

페놀-포름알데히드 노블락 수지의 유동 및 경화 특성과 활제의 영향

이진국·이준재*·하창식·이장우·조원제

부산대학교 고분자 공학과, *동아화학공업(주) 기술개발부

(1993년 4월 15일 접수)

Flow and Cure Characteristics of Phenol-Formaldehyde Novolac Resin and The Effect of Lubricant

Jin-Kook Lee, Jun-Jae Lee*, Chang-Sik Ha, Jang-Oo Lee, and Won-Jei Cho

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Dong-A Chemical Industry Co., Pusan 616-050, Korea

(Received April 15, 1993)

요약 : 페놀-포름알데히드 노블락(P/F 몰비=1.87) 수지를 합성하고, Curelastometer, 용매추출 및 Barcol경도측정에 의해 노블락수지의 초기 경화과정에서의 경화속도, 유동 및 경화특성과 이들에 미치는 두 가지 종류의 활제의 영향에 대해 연구하였다. 또한, 경화과정에서 경화속도의 온도 의존성을 고찰하였다. Curelastometer와 용매추출 측정결과 경화특성 및 경화도는 경화시간과 성형 재료의 입경에 대한 인자보다도 경화온도에 대한 의존성이 더욱 큰 것으로 나타났으며, curelastometer와 Barcol경도법에 의해 활제의 첨가시 스테아릴아미드 경우는 경화속도에 영향을 미치지 않는 반면에 스테아린산아연은 첨가량이 증가함에 따라서 경화속도가 지연됨을 알 수 있었다.

Abstract : The flow and cure characteristics of phenol(P)-formaldehyde(F) novolac resin(P/F=1.87 in mol ratio), synthesized for this work, have been investigated by using curelastometer for examining curing rate and its temperature dependence in the initial curing process, and solvent extraction method and Barcol hardness measurement for studying the degree of cure of the novolac resin. The curelastometer and the solvent extraction experiments revealed that the cure characteristics of the novolac resin were dependent more significantly on curing temperature rather than curing time or particle size of novolac-containing molding compounds. The influences of two kinds of lubricants on the flow and curing behavior of the novolac resin were examined by the curelastometer and the hardness measurements. It was found that zinc stearate as lubricant delayed the curing reaction but stearyl amide did not exhibit such effect.

서론

열경화성 수지 배합물에는 일반적으로 반응성 관

능기를 갖는 저분자량의 수지외에 보강을 목적으로 한 충전제(filler), 이형성을 향상시키기 위한 활제(lubricant), 경화제(curing agent) 또는 경화촉진제

(curing promotor) 및 착색제 등이 포함된다. 열경화성 수지 성형품은 수지의 종류, 첨가물의 종류 및 이들의 배합비 등에 따라서 그의 물성에 커다란 차이가 있다. 또한 동일한 배합비라 하더라도 성형가공시의 유동성이라든지 경화속도에 따라서 이들의 재료 물성이 크게 달라진다. 따라서 성형재료의 성형성과 경화의 최적조건에 대한 고찰은 열경화성 수지 성형에 있어 필수적이다.

열경화성 수지의 유동 및 경화 특성 시험법에는 크게 세가지로 구분되어 진다.¹ 첫째, 압축성형에 의한 방법으로서 이는 성형재료를 적당한 조건하에서 압축성형하여 성형성을 판단하는 방법이다. 여기에는 JIS 원판흐름 시험법²과 ASTM의 cup시험법³ 등이 있으며 실제적인 면에서 많이 이용되고 있다. 둘째, 세공압출에 의한 방법으로서 대표적인 것이 고화식흐름 시험법^{4,5}이다. 셋째, 회전기구를 갖는 장치에 의한 방법으로서 이는 회전금형 또는 회전날개 장치가 부착된 가열실내에서 일어나는 성형재료의 점도변화를 회전 토오크의 변화로 측정하는 방법으로 대표적인 것이 curelaster, ^{6,7} Kanavec Plastograph¹ 및 Brabender Plasticorder^{8~10} 등이 있다. 이들 중 curelaster와 Brabender plasticorder는 실용성이 대단히 큰 것으로 판단되어져나 얻어진 데이터와 실제 성형성과의 관련성은 반드시 일치하는 것은 아니다.

