

구형 페놀수지 입자의 크레졸을 이용한 가교조절 및 탄화물성 변화

한동석 · 김홍경[†]

한국교통대학교 나노고분자공학과
27469 충북 충주시 대학로 50

(2020년 1월 21일 접수, 2020년 5월 26일 수정본 접수, 2020년 6월 11일 채택)

Crosslinking Density Control and Its Carbonization Characteristics of Spherical Phenolic Resin Particles by Using Cresol as Comonomer

Dongseok Hahn and Hongkyeong Kim[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation,
50, Daehak-ro, Daesowon-myeon, Chungju-si, Chungcheongbuk-do, 27469, Korea

(Received 21 January 2020; Received in revised from 26 May 2020; Accepted 11 June 2020)

요 약

구형 페놀수지 입자 및 상대적으로 가교밀도가 낮은 구형 페놀-크레졸 공중합체 수지를 페놀, ortho-크레졸, 및 포르말데히드로부터 염기성 촉매인 트리에틸아민(triethylamine)의 존재 하에 98 °C에서 현탁중합을 통하여 합성하였다. 페놀은 두 개의 ortho 및 한 개의 para 위치에서 포르말데히드와 반응하여 가교구조를 형성하지만 ortho-크레졸은 선접된 하나의 ortho 위치의 methyl 기로 인하여 공중합 시 가교 밀도를 저하시킨다. 그 영향으로 700 °C 질소 환경에서의 탄화 시 구형 페놀수지 비드에 비해 구형 페놀-크레졸 공중합체 수지의 경우 겉보기 밀도의 감소와 함께 수축율의 증가 현상이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 크레졸 올리고머의 분자량이 증가함에 따라 탄화 된 공중합체 비드의 기공 반경이 감소하여 밀도 및 수축 결과와 일치 하였으며, 크레졸을 이용하여 구형 페놀수지 입자의 가교도를 조절함으로써 탄화과정에서의 밀도 감소율이 약 3~6%포인트 증가되고, 수축율은 약 6~20%포인트 증가함을 확인하였다.

Abstract – Spherical phenolic resin beads were synthesized by suspension polymerization at 98 °C from phenol, ortho-cresol, formaldehyde, with triethylamine as a basic catalyst, and spherical phenol-cresol copolymer resin beads with relatively low crosslinking density as well. Phenol reacts with formaldehyde at two ortho- and one para- positions to form a crosslinked structure, but ortho-cresol instead of phenol reduces the crosslinking density during copolymerization due to the methyl group at a ortho- position. As a result, spherical phenol-cresol copolymer beads showed more shrinkage with decreasing apparent density compared to the spherical phenol beads when carbonized at 700 °C under nitrogen. As the molecular weight of the cresol oligomer increases, the pore radius of the carbonized copolymer beads decreases, which is consistent with the density and shrinkage results. It was confirmed that the characteristics such as density decrease, shrinkage, yield and so on during carbonization can be controlled by controlling the degree of crosslinking of the spherical phenolic resin particles with cresol.

Key words: Phenolic bead, Phenol-cresol copolymer, Crosslinking density, Carbonization, Active carbon particles

1. 서 론

페놀계 수지는 1907년에 합성된 최초의 열경화성 수지로, 합성 메커니즘 뿐만 아니라 다른 물질과의 반응은 특히 많은 연구의 대상이 되어 왔다[1-10]. 페놀계 수지는 산 또는 염기 촉매 조건에서

페놀과 포르말데히드의 반응으로부터 형성된다[1,11]. 반응의 첫 번째 단계에서 얻어지는 전구체인 노볼락 또는 레졸은 모두 저분자량의 열가소성 수지로, 이후의 중합 과정을 거쳐 열경화성 수지가 된다. 염기성 촉매 조건에서 포르말데히드에 대한 페놀의 몰비가 1 이상일 경우 얻어지는 전구체를 레졸형 수지라 하고, 이 레졸형 수지로부터 얻어지는 열경화성 수지가 베이크라이트가 된다. 베이크라이트의 원래 반응의 변형에 관한 연구가 많은 연구자에 의해 발표되어 왔다[12,13]. 포르말데히드 이외의 다른 알데히드 류의 화합물을 사용하려는 시도에 대한 연구도 있으며[13], 반면에 다른 페놀 류를 사용하려는 시도 및 중합 조건을 수정하려는 시도 또한 보고

[†]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.

