

## 芳香族디아민 및 아미노페놀-포름알데히드系 樹脂에 관한 研究(第一報)

崔奎碩·李夏政·陳在赫  
漢陽大學校 工科大学 化學工學科  
(1972, 12, 6 接受)

### Studies on Aromatic Diamine and Aminophenol-Formaldehyde Type Synthetic Resins (II)

Kyu Suck Choi, Ha Jung Lee and Jae Hyuk Jin

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University  
(Received Dec. 6, 1972)

**要約.** *m*-Phenylenediamine (MPD) 및 *m*-aminophenol (MAP) 을 각각 窒素氣流中, pH 1,  $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ 에서 포름알데히드와 반응시키면 약간의 發熱과 함께 附加縮合反應이 진행되어 不溶性인 重合體를 生成한다. 또한 같은 反應條件下에서 共縮合重合體도 生成하며, 生成重合體의 耐熱性 및 Bromophenol Blue 또는 Methylene Blue의 吸着性은 共縮合重合體의 경우가 우수하다.

MPD-MAP-F 系 (F; 포름알데히드) 共縮合樹脂는 TGA 에서 物比 1:2:6의 경우,  $800^{\circ}\text{C}$ 에서 약 40%의 重量損失을 나타내는 좋은 耐熱性을 띄며, 物比 2:1:6의 共縮合樹脂는 1g 당 Bromophenol Blue 를 308 mg 을 吸着하는 우수한 吸着性을 된다.

**Abstract.** When *m*-phenylenediamine (MPD) or *m*-aminophenol (MAP) was treated with formaldehyde (F), under  $\text{N}_2$  stream, at the temperature  $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ , addition condensation occurred and insoluble resins formed immediately. Under the same reaction conditions *m*-phenylenediamine, *m*-aminophenol and formaldehyde also easily copolycondensed and insoluble MPD-MAP-F type copolymer formed.

MPD-MAP-F type copolycondensed resin was superior in both heat-resistant property and adsorptivity of Bromophenol Blue or Methylene Blue than the MPD-F and MAP-F type resins. From the result of TGA, under  $\text{N}_2$  stream, MPD-MAP-F resin showed about 40% weight loss at  $800^{\circ}\text{C}$ , and this type of resin 1g adsorbed 308 mg of Bromophenol Blue.

#### 序 論

Schwarz (1969)를 위시한 몇몇 연구자들은 *m*-phenylenediamine (이하 MPD로 略함)을 酸性水溶液中에서 포름알데히드와 反應시키면 附加縮合系 樹脂가 生成되며<sup>1-10</sup>, 이 樹脂들이 이온交換性<sup>3,4,10</sup> 및 吸着性<sup>3,11,12</sup>등이 있음을 발표하고 있으며, *m*-aminophenol(이하 MAP로 略

함) 역시 마찬가지로 反應系에서 포름알데히드와 反應하여 附加縮合系 樹脂를 生成하고 이온交換性등이 있음을 발표하고 있다<sup>13-15</sup>.

그러나 이미 발표된 이들 研究는 거의 전부가 이온交換性 및 吸着性 또는 폴리킬레이트 生成 등에 국한되어 있을 따름이고, 熱的特性이나 酸性 또는 鹽基性色素등의 吸着性등에 관해서는 전혀 발표되어 있지 않다.

本研究는 비교적 반응속도가 빠른 이들 MPD 나 MAP의 自動酸化를 방지하기 위해서 N<sub>2</sub>氣流中 低溫(-5~0°C)에서 반응시켜 각각의 단독 附加縮合系樹脂를 제조하였으며, 아울러 같은 條件下에서 MPD와 MAP 및 포름알데히드의 각각의 물비를 달리한 共縮合系樹脂도 제조하여, 이들 각樹脂에 대한 熱分析(TGA)에 의한 N<sub>2</sub>氣流中에서의 耐熱性과 Bromophenol Blue 및 Methylene Blue등의 吸着力을 測定하였다.

