

목분 및 폴리부타디엔 고무를 혼합한 멜라민 수지의 물성

최 상 구·서 원 동*·박 인 숙**

전북대학교 공업화학과, *전북산업대학교 공업화학과, **전북공업기술원

Properties of Melamine Resins Mixed with Wood-Flour and Polybutadiene Rubber

Sang-Goo Choi, Won-Dong Suh*, and In-Sook Park**

Dept. of Chemical Tech., Chonbuk National University, Chonju

*Dept. of Chemical Tech., Chonbuk Sanup University, Kunsan

**Technical Research Center of Chonbuk Province, Chonju

ABSTRACT

Melamine resin was mixed with polybutadiene rubber or wood flour in the ranges of 5~75%(wt.%). For mixtures, physical and thermal properties were tested experimentally. Physical properties were mainly influenced on the dispersed states of rubber or wood flour. The highest flexural and impact strength were obtained at wood flour content 65~67%. Rubber was homopolymerized by hardner, or partially copolymerized with melamine resin. At rubber content 3~6%, cured products represented lower modulus without decreasing mechanical strength.

I. 서 론

멜라민 수지는 경도, 난연성, 내약품성, 내수성, 접착력 등에서 우수한 물성을 가지고 있는 고분자 재료이다. 멜라민수지는 멜라민¹⁾과 포름알데히드를 1:2~3(몰비)로 반응시켜 매틸을 멜라민의 형태로 제조한다.^{2~3)} 멜라민 수지는 보통 압축성형하며 성형온도는 140~190°C이고 성형압력은 70~450kg/cm²이다.^{4~6)} 멜라민 수지는 레이온 펄프, α-셀룰로오스, 석면, 천조각, 무기질, 유리섬유 등을 충전시켜 건축재료로 사용하고 있다.^{7~8)} 특히 펄프나 목분을 충전한 멜라민 수지는 가볍고 단단하기 때문에 여러가지 음식물을 담는 식기의 제조에 유용하게 사용되고 있

다. 멜라민 수지에 목질을 충전시켜 그 성질을 연구한 것으로는 에폭시-멜라민을 바인더로한 펄프 혼합물,⁹⁾ 목분의 실란 표면처리에 따른 물성,^{10~11)} 멜라민-요소-페놀 공중합체를 결합재료한 목분 혼합물의 물성⁸⁾에 관한 것들이 있다.

그러나 펄프를 충전한 멜라민 수지는 가볍고 수지 함침성은 양호하지만 압출된 제품의 표면이 거칠고 수분 흡수력이 큰 단점을 가지고 있다.⁹⁾ 본 연구에서는 이와 같은 문제점을 개선하고자 분산성이 좋은 입자상 목분을 충전재로 사용하고, 말단에 극성기를 갖는 Fig. 1과 같은 구조를 가진 액상부타디엔 고무^{12~14)}를 내수성 개량제로 첨가하여 목분 및 고무의 함량변화에 따른 분산상태, 기계적 물성, 열적 특성,

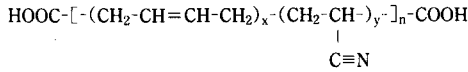


Fig. 1. Main structures of polybutadiene rubber (CTBN×8).

파단면 등을 조사하였다.

II. 실험

1. 시 약

멜라민수지는 동아화학(주)의 멜라민 MC(분자량 136~194, 비중 1.485)를 사용하였다. 폴리부타디엔 고무로는 BF Good Rich Co.의 CTBN×8(carboxyl terminated butadiene acrylonitrile rubber, 분자량 3500, 비중 0.948)을 사용하였다. 폴리부타디엔 고무의 가교제로는 서울화성(주)의 BPO(benzoyl peroxide)를 사용하였다. 목분은 제재소에서 나오는 목분(평균입도 50mesh, 비중 0.851)을 100℃ 건조로에서 30분간 충분히 건조시킨 다음 사용하였다.

