

불포화 폴리에스테르 수지의 고무에 의한 강인화

박 찬 언

포항공과대학 화학공학과 및 산업과학기술연구소

(1990년 2월 8일 접수)

Rubber Toughening of Unsaturated Polyester Resins

Chan-Eon Park

Dept. of Chem. Eng., Pohang Inst. of Sci. & Tech. and Research Inst. of Sci. & Tech.,

Pohang 790-600, Korea

(Received February 8, 1990)

요 약 : 미세한 고무입자($0.1 \sim 2 \mu\text{m}$)를 매트릭스 내에 균일하게 분포시켜 고분자 재료의 인성을 증가시키는 방법이 널리 쓰이고 있는데 본 논문에서는 불포화 폴리에스테르 수지의 인성을 증가시키기 위하여 CTBN, VTBN, 폴리우레탄 고무를 강인화제로 사용하였다. 고무에 의한 고분자 재료의 강인화에서 주요 요소인 고무 입자의 크기 및 고무-매트릭스 사이의 결합이 불포화 폴리에스테르 수지의 인성에 미치는 영향을 조사하였다. 기존의 부타디엔-아크릴로니트릴 고무는 불포화 폴리에스테르 수지와 상용성이 좋지 않아 평균 고무입자의 크기가 예상 최적치($1 \sim 2 \mu\text{m}$) 보다 크고 파괴인성을 1.6배 이상 증가시키지 못했다. 불포화 폴리에스테르 수지와 상용성을 높이기 위해 새로운 폴리우레탄 고무를 합성하여 강인화제로 사용하였다. Poly(tetramethylene ether) glycol과 toluene 2,4-diisocyanate로부터 합성한 폴리우레탄 고무를 사용하여 불포화 폴리에스테르 수지의 파괴인성을 2배까지 증가시켰다.

Abstract : Fracture toughness of brittle polymers has been increased by incorporating an elastomer as a particulate second phase without sacrificing the other mechanical properties. In this study, unsaturated polyester resin has been toughened by incorporating various elastomers such as carboxylic acid terminated butadiene-acrylonitrile (CTBN), vinyl terminated butadiene-acrylonitrile (VTBN), and polyurethane rubber. Commercial butadiene-acrylonitrile rubber shows too poor compatibility with unsaturated polyester resin to get a fine particulate ($1 \sim 2 \mu\text{m}$) incorporation. In order to improve the compatibility between the elastomer and unsaturated polyester resin, it has been tried to synthesize the novel polyurethane rubber. The fracture toughness of unsaturated polyester resin was increased by two times incorporating the novel polyurethane rubber made from poly(tetramethylene ether) glycol and toluene 2,4-diisocyanate.

서 론

불포화 폴리에스테르(unsaturated polyester, UPE) 수지는 기계적 강도가 우수하고 성형이 용이하며 가격이 저렴하고 녹이 슬지 않으므로 철의 대용품으로서 건축재료, 자동차부품, 선박재료, 스포츠용품에 쓰이고 있고 섬유강화 플라스틱의 매트릭스로서 중요하다. 그러나 깨지기 쉽다는 단점이 있어 UPE 수지의 인성을 증가시킬 수 있다면 그 수요를 확대 증가시킬 수 있다. 고분자 물질의 인성을 증가시키는 방법으로는 고무에 의한 강인화(toughening)가 널리 쓰이고 있는데 고무를 미세한 입자($0.1 \sim 2 \mu\text{m}$)로 매트릭스 안에 균일하게 분포시켜서 응력을 받으면 고무입자 주위의 매트릭스에서 소성변형이 생겨서 다른 기계적 성질을 손상시키지 않으면서 인성을 증가시키는 방법이다.¹ 현재 고무에 의한 강인화가 실용화되어 있는 고분자로는 에폭시 수지, 폴리스티렌, 폴리염화 비닐, 나일론 등이 있다.

