

Silane Coupling Agent 첨가에 의한 MDF Cement Composite의 수분안정성 연구

노준석 · 김태진* · 박춘근* · 오복진* · 최상훈

한양대학교 무기재료공학과

*쌍용중앙연구소

(1997년 12월 31일 접수)

The Study of Water Stability of MDF Cement Composite by Addition of Silane Coupling Agent

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

Dept. of Inorganic Material Engineering, Hanyang Univ.

*Ssangyong Research Center

(Received December 31, 1997)

요 약

순수 HAC/PVA 계 및 epoxy 수지와 urethane이 첨가된 HAC/PVA 계 MDF 시멘트 복합재료에 서로 다른 관능기를 갖는 3종류의 silane coupling agent를 첨가하여 강도 및 수분안정성에 대한 영향을 살펴보고 기공을 분석을 통해 미세구조와 강도의 관계를 살펴보았다. Silane의 관능기에 따라 각각의 MDF 시멘트 복합재료의 강도 및 수분안정성 향상에 대한 효과가 다른 것을 알 수 있었다. 순수 PVA 매트릭스의 경우에 대해서는 vinyl 기를 갖는 silane이 효과적인 영향을 나타내었으며 epoxy 수지가 첨가된 MDF 시멘트에 대해서는 epoxy-methoxy 기를 갖는 silane이, 그리고 urethane이 첨가된 MDF 시멘트에 대해서는 diamine 기의 silane이 효과적이었다. Silane의 첨가량에 따라서는 urethane이 첨가된 MDF 시멘트 복합재료의 경우, diamine 기의 silane이 많이 첨가될수록 수분안정성이 향상되었으며 특히 2 wt%의 silane을 첨가하고 warm press를 이용하여 성형하였을 때 건조 강도는 약 20% 향상되었으며 습윤강도는 40~70%까지 크게 향상되었다. 이는 기공율과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. Epoxy 수지가 첨가된 MDF 시멘트의 경우에서도 2 wt%의 silane 첨가까지는 그 첨가량이 많아질수록 강도가 향상되는 것을 알 수 있었지만 과량의 silane(4 wt%)이 첨가될 경우에는 오히려 특성저하가 나타났다.

ABSTRACT

The effect of silane coupling agents on the water stability of HAC/PVA based MDF cement composites which were modified with urethane and epoxy resin were studied as a function of the functional groups and addition amount of silane coupling agent. According to the composition of polymer matrix, the silanes with different functional groups showed the different effectiveness. In case of the only PVA matrix, the silane with vinyl functional group was more effective than other silanes. When the epoxy resin was added, the silane of epoxy-methoxy group enhanced the flexural strength of dry and wet state more than other. In case of urethane-added MDF cement, the silane of diamine group was effective and enhanced the water stability of MDF cement composite more and more as the addition amount of silane increased. Especially in case of warm-pressed composite, the effect of silane was enhanced. By addition of 2 wt% of silane with diamine group, the flexural strength of urethane-added composites were enhanced by 20% more in dry state, 40~70% in wet state, in accord with the porosity analysis. The flexural strength of the epoxy resin-added MDF cement composite was increased by addition of 1 wt% and 2 wt% silane of epoxy-methoxy group. However the addition of 4 wt% of silane decreased the flexural strength of dry and wet state by formation of closed pore in the polymer matrix.

Key words : HAC/PVA based MDF cement, Epoxy resin, Urethane, Silane coupling agent, Functional group, Extruder, Warm press

1. 서 론

MDF(Macro Defect Free) 시멘트 복합재료는 그 이름에서 알 수 있듯이 시멘트 경화체의 강도 저하에 가장 주요한 요인으로 작용하는 거대기공을 제거한 시멘트계 복합재료로서 수용성 폴리머를 공극충진제 및 processing aid로 사용하여 물비를 절감하고 고전단력을 가하여 균일하게 혼합하여 제조한다.^{1,2)}

이 MDF 시멘트 복합재료는 각종 구조재료 및 절연체, 저온재료, 방탄재료, 방음방진 재료로의 응용이 기대되고 있으며^{3,4)} 최근에는 태양열 자동차의 몸체로 시험 제작하는 시도를 통해 MDF 시멘트 복합체의 고강도 경량구조물로서의 우수한 기계적 특성, 내구성 그리고 용이한 작업성을 입증하기도 하였다.⁵⁾ 그러나 그 개발단계에서부터 문제시된 수분안정성에 대한 문제는 아직까지 충분히 해결되지 못한 채 MDF 시멘트 복합재료의 응용에 대하여 상당한 제한요인으로 남아있다.