경화의 진행도 즉 경화도는 최적 조건에서만 우수한 성형품을 만들 수 있다. 가령 경화가 부족하다거나 과다하게 이루어지면 물성에 좋지못한 영향을 미친다. 여기서 화학적, 물리적 방법으로 경화도를 측정하여 평가하는 시험법이 사용되고 있다. 현재 효과적적인 방법으로서는 경화과정을 화학적 변화량으로 나타내는 용매 추출법이 널리 사용되고 있다. 용매 추출법에서는 수지의 종류에 따라 적당한 용매의 사용을 필요로 하며 일반적으로 페놀계 수지에서는 아세톤이, 아미노계 수지에서는 메탄올이, 에폭시계 수지 및 폴리에스터계 수지에서는 클로로포름이 주로 사용되어진다.^{11~13}

이 방법은 시료의 조제에서 추출, 후처리까지의

시험조작이 장시간을 요한다는 단점이 있는데도 불구하고 현재까지도 가장 널리 이용되고 있다. IR법도 경화도 측정의 유효한 수단으로 알려져 있으나 이는 수지 중 충전제 및 첨가제가 포함되어 있을 경우 상당히 제한을 받는다.¹⁴ 한편 물리적 측정방법으로서 전기특성시험법,¹⁵ 열변형온도시험법,¹⁶ 굴곡강도시험법¹⁷ 및 경도시험법^{18,19} 등이 있다. 이들 방법 중 경도 시험법은 실용성이 대단히 큰 것으로 인정되며 여기에서는 Rockwell²⁰ 및 Barcol경도²¹ 측정법이 있다. 이들 물리적 경화도 측정시험법은 수지 전반에 걸친 이점이 있는 반면에 경화과정에서의 화학적 변화량과는 직접적인 관계가 없어 실제적인 면에서는 용매 추출법과 병행해서 사용되고 있다.

한편, 페놀수지는 기계적 강도가 크고, 치수 안정성과 내열성이 좋으며 화학약품에 대하여 안정하고, 전기절연성이 우수한 반면에 알카리에 비교적 약하다는 점과 변색되기 쉬워 착색에 제한이 있다는 결점이 있다. 페놀수지 성형품은 전기 전자부품, 선박과 차량의 부품 및 가정용품 등에 광범위하게 사용되고 있으며, 종이에 함침시킨 적층품은 전기절연용으로, 나일론을 사용한 적층품은 고습도용 고급 절연재료로서 이용되고 있다. 본 연구에서는 페놀(phenol : P)-포름알데히드(formaldehyde : F) 노블락(novolac)(P/F 몰비=1.87) 수지를 합성하고, 합성된 노블락수지의 유동, 경화특성 및 경화과정에서 경화속도의 온도 의존성을 고찰하고 또한 경화특성에 미치는 첨가제인 활제의 종류와 첨가량에 대한 영향을 고찰하였다. 특성 평가 방법으로서 초기 경화과정에서의 경화속도는 curelaster를, 경화도 측정은 화학적 방법인 용매추출법과 물리적 방법인 Barcol 경도법을 함께 사용하였다.

실 실험

시 약, phenol(금호셀), formaldehyde(성창합판 공업용), 옥살산(Wako), 염산(Wako), NaOH(Wako), 아세톤(Junsei), n-butanol(Wako), zinc stearate(Aldrich) 및 stearyl amide(Aldrich) 등의

시약은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

노블락 수지의 합성. 교반기, 환류냉각기, 깔대기, 및 진공 증류장치를 부착시킨 3l의 4구 반응기에 페놀 1,200 g과 37%-포르말린 수용액 900.5 g을 넣고 여기에 촉매로서 옥살산 6.0 g 및 10%-염산 6.5 g(페놀에 대해 0.55%)을 가하여 $102 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 60분간 교반 환류시키면서 부가 축합반응을 하였다. 반응이 종결된 후 350 g의 물을 가하여 반응물의 온도를 75°C 로 냉각시킨 후 30분간 방치하여 수지를 침강시켰다.

침강이 이루어진 후 반응기 상부의 물층은 제거하고, 500 mmHg의 진공하에서 2~3시간에 걸쳐 진공 탈수시킨 후 사용된 산의 30~40%를 중화시키기 위하여 NaOH 1.2 g을 가하고 반응기의 온도를 $150 \pm 2^\circ\text{C}$ 까지 상승시켰으며 여기서 다시 진공 탈수시켜 노블락을 합성하였다.

