴 에멀전을 얻을 수가 있으며, 제조시에 2단계 공정을 거치는데 첫번째 단계는 알콕시기의 가수분해이고, 두 번째 단계는 실라놀이 에멀전의 수산기와 반응하여 실리콘 중합체를 형성하게 되는데, 실리콘을 10%만 변성하여도 초킹에 대한 영향이 없고 광택 및 색상보존력이 개선된다고 보고하였다. Yasuyuki 등은 실리콘 에멀전과 아크릴 에멀전을 합성하고 이들을 그래프트시킨 실리콘/아크릴 고무를 TEM에 의한 상분리 현상에 의한 모폴러지에 관한 연구에서 상분리 정도는 중합방법과 실리콘/아크릴의 조성에 영향을 받는다고 보고 하였다.

실리콘/아크릴수지 도료는 유·무기 복합도료로 도막경도를 쉽게 조절할 수 있어 다양한 소재에 적용이 가능한 도료로서 가열건조형과 상온 경화형으로 1성분계 습기경화형과 2성분계 가교경화형이 있는데, 상온 경화형은 작업성이 양호하고 특히 내후성이 우수하다고 알려져 앞으로 최고의 내후성 도료로서 각광을 받을 예정이다. 실리콘/아크릴수지 도료는 불포화 결합을 가진 반응성 실리콘 모노머와 아크릴 모노머를 라디칼중합시켜 합성하는데, 경화조건이 불소수지 도료보다 훨씬 편리한 상온 경화가 가능한 것이다. 또한 상온 경화형 실리콘/아크릴수지 도료는 불소수지 도료에 비해 가격이 훨씬 저렴할 것으로 사료된다.

이와 같은 특징 외에도 작업성이 양호하고 아크릴수지의 분자량, 유리전이온도(Tg) 및 실리콘의 함량조절에 의한 가교밀도를 조절할 수 있기 때문에 다양한 도료성능 및 도막성능을 발휘하여 콘크리트, 시멘트, 몰탈, 대리석, 화강암, PC판(precast concrete plate), 석면, 비철금속, FRP 외장판, 인조목재, 타일, 도자기, 유리제품 등의 다양한 소재에 적용할 수 있으며, 특히 장기내후성을 갖는 초내후성 도료로서의 중요성이 크게 인식되고 있다.

본 연구에서의 상도 코팅제는 다양한 색상의 실리콘아크릴 우레탄 도료로 50~100 μ m가 되도록 코팅하여 미끄럼방지 및 내마모성이 우수하고 차열성능 및 내후성이 우수한 상도 코팅층을 형성하도록 연구를 진행하였다.

상도 코팅제는 실리콘아크릴수지를 주제로 사용하고 무황변형 폴리이소시아네이트를 경화제로 사용하고, 내마모성과 미끄럼방지 성능이 우수한 티탄산칼륨과 차열안료를 사용하여 장기간 내후성이 우수한 물성을 달성할 수 있도록 하였다.

본 연구에서의 실리콘아크릴수지 조성물은 실리콘 모노머를 도입하여 도막의 광택, 내스크래치성이 우수하고 고내후성을 발현하면서, 지방족기를 갖는 아크릴계 혹은 메타크릴계 단량체를 사용하여 유리전이 온도를 조정하고, 수산기를 갖는 메타크릴계 단량체를 도입하여 접착성을 증가시키는 실리콘아크릴수지를 합성하여 무황변형 폴리이소시아네이트와의 가교결합에 의한 가교밀도를 높여 건조속도, 표면경도, 내용제성 등을 향상시켜 내후성을 부여하는 것이 가능하게 된다.

본 연구에서의 실리콘아크릴수지의 합성은 실리콘 단량체 10 내지 30 중량부, 지방족기를 갖는 아크릴계 혹은 메타크릴계 단량체 60 내지 85 중량부, 수산기를 갖는 메타크릴계 단량체 5 내지 10 중량부, 그리고 반응 개시제 1 내지 3 중량부를 중비점 용매에 3~5시간 동안 적하하면서, 80~100 °C의 온도에서 8~12시간 동안 중합시켜, 수지 조성물의 수평균분자량 16,000~20,000, 유리전이온도 +30 °C, 점도 5~15 cPs 범위를 갖고 고형분 농도가 50%인 실리콘아크릴수지 조성물을 합성할 수 있게 된다.

또한 상기 수지 조성물과 경화제인 무황변 폴리이소시아네이트를 함유하는 고내후성 2성분계 실리콘아크릴/우레탄 상도 코팅제를 제조할 수 있게 된다.

이하 본 연구에서 적용한 2성분계 실리콘아크릴/우레탄 상도코팅제 조성물에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 연구에서의 실리콘아크릴수지 조성물은 비닐형 이중결합을 갖는 여러 종류의 단량체들을 열분해 개시제를 사용하여 라디칼 중합시켜 제조하게 된다. 상기 라디칼 중합은 용액중합 방법에 따른다.

상기 실리콘아크릴수지 조성물에 사용되는 원료로는 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르가 모두 사용될 수 있다. 비닐형 이중결합을 갖는 단량체들은 실리콘 함유 단량체 10 내지 30 중량부, 지방족기를 갖는 아크릴계 혹은 메타크릴계 단량체 60 내지 85 중량부, 수산기를 갖는 메타크릴계 단량체 5 내지 10 중량부의 비율로 사용될 수 있다.

본 발명에서 사용되는 실리콘 함유 단량체는 다음과 같은 구조식을 가지는 화합물들을 사용할 수 있다.

지방족기를 갖는 아크릴계 혹은 메타크릴계 단량체의 예로는 노말부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 노말부틸메타크릴레이트, 노말프로필메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 이소보닐메타크릴레이트 등을 들 수 있으며, 수산기를 갖는 메타크릴계 단량체의 예로는 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이들 중 하나 또는 둘 이상을 선택하여 유리전이온도를 조정하여 사용할 수 있으며 아크릴수지의 유리전이온도는 0~50 °C의 범위이며 바람직하게는 20~40 °C이나 본 발명에서는 유리전이온도를 +30 °C로 조정하여 실험하였다.

본 연구에서 사용된 실리콘 함유 단량체의 함량은 실리콘아크릴수지의 고형분 기준으로 10 내지 30 중량부가 되도록 사용하는게 바람직하다. 만약 실리콘 함량이 너무 낮을 경우에는 내후성이 불량하고 상대적으로 너무 높을 경우에는 가격상승, 도막의 경질화, 저장안정성이 불량할 수 있다.

본 연구에서 사용되는 아크릴계 혹은 메타크릴계 단량체는 유연한 단량체와 딱딱한 단량체를 적절히 조정하여 유리전이온도를 조절하게 된다. 이들의 함량은 아크릴수지의 고형분 기준으로 60 내지 85 중량부가 되도록 사용한다. 이들의 기능은 도막의 경도를 조정하고 광택 및 평활성을 부여한다.

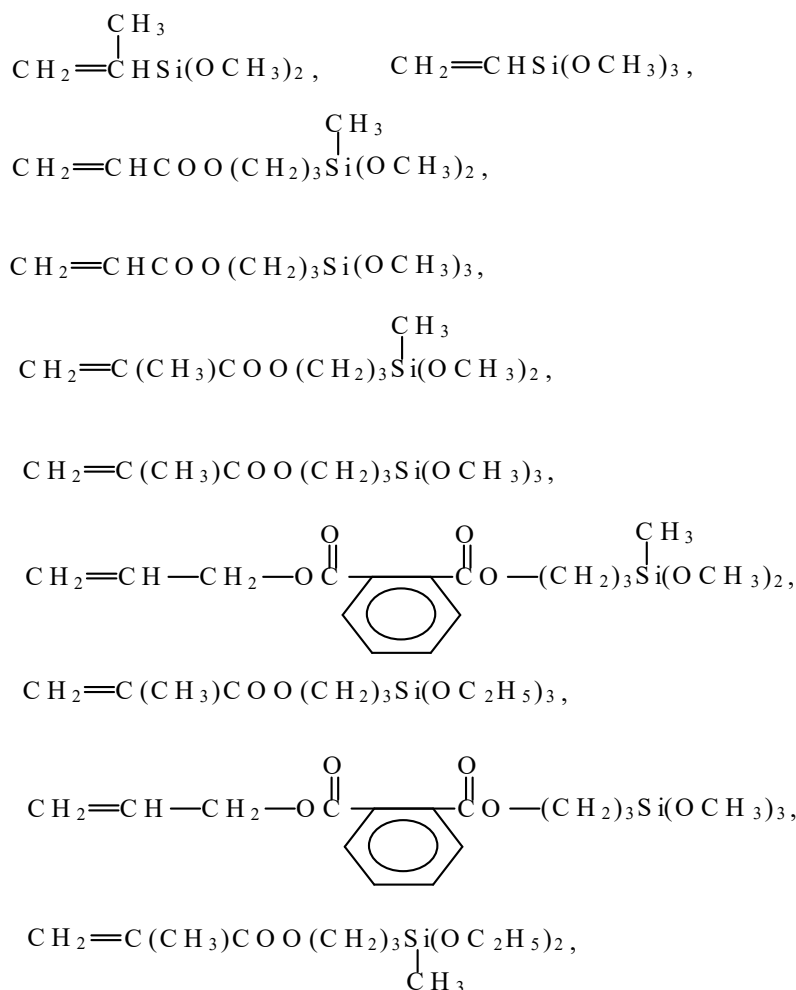
본 연구에서 사용되는 수산기가 함유된 메타크릴계 단량체는 이들을 과량 사용시 점성도 상승이 심하므로 실리콘/아크릴수지의 고형분 기준으로 2 내지 10 중량부가 되도록 사용하며 바람직하게는 5 내지 10 중량부이다. 이들의 기능은 도막의 경도 및 피도물과의 접착성 증진에 기여한다.

본 연구에서 사용되는 라디칼 중합성 개시제로서 과산화벤조일, 터셔리부틸퍼옥시벤조에이트, 터셔리부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 터셔리아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 아조비스이소부티로니트릴 등을 들 수 있다.

이와같은 라디칼 중합성 개시제는 단독 또는 2종 이상 같이 사용할 수 있다. 개시제의 사용량은 단량체 조성 총중량에 대하여 1 내지 3 중량부가 되도록 사용하며 바람직하게는 1 내지 2 중량부이다. 만약 라디칼 개시제의 함량이 너무 적을 경우에는 점도와 분자량이 커져 실킬림 현상을 발생하여 스프레이 작업성이 불량하고, 상대적으로 너무 많을 경우에는 지나친 분자량 저하에 의한 도막물성의 저하를 가져올 수 있다.

본 연구에서 사용되는 용매는 톨루엔, 키실렌 등의 방향족계 탄화수소, 노말부틸아세테이트, 에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트 등의 에스테르류, 메틸이소부틸케톤, 메틸노말아밀케톤 등의 케톤류, 이소프로판올, 노말부탄올, 이소부탄올 등의 알콜류 및 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 글리콜

에테르류를 사용할 수 있고, 반응온도가 합성수지의 분자량과 최종점도에 미치는 영향을 감안하여 이들 용매를 단독 또는 혼합 사용할 수 있으며 합성수지의 합성온도, 용해도파라미터, 증발속도 등을 감안하여 용매의 비점이 100~160 ℃인 용매를 사용하여, 적합하게는 비점이 110~150 ℃ 범위인 것을 사용하여 합성하는 것이 바람직하다.



수지조성물 합성방법은 위에서 나열한 단량체들과 개시제를 포함하는 혼합용액을 3~5시간 동안 균일한 속도로 반응기 내의 용매 용액에 투입, 적하하면서, 80~100 ℃의 온도에서 8~12시간 동안 중합시켜 진행한다. 상기와 같이, 반응조건을 안정적으로 유도함으로써 수지의 광택이 우수하고, 평활성이 양호하며, 내스크래치성이 양호한 실리콘 함유 아크릴수지 조성물을 수득할 수 있다.

본 발명에서 경화제로 사용되는 무황변형 폴리이소시아네이트는 독일 Bayer사 Desmodur N-3300(NCO=23%)을 사용하였다. 경화제의 사용 함량은 실리콘아크릴수지의 수산기를 감안하여 NCO/OH의 당량비를 1/1로 사용하였다. 만약 실리콘아크릴수지의 수산기나 이소시아네이트기가 가교반응에 참여하지 않고 남을 경우에는 치밀한 가교결합을 이루지 못해 도막물성의 저하를 가져온다.

상기 실리콘아크릴/우레탄 백색도료 100중량부를 기준으로 티탄산칼륨과 차열안료를 15 ~ 50중량부를 포함하는 것을 예시할 수 있다.

상기 티탄산칼륨은 코팅제의 미끄럼방지와 내마모성을 부여하기 위한 것으로, 다양한 크기와 형상구조의 기능성 소재로써 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ 로 표시되고, 식의 n치는 1, 2, 4, 6, 8로 표시할 수 있다. 그중 n이 2, 4, 6, 8일 때 티탄산칼륨은 전부 결정질 섬유로 되고, Mg 등의 첨가에 의한 형상 제어가 가능하고, 특히, 6티탄산칼륨은 화학적 안정성, 내마모성, 열안정성, 내충격성, 적외선 반사, 내절연성 등 탁월한 성능을 가지고 있어, 금속, 플라스틱, 세라믹 등의 강화재로 활용이 가능하여 내마찰재로 널리 사용되는 재료이다. 그 함량은 전체 실리콘아크릴/우레탄 백색도료 성분 100 중량부에 대하여, 9 내지 30 중량부인 것이 바람직하다. 티탄산칼륨의 함량이 9 중량부 미만일 경우 미끄럼방지와 내마모성이 떨어지며, 30 중량부 초과인 경우 분산성이 나빠져 도장이 곤란해진다. 티탄산칼륨은 평균 입도가 25~75 μm 인 것이 바람직하며, 티탄산칼륨의 형상은 판상, 봉상, 침상, 휘스커상 등이 사용되며, 이 중에서 1종 또는 그 이상을 사용할 수 있다.

상기 차열안료는 근적외선 파장영역인 300 ~ 2,500 nm 파장을 90% 이상 반사하고, 건조 후 도막 내에 세라믹 거품(bubble)을 생성하여 열에너지를 흡수 및 소멸시킴으로서 열에너지 전도를 차단하는 세라믹 스피어(ceramic spheres)임이 바람직하다. 상기 세라믹 스피어는 세라믹을 4 ~ 10 마이크로미터 크기를 가지는 무공질의 구형태로 제조한 것으로서, 세라믹 구에 의해 빛이 열에너지로 전환되지 못하도록 산란시키는 열반사(reflectance) 기능을 수행하여 차열성능을 발휘하게 된다. 이 경우, 상기 차열안료는 실리콘아크릴/우레탄 백색도료 100중량부를 기준으로 5 내지 10 중량부인 것이 바람직하다. 5중량부 미만이면 요구되는 단열성능을 발휘할 수 없고, 10중량부 초과하면 다른 물성에 영향을 미쳐 차열성능이 유지되나 중도층 도막과의 부착성을 저하시키는 문제점이 있다.

한편, 상기 차열안료는 방열성을 지닌 금속성 무기 방열안료를 병용하면 시너지 효과를 거둘 수 있다. 방열안료로는 산화티탄, 산화아연, 산화인듐, 산화주석, 안티몬 주석 산화물(Antimony Tin Oxide), 인듐 주석 산화물(Indium Tin Oxide), 몰리브덴옥사이드(MoO_3), 산화탄탈(Ta_2O_5), 오산화바나듐(V_2O_5), 산화니오브(Nb_2O_5), 보론 니트로나이트(BN), 육방정계 질화붕소(h-BN), 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하여 조성될 수 있다.

본 연구에서는 바람직한 사용으로, 무기 방열안료 중에서도 특히 육방정계 질화붕소(hexagonal boron nitride, 이하 h-BN으로 칭함)는 2차원 구조를 갖는 물질로서, 붕소원자와 질소 원자의 육각 배열로 이루어져 있으며, 약 5.9 eV의 큰 밴드갭으로 인해 전기적 절연특성을 가지고, 물리적 및 기계적으로 안정한 물질에 해당한다. h-BN의 결정은 흑연과 유사한 육각방면의 적층 구조를 가져 매우 단단한 결합을 형성하며, 윤활성을 갖는다. 또한 h-BN 시트는 원자 번호가 낮은 원소의 공유결합 물질로서 높은 열전도성을 가지며, 융점을 가지지 않고 약 3,000℃에서 승화되므로 고온에서 높은 안정성을 가지고, 전기 저항이 매우 높아 1,000℃를 넘는 고온 영역에서 105Ω의 저항을 가지며, 매우 안정한 육각면의 결합을 가지므로 높은 화학적 안정성을 가지고, 진비중이 2.26으로서 세라믹 중에서는 매우 낮은 편이므로 항공기, 우주재료 등의 부품 경량화를 유도할 수 있다. 이와 같은 h-BN은 벌크타입의 구조체를 형성한 후 기계적 박리법을 이용하여 분리하여 사용하는데 품질은 우수하나 크기가 5 μm 이하에 불과하며 상기 방열안료는 실리콘아크릴/우레탄 백색도료 100중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부인 것이 바람직하다. 1중량부 미만이면 요구되는 시너지 효과를 발휘할 수 없고, 10중량부 초과하면 다른 물성에 영향을 미쳐 차열성능이 유지되나 도막의 부착성이 저하되고 원가가 상승하는 문제점이 발생한다.

【실험】

온도계, 콘덴서, 적하깔대기, 교반기가 장착된 4구 플라스크에 키실렌 140g, 노말부탄올 60g을 넣은 후, 질소가스로 치환시키고 교반하면서 90℃로 온도를 올렸다. 이 후 상기 용매의 온도를 일정하게 유지시키면서 하기한 단량체와 개시제로 아조비스이소부티로니트릴 4g의 혼합용액을 3~5시간에 걸쳐 균일한 속도로 적하하였다. 적하 완료 후 3시간 동안 더 숙성시킨 다음, 후첨 개시제로 아조비스이소부티로니트릴 0.5g을 키실렌 50g에 용해하여 30분에 걸쳐 적하하고 3시간 동안 더 교반하면서 미반응 단량체를 제거하여 반응을 종료하고 키실렌 86.8g과 노말부탄올 58.7g을 넣어 희석하여 유리전이온도 30℃, 고형분 50%의 실리콘 함유 아크릴 수지를 얻었다.

	노말부틸아 크릴레이트	메틸메타크 릴레이트	노말부틸메타 크릴레이트	2-히드록 시에틸메타 크릴레이트	3-메타크릴옥 시프로필트리 메톡시실란	점도 (cPs)	수평균 분자량	다분산도 (Mw/Mn)	불휘발분 (%)
SA-1	70.3	159.7	80	10	80	6.27	18000	2.0	49.5
SA-2	88	172	80	40	20	10.7	17700	2.1	49.8
SA-3	64	136	80	40	80	12.9	17600	2.1	49.6
A-1	96	184	80	40	-	8.84	17700	2.0	49.7

【도막의 물성평가】

상기 SA-1~3 및 A-1의 (실리콘)아크릴수지를 포함하는 조성물로부터 형성된 도막의 특성을 알아보기 위해 하기 표 33과 같이 (실리콘)아크릴수지를 사용한 주제와 경화제로 무황변형 폴리이소시아네이트인 Bayer사

Desmodur N-3300을 사용하여 (실리콘)아크릴/우레탄 백색도료를 제조하였는데 NCO/OH의 당량비를 1/1로 하여 제조하였다.

도막성능 시험 시편은 다음과 같이 제조하였다.

우선 콘크리트 표면의 소지 정리를 한 다음 프라이머로 폴리우레탄 프리폴리머를 사용하여 건조도막두께 (DFT) 50 μ m으로 분무도장하여 자연 건조시킨 후에, 고경도 폴리우레탄 코팅제를 3mm 도막두께로 도장하여 건조시켰다. 1일 동안 자연건조 시킨 후, 상기 배합에 의해 제조된 상도코팅제를 DFT 75 μ m으로 분무도장 후 7일간 자연건조시켜 시험도막을 얻은 후 도막성능을 조사하여 표 34에 나타내었다.

표 33. 실리콘/아크릴 상도도료 시스템

	성분		SAC-1	SAC-2	SAC-3	AC-1	특성
하도 (두 개 50 μ m)	폴리우레탄 프리폴리머		40	40	40	40	합성품 고형분 67%, NCO=7%
	용제		59.2	59.2	59.2	59.2	MIXTURE
	첨가제		0.7	0.7	0.7	0.7	소포제, 수분흡수제 등
	경화촉매		0.1	0.1	0.1	0.1	DBTDL
	계		100	100	100	100	
중도 (두 개 3mm)	고경도 폴리우레탄 (주제/경화제)		63	63	63	63	합성품(경화제) NCO/OH=1/1
	사슬연장제		10	10	10	10	미국 UOP사 UNILINK 4200(N,N'-Dialkylamino-diphenylmethane)
	착색안료		3	3	3	3	독일 Bayer Chemicals사 Chrome oxide green GX
	체질안료		23.9	23.9	23.9	23.9	탄산칼슘
	경화촉매		0.1	0.1	0.1	0.1	DBTDL
	계		100	100	100	100	
상도 (두 개 75 μ m)	(실리콘)아크릴/우레탄(주제/경화제)		SA-1 35	SA-2 35	SA-3 35	A-1 35	합성품(주제) NCO/OH=1/1
	용제		28	23	18	40	MIXTURE
	첨가제		3	3	3	3	소포제, 레벨링제 등
	이산화 티타늄		12	12	12	22	듀폰 R-706
	6티탄산칼륨		10	15	20	-	일본 오츠카 Terracess DSA
	차열 안료	세라믹 스피어	10	8	6	-	미국 Zeeospheres Microspheres G-600
		육방정계 질화붕소	2	4	6	-	일본 Denka Company Ltd., SP-2
	계		100	100	100	100	

도막 성능시험은 다음과 같이 일반적인 도막물성 평가방법에 따라 평가하였다.

1. 윤하중 저항성능 시험은 KS F 4937의 주차장 바닥용 표면 마감재의 시험방법에 따라 300kg의 수직하중, 주행속도는 5km/h에서 80,000회 평가하여 두께 감소 깊이를 측정하였다.

2. 미끄럼저항성 시험

미끄럼저항성 시험은 KS F 2375의 노면의 미끄럼저항성 시험방법에 따라 미끄럼저항 시험기(BPT, british pendulum tester)를 사용하여 미끄럼 저항지수(BPN)를 평가하였다.

3. 차열성은 상기 철판(300mm X 300mm X 0.5mm)에 도장한 시편을 스치로폼의 재질로 지붕부분이 개방되 게 제작된 모형집(250mm X 250mm X 150mm)의 지붕부분에 외부공기가 유입되지 않도록 밀봉, 거치시킨 다.

시험편 상부 30cm 높이에 적외선 램프(오스람사, E27 screw base, 250W)를 30분간 조사하여 시간대별 지붕내부표면과 실내의 온도를 디지털 온도센서(OMEGA, Model HH21)로 측정하여 초기 및 30분 조사 후의 온

도차로서 상대적 차열성능을 측정한다. 이때 이러한 차열 성능 측정기기는 밀폐된 장소에 설치한다.

4. 태양방사 반사율 측정은 KSM 5987 차열도료의 태양방사 반사율 측정방법에 따라 가로와 세로가 각각 20cm X 30cm이고, 두께가 3.0mm인 유리기판에 도장한 시편을 UV Visible spectro photometer (분광측정기, Jasco V-670, 파장 250 ~ 2500nm)를 이용하여 태양방사 반사율을 측정하였다.

5. 촉진내후성 시험

촉진내후성 시험은 KS M 5000-3231의 도료의 촉진내후성 시험방법에 따라 sunshine weather-Ometer(Atlas Electric Devices Co., Ci65A형)를 사용하여 1,000, 2,000, 및 3,000 시간대별로 광택보존값 및 색상차를 평가하였다.

(1) 광택보존값 측정

광택보존값은 Glossmeter(Pacific Scientific Co., Glossgard II형)를 사용하여 아래의 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{광택보존값}(\%) = \frac{\text{후기 } 60^\circ\text{경면광택도}}{\text{초기 } 60^\circ\text{경면광택도}} \times 100$$

(2) 색상차 측정

색상차(color difference)는 2색의 차이를 시각적 개념에서 수치적 개념으로 표현한 것이다. 즉 색공간 좌표에서 두색의 기하학적인 거리를 수치로 표시하게 된다. 확산반사율 측정장치인 Spectro Color Meter(Nippon Denshoku Kogyo Co., SZ-Σ80형)를 사용하여 측정하며 색상차는 아래의 식에 의해 계산되었다.

$$\text{색상차}(\Delta E) = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

여기에서 L = Hunter 색표시계의 명도지수
 a , b = Hunter 색표시계의 크로마틱네스 계수

표 34. 물성 시험 결과

시험 항목			SAC-1	SAC-2	SAC-3	AC-1
윤하중 저항성능(두께 감소깊이) mm			1.0	0.7	0.3	5.2
미끄럼 저항성(BPN)			49	57	61	31
차열성	지붕내부표면온도 (℃)	조사전	26.4	26.5	26.4	26.5
		조사후	48.7	47.4	46.9	57.2
		온도차(Δ℃)	22.3	20.9	20.5	30.7
	실내온도 (℃)	조사전	26.4	26.5	26.4	26.5
		조사후	34.1	33.8	33.1	38.6
		온도차(Δ℃)	7.7	7.3	6.7	12.1
태양방사 반사율 (%)			63.3	68.4	71.9	31.2
촉진내후성	1000 (hrs)	광택보존값 (%)	98	98	100	82
		색상차 (ΔE)	0.22	0.31	0.32	0.68
	2000 (hrs)	광택보존값 (%)	85	74	92	52
		색상차 (ΔE)	0.38	0.50	0.39	1.89
	3000 (hrs)	광택보존값 (%)	80	71	86	34
		색상차 (ΔE)	0.53	0.91	0.49	2.98

상기 표 34에 나타난 바와 같이, 본 연구에서의 SA-1~3 의 조성물을 이용했을 때보다 A-1의 조성물을 이용했을 때, 윤하중 저항성능과 미끄럼 저항성이 불량하였으며, 6티탄산칼륨 함량이 높은 SAC-3이 가장 양호한 결과를 나타내었다.

차열성과 태양방사 반사율의 결과도 비교예의 조성물을 이용했을 때는 30분 동안 지붕표면 온도차 및 실내온도차가 더 크고 태양방사 반사율이 낮다는 것을 알 수 있다. 상기 결과를 토대로, 실시예 조성물의 차열안료

와 방열을 위한 금속성 무기안료를 병용했을 때 차열성능이 우수하다는 것을 알 수 있다. 또한 태양방사 반사율에서도 SA-1~3 조성물을 사용하여 형성된 도막은 태양방사 반사율이 60% 이상으로 태양광 반사에 우수한 효과를 갖는 것을 확인하였다.

내후성은 실리콘 모노머를 도입한 SAC-1~3의 도료는 AC-1과 비교해 보면, SAC-1~3의 도료들은 광택보존값과 색상차에서 우수한 내후성을 보였으나, 실리콘 모노머를 사용하지 않은 AC-1의 경우에는 광택보존값이 불량하고 눈에 떨 만큼의 색상차를 보였다. SAC-1~3에서도 실리콘 모노머 함량이 높은 SAC-1과 SAC-3이 더 우수한 내후성을 지님을 확인하였다.

4. 기존제품과의 성능 비교평가 (실리콘/아크릴계 상도 도료2종 합성)

최근 국내·외의 도료의 연구방향은 환경문제와 관련된 무공해·무독성, 에너지 절약형의 저온건조형 또는 속경화형으로, 다양한 용도와 특성을 갖는 고성능·고기능성 도료의 개발에 있으며, 금후 도료개발의 방향성을 좌우하는 가장 큰 요인은 환경문제를 고려한 내구성에 두고 있다.

본 연구에서는 2종의 실리콘/아크릴계 도료를 제조하여 기존 내후성 상도 도료와의 내후성을 비교검토하기 위하여 알콕시실릴 함유 아크릴수지와 3급아민 함유 아크릴수지를 각각 합성하였다. 합성한 수지는 경화촉진제를 사용하는 습기경화형과 에폭시실란을 경화제로 사용하는 실리콘/아크릴계 상도 도료로 각각 제조하였다.

알콕시실릴 함유 아크릴수지 도료는 유·무기 복합도료로 경화방식은 가열건조형과 상온 습기경화형이 있는데, 상온 습기경화형은 작업성이 양호하고 특히 내후성이 우수하다고 알려져 있으며, 불포화 결합을 가진 반응성 실리콘 모노머와 아크릴 모노머를 라디칼 중합시킨 알콕시실릴 함유 아크릴수지를 상온에서 습기 존재하에 경화시키게 된다. 또한 사슬에 3급 아민기를 함유한 아크릴수지는 에폭시실란과 공기중의 수분 존재하에 실록산 결합을 형성시키는 경화 방식 등을 사용하고 있다. 이와 같은 실리콘/아크릴수지 도료는 작업성이 양호하고 아크릴수지의 분자량, 유리전이온도(T_g) 및 실리콘의 함량에 의한 가교밀도를 조절할 수 있기 때문에 다양한 소재에 적용할 수 있으며, 특히 장기내후성을 갖는 고내후성 도료로서의 중요성이 크게 인식되고 있다.

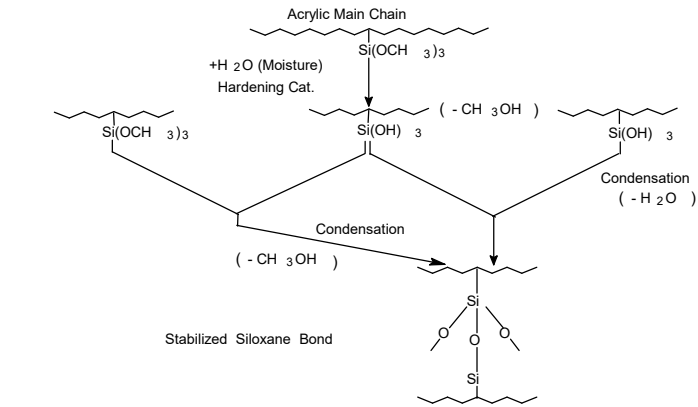
이상과 같은 상온 습기경화형 알콕시실릴 함유 아크릴수지와 3급아민 함유 아크릴수지를 합성하여 그에 따른 상도 도료로서의 내후성을 비교·검토한 연구는 아직껏 발표된 적이 없었다. 따라서 본 연구에서는 2종류의 실리콘계 상도 도료를 제조하였는데, 먼저 알콕시실릴 함유 아크릴수지의 합성은 아크릴 모노머로서 T_g 가 낮고 도막의 유연성을 부여하는 *n*-butyl acrylate, T_g 가 높고 도막의 경도와 내후성을 부여하는 methyl methacrylate 및 도막경도가 우수하고 가격이 저렴한 styrene을 택하고 별도의 반응성 실리콘 모노머로 아크릴계 모노머와 반응성이 양호한 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane을 사용하여 4원공중합체를 합성하였고, 사슬에 3급 아민기를 함유한 아크릴수지는 *n*-butyl acrylate, methyl methacrylate, *n*-butyl methacrylate, styrene 및 3급 아민기 모노머로 dimethylaminoethyl methacrylate를 사용하여 methyl methacrylate와 *n*-butyl methacrylate의 몰비를 1:1로 하여 5원공중합체를 합성하였다.

도료는 알콕시실릴 함유 아크릴수지의 경우에는 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane의 함량을 10, 20, 30 wt%로 하고 경화제로 di-*n*-butyltindilaurate를, 3급아민 함유 아크릴수지는 dimethylaminoethyl methacrylate를 변화시켜 합성하여 경화제로 사용되는 에폭시실란 함량을 각각 5, 10, 15wt%로 변화시키면서 백색도료를 제조하여 도막의 물리적 특성 및 내후성에 미치는 영향을 조사하여 기존의 내후성 도료와 성능을 비교하였다. 합성된 각 생성물의 점성도를 비교하고, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 로 그 구조를 확인하였으며, GPC로 평균분자량 및 분자량 분포도를 측정하였다. 도료의 제조는 상도 도료에 일반적으로 추천되는 배합표에 따라 백색도료를 제조하여 실리콘 및 에폭시 성분의 변성 함량에 따른 도막의 각종 물성, 방식성 및 내후성 등을 무황변성 우레탄수지 도료 및 불소수지 도료와 비교·검토하여 상도 도료로서의 내후성을 검토하였다.

