

경화된 불포화 폴리에스테르 수지의 팽윤거동에 관한 연구

이 석 현 · 이 갑 주 · 서 문 호

아주대학교 공과대학 화학공학과

(1987년 6월 17일 접수)

A Study on the Swelling Behavior of a Cured Unsaturated Polyester

Suck-Hyun Lee, Gap Joo Lee, and Moon Ho Suh

Department of Chemical Engineering, Ajou University, Suwon 170, Korea

(Received June 17, 1987)

요약: 등온 경화된 부수프탈산/말레산/프로필렌 글리콜 수지의 팽윤특성을 넓은범위의 경화도의 함수로써 조사하였다. 경화도가 증가함에 따라서 평형 팽윤도는 MEK 및 EA 같은 극성용매에서는 경화도 $\alpha=0.8$ 부근에서의 기울기 변화는 있으나 거의 직선적으로 증가하지만 벤젠과 같은 비극성 용매에서는 최대값을 보였다. 그러나 겔거동은 $\alpha=0.8$ 부근까지는 두가지 용매 유형에따라 큰 차이가 없고 겔형성의 임계점은 가교온도나 용매의 종류에 관계없이 일정하였다. 한편, 겔분율과 경화도의 얻어진 관계는 거시적인 경화도 측정법으로 겔실험을 활용할 수 있음을 보여주었다. 위 결과는 경화반응 중에 수반되는 액체-겔-유리 변환도식을 이용하여 정성적으로 해석되었다.

Abstract: The swelling characteristics of isothermally cured phthalic anhydride/maleic acid/propylene glycol resins have been investigated for a wide range of degree of crosslinking (α). The results showed that as the degree of crosslinking increases the content of equilibrium swelling increases nearly linearly with a slope change around $\alpha=0.5$ in polar solvents such as MEK and EA. But the equilibrium swelling has a maximum value in a nonpolar solvent like benzene. The gel behavior in both types of solvents, however, is similar up to the degree of crosslinking of $\alpha=0.8$. The critical gel point is revealed to be constant regardless of curing temperature or the type of swelling solvents. The relation between gel fraction and degree of crosslinking implies that gel experiments can be used to characterize the degree of crosslinking. These results are qualitatively interpreted with the liquid-gel-glass cure diagram.

서 론

2차 세계대전 중에 개발되기 시작한 불포화 폴

리에스테르 열경화성 수지는 해를 거듭할수록 사용량은 물론 그 사용 범위도 넓어지고 있다.¹ 초기의 유리화 수지의 충분리 문제를 극복한 벌크 및

판 성형물의 개발에 따라 유리로 보강된 복합재료 분야에서 불포화 폴리에스테르는 가장 중요한 위치를 점하고 있다. 그러나 상기 수지는 경화반응이 일단 일어나면 묽은 용액상태에서의 구조분석이 불가능하여 경화반응기구 및 이에 따른 morphology는 완전히 이해되고 있지는 않다.

일반적으로 열경화성 수지는 점도가 낮은 액체에서 겔상태를 거쳐 글라스에 이르는 과정이 성형중에 일어나게 된다. 최근에는 고분자 겔에 관한 연구가 Flory의 고전적 겔이론으로부터 random percolation 이론을 도입하면서²⁻⁴ 새로운 각도에서 활발하게 진행되고 있으며 한편으로는 postgel 특성,⁵ 동적 기계적 성질을 시간-온도-상변화와 관련시켜 이해하려는 연구도 눈에 띈다.⁶

본 연구에서는 무수프탈산/말레산/프로필렌 글리콜로 합성된 폴리에스테르를 스티렌에 용해시킨후 벤조일퍼옥시드로 경화시킨 전형적인 불포화 폴리에스테르계의 팽윤거동을 조사하였다. 주사슬에 친화력 있는 용매와 겔가지를 구성하는 사슬에 친화력 있는 용매를 선정하여 평형 팽윤과정, 그 크기, 겔함량등을 경화도에 따라 검토함으로써 경화과정과 그에 수반되는 구조를 이해하고자 시도하였다.

실 험

폴리에스테르 합성

프로필렌 글리콜, 말레산, 무수프탈산을 각각 3.3:2:1의 몰비로 220℃ 질소 기류하에서 용융중합에 의하여 합성하였다.⁷ 분자량은 말단기 분석법 즉 피리딘 용액을 KOH용액으로 적정하는 분석법과 GPC를 사용하여 측정하였으며 그 결과 수평균 분자량은 두가지 방법 모두 1,400 그리고 GPC에 의한 무게평균 분자량은 10,800으로 비교적 분산도가 높게 나타났다.