고분자 재료의 고무에 의한 강인화에서 인성에 영향을 주는 주요 요소로는 고무입자의 크기, 고무-매트릭스 사이의 결합력, 고무의 물리적 성질을 들 수 있다.¹ 고무입자의 크기는 매트릭스의 강성도에 따라 다르다. 비교적 연한 폴리염화 비닐의 강인화에는 $0.2 \mu\text{m}$ 의 작은 입자가 알맞고 비교적 단단한 폴리스티렌의 경우는 $1 \mu\text{m}$ 내외가 적합하다.² 고무-매트릭스 사이의 결합력의 중요성은 널리 알려져 있는데 결합력이 약하면 응력하에서 입자가 쉽게 떨어져 나가 빈 공간처럼 작용하여 오히려 인성을 감소시킬 수 있다.³ 또한 적합한 크기의 탄성률이나 변형(strain)을 갖는 고무를 선택하여 고무입자 주위에 응력을 야기시켜야 하며 인열저항(tear resistance)이 커야 한다.

UPE 수지의 강인화에 관한 연구는 미국과 영국에서 행하여 왔는데 1979년에 Tetlow⁴ 등이 부타디엔-아크릴로니트릴 고무를 사용하여 파괴에너지(fracture energy)를 1.5배 증가시켰으며 1985년에 Crosbie와 Phillips^{5,6}가 부타디엔-아크릴로니트릴계의 실험적 고무인 CRC 고무를 사용하여 파괴에너

지를 8배 증가시켰다는 보고가 있으나 실용화되지는 못했다.

본 연구에서는 UPE 수지의 인성을 증가시키기 위하여 기존의 부타디엔-아크릴로니트릴 고무와 새로 합성한 폴리우레탄 고무를 강인화제(toughening agent)로 사용하였으며 인성에 영향을 주는 주요 요소에 관하여 고찰하였다.

실 험

시 약

불포화 폴리에스테르 수지는 건설화학 제품으로서 수지의 조성은 isophthalic acid, maleic anhydride, propylene glycol이 물비로 1 : 3 : 4이며 스티렌의 함량은 40 wt%이다. 경화제 및 촉진제로는 건설화학 제품인 methyl ethyl ketone peroxide, cobalt naphthenate를 각각 사용했다.

강인화제로서는 B.F. Goodrich, Chemical Co.의 carboxyl terminated butadiene-acrylonitrile(CTBN)과 vinyl terminated butadiene-acrylonitrile(VTBN) 고무를 사용했는데 Table 1과 Table 2는

Table 1. Properties of HYCAR CTBN

	CTBN 1300×8	CTBN 1300×13
Viscosity(mPa·s at 27°C)	12500	625000
Percent Carboxyl	2.37	2.40
Molecular Weight	3500	3500
Functionality	1.85	1.85
Acrylonitrile Content(%)	17	27
Solubility Parameter	8.77	9.14
Heat Loss, 2 Hours at 130°C	< 2.0	< 2.0
Specific Gravity	0.948	0.960

Table 2. Properties of HYCAR VTBN

	VTBN 1300×22
Viscosity(mPa·s at 27°C)	200000
Percent Acrylic-Vinyl	3.0
Acrylonitrile Content(%)	16.5
Specific Gravity at 25°C	0.961

각각 실험에 사용된 CTBN, VTBN 고무의 물성을 나타내고 있다. 또한 폴리우레탄(polyurethane, PU) 고무를 합성하여 강인화제로 사용했다.

폴리우레탄 고무의 합성

PU 고무를 합성하기 위하여 diisocyanate로서 toluene 2,4-diisocyanate (TDI), polyol로서 poly (tetramethylene ether) glycol (PTMG)과 polypropylene glycol (PPG), chain extender로서 1,4-butanediol (BD)가 사용되었으며 반응촉매로는 dibutyltin dilaurate가 쓰여졌다. PTMG 및 PPG의 분자량은 각각 1300과 725이며 이들은 흡습성이 강하므로 24시간 진공오븐에서 건조시킨 후 molecular sieve 4Å에 담겨서 수분을 제거한 후에 사용했다. Fig. 1은 PTMG/TDI/BD로된 PU 합성반응의 개략도인데 PTMG와 TDI를 몰비가 1 : 2가 되게 반응시켜 말단기가 isocyanate인 prepolymer (PP)를 만든 다음, PP와 chain extender를 몰비가 2 : 1로 반응시켜 말단기가 isocyanate이고 분자량이 3500인 PU

