

폴리아닐린을 이용한 강 구조물용 방청도료의 제조 및 특성

공송대 · 박진우* · 함현식 · 김태옥[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과

*씨엠솔루션

(2006년 3월 15일 접수 ; 2006년 8월 22일 채택)

Preparation and Characteristics of Anti-Corrosive Coatings for Steel Structures using Polyaniline

Seung-Dae Kong · Jin-U Park^{*} · Hyun-Sik Hahm · Tae-Ok Kim[†]

Dept. of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

**C.M. Solutions, Gunpo 435-010, Korea*

(Received Mar. 15, 2006 ; Accepted Aug. 22, 2006)

Abstract : Anti-corrosive coatings for steel structures with an alternative anti-corrosive pigment, polyaniline was prepared and anti-corrosive characteristics of the prepared coatings were investigated. The structure of the polyaniline was identified by using FT-IR, UV/Vis. and TGA analysis, and the anti-corrosive properties were analyzed from the results of the salt spray experiment. We found that the anti-corrosion properties of the prepared coatings varied in accordance with the types of primer coating resins as well as with the existence and nonexistence of the top coating. In this condition, the properties of adhesion, chemical resistance, and water resistance were found to be very satisfactory when using the single-packaged urethane resin as the primer coating resin and the urethane resin as the top coating resin.

Keywords : anti-corrosive coatings, polyaniline, steel structure, anti-corrosion, pigment.

1. 서 론

오늘날 토목공사, 건축공사, 배관공사 등에서 사용되고 있는 각종 강 구조물의 부식이 심각한 사회문제로 대두되고 있으나, 현재 이에 대한 마땅한 대처방안이 추진되지 못하고 있다.

부식은 금속이 자연상태로 되돌아가는 금속의 산화과정으로, 모든 금속은 공기 중에 노출되면 표면에 산화막이 형성되어 내부를 보호하

고, 광택을 유지하게 된다. 그러나 습기, 음이온, 기체 산화물 등이 존재하면 부식이 쉽게 진행되어 강도나 경도에서 문제가 될 수 있는 금속 산화물을 만든다. 이와 같은 부식은 서로 접촉하고 있는 다른 금속 사이의 전자기동에 의해 발생하며, 부식된 금속은 본래의 구조나 특성을 잃기 때문에 경제적인 손실을 가져오는데, 매년 철강재의 부식으로 인한 손실은 약 150조원으로 추산되며, 생산되는 강철과 금속의 약 20%는 녹슨 것을 대체하는데 사용되고 있다.

흔히 산소나 수분으로부터 금속을 보호하기

[†]주저자 (e-mail : kimto@mju.ac.kr)

위해 페인트나 금속도금 등의 얇은 막을 입히기도 하는데, 현재 방식을 목적으로 사용하는 도료에 사용되는 안료로는 금속분말, 징크로메이트, 광명단, 염기성 크롬산염, 시아나마이트염 등이 있다. 이 중에서 대표적인 방식도료인 광명단 도료는 광명단과 산화철을 주 안료로 사용하는데, 산화연이라고도 하는 광명단은 사삼산화납을 주성분으로 한 안료로, 납 성분에 대한 독성 때문에 사용이 금지되고 있다.

이와 같은 문제를 해결하기 위해 현재 세계적으로 전도성 고분자를 포함한 친환경적인 소재 개발 및 활용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부는 적용단계에 있다[1-6]. 대표적인 연구로는 Camalet 등[7]이 아질산칼슘을 ASTM specification의 콘크리트 방식제로 등장시켰고, 이 방식제를 30% 함유한 안정한 아질산칼슘용액이 시판됨으로써 더욱 이 분야의 연구가 촉진되었다. 그러나 대표적인 무기계의 아질산칼슘도 농도가 증가하면 접촉토양의 알칼리화를 증가시키고, 식물은 중독증을 나타내며, 황변화 되고, 철 결핍증상을 보이는 한편 뿌리가 심각한 상처를 받게 된다는 보고가 있다[8].

