

## 레졸형 구형 페놀입자의 합성에서 반응물의 조성이 입자 형성에 미치는 영향

한동석 · 김홍경<sup>†</sup>

한국교통대학교 나노고분자공학과  
380-702 충북 충주시 대학로 72  
(2013년 10월 10일 접수, 2013년 12월 7일 수정본 접수, 2013년 12월 12일 채택)

### The Effect of Reactant Composition on the Synthesis of Resole-Type Phenolic Bead

Dongseok Hahn and Hongkyeong Kim<sup>†</sup>

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

(Received 10 October 2013; Received in revised form 7 December 2013; accepted 12 December 2013)

#### 요 약

페놀-포름알데히드를 이용하여 레졸형 구형 페놀수지 입자를 합성함에 있어 반응물의 조성이 입도분포, 수율 및 밀도에 미치는 영향을 확인하였다. 분산매의 양을 감소시킴에 따라 현탁액의 점도가 증가하며 이로 인해 입도분포의 변화 및 응집 현상의 원인이 됨을 확인하였고, 안정제의 양을 증가시킴에 따라 현탁액의 표면적을 증가시키기 위해 평균입도가 감소하는 것을 확인하였다. 적정량 이상의 경화제의 사용은 입도분포 및 수율에는 영향을 미치지 않으나 형성된 입자 내부의 격렬한 경화반응으로 인해 발생하는 물분자의 탈출이 원활하지 않게 되어 밀도가 감소하는 것을 SEM 사진을 통해 확인하였다.

**Abstract** – The effects of reactant composition on the particle size distribution, synthetic yield, and density of phenol-formaldehyde bead were examined in the synthesis of resole-type phenolic resin. Decrease of the content of DI water as dispersion media can increase the viscosity of suspension, which may cause the difference of particle size distribution and aggregation. The average particle size of synthesized beads was also decreased with the increasing content of stabilizer which can affect the interfacial area. The amount of crosslinking agent showed no effect on the size distribution and synthetic yield, but it made a decrease in the density of synthesized bead due to the macropore in the bead.

Key words: Phenolic Bead, Stabilizer, Crosslinking Agent, Size Distribution

#### 1. 서 론

페놀-포름알데히드(PF) 수지는 약 100년 전에 베이크라이트(Bakelite™)라는 상품명으로 상업화된 최초의 열경화성 고분자수지로서 지금까지 목재 접착제 또는 바인더, 각종 열경화성 부품소재 및 강화플라스틱의 매트릭스 수지로서 범용, 산업용 및 첨단 분야에서 오랫동안 다양하고 널리 사용되어 왔으며 특히 반응 메커니즘에 페놀수지와 다른 물질의 합성에 대한 치열한 연구가 진행되어 왔다[1-12].

페놀 수지는 페놀과 포름알데히드 산성 또는 알칼리성촉매를 가하여 가열하면 일련의 부가와 축합반응에 의하여 얻어진다[13-15]. 알칼리성촉매에 의해서는 부가반응이 일어나기 쉬워 열 경화가 가능한 액체 형태의 레졸이 얻어지며, 산성촉매에 의해서는 축합반응이

쉽게 일어나서 가교제에 의해 경화가 진행되는 분말 형태의 노블락이 얻어진다[16,17].

레졸은 페놀과 과량의 포름알데히드로 염기성 촉매 하에서 중합된 반응성 올리고머를 지칭하며 열만 가해 주어도 중합 반응이 진행되며 쉽게 불용불융의 겔화가 일어남으로 반응을 조절하기가 매우 어렵기 때문에 새로운 형태의 레졸을 합성하기 위한 많은 연구가 발표되고 있다. 유화제를 도입한 레졸의 유화 중합법[18], spray-dry시킨 레졸수지나[19] hydroxyalkylated gum[20]을 이용한 분산 중합법 등 여러 가지 방법이 발표되어 있지만, 생성된 레졸의 입자가 서로 완전히 독립적으로 존재하기 보다는 서로 엉기어있는 형태로 합성되는 경우가 많았다.

