



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

다관능기를 함유하는 에폭시 수지의
합성 및 물성에 관한 연구



2019년 08월

부 경 대 학 교 산 업 대 학 원

응 용 화 학 공 학 과

고 병 인

공 학 석 사 학 위 논 문

다관능기를 함유하는 에폭시 수지의
합성 및 물성에 관한 연구

지도교수 박 찬 영

이 論 文 을 工 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 提 出 함

2019년 08월

부경대학교 산업대학원

응 용 화 학 공 학 과

고 병 인

이 논문을 고병인의 공학석사
학위논문으로 인준함.



주 심 공학박사 이 봉 (인)

위 원 공학박사 이원기 (인)

위 원 공학박사 박찬영 (인)

목 차

목 차	i
List of Tables	iv
List of Figures	vi
Abstract	viii
제 1 장 서론	1
제 2 장 이론적 배경	7
2-1. 최근 에폭시 수지 연구 현황	7
2-1-1. 도료 분야	7
2-1-2. 반도체 봉지용	7
2-1-3. 전기 전자용 에폭시(PCB 기판용)	8
2-1-4. 복합소재용 에폭시 수지	8
2-2. 다 관능 에폭시기 함유 에폭시수지	11
2-3. 에폭시 합성용어	15
제 3 장 실험	16
3-1. 재료 및 주요 원료별 특징	16
3-2. TEDCM 합성	17
3-2-1. 합성 메카니즘	17
3-2-2. ECH 부가반응 조건	19
3-2-2-1. ECH 기본 반응 조건	19
3-2-3. 에폭시화 반응조건	19

제 4 장 실험 결과 및 고찰	20
4-1. ECH 부가반응에 따른 반응성	20
4-1-1. 촉매 특성에 따른 반응성 향상 실험	20
4-1-2. 반응 시간에 따른 반응성 향상 실험	27
4-1-3. 반응 온도에 따른 반응성 향상 실험	31
4-1-3-1. 온도별 ECH 부가 반응	31
4-2. 에폭시화 반응조건에 따른 반응성	33
4-2-1. 반응 메카니즘	33
4-2-2. Epoxy화 반응 조건	34
4-2-3. 에폭시화 기본 반응 조건	34
4-2-4. 강알카리 조절에 따른 반응성 평가	35
4-2-4-1. KOH 90% mol 비 변경에 따른 반응성 확인	35
4-2-4-2. NaOH 50% mol 비 변경에 따른 반응성 확인	38
4-2-4-3. NaOH 농도에 따른 반응성 확인	42
4-2-4-4. 98% NaOH 농도에 따른 반응성 확인	46
4-2-4-5. KOH 농도에 따른 반응성 확인	50
4-2-4-6. 에폭시화 반응 종말점	52
4-2-4-7. 에폭시화 반응 조건 결과	57
4-3. 후처리 공정 개발	58
4-3-1. 탈염 수세 공정의 확립	58
4-3-2. 후처리 공정 실험	59
4-3-2-1. 탈염 물량 증량에 관한 실험	59
4-3-2-2. 온도에 의한 후처리 공정 개선	61
4-3-2-3. 중화공정	61
4-3-2-4. 후처리 공정 실험 결과	61
4-3-2-5. 회수 온도에 따른 물성 평가	62

4-3-2-6. 회수 시간에 따른 물성 평가	65
4-3-2-7. 감압 회수시간에 따른 물성 평가	67
4-4. 다관능기 에폭시 합성 결과	69
제 5 장 결론	73
Reference	75



List of Tables

- Table 1. Characteristics of Materials and Important Raw Materials
- Table 2. Time Result in Preliminary Reaction with Various Catalyst
- Table 3. Effect of Catalyst D on the Epoxidation
- Table 4. Effect of Catalyst D Content on the ECH Addition Reaction Time
- Table 5. Effect of Moles of Catalyst D on the Epoxidation
- Table 6. Synthesis Result According to Reaction Time
- Table 7. Results of ECH Addition Reaction According to Temperature
- Table 8. Analysis Data with Variation of KOH(90%) Mole Ratio
- Table 9. Analysis Data with Variation of NaOH(50%) Mole Ratio
- Table 10. Analysis Data by Changing NaOH 50% to NaOH (20%)
- Table 11. Analysis Data by Changing NaOH 50% to NaOH (98%) Bead
- Table 12. Analysis Data by Changing KOH (90%) Bead to KOH (50%) and KOH (20%)
- Table 13. Synthesis Results Before and After Endpoint of Epoxidation
- Table 14. Analysis Data with Solvent Distillation Temperature
- Table 15. Color Change Time of TEDCM with Temperature
- Table 16. Change of Analysis Result for TEDCM with Vaccum Distillation Time

Table 17. Analysis Data of Final TEDCM (1)

Table 18. Analysis Data of Final TEDCM (2)



List of Figure

- Fig. 1. Various novolac resin structure with multi-functional group.
- Fig. 2. The kinds of Multi-functional epoxy resin.
- Fig. 3. The structure of TEDCM.
- Fig. 4. Intermediate product of ECH addition reaction.
- Fig. 5. The mechanism of oligomer formation during epoxidation.
- Fig. 6. The expected synthetic process of multi-functional epoxy resin.
- Fig. 7. The synthesis mechanism of TEDCM.
- Fig. 8. The endpoint analysis method of ECH addition reaction using FT-IR.
- Fig. 9. Kinds of feasible epoxidation reaction during alkali reaction.
- Fig. 10. The exothermic graph occurred during epoxidation with KOH (90%) mol ratio.
- Fig. 11. The exothermic graph occurred during epoxidation with increasing NaOH 50% mol ratio.
- Fig. 12. The dissolution state of NaCl produced according to NaOH concentration.
- Fig. 13. The exothermic graph occurred during epoxidation with 50% NaOH and 20% NaOH.
- Fig. 14. The state Comparison of NaCl produced by NaOH 50% and 90% NaOH.

Fig. 15. The exothermic graph occurred during epoxidation with 50% NaOH and NaOH (98%) Bead.

Fig. 16. The comparison of FT-IR spectra for good and defective products after epoxidation.

Fig. 17. The state of separation with desalted water input.

Fig. 18. FT-IR spectrum of synthesized TECDM.



Studies on the synthesis and physical properties of epoxy resin containing multifunctional group

Byeng-In Ko

Department of Applied Chemistry and Engineering
Graduate School of Industry, Pukyong National University

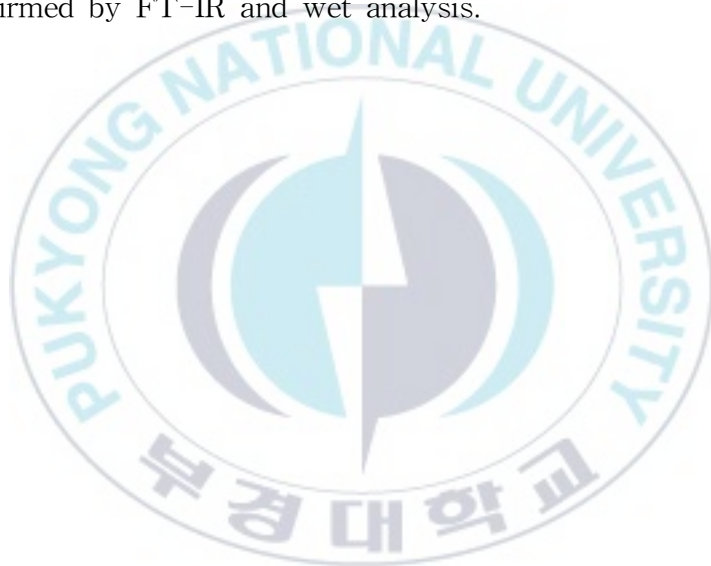
Abstract

Multifunctional epoxy, which is mainly used for materials requiring high heat resistance and electrical insulation properties used for composite materials, is mainly applied to high performance composite materials such as aerospace and wind turbine blades. A widely used amine type multifunctional epoxy has excellent physical properties but may have a storage stability problem due to the aging of the product after production due to residual amine remaining in the synthesis process. It is necessary to study the structures that can solve the structural problems and have the excellent multi-functional characteristics.

Therefore the syntheses of N,N,N',N'-tetrakis-(2,3-epoxypropyl)

-diaminodi (2-chloroph enyl) methane(TEDCM), which has better storage stability than conventional multifunctional amine type epoxy, were studied.

The ECH addition reaction and the epoxidation reaction conditions were established in the synthesis process, and the end point method for the synthesis step was developed by FT-IR to minimize unreacted amine. As a result, a multifunctional epoxy which can be used for composites was developed. Its epoxy properties and basic properties were confirmed by FT-IR and wet analysis.



제 1 장 서론

에폭시 수지는 열경화성 수지의 하나로 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 우수한 접착성, 강도 및 인성, 전기 절연성, 방수성, 내열성, 내약품성, 그리고 경화 시에 경화수축이 적고 휘발분도 적은 특징 등에 의하여 접착제, 코팅제 및 복합소재에 널리 사용되어지고 있다.¹ 최근에는 건축, 전기전자, 스포츠 용품, 자동차, 비행기 그리고 우주 공간의 인공위성에까지 그 용도가 한층 더 확대되고 있다. 이렇게 응용범위가 거의 전 산업 분야에서 사용되고 있으며 그 응용기술의 다양성과 복잡성 측면에서 보면 다른 고분자 소재들에 비해 우위를 차지하고 있으며 현재에도 각 산업 분야에서 특화된 제품 기술력을 필요로 하면서 물성 향상을 위한 연구가 계속적으로 이루어지고 있다.²⁻⁵ 또한 에폭시 수지는 에폭시기를 가지고 있는 주제와 개환 중합용 촉매 또는 경화제를 배합해서 열경화성 수지로 사용되고 있으므로 경화 후 고분자가 이루어지는 특성은 타 고분자 소재와는 차별화된 용도 적용이 가능하다.⁶ 특히 기본적으로 물성이 우수하여 최근에는 전자 공학 용도 등의 첨단재료에도 폭넓게 용도가 전개되고 있다. 최근에 들어서 고기능 소재로서 에폭시 수지의 수요가 증가. 전자 공학 용도 등의 첨단재료에서 수요가 확대되는 가운데 부식을 막기 위해 염소함유량을 적게 한 그레이트, 내열성을 높인 그레이트, 난연성을 부여한 그레이트 등 다양한 특수제품이 증가하고 이런 특수 에폭시 수지에 대한 각각 에폭시 수지 메이커의 개발 경쟁이 활발하다.

에폭시의 사용용도에 따라서 요구되는 물성이 높아지면서 특히 내열성과 기계적 강도가 높은 용도에 적용할 수 있는 에폭시에 대한 연구가 상당히 진행되었다.⁷ 다관능성 에폭시를 지닌 에폭시 개발이 진행되어졌으며 전자재료에 주로 사용되어지는 novolac type의 내열성이 높은 다관능성 에폭시와 에폭시 관능기가 3~4개를 지닌 고성능 물성 발휘 에폭시의 개발이 진행되었다. 따라서 이것들의 응용분야가 넓어지면서 이런 특수 에폭시 생산기술에 관한 연구도 진행되고 있다. 가장 일반적인 에폭시 노블락 수지는 중간 정도의 분자량을 가진 페놀 노블락과 o-크레졸 노블락으로 이것의 평균 관능기는 3개 이상으로 내열성, 내습성이 우수할 뿐만 아니라 가격 면에서도 저렴하기 때문에 반도체 봉지재로써 많이 사용되며 이외에 프린

트 기판재료, 솔더레지스트 수지의 원료(에폭시 아크릴레이트) 등으로 사용되고 있다. Fig. 1은 PCB 기판용등에 널리 사용되어지는 novolac 에폭시 수지 종류를 나타내었다.



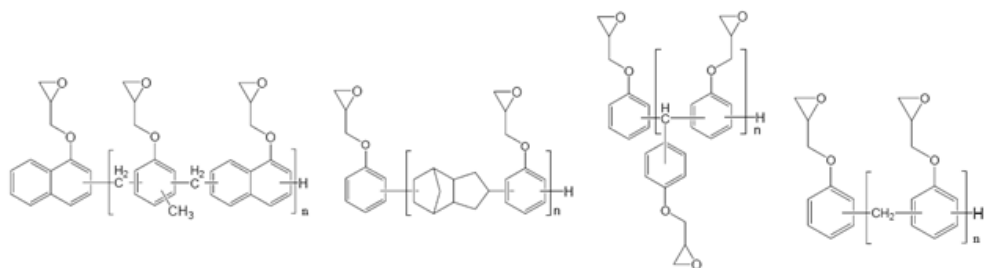


Fig. 1. Various novolac resin structure with multi-functional group.



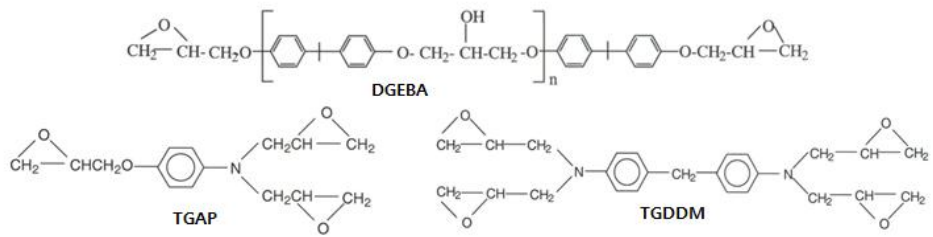


Fig. 2. The kinds of Multi-functional epoxy resin.



