

레졸형 페놀수지의 경화 속도가 가교 밀도 및 기계적 물성에 미치는 영향

최민호 · 정인재[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1997년 11월 15일 접수, 1998년 3월 28일 채택)

Effect of Curing Kinetics on the Cross-link Density and Mechanical Property of Resol Type of Phenolic Resin

Min-Ho Choi and In-Jae Chung[†]

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1,
Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701, Korea

(Received 15 November 1997; accepted 28 March 1998)

요 약

레졸형 페놀수지의 여러 등은 경화 온도와 시간에 따른 경화 속도가 가교 밀도 및 기계적 물성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 레졸수지의 전환율과 가교 밀도는 경화 온도 및 경화 시간이 증가함에 따라 상승하였으며 활성화 에너지는 에폭시수지와 비슷하였다. 각 경화 온도에 대해 경화 시간이 길어짐에 따라 인장강도, 모듈러스, toughness는 증가하였고, 파괴연신율은 감소하였다. 그러나 경화가 급격히 진행되는 210 °C에서의 기계적 물성은 경화가 늦게 진행되는 150 °C 및 180 °C와 비교해 볼 때 비슷하거나 낮은 값을 보였다. 이러한 현상은 레졸수지의 경화시 발생하는 부산물인 물의 영향으로 판명되었다.

Abstract—Resol type of phenolic resin was cured investigating the effect of curing kinetics on the cross-link density and mechanical property. Its conversion and cross-link density increased with isocuring temperature and time. It had almost the same value of activation energy for curing as general epoxy resins. The resol resin showed the increase in tensile strength, tensile modulus and toughness with isocuring time. It showed the decrease in elongation at break with isocuring time when cured at a fixed temperature. The resol resin cured at 210 °C had lower or equal mechanical properties with those resins cured at 150 °C and 180 °C because water vapor was generated as a by-product.

Key words : Resol Resin, Conversion, Cross-link Density, Mechanical Property

1. 서 론

열경화성 수지 중 불포화 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지 및 우레탄 수지 등 5종의 수지가 비교적 널리 사용되는 수지로서 이중 우레탄 수지를 제외하면 모두 기계적 강도와 내열성이 우수하여 주로 표면 강도가 요구되는 부품이나 내열성 구조재로 사용되고 있다[1].

페놀수지는 고분자 재료 중 처음으로 상업화된 재료로서 1910년부터 Bakelite라는 상품명으로 시판되어 왔다. 페놀수지는 높은 비강도, 비강성 특성 및 우수한 내열성을 보이며, 특히 난연성이 우수한 특성을 가지고 있다. 불꽃이 점화된 후, 응제(ablation) 특성이 우수하며, 산화되는 도중 수지의 표면에 탄소 막을 만들어 산소 침투를 막아 연소 속도를 지연시켜서 유독성 가스 발생을 억제한다. 따라서 건축물의 내장, 항공기 내부 부품이나 자동차 부품에 많이 사용된다. 또한 절연성

이 우수하고 비교적 저가여서 인쇄회로 기판에도 사용되고 있다.

페놀수지는 크게 노블락(novolak)수지와 레졸(resol)수지로 나누어진다. 이 두 가지 페놀수지의 합성 조건, 경화 과정 및 구조적 특성은 Table 1과 같다[2].

Table 1에서 보는 바와 같이 일반적인 레졸수지와 노블락수지는 합성시 pH의 차이에 의해 화학적인 구조뿐만 아니라 경화 메커니즘에서도 차이가 있다. 노블락수지와 레졸수지의 경화 반응에서 공통적인 관능기는 hydroxymethyl group($-CH_2OH$)인데, 산성 조건하에서

Table 1. Two types of phenolic resins

Novolak resin	Resol resin
• Synthesis under acidic condition	• Synthesis under alkaline condition
• Phenol excess	• Formaldehyde excess
• $-CH_2-$ bridge	• $-CH_2OCH_2-$ and $-CH_2-$ bridge
• Curing by curing agent and heating	• Curing by only heating

[†]E-mail : chung@cais.kaist.ac.kr

는 벤젠링의 수소(-H)와 반응하여 물이 생성되면서 methylene linkage(-CH₂-)가 생성되며, 열기성 조건하에서는 hydroxymethyl group이 서로 반응할 수 있어 물이 생성되면서 methylene linkage 뿐만 아니라 dimethylene ether linkage(-CH₂OCH₂-)가 생성된다. 이때 산성 조건이 노블락수지에 해당하며 열기성조건이 레졸수지에 해당하는 데 레졸수지에서는 hydroxymethyl group이 서로 반응할 수 있기 때문에 특별히 경화제가 필요없이 단지 열을 가함으로써 경화가 될 수 있으며 이러한 거동은 노블락수지뿐만 아니라 다른 열경화성 수지와와의 큰 차이점이다.

최근 열경화성 수지 중에서 에폭시 수지가 각광을 받고 있으며 많이 사용되고 있다. 레졸수지도 내열성 및 화학특성 등이 우수하나 너무 취약(brittle)한 점과 경화반응 중 물이 생성되어 기계적 물성 등에 영향을 미칠 수 있으므로 응용에 제한을 받는 것으로 사료되며 이러한 물의 영향은 경화조건을 조절하면 최소화할 수 있을 것으로 보인다.

본 연구에서는 레졸형 페놀수지를 사용하여 여러 가지 등온 경화 온도와 경화 시간을 변수로 하여 경화 거동과 경화 반응 중 생성되는 물이 가교 밀도 및 기계적 물성에 미치는 영향에 대해 고찰하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시료 준비

레졸수지는 코오롱 유화(주)에서 제조된 KRD-HM2로서, 메탄올 60%에 레졸수지 40%가 분산(dispersed)되어 있는 시료였다. 레졸수지는 150 °C에서 52초 동안 경화시킨 것으로 비중은 1.0630 g/cm³였다.

