

Acrolein-Phenol류 및 Acrolein-Amine류 중합물들의 공업적 응용에 관한 연구

沈 貞 燮* 全 榮 升*

Studies on Industrial Applications of Acrolein-Phenols and Acrolein-Amines polymers

*Jyong Sup Shim, *Young Sung Jun

Dept. of Chem. Eng., Seoul National Univ

Abstract

Polymerizations of acrolein with phenols and acrolein with amines, and the characteristics of those polymers were investigated. The polymers of acrolein with phenols, e. g., phenol, cresol and hydroquinone were prepared when the reactions were carried out at 50-120°C, for 3-8hrs. Under strongly acidic conditions, polymerization of acrolein with aniline at 25°C for 30-60 minutes resulted in thermoplastic polymer of low molecular weight, and those of acrolein with benzidine and 4,4'-methylene dianiline at 0-20°C for 30-60 minutes also resulted in brown crosslinked polymers. The characteristics, such as electrical insulating properties, thermostabilities, adhesivities and mechanical properties of those polymers were determined. Among the various kinds of the above properties, the new polymers had the excellent electrical insulating properties (e. g., surface resistivity, greater than $10^{14}\Omega$), thermostability (higher than 250°C) and vulcanizing abilities for rubbers.

1. 서 론

아크로레인 분자구조내에 2중 결합과 알데하이드기를 가지고 있는 불포화 알데하이드이므로 그 중합형식이 복잡할 것이며 중합제도 다양한 응용성⁽¹⁾을 가질 것이 예견되는데, 아크로레인 단중합체는 중합수율, 수지특성등이 우수하지 못하여 이를 개선하기 위한 많은 연구^(2,3,4,5)가 수행되어 왔다. 본인은 아크로레인 중합물의 공업적 응용 개발에 관한 기초 연구로서 아크로레인과 다른 비닐화합물의 공중합^(6,7,8), 아크로레인과 페놀류의 중합 및 아크로레인과 아민류의 중합등에 관하여 연구하여 보고한 바⁽⁹⁾있다.

본 연구에서는 전보⁽¹⁰⁾에서 규명된 최적 조건하에서

얻은 중합물들의 용제성, 점착성, 내열성과 이들 성형품의 역학적 제특성 및 전기절연성 그리고 고무에 대한 가황효과등을 측정하므로써 공업적 응용에 관한 흥미있는 결과를 얻었기에 여기에 보고한다.

2. 실험 및 결과

1.2 시 약

아크로레인은 일본 Kishida사제 시약을 전보⁽¹⁰⁾와 같은 방법으로 정제하여 사용하였으며, 요소, 아니린, Benzidine (BD), 4,4'-Methylene dianiline (MDA), E. Merck 사제, 그리고 페놀, m-크레졸, 하이드로퀴논(HQ)은 미국 Eastman Kodak 사제 Reagent Grade를 그대로 사용 하였다.

2.2 아크로레인과 페놀류 중합물의 제조

2.2.1 아크로레인 and 페놀의 중합

전보에서 규명된 공업적 가용수지제조의 최적조건으로 중합을 진행시켰다. 이를테면, 온도계, 질소개스 취입관, 교반기, Dropping Funnel 및 환류냉각기를 장비한 분리형 중합반응기에 페놀 188g (2 moles)과 이와 동량의 증류수 및 아크로레인 112g (2 moles)을 취하고, 1N HCl 수용액으로 반응계의 PH를 1.0으로 조정하였다. 내용물의 온도를 65°C로 유지하면서 2시간, 그리고 120°C로 유지하여 8시간 반응시킨 다음, 실온에 정치하여 상층의 물을 제거하고, 다시 95°C에서 2시간 반응시킨 후 10 mmHg하 60°C에서 4시간 탈수하여 흑색고체수지 244g을 얻었다.

2.2.2 아크로레인 and m-크레졸 및 아크로레인 and 하이드로퀴논의 중합

아크로레인 and 페놀의 중합때와 같은 장치를 사용하여 이때와 유사한 방법으로 반응계를 소정온도 및 PH에서 일정시간 중합시켜 각각 흑갈색 고체 수지를 얻었다.

아크로레인 and 페놀, 아크로레인 and m-크레졸, 아크로레인 and HQ의 중합에 있어서의 반응조건, 폴리머의 수율, 용전 및 분자량 등 결과를 일괄하여 표 1에 표시하였다.

