

페놀수지의 마찰특성에 미치는 HEXA의 함량 및 경화도의 영향

김 대 균 · 장 호 · 윤 호 규
고려대학교 공과대학 재료금속공학부

The effect of hexamethylenetetramine contents and cure properties on friction characteristics of phenolic resin

Dae Kyeun Kim · Ho Jang · Ho Gyu Yoon

Division of Materials Science and Engineering, Korea University

Abstract - A material was formulated with phenol novolac and HEXA only. The cure kinetics and thermal characteristics of phenol novolac with various HEXA contents were performed by differential scanning calorimetry and thermal gravimetric analysis. All kinetic parameters of the curing reaction including the reaction order, activation energy, and rate constant were calculated and reported. The results indicate that the curing reaction goes through an autocatalytic kinetic mechanism. The friction and wear characteristics of this material were determined using friction material testing machine. The friction coefficient of phenol novolac with various HEXA contents was determined using the PV (pressure & velocity) factor. The most stable and highest friction coefficient with a various pressure and velocity condition was found at HEXA 10 wt.% material. The specific wear rate per unit sliding distance with a various HEXA contents was reported.

key words - phenol novolac, HEXA, cure kinetics, friction, wear, PV factor

1. 서 론

가장 오래된 열경화성수지 중 하나인 페놀수지는 우수한 열적, 기계적 특성을 이용하여 많은 부분에 적용되고 있으며, 일반 가정용품에서부터 정밀전자용품 및 항공산업까지 매우 광범위하다. 특히 열 안정성이 매우 우수하여 자동차용 마찰재의 결합제로서 널리 사용되고 있다[1-3]. 이러한 페놀수지의 열 안정성과 마찰재의 마찰특성을 연관지어 페놀수지의 함량에 따른 마찰·마모 특성 변화에 관한 연구는 제시된 바 있으나 페놀수지의 경화특성에 영향을 미치는 인자인 경화제와 관련된 마찰특성 연구는 거의 없는 실정이다.

페놀수지는 액상 및 고상 형태를 모두 가지면서 외부경화제 없이 열에 의해서 경화되는 resole과 열 외에도 외부경화제, 주로 소량의 hexamethylenetetramine(이하 HEXA)를 이용하여 경화되는 고상 형태의 novolac으로 나뉘는데[4], 후자의 경우 경화제의 종류와 함량에 따라서 다른 경화특성을 보인다. 자동차용 마찰재에 주로 적용되는 결합제가 novolac-HEXA system과 novolac-resole system[5] 인 점을 생각할 때 경화제 함량의 변화에 따른 novolac의 경화특성과 그로 인한 마찰특성의 변화에 대한 이해가 필요하다.

본 연구에서는 HEXA의 함량에 따른 phenol novolac의 경화특성과 열 안정성을

연구하였으며, 이러한 특성이 마찰·마모특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 원재료

본 실험에서는 주 재료로서 phenol novolac (Meiwa Kasei Co., PSM4261)을 사용하였으며, 경화제인 HEXA(Janssen Chemica : Hexamethylenetetramine)를 10 ~ 20 wt.%에서 5 wt.%씩 변화시켰다. 구조식은 Table 1과 같다.

Table 1. Description of raw materials used in this study

Material	Structure
phenol novolac	
HEXA	

2-2. 시편의 제조

2-2-1. DSC

시편의 제조는 소량을 막자사발을 이용하여 분쇄 및 혼합하여 사용하였으며, 4℃ 냉장고에 밀봉하여 보관하였다.

