

## 열경화성수지 성형재료의 경화 안전성에 관한 연구

### Study on the Curing Safety of Thermosetting Resin Mold Material

최 일 곤\*·최 재 욱\*\*·김 상 렬\*\*\*

I. G. Choi · J. W. Choi · S. Y. Kim

(1996년 9월 12일 접수, 1997년 3월 28일 채택)

#### ABSTRACT

In this paper, it was described results of study on curing safety of molding material, about the variation of phenol resin contents, wood flour contents and moisture of wood flour, under the same condition.

The experimental results are summarized as follows;

- 1) When the curing temperature was high, the curing time was short in the case of 4~8wt% moisture of wood flour, but in the case of more than 12wt% moisture of wood flour, the curing time was long.
- 2) The curing time for curing temperature was more short when 6wt% moisture of wood flour than 4wt% moisture of wood flour.
- 3) The more wood flour content and moisture of wood flour content, the longer curing time and the more mineral filler content, the shorter curing time.
- 4) When the phenol resin content of main matrix increase, the curing time was short.

#### 1. 서 론

합성수지는 천연의 수지상 고분자물질과 유사한 성질을 갖도록 인공적인 합성에 의하여 만들어진

것으로서 한 종류 이상의 단량체에 적절한 조건을 부여하여 개시반응, 성장반응, 중합반응, 종료반응 등의 과정을 거쳐 원하는 분자량의 거대한 분자로 이루어져 있다<sup>1)</sup>.

\* 동광화학(주)

\*\* 부경대학교 안전공학과

\*\*\* 동아대학교 화학공학과

이들 합성수지를 크게 종류별로 분류하면 열에 의하여 용융되고, 냉각하면 응고되어 그 형상을 유지하는 열가소성 수지와 가열에 의하여 경화반응이 일어나는 열경화성 수지로 대별된다<sup>2)</sup>.

대부분의 합성수지는 그들 고분자가 가지는 특유의 물성은 제조 과정에서 단량체의 비율 변화와 반응 조건을 변화시켜 조절 가능하고 충전보강재를 이용하여 물성을 보장시켜 사용되어지고 있다. 특히 열경화성 합성수지 성형재료는 충전보강재에 의한 영향이 크고, 경화특성이 거의 지배적이다<sup>3,4)</sup>.

열경화성 수지의 경화 특성에 관한 연구로는 Ko 등<sup>5,6)</sup>이 순수한 페놀수지 합성반응의 조건변화에 따른 구조론적 분자량의 분포와 성형품의 내열성 처리에 대하여 검토하였고, Ila 등<sup>7)</sup>은 부분적으로 경화되는 페놀수지의 탄화과정을 연구하였다. 또한 Kenny 등<sup>8~10)</sup>이 페놀수지의 중합반응에 대한 열량을 분석하여 온도변화에 대한 수지의 안전성이 미세구조에 미치는 영향을 검토하였다.

그러나 산업 현장에서 이들 연구를 바탕으로 공업적인 제조를 할 때 페놀수지 성형재료는 충전 및 보강재를 사용하여 원래의 페놀수지가 가지는 물성의 취약점인 내충격성, 내열성, 내마모성, 굴곡강도 등을 보강하기 위하여 약 50wt% 미만의 충전 및 보강재를 사용하고 있으며, 이들 보강재는 주로 합판의 제조 공정 중에서 미장 마감처리 공정에서 발생하는 샌드 더스트(나무가루)와 방직공장의 낙모 등을 유기성 보강재로 사용하거나 건축자재 생산공장에서 발생하는 무기성 분진 또는 무기성 원광을 분쇄, 집진하여 무기성 보강재 등으로 사용한다.