Skerry 등[9]에 의하면 방식제를 첨가한 모르타르(mortar)에서 아질산소다는 철근에 대한 방식성이 있으나 아질산소다, 크롬산칼륨 및 안식향산소다는 콘크리트의 압축강도를 저하시키고, 인장강도는 아질산소다와 안식향산소다의 첨가로 감소되지만 크롬산칼륨은 오히려 증가한다고 하였다[10-11].

이와 같이 광명단과 같은 산화연계와 징크로메이트, 아질산 칼슘 등 잘 알려진 상용 방청제는 Pb, Cr, Zn 등의 중금속을 함유하고 있기 때문에 환경적 및 보건적인 측면에서 많은 문제를 내포하고 있다. 따라서 이들 중금속 물질을 포함하지 않는 친환경적인 대체 방청소재 및 도료의 개발이 절실히 요구되고 있다.

본 연구에서는 중금속 부식 대체소재로서 환경적 및 보건적 측면에서 인체 유해성을 줄여 줄 수 있을 뿐만 아니라 부식방지 효과에서 우수한 기능을 갖기 때문에 현재 각광받고 있는 새로운 소재로 전도성 고분자인 폴리아닐린[12-16]을 사용하여 방청도료를 합성 제조하고, 이에 대한 방청특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

아닐린은 Tokyo Chemical Industry사 제품을 진공증류하여 사용하였고, 산화제인 ammonium persulfate와 도판트(dopant)인 HCl은 Merck사 제품을 그대로 사용하였다. 방청안료는 환원형 (EB) 및 산화형 (ES) 폴리아닐린을 직접 합성하여 사용하였고, 하도(primer coatings) 제조용 합성수지인 polyvinyl butyral (PVB)은 일본 Sekisui화학(상품명: S-Lec BM2) 제품을, cellulose acetate propionate (CAP)와 cellulose acetate butyrate (CAB)는 미국 Eastman사 제품을 용액으로 제조하여 사용하였다. 이때, 도료용 용매인 크실렌, 톨루엔, *n*-부탄올 및 butyl cellosolve는 Sigma Chemical사 1급 시약을 각각 사용하였으며, 또한 에폭시 및 열가소성 우레탄 수지(1액형)를 제조하여 하도수지로 사용하였다.

2.2. 폴리아닐린 제조

폴리아닐린의 합성은 1 L의 4구 플라스크에 20.0 mL (0.22 mol)의 아닐린을 1.0M HCl 300 mL에 녹여 0°C로 냉각시키고, 산화제가 포함된 용액을 아닐린이 포함된 용액에 약 5분에 걸쳐 교반하면서 적하하고, 0°C로 90분 동안 방치한 후 여과하였다. 침전물은 1.0M HCl로 부색이 될 때까지 씻어준 후 10분 정도 suction하여 수분을 제거한 후 걸러진 조각을 다시 1.0M HCl 2.0 L를 사용하여 여과액이 부색이 될 때까지 씻어주고, 10분 정도 suction하여 탈수시켜 50% protonate된 emeraldine salt (ES)를 얻었다. 이때, 얻어진 케이크(cake)를 10^{-3} torr의 진공라인과 연결된 건조튜브(drying tube) 내에서 48 시간 동안 건조시키고, 건조된 분말은 막자사발로 균일하게 분쇄한 후 실험에 사용하였다.

앞의 ES 제조에서 얻어진 50% protonate된 조각을 다시 0.1M NH₄OH 용액을 가하여 용액의 pH를 9.0으로 유지하였다. 그리고 15 시간이 지난 후 반응용액을 여과하고, 0.1N NH₄OH로 씻은 후 ES 제조방법과 동일한 방법으로 분말을 만들어 실험에 사용하였다.

2.3. 방청도료 제조

마인더 수지는 전도성 고분자인 폴리아닐린의 특성을 고려하여 다양한 합성수지 중에서 폴

리아닐린과의 혼용성, 산과 알칼리 저항성 및 전기적 특성을 고려하여 에폭시 및 열가소성 우레탄 수지(1액형)를 합성하여 하도의 특성을 살펴보고자 하였다.