등온 경화(isothermal curing) 실험을 하기 위해서 상온의 증류수로 수지를 침전시켜 메탄올을 제거하였다. 레졸수지는 분리한 후, 진공 오븐에서 96시간 이상 건조하였다.

2-2. 경화 반응열 측정

시료의 경화 반응열 측정은 DSC(Du Pont model 910 thermal analyzer)를 이용하였는데, 평균 시료량은 10 mg 정도로 하여 DSC 팬(pan)에 모울딩한 후 120-210 °C의 온도 범위에서 시간을 변수로 하여 등온 경화시키고 액체 질소에 급냉시킨 후 질소 분위기하에서 10 °C/min의 승온 속도로 잔류발열량을 측정하였다.

2-3. 겔화점 측정

겔화점의 측정은 메탄올을 분리시키지 않은 시료를 사용하여 90-120 °C의 온도 범위에서 회전형 점도계(rotational rheometer; PHY-SICA Rheo-Lab MC 120)를 사용하였다. Parallel-plate cell을 이용하였으며, 전단속도(shear rate)는 20 s⁻¹, gap size는 0.5 mm로 고정시켜 측정하였다. 겔화점 결정을 위한 점도 자료를 얻기 위해서 각 온도에서 shear flow를 걸고 시간 경과에 따라 점도 변화를 측정하였다.

2-4. 가교 밀도 측정

가교 밀도(cross-link density)의 측정을 위해 150-210 °C의 온도 범위에서 hot press를 이용하여 10 mm × 10 mm × 35 mm의 직육면체 시편을 제작하였다. 먼저 cyclohexanone(Junsei Chemical Co. Ltd.; 밀도=0.9478 g/cm³)을 이용하여 각 시편들을 상온에서 약 30일간 팽윤시키고 팽윤된 시료의 무게를 정량하여, 시료의 무게가 변하지 않을 때까지 팽윤 실험을 계속한다. 시료가 평형에 도달하면(팽윤 시료의 무게가 일정), 압축시험기(Instron model 4206)를 사용하여 cross-head 속도 0.5 mm/min로 변형에 따른 압축-응력 자료(compression stress data)를 얻은 후 식 (1)을 이용하여 가교 밀도를 측정하였으며, 가교점 간의 분자량은 식 (2)를 이용하였다.

$$F = RTv_e \phi_p^{1/3} \left[\lambda - \left(\frac{1}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (1)$$

$$M_c = \frac{\rho}{v_e} \quad (2)$$

F는 변형되지 않은 상태의 단위 면적당 힘, R은 기체 상수, v_e는 유효 가교 밀도(effective cross-link density)로서 단위 부피당 몰수, T는 절대온도, ϕ_p는 팽윤된 시편 중 고분자의 부피 분율, λ는 상대연신(relative extension), M_c는 가교점 간의 분자량 그리고 ρ는 시편의 밀도이다[3-6].

2-5. 기계적 물성 측정

인장 실험(tensile test)을 수행하기 위해 150-210 °C의 온도 범위에서 hot press를 이용하여 dumb-bell형의 시편을 제조하였다. 시편의 모양과 크기(dimension)를 Fig. 1 및 Table 2에 나타내었다.

기계적 물성은 인장시험기(Instron model 4201)를 사용하여 cross-head 속도 1 mm/min, 초기 게이지 길이(initial gauge length) 43 mm의 조건하에서 측정하였다.

2-6. 시편의 단면 관찰

150-210 °C 범위에서 5분 동안 경화시킨 시편의 단면을 주사전자현미경(SEM, AKASHI model SX-30E)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 등온 경화 반응열 측정

DSC에서 페놀수지의 발열 반응열을 측정하여 전환율(conversion) α를 계산하였다. 전환율의 계산 방법은 다음과 같다.

$$\alpha = \frac{\Delta H_{tot} - \Delta H_{res}}{\Delta H_{tot}} \quad (3)$$

ΔH_{tot}는 경화 반응이 100% 진행되었을 때의 전체 반응열(total heat)을 나타내며, ΔH_{res}는 부분 경화를 시킨 후의 잔류 반응열(residual

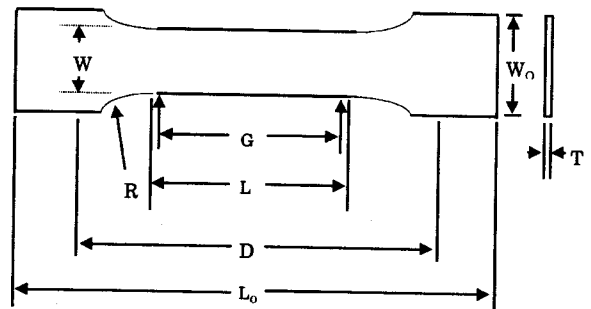


Fig. 1. Specimen dimensions.

Table 2. Specimen dimensions(mm)

Dimensions(see Fig. IV-1)	
W - Width of narrow section	6.3
L - Length of narrow section	27.6
W _o - Width over-all	9.2
L _o - Length over-all	80
G - Gauge length	24.2
D - Distance between grips	55.8
R - Radius of fillet	36.8
T - Thickness	1.5

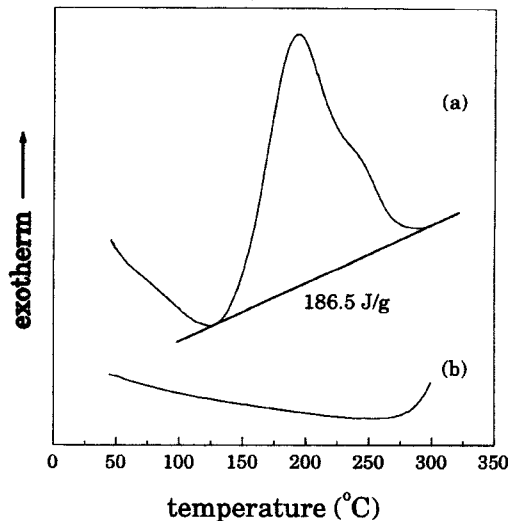


Fig. 2. DSC thermograms for the initial uncured samples at 10 °C/min.
(a) first run and (b) second run.

heat)을 나타낸다.

