

불포화 폴리에스테르 수지에서 수분 확산에 대한 경화 조건의 영향

이 상 백*

The Effects of Curing Conditions on the Water Diffusion in Unsaturated Polyester Resin

Sang-Baek Lee*

ABSTRACT

Moisture diffusion in unsaturated polyester resins exposed to the various relative humidities and temperatures was investigated. Curing conditions such as the type and amount of initiators and post curing treatment affected the water uptake behaviors in the resins. A weight loss was observed in some resins. The true equilibrium water content and diffusion coefficient could not be determined due to the weight loss. The absorption-desorption-reabsorption(ADR) experiments were conducted to find out the true equilibrium water contents and diffusion coefficients. From the absorption-desorption-reabsorption experiments it can be determined if a resin has a continuous weight loss during long term water exposure associated with degradation of the polymer network. The water diffusion behaviors with disk cracks inside the polymer(exposed to 100 % R. H) were compared with those without disk cracks(exposed to below 100 % R. H). The resins with disk cracks showed a secondary weight gain due to the osmotic pressure built between water and salt solution in disk crack inside the resin.

Key words : Unsaturated polyester, Water diffusion, Equilibrium water content, Diffusion coefficient

1. 서 론

고분자 복합재료는 높은 비강도, 내부식성, 성

형가공의 용이성 등의 장점 때문에, 고강도화, 경량화, 고급화 등이 필수적으로 요구되는 자동차, 우주항공, 해양구조재료, 건축재료, 스포츠산업 등에 점차 이용 범위가 넓어지고 있는 부가가치가 높은 소재이다. 고분자 복합재료는 수환

* 제주대학교 화학공학과

Dept. of Chemical Eng., Cheju Nat'l Univ.

경에 노출되면 일반적으로 기계적 물성이 저하하게 되어 성능 저하가 발생하고 심한 경우에는 구조재 자체가 파괴되기도 한다. 이러한 수환경에 의한 성능 저하를 정확하게 예측하지 못하게 되면 새로운 응용분야에 복합재료의 사용이 제한되거나 안전을 고려하여 과다 설계를 하게 되어 재료의 가격을 상승시켜 전통적인 재료와의 경쟁력이 약화되게 된다. 따라서 복합재료 응용분야 개발에 의한 수요창출과 적정설계를 위해서는 수환경에 의한 복합재의 성능변화에 관한 연구가 수행되어야 한다. 복합재료가 다습한 환경에 노출되게 되면 기지수지의 균열, 기지수지의 강인성과 유리전이온도 저하, 잔류용력, 보강섬유의 화학적 작용, 보강섬유와 기지수지의 계면 접착력의 저하 등이 일어나게 되어 성능의 변화가 발생한다.⁽¹⁻⁵⁾

기지 고분자 수지는 보강섬유들을 결합하고 응력을 전달하는 역할을 할뿐만 아니라 복합재의 열변형 온도, 유전 특성, 난연성, 열전도도, 수축률 등과 같은 물리적 특성과 내화학적, 내약품성 등의 화학적 특성, 내수성, 자외선 저항성 등의 환경 특성을 결정하게 되므로 고분자 복합재의 제조시 적절히 선택되고 경화되어야 한다.⁽⁶⁻⁷⁾ 완전히 경화되지 않아 미경화 수지가 존재하는 경우에는 미반응 저분자량 물질들이 침출되어 나오고 고분자 구조가 확산된 수분과 상호작용을 하여 고분자 사슬을 절단하는 지속적인 비가역 열화가 발생하여 복합재의 성능을 급격히 변화시키게 된다.

본 연구에서는 Fiber Reinforced Plastic(FRP) 보트 제작에 많이 쓰이고 있는 Ortho 타입의 불포화 폴리에스테르 수지의 경화조건을 변화시켜 경화시킨 후 여러 온도와 상대습도에 노출하여 가장 기본적인 흡수 변수인 확산계수와 평형 흡수량을 조사하고 수지와 수분과의 상호작용에 의한 확산 거동을 조사하였다.

