

## 레졸수지 합성에서 부가반응 속도론

안재욱, 남영우\*, 김주연  
 송실대학교  
 (ywnam@ssu.ac.kr\*)

## Kinetics of addition reaction in synthesis resol resin

Jae-Ohk Ahn, Y.W. Nam\*, Ju-Youn Kim  
 Soongsil University  
 (ywnam@ssu.ac.kr\*)

## 1. 서론

레졸의 생성반응은 오래전부터 알려졌으나 생성된 생성물들의 복잡한 구조 때문에 레졸 수지의 구조와 kinetic reaction을 예측한다는 것은 아직까지도 어려운 문제이다.

Kinetic reaction은 많은 연구자들에 의해 연구되어져 왔으며 일반적으로 Figure 1.과 같이 레졸 수지가 합성되는 반응이 7단계로 나뉜다고 보았다. 또한 반응물인 페놀과 각각의 페놀치환체들은 이온화된 상태로 반응한다고 보고 있으며 그 중 특히 Zavitsas는 페놀뿐만 아니라 포르말린도 원래 형태가 아닌 수화된 형태(monomeric hydrate 형태의 포르말린)로 반응한다고 보았다. 따라서 각 성분의 생성과 소모를 시간에 따른 함수로 나타내기 위해 7개의 연립미분방정식과 각각의 phenolic 성분의 이온화형태 분포를 나타내기 위한 6개의 대수식이 제안되었으며 Zavitsas는 monomeric hydrate 형태의 포르말린 농도를 나타내기 위한 1개의 대수식이 더 제안되었다.

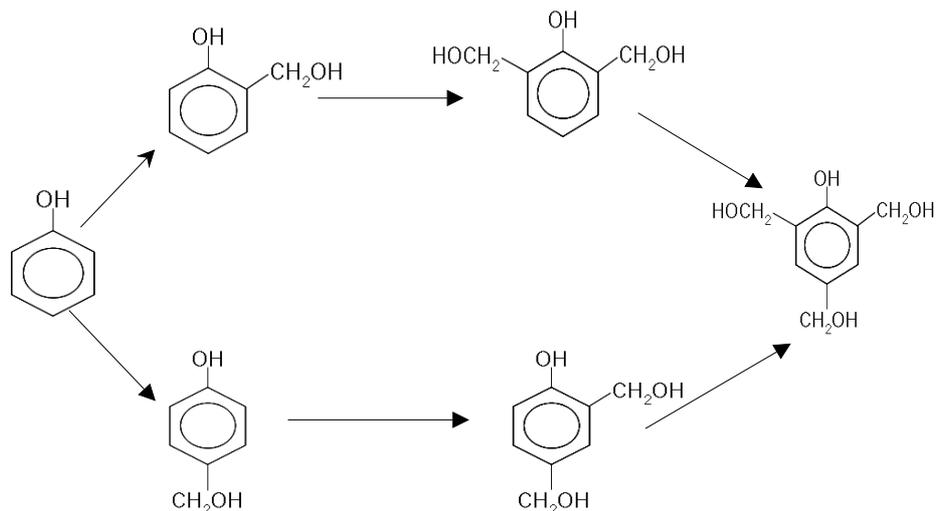


Figure 1. Reaction mechanism of resol resin

하지만 이런 방법을 실제로 사용하게 되면 너무 복잡하기 때문에 위 논문에서는 레졸 수지 합성에서 부가반응이 페놀과 포르말린의 형태 그대로 반응한다고 보아 7개의 연립 미분방정식만으로 7개의 속도상수를 계산하였다.

## 2. 이론

속도상수들을 구하기 위해 아래의 7개의 미분방정식이 사용되었다.

