

폴리우레탄으로 강인화한 페놀수지와 목분 복합체의 물성

손 원 근 · 박 수 길* · 김 영 철** · 신 동 근**

충남대학교 고분자공학과, *충북대학교 공업화학과, **한국화학연구소
(1997년 12월 1일 접수, 1998년 1월 8일 채택)

The Properties of Polyurethane Toughened-Phenolic Resin and Wood Powder Composites

Won-Keun Son, Soo-Gil Park*, Young-Churl Kim**, and Dong-Keun Shin**

Dept. of Polym. Sci. Eng., Chungnam Uni., Taejon 305-175, Korea

*Dept. of Ind. Chem. Eng., Chungbuk Uni., Cheongju 360-763, Korea

**Korea Research Institute of Chem. Tech., Taejon 305-606, Korea

(Received December 1, 1997, Accepted January 8, 1998)

요 약 : 복합체 제조의 최적조건을 얻기 위해 페놀수지와 목분의 함량을 변화시켜 제조하고 그들의 기계적 성질을 측정하였다. 페놀수지의 함량이 45 wt%일 때 가장 높은 기계적 강도를 나타내었다. 또한 페놀수지와 목분 복합체의 기계적 성질을 개선하기 위해 페놀수지의 개질제로서 폴리우레탄을 사용하였다. Isocyanate작용기를 갖는 폴리우레탄은 페놀수지와 잘 혼합되지 않기 때문에 상용성을 개선하기 위해 페놀 blocked 폴리우레탄을 합성하였다. 이들을 첨가한 복합체는 개질제 함량이 5 wt%에서 최대의 기계적 강도를 나타냈다. 또한 210°C에서 경화된 복합체의 기계적 강도가 150°C에서 경화된 것보다 우수하였다.

Abstract : Wood powder filled phenolic resin composites of different composition were prepared and their mechanical properties were investigated for optimum conditions. The composites showed maximum mechanical strength when the phenolic resin content was 45 wt%. Polyurethane prepolymer(PU) was evaluated as a modifier of the phenolic resin composites. Blocking of the isocyanates in the PU with phenol was necessary for homogeneous mixing of raw materials for the components. Maximum mechanical strength of the PU modified composites was observed when the PU content was 5 wt%. It was found that the mechanical strength of the composites cured at 210°C were higher than those of the composites cured at 150°C.

1. 서 론

목재는 인류문명과 함께 한 소재로써 우리생활에서 없어서는 안될 중요한 소재이다. 최근 세계적으로 이들의 수요가 증가하는 반면 부존자원은 점차 감소되고 있어 목재의 가격은 매년 폭등하고 있어 값싼 소재라는 종래의 통념은 완전히 바뀌어 지금은 귀족 재료로 평가되고 있다. 더구나 대경목이나 양질의 재료는 점차 입수가 곤란하게 되고 앞으로는 소경목이나 저품질재는 말할 것도 없이, 폐재까지도 유효하게 이용해야만 할 것이라 생각된다. 따라서 최근 목재의 합리적 이용으로 개발 보급된 합판, 집성재, 파티클보드, 화이버 보드, WPC 등은 목재의 결점인 불균질성과 변성을 물리적, 화학적으로 처리하여 치수안정화, 내습, 방부, 난연성 등의 성능을 부여함으로써 한층 부가가치 큰 공업재료로 이용되고 있다[1, 2].

또한 폐목재의 합리적인 이용의 방법으로 폐목재를 파쇄하여 고분자수지로 결합, 복합페닐로 응용되고 있지만, 부가가치나 강도 등의 문제로 실용화에는 어려움이 따르고 있다. 하지만 폐목재의 이용은 폐기물에 의한 자원의 손실을 막을 뿐만 아니라, 폐기물의 감량과 재활용에 의한 환경오염방지의 측면에서도 가장 효과적인 방법이므로 이에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다.

이러한 폐목재의 합리적인 이용의 방법으로서 목분을 이용한 합성수지 복합체를 만들기 위한 수지로는 페놀수지가 가장 많이 이용되고 있으며[3, 4], 이웃 일본에서는 상당한 연구가 진행되고 있다[5-7].

