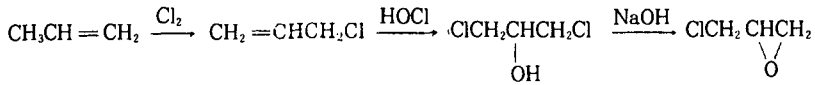


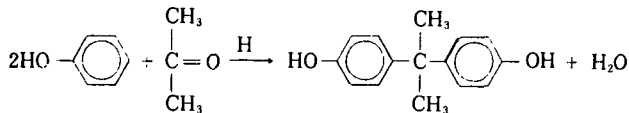
Epichlorohydrin(bp 115°C)은 다음과 같은 방법으로 합성한다. Propene을 염소화하여 얻은 allyl chloride에 hypochlorous acid를 반응시켜 glycerol

dichlorohydrin을 합성한 후, 여기에 수산화나트륨을 반응시켜 epichlorohydrin을 합성한다.



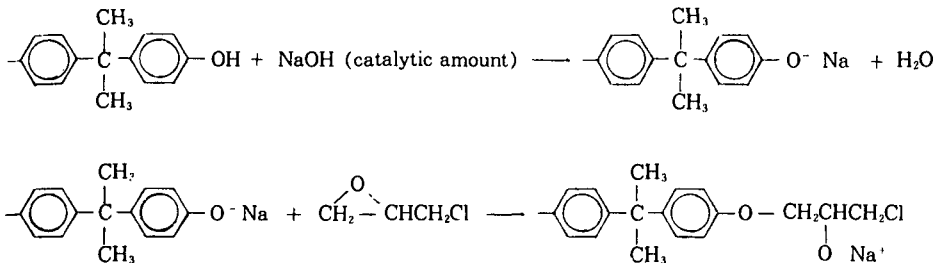
Bisphenol A [2,2-bis(p-hydroxy phenyl)propane] (mp 153°C)는 2몰의 phenol과 1몰의 아세톤

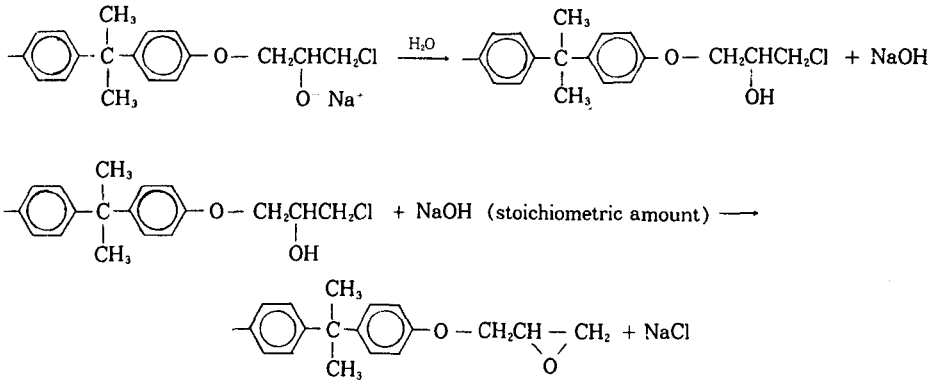
을 반응시켜 합성한다.



Epoxy resin의 합성 과정에서 epichlorohydrin은 두가지 작용기를 가진 화합물 처럼 행동한다. 수산화나트륨은 첫번째 단계에서 epichlorohydrin의 epoxide ring에 phenolic hydroxyl기가 nucleophilic반응

을 하여 ring을 여는데 촉매 역할을 하며, 두번째 단계에서는 형성된 halohydrin을 다시 epoxide기로 변환시키는 dehydrogenating시약으로 작용한다. 그 반응식은 다음과 같다.





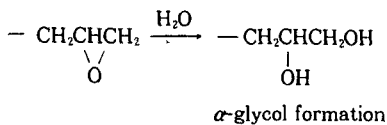
DGEbPA의 합성중에 중합 반응에 의하여 분자량이 커지는 것을 최소화하기 위하여 과량의 epichlorohydrin을 사용한다. 실제로 상품화되어 있는 DGEbPA의 경우 gel permeation chromatography로 측정해 보면 약 80%가 n값이 0을 갖는 것으로 밝혀 졌다. 다음의 결과는 사용한 epichlorohydrin과 bisphenol A의 몰비가 형성된 생성물의 분자량에 미치는 효과를 보여준다.<sup>(1)</sup>

Epichlorohydrin : Bisphenol A	분 자 량
10 : 1	370
2 : 1	450
1.4 : 1	791

Epichlorohydrin과 bisphenol A의 중합 반응은 step 반응 형태이며 두 화합물의 몰비가 1:1에 가까와 질수록 큰 분자량의 생성물이 합성된다.