2. 혼합물의 제조 및 성형

멜라민 수지 85~100g에 고무가 전체 결합재 성분중 0~15%가 되도록 0~15g을 혼합한 다음 BPO 1.0g을 가하고 충분히 혼합하였다. 목분이 전체 혼합물중 50~75%가 되도록 100~300g을 넣고 균일하게 혼합하였다. 가압 프레스(Fred S. Carver Inc., Model M)를 사용하여 190℃에서 75kg/cm²의 압력으로 10분간 가열경화시켜¹⁵⁾ 가로 200mm, 세로 200mm, 두께 6±0.2mm의 판넬을 만든 다음 기계가 공하여 굴곡강도, 충격강도, 기타 시험을 위한 시험편을 만들었다.

3. 분석 및 물성시험

혼합물 및 경화물의 구조는 IR spectrometer(Perkin Elmer 283B)를 사용하여 조사하였다. 경화물의 비중은 ASTM D 792에 따라 측정하였다. 경화물의

경도는 Barcol 경도로 측정하였다. 굴곡특성은 ASTM D 790에 준거하여 Instron Co.의 용량 15ton인 만능시험기로 측정하였는데 측정시 crosshead speed는 2mm/min., 시험편 지지대의 너비는 50mm로 하였다. 충격특성은 ASTM D 256에 준거하여 Yasuda Seiki Co.의 Sharp Impact Tester로 측정하였다.

시험편은 무노치이고 시험편 지지대의 너비는 40mm로 하였다. 경화물의 열분석(DSC)은 Dupont 9900 열분석기로 측정하였는데 승온속도는 2℃/min.로 하였다. 경화물의 파단면은 전자현미경(Hitachi S-510)을 사용하여 측정하였다. 흡수율은 ASTM D 570에 따라 100℃의 비등수에 침지시켜가며 시간별로 무게 증가율을 처음 무게에 대하여 백분율로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 혼합특성

Fig. 2는 경화물의 IR spectra를 나타낸 것이다. (a)는 멜라민에 목분을 충전한 것인데 목분의 셀룰로오스 성분중에 존재하는 -OH는 3100~3700cm⁻¹에서, 멜라민 환에 걸려있는 C=N-은 1590~1680cm⁻¹에서, 측쇄에 걸려있는 -C-N-와 -C-NH-은

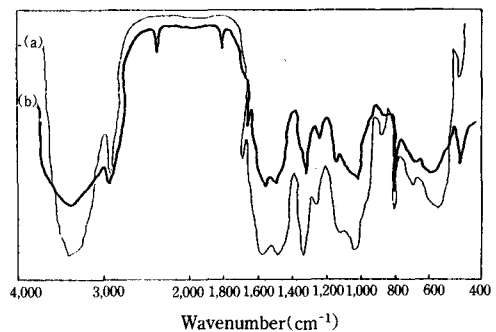


Fig. 2. IR spectra of cured melamine resin composites. (a) melamine resin/wood flour=50/50; (b) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=40/50/10/1.

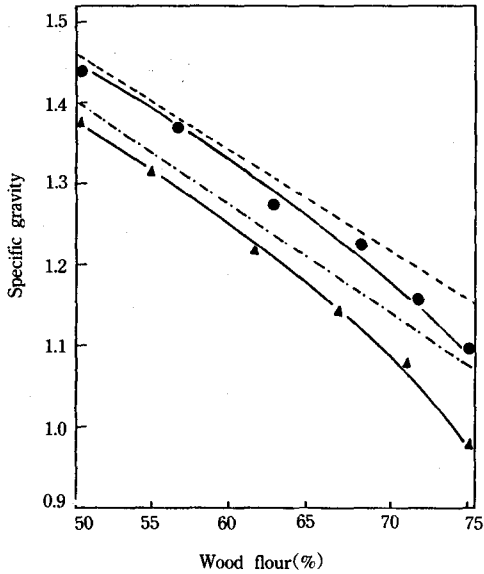


Fig. 3. Specific gravity of melamine resin composites. (●) melamine resin/wood flour=50~25/50~75; (▲) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=45~20/50~75/5/1. — theoretical line I. ---- theoretical line II.

