

## 페놀 수지의 경화 공정

이윤배<sup>†</sup> · 성시창 · 신은정

순천향대학교 화학공학과

(2004년 8월 17일 접수, 2004년 12월 9일 채택)

## Curing Process of Phenolic Resin

Yoon Bae Lee<sup>†</sup>, Si Chang Sung, and Eun Jung Shin

Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University 646 Upnari, Shingchangmyun, Asan-si, Chungchungnam-do 336-745, Korea

(Received August 17, 2004; accepted December 9, 2004)

자동차 브레이크 패드 만들 때 페놀 수지의 경화 시간은 원가 절감의 중요한 요인이 된다. 이 경화 시간은 페놀 수지와 경화제인 hexamethylenetetramine의 반응 시간을 측정함으로써 알 수 있다. 이 반응 시간은 적외선 분광법(FT-IR), 열시차 주사법(DSC) 및 열중량 분석법(TGA)에 의하여 화학 반응의 완결을 추적하여 알아낼 수 있었다.

The curing time of the phenolic resin for the processing of brake pad is very important factor for reducing the processing cost. The curing time could be investigated by examining the reaction time of the phenolic resin and hexamethylenediamine. The reaction time has been studied by FT-IR, Differential Scanning Calorimetric Analysis (DSC), and Thermogravimetric Analysis (TGA).

**Keywords:** phenolic resin, curing time, FT-IR, DSC, TGA

### 1. 서 론

자동차에서 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 페놀 수지가 사용되고 있으나, 최근 열적 성질의 향상을 위하여 고가의 xylok 수지가 사용되기도 한다. 또한 최근에는 공해 등의 문제 때문에 비석면 마찰재가 주종을 이루고 있다. 여기에서 사용되는 페놀수지의 종류와 성능에 따라 마찰재 제조 공정에 지대한 영향을 미칠 뿐만 아니라 최종 브레이크 성능 및 제조 원가에도 큰 영향을 미치고 있다. 본 연구에서는 현재 사용되고 있는 페놀수지의 구조와 재원을 분석하고 이들이 제조 공정 상 어떻게 변화되는가도 분석하여 제조공정의 단축에 기여할 수 있는 실험적, 이론적 근거 자료를 제공하려 한다.

페놀 수지는 페놀과 포르말데히드 산성 또는 알칼리성 촉매를 가하여 가열하면 일련의 부가와 축합 반응에 의하여 얻어진다[1-4]. 산성 촉매에 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 위치의 부가 비율은 촉매의 종류에 따라 조절될 수 있다. Novolac은 페놀 1몰에 대하여 포르말데히드를 0.8몰 정도 비율로 하여 황산과 같은 산성 촉매 하에서 가열하면 얻어진다. Novolac은 methylol기가 적기 때문에 수지 자체의 가열만으로는 경화되지 않는다. 여기에 경화제를 사용하는데 마찰재 등에 주로 쓰이는 것이 hexamethylenetetramine (Hexa)이다. 이를 가열하면 ammonia가 발생되고 추가의 methylene 가교 결합을 형성하며 경화되는 것으로 알려져 있다(Figure 1).

최근에 페놀수지의 열적 취약점을 보완한 xylok 수지가 Midland Silicones Ltd.에 의하여 개발되었다. 이는 페놀과 p-xylylene dimethyl ether를 Friedel-Craft 촉매에 의하여 제조된다. 이 xylok 수지는 열적 성질이 우수하고 산화에 대한 저항력이 뛰어나서 기존의 페놀수지를 대체할 수 있으나 현재 제조 원가가 페놀 수지보다 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.