되고 있다[14]. 염기 촉매 조건에서의 페놀과 포름알데히드는 두 단계의 반응을 거치게 되는데, 첫 번째 단계에서 저분자량의 수용성인 레졸 수지를 형성하고 다음 단계인 경화 반응을 거쳐 다양한 열경화성 고분자 제품을 만들 수 있게 된다[14].

가교된 고분자 수지는 고상 반응, 이온교환수지, 분자각인, 분자센서 등으로 광범위하게 응용된다[15-23]. 이러한 많은 응용분야에서 현탁중합, 유화중합 등의 불균질 반응계를 통해 입도 조절된 구형입자를 합성하는 과정에 가교 구조를 형성하는 것이 매우 유리하다[24]. 현탁중합은 입도 10~2000 μm 의 가교 고분자 입자를 합성하는데 매우 유용하게 사용된다[25,26]. 일반적인 오일-물 혼합계에서 물에 섞이지 않고 오일에 섞이는 단량체의 서스펜션을 형성하는데, 다공성의 가교도가 높은 수지의 제조를 위해서는 조공제를 첨가하기도 한다[27,28]. 현탁액을 교반하면서 구형 입자를 바로 형성하고 중합시키는데, 개시제는 단량체 상에 섞이게 된다. 최근에는 다단식 팽윤 공정을 이용해 단분산성이고 다공질의 거대 비드를 형성할 수 있는 단계적인 템플릿 기술에 의해 현탁 중합의 활용 범위가 한층 넓어졌다[29-31].

최근 Hatori 등 및 Mastuo 등의 연구자들에 의해 페놀수지 입자를 합성하는 다양한 다른 방법들이 특허로 제시되고 있으며, 이 방법들은 평균 입도 160 μm 의 페놀수지 입자를 합성하는 유망한 방법인 것으로 여겨진다[32-36]. 이들은 특히 넓은 직경 분포(212 μm 이하 10%, 212~1000 μm 36% 및 1000 μm 이상 54%)를 갖는 구형 페놀수지의 합성에 대해서도 제시하였다[36]. 입자 크기 및 입도 분포는 현탁 안정제의 종류 및 농도, 교반 속도 및 단량체-물 비율 등의 조건에 의존한다. 본 연구에서는 페놀/포름알데히드의 몰비, 촉매의 pH, 안정제의 분자량, 후경화 과정 등에 따라 구형 페놀수지 입자의 입도뿐만 아니라 열안정성에도 큰 차이가 있다는 것을 연구한 바 있다[37,38].

본 연구에서는 열경화성 구형 페놀수지 입자의 합성 및 이를 탄화하여 얻어지는 최종 구형 활성탄소입자의 형성과정에 있어 열경화성 수지 입자의 가교밀도가 탄화과정에 미치는 영향을 확인하기 위하여 크레졸의 함량 및 분자량을 조절하여 공중합하였다.

2. 실험

2-1. Materials

구형 페놀수지의 합성을 위해 출발 물질로 페놀(99 wt%, 삼전화학), ortho-크레졸(99 wt%, 삼전화학) 및 포름알데히드 수용액(35 wt%, 삼전화학)을 사용하였고, 현탁계를 형성하기 위하여 증류수와 현탁안정제로 폴리비닐알코올(PVA, Mw = 1,500, Junsei Chemical), 염기 촉매로 트리에틸라민(triethylamine, 98 wt%, 삼전화학) 및 경화제로 hexamethylenetetramine (HMTA, 99 wt%, 삼전화학)을 구입한 그대로 사용하였다.

