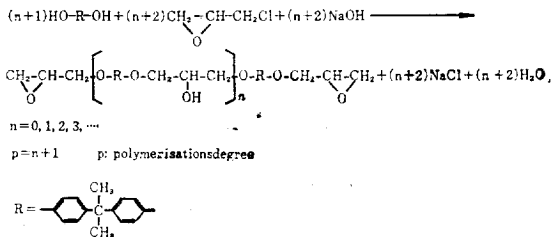


Epoxy 수지의 Characterization

李 德 媛

Epoxy 수지는 비교적 저분자량의 물질로서 (450~4000) polymer chain에 2개 이상의 Epoxygroupe이 존재하며 실제 가장 많이 사용되는 이수지의 종류로서는 Bisphenol A와 Epichlorhydrin을 alkali 하에서 반응시킨것이며 간단히 반응식을 쓰면 아래와 같다.



실제 사용면에 있어서는 위의 Hydroxy 혹은 Epoxy-groupe을 acidanhydrid나 polyamin 혹은 polyamid 등으로 crosslinking 시킴으로서 우수한 Duroplastic으로 알려져 있다. 이 crosslinking-reaction은 일종에 polyaddition reaction으로서 가교시 저분자량의 물질이 생성되지 않고 특히 shrink가 적어 여러가지 form의 casting에 이상적이며 높은 adhesion과 cohesion의 성질로 경금속의 접착이라던가 도로, 건축자재와의 혼합등 용도는 헤아릴수 없이 많이 있다.

이와같이 이수지 응용과 용도면에서는 수많은 문헌과 patent 등이 있는 반면 이 수지 자체 즉 crosslinking 되기전 polycondensate에 관하여서는 연구가 극히 적다.

Sebori¹는 Epoxy수지를 1R로서 interpretation 하였고 Heitz²는 GPC(gelpermeationchromatography)로서 Epoxy 수지의 homologseries를 분류

하였고 Miles와 Spell³은 GPC와 TLC(thinlayer chromatography)로서 homologseries를 분류하였다.

그러나 이 연구들은 Epoxy 수지의 Characterisation 연구에 충분한 information을 줄 수가 없으며 그 연구 결과 역시 양호하지 못하였다.

그러므로 본보고서는 Epoxy 수지에 관하여 그동안 본인이 연구하였고 이미 그 결과를 문헌에 발표한것을 다음과 같은 순서로 간단히 추려보았다.

- 1) Epoxy 수지의 Chromatographic Separation:
 - a) TLC
 - b) GPC
- 2) Preparativ GPC와 Oligomer Characterisation.
 - a) Preparativ GPC
 - b) Oligomer Characterisation
- 3) Oligomer 정량
 - a) theoretical Molecular weight distribution. (MWD)
 - b) GPC를 이용하여 MWD 측정
 - c) 결과
- 4) Epoxy 수지의 by-product에 관하여

1) Epoxy 수지의 Chromatographic Separation

앞에 식(1)에서 보는것과 같은 Epoxy 수지는 polymerisationsdegree가 1~15정도되는 low molecular weight의 물질 즉 oligomer의 혼합체이다. 그러므로 이 수지의 characterisation에 관한 연구는 이 oligomer의 연구이며 이에 우선적인 중요한 문제는 이 oligomer들의 separation. 이므로 이것을 위하여 다음 두 방법을 사용하였다.

a) Thinlayer Chromatography (TLC)

TLC를 사용하여 이 oligomer를 분류한 실험은³ 있으나 그 Separation 결과는 양호치 못하다. 그러므로 이 Separation을 위하여 많은 Solvent-system을 시험한 결과 가장 양호한 것은 아래 그림(1)과 같은 것으로 2회에 걸친 developing으로 Separation 결과는 polymerizationsdegree 1~9까지 가능했다.

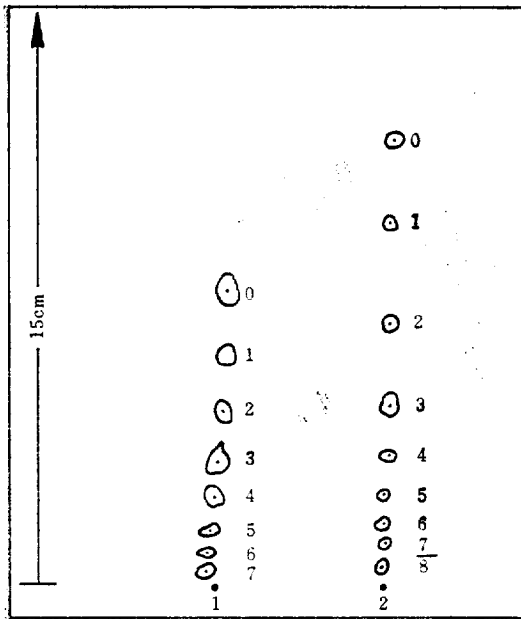


Abb. 1 Dünnschichtchromatogramm eines ungehärteten Epoxidharzes aus Bisphenol A und Epichlorhydrin auf Kieselgel GF₂₅₄ mit Kammersättigung. Laufmittel: Benzol/Essigester/Chloroform/Äther (60ml+15ml+10ml+15ml). Nachweis: UV-Licht und Anisaldehyd-Schwefelsäure. Beschriftung: Nr. 1 Einfachentwicklung, Nr. 2 Zweifachentwicklung. Die Zahlen an den Flecken bedeuten in Formel(1).