그 외 다관능성 에폭시 수지로 널리 사용되어 지는 2,3,4 관능성기를 주로 가지고 있으며 대표적인 것은 Fig.2에 나타내었다. 그중 복합소재용으로 사용되어지는 고내열 특성과 전기 절연특성을 요구하는 소재에 주로 사용되어 지는 4관능성기를 지닌 에폭시인 TGDDM(3, 3'-diethyl-N, N, N', N'-tetraglycidyl-4, 4'-diam inodiphenylmethane)은 항공우주 분야와 그 외 고성능 분야 복합 소재로 응용되어지고 있다.⁸⁻⁹ Aromatic amine type의 TGDDM은 우수한 물성을 지니고 있지만 그것의 구조에서 알 수 있듯이 에폭시의 경화제인 원료 물질로 인하여 합성공정 중에 잔류하여 남아있을 수 있는 amine에 의하여 생산 후 제품의 경시 변화로 인한 저장 안정성 문제가 있어서 대부분의 생산 공장이 복합소재를 생산하는 공장과 인접하여 에폭시 생산 후 바로 사용할 수 있는 공정으로 이루어져 있다고 한다. 이런 구조적인 문제점을 해소하고 기존의 우수한 4 관능기 특성을 지닐 수 있는 구조물에 대한 연구가 이루어지며 이것은 기존의 TGDDM에 비하여 상대적으로 제품 생산 후 저장성에 상당한 개선을 이룬 화학 구조로 이루어져 있다. 구체적으로 N,N,N',N'-tetrakis-(2,3-epoxypropyl)-diaminodi(2-chlorophenyl)methane(TEDCM)이며 이것의 구조는 TGDDM 대비 benzene에 Chlorine이 결합되어 있어 혹여 남아있을 amine에 대한 반응성을 저하시켜 저장 안정성을 일정 부분 부여할 수 있는 구조를 지니고 있으며 4개의 에폭시기를 지니므로 우수한 내열성과 우수한 기계적 물성을 기대할 수 있다. 기본 구조를 Fig. 3에 나타내었다. 본 연구에서는 TGDDM에 비하여 상대적으로 저장성이 우수한 아민계 에폭시수지를 합성하기 위한 반응조건을 확립하고자 한다.

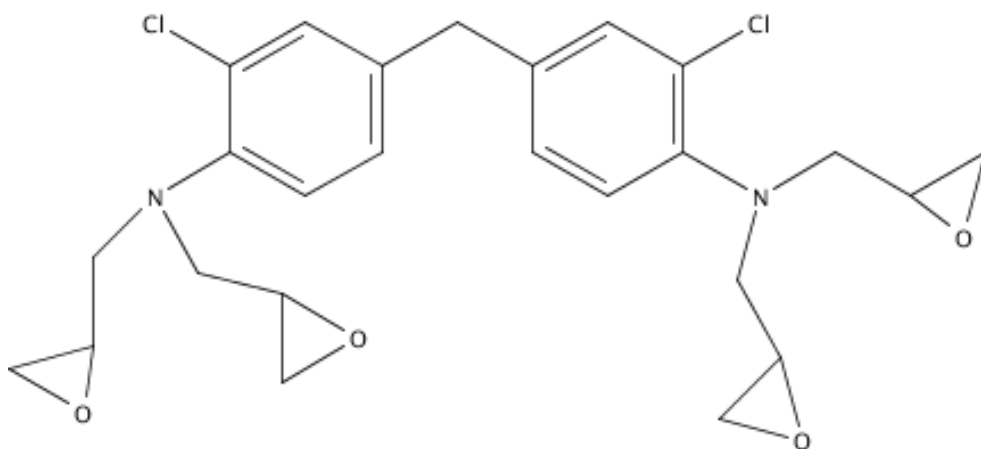


Fig. 3. The structure of TEDCM.



제 2 장 이론적 배경

2-1. 최근 에폭시 수지 연구 현황

에폭시 수지는 우수한 물리적 특성(접착력, 절연성, 방수성, 내열성 등)을 가지고 있어서 경화제, 충전제, 보강제에 따라 도료, 전자부품, 건축자재, 접착제, 복합재료 등 다양한 용도로 개발되어 여러 분야에 다양하게 사용되어 지고 있다. 각 용도별 기술동향을 살펴보았다.

2-1-1. 도료 분야

환경규제 강화로 휘발성유기화합물(VOC, Volatile Organic Compound)의 사용이 점차 제한됨에 따라 VOC 함유 화학도료 대신 에폭시 무용제형 도료의 사용이 증가하고 있다. 일반적으로 용제형 도료는 용제 휘발과 함께 도막이 형성됨에 따라 두께가 상대적으로 얇으나 무용제형 도료는 불휘발성 물질의 함량이 높아, 건조 후 두꺼운 도막이 형성되고 경도가 강한 특징을 지닌다. 최근 무용제형 에폭시 타입 에폭시 내화도료가 개발되었다.

2-1-2. 반도체 봉지용

Epoxy Molding Compound(EMC)는 열경화성 에폭시 수지 및 경화제, 기계적/전기적 성능 향상을 위한 실리카 위주의 필러로 이루어져 있으며 최근 환경 규제 등으로 인해 Lead-free solder에 대응할 수 있는 EMC개발(공정온도 상승) 및 Halogen-free EMC 개발이 활발하게 진행되고 있으며 에폭시 내 가수분해성 할로젠을 최소화 하는 친환경성 에폭시 소재 개발을 요구하고 있다.¹⁰ 에폭시 수지는 적외선/가시광선 LED 패키지 소재로도 응용이 되며 이때 무황변 타입의 에폭시 개발에 대한 요구가 최근 대두되고 있다. 최근 전력용 반도체는 고온에서의 사용이 요구됨에 따라 에폭시수지의 염소 농도를 낮추기 위한 탄소간 이중결합을 산화시키는 방법 등이 등장하였다. 또한 정보통신기기의 대량 데이터를 고속 처리 등으로 프린트 배선판 재료의 저유전율화, 브롬을 함유치 않은 내열성 에폭시 재료 및 방향족형 에폭시수지로는 종래에 없는 불에 타기 어려운 새로운

수지 골격의 개발에 대한 연구가 활발하다. 이는 반도체 봉지재, 레지스터 등 할로젠 프리의 난연 처방으로 대응이 가능하므로 이들 주요 핵심 화학 소재의 상용화를 위한 산학연의 협동 연구개발이 필요하다.

2-1-3. 전기 전자용 에폭시(PCB 기관용)

PCB 기관용에 사용되는 epoxy는 고내열성과 우수한 방열성을 부여하여 열전도성이 우수한 방향으로 기술 개발이 진행되고 있다.¹¹ 일본에서는 테레프탈릴리덴형 에폭시 수지(DGETAM)를 등방 및 액정상으로 경화시켜 메소겐기의 배열방향을 따라 0.89 W/m·K의 열전도도를 나타내었으며, 자장을 인가하지 않은 경우에도 0.43 W/m·K 로 일반 에폭시의 2배가 넘는 열전도도 나타내는 기술을 개발하였다. 또한 전기 절연성을 유지하면서 기존의 에폭시 수지보다 우수한 열전도성을 보이는 새로운 액상 에폭시 수지가 개발되었다. 새로운 에폭시 수지는 기존의 일반적인 에폭시 수지에 비해 약 10~40배까지 열전도율을 향상시켰다고 한다. 국내에서는 아직까지 고열전도의 에폭시 제품이 출시되고 있지 못하고 있으며 최근 화학연구원 등에서는 소재원천기술개발사업의 하나로 나노 필러의 구조 조절을 통하여 열전도도를 향상시킨 열방출 사출형 소재에 대한 연구를 진행하고 있으나, 절연필러를 사용하지 않으므로 고방열 절연시트에는 적합하지 않고, 수지 자체에 대해서는 개발이 이루어지지 않고 있다. 전자부품연구원에서는 산업 융합원천기술개발사업의 지원으로 액정성 트윈 메소겐기를 함유한 신규 고열전도성 수지조성물 확보를 위하여 기술개발을 추진해오고 있다

2-1-4. 복합소재용 에폭시 수지

최근 친환경 발전 에너지에 대한 요구가 높아지면서 풍력 발전용 블레이드에 대한 수요가 높아지고 있다. 예전에는 폴리에스테르를 많이 사용하였으나, 블레이드가 대형화되면서 기계적 강도 강한 에폭시가 주를 이루고 있으며 강화제로는 유리섬유(glass fiber) 및 탄소섬유(carbon fiber)가 많이 사용되고 있다.¹² 향후 탄소섬유의 사용이 확대될 전망이다. 아라미드, 폴

리에틸렌, 섬유소 등도 검토되고 있다. 사용되어지는 에폭시 소재는 국내 생산되고 있으나, 신뢰성 등의 문제로 국내 제품보다는 수입 의존도가 높는데 이는 고성능 에폭시가 주로 다국적 기업에서 생산되고 있기 때문이다. 최근 국내 기업에서도 국도 화학, 금호 P&B 등에서도 고내열성 에폭시 수지가 개발되고는 있으나 안정성 문제로 적용이 활발하지 않은 것으로 파악된다. 우주항공 복합재료에는 특히 4관능기 에폭시 수지가 주로 사용되고 있으며 최근까지 TGDDM을 중심으로 내열성과 접착력 향상에 대한 연구가 진행되었고 그에 준하는 고내열성 및 접착성, 절연특성을 지닌 에폭시 구조에 대한 연구도 진행되고 있다. 가장 널리 사용되는 복합소재로는 현재 carbon/epoxy 복합소재가 가장 많이 쓰이고 있다. 자동차 산업에서도 복합소재에 대한 요구와 기대가 상당히 요구되고 있는데 이는 차량 경량화가 이산화탄소 발생량과 연관이 되면서 소재분야에도 영향을 주고 있다. 특히 미국은 환경청(EPA: Environmental Protection Agency)과 교통부(DOT: Department of Transportation)를 중심으로 자동차 온실가스 규제 법안을 만들었고, 이에 따르면 오는 2016년부터 이산화탄소 배출기준은 155 g/km이 적용된다. 이에 주요소재로 CFRP 소재와 에폭시 수지의 적용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 이는 우수한 물성은 검증되어지지만 경제적인 측면에서 효율성 확보를 위한 것이다. 특히 최근 이것에 적용되는 요구 물성이 향상되면서 그에 부합하는 에폭시 수지와 강화제 섬유간의 복합화에 대한 연구가 국내외에서 활발히 진행 중에 있다.

자동차 분야에서는 구조용 접착제로도 에폭시 수지의 적용이 늘고 있으며 차량의 고급화와 요구 물성이 높아지면서 다우, 헨켈 등의 다국적 기업을 중심으로 기존의 접착제 보다 높은 물성을 나타내는 E-grade의 에폭시계 접착제가 개발되어 산업계에 적용 평가를 진행하고 있다. 용도 특성외 에폭시 신기술 개발 동향은 환경보호의 관점으로부터의 할로젠 함량 감소, 신뢰성 확보를 위한 고순도화·고내열화 등 새로운 니즈에 대한 대응이 요구되고 있다. 물성적인 면에서는 고접착을 유지하면서 현재까지의 에폭시로는 대응이 힘들었던 새로운 용도 적용에도 기대가 되고 있으며 현재 에폭시수지 개발에 더하여 저할로겐화, 고반응성을 부여한 잠재적 경화제 등의 개발도 이루어지고 있다. 향후 수지와 경화제의 고도 처리 및 변성 기술을 통해 기술혁신에 대한 대응이 가능해질 것으로 기대된

다.

그리고 헬스케어 제품 등에 사용되는 에폭시수지의 경우, 박테리아 발생 및 증식을 억제 할 수 있는 제품이 개발되어 출시되고 있다. 나노(Nano) 기술을 적용하여, 초소형의 접착체 제조에 에폭시 수지 사용하고 있으며 본 기술은 열팽창 특성 및 공정성이 개선된 새로운 나프탈렌계 에폭시 수지 및 이를 포함하는 열경화성 수지 조성물에 관한 것으로, 코어에 3 이상의 나프탈렌계 유닛을 포함하여 경화제와의 반응으로 에폭시 경화물 망상구조를 형성함에 따라 긴 나프탈렌 코어 부분으로 인하여 에폭시 수지 주쇄 간의 분자간 패킹 특성에 따라 이웃한 경화제의 방해가 감소하여 패킹효율은 증대하고 고분자 수지 주쇄 사이의 분자간 인력이 감소되어 낮은 열팽창계수를 가질 수 있고, 2 이상의 다른 종류의 나프탈렌계 유닛으로 이루어짐에 따라 규칙성이 완화되어 공정성이 개선되는 기술이 있다.

친환경 제품에 관련하여서는 바이오 기반의 에폭시수지 생산을 통한 친환경제품 생산 등을 통해 기존 에폭시수지 제품과의 제품 차별화를 시도 하고 있으며 반응성 에폭시 희석제나 그 외 Bisphenol A를 대체할 바이오매스계 에폭시 수지개발에 주요 에폭시 업체들의 관심이 집중되고 있다.

2-2. 다관능 에폭시기 함유 에폭시수지의 합성

에폭시 수지의 주 관능기인 에폭시기는 아민계의 활성화 수소와 반응성이 뛰어나며 이들의 가교 구조는 다양한 용도로 응용되어 사용되어 지고 있다. 최근의 고기능성 에폭시 수지 개발에 대한 관심이 높아지면서 개발된 4관능기 에폭시 수지의 경우 아민 출발물질로 수소를 ECH(epichlorohydrin) 치환 반응시켜 에폭시 폐환 반응으로 제조되고 있다. 이 경우 잔류된 미 치환 일, 이차 아민 반응기들이 형성된 에폭시 수지와 반응을 진행하면서 점도상승에 이어 장시간 보관시 겔화를 일으켜 저장안정성이 떨어지는 문제를 일으킨다. 본 연구에서의 아민계 에폭시수지는 기존의 TGD-DM 구조와 달리 벤젠 링에 염소기가 치환되어 있어 입체 장애에 의한 저장 안정성이 개선된 구조를 지니고 있다. 잔류 아민을 최소화하는 것으로 일차 아민의 수소를 최대한 ECH와 치환하도록 하는 반응조건을 확보하는 과정에서 가장 핵심이 되는 것은 미반응 아민이 남아 있지 않도록 제어하는 것이다. Fig. 4는 ECH 부가 개수에 따른 예상되는 반응 중간물을 도식적으로 나타내었다. ECH 부가 반응에 이어서 에폭시화 반응에서는 최대한 치환된 ECH를 에폭시로 전환할 수 있는 합성 조건은 강알칼리 하에서 진행된다. 이때 물과 NaCl을 부산물을 생성한다. 생성된 에폭시는 합성과정에서 미반응된 아민의 활성화 수소가 있을 경우 합성과정에서 dimer 또는 trimer가 생길 수가 있으므로 이런 올리고머 부산물이 최소화 할 수 있는 ECH 부가 반응 합성조건과 에폭시화 반응 조건이 연구가 필요하다. Fig. 5는 에폭시화 반응 중에 생길 수 있는 올리고머 생성 가능한 메카니즘을 나타내었다.

