

Dodecyl phenol novolac 에폭시수지의 합성과 도막물성

이동찬[†] · 김진욱 · 최중소

광운대학교 화학공학과

(2016년 8월 25일 접수; 2016년 10월 10일 수정; 2016년 11월 14일 채택)

Synthesis of Dodecyl Phenol Novolac Epoxy Resin and Physical Properties of Coatings

Dong-Chan Lee[†] · Jin-Wook Kim · Joong-So Choi

Department of Chemical, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received August 25, 2016; Revised October 10, 2016; Accepted November 14, 2016)

요 약 : 약용매에 용해가 가능한 알킬기 변성 에폭시수지를 합성하기 위하여, 1단계에서 당량비 기준 dodecyl phenol (DP)/formaldehyde = 1.25~1.333/1.0로 하여, 합성된 도데실 페놀 노볼락 화합물의 벤젠 고리수가 3.0~5.0가 되도록 합성하였고, 2단계에서는 당량비 기준으로 1단계에서 합성된 도데실 페놀 노볼락 화합물/비스페놀A형 에폭시수지 (YD-128) = 1/2로 합성하였고, 3단계는 지방산을 투입하여 지방산 변성 도데실 페놀 노볼락 에폭시수지를 합성하였다. 합성된 수지의 반응성도, 점성도와 분자량 변화, 약용매 가용성 등을 측정된 결과, 1단계에서 합성된 도데실 페놀 노볼락 화합물의 벤젠고리수가 늘어남에 따라 지방산 변성 도데실 페놀 노볼락 에폭시수지의 점도가 상승하였고, 약용매 가용성이 우수하였다. 도로 제조 후 물성을 측정된 결과, 개환촉매로 triphenylphosphine(TPP)을 사용한 DPFA-5는 건조속도, 접착성, 도막경도, 내충격성, 내산성 및 저장안정성이 양호하였다.

Abstract : In the paper, mild solvent soluble alkyl group modified epoxy resins were prepared via a three-step method: (1) the condensation reaction of dodecyl phenol (DP) and formaldehyde, (2) the crosslinking reaction of dodecyl phenol novolac compound (DPC) and bisphenol A diglycidyl ether, (3) the dodecyl phenol novolac epoxy resins containing fatty acid (DPFA) was prepared by introducing fatty acid to DPC. Equivalent ratios of DP and formaldehyde were 1.25~1.333/1.0. Equivalent ratio of DPC and bisphenol A diglycidyl ether (YD-128) was 1.0/2.0. Reactivity, viscosity, molecular weight, solvent solubility, and physical properties of DPFA were investigated. The result show that as the number of aromatic ring of DPFA increased, viscosity increased and solvent solubility improved. When we test the properties of coatings by blending the synthesized DPFA with a white pigment, DPFA-5 using triphenylphosphine (TPP) as a ring-open catalyst showed optical performance for drying time, adhesion, hardness, impact resistance, acid resistance and storage stability.

[†]Corresponding author
(E-mail: cheungdo1@hanmail.net)

Keywords : Epoxy resin, Modified epoxy resin, Mild solvent soluble epoxy resins, Phenol novolac, Dodecyl phenol

1. 서론

에폭시수지는 1940년대에 상업적으로 생산되기 시작한 이래로 분체도료, 접착제, 섬유강화 복합재료 등 다양한 용도로 사용되고 있는 매우 중요한 공업용 소재[1-3]로 그 특성에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.

에폭시수지의 경화제는 주로 아민류, 산무수물 등을 사용하는데 그 사용목적, 용도에 따라 가사시간, 점도, 경화온도, 경화시간, 발열 등을 검토하여 에폭시수지의 선택과 함께 신중히 선택해야 한다[4, 5].

에폭시수지의 진용매¹⁾는 구조적인 특성상 방향족 탄화수소류, 케톤류, 에스테르류 등의 용해력이 강하고 냄새가 심하며 극성도가 크고, 수소결합력이 강한 강용매²⁾류를 주로 사용해야 하므로, 작업시 악취발생 및 작업자의 건강 침해로 인해 문제점으로 지적되고 있다.

또한 에폭시수지 도료는 방청성, 내약품성이 우수하여 기존 구조물의 재도장용으로 널리 추천되는데, 기존 도장되어 있는 도료는 방청도료나 알키드수지 도료가 주를 이루고 있어 이들 도막 위에 에폭시수지 도료를 적용하면 용해력이 강한 용매가 방청도료나 알키드수지 도료의 구도막을 침투하여 도막에 주름이 지는 리프팅(lifting) 현상이 발생하기 때문에 이를 방지하기 위한 약용매³⁾ 가용 에폭시수지 도료 연구가 널리 진행되고 있다[6, 7].

이에 대한 연구는 일본에서 주로 이루어지고 있으며, 230여개의 관련 특허가 등록되어 있고, 에폭시수지의 구조식 내에 약용매에 가용할 수 있는 성분, 즉 지방족의 카르보닐기나 탄소수 5개 이상의 알킬기를 가지고 있는 알킬 페놀류, 디이소시아네이트 화합물, 이량체 지방산 등을 직접 도입하거나 이들을 사용하여 알킬 페놀 노볼락 에폭시수지를 제조한 후에 에폭시수지와 반응

시키는 등의 방법을 사용하고 있다.

일본특허 092711[8]에서는 에폭시수지의 일부를 노닐 페놀이나 이량체 지방산과 반응시키고, 다시 일부를 산무수기나 카르복시기를 가지고 있는 아크릴수지와 반응시켜서 아크릴 변성 에폭시수지를 얻거나, 에폭시수지에 직접 중합성 불포화 단량체를 투입하여 그래프트 공중합시켜서 아크릴 변성 에폭시수지를 제조하였다. 일본특허 143246[9]에서는 에폭시수지에 이량체 지방산을 일부 반응시킨 후 생성된 수산기에 디이소시아네이트 화합물을 반응시키고, 다시 잔여 에폭시기의 일부를 단량체 지방산과 반응시켜서 약용매에 가용하는 에폭시수지를 제조하였다. 일본특허 166107[10]에서는 장쇄 알킬 페놀 노볼락수지에 에피클로로히드린을 가하여 알킬 페놀 노볼락 에폭시수지를 제조 후 다시 이소시아네이트 프리폴리머로 내부 가교시켜서 약용매에 가용하는 에폭시수지를 제조하였다. 일본특허 092709[11]에서는 비스페놀A형 노볼락 에폭시수지의 글리시딜기 중 일부를 단량체 지방산과 반응시켜서 약용매에 가용하는 에폭시수지를 제조하였다.

