



Copolymerization of Organo Silane with Butoxyacrylamide Monomer and Its Physical Properties

Jong Hee Han, Byeng In Ko*, Won-Ki Lee, and Chan Young Park†

Dept. of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Republic of Korea

**Research & Development, Jeil Chemical Corp., Ltd. Ulsan 44992, Republic of Korea*

(Received April 30, 2019, Revised May 9, 2019, Accepted May 15, 2019)

Abstract: Many scientific approaches have been developed for the preparation of alternative crosslinker system of amino resins and isocyanate prepolymers. Herein, copolymerization of trimethoxy silane with N-butoxymethyl acrylamide was performed, and the product was reacted with hydroxyl groups in the alkyl main chain without the need for an additional crosslinker. For the crosslinker synthesized herein, the molecular weight, glass transition temperature, and viscosity increased with increasing content of N-butoxymethyl acrylamide.

Keywords: crosslinker, amino resin, isocyanate prepolymer, trimethoxy silane, N-butoxymethyl acrylamide, molecular weight

Introduction

최근 들어 환경에 대한 관심이 높아짐에 따라, 기존 도료의 가교결합제의 원료로 사용 중인 formaldehyde, isocyanate와 같은 유독물에 대한 규제가 갈수록 심해지면서 환경 친화적인 가교결합제에 대한 연구가 각국에서 진행되고 있으며, 카바메이션(carbamation), 산-에폭시 경화 메커니즘 등이 일부 상용화되어 자동차 마감용 투명 상도 도료와 같은 고부가가치 도료의 가교결합제로 사용되고 있으나, 가격 및 저장성 그리고 자동차 상도로서 필요한 도막의 기능적 성질에 있어 기존의 amino 수지 또는 isocyanate를 사용하여 경화한 도막에 비해 취약한 물성을 가지는 단점을 가지고 있다.

최근 대두되기 시작한 새차 증후군 그리고 새집 증후군 등은 생활 터전인 집이나 사무실 같은 건물 환경으로 인한 여러 병적 증상들을 일컫는 것으로 1984년 세계보건기구(WHO) 보고서에 따르면, 새 건물이나 개보수된 건물의 30% 정도가 새집증후군과 연관됐을 것으로 사료되며 사용된 도료나 또는 접착제에 사용된 formaldehyde가 주요 원인으로 보고 있다.¹ 비슷한 예시로 새 가구를 샀을 때도 사용된 재료, 특히 목재접착제의 등급에 따라 발생한다. 대부분의 새집증후군은 실내 공기 질과 관련돼 있다. 새집증후군의 주원인은 환기 및 냉난방(HVAC, heating, ventilation, and air conditioning) 시스템의 결합과 건축 자재의 포름알데히드, 휘발성 유기화합물(VOCs, volatile organic compounds), 곰팡이에서 배출되

는 오염 물질과 부적절한 배기·환기 시설에서 찾을 수 있다.

집 지을 때 혹은 리모델링 공사를 진행하면서 쓰인 벤젠, 톨루엔, 아세톤 등의 용매나 에탄디올, 1급 발암물질인 포름알데히드 등 건축자재의 첨가물이 이 증후군을 일으킨다고 보고되고 있고 석면을 쓴 곳도 있다. 단, 석면은 장기간 아무런 증상을 보이지 않다가 뒤늦게야 치명적인 증상을 드러내므로 새집증후군의 원인이라고 하기는 어렵다. 건물의 설계, 시공 혹은 리모델링 단계부터 고려해 새집증후군의 발생 원인을 없애는 노력이 필요하다. 따라서 녹색 건물(green building)의 목표에는 휘발성 유기화합물(VOCs)이 적은 시공 재료를 사용하고, 포름알데히드, 알레르기 유발 물질과 곰팡이가 생길 여건을 줄이는 것이 포함되어야 한다.

리모델링 시에도 휘발성 유기화합물을 사용하는 물질을 최대한 적게 사용하도록 노력하여야 한다. 이미 지어진 건물에서 새집증후군을 막기 위해서는 바깥의 비교적 상쾌한 공기와 실내 공기를 자주 바꿔주어야 하는데 베이크 아웃과 환기가 필요하다. 베이크 아웃(Bake out)은 건물의 실내온도를 높여 유해물질을 제거하는 방법이다. 문제점으로는 중앙난방을 사용하는 건물의 경우(자신의 의지대로 난방을 돌릴 방법이 없는 관계로) 베이크 아웃 자체를 시행할 수 없는 것이 대표적인 문제로 꼽힌다. 90년대 중후반까지는 중앙난방으로 건설되는 아파트도 있었고 그러한 아파트는 현재까지 중앙난방을 사용한다면 베이크아웃 그 자체가 불가능한 상황이다. 그 밖에 난방비가 비싸진다는 정도의 단점도 있다. 이러한 유해성은 melamine 프리 타입의 도료에 대한 요구를 더욱 강화시키고 있다. Isocyanate 역시 도료 및 접착제 업계에서 광범위

