

## Epoxy Resin 첨가 및 제조공정에 따른 MDF 시멘트 복합재료의 수분안정성 연구

노준석 · 김태진\* · 박춘근\* · 최상출

한양대학교 무기재료공학과

<sup>†</sup>쌍용중앙연구소

(1997년 12월 27일 접수)

## The Study of Water Stability of MDF Cement Composite by Addition of Epoxy Resin and Manufacturing Process

Jun-Seok Nho, Tae-Jin Kim\*, Choon-Keun Park\* and Sang-Heul Choi

Inorganic Material Engineering, Hanyang Univ.

\*Ssangyong Research Center

(Received December 27, 1997)

### 요 약

HAC/PVA계 MDF 시멘트 복합재료의 수분안정성을 향상시키기 위하여 수용성 epoxy resin을 시멘트 증량에 대해 5 wt%에서 15 wt%까지 첨가하고 calendering법, extruding법, warm pressing법으로 성형하여 epoxy resin 첨가량 및 제조공정이 수분안정성에 미치는 영향을 살펴보았다. 제조된 시편은 건조상태 및 3일, 7일, 14일간 물 속에 침적 후 습윤강도를 3점 곡강도로 측정하고 SEM으로 표면 가까운 부분의 파단면을 관찰하고 수은압입법으로 기공분포 및 기공율을 분석하여 침수 재령별 MDF 시멘트 복합재료의 미세조직 변화를 살펴보았다. 적량의 epoxy resin 첨가에 의해 건조강도는 감소하였으나 전반적으로 수분안정성이 향상되었다. 그러나 전반적으로 epoxy의 함량이 많아지면 초기건조강도는 감소하는 경향을 나타내었으며 epoxy 첨가량이 7 wt% 이상일 경우에는 수분안정성 역시 별다른 효과를 볼 수 없었다. 제조공정별로는 warm pressing법에 의해 성형된 경우 epoxy 첨가에 의한 강도 및 수분안정성 향상 효율이 다른 방법보다 월등히 뛰어났으며 epoxy resin을 5 wt%, 7 wt% 첨가하였을 때, 최적의 강도 및 수분안정성 효과를 얻을 수 있었다.

### ABSTRACT

The effect of epoxy resin on the water stability of HAC/PVA based MDF cement composite were studied through the three different forming methods, calendering, extruding and warm pressing. In prexing step, the epoxy resin was added in 5-15 wt% of cement weight. The 3-point flexural strength of each dry and wet specimen which were immersed in water during 3, 7, 14 days was estimated and the microstructural change of epoxy resin-added MDF cement composite due to water immersion was characterized by scanning electron microscopy. As the addition amount of epoxy resin increased, there was a tendency of the decrease in the dry strength. However, according to the addition of epoxy resin, the improvement of water stability of MDF cement composite was achieved in most case. Especially through the warm press forming method, the effectiveness of epoxy resin addition to the water stability was enhanced. When the epoxy resin was added by 5 wt% to 7 wt%, the optimum flexural strength and water stability were achieved.

**Key words** : Epoxy resin, HAC/PVA MDF cement composite, Water stability, Flexural strength, Calendering, Extruding, Warm pressing.

## 1. 서 론

시멘트 경화체는 이론적으로는 큰 강도를 갖을 수 있음에도 적절한 작업조건을 위해 반응에 필요한 이상의 물이 사용되어 경화체에 모세관공극 및 거대공극이 생성됨으로 인해 이론강도에 훨씬 못 미치는 강도를 나타낸다. MDF cement는 이러한 모세관 공극 및 거대공극을 수용성의 폴리머로 충전하여 cement 경화체의 강도를 향상시키려는 의도에서 개발되었다.<sup>1)</sup>

MDF cement에 사용되는 고점성의 수용성 폴리머는 공극충진제 및 혼합시 윤활제의 역할을 동시에 수행함으로써 낮은 물비에서도 성형작업이 가능하며 높은 전단력을 가하여 polymer matrix에 대한 cement 입자의 분산 및 입자충진을 높일 수 있다.<sup>2,3)</sup> 이때 시멘트 입자에서 방출된 금속이온은 polymer chain을 가교결합하고 시멘트입자와 폴리머간의 결합강도를 향상시켜 주는 것으로 밝혀졌다.<sup>4)</sup>