그러나 이들 방법에 의해 에폭시수지를 제조하는 것은 재현성이 떨어질 뿐만 아니라 약용매에 대한 용해력이 크게 개선되지 않고, 내열성이 우수한 경우에는 도막 물성에서 내충격성과 내굴곡성이 매우 불량하다는 단점을 지니고 있다.

이들 특허에서의 용매 조성은 mineral spirits와 같은 지방족 탄화수소류 이외에 비점이 140°C 이상되는 방향족 탄화수소류를 일부 혼합사용 하였으며, 경화제는 polyamide, amine, ketimine류 중에서 약용매에 희석 가능한 것을 사용하였다.

본 연구에서는 약용매 가용성 에폭시수지 조성물 및 도료에 관하여 선행 조사한 특허에 기술된 내용을 참조하여 약용매 가용성, 가사시간, 건조시간, 도막경도, 접착력, 내충격성, 내약품성이 우수한 비스페놀A형 에폭시수지(YD-128) / 지방산 / dodecyl phenol (DP) / toluene diisocyanate (TDI)와 페놀 노볼락 에폭시수지(YDPN-631) / 지방산 / dodecyl phenol (DP)의 당량비를 조정하면서 도데실 페놀 변성 에폭시수지를 합성하여 약용매 가용성을 평가하고 도료 제조후 물성을

1) 고분자의 구조와 상용성이 우수하여 용해력이 우수한 용매

2) 수소결합력이 강하고 극성도가 높은 극성 용매

3) 수소결합력이 약하고 극성도가 낮은 비극성 용매

측정하여 약용매 가용 에폭시수지 도료로서의 적용가능성을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에 사용된 비스페놀A형 에폭시수지인 YD-128은 국도화학사의 정제품을 사용하였고, 개환촉매인 triphenylphosphine (TPP), triethylamine (TEA), tetraethylammonium bromide (TEAB)는 삼전순약사의 1급시약을 각각 사용하였다. 톨유 지방산인 Prifac 79829은 Uniquema사, dodecyl phenol (DP)은 PCC Synteza S.A.사의 정제품을 각각 사용하였다. Formaldehyde, p-Toluene sulfonic acid (p-TSA)와 용매인 mineral spirits는 Sigma Chemical사의 1급 시약, Solvesso 100은 Chemwatch사의 정제품을 사용하였다. 경화제로 폴리아마이드인 G-5022X70은 국도화학사의 정제품을 사용하였다.

2.2. 지방산 변성 에폭시수지의 합성

2.2.1. 용매선정

도데실 페놀 노볼락 에폭시수지를 합성하려면 용매선정이 우선되어야 한다. 이를 위하여 Hansen solubility parameters[12]를 사용하였고, 도막의 리프팅 (lifting)이 발생되지 않는 파라미터 범위에서 도막의 리프팅 현상[12]을 평가하였다. 리프팅 평가대상 도료는 기존의 알키드수지 도료의 구도막이었다. 그 결과, 탄화수소계 용매에서 방향족 탄화수소의 함량이 적어지고 지방족 탄화수소의 양이 증가할수록 리프팅 발생이 적어지는 것으로 나타났고, 혼합비율이 1/1 정도에서 리프팅이 발생되지 않았으므로, 본 연구에서 목적하는 냄새가 적고 구도막을 용해시키지 않는 에폭시수지 도료의 개발을 위하여 도료에 사용되는 용매의 조성은 지방족 탄화수소 용매인 mineral spirits와 방향족 탄화수소 용매인 Solvesso 100을 질량비 1/1로 혼합한 용매를 제조하여 약용매로 사용하였다.

2.2.2. 지방산 변성 에폭시수지의 합성방법

1단계: 도데실 페놀 노볼락 화합물 합성

기계식 교반기, 환류냉각기, 온도계, 적하 깔때기, 물분리기 및 질소 기류관을 부착한 용량 1 L의 4구 플라스크에 냉각수를 순환시켜 환류 냉각기를 25°C이하의 저온으로 유지하고 질소를 투입하면서 Table 1에서와 같이, 당량비 기준으로 DP/formaldehyde를 1.25~1.333/1.0으로 하여 이론 벤젠고리수 4.0~5.0로 합성하였는데, 촉매는 p-TSA 3.0 g을 사용하였다. 반응공정은 DP 631.00 g과 formaldehyde 58.45 g, 물 26.59 g, p-TSA 3.0 g을 일괄 배합하고 서서히 승온하여 90°C에서 2시간 반응 시킨 후 fusion process로 생성된 수분을 약 80%정도 제거하였다. 이후, mineral spirits 280.96 g를 투입하여 183°C까지 승온하여 환류시키면서 2시간 동안 반응하여 생성수를 완전히 제거하였다. 산가 50이하에서 반응을 종료하여 고형분 80%인 도데실 페놀 노볼락 화합물 (DPC)을 제조하였다.

2단계: 도데실 페놀 노볼락 에폭시수지 합성

Table 2에서와 같이, 당량비 기준으로 상기에서 합성된 DPC/비스페놀A형 에폭시수지 (YD-128)을 1/2로 반응하여 50% 정도의 글리시딜기를 결합시켰다. 반응공정은 1단계에서 합성된 벤젠고리수 3.16~4.08개의 DPC 377.87 g과 YD-128 377.82 g, mineral spirits 143.12 g, TPP 촉매 3.75 g 존재 하에서 130°C로 승온 후 2시간 동안 반응시켜 산가가 50이하일 때, 반응을 종료하여 도데실 페놀 노볼락 에폭시수지를 제조하였다.

