

레졸형 페놀수지의 경화 특성 연구

황태룡, 이상민*, 강명구*, 이재욱
 서강대학교 화학공학과
 코오롱유화(주) 기술연구소*

Cure Characteristics of the Resole type Phenolic Resins

T. R. Hwang, S. M. Lee*, M. G. Kang*, J. W. Lee
 Department of Chemical Engineering, Sogang University
 R&D Center, Kolon Chemical Co., LTD.*

1. 서론

인류 최초의 합성 수지인 페놀 수지를 비롯한 열경화성 수지에 있어서 성형 가공 조건에 대한 연구가 중요한 이유는 가공 공정에서 화학적 구조의 변화 없이 단순한 형태의 변화만을 수반하는 열가소성 수지의 일반적인 성형 가공과는 달리 열경화성 수지의 성형 가공 공정 자체가 oligomer 상태의 수지가 network 구조로 변화되는 화학반응, 즉 경화 반응을 동반하기 때문에 수지 자체의 화학 구조 자체에 대한 연구 이상으로 경화 거동에 대한 연구가 중요한 의미를 갖는다. 본 연구에서는 FT-IR, NMR, GPC 및 HPLC 등 고분자 수지의 일반적인 분석 방법으로는 동일한 구조와 분자량을 갖고 있으나 가공 공정상의 유의차를 보이는 2종의 레졸형 페놀수지를 대상으로 이들에 대한 cure kinetics를 수행하고, 경화 반응의 진행에 따른 레졸형 페놀 수지의 gelation 거동에 대한 고찰을 통하여, 이들 2종의 레졸형 페놀수지가 보인 가공 공정상의 유의차를 해석하였다.

2. 이론 및 실험

본 연구에서는 모든 경화 반응은 발열 반응임에 근거하여 DSC thermogram의 발열 반응열을 이용하여, 경화 반응의 속도 상수 및 전환율 α , 즉 경화도(degree of cure)를 산출하였다. 이는 모든 화학 반응이 열량 변화를 수반하며, 각각의 수지마다 고유의 경화 발열량을 갖고 있음에 근거하여

$$\alpha = \Delta H_{\text{reaction}} / \Delta H_{\text{total}} = (\Delta H_{\text{total}} - \Delta H_{\text{residual}}) / \Delta H_{\text{total}} \quad \text{<식-1>}$$

에 의하여 얻어지는데, $\Delta H_{\text{reaction}}$ 은 특정 조건에서 경화되는 과정에서 나타나는 경화 열량을, ΔH_{total} 은 경화 반응이 100% 진행되었을 경우의 전체 반응열을 나타내며, $\Delta H_{\text{residual}}$ 은 특정 조건에서 경화된 이후에 시료가 갖고 있는 잔류 반응열을 나타낸다. 경화 반응의 속도식은 n차 반응의 Arrhenius 모델을 따른다고 가정하여

$$da/dt = k \cdot (1-\alpha)^n \quad \text{where } k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \quad \text{<식-2>}$$

으로 표현하여, 경화 온도 T에서 시간 t와 전환율 α 의 함수로서 반응속도 상수 k와 활성화 에너지 E_a 를 구하였다.

본 연구에서 사용한 레졸형 페놀수지 KP 및 KC, 2종에 대한 일반 물성 및 기기분석 결과는 <표-1>에 나타내었는데, 특별한 차이점이 나타나지 않았다. 이들 레졸수지는 methyl alcohol에 용해된 형태의 수지로서 이들 solvent에 의한 간섭을 제거하기 위해 동결건조기에서 5일동안 방치하여 solvent를 제거한 순수한 레졸 수지만을 사용하여 TA Instruments사의 DSC-2910을 사용하여 열량 분석을 실시하였다. 경화에 따른 점탄성 거동은 Bohlin사의 CV-10 stress-controlled rheometer를 이용하여 경화에 따른 gelation 거동을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