본 연구에서는 전도성 고분자인 폴리아닐린의 구조와 형상에 따라 도료를 제조하고, 방청 안료로 널리 사용되는 아연말 도료 및 독일 Ormecon사 방청도료(Corpassive 4900)와 기본물성인 접착성, 내산성 및 방식성을 비교·검토하여 폴리아닐린을 사용한 도료가 방청도료로서의 가능성을 검토하였다.

하도는 폴리아닐린과 PVB 수지 또는 에폭시 수지(국내 도료제조사: YD-011), 에폭시 에스터 수지, 에폭시 수지, CAP, 아크릴 우레탄(2액형) 등의 일반 범용수지, 그리고 열가소성 우레탄(1액형) 등을 합성하였다. 이때, PVB 수지는 톨루엔과 n-부탄올에 고형분 20 wt%로 제조하여 사용하였는데, PVB와 에폭시 수지의 고형분비는 2:1로 하였다. 또한 방청성을 비교하기 위해 에폭시 zinc 프라이머와 폴리아닐린을 사용한 방청 프라이머(독일 Ormecon사: Corpassive 4900)는 그대로 사용하였다.

상도는 2액형 에폭시 도료(국내 도료제조사: 에포마)와 2액형 아크릴-우레탄 도료(국내 도료제조사: 스피롤탄)를 각각 사용하였다.

2.4. 시편 제작

본 실험에서 사용한 시편은 도료의 일반 시험방법(KS M 5000)에 따른 물성시험을 하기 위해 냉간압연강판(KS D 3512)을 KS M 5000-1111의 시험방법 4.4(도료의 시험용 철판의 제작방법) 즉, 기계적 전처리를 하는 시편 규격에 맞추어 준비한 판넬에 하도를 건조도막 두께가 20 μm 가 되도록 스프레이 코팅하고, 상대습도 50 \pm 4%, 온도 23 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$ 의 항온 항습실에서 168 시간 동안 건조시켰다. 특히, 에폭시 zinc 하도의 건조도막 두께는 70 μm 가 되도록 하였다. 또한 상도는 하도와 같은 방법으로 건조도막 두께가 70 μm 이 되도록 스프레이 코팅하고, 상대습도 50 \pm 4%, 온도 23 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$ 의 항온 항습실에서 168시간 동안 건조시켰다.

2.5. 염수분무 폭로시험

방식성 시험인 염수분무 폭로시험은 ASTM B-117에 따른 방법을 사용하였는데, 2.4절에 의해 처리한 시편을 ASTM D 1654 방법2

(scraping)에 따라 X자로 scribed areas를 만들고, KS D 9502에 따라 5 wt%의 NaCl 수용액이 35 $^{\circ}\text{C}$ 로 분사되는 염수분무 시험장치에 넣어 300 시간 또는 600 시간동안 폭로시킨 다음 폭로시간에 따른 도막상태를 관찰하였으며, 이때 시험장치는 Fig. 1과 같다.

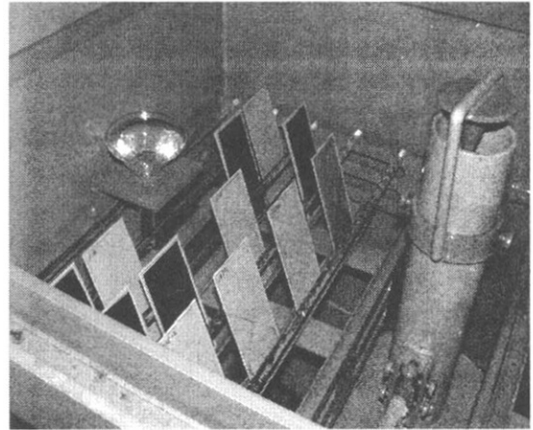


Fig. 1. Salt spray test apparatus

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리아닐린의 구조분석

합성된 폴리아닐린, 즉 emeraldine base (EB)의 산화상태 및 작용기의 IR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었는데, 1585 cm^{-1} 와 1493 cm^{-1} 부근의 강한 두 개의 흡수대는 벤젠형 고리와 퀴논 고리의 C=C의 신축진동에 의한 것으로 보이며, 이 두 흡수대의 흡수세기로부터 산화상태를 추정할 수 있었다. 또한 1493 cm^{-1} 부근의 벤젠형 고리의 C=C의 신축진동 흡수대가 보다 크게 나타나서 EB의 산화상태는 벤젠형 고리수가 퀴논형 고리수 보다 많음을 확인할 수 있었다. 그리고 1302 cm^{-1} 부근에서 나타나는 중첩된 흡수대는 -C=N=과 -C-NH-의 신축진동에 의한 것으로 보이며, 2300~1600 cm^{-1} 부근의 흡수대의 존재로 보아 벤젠 치환제임을 알 수 있었다.