페놀 수지는 가장 우수한 난연성과 독성방출이 낮은 성질을 갖는 합성수지중 하나이고, 또한 전기적, 기계적 성질이 우수하여 건축 및 전기·전자공업에 널리 이용되고 있다. 그러나 개질되지 않은 페놀수지는 응용의 한계성을 갖는 brittle한 재료이기 때문에 많은 연구자들이 페놀수지의 물성을 개선하기 위해 노력하고 있다. polyester-phenolic 공중합체[10]는 기계적 강도와 열안정성을 개선하기 위해 합성되어 졌으며, 또한 열경화성 수지[11-13] 및 열가소성수지[14-18]와의 blending으로 보다 높은 기계적 강도를 얻을 수 있다.

고분자 blending의 주된 2가지의 방법은 melt-blending과 solution-blending으로 연구되고 있다. 전자의 방법은 blending 공정중 경화될 수 있기 때문에 페놀수지에는 적합하지 않다. 그러므로 열경화성 수지인 페놀수지에는 solution blending 방법이 가장 적합하다[19, 20].

본 연구에서는 목분과 페놀수지를 이용하여 기계적 강도가 우수한 합성수지형 복합재료를 만들기 위해 페놀수지의 개질제로 isocyanate의 작용기를 갖고 있는 폴리우레탄을 사용하여 복합체의 기계적 강도를 개선하고, 또한 페놀수지와 폴리우레탄의 함량에 따른 최적 조건을 규명하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

실험에 사용된 페놀수지는 (주)코롱유화의 KRD-746CP를 사용

하였으며, 또한 페놀수지의 기계적 강도를 증가시키기 위해 (주)동성화학 제품의 isocyanate작용기를 갖고 있는 polyurethane을 toughening agent로 사용하였다. 목분은 호주산 침엽수 W/F-600을 사용하였으며, 그밖의 p-toluenesulfonic acid, MgO, CaCO₃ 등의 시약은 특급내지 일급시약을 그대로 사용하였다.

2.2. 혼합공정

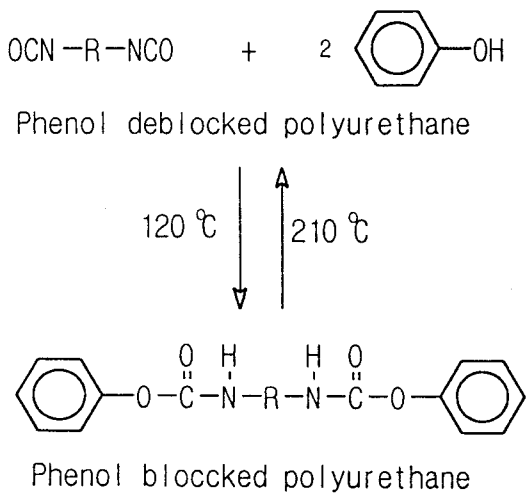
목분과 수지의 혼합하는 과정은 성형공정의 전공정으로 성형제품의 품질에 중요한 영향을 주는 공정이다. 따라서 이러한 성형공정은 복합재료의 성형제품의 품질을 좌우할 뿐만 아니라 배합조건에 따라 기계적 성질이 영향을 받는다. 그러므로 연구에서는 Lab. scale로 동력이 크게 소요되지 않으면서 유동특성이 낮은 목분에 액상의 수지를 균일하게 잘 분산되도록 원심력에 의한 분사장치가 설계된 non-intensive로 batch type인 KC-blender를 사용하여 목분에 수지를 wetting시켰다.

2.3. 수지의 분산성

KC-blender를 이용하여 phenolic resin 50 wt%를 분사했을 때 blender의 앞, 가운데, 뒤 그리고 밑에서 시료를 일정량 채취한다. 각각의 채취된 시료는 중량감소가 일어나지 않을 때까지 50℃에서 진공 건조한 후 시료의 무게를 측정한다. 그리고 측정된 시료를 Soxhlet 장치로 페놀수지의 용매인 메탄올로 수지를 완전히 추출한 후 잔류물을 진공 건조하여 무게를 측정하고 이로부터 수지의 함량을 계산하였다.