합성 노블락 수지의 물성측정 및 구조확인. 위에서 합성된 노블락 수지의 연화점(softening temperature)은 Ball과 Ring법을 이용하여, 링에 노블락수지를 채워 평판형으로 제조한 다음 글리세린 유욕(oil bath)에서 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열하여 불이 낙하하는 온도를 측정하여 구하였다. 또한 점도는 노블락수지 50 g을 n-부탄올 50 g에 용해시킨 후 Gardner점도계에서 기포가 상승하는 속도를 표준 Gardner점도와 비교하여 측정치는 대비표로 부터 환산하여 구하였다. 아울러 겔화시간은 헥사메틸렌 테트라민(hexamethylene tetramine; 이하 헥사민) 15 phr를 포함하는 노블락 수지 0.5 g을 취하여 150°C 의 가열판에서 JIS K 6909 규격에 따라 측정하여 구하였다.

분자량 및 중합도의 측정은 n-부탄올을 용매로 하여 Water사제 ALC 200 크로마토그래피(Water 244)를 사용하여 구하였다. 한편 합성 노블락 구조 및 메틸렌(methylene) 결합형식을 확인하기 위하여 IR의 경우 KBr 펠렛으로 제조하여 Perkin-Elmer 1330 spectrometer를, NMR의 경우 acetone- d_6 를 용매로 하여 Varian 80 MHz ^1H -NMR spectrometer를 각각 사용하여 구조 결정을 하였다.

Curelastometry. Curelastometer(일본 합성 고무 JSR-Curelastometer No. II형)를 사용하여 노블락 수지의 초기 유동 경화 특성을 평가하였다. Curelastometer에 의한 경화거동측정을 위한 성형재료는 첨가제의 종류 및 첨가량에 따라 Table 1에서와 같이 배합하고 배합된 시료는 측정전, 시험용 볼밀(ball mill)로 충분히 혼합 분쇄시킨 후 상온의 진공건조기에서 함량이 되도록 1주일 동안 진공 건조시켜 사용하였다. 아울러 측정온도는 $115, 125, 135^\circ\text{C}$ 로 변화시키며 측정하였다.

용매추출에 의한 경화도 측정. 합성된 노블락 수지의 경화도는 용매추출법에 의해서도 확인하였다. 노블락수지 100 phr에 경화제로서 헥사민 12.5 phr을 가하여 시험용 볼밀로 충분히 분쇄 혼합하였다. 혼합된 성형재료는 다시 두께 3 mm, 직경 10 mm인 원형 금형을 사용하여 $50 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력하에 압축성형을 하고 볼밀로 재차 혼합분쇄한 뒤 추출시험을 행하였다. 경화온도 및 경화시간을 150°C 에서 10분간, 150°C 에서 20분간, 160°C 에서 20분간 및 170°C 에서 20분간으로 각각 변화시키면서 압축성형 시편을 제조하였다. 또한, 경화온도는 150°C 로 고정시키고 경화시간을 2분, 4분, 10분 및 20분으로 변화시키면서 압축성형한 시편도 제조하였다.

Soxhlet 추출장치로 아세톤과 고 비점을 갖는 n-

Table 1. Mixing Compositions for Molding Compounds

Run No.	Resin (phr)	Curing agent (phr)	Lubricant* (phr)	
	Novolac	Hexamine	Zn-St	St-Am
1	100	12.5	0.5	—
2	100	12.5	1.0	—
3	100	12.5	2.0	—
4	100	12.5	4.0	—
5	100	12.5	—	0.5
6	100	12.5	—	1.0
7	100	12.5	—	2.0
8	100	12.5	—	4.0

*Zn-St and St-Am denote zinc stearate and stearyl amide, respectively.

부탄올을 용매로 하여 1~40시간까지 변화시키면서 추출시험을 행하였으며 추출시 환류속도는 6~8 cycle/hr로, 유속의 온도는 $150 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하였다.

경도 측정에 의한 경화도 측정. 용매추출방법에 의한 경화도 측정과 비교할 목적으로 Barcol 경도를 측정하여 경화도를 추정하였다. 경도 측정을 위한 시험 재료는 노블락수지 100 phr, 경화제인 헥사민 12.5 phr 및 첨가제인 talc 100 phr를 일정하게 고정시키고, 여기에 활제인 스테아린산아연(zinc stearate : Zn-St) 혹은 스테아릴아미드(stearyl amide : St-Am) 각각 2 phr를 첨가시킨 재료를 사용하였다.

