불포화 폴리에스터/비닐에스터 블렌드의 경화 거동, 열안정성 및 굴곡 특성

이종문 · 조동환†
금오공과대학교 고분자공학과
(2003년 1월 9일 접수, 2003년 2월 18일 채택)

Cure Behavior, Thermal Stability and Flexural Properties of Unsaturated Polyester/Vinyl Ester Blends

Jongmoon Lee and Donghwan Cho †
Kumoh National Institute of Technology, Department of Polymer Science and Engineering, Kumi, Gyeongbuk 730-701, Korea
e-mail: dcho@ knut.kumoh.ac.kr
(Received January 9, 2003;accepted February 18, 2003)

초록 : 불포화 폴리에스터(UPE), 비닐에스터(VE) 및 그 블렌드의 경화 거동에 미치는 촉매, 반응촉진제 그리고 블렌드 조성의 영향을 시차주사열량(DSC) 분석법을 이용하여 조사하였다. 이들 수지의 DSC 열분석도는 각 변수에 크게 의존하였다. 115 ℃에서 나타나는 작은 발열 피크는 주로 UPE/VE 블렌드를 구성하고 있는 UPE 성분에 의한 것이며, 134～138 ℃ 사이에서 나타나는 큰 피크는 주로 VE 성분에 기인한 것이다. 또한 각 블렌드를 고온 180 ℃와 수 십초의 빠른 경화 조건에 노출시킨 후 측정한 DSC 열분석도 결과는 고속에서 블렌드의 열성형 공정을 이해하는데 유용한 정보를 제공하여 준다. UPE에 대한 이전의 연구 결과와 유사하게, 수지 흐름시간의 측정 결과는 UPE/VE 블렌드에서도 세 영역의 경화 단계가 존재하고 있음을 제시해주었다. 즉, 유도단계, 전이단계, 거대 젤 형성단계. 경화된 UPE의 열안정성과 굴곡 특성은 UPE에 VE를 블렌딩함으로써 조성비에 따라 두드러지게 향상되었다.

ABSTRACT : The effects of catalyst, accelerator and blend composition on the cure behavior of unsaturated polyester resin (UPE), vinyl ester resin (VE) and their blends were studied using differential scanning calorimetry (DSC). The DSC thermograms strongly depend on each variable. The result shows that the small exothermic peak at 115 ℃ is due mainly to the UPE component in the UPE/VE blends and the large one at 134～138 ℃ is due mainly to the VE component. The results also indicate that the change of the DSC thermogram measured after each blend was exposed to high temperature 180 ℃ and the fast curing conditions of a few tens seconds provide useful information on understanding the thermal processing of a blend at high speed. The measurements of resin flow time represent that there are three distinct stages of cure in the UPE/VE blends: induction, transition and macro-gelation stages, as similarly reported for UPE by others earlier. The thermal stability and flexural properties of the cured UPE are significantly improved by blending it with the VE, depending on the composition.

Keywords : *unsaturated polyester/vinyl ester blends, cure behavior, thermal stability, flexural properties.*

1. 서론

불포화 폴리에스터 수지(unsaturated polyester resin: UPE)는 1940년대 초에 처음 개발된 후 가격이 저렴하고, 기계적 물성이 좋으며, 우수한 내화학성 때문에 여러 민수 및 산업 응용분야에서 열경화성 고분자수지로서 뿐만 아니라 섬유강화 고분자복합재료의 매트릭스로 널리 사용되어 왔다.[1,2] 특히, 보강섬유로서 유리섬유를 사용하는 불포화 폴리에스터 복합재료는 일반 가정 및 산업용 소재, 스포츠 용품, 각종 차량 부품 및 건축용 소재 등 2차 구조재로서 그 응용분야가 광범위하다. 또한, 상업적으로 인발(pultrusion) 성형을 통한 복합재료 제품을 제조하는데 적절한 수지로서 80% 이상이 불포화 폴리에스터 수지를 사용하고 있다. 그러나, 불포화 폴리에스터 수지는 경화 시 열수축이 비교적 크고, 80 ℃ 이상에서의 열안정성이 낮으며, 보다 넓은 응용분야의 확

대를 위하여 기계적 특성의 향상이 요구된다.

비닐에스터 수지(vinyl ester resin: VE)는 일반적으로 불포화 카복실릭 산과 비스페놀 A-에피클로로히드린 형태의 에폭시 수지의 부가 반응에 의해서 얻어진다. 따라서, 이 수지의 화학구조의 주쇄사슬에는 방향족 고리를 갖는 에폭시 구조를 포함하고 있어 열적, 기계적 물성이 불포화 폴리에스터 수지와 전형적인 에폭시 수지의 중간 성격을 띠고 있다.[3] 또한, 불포화 이중결합이 사슬 말단에 존재하고 있으므로 경화 시 가교수가 상대적으로 적기 때문에 불포화 폴리에스터 수지보다 더 유연하고 강인한 성질을 나타낸다. 이 수지는 불포화 폴리에스터보다 가격이 다소 비싸나 기존의 폴리에스터에 사용하는 공정 방법을 그대로 적용할 수 있으며, 낮은 열수축과 우수한 내화학 및 내부식 특성을 지니고 있다. 특히, 비닐에스터 사슬에 존재하는 히드록실(-OH)기는 유리섬유 표면에 존재하는 히드록실기와 함께 수소결합을 형성할 수 있으므로 섬유와 수지 사이의 계면결합력을 향상시켜주며, 유리섬유 강화 불포화 폴리에스터 복합재료보다 우수한 물성을 갖는 복합재료의 제조에도 기여할 수 있다.[4,5] 또한, VE는 불포화 폴리에스터의 용이한 가공성과 에폭시 수지의 여러 우수한 물성을 동시에 겸비하였다는 장점 때문에 코팅, 전자회로기판, 건축재료, 자동차 부품 등의 새로운 분야에 그 응용 범위가 확대되고 있다.[6]