†Corresponding author E-mail: parkcy@pknu.ac.kr

하게 사용되는 가교 결합제로서, 우레탄 결합을 통해 가교 결합하여 기계적, 화학적 물성이 우수한 도막 코팅 조성물, 또는 접착제를 용이하게 제조 가능하여 formaldehyde 못지않은 유독성과 발암성에도 불구하고 amino 수지와 더불어 현재에도 가장 널리 이용되고 있다.²

본 연구에서는 상기와 같은 기존의 formaldehyde 또는 isocyanate의 유해성을 근본적으로 개선하기 위하여 알콕시기를 함유한 불포화 에틸렌성 organo silane (trimethoxy silane) 계 화합물과 butoxy 기를 함유한 아크릴 단량체(Sigma Aldrich사의 N-butoxymethyl acrylamide)의 이원 공중합물을 합성하였고 amino 수지 또는 isocyanate와 같은 가교결합제의 추가 조성없이 단독으로 이렇게 합성한 공중합체를 사용하여 알킬 주쇄에 함유된 hydroxyl기와 반응시켜 양호한 경화 도막을 형성할 수 있는 가교결합제를 용액 중합하여 중합물의 분자량, 유리전이온도 및 점도 등의 물성을 측정하였다.

Experimental

1. 실험재료

합성에 사용한 organo silane 단량체는 Dow Corning 사의 trimethoxy silane (Z-6030 grade)을, N-butoxymethyl acrylamide 단량체는 Sigma Aldrich 사의 제품을 사용하였다. 개시제는 Seki-Atochem. 사의 Luperox-575 (tertiary amyl peroxy-2-ethylhexanoate), 용액용 용매로는 LG Chemical사의 xylene을 정제없이 사용하였다. Hydroxyl기 함유 아크릴 수지는 고형분 60 wt%, hydroxyl 함유량 2.0%인 PPG사의 HC-94-7996 grade를 사용하였다. 상대 비교를 위한 amino 수지는 Cytec Co.의 melamine formaldehyde 수지 중 methoxy 관능기 함량이 가장 많은 Hexamethoxymethyl melamine type인 Cymel 303 grade를 사용하였다. Isocyanate 경화제는 Nippon Polyurethane Industries Co.의 hexamethylene diisocyanate prepolymer type인 Coronate HX를 사용하였다. 도막의 평활제는 BYK-Chemie사의 BYK-325[®] 정제품을, UV 흡수제와 안정제로는 Ciba-Geigy사의 Tinuvin[®] 400 및 Tinuvin[®] 292 정제품을 사용하였다. Alkoxy group과 hydroxyl기와의 교환반응 촉매로는 Cytec Co.의 Cycat 4040를, 우레탄반응 촉매로는 Arkema Co.의 dibutyl tindilaurate를 xylene에 1 wt%로 희석하여 사용하였다. 유기용매들은 시약급의 케톤류와 탄화수소계를 혼합하여 사용하였다.

2. 수지 합성

Z-6030 및 N-butoxymethyl acrylamide 단량체를 이용한 아크릴수지 합성 반응장치로서 2,000 ml 4구 플라스크(Pyrex 제품), 환류 냉각장치, 유리제 온도계, 디지털 온도계, 단량체 및

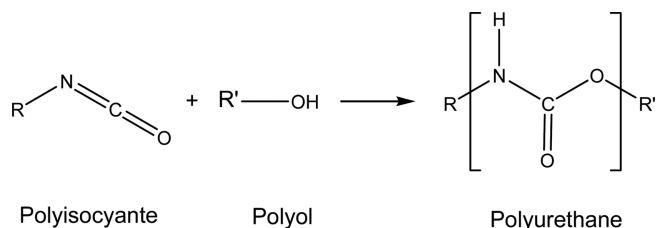


Figure 1. Curing process between polyol and isocyanate.

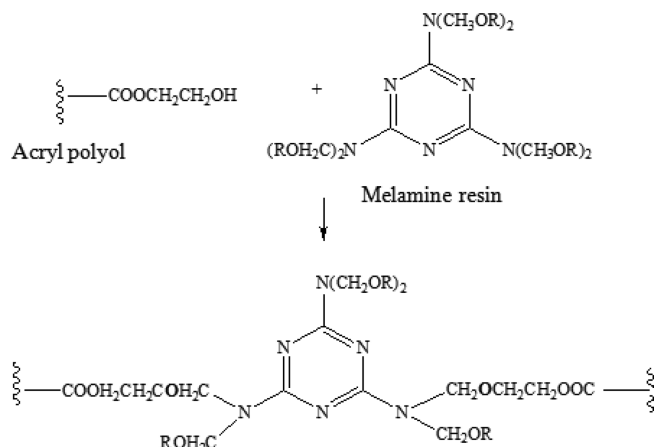


Figure 2. Curing reaction between acryl polyol and melamine resin.

개시제 dropping funnel, 교반기 등을 사용하였다. Figures 1, 2에는 polyol과 멜라민 수지 및 polyol과 isocyanate의 경화



Figure 3. Experimental apparatus for polymerization.

