

**Blocked Polyisocyanate의
열적에리거동에 관한 연구**

대한페인트·잉크 (주)

대 리 정 훈

I. ABSTRACT

일반적으로 blocked polyisocyanate류는 상온에서 반응활성이 없지만 어느온도 이상에서는 blocked polyisocyanate의 urethane결합이 열적으로 분해되어 isocyanate기가 되살아나 활성을 지냄으로써 주제의 nucleophile(활성수소를 소유한 물질, HX)과 쉽게 가교반응을 한다.

이러한 이유로 blocked polyisocyanate는 1액형 우레탄, 우레탄 dispersion 그리고 powder coating 등에 사용예가 증가하고 있다.

Blocked polyisocyanate의 열적 해리거동을 조사하기 위하여 isophoronediiisocyanate, hexamethylenediisocyanate, norbornanediisocyanate 등의 isocyanate 종류를 달리하여 blocked polyisocyanate의 열적해리거동을 고찰하였고 또한 blocking agent로서 methylethylketoxime, ϵ -caprolactam 및 ethyleneglycolmonobutylether를 사용하여 열적 해리거동을 고찰하였다. Blocking agent 및 isocyanate 종류에 따른 열적 해리거동을 관찰하기 위하여 적외선흡수분광법(FT-IR)으로 2273cm^{-1} 에서의 isocyanate(-NCO)기 특성피크를 조사하였고 또한 열분석기로서 TGA를 이용하여 온도에 따른 blocking agent의 weight loss를 관찰하였다.

II. INTRODUCTION

일반적으로 "Capped" 혹은 "Blocked" polyisocyanate는 상온에서 활성이 없지만 열원에 의한 어느 온도범위에서는 blocked polyisocyanate의 -NHCO-B- 결합이 열적으로 분해되어 본래의 isocyanate기(-N=C=O)가 되살아나 활성을 지님으로써 주제의 Nucleophile(활성수소를 소유한 물질, HX)과 쉽게 가교반응을 할수있다. 이러한 이유로 blocked polyisocyanate를 사용한 도료는 용제, 안료 그리고 수지에 함유되어 있는 수분과 반응하지 않기 때문에 상온에서 보관시 6 ~ 12개월의 shelf life를 가질수 있다.

특히 blocked polyisocyanate는 다음과 같은 용도에 적합하며,

- *a "true" one-component coating system is required
- *free isocyanate must be excluded
- *heating is possible
- *high performance urethane coatings are demanded

1액형의 우레탄도료, 우레탄 dispersion, water-borne coating, powder coating 그리고 electrodeposition coating등에 응용될수 있다.

Blocked polyisocyanate의 반응구조를 살펴보면 다음과 같다.

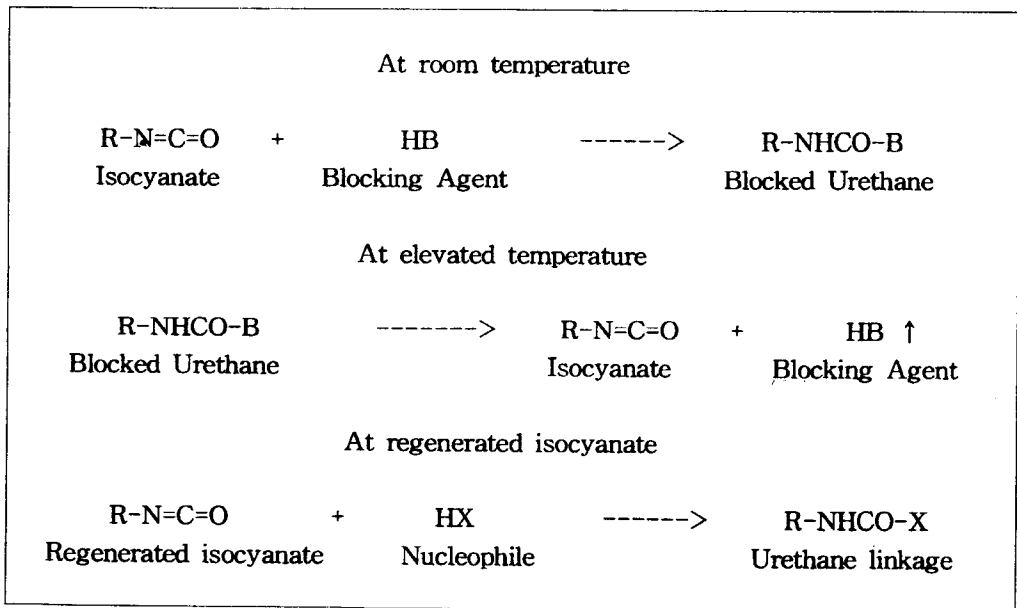


Figure 1. Blocked polyisocyanate의 해리 및 경화반응구조

Blocked Urethane의 해리와 Nucleophile과의 반응은 2종류의 반응경로를 통하여 일어날 수 있다. 첫 번째 반응경로는 Elimination-Addition Process에 의한 반응이다. 이 반응은 blocked urethane이 열적으로 먼저 분해되어 isocyanate와 blocking agent로 해리된 다음 첨가된 nucleophile(HX)과 반응하는 경로이다.

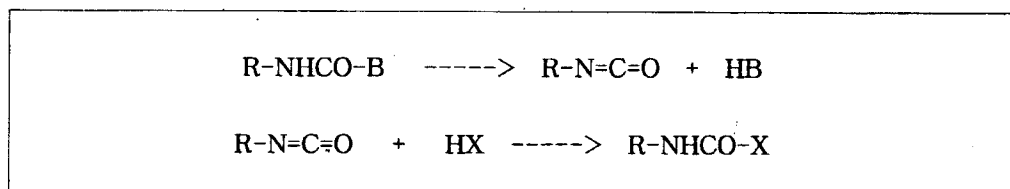


Figure 2. Elimination-addition을 통한 blocked polyisocyanate의 해리 및 경화반응구조

두 번째 반응경로는 Substitution type의 반응 mechanism이다. 위 첫 번째 반응경로와는 달리 첨가된 nucleophile이 blocking agent의 해리를 촉진시키는 역할을 한다.

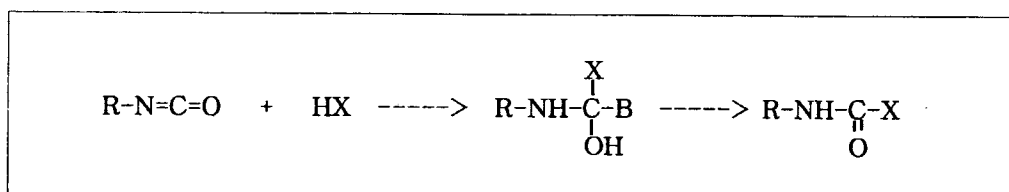


Figure 3. Substitution 반응을 통한 blocked polyisocyanate의 해리 및 경화반응구조

이 두종류의 반응경로나 반응속도를 결정짓는 데는 여러 가지 요소들이 영향을 줄수있고 그 요소들은 다음과 같다.

