

미세 구형 Phenol 수지 및 탄소입자의 합성

이 중 두 · 배 만 호 · 류 성 규 · 서 길 수[†]

영남대학교 화학공학과

(1994. 7. 5 접수)

Synthesis of Phenolic and Carbonic Microsphere

J. D. Lee, M. H. Bae, S. G. Lyu, and G. S. Sur[†]

Department of Chemical Engineering

Yeungnam University, Gyungsan 712-749, Korea

(Received July 5, 1994)

요 약 : 페놀과 포름알데히드 그리고 분산제를 사용하여 미세 구형 페놀수지를 분산중합에 의해 합성하였다. 분산중합의 최적화를 결정하기 위하여 수율에 영향을 끼치는 항 측, 포름알데히드/페놀의 몰비, 촉매의 형태, 분산제의 형태, 그리고 포름알데히드의 source의 영향을 조사한 결과 포름알데히드와 페놀의 몰비가 1.15, 촉매로 HMTA, 분산제로 아라비아 검을 이용할 때가 분산중합의 최적 조건임을 알았다. 그리고 미세 구형 페놀수지를 열분해시켜 미세 구형 탄소입자를 합성한 후, 미세 구형 페놀수지와 미세 구형 탄소입자의 표면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과 완전히 독립적인 미세 구형 탄소입자로 합성할 수가 있었다. 그리고, TGA를 이용하여 미세 구형 페놀수지의 열적 특성을 조사하였다.

Abstract : Phenolic microsphere was synthesized by dispersion polymerization of phenol and formaldehyde with dispersant. To determine the optimal conditions for the dispersion polymerization, the influence of the following factors on the yield was studied : mole ratio of formaldehyde/phenol, type of catalyst, type of dispersant, and source of formaldehyde. The optimum results were obtained when the mole ratio of formaldehyde/phenol was 1.15, hexamethylenetetramine was catalyst, and arabic gum was dispersant. Carbonic microsphere was obtained by the controlled pyrolysis of phenolic microsphere. The surface structure of the phenolic and carbonic microsphere was characterized by scanning electron microscopy. Thermal properties of the phenolic microsphere were analyzed by thermogravimetric analysis.

Keywords : phenolic microsphere, dispersion polymerization, carbonic microsphere, dispersant.

서 론

역사적으로 합성 플라스틱중 cellulose nitrate (celluloid) 다음으로 긴 역사를 지닌 페놀수지¹는 우수한 열적 성질과 전기 절연성, 그리고 치수 안정성등으로 오늘날에도 다양하게 이용되고 있는 대표적인 열경화성 수지중의 하나이다. 전통적으로 페놀수지는 열경화가 가능한 액체 형태의 레졸과

가교제에 의해 경화가 진행되는 분말 형태의 노볼락^{2,3}으로 구분할 수 있다. 그 외 high-ortho 페놀수지^{4,5} 복합재료용 페놀수지,⁶ Reaction Injection Molding에 적용하기 위한 레졸수지,⁷ 페놀수지 섬유,⁸ photoresist⁹용 페놀수지, carbonless paper의 현상제로 이용되는 페놀수지,¹⁰ 이온 교환수지,¹¹ 페놀수지를 이용한 새로운 IPN의 합성¹²등 고기능성 페놀수지 및 페놀수지의 응용에 관한 연구가 계

속 보고되고 있다.

레졸은 페놀과 과량의 포름알데히드로 염기성 촉매하에서 중합된 반응성 올리고머를 칭하며 열만 가해 주어도 중합 반응이 진행되며 쉽게 불용불용의 겔화가 일어남으로서 반응을 조절하기가 매우 어렵기 때문에 새로운 형태의 레졸을 합성하기 위한 많은 연구가 발표되고 있다. 즉, 유화제를 도입한 레졸의 유화중합법,¹³ spray-dry시킨 레졸수지,¹⁴ gum ghatti¹⁵나 hydroxyalkylated gum¹⁶(예로 guar gum)을 이용한 분산 중합법 등 여러가지 방법이 발표되어 있지만, 생성된 레졸의 입자가 서로 완전히 독립적으로 존재하기 보다는 서로 엉겨붙어 있는 형태로 합성되는 경우가 많다.