경화도 측정

불포화 폴리에스테르의 경화반응은 발열반응이므로 등온 경화반응 중에 발생한 열량은 반응한

이중결합의 수에 비례하게 된다.⁸ 본 실험에서는 부분적으로 경화된 시편의 경화도를 총 발열량에서 미반응 발열량을 측정하여 그 차이를 구함으로써 근사적으로 측정하였다.⁸ 미반응 열량은 DSC 모델 DuPont 910을 사용하여 질소기류하, 승온속도 10℃/min에서 측정하였다. 온도 및 열량은 인듐과 Al₂O₃를 이용하여 보정하였으며 피크의 면적은 도식적분과 무게측정을 병행하여 구하였다.

팽윤시편 제작 및 실험

불포화 폴리에스테르를 스티렌에 용해시킨(무게비 7/3)용액에 경화제 벤조일퍼옥시드를 총 무게비 1% 첨가하여 균일 혼합시킨후 1mm 두께의 알루미늄금형에 붓고 주어진 온도에서 hot press (Dake Co.)를 사용하여 경화시간을 변화시키면서 반응시켰다. 팽윤시편은 무게가 0.3정도 되도록 자른후 정확히 무게를 달고 이를 15ml 용매가 담긴 시험관에 넣어서 팽윤시켰다. 24시간 간격으로 꺼내서 여과지로 건조시킨후 무게를 달아서 무게변화가 없는 평형점에 이를때까지 용매를 바꾸어 주면서 계속하였다. 모든 실험은 20℃에서 수행하였으며 부피팽윤도(Rv)는 팽윤 전 후의 무게 W, W'와 용매 및 고분자의 밀도 ρ_1, ρ_2 를 측정하여 다음식에 따라 구하였다.

$$R_v = 1 + \frac{\rho_2}{\rho_1} \left(\frac{W'}{W} - 1 \right)$$

결 과

경화속도

Fig. 1에는 금형벽의 온도를 80℃와 90℃로 각각 등온으로 유지하면서 가교시킨 팽윤실험용 시편의 경화시간에 따른 경화도의 변화를 나타내었다. 그림에는 DSC cell내에서 열량을 측정하면서 가교시킨 시편의 경화속도도 함께 비교하였는데 90℃에서는 반응이 가속되면서 약간의 차이를 보이고 있으나 전체적으로 상당히 비슷한 경화거동을 보여주고 있다. 이 사실은 두께 1mm인 시편

의 경화반응도 등온과정으로 진행되고 급냉에 의한 부분적인 경화도 변화가 실험적으로 잘 조절되고 있음을 의미하며 경화속도에 관한 정량적 연구는 별도로 발표될 예정이다.⁹

평형 팽윤

에스테르, 케톤류의 극성용매로서 에틸아세테이트(EA), 메틸에틸케톤(MEK) 그리고 무극성 용매로서 벤젠(Bz)을 택하여 경화도가 다른 시편들의 팽윤시간에 따른 팽윤도의 변화를 Fig. 2와 3에 나타내었다. 경화도가 커질수록 평형 팽윤에 이르는 시간은 극성용매는 길어지나 벤젠의 경우는 경화도(α) 0.8이상에서 오히려 급격히 감소하였다. 그리고 대부분의 경우 최대 팽윤을 보인후 평형점에 도달함으로써 network defects 들이 실재하고 있음을 보여주었다.

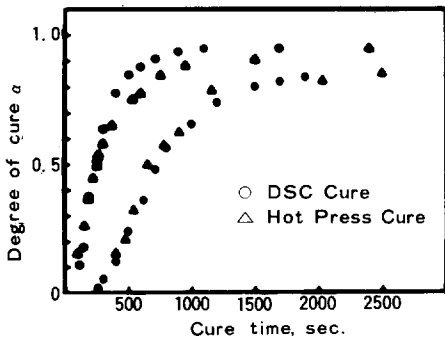


Fig. 1. Degree of cure as a function of cure time for the samples cured at 80°C (open symbol) and 90°C (filled symbol).

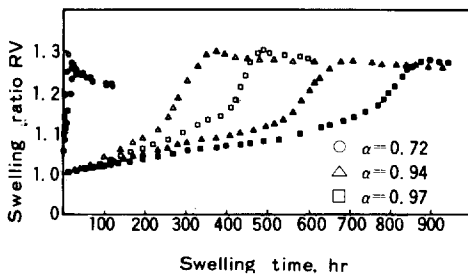


Fig. 2. Volume swelling ratios as a function of swelling time in a polar solvents MEK (open symbol) and EA (filled symbol).

