

芳香族디아민 및 아미노페놀-포름알데히드系  
樹脂에 관한 研究(第2報)

崔奎碩

漢陽大學校 工科學 化學工學科

(1974. 6. 19 접수)

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

Kyu Suck Choi

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Hanyang University, Seoul, Korea

(Received June 19, 1974)

**要約.** *p*-Phenylenediamine(PPD) 및 *m*-aminophenol(MAP)을 물비를 달리하면서,  $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  氣流中에서 一定量의 포름알데히드(이때 포름알데히드의 量은 PPD와 MAP 全量에 대하여 2倍물  
에 해당하는 量으로 고정)과 反應시키면 약간의 發熱과 함께 급격히 附加縮合이 進行되어 難溶性  
인 褐色 내지 橙色의 重合體를 生成한다. PPD:MAP의 물비가 1:3, 1:2, 1:1의 것들은  $180\sim$   
 $220^{\circ}\text{C}$ 에서, 물비가 2:1, 3:1의 것들은  $250\sim 270^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 暗色으로 色變化를 이르킬 따름이  
며, 이 重合體들은 모두  $300^{\circ}\text{C}$ 까지 熔融하지 않는다. 이들 重合體의 메틸렌블루에 대한 吸着力은  
 $\text{N}_2$  氣流中에서 重合시킨것을 묽은(7%) 水酸化나트륨으로 처리하였을때 현저히 吸着力이 增加되어  
PPD-MAP-F(F; 포름알데히드)의 물비가 1:3:8일때 樹脂 1g當 80mg의 메틸렌블루를 吸着하  
며, 브롬페놀블루에 대한 吸着力은 PPD-MAP-F의 물비가 2:1:6일때가 最高이며, 樹脂 1g當  
250mg의 브롬페놀블루를 吸着한다.

TGA에 의한 耐熱性實驗에서는 PPD-MAP-F의 물비가 1:3:8인 경우 가장 좋은 結果를 나  
타냈으며  $\text{N}_2$  氣流中 每分  $2^{\circ}\text{C}$ 로 加熱하였을때  $900^{\circ}\text{C}$ 에서 45%의 重量損失을 나타내었다.

**Abstract.** When mixture of *p*-phenylenediamine(PPD) and *m*-aminophenol(MAP) were reacted  
with formaldehyde(F) varying their amounts under  $\text{N}_2$  stream at the temperature of  $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ ,  
addition condensation reaction occurred and brown colored resins(in some cases orange colored)  
were formed immediately.

All resins thus formed were insoluble in most ordinary organic solvents and did not melt up to  
 $300^{\circ}\text{C}$ .

When the resins were treated with dilute(7%) aqueous sodium hydroxide solution, the adsorp-

tivity of methylene blue on them showed marked improvement reaching as much as 80 mg of methylene blue on 1 g of the resin. On the other hand, in the case of bromphenol blue, its amount of adsorption appeared 250 mg per 1 g of the resin.

The TGA under  $N_2$  atmosphere indicated that the resin formed in molar ratio of 1 : 3 : 8 (PPD : MAP : F) showed the best heat-resistant property among others. About 40 % weight loss was observed for this resin at 900 °C with heating rate of 2 °C per minute.

## 序 論

Heinrich Halder<sup>1</sup>는 *m*-phenylenediamine(MPD)과 포름알데히드를 알칼리觸媒存在下에서 反應시켜 얻은 樹脂를 糖蜜의 有効한 脫色劑임을 發表하고 있으며, Dietrick Muecke와 Renate Obenaus<sup>2</sup> 역시 MPD와 포름알데히드에서 얻은 樹脂를 humic acid를 吸着시켜 음료수나 工業用水의 製造를 發表하고 있다<sup>2</sup>. N.P. Bazilevs-kaya(1963)는 *o*-, *m*-, *p*-아미노페놀을 레졸린을 및 포름알데히드와 反應시켜 얻은 樹脂에 대한 이온交換性 및 Cu, Fe, Zn 등 金屬과 더불어 形成되는 폴리킬레이트를 發表하고 있다<sup>3-5</sup>.