Titchell⁷⁾은 MDF 시멘트 복합재료의 특성을 저하시키는 각종 환경적 요인의 영향을 살펴보는 연구를 통해 가열, 습윤분위 그리고 γ 선에 의해 MDF 시멘트의 특성이 저하된다고 보고하였다. Kobayashi 등⁸⁾은 OPC(Ordinary Portland Cement)계의 MDF 시멘트 복합체를 기존의 방법으로 제조하고 수분에 대한 저항성을 향상시키고 수화반응을 촉진시키고자 autoclave를 이용하여 고온가압하에서 양생하였으나 강도발현에 큰 역할을 담당하는 폴리머의 특성을 저하시킴으로서 초기 건조강도의 상당한 감소를 피할 수 없었다. 한편 Hasegawa 등⁹⁾은 물에 재용출되는 수용성 폴리머 대신에 methanol을 용매로 사용하는 비수용성의 phenol 수지를 사용하여 수분안정성을 향상시킨 연구를 발표하였다.

다른 방법으로는 coupling agent로 주로 사용되는 silane 또는 titanate 계 유기화합물을 첨가하여 폴리머와 입자간의 결합력을 향상시키고 폴리머를 부분적으로 개질하려는 연구도 있다. Lewis와 Bover¹⁰⁾은 organotitanate 계의 cross linking agent를 시멘트 입자에 코팅하여 HAC(High Alumina Cement)계 MDF 시멘트 복합재료를 제조하여 유동성 측정을 통해 titanate 계 화합물과 PVA(Poly Vinyl Alcohol)간의 반응이 일어난다는 것을 확인하였고 수분안정성도 상당히 향상시켰지만 processing window가 감소하여 작업가능시간이 단축되었고 초기강도가 저하되었다. Boric acid와 organochromium complex도 PVA를 가교결합하여 불용화시키는 것으로 알려졌으나 이 역시 가교결합이 너무 빨리 일어남으로서 건조 및 습윤강도를 낮추어 수분안정성에는 그다지 효과를 보지 못하고 있다. Silane coupling agent도 입자와의 계면에서 매트릭스와 결합력을

향상시키고 폴리머 간의 가교결합을 증진하여 불용성의 폴리머 망목구조를 형성하는 것으로 알려져 있다.^{11,12)}

본 연구에 앞서 저자들^{13,14)}은 urethane과 epoxy 수지 등 비수용성 폴리머를 HAC/PVA 계 시멘트에 첨가하여 수분안정성을 향상시킨 연구를 수행하였다. 본 연구는 이러한 기존 연구에 각각 vinyl, diamine, epoxy-methoxy의 관능기를 갖는 3가지 silane을 추가 첨가하여 순수 HAC/PVA 계, epoxy 수지와 urethane이 첨가된 HAC/PVA 계 MDF 시멘트의 수분안정성에 미치는 영향을 성형방법을 바꾸어 가며 silane의 관능기와 그 첨가량에 따라 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

본 연구에서는 HAC(High Alumina Cement)와 PVA(Poly Vinyl Alcohol)를 원료로 사용하여 HAC/PVA계 MDF 시멘트 복합체를 제조하였다. 증점제로 HPMC(hydroxypropyl methyl cellulose)를 사용하였고 glycerin을 유동화제로 사용하였다. 수분안정성을 향상시키기 위해 첨가한 epoxy 수지는 시멘트에 일반적으로 사용되는 bisphenol A형의 수용성 에멀전을 사용하였으며 epoxy 수지의 경화제로는 polyamide amine계의 경화제를 사용하였다. Urethane 역시 수용성의 에멀전을 사용하였다. 첨가한 silane은 vinyl 기와 diamine 기 그리고 epoxy-methoxy 기를 갖는 3종류의 silane을 사용하였다. 본 실험에서 사용한 원료와 그 간략한 특성을 Table 1에 나타내었다.

본 실험에서는 사전에 실험하였던 urethane과 epoxy 수지가 첨가된 HAC/PVA 계 MDF 시멘트 복합재료^{13,14)}에 silane을 첨가하여 그 영향을 살펴보기 위해 각각 우수한 특성을 나타내었던 PVA 함량 7 wt%, epoxy 수지 7 wt%, urethane 3 wt%로 일정하게 하고 3종류의 silane의 관능기에 따른 영향과 첨가량의 영향을 살펴보았다. 한편 분산수용액 상태의 urethane 또는 epoxy 수지를 첨가한 경우 이 두 폴리머와 함께 혼합되는 물양을 계산하여 전체 순수 물량이 16 wt%가 되도록 하였다. Table 2에 본 실험에서 사용된 각 원료의 배합조성비를 정리하였다.

