

레졸수지 합성에서 레조르시놀 첨가 효과

남영우*, 조동현
 송실대학교
 (ywnam@ssu.ac.kr*)

Effect of addition resorcinol in synthesis resol resin

Y.W. Nam*, Dong-Hyun Cho
 Soongsil University
 (ywnam@ssu.ac.kr*)

1. 서론

최근 국가 전 산업에 널리 사용되고 있는 스티로폼과 우레탄 폼 단열재는 보온성이 좋고 경량성이 우수하고 가격이 저렴하여 건축자재로 대부분 사용되고 있다. 그러나 이러한 단열재는 가연성 재료로 화재 발생 시에 유독가스의 방출로 인한 많은 인명과 재산 피해를 유발할 수 있기 때문에 이를 대처할 만한 대체 재료로 열경화성 수지인 레졸수지 단열재의 개발이 활발히 진행되고 있다. 열경화성 단열재를 만들기 위해서는 발포 전단계인 레졸수지를 합성해야한다. 레졸수지는 알칼리 조건에서 페놀과 포름알데히드를 반응물로 하여 부가반응과 축합반응에 의해 만들어지기 때문에 미 반응물인 포름알데히드가 잔류하게 되고 실내 증후군 물질로 배출될 수밖에 없다.

포름알데히드는 새집증후군의 가장 큰 요인 중 하나로 국내·외적으로 관심이 집중되고 있다. 새집 건축 시 접착재로 사용된 건축자재, 섬유, 가구 등에 사용되기 때문에 노출될 가능성이 매우 높고 산업안전보건법상으로 발암성 물질로 규정되어 있다. 포름알데히드는 산업안전보건상으로 흡입 시 인체에 매우 치명적이고, 피부와 접촉 시 또는 삼킬 시 유해, 호흡기도 화상, 점막화상, 피부자극, 눈자극, 충추신경계 억제, 알레르기 반응, 신경이상, 발암위험이 있는 것으로 제시되어 있다. 또한 포름알데히드는 미국 산업안전보건청(OSHA), 미국 국립독성계획단(NTP)과 국제 발암성 연구소에서 발암성 물질로 규정되어 있다.

폐수처리나 섬유분야에서는 저감을 위해 많이 연구하고 있다. 포름알데히드를 처리하는 방법에는 중아황산나트륨과 음이온 교환수지를 이용한 제거방법, 메탄올과 에틸렌글리콜을 이용한 아세트화 반응을 이용한 제거방법, 카니자로 반응을 이용한 제거방법, 포름알데히드 자체축합으로 메틸레니탄 생성을 이용한 제거방법 등이 있다.

이는 대부분 폐수처리나 섬유분야에서 많이 연구가 되었을 뿐 레졸수지 합성에서는 잔류 포름알데히드의 제거를 위한 연구는 전무한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 레졸수지합성 시 잔류 포름알데히드를 저감하기위한 적절한 공정을 제시하기 위한 방안으로 부가반응 후 페놀보다 반응성이 큰 레조시놀을 사용한 것과 사용하지 않은 것을 비교 검토해 포름알데히드 제거 가능성을 확인하였다.

2. 이론

레졸합성 조건 F/P 물비가 1.2, 촉매량이 페놀의 중량비로 1.5wt%, 반응온도가 90℃에서 부가반응시간 60분 후 레조시놀을 첨가하면 포름알데히드는 아래와 같이 2,4,6번 위치에 첨가되어 포름알데히드를 저감할 수 있다.