그밖에 發表된 몇몇 報文도 이온交換性<sup>6-10</sup> 및 脫色能<sup>1,2,4,11-13</sup>과 폴리킬레이트 생성등에 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. 더욱이 報文들은 單量體로서 MPD와  $CH_2O$ , 또는 *o*-, *m*-, *p*-아미노페놀과 포름알데히드계에서 生成된 樹脂를 다루고 있다.

著者は 前報<sup>14</sup>에서 MPD-MAP-F系 共縮合型 樹脂가 브롬페놀블루에 대한 좋은 吸着性を 나타내며 比較的 좋은 耐熱性を 띠는 結果를 發表하였다.

本研究에서는 前報에서 사용한 MPD 대신에 PPD를 사용하였으며, 나머지는 前報에서와 마찬가지로 MPD를 自動酸化를 방지하기 위하여  $N_2$ 氣流中  $-5\sim 8^\circ C$ 에서 포르말린과 反應시켜 附加縮合系樹脂에 대하여 브롬페놀블루 및 메틸렌블루에 대한 吸着性を 測定檢討하였으며, 耐熱性에 대해서는  $N_2$ 氣流中 每分  $2^\circ C$ 의 上昇速度에서의 TGA를 行하였다.

## 實 驗

1. 試藥, 重合反應, 測定등은 前報에 準해서 行하였다.

2. 重合體의 精製, 生成된 固體狀 重合體는 濾過하고, 철저히 純水로서 洗滌한후  $105^\circ C$ 에서 電氣乾燥器中에서 乾燥시키고 200 mesh로 粉碎한후  $80^\circ C$ 에서 眞空乾燥시켰다. 吸着力改善을 위한 樹脂의 活性化는 위와같이 眞空乾燥시킨 樹脂를 純水中에 加하고 pH 7로 유지시키거나 또는 이 乾燥된 樹脂를 7% 水酸化나트륨水溶液으로 3回 洗滌한후 純水로서 數回 洗滌하고 다시 眞空乾燥( $80^\circ C$ )시켰다.

## 結果 및 考察

PPD와 MAP 및 포름알데히드를 反應시켜 얻어지는 共縮合系樹脂에 있어서 PPD와 MAP의 物比를 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 및 3:1로 變化시켜(이때 포름알데히드의 物比는 PPD와 MAP全量에 대한 2倍物로 固定시켰음) 얻은 樹脂들을 모두 大氣中에서의 融點測定結果  $300^\circ C$ 까지 加熱하여도 熔融하지 않으며, 다만 物比 1:3, 1:2, 1:1의 것은 暗褐色인것이  $180\sim 200^\circ C$ 程度의 溫度範圍에서 더 짙은 色으로 色變化를 이르키며, 物比 2:1 및 3:1의 것들은 橙色이든 것이  $250\sim 270^\circ C$ 程度에서 暗褐色으로 變해가며, DTA에서는 대부분이  $230\sim 375^\circ C$ 범위에 각각 약간의 發熱피크가 觀측된다(1:1이 것은  $150^\circ C$ 부터 서서히 吸熱하는 경향이 觀측됨)(Table 1).

이들 樹脂는 모두가 溶解性은 좋지 않으며 더욱 산, 디에틸포름아미드등을 包含한 一般有機溶媒에는 不溶이며, 진한 無機酸이나 진한 알칼리에는 極微量이 녹아 溶液이 엷은 색깔을 띠는 程

Table 1. Characteristics of the polymers.

Exp. No.	Molar ratio			Properties			DTA (N <sub>2</sub> )
	PPD	MAP	F	Color	Temp. range of color change (°C)	MP(°C)	
1	1	3	8	dark brown	180~220	>300	315 °C 375 °C) weak EXO peaks
2	1	2	6	"	"	"	310 °C weak EXO peak
3	1	1	4	"	"	"	150 °C weak ENDO Reaction from this temp.
4	2	1	6	Orange	250~270	"	250 °C weak EXO peak
5	3	1	8	"	"	"	230 °C " "

도이지만 PPD 함량이 적은 것일수록 이질산 및 알칼리에 대한 용해도도 떨어진다(Table 2).

브로모페놀블루에 대한 흡착력은 Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이, N<sub>2</sub> 기류 중에서 반응시킨 것 중 순수로서洗涤하고乾燥시킨 것이 가장 좋은 흡착성을 나타내며, O<sub>2</sub> 기류 중에서 반응시킨 것은 N<sub>2</sub> 기류 중에서 반응시킨 것보다 현저히 低下하는 傾向을 나타내며, 더욱이 N<sub>2</sub> 기류 중에서 반응시킨樹脂라 할지라도 最後에 pH 7로 유지

Table 2. Solvent test.