實 驗

1. 試 藥. *m*-Phenylenediamine은 독일 Merck 계 G.R. grade의 것을, *m*-aminophenol은 일본 Kanto Chemical Co. 계 試藥特級の 것을, 포르말린 및 dimethylformamide(DMF)을 위시한 각종 용매는 일본 Kisida Chemical Co. 계 試藥 1級의 것을 각각 사용하였다.

2. 重合反應. 500 ml 4口플라스크에 水銀封攪拌裝置, 還流冷却管, 溫度計 및 窒素導入管을 장치하고 鹽水浴中에서 冷却시키면서 일정한 鹽酸水溶液에 MPD 또는 MAP의 일정량을 가하고 N<sub>2</sub>로서 bubbling 시키면서 완전히 溶解시킨 후 冷却管을 통해서 미리 冷却시킨 포르말린의 일정량을 注射하고 격렬히 교반시키면서 反應시켰다. 이때 대부분의 경우 포르말린 첨가후 수분내지 수십분에서 硬化되어 固體狀 重合體를 생성한다.

3. 重合體의 精製. 생성된 고체상 重合體는 여과하고 철저히 純水로서 洗滌한후 105°C에서 乾燥시키고, 170 mesh로 粉碎한후 80°C에서 眞空乾燥시켰다.

4. 測定. 赤外線스펙트럼은 Perkin-Elmer model 221을 사용하여 KBr Pellet法으로 측정하였으며, 試料濃度는 0.5~1% 범위에서 측정하였다.

TGA 및 DTA는 Shimadzu 계 Differential Thermal Balance MTG-11을 사용하여 每分 2°C의 上昇速度로 N<sub>2</sub>氣流中에서 측정하였다.

吸着性測定은 Coleman Instrument Co. 계 spectrophotometer를 사용하여 0.1% Bromophenol Blue의 알코올성 수용액 및 0.1% Methylene Blue 수용액의 일정량에 170 mesh로 분쇄한 시

료 일정량(100 mg)을 넣고 20분간 혼든후 20시간 동안 방치하고 여과한후 여액을 光電比色法으로 定量하였다(600 m $\mu$ 에서 측정).

結果 및 考察

*m*-Phenylenediamine(MPD)과 포름알데히드(F)로부터 생성된 수지(물비, MPD:F=1:2)와 *m*-aminophenol(MAP)과 포름알데히드로부터 생성된 수지(물비, MAP:F=1:2) 및 MPD와 MAP를 포름알데히드와 반응시켜 생성된 共縮合系 수지(물비, 각각 MPD:MAP:F=1:2:6, 1:1:4, 2:1:6등)들은 모두 일반 有機溶媒에 不溶이며 더운 濃黃酸에만 溶解한다(Table 1). 또한 微量 融點測定結果는 300°C까지 녹지 않으며 다만 대부분의 수지가 200~250°C의 溫度範圍에서 짙은 색으로 變色됨이 觀察된다. N<sub>2</sub>氣流中에서 800°C까지 행한 DTA curve에서도 sharp한 吸熱 peak가 觀察되지 않는다. 이상을 종합하면 이 계에서 생성된 수지들은 모두 芳香族核과 置換基(특히 -NH<sub>2</sub>기)가 다 같이 反應에 參與하여 생성된 3次元 網狀構造의 重合體로 믿어진다.

Table 1. Solvent test

Solvents	MPD-F	MAP-F	MPD-MAP -F 1:2:6	Resin 1:1:4	mol- ratio 2:1:6
MeOH	×	×	×	×	×
EtOH	×	×	×	×	×
Cyclohexanol	×	×	×	×	×
Acetone	×	×	×	×	×
MEK	×	×	×	×	×
<i>n</i> -Hexane	×	×	×	×	×
Benzene	×	×	×	×	×
Toluene	×	×	×	×	×
Pyridine	×	×	×	×	×
Ether	×	×	×	×	×
Dioxane	×	×	×	×	×
DMF	△	×	△	△	△
10 %-NaOH	△	×	△	△	△
10 %-HCl	×	×	×	×	×
conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	△	△	△	△	△
Hot conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	○	○	○	○	○