2-2-2. Friction tester

자체 제작한 pad-on-disk형의 측정기(DAELIM-HI-TEC CO.)를 사용하였으며, 시편의 크기는 가로, 세로, 높이 각각 10 mm이며, rotor의 재질은 SKD11(HRC62이상)이고, 표면 거칠기는 12.5S이다. 측정간 발생온도는 적외선 온도계(COS, CT-30)를 이용하여 시편과 닿는 rotor의 표면을 측정하였다.

novolac과 HEXA의 반응 진행에 따라 NH₃ gas가 발생함으로서 적당한 크기의 마찰·마모용 시편의 제조시 과도한 기공을 함유한 시편이 제조되기 쉽다. 따라서 gas 발생의 최대한 억제에 시편제조에 가장 중요 요소라 할 수 있다. novolac과 HEXA를 110℃에서 10분간 교반기를 이용하여 1200 rpm이상으로 용융 혼합하면서 1차적으로 반응물의 gas를 제거한 다음 -10℃로 급냉 시킨 뒤

분쇄하였다. 160℃에서 2시간동안 6 ton의 하중으로 본성형(mold cure)을 실시하였는데, 최초 3분간 gas 빼기 작업을 하여 약 2%이하의 기공을 나타내는 매우 양호한 상태의 시편을 얻을 수 있었다. 후경화(postcure)는 200℃에서 6시간 실시하였다.

2-3. 측정

2-3-1. DSC

novolac과 HEXA의 경화 반응은 질소 조건 하에서 측정하였다. 경화 시간에 따른 열량 변화를 측정하기 위해 여러 경화 온도에서 등온경화실험(isothermal test)을 실시하였으며, 경화 반응 동안에 일어나는 총 반응열(total heat)은 각각의 승온 속도(2.5~20℃/min)에 따르는 승온경화실험(dynamic test)을 각 온도별로 5회 이상 반복 측정한 후 이들의 평균값으로부터 결정하였다.

등온경화반응측정으로부터 구한 시간에 따른 열량의 변화를 승온경화반응측정으로부터 구한 총 반응열로 나누어줌으로써 시간에 따른 반응속도 및 전화량의 변화를 얻을 수 있었다.

2-3-2. 마찰·마모실험

일반적으로 자동차에 요구되는 마찰계의 특성은 온도, 가압력, 속도, 습도 등의 다양한 제동조건 하에서 언제나 안정적인 마찰특성을 나타내는 것이다. 이를 고려하여 본 실험에서는 여러 제동조건중 압력과 속도의 변화를 주면서 HEXA 함량별 마찰계수의 안정성과 크기 및 마모율을 측정하였다.

제동조건의 변화는 압력과 속도의 변화를 나타내는 PV factor를 적용하였으며, 초기온도를 80℃이하로 유지하며 25초간의 끌기시험을 25회 반복하여 얻어진 각 구간별 마찰계수들의 평균값을 이용하는 일정온도시험(constant temperature test)을 실시하였다. HEXA 함량별 마모율은 다양한 제동 조건에 따라 5시간 연속 끌기시험을 한 후 측정전과 측정후의 질량감소율을 이용하여 측정하였다 [17].

10, 15, 20 wt.% HEXA에 대해 0.691 m/s의 일정속도에 압력을 9.68, 12.77, 16.25 MPa로 변화시켜가며 하중 변화에 따른 마찰계수의 안정성을 측정하였고 속도에 대한 마찰계수의 안정성은 12.77 MPa의 일정 압

력에 0.942, 1.257, 1.571 m/s의 속도로 나누어 측정하였다. 정확한 마찰계수의 차이를 확인하기 위해 25회의 측정구간 내에서 조기에 안정화를 이루는 것으로 판단되어지는 비교적 높은 PV factor(16.05, 20.16 MPam/s)을 HEXA 함량별로 적용하여 마찰계수를 측정하였다. 측정간 온도상승의 억제를 위해 직경 120 mm의 rotor를 사용하였으며, 측정 전에 시편을 3.4 MPa, 1.257 m/s로 3분간 burnishing 작업을 하여 측정 초기조건을 동일하게 만들어 준 뒤 표면을 아세톤으로 세척하였다. rotor 역시 400 Cw의 abrasive paper로 표면을 일정하게 한 뒤 아세톤으로 세척하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. HEXA의 함량에 따른 phenol novolac의 경화특성 및 열 안정성