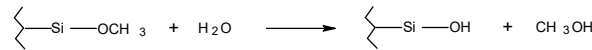
(1) 알콕시실릴 함유 아크릴수지 도료의 경화 메카니즘

알콕시실릴 함유 아크릴수지 도료는 1988년 일본 Kanegafuchi Chemical사에서 Kanega Gemlac이란 상품을 소개하였는데, 동 본문에서 불소수지 도료 및 무황변성 아크릴/우레탄수지 도료와의 내후성에 대한 비교결과를 나타내었다. 또한 경화 메카니즘을 소개하였는데, 알콕시실릴 함유 아크릴수지 도료의 경화메카니즘은 크게 3가지로 분류된다. 첫째는 결사슬 혹은 말단기의 가수분해성 알콕시실릴기가 공기중의 수분에 의해 탈알콜 반응이 일어나 실라놀을 형성하며 이 실라놀이 알콕시기와 탈알콜 반응 혹은 실라놀 끼리의 탈수반응에 의해

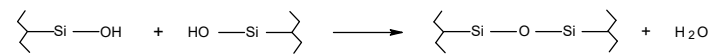
안정한 실록산 결합을 형성하게 되며, 경화메커니즘은 그림 29와 같다.



(1) Hydrolysis



(2) Condensation of Silanol



(3) Condensation of Silanol and Methoxysilyl Group



그림 29. 알콕시 작용기 아크릴수지의 경화 메커니즘

둘째로 주사슬에 3급 아민기를 함유한 아크릴수지는 에폭시실란과 공기중의 수분 존재하에 상온에서 탈알콜 반응을 일으켜 실록산 결합을 형성하며 경화메커니즘은 그림 30과 같다. 셋째는 주사슬에 카르복시기를 함유한 아크릴수지와 에폭시실란이 공기중의 수분 존재하에 상온에서 탈알콜 반응을 일으켜 실록산 결합이 이루어 지는데, 경화메커니즘은 그림 31과 같다.

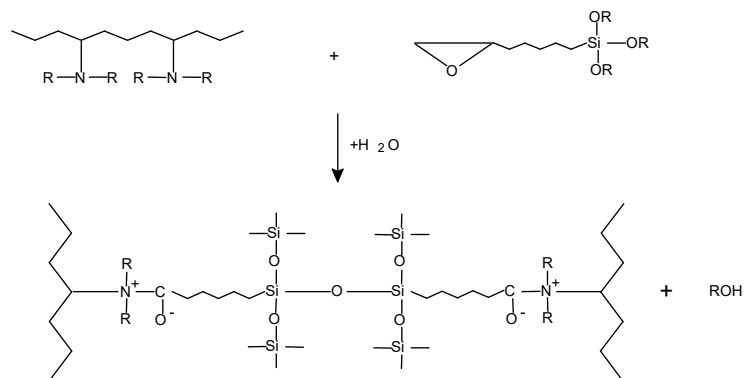


그림 30. 3급아민기 함유 아크릴수지와 에폭시실란의 경화 메커니즘

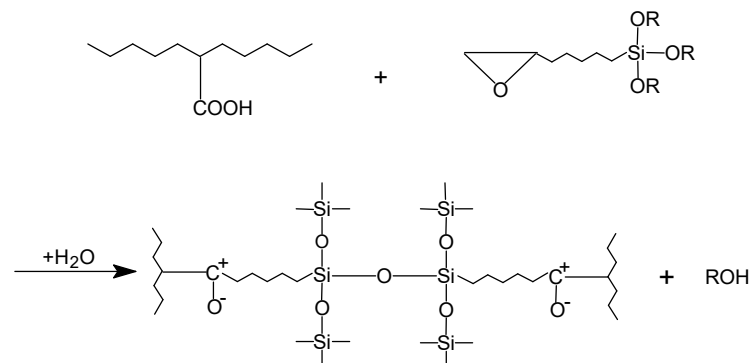


그림 31. 카르복시기 함유 아크릴수지와 에폭시실란의 경화 메커니즘

(2) 실험

1) 시약

아크릴 모노머로서 *n*-butyl acrylate(BA), *n*-butyl methacrylate(BMA), methyl methacrylate(MMA), dimethylaminoethyl methacrylate(DMEMA)는 Tokyo Kasei Kogyo사, styrene과 γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane은 Aldrich Chemical사, 용매인 크실렌과 cellosolve acetate 및 반응성 실리콘 모노머 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(MPTS)는 Sigma Chemical사 1급시약을 각각 사용하였다. 반응개시제인 2,2-azobisisobutyronitrile(AIBN)은 Wako Pure Chemical사, 수분흡수제인 trimethyl orthoformate(TMO)는 Junsei Chemical사 1급시약을 각각 사용하였다. 백색안료인 티타늄디옥사이드는 Dupont사(상품명:R-706), 분산제(상품명:Byk163)와 소포제(상품명:Byk066)는 Byk사, 플로우개량제는 Dow Chemical사(상품명:Dow Corning-11), 증점제는 Cabot사(상품명:Cab-O-Sil M-5) 및 흥산 Chemical사(상품명:Monoral 330), UV 흡수제는 Ciba-Geigy사(상품명:Tinuvin 328), 경화촉매는 송원산업사 시약급인 di-*n*-butyltindilaurate를 각각 사용하였다.

2) 수지의 합성

① 알콕시실릴 함유 아크릴수지

1ℓ의 4구 플라스크에 용매로서 크실렌 200g과 TMO 1g을 넣은 후, 별도의 모노머 혼합용액을 제조하였는데, 그 조성은 BA 121.8g (0.95 mol), MMA 184.2g(1.84 mol), styrene 54g(0.49 mol) 및 MPTS 40g(0.17 mol), 개시제인 AIBN 3.8g 및 수분흡수제인 TMO 5g으로 이루어졌으며 이것을 별도의 분액여두에 보관하였다. 용매를 가열교반하면서 N_2 가스를 흡입시켰는데 교반속도는 250 rpm, 가스 주입속도는 30ml/min를 유지하였다. 반응기의 온도를 올려 82℃에서 별도로 제조된 모노머 혼합용액을 1.7ml/min 속도로 4시간 동안 균일하게 적하하고, 2시간 숙성반응을 시켰다. 다음 AIBN 0.5g을 크실렌 50g에 용해시켜 가하고 동 온도에서 30분 동안 균일하게 적하하고, 2시간 숙성반응을 시켰다. 반응의 종말점은 불휘발분을 측정(150℃×30분)하여 불휘발분이 이론값의 98% 이상에서 반응을 종료하였으며, 반응종료시에 TMO 4g과 크실렌 135.2g을 가하여 고형분 50%의 반응생성물을 얻었다. 반응생성물을 10배의 노르말헥산에 침전시켜 미반응의 BA, MMA, styrene 및 MPTS를 각각 제거한 후 50℃, 5mmHg하에서 감압건조하여 무색 투명한 점조액상의 4원공중합체(이하 SAR-10으로 약함)를 얻었다. 이와 같은 방법으로 표 35에서와 같이 조성을 각각 달리하는 SAR-10/20/30의 3가지 알콕시실릴 함유 아크릴수지를 합성하였다.

② 3급 아민 함유 아크릴수지

1ℓ의 4구 플라스크에 용매인 크실렌 200g과 별도의 모노머 혼합용액 BA 67.4g(0.53 mol), MMA 103.4g(1.03 mol), BMA 146.9g(1.03 mol), styrene 602g(0.58 mol) 및 DMEMA 22.3g(0.14 mol)와 AIBN 3.8g을 택하고, 이하 반응조건 및 합성방법을 실험 2-2-1에서와 동일하게 조작하여 반응종료시 크실렌 145.2g을 가하여 고형분 50%의 생성물을 얻었다. 얻어진 생성물을 알콕시실릴 함유 아크릴수지와 동일한 방법으로 정제하여 무색 투명한 점조액상의 5원공중합체(이하 AAR-05로 약함)를 얻었다. 이와 같은 방법으로 표 35에서와 같이 조성을 각각 달리하는 AAR-05/10/15의 3가지 3급아민 함유 아크릴수지를 합성하였다.

(3) 기기 분석

적외선 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR(FTS-40형)을 사용하여 합성한 아크릴수지 시료를 아세톤에 10wt%로 희석하여 KBr disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분 건조시킨 후 분석하였다. 핵자기공명 분광분석은 용매로서 $CDCl_3$ 를 사용하여 Varian사(Unity-300형) ^1H -NMR spectrometer로 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포분석은 미국 Waters사의 GPC(R-410형)를 사용하여 시료농도 1.0%, 시료크기 10mg으로 하여 Shodex KF-802, KF-803, KF-804, KF-805의 4개 칼럼을 연결하여 사용하였으며, 25℃에서 용매인 THF의 유속을 1.0ml/min로 하여 측정하였다.

(4) 점성도 및 불휘발분 측정

점성도는 ASTM D 2196의 비뉴튼 물질의 회전점도계 시험방법으로 Brookfield viscometer LVF(spindle No.4, 60rpm)로 측정하였고, 불휘발분 측정은 KS M 5000-2113의 도료의 휘발분 및 불휘발분 함량 시험방법에 따라 합성한 시료 1g을 105±2℃ 항온건조기에 3시간 방치하여 무게변화가 없을 때까지 휘발성분을 충분히 건조시킨 후 시료의 무게를 측정하였다.

(5) 도료 제조

도료 제조는 합성한 수지를 사용하여 표 37과 같이 알콕시실릴 함유 아크릴수지의 실리콘 중간체 함량이 10wt%인 것을 SARC-10으로 명명하고, 3급 아민 함유 아크릴수지는 아민/에폭시 당량비를 1/1로 하여 도료에서 실리콘 함량 및 에폭시 함량이 각각 5wt%인 것을 AARC-05로 명명하여 총 6가지 도료를 SARC-10/SARC-20/SARC-30/AARC-05/ AARC-10 및 AARC-15로 각각 명명 구분하였다.

(6) 도료 물성시험

1) 시편 제작

본 실험에서 사용한 시편은 2종류의 시편을 제작하였다. 냉간압연강판(KS D 3512)을 KS M 5000-1111의 시험방법 4.4에 맞추어 준비한 판넬에 용제형 무기 아연말 도료를 건조도막 두께가 100 μ m가 되도록 스프레이 코팅하여 상대습도 50±4%, 온도 23±1℃의 항온항습실에서 7일간 건조시켰다(이하 Bare로 명명). 또한 상기 시편을 염수분무시험기에 2주간 방치하여 열화시킨 시편(이하 Base로 명명)을 제작하였다. 상기 시편에 건조도막 두께 125 μ m가 되도록 제조한 도료를 스프레이 코팅하였다.

2) 물성시험 방법

① 접착성 시험

도료의 접착성 시험은 ASTM D 3359의 X-cut 시험 방법에 따라 실험 6.1과 같은 방법으로 처리한 2종류의 시편(Bare 및 Base)에 제조한 도료를 도장한 후 도막 위에 칼로 흠집을 내고 흠집 부위에 셀로판 테이프를 밀착을 시킨 뒤 셀로판 테이프를 박리시켜 흠집 부위의 도막박리 상태를 육안으로 비교하여 5A~0A로 구분하여 평가하였다. 여기에서 5A는 박리가 전혀 없는 상태를 나타내고, 0A는 완전 박리된 상태를 나타낸다. 이와 같이 접착성을 평가하여 염화고무 도료, 에폭시 도료, 우레탄 도료 및 불소도료와 비교·검토하였다.

② 내산성 시험

내산성 시험은 KS M 5000-3411의 건조도막의 침지저항성 시험 방법에 따라 실험 6.1과 같은 방법으로 처리한 Bare 시편에 제조한 도료를 도장한 후 5% HCl 수용액에 72시간 침지 후 blistering이나 60°경면광택도 변화를 육안으로 측정하여 우수, 양호, 보통, 불량 4단계로 구분하여 판정하였다.

③ 내알칼리성 시험

내알칼리성 시험은 내산성 시험과 동일한 방법으로 시편을 처리하고 도장한 후 5% NaOH 수용액에 72시간 침지 후 blistering이나 60°경면광택도 변화를 육안으로 측정하여 우수, 양호, 보통, 불량 4단계로 구분하여 판정하였다.

④ 내충격강도 측정

내충격강도는 JIS K 5400의 8.3.2 도료의 내충격강도 시험방법에 따라 측정하였는데, 시편은 실험 6.1과 같은 방법으로 처리한 Bare 시편에 제조한 도료를 도장한 후, direct법과 reverse법의 2가지 방법으로 건조된 도막 위를 500g의 분동을 30cm와 50cm에서 떨어뜨려 도막이 떨어진 부분의 표면상태를 육안으로 측정하여 우수, 양호, 보통, 불량 4단계로 구분하여 판정하였다.

⑤ 내후성 시험

내후성 시험은 촉진내후성 시험으로 KS M 5000-3231의 도료의 촉진내후성 시험방법에 따라 sunshine weather-Ometer(SWO 시험, Atras Electric Devices Co., Ci65A형)를 사용하여 실험 6.1과 같은 방법으로 처리한 Bare 시편에 제조한 도료를 도장한 후, 250, 500, 750 및 1,000 시간대 별로 광택보존값으로 평가하였

다.
광택보존값은 gloss meter(Pacific Scientific Co., Glossgard II 형)를 사용하여 아래의 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{광택보존값(\%)} = \frac{\text{후기 } 60^\circ\text{경면광택도}}{\text{초기 } 60^\circ\text{경면광택도}} \times 100$$

(7) 결과 및 고찰

알콕시실릴 함유 아크릴수지 도료를 제조하기 위해 알콕시실릴 함유 아크릴수지는 반응성 실리콘 모노머로 아크릴 모노머와 반응성이 양호한 MPTS를 사용하였고, 전체 합성수지 고형분 중의 함량이 10, 20, 30 wt%가 되도록 합성하였다. 공중합용 아크릴 모노머는 styrene, BA, MMA를 사용하여 아크릴수지의 T_g 를 Fox equation에 의한 이론값으로 $+30^\circ\text{C}$ 로 하였다. T_g 가 높을수록 점도가 상승하고 건조가 빠르나 굴곡성, 내충격성, 접착성이 저하되므로 T_g 는 상온건조성이 양호하며 적합한 도막경도를 갖는 범위인 $+30^\circ\text{C}$ 로 선정하였다. 이때 산과 염기성 모노머는 MPTS의 경화촉매로 작용하기 때문에 사용하지 않았다. 한편 3급 아민기를 가지는 아크릴수지는 3급 아민기 모노머로 DEMA와 styrene, BA, BMA, MMA를 사용하여 도료에서 경화성분으로 사용되는 에폭시실란과의 경화에 의한 최종 도료에서 실리콘 및 에폭시 함량이 각각 5, 10, 15wt%가 되도록 하고, 아크릴수지의 T_g 를 Fox equation에 의한 이론값으로 $+30^\circ\text{C}$ 로 하여 합성하였다.

1) 수지의 합성확인

합성한 알콕시실릴 함유 아크릴수지 및 3급 아민 함유 아크릴수지의 배합비, 색상, 비중, 점도, 분자량 및 고형분 등을 일괄하여 표 35에 표시하였고, 합성한 수지의 확인은 FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였으며 그 결과는 표 36에 표시하였다. 표 35에서와 같이 점성은 AAR이 SAR에 비해 높게 나타났으며, 분자량은 SAR이 AAR에 비해 약간 높게 나타나는 경향을 나타내었다.

① 알콕시실릴 아크릴수지

알콕시실릴 아크릴수지(SAR)의 합성에 사용된 배합량은 표 35와 같으며 화학구조식은 그림 32에 나타내었다. 구조의 확인은 표 36에 표시된 FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였는데, 1736cm^{-1} 에 C=O 신축진동, 1150cm^{-1} 에 C-O 신축진동의 흡수대가 나타나 SAR의 구조속에 에스테르 결합이 존재함을 알았고, 1610cm^{-1} 에 C=C의 신축진동, 826cm^{-1} 에 Si-C의 신축진동이 나타남으로서 알콕시실릴 함유 아크릴수지가 원만히 합성된 것을 알 수 있었다. 또한 0.9 ppm에서 $\text{CH}_3\text{-C}$, 1.3 ppm에서 $-\text{CH}_2-$, 1.6 ppm에서 C-H, 2.2 ppm에서 CH-CO- , 3.5 ppm에서 $\text{CH}_3\text{-O-}$ 와 Si-OCH_3 , 3.9 ppm에 $-\text{CH}_2\text{-O-}$ 및 7.1 ppm에서 C=C의 양성자 흡수피크가 각각 나타나 SAR의 구조확인이 가능하였다.

표 35. 알콕시실릴 아크릴과 3급아민 아크릴수지의 합성과 물리적 특성

Exp. No.	Materials(g)						Color (G-H)	Sp. gr.	Viscosity (cP)	Molecular Weight (Mn)	Dispersity (Mw/Mn)	Non-Volatile (%)
	BA	MMA	BMA	Styrene	DEMA	MPTS						
SAR-10	121.8	184.2	-	54	-	40	1	0.977	328.1	13600	1.8	49.0
SAR-20	108.2	163.8	-	48	-	80	1	0.979	307.3	13100	1.8	49.5
SAR-30	94.7	143.3	-	42	-	120	1	0.978	232.0	13000	1.8	49.2
AAR-05	67.4	103.4	146.9	60	22.3	-	1	0.968	494.6	12900	1.9	49.5
AAR-10	62.2	96.4	136.8	60	44.6	-	2	0.965	472.0	11400	1.8	49.3
AAR-15	57.0	89.3	126.8	60	66.9	-	2	0.966	543.0	12300	1.8	49.9

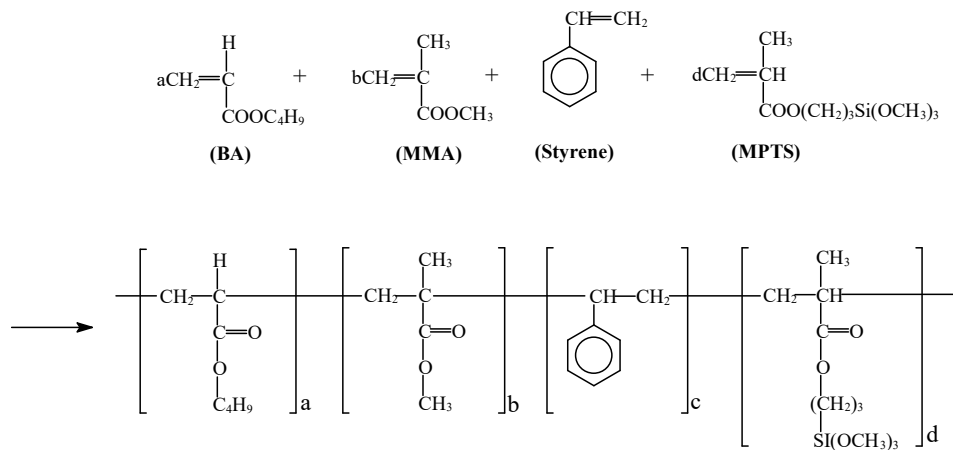


그림 32. 실리콘/아크릴수지의 구조

표 36. SAR과 AAR의 FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 화학적 변위

Product	FT-IR(NaCl, cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ in ppm)
SAR	1736 : C=O	0.9 : $\text{CH}_3\text{-C}$
	1610 : C=C	1.3 : $-\text{CH}_2-$
	1150 : C-O	1.6 : C-H
	826 : Si-C	2.2 : CH-CO-
		3.5 : $\text{CH}_3\text{-O-}$ and Si-OCH_3
AAR		3.9 : $-\text{CH}_2\text{-O-}$
		7.1 : C=C
	1736 : C=O	0.9 : $\text{CH}_3\text{-C}$
	1610 : C=C	1.3 : $-\text{CH}_2-$
	1150 : C-O	1.6 : C-H
	1270 : C-N	2.2 : CH-CO-
		2.5 : $\text{C-N}-(\text{CH}_3)_2-$
		7.1 : C=C

② 3급 아민 함유 아크릴수지

3급 아민 함유 아크릴수지인 AAR의 합성에 사용된 배합량은 표 35와 같으며, 그의 화학구조식은 그림 33에 나타내었다.

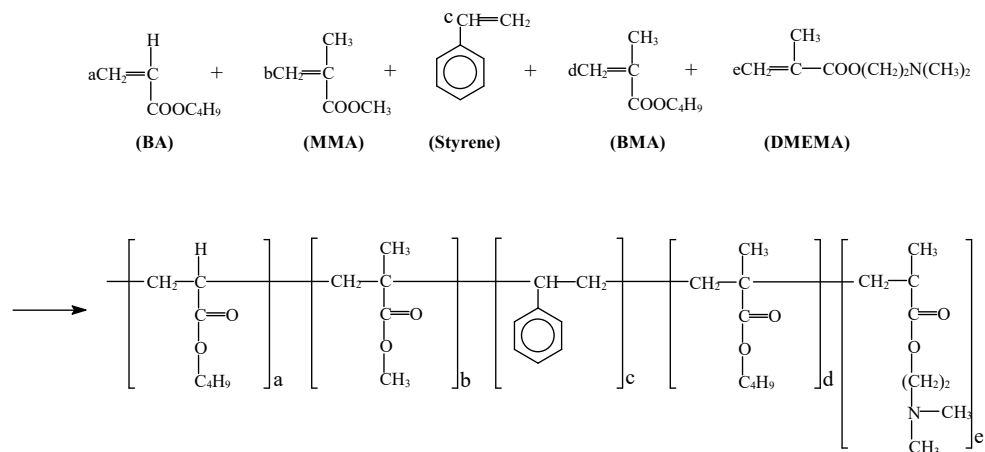


그림 33. 3급아민 함유 아크릴수지의 구조

구조의 확인은 표 36에 표시된 FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였는데, 1736cm^{-1} 에 C=O 신축진동, 1150cm^{-1} 에 C-O 신축진동의 흡수대가 나타나 AAR의 구조속에 에스테르결합이 존재함을 알았고, 1610cm^{-1} 에 C=C의 신축진동, 1270cm^{-1} 에 C-N의 신축진동이 나타남으로 3급 아민 함유 아크릴수지가 원만히 합성된 것을 알 수 있었다. 또한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서, 0.9 ppm에서 $\text{CH}_3\text{-C}$, 1.3 ppm에서 $-\text{CH}_2-$, 1.6 ppm에서 C-H, 2.2 ppm에서 CH-CO- , 2.5 ppm에서 $\text{C-N}-(\text{CH}_3)_2-$ 및 7.1 ppm에서 C=C의 양성자 흡수피크가 각각 나타나 3급 아민 함유 아크릴수지의 구조 확인이 가능하였다.

2) 도료의 배합조건

도료의 구성성분 배합은 표 37의 조성으로서 알콕시실릴 함유 아크릴수지인 경우에는 안료분산용(Mill-base) 부분에 수분흡수제로 trimethyl orthoformate를, 3급 아민 함유 아크릴수지인 경우에는 실리콘 단량체를 사용하지 않았기 때문에 수분흡수제를 사용하지 않고 도료를 배합하였다. 여기에서 SAR로 안료를 분산시킨 경우에는, 희석용 수지도 동일한 SAR을 사용하였고 경화제로 DBTDL을 사용하였다. 한편, AAR인 경우에는 경화제로 에폭시실란을 사용하여 아민당량과 에폭시 당량의 비율을 1:1로 하였다.

표 37. 실리콘/아크릴수지 도료의 배합표

Materials	Weight(g)			
<Mill-base>				
Alkoxysilyl-functional acrylic resin (50%)	248	-		
Acrylic resin containing tertiary amine (50%)	-	AAR-05 235.6	AAR-10 223.2	AAR-15 210.8
Dispersant (Byk 163)	3			
Thickener (Cab-O-Sil M-5)	1			
Titanium dioxide (rutile)	220			
Extender (talc)	80			
Moisture scavenger (trimethyl orthoformate)	12.5	-		
Xylene	-	27.2	42.7	58.2
<Let-down>				
Alkoxysilyl-functional acrylic resin (50%)	372	-		
Acrylic resin containing tertiary amine (50%)	-	AAR-05 353.4	AAR-10 334.8	AAR-15 316.2
Leveling agents (Dow corning-11)	1			
Thickener (Monoral 330)	19.5			
UV stabilizer (Tinuvin 328)	5			
Defoamer (Byk 066)	3			
Cellosolve acetate	34.5	35.8		
<Curing agent>				
Hardening catalyst (di- <i>n</i> -butyltindilaurate)	0.5	-		
Epoxydilane -Glycidoxypropyltrimethoxysilane)	(γ -	15.5	31.0	46.5
Total	1000			

3) 도료의 물성

① 접착성, 내산성, 내알칼리성 및 내충격성

제조한 도료의 물성을 타도료와 비교·검토하기 위하여 실험 6.1과 같은 방법으로 처리한 2종류의 시편을 준비하였다. 표 38에서 보는바와 같이 타도료는 Group I에, 본 실험에서 합성한 수지를 사용한 것은 Group II에 표시하였다. 접착성은 4가지의 타도료와 비교하기 위해 열화시킨 Base 시편에 적용한 결과 SARC-10/20 및 AARC-10/15의 경우가 접착성이 가장 양호하게 나타났다. Bare 시편과 Base 시편의 비교에서는 Base 시편에서 접착성이 양호하게 나타났고, 우레탄 도료는 차이가 없었으며 불소도료는 오히려 Bare 시편 쪽이 접착성이 양호하게 나타났다. 이와 같이 여러 종류의 도료에 대한 접착성 시험은 기존의 구도막이 주로 상기의 4가지 종류로 도장되어 있기 때문이다. 내산성은 SARC 도료를 포함한 우레탄 및 불소도료에서 모두 우수한 결과를 나타내었으나, AARC 도료에서는 에폭시실란의 사용함량이 많을수록, 즉 3급 아민기의 함량이 증가할수록 내산성이 불량해지는 결과를 나타내었다. 내알칼리성도 내산성과 유사한 결과를 나타내었으나, 우레탄 도료의 경우만 달랐는데, 내산성에 비해 내알칼리성이 떨어짐을 확인할 수 있었다.

내충격강도는 30cm의 direct면에서는 전체도막이 우수하였으나, 50cm의 direct면에서는 SARC-10/20 경우 다소 불량하게 나타났고 나머지 도료들은 양호하였다. Reverse면에서의 충격강도는 전체 도료가 불량하게 나타났다. 이상의 결과에서 SARC-30 도료는 불소수지 도료에 비교하여도 물성면에서 전혀 뒤떨어지는 것이 없음을 확인할 수 있었다.

표 38. 실리콘/아크릴수지 도료와 타도료의 물성 비교

Test Items			Group I				Group II					
			Chlorinated rubber	Epoxy coatings	Urethane coatings	Fluoro coatings	SARC-10	SARC-20	SARC30	AARC-05	AARC-10	AARC-15
			Base	Base	Bare/Base	Bare/Base	Bare/Base	Bare/Base	Bare/Base	Bare/Base	Bare/Base	Bare/Base
Adhesion(cross-cut)			2A	2A	2A/2A	4A/3A	3A/4A	4A/4A	2A/3A	2A/3A	2A/4A	2A/4A
Acid resistance			--	--	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	×
Alkali resistance			--	--	△	◎	◎	◎	◎	○	△	×
Impact resistance (500g)	Direct	30cm	--	--	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		50cm	--	--	○	○	△	△	○	○	○	○
	Reverse	30cm	--	--	×	×	×	×	×	×	×	×
		50cm	--	--	×	×	×	×	×	×	×	×

◎ : Excellent, ○ : Good, △ : Fair, × : Poor

② 촉진내후성 시험

촉진내후성 시험은 WOM를 사용하여 250, 500, 750 및 1,000 시간대 별로 촉진시키면서 시간경과에 따른 광택보존값을 측정하였다. 그림 34는 촉진시험에 따른 시간대별 광택보존값을 비교한 것인데, 그림에서 보는 바와같이 SARC 도료들은 MPTS의 함량이 증가함에 따라 광택보존값이 증가하였으며, AARC 도료들은 상대적으로 에폭시실란의 함량이 증가함에 따라 광택보존값이 감소함을 알 수 있었다. MPTS의 함량이 30wt%인 SARC-30 도료는 1,000시간 폭로 후에도 광택보존값이 99%로 양호하게 나타났다. 한편 우레탄 도료와 불소수지 도료와의 광택보존값을 비교해 보면, SARC-20/30 도료는 불소수지 도료 보다도 광택보존값이 양호하였고, 우레탄 도료는 AARC-05와 유사한 결과를 나타내어 광택보존값이 낮은 편이었다.

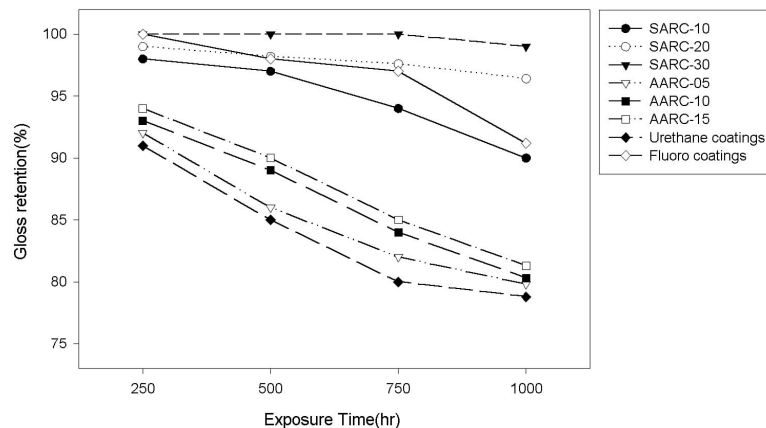


그림 34. 촉진내후성시험에 따른 합성수지 도료의 폭로시간과 광택보존값

(8) 결 론

알콕시실릴 함유 아크릴수지는 *n*-butyl acrylate, methyl methacrylate, styrene 및 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane(MPTS)을 사용하고, 3급 아민 함유 아크릴수지는 *n*-butyl acrylate, methyl methacrylate, styrene, *n*-butyl methacrylate 및 dimethylaminoethyl methacrylate를 사용하여 아크릴 공중합체의 T_g 를 +30℃로 하여 각각 합성하였다. 도료는 MPTS의 함량을 10, 20, 30 wt%로, 3급 아민 함유 아크릴수지의 경화제로 사용되는 에폭시실란 함량을 각각 5, 10, 15wt%로 변화시키면서 백색도료를 제조하여 도막의 물리적 특성, 방식성 및 내후성 등을 무항변성 우레탄수지 도료 및 불소수지 도료와 비교·검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 도막물성 시험 결과, 접착성, 내산성, 내알카리성 및 내충격성에서 SARC-30이 가장 양호한 결과를 나타냈으며, reverse면의 내충격강도는 전체 도료가 불량하였다.

2. 내후성 시험 결과, MPTS의 함량이 증가할수록 광택보존값 수치가 좋게 나타났고, 특히 SARC-30은 불소 도료 보다도 양호한 내후성을 나타내었다.

5. 시제품의 Mock-up 시험체 설치 및 장기옥외 폭로시험

Mock-up 시험체 설치 및 장기옥외 폭로시험은 서산에 위치한 건설생활환경시험연구원(KCL)에서 시험함.