N<sub>2</sub> 氣流中에서 每分 2°C의 上昇速度로 측정 한 TGA curve에서는 MPD-F (물比, 1:2) 수지는 600°C 부근에서 큰 重量損失이 일어나고 800°C에서는 약 60%의 重量損失을 나타낸다 (Fig. 1). MAP-F 수지 (물比, 1:2)는 800°C에서 약 45%의 重量損失을 나타내어 좋은 耐熱성을 띄며, MPD-MAP-F 수지 (물比, 1:2:6)의 경우는 800°C에서 약 40%의 重量損失을 나타내어 가장 좋은 耐熱성을 띈다 (Fig. 1).

共縮合系樹脂의 경우 MPD 및 MAP를 합한 全量에 대하여 물比로 2배에 해당하는 포름알데히드를 反應시키되, MPD와 MAP의 물비를 2:1, 1:1, 1:2로 변화시켜 제조한 수지에 대한 TGA curve에서는 MPD:MAP의 물비가 1:2인 경우 즉 MPD와 MAP 및 F의 물비가 1:2:6이하 MPD-MAP-F 수지라 함은 이 물比로 제조된 수지를 말함)의 경우가 가장 좋은 耐熱성을 띈다 (Fig. 2).

이 MPD-MAP-F 수지를 20% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 로 85°C에서 30분간 酸化시킨후 여과하고 水洗후 眞空 乾燥시킨 수지를 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리하지 않은것과 비교해 보면 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 처리한

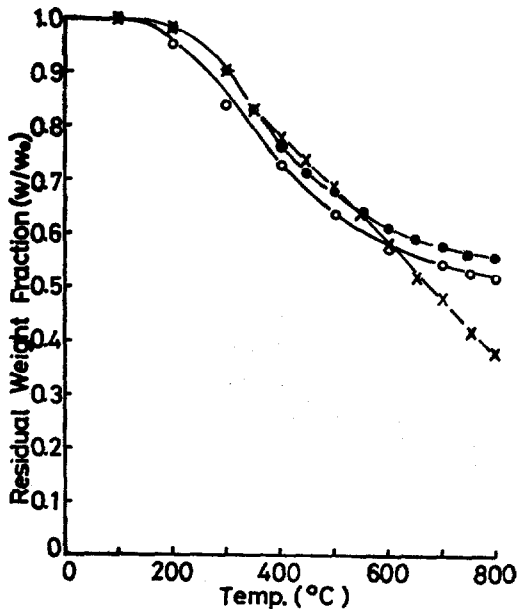


Fig. 1. TGA curves of resins  
 -x- MPD-F resin, -o- MAP-F resin,  
 -o- MPD-MAP-F resin