2-2. 구형 페놀수지 및 구형 페놀-크레졸 공중합체 수지의 합성

내부에 baffle이 부착된 1,000 mL 평면바닥 4구 유리반응조를 반응기로 사용하여 교반기, 환류냉각기, 온도센서, 시료 투입용 튜브를 연결하고 항온유조에서 일정한 온도로 반응시켰다. 1단계 반응으로 페놀 모노머와 포름알데히드를 1 : 2 몰비로 혼합하여 염기성 촉매인 triethylamine 1.5 wt%를 이용하여 85 °C에서 교반속도를 160 rpm으로 교반하고 4시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 경과

함에 따라 초기에 투명하던 반응물이 불투명하게 변화하기 시작하여 레졸올리고머가 형성되면서 운점(cloud point)이 나타나게 된다. 이후 2단계 반응으로 수분산성 매질에 현탁안정제(PVA) 1 g을 균일상으로 분산시킨 후 올리고머에 투입하여 30 분간 안정화 과정을 진행한 뒤 다시 경화제(HMTA) 3 g을 투입하였다. 이때 플라스크 내부의 온도는 98 °C로 승온하여 유지시키고 약 12 시간 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 24 시간 자연 건조하여 구형 페놀수지 입자를 최종 수득하였다.

페놀-크레졸 공중합체 수지의 합성을 위해 위의 페놀수지 합성 단계를 이용하였다. 다만 위의 1단계 반응에서 페놀 및 크레졸과 포름알데히드를 동시에 투입하는 경우 페놀과 크레졸의 구조상 포름알데히드와의 반응성 차이가 커서 크레졸이 중합 과정에 거의 참여하기 어렵기 때문에 1단계 반응에서 우선 페놀을 ortho-크레졸로 대체하여 같은 조건에서 4 시간 및 6 시간 동안 반응하여 두 가지 분자량의 크레졸 올리고머를 합성하고 분액깔때기로 분리하였다. 합성한 크레졸 올리고머를 페놀:크레졸의 비율이 93:7 및 87:13의 비율이 되도록 앞의 페놀수지의 1단계 반응 결과물에 첨가하였고 이후 위의 두 번째 단계를 통하여 구형 페놀-크레졸 공중합체 수지 입자를 최종 수득하였다. 합성된 각각의 페놀수지 비드 및 페놀-크레졸 공중합체 수지 비드는 질소 환경의 700 °C에서 1 시간 동안 탄화시켜 구형 탄소 입자를 제조하였다.

2-3. Characterization

다양한 크기의 sieve를 이용하여 비드 입자의 크기 및 크기 분포를 측정하였고, 이 중 약 80 wt%를 차지하는 500~710 μm (#35 mesh ~ #25 mesh)범위의 입자를 선별하여 사용하였다. 수지 입자의 열안정성은 질소환경에서 10 °C/min의 속도로 TGA (thermogravimetric analyzer, TA-1000)를 이용하여 분석하였다. 비중병을 이용하여 탄화 전후의 겔보기 밀도를 측정하였고, 또한 #35 mesh와 #25 mesh를 이용하여 탄화 전후의 입도 변화를 관찰하였다. 탄화 과정의 수축율은 탄화 후 #35 mesh를 빠져나온 부분(500 μm 이하)의 비율로 정의하여 사용하였다. 탄화 전후의 입자의 파단면을 주사전자현미경(SEM, JSM-6700, JEOL)을 통하여 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