Fig. 3은 합성된 EB의 UV/Vis. 스펙트럼을 나타낸 것으로, 327 nm 부근에 중심을 둔 전이는 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이(band gap 전이)에 기인하며, 이것은 순수한 EB에서 벤젠형 고리에 대한 퀴논형 고리의 상대적 비율이 3:1이므로, 결국 퀴논

형 고리에 편재된 전자의 $\pi \rightarrow \pi$ 전이에 해당되는 보다 높은 에너지 흡수는 강하지 않고, 벤젠형 고리에 대한 전자의 $\pi \rightarrow \pi$ 전이와 겹쳐진 넓은 띠를 나타낸다. 그리고 637 nm 부근에 중심을 둔 전이는 분자 여기자(molecular exciton)로 불리는 편재된 3 개의 고리전하 전이띠의 특징적인 피크이다.

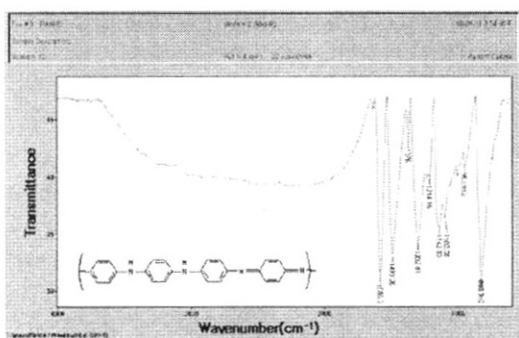


Fig. 2. IR spectrum of polyaniline

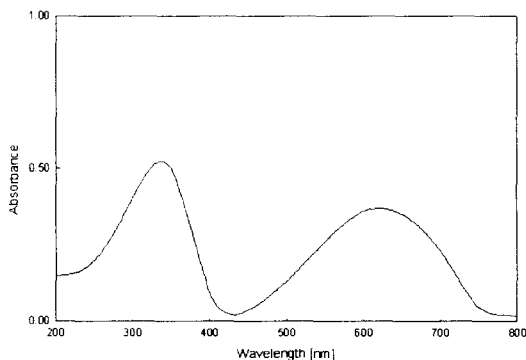


Fig. 3. UV/Vis. spectrum of polyaniline

Fig. 4는 합성된 폴리아닐린의 열중량 분석(TGA) 결과를 나타낸 것으로, 폴리아닐린 분말은 210°C에서 열분해가 일어남을 확인할 수 있었다.

따라서 Fig. 2~4의 기기분석 결과로부터 폴

리아닐린은 산화상태인 EB로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

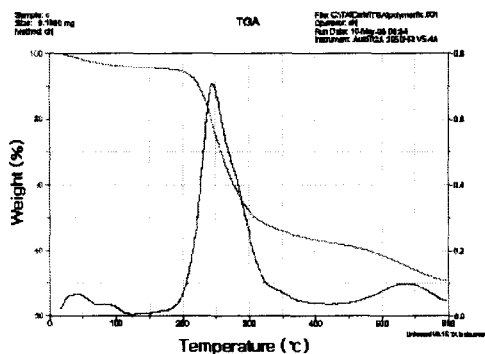


Fig. 4. TGA spectrum of polyaniline

3.2. 폴리아닐린의 수율

폴리아닐린의 합성수율은 산화제의 첨가량에 따라 변화하지만 온도에는 무관하다. 그러나 산화제를 많이 넣으면 수율은 높아지는 반면 반응기내 온도는 매우 높게 상승한다. 현재까지 아닐린 단량체와 산화제인 이황화물의 몰 비가 4:1이 적당한 것으로 알려져 있으나 이 경우 수율은 20 % 정도로, 경제적 및 환경적 측면에서 바람직하지 못하다. 따라서 경제적으로 확대화(scale up)가 가능한 범위 내에서 합성수율은 높은 것이 바람직하다.