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

$$\frac{d[2-HMP]}{dt} = [HOCH_2OH]\{k_1[C_6H_5OH] - (k_3 + k_4)[2-HMP]\} \quad (2)$$

$$\frac{d[4-HMP]}{dt} = [HOCH_2OH]\{k_2[C_6H_5OH] - k_5[4-HMP]\} \quad (3)$$

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

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

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

$$-\frac{d[F]}{dt} = [HOCH_2OH]\{(k_1 + k_2)[C_6H_5OH] + (k_3 + k_4)[2-HMP] + k_5[4-HMP] + k_6[2,6-DHMP] + k_7[2,4-DHMP]\} \quad (7)$$

이 미분방정식을 풀기 위하여 이제까지 연구되었던 논문들에 기록된 데이터를 가지고 각각의 미분방정식에 있는 미분항들을 구하여 선형방정식으로 만들었다. 그 후 계산된 데이터들을 SAS 프로그램을 가지고 풀어내어서  $k_1 \sim k_7$ 까지의 속도상수들을 구하였다.

## 3.결과 및 고찰

논문들에 기록된 데이터를 바탕으로 구해진 속도상수 값들을 아래의 Table 1.에 나타내었으며 Relative reaction rates에 논문에 기록된 속도상수 값과 비교하였다.

**Table 1. rate constants of additon reaction**

| Reaction | Mitsuo Higuchi (30°C)   |                        | Ida Poijans (40°C)     | Zsavitsas (57°C)       |                        |
|----------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|          | Freeman model           | experiment             |                        | Run L                  | Run M                  |
| k1       | $2.19 \times 10^{-6}$   | $2.19 \times 10^{-6}$  | $25.5 \times 10^{-6}$  | $8.31 \times 10^{-6}$  | $25.5 \times 10^{-6}$  |
| k2       | $1 \times 10^{-6}$      | $1.00 \times 10^{-6}$  | $12.5 \times 10^{-6}$  | $4.42 \times 10^{-6}$  | $4.29 \times 10^{-6}$  |
| k3       | $2.86 \times 10^{-6}$   | $2.86 \times 10^{-6}$  | $8.67 \times 10^{-6}$  | $7.06 \times 10^{-6}$  | $21.4 \times 10^{-6}$  |
| k4       | $1.25 \times 10^{-6}$   | $1.25 \times 10^{-6}$  | $2.78 \times 10^{-6}$  | $6.65 \times 10^{-6}$  | $6.65 \times 10^{-6}$  |
| k5       | $0.95 \times 10^{-6}$   | $0.95 \times 10^{-6}$  | $22.67 \times 10^{-6}$ | $9.08 \times 10^{-6}$  | $9.08 \times 10^{-6}$  |
| k6       | $14.6 \times 10^{-6}$   | $14.6 \times 10^{-6}$  | $14.17 \times 10^{-6}$ | $19.4 \times 10^{-6}$  | $19.4 \times 10^{-6}$  |
| k7       | $1.67 \times 10^{-6}$   | $1.67 \times 10^{-6}$  | $21.5 \times 10^{-6}$  | $13.39 \times 10^{-6}$ | $13.39 \times 10^{-6}$ |
|          | Relative reaction rates |                        |                        |                        |                        |
|          | Zsavitsas - Run L       |                        | Mitsuo Higuchi (30°C)  |                        |                        |
| Reaction | reported                | calculated             | reported               | calculated             |                        |
| k1       | $14.63 \times 10^{-4}$  | $8.31 \times 10^{-6}$  | $9.8 \times 10^{-6}$   | $8.00 \times 10^{-6}$  |                        |
| k2       | $7.81 \times 10^{-4}$   | $4.42 \times 10^{-6}$  | $14.3 \times 10^{-6}$  | $8.93 \times 10^{-6}$  |                        |
| k3       | $13.5 \times 10^{-4}$   | $7.06 \times 10^{-6}$  | $18.3 \times 10^{-6}$  | $9.49 \times 10^{-6}$  |                        |
| k4       | $10.21 \times 10^{-4}$  | $6.65 \times 10^{-6}$  | $32.8 \times 10^{-6}$  | $6.63 \times 10^{-6}$  |                        |
| k5       | $13.45 \times 10^{-4}$  | $9.08 \times 10^{-6}$  | $8.96 \times 10^{-6}$  | $27.5 \times 10^{-6}$  |                        |
| k6       | $21.34 \times 10^{-4}$  | $19.4 \times 10^{-6}$  | $46.3 \times 10^{-6}$  | $36.83 \times 10^{-6}$ |                        |
| k7       | $8.43 \times 10^{-4}$   | $13.39 \times 10^{-6}$ | $17.2 \times 10^{-6}$  | $5.34 \times 10^{-6}$  |                        |