3단계: 지방산 변성 도데실 페놀 노볼락 에폭시수지 합성

Table 2에서와 같이, 3단계에서는 상기 2단계의 DPC/YD-128 1/2 당량에 지방산 0.2 당량비로 합성하였다. 반응 공정은 130°C에서 적하 깔때기를 통하여 지방산 57.67 g을 투입하여 50% 정도 남아있는 글리시딜기의 20%를 130°C에서 2시간 동안 반응시켜 산가 1이하에서 반응을 종료하였다. 이후, 80°C 이하에서 mineral spirits 39.14 g을 투입하여 균일 용액으로 하여 약용매 가용성을 향상시킨 지방산 변성 도데실 페놀 노볼락 에폭시수지 (DPFA)를 제조하였다.

2.2.3. 기기분석

적외선 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (FTS-40)을 사용하여 합성한 시료를 아세톤에 10

Table1. Synthetic conditions of dodecyl phenol novolac compounds

| Process | Material | ^b DPC-1 | DPC-2 | DPC-3 | DPC-4 | ^e DPC-05 |
|--|--------------------|--------------------|----------|----------|----------|---------------------|
| 1 step | ^a DP | 715.83 | 714.94 | 714.04 | 714.04 | 631.00 |
| | Formaldehyde | 70.71 | 70.63 | 70.54 | 70.54 | 58.45 |
| | Water | 26.82 | 26.77 | 26.74 | 26.74 | 26.59 |
| | ^c p-TSA | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| | Mineral spirits | 185.64 | 185.66 | 185.68 | 185.68 | 280.96 |
| Total(g) | 1,000.00 | 1,000.00 | 1,000.00 | 1,000.00 | 1,000.00 | |
| Number of benzene ring in compound (value of theory) | | | | | | |
| | | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.0 | 4.0 |
| Number of benzene ring in compound (value of experiment) | | | | | | |
| | | 2.05 | 4.08 | 4.53 | 3.16 | 3.78 |
| Reaction water (g) | | | | | | |
| | | 93.03 | 74.19 | 71.70 | 65.88 | 63.82 |
| Formaldehyde in reaction water (g) | | | | | | |
| | | 25.4 | 4.01 | 1.81 | 10.24 | 1.15 |
| ^d \overline{Mn} | | 745 | - | - | - | 1,406 |

^aDP : Dodecyl phenol^bDPC : Dodecyl phenol novolac compound(80%)^cp-TSA : p-Toluene sulfonic acid^d \overline{Mn} : Number - average molecular weight^eDPC-05 Solids : 70%

Table 2. Synthetic conditions of dodecyl phenol novolac epoxy resins containing fatty acid

| Process | Material | ^a DPFA-2 | DPFA-3 | DPFA-4-1 | DPFA-4-2 | DPFA-4-3 | DPFA-5 |
|---------|--------------------------------|---------------------|---------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| | Resin | DPC-02 | DPC-03 | DPC-04 | DPC-04 | DPC-04 | DPC-05 |
| | Mineral spirit | 186.60 | 186.48 | 186.57 | 189.32 | 189.32 | 140.81 |
| | DPNC | 338.55 | 339.48 | 338.77 | 338.77 | 338.77 | 387.66 |
| 2 step | YD-128 | 372.33 | 371.68 | 372.18 | 372.18 | 372.18 | 371.88 |
| | ^b TEA | 6.50 | 6.50 | 6.50 | - | - | - |
| | ^c TEAB | - | - | - | 3.75 | - | - |
| | ^d TPP | - | - | - | - | 3.75 | 3.75 |
| 3 step | Fatty acid | 56.83 | 56.73 | 56.81 | 56.81 | 56.81 | 56.76 |
| | Mineral spirit | 39.19 | 39.13 | 39.17 | 39.17 | 39.17 | 39.14 |
| | Total (g) | 1,000.00 | 1,000.00 | 1,000.00 | 1,000.00 | 1,000.00 | 1,000.00 |
| | ^e EEW (g/eq) | 1,275.74 | 1,277.97 | 1,276.27 | 1,276.27 | 1,276.27 | 1,277.00 |
| | Solvent solubility | 5 ↑ | 5 ↑ | 5 | 5 | 5 | 5 ↑ |
| | Viscosity(cSt) (Gardner, 25°C) | 4,383(Z2~Z3) | 12,128(Z5~Z6) | 2,922(Z1~Z2) | 81,971(Z10) | 3,361(Z1~Z2) | 4,310(Z2~Z3) |
| | ^f \overline{Mn} | 1,144 | 1,250 | 1,111 | 1,396 | 1,214 | 1,329 |
| | ^g PDI | 2.7 | 3.1 | 2.7 | 4.2 | 2.2 | 2.2 |

^aDPFA : Dodecyl phenol novolac epoxy resin containing fatty acid^bTEA : Triethylamine^cTEAB : Tetraethyl ammonium bromide^dTPP : Triphenylphosphine^eEEW : Epoxy equivalent weight^f \overline{Mn} : Number - average molecular weight^gPDI : Polydispersity index($\overline{Mw} / \overline{Mn}$)

wt%로 희석하여 KBr disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분 건조시킨 후 분석하였다. 핵자기공명분석은 용매로서 $CDCl_3/TMS$ 를 사용하여 JEOL사 (JNM-AL400) FT(1H)-NMR System으로 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포 분석은 미국 Waters사의 GPC (R-410)를 사용하여 시료를 진공건조기로 충분히 건조시킨 다음, 농도 1.0%, 시료크기 10 mg으로 하여 Shodex KF-802, KF-803, KF-804, KF-805의 4개 컬럼을 연결하여 사용하였으며, 25°C에서 용매인 THF의 유속을 1.0 ml/min로 하여 측정하였다. Formaldehyde의 함량 측정을 위해 가스크로마토그래피-질량분석기는 Agilent사의 GC (6890)와 MS (5973N MSD)를 사용하여 분석하였다.