현탁중합의 경우 rpm, 안정제의 양 등에 따라 형성되는 입자의 입도 분포가 달라지는 것이 알려져 있으나[21] 페놀수지의 경우는 현탁중합에 의한 구형 입자의 형성에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 레졸의 현탁중합 조건을 확립하기 위하여 분산매, 안정제, 경화제 등의 조건의 변화를 통하여 독립적인 구형 페놀수지를 합성하고 이러한 조건이 입도, 수율 등에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kim0226@ut.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 2. 실험

### 2-1. Materials

구형 페놀수지의 합성을 위해 출발물질로 phenol(99%, 삼전화학)과 formaldehyde(35%, 삼전화학)를 사용하였으며, 촉매로는 triethylamine (TEA, 98%, 삼전화학)를 사용하였다. 현탁계를 형성하기 위하여 증류수(OCI)와 안정제로는 polyvinyl alcohol(Mw 15,000, Junsei)을 사용하였으며, 페놀수지의 경화제로는 hexamethylenetetramine(HMTA, 99%, 삼전화학)을 위주로 ethylene diamine(EDA, 99%, 삼전화학)를 경우에 따라 조합하여 구형 페놀수지를 제조하였다.

### 2-2. 구형 페놀수지의 합성

내부에 baffle이 부착된 1,000 ml 평면바닥 4구 플라스크를 반응기로 사용하여 교반기, 온도센서, 콘덴서, 시료 투입용 튜브를 연결하고 실리콘 항온유조에서 일정한 온도로 반응시켰다. 1단계 반응으로 페놀 모노머와 포름알데히드를 1 : 2 몰비로 혼합하여 염기성 촉매인 TEA 1.5 wt%를 이용하여 85 °C 유지 하에서 교반속도를 160 rpm으로 교반하고 4시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 경과함에 따라 초기에 투명하던 반응물이 불투명하게 변화하기 시작하여 레졸 올리고머가 형성되면서 운점(cloud point)이 나타나게 된다. 이후 수분산성 매질에 현탁 안정제를 다양한 조성으로 균일상으로 분산시킨 후 올리고머에 투입하여 30분간 안정화 과정을 진행한 뒤 다시 경화제를 투입하였다. 이때 플라스크 내부의 온도는 98 °C로 승온하여 유지시키고 약 12시간 동안 400 rpm으로 교반하여 구형 페놀수지 입자를 형성시켰다. 최종적으로 형성된 입자는 sieve를 이용하여 체거름하고 흐르는 물에 세척 후 메틸알코올을 이용하여 미반응 모노머 및 올리고머를 제거하였으며 약 24시간 자연 건조하여 구형 페놀수지 입자를 최종 수득하였다.

## 3. 결과 및 토론

본 실험에 구형 페놀수지를 제조하기 위한 공정 변수를 Table 1에 정리하였다. 일반적으로 페놀/포름알데히드로부터 페놀수지를 형성하는 반응은 Fig. 1과 같으며 이 그림에서 안정된 가교구조를 형성하기 위한 페놀/포름알데히드의 적정 비율은 1 : 1.8 정도로 알려져 있고 또한 이전의 연구로 1 : 2의 몰비로 반응시켰을 때 열안정성이 가장 뛰어난 것으로 보고한 바 있다[12]. 따라서 본 연구에서는 기본 배합비를 phenol : formaldehyde = 1 : 2로 하였으며 촉매는 TEA 1.5 wt%로 하였다.

또한 첨가되는 증류수의 양을 300 ml, 안정제인 PVA를 1.5 wt%, 경화제로는 HMTA 4.0wt%를 기본으로 하여, A series는 그 중 안정제 양의 변화를, B series는 첨가되는 증류수의 양의 변화를, C series는 기본 경화제인 HMTA의 첨가량 변화를 주로 살펴보았으며, D series는 경화제를 HMTA 단독이 아닌 HMTA와 EDA의 혼합경화제로 사용하였을 경우 그 조성에 따른 변화를 살펴보았다. 이상의 반응 조건들을 Table 1에 정리하여 나타내었다. 기본 조건에서 합성된 페놀비드의 형태는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 거의 완벽한 구형을 지니고 있으며, 파단면을 보면 작은 기공들이 분포하는데 이 기공의 존재로 밀도가 일반적인 페놀수지보다 다소 낮다.