이들 충전제들은 가격이 저렴하여 생산가 측면에서는 경쟁력 있는 제품을 생산하는 것은 상당한 매력을 가지나 조성 변화와 발생원 및 계절별의 차이에 따른 입도, 수분 등의 변화에 따른 경화에 미치는 영향의 변화 폭이 크고, 특히 당류의 중합체 구조를 가진 셀룰로오스가 주성분인 목분은 완전히 건조한 것일 지라도 건기와 우기, 동절기와 하절기의 대기중 습도 변화에 따라 수분이 4~15wt%의 변화 폭을 가지며 합판 제조 공정의 제진 설비에서 수집되어 원료원으로 수거되는 단위 포장마다의 변화가 많으므로 이를 사용한 페놀수지 성형재료의 최종 경화 특성은 충전제의 조건 변화

에 기인된다는 추정만 할 뿐이었다.

그러므로 본 연구에서는 이들 원인들에 대한 영향을 Main Matrix의 변화와 혼용하는 무기성 Filler의 변화에 대하여 생산 현장에서의 현실성 있는 페놀수지 성형재료의 경화 안전성을 구명하여 재현성 있고 경쟁력 있는 제품의 생산에 기여하고자 한다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 실험장치

Fig. 1에서 나타내는 바와 같이 합성수지 제조용 반응기는 교반, 가열, 가압, 진공, 증기용축이 용이한 내용적 1.7m<sup>3</sup>의 SUS제 반응기로서 동광 화학의 Pilot Kettle을 사용하였으며, 성형재료 제조용 Kneader는 관경 0.15m L/D 18인 SUS제 (BUSS Model HYD-150)로써 주 기능 부분은 Fig. 2에서 나타내었다.

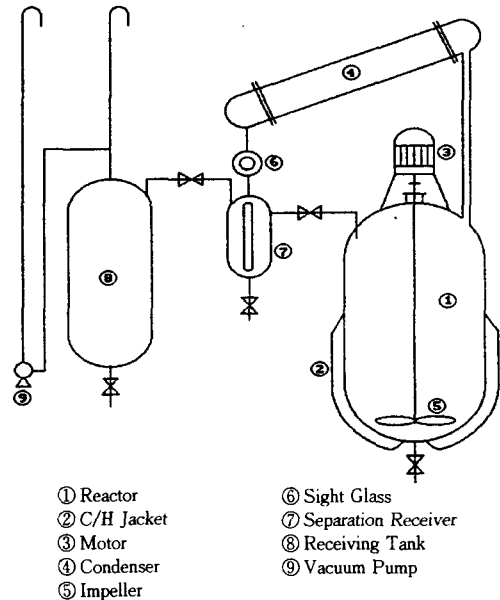


Fig. 1 Schematic diagram of reactor.

또한 경화 실험용 Mould는 Fig. 3과 같이 금속 SCM-4로서 제작된 압축 성형용 금형으로 경화시간을 상대평가하기 위하여 본 연구의 고안품으로서 상부와 하부에 100W 전열기를 각각 4개씩 부착하여 금형의 온도를 130~190°C로 용이하게 조절

될 수 있도록 하였으며, 유압성형용 압착기는 실린더의 직경이 25cm인 유압프레스로서 최고 사용압력 250Kg/cm<sup>2</sup> 태창정밀(주) Model HP-250을 사용하였다.

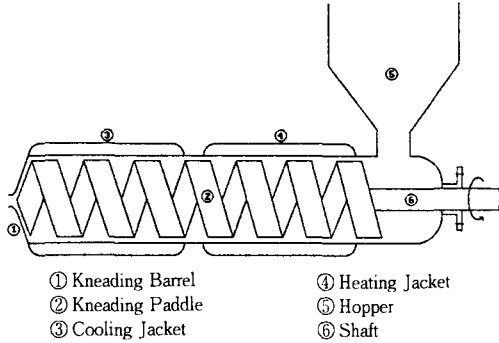


Fig. 2 Schematic diagram of kneader.

