

電子線 硬化性 페놀-포름 알데히드 樹脂

邊衡直 · 朴完彬 · 成耆雄 · 崔奎碩*

韓國原子力研究所 放射線化學研究室
*漢陽大學校 工大 工業化學科

(1979년 2월 16일 접수)

Electron Beam Curable Phenol-Formaldehyde Resin

Hyung-Chick Pyun, Wan-Bin Park, Ki-Woung Sung and Kyu-Suck Choi*

Radiation Chemistry Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, Seoul, Korea
**Department of Industrial Chemistry, Hanyang University, Seoul, Korea*

(Received February 16, 1979)

要約: 노블락型 페놀-포름알데히드 樹脂를 合成하고 그 樹脂와 메타크릴산 글리시딜을 鹽化벤질 트리에틸 암모늄 觸媒下에서 反應시켜 얻은 prepolymer를 電子線 硬化시켰다. Dose rate 3 Mrad/sec에서 電子線 照射하였을때 약 2.5Mrad에서 硬化가 可能하였고 單位體 混合物는 3Mrad에서 硬化되었다. 酸素의 影響, prepolymer에 殘存하는 페놀性 水酸基가 電子線 硬化에 미치는 影響에 대해서 아울러 檢討하였다.

Abstract: The novolac type phenolic resins were synthesized and electron beam curing was carried out to the prepolymer obtained by the reaction of the phenolic resin and glycidyl meth acrylate in the presence of triethylbenzyl ammonium chloride. When the prepolymer and its mixtures with monomers were irradiated using electron beams at a dose rate of 3 Mrad/sec, the curing were completed at a dose 2.5 and 3 Mrad respectively. The effects of oxygen and that of hydroxyl group in the prepolymer on electron beam curing were also examined.

緒 論

最近 塗料 및 塗裝技術이 進步하고 塗裝工程의 高速化, 塗膜의 高性能化가 要求됨에 따라

電子線 加速器에 의한 塗裝法이 注目을 끌게 되었다.

電子線 加速器에 의한 硬化方法은 原理的으로 是 放射線 重合에 基礎를 두고 있고 그 塗料는

라디칼 生成 G值가 높은 不飽和 prepolymer와 비닐系 單位體 混合物로 構成되어 있으며 그 目的에 따라 특별히 設計된 樹脂 組成物을 사용하고 있다.

放射線 硬化性 塗料로 사용되는 prepolymer에 관하여 지금까지 發表된 論文 및 特許를 綜合하여 보면 不飽和 폴리에스테르系^{1~4}, 不飽和 아크릴系⁵, 에폭시비닐 에스테르系^{6~10}, 비닐우레탄系^{11~12}, 아릴系^{14~15}, 아크릴變性 siloxane系¹⁶, 不飽和 헤테로고리 化合物系^{17~18}等 여러 種類가 報告되어 있다.

그러나 페놀-포름알데히드 樹脂系의 prepolymer 및 이것의 電子線 硬化에 대한 研究는 發表된 바 없다. 따라서 本 實驗에서는 노불락型 페놀-포름알데히드 樹脂를 메타크릴산 글리시딜로 變性시켜 prepolymer를 合成하고 그 自體 또는 單位體 混合物의 電子線 硬化에 대해서 檢討하였다.

實 驗

試藥 및 試料

페놀 및 포름알데히드, Merck 劑의 合成用 試藥을 사용하였다. 포름알데히드는 35wt. % 水溶液이며 메탄올의 含有量은 10%이다.

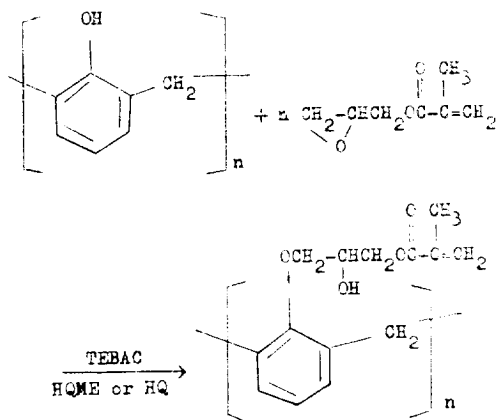
메타크릴산 글리시딜(GMA), 스티렌 및 아크릴산 에틸은 Merck 劑 合成用 試藥을 각각 減壓 蒸溜하여 사용하였다.

鹽化벤질 트리에틸 암모늄(TEBAC), 鹽化벤질 3.27, 트리에틸 아민 3.43, 초산에틸 1.14, 디메틸 포름아미드 2.8의 重量比로 섞어 1시간 동안 還流시킨 후 과량의 벤젠으로 씻어내어 減壓乾燥하여 사용하였다¹⁹.

