

Polyurethane 첨가에 의한 HAC/PVA계 MDF 시멘트 복합재료의 수분안정성 영향

박춘근 · 김태진 · 김병권 · 엄태형 · 노준석* · 최상홀*

쌍용중앙연구소
한양대학교 무기재료공학과
(1997년 8월 22일 접수)

The Effects of Polyurethane Resin on the Water Stability of HAC/PVA Based MDF Cement Composites

Choon-Keun Park, Tae-Jin Kim, Byung-Kwon Kim, Tae-Hyoung Eom,
Jun-Seok Noh* and Sang-Heul Choi*

Ssanyong Research Center

*Dep. of Inorg. Mat. Eng. Hanyang Univ.

(Received August 22, 1997)

요 약

HAC/PVA계 MDF시멘트 복합체 제조 중 Extruder(압출성형) 및 Warm press(가압성형)을 이용한 제조조건에서 PVA의 점도특성 및 첨가함량이 복합체의 기계적 특성에 미치는 영향을 검토하였다. 또한, PVA를 cross-linking reaction(가교반응)시키기 위하여 수용성 polyurethane(PU)과 silane coupling agent를 첨가하여 수분안정성에 미치는 영향도 아울러 검토하였다. 그 결과 PVA함량이 증가되면 복합체의 강도가 비례적으로 증가되며 이때 점도가 낮은 PVA를 사용할 경우 복합체의 기전강도는 고점도의 PVA 사용시 대비 크게 향상되었으나, 수분안정성에 대한 영향은 반대로 저하되었다. 한편 압출성형공정에서 PU의 첨가량이 증가될수록 기전강도는 소폭 저하되는 반면 수분안정성은 증가되었으며 특히 PU 7%첨가시 PU 미첨가의 경우대비 2배 정도의 수분안정성 효과를 나타내었다. 또한 diamine계 silane coupling agent 첨가의 경우는 첨가량이 증가될수록 비례적으로 기계적 물성 및 수분안정성이 향상되었다.

ABSTRACT

Mechanical properties and water stability of HAC/PVA based MDF cement composite were investigated using polyurethane(PU) resin, silane coupling agent and various PVA. The results were as follows : The flexural strength of MDF cement composite increased as increasing with PVA content. Low-viscosity PVA developed higher flexural strength than high-viscosity PVA under a drying curing condition. But the strength of water immersed specimen decreased. Water stability of MDF cement improved as increasing with content of PU. Consequently, water stability of polyurethane 7% added MDF cement was about 2 times higher than that of the controlled specimen. Furthermore, the strength and water stability of diamine group based silane coupling agent in using MDF cement increased and improved dramatically.

Key words : MDF cement, Cement composite, Water stability, Polyurethane resin.

1. 서 론

시멘트 재료의 인장강도 및 휨강도를 향상시키기 위한 연구는 시멘트가 개발된 이후로 지속적으로 수행되어 왔다. 이중 가장 괄목할만한 결과는 80년초에 수행

된 Birchall¹⁾의 연구로 그는 시멘트 경화체의 파괴강도를 증진시키기 위하여 시멘트 경화체중에 존재하는 공극을 뿐만 아니라 공극 크기를 제어하여야 한다고 주장하였다. 또한 그는 수용성 폴리머를 사용하여 거대공극이 존재하지 않는 시멘트경화체(Macro Defect Free

Table 1. Properties of PVAs used in this Study.

Viscosity	Maker (commercial name)	Viscosity (20°C, 4%) (cps)	Saponification value (mole%)	Volatle content(%)
Low viscosity	Dongyang che. (P-05S)	5~6	87~87	6 under
Medium viscosity	Shinetsu (PA-18GPS)	24~26	87~89	5 under
High viscosity	Kuraray (420HS)	35~40	79~82	5 under

