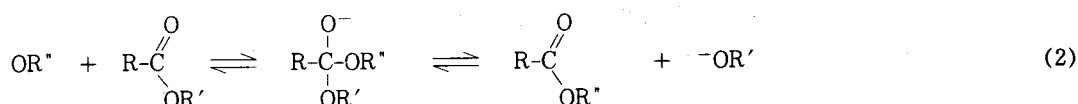
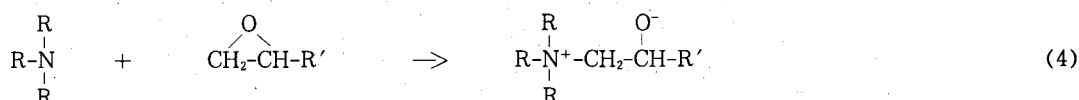
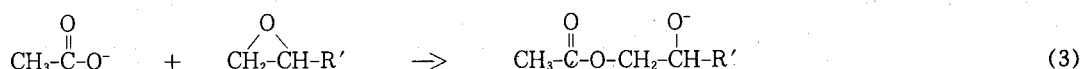


Epoxy-Nucleophile 촉매를 이용한 에스터교환반응 (Epoxy-Nucleophile Catalyzed Transesterification)

에스터교환반응(Transesterification)은 도료 및 도장의 경화반응으로 이용하고 있는 반응 중의 하나로서 다음과 같은 alcoholysis 반응 메카니즘으로 되어 있다.



(1) 식에서와 같이 alcohol로부터 alkoxide를 생성시키기 위해서는 hydroxide ion을 내는 sodium methoxide와 같은 강염기성 촉매가 효과적이거나 독성이 강하고 다루기가 쉽지 않아 현장에 적용되기 어렵다. 따라서 실제 응용에서는 zinc octoate나 butyl stannic acid와 같은 금속화합물을 약한 촉매로 사용하고 있는데, 최근에 이러한 에스터교환반응의 새로운 촉매시스템으로 epoxy와 nucleophile을 co-catalyst로 사용하는 ENCAT(Epoxy Nucleophile Catalyzed Transesterification) 경화기술이 개발되었다. 아래의 두 반응식은 ENCAT 촉매의 alkoxide 형성반응을 나타내고 있는데, (3)식의 acetate ion과 같은 약염기성 nucleophile을 사용할 경우 100℃ 정도의 경화온도가 필요하므로 1액형 도료로 적합하며, (4) 식과 같이 tertiary amine을 사용할 경우 상온에서 경화가 가능한 2액형 도료로 응용될 수 있다.



ENCAT 경화반응의 속도는 nucleophile을 만드는 acid의 pKa 값, 즉 nucleophile의 basicity에 크게 의존하며(그림 1), nucleophile과 epoxy의 농도에 비례하여 커지므로(그림 2,3) 적절한 경화속도를 얻기 위한 촉매재료의 선정이 다양하고 용이하다. 또한 에스터교환반응을 일으키는 ester와 alcohol의 구조에 따라라도 반응속도가 결정되는데, dimethyl

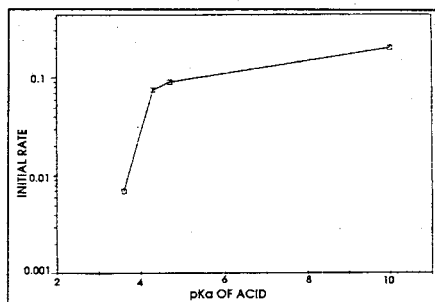


그림 1. Initial rate versus pKa of acid used to prepare quaternary ammonium nucleophile.

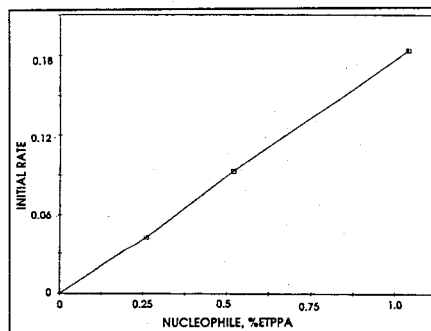


그림 2. Initial rate versus nucleophile concentration.

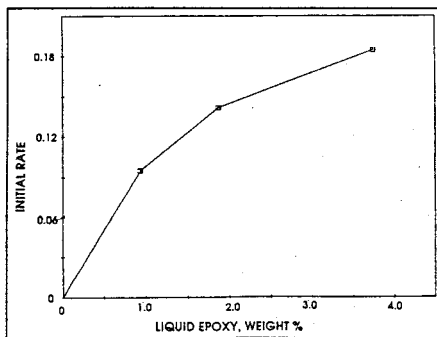


그림 3. Initial rate versus epoxy concentration.

cyclohexane dicarboxylate와 같은 hindered ester의 경우 경화 온도가 높아도 매우 느린 반응을 보이고 있다. 한편 경화된 도료의 물성을 살펴보면(표 1) 내용제성, 충격강도, 경도등 도료로서 요구되는 물성의 균형이 잘 이루어진 것을 알 수 있다.

ENCAT 경화 기술은 비교적 값싸고 쉽게 얻을 수 있는 재료를 사용하며, 정상적인 경화조건하에서 균형을 이룬 물성을 얻을 수 있다는 점에서 향후 coating 분야에서 중요한 경화 기술로 발전할 것이다.

(Journal of Coatings Technology, Feb. 1995)

<경상대 고분자공학과 김진학>

표 1. Properties of Powder Paints

Sample	Nucleophile	Solvent Resistance	Impact Resistance	Pencil Hardness
P-1	3.0% 1,4-diazabiscyclo-(2.2.2)octane ^b	40	<30 joules	H
P-2	3.0% tetrabutylphosphonium acid acetate ^c	100	>217 joules	5H
P-3	1.5% tetrabutylphosphonium acid acetate	100	>217 joules	4H

(a) Solvent resistance in MEK rubs were stopped at 100 rubs. Forward impact resistance in joules.

(b) Air Products and Chemicals, Inc.

(c) Morton International, Inc.