

### Epoxy 樹脂에 관한 研究 (第 1 報)

## Naphthylamines 及 Aromatic amines 과 Epichlorohydrin 과의 重合物에 關하여

沈 貞 燮\*    洪 性 一\*\*  
(1960. 2. 25 受理)

### Studies on Epoxy Resins (Part 1)

## Polymerization of Epichlorohydrin with Naphthylamines

By Jyong Sup Shim and Sung Il Hong

Department of Chemistry, College of Engineering, Seoul National University

Nowadays, it is a well-known fact that the epoxy resins play an important role in the industrial field of plastics because of their excellent properties.

Although studies on the polymers of epichlorohydrin with phenols, up-to-date, were various, there were only a few works on the polymers of epichlorohydrin with amines. Therefore the experiments are carried out about the polymerization of epichlorohydrin with  $\alpha$ -,  $\beta$ -naphthylamine, o-, m-, p-toluidine, and o-, m-, p-nitroaniline. Examining the polymerization processes and the differences in the properties of the polymers, we obtained the following conclusions.

- 1)  $\alpha$ -naphthylamine,  $\beta$ -naphthylamine, o-toluidine, m-toluidine and p-toluidine react with epichlorohydrin to form polymers but o-, m-, and p-nitroaniline do not make polymers with epichlorohydrin.
- 2) As polymerization times after adding sodium hydroxide and refluxing again 3hrs. are suitable for  $\alpha$ -naphthylamine-epichlorohydrin, 3.5 hrs. for  $\beta$ -naphthylamine-epichlorohydrin, and 4 hrs. for m-toluidine-epichlorohydrin.
- 3) Method for determining molecular weight of these polymers by the titration of end group is applicable to the polymers having D.P. less than about 200 for  $\alpha$ -,  $\beta$ -naphthylamine-epichlorohydrin and those having D.P. less than 18 for m-toluidine-epichlorohydrin.
- 4) Generally, these polymers get special colors so that these need proper pigmentation to use as molding compounds.

### 結 論

Epoxy 樹脂로서 Phenol 類와 Epichlorohydrin 의 重合反應에 關한 研究는 許多히 많으나 Amine 類와 Epichlorohydrin 의 反應에 關한 研究는 적으며 특히  $\alpha$ -, 및  $\beta$ -Naphthylamine, o-, m-, p-Toluidine 及 o-, m-, p-Nitroaniline 에 對한 Epichlorohydrin 의 反應에 關해서는 文獻에 그 記錄이 없으므로 本報에 있어서는 本研究室에서 合成한 Epichlorohydrin 을  $\alpha$ -, 및  $\beta$ -Naphthylamine, o-, m-, p-Toluidine, o-, m-,

p-Nitroaniline 과 重合시켜 重合反應時間 및 重合物 溶液濃度와 粘度와의 關係, 末端基 定量에 依한 分子量 測定 등을 檢討하여 報告하는 바이다.

### 實 驗

#### (A) Naphthylamines 及 Primary aromatic amines과 Epichlorohydrin 과의 重合反應

Aniline 및 Benzylamine 과 Epichlorohydrin 의 重合反應에 對한 Carpenter & Grove<sup>1)</sup>의 三價 重合方法이 妥當하다고 생각되었으므로  $\alpha$ -Naphthylamine 과 Epichlorohydrin 의 重合反應에 對해서도 實驗(A) lia)

\*\*\* 서울大學校 工科大學 化學工學科

l(b), l(c)에서 보는 바와 같이 前記三方法을 利用하여 보았는데 여기서 얻어진 重合物들은 그 性質에 差異가 있었다. 그러나 實驗(A)l(c) 法으로 얻어진 重合物이 本研究에 가장 適合하였으므로 다른 Amine 類에 對해서도 實驗(A) 2, 3, 4, 5, 6에서 보는 바와 같이  $\alpha$ -Naphthylamine에 對한 實驗(A) l(c) 法을 適用하기로 했다. 實驗(A) l(a)에 있어서의 反應溫度 90°C는 數次의 實驗에서 適合한 重合溫度로 決定된 것이며 實驗(A) l(b) l(c)에 있어서의 還流溫度는 83°C였다.