UPE와 VE는 모두 스타이렌 같은 불포화 구조를 지닌 반응성 희석제를 사용하여 수지의 점도를 낮추며, 다루기 용이하게 하고 반응성을 향상시킨다. 또한, 두 수지 모두 공통적으로 화학촉매로부터 생성된 자유라디칼에 의하여 불포화 구조의 반응성이 있는 비닐기를 통해서 경화 및 가교화가 이루어진다.[7,8] 또한 이들 수지는 경화 시 휘발물질의 생성에 의한 부산물이 얻어지지 않기 때문에 공정이 용이하다. 이 두 수지의 경화거동과 물성은 온도뿐만 아니라 희석제, 촉매 그리고 반응촉진제 등의 첨가제의 종류와 양에 크게 의존한다.[9-13] 가장 보편적으로 사용되고 있는 희석제로는 스타이렌, 경화반응이 원활하게 진행되도록 자유라디칼 생성을 위한 촉매로는 methyl ethyl ketone peroxide(MEKP) 같은 과산화물, 반응촉진제로는 cobalt naphthenate, cobalt octoate 같은 화합물을 예로 들 수 있다. UPE와 VE 및 개질된 수지의 경화 거동에 대한 연구는 그 동안 많이 보고되어 왔다.[14-18] 그러나, 두 수지의 블렌드에 대한 경화 연구는 거의 보고된 바가 없다.

따라서, 본 연구의 목적은 인발성형의 주요 수지로 사용되고 있는 UPE의 열안정성과 기계적 물성을 향상시키기 위한 기초연구로서 UPE와 VE 블렌드의 성형조건의 주요 정보를 제공하여 주는 열경화 거동에 미치는 촉매 및 반응촉진제 함량과 블렌드 조성의 영향을 조사하고, 인발성형의 열적 조건과 유사한 고온/고속 열처리조건 하에서 블렌드 수지의 경화 상태를 관찰하는 것이다. 또한 경화된 블렌드 수지의 열안정성과 굴곡 특성을 UPE 및 VE와 각각 비교하였다.

2. 실험

재료. UPE는 (주)세원화성에서 제조 공급된 스타이렌 단량체를 약 35% 포함하고 있는 orthophthalic계 UP-G R235를 사용하였다. UPE에서 반응촉진제는 사용되지 않았고 공급받은 UPE에는 수지의 젤화 시간을 조정하기 위하여 상업적으로 소량의 반응억제제가 첨가되어 있다. 촉매제로는 MEKP를 사용하였다. VE는 역시 (주)세원화성에서 제조 공급된 bisphenol A계 SR-825L을 사용하였다. 촉매로는 UPE에서와 동일한 MEKP를, 반응촉진제로는 cobalt-naphthenate를 사용하였다. Figure 1에 본 연구에 사용된 UPE 및 VE 그리고 촉매와 반응촉진제의 화학구조를 도시하였다. UPE와 VE의 블렌드는 세 종류의 조성비에 따라 각각 준비하였다. UPE:VE = 50:50, 40:60 그리고 30:70 (중량기준). 이들 함량의 선택은 VE에 의한 특성 향상과 UPE에 의한 경화 속도조절 및 블렌드 수지의 가격을 종합적으로 고려하여 결정하였다. 실험에 사용된 UPE 및 VE 수지는 항상 냉동 보관되었으며, 수분의 흡수를 방지하기 위하여 밀폐된 상태로 상온과 평형이 되도록 충분히 놓아둔 후 사용하

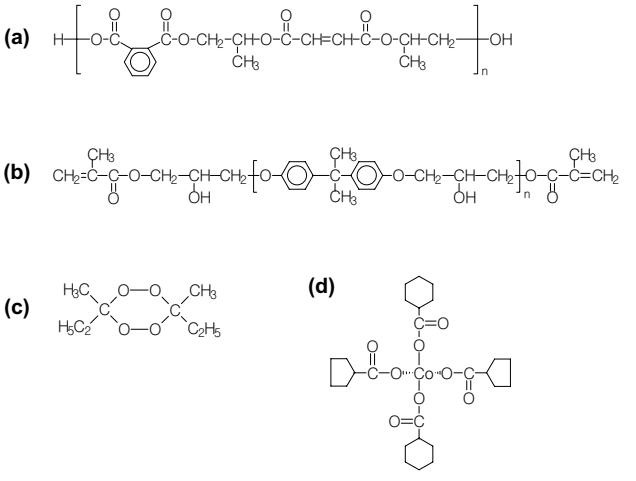


Figure 1. Chemical structures of (a) unsaturated polyester (UPE), (b) vinyl ester (VE), (c) methyl ethyl ketone peroxide (MEKP) catalyst, and (d) cobalt naphthenate (Nap-Co) accelerator.

였다.

시차주사열량 분석. UPE, VE 및 조성에 따른 UPE/VE 블렌드의 경화 거동을 시차주사열량 분석법(differential scanning calorimetry: DSC 910, Du Pont)을 사용하여 조사하였다. 측정 전에 각각 무게기준으로 0.2, 1.0, 3.0 그리고 5.0%의 촉매를 포함하고 있는 UPE 수지가 준비되었다. VE의 경우에는 촉매와 반응촉진제의 양을 달리하여 시료를 준비하였다. 즉, 촉매는 무게기준으로 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 및 3.0% 그리고 반응촉진제는 0.1, 0.2 및 0.5%가 각각 사용되었다. UPE/VE 블렌드의 경우에는 0.2%의 촉매가 포함된 UPE와 0.5%의 촉매와 0.2%의 반응촉진제가 함유된 VE를 각각 50:50, 60:40 그리고 70:30의 조성비가 되도록 준비하여 분석에 사용하였다. 또한, 이들 세 조성의 블렌드 수지는 각각 20 mg 씩 유리섬유 직물에 함침시켜 180 ℃에서 건조오븐 내에서 10~30초 사이의 시간 변화를 주면서 비교적 신속하게 열처리한 후 상대적으로 고온/고속 조건에서의 시편을 준비한 후 DSC를 사용하여 경화 상태를 관찰하였다. 모든 시차주사열량 분석 측정에 사용된 승온속도는 10 ℃/min 이었으며, 약 75 cc/min의 질소가 유입되는 조건에서 행하였다. 각 thermogram에 대한 엔탈피는 Thermal Solution™ (TA Instruments, Inc.) 프로그램을 이용하여 발열 피크의 integration 방법으로 계산하였다.