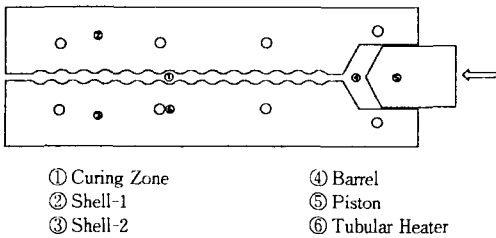


Fig. 3 Schematic diagram of mould.

### 2.2 목분의 혼합 및 수분 조정

합판 제조 공정의 제진 설비에서 수집된 평균입도 150mesh, 수분 11wt% 정도의 목분 3,000Kg을 구입하여 500ℓ의 리본 브렌더에서 혼합하여 일정하게 만들고 이를 등분하여 각각의 수분이 4wt%, 6wt%, 8wt%, 10wt%, 12wt%, 14wt%가 되도록 건조 또는 가습하여 폴리에틸렌 필름으로 된 용기에 보관하고 매 회분의 실험에 사용하였다.

### 2.3 페놀수지 및 성형재료의 제조

페놀수지의 제조는 페놀 1000Kg과 포르말린 400Kg 및 수산 10Kg을 반응기에 투입하여 교반하면서 100℃ 승온시켜 2시간 동안 반응 후 감압 탈수하여 연화점 94℃, 유리페놀 함유량 3.7wt%, 수분 함유량 0.12wt%, 평균 분자량 850의 페놀수지 980Kg을 5회 제조하여 투입 시료의 일정화를 기하기 위해 충분히 혼합하여 본 연구의 매 회분 실험

마다 각각 일정량씩 계량하여 사용하였다. 성형재료는 Table 1과 같이 배합 비율에 따라 Barrel의 온도를 115℃로 유지하고 rpm 24로 회전시켜 충분히 혼합연육 시킨다음 냉각, 분쇄하여 경화 안전성 실험에 사용하였다.

Table 1 Experimental condition

No.	Mat.	Phenol resin (wt%)	Hexamine (wt%)	Wood flour(H <sub>2</sub> O wt%)						Add. agent (wt%)	Total (wt%)
				4	6	8	10	12	14		
1		45	6.75	46.5						1.75	100
2		45	6.75		46.5					1.75	100
3		45	6.75			46.5				1.75	100
4		45	6.75				46.5			1.75	100
5		45	6.75					46.5		1.75	100
6		45	6.75						46.5	1.75	100
7		50	7.5	40.75						1.75	100
8		50	7.5		40.75					1.75	100
9		50	7.5			40.75				1.75	100
10		50	7.5				40.75			1.75	100
11		50	7.5					40.75		1.75	100
12		50	7.5						40.75	1.75	100
13		55	8.25	35						1.75	100
14		55	8.25		35					1.75	100
15		55	8.25			35				1.75	100
16		55	8.25				35			1.75	100
17		55	8.25					35		1.75	100
18		55	8.25						35	1.75	100

### 2.4 경화 안전성 실험

Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 금형 내에 축소 부분의 직경이 3.0mm, 확대 부분의 직경이 4.5mm인 경화용 터널을 만들고 외벽의 온도는 130~180℃까지의 구간을 임의로 설정하면 PID 온도조절에 의한 ±0.5℃로 자동 온도 조절되고, 매 조건에 따라 실험 제조된 성형재료를 금형의 Barrel에 투입하여 유압프레스로써 초당 0.3mm의 속도로 피스톤을 압입시켜 경화터널에서 성형재료가 경화되어 교체화되면 피스톤에 가해지는 압력이 순간적으로 급상승하게 되는 점을 리미트 스톱위치로써 검출하여 0.5초 단위로 읽어 들인 시간을 경화에 소요되는 시간으로 상대 평가하여 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 목분의 수분 변화에 따른 영향