Table 1. Test Formula for Polymerization

Ingredient	EX-1	EX-2	EX-3	EX-4
Z-6030 ^{*1}	70.0	66.5	63.0	56.0
N-n-BMA ^{*2}	0.0	3.5	7.0	14.0
L-575 ^{*3}	1.4	1.4	1.4	1.4
Xylene	29.86	29.86	29.86	29.86
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00

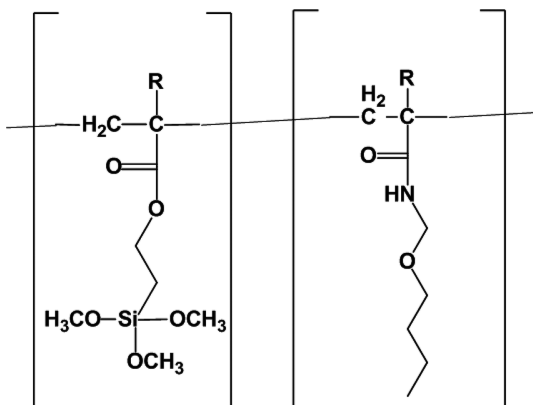
*1): Trimethoxysilane,

*2): N-butoxymethyl acrylamide,

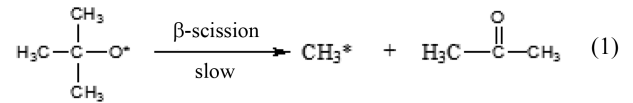
*3): Luperox-575 (tertiary-amyl peroxy-2-ethylhexanoate).

mechanism을 도시하였다. 본 실험에서는 Figure 3과 같은 중합장치를 이용하여 아크릴 용액중합을 수행하였으며 이어서 라디칼 반응은 용액중합법에 의해 진행하고 Table 1과 같은 중합조건에서 합성하였다. 먼저 플라스크에 일정 비율의 xylene을 투입하고 xylene의 boiling point인 140°C까지 승온하여 환류 분위기를 조성하였다. 90~120 rpm의 교반속도를 유지하면서 단량체의 혼합물과 개시제를 각각의 dropping funnel에서 3시간에 걸쳐 플라스크내로 균일하게 투입하였다. 적가 후 매 시간 Brookfield 점도계를 이용하여 아크릴 중합체의 점도를 확인하였으며, 점도의 변화가 없는 시점을 반응 종말점으로 하여 투명 액상의 acrylic 수지 2원 공중합체를 얻었다.

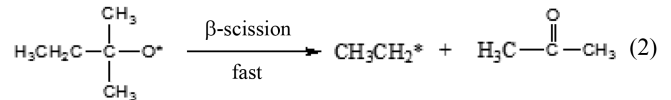
Figure 4에는 이러한 과정을 거쳐 얻어진 아크릴 공중합체의 구조식을 나타내었다. 개시제는 통상 아크릴 단량체들의 공중합에 사용되는 개시제인 t-amylloxy radicals 계열인 Luperox-575를 사용하여 공중합물의 용액중합을 수행하였다. 최근의 개시제 사용 동향에 있어서 고상의 경우는 효과에 비해 작업성이나 유해성, 폭발성 등의 우려로 인하여 사용이 감소하는 추세이다. 액상의 경우에는 butyl계와 amyl계의 개시제가 일반적이나, 기존 butyl계에 비해 amyl계 개시제는 β-scission reaction³에서 상대적으로 빠른 반응속도와 안정된 H-abstraction으로 최종 합성물의 분자량 분포의 조절과 점도 조절에서 탁월한 효과를 보이며, 아울러 최종 합성물의 투명성

**Figure 4.** Copolymer of methoxy silane and N-butoxymethyl acrylamide monomer.

t-Butoxy radical:



t-Amyloxy radical:

**Figure 5.** β-scission reactions of t-butoxy and t-amylloxy radicals.

이나 색상 그리고 내후성에서 장점을 가질 수 있어 이러한 개시제를 사용하였다.⁴

Figure 5에서는 amyl계와 butyl계 개시제에 따른 β-scission 반응의 차이를 나타내었다. Figure 5의 (1)에 나타난 것과 같이 butyl계 개시제는 열에 의해 분해되어 t-butoxy라디칼이 된다. β-scission반응은 서서히 진행되고 개시제는 주로 t-butoxy라디칼과 β-scission반응이 일어난다면 methyl 라디칼이 된다. 두 라디칼 모두 높은 반응성을 가지고 있으며 수소 흡인력이 강하다. 이러한 수소에 대한 흡인력이 커지면 branch chain이 많아지며 최종 합성수지의 분자량 분포도 넓어지게 된다.⁵ 이에 대해 (2)에 나타난 amyl계 개시제는 열에 의해 분해되어 t-amyl 라디칼이 된다. 하지만 β-scission반응이 매우 빠르게 진행되어 acetone과 ethyl 라디칼을 생성한다. 개시제는 주로 ethyl 라디칼로 구성되며 이렇게 생성된 ethyl 라디칼의 반응 안정성은 수소 흡인력을 최소화 시킨다. 따라서 branch chain의 생성이 적어지게 되며 최종 합성수지의 분자량 분포나 점도도 조절하기 쉬워진다.⁶

한편 수지합성은 도로로서 최적의 유리 전이 온도와 작업성 그리고 경화성을 확보하기 위하여 Z-6030과 N-Butoxymethyl acrylamide 단량체의 함량을 조절하여 실험에 임하였다. 구체적인 배합 구성은 Table 1에 나타내었다. 합성된 수지의 분자량 및 분자량 분포곡선은 ASTM D5296에 의거 미국 Waterst사의 GPC(M-410 DRI Detector)로 측정하였다.

