

현탁중합을 이용한 레졸형 구형 페놀입자의 합성

한동석* · 김대정** · 김홍경*[†]

*한국교통대학교 나노고분자공학과
380-702 충북 충주시 대학로 50
**(주)퓨어스피어

305-806 대전시 유성구 어은동 52 한국생명공학연구원 바이오벤처센터 212호
(2012년 3월 28일 접수, 2013년 1월 24일 채택)

Synthesis of Resole-type Phenolic Beads via Suspension Polymerization Technique

Dongseok Hahn*, Daejung Kim** and Hongkyeong Kim*[†]

*Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation,
50 Daehak-ro, Chungju-si, Chungbuk 380-702, Korea

**PureSphere co., 212 Bioventure Center, KRIBB, 52 Eoeun-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-806, Korea
(Received 28 March 2012; accepted 24 January 2013)

요 약

암모니아수 또는 트리에틸아민(TEA)을 촉매로 사용하여 페놀과 포름알데히드로부터 구형 페놀수지를 페놀:포름알데히드=1:1~1:4의 몰 비로 98 °C에서 현탁중합을 통해 합성하였고, 이를 700 °C의 질소 환경에서 탄화시켜 구형 탄소입자를 형성하였다. 현탁중합으로 형성된 구형 페놀수지의 열적 특성으로부터 후경화가 필요함을 확인하였다. 현탁중합의 최적조건을 결정하기 위하여 페놀/포름알데히드(P/F)의 몰 비, 촉매의 pH, 안정제의 분자량이 구형 페놀입자의 크기와 수율에 미치는 영향을 나머지 변수를 고정시킨 상태에서 조사하였다. P/F 몰 비에 따라 형성되는 입자 크기는 증가하는 반면 수득율은 감소하는 것을 확인하였고, 촉매의 pH가 클수록 큰 입자가 형성되며, 또한 안정제의 분자량은 입도분포보다는 수득율에 더 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다. 또한 후경화를 거쳐 얻어진 구형 페놀수지의 열안정성을 TGA를 통하여 조사하였으며, P/F 몰 비가 높은 경우는 dibenzyl ether의 존재로 인하여 후경화 이후에도 220 °C의 중량감소가 여전히 존재하며, 반면에 P/F 몰 비가 낮은 경우는 220 °C 이후 400 °C에 걸쳐 꾸준한 중량감소가 일어나는 것으로부터 P/F 몰 비가 1:2인 경우가 열안정성이 가장 우수함을 확인하였다.

Abstract – The phenolic beads in macrosize range were obtained by suspension polymerization at 98 °C from phenol and formaldehyde in the presence of basic catalyst with a phenol to formaldehyde (P/F) range of 1:1~1:4, and they were carbonized to spherical carbon beads under nitrogen at 700 °C. Thermal analysis on spherical phenolic beads obtained by suspension polymerization showed that the postcuring process is essential. In order to optimize the suspension polymerization, the effects of the P/F molar ratio, the pH of catalyst, and the molecular weight of stabilizer on the size distribution and yield of spherical phenolic beads were examined separately. The particle size was increased whereas the yield was decreased with P/F molar ratio. The increasing basicity of catalyst made the particle size to increase, while the molecular weight of stabilizer had more effect on the yield rather than on the particle size distribution. The thermal stability of the spherical phenolic beads obtained through postcure was also examined by TGA. The phenol beads of high P/F ratio still showed the weight loss at 220 °C even after postcure due to the high possibility of dibenzyl ether, while those of low P/F ratio showed the steady decrease in weight during 220 °C to 400 °C, which showed that the optimal P/F ratio was 1:2.

Key words: Phenolic Bead, Suspension Polymerization, Crosslinking Agent, Active Carbon Particles

1. 서 론

페놀-포름알데히드(PF) 수지는 100여 년 전 베이클라이트(BakeliteTM)라는 상품명으로 상업화된 최초의 열경화성 고분자수지로서 지금까지

지 목재 접착제 또는 바인더, 각종 열경화성 부품소재 및 강화플라스틱의 매트릭스 수지로서 범용, 산업용 및 첨단 분야에서 오래 동안 다양하고 널리 사용되어 왔으며 특히 반응 메커니즘 중 페놀수지와 다른 물질의 합성에 대한 치열한 연구가 진행되어 왔다[1-11]. 페놀 수지는 페놀과 포름알데히드에 산성 또는 알칼리성 촉매를 가하여 가열하면 일련의 부가와 축합반응에 의하여 얻어진다[12-14]. 알

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kim0226@ut.ac.kr

칼리성 촉매에 의해서는 부가반응이 일어나기 쉬워 열경화가 가능한 액체 형태의 레졸이 얻어지며, 산성촉매에 의해서는 축합 반응이 쉽게 일어나서 가교제에 의해 경화가 진행되는 분말 형태의 노블라이 얻어진다[15,16].

