

무황변 Acrylic Urethane수지의 경화속도에 대한 연구

서 차 수 · 박 천 옥*

부산공업대학교 도장공학과

*부산대학교 고분자공학과

(1994년 4월 25일 접수, 1994년 6월 8일 채택)

A Study on Curing Rate of Non-Yellowing Type Acrylic Urethane Resins

C. S. Suh and T. W. Park*

Dept. of Surface Coating and Eng., Pusan Nat'l Univ. of Tech., Pusan 608-739, Korea

*Dept. of Polymer Sci. and Eng., Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735, Korea

(Received April 25, 1994, Accepted June 8, 1994)

요 약 : Acrylic urethane 수지의 경화반응에서 아크릴수지 중의 carboxylic acid 함유량과 dibutyltin dilaurate (DBTL)의 촉매 효과가 반응속도에 미치는 영향을 검토하였다. 얇은막의 상태에서 acrylic polyol과 지방족 isocyanate의 biuret화합물과의 경화반응은 2차식에 따른다. 그리고 acrylic polyol 중의 carboxylic acid의 양이 반응속도에 미치는 영향은 매우 크며, isocyanate기에 대한 강한 촉매 효과가 나타났다. 한편 carboxylic acid를 함유하지 않은 acrylic polyol에 DBTL을 첨가하면 촉매효과가 많이 나타나지만, carboxylic acid를 함유한 acrylic polyol의 경우에는 그 효과가 적게 나타났다.

Abstract: The catalytic effects of carboxylic acid and dibutyltin dilaurate(DBTL) on the curing rate of acrylic polyol with isocyanate prepolymer were investigated. In this work, reaction of a biuret type aliphatic isocyanate with acrylic polyol follows the second order reaction in the thin film state. Carboxylic acid of acrylic polyol has a strong catalytic effect on the isocyanate groups, and influences greatly on curing rate, also DBTL is more effective catalysis on acrylic polyol without carboxylic acid than with carboxylic acid.

1. 서 론

Acrylic polyol과 isocyanate prepolymer를 서로 혼합하여 사용하는 2액형 urethane수지는 무황변 타입의 옥외 폭로용 도료로서 많이 사용되며 가열건조를 하거나 상온에서 건조시키면 경화된 film이 형성된다. 최근 이들 수지는 우수한 물성으로 인해 자동차 보수용 도료, 철도차량용 도료로서 많이 사용되고 있으며 많은 연구가 진행되고 있다[1, 2].

Isocyanate기는 계층에 있는 활성수소나 물에 대한 높은 반응성을 가지고 있기 때문에 건조조건에 관계

없이 반응이 일어나 가교결합을 형성하기 쉽고 또한 isocyanate로 경화된 필름의 물성은 아주 우수한 가소성이 있는 것으로부터 매우 딱딱한 성질의 물성을 가진 다양한 종류의 필름을 얻을 수 있어 그 이용 범위가 상당히 넓다. 그러나 이런 2액형 수지의 반응기구와 물성에 미치는 영향에 대한 연구는 그리 많지 않았다[3, 4].

용액 중에서 isocyanate기와 알코올과의 반응기구와 촉매효과에 대하여는 방향족 isocyanate를 중심으로 한 많은 연구가 있었다[3-8].

그러나 자동차나 철도차량과 같이 우수한 내후성과

무황변이 요구되는 곳에서는 방향족계 isocyanate 대신 무황변형의 hexamethylene diisocyanate(HMDI)나 isophorone diisocyanate(IPDI)와 같은 지방족계와 지방족계의 isocyanate 유도체가 사용되는데, 이들 지방족계 isocyanate의 반응성과 반응성에 미치는 촉매의 영향에 대한 보고는 그리 많지 않다[9]. 특히 지방족계의 polyisocyanate 유도체와 acrylic polyol과의 반응속도에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 없었다[3].

