

염화비닐리덴을 혼합한 비닐에스테르 수지의 크롬산 용액에 대한 열화 특성

최상구[†] · 이진만 · 서원동^{*}

전북대학교 공업화학과, *전북산업대학교 공업화학과
(1994년 2월 28일 접수)

Degradation of Vinylidene Chloride-Mixed Vinylester Resin in Chromic Acid Solution

Sang-Goo Choi,[†] Jin-Man Lee, and Won-Dong Seo^{*}

Department of Chemical Technology, Chonbuk National University, Chonju

^{*}Department of Chemical Technology, Chonbuk Sanup University, Kunsan

(Received February 28, 1994)

요약 : 비닐에스테르수지에 반응성 이중결합과 염소(chlorine)를 포함하고 있는 염화비닐리덴(vinylidene chloride)을 0~30phr(wt.)로 첨가하여 20% 크롬산 용액에 대한 열화성질을 조사하였다. 침지 초기에는 염화비닐리덴을 첨가한 것이 높은 흡수율을 보여 주었지만 점차 무침가의 것이 더 높은 흡수율을 보여 주었으며, 열화의 형태는 무침가의 것은 크랙의 성장속도가 빠르게 나타났고 염화비닐리덴을 첨가한 것은 수포의 성장속도가 빠르게 나타났다. 그리고 초기 굴곡강도와 내약품성의 유지면에서 볼 때 염화비닐리덴을 10phr 이하로 사용하는 것이 효과적이었다.

Abstract : Vinylester resins were modified with vinylidene chloride in the range of 0~30phr. Degradation behaviour of modified resins was examined under the condition of 20% chromic acid solution. Modified resins showed higher water absorption ratio than non-modified vinylester resins in the initial periods of immersion, but became lower after 90 days. Modified resins showed rapid blister-growth in the course of degradation, on the other hand, non-modified resins showed rapid crack-growth. Blendings with less than 10 phr of vinylidene chloride were more effective in the view of maintenance of the flexural strength and chemical-resistant properties.

서론

비닐에스테르수지는 에폭시수지와 메타크릴산을 100~120℃에서 부가반응시켜 메타크릴산 에폭시를 합성한 다음 스티렌 모노머에 40~60%로 희석시켜 제조한다.^{1~3} 이것은 일반 비스페놀계나 프탈산계의 불포화 폴리에스테르수지에 비하여 내식성이 뛰어나 유리섬유나 탄소섬유를 보강시킨 FRP(fiber-reinforced plastics)로서 화학약품의 저장

탱크용으로 특수하게 사용되고 있다.⁴ 화학약품에 의한 FRP의 열화현상에 대한 이론적 연구로는 Ashbee의 물에 의한 열화,⁵ Springer의 환경액의 확산,⁶ Menges와 Putz의 환경액에 의한 물리적 노화,⁷ Allen의 적층판의 노화현상에 관한 연구⁸ 등이 있다. 한편 크롬산은 피혁공업에서 가죽처리 용으로 많이 사용되고 있는 부식력이 대단히 큰 강산이다. 그러한 이유로 크롬산용액의 저장탱크 재료로 합금을 사용할 수가 없다.⁹ 비닐에스테르 수

지는 크롬산에 대한 내식성이 금속보다는 좋은 편이지만 안정적으로 사용하기에는 아직도 부족함이 많다.

본 연구에서는 크롬산에 견디는 내약품성이 우수한 불포화성 수지를 얻기 위하여, 분자내에 반응성이중결합을 포함하고 있어 불포화성 수지의 희석제로 사용가능하며 염소(chlorine)를 포함하고 있기 때문에 내산성 및 난연성을 가지는 염화비닐리덴(vinylidene chloride)¹⁰을 비닐에스테르수지에 0~30phr로 첨가하였다. 첨가물에 대하여 크롬산에 대한 내약품성 및 실용상 필수적으로 요구되는 경화특성, 기계적 물성 등을 조사하였다.

실 험

재 료. 비닐에스테르수지는 Fig. 1과 같은 구조를 가지는 고려화학(주)의 Korester R 3792(수평균 분자량:920, 스티렌 모노머 함량 45%)를 사용하였다. 염화비닐리덴(vinylidene chloride, $H_2C=CCl_2$)은 Fluka Co.의 시약급을 사용하였다. 경화제로는 MEKPO(methyl ethyl ketone peroxide, 55% in DOP)을 사용하였고 경화촉진제로는 CO-octoate(5% in toluene)와 DMA(N,N' dimethylaniline, 5% in toluene)을 1:1로 혼합하여 사용하였다. 주형시 소포제와 이형제로는 신월실리콘의 KS 603과 KP 357을 각각 사용하였다.

