

Resol형 페놀수지의 합성과 반응특성

김동권[†] · 조지은 · 김정훈 · 박인준 · 이수복

한국화학연구원 계면재료공정연구팀
(2005년 1월 18일 접수, 2005년 2월 21일 채택)

Synthesis of Resol Type Phenol Resins and Their Reaction Properties

Dong-Kwon Kim[†], Ji-Eun Joe, Jung-Hun Kim, In Jun Park, and Soo-Bok Lee

Interface Materials and Engineering Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea
(Received January 18, 2005; accepted February 21, 2005)

Resol형 페놀수지(phenol-formaldehyde (PF) resin)는 페놀(phenol: P)에 포름알데히드(formaldehyde: F)를 첨가하여 반응시키는 부가반응과 물을 제거하는 축합반응에 의해 합성된다. 본 연구에서는 부가반응 반응변수인 F/P몰비, 촉매의 농도, 반응온도 및 반응시간 등의 영향에 관하여 연구하였다. 또한 반응시간의 조절에 따른 합성된 페놀수지의 분자량과 점도에 미치는 영향을 조사하였다. 실험결과, 부가반응에서 촉매농도와 반응온도가 높아질수록 반응시간은 크게 감소되는 경향을 나타내었다. 또한 축합반응에서 페놀수지의 점도는 반응시간이 증가할수록 1500 cps에서 9000 cps까지 증가하였고, 분자량은 500~1100 g/mol 범위의 저 분자량을 나타내었다.

Resol type phenol-formaldehyde (PF) resin was synthesized by addition reaction of formaldehyde (F) and phenol (P). And the PF resin was synthesized by condensation reaction in which water was removed. In this work, we studied the influence of experimental parameters in the addition reaction, such as F/P mole ratio, amount of catalyst, reaction temperature, reaction time, and so on. Also, we studied the influence of molecular weight and viscosity of PF resin as a function of condensation time. As a result, in addition reaction, the reaction time decreased remarkably as the catalyst concentration increased, and the time decreased with increasing reaction temperature at a constant catalyst concentration. Also, in condensation reaction, the viscosity of resol type PF resin increased from 1500 to 9000 cps as a function of condensation time; molecular weight showed from 500 to 1100 g/mol.

Keywords: phenol, formaldehyde, PF polymer, resol type PF polymer

1. 서 론

페놀수지는 1872년 독일의 베이어(Beyer)에 의해 페놀(Phenol)과 포름알데히드(Formaldehyde)의 중합반응에 의해 처음으로 합성되었다. 그후 미국의 베클랜드(L. H. Bakeland)에 의해 1907년에 페놀수지를 이용한 성형폼이 개발되면서 오늘날 Bakelite라는 상품명으로 개발되어 널리 응용되고 있다[1].

페놀수지의 용도는 우수한 전기절연성, 기계적 강도, 화학적 안정성 및 내열성이 우수하여 전기, 전자기기, 통신, 자동차산업, 건축재료, 철강 등의 다양한 분야에서 소재개발에 응용되고 있다[2-5]. 그러나 각종 플라스틱이 공업화되면서 페놀수지의 단점인 색조의 제약과 성형성 등에 한계가 있어 수요가 침체되어 왔다.

페놀수지는 페놀과 포르말린이 촉매인 산과 알칼리에 각각 반응하여 제조된다. 촉매의 종류에 따라 Figure 1과 같은 공정으로 페놀수지 제품이 제조되며, 제조공정에 따라서 제품과 물성이 달라지는 특성을 갖고 있다. 산 촉매와 반응할 할 경우 노블락(novolac)형이 얻어지고 알칼리 촉매와 반응할 경우 레졸(resol)형이 제조된다. Resol형 페놀수