위 재료를 불밀로 충분히 분쇄 혼합한 후 온도를 $134 \sim 137^\circ\text{C}$ 로 조정하면서 두께 3.2 mm, 직경 50 mm인 원관금형에서 50 kg/cm^3 의 압력으로 압축성형하여 경도 측정실험에 사용하였다. 이때 성형조건은 160°C , 170°C 그리고 180°C 에서 각각 3분, 5분, 10분 및 20분으로 각각 변화시켰다.

결과 및 고찰

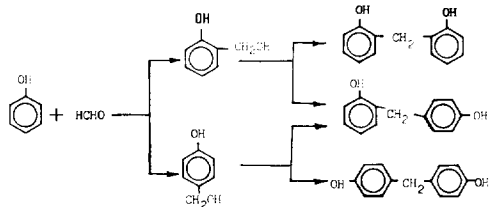
노블락 수지의 물성 및 구조 확인. 노블락수지는 촉매와 반응조건 즉 온도, 시간, pH 또는 페놀과 포름알데히드의 비(P/F) 등에 따라서 페놀핵과 메틸렌의 결합양식이 다른 구조가 얻어진다(Scheme 1 참조). 일반적으로 반응계의 pH가 높거나 고온에서는 ortho-노블락이, 반응계의 pH가 낮거나 저온에서는 para-노블락이 주로 생성되어진다.²¹ 또한 성형재료의 경화 특성에도 많은 인자의 영향을 받지만 이들 메틸렌의 결합 형식에도 큰 영향을 받아 ortho

결합이 많으면 경화속도가 빠르고, para 결합이 많으면 내열특성을 갖는다. 따라서 성형재료의 용도에 알맞는 노블락의 합성법도 확립되어야만 할 것이다. 본 연구에서 합성된 노블락수지의 물성을 Table 2에 정리하였다.

합성된 노블락의 IR 스펙트럼을 Fig. 1에 도시하였다. 3350 cm^{-1} 에서 -OH, 1250 cm^{-1} 에서 방향족 C-O-H, 1600 cm^{-1} 에서 방향족 C=C 및 2900 cm^{-1} 와 1450 cm^{-1} 부근에서 -CH₂-에 의한 흡수띠로부터 노블락의 구조를 확인할 수 있었으며 특히 1100 cm^{-1} , 830 cm^{-1} 부근에서 강한 흡수띠가 나타나고 있는데 이는 메틸렌의 방향족 치환 결합에 의한 흡수띠로 여겨진다. 또한 이들 결합형식을 확인하기 위하여 Fig. 2에 핵자기 공명 스펙트럼을 도시하였다. 스펙트럼의 3.9 ppm에서 ortho-para결합에 의한 피크가, 3.5 ppm에서 para-para 결합에 의한 피크가 명백하게 확인되었으므로 본 연구에서 사용된 노블락수지는 대부분이 랜덤(random)형인 ortho-para 노블락이며 약간의 para-para 노블락이 포함되어진 것으로 판정할 수 있다. 한편 4.1 ppm에서의 ortho-ortho결합에 의한 피크는 확인되지 않았으므로 ortho-ortho

Table 2. Physical Properties of Synthetic Novolac Resin

Properties	Values	Ramarks
Softening Temp.($^\circ\text{C}$)	83.0	Ball and Ring.
Viscosity(cps)	300	Gardner Viscometer
Gel Time(sec)	63.0	JIS K 6909
Mol. wt.(M_w)	518	GPC



Scheme 1

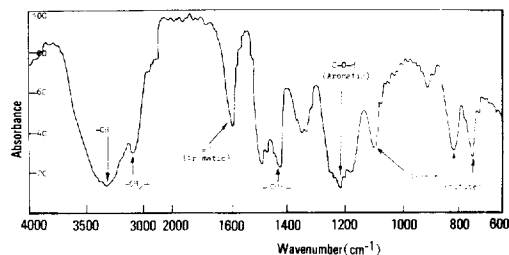


Fig. 1. Infrared spectrum of synthetic novolac resin (KBr).

노블락은 없는 것으로 판단된다.²²

Novolac수지의 유동경화 특성에 있어서 활제의 영향. 경화제인 헥사민을 노블락수지 100 phr에 대해 10.0, 12.5 및 15.0 phr로 변화시키면서 성형재료를 제조하여 JIS K 6909에 따라 150℃에서 경화속도비를 측정한 결과 0.87 : 1.00 : 1.04로 그 변화가 대단히 근소하였기 때문에 경화제는 성형시험재료의 제조시 12.5 phr로 고정시키고 활제의 종류와 첨가량에 따른 영향만을 고찰하였다.

