

論文

고무에 의하여 개질된 폴리에스터 수지에서
경화온도가 고무입자의 크기에 미치는 영향

박 찬 언*

Effects of Curing Temperature on the
Particle Size of Rubber Modified Polyester Resin

Chan-Eon Park*

ABSTRACT

Rubber toughening of polyester resin was studied using vinyl terminated butadiene-acrylonitrile(VTBN) as a toughening agent. Particle size of rubber is the important factor in rubber toughening. To control the particle size, nucleation and growth of the rubber particle was examined by the optical microscope and scanning electron microscope. Although higher temperature(150°C) curing was employed to reduce the particle size by inhibiting phase separation of the rubber, the rubber particle size was uniform in the range of curing temperature from 25°C to 150°C, around 10 μ m. In conclusion, the particle size could not be reduced by controlling the kinetics of curing, but in order to reduce the particle size more compatible rubber with the polyester resin than VTBN is needed from the thermodynamic point of view.

초 록

Vinyl terminated butadiene-acrylonitrile(VTBN) 고무를 써서 불포화 폴리에스터 수지의 인성을 증가시키려 했다. 고무에 의한 고분자 재료의 인성 증가에서 고무 입자의 크기가 중요한 요소인데 입자의 크기를 조절하기 위하여 고무 입자의 핵생성(Nucleation), 성장과정을 광학현미경과 주사 전자현미경으로 관찰하였다. 또한 상분리를 억제하여 고무 입자의 크기를 줄이기 위하여 높은 온도(150°C)에서 경화시켰으나, 경화온도에 따른 고무 입자의 크기를 조사한 결과 10 μ m으로 일정하였다. 결론적으로 고무 입자의 크기를 줄이려면 반응조건을 변화시켜서는 효과가 없고, 열역학적으로 VTBN 보다 상용성이 우수한 고무가 필요하다.

* 정회원, 포항공과대학 화학공학과

1. 서 론

불포화 폴리에스터 수지는 섬유 강화 플라스틱의 모재(Matrix)로서 많이 쓰이고 있는데 구조재로서 녹이 슬지 않고, 가격이 저렴하므로 금속의 대용품으로 사용되고 있다. 또한 자동차 산업의 발달과 함께 불포화 폴리에스터 수지가 원료로 쓰이는 Sheet molding compound(SMC)의 수요가 급격히 증가될 것이 예상된다. 그러나, 불포화 폴리에스터 수지는 깨지기 쉽다는 단점이 있어 인성을 증가시킨다면 그 활용도가 더욱 확대될 것이 기대된다.

고분자의 인성을 증가시키기 위하여 고무에 의한 강인화(Rubber toughening)가 널리 사용되고 있는데 High impact polystyrene(HIPS)이나 Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer(ABS)가 그 대표적인 예이다. 소량의 고무를 깨지기 쉬운 고분자 매트릭스 속에 미세한 입자($0.1\text{--}2\mu\text{m}$)로 분산시킴으로써 모재의 소성변형(Plastic deformation)을 야기시켜 다른 기계적 성질을 손상시키지 않고 인성을 증가시키는 것이다[1].

고무에 의한 강인화에서 고무 입자의 크기는 인성을 결정하는 주요 요소인데 모재의 강도에 따라 변화한다. 예를들면 비교적 연한 Polyvinyl chloride(PVC)는 $0.2\mu\text{m}$ 의 작은 입자가 적합하고 비교적 단단한 폴리스티렌의 경우는 $1.0\mu\text{m}$ 이며, 불포화 폴리에스터 수지의 경우에는 분자구조 및 화학성분으로부터 적합한 입자 크기는 $1\text{--}2\mu\text{m}$ 로 예측된다[2].

고무 입자의 크기는 불포화 폴리에스터 수지와 고무의 상용성(Compatibility), 고무의 농도 및 분자량, 경화온도, 혼합속도에 따라 달라진다. 상용성이 증가되면 고무 입자가 작아지며[3], 고무의 농도가 증가되면 입자의 크기가 증가된 보고가 있다[4]. Gillham[5, 6, 7]은 에폭시 수지의 강인화에서 경화온도의 영향을 살펴보았는데 중간 경화온도(intermediate curing temperature)에서 가장 큰 고무 입자를 얻었다.