1100~1200 cm^{-1} 에서 나타나고 있으며, 반응되어 생겨나는 -C-O-C-는 1200~1400 cm^{-1} 에서 각각 나타나고 있다. (b)는 고무 첨가분의 것인데 부타디엔 고무에 걸려 있는 -C≡N은 2350 cm^{-1} 에서, 고무말단에 걸려있는 카르복실기와 메틸올 멜라민의 -OH가 일부 반응하여 생긴 에스테르중의 -C=O는 1750 cm^{-1} 에서 나타나고 있다.

2. 물리적 특성

Fig. 3은 경화물의 비중을 나타낸 것이다. 비중은 0.972~1.441을 나타내었다. 비중이 다른 목재 혼합물에 비하여 높은 값을 나타낸 것은 멜라민 수지 경화물의 밀도가 다른 플라스틱에 비하여 높기 때문이다. 이론선 I과 II는 각각 멜라민 수지 경화물(2.051), 고무 경화물(1.102), 목분(0.851)의 비중을 이론적으로 함량비에 따라 계산하여 나타낸 것이다.

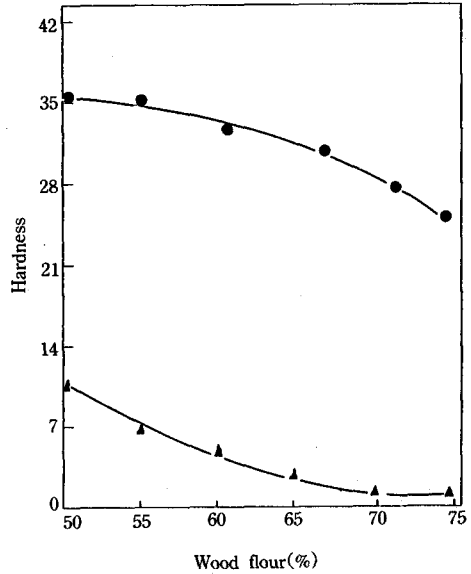


Fig. 4. Hardness of melamine resin composites. (●) melamine resin/wood flour=50~25/50~75; (▲) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=45~20/50~75/5/1. Test method: barcol hardness.

비중은 목분함량 62%까지는 이론선에 상당히 근접 하였으나 그 이후에는 이론값으로부터 많이 벗어났다. 이것은 목분의 함량이 늘어날수록 목분간의 간섭작용이나 수지와와의 계면사이에 접촉이 불량하여 목분의 분포가 불균일해지고 기공이 많이 형성되기 때문이다. 고무를 첨가한 것은 목분의 양이 늘어날수록 계면 접촉이 불량하여 이론선으로부터 많이 벗어났다.

Fig. 4는 목분을 충전한 경화물의 바콜 경도¹⁶⁾를 나타낸 것이다. 경화물의 바콜경도는 1~35를 나타내었으며 목분의 함량이 늘어날수록 낮은 값을 나타내었다. 또한 고무가 포함된 것은 포함되어 있지 않은 것보다 현저하게 낮은 값을 나타내었다. 이와 같은 경향을 나타낸 것은 연성을 가진 고무의 성질이 재료 전체에서 나타나기 때문인 것으로 풀이된다.