노불락型 페놀-포름알데히드 樹脂의 合成 : 초산亞鉛(페놀에 대해서 1wt. %) 또는 鹽酸 觸媒下에 페놀과 포름알데히드의 混合物를 1~2시간 정도 還流시킨 후 물을 싸이폰으로 除去한 후 反應溫度를 150°C까지 上昇시켜 縮合시켰다. 反應終了후 다시 물을 除去한 후 160°C, 25mm Hg에서 未反應 페놀을 除去하였다²⁰.

GMA 變性 페놀-포름알데히드 樹脂(prepolymer)의 合成 : 溫度計, 攪拌裝置, 냉각기가 부착

된 1l 容量의 樹脂 合成用 反應器에 페놀-포름알데히드 樹脂를 넣고 이것을 100°C로 유지된 恒溫水構中에 넣어 녹인 다음 TEBAC와 GMA 및 熱重合 禁止劑 HQ(hydroquinone) 또는 HQME(hydroquinone monomethyl ether)를 加하여 攪拌하면서 反應시켰으며 그 反應式은 아래와 같다.



反應程度는 피리딘-鹽化피리딘法²¹으로 未反應 에폭시 含量을 測定하였다.

粘度의 測定 : Cannon-Fenske 粘度計를 사용하여 25°C에서 24% (w/w) n-부탄올 溶液中에서 測定 하였으며 다음 式에 의하여 求하였다²⁰.

$$\eta_{sp}^{24} = \frac{\Delta t}{t} = \frac{\text{flow time of solution} - \text{flow time of pure solvent}}{\text{flow time of pure solvent}}$$

(t ; 落下時間(秒))

電子線 硬化 및 照射試料의 調製 : 試料의 硬化에 있어서는 ICT型 電子加速器(300Kev, 25 mA)를 사용하여 線量率 3 Mrad/sec에서 1回 通過時에 0.5Mrad의 照射量이 되도록 콘베이어 速度를 조절한 후 所要線量까지 反復照射하였다. 試料는 미리 秤量한 50×50×0.2mm 크기의 알루미늄 板上에 樹脂液을 부어 폴리에틸렌 필름으로 덮은 다음 두께 약 0.15mm로 하였다.

겔分率의 測定 : 照射된 試料를 알루미늄板과 함께 200 mesh stainless gauze에 싸서 過量의 메틸에틸 케톤으로 48시간 끓여서 溶分(sol fraction)을 抽出한 다음 減壓下, 50°C에서 溶劑를 完全히 除去한 후 殘留量으로 겔分(gel fraction)

Table I. Synthesis of Phenolic Resins at Various Conditions.

Sample number	Phenol/formaldehyde mole ratio	Catalyst	Initial pH	Reflux time (hr)	Condensation time (hr)	n_D^{25}
1	2 : 1	Zinc acetate	3.5	2	1	1.861
2	2 : 1	Zinc acetate	3.6	2	4	1.611
3	2 : 1	HCl	3.0	2	3	1.819
4	2 : 1	HCl	0.5	2	1	2.019
5	1 : 0.8	HCl	0.5	1.5	1	9.079

을 求하였다.

實驗結果 및 考察

電子線 硬化性 prepolymer 의 合成.

페놀과 포름알데히드의 물비, 촉媒의 種類, pH, 反應時間을 달리함으로써 粘度가 서로 다른 노불락型 페놀-포름알데히드 樹脂를 合成하고 그 結果를 Table I 에 나타내었다.

合成된 樹脂는 未黃色 透明(No. 3, 4, 5) 또는 不透明(No. 1, 2)한 것으로 常溫에서 半固相(No. 1, 2, 3, 4) 또는 固相(No. 5)이었다.

이 樹脂들을 사용하여 電子線 硬化性 prepolymer 를 合成할 目的으로 이들 樹脂와 GMA 를 TEB-

AC 촉媒 存在下에 反應시켜 본 結果는 다음과 같다.

粘度가 큰 樹脂(No. 5)와의 反應에 있어서는 合成時 樹脂가 GMA 에 完全溶解되지 않으므로 合成이 困難하였고 초산亞鉛 촉媒 存在下에 合成한 樹脂(No. 1, 2)와의 反應에 있어서는 反應後 30분만에 즉시 固化 함으로써 더 이상 反應을 進行시킬 수 없었다. 따라서 次後 實驗에 있어서는 이 反應溫度에서 固化가 쉽게 일어나지 않으며 GMA 와의 相溶性이 좋은 樹脂(No. 4)만을 택하였다. 이 樹脂를 GMA 로 變性하여 prepolymer 를 合成할때의 樹脂와 GMA 의 比率 또는 重合禁止劑가 反應途中 固化에 미치는 影響을 檢討하여 보면 Table II 와 같다.