에폭시는 합성 후에 생성된 NaCl과 물을 제거하기 위한 수세공정과 포함된 용제를 제거하기 위한 용제 회수 공정 등이 필요하다. 아래 Fig. 6은 다관능성 에폭시 합성에 필요한 예상 공정을 나타내었다.

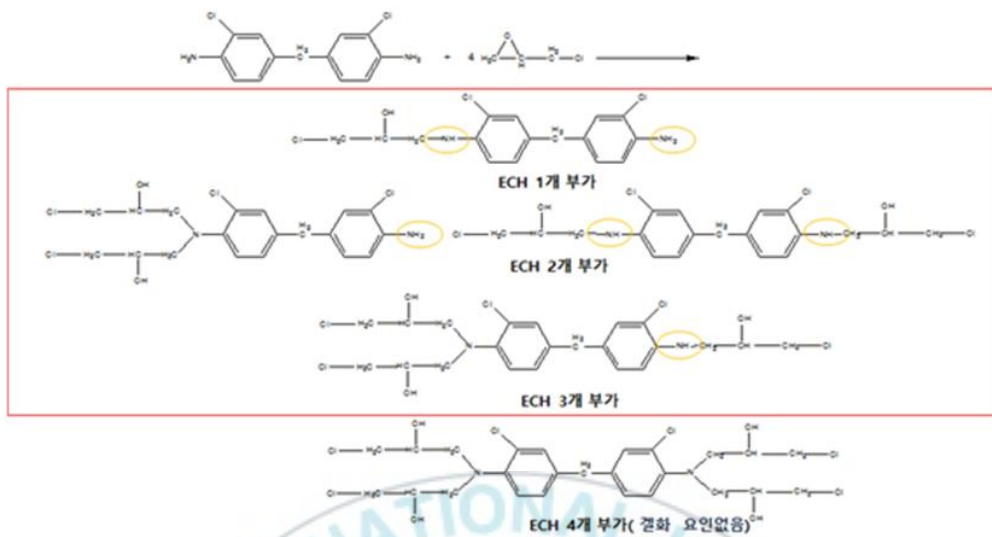


Fig. 4. Intermediate product of ECH addition reaction.



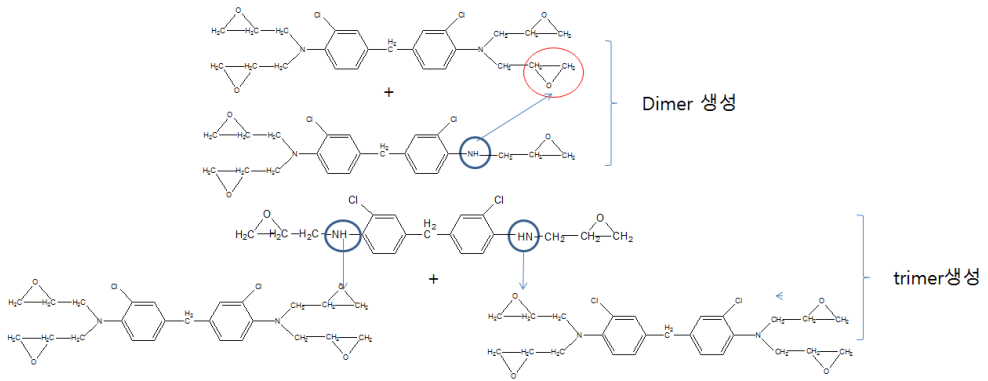


Fig. 5. The mechanism of oligomer formation during epoxidation.





Fig. 6. The expected synthetic process of multi-functional epoxy resin.



2-3. 에폭시 합성 용어

- 에폭시 당량(Epoxy Equivalent Weight , g/eq): 에폭시기 1개 당의 당량(g/eqiv.) 이며 평균분자량을 1분자당의 에폭시기의 수로 나눈 값이다. 또 시료 100g중에 존재하는 에폭시기의 당량수(equiv/100g)를 에폭시가(epoxy value)라고 한다.

- 가수분해성 염소분(hydrolyzed chloride(Hy-Cl), % or ppm) :에폭시 수지 제조중 촉매와 반응하지 않고 남아 있는 염소중 가수분해할 수 있는 염소를 말하며 에폭시의 순도를 나타낼 때 사용한다 일반 적정법 및 전위차 적정법으로 분석한다

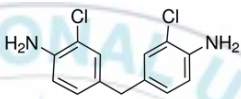
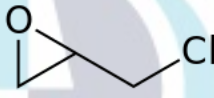
- 점도 (Viscosity) : 순수 액상 및 반응성 희석형의 경우는 역류형 Cannon-Fenske 점도관으로 분석하며 CPS 단위로 표기한다.

- 색상(Color) : Gardner 또는 APHA Color 로 나타내며 표준시료와 비교하여 측정한다. Gardner Color 는 알파벳문자로, APHA Color는 숫자로 표시한다.

제 3 장 실험

3-1. 재료 및 주요 원료별 특징

Table 1. Characteristics of Materials and Important Raw Materials

원료명	CAS NO/화학명	구조	특징
MOCA	101-14-4 4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline) 4,4'-Diamino-3,3'-dichlorodiphenylmethane		-에폭시 아민 경화제로도 사용됨 -Mw :267.5 -M.P :104 ~109℃
ECH	Epichlorohydrine		-에폭시와 글리세롤 주원료로 사용됨. -유독물 -Mw :92.5 -B.P: 117.9℃
강알카리	Sodium hydroxide Kalium hydroxide	NaOH KOH	-에폭시화제, 강알카리
	구분	주 용도	후보원료
기타	촉매류	-ECH 부가 반응 촉매	-Ammonium염 (촉매 A), Phosphonium염 (촉매B) Lewis산 (촉매C), 극성용제류 (촉매 D)
	용제	-반응 용제	-Toluene, MIBK, PM외
		-세정 용	-Acetone, Toluene, MIBK

3-2. TEDCM 합성

TEDCM은 diamine기를 가진 원료인 4,4'-Methylene-bis(2-chloroaniline)(MOCA)에 있는 수소를 Epichlorohydrine(ECH)으로 치환하여 얻어진 hydrochlorine과 hydroxyl기가 알카리하에서 폐환되면서 만들어진 epoxy기를 가진 화합물임.

3-2-1. 합성 메카니즘

Fig. 7은 TEDCM의 합성 메카니즘으로 MOCA에 ECH를 부가하여 NaOH를 이용하여 에폭시화 하는 반응을 표시하였다.



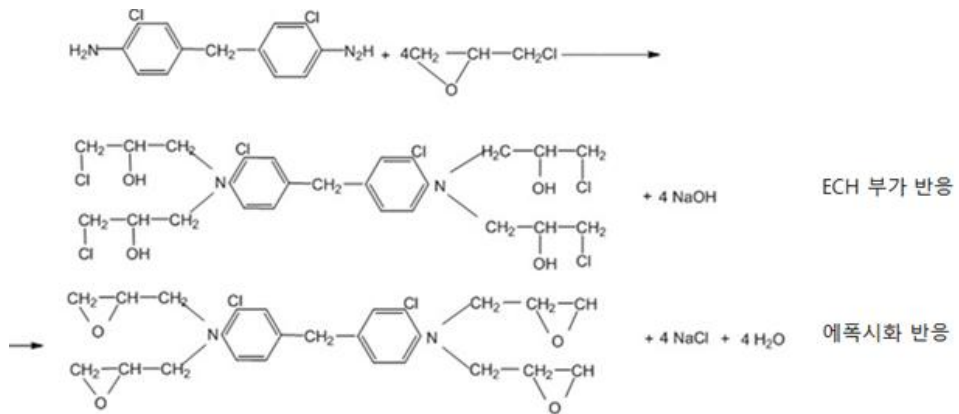


Fig. 7. The synthesis mechanism of TEDCM.



3-2-2. ECH 부가반응 조건

이론적으로 원료 1mol에 대하여 ECH는 4 mol이 반응되는 합성 공정으로 진행되지만 주원료인 MOCA의 용해도와 ECH 부가반응이 정반응으로 진행하도록 하기 위하여 과량의 ECH를 사용하여 반응을 진행시킨다. 반응 주요 조건으로는 온도, ECH 과량 몰수, 반응 시간, 촉매의 종류와 양에 따라서 반응성을 확인하며 아민에 있는 수소가 ECH로 모두 치환이 되는 시점을 확인하여 다음 반응을 진행한다.

3-2-2-1. ECH 기본 반응 조건

- MOCA 내 활성화 수소 당량 대비 ECH 4 당량 기준
- 반응 온도 90 °C
- 반응 시간 30 시간
- 무 촉매 반응
- 에폭시화 반응 조건은 NaOH(50%)와 KOH 90%를 1,2차로 나누어서 각각 2시간씩 반응을 진행함. 총 투입량은 MOCA 대비 각각 2mol씩 사용함.
- 합성수지 분액과 중화 수세, 용제 회수 공정은 기존 에폭시 제조 공정에 따름.

3-2-3. 에폭시화 반응조건

ECH 부가반응은 촉매하에서 90°C 반응으로 종말점 확인으로 반응을 종료하며 에폭시화 반응조건은 NaOH 50%와 KOH 90%를 1,2차로 나누어서 각각 2 시간씩 반응 진행한다. 1차반응후는 과량의 ECH를 회수하고 2차 반응은 용제하에서 진행한다. 이 과정에서 에폭시화율을 높이는 반응 조건을 찾는다. 이때 NaOH 반응은 65°C로 진행하고 KOH 반응은 30°C에서 진행하며 NaOH 50%와 KOH 90% 비율은 총 4 mol에 대하여 2:2로 나누어서 진행한다. 그 외 합성수지 분액과 중화, 수세, 용제 회수 공정은 기존 에폭시 제조 공정에 따른다.

제 4 장 실험결과 및 고찰

4-1. ECH 부가반응에 따른 반응성

4-1-1. 촉매 특성에 따른 반응성 향상 실험

1) 촉매에 따른 ECH 부가 반응

가) 촉매 선정

- ECH 부가 반응시간이 상당히 길어서 이를 단축시키기 위하여 ECH 부가 반응에 적합한 촉매로 반응시간을 단축하고자 하였다.

- 사용한 촉매는 에폭시를 개환하여 활성화 수소와 반응성을 향상시킬 수 있는 것으로 가장 많이 사용되는 4종의 촉매를 선정하여 그것의 함량별로 ECH 부가 반응을 진행하여 FT-IR 종말점 기준으로 반응 시간을 확인하였다.

- 사용된 촉매는 촉매A: Ammonium염, 촉매B: Phosphonium염, 촉매C: Tin계 촉매, 촉매D: 극성기 함유용제 타입을 선정하여 사용하여 에폭시 반응까지 진행하여 최종 결과를 확인하였으며 촉매 D는 용제 타입으로 사용량을 달리하여 합성을 진행하였다.

- 촉매 종류에 따른 예비 반응시간 결과는 표 2에 나타나 있으며 그 결과 촉매 A, B, C의 경우, ECH 부가 반응 단축에 큰 효과가 없었다. 촉매 D의 경우 기존 예비반응 30시간에서 25시간까지 5시간 단축 효과를 확인할 수 있었으므로 촉매 D는 에폭시화 반응까지 진행하여 촉매가 반응에 미치는 영향을 살펴보았으며 그 결과는 표 3에 나타내었다.

- 에폭시 개환에 사용되는 염류 촉매들은 다른 에폭시 류와 달리 반응효과가 떨어지며 그 양을 늘려도 반응속도에 개선이 없음을 재현성을 통해 확인하였다.

- 극성기가 높은 용제 타입은 일반적으로는 촉매로 분류되기보다

는 촉매 활성을 높여주는 조촉매 역할을 하는 메카니즘을 가지는 것인데 본 반응에서는 일반 촉매류와 달리 반응성 향상에 도움을 주는 것이 확인되었다.

- 촉매 D를 함량별로 반응시켜 합성된 결과물의 최종 물성을 확인하여 그것의 촉매로서 사용가능성 확인과 전체 공정에 미치는 영향을 촉매양에 따라서 실험을 진행하였다. 그 결과 전체 반응에는 큰 영향을 끼치지 않으면서 ECH 부가 반응 속도를 앞당기는 것으로 확인되었다.



Table 2. Time Result in Preliminary Reaction with Various Catalyst

촉매 투입량*	구분	촉매 A	촉매 B	촉매 C	촉매 D 투입량*	촉매 D	
0.001 mol	1 Batch	31	30.5	30	0.05 mol	1 Batch	30
	2 Batch	30	30.5	30.5		2 Batch	30.5
	3 Batch	30.5	31	30.5		3 Batch	30
0.002 mol	1 Batch	29.5	30	30	0.1 mol	1 Batch	29
	2 Batch	30	30.5	30.5		2 Batch	29
	3 Batch	30	30	30		3 Batch	29
0.01 mol	1 Batch	30	31	31	0.5 mol	1 Batch	28
	2 Batch	30	30	30		2 Batch	28.5
	3 Batch	30.5	30.5	30.5		3 Batch	28
0.02 mol	1 Batch	30.5	30.5	30	1 mol	1 Batch	25
	2 Batch	30	30	30		2 Batch	25.5
	3 Batch	30	30	30		3 Batch	25

* 주원료 대비 투입비임.