온도조절이 가능한 반응시스템에서 아닐린 단량체와 산화제 비가 합성수율에 미치는 영향을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 산화제량이 증가할수록 수율은 증가하고 있으며, 몰비가 2:1인 경우에는 수율이 50 % 이상을 나타내었으나 급격한 반응으로 반응기 내부온도가 조절범위를 벗어났다. 그리고 몰비가 1:1인 경우에는 90 % 이상의 수율을 얻을 수 있었으나 온도상승 뿐만 아니라 생성물이 케이크가 되었으며, 3:1인 경우에는 수율은 상승되었으나 산화제 증가만큼의 기대효과는 얻을 수 없었다.

Table 1. Polyaniline Yield according to Ratio of Aniline/Oxidant (Yield : %)

Aniline : Oxidant	4 : 1	3 : 1	2 : 1	1 : 1
Exp. 1	21.0	27.0	53.0	95.0
Exp. 2	20.0	28.0	52.0	-
Exp. 3	22.0	26.0	53.0	-
Exp. 4	21.0	29.0	54.0	-

따라서 본 연구에서는 아닐린 단량체와 산화제의 몰 비를 4:1로 결정하고, 이를 도료제조에 사용하였다.

3.3. 부식시험 측정결과

일반적으로 방청도료는 그 자체만으로 방청 효과가 있고, 상도는 일부 하도의 보호기능도 있지만 주로 미장효과를 갖는다. 그러나 폴리아닐린을 사용한 방청도료는 상도가 방청기능에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있기 때문에

상도의 부착성, 내수성 및 방청성(염수분무시험)을 조사하였으며, 그 결과를 Table 2 및 Fig. 5에 나타내었다.

Table 2와 Fig. 5에서 폴리아닐린을 사용한 방청도료는 상도의 유무에 따라 방청효과가 매우 큰 차이를 보여주고 있음을 알 수 있다. 즉, ES와 PVB는 매우 부착력이 우수하고, ES와 CAP는 부착력이 매우 저조한데, 이것은 수지의 특성차이 때문으로 보인다. 또한 부착성과 방청 효과는 관련이 없는 것으로 나타내었으나 하도