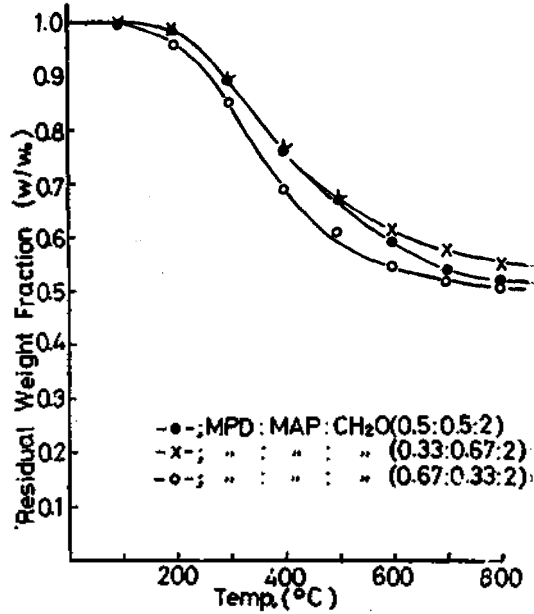


Fig. 2. TGA curves of *m*-phenylenediamine-*m*-aminophenol-formaldehyde resin

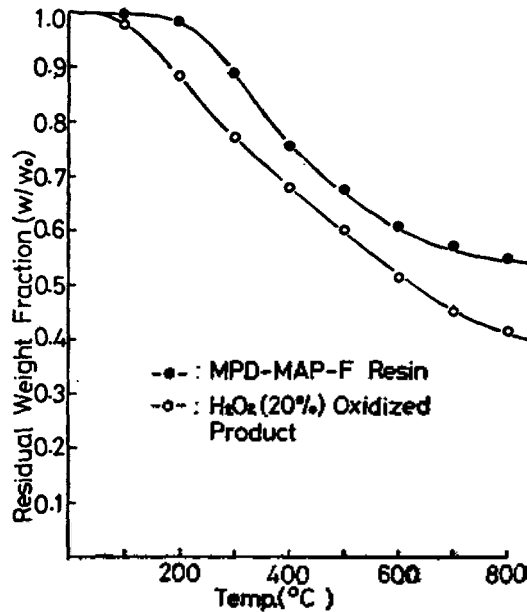


Fig. 3. TGA curves of *m*-phenylenediamine-*m*-aminophenol-formaldehyde resin and its H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (20%) oxidized product

것은 150°C 정도의 비교적 低溫에서도 重量損失이 심하고 耐熱성은 처리하지 않은것보다 현저히 低下된다.

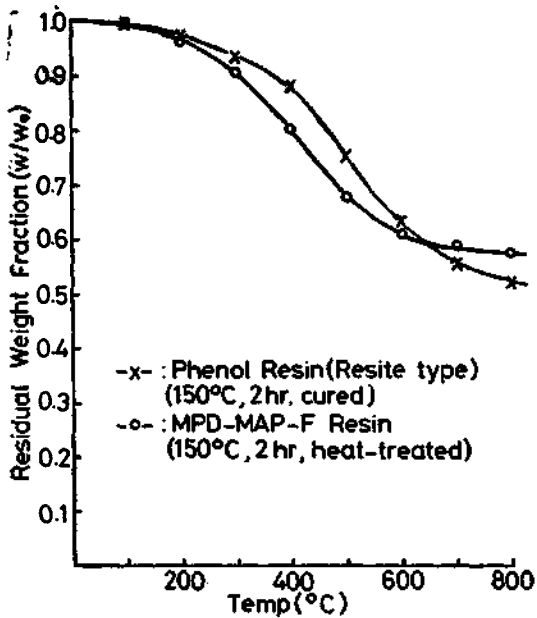


Fig. 4. TGA curves of phenol resin and *m*-phenylenediamine-*m*-amino-phenol-CH<sub>2</sub>O resin (heated at 2°C/min in N<sub>2</sub>)

MPD-MAP-F 수지를 150°C에서 2시간 동안 열처리하고, 이것을 Resite형 페놀수지 (페놀과 포름알데히드의 몰비 1 : 1.8로 하여 NH<sub>4</sub>OH 촉매 존재하에서 反應시킨후, 150°C에서 2시간 동안 硬化시킨것)와 비교하여 보면 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 250~650°C 온도 범위에서는 MPD-MAP-F 수지가 페놀수지보다 重量損失이 다소 더 크나 650°C 이상에서는 重量損失이 적고 耐熱성이 더 우수하다 (Fig. 4).

Bromophenol Blue에 대한 吸着力을 MPD-F계 수지, MAP-F계 수지 및 MPD-MAP-F계 共縮合系 수지등에 대하여 예비실험에서 측정된 결과는 이 MPD-MAP-F계 수지가 가장 좋은 결과를 나타내었다. 이 MPD-MAP-F 수지의 Bromophenol Blue에 대한 吸着力을 각 pH에서 측정된 결과는 Fig. 5에 나타내었다. DMF로서 還流시켜 소량의 DMF 可溶部를 溶出시킨 것과 비교하여 보면 처리한 것의 吸着力이 떨어진다. DMF 처리하지 않은 수지는 최고의 吸着力을 나타내는 pH3에서 수지 1g 당 308mg의 Bromophenol Blue를 吸着하는 우수한 吸着성을 나타