II. 재료 및 방법

2.1 재료

표 1은 사용된 ortho 불포화 폴리에스테르 수지의 조성을 보여주고 있다. 보오트 제조회사에서 주로 쓰이는 두 가지의 대표적인 상온 경화제와 조촉매 계가 사용되었는데 첫 번째는 Methyl ethyl ketone peroxide(MEKP)/cobalt naphthenate(CN) 계이고 두 번째는 Benzoyl peroxide(BPO)/N,N-dimethylaniline(DMA) 계이다.

Table 1 Composition of polyester tested (Mole)

	Orthophthalic
Propylene Glycol	84
Diethyl Glycol	22
Phthalic Antydride	60
Maleic Anhydride	40
Styrene/M.A molar ratio	2.20

2.2 시편

불포화 폴리에스테르 수지는 두께가 0.5-1.3 mm로 유지되는 두 개의 유리판 사이에서 26℃에서 48 시간 동안 경화되었다. Mylar지를 유리판에 깔아 유리 수지가 붙는 것을 방지하였다. 경화된 수지의 반은 100℃에서 2 시간 동안 후경화(Post curing)시키고 난 후 경화(As-cast)와 후경화(Post-cured) 수지를 각각 1 in. × 1 in.로 절단하여 시편으로 사용하였다. 이 실험에서는 경화후 그대로 사용되는 시편을 경화(As-cast), 경화후 고온에서 2차 경화된 시편을 후경화(Post cured) 시편으로 부르기로 한다. 바로 사용되지 않는 시편은 진공 데시케이트에 보관하였다.

2.3 실험방법

시편들은 30℃, 40℃와 65℃의 온도와 75%, 83%, 95%, 100%의 상대습도를 갖는 여러 수증기압의 공기 중에 노출되었다. 데시케이트의 바닥을 물이나 염 용액으로 채워 상부의 공기의 수증기압을 조절하여 상대습도를 유지하였다. 시편들은 액체 위의 공기중의 받침대에 놓여져

직접 액체와의 접촉은 없이 일정 상대습도의 공기 중에만 노출되었다. 시험 온도는 데시케이트들을 설정 온도의 오븐에 넣어 조절하였다. 시편은 정기적으로 데시케이트에서 꺼내어져 표면의 습기를 제거한 후 ± 0.0001 그램까지 측정되었다. 흡습이 끝난 후에는 시편을 진공상태에 넣어 무게의 감소를 정기적으로 측정하는 탈습 시험을 수행하였다. 탈습 후에는 흡습 시험과 같은 방법으로 재흡습 시험을 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 흡수

흡습시의 무게변화 퍼센트는 다음의 식에 의해 결정되었다.

$$Wt\%(t) = \frac{w(t) - w(0)}{w(0)} \times 100$$

$Wt\%(t)$ 는 시간 t 에서의 무게변화 퍼센트, $W(t)$ 는 시간 t 에서 흡수한 물과 고분자의 무게, $W(0)$ 는 시작시의 고분자의 무게이다. 무게 감소가 없는 경우에는 고분자의 수분 흡수는 일반적으로 Fickian 확산거동을 보인다. Fick의 확산제2법칙식의 해로부터 확산계수는 다음 식과 같이 계산되어진다.

$$D = \pi \left(\frac{kl}{4M_{\infty}} \right)^2$$

D 는 확산계수, k 는 시간의 제곱근과 무게변화 퍼센트의 관계의 선형 지역의 기울기이고, l 은 시편의 두께, M_{∞} 는 평형 흡수 퍼센트이다. 평형 흡수 퍼센트는 흡수곡선에서 시편이 수분을 최대한 흡수했을 때의 무게 퍼센트이다. 확산계수는 평형수분함량에 의해 계산되어지기 때문에 흡수중 고분자가 무게감소 현상을 일으키면 정확한 평형흡수량을 알 수 없어 확산계수도 부정확한 값을 가지게된다. 탈수 후의 전체 무게 감소 퍼센트는 다음 식에 의해 계산되었다.

$$Wt\ loss\ \% = \frac{w(0) - w(d)}{w(0)} \times 100$$

$W(0)$ 는 흡수 시작시의 건조 시편의 무게, $W(d)$ 는 탈수 후의 무게이다. 전체 무게 감소는 흡수와 탈수시의 무게 감소를 나타낸다.