페놀수지를 이용하여 브레이크 패드를 제조하는 공정의 온도 변화는 Figure 2와 같다. 처음 1 min 30 sec간은 프레스 내에서 성형물질의 온도를 150 °C까지 올리는 과정이다. 이 과정 중 Hexa가 분해되면서 발생하는 가스(주로 ammonia)의 제거가 중요하다. 이를 위하여 적당

<sup>†</sup> 주 저자(e-mail: ybchem@sch.ac.kr)

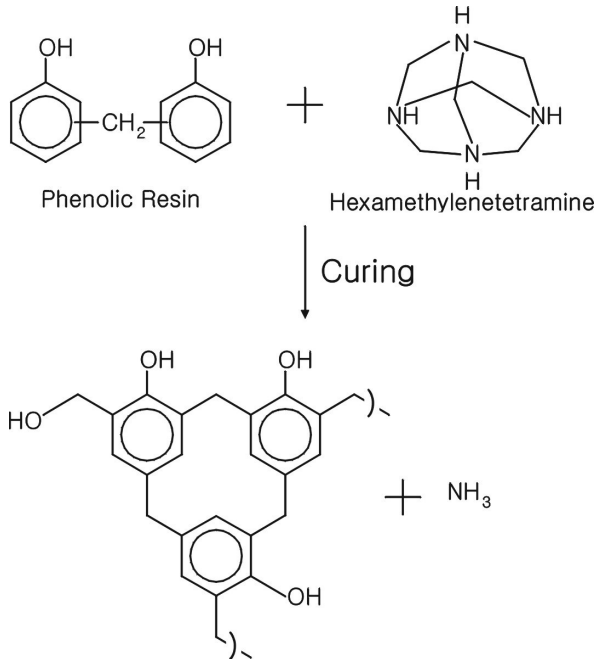


Figure 1. Scheme of curing reaction of phenolic resin.

한 시간 간격(4~10 sec)을 두고 가압과 감압을 반복한다. 이 다음 전처리과정에서 적당한 시간(x min)동안 가압 하에서 150 °C로 유지하여 완전한 성형이 이루어지도록 한다. 그리고 최종적으로 프레스 내에서 이를 빼내어 200 °C의 오븐 속에서 25 h 동안 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(x min)이 브레이크 제조 공정에서는 무엇보다 중요하다. 왜냐하면 전처리 과정에서 사용되는 프레스가 대당 5억 정도의 고가이기 때문이다. 후처리 과정은 오븐 속에 대량으로 열처리하기 때문에 공정 시간은 별로 문제가 되지 않는다.

브레이크 마찰재에 사용되는 페놀 수지의 경화 반응을 추적하기 위한 여러 가지 연구가 진행되었다[5,6]. FT-IR[7-11], NMR[9], DSC [10-13] 등이 가능하나 본 연구에서는 Hexa의 결합이 끊어지는 것과 새로운 methylene 결합의 생성 과정을 FT-IR, DSC, TGA를 이용하여 추적하였다.

## 2. 실험

미리 혼합된 수지를 150 °C에서 일정시간(0 min, 0.5 min, 1 min, 3 min, 5 min) 가열하여 얻은 시료를 FT-IR, DSC로 분석하였다. TGA는 가열하지 않은 원 시료로 온도에 따른 중량의 감소와 시간에 따른 중량의 감소를 측정하였다. FT-IR은 Perkin Elmer사의 1725X를 이용하여 분석하였고, DSC는 TA Instrument사의 DSC 2910 모델을, TGA는 동사의 TGA 2050 모델을 이용하여 분석하였다. 사용된 시료는 경화제인 Hexa가 7% 혼합된 Borden사의 2377을 사용하였다.

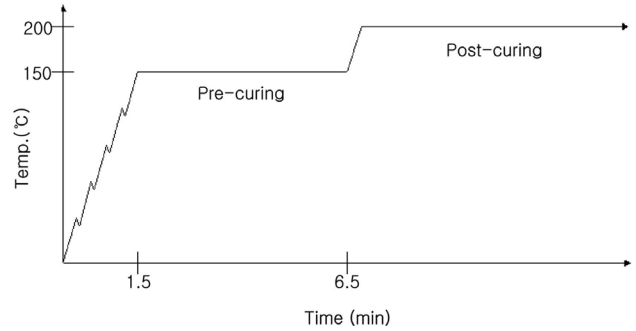


Figure 2. Processing diagram of phenolic resin curing.