경화도에 따른 평형 팽윤도

80°C, 90°C에서 일부 경화시킨 시편들의 경화도에 따른 평형 팽윤도를 Fig. 4에 나타내었다. 경화도에 따른 팽윤거동은 극성용매와 비극성 용매에서 다르게 나타났다. 예를들면, MEK, EA의 경우 낮은 경화도에서 팽윤도는 증가가 완만하고 산포도가 높으나 높은 경화도에서는 그 반대로 경화도에 따라 거의 직선적으로 급격히 증가하였

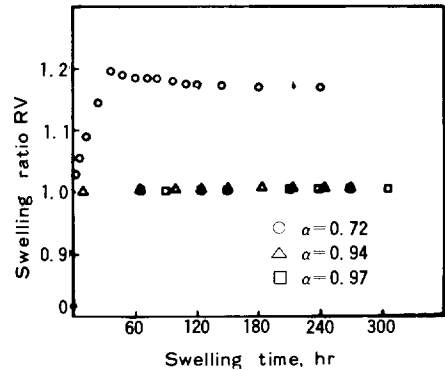


Fig. 3. Volume swelling ratios as a function of swelling time in a nonpolar solvent benzene.

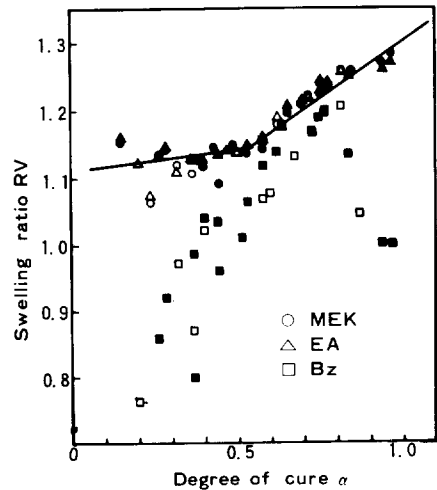


Fig. 4. Equilibrium swelling ratios as a function of degree of cure for the samples cured at 80°C (open symbol) and 90°C (filled symbol).

다. 그러나 벤젠의 경우 낮은 경화도에서 팽윤도가 급격히 증가한후 감소하다가 매우 높은 경화도에서는 그 변화가 거의 없다. 이 사실은 불포화 폴리에스테르를 구성하는 chain segments중 주 사슬에 친화력 있는 극성용매와 폴리스티렌 가교 사슬에 친화력있는 비극성 용매의 팽윤거동이 현저하게 차이가 있음을 보여준다.

한편 80℃, 90℃의 경화온도는 거시적 팽윤도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

겔분률

일단 팽윤된 시편을 80℃ 진공오븐 속에서 무게감량이 없을때까지 건조시킨후 시편의 무게를 측정하고 초기 무게로 이를 나누어 줌으로써 구한 겔분률을 Fig. 5에는 80℃, 90℃ 두 온도에서 경화시간에 따른 겔분률의 변화를, Fig. 6에는 경화도에 따른 겔분률의 변화를 나타내었다. 겔분률은 경화도가 극히 높지 않으면 용매에 관계없이 경화도에 따라 거의 같은 값을 보여주었으며, 겔이 형성되는 임계점은 경화도 0.25 부근에 있었다. 그리고 주어진 경화도에서는 겔분률은 온도에 따라 큰 차이가 없었으나 겔형성의 임계점에 이르는 반응 시간은 80℃에서는 반응 시작후 8분, 90℃ 경화의 경우 2.5분 후로 온도가 높아질수록 짧게 나타났다.

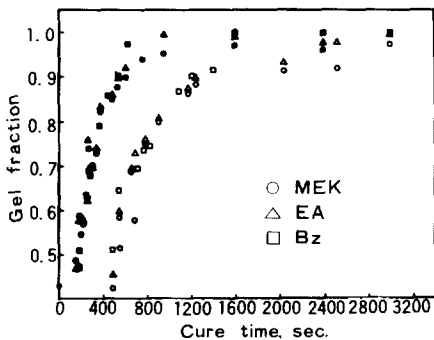


Fig. 5. Gel fraction as a function of cure time for the samples cured at 80℃ (open symbol) and 90℃ (filled symbol).