Fig. 1에 HEXA함량의 변화에 따른 DSC의 승온경화반응측정결과를 나타내었다. HEXA 함량과 관계없이 40°C 부근에서 수지가 용융하고 있으며, 약 120°C까지 prepolymer의 용융상태가 유지되다가 경화제의 용융과 함께 반응하기 시작하여 150°C에서 최대 발열 반응 피이크를 나타내고 있다. 최종 경화반응을 나타내는 2차 발열 반응 피이크가 170°C와 200°C 사이에서 나타나는데 HEXA의 함량이 감소함에 따라 2차 피이크의 위치가 높은 온도로 이동됨을 볼 수 있다. 이는 첨가된 HEXA의 함량이 많아질수록 2차 반응의

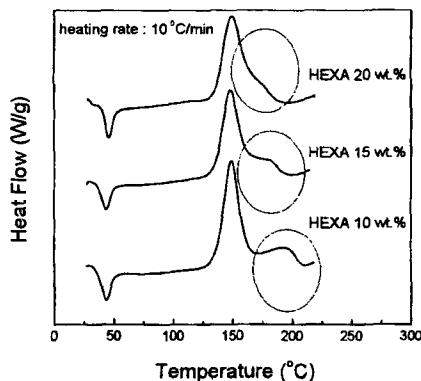


Fig. 1. DSC test of phenol novolac with various HEXA contents.

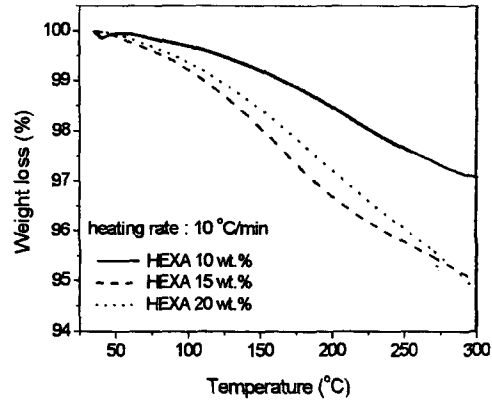


Fig. 2. TGA test of phenol novolac with various HEXA contents.

시점을 앞당김으로서 1차 반응점과의 2차 반응점과의 간격이 좁아진 것으로 생각되어진다. 일반적으로 2차반응 뒤 250°C 부근에서 열분해를 시작하여 600°C까지 계속되며, 600°C이후의 분해에서 질량감소가 매우 큰 폭으로 일어나며 CO₂, H₂O, methane, aromatics 등이 나온다고 알려져 있다[5].

Fig. 2에 나타낸 완전경화시료에 대한 TGA(thermal gravimetric analysis)는 일반 마찰재의 사용조건과 같은 air분위기 하에서 측정하였으며 그 결과는 10 wt.%의 HEXA 함유시료가 제일 안정성이 좋았고 그 다음으로 20, 15 wt.%가 비슷한 정도를 보였다.

경화물에 대한 Tg는 ARES(advanced

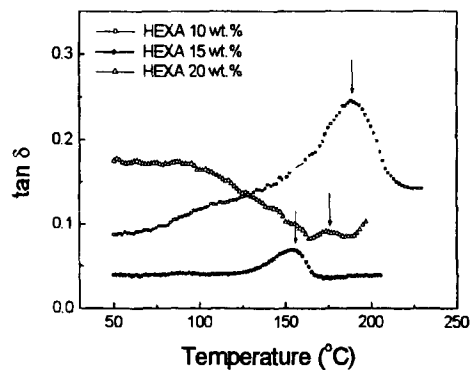


Fig. 3. DMTA test of phenol novolac with various HEXA contents.