b) Gelpermeation Chromatography (GPC)

여러 문헌에^{2,3} polystyrolgel을 사용하여 이 oligomerhomologues를 분류하였으나 그 결과는 양호하지 못하여 특별히 제조된 즉 molecular-weight permeability limit가 4000에 해당하는 Me-

rckogel (Vinylacetate와 Butandiol (1,4)-Divinyläther의 Copolymer) OR6000*를 사용하여 이 oligomer를 다음 그림(2)와 같이 분류하였다.

Column : 1.45cm×184cm

Flowrate : 16.8ml/h

Eluent : THF

Detection : LKB-Uvicord, wavelength : 278mm

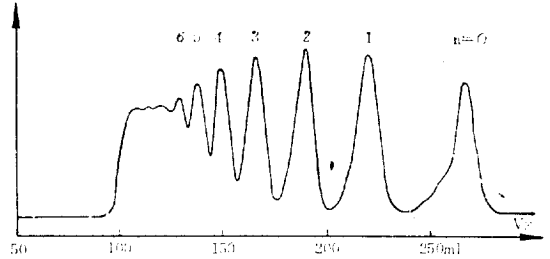


Abb. 2. Gelchromatogramm eines Epoxidharzes aus Bisphenol A und Epichlorhydrin (Merckogel® OR 6000, THF als Elutionsmittel) Probemenge: 11.4mg.

* E. Merck, Darmstadt, Deutschland

Particles size 270~260 mesh ASTM (0.02~0.075mm)
Swelling volume in THF 7.3ml/g

2) Preparativ GPC와 Oligomer characterization.⁴

a) Preparativ GPC

Epoxy 수지는 앞에서 이야기 하였듯이 low molecular weight material 즉 oligomer의 mixture인 것으로 이 수지의 characterisation은 즉 Oligomer의 characterization인 것이다. 이것에 가장 급선적이며 어려운 과제는 이 물질을 불순물없이 즉 불순물이 없다는 말은 neighborfraction이 섞이지 않은 순수한 fraction을 얻는 것이다.

여기에는 여러가지 방법과 연구가 알려져 있으나 모두 시간과 경비가 많이드는 방법으로 예를들어 GPC column수를⁵ 늘인다던가 혹은 recycling⁶시키는 방법등이 알려져 있으나 전자는 gel material이 비싼관계라던가 여러가지 column수가 많음에 따른 techniques의 어려움이 있으며 후자는 elutionsolution을 recycling시키는

방법으로 recycling 도중에 서로 separation 된 oligomer 들이 섞여지는 등 여러가지 어려움이 있다.

본연구는 위와같은 단점을 피하면서 많은양을 간단한 techniques 로서 분류하는 방법을 시도하였다. 즉 간단히 결과만 말한다면 GPC의 Detection 이 UV-lamp 를 사용하는 것으로 Epoxy 수지의 UV-spektr en 을 관찰한 결과 254nm 에서 absorptionminimum 과 278nm 에서 absorption maximum 이 있다. 그러므로 preparativ GPC의 경우에 이 detectorsystem 을 278nm 에서 254nm 로 바꾸어 이 system 이 optimal separation condition 에 이르르면 훨씬 더 많은 양의 수지를 분류시킬수가 있다. 그 결과는 다음 그림 (3)에서 이 두 wave length 와 시료의 양을 비교한 GPC 그림을 볼수 있다. 이 실험결과 (b)는 (a)에 비하여 13배나 되는 많은 양을 비교적 좋은 resolution 으로 분류가 가능하다.

이러한 방법으로 preparativ GPC 를 neighbor-

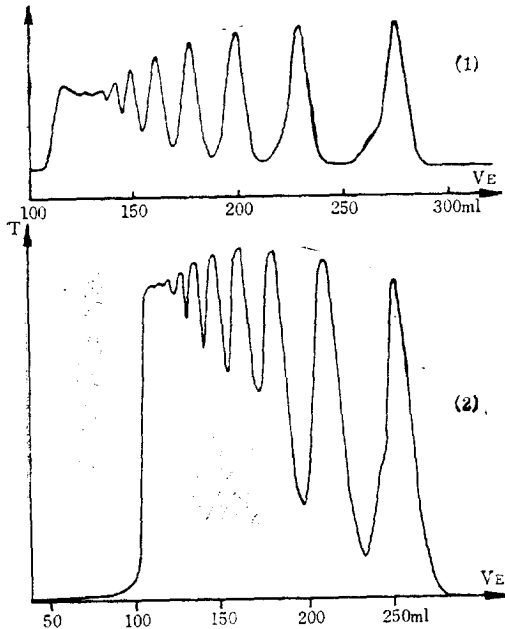


Abb. 3. Gelchromatogramme eines Epoxidharzes aus Bisphenol A und Epichlorhydrin an Merckogel® OR 6000 mit THF als Elutionsmittel. (1): Wellenlänge des Detektors: 278nm, Probenmenge: 11.5mg; (2): Wellenlänge des Detektors: 254nm. Probenmenge: 150mg.

