

熱硬化性樹脂의 加工

韓國科學技術研究所

合成樹脂研究室 金 殷 泳

1. 序 論

熱硬化性樹脂란 페놀, 요소, 멜라민樹脂 등과 같이 熱을 받으면 용융상태를 거쳐 비가역적으로 고체상태로 변하는樹脂를 말한다.

따라서 일단 성형된 熱硬化性樹脂는 熱可塑性樹脂와 같이 熱을 가하여 다시 용융상태로 만들 수 없으므로 재사용이 불가능하다.

熱硬化性樹脂群에 속하는 것으로는 페놀樹脂, 요소수지, 멜라민수지, 불포화폴리에스테르수지, 에폭시수지, 폴리우레탄수지 등이 대표적이다.

이중 페놀, 요소, 멜라민수지는 모두 포름알데히드와 反應하여 製造되는樹脂로서 製造方法, 성형방법, 용도 등이 유사하다.

페놀樹脂는 가장 오래된 플라스틱의 하나로 1920년경 工業化 되었으며, 요소수지는 1930년경, 멜라민樹脂는 1940년경에 각각 工業化 되었다. 불포화폴리에스테르, 에폭시, 폴리우레탄수지 등은 비교적 늦게 개발되었다.

다음 <表 1>은 1971년도 美國에서 생산된 주요 플라스틱의 양을 나타내고 있다. 熱硬化性樹脂의 생산량은 熱可塑性樹脂의 생산량보다 훨씬 뒤지고 있는 것을 알

<表 1> 1971年度 美國의 플라스틱 總生産量

樹 脂	生 産 量 (톤)
Phenolic	534,000
Urea & Melamine	336,000
Polyester	405,000
Epoxy	83,000
Urethane Foam	387,000
PE	3,200,000
PP	630,000
PVC	1,660,000
PS	1,920,000

수 있다.

특히 熱硬化性樹脂의 대표가 되는 페놀樹脂의 소비구조를 보면 다음 <表 2>와 같다.

<表 2> 페놀樹脂의 市場性(美國)

市 場	生 産 量 (톤)	
	1970	1971
접착제	91	86
주물판	110	107
합판	190	190
열절연기	120	135
성형분말	117	122
코팅기	310	295
	36	35
	100	97
계	1,074	1,067

즉 성형분말로 소비되는 양이 제일 많고 다음 합판 열절연, 적층판, 주물사용, 접착제 등이 뒤따른다. 특히 성형분말의 소비구조를 보면 다음 <表 3>과 같다.

<表 3> 페놀樹脂 성형분말의 美國市場(1971年度)

市 場	生 産 量 (톤)
電氣製品	37
自動車	40
전기콘트롤 및 스위치기어	84
電話	21
손잡이	25
와이어링 장치	31
기타	42
계	281

요소 및 멜라민樹脂는 일명 amino樹脂라고도 한

다. 이 樹脂의 주요 용도를 보면 <表 4>와 같이 접착제, 성형, 종이 및 섬유처리, 도료 분야이다.

특히 멜라민 성형분말은 접시와 같은 식기 製造에 대량 消費되고 있다.

<表 4> 요소 및 멜라민樹脂의 市場(1971年, 美國)

市 場	生 産 量 (톤)	1971年	1972年
접착제	43	47	
합판	100	110	
기타 판재	184	245	
성형제	113	107	
지용	55	48	
도용	59	62	
섬유용	71	60	
計	625	679	

그 이외의 불포화폴리에스터樹脂는 유리보강플라스틱을 위해서라도료용으로 많이 쓰인다. 에폭시樹脂도 도료용 및 유리보강플라스틱에 많이 쓰이고 실제로 성형용으로 쓰이는 양은 매우 적다.

폴리우레탄수지는 발포제품으로 대량 消費되고 있다. 본고에서는 페놀수지, 요소 및 멜라민수지의 製造 및 성형에 관하여 서술할 것이며 기타 熱硬化性樹脂의 加工에 관하여는 다음 기회로 미루고자 한다.

2. 성형분말의 製造

가. 페놀계 성형분말

성형분말의 일반적 製造工程은 다음 그림 1에서 보는 바와 같이 수지의 합성, 분쇄, 혼합, 물혼련, 분쇄 혼합 工程으로 나누어진다.