(1) 옥외 폭로 시험 / KS D 060:2015

; a) 시험장비 시료를 바람, 비, 햇빛 등의 자연 환경에 직접 폭로하는 시험

; b) 시험장비

1) 시료를 바람, 비, 햇빛 등의 자연 환경에 직접 폭로할 수 있는 구조

2) 시료에 영향을 주는 외력이 가해지지 않도록 시료를 직접 폭로 받침대에 부착하든가 또는 시료 지지틀에 부착하여 폭로 받침대에 고정할 수 있는 구조

3) 폭로 시험 중의 시료에 그늘, 물방울의 낙하, 시료 이외로부터의 부식 생성물에 의한 오염 등의 영향이 생기지 않는 구조

4) ※ 옥외(직접)폭로기간 중 기상정보

옥외(직접)폭로 시험정보	옥외폭로시험장 소재지	충남 서산시 대산읍 평산1로 595-10
	폭로시험장 위치 정보	위도:36°55'(N), 경도: 126°21'(E) 고도: 6.5m
	폭로 기간	2020. 01.02 ~ 2020. 10. 15
	폭로시험 종류/각도방향	옥외(직접)폭로 시험/5°/정남향
옥외(직접)폭로 기간중 기상정보	* 옥외폭로기간중 기상정보 - 기온(℃) : 최대 31.5℃, 최소 : -8.2℃, 평균 12.3℃ - 상대습도(%) : 최대 96%, 최소 11%, 평균 66% - 총 일사량(MJ/m ²)[285~2800nm] : 5029.9 MJ/m ² - 총 자외선량(MJ/m ²)[280~400nm] : 217.5 MJ/m ² - 총 강우량 : 1143mm - 총 젖음시간(hour) : 866 hour	



(시험결과)

구분	도막 상태			도막상태 (육안검사)
	3 개월 후	6 개월 후	9 개월 후	
수평부 폭로	이상없음	이상없음	이상없음	구멍뚫림, 균열, 잔갈림, 떨어져 나감이 없음
수직부 폭로	이상없음	이상없음	이상없음	구멍뚫림, 균열, 잔갈림, 떨어져 나감이 없음
주도로 바닥 폭로	이상없음	이상없음	이상없음	구멍뚫림, 균열, 잔갈림, 떨어져 나감이 없음

* 향후 2년치 결과 관찰할 계획

(2) 도료의 촉진내후성 시험 / KS M ISO 16474-3 : 2013

- ; a) 시험기기 내후성 시험기 시험기는 광원으로 8 개의 형광 UV 램프를 사용하며, 온수 팬과 시험편걸이가 있고 작동시간과 온도를 조절하고 기록할 수 있는 설비.
- ; b) 시험편 크기 75×75mm 이거나 75×150mm 이어야 한다. 75×30mm 인 원시험편을 준비하고 이것을 잘라 75×75mm 시험편 4 개를 만든다. 응축 노출을 막기 위한 시험편을 가리기 어려울 때는 75×75mm 의 노출되지 않은 시험편을 보유해야 함.;



; c) 시험 조건

촉진내후성 시험 조건(UV)	
시험시간	250 시간
램프 종류	UVA 340 nm
방사 조도	0.76 W/m ²
시험 사이클	8시간 : 60℃ UV조사, 4시간 : 50℃ 응축

; d) 시험 결과

구분	변퇴색(급)
# 1	4급
# 2	4급
# 3	4급

6. 폴리우레탄수지의 원료별 특성

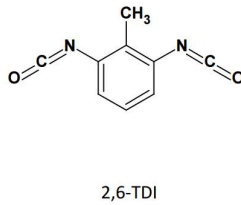
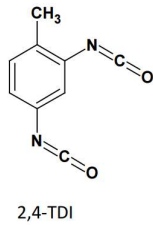
바닥재용 폴리우레탄은 폴리올 경화형으로 polyisocyanate 화합물과 polyol 화합물의 두 성분을 사용직전에 혼합하여 사용하는 수지이다.

Polyurethane 수지에는 polyol 화합물이 주제로 되고 polyisocyanate 화합물이 경화제로 주로 취급된다.

(1) 톨루엔디이소시아네이트 (TDI, Toluene Diisocyanate)

Aromatic isocyanate는 황변하기 쉽기 때문에 도료로 사용할 경우에는 내황변성과 내후성을 그다지 필요로 하지 않는 하도, 목공, 상재용(床材用) 등에 사용된다.

Aromatic isocyanate는 aliphatic isocyanate와 비교하면 benzene 고리의 전자흡인성(electrophilic) 때문에 반응성이 풍부하고 가격이 저렴하므로 도료용으로는 주로 TDI(toluene diisocyanate)와 MDI(4,4-diphenylmethane diisocyanate)가 많이 사용되고 있다. MDI는 TDI에 비하여 반응성이 풍부하고 또한 그 대칭구조 때문에 기계적 특성이 우수하지만 황변성이 크고 저장안정성이 나쁘기 때문에 2액형 우레탄 도료의 경화제로서는 그다지 사용되지 않고 블록체는 건조 중 연기의 발생이 적어 cation-전착도료의 경화제로 사용되는 경우가 있다.



(TDI) : 2,4/2,6 = 80/20

TDI는 위에 나와 있는 그림과 같이 2,4-TDI와 2,6-TDI의 비율이 80:20인 TDI-80을 널리 사용하고 있으며, 증기압이 비교적 높아 독성이 있으므로 고분자량화하여 사용하게 된다.

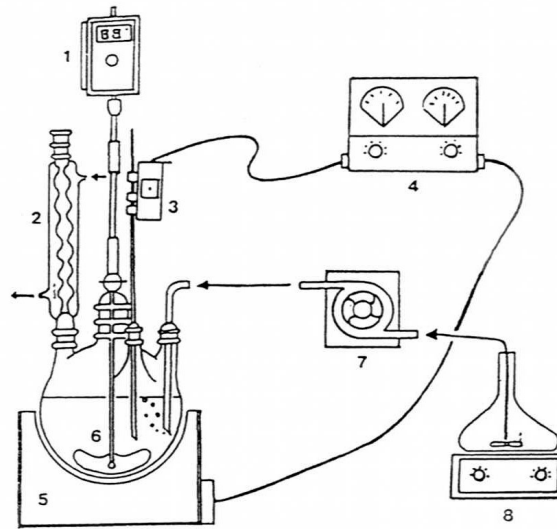
우레탄수지는 주제인 polyol의 구조에 따라 영향을 받지만 isocyanate만의 영향을 생각하면 위와 같으며 TDI와 같은 방향족계 isocyanate의 경우 도막중에 방향족기가 함유되어 있으므로 도막의 경도를 높게 만드는 효과가 있다.

원료 중 대표적인 이소시아네이트인 TDI-80의 회사별 제품에 따른 반응성 및 건조성을 알아보기 위하여 1차년도에 연구한 바닥재의 하도로 사용되는 습기경화형 폴리우레탄수지의 연구를 바탕으로 NCO 4%인 우레탄 프리폴리머를 합성하였는데, 여기에 각각 다른 TDI-80를 도입하여 성능을 비교검토하였다.

국내에서 널리 사용되는 3종류의 TDI-80인 한화케미칼사의 KONNATE T-80, 한국 BASF사의 Lupranate T-80 및 OCI사 Orinate-80 제품을 비교하였다.

하도인 NCO 4% 우레탄 프리폴리머의 배합비는 다음과 같다.

No.	원료명	투입량	비고
1	TDI-80	200	3개사 비교
	Xylene	130	solvent
	Hydrochloric acid	0.02	catalyst
	DOWANOL PMA	1.8	solvent
2	T.M.P	35.5	f=3, Mw=135
	KONIX PP-400	62.5	f=2, Mw=400
	KONIX PP-1000	100	f=2, Mw=1000
	1.4-BUTANEDIOL	2.0	f=2, Mw=90
	Xylene	50	solvent
	DOWANOL PMA	10	solvent
	염산	0.04	catalyst
3	DOWANOL PMA	38	solvent
	Xylene	300	solvent
4	Ethyl acetate	50	solvent
	DBTDL	0.14	curing accelerator
	Xylene	17	solvent
5	Xylene	3	solvent
계		1,000	



- | | |
|--|-------------------------|
| 1. Mechanical motor | 5. Cooling bath |
| 2. Water-jacketed packed partial condenser | 6. Teflon stirrer blade |
| 3. Thermocouple | 7. Peristaltic pump |
| 4. Therm-O-watch electronic controller | 8. Magnetic stirrer |

그림 35. 합성장치 모식도

합성 방법

합성은 그림 35와 같이 질소주입관, 교반기, 온도계 및 적하조를 부착한 2L 4구 플라스크에 toluene diisocyanate, 반응촉매로 HCl 및 용제(No.1)를 첨가한 후 55~60℃로 승온, 용해시킨 후, 폴리올 및 사슬연장제로 1,4-butandiol과 반응촉매인 HCl 및 용제(No.2)를 적하조에서 주입하여 동온도에서 2.5시간 적하시킨 후, 반응온도를 80~85℃로 올려 2시간 숙성반응을 시킨 후, ASTM D2572에 의한 디부틸아민 표준용액을 이용한 역적정법으로 확인하였는데, NCO 함량이 이론값인 4.0에 근접하면 반응을 종료하고 온도를 냉각과 동시에 용제(No.3)를 주입하고, 40℃ 이하가 되면 용제와 경화촉진제(No.4)를 주입하고, 용제(No.5)로 적하조를 세척한 후, 합성물을 여과 포장하였다.

제조한 우레탄 프리폴리머의 반응성 및 건조성은 다음 표 39와 같다.

표 39. 폴리우레탄 프리폴리머의 물성

구 분		한화케미칼 KONNATE T-80 (Type II)	한국 BASF Lupranate T-80(Type 2)	OCI Orinate-80
반응성		빠름	보통	느림
점 도 (20℃/Stokes)		1.0	0.7	0.5
건조성 (20℃)	지촉(분)	15	20	30
	경화(시간)	5	6	8

<물성 평가 결과>

상기 표 39에서 보는바와 같이 3개사 제품의 반응성이 다르며, 따라서 합성된 수지의 점도가 달라졌으며, 건조성에서도 차이를 보였다. 상기 결과에서 한화케미칼 KONNATE T-80(Type II)가 반응성이 빠르고, 점도가 높게 나타났으며, 건조가 빠른 특성을 나타내었다. 이처럼 반응성, 점도, 건조성에서 차이가 나타나는 것은 제품의 카다로그상 스펙은 유사하게 나타나 있지만, 제품의 순도, 2,4-TDI와 2,4-TDI의 비율, 산도 및 잔류 염소농도 등에서의 미세한 차이가 나타나기 때문으로 판단된다.

(2) 폴리에테르 폴리올 (Polyetherpolyol)

Polyol의 종류를 알맞게 선택함에 따라 탄성이 있는 도막은 물론 딱딱하고 강인한 도막까지 아주 넓은 범위의 역학적 성질을 가진 도막을 얻을 수 있으며, 내후성, 내수성, 내약품성, 내열성이 우수한 도막을 얻을 수 있다.

2액형 우레탄도료의 주제로 사용되는 대표적인 polyol의 구조를 나타내었다.

품 명	구 조 식
Polyether polyol	
Polyester polyol	
Acryl polyol	

Polyether polyol은 말단에 hydroxy(-OH)기를 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 가소성과 내약품성이 우수하고 저점도이나 반응성이 polyester보다 낮고 도막의 내구성이 나쁘다. Polyester polyol은 다염기산과 다가 알콜과의 축합반응에 의해 얻어진 분자 내 에스테르결합과 수산기를 가진 고분자물이다.

도막의 성능은 원료인 알콜과 산의 종류 및 배합비, 분자량, 수산기가(OH Value), 산가(acid value) 등에 의해 지배되며 물성을 자유로이 조정 가능하다. 폴리우레탄수지 도료용 polyester polyol에서 다염기산과 polyol로 만든 수지의 수산기 함유량과 도막의 성능에 미치는 영향을 개략적으로 보면 아래의 표와 같다.

폴리우레탄수지 도료용 폴리에스테르 폴리올의 영향

No	Polyester polyol			Polyurethane 도막의 경도
	다염기산	Polyol	수산기 수	
1	2염기산	Triol	많 다	연 질
2	2염기산	Triol / Diol = 1 / 1	↕	↕
3	2염기산	Triol / Diol = 1 / 3		
4	2염기산	Diol	적 다	경 질

Polyester polyol을 사용한 도막은 가소성이 있지만 건조성과 내수성은 acryl polyol보다 떨어진다. 최근 polyester polyol을 사용하여 자동차의 플라스틱과 금속을 한번에 도장하는 unicoat system이 개발되었다. 이 시스템은 플라스틱의 도장에 요구되는 가소성을 얻기 위해 연질성분의 polyester polyol과 acryl polyol을 혼합하여 사용하고 있다. 또한 hard segment와 soft segment의 균형을 취한 polyester polyol을 사용한 도막은 내스크레치성이 우수하다고 보고된 바 있다.

즉 hard segment의 entropy 탄성과 soft segment의 entropy 탄성에 의해 한번 받은 상처가 회복되는 성질 (self healing성)이 있다고 설명하고 있다.

폴리올에 따른 물성비교

폴리올 \ 물성	기계적 강도	내한성	내수성	내유성	항균성	내열성
에스테르계	◎	△	△	○	△	○
에테르계	△	◎	◎	△	◎	△
락톤계	◎	○	○	◎	○	◎
카보네이트계	◎	△	◎	◎	○	◎

Acryl polyol은 수산기를 가진 아크릴 단량체와 기타 다른 아크릴 단량체, 필요에 따라 스티렌 단량체 등을 용액 공중합한 polyol로서 성능은 아크릴 단량체의 종류와 조성비, 분자량, 수산기가, 산가에 의해 지배되지만, 일반적인 특징으로는 속건성, 내후성, 내약품성 등이 우수하다.

자동차보수용 분야를 위시해 속건성을 요구하는 곳에는 acryl polyol에 CAB(cellulose acetate butyrate)를 graft화시켜 사용한다. Graft화의 방법은 수소를 당기는 성질이 있는 유기과산화물을 사용하던가 CAB와 maleic acid의 에스테르 반응물을 사용하던가 또는 CAB의 염기산 유도체와 glycidyl alkyl acrylate의 반응을 이용하는 방법이 있다.

최근 연구에 의하면 polybutadiene으로 변성한 acryl polyol은 내후성, 내충격성, 냉열사이클성, 소지밀착성이 우수하다고 알려진 바 있는데, 이는 hydroxy-1,2-butadiene의 한쪽 말단에 methacryloyl기를 도입한 macromer와 아크릴 단량체를 공중합하여 얻는다. Polyol과 isodyanate의 반응성은 수지의 산가가 높을 경우 수지 중의 카르복산이 강한 촉매효과를 가지므로 빠르게 진행된다.

원료 중 대표적인 폴리에테르폴리올의 회사별 제품에 따른 물리적 성질인 인장강도 및 신장율 알아보기 위하여 1차년도에 연구한 바닥재의 중도로 사용되는 2액형 폴리우레탄 녹색도료의 주제에 관능기 2개와 3개인 폴리에테르 폴리올과 사슬연장제인 MOCA를 사용하여 OHV=41.4로 조정, 배합하고, 경화제로는 NCO 7.2%인 우레탄 프리폴리머를 합성하여 주제와 경화제를 반응시킨 다음 성능을 비교하였다.

폴리에테르 폴리올은 국내에서 널리 사용되는 4종류로, KPX케미칼사의 PP-3000과 GP-4000, 금호석유화학사의 PPG-3000D와 PPG-4000, 한국 BASF사의 Lupranol D-3000과 TP-4000, MCNS사 DF-3000과 TF-4000 제품을 비교하였다.

본 실험에 사용된 폴리올 및 물성

구 분	f=2, Mw=3000	f=3, Mw=4000
OH Value	33~37	40~44
점 도 (25℃/cps)	540~640	450~800
산 가 mgKOH/g	0.05 이하	0.05 이하
수 분(%)	0.05 이하	0.05 이하

표 40. 폴리우레탄 녹색 바닥재 배합표(폴리에테르 폴리올)

구분			Polyether polyol				비고
			KPX 케미칼	금호 석유화학	한국 BASF	MCNS	
주 제	Polyether polyol	f=3, 분자량= 4000	17.5	17.5	17.5	17.5	OHV=41.4 (사슬연장제 포함)
		f=2, 분자량= 3000	12.5	12.5	12.5	12.5	
	CaCO ₃		53	53	53	53	체질안료
	Chrome green light		1.7	1.7	1.7	1.7	녹색안료
	MF-100		7	7	7	7	사슬연장제
	GL-300		7	7	7	7	LG화학, 가소제
	JY-106(Bismuth)		0.3	0.3	0.3	0.3	진양화성, 건조촉진제
	Flowlen AC-2000		1	1	1	1	Koyeisha사, 소포제
	계		100	100	100	100	
	경화제 (Polyisocyanate 90%)		50.0	50.0	50.0	50.0	합성품 (NCO=7.2%)
물 성	가사시간(분)		45	50	48	55	
	인장강도(kgf/cm ²)		90	85	88	78	
	신장율(%)		285	300	290	360	

* MOCA 아민당량(%)=MOCA의 사용 중량/MOCA 아민물당량(133.6) X 100

<물성 평가 방법>

주제와 경화제의 NCO/OH 비율에 따라 폴리우레탄의 물성이 다양할 것이나 본 실험에서는 중요 관점이 폴리에테르폴리올의 성능 비교이므로 사슬연장제를 주제의 7wt%로 동일하게 사용하고, NCO/OH=1.2/1로 하여 도료를 제조하여 물성을 비교 평가하였다. 일반적으로 NCO/OH의 당량비에 따른 폴리우레탄의 물성은 다음과 같다.

NCO/OH 당량비	0.6	1.0	1.6
건조시간	—	단축	→
경도	—	증가	→
굴곡성	←	향상	—
내습성, 내약품성, 내용제성, 내마모성	—	향상	→

도막의 인장강도 및 신장률 시험 시편은 다음과 같이 제조하였다.

우선 이형지에 주제와 경화제를 충분히 혼합시킨 다음, 건조도막두께(DFT)가 3mm가 되도록 부은 다음 7일간 자연건조시켜 시험도막을 얻은 후 물성을 평가하였다.

<물성 평가 결과>

폴리에테르 디올, 트리올을 동등 그레이드를 동량 사용하여 물성을 비교한 결과 3개사는 유사한 특성을 나타내었으나, MCNS사 제품은 가사시간이 길어지고, 타사에 비해 약간 연질의 특성을 나타내었다. 이것은 제품에서의 산가, 수분함량, 점도에서의 약간의 차이에서 오는 것으로 판단된다.

경화제 합성품 배합표

No.	원료명	투입량	비고
1	TDI-80	332.9	BASF사의 Lupranate T-80
	Benzoyl Chloride	0.15	catalyst
2	KONIX GP-3000	234.4	f=3, Mw=3000
	KONIX GP-280	76.5	f=3, Mw=280
	KONIX PP-1000	259.2	f=2, Mw=1000
	Xylene	114.8	solvent
	NEO-T	97	plasticizer
계		1116.67(net1,000)	

합성 방법

합성은 그림 35와 같이 질소주입관, 교반기, 온도계 및 적하조를 부착한 2L 4구 플라스크에 toluene diisocyanate, 반응촉매로 benzoyl chloride(No.1)를 첨가한 후 55~60℃로 승온, 용해시킨 후, 폴리올 및 가소제로 NEO-TI와 용제(No.2)를 적하조에서 주입하여 동온도에서 2.5시간 적하시킨 후, 반응온도를 85~90℃로 올려 3시간 숙성반응을 시킨 후, ASTM D2572에 의한 디부틸아민 표준용액을 이용한 역적정법으로 확인하였는데, NCO 함량이 이론값인 7.2에 근접하면 반응을 종료하고 온도를 냉각한 후, 고형분 90%인 polyisocyanate 합성물을 여과 포장하였다.

(3) 가소제 (plasticizer)

가소제는 일반적으로 사용되는 공업용으로 NEO-T(애경유화, Di(2-ethylhexyl) terephthalate), GL-300 및 GL-500(LG화학)을 사용하여 표 41의 폴리우레탄 녹색 바닥재 배합표에 따라 배합하여 신장율, 인장강도 및 분산성(혼화성) 검토하였다.

표 41. 폴리우레탄 녹색 바닥재 배합표(가소제)

구분			Plasticizer			비고
			NEO-T	GL-300	GL-500	
주 제	Polyether polyol	GP-4000, f=3, 분자량= 4000	17.5	17.5	17.5	OHV=41.4 (사슬연장제 포함)
		PP-3000, f=2, 분자량= 3000	12.5	12.5	12.5	
	CaCO ₃		53	53	53	체질안료
	Chrome green light		1.7	1.7	1.7	녹색안료
	MF-100		7	7	7	사슬연장제
	Plasticizer		7	7	7	가소제
	JY-106(Bismuth)		0.3	0.3	0.3	진양화성, 건조촉진제
	Flowlen AC-2000		1	1	1	Koyeisha사, 소포제
	계		100	100	100	
경화제 (Polyisocyanate 90%)			50.0	50.0	50.0	합성품 (NCO=7.2%)
물 성	분산성(혼화성)		양호	불량	보통	
	인장강도(kgf/cm ²)		85	88	81	
	신장율(%)		300	260	360	

<물성 평가 결과>

폴리에테르 디올, 트리올을 KPX케미칼사의 PP-3000과 GP-4000을 사용하고, 가소제를 변경하여 물성을 비교한 결과 애경유화의 NEO-T는 분산성이 양호하였으나, LG화학의 GL-300 및 GL-500은 분산성이 불량하였다. 이것은 제품의 성분이 달라 사용한 타 원료와의 상용성이 부족하여 나타난 현상으로 판단된다.

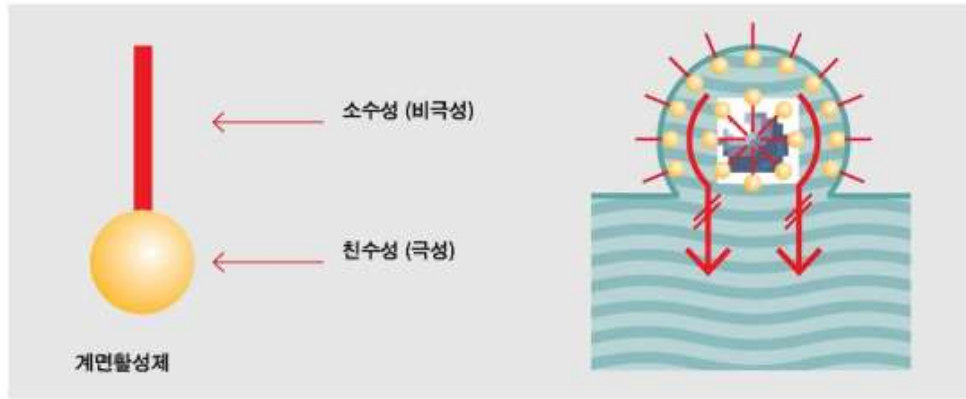
(4) 소포제 (Defoamer)

기포와 탈포 현상

배수 효과

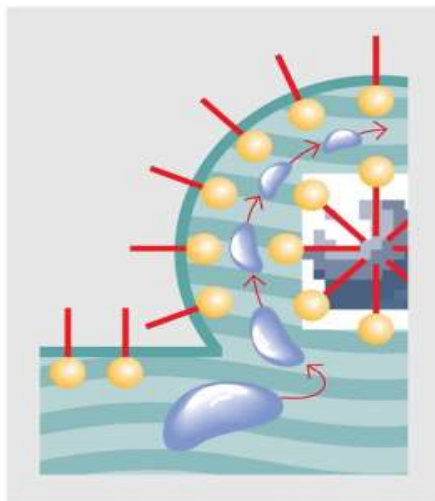


계면활성제로 인한 기포 안정화

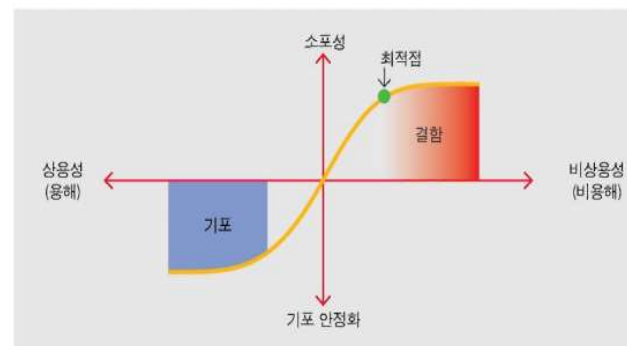


소포제는 실리콘계와 비실리콘계로 구분하고, 비실리콘계는 미네랄오일형과 고분자형으로 구분 사용하였다. 일반적으로 널리 사용되는 실리콘계는 BYK사 BYK-066N을, 비실리콘계로 미네랄 오일형은 BASF사 Foamaster MO-2152를, 고분자형으로는 Koyeisha사 Flowlen AC-2000을 사용하여 표 42의 폴리우레탄 녹색 바닥재 배합표에 따라 배합, 사용하여 기포, 핀홀 현상을 레기작업을 통해 육안으로 비교 검토하였다.

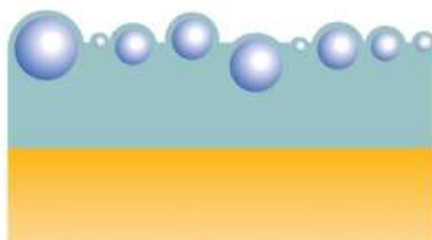
소포제가 기포막으로 들어감



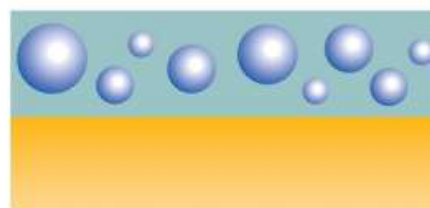
최적의 소포 특성



소포제와 탈포제



표면 위의 기포.
소포제는 기포를
파괴한다.



도료내의 기포 혼합.
탈포제는 기포를 표면으로
떠오르는 것을 촉진 시킨다.

표 42. 폴리우레탄 녹색 바닥재 배합표(소포제)

구분			Defoamer			비고
			BYK-066N	Foamaster MO-2152	Flowlen AC-2000	
주 제	Polyether polyol	GP-4000, f=3, 분자량= 4000	17.5	17.5	17.5	OHV=41.4 (사슬연장제 포함)
		PP-3000, f=2, 분자량= 3000	12.5	12.5	12.5	
	CaCO ₃		53	53	53	체질안료
	Chrome green light		1.7	1.7	1.7	녹색안료
	MF-100		7	7	7	사슬연장제
	Plasticizer		7	7	7	가소제
	JY-106(Bismuth)		0.3	0.3	0.3	진양화성, 건조촉진제
	Defoamer		1	1	1	소포제
	계		100	100	100	
경화제 (Polyisocyanate 90%)			50.0	50.0	50.0	합성품 (NCO=7.2%)
작 업 성	기포		불량	보통	양호	
	핀홀		불량	보통	양호	
	파리		심함	보통	양호	

<물성 평가 결과>

3종류의 다른 소포제를 사용하여 작업성을 검토해본 결과 고분자형 비실리콘계 소포제는 기포, 핀홀, 파라발생 현상에서 양호한 결과를 나타내었다. 미네랄오일형은 중간 정도의 작업성을 보였으나, 실리콘계 소포제는 클레이터링(cratering, 분화구 현상)이 발생하면서 작업성이 매우 불량하였다. 이것은 폴리우레탄 녹색 바닥재 배합표에 사용된 원료들과 실리콘 성분의 상용성이 불량하고, 발생기포 내부로 침투하지 못하여 발생된 현상으로 판단된다.

(5) 흐름 및 침강방지제 (Flow & Anti-settling agent)

흐름 및 침강방지제는 작업성과 저장성에 큰 영향을 미치며, 제품의 고급화에 기여하는 성질이다. 흐름 및 침강방지제는 왁스형을 주로 사용하는데, 폴리에틸렌 왁스와 아마미드 왁스의 2종류로 비교, 구분 사용하였다. 일반적으로 널리 사용되는 폴리에틸렌 왁스는 HS CHEM Monoral 2000X, 홍산화성 HPA-420르, 아마미드 왁스로는 HS CHEM Monoral 3300, 홍산화성 HPA-10X를 사용하여 표 43의 폴리우레탄 녹색 바닥재 배합표에 따라 배합하여 평활성, 레기작업성, 이색성을 레기작업을 통해 육안으로 비교, 검토하였다.

표 43. 폴리우레탄 녹색 바닥재 배합표(흐름 침강방지제)

구분			Flow & Anti-settling agent				비고
			Monoral 2000X	HPA- 420	Monoral 3300	HPA- 10X	
주 제	Polyether polyol	GP-4000, f=3, 분자량= 4000	17.5	17.5	17.5	17.5	OHV=41.4 (사슬연장제 포함)
		PP-3000, f=2, 분자량= 3000	12.5	12.5	12.5	12.5	
	CaCO ₃		52.4	52.4	52.4	52.4	체질안료
	Chrome green light		1.7	1.7	1.7	1.7	녹색안료
	MF-100		7	7	7	7	사슬연장제
	Plasticizer(NEO-T)		7	7	7	7	가소제
	JY-106(Bismuth)		0.3	0.3	0.3	0.3	진양화성, 건조촉진제
	Flowlen AC-2000		1	1	1	1	소포제
	Flow & Anti-settling agent		0.6	0.6	0.6	0.6	흐름 침강방지제
	계		100	100	100	100	
경화제 (Polyisocyanate 90%)			50.0	50.0	50.0	50.0	합성품 (NCO=7.2%)
작 업 성	평활성		양호	보통	불량	불량	
	레기작업성		양호	보통	불량	불량	
	이색성		양호	보통	불량	불량	

<물성 평가 결과>

각각 2종류의 다른 흐름 침강방지제를 사용하여 작업성을 검토해본 결과 폴리에틸렌 왁스는 평활성, 레기작업성 및 이색성에서 양호한 결과를 나타내었다. 한편 아마이드 왁스는 모두 불량하였다. 폴리에틸렌 왁스 중에서도 HS CHEM Monoral 2000X이 흥산화성 HPA-420 보다 다소 양호한 작업성을 보였으며, 아마이드 왁스는 폴리우레탄 녹색 바닥재 배합표에 사용된 원료들과 상용성이 불량하여 작업성이 불량하게 나타난 것으로 판단된다.

(6) 체질안료 (Extender)

체질안료는 투명성 백색안료는 공기 중에서는 백색이지만 굴절률이 적으므로 전색제와 섞으면 투명하게 되는 은폐력이 적은 안료이다. 다른 안료의 증량제(增量濟)로 많이 쓰이고 하도도료에 사용된다. 백아(白亞, 탄산칼슘, Whiting, Chalk) 성분은 CaCO₃로 석탄석을 분쇄하여 만든다. 착색력은 유성도료에서는 없지만 수성도료에서는 좋다. 불활성이지만 무기산에는 쉽게 녹는다. 가격이 싸서 체질안료로서 많이 사용되는 안료이다. 안료를 도료에 사용할 때에 불투명도 즉 하지를 덮어 보이지 않게 하는 능력을 은폐력이라 한다. 안료의 불투명도는 안료의 광반사와 흡수의 크기에 따라 결정된다. 안료의 굴절률이 클수록 입자표면에서 반사되는 광이 많아지게 되어 은폐력은 크게된다. 백색안료는 광을 거의 흡수하지 않으므로 은폐력은 주로 광의 반사율로서 결정된다. 광의 반사율은 굴절률의 대소에 따라 결정되므로 안료의 굴절률과 전색제의 굴절률의 차이가 클수록 은폐력은 커진다. 백색안료의 은폐력은 아래의 수식에 비례한다.

$$\left(\frac{N_p - N_o}{N_p + N_o} \right)^2$$

N_p : 안료의 굴절률
 N_o : 전색제의 굴절률

예를 들면 백색안료와 체질안료는 둘 다 공기 중에서는 백색의 분말이지만 전색제 중에서는 백색안료는 희고 불투명하지만 체질안료는 투명에 가깝다. 체질안료의 굴절률은 1.5~1.7 정도로 공기의 굴절률(약 1.0)과는 차이가 커서 희게 보이지만 유의 굴절률(약 1.5)과는 차이가 적으므로 체질안료는 유속에서는 무색 투명하게 보인다. 일반적으로 백색안료의 굴절률은 2 이상이다.