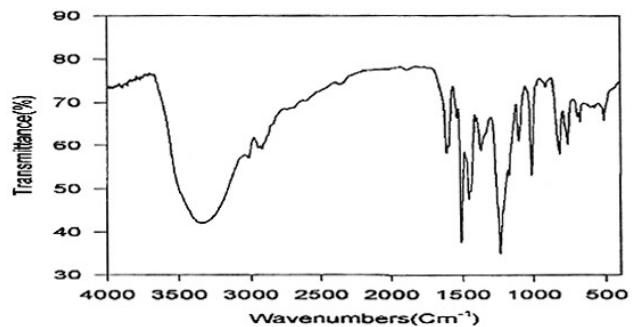


Figure 3. IR spectrum of phenolic resin curing (original).

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 적외선(IR) 분석

적외선 분석 결과는 Figures 3, 4에 표시되어 있다. Figure 3은 가열하지 않은 원 시료의 적외선 스펙트럼이고, Figure 5는 가열 시간에 따른 적외선 스펙트럼을 한 그림에 표시한 것이다. 3600~3100 cm<sup>-1</sup> 근방에 있는 큰 피크와 1275~1175 cm<sup>-1</sup>에 있는 비교적 넓고 강한 피크는 -OH와 ether 결합이 존재하는 것을 보여주어 주고 있다. 또한 1600~1650 cm<sup>-1</sup>(방향족 고리의 C-C결합)는 페놀의 존재를 알려주고 있다. 특히 1000 cm<sup>-1</sup> 근방의 흡수는 Hexa에서 연유하고 있으며 1500 cm<sup>-1</sup>의 흡수는 방향족 고리에 붙어있는 -CH<sub>2</sub>기의 bending 진동에 의한 흡수로 생각된다. 150 °C에서 처리한 시간에 따른 적외선 흡수 변화를 보면, 초기(0 sec)의 스펙트럼에서는 Hexa (1000 cm<sup>-1</sup>)가 확실히 보이나 30 sec에서는 아주 조금만 남아 있고 1 min에서는 거의 보이지 않음을 알 수 있다. 이러한 현상은 3 min의 스펙트럼에서도 역시 같이 보여 주고 있다. 초기(0 sec)의 스펙트럼과 30 sec 스펙트럼의 다른 차이는 1500 cm<sup>-1</sup>에서의 피크가 증가하고 있다는 사실이다. 이는 방향족 고리에 있는 CH<sub>2</sub>기로 점차적으로 methylene 가교가 증가하고 있는 사실을 보여 주고 있다. 이 또한 1 min 이상에서는 증가하지 않고 있으면 1 min 처리한 시료의 스펙트럼과 3 min 처리한 시료의 스펙트럼은 거의 차이를 보여주지 않고 있다.

### 3.2. 열시차분석(DSC)

열시차 분석은 Figures 5, 6, 7에 보여 지고 있다. Figure 5를 보면 유리전이 온도는 62.5 °C이고, 120~170 °C과 200~260 °C에서 발열 반응이 일어나는 것을 볼 수 있다. 이는 methylene bridge 형성이 139 °C에서 일어난다고 보고한 다른 연구팀의 결과와 비슷한 값을 보여주고 있다[14]. 150 °C에서 경화시킬 때 시간이 지남에 따라 앞의 피크

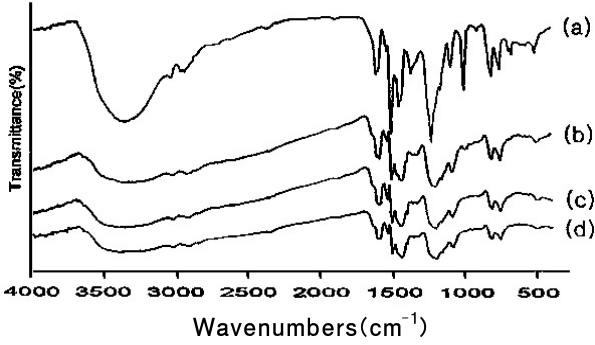


Figure 4. IR spectra of phenolic resin curing (cured). (a) 150 °C 0 min (b) 150 °C 0.5 min (c) 150 °C 1 min (d) 150 °C 3 min.