2.4. 시료제조

페놀수지의 함량에 따른 시료를 제조하여 이들의 기계적 강도의 최적조건을 알아보았고, 페놀수지의 toughening agent로 -NCO 작용기를 갖고 있는 폴리우레탄을 수지내에 균일하게 혼합하여 유기물 충전제인 목분에 분산하였다. 이때 폴리우레탄이 쉽게 분산되지 않아 상용성을 증가시키기 위해 phenol-blocked polyurethane을 합성한 후 수지와 혼합하였으며, 이들 함량에 따라 시료를 제조하였다. Scheme 1에 나타낸 바와 같이 phenol-blocked polyurethane을 210℃로 가열하면 페놀이 deblocking되어 폴리우레탄의 -NCO의 작용기와 페놀수지 또는 목분의 -OH 작용기와 결합하여 기계적 강도를 증가시키게 된다.



Scheme 1. Blocking mechanism of isocyanate in polyurethane by phenol.

Table 1. Phenolic Resin Contents Depending on Sampling

	Forward	Middle	Backward	Below
Sample	3.45	4.71	4.90	4.87
Residue	1.7210	2.3509	2.4386	2.4840
Resin Content (wt%)	49.88	49.91	49.77	51.01

2.5. 시편 성형

시트 성형은 수지들이 경화되지 않고 단지 용융되는 70℃에서 5분 동안 30 kg/cm²의 힘으로 가압 성형한 후 80 kg/cm²의 힘을 가압하면서 각각 150℃와 210℃에서 3분 동안 경화하였다. 열압성형 공정에서 파손 혹은 변형이 발생하지 않도록 일정한 압력하에서 수평의 가압판을 수직방향으로 압축하여 시트를 제조하였고 냉각시 뒤틀림현상을 방지하기 위해 가압판하에서 완전히 냉각한 후 탈형을 시켰다.

2.6. 기계적 성질

복합체의 충격강도는 ASTM-D256에 의하여 무노치 방법으로 Tinius Toolsen Co.의 Plastic Impact tester를 이용하여 측정하였다. 그리고 인장강도와 굴곡강도는 ASTM-D638과 ASTM-D790에 의하여 Instron Co.의 Universal Test Machine(UTM)을 이용하여 측정하였다. 이때 cross head speed는 인장강도와 굴곡강도의 경우 각각 5, 1.3 mm/min로 하였으며, 지지대 거리(support span)는 5 cm로 측정하였다.

2.7. FT-IR 스펙트럼 분석

폴리우레탄의 isocyanate의 반응여부를 확인하기 위하여 MIDAC FT-IR spectrometer (USA)를 이용하여 스펙트럼을 얻었다. 이때 시료는 KBr Pellet법(시료와 KBr의 비: 1/100)으로 만들었고, 4 cm⁻¹의 해상도로 20번씩 주사(scanning)하여 측정하였다.

2.8. TGA 분석

TGA는 DuPont 2100을 사용하여 얻었고 이때 가열속도는 10℃/min이며, Ar가스하에서 30~800℃의 범위에서 측정하였다.

2.9. 전자주사현미경 사진 관찰

전자주사현미경은 모델명 HITACHI S-2350 KEVEX QUANTUM SUPER DRY를 사용하여 진공하에 gold coating하고 배율 200배로 하여 복합체의 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수지의 분산성

KC-blender를 이용하여 phenolic resin 50 wt%를 분사했을 때 blender의 앞, 가운데, 뒤 및 밑에서 시료를 일정량 채취하여 수지의 함량을 알아본 결과 Table 1과 같다.

Table 1에서 보는 바와 같이 시료의 채취 부분에 따른 수지의 함량이 거의 일정한 것으로 보아 전반적으로 균일하게 분산되었음을 확인할 수 있다. 이는 baffle이 장착된 KC-blender가 double cone tumbling blender 형식으로 혼합용기에 있는 원료가 용기의 회전과 더불어 기하학적 모양으로 free mixing을 하여 fluid bed가 형성되기 때문에 지속적이고 반복적인 혼합과정으로 목분의 표면에 수지가 균일한 함지율을 갖는 혼합상태를 이루게 된 것이라 생각된다.