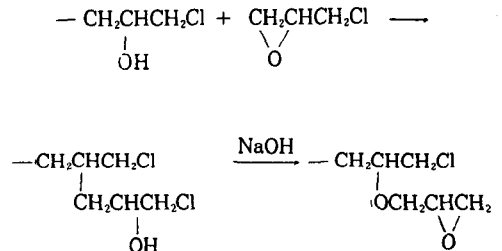
합성된 DGEbPA에서 양쪽에 epoxy기가 확실하게 존재하는 것은 매우 중요한데, 여기에는 다음의 4가지 부반응을 관심있게 살펴 볼 필요가 있다.

Epoxy기의 분해 반응 :



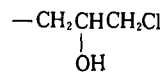
형성된 hydroxy기에 epichlorohydrin이 반응하는

경우 :

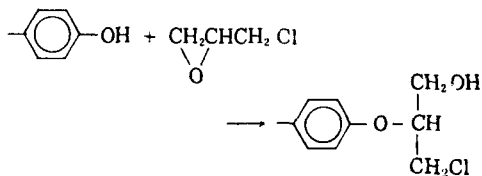


이때 형성된 염소는 쉽게 가수분해 되지 않는다. 이 염소는 resin의 total chlorine양에 포함된다.

Dehydrohalogenation이 일어나지 않은 경우 :



이 염소는 쉽게 가수분해될 수 있는 염소이다. Epichlorohydrin이 잘못 반응한 경우 :



반응물의 순도가 높으면 높을수록 위와 같은 부 반응은 더 적게 일어난다.

가장 많이 사용되는 액상 epoxy resin의 합성 방법을 소개하면 다음과 같다.

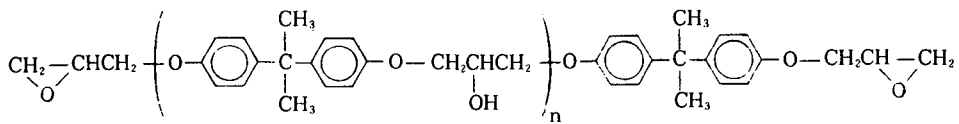
472g(5.10mole)의 epichlorohydrin과 용매로 사용할 25g의 2-methoxyethanol(methyl cellosolve)을 mechanical stirrer, reflux condenser, dropping funnel, 온도계가 장치된 4-neck round-bottom flask에 넣는다. 이 용액을 잘 저어주면서 177g(0.7753mole)의 bisphenol A를 가한다. 이 용액을 55~60℃로 가열하고 고운 가루 형태로 만든 63g(1.575mole)의 NaOH를 55~60℃의 온도를 유지하면서 3시간동안 천천히 가한다. 다시 30분 정도 놓아둔 후에 온도를 50~55℃로 낮추고 낮은 압력하에서 epichlorohydrin과 물을 증류한다. 증류를 하는 동안 4시간에 걸쳐서 서서히 온도를 120℃로 올린다. 증류해낸 양은 약 330g정도 된다. 남아 있는 반응 혼합물을 110℃로 낮춘 후 NaCl을 제거하기 위해서 240g의 물을 넣고 잘 저어주면 두층으로 분리 된다. 물층을 제거하고 다시 360g의 물로 한번 더 추출한다. 남은 화합물을 140℃로 가열하고

30분동안 낮은 압력하에서 흑시 남아 있을지도 모를 끓는 점이 낮은 화합물들을 제거한다. 256g정도의 epoxy resin이 얻어진다.

순수한 DGEBPA는 녹는 점이 43℃인 고체이다. 액체 형태로 된 제품은 과냉각된 상태로 있는 것으로 순도와 저장 조건에 따라서 결정이 형성될 수도 있다. 회석제나 filler의 첨가가 결정의 형성을 촉진시키기도 한다.

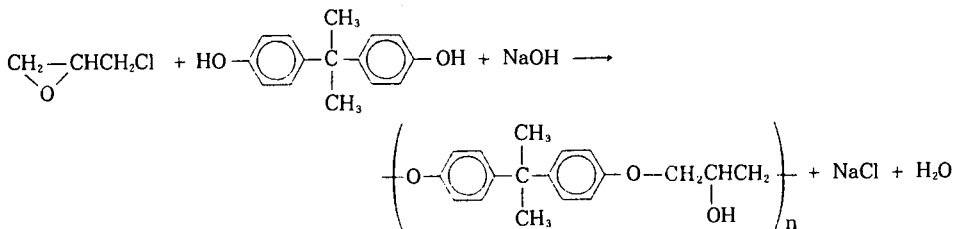
### 3. Epichlorohydrin과 Bisphenol A를 이용한 고체 상태의 Epoxy resin의 합성.

