

〈總 說〉

퀴논-디아민 부가물계 고성능 도료용 수지

이 치 규

경기지방중소기업사무소



Quinone-Diamine Adduct as a High Performance Resin for Coatings

Lee, Chi-Giu

*Kyonggi Regional Small & Medium Business Office III-7, Kuwun-dong,
Kwonsun-ku, Suwon, Kyunggi-do 441-340, Korea*

(Received April, 15, 1996)

ABSTRACT

We have prepared diamine-benzoquinone polymer which was known to excellent water proofing, high adhesion strength and good anti-corrosive effect, and have investigated with the possibility of application as a high performance resin for coatings. First of all, the reactivity of diamine-benzoquinone has been described an example of polymer reaction with research trend. The polymer reaction was divided into the polymerization with several diamine-benzoquinone and urethane group. The synthetic resin was shown a high heat resistance, and also the resin containing urethane group was exhibited comparatively high solubility. In case of polymer containing urethane, water absorption content, water proofing and mechanical properties were controlled with the content, water proofing and mechanical properties were controlled with the content of quinone. It was shown that an use of choice was a possible result for various coatings. Diamine-quinone polymer can be used as a new resin for coatings. In addition, the polymer containing a functional group was shown a useful applicability as a high performance resin.

I. 서 론

과거 도료의 역할은 물체의 보호와 미장이었지만 산업이 점차 고도화되던 1980년대 초부터 이러한 기능 외에도 특수한 역할을 갖는 기능성도료가 각광을 받아왔다. 이러한 도료의 기능은 대부분 도료용수지에서 나타나는 현상으로서 최근 새로운 도료용 수지의 개발에 많은 연구개발이 진행되고 있다.

광의의 기능성도료는 크게 성능을 위주로 하는 도료

와 기능을 부여하는 도료의 두 가지로 구분할 수 있다. 고성능도료와 기능성도료라는 용어는 1980년대에 이르러 고분자의 고성능화와 고기능화가 추진되면서 사용되기 시작하였다. 고성능이란 용어는 외부자극에 대한 저항력이 큰 경우 사용하고 고기능은 In-Put된 자극 등의 양과 질을 변화시켜서 Out-Put하는 경우 사용하는 용어이다. 따라서 고성능도료는 종래 도료의 기본 역할인 물체의 보호와 미장기능을 장기간 유지할 수 있는 고방식성도료, 고내후성도료를 말하며, 기능성도료는 전파흡수도료, 시온도료, 레진도료 등을 대

표적으로 거론한다.^{1, 2)}

본고에서는 저자가 최근 발수성과 방식효과가 크다고 알려져 있는 퀴논-디아민 부가물(quinone-diamine adduct)을 이용한 도료용수지개발에 관한 연구를 수행하면서 검토한 내용을 요약하여 서술하겠다. 퀴논-디아민 부가물은 접착성도 뛰어날 뿐만 아니라 내화학약품성도 양호하여 의료용 생체접착제로 사용되기 시작하면서 주목을 받아온 새로운 수지이다. 앞으로 고성능 도료용수지로서 활용가능한 동 수지의 연구동향, 합성의 실예를 설명하고, 물리적 특성을 고찰하고자 한다.

II. 디아민-벤조퀴논 부가생성물의 연구동향

새로운 고분자의 일종인 디아민-p-벤조퀴논 부가생성물에 관한 연구는 의료용 생체 접착제로서 특이한 물성을 갖는 barnacle cement에 대한 기초적인 연구가 진행되면서 시작되었다.³⁾ Barnacle cement는 에나멜, 상아질, 뼈, 피부, 그리고 테프론에도 접착이 되는 이상적인 생체 접착제로 고려되고 있다. 이것은 물속에서도 몇 분만에 고정되어, 매우 강한 접착력을 나타내며 한 번 고정되면 단백질 분해효소와 화학물질에 대해 현저한 저항성을 보여준다. 특히 barnacle cement는 일반 접착제와는 달리 경화 또는 건조 후에도 고정된 표면에서 수축이 일어나지 않는다. 이와 같이 수축이 적음과 동시에 부서지지 않는 성질은 접착제 활용에 있어서는 커다란 이점이 될 수 있다.⁴⁾

한편 1차 아민을 벤조퀴논과 반응시키면 α , β -불포화 케톤의 1, 4-부가반응과 유사한 반응기구를 경유하여 퀴논환에 2개의 아민이 결합된 부가물을 형성한다. 디아민을 반응시키는 경우에는 연속적인 부가반응이 가능하므로 퀴논-아민 부가물을 반복 단위로 하는 중합체를 얻을 수 있다. Erhan과 Kaleem 등은 화학구조가 다른 디아민을 이용하여 barnacle cement의 구조와 유사한 구조를 갖는 디아민-p-벤조퀴논 부가생성물을 합성하였다. 또한 Nickles 등은 두 개의 수산기를 갖는 퀴논/디아민 부가물을 합성하고 이것을 쇠연장제로 사용해서 우레탄 수지를 합성하여 금속 미분말의 바인더로 활용한 결과 퀴논/디아민 부가물을 합

유한 우레탄 수지가 극히 우수한 방식효과를 나타낸다고 보고하였다.⁵⁻¹²⁾

최근 들어 이들 디아민-p-벤조퀴논 부가생성물은 우수한 발수성으로 인하여 도막 형성 후에는 낮은 함수율을 가지는 소수성이 되며, 습기가 많은 금속표면이나 규소질 표면 또는 부식표면에 대해서도 매우 강한 부착성이 있다고 보고되고 있다.¹³⁾ 이러한 물질들과 금속 표면과의 친화력은 p-벤조퀴논분자의 자유전자가 금속의 최외각 전자궤도에 공여되는 이른바 화학흡착(chemisorption) 현상에 기인하는 것으로 확인되고 있다.³⁾ 특히 사용된 아민류의 구조에 따라서 높은 열분해 온도를 갖게 되며, 경화 후에는 압력에 강하고 내용매성이 우수하기 때문에 디아민-p-벤조퀴논 중합체를 함유한 도료 및 코팅재료는 전자제품 및 철의 표면부식을 강하게 억제할 수 있어 새로운 고분자 재료로 관심을 받고 있다. 이러한 디아민-퀴논 중합체의 물성은 디아민의 분자구조와 분자량에 따라 크게 달라지는데 즉, 저분자량의 방향족 디아민류로부터 합성되는 중합체의 경우 매우 낮은 함수율을 가지며 내열성은 크게 향상되나, 지방족 디아민류로부터 얻은 중합체에 비하여 분자량이 작고 낮은 용해도를 나타내는 것으로 보고되었다.