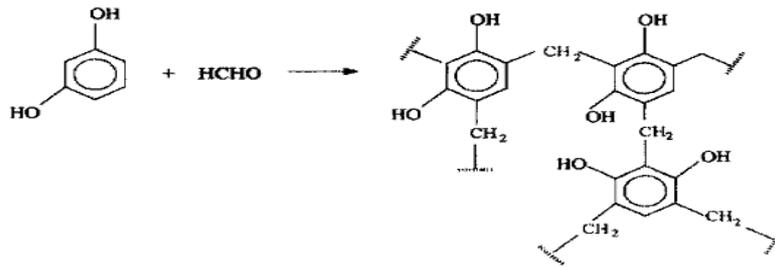


Figure 1. Resorcinol reaction mechanism

3. 실험

3.1. 실험재료

레졸수지 합성 및 포름알데히드 저감을 위해 사용된 실험재료는 시중에 시판되고 있는 것으로 전처리 없이 사용하였고 실험재료의 순도를 Table 1에 나타내었다. 이중 페놀은 실험을 용이하게 하기 위하여 페놀 병을 부순 후 덩어리를 잘게 하였고 물성방지를 위해 4°C 냉장 보관하였다.

Table 1. Kinds of reactants and degree of purity

Reactants	Degree of purity(%)
Phenol	98
Formaldehyde	37 solution
Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	97
Resocinol	99

3.2. 실험장치

레졸형 페놀수지 합성과 포름알데히드 저감을 위한 실험 장치로 반응기는 반응조 하부와 상부, 클램프, 맨틀, 교반기, 냉각기 및 온도 컨트롤러로 구성되어 있다. 반응조 하부는 내경 85mm, 외경 115mm이며 용량은 500mL이고 반응조 상부는 4개의 구멍이 있으며 각각 투입구, 냉각기 연결부, 교반기 연결부, 온도 컨트롤러 연결부로 쓰인다. 클램프는 상부와 하부를 연결하는 고정하는데 쓰이며 교반기는 0~10,000rpm까지 사용가능하다. 그리고 반응기의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 온도 컨트롤러(2500W)를 설치하였다. 시료채취 시 발생하는 휘발성 기체를 제거하기 위하여 반응기 외부를 부스형태로 제작하고 송풍시설을 설치하였다.

3.3. 실험방법

페놀을 93.17g을 정량하여 반응기에 넣고 30°C가 될 때까지 승온시킨 후 포름알데히드 97.3g을 정량하여 투입하고 촉매를 넣은 후 90°C로 승온시킨다. 90°C가 되면 시간측정을 시작하여 1시간 동안 부가반응을 시킨다. 그 후 1시간 더 부가반응 시킨 것과 레조르시놀을 넣고 같은 조건에서 1시간동안 부가반응 시킨 것을 비교 실험하였다.

3.4. 분석방법

레졸형 페놀수지 합성 및 잔류 포름알데히드 저감을 위한 실험에서 잔류 포름알데히드의 분석은 FID가 장착된 agilent 6890 GC로 분석하였다. 잔류 포름알데히드의 분석을 위하여 전처리 과정이 필요하다. 먼저 1mL의 전처리 하고자 하는 생성물을 시약병에 넣

은 후 여기에 3ml의 THF (Tetrahydrofuran)에 잘 흔들어 용해시키고 PTFE 실린지필터(13mm/0.45)로 여과 한 여과액을 사용하였다.

4.결과 및 고찰

4.1. 부가반응에서의 포름알데히드 저감

부가반응 시간 120분 후에 잔류포름알데히드 저감실험결과는 Fig 2.에 나타내었다. 레조시놀을 넣은 것(페놀의 몰비로 0.1%)과 넣지 않고 반응시킨 것과 0.2mol%의 저감효과가 있었다.

