

電子線 硬化性 p-t-부틸페놀-포름알데히드 樹脂

邊衡直 · 朴完彬 · 金基燁 · 崔奎碩*

韓國原子力研究所 放射線化學研究室

*漢陽大學校 工科大学 工業化學科

(1979년 2월 2일 접수)

Electron Beam Curable p-t-Butylphenol —Formaldehyde Resin

Hyung-Chick Pyun, Wan-Bin Park, Ki-Yup Kim
and Kyu-Suck Choi*

*Radiation Chemistry Laboratory, Korea Atomic Energy
Research Institute, Seoul, Korea*

**Department of Industrial Chemistry, Hanyang
University, Seoul, Korea*

(Received February 2, 1979)

要約: 本研究에서는 p-t-부틸페놀-포름알데히드樹脂에 메타크릴산 글리시딜을附加시켜 電子線 硬化性 prepolymer를 合成하여 電子線照射를 하였으며 또 이 prepolymer에 여러가지의 비닐化合物들을 添加한 混合物을 電子線照射하여 硬化시켰다.

附加에 의한 prepolymer의 合成反應은 鹽化 벤질 트리에틸 암모늄을 觸媒로 하고 溶媒없이 進行시켰을때 1次反應에 해당하였다. 이 prepolymer를 線量率 3 Mrad/sec에서 電子照射시킬 때 照射線量 2Mrad에서 硬化가 可能하였다.

Prepolymer에 몇가지의 비닐化合物 30%를 添加한 混合物들을 電子線照射한 結果, 凝胶化速度는 메타크릴산 2-에틸헥실 <스티렌 <아크릴산부틸 <아크릴산에틸의 順으로 增加하였다.

Polyethyleneglycol dimethacrylate를 prepolymer에 混合하여 電子線硬化시킬 경우, 1 Mrad의 照射線量에서는 dimethacrylate 含量이 10%일 때 最高의 凝胶分率을 나타내나 線량이 增加할수록 高濃度 範圍에서 나타났다. 重合도가 다른 dimethacrylate의 prepolymer와의 混合物을 電子線照射한 結果 重合도가 增加하면 凝胶化 速度도 增加하였다.

Abstract: In this paper electron beam-curable prepolymers were prepared by the addition reaction of p-t-butylphenol formaldehyde resin with glycidyl methacrylate, and electron beam curing was studied for the prepolymers and their mixtures of several kind of vinyl monomers. When the reaction was carried out in the presence of triethylbenzyl ammonium chloride

catalyst without solvent, the rate of the addition reaction obeyed first-order kinetics. Electron beam-curing was carried out at a dose rate of 3 Mrad/sec. It was found that the prepolymer could be cured at a dose of 2 Mrad and when the mixtures of prepolymers containing 30% monomer, the rate of gel formation increased in the order 2-ethyl hexyl methacrylate < styrene < butyl acrylate < ethyl acrylate. In the curing of the mixtures of prepolymer with polyethylene glycol dimethacrylates, maximum gel formation was observed at 10% monomer content at a dose 1 Mrad. However, maximum gel formation was observed at higher monomer content as the total dose increased. In this case the rate of gel formation increased with the increase in the degree of polymerization of the polyethylene oxide fraction of the polyethyleneglycol dimethacrylate.

緒 論

前報¹⁾에서는 페놀-포르말데히드樹脂를 메타크릴酸 글리시딜과 反應시키고 그에 대한 電子線硬化에 대하여 報告하였다.

이 메타크릴酸 變性 페놀-포르말데히드樹脂는 prepolymer에 많은 不飽和基의 導入이 可能하고 임의로 官能基의 濃度를 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다. 따라서 本報에서는 페놀-포르말데히드樹脂에 비해 硬化物의 特性과 비닐系 單位體에 대한 溶解性, 油溶性 등이 우월할 것으로 期待되는 p-t-부틸 페놀-포르말데히드樹脂를 메타크릴酸 글리시딜로 變性시키고 그에 대한 電子線硬化에 대해서 檢討하였다.