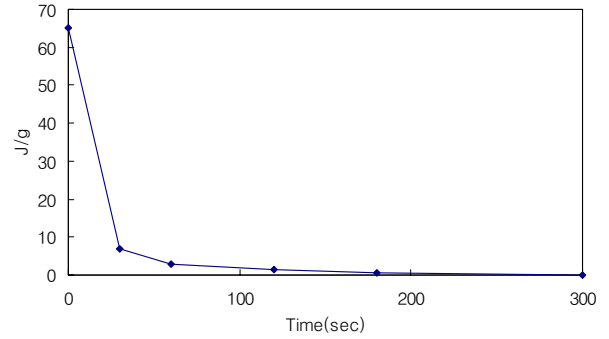


Figure 7. Enthalpy change during curing reaction.

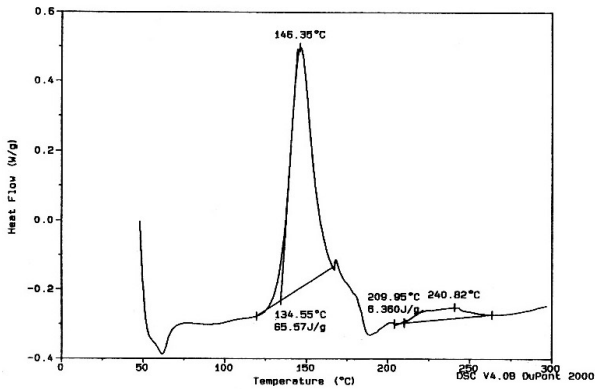


Figure 5. DSC of phenolic resin curing (0 sec).

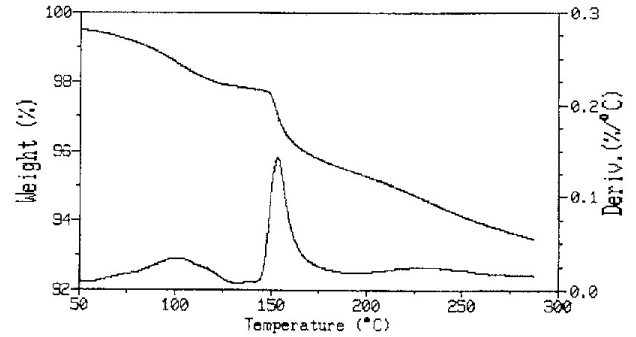


Figure 8. TGA of phenolic resin curing (weight vs. temp.).

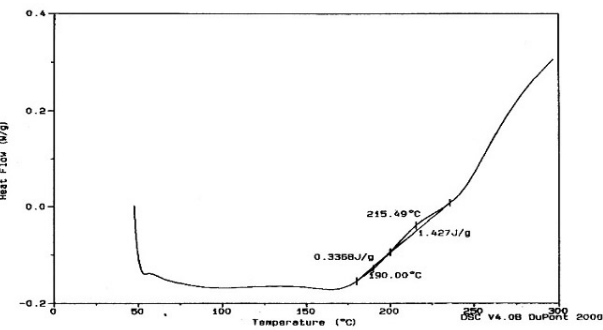


Figure 6. DSC of phenolic resin curing (90 sec).

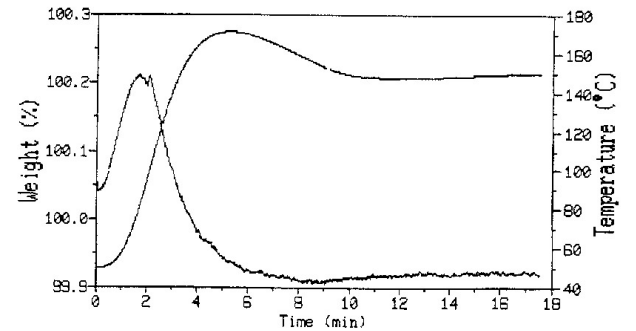


Figure 9. TGA of phenolic resin curing (weight vs. time).

는 감소하고 있으나, 뒤의 피크는 감소하지 않고 있다. 이로 미루어 150 °C의 전처리 과정으로만 성형이 완료되는 것이 아니고, 200~260 °C에서의 후처리 과정이 필요함을 알 수 있다(Figure 2). Figure 7을 보면 반응 시간에 따라 열량이 감소하는 것을 볼 수 있으며, Borden 2377 샘플은 약 3 min의 반응이면 전처리 반응은 종결되는 것으로 볼 수 있다.