Fig. 5는 경화물의 흡수율을 나타낸 것이다. 멜라민

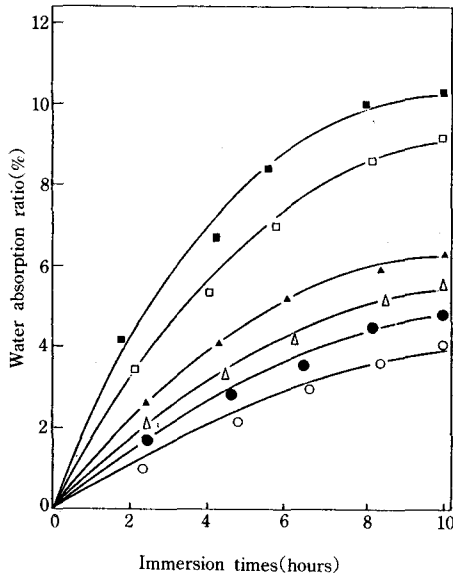


Fig. 5. Water absorption ratio of melamine resin composites, (●) melamine resin/wood flour=50/50; (▲) melamine resin/wood flour=35/65; (■) melamine resin/wood flour=25/75; (○) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=50/50/5/1; (△) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=35/65/5/1; (□) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=25/75/5/1.

수지는 대체적으로 내수성이 우수한 수지로 알려져 있다.¹⁷⁾ 그러나 그와는 대조적으로 셀룰로오스가 주 성분인 목분은 큰 흡수율을 가지고 있으므로 목분의 함량이 늘어날수록 혼합물의 흡수율은 상당히 크게 나타났다. 흡수율은 시간이 경과함에 따라 증가하였는데 초기 4시간까지는 목분의 섬유장을 통한 급속한 팽윤 흡수가 이루어졌고, 이후 8시간까지는 미세기공을 통한 수분 침투가 일어났으며, 8시간 이후에는 흡수율의 느린 증가를 보여 주었다. 이와 같은 결과로 볼 때 흡수율은 목재의 함침성과 기공의 형성에 크게 영향을 받는 것으로 평가된다. 고무가 포함된 것은 포함되어 있지 않은 것에 비하여 비교적 낮은 흡수율을 보였는데, 이것은 성형시 고무가 상분리되

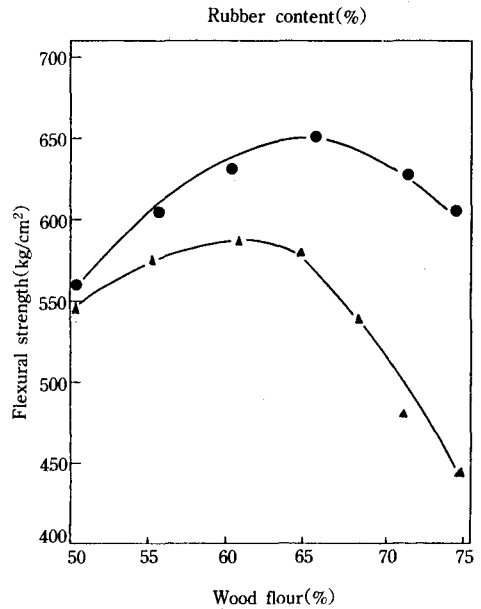


Fig. 6. Flexural strength of melamine resin composites. (●) melamine resin/wood flour=50~25/50~75; (▲) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=45~20/50~75/5/1.

어 표면으로 이동되어 얇은 고무피막을 형성하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 고무가 포함된 것 중에서 목분함량이 많은 것이 높은 흡수율을 보인 것은 고무가 목분의 분산을 방해하여 목분이 멜라민 수지속에 균일하게 분산되지 않았기 때문인 것으로 생각된다. 실제로 5%의 고무와 75%의 목분을 포함한 것은 성형시 고온 가압에 의하여 수지분을 아랫부분으로 이동하고 비중이 낮은 고무는 위로 상승하여 목분은 함침불량을 나타내었다.