2.2. 실험

본 실험의 실험절차는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 omni mixer를 사용하여 건조분말상태의 원료를 약 5분간 1차 혼합한 후에 glycerin, epoxy 수지 또는 urethane, 물, silane 등 용액상태의 원료를 섞은 혼합수용액을 첨가하여 약 5분간 혼합하였다. 폴리머 겔과 시멘트 입자가 서

Table 1. The Materials and Properties

Material	Property		Remark
Cement	Alumina content : 73%, Mean dia. : 10.1 μm		Union Co., UAC-70
PVA	Viscosity(20°C, 4%) : 24~26 cps		Shinetsu Co., PA-18S
HPMC			Shinetsu Co., HS-15,000
Glycerin			Dongyang Co.
Epoxy resin	Epoxide equivalent : 215±20 g/eq Viscosity(25°C) : 3000~13000 cps Solid content : 60±3 wt% Molecular weight : 400		Kukdo Che., EM-25-60
Hardener	Viscosity(25°C) : 3000 cps Amine value : 280 mgKOH/g		Kukdo Che., H-23
Polyurethane	Viscosity : 1000 cps Solid content : 50%, Ion : anion		Bokwang Co., Hyrex R-S
Silane coupling agent	Q9-6300	Vinyl group Diamine group Epoxy-methoxy group	Dow corning Co.
	Z-6020		
	Z-6040		

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

HAC	100 wt%
PVA	7 wt%
HPMC	0.5 wt%
Glycerin	1 wt%
Water	net 16 wt%
Silane	0.5~4 wt%
Polyurethane	3 wt%
Epoxy resin Hardener	7 wt%
	0.7 wt%

로 혼합이 잘 이루어질 수 있도록 twin roll mill의 전·후 roller 속도를 276:170 mm/s의 비율로 조절하여 고전단력을 가하였다.

혼합된 반죽상태의 복합체를 extruder에 의한 사출법과 calendering된 시편을 80°C에서 4~5시간동안 약 8~10 MPa의 압력 하에서 가압성형하는 warm pressing 법으로 성형하였다.

성형된 복합체는 70°C로 유지된 dry oven에서 48시간동안 건조 및 양생하였다.

2.3. 평가

강도측정은 3점 곡강도 측정(Instron Co.)을 하였고 SEM, EF-TEM(Carl Zeiss co.)을 사용하여 파단면과 계면에서의 미세구조를 관찰하였다. 3점 곡강도 측정을 위하여 50×10×5 mm로 시편을 제조하였으며 측정 조건으로 span length는 30 mm, cross head speed는 0.5

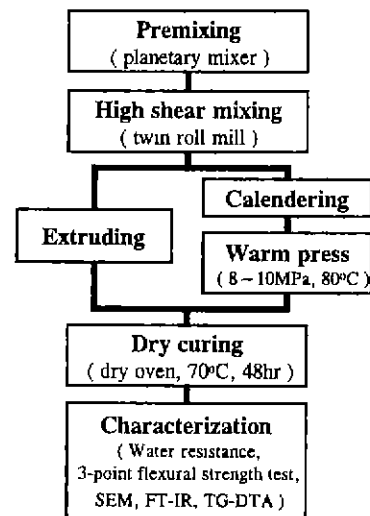


Fig. 1. The experimental procedure.

mm/min으로 하였다. 수윤압입법(MI method, Autopore II 9220)을 이용하여 시편의 기공률 및 기공분포를 측정하였다.

수분안정성을 측정하기 위해 상온의 물속에 3일, 7일, 14일간 침적한 후 건조하지 않고 습윤상태로 강도측정을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Silane coupling agent의 관능기에 따른 영향

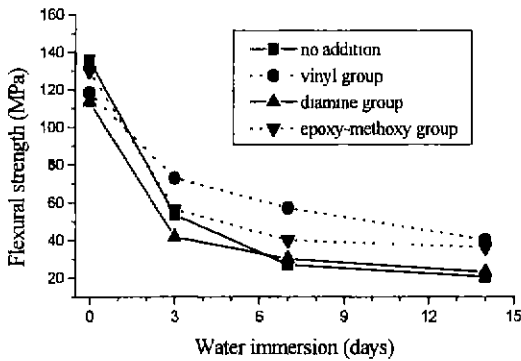


Fig. 2. The effect of silane coupling agent as a function of functional group on the water stability of HAC/PVA based MDF cement composite (PVA 7 wt%, silane 0.5 wt%, extruding).