Solvents	Molar ratio(PPD:MAP)				
	1:3	1:2	1:1	2:1	3:1
MeOH	×	×	×	×	×
EtOH	×	×	×	×	×
n-BuDH	×	×	×	×	×
Cyclohexane	×	×	×	×	×
n-Hexane	×	×	×	×	×
Benzene	×	×	×	×	×
Toluene	×	×	×	×	×
Acetone	×	×	×	×	×
MEK	×	×	×	×	×
Ether	×	×	×	×	×
Dioxane	×	×	×	×	×
DMF	×	×	×	sl	sl
Formic acid	×	×	×	×	×
Acetic acid	×	×	×	×	×
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (conc.)	sl	sl	sl	sl	sl
HCl (conc.)	×	×	×	sl	sl
20 % NaOH	×	×	×	sl	sl

(×: insoluble, sl; slightly soluble)

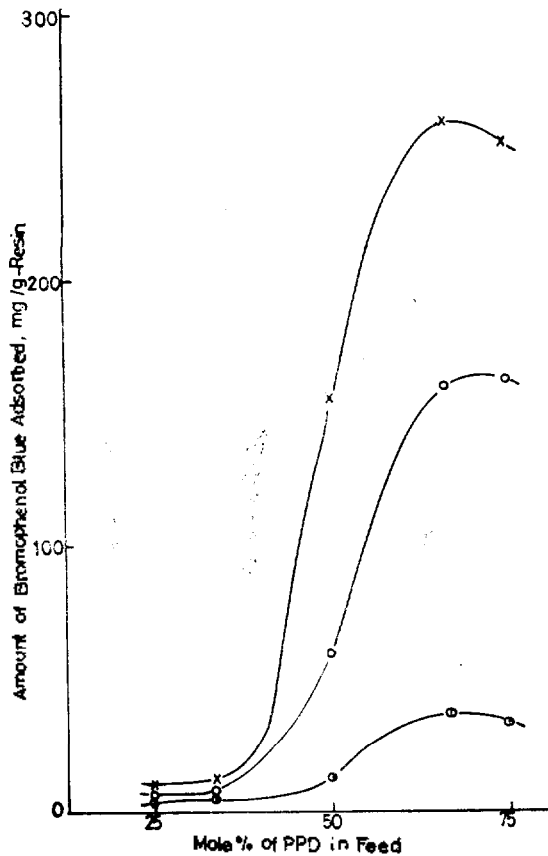


Fig. 1. Effect of variation in molar ratio of PPD to MAP in PPD-MAP-F resins on adsorptivity of bromophenol blue at pH 3.

—×—: Resins prepared under N<sub>2</sub> atmosphere,  
 —○—: Resins prepared under N<sub>2</sub> atmosphere and purified at pH 7,  
 —○—: Resins prepared under O<sub>2</sub> atmosphere

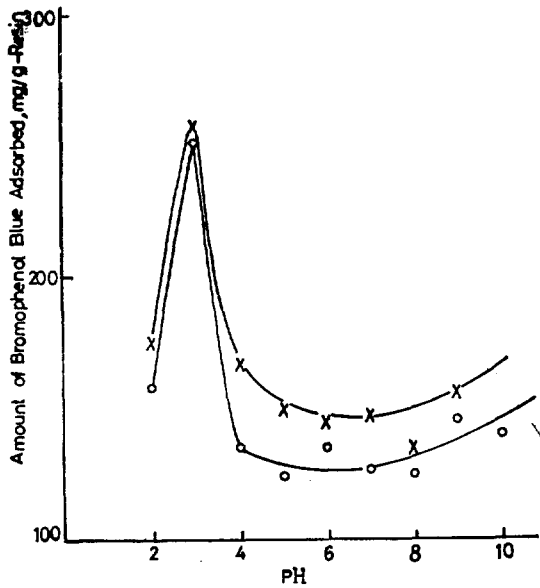


Fig. 2. Effect of pH on adsorptivity of bromphenol blue to PPD-MAP-F resin.  
 —x— : PPD : MAP : F=2 : 1 : 6 (molar ratio)  
 —o— : PPD : MAP : F=3 : 1 : 8 (molar ratio)

