

레졸수지 합성에서 부가반응 특성 및 반응속도론

안재옥 · 남영우[†]

숭실대학교 환경화학공학과
156-743 서울시 동작구 상도 5동 1-1
(2008년 1월 7일 접수, 2008년 1월 22일 채택)

Characteristics and Kinetics of the Addition Reaction of Resol Resin Formation

Jae-ok Ann and Young-Woo Nam[†]

Department of Chemical and Environmental Engineering, Soongsil University, 1-1 Sangdo 5-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-743, Korea
(Received 7 January 2008; accepted 22 January 2008)

요 약

본 연구에서는 레졸수지 합성에서 부가반응 실험변수인 F/P 몰비, 촉매 wt% 및 반응온도가 페놀치환체에 미치는 영향을 2단 실험계획법을 사용하여 실험하고 실험 결과를 삼원변량분석법(ANOVA, SPSS)을 사용하여 해석하였다. 페놀치환체는 반응시간 300분에서 F/P 몰비가 높을수록, 반응온도가 낮을수록, 촉매량이 적을수록 증가하는 경향을 보였고 ortho 지향성이 있음을 확인하였다. 레졸형 페놀수지의 합성에서 페놀계 치환체의 해리반응과 메틸렌글리콜 형태의 포름알데하이드의 분율을 고려하는 Zavitsas류의 속도론 모델을 단순화시킨 기초반응 모델을 제시하고 Zavitsas류의 속도론 모델과 비교하였다. 기초반응 모델은 평균적으로 2.79%의 오차를 보였으며 Zavitsas류 모델의 오차인 3.27%와 비슷한 값을 보이는 것을 확인하였다. 따라서 본 논문에서 제시한 기초반응 모델은 레졸합성의 부가반응 속도론 연구에 적용 가능하다고 판단된다.

Abstract – In this study, the effect of formaldehyde to phenol (F/P) molar ratios, catalyst wt%, and reaction temperature on the chemical structure was studied utilizing a two-level full factorial experimental design. The effect of three variables on the chemical structure was analyzed by using three-way ANOVA of SPSS. Concentration of methylol-substituted phenols after 300 min addition reaction increased with higher the F/P mole ratio, lower the reaction temperature and lower the catalyst wt%. Resol catalysed by barium hydroxide showed higher addition of formaldehyde onto ortho positions of phenolic rings. A simplified elementary reaction model for resole type phenolic resin formation which do not consider the dissociation of phenolic compounds and the fraction of formaldehyde in the form of methylene glycol was proposed and compared with Zavitsas' type models. Elementary reaction model showed error of 2.79% compared to the error of 3.27% in Zavitsas' type models. It was thought that the elementary reaction model could be used to predict the behavior of addition reaction in resol formation.

Key words: Resol Resin, Addition Reaction, Experimental Design, ANOVA, Reaction Model

1. 서 론

페놀수지는 페놀과 포름알데하이드의 부가, 축합 반응을 거쳐 합성되어지며 반응조건에 따라 산성조건에서는 노블락, 염기성 조건에서는 레졸이 만들어진다. 이 중 레졸수지는 원 재료를 합리적인 가격에 얻을 수 있으며 경화제 없이도 가교되어 원하는 물성을 가진 열경화성 플라스틱을 만들 수 있기 때문에 많은 산업에서 사용되고 있다[1, 2]. 레졸수지는 먼저 반응물이 부가반응을 거치면서 다섯 종류의 페놀치환체가 형성되며 축합반응에서 물이 제거되면서 최종적으로 수지를 이루게 되며 Fig. 1에 부가반응의 반응기구를 나타내었다.

레졸수지 합성에서 부가반응 생성물은 F/P 몰비[3], 반응온도[4], 촉매의 양(초기 pH)[5], 촉매의 종류[6]에 따라 반응물의 소비속도, 생성물의 생성속도, 축합시간 등에 영향을 주는 것으로 알려져 있으며 이 영향들을 적절히 조절하여 페놀의 2, 4, 6 위치에 메틸올이 첨가되면 축합에 의하여 안정적인 구조의 레졸수지를 얻을 수 있다. 페놀과 포름알데하이드를 부가반응하여 생성되는 formal 페놀치환체에는 2-HMP(2-methylolphenol), 4-HMP(4-methylolphenol), 2,6-DHMP(2,6-dimethylolphenol), 2,4-DHMP(2,4-dimethylolphenol), THMP(2,4,6-trimethylolphenol)가 있다. 이런 생성물을 분석하기 위해 HPLC를 사용하고 있지만 2,4-DMP와 TMP가 정확하게 분리되지 않는다는 단점이 있다[7]. 본 연구에서는 GC를 이용하여 16종류의 성분을 분리하였으며 2단 실험계획법(two-level experimental design)을 도입

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ywnam@ssu.ac.kr

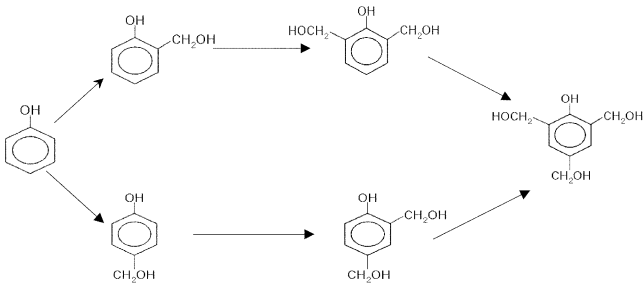


Fig. 1. Mechanism of resol resin in addition reaction.

하여 실험한 결과를 삼원변량분석(three-way ANOVA)을 실시함으로써 세 가지 실험변수가 페놀치환체에 미치는 영향을 분석하였다.

레졸 부가반응 반응기구는 오래전부터 알려졌으나 생성물들의 복잡한 구조 때문에 kinetic reaction을 예측한다는 것은 아직까지도 어려운 문제이다. 일반적으로 레졸수지의 부가반응은 Fig. 1의 반응기구에 따라 7단계로 이루어진다고 알려져 있으며 이를 바탕으로 많은 속도론 연구가 수행되고 있다. 레졸수지의 속도론 모델은 크게 Zavitsas 모델과 Higuchi 모델로 나눌 수 있는데 Zavitsas 모델 [8-10]은 레졸수지의 부가반응에서 반응성분인 페놀과 페놀치환체는 이온화 된 형태(phenolic anion)로 반응하며, 포름알데히드는 수화된 형태(monomeric hydrate)로 반응한다고 보는 것이다.

Higuchi 모델 [11-13]은 반응성분인 페놀과 페놀치환체는 이온화된 형태로 반응하며 2,4-DHMP와 2,6-DHMP의 hydroxy methylation 반응에서 페놀의 quinoid anion이 포름알데히드의 C를 공격하는 2차 반응인 S_N2 메커니즘을 고려한 모델이다. 하지만 기존의 속도론 모델은 너무 복잡해서 실제적으로 사용하기 어렵기 때문에 본 논문에서는 반응 기구에 입각하여 단순화 한 기초반응 모델을 제시하고 Zavitsas류 모델과 비교하여 기초반응 모델의 적용가능성을 확인하고자 하였다.