rheometric expansion system)을 이용한 DMTA(Dynamic Mechanical Thermal Analysis) 측정결과를 통해 알 수 있었으며, 그 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 완전 경화물에 대한 Tg는 HEXA 10 wt.%일 경우 190°C 부근에서 나타났으며, 다음으로 20 wt.%와 15 wt.%가 각각 180°C와 160°C의 부근에서 나타나는 순서를 보였다. 일반적으로 가교도가 높을수록 Tg가 높은 값을 나타낸다. 즉, 10 wt.%에서 제일 높은 Tg가 나온 것은 10 wt.%의 HEXA 함량에서 가교 밀도가 제일 높은, 최적의 경화물을 이루는 것으로 볼 수 있고, 그 다음으로 HEXA 20 wt.%, 15 wt.%의 순서라 할 수 있다. 이러한 Tg 측정결과는 Fig. 2에 나타낸 TGA의 열 안정성과도 일치하며, HEXA의 함량이 10 wt.%를 초과하면 HEXA의 과량함유에 의한 영향으로 안정적인 경화를 이룰 수 없고 그만큼 average cross-linking unit length가 감소하는 결과를 초래하는 것으로 판단된다.

DSC를 이용하여 측정한 각 온도별 (110~130°C) 등온경화반응으로부터 시간에 대한 heat flow의 값을 승온경화반응 측정을 통해 얻은 총 반응열로 나누어 시간에 대한 전화속도의 관계를 얻을 수 있었다. 모든 경화온도에서 전화속도의 최대 값은 경화온도가 증가할수록 상승하고 또한 짧은 시간에 일어나고 있음을 알 수 있었다. 전화속도를 시간으로 적분하여 반응시간에 따른 전화량을 구할 수 있었으며 이 전화량과 앞에서 구한 전

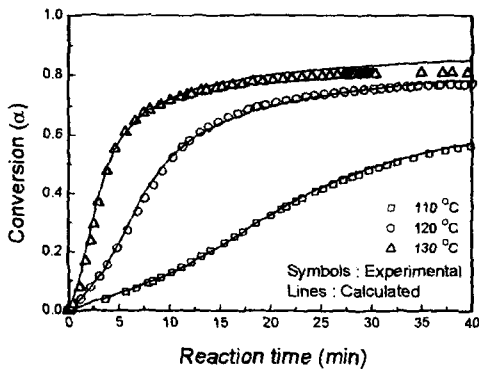


Fig. 4. Prediction of conversion from autocatalytic cure model.

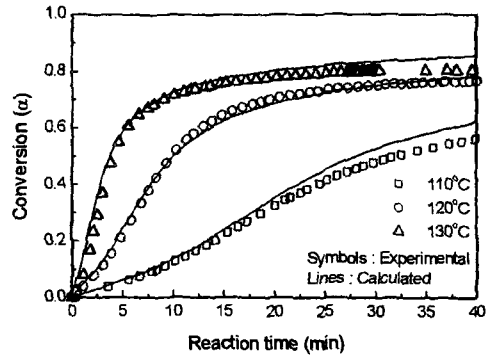


Fig. 5. Prediction of conversion from generalized autocatalytic cure model.

화속도와 관계를 구함으로서 novolac과 HEXA의 반응은 전화량이 20~40% 지점에서 최대 전화속도를 보이는 자체촉매 반응 (autocatalytic reaction)을 따른다는 것을 알 수 있었다.

앞에서 구한 전화량과 전화속도의 그래프로부터 curve fitting을 이용하여 온도별 kinetic parameters를 구할 수 있었다. 일반적으로 열경화성 수지의 전화량과 전화속도는 반응차수를 온도와 무관한 상수로서 가정하여 반응차수 및 반응속도상수를 구한다. 그러나 curve fitting을 통해 얻은 parameters의 결과에서 측정온도가 증가할

Table 2. General kinetic parameters for phenol novolac - HEXA systems.