착색안료의 은폐력은 굴절률의 대소만이 아니고 다시 안료에 의한 광의 흡수에 따라 좌우된다. 예를 들면 굴절률이 1.56인 군청의 은폐력은 1030인데 반해 굴절률이 2.0인 스트론튬황의 은폐력이 44인 것은 광의 흡수 때문이다. 같은 안료라도 입자가 미세할수록 은폐력은 크다. 단, 입자의 크기가 광의 파장 정도로 작게 되면 반대로 은폐력이 떨어진다. 예를 들면 아연화(亞鉛華)에서는 $0.2\mu\text{m}$, 황산바륨에서는 $0.1\mu\text{m}$ 정도의 크기까지는 은폐력이 최대이나 이보다 더욱 미세하게 되면 투명도가 증가하지만 실제로는 드물다.

안료입자의 크기는 은폐력, 착색력, 흡유량, 도료 중 안료의 침강율, 색분리, 도막의 광택 등에 영향을 미친다. 안료의 분말은 아주 미세하여 거의 $0.1\sim 30\mu\text{m}$ 정도이다. 따라서 1g의 안료는 수십 억에서 수백 억개의 입자로 이루어져 있으며, 또 1g의 안료 표면적의 합은 수 평방미터에 달하는 것도 있다.

이와 같이 안료입자의 수가 많고 표면적이 커서 안료가 도료의 물성에 미치는 영향이 상당히 크다.

안료입자의 크기는 안료의 종류에 따라 매우 달라서 카본블랙이나 감청(紺靑)같은 것은 특히 미세하여 $0.1\mu\text{m}$ 부근이며, 황연(黃鉛)이나 광명단은 비교적 커 $10\mu\text{m}$ 이상이다. 그러나 같은 종류의 안료라도 제조방법에 따라 크기에 차이가 있다.

또 동일한 안료라도 동일한 크기의 입자만으로 구성되어 있는 것이 아니고 다양한 크기의 입자가 혼합되어 있는 게 보통이며, 또한 도료의 사용에서도 좋은 결과가 나온다. 그러나 지나치게 큰 입자가 혼합되어 있을 때는 도막이 거칠어져 광택이 감소한다. 이와 같이 지나치게 큰 입자를 조립자(粗粒子)라고 한다.

보통의 안료에는 325mash(약 $44\mu\text{m}\phi$)의 표준체로 걸렀을 때 이 체를 통과하지 못하는 것의 비율을 조립분(粗粒分)이라고 한다. 아연, Baryte분, 황토 등과 같이 천연암석을 분쇄하여 제조한 안료 또는 산화철, 연단과 같이 소성에 의해 제조한 안료는 그 분쇄도에 따라 일정한 크기를 유지하고 있다. 그런데, 황연, 군청, 침강성탄 산칼슘과 같이 침전법에 의해서 제조된 안료 또는 카본블랙, 아연화 등과 같이 기상상태에서 제조된 안료는 아주 미세하다.

안료입자의 형상도 가지가지여서 일반적으로 복잡한 모양을 하고 있다. 아연화, 티탄, 백아, Baryte분, 황연, 연단 등은 결정질의 분말이고, 연백, 리토본 등은 수정질의 분말이며, 카본블랙, 감청, 군청, 호분 등은 비정질의 분말이다. 특수한 것으로는 침상아연화와 같이 침상결정인 것, 또 알루미늄파우더, 동분 또는 운모분과 같이 비늘상(편평상(偏平狀))의 것이 있다. 이와 같은 모양의 차이도 도막의 물성에 영향을 미친다.

따라서 경제성을 고려하여 가장 널리 사용되는 탄산칼슘을 입자 크기별로 4종류 선정하였는데, 일반적으로 널리 사용되는 오미아코리아사 Omyacarb 1CN, Omyacarb 5CN, Omyacarb 10CN 및 Omyacarb 20CN을 사용하여 체질안료의 함량은 안료체적농도(PVC, pigment volume concentration)를 고려하여 주제의 52.4 wt%로 고정하고 표 44의 폴리우레탄 녹색 바닥재 배합표에 따라 배합하여 점성도, 도막형성성(크랙), 인장 및 신장률을 비교하고 경제성을 비교, 검토하였다.

표 44. 폴리우레탄 녹색 바닥재 배합표(탄산칼슘)

구분			Calcium carbonate(Omyacarb series)				비고
			1CN	5CN	10CN	20CN	
주 제	Polyether polyol	GP-4000, f=3, 분자량= 4000	17.5	17.5	17.5	17.5	OHV=41.4 (사슬연장제 포함)
		PP-3000, f=2, 분자량= 3000	12.5	12.5	12.5	12.5	
	Calcium carbonate(CaCO ₃)		52.4	52.4	52.4	52.4	체질안료
	Chrome green light		1.7	1.7	1.7	1.7	녹색안료
	MF-100		7	7	7	7	사슬연장제
	Plasticizer(NEO-T)		7	7	7	7	가소제
	JY-106(Bismuth)		0.3	0.3	0.3	0.3	진양화성, 건조촉진제
	Flowlen AC-2000		1	1	1	1	소포제
	Flow & Anti-settling agent		0.6	0.6	0.6	0.6	흐름 침강방지제
	계		100	100	100	100	
경화제 (Polyisocyanate 90%)			50.0	50.0	50.0	50.0	합성품 (NCO=7.2%)
물 성	점성도		매우높음	조금높음	양호	양호	
	도막형성성(크랙)		우수	양호	양호	보통	
	인장강도(kgf/cm ²)		92	88	85	82	
	신장율(%)		180	230	300	360	
	경제성		불량 (60원상승/kg)	보통 (20원상승/kg)	양호 (기준)	양호 (6원절감/kg)	

<물성 평가 결과>

동일한 성분의 탄산칼슘 체질안료로 입도가 다른 4종류의 체질안료로 물성을 검토한 결과 상기 표에서 보는 바와 같이 입도가 작을수록 도료의 점성도가 높아지면서, 크랙저항성, 인장강도가 증가하였고, 10CN은 점성도, 도막형성성, 신장율 및 인장강도에서 양호한 결과를 나타내었다. 한편 1CN는 모두 우수하였으나 경제성 측면에서 원가 상승 요인이 커서 이를 불량으로 나타내었다.

(7) 건조촉진제 (Curing accelerator)

건조촉진제는 작업성과 저장성에 큰 영향을 미치며, 금속염을 주로 사용하는데, 최근까지 유해 중금속인 Pb를 대체하려는 연구가 한창 진행중이다. Pb를 대체하기 위한 금속염으로 진양화성 금속촉매로 24% Bi octoate, 22% Zn octoate 및 28% Tin octoate를 사용하여 표 45의 폴리우레탄 녹색 바닥재 배합표에 따라 배합하여 건조성을 비교, 검토하였다.

표 45. 폴리우레탄 녹색 바닥재 배합표(경화 촉진제)

구분			Curing accelerator				비고
			24% Pb octoate	24% Bi octoate (JY-106)	22% Zn octoate	28% Tin octoate	
주 제	Polyether polyol	GP-4000, f=3, 분자량= 4000	17.5	17.5	17.5	17.5	OHV=41.4 (사슬연장제 포함)
		PP-3000, f=2, 분자량= 3000	12.5	12.5	12.5	12.5	
	Calcium carbonate(CaCO ₃)		52.4	52.4	52.4	52.4	체질안료
	Chrome green light		1.7	1.7	1.7	1.7	녹색안료
	MF-100		7	7	7	7	사슬연장제
	Plasticizer(NEO-T)		7	7	7	7	가소제
	Curing accelerator		0.3	0.3	0.3	0.3	건조촉진제
	Flowlen AC-2000		1	1	1	1	소포제
	Flow & Anti-settling agent		0.6	0.6	0.6	0.6	흐름 침강방지제
	계		100	100	100	100	
경화제 (Polyisocyanate 90%)			50.0	50.0	50.0	50.0	합성품 (NCO=7.2%)
물 성	경화건조(시간)		20	22	30	36	

<물성 평가 결과>

상기 표 45에서 보는 바와같이 Pb octoate가 가장 건조촉진 효과가 우수하였고, 나머지 건조촉진제 중에서는 Bi octoate가 24시간 이내로 양호한 편이었다. Zn octoate와 Tin octoate는 건조 촉진 효과가 약하다는 것을 확인할 수 있었다.

7. 가사시간, 경도 및 저장안정성 향상을 위한 연구 (고경도 폴리우레탄 중도 코팅제 연구)

특허출원 : 주차장 바닥용 중도 코팅제 및 그 제조방법(10-2020-0134178, 2020. 10. 16)

폴리우레탄 프리폴리머 상층에 코팅되는 고경도의 폴리우레탄 중도 코팅제는 경도가 Shore A 85 이상을 말하며, 1~3mm로 코팅하는 것이 적합하다. 경도가 낮으면 상층의 압축하중을 견디지 못하기 때문이다. 또한, 고경도의 폴리우레탄 코팅제의 두께가 1mm 이하인 경우에는 상부에서 가해지는 차량에 의한 압축하중을 견딜 수 없어 구조적 안정성과 내마모성이 떨어지며, 반대로 폴리우레탄 코팅제의 두께가 3mm 이상인 경우에는 내구성과 내마모성은 양호하나, 균일한 표면을 형성하기 어렵고, 기포가 발생되어 오히려 내마모성이 저하되는 문제점과 건조시간의 지연 및 시공비가 많이 소요되는 문제점이 발생한다.

상기 고경도의 폴리우레탄 중도 코팅제는 촉매를 사용하고 흡손이나 전용레기를 사용하여 코팅하여 상온에서 24시간 이내에 경화건조를 시킨다.

폴리우레탄 바닥재의 중도에 사용되는 폴리우레탄수지는 폴리올 경화형으로 polyisocyanate 화합물과 폴리올 화합물의 두 성분을 사용직전에 혼합하여 사용하는 2액형의 폴리우레탄수지이다. 2액형의 폴리우레탄수지는 사용시 혼합을 해야 한다는 불편함은 있지만 1액형에 비해 물성이 좋고 목적에 따라 혼합비를 적당히 조절해

서 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 2액형 폴리우레탄수지는 보통 주제와 경화제로 분류되는데 주제는 대부분 폴리올 성분이며 경화제는 이소시아네이트 성분이다. 주제 polyol에는 사슬연장제, 소포제, 경화촉진제, 난연제, 가소제, 침강방지제 등을 혼합한 것이고, 경화제 성분에는 반응성의 이소시아네이트 성분이 들어 있기 때문에 일반적으로 다른 첨가제는 첨가하지 않는다.

Polyisocyanate 화합물은 폴리이소시아네이트 프리폴리머로 방향족 이소시아네이트인 TDI, MDI 등을 이용하여 활성 수소기(-OH)를 가지고 있는 폴리올과 이소시아네이치(-NCO)를 가지고 있는 디이소시아네이트의 부가반응에 의하여 형성된 우레탄 결합을 일정량 이상 함유하고, 1000mol/L이상의 분자가 결합된 고분자 화합물이다. 폴리우레탄은 segmented block copolymer로서 일반적으로 연질부분(soft segment)과 경질부분(hard segment)으로 구분되며 연질부분에 속하는 폴리올은 400~3000mol/L의 분자량을 갖는 폴리에스테르 혹은 폴리에테르계 폴리올로 구성된다.

TDI(toluene diisocyanate)는 상온에서 액체 상태이며 2,4-및 2,6-isomer가 80:20비율의 혼합물 TDI가 주로 사용되고 있다. 65:35비율의 TDI도 있다.

MDI(4,4-diphenylmethane diisocyanate)는 상온에서 고체로 존재하며 주로 aniline과 포름알데히드로부터 제조되며 분자량 및 관능기수가 다른 여러 가지의 종류가 혼합되어 있다. (polymeric MDI) 정제에 의하여 관능기수가 일정한 MDI제품이 얻어질 수 있으며 응용분야도 큰 차이가 생기는데 관능기 수에 따라 여러가지 용도로 사용된다.

Polyether polyol은 ethyleneoxide(EO), propyleneoxide(PO), tetrahydrofuran(THF)으로부터 제조되고, EO는 내수성이 나쁘기 때문에 단독으로 사용하기 보다는 PO와 공중합으로 주로 사용되어지고 THF의 개환반응에 의해 제조되는 PTMG(polytetramethyleneetherglycol)는 주로 elastomer, 섬유, film등의 제조에 주로 사용된다. Polyeter polyol은 대부분이 -OH기를 갖고 있는 기본 물질에 propylene oxide, ethylene oxide, THF 등을 단독 또는 복합적으로 annionic mechanism에 의하여 부가중합에 의하여 제조한 ether결합 -(C-O-C)-을 반복적 갖고 있는 폴리머이다.

Polyester polyol은 polyether polyol보다 점도가 높고 고가로서 현재는 특수용도로만 주로 사용되고 있고, glycol과 di-carboxylic acid의 축합반응에 의해 비교적 쉽게 제조가 가능하며 다가의 hydroxyl그룹을 갖는 화합물을 소량 사용 하므로써 branched polyester polyol을 만들 수 있다. ε-caprolactone의 개환중합에 의해 제조된 polyester polyol은 점도가 낮고 제조된 폴리우레탄의 내열성, 내가수분해성, 저온특성이 우수하다.

Polyurethane 제조용 원료로 사용되는 polyester polyol은 그 분자량이 10,000 이상의 것으로 caboxylic acid와 hydroxyl 화합물의 축합 반응으로 제조된다.

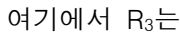
폴리에스테르계 폴리올은 에스테르결합의 강한 상호작용 때문에 폴리우레탄 물성에 있어서 인장강도, 열적 안정성, 내약품성의 우수한 특성을 가지고 있으며, 저온에서도 좋은 탄성을 나타냄으로 합성피혁이나 인공피혁에 사용되며 섬유 코팅제로서 사용이 가능하다.

(경화제용 Polyurethane prepolymer 합성)

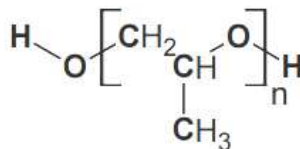
TDI-80(Toluene Diisocyanate) 35중량부, 반응안정제인 benzoyl chloride 0.03중량부를 4구 flask에 투입하여 가열 교반하면서 27±3℃까지 승온시킨 다음, 여기에 PP-400(Polypropylene Glycol, 관능기=2, 분자량 400) 30중량부, GP-280(Polypropylene Glycol, 관능기=3, 분자량 280) 10중량부, GP-3000(Polypropylene Glycol, 관능기=3, 분자량 3000) 25중량부의 혼합용액을 3시간 동안 균일하게 점액첨가한 후 1시간에 걸쳐 반응온도를 88±3℃로 승온시키고, 동일 온도에서 4시간 더 반응시킨 후 반응을 종료하여 이소시아네이트 프리폴리머(고형분 100%, 색상(Gardner) 4, NCO(%)=9.0)를 제조하였으며, 이렇게 제조된 이소시아네이트 프리폴리머를 고경도 폴리우레탄 중도 코팅제의 경화제로 하였다.

이와는 별도로 천연오일 베이스로 관능기수가 3 내지 3.5이고, OH value 170~390이며, 한 분자내에 내가수분해성이 우수한 폴리에테르기와 소수성을 지닌 폴리에스테르를 같이 지닌 하이브리드 폴리올을 10 내지 30 중량부, 관능기수가 3으로 OH value 40~700인 폴리에테르 폴리올 10 내지 30중량부, 디아민계 사슬연장제 5 내지 10 중량부에 착색안료 3 중량부, 체질안료로 탄산칼슘 30중량부, Talc 7중량부, BaSO₄ 5중량부와 인계 난연제 트리스(2, 4-디클로로프로필)포스페이트로 3중량부, 항균제 BIT로 1.2중량부를 혼합하여 30분간

상기 하이브리드 폴리올은 천연 오일(rapeseed oil, castor oil, soybean oil and palm kernel oil)을 기초 원료로 사용하여 분자 구조 중에 에테르기와 에스테르기를 도입한 다관능성 폴리올로 다양한 소재에 우수한 부착성, 작업성 및 내후성이 뛰어난 물질로 내가수분해성과 소수 특성을 지녀 이소시아네이트와의 반응으로 우레탄 결합 형성시 이산화탄소 발생이 적은 친환경 물질로 습도가 높은 조건에서도 거품이나 기포 발생이 적은 100% 고형분의 폴리올이다.



상기 폴리에테르 폴리올은 ethyleneoxide(EO), propyleneoxide(PO), tetrahydrofuran(THF)으로부터 제조되고, EO는 내수성이 나쁘기 때문에 단독으로 사용하기 보다는 PO와 공중합으로 주로 사용되며, anionic mechanism에 의하여 부가중합에 의하여 제조한 ether결합 $-(C-O-C)-$ 을 반복적 갖고 있는 폴리올로 연쇄로서는 직쇄인 ethylene oxide를 사용한 것보다 분기를 가진 propylene oxide를 사용한 것이 물성이 양호하며, 특징으로는 가소성과 내약품성이 우수하고 저점도이나 반응성이 polyester형 보다 낮고 도막의 내구성이 나쁘다.



상기 사슬연장제는 디올(diol)로 1,3-부틸렌글리콜(1,3-Butylene glycol), 1,4-부타디엔(1,4-Butadiene), 트리올(triol)로 트리메틸올프로판(Trimethylolpropane), 아민알콜(Aminealcohol)로 디에탄올아민(Diethanolamine), 트리에탄올아민(Triethanolamine), 디아민(Diamine)으로 헥사메틸렌디아민(Hexamethylenediamine), 메타페닐

렌아민(m-Phenyleneamine), N,N'-Dialkylamino-diphenylmethane 중 적어도 어느 하나인 것을 사용할 수 있으며, 본 발명에서는 디아민계 사슬연장제를 사용하였다. 그 함량은 전체 주제 성분 100 중량부에 대하여, 5 내지 10 중량부인 것이 바람직하다. 사슬연장제의 함량이 5 중량부 미만일 경우 분자간 가교가 미흡하여 경도 및 인장강도가 떨어지며, 10 중량부 초과인 경우 경도와 강도는 증가하나 가사시간이 짧아지는 문제점이 발생한다.

상기 착색 안료는 코팅제의 색상을 부여하기 위한 것으로, 그 함량은 전체 주제 성분 100 중량부에 대하여, 2 내지 5 중량부인 것이 바람직하다. 착색안료의 함량이 2 중량부 미만일 경우 색상발현과 은폐력이 떨어지며, 5 중량부 초과인 경우 그 사용량에 비하여 가격만 올라가고 은폐력 향상 효과가 떨어진다. 착색 안료의 일례로는 TiO₂, 코발트 블루, 시아닌 블루, 카본블랙, 산화철 흑, 산화철 적, 옥사이드 그린 등이 사용되며, 이 중에서 1종 또는 그 이상을 사용할 수 있다.

상기 체질안료(Extender)인 충전제는 건조속도와 도막강도를 증진시키는 역할을 하며, 투과되는 소음을 열에너지로 전환시키는 역할도 수행하는데, 그 함량은 전체 주제 성분 100 중량부에 대하여, 30 내지 60 중량부인 것이 바람직하다. 충전제의 함량이 30 중량부 미만일 경우 프라이머와의 부착성, 내마모성은 양호하나 경화속도와 도막경도가 떨어지며, 60 중량부 초과인 경우 경화속도가 빠르고 가격이 저렴한 장점이 있으나 부착성, 내마모성 및 내수성이 불량해진다. 상기 충전제의 일례로는 납분말, 납화합물, 철분, 산화철 슬러그와 같은 비중이 큰 물질을 사용하거나 실리카, Talc, Clay, 탄산칼슘, 게르마늄 중탄, 바라이트(황산바륨)와 같은 알칼리 금속산화물 또는 알칼리토류 금속산화물 등이 사용되며, 이 중에서 1종 또는 그 이상을 사용할 수 있다.

상기 난연제(Flame retardant)로는 일반적으로 할로겐(Halogen)계와 인(Phosphate)계로 구분되고, 첨가제형(비반응형)과 반응형으로 제품을 구분할 수 있으며, 본 발명에서는 무독성이면서 화재시 탈수소 및 탈수반응을 거쳐 탄화층을 형성시키는 첨가제형 인계 난연제를 전체 주제 성분 100 중량부에 대하여 3 중량부 사용하였으며, 상기 첨가제형 인계 난연제로 트리스(2, 4-디클로로프로필)포스페이트, 트리스(2-클로로프로필)포스페이트(일명:TCPP) 또는 트리스(2-클로로에틸)포스페이트(일명:TCEP)에서 선택된 것을 사용할 수 있다.

상기 항균제(Antimicrobial)는 곰팡이나 균류로부터의 방균 및 항균을 목적으로 항균제를 더 첨가하여 발포시킬 수도 있으며, 항균제로는 페놀계, 유기주석계, 유기수은계, 트리아진계, 제4급암모니아염계, 할로겐화술폰, 피리딘계, 컵탄계, 유기동계, 유기질소계, 요오드계, 은계, 크롤나프탈린류, 디하이드로아비에틸아민페타크페놀, 펜타크롤라우렛트 등을 사용할 수 있으나, 본 발명에서는 무독성으로 항균성이 뛰어난 BIT(1,2-Bezisothiazolin-3-one)를 전체 주제 성분 100 중량부에 대하여 1.2 중량부 사용하였다.

상기 첨가제는 도막의 형성, 도막 물성의 향상 및 작업성 향상을 위해 조성물에 포함되며, 여기에는 소포제, 흐름침강방지제 등이 사용될 수 있다.

소포제(Defoamer)는 실리콘계와 비실리콘계로 구분하고, 비실리콘계는 미네랄오일형과 고분자형으로 구분되는데, 본 발명에서는 비실리콘계 고분자형으로 Koyeisha사 Flowlen AC-2000을 전체 주제 성분 100 중량부에 대하여 0.3 중량부 사용하였다.

흐름침강방지제(Flow & Anti-settling agent)는 작업성과 저장성에 큰 영향을 미치며, 제품의 고급화에 기여하는 성질이다. 흐름 및 침강방지제는 왁스형을 주로 사용하는데, 폴리에틸렌 왁스와 아마미드 왁스의 2종류로 구분되는데, 본 발명에서는 아마미드 왁스로 HS CHEM Monoral 3300을 전체 주제 성분 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 사용하였다.

상기 제조된 주제와 경화제의 NCO/OH 당량비를 1/1로 혼합하여 사용시 경화촉진제로 24% Bi octoate를 총 조성물에 대하여 0.3중량% 혼합하여 사용하면 Shore A 95 이상인 고경도 폴리우레탄 중도층을 형성할 수 있다.

이하에서 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 구체적으로 기술하지만, 하기 실시예들이 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

【실시에 1-3 및 비교예】

상기 합성한 폴리우레탄 프리폴리머를 사용하여 프라이머를 동일하게 적용하고, 중도에서의 하이브리드 폴리올 도입에 따른 도막의 특성을 알아보기 위해 표 46과 같이 사슬연장제를 고정하고, 하이브리드 폴리올의 함량 변화에 따라 폴리에테르 폴리올의 OH value를 조정하여 합성한 폴리이소시아네이트 프리폴리머(NCO=9%)를 사용하여 폴리우레탄 녹색 바닥재를 제조하였는데 NCO/OH의 당량비를 1/1로 하여 제조하였다.

표 46. 폴리우레탄 녹색 바닥재 배합표

구분		실시에-1	실시에-2	실시에-3	비교예	비고
하도 (두께 50 μ m)	폴리우레탄 프리폴리머	50	50	50	50	합성품 고형분 70%, NCO=6%
	체질안료	35	35	35	35	Talc
	용제	10	10	10	10	MIXTURE
	첨가제	4.9	4.9	4.9	4.9	소포제, 수분흡수제 등
	경화촉매	0.1	0.1	0.1	0.1	DBTDL
	계	100	100	100	100	
중도 (주제)	하이브리드 폴리올 mixture (f=3~3.5 OHV=170~315)	15	20	25	-	OHV=242.5
	Polyether polyol GP-400(f=3)	13.85	11.6	9.4	20.4	OHV=42
	Polyether polyol GP-4000(f=3)	13.85	11.1	8.3	22.3	OHV=400
	사슬연장제	7	7	7	7	미국 UOP사 UNILINK 4200(N,N'- Dialkylamin o-diphenyl methane) OHV=362
	녹색안료	3	3	3	3	독일 Bayer Chemicals 사 Chrome oxide green GX
	체질안료	42	42	42	42	CaCO ₃ , Talc, BaSO ₄
	첨가제	5	5	5	5	난연제, 황균제, 소포제, 흐름침강방 지제
	경화촉진제	0.3	0.3	0.3	0.3	진양화성, JY-106(24 %Bismuth octoate)
	계	100	100	100	100	
중도 (경화제)	Polyisocyanate prepolymer	102.3	102.3	102.3	102.3	합성품 고형분 100%, NCO=9%

【도막의 물성평가】

도막성능 시험 시편은 다음과 같이 제조하였다.

우선 콘크리트 표면의 소지 정리를 한 다음 프라이머로 폴리우레탄 프리폴리머를 사용하여 건조도막두께(DFT) 50 μ m으로 분무도장하여 자연 건조시킨 후에, 고경도 폴리우레탄 코팅제를 3mm 도막두께로 도장하여 1일간 자연건조시켜 시험도막을 얻은 후 도막성능을 조사하여 표 47에 나타내었다. 또한 경시변화를 알아보기 위해 7일 경과 후 도막의 경도변화를 측정하였다.

도막 성능시험은 다음과 같이 일반적인 도막물성 평가방법에 따라 평가하였다.

1. 부착성능 시험은 KS F 4937의 주차장 바닥용 표면 마감재의 시험방법에 따라 소정의 양생이 끝난 시험체

를 양생실 내에 수평하게 놓고, 시료 도포면에 접착제를 바른 후 상부에 인장용 지그(강철제)를 조용히 올려 놓고 가볍게 문질러 접착시킨 후, 다시 그 위에 질량 1kg의 추를 얹어 주위에 베어 나온 접착제를 신중히 제거한다. 24시간 조용히 둔 후 추를 제거하고 시료면에 대해 수직방향으로 하중속도는 1,500N/min에서 2,000N/min로 인장력을 가해 최대 인장하중을 구한다. 부착강도는 다음 식에 의해 계산하고, 소수점 이하 1 자리로 끝맺음한다.

$$\text{부착강도 } \text{N/mm}^2 = \frac{T}{1600}$$

여기에서 T : 최대 인장하중(N)

2. 윤하중 저항성능 시험은 KS F 4937의 주차장 바닥용 표면 마감재의 시험방법에 따라 300kg의 수직하중, 주행속도는 5km/h에서 80,000회 평가하여 두께 감소 깊이를 측정하였다.

3. 경도 시험은 KS M ISO 18517의 가황 또는 열가소성 고무 경도 시험방법에 따라 Shore A 경도계로 측정하였다. 경시 변화를 알아보기 위해 1일과 7일 경과 후의 경도를 비교하였다.

4. 가사 시간 측정은 KS M ISO 9514 도료와 바니시-액체계의 가사시간 시험방법에 따라 혼합한 시료 약 250 mL를 용량 약 300 mL의 안지름(70 ~ 80) mm인 깡통, 유리병 또는 폴리에틸렌병에 넣고 10 분 간격으로 혼합물을 조사한다. 시간별로 혼합한 직후에 비하여 사용이 불가능할 정도의 심한 점도 상승이나 겔화가 있는 지 조사한다.

5. 저장안정성 시험은 SPS-KPIC 1011-1733 : 2017 탄성 폴리우레탄 도료 시험방법에 따라 주제부 및 경화제부를 각각 밀봉된 캔에 상온에서 저장후 1개월 간격으로 개봉하여 교반했을 때 쉽게 균일하게 되어야 하며 엉김 및 겔(gel) 등의 결함 유무와 초기점도의 20KU이상을 벗어나지 않을 경우를 안정성이 양호한 것으로 판정하였다.

표 47. 물성 시험 결과

시험 항목		실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예
부착 강도 (N/mm²)		1.5	1.4	1.3	1.2
윤하중 저항성능(두께 감소깊이) mm		0.3	0.5	0.9	5.2
도막경도 (Shore A)	1일 경과 후	96	95	94	82
	7일 경과 후	98	97	96	84
가사시간 (분)		60	70	80	30
저장안정성 (개월) 주제/경화제		6	7	8	3

상기 표 47에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 3의 조성물을 이용했을 때보다 비교예의 조성물을 이용했을 때, 윤하중 저항성능이 불량하고 도막 경도가 낮았으며, 특히 가사시간이 짧고 저장안정성이 짧게 나타났다. 하이브리드 폴리올의 함량이 증가할수록 부착 강도, 윤하중 저항성능 및 도막경도에는 큰 영향이 없었으나 가사시간과 저장안정성이 증가하는 경향을 나타내었다.

8. 냄새 및 황변을 개선하기 위한 친환경 코팅제 연구

최근 국내·외의 코팅제 산업의 연구방향은 환경문제와 관련된 무공해·무독성, 에너지 절약형의 저온건조형 또는 속경화형으로, 다양한 용도와 특성을 갖는 고성능·고기능성 코팅제의 개발에 두고 있으며, 금후 코팅제 개발의 방향성을 좌우하는 가장 큰 요인을 환경문제에 두고 있다. 코팅제 산업에서 환경문제에 대응하기 위하여 관심을 가져야 할 분야로서는 하이솔리드형, 분체형, UV-EB(ultraviolet-electron beam) 경화형 및 수성 코팅제 등을 들 수 있다. 이 중에서도 수성 코팅제는 도장의 설비, 도료 및 작업의 안정성, 적용소재, 가격 등을 종합적으로 비교해볼 때 다른 환경친화성 코팅제에 비하여 많은 잇점을 가지고 있다. 그러나 수성 코팅제에 사용되는 물은 표면장력이 크고(73 dyne/cms), 비점이 낮은 반면 증발잠열이 높아서(540 cal/gs) 피막

형성 중 기후조건의 영향을 크게 받는다. 또한 유성 코팅제에 비해 선형성, 광택, 내오염성, 내곰팡이성이 부족하고, 구조중에 카르복시기나 폴리에틸렌옥사이드 등과 같은 친수성 물질을 내포하고 있어 이를 중화하게 되는데, 중화된 형태의 염은 피막에 남게 되어 상용성 부족으로 투명성 저하, 내수성, 내알칼리성 및 내후성이 저하하는 문제를 발생시키는 것이다.

따라서 다음과 같은 수계 코팅제로서의 새로운 접근이 모색되고 있다. 한 예로 1성분계 수용성 실리콘/아크릴수지계가 있으나 수지합성 후에 알콕시실릴기나 실라놀기의 불안정성으로 인하여 부적절한 경화현상을 나타낼 수 있다. 그리고 2성분계 수용성 아크릴/우레탄계가 있으나 친수성기와 미반응 수산기가 존재하게 되므로 내수성이 저하되는 도막을 형성할 수 있다. 또한 2성분계 수용성 에폭시계는 에폭시 경화제 혹은 미반응 관능기로 남아 있는 친수성기에 의해 내수성이 저하되는 문제점을 예상할 수 있다.

따라서, 이러한 친수성 관능기를 가교반응 시키게 되면 일반적인 수계의 결점인 내수성, 내알칼리성 및 내후성 문제를 해결할 수 있게 된다.

수계 코팅제는 분산성을 위해 물과 조용매의 혼합계로 되어 있는 경우가 많기 때문에 도막외관과 물성을 유지하면서 조용매량을 감소시켜 저VOC화하는 연구가 지속적으로 요구된다.

실리콘/아크릴수지 코팅제는 1988년 일본 Kanegafuchi Chemical사에서 Kanega Gemlac이란 상품을 소개하였는데, 여기에서 실리콘/아크릴수지 코팅제는 유·무기 복합 코팅제로 도막경도를 쉽게 조절할 수 있어 다양한 소재에 적용이 가능하고 작업성이 양호하며, 아크릴수지의 분자량, 유리전이온도(Tg) 및 실리콘의 함량조절에 의한 가교밀도를 조절할 수 있기 때문에 콘크리트, 시멘트, 몰탈, 대리석, 화강암, PC판(precast concrete plate), 석면, 비철금속, FRP 외장판, 인조목재, 타일, 도자기, 유리제품 등의 다양한 소재에 적용이 가능하고, 특히 장기내후성을 갖는 고내후성 코팅제임을 밝혔다. 그러나 이 코팅제는 우수한 물성을 발휘함에도 불구하고 유기용매를 사용하는 유성 코팅제이기 때문에 환경친화적이지 않다.