수지 흐름시간 측정. UPE와 VE의 조성비에 따른 블렌드 수지의 흐름시간을 측정하였다. 흐름시간은 바늘 내경이 1.4 mm인 주사기를 사용하여 각각 5 mL의 수지가 일정한 각도로 기울어져 있는 표면이 균일하고 깨끗한 glass plate 위를 일정거리 통과하는데 소요되는 시간을 실온에서 측정하였다. 시험에 사용된 UPE의 촉매 함량은 0.2 wt%이고, VE의 촉매 함량은 0.5 wt% 그리고 반응촉진제의 함량은 0.2 wt%이었다.

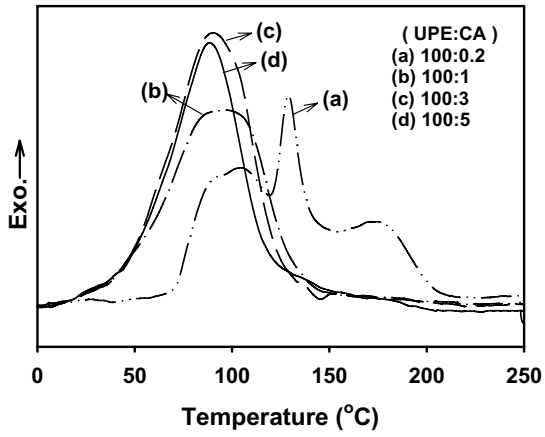
열중량 분석. 0.2%의 촉매가 함유된 UPE, 촉매와 반응촉진제가 각각 0.5, 0.2% 함유된 VE, 그리고 이들로 구성된 UPE/VE 블렌드의 조성이 50:50, 60:40, 그리고 70:30이 되도록 열중량 분석용 시편을 준비하였다. 각각의 시료를 실리콘 몰드에 부어 오븐에서 충분히 경화시켜 제조한 시편을 저속 다이아몬드 톱(Isomet™ Buehler Co.)을 사용하여 약 20 mg의 정사각형 모양으로 절단한 후 열중량분석법(thermogravimetric analysis: TGA 951, Du Pont)을 통해 열안정성을 조사하였다. 승온속도는 10 ℃/min이었으며, 80 cc/min의 질소가 유입되는 분위기에서 측정하였다.

굴곡 특성 측정. 열안정성 조사에 사용되었던 UPE, VE 그리고 조성별 UPE/VE 블렌드 수지에 대한 굴곡특성을 만능시험기(universal testing machine: Instron 4467)를 사용하여 조사하였다. 측정 시편은 각 수지 조성에 따른 성분들이 균일하게 혼합되도록 약 20분 동안 교반시킨 후 상온의 진공건조기 내에서 약 30분 간 기포를 제거하고 실리콘 몰드에 수지를 붓고 건조오븐 내 55 ℃에서 8시간, 80 ℃에서 1 시간, 그리고 110 ℃에서 2시간 동안 단계적으로 완전히 경화시켰다. ASTM D-790에 의거하여 3점 굴곡 시험을 수행하였으며, 이때 span-to-depth 비는 16이었다. Crosshead 속도는 2.1 mm/min이었다. Load cell은 3 ton이었다. 굴곡 강도와 굴곡 탄성율은 10개의 시편에 대한 측정값으로부터 평균하여 결정하였다.

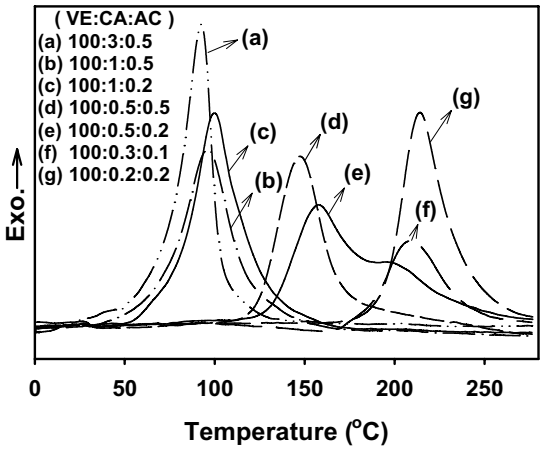
3. 결과 및 토론

UPE, VE 및 UPE/VE 블렌드의 경화 거동. 일반적으로 폴리에스터 또는 그 블렌드 수지의 경화 거동은 매우 복잡하다. 그 이유는 여러 반응들이 동시에 진행되고, 반응은 수지 자체는 물론 촉매, 반응촉진제, 온도 등에 크게 의존하기 때문이다. 그러나, 일반적으로 잘 알려진 반응 메카니즘으로는 초기단계에 촉매 또는 반응개시제가 화학적으로 분해되어 자유라디칼을 생성하고 반응진행 단계에서 스타이렌 또는 폴리에스터와 반응하여 고분자 사슬은 서로 가교되어 분자량은 커지고 젤화를 거쳐 유리화되는 것이다.

Figure 2는 촉매 함량이 UPE의 경화 거동에 미치는 영향(A)과 촉매와 반응촉진제의 함량이 VE의 경화 거동에 미치는 영향(B)을 시차주사열량계를 사용하여 조사한 결과이다. Figure 2(A)에서 자유라디칼의 생성과 경화반응의 개시를 위한 MEKP 촉매의 함량이 증가할수록 UPE 수지의 발열 피크는 낮은 온도에서 발생하였으며 그 피크의 폭도 좁아짐을 알 수 있다. 이는 경화가 일찍 그리고 좁은 온도범위에서 진행된다는 것을 나타낸다. 피크의 최대점은 MEKP 함량에 따라 90~105 ℃ 사이에서 관찰되었다. Table 1은 MEKP 함량에 따른 발열 피크 온도와 반응엔탈피의 변화를 요약한 결과이다. 반응엔탈피는 MEKP 함량이 증가할수록 증가하였다. 즉, 촉매 함량이 증가할수록 발열적 경화 반응이 더욱 활발하게 진행된다. 본 실험에서 결정된 엔탈피는 Salla 등에 의해서 보고된 바와 같이 주로 스타이렌 단일중합 및 UPE 분자 사슬의 이중결합의 공중합에 의한 결과라고 사료된다.[20] MEKP가 0.2 wt% 포함된 곡선(a)의 경우 그 이상의 촉매가 포함된 경우와 달리, 105 ℃ 이후에서 2차 및 3차 피크가 발생하였다. 이는 공급받은 UPE 수지에 함유된 반응억제제에 의한 영향 때문인 것으로 판단된다. 즉, 가장 적은 함량인 0.2 wt%



(A)



(B)

Figure 2. DSC thermograms measured during curing of unsaturated polyester (A) and vinyl ester (B) resins with different contents of catalyst and accelerator, respectively.