3. 기계적 특성

Fig. 6은 경화물의 굴곡강도를 나타낸 것이다. 굴곡강도는 440~650kg/cm²을 나타내었는데, 목분이 충전된 멜라민수지는 섬유상의 펄프가 충전된 것(1,760~1,800kg/cm²)¹⁶⁾에 비하여 낮은 값을 나타내었으며, 목분함량 65~67%에서 가장 높은 값을 나타

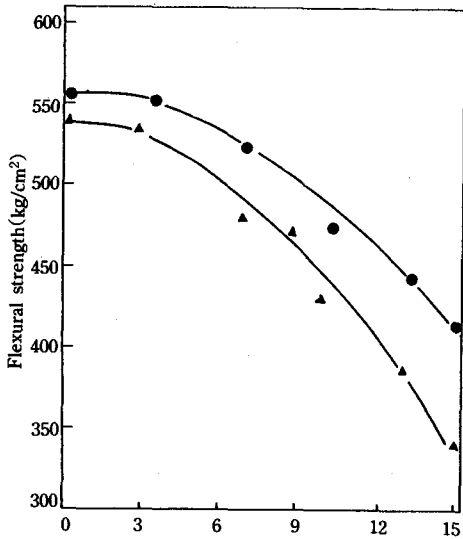


Fig. 7. Flexural strength of melamine resin composites. (●) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=50~35/50~75/0~15/1; (▲) melamine resin/wood flour/rubber=50~35/50~75/0~15. Crosshead speed : 2mm/min.

내었다. 고무가 5% 첨가된 것은 첨가되지 않은 것보다 낮은 값을 나타내었는데 목분함량 60%에서 가장 높은 값을 나타내었다. 이것은 고무가 다른 재료에 비하여 비극성이기 때문에 상용성이 떨어져 분산성이 나빠지기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 7은 고무의 함량에 따른 굴곡강도를 나타낸 것이다. 고무함량 3~5%까지는 어느정도 초기 강도값을 유지하였으나 그 이후에는 보다 낮은 강도값을 나타내었다. 또한 가교제로 BPO를 첨가한 것은 첨가하지 않은 것보다 고무상의 분리가 적게 일어났으며 높은 강도값을 나타내었다.

Fig. 8은 목분함량에 따른 굴곡탄성율을 나타낸 것이다. 고무가 첨가되지 않은 것의 탄성율은 목분함량 65~67%에서 가장 높은 값을 나타내었으며 고무가 첨가된 것은 55%에서 가장 높은 값을 나타내었다. 고무를 5% 첨가한 것의 굴곡강도는 목분함량 60~62%에서 상당히 높은 값을 나타내었지만 탄성율은 오히려 보다 낮은 값을 나타내었다. 이와 같이

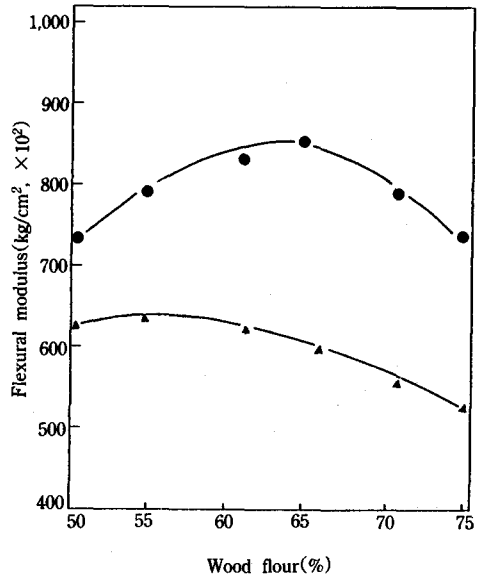


Fig. 8. Flexural modulus of melamine resin composites. (●) melamine resin/wood flour=50~25/50~75; (▲) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=45~20/50~75/5/1. Crosshead speed : 2mm/min.