Table 3. Effect of Catalyst D on the Epoxidation

		FT-IR Peak (1,597.5)	에폭시당 량	Hy-Cl	점도
단위		HR	g/eq	%	cps at 50°C
측매량 0.05 mol	1 Batch	30	160.24	1.33	12,300
	2 Batch	30.5	161.32	1.52	13,500
	3 Batch	30	158.78	1.25	11,900
ECH 부가 반응 시간 단축 실패					
측매량 0.1 mol	1 Batch	29	161.54	1.47	12,400
	2 Batch	29	160.87	1.28	11,600
	3 Batch	29	160.12	1.42	12,000
ECH 부가 반응 0.5 ~ 1 시간 단축					
측매량 0.5 mol	1 Batch	28	159.87	1.51	12,500
	2 Batch	28.5	158.9	1.22	11,900
	3 Batch	28	161.1	1.49	13,100
ECH 부가 반응 1 ~ 1.5 시간 단축					
측매량 1 mol	1 Batch	25	159.6	1.37	12,100
	2 Batch	25.5	157.7	1.28	11,100
	3 Batch	25	157.8	1.29	11,500
ECH 부가 반응 4.5 ~ 5 시간 단축					

나) 촉매 D 함량에 따른 반응성 확인

- 촉매 D가 타 촉매에 비하여 효율성이 확인되었으므로 촉매양을 조금씩 늘려서 ECH 부가 반응 시간을 단축하고자 하였다.

- 촉매 D는 용제 타입이라 투입양에 대한 부담은 없으나 전체 반응에서의 영향성은 검토가 필요함. 단계적으로 함량을 늘려서 FT-IR로 종말점을 확인하였다.

- Table 4를 보면 촉매 D 양을 늘릴수록 ECH 부가 반응 종말점에 이르는 시간이 상당히 단축되는 것을 확인하였으며 일정 mol을 초과해서는 반응성에 대한 차이가 미비하였다. 이것으로 촉매 D 투입양에 따른 경향성을 파악하였다. 하지만 전체적으로 반응기내 전체원료양이 늘었으므로 에폭시 반응까지 진행하여 촉매양 증가에 따른 영향을 검토하였다.

- 촉매양 증가에 따른 에폭시화 반응 결과 ECH 부가 반응에서는 이상이 없으나 에폭시화 반응 공정에서 반응 중 겔화현상이 발생하는 것을 표 5의 결과를 통해 알 수 있다. 이로서 에폭시화 반응이 양호한 결과를 보인 2 mol 까지 촉매양을 늘려서 ECH 부가 반응 시간을 최대한 단축시켰다.

Table 4. Effect of Catalyst D Content on the ECH Addition Reaction
Time

구분		촉매양					
		1.5 mol	2 mol	2.5 mol	3 mol	3.5 mol	4 mol
반응 시간 (Hrs)	1						
	Batch	20	17	15	14	11	10.5
	2						
	Batch	20.5	17	14.5	14.5	10.5	11
	3						
	Batch	19.5	16.5	14.5	14	10.5	10

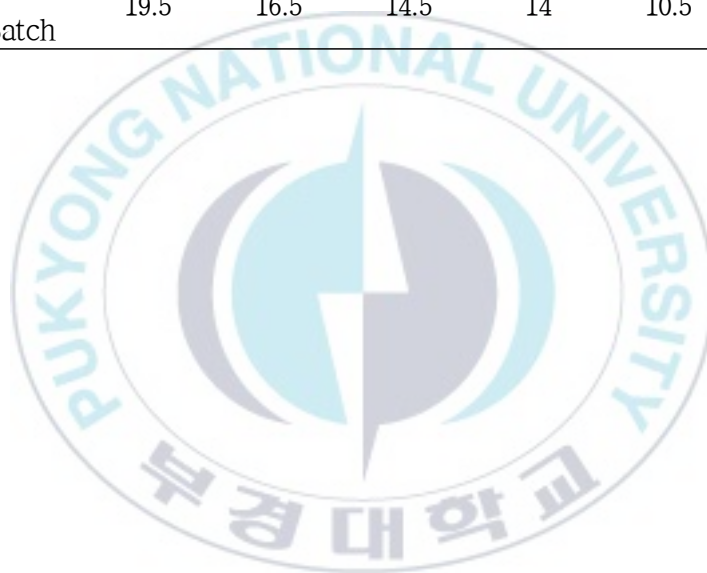


Table 5. Effect of Moles of Catalyst D on the Epoxidation

	1.5 mol	2 mol	2.5 mol	3 mol	3.5 mol	4 mol
반응시간 (Hrs)	20	17	15	14	11	10.5
비고	양품 생산	양품 생산	에폭시화 반응중 겔화	에폭시화 반응중 겔화	에폭시화 반응중 겔화	에폭시화 반응중 겔화



4-1-2. 반응 시간에 따른 반응성 향상 실험

- ECH 부가 반응을 기본 반응 조건으로 30 시간 진행했을 때 샘플 로종말점 분석에 적절한 시험법을 확인하고자 하였다.
- 크로마토그래피법으로는 HPLC를 이용하여 분리를 진행한 결과 원료인 MOCA는 빨리 없어지며 시간별로 ECH가 1~4개 치환된 피크들이 분리되었으나 각각에 대한 규명이 어렵고 RT(retention time)가 길어 공정을 진행하는데 불편함이 있었다.
- 반면 원료인 MOCA와 30 시간 ECH 부가 반응 시킨 FT-IR 스펙트럼을 aromatic amine의 반응에 따른 변화를 관찰한 결과 일차아민이 3차 아민으로 변화하는 과정이 반응시간별로 드라마틱 하게 변화하는 것을 확인할 수 있었으며 이를 이용하여 ECH 부가 반응 종말점 분석법으로 결정하였다.

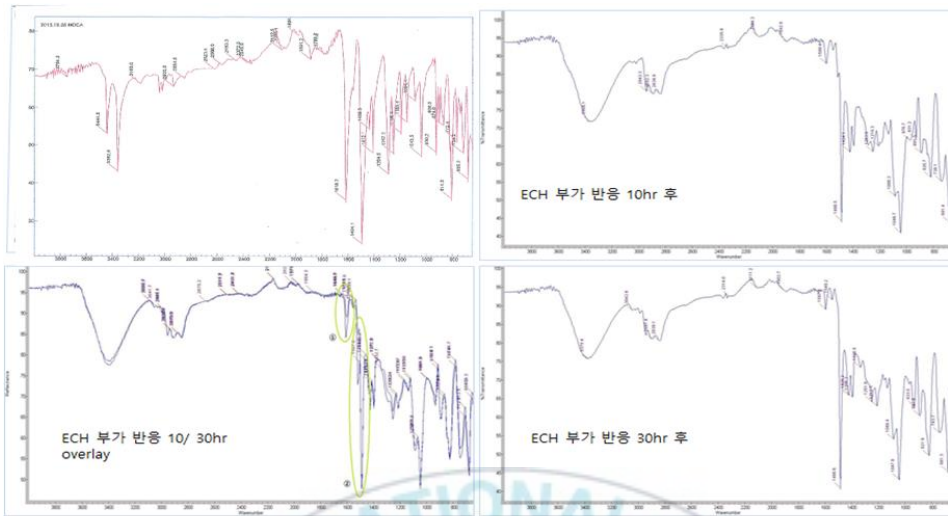
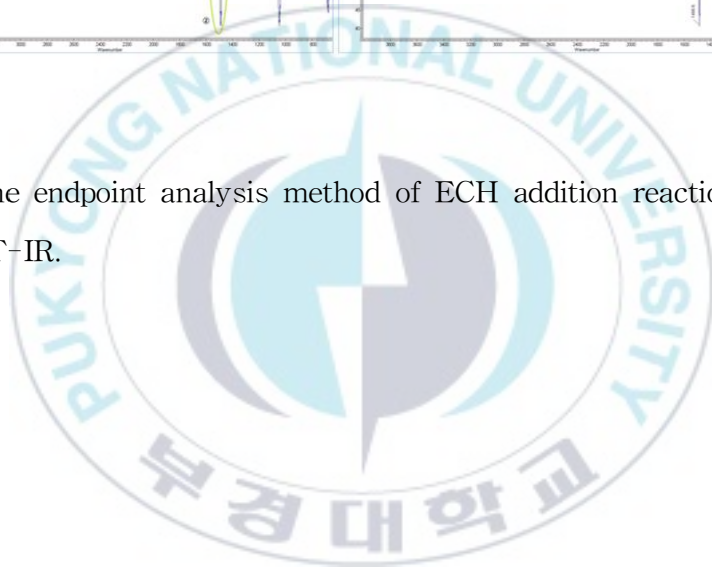


Fig. 8. The endpoint analysis method of ECH addition reaction using FT-IR.



- MOCA FT-IR 스펙트럼에서 나타난 방향족 일차 아민 피크 $1,616\text{cm}^{-1}$ 이 ECH 부가가 진행되면서 3차 아민으로 바뀌어 가는 과정에서 단과장 shift가 단계적으로 일어나고 $1,500\text{cm}^{-1}$ 대의 이차 아민 피크가 완전히 사라지고 $1,340\text{cm}^{-1}$ 대의 3차 아민 피크가 관찰되는 시점으로 ECH 부가 반응 진행을 확인할 수 있었다.

- 여러번의 반응시간대별 샘플링을 분석하여 최종적으로는 방향족 일차 아민이 사라지면서 그 피크가 단과장으로 $1,598\text{cm}^{-1}$ 이하까지 shift한 시점을 종말점으로 결정하여 ECH 부가 반응을 진행하기로 하였다.

(Fig. 8. 참조)

- ECH 부가 반응시간 10hr과 30 hr을 비교한 결과 10 시간은 ECH 반응이 종결되지 않은 상태로 에폭시화 반응이 진행됨으로서 미 반응 아민 때문에 반응 중 아민과 에폭시 반응에 의하여 당량이 높고 점도가 높은 것을 확인할 수 있었다. 반면 30 시간 반응한 것은 ECH 부가 반응은 정상적으로 진행된 것을 에폭시 당량으로 확인할 수 있으나 Hy-Cl이 높고 반응 시간이 길어서 에폭시 반응이 좀 더 진행되어야 할 것으로 보였다. (Table 6 참조)

Table 6. Synthesis Result According to Reaction Time

구분	반응시간 (Hrs)	반응온도 (°C)	에폭시당량 (g/eq)	Hy-Cl (%)	점도 (cps at 50°C)
1	10	90 ~ 91	198.52	4.82	34,800
2	30	90 ~ 91	162.3	1.41	14,100



4-1-3. 반응 온도에 따른 반응성 향상 실험

4-1-3-1. 온도별 ECH 부가 반응

- 반응 온도를 제외하고는 같은 반응 조건으로 반응을 실시하였으며 종말점은 $1,598\text{ cm}^{-1}$ 이하인 $1,597.5\text{ cm}^{-1}$ 를 확인하고 반응을 종결하였다.

- 그 결과 90°C 이하의 반응에서는 ECH 부가 반응 시간이 30 시간이 되었을 때 종말점인 $1,598\text{ cm}^{-1}$ 에 약간 미치지 못하였으며 더 이상 반응을 보내지 않고 이후 에폭시화 반응을 진행한 경우 70, 80°C 모두 에폭시 당량과 Hy-Cl이 높고 후처리 공정에서 분액상태가 불량으로 실험시간이 길어지는 것을 확인하였다.

- 90°C 이상에서는 대체로 양호한 반응 결과를 나타냈으며 특히 reflux 온도에서는 10시간 정도 반응시간을 단축하는 효과를 보였다. (Table 7 참조) 하지만 이 온도는 주 합성 원료인 ECH가 인화점이 낮고 유독성이 있어서 합성 중 안전상의 문제가 있을 수 있으므로 안전한 합성조건에는 부적절해 보였다.

- 따라서 반응 온도를 90°C 부근으로 하고 반응 시간을 당길 수 있는 조건으로는 촉매 D를 2몰 사용하는 것이 더 적절해 보인다.

Table 7. Results of ECH Addition Reaction According to Temperature

구분	온도 조건 결과	ECH 부가반응시간. (hr)	당량 (g/eq)	Hy-Cl (%)	점도 (cps, at 50℃)
			150 ± 10	1.2 max	12,500 max
1	70℃	30 이상 (30hr까지만 반응)	175.2	1.49	19,200
2	80℃	30 이상 (30hr까지만 반응)	163.1	1.41	14,900
3	90℃	30	158.3	1.29	13,100
4	105℃ (Reflux온도)	19.5	157.1	1.33	12,860

4-2. 에폭시화 반응조건에 따른 반응성

4-2-1. 반응 메카니즘

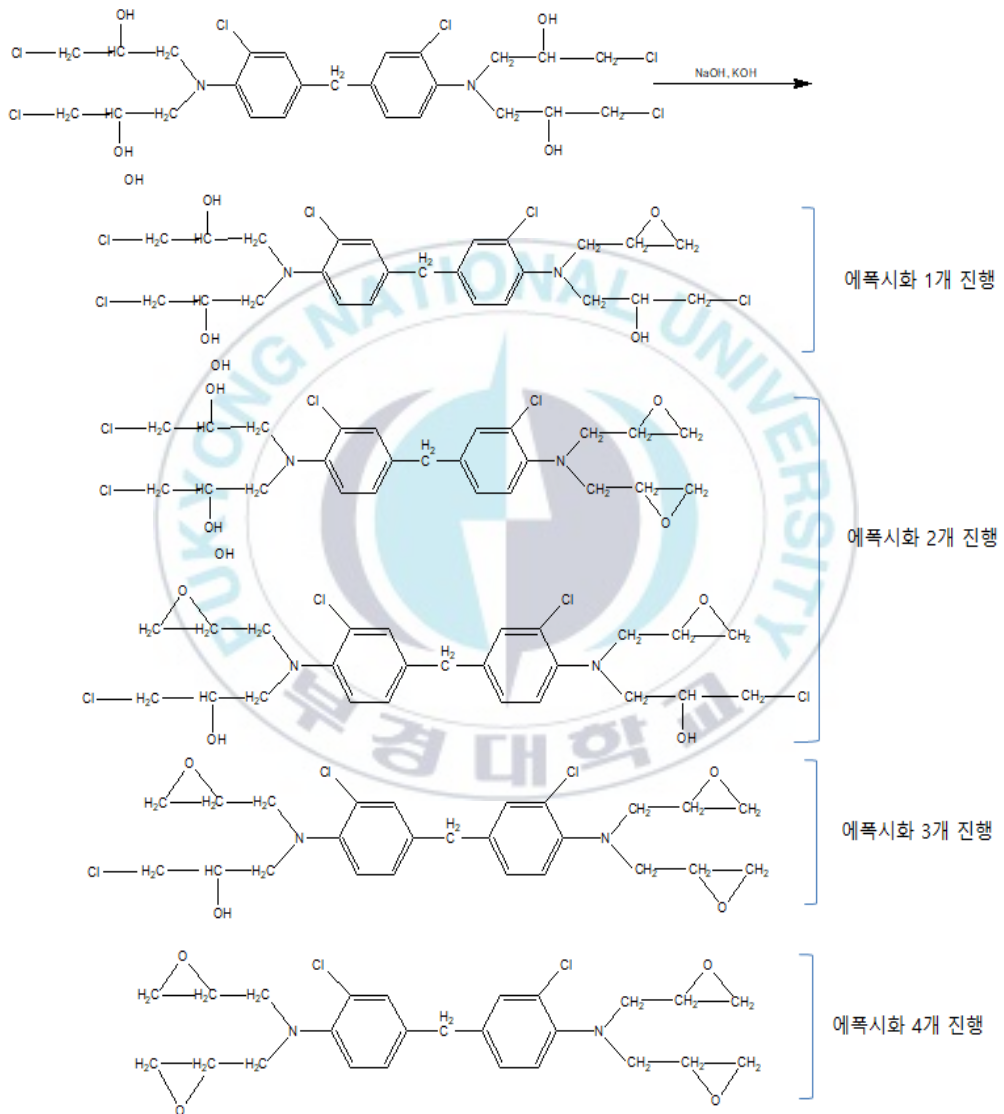


Fig. 9. Kinds of feasible epoxidation reaction during alkali reaction.