Cement)를 제조 하였는데 횡강도가 기존의 시멘트 경화체에 비교하여 10배 이상의 높은 800 kg/cm²를 얻었다. 그러나 큰 공극을 제거하기 위한 방법으로 최소 물량 및 수용성 PVA를 사용하여 거대공극내에 수용성 폴리머 젤을 주입시켜 효율적인 제거는 가능하나, 시멘트 복합체가 습윤공기 또는 수분 중에 장시간 방치되면 복합체 내의 시멘트 입자 주변을 둘러싸고 있는 수용성고분자 피막이 물에 재용출되고 미수화 상태로 존재하던 시멘트 입자가 수화 반응을 일으켜 부피팽창이 일어나 복합체의 강도특성이 저하되는 단점이 있다. 이와 같은 단점을 개선하기 위한 방법으로 수용성 고분자를 가교 반응시켜 불용화하는 방법이 검토되고 있다.²⁾ 첨가제는 주로 silane coupling제³⁾, isocyanate 화합물⁴⁾, SBR latex⁵⁾ 등이 연구되고 있으며, 최근 phenol수지를 첨가 고온양생 후 수분안정성을 개선시켜 태양력 자동차의 body를 시험제작한 연구는 혁신적이다.⁶⁾ 또한 고온가열에 의하여 수용성 고분자를 제거하거나 특수양생법으로 수화반응 결합을 증대시키는 방법도 검토되고 있으며⁷⁾ 고온에서 가열처리하면 내수성의 개선에는 매우 큰 효과가 있지만 강도저하가 가장 큰 단점으로 대두되고 있다. 따라서 본 연구는 HAC/PVA계 MDF시멘트 복합체 제조 중 extruder(압출성형) 및 warm press(가압성형)를 이용한 제조공정에서 PVA점도특성(5~40 cps) 및 첨가량(5~11 wt%)이 복합체의 기계적 특성에 미치는 영향을 검토하였으며, PVA를 가교 반응시켜 재용해를 막기 위한 방법으로 isocyanate 화합물인 수용성 polyurethane(5~11 wt%)과 silane가교 반응제(0.5~1.0 wt%)를 첨가하여 수분침적에 의한 재령별 기계적 특성 및 수분안정성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 출발원료

시멘트는 국내 U사의 AI 함량이 73%, 평균입경 10.1 μm인 UAC-70을 사용하였으며, 수용성 PVA의 특성 및 종류는 Table 1과 같고 분말입도는 100 mesh 이하의 것을 사용하였다. 또한 재료분리방지를 위하여 hy-

요업학회지

Table 2. Properties of Polyurethane Resin.

Item	Properties
Solid content(%)	50
Viscosity(cps)	1,000
PH	7±1
Ion	Amion
100% Modulus(kg/cm ²)	20±5
Tensile strength(kg/cm ²)	300±50
Elongation(%)	1,000±200

Table 3. Typical Formulation of MDF Cement.

Component	Weight(g)
HAC cement	100
PVA	5~11
HPMC	0.5
Glycerin	1.0
W/C	13~15
Citric acid	1.5
Polyurethane	3~7
Silane coupling agent	0.5~1.0

droxypropyl methyl cellulose(HPMC, 일본 shinetsu 사 Hi 90 HS-15,000)과 glycerin(공업용, 동양화학), 시멘트 경화지연제로 citric acid(공업용, Kanto che.)를 사용하였다. 한편 polyurethane 수지(국내 보광화학, Hyrex R-S형)는 수용성을 사용하였으며 특성은 Table 2와 같다. Silane coupling agent(Dow corning Z-6020)는 PU과 반응성이 좋은 diamine group (H₂N-R-NH₂)의 관능기를 가지고 있다. Table 3은 실험에서 사용된 배합조성비로 시멘트 100을 기준으로 중량별 첨가하였다.

2.2. 실험순서

공시체 제조는 Fig. 1의 제조공정에 따라 omni mixer를 이용하여 1차 건조혼합 5분, 2차 습식혼합 5분을 한 후 twin roll mill에서 고전단(276:170 mm/s), 저전단(213:170 mm/s), 등속전단(170:170 mm/s)후에 압출성형기(screw type extruder)로 시편(green body)

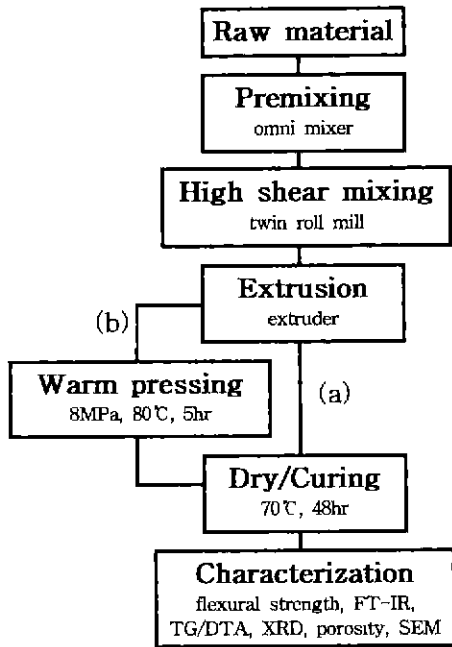


Fig. 1. Manufacturing process of specimens

을 제작하여 (a)dry oven 에서 70°C, 48 hr 건조양생 또는 (b)warm press에서 8 MPa, 80°C, 5 Hr 가압 예비양생후에 (a)공정으로 양생하였다. 제조된 시편은 실온에서 2일보관후 diamond cutter(low speed)를 이용하여 시편크기 70 mm×10 mm×5 mm로 절단하여 측정 사용했다.