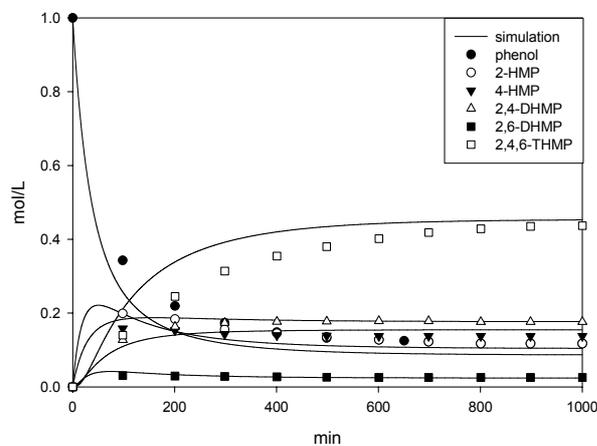
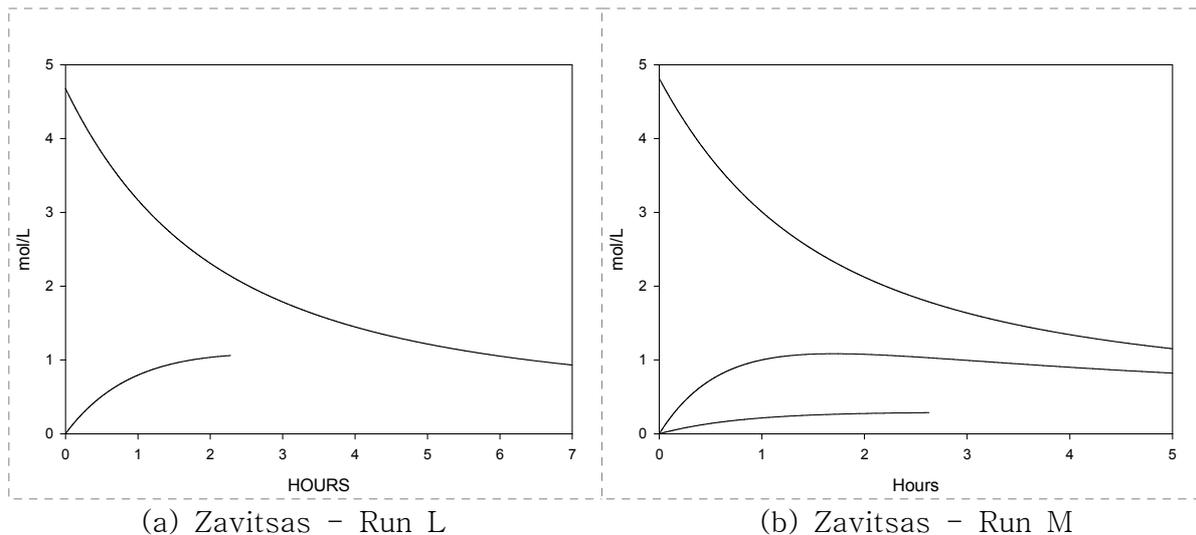
\* Rate constant in L/mol·s

이온화 상수를 고려하지 않고 페놀과 포르말린의 형태 그대로 반응한다고 보았기 때문에 Table 1.에서 보듯이 속도상수의 값들이 작아졌음을 알 수 있었으며 Zavisas논문에 기록된 데이터를 사용했을 때 속도상수의 값이 매우 작은 이유는 페놀뿐 아니라 포르말린도 수화된 형태로 반응한다고 보았기 때문인 것으로 생각된다.