페놀수지는 전술한 바와 같이 포름알데히드와 페놀을 反應시켜 얻는다. 反應時 酸을 촉매로 하고 포름알데히드를 소량 사용하면 고상의 Novolake樹脂를 얻는다. 이樹脂는 熱可塑性을 가지고 있으며 포름알데히드나 hexamethylenetetramine과 같이 포름알데히드를 생성하는 물질과 加熱하면 硬化反應을 일으킨다.

성형분말을 製造하기 위해 이樹脂를 적당한 크기로 분쇄하고 혼합기에서 목분, 경화제, 윤활제, 색소 등과 혼합한다. 이 혼합기는 보통 kneader로 되어 있다. 혼합시 80-120°C 정도 加熱하는 것이 일반적이나 경

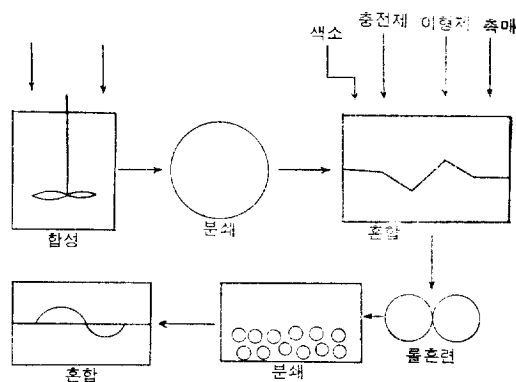


그림 1. 페놀수지성형분말의 製造工程

우에 따라서는 냉혼합도 가능하다.

加熱할 경우 경화제는 필수품 마지막 혼합단계에 투입하는 것이 좋다. 다음 이 혼합물은 加熱물 사이를 몇 번 거치면서 성형에 알맞는 상태로 된다.

즉 혼합물은 균일해지고 충전제와 수지가 잘 접착되고 수지의 부분적인 화학 반응도 일어나게 된다. 물사이를 거쳐나온 수지는 쉼트형이므로 이것을 냉각시킨 후 분쇄기에 넣고 일정한 크기로 분쇄한다.

나. 요소 및 멜라민계 성형분말

요소 및 멜라민수지는 동일한 反應기를 이용하여 製造된다. 성형용 분말제조에 적합한樹脂는 접착제나 도료용 수지와는 그 배합이나 온도, pH, 시간 등이 각기 조금씩 다르다. 쉼트상태의樹脂가 製造되면 다음 그림 2에서 보는 바와 같이 kneader로 수송된다.

여기에 α -cellulose pulp를 적당량 넣고 수지로 함침시킨 후 건조기로 옮긴다. 건조기는 쉼트다형과 수평형이 있으며 모두 연속적이다. 이 건조과정에서 대부분의 수분이 휘발되기도 하며 한편 수지도 증발을 계속한다.

건조된 케이크 등은 일차로 분쇄된 다음 불길에서 12시간쯤 미세하게 분쇄된다.

이 불길에 투입될 때 색소, 경화제, 이형제 등이 添加된다. 분쇄가 끝난 성형분말의 크기는 0.4 mm 정도 되며 比重은 0.35가 된다.

이 저비중 분말은 경우에 따라서는 성형에 직접 사용할 수 있으나 어떤 때에는 比重이 적어 금형에 분말을 채우는데 불리한 경우가 있다. 比重을 높이기 위해서 분말을 타브렛화 할 수도 있고 가열물이나 반바리 혼합工程을 사용하기도 한다. 또한 여기에 알맞게 설