2.3. 평가방법

2.3.1. 휨강도

Instron(capa. 1ton)을 이용하여 3점 휨강도 시험방법으로 span 30 mm, Cross head speed 0.5mm/min의 변위제어 방식으로 측정하였으며 시편은 각 수준별 7개씩 측정하여 중앙값 5개의 평균값을 계산하였다.

2.3.2. 수분안정성

① 기건건조 휨강도(기건강도) : 시료양생 후 강도 측정 시편크기로 절단하여 휨강도를 측정하였다.

② 침적/건조강도 : 실온에서 물 속에 재령별로 침적 후 70°C 건조기에서 1일 건조후 강도를 측정하였다.

③ 침적강도 : 실온에서 물 속에 재령별로 침적후 시편의 표면수를 젖은 천으로 닦아낸 후 즉시 휨강도를 측정하였다.

④ 기공율은 mercury porosimeter(Auto pore II 9220 v2.03)로 측정하였으며, 가교반응 확인을 위하여 FT-IR 분석, 수화정도 및 수화조직관찰을 위하여 TG/DTA, SEM을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PVA특성에 의한 기계적 특성

PVA함량별, 점도별 휨강도특성은 Fig. 2에 나타냈으며 PVA함량이 증가될수록 점도에 관계없이 휨강도는 크게 증가되었다.

한편 수분안정성에 의한 3일침적/건조강도 역시 PVA 함량이 증가될수록 급격히 증가하는 추세이나 PVA의 함량이 9%이상에서는 증가추세가 완만해졌다. 또한 Fig. 2의 결과에 의하면 건조강도는 PVA점도가 낮은 수준이 유리하다.

반면 수분과 접촉 또는 침적시에는 점도가 낮을수록

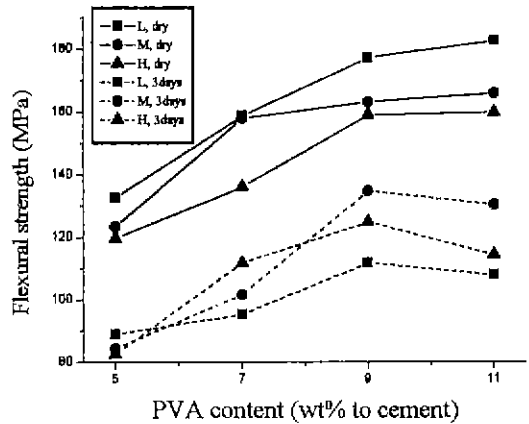


Fig. 2. The effect of PVA viscosity on flexural strength vs PVA content in MDF cement composite.(L: Low viscosity, H: High viscosity, M: Medium viscosity, Dry: Dry, 3days ; immersion days in water/dry)

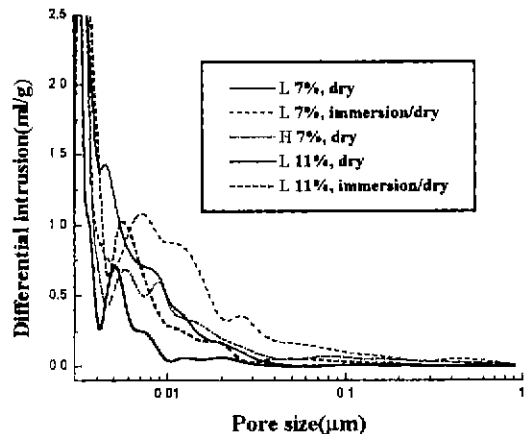


Fig. 3. Pore size distribution of MDF cement composite on varies PVA viscosity and content (dry and 3days immersion/ dry)

Table 4. Pore Diameter and Total Pore Area. (from Fig. 3)