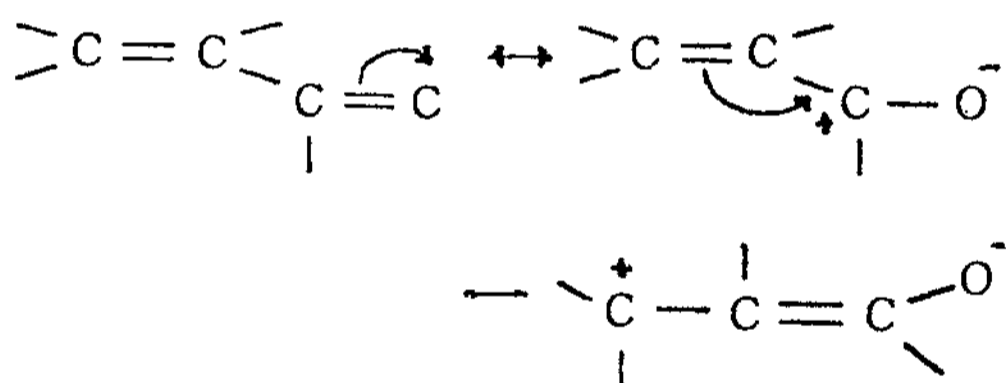
지금까지 20여종의 디아민 구조에 따른 최적 반응조건을 검토하고 얻어진 중합체의 분석, 용해도 그리고 함수율 등이 연구되어 왔으나,^{14, 15)} 아직까지 그다지 큰 진전을 이루지 못한 실정이다. 다만 페닐기를 갖는 페닐벤조퀴논을 지방족 디아민류와 반응시키는 경우 용해도의 향상을 가져 왔으며,¹⁶⁾ 유연성이 있는 고분자량의 폴리옥시프로필렌계 디아민(상품명: Jeffamine, 분자량 1,000~2,000)을 벤조퀴논과 반응시키는 경우 용해성이 향상되고 중합도가 큰 고분자량의 디아민-퀴논 중합체를 점성용액으로 얻을 수 있어 도장 재료로서의 가능성을 보여주고 있다.^{17, 21)} 그러나 최근에 아민-p-벤조퀴논 중합체의 변성연구에 있어서 또 하나의 방법으로 새롭게 시도되고 있는 것은 퀴논기를 함유하고 양 말단에 수산기나 아민기를 가질 수 있는 반응성 아민-퀴논 부가물(Amine/Quinone Adducts), 즉 퀴논-디올이나 퀴논-디아민을 합성하고 이것을 우레탄수지 합성시 쇠연장제로 활용하여 고분자량의 우레탄 수지를 제조할 수 있으며, 양말단에 카르복

실기를 갖는 퀴논-아민 부가생성물을 경화제로 배합하는 경우 퀴논-아민기를 갖는 에폭시 수지도막을 얻을 수 있다. 긴 사슬의 디아민을 사용하는 경우 화학반응에 있어 제약이 있는데 비해서, 저분자량의 퀴논-디올이나 퀴논-디아민 내의 활성수소는 다른 관능기를 가진 분자들과 용이하게 반응할 수 있기 때문에 물성의 발현 및 제어가 보다 용이할 것으로 예상할 수 있다.

