에 폭 시 樹 脂

崔 俊 鐵

1. 序 論

에폭시樹脂는 이의 用語로부터 알 수 있는 바와 같이, 에폭시基를 含有한 重合體로 1940年代 美國에서 最初로 開發되고 商品化되어 現在에 이르고 있다. 우리나라도 國產化하여 이를 生產하고 있으나, 多用途에 適合한 에폭시樹脂는 制限되어 生產하고 있다. 우리나라에 이 樹脂가 本格的으로 紹介되고 消費된 時期는 本人의 記憶으로는 1970年初로 推測되는 바, 즉 서울 市廳앞 地下廣場을 建立할 때에 防水用으로 使用된 것이 최초로 믿어진다.

이 樹脂는 大別하여 코우팅劑, 接着劑, 强化 플라스틱用으로 使用되는 高分子物質로 加黃劑를 添加하면 架橋가 進行되어 熱硬化性 重合體로 된다.

에폭시樹脂의 代表的 特徵은 여러가지가 있겠으나, 耐藥品性, 耐溶劑性, 各種 素材와의 接着性, 加黃後의 低收縮性, 耐衝擊性, 柔軟性, 耐電氣性 등이라 하겠다. 實際 應用面을 살펴보면 통조림內部의 라이닝으로부터 宇宙產業에서의 複雜한 電子部品에 이르기까지 多樣하게 活用된다.

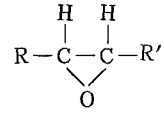
本稿에서는 美國을 中心으로 에폭시樹脂의 消費傾向, 豫想되는 活用分野를 포함한 에폭시樹脂의 化學反應에 관하여 紹介하기로 한다.

美國에서의 에폭시樹脂 販賣高는 年間 每 8%의 增加를 보여 1978年의 生產量은 310백만 파운드를 超過하였다.

이의 主 市場은 그림 1에서와 같이 大別하여 保護 코우팅用과 構造物用으로 販賣되었다.

2. 形態 및 構造

에폭시樹脂는 1 또는 2 以上의 에폭사이드(옥시람) 基를 含有하고 있는 것이 特徵인데 이의 構造를 보면 다음과 같다.



에폭시樹脂는 크게 3가지의 形態로 이루어지고 있는데, 이는

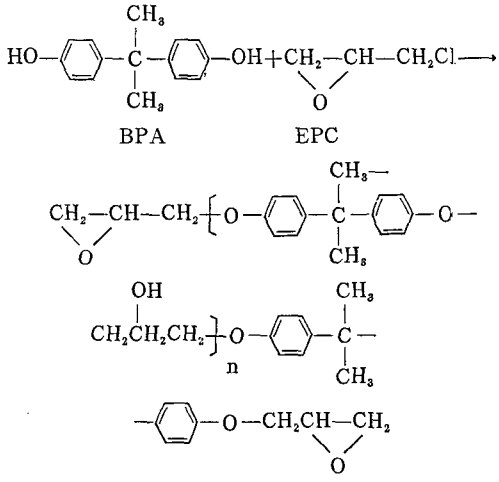
(1) 시클로脂肪族 에폭시樹脂, 即 R과 R′가 6-고리化合物로 構成된 것.

(2) 에폭사이드化 오일, 即 R과 R′가, 大豆油에서의 올레酸과 같이, 不飽和 脂肪酸으로 되어 있는 것.

(3) 글리시데이트化(glycidated) 樹脂, 即 R이 水素이고 R′가 폴리히드록시페놀 또는 多價酸으로 이루어진 것.

등으로 要約할 수 있다.

이들 중에서도 널리 알려진 것은 비스페놀 A(이하 BPA)와 에피클로로히드린(EPC)과의 글리시드化(glycidation)로 얻어진 것이다. 이를 一般式으로 表示하면 다음과 같다.



BPA EPC

商品化한 에폭시樹脂의 等級은 重合度 n이 0에서부터 25까지인데, 0의 경우에는 液狀이고 25의 경우에는 固狀인 바, 表 1은 分子量의 增加에 따른 一般 에

폭시樹脂에 관한 것이다.

上記 構造式에서 에폭시樹脂의 特徵은 分子末端에 디에폭사이드로 이루어져있으나 大部分의 商品化한 에폭시樹脂는 100%의 디에폭사이드가 아니다. 다시 말하면 한쪽 끝의 基는 製造方式 또는 使用目的에 따라, 예컨대 에폭사이드를 글리콜로 轉換한다던가, 클로로히드린基로 그대로 둔다던가 또는 未反應 BPA 分子로부터 페놀基를 導入하여 製造한다. 低分子量의 에폭시樹脂는 分子當 에폭사이드가 1.9 以上임에 反해, 固型 에폭시樹脂는 에폭시含量이 적다.

3. 加黃메카니즘

에폭시樹脂는 反應性 中間體인데, 이것을 加黃劑와 反應시켜야만 非溶融性의 3次元 網狀構造가 形成된다. 이 樹脂의 架橋는 에폭사이드나 또는 히드록실基로부

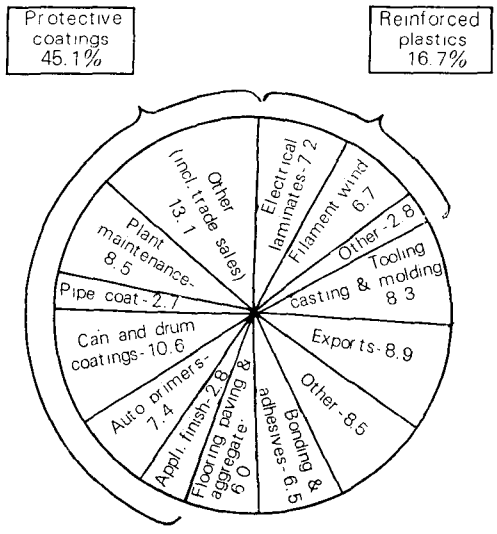


그림 1. 에폭시樹脂의 消費構成比(1978) (%)

표 1. BPA를 基本으로 한 에폭시樹脂의 特性

平均分子量	平均 WPE[a]	粘度 25°C	녹는점 (°C)
350	182	80	—
380	188	140	—
600	310	Semisolid	40
900	475	Solid	70
1,400	900	Solid	100
2,900	1,750	Solid	130
3,750	3,200	Solid	150

[a] WPG=에폭사이드當 무게, 即 1몰當量의 에폭사이드 形成에 必要한 에폭시樹脂의 g數

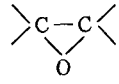
터 일어나며, 이의 進行은 다음과 같다.

· 樹脂分子의 直接的 커플링

· 反應性 中間體로부터의 커플링

등이다.

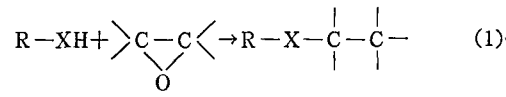
그러나 大部分의 加黃反應은 에폭사이드 고리로부터 일어난다.



이 고리는 여러가지 方法을 통하여 各種 化合物과 反應할 수 있는 能力을 가지고 있기 때문에 에폭시樹脂가 多樣한 特性을 나타낼 수 있다.

加黃作用은 架橋 뿐만 아니라 多添加反應(polyaddition reaction)에 의한 커플링反應을 基本으로 하고 있다.

널리 使用되는 加黃劑(RXH)는 폴리아민, 多價酸, 폴리메르캅탄, 폴리페놀 등의 活性 水素原子를 含有한 化合物[1]이다.