페놀은 하나의 히드록시기를 갖는 벤젠 고리로, Fig. 1과 같이 두 개의 ortho- 및 하나의 para- 위치에서 포름알데히드와 치환 반응이 일어나고, 이로 인해 고도로 가교된 네트워크 구조를 형성할 수 있다. 따라서 가교된 페놀 수지는 탄화과정에서 높은 가교 밀도로 인해 수축이 크게 발생하지 않으며, 이는 오히려 탄화 후 압축 강도의 감소를 야기한다. 한편, 페놀의 하나의 ortho- 위치에 메틸기가 치환된 o-크레졸은 para- 및 나머지 ortho-의 위치에서 포름알데히드와 반응기 때문에 축합 반응이 일어나는 동안 선형 사슬이 형성된다. 가교구조의 형성 가능성 여부를 제외하고는 페놀과 크레졸의 반응 과정에는 큰 차이가 없다. 페놀 수지의 합성에 있어서 크레졸이 반응에 참여함에 따라 페놀 수지의 가교 밀도가 감소되며, 이에 따라 생성된 공중합체가 이후 탄화과정에서 수축되는 것을 도우며 탄화 과정에서의 기공의 성장을 다소 억제할 것으로 기대할 수 있

Table 1. Decrease in apparent density of copolymer beads during carbonization

	Phenol	C4H7	C6H7	C4H13	C6H13
Before Carbonization (g/ml)	1.1034	1.1310	1.1314	1.1324	1.1133
After Carbonization (g/ml)	0.7724	0.7543	0.7607	0.7201	0.7135
Decrease Rate (%)	30.00	33.30	32.77	36.41	35.91

Table 2. Weight fraction with the size after carbonization of copolymer particles of 500~710 μm

	Phenol	C4H7	C6H7	C4H13	C6H13
500~710 μm	93.80%	87.31%	73.98%	74.80%	74.14%
below 500 μm	6.20%	12.69%	26.02%	25.20%	25.86%

탄화과정에서 발생하는 입자의 수축 정도를 확인하기 위해 #35 mesh와 #25 mesh를 이용하여 페놀수지 및 페놀-크레졸 공중합체 수지 비드를 500~710 μm 크기로 선별하여 700 °C의 질소 환경에서 1 시간 동안 탄화시키고, 탄화 후 활성탄소 비드의 크기 또한 동일한 mesh를 사용하여 크기가 500 μm 이하로 감소하는 비율을 측정하였다. Table 2는 이렇게 관찰된 입자의 비율(무게%)을 나타낸 것으로, 페놀수지의 경우는 수축 비율이 크지 않은 반면 크레졸 올리고머가 공중합된 수지의 경우는 수축율이 크게 나타났다. C4H의 경우 공중합체 중 크레졸 올리고머의 비율이 7 wt%에서 13 wt%로 증가함에 따라 수축율이 급격하게 증가하며, 이는 가교 밀도가 급격하게 낮아진 것에 기인한 것으로 판단된다. 다만 C6H의 경우에는 7 wt% 및 13 wt% 모두 C4H13보다 약간 큰 수축율을 보인다.

Fig. 4는 구형 페놀수지 및 페놀-크레졸 공중합체 수지의 파단면을 관찰한 SEM 사진으로, 페놀-크레졸 공중합체의 파단면의 기공의 비율은 페놀수지 비드의 기공 비율보다 상대적으로 낮은 것을 알 수 있으며 또한 크레졸 올리고머의 분자량 및 조성과 크게 관계가 없는데 이는 Table 1의 밀도 결과와도 일치한다.

Fig. 4의 각각의 비드를 700 °C의 질소 환경에서 1 시간 동안 탄화시켜 얻은 탄소입자의 파단면의 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 페놀수지로부터 얻은 활성탄은 최대 10 μm 이내의 비교적 균일한 크기의 기공을 보이는데 반해 페놀-크레졸 공중합체 수지로부터 얻은 활성탄은 겹질에 가까운 쪽의 10 μm 이내의 비교적 작은 기공과 더불어 내부에는 30~45 μm에 달하는 비교적 큰 기공도 가지고 있음을 알 수 있다. 또한 크레졸 올리고머의 분자량이 더 큰 C6H의 경우가 C4H보다 기공의 크기가 상대적으로 작은 것을 확인할 수 있는데, 이는 Table 1과 Table 2의 결과에서 C6H의 경우가 밀도 감소는 적은 반면 상대적으로 수축이 많이 발생한 것과 일치하는 결과로 볼 수 있으며, 이상의 결과로부터 망상 사슬분절의 길이가 탄화과정 중의 수축에 영향을 준다는 것을 확인하였다.