	Temperature dependence of rate constant		m value	n value
	k_1 (s^{-1})	k_2 (s^{-1})		
HEXA 10 wt.%	$3.33 \times 10^{14} \exp(-133.40 / RT)$ kJ mole ⁻¹ /RT	$2.91 \times 10^6 \exp(-73.11 / RT)$ kJ mole ⁻¹ /RT	2.03	4.63
HEXA 15 wt.%	$1.43 \times 10^{14} \exp(-116.10 / RT)$ kJ mole ⁻¹ /RT	$5.27 \times 10^7 \exp(-54.11 / RT)$ kJ mole ⁻¹ /RT	1.90	4.23
HEXA 20 wt.%	$7.66 \times 10^9 \exp(-99.93 / RT)$ kJ mole ⁻¹ /RT	$7.25 \times 10^7 \exp(-56.56 / RT)$ kJ mole ⁻¹ /RT	1.68	3.83

수 록 m 과 n 의 값은 감소하는 경향을 나타냈는데 m 과 n 을 기존에 알려진 것처럼 온도에 관계없는 상수로 가정하여 각각 평균값을 이용한 분석 결과는 이론값과 실험값에서 약간의 오차가 발생하였다. curve fitting의 결과에서 얻어진 상수값들을 그대로 적용한 결과를 Fig. 4에 나타내었으며, 반응차수를 온도와 무관한 상수로 가정하여 평균값을 이용한 결과를 Fig. 5에 각각 나타내었다. Fig. 4와 5로부터 반응시간 전 영역에서 전화량을 이론적으로 예측할 수 있었으며, 이에 대한 kinetic parameters를 Table 2에 나타내었다. HEXA 함량이 증가할수록 속도상수와 반응차수가 감소하는 경향을 보였으며, 반응온도가 증가할수록 속도상수는 증가하고, 반응차수는 감소하는 경향을 나타내었다.

3-2. HEXA 함량에 따른 마찰·마모특성

HEXA 함량별 압력과 속도의 제동조건 변화에 따른 마찰계수의 안정성을 확인하기 위해 초기 제동온도를 80°C 이하로 유지하며 25초간의 끌기시험을 25회 반복한 일정온도시험 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 압력을 일정하게 유지하면서 속도에 대한 제동조건을 변화시켜 가며 마찰계수의 안정성

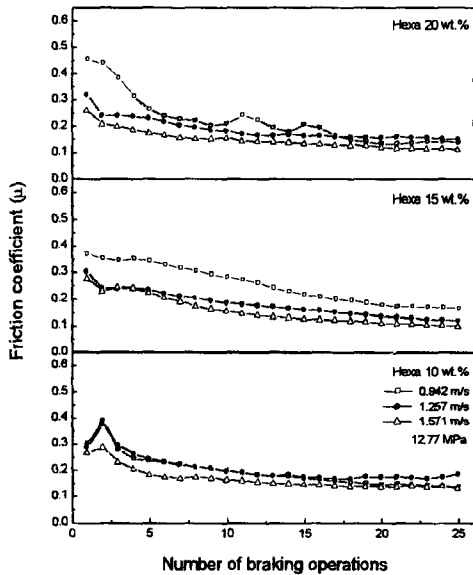


Fig. 6. Friction coefficient of phenolic resin with various velocity condition.

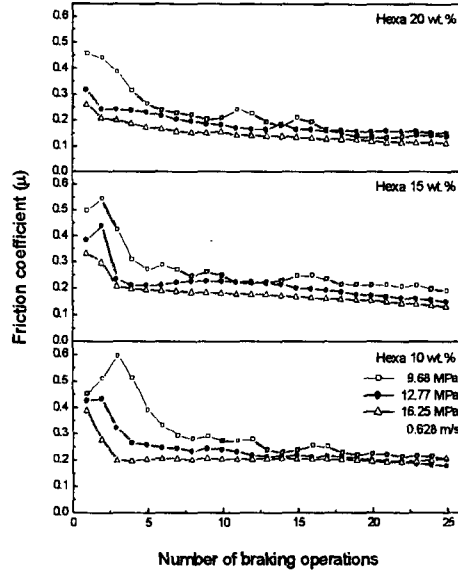


Fig. 7. Friction coefficient of phenolic resin with various pressure condition.

