

## 스테인레스 스틸에 대한 NATM 수지의 코팅에 대한 기계적 특성

김기준<sup>†</sup> · 이주엽\* · 성완모

대진대학교 공과대학 화학공학과  
중원대학교 이공대학 방재안전공학과  
(2014년 5월 30일 접수; 2014년 6월 26일 수정; 2014년 6월 27일 채택)

## Mechanical properties of coating of NATM resin on Stainless Steel

Ki-Jun Kim<sup>†</sup> · Joo-Youb Lee\* · Wan-Mo Sung

*Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pochun 487-711, Korea*  
*\*Department of Disaster Management and Safety Engineering, Jungwon University,  
Chungbuk 361-763, Korea*  
(Received May 30, 2014; Revised June 26, 2014; Accepted June 27, 2014)

**요약** : 합성된 스테인레스 스틸에 대한 NATM(New Austria Tunnel Method) 수지의 기계적 특성은 SEM, FT-IR, 인장특성, 그리고 [NCO]/[OH]의 mole %, 입도분석에 의해 측정하였다. 친환경적인 NATM에 관한 관심이 고조됨에 따라 스테인레스 등의 금속에 코팅하는 무용제 도료를 합성하였다. 폴리올, IPDI, 충전제, 실리콘 계면활성제, 촉매 등이 함유된 기존 NATM수지보다 폴리올, MDI, 충전제, 실리콘 계면활성제, 촉매, 가교제가 함유되어 합성된 NATM 수지의 도료가 내구력과 강도가 양호하였다. 견고한 NATM 수지의 기계적 특성은 가교와 [NCO]/[OH]의 mole%가 증가함에 따라 강도가 증가하였다. 결론적으로 NATM의 가교된 미세조직은 스테인레스 스틸 같은 금속물질 코팅에 좋은 물질이다.

**Abstract** : The mechanical properties of NATM resin were measured by SEM, FT-IR spectra, tensile properties, mole % of [NCO/OH], and particle size analyzer on stainless steel. Growing concerns in the environment-friendly NATM resin, we have synthesized the solvent-free NATM resin to be coating on metals such as stainless. The properties of the synthesized NATM resin to be contained polyols, MDI, silicone surfactant, fillers and crosslink agents(diethyltoluene diamine, anhydrosorbitol), that they have highly stronger in intensity and longer durability than general NATM resin to be contained polyols, IPDI, silicone surfactant, fillers in general packing materials and coatings. The rigid segments of polyurethane in mechanical properties of coatings were due to cross linkage and the increase mole % of [NCO/OH]. In conclusion, the NATM microstructure

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: kjkim@daejin.ac.kr)

with cross linkage can be good material for coating of anticorrosion of metal substrates such as stainless steel.

*Keywords* : polyurethane resin, NATM, stainless coating, crosslink agent, anticorrosion