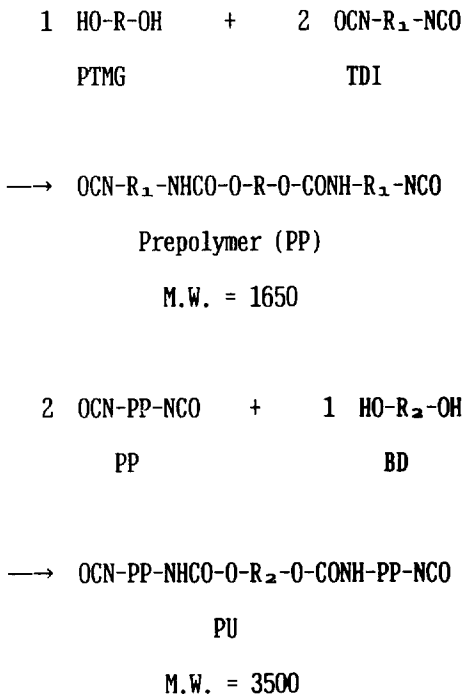


Fig. 1. Synthesis of PU rubber made from PTMG/TDI/BD.

를 합성했다. PPG/TDI/BD로된 PU 합성에서는 PPG와 TDI의 몰비가 2 : 3이 되게 반응시켜 PP를 만든 후 PP와 chain extender가 몰비로 2 : 1이 되게 반응시켜 분자량이 4000인 PU를 합성했다. PU 말단기의 isocyanate는 UPE 수지가 갖고 있는 알콜기나 카르복실기와 반응할 수 있다. 반응온도는 60°C였으며 반응 중 TDI와 공기 중의 수분과 반응을 방지하기 위해 질소 가스를 불어 주며 반응시켰다.

Prepolymer의 반응정도는 매 30분 마다 채취한 반응물을 25ml의 톨루엔에 녹인 후 25ml의 0.1N *n*-butyl amine을 첨가하고 30분 후에 100ml의 isopropyl alcohol을 넣은 다음 브로모페놀 블루 지시약을 넣고 0.1 N HCl로 적정하였다.^{7,8} TDI가 polyol과 반응함에 따라 isocyanate의 함량이 감소하여 polyol의 알콜기가 전부 isocyanate로 바뀌었을 때의 isocyanate의 함량이 계산되는데 이 이론치에 isocyanate의 함량이 접근할 때 반응을 중단시켰다.

PU 고무와 UPE 수지를 섞어 경화시킬 때는 다음의 두가지 방법을 사용했다. One step 공정으로서 polyol과 diisocyanate와 반응시켜 얻은 PP와 UPE 수지를 섞은 다음 이에 chain extender와 경화제 및 촉진제를 넣어 경화시키는 방법과 two step 공정으로서 PP와 chain extender를 반응시켜 PU를 합성한 뒤 UPE 수지와 섞어 경화시키는 방법이다. One step인 경우 공정상의 간편함을 들 수 있으나 화학 반응을 조절하기 힘든 단점이 있다. 고무의 함량은 두 경우 모두 10%였다.

시편제조

UPE 수지와 고무를 60°C에서 모터를 사용하여 2000rpm에서 10분 동안 혼합시킨 뒤 상온까지 냉각시킨 후 경화제와 촉진제를 수지에 대해 각각 2와 1 pph (parts per hundred)가 되도록 넣는다. 경화제와 촉진제를 직접 혼합하면 폭발적인 분해가 일어나므로 촉진제를 수지에 용해시킨 후 경화제를 첨가했다. 위의 혼합용액을 크기가 300×300×3mm이고 테플론이 코팅된 2개의 알루미늄 판 사이에 6mm 두께의 실리콘 고무 spacer를 넣고 부은 뒤 상온에서 24시간 경화시킨 후 80°C에서 2시간 더 반응시켰다.

