

## 페놀수지의 경화시간 최적화에 관한 연구

이 윤배, 신 재식\*, 김 원길\*\*  
 순천향대학교 화학공학과

## The optimization of curing time of phenolic resin

Yoon-Bae Lee, Jae-Sick Shin\*, Won-Gil Kim\*\*

Dept. of Chemical Engineering, College of Eng., Soonchunhyang University

## 서론

자동차에서 브레이크는 사람의 생명을 좌우하는 중요한 부품중의 하나이다. 이 브레이크의 주요 부품 중 마찰재인 라이닝과 패드는 여러 가지 섬유상 물질(석면, steel fiber, 아라미드펄프) 및 무기 물질(활성탄, 금속산화물, filler)을 바인더(페놀수지, xylok)를 이용하여 성형시킨 일종의 복합재이다. 여기에 바인더로 사용되는 고분자 물질은 주로 페놀수지가 사용되고 있으나, 최근 열적 성질의 향상을 위하여 고가의 xylok 수지가 사용되기도 한다. 또한 최근에는 공해 등의 문제 때문에 비 석면 마찰재가 주종을 이루어 가고 있다. 여기에서 사용되는 페놀수지의 종류와 성능에 따라 마찰재 제조 공정에 지대한 영향을 미칠 뿐만 아니라 최종 브레이크 성능에도 큰 영향을 미치고 있다. 본 연구에서는 현재 사용되고 있는 페놀수지의 구조와 재원을 분석하고 이들이 제조 공정 상 어떻게 변화되는 가도 분석하여 제조공정의 단축에 기여할 수 있는 실험적 이론적 근거 자료를 제공하려 한다.

## 이론

페놀 수지는 페놀과 포름알데히드 산성 또는 알칼리성 촉매를 가하여 가열하면 일련의 부가와 축합 반응에 의하여 얻어진다. 산성촉매에 의해서는 축합 반응이 쉽게 일어나서 novolac이 얻어지며, 알칼리성 촉매에 의해서는 부가 반응이 일어나기 쉬워 methylol기가 많은 resole이 얻어진다.

Resole은 methylol기를 많이 갖는 점도가 비교적 높은 수지인데 methylol기의 위치에 따라 경화시킬 때의 반응 속도가 달라지게 된다. ortho 및 para 위치에의 부가 비율은 촉매의 종류에 따라 조절 될 수 있다. Novolac은 페놀 1몰에 대하여 포름알데히드를 0.8몰 정도 비율로 하여 황산과 같은 산성 촉매 하에서 가열하면 다음과 같은 구조로 얻어진다. Novolac은 methylol 기가 적기 때문에 수지 자체의 가열만으로는 경화되지 않는다. 여기에 경화제를 사용하는데 마찰재 등에 주로 쓰이는 것이 Hexamethylenetetramine(Hexa)이다. 이를 가열하면 ammonia가 발생되고 추가의 methylene brige를 형성하며 경화된다.