### 1. $\alpha$ -Naphthylamine과 Epichlorohydrin과의 反應

(a)  $\alpha$ -Naphthylamine 47.7g(1/3 mole)과 Epichlorohydrin 30.8g(1/3 mole)을 300 ml三口후라스크에 넣고 90°C에서 3時間 反應시켜 粘性紫色生成物을 얻었다. 이것을 Ethyl alcohol 30g로 稀釋하고 여기에 NaOH 1/3×1.15 moles을 18 ml 물에 溶解시킨 溶液을 注加한다음 還流(82.2°C)시키면서 3時間 反應시켰다. 生成物은 물속에 쏟아서 充分히 洗滌하고 또한 Alcohol로써 洗滌한 다음 100~110°C에서 乾燥시켜 紫褐色의 重合物을 얻었다.

(b)  $\alpha$ -Naphthylamine 35.8g(1/4 mole)과 Epichlorohydrin 23.1g(1/4 mole), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 29.7g(1/4×1.12 mole), Ethyl alcohol 49g, H<sub>2</sub>O 46g을 混合하고 還流(83°C)시키면서 5.5時間 反應시켰다.  $\alpha$ -Naphthylamine은 常溫에서 Epichlorohydrin에 完全 溶解되었고 反應이 進行됨에 따라 內容物은 끈끈해졌으며 漸次 液層과 樹脂層으로 分離되었다. 樹脂層의 洗滌 및 乾燥는 l(a) 때와 같이 하여 紫色重合物을 얻었다.

(c)  $\alpha$ -Naphthylamine 47.7g(1/3 mole), Epichlorohydrin 30.8g(1/3 mole), Alcohol 37.6g(Epichlorohydrin 1/3 mole, Naphthylamine 1/3 mole을 합쳐 100 parts로 했을 때 48 parts), 물 31.4g(40 parts 該當)을 300 ml.三口 후라스크에 넣고 20分間 還流시킨 다음 NaOH 1/3×1.1 mole(20 parts의 H<sub>2</sub>O에 溶解시킨 것) 溶液을 加하여 다시금 5時間 還流시켰다. 反應이 進行됨에 따라 內容物은 漸次로 끈끈해졌으며 液層과 樹脂層으로 分離되었다. 樹脂層의 洗滌 및 乾燥는 l(a) 때와 같이 하여 紫褐色의 重合物을 얻었다[이것을 便利上  $\alpha$ -Na-E라고 함]

### 2. $\beta$ -Naphthylamine과 Epichlorohydrin과의 反應

Epichlorohydrin 30.8g(1/3 mole),  $\beta$ -Naphthylamine 47.7g(1/3 mole), Alcohol 37.6g, H<sub>2</sub>O 31.4g를 합하여 20分間 還流시키고 다음 NaOH 1/3×1.1 mole을

15.7g의 물에 溶解시킨 溶液을 加하고 實驗 l(c) 때와 同一한 方法에 依해서 얻은 오렌지색의 重合物을 얻었다 [ $\beta$ -Na-E라고 함].

### 3. O-Toluidine과 Epichlorohydrin과의 反應

l(c)法에 따라 O-Toluidine 26.8g(1/4 mole), Epichlorohydrin 23.1g(1/4 mole)을 Alcohol 25g, H<sub>2</sub>O 18.9g과 함께 84°C에서 20分間 還流시키고 放冷한 다음 NaOH 1/4×1.1 mole(20 parts의 물에 녹인 것) 溶液으로 處理하고 다시금 5時間 還流시켜 얻은 褐色重合物을 얻었다 [O-T-E라고 함].

### 4. m-Toluidine과 Epichlorohydrin과의 反應

前記 [O-T-E] 때와 同一하게 하였으며 微黃色 重合物을 얻었다 [m-T-E라고 함].

### 5. p-Toluidine과 Epichlorohydrin과의 反應

前記 [O-T-E] 때와 同一하게 하였으며 얇은 살색 重合物을 얻었다 [P-T-E라고 함].

### 6. O-, 및 p-Nitroaniline及 m-Nitroaniline과 Epichlorohydrin과의 反應

前記 lc法에 따라 o-, m-, p-Nitroaniline과 Epichlorohydrin과의 反應을 試圖하였으나 重合物은 얻지 못하였다.