實 驗

試藥 및 試料의 合成

p-t-부틸페놀 및 포르말데히드 : Merk製 試藥을 각각 사용하였는데 포르말데히드의 메타놀의 含有量은 10% 이다.

메타크릴酸 글리시딜(GMA), 아크릴酸 에틸(EA), 스티렌(St), 아크릴酸 부틸(BA), 2-ethyl hexyl methacrylate (HEMA)는 각각 Merck製 合成用 試藥을 減壓蒸溜하여 사용하였다.

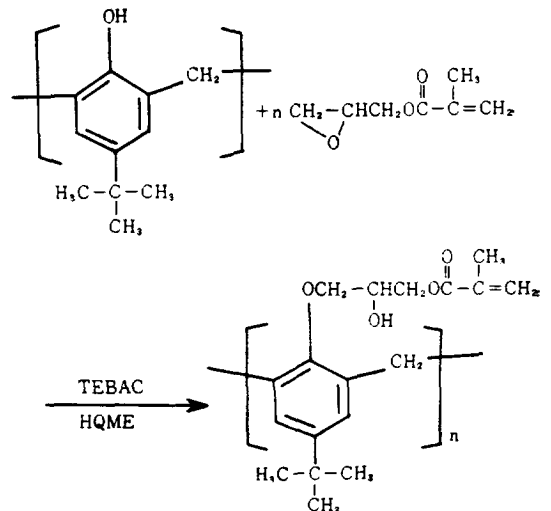
Ethyleneglycol dimethacrylate (PEGMA 1G) tetraethyleneglycol dimethacrylate (PEGMA 4G), tetradecaethylene glycol dimethacrylate (PEGMA 14G)는 日本 新中村 化學工業社 市販品을 사용하였으며 PEGMA 1G와 PEGMA 4G는

알칼리 정제후 無水鹽化 칼슘에 乾燥시킨 후 사용하였다.

鹽化 벤질 트리에틸 암모늄(TEBAC): 鹽化벤질 3.27g, 트리에틸 아민 3.43g, 아크릴酸 에틸 1.14g, 디메틸 포르아미드 2.8g의 比로 섞어 1 시간 동안 還流시킨 후 과량의 벤젠으로 씻어내어 減壓乾燥하여 사용하였다²⁾.

p-t-부틸페놀 포르말데히드樹脂의 合成: 鹽酸觸媒下(pH 0.5)에서 p-t-부틸페놀과 포르말데히드의 몰비를 2:1로 하고 2 시간 동안 還流시킨 후 물을 사이폰으로 除去한 다음 反應溫度를 150°C까지 上昇시켜 縮合시키고 反應終了後 다시 물을 除去한 후 사용하였다. 前報와 같은 방법으로 測定한 合成된樹脂의 粘度, η_{sp} 는 1.968이었다.

GMA 變性 p-t-부틸페놀-포르말데히드樹脂



(prepolymer)의 합성 : 온도計, 攪拌裝置, 냉각기가 부착된 Pyrex製 樹脂合成用 反應器를 사용하여 恒溫水槽中에서 GMA와 GMA에 대해 1000 ppm의 hydroquinone monomethyl ether(HQME)를 넣고 100°C로 加熱한 다음 TEBAC 및 樹脂를 加하여 위와 같은 反應式에 의거 合成하였다.

反應程度는 鹽化피리딘-피리딘法³으로 未反應 에폭시 含量을 測定하여 求하였다.

電子線硬化 및 照射試料의 調製 : ICT型 電子加速器(300KeV, 25mA)를 사용하여 線量率 3 Mrad/sec에서 콘베어 操作으로 所要線量까지 反復照射하였고 콘베어의 속도는 1回 通過時 0.5 Mrad의 照射量이 되도록 調節하였다.

照射用試料는 미리 秤量한 50×50×0.2mm 크기의 알루미늄 板에 樹脂液을 부어 폴리에틸렌 필름으로 덮은 다음 두께 약 0.15mm로 하였다.