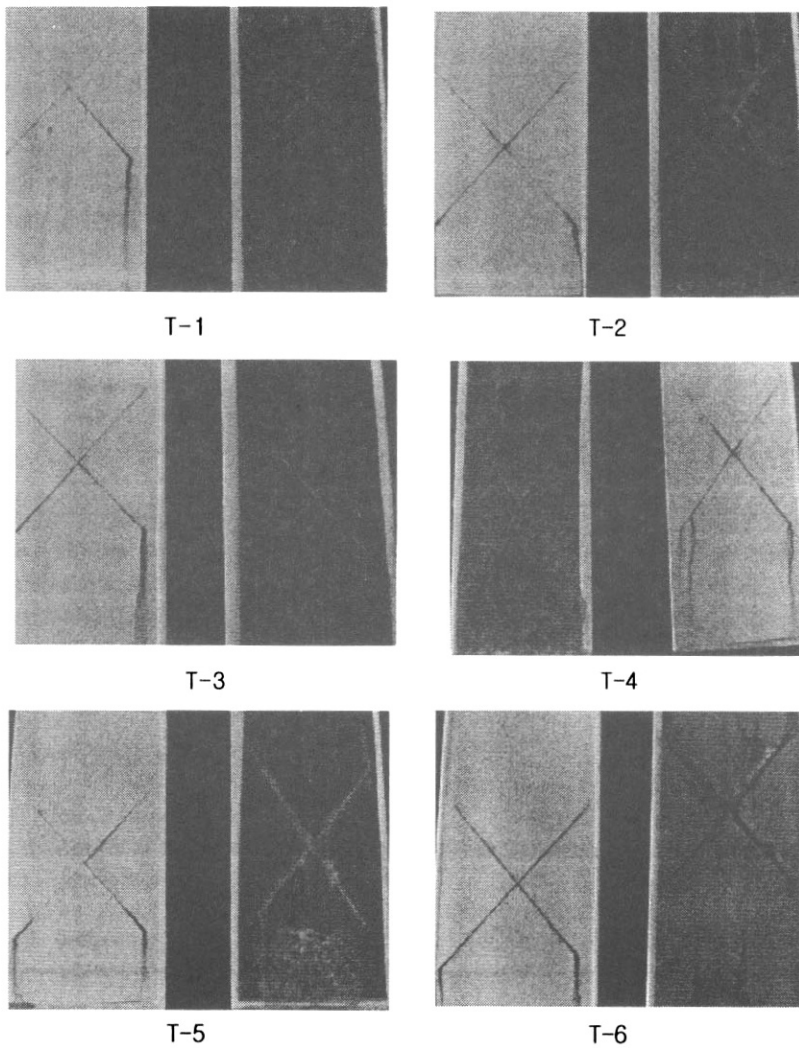


Fig. 5. Results of corrosive experiments of the salt spray test for 300 hr.

Table 2. Characteristics of Anti-Corrosion coatings with Existence or Nonexistence of Top Coatings

Sample No.	T-1		T-2		T-3		T-4		T-5		T-6	
Aniline type	ES		ES		ES		ES*		EB		-	
Primer coating resin	CAP		CAB		PVB		PVB		PVB		4900	
Top coating resin	EP	-	EP	-	EP	-	-	EP	EP	-	EP	-
Adhesion	0A	0A	2A	0A	5A	5A	5A	5A	4A	1A	5A	5A
Water resistance	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

◎: excellent, ○: good, △: normal, ×: poor

ES* : 13 wt% cake

EP : epoxy

수지의 영향은 방청효과와 관련이 있는 것으로 나타내었다. 그리고 동일한 수지시스템에서 ES와 EB는 비슷한 방청효과를 보여 주지만 도료 제조 시 EB는 흡유량이 높아서 요변성(thixotropy)이 발생하였으며, 상대적으로 부착력이 다소 저조하였다.

방청안료인 폴리아닐린의 함량에 따른 방청 효과는 하도수지로 방청성이 우수한 TPU(1액형)과 아크릴 우레탄(2액형)을, 그리고 상도수지는 에폭시 및 우레탄 모두를 사용하여 관찰하였으며, 실험결과를 Table 3과 Fig. 6에 각각 나타내었다. 표와 그림에서와 같이 폴리아닐린 함량이 물성에 영향을 미치기보다는 하도수지에

따라 물성이 크게 변화됨을 알 수 있었으며, 특히 일정시간이 지난 후에는 물성변화가 거의 없음을 확인할 수 있었다.

이와 같이 폴리아닐린을 안료로 사용한 강구조물용 방청도료는 기존 방청도료와는 달리 상도의 유무와 하도수지의 특성에 따라 방청 효과는 매우 큰 차이를 나타내는 것은 폴리아닐린 자체가 외부환경에 따라 산화반응과 환원반응이 민감하게 작용하는 특성과 자기희생방식으로 부식을 보호하는 역할을 수행할 뿐만 아니라 상도가 외부환경을 차단해 줌으로써 금속과의 자체적인 산화-환원반응을 통한 부동태화가 형성되는 것으로 생각되었다.

Table 3. Characteristics of Anti-Corrosion Coatings at various Contents of Polyaniline

Primer coating resin		TPU				Acrylic urethane			
Aniline type		ES		EB		ES		EB	
Sample No.		PA-1	PA-2	PA-3	PA-4	PA-7	PA-8	PA-9	PA-10
Aniline content (wt%)		7	15	7	13	7	15	7	13
Adhesion	Epoxy	5A	2A	5A	5A	5A	5A	5A	5A
	Urethane	3A	0A	1A	5A	5A	5A	5A	5A
Acid resistance	Epoxy	◎	◎	◎	○	◎	○	○	◎
	Urethane	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Alkaline resistance	Epoxy	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
	Urethane	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
Water resistance	Epoxy	△	○	△	△	◎	△	△	△
	Urethane	△	◎	△	△	◎	△	○	◎