2.2.4. 수지의 물성 측정

점도는 ASTM D5420에 의하여 25°C에서 표준 점도관과 시험관을 꺼내어 똑같이 거꾸로 하여 기포가 아래로 가게한 후, 표준 점도관의 기포가 상승하는 속도와 비교하며 표준점도관에 가까운 알파벳으로 구하여 센티-스토크스 (centi-Stokes, cSt)단위로 나타내었다. 고형분은 KSM ISO 3251의 도료, 바니시 및 도료와 바니시 결합제의 휘발분 함량측정법에 따라 합성한 에폭시수지 시료 1 g을 $105 \pm 2^\circ C$ 항온건조기에 3시간 방치하여 무게변화가 없을 때까지 휘발성분을 충분히 건조시킨 후, 시료의 무게를 측정하였다. 산가는 측정하고자 하는 에폭시수지 시료 5~20 g을 소수점 4자리까지 정확히 측정하여 300 ml 삼각 플라스크에 넣고, 여기에 에테르/에탄올이 1/1인 혼합용매 20~40 ml를 넣어 시료를 완전히

용해시킨 후, 1% 페놀프탈레인-에탄올 용액을 2~3방울을 가하고 0.1 N KOH-ethanol 표준 용액으로 적정하여, 용액이 분홍색이 30초 동안 지속될 때를 종말점으로 하였다.

2.3. 도료의 물성시험

2.3.1. 시편 제작

본 실험에서 사용한 시편은 도료의 일반 시험 방법에 따른 조건에 맞추어 제작하였다. 본 실험에서는 주석판 (KS D 3516)을 사용하여 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 표준판넬 제작 방법에 따라 시편을 준비하였고, 표면을 KS L 6004 (내수연마지)의 #280번으로 금속광택이 날 때까지 균등하게 연마하고 퍼클로로에틸렌으로 세척한 다음 열풍으로 건조시키고 다시 상온으로 하여 도료를 젖은 도막 두께가 0.076 mm가 되도록 Doctor blade film applicator 0.15 mm (0.006 inch)를 사용하여 도포한 후 실온에서 7일간 건조시켰다. 또한 유리판을 사용할 때는 유리판 규격을 200 mm × 150 mm × 5 mm로 맞추고 도포와 건조방법은 앞의 주석판의 조건과 각각 동일하게 하였다.

2.3.2. 도료 물성측정

Table 3에 지방산 변성 에폭시 수지 도료의 물성 시험 방법을 표시하였다.

2.3.3. 약용매 가용성

합성한 에폭시수지에 mineral spirits/Solvesso 100 비율을 질량비 1/1로 혼합한 약용매를 희석하

Table 3. Testing methods of modified epoxy resin coatings containing fatty acid

| Physical properties | Testing method | Reference |
|--------------------------|----------------|--------------------------|
| Hardness | ASTM D3363-89 | Pencil hardness |
| 60° Specular gloss | ASTM D523-90 | % |
| Adhesion | ASTM D3359-90 | Cross-hatch adhesion |
| Impact resistance | KSMISO 6272-2 | 1000g/50cm |
| Acid (alkali) resistance | ASTM D1308-87 | Immersion (5%HCl/5%NaOH) |
| Pot-life | ASTM D2471 | 7 days |
| Drying time | ASTM D1640 | Dry-hard |
| Storage stability | ASTM D1849 | 60°C × 7days |

여 가용성 정도에 따라 다음과 같이 6가지로 평가하였다.

합성수지 용액 100 g에 혼합 약용매 500 g을 혼합하여 혼용성이 양호한 경우 아래와 같이 5로 판정하였다. 혼합 약용매가 합성수지 용액의 5배 이상에서도 혼용성이 양호한 경우에는 5↑으로 나타내었다.

- 1) 혼합 약용매 5배에 혼용성 양호 : 5
- 2) 혼합 약용매 4배에 혼용성 양호 : 4
- 3) 혼합 약용매 3배에 혼용성 양호 : 3
- 4) 혼합 약용매 2배에 혼용성 양호 : 2
- 5) 혼합 약용매 1배에 혼용성 양호 : 1
- 6) 혼합 약용매 1배에 혼용성 불량 : 0