이러한 수용성 폴리머를 사용한 MDF 시멘트 복합재료는 경화 이후에도 물과 재접촉하게 되면 수분에 민감한 수용성 폴리머가 재용출되거나 팽창하여 경화체 강도가 극히 저하되는 취약성을 나타내고 있다.<sup>5)</sup>

MDF cement의 낮은 수분안정성은 이 재료의 응용에 가장 큰 장애로 작용하기 때문에 수분안정성을 향상시키기 위해 여러 방면으로 많은 연구가 이루어져 왔다.<sup>6,7)</sup> MDF cement 제조시 silane coupling agent를 사용하여 시멘트입자와 polymer matrix 간의 coupling 효과를 향상시키고 polymer matrix와 반응하여 계면특성을 향상시켜 수분안정성을 향상시킨 연구도 보고되고 있고<sup>6,7)</sup> organotitanate cross-linking agent인 Tyzor TE를 사용하여 PVA를 가교결합함으로써 수분안정성을 향상시킨 연구도 보고되고 있다.<sup>8)</sup> 그리고 isocyanate 화합물을 MDF 복합체에 침투시켜 urethane 결합을 통해 PVA

분자를 가교결합시키는 방법도 개발되었다. 최근에는 수용성의 PVA 대신에 phenol과 같은 비수용성의 폴리머를 사용하여 MDF 시멘트 복합체를 제조하는 연구도 보고되고 있다.<sup>9)</sup>

Epoxy resin은 높은 접착성과 화학적 안정성으로 접착제 및 부식방지 페인트 등에 널리 사용되는 폴리머이다. 특히 cement 경화체의 강도 및 침투방지 특성 등을 향상시키기 위해 polymer modified cement mortar 분야에서 널리 사용되고 있다. 최근에는 epoxy resin이 별도의 경화제를 사용하지 않고서도 시멘트의 높은 알칼리 용액에 의해 자체 경화가 가능한 것으로 밝혀져 시멘트 분야에 대한 그 응용이 보다 활발해질 것으로 기대되고 있다.<sup>10)</sup>

본 연구에서는 epoxy resin을 첨가하여 그 첨가량이 HAC/PVA계 MDF 시멘트 복합재료의 수분안정성에 미치는 영향을 살펴보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 원료

본 연구에서는 고알루미나 시멘트(HAC)와 PVA(polyvinyl alcohol)을 원료로 사용하여 HAC/PVA계 MDF 시멘트 복합체를 제조하였다.<sup>11)</sup> 점도를 증가시켜 재료의 분리를 방지하고 균일한 혼합을 위하여 HPMC(hydroxypropyl methyl cellulose)를 증점제로 사용하였고 가스성을 향상시키기 위하여 glycerin을 원료로 사용하였다. epoxy resin은 일반 시멘트에 사용되는 bisphenol A형의 emulsion을 사용하였으며 epoxy resin의 경화제로는 폴리아미드-아민계의 경화제를 사용하였다. 사용한 원료와 그 간략한 특성을 Table 1에 나타내었다.

본 실험에서는 epoxy 첨가량의 변화에 따른 수분안정성 영향을 살펴보기 위해 PVA의 함량을 시멘트의 중량

Table 1. The Materials and Properties

Material	Maker & Commercial Name	Property
Cement	Union Co., UAC-70	alumina content:73%, mean dia.:10.1 μm
PVA	Shinelsu Co., PA-18	viscosity (20°C, 4%): 24~26cps
HPMC	Shmetso Co., HS-15,000	
Glycerin	Dongyang Co.	
Epoxy resin	Kukdo Che., EM-25-60	epoxide equivalent: 215±20 g/eq viscosity (25°C): 3000~13000 cps solid content: 60±3 wt% molecular weight: 400
Hardener	Kukdo Che., H-23	viscosity (25°C): 3000 cps amine value: 280 mgKOH/g

(100 wt%)에 대해 7 wt%로 고정하고 epoxy resin의 첨가량을 5에서 15 wt%까지 변화시켜 살펴보았다. 사용된 물의 양은 epoxy resin에 함유되어있는 물의 양에 추가의 물을 첨가하여 총 물의 양이 16 wt%가 되도록 유지하였다. Table 2에 본 실험에서 사용된 각 원료의 배합조성비를 정리하였다.