파괴인성 측정

파괴인성은 double cantilever beam (DCB) 시편을 사용하여 측정하였다. Fig. 2는 DCB 시편의 크기와 파괴인성, K_{Ic} 를 구하는 식을 나타내고 있고 Fig. 3은 하중-변위 곡선 (load-displacement curve)을 나타내고 있다. Fig. 3에서 보듯이 하중이 임계치인 P_i 에 이르기까지 균열(crack)이 진행하지 않다가 P_i 에 이르면 균열이 급속히 진행되면서 하중이 급속히 P_a 로 떨어지면서 균열이 정지되는 slip-stick mode를 보여 주고 있다. 파괴인성은 Fig. 2의 K_{Ic} 를 구하는 식에서 보듯이 주어진 균열의 크기를 알고 균열을 전파시키는 데 필요한 하중을 측정함으

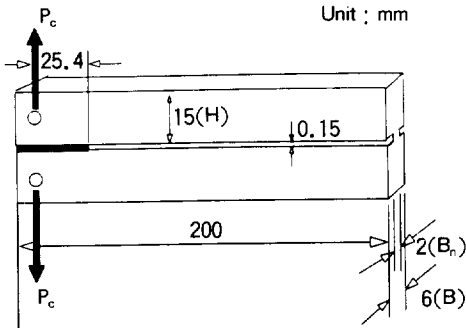


Fig. 2. Double cantilever beam specimen :

$$K_{Ic}^2 = \frac{4 P_c^2}{B_n B} \left(\frac{3A^2}{H^3} + \frac{1}{H} \right); \text{ where } P_c = \text{applied load,}$$

$A = \text{crack length, } H = \text{beam height, } B_n = \text{crack width.}$

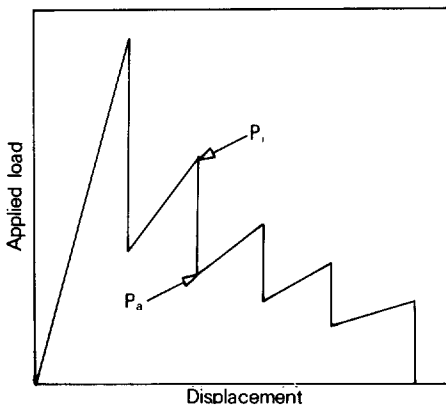


Fig. 3. Load-displacement curve (slip-stick mode).

로써 계산된다. 파괴인성은 3개 이상의 시편의 평균값을 취하였다.

형태학

고무에 의하여 강인화시킨 UPE 수지의 형태학을 주사 전자현미경 (SEM)으로 관찰하였다. 고무입자의 크기는 DCB 시편의 파괴단면 SEM 사진을 찍은 후에 화상분석기(image analyzer)로서 조사하였는데 평균 고무입자의 크기는 6장의 SEM 사진에 대한 평균값을 구하였다.

결과 및 고찰

부타디엔-아크릴로니트릴 고무에 의한 강인화

Table 3에 CTBN과 VTBN 고무로 강인화시킨 UPE 수지의 파괴인성과 평균입자의 크기를 나타내고 있다. Table 3에서 보듯이 고무의 함량이 5%에서 10%로 증가함에 따라 파괴인성이 증가했으며 CTBN 고무를 강인화제로 사용했을 경우 아크릴로니트릴의 함량이 17%에서 27%로 증가함에 따라 평균 고무입자의 크기가 감소하고 파괴인성이 증가되었다. 이것은 아크릴로니트릴의 함량이 증가됨에 따라 고무의 용해성 파라미터가 증가되어 UPE 수지에 대한 용해도가 커지기 때문이다. 또한 말단기가 비닐기인 VTBN 고무를 강인화제로 사용하면 아크릴로니트릴 함량이 16.5%인데도 평균 고무입자의 크기가 아크릴로니트릴 함량이 27%인 CTBN 고무를 사용했을 때보다 작았으며 파괴인성도 증가하였다.