Vinyl terminated butadiene-acrylonitrile(VTBN) 고무를 강인화제로 사용하여 불포화 폴리에스터 수지의 파쇄 에너지를 증가시킨 보고가 있

으나 50%밖에 증가되지 못했다[8]. 본 연구에서는 불포화 폴리에스터 수지의 인성을 VTBN을 강인화제로 써서 인성을 증가시키기 위해 경화온도에 따른 모폴로지(morphology)를 조사하였다.

낮은 온도로는 $25\text{--}70^\circ\text{C}$, 높은 온도로는 SMC 공정의 경화온도인 150°C 를 사용했다. 낮은 온도에서 경화시키면 고무와 수지 사이의 상용성이 떨어져서 고무의 상분리를 촉진하고 겔화시간이 길어져 상분리 시간이 커지나 용액의 점도가 높으므로 입자의 성장속도가 떨어진다. 반대로 높은 온도에서 경화시키면 상용성이 증가하여 상분리가 억제되어 입자의 크기가 작아질 것이 기대된다. 그러나 확산계수가 커서 상분리를 용이하게 하는 면도 있다. 높은 온도(150°C)에서 경화시키기 위해 수지를 마그네슘 옥사이드(MgO)를 Thickening agent로 사용하여 교형화 시킨뒤 압축 성형했다[9].

또한 고무 입자의 크기를 조절하기 위하여 고무입자 생성에 대한 메카니즘이나 반응속도론(kinetics)을 조사하였다. 고무 입자가 경화 이전에 생성되는지, 경화 이후에 생성되는지를 살펴보고 고무 입자의 생성 및 성장과정을 광학현미경과 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰했다.

2. 실험

2-1. 시 약

불포화 폴리에스터 수지는 이소프탈산(isophthalic acid)계의 PPG 사 제품인 Selectron 50271을 사용했으며, 함유하고 있는 스티렌 단량체는 35 w% 였다.

경화제로는 Methyl ethyl ketone peroxide(ME-KPO)와 t-butylperbenzoate(TBP)를 사용했는데 120°C 이상의 경화에서는 TBP를 사용했다. 불포화 폴리에스터 수지의 인성을 증가시키기 위한 강인화제로는 B.F. Goodrich 사 제품인 Vinyl terminated butadiene-acrylonitrile(VTBN) 고무를 사용했는데, Fig. 1은 VTBN의 구조식을 나타내고 있다. 또한 MgO는 maturing agent로 사용했다.

2-2. 상분리 현상

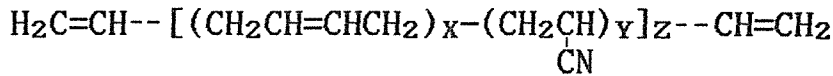


Fig. 1 Chemical structure of VTBN rubber.

Table 1과 같이 불포화 폴리에스터 수지와 VTBN 고무를 경화제 없이 잘 섞어준 뒤 진공에서 기포를 제거시킨 후, 슬라이드 글라스 위에 놓고 유리덮개를 한 다음 광학현미경으로 상분리 거동을 조사했다. 경화제를 넣어서 Table 2와 같은 조성을 갖는 샘플을 상온, 60°C, 70°C에서 경화시키면서 위와 같은 시험을 했고, 또한 경화온도 및 시간에 따른 모폴로지를 주사 전자현미경으로 관찰했다.

Table 1. Composition of samples without a curing agent

50271 Polyester resin	100 parts
VTBN 1300x22	5 parts

Table 2. Composition of samples with a curing agent

50271 Polyester resin	100 parts
VTBN 1300x22	5 parts
Methylethylketone peroxide	2 parts

Table 3. Recipe for preparation of rubber-toughened polyester resin

Selectron 50271	100 parts
VTBN 1300x22	5 parts
MgO	2.5 parts
TBP	1 parts

2-3. 반응속도의 영향

Table 3과 같은 조성으로 불포화 폴리에스터 수지, VTBN, TBP, MgO를 일정한 회전속도 및 속도로써 섞어준 뒤 직육면체의 알루미늄 포일로 만든 금형으로 옮겨서 Vinylidene chloride 필름으로 밀봉한 뒤 상온에서 6일 동안 방치하면 액체 상태였던 것이 고체로 된다. 마그네슘이 불포화 폴리에스터 분자들을 이온결합으로 연결시켜 분자량이 증가되면서 일어나는 현상인데 스티렌 모노마의 증발을 억제한다[9]. 위와 같이 고체상이 된 시편을 Fig. 2와 같은 금형에 넣고 hot press에서 압축 성형시킨다.