Results and Discussion

1. 수지 분자량

중합한 아크릴 수지 조성물의 수평균 분자량(Mn) 및 중량 평균분자량(Mw)을 측정하기 위하여 겔 투과 크로마토그래프(GPC; Waters Co. USA)를 이용하였다. 측정조건은 수분을 제거하여 건조된 시료의 농도를 0.1 wt% (THF용액)로 하고 시스템 온도 40°C, 유속 1.0 mL/min, 관은 투과율 500, 103, 104 및 105Å 순서로 된 μ-스타르겔 관을 사용하였으며, 측정시의

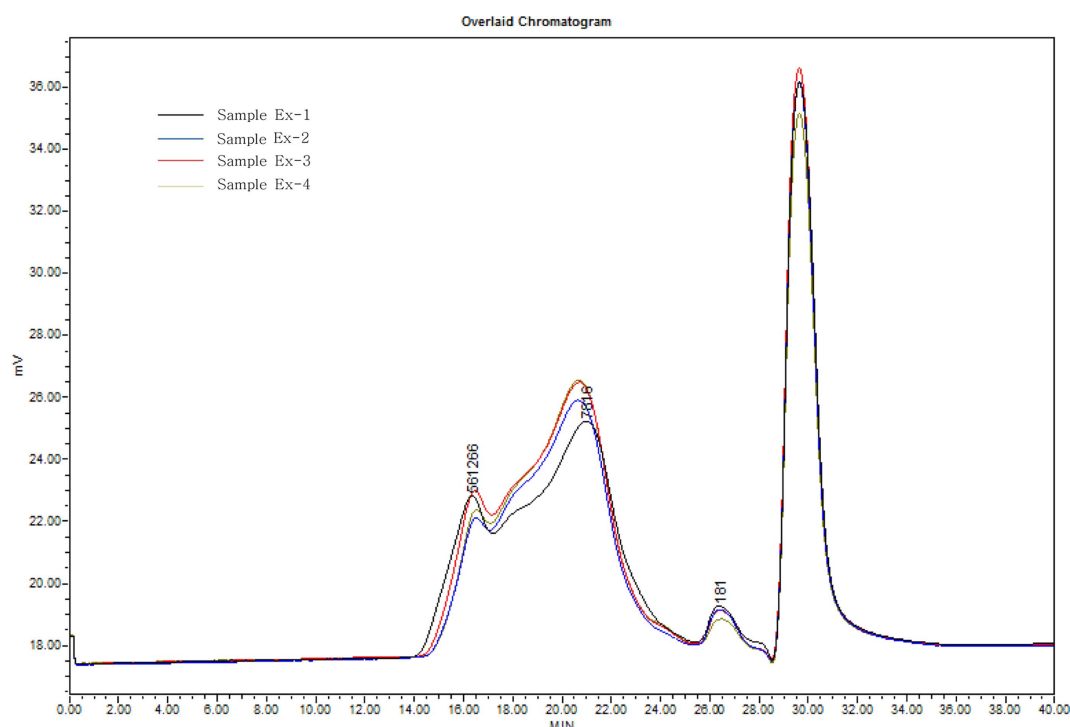


Figure 6. GPC analysis data of silane-amide copolymer.

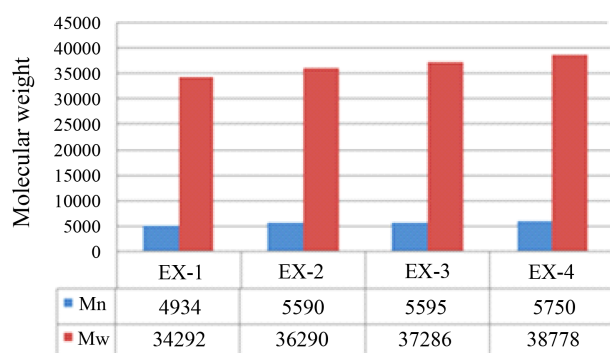


Figure 7. Molecular weights of copolymer synthesized with various composition.

보정은 폴리스티렌 표준품을 이용하였다.

Figure 6은 Table 1의 배합비에 의하여 반응한 중합물을 분석한 GPC 분포곡선을 보여주며 Figure 7에는 수평균분자량 및 중량평균분자량에 대한 분석결과를 나타내었다. Figure 7에서 보는 바와 같이 N-butoxymethyl acrylamide 단량체의 함량이 총 아크릴 단량체 중량 대비 5, 10, 20 wt% 씩 증가함에 따라 분자량이 증가됨을 알 수 있다. 분석된 GPC data에 의하여 계산한 시료의 polydispersity index가 6.7~6.9의 넓은 분자량 분포를 보였다. 이는 일반적인 아크릴 단량체를 이용하여 라디칼 중합한 아크릴 폴리머들의 polydispersity index인 2.0~4.0 보다 높은 것을 알 수 있다.⁷ 이러한 넓은 polydispersity index 수치를 보이는 주요 원인은 본 실험에서 t-amyl peroxy radicals 계열 개시제인 Luperox-575를 사용하였음에