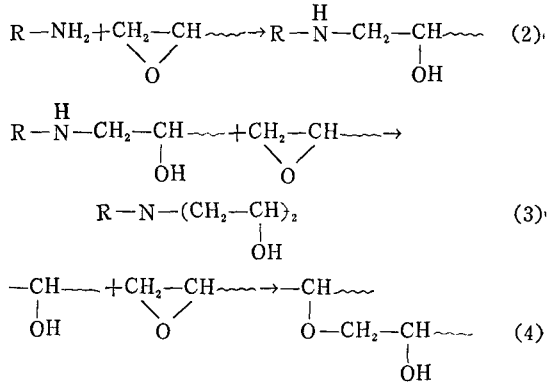


(1)

에폭시樹脂와 加黃劑 모두가 分子當 1個所 以上의 反應位置를 가지고 있는데 그러므로써 加黃時 3次元의 網狀構造를 이루게 된다. 에폭사이드基와 여러 化合物과의 反應에 관한 資料[2]는 文獻에서 찾아볼 수 있으나 代表的인 몇가지 主要反應에 限하여 紹介하기로 한다.

4. 아민과의 反應

아민系加黃劑를 에폭사이드고리에 添加反應을 시키면, 副産物이 生成되지 않고 加黃反應이 進行된다. Shechter와 諸氏[3]는 다음과 같은 反應이 이루워진다고 한다.



(2)

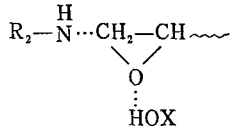
(3)

(4)

한편 몇몇 사람은[4,5] 비록 히드록실基가 에폭사이드

와 아민反應에서 主要한 役割을 하지만, 아민과의 反應을 하지 않아 上記 (4)의 反應은 不可能하다고 한다(그림 2 參照).

또 히드록실을 含有한 化合物은 3成分의 中間錯化物의 生成으로 인하여 이 反應이 促進된다.



(5)

Smith[6]

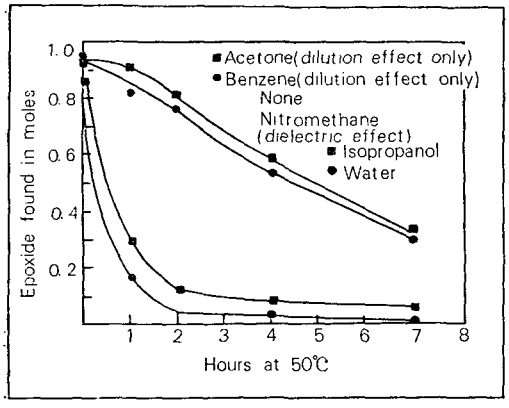
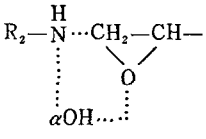


그림 2. 아민—글리시딜에테르反應에서의 反應溶媒의 影響[3]



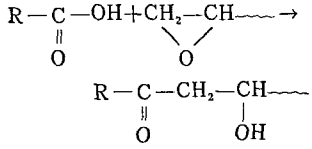
(6)

Mika와 Tanaka[7]

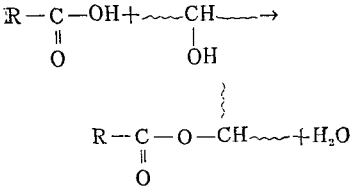
아민加黃劑使用時, 酸 無水物은 두번째로 主要한 役割을 하며, 多價酸은 加黃劑로 使用되는 경우가 적다.

그러나 이 多價酸은 에폭사이드의 에스테르化에 工業的으로 利用된다.

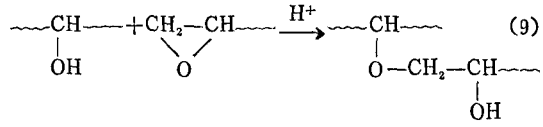
Shechter와 Wynstra[8]는 카르복실酸과 에폭사이드間에 있어서, 다음과 같은 反應이 進行된다고 提案하였다.



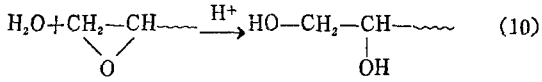
(7)



(8)



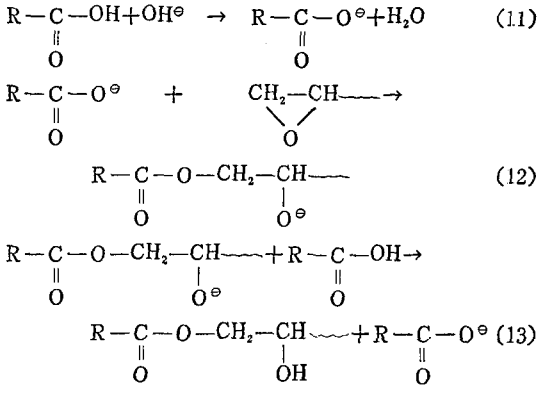
(9)



(10)

이들은 上記 反應중에서 물을 除去하면, (7), (8) 및 (9)式의 反應이 2 : 1 : 1의 비율로 生成된다고 하며, 이들 反應은 다만 非觸媒下에서 일어난다.

히드록시에스테르에 대한 選擇的 反應은 鹽基性觸媒反應(base-catalyzed reaction)에서 發生되며 다음과 같이 進行된다.



(11)

(12)

(13)

히드록시에스테르의 生成은 非觸媒下의 反應에서 보다 鹽基性 觸媒反應에서 이의 選擇性이 뛰어난다. 그러나 사용되는 反應物의 比率에 따라 左右된다.

예컨대 에폭사이드 對 酸의 比率이 1 : 1인 경우에는 모든 生成物이 히드록시에스테르이다. 그러나 過量의 에폭사이드가 含有되면, 모든 酸이 消費될 때까지 反應 (7)이 進行되며, 그 후 부터는 에폭사이드와 히드록실이 빠르게 進行하는 反應 (9)가 始作된다(그림 3 참조).

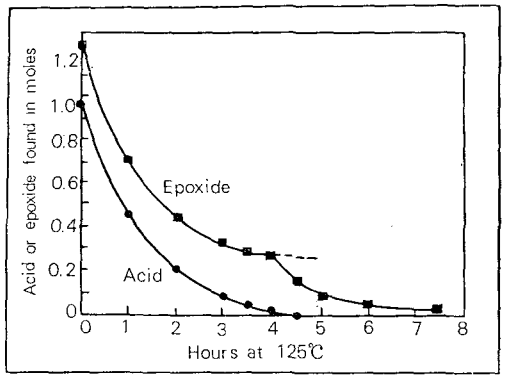
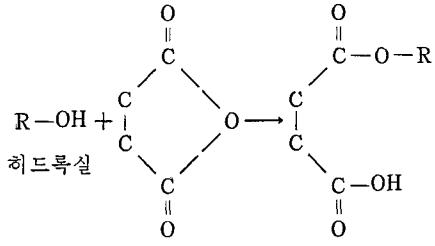
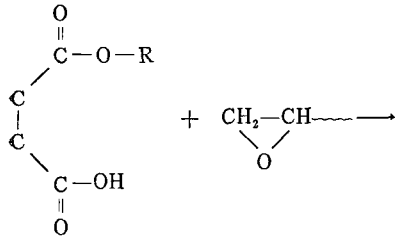


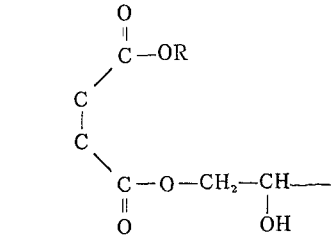
그림 3. 1.25몰의 페닐글리시딜에테르와 1몰의 카프리릭酸 및 0.2%의 KOH觸媒와의 反應

한편 에폭사이드와 酸 無水物이 非觸媒下에 反應을 할 때에는 溫度를 200°C까지 上昇시켜도 반응이 서서히 進行되나, 酸 또는 鹽基性 觸媒下에서는 에스테르結合을 이룬다. 酸 無水物과 公知의 商品化된 에폭시樹脂와의 反應은 이들 混合物에 包含된 水分(물), 히드록실 또는 카르복시化合物에 의해 開始된다. 다음 反應은 히드록실含有 化合物과 酸 無水物과의 反應에 관한 것이다.