◎: excellent, ○: good, △: normal, ×: poor

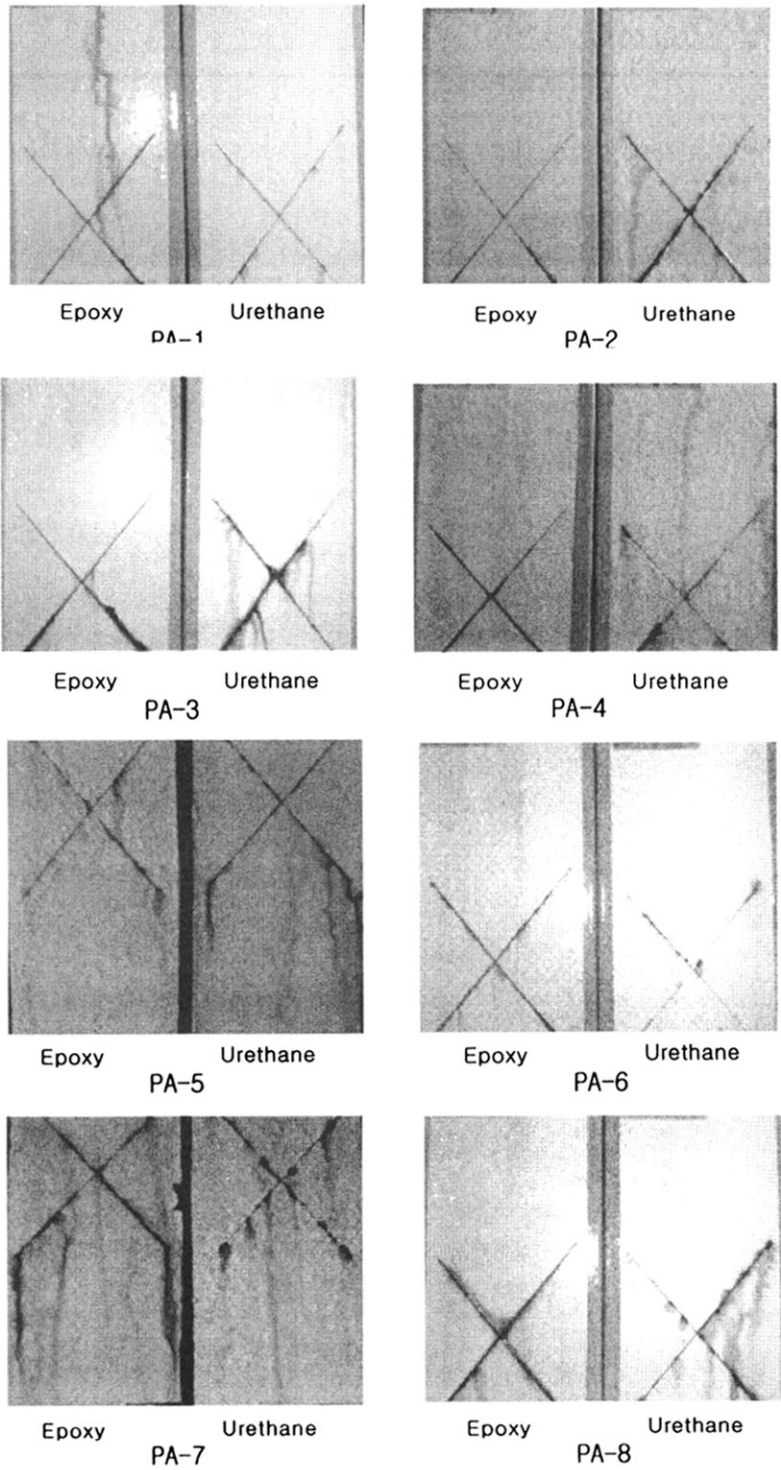


Fig. 6. Results of corrosive experiments of the salt spray test for 600 hr

4. 결 론

방청안료로 폴리아닐린의 환원형(ES)과 산화형(EB)을, 하도수지로 PVB, 아크릴, 에폭시, 아크릴 우레탄(2액형), 에폭시 에스테르 등의 범용수지와 용도에 맞게 개발한 TPU(1액형)를, 그리고 상도로 범용적인 에폭시 수지와 우레탄 수지를 사용하여 방청도료의 특성을 살펴보았다. 그 결과, 폴리아닐린을 안료로 사용한 방청도료의 방청효과는 상도의 유무와 하도수지의 특성에 따라 크게 차이를 나타내었으며, 이때 하도는 TPU(1액형) 수지를 사용하고, 상도는 우레탄 수지를 사용한 경우가 가장 우수한 방청효과를 나타내어 시제품보다 접착성과 내수성이 우수하였다. 따라서 폴리아닐린 방청도료는 중금속을 함유하지 않아 친환경적이며, 사용이 편리하고, 얇은 도막으로도 고기능의 방청효과를 갖기 때문에 기능성과 경제적인 측면에서 매우 우수함을 확인하였다.

참고문헌

1. W. K. Lu, R. L. Elsenbaumer, and B. Wessling, Corrosion Protection of Mild Steel by Coatings Polyaniline, *Synth Met.*, **71**, 2163 (1995).
2. P. Li, T. C. Tan, and J. Y. Lee, Corrosion Protection of Mild Steel by Electroactive Polyaniline Coatings, *Synth Met.*, **88**, 237 (1997).
3. Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, Counter-Ion Induced Processibility of Conducting Polyaniline, *Synth Met.*, **53**, 293 (1993).
4. K. J. Nash, P. D. J. Calcott, L. T. Canham, M. J. Kane, and D. Brumhead, The Origin of Efficient Luminescence in Highly Porous Silicon, *J. Luminescence.*, **60**, 297 (1994).
5. A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsen, and S. Ylasaari, Polyaniline/Epoxy Coatings with Good Anti-Corrosion Properties, *Synth Met.*, **85**, 1333 (1997).
6. R. Racicot, R. Brown, and C. Yang, Corrosion Protection of Aluminum Alloys by Double-Strand Polyaniline, *Synth Met.*, **85**, 1263 (1997).