fraction 이 없는 단일물질이 될때까지 preparativ GPC 를 수행하였으며 이렇게하여 얻은 각 fraction 은 다시 sensible 한 Detectorsystem (Wave length 278nm)으로 neighborfraction 의 여부를 시험하였다.

이렇게 하여 얻은 fraction 은 10^{-5} torr 의 진공으로 eluent 로 사용한 THF 는 완전히 제거되나 이 물질의 Oxidation-Product⁷는 제거되지 않아 이 fraction 을 Dioxan 에 녹여 H₂O 에 침전시킴으로서 (즉 Oxidation product 는 물에 잘 녹는다) 정제하였으며 이침전 방법은 1R의 Oxidation product peak⁷가 없을때까지 3~4 회에 걸쳐 반복

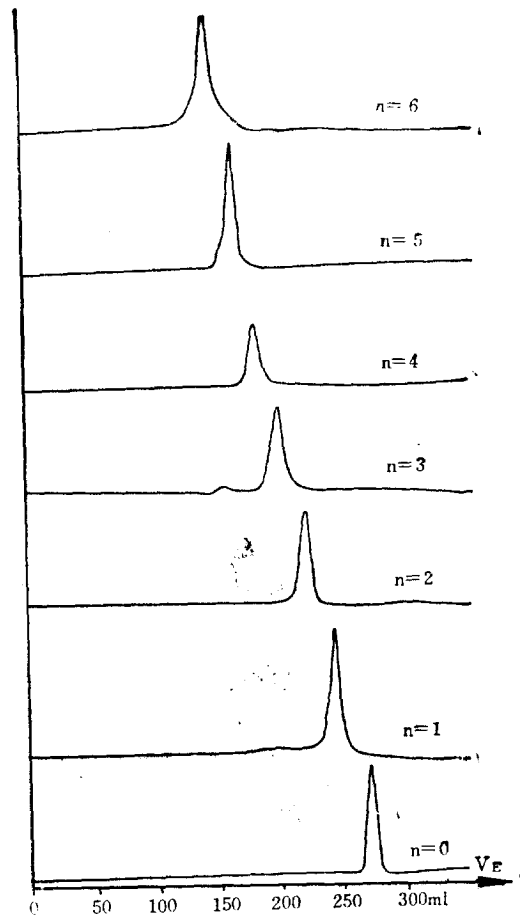


Abb. 4. Gelchromatogramme dergetrennten und gereinigten Fraktionen eines Epoxidharzes aus Bisphenol A und Epichlorhydrin an Merckogel® OR 6000 mit THF als Elutionsmittel. Wellenlänge des Detektors: 278nm.

하였고 그후 건조시켜 얻은 oligomer fraction의 GPC는 앞의 그림(4)에서 볼 수 있다.

b) Oligomer Characterization.

위와 같은 방법으로 얻은 pure oligomer는 elemental analysis와 spectroscopy로서 characterising 하였다. 그 spectroscopy의 실험결과를 간단히 쓰면 다음과 같다.

1) NMR

분류된 oligomer의 구조해명을 Nuclear magnetic Resonance Spectroscopy로서 하였고 이때 각각 Hydrogen peak는 다음 그림(5)과 같고

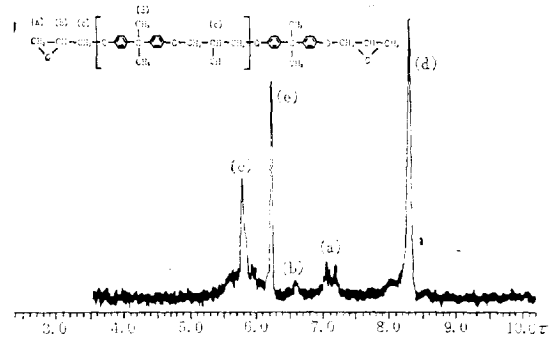


Abb. 5. Kernresonanzspektrum des Trimeren in CHCl_3 (bei einer Frequenz 100MHz; die angegebenen τ -Werte beziehen sich auf Tetramethylsilan ($\tau=10$)).