Fig. 3은 Table 1의 각 series에 대한 합성 결과로, Fig. 3(a)는 현탁계의 증류수의 양을 변화시킨 것으로 각각 150, 210, 255, 및 300 ml

Table 1. Table of synthetic conditions of spherical phenolic beads in this study

Sample number	Water Content (ml)	Stabilizer (PVA 1.5 k) wt%	Crosslink agent	
			species	wt%
A1	300	0.75	HMTA	4.0
A2	300	1.5	HMTA	4.0
A3	300	3.0	HMTA	4.0
A4	300	4.5	HMTA	4.0
B1	150	1.5	HMTA	4.0
B2	210	1.5	HMTA	4.0
B3	255	1.5	HMTA	4.0
C1	300	1.5	HMTA	2.0
C2	300	1.5	HMTA	8.0
C3	300	1.5	HMTA	12.0
D1	300	1.5	EDA/HMTA 5/5	4.0
D2	300	1.5	EDA/HMTA 3/7	4.0
D3	300	1.5	EDA/HMTA 1/9	4.0

\*P/F ratio = 1:2, Catalyst content = 1.5 wt%

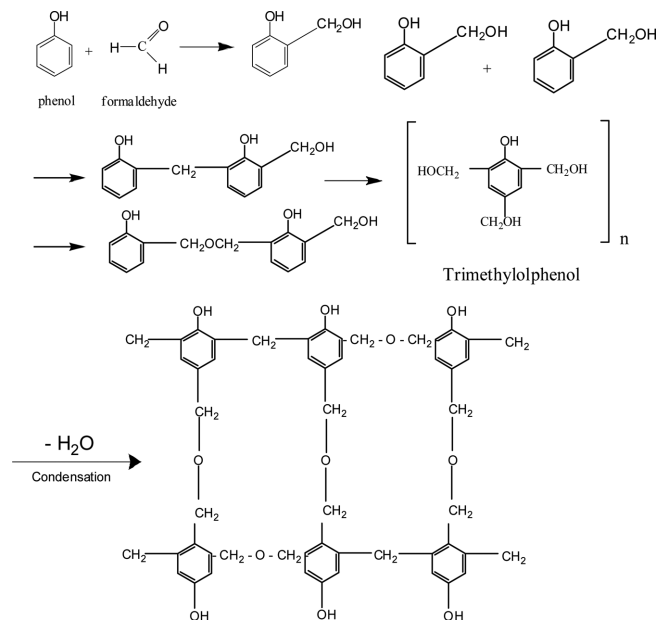


Fig. 1. Synthesis of resol-type phenolic resin.

의 증류수를 분산매로 사용했을 때 합성된 bead의 입도분포곡선이 다. Fig. 3(b)는 안정제의 양을 변화시켜 합성한 bead의 입도분포 곡선으로 그림에서 안정제의 양은 1.5 wt%를 기준으로 그 양을 50~300%까지 가감하였다. Fig. 3(c)는 경화제의 양을 변화시킨 것으로 HMTA 4.0 wt%를 기준으로 하여 양을 50~300%까지 변화시킨 결과이고 Fig. 3(d)는 경화제의 양은 4.0wt%로 고정하고 경화제의 종류를 HMTA 단독이 아닌 HMTA와 EDA의 혼합물로 사용한 것으로 그 조성에 따라 얻어진 bead의 입도분포 변화이다. 각각의 조건에 따라 합성된 구형 페놀수지의 수율 및 밀도를 Fig. 4에 나타내었다.

합성 과정에서 사용된 분산매 중에는 반응 완료 이후에도 미반응 단량체로 페놀이나 포름알데히드와 같은 독성물질이 포함되어 있으며, 따라서 합성 이후 분산매의 처리 비용을 줄이기 위해서는 분산매의 양을 최소화해야 한다. Fig. 3(a)에서 분산매인 증류수의 사용량을 감소시킴에 따라 평균 입도는 점차 증가하며, 입도 분포도 점차 넓어지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 4(a)에서 보는 바와