경화 특성. 115~135°C까지의 온도변화에 따른 초기경화 속도를 curelastometer로 측정하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 여기서 초기 경화속도 값은 Fig. 3에 도시한 curelastometer의 경화거동

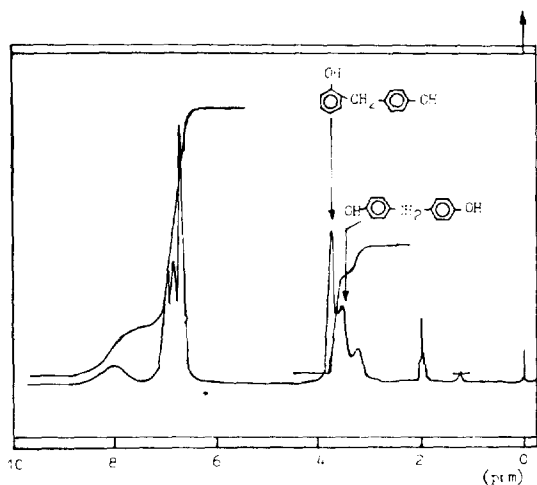


Fig. 2. NMR spectrum of synthetic novolac resin in acetone- d_6 .

diagram 최저점도인 꺾화점으로부터 점도변화에 의한 torque가 $1 \text{ kg} \cdot \text{cm}$ 걸리는 점까지의 변화곡선에서 접선을 구하여 그 기울기인 $\tan \theta$ 값으로부터 계산하였다.

한편 curelasterometer의 경화진행도(curing diagram)로 부터 활제의 첨가량에 따라 확실히 경화거동의 차이가 있음을 알 수 있었다. 즉 첨가량이 증가하면 점도는 저하되고 아울러 겔화점에 이르는 시간은 증가하고 있다. 이러한 사실은 활제의 첨가량이 증가하면 경화속도는 늦어지고 첨가량이 감소하면 경화속도는 빨라짐을 뜻한다.

Table 3에서 얻은 결과를 좀더 명확히 알기 위하여

Table 3. Curelaster Data for the Initial Curing Rates of Various Molding Compounds at Three Different Curing Temperatures

Molding Compounds*	Initial Curing Rate (kg · cm/min)		
	Curing Temperature(℃)		
	115	125	135
1	—	3.4	—
2	—	3.6	—
3	2.8	4.4	6.3
4	—	4.6	—
5	—	2.6	—
6	—	3.0	—
7	1.5	3.0	5.5
8	—	3.2	—

* The mixing compositions of molding compounds were listed in Table 1.

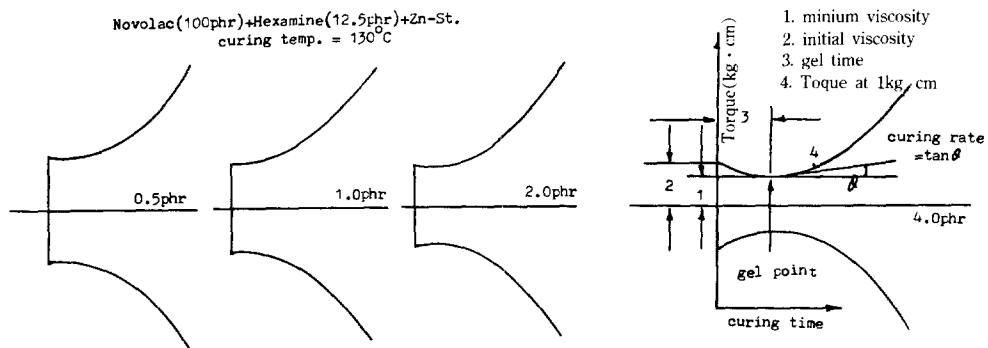


Fig. 3. Curing diagram of molding compounds by curelasterometer.

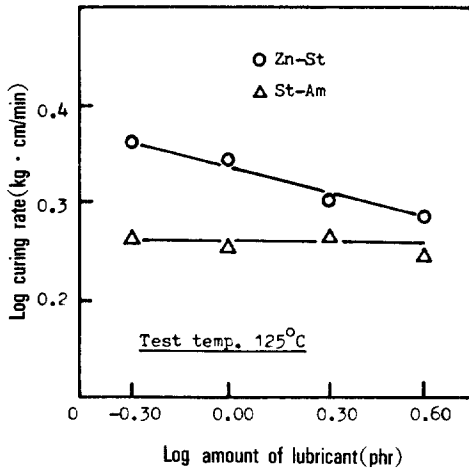


Fig. 4. Log curing rate as a function of log amount of lubricant for molding compounds; two different lubricants, Zn-St and St-Am, are compared.