지(phenol-formaldehyde (PF) resin)는 염기성 조건하에서 페놀과 포름알데히드의 반응으로 얻어지는데, 페놀에 과량의 포름알데히드를 반응시키는 부가반응(1단계 반응)과 반응물을 가온하여 물을 제거하는 축합반응(2단계 반응)으로 이루어진다[6-8]. 1단계 반응인 부가반응에서는 포름알데히드/페놀의 몰 비가 1 이상에서 반응촉매인 수산화나트륨(NaOH), 수산화암모늄(NH₄OH), 수산화칼륨 및 수산화바륨 등 염기성 촉매 존재 하에서 반응시킨다. 이 반응에서 촉매의 종류에 따라 선택적으로 메틸올기 또는 메틸렌기를 많이 갖는 메틸올페놀(methylolphenol)이 생성된다. 이때 촉매의 종류에 따라서 메틸렌결합 또는 메틸올결합이 많이 생성되는 우수한 선택성을 갖는다. 2단계 반응인 축합반응에서는 1단계 반응에서 생성된 메틸올페놀을 가온하여 물을 제거함으로써 메틸렌 결합 형태로 축합되어 저분자량의 페놀수지(phenol formaldehyde(PF) resin)가 제조된다[9-16]. 이때 축합반응은 온도가 증가할수록 메틸렌 또는 메틸올 결합이 더욱 축합되어 분자량이 크게 상승되는 특성을 갖는다.

본 연구에서는 resol형 페놀수지 합성의 주요 반응변수인 촉매의 농도, pH농도, 반응몰비(formaldehyde/phenol, F/P), 반응온도 및 반응시간 등의 영향에 관하여 실험하고 실험결과를 토대로 각각의 반응특성

[†] 주 저자(e-mail: dkkim@kriect.re.kr)

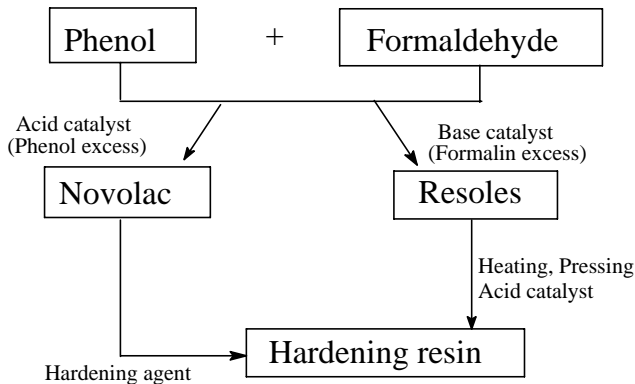


Figure 1. Synthesized process of phenol-formaldehyde (PF) resin.

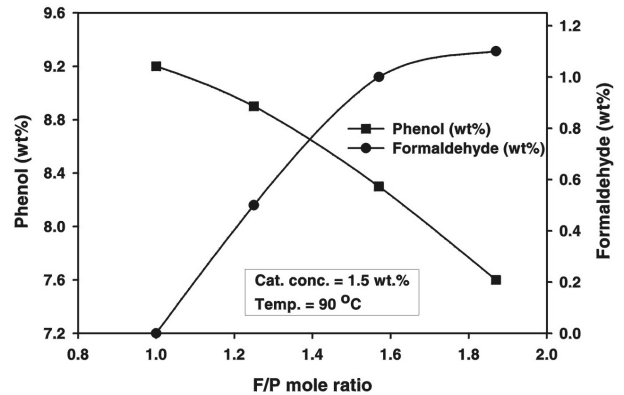


Figure 3. The reactivity of phenol and formaldehyde.

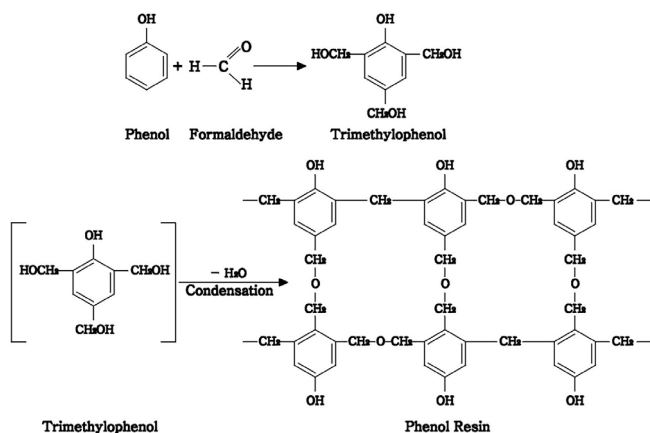


Figure 2. Reaction mechanism of resol type PF resin.