Fig. 2는 금형의 측면도 및 윗부분과 아랫부분의 평면도인데 금형의 분리가 용이하게 스크류나 연결 부분이 없게 설계했다. 압축 성형시 경화온도는 150°C이고, 압력은 6.9-20, 7MPa였는데 스티렌 모노마의 증발을 막기 위하여 위와 같은 압력에서 성형시켰다.

2-4. 모폴로지(Morphology)

경화된 시편의 모폴로지는 광학현미경과 주사 전자현미경을 써서 조사하였다. 광학현미경 관찰에 적합한 시편은 320, 600mesh emery paper로 연마한 후 1μm, 0.3μm, 0.06μm의 알루미늄가루 수용액에서 차례로 연마하여 만들었다. 주사 전자현미경으로 파괴 단면을 관찰하기 위하여 경화된 시편을 액체 질소속에 30분 담근후 파괴시켜 시편을 만들었다. 고무 입자나 MgO 입자를 확인하기 위하여 osmium tetroxide(OsO₄)로 스테인하거나 diethylether, methylethylketone, toluene 같은 유기 용

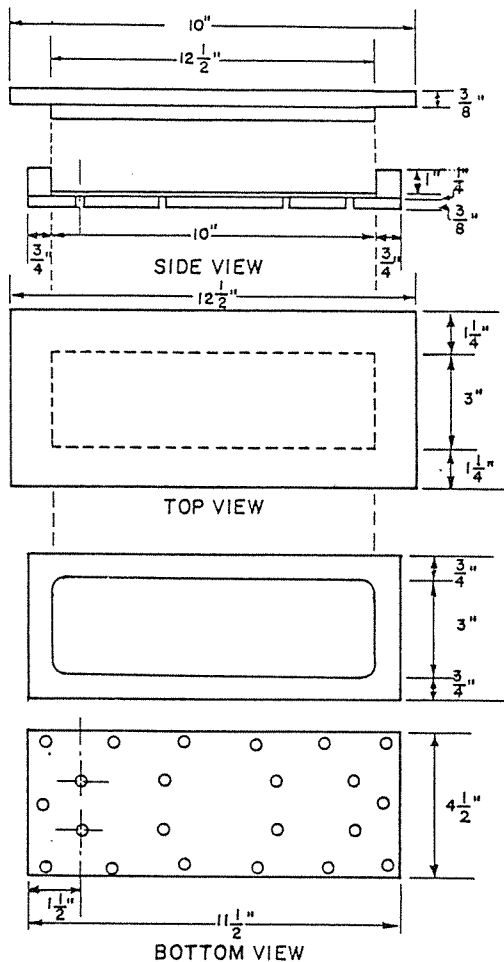


Fig. 2 Side, top and bottom views of the mold.

매나 불소산, 크롬산, 인산 및 그 혼합물로 된 무기산으로 에칭하였다. 또한 주사 전자현미경에 부착된 energy dispersive X-선 분석장치를 사용하여 입자의 성분을 확인했다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 상분리 현상

Table 1과 같은 조성을 갖는 샘플을 슬라이드 글라스에서 상분리 거동을 살펴보면 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에서 보듯이 불포화 폴리에스터 수지와 VTBN을 섞은 즉시 이차 구역(second domain)이 생성됨을 볼 수 있고, 시간이 진행됨에 따라 구형 입자가 되고 크기가 커져서 5-6시간 후에는 최종 입자크기인 10μ 에 이르게 된다. 또한 시간이 지나면서 미세 섬유조각이 없어지게 되고, 6일이 지나면 입자의 경계가 명확해진다.

Fig. 4는 Table 2의 조성을 갖는 샘플을 70°C 에서 경화시키면서 고무 입자의 생성과정을 광학현미경으로 살펴본 것인데, 생성된 고무 입자의 크기는 경화하는 동안 변화하지 않고 평균 입자크기가 유지되고 있으며 경화가 진행되면서 입자의 경계가 명확해지고 있다.