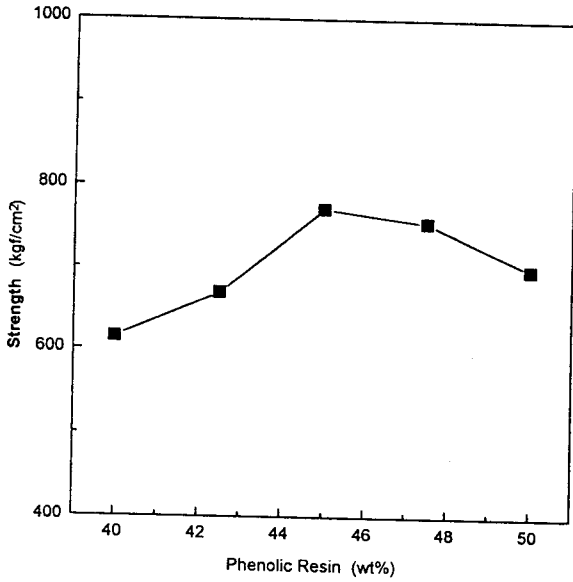


Fig. 1. The flexural strength vs. phenolic resin contents of the composites.

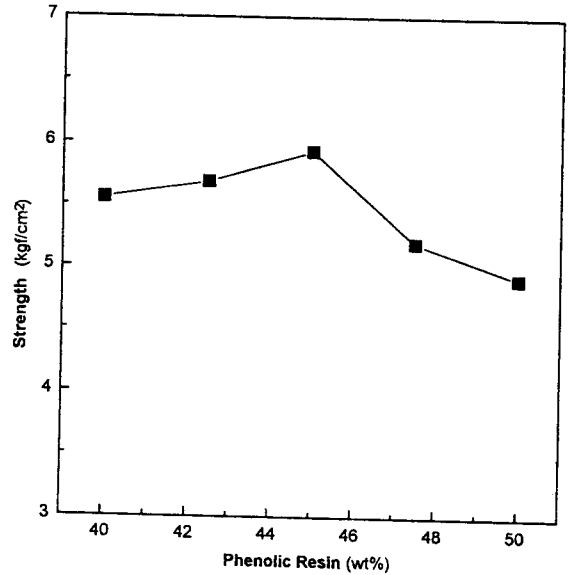


Fig. 3. The impact strengths vs. phenolic resin contents of the composites

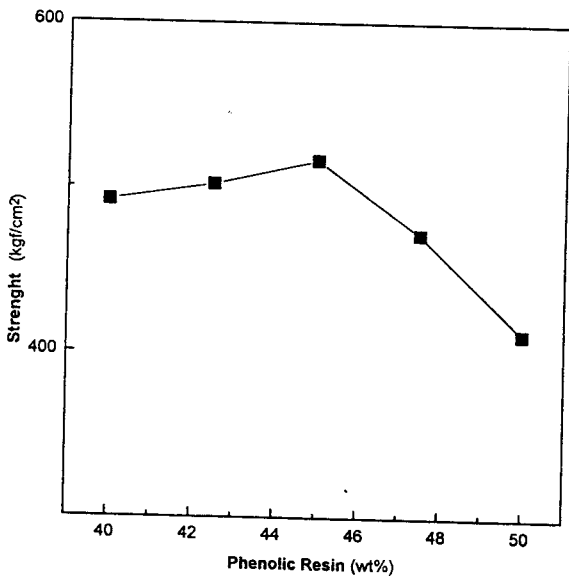


Fig. 2. The tensile strengths vs. phenolic resin contents of the composites.

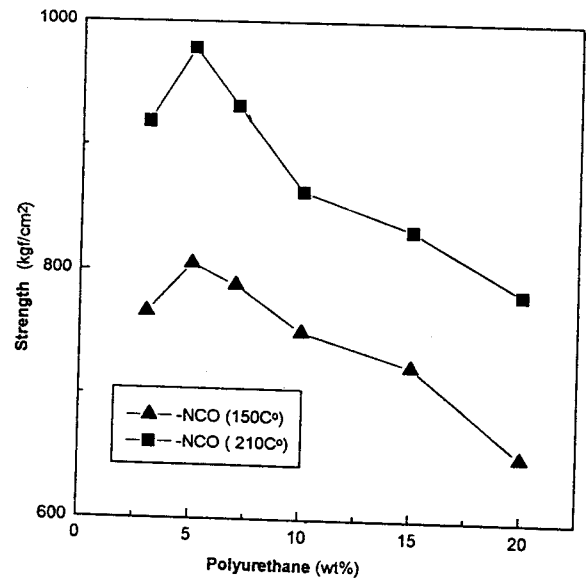


Fig. 4. The flexural strengths vs. polyurethane contents of the phenolic resin composites.