레졸은 페놀과 과량의 포름알데히드로 염기성 촉매 하에서 중합된 반응성 올리고머를 지칭하며 열만 가해 주어도 중합 반응이 진행되며 쉽게 불용 불용의 겔화가 일어남으로 반응을 조절하기가 매우 어렵기 때문에 새로운 형태의 레졸을 합성하기 위한 많은 연구가 발표되고 있다. 즉, 유화제를 도입한 레졸의 유화 중합법[17], spray-dry 시킨 레졸수지[18]나 hydroxyalkylated gum[19]을 이용한 분산 중합법 등 여러 가지 방법이 발표되어 있지만, 생성된 레졸의 입자가 서로 완전히 독립적으로 존재하기 보다는 서로 엉키어있는 형태로 합성되는 경우가 많다.

본 연구에서는, 레졸형 페놀수지로부터 구형 활성탄 입자를 얻기 위하여 먼저 구형 페놀수지를 합성하고 이것을 대기 및 수질 오염의 조절과 화학약품에 의한 오염 제거 및 방호복, 신장투석 지연제, 담배필터 등에 널리 사용되는 활성탄으로 이용하기 위하여 구형 페놀수지를 탄화시켜 독립적인 구형 탄소입자의 합성을 시도하였다.

2. 실험

2-1. Materials

구형 페놀수지를 합성하기 위해 사용된 시약은 다음과 같다. 99.0% 페놀(삼진화학), 35.0% 포름알데히드 용액(삼진화학), 촉매로는 암모니아수와 triethylamine (TEA)를 사용하였으며, 안정제로는 폴리비닐알코올(PVA 1.5 k 및 PVA 15 k, 삼진화학)을 각각 증류수에 희석하여 사용하였다. 경화제로는 hexamethylenetetramine (HMTA)을 사용하였다.

2-2. 구형 페놀수지의 합성

기계식 교반기, 환류냉각기, 온도계를 장치한 사구 플라스크 내에 페놀, 포름알데히드 용액을 1:1, 1:2, 1:3 및 1:4의 물 비로 혼합하고, 촉매로 TEA 또는 암모니아수를 사용하여 85 °C에서 4시간 동안 일정하게 교반하면 레졸 올리고머가 형성되면서 투명하던 반응물이 불투명하게 되는 운점(cloud point)이 나타난다. 이후 250 ml의 증류수에 1.0 wt%의 안정제를 희석하여 주입하고, 경화제를 3.0 wt% 투입하였다. 이때 반응기의 온도를 98 °C로 상승시키고 15시간 동안 경화반응을 진행하였다. 반응시간이 경과한 후, 과량의 물을 세척하고 크기에 따라 분류하여 페놀수지를 제조하였다. 페놀과 포름알데히드로부터 레졸수지가 형성되는 반응메커니즘은 Fig. 1과 같으며, 가교구조에서는 methylene bridge와 dibenzyl ether가 공존하며[15,16], 이것이 탄화과정에 영향을 미칠 수 있다.

2-3. 후경화 및 탄화

합성된 구형 페놀수지는 DSC (DSC-2010, TA Instrument)를 이용하여 열분석하였다. 또한 구형 페놀수지의 열안정성을 조사하기 위하여 TGA (TGA-1000, Scinco)를 이용하여 질소 기류 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 상온에서 800 °C의 범위로 열에 따른 중량변화를 관찰하였다. DSC 및 TGA 결과를 이용하여 합성된 구형 페놀수지의 후경화 및 탄화 조건을 설정하였다. 후경화는 질소 환경에서 150 °C 및 300 °C에서 진행하였으며, 이후 700 °C에서 질소 환경에서 탄화