본 연구에서는, 새로운 레졸의 분산중합 조건을 확립하여 완전히 독립적인 미세 구형 페놀수지를 합성하고 이것을 대기 및 수질 오염의 조절과 가스 미스트, 화학약품에 의한 오염 제거 및 담배 필터 등에 널리 사용되는 활성탄으로 이용하기 위해 미세 구형 페놀수지를 탄화시켜 완전히 독립적인 미세 구형 탄소입자의 합성을 시도하였다. 즉, 포름알데히드/페놀 물비의 변화, 촉매의 변화, 분산제의 변화에 따른 미세 구형 페놀수지를 합성하였고, 합성된 미세 구형 페놀수지를 질소기류하에서 탄화(carbonize)시켜 미세 구형 탄소입자를 합성하였다. 그리고 미세 구형 탄소입자의 열적 성질을 연구하였으며, 미세 구형 페놀수지와 미세 구형 탄소입자의 표면을 각각 조사하였다.

실 험

시 약. 미세 구형 페놀수지를 합성하기 위해 사용된 시약은 다음과 같다. 즉, 페놀, 37% 포르말린 용액 그리고 폴리비닐알코올(PVA, DP는 1500), 가용성 전분, agar, NaOH, Ba(OH)₂, poly(ethylene oxide), casein, gelatin, poly(vinyl pyrrolidone), 계면활성제인 Triton X-100, trioxymethylene 그리고, 암모니아 수는 Junsei 화학의 특급시약, hydroxyethyl cellulose 분말(HEC, 1%

용액의 점도가 1500-2000cps), carboxy methyl cellulose(CMC, 분자량 80000g/mol)는 polysciences사의 화학 제품, 아라비아 껌은 Kokusan사의 화학 제품, hexamethylenetetramine(HMTA)은 Yakuri사의 화학제품 일급 시약을 각각 사용하였다.

미세 구형 페놀수지의 합성. 전기식 교반기, 응축기 및 온도계를 장치한 사구 플라스크내에 페놀, 37% 포르말린 용액, 촉매, 분산제 그리고 물을 일정량 투입하고 질소 기류하에서 반응을 시켰다. 반응온도는 85℃로 일정하게 유지하였다. 이때 반응 온도가 85℃에 이르면 투명한 반응물이 갑작스럽게 불투명하게 되는 운점(cloud point)이 나타나며, 이 시점부터 반응시간으로 간주하였다. 일정시간의 반응시간이 경과한 후, 과량의 물로 세척한 후 메탄올중에 72시간 이상 환류시켜 용매에 녹는 미경화된 페놀수지를 완전히 제거하여 미세 구형 페놀수지를 합성하였다.

미세 구형 탄소입자의 합성. 합성된 미세 구형 페놀수지를 열분해시켜 미세 구형 탄소입자를 만들기 위하여 미세 구형 페놀수지를 질소 분위기에서 시간당 100℃의 승온 속도로 1000℃까지 올린 후 12시간 동안 미세 구형 페놀수지를 열분해시켜 미세 구형 탄소입자를 합성하였다. 또한 미세 구형 페놀수지의 열안정성을 조사하기 위하여 질소와 공기 기류하에서 20℃/min의 승온속도로 상온에서 1000℃의 범위로 열무게측정분석(TGA(PL Thermal Sciences TGA))을 이용하였다. 또한, 주사전자 현미경(SEM(Akashi ss300))을 이용하여 미세 구형 페놀수지와 미세 구형 탄소입자의 형상을 관찰하였다.

결과 및 고찰

포름알데히드/페놀의 물비변화. 분산 중합법으로 미세 구형 페놀수지를 합성하기 위한 최적 조건을 찾기 위하여 여러가지 조건 아래서 실험하였다. 즉, HMTA를 촉매로, 아라비아 껌을 분산제로, 그

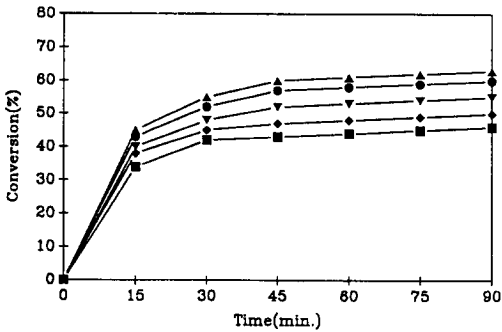


Fig. 1. Effect of formaldehyde/phenol mole ratio for phenolic microsphere formation. Formaldehyde/phenol mole ratio; ▲ : 1.45, ● : 1.30, ▼ : 1.15, ◆ : 1.0, and ■ : 0/85.