Table 3. Fracture Toughness of Rubber Modified UPE Resin

Rubber	Rubber Content (%)	Acrylonitrile Content (%)	Mean Particle Size (μm)	Fracture Toughness K_{Ic} ($\text{MNm}^{-3/2}$)
Control				0.58
CTBN 1300×8	5	17	7.5	0.78
CTBN 1300×13	5	27	6.6	0.81
CTBN 1300×13	10	27	—	0.92
VTBN 1300×22	5	16.5	5.3	0.85
CTBN 1300×22	10	16.5	—	0.93

이것은 고무와 매트릭스 사이에 화학결합이 생겼기 때문이다.

Table 3의 결과로 볼 때 기존의 CTBN이나 VTBN 고무로서는 UPE 수지의 파괴인성을 1.6배 이상 증가시키지 못했고 평균입자의 크기는 $5\sim 7\mu\text{m}$ 로서 40 wt%가 스티렌이고 가교결합도가 큰 UPE 수지의 최적 입자크기로 예상되는 $1\sim 2\mu\text{m}$ 보다 큰 값이다. 그러므로 기존의 부타디엔-아크릴로니트릴 고무보다 상용성이 우수하여 평균 고무입자의 크기를 감소시킬 수 있고 UPE 수지와 결합이 가능한 반응성이 있

는 고무가 강인화제로 사용되어야 한다.

폴리우레탄 고무에 의한 강인화

Table 4는 PU 고무에 의해 강인화시킨 UPE 수지의 파괴인성과 평균 고무입자의 크기를 나타내고 있다. Table 4에서 보듯이 PTMG/TDI/BD로 합성된 PU고무를 강인화제로 사용하여 UPE 수지의 파괴인성을 2배 까지 증가시켰다. 이것은 기존의 부타디엔-아크릴로니트릴 고무를 사용했을 때의 최대값인 1.6배보다 더 증가된 값이다.