을 고찰하였다.

2. 합 성

2.1. 합성 시약

본 실험에서 사용한 phenol (99%)과 formaldehyde (35%)는 각각 시약급의 시판제품인 Junsei 제품을 사용하였다. 페놀은 상온에서 고체 상태이기 때문에 잘게 부수어 사용하였다. 염기촉매인 barium hydroxide octahydrate ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$)는 순도 97%의 Junsei 제품을 사용하였고, 반응에 사용된 모든 시약은 더 이상의 정제 없이 사용하였다.

2.2. 페놀수지 합성방법

Resol형 페놀수지(phenol-formaldehyde (PF) resin)의 합성방법은 페놀과 포름알데히드를 각각 정량하여 autoclave 반응기에서 초기 반응 온도를 30 °C로 맞춘 뒤, 페놀을 충분히 녹여 포름알데히드와 반응시킨다. 이때 페놀이 완전히 녹으면 촉매를 투입하고 질소가스로 반응기 내부를 purge한다. 페놀수지 합성반응은 촉매투입 후 1 h에 걸쳐 서서히 90 °C에 이르게 하고, 이후 4 h 동안 반응시킨다. 반응이 완료된 반응물은 1 L beaker에 옮기고 상온에서 하루 동안 방치하여 층 분리시킨 후 상층의 수용액은 분리·제거한다. 그리고 하층의 수지만을 진공오븐에 넣고 120 °C의 온도에서 약 3 h 동안 축합반응을 실시하여 생성된 물을 제거한다. 상기와 같이 합성된 resol형 페놀수지의 부가반응단계와 축합반응단계를 나타내는 반응메카니즘을 Figure 2에

나타내었다.

2.3. 분석기기 및 방법

제조된 페놀수지의 점도는 Brookfield사의 model DV-III rheometer에 의해 측정하였고, 분자량 측정용 GPC (Styragel HR1-2-3-5E (Waters), R-401 ALC/GPC)는 THF 용매와 polystyrene (Shodex SL-105)을 사용하여 calibration하였다. 페놀과 포름알데히드 합성과정 중에 생성되는 수용액층(상등액)과 수지층의 미반응 페놀 및 포름알데히드 그리고 물의 함량은 GC (model: Hewlett Packard series II 5890A, TCD DET/porapak Q column)로 분석하였다. 그 밖에 페놀수지의 합성여부 확인을 위한 FT-IR분석은 Digilab division FTS 165 (USA, Bio-Rad Co.)와 system 2000을 사용하였으며, KBr pellet (UK, Perkin Elmer Co.)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응몰비의 영향

페놀수지 합성의 1단계 반응인 첨가반응에서 페놀(P)과 포름알데히드(F)의 몰비변화에 대한 미반응 잔량의 농도관계를 조사하여 Figure 3에 나타내었다. 반응몰비(F/P)를 1.0, 1.25, 1.56, 1.87에서 각각 4 h 동안 반응시켜 페놀과 포름알데히드의 농도변화를 GC로 분석한 결과이다. 이 때 촉매량과 반응온도는 페놀농도 대비 1.5 wt%를 사용하였고, 반응온도를 90 °C로 일정하게 유지하였다. 분석결과, F/P 몰비가 증가함에 따라 페놀농도가 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 페놀과 포름알데히드의 최적농도는 F/P 몰비가 1.4로 나타났으나, 가격이 고가인 페놀의 양과 미반응 페놀의 농도를 작게 하기 위해서는 페놀농도를 최소화하는 몰비의 선택이 중요한 것으로 분석되었다.