대체적인 傾向은 樹脂와 GMA 의 比가 클수록 HQ 보다는 HQME 을 사용할 때가 固化하기 어렵다는 것을 알수 있었다. E. Masuhara 等²²은 TEBAC 촉媒存在下에 페놀과 GMA 의 附加反應에서 페놀과 GMA 의 물비를 1.1 : 1로 하여 反應시켰을 때 副生成物이 적다고 報告하고 있는데 本實驗 結果에 의하면 페놀-포름알데히드 樹脂를 사용할 때도 樹脂中 水酸基와 GMA 의 에폭시基의 比가 1.1 : 1 일때 이들간의 反應이 가장 順調롭게 進行됨을 알 수 있었다.

合成된 prepolymer(No. 5)는 비닐系 單位體와 相溶性도 좋으며 未黃色을 띠며 透明하였다.

prepolymer 및 그의 單位體 混合物의 電子線 硬化

페놀-포름알데히드樹脂(No. 4)의 水酸基와 GMA 의 에폭시基의 比를 1.1 : 1의 比로 하여 反應시켜 얻어진 prepolymer 의 에폭시 含量을 Table III 에 나타내었다.

Table II. Reaction Conditions and Gelation Time in The Synthesis of GMA Modified Phenolic Resin.

No.	The ratio of hydroxyl group to epoxy group	TEBAC (wt. %)	Inhibitor (ppm)	Gelation time(hr)
1	1 : 1	0.5	—	0.5
2	1.1 : 1	1	HQ 1000	2.5
3	1.05 : 1	1	HQME 50	2.5
4	1 : 1	1	HQ 1000	0.6
5	1.1 : 1	1	HQME 50	>3.0

TEBAC : Triethylbenzyl ammonium chloride

HQ : Hydroquinone

HQME : Hydroquinone monomethyl ether

Table III. The Properties of Prepolymers.

Prepolymer No.	A	B	C
Epoxy content (eq/100g)	0.053	0.041	0.076
Conversion %	83.4	87.2	76.3

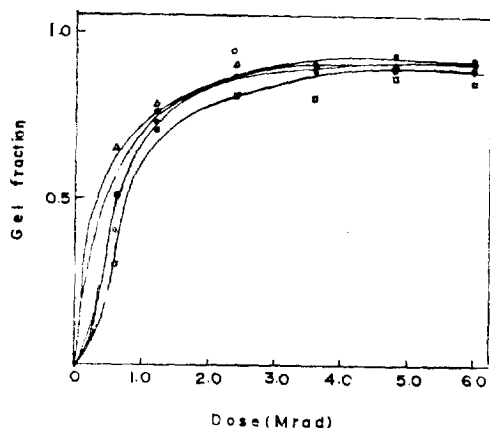


Figure 1. Electron beam curing of prepolymers containing different epoxy content in different atmosphere.

○ : prepolymer A in oxygen free atmosphere, □ : prepolymer B in oxygen free atmosphere, △ : prepolymer C in oxygen free atmosphere, ● : prepolymer A in air atmosphere.

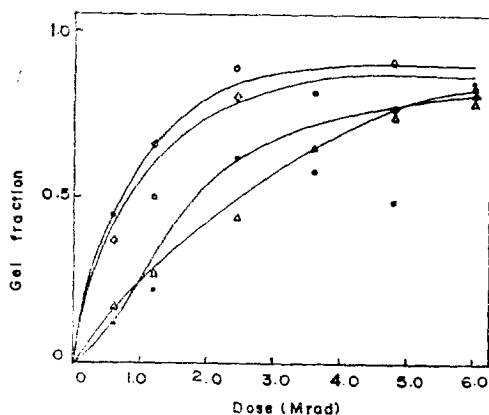


Figure 2. Electron beam curing of prepolymer/styrene (7/3) mixtures in different atmosphere.

○ : prepolymer A in oxygen free atmosphere, ◇ : prepolymer B in oxygen free atmosphere, △ : prepolymer C in oxygen free atmosphere, ● : prepolymer A in air atmosphere.

附加反應 初期의 에폭시 含量이 0.32 内外인 것을 고려하면 反應率 76~87%인 것을 나타낸다.

Fig. 1에 나타난 바와같이 prepolymer A, B,

C를 空氣를 차단하고 電子線 硬化시켰을 때 이 範圍의 反應率에서는 反應率에는 關係없이 약 2 Mrad에서 硬化되었고 prepolymer A를 空氣中 硬化시켰을 때와 차폐하였을 때와의 硬化速度는 差異를 볼 수 없었는데 이것은 prepolymer의 被膜이 半固相이므로 空氣中 酸素의 침투가 어렵기 때문이라 생각된다.