정확한 평형흡수량을 알아내기 위해 흡수된 시편을 진공상태에 넣어 흡수된 수분과 무게감소를 유발할 수 있는 저분자량 물질을 제거한 후 재흡수 실험을 수행하였다. 만약 무게감소가 단순히 고분자내의 미반응 물질의 침출에 의해 이루어진다면 더 이상의 무게감소가 일어나지 않을 때까지 이루어진 탈수후의 재흡수 시에는 무게감소가 일어나지 말아야한다. 무게감소가 저분자량 물질뿐만 아니라 고분자 사슬이 수분과 작용하여 가수분해에 의해 절단되어 침출되는 고분자 자체의 열화 현상이라면 탈수후의 재흡수에도 계속적인 무게감소가 일어날 것이다.

Fig. 1-4는 MEKP와 BPO계에 의해 경화된 ortho 불포화 폴리에스테르 수지의 40°C, 100% 상대습도에서 시간에 따른 무게 퍼센트 변화를 나타내고 있다. 표 2와3에는 30°C, 40°C에서 75%와 100% R.H 조건에서의 흡수-탈수-재흡수 시의 평형 흡수 퍼센트와 탈수, 재흡수 후의 무게변화 퍼센트를 정리하였다. 흡수거동은 경화제의 종류와 경화조건 경화(As-cast), 후경화(Post-curing)에 따라 많은 차이를 보이고 있다. 후경화 수지는 흡수시 무게감소를 보이지 않았고, 경화 수지의 무게감소는 경화제의 종류와 양에 의해 영향을 받았다. MEKP 경화제로 경화된 수지는 경화제의 양의 영향을 받지 않았지만 BPO 경화제는 2%인 경우가 1%보다 훨씬 적은 무게감소를 보였다. 경화 수지(As-cast)의 평형 흡수량은 흡수중 무게감소 때문에 실제 값보다 낮게 나타났다. 흡수시 무게감소를 보이지 않았던 시편들도 재흡수 시의 평형 흡수량이 흡수시의 평형 흡수량보다 약간 높은 것으로 나타났다. 이 현상은 두 가지 이유로 설명 될 수 있는데 첫 번째는 경화시에 첨가된 수분이 흡수 시험전 완전히 제거되지 않아 이미 존재하는 수분 때문에 실제 흡수되어야 할 양보다 적은 양의 수분만 흡수하고도 평형상태에 도달한 경우이다. 두 번째는 느리고 적은 양의 무게감소와 흡수가

Table 2 Equilibrium water content and total weight loss after desorption at 30°C during absorption-desorption-reabsorption.

(Wt %)

	75% Relative Humidity				100% Relative Humidity			
	Abs.	Des.	Rea.	T.W.L.D	Abs.	Des.	Rea.	T.W.L.D
BPO 1% AC	0.68	0.76	0.89	0.69	0.82	1.28	1.23	0.87
BPO 1% PC	0.74	0.82	0.92	0.20	0.99	1.32	1.27	0.22
BPO 2% AC	0.66	0.80	0.85	0.37	0.90	1.36	1.34	0.50
BPO 2% PC	0.83	0.87	0.86	0.05	1.20	1.39	1.36	0.08
MEKP 1% AC	0.81	0.85	0.88	0.08	1.07	1.36	1.33	0.21
MEKP 1% PC	0.80	0.86	0.89	0.14	1.15	1.38	1.37	0.14
MEKP 2% AC	0.76	0.86	0.94	0.18	1.11	1.37	1.32	0.30
MEKP 2% PC	0.77	0.81	0.95	0.20	1.14	1.33	1.24	0.14

T.W.L.D : Total weight loss after desorption

Table 3 Equilibrium water content and total weight loss after desorption at 40°C during absorption-desorption-reabsorption.