## 1. 서론

NATM 수지는 오스트리아에서 개발된 터널지 지 기반 공법으로 NATM공법에 사용되는 수중 경화성 폴리우레탄 수지(polyurethane resin)는 기존의 유기 용매를 사용하는 NATM-Resin의 개량형으로 암반의 공극과 Rock-bolt의 접촉에 사용한다[1]. 또한 지하철, 철도, 도로 지중선공사의 터널 굴착시 암반보강 및 천공시의 크랙, 공극 등을 폴리우레탄 수지와 에폭시 수지 계통의 레진으로 충전시켜 Rock-bolt와 암반사이에 접착력을 크게 강화시킨다. NATM-Resin의 연구 개발에 의해 건축토목용 고강도 고분자 수지는 콘크리트의 무수한 균열을 보수할 목적뿐만 아니라, 완충작용으로 수명을 연장시키는 중요한 역할을 한다[6-8]. 또한 금속표면의 부식은 자동차, 선박, 항공기, 교량 등의 많은 분야에서 발생하여 엄청난 경제적 손실이 발생되어 금속 표면의 부식을 방지하는 연구는 매우 중요한 분야이다. 산업에 중요한 엔지니어링 소재인 스테인레스 스틸 등의 금속산업은 매년 꾸준한 성장속도를 보여주고 있으나 부식이 발생하고 있어, 이를 해결하면 다양한 금속의 부식내구성이 향상되어 활용이 크게 기대된다. 그리하여 새로운 NATM용 고분자 수지는 환경친화적인 수용성 수지로서 접착성, 내후성, 내약품성이 더욱 우수한 내진 고분자 소재로서 대외 경쟁력을 갖출 뿐만 아니라 수입대체 효과 및 시너지 효과가 매우 크므로 개발이 시급한 상황이다. 기존의 NATM수지(폴리올, IPDI (isophorone diisocyanate), 실리콘 계면활성제, 충전제(fume silica, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaCO<sub>3</sub>), 촉매)는 수분에 약한 단점으로 인하여 습도가 높은 곳이나 천공 시에 시공이 어려워 비용, 인원, 시간의 손실이 매우 컸다. 이러한 문제점들을 해결하고자 폴리올, 4,4-methylenediphenylisocyanate (MDI), 실리콘 계면활성제, 가교제(crosslink agents : diethyltoluene diamine (DETDA), anhydrosorboto(AHS)), 충전제(fillers)를 사용하여 성능향상과 저장 안정성이 양호한 수지를 개

발하였다. 본 연구는 이러한 고기능성의 NATM 소재를 개발하기 위하여 강구조물의 보수 보강용으로 활용할 수 있는 MDI와 폴리올로 prepolymer를 만들고, 가교제, 계면활성제, 촉매와 충전제를 첨가한 후에 MDI를 반응시켜 단단한 구획(hard segments)을 갖도록 하여 내화학적, 내열성 및 강도를 증가시킬은 물론 고강도이면서 내충격성인 양호한 수지는 여러 방면에 활용할 수 있도록 소재를 연구하였다.

## 2. 실험

본 논문에서 사용한 폴리올은 Aldrich사의 polyethylene glycol(PEG)400, PPG1000, polyesterpolyol, polyetherpolyol과 polytetramethylene glycol(PTMG)를 구입하여 사용하였다.

잔존하는 수분을 제거하기 위하여 폴리올을 5 시간동안 100 °C에서 건조한 후에 사용하였다. MDI는 ICI사의 제품을 사용하였다. 촉매인 dibutyltin dilaurate는 Switzerland Fluka사의 제품을 사용하였고 소포제인 실리콘 오일을 다우코닝사에서 구입하였다. 도료의 보강재(reinforcement agent)인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgO, fume silica 미세분말은 국산을 사용하였다. 가교제 DETDA과 AHS 등은 Junsei Chemical 사에서 구입하여 사용하였다.

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

합성장치에 가열기, 기계적 교반기, 질소, 환류 냉각기, 온도계가 장치된 4구 플라스크에 IPDI를 넣고 질소가스를 주입하면서 65 °C하에서 교반하면서 PEG-400과 PTMG 등의 폴리올의 용액을