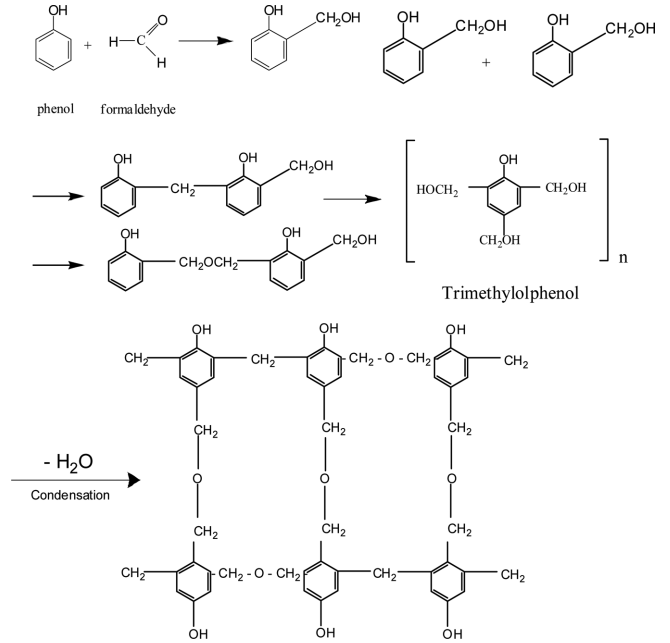


Fig. 1. Synthesis of resol-type phenolic resin.

시켰다. 또한 비디오현미경과 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 열처리 전후의 모양을 비교하였다.

3. 결과 및 토론

후경화 및 열처리 조건을 설정하기 위하여 합성 중인 페놀 올리고머와 경화된 구형 페놀수지 등의 열적 특성을 Fig. 2의 (a)에 나타내었다. 올리고머 수지의 경우 90 °C 이후로부터 미세한 발열 피크가 시작되어 120 °C 이후에서 두드러진 발열피크가 관찰되면서 경화가 가장 활발하게 진행되어짐을 알 수 있다(Fig. 2(a)의 녹색선). 170 °C 이후에서 나타난 강하고 날카로운 흡열피크는 샘플 pan 내에 포함되어 있는 용제 및 휘발성 물질들에 의해 형성된 기체가 pan 외부로 갑자기 빠져 나오면서 발생한 것이다. 물을 사용한 현탁중합의 한계로 경화를 98 °C에서 진행하였으며, 따라서 형성된 페놀 비드에 미반응 부분이 남아있을 것으로 예상할 수 있다. 이는 경화된 구형 페놀수지의 경우인 Fig. 2(a)의 B를 보면 150 °C 부근에서 여전히 반응 피크를 보이는 것으로 확인할 수 있다.

합성된 구형 페놀수지의 미반응 부분을 완전히 경화시키기 위해 200, 500, 700 및 1,000 μm의 sieve를 이용하여 분류한 후 150 °C의 건조오븐에서 10시간 후경화를 진행하였다. 후경화된 구형 페놀수지의 DSC 곡선(Fig. 2(a)의 파란선)을 보면 150 °C의 반응 피크는 완전히 사라지는 것을 확인할 수 있으며, 다만 여전히 220 °C 부근의 발열피크가 존재하는 것을 볼 수 있다. 문헌에 보고된 바에 의하면 페놀수지의 가교반응이 150 °C 부근에서 가장 활발하며[20] 이 가교구조에는 methylene bridge 및 dibenzyl ether가 공존한다. dibenzyl ether의 경우 고온에서 열분해 반응을 통하여 quinonemethide 구조로 변환되며[21,22] 이 때 conjugation 구조의 변화에 따라 페놀수지의 색의 변화가 일어날 수 있고, 또한 H₂O 발생에 의한 무게감소가 나타나는데, 이는 Fig. 2(b)의 TGA 결과와 Fig. 3의 이미지로 확인 가