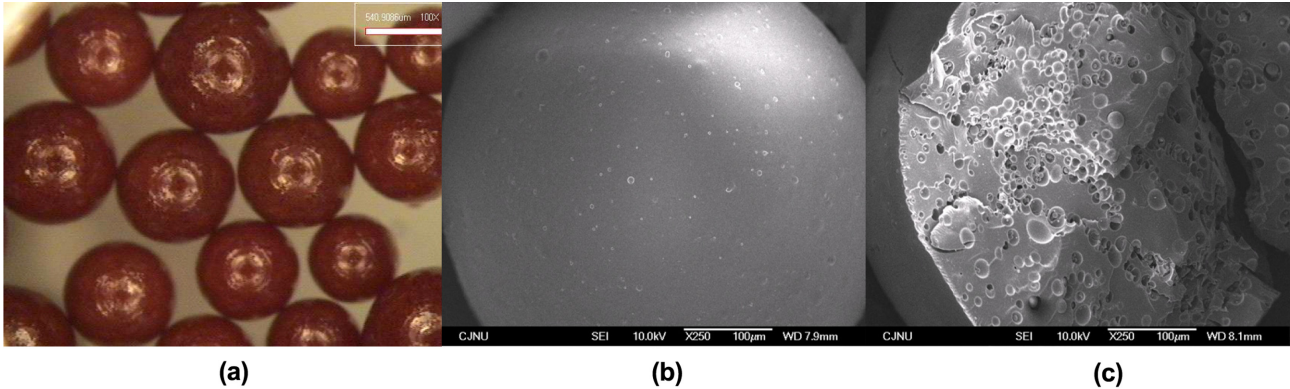


Fig. 2. Images of phenolic resin synthesized with a basic condition of P/F=1/2, water 300 ml, stabilizer 1.5 wt%, and HMTA 4.0 wt% (A2); (a) optical microscopy, (b) SEM (surface), and (c) SEM (fractured).