2. 부가반응의 속도론 모델

2-1. Zavitsas와 Higuchi 모델

Zavitsas model은 다음의 15개의 식을 연립하여 속도를 예측한다. 식 (1)~(7)은 각각 성분의 농도에 대한 7개의 미분방정식이며 식 (8)~(13)은 페놀과 페놀치환체의 이온화형태의 분포를 나타내기 위한 대수식, 식 (14)와 (15)는 수화된 포름알데히드의 농도를 계산을 위한 식이다.

$$-\frac{d[C_6H_5OH]}{dt} = [HOCH_2OH](k_1 + k_2)[C_6H_5O^-] \quad (1)$$

$$\frac{d[2-HMP]}{dt} = [HOCH_2OH] \{k_1[C_6H_5O^-] - (k_3 + k_4)[2-HMP^-]\} \quad (2)$$

$$\frac{d[4-HMP]}{dt} = [HOCH_2OH] \{k_2[C_6H_5O^-] - k_5[4-HMP^-]\} \quad (3)$$

$$\frac{d[2,6-DHMP]}{dt} = [HOCH_2OH] \{k_3[2-HMP^-] - k_6[2,6-DHMP^-]\} \quad (4)$$

$$\frac{d[2,4-DHMP]}{dt} = [HOCH_2OH] \{k_4[2-HMP^-] - k_5[4-DHMP^-] - k_7[2,4-DHMP^-]\} \quad (5)$$

$$\frac{d[THMP]}{dt} = [HOCH_2OH] \{k_6[2,6-DHMP^-] + k_7[2,4-DHMP^-]\} \quad (6)$$

$$-\frac{d[F]}{dt} = [HOCH_2OH] \{ (k_1 + k_2)[C_6H_5O^-] + (k_3 + k_4)[2-HMP^-] + k_6[4-HMP^-] + k_6[2,6-DHMP^-] + k_7[2,4-DHMP^-] \} \quad (7)$$

$$[P]_n = [P]_{n-1} - (k_1 + k_2)[F]_{n-1} \quad (8)$$

$$[2-HMP]_n = [2-HMP]_{n-1} + k_1[F]_{n-1} \frac{(K_{a1}[OH^-]_{n-1}/K_w)}{(1 + K_{a1}[OH^-]_{n-1}/K_w)}$$

$$\frac{(1 + K_{a1}[OH^-]_{n-1}/K_w)[P]_{n-1} - (k_3 + k_4)[F]_{n-1} \frac{(K_{a2}[OH^-]_{n-1}/K_w)}{(1 + K_{a2}[OH^-]_{n-1}/K_w)} [2-HMP]_{n-1}}{(1 + K_{a2}[OH^-]_{n-1}/K_w)} \quad (9)$$

$$\frac{[4HMP]_n = [4HMP]_{n-1} + k_2[F]_{n-1} \frac{(K_{a1}[OH^-]_{n-1}/K_w)}{(1 + K_{a1}[OH^-]_{n-1}/K_w)} [P]_{n-1} - k_5[F]_{n-1} \frac{(K_{a2}[OH^-]_{n-1}/K_w)}{(1 + K_{a3}[OH^-]_{n-1}/K_w)} [4-HMP]_{n-1}}{(1 + K_{a3}[OH^-]_{n-1}/K_w)} \quad (10)$$

$$\frac{[2,6DHMP]_n = [2,6DHMP]_{n-1} + k_3[F]_{n-1} \frac{(K_{a2}[OH^-]_{n-1}/K_w)}{(1 + K_{a2}[OH^-]_{n-1}/K_w)} [2-HMP]_{n-1} - k_6[F]_{n-1} \frac{(K_{a3}[OH^-]_{n-1}/K_w)}{(1 + K_{a4}[OH^-]_{n-1}/K_w)} [2,6-HMP]_{n-1}}{(1 + K_{a4}[OH^-]_{n-1}/K_w)} \quad (11)$$

$$\frac{[2,4DHMP]_n = [2,4DHMP]_{n-1} + k_4[F]_{n-1} \frac{(K_{a2}[OH^-]_{n-1}/K_w)}{(1 + K_{a2}[OH^-]_{n-1}/K_w)} [2-HMP]_{n-1} - k_5[F]_{n-1} \frac{(K_{a3}[OH^-]_{n-1}/K_w)}{(1 + K_{a3}[OH^-]_{n-1}/K_w)} [4-HMP]_{n-1} - k_7[F]_{n-1} \frac{(K_{a5}[OH^-]_{n-1}/K_w)}{(1 + K_{a5}[OH^-]_{n-1}/K_w)} [2,4-HMP]_{n-1}}{(1 + K_{a5}[OH^-]_{n-1}/K_w)} \quad (12)$$

$$\frac{[THMP]_n = [THMP]_{n-1} + k_6[F]_{n-1} \frac{(K_{a4}[OH^-]_{n-1}/K_w)}{(1 + K_{a2}[OH^-]_{n-1}/K_w)} [2,6-DHMP]_{n-1} + k_7[F]_{n-1} \frac{(K_{a5}[OH^-]_{n-1}/K_w)}{(1 + K_{a5}[OH^-]_{n-1}/K_w)} [2,4-HMP]_{n-1} / (1 + K_{a5}[OH^-]_{n-1}/K_w)}{[4-HMP]_{n-1}} \quad (13)$$

$$f(m) = 3Q_1Q_2[F]^5m^5 + (3Q_1 + Q_2)[F]^3[H_2O]^2m^3 + [H_2O]^2m^3 + 2Q_2(2[F]_0 - 3[F])[F]^2[H_2O]m^2 + [F][H_2O](m-1) = 0 \quad (14)$$

$$[H_2O] = [H_2O]_{tot} - m[F] - (1/3)[1 - m][F] \quad (15)$$

Higuchi model은 포름알데히드의 수화반응을 고려하지 않았기 때문에 Zavitsas model에 사용된 식 (14)와 (15)가 사용되지 않았다. 또한 ortho의 methylol group 치환에서 일어나는 Cannizzaro 반응을 무시하기 위해 k₁, k₅에 2배를 해주고 앞의 Zavitsas model의 7개 미분방정식에서 [HOCH₂OH]를 [HCHO]로 대체해주면 Higuchi model이 표현된다.