(Wt %)

	75% Relative Humidity				100% Relative Humidity			
	Abs.	Des.	Rea.	T.W.L.D	Abs.	Des.	Rea.	T.W.L.D
BPO 1% AC	0.41	0.89	0.85	1.65	0.76	1.68	1.56	2.84
BPO 1% PC	0.61	0.88	0.91	0.20	1.09	1.55	1.53	0.30
BPO 2% AC	0.49	0.90	0.92	0.68	0.94	1.69	1.64	1.02
BPO 2% PC	0.79	0.93	0.93	0.02	1.28	1.58	1.60	0.06
MEKP 1% AC	0.68	0.88	0.91	0.18	1.08	1.49	1.52	0.41
MEKP 1% PC	0.77	0.89	0.96	0.06	1.21	1.49	1.53	0.17
MEKP 2% AC	0.62	0.89	0.92	0.37	1.01	1.51	1.48	0.63
MEKP 2% PC	0.67	0.91	0.90	0.21	1.14	1.48	1.48	0.27

T.W.L.D : Total weight loss after desorption

동시에 일어나 평형에 도달한 것으로 보이게 한 경우이다. 만약 첫 번째 이유로 재흡수 시의 평형 흡수 퍼센트가 높아졌다면 그 차이는 같은 시편인 경우 75 % R.H와 100 % R.H 에서 같은 온도라면 거의 같아야 하는데 표 2에서 보여 주듯이 두 상대습도에서 차이가 다르기 때문에 첫 번째 이유는 적절하지 않다. 따라서 흡수중 약간의 무게감소가 있었을 것이다.

표 2와3 에서 보여주듯 30°C 와 40°C 의 75

%, 100% R.H에서 재흡수 시의 평형 흡수량은 경화제의 종류와 양, 후경화의 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타났다. 이는 비교적 낮은 온도인 30°C 와 40°C에서 내부균열이 발생하지 않고, 고분자 사슬의 열화 현상도 일어나지 않아 저분자량 물질이 흡수와 탈수중 제거된 후에는 여러 경화 조건의 수지가 비슷한 거동을 보인 것으로 보인다. 표 4와5에는 30 와 40, 75%와 100% R.H조건에서의 확산계수를 정리하였다.

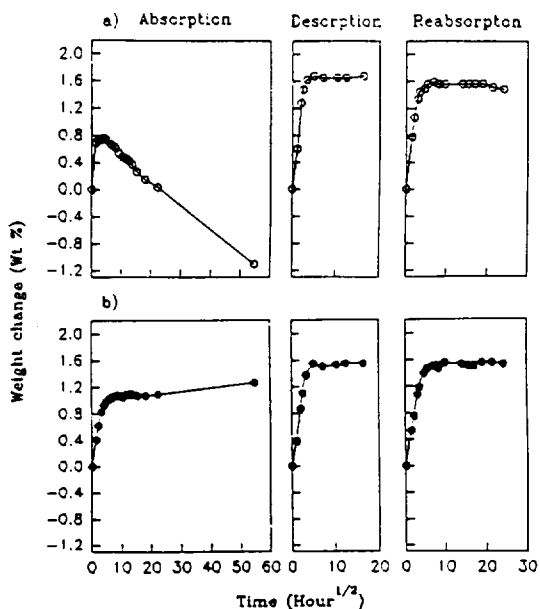


Fig. 1 Weight change % of BPO 1 %/DMA 0.3 % cured-orthophthalic polyester during ADR at 40°C/100 % R.H. a) As-cast. b) Post-cured.

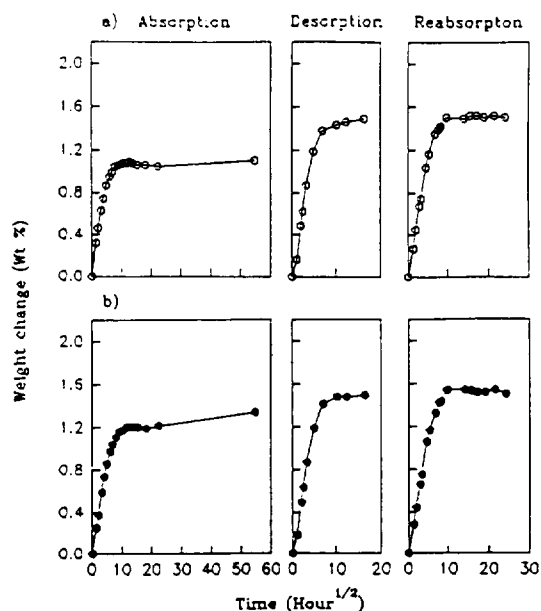


Fig. 3 Weight change % of MEKP 1 %/CN 0.3 % cured-orthophthalic polyester during ADR at 40°C/100 % R.H. a) As-cast. b) Post-cured.