한편, 비극성 용매인 벤젠으로부터 추출된 겔분률은 $\alpha=0.8$ 이상에서는 불연속적으로 변화하는 특이한 거동을 보였으나 전반적으로 겔분률과 경화도의 관계는 거시적인 경화도 측정법으로 겔실험을 활용할 수 있음을 보여주었다.

고찰

용해도 인자(Solubility Parameter)

고분자의 용매를 선택하는데 있어서 용해도 인자는 널리 쓰이고 있으나 열경화성 고분자의 경우 끓는점, 표면장력, 반데르발스 상수, 기화열, 압축인자 등의 상수가 알려져 있지 않아 용해도 인자를 측정하는 직접적인 방법은 없다. 간접적인 방법으로 일정온도에서 최대팽윤이 일어나는 용매의 인자와 경화된 고분자의 용해도인자가 같다는 가정에서 출발하는 Gee¹⁰의 방법, 그 외에 Boyer와 Spencer¹¹방법, Bristow와 Watsons¹²의 방법등이 알려져 있다. Seiichi Tekahashi¹³는 불포화 폴

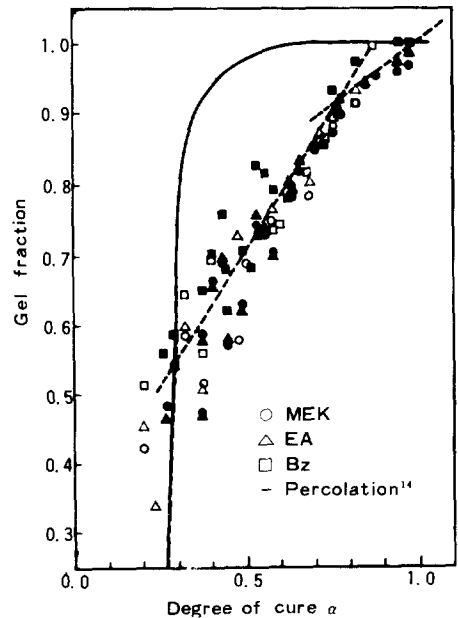


Fig. 6. Gel fraction as a function of degree of cure for the samples cured at 80℃ (open symbol) and 90℃ (filled symbol).

리에스테르의 경화도에 따른 용해도 인자를 구하였으며 그 결과는 Table 1에 인용되었다.

Table 1에 의하면 본 실험에서 사용한 용매중 불포화 폴리에스테르와 가장 유사한 용해도 인자를 보이는 용매는 MEK이며 그다음 벤젠, 그리고 EA이다.

그렇지만 팽윤거동은 MEK, EA는 매우 유사하고 벤젠의 경우는 완전히 달랐다. 이 사실은 불포화 폴리에스테르처럼 주사슬과 가교 사슬의 성격이 다를때는 용해도 인자를 활용하는데 신중을 기해야 함을 의미한다. 특히 벤젠의 경우 평형 팽윤에 이르는 시간이나, 평형 팽윤도가 최대를 보이는 사실은 가교가 진행될수록 미반응 스티렌 양은 줄어들고 가교사슬인 폴리스티렌의 크기가 늘어나면서 결국 유리상태에 도달하면 더이상 팽윤이 증가될 수 없음을 가리킨다.

액체-겔-유리

Fig. 5에 의하면 액체에서 겔이 형성되는 임계점은 곧 찾을 수 있다. 임계점에 이르는 시간은 경화온도에 따라 차이가 있으나 경화도는 대략 0.25 근방임을 알 수 있다. 그리고 이 사실은 실험오차 범위에서 가교온도 그리고 팽윤에 사용된 용매에 무관하게 나타났다 (Fig. 6 참조). 흥미로운 사실은 3차원 random percolation 모델^{14,4}을 이용한 반응확률에 따른 겔분률의 이론 곡선과 비교해보면 임계점은 반응 확률 0.248로서 본 실험