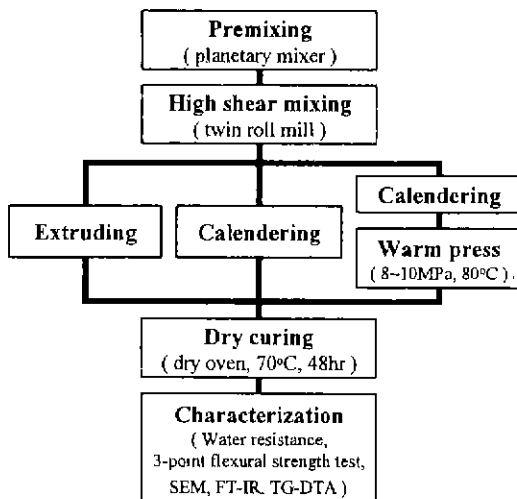
## 2.2. 실험

본 실험의 실험절차는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 omni mixer를 사용하여 건조분말상태의 원료를 약 5분간 1차 혼합한 후에 물과 epoxy resin 등의 용액을 혼합한 혼합수용액을 첨가하여 약 5분간 혼합하였다. 폴리머에 시멘트 입자가 잘 분산되고 혼합이 잘 이루어질 수 있도록 twin roll mill의 전·후 roller 속도를 276:170 mm/s의 비율로 조절하여 고전단력을 가하였다.

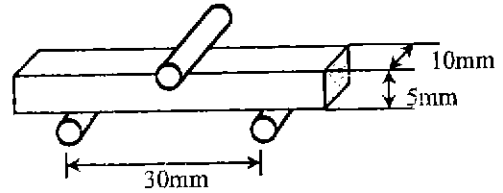
혼합된 반죽상태의 복합체를 extruder를 사용하는 사출법과 twin roll mill을 등속으로 작동시켜(170:170 mm/s) 판상으로 성형하는 calendering법 그리고 calendering된 시편을 다시 warm press로 80°C에서 4~

**Table 2.** The Composition of MDF Cement  
(% to cement weight)

HAC	100 wt%
PVA	7 wt%
HPMC	0.5 wt%
Glycerin	1 wt%
Epoxy resin	5~15 wt%
Hardener	10 wt% to epoxy
Water	net 16 wt%



**Fig. 1.** The experimental procedure.



**Fig. 2.** 3-point flexural strength test.

5시간 동안 약 8~10 MPa의 압력 하에서 가압성형하는 warm pressing 법으로 성형하였다. 성형된 복합체는 70°C로 유지된 dry oven에서 48시간 동안 건조 및 양생하였다.

## 2.3. 평가방법

강도측정은 3점 곡강도 측정(Instron Co.)을 하였고 SEM을 사용하여 미세구조를 관찰하였으며 수은압입법(Mercury Intrusion Method, Autopore II 9220)으로 기공분포 및 기공율을 분석하였다. 가교반응 및 수화정도를 관찰하기 위해 FT-IR 분석과 TG-DTA 분석을 하였지만 차이점을 발견할 수 없어 실험결과로는 제시하지 않았다.

3점 곡강도 측정을 위하여 Fig. 2와 같이 50×5×10 mm로 시편을 절단하였으며 측정 조건으로 span length는 30 mm, cross head speed는 0.5 mm/min으로 하였다.

수분안정성을 측정하기 위해 상온의 물 속에 3일, 7일, 14일간 침적한 후 건조하지 않고 습윤상태로 강도 측정을 하였다. 강도측정 후 파단면의 미세구조를 SEM으로 관찰하였으며 습윤시료의 경우 PVA의 재용출을 확인하기 위해 표면 가까운 부분을 주로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Epoxy resin 첨가 및 제조공정의 영향

MDF 시멘트 복합재료의 미세구조는 폴리머의 점성 변화 및 그에 따른 작업시간에 크게 의존한다.<sup>2)</sup> 즉 폴리머의 점성 등의 특성은 공극의 충진을 및 내부 stress에 크게 영향을 미치고 결과적으로 경화체의 강도에 직접적인 영향을 미친다. 따라서 본 실험에서는 등속전단력을 가하는 압착롤러법(calendering), 여러 가지 형상의 mold로 다양한 형태의 연속체를 만들 수 있는 사출법(extruding), 주로 판상을 제조할 수 있는 가열가압법(warm pressing)의 3가지 성형방법을 사용하여 epoxy resin 첨가에 따른 제반 영향을 살펴보았다.