Table 1. Relative Flächenverhältnisse in den NMR-Spektren*

n	Polymerisationsgrad P	Methylprotonen $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ Ber.	Gef.	Methylenprotonen			
				$\text{-CH}_2\text{-O-Aryl}$ Ber.	Gef.	$\text{CH}_2\text{-CH-}$ Ber.	Gef.
0	1	6	6	4	4	4	4, 7
1	2	12	13,0	8	7,3	4	3, 7
2	3	18	19,2	12	12,5	4	4, 4
3	4	24	23,7	16	15,3	4	4, 4
4	5	30	30,7	20	19,7	4	4, 8
5	6	36	37,4	24	24,8	4	4, 4
6	7	42	42,2	28	26,9	4	5, 4

* Das Methinproton -CH-CH_2 wurde als interner Standard mit der relativen Fläche=2 benutzt.

그 결과를 표(1)에서 볼 수 있다. 이 표에서 보면 peak의 면적비는 이론치와 실험치가 거의 일치하며 이 결과로서 GPC에 나타나는 처음 p=1부터 p=7까지의 homologues series의 구조가 해명되었다.

a) UV-Spectroscopy

이 homologues들의 UV-spectroscopy에 관한 연구는 이들의 molarextinktions-coefficient(wavelength 278nm)를 측정하는 것이며 이 결과는 다음 표(2)와 같고 graph로 그리면 그림(6)과

같다.

즉 polymerizationsdegree와 malarextinktions-coefficient사이에는 비례하는(그림 6)관계가 있으며 식으로 표시하면 다음과 같다.

$$E_p = E_0 + n \cdot k$$

E_p : polymerisationsdegree p를 갖는 oligomer의 malarextinktionscoefficient ($p=n+1$)

E_0 : monomer ($p=1, n=0$)의 malarextinktionscoefficient

k : constant, 위직선의 기울기로서 측정이 가능함. $k=3472 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$

Table 2. Molare Extinktionskoeffizienten (bei 278nm in Chloroform) der Glieder der homologen Reihe des Epoxidharzes aus Bisphenol A und Epichlorhydrin.

Verbindung	Molekular- gewicht	n	Polymeri- sationsgrad (P)	ϵ (1/mol · cm)
C ₂₁ H ₂₄ O ₄	340	0	1	3,680
C ₃₉ H ₄₄ O ₇	624.6	1	2	7,080
C ₅₇ H ₆₄ O ₁₀	908.9	2	3	10,740
C ₇₅ H ₈₄ O ₁₃	1,193.2	3	4	14,190
C ₉₃ H ₁₀₄ O ₁₆	1,477.6	4	5	17,977
C ₁₁₁ H ₁₂₄ O ₁₉	1,761.9	5	6	20,346
C ₁₂₉ H ₁₄₄ O ₂₂	2,046.2	6	7	24,210

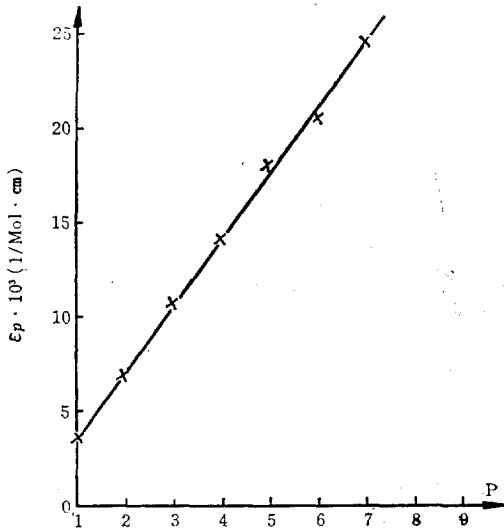


Abb. 6. Abhängigkeit zwischen Polymerisationsgrad und molarem Extinktionskoeffizienten (bei 278nm in Chloroform) für die homologe Reihe der Epoxidharze aus Bisphenol A und Epichlorhydrin.

그러므로 이 식의 중요성은 preparative GPC 로서 분류하여 얻을 수 없는 high oligomer의 molarextinktionscoefficient 도 위의 식을 이용하여 계산해 낼 수 있다.

3) GPC calibration curve.

GPC 에서 일반적으로 Molecularweight(M)와 Elutionvolum(V_E)와의 사이에는 다음과 같은 실

협식이 성립한다.

$$\log M = A - B V_E$$

$$A, B = \text{constant}$$

Epoxy 수지의 homologuesseries 의 구조가 위의 elemental analysis, NMR, UV 등의 실험으로 규명되어 이들의 molecularweight 를 알수있으며 이에 따른 elutionsvolume 과의 관계를 그림으로 그려보면 아래 그림 (7)과 같다. 즉 서로다른 두 개의 기울기로된 직선으로 되어있고 그 constant 는 아래와 같다. 이러한 현상은 다른 GPC 에서도 볼 수가 있었다⁸.