따라서 본 연구에서는 3급 아민기를 함유한 아크릴수지를 합성하여 분자량 및 점성도의 변화에 미치는 합성조건을 결정하고 산기, 수산기를 아크릴 주쇄에 도입함에 따른 수지의 점성도 변화를 살펴보았으며, 경화제는 에폭시실란을 사용하여 백색도료를 제조하여 도료의 광택, 경도, 가사시간, 건조시간, 접착성 및 내후성 등의 기본물성을 비교·검토하였다.

(1) 실험

1) 시 약

아크릴 모노머로서 n-butyl acrylate(BA), n-butyl methacrylate(BMA), methyl methacrylate(MMA), dimethylaminoethyl methacrylate(DMAEMA)는 Tokyo Kasei Kogyo사의 1급시약을, 2-hydroxypropyl methacrylate(2-HPMA), acrylic acid(AA), 경화제인 epoxysilane으로 γ -glycidoxypolytriethoxysilane(GPTES)은 Aldrich Chemical사, 용매 Ethyleneglycol isopropylether (IPC) and 3-methoxy-1-butanol (3-MB)는 모두 Sigma Chemical사, 반응개시제 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN)는 Wako Pure Chemical사 1급 시약인 을 각각 사용하였다. 백색안료는 Dupont사 티타늄디옥사이드(TiO₂)(상품명:R-706), 플로우개량제(상품명:Byk021)와 소포제(상품명:Byk028)는 BYK사를 각각 사용하였다.

2) 합성 수지

① 합성 조건

3급 아민기 함유 아크릴수지를 합성하기 위해, 2-HPMA 모노머를 10 wt%, AA를 4wt%로 고정하고, 경질모노머인 MMA 및 BMA와 연질 모노머인 BA를 사용하고 3급아민기를 지닌 DEAEMA 모노머를 아크릴 주쇄에 도입하여 3급 아민기 함유 모노머의 함량을 각각 5,10,15,20wt%로 변화 사용하고 MMA와 BMA의 mole비를 1:1로 하여 Fox equation에 의해 Tg를 30℃로 맞추어 아크릴수지를 합성하였다

② 합성 방법

Poly(BA/BMA/MMA/DMAEMA/HPMA/AA)의 합성

1 L의 4구 플라스크에 용매인 ethyleneglycol isopropylether(IPC) 21.45g과 3-methoxy-1-butanol(3-MB) 21.45g을 넣고 질소가스를 통해주면서 온도를 82℃까지 올린 후 BA 6.17g, BMA 38.04g, MMA 26.79g, DMAEMA 10g, HPMA 10g, AA 4g의 모노머 혼합액에 개시제 AIBN 4g을 균일하게 혼합한 용액을 연동 미량

펌프를 사용하여 4시간 동안 적하하였다. 이 때의 교반속도는 200 rpm으로 하였으며, 적하 종료 후 동온도에서 4시간 동안 반응을 계속하여 내용물을 숙성시켰다. 숙성반응이 끝난 후 중화제로 2-amino-2-methyl-1-propanol(AMP)를 사용하여 30분 동안 적하하여 내용물을 중화하고, 이온교환수 142.8g을 1시간 동안 적하하면서 희석하여 동온도에서 3시간 유지한 후 냉각시켰다. 반응생성물은 고형분 35%인 유백색의 점성 액상인 수분산성 아크릴수지 (WAAR-DM-05)를 얻었다. WAAR-DM-10 에서 WAAR은 waterborne amino acrylic resin을 나타내며 DM은 DMAEMA를 나타내며 05는 DM의 변성함량을 나타낸다.

③ 기기 분석

IR 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR(FTS-40형)을 사용하여 합성한 아크릴수지 시료를 아세톤에 10 wt%로 희석하여 KBr disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분 건조시킨 후 분석하였다. NMR 분광분석은 용매로서 CDCl₃/TMS를 사용하여 JEOL사(JNM-AL400형) FT(1H)-NMR System으로 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포분석은 미국 Waters사의 GPC(R-410형)를 사용하여 시료를 진공건조기로 충분히 건조시킨 다음, 농도 1.0%, 시료크기 10 mg으로 하여 Shodex KF-802, KF-803, KF-804, KF-805의 4개 컬럼을 연결하여 사용하였으며, 25℃에서 용매인 THF의 유속을 1.0ml/min로 하여 측정하였다.

④ 점성도 측정

점성도는 ASTM D 2196의 비뉴튼 물질의 회전점도계 시험방법으로 Brookfield Viscometer LVF를 사용하여 spindle No. 4, 60rpm으로 측정하여 다음식에 따라 점성도를 cP(mPa·s)로 측정하였다.

$$f = \frac{V}{S}$$

여기서, f는 점성도, V는 표준오일의 점성도(mPa·s), S는 점도계의 눈금읽기를 나타낸다.

⑤ 고형분 측정

고형분 측정은 KSM ISO 3251의 도료, 바니시 및 도료와 바니시 결합제의 불휘발분 함량측정법에 따라 합성한 아크릴수지 시료 1 g을 105±2 °C 항온건조기에 3시간 방치하여 무게변화가 없을 때까지 휘발성분을 충분히 건조시킨 후 시료의 무게를 측정하였다.

$$\text{고형분}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_3 - W_2} \times 100$$

여기서, W₁ - W₂ : 건조 후 시료의 무게

W₃ - W₂ : 건조 전 시료의 무게

(2) 도료의 물성시험

1) 시편 제작

본 실험에서는 4종류의 시편(aluminum, tin, glass, enameled iron plate)을 제작하였다. 상기 시편에 젖은 도막 두께가 76μm가 되도록 Doctor film applicator(0.006 inch)로 코팅하여 상대습도 50±4%, 온도 23±1℃의 항온항습실에서 7일간 건조시켰다.

2) 도료 물성 측정

① 60°경면광택도 측정

60°경면광택도 측정은 KSMISO 2813에 따른 비금속 도료도막의 20°, 60°및 85°경면광택도 측정법에 따라 광원으로 부터의 입사각 60°, 수광각 60°로 하여 시험판을 측정하는데, 시험판 내의 측정지점을 바꾸어 5번 측정하고 그 평균값을 취하였다.

② 도막 경도

경도 측정은 KSMISO 15184의 연필시험기에 의한 필름강도 측정법에 따라 유리판에 시편을 제작한 후, 시험방법은 코팅한 시편도막에 연필의 종류별(B, HB, F, H, 2H, 3H)로 45° 각도로 하여 그어 보았을 때 굽힘이 나는 정도를 조사하는 시험방법으로서, 평가방법은 육안으로 하였다.

③ 건조시간 측정

건조시간은 KSM 5000-2511의 도료의 건조시간시험 방법에 따라 도료를 젖은 도막 두께가 0.05 mm가 되도록 Doctor film applicator(0.004 inch)로 유리판에 코팅을 한 다음 수평으로 놓고 자연 건조시켰다. 평가방법은 고화건조법(dry-hard method)을 사용하여 건조시간을 측정하였다.

④ 가사시간 측정

가사시간은 KSMISO 9514에 따라 주제와 경화제를 혼합하여 사용 가능한 시간을 측정하였다.

⑤ 내용제성

내용제성은 ASTM D 4752의 MEK double rubs 시험방법에 따라 메틸에틸케톤(MEK)을 형궤에 충분히 묻힌 다음, 도막에 눌러 문지르는 회수에 따라 도막이 벗겨지는 것을 외관으로 관찰하였다.

⑥ 저장안정성 시험

도료의 저장안정성은 KSM 5000-2031의 도료의 저장성 시험방법에 따른 용기에 도료를 3/4정도 채우고 밀폐한 다음 60℃ 항온건조기에 10일 방치한 후 수지 및 도료의 점도변화를 측정하여 안정성을 평가하였다.

⑦ 접착성 시험

접착성 시험은 KSMISO 2409의 도료의 밀착성 시험방법에 따라 시편의 위를 간격이 1mm가 되도록 가로, 세로로 6줄을 긋고 그 위에 셀로판 접착테이프를 붙인 다음 떼어 보아서 도막 위에 25조각의 분리된 코팅면 중 남아있는 조각의 상태에 따라 0에서 5의 숫자로 접착성을 평가하였다. 여기에서 0은 박리가 전혀 없는 것을, 5는 완전 박리된 것을 나타낸다.

⑧ 촉진내후성

촉진내후성 시험은 KSMISO 11507의 날씨와 UV의 형광성 노출 시험방법에 따라 QUV accelerated weathering tester(The Q-Panel Co.)를 사용하였으며 자외선 형광등은 UV-B313 lamp(280~315 nm)를 사용하여 각각 냉간압연강판을 사용하여 1,000 시간 경과 후의 광택보존값 및 색상차를 평가하였다.

㉓ 광택보존값 측정

광택보존값은 Glossmeter(Pacific Scientific Co., Glossgard II 형)를 사용하여 아래의 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{광택보존값}(\%) = \frac{\text{후기 } 60^\circ\text{경면광택도}}{\text{초기 } 60^\circ\text{경면광택도}} \times 100$$

㉔ 색상차 측정

색상차(color difference)는 2색의 차이를 시각적 개념에서 수치적 개념으로 표현한 것이다. 즉 색공간 좌표에서 두색의 기하학적인 거리를 수치로 표시하게 된다. 확산반사를 측정장치인 Spectro Color Meter(Nippon Denshoku Kogyo Co., SZ-Σ80형)를 사용하여 측정하며 색상차는 아래의 식에 의해 계산되었다.

$$\text{색상차}(\Delta E) = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

여기에서 L = Hunter 색표시계의 명도지수

a, b = Hunter 색표시계의 크로마틱네스 계수

(3) 결과 및 고찰

3급아민기 함유 아크릴수지를 합성하기 위해, 2-HPMA 모노머를 10 wt%, AA 4%로 고정하고, 경질모노머인 MMA 및 BMA, 연질 모노머인 BA를 사용하고 3급아민기를 지닌 DMAEMA 모노머를 사용하여 MMA와 BMA의 mole비를 1:1로 하여 Fox equation에 의해 Tg를 30℃로 맞추어 합성하였다

1) 아크릴수지의 합성 확인

그림 36에 WAAR-DM-10의 합성구조식을, 표 48에 부가중합에 따른 제반 반응조건과 전환율 등을 각각 나타내었다.

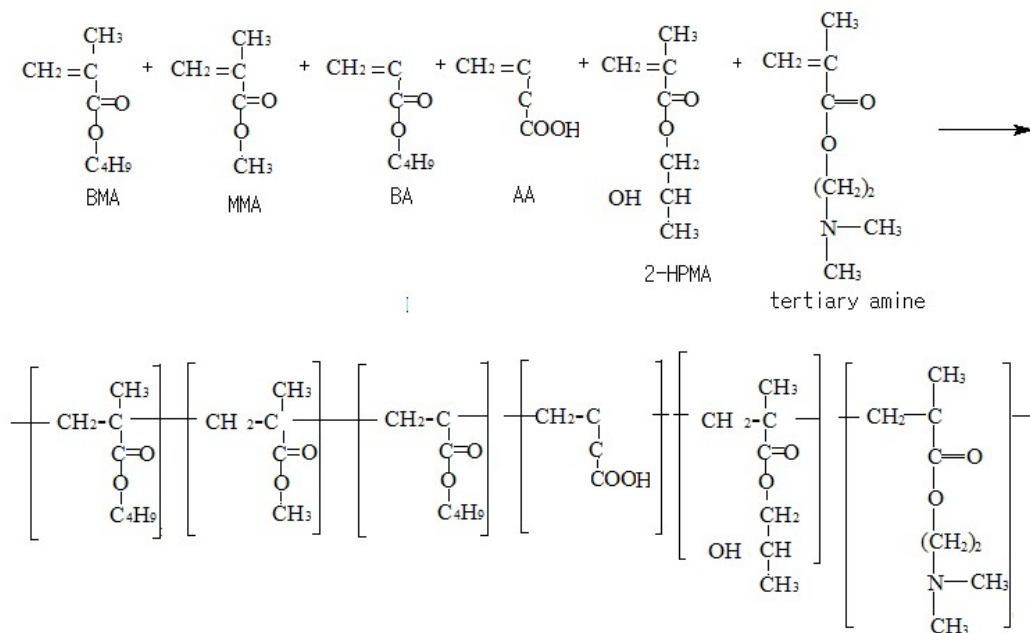


그림 36. 3급아민 함유 아크릴수지의 구조

표 48. 수분산성 아크릴수지의 합성과 물리적 특성

Products	Monomer(g)						Solvent	Initiator	Reaction		OH Value	Tg (°C)	Viscosity (cP)	Molecular Weight (Mn)	Dispersity (Mw/Mn)	Conversion (%)
	BMA	MMA	BA	AA	HPMA	DM			Temp (°C)	Times (Hrs)						
WAAR-DM-05	42.42	29.87	8.72	4	10	5	21.45/ 21.45	4	82	8	38.95	30	35,000	29,500	2.2	34.8
WAAR-DM-10	40.13	28.26	7.61	4	10	10	21.45/ 21.45	4	82	8	38.95	30	35,400	30,000	2.3	35.3
WAAR-DM-15	37.86	26.66	6.48	4	10	15	21.45/ 21.45	4	82	8	38.95	30	35,600	31,800	2.5	35.1
WAAR-DM-20	35.57	25.05	5.38	4	10	20	21.45/ 21.45	4	82	8	38.95	30	37,200	32,500	2.6	34.7

FT-IR 스펙트럼에서, 3450cm⁻¹에 O-H, 1735cm⁻¹에 C=O 신축진동, 1160cm⁻¹에 C-O 신축진동의 흡수대가 나타나 구조속에 에스테르결합이 존재함을 알았고, 1610cm⁻¹에 C=C의 신축진동, 700cm⁻¹에 C=C의 굽힘진동, 1235cm⁻¹에 C-N의 신축진동이 나타남으로 3급아민기 함유 아크릴수지가 원만히 합성된 것을 알 수 있었다.

또한 ¹H-NMR 스펙트럼에서, 0.9 ppm에서 CH₃-C, 1.1 ppm에서 CH₂-OH, 1.4 ppm에서 -CH₂-, 1.7 ppm에서 C-H, 2.2 ppm에서 CH-CO-, 2.7 ppm에서 C-N-(CH₃)₂- 및 7.1 ppm에서 C=C의 양성자 흡수 피크가 각각 나타나 3급아민기 함유 아크릴수지의 구조확인이 가능하였다.

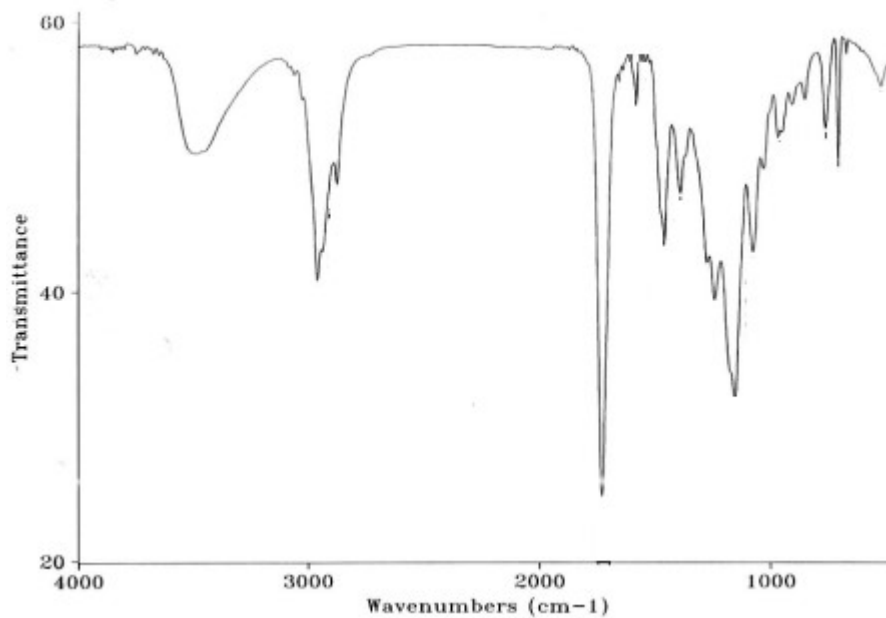


그림 37. WAAR-DM-10의 FT-IR 스펙트럼

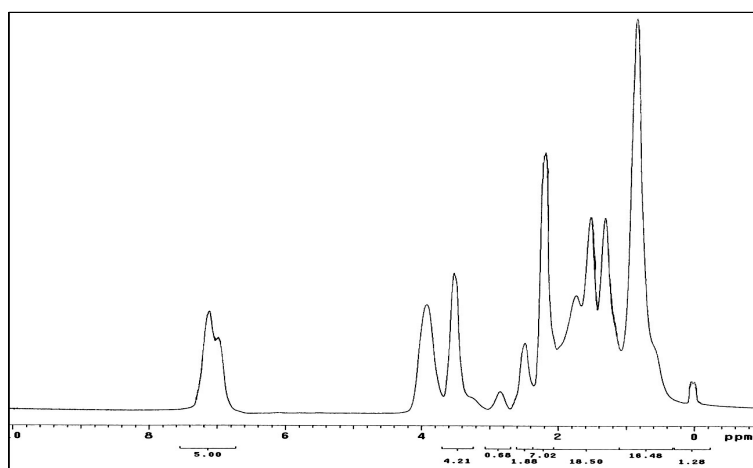


그림 38. WAAR-DM-10의 ^1H -NMR 스펙트럼

표 49. 합성한 수분산 아크릴수지의 FT-IR 및 ^1H -NMR 화학적 변위

Product	FT-IR(NaCl, cm^{-1})	^1H -NMR(400MHz, CDCl_3 , δ in ppm)
Acrylic resin	3450 : O-H	0.9 : $\text{CH}_3\text{-C}$
	1735 : C=O	1.1 : $\text{CH}_2\text{-OH}$
	1610/700 : C=C	1.4 : $\text{-CH}_2\text{-}$
	1160 : C-O	1.7 : C-H
	1235 : C-N	2.2 : CH-CO-
		2.7 : $\text{C-N-(CH}_3)_2\text{-}$
		7.1 : C=C

2) 아크릴수지의 분자량 변화

그림 38은 WAAR-DM-10/ WAAR-DM-20의 GPC 측정에 의한 비교 용출곡선인데 그림 37과 앞의 표 48에서 보는 바와같이 3급 아민기 함유 모노머의 함량이 증가함에 따라 점성 및 분자량이 조금씩 커지는 경향을 나타내었다.

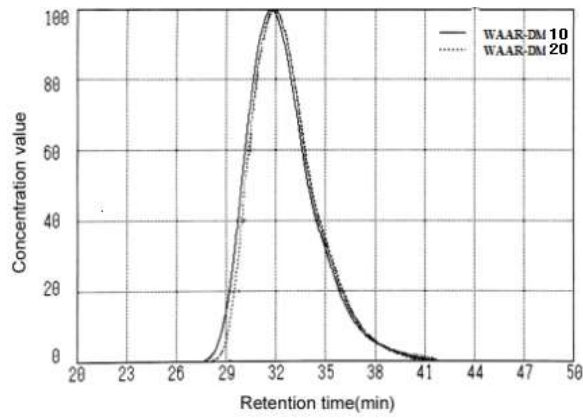


그림 38. WAAR-DM-10/ WAAR-DM-20의 분자량 분포곡선(GPC)

3) 도료의 물성확인

① 도료의 배합조건

도료의 배합은 표 50과 같이 안료분산 물질을 paint shaker에서 1시간 분산시킨 다음, 희석물질을 혼합하여 paint shaker로 20분간 균일하게 혼합하여 제조하였다. 경화제는 에폭시실란을 사용하여 아민과 에폭시의 당량비를 1:1로 하여 백색도료를 제조하였다.

표 50. 수분산 실리콘/아크릴수지 도료 배합표

Resin type	WAAR-DM-05	WAAR-DM-10	WAAR-DM-15	WAAR-DM-20
<Mill-base>				
Acrylic resin containing tertiary amine (35%)	564.4	520.9	482.9	449.2
Dispersant (Byk 163)	3.0	3.0	3.0	3.0
Titanium dioxide (rutile)	150.0	150.0	150.0	150.0
Water	56.2	84.4	109.1	131.0
<Let-down>				
Acrylic resin containing tertiary amine (35%)	100.0	100.0	100.0	100.0
Leveling agents (Byk 021)	1.0	1.0	1.0	1.0
UV stabilizer (Tinuvin 328)	5.0	5.0	5.0	5.0
Defoamer (Byk 028)	3.0	3.0	3.0	3.0
Water	100.0	100.0	100.0	100.0
<Curing agent>				
Epoxy silane (γ -Glycidoxypolytrimethoxy silane)	17.5	32.7	46.0	57.8
Total	1,000	1,000	1,000	1,000
NW	400.0	400.0	400.0	400.0

이와같이 제조된 실리콘/아크릴수지 도료는 아크릴 주쇄의 3급 아민기와 에폭시실란의 에폭시기가 상온에서 쉽게 반응할 수 있고 또 가열 등의 강제 조건하에서는 아크릴 주쇄의 히드록시기 및 카르복시기가 에폭시실란의 에폭시기와 반응할 수 있기 때문에 습기가 존재하지 않는 조건에서도 쉽게 경화될 수 있다.

뿐만 아니라 3급아민기 함유 아크릴수지 합성에 사용된 AA 모노머가 합성된 수지의 계내를 산성화시키기 때문에 산촉매 하에서 에폭시실란의 가수분해성 알콕시 실릴기의 응축이 촉진되어 상온에서의 가교 결합력이 더욱 빨라진다. 또한 아크릴 주쇄에 가수분해성 알콕시기가 도입되지 않기 때문에 합성된 수지 또는 도료를 장기 저장 하여도 저장중 점도 상승이나 겔(gel)화 등의 문제가 발생되지 않으므로 경화제인 에폭시실란 사용량을 조절하여 실리콘 함량을 임의로 조절할 수 있다는 장점이 있다.

② 도료의 물성

표 50과 같이 제조한 도료의 물성을 표 51에 나타내었다.

표 51. 수분산 아크릴수지 도료의 물성

Resin type			WAAR-DM-05	WAAR-DM-10	WAAR-DM-15	WAAR-DM-20
Curing agent type			γ -glycidoxypopyltriethoxysilane			
60°Specular gloss			85.7	85.9	86.3	89.0
Pencil hardness			H	2H	2H	2H
dry-hard, hrs			5.5	5.0	4.5	4.0
pot-life, hrs			8.0	7.5	7.0	6.5
Solvent resistance (MEK rub/times)			60	80	85	90
Mill-base storage stability			◎	◎	◎	◎
Adhesion(%)		aluminum	◎	◎	◎	◎
		tin plate	◎	◎	◎	◎
		glass	◎	◎	◎	◎
		tile	◎	◎	◎	◎
		enameled iron	○	○	○	○
Accelerated weather resistance	QUV (1000hrs)	gloss retention(%)	94.4	95.7	93.6	93.0
		color difference (ΔE)	1.04	0.92	1.22	1.32

◎: Excellent, ○: Good

3급아민기 함유 모노머의 함량 변화에 따른 도막 물성은, 3급아민기 함유 모노머의 함량이 상대적으로 증가할수록 연필경도 및 내용제성이 양호한 경향을 나타내었다.

이는 3급아민기 함유 모노머의 함량이 증가됨에 따라 이에 비례하여 경화제로 사용된 에폭시실란의 사용량이 증가됨에 따라 반응성 관능기 함량이 증가되어 경화성과 가교 밀도가 증가되었기 때문으로 사료된다.

접착성은 3급아민기 함유 모노머의 함량 변화에 상관없이 상기 4종류의 백색도료 모두 우수한 접착성을 나타내어 3급아민기 함유 아크릴수지 도료의 접착성이 매우 우수함을 확인할 수 있었다.

그러나 3급아민기 함유 모노머의 함량이 증가할수록 상대적으로 도료의 가사시간이 짧아지는 경향이 있었으며 내후성이 불량해지는 경향을 나타내었다.

따라서 3급아민기 함유 모노머의 사용량은 수지 고형분의 10wt%를 사용하는 것이 비교적 적합한 것으로 판단되었다.

에폭시실란 경화형 3급아민기 함유 아크릴수지 도료는 상대적으로 습기 경화형 실리콘/아크릴수지 도료에 비해 피도면에 대한 접착성이 우수하고 경화제로 도입된 에폭시실란의 가수분해성 알콕시 실릴기가 coupling agent 역할을 할 수 있어 다양한 소재면 특히, 무기 소재면에 대한 접착력이 매우 탁월해지고 또 경화제인 에폭시실란의 도입양에 따라 도막의 내후성 및 경도 등의 물성을 더욱 보강할 수 있기 때문에 시멘트, 유리, tile, 범랑 등과 같은 건축용 내/외장재 뿐만 아니라 플라스틱, 철재, 비철금속 및 각종 상도 도료로 적용이 가능하여 그 응용범위는 매우 광범위한 것으로 판단되었다.

(4) 결 론

3급아민기 함유 아크릴수지를 합성하기 위해, 2-HPMA 모노머를 10 wt%, AA 4wt%로 고정하고, 경질모노머인 MMA 및 BMA, 연질 모노머인 BA를 사용하고 3급아민기를 지닌 DMAEMA 모노머를 사용하여 MMA와 BMA의 mole비를 1:1로 하여 Tg를 30℃로 맞추어 합성하였다. 합성한 수분산성 아크릴수지와 경화제로 에폭시실란을 사용하여 아민과 에폭시의 당량비를 1:1로 하여 백색 도료를 제조하였다. 제조한 도료의 도막물성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 3급 아민기 함유 모노머의 함량이 증가함에 따라 합성된 수지의 분자량이 조금씩 커지나 분포도는 같거나 조금 커지는 경향을 나타내었다.
2. DEAEMA 10%를 사용한 도료가 내후성이 가장 우수하였으며, 10% 초과 사용 시 오히려 내후성이 감소됨을 알 수 있었다

3. 도료의 물성시험결과, 가사시간, 건조시간, 광택, 경도, 내용제성 등의 전반적인 물성이 양호하게 나타났고, 특히 접착성은 다양한 소재에 우수한 특성을 나타냈으며, 내후성이 우수하였다.

3) 3차년도

1. 부착강도 시험

(1) 부착강도 비교시험용 바닥재

실험 대조군으로 기존 기성제품인 변성 아크릴수지계 바닥재, 무용제 에폭시수지계 바닥재와 본 연구에서 개발한 고경도 우레탄수지계 바닥재의 기본 성능인 부착강도를 평가하여 본 연구의 결과가 제대로 도출되었는 지의 여부를 판단하기 위해 비교·분석하였다.

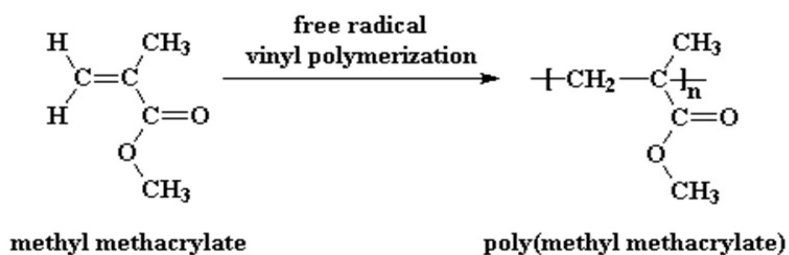
1) 변성 아크릴수지계 바닥재

변성 아크릴수지계 바닥재는 통상 “MMA 바닥재”로 불리우며, 여기에 사용되는 MMA수지는 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 수지를 말하며, 인간의 일상생활에 널리 사용되고 있는 소재이다. 이런 MMA수지를 최근 수십 년간 바닥재 용도에 사용되고 있다.

MMA 바닥재는 아래 표 52와 같이 MMA수지 외에 경질(MMA)모노머, 연질모노머, 2관능성 모노머, 파라핀왁스, 경화촉진제 등을 포함하고 있으며 경화반응은 분말 경화제인 BPO(Benzoyl Peroxide)를 1~2% 첨가하면 모노머가 중합하여 폴리머를 형성하여 경화되며, 아래의 그림 40은 MMA모노머가 폴리머로 경화되는 반응메커니즘이다.

표 52. MMA 바닥재 구성

	원료명	함 량	비 고
주제	PMMA (MMA수지)	30~40	순수 MMA(Tg: +105 ℃)수지가 아니고 아크릴 공중합 수지로 MMA/BMA 혹은 MMA/EA 공중합 수지(Tg: +60 ℃ 정도)
	MMA 모노머 (단관능성 경질)	40~50	Methyl methacrylate CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₃ (Tg: +105℃)
	2-EHA 모노머 (단관능성 연질)	5~10	2-Ethylhexyl acrylate CH ₂ =CHCOO-CH(C ₂ H ₅)-CH ₂ -C ₄ H ₉ (Tg:-70℃)
	TPGDA 모노머 (2관능성)	5~10	Tripropyleneglycol diacrylate (CH ₂ =CHCO-(CO ₃ H ₆) ₃ -OCOCH=CH ₂) 분자량 300, 가교밀도 증가/유연성 부여 → 고 인장강도/고 신장률
	Paraffin Wax	0.3~0.5	융점 125/130°F : 산소(지촉경화 방해물질)차단
	DMPT	0.5~1	N,N-dimethyl-p-toluidine(경화촉진제)
	계	100	
경화제	BPO	1~2	Di-benzoyl peroxide (경화제)



상기 표 52의 PMMA는 단관능성/2관능성 모노머로 70℃에서 용해하여 제조하며, 여기에 마찰계수가 크고, 내마모성이 우수한 경질 골재를 사용하여 바닥재로 시공하게 된다. 도로교통안전시설협회에서 단체표준 규격을 제정하였는데 경질 골재의 입도가 2.36mm 이상인 것을 사용한 것은 “미끄럼방지 포장재”로 골재의 입도가 2.36mm 이하인 것을 사용한 것은 “도막형 바닥재”로 구분하고 있다. 통상 경질 골재는 규사를 사용하며 입도에 따라 3~7호사를 용도 및 도막두께에 맞추어 사용하고 있다. 규사 외에도 제강슬래그 등을 사용하기도 한다.

MMA는 규칙적인 결합체로 구성되어 있어 반응 시, 분자 대 분자가 만나는 확률이 최소 98%이상으로 화학적으로 안정하며, 미반응 물질로 인한 환경오염이 없고 작업 및 화재 시 유독가스를 발생치 않아 친환경적이며 인체에 안전하다. 그리고 빠른 건조 성능으로 인하여 바닥재의 경우 영하 30℃ 까지 작업가능하며, 마감공정 후 1시간 이내에 차량통행이 가능하여 도로보수 공사에 적합하기에 널리 각광 받고 있다.

또한 온도변화에 덜 민감하여 하자율이 적고 작업성이 좋으며, 도막은 단단하고 내구성능이 좋아 내구수명이 길다. 아래 표 53은 바닥재로 사용되는 수지별 종류에 대한 비교표이다.