<그림-1>은 KP 레졸 수지에 대한 10°C/min 승온 조건의 dynamic cure DSC thermogram으로서, 166.03°C를 peak point로 하여 289.8J/g의 발열량을 보이며, 약 180°C 부근에서 경화 반응의 축합물의 이탈에 의한 급격한 흡열 거동을 보이거나, 이러한 축합물 발생이 전체 경화 열량의 측정에는 영향을 주지 않음을 3차례 이상의 반복 실험을 통하여 확인하고, 289.8J/g을 전체 경화 열량, ΔH_{total} 로 설정하였다. 한편 140°C에서 측정된 KP 레졸 수지의 등온 경화 곡선을 <그림-2>에 나타내었는데, 1.11min을 onset time으로 41.55min까지 175.9J/g의 경화 열량이 방출된다. KP 및 KC 레졸수지에 대해 100~220°C 범위에서 DSC 등온 경화 실험을 실시하였는데, 일반적으로 DSC를 이용한 열경화성 수지의 등온 경화 속도론 연구는 dynamic 조건에서 나타난 발열 peak의 $\pm 50^\circ\text{C}$ 범위의 등온 조건에서 1차 scan하여 경화 발열을 측정하고, 이를 다시 dynamic scan하여 잔류 열량을 측정하는 2차 scan을 통해, 1차 및 2차 scan에서 얻어진 열량의 합이 일정함을 확인하면서 경화 반응의 속도 상수와 활성화 에너지를 구하는데, 이론적으로 1차 scan(isothermal)과 2차 scan(dynamic)의 열량의 합은 dynamic으로 1차 scan한 결과와 같은 열량을 갖게되며, 이를 ΔH_{total} 으로 정의하는 것이 일반적이다. 그러나, 본 연구에 사용한 레졸형 페놀 수지의 경우, 경화 반응이 급속히 진행되면서 완전 경화 이전에 유리화 현상이 나타나 분자들의 유동성이 급격히 떨어져 더 이상 경화 반응이 진행되지 못할 뿐 아니라, 경화시 발생한 축합 부산물들의 방출로 인하여, 2차 scan에서 재현성 있는 잔류 열량의 측정이 불가능 하였다. 따라서, 본 연구에서는 반복된 실험을 통하여 경화 열량의 재현성을 확인하는 방법을 이용하였으며, KP 레졸 수지에 대한 등온 경화 실험 결과를 <표-2>에 정리하였다.

KP 레졸 수지는 경화 온도가 상승함에 따라 경화 열량이 증가하고, onset time과 peak time이 빨라지지만, 160°C 이상의 등온 경화 조건에서는 급속한 경화 열량의 감소가 보여지는데, 이는 레졸 수지내의 methylol group간의 반응에 의해 형성된 network에 의하여 점도가 급증하고, 이로 인해 반응 그룹간의 유동성을 저하시켜 나타나는 유리화의 전형적인 현상으로 이해되는데, 이에 따라 KP 레졸 수지의 경화 반응에 있어서 150°C 이전까지는 chemical controlled reaction이, 160°C 이후로는 diffusion controlled reaction이 전체 경화 반응을 지배하는 것으로 생각되는데, 이런 경화 반응 지배 메카니즘의 shift는 KC 레졸 수지에서도 150°C 등온 경화를 경계로 나타났다.

따라서, chemical controlled reaction이 지배 반응으로 작용하는 등온 경화 조건에 대한 반응 속도식을 산출하기 위하여 KP 레졸수지의 시간에 따른 $a/(1-a)$ 곡선을 도시한 것이 <그림-3>인데, 등온 경화 온도에 관계없이 시간에 따라 $a/(1-a)$ 값의 선형적 증가가 관찰된다. 이는 레졸수지의 경화반응이 methylol group 간의 반응, 즉 $n=2$ 의 2차 반응임을 의미하는데, 이로부터 각각의 등온 경화 온도에 대한 반응 속도 상수 k 와의 관계를 도시한 <그림-4>의 Arrhenius plot으로부터 경화 반응의 활성화 에너지 E_a 와 frequency factor k_0 를 산출한 결과는 다음과 같다.

구분	KP 레졸 수지	KC 레졸수지
Activation Energy (kcal/mol)	25.70	25.64
Frequency Factor (1/min)	3.285×10^{12}	2.705×10^{13}

이를 통하여 KP 및 KC 레졸 수지의 활성화 에너지는 거의 유사한 값을 보이지만, 반응을 일으킬 수 있는 확률, 즉 frequency factor가 8배 정도 큰 KC 레졸 수지가 보다 빠른 경화 반응을 보임을 알 수 있다.

한편, KP 및 KC 2종의 레졸 수지에 대해 110°C 및 150°C 등은 조건에서 경화에 따른 점도의 변화를 측정한 결과를 <그림-5>와 <그림-6>에 나타내었는데, 경화속도론적 접근에서 예견된 바와 같이 KC 레졸 수지가 보다 빠른 gelation 거동을 보이며, 이런 경향성은 경화 온도가 낮을수록 더 확연하게 나타나고 있다.

4. 결론

일반적인 분석 결과로는 차이를 발견 할 수 없으나, 성형 공정상의 차이가 나타나는 2종의 레졸형 페놀수지에 대한 경화 속도론적 연구와 gelation 거동을 비교 고찰 함으로써, KC 레졸 수지가 KP 레졸수지보다는 보다 빠른 경화반응 속도에 의해, 그리고 보다 낮은 경화도에서 gel을 형성하는 특성을 파악 할 수 있었으며, 이로부터 B-stage 공정을 포함하는 성형가공에는 KC 레졸 수지가 보다 적합함을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