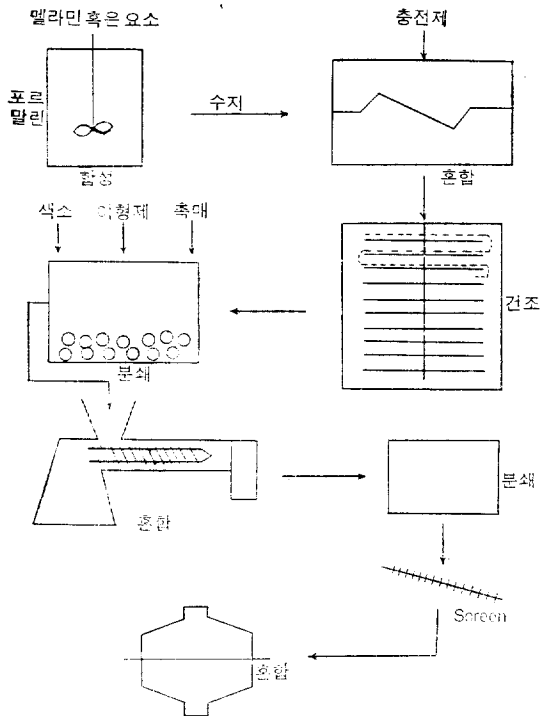


그림 2. 요소 및 멜라민樹脂 성형분말의 製造工程

계된 cockneader를 사용할 수도 있다. 이와 같은 공정을 거쳐 나오는 분말의 비중은 0.75 이고 크기는 0.4~18 mm 정도이다.

마지막 공정으로 각 배치에서 나온 분말은 서로 조금씩 성질이 다르므로 이를 대형 혼합기에서 혼합한다

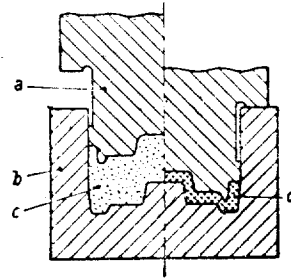
3. 성형

가. Compression 성형

일정한 양의 분말을 평량하고 다음 그림 3에서 보는 바와 같이 금형 아래 부분에 치운다. 금형은 미리 160°C로 加熱되어 있고 경우에 따라서는 이형제를 바르기도 한다. 다음 프레스를 작동시켜 금형을 닫는다. 제품의 크기나 형상에 따라 닫은 상태에서 수지를 약간 예열시키기도 한다. 약 15초 정도 예열하거나 혹은 배기를 한 후에 성형에 필요한 壓力(300Kg/cm²)을 준다. 1~3분 후에 프레스 제품을 금형으로부터 꺼낸다.

곧 꺼낸 제품의 溫度는 160°C 정도이므로 힘을 받아 變形되지 않도록 주의하여야 한다.

이와 같은 공정이 끝나면 금형을 壓縮공기로 깨끗이 하고 다음 분말을 채운다.



왼 쪽 : 성형전
a: 금형 윗부분
c: 충전공간
오른쪽 : 성형후
b: 금형 아랫부분
d: 제품공간

그림 3. Compression 성형 공정

가공온도는 성형분말의 종류와 제품의 크기 및 모양에 따라 다르나 평균적으로 다음과 같다.

요소樹脂	140~150°C
멜라민樹脂	140~165°C
페놀樹脂	145~180°C

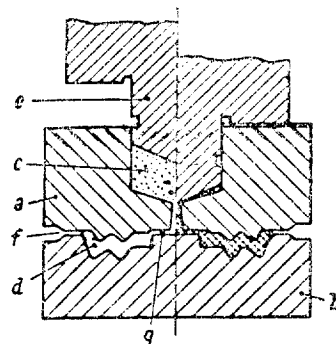
요소수지는 온도차에 대해 비교적 예민한 편이나 멜라민樹脂와 특히 페놀樹脂는 예민하지 않다.

加工壓力은 성형분말의 流動性和 제품의 모양에 따라 달라진다. 일반적으로 150~1,000 Kg/cm²를 계산하면 된다. 장섬유가 혼합된 분말이나 좁고 수직인 벽을 가진 제품일 경우 더 큰 壓力이 소요된다. 프레스시간은 보통 시험을 통하여 결정된다.

평균적으로 제품의 mm 벽두께에 따라 약 30~45초를 계산하면 된다.

나. Transfer 성형

Transfer 성형에 사용되는 장치는 다음 그림 4에서



왼 쪽 : 성형전
a: 금형 윗부분
c: Transfer chamber
e: 플런저
오른쪽 : 성형후
b: 금형 아랫부분
d: 금형공간
f: 배기
g: 스프루

그림 4. Transfer 성형

보는 바와 같이 금형 밑부분 및 윗부분, 플런저부분으로 나누어 진다.

Transfer 성형의 작업과정을 살펴보면 다음과 같다.

먼저 타브렛 형태로 된 樹脂를 일정량 달아 이것을 고주파가열기로 예열한다.