### 3.3. 열중량 분석(TGA)

원 시료의 온도에 따른 중량 감소를 나타낸 TGA 분석 결과를 보면 (Figure 8), 140~150 °C 근방에서 중량 감소가 관찰되었다. 이는 Hexa가 열에 의하여 분해되어 암모니아의 발생에 따른 중량 감소라고 추측되며 이 온도는 앞의 DSC 결과와 비교적 일치하고 있다. 실제 레진의 경화 온도는 그보다 약간 높은 150~160 °C라고 생각할 수 있다.

시료를 TGA 상에서 일정한 온도를 유지하고 시간에 따른 무게 감소를 관찰하였다(Figure 9). 이 경우 약 6 min 30 sec가 되어야 중량이 감소되는 것으로 관찰되었다. 이는 TGA의 분석의 경우 적정 온도 (150 °C)까지 올라가는데 약 5 min이 소요되기 때문에 이 만큼(5 min) 시간이 더 걸리는 것으로 생각되었다. 실제 공정에서는 1 min 30 sec 이고 이 부분은 전처리 시간으로 간주하지 않고 있다. 이 시간을 제외 하면 약 1 min 30 sec 이내에 대부분의 무게 감소가 일어나는 것으로 재해석할 수 있어 시간에 따른 적외선 분석 결과와 거의 일치한다고 할 수 있다.

## 4. 결 론

페놀 수지의 경화시간을 알아보기 위하여 IR, DSC, TGA를 통하여 적절한 시간을 찾아낼 수 있었다. IR의 경우 Hexa로부터 나오는 피크의 소멸로서 반응의 종말점을 찾거나 CH<sub>2</sub>의 피크의 증가로 인한

가교의 생성으로 반응의 완결을 확인할 수 있었다. DSC의 경우 발열 반응의 온도와 열량감소로 전처리 반응이 종결되는 것을 볼 수 있다.

결과적으로 마찰재에 사용되는 샘플의 페놀 수지에 대한 전처리 과정은 3 min 이내에 대부분 화학 반응이 종결되는 것으로 관찰되었다. 이를 실제 공정에 응용할 경우 마찰계수, 기공율, 소음 등의 요인을 고려하여 적절하게 조정하여 적용될 수 있을 것이다.

## 참 고 문 헌

1. H. Mark, N. Bikales, C. Overberger, and G. Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 11, p. 45, John Wiley Sons, NY (1988).
2. H. Mark, D. Othmer, C. Overberger, and G. Seaborg, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Vol. 17, p. 384, John Wiley & Sons, NY (1982).
3. W. Gerhartz, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed. Vol. A19, p. 371, VCH, Berlin (1991).
4. A. Knop and W. Scheib, *Chemistry and Application of Phenolic Resin*, Springer-Verlag, N.Y., (1979).
5. R. B Mathur, P. Thiyagarajan, and T. L. Dhani, *Carbon Science*, **5**, 6 (2004).
6. S. H. Jafari, F. Fallanzadeh, and S. K. Rana, *Iranian Poly. J.* **8**, 143 (1999).
7. H. L. Bender, *Mod. Plast.*, **30**, 136 (1953).
8. Y. zahs, J. Jo, D. Racher, and E. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 913 (1982).
9. R. Hurst, D. Grant, R. Hoff, and W. Burke, *J. Polym. Sci. Part A*, **1**, 2091 (1965).
10. G. He and B. Riedl, *Wood Science and Technology*, **38**, 69 (2004).
11. M. Laskoski and T. M. Kellers, *Polym. Prep.*, **45**, 720 (2004).
12. R. L. Bindu, C. P. Reghunadhan, and K. N. Ninan, *J. Polym. Sci. Part A*, **38**, 641 (2000).
13. M. Kamal and S. Sourour, *Polym. Eng.*, **13**, 59 (1973).
14. Y.-K. Lee, D.-J. Kim, H.-I. Kim, and T.-S. Hwang, M. Rafailovich and. Sokolov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2589 (2003).