- (1) Blocking agent의 구조
- (2) Nucleophile의 구조
- (3) Isocyanate의 구조
- (4) Catalyst의 존재여부
- (5) Reaction temperature

이중 blocking agent의 경우 blocking agent의 electron negativity가 강하면 blocking agent가 결합된 urethane linkage의 결합력이 약해져 해리온도를 낮출수 있는 가능성이 많아진다. 예를들면 phenolic blocked urethane의 해리온도는 alcoholic blocked urethane의 해리온도 보다 약 30℃ 낮게 관측됨을 알수 있다. 그러므로 도막의 소부온도를 결정하기 위하여 위의 인자를 연구하는 것은 매우중요하다.

1)Blocked polyisocyanate에 사용할수 있는 blocking agent의 종류

Blocked polyisocyanate의 해리온도는 blocking agent의 종류에 따라서 크게 영향을 받으며 일반적으로 -NHCO-B 결합에서 blocking agent가 electron-withdrawing group일수록 해리온도가 낮아질수 있는 가능성이 있다. blocking agent로서 사용가능한 원료중에는 (1)triazole, (2)imidazoline, (3)lactam, (4)hydroxy nitrogen compound, (5)sodium bisulfite, (6)phenol, (7)alcohol등이 있으며, 이용예로서 hexamethylene diisocyanate와 반응한 blocking agent 종류에 따른 해리온도를 나타내었다.

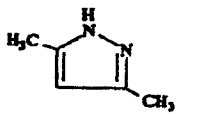
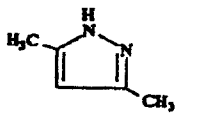
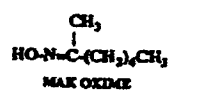
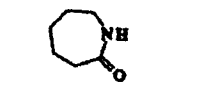
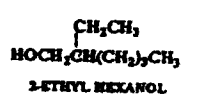
Blocking agent	Unblocking temperature
$H_2C_2O_2C-CH_2-CO_2C_2H_5$ DIETHYL MALONATE 	130℃ ~ 150℃
 3,5-DIMETHYLPYRAZOLE (DMF)	120℃ ~ 140℃
 N-ME OXIDE	130℃ ~ 150℃
 ε-CAPROLACTAM	165℃ ~ 190℃
 2-ETHYL HEXANOL	165℃ ~ 190℃

Figure 4. Blocking agent의 종류에 따른 blocked polyisocyanate의 해리온도

Blocked Urethane의 해리와 Nucleophile과의 반응은 2종류의 반응경로를 통하여 일어날 수 있다. 첫 번째 반응경로는 Elimination-Addition Process에 의한 반응이다. 이 반응은 blocked urethane이 열적으로 먼저 분해되어 isocyanate와 blocking agent로 해리된 다음 첨가된 nucleophile(HX)과 반응하는 경로이다.

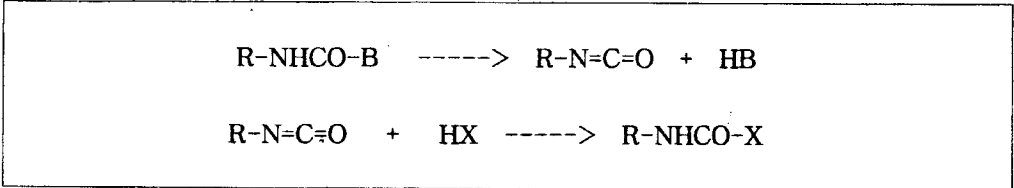


Figure 2. Elimination-addition을 통한 blocked polyisocyanate의 해리 및 경화반응구조

두 번째 반응경로는 Substitution type의 반응 mechanism이다. 위 첫 번째 반응경로와는 달리 첨가된 nucleophile이 blocking agent의 해리를 촉진시키는 역할을 한다.

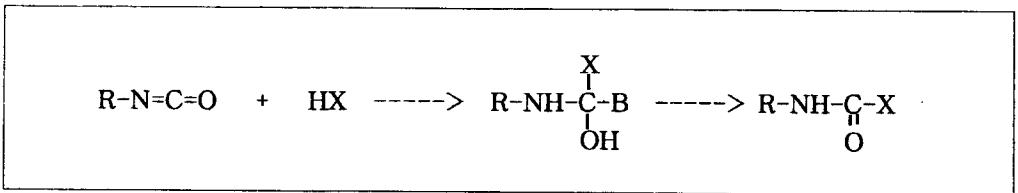


Figure 3. Substitution 반응을 통한 blocked polyisocyanate의 해리 및 경화반응구조

이 두종류의 반응경로나 반응속도를 결정짓는 데는 여러 가지 요소들이 영향을 줄수있고 그 요소들은 다음과 같다.

- (1) Blocking agent의 구조
- (2) Nucleophile의 구조
- (3) Isocyanate의 구조
- (4) Catalyst의 존재여부
- (5) Reaction temperature

이중 blocking agent의 경우 blocking agent의 electron negativity가 강하면 blocking agent가 결합된 urethane linkage의 결합력이 약해져 해리온도를 낮출수 있는 가능성이 많아진다. 예를들면 phenolic blocked urethane의 해리온도는 alcoholic blocked urethane의 해리온도 보다 약 30°C 낮게 관측됨을 알수 있다. 그러므로 도막의 소부온도를 결정하기 위하여 위의 인자를 연구하는 것은 매우중요하다.

1)Blocked polyisocyanate에 사용할수 있는 blocking agent의 종류

Blocked polyisocyanate의 해리온도는 blocking agent의 종류에 따라서 크게 영향을 받으며 일반적으로 -NHCO-B 결합에서 blocking agent가 electron-withdrawing group일수록 해리온도가 낮아질수 있는 가능성이 있다. blocking agent로서 사용가능한 원료중에는 (1)triazole, (2)imidazoline, (3)lactam, (4)hydroxy nitrogen compound, (5)sodium bisulfite, (6)phenol, (7)alcohol등이 있으며, 이용예로서 hexamethylene diisocyanate와 반응한 blocking agent 종류에 따른 해리온도를 나타내었다.