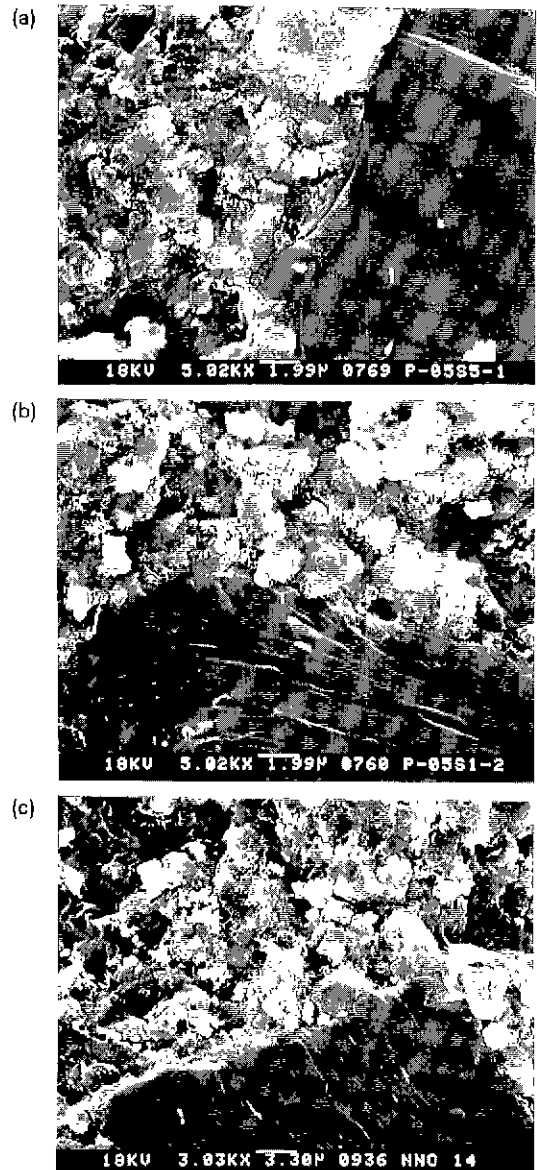
Item	PVA 7%		PVA 11%		
	Dry		Immersion /Dry	Dry	Immersion /Dry
	Low	High	Low	Low	Low
Total Pore ₂ area (m ² /g)	9.462	11.986	9.771	6.656	7.861
Median pore diameter (μm)	0.0038	0.0076	0.0053	0.0032	0.0034

미수화 상태로 존재하는 시멘트 입자를 둘러싸고 있는 PVA피막의 재용해속도가 빨라 피막이 쉽게 파괴되기 때문에 미수화 상태의 시멘트가 물과 반응하면 수화반응이 진행되어 부피팽창 등⁴⁾에 의하여 강도가 큰폭으로 저하되고 있다. 부가적으로 Fig. 3, Table 4에서도 동일현상에 의하여 PVA점도가 작을수록 고점도의 경우보다 초기 총 기공면적 및 평균기공크기가 작으나 수분침적후에는 평균기공크기가 커진다. 반면 PVA함량이 11% 첨가된 경우에는 수분침적후 기공크기의 증가율이 낮았으며 그 이유는 경화체조직이 치밀하여 수분침투가 어려워져 복합체 표면에 있는 PVA는 일부 용출되지만 복합체 내부에 있는 PVA는 용출되지 않았기 때문으로 판단된다.

시편의 기공 및 제면상태를 파악하기 위해 강도 측정 후 파단면을 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다 (a)는 저점도 PVA(7%)를 첨가한 기전상태의 시편으로 조직이 매우 치밀하였으며 (b)는 (a)시편을 3일 침적한 후의 파단면으로서 일부의 미세수화조직이 관찰되었다. 반면 (c)는 고점도 PVA(7%)를 사용한 시편으로 국소부위에 미세 수화물이 희박하게 관찰되고 있으며 (b)의 저점도 PVA 사용 시편에 비하여 조직이 더 치밀하지 못한 것으로 관찰되었다. 이는 PVA의 점성을 클수록 균일혼합이 어렵기 때문에 복합체 제조공정에 의한 영향으로 판단된다.

한편 S.A. Rodger 등⁴⁾에 의하면 HAC가 수화되면서 방출된 Ca²⁺ 및 Al³⁺이온이 PVA의 acetate ion과 반응하여 calcium acetate를 형성하는 것을 FT-IR 분석을 통하여 관찰 했으며, 시멘트의 금속이온과 PVA가 가교 반응을 형성하여 물에 불용해하기 때문에 수분안정성을 향상 시키는 것으로 발표한 바 있다.

본 실험에서도 Fig. 7의 FT-IR 분석결과 1570, 1415 wave number(cm⁻¹)에서 금속 카복실염(C-O)이 확인되는 것으로 보아 이는 S. A.Rodger등의 이론에 의한

**Fig. 4.** SEM photographs of fracture surface after flexural test in MDF cement composites.

(a) low viscosity PVA, dry curing

(b) low viscosity, 3days immersion in water/dry

(c) high viscosity, 3days immersion in water/dry

PVA의 가교반응과 일치되는 것으로 추정되었다.

3.2. Polyurethane 첨가에 따른 수분안정성 영향

PU함량 변화에 따른 휨강도 특성은 Fig. 5와 같으며 PU첨가량이 증가될수록 양생후 초기강도는 순수 PVA만 사용한 경우에 비하여 저하되는 경향이 있다.