시험편의 제작. 비닐에스테르수지 100g에 대하여 염화비닐리덴을 각각 0~30phr 넣고 혼합한 다음 경화제와 경화촉진제를 혼합물에 대하여 각각 1~3phr 넣고 충분히 혼합하였다. 간격 3.2mm의 유리판 성형에 혼합물을 붓고 성형한 후 상온(25℃)에서 24시간 경화시킨 다음 120℃에서 2시간 동안 후경화시켰다. 경화물을 ASTM D 790에 따라 길이 200mm, 폭 100mm로 절단하여 지름 200mm, 길이 300mm의 유리 실린더에 농도 20%의 크롬산 수용액을 3/4 채운 후 시험편을 수직으로 세워 고정하여 침지시킨 후 시간경과에 따라 꺼내어 두께 3.2 ± 0.1 mm, 길이 80 ± 0.1 mm,

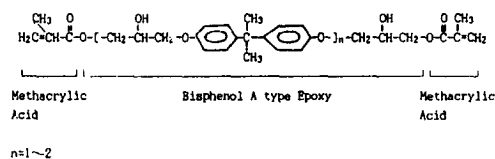


Fig. 1. Molecular structure of vinylester resin.

폭 20 ± 0.1 mm의 굴곡강도용 내약품성 시험편을 제작하였다.

물성시험. 경화시간 및 최고 발열온도의 측정은 KS M 5430에 따라 수지 100g에 CO-octoate/DMA(1:1 혼합액)와 MEKPO(methyl ethyl ketone peroxide, 55% in DOP)을 각각 1~3phr 넣고 충분히 혼합한 후 상온(25℃)에서 측정하였다. 크롬산 용액에 대한 약품성시험은 ASTM C 581에 따라 20% 크롬산용액에 시험편을 침지시킨 후 70℃로 유지시키며 20일, 40일, 60일, 80일 경과 후 시험편의 외관, 흡수율, 중량감소율, 굴곡강도 등을 측정하였다. 굴곡강도는 ASTM D 790에 따라 시험편을 제작하여 만능시험기로 측정하였다. 흡수율은 KS M 5464에 따라 (젖은 무게 - 건조 후 무게)/(건조 후 무게)의 백분율로 구하였다. 열화의 진행정도는 IR(Perkin-Elmer 283B)로 조사하였고, 열화된 시험편의 상태는 전자현미경(Hitachi S-510)을 사용하여 조사하였다. 시험편의 열적성질은 Dupont 9900 열분석기를 사용하여 조사하였다.

결과 및 고찰

경화 특성. Fig. 2는 경화제의 함량변화에 따른 경화시간을 나타낸 것이다. 경화시간은 25~140분을 나타내었으며 경화제의 함량이 늘어날수록 짧게 나타났다. 경화반응은 이중결합들에 의한 라디칼반응이며 스티렌-스티렌, 스티렌-염화비닐리덴, 스티렌-메타크릴산 에폭시, 염화비닐리덴-메타크릴산 에폭시 사이에서 복합적으로 일어난다.¹¹ 경화제를 3phr 사용했을 때 경화시간은 25~100분을 나타

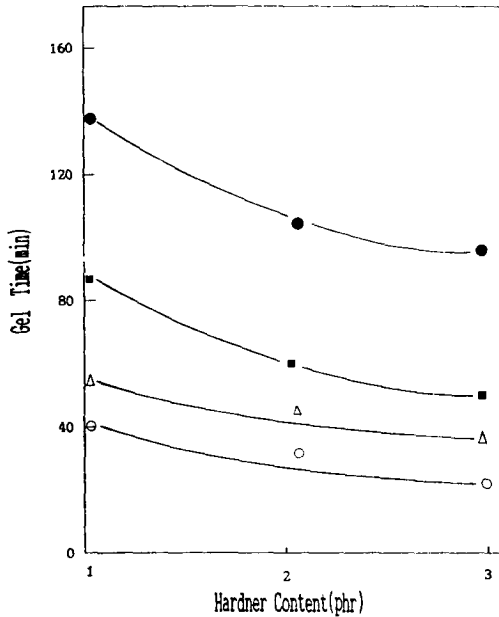


Fig. 2. Gel time of vinylester mixtures vs. hardner content: (○) vinylidene chloride 0phr; (△) vinylidene chloride 10phr; (■) vinylidene chloride 20phr; (●) vinylidene chloride 30phr. Composition: resin/hardner/accelerator=100/1~3/2. Cure temp.: 25°C.