3.2. Phenolic resin의 함량에 따른 기계적 강도

유기물 충전제로서 목분을 사용한 페놀수지 복합체의 굽힘강도, 인장강도 및 충격강도를 페놀수지의 함량에 따라 측정된 결과를 Fig. 1, 2 및 3에 나타내었다. Fig.에서 보는 바와 같이 페놀수지의 함량이 45 wt%까지는 기계적 강도가 증가하나 그 이상에서는 감소하는 것을 알 수 있다. 수지의 함량이 45 wt% 이하에서는 유기물 충전제인 목분에 수지가 충분히 wetting 되지 못하였기 때문에 목분과 목분사이의 결합력이 낮아지게 된다. 이는 복합체의 결합의 요인으로 작용하여 기계적 강도가 낮아지는 것으로 생각된다. 또한 유기질 충전제인 목분이 fibril 형태로 수지에 대한 보강제 역할을 하기 때문에 기계적 강도가 증가된다. 그러나 45 wt% 이상에서는 수지에 대한 목분의 충전율이 낮아지기 때문에 보강특성이 저하로 인해 기계적 강도가 저하되는 것으로 생각된다.

3.3. 강인화 효과

고분자 blend에서 상용성이 있다면 액상과 액상이 가장 이상적인 blending 방법으로 페놀수지에 액상의 -NCO 작용기를 갖고있는 polyurethane(PU)을 toughening agent로 사용하여 이들의 함량에 따른 기계적 강도를 Fig. 4, 5과 6에 나타내었다.

그리고 이들의 결과로부터 폴리우레탄의 함량이 5 wt%에서 가장 큰 기계적 강도를 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 4에서 보는 바와 같이 150°C에서 경화 했을 때 굽힘강도는 805 kgf/cm²으로 4.2%의 증가를 가져왔으며, 210°C에서 경화할 경우 980 kgf/cm²으로 약 26.8%의 증가를 가져왔다.

그리고 Fig. 5에서 보는 바와 같이 인장강도의 경우 150°C에서 경화 했을 때 546 kgf/cm²으로 5.8%의 인장강도의 증가를 가져왔으나, 210°C에서 경화할 경우 588 kgf/cm²으로 13.9%의 증가를 가

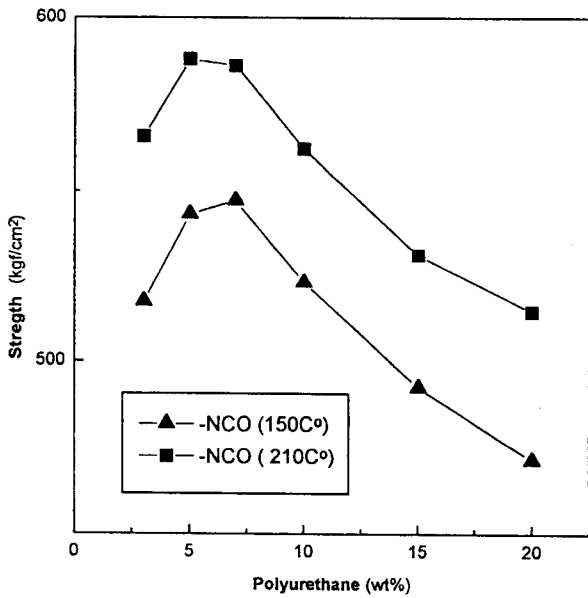


Fig. 5. The tensile strengths vs. polyurethane contents of the phenolic resin composites.