PH를 5.0—6.0으로 조정하였다. 여기에 아크로레인 112g (2moles)을 상온에서 서서히 적가하였으며, 적가가 끝난 후 같은 온도에서 30분간 더 반응 시켰다.

1N HCl수용액으로 내용물의 PH를 2.0—3.0으로 재조정하여 95°C에서 2시간 계속 반응시킨 후 갈색점조액을 얻었으며, 이것을 약 3/4의 n-Hexane에 추가하여 갈색 점조한 제리상 침전을 얻었다. 이 침전물을 10mmHg하 70°C에서 8시간 건조하여 갈색의 투명고체 수지 236g을 얻었다.

2.3.2 아크로레인 and 요소의 중합

전절 2.2.1의 반응기에 요소 121.2g (2moles)과 이와 동량의 증류수 및 에칠알콜 200ml를 취하고 여기에 1N NaOH수용액을 가하여 내용물의 pH를 8.0으로 한 다음 상온에서 아크로레인 112g (2 moles)을 서서히 적가하였다. 95°C에서 3시간 반응시켜 얻은 침전을 20mmHg하, 50°C에서 24시간 탈수 건조하여 갈색 제리상 수지 202g을 얻었다.

2.3.3 아크로레인 and 벤지딘의 중합

빙조에 설치한 전기 2.2.1때와 같은 반응기에 벤지딘 184g (1mole)을 메칠에칠케톤에 녹여 30%용액을 만들어 넣고 0-5°C로 냉각한 후, 여기에 아크로레인 56g

Table 1. Polymerizations of Acrolein with Phenols

Run No.	Polymers	Reactants		Reaction Condition			Products		
		Acrolein (mole)	Phenols (mole)	Temp (°C)	Time (min)	PH	Yield (%)	PMT (°C)	Mol. wt.
1	Acrolein-phenol	2	2	120	720	1.0	81	72-76	670
2	Acrolein-m-Cresol	2	2	120	540	2.0	80	86-89	880
3	Acrolein-HQ	2	2	120	600	1.0	76	76-79	720

2.3 아크로레인 and 아민류 중합물의 제조

2.3.1 아크로레인 and 아니린의 중합

전보에서 규명된 공업적 가용수지제조의 최적조건으로 중합을 진행 시켰다. 이를테면 전기 2.2.1때와 같은 반응기에 아니린 186g (2 moles)과 이것과 동량의 증류수 및 벤젠 200ml를 취하고, 1N HCl수용액으로

(1 mole)을 서서히 적가하였다. 0-5°C에서 30분 그리고 95°C에서 30분간 반응시켜 얻은 생성물을 메칠에칠케톤으로 세척하고, 50°C에서 72시간 감압건조하여 황적색 불투명수지 215g을 얻었다.

2.3.4 아크로레인 and MDA의 중합

전기 2.3.3의 실험에서 BD대신 MDA 202g (1mole)

Table 2. Polymerization of Acrolein with Amines

Run No.	Polymers	Reactants		Reaction Condition			Products		
		Acrolein (mole)	Amines (mole)	Temp. (°C)	Time (min)	PH	Yield (%)	PMT (°C)	Mol. wt.
4	Acrolein-Aniline	2	2	(23-95)	30-120	5-6-2-3	79	86-89	498
5	Acrolein-Urea	2	2	95	180	8	86	78-80	575
6	Acrolein-BD	1	1	(0-5-95)	30-30	—	90	—	network
7	Acrolein-MDA	1	1	(0-5-95)	30-30	—	90	—	network

을 취하고 이 실험과 동일한 방법으로 적색투명고체수지 233g을 얻었다.

아크로레인과 아민류 중합물의 제조에 있어 반응조건, 폴리머의 수율, 용점 및 분자량의 결과를 일괄하여 표 2에 표시하였다

2.4 중합물의 제특성

실험 2.2 및 2.3에서 얻은 아크로레인—페놀류 중

합물 및 아크로레인—아민류 중합물의 제특성을 소정의 방법으로 측정하고 그 결과를 일괄하여 표 3 및 표 4에 각각 표시하였다.

실험 2.2 및 2.3에서 얻은 아크로레인—페놀류 중합물 및 아크로레인—아민류 중합물의 온도에 대한 체적저항률의 변화를 그림 1에, 이들 중합물의 온도에 대한 중합감소율을 그림 2에, 그리고 온도에 대한 굴곡강도의 변화를 그림 3에 표시하였다.