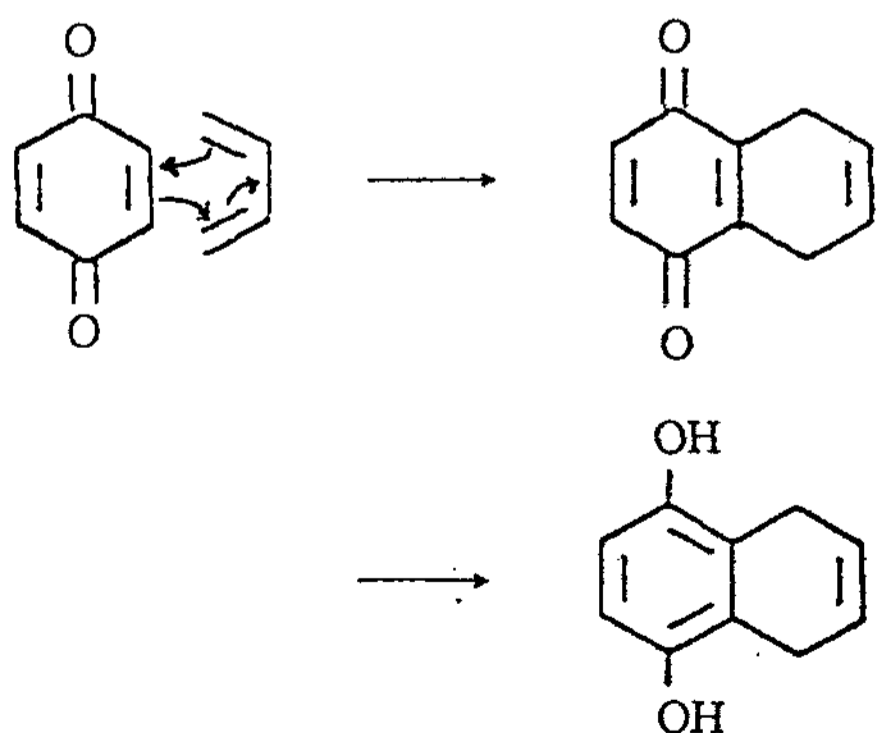
III. 벤조퀴논의 반응성

1. 부가반응

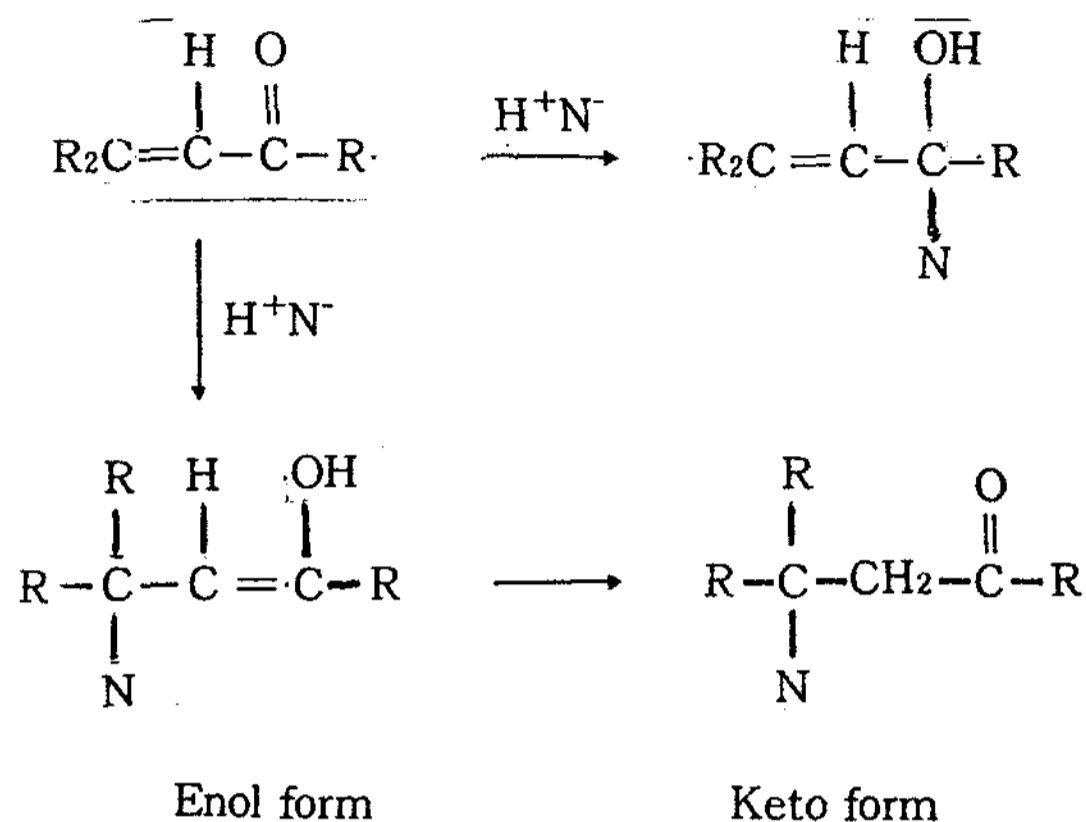
벤조퀴논의 구조를 두 개의 α, β -unsaturated carbonyl compound의 연결로 가정하고 α, β -unsaturated carbonyl compound의 반응기구를 검토하면 벤조퀴논에서의 반응을 보다 용이하게 이해할 수 있다. α, β -unsaturated carbonyl compound의 공명구조를 표시하면 다음과 같다.²²⁾



α, β -Unsaturated carbonyl compound 내의 이중결합은 이와 같은 공명현상으로 비공액계 알켄의 이중결합보다 전자밀도가 낮아져 다음과 같이 Diels-Alder 반응에서 친디엔체로 작용할 수 있다.



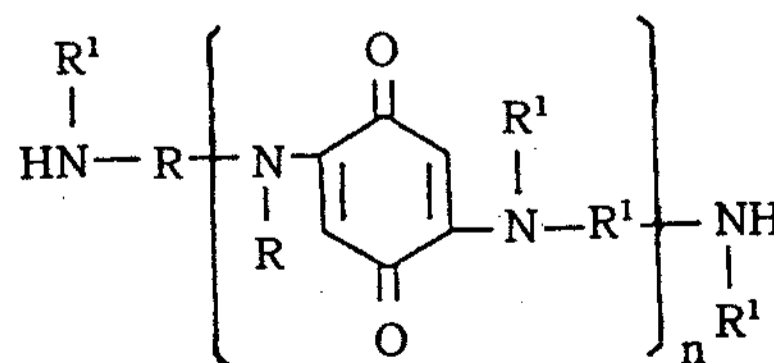
또한 공명구조에 의해서 특히 카르보닐기의 탄소와 이중결합의 β -탄소의 전자밀도가 낮아져서 친핵체의 공격을 받는 것이 알려져 있다.



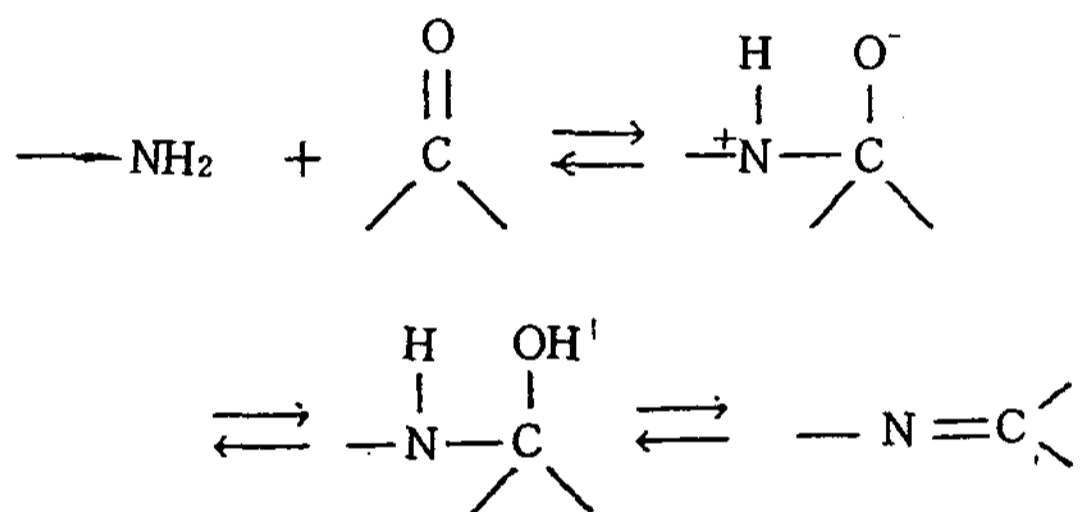
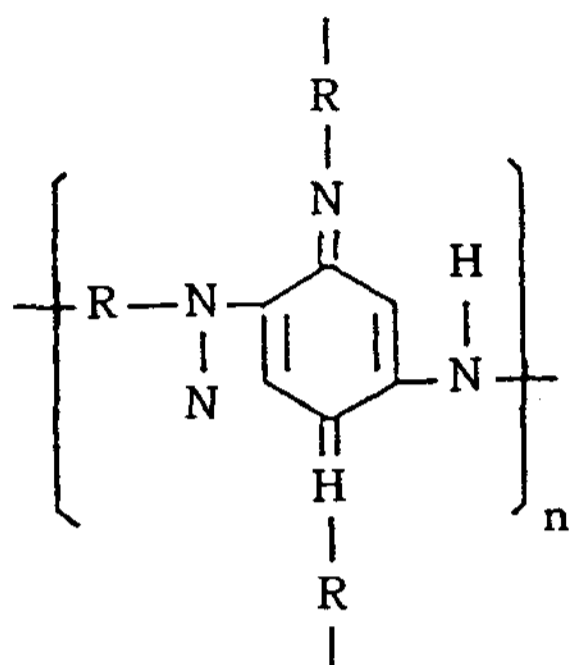
전자는 1,2-부가반응이라고 하고 후자는 1,4-부가반응이라고 하며 1,4-부가반응 결과로 얻어진 엔올형은 즉시 안정한 케토형으로 변환되어 마치 이중결합에 부가반응이 일어난 것처럼 보인다. 이러한 두 가지 반응경로는 경쟁적으로 진행되지만, 강염기성 친핵체인 경우에는 1,2-부가반응이 지배적으로 일어나며, 약염기성 친핵체인 경우에는 1,4-부가반응이 지배적으로 일어난다.