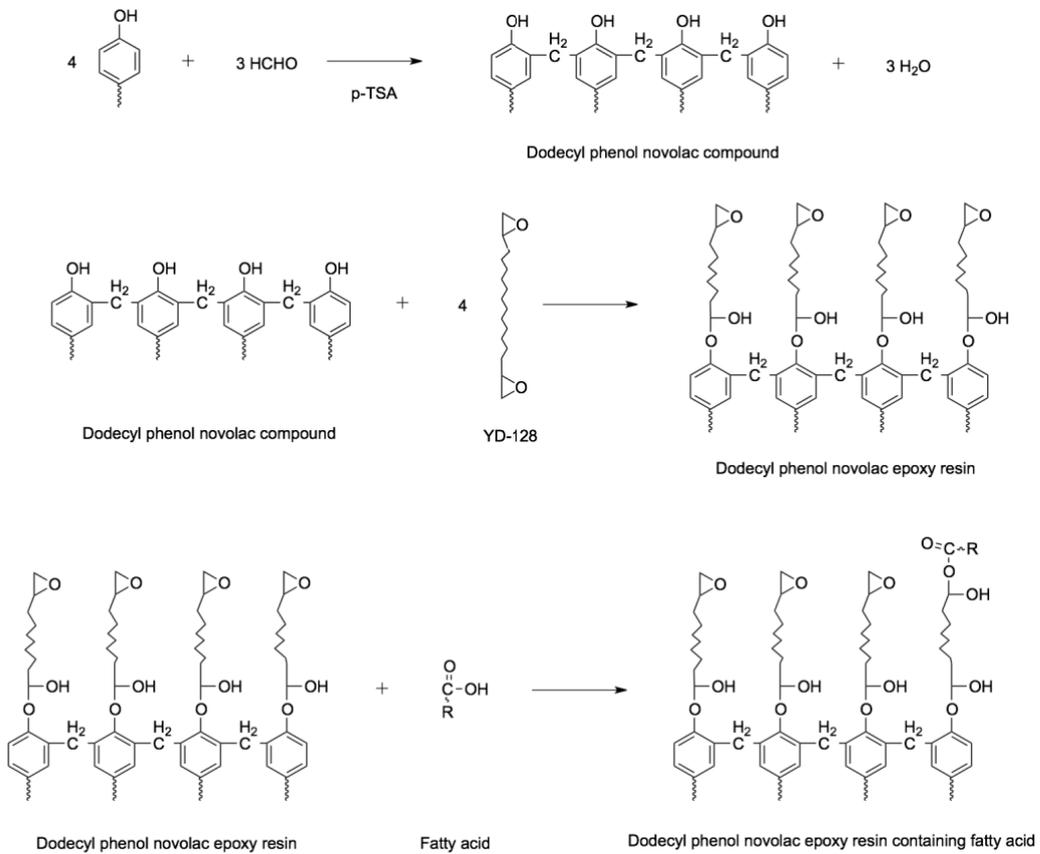
3. 결과 및 고찰

3.1. 지방산 변성 에폭시수지의 합성확인

도데실 페놀 노볼락 화합물 (DPC), 도데실 페놀 노볼락 에폭시수지, 지방산 변성 도데실 페놀 노볼락 에폭시수지 (DPFA)에 대한 합성반응식을 Scheme 1에 나타내었다.

합성된 지방산 변성 에폭시수지 DPFA-2, DPFA-3, DPFA-4-1, DPFA-4-2 및 DPFA-5에 대한 구조는 FT-IR 및 ¹H-NMR 스펙트럼으로 확인하였고, 대표적으로 DPFA-5에 대한 분석 결과는 다음과 같다.

Fig. 1은 DPFA-5의 FT-IR 스펙트럼[13]인데, 3,452.9 cm⁻¹에서 -OH, 2,960.5 cm⁻¹에서 지방산의 -CH-, 1,737.8 cm⁻¹에서 지방산에스테르의



Scheme 1. Synthesis of dodecyl phenol novolac epoxy resin containing fatty acid

-COO-, 1,582.5, 1,509.5 cm^{-1} 에서 방향족 C=C, 1,183.2 cm^{-1} 에서 페놀의 -O-, 829.6 cm^{-1} 에서는 방향족 P-치환수소, 915.6 cm^{-1} 에서는 에폭사이드기가 나타나 합성이 원만하게 진행되었다는 것을 확인할 수 있었다[14, 15]. Fig. 2는 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼[16, 17]으로 δ 7.12과 6.83 ppm에서 에폭시와 페놀의 방향족기, δ 4.16 ppm에서 에폭시의 -O-CH₂-기, δ 3.92 ppm에서 지방산의 -COOH-기, δ 3.33, 2.89, 2.73 ppm에서 에폭사이드기, δ 2.34, 2.01 ppm에서 지방산의 -CH₂-기, δ 1.63, 1.26 ppm에서 지방산의 -CH₂-CH₂-, δ 0.8 7 ppm에서 지방산의 CH₃-, δ 0.83 ppm에서 페놀의 알킬기가 나타나 원하는 구조의 생성물이 얻어졌음을 확인하였다.

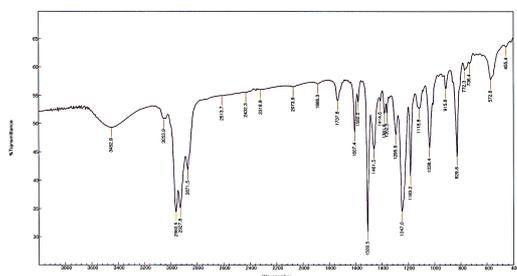


Fig. 1. FT-IR spectrum of dodecyl phenol novolac epoxy resin containing fatty acid (DPFA-5).

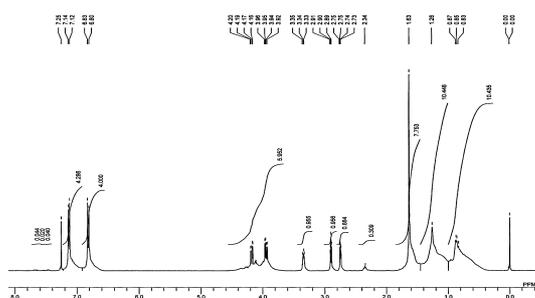


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of dodecyl phenol novolac epoxy resin containing fatty acid (DPFA-5).

동일한 방법으로 DPFA-2, DPFA-3, DPFA-4-1, DPFA-4-2에 대하여 FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 분석이 이루어졌고, 모두 합성이 원만하게 진행된 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 도데실 페놀 노블락 화합물의 공정조건 및 원료의 영향

Table 2에 1단계 도데실 페놀 노블락 화합물의 배합조건에 따른 벤젠고리수, 반응수중의 formaldehyde 및 분자량을 나타내었다.