험의 경화도 범위와 일치하나 반응이 진행될수록 이론치보다는 실제 겔분률의 증가가 완만하게 나타난 점이다. 환언하면 경화반응 초기에는 random percolation 즉 무한한 lattice에서 가장 가까운 이웃사이에 결합이 무질서하게 일어나지만 경화반응이 진전되면 완전 무질서한 반응은 불가능하게 됨을 의미한다. 또한 경화도 0.8부근을 전후하여 MEK, EA 및 Bz 모두 겔분률의 변화 양상이 달라지고 있다. 경화도 0.8까지는 겔분률의 산포가 크고 경화도에 따라 급격히 증가하나 그 이상에서는 반대이다. 따라서 경화도 0.8 부근을 겔에서 유리로 바뀌는 상변환점으로 생각해 볼수 있으며 이를 도시하면 Fig. 6의 점선들과 같다. 겔상은 국부적으로 농도, 밀도등의 요동이 심한 불균일체로써 팽윤도 및 겔분률의 산포가 크게 나타난것을 이해할 수 있으며 유리에 도달하면 거의 균일한게가 되므로 비교적 실험치의 산포가 적고 겔분률의 증가도 완만 해진다. 이런 morphology 변환과정을 확실히 하기위하여 더 많은 실험이 요구되며 본 연구실에서도 동적기계적 특성등의 실험이 현재 진행중에 있다.

한편 공업적 측면에서 morphology 변화는 중요한 의미를 갖는다.

먼저 겔이 형성되는 임계점까지는 화학 반응속도론적 지배를 받아 반응이 일어나지만 일단 겔이 형성되면 부분적으로 구조는 고정되기 시작하

Table 1. Physical Constants of Swelling Solvents and Crosslinked Unsaturated Polyester at 25°C¹³

Type Properties	M E K	E A	Bz	Unsaturated Polyester (Mc = 189)		
				Gee's method ¹⁰	Boyer— Spencer method ¹¹	Bristow Watson method ¹²
Solubility Parameter (δ)	9.24	8.85	9.14	9.32–9.40	9.24–9.32	10.95
Density g / ml	0.805	0.9009	0.879		1.210	
Molar Volume ml / mole	89.57	97.79	88.86			

고 반응은 확산이 지배하는 쪽으로 이동하게 될 것이다. 따라서 반응 초기에는 반응 온도를 낮추어 이상적인 network 구조를 가질 수 있도록 시간을 충분히 유지하고 일단 겔을 거쳐 유리에 이르면 더이상 morphology 발전이 불가능하므로 반응 온도를 높혀 반응을 빨리 완결시킴으로써 공정의 최적화를 기할 수 있을것이다. 그뿐만아니라 유리상에서 MEK, EA등의 극성용매는 팽윤도, 겔분률 등이 경화도에 따라 직선적인 증가를 보이기 때문에 경화도를 측정하는 거시적인 방법으로 활용될 수도 있을 것이다.

결 론

무수프탈산 / 말레산 / 프로필렌 글리콜로 합성된 열경화성 폴리에스테르 수지의 경화도에 따른 팽윤도, 겔분률 등을 조사하였다.

평형 팽윤도는 극성용매와 비극성 용매에서 다르게 나타났으나 겔이 형성되는 임계가교도는 온도나 용매의 종류와는 무관하게 나타났다. 겔분률과 경화도의 전반적인 관계는 거시적인 경화도 측정법으로 겔실험을 활용할 수 있음을 보여주었다.

이들 결과는 경화반응 중에 수반되는 액체-겔-유리 변환 도식을 이용하여 정성적으로 이해되었으며 이를 뒷받침할 더 많은 실험이 진행중에 있다.

감사 : 본 연구의 수행에 연구비를 지원해준 한국 과학재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Burns, "Polyester Molding Compounds", Marcel Decker N. Y., 1982.
2. P. G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", chap. V, Cornell Univ. Press, Ithaca and London, 1979.
3. J. Hoshen and R. Kopelman, *Physical Review B*, **14**, 3438(1976).
4. H. Nakanishi and H. E. Stanley, *Physical Review B*, **22**, 2466(1980).
5. D. R. Miller and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **9**, 206(1976).
6. J. B. Enns and J. K. Gillham, "Polymer Characterization" Ed. by M. J. Comstock, Page 27, American Chem. Soc., Washinton (1983).
7. A. Kastanek, J. Zelenks, and K. Hajek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 4117(1981).
8. S. Sourour and M. R. Kamal, *Polym. Eng. & Sci.*, **13**, 59(1973).
9. S. H. Shin, M. H. Suh, S. H. Lee, J. E. Yie, and J. W. Lee, *J. KICChE*, Submitted.
10. G. Gee, *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 418(1942).
11. R. F. Boyer and R. S. Spencer, *J. Polym. Sci.*, **3**, 97(1948).
12. G. M. Bristow and W. F. Watson, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1731(1958).
13. S. Takahashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2847 (1983).
14. D. Stauffer, A. Coniglio, and M. Adam, "Advances in Polym. Science", Vol. 44, p103, Springer Verlag, New York(1982).