Fig. 2는 경화시키지 않은 시료의 전체 반응열을 나타낸다. 일반적으로 DSC를 이용하여 발열량을 측정하는 경우, first run을 행한 후 급냉하여 다시 second run을 행하게 된다. 이는 first run을 행하였을 때, 경화 반응이 완전히 진행되지 않은 분자들이 존재하여 그 영향으로 second run을 행하였을 때 first run의 발열 곡선보다는 작은 발열 곡선이 나타나는지를 알아보기 위해서이다. Second run에서 발열 곡선이 나타나는 경우 전체 반응열은 first run과 second run의 반응열을 합한 값이 되어야 하나, 본 연구에서 사용된 레졸수지는 Fig. 2와 같이 first run에서만 발열 곡선이 보인다. 이것은 레졸수지의 경화 반응이 급속히 진행되어 first run에서 이미 고형화(vitrification)가 진행되어, 분자들의 유동성이 급격히 떨어져서 second run에서 온도를 상승시켜도 발열 곡선이 보이지 않았다. 따라서 전환율 계산시 first run에서의 반응열인 186.5 J/g을 전체 반응열로 사용하였다. 본 연구에서 사용된 레졸수지와 같이 first run에서만 발열 곡선이 보이는 현상은 특이한 현상이며 일반적으로 레졸수지나 에폭시 수지 등과 같은 열경화성 수지의 경우 second run에서도 발열 곡선이 나타난다.

경화 온도 및 경화 시간에 따른 DSC 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

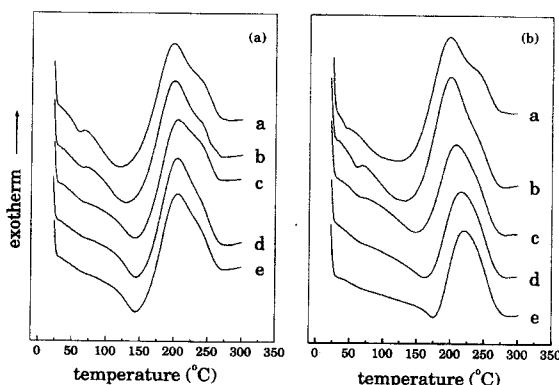


Fig. 3. DSC thermograms as functions of isocuring temperature and time for partly cured samples with heating rate of 10 °C/min.
(a) 120 °C and (b) 150 °C, a; 5 min, b; 10 min, c; 20 min, d; 30 min and e; 60 min.

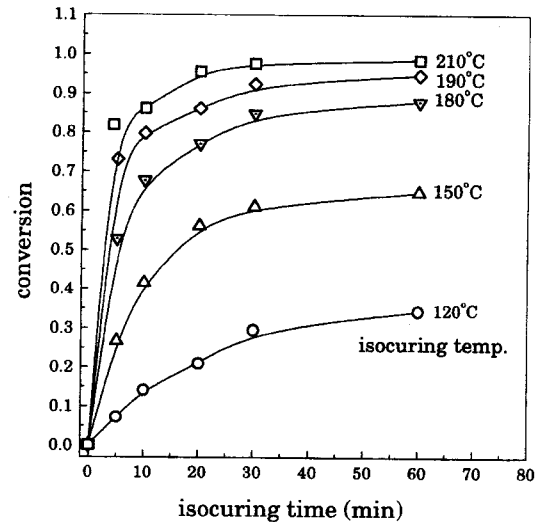


Fig. 4. Conversion of partly cured resol resin as functions of isocuring temperature and time.

Fig. 3에서와 같이 일정한 경화 온도에서 경화 시간이 길어질수록 발열 곡선들의 면적이 감소하며, 또한 일정한 경화 시간에 대해서도 경화 온도가 높아짐에 따라 발열 곡선의 면적, 즉 잔류 발열량이 감소함을 알 수 있다. Fig. 3에 나타난 DSC 곡선들의 발열 곡선의 면적을 계산한 후 식 (3)을 사용하여 전환율을 계산하였다.

Fig. 2와 3의 결과를 이용하여, 경화 시간에 따라 계산된 전환율을 Fig. 4에 보였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 일정한 경화 온도에서는 경화 시간이 길어짐에 따라 잔류 발열량이 감소하여 전환율이 증가하였으며, 또한 경화 시간이 일정할 때도 역시 경화 온도가 높아질수록 잔류 발열량이 감소하여 전환율이 증가하는 거동을 보였다.

Fig. 4에서의 경화 시간과 전환율의 관계를 이용하여 각 경화 온도에 대한 반응 속도 상수를 계산할 수 있다. 레졸수지의 반응 속도식을 식 (4)와 같이 가정한다. 또한 반응 속도 상수 k 가 활성화 에너지 E_a 와 frequency factor k_0 에 대해 일반적인 Arrhenius-type을 따른다고 가정한다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (4)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

t 는 등온 경화 시간, T 는 등온 경화 온도(절대온도) 그리고 n 은 반응 차수를 나타낸다. 또한 레졸수지의 경화 반응이 hydroxymethyl group과 hydroxymethyl group, 또는 hydroxymethyl group과 벤젠링의 수소와 반응하여 부산물인 물이 생성되는 반응이므로 반응 속도를 각 관능기 농도의 곱으로 표시할 때, 각각 몰수 1:1로 축합되는 과정이라 할 수 있으므로 반응차수는 2차가 될 수 있다. 따라서 반응차수가 2차라는 가정하에 식 (4)는 식 (6)이 된다.

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = kt + C \quad (C = \text{constant}) \quad (6)$$

Fig. 5는 식 (6)을 이용하여 각 온도에 대한 반응 속도 상수를 구하기 위한 t 대 $\frac{\alpha}{1 - \alpha}$ 의 plot을 나타낸다.