2-2. 기초반응 모델

기존의 kinetic model을 사용하여 반응을 예측하는 것은 그 과정이 매우 복잡할 뿐 아니라 계산을 위해 특별한 프로그램을 사용해야 하기 때문에 실용성이 떨어진다. 따라서 본 논문에서는 제시된 반응 기구에 입각하여 페놀과 포름알데히드가 이온화되지 않고 분자형태 그대로 반응한다고 보고 다음 식 (16)~(22)와 같이 단순화한 기초반응 모델을 적용하여 kinetic 연구를 수행하였다.

$$-\frac{d[C_6H_5OH]}{dt} = [HCHO](k_1 + k_2)[C_6H_5OH] \quad (16)$$

$$\frac{d[2\text{-HMP}]}{dt} = [\text{HCHO}]\{k_1[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] - (k_3 + k_4)[2\text{-HMP}]\} \quad (17)$$

$$\frac{d[4\text{-HMP}]}{dt} = [\text{HCHO}]\{k_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] - k_5[4\text{-HMP}]\} \quad (18)$$

$$\frac{d[2,6\text{-DHMP}]}{dt} = [\text{HCHO}]\{k_3[2\text{-HMP}] - k_6[2,6\text{-DHMP}]\} \quad (19)$$

$$\frac{d[2,4\text{-DHMP}]}{dt} = [\text{HCHO}]\{k_4[2\text{-HMP}] + k_5[4\text{-HMP}] - k_7[2,4\text{-DHMP}]\} \quad (20)$$

$$\frac{d[\text{THMP}]}{dt} = [\text{HCHO}]\{k_6[2,6\text{-DHMP}] + k_7[2,4\text{-DHMP}]\} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{F}]}{dt} = & [\text{HCHO}]\{(k_1 + k_2)[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] + (k_3 + k_4)[2\text{-HMP}] \\ & + k_6[4\text{-HMP}] + k_6[2,6\text{-DHMP}] + k_7[2,4\text{-DHMP}]\} \quad (22) \end{aligned}$$

3. 실험

3-1. 삼원변량분석

독립변수에 대한 페놀치환체의 단독영향을 판단하기 위해 Fig. 2와 같은 실험모형을 적용하였다. 2단 실험계획법은 독립변수 3개를 가진 3차원 실험설계로 각 독립변수에 대한 최대, 최소를 적용하면 실험조건 8개가 결정되며 중간지점은 2배의 가중치를 주어 총 10개의 실험조건이 결정된다.

구체적으로 F/P 몰비는 최소 1.5, 중간 2.0, 최대 2.5, 촉매량은 페놀의 무게 대비 최소 0.5%, 중간 1.0%, 최대 1.5%, 반응온도 최소 80 °C, 중간 85 °C, 최대 90 °C를 조합하여 실험을 설계하였다. F/P 몰비가 1보다 낮을 경우 레졸이 아닌 노블락이 형성되며 페놀 1 몰에 최대로 치환될 수 있는 포름알데히드가 3 몰 이므로 중간 값인 F/P=2를 기준으로 하여 F/P 몰비를 변화시켰다. 반응온도가 100 °C를 넘어가면 축합반응이 많이 진행되므로 90 °C를 최대온도로 설정하였으며 반응온도가 너무 낮을 경우 반응시간이 너무 많이 소요되기 때문에 80 °C를 최저온도로 하였다. 촉매량은 발포용 레졸수지 합성에 적합한 물성을 보이는 것으로 알려진 0.5~1.5%를 최소 및 최대값으로 설정하였다.

생성물을 GC로 분석한 결과를 이용하여 통계패키지 SPSS에 의한 삼원변량분석(three-way ANOVA)을 실시함으로써 독립변수가 페놀치환체에 미치는 단독영향을 분석하였다.

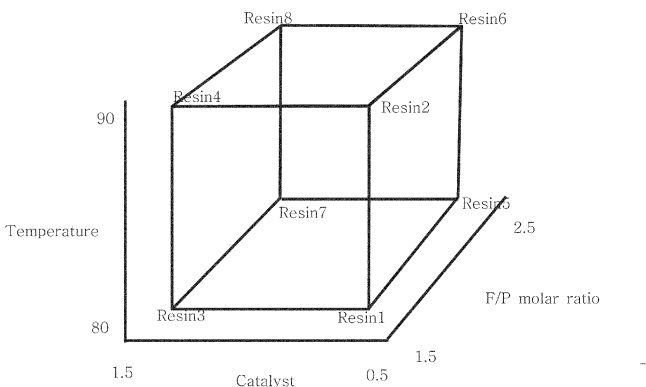


Fig. 2. Two-level experimental design of 10 PF resins.

3-2. 실험재료 및 방법

레졸합성을 위하여 반응물로 페놀(>98%)과 포름알데히드(35% aqueous solution)를 사용하였으며 촉매로는 Ba(OH)₂·8H₂O(>97%)을 사용하였다. 또한 부가반응 생성물을 분석하기 위한 전처리과정에서 피리딘(>99%)과 N, O-Bis를 사용하였다. 체류시간 검정을 위해 2-hydroxybenzyl alcohol(>99%)과 4-hydroxybenzyl alcohol(>99%), 정량을 위해 p-Cresol(>99%)을 내부표준물질로 사용하였다.

레졸수지 합성을 위한 실험장치는 Fig. 3과 같다. 반응조 하부와 상부, 클램프, 맨틀, 교반기, 냉각기 및 온도 조절기로 구성되어 있다. 반응조 하부는 내경 85 mm, 외경 115 mm이며 용량은 500 mL 이고 반응조 상부는 4개의 구멍이 있으며 각각 투입구, 냉각기 연결부, 교반기 연결부, 온도 조절기 연결부로 사용되었다.

레졸수지 합성에서 부가반응특성을 확인하기 위하여 반응온도는 80~90 °C, F/P 몰비는 1.5~2.5, 촉매량은 페놀의 대비 0.5~1.5 wt% 조건에서 반응시간 300분까지 초기 반응시간 10분, 이후 1시간 간격으로 샘플링하여 페놀치환체를 GC로 분석하고 페놀치환체들의 농도를 측정하였다. 실험순서는 4 °C에 냉장 보관된 페놀을 정량한 후 반응기에 넣고 반응기 온도를 40 °C로 하여 30 분간 페놀을 녹인 후 포름알데히드를 정량하여 투입구를 통하여 주입함과 동시에 균일한 혼합을 위하여 교반기의 회전속도를 5,000 rpm으로 설정하고 실험온도까지 가열하였다.

3-3. 분석 방법

레졸형 페놀수지 합성에서 페놀치환체의 분석은 agilent 6890 FID가 장착된 GC로 분석하였고 페놀치환체의 분석을 위하여 생성물을 피리딘에 녹인 후 N, O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide(BSTFA)를 첨가하고 PTFE 실린지필터(13 mm/0.45)로 여과하여 전처리과정(tri-methyl silylation)을 수행하였다. 컬럼은 glass column(3 m×2 mm I.D., packed with 3% OV-1 on 100~120 mesh Chromosorb W

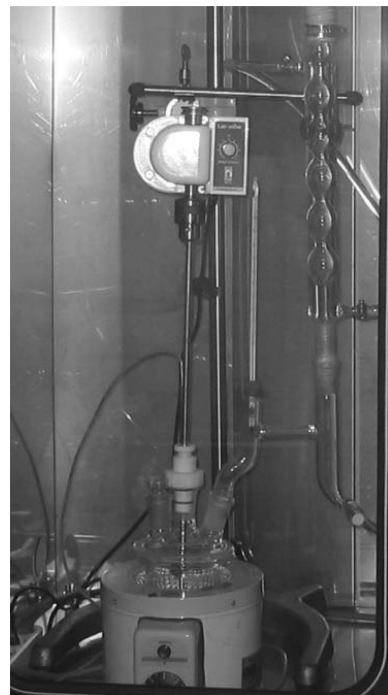


Fig. 3. Experimental equipment.