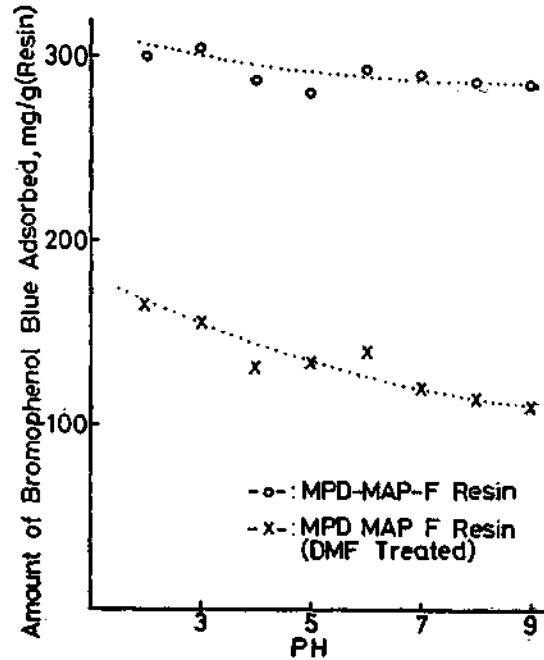


Fig. 5. Effect of pH on the adsorptivity of Bromophenol Blue of MPD-MAP-F resins

낸다. 이때의 吸着力은 같은 pH에서의 active carbon의 吸着力(96mg/g(active carbon))의 3배 이상이나 된다. 이때 DMF 처리에 의해서는 分子량이 보다 작은 部分 즉 酸性 색소인 Bromophenol Blue의 吸着에 기여도가 큰 1次 아민基등의 含有量이 더 많은 成分이 제거되기 때문에 처리된 후에 吸着力에 差가 생기는 것으로 생각된다.

Fig. 5에서 알수있는 바와 같이 pH 값이 커질수록 吸着力은 다소 감소하는 경향을 나타낸다 (Fig-5).

MPD-MAP-F 수지를 메탄올로 30분간 還流시킨후 (메탄올에 극히 소량 용해) 여별, 乾燥시키고 다시 20%-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 85°C에서 30분간 산화시킨 수지의 Bromophenol Blue에 대한 각 pH에서의 吸着力을 보면 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 pH가 증가함에 따라 吸着力은 현저히 減少함을 알 수 있다. 한편 DMF로 처리한 MPD-MAP-F 수지를 10, 15, 20, 25%의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 85°C에서 각각 30분씩 酸化시킨 수지의 pH3에서의 吸着力은 酸性 색소인 Bromophenol Blue의 경우는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 酸化시킬 때 현저히 減少하고 더욱