2. 경화반응

친핵제로 아민을 사용하여 벤조퀴논과 반응시키는 경우에는 Kaleem 등이 수행한 바 있는 페닐머캡탄과 벤조퀴논의 1,4-부가반응의 연구결과와 동일하게 2개의 아민이 부가된 구조를 예측할 수 있다.²³⁾ 디아민을 사용하는 경우 1,4-부가반응이 반복적으로 일어나고 이때 생성된 disubstituted benzoquinone의 산화전위는 벤조퀴논보다 낮기 때문에 bis(amino)benzoquinone을 반복단위로 하는 중합체의 생성을 예측할 수 있다.



그러나 열역학 측면에서 1차환체보다 2차환체가 안정하므로 생성된 아민-퀴논 중합체는 양말단에 아민기를 갖는 구조로 얻어진다.



한편, 1차 디아민으로부터 생성되는 중합체는 고온에서 중합체내의 퀴논기와 반응할 수 있으며, 특히 분자간 부가-제거반응이 진행되는 경우 Schiff-base형성에 의한 분자간 가교반응이 일어날 수 있다.

IV. 디아민-벤조퀴논계 중합반응

1. Amino benzoquinone 중합체

에틸렌디아민과 p-벤조퀴논을 1:3의 몰비로 DMF 용매에서 38℃의 반응온도로 5시간 합성하고 정제하여 얻은 poly[2,5-(ethylenediamino)-p-benzoquinone]은 진한 자주색으로서 수율 83%였고 열분해온도는 208.5℃였다.

1,6-헥사메틸렌디아민과 p-벤조퀴논을 상기와 동일한 조건하에서 합성하여 얻은 poly[2,5-(hexamethylene diamino)-p-benzoquinone]은 수율 89%로서 진한 자주색이었고 분해온도는 235℃였다.

에틸렌디아민과 p-벤조퀴논을 반응시키면 일차적

으로 양말단에 아민기가 있는 2,5-bis(ethylenediamino)-p-benzoquinone이 생성되고 이 아민작용기가 다시 p-벤조퀴논과 1,4-부가반응을 하는 등 반응단계가 반복되는 방법으로 분자량이 큰 중합체를 얻을 수 있다. 이 중합방법은 전체적으로 한 개의 디아민분자와 세 개의 p-벤조퀴논이 반응에 참여하고 산화반응에 두 개의 p-벤조퀴논 분자가 소비되는 Scheme 1과 같은 반응기구에 따라 중합이 진행되며, 에틸렌디아민과 p-벤조퀴논을 반응시키면 Poly[2,5-(ethylenediamino)-p-benzoquinone]의 중합체를 얻을 수 있었다.

디아민과 p-벤조퀴논에서 얻어진 중합체는 사용한 디아민 사이의 탄소수가 적고 카르보닐과 아민 또는 아민끼리의 수소결합의 밀도가 커서 용매에 잘 용해되지 않아 점성도를 측정하지 못하여 분자량에 관한 정보는 얻지 못하였다. TGA thermogram을 보면 poly[2,5-(ethylene-diamino)-p-benzoquinone]은 171℃에서 10% 중량감소가 있으며 693℃에서 탄화율이 40%로 좋은 열적 성질을 나타내었다. 그리고 poly[2,5-(hexamethylenediamino)-p-benzoquinone]의 TGA thermogram에서는 339℃에서 10% 중량감소가 발생했으며 699℃에서 탄화율이 54%로서 poly[2,5-(ethylenediamino)-p-benzoquinone]보다 더 우수한 열적 성질을 나타내었다.

이상과 같이 중합이 적당히 진행되도록 반응물의 몰비 등을 선택하여 바로 중합체를 합성하는 경우도 있지만 동일한 원료를 사용하지만 반응몰비 등을 달리하여 일단 단량체를 합성한 후 다른 작용기를 갖는 반응물과 중합시키는 것도 가능하다.

예를 들면 에틸렌디아민과 p-벤조퀴논을 10:1의 몰비로 THF용매를 사용하여 38℃로 3시간 반응시키면 42% 수율로 연자주색의 2,5-bis(N-2-aminoethylamino)-p-benzoquinone을 얻을 수 있다.

상기와 동일조건으로 1,6-헥사디아민과 p-벤조퀴논을 반응시키면 2,5-bis(N-6-aminohexylamino)-p-benzoquinone이 52%로 얻어진다.