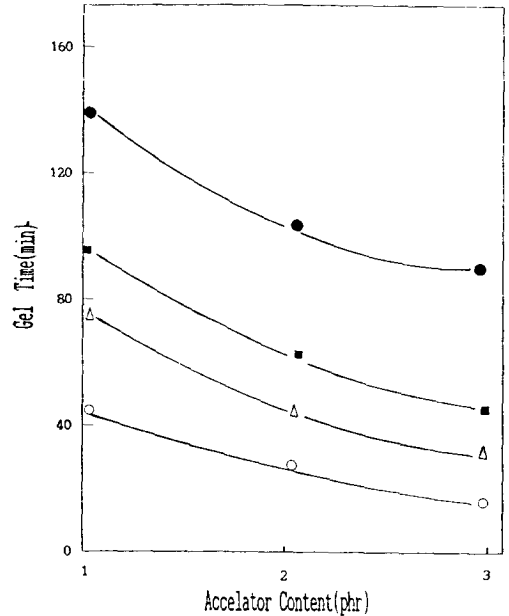


Fig. 3. Gel time of vinylester mixtures vs. accelator content: (○) vinylidene chloride 0phr; (△) vinylidene chloride 10phr; (■) vinylidene chloride 20phr; (●) vinylidene chloride 30phr. Composition: resin/hardner/accelerator=100/1/1~3. Cure temp.: 25°C.

내었으며 염화비닐리덴의 함량이 늘어날수록 짧은 경화시간을 나타내었다. 이것은 염화비닐리덴의 함량이 많아짐에 따라 서로 섞임성이 부족하여 분자구조의 이그러짐(distortion)이 생기거나 입체장애(steric hinderance)가 커지게 되고 상대적으로 분자량이 큰 메타크릴산 에폭시의 함량이 줄어들게 되므로 시간에 따른 겔보기 가교밀도가 작아지기 때문이다.¹²

Fig. 3은 촉진제(CO-octoate와 DMA 1:1 혼합액)의 함량에 따른 경화시간을 나타낸 것이다. 경화시간은 촉진제의 함량이 늘어날수록 짧게 나타났는데 Fig. 1과 비교해 볼 때 경화제의 함량보다는 촉진제의 함량이 경화속도에 더 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 촉진제의 함량이 늘어날수록 경화시간이 빨라져 염화비닐리덴이 상분리 되는

양은 상대적으로 적게 나타났다.

Fig. 4는 혼합물 100g을 경화시켰을 때 측정된 내부 발열온도를 나타낸 것으로 경화시 최고 발열온도는 80~130°C를 나타내었다. 염화비닐리덴의 함량이 증가될수록 낮은 온도를 나타내었는데 발열온도는 수지의 분자량, 희석제의 종류 및 양, 경화제의 종류 및 양에 따라 다르게 나타나는 것으로 되어 있다.¹³ 경화속도를 빠르게 하기 위하여 50°C에서 가열경화시켰을 경우에는 염화비닐리덴을 30phr 첨가했을 때 약 10%(vol%)의 상분리가 나타났으며 후경화 온도를 120°C 이상으로 상승시켰을 때에는 분자사슬로부터 미반응 모노머가 이탈되어 표면에 많은 핀홀이 형성되었다. 상분리시 모노머(스티렌과 염화비닐리덴)는 위층으로 수지(메타크릴산 에폭시)는 아래층으로 분리되었다. 경화

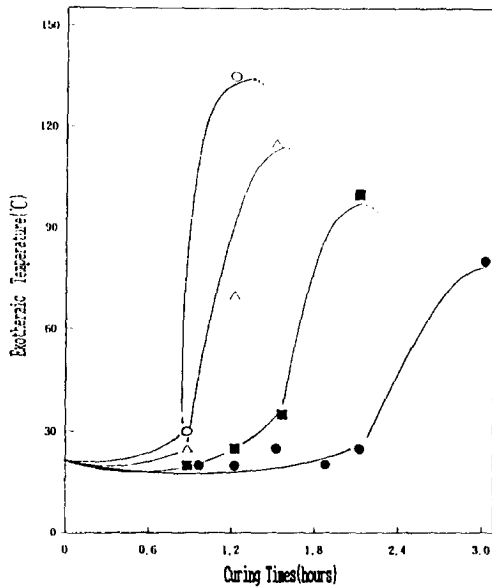


Fig. 4. Exothermic temperature vs. curing times at 25°C: (○) vinylidene chloride 0phr; (△) vinylidene chloride 10phr; (■) vinylidene chloride 20phr; (●) vinylidene chloride 30phr. Composition: resin/hardner/accelerator = 100/1/2.

