

전자빔 조사에 의하여 후경화된 비닐 에스테르 수지 상온 경화물의 기계적 물성

박상원 · 정진묵 · 최재학*

충남대학교 고분자공학과

(2016년 9월 9일 접수, 2016년 11월 2일 수정, 2016년 11월 23일 채택)

Mechanical Properties of Room Temperature-cured Vinyl Ester Resins Post-cured by Electron Beam Irradiation

Sang-won Park, Jin-Mook Jung, and Jae-Hak Choi†

Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received September 9, 2016; Revised November 2, 2016; Accepted November 23, 2016)

초록: 비닐 에스테르 수지(vinyl ester resin, VER)는 우수한 기계적, 화학적, 열적 특성 및 빠른 경화 특성을 가지고 있어 다양한 산업 분야에 사용되고 있다. VER은 일반적으로 상온에서 촉매를 이용한 경화 방법이 주로 이용되고 있으나 물성 향상을 위하여 반드시 후경화가 필요하다. 본 연구에서는 전자빔 조사에 의하여 후경화된 VER 상온 경화물의 기계적 물성을 분석하였다. 분석 결과, 전자빔 조사에 의하여 VER 상온 경화물의 후경화가 진행되며, 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 기계적 물성이 향상되었음을 확인하였다. 또한 전자빔 조사에 의하여 후경화된 VER 상온 경화물의 기계적 물성은 열에 의하여 후경화된 샘플과 거의 동등함을 확인하였다.

Abstract: Vinyl ester resins (VERs) are used in various industrial fields due to their chemical, mechanical and thermal properties as well as rapid curing characteristics. Although VERs are generally cured at room temperature using a catalyst, the post-curing process is necessary to improve the physical properties of VERs. In this study, the room temperature-cured VER was irradiated with electron beams of 1.0 MeV at various absorbed doses, and the mechanical properties of electron beam-irradiated VER were investigated. The results revealed that VER was successfully post-cured by electron beam irradiation, and the mechanical properties increased with an increasing absorbed dose. The mechanical properties of the VER post-cured by electron beam irradiation were comparable to those of the thermally post-cured VER.

Keywords: electron beam irradiation, vinyl ester resin, post-curing, mechanical property.

서 론

비닐 에스테르 수지(vinyl ester resin, VER)는 에폭시 수지의 양 말단에 아크릴레이트 단량체를 도입하여 라다칼에 의한 경화가 가능하도록 개발된 수지로서, 뛰어난 내식성을 가지고 있어 일반 화학 제품뿐만 아니라, 철강 및 비철강, 제지 및 펄프, 섬유업, 제약 및 식품, 온천 분야, 공해 방지(탈황설비 등) 등 다양한 분야에 사용되고 있다.^{1,4}

VER을 경화시키는 대표적인 방법으로는 촉매를 이용한 상온 경화법, 과산화물 개시제를 이용한 열경화법, UV를 이용한 광경화법, 극초단파를 이용하는 방법, 고에너지 전자빔을 이용한 전자빔 경화 방법 등이 있다.² VER은 주로 상온 경

화 방식을 이용하여 제품 성형이 이루어지고 있으나, 상온 경화 방식의 특성상 적절한 후경화 없이는 잔존 불포화기의 존재로 인해 VER의 본래 물성을 100% 발휘하기는 어려운 것으로 알려져 있다.^{3,5} 따라서 주로 VER 상온 경화물에 열에 의한 후경화를 진행하고 있으나, 이러한 열경화 방법은 100~120 °C의 비교적 고온에서 진행되므로, 에너지 및 시간 소모가 많은 단점이 있다. 또한 광경화법은 단파장의 고에너지를 갖는 UV를 이용하여, 상온에서 경화가 가능하고 경화 속도가 빠르다는 장점이 있으나, 특수한 광개시제의 첨가가 필요하다. 따라서 개시제 등 특수한 첨가제 필요 없이 상온에서 빠른 시간 안에 후경화를 진행할 수 있는 전자빔 경화 방법에 관한 연구가 수행 중이다.^{2,6}

전자빔 경화 방법은 높은 에너지의 전자빔을 조사하여 개시제 등의 첨가제가 필요 없이 상온에서 수초~수분 이내의 단시간에 반응이 진행되기 때문에 다른 방법들과 비교하여 친환경적이며 경제적인 방법으로 알려져 있어 복합재료, 점

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jaehakchoi@cnu.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