4-2-2. Epoxy화 반응 조건

- 이론적으로 ECH 부가된 1 mol에 대하여 NaOH, KOH등의 강알카리 1mol 이 소요되는 반응이다.
- 하지만 미 반응 hydrolyzed chloride(Hy-Cl)를 최소화시키기 위하여서는 과량의 알카리 사용이 필요하다.
- 반응 주요 조건으로는 사용하는 알카리 종류를 NaOH 단독 사용이나 KOH 단독 사용 또는 혼합사용과 사용된 알카리의 농도에 따라서 반응성을 확인하였다.
- 에폭시화 반응의 종말점은 중간 sample의 Hy-Cl을 확인하는 것이 가장 양 호하나 샘플 내 강알카리로 세척과정과 분석 시간을 감안하면 총 분석에 소요 되는 시간이 2시간 소요되므로 효율적인 분석법 개발을 진행하여 에폭시 종말 점 확인에 적용하였다.(4-2-4-6. 에폭시화 반응 종말점 참조)

4-2-3. 에폭시화 기본 반응 조건

- ECH 부가 반응은 촉매하에서 90℃ 반응으로 종말점 확인으로 반응을 종료하였다.
- 에폭시화 반응 조건은 NaOH 50%와 KOH 90%를 1,2차로 나누어서 각각 2 시간씩 반응 진행해 왔으며 1차 반응 후는 과량의 ECH를 회수하고 2차 반응은 용제하에서 진행하였다. 이 과정에서 에폭시화 율을 높이는 반응 조건을 찾고자 하였다.
- 이때 반응 온도 NaOH 반응은 65℃로 진행하고 KOH 반응은 30℃에서 진행하였다.

- NaOH 50%와 KOH 90% 비율은 총 4 mol에 대하여 2:2으로 나누어서 진행하였다.

- 그 외 합성수지 분액과 중화 수제, 용제 회수 공정은 기존 에폭시 합성 공정에 따라 진행하였다.

4-2-4. 강알카리 조절에 따른 반응성 평가

- 기존 진행하던 에폭시화 반응 조건에서 NaOH 50%와 KOH 90%비율을 조절하여 반응성 평가를 진행하였다.

- 두 염 모두 강알카리로 사용농도와 비율에 따른 반응성을 평가하고자 하였다.

4-2-4-1. KOH 90% mol 비 변경에 따른 반응성 확인

- KOH 90%는 고상으로 합성 과정에서 고상으로 투입하는 공정이 위험하고 발열이 심하여 그 양을 줄여서 반응의 안정성을 확인하고자 하였다.

- KOH 90% mol비를 기존 2 mol 사용에서 그 양을 줄이고 줄인 양을 NaOH 50%로 대체하여 1차 반응에서 사용하였다.

- 그 결과 기존 대비 KOH 90%양이 줄어들면서 반응시 발열 폭이 낮아지는 경향을 보이고 반응 공정 안정성은 양호한 것으로 보였다. 하지만 KOH 90% mol비가 줄고 그것을 NaOH 50% 로 대체한 것은 에폭시 당량과 Hy-Cl이 높아지는 경향을 보였으며 분액중간층은 줄어드는 경향을 보였다.(Table 9 참조)

-Fig. 10은 각 KOH mol에 해당하는 반응공정 중 시간에 따른 온도

그럼으로 KOH 1 mol보다 KOH 2 mol이 상대적으로 발열이 높은 것을 확인 할 수 있었다. 그러므로 KOH 90%를 많이 사용할수록 고상의 용해열과 반응성에 의하여 발열이 크며 본 공정에서도 발열에 따른 문제점이 발생할 가능성이 있을 것으로 보였다.

- 에폭시화 반응 중 발열 제어와 스펙을 만족 시키는 제품을 만들기 위해서는 NaOH 50% 물수를 높여 반응 안정성을 확인할 필요가 있는 것으로 보인다.



Table 8. Analysis Data with Variation of KOH(90%) Mole Ratio*

		에폭시당량	Hy-Cl	점도
단위		g/eq	%	cps at 50°C
KOH(90%) 2 mol	1 Batch	158.25	1.15	12,100
	2 Batch	157.75	1.14	12,300
	3 Batch	159.16	1.21	12,900
	4 Batch	157.96	1.11	11,800
	5 Batch	158.38	1.10	12,000
KOH(90%) 1.0 mol	1 Batch	163.71	1.41	13,400
	2 Batch	163.84	1.43	13,900
	3 Batch	164.99	1.50	14,100
	4 Batch	162.12	1.39	13,400
	5 Batch	162.46	1.46	13,400

*.나머지 mol 수는 NaOH50%로 대체됨

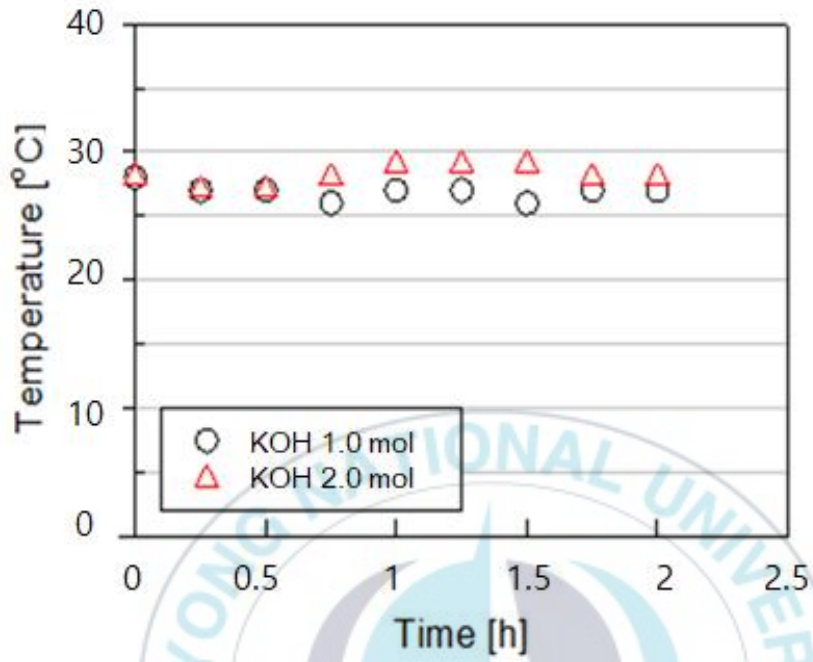


Fig. 10. The exothermic graph occurred during epoxidation with KOH (90%) mol ratio.

4-2-4-2. NaOH 50% mol비 변경에 따른 반응성 확인

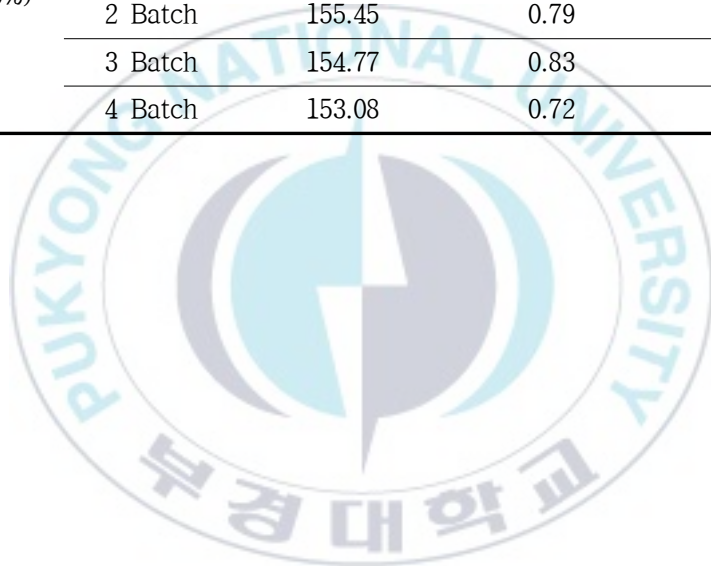
- 필요한 NaOH 50%를 mol비 대비하여 과량을 사용함으로써 반응에서 필요한 에폭시 반응이 완결될 수 있는 적정량을 확인하고자 하였다. 기존 필요량 대비 0.5 mol씩 증량하여 실험을 진행하였다.

- 그 결과 NaOH 50%의 mol비가 증가하여 알카리 양이 많아질수록 에폭시 당량이 낮아지고 Hy-Cl 이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 다만 상대적으로 물을 포함한 NaOH 50%을 사용하면서 분액 중간층이 줄어드는 경향을 확인하였으나 폐수양은 증가하였다. (Table 9 참조)

- Fig. 11는 NaOH 50% 증량에 따른 발열상태를 나타낸 것으로 초기에는 동일한 시간에 많은 양이 적하되는 NaOH 50% 1 mol 증량한 것이 온도가 다소 떨어지나 어느 정도 적하 후 발열은 NaOH 50% 0.5 mol 증량한 것 보다 1 mol 증량한 것이 상대적으로 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 적하된 NaOH 양이 서서히 반응이 진행되면서 후에 발열이 진행된 것으로 추측되었다.

Table 9. Analysis Data with Variation of NaOH(50%) Mole Ratio

단위		에폭시당량	Hy-Cl	점도
		g/eq	%	cps at 50°C
NaOH(50%) 0.5 mol 증량	1 Batch	156.11	1.01	11,000
	2 Batch	156.34	0.98	11,000
	3 Batch	155.93	0.87	10,800
	4 Batch	157.57	0.93	11,200
NaOH(50%) 1 mol 증량	1 Batch	154.54	0.85	10,800
	2 Batch	155.45	0.79	10,100
	3 Batch	154.77	0.83	9,900
	4 Batch	153.08	0.72	9,600



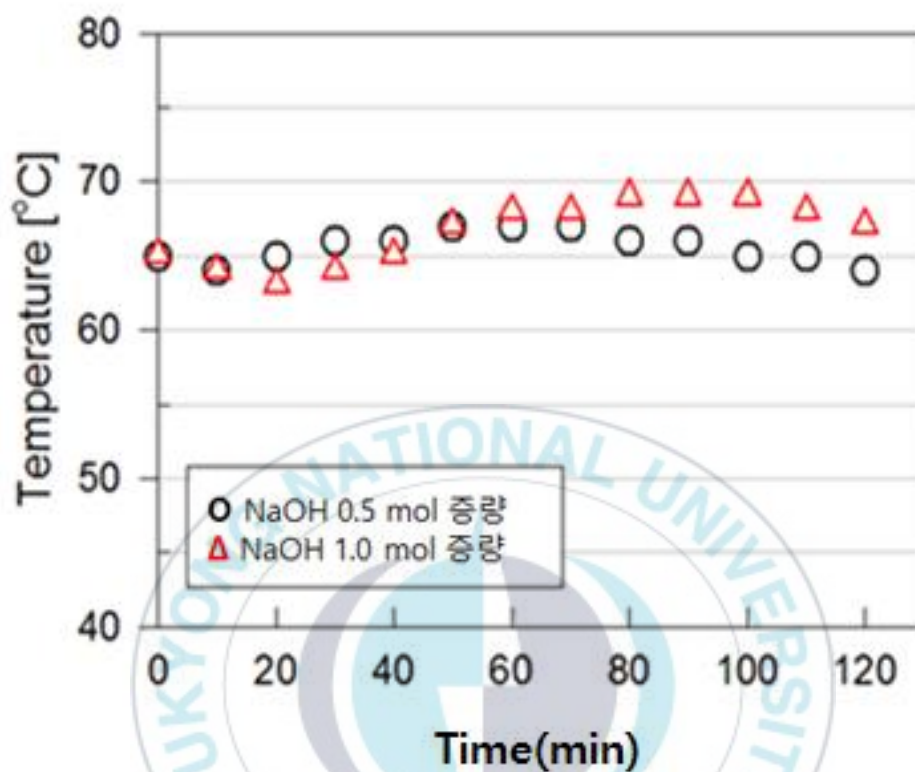


Fig. 11. The exothermic graph occurred during epoxidation with increasing NaOH 50% mol ratio.

4-2-4-3. NaOH 농도에 따른 반응성 확인

(1) 20% NaOH 농도의 반응성 확인

- 50% NaOH 농도를 발열량 제어와 생성되는 NaCl 염 제어를 위하여 20% 농도로 낮추어서 1mol 증량한 양으로 반응성을 확인하였다.

- Fig. 12를 보면 NaCl 염은 늘어난 물량으로 인하여 용해되어 육안으로 관찰이 되지 않을 정도였고 예상했던 대로 20%가 발열량이 적은 것은 Fig. 13에서 확인할 수 있었다. 분액 상태도 대체로 양호해 지지만 폐수양은 농도가 줄어들면서 늘어났다.