3.2.1. 반응촉매의 사용 함량에 따른 반응성 및 벤젠고리수

Table 2에서 보는바와 같이, 사전 연구를 통하여 선정된 에스테르 교환반응 촉매인 p-TSA를 사용하여 인접 벤젠고리수 5개를 기준으로 설계하여 에스테르 반응촉매의 사용함량에 따른 반응성 및 합성수지 구조내 벤젠고리에 대한 영향을 검토하였다. 촉매의 사용량을 0.1, 0.2, 0.3 wt%로 조정하여 시험한 결과, 0.1 wt% 사용시에 미반응된 formaldehyde가 다량 존재하는 것을 확인하였고, 합성된 수지의 구조 내의 벤젠고리가 현저하게 줄어들었으며(DPC-1), 이를 보완하게 위해 반응시간을 4시간에서 5시간 이상으로 늘려보았으나 결과는 동일함을 확인할 수 있었다. 이것은 촉매량이 적어 반응참여도가 낮아 반응생성수가 다량 생성되지 않았고 미반응된 formaldehyde가 많이 소실되었음을 알 수 있었다. 특히 formaldehyde는 수용성이므로 반응기 내에 미반응물이 다량존재하면 생성수의 방출시 손실 가능성이 매우 높으므로 반응시 주의를 요하는 원료이다. 촉매량을 0.2wt%로 사용하였을 경우 반응성은 상대적으로 개선되었으나, 반응공정의 제어가 어렵고 합성된 수지마다 상당한 편차가 발생하였다(DPC-2). 촉매량을 0.3 wt%로 증량 사용한 결과, 반응성이 매우 안정적이었고 formaldehyde의 손실이 적었으며 화합물의 구조내에 벤젠고리수가 가장 많이 존재하는 것을 확인할 수 있었다(DPC-03). 이는 에스테르 교환반응 촉매의 원활한 반응참여로, 반응생성수가 생성되면서 반응계 외부로 원활하게 방출이 되었음을 알 수 있었다. DPC-03과 DPC-04는 동일한 배합량으로 실험하였는데, 반응이 불균일하여 DPC-04는 반응수 중에 미반응 formaldehyde가 많이 발생하여 실측 벤젠고리수가 작게 나타나는 실험편차가 발생하였다.

3.2.2 도데실 페놀 노블락 화합물의 분자량에 따른 벤젠고리수 추정

Table 2에서와 같이, 도데실 페놀 노블락 화합물의 GPC 분석으로 측정된 수평균분자량 (\overline{M}_n)

을 이용하여 formaldehyde의 함량측정법으로 측정된 수지 구조 내 벤젠고리수에 대하여 추정 검토하였다. DPC-01의 수평균분자량이 745.0일때, formaldehyde 함량측정법에 의한 벤젠고리수가 2.05이므로 DPC-05의 수평균분자량이 1,406이라면 이에 따른 벤젠고리수는 3.774가 된다.

$745 : 2.05 = 1,406 : \text{벤젠고리수}(X)$

\therefore 추정 벤젠고리수(X)=3.774

검토결과 생성수 중에서 formaldehyde 함량측정으로 계산된 도데실 페놀 노볼락 화합물 구조 내에 벤젠고리수와 GPC분석을 통하여 추정된 벤젠고리수와 비교 시 유사한 경향이 나타났다.

3.3. 도데실 페놀 노볼락 에폭시수지의 공정조건 및 원료에 따른 영향

Table 3에는 촉매종류와 양에 따른 2, 3단계 반응 후 에폭시수지의 약용매 가용성, 점도, 분자량 및 분자량분포도를 나타내었다.

3.3.1. 반응시간과 벤젠고리수에 따른 분자량과 점도

2단계 합성공정조건 검토를 위하여 벤젠고리수와 반응시간, 분자량, 분자량분포도 등이 3단계 합성수지의 점도에 미치는 영향을 검토하였다. 2단계 합성에서 연구 검토된 개환촉매로 TEA, TPP 및 TEAB이며, 본 실험에서는 TEA를 사용하였고, Table 3에 합성 조성과 물성을 나타내었다.

점도는 2단계에서 2시간, 3단계 2시간 반응 후에 측정하였으며, 2단계에서 3시간이상 반응 시 최종 3단계 합성수지가 고점도 또는 겔화 현상이 발생되었다. 2단계 반응에서 분자량 분포분석 결과 수평균분자량이 1,100~1,220, 분자량분포도가 2.2~2.7정도가 반응성이 우수하고, 3단계 합성 시 반응안정성 및 점도가 양호하였다. 또한 구조 중에 벤젠고리수가 많을수록 합성수지의 점도가 높아지며 약용매 가용성이 우수하였다.

3.3.2. 1단계 도데실 페놀 노볼락 화합물의 벤젠고리수가 3단계 합성수지에 미치는 영향

벤젠고리수 5, p-TSA 0.3 wt%, 합성시간을 4시간으로 조정된 DPC-03의 경우, 비교적 합성이 원활하였으나 이를 사용한 합성수지인 DPFA-3의 점도가 높았으며 공정제어가 어려워지는 단점이 있었다. 이는 합성된 1단계 DPC-03의 벤젠

링수가 4.53으로 많고, 고형분이 80%로 높았으며, 이것의 영향으로 점도가 상승된 것으로 판단된다. 이를 보완하기 위해 벤젠고리수를 이론적으로 4.0으로 설계하고, 합성수지의 저장성 및 반응성, 점도 등을 고려하여 고형분을 기존 80%에서 70%로 조정함이 바람직하다고 판단되었다(DPC-05). 따라서 1단계 합성 시 촉매는 p-TSA 0.3 wt%, 벤젠고리수 이론 4.0, 반응시간 2시간, 고형분은 70%, 당량비 기준으로 DP/formaldehyde는 1.333/1.0, 2, 3단계에서는 개환촉매는 TPP로 하였고, 반응시간 각각 2시간, 도데실 페놀 노볼락 에폭시수지/YD-128/지방산이 1.0/2.0/0.2의 당량비로 합성한 수지(DPFA-5)의 반응성, 약용매 가용성 및 점도안정성이 가장 우수하였다.

3.3.3. 개환촉매가 반응성 및 저장성에 미치는 영향

2단계에서 도데실 페놀 노볼락 화합물의 수산기와 YD-128의 글리시딜기의 반응 시에 사용되는 에폭시수지의 개환촉매는 종류에 따라 최종 생성물의 점도 및 저장안정성에 미치는 영향이 큰 것을 알 수 있었다. 개환촉매로 TEA, TPP 및 TEAB 등을 사용하여 벤젠고리수 3.16개의 도데실 페놀 노볼락 에폭시수지를 합성하였고, 초기점도 및 60° C 항온조에서의 저장안정성 시험을 실시한 결과는 Table 4와 같다.