$$A_1 = 4.04$$

$$A_2 = 4.45$$

$$B_1 = 0.0054$$

$$B_2 = 0.008$$

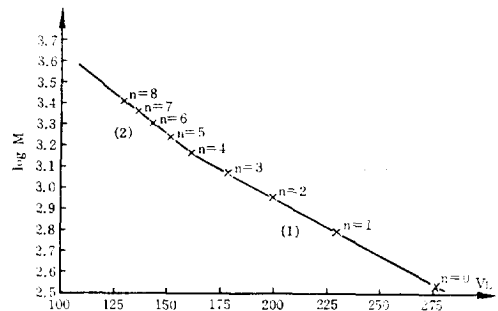


Abb. 7. Abhängigkeit zwischen dem logarithmischen Moleculargewicht und dem Elutionsvolumen für Oligomere aus Bisphenol A und Epichlorhydrin

3) Oligomer의 정량

이미 앞에서 이야기한 바와같이 Epoxy 수지의 분자량은 450~4000에 해당하는 저분자량을 갖은 oligomer의 혼합체이며 이 Chapter 3에서는 이 oligomer의 정량방법에 관하여 보고하고자 한다.

다른 어느 polycondensation reaction과 마찬가지로 Epoxy 수지의 분자량은 constant reaction condition 하에서 reaction partner의 molratio에 따라 (즉 Bisphenol A와 Epichlorhydrin의 비) 변한다.

P. Flory⁹가 유도한 polycondensation의 molecular weight distribution에 관한 식을 기초로 하여 Epoxy 수지의 Bisphenol A와 Epichlorhydrin의 Molratio와 extent of reaction factor (Umsatz)에 따른 분자량(\bar{M}_n)의 변화를 계산하였고 이 theoretical molecular weight distribution을 GPC를 사용하여 얻은 실험치와 비교하였다.

a) Epoxy 수지의 이론적인 Molecular weight distribution

P. Flory⁹의 polykondensat에 대한 molecular weight distribution에 관한 식을 기본으로하여 Epoxy 수지의 경우에 맞게 변형한¹⁰ 식은 다음과 같다.

$$m_p' = \frac{(1+2P)p^{2P} \cdot r^P (1-rp)^2}{(1+r) - (1-rp)^2} \quad (1)$$

m_p' : weight fraction of the P-th Oligomer

P : Polymerisationsdegree

p : extent of reaction (Umsatz)

r : initial molratio Bisphenol A/Epichlorhydrin

즉 weightfraction m_p' 와 이것의 분자량 M_p 를 알면 다음과 같은 definitions equation에서 평균분자량(\bar{M}_n)을 계산할 수 있다.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum m_p}{\sum \frac{m_p}{M_p}} \quad (2)$$

$$M_p = 340 + 284(p-1) \quad (3)$$

다음 그림은 Bisphenol A와 Epichlorhydrin의

initial mol ratio (r)와 extent of reaction (p)에 따른 이론적인 평균분자량을 computer를 이용하여 계산하였고 그 결과를 다음 그림(8)에서 볼 수 있다.

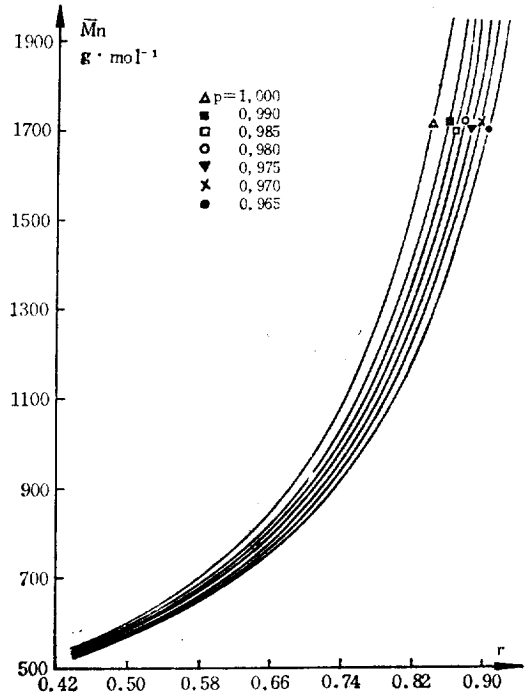


Abb. 8. Mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_n) in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Ausgangssubstanzen (r) bei verschiedenen Umsätzen (p).

b) Epoxy 수지의 Molecular weight distribution의 측정

Epoxy 수지의 molecular weight distribution의 측정은 GPC를 사용하였으며 분자량이 높은 homolog에 가서는 이 GPC 상에 homolog fraction들이 서로 잘 separation되지 않고 overlapping되어 하나의 continuous한 curve를 나타내어 이러한 curve의 plot는 erro가 많아 정확치 못하므로 문제가 많다. 그러나 분자량이 적은 즉 oligomer 범위에서는 GPC의 방법이 가장 적합한 방법으로 알려져 있다.