3.2. 반응촉매의 영향

페놀과 포름알데히드의 부가반응에서 반응에 사용된 촉매의 농도 변화에 대한 영향을 조사하여 Figure 4에 나타내었다. 반응조건인 F/P 몰비와 반응온도를 각각 1.87과 90 °C로 일정하게 유지하고 촉매농도만을 변화시켜 실험하였다. 실험결과 반응촉매의 농도가 높아질수록 반응시간이 크게 감소되는 경향을 나타내었다. 특히, 촉매의 농도가 0.8 wt%에서는 약 10 h의 반응시간이 소요되지만, 촉매농도를 3.0 wt%까지 증가시킬 경우 반응시간은 3~5 h으로 크게 감소되는 경향을 보인다. 따라서 반응시간의 최소화는 반응촉매농도를 증가시켜 적절한 반응시간의 선택이 중요하다. 또한 반응시간의 최적화는 생산

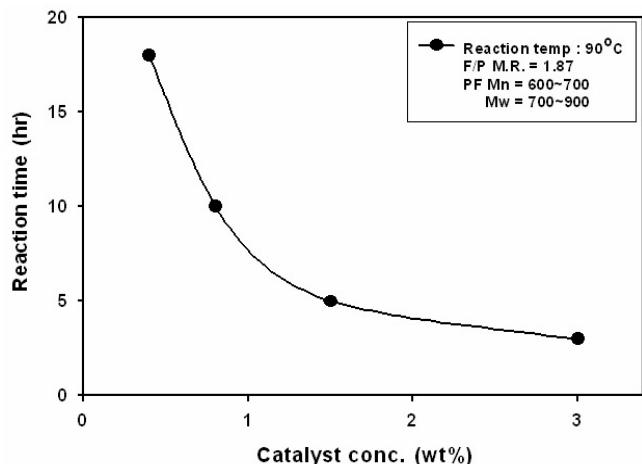


Figure 4. Reaction time of PF polymer.

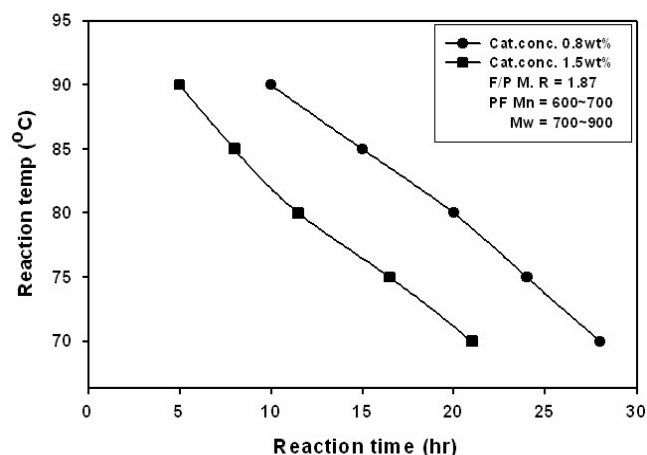


Figure 5. Reaction temperature of PF polymers.

비 문제와 직결되므로 촉매농도를 적절히 증가시켜 반응시간을 최소화하는 것이 중요하다.

3.3. 반응온도의 영향

Formaldehyde와 Phenol의 부가반응에서 반응시간에 따른 반응온도의 영향을 조사하여 Figure 5에 나타내었다. 이 반응은 반응물비(F/P)를 1.87로 고정하고 촉매인 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 량을 페놀 대비 0.8 wt%와 1.5 wt%로 각각 일정하게 유지한 후 수행하였다. 실험결과, 반응시간은 일정한 반응물비와 촉매농도에서 반응온도가 높아질수록 감소하는 경향을 나타내었다. 페놀대비 촉매농도가 1.5 wt%, 반응물비 1.87인 경우 70 °C에서 반응시간은 20~23 h이지만, 90 °C에서는 4~5 h으로 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 촉매농도가 0.8 wt%, 반응물비 1.87의 경우에도 70 °C에서의 반응시간은 25~30 h이지만, 90 °C에서는 반응시간이 10 h 정도로 크게 감소되는 경향을 나타내었다. 따라서 촉매농도와 반응물비가 일정한 경우 반응시간은 반응온도에 크게 의존한다는 것을 알 수 있었다.