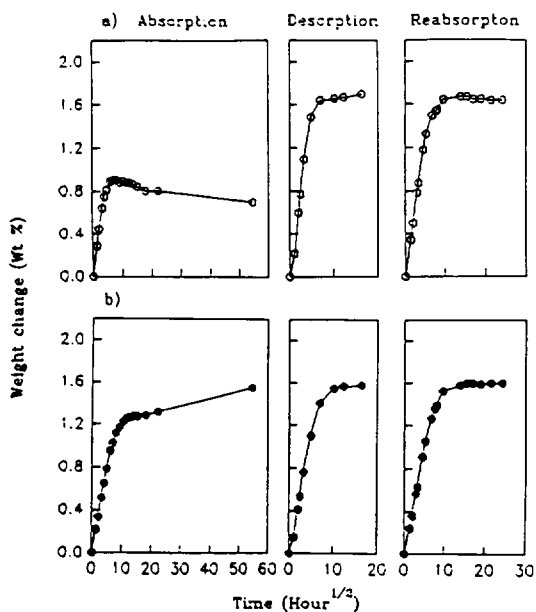


Fig. 2 Weight change % of BPO 2 %/DMA 0.3 % cured-orthophthalic polyester during ADR at 40°C/100 % R.H. a) As-cast. b) Post-cured.

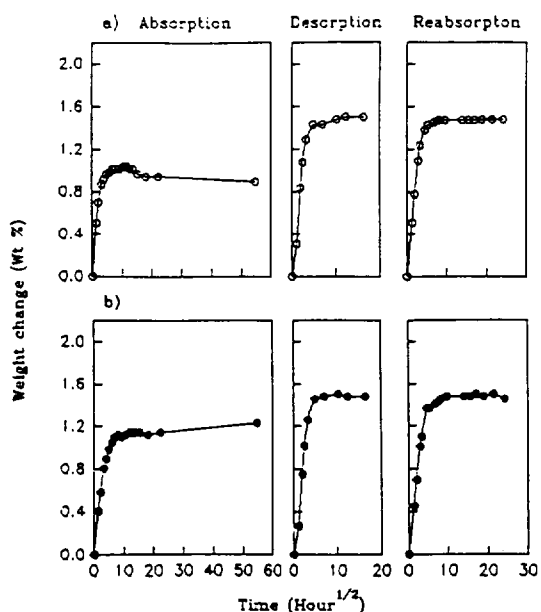


Fig. 4 Weight change % of MEKP 2%/DMA 0.3 % cured-orthophthalic polyester during ADR at 40°C/100 % R.H. a) As-cast. b) Post-cured.

Table 4 Diffusion coefficient at 30°C during absorption-desorption-reabsorption

($cm^2 / sec \times 10^8$)

	75% R.H.			100% R.H.		
	Abs.	Des.	Rea.	Abs.	Des.	Rea.
BPO 1% AC	1.95	0.88	1.10	1.98	1.04	0.86
BPO 1% PC	0.93	0.80	0.73	0.58	0.70	0.64
BPO 2% AC	1.78	1.10	1.28	1.16	1.11	0.95
BPO 2% PC	1.02	0.86	0.99	0.59	0.88	0.76
MEKP 1% AC	1.30	0.70	0.96	0.76	0.80	0.72
MEKP 1% PC	1.03	0.77	1.09	0.59	0.74	0.74
MEKP 2% AC	0.84	0.60	0.74	0.68	0.67	0.64
MEKP 2% PC	0.81	0.59	0.81	0.54	0.62	0.65