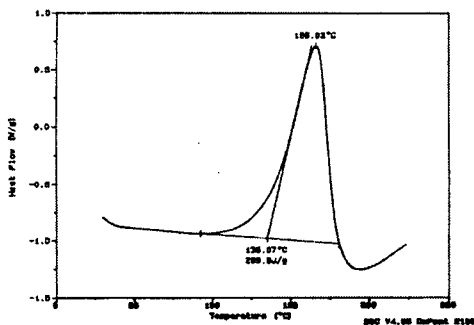
A. Knop, A. Gardziella, et al., "Phenolic Resins", Springer-Verlag, Berlin (2000)
 S. Sourour and M. R. Kamal, *Thermochim. Acta*, 14, 41 (1976)
 A. A. Collyer, D. W. Clegg, " Rheological Measurement", Elsevier, NY (1988)
 M. F. Grenier, G. Raffin and B. Salino, *Polymer*, 41, 7123 (2000)

	GT (sec)	Vis. (cps)	pH	Mn	Mw	Mz	F.F. (%)	F.P. (%)
KP	65	470	7.83	468	3679	12864	0.38	3.80
KC	65	465	7.92	438	3533	11967	0.35	4.02

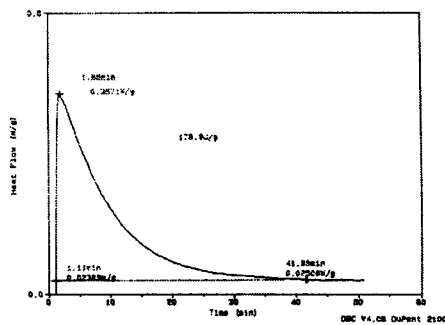
<표-1> KP 및 KC 레졸수지의 일반 물성 및 기기분석 결과 비교

등온 경화 온도 (°C)	Heat of Cure (J/g)	경화도 (%)	Onset Time (min)	Peak Time (min)	Endset Time (min)	Heat at Peak (W/g)
100	104.6	36.09	1.76	3.22	366.7	0.03139
110	124.2	42.86	1.52	2.78	223.7	0.05957
120	158.5	54.69	1.39	2.62	114.6	0.1159
130	169.0	58.32	1.34	2.54	72.14	0.1743
140	175.9	60.70	1.11	1.85	41.55	0.3571
150	193.0	66.59	0.97	1.69	25.18	0.6626
160	150.3	51.86	0.88	1.53	7.83	1.150
170	130.5	45.03	0.83	1.37	4.47	1.754
180	114.0	39.34	0.76	1.15	2.92	2.330
190	86.19	29.74	0.68	0.98	2.06	2.415
200	64.70	22.33	0.70	0.94	1.82	2.267
210	51.57	17.80	0.67	0.83	1.53	2.457
220	41.48	14.31	0.59	0.70	1.22	2.387

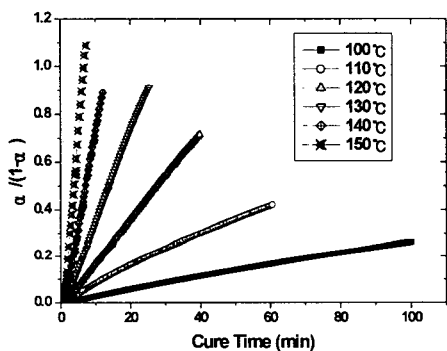
<표-2> KP 레졸수지의 100~220°C DSC 등온 경화 실험 결과



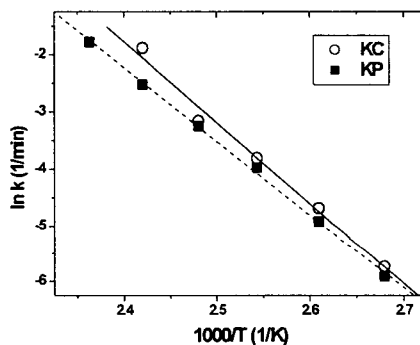
<그림-1> KP 수지의 dynamic cure thermogram.



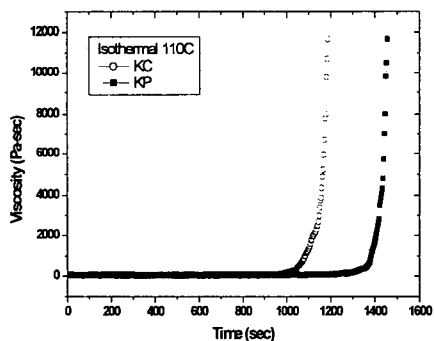
<그림-2> KP 레졸 수지의 140°C 등온 경화 thermogram.



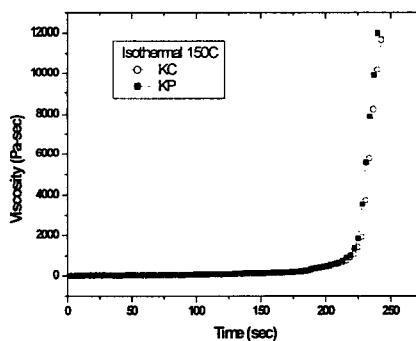
<그림-3> KP 수지의 경화시간에 따른 $a/(1-a)$ 곡선.



<그림-4> KP 및 KC 레졸 수지의 Arrhenius plot.



<그림-5> KP 및 KC 레졸수지의 110°C gelation 거동



<그림-6> KP 및 KC 레졸수지의 150°C gelation 거동