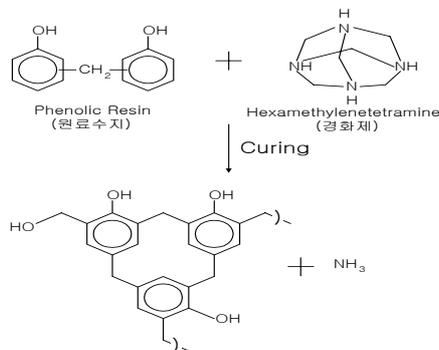


Figure 1. Hexa에 의해 경화된 페놀수지

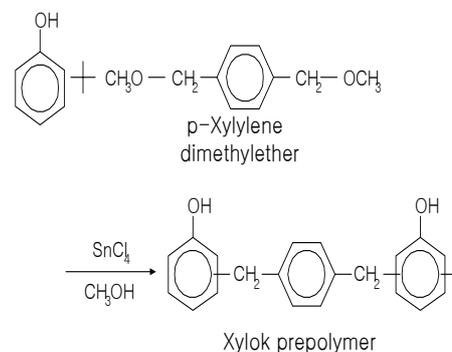


Figure 2. Xylok 수지의 합성식

최근에 페놀수지의 열적 취약점을 보완하기 위하여 xylok가 Medland Silicones Ltd.에 의하여 개발되었다. 이는 다음 그림에서 보는 바와 같이 페놀과 p-xylylene dimethyl ether를 Friedel-Craft촉매에 의하여 제조된다. 이 xylok 수지는 열적 성질이 우수하고 산화에 대한 저항력이 뛰어나서 기존의 페놀수지를 대체할 수 있으나 현재 제조 원가가 페놀 수지보다 4~6배 비싸다는 단점이 있다. 이 원료 물질 자체도 고가이기도 하지만 제조 공정상의 어려움도 원가 상승의 요인이 되고 있다. 그러나 앞으로 고 기능성 브레이크 패드가 요구되는 추세라고 하면 이에 대한 연구 또한 필요하리라고 생각된다.

### 실험방법

페놀수지를 이용하여 브레이크 패드를 제조하는 공정의 온도 변화는 Figure 3. 과 같다. 처음 1분 30초간은 프레스 내에서 성형물질의 온도를 150°C까지 올리는 과정이다. 이 과정 중 Hexa가 분해되면서 발생하는 가스(주로 ammonia)의 제거가 중요하다. 이를 위하여 적당한 시간 간격(4~10sec)을 두고 가압과 감압을 반복한다. 이 다음 전처리과정에서 적당한 시간(x분)동안 가압 하에서 150°C로 유지하여 완전한 성형이 이루어지도록 한다. 그리고 최종적으로 프레스 내에서 이를 빼내어 200°C의 오븐 속에서 2~5 hr동안 후처리 과정을 거쳐 성형이 마무리된다.

이 같은 성형 과정 중에서 어떠한 화학 반응이 일어나는가, 그리고 그러한 반응의 적절한 시간이 얼마인가를 추적하여 공정의 최적 시간을 결정하기 위한 기본 자료를 제공하기 위하여 본 연구가 시작되었다. 특히 전처리 과정에서의 프레스 내에서의 시간(x분)이 브레이크 제조 공정에서는 무엇보다 중요하다. 왜냐하면 전처리 과정에서 사용되는 프레스가 대당 5억 정도의 고가이기 때문이다. 후처리 과정은 오븐속에 대량으로 열처리하기 때문에 공정 시간은 별로 문제가 되지 않는다. 미리 혼합된 수지를 일정시간(0분, 0.5분, 1분, 3분, 5분) 가열하여 얻은 시료를 적외선 분광법(IR), 열시차분석(DSC) 등으로 분석하였다.

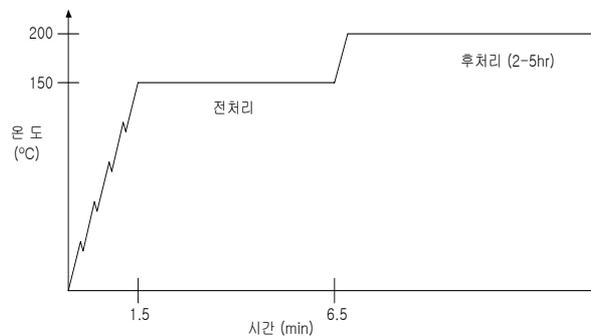


Figure 3. 마찰재의 제조 공정의 온도 변화.

### 결과 및 토의

#### 1. 적외선(IR) 분석

적외선 분석 결과는 Figure 4~8에 표시되어 있다. 3600~3100 $\text{cm}^{-1}$ 근방에 있는 큰 피크와 1275~1175 $\text{cm}^{-1}$ 에 있는 비교적 넓고 강한 피크는 넓고 강한 피크는 -OH와 ether 결합이 존재하는 것을 보여주고 있다. 또한 1600~1650 $\text{cm}^{-1}$ (링의 C-C결합)는 페놀의 존재를 알려주고 있다. 특히 1000 $\text{cm}^{-1}$  근방의 흡수는 Hexa에서 연유하고 있으며 1500 $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수는 링에 붙어있는 -CH<sub>2</sub>기의 scissoring 에 의한 흡수로 생각된다. 150°C에서 처리한 시간에 따른 적외선 흡수 변화를 Figure 4~7까지 보여주고 있다. 이들 변화를 확연히 하기 위하여 한 개의 그림에 모든 적외선 스펙트럼을 모아 놓은 것이 Figure 4.이