을 측정된 결과를 나타내는 Fig. 6에서 10 wt.%가 가장 안정적인 결과를 보이며 다음으로 20 wt.%가 안정적인 결과를 나타냈다. 이는 TGA의 열 안정성 결과와도 일치한다. 속도를 일정하게 유지하며 압력에 대한 제동조건을 변화시켜 측정된 결과를 나타내는 Fig. 7에서는 측정의 회수를 증가시킬수록 10 wt.%가 가장 안정적인 마찰계수를 보였으며, 그 다음으로 15 wt.%, 20 wt.%가 거의 비슷한 경향을 보였다. 일정온도시험 범위내에서 조기 안정화를 이루는 비교적 높은 PV factor의 값을 HEXA 함량별로 적용함으로써 함량별 마찰계수의 크기에 대한 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 전반적으로 측정의 반복회수가 증가함에 따라 마찰계수의 크기는 10 wt.%가 약간 큰 값을 나타냈으며 다음으로 20 wt.%, 15 wt.%의 크기로 나타났다. TGA 결과와 비교해보면 열 안정성이 가장 높은 10 wt.%의 경우가 다른 함량에 비해 윤활막의 형성에 차이가 있는 것으로 판단되어진다. 일정온도시험이 구간별 마찰계수의 평균값을 이용하므로 Fig. 6, 7, 8에는 나타나지 않았지만, 실제측정에서 측정초기에 윤활막이 없는 상태에서는 마찰계

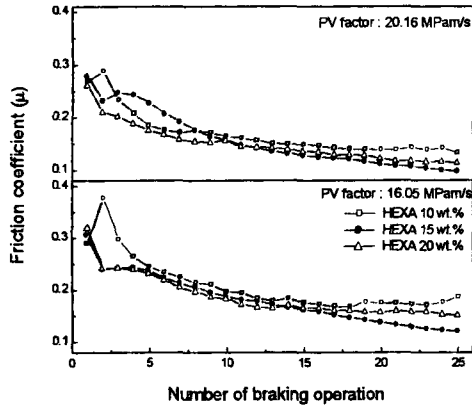


Fig. 8. Friction coefficient of phenolic resin with high PV factor.

수가 증가하다 윤활막의 형성과 동시에 마찰계수는 감소하는 경향을 보인다. 이러한 특징은 열 안정성이 나쁜 15 wt.%와 20 wt.%가 열 안정성이 좋은 10 wt.%보다 빠른 마찰계수의 감소를 보였으며 이러한 10 wt.%의 특성은 마찰계수의 평균값을 이용한 Fig. 6, 7, 8에서 뚜렷하게 볼 수 있다. 속도 변화에 따른 마찰계수를 나타낸 Fig. 6에서는 10 wt.%만이 초기에 마찰계수가 증가했다 감소하고 있으며, 하중의 변화에 따른 마찰계수의 변화를 나타내는 Fig. 7에서는 안정화가 되기까지 걸리는 측정회수가 10 wt.%에서 가장 많은 것을 알 수 있었다. 이러한 10 wt.%의 경향은 Fig. 8에서도 나타난다. 마찰계수의 증가 후 감소에 대한 것은 이미 발표된 바 있으며[12] 이러한 경향은 본 연구에서도 일치하였다. 수치만을 이용한 시편으로 측정된 실험이므로 윤활막의 형성과 마찰계수의 감소는 빠르게 나타났다. 윤활막의 형성은 각 실험 후 육안으로도 확인 가능하였으며, 이를 확인하기 위해 15 wt.%에 대해 PV factor의 값을 변화시켜가며 5시간 끌기 시험을 한 시편의 표면에 대한 전자현미경사진을 Fig. 9에 나타내었다. 12.03 MPam/s의 낮은 PV factor를 적용한 (a)의 경우 윤활막이 형성되며 윤활막의 형성과 소멸이 반복되는 adhesive wear 메카니즘을 따랐다[12]. 후반부에 나타나는 안정한 마찰계수는 wear debris의 양이 평형상태에 이르러 나타나는 현상인 것으로 판단된다[1]. 16.05 MPam/s의