4. 결 론

페놀 수지의 가교밀도를 조절하고 탄화에 미치는 영향을 확인하기 위하여 ortho-크레졸 올리고머를 사용한 구형 페놀-크레졸 공중

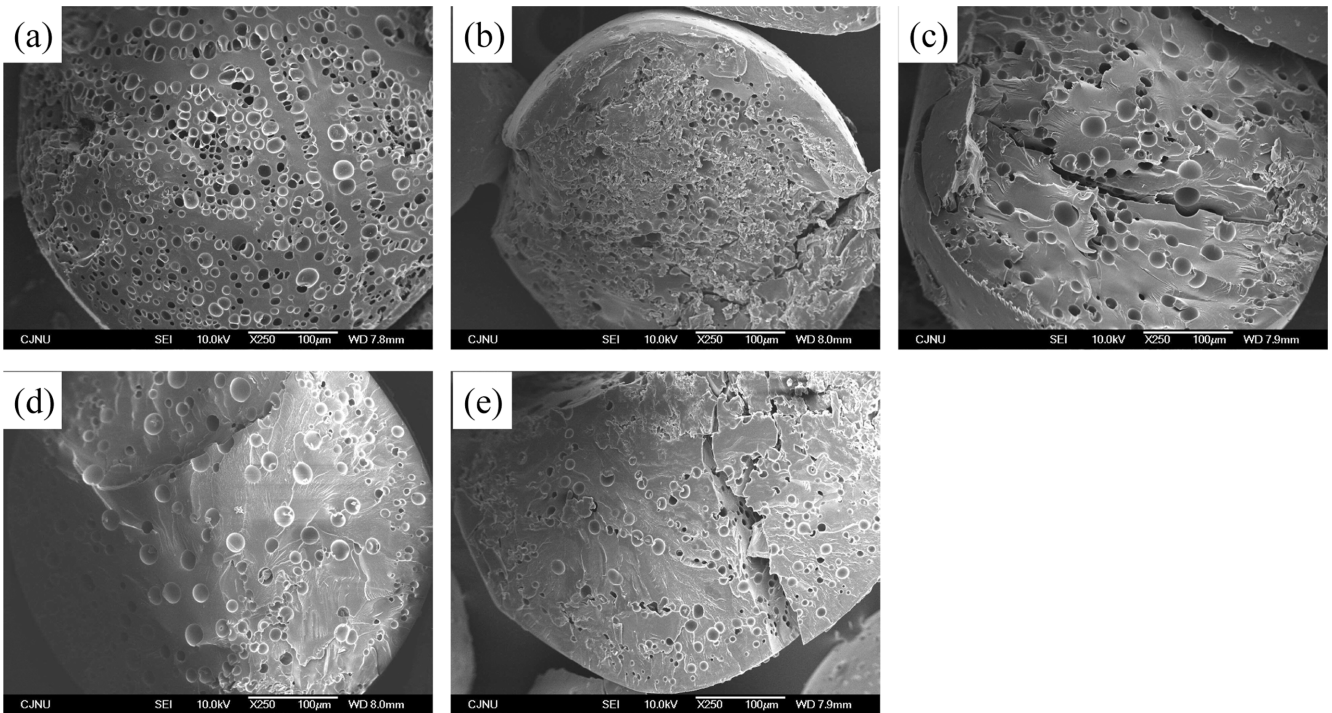


Fig. 4. Fracture morphology of the copolymer particles: (a) phenol with no cresol, (b) phenol with cresol 4H 7%, (c) phenol with cresol 6H 7%, (d) phenol with cresol 4H 13%, and (e) phenol with cresol 6H 13%.