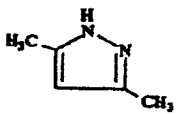
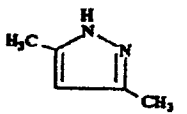
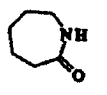
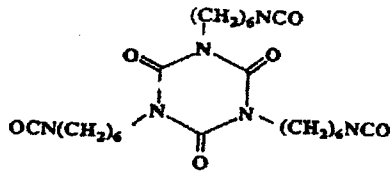
Blocking agent	Unblocking temperature
$H_2C_2O_2C-CH_2-CO_2C_2H_5$ DIETHYL MALONATE 	130°C ~ 150°C
 3,5-DIMETHYLPYRAZOLE (DMF)	120°C ~ 140°C
$HO-N-C(CH_3)_2-CH_2$ MAX OXIDE	130°C ~ 150°C
 ε-CAPROLACTAM	165°C ~ 190°C
$HOCH_2CH(CH_2)_4CH_3$ 1-HEXYL ETHANOL	165°C ~ 190°C

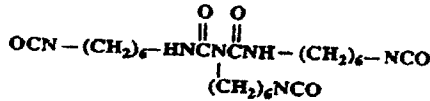
Figure 4. Blocking agent의 종류에 따른 blocked polyisocyanate의 해리온도

2) Blocked polyisocyanate에 사용할수 있는 isocyanate의 종류

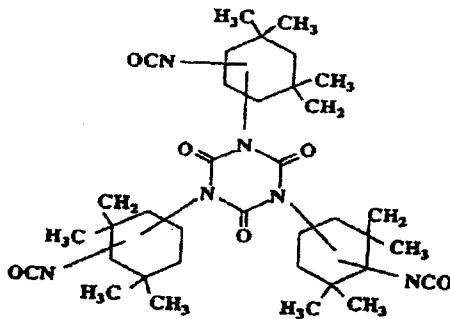
Blocked polyisocyanate의 해리온도는 이용되는 isocyanate 종류에 따라 영향을 받을 수 있는데 일반적으로 aliphatic系 isocyanate 보다는 aromatic系의 isocyanate가 더 낮은 해리온도를 가진다. 요구되는 내후성, 내화학적, 기계적물성에 따라 hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, norborane diisocyanate 혹은 이들의 trimer등을 이용할 수 있다.



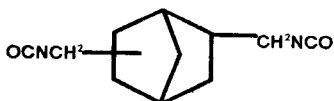
HDI trimer



HDI biuret



IPDI trimer



Norbornane diisocyanate

Figure 5. Blocked polyisocyanate에 이용 가능한 isocyanate의 종류

3) Blocked polyisocyanate에 사용할수 있는 catalyst의 종류

Blocked polyisocyanate의 열적 해리거동은 blocking agent와 isocyanate의 종류에 따라 영향을 받을수 있지만 적당한 catalyst의 선택은 이들 해리온도를 더 낮출수 있다. 일반적으로 blocked polyisocyanate에 이용될수 있는 촉매는 Tin系 촉매가 주로 이용될수 있다.

catalyst
dibutyltin diacetate
dibutyltin dilaurate
dibutyltin dibenzoate
dibutyltin oxide
dibutyltin (bis 2-ethyl hexylmaleate)
dibutyltin bis lauryl mercaptide
dibutyltin (2-2-butoxy)ethoxy ethanolate
dibutyltin diacetoxy stannoxane
dibutyltin glycoxide
dibutyltin lactate
di-tert-butyltin oxide

이상에서와 같이 blocked polyisocyanate를 사용하여 도막의 소부온도를 결정하기 위한 연구는 매우 중요하여 본 실험에서는 이들중 blocking agent의 종류에 따른 열적 해리거동과 isocyanate 종류에 따른 열적 해리거동을 FT-IR과 TGA분석을 통하여 확인하였다.

III. EXPERIMENT

본 실험에서는 blocked polyisocyanate의 blocking agent와 isocyanate의 종류에 따른 열적 해리거동을 고찰하기 위하여 5가지 종류의 blocked polyisocyanate를 준비하였다.

Blocking agent	Isocyanate
Methylethylketoxime(MEK Oxime)	Hexamethylene diisocyanate(HDI) Isophorone diisocyanate(IPDI) Norbornane diisocyanate(NBDI)
ϵ -Caprolactam	HDI biuret
Ethyleneglycolmonobutylether	Methylene diisocyanate

1) 일정온도에서 소부시간에 따른 blocked polyisocyanate의 해리거동

5종의 blocked polyisocyanate에 대하여 소부온도를 150℃로 고정하고 소부시간을 1min에서 30min 까지 변화시키면서 각각의 blocked polyisocyanate에 대하여 해리거동을 관찰하였다. 서론에서 논하였듯이 blocked polyisocyanate는 열적으로 해리되어 isocyanate基와 blocking agent로 분해되어 진다. 소부온도를 150℃로 고정하고 소부시간을 1min에서 30min 사이에서 변화시켜 FT-IR로 2273cm⁻¹에서의 NCO peak 발현을 조사함으로써 열적 해리거동을 관찰하였다.

1. MEKOxime blocked HDI의 해리거동

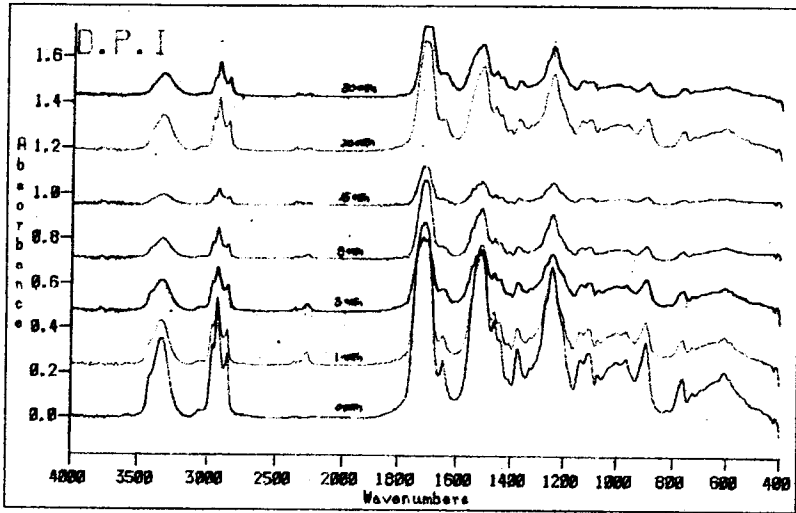


Figure 6. MEKOxime blocked HDI의 해리거동

Figure 6.은 MEKOxime으로 blocking된 hexamethylene diisocyanate의 열적 해리거동을 FT-IR 분석을 통하여 관찰한 것으로 2273cm⁻¹에서 isocyanate基의 특성 peak가 소부시간의 경과에 따라 나타나는 것을 알수 있다.