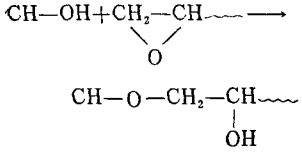


(14)





(15)

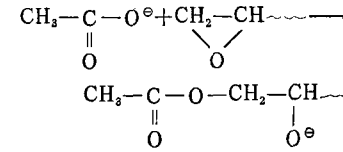


(16)

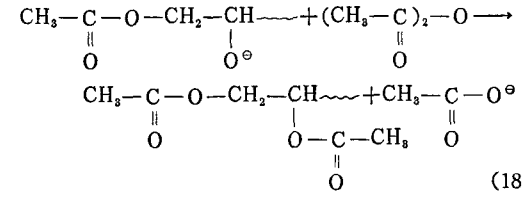
따라서 이 反應은 정확히 2段階로 進行되는 바, 첫째로 酸 無水物과 히드록실이 反應하여 酸 無水物이 고리열림化하여 半은 酸인 에스테르化合物로 된다. 나머지 半의 카르복실기는 에폭사이드와 반응을 하여 히드록시 디에스테르(diester)로 된다. 反應 (15)로부터 形成된 히드록실은 다시 새로운 無水物과 反應을 할 수 있다.

이러한 形態의 觸媒에 있어서, 에폭시基의 消費가 디에스테르의 生成보다 더 빠르게 進行[9]한다고 한다.

鹽基性 觸媒存在下에서 酸 無水物과 에폭사이드와의 反應은 디에스테르生成에 相當한 選擇性을 보여준다. 한 例로 Shechter와 Wynstra[1,8]는 同一 몰로 아세트酸 無水無과 페닐글리시딜에테르를 아세트酸 칼륨이나 또는 3級 아민類 등의 觸媒下에서는 選擇的으로 反應을 하다고 하며, 이들은 아세트酸 이온이 觸媒下에 다음과 같은 反應 메카니즘으로 進行한다고 한다.

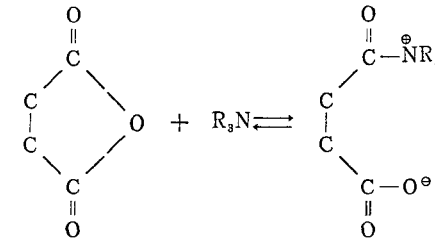


(17)

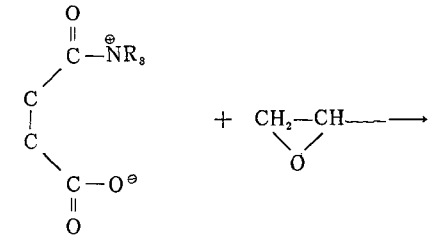


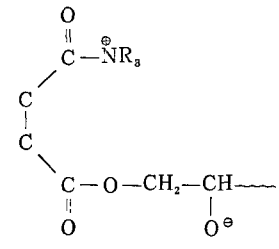
(18)

한편 3級 아민의 觸媒를 사용하였을 경우에는 酸 無水物의 고리가 열리면서 이의 內部에 많이 形成되며, 形成된 鹽이 에폭사이드와 反應을 하여 알콕사이드 에스테르로 된다고 한다[10].

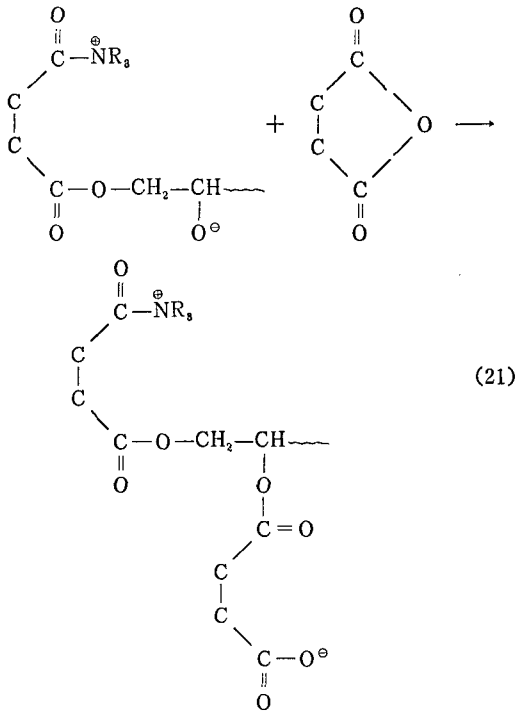


(19)





(20)

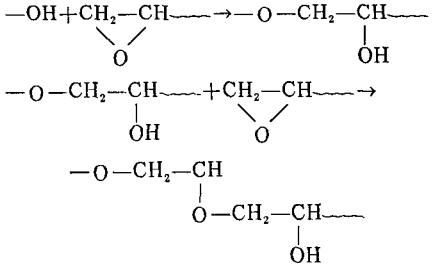


(21)

Arnold는 酸 無水物과 에폭사이드의 最適比에 관하여 說明[11]하였는 바, 3級 아민을 觸媒로 사용할 때는 1 : 1이 理想的이며 非觸媒下에서는 0.85 : 1이라고 한다.

多價의 카르복실酸(polybasic carboxylic acids)의 경우와 같이, 페놀類는 加黃劑로 큰 役割을 하지 않는다. 그러나, 페놀과 에폭사이드와의 反應은 技術的인 面에서 중요한 役割을 한다. 예컨대, 비스페놀類와 비스페놀의 디글리시딜 에테르와의 反應에서는 高分子量의 에폭시樹脂[12]가 생성되므로 工業的으로 活用되고 있다.

Schechter와 Wynstra[8]는 페놀과 글리시딜 에테르와의 反應時, 2가지 形態로 反應이 進行된다고 한다. 즉, 페놀과 에폭사이드와의 反應, 다른 에폭사이드로부터 生成된 알코올과 에폭사이드와의 反應이다.