한 水溶液中에서 3回洗滌한것은 현저히 吸着力이 줄어 든 傾向을 보이고 있다(pH=3에서의 測定結果). 이와같은 結果는 PPD 量이 增加함에 따라 브롬페놀블루의 吸着에 寄與하는 아민基의 數가 增加되기 때문인것으로 생각되고, 酸素氣流中에서 反應시킨것의 吸着量이 減少하는 것은 아민이 산화되어 一部 켜는으로 變함에 따른 아민基의 減少에 基因되는 것으로 믿어진다.

브롬페놀블루의 吸着力이 가장 좋은, 물比 2:1 및 3:1(PPD:MAP)의 것들을, pH變化에 따른 吸着力을 比較해보면 pH 3에서 가장 좋은 吸着力을 띄며 pH 5~6에서 가장 낮은 吸着性を 나타낸다(Fig. 2).

메틸렌블루의 吸着力을, N<sub>2</sub>氣流中에서 PPD:MAP의 물比를 變化시키면서 反應시킨 경우, 生成樹脂를 純水로 철저히 洗滌한 경우나 pH7로 유지하여 洗滌한 경우 다같이 낮은 吸着性を 띄지만, 묽은(7%) 水酸化나트륨水溶液으로 洗

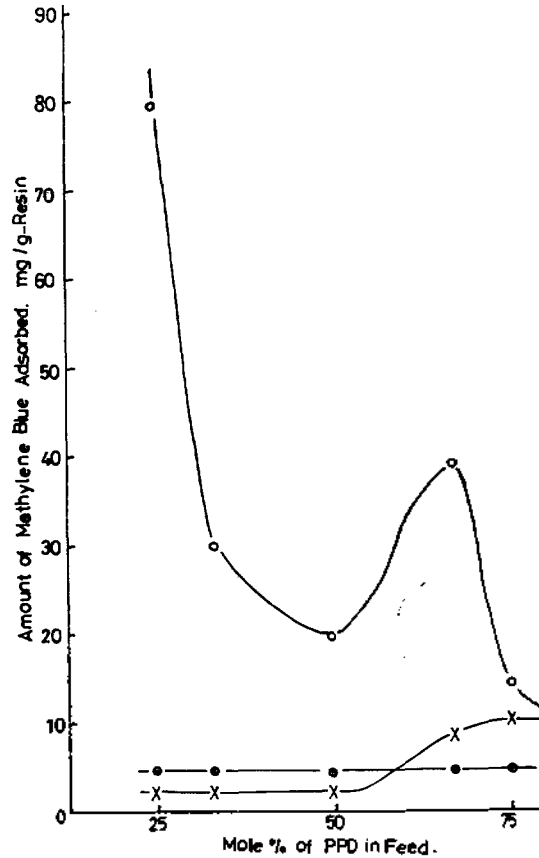


Fig. 3. Effect of variation in molar ratio of PPD to MAP in PPD-MAP-F resins on adsorptivity of methylene blue at pH 6.  
 —x— : Resins prepared under N<sub>2</sub> atmosphere  
 —o— : Purified at pH 7  
 —o— : Purified by treating dil. NaOH solution

滌한후 純水로 洗滌한 경우는 顯著히 吸着성이 增加되어 PPD:MAP의 물比가 1:3인 경우 生成樹脂 1g當 約 80mg의 메틸렌블루를 吸着한다(Fig. 3). Fig. 1에서 알수 있는 바와같이 O<sub>2</sub>氣流中에서 反應시킨 경우 역시 묽은 알칼리 처리로 吸着力 增加現象을 보이나 N<sub>2</sub>氣流中에서 反應시킨 樹脂보다 같은 處理條件에서의 吸着力은 減少하고 있다. N<sub>2</sub>氣流中에서 反應시킨 樹脂(Fig. 3)나 O<sub>2</sub>氣流中에서 反應시킨 樹脂(Fig. 4)는 다같이 PPD의 물比가 增加함에 따라 메틸