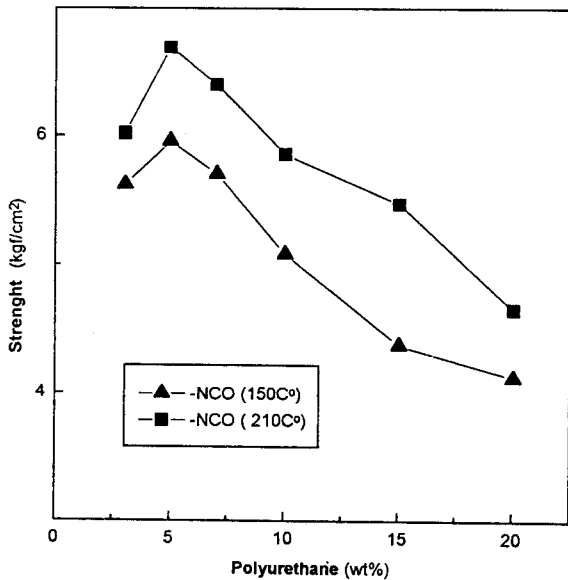


Fig. 6. The impact strengths vs. polyurethane contents of the phenolic resin composites.

저왔다. Fig. 6 또한 폴리우레탄 함량의 증가에 따른 충격강도도 각각 5.958과 6.686 kgf/cm²으로 0.5%와 12.7%의 증가를 가져 왔다.

이들의 결과로부터 기계적 강도의 증가는 150℃로 경화하는 것보다 210℃로 경화할 경우 더 높은 강도를 갖음을 알 수 있으며, 이는 phenol blocked polyurethane이 210℃에서 deblocking되면서 폴리우레탄의 -NCO 작용기가 matrix인 페놀수지의 -OH기나 목분의 -OH기와 결합하여 기계적 강도를 향상시키는 것으로 생각 된다.

3.3. FT-IR 스펙트럼 분석(20)

순수한 페놀수지 복합체와 phenol blocked polyurethane을 210℃로 deblocking 시킨 경우 및 toughening agent로서 폴리우레탄을 사용했을 때 복합체의 IR 스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7

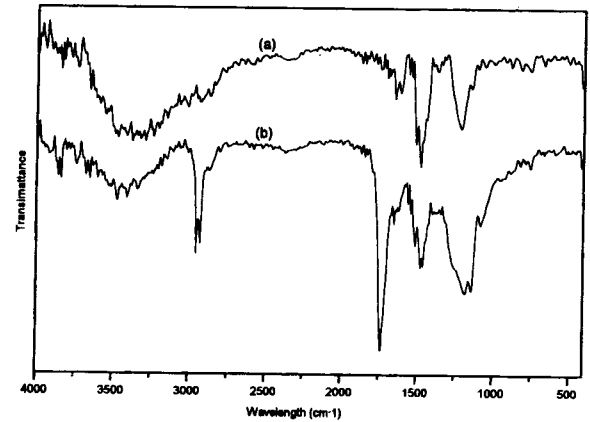


Fig. 7. FT-IR spectra of different wood composites : (a) phenolic resin ; (b) toughened with polyurethane of -NCO type.

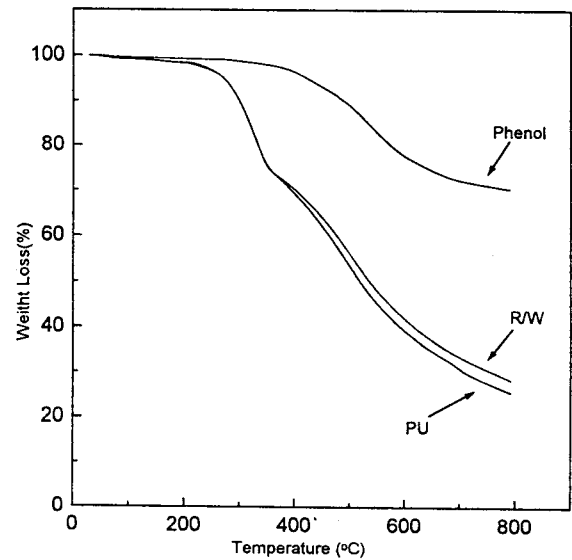


Fig. 8. TGA curves of pure phenol resin(phenol), phenolic resin composite(R/W), and polyurethane toughened phenolic resin composite.