Fig. 5로부터 t 대 $\frac{\alpha}{1 - \alpha}$ 의 plot이 직선을 나타내므로, 반응차수가 2차임이 확인된다.

Table 3에 각 경화 온도에 대한 반응 속도 상수 및 선형화 오차값

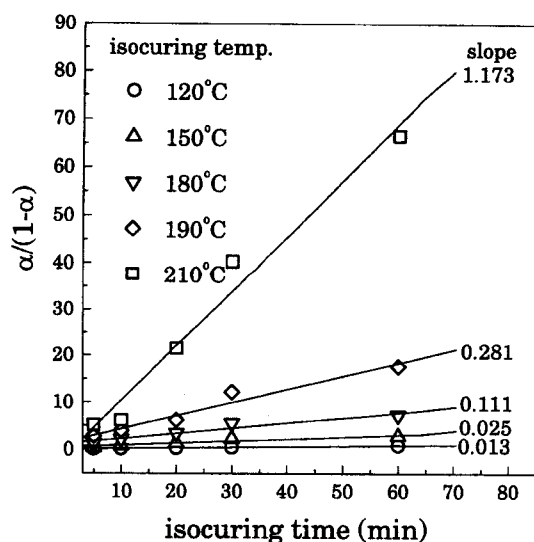


Fig. 5. Plots of $\alpha/(1-\alpha)$ vs. isocuring time for various isocuring temperatures.

Table 3. The reaction rate constants of resol resin fitted with linear regression

Isocuring temperature	$k(\text{min}^{-1})$	r^2
120 °C	0.013	0.9992
150 °C	0.025	0.9024
180 °C	0.111	0.9630
190 °C	0.281	0.9795
210 °C	1.173	0.9875

*Relative deviation from the perfect linearity.

들을 정리하였다.

결과적으로 각 경화 온도에 대한 반응 속도 상수는 경화 온도가 높아질수록 증가하며, 특히 210 °C에서 매우 급격히 증가하였다.

Fig. 6은 Table 3의 결과들과 식 (5)를 이용하여 활성화 에너지와 frequency factor를 구하기 위한 것이다. 레졸수지의 활성화 에너지(activation energy)와 frequency factor의 결과들을 Table 4에 나타내었다.

한편 일반적인 에폭시 수지에 대한 활성화 에너지와 frequency fac-

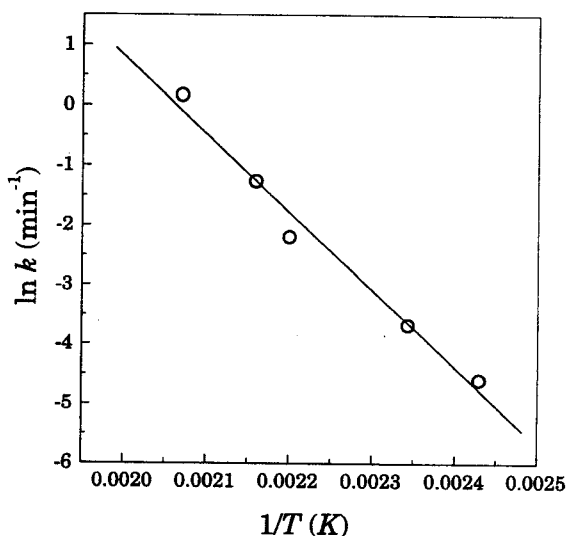


Fig. 6. Plot of $\ln k$ vs. $(1/T)$ for calculation of activation energy.

Table 4. The activation energy and frequency factor of resol resin fitted with linear regression

$E_a(\text{kcal/mol})$	$k_0(\text{min}^{-1})$	r
25.8	4.44×10^{11}	-0.9909

tor는 각각 24.3 kcal/mol, 2.38×10^{12} 으로 보고되어 있다[7]. 이 값들과 본 연구에서 측정된 레졸수지의 경우와 비교해 볼 때, 레졸수지와 에폭시 수지는 적어도 경화 반응 속도론적 측면에서 거의 유사한 거동을 보였다.

3-2. 겔화점 측정

열경화성 수지의 겔화점은 경화 반응이 시작되어 점도가 급격히 증가하기 시작하는 점으로 정의된다. 보통 페놀수지의 prepolymer는 3개에서 10개의 페놀링을 가지는 것으로 알려져 있다. 경화가 진행될수록 prepolymer에 벤젠링이 계속해서 반응하여 dimethylene ether 혹은 methylene linkage에 의해 페놀링의 수가 점점 증가하므로 분자량뿐만 아니라 점도도 증가하게 된다. Fig. 7은 시간에 따른 점도의 변화를 나타낸다. Fig. 7에서와 같이 각각의 경화 온도에 대해 경화 시간이 길어짐에 따라 분자량의 급격한 증가로 인해 점도가 급격히 증가하는 점들이 나타난다. 점도가 급격하게 증가하기 시작하는 시점을 겔화점이라 정의하였으며, 경화 온도에 대한 겔화 시간의 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

경화 온도가 높아질수록 초기에 분자들의 운동이 빨라지게 되므로 prepolymer에 벤젠링이 반응하는 시간도 빨라지게 된다. 따라서 레졸수지의 경화 반응시 경화 온도가 높아지게 되면, 겔화 시간은 빨라짐을 알 수 있다.

특히 120 °C의 경우 겔화 시간은 약 3분에 불과하며, 압축 실험 및 인장 실험의 온도 범위인 150-210 °C에서는 겔화 시간이 그보다 훨씬 짧아지므로, 각 경화 온도에서 경화 시간에 대해 겔화의 영향은 무시할 수 있다.