표 53. 바닥 마감재 종류별 특성 비교

항 목	아크릴(MMA)	에폭시	우레탄
주성분	메틸메타크릴레이트	비스페놀A(F)	이소시아네이트
온도	-30℃까지 작업가능	5℃이하 작업 힘들	5℃이하 작업 힘들
경화제 조건	영하조건에 경화촉진제 추가하여 작업가능	주제 : 경화제의 정확한 비율	주제 : 경화제의 정확한 비율
환경영향	시공시 유독가스 발생 없음, 인체에 안전	경화시 염소가스 발생, 시공후 백화분말현상	경화시 염소가스 발생, 시공후 백화분말현상
습기조건	약간 영향	약간 영향	매우 민감
화학적 내성	내산, 내알칼리성에 강한 내성	내산, 내알칼리성에 약한 내성	내산, 내알칼리성에 약한 내성
기계적 강도 발현시간	1시간	1~7일	1~7일
시공후 보행가능시간	1시간	12~48시간	12~48시간
신장률	5~10 %	1.5~3 %	5~ 10%
표면백화현상	없음	있음	있음

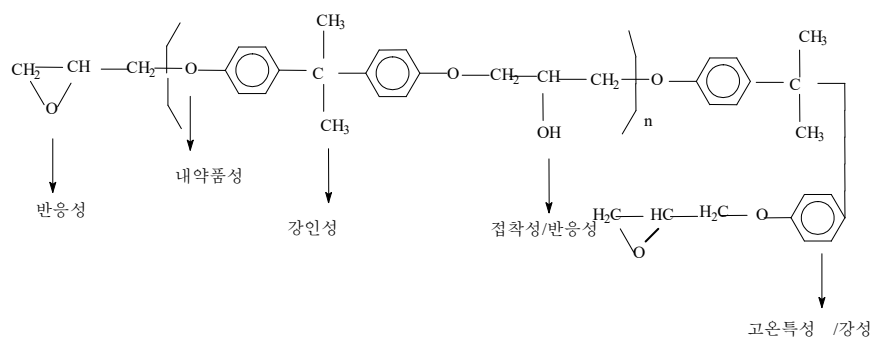
본 연구에서 비교 사용한 변성 아크릴수지계 바닥재는 삼화페인트 바이로드 M100#(D)/바이로드 2000 plus (50 μ m/3mm) 시스템을 사용하였으며 사용된 변성 아크릴수지 바닥재의 특성은 표 54와 같다.

표 54. 변성 아크릴수지계(MMA) 바닥재

구분	바이로드 M100#(D)	바이로드 2000 plus
부피 고형분	33 $\pm$ 3%	98% 이상
주제:경화제 혼합비	1액형	100:1~2(무게비)
추천 건조도막 두께	50 μ m	3 mm
이론 도포면적	6.6 m ² /L	3.5kg/m ² (건조도막두께 3mm시)
경화 건조시간(20℃)	4시간	1시간
가사 시간(20℃)	-	15분

2) 무용제 에폭시수지계 바닥재

에폭시수지라고 총칭되는 것은 그것을 구성하고 있는 분자의 화학적인 단위로서 반드시 에폭시 결합을 갖고 있다. 에피클로로히드린과 비스페놀 A를 중합하여 만든 것이 대표적이며, 에폭시수지를 단독으로 사용하는 일은 없으며, 경화제를 다시 첨가하여 열경화성(thermoset)의 물질로 변화시켜 사용되므로 보통 수지의 중간체이다. 에폭시수지에서 각각의 작용기가 나타내는 특성은 다음 그림과 같다.



에폭시수지는 무기물과의 융화력이 좋기 때문에 실리카와 산화티탄 같은 충전제, 보강제와 조합하여 사용하는 경우가 많으며 이들 경화제와 충전제, 보강제의 차이에 따라 물성이 크게 달라지기 때문에 접착제, 도료 등에 널리 사용되고 있다. 경화제를 효과적으로 사용함으로써 강인하고 우수한 재료가 되지만 반면, 내충격성이 결핍되기도 한다. 이 결점은 희석제 등을 사용하여 보충하며, 사용 여하에 따라 장점을 살릴 수 있는 재료이기도 하다. 본 연구에서 비교 사용한 에폭시수지 바닥재는 삼화페인트 에포코트 하도/에포코트 라이닝(50 μ m/3mm) 시스템을 사용하였으며 사용된 무용제 에폭시수지계 바닥재의 특성은 표 55와 같다.

표 55. 무용제 에폭시수지계 바닥재

구분	에포코트 하도	에포코트 라이닝
부피 고형분	30 $\pm$ 3%	97 $\pm$ 3%
주제:경화제 혼합비	1:1(부피비)	5:1(무게비)
추천 건조도막 두께	50 μ m	3 mm
추천 도포면적	6.0 m ² /L	4.74kg/m ² (건조도막두께 3mm시)
경화 건조시간(20℃)	6시간	18시간
가사 시간(20℃)	20시간	25분

무용제형 에폭시 바닥재는 도료 내에 휘발성 유기용제가 없도록 설계한 도료로서 용제형 에폭시에 비해 우수한 강도와 내마모성을 지니며 self leveling성이 우수하고 후도막 형성이 용이하며 냄새가 적은 특징을 지니고 있으며 다음과 같은 장단점이 있다.

장점

- ① 유연한 탄력성 및 충격 흡수성이 좋다
- ② 견고한 도막과 내마모성이 뛰어나고 보행감이 우수하다.
- ③ 색상 및 도막두께 조절이 자유롭다.
- ④ 방진성 및 내오염성이 우수하다.
- ⑤ Self leveling성이 우수하여 도포 후 펼쳐주기만 해도 미려한 외관을 얻을 수 있다.

단점

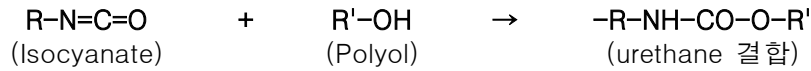
- ① 반응성 도료로 가사시간에 제한을 받는다.
- ② 습기에 민감하여 보관에 주의해야 한다.
- ③ 옥외폭로 시 변색 및 쇼킹이 발생할 수 있다.
- ④ 주차장 적용시 타이어 마찰음 발생

3) 무용제 우레탄수지계 바닥재

우레탄 수지란 도막형성주요소인 수지의 골격 중에 urethane 결합(-NHCOO-)를 가지고 있거나 또는 건조과정 중에서 urethane 결합을 생성하는 것을 말한다.

Urethane 결합은 통상 isocyanate(-N=C=O)기를 가진 prepolymer와 각종 활성수소를 지닌 것과 반응하는데, 주로 수산기(-OH)를 가진 polyol과의 부가반응으로 얻어지며, -NH-CO-O-와 같은 구조를 가지고 있다.

Isocyanate기는 수산기 이외에 활성수소화합물과 반응하여 urea, amide 등과 같은 결합을 하는 경우도 많이 있다. 일반적인 isocyanate와 polyol과의 우레탄 반응은 아래와 같다.



우레탄 바닥재는 우레탄수지의 특성을 이용하여 이음새없는 바닥재로서 사용된다. 폴레우레탄은 구성방법에 따라 1액형과 2액형이 있고, 1액형은 습기경화형을 주로 사용하고 2액형은 polyol을 주성분으로 하는 활성수소 함유 화합물과 polyisocyanate와 반응하여 사용되며, 습기 경화형을 두껍게 도장하면 공기중 수분에 의해 발포의 염려가 있으므로 두꺼운 도장에는 맞지 않으나 2액형의 무용제형은 보통 두께에 제한이 없는 대신에 물성상 표면경도를 충분히 내기 어렵다. 그러나 충전제, 촉매, 조제를 적절히 배합한 polyol을 주성분으로 하는 주제는 자유로히 경도를 폭넓게 조정할 수 있고 표면은 내마모성이 좋은 바닥재를 만들수 있다.

우레탄수지계 도장 바닥재는 무용제형, 용제형, 습기 경화형의 3 종류로 구별된다. 용제형과 습기 경화형은 도막두께 1mm 이하의 얇은 도장공법에 적용된다. 두껍게 도장하는 공법에는 무용제형의 우레탄수지계 도장 바닥재가 사용된다. 우레탄수지는 주제와 경화제의 조합이 다양하여 내하중, 내마모성 등의 물리적 특성이 우수한 강인한 도장 바닥재 뿐만 아니라 방수재나 스포츠 바닥재로서 쓰여지는 고무 탄성이 우수한 도장 바닥재 등 자유롭게 품질 설계를 할 수 있는 장점이 있어 적용 범위가 넓다. 한편 내후성이 뒤떨어지기 때문에 옥외 용도로 이용하는 경우는 내후성이 우수한 아크릴/우레탄수지로 보호층을 형성하는 등 타재와의 조합으로 구성 되는 것이 많다. 경화제인 이소시아네이트는 바탕이나 공기중에 포함된 습기와 용이하게 반응하고 이상 반응 시에 발생한 탄산가스에 의한 발포, 물성저하 등을 일으킬 수 있기 때문에 특유의 시공 관리가 필요하다.

본 연구에서 사용한 무용제형 우레탄 수지계 바닥재는 1~3차년도에서 개발한 KY ECO-FLOOR 시스템을 사용하였으며, 무용제 우레탄수지계 바닥재의 특성은 표 56과 같다.

표 56. 무용제 우레탄수지계 바닥재

구분	KY ECO-FLOOR(하도)	KY ECO-FLOOR(중도)	KY ECO-FLOOR(상도)
부피 고형분	27±3%	98% 이상	45±5%
주제:경화제 혼합비	1액형	2:1(무게비)	6:1(부피비)
추천 건조도막 두께	50 μ m	3 mm	45 μ m
이론 도포면적	5.0 m ² /L	3.9kg/m ² (건조도막두께 3mm시)	10.0 m ² /L
경화 건조시간(20℃)	3시간	18시간	6시간
가사 시간(20℃)	-	60분	5시간
경도(Shore A)	-	95	-

(2) 모르타르 바탕판

주차장 바닥 마감재 하자의 대부분은 타이어 회전마찰과 이동하중에 의한 반복하중에 의한 들뜸 및 파손이다. 들뜸의 주요 원인은 바탕면과 마감재의 부착강도가 부족하여 발생하는 현상으로 현장 적용 시 바탕면의 건조 상태 및 레이턴스, 먼지, 거푸집 박리제 등 이물질의 청소 상태에 따라 크게 달라질 수 있다. 부착강도를 측정하기 위한 모르타르 바탕면의 시험체는 그림 41과 같이 KS F 4937 시험방법에 따라 KS L 5207 『내화물용 알루미늄 시멘트의 물리 시험방법』에서 규정하는 배합 방법으로 가로×세로×높이 70 mm×70 mm×20 mm의 사각형 바탕판을 제작하였다. 제작된 바탕판은 1일 양생 후 탈형하여 항온항습기에서 온도 20 ℃로 양생을 하였으며, 재령 14일 후 부착강도를 각각 측정하였다.



그림 41. 모르타르 바탕판 제작 과정

(3) 부착성능 비교시험 결과

그림 42와 같이 시험체의 제작 바탕판(70 mm×70 mm×20 mm)을 깨끗하게 연마한 면에 안목 치수 40 mm×40 mm 형틀을 설치하여 각 시편별 마감재를 도포한다. 변성 아크릴수지계, 무용제 에폭시수지계 및 무용제 우레탄수지계 바닥 마감재가 적용되어 제작된 시편을 24시간 이후 탈형하고 14일까지 같은 온도 및 습도 조건하에서 양생한 후 부착강도를 측정하였다.

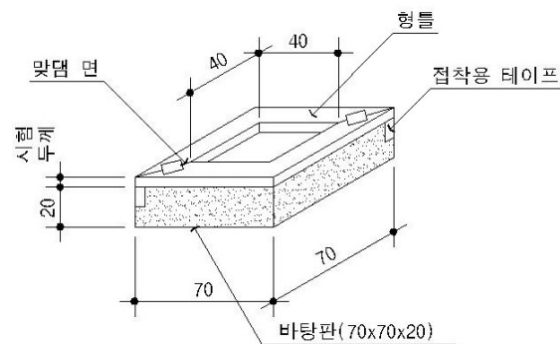


그림 42. 부착강도 시험체 바탕판 (출처: 한국산업규격 KS F 4937)

양생이 끝난 시험체를 수평하게 놓고 그림 43과 같이 시료 도포면에 접착제를 바른 후 인장용 어테치먼트에 나타낸 상부 인장용 지그를 접착시킨다. 시험은 그림 44와 같이 변위제어로 시편이 파단할 때까지 인장 속도는 5 mm/min로 유지하였으며 최종 부착강도는 측정된 인장 하중을 부착면 면적으로 나누어 산정한다.

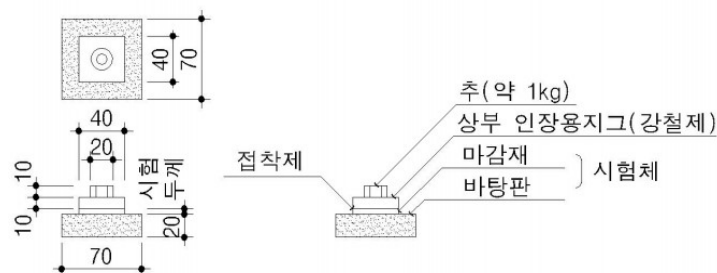


그림 43. 인장용 어테치먼트(강제) (출처: 한국산업규격 KS F 4937)



그림 44. 부착성능 시험 전경

시편은 표 57, 그림 45와 같이 각 대조군별 3개를 제작하여 부착강도를 측정하여 평균값을 산정하였다. 부착강도 시험결과 변성 아크릴수지계 바닥 마감재의 최대하중은 1,620 N~1,710 N으로 부착강도는 1.01 MPa~1.07 MPa의 범위였으며 평균값은 1.04 MPa로 산정되어 에폭시수지계 및 우레탄수지계 바닥 마감재에 비해 현저히 낮은 강도를 나타내고 있으며, 품질기준에도 만족하지 못하였다. 반면에 에폭시수지계 바닥 마감재의 최대하중은 2,194 N~2,402 N으로 부착강도는 1.37 MPa~1.50 MPa의 범위였으며 평균값은 1.42 MPa로 산정되어 변성 아크릴수지계 바닥 마감재의 부착강도에 비해 약 40 % 정도 강도가 더 높게 나왔으며 품질기준에도 만족하였다.

우레탄수지계 바닥 마감재의 최대하중은 2,130 N~2,540 N으로 부착강도는 1.33 MPa~1.59 MPa의 범위였으며 평균값은 1.44 MPa로 산정되어 에폭시수지계 바닥 마감재와 유사하였으나 측정값의 편차는 더 크게 나타났다. 또한, 에폭시수지계 바닥 마감재와 마찬가지로 변성 아크릴수지계 바닥 마감재의 부착강도에 비해 약 40 % 정도 강도가 더 높게 나왔으며 품질기준에도 만족하고 있다. 파괴의 형태는 바닥 마감재의 재료가 인장 파단되는 마감재 인장 파괴, 마감재와 바닥판의 부착이 탈락하는 부착면 파괴, 바닥판의 재료인 콘크리트의 인장응력 도달로 인한 콘크리트 인장 파괴로 구분할 수 있다. 마감재의 인장 파괴는 재료의 찢어짐이 나타나게 되고 바닥판의 인장 파괴는 모르타르가 파손되게 된다. 대조군의 시험에서 바닥판 모르타르의 인장강도는 부착 강도 이상으로 발현될 수 있기 때문에 마감재와 바닥판의 인장 파괴는 일어나지 않았으며 대조군의 파괴 형태는 모두 부착면 파괴로 관찰되었다.

이에 따라 변성 아크릴수지계를 주차장 바닥용 표면 마감재로 활용하기 위해서는 에폭시수지계 및 우레탄수지계 바닥마감재의 성능과 품질기준 이상의 부착강도를 발현할 수 있는 개선이 요구되었다.

표 57. 부착강도 실험 결과

구 분	부착강도 [MPa]			최대하중 [N]		
	변성 아크릴	에폭시	우레탄	변성 아크릴	에폭시	우레탄
1	1.07	1.50	1.33	1,710	2,402	2,130
2	1.01	1.37	1.59	1,620	2,194	2,540
3	1.05	1.38	1.40	1,680	2,210	2,240
평균	1.04	1.42	1.44	1,670	2,269	2,303

$$\text{부착강도}(N/mm^2) = \frac{T}{1600}$$

여기에서 T : 최대인장 하중(N)

파단할 때까지 시험 인장 속도 : 5 mm/min

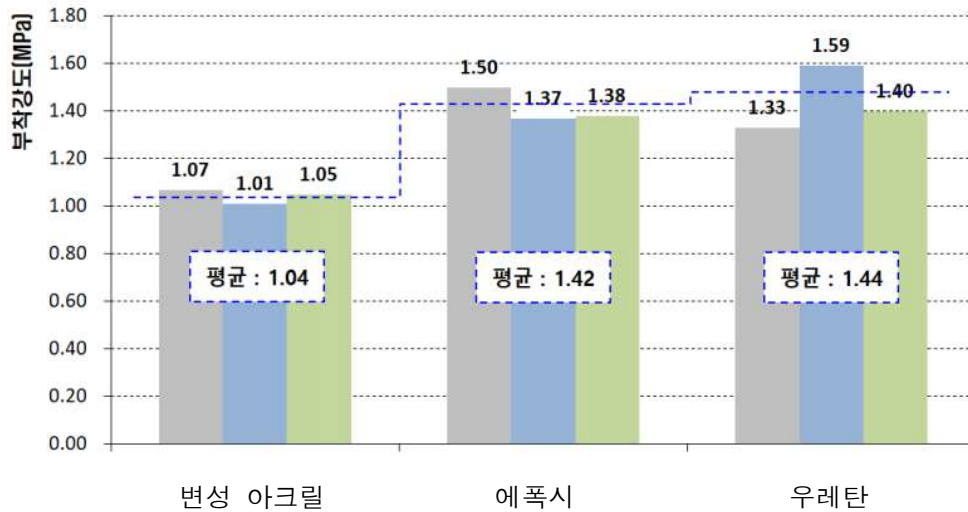


그림 45. 부착강도 비교실험 결과

2. 고경도 우레탄 바닥재의 현장 적용성 시험

본 연구에서 개발된 주차장용 고경도 우레탄수지계 바닥 마감재를 최종 현장에서 사용하기 위하여 KY ECO-FLOOR 시스템(하도/중도/상도 = 50 μ m/3mm/45 μ m)을 (주)건용 공장동 주차장에 현장 시험시공 후 코어를 채취하여 부착강도를 측정함으로써 주차장 바닥 마감재의 현장 적용 성능 평가를 실시하였다. 최적의 배합으로 결정된 주차장 바닥재의 현장적용 성능평가를 위해 사용재료는 역학적 성능평가에 사용된 재료를 사용하였다. 현장적용 성능평가를 위한 배합은 앞 절에서 표 56과 같다.

(1) 현장 시공

시험 시공 할 주차장은 그림 46과 같이 우선 그라인더 등으로 콘크리트 바탕면을 처리하여 이물질이 없는 깨끗한 상태를 유지하고 콘크리트 바닥을 보수한 후에 콘크리트 강화제(하도)와 바닥재(중도) 및 상도코팅을 실시하였다.



그림 46. 현장적용 성능평가를 위한 시공 순서

(2) 현장적용 성능평가 결과

배합한 바닥마감재를 도포한 주차장 바닥 시험시공 완료 후, 14일 양생 시점에서 주차장 바닥의 코어를 채취하였다. 그림 47과 같이 육안점검을 통하여 바닥 마감재가 제대로 도포되었음을 확인하였고 하부인장 지그 크기에 맞추어 절단하고 상부인장 지그를 부착하였다.



그림 47. 주차장 바닥 마감재 시험시공 및 코어채취

부착성능 시험결과는 그림 48과 같이 모든 시편에서 콘크리트 바탕과 일체가 되어 함께 탈락(모체파손) 하였으며 평균 부착강도 1.4 MPa로 KS 기준에 만족하는 결과를 나타내었다. 현장적용에서 바닥 마감재의 부착강도가 다소 낮게 측정된 이유로는 모체의 콘크리트가 시간이 지나면서 품질이 저하되어 강도가 현저히 떨어

졌기 때문인 것으로 판단된다. 주차장 바닥 콘크리트의 배합강도 및 타설 시기 등에 대한 정확한 데이터가 없으며 타설 후 상당 기간 지나고 야외 노출된 콘크리트로 풍화가 상당히 진행된 상태이다.

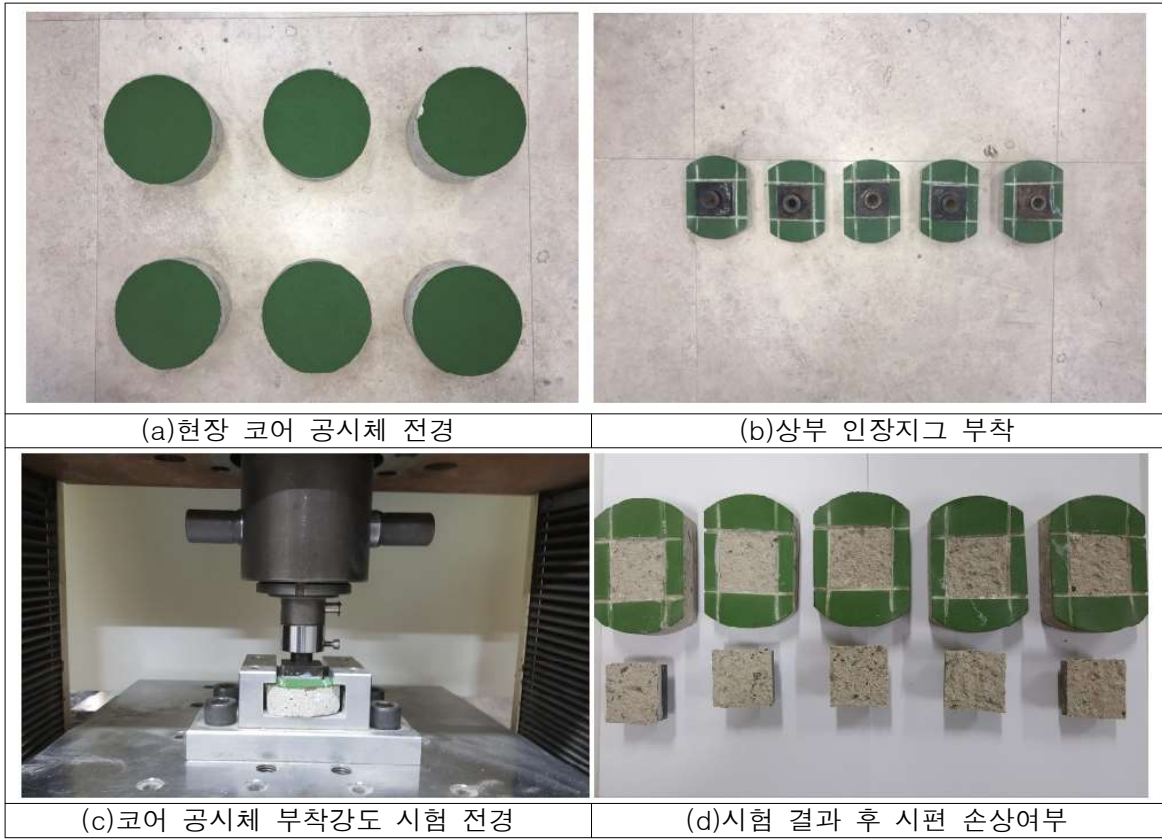


그림 48. 코어 공시체 전경 및 부착강도 시험 결과

지하주차장의 콘크리트 강도에 대한 설계는 일반적으로 21 MPa~24 MPa를 적용하도록 규정하고 있다. 철근 콘크리트는 콘크리트의 재료적 특성과 철근과의 역학적 관계를 고려하여 부재 설계에서 콘크리트의 인장강도를 고려하지 않으나 주차장 바닥 마감재의 부착성능 평가에는 매우 중요한 인자가 될 것이다. 콘크리트 인장강도는 압축강도의 약 1/10 정도로 시험 대상지의 콘크리트 압축강도는 대략 1.3 MPa로 추측할 수 있으나 설계기준이 적용되는 지하주차장에서는 콘크리트 인장강도가 2 MPa 이상으로 고경도 우레탄수지계 바닥 마감재의 성능 발휘에 충분한 인장강도를 확보하고 있었다.

현장적용 성능평가에서 부착강도는 평균 1.4 MPa로 주차장 바닥용 표면 마감재 기준을 만족하는 것으로 나타났다, 시험시공 이후 1개월간 모니터링한 결과 현장 시험 시공된 주차장 바닥 마감재는 균열 및 파손은 관찰되지 않았으며 마감재의 박리가 일어나는 현상도 보이지 않아 현장 적용 성능이 우수한 것으로 판단된다.

3. 고경도 우레탄 바닥재의 저장 안정성

(1) 저장 안정성 평가

고경도 우레탄 바닥재의 하도와 중도 및 상도의 주제 및 경화제를 제조한 후 각 시료 용액의 시간에 따른 저장 안정성을 확인하기 위해 KS M 5000-2031:2019, 도료 및 관련 원료의 시험방법 중 도료의 저장성 시험방법에 준하여 시료를 각각 주석도금 강판으로 된 1 L(지름 10 cm, 높이 12cm) 용기에 넣고 뚜껑을 닫아 밀폐한 다음, (23±2) °C의 항온조에 넣고, 처음 1 개월 동안은 1 주간 간격으로, 나머지 5 개월은 1 개월 간격으로 6 개월 동안 시료의 상태로 스키닝, 케이킹(caking), 시크닝(thickening) 및 커들링(curdling)을 육안, 유리 막대 및 다양한 점도계를 사용하여 확인하였다.

(2) 저장 안정성 평가 결과

고경도 우레탄 바닥재를 사용함에 있어 시간에 따른 저장 안정성은 아주 중요한 물성 중에 하나로 작용한다. 우레탄 바닥재가 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. 이에 본 연구에서는 고경도 우레탄 바닥재의 하도와 중도 및 상도의 주제 및 경화제를 월별로 6개월 동안 점도 변화를 평가하였는데, 3회 측정한 평균값을 표 58에 나타내었다.

표 58. 저장 안정성 실험 결과(점도변화)

구 분	KY ECO-FLOOR(하도)	KY ECO-FLOOR(중도)		KY ECO-FLOOR(상도)	
		주제	경화제	주제	경화제
시험방법	KSM ISO 2431	KSM ISO 2555		KSM 5000-2122	KSM ISO 2431
초기	14 sec	135 poise	28 poise	67 KU	14 sec
1 개월	14 sec	139 poise	29 poise	67 KU	14 sec
2 개월	14 sec	141 poise	29 poise	69 KU	14 sec
3 개월	15 sec	143 poise	29 poise	69 KU	14 sec
4 개월	15 sec	146 poise	30 poise	69 KU	14 sec
5 개월	15 sec	155 poise	31 poise	70 KU	15 sec
6 개월	16 sec	157 poise	32 poise	70 KU	15 sec
변화량(%)	14.3	16.3	14.3	4.5	7.1

상기 시험결과에서 보는 바와 같이 6 개월 동안 점도변화를 확인한 결과 KY ECO-FLOOR(중도)에서의 점도 변화가 16.3%로 가장 크게 나타났으나, 침전 현상이나 hard cake 상태와 같은 현상은 나타나지 않았다. 전체 도료에서 침전 현상이나 hard cake 상태가 발생하지 않았고, 점도 변화를 통한 실험결과, 점도 변화 폭이 크지 않아 양호한 저장안정성을 나타내는 것으로 판단할 수 있었고 바닥재로 사용함에 있어 안정적인 것으로 확인되었다.

4. 촉진내후성 (Xenon-arc, UV-A) 시험

고경도 우레탄 바닥재의 시스템 도장 후 바닥재가 실외에 도포되어 외부의 열화 인자인 빛과 수분에 반복적으로 노출되었을 때 바닥재의 색상변화 정도를 확인하기 위해 미국재료시험협회 기준인 ASTM G 155:2013, Standard practice for operating Xenon arc light apparatus for exposure of non-metallic materials와 ASTM G 154:2016, Standard practice for operating fluorescent light apparatus for UV exposure of nonmetallic materials의 방법을 사용하여, 가로, 세로가 7 cm × 15 cm 인 섬유강화 플렉시블판 위에 2차년도에 개발한 4종류 고경도 우레탄 바닥재를 도포한 후 7일 동안 건조한 후 촉진 내후성 시험기기 Xenon Weather-O-Meter(미국, Atlas, Ci4000)과 UV Weather-O-Meter(미국, Q-Panel, QUV)을 이용하여 Xenon Arc 광원과, UV-A 340 nm의 광원에서 각각 표 59의 조건으로 500 시간, 1 000 시간 노광한 후 온도 (23±2) °C, 상대습도 (50±5) %의 표준상태에서 4 시간 이상 방치한 다음 분광측색계(일본, Konica Minolta, CM-3600d)를 사용하여 d/8°, SCI(specular component included), reflection mode에서 색상의 변화 정도와 표준 회색 색표를 사용하여 변퇴색(grey scale)를 측정하였다.

표 59. Xenon arc와 QUV Weather-O-Meter의 시험 조건

Items	Xenon arc	UV-A
Filter	Inner filter : borosilicate Out filter : borosilicate	UV Lamp
Irradiance	0.35 W/m ² (340 nm)	0.89 W/m ² (340 nm)
Black panel temperature	63 °C ± 3 °C	None
Relative humidity	50 % ± 5 %	
Exposure cycle	Light only for 102 min then light and spray for 18 min	UV for 8 h at 60 °C then condensation for 4 h at 50 °C
Exposure method	Continue	Continue

(1) 적용 도료

적용한 도료는 하기 표 60과 같이 1차년도에 개발한 하도와 MOCA 대체품 및 2차년도에 개발한 중도와 상도로 (실리콘)/아크릴수지를 포함하는 코팅층을 적용한 고경도 우레탄 바닥재 시스템을 사용하여 촉진내후성을 평가하였다. 상도로 적용한 (실리콘)/아크릴수지는 주제와 경화제로 무황변형 폴리이소시아네이트인 Bayer사 Desmodur N-3300을 사용하여 (실리콘)아크릴/우레탄 백색도료를 제조하였는데 NCO/OH의 당량비를 1/1로 하여 제조하였다.

표 60. 고경도 우레탄 바닥재 시스템

	성분		바닥재-1	바닥재-2	바닥재-3	바닥재-4	특성
하도 (두께 50 μ m)	폴리우레탄 프리폴리머		40	40	40	40	합성품 고형분 67%, NCO=7%
	용제		59.2	59.2	59.2	59.2	MIXTURE
	첨가제		0.7	0.7	0.7	0.7	소포제, 수분흡수제 등
	경화촉매		0.1	0.1	0.1	0.1	DBTDL
	계		100	100	100	100	
중도 (두께 3mm)	고경도 폴리우레탄 (주제/경화제)		63	63	63	63	합성품(경화제) NCO/OH=1/1
	사슬연장제		10	10	10	10	합성품 MOCA 대체품(MF-100)
	착색 안료		3	3	3	3	독일 Bayer Chemicals사 Chrome oxide green GX
	체질 안료		23.9	23.9	23.9	23.9	탄산칼슘
	경화촉매		0.1	0.1	0.1	0.1	DBTDL
	계		100	100	100	100	
상도 (두께 45 μ m)	(실리콘)아크릴/ 우레탄(주제/경화제)		SA-1 35	SA-2 35	SA-3 35	A-1 35	합성품(주제) NCO/OH=1/1
	용제		28	23	18	40	MIXTURE
	첨가제		3	3	3	3	소포제, 레벨링제 등
	이산화 티타늄		12	12	12	22	듀폰 R-706
	6티탄산칼륨		10	15	20	—	일본 오츠카 Terracess DSA
	차열 안료	세라믹 스피어	10	8	6	—	미국 Zeeospheres Microspheres G-600
		육방정계 질화붕소	2	4	6	—	일본 Denka Company Ltd., SP-2
	계		100	100	100	100	

(2) 색상차의 표시방법

색상의 차이를 시각적 개념에서 수치적 개념으로 표현한 것이다. 색공간 좌표에서 2색의 기하학적인 거리를 수치로 표시하는 방법으로, 색상차에 대하여 NBS(National Bureau of Standard, 미국 국립표준국)에서 정한 1 NBS 단위는 사람이 느낄 수 있는 최소 색상차의 약 5배에 달하는 양의 색상차이며 NBS 단위의 수치와

감각적 표현과의 관계를 표 61에 나타내었다.

$$\text{색상차}(\Delta E) = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

여기에서 L = Hunter 색표시계의 명도지수

a , b = Hunter 색표시계의 크로마틱네스 계수

표 61. NBS 단위와 관찰된 색변화 정도 관계

NBS unit	Degree of observed color change
0.0 ~ 0.5	Trace
0.5 ~ 1.5	Slight
1.5 ~ 3.0	Noticable
3.0 ~ 6.0	Applicable
6.0 ~ 12.0	Much
12.0 over	Very much

(3) 촉진내후성 평가 결과

1) 촉진내후성(Xenon-arc) 평가

실외에 시공되는 바닥재의 열화 및 노화에 영향을 미치는 빛, 표면응축, 열 및 자외선의 영향에 대한 저항 성능을 평가하기 위해 Xenon arc 광원을 이용하여 500 시간, 1000 시간 동안 촉진 노출 시험을 진행하였고 그 결과를 표 62에 나타내었다. 바닥재로 사용하기 위해 제조된 4 가지 바닥재에 대한 촉진내후성 1000 시간 시험 결과, 변퇴색은 3~4급에서 4~5급, 색상변화 0.25~0.78로 비교적 우수한 결과를 나타내었다. 이와 같은 결과는 한국경관포장공업협동조합, 도로교통안전시설협회 단체표준 SPS-KSPICKTS-001-7189:2017, 도장형 바닥재의 촉진내후성 시험기준인 색상변화 3.0 이하의 값을 만족하는 결과이다. 시험 후 바닥재 표면의 갈라짐, 부풀음 및 떨어짐은 없었으며, 색상의 변화는 촉진내후성 시험 전후를 평가하였을 때 대부분의 바닥재 표면의 밝기(dL*)는 0 보다 큰 값을 가져 밝아진다는 것을 알 수 있었고, 이와 동시에 바닥재의 색상변화 추이는 바닥재 1~3의 경우에는 green(-a)과 blue(-b)의 방향으로 변색되고 있고 바닥재 4는 yellow(+a)과 red(+b)의 방향으로 변색되고 있음을 보였다. 이와 같은 결과로 1~3의 바닥재가 바닥재 4에 비해 우수한 내후성을 나타내었다.