본 연구에서는 acrylic polyol과 무황변형의 HMDI의 biuret 화합물을 사용하여, 반응온도에 따른 반응속도와 acrylic polyol 중의 carboxylic acid의 양과 촉매로 사용된 DBTL의 양이 반응성에 미치는 영향을 관찰하였다. 그리고 합성한 acrylic polyol의 결과로서 분자량은 비슷하게 나왔으며 Fox식으로 계산된 Tg와 수산기의 함량은 계산과 동일하게 하였고 산가만이 다르게 나타났다.

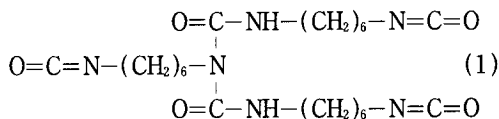
2. 실험

2.1. 시약

Acrylic polyol수지의 합성에 사용된 원료 중 4종류의 단량체는 일본 Junsei Chemical Co.의 methyl methacrylate(MMA), acrylic acid(AA), butyl acrylate(BA), styrene monomer(SM) 시약1급을 정제없이 그대로 사용하였으며, 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA)는 Aldrich Chemical Co.의 시약1급을 사용하였다.

중합개시제로는 benzoyl peroxide(BPO, Janssen Chemical Co.)와 t-butyl perbenzoate(t-BPB, Aldrich Chemical Co.)를 시약으로 사용하였다. 용제로는 xylene, n-butyl acetate를 일본 Junsei Chemical Co.의 시약을 사용하였다. 촉매로는 dibutyltin dilaurate(DBTL; 일본 Toyo Kasei Co.)를 사용하였다.

Polyisocyanate prepolymer로는 (1)식과 같은 구조를 가진 HMDI의 biuret 화합물로 Asahi Chemical Co.의 제품(Duranate24A-100; NCO%=23.5%)을 그대로 사용하였다.



2.2. Acrylic polyol의 합성

교반기, 환류냉각기, 온도계, 가열장치가 부착된 4

구 반응 kettle에 xylene과 n-butyl acetate를 넣고 105~107℃로 승온하여 Table 1에 나타난 단량체와 중합개시제로 BPO와 t-BPB를 각각 단량체의 중량에 1%씩 넣은 것을 2시간 동안 dropping하고 109~110℃에서 다시 8시간 반응시켜 통상의 라디칼 중합체를 얻었다. 각 수지는 수산기값과 Fox식으로 계산한 이론상의 Tg는 일정하게 하고 얻어진 수지의 분자량도 비슷하지만 산가만 다르게 설계하였으며, 수지의 고형분은 각 60중량%로 하여 xylene/n-butyl acetate=1/1의 비율로 희석되게 하였다. 산가의 시험은 KS-M-5000.4122의 방법으로 측정하였으며 수산기 값은 시료를 acetic acid로 acetyl화하여 acetyl화에 사용된 acetic acid를 중화하는데 필요한 KOH의 양으로 측정하였다.

생성된 중합체의 분자량은 GPC(東洋曹達Co.의 HLC-827)로 측정하였다.

Table 1. Monomer Compositions of Acrylic Polyols

Polyol No.	MMA	BA	SM	2-HEMA	AA	Total
No. 1	50	20	17	17	0.0	100.0
No. 2	50	19.8	16.5	13	0.7	100.0
No. 3	50	19.6	16.0	13	1.4	100.0

2.3. Acrylic Polyol과 Isocyanate Prepolymer의 배합

Acrylic polyol과 isocyanate prepolymer의 배합비는 NCO/OH=1/1의 당량비로 혼합하고, 필요에 따라 촉매로 DBTL을 수지고형분에 대하여 0.0(A), 1.0×10^{-4} (B), 2.0×10^{-4} (C), 3.0×10^{-4} (D) 및 4.0×10^{-4} mol/kg(E) 첨가하여 60, 80, 100 및 120℃의 온도에서 30분, 60분, 90분 및 120분 동안 경화시켜 시험하였다.