TEA를 에폭시 개환촉매로 사용하여 합성된 수지인 DPFA-4-1의 점도, 수평균분자량 및 분자량분포도가 상대적으로 낮게 나타나 합성반응 중에서 부반응이 발생되지 않았다는 것을 알 수 있었다. 그러나 60° C 항온조에서 저장 중에 점도 증가 및 겔화 되는 현상이 발생하는 것으로 보아 TEA의 3급아민이 합성 반응이 끝난 후에도 합성물 내에 활성화된 채로 존재하고, 남아있는 글리시딜기를 지속적으로 개환 중합이 진행된다는 사실을 확인할 수 있었다.

TEAB를 에폭시 개환촉매로 사용하여 합성된 수지인 DPFA-4-2은 YD-128의 글리시딜기와 도데실 페놀 노볼락 화합물의 수산기와 결합시키는 반응 이외에 부반응이 생긴다는 사실을 합성된 수지의 초기 점도 및 분자량 분포분석으로 확인할 수 있었으며, 반응 종료 후에도 개환 촉매가 활성화된 채로 합성물 내에 존재하고 있고, 남아있는 글리시딜기를 지속적으로 개환 중합시키므로 저장 중에 점도가 증가하여 1개월 후에는

Table 4. Storage stability of dodecyl phenol novolac epoxy resin containing fatty acid

| Resins | | DPFA-4-1 | DPFA-4-2 | DPFA-4-3 |
|--------------------|-----------------------|--------------|----------------|--------------|
| Viscosity (cSt) | at 60° C | 2,849(Z1-Z2) | 81,971(Z10) | 3,361(Z1-Z2) |
| | after 7 day at 60° C | 43,323(Z8) | 210,407(Z10 ↑) | 3,580(Z1-Z2) |
| | after 30 day at 60° C | gel | gel | 3,580(Z1-Z2) |
| \overline{Mn} | at 60° C | 1,350 | 1,710 | 1,270 |
| | after 7 day at 60° C | 1,600 | 1,810 | 1,280 |
| | after 30 day at 60° C | - | - | - |
| PDI | at 60° C | 2.4 | 5.7 | 2.5 |
| | after 7 day at 60° C | 2.8 | 6.5 | 2.5 |
| | after 30 day at 60° C | - | - | - |

Table 5. Formulation of modified epoxy resin coatings

| Sample | | DPFAC-2 | DPFAC-3 | DPFAC-4-1 | DPFAC-4-2 | DPFAC-4-3 | DPFAC-5 |
|-------------------------|-----------------|----------|----------|-----------|-----------|----------------|-----------|
| A part | Epoxy resins | 597.25 | 597.42 | 597.29 | 597.29 | 597.29 | 597.60 |
| | Mineral spirits | 232.26 | 232.32 | 232.27 | 232.27 | 232.27 | 231.97 |
| B part | G-5022x70 | 117.04 | 116.87 | 117.00 | 117.00 | 117.00 | 116.97 |
| | Solvesso 100 | 53.45 | 53.39 | 53.44 | 53.44 | 53.44 | 53.46 |
| Total | | 1,000.00 | 1,000.00 | 1,000.00 | 1,000.00 | 1,000.00 | 1,000.00 |
| Storage stability | | Bad | Bad | Bad | Bad | High viscosity | Good |
| Drying time | | 3hr | 2hr | 6hr | 4hr30min | 6hr | 5hr |
| Pot-life | | 1day | 1day | 1day | 1day | 1day | 1day |
| Specular gloss (60°) | | 129 | 126 | 125 | 125 | 124 | 132 |
| Adhesion | | 5B | 5B | 4B | 4B | 4B | 5B |
| Hardness | | H | H | F | F | H- | H |
| Impact resistance | | Poor | Poor | Good | Excellent | Good | Excellent |
| Acid(alkali) resistance | 5% HCl | Good | Good | Good | excellent | Good | Excellent |
| | 5% NaOH | Good | Good | Poor | Poor | Good | Excellent |

겔화 되었다.

TPP를 에폭시 개환촉매로 사용하여 합성된 수지인 DPFA-4-3는 점도, 수평균분자량 및 분자량분포도가 상대적으로 낮게 나타나 수지의 합성 반응 중에서 부반응이 비교적 없었다는 것을 알 수 있었고, 60°C 항온조에 저장 중에도 점도 변화가 거의 나타나지 않았다. 따라서 TPP가 에폭시수지 합성 시에 일정시간 경과 후, 남아 있는 에폭시기와 결합하여 활성을 잃게 되는 것으로 생각되며, 에폭시 개환촉매 중에서 가장 우수한

것으로 나타났다.

3.4. 도료의 물성

3.4.1. 도료의 배합조건

도료 배합 및 도료의 물성은 Table 5에 나타냈으며, 변성 에폭시수지에 소포제 및 경화촉매 등을 사용하였고, 경화제는 G-5022X70을 사용하여 폴리이미드 활성수소 당량과 에폭시수지 당량비를 1/1로 하여 불휘발분을 50 wt%로 된 투

명 도료 (DPFAC)를 제조하였다.

3.4.2. 도료의 물성

Table 5에서 보는 바와같이 제조한 6가지의 도료에서 가사시간과 광택은 모구 양호한 결과를 나타내었다.

개환촉매로 TPP를 사용한 DPFAC-4-3과 DPFAC-5는 사용된 합성수지의 벤젠고리수가 증가할수록 점도가 높아지고, 도료에서의 건조시간, 접착력, 도막경도가 우수하였다.

DPFAC-2,3,5는 벤젠고리수가 각각 4.08, 4.53, 3.78로 건조시간, 접착력, 도막경도가 우수하게 나타났으나, DPFAC-2,3은 2단계 합성에서 사용된 촉매 TEA의 영향에 의해 저장안정성이 불량하고 내충격성이 떨어졌다. 그러나 개환촉매로 TPP를 사용한 DPFAC-5는 전체 물성에서 우수한 성능을 나타내고 저장안정성 또한 우수하였다.