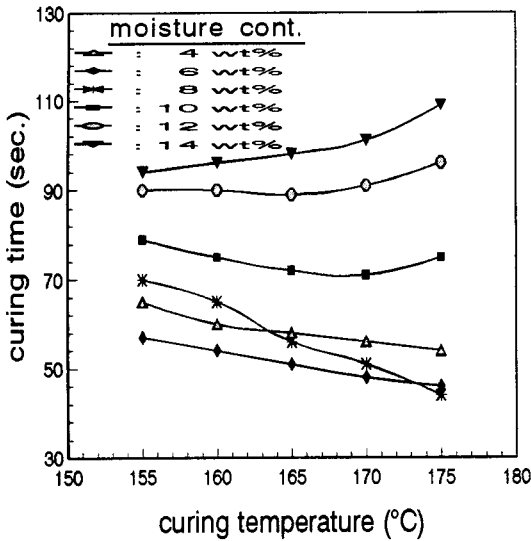


Fig. 4 Relation between curing time and curing temperature for moisture variation of wood flour. (resin 50wt%, hexamine 7.5wt%, wood flour 40.75wt%, agent 1.75wt%)

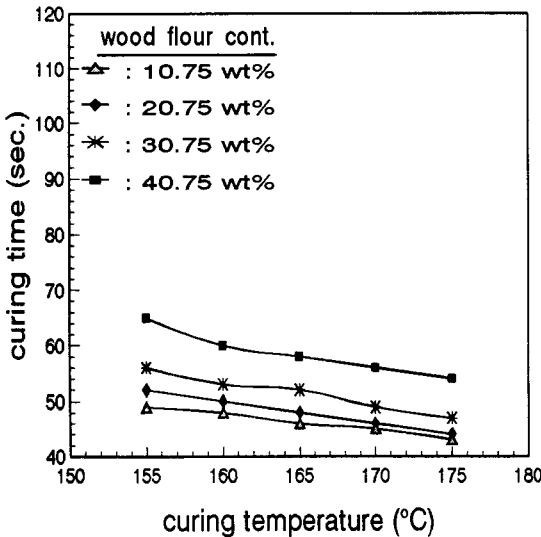


Fig. 5 Relation between curing time and curing temperature for variation of wood flour contents. (moisture 4wt% const.)

Fig. 4는 제조된 페놀수지와 목분에 함유된 수분을 4~14wt%로 변화시켜 동일한 장치 조건에서 제조된 석탄산수지 성형재료를 경화온도의 변화에 대한 경화 소요시간을 나타내었다.

목분에 함유된 수분이 4~8wt%에서 경화온도가

높을수록 경화시간이 짧아지고 있다. 이는 목분 자체가 유지 하고자 하는 4.5~5wt% 이상의 수분이 연육과정에서 탈리되어 경화제인 헥사민과 Main Matrix인 페놀수지간에 계면활성 효과가 나타나 경화제와 Main Matrix간에 효율적인 혼합 효과에 도움을 주었기 때문이라고 생각된다.

또한 목분에 함유된 수분이 12wt% 이상에서는 경화온도가 높을수록 경화시간이 길어지고 있다. 이는 목분에 함유된 수분이 온도가 증가함에 따라 탈리되고, 탈리된 수분이 페놀수지와 경화 진행 과정품에 혼합되어 용제 역할을 하기 때문이다.

목분에 함유된 수분 6wt%의 경우가 4wt%의 경우 보다 경화온도에 따른 경화시간이 빠르게 되는 특이현상이 나타나고 있다. 이러한 현상은 목분의 수분 자기 보지력의 영향으로 목분에 함유된 수분 4wt%의 경우 계면 효과를 줄 수 있는 수분의 탈리량이 적거나 거의 없기 때문으로 생각된다.

### 3.2 목분의 투입량 변화에 따른 영향

Fig. 5~7은 목분에 함유된 수분이 각각 4wt%, 10wt%, 14wt%일 때 실험용 페놀수지 성형재료를 제조함에 있어서 제조된 페놀수지에 목분의 함량이 10.75, 20.75, 30.75, 40.75wt%이고 무기분을 0, 10, 20, 30wt%로 변화시켜 경화온도의 변화에 대한 경화시간의 결과를 나타내었다.