Table 1. Enthalpy and Exothermic Peak Temperatures of Unsaturateds Polyester Resins with Different Contents of Catalyst

characteristics	unsaturated polyester resin			
UPE : MEKP	100 : 5	100 : 3	100 : 1	100 : 0.2
enthalpy (J/g)	360	353.8	317.1	159.9
exothermic peak temperature (℃)	90.2	91.3	96.6	104.6

의 MEKP가 경화 반응의 개시를 위해서 소비된 후에도 존재하고 있는 반응억제제의 역할 때문에 미반응 상태로 남아 있던 스타이렌이 보다 높은 온도에서 후반응에 참여함으로써 나타나는 피크로 해석할 수 있다. 따라서, Table 1에서 마지막 칼럼의 엔탈피 값은 이 추가 피크에 의한 영향을 고려하지 않은 상태에서 계산되었다.

Figure 2(B)는 MEKP 함량이 증가할수록 발열 피크가 낮은 온도로 이동하는 결과를 보여준다. 이러한 현상은 일반적으로 경화가 빨리 진행되는 열경화성 수지 시스템에서 관찰된다. 이는 경화 반응의 속도가 최대가 되는 피크점이 MEKP 함량이 증가할수록 낮은 온도에서 발생됨을 의미한다. 즉, 경화가 낮은 온도에서 빠르게 진행된다. 이러한 결과는 반응 동력학 수식으로부터 예측된 과산화물의 농도가 증가함에 따라 반응속도가 증가한다는 결과를[8] 잘 뒷받침하여 준다. 아울러, Figure 2(B)의 결과는 일정한 촉매 함량에서 반응촉진제의 함량을 변화시켰을 때 DSC thermogram의 변화도 보여준다.

사용한 촉매 함량의 크고 작음에 따라 발열 피크의 위치는 100 ℃ 전과 후로 크게 두 영역으로 나눌 수 있다. 촉매가 0.5 wt% 이하일 때 발열 피크는 150 ℃ 이상에서 발생하였으며, 촉매와 반응촉진제 함량이 작은 경우보다 높은 온도에서 넓은 온도범위에 걸쳐 피크가 발생하였다. 그러나, 촉매가 1.0 wt% 이상 포함되었을 때, VE의 발열 피크는 90～100 ℃ 사이의 매우 좁은 온도 범위에서 관찰되었다. 특히, 일정한 촉매 함량에서 반응촉진제의 양이 증가할 때, 곡선 (b)와 (c)에서 보여주는 바와 같이, 발열 피크는 오히려 다소 높은 온도에서 발생하였다. 이는 cobalt naphthenate가 실제 반응에서는 촉진제 역할을 하기보다는 반응지연제로서 작용을 했기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 결과는 이전에 다른 연구에서 보고된 결과와[8,21] 일치한다. Cook 등은[8] VE의 반응촉진제로서 cobalt octoate를 사용한 경우 약 0.2 wt% 이상에서 촉진제보다도 억제제로서의 역할을 주장하였다.

VE의 경화 거동에 미치는 cobalt 염의 존재 및 그 농도의 영향에 대한 메카니즘은 아직 명확하지 않으나, 현재로는 cobalt 염이 반응 초기에 촉진제 역할을 하다가 경화 반응에 의한 전환율이 증가하면서 금속 성분이 styryl 또는 methacrylate 라디칼의 활성을 감소시키는 반응억제제로 작용하였을 것으로 사료된다. 따라서, VE에 미치는 cobalt naphthenate의 역할을 고려할 때, 3.0 wt%의 MEKP와 0.5 wt%의 Nap-Co가 포함된 곡선(a)의 경우 곡선 (b)와 (c)보다 다소 낮은 온도에서 발열 피크가 발생하였으나 그 온도 차이가 크지 않음을 주목할 수 있다. Table 2에 보이는 촉매와 반응촉진제의 함량에 따른 VE 수지에 대한 반응엔탈피의 변화는 현재 적용한 함량 변수로부터 명확한 결론을 내릴 수 없다. 그러나, MEKP/Nap-Co 비율이 4보다 클수록 반응엔탈피 값은 상대적으로 커지고, 반응촉진제 함량이 0.1 wt% 이하로 매우 낮을 경우 엔탈피 값은 크게 감소하는 경향을 보

여주었다.

Figure 3은 세 가지 다른 조성의 UPE/VE 블렌드 수지에 대한 온도변화에 따른 DSC thermogram을 보여준다. UPE 함량이 30%에서 50%로 증가할수록 UPE/VE 블렌드 수지의 최대 발열 피크의 온도는 약 138 ℃로부터 약 134 ℃로 감소하였다. 그리고 약 115 ℃ 부근에서 관찰되는 작은 발열 피크의 온도도 UPE 함량이 증가할수록 다소 감소하였다. 각 조성에서의 낮은 온도의 발열 피크는 주로 UPE에 의한 것이고, 높은 발열 피크는 주로 VE에 기인한 것이라고 할 수 있다. Figure 2에서 보여준 바와 같이, 동일한 촉매 함량에서 UPE의 주요 발열 피크는 약 105 ℃에서 나타났으나 VE와의 블렌드에 의해 약 10 ℃ 정도 높은 온도로 이동되었다. 동일한 촉매 및 촉진제를 포함하는 VE의 경우에도 약 160 ℃에서 발열 피크가 관찰되었으나 블렌드에서는 조성에 따라 피크는 약 22~26 ℃ 정도 낮은 온도로 이동되었다. 이 결과는 UPE/VE 블렌드 수지의 경화는 두 단계로 진행되어야 한다는 것을 제시하여 준다. 1차 발열 반응이 시작되는 약 80 ℃ 부근에서 1단계 경화, 2차 발열 반응이 시작되는 약 110~120 ℃ 부근에서 2단계 경화를 수행하는 것이 바람직한 것으로 예상된다.