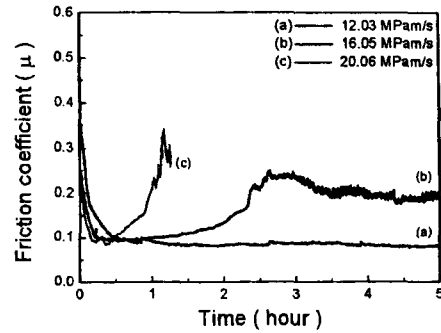


Fig. 9. Friction test and worn surface optical micrographs of HEXA 15wt.% material with various PV factor.

PV factor를 적용한 (b)의 경우 표면에 ploughing에 의한 groove가 나타나기 시작했고, 20.06 MPam/s의 높은 PV factor를 적용한 (c)의 경우 표면에 열적열화(thermal degradation)현상이 뚜렷이 보인다. 이 시편은 1시간 10분이 되는 지점에서 rotor의 온도가 250℃ 이상으로 올라가며 열분해가 일어나 시편표면의 막이 파괴되기 시작했고 마찰계수가 증가하면서 시편이 파괴되기 시작하였다.

Fig. 10에 나타난 마모량의 측정결과를 앞서 Fig. 8에 나타난 바와 같이 높은 마찰계수를 나타내는 HEXA 10 wt.%가 약간 높은

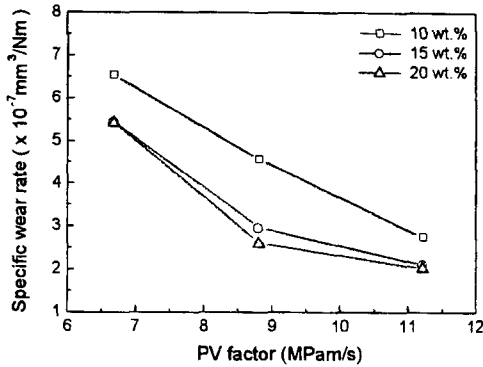


Fig. 10. Specific wear rate with various PV factor.

마모율을 나타냈고 15 wt.%와 20 wt.%는 비슷한 마모율을 나타내었다. 12 MPam/s 이하의 제동조건에서 PV factor 값이 증가함에 따라 마모율은 감소 하는데 이는 재료의 연화가 일어나 시편표면의 부드러운 asperity들에 대한 금속표면의 반복되는 미끄럼운동과 고분자 표면의 부분적 melting에 의한 윤활막 형성으로 판단된다. 12 MPam/s를 초과하는 제동조건에서는 열적열화로 인해 측정시편의 부분적 파괴가 일어나는 등 극심한 질량의 변화를 나타내어 이에 대한 결과는 Fig. 10에서 제외시켰다. 이러한 결과는 일부 연구에서 발표된 것과 같은 경향을 나타내었다[16]. 일반적으로 brake pad의 마모량이 대략 10^{-6} (mm³/Nm)의 값을 나타내는 것과 비교할 때[15] 10^{-7} (mm³/Nm)의 낮은 마모율을 나타내는 이유는 실제 마찰재의 마찰·마모에서 윤활막 형성에 영향을 주는 것으로 알려진 페놀수지만으로 시편을 만들었기 때문으로 판단되어진다.

4. 결론

열 분석을 이용하여 마찰특성의 분석에 필요한 경화특성 정보를 얻을 수 있었으며, 특히 실제 공정에서도 적용 가능한 경화특성의 지표인 kinetic parameters를 결정할 수 있었고, 경화반응은 전하량이 20~40 % 지점에서 최대 등온전하속도를 보이는 자체촉매반응(autocatalytic reaction) 메커니즘을 따른

다는 것을 알 수 있었다.