2. MEKOxime blocked IPDI의 해리거동

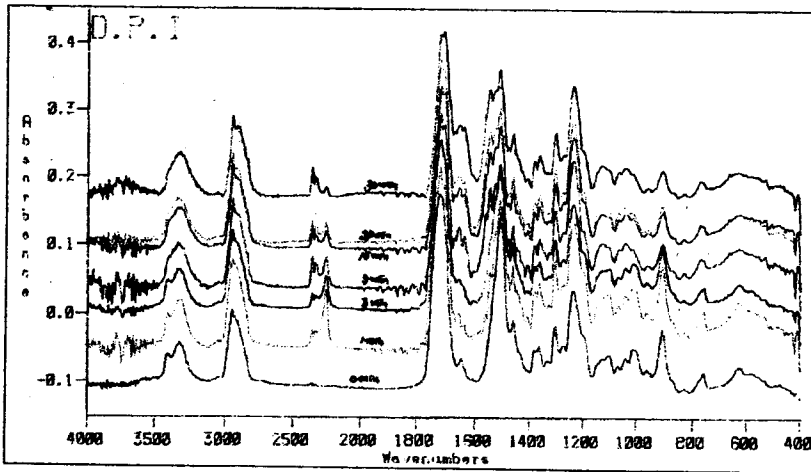


Figure 7. MEKOxime blocked IPDI의 해리거동

Figure 7.은 MEKOxime으로 blocking된 isophorone diisocyanate의 열적 해리거동을 FT-IR 분석을 통하여 관찰한 것으로 2273cm⁻¹에서 isocyanate基의 특성 peak의 intensity가 소부시간의 경과에 따라 증가하는 것을 알수 있다.

3.MEKOxime blocked NBDI의 해리거동

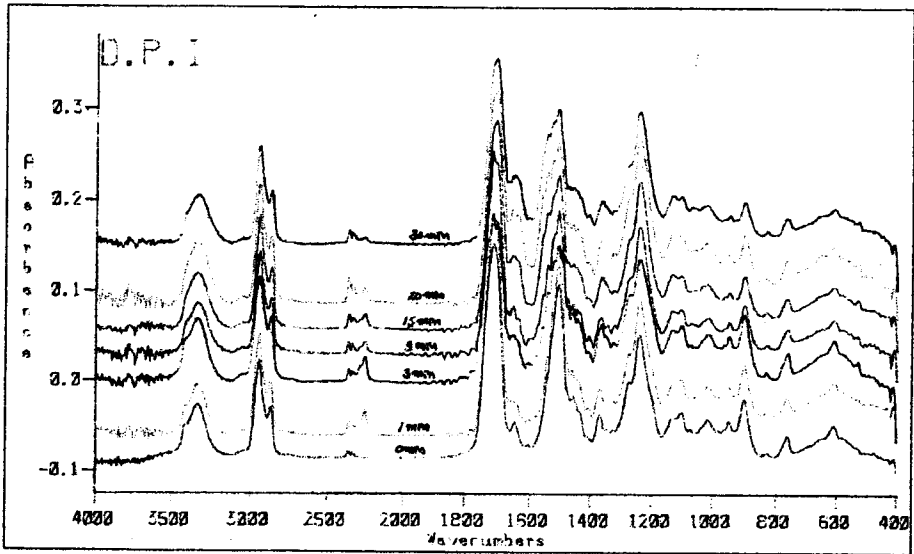


Figure 8. MEKOxime blocked NBDI의 해리거동

Figure 8.은 MEKOxime으로 blocking된 norbornane diisocyanate의 열적 해리거동을 FT-IR 분석을 통하여 관찰한 것으로 2273cm⁻¹에서 isocyanate基의 특성 peak의 intensity가 소부시간의 경과에 따라 증가하는 것을 알수 있다.

4.ε-Caprolactam blocked HDI Biuret의 해리거동

Figure 9.는 ε-Caprolactam으로 blocking된 biuret type의 hexamethylene diisocyanate의 열적 해리거동을 FT-IR 분석을 통하여 관찰한 것으로 2273cm⁻¹에서 isocyanate基의 특성 peak의 intensity가 소부시간의 경과에 따라 증가하는 것을 알수 있다.

그러나 위 가), 나), 다)항과는 달리 소부시간 1분 경과시 까지는 isocyanate基의 특성 피크가 거의 발현되지 않는다는 것을 볼수 있다.