아래의 분자식에서 n가 1이상의 값을 갖게 되면 n값의 증가와 더불어 그 수만큼의 secondary hydroxyl기를 갖게 된다. 상표화된 제품의 경우 n 값은 2이상 30이하의 값을 갖는다. 여기에서도 앞에서의 액체 상태의 epoxy resin의 경우에서와 같



이 양쪽 밑단에 있는 epoxy기의 존재는 매우 중요하다. 이러한 고체 상태의 epoxy resin을 합성하는 방법에는 두가지가 있다. 첫번째 방법은 epichlorohy-

drin과 bisphenol A를 적당량의 NaOH와 함께 직접적으로 반응시키는 방법이다. 이 방법은 흔히 taffy process라고 부른다.



두번째 방법은 앞에서 합성한 액체 상태의 epoxy resin (DGEBPA)을 bisphenol A와 반응시켜 고체 상태의

epoxy resin을 합성하는 방법이다. 이 방법은 흔히 advancement process 또는 fusion process라고 부른다.

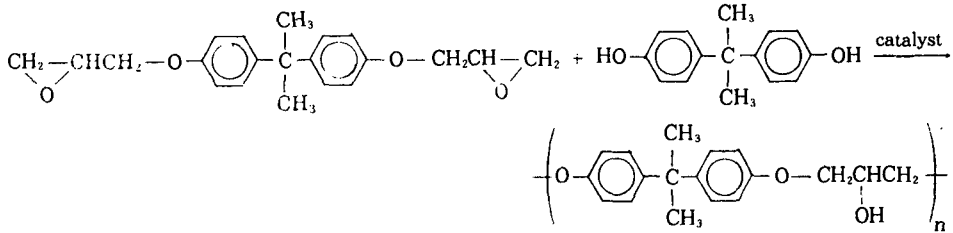


Table 1. 사용한 epichlorohydrin(ECH)과 bisphenol A(BPA)의 몰비에 따른 합성한 epoxy resin의 물성

몰 비 ECH:BPA	n값	수평 균분자량	wpe	mp °C
1.57:1.0	2	900	450-525	65-75
1.22:1.0	3.7	1400	870-1025	95-105
1.15:1.0	8.8	2900	1650-2050	125-135
1.11:1.0	12.0	3750	2400-4000	145-155

wpe:weight per epoxide

Taffy process의 경우, 과량으로 첨가되는 epichlorohydrin의 양에 따라서 중합의 정도가 결정된다. Table 1에 epichlorohydrin과 bisphenol A의 몰비가 합성된 화합물의 분자량에 미치는 영향을 나타내었다.

상업적으로는 taffy process를 이용하여 비교적 낮은 분자량을 갖는 고체 상태의 epoxy resin을 합성한다. 그래서 taffy process를 이용하여 합성한 epoxy resin의 n 값은 보통 3.7을 넘지않는다. 왜냐하면 높은 분자량을 얻기 위해서는 잘 저어 주어야 하는데, 이렇게 하려면 높은 온도와 압력이 필요하기 때문이다. 반응이 끝난 후, resin은 emulsion 형태로 얻어진다. 이것을 분리한 후 물로 씻어내고, 진공하에서 건조 시킨다.

가장 대표적인 taffy process를 소개해 보면 다음과 같다.<sup>(2)</sup> 228g(1.0mole)의 bisphenol A를 75g(1.875mole)의 NaOH 녹아 있는 10% NaOH 수용액에 넣고 강력한 교반기를 장착시킨다. 이 혼합물을 45 °C로 가열하고, 잘 저어 주면서 145g

(1.567mole)의 epichlorohydrin을 이 혼합물에 빠르게 첨가한다. 반응 온도를 95 °C로 올린 후, 반응을 완결시키기 위하여 80분 정도 이 상태를 유지한다. 교반을 멈추면 생성물이 두층으로 분리된다. 밑에 있는 물층을 제거하고 taffy 형태를 하고 있는 생성물을 씻어 낸 물이 중성이 될 때까지 더운 물로 씻어 낸다. 130 °C에서 건조시킨 후 얻은 생성물은 softening point가 70 °C이고 wpe값이 500정도 인 고체 상태의 epoxy resin이다.

이와 같은 방법으로 합성한 resin은 비교적 많은 양의 α-glycol 기를 갖는데, 이것은 물층에서 epoxy기의 hydrolysis에 의해서 형성된다. 이것의 형성은 바로 이것이 형성된 정도만큼 epoxy기가 감소했다는 것을 의미한다. 이 α-glycol 기는 amine으로 curing할 때 accelerator역할을 한다.

Taffy process에 의해서 형성된 epoxy resin은 n 값이 특정한 수가 아닌 일반적인 수를 나타내지만 advancement process에 의해서 형성된 epoxy resin은 n값이 대부분 짝수이다. 이것은 advancement process에서 bisphenol A가 bisphenol A의 diglycidyl ether에 더해지며 반응이 진행되기 때문이다. Taffy process에 비해서 advancement process가 훨씬 더 많이 쓰인다. 그 이유는 advancement process에서는 NaCl을 제거할 필요가 없어 생성물의 분리 과정이 보다 단순하기 때문이다.