식 (6) 및 Table 4의 결과들과 Fig. 8의 결과들로부터 각 경화 온도에 따른 gel conversion을 구할 수 있으며, 그 결과를 Fig. 9에 보였다. Gel conversion은 겔화가 시작되는 시점에서의 전환율로 정의된다. 경화 온도가 높아짐에 따라 gel conversion은 증가하며, 낮은 전

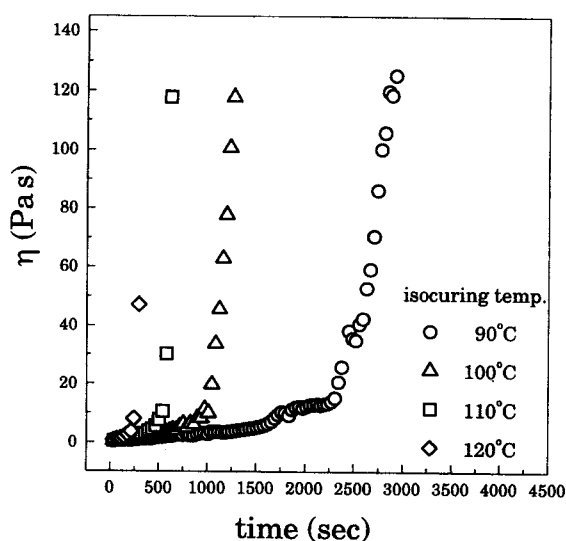


Fig. 7. Viscosity change of resol resin as functions of isocuring temperature and time (shear rate = 20 sec^{-1}).

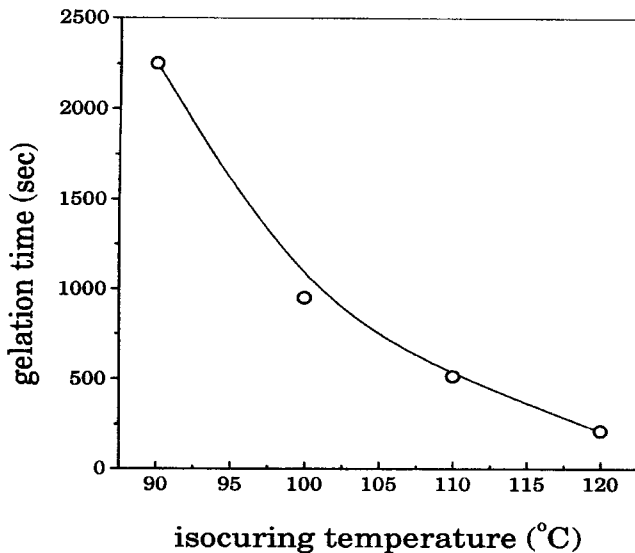


Fig. 8. Gelation time of resol resin as a function of isocuring temperature.

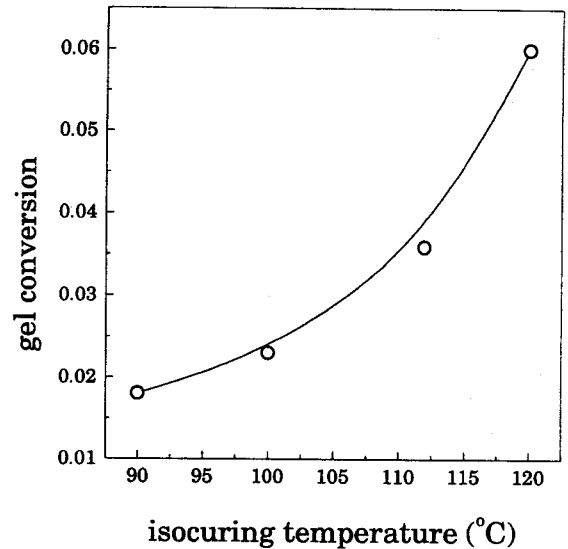


Fig. 9. Gel conversion of resol resin as a function of isocuring temperature.

환율에서 겔화가 진행된다.

3-3. 가교 밀도 측정

시편을 용매에 팽윤시켜 평형에 도달한 후 압축 실험을 하였다. 식 (1)을 사용하여 경화 온도 및 경화 시간을 조절하여 각각의 시편에 대해 가교 밀도를 측정하였으며, 식 (2)를 사용하여 가교점 간의 분자량을 측정하였다. Fig. 10은 압축 응력에 대한 $-(\lambda - \lambda^{-2})$ 의 plot 으로서, 최소자승법(least square method)을 이용하여 얻어진 직선의 기울기로부터 가교 밀도를 측정하였다. 그 결과들을 Fig. 11, 12 및 Table 5에 나타내었다. 경화 온도가 높아질수록, 경화 시간이 길어질수록, 즉 전환율이 증가함에 따라 가교밀도가 증가하며, 또한 가교점 간의 분자량은 감소하였다.

가교(cross-link)는 주사슬(main chain)들이 마치 사다리와 같은 형태로 주사슬보다 길이가 짧은 사슬들에 의해 연결되어지는 형태를 나타낸다. 그 결과 네트워크 시료의 내열성이 높아지며 용매에 대한 저항

력이 향상된다. 가교 밀도는 단위 부피내에 존재하는 가교 사슬의 개수 또는 가교 사슬의 몰수를 의미한다. 따라서 가교 밀도가 높아질수록 가교된 사슬들이 많아지게 되며, 가교 점간의 분자량은 작아지게 된다. Fig. 11 및 12에 나타난 결과들은 이런 사실과 잘 일치한다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 경화 온도가 높아지고 경화 시간이 길어짐에 따라 전환율은 증가하며, Fig. 11에서도 경화 온도 및 경화 시간에 따라 가교 밀도가 증가하는 현상이 보였다. 결과적으로 경화 온도 및 경화 시간이 증가할수록 전환율 및 가교 밀도가 동시에 증가하며, 전환율과 가교 밀도 사이에 어느 정도 비례 관계가 있음을 알 수 있다.