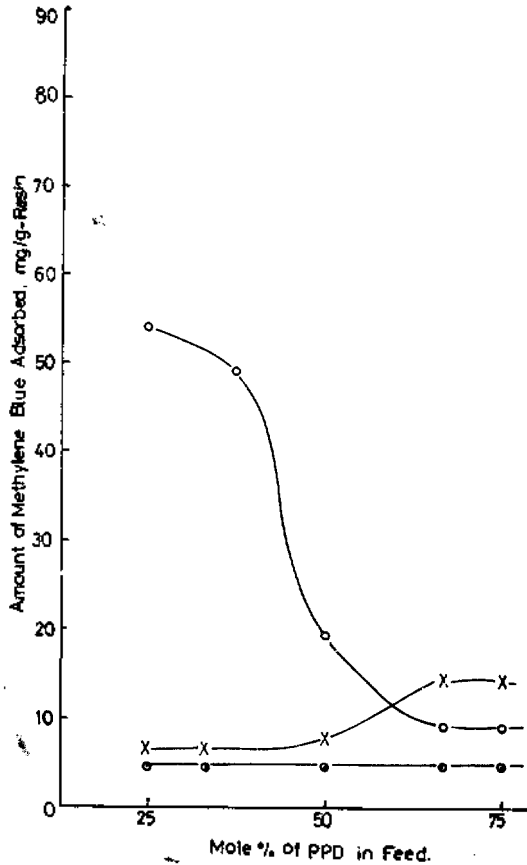


Fig. 4. Effect of variation in molar ratio of PPD to MAP in PPD-MAP-F resins on adsorptivity of methylene blue at pH 6.  
 —X—: Resins prepared under O<sub>2</sub> atmosphere  
 —⊙—: Purified at pH 7  
 —○—: Purified by treating dil. NaOH solution

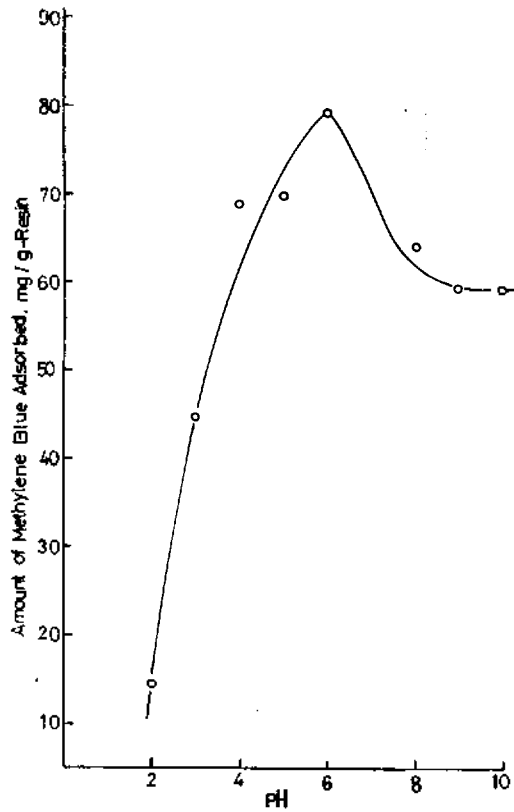


Fig. 5. Effect of pH on adsorptivity of methylene blue to PPD-MAP-F(1:3:8) resin which prepared under N<sub>2</sub> atmosphere and purified by treating dil. NaOH solution.

렌블루의 흡착량이 多少增加하는 경향이 관측된다. PPD:MAP의 물비가 1:3으로 N<sub>2</sub>氣流中에서 포름알데히드와 反應시켜 얻은樹脂를 묽은 알칼리로 洗滌하고 純水로 洗滌한후 乾燥시킨樹脂에 대하여 pH를 變化시키면서 메틸렌블루의 흡착력을 檢討한 結果는 Fig. 5와 같다. pH 6에서 가장 좋은 흡착력을 나타내며 大體적으로 酸性領域보다는 알칼리領域에서 더 좋은 흡착력을 나타내고 있다.