Table 1. Characterization of Phenolic Microsphere (F/P=1.15)

Reaction Time(min)	Gel Time(sec)	125°C Plate Fow(mm)
45	140	125-132
60	100	98-110
75	70	51- 56
90	45	27- 30
120	slightly fusible, swell in solvent	
150	completely infusible and insoluble	
480	"	"

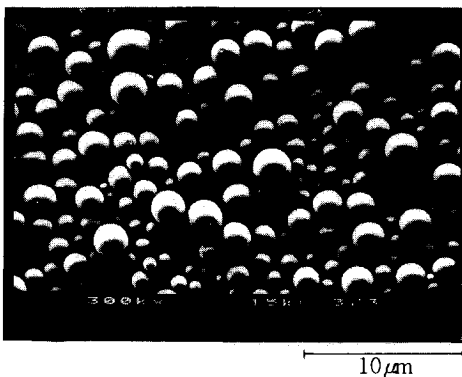


Fig. 2. Scanning electron microscopy views of the phenolic microsphere before sieving.

리고 물을 용매로 사용하여 포름알데히드/페놀의 몰비를 변화시켰을 때의 생성물의 수율을 Fig. 1

에 도시하였다. 이때의 촉매의 양은 페놀의 9wt %, 분산제 양은 페놀의 1wt%, 용매인 물은 페놀 무게의 1.5배로 하였다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 포름알데히드/페놀의 몰비가 0.85, 1.0, 1.15, 1.30 그리고 1.45로 포름알데히드의 양이 증가할수록 높은 수득률을 보이고 있으며 반응속도도 빠름을 관찰할 수가 있었다. 이때의 수득률 계산은 포름알린과 페놀의 무게에 대한 생성물의 무게비로 계산하였으며 Fig. 1에서 처럼 반응 시간 15분내에 전체 수득률의 약 70%가 형성됨을 알 수 있었다.

Sojka등은 페놀과 HMTA의 분해 과정을 ^{13}C -NMR과 FT-IR로 추적한 결과, HMTA가 반응 초기에 격렬하게 분해되어 benzylamine을 형성한다고 보고^{17,18} 하고 있다. 본 연구의 분산 중합시에도 같은 반응이 일어나 반응시간 15분내에 급격하게 benzylamine이 형성되면서 축합 반응이 진행되는 것으로 사료된다. 이 후부터는 점차 가교 반응이 우세하게 진행되어 불용불용상태에 도달하게 되며 Table 1에서와 같이 150분이 지나면 완전히 경화가 이루어 지는 것으로 사료된다.

Table 1에서의 plate flow실험은 합성한 0.5g의 페놀수지를 덩어리로 만들어 이것을 유리판 위에 놓고 125°C로 3분동안 가열한 후, 45°로 기울여 수지가 질화가 일어나기 전까지의 흐르는 길이를 측정하여 경화의 정도를 상대 비교할 수 있는 실험이다.

Table 1에서 나타난 바와 같이 반응시간이 120분이 경과하면, 페놀수지는 B-stage인 resitol내지는 C-stage인 resite가 형성됨을 알 수 있었다. 한편, 몰비가 1.15일때 반응 시간이 90분인 경우의 수득률은 55%였으며 반응시간이 6시간인 경우의 수득률은 57%였다. 즉, 90분이 지나면 반응시간과 수득률에는 별로 관계가 없음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 합성된 페놀수지를 주사 전자 현미경으로 관찰한 것으로 각각 독립된 미세 구형 페놀수지가 형성됨을 알 수 있었다. 즉, F/P의 몰비가 1.15인 경우에 독립적인 미세 구형 페놀수지를 얻

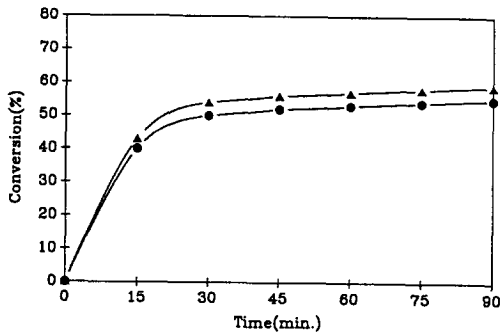


Fig. 3. Effect of catalysts for phenolic microsphere formation; ▲ : ammonia and ● : HMTA.

