

電子線硬化性 아크릴 樹脂

邊衡直 · 朴完彬*

韓國에너지研究所

*釜山産業大 化學科

(1982년 4월 6일 접수)

Electron Beam Curable Acrylic Resin

Hyung-Chick Pyun and Wan-Bin Park*

Korea Advanced Energy Research Institute, Seoul, Korea

**Department of Chemistry, Busan Sanup University, Busan, Korea*

(Received April 6, 1982)

要約 : Methyl methacrylate-glycidyl methacrylate 共重合體와 methacrylic acid 를 附加反應시켜 電子線硬化性 prepolymer를 合成하고 Prepolymer와 여러가지 비닐系單量體 混合物의 電子線硬化에 대해서 檢討하였다. N,N-dimethyl formamide 溶媒中 triethylbenzyl ammonium chloride 觸媒 存在 下에서 反應시켰을 때 反應은 1次反應에 해당하였다. 電子線硬化에 있어서의 prepolymer의 硬化速度는 prepolymer와 單量體混合物 보다는 늦다. Prepolymer와 polyethyleneglycol dimethacrylate 混合物의 電子線照射에서 硬化速度는 polyethyleneglycol dimethacrylate 중 polyethylene oxide의 重合도가 增加할수록 增加하였고 그 polyethyleneglycol dimethacrylate의 含量이 增加할수록 減少하였다. 硬化된 塗膜의 性質을 아울러 檢討하였다.

ABSTRACT : Electron beam curable prepolymers were prepared by the addition reaction of methyl methacrylate-glycidyl methacrylate copolymer with methacrylic acid, and electron beam curing was studied for the prepolymer and their mixtures of several kind of vinyl monomers. When the reaction was carried out in the presence of triethylbenzyl ammonium chloride in N,N-dimethyl formamide solution, the rate of addition reaction obeyed first-order kinetics. In the electron beam curing, the rate of gel formation of the prepolymer was slower than that of the mixtures of prepolymer and monomers. In the curing of mixtures of prepolymer with polyethyleneglycol dimethacrylates, the rate of gel formation increased with the increase in the degree of polymerization of polyethylene oxide fraction of polyethyleneglycol dimethacrylate, and decreased with the increase the polyethyleneglycol dimethacrylate content. The properties of cured coatings were also examined.

MMA-GMA 共重合體와 MAA의 反應速度的 測定. Pyrex製 樹脂合成用 反應器를 사용하여 恒溫水槽中에서 DMF에 共重合體를 溶解시킨 다음 所定量的 MMA와 그 單量體에 대해서 1,000 ppm의 hydroquinone monomethyl ether(HQME)를 加하고 攪拌시키면서 앞의 反應式에 의거 反應시켰다.

反應速度的 測定은 메타놀性 可性소다 溶液으로 殘存하는 未反應酸을 定量하여 試料 100g 중에 포함하고 있는 酸의 當量으로 나타내었다.

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

겔分率의 測定. 照射된 試料를 알루미늄板과 함께 200mesh의 stainless gauze에 싸서 과량의 methylethyl ketone으로 48시간 끓여서 溶分(sol fraction)을 抽出 한후 殘量을 겔分으로 보고 試料에 대한 百分率로 표시하였다.

硬化塗膜의 pencil hardness測定. Pencil hardness는 各種硬度的 연필을 사용하여 측을 감지 않은 상태에서 연필과 塗膜面을 45°角度로 하여 힘주어 긁고 그어지지 않을 때 그 연필의 硬度 記號로 표시하였다.

實驗結果 및 考察

電子線硬化性 아크릴共重合體(prepolymer)의 合成

MMA-GMA 共重合體의 合成時의 單量體의 量比, 合成된 共重合體의 에폭시含量 및 에폭시當量을 Table. I에 나타내었다.

反應溫度 95°C에서 DMF溶媒中 TEBAC觸媒와 MMA-GMA 共重合體의 濃度를 一定하게 한 후 Table. I에 나타난 各共重合體의 에폭시含量에 해당하는 MAA와 反應시켰을때의 結果는 Fig. 1과 같다.

共重合體의 에폭시含量이 클수록 초기의 反應

Table I. Properties of MMA-GMA copolymers

Copolymer No.	Mole ratio of MMA and GMA in monomer feed	Epoxy content (eq./100g)	Epoxy value
1	2 : 0.5	0.1180	847.4
2	2 : 0.75	0.1942	514.9
3	2 : 1	0.2733	367.2

Monomer mixture containing AIBN was fed into benzen at a constant rate.