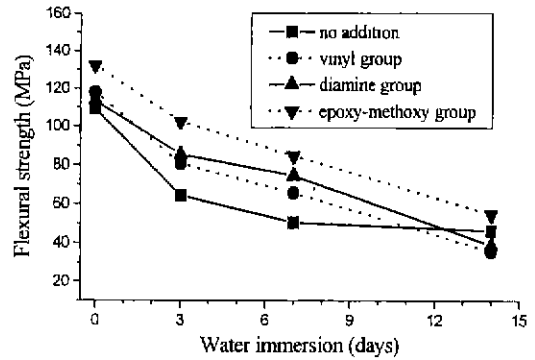


Fig. 3. The effect of silane coupling agent as a function of functional group on the water stability of epoxy resin-added HAC/PVA based MDF cement composite (PVA 7 wt%, epoxy resin 7 wt%, silane 0.5 wt%, extruding).

Silane coupling agent는 그 관능기의 화학성분에 따라 coupling 효과나 화학반응성이 크게 달라질 수 있다. 따라서 본 연구에서는 각 조성의 MDF 시멘트 복합체에 가장 적합한 관능기의 silane을 찾기 위해 각기 다른 관능기를 갖는 세 종류의 silane을 0.5 wt%씩 첨가하였다.

Fig. 2는 PVA의 함량이 7 wt%이고 각종 silane 첨가량이 0.5 wt%인 조성의 MDF 시멘트 복합체를 사출법으로 성형한 시료의 건조 및 수분안정성을 3점 곡강도 측정을 통해 살펴본 결과이다. 이 결과에서 알 수 있듯이 silane을 첨가함에 따라 건조강도가 다소 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 silane의 휘발 및 발수 특성에 의해 제조공정에서 수분증발이 증가하고 폴리머 또는 시멘트입자와의 반응에 의해 접착성이 상대적으로 증가하기 때문인 것으로 보인다. 비록 초기 건조강도는 감소하였지만 수분안정성은 약간 증가한 것을 알 수 있다. 특히 vinyl 기를 갖는 silane을 첨가한 경우, 3일과 7일 습윤에서 다른 경우에 비해 상당히 좋은 수분안정성을 나타내었다. Epoxy-methoxy 기의 경우, 초기강도와 3일 습윤강도는 무첨가와 거의 같은 결과를 얻었으며 7일 습윤과 14일 습윤강도는 향상되었다. 한편 diamine 기의 경우는 초기강도 뿐만 아니라 습윤강도에서도 좋지 못한 결과를 나타내었다.

앞서 epoxy 수지를 첨가하여 MDF 시멘트의 수분안정성에 대한 연구¹⁰⁾에서 epoxy 수지를 적정량 첨가함으로써 epoxy 수지가 첨가되지 않은 경우에 비해 초기 강도는 감소하였지만 MDF 시멘트의 수분안정성을 향상시킬 수 있었다. 특히 7 wt%는 모든 성형방법에서 안정적인 수분저항성 향상을 나타내었다. 따라서 epoxy 수지가 7 wt% 첨가된 MDF 시멘트 복합체에 대한 silane 종류별 영향을 살펴보았다. Fig. 3의 침수재령-강도 결과에서 알

수 있듯이 silane의 첨가로 3, 7일 간의 수분침적 후에도 상당한 안정성을 나타내었지만 장기 침적시에는 계속 감소하여 14일 수분안정성은 첨가하지 않은 경우와 거의 비슷하였다. 그중 epoxy-methoxy 기의 관능기를 갖는 silane의 경우에는 epoxy 수지 첨가로 인한 초기 건조강도 감소까지 보정할 만큼의 건조강도 향상도 얻을 수 있었다. 3일 습윤강도 역시 초기 건조강도의 약 80%가 유지될 만큼 상당히 우수한 수분안정성을 나타내었다.

3.2. Silane coupling agent의 첨가량에 따른 영향

여기에서는 각 조성의 MDF 시멘트 복합체재료에 적절한 관능기의 silane의 영향 검토에 이어 그 첨가량에 따른 영향을 살펴보았다.