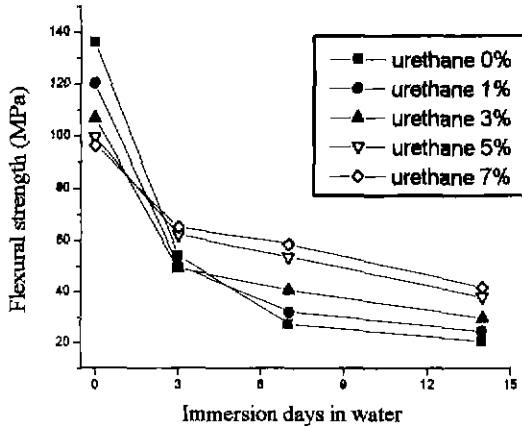


Fig. 5. The effect of the content of polyurethane on flexural strength and immersion days in water of MDF cement composites (medium viscosity PVA 7%, W/C=15%).

반면에 수분에 대한 영향으로는 PU 0%의 경우 실온에서 3일동안 물 속에 침적시 초기강도의 40% 수준이며, 7일 침적시는 20%, 14일 침적시 15%수준으로 강도가 현저히 저하되고 있다. 이 현상은 앞에서 설명한 바와 같이 미수화 시멘트 입자에 PVA피막이 잘 형성되어 있는 경우에는 PVA 점도 및 피막강도 등에 의존하여 초기강도가 매우 높게 나타난다. 반면에 수용성 폴리머는 고유특성에 의하여 수분과 접촉시 피막이 물에 재용해되어 물과 시멘트 입자가 수화반응에 관여함에 따라 미세크랙발생 등에 의하여 강도가 현저히 저하되는 것으로 설명된다.

한편 PU첨가에 의한 경우에 함량이 증가될수록 초기 강도는 저하되지만 수분안정성의 효과는 향상되어 3일 침적시 강도는 PU 3% 사용할 때 초기강도의 45.9%, 14일 침적시에는 27.5% 수준으로 향상되었다

특히 PU 7% 사용할 경우에는 3일 침적시 초기강도의 67.4%, 14일 침적시 43.1% 수준으로 PU미사용의 경우보다 약 2배 정도의 수분안정성 효과를 얻을 수 있었다. 이와같은 현상은 Fig. 6의 (a), (b) 반응메카니즘³⁾으로 설명할 수 있는데 PU내 isocyanate반응기, -NCO-, -NHCOONH-, -NHCOO- 등이 수용성 PVA내 선형구조의 -OH기와 가교반응(1차 선형구조에서 3차원 구조로 변화)을 일으키므로써 복합체가 양생된 후에는 다시 수분과 접촉하여도 물에 재용해되기 어렵기 때문이다. 이는 Fig. 7의 FT-IR측정에 의한 결과 1850 cm⁻¹에서 isocyanate group이 검출되는 점으로 보아도 알 수 있다.

PU 3% 첨가한 경우에 휨강도 측정후 파단면에 대하여 SEM을 통하여 관찰한 결과를 Fig. 8에 나타내었으며 (c)의 7일 침적시까지는 수화물 조직을 관찰할 수 없

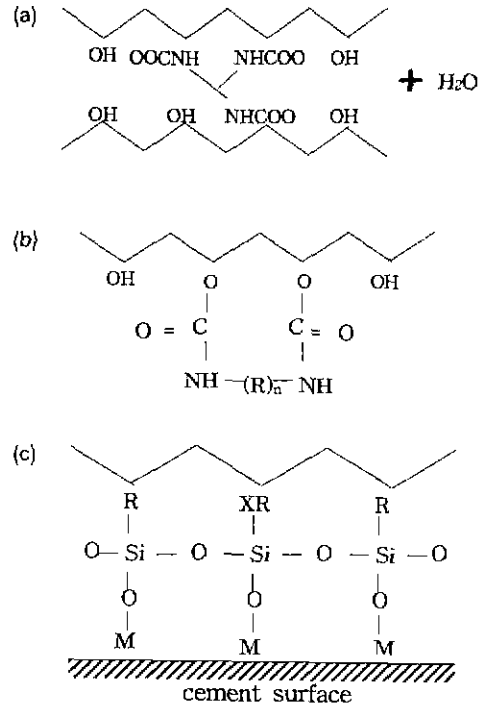


Fig. 6. Cross-linking reaction mechanism of polymers in MDF cement composite. (a), (b) PVA and polyurethane, (c) PVA, silane agent and cement