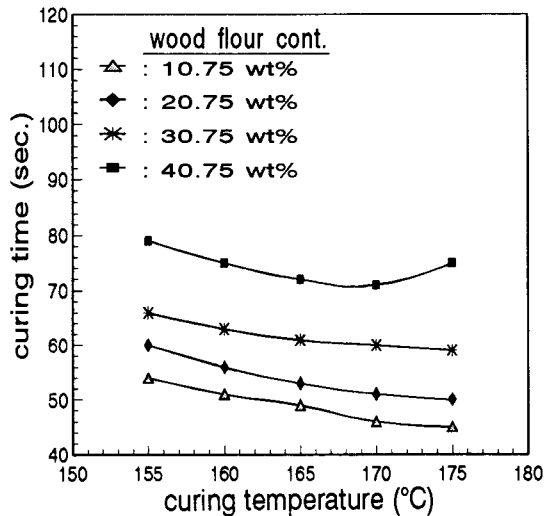


Fig. 6 Relation between curing time and curing temperature for variation of wood flour contents. (moisture 10wt% const.)

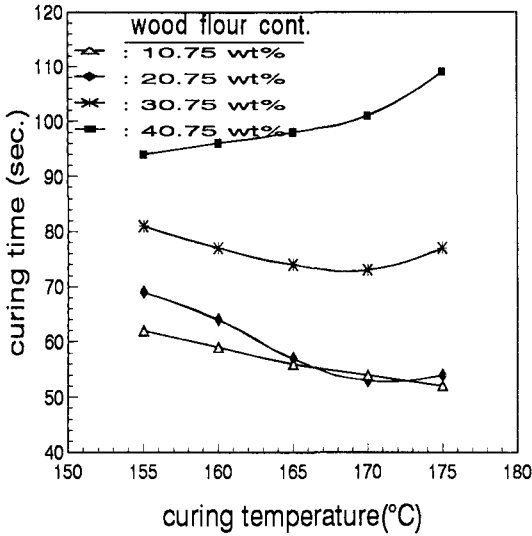


Fig. 7 Relation between curing time and curing temperature for variation of wood flour contents. (moisture 14wt% const.)

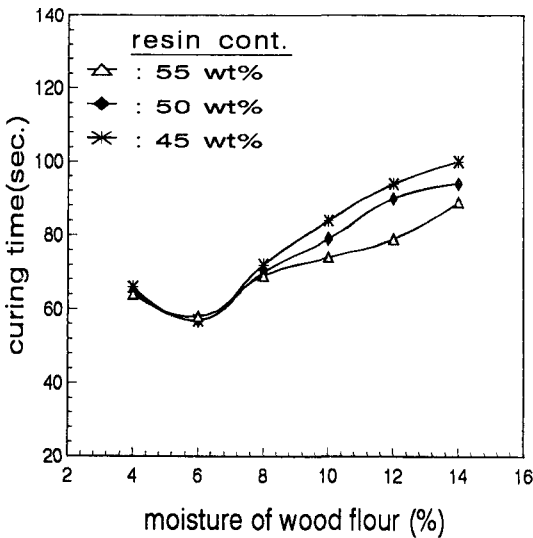


Fig. 8 Relation between curing time and moisture of wood flour for variation of resin contents. (curing temperature 155°C const.)

그림에서 나타난 바와 같이 경화온도가 증가할수록 경화시간이 감소하며, 동일한 경화온도에서 목분의 함량이 증가할수록 경화시간이 길어지고 있다. 이는 무기분의 함량이 증가함에 따라 피경화물의 열전달속도가 빠르기 때문에 경화온도에 도달하는 시간이 짧아지기 때문으로 생각된다.

Fig. 9의 목분 함량이 40.75wt%일 경우에 있어서는 경화온도의 증가에 따라서 경화시간이 길어지고 있다. 이는 목분에 함유된 수분이 탈리되어 페놀수지와 경화 진행품의 용제 역할을 하기 때문이다.