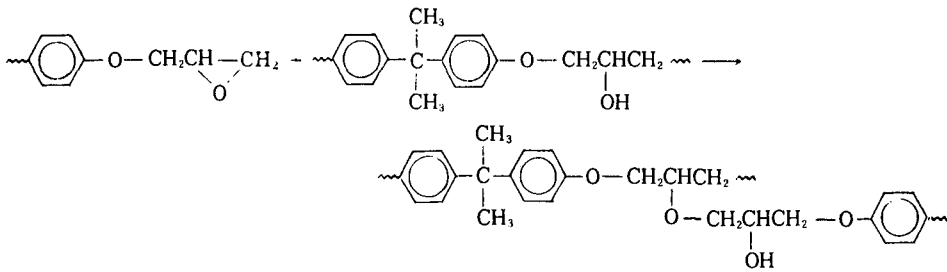
중합의 정도는 DGEBA과 bisphenol A의 몰비에 의해 결정된다. 물론 BGEBA를 bisphenol A보다 과량으로 사용해서 양쪽 말단을 epoxy기가

되게 만든다. 실제로 얻어지는 분자량은 반응물의 순도에 크게 좌우되는데, 만일 하나의 작용기만을 갖는 화합물이 존재하면 이 화합물을 chain terminator로 작용하게 된다.

고체 상태의 epoxy resin의 경우 일반적으로 상품명 뒤에 숫자를 붙여 n값을 나타내는데 예를 들어 Shell Chemical Co의 경우 Epon 1001 1004,

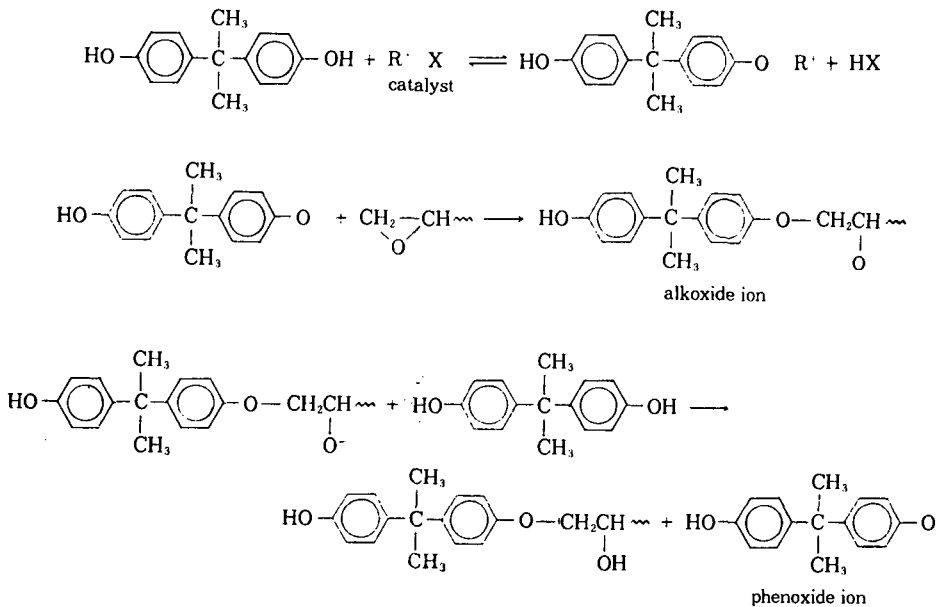
1007, 1009는 각각 n 값이 1, 4, 7, 9인 epoxy resin을 의미한다.

Advancement process에서 사용되는 촉매의 역할은 합성 반응이 빠르게 일어나게 할 뿐아니라 아래와 같은 부반응이 일어나는 것을 억제하는 역할도 한다. 이와 같은 부반응이 일어나면 겔사슬이 형성된다.



Advancement process에서 사용되는 일반적인 촉매는 NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 같은 무기 염기와 amine과 quaternary ammonium salt들이다. 촉매의

역할 중에는 secondary OH 기가 epoxy기와 반응하는 것 보다 phenolic OH기가 더 반응을 잘하게 하는 능력이 있다.

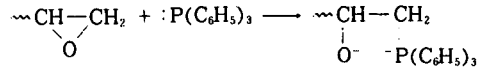


세번째 단계가 phenoxide ion이 재생되는 과정인데 이와 같은 과정 때문에, phenolic OH기는 반응할 기회가 없다고 할 수 있다.