서서히 적가하면서 반응을 진행하였다. 본 실험 (a) prepolymer, MDI, 촉매, 소포제, 가교 망상제, 충전제를 사용하여 경질 우레탄 도료를 합성하였다. 폴리우레탄(PU) 수지의 실험에서 가교제의 양을 변화시키기에 따라 기계적 특성인 NCO/OH mole %, 입도분석기(particle size analyzer)와 SEM을 측정하여 영향을 조사하였다. 합성된 수지의 조성은 prepolymer 100 g에 충전제 10 g, 촉매와 소포제 1 g와 MDI 55 g으로 실험하였다. 시편은 샌딩처리된 304SUS 5×5×0.1 cm 크기로 isopropylalcohol과 아세톤에 각각 세척하여 사용하였다. 시편을 dip coating하여 150 °C의 오븐에서 2시간동안 열경화하였다. 물성을 3회 측정하여 평균값을 얻었다. 도료의 입자크기 분포(particle size distribution)는 레이저 산란의 Coulter(Miami FL Co., model No. LS230, USA)로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서 실선의 그래프는 polyols, 충전제, 실리코계면활성제, 촉매와 IPDI를 반응시켜 생성된 NATM 수지의 FT-IR스펙트럼이고, 점선의 그래프는 polyols, 충전제, 실리코계면활성제, 촉매, 가교제(DETDA와 AHS1), MDI를 반응시켜 형성된 도료를 측정한 결과이다. 본 그래프에서 실선의 스펙트럼은  $3,350\text{cm}^{-1}$  과  $1,530\text{cm}^{-1}$  부근에서의 흡수피크는 각각 우레탄 그룹내의 -NH의 신축진동(stretching vibration)과 굽힘진동(bending vibration)으로 인하여 나타난 피크이다. 또한 점선의 측정된 피크는  $1,740\text{cm}^{-1}$ 부근의 흡수피크(absorption peak)는 카르보닐기(carbonyl functional group)의 신축진동이다. 또한  $3,000\text{cm}^{-1}$  와  $2,700\text{cm}^{-1}$ 에서의 피크는 C-H stretching vibration으로 판단된다. 투광도가 실선보다 낮게 나타난 것은 방향족인 MDI와 가교제인(DETDA, AHS) 영향으로 사료된다.

Fig. 2에서 입도분석을 나타낸 그림으로 (a)는 polyols + fillers + IPDI이고, (b)는 Polyols + fillers + cross linkers + MDI의 입도 크기를 측정한 것으로 (a)보다 입도 부피가 약간 크게 관측되었다.

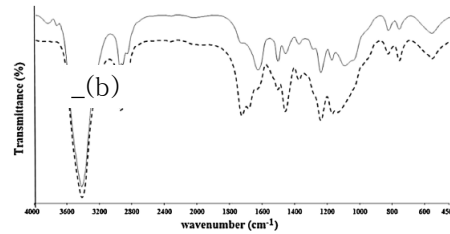


Fig. 1. FT-IR Spectra of coatings on Polyols + fillers + silicone surfactant + catalyst + IPDI(solid line), Polyols + fillers + silicone surfactant + catalyst + MDI + crosslink agent(block line).

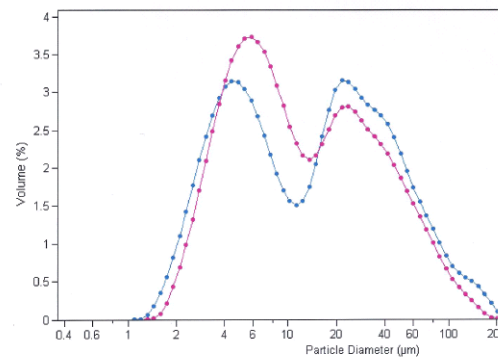
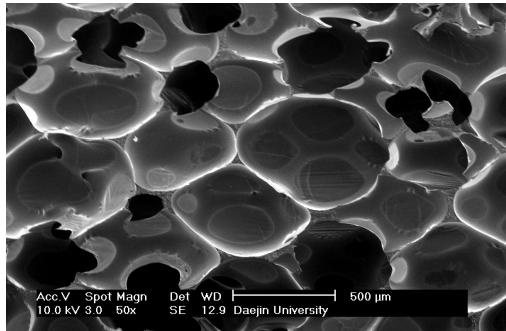


Fig. 2. Particle size distribution of coating on stainless steel with different compositions.

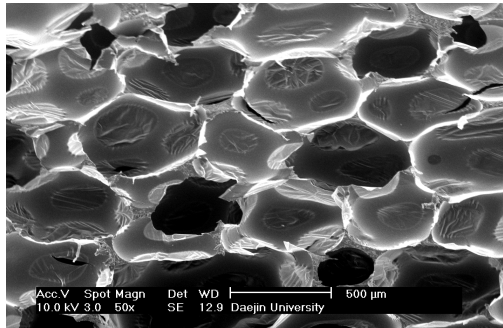
- (a) polyols + IPDI + fillers + silicone surfactant + catalyst  
(b) polyols + MDI + fillers + silicone surfactant + catalyst + crosslink agent