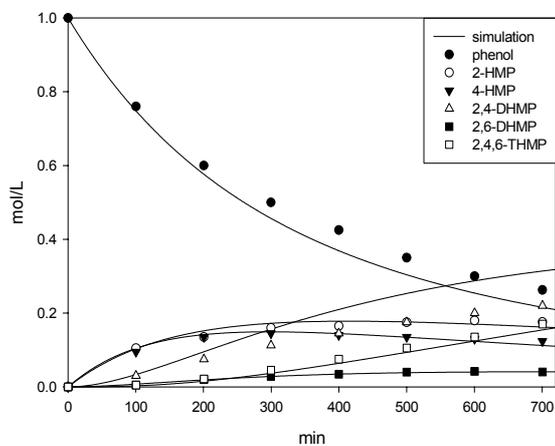
**Table 2. Relative values of the discrepancies**

| phenols    | Mitsuo Higuchi (30°C) |            | Ida Poijans (40°C) | Zsavisas (57°C) |       |
|------------|-----------------------|------------|--------------------|-----------------|-------|
|            | Freeman model         | experiment |                    | Run L           | Run M |
| phenol     | 1.00                  | 1.00       | 1.00               | 1.00            | 1.00  |
| 2-HMP      | 0.21                  | 0.19       | 5.81               | 0.17            | 0.13  |
| 4-HMP      | 0.79                  | 0.08       | 0.09               | 0.03            | 0.06  |
| 2,4-DHMP   | 0.26                  | 4.76       | 0.01               | 0.02            | 0.05  |
| 2,6-DHMP   | 6.75                  | 0.03       | 0.17               | 0.06            | 0.09  |
| 2,4,6-THMP | 0.92                  | 0.27       | 3.6                | 4.58            | 2.27  |

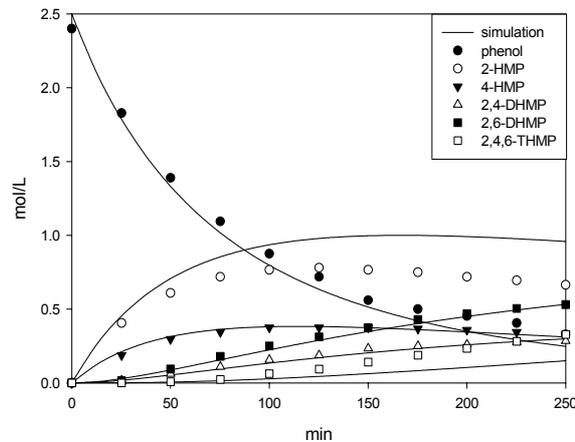
또 각 물질들의 상대적인 오차들을 Table 2.에 나타내었다. 이렇게 simulation된 값들은 1~10%의 오차를 가졌으며 Table 2.에서 보듯이 di-,tri-가 상대적으로 더 큰 오차를 보임을 알 수 있었다. 아래의 그림은 simulation 한 결과이다.



(c) Mitsuo - Freeman & Lewis



(d) Mitsuo - experiment



(e) Ida Poijans

**Figure 2. results of simulation****결론**

레졸형 페놀수지 합성의 부가반응을 페놀과 포르말린의 kinetic reaction을 알아보기 위해 부가반응이 페놀, 페놀치환체와 포르말린의 1차 반응이라 보고 지금까지 연구된 논문들에 기록된 데이터를 바탕으로 속도론을 예측해본 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. 각각의 속도상수는 기존의 연구자들에 의해 계산되어진 값보다 작아졌음을 알 수 있었다. 그 이유는 이온화 상수 값이 고려되지 않았기 때문이라고 생각된다.
2. Simulation된 값과 실제값을 비교해본 결과 전체적으로 1~10%의 오차를 가졌으며 di-,tri-가 상대적으로 더 큰 오차를 보임을 알 수 있었다.

**참고문헌**

- 1) ANDREAS A. Zavitsas, R. D. Beaulieu "Base-catalyzed Hydroxymethylation of Phenol by Aqueous Formaldehyde. Kinetics and Mechanism", Journal of Polymer Science: Part A-1, Vol.6, pp2533-2559, 1967.
- 2) Higchi M, Nohno S, Tohmura S "Kinetics of the hydroxymethylation of phenol. I. Rate equation and method of analysis, J Wood Sci. 44:198-203, 1998.
- 3) Higchi M, Nohno S, 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.
- 4) J. H. Freeman, J. Am. Chem. Soc., 74, 6257 (1952).
- 5) J. H. Freeman and C. W. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 76, 2080 (1954).
- 6) A. A. Zavitsas, J. Chem. Eng. Data, 12, 94 (1967).