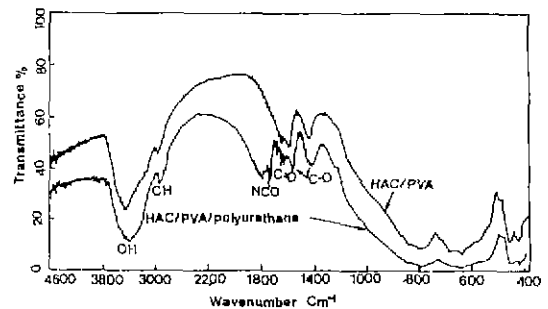


Fig. 7. FT-IR spectra of MDF cement

었으나, (d)의 14일 침적시 일부의 국소부위에 수화물 조직을 관찰할 수 있었다. 이처럼 침적시간이 많이 경과한 후에야 수화조직이 나타나는 이유는 전자에서 설명된 PVA가교 반응에 의한 영향으로 고려되었다.

Fig. 9 및 Table 5는 재령별 수분안정성 시험후 기공분포도 및 기공면적량 측정값으로 PU사용량 증가에 따라 초기의 총 기공면적 및 평균 기공 크기가 커지며, 특히 PU 3% 첨가시 물 속에 재령별 침적시 총 기공면적량이 크게 증가 되었다.

Fig. 10은 PU 3% 첨가 시편을 물 속에 재령별 침적한

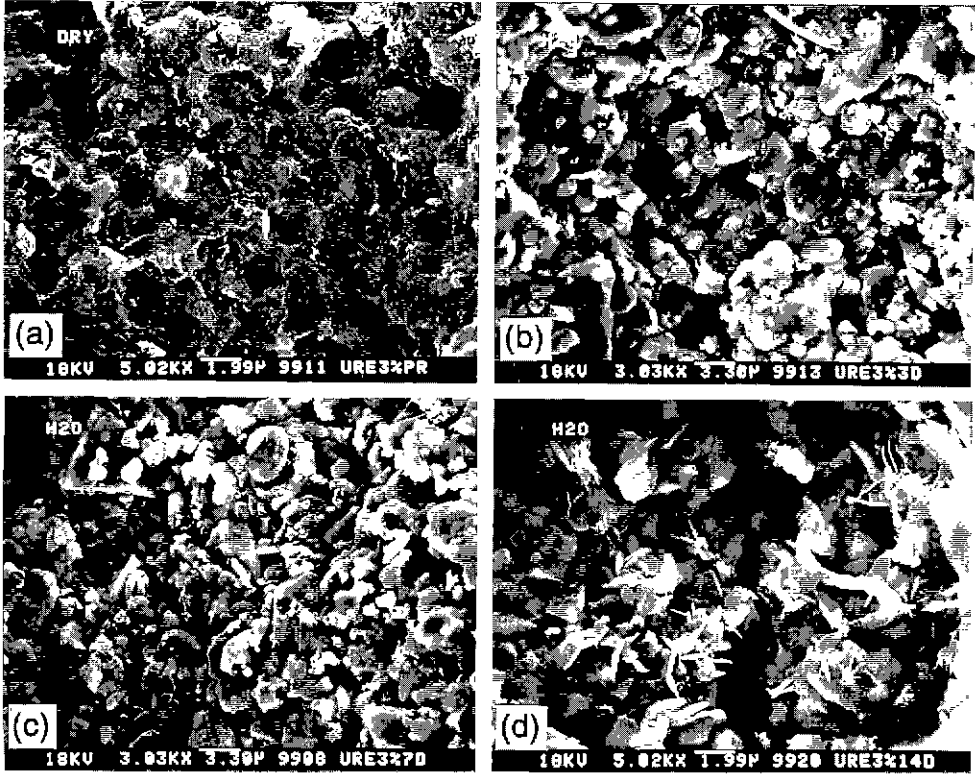


Fig. 8. SEM photographs of fracture interface of urethane resin added MDF cement composite in conditions of water immersed days. (a) dry, (b) 3days immersion in water, (c) 7days immersion in water and (d) 14days immersion in water

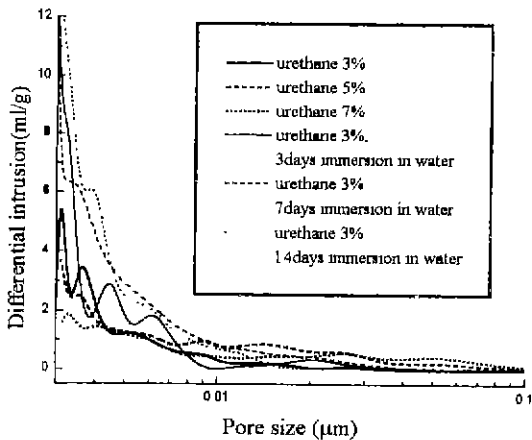


Fig. 9. Pore size distribution of polyurethane added MDF cement composite on immersion days in water