도 불구하고 아크릴 단량체의 총합인 70.0 wt%에 비하여 2.0 wt%로 배합된 개시제에서 발생된 radical의 개수가 적어 빠른 β -scission반응을 통한 branch chain의 생성의 억제 효과가 떨어진 것이 주요 원인으로 판단된다.⁸

2. 유리전이온도

Table 1에 의거하여 중합한 아크릴수지 조성물의 유리전이온도(Tg)는 DSC (Universal V 1.12E TA Instruments)를 이용하였다. 시료를 상온, 진공건조기에서 완전히 건조하여 알루미늄 시료판에 옮겨 -10~200°C의 온도 범위로 2~20°C/min으로 가열시키면서 Tg를 측정하였다. 측정된 trimethoxy silane과 N-butoxymethyl acrylamide 단량체의 공중합물의 유리전이온도를 Figure 8 및 Figure 9에 나타내었다.

Figure 9는 trimethoxy silane 단량체 조성물에 N-butoxymethyl acrylamide 단량체를 EX-1의 0%로부터 EX2~4까지 5, 10, 20 wt%씩 증량한 수지 조성물의 유리전이온도를 나타내었다. Figure 9에서 알 수 있는 것과 같이 N-butoxymethyl acrylamide 단량체의 증가에 따라 유리전이온도의 증가가 관찰되었으며, N-butoxymethyl acrylamide 단량체가 수지 조성물의 유리전이온도를 높이는 데 효과적인 것을 확인하였다. 도막에 있어 유리전이온도는 경화 도막의 기계적 강도를 결정하는 중요한 인자의 하나로서, 가교결합제와 주 수지 간의 가교도, 그리고 분자량과 더불어 상용화된 도료의 경화도막의

경도를 결정하는 주요 인자중 하나이다. Trimethoxy silane만으로 중합된 EX-1의 경우, 유리전이온도가 24°C 정도의 낮은 유리전이온도를 보이나, 최종 20 wt%의 N-butoxymethyl acrylamide 단량체가 배합된 EX-4의 경우는 66°C의 높은 유리전이온도가 나타났다. 두 종류 이상의 단량체로 구성된 랜덤공중합체의 유리전이온도는 공중합체를 구성하고 있는 각 단량체의 질량 비율에 의해 결정되는데, N-butoxymethyl acrylamide의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도가 상승하는 원인은 N-butoxymethyl acrylamide 단량체의 amide기로 인한 분자 회합에 의하여 공중합고분자 사슬의 유연성이 감소했기 때문으로 판단된다.⁹

아크릴 수지 공중합물을 합성할 경우 아크릴 수지 공중합체의 유리전이온도를 확인하여 최종 경화 도막의 경도를 거시적으로 예측하는 것이 보통 사용하는 방법이다.¹⁰ Melamine 수지의 triazine 구조 또는 isocyanate의 trimer 구조를 가진 기존의 가교결합체는 hydroxyl기를 가진 주 수지와 반응하여 망목구조의 강한 결합을 형성할 수 있으므로, 가교결합체 자체의 유리전이온도보다는 가교결합체의 총 관능기의 갯수와 구조를 고려하여 도료 배합을 설계하게 된다.¹¹ 하지만, 본 실험과 같이 지방족 아크릴 단량체를 라디칼 중합시켜 제조된 아크릴 공중합체는 반응 경로상 선상인 구조의 아크릴 단량체의 공중합체이어서 기존의 melamine 수지 또는 isocyanate와