Fig. 4는 urethane을 3 wt% 첨가한 MDF 시멘트 복

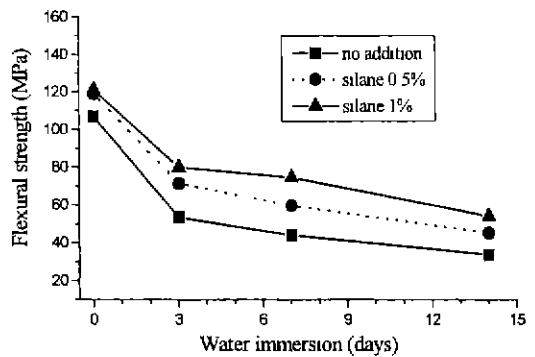


Fig. 4. The effect of content of silane coupling agent on the water stability of polyurethane-added HAC/PVA based MDF cement composite (PVA 7 wt%, polyurethane 3 wt%, silane:diamine group, extruding)

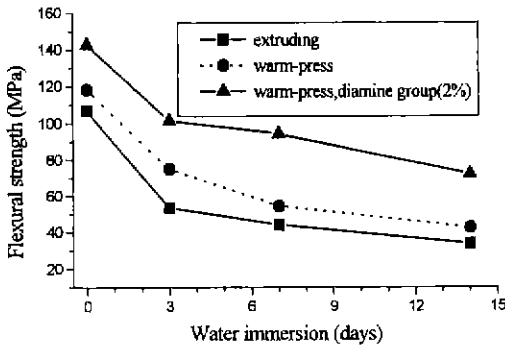


Fig. 5. The effect of the process and silane coupling agent on the water staility of polyurethane-added HAC/PVA based MDF cement composite (PVA 7 wt%, polyurethane 3 wt%, silane:diamine group).

합재료에 가장 효과적인 특성을 나타내었던 diamine 기의 silane을 0.5 wt%와 1 wt% 첨가한 결과를 나타낸 것이다. 이 결과에서 알 수 있듯이 silane의 첨가량이 많을수록 향상된 수분안정성 결과를 얻었다. 그러나 그 첨가량이 1 wt% 이상인 경우에는 시편의 tearing 현상이 나타나는 등 시편의 상태가 매우 열악해진 것을 알 수 있었다. 따라서 silane의 첨가로 인해 다른 연구자들의 연구결과와^{10,11)} 마찬가지로 processing window가 상당히 감소되어 시료의 점성 및 혼합상태에 상당히 민감한 사출성형법으로는 그 상태가 균일한 시편을 제조하기 매우 힘들었다. Fig. 5는 urethane이 3 wt% 첨가된 MDF 시멘트 복합체료를 사출법과 press법으로 성형하여 비교한 결과로써 silane을 첨가한 결과도 함께 비교하였다. 그림에 나타난 바와 같이 warm press로 성형함으로써 같은 조성의 사출법으로 성형된 시료에 비해 강도 증진을 보였지만 침수에 따른 강도저하정도는 거의 비슷하였다. 그러나 diamine 기의 silane을 2 wt% 첨가하고 press로 성형한 시편은 건조강도의 경우, 무첨가의 시편에 비해 20% 가량 강도가 향상되었고 습윤강도의 경우, 3일 침적 후의 강도는 약 40%, 그리고 7일과 14일 습윤강도는 약 70% 정도의 강도 향상을 보였다. 이러한 결과를 통해 볼 때 silane을 첨가함으로써 urethane이 첨가된 폴리머 매트릭스의 특성향상이 상당히 향상될 수 있고 특히 warm press를 이용하여 가열가압함으로써 silane의 반응을 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 6에 나타난 기공분포 분석 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 사출법으로 성형할 경우 약 0.3~2 μm의 크기를 갖는 기공이 대단히 많이 존재하는 것을 알 수 있다. 그리고 전체 기공을 또한 10.9%로 MDF 시멘트 복합체료로는 상당히 높은 기공율을 나타

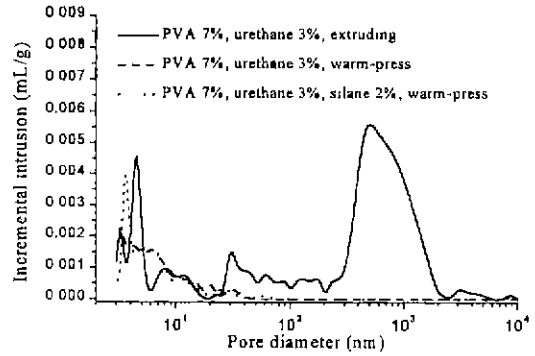


Fig. 6. The pore distribution of polyurethane-added HAC/PVA based MDF cement composite (silane : diamine group).