(22)

(23)

非觸媒下에서는 上記 反應이 100°C에서도 進行되지 않으나, 200°C에서는 에폭사이드가 페놀 보다 빨리 消滅된다(그림 4 참조). 이 반응에서 약 60%가 에폭사

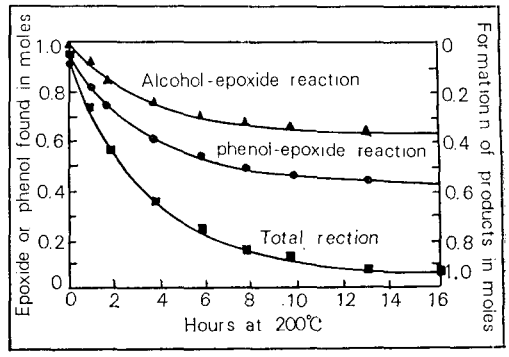


그림 4. 페놀과 페닐글리시딜에테르(當量)의 非觸媒下의 反應

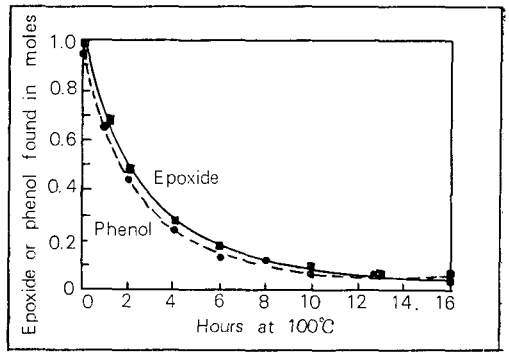


그림 5. 페놀과 페닐글리시딜에테르(當量) 및 0.2% 의 觸媒(KOH)下의 反應

이드와 페놀과의 反應이며, 40%가 에폭사이드와 알코올이다. 이 反應은 페놀에 의해 分解된 프로톤으로 觸媒反應이 進行된다고 推定하고 있다.

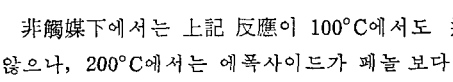
鹽基性 觸媒下에 페놀의 反應은 100°C에서 높은 選擇率로 용이하게 進行된다.

그림 5에서와 같이, 페놀과 에폭사이드가 같은 速度로 消盡된다.

選澤性은 使用觸媒, 에폭사이드基에 添加되는 活性水素化合物, 溫度 및 其他 變數에 따라 左右된다[13,14].

選擇性은 디글리시딜 에테르와 2官能基의 페놀과 反應할 때에 중요한 役割을 한다. 왜냐하면 選澤性이 좋지 않으면, 가지달린 生成物이나 또는 겔狀態의 化合物이 생기기 때문이다. Alvey[15]는 각종 觸媒의 選澤性에 관하여 說明하고 있다.

페놀과 類似하게 메르캅탄類도 에폭사이드와 반응을 하여 히드록시 술파이드(hydroxy sulfide)를 生成시킨다.



(24)

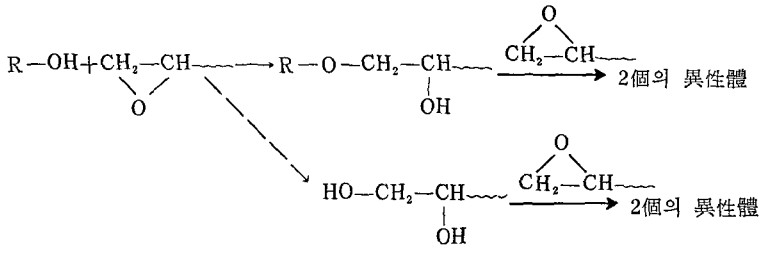
그러나, 에폭사이드와 알코올과의 反應에서와 같이

서로 一致하지 않는다.

때문에 網狀重合體를 얻기 위하여는 3個 또는 그 以上의 官能基를 가진 메르캅탄이어야 한다. 에폭사이드와 메르캅탄의 反應은 아민에 의해 反應이 促進된다.

5. 알코올과의 反應

非觸媒下에 에폭사이드와 알코올과의 反應은 완만하므로 200°C의 溫度로 加熱하여야 한다[8]. 그러나 酸 또는 鹽基性 觸媒下에서는 에테르 알코올 生成을 促進시킨다. 생성된 에테르 알코올은 遊離 에폭사이드와 反應을 하여 폴리에테르를 만든다.



(25)

同一 몰로 混合된 페닐글리시딜 에테르와 이소프로필알코올이 鹽基性 觸媒下에 反應을 進行시키면, 대부분의 에폭사이드가 消費되는 한편, 投入된 알코올의 80%가 反應을 하지 않는다. 즉 이것은 에폭사이드만이 重合反應에 參與한다는 것을 意味한다[8].

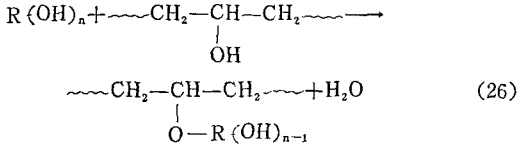
에폭사이드와 알코올이 酸 觸媒下에 反應을 할 때에는 選擇性이 없다. 그러나 이의 選擇性은 이들 反應物質의 種類, 觸媒의 量, 알코올과 에폭사이드의 使用比 使用 溶媒 및 反應溫度에 따라 變化된다.

에폭사이드와 알코올과의 反應은 글리시딜 에테르의 工業的 製造에 利用되기도 하나, 加黃反應에 중요한 役割을 하지 않는다. 히드록시基를 含有한 페놀—포름알데히드 또는 아미노—포름알데히드를 基礎로 한 코우팅劑는 BPA의 디글리시딜 에테르加黃에 처음으로 시도된 工業的 方法이었다. 페놀과 에폭시 또는 아미노와 에폭시系의 加黃作用은 다음과 같은 3가지 反應에 基準한 것이다.

(1) 架橋된 樹脂와 에폭시樹脂의 히드록시基와의 反應

(2) 架橋된 樹脂와 에폭시基와의 反應

(3) 架橋된 樹脂自體가 反應

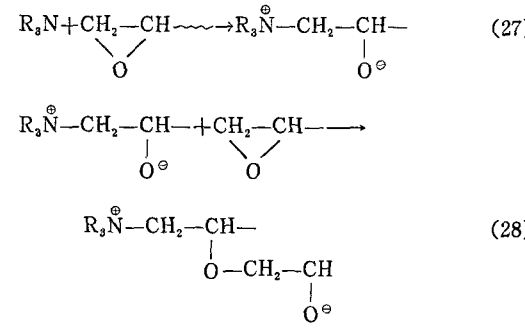


(26)

6. 觸媒反應

前述의 反應들은 에폭사이드가 遊離 水素原子와의 添加反應에 관한 것이었다. 觸媒反應은 同族 重合反應(homopolymerization)이 특징이다. 루이스 鹽基와 루이스 酸 2가지 모두가 同族 重合反應으로 陰이온 連鎖反應(anionic propagation)과 陽이온 連鎖反應(cationic propagation)을 하지만, 最終構造는 同一한 폴리에테르이다. 따라서 모노에폭사이드의 觸媒重合反應은 線狀 重合體를 얻는데 反하여, 디에폭사이드의 觸媒重合反應에서는 網狀構造物로 나타난다.

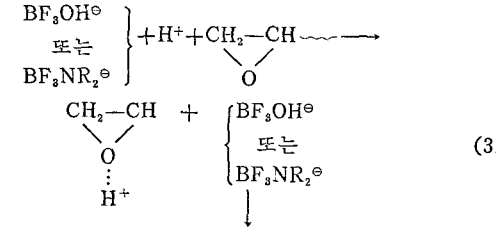
3級 아민은 에폭사이드에 活用되는 觸媒 중, 가장 중요한 것으로 이는 다음과 같이 作用한다[15,16]



(27)

(28)

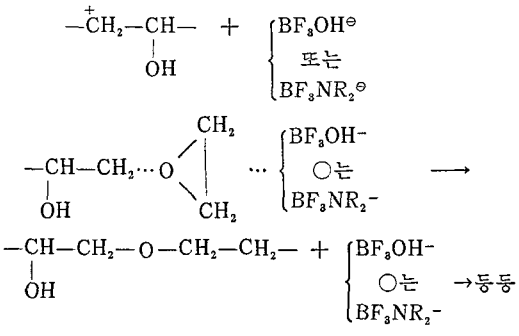
陽이온 重合反應에서는 BF_3, $AlCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, PF_3와 같은 루이스酸이 使用되나 실제적으로 가장 중요한 것은 錯化物의 形態로 供給되는 BF_3이다. 이 반응은 카르보 陽이온(carbonium ion) 메카니즘[17]에 의해 進行된다.