활제의 첨가량에 따라 토오크(torque) 값에 의한 경화속도의 변화를 Fig. 4에 도시하였다. 여기서의 경화속도는 초기 경화속도와는 달리, 토오크의 최대값(T)을 기준으로 그 90% 되는 적정가황시간(T_{90})과 10%에 해당하는 T_{10} 시간의 차이로 부터 구한 값으로, 이 그림에서도 역시 스테아린산아연 경우에는 경화진행도와 초기 경화속도에서 예측하였듯이 첨가량이 증가할수록 경화속도의 감소 즉 경화의 지연현상이 나타났다. 그러나 스테아릴아미드 경우에는 경화속도의 변화가 없었다. 이러한 사실로부터 본 연구에서 합성된 노블락수지의 성형시 이형제로서는 stearyl amide가 바람직하다고 판단되어진다.

경화속도의 온도 의존성. 경화속도의 온도 의존성은 수지의 성형성을 판단하고, 아울러 수지의 물성의 양부를 결정하는데 가장 밀접한 관계가 있다. 본 연구에서는 경화과정에서의 온도에 따른 활성화 에너지를 측정하여 수지의 성형시 온도의존성을 조사하였다. 우선 시험 성형 재료는 노블락수지에 활제로 스테아린산아연 및 스테아릴아미드를 2 phr로 고정시킨 재료를 사용하여 115°C, 125°C 및 135°C로 온도를 변화시키면서 curelastometer에서 토오크 값에 따른 경화속도를 Fig. 4와 같은 방법으로 측정하였다. 측정된 경화속도는 온도변화에 따라 Arrhe-

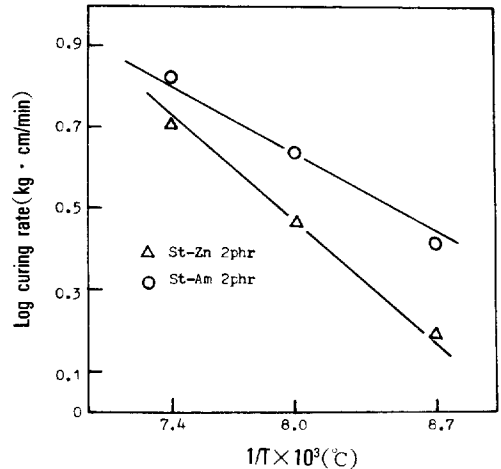


Fig. 5. Log curing rate as a function of curing temperature for molding compounds.

nius plot를 하여 Fig. 5에 도시하였다.

Fig. 5에서 스테아린산아연이나 스테아릴아미드를 활제로 사용하였을 경우 모두 직선적인 관계가 잘 성립되었으므로 이 직선의 기울기로 부터 활성화 에너지를 계산하였다. 그 결과 스테아릴아미드가 경화가 빠른 것으로 나타났다($E_A = 2.54$ kcal/mole). 이러한 사실은 이미 언급하였듯이 스테아린산아연($E_A = 4.0$ kcal/mole)은 경화의 지연효과가 있었다는 결과와도 잘 일치하고 있다.

용매추출법에 의한 경화저동평가. 경화도가 서로 다른 시료 즉 150°C에서 10분 및 20분, 160°C에서 20분과 170°C에서 20분동안 경화시킨 성형재료를 아세톤을 사용하여 추출시간에 따른 추출율의 변화를 Fig. 6에 도시하였다. 경화온도가 높을수록 경화도는 높아지고 추출되어지는 수지의 양은 저하되고 있음을 볼 수 있다. 아울러 추출을 또한 시간에 따라 감소되고 있다. 아세톤의 경우 170°C에서 20분간 경화시킨 성형재료는 추출시작 5시간 후부터 추출율이 완만하여지는 반면에 150°C에서 20분간 경화시킨 성형 재료는 추출에 적어도 20시간이 필요함을 나타내 주고 있다. 이러한 사실은 성형수지의 경화과정에서 경화의 주된 요인이 경화시간이라기 보다는 오히려 경화온도에 크게 영향을 받는 것으로 판단되어진다.