Fig. 5는 70°C 의 오븐에서 30분, 45분, 340분 동안 경화시킨 샘플(Table 2)을 액체질소 속에 담겨 반응을 정지시킨 후, 파괴 단면을 즉시 주사 전자현미경으로 관찰한 것인데 Fig. 4와 마찬가지로 고무 입자의 크기는 일정하게 유지됨을 알 수 있고, 경화시간이 30분 이내에서는 경화가 충분히 이루어지지 않아 모폴로지가 좀더 경화시킨 샘플과 상이함을 보여주고 있다. 반응온도가 60°C 에서도 70°C 와 같은 실험결과를 얻었다.

이상의 실험결과로부터 불포화 폴리에스터 수지와 VTBN을 섞으면 즉시 상분리가 일어나며, 경화제를 넣고 경화시키면 상분리가 촉진됨을 알 수 있다. 70°C 이하의 경화반응에서는 평균 입자의 크기가 $10\mu\text{m}$ 인 고무 입자가 생성되었다.

3-2. 반응속도의 영향

입자의 크기를 줄이기 위해 반응온도를 150°C 로 높여서 반응속도의 영향을 살펴보았다. 스티렌 모노마의 비점이 145°C 이므로 6.9MPa 이상의 압력에서 3분 이내에 압축 성형시켰다. 높은 압력에서도 스티렌 모노마의 증발에 의한 보이드의 생성으로 경화시킨 샘플의 기계적 성질은 측정하지 못했다.

Table 3의 조성을 갖는 샘플을 압축 성형시킨 후 파괴 단면을 주사 전자현미경으로부터 조사하여 얻어진 평균 고무 입자의 크기를 Table 4에 나타냈다. 현미경 사진을 화상분석기(Image analyzer)를 통