(29)

(30)

(31)



觸媒反應으로 加黃된 것은 室溫에서 pot life가 오래 가며, 170°C에서도 좋은 電氣的 特性을 지속한다.

7. 共反應劑

各種 共反應劑(coreactant)가 오랫동안 開發되어 왔는데, 이의 選擇이 基本樹脂의 選擇 못지 않게 중요하다.

다음은 完全하게 作成한 加黃劑의 目錄은 아니나, 가장 일반적인 것을 分類한 것이다.

7.1 脂肪族 폴리아민과 이의 誘導體

이에 속하는 것은 에틸렌 디아민, 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라아민, 테트라에틸렌 펜타아민, 몇몇 시클로脂肪族 아민 등이다. 이들 加黃劑는 低 粘性이고 여러 溫度에서 加黃할 수 있다. 그러나 改質하지 않은 아민이 存在하면 取扱에 注意를 요하는 바, 이러한 理由는 이의 鹽基度와 蒸氣壓力 때문이다. 보다 有毒性이 낮은 것은 反應性 脂肪酸 폴리아미드와 아미도아민系들인데, 室溫에서 에폭시樹脂를 加黃하면 단단하면서도 柔軟性의 製品을 얻는다. 室溫用 加黃劑는 過量의 脂肪族 아민과 에폭시含有 物質을 反應하여 얻는다.

7.2 芳香族 아민(aromatic amines)

4,4′-메틸렌 디아닐린, 메타—페닐렌디아민, 4,4′-디아미노디페닐술폰이 이에 속한다, 芳香族 아민은 脂肪族 아민 보다 反應性이 낮으므로 加黃溫度를 149°C로 올려 주어야 한다. 따라서 室溫에서는 pot life가 길어 우수한 物理的 特性이 加黃物을 얻음은 물론 149°C에서도 化學的 特性이 우수한 加黃物을 얻는다.

7.3 酸 無水物(acid anhydrides)

이들은 폴리아민類 外에는 가장 많이 使用되는 加黃劑들이다. 일반적으로 酸 無水物은 높은 溫度에서 加黃이 要求되나, 芳香族 아민類 보다 긴 pot life와 함께 電氣的 特性이 좋은 强點을 가지고 있다,

酸 無水物중에서도 使用頻度가 높은 것을 羅列하면, 프탈릭, 트리멜리틱(trimellitic), 헥사—히드로프탈릭, 나딕메틸(nadic methyl) 등의 無水物이 이에 屬한다.

7.4 아미노와 페노플라스트 樹脂(amino, phenoplast resins)

이 類에 屬하는 것은 에폭시樹脂의 히드록基를 통하여 反應하거나 또는 自身의 縮合反應으로 또는 에폭시基를 통하여 反應(架橋)하는 멜라민·포름알데히드, 페놀·포름알데히드, 우레아·포름알데히드樹脂 등 範圍가 넓다.

이들은 相對的으로 高溫에서 加黃하며 또 耐化學性이 우수한 最終 製品을 얻는다. 또한 디메르캅탄類, 디시안디아미드(dicyandiamide), 디히드라지드類(dihydrazides), 구아나민類(guanamines)와 같은 몇가지의 加黃劑는 工業的 用途에 制限되어 使用되고 있다. 다만 電氣的 라미네이트와 粉末코우팅에 利用되는 디시안디아민을 除外한 나머지는 全體 加黃劑販賣市場에서 少量으로 去來된다.

8. 最終 에폭시樹脂(finished epoxy resins)

網狀構造에서 stoichiometry의 重要性은 2個 機能의 에폭사이드와 4個 機能의 加黃劑를 利用하여 그림 6과

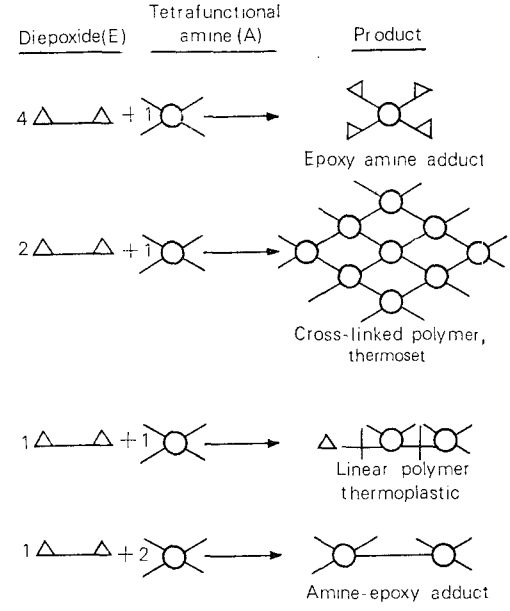


그림 6. 에폭시樹脂의 代表的 網狀構造

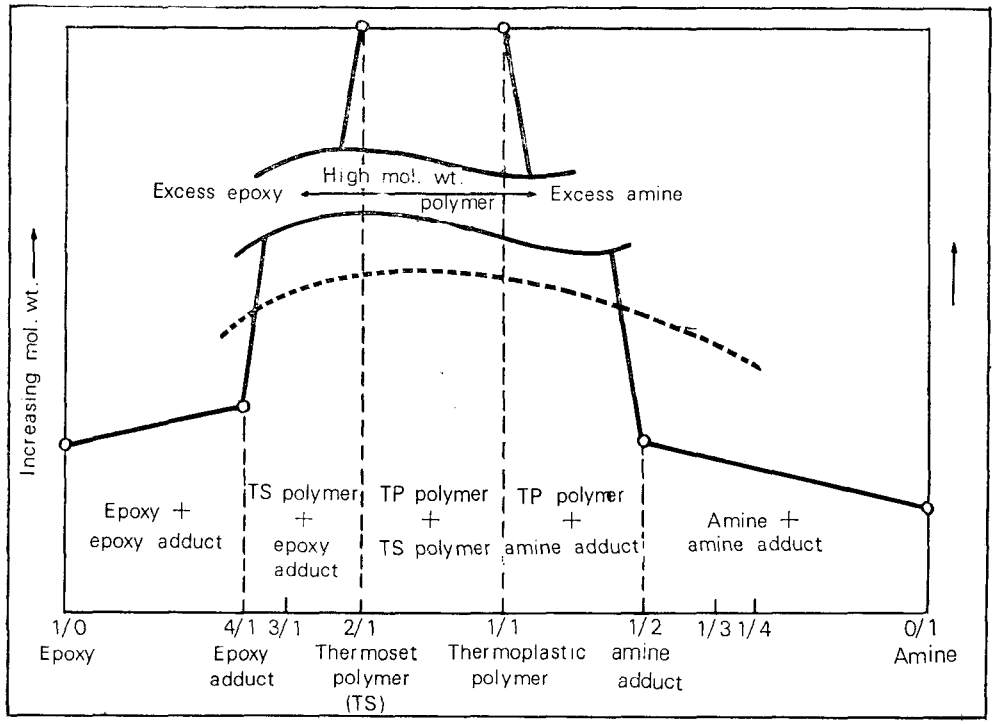


그림 7. 에폭시와 아민의 블랜드造成(에폭시 1몰, 아민 1몰)

같이 나타낼 수 있다. 製品의 種類는 使用者가 過量의 에폭사이드 또는 過量의 加黃劑 使用如何에 따라 다르게 얻을 수 있다.