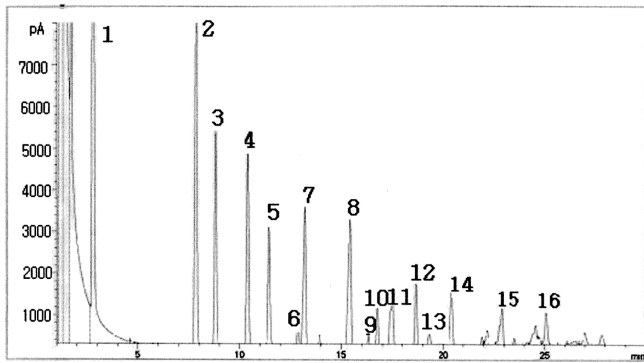


Fig. 4. Total ion current chromatogram of hemiformal-containing resol: 1=phenol; 2=2-methylol phenol; 3=4-methylol phenol; 4=2-hydroxybenzyl hemiformal; 5=4-hydroxybenzyl hemiformal; 6=2,6-dimethylolphenol; 7=2,4-dimethylphenol; 8=2-methylol-hydroxybenzyl hemiformal; 9=2,4-dihydroxydiphenyl methane; 10=2,4,6-trimethylolphenol; 11=4,4-dihydroxy diphenyl methane; 12=2,6-dimethylolhydroxybenzyl hemiformal; 13=3-methylol-2,4-dihydroxydiphenyl methane; 14=3-methylol-2,4-dihydroxydiphenyl methane & 3-methylol-4,4'-dihydroxydiphenylmethane; 15=3,5-dimethylol-2,4'-dihydroxydiphenyl methane 16=3,3',5-tri-methylol-2,4'-dihydroxydiphenyl methane.

HP)을 사용하였으며 주입구와 검출기의 온도는 280 °C, 오븐의 온도는 120~300 °C까지 8 °C/min으로 승온하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 페놀치환체의 분리 및 분류

반응조건에 따라 레졸수지를 합성하고 GC 분석한 크로마토그램 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 분석된 페놀치환체들은 단량체와 이량체를 구분하였고 각각에 대해 치환체가 하나인 것을 mono, 치환체가 2개인 것을 di, 치환체가 3개인 것을 tri로 구분하였으며 구분 내역을 Fig. 5에 나타내었다.

4-2. 삼원변량 분석

4-2-1. 페놀치환체 분석

독립변수인 온도, F/P 몰비, 촉매량을 각각의 최대, 최소로 조합하여 구성한 10개의 실험조건에서 실험한 부가반응시간 10분 및 300분 후의 페놀치환체의 분석결과를 Table 1과 2에 나타내었다. Table 1에서 부가반응시간 10분에서는 페놀치환체가 mono인 경우 단량체가 3.49~6.22%, 이량체가 1.69~2.07%로 이량체가 단량체의 약 30%를 차지하여 상당량의 이량체가 생성됨을 확인할 수 있었다. 또한 페놀치환체가 di인 경우는 단량체가 2.61~3.88%를 나타내었고 이량체가 0.83~1.11%, tri인 경우는 단량체가 0.83~0.89%로 큰 변화는 없었으며 이량체는 0.83~0.93%로 단량체와 비슷하게 초기에 생성됨을 확인할 수 있었다. 전체적으로 반응초기인 반응시간 10분에서 단량체의 최대 기준으로 mono가 57%, di가 35%, tri가 8%를 각각 나타내어 mono가 주 생성물임을 확인할 수 있었다.

Table 2의 부가반응시간 300분에서는 단량체가 6.12~8.48%로 반응시간 10분에 비하여 증가했지만 각각의 독립변수에 대한 변화폭이 36%로 반응시간 10분의 변화폭인 78%에 비해 미미한 변화를 보였다. 또한 페놀치환체 di의 경우 단량체를 기준으로 3.72~5.71%

로 반응시간 10분보다 증가하였으며 변화폭이 반응시간 300분에서 35%, 10분에서 30%로 거의 유사한 경향을 보였다. 그리고 페놀치환체 tri의 경우 반응시간 300분에서 단량체가 1.06~2.07%로 거의 100% 증가한데 비하여 반응시간 10분에서는 변화폭이 거의 없어 시간이 경과할수록 mono에서 tri로 전환이 이루어짐을 확인할 수 있었다.

4-2-2. 페놀치환체에 대한 독립변수의 영향

페놀치환체에 대한 독립변수의 영향을 확인하기 위해 통계프로그램인 SPSS를 사용하여 변량분석을 하였다. 본 연구에서 독립변수는 F/P 몰비, 촉매량, 온도 세 가지이므로 삼원변량분석(three-way ANOVA)을 수행하였으며 각각의 독립변수에 대해 F/P 몰비 1.5, 2.0, 2.5, 페놀의 무게 대비 촉매량 0.5, 1.0, 1.5, 온도 80, 85, 90에 따른 부가반응 10분과 300분 후의 페놀치환체에 대한 효과를 분석하였다.

삼원변량분석은 독립변수의 주 효과에 대한 영향을 확인을 하는 통계적 방법으로 수정모형에서의 귀무가설은 “HO: 각 요인의 주 효과와 상호작용의 효과가 없다”이며 $\alpha=0.05$ 보다 작으면 귀무가설은 기각되어 요인의 수준이나 상호작용에서 효과가 있음을 뜻한다. 만일 이 값이 0.05보다 크다면 다음 분석 단계는 필요가 없다. 사전 분석결과에서 효과가 있는 것으로 확인되면 사후 분석을 행한다. 사후 분석에서도 효과가 있게 나온다면 최종적으로 효과가 있다고 말할 수 있으며 유의확률은 F 값에 의해 결정된다. F-test는 독립변수와 종속변수의 의존성을, P-level은 상호의존의 통계적 중요도를 나타낸다.

부가반응에서 페놀치환체에 대한 독립변수의 영향을 확인하기 위해 Table 1과 2의 자료를 이용하여 삼원변량분석 한 결과를 Table 3과 4에 나타내었다. Table 3의 부가반응 10분에서 mono는 모든 독립변수에 대해 주 효과가 있는 것으로 나타났다. 구체적으로 mono 중 단량체는 F/P 몰비가 0.029 촉매량이 0.032, 온도가 0.008로 단량체가 있는 것으로 나타났다. 촉매의 영향은 F/P 몰비 2.5, 반응 온도 90 °C에서 촉매량을 0.5%에서 1.5%로 증가시켰을 때 페놀치환체가 5.10%에서 6.22%로 증가된 것으로 주 효과가 있음을 알 수 있다. 또한 온도의 영향은 F/P 몰비 1.5, 촉매량 0.5%에서 반응온도를 80°C에서 90°C로 증가시켰을 때 페놀치환체가 3.49%에서 5.92%로 증가함에서 주 효과가 있는 것을 알 수 있었다.