나왔다. 그러나 warm press를 통해 성형된 두 경우에는 100 nm 이상의 기공은 발견되지 않았다. 전체 기공율도 silane을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 대해 각각 4.2%와 4%의 기공율을 나타내었다. 한편 silane을 첨가함에 따라 Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 강도가 크게 향상되었지만 Fig. 6의 기공분포 및 기공율에서는 별다른 차이점이 나타나지 않았다. 이는 미세구조적인 특징에 의한 것보다는 첨가된 silane에 의한 폴리머 매트릭스의 특성 향상에 의한 것으로 보여진다.

Fig. 7은 위의 warm press로 성형된 시료의 계면구조를 EF-TEM으로 분석한 결과이다. Urethane과 silane이 첨가된 시료에서는 다른 조성의 경우와는 달리 독특한



Fig. 7. The TEM image(DF) of interface of polyurethane-added HAC/PVA based MDF cement composite (PVA 7 wt%, urethane 3 wt%, silane : 2 wt%, diamine group, warm press).

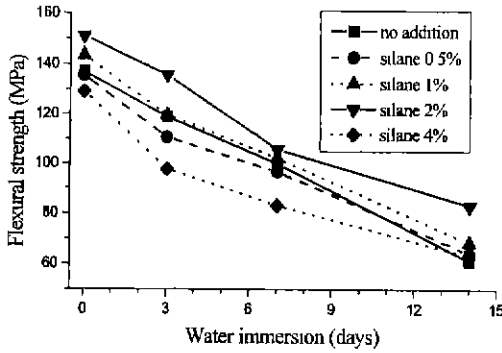


Fig. 8. The effect of content of silane coupling agent on the water stability of epoxy resin-added HAC/PVA based MDF cement composite (PVA 7 wt%, epoxy 7 wt%, silane:epoxy-methoxy group, warm-pressing).

섬유질 모양의 폴리머가 매트릭스에 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 이러한 섬유질 모양의 폴리머는 균열의 진행 방향을 바꾸거나 충격완화 작용을 통해 매트릭스의 내충격성 향상에 좋은 영향을 미치는 것으로 여겨진다.

앞서 살펴본 바와 같이 epoxy 수지를 사용할 경우에는 epoxy-methoxy 기를 갖는 silane이 가장 효과적인 영향을 나타내었다. 따라서 silane의 첨가량에 따른 영향을 살펴보기 위해 epoxy-methoxy 관능기의 silane을 0.5 wt%에서 4 wt%까지 첨가하고 warm press를 이용하여 성형하였다. 각 침수체령별 3점 곡강도 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Epoxy 수지의 첨가와 warm press를 이용한 성형방법에 의해 앞서 살펴본 다른 MDF 시멘트의 경우보다 좋은 건조강도 및 습윤안정성을 나타내었다. 특히 3일 침적 후의 강도 저하가 눈에 띄게 줄어든 것을 알 수 있다. 그리고 2 wt%까지는 silane이 첨가될수록 건조 및 습윤강도가 향상되는 것을 확인할 수 있었으나 과량 첨가된 4 wt%인 경우에는 첨가

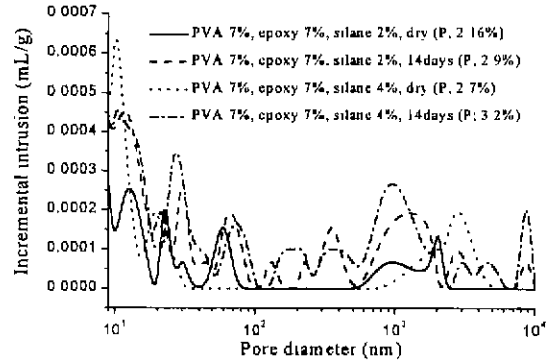


Fig. 9. The pore distribution and porosity of epoxy resin-added HAC/PVA based MDF cement composite (silane:epoxy-methoxy group, warm-pressing).