赤外線스펙트럼에서는 Fig. 6에서 알수 있는

바와같이 大體적으로 吸收파이크들이 예민하지 못하여 特性基를 찾아보기가 힘든다. 다만 1600 및 1500 cm<sup>-1</sup>附近에서의 芳香族核에 歸屬되는 吸收와 1660 cm<sup>-1</sup>에서의 퀴논核에 歸屬되는 吸收는 明白히 確認되며, O<sub>2</sub>氣流中에서 反應시킨樹脂의 赤外線스펙트럼(Fig. 7)에서는 N<sub>2</sub>氣流中에서 反應시킨樹脂와 거의 같은 吸收를 나타내지만 特히 1660 cm<sup>-1</sup>에서의 퀴논核에 歸屬되는 吸收가 相對적으로 多少 강한 傾向을 나타내지만, 前報에서와 같은 메틸렌블루에 대한 吸收性 즉 1660 cm<sup>-1</sup>에서의 파이크가 커짐에 따라 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리로서) 메틸렌블루의 吸收性이 커지는 傾向은 나타나지 않을 뿐만 아니라, 묽은 알칼리處理로 吸收력을 顯著히 改善되나 赤外線

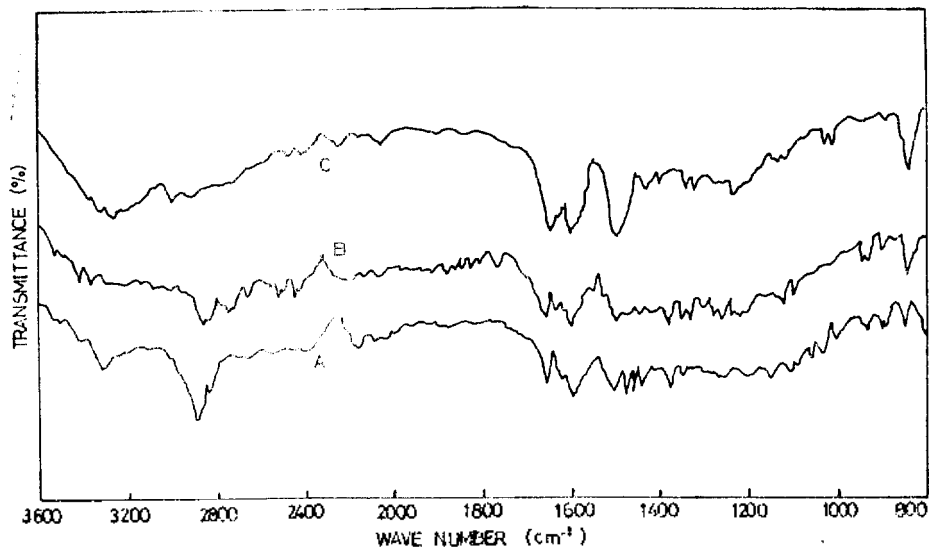


Fig. 6. IR Spectra of the resins prepared under  $N_2$  atmosphere.

A : PPD : MAP : F = 1 : 3 : 8 (molar ratio)

B : PPD : MAP : F = 1 : 1 : 4 (molar ratio)

C : PPD : MAP : F = 3 : 1 : 8 (molar ratio)

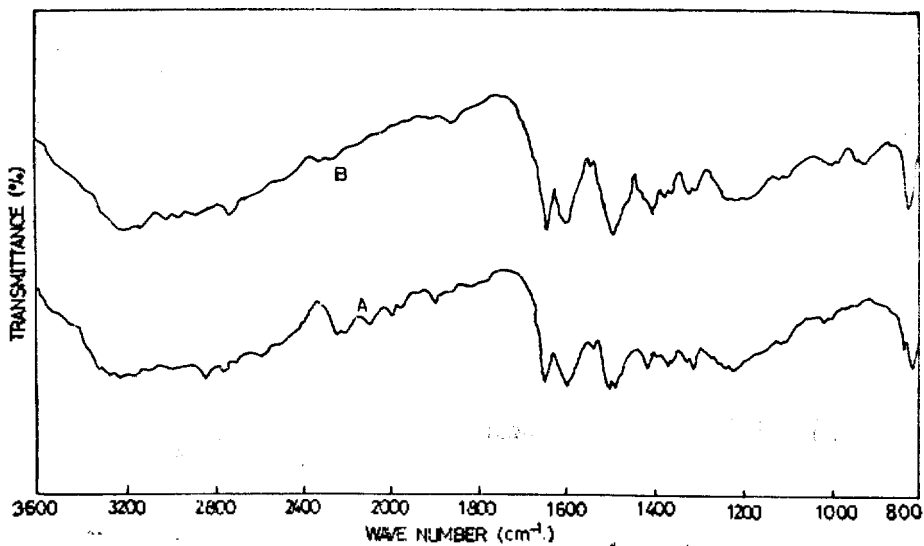


Fig. 7. IR Spectra of the resins prepared under  $N_2$  and  $O_2$  atmospheres.