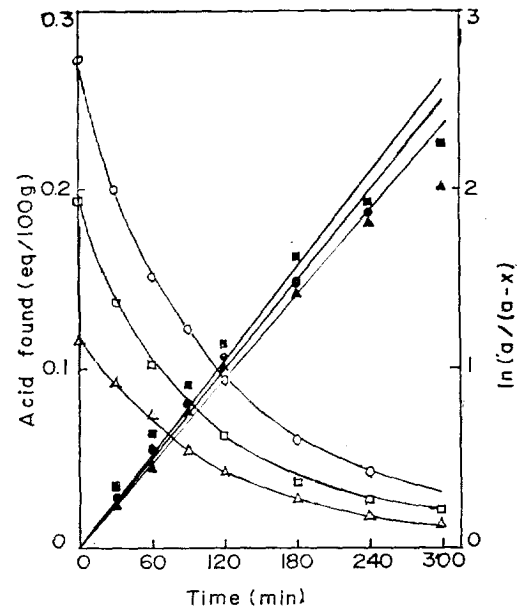


Figure 1. Reaction of MMA-GMA copolymer with MAA at 95°C. Copolymer : 80g, TEBAC : 3.73g, HQME : 1,000ppm to the weight of GMA, DMF : 800ml. Copolymer No. (○ : 3, □ : 2, △ : 1). Black symbols designate first-order plot of the reaction.

은 급격히 進行하며 反應 5시간 후에는 약90%의 反應率을 나타내고 있다. 이 反應은 1次 反應速度式에 의거하여 플롯하였을 때 直線關係를 얻었다. 이 結果는 西久保等⁴ 또는 前報¹의 結果와 잘 일치 하였다. 이때의 反應速度定數는 $7.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (No.3), $8.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (No.2), 8.3×10^{-3} (No.1)으로서 共重合體의 에폭시含量에 關係없이 거의 일정하였다.

Prepolymer 및 그 單量體 混合物의 電子線硬化

合成된 prepolymer는 백색의 固相狀態였으며 電子線 照射時에는 이를 필름狀態나 粉末狀態로 하여 비닐系 溶媒에 溶解시켰다. 여기서 合成된 prepolymer는 共重合體中の GMA의 濃도가 작은 共重合體 No.1 만이 비닐系 溶媒에 可溶性이었다. 따라서 次後의 實驗에서는 이 共重合體 만을 사용하였다.

prepolymer 및 prepolymer와 ethyl acrylate 또는 prepolymer와 butyl acrylate를 1:2의 比로 섞은 混合物를 電子線照射시켰을 때의 結果는 Fig.2와 같다.

混合物는 2Mrad에서 硬化가 可能하였고 硬化速度는 prepolymer 單獨 照射時 보다는 混合物의 경우가 큰 것으로 보아 이 경우에는 prepolymer 사이 보다는 單量體와의 共重合이 容易하다는 것을 나타내었다. 또한 butyl acrylate 보다는 ethyl acrylate의 경우가 硬化速度가 빠름은 T. Okada等¹⁰ 또는 前報의 結果와 잘 一致한다.

한편 PEGMA 1G를 單量體로 사용하였을 경우 5Mrad에서 硬化가 可能하였고 prepolymer와 單量體의 比가 1:3 混合物보다는 1:2 混合物의 경

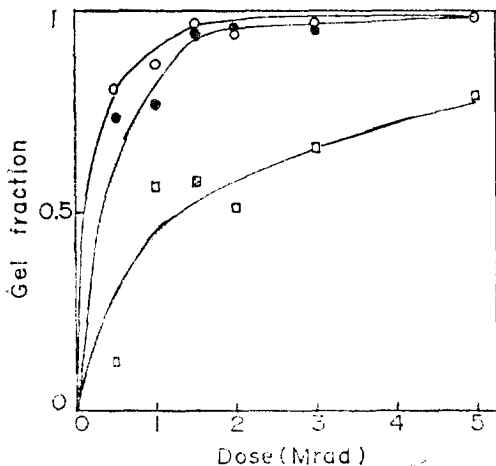


Figure 2. Electron beam curing of prepolymer and monomer mixtures. $\square$: prepolymer, $\circ$: prepolymer/ethyl acrylate(1/2) mixture, $\bullet$: prepolymer/butyl acrylate (1/2) mixture. Dose rate : 3Mrad/sec.

우가 硬化速度가 빠름을 나타내었다(Fig.3).

그러나 PEGMA 4G를 單量體로 사용하여 prepolymer와 單量體의 比가 1:2 또는 1:3 混合物를 電子線照射시켰을 때 (Fig.4) 약 2Mrad에

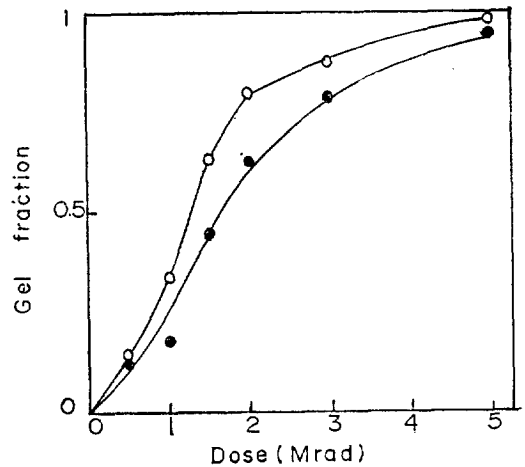


Figure 3. Electron beam curing of prepolymer and monomer mixtures. $\circ$: prepolymer/PEGMA 1G (1/2)mixture, $\bullet$: prepolymer/PEGMA 1G (1/3) mixture. Dose rate : 3Mrad/sec.