Table 3 Characteristics of Acrolein-Phenols Polymers

Item	Polymer	Acrolein-Phenol	Acrolein-m-Cresol	Acrolein-HQ	Remarks
Appearance		Black, solid	Black brown, solid	Black brown, solid	Final product
Sp. gr.		1.17-1.19	1.18-1.20	1.15-1.17	
Hardness		100	100	98	Shore Hardness-A
Electrical Insulation					ASTM D-257
Volume Resistivity Ω -Cm		10^{14}	10^{16}	10^{14}	
Surface Resistivity Ω		10^{14}	10^{15}	10^{14}	
Thermal Stability $^{\circ}\text{C}$		250	280	250	TGA
Adhesive Strength Tensile, Lb/in ²		492	487	353	ASTM D906-64 Veneer to Veneer
Tensile Strength, Kg/Cm ²		1,260	1,480	800	JIS K6707 for Laminate
Compressive Strength Kg/Cm ²		2,820	3,050	2,330	JIS K6707 for Molding
Bending Strength, Kg/Cm ²		1,730	1,910	1,640	JIS K6707 for Laminate
Solvents		MeOH, EtOH, MEK, MIBK (Bz), (Tol), (Xy), (MeAc), (EtAc)			() Partially Soluble

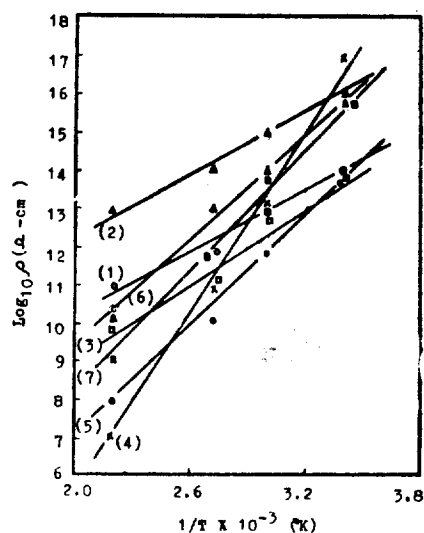


Fig. 1. Volume Resistivity Versus $1/T$.
The nos. of (1) through (7) correspond to the Run Nos. in Table 1 and 2.

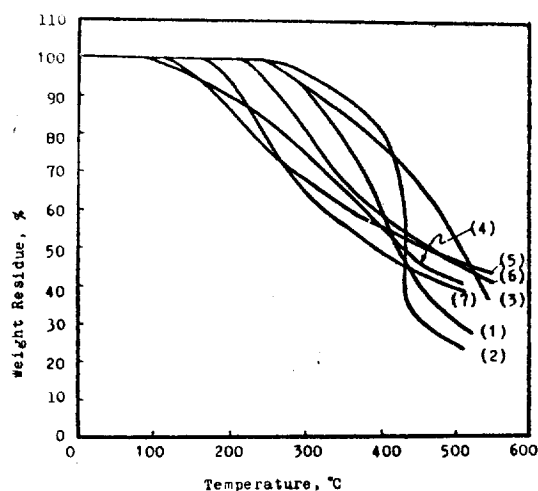


Fig. 2 Thermogravimetric Analyses of Polymers

Table 4. Characteristics of Acrolein-Amines Polymers

Item	Polymer	Acrolein-Aniline	Acrolein-Urea	Acrolein-BD	Acrolein-MDA	Remarks
Appearance		Brown, solid	Brown, solid	Reddish brown, solid	Reddish brown, solid	Final product
Sp. gr.		1.10-1.18	1.20-1.28	1.15-1.02	1.25-1.30	
Hardness		95	100	98	96	Shore Hardness
Electrical Insulation						ASTM D-257
Volume Resistivity Ω -Cm		10^{17}	10^{14}	10^{16}	10^{16}	
Surface Resistivity Ω		10^{16}	10^{13}	10^{16}	10^{15}	
Thermal Stability, $^{\circ}\text{C}$		120	130	230	185	TGA
Adhesive Strength, Tensile, Lb/in ²		119	486	110	165	ASTM D906-64 Veneer to Veneer
Tensile Strength, Kg/Cm ²		220	960	720	710	JIS K6707 for Laminate
Compressive Strength, Kg/Cm ²		430	2510	2240	2170	JIS K6707 for Molding
Bending Strength, Kg/Cm ²		350	1320	1530	1440	JIS K6707 for Laminate
Solvents		Bz, Tol, Xy, (Me) CO, MEK, DMF	MeOH, EtOH, (Me) ₂ CO, MEK, DMF	(Me) ₂ CO, MIBK, MEK, DMF, (Bz), (Tol), (Xy)		() Partially Soluble