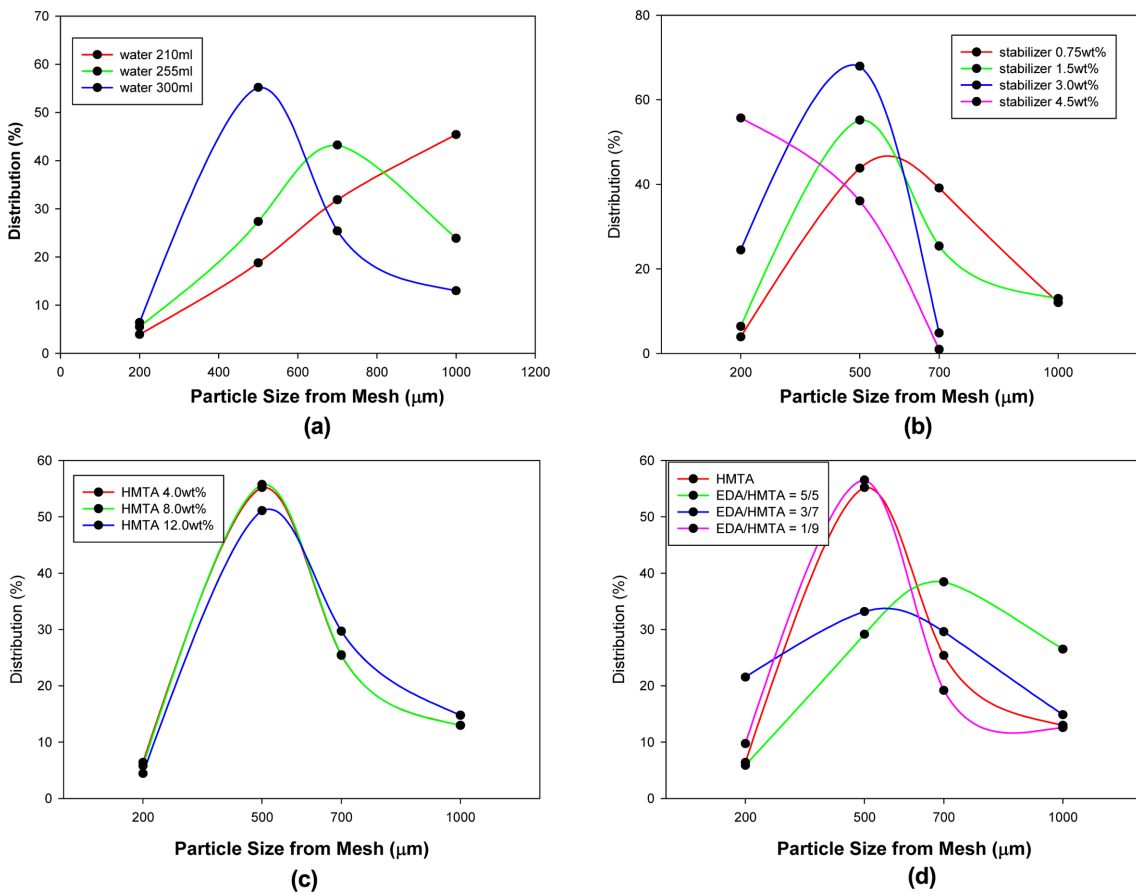


Fig. 3. Particle size distributions of the synthesized phenolic beads according to the DI water content (a), stabilizer content (b), crosslink agent content (c), and the composition of mixed crosslink agent (d).

같이 증류수의 사용량이 210 ml 이하가 되면 응집현상이 발생하게 되며 수율이 급격히 감소하였고, 증류수 사용량을 150 ml까지 감소 시킨 경우는 거의 대부분의 탄소입자가 응집 또는 클러스터의 형태로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 분산매의 양이 적어짐에 따라 점도가 상승하게 되고 이에 따라 입자의 충돌 횟수가 크게 증가하여 응집되는 경우가 발생한 영향인 것으로 판단된다. 형성된 입자의 형태는 응집현상으로 인해 Fig. 5(b)의 하단에서 보는 바와 같이 팽공모양을 지니는 것들이 관찰되며 분산매의 양이 더욱 감소하면 응집 또는 클러스터링의 영향으로 bead를 얻을 수 없었다. 입자

표면(Fig. 5(a))은 기준 조건으로 합성된 Fig. 2의 결과와 큰 차이가 없으나 내부 구조(Fig. 5(c))는 커다란 기공이 다량 존재하며, 이것이 Fig. 4(a)의 밀도가 감소하는 원인이 된다.

일반적으로 현탁중합에서 평균 입도 및 그 분포는 안정제의 종류 및 함량에 따라 영향을 받는다는 것이 잘 알려져 있다[21]. 현탁계에서 안정제는 용매와 현탁입자 사이의 계면에 존재하는데 안정제의 계면장력 및 양에 따라 현탁 입자의 표면적이 결정되기 때문이다 [21]. Fig. 3(b)에서 안정제의 양이 증가함에 따라 평균 입도가 감소하는 것은 이러한 사실을 잘 증명해 준다. 또한 Fig 4(b)를 보면 이