Table 2. Enthalpy and Exothermic Peak Temperatures of Vinyl Ester Resins with Different Contents of Catalyst and Accelerator

characteristics	vinyl ester resins						
MEKP : Nap-Co	3 : 0.5	1 : 0.5	1 : 0.2	0.5 : 0.5	0.5 : 0.2	0.3 : 0.1	0.2 : 0.2
enthalpy (J/g)	312.3	301.6	338.5	244	300	154.1	302.7
exothermic peak temperature (℃)	92.4	95.9	99.9	147.4	157.8	208.2	214.1

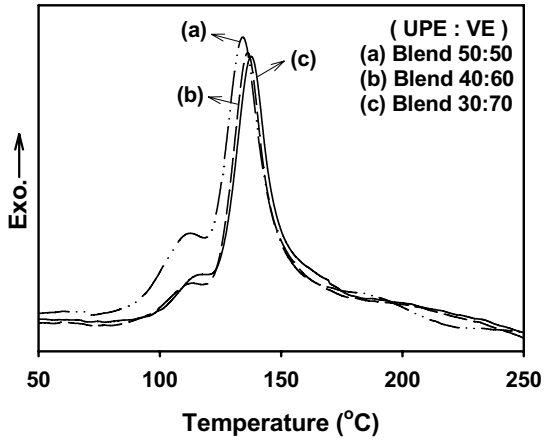


Figure 3. DSC thermograms measured during curing of UPE/VE blends with different compositions.

비율 50:50의 곡선 (a)에서 보이는 약 180 ℃ 부근의 작은 어깨(shoulder)는 앞에서 언급한 UPE에 포함된 소량의 반응억제제 영향에 의한 것으로 판단되며, 이는 Figure 2(A)에서 보여준 결과와 달리, 블렌드에서는 사용된 UPE 양이 크게 감소되었으므로 피크의 크기도 두드러지게 감소하였다.

Figure 3의 발열 피크와 Table 3에 보여주는 반응엔탈피 결과로부터, VE 증가보다는 UPE 함량의 증가가 경화 온도와 엔탈피 변화에 더욱 중요한 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 각 조성에서의 반응엔탈피 값(245~257 J/g)은 동일 양의 촉매를 포함하는 UPE의 반응엔탈피 값(~160 J/g)보다 높고 VE의 값(~300 J/g)보다는 낮았다. 결론적으로 UPE와 VE의 블렌드 수지의 발열 피크 및 경화 거동에는 블렌드의 조성비보다도 UPE와 VE 각각의 본래 발열 피크 또는 경화 온도에 의해 더욱 영향을 받는다고 할 수 있다. 즉, 블렌드에서 UPE의 고유 발열 피크 온도는 VE에 의해서 상향 조정되고 VE의 고유 피크 온도는 UPE에 의해 하향 조정된다.

Figure 4는 UPE의 촉매를 0.2 wt% 사용하고 VE의 촉매는 0.5 wt% 그리고 반응촉진제는 0.2 wt%를 사용하여 준비한 UPE/VE 블렌드의 조성비에 따른 수지 흐름시간의 변화를 측정한 결과이다. X축의 노출시간(exposure

Table 3. Enthalpy and Exothermic Peak Temperatures of Unsaturated Polyester/Vinyl Ester Blends with Different Compositions

characteristics	UPE/VE blends		
composition UPE : VE	50 : 50	40 : 60	30 : 70
enthalpy (J/g)	245.2	255.2	256.5
exothermic peak temperature (℃)	134.2	136.2	137.7

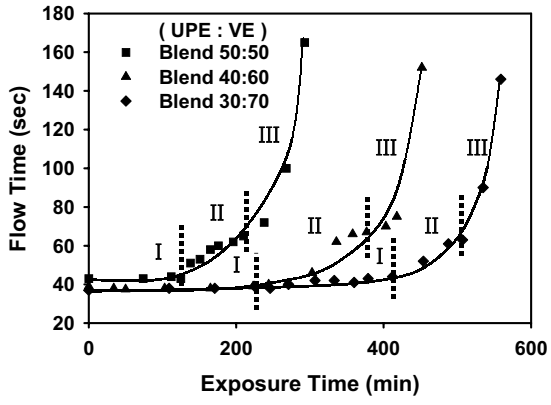


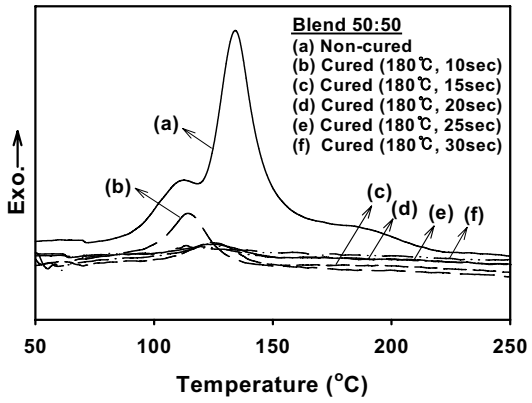
Figure 4. Variation of resin flow time as a function of exposure time at ambient temperature for UPE/VE blends with different compositions.

time)은 각각의 블렌드 시료가 수지 흐름시간 측정 전에 상온에 노출된 시간을 의미한다. UPE 함량이 감소할수록 즉, VE 함량이 증가할수록 경화 유도시간이 약 120분에서 약 410분으로 길어짐을 알 수 있다. 각 그래프에서 영역 'I'는 유도단계를 가리킨다. 경화가 시작되기 전 유도단계의 존재는 공급 전 수지에 첨가된 소량의 반응억제제 때문이며, 이때 수지의 점도는 거의 일정하다. 본 실험에서 측정된 수지 흐름시간의 증가는 수지 점도의 증가를 의미하며, 경화 반응의 시작과 함께 동반되는 분자량 증가의 의미를 함축하고 있다. 폴리에스터 시스템의 경화 거동은 사용한 촉매와 반응촉진제의 함량, 온도 등에 의존하지만 일반적으로 UPE의 경화 속도는 VE보다 빠른 것으로 알려져 있다. 그러므로, Figure 4의 결과에서 보여주는 수지흐름 거동은 거의 UPE에 의해서 지배적인 영향을 받는다고 할 수 있다. 반응이 시작할 때 촉매는 분해되면서 중합을 개시하기 위하여 자유라디칼을 형성한다. 이러한 라디칼은 반응 초기에 반응억제제에 의해 빠르게 소비된다. 반응억제제의 사용은 상업적으로 보관수명(shelf-life) 의 조절을 위해 필요하다.