우선 GPC를 사용하여 이 oligomer의 정량을 하기 위하여서는 이 GPC의 detectorsystem을 (UV-Detector $\lambda=278\text{nm}$) calibration해야 한다.

즉 chromatographic substance의 양과 이에 해당하는 curve 사이에 일정한 범위 (Lambert-Beer의 rule이 적용되는 범위)내에서 proportional한 관계를 알아봐야 한다.

이 GPC의 calibration은 이미 앞장에서 separation된 순수한 oligomer fraction으로서 하였으며 다음 그림 (8)과 같은 결과를 얻었다.

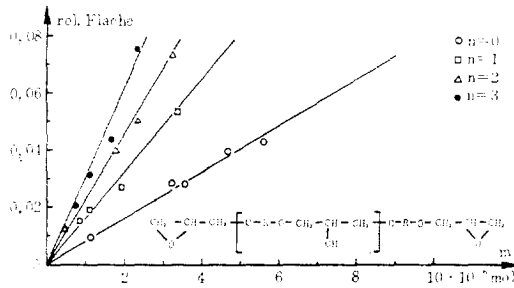


Abb. 9. Eichung der Gelchromatographie für Epoxidharze aus Bisphenol A und Epichlorhydrin.

즉 그림에서는 처음 4 oligomer substance들의 양 (m_p)과 이들의 각각 GPC 면적 (F_p)와의 관계를 볼 수 있으며 이 결과를 식으로 표시하면 다음과 같다.

$$F_p = a_p \cdot m_p \quad (4)$$

이 curve들의 기울기 a_p 를 비교해 보면 다음 표(3)와 같다.

Table 3. Polymerisationsgrad (P) und Neigung der Eichkurven (a_p) der Oligomeren aus Bisphenol A und Epichlorhydrin.

Verbindung	Polymerisationsgrad (P)	Neigung (a_p)	a_p/a_1
$C_{21}H_{22}O_4$	1	0.08	1
$C_{39}H_{44}O_7$	2	0.16	2
$C_{57}H_{64}O_{10}$	3	0.23	2.9 ≈ 3
$C_{75}H_{84}O_{13}$	4	0.31	3.9 ≈ 4
$C_{93}H_{104}O_{16}$	5	—	—

즉 이들 curve의 기울기 (a_p)는 polymerisations-degree (P)와 비례하며 즉

$$F_p = a_1 \cdot P \cdot m_p \quad (5)$$

즉 식 (4)와 (5)를 비교하면

$$a_p = a_1 \cdot P$$

즉 Oligomer들의 Calibration curve들은 GPC 조건에 따른 factor a_1 만을 구하면 되는데 이것은 손쉽게 합성할 수 있는 Bisphenol A의 Diglycidyläther¹¹ ($n=0, p=1$)로서 얻을 수 있다.

c) 결과

Table 4. Oligomeregehalt in Epoxidharzen: Vergleich der experimentell erhaltenen Werte (gef.) mit den theoretisch berechneten (ber.)

Harz Nr.	Molverhältnis		Umsatz (P)	Mittl. Molekulargewicht* (\bar{M}_n) ber. gef.	Gehalt (Gew.-%)								
	Bisphenol A Epichlorhydrin	NaOH Epichlorhydrin			$P=1$ ber. gef.	$P=2$ ber. gef.	$P=3$ ber. gef.	$P=4$ ber. gef.	$P=3$ ber. gef.	$P=4$ ber. gef.			
11	0.5026	1.0	0.9855	603	592	29.9	29.0	24.0	22.0	16.6	15.4	10.6	11.8
12	0.5671	1.0	0.990	679	667	23.3	23.6	22.0	22.9	17.0	19.1	12.2	12.9
13	0.5993	1.1	1.00	723	760	20.5	20.3	19.2	18.0	16.1	15.0	12.1	14.7
14	0.6483	1.0	0.9775	800	785	16.4	21.3	17.0	19.6	15.0	17.2	12.0	13.9
15	0.7019	1.0	0.9875	899	878	12.1	14.1	13.8	20.2	13.1	17.6	11.7	14.9
G**				864			17.8		15.1		12.5		10.9
Cg**				982			12.2		14.1		12.3		10.53
J**				788			20.5		15.4		13.5		10.62
F**				870			14.9		14.1		11.6		12.9
B**				914			13.1		13.8		15.0		13.6

* Dampfdruckosmometrisch bestimmt.

** technische Produkte.

(c) 결 과

이와같은 방법으로 여러 epoxy 수지의 monomer, dimer, trimer 와 tetramer 의 정량을 구하였으며 그 결과는 다음 표(4)와 같다. \square

이 oligomer 의 정량의 결과 by-product 가 적은 epoxy 수지는 다음 그림(10)과 같이 이론적인 값과 측정값이 거의 일치하나 (a) by-product 를 많이 함유하고 있는 수지는 (b) 두 값의 deviation 이 크다. 이것은 Flory 의 식을 유도할때⁹ 모든 functional groupe 은 polymerizationsdegree 와 관계없이 같은 reactivity 를 갖고 있다고 또 ringformation 이 일어나지 않는다고 가정한 것으로 이 deviation 은 byproduct 와 main product 의 서로다른 reactivity 때문이라고 추측되며, 또 by-product 의 양이 많으면 많을수록 이 curve 가 main product 와의 overlapping 되어 curve 의 plot 의 오차에서 오는것이라고 생각된다.