Epoxy resin 첨가 및 성형방법에 따른 MDF 시멘트 복합재료의 특성변화를 살펴보면, Fig. 3의 3점 곡강도

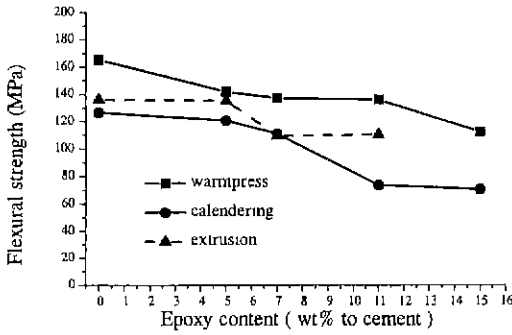


Fig. 3. The effect of epoxy content & process on the flexural strength of MDF cement composite.

결과에서 알 수 있듯이, 80°C에서 가압하여 치밀한 미세 구조의 MDF cement를 제조할 수 있는 warm-pressing법으로 성형된 경우에서 가장 우수한 강도를 얻을 수 있었으며 다음으로는 extruding법, calendering법 순이었다. 모든 성형방법에서 전반적으로 epoxy의 함량이 많아질수록 건조강도가 감소한 것을 알 수 있다. calendering법으로 성형한 경우, epoxy resin을 첨가하지 않은 경우에서부터 7 wt%를 첨가한 경우까지는 강도에 큰 변화가 없으나 11 wt% 이상 첨가될 경우 강도가 급히 감소한 것을 알 수 있다. extruding 법으로 성형한 경우에는 7 wt% 이상에서 강도에 변화가 있었으며 15 wt%의 epoxy resin이 첨가된 경우에는 경화가 너무 빨라져 충분한 작업시간을 갖을 수 없어 성형이 불가능하였다. Warm-pressing법으로 성형한 경우, 표면이 매우 깨끗하고 밀도가 높은 시편을 얻을 수 있었는데 5 wt%가 첨가된 경우에서 epoxy resin이 첨가되지 않은 경우에 비해 강도가 감소하였고 5 wt%에서부터 11 wt%의 epoxy resin이 첨가된 경우에는 강도에 별다른 변화가 없다가 15 wt%에서 상당히 강도가

감소하였다. 이러한 결과를 통해 볼 때 epoxy resin의 첨가로 인해 건조상태의 polymer matrix가 다소 약화되고 최종강도발현에 큰 역할을 담당하는 시멘트 입자의 양이 상대적으로 적어 건조강도가 감소하는 것으로 보여진다.

3.2. Epoxy resin 첨가에 따른 수분안정성

Epoxy resin의 첨가에 따른 수분안정성을 3가지의 성형방법에 대해 살펴보았다. 각 성형방법에서의 epoxy resin 첨가량의 변화에 따른 3일, 7일, 14일 수분안정성의 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4(a)의 calendering 법에 의해 성형된 경우에는 3일 습윤강도가 급격히 떨어지는 것을 알 수 있다. 특히 epoxy resin이 첨가되지 않은 경우에는 3일 이상의 습윤강도 측정이 불가능할 정도로 극히 수분안정성이 떨어지는 것을 알 수 있다. epoxy resin을 첨가한 모든 경우에서도 비록 무첨가에 비해 강도가 더 크지만 건조강도에 비해 3일 습윤강도가 크게 감소한 것을 알 수 있다. epoxy resin 11 wt%의 경우 3일 습윤강도가 크게 떨어지지 않았지만 이것은 건조강도가 그만큼 작기 때문인 듯하다. Extruding의 경우(Fig. 4(b))에서도 3일 습윤강도가 크게 감소한 것을 알 수 있다. 그러나 이 경우에서도 무첨가시 보다는 강도저하폭이 줄어든 것을 알 수 있다.