의 (c)에서 보는 바와 같이 1745 cm⁻¹에서 우레탄의 C=O에 의한 새로운 흡수피크가 나타나고, 1140 cm⁻¹에서 N-H에 의한 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 polyurethane이 결합에 참여하고 있는 것을 알 수 있으며, 2990 cm⁻¹에서 CH₂에 의한 흡수대가 나타나는 것으로 보아 알킬기를 갖는 폴리우레탄임을 알 수 있다. 또한 Fig. 7의 (b)에서 2270 cm⁻¹에서 반응하지 않은 -NCO에 의한 흡수피크가 존재하지 않는 것으로 보아 deblocking될 때 발생하는 -NCO 작용기가 매트릭스인 페놀수지의 -OH나 유기물 충전제인 목분의 -OH기와 결합에 참여하여 기계적 강도를 향상시킨다는 것을 확인 할 수 있다.

3.4. TGA 분석

고분자를 포함하는 유기물질 등에 대한 온도 변화에 따른 무게 변화를 측정하여 고분자물질의 열안정 및 경화반응 등을 조사하는데 이용되며, 특히 무게 변화의 관찰로 고체의 열분해반응을 간편하게 조사할 수 있다. 따라서 본 연구에서도 페놀수지 복합체의 초기 열분해온도 및 지속적인 열안정성을 조사하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

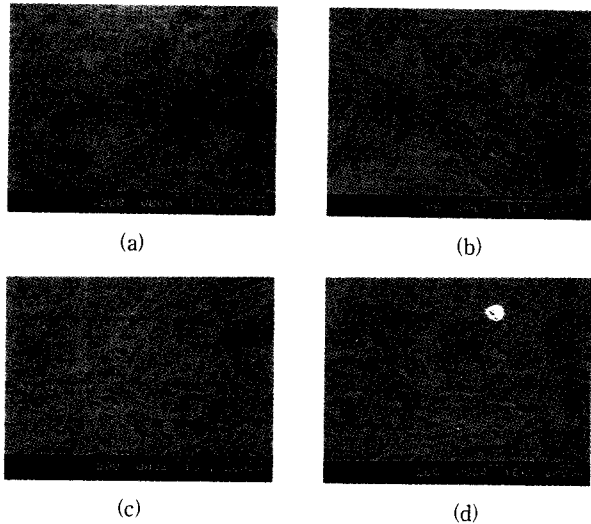


Photo 1. The SEM photograph of phenolic resin and polyurethane toughened phenolic resin composites: (a) phenolic resin 40 wt%; (b) phenolic resin 45 wt%; (c) polyurethane toughened phenolic resin (curing temp.: 150°C); (d) polyurethane toughened phenolic resin (curing temp.: 210°C).

Fig. 8에서 보는 바와 같이 순수한 페놀수지의 초기 열분해온도는 약 400°C이고, phenolic resin/wood 복합체와 toughened polyurethane phenolic resin/wood 복합체의 경우 약 250°C로 초기 열분해온도가 낮아졌다. 또한 700°C에서 순수한 페놀수지는 초기 중량의 72.1%를 유지하고, phenolic resin/wood 복합체와 toughened polyurethane-phenolic resin/wood 복합체의 경우 각각 33.8%와 30.2%를 유지하고 있다.

이는 복합체의 목분의 열안정성이 낮기 때문에 초기열분해 온도가 낮아질 뿐만 아니라 열분해반응에 의한 중량감소가 증가하는 것으로 생각되며, 또한 최대 250°C까지 사용할 수 있는 내열성 복합체가 될 수 있음을 알 수 있다.

3.5. 전자주사현미경 사진 관찰

복합체에서 수지와 목분과의 상호관계를 알아보기 위해 파단면을 관찰한 전자주사현미경 사진을 Photo. 1에 나타내었다.

Photo. 1의 (a)와 (b)는 40 wt%와 45 wt%의 페놀수지를 분사한 후 압축성형하여 이들의 파단면을 관찰한 것으로 수지를 40 wt% 분사했을 경우 표면이 거칠고 작은 분말들이 존재하는 것으로 보아 목분에 수지가 충분히 wetting되지 않았음을 알 수 있으며, 45 wt%의 경우에는 수지가 충분히 wetting 되어 있음을 알 수 있다. 목분에 수지가 충분히 wetting 되지 못하였을 경우 목분과 목분사이의 결합력이 낮아지고, 이들이 기계적 강도의 저하의 요인으로 작용하기 때문에 기계적 강도가 낮은 것으로 생각된다.