질分率의 測定 : 照射試料를 알루미늄 板과 함께 200 mesh stainless gauze에 싸서 過量의 메틸 에틸케톤으로 48시간 끓여서 溶分을 抽出한 후 減壓下, 50°C에서 溶劑를 完全 除去한 후 求하였다.

實驗結果 및 考察

電子線硬化性 prepolymer의 合成

Epoxide와 페놀類와의 反應에 대해서는 L. Shechter⁴, K. Uno⁵, E. Masuhara⁶, D. R. Boyd⁷, M. Yoshino⁸, 酒井^{9,10} 등의 研究가 報告된바 있다. 특히 L. Shechter 등은 페놀과 페닐글리시딜 에테르를 KOH 觸媒 存在下에서 행하고 이 反應이 1次反應에 해당한다는 것을 報告한 바 있다.

여기서 前報에서와 같이 樹脂중에 포함하고 있는 水酸基와 GMA의 에폭시基의 物比를 1.1 : 1로 하고 HQME와 전체의 1 wt. %의 TEBAC를 加하고 反應溫度를 78°C, 90°C, 100°C로 變化시키면서 反應時間에 따른 에폭시 含量의 變化를 Fig. 1에 나타내었다.

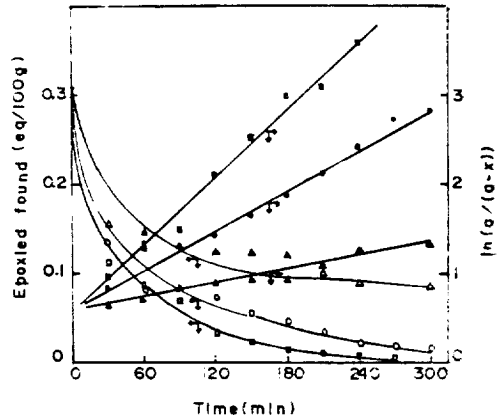


Figure 1. Reaction of phenolic resin with GMA at various temperature (Δ : 78°C, $\circ$: 90°C, $\square$: 100°C). Phenolic resin: 60.2g, GMA: 47.3g, HQME: 0.047g, TEBAC: 1.075g. The black symbols designates the first order plots of the reaction for GMA.

附加反應 初期에서는 反應이 급격히 進行되어 反應溫度 100°C에서는 5시간 이내에 反應이 完結되었고 이것을 1次速度式에 의거하여 plot 하면 直線關係를 나타내어 L. Shechter 등의 實驗結果와 一致하였다. 각 溫度에 따른 反應速度定數는 각각 $2.54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (78°C), $7.30 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (90°C), $12.59 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (100°C) 이었고 이때의 Arrhenius plot으로부터 얻어진 活性化 에너지는 20.7kcal/mol이었다.

또한 反應溫度 90°C에서 樹脂의 水酸基와 GMA의 에폭시基의 物比를 1.1 : 1로 하고 HQME를 加하여 觸媒인 TEBAC의 濃度를 전체의 0.5, 1, 2wt. %로 變化시키면서 反應時間에 따른 에폭시 含量의 變化를 檢討한 結果를 Fig. 2에 나타내었다.

TEBAC의 濃度가 增加함에 따라 反應速度는 빨라지며 한편 無觸媒下에서도 상당한 量의 反應이 進행됨을 알 수 있었다. 그러나 無觸媒下에서는 反應液이 不透明하여 prepolymer로서는 不適合하다고 생각되어 이것의 電子線硬化에 대해서는 取扱하지 않았다. 역시 1次速度式에 의거하여 plot 하면 直線關係를 나타내며 이때의 反應速度定數는 각각 $5.14 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (0.5%), $7.30 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (1%), $10.79 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (2%) 이