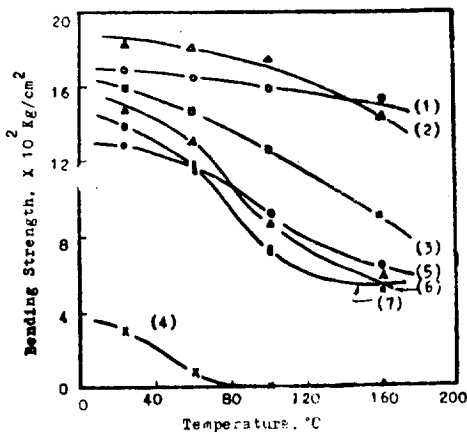


Fig. 3. Bending Strength versus Temperature.

2.5 중합물의 성형

실험 2.2 및 2.3에서 얻은 아크로레인 페놀류 중합물 및 아크로레인 아민류 중합물을 성형하여 다음과 같은 성형물을 얻었다.

2.5.1 아크로레인-페놀 수지 성형판

실험 2.2.1에서 얻은 수지 100g와 목분(약 100메쉬) 70g, Hexamethylene-tetramine 10g을 열판위에서 Hot mulling한 후, 분쇄하여 이 분말 소정량을 Mold에 넣고 Mold의 온도를 140-150 $^{\circ}\text{C}$ 로 하여 150-200kg/cm²로 3분 압착경화시켜 5cm \times 5cm \times 0.3cm크기의 흑갈색 평판을 얻었다.

2.5.2 아크로레인-아니린 수지 성형판

실험 2.3.1에서 얻은 수지 벤젠용액(35%)에 α -cellulose분말을 수지 용액의 무게에 대하여 약 30%가 하고 1N NaOH수용액으로 내용물의 PH를 7.5-8.0으로 조정한 다음 95 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 반응시켰다. 반응종료 후 내용물을 건조 및 분쇄하여 적갈색 분말을 얻었으며, 이 분말에 분말무게에 대하여 약 0.5%의 Oxalic acid를 혼합하고 이 소정량을 Mold에 넣고 Mold의 온도를 80-120 $^{\circ}\text{C}$ 로 하여 90-120kg/cm²로 2분간 압착시켜 5cm \times 5cm \times 0.2cm크기의 흑갈색 평판을 얻었다.

2.5.3 아크로레인-페놀 수지 적층판

실험 2.2.1에서 얻은 미경화수지 100%를 에칠알코올 100ml에 녹이고 1N Oxalic acid 수용액으로 PH를 2.0으로 조정하였다. 이 용액에 10cm \times 10cm크기의 그라프트지 또는 α -cellulose를 침지시킨 다음 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 건조한 것을 10매 합쳐 140-150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60-180kg/cm²으로 6분 가압하여 광택 및 가소성이 우수한 적층판을 얻었다.

2.5.4 아크로레인-아니린 수지 적층판

실험 2.3.1에서 얻은 미경화수지 100g을 메칠에칠케론 200ml에 녹이고 1N NaOH수용액으로 PH를 9-10으로 조정하였다. 이 용액에 10cm \times 10cm 크기의 그라프트지 또는 α -cellulose를 침지시킨 다음 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 건조한 것을 10매 합쳐 80-100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 90-120kg/cm²로 5분 가압하여 적갈색 적층판을 얻었다.

2.6 아크로레인-아민류 중합물의 고무 가황제로서의 응용

실험 2.3에서 얻은 아크로레인-아민류 중합물을 천연고무에 다른 첨가제와 함께, 이를테면 다음 표 5와

같은 배합비율로 Roll size 6"×12"에 회전비 1:1.25의 Milling Roll을 사용하여 50°C에서 10분간 배합한 다음 상온에서 24시간 동안 숙성시켰다. 이것을 다시 3분간 Milling 한후 5cm×10cm×0.5cm크기의 Mold에 소정량을 넣고 150°C에서 30분간 가압하여 시편을 얻었다.

천연고무에 대한 Polymer 첨가량과 Tensile Strength의 관계는 Fig. 4에 표시되었다.