아민·에폭시系의 造成은 그림 7의 다이아그람에 나타나고 있는 바, 아민의 濃度가 에폭사이드에 대하여 減少하면 加黃造成物은 순수한 아민으로부터 변화하여 아민·에폭시附加物로 接近하며, 그 後 熱硬化性 重合體, 熱可塑性 重合體 그리고 에폭시·아민의 順序로 變換된다. 일반적으로 이러한 行爲 즉 溫度의 偏差, 化學藥品과 溶媒에 대한 抵抗性은 그림 7의 點線에서와 같이 無限한 三次元的 網狀構造가 形成되는 stoichiometric point에서 最大로 된다.

無限한 網狀構造가 形成되는 右側點의 物理的 特性은 低分子量의 附加物이 存在하기 때문에 逆效果를 준다. 이 附加物은 可塑劑役割을 하는데, 이의 濃度가 增加하면 할수록 物性이 低下된다. 이와 反對로 生成物이 熱可塑性 重合體 또는 그 以上으로 接近하면, 이들 熱可塑性 重合體가 에폭시·아민附加物 보다 分子量이 높기 때문에 物性에 적은 영향을 미친다. 이러한 現象은 다른 形態의 加黃劑에서도 發生될 수 있다.

에폭시樹脂와 加黃劑間의 反應程度 또는 加黃度는 加黃條件과 反應物의 形態에 따라 側定된다. 다시 말하면, 유리轉位溫度가 加黃溫度와 거의 同一하게 되면 加黃系의 에폭시含量이 最低로 되어 一定한 水準으로 接近한다. 한편 樹脂의 溫度가 유리轉位溫度 以下로 되면 進行하고 있는 反應은 重合體 사슬의 非流動性 때문에 천천히 進行된다.

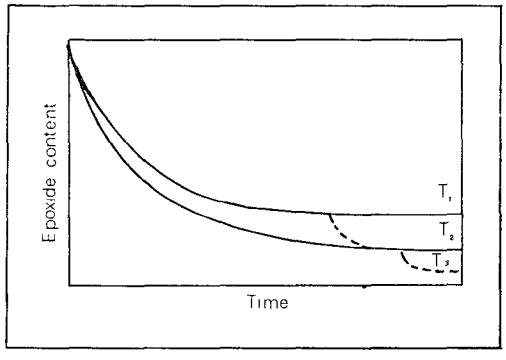


그림 8. 加黃時 溫度와 時間의 影響

反應進行에 있어서 加黃溫度의 效果는 그림 8과 같이 나타낼 수 있다. 예컨대 消滅比率과 反應程度는 反應溫度가 T_1에서 T_3으로 增加하면 할수록 增加된다. 또 T_1, T_2 혹은 T_3에서 加黃한 시스템은 그림 8의 點線과 같이 보다 높은 溫度에서 加黃함으로써 加黃程度를 增加시킬 수 있다. 때문에 最大의 加黃과 最適한 物性의 重合體를 얻기 위하여는 유리轉位溫度 以上에서

반드시 加黃하여야 한다.

9. 用 途

에폭시樹脂는 適當한 等級의 樹脂選擇, 改質劑의 利用, 加黃劑의 添加 등을 變化시키면서 使用目的에 따라 廣範圍하게 應用할 수 있다.

이러한 多樣性은 每年 에폭시樹脂의 使用增加에 主要 要因으로 解析할 수 있다.

理想的으로 加黃된 에폭시樹脂는 一般的 用途는 물론 다음과 같은 特性 때문에 이의 用途는 더욱 多樣化되고 있다.

(1) 耐化學藥品性, 특히 耐알칼리性이 優秀하고
(2) 各種 被接合物과의 接着性이 좋으며
(3) 高引張性, 壓縮性과 屈曲性이 優秀하며
(4) 加黃途中 收縮性이 적고
(5) 優秀한 電氣絶緣性과 老化 또는 日光曝露下에서의 保持性이 좋으며
(6) 耐腐蝕性이 顯著하며
(7) 物理的으로 苛酷하게 使用하여도 耐久性(使用壽命)이 持續되며
(8) 넓은 溫度範圍에서 加黃할 수 있으며
(9) 耐披撈强度가 좋다.

9.1 表面 코우팅劑

에폭시樹脂는 코우팅에 使用하는 餘他 코우팅樹脂 보다 다소 高價이나 耐化學藥品과 耐腐蝕性이 要求되거나 또는 强力한 接着性을 必要로 하는 保護膜과 塗裝基材에 없어서는 않될 主要 樹脂이다.

에폭시樹脂 코우팅劑는 2가지 種類가 있는 바, 하나는 常溫에서 加黃되는 것과 또 하나는 熱에 의해 加黃하는 것이다. 常溫에서 加黃하는 에폭시樹脂는 폴리아민類, 아민附加物, 폴리아미드類, 폴리메르캅탄類 등의 加黃劑를 利用하고 옥시란(oxirane) 고리를 통하여 架橋를 이르키는 것이다. 한편 加熱에 의해 加黃되는 에폭시樹脂는 멜라민과 포름알데히드, 페놀과 포름알데히드 또는 우레아와 포름알데히드와의 重合된 樹脂는 물론 無水物, 폴리카르복시酸을 使用하고 히드록시基의 反應을 통하여 架橋하거나 또는 에폭시와 히드록시와의 結合으로 架橋된다.

대부분의 사람들은 常溫에서 加黃(또는 two package 型이라고도 함)되는 에폭시 코우팅劑에 관하여 잘 알고 있다. 이들은 처음으로 常溫에서 加黃되는 코우팅劑인데 이 코우팅의 特性은 塗裝工業에서 加熱하고 마무리作業하여 耐久性을 必要로 하던 곳에 代替使用할 수 있다. 이의 使用處를 보면, 重工業分野와 船舶整備用 코우팅劑, 탱크라이닝, 플루어被覆劑, 航空機用 프라이머, 家具用 또는 建築用으로 活用된다. 이의 單語로부터 推定할 수 있는 바와 같이, 2個로 包裝된(two package) 에폭시 코우팅劑는 사용時 混合하며 加黃劑를 添加한 후 使用時間(pot life)이 制限되고 있는 것이 特徵이다. 商品化되고 있는 것은 pot life가 몇 時間에서 48時間 以內이나, 典型的인 作業時間은 8~12時間이다. 가장 잘 알려진 에폭시 코우팅劑는 表 1과 같이 WPE (weight per epoxide, 에폭사이드 1몰當量을 供給하는데에 필요한 樹脂의 g)가 180~475이며, 이들은 폴리아민類, 아민附加物, 또는 폴리아미드類로 加黃된다. 폴리아민과 아민附加物型 加黃物은 全般的으로 볼때 耐化學藥品性이 좋고 폴리아미드 加黃物은 被覆의 彈力性과 耐水性이 좋으며 또 表面에 密着하는 傾向도 있다.

이 외에도 다른 2가지 種類의 에폭시코우팅劑가 있는데 이들은 室溫에서 加黃되어 硬化하는 것이 아니고 空氣중에서 乾燥되는 것으로 加黃劑를 含有하고 있지 않다. 初期에는 에폭시 에스테르類가 이에 該當되는데 이것은 단순히 高分子量의 에폭시樹脂로서, 脫水素化한 castor acid와 같은 不飽和 또는 乾性型의 脂肪酸과 에스테르化한 것이다.