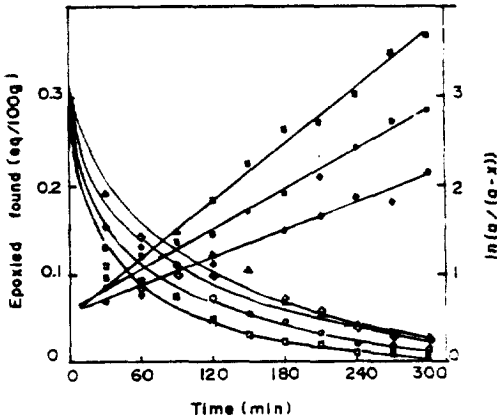


Figure 2. Reaction of phenolic resin with GMA at various catalyst concentrations at 90°C (Δ : none, $\diamond$: 0.5%, $\circ$: 1%, $\square$: 2%). Phenolic resin: 60.2g, GMA: 47.3g, HQME: 0.047g. The black symbols designates the first order plots of the reaction for GMA.

었다.

Prepolymer와 그의 單位體 混合물의 電子線硬化

骨格中에 서로 다른 不飽和基 濃度를 갖는 prepolymer를 合成하기 위해 樹脂의 水酸基와 GMA의 에폭시基의 物比를 각각 1.1:1 (prepolymer I) 또는 1.1:0.5 (prepolymer II)의 比로 하여 HQME를 加하고 전체의 1wt. %의 TEBAC를 加하여 100°C에서 5시간 反應시켜 얻어진 prepolymer를 電子線照射하여 Fig. 3과 같은 結果를 얻었다.

Prepolymer I과 II 모두 1Mrad까지는 젤分率이 照射線量과 함께 急激히 增大하나 그 이상에서는 별로 增大하지 않으며 특히 prepolymer II의 경우 照射線量 1Mrad 이상에서는 젤分率이 같은 照射量에 있어서 prepolymer I의 약 70%에도 미달하였다. 이것은 prepolymer 合成時에 GMA의 부족으로 附加反應이 일어나지 않은 低分子量의 樹脂의 存在는 硬化反應에 參與할수 없다는 사실과 한편으로는 前報에서와 같이 prepolymer 중에 殘存하는 페놀性 水酸基의 重合抑制가 젤分率의 低下의 原因이 되는 것으로 思慮된다.

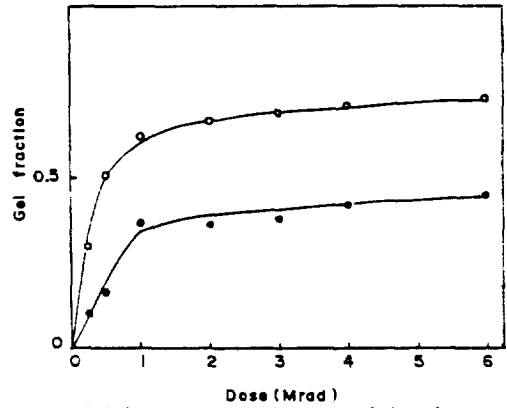


Figure 3. Gel formation as a function of dose for prepolymers. Prepolymer I ($\circ$): hydroxyl group/epoxy group=1.1/1, prepolymer II ($\bullet$): hydroxyl group/epoxy group=1.1/0.5. Dose rate: 3 Mrad/sec.

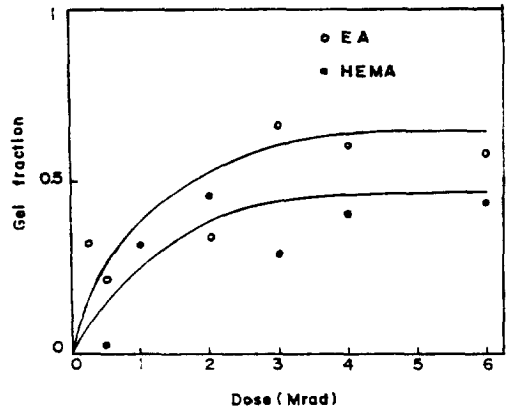


Figure 4. Gel formation as a function of dose for prepolymer II/monomer (7/3, w/w) mixtures. Prepolymer II: hydroxyl group/epoxy group=1.1/0.5. Dose rate: 3 Mrad/sec.