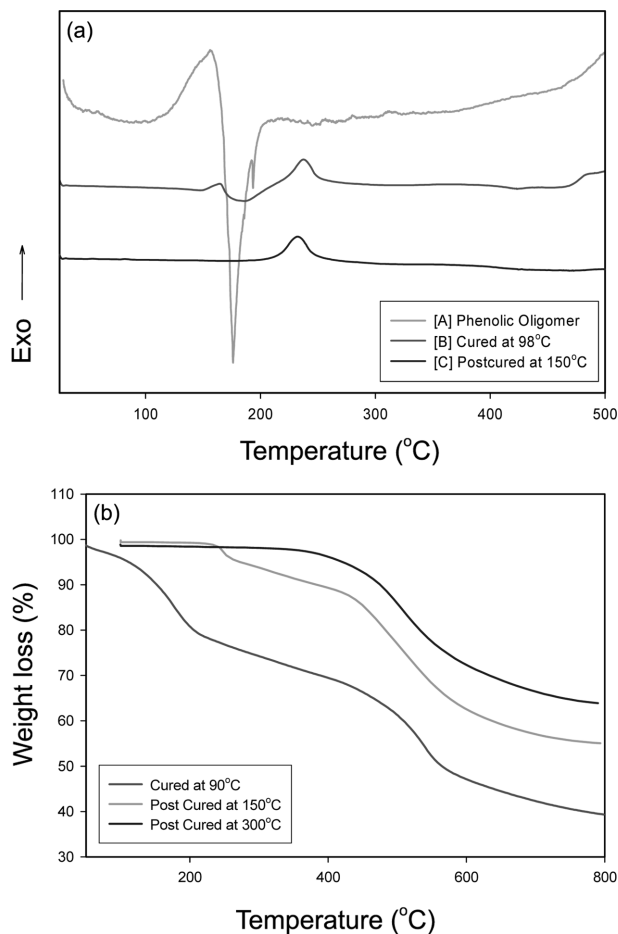


Fig. 2. Thermal characteristics of phenol oligomer, crosslinked phenol bead, and postcured ones : (a) DSC exotherms of phenolic oligomer (green line), phenolic beads cured at 98 °C (red line), and phenolic beads after postcured at 150 °C (blue line). (b) Thermal stability of phenolic beads with no postcure (red line), with postcure process at 150 °C (green line), and with postcure process at 300 °C (blue line) measured by TGA. The phenolic beads in this figure were obtained with the condition of A2 in Table 1.

능하다. Fig. 3(a)~(c)는 후경화 처리에 따른 구형 페놀수지의 변화를 나타낸 이미지이다. 처음 합성된 페놀수지의 경우(Fig. 3(a)) 반투명한 백색을 나타내지만 후경화가 진행됨에 따라 quinone methide 등으로의 구조변화에 따라 옅은 황색(Fig. 3(b))에서 진한 갈색 또는 검은색(Fig. 3(c))까지 나타나게 된다. Fig. 2(b)는 후경화 조건에 따라 페놀수지의 열안정성이 변화하는 것을 나타내며, 이러한 구조 변화에 따른 결과로 생각된다.

3-1. 배합 조성에 따른 영향

구형 페놀수지의 합성에 영향을 주는 인자로 페놀/포름알데히드 몰 비(P/F ratio)를 살펴보았다. 이 때 촉매의 양은 1.25 wt%, 용매인 증류수는 페놀 무게의 2.5배를 사용하였다. Fig. 4는 촉매의 종류, 안정제의 분자량 및 P/F ratio의 변화에 따른 구형 페놀수지의 입도분포 변화를 나타낸 것이며, Fig. 5는 합성된 구형 페놀수지의 수득율로 페놀과 포름알데히드의 무게에 대한 생성물의 중량비로 계산하여 나타내었다. P/F 몰 비가 증가함에 따라 전반적으로 형성되는 입자

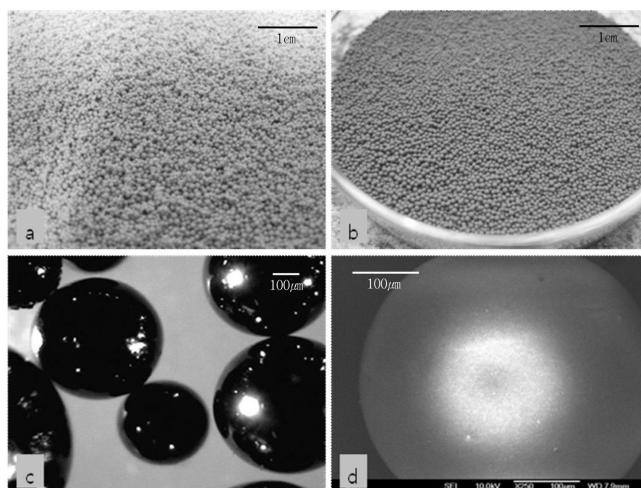


Fig. 3. Photo images of phenolic beads (a) cured at 98 °C, x1, (b) after postcure at 150 °C, x1, and (c) after postcure at 300 °C, x100. (d) is a SEM image of a phenolic beads after postcure at 150 °C, x250. The phenolic beads in this figure were obtained with the condition of A2 in Table 1.