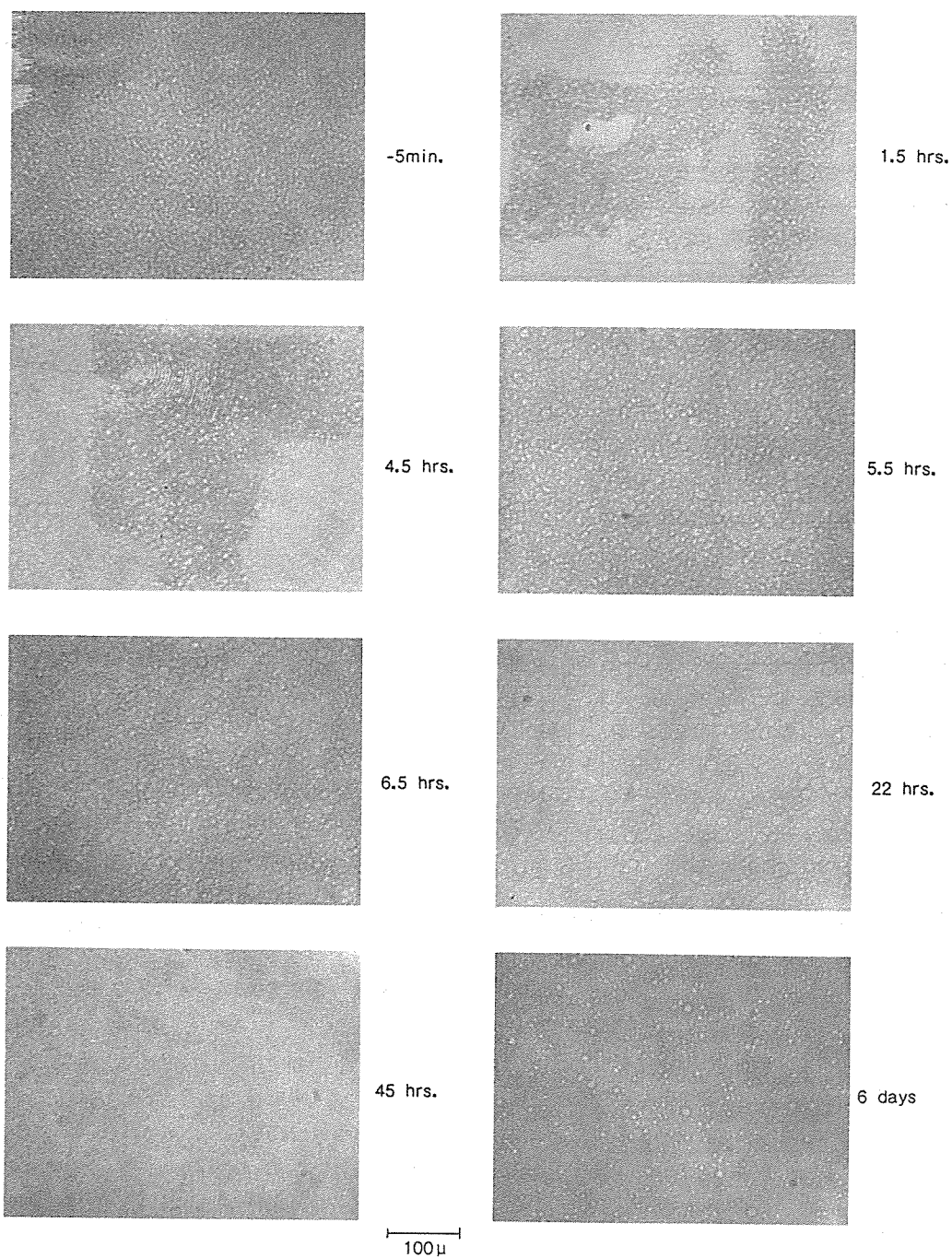


Fig. 3 Light micrograph of the sample selection 50271/VTBN 1300x22, room temp. Time after mixing is shown next to the micrographs. Mag. 64x.

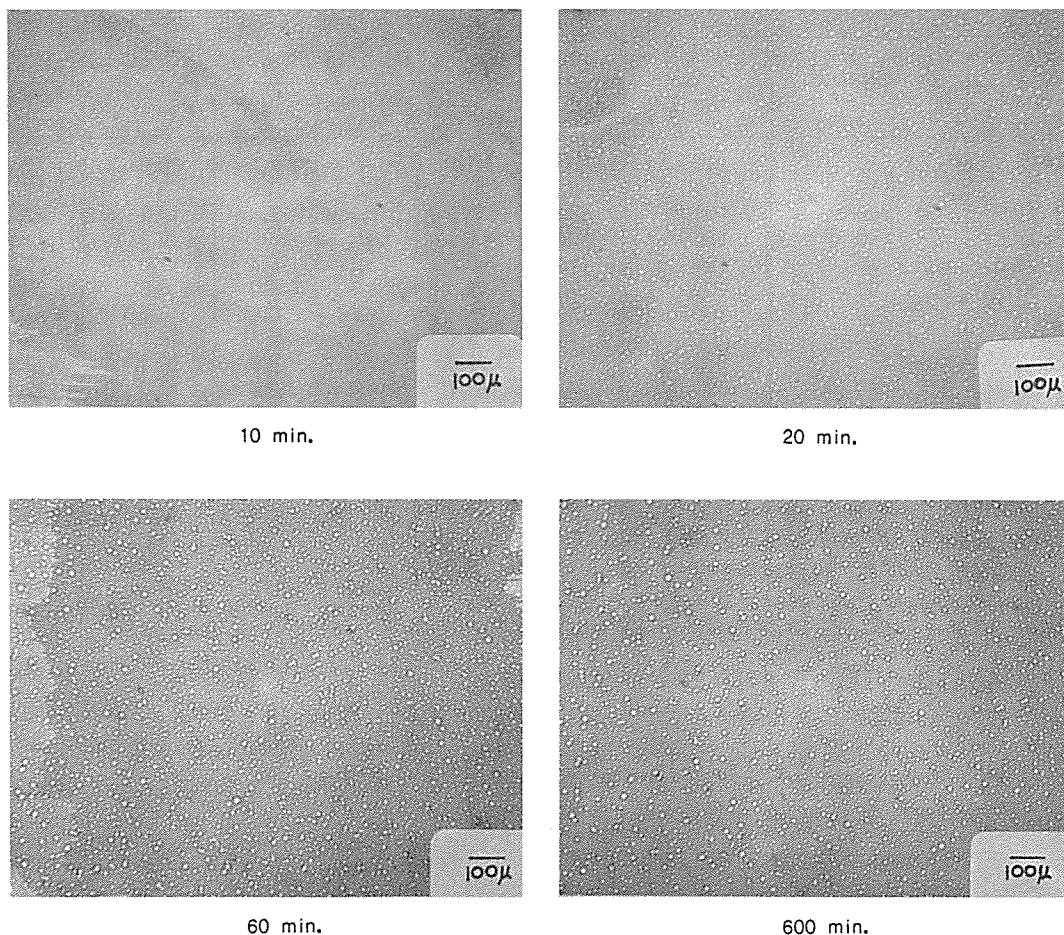


Fig. 4 Light micrographs of the sample selection 50271/VTBN 1300x22/MEKP undergoing isothermal cure at 70°C. The time denotes cure times at which the pictures were taken, Ma. 64x.