3.4. 반응물 분석

3.4.1. Methylol Phenol 층의 농도

페놀과 포름알데히드의 부가반응에서 합성된 반응물은 상온에서

Table 1. GC Analysis of Methylolphenol Layer

F/P mole ratio	Phenol (wt%)	Formaldehyde (wt%)	Water (wt%)	Methylol phenol (wt%)
1/1	6.8	4.1	16.0	73.1
1.25/1	6.7	4.3	16.9	72.1
1.57/1	6.0	4.7	15.6	73.7
1.87/1	5.9	4.8	15.5	73.8

Table 2. GC Analysis of Water Layer

F/P mole ratio	Phenol (wt%)	Formaldehyde (wt%)	H ₂ O (wt%)
1	9.2	0	90.8
1.25	8.9	0.5	90.9
1.57	8.3	1.0	90.7
1.87	7.6	1.1	91.3

24 h 정도 방치하면 하층의 methylol phenol층과 상층의 물이 상분리가 일어난다. 이 때 하층의 methylol phenol층에 함유되어 있는 조성물의 농도를 GC로 분석하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이 Formaldehyde와 Phenol의 F/P몰비가 증가할수록 페놀의 농도는 6.8~5.9 wt%의 범위에서 점차 감소되는 경향을 보이고, 포름알데히드와 물은 각각 4.1~4.8 wt%와 15~17 wt%의 농도를 나타내었다. 그리고 생성된 메틸올페놀의 생성량은 몰비의 증가에 따라 72~74 wt% 범위를 나타내었다. 따라서 페놀과 포름알데히드의 부가반응에서 생성물 중의 하층에는 페놀수지 중간체인 methylol phenol이 존재하는 것으로 분석되었다.

3.4.2. 수용액 층의 농도

페놀과 포름알데히드의 부가반응에서 생성물중 상층에 존재하는 수용액층(상등액)을 일정량 분취하여 페놀과 포름알데히드 그리고 물의 농도를 각각 GC로 분석하였다. Table 2에서 formaldehyde와 phenol의 F/P몰비가 증가할수록 페놀농도는 7.6~9.2 wt% 범위에서 점차 감소하고, 포름알데히드는 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 물은 각각의 몰비조건에서 90 wt% 정도로 분석되어 부가반응에서 생성되는 수용액층의 대부분은 물인 것으로 확인되었다.

3.5. 페놀수지의 점도 및 분자량 조절

일정온도와 압력에서 축합반응 시간변화에 따라 축합된 resol형 페놀수지의 점도 및 분자량을 조사하여 Table 3에 나타내었다. 실험은 부가반응에서 합성된 methylol phenol을 반응시간 1.5~3.5 h에서 축합반응시켜 resol형 페놀수지를 제조하였다. 실험결과 resol형 페놀수지의 점도는 축합반응시간의 증가에 따라 1500~9000 cps 범위를 나타내었고, 분자량은 500~1100 g/mol 범위를 나타내었다. 따라서 페놀수지의 점도 및 분자량은 축합반응시간에 크게 의존하는 경향을 나타내고 있다. 따라서 resol형 페놀수지의 분자량과 점도의 선택은 축합반응시간의 조절을 통해서 선택할 수 있다.

3.6. 페놀수지의 FT-IR 분석

Resol형 페놀수지의 주 합성여부를 확인하기 위해서 FT-IR분석을 수행하였다. Figure 6은 시판중인 수입품(독일, Bakelite사 공업용 제품)과 본 실험에서 합성된 resol형 페놀수지의 FT-IR분석 결과이다. 합성된 페놀수지 제품과 수입품인 Bakelite사 제품이 주 피크인 -OH 피크가 파장 3500~3300 cm^{-1} 범위에서 각각 잘 나타나고, 파장 3000~

Table 3. Molecular Weights of the Synthesized Resol Type PF Resins

Copolymer	F/P mole ratio	Condensation time (hr) (120 °C)	Viscosity (cps)	Molecular weight (g/mol)		
				M _n	M _w	M _w /M _n
PF-1	1.87	1.5	1500 이하	520	590	1.13
PF-2	1.87	2.0	1500~2500	630	710	1.13
PF-3	1.87	2.5	3000~4000	770	850	1.10
PF-4	1.87	3.0	5000~8000	890	930	1.04
PF-5	1.87	3.5	9000 이상	980	1100	1.12