2.4. 경화반응물의 측정

경화반응물의 측정은 IR스펙트럼의 변화로 관찰하였으며 경화 전후의 NCO band(2270cm^{-1})의 흡광도비의 변화에 따라 Lambert-Beer식에 의해 반응물을 구하여 산출하였다. 이때 사용한 적외선 분광 분석기는 Perkin-Elmer 235B이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Acrylic Polyol의 합성

Acrylic polyol의 합성 결과 특성치는 Table 2와

Table 2. Result Properties of Synthetic Acrylic Polyols

Polyol No.	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	NV ¹ (%)	Tg(calc. °C)	OH%	AV ²
No. 1	2.80×10^4	1.02×10^4	2.74	59.8	56.5	1.7	0.0
No. 2	2.76×10^4	1.02×10^4	2.71	60.1	56.5	1.7	5.36
No. 3	2.85×10^4	1.03×10^4	2.77	60.0	56.5	1.7	10.9

*1; Non volatile content(%)

*2; Acid value

같이 수지의 불휘발분과 분자량 및 분자량분포, 이론상의 Tg는 거의 같았으며, 설계에서와 같이 산가만이 다르게 나왔다.

3.2. Acrylic Polyol과 Isocyanate Prepolymer의 반응물

2.2에서와 같이 합성된 polyol No. 1, 2, 3에서 DBTL을 첨가하지 않고 isocyanate기와의 반응에 대한 온도의 영향을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 동일한 온도에서 반응에 미치는 산의 영향은 아주 크며 산의 함량이 많아짐에 따라 반응물은 매우 증대하였다. 또한 산의 함량이 동일한 경우 경화온도가 반응에 미치는 영향은 온도가 높을수록 반응률이 매우 빠르게 나타났다.

촉매로 사용한 DBTL의 첨가량에 따른 영향을 검

토하기 위해 80°C에서 산을 함유하지 않은 polyol No. 1에 DBTL의 첨가량 A, B, C, D, E에 대한 반응물은 Fig. 3과 같이 나타났으며, 산을 함유한 polyol (No. 2와 No. 3)과 함유하지 않은 polyol(No. 1)에서의 촉매의 영향은 Fig. 4와 같이 나타났다. 즉 Fig. 3과 Fig. 4의 결과를 보면 산을 함유한 polyol No. 2의 수지에서는 촉매의 첨가효과는 적지만 산을 함유하지 않은 polyol No. 1에서는 촉매효과가 아주 크다는 것을 알 수 있었다.

Isocyanate기와 alcohol기와의 용액 중에서의 반응은 2차식으로 표시할 수 있다는 많은 연구 보고가 있었다[2-4].

Acrylic polyol과 biuret type의 isocyanate prepolymer와의 thin film 상태의 반응식도 2차식으로 설명하여 얻은 결과도 있다[8, 9].

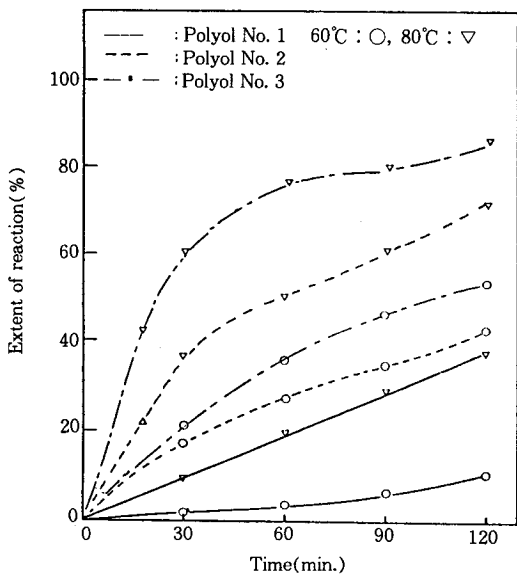


Fig. 1. The extents of reaction of NCO groups for polyol No. 1, No. 2 and polyol No. 3 without DBTL at 60°C and 80°C.