하여 평균 입자의 크기를 얻고 4장 이상의 사진으로부터 평균치를 구하였다. 또한 시편이 파괴될때 고무 입자의 정가운데를 가르며 지나가지 않기 때문에 실제 입자크기는 관측된 겉보기 입자크기에 $4/\pi$ (Holliday's correction factor)를 곱해주어야 한다[10].

Table 4에서 보듯이 경화온도가 135-150°C에서 평균 입자의 크기는 대략 $10\mu\text{m}$ 이고, 6.9-20.7 MPa 사이의 압력에서는 입자크기에 영향을 주지 못했다.

반응온도를 150°C까지 높여도 고무 입자의 크기나

모폴로지가 상온이나 70°C의 반응과 똑같은 결과를 얻었다. 그러므로 반응속도를 변화시켜서는 입자의 크기를 조절할 수 없고, 고무 입자의 크기를 줄이려면 열역학적인 관점에서 불포화 폴리에스터 수지와 상용성이 VTBN 보다 우수한 강인화제가 필요하

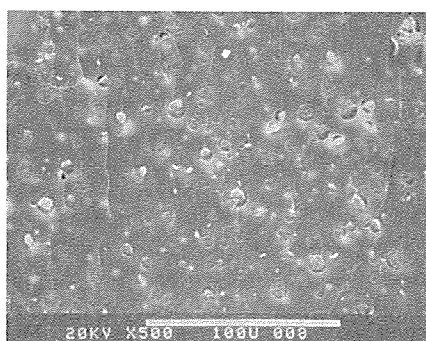
3-3. 모폴로지

고무에 의해 강인화된 플라스틱의 모폴로지를 조사하려면 osmium tetroxide(OsO_4) 스테인을 하

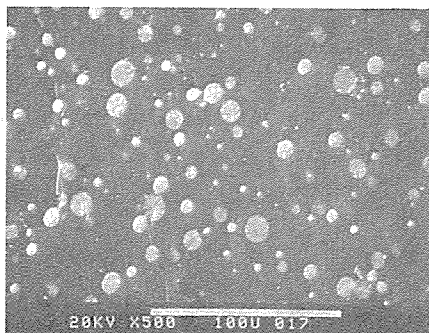
Table 4. Average particle size of rubber

Sample Number	Temperature (°C)	Pressure (psi)	Particle Size (μ)					
			1	2	3	4	Average	Actual* average
PE-30	150	1000	10.6	8.1	-	-	9.4	12.0
PE-31	150	1000	8.7	10.0	13.9	10.2	9.6	12.2
PE-32	150	1000	10.0	10.6	9.9	11.8	10.6	13.5
PE-33	150	1000	10.0	10.0	8.0	-	9.3	11.8
PE-34	150	1000	11.6	12.9	12.1	11.4	12.0	15.3
PE-35	150	3000	7.3	7.9	8.7	9.2	8.3	10.6
PE-36	150	3000	9.2	11.5	-	9.0	9.9	12.6
PE-37	150	3000	4.8	5.6	5.7	9.1	6.3	8.0
PE-38	150	3000	7.8	11.0	12.9	10.9	10.7	13.6
PE-39	150	3000	9.4	10.7	9.8	9.9	10.0	12.7
PE-40	150	1000	10.4	13.1	11.6	5.0	10.0	12.7
PE-41	150	1000	5.5	5.7	5.7	5.6	5.6	7.1
PE-50	140	3000	9.8	10.0	10.3	9.8	10.0	12.7
PE-51	140	3000	9.9	10.2	9.5	9.2	9.7	12.4
PE-52	135	3000	12.1	9.3	10.4	12.1	11.0	14.0
PE-53	135	3000	7.3	8.1	7.3	9.3	8.0	10.2
PE-54	145	3000	9.0	10.8	8.9	-	9.6	12.2
Pe-55	145	3000	10.8	9.2	8.8	10.4	9.8	12.5

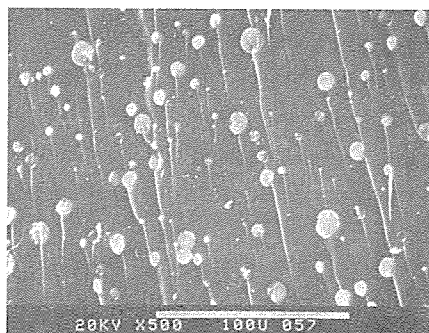
*obtained by multiplying the average by Holliday's correction factor.