Fig. 11에서와 같이 전 경화 온도 범위에서 가교밀도는 약 $5.5\text{--}16.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 의 범위에 있다. 반면 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A, Epikote 828; Shell) 형태의 일반적인 에폭시 수지에서는 가교 밀도가 $1.22\text{--}4.07 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 의 결과를 보인다[8]. 따라서 일반적인 에폭시 수지의 가교밀도와 비교해 볼 때, 약 5배 정도로 높은 가교 밀도를 나타낸다. 이것은 레졸수지의 특이한 반응 메커니즘, 즉

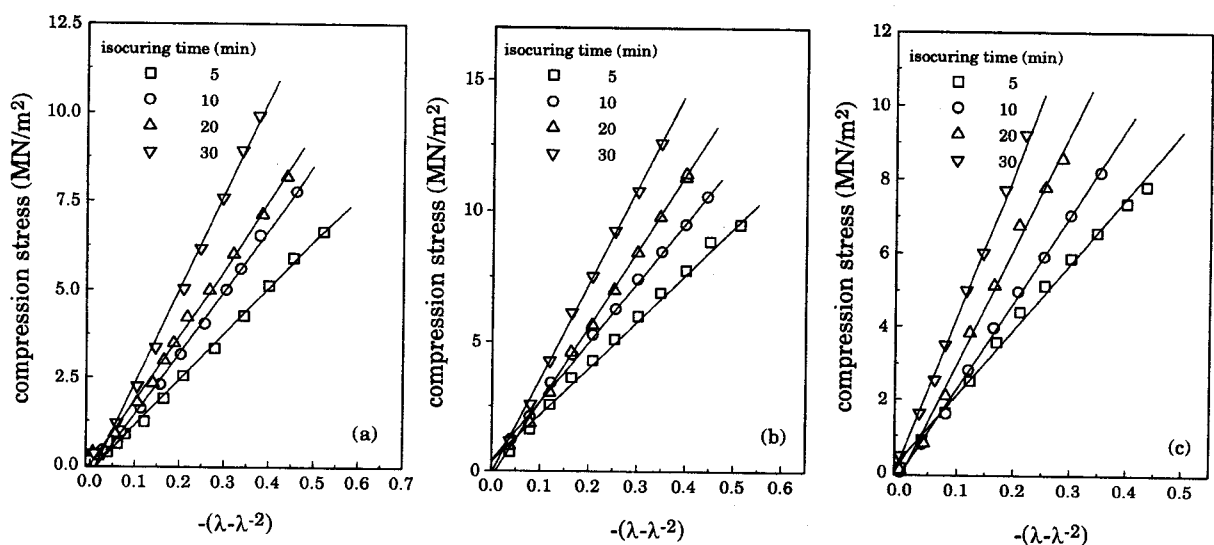


Fig. 10. Plots of compression stress vs. $-(\lambda - \lambda^{-2})$ as a function of isocuring temperature. (a) 150 °C, (b) 180 °C and (c) 210 °C.

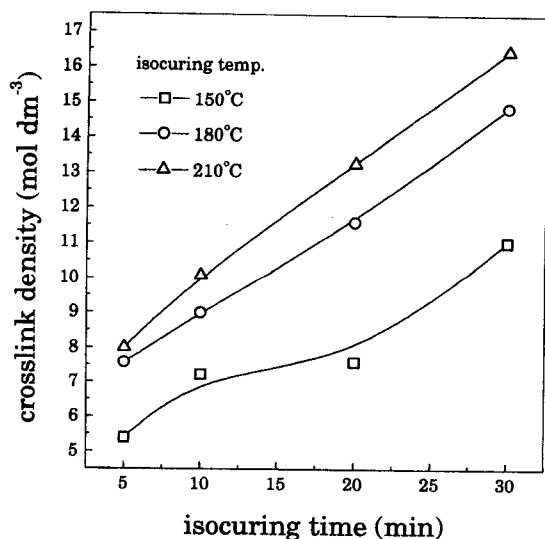


Fig. 11. Cross-link density of resol resin as functions of isocuring temperature and time.

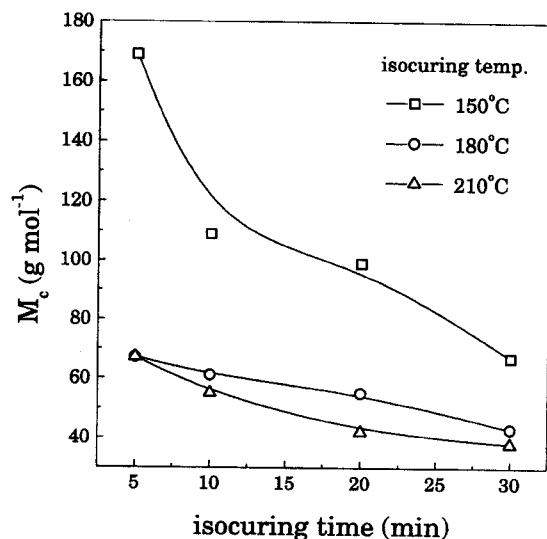


Fig. 12. Molecular weight between cross-links of resol resin as functions of isocuring temperature and time.

Table 5. Mechanical properties of resol resin obtained from swelling and compression stress-strain measurements

Isocuring temperature (°C)	Isocuring time (min)	ϕ_p	v_e (mol dm ⁻³)	M_c (g mol ⁻¹)	r
150	5	0.951	5.392	169	0.9985
	10	0.934	7.220	109	0.9979
	20	0.949	7.582	99	0.9908
	30	0.960	11.012	67	0.9977
180	5	0.889	7.558	67	0.9955
	10	0.915	8.984	61	0.9977
	20	0.924	11.58	55	0.9987
	30	0.929	14.84	43	0.9991
210	5	0.741	7.997	67	0.9971
	10	0.851	10.069	55	0.9992
	20	0.874	13.24	42	0.9968
	30	0.883	16.459	38	0.9986

경화제가 필요없이 단순히 레졸수지 자체만으로도 경화가 가능하다는 점과 에폭시 수지에 비해 경화 반응이 될 수 있는 관능기의 수가 많고 관능기를 소유하고 있는 분자들의 크기가 작다는 점에 기인하여 나타나는 현상으로 생각된다.