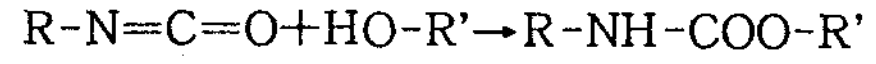
디아민과 p-벤조퀴논을 반응몰비 3:1 이상의 조건에서 반응시키는 경우 퀴논구조를 함유하고 양말단에 아민기를 갖는 새로운 관능성 단량체를 합성할 수 있으며, 동일한 조건에서 N-메틸에탄올아민을 p-벤조

퀴논과 반응시켜서 양말단에 히드록시기를 갖는 2,5-Bis(N-2-hydroxyethyl-N-methylamino)-p-benzoquinone을 얻을 수도 있다.

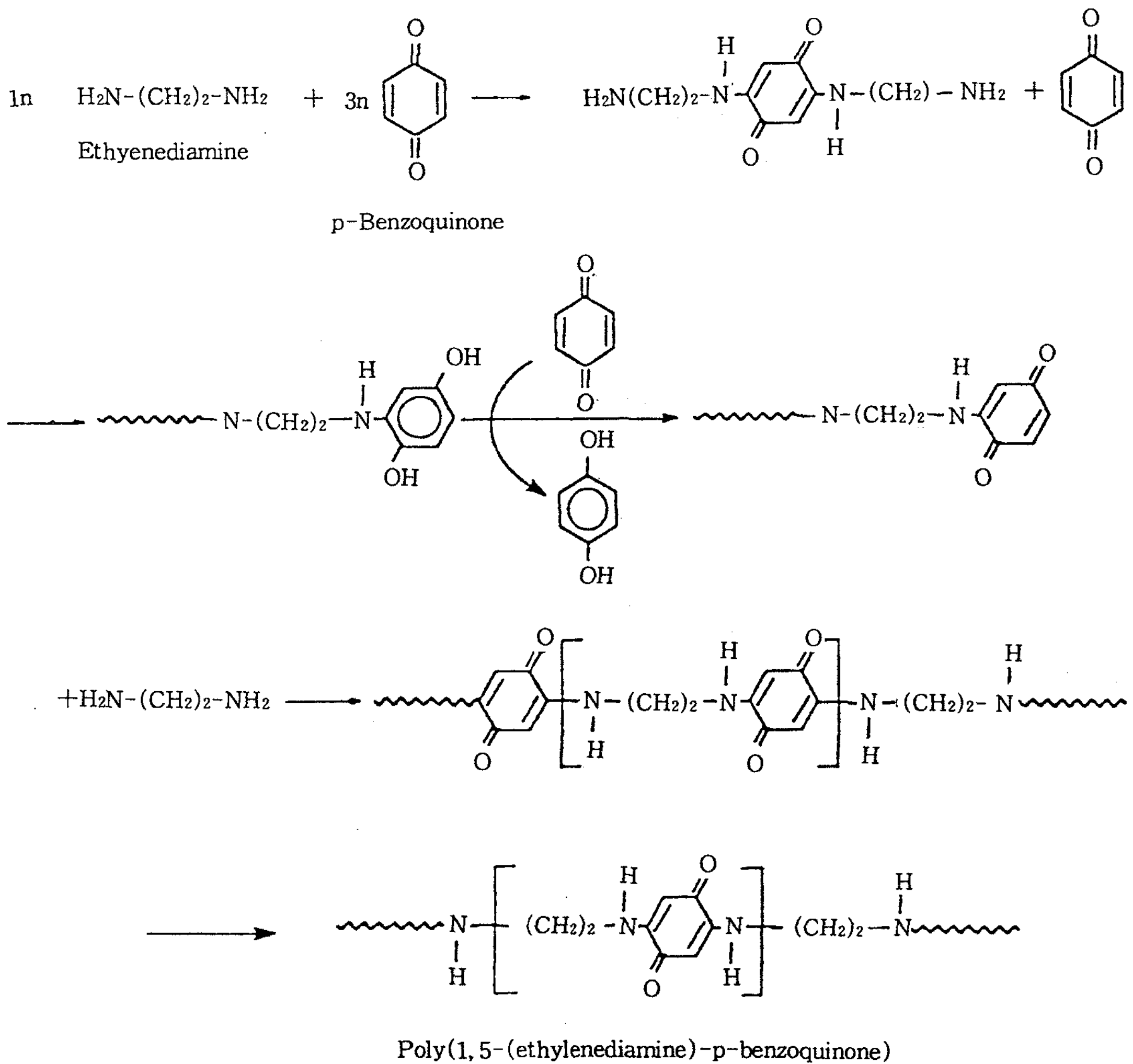
하여 우수한 기계적 물성을 나타낼 수 있음과 동시에 유연성이 큰 -C-O-결합을 갖기 때문에 우레탄 특유의 고무물성을 발현할 수 있다.²⁴⁾

2. 우레탄 함유 디아민-벤조퀴논 중합체

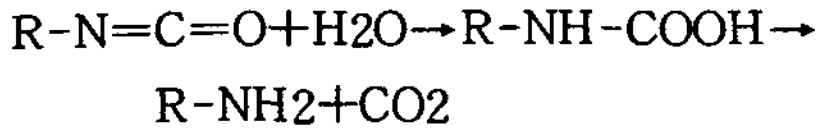
이소시아네이트기와 히드록시기와의 수소이동 부가 반응으로 생성되는 작용기(-NHCOO-)는 일반적으로 우레탄기로 불려진다. 우레탄기는 아미노기의 수소와 카르보닐기를 가지고 있어 분자간 수소결합이 용이



이소시아네이트는 반응성이 풍부하므로 활성수소를 갖는 모든 물질과 상온에서 용이하게 반응할 수 있으며, 특히 이소시아네이트기는 수분이나 산에 의해서 손쉽게 아민화시킬 수 있다.