### 3.3 Main Matrix의 투입량 변화에 따른 영향

Fig. 8은 경화온도가 155°C이고 페놀수지의 함유량이 각각 45wt%, 50wt%, 55wt%일 때 목분에 함유된 수분의 변화에 따른 경화시간을 나타내었다.

Main Matrix인 페놀수지의 함유량이 증가할수록 경화 시간이 짧아지고 있다. 이는 수지의 함유량이 증가할수록 Filler인 목분의 양이 감소하므로 인하여 상대적으로 수분이 감소하기 때문이다.

또한 목분에 함유된 수분이 증가할수록 경화시간이 길어지고 있다. 이것은 목분에 함유된 수분이 탈리되어 페놀수지와 경화 진행품 중의 용제 역할을 하기 때문이고, 목분에 함유된 수분 6wt%의 경우가 4wt%의 경우 보다 경화온도에 따른 경화시간이 빠르게 되는 특이현상이 나타나고 있다. 이러한 현상은 목분의 수분 자기 보지력의 영향으로 목분에 함유된 수분 4wt%의 경우 계면효과를 줄 수 있는 수분의 탈리량이 적거나 거의 없기 때문으로 생각된다.

## 4. 결 론

Main Matrix인 페놀수지의 함량변화, 목분의 함량변화 및 목분내의 수분변화 등에 대한 동일장치 조건에서 각각의 성형재료의 경화 안전성에 대하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 목분에 함유된 수분이 4~8wt%에서 경화온도가 높을수록 경화시간이 짧아지고, 12wt% 이상에서는 경화온도가 높을수록 경화시간이 길어졌다.
- 2) 목분에 함유된 수분 6wt%의 경우가 4wt%의 경우 보다 경화온도에 따른 경화시간이 빠르게 되는 특이현상이 나타났다.
- 3) 목분의 함유량과 목분에 함유된 수분이 증가할수록 경화시간이 길어졌으며, 무기성 Filler의 함유량이 증가할수록 경화시간이 짧아졌다.
- 4) Main Matrix인 페놀수지의 함유량이 증가할 수

록 경화 시간이 짧아졌으며, 수분 6wt% 부근에서 경화의 안전성을 얻을 수 있었다.

본 연구는 1995년도 산·학 연 공동기술개발 지역컨소시엄 연구비 지원에 의하여 수행된 일부로 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- 1) H. Wagner and G. Gompper, Quinone Methides, Chemistry of Quinoid compounds, Vol. 2, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapt. 18, pp. 264~298, 1972.
- 2) B. Barth, "Phenolic Resin Adhesives," in E. Skeist, ed., Handbook of Adhesive, Van Nostrand Reinhold Co., New York, Chapt. 23, pp. 382~388, 1977.
- 3) G. Brode, T. Jones, and S. Chow, Chem. Technol. 13, 676, 1983.
- 4) Y. Zaks, J. Lo, D. Rancher, and E. Pearce, J. Appl. Polym. Sci. 27, 913, 1982.
- 5) T.H. Ko and K.W. Hone, Sampe Journal, Vol. 28, No. 1, pp. 17~23, 1992.
- 6) Thomas G. Neiss, Macromol. Symp. 86, pp. 117~129, 1994.
- 7) D. Ila, A.L. Evelyn and G.M. Jenkins, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B91, pp. 580~583, 1994.
- 8) J.M. Kenny, G. Pisaniello, F. Farina and S. Puzziello, Thermochimica Acta 269/270, pp. 201~211, 1995.
- 9) 福田明德, 元木孝彦, 長谷川喜一, 熱硬化性樹脂, Vol. 6, No. 4, pp. 1~11, 1985.
- 10) 佐藤正, 赤松資幸, 横山勝, 熱硬化性樹脂, Vol. 1, No. 4, pp. 10~17, 1980.