소량의 탄성체의 첨가에 의하여 강도를 심하게 떨어뜨리지 않으면서도 탄성율을 떨어뜨릴 수가 있는 저탄성율화 효과는 아래 (1)식에서 보는 바와 같이 고온 성형시 생겨나는 잔유응력을 줄이는 하나의 방법이 된다.¹⁸⁻¹⁹⁾ 잔유응력이란 제품이 생산될 때 성형물 내부의 온도와 외부 기온과의 온도차이에 의하여 제품내에 남게 되는 열응력을 말한다. 이러한 이유로 고온에서 생산되는 제품이 겨울철 외기에서 급냉각될 때 제품에 상당한 변형이 일어나게 된다.

$$\delta = K \int_{T_1}^{T_2} \alpha_R(T) E_R(T) dT \quad (1)$$

δ : 잔유열응력

α_R : 사출물의 열팽창 계수

K : 상수

E_R : 사출물의 탄성율

T : 온도

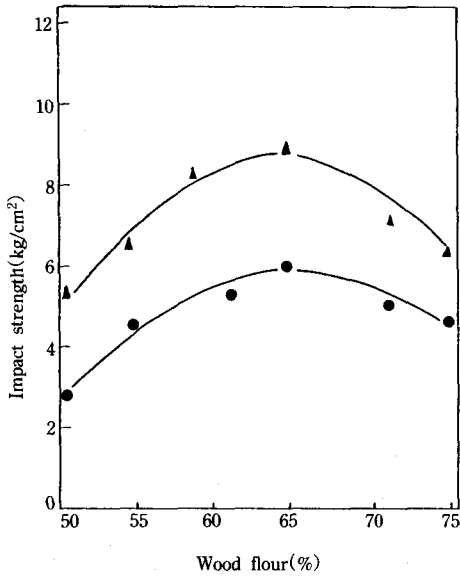


Fig. 9. Impact strength of melamine resin composites. (●) melamine resin/wood flour=50~25/50~75; (▲) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=45~20/50~75/5/1. Test method : sharpy(un-notch).

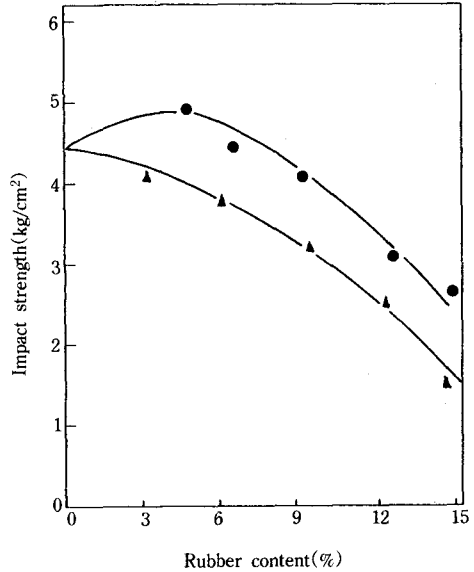


Fig. 10. Impact strength of melamine resin composites. (●) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=50~35/50~75/0~15/1; (▲) melamine resin/wood flour/rubber=50~35/50~75/0~15. Test method : sharpy (un-notch).

Fig. 9는 목분을 충전한 멜라민 수지의 충격강도¹⁶⁾를 나타낸 것이다. 충격강도는 목분 함량 65%까지는 증가하였고 그 이후에는 감소하였다. 이것은 적절한 충전량에서는 목재가 충격흡수체로 작용되지만 고충전량에서는 오히려 함침부족으로 많은 기공을 만들어 오히려 연속상의 매질을 통한 모재의 충격흡수능력을 그만큼 떨어뜨리기 때문인 것으로 풀이된다. Fig. 10은 고무 함량에 따른 충격강도를 나타낸 것이다. 고무 가교제(BPO)를 첨가한 것의 경우 충격강도는 비교적 적은 고무 함량인 3~5%에서 가장 높은 값을 나타내었다. 이것은 고무가 소량일 때에는 고무가 불연속적으로 마치 바다 위에 떠 있는 섬처럼 sea and island구조²⁰⁾를 형성하므로 충격시 구형의 고무입자가 크랙의 경로를 바꾸고 길이를 줄여 충격에너지의 흡수를 원활하게 해주기 때문이다. 한편 10~12%의 고무 함량에서는 고무와 멜라민이 상호 침투하여 IPN'S(interpenetrating polymer networks) 구조²¹⁾를 만