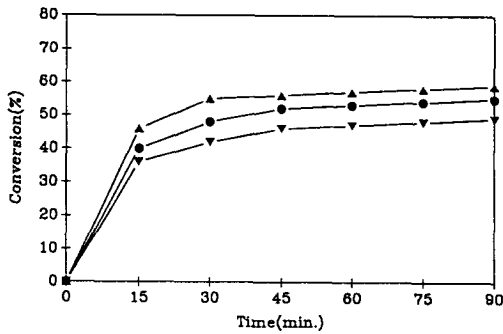


Fig. 4. Influence of HMTA amount for phenolic microsphere formation; ▼ : C/P=6wt%, ● : C/P=9wt%, and ▲ : C/P=12wt%.

Table 2. Effect of Dispersant (F/P=1.45)

Dispersant	Gel Time (sec)	Plate Flow (mm)	Observation
Arabic Gum	78	40	free flowing particle
PVA	80	45	free flowing particle
HEC	78	75	sintered
Starch	-	-	"
CMC	-	-	"
Agar	-	-	"

을 수 있었고, 다른 경우에는 free flowing particle이어서 입자 몇개가 서로 붙어 있는 것을 관찰할 수가 있었다. 일반적으로 레졸은 T_g 가 낮기 때문에 용매에 용해시켜 액체상태로 사용하며, 노볼

락은 플레이크(flake)상태로 분쇄하여 사용하는데 반하여 본 연구의 분산 중합법에 의해 페놀수지를 합성하면 완전한 미세 구형의 페놀수지를 얻을 수 있음을 확인할 수가 있었다.

촉매의 영향. 염기성 조건하에서 포름알데히드와 페놀사이의 반응은 수많은 연구가 진행되어 왔다. 현재까지의 연구 결과에 의하면 methylene glycol의 형태로 존재하는 포름알데히드가 phenoxide ion의 오르토와 파라위치에 주로 치환반응이 일어나며 메타치환은 일어나지 않는 것으로 알려져 있다.¹⁹ 그리고, NaOH나 $Ba(OH)_2$ 로는 미세 구형 페놀수지를 합성할 수 없었다. 반면, 질소를 함유하고 있는 화합물, 즉 HMTA와 암모니아수가 미세 구형 페놀수지를 합성할 수 있는 촉매로 적합함을 알았다. 따라서 HMTA와 암모니아수에 대해서 반응 시간에 따르는 미세 구형 페놀수지의 수득률을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 암모니아가 HMTA일 경우보다 전환율이 높음을 관찰할 수가 있었다. 그러나, 암모니아수를 사용하면 구형입자가 몇개 붙는 현상이 나타나서 최적의 촉매로는 HMTA가 적절함을 확인하였다. Fig. 4는 HMTA의 양의 변화에 따르는 미세 구형 페놀수지의 수득률을 도시한 것이다. 그림에서와 같이 HMTA의 양이 증가함에 따라 미세 구형 페놀수지의 수득률이 점점 좋아진다는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 촉매의 양이 많아질수록 미세 구형 페놀 수지의 수득률이 높아졌다. 그러나, 반응시간 45분 이후에는 각각 catalyst/phenol(C/P)가 6wt%일 때는 약 50%, C/P가 9wt%일 때는 55%, C/P가 12wt%일 때는 60%로서 전환율이 일정함을 알 수 있었다. 이것은 반응시간이 경과함에 따라 미세 구형 페놀수지의 생성반응보다는 경화반응이 진행되기 때문으로 사료된다.