물의 투명성은 염화비닐리덴의 함량이 10phr일 때 가장 높았으며 30phr일 때에는 불투명하였다. 30phr에서 불투명해지는 것은 염화비닐리덴의 용해도가 떨어져 부분적으로 불균일상이 형성되기 때문이다. 경화물의 색상은 무첨가의 것은 옅은 황색을 나타내었으며 염화비닐리덴이 첨가된 것은 염소 성분 때문에 녹색을 띠었는데 염화비닐리덴 함량 10phr, 20phr, 30phr에서 각각 연녹색, 진녹색, 청녹색을 나타내었다.

약품성. Fig. 5는 침지시간에 따른 굴곡강도의 변화를 나타낸 것이다. 굴곡강도는 20일 경과 후에는 초기값의 43~60%로 급격하게 떨어졌으나 침지 40일 경과 후부터는 강도저하가 느리게 나타났다. 40일 경과후 강도변화가 작은 것으로 보아 이때가 강도유지의 한계점으로 판단된다. 일반적으로 플라스틱의 열화는 약품액의 확산속도에 영향을 받는데 염화비닐리덴이 첨가된 비닐에스테르의 경우에는 약액의 침투에 의한 초기 팽윤단계시 강도

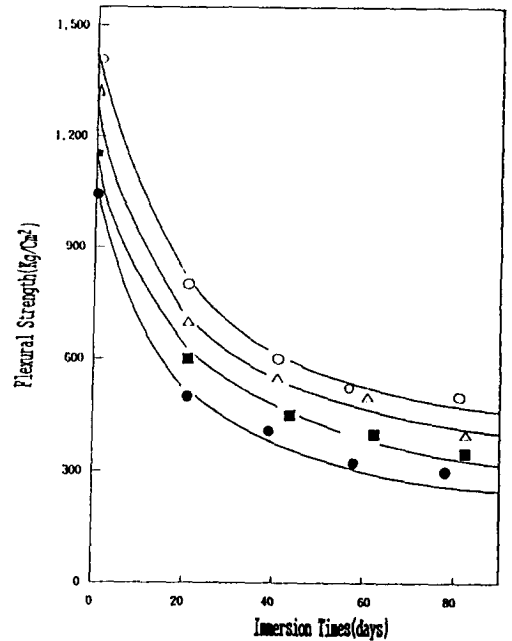


Fig. 5. Flexural strength vs. immersion times (○) vinylidene chloride 0phr; (△) vinylidene chloride 10phr; (■) vinylidene chloride 20phr; (●) vinylidene chloride 30phr. Experiment composition: immersion in 20% chromic acid solution at 70°C for 80 days. Crosshead speed of test machine: 2mm/min.

값이 현저하게 떨어지는 양상을 보여주었다.¹⁴ 이것으로 볼 때 급격한 강도저하를 막기 위해서는 왁스나 고 내수성 수지 등으로 표면처리를 하여 약액의 초기 확산속도를 최대한 작게 해주는 방법을 찾아야 한다고 판단되었다.

Fig. 6은 침지시간에 따른 굴곡탄성율의 변화를 나타낸 것이다. 굴곡탄성율은 침지 초기에는 증가하였으나 나중에는 감소하였다. 초기에 굴곡탄성율이 증가하는 것은 약액 중의 크롬산 성분이 가교 촉진제로 작용되어 미반응된 반응기들의 가교가 이루어지면서 약액의 접촉에 의하여 재료가 brittle해지기 때문인 것으로 풀이된다. 이와 같은 결과로 Fig. 10의 IR을 보면 이중결합에 해당하는 950 cm^{-1} peak가 상당히 감소되어 있음을 알 수 있다.