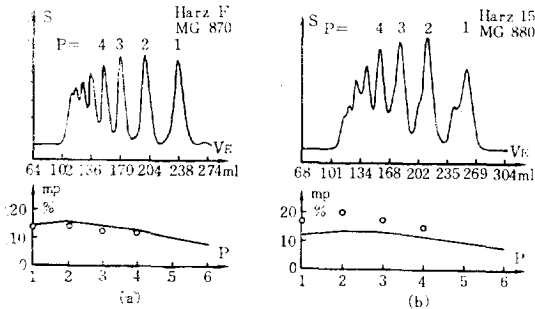


Abb. 10. Fraktionierung von Epoxidharzen aus Bisphenol A und Epichlorhydrin. berechnete, \circ gefundene Werte.

4) By-product 에 관하여¹²

Epoxy 수지의 by-product 는 실제 경화에 큰 영향을 주기때문에 이것에 대한 정확한 규명이 중요한 것이다. R.G. Weatherhead¹³나 B. Miles 와 A. Spell³, W.J. Belanger 나 S.A. Schulte¹⁴ 등 여러 사람들이 epoxy 수지의 by-product 에 관하여 TLC 로 혹은 reaction mechanism 에 근거를 두고 어떠한 by-product 가 생성될것이라고 가정하는등 이에 관하여 여러 연구와 문헌이 알려져 있다. 그러나 이 모든 연구는 이에 관하여 확실한 규명을 내리기에는 충분치 못하다.

특히 적은 flowrate 로 한 Epoxy 수지의 GPC 는 다음 그림에서 (11) 보는 바와같이 monomer ($n=0$)와 Dimer($n=1$) 사이에 뚜렷한 by-product 의 peak 를 볼수 있다. 이 GPC 의 by-product 의 peak 는 epoxy 수지의 따라서는 high homolog series 에서도 흔히 볼수 있다.

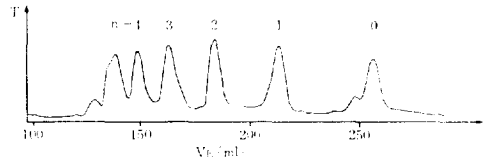
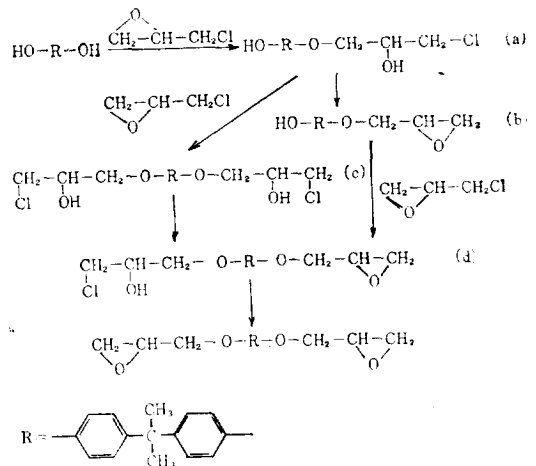


Abb. 11. Gelchromatogramm eines Epoxidharzes aus Bisphenol A und Epichlorhydrin an Merckogel OR 6000; THF als Elutionsmittel. Durchflußgeschwindigkeit: 5.2ml/h.

이 by-product 를 규명하기 위하여 이미 알려진 Epoxy 수지의 제조시 즉 Bisphenol A와 Epichlorhydrin 이 alkali 하에서 반응할때 그 reaction mechanism 을 근거로 하여 이때 가능한 by-product 를 합성하여 GPC 로 identify 하였다. 그 reaction mechanism 을 잠깐쓰면 아래와 같다.



즉 Bisphenol A와 Epichlorhydrin 의 1 차적 반응으로 ring opening addition reaction 이 일어나 product(a)가 생기고 이 product(a)는 두가지의 반응으로 즉 HCl 이 떨어져 나감으로서 Epoxyring 을 만드는 product(b)와 또 Epichlorhydrin 과의 반응으로 product(c)가 생성되며 또 (b)와

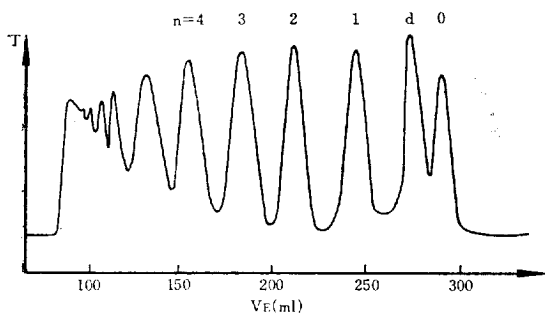


Abb. 12. Gelchromatogramm von 2-(4-(2,3-Epoxypropoxy)-phenyl)-2-(4-(3-chlor-2-hydroxypropoxy)-phenyl)-propan (d) zusammen mit einem Epoxidharz aus Bisphenol A und Epichlorhydrin (Merckogel OR 6000; THF als Elutionsmittel).