다. 초기(0초)의 스펙트럼에서는 Hexa( $1000\text{cm}^{-1}$ )가 확실히 보이거나 30초에서는 아주 조금만 남아 있고 1분에서는 거의 보이지 않음을 알 수 있다. 이러한 현상은 3분의 스펙트럼에서도 역시 같이 보여 주고 있다. 초기(0초)의 스펙트럼과 30초 스펙트럼의 다른 차이는  $1500\text{cm}^{-1}$ 에서의 피크가 증가하고 있다는 사실이다. 이는 링에 있는  $\text{CH}_2$ 기에 기인하는 것으로써 점차적으로 methylene 가교가 증가하고 있는 사실을 보여 주고 있다. 이 또한 1분 이상에서는 증가하지 않고 있으면 1분 처리한 시료의 스펙트럼과 3분 처리한 시료의 스펙트럼은 거의 차이를 보여주지 않고 있다.

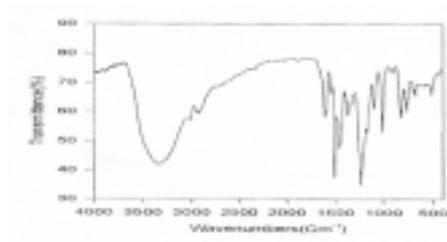


fig.4 페놀수지의 FT-IR 스펙트럼(150°C, 0분)

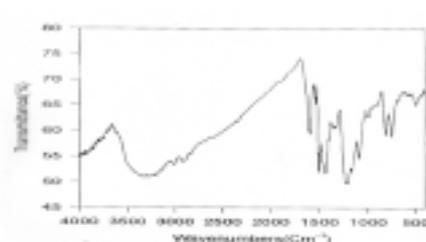


Figure 5. 페놀수지의 FT-IR스펙트럼(150°C, 0.5분)

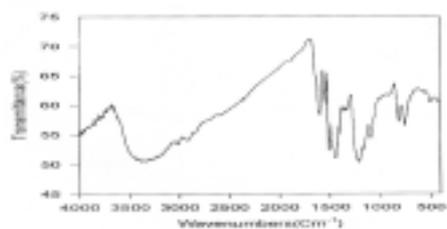


Figure 6. 페놀수지의 FT-IR 스펙트럼(150°C, 1분)

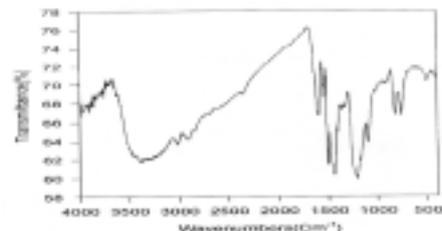


fig. 7 페놀수지의 FT-IR스펙트럼(150°C,3분)