의 크기는 증가하는 반면에 수득율은 대체로 감소하는 경향을 보임을 확인하였다.

염기성 조건하에서 페놀과 포름알데히드 사이의 반응은 수많은 연구가 진행되어 왔다. methylene glycol의 형태로 존재하는 포름알데히드는 phenoxide ion의 공명구조로 인하여 오르토와 파라위치에 주로 치환반응이 일어나며 메타위치의 치환은 일어나지 않는다[23]. 이 때 phenoxide ion의 활성은 촉매에 영향을 받게 되는데, 이를 확인하기 위해 동일한 안정제를 사용하는 Table 1의 A와 C에 대해 촉매변화에 따른 구형 페놀수지의 입도분포와 수율 변화를 각각 확인하였다. 촉매의 활성은 pH로 설명할 수 있는데, pH meter (Neomet pH-20N, Istek co.)를 이용하여 측정된 결과, 암모니아수의 pH는 11.27 이고 TEA의 경우 11.92로 상대적으로 TEA가 더 강염기로 반응이 더 활발히 진행되어 상대적으로 큰 입자를 형성하는 반면 NH₄OH의 경우에는 200 μm 이하의 입자가 주로 형성되는 것을 확인하였다(A와 C). 또한 안정제의 분자량이 큰 경우 입도분포에는 큰 차이를 보이지 않으나 수율은 크게 감소하는 것으로 나타났으며(A와 B), 이는 안정제 분자량의 영향에 대한 일반적인 결과와 일치한다[17-19].

3-2. 구형 페놀수지 입자의 경화 및 탄화

일반적으로 페놀수지가 황성탄이나 탄소 발포체를 만드는 전구체(precursor)로 사용될 수 있다는 사실은 잘 알려져 있다. 탄화과정에서 나타날 수 있는 열안정성을 확인하기 위하여, sieve에 걸려져 후경화 과정을 마친 페놀수지를 TGA를 이용하여 질소기류 하에서 살펴보았다. Fig. 6은 Table 1의 A series에 대하여 10 °C/min의 승온 속도로 얻은 TGA 곡선으로, (a)는 경화된 구형 페놀수지의 곡선이고 (b)는 150 °C로 후경화된 구형 페놀수지의 곡선이다. Fig. 6(a)에서 페놀 수지의 중량감소는 주로 200 °C 이전, 220 °C 부근, 그리고 400~600 °C 사이의 세 단계로 발생하는 것을 알 수 있으며 이는 앞에서 설명한 바와 같이 100~200 °C에서는 미건조된 수증기 증발 및 후경화 과정에서 발생하는 H₂O의 증발과정으로 보이며, 220 °C 부근의 급격한 감소는 dibenzyl ether가 quinonemethide로 변하는 과정