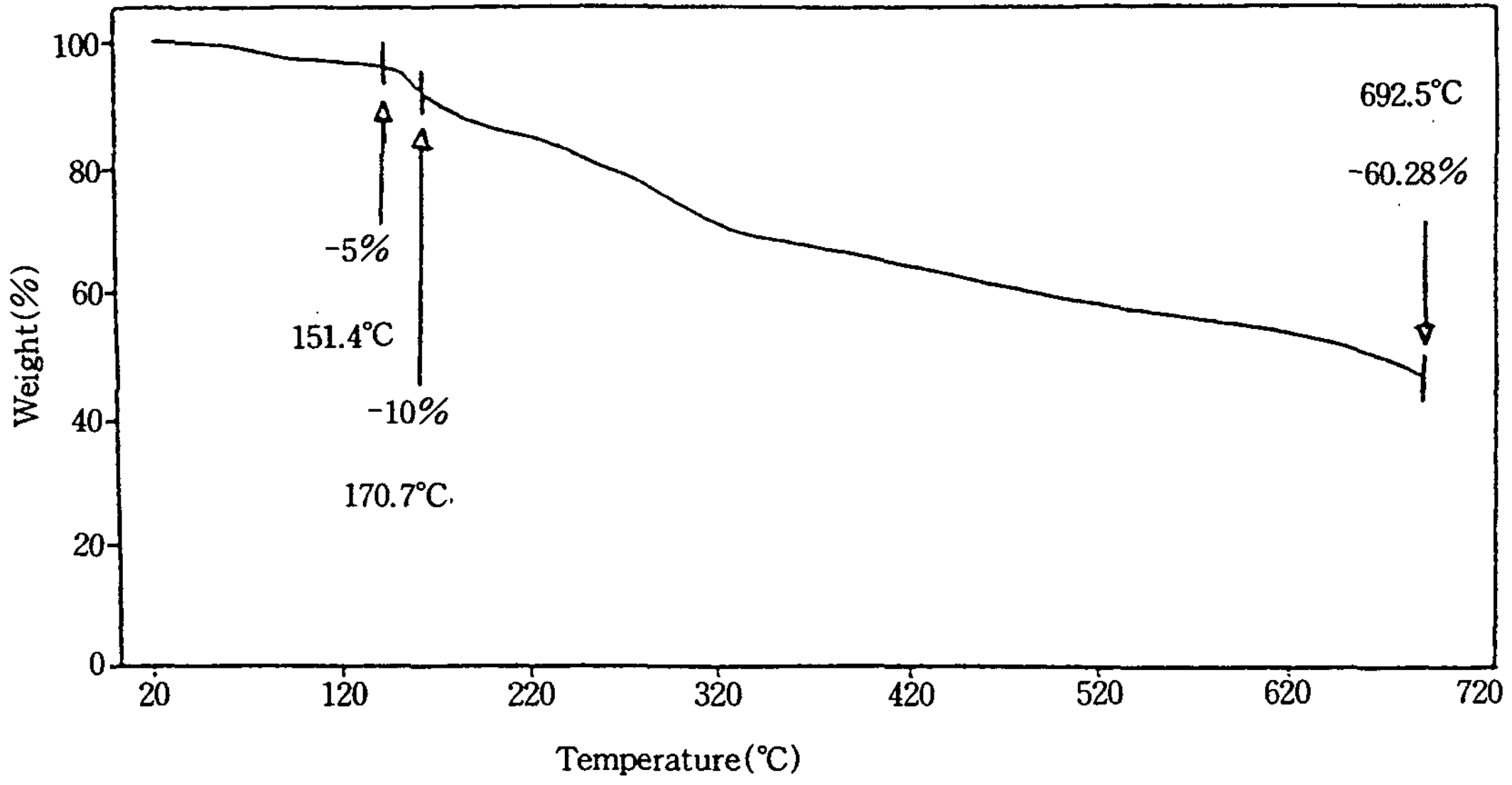


Scheme 1. Polymerization mechanism of poly[2,5](ethylenediamine)-p-benzoquinone].