들어 부분적으로 고무군이 형성되었으며, 13~15%에서는 용해도 부족으로 섞이지 못하고 남은 고무가 성형물의 표면으로 이행(migration)하여 표면에 얇은 고무 점성막을 형성하면서 전체적으로 낮은 강도값을 나타내었다. 고무의 가교제로 BPO를 첨가한 것은 시간에 따른 고무의 이동속도가 느리고 고무간의 자체반응으로 인하여 상분리가 적게 일어나 BPO를 첨가하지 않은 것보다 높은 강도값을 나타내었다.

4. 열적 특성

Fig. 11은 경화물의 DSC를 나타낸 것이다. 목분을 충전한 멜라민 수지의 내열온도는 α -셀룰로오스를 충전한 것¹⁶⁾보다 낮은 82°C에서 큰 열흡수를 나타내었다. 또한 고무를 5% 포함한 것은 70°C에서 큰 열흡수를 나타내었으며, 고무를 10% 포함한 것은 전체적으로 균일한 열흡수를 나타내었다.

5. 파단면

Fig. 12는 경화물의 파단면을 나타낸 것이다. (a)는 목분만을 충전한 것인데 파단면에 표면이 매끈한 목분의 섬유상이 드러나 보였다. (b)는 고무를 5% 포함하고 있는 것인데 군데군데 크기가 5~8 μm 인 고무 알갱이가 분산되어 있고 파괴된 섬유의 표면에 물결 무늬가 형성되어 있음을 볼 수 있었다. (c)는 고무를 10% 함유하고 있는 것인데 크기가 10 μm 이상인 고무혼합물들이 보다 가까운 거리에서 덩어리져 있고 목분의 섬유가닥은 고무군에 덮혀 드러나 보이지 않았다. (d)는 고무함량 15%의 것인데 혼합물이 전체적으로 고무상을 이루고 있음을 볼 수 있었다.

성분중 0~15%, 목분을 전체 혼합물 중 50~75% 혼합하고 190 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열경화시켜 분산성, 기계적 및 열적 성질, 저탄성율화 효과, 파단면 등을 연구한 결론은 다음과 같다.

경화물의 물성은 고무와 목분의 분산상태에 따라 크게 영향을 받았다. 목분함량 65~67%까지는 목분의 양이 증가할수록 굴곡강도와 충격강도는 증가하

IV. 결 론

멜라민 수지에 폴리부타디엔 고무를 전체 결합재

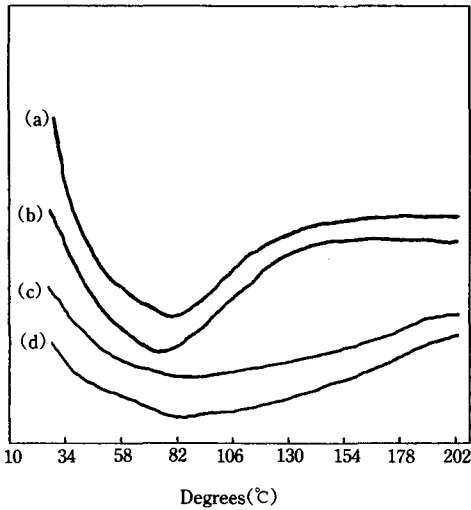
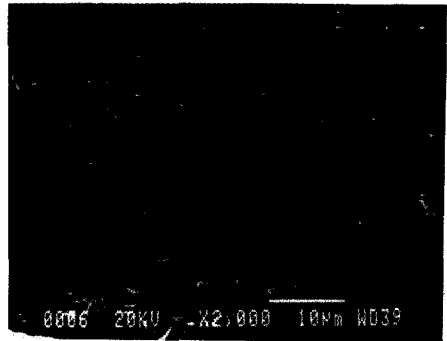