- 에폭시화 반응 결과는 50%와 차이 없이 양호한 결과를 보였다. (Table 10참조)

- NaOH 농도와 함량에 대한 결과는 전체 반응에서 큰 차이는 없으나 생성된 염의 처리와 폐수양에 따라서 결정되어야 할 것으로 보였다.



(a) NaOH 50%



(b) NaOH 20%

Fig. 12. The dissolution state of NaCl produced according to NaOH concentration.

Table 10. Analysis Data by Changing NaOH 50% to NaOH (20%)

		에폭시당량	Hy-Cl	점도
		g/eq	%	cps at 50°C
NaOH(20%) 1 mol 증량	1 Batch	153.00	0.77	9,800
	2 Batch	154.12	0.79	10,100
	3 Batch	153.99	0.81	9,600
	4 Batch	153.54	0.80	9,700



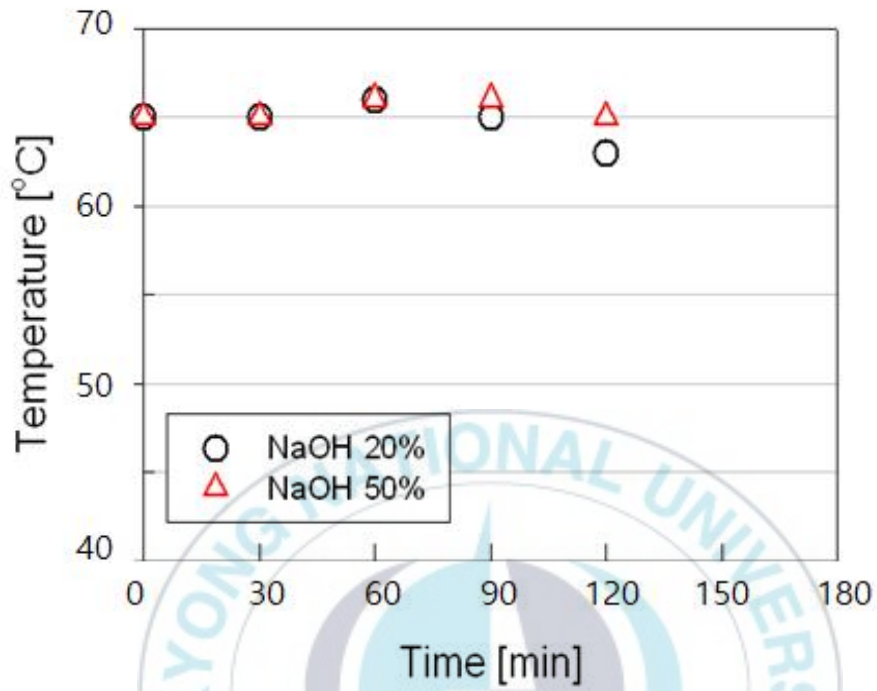


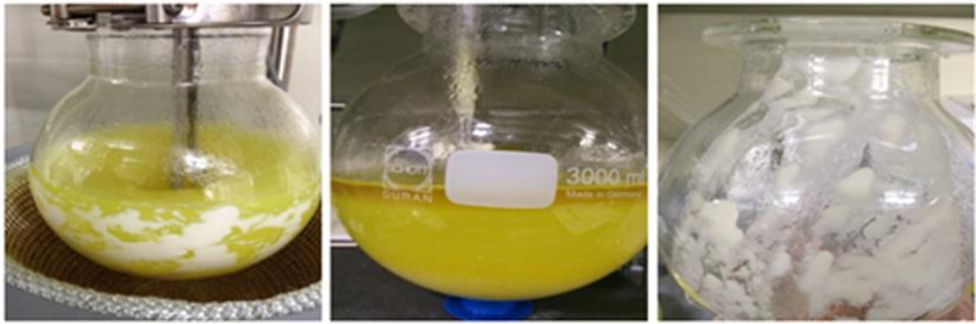
Fig. 13. The exothermic graph occurred during epoxidation with 50% NaOH and 20% NaOH.

4-2-4-4. 98% NaOH 농도에 따른 반응성 확인

- NaOH 농도별 물성을 확인하면서 NaOH도 수용액상이 아닌 고상 상태로 1 mol 증량한 양으로 투입하였을 때의 반응성을 수용액 상태와 비교하여 에폭시화 반응성 연구에 참조하고자 하였다.

- 그 결과 예상했던 대로 발열량이 많아지고(Fig. 13 참조) 생성된 NaCl 염이 적은 물량으로 인하여 반응기내에 적층되어 있으며 탈염 물량을 투입하여 수세한 후에도 잔류되어 남아 있는 것이 확인되었다. (Fig. 14 참조) 그러나 KOH 90%에 비하여 분액 중간층이 덜 생기는 것이 확인되었다.

- Table 11의 결과를 보면 에폭시화 반응 후 결과가 98% NaOH 사용한 것은 Hy-Cl은 다소 떨어졌으나 에폭시 당량은 다소 높게 나타났다. 이는 적은 물량에 의한 급격한 발열로(Fig. 15 참조) 에폭시가 고분자화된 것으로 추측되며 KOH 고상과 달리 중간층으로 빠져나 가지 않은 고분자 된 수지가 남아 있어서 당량이 높아진 것으로 보인다.



(a) NaOH 50%

(b) NaOH 98%

(c) (b)이송후 잔존염

Fig. 14. The state Comparison of NaCl produced by NaOH 50% and 90% NaOH.

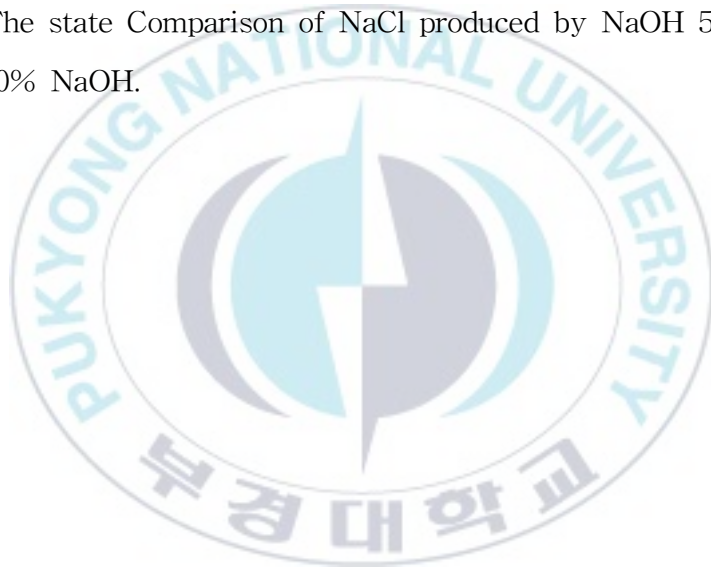


Table 11. Analysis Data by Changing NaOH 50% to NaOH (98%)

Bead

		에폭시당량	Hy-Cl	점도
단위		g/eq	%	cps at 50°C
NaOH(98%)	1 Batch	159.98	0.68	11,900
1 mol	2 Batch	160.24	0.72	12,400
증량	3 Batch	160.77	0.73	12,100



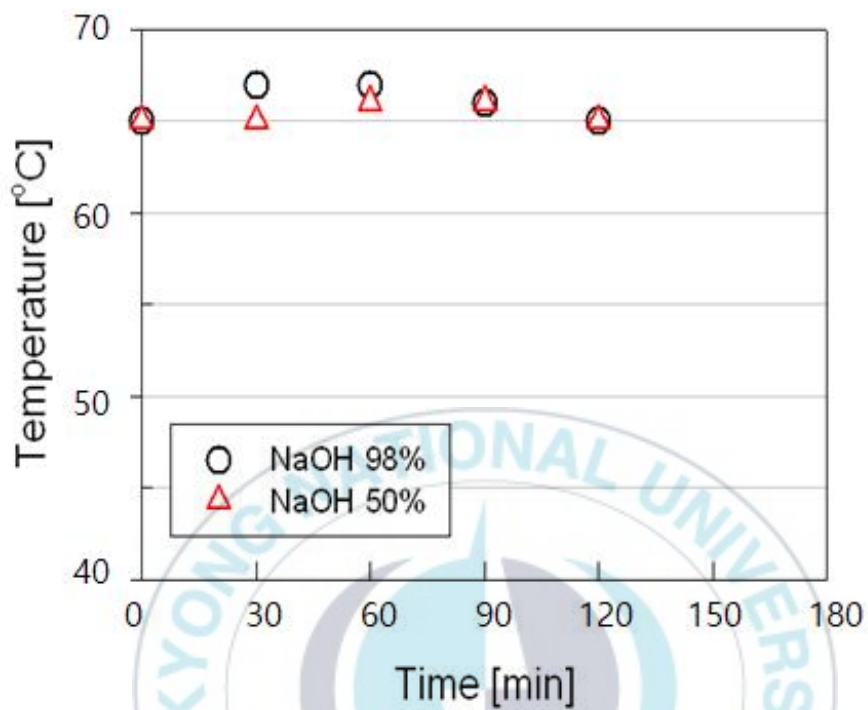


Fig. 15. The exothermic graph occurred during epoxidation with 50% NaOH and NaOH (98%) Bead

4-2-4-5. KOH 농도에 따른 반응성 확인

- 4-2-4-1항 실험에서에서 초기에 사용한 KOH 2 mol 수를 1.0 mol 로 줄이면서 그 양을 NaOH 50%로 대체한 실험을 진행한 결과 NaOH 50% 양을 늘리면서 기존 대비 에폭시 당량과 Hy-Cl이 감소할 뿐만 아니라 분액성도 개선되는 것을 확인하였다. 따라서 공정 중 사용되는 KOH 고상을 수용액으로 사용하여 고상반응에서의 문제점 인 고분자화를 최소화하고 분액성을 향상시키고자 하였다.

- 물량 증가에 따른 분액성 향상과 생성 KCl이 잘 씻겨 폐수층이 많아졌다. 반면에 수용액에 사용에 따른 농도 감소 때문인지 에폭시 화반응이 완전히 종료되지 않아 Hy-Cl과 에폭시 당량이 높아진 것을 확인할 수 있었다. 특히 20%의 경우 50% 대비 에폭시화 반응성이 상대적으로 더딘 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 KOH를 수용액으로 사용하고자 할 경우 반응시간을 늘리거나 과량의 KOH 사용이 필요할 것으로 보인다.

Table 12. Analysis Data by Changing KOH (90%) Bead to KOH (50%) and KOH (20%)

		에폭시당량	Hy-Cl	점도
단위		g/eq	%	cps at 50°C
KOH(90%)	1 Batch	159.00	1.21	12,400
	2 Batch	158.85	1.19	11,800
↓				
KOH(50%)	3 Batch	160.02	1.27	12,900
	4 Batch	159.33	1.15	12,000
KOH(90%)	1 Batch	168.55	1.53	15,200
	2 Batch	168.74	1.56	16,100
↓				
KOH(20%)	3 Batch	167.69	1.49	16,000
	4 Batch	169.02	1.52	16,800

4-2-4-6. 에폭시화 반응 종말점 분석

- 에폭시화 반응은 정해진 시간에 따라 진행된 결과 알카리 농도가 다르거나 용제의 조성상태와 반응기 상태에 따라서 발열이 달라지면서 최종 결과에서 에폭시화 정도가 차이가 나는 것을 확인할 수 있었다.

- 에폭시 반응이 완전히 종결되지 않은 시점에서 반응을 끝낼 경우 에폭시 당량이 높고 Hy-Cl이 높은 결과를 보였다. 이것은 후처리 공정에도 영향을 끼칠 수 있으므로 생산 공정의 안정화를 위하여 에폭시화 반응 종말점 분석법을 연구하였다.

- 습식법인 Hy-Cl 측정법이 가장 정확한 정량적 분석법이긴 하나 알카리 수세를 거쳐 분석을 진행해야 하므로 분석시간이 길어서 생산 효율성이 떨어졌다.

- 따라서 가장 간단히 분석을 진행할 수 있는 FT-IR로 종말점을 찾기 위하여 양품의 샘플과 불량 상태의 샘플의 IR을 모아서 분석한 결과 Hy-Cl상태의 hydroxyl기가 줄어들고 에폭시기가 생성되는 피크를 확인할 수 있었다. 이 방법으로 에폭시화 종말점 분석을 진행하기로 결정하였다.(Fig. 16참조)

• 주 에폭시 피크인 $750 - 880\text{cm}^{-1}$ 에서는 피크가 성장 중이어서 종말점으로 사용하기는 부적절하지만 Hy-Cl에 있는 hydroxyl기로 인한 $3,400\text{cm}^{-1}$ 대 피크는 불량샘플에서는 크게 나타났으며 정상 샘플에서는 줄어든 것이 확연히 구분되었다.

• 뿐만 아니라 에폭시환을 이루는 $2,998\text{cm}^{-1}$ 대의 CH_2 stretching 피크의 성장이 확연히 구분이 되고 이것이 지환족 피크인 $2,900\text{cm}^{-1}$ 대 피크 보다 성장한 것이 구분되었다.

• 따라서 -OH 기에 해당하는 ① Peak($3,400\text{cm}^{-1}$)가 시간이 지남에 따라 ③ Peak ($1,597.5\text{cm}^{-1}$)보다 작아지며, ② ($2,983.5\text{cm}^{-1}$)가

③ Peak ($1,597.5\text{ cm}^{-1}$) 보다 커지는 시점을 반응 종말점으로 결정하였다.