착제, 반도체 등 다양한 분야에 이용되고 있다.⁷⁻¹²

전자빔이 고분자 재료에 조사되면 라디칼이 발생되고, 발생된 라디칼의 화학반응에 의하여 가교, 분해 등이 일어나게 된다. 이러한 가교, 분해 반응은 전자빔이 조사되는 동안 동시에 일어나며, 어떠한 반응이 일어날 것인가는 고분자 재료의 종류나 전자빔 조사 조건 등에 따라 결정된다. 이렇게 전자빔 조사 중에 가교와 분해 반응이 동시에 일어나기 때문에 열, UV 등에 의한 방법과 비교하여 가교율 및 물성의 차이가 발생할 수 있다.¹²

본 연구에서는 이러한 특징을 갖는 전자빔 경화 방법을 이용하여 VER 상온 경화물의 후경화를 진행한 후 전자빔 흡수선량에 따른 VER 상온 경화물의 물성 변화를 분석하였다.

실 험

시약 및 재료. 실험에 사용된 VER은 세원화성(주)의 SR825L 제품(반응성 희석제: 스티렌 40% 함유)을 사용하였다. 촉진제는 6% cobalt octoate로 진양화성의 P6-O를 사용하였으며, 경화제로는 55% methyl ethyl ketone peroxide로 세기아케마의 Luperox DDM을 사용하였다.

VER 경화. VER의 상온 경화는 VER 100 g당 촉진제 0.5 g을 넣어 교반 후 10분간 방치시키고, 경화제를 VER 100 g당 1g을 넣어 주었다. 이렇게 배합된 VER은 실리콘 고무 스페이서가 부착된 강화 유리판 틀(가로: 30 cm, 세로: 30 cm, 높이: 3 mm)에 부어 상온에서 24시간 거치한 후 탈형하였다. 이렇게 상온 경화된 VER에 전자빔을 조사하여 후경화를 실시하였으며, 이때 사용된 전자빔 가속기는 EB-Tech(주)의 ELV-3 전자 가속기이며, 전자빔 에너지는 1.0 MeV이었으며, 전자빔 흡수선량은 10, 20, 50, 100, 150, 200 kGy(조사 시간: 1.2, 2.4, 6.0, 12, 18, 24초)로 각각 나누어 조사하였다.² 비교를 위하여 VER 상온 경화물을 100 °C에서 2시간, 120 °C에서 2시간 동안 열경화한 샘플을 제조하였다.

물성 분석. 전자빔 조사에 의해 후경화된 VER 주형판의 바큇경도, 인장강도, 신율, 굴곡 강도 및 굴곡 탄성률을 측정하였다. 바큇 경도는 Barber-Colman 사의 바큇 경도계 GYZJ 934-1 모델을 이용하여 측정하였으며, 인장강도, 신율, 굴곡 강도 및 굴곡 탄성률은 Shimadzu사의 만능시험기기 AG-IC 모델을 사용하여 측정하였다. 측정 방법 및 시편 제작은 KS M 3015 표준을 참조하였다.

결과 및 토론

전자빔 조사에 의하여 후경화된 VER의 굴곡 강도 및 굴곡 탄성률을 분석한 후 그 결과를 Figure 1에 나타내었다.

전자빔 흡수선량이 증가할수록 굴곡 강도와 굴곡 탄성률이 모두 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 200 kGy에서 최대

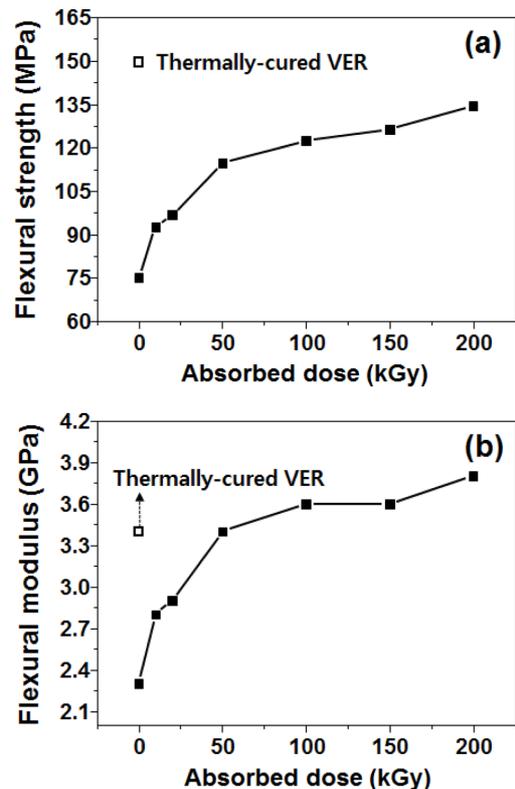


Figure 1. Flexural strength (a); modulus (b) of VER casting plates post-cured by electron beam irradiation.