TGA분석으로부터 얻은 정보와 DSC측정으로부터 얻은 정보를 이용하여 molding 조건을 확립하여 마찰특성분석에 필요한 시편을 만들 수 있었고, 측정후의 분석 또한 쉽게 접근할 수 있었으며, 완전 경화물에 대한 열안정성은 10 wt.%가 가장 우수한 것으로 나타났다.

수지만으로 만들어진 시편은 윤활막 형성에 의한 adhesive wear 메커니즘을 따랐으며, 제동조건 변화에 대한 HEXA 함량별 마찰계수의 안정성에 대한 측정결과는 HEXA 10 wt.%에서 가장 안정적인 마찰계수(μ)를 나타내었다. 마찰계수의 크기는 열안정성과 Tg가 가장 낮은 HEXA 15 wt.%의 경우 마찰계수 측정시 쉽게 윤활막을 형성함으로써 낮은 마찰계수를 보였으며, 열안정성과 Tg가 가장 높은 10 wt.%가 제일 높은 마찰계수를 보였고, 열안정성과 Tg의 값에서 나머지 둘의 사이 값을 갖는 HEXA 20 wt.%가 중간 값의 마찰계수를 나타내었다. 마찰력이 큰 만큼 마모량에 있어서도 10 wt.%가 가장 컸으며, 15 wt.%와 20 wt.%에서는 비슷한 값의 마모량을 보였고, 제동조건 변화에 따른 마모량은 낮은 제동조건에서는 점차 감소하다가 12 MPam/s를 초과하는 제동조건에서는 마모량의 측정이 의미를 잃을 정도로 시편의 부분적 파괴가 일어나며 커다란 마모량을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지원 특정기초과제 “자동차 브레이크용 마찰재에 사용되는 원료와 제조공정이 마찰특성에 미치는 영향(과제번호 : 98-0200-02-01-3)”의 세부과제 “페놀수지의 경화특성이 자동차용 마찰재의 마찰특성에 미치는 영향”의 일부로 수행된 것으로서 이에 그 재정적 지원에 대하여 깊은 감사드립니다.

참고 문헌

1. P. Gopal, L. R. Dharani, Frank D. Blum, *Wear*, **181-183**, 913-921, 1995.
2. M. G. Jacko, W. M. Spurgeon, R. M.

- Rusnak and S. B. Catalano, *SAE Q. Trans.*, (1968) Paper **680417**.
3. D. O'Connor and F. D. Blum, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1933-1941, 1989.
 4. S. Chow, P. R. Steiner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1973-1985, 1979.
 5. W. A. Keutgen, "Phenolic Resins" in *EPST* 1st ed., Vol.10, pp.1-73, Union Carbide Corporation.
 6. Galen R. Hatfield, Gary E. Maciel, *Macromolecules*, **20**(3), 608-615, 1987.
 7. Panagiotis I. Karkanias, Lvana K. Partridge, *Polymer International*, **41**, 183-191, 1996.
 8. Prime, R. B. *Poym. Eng. Sci.*, **13**, 365, 1973.
 9. Keenan, M. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1725, 1987.
 10. Ryan, M. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 203, 1979.
 11. Zeng, S., Ahn, K., Seferis, J.C., Kenny, J. M. & Nicolais, L., *Polym. Comp.*, **13**, 191, 1992.
 12. Brostow, Corneliussen, "Failure of Plastics" New York ; Hanser, 1986.
 13. S. K. Sinha, *J. Mat. Sic.*, **30**, 2430-2437, 1995.
 14. Yuji Handa, Takahisakato, *ribology transactions*, **39**, 346-353, 1996.
 15. Lawrence E. Nielsen, Robert F. Landel, "Mechanical properties of polymers and composites", pp.167-175, 1994.
 16. T. J. Moon, H. G. Yoon, *J. KSLE*, **5**(1), 12, 1989.
 17. C. Lhymn, *Wear*, **120**, 1-27, 1987.