Prepolymer II와 單位體로서 EA, 또는 HEMA의 7:3 混合物를 電子線照射 시킬때 (Fig. 4) EA경우는 prepolymer II보다 높은 젤分率을 얻을수 있었으며 prepolymer 사이의 重合 보다는 單位體와의 共重合이 容易하다는 것을 알수 있었다. 또한 HEMA보다는 EA를 單位體로 사용 할때가 높은 轉化率을 나타내어 EA쪽이 電子線에 대한 感受性이 높은 것을 알수 있었다. 여기서 젤分率이 매우 山만하게 나타난 것은 前報에서 페놀性 水酸基가 含有되어 있는

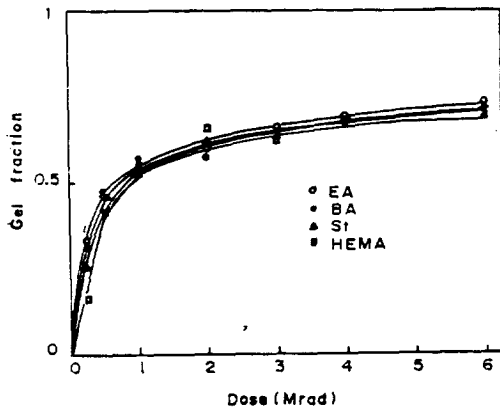


Figure 5. Electron beam curing of prepolymer I/monomer (7/3, w/w) mixtures. Prepolymer I: hydroxyl group/epoxy group=1.1/1. Dose rate: 3 Mrad/sec.

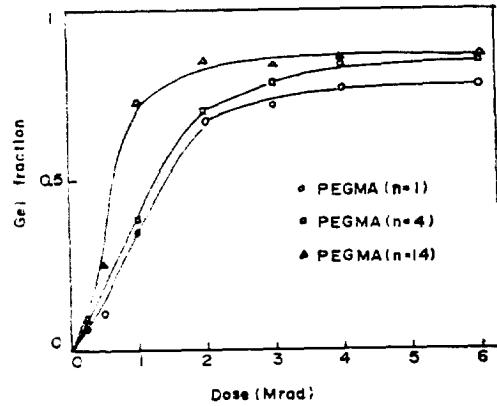


Figure 6. Electron beam curing of prepolymer I/monomer (7/3, w/w) mixture. Prepolymer I: hydroxyl group/epoxy group=1.1/1. Dose rate: 3 Mrad/sec.

Table I. Effect of Monomer Concentration on Gel Percent in Electron Beam Curing of Prepolymer I and Monomer Mixtures. Dose Rate: 3 Mrad/sec.

Wt. ratio monomer/prepolymer		0/10	1/9	3/7	5/5
Dose (Mrad)	Monomer				
PEGMA (n=1)	1	62.76	65.04	34.78	18.18
	2	66.83	71.75	67.92	64.70
	3	68.14	74.25	71.42	61.29
PEGMA (n=4)	1	62.76	67.69	38.59	19.04
	2	66.83	74.19	70.37	75.00
	3	68.14	75.12	78.84	86.66
PEGMA (n=14)	1	62.76	72.03	73.48	—
	2	66.83	76.21	85.07	74.54
	3	68.14	78.24	82.60	86.27

prepolymer와 單位體 混合물의 電子線 硬化時의 結果와 같이 殘存하는 페놀성 水酸基의 重合抑制에 의한 것으로 推測되나 確실한 것은 檢討치 못하였다.

Prepolymer I 과 각종 비닐系 單位體를 重量 比로 7:3으로 一定하게 混合물을 만들고 電子線 照射하여 각 混合물의 反應性에 대해서 檢討 하였다(Fig. 5).

겔化速度는 prepolymer 單獨의 照射時와 比較 할때 뚜렷한 差異는 없고 低線量에서는 EA>BA >St>HEMA 順으로 빠름을 알 수 있었는데 이

것은 Gotoda等¹¹의 epoxy acrylate와 單位體 混合물의 電子線 硬化時와 같은 結果이다.