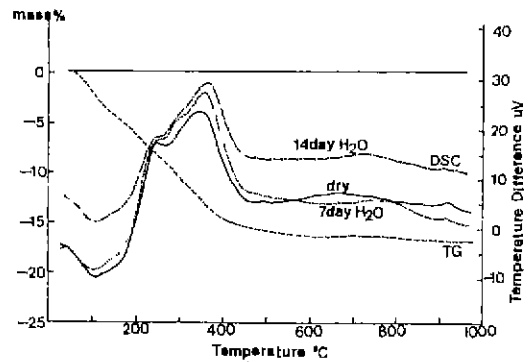


Fig. 10. TG/DTA curves of polyurethane(3%) added MDF cement composite on immersion days in water.

후의 TG/DTA 곡선이며 이 분석결과에서는 Fig. 8의 SEM 사진과는 달리 14일 침적시까지도 수화물이 발견되지 않았다. 아울러 Fig. 11는 PVA 점도별로 po-

lyurethane 5% 첨가된 MDF시멘트 복합체를 물 속에 침적하여 재령별 기계적 특성을 나타낸 것으로 점도에 의한 영향은 매우 작게 나타나고 있으며, PVA의 일반적인 특성인 점도가 작은 경우에 침적강도가 낮게 나타났다.

Fig. 12는 PU 3% 첨가시에 silane 가교반응제를 첨가

Table 5. Diameter and Total Pore Area (from Fig. 9)

Porosity	PU 3%				PU 5%	PU 7%
	Dry	Immersion days			Dry	Dry
		3	7	14		
Total pore area (m ² /g)	9.938	13.620	19.538	22.116	12.105	12.640
Median pore diameter	0.0037	0.0037	0.0041	0.0045	0.0077	0.0094

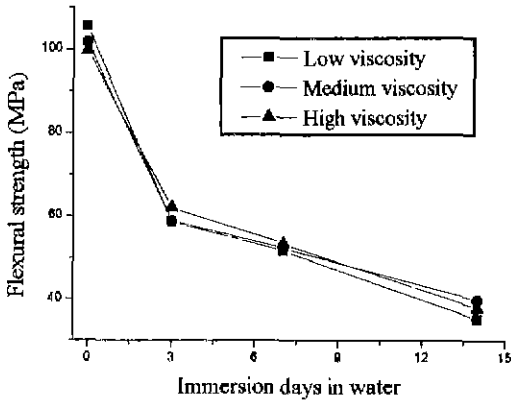


Fig. 11. Flexural strength and immersion days in water of MDF cement according to PVA viscosity.

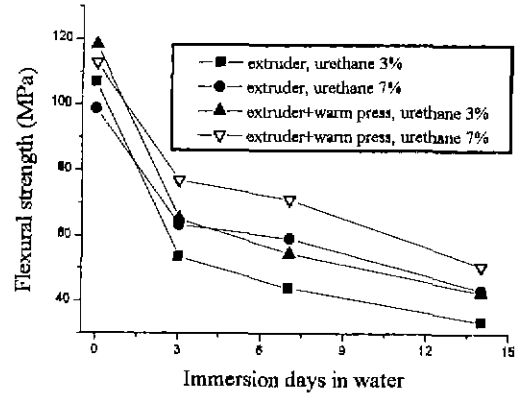


Fig. 13. Flexural strength and immersion days in water of MDF cement in conditions of manufacturing process.

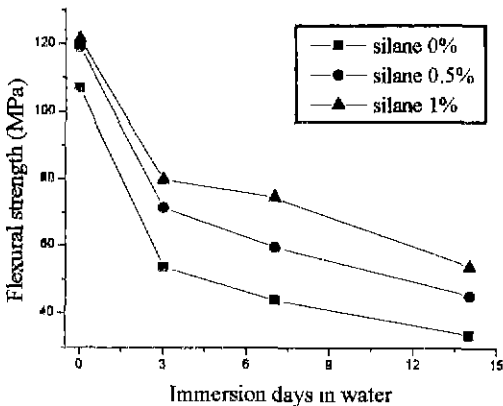


Fig. 12. Flexural strength and immersion days in water on silane coupling agent added MDF cement composite.

하여 수분안정성 영향을 측정된 결과로 silane량이 증가될수록 휨강도특성이 크게 증가됨을 알 수 있다. 이것은 실리콘계 가교반응제를 첨가시 폴리머와 가교반응 뿐만 아니라 시멘트 입자사이에서 발수기능도 함께 보유하고 있어 단시간동안 물에 침적시에는 높은강도를 발현하는 것으로 추정된다.