Table 5 Recipes for Specimen

NR (RSS #3)	100	Parts
ZnO	5	"
Stearic acid	2	"
Antioxidant PBN	2	"
Acrolein-Amines ² Polymers	Variable	"

Table 6 Blending of Polymers to Rubber

NR RSS #3	Acrolein—			ZnO	Stearic acid	Antioxidant PBN	Sulfur	Accelerator CZ	Tensile Strength, kg/cm ²
	Aniline	BD	MDA						
100	—	—	—	5	2	2	1	2	335
100	5	—	—	5	2	2	—	—	362
100	—	5	—	5	2	2	—	—	277
100	—	—	5	5	2	2	—	—	247

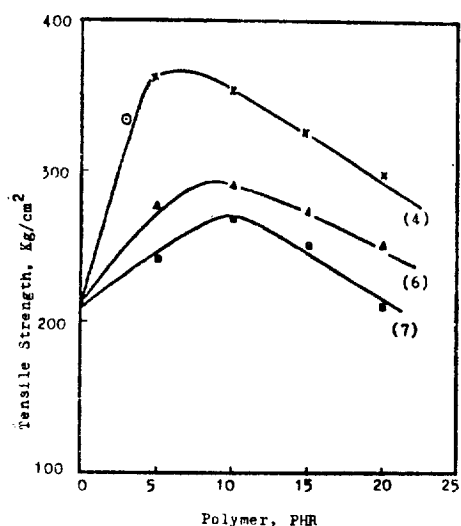


Fig. 4 Tensile Strength versus weight of Polymer Compounded into Rubber

3. 고찰

아크로레인—페놀, 아크로레인—*m*—크레졸 및 아크로레인—HQ폴리머들의 일반특성은 표 3에서와 같이, 이미 잘 알려져 있는 페놀—포름알데하이드 수지의 그것과 동등 내지는 우수하였는데, 특히 내열성, 전기절연성, 기계적 강도 및 성형성이 우수하였다.

한편 표 4에서와 같이 아크로레인—아니린, 아크로레인—요소, 아크로레인—벤지딘 및 아크로레인—4,4′—메치렌 다이아니린 폴리머들의 일반특성은 아크로레인—페놀류 폴리머들의 그것 만큼 우수하지 못하였으나, 그중 상온하에서 전기절연성이 특히 우수하였고, 이미 잘 알려진 요소—포름알데하이드 수지의 특성보

다는 대체로 우수하였다. 그러나 아크로레인—아니린 폴리머의 기계적 강도는 매우 낮았다.

그림 1은 체적저항률과 온도와의 관계식

$$\rho = \rho_0 e^{\Delta H / RT} \quad (1)$$

ρ : Volume resistivity

ΔH : Conductive activation energy

T : Absolute temperature

R : Gas Constant

으로부터 얻어진 결과이다. 즉 시료에 인가전압을 걸어 온도의 변화에 대한 시료의 체적저항률을 측정하여 얻어진 값들을 Plot하여 얻은 선 들이다. 그림 1에서 보는 바와 같이 상온하에서 아크로레인—페놀류 중합물들의 체적 저항률은 아크로레인—아민류 중합물들의 그것보다 낮지만 온도의 상승에 대한 체적저항률의 변화는 적다. 따라서 아크로레인—아민류 중합물들은 온도가 상승함에 따라 급격히 저항률이 감소하여, 전기도성을 가지는 경향이 있다. 이것은 아크로레인—아민류 중합물의 전도성의 활성화 Energy (ΔH)⁽¹⁾가 아크로레인—페놀류 중합물들의 것보다 크다는 것을 의미한다.

그림 2에서 아크로레인-페놀류 중합물들의 열안정성은 아크로레인-아민류 중합물들의 그것보다 대체적으로 우수하였고, 또 페놀-포름알데하이드 수지의 그것 (120-200°C) 보다도 우수하였다. 이것은 아크로레인-페놀류 중합물들의 분자구조중 페놀류의 벤젠핵에 아크로레인의 Double bond와 Aldehyde기가 치밀하게 결합되어 있어서 열변화⁽¹²⁾를 적게 받기 때문으로 생각된다.

굴곡강도는 압축응력과 인장응력 두 요소의 영향을 받는 강도로서 금속재료나 무기재료는 온도에 큰 영향을 받지 않으나 고분자재료는 민감하게 영향을 받는다. 각 온도하에서 중합물들의 굴곡강도는 다음식 (2)에 의하여 산출되었다.

$$S = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (2)$$

S : Bending Strength
P : Load
L : Distance between two supports
b : Width of Specimen
d : Thickness of Specimen

그림 3은 온도와 굴곡강도와의 관계를 Plot하여 얻은 결과인데, 아크로레인-페놀류 중합물들의 굴곡강도는 온도상승에 따라 감소율이 적은데 반하여, 아크로레인-아민류 중합물은 분자구조에 있어서 분자간 결합이 약하여 열변화를 쉽게 받기 때문이다. 즉 열안정성⁽¹³⁾이 좋지않기 때문으로 생각된다.