### (B) 反應時間 및 溶液濃도와 粘度와의 關係

#### 1. 反應時間과 比粘度<sup>2)3)</sup>와의 關係

實驗 (A) l(c)法에 依한  $\alpha$ -Na-E,  $\beta$ -Na-E, 및 m-T-E들의 重合反應 途中 一定한 時間마다 試料를 採取<sup>1)</sup>하고 이들의 Benzene 1% 溶液을 Ostwald 粘度計로써 各試料들의 反應時間에 따르는 液粘度의 上昇(比粘度,  $\eta_{sp}$ )을 測定한 結果는 다음 表 1과 같다.

Table 1. Specific Viscosity ( $\eta_{sp}$ ) for the Polymers of  $\alpha$ -Na-E,  $\beta$ -Na-E and m-T-E

Sample No.	$\eta_{sp}$		
	$\alpha$ -Na-E	$\beta$ -Na-E	m-T-E
00	0.0116	0.0016	— } *2
0	0.0190	0.0226	
1	0.0200	0.0328	0.0012
2	0.0210	0.0377	0.0193
3	0.0210	0.0393	0.0270
4	0.0220	0.0426	0.0320
5	0.0228	0.0431	0.0350
6	0.0238	0.0433	0.0360
7	0.0238	0.0438	0.0425
8	0.0238	0.0438	0.0463
9	0.0238	0.0438	0.0463 } *

上記 結果를 橫軸에 時間, 縱軸에  $\eta_{sp} \times 10^4$ 을 取하고 圖示한 結果는 Fig 1과 같다.

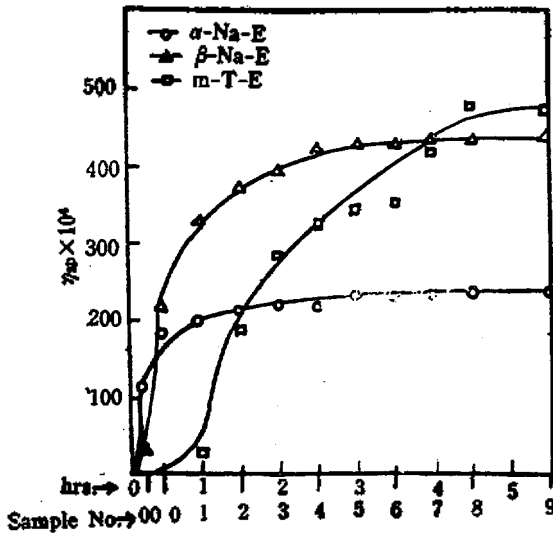


Fig. 1 Relationship between Specific Viscosity and Reaction Times for the Polymers of  $\alpha$ -N<sub>A</sub>-E,  $\beta$ -N<sub>A</sub>-E and m-T-E.

2. 溶液濃度와  $\eta_{sp}/c$ 와의 關係

驗實 (B) 1에 있어서의 試料 9의 Benzene 溶液 各種 濃度에 對한  $\eta_{sp}/c$ 의 變化를 살펴 본 結果는 다음 表 2와 같다. 이 結果를 橫軸에 C, 縱軸에  $\eta_{sp}/c$ 를

[註] \*1 試料의 番號와 試料採取時間과의 關係는 다음과 같다.

番號

000 Epichlorohydrin 에 Naphthylamines or Toluidines, Alcohol, H<sub>2</sub>O 를 加하고 20分間 還流시킨 後 試料採取한 것.

00 20分間 還流시킨 것에 NaOH 溶液을 加한 다음 試料採取한 것.

0 再次 還流가 始作될 때 試料採取 한 것.

1 再次 還流가 始作되어 30分後 試料採取한 것.

2 // 1時間後 //

3 // 1.5時間後 //

4 // 2時間後 //

5 // 2.5時間後 //

6 // 3時間後 //

7 // 3.5時間後 //

8 // 4時間後 //

9 // 5時間後 //

\*2 初期重合物로서 H<sub>2</sub>O 에 可溶이므로 試料採取가 不可能하였음.

取하고 各 C에 對한  $\eta_{sp}/c$ 를 圖示한 結果는 Fig 2와 같다.