부가반응 10분에서 단량체의 di 치환체는 촉매가 0.021, 온도가 0.10으로 주영향이 있었으며 이 결과 역시 Table 1에서 확인할 수 있었다. 구체적으로 촉매량의 영향은 F/P 몰비 1.5, 반응온도 80°C에서 촉매량을 0.5%에서 1.5%로 증가시켰을 때 페놀치환체가 2.61%에서 3.07%로 증가하며 주 영향을 나타냈다. 반응온도는 촉매량의 영향보다 많은 주 효과 영향을 나타내었는데 F/P 몰비 1.5, 촉매량 0.5%에서 반응온도를 80°C에서 90°C로 증가시켰을 때 2.61%에서 3.54%로 증가된 것으로 확인이 가능하였다.

Table 4의 결과를 Table 1의 반응시간 10분의 결과와 비교하여 보면 반응시간 300분에서도 단량체의 mono는 촉매량이 0.034로 주영향이 있었으며 di의 페놀치환체는 10분에서는 영향이 없었던 F/P 몰비가 0.20으로 주 영향을 보임을 알 수 있었다. 또한 페놀치환체 tri의 단량체는 F/P 몰비가 0.031, 촉매량이 0.016, 온도가 0.024로 주 영향을 나타내었고 이량체는 F/P 몰비가 0.033, 촉매량이 0.029, 온도가 0.027로 단량체와 이량체 모두에서 주 영향을 나타냄을 알

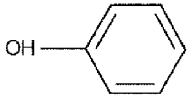
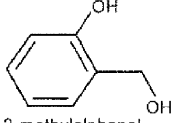
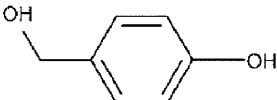
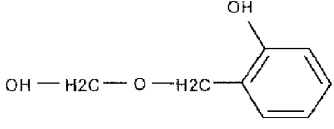
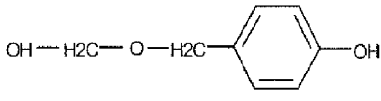
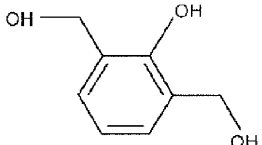
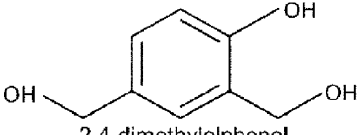
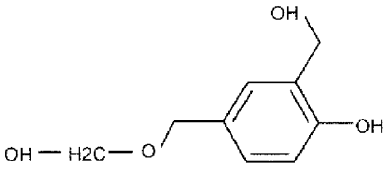
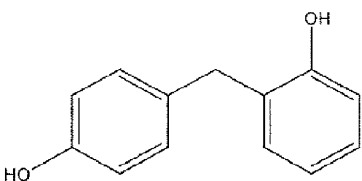
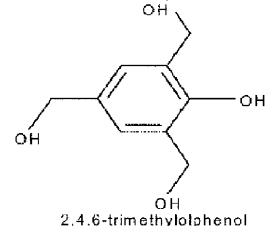
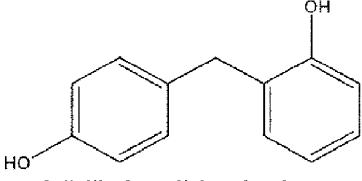
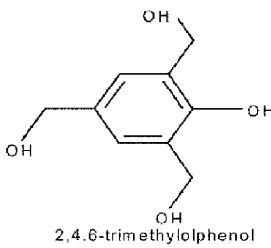
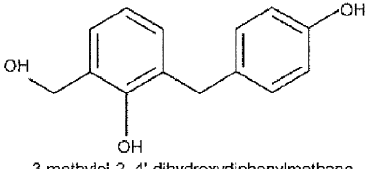
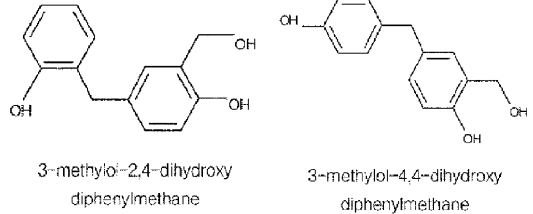
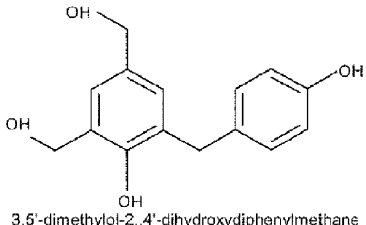
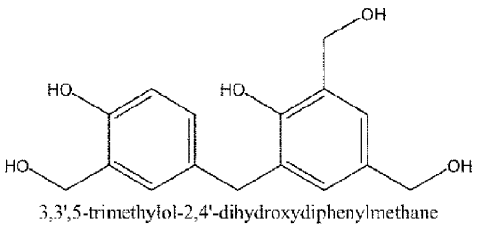
Classification	Structure formula	Classification	Structure formula
-	 phenol	mono	 2-methylolphenol
mono	 4-methylolphenol	mono	 2-hydroxybenzyl hemiformal
mono	 4-hydroxybenzyl hemiformal	di	 2,6-dimethylolphenol
di	 2,4-dimethylolphenol	di	 2-methylolhydroxybenzyl hemiformal
(dimer)	 2,4'-dihydroxydiphenylmethane	tri	 2,4,6-trimethylolphenol
(dimer)	 2,4'-dihydroxydiphenylmethane	tri	 2,4,6-trimethylolphenol
mono (dimer)	 3-methylol-2,4'-dihydroxydiphenylmethane	mono (dimer)	 3-methylol-2,4-dihydroxydiphenylmethane 3-methylol-4,4'-dihydroxydiphenylmethane
di (dimer)	 3,5'-dimethylol-2,4'-dihydroxydiphenylmethane	tri (dimer)	 3,3',5-trimethylol-2,4'-dihydroxydiphenylmethane

Fig. 5. Classifications of the methylol-substituted phenols.