이러한 에스테르類는 WPE의 範圍가 900 以內의 固型 에폭시樹脂로부터 製造된다. 在來의 알킷樹脂製造에서와 같이, 上記 코우팅劑는 에폭시樹脂와 脂肪酸을 400~450°F의 高溫에서 에스테르化하여 製造된다. 이 脂肪酸은 初期에 低溫에서 옥시란 고리와 反應을 하여 α-히드록시 에스테르를 形成하며, 다음에 이 히드록시基와 이미 樹脂에 含有된 히드록시基가 高溫에서 에스테르化에 필요한 觸媒와 물 形成을 除去하는 狀態下에 에스테르反應을 한다. 이같은 에폭시 에스테르展色劑는 마루바닥, 體育館, 金屬加工品 등에 利用된다.

이의 乾燥原理는 不飽和 脂肪酸의 酸化에 의한 空氣乾燥로서 이는 흔히 말하는 油性 페인트의 乾燥形態와 類似하다.

에폭시誘導體 중에서 보다 새로운 類型의 塗裝材는 分子量이 50,000 以上인 線狀 高分子量의 폴리히드록시 에테르類이다. 前述과는 달리, 이러한 코우팅劑는 일반적으로 化學的인 架橋結合이 아니라 溶媒의 蒸發에 따라 단단한 熱可塑性 필름이 形成하는 것이다. 그러나 경우에 따라서는 이들이 後述과 같이 少量의 아미노플라스트樹脂와 架橋할 수도 있는데 주로 熱處理하여 코우팅하는 baking에 利用된다. 이러한 形態의 코우팅劑는 優秀한 接着力, 耐化學性과 함께 柔軟性을

주며 또 콘테이너用 코우팅劑와 自動車의 프라이머 뿐만 아니라 空氣乾燥에 의한 프라이머로도 使用된다.

WPE가 약 1,750 또는 그 以上인 高分子量의 에폭시樹脂는 보통 baking用으로 利用된다. oxirane基의 濃度가 적은 것은 이의 히드록시基를 통하여 架橋가 일어난다. 固狀인 高分子量의 에폭시樹脂는 페놀—포름알데히드 또는 아미노플라스트樹脂(멜라민, 우레아—포름알데히드)와 共反應을 하는데, 耐溶制와 耐化學藥品用 코우팅劑로 數年間 愛用되고 있다. 페놀로 轉換된 樹脂는 食品用 製罐코우팅劑, 드럼과 탱크라이닝劑 파이프의 內管코우팅劑, 電線코우팅劑, 바니스用으로 使用된다. 아미노플라스트 樹脂는 에폭시페놀系 코우팅劑와 같이 耐化學性이 좋지는 않으나, 着色性과 加黃溫度가 낮기 때문에 特殊 用途에 利用된다. 그러나 에폭시—아미노플라스트 樹脂는 製罐用 라이닝, 프라이머 또는 포일코우팅, 銅으로 된 그릇 등의 明色用 코우팅劑 또는 病院과 實驗室用 家具의 코우팅劑로 널리 活用되고 있다.

에폭시樹脂 코우팅劑는 加黃劑와 反應을 하여 우수한 物理的 特徵을 나타낸다.

에폭시樹脂의 히드록시官能基와 에폭사이드와 反應을 하는 加黃劑들은 耐化學藥品과 耐溶劑性의 被膜을 形成하는데 이러한 理由는 모든 化學結合이 安定한 炭素—炭素結合, 炭素—酸素(에테르)結合 또는 炭素—窒素(아민)結合으로 이루어져 있기 때문이다. 에폭시樹脂 코우팅劑의 用途와 使用處를 總整理하며 다음 그림 9와 같다.

公害防止와 에너지節約이라는 觀點에서 에폭시코우팅의 技術은 急速히 變하고 있다. 이와 함께 溶劑를 必要치 않고 水溶에서도 코우팅할 수 있는 새로운 加黃劑와 에폭시樹脂가 開發되고 있는데, 한 例로 溶媒를 완전히 排除할 수 있는 粉末狀 에폭시코우팅方法이 活用되고 있다. 또한 溶媒 에폭시—아크릴에스테르類가 100% 固型으로 利用되어 紫外線이 加黃役割을 한다. 이 外에도 熱로 加黃되는 에폭시製品의 baking 溫度를 낮추는 方法도 硏究중에 있다. 그러나 모든 코우팅方法은 一般的으로 이미 開發된 化學方法을 基礎로 하고 있다.

9.2 構造物에 應用

에폭시樹脂의 非코우팅에의 應用 혹은 構造物에의 應用은 코우팅分野 보다도 더욱 多樣하고 複雜하다. 에폭시樹脂系에 대한 構造物의 最終 使用範圍는 大別하여 4個로 區分되는 바, 첫째, 본딩이나 接着劑, 둘째, 카스팅, 모울딩用 粉末 및 裝飾用 彫刻, 세째, 마루, 步道 및 콘크리트, 네째, 强化 플라스틱 또는 造成物 등이다. 다시 言及하지만 에폭시樹脂는 化學構造的으로 多樣하기 때문에 構造物分野에 널리 活用된다.

카스팅과 임프레그네이팅을 容易하게 하기 위하여 低粘度溶液으로 改質할 수 있는가 하면 라미네이션 또는

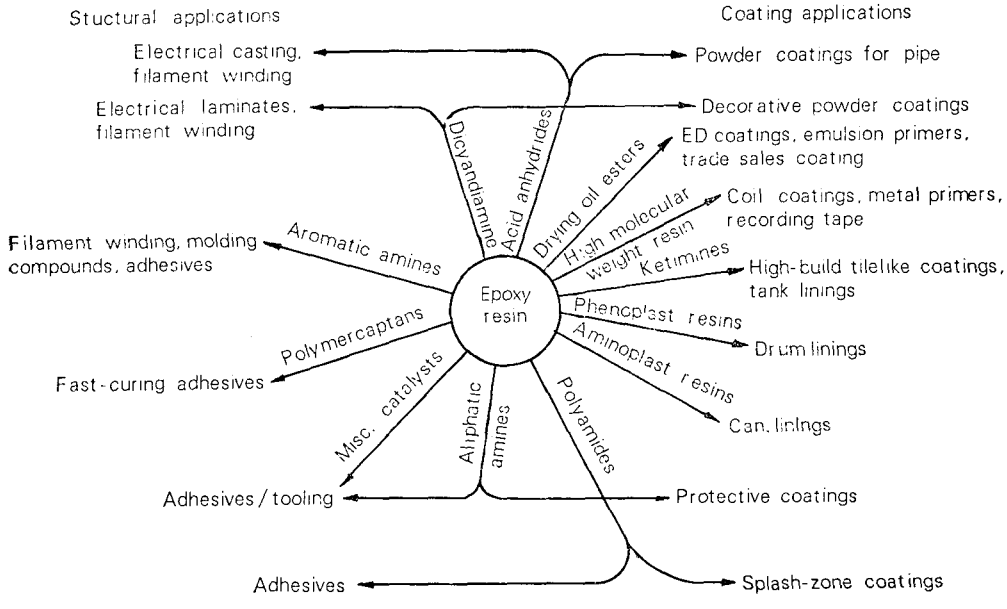


그림 9. 用送別 加黃劑의 機能

모울드作業을 容易하게 하기 위하여 固型 造成物로 轉換할 수 있다. 加黃劑에 따라 室溫에서 몇 抄 以內 또는 몇 時間 동안 加黃할 수 있으며, 加黃後의 物性은 柔軟하고도 彈力性을 유지하는 것부터 硬度가 높고 耐化學藥品性까지의 多樣한 製品을 얻을 수 있다.