대부분의 고강도, 내열성 수지는 많은 벤젠링을 가지고 있다. 경화제가 필요없는 레졸수지에서도 dimethylene ether 혹은 methylene linkage에 의해 연속된 벤젠링의 화학 구조를 가지게 되므로, 상당한 내열성 및 고강도의 물성을 나타내게 되며, 내용매성도 높다. 그러나 위와 같이 좋은 물성을 나타내는 대신에 너무 취약한 물성을 동시에 나타내어 기계적 물성이 상대적으로 떨어지는 약점을 가지고 있다. 따라서 이러한 약점을 보완하기 위해 최근에는 styrene-butadiene-styrene triblock copolymer나 polysulfon 등의 유연성을 가지고 있는 고분자들과의 블렌드(blend)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Brittle한 고분자와 유연성을 가진 고분자의 블렌드(blend)가 이루어지면 유연성 고분자가 취약한 고분자의 crack을 막아 주어 취약성을 보완해줄 수 있다[9].

3-4. 기계적 물성 측정

150-210 °C의 경화 온도 범위에서 경화 시간을 바꾸어가며 hot press를 이용하여 dumbbell 형태로 제작한 시편의 인장 실험을 통해 레졸수지의 기계적 물성을 측정하였다. 150 °C에서의 연신율(elongation)에 대한 인장강도(tensile strength) 곡선을 Fig. 13에 보였다.

Fig. 13에서와 같이 항복점(yield point) 없이 파괴가 일어난 것으로 볼 때, 레졸수지가 취약하다는 것을 알 수 있다. 180 °C와 210 °C에서의 연신율에 대한 인장 곡선들도 비슷한 결과를 보였다. 경화 온도와 경화 시간에 대한 기계적 물성들을 Fig. 14와 15에 나타내었다.

열경화성 수지는 경화가 진행될수록 인장강도, 영률(young's modulus), toughness 등은 증가하며, 파괴 연신율(elongation at break)은 감소하는 것으로 알려져 있다. Fig. 14 및 15와 같이 파괴 인장은 경화 온도가 높아질수록, 경화 시간이 길어질수록 즉, 전환율이 증가하고, 가교 밀도가 증가할수록 파괴 연신율은 줄어드는 일반적인 경향과 일치한다. 그러나 150-180 °C의 경화 온도 범위에서는 경화 온도가 높아지고 경화 시간이 길어질수록 인장 강도와 toughness가 증가하였으나 210 °C의 경화 온도에서는 감소하여 일반적인 경향과는 다른 현상이 관찰되었다.

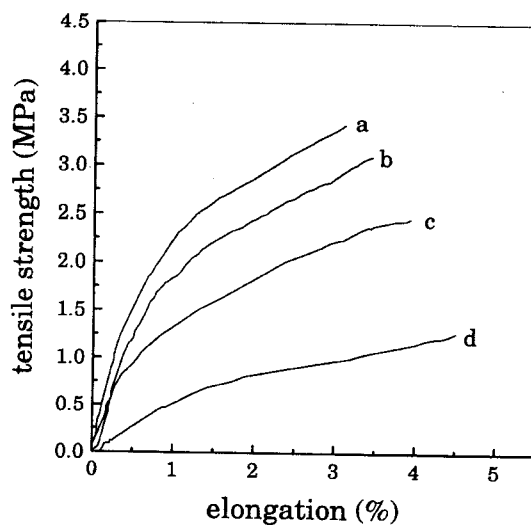


Fig. 13. Tensile strength-elongation curves at 150 °C as a function of isocuring time.

a: 30 min, b: 20 min, c: 10 min and d: 5 min.

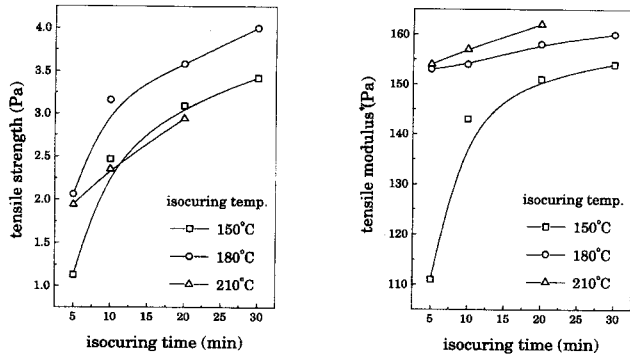


Fig. 14. Tensile strength and tensile modulus of resol resin as functions of isocuring temperature and time.

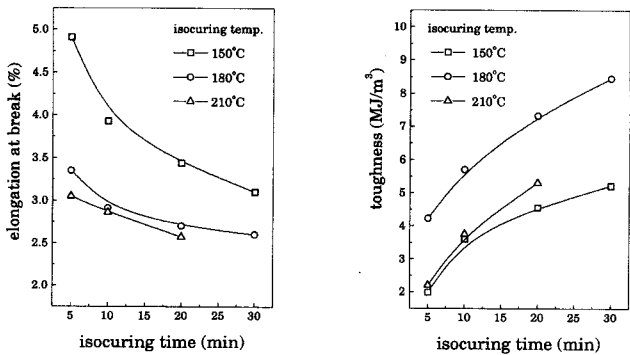


Fig. 15. Elongation at break and toughness of resol resin as functions of isocuring temperature and time.

레졸수지의 시편은 경화가 진행될수록 옅은 갈색에서 진한 갈색으로 변했다. 150 °C에서 경화를 시킨 시편은 옅은 갈색을 나타내며, 180 °C에서 경화를 시킨 시편의 색깔은 진한 갈색을 나타냈다. 그러나 210 °C에서 경화를 시킨 시편은, 150 °C와 180 °C의 온도 범위에서 경화시킨 시편에 비해 경화가 더욱 진행되었음에도 불구하고, 시편의 색은 진한 갈색보다는 갈색과 회색이 섞여있는 것으로 관찰되었다.