Table 1. The result of the GC analysis after the reaction of 10 min in the addition reaction

Unit: % of full mixture

PF resin	Conversion of Phenol (%)	Monomer (%)					
		Mono	Di	Tri	Methylol groups		
					Ortho	Para	Ortho/para
1	38	3.49	2.61	0.85	1.65	0.97	1.70
2	10	5.92	3.54	0.85	3.28	1.34	2.44
3	68	3.92	3.07	0.84	1.71	1.13	1.51
4	66	4.89	3.29	0.89	2.12	1.59	1.33
5	29	3.78	2.70	0.86	1.87	1.02	1.83
6	15	5.10	3.01	0.84	2.87	1.21	2.38
7	52	4.86	2.84	0.83	2.73	1.20	2.27
8	54	6.22	3.88	0.89	3.30	1.44	2.30
9	44	4.24	2.87	0.86	2.45	0.88	2.78
10	45	4.28	2.85	0.84	2.50	0.90	2.80

PF resin	Dimer (%)					
	Mono	Di	Tri	Methylene bridges		
				Ortho-para	Para-para	O-P/P-P
1	1.70	0.91	0.86	3.90	0.43	9.14
2	1.88	0.84	0.83	4.03	0.44	9.11
3	1.77	0.84	0.83	3.88	0.44	8.90
4	1.89	0.94	0.93	4.20	0.47	8.92
5	1.69	1.11	0.83	4.04	0.42	9.65
6	1.79	0.85	0.83	3.93	0.43	9.18
7	1.72	0.83	0.83	3.81	0.42	9.03
8	2.07	0.95	0.83	4.31	0.48	9.02
9	1.79	0.91	0.83	3.91	0.45	9.01
10	1.80	0.92	0.84	4.02	0.43	8.77

Table 2. The result of the GC analysis after the reaction of 300 min in the addition reaction

Unit: % of full mixture

PF resin	Conversion of phenol	Monomer (%)					
		Mono	Di	Tri	Methylol groups		
					Ortho	Para	Ortho/para
1	0.47	8.48	4.38	1.08	4.23	2.48	1.71
2	0.63	6.71	4.33	1.07	3.59	1.60	2.25
3	0.63	6.12	3.72	1.38	2.73	2.15	1.27
4	0.65	6.81	3.97	1.11	3.29	2.32	1.42
5	0.40	8.34	4.59	1.06	4.08	1.90	2.15
6	0.70	7.92	4.78	1.06	4.16	1.80	2.32
7	0.58	7.71	5.71	2.07	3.52	2.11	1.66
8	0.60	6.26	4.43	1.27	2.38	1.88	1.26
9	0.60	7.89	4.50	1.53	3.40	2.30	1.47
10	0.60	8.01	4.55	1.55	3.50	2.20	1.59

PF resin	Dimer (%)					
	Mono	Di	Tri	Methylene bridges		
				Ortho-Para	Para-Para	O-P/P-P
1	2.29	1.04	0.85	4.54	0.61	7.49
2	2.25	1.32	1.05	4.98	0.61	8.13
3	1.76	0.94	0.85	3.95	0.45	8.69
4	2.47	2.18	1.24	6.12	0.77	7.95
5	2.87	1.23	0.97	5.34	0.69	7.76
6	2.71	1.31	1.07	5.41	0.64	8.51
7	2.66	1.51	1.24	5.43	0.81	6.71
8	2.51	1.69	1.49	5.82	0.72	8.13
9	2.46	1.47	1.27	5.42	0.74	8.13
10	2.49	1.50	1.29	5.41	0.71	7.33

Table 3. F-test results and P level values after the reaction of 10min in the addition reaction

Item	Conversion of phenol	Monomer						
		Mono	Di	Tri	Methylol groups			
					Ortho	Para	Ortho/para	
F-test results	F/P molar ratio	1223.5	473.1	4.0	.1	404.0	16.0	2025.0
	Catalyst	23741.7	400.0	930.3	1.6	3.6	420.3	552.3
	Temperature	1928.7	5776.0	3906.3	5.1	1303.2	992.3	812.3
P level values	F/P molar ratio	.018	.029	.295	.844	0.032	.156	.014
	Catalyst	.004	.032	.021	.430	0.308	.031	.027
	Temperature	.014	.008	.010	.266	0.018	.020	.022

Item	Dimer						
	Mono	Di	Tri	Methylene bridges			
				Ortho-para	Para-para	O-P/P-P	
F-test results	F/P molar ratio	2.3	110.3	42.3	.1	.6	2.8
	Catalyst	380.3	56.3	12.3	1.9	5.1	6.4
	Temperature	1406.3	30.3	12.3	14.6	7.6	1.0
P level values	F/P molar ratio	.037	.060	.097	.778	.590	.341
	Catalyst	.033	.084	.177	.403	.266	.240
	Temperature	.017	.114	.177	.163	.222	.493

Table 4. F-test results and P level values after the reaction of 300 min in the addition reaction

Item	Conversion of phenol	Monomer						
		Mono	Di	Tri	Methylol groups			
					Ortho	Para	Ortho/Para	
F-test results	F/P molar ratio	1944.0	77.3	967.2	420.3	2.3	338.6	9.5
	Catalyst	14443.7	359.4	6.3	1521.0	428.5	16.0	138.1
	Temperature	53529.1	151.1	79.2	729.0	32.5	2.0	3.7
P level values	F/P molar ratio	.014	.072	.020	.031	.374	.035	.200
	Catalyst	.005	.034	.242	.016	.031	.156	.054
	Temperature	.003	.052	.071	.024	.111	.395	.306

Item	Dimer						
	Mono	Di	Tri	Methylene bridges			
				Ortho-para	Para-para	O-P/P-P	
F-test results	F/P molar ratio	1089.0	18.8	380.3	14520.3	441.0	.5
	Catalyst	144.0	560.1	484.0	2756.3	100.0	.1
	Temperature	36.0	880.1	552.3	23562.3	81.0	1.7
P level values	F/P molar ratio	.019	.144	.033	.005	.030	.603
	Catalyst	.053	.027	.029	.012	.063	.840
	Temperature	.105	.021	.027	.004	.070	.419

수 있었다.

반응시간 300분에서 페놀치환체의 주 효과는 Table 2에서도 확인이 가능하였다. 구체적으로 페놀치환체 tri의 F/P 몰비의 영향은 반응온도 80°C, 촉매량 1.5%에서 F/P 몰비를 1.5에서 2.5%로 증가시켰을 때 페놀치환체 tri는 1.38%에서 2.07%로 증가되며 유의성을 나타낸 것으로 생각된다. 촉매량의 영향은 F/P 몰비 1.5, 반응온도 80°C에서 촉매량을 0.5%에서 1.5%로 증가시켰을 때 페놀치환체 tri는 1.08%에서 1.38%로 증가되며 유의성을 나타냈다. 온도의 영향은 F/P 몰비 1.5, 촉매량 1.5% 조건에서 반응온도를 80°C에서 90°C로 증가시켰을 때 페놀치환체 tri가 1.38%에서 1.11%로 감소되며 유의성을 나타내었다.

결과적으로 부가반응시간 10분에서 mono는 독립변수 F/P 몰비, 촉매량, 반응온도에서 주 효과를 나타내었지만 tri는 주 효과가 나타나지 않았다. 이는 부가반응에서 반응초기에 페놀치환체 mono가 생성됨을 의미한다. 부가반응시간 300분에서 tri에서는 단량체와 이량

체 모두 주 효과를 나타내었다. 이는 반응시간이 경과할수록 mono에서 tri로 전환된 결과로 생각된다.