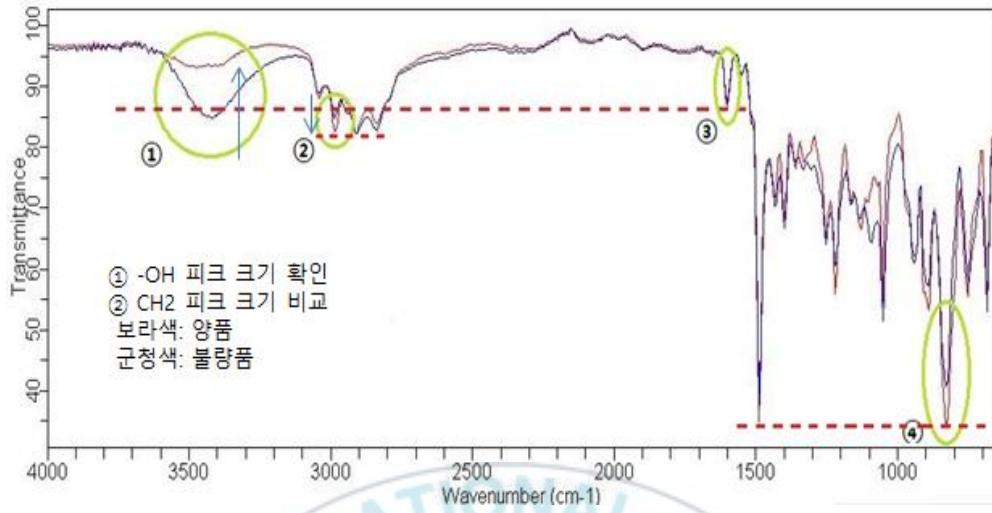


Fig. 16. The comparison of FT-IR spectra for good and defective products after epoxidation.

- 종말점 분석법을 적용하여 3번의 합성을 진행하였다. Table 13의 결과에 따르면 종말점을 확인 후 반응을 종료하였더니 Hy-Cl이 낮게 일정한 결과를 나타내는 것을 확인할 수가 있었다. 이것은 분액단계에서 중간층이 없이 깨끗이 분액이 되는 후 공정 개선 효과도 함께 나타내었다.



Table 13. Synthesis Results Before and After Endpoint of Epoxidation

구분	FT-IR Peak (1,597.5)	에폭시당 량	Hy-Cl	점도	
단위	HR	g/eq	%	cps at 50℃	
종말점 확인 전	1 Batch	20	155.34	0.87	9,800
	2 Batch	20.5	163.42	1.38	14,300
	3 Batch	20	154.16	0.83	10,400
종말점 확인 후	1 Batch	20	153.71	0.66	9,400
	2 Batch	20	153.26	0.61	9,600
	3 Batch	20	152.84	0.58	9,100

4-2-4-7. 에폭시화 반응 조건 결과

- 에폭시화 반응 종말점은 FT-IR로 hydroxyl 피크 감소와 에폭시환 피크의 성장을 비교하여 결정하였다.
- 에폭시화 반응 조건은 발열 제어와 투입 안정성을 위하여 90 % KOH양을 줄이는 방향으로 진행하였으며 그 줄인 양 만큼을 NaOH 50 % 수용액으로 늘려서 반응시킴으로서 분액 중간물이 줄어들면서 분액 개선이 이루어지는 것을 확인하였다.
- KOH를 수용액으로 바꾸는 시험은 결과가 안정적이지 않아서 좀 더 실험이 필요해 보인다.
- 종말점 분석법을 적용하여 합성한 것은 하지 않은 것에 비하여 Hy-Cl이 큰 폭으로 낮아졌을 뿐만 아니라 에폭시 당량도 낮아지면서 대체로 안정적인 결과를 얻었다.
- 후처리 공정에서는 분액속도가 늦어 합성공정에 의한 개선외로 세정 공정에 대한 연구가 좀 더 필요해 보인다.

4-3. 후처리 공정 개발

4-3-1. 탈염 수세 공정의 확립

- 에폭시화 반응 조건은 강알카리를 사용하는 반응으로 물과 용제에 녹아 있는 결과물인 에폭시 수지와 NaCl, KCl 염이 혼합되어 있는 상태로 반응이 종료된다. 이때 수지 성분을 분리하기 위하여서는 물층을 분리해 내고 수지 내에 섞여있는 염과 불순물의 제거가 중요하다. 이때를 세부적으로는 탈염 단계라고 하고 1차 NaOH과 2차 KOH 반응 후 1,2차로 나누어서 진행되어진다.

- 1차는 반응이 완전 에폭시 반응 중간 과정에서 탈염하는 단계로 과량의 ECH하에서 생성된 염만 분리하고 ECH를 제거하는 단계로 분액이 수월이 진행된다. 여기서는 에폭시 반응이 완전 종결한 후 처리과정에서 분액성을 개선하기 위한 실험을 진행하였다.

- 일차적으로 염과 불순이 포함된 물을 제거하기 위하여서는 유기용액 층과의 비율을 맞추어서 물층과 유기층이 잘 분리되도록 수지와 용제간의 농도를 맞추어 주어야 한다.

- 물층이 유기 용제층과 완전히 분리되어 용액층에는 물이 최소화될 수 있도록 분액을 진행해야 한다.

- 분액 후 수지 내에 남아 있을 수 있는 알카리와 염을 제거하기 위하여 여러번 물로 씻은 후 물 층을 제거하는 방법으로 수세를 진행하며 잔류 알카리가 없게 하기 위하여 중화 공정도 필요하다. 이때 수지의 손실이 없도록 진행하는 것이 아주 중요하다.

4-3-2. 후처리 공정 실험

4-3-2-1. 탈염 물량 증량에 관한 실험

- ECH 부가 반응 종말점을 확인한 후 에폭시화 반응을 NaOH 50% 양을 늘려서 진행하고 에폭시화 반응 종말점도 확인하여 반응을 종료한 것은 후처리 공정에서 분액성이 상당히 개선된 것을 확인할 수 있었다.

- 하지만 합성량이 증량되면 분액성이 저조한 것이 자주 나타나며 분액 속도가 늦고 분액 층이 뚜렷하지 않으면 애매한 중간층을 모두 분리하여 폐수로 구분하여 버리다 보니 수율이 적어지고 생산 공정이 길어질 수가 있다. 이를 개선하기 위하여 수지 내 염과 불순물을 제거하기 위한 물량(탈염 물량)을 기존대비 물량을 1.2배와 1.5배 늘려서 분액 상태를 확인하였다.

- Fig. 15를 보면 1.5 배 늘린 것이 1.2 배 늘린 것에 비하여 양호한 결과를 보이는 것을 알 수 있다.

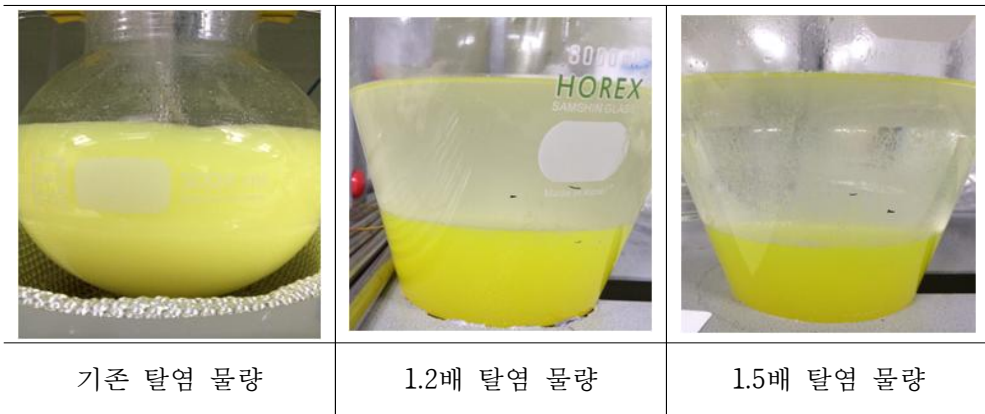
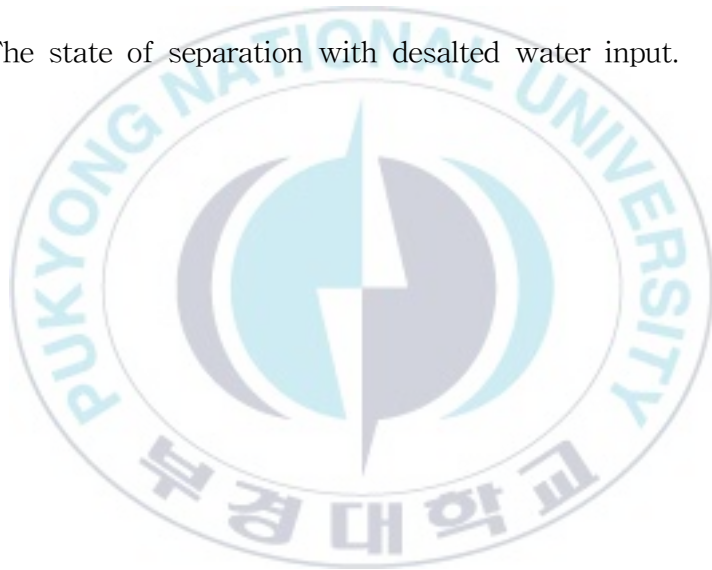


Fig. 17. The state of separation with desalted water input.



4-3-2-2. 온도에 의한 후처리 공정 개선

- 물속에 있는 염과 불순물 제거를 잘하기 위해서는 물량도 중요하지만 온도를 올리면 용해도와 비중 차이로 인한 분액상태가 양호해진다.
- 즉 혼합물의 온도를 약간 올려서 염은 물에 잘 녹게 하고 수지성분은 용제에 잘 녹게하여 분액성을 향상시킨다. 이때 온도를 올리기 위하여 반응기 외부에서 직접 가열하면 생성물인 에폭시의 겔화 요인이 될 수 있다.
- 이를 개선하기 위하여 간접적으로 온도를 올릴 수 있도록 40 ~ 50℃ 수세수를 투입하여 직접 가열에 의한 위험성을 배제하고 분액을 향상시킬 수 있도록 실험하였다.
- 그 결과 탈식염이 깔끔하게 진행되어 분액성이 상당히 개선되는 확인하였다.

4-3-2-3. 중화공정

- 수지내 소량 남아있는 알칼리를 중화하기 위하여 acetic acid를 pH가 약산성(pH 6.5 ~ 5.5)일 때까지 조금씩 더하여 진행하였다. 특이사항이 없어서 기존 에폭시 공정대로 진행하였다.

4-3-2-4. 후처리 공정 실험 결과

- 후처리 공정의 효율성을 위해서는 탈염 물량을 늘리는 방법과 이때 온도를 올리는 두 가지 방법이 모두 양호한 결과를 보였다.
- 따라서 후처리 공정 향상을 위해서는 위의 두 방법을 각각 또는 동시에 적용할 수 있을 것으로 보이며 생산 효율성과 경제성을

고려한 선택이 필요해 보인다.

- 합성된 수지 내 생성된 염과 불순물 제거를 위한 수세 공정과 알카리를 없애기 위한 중화 공정을 거친 물 층과 분리된 용액 상태의 결과물에서 수지를 분리해 내기위하여서는 과량의 용제를 회수하는 공정이 필요하다.

- 과량의 ECH와 초기에 포함된 촉매용 용제의 회수는 1차 에폭시화 반응 후 이루어지며 이때는 에폭시화가 진행되고 있는 과정이므로 회수 과정에서는 에폭시끼리의 반응은 거의 진행되지 않는다. 이 공정은 중간 과정이므로 회수를 full로 진행하지 않으므로 여기서는 에폭시화를 완결하고 후처리 공정을 진행한 후의 회수에 관한 공정효율성을 실험하였다.

- 회수는 용제의 비점과 수지 상태를 고려한 온도 설정과 고진공 상태로 유지할 수 있는 반응기 조건이 중요하다.

- 특히 TEDCM의 경우 미 반응 아민의 활성화 수소가 잔류되어 있을 경우 회수 과정에서 경화가 진행되어 겔화가 될 수 있으므로 이를 고려한 회수 조건 개발이 필요하다.

4-3-2-5. 회수 온도에 따른 물성 평가

- 회수 온도에 따라서 회수된 결과물의 상태를 확인하였다.

- 2차 반응에서 사용한 용제는 비점은 110 ~ 120℃ 로 이 온도 이상의 일정 온도에서 회수물이 나오지 않을 때까지 온도별로 상압에서 실험을 진행하였다.





- Table 15에 나타난 결과를 보면 120℃ 회수의 경우 색상에는 영향이 없으나, 회수가 완전하지 못해 에폭시 고형분이 낮았으며

130℃ 부터는 수지 색상이 갈변하는 현상을 보이고 온도가 상승할수록 에폭시 당량이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 상압에서는 온도가 높아도 용제 회수가 불충분하며 고온으로 인한 수지내부 반응이 진행되는 것으로 추측된다.

- 색상에 영향을 주지 않고 수지의 고형분을 높이기 위해서는 온도가 120℃ 이하에서 고진공으로 회수하는 것이 적절한 조건으로 보인다.



Table 14. Analysis Data with Solvent Distillation Temperature

	120℃	130℃	140℃	150℃
당량 (g/eq)	153.4	154.7	160.5	178.2
수지 고형분 (%)	88.9	90.3	92.3	94.6
색상	 형광	 미세갈변	 갈변	 갈변



4-3-2-6. 회수 시간에 따른 물성 평가

- 수지의 색상이 회수 온도에 따라서 변하는 것을 확인하였으며 회수온도별 노출시간에 따른 수지 변색 여부를 시간별로 확인하였다.
- Table 15에 나타난 결과를 보면 120 °C 온도에서도 장시간에 걸쳐서는 변색하는 것이 확인이 되었으며 고온으로 갈수록 열변하는 시간이 짧아지는 것을 확인하였다.
- 용제 회수율을 높이기 위해서는 고진공 상태를 유지하면서 회수를 진행하는 것이 회수 시간을 최대한 단축시켜 수지 변색을 막고 수지 내 반응을 낮출 수 있을 것으로 보인다.