A : under  $N_2$  atmosphere (PPD : MAP : F = 2 : 1 : 6)

B : under  $O_2$  atmosphere (PPD : MAP : F = 2 : 1 : 6)

스펙트럼에서는 分명한 構造差異를 찾기 힘들다.

TGA 에서는  $N_2$  氣流中에서 每分  $2^\circ C$  의 上昇

速度로 加熱하면서 測定한 경우, PPD : MAP 의

분비가 1 : 3 ~ 3 : 1 로 PPD 含量이 많아짐에 따

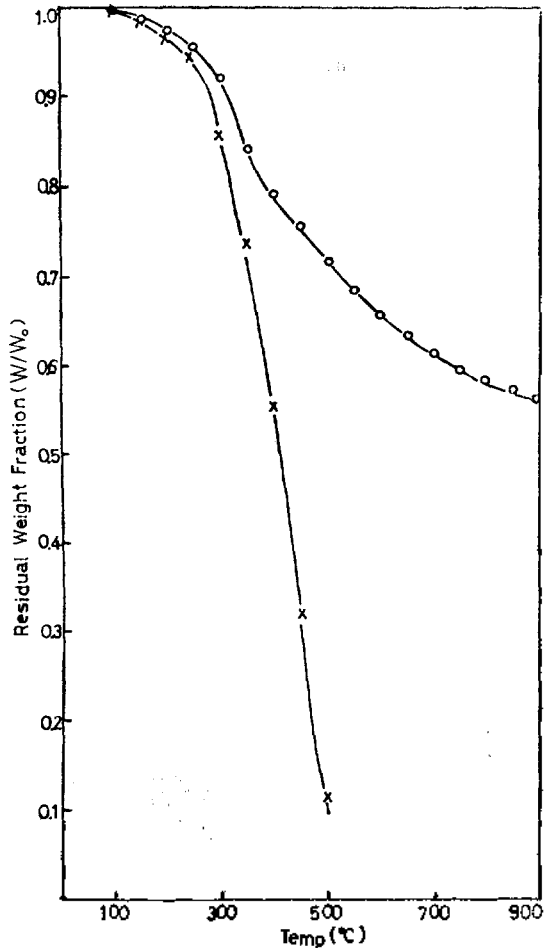


Fig. 8. TGA curves of PPD-MAP-F(1:3:8) resins.

—○— : heated at 2°C/min in N<sub>2</sub>  
 —×— : heated at 2°C/min in O<sub>2</sub>

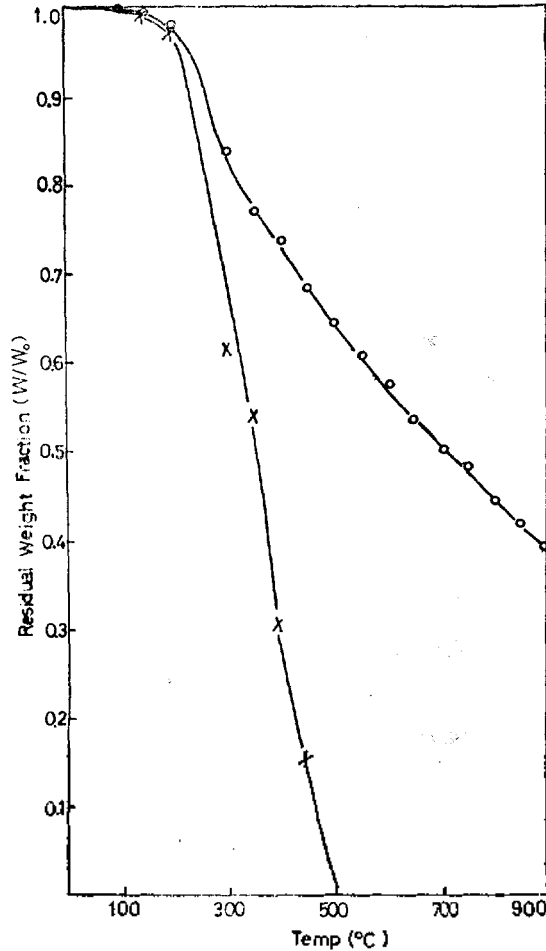


Fig. 9. TGA curves of PPD-MAP-F(3:1:8) resins.