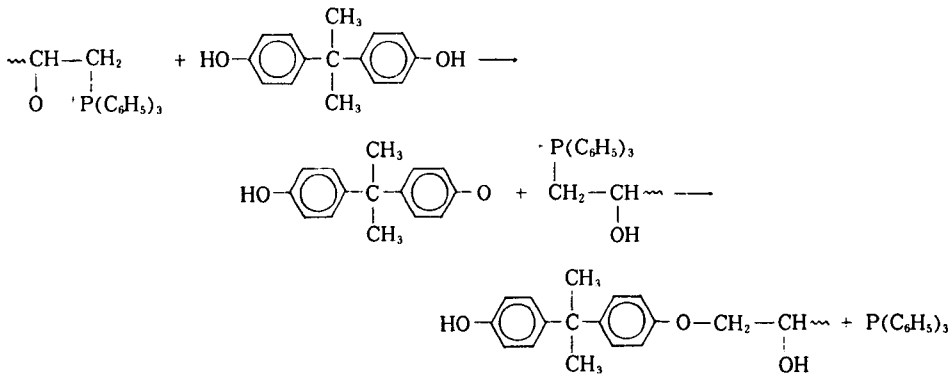
Triethanolamine과 같은 β-hydroxy기를 갖는 amine은 부반응에 대한 아주 높은 선택성을 보여준다.<sup>(3)</sup> 이러한 선택성을 보여주는 촉매로는 imidazole류<sup>(4)</sup>, aryl과 alkyl phosphonium 화합물들등 여러가지가 있는데<sup>(5-8)</sup> 그 중에서 triphenylphosphine에 대해서는 반응 mechanism이 잘 알려져있다.<sup>(9)</sup>

Triphenylphosphine의 nucleophilic 공격에 의해

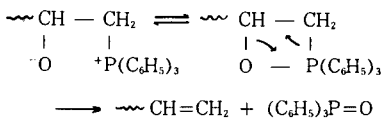
epoxy 고리가 열리면 betaine이 형성된다.



Bisphenol A로 부터 수소를 취하면 phenoxide 음이온과 phosphonium염이 형성된다. 이 phenoxide가 양이온인 phosphorus에 연결된 electrophilic한 탄소와 반응하면 촉매는 재생된다.



Bisphenol A가 모두 소비되고 나면 betaine은 탄소 이중 결합과 triphenylphosphine oxide로 분해된다.



Epoxy resin을 만드는 회사에서 advancement process에 쓰일 촉매를 미리 첨가해 합성하기도 한다. Advancement process에서 branching은 고분자의 backbone에 epoxy와의 반응에 의해서 형성되는데 이 양은 nmr로 측정이 가능하다.<sup>(10-16)</sup>

#### 4. Multifunctional Epoxy Resin의 합성

##### 1) Aromatic Glycidyl Ether Resin

이것과 관련해서 상업적으로 매우 중요한 두가지

resin은 epoxy phenol novolac resin (EPN)과 epoxy cresol novolac resin (ECN) 이다. EPN은 phenol과 formaldehyde의 산촉매 반응에서 합성되는 novolac을 glycidylation하여 합성한다. 이 생성물에는 ortho와 para- 치환체가 random하게 섞여 있다.

Table 2. Typical Properties of Epoxy novolacs

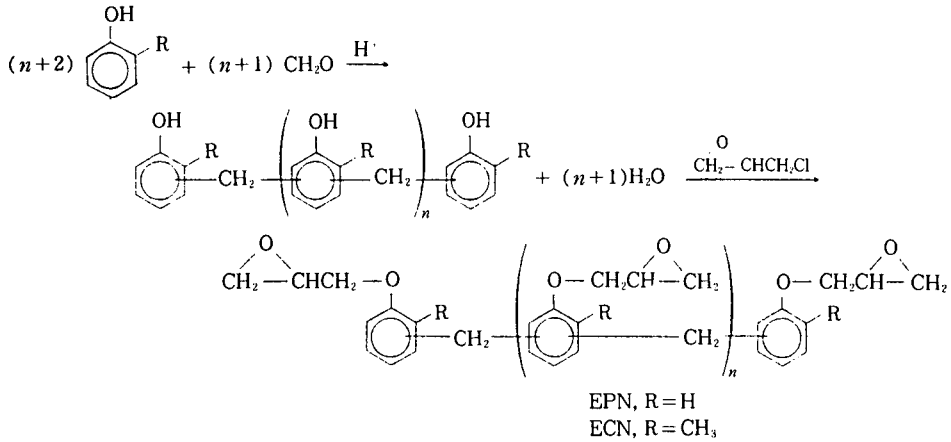
물 성	D.E.N.431 <sup>a</sup> EPN 1139 <sup>b</sup>	D.E.N.438 <sup>a</sup> EPN 1138 <sup>b</sup>	D.E.N. 439 <sup>a</sup>	XD 7855 <sup>a</sup>
n값	0.2	1.6	1.8	3.5
wpe <sup>c</sup>	175	178	200	185
점도 <sup>d</sup> mPa.s	1,400 <sup>52</sup>	35,000 <sup>52</sup>	3,000 <sup>100</sup>	800 <sup>150</sup>
softening point			53	73

a : The Dow Chemical Co.