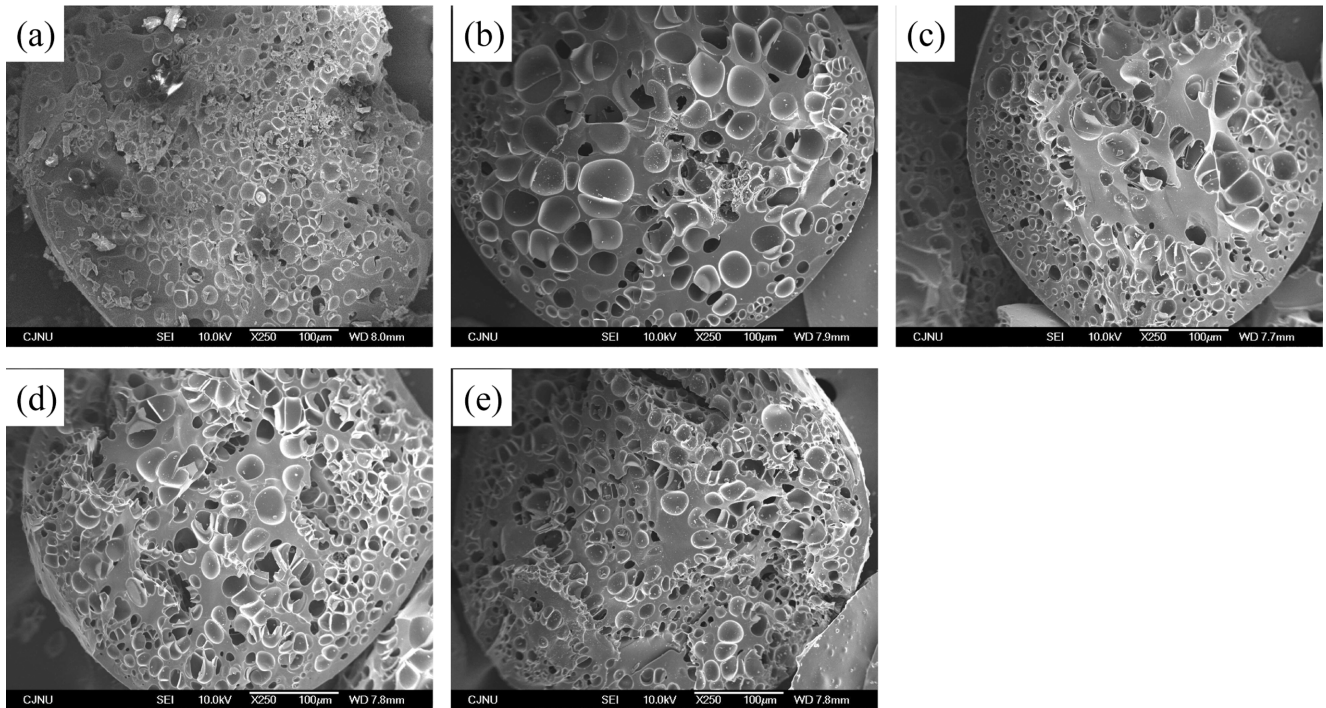


Fig. 5. Fracture morphology of the carbonized particles: (a) phenol with no cresol, (b) phenol with cresol 4H 5 g, (c) phenol with cresol 6H 5 g, (d) phenol with cresol 4H 10 g, and (e) phenol with cresol 6H 10 g.