표 62. 촉진내후성 평가 결과 (Xenon-arc, UV-A)

시험 항목			바닥재-1	바닥재-2	바닥재-3	바닥재-4
촉진내후성 :색상차(ΔE) 및 변퇴색	500(hrs) Xenon arc	색상차 (ΔE)	0.18	0.21	0.23	0.48
		Grey scale(class)	5	4~5	4~5	4
	500(hrs) UV-A	색상차 (ΔE)	0.21	0.32	0.36	0.59
		Grey scale(class)	4~5	4	4	3~4
	1000(hrs) Xenon arc	색상차 (ΔE)	0.25	0.41	0.52	0.78
		Grey scale(class)	4~5	4	3~4	3~4
	1000(hrs) UV-A	색상차 (ΔE)	0.33	0.45	0.68	1.04
		Grey scale(class)	4	4	3~4	3

2) 촉진내후성(UV-A) 평가

Xenon-arc 광원에 의한 촉진내후성 시험은 태양광과 가장 유사한 인공 광원에 빛과 표면응축의 가속화 시험이며, UV-A(340 nm) 광원을 사용한 촉진내후성 시험은 주 파장영역이 340 nm인 단파장의 자외선을 시험편에 직접 노출시키면서 빛과 표면응축을 발생시키는 가속화 시험이다. 이와 같이 자외선에 대한 바닥재의 내구성능을 평가하기 위해 UV-A(340 nm) 광원을 이용하여 500 시간, 1000 시간 동안 촉진 노출시험을 진행하였고 그 결과를 표 62에 나타내었다. 바닥재로 사용하기 위해 제조된 4 가지 바닥재에 대한 촉진내후성 1000 시간 시험 결과 변퇴색은 3급에서 4급, 색상변화 0.33~1.04로 비교적 양호한 결과를 나타내었다. 이와 같은 결과 역시 단체 표준 SPS-KSPICKTS- 001-7189:2017, 도장형 바닥재의 촉진내후성 시험기준인 색상변화 3.0 이하의 값을 만족하는 결과이다. 시험 후 바닥재 표면의 갈라짐, 부풀음 및 떨어짐 또한 없었으며, 색상의 변화 역시 Xenon arc 촉진내후성 시험 결과와 동일하게 시험 전과 시험 후를 평가하였을 때 바닥재 표면의 밝기(dL*)는 0 보다 큰 값을 가져 밝아진다는 것을 알 수 있었고, 바닥재 1~3의 경우에는 green(-a)과 blue(-b)의 방향으로 변색되고 있고 바닥재 4는 yellow(+a)과 red(+b)의 방향으로 변색되고 있음을 보였다. 이와 같은 결과로 1~3의 바닥재가 바닥재 4에 비해 우수한 내후성을 나타내었다.

또한 Xenon-arc 광원을 사용한 촉진내후성 시험에 비해 UV 광원을 사용한 촉진내후성 시험의 변퇴색 및 색상변화가 다소 크다는 것도 확인할 수 있었다.

5. 고경도 우레탄 바닥 마감재의 소음 및 미끄럼저항성 시험

고경도 우레탄 바닥재의 시스템 도장 후 현장 적용성 판단을 하기 위해 소음 및 미끄럼저항 시험을 실시하여 현장 적용 가능성 여부를 판정하였다.

(1) 소음 시험

1) 시험체 제작

시험편은 그림 49와 같이 바닥 마감재 시험장에 KS I ISO 10844 및 KS I ISO 362-1에 따라 포설한다.

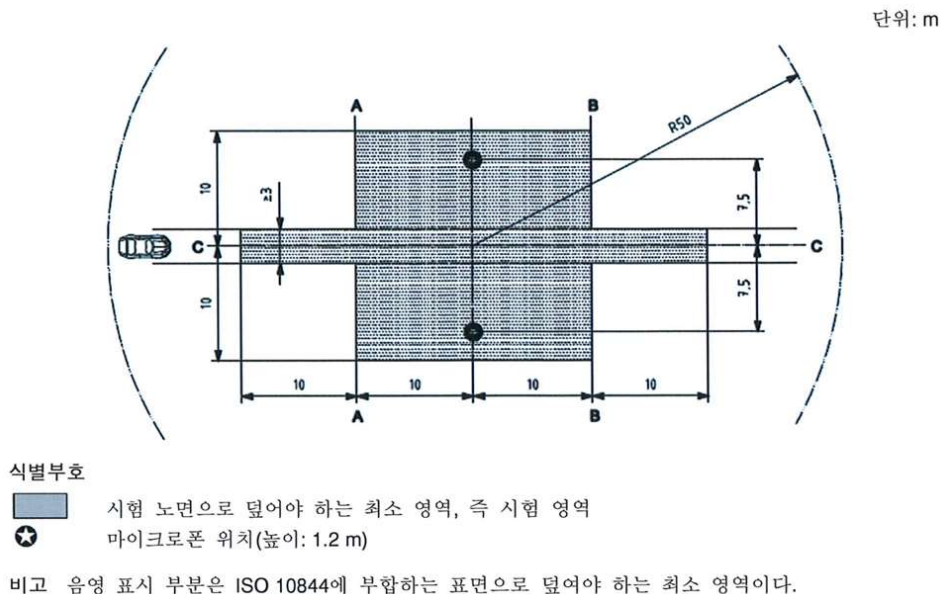


그림 49. 시험장 치수

2) 소음 측정방법

제작된 시험편은 시험대상 제품의 제조회사에서 제공하는 방법에 따라 포설하고, 온도 5~40 ℃, 풍속 5 m/s 이하, 시험트랙상의 기준선 사이의 거리는 (7.5±0.05) m 이어야 하며 마이크론은 지상으로부터

(1.2±0.02) m에 위치하여야 한다. 자유음장 조건[KS C IEC 61672-1의 휴대용 사운드 레벨미터(소음계)]을 위한 기준 방향은 수평이어야 하고 차량 주행 경로를 향하여 수직이 되도록 측정한다. 측정자로부터 0.5m 이상 떨어지도록 하여 5분 이상 실시한 후 자동연산 기록된 등가소음도*를 그 지점의 측정 소음도로 한다.

* 등가소음도(Leq : Equivalent Noise Level) : 1972년 미국의 EPA가 채택한 환경소음 측정치로서 변화하는 소음을 등가 정상상태 에너지로 환산하였을 때의 음압을 의미하며, 아래의 산술식으로 계산한다.

$$L_{eq} = 10 \log_{10} \left[\frac{1}{100} \sum P_i 10^{\frac{L_i}{10}} \right] dBA$$

여기에서 L_{eq} : A가중치를 준 등가음압레벨

L_i : i 번째 소음의 중앙(시간)에서의 소음레벨

P_i : 전체 측정시간에 대한 i 번째 소음 측정시간의 백분율

3) 측정 장소

측정 장소는 서울 강남구 대치동 소재 E호텔 지하 주차장에 타설한 후 1개월 경과한 시점에서 실시하였으며, 비교 대상으로 무용제형 에폭시수지계 바닥 마감재는 서울 강남구 삼성동 소재 I 호텔 지하 주차장에서 실시하였다.



그림 50. 시험 시공

4) 측정 기기

측정기기는 그림 51과 같이 KS C IEC 61672-1의 사운드 레벨미터(소음계)인 35~130dB 범위까지 측정되는 디지털 자동 소음 측정기(TES-1350A, TES Electrical Electronic Corp. Taiwan)를 사용하였다.



그림 51. 휴대용 사운드 레벨미터(소음계)

5) 소음측정 결과

타이어의 공기역학적 소음은 주행 중 타이어의 홈 안으로 공기를 빨아 들이거나 밀어내는 소음, 타이어 내부 공기층의 압력변동에 의한 공명음 등이 주된 원인으로 알려져 있으며, 그림 52는 고경도 우레탄수지계 바닥재와 비교용 무용제 에폭시수지계 바닥 마감재에서 차량 타이어의 선회에 따른 소음측정 결과를 나타낸 것이

다.



그림 52. 소음 측정 결과

그림 52에 나타난 것과 같이 에폭시수지계 바닥 마감재의 소음 측정치는 90.6 dB로 나타난 반면에 고경도 우레탄수지계 바닥재는 74.1 dB를 나타내면서 소음도가 16.5 dB 저감되었다. 이같은 현상은 차량의 급격한 가속, 제동, 선회할 때 타이어나 노면과의 미끄러짐이 발생하면서 나오는 스켈소음(squeal noise)이 경화체 표면에 형성된 미세한 폴리머 파티클에 의해 미끄러짐 현상을 억제하면서 소음이 저감됨과 동시에 타이어가 표면에 접지했을 때 트래드 홈 안의 공기가 압축되어 방출하는 패턴소음(pattern noise)이 미세한 폴리머 파티클 요철부위로 압축된 공기가 분산됨에 따라 소음저감 현상이 나타나는 것으로 사료된다.

(2) 미끄럼저항 시험

바닥재가 주로 시공되는 건물 내의 주차장은 주로 자동차를 위한 공간이나 주차를 하고 상가 내로 진입하는 시설 이용자들의 공간이기도 하다. 따라서 바닥재에 대한 미끄럼저항 성능의 평가를 하기 위해서는 자동차에 대한 미끄럼저항 성능 기준 뿐 만아니라 보행자에 대한 미끄럼저항성능 기준도 함께 고려되어야 한다. 국내에 제시된 국토해양부(2008)의 도로안전 시설설치 및 관리지침의 최소 마찰계수 기준표와 서울시(2011)에서 제정한 서울형 보도포장 미끄럼저항 기준이 있다.

1) 도로의 미끄럼저항 성능 기준

국토해양부는 노면 미끄럼 사고 또는 그 가능성이 많은 구간에 마찰력을 증진시켜 교통사고를 예방하거나 감소시키려는 목적으로 도로안전시설 설치 및 관리지침의 미끄럼방지 시설편에 노면의 최소 마찰계수 기준표를 제시하였다.[표 63]

표 63. 도로안전시설 설치 및 관리지침의 최소 마찰계수 기준표(국토해양부, 2008)

구분	정의	최소요구 마찰계수			마찰계수 종류
		위험도 1	위험도 2	위험도 3	
S1 (마찰력 확보가 매우 중요한 구간)	1) 설계 속도 60km/시 이상인 도로의 교통신호 또는 횡단보도 접근부	57	67	77	BPN ¹⁾
	2) 도시 지역도로의 교통신호, 횡단보도 또는 비슷한 위험개소의 접근부 3) 5% 이상의 내리막 경사에서 곡선 반경이 도로의 구조·시설 기준에 관한 규칙에서 정한 값보다 작게 설계된 곳 4) 고속도로로서 S2의 1), 2)항에 해당하는 구간	37	44	50	SN ²⁾
S2 (마찰력 확보가 중요한 구간)	1) 설계속도 60km/시 이상이 되는 도로로서 곡선반경이 도로의 구조·시설 기준에 관한 규칙에서 정한 값보다 작게 설계된 곳	47	57	67	BPN
	2) 5% 이상의 내리막 경사가 100m 이상인 곳 3) 고속도로 일반구간 4) 상업용 자동차 교통량이 250대/차로/일 이상인 도로의 주요 교차로 접근부	31	37	44	SN
S3 (평균 조건)	직선 또는 곡선 반경이 큰 구간으로서 다음에 해당되는 도로	32	47	57	BPN
	1) 주요 간선도로 또는 자동차 전용도로 2) 상업용 자동차 교통량이 250대/차로/일 이상인 일반도로	21	31	37	SN
S4 (마찰력이 중요하지 않은 구간)	교통량이 적은 도로의 일반직선 구간	32	42	47	BPN
		21	27	31	SN

¹⁾ British Pendulum Test(미끄럼저항 성능시험)는 국가기술표준원 KS F 2375으로 등재된 시험으로서 영국식 미끄럼저항 시험기(British Pendulum Tester)를 사용하여, 실내 또는 현장에서 노면의 미끄럼저항성을 측정하는 방법이다. BPN(British Pendulum Number)은 BPT를 통해 산출된 실험 결과값을 정량화하여 나타내는데 단위는 BPN(British Pendulum Number)으로서 이 값이 클수록 마찰력이 크다.

²⁾ SN(Skid Number)은 ASTM E 274 시험법(Standard Test Method for Skid Resistance of Paved Surface Using a Full-Scale Tire)에 따라 미국 K. J. Law사에서 제작한 모델 M1290의 자동식 미끄럼저항 측정기를 통해 얻어지는 미끄럼저항 값으로 이 값이 클수록 마찰력이 크다.

2) 보도의 미끄럼저항 성능 기준

서울시는 아름다운 디자인 거리 조성을 위해 타일 블록 등과 같은 다양한 자재의 사용량이 늘어남에 따라, 지속적으로 증가하는 미끄러운 보도의 위험성에 관한 민원과 낙상사고를 최소화하기 위하여 보도 포장재의 미끄럼저항 기준을 수립하게 되었다. 이 기준은 국내외 미끄럼저항성능의 관련기준을 참고하고, 현재 설치되어 있는 보도 포장재 미끄럼저항성의 조사결과를 기초하여 제정된 기준으로, 평지를 포함한 경사구간과 횡단보도 주변의 보도 턱낮춤 구간 등에서 미끄럼 사고 발생을 감소하기 위한 방안으로 제정되었으며, 경사가 변화하는 곳에서 미끄럼 사고 및 관련 민원이 주로 발생하는 상황을 고려하여, 경사가 높아짐에 따라 미끄럼저항 기준을 높여 경사구간에서도 미끄럼저항 성능이 확보되도록 하였다.

표 64. 서울형 보도포장 미끄럼 저항기준(서울시, 2011)

구분	종·횡단 경사(%)	미끄럼저항 기준(BPN)
평지(준평지)	0 ~ 2% 이하	40 이상
완경사	2% 초과 ~ 10% 이하	45 이상
급경사	10% 초과	50 이상

3) 바닥재의 미끄럼저항 성능 기준

차량이 운행되는 구간에서 바닥재가 시공되는 장소는 주로 실내 주차장이다. 따라서 도로안전시설 설치 및 관리지침의 최소 마찰계수 기준을 적용하기 위해, 일반적으로 사람들이 많이 이용하는 대형마트를 대상으로 주차장 수용능력을 조사하여 차량의 통행량을 예측해 보았다. 국내 최고 점포수를 가지고 있는 한 대형 마트 중 상대적으로 인구 밀집도가 높은 서울과 상대적으로 인구 밀집도가 낮은 전국 중소도시의 체인점을 선정하였고, 주차장의 차량 수용능력은 대형마트의 홈페이지(이마트, 2011)에 제시되어 있는 주차장 수용량을 근거로 대형마트가 혼잡한 주말에는 적어도 하루에 250대 이상의 차량이 대형마트를 이용한다는 것을 예측할 수 있다. 또한, 대형 마트내의 주차장은 10km/h의 속도로 서행할 것을 권장하고 있기 때문에 최소 마찰계수 기준표에서 평균조건에 해당하는 S3의 단계를 적용할 수 있다. 다만 주차장의 경우, 도로교통법 상 도로에 적용되지 않으므로 교통사고통계가 이루어지지 않아 자료가 정리되지 않았기에 위험도 1(<표 1> 참고)에 해당하는 32 BPN을 기준으로 정하였다.

바닥재가 시공되는 장소는 주로 평지이기 때문에 보도의 미끄럼저항 기준을 적용하여 40 BPN 이상을 기준으로 삼았다. 건물 내의 주차장의 경우 보행자가 주차장의 램프를 이용하는 경우는 거의 없기 때문에 평지의 기준을 만족하는 40 BPN 이상이 적합하다고 사료된다.

4) 바닥재의 미끄럼저항 평가

① 마찰 계수

㉞ 측정 기기

마찰 계수 측정은 그림 53에 나타난 디지털 마찰 계수 측정기인 ASM 825(American slip meter, inc. U.S.A)를 사용하여 측정하였다.



그림 53. 마찰계수 측정기

㉞ 측정 장소

측정 장소는 앞절의 (1)~3 소음측정 장소와 동일한 곳에서 실시하였다.

㉞ 마찰 계수 측정결과

그림 54에 나타난 것과 같이 마찰 계수 측정결과 고경도 우레탄수지계 바닥재는 +.67을 나타내고, 비교용 무용제형 에폭시수지계 바닥재의 +.48보다 높은 수치를 나타내고 있다.



그림 54. 마찰계수 측정결과

이 결과치는 고경도 우레탄수지계 바닥재 표면에 형성된 미세한 폴리머 파티클 입자에 의해 마찰계수가 상승한 것으로 사료되며, 이는 자동차 주행 중 타이어의 미끄럼저항성이 비교용 무용제형 에폭시수지계 바닥재에 비하여 높다는 것을 의미한다.

즉, 마찰계수가 높기 때문에 미끄럼저항 성능이 향상되어 차량 주행 중 정지시 제동거리가 짧아짐에 따라 안전사고 억제가 가능할 것으로 사료된다.

② 미끄럼저항 시험(BPT)

㉞ 측정 기기

고경도 우레탄수지계 바닥재 표면에 대한 마찰저항 성능을 평가하기 위해 한국산업표준 KS F 2375: 노면의 미끄럼저항성 시험 방법(BPT)에 따라 그림 55와 같이 미끄럼저항성 시험기(한국, 제일정밀, BPN)를 사용하여 고무로 만든 슬라이더의 시험면에 노면을 마찰시킬 때 발생하는 에너지 손실을 측정하여 측정하였다. 표면을 시험하기 위한 고무조각 슬라이더(6 mm × 25 mm × 76 mm)를 사용하며, 시험 전 기기의 수평을 정확히 맞춘 다음, 높이 고정 나사를 움직여 진자를 움직일 수 있게 만들고, 시험기 중심의 높이 조절 나사를 이용하여 진자를 올린 후, 시험 시편의 표면 위를 고무 슬라이더가 자유롭게 왕복할 수 있도록 조정한다. 이후 다시 진자를 높이 고정 나사로 고정시킨 다음, 진자를 해제하여 드래그 포인터가 진자의 암 위에서 멈출 때까지 회전시켰다. 드래그 포인터의 지시값을 확인하고 영점을 조정 한 후 진자 슬라이더의 고무 표면이 시료의 표면과 124 mm ~ 127 mm의 사이에 들도록 높이 조절 나사를 이용하여 진자를 조정한다. 측정을 시작하기 전 시료의 표면을 충분히 습윤시킨 다음 진자가 바닥재 표면을 지나게 한 후 그 값을 기록하였다. 연속적으로 4 번 시험을 반복하고 그 결과를 기록한다. 이때 매번 시험마다 물을 뿌린다. 결과값은 평균 BPN값을 적용한다.

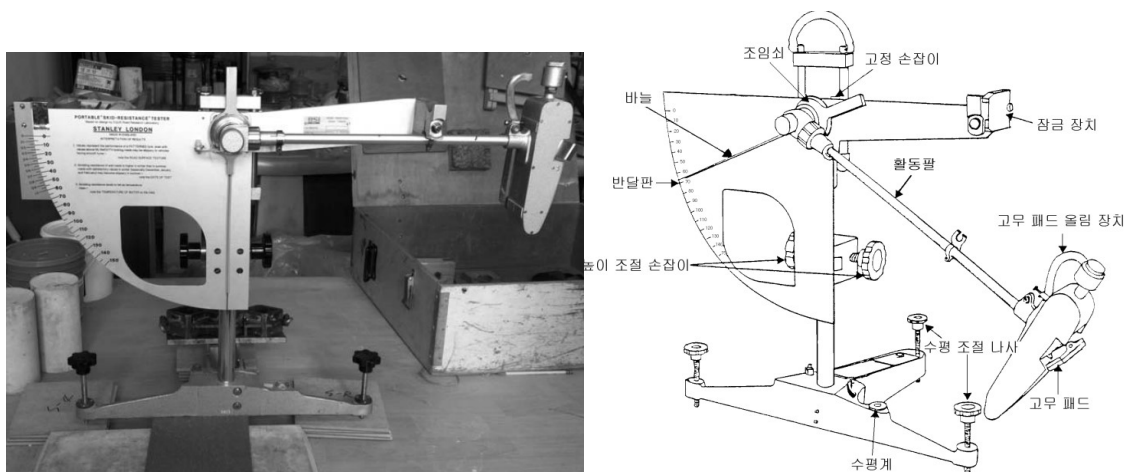


그림 55. British pendulum tester(BPT)

㉞ 측정 결과

바닥재로 사용되는 도막표면의 미끄럼저항 정도를 확인하기 위해 한국산업표준 KS F 2375 “노면의 미끄럼

저항성 시험 방법(BPT)”에 따라 시험한 결과를 표 65에 나타내었다.

표 65. 미끄럼저항 측정결과 (단위 : BPN)

시험 명	1회	2회	3회	4회	대표값(평균)
고경도 우레탄수지계 바닥재	53	55	55	54	54.3
무용제형 에폭시수지계 바닥재	39	40	39	38	39.0

단체표준 SPS-KSPICKTS-001 -7189:2017, 도장형 바닥재의 미끄럼저항성 기준은 40 BPN 이상이며, 고경도 우레탄수지계 바닥재의 시험 결과 평균 54.3 BPN이 나왔고 무용제형 에폭시수지계 바닥재의 경우 평균 39.0 BPN의 결과를 나타내었다. 개별 측정치에서는 다소 편차가 발생하였으나 미끄럼저항 값의 평균으로 판단하였을 때 고경도 우레탄수지계 바닥재는 단체표준 이상의 안정한 미끄럼저항 성능을 가지는 것으로 나타났으나, 무용제형 에폭시수지계 바닥재는 단체 표준에서 요구하는 미끄럼저항 성능 값에도 못 미치는 다소 낮은 BPN 수치를 나타내었다. 이것은 무용제형 에폭시수지계 바닥재의 배합에 사용된 것으로 판단되는 입자크기가 작은 6호사 규사 이상의 골재를 사용하여 바닥재를 제조하였기에 미끄럼저항 값이 떨어진 것으로 판단되며, 미끄럼저항 성능을 향상시키기 위해서는 입자크기가 큰 4호사 혹은 3호사를 사용하여 바닥재로 제조한다면 미끄럼 저항성은 향상될 것으로 생각된다. 규사의 입자가 커지면 요철이 심해지게 되고 자전거용 바닥재로 사용 시 운행 운전자가 불편함을 느끼게 될 것이고, 넘어지는 사고 발생 시 찰과상 및 다른 2차 사고를 발생시킬 우려가 있다. 반면 고경도 우레탄수지계 바닥재의 미끄럼저항 성능이 우수한 것은 표면에 형성된 미세한 폴리머 파티클 입자에 의해 마찰계수가 증가하였기 때문으로 판단된다.

6. 기존 제품대비 친환경성 및 경제성 비교

(1) 친환경성

본 개발 제품은 기존 제품과는 달리 오염물질 방출 및 할로겐화합물을 함유하지 않은 친환경 제품으로 공인시험기관인 한국건설생활환경시험연구원에서의 시험결과 보고서를 획득하였으며, 그 내용은 다음과 같다.

1) 오염물질 방출시험 : KSF 4937:2019

① 시험편 제작

시험편은 오염 물질 방출이 없는 유리판에 KS I ISO 16000-11에 따라 제작하였다.

② 시험 방법

제작된 시험편은 시험 대상 제품의 제조회사에서 제공하는 방법에 따라 시험편의 지축 건조(도막을 손가락으로 가볍게 댔을 때 접착성은 있으나 도료가 손가락에 묻지 않는 상태)시까지 온도 (25±1.0) ℃, 상대습도 (50±5) %의 조건에서 경화를 실시한 후, 시험편 고정틀에 고정하여 챔버 내에 설치. 또한 시료는 챔버 내에서 7일(168±2시간) 동안 정치한 후 채취하여, KS I ISO 16000-3과 KS I ISO 16000-6에 규정된 시험방법을 사용하여 오염 물질 방출 시험을 실시하였다.



소형 챔버 시스템

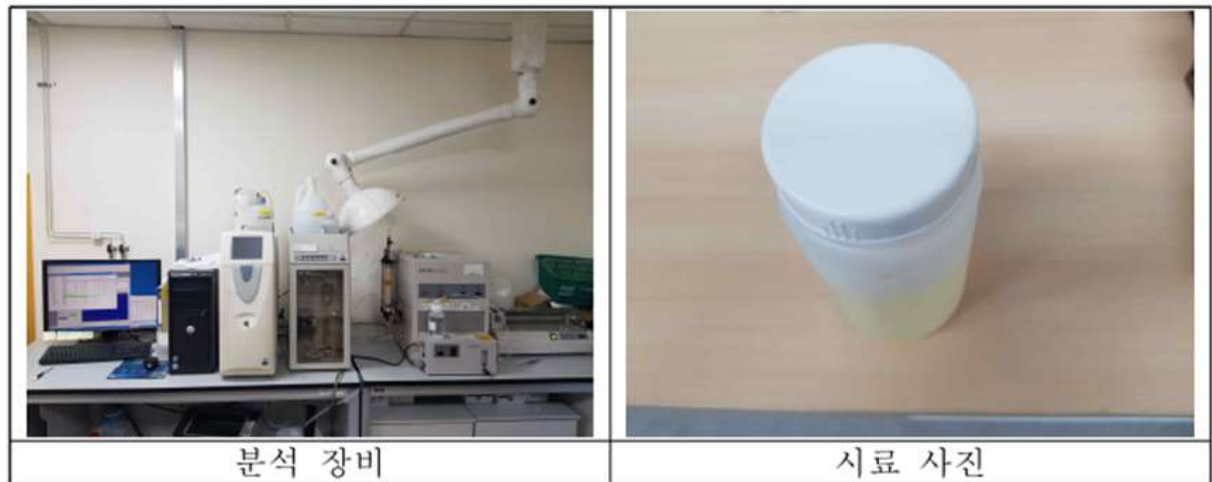
③ 시험 결과

구분	결과 값 (mg/(m ² ·h))
총휘발성유기화합물 (TVOC)	1.004
톨루엔 (Toluene)	0.423
폼알데하이드 (Formaldehyde)	0.032

2) 할로겐 함유 분석 : ASTM D 7527-18 : 2018

① 분석 장비

Ion chromatography(dionex-ICS2100), AQF-100(mitsubishi) 용리액을 보내기 위한 펌프, 시료주입부, 컬럼, 서프레스터(suppressor), 전도도 검출기, 데이터 처리 장치로 구성되어 있다.



분석 장비

시료 사진

② 분석 방법

이온크로마토그래피는 이온교환 수지가 충전된 컬럼에 의해 이온 성분분리가 이루어진다. 시료 주입부에서 주입된 시료는 용리액에 의해 컬럼으로 이동하여 시료 중의 이온은 일단 컬럼 안에 있는 이온 교환 수지에 보유되지만 용리액에 의해 흘러 컬럼 안에서 이동. 컬럼에서 용출된 이온 성분과 용리액은 서프레스터에 들어간다. 서프레스터는 측정 이온 성분의 전도도를 높이고 용리액의 바탕 전도도를 저하시켜 측정 감도를 향상시킨다. 이온 성분은 서프레스터를 통과한 후 검출기에서 검출하였다.

③ 분석 결과

구분	검출값	검출한계	결과
Cl	23.7 mg/kg	25 mg/kg	불검출
Br	0 mg/kg	25 mg/kg	불검출

(2) 경제성

본 개발 제품은 바닥강화형 고침투성 프라이머 및 친환경 주차장 바닥용 표면마감재 조성물을 프라이머 및 고성능 중도 마감재 공정에 각각 적용하는 기술로서, 국내외 기존 제품과 비교하여 시공공정을 보다 단순화시킴으로써 설계·시공비의 절감은 물론 공사기간 단축에도 일조하는데 목표를 두고 있다.

개발 제품의 고유영역에 해당하는 시공절차 및 시공절차에 따른 품을 작성하면 표 66 및 표 67과 같다.

표 66. 기존 제품 및 개발 제품의 시공절차 구분

기존 제품 (건설신기술 288호)	개발 제품 시공절차	표준품셈관련 (부문 장-절-항)	개발 제품 고유영역
①콘크리트 바탕정리	①콘크리트 바탕정리	건축,12-1[방수공사-바탕처리]	-
②스크래치코팅	②프라이머 도포	건축,12-2[방수공사-프라이머바름]	◎ (재료/공법개발)
③규사살포	-	-	-
④UD-200 타설	③고성능 바닥 마감재 도포	건축,17-6[칠공사-에폭시페인트]	◎ (재료/공법개발)
⑤롤러 마감	-	-	-

표 67. 개발 제품의 시공절차별 품 상세

시공절차 세부항목	소요인력, 장비, 자재		단위	소요량	출처
	품명	규격			
①신규 콘크리트 면처리 및 청소	방수공		인	0.025	표준품셈 건축,12-1
	보통인부		인	0.011	
②프라이머 도포	프라이머	KY ECO-FLOOR(하도)	kg/m2	0.25	표준품셈 건축,12-2
	방수공		인	0.01	
	보통인부		인	0.01	
③고성능 바닥마감재 타설	고성능 바닥마감재	KY ECO-FLOOR(중도)	kg/m2	7.50	표준품셈 건축,17-6
	도장공		인	0.056	
	보통인부		인	0.012	

원가계산서의 일위대가를 기준으로 시공단가를 분석한 결과, 개발 제품 바닥재(고성능 친환경 바닥재)의 일반적인 시공 두께 5T일 때 73,720원 /m², 기존 제품과 동일한 두께 6T의 경우 86,623원/m²이며 국외 B사 U

바닥재(UD-200, 6T)의 시공단가는 99,000원/m²로 나타났다.

표 68. 기존 제품 및 개발 제품의 일위대가 기준 시공단가 비교

항 목		국외B사U바닥재 (UD-200, 6T)	개발 제품 바닥재		출 처
			5T	6T	
시공 단가 (원/m2)	재료비	79,500원/m2	60,500원/m2	72,050원/m2	원가계산서
	노무비	18,200원/m2	13,220원/m2	14,573원/m2	
	경비	1,300원/m2	(별도 경비 없음)		
	합계	99,000원/m2	73,720원/m2	86,623원/m2	
경제성		100 %	74.46 %	87.50 %	

상기 개발 제품 바닥재와 국외 B사 U바닥재의 시공단가를 기준으로 주차장의 바닥공사를 1,000m²를 시공 시 각각의 바닥 공사비를 비교하면 다음과 같이 산정할 수 있다.