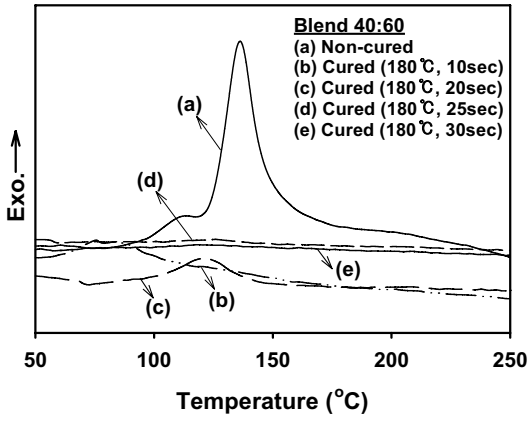
영역 'II'는 미세 젤(micro-gel) 형성 단계를 나타낸다. 영역 'I'의 후반부터 영역 'II'의 초반까지 미세 젤의 형성이 시작되나 그 정도가 매우 낮아 미세 젤 사이의 가교는 거의 무시할 정도이다.[19] 그러나 영역 'II'의 대부분에서는 미세 젤의 형성과 젤 사이의 가교가 진행되는 전이단계를 경험한다. 이때 수지의 점도 또는 흐름시간은 증가한다. 이 영역에서 주어진 경화 조건에 따른 UPE/VE 블렌드 수지의 젤화 시간을 예측할 수 있다. 경화 반응이 계속 진행되면서 미세 젤의 농도도 계속 증가하며 젤 사이의 가교 빈도수도 늘어난다. 이는 UPE/VE 블렌드 수지 내에서 거대 젤(macro-gel)의 형성을 초래할 수 있다. 따라서, 영역 'III'은 거대 젤 형성 단계라 할 수 있다. 이때 수지의 흐름시간, 점도 및 분자량은 급격하게 증가한다. 각 블렌드에서 UPE 함량이 감소할수록 영역 'II' 및 영역 'III'의 수지 흐름시간의 상승 곡선의 기울기는 다소 줄어드는 것으로 조사되었다.

열경화성 고분자 수지의 수지 흐름 및 젤화 시간에 대한 정보는 수지의 성형조건을 결정하는데 중요한 척도가 된다. 본 실험에서는 블렌드 수지의 보관수명을 고려해서 UPE와 VE 수지의 촉매와 반응촉진제의 함량을 다양하게 변화시켜가면서 수지 흐름시간을 측정하였으나 본고에서는 Figure 2에 보여주는 결과만 소개하였다. 성형공정 및 물성을 고려할 때, UPE/VE 블렌드 수지는 UPE에 MEKP가 0.2 wt% 그리고 VE에 MEKP 0.5 wt% 및 Nap-Co 0.2 wt%일 때가 후의 복합재료 몰드 성형이나 인발성형을 위한 매트릭스 수지에 가장 적절한 함량인 것으로 사료되었다.

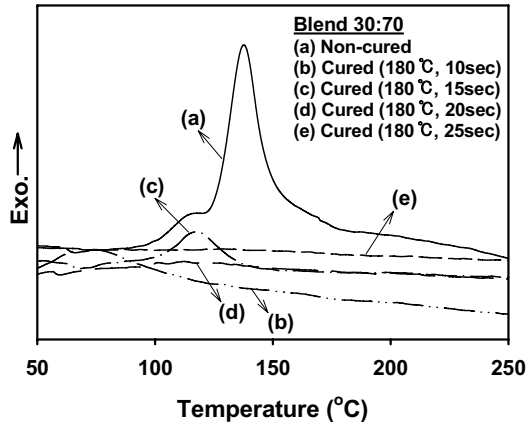
고온/고속 경화. Figure 5는 세 조성의 UPE/VE 블렌드 수지가 180 ℃의 오븐 내에서 10～30초 사이에 진행되



(A)



(B)



(C)

Figure 5. DSC thermograms measured for UPE/VE blends with different compositions uncured and fast-cured at 180 ℃.

도록 하는 비교적 빠른 경화 조건에 열처리된 후 측정 온도에 대하여 얻은 DSC thermogram에 대한 결과이다. 이 실험은 인발성형 과정에서 수지가 노출될 수 있는 고온/고속의 성형조건이나 쉬트나 스트립(strip) 형상의 섬유 강화 복합재료를 제조하는데 요구될 수 있는 수지의 경화 조건을 모사하기 위한 것이다. Figure 5(A), (B) 및 (C)의 각 곡선(a)에서 보여주는 'non-cured' 시편의 결과는 Figure 3의 각 결과와 동일한 것이다. 결과는 블렌드 수지의 경화 온도보다도 훨씬 높은 180 ℃에서 10초의 짧은 시간 동안의 열처리 조건에서 블렌드 수지는 완전 경화되지 않음을 보여준다. 또한, 블렌드를 구성하는 각 UPE와 VE 성분에 기인하는 두 개의 특성적인 발열 피크는 일차 열처리된 블렌드 수지에 대한 DSC 측정 시 약 120 ℃ 부근에서 단일 피크로 관찰되었다. 특히, 각 조성에서 주로 VE에 기인하는 약 134~138 ℃ 사이의 발열 피크가 사라졌다. 또한, VE 함량이 증가할수록 180 ℃에서 수지를 완전히 경화시키는데 요구되는 시간이 더욱 짧아졌다. 측정온도 구간에서 발열 피크가 완전히 사라지는 조건 즉 블렌드 수지의 경화가 완료되는 조건은 UPE:VE의 비율이 50:50인 경우 180 ℃에서 약 30초, 40:60인 경우 약 25초, 그리고 30:70인 경우 약 20초인 것으로 판단되었다. 이는 180 ℃에서 행하는 고온/고속 경화는 UPE 경화 피크보다도 VE 피크에 더 많은 영향을 준다는 것을 나타낸다. 그러나 UPE에 비해 VE 함량이 많은 Figure 5(B)와 (C)의 경우 180 ℃, 10초의 경화 조건에서 나타나는 100 ℃ 이전의 폭 넓고, 작은 발열 피크에 대한 설명은 현재로는 분명하지 않다.