4-3. Kinetic study

레졸수지 합성 시 부가반응 단계에서 페놀과 포름알데히드가 분자 형태의 변형이 없이 그대로 반응한다는 기초반응 모델에서 미분방정식 (16)~(22)를 풀기 위하여 이제까지 연구되었던 논문들에 기록된 시간에 따른 농도 데이터를 바탕으로 먼저 농도 구배를 계산한 후 그 값을 시간 간격으로 나누어 각각의 미분방정식에 있는 미분 항들을 직접 구하였다. 이렇게 구해진 값들을 미분방정식의 미분 항에 넣고 그 값들을 상수로 설정하고, k_1-k_7 을 변수로 설정하여 얻어진 선형방정식을 SAS 프로그램에 입력하고 Newton method를 사용하여 풀어서 k_1-k_7 까지의 속도상수들을 구하였다. 이렇게 구해진 속도상수들을 위의 7개의 식과 함께 polymath에 입력하여 시간에 따른 농도변화곡선을 simulation하였다. Zavitsas와 Poijans의 실

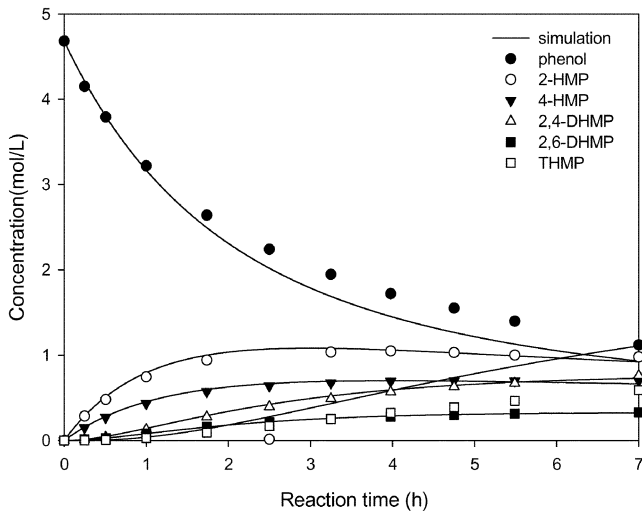


Fig. 6. Concentration profile by elementary reaction model; use of data with Zavitsas Run-L.

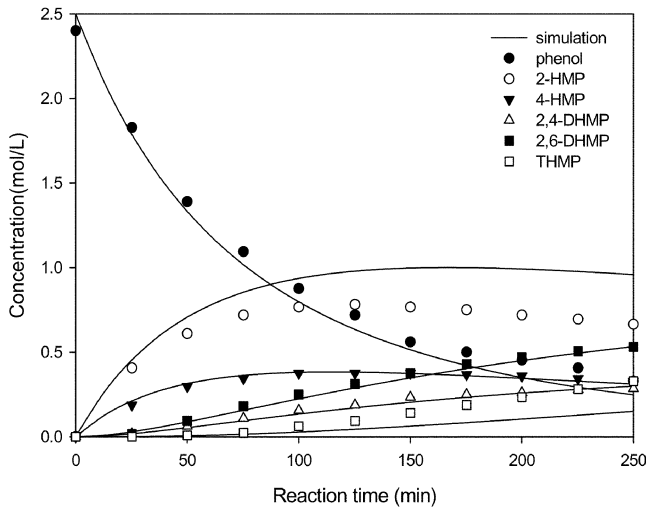


Fig. 7. Concentration profile by elementary reaction model; use of data with Ida Poijans at 40 °C.

협력결과를 기초반응 모델과 비교하여 Fig. 6과 7에 수록하였다. 기초 반응 모델에서 구한 속도상수 값들과 타 모델의 속도상수 값을 비교한 상대반응 속도를 Table 5에 나타내었다.

Fig. 6과 7에서 보듯이 simulation된 값들은 논문에 기록되어 있는 물질들의 값의 1~10%의 오차를 보였다. Table 5에서 보듯이 제안된 모델을 가지고 각기 다른 조건에서의 속도상수의 값들을 구할 수 있었으며, phenolic 성분들의 이산화 상수를 고려하지 않고 분자

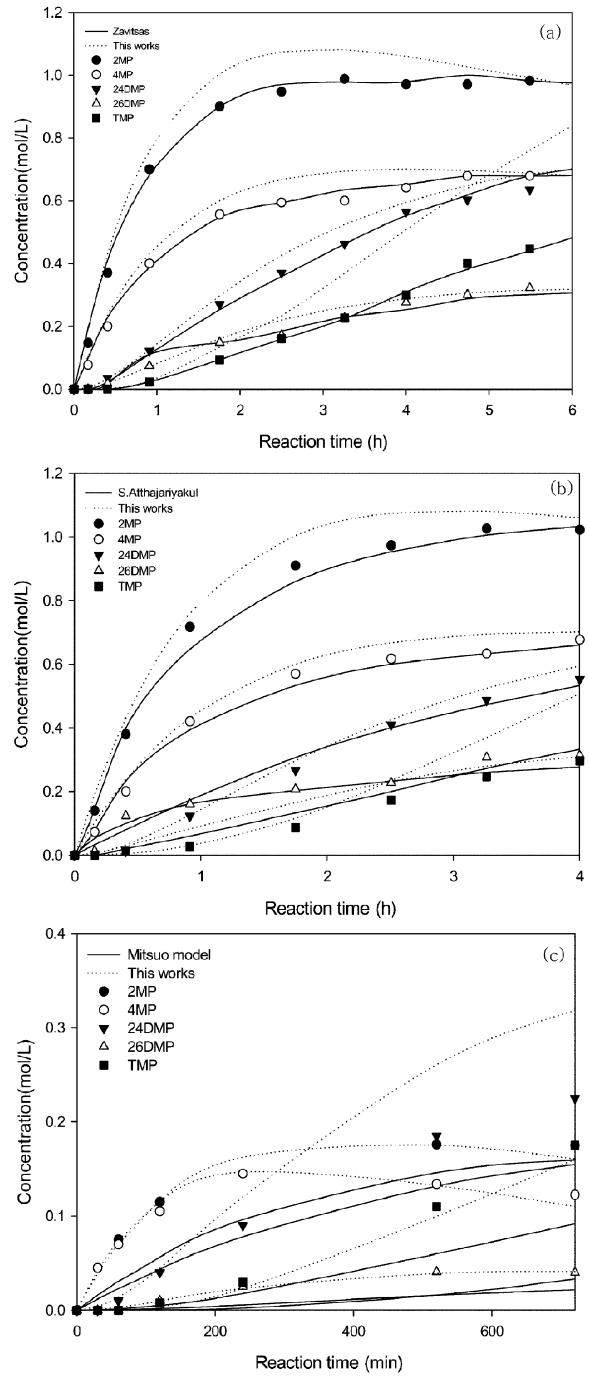


Fig. 8. Comparison of elementary reaction model; (a) with Zavitsas model by Zavitsas, (b) with Zavitsas model by Athhajariyakul and (c) with Higuchi model by Higuchi.