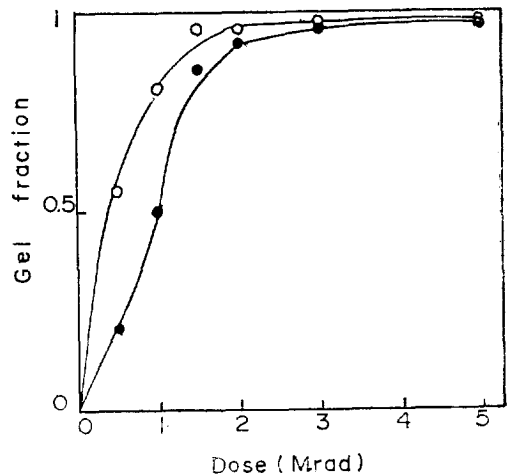


Figure 4. Electron beam curing of prepolymer and monomer mixtures. $\circ$: prepolymer/PEGMA 4G (1/2)mixture, $\bullet$: prepolymer/PEGMA 4G (1/3) mixture. Dose rate : 3Mrad/sec.

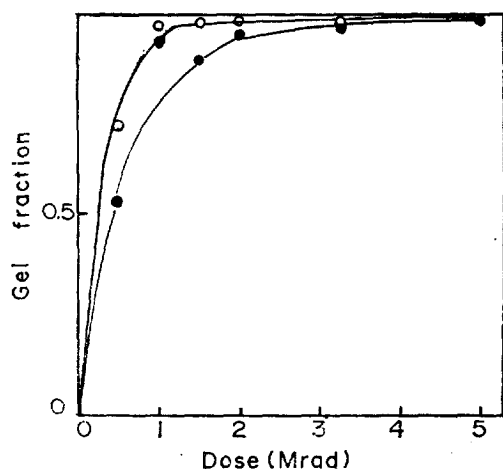


Figure 5. Electron beam curing of prepolymer and monomer mixtures. ○ : prepolymer/PEGMA 14G (1/2) mixture, ● prepolymer/PEGMA 14G (1/3) mixture. Dose rate : 3Mrad/sec.

서 硬化가 可能하였다. 이것 역시 1:3 混合物 보다는 1:2 混合物의 경우가 硬化速度는 増大함을 알 수 있었다.

또한 PEGMA 14G의 混合物를 電子線照射시켰을 때 (Fig.5) 약 1Mrad에서 硬化가 可能하였고 이 결과 또한 Fig.4와 잘 일치하였다.

따라서 prepolymer와 PEGMA 混合物의 電子線硬化時에 硬化速度는 PEGMA 14G>PEGMA 4G>PEGMA 1G의 順으로 PEGMA內의 ethylene oxide의 重合度가 増加할수록 増加하며 混合物中 PEGMA의 含量이 増加할수록 減少하는 傾向을 나타내었다.

한편 塗膜의 Pencil hardness를 測定한 結果 (Table. II) prepolymer와 單量體의 比가 1:3 混合物보다는 1:2 混合物의 경우가 크며 ethyl acrylate, butyl acrylate 混合物보다는 PEGMA 混合物의 경우가 크다. 또한 同一 PEGMA 混合物 內에서는 PEGMA 1G>PEGMA 4G>PEGMA 14G의 順으로 PEGMA內의 ethylene oxide의 重合度가 増加할수록 pencil hardness는 減少하였다.

Table II. Pencil hardness test of electron beam cured coatings on aluminum plate. Coating thickness : 0.15mm, total dose 5Mrad, Dose rate : 3Mrad/sec.

Monomer	Wt. ratio of prepolymer and monomer	Pencil hardness
PEGMA 1G	1 : 2	6H<
	1 : 3	6H
PEGMA 4G	1 : 2	5H
	1 : 3	2H
PEGMA 14G	1 : 2	H
	1 : 3	HB
EA	1 : 2	HB
BA	1 : 2	HB>

引用文獻

1. 邊衡直, 朴完彬, 崔奎碩, 폴리머, 3, 269 (1979).
2. J.D. Nordstrum and J.E Hinsch, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 9, 155 (1970).
3. W.B. Pedersen and K. Singer, *Proc. Thihany Symp. Radiat Chem.*, 3rd., 831(1971).
4. 西久保等, 日本高分子論文集, 32, 604(1974).
5. Japan Pat., 21,022 (1966).
6. D.H. Klein, *J. Paint Technol.*, 42, 335 (1970).
7. Robert. E. Burgy, Jr., and Bradford P. Geyer "Analytical Chemistry of Polymers" Vol.12, Part 1, 139, Gordon M Kline, Interscience Publishers Inc, N.Y., U.S.A
8. 邊衡直, 朴完彬, 金基燁, 崔奎碩, 大韓化學會誌 21, 284 (1977).
9. Kanio Araki "Text for IAEA Regional Training Course" Vol.1, Part 4, Page 12, JAERI, Japan (1970).
10. T. Okada and K Kaji, JAERI, 5030, 77 (1975).
11. 邊衡直, 朴完彬, 金基燁, 崔奎碩, 폴리머, 3, 165 (1979).