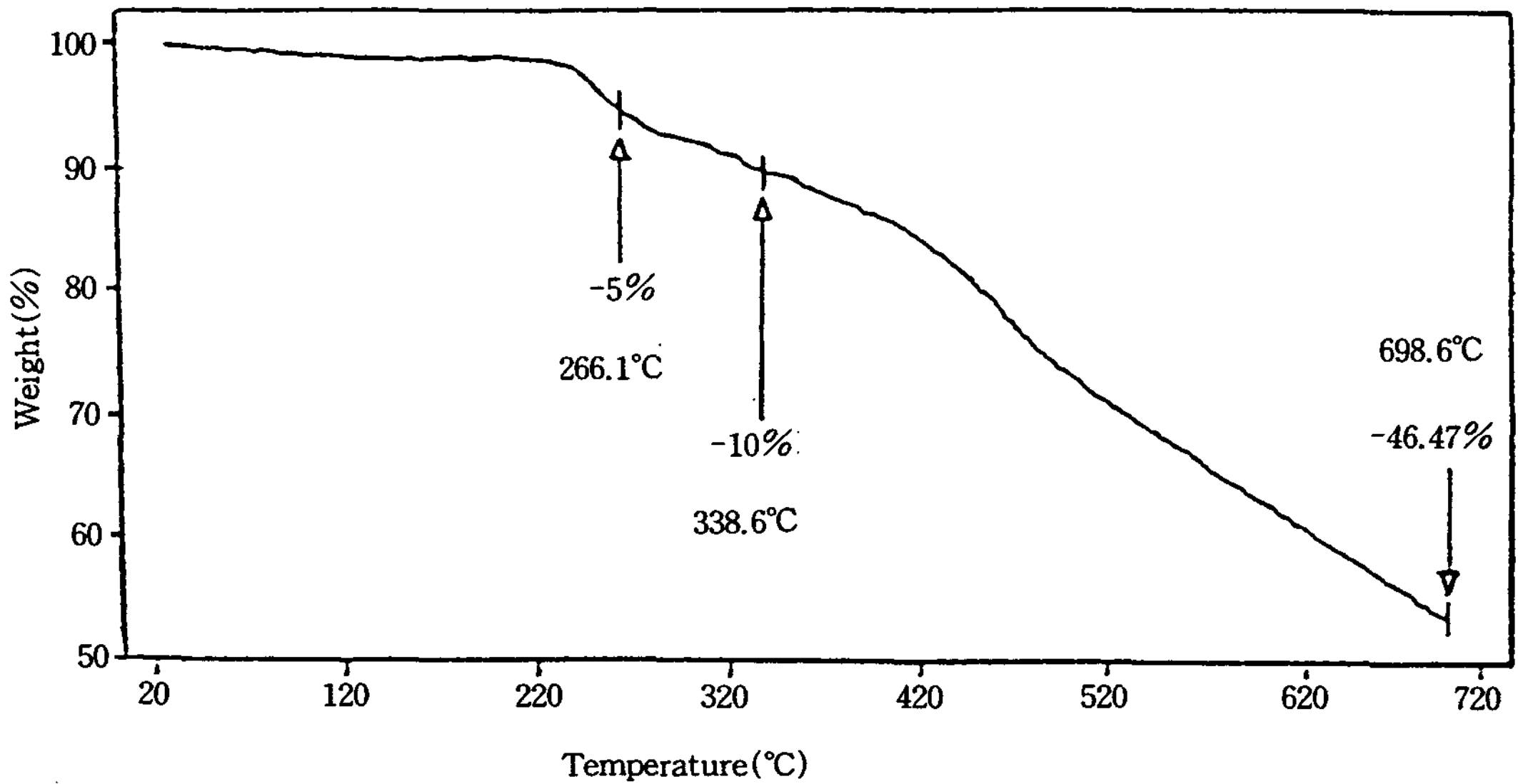


이러한 아민화반응과 아민-벤조퀴논 부가반응을 순

차적으로 유도하는 경우 우레탄기를 포함하는 디아민-벤조퀴논 중합체를 설계할 수 있으며, 또한 히드록시아민을 벤조퀴논과 반응시켜 생성한 후, 이것을 디이소시아네이트와 반응시키는 경우에도 우레탄기를 포



Poly[2,5-(ethylenediamino)-p-benzoquinone]

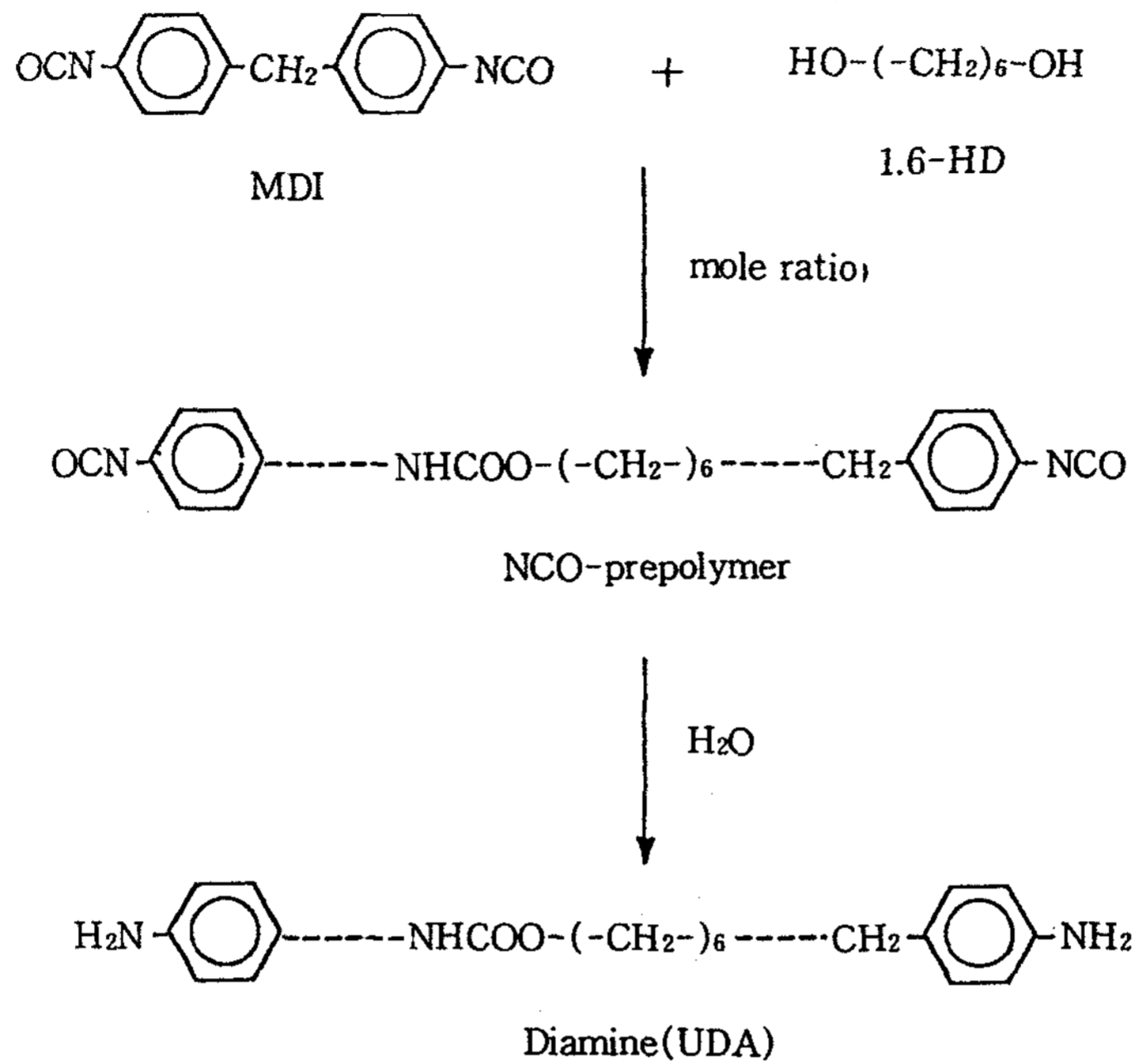


Poly[2,5-(hexamethylenediamino)-p-benzoquinone]