또한 (c)와 (d)는 toughening agent로 polyurethane을 5 wt% 사용하여 각각 150°C와 210°C로 경화한 복합체의 파단면의 사진으로 210°C로 경화하였을 경우가 150°C로 경화하였을 경우보다 목분의 파괴가 더 많음을 관찰할 수 있다. 이는 phenol blocked 폴리우레탄이 210°C에서 deblocking 되면서 -NCO 작용기가 matrix인 페놀수지와 목분과의 결합력을 증가시켜주기 때문에 목분이 파괴되고 또한 기계적 강도를 향상시켜주는 것으로 생각된다.

4. 결 론

목분과 페놀수지를 이용하여 기계적 강도가 우수한 합성수지형

복합재료를 만들기 위해 페놀수지의 개질제로 isocyanate의 작용기를 갖고 있는 폴리우레탄을 사용하여 복합체의 기계적 강도를 개선하고, 또한 페놀수지와 폴리우레탄의 함량에 따른 최적 조건을 알아본 결론은 다음과 같다.

1) KC-blender를 사용하여 수지를 wetting 시켰을 때 수지의 분산은 전반적으로 균일하였다.

2) 수지의 함량이 45 wt%일 때 기계적 성질이 가장 우수하였으며, 이때가 최적조건임을 알았다.

3) 페놀수지의 toughening agent로 -NCO 작용기를 갖는 polyurethane을 사용하였을 경우 기계적 강도가 개선되었고, 5 wt%가 최적조건임을 알았다.

4) 기계적 강도를 개선하기 위해 polyurethane을 사용하였을 경우 150°C보다는 210°C에서 경화했을 때 더욱 우수한 기계적 강도를 나타냈고, 굴곡강도, 인장강도 및 충격강도는 각각 26.8%, 13.9% 및 12.7% 씩 증가하였다.

5) IR 스펙트럼 분석결과 2270 cm^{-1} 에서 반응하지 않은 -NCO에 의한 흡수피크가 나타나지 않고, 1745 cm^{-1} 와 1140 cm^{-1} 에서 C=O와 N-H에 의한 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 페놀수지나 목분의 -OH기와 반응하였음을 알았다.

6) TG분석 결과 목분에 의해 초기열분해 온도는 낮아지지만, 최대 250°C까지 사용할 수 있는 내열성 복합체가 됨을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. S. Ishihara, *J. Soc. Mat. Sci. (Japan)*, **43**, 486, 297(1994).
2. T. C. Triantifillou and N. Deskovic, *J. Struct. Eng.*, **118**, 1270(1992).
3. D. J. Gardner, J. G. Ostmeier, and T. J. Elder, *Holzfor-schung*, **45**, 3, 215(1991).
4. G. Demma, D. Acierno, P. Russo, and J. M. Kenny, *J. Polym. Eng.*, **14**, 283(1995).
5. T. Ishida and H. Saito, JP 07126485(1995).
6. T. Ishida and E. Funatsu, JP 08047952(1996).
7. S. Myake and T. Ishida, JP 07026116(1995).
8. H. D. Wu, C. C. M. Ma, and J. M. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 911(1997).
9. W. Y. Chiang and S. Y. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 499(1989).
10. A. Matsumoto, K. Hasegawa, A. Fukuda, and K. Otsuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1547(1992).
11. K. Yamamoto, K. Yasuzawa, M. Nomoto, Y. Kumakura, and Y. Yoshimura, JP 62225551(1987).
12. E. Takiyama, M. Kusuki, Y. Fujikawa, M. Kubo, and S. Akagawa, JP 01103646(1989).
13. G. C. Chen, *Wood and Fiber Sci.*, **24**, 307(1992).
14. A. Fukuda, K. Hasegawa, and H. Horiuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2395(1984).
15. A. Muhlebach, *J. Polym. Sci.*, **32**, 753(1994).
16. W. J. Blank, *Progress in Organic Coatings*, **20**, 235(1992).
17. D. Maldas and B. V. Kokta, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **5**, 727(1991).
18. M. M. Sain and B. V. Kokta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 2181(1993).
19. E. J. Moskala, S. E. Howe, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **17**, 1671(1984).
20. H. D. Wu, C. C. M. Ma, M. S. Lee, and Y. D. Wu, *Die. Angrew. Makromol. Cheme.*, **235**, 35(1996).