예열시간은 대개 1분 미만이며 여기서 프레스재료는 120°C 정도로 加熱된다.

예열된 타브렛을 transfer chamber에 넣고 플런저를 하강시킨다. 어느 정도 壓力에 도달되면 스프루를 통해 樹脂가 사출되기 시작하며 단형진 금형을 채우게 된다.

Transfer 성형에 있어 사출시간은 매우 중요하다. 사출시간이 길면 樹脂가 예열되어 일부 경화된 염려가 있고 사출시간이 너무 빠르면 樹脂가 과열되고 배기시간이 충분치 못하여 製品의 표면이 불량하여 진다.

사출壓力의 크기는 성형재료의 流動性, 금형, 노즐의 위치 및 크기 등에 따라 크게 변한다. 일반적으로 1,000~2,000Kg/cm²이 되나 고주파예열기를 사용할 때는 500~1,000Kg/cm²로 감소된다.

Transfer 성형은 compression 성형보다 시설비가 많이 드나 여러가지 장점이 있다.

성형재료가 액상으로 금형에 주입되므로 두께가 매우 얇은 제품이나 작고 정밀을 요하는 製品성형에 알맞다. 또한 금속 삽입성형에도 적합하고 성형할 때 금형은 완전히 단형 있으므로 flash가 없다. 그리고 transfer chamber에서 좁은 노즐을 통해 액상으로 사출되므로 재료가 균일하게 加熱되고 배기도 용이하여 製品의 전기적 성질도 향상된다.

다. 부대장치

(1) 타브렛장치

성형분말을 타브렛화하면 여러가지 장점이 있다.

프레스加工을 편리할 수 있고 공기도 적게 혼입되며 고주파 가열기로 균일하게 예열시키는 데도 편리하다. 타브렛기계의 構造는 비교적 간단하여 여러 기계공장에서 쉽게 製造될 수 있다.

다음 그림 5에는 타브렛기계의 작업공정을 참고로 나타내었다.

(2) 고주파 예열기

프레스재료를 프레스 밖에서 예열시키는 것은 공업적으로 큰 장점을 가지고 있다. 즉 20°C의 성형材料를 160°C 되는 금형에 넣어 140°C 정도로 加熱하여야 한다. 모든 플라스틱 성형材料는 열전도도가 적기 때문에 이 온도에 도달하자면 일정한 시간이 걸린다. 따라서 성형재료를 약 120°C로 예열하고 금형에 넣으면

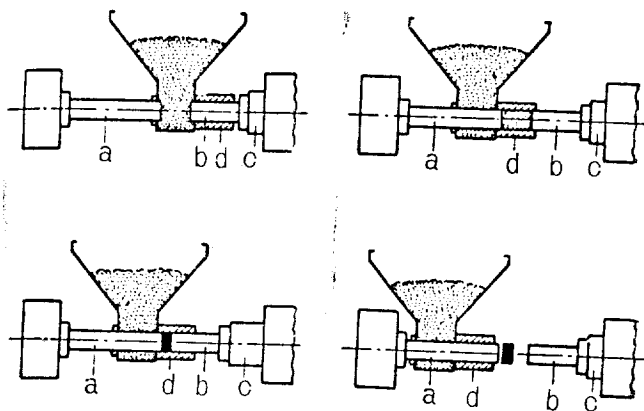


그림 5. 성형분말의 타브렛 공정

流動性이 곧 생기고 작업시간도 단축된다. 최근 고주파 예열기가 이 목적으로 많이 이용되고 있다.

대부분 큰 공장은 프레스 옆에 고주파예열기가 한대씩 있을 정도이다. 고주파 예열기의 장점은 짧은 시간 내에 성형재료가 높은 온도로 균일하게 예열되는 것이다.

고주파 예열기를 사용하여 얻을 수 있는 결과를 종합하면 다음과 같다.

- 두꺼운 製品이 성형할 경우 균일하게 경화되므로 표면이 우수하여 진다.
- 복잡한 성형 즉 금속 삽입성형 등도 용이하다.
- 용량이 적은 프레스로 큰 製品성형이 가능하나 즉 예열시 성형압력은 약 60%로 감소된다.
- 성형시간의 단축으로 製品의 값이 싸진다.