하지 않은 경우보다 강도가 감소하였으며 가장 낮은 습윤강도를 나타내었다. 0.5 wt%의 경우는 extruding 결과와는 달리 건조 및 습윤강도가 무첨가의 경우 보다 감소하였다. 1 wt%와 2 wt%의 경우에는는 향상된 강도를 나타내었는데 특히 2 wt%의 경우에서 크게 향상된 건조 강도 및 습윤강도를 얻을 수 있었다. 위의 결과에서 silane의 첨가로 epoxy 수지가 첨가된 MDF cement의 습윤안정성에 좋은 효과가 있음을 알 수 있었지만 과량이 첨가될 경우에는 MDF 시멘트 복합재료의 강도 및 습윤안정성을 저해한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 silane이 각각 2%와 4%가 첨가된 MDF 복합체의 건조시료와 14일 간 물 속에 침적시킨 시료의 기공분포를 나타낸 것이다. 건조시료의 경우 각각 0.8~2 μm와 1~4 μm의 범위에 약간의 기공과 100 nm 이하의 미세기공이 분포하고 있는 것을 나타내고 있다. 이는 silane의 영향으로 보여지며 앞서 살펴본 polyurethane의 경우와는 달리 silane 첨가에 의해 기포생

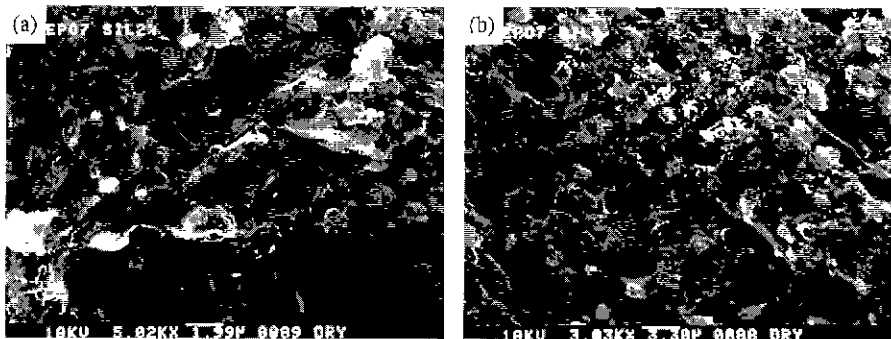


Fig. 10. The SEM photographs of fracture surface of epoxy resin-added and (a) 2 wt%, (b) 4 wt% of silane-added HAC/PVA based cement composite (PVA 7 wt%, epoxy 7 wt%, silane:epoxy-methoxy group, warm press).

성 등의 효과가 있는 것으로 보여진다. 한편 14일 간 물 속에 침적된 시료의 경우 기공의 분포가 매우 불균일하고 넓은 범위에서 기공이 분포하는 것을 알 수 있다. 비록 적은 량의 기공이지만 강도에 심각한 영향을 미칠 수 있는 10 μm 에 가까운 기공도 존재함을 알 수 있다. 각 시료의 기공율은 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 각각 2.16, 2.9, 2.7, 3.2%로 수분침적 후에도 기공율이 크게 증가하지 않았다.

SEM을 통한 미세구조관찰에서도 이러한 결과를 설명할 수 있었다. Fig. 10은 epoxy 수지가 첨가된 MDF 시멘트 복합체의 파단면을 SEM으로 관찰한 것으로 silane이 4 wt%로 가장 많이 첨가된 경우(Fig. 10 (b)), 구형의 표면이 내부표면이 매끈한 폐쇄기공이 많이 형성된 것을 알 수 있다. 이와 같은 기공은 silane이 80°C의 성형온도에서 가수분해를 거쳐 폴리머 매트릭스와 반응하는 과정에서와 자체의 휘발성분배에 의해 내부에 pore를 형성한 것으로 보여진다. 2 wt%가 첨가된 경우에서도(Fig. 10 (a)) 이러한 기공은 생성되었지만 그 양이 적고 기공크기가 작기 때문에 MDF 시멘트의 강도에 그다지 영향을 미치지 않은 것으로 보여진다.

4. 결 론

순수 HAC/PVA계 MDF 시멘트, epoxy 수지와 urethane이 첨가된 HAC/PVA 계 MDF 시멘트에 각각 서로 다른 관능기를 갖는 3종류의 silane을 첨가하여 그 수분안정성에 대한 영향을 살펴본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Silane의 관능기에 따른 영향을 살펴본 경우, 순수 HAC/PVA 계의 MDF 시멘트 복합재료에 대해서는 vinyl 관능기를 갖는 silane이 가장 우수한 효과를 나타내었으며 diamine 기의 silane은 초기 강도와 수분안정성에 좋지 못한 영향을 미쳤다. 한편 epoxy 수지가 첨가된 HAC/PVA 계의 MDF 시멘트 복합재료에 대해서는 모든 silane이 수분안정성에 좋은 영향을 미쳤지만 특히 epoxy-methoxy 기의 silane이 건조강도 및 수분안정성에 좋은 영향을 나타내었다. 이러한 결과에서 silane coupling agent의 첨가는 전반적으로 MDF 시멘트 복합재료의 수분안정성에 좋은 영향을 미치지만 복합재료의 매트릭스를 구성하는 폴리머의 특성에 따라 적절한 관능기를 갖는 silane을 사용하여야 함을 알 수 있었다.