한편 경화온도는 150°C로 고정시키고 경화시간을

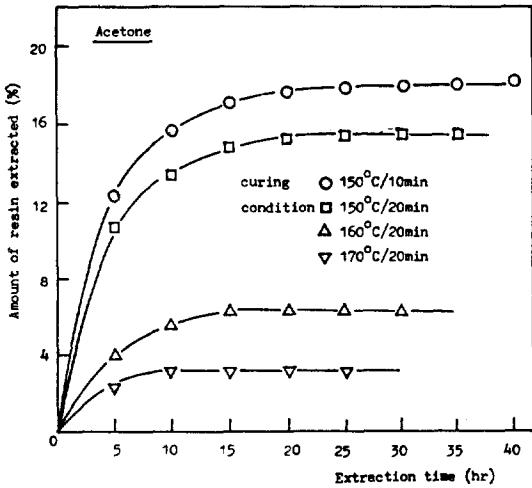


Fig. 6. Amount of resin extracted as a function of extraction time for the molding compounds cured under different conditions.

2분, 4분, 10분 및 20분으로 변화시킨 성형 재료를 아세톤과 n-부탄올로 추출하여 그 결과를 Fig. 7에 도시하였는데 추출시간이 길면 추출되어지는 양도 증가하였으며 경화시간이 10분부터 거의 감소되는 경향이 둔화되고 있다. 결국 경화온도가 150°C인 경우에는 경화시간은 최소 20분 정도 필요함을 나타낸다. 또한 아세톤의 경우가 n-부탄올의 경우보다 추출율이 컸는데 이는 노블락 성형 재료의 아세톤의 가용분이 n-부탄올의 가용성분보다 훨씬 많은 것에 기인된다.

일정한 경화조건 즉 150°C에서 30분간 경화시킨 성형 재료의 입경에 따른 추출율의 변화를 Fig. 8에 도시하였다. 추출시간이 증가하면 추출율 또한 증가하고 있으며 입경이 작은 재료일수록 추출율은 증가를 하고 있다. 이러한 사실은 재료의 입경이 작으면 그만큼 표면적이 증가하므로 추출이 증가되는 것으로 판단되어진다. 그러나 시간이 어느정도 경과되면서 부터 추출율은 완만해지기 시작함과 동시에 그의 형태가 일정한 것으로부터 입경이 경화도에 미치는 영향은 적은 것으로 생각된다.

지금까지의 결과들을 종합하여 볼 때 경화도는 경화시간 또는 경화물의 입경에는 별로 영향이 없는 반면에 경화온도에는 커다란 영향을 받는 것으로 생

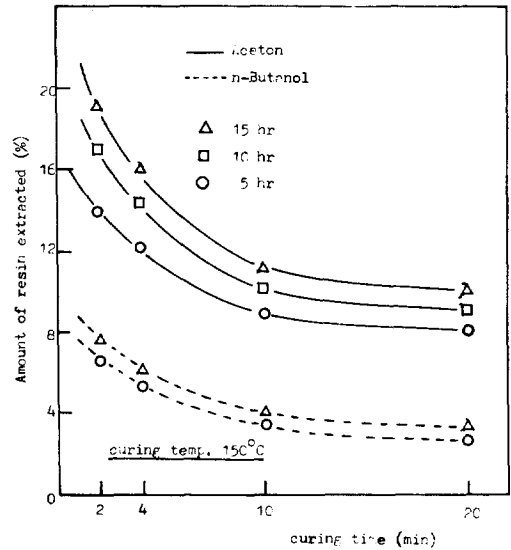


Fig. 7. Amount of resin extracted as a function of curing time for the molding compounds.

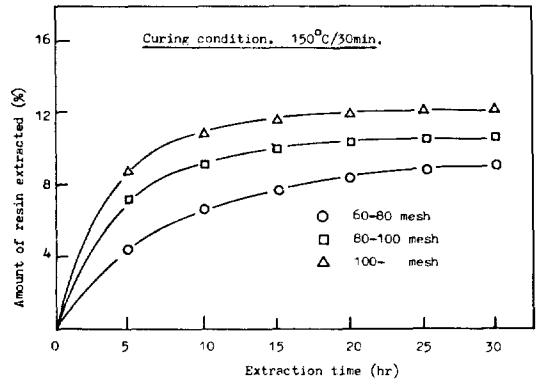


Fig. 8. Influence of particle size on extraction curve for the resin cured at 150°C for 30 min.

각된다.