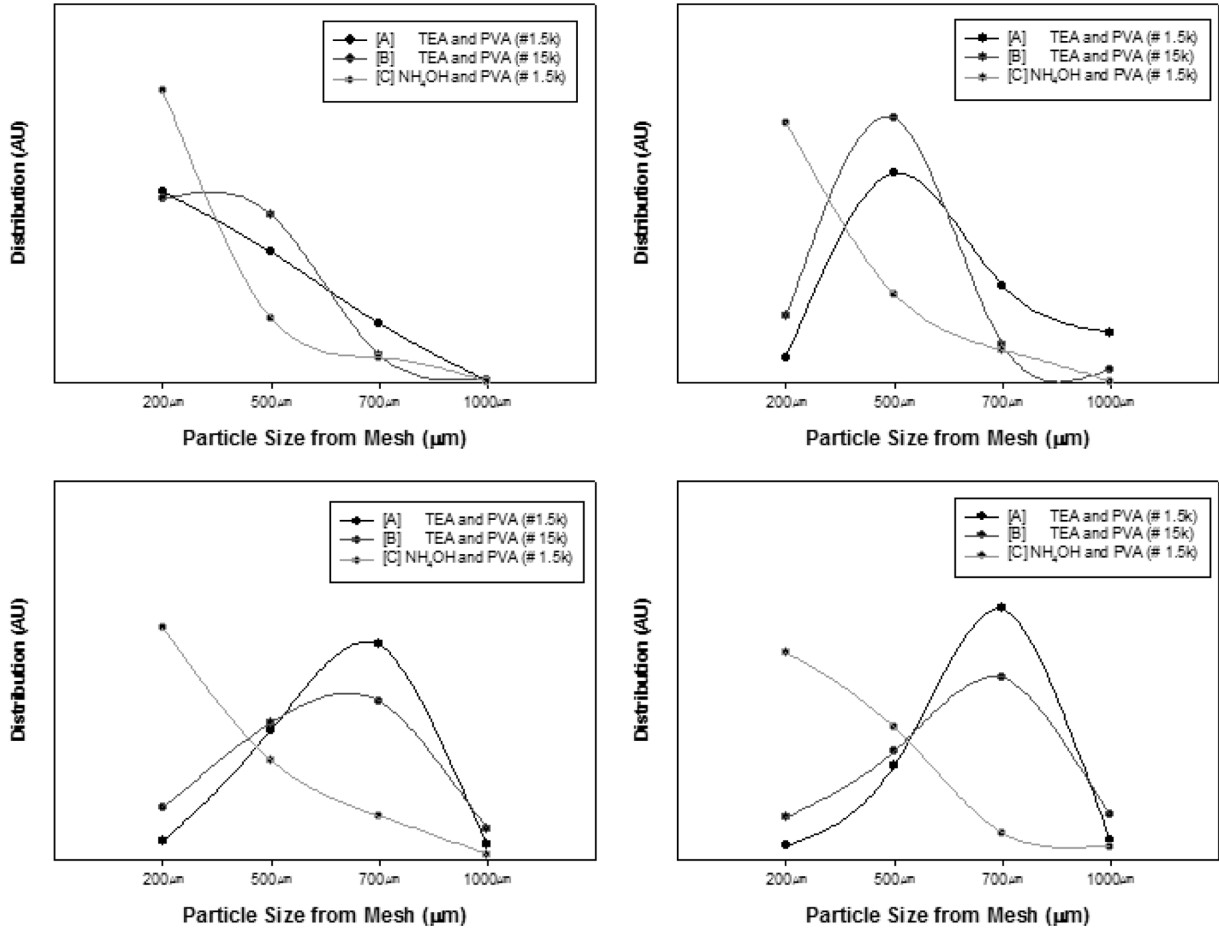


Fig. 4. Particle size distributions of the synthesized phenolic beads, according to the P/F ratio, catalyst, and stabilizer. (a) P:F = 1:1, (b) P:F = 1:2, (c) P:F = 1:3, and (d) P:F = 1:4. The synthetic composition A~C used in the figure is the same with Table 1.

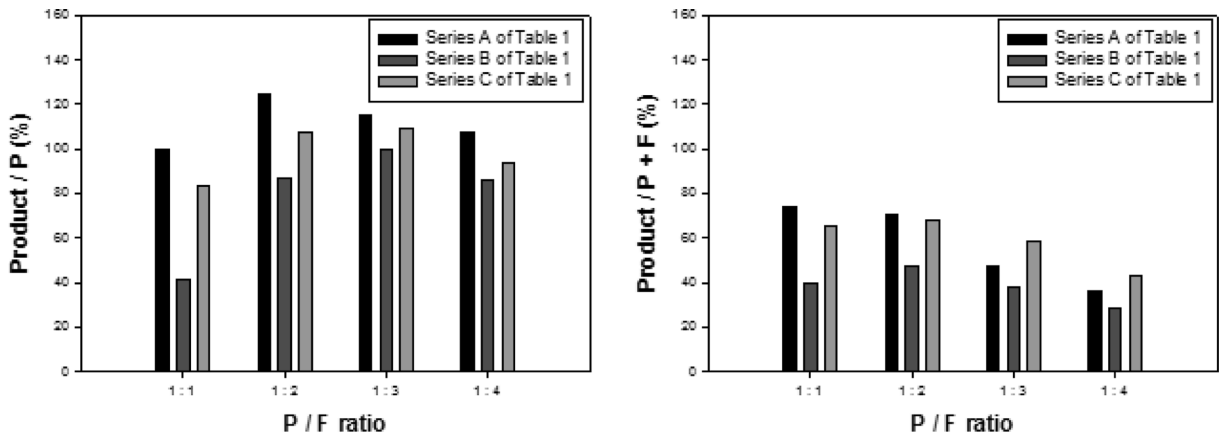


Fig. 5. Synthetic yield of the whole phenolic beads product based on (a) the amount of phenol used, and (b) the total amount of phenol and formaldehyde used.