—○— : heated at 2°C/min in N<sub>2</sub>  
 —×— : heated at 2°C/min in O<sub>2</sub>

라 耐熱性은 低下한다. 몰比 1:3의 경우가 가장 좋으며 N<sub>2</sub>氣流中에서는 900°C에서 約 40%의 重量損失을 나타낼 따름이지만(Fig. 8), 몰比 3:1의 경우 900°C에서 約 60%의 重量損失을 나타낸다(Fig. 9). O<sub>2</sub>氣流中에서는 다같이 500~530°C程度에서 重量損失은 거의 100%에 가깝다. 이와같이 MAP의 含量이 相對的으로 많아짐에 따라 耐熱性이 좋아지는 것은 C-N結合에너지 보다 C-O結合에너지가 더 큰 點들을 고려하여 아민結合외에 어느 程度의 에

테르結合이 含有됨으로 보다 耐熱性이 增大하는 것으로 생각된다.

### 結 論

PPD 및 MAP과 포름알데히드를 N<sub>2</sub>氣流 및 O<sub>2</sub>氣流中에서 製造한 樹脂에 대하여 다음과 같은 브롬페놀블루 및 메틸렌블루에 대한 吸着性에 대한 結果를 얻었다.

1. PPD-MAP-F系樹脂에서 브롬페놀블루에 대한 吸着力은 몰비가 2:1:6인 경우,

가장 좋으며, pH 변화에 따른 흡착성은 pH 3에서 가장 흡착성이 좋다. 最高, 樹脂 1g 당 250 mg의 브롬페놀블루를 흡착한다.

2. 메틸렌블루에 대한 흡착력은 O<sub>2</sub> 기류 중에서 반응시킨 樹脂보다 N<sub>2</sub> 기류 중에서 반응시킨 樹脂가 더 흡착력이 좋으며 묽은 알칼리(7% NaOH)로 처리한 경우 현저히 흡착성은 개선되어, 樹脂 1g 당 最高 80 mg의 메틸렌블루를 흡착한다(pH 6). 또한 pH 변화에 따른 흡착력은 pH 6에서 가장 좋은 흡착성을 나타내며, 大體的인 경향은 酸性溶液中에서보다 알칼리溶液中에서 흡착력이 더 크다.

3. PPD-MAP-F系 樹脂에서 PPD:MAP의 反應物比를 1:3에서 1:2, 1:1, 2:1, 3:1로 變함에 따라 耐熱성은 低下하는 傾向을 나타내며, PPD-MAP-F의 物比가 1:3:8인 경우 가장 좋은 耐熱성을 띄며, N<sub>2</sub> 기류中 每分 2°C로 上昇速度로 測定한 TGA 結果는 900°C에서 40%의 重量損失을 나타낸다.

#### 引用文獻

1. Heinrich Halder and Friedrich Wolf, *Ger. Pat.* 1, 138, 221(1962).
2. Dietrick Muecke and Renate Obenaus, *Wiss. Z. Univ. Rostock, Math. —Naturwiss. Reihe, Sonderh.* 12(1), 103~6(1963).
3. N. P. Bazilevskaya, *Khim. Prom., Nauk. — Tekhn. Zb.*, 1963(3), 19~21.
4. Richard Chromecek and Jan Jansa, *Czech.* 107, 501(1963).
5. N. P. Bazilevskaya and M. N. Savitskaya, *Vysokomolekul. Soedin., Geterotsepnye Vysokomolekul. Soedin.* 1964, 112~6.
6. V. A. Sergeev, V. V. Korshak and L. V. Kozlov, *Plasticheskie Massy*, 1966(3), 57~9.
7. E. C. A. Schwarz, *USP*, 3, 446, 773(Cl 260—47 : C 08g)(1969).
8. Samborskii, *USSR Pat.* 204, 579(Cl, C 08 g)(1967).
9. Kodoike Masao, *Japan Pat.* 6, 829, 598 (Cl, 26 D 4)(1968).
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. 崔奎碩, 李夏政, 陳在赫, 本誌, 17, 60(1973).