134.3 MPa와 3.8 GPa 값을 각각 나타내었다. 또한 열에 의하여 후경화된 시편과 비교하였을 때는 굴곡 강도는 약 90%, 굴곡 탄성률은 약 112%를 나타내었다. 이러한 결과가 나타난 이유는 전자빔 조사에 의하여 VER 상온 경화물의 잔존 이중 결합의 후속적인 가교가 일어나면서 후경화가 진행된 것으로 사료된다.¹² 굴곡 강도는 90% 수준인 반면, 굴곡 탄성률이 112%에 도달한 것은 흥미로운 결과로 잔존 이중결합의 가교 정도가 증가함에 비례하여 굴곡 강도 및 굴곡 탄성률이 증가하는 것이 일반적이거나, 전자빔 조사에 의한 후경화는 굴곡 탄성률이 더 많이 진행된 결과를 나타내었다. 본 연구의 경우에는 VER 경화의 특성상 상온 경화물에 아직 중합이 이루어지지 못한 다량의 이중결합들이 존재하고, 이 남아 있는 이중결합들을 전자빔을 이용하여 후속적인 경화를 진행시키는 *in-situ* 중합에 가까운 작업으로, 이미 중합이 이루어진 고분자의 전자빔 조사에 의한 분자-분자간의 가교 및 분해와는 다른 양상의 반응을 나타낸 것으로 사료된다.

전자빔 조사에 의하여 후경화된 VER의 인장 강도, 인장 탄성률 및 파단 신율에 대한 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다.

인장 강도 및 탄성률의 경우 굴곡 강도 및 탄성률의 경우와 같이 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 증가하는 경향을

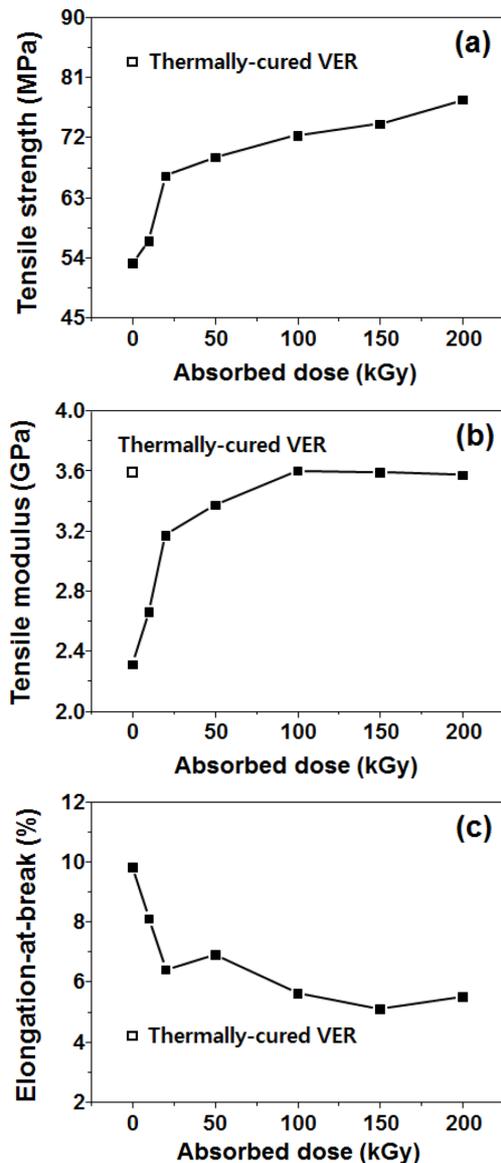


Figure 2. Tensile strength (a); tensile modulus (b); elongation-at-break (c) of VER casting plates post-cured by electron beam irradiation.

나타내었다. 열경화 시편과 비교하였을 때 인장 탄성률은 동일하였으며, 인장 강도는 약 93%를 나타내어 열경화 시편과 큰 차이가 없음을 확인하였다. 인장 신율의 경우 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 9.8에서 5.1%까지 감소하였는데, 이는 경화도가 증가함에 따라 인장 신율이 감소하는 일반적인 특징을 보여주고 있다. 또한 열에 의하여 후경화된 시편의 인장 신율(4.4%)과 비교하여 거의 비슷한 수준임을 확인할 수 있었다.