(a) 30 min.



(b) 45 min.



(c) 340 min.

Fig. 5 Electron micrographs of polyester fracture surface: 5 phr VTNB, 2.5 phr MgO, 2 phr MEKPO in selectron 50271. Undergoing isothermal cure at 70°C: (a) 30 minutes; (b) 45 minutes; (c) 340 minutes.

는 것이 필요하다. OsO_4 가 고무의 불포화기와 반응하여 환상 osmic 에스터를 형성하고[1], 이 반응이 일어남으로서 고무와 스테인 되지 못한 매트릭스 또는 MgO 사이의 전자 밀도가 달라지면서 고무가 주사 전자현미경 사진에서 흰색으로 나타난다. 적합한 OsO_4 스테인을 하려면 유기용매의 선택, OsO_4 의 농도 등이 중요한데 고무에 의해 강인화된 불포화 폴리에스터 수지의 경우에는 1%(w/v) OsO_4 -tetrahydrofuran(THF) 용액에서 20분 반응시켰을 때 스테인이 잘되었다.

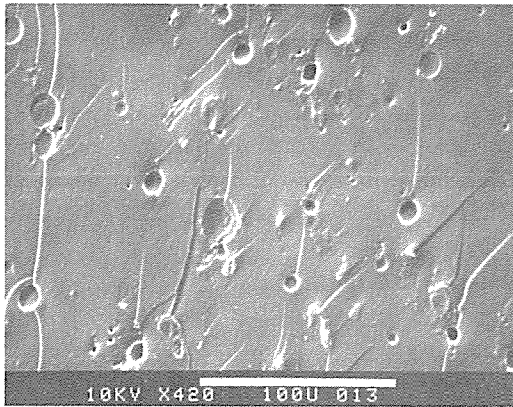


Fig. 6 Electron micrograph of polyester fractured surface: 5 phr VTBN, 2.5 phr MgO in selectron 50271.

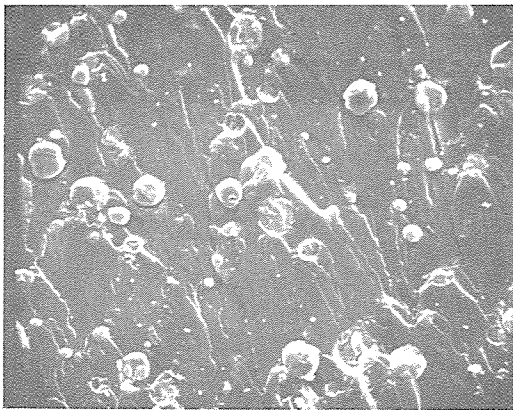


Fig. 7 Electron micrograph of polyester fractured surface stained with OsO_4 : same compositions and magnifications as Figure 6.

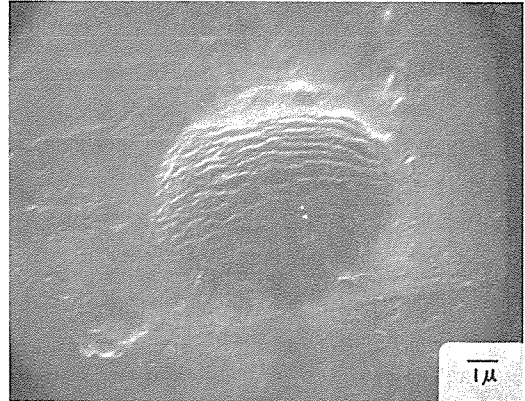


Fig. 8 Electron micrograph of polished surface etched with 10M CrO_3 for 5 min. Mag. 7650x.