한편 單位體로서 PEGMA 1G, 4G, 14G 즉 分子內의 polyethyleneglycol의 重合도가 1, 4, 14인 것을 각각 prepolymer I 과 7:3 混合물을 電子線 照射시켰을 때 (Fig. 6) prepolymer 單獨의 照射時 보다는 低線量에서는 겔化速度가 늦으나 (Fig. 3 參照) 高線量에서는 prepolymer보다 높은 겔分 率을 얻을 수 있었으며 polyethyleneglycol의 重合도가 增加할수록 겔化速度는 增加하는 傾向 을 나타내어 前報¹² 또는 PEGMA 單獨의 電子線

照射에서 얻은 결과¹³와 같았다. 여기서 prepolymer I 과 PEGMA의 混合比率는 重量比이므로 PEGMA의 重合도가 增加할수록 全體의 不飽和基 濃도가 減少함에도 불구하고 빠른 凝胶化速度를 나타내는 것을 보면 不飽和基 濃도보다는 重合도가 커짐에 따라 混合物 全體의 粘度가 增加하므로 이에 대한 凝胶效果가 凝胶速度에 더 큰 因子가 됨을 推則할수 있었다.

單位體와 prepolymer I의 混合比를 變化시키면서 PEGMA의 重合도에 따라 각각 1, 2, 3 Mrad를 電子線照射시켰을 때의 結果는 Table I과 같다.

대체적인 傾向을 보면 低線量에서는 單位體와 prepolymer I의 比가 1:9 일때 最大의 凝胶分率을 나타내고 있고 單位體의 濃도가 增加할수록 凝胶分率이 減少됨을 알수 있었다. 따라서 低線量에서는 prepolymer間的 重合보다는 PEGMA와의 共重合이 容易하다는 것을 나타내며 高單位體濃도 部分에서는 不飽和 폴리에스테르¹⁴의 電子線 硬化時와 같이 溶液의 粘度減少에 의한 凝胶分率의 低下로 생각된다.

그러나 高線量에서는 이와 반대로 單位體의 濃도가 클수록 凝胶分率이 增加함을 알수 있었는데 이것은 prepolymer間的 重合 또는 prepolymer와 單位體와의 共重合과 더불어 디비닐 化合物인 單位體 間的 重合이 일어나는데 起因되는 것으로 생각된다. 한편 同一 濃도에서는 照射線量이 增加하면 凝胶分率이 增加하며 同一線量에서는 PEGMA의 重合도가 增加할수록 높은 凝胶分率을 나타내었다.

引用 文 獻

1. 邊衡直等, 本誌, 3, 136 (1979).
2. *Japan Pat.*, 21, 022 (1966).
3. R. E. Burge, Jr. and B. P. Geyer, "High Polymers", Vol. 12, Part. 1, 139, Gordon M. Kline, Interscience Publishers Inc, N. Y., U. S. A., (1963).
4. L. Shechter et al., *Ind. Eng. Chem.*, 48., 86 (1956).
5. K. Uno et al., *J. Polymer Sci., Part A-1*, 5, 2311 (1967).
6. E. Masuhara et al., *Youki Kasei Kagaku Kyokaishi* 33, 52 (1975).
7. D. R. Boyd and E. R. Marle, *J. Chem. Soc.*, 105, 2117 (1914).
8. M. Yoshino et al., *J. Paint Technol.*, 44, 116 (1972).
9. S. Sakai et al., *Kogyo Kagaku Zasshi*, 66, 51 (1963).
10. S. Sakai et al., *Kogyo Kagaku Zasshi*, 66, 355 (1963).
11. M. Gotoda et al., *JAERI Report*, 5029, 114 (1974).
12. 邊衡直等, 大韓化學會誌, 21, 284 (1977).
13. T. Okada et al., *JAERI Report*, 5030, 77 (1975).
14. A. S. Hoffman et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 9, 158 (1970).