180 ℃ 같은 비교적 높은 온도에서의 짧은 시간 동안 행하는 경화 공정은 상대적으로 낮은 온도와 긴 시간에서 행하는 공정보다 UPE/VE 블렌드의 경화도를 예상보다 저하시킬 수 있다. 이는 높은 경화 온도에서는 촉매의 열분해가 가속화되면서 중합 또는 경화 반응이 완료되기 전에 촉매가 먼저 소비될 수 있기 때문이다. 따라서, 본 실험의 결과는 UPE/VE 블렌드 수지를 고온/고속 경화 조건의 인발성형에 적용할 경우 180 ℃에서 적어도 20초 이상 동안의 등온 경화 반응과 후경화과정을 거치는 것이 바람직하다고 사료된다.

열안정성. Figure 6은 앞에서 언급되었던 성분을 포함하고 있는 경화된 UPE와 VE 수지 그리고 세 가지 다른 조성의 경화된 UPE/VE 블렌드 수지에 대한 열안정성을 TGA를 사용하여 조사한 결과이다. 측정 시편 중 VE의 열안정성이 가장 높았으며, UPE가 가장 낮았다. 블렌드의 열안정성은 전체 측정온도 영역에서 VE와 UPE 사이에 위치하였으며, VE 함량이 증가할수록 높은 열안정성을 보여주었다. 특히, UPE에 VE의 블렌딩은 UPE의 초기 분해 온도(initial decomposition temperature)와 300 ℃ 이상에서의 열안정성을 향상시켰다. 블렌드에서 VE가 주요 성분이 되는 곡선 (b)와 (c)의 경우에 300~430 ℃ 사이의 열안정성이 높았다. VE 함량이 더 큰 (c)의 경우를 (b)와 비교할 때, 430 ℃ 이하에서는 거의 유사한 중량감소를 보여주나 430 ℃ 이상에서는 상대적으로 높은 잔류 중량(residual weight)을 나타내었다.

굴곡 특성. Figure 7은 경화된 UPE와 VE 수지 그리고 세 가지 다른 조성의 경화된 UPE/VE 블렌드 수지에 대한 굴곡 강도 및 굴곡 탄성율을 측정한 결과이다. 여러 가지 기계적 특성 중 굴곡 특성에 초점을 맞추어 조사한 이유는 다음과 같다. 첫째, 본 연구에서 사용한 UPE/VE 블렌드 수지는 향후 인발성형을 거쳐 제조되는 봉(rod) 형태의 섬유강화 복합재료가 굴곡 응용조건에 노출될 수 있으며, 일반적으로 굴곡 특성이 인장이나 압축 특성 같은 기계적 특성보다 재료 디자인이나 소재의 선정에 더욱 유용하게 쓰이기 때문이다. 둘째,

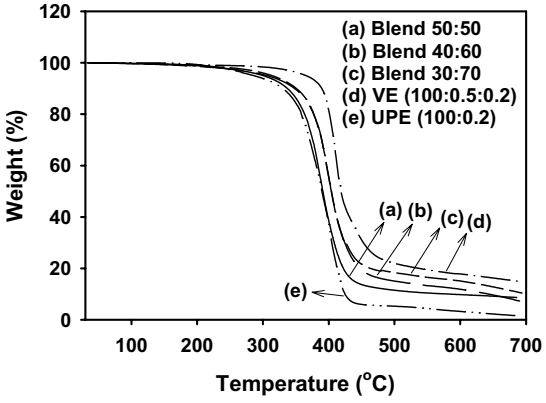


Figure 6. TGA thermograms of cured UPE, VE and UPE/VE blends showing an intermediate thermal stability depending on the composition.

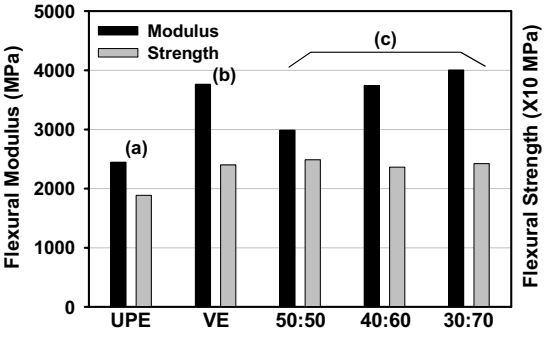


Figure 7. A comparison of flexural strength and modulus among cured UPE (a), VE (b), and UPE/VE blends with different compositions (c).

굴곡 시험은 인장 시험보다 상대적으로 잔류 변형없이 시편을 준비하기가 용이하고, 작은 변형율에도 실제적으로 시편에는 큰 변형이 동반되기 때문이다.

결과에서 보는 바와 같이, VE의 굴곡 강도와 굴곡 탄성율은 UPE보다 각각 약 27.2%와 53.8%가 높다. 일반적으로 VE는 불포화 이중결합이 사슬 말단에 존재하고 있으므로 경화 시 가교수가 상대적으로 적기 때문에 불포화 폴리에스터 수지보다 더 유연하고 강인한 성질을 나타낸다. 또한, VE는 구조 상 bisphenol diepoxide를 포함하고 있기 때문에 UPE보다 우수한 굴곡 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.[22] 굴곡 탄성율이 큰 VE의 함량이 증가할수록 UPE/VE 블렌드의 굴곡 탄성율은 증가하였다. 50 wt%의 VE를 포함하는 블렌드의 굴곡 탄성율은 UPE보다 약 22% 향상되었으며, 약 60% 정도의 VE 함량 이상에서는 거의 100% VE와 유사한 값을 나타내었다. 그러나, 블렌드의 굴곡 강도는 VE가 50% 이상 포함되어 있을 때 100% VE와 거의 유사한 값을 나타내었으며, VE 함량이 변화함에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 각 블렌드의 조성은 수지가 경화되기 전 상태의 조성이며, 굴곡시편 준비 과정에서 행하는 경화 공정 시 UPE는 VE보다 더 큰 열수축을 경험하므로 VE 함량이 증가함에 따라 열수축 차이에 의한 경화 후 블렌드의 조성비 차이는 경화 전보다 더욱 크게 된다. 이때 주요 상(phase)도 VE가 차지하게 된다. 이상의 결과는 UPE에 50 wt% 이상의 VE의 블렌딩은 UPE의 굴곡 강도 및 굴곡 탄성율을 크게 향상시킨다는 것을 제시하여 준다.