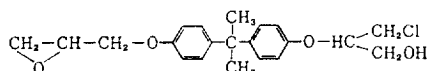
(c)는 서로 다른 반응으로 (d) 즉 4번째의 by-product가 생성될 수 있다.

위의 4가지 by-product를 합성하여¹² GPC로 test한 결과 (a), (b)와 (c)는 모두 그 GPC의 Elutionvalum이 이 by-product peak와 상이하나 product(d)는 다음 그림(12)과 같이 일치한다.

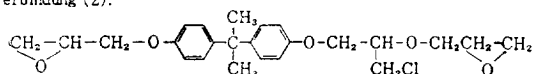
Discussion

W. J. Belanger와 S. A. Schuler¹⁴는 아래와 같은 두 물질을 또 by-product로서 제안하였다. product (1)은 Bisphenol anion이 Epichlorhydrin의 β -carbonatom을 공격하여 1,3-chlorhydrinderivat가 생성된 product로서 일반적으로 이 반응은 nucleophile substitution(SN₂-Type)으로 α -C atom에 일어나고 더욱이 β -C atom의 반응은 α -C atom 반응에 비하여 sterichinderung 때문에 몹시 불리하다.

Verbindung (1):



Verbindung (2):



일반적으로 Epoxy 수지의 chlorcontent를 두 가지로 나누는데 즉 dehydrochlorination 할 수 있는 양과 할 수 없는 양으로 나타낸다. 즉 예를 들면 Epoxyequivalent가 244인 Epoxy 수지에 있어서 전자는 3.76%이며 후자는 0.13%로 측정되고 있다. 그러므로 product(1)은 dehydrochlorination 할 수 없는 product이기 때문에 위의 dehydrochlorination 될 수 있는 비교적 높은 concentration의 by-product는 많이라고 단정할 수 있다. 또 product(2)는 Molekular weight가 436이나 되는 물질로서 그림(7)에서 그 GPC의 elutionsvalum을 읽어보면 257ml 밖에 안되며 이것은 이 비교적 농도가 높은 by-product의 elutionvalum인 270ml과 비교하여 볼때 월등한 차이가 있다.

그러므로 간단히 product(d)가 이 비교적 높은 농도의 by-product라고 다음의 3가지 이유로 규정할 수 있다.

- 1) Product(d)는 GPC의 by-product peak와 동일한 elutionvalum을 갖는다. (그림 12)
- 2) 그림(7)에서 측정한 이 elutionvolum에 해당하는 분자량(372)은 이 product(d)의 분자량과 (376) 거의 일치한다.
- 3) Epoxy 수지를 alcoholic KOH로 처리한후 GPC를 한결과 이 by-product peak가 거의 볼 수 없다.

즉 위의 product(d)와 같은 monochlorhydrin compound series는 high molecularhomolog에서도 있으리라 당연히 짐작되며 앞에 chapter 3에서도 볼 수 있었다.

인용문헌

- 1) G. Serboli, *Kunst. plast.* **3** (1966) 106
- 2) W. Heitz, *Macromol. Chem.* **121-124**(1969) 112
- 3) B. Miles and H. Spell, *Soc. Plast. Ind. Proc. Reinf. Plast. Comp. Div.* **20**(1965) 7A
- 4) D. Braun und D. W. Lee, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **48** (1975) 161-173
- 5) J. Biesenberger, *J. Appl. Polym. Sci.* **15** (1971) 1549

- 6) J. Porth, H. Bennich, Arch. Biochem. Biophys. Supp. **1** (1962) 152
- 7) D. W. Lee Dissertation T. H. Darmstadt 1974, Deutsches Kunststoff-Institut Darmstadt
- 8) V. Legradic, Dissertation, T. H. Darmstadt 1973, *Deutsches Kunststoff-Institut*
- 9) P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.* **58** (1936) 1877
- 10) D. Braun und D. W. Lee, *Die Angewandte Macromolekulare Chemie* **57** (1977) 111-122
- 11) Houben-Weyl, *Methodender Organischen Chemie* 14/2 Georg Thiem Verlag Stuttgart 1963, S. 538
- 12) D. Biaun und D. W. Lee, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **51** (1976) 11-24
- 13) R. G. Weatherhead, *Analyst* **91** (1966) 445
- 14) W. J. Belanger, S. S. Schulte, *Moderh Plastics* 37/1 Nov. (1959) 154