Fig. 4는 DCB 시편 파괴단면의 SEM 사진이고

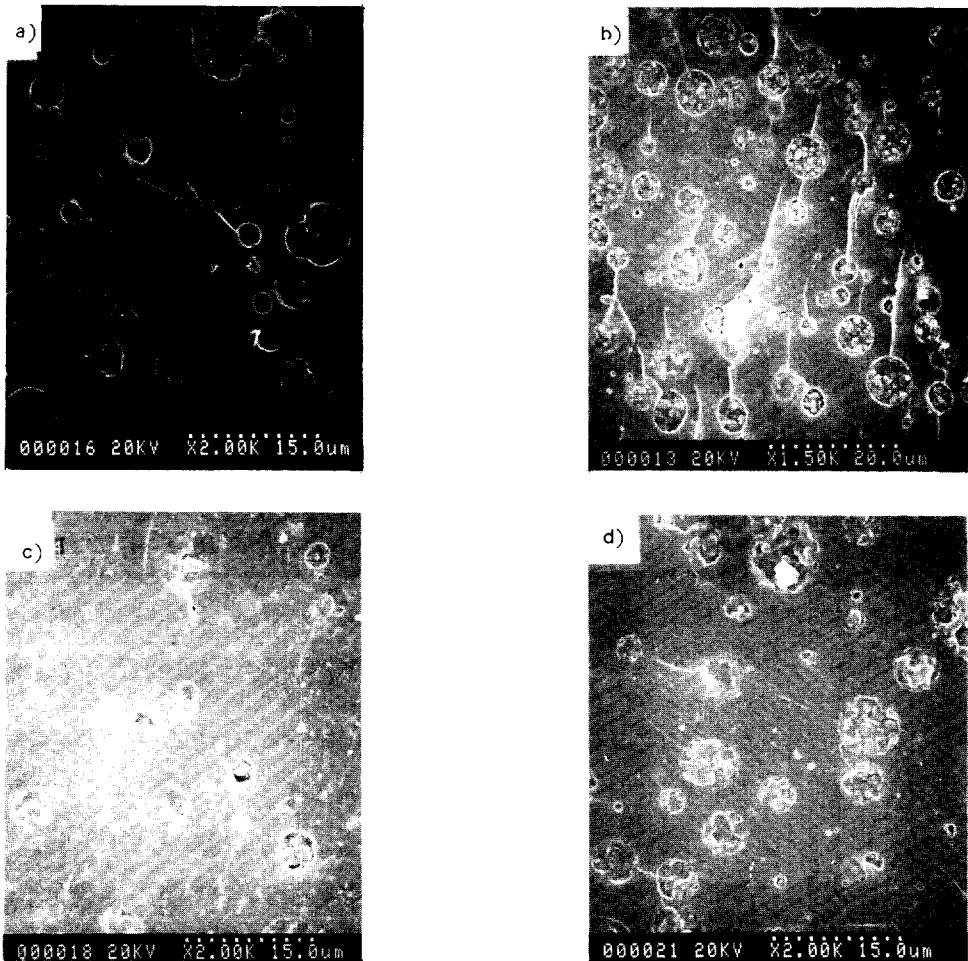


Fig. 4. SEM micrograph of DCB fracture surface of PU rubber modified UPE resin : (a) PTMG/TDI/BD one step, (b) PTMG/TDI/BD two step, (c) PPG/TDI/BD one step, (d) PPG/TDI/BD two step.

Fig. 5는 화상분석기로 얻은 고무입자 크기의 분포를 보여주고 있다. Table 4에서 보면 PTMG/TDI/BD의 경우 two step 공정이 one step 공정보다 평균입자의 크기가 작고 파괴인성이 더 좋았다. Fig. 4,5에서 보면 고무입자 분포가 two step 공정에서는 가우스

Table 4. Fracture Toughness of PU Rubber Toughened UPE Resin

PU Rubber	Synthetic Method	Mean Particle Size(μm)	Fracture Toughness $K_{Ic}(\text{MNm}^{-3/2})$
CONTROL			0.58
PTMG/TDI/BD	One step	5.0	0.90
PTMG/TDI/BD	Two step	3.8	1.11
PPG/TDI/BD	One step	1.1	0.88
PPG/TDI/BD	Two step	2.1	0.92

Rubber Content : 10%

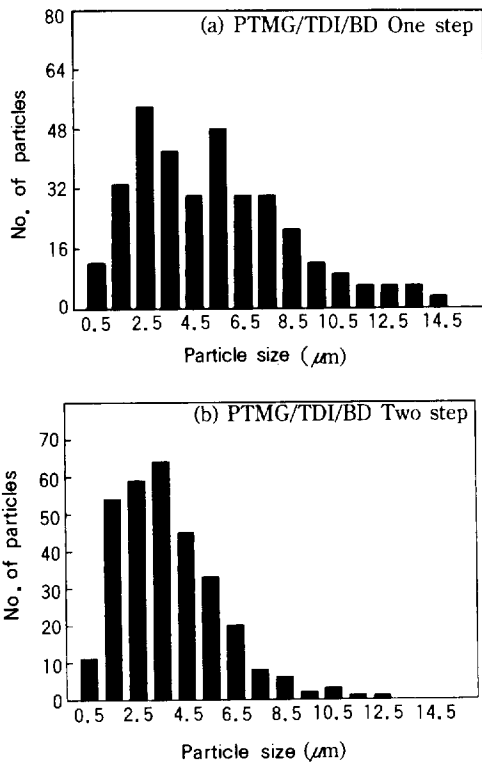


Fig. 5. Particle size distribution of PU rubber modified UPE resin.