4. 결론

본 연구에서는 조성에 다른 UPE/VE 블렌드의 경화 거동을 조사하기에 앞서 UPE와 VE 각각에 대한 경화 거동을 시차주사열량계를 사용하여 관찰하였다. UPE와 VE 각각의 발열 피크 변화에 미치는 촉매 및/또는 반응촉진제의 영향을 조사하였다. 그 결과는 UPE와 VE에 대한 이전의 유사 연구 결과와 일치하였다.

UPE/VE 블렌드 수지의 발열 피크 분석으로부터, 각 조성에 대해 약 115 ℃에서 관찰되는 작은 발열 피크는 주로 UPE에 의한 것이고, 134～138 ℃ 사이에서 나타나는 상대적으로 큰 발열 피크는 주로 VE에 기인한 것이다. 블렌드에서 100% UPE의 고유 발열 피크 온도는 VE에 의해서 상향 조정되고, 100% VE의 고유 피크 온도는 UPE에 의해서 하향 조정된다. 그러나, UPE와 VE의 블렌드 조성비 차이에 의해서는 두드러진 영향을 받지 않았다. 결과는 블렌드 수지의 경화는 80 ℃ 부근에서 1차 그리고 110～120 ℃ 부근에서 2차의 두 단계 과정이 필요함을 제시하여 준다.

각 블렌드 조성비에 따른 수지 흐름시간 변화에 대한 조사 결과는 열경화성 수지의 전형적인 세 단계 경화 영역이 존재함을 보여주었다. 즉, 유도단계인 영역 'I', 전이단계인 영역 'II', 그리고 거대 젤 형성단계인 영역 'III'에 미치는 블렌드 조성비의 영향을 확인하였다. 또한, 180 ℃에서 짧은 시간에 행하는 고온/고속 경화 조건은 블렌드의 UPE 성분에 의한 경화보다도 VE 성분에 의한 경화에 더 많은 영향을 준다는 것을 제시하였다. 또한, 본 실험의 결과는 UPE/VE 블렌드 수지를 인발성형 조건과 유사한 고온/고속 경화 조건에 사용할 경우 180 ℃에서 20초 이상의 경화 반응과 후경화 과정을 거치는 바람직한 것으로 사료되었다.

블렌드의 열안정성은 전체 측정온도 영역에서 VE와 UPE 사이에 위치하며, VE 함량이 증가할수록 향상된 열안정성을 나타내었다. 굴곡 시험 결과, UPE에 50 wt% 이상의 VE의 블렌딩은 경화된 UPE의 굴곡 강도 및 굴곡 탄성율을 크게 향상시켰다.

감사의 글 : 본 연구는 금오공과대학교 2001년도 학술연구비 지원에 의해서 이루어졌기에 이에 감사드립니다.

References

1. D. L. Nelson, in "Reaction Polymers: Chemistry, Technology, Applications, Markets", W. F. Gum, W. Riese and H. Ulrich, Editors, Hanser Publishers, Munich, 1992；p 153.
2. K. Rot, M. Huskic, M. Makarovic, T. L. Mlakar, and M. Zigon, *Composites: Part A*, **32**, 511 (2001).
3. M. N. White and F. C. Hensen, in *Encyclopedia of Composites*, VCH Publishers, Inc., New York, p 489 (1991).
4. L. T. Blankenship, M. N. White, and P. M. Puckett, *34th Int'l SAMPE Symp.*, May 8-11, 1989；p 234.
5. G. R. Palmese, O. Andersen, and V. M. Karbhari, *Proc. 10th Ann. ASM/ESD Adv. Comp. Conf.*, Dearborn, MI, USA, Nov. 7-10, 455 (1994).
6. R. D. Patel, J. R. Thakkar, R. G. Patel, and V. S. Patel, *High Perform. Polym.*, **2**, 261 (1990).
7. R. F. Toorkey, K. C. Rajanna, and P. K. Sai Prakash, *J. Chem. Edu.*, **73**(4), 372 (1996).
8. W. D. Cook, G. P. Simon, P. J. Burchill, M. Lau, and T. J. Fitch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 769 (1997).
9. K. de la Caba, P. Guerrero, A. Eceiza, and I. Mondragon, *Polymer*, **37**, 275 (1996).
10. K. de la Caba, P. Guerrero, A. Eceiza, and I. Mondragon, *Eur. Polym. J.*, **33**(1), 19 (1997).
11. N. Delahaye, S. Marais, J. M. Saiter, and M. Metayer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 695 (1998).

12. X. Ramis and J. M. Salla, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37**, 751 (1999).
13. M. J. M. Abadie, K. Mekhiss, and P. J. Burchill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1146 (2002).
14. J. L. Vilas, J. M. Laza, M. T. Garay, M. Rodriguez, and L. M. Leon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 447 (2001).
15. J. S. Martin, J. M. Laza, M. L. Morras, M. Rodriguez, and L. M. Leon, *Polymer*, **41**, 4203 (2000).
16. W. D. Cook, M. Lau, M. Mehrabi, K. Dean, and M. Zipper, *Polym. Int.,* **50**, 129 (2001).
17. Y.-Y. Chiu, R. Saito, and L. J. Lee, *Polymer*, **37**, 2179 (1996).
18. J. Simitzis, L. Zoumpoulakis, and S. Soulis, *Polym. Int.*, **51**, 308 (2002).
19. Y. S. Yang and L. Suspene, *ANTEC '90*, 961 (1990).
20. J. M. Salla, X. Ramis, J. L. Matin, and A. Cadenato, *Thermochim. Acta*, **134**, 126 (1988).
21. M. J. M. Abadie and D. Sakkas, *Eur. Polym. J.*, **28**, 873 (1992).
22. T. Pepper, in "*ASM Handbook: Composites*", D. B. Miracle and S. L. Donaldson, Editors, ASM International, Materials Park, Vol. **21**, 2001 ; p 90.