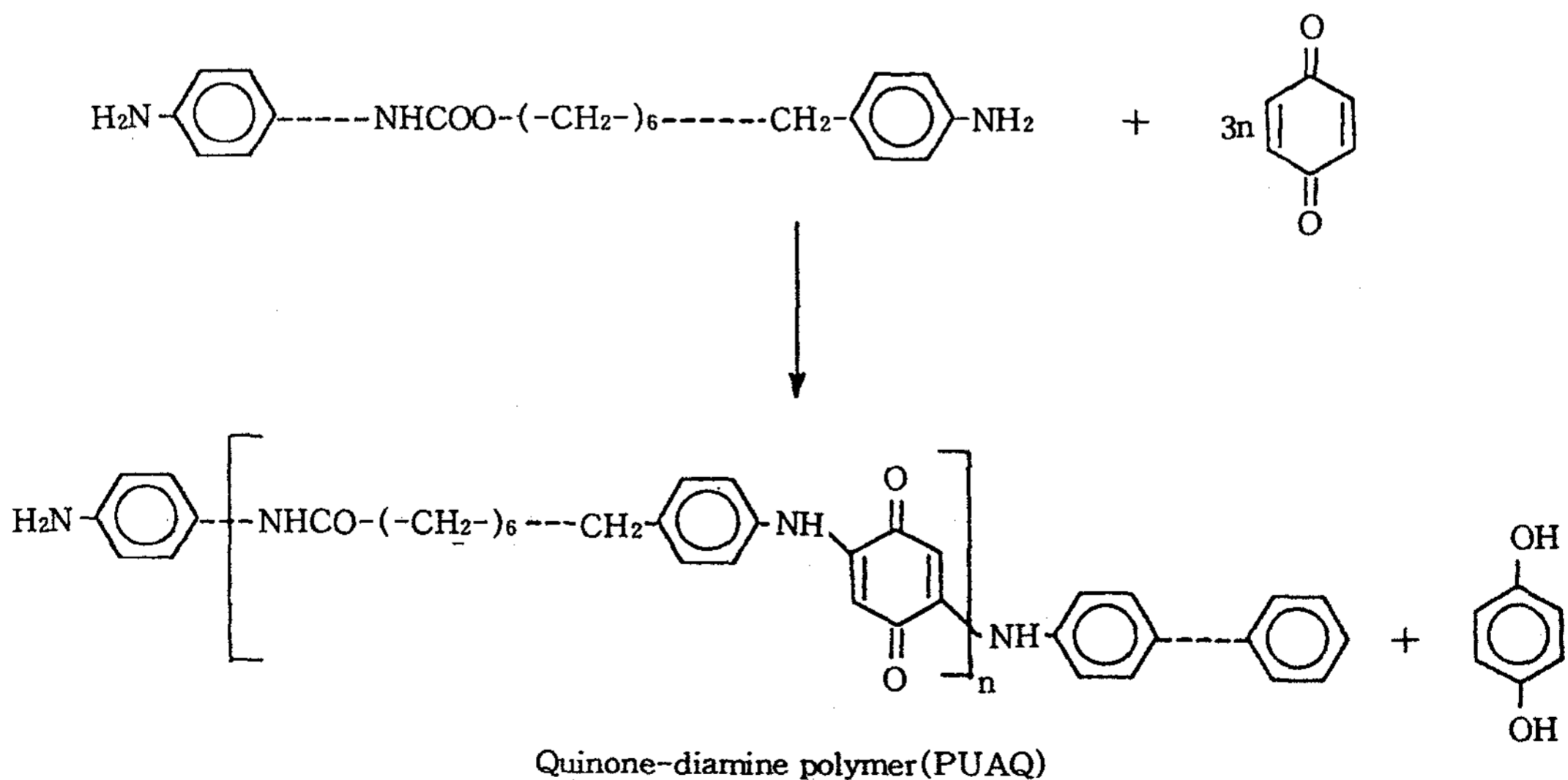
Fig. 1. TGA thermodiagram.

합하는 디아민-벤조퀴논 중합체를 제조할 수 있다. 도료용수지의 개질에서 우레탄기의 도입은 수지의 용해도와 접착력을 증진시킬 목적으로 자주 이용된다.

1,6-HD와 MDI를 THF용제에서 반응시키면 NCO-프레폴리머가 생성되는데 여기에 증류수를 적하하여 NCO기를 아민기로 변화시켰다. 이 아민말단 프레폴



Scheme 2. Reaction steps for urethane group containing diamines(UDA).



Scheme 3. Polymerization reaction of diamine/benzoquinone polymer(PUAQ).

- (1990).
6. Y. Yamamoto, K. Sumiya, A. Miyake, M. Kishimoto, and T. Taniguchi, *IEEE Trans. Magnetics* **26**, 2098(1990).
 7. J. W. C. Van Bogart, A. Lilaontitkul, and S. L. Cooper, In "Multiphase Polymer", Cooper, S. L. and Estes, G. M., Eds., *ACS Advances in Chemistry Series 17*, Washington D. C., 1 (1979).
 8. J. L. Liang, D. E. Nikles, *Polymer Prepr.*, ACS, **34**(1), 634(1993).
 9. J. Blackwell, C. D. Lee, *J. Polym. Sci., Polym Phys.* **21**, 2169(1983).
 10. L. Cuve, J. P. Pa scault, and G. Boiteux, *Polymer* **33**, 3957(1992).
 11. M. C. A. Mathur, G. F. Hudson, and L. D. Hackett, *IEEE Tran. Magnetics* **28**, 2362(1992).
 12. M. R. Parker, S. Venkataram, and D. Desmet, *IEEE Tran. Magnetics* **28**, 2368(1992).
 13. V. S. Nithianandam, K. Kaleem, F. Chertok, and S. Erhan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2893 (1991).
 14. K. Kaleem, F. Chertok, and S. Erhan, *J. Polym. Sci. Chem.*, **27**, 865(1989).
 15. K. Kaleem, F. Chertok, and S. Erhan, *New. Polymeric Mater.*, **1**, 265(1990).
 16. T. Ashok Reddy and S. Erhan, *J. Polym. Sci. Chem.*, **32**, 557(1994).
 17. M. P. Soriaga and A. T. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2735(1992).
 18. V. S. Nithianandam, K. Kaleem, F. Chertok, and S. Erhan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2893 (1991).
 19. V. S. Nithianandam and S. Erhan, *Polymer*, **32**, 1146(1991).
 20. K. Kaleem, F. Chertok, and S. Erhan, *Nature*, **325**, 328(1987).
 21. A. Streitwieser, and C. H. Heathcock, "Introduction to Organic Chemistry", 3ed, Macmillan Publishiy Company, N. Y., 1985.
 22. L. F. Fierer and M. Fierer, "Advanced Organic Chemistry", Van Nostrand Reihold, N. Y., 1961.
 23. K. Kaleem, F. Chertok, and S. Erhan, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **27**, 865(1989).
 24. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overber, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polm. Sci. and Eng.", Vol. 13, 2nd. ed., Wiley-Interscience Pubilcation, N. Y., 1988.