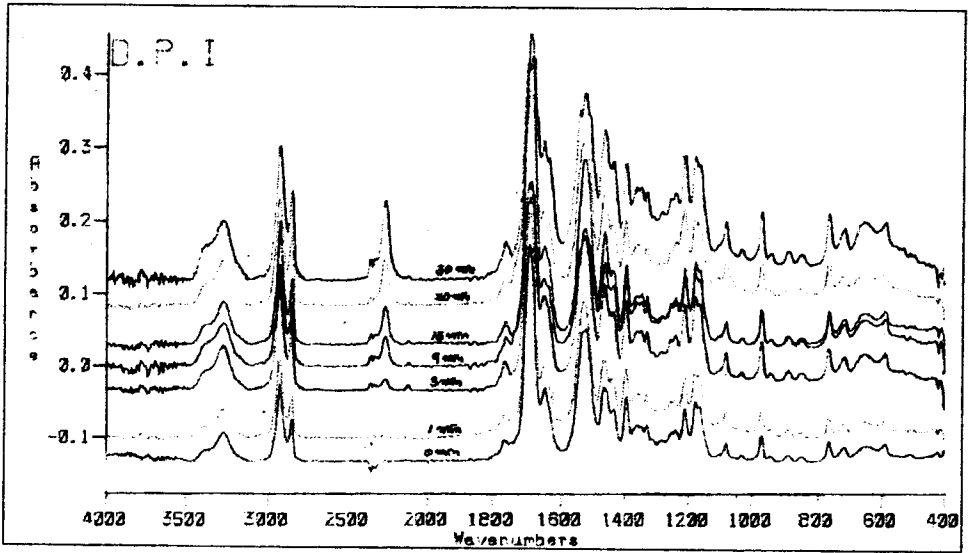


Figure 9. ε-Caprolactam blocked HDI Biuret의 해리거동

5. Ethyleneglycolmonobutylether blocked MDI의 해리거동

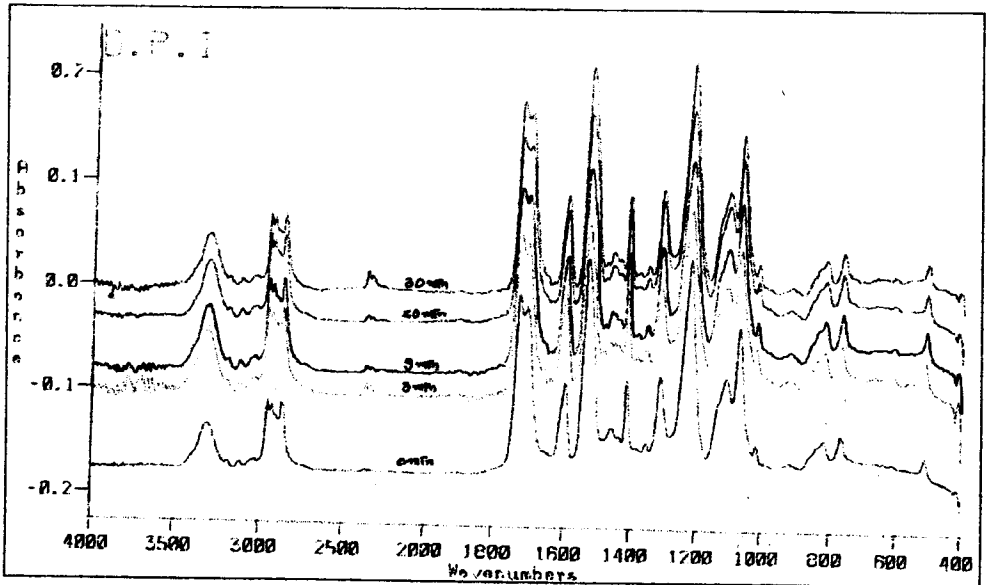


Figure 10. Ethyleneglycolmonobutylether blocked MDI의 해리거동

Figure 10.은 Ethyleneglycolmonobutylether으로 blocking된 methylene diisocyanate의 열적 해리거동을 FT-IR 분석을 통하여 관찰한 것으로 2273cm-1에서 isocyanate基의 특성 peak가 소부시간의 경과에 따라 나타나지 않는 것을 볼수 있다.

6.결과 및 토론

가.MEKOxime으로 blocking된 HDI, IPDI, NBDI 즉, isocyanate 종류에 따른 해리거동에서는 2273cm^{-1} 에서 isocyanate基(-NCO)의 특성 peak가 가장크게 나타나는 IPDI系가 가장빨리 해리됨을 알수 있고 NBDI系가 HDI系 보다 약간 빠르나 정도의 차이는 미세한 것으로 보인다.

IPDI > NBDI ≥ HDI

일반적으로 IPDI나 NBDI 등의 cycloaliphatic系 와 HDI 등의 Linear aliphatic의 반응에서의 차이는 미세하다고 할수 있다. 그러나 위 FT-IR 분석에 의하여 나타난 IPDI의 해리거동은 NBDI 및 HDI의 해리거동과 차이를 보인다. 이러한 차이는 분자 구조상의 conformation의 차이에 기인한 듯 하다. NBDI와 HDI의 isocyanate基는 "-CH₂-NCO"의 형태로 conformation에 의한 strain이 적어 화학적으로 안정하다. 그러나 IPDI의 경우 두개의 isocyanate基중 한 개는 "-CH₂-NCO" 형태로 NBDI와 HDI의 반응성과 유사하나, 또다른 isocyanate基는 cyclic ring에 직접 결합되어 있어 주위의 -Methyl기(-CH₃)에 의하여 상당히 큰 입체장애(steric hinderance)를 받고 있어 불안정한 상태로 존재한다. 그러므로 cyclic ring의 isocyanate基에 결합된 MEKOxime이 Methyl基에 결합된 MEKOxime 보다 쉽게 해리될수 있음을 알수 있다.

이 결과를 바탕으로 IPDI의 경우 MEKOxime으로 blocking시 cyclic ring에 직접 결합되어 있는 isocyanate基가 반응되어짐을 유추 해석할수 있다.

나.HDI와 HDI Biuret은 구조상 차이는 있으나 linear aliphatic chain 구조 형태를 취한다는 면에서 동일구조로 간주하고 blocking agent에 따른 해리거동을 관찰하였다. 즉, 동일 구조상에서 blocking agent로 MEKOxime과 ε-Caprolactam을 이용 해리거동을 관찰하였다. 그 결과로 ε-Caprolactam은 소부 초기에는 해리가 진행되지 않다가 일정시간 경과후 2273cm^{-1} 에서 -NCO peak의 intensity가 지속적으로 증가함을 볼수있었다. 그러나 MEKOxime의 경우 소부 초기에 2273cm^{-1} 에서 -NCO peak가 발현됨을 볼수 있고 시간이 경과함에 따라 peak의 intensity가 감소함을 볼수 있는데 이는 열적으로 분해된 다른 Nucleophile(HX)과 생성된 isocyanate基가 반응하기 때문의 결과로 판단되어진다. 이러한 결과는 TGA의 분석 결과로도 유추할수 있으며 ε-Caprolactam 또한 장시간 소부시킬 경우 동일한 결과를 얻을수 있을 것으로 판단된

다. 이러한 현상은 해리가 빠른 IPDI, NBDI에서도 공통적인 현상인 것을 FT-IR 분석결과로부터 알수 있다. MEKOxime과 ϵ -Caprolactam에서의 해리거동의 차이는 두 물질의 electronegativity에 기인한다고 판단된다. 자료에 의하면 isocyanate基에 결합된 blocking agent의 electronegativity가 클수록 저온소부가 가능하며, 본 실험에서 electronegativity는 MEKOxime이 우세하다.

Ethyleneglycolmonobutylether로 blocking된 Polymeric MDI의 경우 150℃에서 소부시간의 경과에 따라 2273cm⁻¹에서 isocyanate基의 peak가 전혀 발견되지 않음을 볼수 있다. 나)항에서 논하였듯이 Ethyleneglycolmonobutylether의 낮은 electronegativity 때문에 Ethyleneglycolmonobutylether가 해리되기 위해서는 좀더 많은 에너지가 필요하며 이는 소부 경화온도의 증가를 초래한다.

2) 소부온도에 따른 blocked polyisocyanate의 해리거동

MEKOxime으로 blocking된 HDI, IPDI, NBDI 3종의 blocked polyisocyanate에 대하여 소부시간을 3분으로 고정하고 130℃, 135℃, 140℃, 145℃로 소부조건을 변화시켜 소부온도에 따라 blocked polyisocyanate의 해리거동을 관찰하였다.