上記 4가지 應用에 관하여 具體的으로 說明하면 아래와 같다.

(1) 본딩 또는 接着劑

에폭시樹脂를 基本으로 한 接着劑는 주로 二液型의 것이 一般化되었는데 室溫이나 이 보다 높은 溫度에서 加黃을 이르킨다. 이러한 形態의 接着劑는 폴리아미드, 폴리아민 또는 超硬化用으로 아민이 觸媒役割을 하는 폴리메르캅탄을 加黃劑로 사용되는 바, 이것은 特定한 技術을 要하지 않고 一般 家庭에서도 이용할 수 있다. 한편 加黃劑와 에폭시樹脂가 함께 包含된 一液性의 接着劑가 있는데, 여기에 사용되는 加黃劑는 디시안디아민과 보론트리플루라이드鹽들이 含有하고 있다. 이들을 使用하는 理由는 包裝期間 중 安定性과 함께 室溫보다 높은 溫度에서 빠르게 加黃되기 때문이다. 이러한 接着劑는 自動車用 뿐만 아니라 航空機產業에 使用되고 있다.

(2) 카스팅, 모울딩用

에폭시樹脂는 카스팅樹脂, 모울딩用 配合材 및 폿팅(potting) 樹脂用으로 電氣나 電子產業에 優位의 자리를 잡고 있다. 이 分野에서 다른 樹脂가 代替될 수 없는 理由중의 하나는 에폭시樹脂가 우수한 電氣的 特性은 물론 加黃 後의 收縮性이 낮고도 接着이 좋기 때문이다.

에폭시카스팅은 樹脂와 加黃劑의 混合物을 모울드에 注入시켜 製造하고 있다. 여기에는 液狀의 에폭시樹脂와 收族性이 낮고 pot life가 길며 加黃時 發熱이 적은 加黃劑, 다시 말하며 芳香族 아민類 또는 無水物을 高溫에서 加黃하여 사용하고 있다.

모울드製品은 固狀 에폭시樹脂에 방향족 아민類 또는 無水物로 加黃하여 만들고 있다. 이들은 부피 % 基準 50% 程度의 高充塡劑를 添加할 수 있다.

이 모울드製品은 2本 로울러 또는 加熱된 반응기에서 여러 配合性分을 分散시켜 製造된다. 에폭시모울드製品의 主 使用處는 電氣部品의 包裝, 파이프用 接合, 航空機에도 活用된다.

(3) 마루와 步道 및 콘크리트

二液型 에폭시樹脂는 道路上에 생긴 깊은 홈이나 室內 마루바닥에 생긴 울퉁불퉁한 콩크리트 또는 이들 表面이 미끄러울때 接合材(binder)로 活用된다. 典型的인 使用形態는 反應性 또는 非反應性 稀釋劑, 充塡材를 포함한 液狀 에폭시樹脂이다. 또 室溫에서 加黃되어야 하므로, 使用 加黃劑는 아민類나 또는 폴리아미드類이다.

특히 콘크리트 代用으로 에폭시와 充塡材로 配合된 소위 말하는 epoxy terrazzo는 마루用으로 利用되는데, 이는 하룻밤 放置 後에 加黃되며 이의 두께도 1/4~3/8인치로 엷게 塗布할 수 있어 무게 減量을 가져온다. 더우기 에폭시樹脂는 耐化學性이므로 各種 表面塗裝材로 活用되는 바, 예컨대 낙농업이나 또는 食品加工工場에서의 內容物과 마루와의 接觸에서 마루에 腐蝕을 주지 않으며서도 미끄러지지 않고 摩耗도 잘 되지 않는 長點을 가지고 있다. 이 外에 집안의 안뜰에 또 水泳場에서의 接合材로 使用된다[18].

(4) 强化 플라스틱 또는 造成物

그림 1에서와 같이, 코우팅用 다음으로 强化 플라스틱이 에폭시樹脂消費의 두번째 消費處이다. 이 중에서 주로 使用되는 곳은 라미네이트分野이다. 에폭시樹脂로 强化된 플라스틱의 特徵은 무게가 가볍고, 耐熱性이 좋으며, 耐腐蝕性이 우수하며 또 機械的·電氣的 特性이 좋다는 것이다[18,19].

에폭시로 라미네이트된 것은 液狀이나 또는 固狀의 에폭시樹脂로 配合된 것이며, 이 樹脂의 選定은 作業過程과 加黃溫度의 條件에 따라 決定된다. 라미네이트 製造過程은 願하는 에폭시樹脂에 유리, 合成樹脂, 그라파이트纖維 등의 强化纖維를 임프레게네이션(沈漬)한 다음 모울드나 또는 다이에서 加黃하여 얻어진다. 특히 固狀 에폭시樹脂와 디시안디아미드 또는 보론트리플루라이드와의 配合物은 電氣用 라미네이트 다시 말하면 콤퓨터, 電子機器 등에 使用된다.

以上과 같이 에폭시樹脂는 여러 分野에 活用되고 있으나[20], 이 外에도 더욱더 活用展望이 基待된다, 왜냐하면 에폭시樹脂는 에폭시를 基本으로 多樣한 化學構造를 가짐으로써 이에 對應하는 獨特한 化學特性을 나타내기 때문이다.

參 考 文 獻

1) *Modern Pastics* 56(1) 1979
2) Y. Tanaka, T.F. Mika, "Epoxy sesins, Chemistry and Technology", Marcel Decker: New York, 1973, Chap 3.
3) L. Shechter, J. Wynstra, R. Kurkjy, *Ind. Eng. Chem.*, 48(1), 94 (1956)
4) L. O'Neill, C. Cole, *J. Appl. Chem.*, 6, 356 (1956)

5) H. Dannenberg, *SPE Tran. S.*,3, 78 (1963)
6) I.T. Smith, *Polymer* **2**, 95 (1961)
7) Y. Tanaka, T.F. Mika, "Epoxy resins, Chemistry and Technology", Marcel Decker: New York, p.135 (1973)
8) L. Shechter, J. Wynstra, *Ind. Eng. Chem.*, 48 (1), 86 (1956)
9) W. Fisch, W. Hogmann, *J. Polym. Sci.* **23**, 497 (1954)
10) Belg. Patent 828,841 (May 8, 1974)
11) R.J. Arnold, *Modern Plastics*, **41**, 149 (1964)
12) G.R. Somerville, H.L. Parry, *J. Paint Technol.*, **42** (540), 42 (1970)
13) F.B. Alvey, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1473 (1969)
14) P.N. Sow, C.D. Weber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2415 (1973)
15) E.S. Narracott, *Brit. Plast.*, **26**, 120 (1953)
16) H.A. Newey, unpnblished Shell data
17) P.H. Plesch, "The Chemistry of Cationic Polymerization" Pergamon Press: Oxford, 1963
18) G.R. Somerville, P.D. Jones, *Appl. Polym. Sci.*, p.790, 1975
19) P. Nylen, E. Sunderland, "Modern Surface Coatings": Interscience Publishers: Chap. 5, 1965
20) R.S. Bauer, *Chemtech*, **11**, 692 (1980)