분산제의 영향. F/P=1.45로 하여 동일한 조건하에서 분산제의 효과를 조사하였다. 사용한 분산제로는 아라비아 검, PVA, hydroxyethyl cellulose(HEC), carboxy methyl cellulose(CMC), 가용성 전분, 그리고 agar이며 반응시간 30분에 반

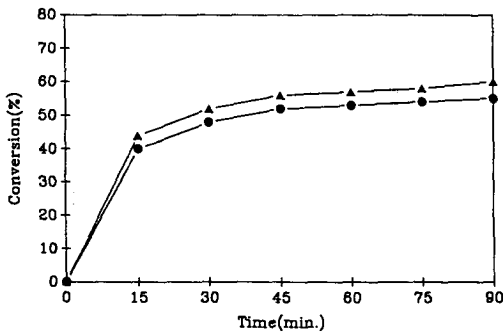


Fig. 5. Effect of dispersant for phenolic microsphere formation ; ▲ : PVA and ● : arabic gum.

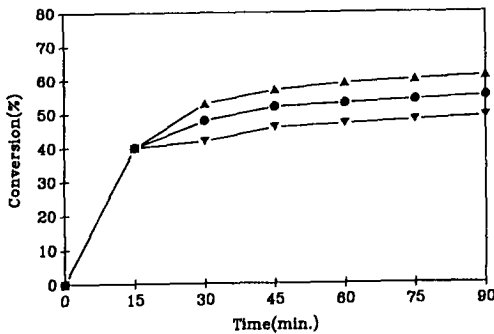


Fig. 6. Influence of arabic gum amount for phenolic microsphere formation ; ▼ : 0.4wt%, ● : 1 wt% and ▲ : 2wt%.

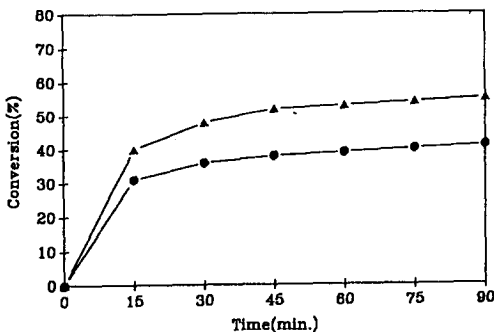


Fig. 7. Effect of formaldehyde source for phenolic microsphere formation ; ▲ : formaldehyde and ● : paraformaldehyde.

응을 중지시킨 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이, 아라비아 껌과 PVA를 사용한 경우 미세 구형 페놀수지가 합성되었으며, HEC, 전분, CMC, agar는 여과가 용이하지 않거나 응집현상이 심함을 알 수 있었다. 그 외 분자량 100,000과 6,000의 poly(ethylene oxide), casein, gelatin, poly(vinyl pyrrolidone) 그리고 계면활성제인 Triton X-100은 분산제로서의 효과가 전혀 없었다. 따라서, 미세 구형 페놀수지를 합성하는 가장 좋은 분산제로는 아라비아 껌과 PVA임을 알 수 있었다. Fig. 5는 포름알데히드/페놀의 몰비를 1.15, 페놀의 9wt% HMTA, 페놀의 1.5배의 물을 사용하고 분산제로 아라비아 껌과 PVA를 각각 페놀의 1wt%를 사용한 경우의 미세 구형 페놀수지의 수득률을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 볼 수 있는 것과 같이 아라비아 껌보다는 PVA를 사용하였을 때의 수득률이 더 높아짐을 알 수 있었다. 하지만 PVA를 분산제로 사용하면 미세구형 페놀수지의 size가 너무 작았고 입자 size를 조절할 수가 없었다. 그래서, 분산제의 양에 따라 입자 크기가 조절되는 것은 아라비아 껌이 가장 적절하였다. 아라비아 껌을 분산제로 사용한 경우 분산제의 양의 변화에 따른 수득률의 변화를 Fig. 6에 도시하였다. 즉, 반응초기에는 분산제의 양에 상관없이 수득률이 일정하지만 반응 시간이 경과할수록 분산제의 양이 증가함에 따라 수득률이 약간씩 향상되고 있음을 알 수 있었다.