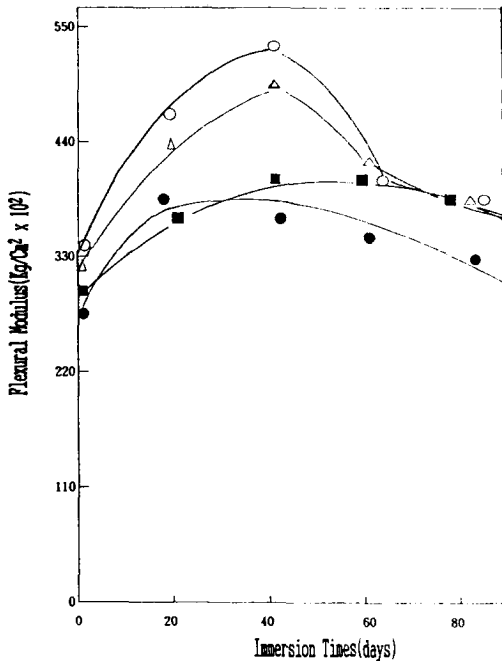


Fig. 6. Flexural modulus vs. immersion times (○) vinylidene chloride 0phr; (△) vinylidene chloride 10phr; (■) vinylidene chloride 20phr; (●) vinylidene chloride 30phr. Experiment composition: immersion in 20% chromic acid solution at 70°C for 80 days. Crosshead speed of test machine: 2mm/min.

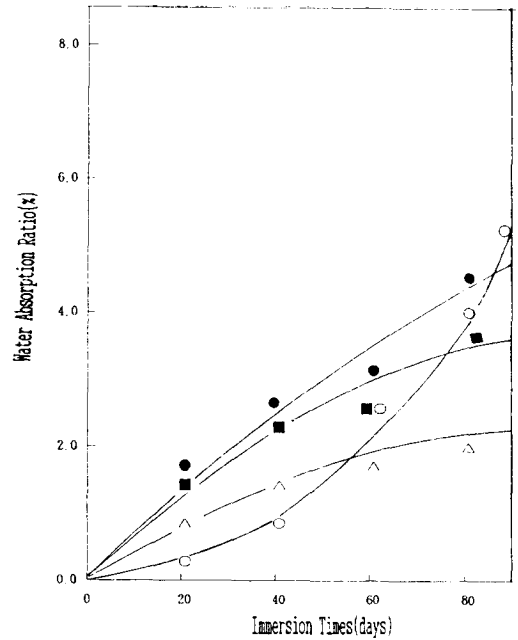


Fig. 7. Water absorption ratio vs. immersion times (○) vinylidene chloride 0phr; (△) vinylidene chloride 10phr; (■) vinylidene chloride 20phr; (●) vinylidene chloride 30phr. Experiment composition: immersion in 20% chromic acid solution at 70°C for 80 days.

Fig. 7은 침지시간에 따른 흡수율을 나타낸 것이다. 침지 초기에는 염화비닐리덴을 첨가한 것이 높은 흡수율을 보였지만 90일 경과 후에는 점차 무첨가의 것이 높은 흡수율을 나타내었다. 염화비닐리덴을 첨가한 것이 침지 초기에 높은 흡수율을 나타낸 것은 상분리에 의하여 생겨난 미세세공을 통하여 물이 침투되었기 때문으로 보이며, 나중에 흡수율이 떨어지는 것은 크롬이 점차 +3가나 +6가의 형태로 염소가 함유된 수지와 킬레이트성 염을 형성하여 Fig. 11의 (b)나 (c)에서와 같이 보호성 피막을 만들기 때문인 것으로 생각된다.¹⁵ 이러한 피막은 시험편의 표면에 크롬이 물리흡착이나 화학흡착되어 생겨난 것이라고 생각되며 표면의 수지층이 녹으면서 표면의 활성이 증가되어 크롬성분의 흡착은 가속화 된다고 판단된다. 침지 40일이 경

과했을 때에는 무첨가의 것만이 투명도를 유지할뿐 염화비닐리덴이 첨가된 것은 표면에 생긴 반응물로 인하여 불투명하였다.