실란제가 시멘트 복합체내에서 가교반응을 일으키는 메카니즘은 Russe¹⁰⁾에 의하여 Fig. 6의 (c)와 같이 알려져 있으며 silane의 Si⁴⁺ 이온이 PVA, 폴리머, 시멘트 사이에서 가교반응을 유도하여 PVA의 친수성 작용기를 소수성작용기로 전환하여 수분안정성을 향상시키는 것으로 설명하고 있다

Fig. 13은 제조공정 중에서 (a)압출성형 및 (b)가압성형 공정에서 제조된 MDF복합체의 물성을 비교측정한 값으로 압출성형후 가압예비양생 공정으로 제조된 복합체의 기계적 특성이 10-15%를 향상되었는데 이것은 시멘트의 수화반응 및 폴리머 양생의 초기단계에서 양생속도 상승으로 인한 시편의 변형방지 및 가압에 의한 조직의 치밀성 등을 증진시켰기 때문이며 이 현상은 가공크기 측정및 계면조직을 SEM 관찰시 쉽게 이해될 수있다.

4. 결 론

HAC/PVA계 MDF시멘트 복합체 제조에 있어서 압출성형 및 가압성형 제조조건에서 PVA의 특성(점도) 및 polyurethane 첨가에 따른 기계적특성과 수분 안정

성에 대한 검토결과는 다음과 같다.

1. PVA의 점도가 낮을수록, 고점도의 PVA에 비하여 복합체의 거대기공 및 공극에 충전성이 향상되어 PVA 함량 11% 첨가시에는 최대 휨강도가 180 MPa정도까지 향상시킬 수 있었으나, 수분 침적시에는 오히려 수분안정성이 크게 저하되었다.

2. Polyurethane 함량이 증가될수록 초기강도는 소폭 저하되지만 PVA와 polyurethane의 가교반응에 의하여 수분안정성이 크게 향상되었으며, urethane 7% 첨가할 경우에는 미사용의 경우에 비하여 수분안정성이 2배 정도 향상되었다.

3. Silane 가교제와 함께 첨가할 경우에는 수분안정성에 대한 효과가 크게 향상되었으며 silane 1.0% 첨가시 3일 침적강도는 초기강도의 66%, 14일 침적시 44% 수준의 강도를 유지하였다. 이는 urethane, PVA를 포함한 수용성 폴리머 및 시멘트 사이에서 가교반응을 유도하여 수용성 폴리머가 물에 불용해하는 안정한 소수성 구조로 변화되기 때문으로 고려되었다.

4. 복합체의 제조공정에 의한 영향으로는 압출성형 후 가압 성형한 경우에 압출성형만 한 경우보다 기계적 특성이 10~15% 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 통상산업부 공업기반기술 개발사업과제 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J.D. Birchall, A.J. Howard, K. Kendall, "Flexural Strength and Porosity of Cement," *Nature*, **298**, 388 (1981).
2. K. Yoshida, H. Igarashi, "Chemically Bonded Ceramics-The Properties of MDF Cement," *Gypsum & Lime*, **231**, 50 (1991).
3. H. Congyun, L. Shizong, "Reinforcing and Toughening Mechanism of Coupling Agent KH and Polymer PVA in Sulpho Aluminated-MDF Cement," *3rd ISCC Symposium, Beijing*, **157** (1993).
4. N. Kataoka, H. Igarashi, "Expansion Property of Macro Defect Free Cement in Water," *MRS proceeding*, Tokyo, Vol. **13**, 195 (1988).
5. S. Zeng, N.R. Short, C.L. Page, "Early-Age Hydration Kinetics of Polymer-Modified Cement," *Advances in Cement Research*, **29**, 1 (1996).
6. G.K.D. Pushpalal, N. Maeda, T. Kawano, T. Kobayashi, "The Efficacy of Calcium Aluminates in Producing High Flexural Strength Polymer Composite," *10th ICCO, Sweden*, Vol. **3**, 31101 8pp (1997).
7. I. Titchell, "Environmental Degradation of MDF Cement," *J. Mat. Sci.*, **26**, 1199 (1991).
8. S.A. Rodger, W. Sinclair, G.W. Groves, S. A. Brokks, D.D. Double, "Reactions in the Setting of High Strength Cement Pastes," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **42**, 45 (1985).
9. P. Russel, J. Shunkwiler, M. Berg, J. F. Young, "Moisture Resistance of MDF Cement," *Ceramic Transaction*, Vol. **16**, 501 (1991).