그림 4에서는 아크로레인-아민류 중합물을 고무배합에 첨가하여 제조한 시편들의 인장강도 측정치들이 표시되어 있다. 아크로레인-아민류 중합물중 아크로레인-아니린 중합물 5PHR을 고무에 첨가하였을 때 인장강도가 최고치를 나타냈으며 그 이상 첨가시에는 점차 강도가 저하되었다. 이때 그 최고 강도 (362kg/cm²)는 표 6에서 보는 바와 같이 일반 가황제를 첨가하여 얻은 강도치 (335 kg/cm²) 보다도 우수한 편이었다. 그리고 아크로레인-Diamine류 즉 BD, MDA의 중합물 첨가시에는 크게 강도가 증가되지 않았으며, 수지량을 5-10 PHR첨가하였을때 최고강도치를 나타내었으나 이것은 일반가황제 첨가시보다도 더 낮은 값이었다.

이들 중합물중 아크로레인-아니린 중합물이 첨가되었을 때 강도치가 큰 것은 이 수지의 분자내에 잔존하고 있는 Double bond의 가교화 역할로 생각한다. 대체적으로 이들 중합물들이 첨가되었을 때 인장강도치가 증가된 것은 수지배합에 의한 단순한 충전역할에 의한 보강이 아니라, 어떠한 화학결합 즉 고무분자내에 불포화 2중결합들의 가황 (Vulcanization) 효과에 의

한 기계적 강도의 향상⁽¹³⁾으로 생각된다.

이상 폴리머들의 제특성 및 응용성을 비교 검토하여 본 결과, 아크로레인-페놀류 수지들은, 페놀-포름알데하이드 수지가 쓰이는 응용분야는 물론, 더 나아가 더 우수한 특성이 요구되는 성형재, 적층재, 전기절연성 성형재 및 적층재등에 그 응용이 크게 기대되며, 아크로레인-아민류 폴리머들은 그 폴리머들의 색깔이 적색 내지 적갈색이므로, 무색제품이 요구되는 곳에는 그 응용이 제한을 받을 것이며, 아크로레인-아니린폴리머는 그 기계적강도가 너무 낮아 강도가 요구되는 곳에는 그 응용이 역시 제한을 받을 것이나, 여타 제특성으로 미루어 보아, 요소-포름알데하이드가 수지가 쓰이는 분야 및 더 우수한 절연특성이 요구되는 전기절연성형재, 적층재 및 피복재로서의 그응용이 크게 기대된다.

References

1. C. A. Levine and G. H. Harris; *J. Polymer Sci.* 62, S100 (1962).
2. H. C. Miller and H. S. Rothrock; U. S. P. 2, 657, 192 (1951).
3. H. T. Neher and C. F. Woodward; U. S. P. 2, 41 6, 536 (1942).
4. R. H. Rein-Lard; U. S. P. 2, 891, 037 (1959).
5. R. C. Schulz, H. Cherdron, and W. Kern; *Makromol. Chemie* 28, 197 (1958), 58, 160 (1962).
6. 심정섭, 아크로레인계 합성수지의 개발연구, 과학기술처 연구보고, E68-40, p.1-80 (1968).
7. 심정섭; 아크로레인과 비닐화합물의 공중합과 그 공중합체의 공업적 응용 개발에 관한 연구, 과학기술처 연구 보고, MOST-70-60-CH (1970).
8. 심정섭, 전영승; 대한화학회지, 13, 373 (1970).
9. 심정섭; 아크로레인과 아민류 및 페놀류 공중합물의 공업적응용 개발에 관한 연구, 과학기술처 연구보고, R-71-6(1971).
10. 전영승, 심정섭; 미발표논문, 아크로레인과 페놀류 및 아민류의 중합 (1972).
11. R. W. Warfield; M. C. Petree, *SPE Trans.* 1, 2, 80 (1961).
12. B. Vollmert, *Kunststoffe* 10, 680 (1966).
13. 13, No. 2 (1965).
14. Gelg; *J. Polymer Sci.* 2, 451 (1947).