그러나 prepolymer A, B, C를 각각 重量比로 prepolymer와 스티렌 7:3 混合物을 각각 電子線 硬化시켰을 때 (Fig. 2) prepolymer 單獨의 경우보다는 硬化가 늦음을 알 수 있었고 prepolymer A의 混合物을 空氣中 硬化시켰을 때 硬化率이 低下되는 것으로 보아 酸素의 影響을 받음을 알 수 있었다. 또한 prepolymer 중 에폭시 含量이 增加할수록 硬化速度가 늦음을 알 수 있었는데 이것은 prepolymer 中에 含有하고 있는 未反應 페놀성 水酸基가 電子線 硬化時에 重合을 抑制하는 것으로 생각된다. 熱硬化時에 페놀성 水酸基의 影響에 대해서는 森永綠等²³의 報告에 의하면 아릴 에테르화 노볼락型 樹脂의 熱硬化에 있어서 페놀성 水酸基가 라디칼 重合을 抑制한다고 알려져 있다.

prepolymer에 殘存하는 페놀성 水酸基가 硬化速度에 미치는 影響을 檢討하기 위해 prepoly-

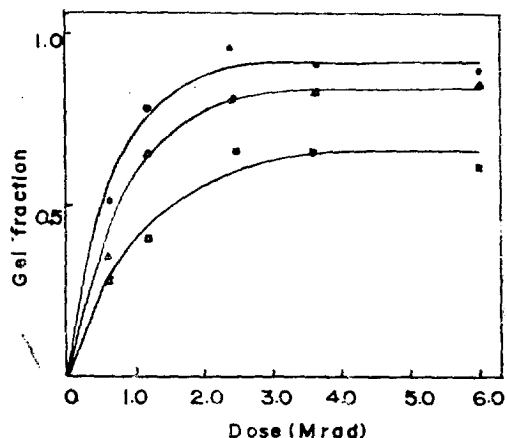


Figure 3. The effect of phenolic resin added on electron beam curing of the prepolymers in oxygen free atmosphere.

○ : prepolymer A, △ : prepolymer A/resin (9/1) mixture, □ : prepolymer A/resin (8/2) mixture.

mer A에 페놀-포름알데히드 樹脂(Table. 1에서 No. 4)를 重量比로 9:1, 8:2의 比率로 混合 添加하여 硬化시킨 結果를 Fig. 3에 나타내었다.

樹脂의 含量이 클수록 硬化速度는 늦어지고 硬化率이 低下됨을 알 수 있었으며 添加한 樹脂는 硬化에 참여하지 않는다는 事實을 고려한다 해도 그 이하로 硬化率이 減少됨을 알 수 있었는데 이것은 페놀-포름알데히드 樹脂中の 페놀性 水酸基에 起因되는 것으로 풀이되며 森永綠 등이 記述한 바와 잘 一致한다.

引 用 文 獻

1. A. S. Hoffman and D. E. Smith., *Modern Plastics*, **43**, 111 (1966).
2. A. S. Hoffman et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **9**, 158(1970).
3. M. Blin and G. Gaussens., "Large Radiation Sources for Industrial Processes", 499, IAEA vienna (1969).
4. G. J. Pietsch., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **9**, 149 (1970).
5. J. D. Nordstrum and J. E. Hinsch, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **9**, 155 (1970).
6. S. S. Labana et al., *J. Paint Technol.*, **43**, 77 (1971).
7. M. Gotoda et al., *JAERI Report*, **5029**, 105 (1974).
8. M. Gotoda et al., *JAERI Report*, **5029**, 114 (1974).
9. M. Gotoda et al., *JAERI Report*, **5030**, 125(1975).
10. M. Gotoda et al., *JAERI Report*, **5030**, 136 (1975).
11. Ford Motor Co., Belg. Pat., 693,267 (1967).
12. The Brien Corporation. British Pat., 1,147,732.
13. PPG Industries, Inc, U. S. Pat., 3, 471,386 (1969).
14. CIBA AG, Swiss Pat., 517.791.
15. M. Gotoda et al., *JAERI Report*, **5022**, 103 (1969).
16. Ford Motor Co., British Pat., 1,145,096.
17. CIBA-GEIGY AG, Swiss Pat., 10123/71 (1971).
18. CIBA-GEIGY AG, Swiss Pat., 12079/71 (1971).
19. Japan Pat., 21,022 (1966).
20. D. A. Fraser et al., *J. Appl. Chem*, **7**, 677 (1957).
21. Gordon M. Kline (ed.), 'Analytical Chemistry of polymers', Part I, p.139, Interscience Publisher Inc., N. Y., U. S. A. (1963).
22. E. Masuhara et al., *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* **33**, 52 (1975).
23. 森永綠等, 高分子化學, **22**, 618 (1965).