Fig. 8은 침지시간에 따른 중량감소를 나타낸 것이다. 침지 40일 후부터 중량감소가 현저하게 나타났다. 이것으로 보아 침지 초기에는 팽윤이 활발하게 일어나지만 40일 이후에는 경화물 내부로의 약액의 확산이 거의 이루어져 가수분해가 활발해진다고 판단되었다. 침지 40일후 무첨가의 것은 시험편의 내·외부가 붉은 색이었으며 염화비닐리덴이 첨가된 것은 외부는 회색으로 변색되었지만 내부는 원래 색상인 녹색을 유지하고 있었다. 침지 40일 후 시험편 1cm²당 발생된 수포의 평균 갯수를 보면 무첨가의 것이 직경 1~2mm의 수포 1.3개, 10phr의 것이 직경 1~2mm의 수포 1.5개,

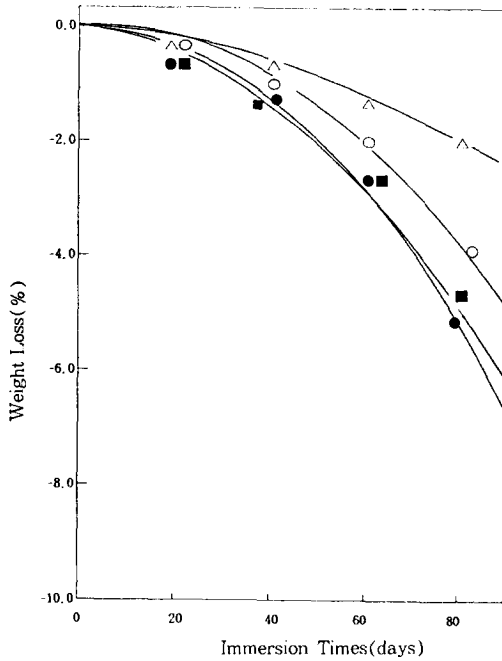


Fig. 8. Weight loss vs. immersion times (○) vinylidene chloride 0phr; (△) vinylidene chloride 10phr; (■) vinylidene chloride 20phr; (●) vinylidene chloride 30phr. experiment composition: immersion in 20 % chromic acid solution at 70°C for 80 days.

20phr의 것이 직경 3mm의 수포 2.0개, 30phr의 것이 직경 5mm의 수포 2.4개였다.

Fig. 9는 침지시간별로 열화된 시험편을 꺼내어 열적성질을 DSC로 측정한 것이다. vinylidene chloride를 20% 함유하는 시험편의 침지전 T_g 는 78°C를 나타내었지만, 침지 40일에는 급격히 감소하여 58°C를 나타내었고, 80일에는 50°C를 나타내었다. 또한 침지 60일과 80일의 것은 120°C 근처에서 열의 흡수를 보이고 있는데 이것은 크롬산 용액 속에서 경화물이 열화되면서 분자사슬이 끊어져 생겨나는 저분자물의 상변화에 의한 것이라고 판단된다.

Fig. 10은 염화비닐리덴을 30phr 첨가한 것의 침지 전 시험편의 80일간 침지 후 시험편을 IR로 비교한 것이다. 침지시킨 것은 $-OH(3,500cm^{-1})$ 의 양이 침지시키지 않은 것에 비하여 1.98배로 늘어

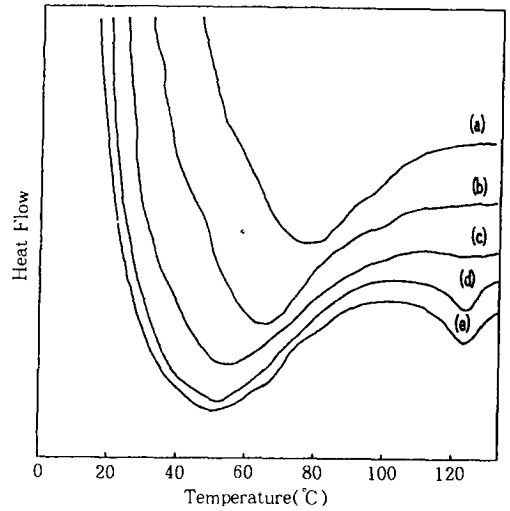


Fig. 9. Heat flow Vs. temperatures: (a) non-immersion; (b) immersion for 20 days; (c) immersion for 40 days; (d) immersion for 60 days; (e) immersion for 80 days. vinylidene chloride content: 20phr. heating rate: 2°C/min.