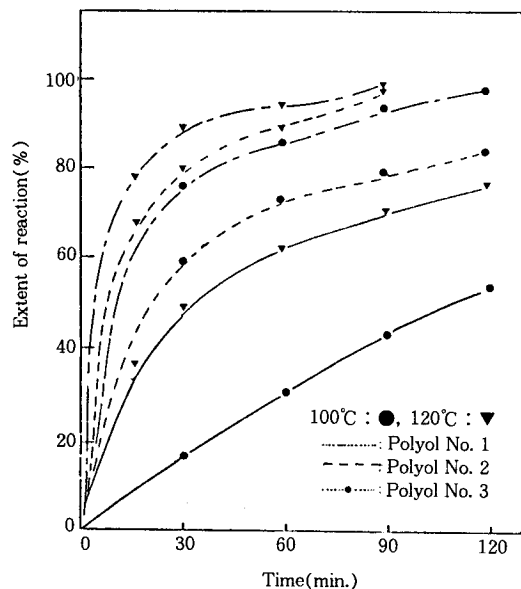


Fig. 2. The extents of reaction of NCO groups for polyol No. 1, No. 2 and polyol No. 3 without DBTL at 100°C and 120°C.

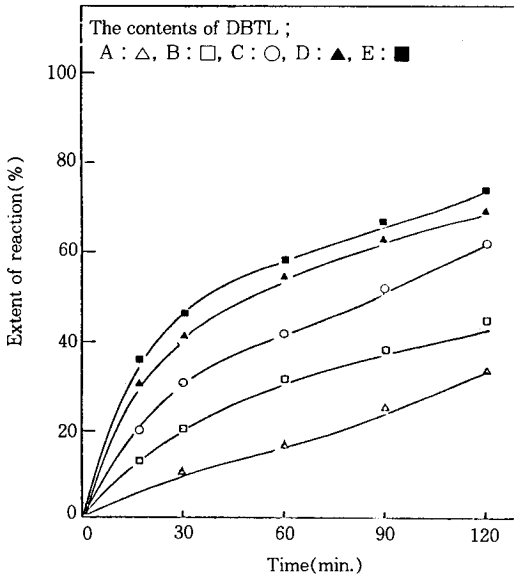


Fig. 3. The influence of DBTL contents on extent of reaction for polyol No. 1(not contain carboxylic acid) at 80°C.

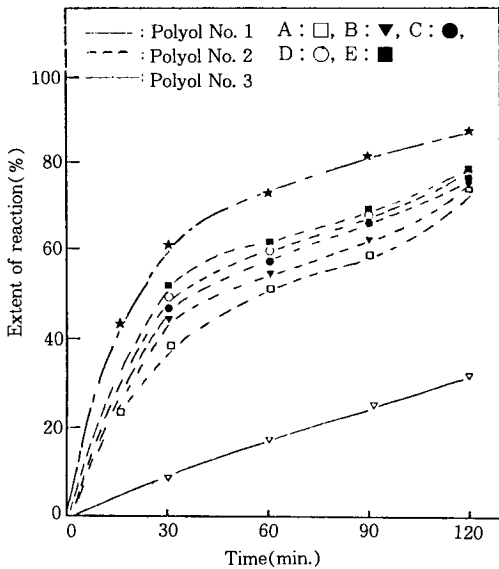


Fig. 4. The influences of carboxylic acid (for polyol No. 1, No. 2 and No. 3 without DBTL) and DBTL contents for polyol No. 2 on the extent of reaction at 80°C.