Fig. 6과 7은 같은 시편의 파괴 단면을 주사 전자현미경으로 찍은 사진인데 Fig. 6처럼 OsO_4 스테인을 하지 않은 경우는 파인 부분이나 구멍같이 보이는 부분이 있는 반면, Fig. 7처럼 OsO_4 스테인을 한 경우는 튀어나온 입자들이 주로 보인다. 여기서 희게 보이는 입자들은 energy dispersive X선 분석결과 고무임을 확인했다.

또한 고무 입자만을 선택적으로 에칭하여 선별하는 화학 에칭을 하였다. Diethylether, methylethylketone, toluene 과 같은 유기용매로는 에칭이 되지 않았고, 크롬산과 인산의 혼합물로 에칭했을 때는 고무가 없어지고 매트릭스도 손상되었다. 10M CrO_3 로 5분간 처리했을때 적합한 에칭을 얻을 수 있었는데 Fig. 8과 같이 고무 입자 표면에 물결 무늬를 볼수 있다.

4. 결 론

1. 불포화 폴리에스터 수지와 VTBN 을 섞은 즉시 상분리가 시작되어 이차 구역이 형성되며, 5-6시간 이내에 최종 입자의 크기로 성장한다. 평균 최종 입자의 크기는 $10\mu\text{m}$ 이다. Methylethylketone peroxide를 경화제로 사용하여 $60-70^\circ\text{C}$ 에서 경화시키면 상분리가 촉진되어 30분 이내에 최종 입자의 크기로 성장하며, 겔화되는 동안 입자의 크기는 변

하지 않는다.

2. 경화온도를 135-150°C로 높여서 경화시켰을 때 낮은 온도(60-70°C)에서 경화시켰을 때와 마찬가지로 평균 고무 입자의 크기는 10 μ m이다. 즉 평균 고무 입자의 크기는 경화온도와는 무관하다. 그러므로 불포화 폴리에스터 수지를 강인화 하는데 적합한 크기로 예상되는 1-2 μ m의 고무 입자를 얻으려면 반응조건을 변화시켜서는 효과가 없고, 불포화 폴리에스터 수지와 상용성이 VTBN 보다 뛰어난 강인화제가 요구된다.

3. 고무에 의해 강인화된 불포화 폴리에스터 수지의 모폴로지를 조사할 때, 고무 입자를 스테인하거나 에칭시킨다. 가장 적합한 스테인은 1%(w/v) OsO₄-THF 용액에서 20분 동안 반응시켜 얻어지며, 최적의 에칭은 10M CrO₃ 용액에서 5분 동안 반응시켜 얻어진다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 신진연구의 일환으로 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 한국과학재단에 감사드립니다.

참고문헌

1. Bucknall, C.B., Toughened Plastics, Applied Science, London, 1977, pp.182-211 and 43-47.
2. Paul, D.R., and Newman, S., Polymer Blends, Vol. 2, Academic Press, New York,

1978.

3. Sultan, J.N., and McGarry, F.J., "Effect of Rubber Particle Size on Deformation Mechanisms in Glassy Epoxy," Polymer Eng. & Sci., No. 1, 1973, pp.29-34.
4. Rowe, E.H., "Developments in Improved Crack Resistance of Thermoset Resins and Composites," 34th Ann. Tech. Conf., SPI, Reinf. Plast./Compos. Inst., Sect. 23-B, 1979.
5. Manzione, L.T. and Gillham, J.K., J. Appl. Polym. Sci., 26, 1981, p.889.
6. Manzione, L.T., Gillham, J.K., and Mcpherson, C.A., Preprint, Div. Org. Coat. Plast. Chem., ACS, 41, 1979, p.364.
7. Gillham, J.K. et al., "Rubber-Modified Epoxies, Cure, Transition, and Morphology," in Rubber-Modified Thermoset Resins, Riew, C.K. and Gillham, J.K., Eds., Adv. Chem. Ser. 208, 1983, pp.235-260.
8. Tetlow, P.D. et al., "Effects of Rubber Additions on the Fracture Toughness of a Polyester Resin," 34th Ann. Tech. Conf., SPI, Reinf. Plast./Compos. Inst., Sect. 23-F, 1979.
9. Gruskiewicz, M. and Collester, J., 35th Ann. Tech. Conf., SPI, Reinf. Plast./Compos. Inst., Sect. 7-E, 1980.
10. Holliday, L., "Geometric Considerations and Phase Relationships," in Composite Materials, Holliday, L., Ed., Elsevier, Amsterdam, 1966, pp.18-22.