합체 비드를 현탁중합을 통하여 합성하였다. 열분석 결과 페놀수지에 비해 페놀-크레졸 공중합체 수지의 경우 크레졸의 함량 및 크레졸 올리고머의 분자량에 따라 탄화수율이 다소 증가하였고, 탄화 전후의 밀도는 페놀수지의 경우 탄화 전 1.1034 g/ml에서 탄화 후 0.7724 g/ml로 30% 감소하는 것에 반해 페놀-크레졸 공중합체 수지의 경우 크레졸 올리고머의 함량에 따라 33~36% 감소하는 것을 확인하였으며, 500~710 μm 의 입자를 선별하여 탄화 시킨 후 생성된 500 μm 이하의 입자의 비율로 관찰한 입자의 수축 정도 역시 페놀수지의 경우 6.2%에서 페놀-크레졸 공중합체 수지의 경우 크레졸 올리고머의 함량에 따라 12~26%로 증가함을 확인하였다. 또한 탄화 전후 비드 표면의 사진으로부터 크레졸의 도입에 따라 기공의 크기 감소를 확인하였고, 이는 밀도 및 탄화과정에서의 수축 결과와 일치하였다. 이러한 결과로부터, 크레졸을 공중합 함으로써 페놀수지에 긴 선형 사슬을 도입할 수 있고, 이에 따른 가교밀도의 감소로 인해 탄화과정에서 비드의 수축을 유도한다는 것을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 2018년 한국교통대학교의 지원을 받아 수행하였음.

References

- Knop, A. and Pilato, L. A., Phenolic Resins. Springer, Berlin (1986).
- Weyl, H., Ed., Handbuch der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, 4th ed., vols. 14/1 and 14/2 Thieme, Stuttgart(1961).
- Nylen, P. and Sunderland, E., Modern Surface Coatings, Wiley, London(1965).
- Bechmann, A. and Müller, K., Phenoplaste VEB, Verlag, Leipzig (1973).
- Hultzsch, K., Chemie der Phenolrharze, Springer, Berlin(1950).
- Carswell, T. S. High Polymer, Vol. VII: Phenoplasts, Their Structure, Properties and Chemical Technology, Inter Science, New York(1947).
- Megson, N. J. L., Phenol Resin Chemistry, Butterworth, London(1958).
- Martin, R. W., The Chemistry of Phenolic Resins: the Formation, Structure and Reactions of Phenolic Resins Related Products, Wiley, New York(1956).
- Hesse, W., In Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A19, 371, Weinheim(1991).
- Kirk-Othmer, Ed. Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 17 Phenolic Resins, Wiley, New York(1983).
- Grenier-Loustalot, M. F., Larroque, P. and Badel, D., "Phenolic Resins: 4. Self-condensation of Methylolphenols in Formaldehyde-free Media," *Polymer*, **37**, 955(1996).
- Bakelite, L. H., "The Chemical Constitution of Resinous Phenolic Condensation Products," *Ind. Eng. Chem.*, **5**, 506(1913).
- Gould, D. F., Phenolic Resins, Reinhold, New York(1959).
- Fry, J. S., Merriam, C. N. and Boyd, W. H., "Chemistry and Technology of Phenolic Resins and Coatings," *ACS Symp. Series*, **285**, 1141(1985).
- Frunctel, J. S. and Jung, G., "Organic Chemistry on Solid Supports," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 17(1996).
- Kempe, M. and Barany, G., "Clear - A Novel Family of Highly Cross-Linked Polymeric Supports for Solid-Phase Peptide-Synthesis," *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7083(1996).
- Hodge, P., "Polymer-supported organic reactions: what takes