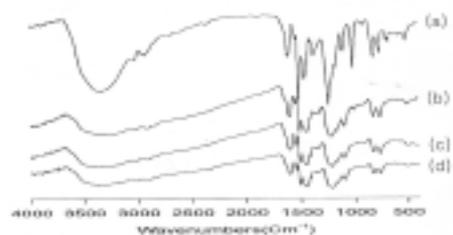


fig. 8 페놀수지의 FT-IR 스펙트럼 (a)150°C, 0분(b)150°C 0.5분(c)150°C, 1분(d)150°C, 3분

## 2. 열시차분석(DSC)

열시차 분석은 Figure 9,10,11와 같이 보여지고 있다. 분석은 Borden사의 2377시료를 사용하였다. Figure 9. 을 보면 유리전이 온도는  $62.5^\circ\text{C}$ 이고,  $120\sim 170^\circ\text{C}$ 과  $200\sim 260^\circ\text{C}$ 에서 발열 반응이 일어나는 것을 볼 수 있다. 시간이 지남에 따라 앞의 피크는 감소하고 있으나, 뒤의 피크는 감소하지 않고 있다. 또한  $150^\circ\text{C}$ 의 전처리 과정으로만 성형이 완료되는 것이 아니고,  $200\sim 260^\circ\text{C}$ 에서의 후처리 과정이 필요함을 알 수 있다.  $150^\circ\text{C}$ 에서의 반응을 시켜 앞의 피크를 감소하는 경향을 보았다. Figure 12. 을 보면 반응 시간에 따라 열량이 감소하는 것을 볼 수 있으며, Borden 2377샘플은 약 3분의 반응이면 전처리 반응은 종결되는 것으로 볼 수 있다.

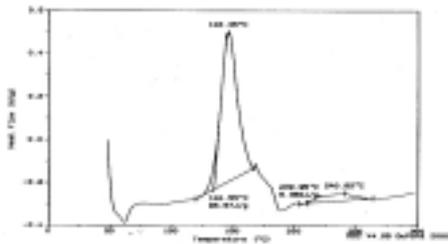


fig. 9 페놀수지의 DSC data(150°C, 0 sec)

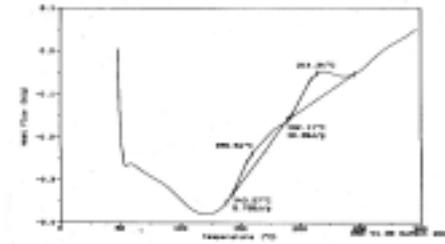


fig. 10 페놀수지의 DSC data(150°C, 30 sec)

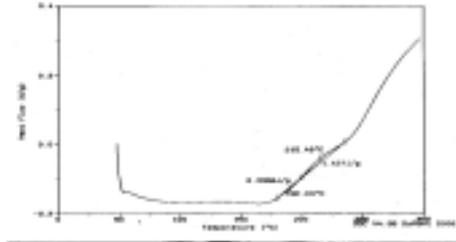


fig. 11 페놀수지의 DSC data(150°C, 600 sec)

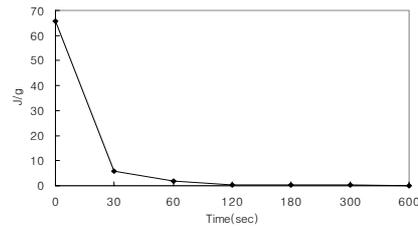


fig. 12 시간에 따른 DSC열량흡수

## 결론

페놀 수지의 경화시간을 알아보기 위하여 IR, DSC 를 통하여 적절한 시간을 찾아낼 수 있었다.

IR의 경우 -OH와 Hexa 스펙트럼의 소멸로서 반응의 종말점을 찾거나 CH<sub>2</sub>의 스펙트럼의 증가로 인한 가교의 생성으로 반응의 상태를 찾아 볼 수 있었다. DSC의 경우 발열 반응의 온도와 열량감소로 전처리 반응이 종결되는 것을 볼 수 있다.

결과적으로 마찰재에 사용되는 샘플의 페놀 수지에 대한 전처리 과정은 2분 이내에 대부분 화학 반응이 종결되는 것으로 관찰되었다. 이를 실제 공정에 응용할 경우 마찰계수, 기공율, 소음 등의 요인을 고려하여 적절하게 조정하여 적용될 수 있을 것이다.

## 참고문헌

1. H. Mark, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol 11, John Wiley & Sons, NY p45-95.
2. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 17, John Wiley & Sons, NY p384-416.
3. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. Vol A19, VCH, Berlin p371-385.
4. Sadtler Research Lab, Sadtler Guide to Carbon-13 NMR Spectra of Plymer and Resins, p215-233.
5. The Infrared Spectra Atlas of Monomers and Polymers, p359-389.
6. A. Knop, W. Scheib, Chemistry and application of Phenolic Resin, Springer-Verlag, N.Y., 1979.
7. 김재홍 역, 페놀 樹脂, 대광서림, 서울, 1991.