Table 2. Relationship between  $\eta_{sp}/c$  and Concentration for the Polymers (Sample No. 9) of  $\alpha$ -N<sub>A</sub>-E,  $\beta$ -N<sub>A</sub>-E and m-T-E

C (gr/l)	$\eta_{sp}/C \times 10^4$		
	$\alpha$ -N <sub>A</sub> -E	$\beta$ -N <sub>A</sub> -E	m-T-E
1	18.9	30.7	40.7
3	19.0	30.9	40.8
5	19.2	31.4	41.0
10	20.0	31.6	41.5
50	24.0	34.9	45.4

여기서 濃度 (C) 1 以下를 外插하여 縱軸과 交叉하는 點은 極限 粘度<sup>3)</sup>

$$\left( \left[ \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \right]_{c \rightarrow 0} = \left[ \frac{\eta_{sp}}{c} \right]_{c \rightarrow 0} = [\eta] \right) \text{로서}$$

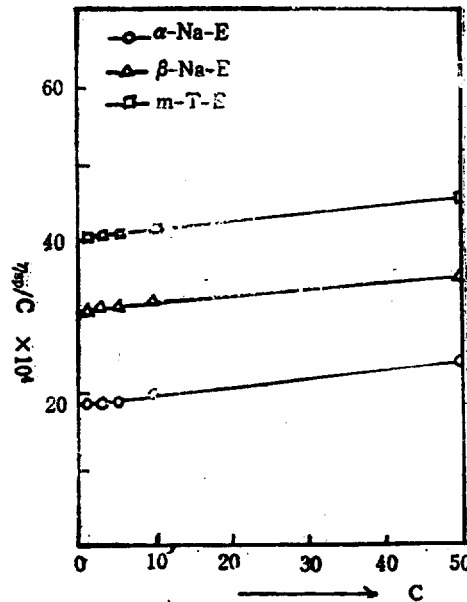


Fig. 2  $\eta_{sp}/c$  according to the each conc. for the Polymers (Sample No. 9) of  $\alpha$ -N<sub>A</sub>-E,  $\beta$ -N<sub>A</sub>-E and m-T-E

$$\alpha\text{-N}_A\text{-E} \cdots \cdots [\eta] = 18.5 \times 10^{-4}$$

$$\beta\text{-N}_A\text{-E} \cdots \cdots [\eta] = 30.6 \times 10^{-4}$$

$$m\text{-T-E} \cdots \cdots [\eta] = 40.6 \times 10^{-4} \text{을 얻었다.}$$

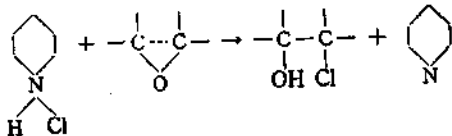
(C) 末端基定量에 依한 分子量決定

1. Epoxy 環의 定量

本 實驗에 있어서의 Naphthylamines-Epichloro-hyd-

run 에 대해서는 HCl-Pyridine 法을 사용했고 Toluidines-Epichlorohydrin 에 대해서는 HCl-Dioxane 法을 사용했다.

(i) HCl-Pyridine 法<sup>4)</sup>



HCl-Pyridine 溶液을 써서 Epoxy 環을 開環시키는 데 消費된 HCl 量을 測定하므로써 다음 式에 依하여 試料中 Epoxy 環의 酸素 %를 求한다.

$$\text{試料中の Epoxy 基의 酸素 \%} = \frac{0.16f(B+A-T)}{W}$$

- W; 試料의 量, g. f; 1/10 N NaOH 의 factor.
- B; Blank Test 에 對한 1/10 N NaOH 溶液의 ml.
- A; 試料의 酸價 (Wg 에 對當하는), ml.
- T; 逆測定에 對한 1/10 N NaOH 溶液의 ml.

本 實驗에서는 實驗 (B) 1에서 採取한 同一試料에 對하여 그 1g을 精秤하여 200 ml 후라스크에 넣고 一定量의 HCl-Pyridine 溶液(Pyridine 100 ml에 Conc. HCl 1.5 ml 넣은 것)을 加하여 溶解한 다음 20分間 漉流시켜서 Epoxy 環을 完全히 Chlorohydrin 으로 한 다음 過剩의 HCl-Pyridine 溶液을 約 1 ml. 程度의 Phenolphthalein을 指示藥으로 하여 1/10 N-NaOH 로서 逆測定하였다. 測定에서 얻은 數值를 上記式에 代入하여 얻은 α-N<sub>A</sub>-E, β-N<sub>A</sub>-E, 의 各試料에 對한 Epoxy 環의 酸素 %는 表 3 과 같다

(ii) HCl-Dioxane 法<sup>5)</sup>

本 實驗에서는 實驗(C) 1에서 採取한 同一

Table 3. O<sub>2</sub>% of Epoxy Ring for the Each Sample of Polymers, α-N<sub>A</sub>-E and β-N<sub>A</sub>-E.