Table 5. Comparison of reaction rates of elementary reaction models with other models

Reaction	Zavitsas model (Run-L)	Elementary reaction model	Higuchi model (Ida Poijans 40 °C)	Elementary reaction model
k_1	14.63×10^{-4}	8.31×10^{-6}	12.5×10^{-6}	4.25×10^{-7}
k_2	7.81×10^{-4}	4.42×10^{-6}	11.2×10^{-6}	2.08×10^{-7}
k_3	13.5×10^{-4}	7.06×10^{-6}	11.2×10^{-6}	1.44×10^{-7}
k_4	10.21×10^{-4}	6.65×10^{-6}	6.6×10^{-6}	0.46×10^{-7}
k_5	13.45×10^{-4}	9.08×10^{-6}	5.5×10^{-6}	3.77×10^{-7}
k_6	21.34×10^{-4}	19.4×10^{-6}	43.9×10^{-6}	2.36×10^{-7}
k_7	8.43×10^{-4}	13.39×10^{-6}	11.8×10^{-6}	3.58×10^{-7}

*Rate constant in L/mols

Table 6. Comparison of relative errors for kinetic models

Phenols	Zavitsas model (S.Atthajariyakul)	Elementary reaction model	Higuchi model	Elementary reaction model
2-HMP	2.96%	5.03%	3.23%	0.63%
4-HMP	1.86%	3.04%	3.47%	0.47%
2,4-DHMP	7.01%	6.53%	5.35%	3.02%
2,6-DHMP	1.67%	3.55%	1.02%	0.13%
THMP	2.19%	5.44%	3.87%	0.01%
Average error	3.14%	4.72%	3.39%	0.85%

형태 그대로 반응한다고 보았기 때문에 속도상수의 값들이 작아졌음을 알 수 있었다. Zavitsas의 경우 속도상수의 값이 현저히 작아진 것을 볼 수 있었는데 그 이유는 Zavitsas는 phenolic 성분의 이온화뿐 아니라 포름알데히드의 수화반응까지도 고려하여 속도상수를 계산하였기 때문이라고 생각된다.

기초반응 모델의 적합성을 평가하기 위해 기존의 연구에서 사용되었던 대표적인 kinetic 모델들과 simulation을 한 결과를 비교하여 Fig. 8에 나타내었으며 각 모델들의 오차를 Table 6에 나타내었다.

Table 6에서 보듯이 기존의 모델들은 성분별로 최소 1.02%, 최대 7.01%의 오차를 보였으며 평균적으로 3.27%정도의 오차를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 기초반응 모델을 적용한 결과 성분별로 최소 0.01%, 최대 5.35%의 오차를 보였으며 평균적으로 2.79%의 오차를 보임을 확인할 수 있었다. 이와 같이 단순화된 기초반응 모델을 적용하였지만 기존의 모델과 비슷한 오차 값을 보이는 것으로 보아 기초반응 모델이 부가반응의 속도론 연구에 적용 가능한 것으로 판단된다.

5. 결 론

레졸합성의 부가반응에서 부가반응물을 GC로 분리하고 F/P 몰비, 반응온도, 촉매량(Ba(OH)₂)이 페놀치환체에 미치는 영향을 연구하였다. GC로 페놀치환체, hemiformal, 이량체 16가지 물질 분리가 가능함을 확인하였다. 페놀치환체는 반응시간 300분을 기준으로 F/P 몰비가 높을수록, 반응온도가 낮을수록, 촉매량이 적을수록 증가하는 경향을 보였으며 hemiformal과 이량체에서도 같은 경향을 보임을 확인할 수 있었다. 또한 Ba(OH)₂ 촉매를 사용한 경우 페놀치환체는 ortho 지향성이 있음을 확인하였다. 2단 실험계획법을 이용하여 도출된 자료를 삼원변량분석 한 결과 부가반응에서의 독립변수에 대한 영향이 정확하게 나타나 본 연구에서 적용된 실험모형과 통계학적인 접근이 유용하고 실용적인 도구임을 확인할 수 있었다. 기초반응 모델을 적용하여 반응속도론 연구를 수행한 결과 평균적으로 2.79%의 오차를 보이며 기존 모델의 오차인 3.27%와 비슷한 값을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 논문에서 제시한 기초반응 모델은 레졸합성의 부가반응 속도론 연구에 적용 가능하다고 판단된다.

감 사

본 연구는 숭실대학교 교내연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Gardziella, A., Pilato, L. A. and Knob, A., "Phenolic Resins, Chemistry, Applications, Safety and Ecology," Springer-Verlag, Berlin(2000).
- Knop, A. and Pilato, L. A., "Phenolic Resins," Springer-Verlag, Berlin(1985).
- Astarloa-Aierbe, G., Echeverria, J. M., Martin2, M. D., Etxeberria, A. M. and Mondragon, I., "Influence of the Initial Formaldehyde to Phenol Molar Ratio (F/P) on the Formation of a Phenolic Resol Resin Catalyzed with Amine," *Polymer*, **41**, 6797-6802 (2000).
- Astarloa-Aierbe, G., Echeverria, J. M., Riccardi, C. C. and Mondragon, I., "Influence of the Temperature on the Formation of a Phenolic Resol Resin Catalyzed with Amine," *Polymer*, **43**, 2239-2243 (2002).
- Astarloa-Aierbe, G., Echeverria, J. M., Vazquez, A. and Mondragon, I., "Influence of the Amount of Catalyst and Initial pH on the Phenolic Resol Resin Formation," *Polymer*, **41**, 3311-3315 (2000).
- Grenier-Loustalot, M. F., Larroque, S., Grande, D. and Grenier, D., "Phenolic resins: 2. Influence of Catalyst Type on Reaction Mechanism and Kinetics," *Polymer*, **37**(6), 939-953(1996).
- Astarloa-Aierbe, G., Echeverria, J. M., Riccardi, C. C. and Mondragon, I., "Kinetics of Phenolic Resin Formation by HPLC. 2. Barium Hydroxide," *Polymer*, **39**(15), 3467-3472(1998).
- Zavitsas, A. A. and Beaulieu, R. D., "Base-Catalyzed Hydroxy Methylation of Phenol by Aqueous Formaldehyde. Kinetics and Mechanism," *J. Polymer Science: Part A-1*, **6**, 2533-2559(1967).
- Zavitsas, A. A., "Acid Ionization Constants of Phenol and Some Hydroxymethylphenols Between 20°C and 60°C," *J. Chemical and Engineering Data*, **12**(1), 94(1967).
- Atthajariyakul, S. and Vanichseni, S., "Development of A Kinetic Model for Resole Type Phenolic Resin Formation," *Thammasat Int. J. Sc. Tech.*, **6**(3), 13-18(2001).
- Higuchi, M., Nohno, S. and Tohmura, S., "Kinetics of the Hydroxymethylation of Phenol. I. Rate Equation and Method of Analysis," *J. Wood Sci.*, **44**, 198-203(1998).
- Higuchi, M., Nohno, S. and Tohmura, S., "Kinetics of the Hydroxymethylation of Phenol. II. Values of Rate Parameters and Results of Simulation Experiments," *J. Wood Sci.*, **45**, 306-312(1999).
- Poljansek, I., Likojar, B. and Krajnc, M., "Kinetics of Hydroxymethyl Phenols Formation by In-Line FT-IR Spectroscopy," *J. Applied Polymer Science*, 878(2007).