분포를 보이는 반면 one step 공정에서는 $2.5\mu\text{m}$ 과 $5.4\mu\text{m}$ 을 정점으로 하는 bimodal 분포를 보이고 있다. One step 공정에서 분자량이 1650인 PP를 UPE 수지와 섞게 되면 two step 공정에서 분자량이 3500인 PU 고무를 섞을 때와 달리 PP가 chain extender와 반응하기 전에 경화되거나 UPE 수지의 말단기인 알콜기나 카르복실기와 결합되어 작은 입자가 생성된다고 생각된다. UPE 수지는 에폭시 수지보다 더 단단하므로 입자와 크기가 $1\mu\text{m}$ 이하가 되면 강인화효과를 기대하기 힘들며 $6\mu\text{m}$ 이상의 입자는 예상 최적치 ($1\sim 2\mu\text{m}$) 보다 너무 크다.⁹

Polyol을 PTMG 대신에 PPG를 사용했을 경우 PU 고무의 극성이 증가하여 UPE 수지에 대한 용해도가 커지므로 입자의 크기는 감소했다. 평균입자의 크기는 one step 공정인 경우 $1.1\mu\text{m}$, two step 공정인 경우 $2.1\mu\text{m}$ 로서 예상 최적 입자 크기와 유사하면서도 PTMG/TDI/BD two step 공정보다 파괴인성이 떨어졌다. 이것은 PPG를 polyol로 사용하면 one step 공정의 경우 $0.5\mu\text{m}$ 보다 작은 입자가 많고 two step 공정에서는 $1\mu\text{m}$ 보다 작은 입자가 많은데 $1\mu\text{m}$ 보다 작은 입자들은 매트릭스의 소성변형을 일으키지 못하므로 파괴인성을 높이는 데 도움을 주지 못하기 때문이다.⁹

이상의 실험결과로 볼 때 분자량이 1300보다 작은 PTMG나 725보다 큰 PPG를 polyol로서 사용하면 UPE 수지의 파괴인성을 2배 이상 증가시킬 수 있다고 생각된다.

결 론

CTBN, VTBN, 새로 합성한 PU 고무를 사용하여 UPE 수지의 인성을 증가시켜 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기존의 CTBN, VTBN 고무를 강인화제로 사용하면 UPE 수지와와의 상용성이 좋지 않아 평균 고무입자의 크기가 예상 최적치 ($1\sim 2\mu\text{m}$) 보다 크며 파괴인성을 1.6배 이상 증가시키지 못했다. CTBN 고무를 강인화제로 사용했을 때 아크릴로니트릴의

함량이 높을수록 고무입자의 크기가 작아졌고 파괴인성도 증가했다. VTBN 고무를 강인화제로 사용하면 CTBN 고무보다 강인화 효과가 증가했으며 고무입자의 크기도 감소했다.

2. PTMG/TDI/BD로 합성한 PU 고무로 강인화시킨 결과 UPE 수지의 파괴인성을 2배까지 증가시켰다. 이때 사용한 PTMG의 분자량은 1300이었으며 경화 후 평균 고무입자의 크기는 $4.1\mu\text{m}$ 이었다. 그러므로 분자량이 1300보다 작은 PTMG를 써서 합성한 PU 고무를 사용하면 강인화 효과를 높일 수 있다고 보여진다.

감사의 글: 본 논문은 한국과학재단 신진연구의 일환으로 수행되었으며 연구비를 지원해 주신 한국과학재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Applied Science, London, 1977.
2. C. B. Bucknall, in "Polymer Blends", ed. by D. R. Paul and S. Newman, Vol. 2, p. 99, Academic Press, New York, 1978.
3. C. B. Bucknall, *J. Elastomer and Plastics*, **14**, 204 (1982).
4. P. D. Tetlow, J. F. Mandell, and F. J. McGarry, *34th Ann. Tech. Conf., Reinf. Plastics/Composites Inst., SPI*, 23F (1979).
5. G. A. Grosbie and M. G. Phillips, *J. Mater. Sci.*, **20**, 182 (1985).
6. G. A. Crosbie and M. G. Phillips, *J. Mater. Sci.*, **20**, 563 (1985).
7. J. Urbanski et al., "Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics", Ellis Horwood, Chichester, 1977.
8. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley and Sons, Chichester, 1980.
9. A. M. Donald and E. J. Kramer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3729 (1982).