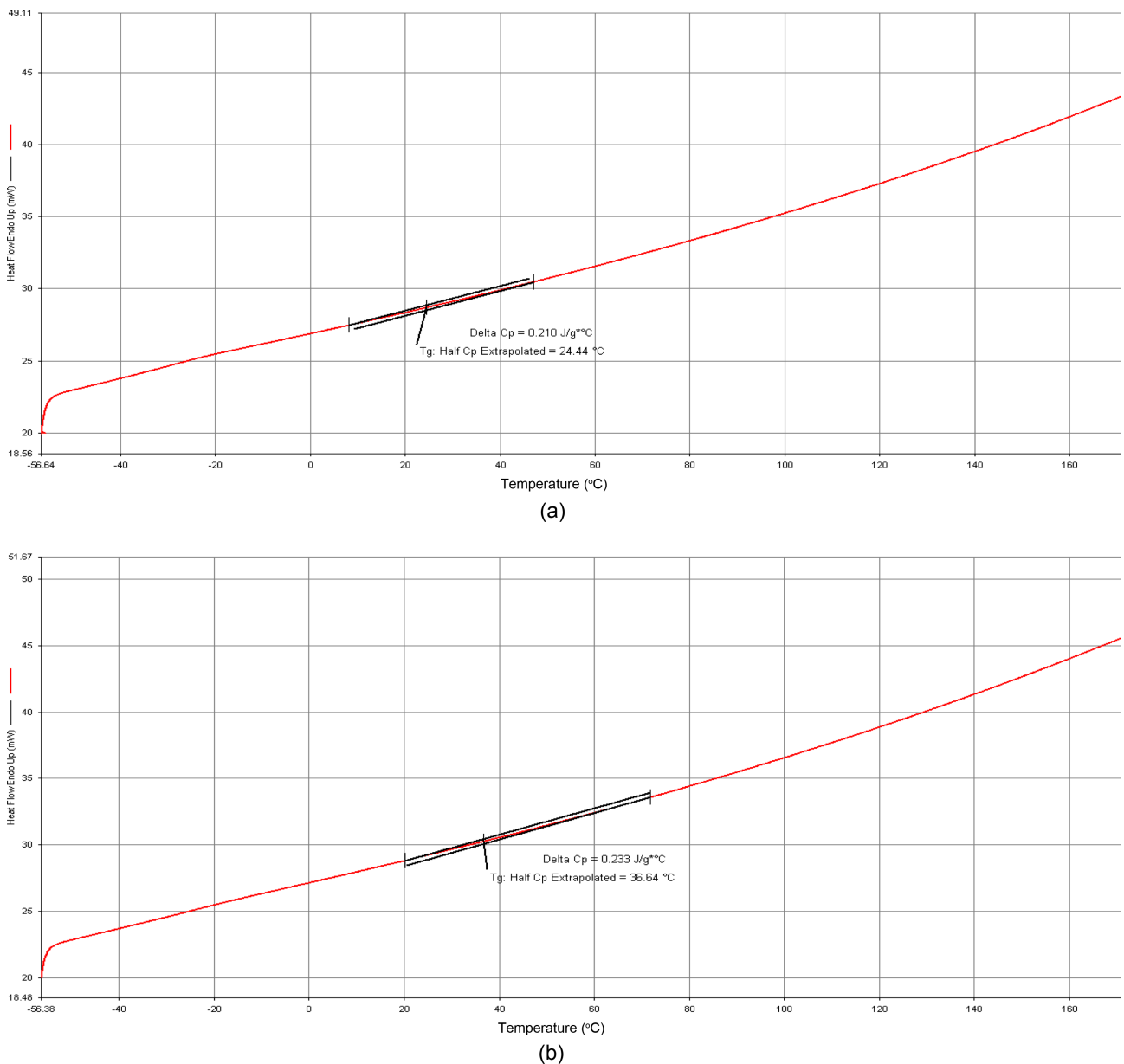


Figure 8. DSC results of copolymers; (a) Trimethoxy silane homopolymer, (b) 5 wt% N-butoxymethyl acrylamide added, (c) 10 wt% N-butoxymethyl acrylamide added, (d) 20 wt% N-butoxymethyl acrylamide added.