Warm-pressing 법으로 제조된 시편의 수분안정성을 Fig. 4(c)에 나타내었다. 이 경우에서도 epoxy resin이 첨가되지 않은 시편은 다른 성형방법에 비해 감소폭은 작았지만 3일 습윤상태에서 상당히 강도가 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 epoxy resin이 첨가된 경우에는 다른 성형방법과는 달리 습윤강도의 저하가 침수기간에 대해 선형적인 관계를 갖는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 수은압입법으로 기공분포 및 기공율을 측정된 결과

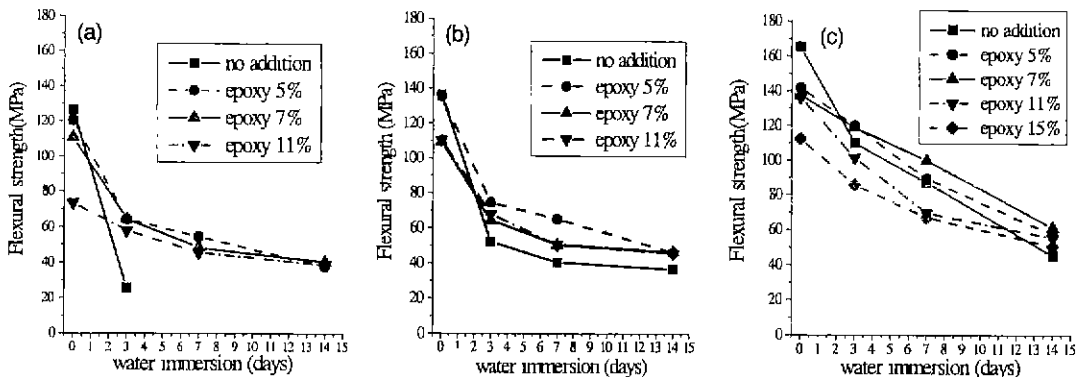


Fig. 4. The effect of epoxy resin content on the water immersion stability of MDF cement composite prepared by (a) calendering, (b) extruding and (c) warm pressing method

이다. 그림에 나타난 바와 같이 사출법과 calendring 법으로 성형된 시료의 경우, 0.5~2  $\mu\text{m}$  범위에 상당히 많은 양의 기공이 존재하는 것을 알 수 있으며 100 nm 이하의 미세기공 역시 많은 양이 분포되어 있다. 그에 반해 warm-press로 성형된 시료의 경우 2% 미만의 기공율을 나타내고 있으며 시료의 강도에 영향을 미칠 수 있는 기공은 1  $\mu\text{m}$  근처에서 소량 발견되었다. 따라서 warm-pressing 성형법과 같이 상대적으로 치밀한 미세구조의 복합체를 제조할 수 있는 성형법을 통해 epoxy resin의 첨가에 의한 수분안정성 향상 효과를 보다 분명히 확인할 수 있었으며 미세구조가 수분안정성에 크게 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 6은 epoxy resin의 첨가량이 7%인 경우에 대해 수분안정성을 측정할 시편의 파단면 중, 물과 접촉하는 표면 가장 자리를 SEM으로 관찰한 결과이다. SEM사진에서 나타난 바와 같이 건조상태와 3일 습윤상태에서는 입자와

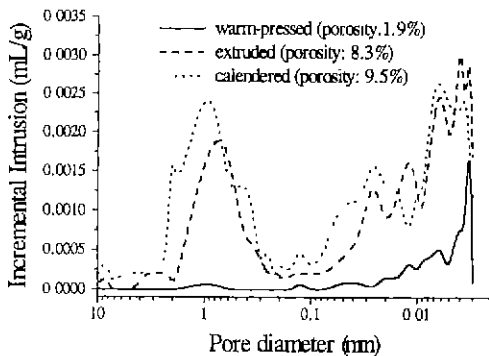


Fig. 5. The pore distribution and porosity of epoxy resin-added HAC/PVA based MDF cement according to the forming methods (PVA: 7 wt%, epoxy: 7 wt%).