라. 製品設計을 위한 지침

아래 사항은 오랜 경험 끝에 정리된 지침으로서 꼭 지켜야 될 사항들이다.

- (1) 균일한 두께를 유지할 것.

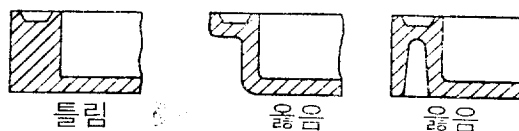


그림 6. 벽두께의 설정

두께가 틀리면 경화시간이 틀리므로 材料内部에 스프레스가 생기거나 귀열이 생긴다(그림 6).

- (2) 날카로운 구석을 피할 것.

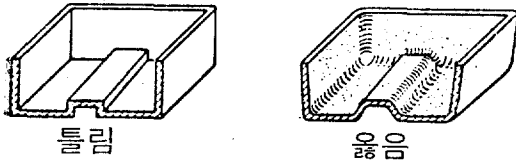


그림 7. 끝이 날카롭고 둥근 製品

둥글게 하므로써 樹脂가 잘 흐르고 충전제와 樹脂가 분리될 가능성이 적어진다. 날카로울 경우 표면열폭도 생기며 製品을 금형에서 떼어낼 때 파손되기 쉽다(그림 7).

(3) 프레스 方向과 경사가 지도록 할 것.

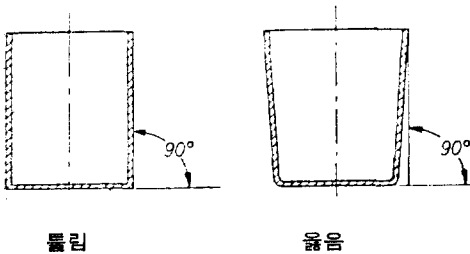


그림 8. 성형품의 경사

성형품 제거시 파손되기 쉽기 때문이며 一般的으로 경사는 1:100이 좋다(그림 8)

(4) 면적이 넓으면 보강할 것

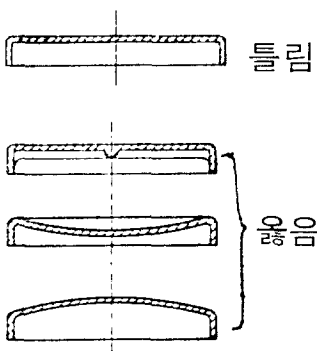


그림 9. 받침면적의 보강

파손되기 쉽기 때문에 리브와 같은 보강을 하거나 둥글게 하여 보강하는 것이 좋다.

(5) 끝을 두껍게 하거나 날카롭게 하지 말것

경화시간이 다르므로 두껍게 하지 않는 것이 좋다.

두껍게 할 경우는 벽두께의 20%를 넘지 말아야 한다.

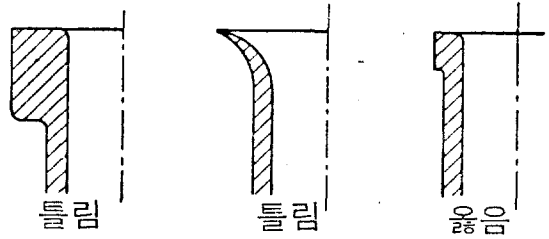


그림 10. 製品의 끝부분 設計

날카로운 끝은 파손될 염려가 많다(그림 10).

(6) Undercut을 피할 것

금형으로부터 製品을 제거하기 힘들다.

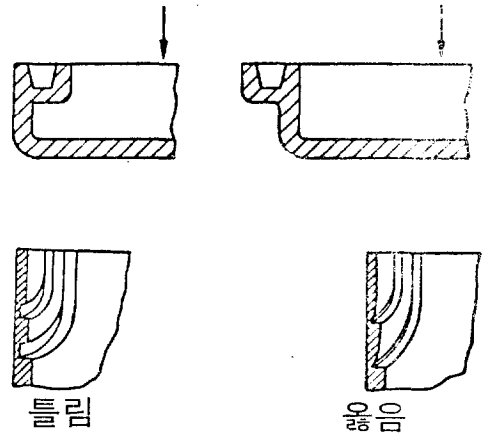


그림 11. 製品設計時 undercut 問題

금형을 잘 設計하면 undercut을 피하지 않아도 되나 비용이 많이 든다(그림 11).