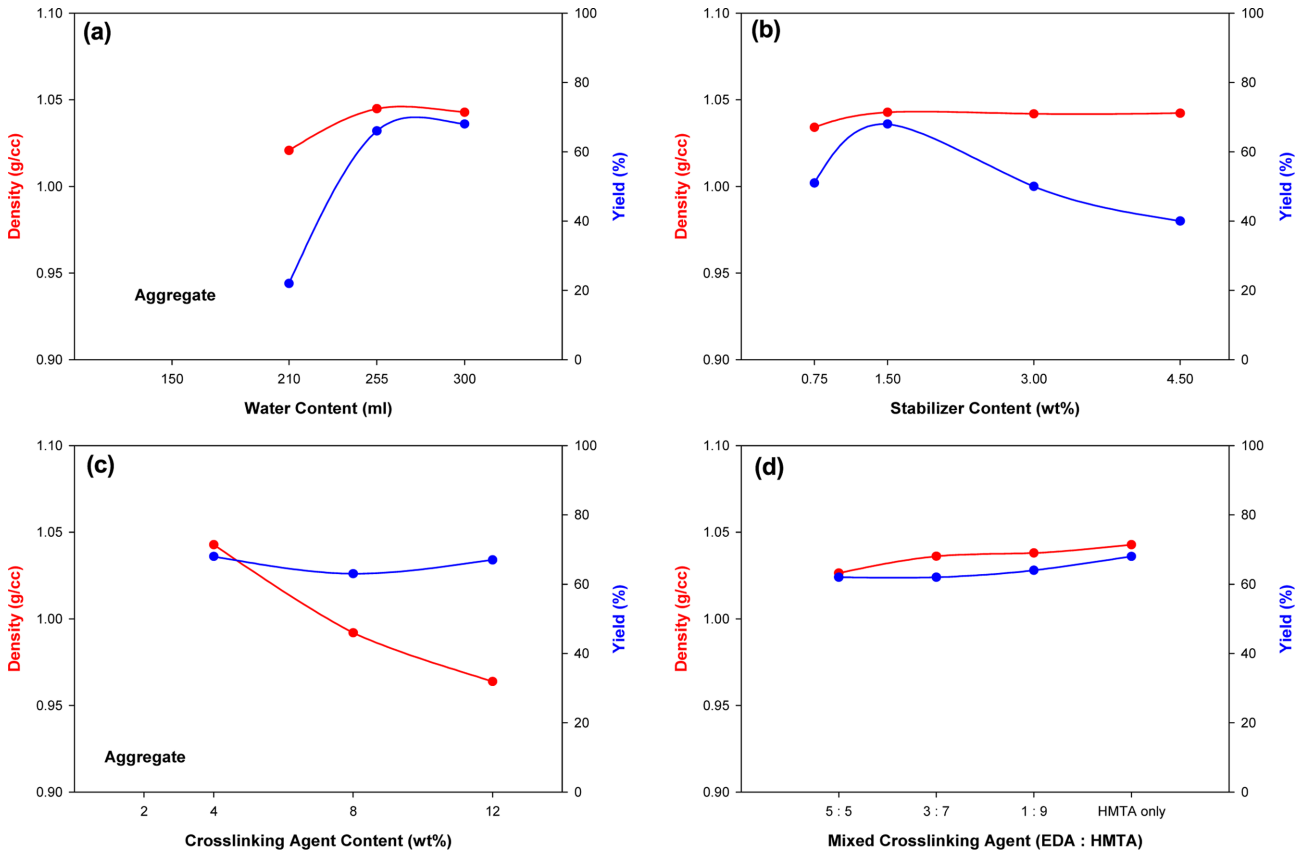


Fig. 4. Synthetic yield and density of phenolic beads according to the DI water content (a), stabilizer content (b), crosslink agent content (c), and the composition of mixed crosslink agent (d).

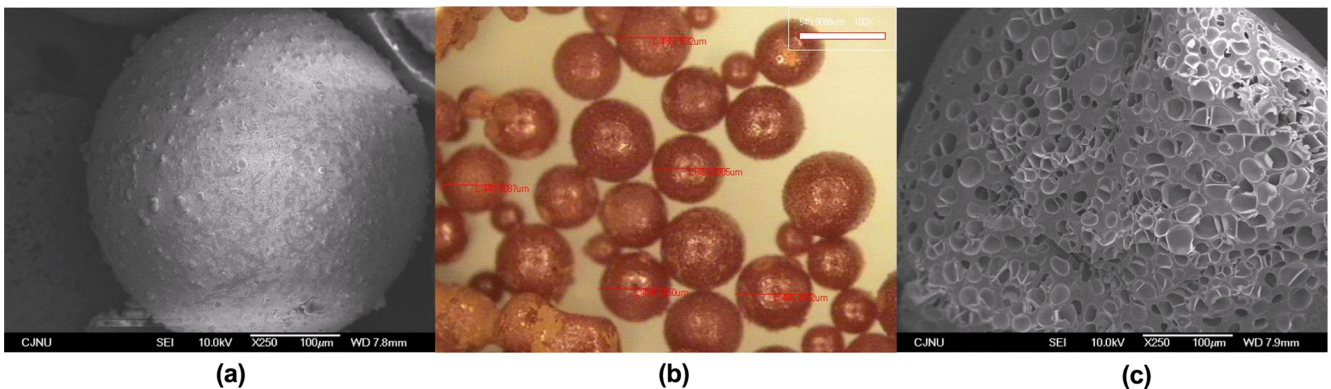


Fig. 5. Images of phenolic resin synthesized with 210 ml water as dispersion media (B2); (a) optical microscopy, (b) SEM (surface), and (c) SEM (fractured).