폴리머 간의 계면이 잘 유지된 채 파괴강도가 보다 높은 입자를 통해 파괴가 진행된 것을 잘 알 수 있다. 그러나 물에 침적된 시간이 길어질수록 시편 표면의 폴리머가 재용출되어 입자의 파단면이 없고 조직이 매우 열악해지는 것을 알 수 있다. Fig. 7의 기공분포 및 기공을 분석 결과에서도 이러한 결과가 잘 나타나 있다. 건조시료의 경우 1  $\mu\text{m}$  주변에 소량의 기공만이 발견되고 있으나 물 속에 침적된 시료의 경우 보다 큰 기공이 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 그러나 그 양이 적고 14일간 물 속에 침적한 시료에서도 전체 기공율이 단지 0.53%만이 증가한 것을 볼 때 수분의 침투에 의한 PVA의 용출이 시료 내부까지 일어나지 않고 표면주위에서 주로 발생한 것을 알 수 있다. 따라서 수분에 의한 미세조직의 열화는 표면 가까운 부분에서 일어나며 epoxy 첨가로 인해 PVA의 재용해 특성을 변화시킬 수 없지만 수분의 내부 침투에 대한 저항성이 향상될 수 있었다. 한편 epoxy resin의 첨가량이 11 wt% 이상에서는 건조강도가 작아 침적 재형에 따른 강도의 감소율은 작아졌지만 무첨가에 비해 습윤강도가 낮고 수분안정성 역시 더 적은 양의 epoxy resin이 첨가된 경우에 비해 더 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 8에 11 wt%와 15 wt%의 epoxy resin이 첨가된 경우의 7일 습윤 시편의 파단면 SEM 사진을 나타내었다. 같은 습윤재형인 Fig. 6(c)와 비교해 epoxy resin의 첨가량이 많을수록 미세조직이 매우 열악해지면서 강도가 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

결과적으로 warm-pressing 법의 경우에서 보다 분명한 epoxy resin의 수분안정성 향상 효과를 얻을 수 있었고 epoxy resin의 첨가량을 5 wt%와 7 wt%의 첨가에서 가장 우수한 수분안정성 효과가 있음을 모든 성형방법에서 알 수 있었다.

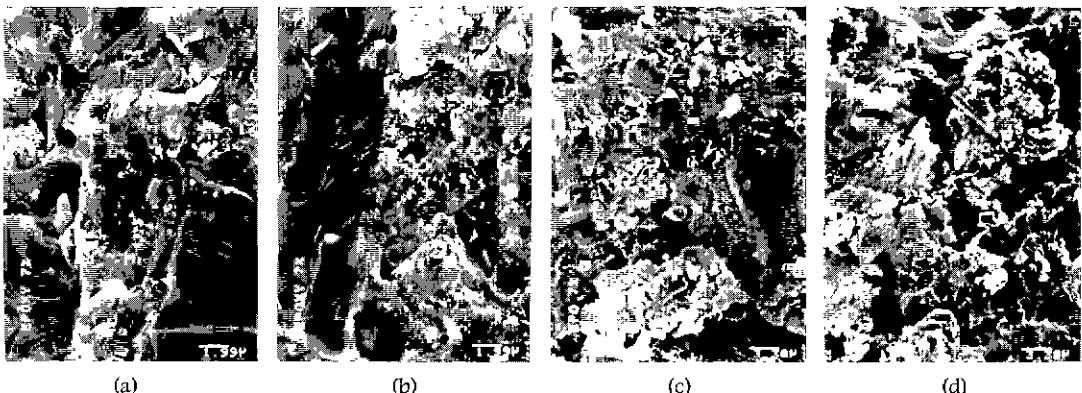


Fig. 6. The change of microstructure of epoxy resin (7%) added MDF composite as a function of water immersion days (a) dry, (b) 3 days, (c) 7 days and (d) 14 days in water.

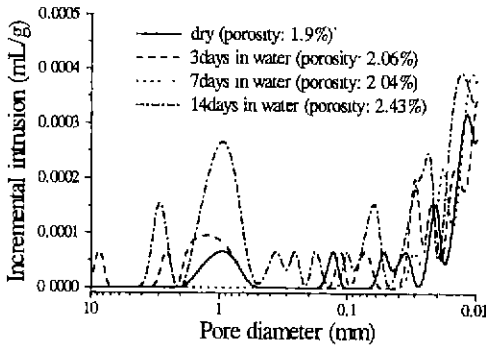
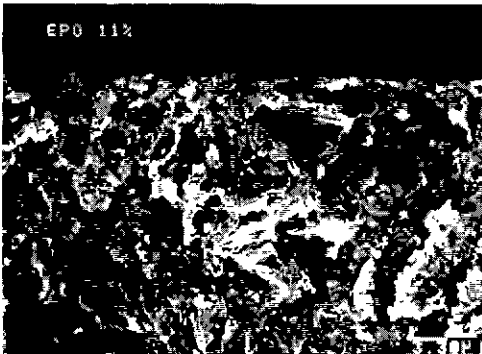
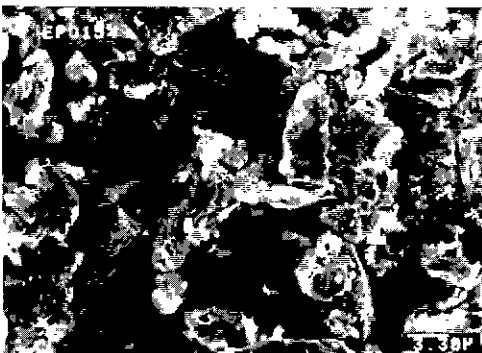