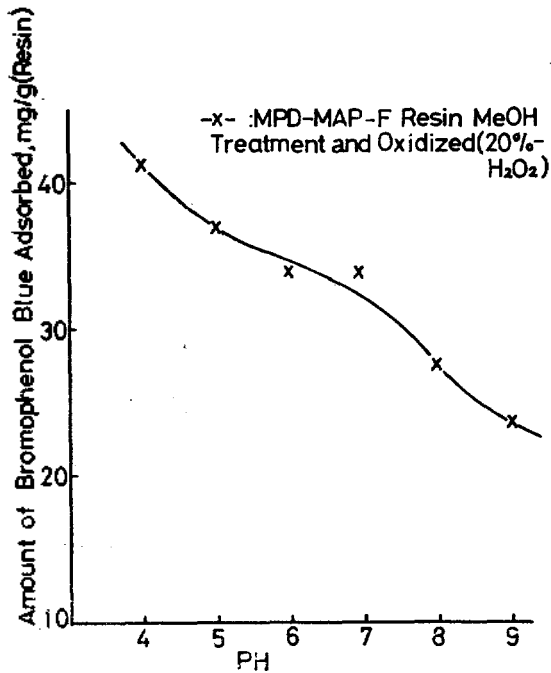


Fig. 6. Effect of pH on the adsorptivity of Bromophenol Blue

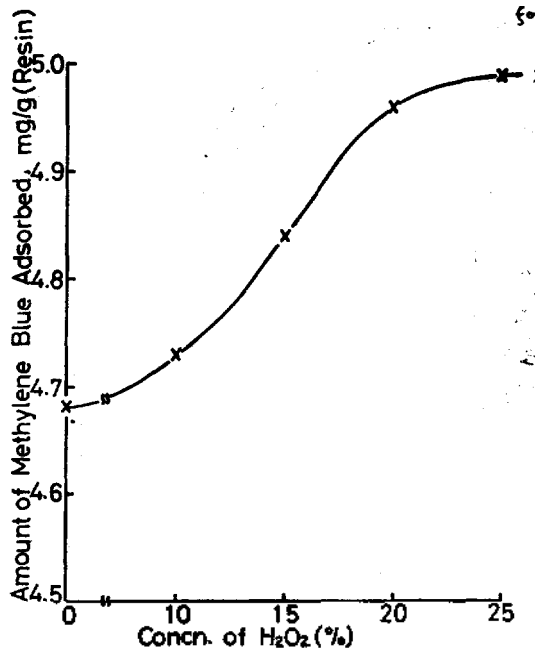


Fig. 8. Effect of concn. of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treated (85°C, 30 min.) on the adsorptivity of Methylene Blue (MPD-MAP-F resin)

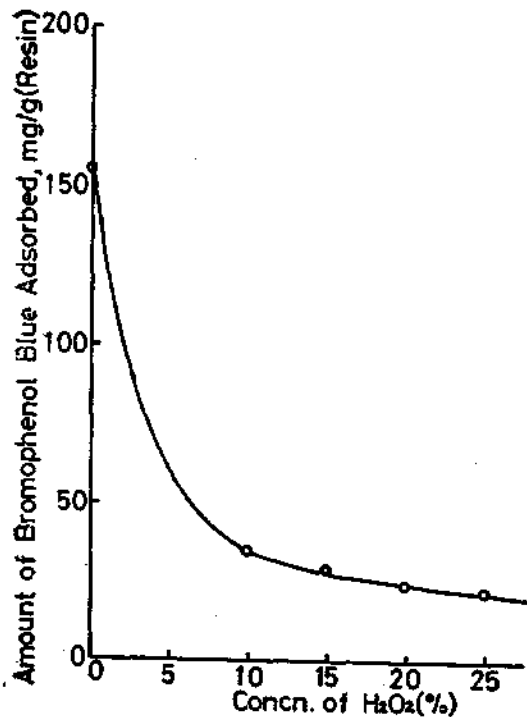


Fig. 7. Effect of concn. of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treated (85°C, 30 min.) on the adsorptivity of Bromophenol Blue of MPD-MAP-F resin at pH3.0

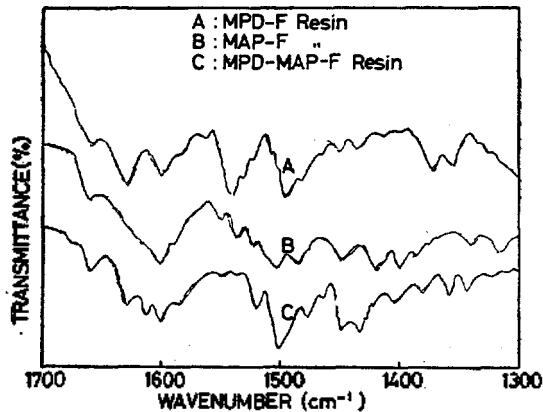


Fig. 9. IR spectra of the resins

이 처리 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 濃度가 클수록 吸着力은 減少하는 경향을 나타낸다(Fig. 7). 이와는 대조적으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 처리하였을때 鹽基性색소인 Methylene Blue의 吸着力은 오히려 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 처리농도가 클수록 커지는 경향을 나타낸다(Fig. 8). 이것은 酸化에 의해서 鹽基性基인 -NH<sub>2</sub>, -NH- 등이 減少하고 일부는 퀴논형 구조로 변함에 기인된다.