(7) 받침부분을 잘 設計할 것

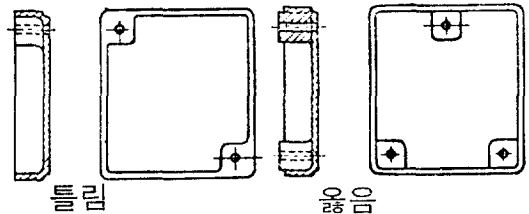


그림 12. 받침부분의 設計

넓은 받침은 수평이 되기 힘들기 때문에 3군데 받치는 곳을 만드는 것이 좋다.

(8) 고정시키는 곳을 튼튼히 할 것

고정나사를 조일때 생기는 stress에 견딜 수 있게 設

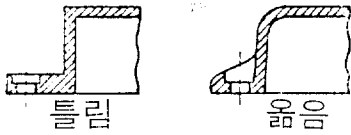


그림 13. 고정부분의 設計

計하는 것이 좋다(그림 13).

(9) 성형구멍(그림 14)

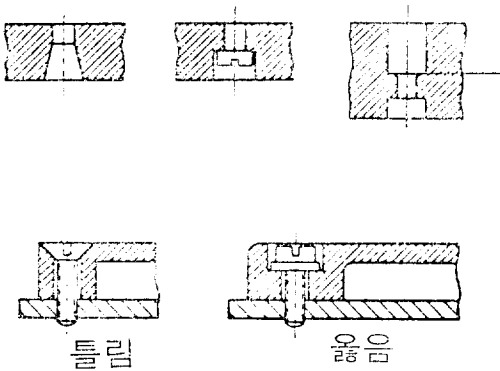


그림 14. 구멍의 성형

(10) 구멍을 끝에 가까이 하지 말 것.
기계적인 강도가 저하되기 때문에 끝 가까이 하지 않는 것이 좋다(그림 15).

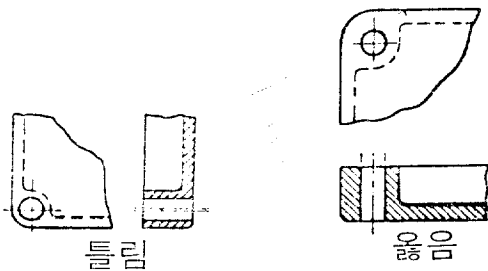


그림 15. 구멍의 위치

(11) 여러번 使用할 나사를 직접 만들지 말 것
자주 使用할 경우 금속 나트를 넣고 성형하는 것이
좋다(그림 16).

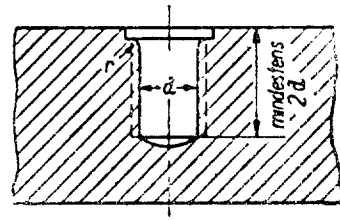


그림 16. 나사 부분의 設計

(12) 절단될 부분에는 적당한 홈을 주어 성형할 것
두께가 너무 크면 절단시 다른 곳이 파괴될 염려가
있다.



그림 17. 절단될 부분의 設計

(13) Undercut 손잡이는 피할 것
Undercut 될 부분이 있어 금형이 복잡해진다.

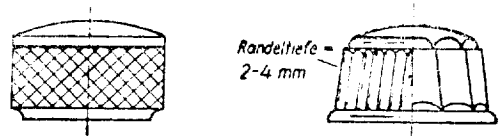


그림 18. 손잡이 設計

(14) 금속삽입성형시 樹脂로 충분히 에워쌀 것
파손되기 쉽기 때문이다(그림 19).

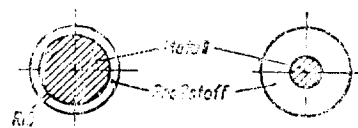


그림 19. 금속 삽입성형

(15) 분리된 금형에선 Flash 를 주의할 것(그림 20).