Figure 3에 전자빔 조사와 열에 의하여 후경화된 VER의 바콜 경도를 나타내었다. 전자빔 조사된 VER의 경우, 전자

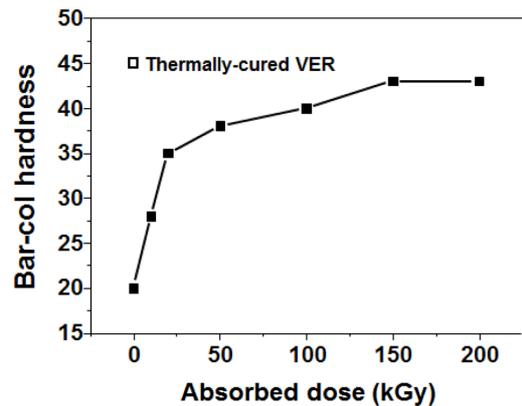


Figure 3. Bar-col hardness of VER casting plates post-cured by electron beam irradiation.

빔 흡수선량이 증가함에 따라 바콜경도가 증가하여 최대 43을 나타내었으며, 열에 의한 후경화 시편(45)과 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다.

전자빔을 이용하여 열에 의한 후경화와 동등한 수준의 강도 값을 얻기 위해 200 kGy 이상의 조사를 검토해 보았으나, 200 kGy의 조사량부터는 VER 주형판 내부에 일부 방전현상에 의한 시편의 결함이 관찰되어, 더 높은 단계의 조사는 실시하지 않았다. 이러한 결과들로부터 VER 상온 경화물의 전자빔 조사의 최적 조사량은 150-200 kGy로 판단되며 용도에 따라 조사량을 다르게 하면 맞춤형 후경화가 가능할 것으로 사료된다.

결론

본 연구에서는 전자빔 조사에 의하여 VER 상온 경화물의 후경화를 진행하였다. 전자빔 조사에 의하여 VER의 후경화가 진행되며, 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 기계적 물성이 증가함을 확인하였다. 또한 기계적 물성을 열에 의하여 후경화한 샘플과 비교 평가해본 결과, 거의 동등함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들로부터 VER 상온 경화물의 후경화를 위한 최적 전자빔 흡수선량은 150~200 kGy로 판단된다. 전자빔 조사에 의하여 VER 상온 경화물의 후경화를 빠른 시간 안에 진행할 수 있음을 확인하였다. 전자빔 조사에 의한 후경화 방법은 단시간에 후경화를 필요로 하는 VER 성형품들의 대량 생산에 응용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글: 이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. S. Jaswal and B. Gaur, *Rev. Chem. Eng.*, **30**, 567 (2014).

2. B.-S. Shin, J.-P. Jeun, H. B. Kim, and P.-H. Kang, *J. Radiat. Ind.*, **4**, 19 (2010).
3. W. D. Cook, G. P. Simon, P. J. Burchill, M. Lau, and T. J. Fitch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 769 (1997).
4. C. Alia, J. A. Jofre-Reche, J. C. Suarez, J. M. Arenas, and J. M. Martin-Martinez, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **29**, 519 (2015).
5. E. Can, E. Kinaci, and G. R. Palmese, *Eur. Polym. J.*, **72**, 129 (2015).
6. H. Xiancong, S. Meiwu, Z. Guotai, Z. Hong, H. Xiaopeng, and Z. Chunlan, *Radiat. Phys. Chem.*, **77**, 643 (2008).
7. Z. Zhang, Y. Liu, Y. Huang, L. Liu, and J. Bao, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 331 (2002).
8. F. Vautard, P. Fioux, L. Vidal, J. Schultz, M. Nardin, and B. Defoort, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **34**, 93 (2012).
9. H. Li, Y. Lu, and H. Liu, *J. Compos. Mater.*, **50**, 1595 (2016).
10. A. K. Singh, D. S. Mehra, U. K. Niyogi, S. Sabharwal, and R. K. Khandal, *Radiat. Phys. Chem.*, **81**, 547 (2012).
11. S. G. Pyo and S. Kim, *IEEE Electron Device Lett.*, **34**, 575 (2013).
12. K. Makuuchi and S. Cheng., Eds., *Radiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications*, New Jersey, John Wiley & Sons, Chap. 2, 2012.