7. J. L. Camalet, J. C. Lacroix, S. Aeiyaich, K. I. C. Ching, and P. C. Lacaze, Electrodeposition of Polyaniline on Mild Steel in a Two Step Process, *Synth Met.*, **102**, 1386 (1999).
8. T. Schauer, A. Joos, L. Dulog, and C. D. Eisenbach, Protection of Iron against Corrosion with Polyaniline Primers, *E. Sci.*, **30**, 20 (1998).
9. B. S. Skerry, A. Alavi, and K. L. Lindgren, Environmental and Electro-chemical Test Methods for the Evaluation of Protective Organic Coatings, *J. Coat. Technol.*, **60**(767), 97 (1988).
10. R. L. Twite and G. P. Bierwagen, Review of Alternatives to Chromate for Corrosion Protection of Aluminum Aerospace Alloys, *P. Org. Coat.*, **33**, 91 (1998).
11. J. Akhavan, K. Slack, and V. Wise, Coating of Polyaniline with an Insulating Polymer to Improve the Power Efficiency of Electrorheological Fluids, *J. Modern Physics.*, **13**, 1931 (1999).
12. E. Ruckenstein and J. S. Park, Polythiophene and Polythiophene-Based Conducting Composites, *Synth Met.*, **44**, 293 (1991).
13. N. Mermilliod, J. Tanguy, and A. Syed, Electrochemical Characterization of Chemically Synthesized Polyanilines, *Synth Met.*, **18**, 359 (1987).
14. S. A. Chen and L. C. Lin, Doping of Polyaniline via Pseudoprotonation by Anionic Salt, *Adv. Mater.*, **7**, 473 (1995).
15. X. L. Wei, Y. Z. Wang, and C. Bobeczko, Synthesis and Physical Properties of Highly Sulfonated Polyaniline, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2545 (1996).
16. A. D. Macdiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, and A. J. Epstein, Polyaniline a New Concept in Conducting Polymers, *Synth Met.*, **18**, 285 (1987).