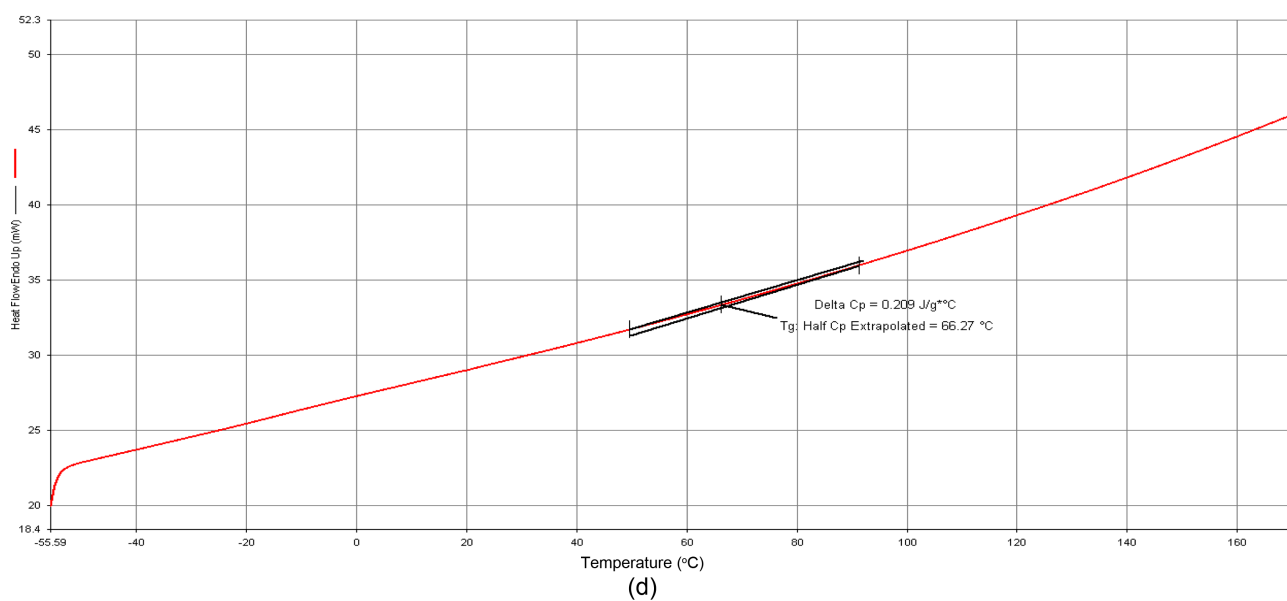
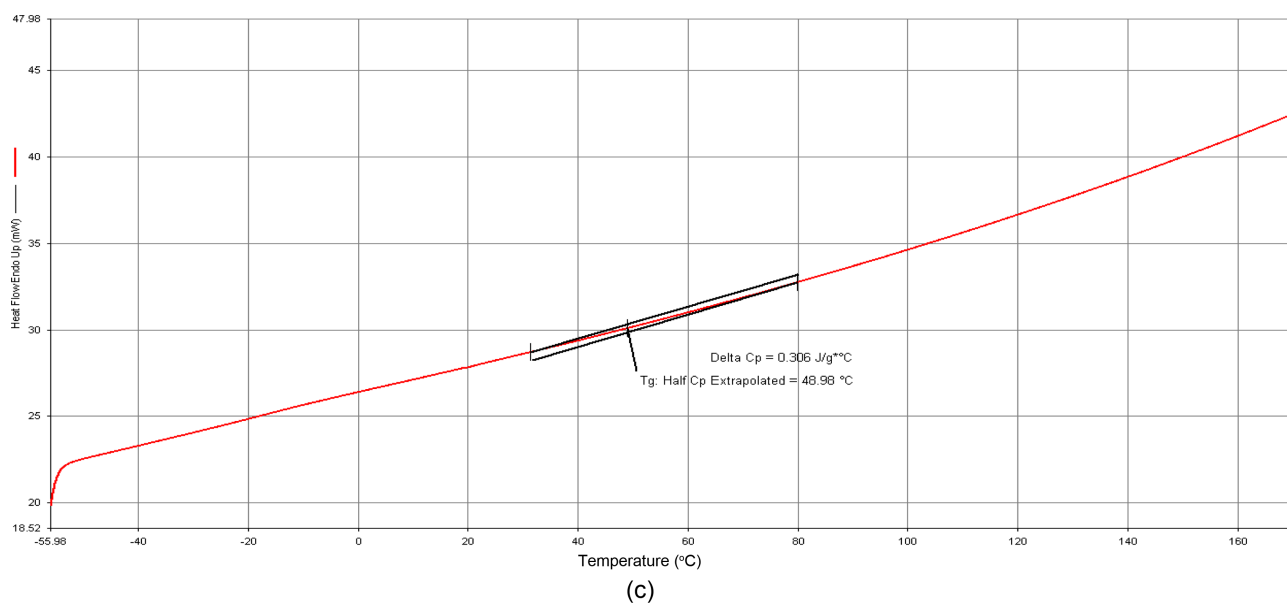


Figure 8. Continued.

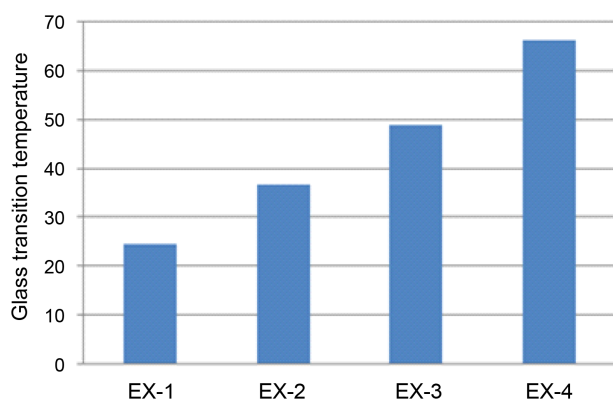


Figure 9. Glass transition temperature of copolymers.

같이 hydroxyl기가 반응하여 망목상의 가교결합을 기대하기 어려우므로 수지공중합체의 유리전이온도를 확인함으로써 도료의 경화 도막을 예측하는 방법을 사용하였다.

3. 수지 조성물의 점도

점도는 ASTM-D4016 에 준하여 측정하였으며 Figure 10에 측정된 점도를 나타내었다. Figure 10에서 나타난 바와 같이 N-butoxymethyl acrylamide 단량체의 함량이 증가함에 따라 점도가 상승하였다. 이는 Figure 7의 분자량 분석 및 Figure 9에 의한 유리전이온도의 측정 결과에서 알 수 있는 바와 같이 합성된 공중합체의 분자량의 증가보다는 공중합 고분자 사

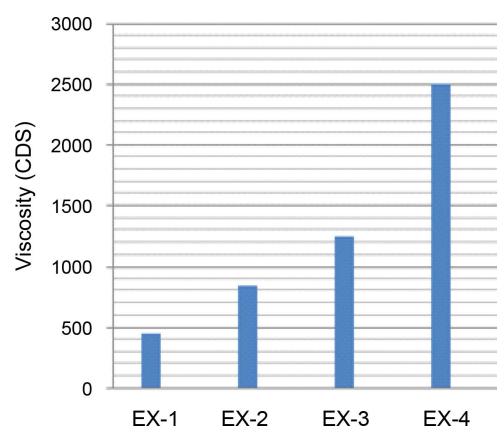


Figure 10. Viscosities of copolymers.