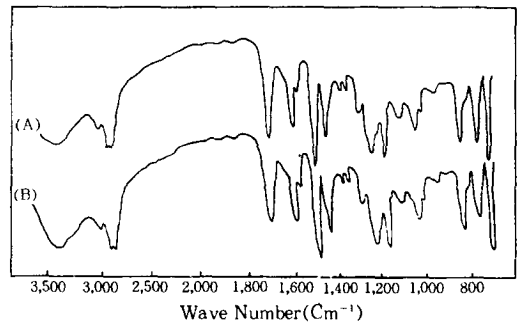


Fig. 10. IR spectra of vinyl ester resin degradation in 20% chromic acid solution: (A) non-immersion at 70°C for 80 days. vinylidene chloride content: 30phr.

났는데 이것은 에스테르결합이 가수분해되어 저분자의 알코올이 생겨나기 때문인 것으로 판단된다. $-C=O(1,750cm^{-1})$ 는 0.70배로 감소하였는데 이것은 물에 약한 에스테르결합이 가수분해되었기 때문이다. $-Cl(960cm^{-1})$ 은 0.85배로 감소하였는데 이것은 표면에 존재하는 있는 $-Cl$ 이 약액 중에 녹

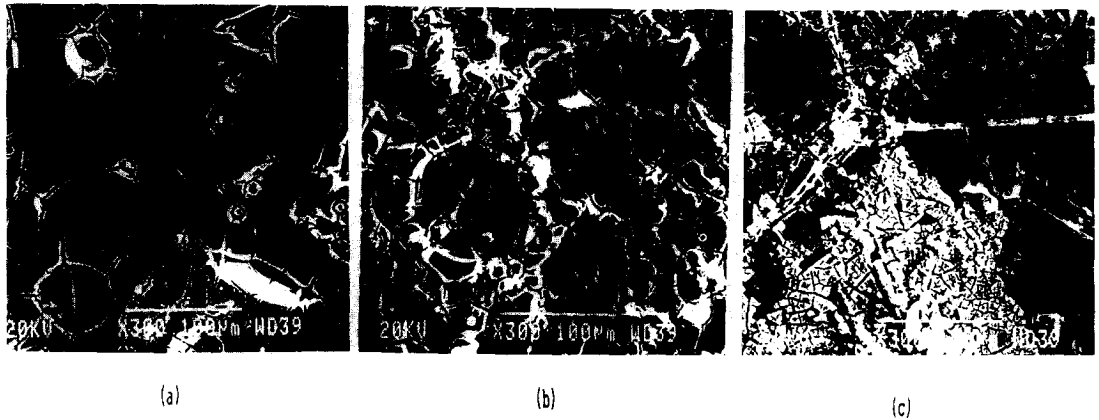


Fig. 11. Degraded surfaces of vinyl ester mixed with vinylidene chloride 20phr: (a) immersion for 40 days: (b) immersion for 60 days: (c) immersion for 80 days, experiment condition: immersion in 20% chromic acid solution at 70°C.



Fig. 12. Fracture surfaces of degraded vinyl ester mixtures: (a) vinylidene chloride 10phr: (b) vinylidene chloride 20phr: (c) vinylidene chloride 30phr. experiment condition: immersion in 20% chromic acid solution at 70°C for 80 days.

아나와 감량되기 때문이다. 그러나 표면에 크롭산에 의한 피막이 형성된 이후에는 $-Cl$ 함량의 변화가 거의 없었다. $-COOH(1,410cm^{-1})$ 는 1.3배로 증가하였는데 이것은 에스테르결합이 분해됨에 따라 새로운 저분자의 유기산이 생성되었기 때문이다.

열화 형태. Fig. 11은 침지시간에 따른 열화물의 표면을 전자현미경으로 조사한 것이다. 크랙발생

은 무첨가 > 10phr > 20phr > 30phr의 순이었고, 수포의 발생량은 30phr > 20phr > 10phr > 무첨가의 순이었다. 크랙은 처음에는 크기가 1mm 이하의 작은 크레이즈로 시작되었지만 점차 크랙으로 성장하여 큰 그물상을 만들었으며 그 후에는 다시 작은 그물상으로 세분화되어 나타났다. 이것으로 볼 때 처음에는 기공이나 결함부위에서 크랙이 생기나 점차 가수분해점까지 확대되고 나중에는 주쇄