Fig. 3에서 나타낸 SEM은 (a) polyols과 충전제가 혼합된 에멀전 수지에 IPDI를 혼합하여 수분산 발포경화시킨 것이고, (b)는 polyols에 충전제가 혼합된 에멀전 수지에 MDI를 혼합하여 수분산 발포경화한 NATM 수지이며, (c) polyols에 충전제가 혼합된 에멀전 수지에 가교제와 MDI를 혼합하여 수분산 발포경화한 NATM 수지로서 (a)와 (b)보다 매우 조밀한 구조로 나타났다. Fig. 3에서 가교제의 함량에 따라 발포시킨 품의 단면이다. 가교제의 함량이 0%일 때는 셀의 모양이 원형에 가까운 형태를 나타내고 있으나, 사슬연장제의 함량이 증가하면서 셀 모양은 원형에서 약간 형태가 변화하였으며, 셀의 크기가 작아졌

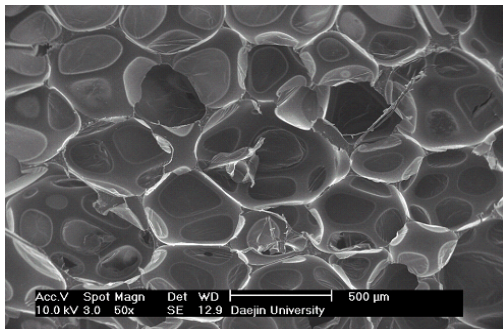
다. 이것은 사슬연장제로 인해 반응성과 반응열이 높아지고 셀의 핵생성이 이루어지는 단계인 크림 타임이 빨라지게 되어 결과적으로 셀 수는 많아지고 셀의 크기가 작아진 것으로 사료된다.



(a)



(b)

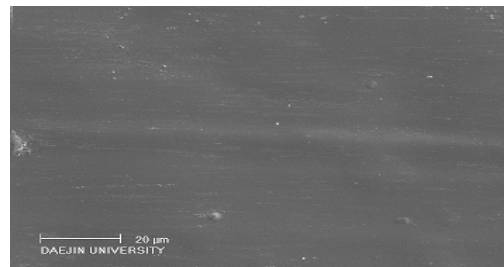


(c)

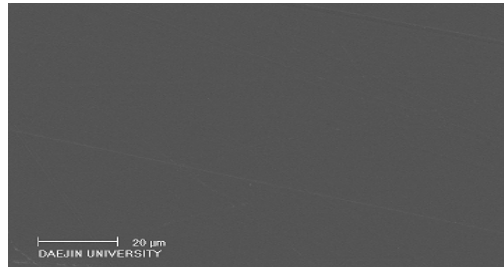
Fig. 3. SEM Photograph of Composites foamed for NATM.

- (a) polyols+fillers + silicone surfactant + catalyst + IPDI
- (b) polyols+fillers + silicone surfactant + catalyst + MDI
- (c) polyols+fillers + silicone surfactant + catalyst + MDI + crosslink agent

특히, Fig. 4는 304 SUS 시편을 딥코팅하여 150°C 하에서 2시간 동안 열경화시킨 후에 측정 한 SEM 사진으로 (a)는 polyols + fillers + silicone surfactant + catalyst + IPDI이고, (b)는 polyols + fillers + silicone surfactant + catalyst + MDI +crosslink agent의 조밀하고 견고한 구조를 보이고 있으며, (a)와 비교하여 외부하중에 대하여 파괴와 변형이 생기지 않는 등의 우수한 기계적 물성을 얻을 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 4. SEM photomicrographs of coatings on stainless steel plates with different coatings compositions.

- (a) polyols+fillers + silicone surfactant + catalyst + IPDI
- (b) polyols+fillers +silicone surfactant +catalyst + MDI +crosslink agent

Fig. 5는 가교제와 [NCO/OH] mole%의 값이 증가함에 따라 점성도가 증가하였고, 이들 값이 감소함에 따라 tensile strength가 비례하여 감소된 것을 알 수 있었다.