에서 발생하는 H₂O의 증발에 의한 것으로 생각할 수 있으며[21-22], 400 °C 이후부터 발생하는 중량감소는 본격적인 페놀수지의 탄화 과정에 의한 것이다. 이 때 P/F 비가 낮을수록 220 °C의 중량 감소 폭이 적음을 관찰할 수 있으며, 후경화 이후인 Fig. 6(b)에서는 1:1 및 1:2의 경우에는 220 °C의 중량감소가 거의 없는 반면에 1:3 이상에서는 여전히 중량감소가 존재함을 살펴볼 수 있다. 이는 앞서 Fig. 1의 반응메커니즘에서 P/F 비율이 낮을수록 dibenzyl ether의 생성 가능

성이 낮을 것으로 생각되어지며, 그 결과 220 °C의 quinonemethide로의 변환이 미약해지는 것으로 판단된다. 다만 Fig. 6(b)의 경우 P/F 비가 1:1인 경우에는 후경화 이후에도 220~400 °C에 걸쳐 꾸준한 중량감소가 나타나고 있으며, 이는 상대적으로 1:2의 경우보다 열안정성이 떨어짐을 의미한다. 일반적으로 레졸수지의 적정 P/F 비는 대개 1:1.5~1:1.8로 보고되고 있다[26]. 이상의 결과는 Table 1의 B와 C series에서도 유사한 경향으로 나타난다.

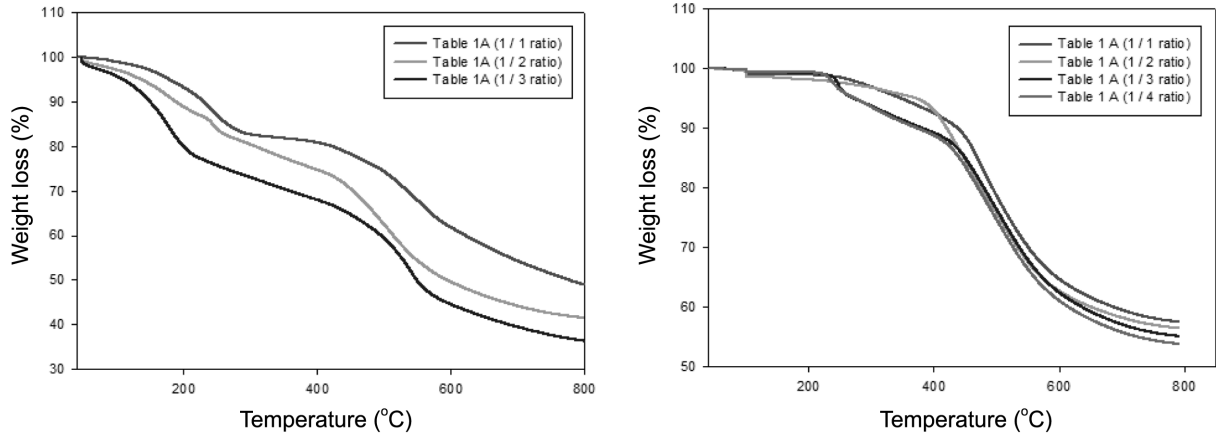


Fig. 6. Thermal stability of phenolic beads (a) cured at 98 °C, and (b) after postcure at 150 °C.

Table 1. Synthetic composition in suspension polymerization of phenolic beads

Symbol	Catalyst	P/F ratio	Stabilizer
A1	TEA	1:1	PVA 1.5 k
A2	TEA	1:2	PVA 1.5 k
A3	TEA	1:3	PVA 1.5 k
A4	TEA	1:4	PVA 1.5 k
B1	TEA	1:1	PVA 15 k
B2	TEA	1:2	PVA 15 k
B3	TEA	1:3	PVA 15 k
B4	TEA	1:4	PVA 15 k
C1	NH ₄ OH	1:1	PVA 1.5 k
C2	NH ₄ OH	1:2	PVA 1.5 k
C3	NH ₄ OH	1:3	PVA 1.5 k
C4	NH ₄ OH	1:4	PVA 1.5 k

4. 결 론

현탁중합을 통하여 페놀과 포르말데히드로부터 구형 페놀수지 입자를 합성하였고, 합성된 수지의 열분석으로부터 후경화과정이 필요함을 확인하였다. 입자의 크기 및 수율 조절을 위하여 P/F 비 및 촉매와 안정제에 대한 영향을 살펴보고, 촉매의 pH가 입자의 크기에 가장 큰 영향을 미치며, 또한 P/F 비가 증가함에 따라 입자크기가 증가함과, 안정제의 분자량에 따라 수율이 달라짐을 확인하였다. 다만 열안정성은 P/F 비가 1:2 일 때 가장 나은 것으로 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 환경부 “환경융합신기술개발사업”으로 지원받은 과제입니다.