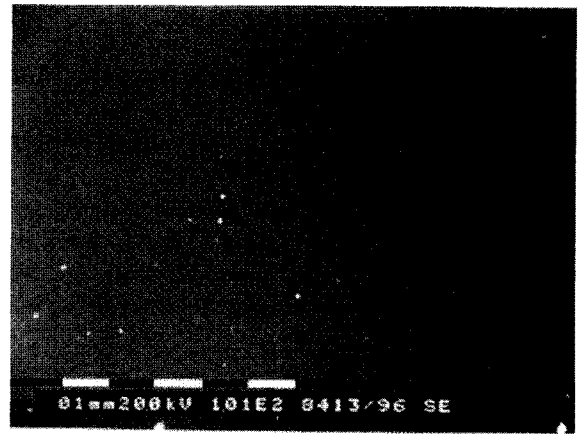
레졸수지는 경화 반응 중에 부산물인 물이 생성된다. 또한 Fig. 5 및 Table 3의 결과에서 보았듯이 210 °C에서의 반응 속도는 150 °C와 180 °C의 경화 온도에 비해 반응 속도 상수가 매우 크며, 따라서 210 °C의 온도에서는 부산물인 물이 급격히 생성되기 때문에 기계적 물성이 떨어지며 시편의 색이 회색 빛을 나타내는 결과도 역시 부산물인 물의 영향으로 생각할 수 있다.

3-5. 시편의 단면 관찰

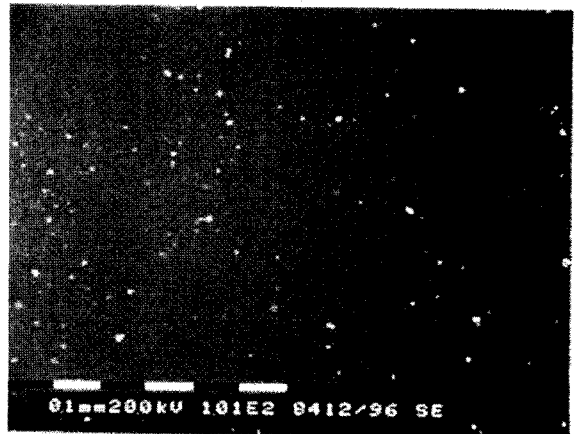
위와 같은 현상이 부산물인 물의 영향이라는 것을 알아보기 위해 각 경화 온도에서 5분 동안 경화시킨 시편의 단면을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 16에 나타내었다. Fig. 16 (a) 및 (b)에서는 시편의 단면에 특이한 점을 발견할 수 없으나, 210 °C의 시편인 경우 Fig. 16(c)에서와 같이 시편의 단면에서 경화 반응 중에 급격히 생성되는 물의 흔적인 기공을 발견할 수 있으며, 그 영향으로 인해 시편의 단면이 손상되었음을 발견할 수 있다.

즉 레졸수지의 경화 반응 중 경화가 너무 급격히 진행되면 경화 반응 중에 발생하는 물의 영향으로 인하여 인장 강도 및 toughness 등의 기계적 물성이 떨어진다.

따라서 경화 반응 중 높은 온도에 비해 경화 반응이 상대적으로 느려 물이 서서히 생성되는 150 °C 및 180 °C의 온도 범위에서는 가교 밀도 및 기계적 물성에 대한 물의 영향이 미미하나 물이 급격히



(a)



(b)



(c)

Fig. 16. SEM micrographs of resol resin: after isocuring for 5 min at (a) 150 °C, (b) 180 °C and (c) 210 °C.

생성되는 210 °C에서는 반응이 급격히 진행되기 때문에 부산물인 물의 영향으로 인해 기계적 물성이 떨어짐을 알 수 있다.

4. 결 론

(1) 레졸수지의 전환율은 경화 온도가 높아지고 경화 시간이 길어

짐에 따라 증가하였으며, 활성화 에너지는 일반적인 에폭시수지와 비슷하였다.

(2) 경화 온도가 높아짐에 따라 겔화 시간은 짧아졌으며, 겔화점에서의 전환율은 높아졌다.

(3) 가교 밀도는 경화 온도가 높아지고 경화 시간이 길어짐에 따라 증가하였으며, 가교 점간의 분자량은 감소하였다.

(4) 각 경화 온도에 대해 경화 시간이 길어짐에 따라 인장강도, 영률, toughness는 증가하였고 파괴 인장은 감소하였다. 경화가 급격히 진행되는 210 °C의 기계적 물성은 경화가 상대적으로 늦게 진행되는 150 °C 및 180 °C의 온도 범위에 비해 비슷하거나 기계적 물성이 떨어졌다.

(5) 이러한 현상은 레졸수지의 경화시 발생하는 물의 영향으로 판명되었다. 따라서 레졸수지의 고온 가공시 부산물인 물의 영향을 고려해야 할 것이다.

감 사

본 연구는 한국과학재단과 영성산업(주)의 산학협력 연구과제(과제번호: 96-2-10-01-01-1)에 의하여 수행되었으며 연구비 지원에 감

사드리며, 레졸수지(KRD-HM2)를 제공해 주신 코오롱 유화(주)에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kim, S. C. and Choi, C. R.: *Chemical Industry and Technology*, 67(1992).
2. Knop, A. and Scheib, W.: "Chemistry and Application of Phenolic Resins", Springer-Verlag, Berlin(1979).
3. Tobolsky, A. V., Carlson, D. W. and Indictor, N.: *J. Polym. Sci.*, **54**, 175(1961).
4. Treolar, L. R. G.: "The Physics of Rubber Elasticity", 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford(1959).
5. James, H. M. and Guth, E.: *J. Chem. Phys.*, **11**, 455(1943).
6. Tobolsky, A. W.: Ph. D. Thesis, Princeton University(1943).
7. Craver, C. D. and Provder, T.: *Adv. Chem. Ser.*, **227**, 215(1990).
8. Gupta, V. B. and Brahatheeswaran, C.: *Polymer*, **32**(10), 1875(1991).
9. Scott, J. M. and Phillips, D. C.: *J. Mater. Sci.*, **10**, 551(1975).