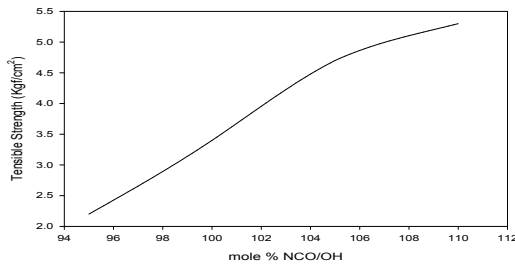


Fig. 5. Tensile Strength of NATM resin in terms of Different Mole % of NCO/OH.

Table 1.에서 시료1은 폴리올과 MDI 의 [NCO/OH] mole %이고, 가교제는 전체 수지의 0.2 wt%이며 시료2, 3, 4의 가교제 함량은 0.4 wt%, 0.6 wt%, 0.8 wt%인 조건 하에서 실험한 결과 다음과 같다.

가교제와 [NCO/OH] mole%의 값이 증가함에 따라 점성도가 증가하였으며, 가교제와 [NCO/OH] mole %가 감소함에 따라 tensile strength가 비례하여 감소되었음을 알 수 있었다.

Fig. 6은 가교제의 함량에 따른 밀도의 변화를 측정된 결과이다. 폴리우레탄 폼의 밀도에 영향을 미치는 인자는 폴리올의 종류, 이소시아네이트, 실리콘 유화제, 충전제, 가교제 등이 있다. 따라서 본 실험에서 가교제의 함량이 증가함에 따라 밀도가 증가하는 결과를 보이고 있었다. 가교제가 첨가되지 않은 경우 밀도는 약 0.0263 g/cm<sup>3</sup> 를 나타냈고, 가교제의 함량이 증가할수록 밀도가 증가하였는데, 가교제의 함량이 0.09 wt%일 때는 밀도가 약 0.0263 g/cm<sup>3</sup> 으로 나타났다. 이는 가교제의 함량이 0 wt%일 때에 비해 약 37.3% 증가한 결과이지만 가교제의 함량이 0.4 wt% 이상이 되면서 증가의 폭은 커진 것으로 나타났다.

따라서 환경친화적인 NATM 수지는 발포제를 물을 사용하여 발포시키는데, 폴리올과 MDI의 반응에서 물에 의해 CO<sub>2</sub>가 형성된다. 만일 반응 속도가 너무 느리면 우레탄 내에 가스가 갇혀 있지 않게 되고 정상적인 폼이 형성되지 않아 높은 밀도를 갖게 된다. 따라서 가교제를 첨가함으로써 반응속도가 적당히 빨라지게 되고 셀이 균일한 폼이 형성되며 접착력과 강도 등의 기계적 특성이 양호하게 나타낸 것으로 사료된다.

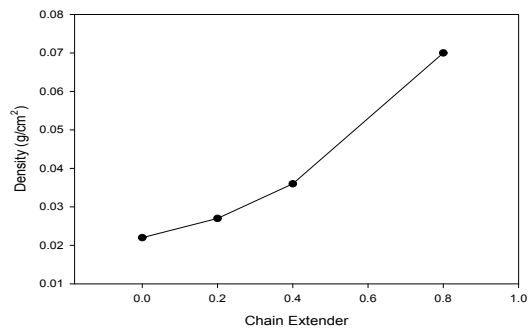


Fig. 6. Effect of density versus crosslink agent wt% on NATM resin.

#### 4. 결론

본 연구는 기존 NATM 수지보다 양호한 NATM 수지를 합성하였는데, 폴리올, MDI, 충전제, 촉매와 가교제를 사용하여 합성한 도료로서 304SUS에 dip coating한 후에 150 °C의 오븐에서 2시간동안 열경화하였다. 또한 NATM 공법용 수지에 활용할 수 있는 도료로서 환경친화적이면서 금속코팅 등의 여러 산업분야에 활용 가능하다. 이는 성능과 저장 안정성이 양호한데, 점도변화가 없으며 자체점도가 낮아 상온에서 액상

Table 1. Mechanical Properties of PU with Different Mole % and Crosslink Agent

species	Viscosity(cp)	Tensile Strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	mole % [NCO/OH]
Sample 1	14.6	2.2	96.0
Sample 2	16.3	3.8	102.0
Sample 3	21.5	4.7	106.0
Sample 4	24.9	5.3	110.5

으로 장기간 보관할 수 있고, 인장력과 강도가 양호하여 SUS 코팅에 따른 실험 결과는 다음과 같다.