포름알데히드의 source에 따른 영향. 포름알데히드의 source로서 파라포름알데히드, trioxymethylene을 각각 사용하여 미세 구형 페놀수지 합성한 결과 trioxymethylene을 사용하면 미세 구형 페놀수지를 합성할 수 없음을 확인하였다. 이것은 아마도, trioxylmethylen의 안정된 구조 때문에 포름알데히드로의 변환이 어렵게 때문으로 사료된다. 그리고 포름알데히드와 파라포름알데히드를 사용한 경우의 미세 구형 페놀수지의 전환율을 Fig. 7에 도시하였다. Fig. 7과 같이, 파라포름알데히드가 포름알데히드보다 수득률이 낮은 것은 파라포름

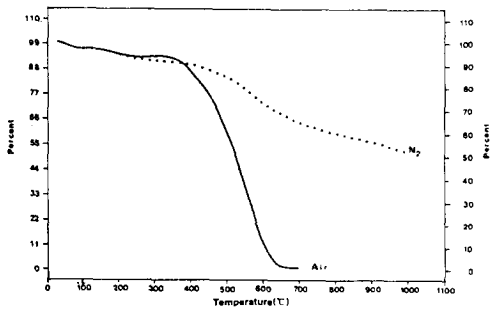
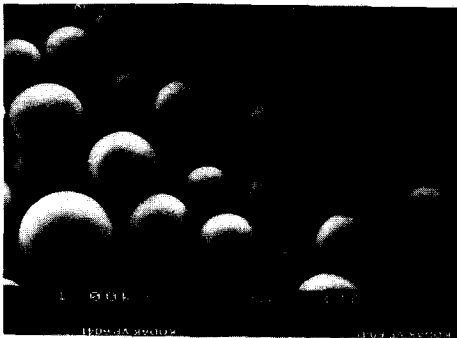
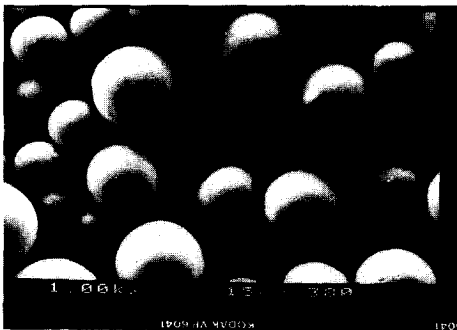


Fig. 8. TGA curves of phenolic microsphere.



(a)



(b)

1μm

Fig. 9. Scanning electron microscopy views of phenolic and carbonic microsphere ; (a) phenolic microsphere and (b) carbonic microsphere.

알데히드가 가수분해되어 methylene glycol형태로 되는데 시간이 걸리기 때문에 사료된다. 그리고

포름알데히드를 사용하여 합성한 미세 구형 페놀수지 경우에는 반응시간 1시간 후의 페놀수지의 겔 시간(gel time)이 150°C에서 130초인데 비해 파라포름알데히드를 사용한 경우에는 100초였다. 이것으로 보아 파라포름알데히드가 포름알데히드보다 반응성이 높다는 사실을 알 수 있었다.

Phenolic resin 입자의 탄화. 일반적으로 페놀수지가 탄소나 탄소 발포체를 만드는 전구체(precursor)로 사용될 수 있다는 사실²¹은 잘 알려져 있다. 따라서 미세 구형 탄소입자를 제조하기 위하여 400mesh sieve를 통과한 페놀수지를 질소기류하에서 서서히 탄화시켰다. 즉, 100°C/hour로 1000°C까지 올린 후 12시간동안 미세 구형 페놀수지를 탄화시켰으며 합성된 미세 구형 탄소입자의 무게는 원래의 미세 구형 페놀수지의 약 57%였지만 형태상의 변화는 거의 없었다.

Fig. 8은 질소와 공기 기류하에서의 미세 구형 페놀수지의 열적 특성을 나타내는 TGA곡선으로 10°C/min의 승온 속도로 얻은 것이다. 페놀수지는 300°C 부근에서 경화중에 포획된 페놀과 포름알데히드가 방출되기 시작하며, 300°C에서 600°C부근에서는 대부분의 기체성분이 방출되며, 600°C 부근에서 이산화탄소, 메탄, 물, 벤젠, 톨루엔, 페놀, 그리고 크레졸 등이 방출된다고 보고²²되고 있지만 더욱 자세한 것은 열분해-기체 크로마토그래피(pyrolysis-gas chromatography)로 현재 연구중에 있다.