1. MEKOxime blocked HDI urethane의 해리거동

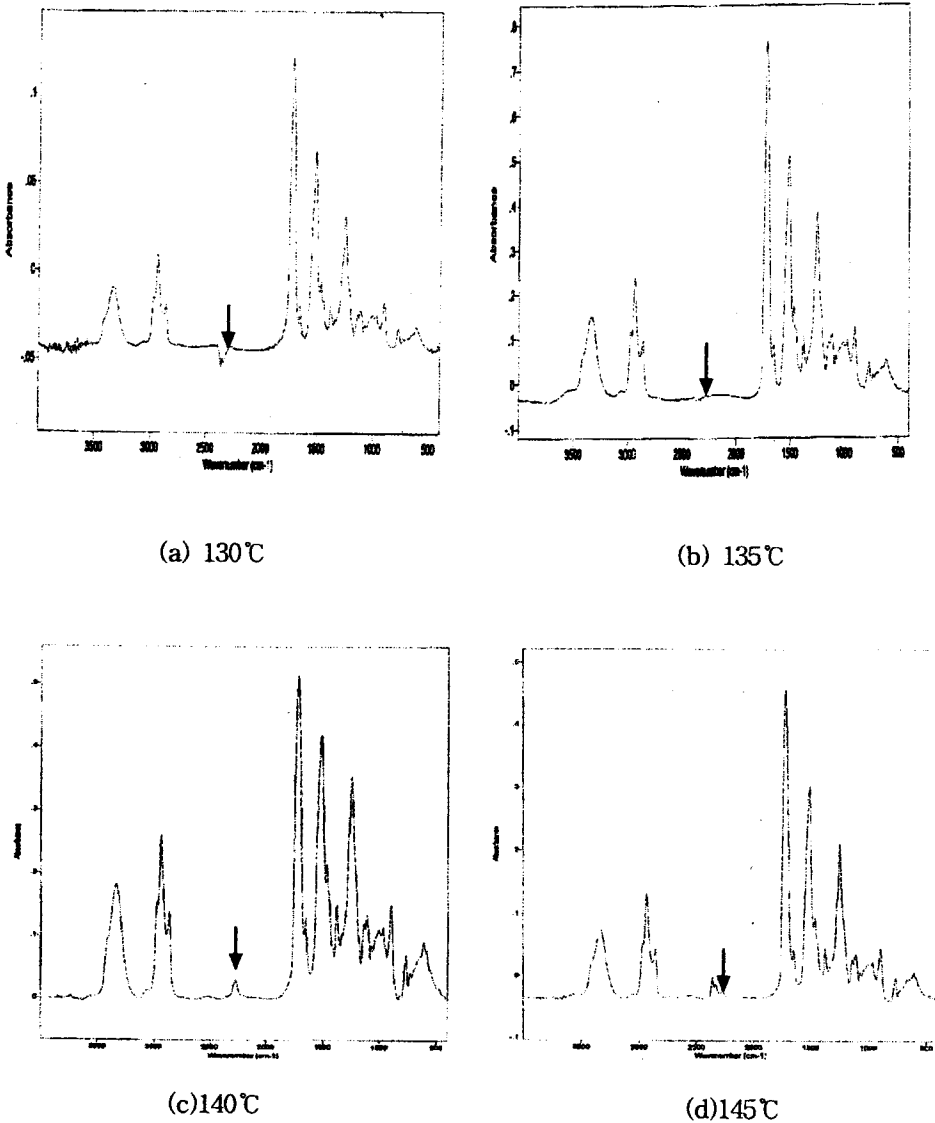
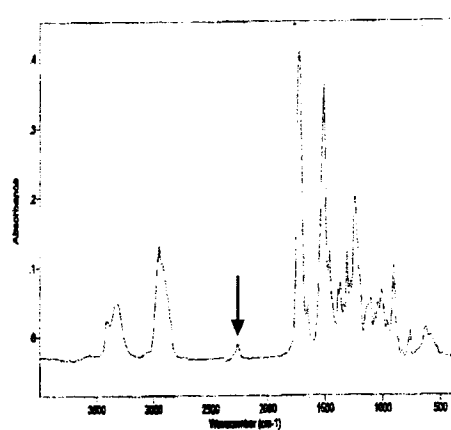


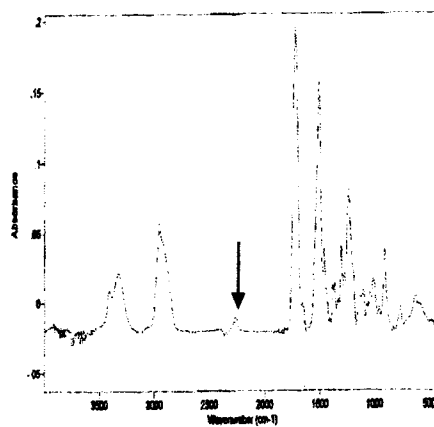
Figure 11. MEKOxime blocked HDI urethane의 해리거동

MEKOxime으로 blocking되어진 HDI의 경우 130℃와 135℃에서는 2273cm⁻¹에서 -NCO 피크가 나타나지 않으나 140℃ 소부온도에서 피크가 나타남을 볼수 있다. 이 결과로 볼 때 HDI의 경우 최소 140℃의 에너지가 가해질 때 urethane linkage가 blocking agent와 isocyanate基로 해리되어짐을 알수 있고 이 온도 이상에서 소부온도가 결정되어져야 한다.

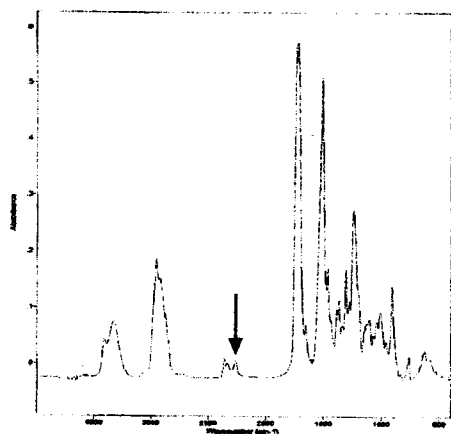
2. MEKOxime blocked IPDI urethane의 해리거동



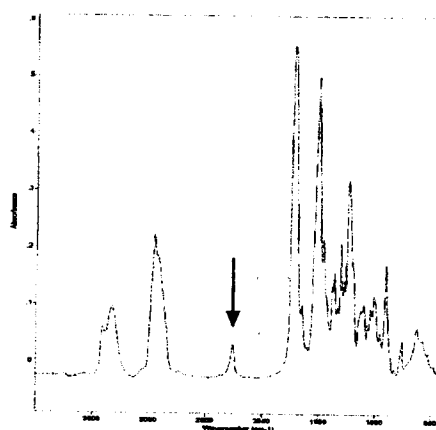
(a)130℃



(b)135℃



(c)140℃



(d)145℃

Figure 12. MEKOxime blocked IPDI urethane의 해리거동

MEKOxime으로 blocking 되어진 IPDI urethane의 경우 130℃ 소부온도에서도 2273cm⁻¹에서 -NCO 피크가 발현될을 볼수 있고 이 피크의 intensity는 지속적으로 증가 되어 145℃에서 가장 크 나타남을 알수 있다. 이 결과로 볼 때 IPDI의 urethane linkage의 해리는 130℃에서 시작되어짐을 알수 있고 소부온도가 상승함에 따라 그 해리속도는 빨라진다.