1. NATM 수지 조성 중에서 폴리올, IPDI, 충진제, 촉매, 계면활성제인 경우보다, 폴리올, MDI, 충진제, 촉매, 계면활성제, 가교제의 경우가 더욱 규칙적인 결정구조를 형성하였다.
2. 입도 분석의 결과 폴리올, IPDI, 충진제, 촉매의 경우보다, 폴리올, MDI, 충진제, 촉매, 가교제의 경우 입도부피가 크게 나타났다.
3. 가교제와 [NCO/OH] mole %의 함량이 증가할수록 인장강도와 점성도가 증가함을 알 수 있었다.
4. NATM 발포된 미세구조를 살펴보면 다음과 결론을 얻을 수 있었다. (a) 폴리올, IPDI, 충진제, 계면활성제, 촉매보다 (b)의 경우 폴리올, MDI, 충진제, 계면활성제, 촉매를 함유된 수지의 발포된 양상을 살펴보면 (b)의 발포 셀이 (a)보다 더 조밀하였다. (c)는 폴리올, MDI, 충진제, 계면활성제, 촉매, 가교제로 구성된 수지로서 발포 형상이 (a), (b)보다 더욱 견고하고 조밀한 구조임을 알 수 있었다.
5. 스테인레스 스틸을 코팅한 SEM 사진을 분석해 보면, (a) 폴리올, IPDI, 충진제, 계면활성제, 촉매보다 (b)의 경우 폴리올, MDI, 충진제, 계면활성제, 촉매, 가교제를 이루어진 수지의 코팅의 경우 코팅이 잘 형성된 구조임을 확인하였다.

## References

1. K. Haruyama, S. Teramoto and Kazuo, Taira *Tunnelling and Underground Space Technology*, **20**(2), 111 (2005).
2. C. F. Shen, J. Hawari and A. Kamen, *Journal of Chromatography B*, **810**(15), 119 (2004).
3. H. L. Dai, X. Wang, G. X. Xie and X. Y. Wang, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, **81**(9), 739 (2004).
4. E. Hodgkinson, *Journal of the Franklin Institute*, **19** (2), 141 (2011).
5. J. Golser, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science & Geomechanics*, **18**(1), 10 (1987).
6. S. Mallakpour and F. Rafiemanzelat, *Reactive and Functional Polymers*, **62**(2), 153 (2005).
7. K. A. Oudhoff, F. A. VanDamme, E. P. C. Mes, P. J. Schoenmakers and W. Th. Kok, *Journal of Chromatography A*, **1046** (13), 263 (2004).
8. E. Dominguez-Rosado, J. J. Liggat, C. E. Snape, B. Eling and J. Pichtel, *Polymer Degradation and Stability*, **78** (1), 115 (2002).
9. K. Studer, C. Decker, E. Beck and R. Schwalm, *European Polymer Journal*, **41** (1), 157 (2005).
10. H. J. Adler, K. Jahny and B. V. Birnbrich, *Progress in Organic Coatings*, **43** (4), 251 (2001).
11. E. Scoranu, E. G. Hitruc and A. A. Caraculacu, *European Polymer Journal*, **39** (5), 1051 (2003).
12. R. M. Hill, *Opinion in Colloid & Interface Science*, **7** (5), 255 (2002).
13. H. J. Liu, L. H. Lin and K. M. Chen, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, **215** (3), 213 (2003).
14. D. Y. Wang, Y. Z. Wang, J. S. Wang, D. Q. Chen, Q. Zhou, B. Yang and W. Y. Li, *Polymer Degradation and Stability*, **87** (1), 171 (2005).
15. M. Modesti, N. Baldoïn and F. Simioni, *European Polymer Journal*, **34** (9), 1233 (1998).