사슬의 절단이 일어나는 것으로 판단되었다. (a)는 침지 40일의 것으로 크랙이 무질서하게 형성되어 있음을 알 수 있는데 원형으로 반점이 나타난 곳은 수포가 존재하였던 자리이다. (b)는 침지 60일 후의 것인데 활발한 크랙 성장기로 보이며 크랙은 40일의 것보다 좀더 세분화되었다. 표면의 광택은 줄어들었으며 색상은 녹색에서 회색으로 변하였다. (c)는 80일 경과 후의 것인데 수지의 분해 및 크롬산의 흡착으로 인하여 표면에는 분해잔류물이 생겼다. 침지 40일 후 염화비닐리덴 함량 10phr의 것은 길이 10~15mm의 큰 크랙이 발생하였으며 30phr의 것은 직경 0.5mm의 수포가 다량 발생되었다. 침지 60일 후 무첨가분의 것은 건조후에는 수포가 소멸되었지만 염화비닐리덴이 첨가된 것은 소멸되지 않았다. 이것은 염화비닐리덴이 첨가된 것은 수포내로 약액이 침투될 때 크롬산과의 반응물이 생겨 내부에 축적되기 때문이라고 생각되었다.^{16~17} 침지 80일 후 염화비닐리덴 함량 10phr의 것은 표면에 두터운 산화피막이 생겼고, 20phr의 것은 표면에 직경 2mm의 수포가 다수 발생하였으며 불투명하였다. 30phr의 것은 표면에 5~7mm의 수포가 다량 발생하였다.

Fig. 12는 염화비닐리덴을 첨가한 것의 파단면을 나타낸 것이다. 사진을 보면 염화비닐리덴이 많이 첨가된 것일수록 단면이 작고 많은 굴곡을 보여 주고 있다. 이것으로 볼 때 경화시 염화비닐리덴이 주쇄사슬에 반응하여 결합되어 있기 때문에 외부응력에 의한 파괴시에 결합부위가 쉽게 떨어져 나오지 않는다는 것을 알 수 있었다.

결 론

비닐에스테르수지에 반응성 이중결합과 염소(chlorine)를 포함하고 있는 염화비닐리덴(vinylidene chloride)을 0~30phr(wt.)로 첨가하여 20% 크롬산 용액에 대한 경화특성 및 열화성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 염화비닐리덴의 함량이 많아질수록 경화시간

은 길게 나타났고 경화시 발열은 낮게 나타났으며, 침지 초기에 굴곡강도는 감소하였고 굴곡탄성율은 증가하였으며 40일 이후에는 둘 다 감소하였다.

2. 침지 초기에는 염화비닐리덴을 첨가한 것이 높은 흡수율을 보여 주었지만, 침지 90일 이후에는 점차 첨가하지 않은 것이 더 높은 흡수율을 보여 주었다.

3. 열화의 형태는 염화비닐리덴을 첨가하지 않은 것은 크랙의 성장속도가 빠르게 나타났고, 첨가한 것은 수포의 성장속도가 빠르게 나타났다.

4. 안정적으로 사용가능한 경화시간 및 초기 굴곡강도와 내약품성의 유지면으로 볼 때, 염화비닐리덴을 10phr 이하로 사용하는 것이 보다 효과적이었다.

참 고 문 헌

1. Dow Chemical Co. Technical Bull., 1987.
2. U. S. Patent 3,301,743.
3. J. P. Patent 53-140394.
4. U. S. Patent 4,163,113.
5. H. G. Ashbee, *Proc. Roy. Soc.*, **A300**, 415 (1967).
6. G. S. Springer, *J. Compos. Mater.*, **14**, 213 (1980).
7. G. Menges and D. Putz, *Kunststoffe*, **66**, 341 (1976).
8. R. C. Allen, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 329 (1979).
9. Dow Chemical Co. Technical Bull. "Review on Vinylester Resin", 1990.
10. J.A. Brydson, "Plastics Materials", Butterworth Science, 281, 1990.
11. S. L. Hillman, M. Palmer, and J. H. Davis, *Plast. Eng.*, **35**, 33 (1979).
12. J. A. Schmitt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 503 (1968).
13. E. H. Charles, "Radiation Curing of Polymeric Materials", 284, 1989.
14. L. Liwen and G. Fan, *Proc. Int. Symp. on FRP/CM*, **2G**, 5 (1988).
15. K. S. Lee, "Analytical Chemistry", p.106, Dong Meong Press(Korea), 1992.

16. G. Pritchard and G. J. Swampillai, *Proc., Annu. Conf., Reinf. Plast. / Compos. Inst., Soc. Plast. Ind.*, **34**, 1 (1979).
17. A. Apicella and C. Migliaresi, *Compos. (Guildford, U. K.)*, **14**, 387 (1983).