Fig. 7. The pore distribution and porosity of epoxy resin-added HAC-PVA based MDF cement according to the water immersion days (PVA: 7 wt%, epoxy: 7 wt%, warm-pressed).



(a)



(b)

Fig. 8. The microstructures of epoxy resin added MDF composite immersed in water during 7 days as a function of epoxy resin content, (a) 11 wt% and (b) 15 wt%.

#### 4. 결 론

Epoxy resin을 첨가하여 HAC/PVA 계 MDF 시멘트

복합재료의 수분안정성에 대한 영향을 살펴본 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. Epoxy resin의 첨가량이 많을수록 건조강도가 감소하는 경향을 나타내는 것으로 보아 epoxy resin의 첨가에 의해 PVA matrix가 다소 약화되는 것을 알 수 있었다. 그러나 습윤강도의 경우, epoxy resin이 첨가되지 않은 시료에 비해 보다 높은 강도를 발현함으로써 수분안정성에 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

2. Epoxy resin의 첨가량이 5 wt%, 7 wt%일 때 최적의 강도 및 수분안정성을 얻을 수 있었다.

3. 성형방법에 따라서는 상대적으로 조밀한 미세구조를 얻을 수 있는 warm press로 성형할 경우, 가장 높은 강도 및 수분안정성을 얻었다. 이러한 결과를 통해 강도 및 수분안정성이 미세구조에 크게 의존하는 것을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 통상산업부의 공업기반기술 개발사업과제 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. J.F. Young, "Macro-Defect-Free Cement: A Review", pp 101-120, Specialty Cements with Advanced Properties, Ed. by B.E. Scheetz, A G Landers, I. Oder. H. Jennings, MRS Proceeding, Vol. 179, 1991.
2. J.F. Young, "High Performance Cement-based Materials", 3rd ISCC Symposium, Beijing, 157-162 (1993).
3. D.M. Roy, "Advanced Cement Systems, including CBC, DSP, MDF", 9th ICC, 357-377 (1992).
4. O.O Popoola, W.M Kriven and J.F Young, "Microstructural and Microchemical Characterization of a Calcium Aluminate-Polymer Composite (MDF Cement)", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1928-33 (1991)
5. I. Titchall, "Environmental Degradation of Macrodefect-free Cements", *J. Mat. Sci.*, **26**, 1199-1204 (1991)
6. P.P. Russell, J. Shunkwilce, M Berg and J.F. Young, "Moisture Resistance of Macro-Defect-Free Cement", pp. 501-519. *Advances in Cementitious Materials*, Ed. by S. Mindess, Ceramic Transactions, Vol 16, 1991.
7. S.P. Shah and J.F. Young, "Current Research at the NSF Science and Technology Center for Advanced Cement-Based Materials". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69** (8), 1319-1331 (1990).
8. J.A. Lewis and M.A. Bover, "Effects of and Organotitanate Cross-linking Additives on the Processing and Properties of Macro-Defect-Free Cement", *Advn. Cem. Bas. Mat.*, **2**, 2-7 (1995).
9. G K D. Pushipalal, N. Macda, T. Kawano and T. Kobayashi, "The Efficacy of Calcium Aluminates in Pro-

- ducing High Flexural Strength Polymer Composite", 10th ICCI, Sweden, Vol. 3, 311-11, 8 (1997).
10. Y. Ohama, K. Demura and T. Endo, "Properties of Polymers-Modified Mortars Using Epoxy Resin without Hardener", pp. 90-103, Polymer-Modified Hydraulic-Cement Mixtures. Ed. by L.A. Kuhlmann, D.G. Walters, ASTM, PA, 1993.
  11. 박춘근, 김태진, 김병권, 엄태형, 노준석, 최상훈, "Polyurethane 첨가에 의한 HAC/PVA계 MDF 시멘트 복합재료의 수분안정성 영향", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**(10), 1037-1044 (1997).