2차식으로는

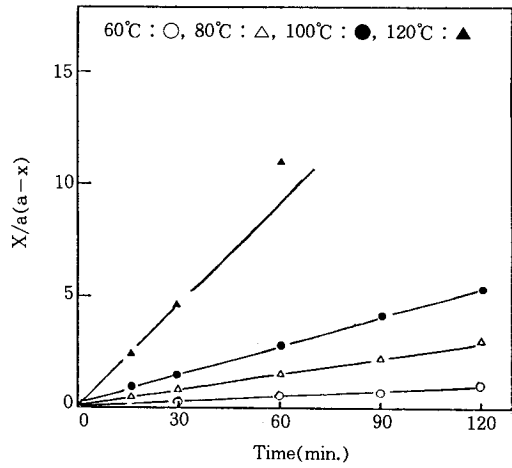


Fig. 5. The relation between $x/a(a-x)$ and time t (min.) for polyol No. 2 as different temperatures.

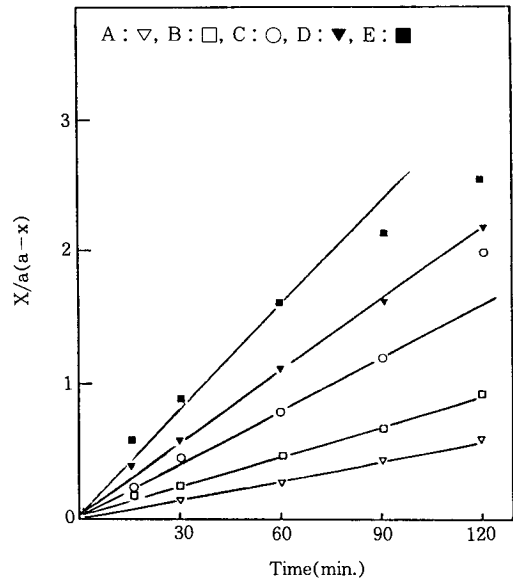


Fig. 6. The relation between $x/a(a-x)$ and time t (min.) for polyol No. 1 as different DBTL contents at 80°C.

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (2)$$

여기서

a : isocyanate의 초기농도,

b : polyol의 초기농도,

x: 반응한 isocyanate의 농도,
t: 시간(분)을 나타낸다.

(2)식에서 $NCO/OH=1.0(a=b)$ 의 경우에는

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (3)$$

이를 적분하면 다음 (4)식과 같이 된다.

$$kt = x/a(a-x) \quad (4)$$

(4)식의 관계가 성립하면 2차식이 성립한다고 볼 수 있다.

(4)식에 의하여 polyol No. 2의 경화온도에 대한 영향을 나타내면 Fig. 5와 같이 직선으로 나타나고, 경화온도 80°C에서의 polyol No. 1의 촉매첨가 효과에 대한 영향은 Fig. 6과 같이 거의 직선으로 나타나므로 2차식에 따른다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

Acrylic polyol과 지방족 isocyanate의 biuret 화합물과의 경화반응은 2차식에 따르며, 아크릴수지 중의 carboxylic acid의 함량이 반응속도에 미치는 영향은 아주 크며 isocyanate기에 대한 강한 촉매효과를 나

타내었다. Carboxylic acid를 함유하지 않은 acrylic polyol에 대한 DBTL의 촉매첨가효과는 크게 나타났지만 carboxylic acid를 함유한 acrylic polyol에는 DBTL의 첨가효과가 적게 나타났다.

참고문헌

1. 坂 和樹: 色材, **63**, 29-30(1990).
2. M. Shindo, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **49**, 169 (1983).
3. D. R. Bauer and R. A. Dickie, *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 289(1986).
4. E. Dyer, H. A. Taylor, S. J. Mason, and J. Samson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 4106(1949).
5. W. Hagen and K. Ueberreiter, *Macromol. Chem.*, **180**, 939(1979).
6. 小野寺典雄: 工業化學雜誌, **65**, 1249,(1962).
7. D. H. Klein and W. J. Elms, *J. Paint Technol.*, **43**, 68(1971).
8. W. C. Spitzer, *Official Digest*, **36**, 52(1964).
9. E. P. Squiller and J. W. Rosthauser, *Poym. Mater. Sci. Eng.*, **55**, 640(1986).