공사비를 검토한 결과, 동일조건에서 동일면적에 소요되는 공사비는 국외 B사 U바닥재(기존기술) 대비 개발 제품 바닥재의 일반적인 시공두께 5T 인 경우 약 25.5%, 기존기술과 동일한 두께 6T의 경우 **약 12.5%**의 공사비를 절감할 것으로 판단되었다.

표 69. 기존 제품 및 개발 제품의 시공단가 기준 공사비 비교

항 목	국외B사U바닥재 시공단가 (UD-200, 6T)	개발 제품 바닥재 (친환경 바닥재)		출 처
		5T	6T	
시공 단가	99,000원/m ²	73,720원/m ²	86,623원/m ²	원가계산서
시공 면적	1,000 m2			
공사비 산정내역	99,000원/m ² x 1,000m2 = 99,000,000원	73,720원/m ² x 1,000m ² = 73,720,000원	86,623원/m ² x 1,000m ² = 86,623,000원	
공사비	99,000,000원	73,720,000원	86,623,000원	
경제성	100 %	74.46 %	87.50 %	

7. 사업화 방안

(1) 사업화 전략

■ 제품화 및 양산, 판로개척

□ (제품화 및 양산)

- 시제품을 제조하여 시험을 진행하고 각각 단계별 문제점을 파악하고 개선사항에 대한 연구를 진행할 예정임.
- 시제품 제조 과정에서는 사슬연장제, 하도, 중도, 상도 물질 최적화, 미끄럼방지 성능보완, 각 원료 물질의 수명조사 등을 통하여 양산 시 예상문제점 선제 해결.

□ (판로개척)

- 기존 제품과의 차별성(저소음, 미끄럼저항성, 친환경성)으로 수요처의 요구 조건을 충족시켜 제조업체와 서로 Win-Win하는 마케팅전략 수립.
- 우선 포천시에 시범 포설 후 우수한 물성을 확인하고, 그 외 경기도 등 지자체 등으로 영업대상 확대.

- 1단계(2022년) : 수요처인 포천시를 대상으로 판매하여 매출 5억원 달성
- 2단계(2025년) : 포천시 판매 경험 및 노하우를 바탕으로 인근 경기도로 판매대상을 확대하여 매출 12억원 달성
- 3단계(2029년) : 전국 지자체로 판매대상을 확대하여 매출 30억원 달성



○ 중소벤처기업부의 성능인증을 취득하여 판로개척에 활용

표 70. 성능인증의 개요 및 혜택

구 분	내 용
근거법령	중소기업제품 구매촉진 및 판로지원에 관한 법률 제15조
목적	공공기관의 기술개발제품 구매확대를 위해 중소기업이 기술개발한 제품의 성능을 검사하고 해당제품의 성능확보를 확인, 증명하는 제도
지정요건	신규성, 진보성, 현장 적용성, 경제성, 보급성
대상	중소기업이 개발한 특허제품, NET, NEP 등 19종
보호기간	3년 (활용실적에 따라 3년 연장 가능)
기술우선적용	발주기관 우선 구매지원 가능, 공공기관 수의계약 가능 등



표 71. 주요 판매처 현황

판매처	국가 명	판매 단가 (천원)	예상 연간 판매량(TON)	예상 판매기간(년)	예상 총판매금 (천원)	관련제품
지자체	국내	4000/TON	200	5	4,000,000	친환경 표면마감재
대형 건설사	국내	4000/TON	100	5	2,000,000	친환경 표면마감재
관공서	국내	4000/TON	60	5	1,200,000	친환경 표면마감재

(2) 투자 계획

- 주관기관에서는 본 기술에 지속투자를 계획하고 있으며, 본 주차장 바닥용 표면 마감재 사업의 성공적인 성과를 발판으로 식품공장용, 화학, 제약, 반도체 공장용 등으로 그 사업 영역을 확대하고자 함.

구 분	2022 년	2023 년	2024 년	2025 년	2026 년	2027 년
사업화 제품명	주차장 바닥용 표면 마감재		식품공장 바닥용 표면 마감재		제약, 반도체 공장용 표면 마감재	
투자계획(백만원)	300		500		500	

(3) 생산계획

- 안정적인 제품 생산 및 납품을 위한 국내/외 원료업체 확보
- 현 생산설비를 적극 활용하여 생산성 향상 추진

○ 신규 설비투자 추진

(4) 해외시장 진출계획

○ 해외 마케팅 전략 및 제품 경쟁력

- 북유럽, 캐나다, 러시아, 중국 등에 한국 코로나-19 대응 K-방역 이후 높아진 인지도 및 기술 신뢰성을 바탕으로 적극적인 마케팅 전개
- 외부 업체 및 자체 마케팅 조사를 통한 현지 실정에 맞는 맞춤형 제품 설계
- 기존 저가·저품질의 중국산, 고품질·고가의 독일산 사이에서 역넛크래커(逆 Nut-Cracker) 현상을 활용, 높은 품질임에도 경쟁력 있는 가격을 제시.

○ 해외시장 및 고객 발굴을 위한 정보수집 활동 계획

- 외국 기업 등과의 MOU 및 협력 등을 통한 정보 수집
- 수요처(포천시)는 물론 국내 지자체와 협력 중인 외국 지자체 발굴 및 정보 수집
- 바닥재 관련 세미나 및 전시회 참가
- 해외 수요처와 접촉을 통하여 가장 적합한 제품을 양산하여 수출하고자 함.

○ 타겟팅 국가의 소득수준(1인당 명목GDP, IMF 2019자료 참조)을 고려한 단계전략 수립

- 1단계(2025년) 고소득 국가 수출 : 북유럽 및 북미국가
 - * 북유럽국가 : 스웨덴(51천 USD), 노르웨이(78천 USD), 핀란드(49천 USD) 등
 - * 북미국가 : 캐나다(46천 USD) 등
- 2단계(2026년) 중소득 국가 수출 : 러시아(11천 USD), 중국(10천 USD) 등

○ 따라서, 본 사업을 통하여 해외 수요처의 요구사항을 만족할 경우, 국내 뿐만 아니라 북유럽, 캐나다, 러시아, 중국 등 해외로 신규 수출도 충분히 가능할 것으로 판단됨.

주차장 바닥외에 타 분야에서 요구되는 바닥재의 품질특성 및 사용환경을 고려하여 이에 대한 기술적 완성도 향상 및 요구특성에 부합되는 품질개량과 함께 관련 시공기술을 확보한다면 식품공장 외 화학, 제약, 기계공장 등의 타분야의 구조물용 바닥재로서 널리 실용적으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

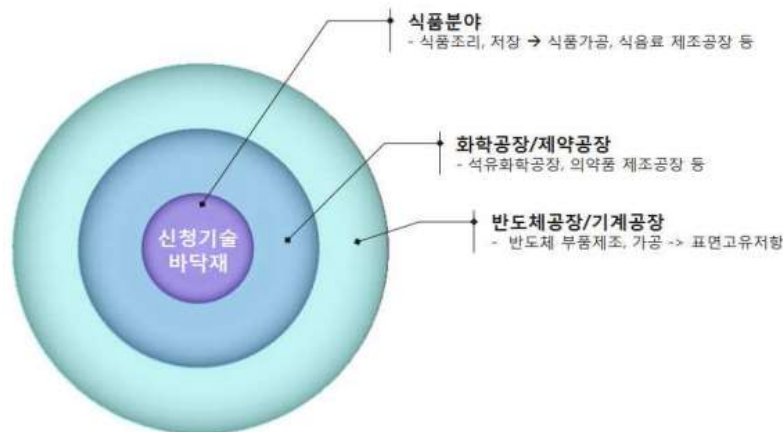


그림 56. 개발 제품 바닥재의 향후 적용 분야

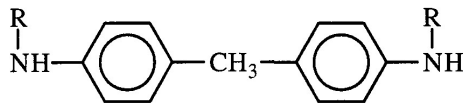
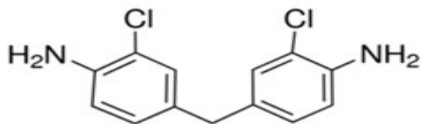
3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도

1) 연구수행 결과

(1) 정성적 연구개발성과

○ MOCA 대체 Halogen free 아민화합물 개발

- 기존 물질의 단순 혼합이 아닌 화학적 반응에 의한 4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)의 대체 신규 원료 개발
- 환경적인 문제를 야기시키는 Cl 원소를 배제한 화학적 구조 설계
- Isocyanate와 상온경화 가능 및 Polyol에 용해성이 양호한 물질 합성
- 냄새 및 황변색 저감을 위한 분자량 조절 최적화
- 장기적인 저장안정성을 확보하기 위한 Tg를 고려한 화학 조성 확립
- 수지의 반응속도 조절을 위한 가사시간과 경화시간 조절이 가능한 대체 물질 개발
- 국내 도입 가능한 외산대비 경제성 분석을 통한 사업화 연구



○ MOCA 대체 콘크리트용 표면 마감 시스템 개발

- 중도 개질에 대한 하도 및 상도의 상용화 기술 개발
- 기존 바닥재 대비 가사시간 95 % 이상 발현 가능한 도료 개발
- 도막의 경도 95A 이상으로 부착강도 및 마모성능 향상
- 냄새 및 황변색이 저감된 도료 개발
- 도료의 계절적 저장안정성 6개월 이상 확보된 배합 최적화
- 종합적인 물성 검토 및 현장 적용을 통한 품질 검증
- 기존 외산 대체물질의 적용 한계인 주차장 바닥재 개발[KS F 4937]
- 콘크리트 표면 마감 시스템의 종합적인 성능평가

○ 친환경화형 콘크리트 보호용 액상도료의 옥외 실증 평가방법 연구

- 슬래브, 벽체 등 적용환경에 대한 장기 폭로를 통한 현장 적용성 검토 및 분석
 - 강도에 따른 윤하중 마모 및 부착강도 향상
 - 수밀, 방식 등에 대한 저항성 평가
 - 장기내구성을 고려한 촉진반복시험 개발
 - 시스템의 종합적인 성능평가에 따른 공법 설계
 - 품질관리 및 시공 매뉴얼 작성
 - 적용 현장에서 요구하는 물성 구현 기술
 - 도료의 저장 안정화 기술 설계
-

(2) 정량적 연구개발성과

최종 목표 및 달성도 : 전 항목 100% 달성

평가 항목	단위	세계최고수준 (현존만/미국) [기존 MOCA 대체 수입 아민화합물 적용 시스템]	개발목표			평가방법	결과 값
			1차 년도	2차 년도	3차 년도		
1. 내충격성능	-	-	이상없음	이상없음	이상없음	KS F 4937	이상없음
2. 부착성능	N/mm ²	0.8 이하	0.5 이상	1.0 이상	1.2 이상	KS F 4937	1.4
3. 경도	Shore A	60 이하	60 이상	80 이상	95 이상	KS M 6518	95.4
4. 가사시간	hr	0.4 이하	0.5 이상	0.75 이상	1 이상	KS M 5000	1.1
5. 윤하중 저항 성능(300 kg, 80 000 회)	표면상태	-	-	이상없음	이상없음	KS F 4937	이상없음
	감소깊이	mm		5 mm 이하	3 mm 이하		0.7
6. 저장안정성 (아민화합물)	개월	1 이하	2 이상	4 이상	6 이상	자체 측정	12개월 이상
7. 할로겐 성분	-	미검출	미검출	미검출	미검출	IC 분석법	불 검출
8. 도막 황변 (→ 변태색)	급	1	4.5 (3급)	3.5 (3-4급)	3 (4-5급)	KS M 5982(폐지) →(KSMISO16474-3)	4~5급
9. TVOC	mg/m ³ ·h	2.5 이하	5.0 이하	3.0 이하	2.5 이하	KS F 4937	1.004
10. 포름알데히드	mg/m ³ ·h	0.5 이하	3.0 이하	1.0 이하	0.5 이하	KS F 4937	0.423
11. 중금속시험	mg/L	미검출	미검출	미검출	미검출	KS M ISO 3856	불 검출

○ 지식재산권 3건/ 등록 1건

- 특허출원_폴리우렌 탄용 친환경 사슬연장제 조성물
- 특허출원_주차장 바닥용 상도 코팅제
- 특허출원_주차장 바닥용 중도코팅제 및 그 제조 방법
- 특허등록_폴리우렌 탄용 친환경 사슬연장제 조성물

○ 학술발표 3편, 논문투고 1편

- 논문_고형분 70% 아크릴수지 합성과 아크릴-우레탄 도료의 도막물성 비교 연구
- 발표_하이솔리드 아크릴우레탄 도료
- 발표_수분산성 아크릴실리콘 도료
- 발표_3급아민아크릴과 에폭시실란 경화형 도료
- * 해외 및 국내 학술지 논문투고 준비 중

○ 품질관리지침서 1건

- 품질관리매뉴얼

○ 현장시방서 1건

- 표준시방서

○ KS 개정안 1건

- KS F4937 규격 개정안

○ NET 설계(안) 1건

- 건설신기술신청서(1,2차) 초안 작성 완료
- * 추가 성적서 발급 및 신청 (2022년 3월 예정)

○ 옥외폭로시험(실증화) 2건

- 서산 옥외 폭로 시험장 옥외 폭로시험 1차년(2020년)
- 서산 옥외 폭로 시험장 옥외 폭로시험 2차년(2021년)

(3) 세부 정량적 연구개발성과

[과학적 성과]

□ 논문(국내외 전문 학술지) 게재

번호	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	SCIE 여부 (SCIE/비SCIE)	게재일	등록번호 (ISSN)	기여율
1	고형분 70% 아크릴 합성과 아크릴-우레탄 도료의 도막물성 비교 연구	한국응용과학기술학회지	김성길	Vol. 38, No.2	Korea	한국응용과학기술학회	비SCIE	2021. 4. 2	1225-9098	100

□ 국내 및 국제 학술회의 발표

번호	회의 명칭	발표 내용	발표자	발표 일시	장소	국명
1	한국건축시공학회 2021 추계학술발표회	하이솔리드 아크릴우레탄 도료	김성길/ 박형진	2021.11.12	더케이호텔	Korea
2	한국건축시공학회 2021 추계학술발표회	수분산성 아크릴실리콘 도료	김성길/ 박형진	2021.11.12	더케이호텔	Korea
3	한국건축시공학회 2021 추계학술발표회	3급아민아크릴과 에폭시실란 경화형 도료	김성길/ 박형진	2021.11.12	더케이호텔	Korea

□ 기술 요약 정보

번호	연도	기술명	요약 내용	기술 완성도	등록 번호	활용 여부	미활용사유	연구개발기관 외 활용 여부	허용방식

□ 보고서 원문

번호	연도	보고서 명	발간일	등록 번호
1	2022	국토교통기술촉진연구사업 최종보고서	2022.1.13	

□ 생명자원(생물자원, 생명정보)/화합물

번호	생명자원(생물자원, 생명정보)/화합물 명	등록/기탁 번호	등록/기탁 기관	발생 연도

[기술적 성과]

□ 지식재산권(특허, 실용신안, 의장, 디자인, 상표, 규격, 신품종, 프로그램)

번호	구분	지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재)	국명	출원			등록			기여율	활용 여부
				출원인	출원일	출원번호	등록인	등록일	등록번호		
1	등록	폴리우레탄용친환경 사슬연장제 조성물	한국	박형진 김성길	2019.10.23	제10-2019-013190호	박형진 김성길	2021.09.01	제10-2298880호	100	
2	출원	주차장 바닥용 상도 코팅제	한국	박형진 박청건	2020.10.16	제10-2020-0124185호				100	
3	출원	주차장 바닥용 중도코팅제 및 그 제조 방법	한국	김성길	2020.10.16	제10-2020-0134178호				100	

○ 지식재산권 활용 유형

번호	제품화	방어	전용실시	통상실시	무상실시	매매/양도	상호실시	담보대출	투자	활용 예정	기타

☐ 저작권(소프트웨어, 서적 등)

번호	저작권명	창작일	저작자명	등록일	등록번호	저작권자명	기여율

☐ 신기술 지정

번호	명칭	고시일	보호기간	지정번호
1	폴리머 파티클과 고경도 우레탄 수지를 사용한 저소음 주차장 바닥재의 미끄럼방지 공법 (KY ECO-FLOOR 공법)	2022.03.18(신청예정일)	-	-

☐ 기술 및 제품 인증

번호	인증 분야	인증기관	인증 내용		인증 획득일	국가명
			인증명	인증번호		

☐ 표준화

○ 국내표준

번호	인증구분	인증여부	표준명	표준인증기구명	제안주체	표준종류	제안/인증일자
1	KS 개정안	제안	주차장 바닥용 표면 마감재 규격 개정안	기술표준원	(주)건용	개정	2022.04 제안

○ 국제표준

번호	표준화단계 구분	표준명	표준기구명	표준분과명	의장단 활동여부	표준특허 추진여부	표준개발 방식	제안자	표준화 번호	제안일자

[경제적 성과]

☐ 시제품 제작

번호	시제품명	출시/제작일	제작업체명	설치장소	이용분야	사업화 소요 기간	인증기관 (해당 시)	인증일 (해당 시)
1	무할로겐 사슬연장제	2020.02.01	(주)건용	(주)건용	수지합성	10	-	-
2	상도/중도/하도 바닥재용 우레탄 도료	2021.04.01	(주)건용	(주)건용	바닥 코팅용	24	-	-

☐ 현장적용

번호	적용기술명	적용일	발주기관명	적용 연구개발기관명	적용현장명(장소)
1	Mock-Up Test	21.10.11~ 21.10.14	(주)건용	(주)건용	Mock-Up Test
2	포천 송우리 공영주차장 바닥공사	21.11.15~ 21.11.22	포천시도시공사	(주)건용	공영주차장 바닥공사

☐ 기술 실시(이전)

번호	기술 이전 유형	기술 실시 계약명	기술 실시 대상 기관	기술 실시 발생일	기술료	
					발생 연도	발생액(천원)

□ 사업화 투자실적

번호	연도	투자 자금 성격*	추가 연구개발 투자(천원)	설비 투자(천원)	기타 투자(천원)	합계(천원)

□ 사업화 현황

번호	사업화 방식	사업화 형태	지역	사업화명	내용	업체명	매출액		매출 발생 연도	기술 수명
							국내 (천원)	국외 (달러)		

□ 매출 실적(누적)

번호	사업화명	발생 연도	매출액		합계	산정 방법
			국내(천원)	국외(달러)		
합계						

□ 사업화 계획 및 무역 수지 개선 효과

성과			MOCA Free(Halogen 0 %) 콘크리트용 표면마감 시스템 및 옥외 실증화를 통한 공법		
사업화 계획	사업화 소요기간(년)		2022.01.01~2023.12.31(2년)		
	소요예산(천원)		100,000		
	예상 매출규모(천원)		현재까지	3년 후	5년 후
			-	200,000	480,000
	시장 점유율	단위(%)	현재까지	3년 후	5년 후
		국내	-	20	35
		국외	-	1	3
향후 관련기술, 제품을 응용한 타 모델, 제품 개발계획					
무역 수지 개선 효과(천원)	수입대체(내수)		현재	3년 후	5년 후
			-	100,000	300,000
	수 출(만달러)		-	45	135

□ 고용 창출

번호	사업화명	사업화 업체명	고용창출 인원(명)		합계(명)
			2020년	2021년	
1	국토교통촉진연구사업	(주)건용	2	1	3
합계					

□ 고용 효과

구분			고용 효과(명)
고용 효과	개발 전	연구인력	3
		생산인력	3
	개발 후	연구인력	4
		생산인력	5

□ 비용 절감(누적)

번호	사업화명	발생 연도	산정방법	비용 절감액(천원)
합계				

□ 경제적 파급 효과

(단위 : 천원/년)

구분	사업화명	수입 대체	수출 증대	매출 증대	생산성 향상	고용 창출 (인력 양성 수, 명)	기타
해당 연도							
기대 목표							

□ 산업 지원(기술지도)

번호	내용	기간	참석 대상	장소	인원(명)

□ 기술 무역

(단위 : 천원)

번호	계약 연월	계약 기술명	계약 업체명	계약업체 국가	총 계약액	기 징수액	해당 연도	징수액	향후 예정액	수출/수입

[사회적 성과]

□ 법령 반영

번호	구분 (법률/시행령)	활용 구분 (제정/개정)	명 칭	해당 조항	시행일	관리 부처	제정/개정 내용

□ 정책활용 내용

번호	구분 (제안/채택)	정책명	관련 기관 (담당 부서)	활용 연도	채택 내용

□ 설계 기준/설명서(시방서)/지침/안내서에 반영

번호	구 분 (설계 기준/설명서/지침/안내서)	활용 구분 (신규/개선)	설계 기준/설명서/ 지침/안내서 명칭	반영일	반영 내용
1					

☐ 신진연구자 채용

번호	채용 연구개발기관명	채용일	근로기간	채용인원(명)	채용인원 중 청년인력(명)

☐ 전문 연구 인력 양성

번호	분류	연도	현황(명)										
			학위별				성별		지역별				
			박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	충청권	영남권	호남권	기타

☐ 산업 기술 인력 양성

번호	연도	프로그램명	프로그램 내용	교육 기관	교육 개최 횟수	총 교육 시간	총 교육 인원

☐ 다른 국가연구개발사업에의 활용

번호	연도	중앙행정기관명	사업명	연구개발과제명	연구책임자	연구개발비(천원)

☐ 국제화 협력성과

번호	구분 (유치/파견)	기간	국가	학위	전공	내용

☐ 홍보 실적

번호	홍보 유형	매체명	제목	홍보일

☐ 포상 및 수상 실적

번호	종류	포상명	포상 내용	포상 대상	포상일	포상 기관

[인프라 성과]

☐ 연구시설·장비

번호	구축 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	개발여부 (○/×)	연구시설·장비 종합정보시스템* 등록여부	연구시설·장비 종합정보시스템* 등록번호	구축일자 (YY.MM.DD)	구축비용 (천원)	비고 (설치 장소)

[그 밖의 성과](해당 시 작성)

○
-
○
-

(4) 계획하지 않은 성과 및 관련 분야 기여사항(해당 시 작성)

○
-
○
-

<참고 1> 연구개발성과 실적 증빙자료 예시

성과유형	첨부자료 예시
연구논문	논문 사본(저자, 초록, 사사표기를 확인할 수 있는 부분 포함, 연구개발과제별 중복 첨부 불가)
지식재산권	지식재산권 등록증(또는 출원서) 사본(발명인, 발명의 명칭, 연구개발과제 출처 포함)
제품개발(시제품)	제품개발사진 등 시제품 개발 관련 증빙자료
기술이전	기술이전 계약서, 기술실시 계약서, 기술료 입금 내역서 등
사업화 (상품출시, 공정개발)	사업화된 제품사진, 매출액 증빙서류(세금계산서, 납품계약서 등 매출 확인가능 내부 회계자료) 등

<참고 2> 「국가연구개발혁신법」 시행령 제33조 제4항 및 별표 4에 따른 연구개발성과의 등록·기탁 대상과 범위

구분	대상	등록 및 기탁 범위
등록	논문	국내외 학술단체에서 발간하는 학술(대회)지에 수록된 학술 논문(전자원문 포함)
	특허	국내외에 출원 또는 등록된 특허정보
	보고서원문	연구개발 연차보고서, 단계보고서 및 최종보고서의 원문
	연구시설 · 장비	국가연구개발사업을 통하여 취득한 3천만 원 이상(부가가치세, 부대비용 포함) 연구시설·장비 또는 공동 활용이 가능한 모든 연구시설·장비
	기술요약정보	연차보고, 단계보고 및 최종보고가 완료된 연구개발성과의 기술을 요약한 정보
	생명자원 중 생명정보	서열·발현정보 등 유전체정보, 서열·구조·상호작용 등 단백질체정보, 유전자(DNA)칩·단백질칩 등 발현체 정보 및 그 밖의 생명정보
	소프트웨어	창작된 소프트웨어 및 등록에 필요한 관련 정보
	표준	「국가표준기본법」 제3조에 따른 국가표준, 국제표준으로 채택된 공식 표준정보(소관 기술위원회를 포함한 공식 국제표준화기구(ISO, IEC, ITU)가 공인한 단체 또는 사실표준화기구에서 채택한 표준정보를 포함)
기탁	생명자원 중 생물자원	세균, 곰팡이, 바이러스 등 미생물자원, 인간 또는 동물의 세포·수정란 등 동물자원, 식물세포·종자 등 식물자원, DNA, RNA, 플라스미드 등 유전체자원 및 그 밖의 생물자원
	화합물	합성 또는 천연물에서 추출한 유기화합물 및 관련 정보
	신품종	생물자원 중 국내외에 출원 또는 등록된 농업용 신품종 및 관련 정보

2) 목표 달성 수준

연구개발목표	달성내용	달성도(%)
○ MOCA 대체 Halogen free 아민화합물 개발	- 화학적 반응에 의한 4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)의 대체 신규 원료 개발완료	100
○ Non-MOCA 건축용 콘크리트 표면 마감 시스템 개발	- 환경적인 문제를 야기시키는 Cl 원소를 배제한 화학적 구조 설계 완료	100
○ 하도 및 상도의 상용화 기술 개발	- Isocyanate와 상온경화 가능 및 Polyol에 용해성이 양호한 물질 합성완료	100
○ 건축용 바닥재 강도 및 경도(95A 이상) 물성향상 기술	- 도막의 경도 95A 이상으로 부착강도 및 마모성능 향상	100
○ 윤하중 마모도 성능평가를 통한 소재 안정화 기술 개발	- 종합적인 물성 검토 및 현장 적용을 통한 품질 검증 완료	100
○ 장기 옥외폭로성능평가를 통한 실증화 연구	- 콘크리트 표면 마감 시스템의 종합적인 성능평가 완료	100
	- 강도에 따른 윤하중 마모 및 부착강도 향상	100
	- 슬래브, 벽체 등 적용환경에 대한 장기 폭로를 통한 현장 적용성 검토 및 분석	100
	- 장기내구성을 고려한 촉진반복시험 개발 완료	100

4. 목표 미달 시 원인분석(해당 시 작성)

1) 목표 미달 원인(사유) 자체분석 내용

○
-

○
-

2) 자체 보완활동

○
-

○
-

3) 연구개발 과정의 성실성

○
-

○
-

5. 연구개발성과의 관련 분야에 대한 기여 정도

○ 기술적 측면

- 건축자재산업의 확산하여 적극 활용토록 함으로써 상호작용을 통해 관련 분야 국내 기술수준 향상
- 친환경 건축용 폴리우레탄 바닥재 시장의 안전한 기술 도입

○ 경제 · 산업적 파급효과

- MOCA 대체물질의 외산 수입 대체 및 국내 제품으로 수출 증대
- 외산 MOCA 대체물질의 사용으로 건축용 폴리우레탄 자재의 원자재 가격 절감
- 국내 생산으로 안정적인 원자재 공급 가능
- 국내 약 600억원* MOCA 사용시장의 신규 대체물질 시장 창출
- 내후성 우수(10년 후 재도장 : 공사비 4200만원/1000m² 840만원 절감/1년
- 내구성이 우수하여 10년 보장 : 재도장 공사비 9800만원/1000m² 1960만원 절감/1년

○ 사회적 측면

- 유해물질의 대체를 통한 건축물 안전에 대한 국민 제품안전 불안감 해소
 - 친환경/무독성 건축자재의 개발에 기여함으로써, 화학제품에 대한 국민의 신뢰 회복 가능
 - 유해화학물질 대체관리와 관련된 기술의 전파를 위한 체계적인 전문인력 양성 가능
-

6. 연구개발성과 관리 및 활용 계획

○ 사업화 전략

구분	구체적인 내용
형태/규모	- o 바닥재로서 표면마감 시스템으로 상품화 (특허출원, 등록으로 원천기술 확보) - o 수요처 : 대리점 및 협약사(단종회사) - 국내 대리점 및 협약사(30여곳) 개발 제품 홍보 및 교육을 통한 마케팅 활동 실시 - 해외 수출을 위한 중국 및 국외지사(6곳) 제품 교육 및 홈페이지 적극 활용 예정 - o 예상단가 : 6,000원/KG - o 개발투입 인력 및 기간 : 6명/년, 개발기간 33개월
상용화 능력 및 자원 보유	- o 현재 국내 방수재 분야 최대 생산량 및 설비 보유, 생산 전문기술 보유 - o 바닥재로서 표면마감 시스템에 대한 신뢰성(Reliability) 인증 확보계획
상용화 계획 및 일정	o 생산계획표(9-1 참조)

○ 사업화를 위한 비즈니스 모델

- 사업화 모형 수립(BM) 배경

안전된 유통망과 방수 바닥재에 대한 인지도, 기존 진출중인 에폭시 바닥재와 연계하여 환경친화형 표면마감 시스템의 시장 진입을 하고 이를 통한 매출증대와 지속적인 활용부위 확대를 추진. 친환경 제품개발과 스펙화를 위한 협약사로의 설계영업 강화로 시장구축 및 확대

- 사업화 모형의 목표 및 핵심 경쟁 요인

표면마감 시스템 시장이 매년 약 10%씩 성장을 보이고 있으며 이중 식품공장 등의 공사 물량은 다소 감소 예상되며, 주차장 바닥재 시장은 점진적인 증가로 전체적으로 약 10%씩 정도의 성장이 예상된다. 현재 당사의 시장 점유율은 미비한 정도이나 환경친화형 표면마감 시스템이 개발되면 국내시장에서 약 10% 점유율로 40억원의 매출이 가능

- 목표 시장 구조

1) 경쟁 기업 현황

경쟁사는 KCC를 비롯한 대기업 중심으로 시장이 형성되어 있으나, 환경친화형 표면마감 시스템을 우선적으로 출시할 경우 시장 점유율 20%이상으로 끌어 올릴 수 있을 것으로 예상.

2) 시장 진입 장벽

시장 진입에서 대기업의 장벽은 원천기술에 대한 특허등록으로 헤쳐나갈 수 있을 것으로 예상.

- 수익 확보 전략

1) 주요 고객군 - 국내 대리점 및 협약사(300여곳)이 주요 고객군으로 그 수를 점차 증가시킬 계획.

2) 사업화 모형(BM)을 통한 수익 창출 방안

원천 소재에 대한 특허 등록 및 신기술 획득을 통한 신기술성 신제품 개발로 기존 제품보다는 부가가치를 올려 높은 수익성을 창출할 수 있을 것으로 예상.

3) 세계의 도로 및 페인트 생산량 중 건축용(약 49.9%) 산업용 (약 36.1%), 기타 공업용, 자동차 OEM용, 도로표지용, 바닥/방수용 등 특수 목적용(14.1%)의 순서로 시장 점유

4) 세계 페인트 시장은 1,112억 달러이고, 중량 기준으로 총 3,982만 톤이 사용되어 수요량은 약 10% 성장, 선진국에서는 친환경 페인트의 사용량이 증가하고 있기 때문에 BCC research에서는 전 세계 페인트 소비량은 1,169억 달러로 증가할 전망이며, 2018년에는 1,410억 달러에 달할 전망

5) 세계 도로산업은 성숙기로 접어들었으며, 원료인 석유 재고 감소와 국제유가상승으로 업계는 친환경 소재 다변화로 이러한 상황에서 벗어나 제품 가치 증대를 위해 노력함.

6) 개발된 수지가 적용된 도료는 환경오염 문제를 해결하면서 기존 제품 대비 10%이상 개선된 물성은 기존 시장에 충분히 신규 진입이 가능 할 것으로 예상되며 이를 통해 매년 20~30%이상 매출 신장을 기대함.

< 별첨 >

별첨 자료

1. 참고문헌

2. 총 연구개발기간 성과점검기준표 및 증빙자료

3. 세부 정량적 연구개발성과 증빙자료(총 연구개발기간 성과점검기준표 실적 증빙자료에 기 포함되어 있는 증빙자료 제외)

주 의

1. 이 보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통과학기술 연구개발사업 ‘국토교통기술촉진연구사업’ 연구개발과제 최종보고서이다.
2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 국토교통부(국토교통과학기술진흥원)에서 시행한 국토교통과학기술 연구개발사업의 결과임을 밝혀야 한다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 된다.