슬의 유연성 감소로 인해 유체역학적 부피(Hydrodynamic volume)가 증가하여 점도가 증가한 것이 주요 원인으로 판단된다. 아크릴 단량체를 사용하여 합성된 비결정성 고분자 중합체는 유리전이온도에서 주사슬의 40~50개의 탄소의 협동적인 회전운동이 일어난다.¹² 비결정성 고분자쇄의 측쇄에 치환된 알킬기의 종류와 크기에 따라서 주사슬을 구성하고 있는 탄소원자들의 회전에 영향을 주는 입체효과가 중합체의 유연성과 관련된 주요 인자이다.¹³ EX-1, EX-2, EX-3, EX-4에서 N-butoxymethyl acrylamide 단량체의 사용량이 증가함에 따라 공중합체에 포함된 methyl기와 amide기에 의한 입체효과가 증가하게 되어 결국 고분자 중합체의 유연성을 단계적으로 감소시켜 점도가 증가한 것으로 판단된다.

Conclusion

환경친화형 도료용 가교결합제를 중합하는 데 있어서 용액 중합법을 이용하여 기존 amino 수지와 isocyanate의 유해한 가교결합제 대신 도료산업에 사용 가능한 신규 가교결합제를 중합하였다. 즉 trimethoxy silane 단량체와 N-butoxymethyl acrylamide 단량체를 사용하여 단량체의 농도를 변화시켜 중합된 아크릴 수지 조성물의 분자량 분포, 유리전이 온도, 점도 등을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Trimethoxy silane 단량체와 N-butoxymethyl acrylamide 단량체에 의한 공중합으로 얻어진 아크릴 수지 조성물은 N-butoxymethyl acrylamide 단량체의 함량이 총 아크릴 단량체 중량 대비 5, 10, 20 wt%씩 증가함에 따라 분자량은 증가하였다.

2. N-butoxymethyl acrylamide 단량체의 amide기에 의한 분자 회합으로 공중합체 사슬의 유연성이 감소한 데 기인하여 N-butoxymethyl acrylamide의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도는 증가하였다.

3. 공중합 고분자 사슬의 유연성 감소에 따른 유체역학적 부피(hydrodynamic volume)의 증가에 기인하여 N-butoxymethyl

acrylamide 단량체의 함량이 증가함에 따라 점도는 상승하였다.

References

1. 일반자재, 페인트 및 접착제에 대한 총 VOC 및 포름알데히드 방산량 규제 수준 제시 안, 환경부 보고서 2003. 1. 10
2. W. J. Blank, "Novel Polyurethane Polyols for Water-borne & High Solid Coatings", *Progress in Organic Coatings*, **20**, 235 (1992).
3. A. Rauk, R. J. Boyd, S. L. Boyd, D. J. Henry, and L. Radom, "Alkoxy radicals in the gaseous phase: β -scission reactions and formation by radical addition to carbonyl compounds", *Canadian Journal of Chemistry*, **81**, 431 (2003).
4. Elf-Atochem Co., "Organic peroxides-Product Bulletin, t-amyl peroxide", 87 (1995).
5. B. Bufkin and J. Grawe, "Survey of the applications, properties and technology of crosslinking emulsions. 1", *J. Coat. Technol.*, **50**, 41 (1978).
6. S. M. Magami and J. T. Guthrie, "Amino resin cross-linked can coatings", *Surf. Coat. Int.*, **95**, 64 (2016).
7. M. R. L. Paine, N. A. Pianegonda, T. T. Huynh, M. Mane-field, S. A. MacLaughlin, S. A. Rice, P. J. Barker, and S. J. Blanksby, "Evaluation of hindered amine light stabilisers and their N-chlorinated derivatives as antibacterial and antifungal additives for thermoset surface coatings", *Prog. Org. Coat.*, **99**, 330 (2016).
8. Y. Huang and F. N. Jones, "Synthesis of crosslinkable acrylic latexes by emulsion polymerization in the presence of etherified melamine-formaldehyde (MF) resins", *Prog. Org. Coat.*, **28**, 133 (1996).
9. R. J. Minari, M. Goikoetxea, I. Beristain, M. Paulis, M. J. Barandiaran, and J. M. Asua, "Post-polymerization of water-borne alkyd/acrylics. Effect on polymer architecture and particle morphology", *Polymer*, **50**, 5892 (2009).
10. L. I. Ronco, R. J. Minari, M. C. G. Passeggi, G. R. Meira, and L. M. Gugliotta, "Toughened polystyrene nanoparticles through high-solids miniemulsion polymerization", *Chem. Eng. J.*, **263**, 231 (2015).
11. Y. Chai, Y. Zhao, and N. Yan, "Synthesis and characterization of biobased melamine formaldehyde resins from bark extractives", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 11228 (2014).
12. J. L. Keddie, "Film formation of latex", *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **21**, 101 (1997).
13. L. L. Hecht, C. Wagner, Ö. Özcan, F. Eisenbart, K. Köhler, K. Landfester, and H. P. Schuchmann, "Influence of the surfactant concentration on miniemulsion polymerization for the preparation of hybrid nanoparticles", *Macromol. Chem. Phys.*, **213**, 2165 (2012).