1단계 벤젠고리수 3.16인 DPC-04를 사용한 DPFAC-4-1,2,3 도료에서 건조시간, 접착력, 도막경도가 떨어지고, 개환촉매로 TEA와 TEAB를 사용한 DPFAC-4-1과 DPFAC-4-2 는 저장안정성과 내산성 또한 불량하였다. 따라서 1단계에서 합성된 도데실 페놀 노볼락 수지의 벤젠고리수가 합성수지에서의 점도 및 약용매 가용성에, 도료에서의 건조시간, 접착력, 도막경도, 내알카리성 등에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 또한 개환촉매는 저장안정성에 영향을 주었다.

4. 결론

약용매에 용해가 가능한 알킬기 변성 에폭시수지를 합성하기 위하여 1단계에서 당량비 기준 DP/formaldehyde를 1.25~1.333/1.0으로 하여, 합성된 도데실 페놀 노볼락 화합물의 벤젠고리수가 4~5가 되도록 합성하였고, 2단계에서는 촉매는 TPP를 사용하여 당량비 기준으로 1단계에서 합성된 도데실 페놀 노볼락 화합물/비스페놀A형 에폭시수지 (YD-128)을 1/2로 합성 하였으며, 3단계에서 지방산을 0.2당량 투입하여 지방산 변성 도데실 페놀 노볼락 에폭시수지를 합성하고, 투명도료를 제조한 후, 도료 물성을 등을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1단계 DP/formaldehyde 합성에서 formaldehyde의 반응율이 증가되면

formaldehyde의 손실을 줄임으로써 합성물 내의 벤젠고리수가 증가되어 약용매 가용성이 우수해지는 것을 확인하였고, 2, 3단계 합성에서 에폭시수지 개환촉매로 TPP를 사용한 에폭시수지는 점도, 분자량 및 분자량 분포도가 상대적으로 낮게 나타났으며, 60°C에서 점도 변화가 거의 나타나지 않아 저장안정성이 우수한 것을 확인하였다.

2. 1단계 합성에서 촉매는 p-TSA 0.3 wt%, 이론 벤젠고리수 4.0, 반응시간 2시간, 고형분은 70%, DP/formaldehyde를 1.333/1.0 당량비로, 2, 3단계에서는 개환촉매 TPP, 반응시간 각 2시간, 도데실 페놀 노볼락 화합물/YD-128/지방산을 1.0/2.0/0.2 당량비로 합성하여 벤젠고리수 3.78개인 DPFA-5가 반응성, 점도 및 약용매 가용성이 가장 우수하였다.
3. 개환촉매로 TPP를 사용한 DPFAC-4-3과 DPFAC-5는 도료에서의 저장안정성이 우수하였고, 특히 DPFAC-5는 건조시간, 가사시간, 광택, 접착력, 도막경도, 내충격성 및 내약품성에서 가장 우수한 물성을 나타내었다.

References

1. L. D. Vincent, "The Protective Coating User's Handbook", second ed., NACE International, 32-38 (2010).
2. A. S. H. Makhlof, "Handbook of Smart Coatings for Materials Production", Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 560-585 (2014).
3. M. Pramanik, S. K. Mendon, and J. W. Rawlins, Dissecondary Amine Synthesis and its Reaction Kinetics with Epoxy Prepolymers, *J. Appl. polym. sci.*, **126**(6), 1929-1940 (2012).
4. P. Jyotishkumar, E. Logakis, S. M. George, J. Pionteck, L. Häussler, R. Haßler, P. Pissis, and S. Thomas, Preparation and Properties of Multiwalled Carbon Nanotube/Epoxy-Amine Composites, *J. Appl. polym. sci.*, **127**(3), 3063-3073

- (2013).
5. A. T. Trinh, T. T. Nguyen, T. T. Thai, T. X. H. Ho, X. H. Nguyen, A. S. Nguyen, M. Aufray, and N. Pèbère, Improvement of Adherence and Anticorrosion Properties of Epoxy-Polyamide Coating on Steel by Incorporation of Indole-Butyric acid-Modified Nanomagnetite, *JCT Reserch*, **13**(3), 489-499 (2016).
 6. K. Kawakami, Eco Rust freezer, New Reinforcing Coatings for Corrosion Protection, *塗料の研究*, **156**, 51-54 (2014).
 7. Koganei, Quick-Drying One-Pack Mild Solvent Epoxy Modified Anticorrosive Paint, *塗料の研究*, **157**, 77-78 (2015).
 8. Noda Sumio Hirata Nobuhito, Paint Composition, J.P. 092711 (1999).
 9. Morita Kaoru, Adachi Yoshimitsu, Epoxy Resin and Coating Composition Containing the Same, J.P. 143246 (1997).
 10. Asakawa Yutaka, Akimoto Koji, Suzuki Satoshi, Epoxy Resin Composition, J.P. 166107 (1999).
 11. Yamada Yoshio, Matsuno Hidenori, Kinoshita Yoshihiro, Epoxy Resin Coating Composition, J.P. 092709 (1999).
 12. J. V. Koleske, "Paint and Coating Testing Manual", 15th Edition of the Gardner-Sward Handbook, ASTM International, Bridgeport, 470-474 (2012).
 13. C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of FT-IR Spectra", Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee (1985).
 14. A. Chowdhury and S. T. Thynell, Confined rapid thermolysis/FTIR/ToF studies of imidaolium-based ionic liquids, *Thermochim. Acta*, **443**, 159-172 (2006).
 15. J. Oliveria, M. Nagamachi, M. Diniz, E. Mattos, and R. Dutra, Assessment The Synthesis Routes Conditions for Obtaining Ammoniumdinitramide by The FT-IR, *J. Aerosp. Technol. Mang.*, **3**(3), 269-278 (2011).
 16. C. J. Pouchert and J. Behnke, "The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT-NMR Spectra", Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee, vol.1 (1993).
 17. F. A. Bovey and P. A. Mirau, "NMR of Polymers", Academic Press. Inc., SanDiego, 37 (1996).