3.MEKOxime blocked NBDI urethane의 해리거동

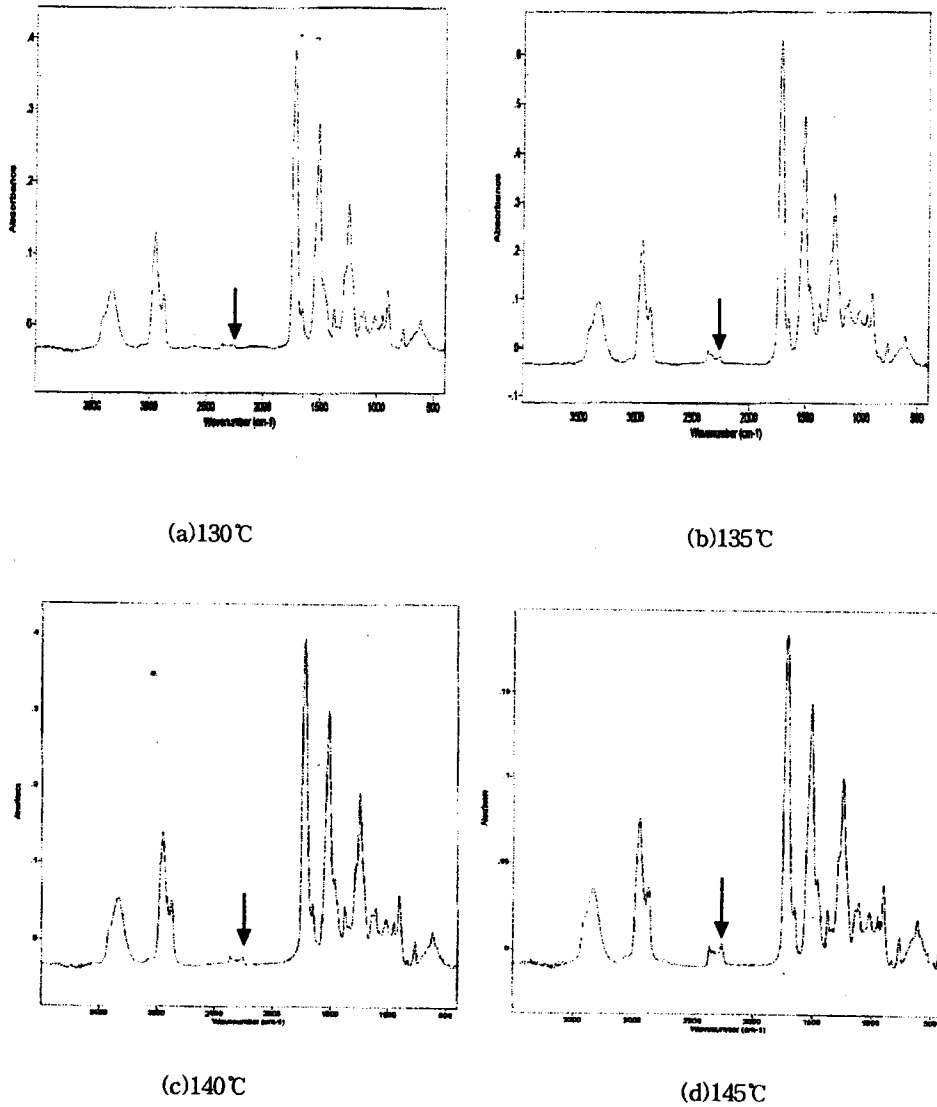


Figure 13. MEKOxime blocked NBDI urethane의 해리거동

MEKOxime으로 blocking된 NBDI의 소부온도에 따른 해리거동을 나타내었다. 130℃에서 약간의 피크가 2273cm⁻¹에서 발현됨을 볼수 있고 소부온도가 상승함에 따라 피크의 intensity가 증가함을 알수 있다.

4.결과 및 토론

소부온도에 따른 해리거동은 IPDI, NBDI의 경우 130℃에서 urethane linkage의 해리로 NCO 피크가 발현됨을 볼수 있으나 HDI의 경우 140℃에서 NCO 피크가 나타나기 시작함을 볼수 있다. 이 결과로 부터 저온경화성의 가능성은 다음순으로 유추할수 있다.

IPDI > NBDI > HDI

3).열분석(TGA) 방법을 이용한 blocked urethane의 해리거동 분석

Blocked urethane은 소부온도에서 blocking agent와 isocyanate基로 해리되어진다. 이때 blocking agent는 해리되어 휘발되어지고 열분석(TGA) 방법을 이용하면 휘발된 blocking agent의 량이 weight loss로 나타내어진다. 저온경화 가능성이 존재하는 물질일수록 저온에서 weight loss가 발생하며 동일온도에서 다른 물질보다 weight loss 량이 많을 것이다. 이러한 열분석에 의한 해리거동과 FT-IR 분석에 의한 해리거동 비교결과는 상당한 유사점을 보이고 있다.

1.HDI, NBDI, IPDI의 열분석을 이용한 해리거동비교.

하기의 그림은 10℃/min의 승온조건으로 30℃에서 600℃ 까지 승온시키면서 weight loss 변화를 본 것으로 IPDI의 weight loss가 가장 빨리 발생하며 NBDI와 HDI는 유사한 경향성을 보인다. 이는 FT-IR 분석결과와 유사하다.

IPDI > NBDI = HDI

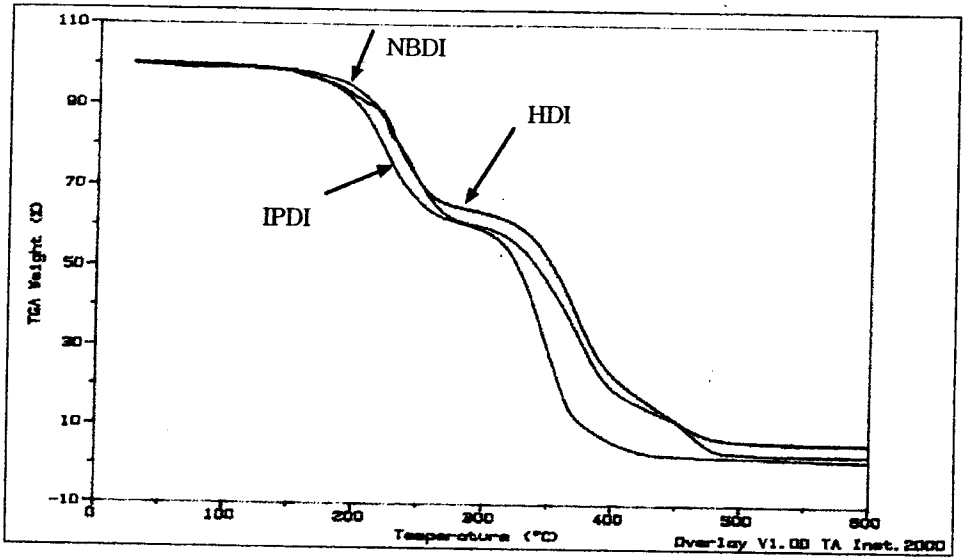


Figure 14. Thermal gravimetric analysis를 통한 해리거동 분석비교

2.Blocking agent에 따른 해리거동 분석

다음은 blocking agent로서 MEKOxime과 ϵ -caprolactam을 사용했을때 열적 해리거동을 관찰한 것으로서 MEKOxime이 해리가 빠름을 weight loss 변화로 알수 있고 이러한 결과는 FT-IR 분석 결과와 같다.