Sample No.	O <sub>2</sub> %	
	α-N <sub>A</sub> -E	β-N <sub>A</sub> -E
00	0.404	0.242
0	0.306	0.209
1	0.186	0.085
2	0.141	0.056
3	0.125	0.053
4	0.100	0.047
5	0.088	0.044
6	0.079	0.040
7	0.067	0.035
8	0.055	0.032
9	0.046	0.026

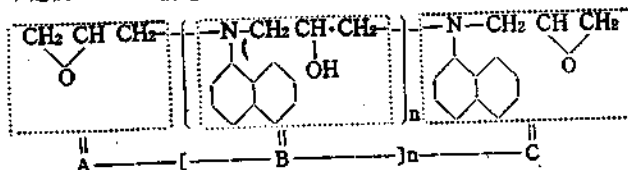
試料에 對해서 그 0.1g을 精秤하고 10 ml의 HCl-Dioxane 溶液(Dioxane 100 ml에 Conc. HCl 1~1.5 ml 加한 것)으로 溶解시킨 다음 이 溶液을 10分間 放置하고 中性의 메타놀 10 ml, Phenolphthalein 1 ml. 를 加하여 1/10 N-NaOH 로 過剩의 HCl-Dioxane 을 逆測定하였다. 測定에서 얻은 數值를 HCl-Pyridine 法에 代入하여 얻은 [m-T-E]의 各試料에 對한 Epoxy 環의 酸素 %는 다음 表 4와 같다.

Table 4. O<sub>2</sub>% of Epoxy Ring for the Each Sample of Polymers, m-T-E

Sample No.	O <sub>2</sub> %	Sample No.	O <sub>2</sub> %
	m-T-E		m-T-E
00	—	5	1.096
0	—	6	1.069
1	1.367	7	1.056
2	1.156	8	1.037
3	1.106	9	0.676
4	1.099		

2. 重合度 및 分子量 決定<sup>6)</sup>

Epoxy 環의 定量에 依하여 酸素含量을 알게 되면 任意의 重合物의 重合度 및 平均分子量은 다음과 같이 計算할 수 있을 것이다. 이를테면 α-N<sub>A</sub>-E에 있어서 그 構造가



라고 하면 Epoxy 基의 O는 2 原子이므로

$$\frac{32}{A+nB+C} \times 100 = O \text{의 \%}$$

여기서 A=57.1 B=199.2 C=198.2

는 構造式에서 計算되므로 上式에 依해서 重合度 n를 얻게 된다. 따라서 任意의 重合物의 分子量 M은 M=A+nB+C로써 求할 수 있는 것이다. 이와 같이 하여 α-N<sub>A</sub>-E, β-N<sub>A</sub>-E 및 m-T-E 各試料(實驗(B)1에서 採取한 同一試料)에 對해서 그 平均重合度 및 平均分子量을 計算한 것은 表 5와 같다. 表 5의 結果를 橫軸에 時間을 縱軸에 重合도를 取하고 圖示하면 圖表 3과 같다.

各 重合物의 比粘度, η<sub>sp</sub>와 重合度의 反應時間에 依據한 變化가 서로 相符함을 表示하기 爲하여 圖表 1

과 3을 같이 그려보면 다음 圖示 4와 같다.

實驗結果에 對한 考察 및 結論

1) Aniline-Epichlorohydrin 重合에 관한 Carpenter & Grove 氏 등의 研究를 檢討한 結果 Naphthyl-

Table 5. Average Degree of Polymerization and Average Molecular Weight of Polymers,  $\alpha$ -NA-E,  $\beta$ -NA-E and m-T-E