미세 구형 페놀수지와 미세 구형 탄소입자의 주사 전자 현미경 사진이 Fig. 9에 나타나 있다. 즉, Fig. 9(a)와 Fig. 9(b)를 비교하면, 탄화 전후의 외형상 부피의 변화나 형태의 파괴 등을 전혀 관찰할 수가 없었다. 따라서, 본 방법은 완전히 독립적인 미세 구형 탄소입자를 제조하는 새로운 방법을 알 수 있었다. 미세 구형 탄소입자는 본질적으로 유리상의 탄소이므로 비중이 낮고 순도가 좋으며 경도나 강도, 내마모성이 우수하며 내약품성과 전기적 특성이 어느 정도 우수할 것으로 예상되며 수지와와의 분산성이 좋아 다른 고분자에 대량 배합

이 가능할 것으로 사료된다. 끝으로, 합성된 미세 구형 탄소입자의 평균 직경은 $4\sim 5\mu\text{m}$ 이며 밀도는 $0.6\sim 0.8\text{g/cc}$ 였다.

결 론

미세 구형 페놀수지를 합성하기 위하여 포름알데히드와 페놀의 분산중합으로 여러가지의 촉매와 분산제 그리고 포름알데히드/페놀의 몰비에 대하여 실험을 하였다. 이때의 최적조건으로는 촉매로 HMTA를, 분산제로 아라비아 검을 사용하였을 경우이며, 포름알데히드의 양이 증가함에 따라서 미세 구형 페놀수지와 반응속도가 증가함을 관찰하였다. 이와 같이 합성된 페놀수지를 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과 미세한 구형으로 페놀수지가 합성되었음을 관찰하였다. 또한 합성한 미세 구형 페놀수지를 공기와 질소가류하에서 열분해 시키면 공기중에서는 700°C 이상에서 완전한 분해가 일어났으며, 질소중에서는 1000°C 까지 50%의 중량감소를 나타내어 내열성이 강한 중합체임을 확인할 수 있었다. 그리고 미세 구형 탄소입자를 제조하기 위하여 미세 구형 페놀수지를 질소가류하에서 탄화시킨 결과 입자의 형태 변화없이 미세 구형 탄소입자를 제조할 수가 있었다.

참 고 문 헌

1. A. Knop and L. A. Pilato, "Phenolic Resins", Springer-Verlag, Berlin, 1986.
2. G. L. Brode, "Phenolic Resins", in Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer Ed., vol. 17, John Wiley, N. Y., 1982.
3. P. W. Kopf, "Phenolic Resin", in Encyclopedia

- of Polymer Science and Engineering, Eds. by Mark, Bikales, Overberger, and Menges, vol. 11, John Wiley, N. Y., 1988.
4. G. Casiraghi, G. Casnati, M. Cornia, G. Sartori, and F. Bigi, *Makromol. Chem.*, **182**, 2973 (1981).
5. E. Dradi, G. Casiraghi, G. Sartoni, and G. Casnati, *Macromolecules*, **11**, 1295 (1978).
6. E. P. Chang, R. O. Kirsten, H. J. Harrington, and G. L. Slagowski, *J. App. Polym. Sci.*, **27**, 4759 (1982).
7. G. L. Brode, S. W. Chow, and M. Michno, *ACS Polymer Preprints*, **24**(2), 192 (1983).
8. L. J. Broutman, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 776 (1983).
9. G. Willson, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 1004 (1983).
10. R. E. Sparks, "Carbonless Copy Paper", in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Techn., vol. 15, 470 (1981).
11. J. R. Wiley, *I&EC Process Design and Development*, **17**, 67 (1978).
12. M. Jayabalan and T. Balakrisnan, *Angew. Makromol. Chem.*, **118**, 65 (1983).
13. Monsanto Company, U. S. Patents 3,862,060 (1975).
14. Borden, U. S. Patents 4,424,300 (1983).
15. Union Carbide Corporation, U. S. Patents 4,026,848 (1977).
16. Union Carbide Corporation, U. S. Patents 4,039,525 (1977).
17. S. A. Sojka, R. A. Wolfe, and G. D. Guenther, *Macromolecules*, **14**, 1539 (1981).
18. M. Gordon, *Macromolecules*, **17**, 514 (1984).
19. K. C. Eapen and L. M. Yeddanapalli, *Makromol. Chem.*, **119**, 4 (1968).
20. P. W. Korf and E. R. Wagner, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **11**, 939 (1973).
21. E. Fitzer, *Pure & Appl. Chem.*, **52**, 1865 (1980).
22. A. Bachman and K. Muller, *Plaste U. Kautschuk*, **24**, 158 (1977).