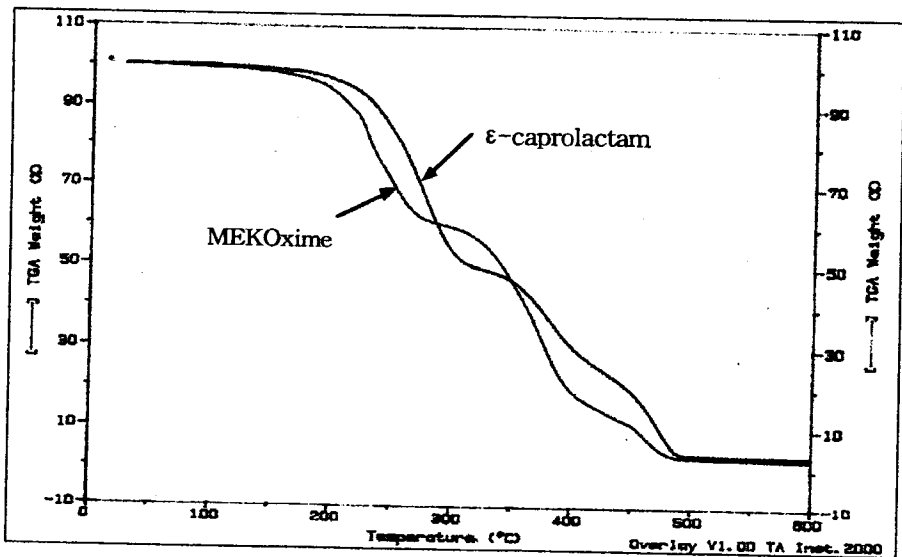


Figure 15. Blocking agent에 따른 해리거동 분석

3. Ethyleneglycolmonobutylether blocked MDI의 해리거동

Ethyleneglycolmonobutylether blocked MDI의 열적 해리거동을 보면 가), 나)항의 blocked urethane 보다 높은 온도에서 해리가 진행되어 weight loss가 발생함을 볼 수 있다. 이 물질의 경우 최소 150℃의 온도이상에서 urethane linkage의 해리가 일어난다.

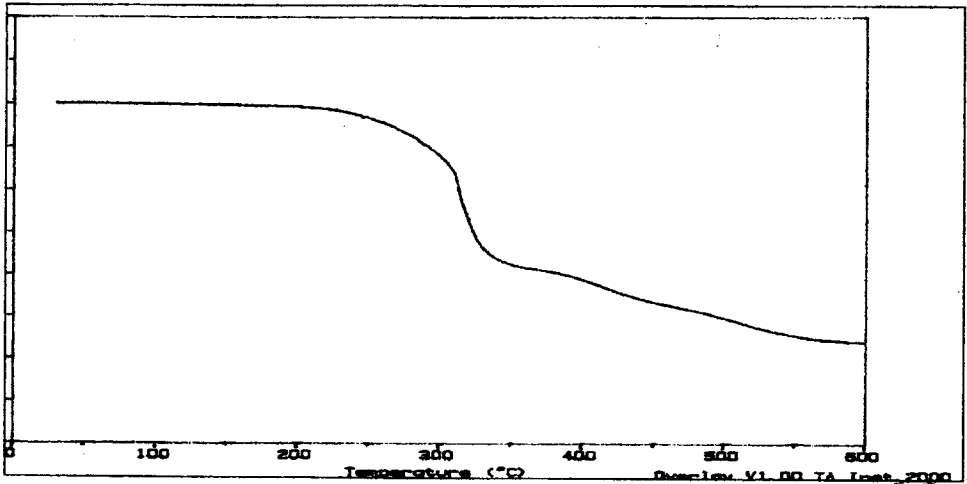


Figure 16. Ethyleneglycolmonobutylether blocked MDI의 해리거동

IV. 결과 및 토론

1) 소부온도를 150℃로 고정하고 소부시간을 1min에서 30min 사이에서 변화시켜 FT-IR로 2273cm⁻¹에서의 NCO 피크의 발현을 조사하였다.

가. MEKOxime으로 blocking된 HDI, IPDI, NBDI 즉, isocyanate 종류에 따른 해리거동에서는 2273cm⁻¹에서 isocyanate基(-NCO)의 특성 peak가 가장크게 나타나는 IPDI系가 가장빨리 해리됨을 알수 있고 NBDI系가 HDI系 보다 약간 빠르나 정도의 차이는 미세한 것으로 보인다.



나. Blocking agent로서 MEKOxime과 ε-Caprolactam의 해리거동에서는 electronegativity가 큰 MEKOxime이 ε-Caprolactam에 비하여 저온에서 해리되어

짐이 관찰되었다.

다.Ethyleneglycolmonobutylether로 blocking된 MDI의 경우 150℃에서 urethane linkage의 해리에 의한 NCO peak가 발현되지 않는다. 이러한 결과는 이 blocked urethane의 경우 해리되기 위해서 더 높은 온도가 필요함을 입증해 준다.

2)MEKOxime으로 blocking된 HDI, IPDI, NBDI 3종의 blocked urethane에 대하여 소부시간을 3분으로 고정하고 130℃, 135℃, 140℃, 145℃로 소부조건을 변화시켜 소부온도에 따라 blocked urethane의 해리거동을 관찰하였다.

가.MEKOxime으로 blocking된 HDI의 경우 140℃에서 NCO 피크가 발현되는 것으로 보아 정상 소부조건은 140℃ 이상이어야 한다.

나.MEKOxime으로 blocking된 IPDI의 경우 130℃에서 NCO 피크가 나타나 그 intensity가 지속적으로 증가하는 것으로 보아 저온소부 가능성이 크다고 할수 있다.

다.MEKOxime으로 blocking된 NBDI의 경우 130℃에서 NCO 피크가 약하게 나타나기 시작하며 온도상승에 따라 intensity가 증가하지만 IPDI에 비하여 늦음을 알 수 있다.

3)열분석(TGA) 방법을 이용한 blocked urethane의 해리거동 분석결과 MEKOxime으로 blocking된 HDI, IPDI 및 NBDI의 해리거동은 IPDI의 weight loss가 낮은 온도에서 빠르게 나타남을 볼수 있고 HDI 와 NBDI는 유사하다.

IPDI > NBDI = HDI

또한 MEKOxime과 ε-Caprolactam의 해리거동에서는 MEKOxime이 ε-Caprolactam에 비하여 해리가 빨랐으며 Ethyleneglycolmonobutylether로 blocking된 MDI는 150℃ 소부조건 이상에서 해리가능하다.

이상의 결과로 부터 온도에 따른 blocked polyisocyanate의 열적 해리거동은 isocyanate 구조나 blocking agent의 구조에 따라 결정되어짐을 알수 있었다.

또한 catalyst 및 소부온도 그리고 소부시간이 해리거동에 영향을 줄수 있기 때문에 응용용도에 따라 이들을 적절하게 조합해야 한다.