Fig. 9에는 MPD-F, MAP-F 등의 附加縮合

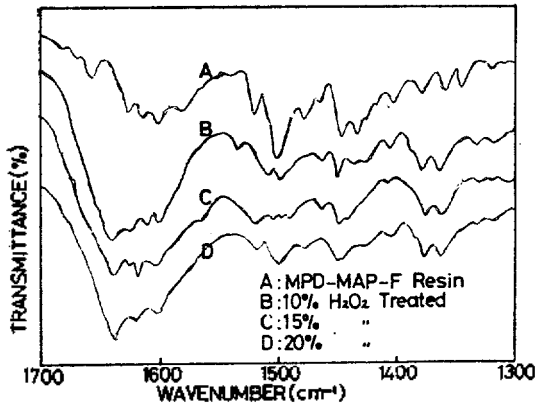
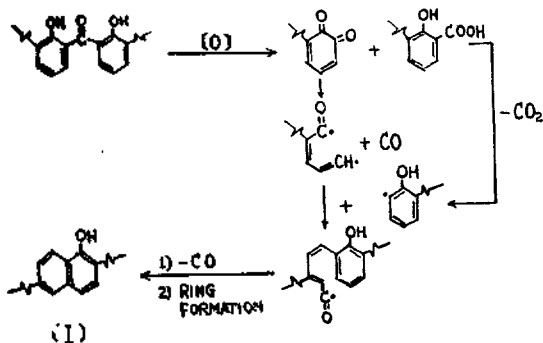


Fig. 10. IR Spectra of the resin and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oxidized resin

型樹脂와 MPD-MAP-F의 共縮合型樹脂의 赤外線스펙트럼을 나타낸다. 대체적으로 스펙트럼은 broad하기 때문에 명확한 assign이 어려우나 1300~1700 cm<sup>-1</sup>에서는 다소의 吸收差가 관측되며 이들 수지는 다같이 1510 및 1600 cm에 芳香族核에 기속되는 sharp한 吸收들이 관측된다.

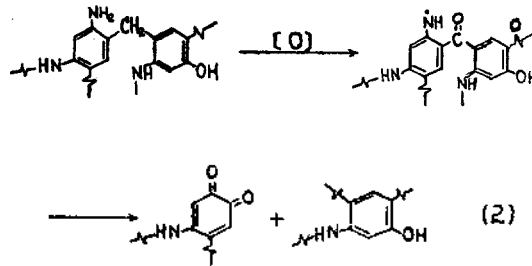
Fig. 10에는 MPD-MAP-F 수지를 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 처리한 것의 赤外線스펙트럼을 나타낸다. Fig.에서 알 수 있는 바와같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 처리 농도가 클수록 1640 cm<sup>-1</sup>에서 퀴논핵의 ν<sub>C=O</sub>에 기속되는 吸收가 비례해서 증대하는 것으로 보아 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리로 primary 및 secondary amine의 일부는 脫離내지 퀴논기로 酸化됨을 알 수 있다.

아민기가 減少하고 퀴논핵이 생성됨은, 생성수지 자체는 酸性색소인 Bromophenol Blue에 대한 吸着力이 컸으나, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 처리하면 吸着力이 減少하고 한편 鹽基性색소인 Methylene Blue를 점차로 더 잘 吸着하게 되는 實驗結果와도 잘 일치하고 있다.



페놀수지에 대하여 Jackson 및 Shulman 등은 열처리에 의해서 위와 같은 反應機構로 分解環化되어 char로 변함을 제시하고 있다<sup>16,17</sup>.

이와같은 反應機構를 MPD-MAP-F 수지에 대하여 적용시켜보면, MPD에서는 한개의 -NH<sub>2</sub>기가 CH<sub>2</sub>O의 공격으로 반응하고, 核에서 -NH<sub>2</sub>기의 ortho 및 para 위가 反應에 관여하는 한편, MAP에서도 마찬가지로 -NH<sub>2</sub>기 및 核에서 反應하여 3次元構造를 형성한 구조를 생각하고, 이 구조에서 酸化로 分解가 일어날때 다음과 같은 퀴논핵생성기구를 생각할 수 있다.