- place in the beads?," *Chem Soc Rev*, **26**, 417(1997).
18. Abraham, S., Rajan, P. K., and Sreekumar, K., "Polymeric Analog of Isoxazolinium Permanganate: Preparation and Use as Synthetic Reagent," *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1169(1997).
 19. Klampfl, C. W., Buchberger, W., Rieder, G., and Bonn, G. K., "Retention Behavior of Carboxylic Acids on Highly Cross-linked Poly(styrene-divinylbenzene)-based and Silica-based Cation Exchangers," *J. Chromatogr. A*, **770**, 23(1997).
 20. Steinke, J. H. G., Sherrington, D. C., and Dunkin, J. R., "Imprinting of Synthetic Polymers Using Molecular Templates," *Adv. Polym. Sci.*, **123**, 81(1995).
 21. Mayes, A. G. and Mosbach, K., "Molecularly Imprinted Polymers: Useful Materials for Analytical Chemistry?," *Trends in Anal. Chem.*, **16**, 321(1997).
 22. Sellergen, B., Dauwe, C., and Schneider, T., "Pressure-Induced Binding Sites in Molecularly Imprinted Network Polymers," *Macromolecules*, **30**, 2454(1997).
 23. Chen, G., Guan, Z., Chen, C.-T., Fu, L., Sundaresan, V., and Arnold, F. H., "A Glucose-Sensing Polymer," *Nat. Biotechnol.*, **15**, 354(1997).
 24. Arshady, R., "Suspension, Emulsion, and Dispersion Polymerization: A Methodological Survey," *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 717(1992).
 25. Yuan, H. G., Kalfas, G., and Ray, W. H., "Suspension Polymerization," *J. Macromol. Sci. rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C31**, 215(1991).
 26. Vivaldo-Lima, E., Wood, P. E., Hamielec, A. E., and Penlidis, A., "An Updated Review on Suspension Polymerization," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 939(1997).
 27. Svec, F. and Frechet, J. M. J., "New Designs of Macroporous Polymers and Supports: from Separation to Biocatalysis," *Science*, **273**, 205(1996).
 28. Lewandowski, K., Svec, F., and Frechet, J. M. J., "Preparation of Macroporous, Monodisperse, Functionalized Styrene-Divinylbenzene Copolymer Beads : Effect of the Nature of the Monomers and Total Porogen Volume on the Porous Properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 597(1998).
 29. Jo, Y. D., Park, K. S., Ahn, J. H., and Ihm, S. K., "Hollow Gelular Beads of Styrene-Divinylbenzene Copolymer Prepared by Suspension Polymerization," *Eur. Polym. J.*, **65**, 967(1996).
 30. Coutinho, F. M. B., Neves, M. A. F. S., and Dias, M. L., "Porous Structure and Swelling Properties of Styrene-Divinylbenzene Copolymers for Size Exclusion Chromatography," *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1257(1997).
 31. Liang, Y. C., Svec, F., and Frechet, J. M. J., "Preparation and Functionalization of Reactive Monodisperse Macroporous Poly(chloromethylstyrene-co-styrene-co-divinylbenzene) Beads by a Staged Templated Suspension Polymerization," *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **35**, 2631(1997).
 32. Hatori, T., Sekiguchi, H., and Ogura, K., "Production on Pressure/Heat-Sensitive Self-Curing Spherical Phenolic Resin," *Jpn. Pat.* 11060664(1997).
 33. Nishiguchi, S. and Matsuo, Y., "Production of Spherical Phenol Resin cured Material and Reaction Apparatus Therefor," *Jpn. Pat.* 12053737(1998).
 34. Tochimoto, T. and Matsuo, Y., "Low-Density Cured Spherical Phenolic Resin," *Jpn. Pat.* 12239336(1999).
 35. Tochimoto, T. and Matsuo, Y., "Preparation of Low-Density Globular Phenol Resin cured Product," *Jpn. Pat.* 12256431(1999).
 36. Matsuo, Y. and Sasaki, T., "Production of Spherical Phenol Resin," *Jpn. Pat.* 11116648(1997).
 37. Hahn, D., Kim, D. and Kim, H., "Synthesis of Resole-type Phenolic Beads via Suspension Polymerization Technique," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 279(2013).
 38. Hahn, D. and Kim, H., "The Effect of Reactant Composition on the Synthesis of Resole-Type Phenolic Bead," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**, 63(2014).