b : CIBA-GEIGY Corp.

c : Weight per epoxide

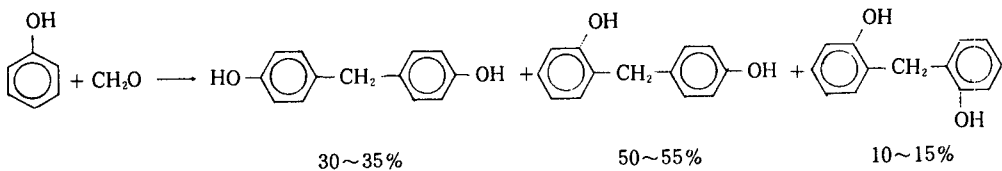
d : 위첨자는 온도를 나타냄.



Novolac의 분자량이 커짐과 더불어 가지고 있는 epoxy기의 수가 증가한다. 반응하여 형성된 epoxy기와 phenolic OH기와의 반응을 막기위하여 과량의 epichlorohydrin이 사용된다. Epoxydation의 과정은 bisphenol A를 사용하는 경우와 거의 같다. EPN resin의 경우에 n가 0.2 일때는 점도가 큰 액체이며, n가 3이상일 때는 고체 형태를 하고 있다. 일반적으로 epoxy기의 functionality는 2.2와 3.8사이의 값을 갖는다. epoxy novolac의 물성을 Table 2에 나타내었다.

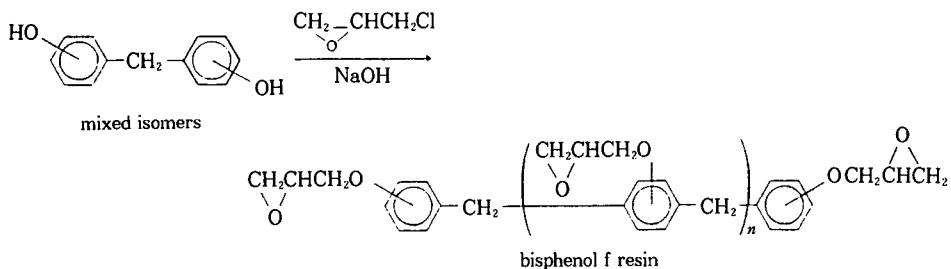
Bisphenol A를 기본으로 하는 resin과 비교해 볼 때, phenol novolac을 이용한 resin은 높은 functionality를 갖기 때문에 최종적으로 얻어진 고분자의 cross-link의 정도가 매우 크게 되며 따라서 열에 대한 저항력 및 화학물에 대한 저항력이 훨씬 더 높아진다.

Phenolic novolac resin의 가장 간단한 형태가 bisphenol F이다. 이것은 formaldehyde와 과량의 phenol을 반응시켜 합성하며 아래의 구조식에서와 같이 o,o', o,p', p,p'의 혼합물의 형태로 합성된다.



이 혼합물을 epoxydation하면 액체 형태의 bisphenol F resin이 합성되며, 이 resin의 wpe값은

165이며 n 값은 0.15정도이다.





o-Cresol novolac epoxy resin (ECN)은 phenol novolac epoxy resin (EPN)과 매우 흡사하다. Formaldehyde에 대해 과량의 o-cresol을 사용하여 합성하며, epoxidation과정에서는 과량의 epichlorohydrin을 사용하는 등 phenol novolac을 이용하여 합성하는 과정과 거의 같다.

o-Cresol novolac의 functionality가 크기 때문에 최종적으로 얻어진 고분자의 cross-link의 정도가 매우 크게 되며 따라서 열에 대한 저항력 및 화학물에 대한 저항력이 높아 진다.

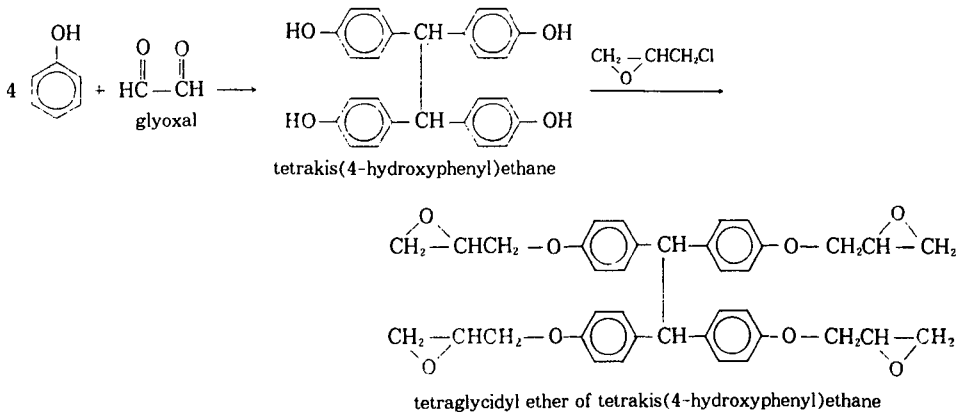
Table 3. Typical Properties of Epoxy Cresol Novolac Resins<sup>a</sup>