이와같은 核을 함유하는 구조는 위에서 설명한 바와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리에 의해서 酸性색소인 Bromophenol Blue의 吸着力減少, 반면에 鹽基性색소인 Methylene Blue의 吸着力增加 및 赤外線스펙트럼에서 1640 cm<sup>-1</sup>에서의 퀴논핵에 기속되는 吸收의 增大등등의 實驗結果와 잘 일치한다.

### 結 論

*m*-Phenylenediamine 및 *m*-aminophenol과 포름알데히드로부터 제조한樹脂에 대하여 다음과 같은 比較的 좋은 耐熱성과 吸着성을 얻었다.

1. *m*-Phenylenediamine-formaldehyde 수지, *m*-aminophenol-formaldehyde 수지 및 *m*-phenylenediamine-*m*-aminophenol-formaldehyde 수지 중에서는 제일 나중의 共縮合系樹脂가 가장 좋은 耐熱성과 가장 큰 Bromophenol Blue에 대한 吸着성을 나타낸다.

2. *m*-Phenylenediamine-*m*-aminophenol-formaldehyde 수지중에서는 몰비 1:2:6의 경우가 가장 좋은 耐熱성을 띄며, N<sub>2</sub> 氣流中 每分 2°C의 上昇速度로 측정된 TGA curve에서는 800°C

nol-formaldehyde 수지에서 물비, 2:1:6의 경우가 물비 1:1:4, 1:2:6의 경우보다 더 좋고 수지 1g 당 Bromophenol Blue 308 mg 을 吸着하는 좋은 吸着性을 나타낸다.

4. *m*-Phenylenediamine-*m*-aminophenol-formaldehyde (2:1:6 물비) 수지를 DMF나 메탄올로 처리하면 Bromophenol Blue의 吸着力은 減少하

3. 吸着力은 *m*-Phenylenediamine-*m*-aminophenol에서 40%의 重量損失을 나타낸다. 고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 酸化해도 역시 減少한다.

5. 이 共縮合系 樹脂를 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 처리하면 酸性색소인 Bromophenol Blue의 吸着力은 減少하지만, 반면에 鹽基性색소인 Methylene Blue의 吸着力은 增加한다.

#### 引 用 文 獻

1. F. C. A. Schwarz USP 3,446,773 (Cl 260~47) (1969).
2. N. P. Bazilevskaya, *Vysokomolekul. Socdin.*, 112 (1964).
3. Samborskii, USSR Pat. 204,579 (Cl, C 08g) (1967).
4. Kodoike Masao, Japan Pat. 6,829,598 (Cl, 26D4) (1968).
5. Friedrich Wolf, Ger. Pat. 1,144,005 (Cl 39 C) (1963).
6. Gerhard Schwarz and Kurt Naumann, Ger. (East) Pat. 17,592 (Cl 12g) (1959).
7. Tooru Takatani, Shiro Tsuruta, *J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sect.*, 75, 55 (1954).
8. Maurice Vialatout, Fr. Pat. 1,002,103 (1952).
9. R. P. Mitra, *Naturwissenschaften*, 42, 556 (1955).
10. S. L. Gupta, *J. Phys. & Colloid Chem.*, 54, 1098 (1950).
11. F. Feigl, *Z. Anal. Chem.*, 204(6), 421 (1964).
12. L. J. Kantebeen, Brit. Pat. 698,353 (1953).
13. L. D. Pennington, *Ind Eng. Chem.*, 51, 759 (1959).
14. Heinrich Haeder, USP 2,994,669 (1959).
15. H. P. Gregor, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2834 (1952).
16. W. M. Jackson and R. T. Conley, *J. Polym. Sci.*, 8, 2163 (1964).
17. G. P. Shulman and H. W. Lochte, *J. Polym. Sci.*, 10, 619 (1966).