Sample No.	$\alpha$ -NA-E		$\beta$ -NA-E		m-T-E	
	D.P.	Ap.M.W.	D.P.	Ap.M.W.	D.P.	Ap.M.W.
00	38	7826	65	13206	—	—
0	51	10417	78	15796	—	—
1	84	16991	188	37705	13	2315
2	113	22769	287	57437	16	2636
3	128	25758	303	60625	16	2636
4	159	31844	338	67598	17	2798
5	181	36318	364	72779	17	2798
6	202	40502	396	79154	17	2798
7	234	46877	456	81109	18	2958
8	293	59633	507	101270	18	2958
9	350	69989	607	121194	28	4733

amine 及 Aniline 의 誘導體들도 Epichlorohydrin 과 어떠한 重合體를 形成하지 않을까 생각하여 爲先 Carpenter & Grove 氏 등의 세 重合方法을  $\alpha$ -Naphthylamine-Epichlorohydrin 重合에 利用해 본 結果는 세 方法 모두 重合體를 形成하기는 하나 各 生成重合物의 性質에 差異가 있는데 이것은 重合方法에 따라 重合度가 다른 物質이 얻어진 까닭이라고 보며 實驗(A) lc 法에서 滿足한  $\alpha$ -Naphthylamine-Epichlorohydrin 重合體를 얻었기에  $\beta$ -Naphthylamine, o-, m-, 及 Tpoluidine, o-, m-, 及 p-Nitroaniline 과 Epichlorohydrin 反應에 있어서도 lc 法으로서 重合을 시켰다. 그러나 o-, m- 및 p-Nitroaniline 들은 Epichlorohydrin 과 反應하지 않았다.

2)  $\alpha$ -NA-E,  $\beta$ -NA-E 및 m-T-E 各 試料의 1% Benzene 溶液의 反應時間에 따르는 液粘度의 上昇,  $\eta_{sp}$ 를 測定하였는데 그 結果는 表1과 圖表1에서 보는 바와같이  $\alpha$ -NA-E에서는 試料番號가 커짐에 따라 即 反應時間이 커짐에 따라  $\eta_{sp}$ 는 커지고 試料番號 6 (NaOH를 加하여 再次 還流시킨后 3時間)부터는 거의 一定한  $\eta_{sp}=0.0238$ 을 表示하고 있다. 이와 類似하게  $\beta$ -NA-E에서는 試料番號 7(3.5時間)에서부터 거의 一定하게 되어 있으며 m-T-E에 있어서는 試料番號 8

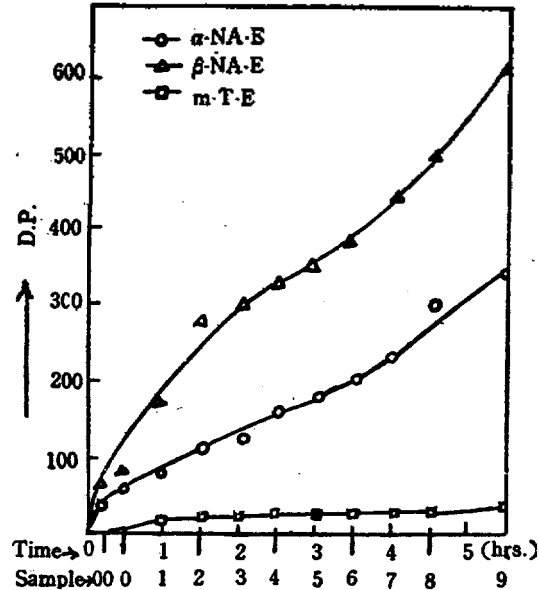


Fig. 3

(4時間)에서 부터 거의 一定하게 되어 있다. 이 것을 볼 때 重合反應時間은 NaOH를 加하여 再次 還流가 始作된 후  $\alpha$ -NA-E는 3時間,  $\beta$ -NA-E는 3.5時間, m-T-E는 4時間이 適當하다고 보여진다. 그리고 같은 系列 重合物의 反應時間- $\eta_{sp}$  關係曲線이 合致하지 않는 것은 重合의 難易를 表示하는 것으로 圖表 1에서  $\beta$ -NA-