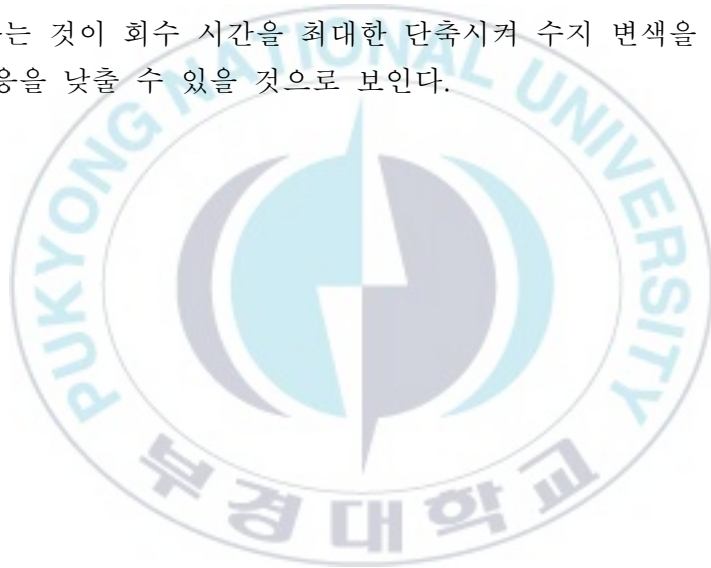


Table 15. Color Change Time of TEDCM with Temperature

	120℃	130℃	140℃	150℃
변색까지의 노출시간 (Hrs)	10	3	1	0.5



4-3-2-7. 감압 회수시간에 따른 물성 평가

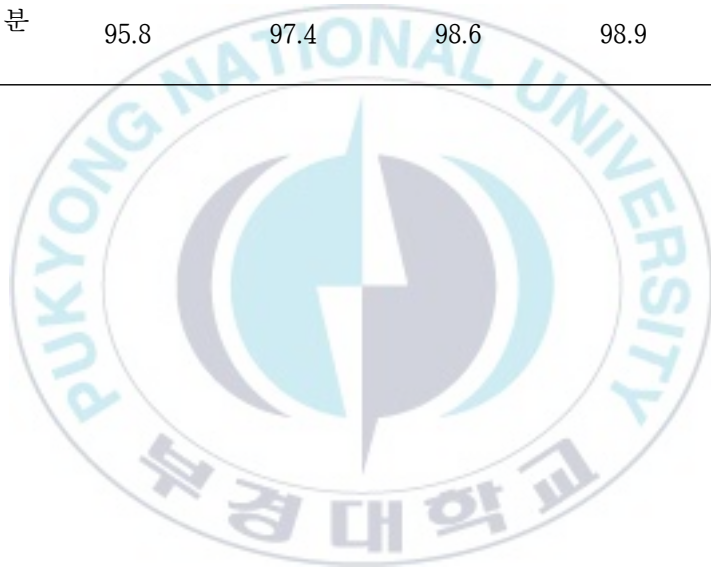
- 색상 변화와 수지 겔화를 방지할 수 있는 회수 온도 120℃에서 용제가 더 이상 나오지 않는 시점을 기준으로 시간별로 진공상태를 유지하면서 결과물의 물성 변화를 확인하였다.

- 그 결과 감압을 진행하면서 고형분의 상태는 높아졌으며 에폭시 당량에는 큰 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. 용제가 거의 다 나온 시점에서 감압 상태를 3시간 이상 유지하면 원하는 고형분까지 용제가 회수되며 그 시간을 연장하게 되면 에폭시 당량이 약간 상승하는 것을 확인할 수 있었다.

- 합성량을 증량하고 감압 효율이 우수한 반응기에서는 용제 회수 시간이 99 % 이상의 고형분 확보까지 도달하는 시간이 짧아졌다. 용제가 더 이상 나오지 않는 시점에서 2 ~ 3시간 정도 고진공을 유지하면 회수를 마무리 할 수 있을 것으로 보였다. 하지만 회수 시간이 그 이상으로 길어지면 에폭시 당량이 상승하는 것은 적은 양에 비해 상대적으로 빨라서 합성량을 증가시킬 경우 짧은 시간에 효율적으로 용제를 회수할 수 있는 방법을 확인해야 할 것으로 보인다. Table 16은 감압 회수시간에 따른 결과물의 물성결과를 나타내었다.

Table 16. Change of Analysis Result for TEDCM with Vacuum Distillation Time

	1 시간	2 시간	3 시간	4 시간	5 시간
당량 (g/eq)	153.74	153.68	153.8	154.2	155.72
수지 고형분 (%)	95.8	97.4	98.6	98.9	99.1



4-4. 다관능기 에폭시 합성결과

- 최종 합성된 TEDCM 에폭시의 최종 합성결과를 나타내었다. 최종 합성된 결과물의 FT-IR 거 살펴보면 $2,994.3\text{cm}^{-1}$ 대의 에폭시 환에 있는 CH_2 stretching 피크와 에폭시기의 891.5cm^{-1} 의 asym ring defvibration과 829.7cm^{-1} 의 sym ring def vibration 피크를 확인하였다. 그리고 에폭시화 전단계 관능기인 $-\text{OH}$ 기에 해당하는 Peak ($3,400\text{ cm}^{-1}$)가 거의 없는 것을 확인할 수 가 있다. (Fig. 18 참조).
- 합성된 TEDCM 에폭시 수지로서의 기본 물성은 Table 17과 같다. 일반적인 예상 물성치 범위와 합성에서 양호한 합성물의 평균치를 물성치를 구분하여 나타내었다.
- 합성된 TEDCM은 기본적인 물성이 알려져 있지 않으므로 그것의 기본적인 물리적 특성을 분석 전문기관에 의뢰하여 확인하였다. 그 결과를 Table 18에 나타내었다.

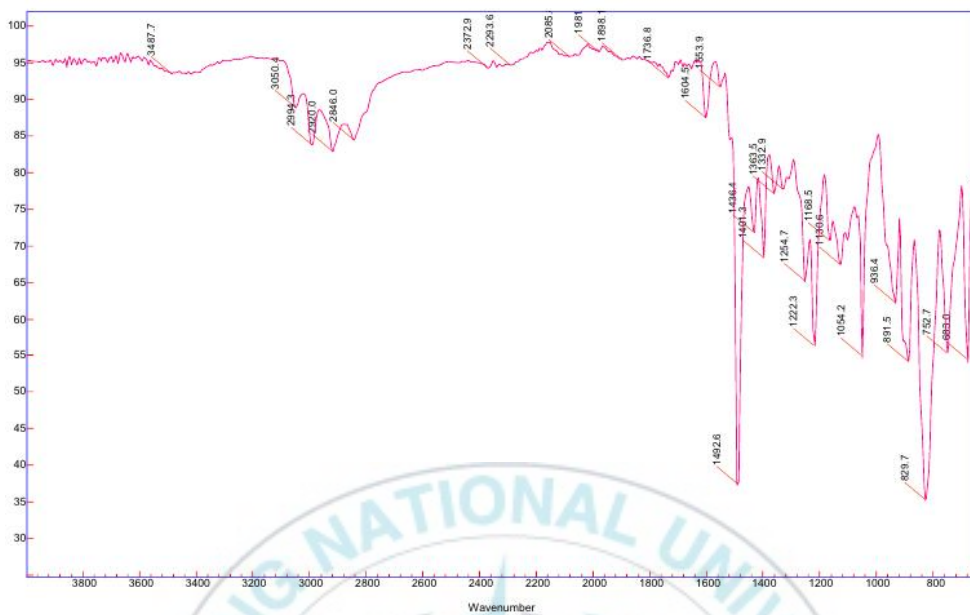


Fig. 18. FT-IR spectrum of synthesized TECDM

Table 17. Analysis Data of Final TEDCM (1)

물성	단 위	물성치 범위	평균 물성
1. 점도	Cps(50℃)	12500 Max	11,260
2. 에폭시당량 ¹	E.E.W	140 ~160	155.06
3. Hy-CL ²	%	1.2 Max.	0.352
4. 고형분 ³	%(130℃,50 min)	99 Min.	99.102
5. 용제 함량	%	1.0 Max	ND*
6. 수분함량	%	0.12 Max	0.053

1. 에폭시 당량 (EEW) : Epoxy equivalent weight * . N.D :not detected
 2. Hy-Cl : Hydrolysed chloride
 3. 고형분 : 불휘발성 수지 성분

Table 18. Analysis Data of Final TEDCM (2)

구분	결과	조건
융점	측정되지 않음	-측정범위 -160 ~ 50 °C
Tg	-13°C	
비점	측정되지 않음	-상압, at 101.3 kPa)
증기압	1.7×10 ⁻³ mmHg, 2.2×10 ⁻¹ Pa	-at 20°C
	2.2×10 ⁻³ mmHg, 2.9×10 ⁻¹ Pa	-at 25°C
수용해도	16 mg/L	-at 30 ± 0.5 °C
겉보기 밀도	1.294 kg/m ³	-at 25°C
인화점	206°C	

제 5장 결 론

1) ECH 부가 공정

- 90 °C에서 촉매 D 2mol을 사용하여 개발 초기 대비 반응시간이 약 40 % 가량 단축되었다.

- 이것의 종말점을 FT-IR로 확인한 후 반응을 종료하여 합성과정에서의 불량률을 줄일 수 있었다.

2) 에폭시화 반응

- 발열 제어와 투입 안정성을 위하여 90 % KOH양을 줄이고 그 줄인 양 만큼을 NaOH 50 % 사용량을 늘려서 에폭시 당량은 낮아지고 Hy-Cl은 감소시켰다.

- 이것의 종말점을 FT-IR로 확인하여 반응을 종료하여 물성을 안정화시켰다.

3) 후처리 공정 개선

- 생성된 염을 제거하고 불순물을 없애기 위한 수세공정에서 기존대비 물량을 늘린 것이 분액 상태가 양호하였으며 특히 1.5배가 가장 양호한 결과를 보였다.

- 분액시 수세수 온도를 40 ~ 50°C로 높여서 투입하면 직접 가열에 의한 위험성을 줄이고 분액성을 향상 시킬 수 있었다.

- 실험에서는 위의 두 가지 방법을 후처리 공정을 진행하였으며 온수를 이용한 가열을 실시하면 직접가열이라도 접촉 온도가 낮아 겔화 문제를 해결할 수 있으므로 탈식염 공정에서의 온도 높이는 공정을 진행하기로 하였다.

4) 회수 공정 개발

- 회수 조건은 120℃에서 고 진공 상태로 용제를 회수하며 이때 용제가 더 이상 나오지 않는 시점에서 3시간 이내에 회수를 마무리하여야 변색을 막고 용제를 최대한 회수 할 수 있었다.

- 생산량이 늘면 회수시간이 늘어나는 경향을 보이므로 회수 중의 변색과 에폭시 당량 상승 등의 문제를 막기 위하여 본 개발품을 대량 생산 공정에 적용할 경우에는 그에 맞는 공정개발이 필요해 보인다.

5) 합성결과

- 합성된 에폭시는 기본 화학구조를 FT-IR로 확인을 하였으며 그것의 기본적인 물성도 확인하였다.

앞에서 실험한 방법들로 합성시 촉매를 사용하여 ECH 부가 반응 시간을 줄일 수 있었고 FT-IR을 이용함으로써 반응의 Endpoint를 확인하여 합성시 불량을 대폭 줄일 수 있었다.

Reference

1. 김박윤, 에폭시 수지, 대광서림(2000).
2. Bauer, R. S. Epoxy Resin Chemistry, Advanced in Chemistry Series, No 114; American Chemical Society: Washington DC, 1979
3. Lee, H. and Neville, K., Handbook of epoxy of Epoxy resin, Mcgraw-Hill, New York(1967).
4. Ashida, T., Katoh, A., Honda, K. and Ochi, M., Journal of Applied Polymer Science, pp74, 2955(1999).
5. He's., Shi, K., Bai, J., Zhang, Z. Li, L., Du, Z. and Zhang, B., Polymer pp42, 9641(2001).
6. 이창훈, 실용 에폭시 핸드북(2009).
7. CKAn, “에폭시 수지의 화학, 합성과 응용”, Elastomer,31,130 (1996).
8. P. Musto, G. Ragosta, P. Russo, and L. Mascia, Makromol. Chem. Phys., 18,202(2001).
9. SJ Park and JS Jin - Journal of applied polymer science,2001.
10. Epoxy Molding Compound의 경화거동에 관한 연구 Polymer (Korea) Vol. 24, No. 6, pp837-844(2000).
11. CKAn, “에폭시 수지의 화학, 합성과 응용”, Elastomer, 31, 130 (1996).
12. 풍력 블레이드를 위한 CNT 코팅 유리섬유의 적용성에 대한 비교 연구 Composites research = 복합재료 v.29 no.6 ,pp. 336 - 341, 2016, 2288-2103

감사의 글

2002년도에 학사를 졸업하고 12년만에 다시 학교를 찾게 되었을 때 모든 것들이 낯설었습니다. 그런데 교수님을 만나고 나서 옛날의 저로 돌아가는 착각을 하였습니다. 회사를 다니면서 대학원을 다닌다는 것은 상상도 못했던 일인데 그 일을 해내게 되었습니다. 지도교수님 박찬영 교수님의 지속적인 관심과 지도로 제가 졸업을 할 수 있게 되어 감사합니다. 그리고 지도교수님만큼 신경을 써주신 이원기 교수님, 논문 작성에 많은 가르치심을 주신 이봉 교수님 감사합니다.

20년전 학교 생활을 할 때 많은 가르치심을 주신 박상보 교수님, 지금은 은퇴를 하신 민성기 교수님, 지금은 공업화학과에 계신 박성수 교수님께도 감사에 말을 전하고 싶습니다.

논문 작성에 많은 도움을 주신 정신혜 연구 소장님 그리고 먼저 졸업을 한 이석연 상무님, 신동화에게도 감사에 말을 전합니다. 같은 연구소에 일하면서 많은 도움을 줬던 정우선, 이상화, 김상민, 정연수, 송제근, 정유리, 김민정에게도 감사에 말을 전합니다. 일을 하면서 학교를 보내주신 임종일 사장님 감사합니다. 대학원을 다닐 때 옆에서 같이 일을 했던 권진영에게 고맙다고 하고 싶네요 일을 하면서 다 끝내지 못하면 일을 부탁하고 학교를 가야했었는데.

지금 옆에서 같이 살고 있는 와이프 현순이에게도 고맙다고 하고 싶네요.

17년전 학사를 졸업할 때 하지 못했던 말을 이제야 합니다. 아버지, 어머니 감사합니다. 그리고 사랑합니다.

제가 무사히 졸업을 하게 도움을 주신 모든 분들께 감사에 말을 전하고 싶습니다.