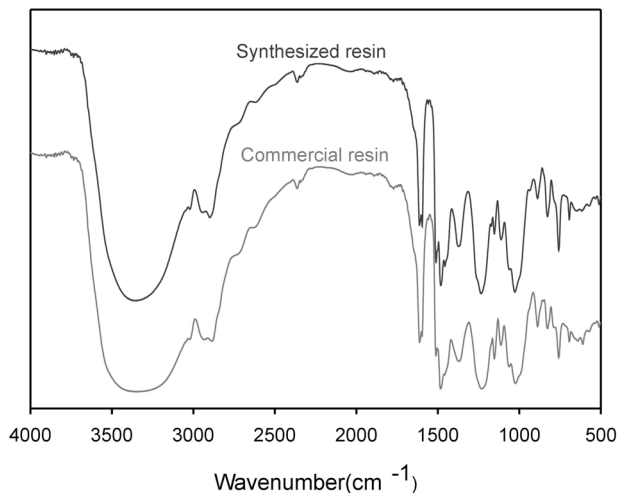


Figure 6. FT-IR spectra of resol type PF resin.

2900 cm⁻¹ 범위에서 -CH₂- 피크가 유사하게 나타나고 있다. 그 밖의 피크도 같은 파장 범위에서 유사한 피크를 보이고 있다. 따라서 본 실험에서 합성된 resol형 페놀수지가 잘 합성되었음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 부가반응에서 formaldehyde(F)/phenol(P) 몰비가 증가함에 따라 페놀의 농도는 감소하는 경향을 나타내었고, 반응시간은 촉매농도 증가에 따라 감소하며 반응온도가 증가할수록 감소하였다.

(2) 부가반응에서 F/P 몰비에 따라 페놀의 농도는 5.9~6.8 wt%의 범위에서 점차 감소하는 경향을 보였으며, 포름알데히드와 물은 각각 4.1~4.8 wt%와 15~17 wt%의 농도를 나타내었다. 또한 중간체인 메틸올페놀의 농도는 몰비의 증가에 따라 72~74 wt% 범위를 나타내었다.

(3) 부가반응에서 수용액층(상등액)의 농도는 각각 페놀농도가 7~9.2 wt%, 포르말린 농도가 0~1 wt%이고, 물이 90 wt% 이상인 것으로 확인되었다.

(4) 축합반응에서 반응시간에 따른 점도와 분자량을 확인한 결과, 페놀수지의 점도는 축합반응시간이 증가할수록 1500에서 9000 cps 범위를 나타내었고, 페놀수지의 분자량 500~1100 g/mol 범위의 저분자량을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. L. H. Bakelite, *Ind. Eng. Chem.*, **5**, 506 (1913).
2. D. F. Gould, *Phenolic Resins*, New York (1959).
3. G. S. Petrev and T. Lukavenke, *Org. Chem. Ind. USSR*, **3**, 702 (1937).
4. A. Knop and L. A. Pilato, *Phenolic Resins*, Springer-Verlag, Berlin (1985).
5. A. Böttcher and L. A. Pilato, *SAMPE J.*, **33** (1997).
6. M. F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, P. Grenier, and D. Bedel, *Polymer*, **39**, 939 (1996).
7. A. Gardziella, L. A. Pilato, and A. Knop, *Phenolic Resins*, Springer-Verlag, Berlin (2000).
8. M. F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, and P. Grenier Bedel, *Polymer*, **37**, 1363 (1996).
9. A. Kumar, A. K. Kulshreshtha, and S. K. Gupta, *Polymer*, **21**, 317 (1980).
10. C. C. Riccardi, J. M. Echeverria, and I. Mondragon, *Polymer*, **43**, 1631, (2002).
11. O. R. Pierce, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, New York, **10**, 829 (1980).
12. JP 2-229993 (1990).
13. JP 2002-37840 (2002).
14. JP 2001-193189 (2001).
15. U. S. 6410609 (2002).
16. U. S. 6492432 (2002).