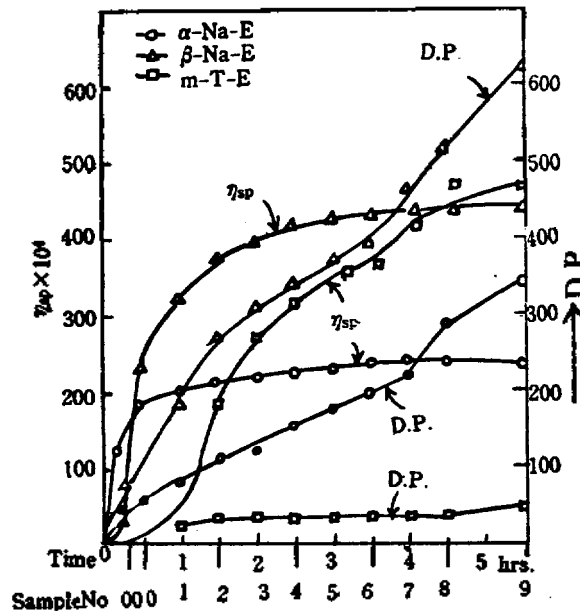


Fig. 4

E 曲線이  $\alpha$ -N<sub>A</sub>-E 曲線보다 上方에 位置한다는 것은  $\beta$ -N<sub>A</sub>-E 가  $\alpha$ -N<sub>A</sub>-E 보다 重合하기 쉬움을 意味할 것이다.

3) 末端基 定量에 依한 分子量 決定에서  $\alpha$ -N<sub>A</sub>-E,  $\beta$ -N<sub>A</sub>-E, m-T-E 의 平均重合度 및 平均分子量은 表 5, 圖表 3 에서 보는 바와 같은데 여기서도 反應時間에 따라 (試料番號에 依據한) 세 重合物의 重合度 및 分子量은 大體로 上昇하고 있다. 그러나  $\alpha$ -N<sub>A</sub>-E,  $\beta$ -N<sub>A</sub>-E 에 있어서 試料番號 6 (NaOH 를 加하여 再次 還流가 始作된後 3時間) 以上에서 重合도가 또 다시 上昇하고 있으며 m-T-E 에 있어서도 實驗番號 8 (4時間) 以上에서 重合도가 上昇하고 있다. 이것은 末端基 定量法에 依한 平均重合度 및 平均分子量 決定이 이 點까지는 適用될 수 있으나 그 以上은 適用하기 困難하다는 것을 意味하거나 或은 實驗誤差 또는 이 點 以外에서 既生成된 重合物相互가 特殊한 反應을 일으키는데 基因되지 않을 可 생각된다. 따라서 이 물 重合物에 對한 末端基 定量法에 依한 分子量 決定은  $\alpha$ - 및  $\beta$ -Naphthylamine-Epichlorohydrin 에 對해서는 重合度 200程度 m-Toluidine-Epichlorohydrin 에 對해서는 18程度 以下の 重合物에 對하여 適用할 수 있을 것이라고 본다.

4) 圖表 1과 圖表 3을 合쳐서 그린 것이 圖表 4인데 여기서도 試料番號 6 (3時間)까지는 各種 重合物의  $\eta_{sp}$  와 重合도가 서로 相符合된 意味를 가진다고 볼 수 있다.

5)  $\alpha$ -N<sub>A</sub>-E,  $\beta$ -N<sub>A</sub>-E 及 m-T-E 에 있어서의  $\eta_{sp}/c$ -C 關係는 表 2 및 圖表 2와 같은데 이 圖表上에서 求해 본 이 물의 極限粘度  $[\eta]$ 는  $\alpha$ -N<sub>A</sub>-E 에서  $[\eta]=18.5 \times 10^{-4}$ ,  $\beta$ -N<sub>A</sub>-E 에서  $[\eta]=30.6 \times 10^{-4}$ , m-T-E 에서  $[\eta]=40.6 \times 10^{-4}$  로서 이것들이 纖維製造에 適當하다고는 볼 수 없다.

6) 實驗(A)에서 본 바와 같이 이 물 重合物은 各已 特定한 색깔을 가지므로 成型品을 얻으려면 適當한 Pigmentation 이 必要할 것이라고 본다.

#### 引用 文 獻

- (1) A.S. Carpenter and E.W. Grove: *Chem. Abst.*, 46, 10690 (1952)
- (2) P.J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, p. 307 (1953)
- (3) 櫻田一郎: 高分子化學概論, p. 166~233 (1952)
- (4) E.C. Dearborn: *Ind. Eng. Chem.*, 45, 2715 (1953)
- (5) 高分子化學刊行會: 高分子文庫, 30, Epoxy 樹脂 P. 50
- (6) P.J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, p.266 (1953)