물 성	ECN	ECN	ECN	ECN
	1235	1273	1280	1299
분자량	540	1080	1170	1270
wpe <sup>b</sup>	200	225	229	235
softening point(°C)	35	73	80	99
epoxide functionality	2.7	4.8	5.1	5.4

a : CIBA-GEIGY Corp.

b : Weight per epoxide

Phenol과 glyoxal을 반응시키면 아래와 같은 functionality가 큰 epoxy resin이 합성된다.

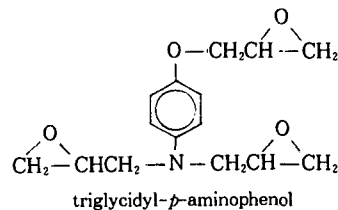


Phenol과 glyoxal의 반응에 의해 tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane이 합성되며, 이것을 glycidylation하면 tetraglycidyl ether가 합성된다. 이것의 이론적인 functionality는 4 이며 softening point는 80°C이고 wpe값은 185-208이다. 이 제품은 CIBA-GEIGY와 Shell Chemical에서 제조되고 있다.

### 2) Aromatic Glycidyl Amine Resins

Aromatic amine을 포함하는 multifunctional epoxy resin중에서 상품화 된 예는 많지않다. p-Aminophenol의 triglycidyl 유도체는 CIBA-GEIGY에 의해 상품화 되었다. p-Aminophenol을 glycidylation할 때는 아주 과량의 epichlorohydrin을 사용하는 등 반응 조건에 세심한 주의를 하여야 왜냐하면 이 화합물은 tertiary amine기를 갖고 있기 때문에 열적 안정성이 매우 떨어지고 중합 반응이 일어날

염려가 있기 때문이다.

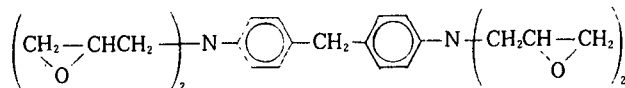


이 resin의 점도는 비교적 낮아 25°C에서 2500-5000mPa.s이며 wpe값은 105-114이며, 같은 제품으로 점도가 25°C에서 550-850mPa.s이며 wpe값이 95-107인 제품도 있다. 이 resin들은 70°C 정도의 낮은 온도에서 cure가 가능하다.

Tetraglycidylmethylenedianiline(MDA) resin은 복합 재료의 binder로 사용된다. Methylenediani-

line의 glycidylation은 중합 반응이 일어나지 않게 매우 조심스럽게 반응을 진행시켜야 한다. 이 4개가 glycidylated된 MDA resin은 점도가 50℃에서

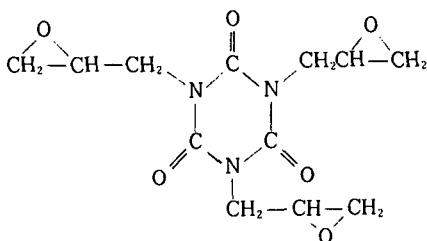
2500-5000mPa.s이며 wpe 값은 117-133이다. 이 제품은 CIBA-GEIGY에 의해 상품화 되었다.



*N,N,N',N'*-tetraglycidyl-4,4' - diaminodiphenylmethane

Cyanuric acid에 epichlorohydrin을 가지고 glycidylation하면 triglycidyl isocyanurate(TGIC)가 합성된다. 이 제품도 CIBA-GEIGY에 의해 상품화

되었는데 녹는점이 85-110℃이고 wpe값이 108정도인 결정성 고체 형태로 얻어진다.

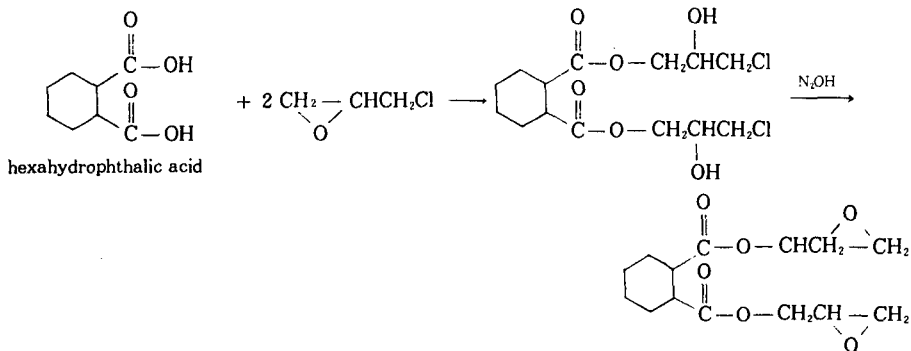


triglycidyl isocyanurate

### 5. Glycidyl Esters

Glycidyl ester는 cycloaliphatic carboxylic acid와

epichlorohydrin을 반응시킨 후에 dehydrohalogenation하면 합성된다.



diglycidyl ester of hexahydrophtalic acid

이 화합물은 점도가 낮으며 bisphenol A를 기본으로 한 resin과 매우 흡사한 반응성을 보여준다. 이 제품은 CIBA-GEIGY와 Mobay Chemical에 의해 제품화 되었다.