2. Urethane이 첨가된 HAC/PVA 계 MDF 시멘트에 좋은 영향을 나타내었던 diamine 기를 갖는 silane을 첨가량을 달리하여 첨가한 경우, 그 첨가량이 많을수록 건조강도 및 수분안정성이 향상되는 것을 알 수 있었다. extruder를 이용한 성형방법에서는 1 wt% 이상의

silane을 첨가할 수 없었으나 press를 이용하여 성형하고 2 wt%를 첨가한 경우, 첨가하지 않은 경우에 비해 건조 및 습윤강도가 20~70%가량 크게 증가된 것을 알 수 있었으며 기공분포 및 기공율을 분석한 결과, press 성형법으로 매우 치밀한 미세구조를 얻을 수 있고 silane의 첨가에 따라 미세구조적인 변화없이 폴리머 매트릭스의 특성 변화로 강도가 향상되는 것을 알 수 있었다. 그리고 epoxy 수지가 첨가된 MDF 시멘트 복합재료에 epoxy-methoxy 기를 갖는 silane의 첨가량을 변화시켜 첨가한 결과, silane의 첨가량이 1 wt%와 2 wt%일 경우에 건조강도 및 수분안정성이 향상됨을 알 수 있었다. 그러나 4 wt%의 silane이 첨가된 경우에는 오히려 건조 및 습윤강도가 저하되는 결과를 얻었는데 이는 silane의 휘발 성분 및 폴리머 매트릭스와의 반응에 의한 기공생성에 의한 것으로 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 통상산업부의 공업기반기술 개발사업과제 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. F. Young, "High Performance Cement-based Materials," 3rd ISCC Symposium, Beijing, 157-162 (1993).
2. D. M. Roy, "Advanced Cement Systems, Including CBC, DSP, MDF," 9th ICCS, 357-377 (1992).
3. N. McN Alford, J. D. Birchall, "The Properties and Potential Applications of Macro-Defect-Free Cement," pp.265-276, MRS Proceeding, Vol. 42. Very High Strength Cement-Based Materials, Ed by J. F. Young, 1987.
4. D. F. Williams, A. McNamara, "The Interaction Between MDF Cements and Tissues," *J. Mat. Sci.*, **19**, 637-644 (1984).
5. G. K. D. Pushpalal, "Innovation of a High Flexural Strength Phenol Resin Cement Composite," Ph. D Thesis, Toin University, 1997.
6. I. D. Birchall, A. J. Howard, K. Kendall, "Flexural Strength and Porosity of Cement," *Nature*, **298**, 388 (1981)
7. I. Titchall, "Environmental Degradation of Macrodefect-free Cements," *J. Mat. Sci.*, **26**, 1199-1204 (1991).
8. T. Kobayashi, Y. Ohama, K. Demura, "A few Trials for Improvement in water Resistance of Macrodefect-free Cements," 8th ICPIC, 527-532 (1995).
9. G. K. D. Pushpalal, N. Maeda, T. Kawano, T. Kobayashi, "The Efficacy of Calcium Aluminates in Producing High Flexural Strength Polymer Composite," 10th ICCS, Sweden, Vol. 3, 3iiiol, 8 (1997)
10. J. A. Lewis, 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).
11. S. P. Shah, 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).
 12. P. P. Russell, J. Shunkwilee, M. Berg, J. F. Young, "Moisture Resistance of Macro-Defect-Free Cement," pp 501-519, Ceramic Transactions, Advances in Cementitious Materials, Ed. by S. Mindess, Vol 16, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1991.
 13. 박춘근, 김태진, 김병권, 엄태형, 노준석, 최상훈 "The Effects of Polyurethane Resin on the Water Stability of HAC/PVA Based MDF Cement Composites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**(10), 1037-1044 (1997).
 14. 노준석, 김태진, 박춘근, 최상훈, "The Study of Water Stability of MDF Cement Composite by Addition of Epoxy Resin and Manufacturing Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(4), 371-377 (1997).