러한 안정제의 효과는 입자의 밀도 및 수율에는 거의 영향을 주지 않음을 살펴볼 수 있고, 이는 입자 내부 구조가 거의 차이가 없음을 반증한다.

구형 페놀수지의 합성에 경화제가 미치는 영향을 살펴보기 위하여 경화제의 투입량을 2~12 wt%(기준 사용량 대비 50~300%)까지 변화시켜보았다. Fig. 3(c) 및 Fig. 4(c)는 경화제의 투입량에 따른 평균입도 및 입도 분포, 그리고 밀도 및 수율을 나타낸 곡선으로, 경화제를 4 wt% 이상 사용한 경우는 경화제의 사용량과 입도분포 및 수율이 무관함을 알 수 있었으나, 경화제의 투입량이 늘어남에 따라 밀도는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 Fig. 6의 입자 파단면에 대한 사진으로 확인할 수 있는데, 기준 조건에서 합성한 입자의

파단면(Fig. 2(c))에 비해 기공이 다량 존재하는 것을 볼 수 있으며, 이 기공은 입자 형성 이후 과도한 가교제의 투입으로 인해 경화반응이 격렬해 지면서 발생한 물분자가 충분히 빠져나오지 못한 것으로 판단된다. 다만 경화제의 투입량이 매우 적은 경우(2 wt%)에는 주어진 반응시간에서 충분한 가교가 일어나지 않아 합성된 구형 페놀입자가 세척 및 건조과정에서 거의 대부분 응집이 발생하여 입도분포 및 수율 등을 측정하는 것이 불가능하였다.

Fig. 3(d) 및 Fig. 4(d)에서는 경화제로 1차아민인 에틸렌디아민(EDA)와 3차 아민인 HMTA를 혼합하여 사용하고 그 영향을 살펴보았다. 이는 페놀의 경화반응에서 HMTA가 단순한 촉매 역할을 수행하는 것이 아니라 그 구조가 깨지면서 페놀 구조 사이에 브릿지를

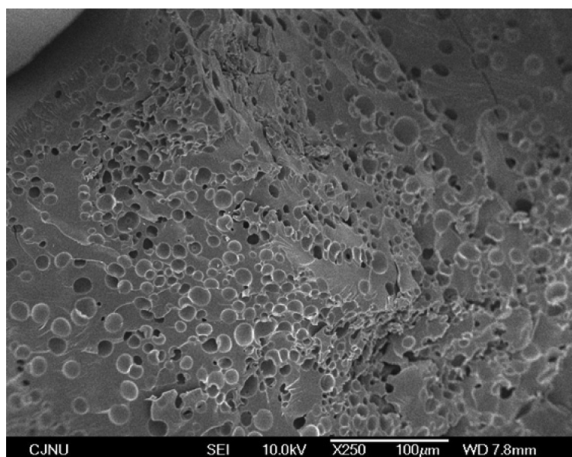


Fig. 6. Fractured SEM image of phenolic bead with 8 wt% HMTA as crosslinking agent (C2).

형성하게 되는데, 그 구조가 분해되어 브릿지를 형성하는 HMTA의 부분과 유사하지만 3차아민에 비해 반응성이 훨씬 큰 EDA를 사용할 경우 경화반응을 훨씬 더 촉진할 수 있을 것으로 판단되기 때문이다. HMTA/EDA의 비율과 무관하게 수율 및 밀도는 거의 변화가 없었지만 평균 입도 및 그 분포는 큰 차이를 나타냄을 확인하였다. 이는 HMTA가 분해되어 나타나는 브릿지 구조와 EDA의 구조가 유사하여 밀도 변화가 거의 없는 것으로 해석되어지나 다만 그 반응성 차이에 의해 순수 HMTA 및 HMTA/EDA 9/1의 경우에 비해 7/3 및 5/5의 경우는 반응 속도가 다양하게 변화하므로 입도 분포가 급격히 넓어지는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