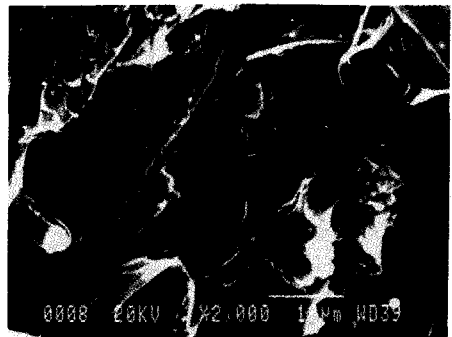
Fig. 11. DSC curve of melamine resin composites. (a) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=50/50/0/1 ; (b) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=45/50/5/1 ; (c) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=40/50/10/1 ; (d) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=35/50/15/1. Heating speed : 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



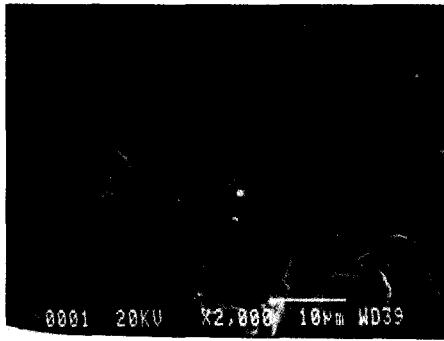
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 12. Fracture surface of melamine resin composites. (a) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=50/50/0/1; (b) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=45/50/5/1; (c) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=40/50/10/1; (d) melamine resin/wood flour/rubber/BPO=35/50/15/1.

였고 그 이상에서는 함침불량으로 인하여 감소하였다. 고무는 자체중합되거나 일부 멜라민수지와 반응되었으며 액상고무를 3~6%정도 첨가했을 때 기계적 강도의 큰 감소없이 낮은 탄성율을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 플라스틱, 鄭基現, 寶晉齋, p230, 1994.
2. V. H. Albert, "The Petrochemical Industry", McGraw-Hill Book Company, 9953, 1970.
3. H. A. Lanceley, "Composite Materials", Elsevier, 269, 1966.
4. C. P. Vale and W. G. K. Taylor, "Aminoplastics", Iliffe, London, 1964.
5. F. J. Mills, "Plastics Progress", Iliffe, London, 1953.
6. M. Chanda, K. R. Salil, and Marcel Dekker, "Plastics Technology Handbook", 490, 1993.
7. 金鐘國, 仁川專門大學 論文集, **12**, 73 (1991).
8. 洪承道, 木材工學, **36**, 38 (1984)
9. 日本 特許公告 91-003, 693 (1991).
10. M. Dare, US patent 4,890,795 (1990).
11. R. Dodds, *Engineering(US)*, **225**, 1 (1985).
12. E. H. Rowe, A. R. Sirbert, and R. S. Drake, *Mod. Plast.*, **47**, 110 (1970).
13. 出光石油, POLY BD 技術資料 (1980).
14. W. M. Speri and G. R. Patrick, *Poly. Eng. Sci.*, **15**, 688 (1975).
15. D. E. Morgan, Monograph No. 5 "The Physical Properties of Polymers", Society of the Chemical Industry, London, 1959.
16. 플라스틱 材料, 禹福均, 大光書林, p100, 1994.
17. C. P. Vale, *Trans. Plastics Inst.*, **20**, 29 (1952).
18. 高田憲一, "Nikkei New Materials", 325, 1987.
19. L. E. Nielsn and T. B. Lewis, *J. Polym. Sci.*, **7**, 1705 (1969).
20. W. D. Bascom, R. L. Cottingham, and P. Peyster, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 254 (1975).
21. J. G. Lee, *Lucky Polym. Tech.(Korea)*, **5**, 60 (1988).