경도측정에 의한 경화거동평가. 경화온도를 160°C, 170°C 및 180°C로 하여 황제인 스테아린산아연과 스테아릴아미드를 2 phr로 고정시킨 성형재료의 경화시간에 따라 Barcol경도를 측정하여 그 결과를 Fig. 9에 도시하였다. 스테아릴아미드가 첨가된 경우가 스테아린산아연이 첨가된 경우에 비하여 동일한 온도에서 더 높은 경도값을 나타냈음은 물론 경도의 변화는 높은 온도에서 빨리 완만하여지는 경향

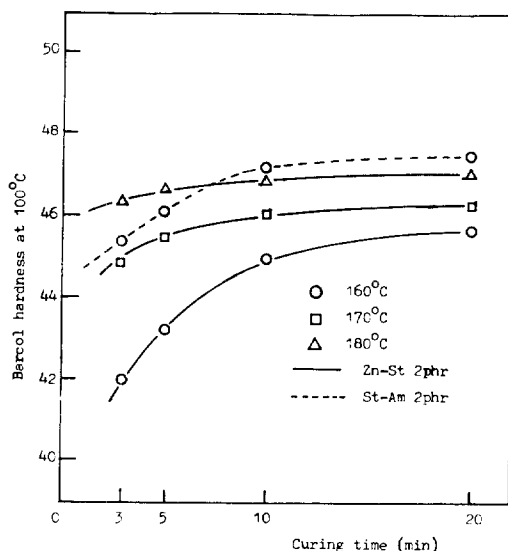


Fig. 9. Change in Barcol hardness as a function of curing time for the molding compounds.

을 보이고 있다. 이러한 사실은 앞에서도 언급하였듯이 스테아린산아연은 경화의 지연효과가 있었다는 사실과 경화는 경화온도에 더 의존성이 크다는 사실과도 잘 일치하고 있다.

결 론

Curelastometer, 용매추출 및 경도측정에 의한 페놀-포름알데히드 노블락 수지의 유동 및 경화특성과 이들에 미치는 활제의 영향에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 활제의 첨가시 스테아릴아미드 경우는 경화속도에 영향을 미치지 않는 반면에 스테아린산아연은 첨가량이 증가함에 따라서 경화속도가 지연되는 현상을 나타냈다.
2. 활제 첨가에 따른 경화속도의 온도 의존성에 대한 Arrhenius plot 결과 스테아릴아미드의 경우 활성화 에너지는 2.54 kcal/mole이었으며 스테아린

산아연 경우는 4.0 kcal/mole로 경화속도는 스테아릴아미드가 훨씬 빨랐다.

3. 용매 추출 및 경도법으로 부터 얻은 결과로 경화 및 경화도는 경화시간과 성형재료의 입경에 대한 인자보다도 경화온도에 대한 의존성이 더욱 큰 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. 殿谷三郎, 科學と工業, **44**, 514 (1970).
2. JIS K 6911 (1962).
3. ASTM D731-57.
4. 楠山壽巳, 戸 正二, プラスチックス, **9**(4), 23 (1958).
5. 鈴木望, 青柳弘, プラスチックス, **12**(6), 35 (1961).
6. 梅野昌, 合成樹脂, **17**(12), 8 (1971).
7. 鈴木節夫, 合成樹脂, **17**(9), 1 (1971).
8. 戸 正二, “熱硬化性樹脂の壓縮成形”, 工業新聞社, 東京(1978), p. 135.
9. A. Thakrar, *SPE ANTEC Tech. Paper*, **20**, 262 (1974).
10. D.C.Hylton, *SPI ANTEC Tech. Paper*, **23**, E124 (1979).
11. ASTM D494-46 (1967); DIN 53700.
12. 殿谷三郎, 福田明德, 科學と工業, **49**, 489 (1975).
13. M. J. Smith, *Mod. Plast.*, **42**, 206 (1965).
14. C. E. Reed, *Mod. Plast.*, **40**, 102 (1963).
15. W. P. Shuman, *Polym. Eng. Sci.*, **6**, 79 (1966).
16. 福田明德, 高分子論文集, **40**, 102 (1983).
17. 殿谷三郎, 科學と工業, **49**, 489 (1975).
18. A. K. Robinson, *Brit. Plast.*, **35**, 80 (1962).
19. 秋田 務, 高分子化學, **17**, 733 (1960).
20. S. Tonogai, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 608 (1980).
21. J. J. Lee, M. S. Thesis, Pusan National University, Pusan (1991).
22. A. Knop and L. A. Pilato, “Phenolic Resins-Chemistry, Application and Performance”, Springer-Verlag, Berlin (1986), p. 120.