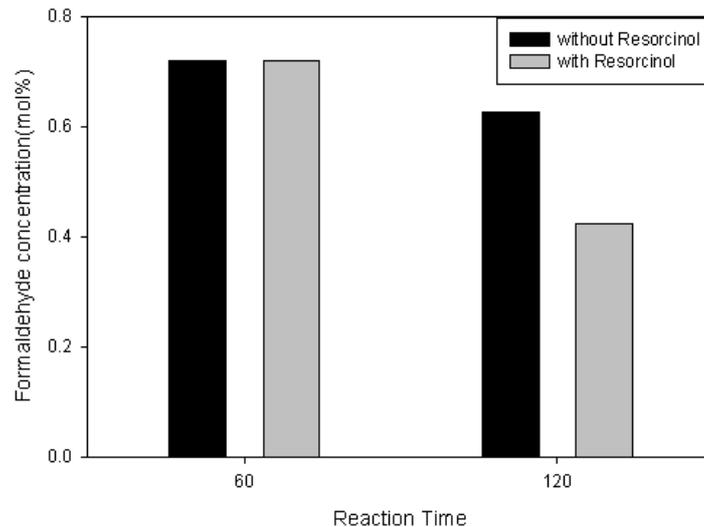


Figure 2. Compare addition reaction without resorcinol with adding resorcinol

4.2. 레조시놀양에 따른 포름알데히드 저감

60분의 부가반응 후 레조시놀을 페놀의 몰비로 0, 0.05, 0.1, 0.15%로 넣어 60분 더 부가반응한 결과를 Fig.3에 나타내었다.

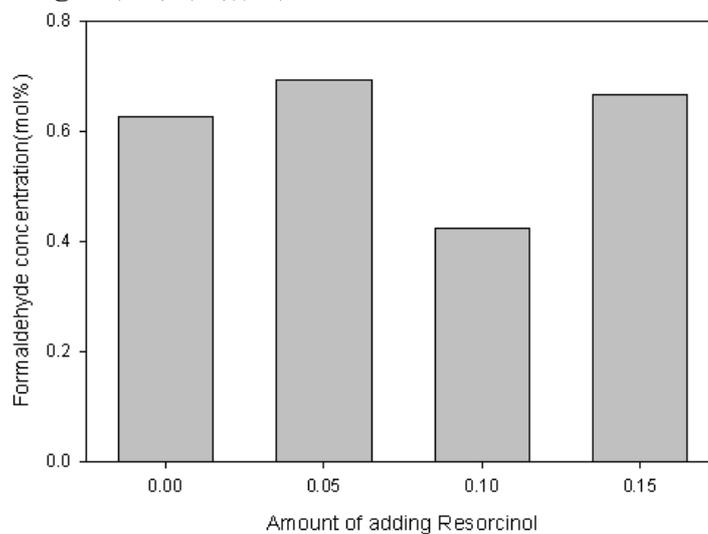


Figure 3. Compare addition reaction according to amount of Resorcinol

레조시놀 첨가량이 0%일 때 포름알데히드의 농도는 0.626, 0.05%일 때 0.693, 0.1%일 때 0.423, 0.15%일 때 0.667mol%의 값을 내어 레조시놀 첨가량이 페놀의 몰비로 0.1%일 때 포름알데히드가 가장 효과적으로 저감됨을 알 수 있었다.

결론

레졸수지 합성 시 포름알데히드를 제거하기 위한 방법으로 60분의 부가반응 후 60분간의 부가반응조건에서의 비교실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 부가 반응 60분 후 레조시놀을 페놀의 몰비로 0, 0.1%를 넣어 60분간의 부가반응을 더 하여 비교실험을 한 결과 0.2mol%의 포름알데히드가 저감됨을 알 수 있었다.
2. 위 실험에서 레조시놀을 사용하여 포름알데히드를 저감시킬 수 있다는 것을 바탕으로 레조시놀의 양을 페놀의 몰비로 0, 0.05, 0.1, 0.15%로 변화시켜 주입한 결과 레조시놀의 양이 0.1% 일 때 포름알데히드가 가장 효과적으로 저감됨을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) www.kosha.net
- 2) Aspi K. Kolah, Man Mohan Sharma, "Removal of formaldehyde from aqueous solutions", separation technology5, pp. 13-22, 1995
- 3) 문승수, 목영일, 정윤진, "Formose반응을 이용한 formaldehyde 함유폐수 처리에 관한 연구", korean society of environmental engineers, pp. 355-363, 1993
- 4) 박찬일, 차기원, "Resorcinol-formaldehyde수지에 의한 중금속이온의 흡착과 농축", analytical science & technology vol. 11 no. 3, 1998
- 5) G. Astarloa, J. M. Echeverria, M. D. Martin, I. Mondaragon, "kinetics of phenolic resol resin formation by HPLC. 2. barium hydroxide", polymer vol. 39 no. 15, pp 3467-3472, 1998