### 6. Cycloaliphatic Epoxy Resins

Cycloaliphatic epoxy resin은 cycloalkene을 per-

acetic acid와 같은 peracid로 epoxidation하여 합성한다. 합성 비용이 적게 들고 부반응이 적다는 것이 장점이다. cycloaliphatic epoxy resin의 예와 각각의 물성이 Table 4에 나타나있다.

이 반응 중에 관심있게 보아야 할 부반응은 epoxy 고리의 산촉매 개환 반응이다. 이 반응은 온도를 낮추면 많이 감소된다.

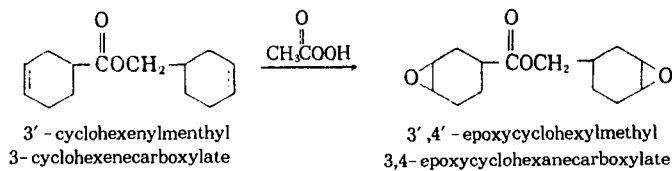


Table 4. Cycloaliphatic Epoxy Resin

화합물의 이름	구조	제조 회사	Wpe
3,4'-epoxycyclohexylmethyl 3,4'-epoxycyclohexanecarboxylate		a,b	131-143
3,4'-epoxycyclohexyloxirane		a	70-74
2-(3',4'-epoxycyclohexyl)-5,1"-spiro-3",4"-epoxycyclohexane-1,3-dioxane		a	133-154
2-(3',4'-epoxycyclohexyl) adipate		a	180-210

a : Union Carbide Corp.

b : CIBA-GEIGY Corp.

### 참 고 문 헌

1. U. S. Pat., 2,575,558 (Nov. 20, 1951), H. A. Newley and E. C. Shokal.

2. U. S. Pat., 2,643,239 (June 23, 1953), E. C. Shokal, H. A. Newley, and T. E. Bradley.  
 3. F. B. Alvey, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1473 (1969).  
 4. U. S. Pat., 3,634,323 (Jan. 11, 1972), R. M.

- Moran.
5. U. S. Pat., 3,477,990 (Nov. 11, 1969), M. F. Dante and H. L. Bertram.
  6. U. S. Pat., 3,948,855 (Apr. 6, 1976), W. O. Perry.
  7. U. S. Pat., 4,302,574 (Nov. 24, 1981), G. A. Doorakian and J. L. Bertram.
  8. U. S. Pat., 4,358,578 (Nov. 9, 1982), T. F. Brownscombe.
  9. W. A. Romanchick and J. F. Geibel, *Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc.*, **46**, 410 (1982).
  10. H. Batzer and S. A. Zahir, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 601 (1975).
  11. H. Batzer and S. A. Zahir, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 609 (1975).
  12. W. Burchard, S. Bantle, and S. A. Zahir, *Makromol. Chem.*, **182**, 145 (1981).
  13. S. A. Zahir and S. Bantle, *ACS Symp. Ser.*, **221**, 245 (1983).
  14. D. J. Lunsford, A. K. Banthia, and J. E. McGrath, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **22**, 194 (1981).
  15. J. F. Geibel, *Org. Coat. Plast. Chem.*, **43**, 545 (1980).
  16. H. Batzer and S. A. Zahir, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1843 (1977).

————— 科學技術人의 信條 —————

우리 科學技術人은 科學技術의 暢達과 振興을 通하여 國家發展과 人類福祉社會가 이룩될 수 있음을 確信하고 다음과 같이 다짐한다.

- 우리는 創造의 精神으로 眞理를 探究하고 技術을 革新함으로써 國家發展에 積極寄與한다.
- 우리는 奉仕하는 姿勢로 科學技術 振興의 風土를 造成함으로써 온 國民의 科學的精神을 振作한다.
- 우리는 높은 理想을 指向하여 自我를 確立하고 相互 協力함으로써 우리의 社會的地位와 權益을 伸張한다.
- 우리는 人間의 尊嚴性이 崇尚되고 그 價値가 保障되는 福祉社會의 具現에 獻身한다.
- 우리는 科學技術을 善用함으로써 人類의 繁榮과 世界의 平和에 貢獻한다.

이 學會誌는 韓國科學技術團體總聯合會의 일부 財政支援(한국과학재단출연금)에 의하여 發刊되었습니다.