참고문헌

- Knop, A. and Pilato, L. A., Phenolic Resins, Springer-Verlag, Berlin (1986).
- Weyl, H., Ed. Handbuch der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe. 4th ed., vols. 14/1 and 14/2 Thieme: Stuttgart (1961).
- Nylen, P. and Sunderland, E., Modern Surface Coatings, Wiley London (1965).
- Bechmann, A. and Müller, K., Phenoplaste VEB, Verlag, Leipzig (1973).
- Hultzsch, K., Chemie der Phenolharze, Springer, Berlin (1950).
- Carswell, T. S., High Polymer, Vol. 3: Phenoplasts, Their Structure, Properties and Chemical Technology, Inter Science, New York (1947).
- Martin, R. W., The Chemistry of Phenolic Resins: the Formation, Structure and Reactions of Phenolic Resins Related Products, Wiley, New York (1956).
- Hesse, W., In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A19, VCH: Weinheim, p371 (1991).
- Othmer, K., ed., Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 17: Phenolic Resins, Wiley, New York (1983).
- Geimer, R. L. and Christiansen, A. W., "Critical Variables in the Rapid Cure and Bonding of Phenolic Resins," *Forest Prod. J.*, **46**, 67 (1996).
- Strong, A. B., Plastics: Materials and Processing, 3rd Ed., Chapter 9, Prentice Hall, New Jersey (2006).
- Mark, H., Bikales, N., Overberger, C., and Menges, G., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering," Vol. 11, p. 45, John Wiley Sons, New York (1988).
- Mark, H., Othmer, D., Overberger, C., and Seaborg, G., "Encyclopedia of Chemical Technology," 3rd ed., Vol. 17, p. 384, John Wiley & Sons, New York (1982).
- Knop, A. and Scheib, W., Chemistry and Application of Phenolic Resin, Springer-Verlag, New York (1979).
- Brode, G. L., Phenolic Resins, in Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer Ed., Vol. 17, John Wiley, New York (1982).
- Kopf, P. W., Phenolic Resin, in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, ed. by Mark, Bikales, Overberger, and Menges, vol. 11, John Wiley, New York (1988).
- Anderson, G. J., Ingram, W. H., and Hampden, I. I., "Phenolic Resin Emulsions Comprising a Resol Resin and a Soluble Protein," U.S. Patent No 3, 862, 060(1975).
- Udvardy, Otto, G., Titus, Patricia, E., Navratil, and Martin, "Powdered Phenol-formaldehyde Resin," U.S. Patent No 4, 424, 300(1983).
- McCarthy, Jr. and Justin N., "Aqueous Phenolic Resole Dispersion Containing Certain Hydroxyalkylated Gums as Interfacial Agents," U.S. Patent No 4, 039, 525(1977).
- Kim, S., Woo, S. and Han, I., "Novel Phenol Resin Carbonizing

- Method for Carbon Interlayer Coating between Reinforcing Fiber and Matrix in Fiber Reinforced Ceramic Composite," *Journal of the Korean Ceramic Society*, **46**, 301-305(2009).
21. Wan, P., Barker, B., Diao, L., Fischer, M., Shi, Y., and Yang, C., "1995 Merck Frosst Award Lecture Quinone Methides: Relevant Intermediates in Organic Chemistry," *J. Chem.* **24**, 465-475 (1996).
 22. Chiang, Y., Kresge, A. J., and Zhu, Y., "Flash Photolytic Generation and Study of 5-methoxy-o-quinone a-phenylethide in Aqueous Solution: Comparison of Cis and Trans Isomer Reactivity," *Photochem. Photobiol. Sci.*, **1**, 67-70(2002).
 23. Edward, S., *Industrial Polymers Handbook*, vol 2. p1139, Wiley-vch (2001).