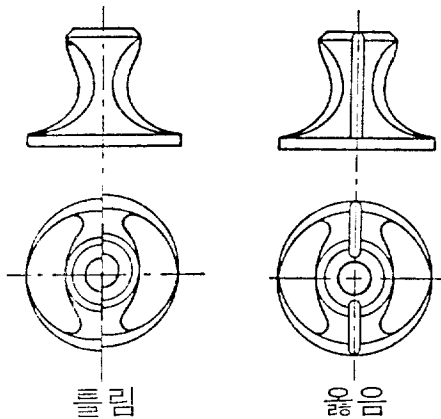


그림 20. 분리된 금형

4. 적층판 製造

적층판이란 종이와 같은 기재에 수지를 함침시키고 함침기재를 여러겹 포개 놓은 후 加熱 加壓하여 얻는 판상재료를 말한다.

기재로서는 보통 종이, 직포, 유리섬유직포 등이 많이 쓰이고 樹脂로는 페놀樹脂, 멜라민樹脂, 폴리에스터, 에폭시樹脂 등이 많이 쓰인다. 특히 종이-페놀계 수지는 전기절연재료로 널리 이용되고 있으며 멜라민樹脂와 같이 화장판製造에도 상당량 이용되고 있다.

그리고 유리섬유-에폭시樹脂는 電子工業에 部品으로 많이 이용된다. 본고에서는 종이-페놀계수지 적층판製造에 관한 것만을 取扱하여 說明하고자 한다.

가. 페놀樹脂의 製造

성형분말제조에 쓰이는 페놀樹脂와는 달리 알칼리 촉매를 使用하고 포르말린을 과잉으로 넣어 유용성 Resole 형 페놀樹脂를 얻는다. 특히 절연성이 우수하고 기계적 加工性이 우수한 적층판을 얻기 위해서는 페놀 대신 알킬페놀을 使用하기도 하며 전성유로 변성하기도 한다.

나. 함침 및 건조

樹脂에 알코올, 톨루엔 등의 용제를 적당히 배합하여 함침용樹脂를 만든 다음, 종이를 연속적으로 통과

시켜 樹脂를 함침시킨다.

수지 함침율은 최종제품의 使用目的에 따라 다르나 보통 30~70% 정도이고 최종제품의 전기절연성, 기계적 강도 등에 큰 영향을 주므로 균일하게 함침되도록 주의하여야 한다. 함침공정이 끝나면 곧 기재는 건조기에 들어가게 되는데 이 두 공정은 보통 하나의 연속적인 작업으로 되어 있다. 함침된 樹脂는 건조과정에서 갖고 있는 용제를 휘발시킬 뿐 아니라 자신도 A단계에서 B 단계로 경화반응을 일으킨다.

건조기의 열원으로는 보통 열풍이 많이 쓰이고 온도는 120~140°C 이다. 그리고 기재 진행속도는 樹脂의 경화속도, 함침량에 따라 다르나 보통 2~10 m/min 이다.

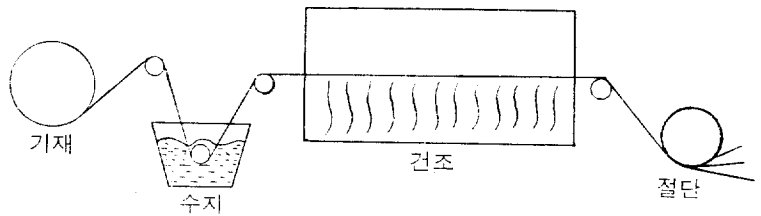


그림 21. 적층판 제조를 위한 함침 및 건조공정

다. 성 형

건조된 침투지는 一定한 크기로 절단되고 요구되는 製品에 두께에 따라 여러장을 조합한 다음 프레스로 성형된다. 성형프레스는 보통 10단 내지 20단 정도의 다단식이며 1단에 최고 10개의 조합을 넣을 수 있다.

프레스 壓力은 2,000~5,000 톤, 加壓面積은 1×1 m², 1×2 m² 등이다.

성형 후에 이형을 좋게 하기 위하여는 스테아린산과 같은 이형제를 스텐레스판에 얇게 도포한다. 실제 현장에서 작업공정을 간단히 하기 위하여 미리 이형제와 樹脂를 배합하여 함침용액을 만들기도 한다.

프레스 가열원으로는 보통 電氣, 가열수 등이 쓰이며 온도는 190°C 정도이다. 그리고 성형시간은 30분 정도이며 마지막 냉각공정이 따른다. 따라서 전체성형 공정에는 대략 2시간 정도 소요된다.