페놀 포르말데히드를 이용하여 구형 페놀수지를 합성한 결과 반응물의 조성에 따라 구형수지의 입도 및 성상에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 분산매인 증류수는 현탁계의 점도에 영향을 미쳐, 증류수의 사용량이 감소함에 따라 응집현상으로 인해 입도 분포는 넓어지며, 또한 입자 내부의 기공이 증가함에 따라 밀도가 급격히 감소되는 것을 확인하였다. 계면에 작용하는 안정제의 사용량이 증가함에 따라 현탁입자의 표면적을 넓게 하여 평균입도는 감소하지만 수율 및 밀도 등의 변화는 없는 것을 확인하였다. 한편 경화제의 양은 일정 수준 이상이면 입도분포 및 수율에는 영향을 미치지 않으나 밀도가 감소하는 것을 확인하였고, 이를 SEM 사진을 통해 확인하였다. 반면에 경화제의 양이 충분치 않으면 합성과정에서 생성된 입자들이 충분한 경화가 진행되지 않음에 따라 세척 및 건조과정에서 응집이 발생하였다.

#### 감 사

이 논문은 2011년도 한국교통대학교의 해외파견연구교수지원금을 받아 수행한 연구입니다.

#### References

1. Knop, A. and Pilato, L. A., Phenolic Resins, Springer-Verlag,

Berlin(1986).  
 2. Weyl, H., Ed. Handbuch der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe. 4th de., vols. 14/1 and 14/2 Thieme: Stuttgart(1961).  
 3. Nylen, P. and Sunderland, E., Modern Surface Coatings, Wiley, London(1965).  
 4. Bechmann, A. and Miiler, K., Phenoplaste VEB, Verlag, Leipzig (1973).  
 5. Hultzsch, K., Chemie der Phenolrarze, Springer, Berlin(1950).  
 6. Carswell, T. S., High Polymer, Vol. 3: Phenoplasts, Their Structure, Properties and Chemical Technology, Inter Science, New York (1947).  
 7. Martin, R. W., The Chemistry of Phenolic Resins: the Formation, Structure and Reactions of Phenolic Resins Related Products, Wiley, New York(1956).  
 8. Hesse, W., In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A19, VCH: Weinheim, p371(1991).  
 9. Othmer, K., ed., Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 17: Phenolic Resins, Wiley, New York(1983).  
 10. Geimer, R. L. and Christiansen, A. W., "Critical Variables in the Rapid Cure and Bonding of Phenolic Resins," *Forest Prod. J.*, **46**, 67(1996).  
 11. Strong, A. B., Plastics: Materials and Processing, 3rd Ed., Chapter 9, Prentice Hall, New Jersey(2006).  
 12. Han, D., Kim, D. and H. Kim, "Synthesis of Resol-Type Phenolic Beads via Suspension Polymerization Technique," *Korean Chem Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **51**, 279(2013).  
 13. Mark, H., Bikales, N., Overberger, C. and Menges, G., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, **11**, 45, John Wiley Sons, New York(1988).  
 14. Mark, H., Othmer, D., Overberger, C. and Seaborg, G., Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., **17**, 384, John Wiley & Sons, New York(1982).  
 15. Knop, A. and Scheib, W., Chemistry and Application of Phenolic Resin, Springer-Verlag, New York(1979).  
 16. Brode, G L., Phenolic Resins, in Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer Ed., **17**, John Wiley, New York(1982).  
 17. Kopf, P. W., Phenolic Resin, in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, ed. by Mark, Bikales, Overberger, and Menges, **11**, John Wiley, New York(1988).  
 18. 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).  
 19. Udvardy, Otto, G., Titus, Patricia, E., Navratil, and Martin, "Powdered Phenol-formaldehyde Resin," U.S. Patent No 4, 424, 300(1983).  
 20. McCarthy, Jr. and Justin N., "Aqueous Phenolic Resole Dispersion Containing Certain Hydroxyalkylated Gums as Interfacial Agents," U.S. Patent No 4, 039, 525(1977).  
 21. Palanisamy, M., Khanam, J., Nagalingam, A. and Gani N., "Experimental Design to Predict Process Variables in the Preparation of Cellulose Based Sustained Release Microspheres System Loaded with Prednisolone-cyclodextrin Complex," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 10(2011).