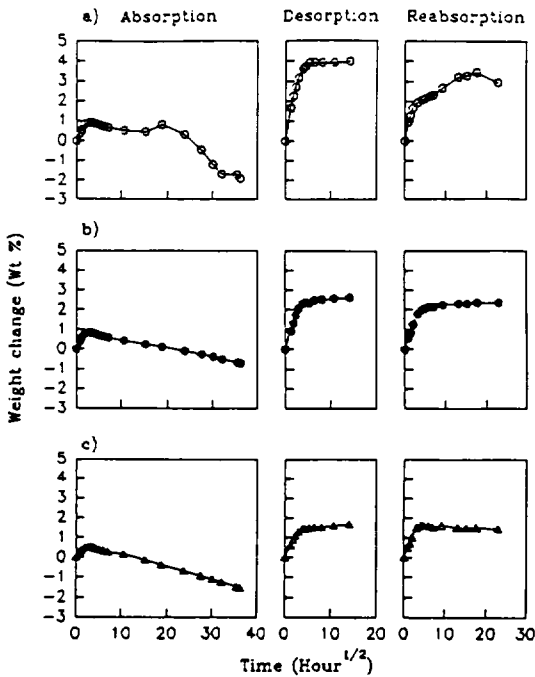


Fig. 5 Weight change % of BPO 2%/DMA 0.3 % as-cast orthophthalic polyester during the ADR at 65°C a) 100 % R.H. b) 95 % R.H. c) 83 % R.H.

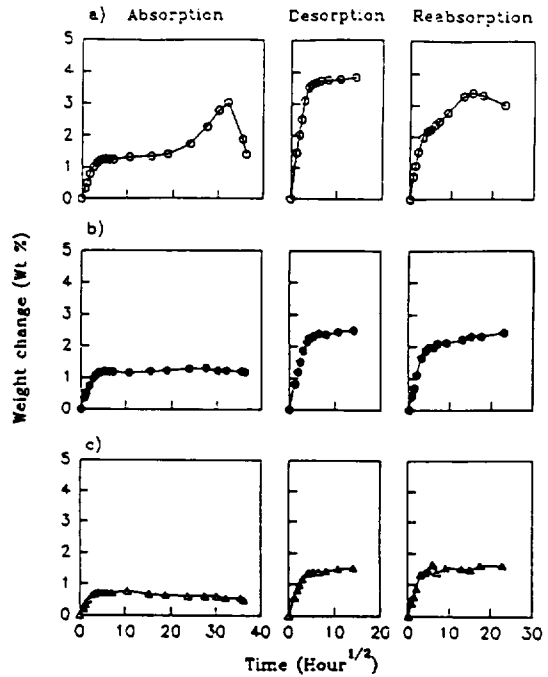


Fig. 6 Weight change % of BPO 2%/DMA 0.3% post-cured orthophthalic polyester during the ADR at 65°C a) 100 % R.H. b) 95 % R.H. c) 83 % R.H.

흡수시의 확산계수는 무게감소로 정확한 평형 흡수량을 얻지 못하여 확산계수값이 탈수나 재흡수시 보다 크게 나타났다. 확산계수는 온도, 상대습도와 경화조건에 영향을 받았다.

3.2 원판균열의 영향

Ortho 불포화 폴리메스테르 수지는 100% R.H 또는 물에 노출되었을 때 원판균열이 형성될 수 있고 원판균열들은 흡수거동에 영향을 준

Table 5 Diffusion coefficient at 40°C during absorption-desorption-reabsorption

($cm^2 / sec \times 10^8$)

	75% R.H.			100% R.H.		
	Abs.	Des.	Rea.	Abs.	Des.	Rea.
BPO 1% AC	3.79	-	2.01	3.53	1.45	1.39
BPO 1% PC	1.16	-	1.16	1.13	1.35	1.04
BPO 2% AC	2.74	-	1.80	2.63	1.76	1.29
BPO 2% PC	1.40	-	1.40	1.26	1.59	1.18
MEKP 1% AC	1.51	-	1.20	1.51	1.33	1.07
MEKP 1% PC	1.33	-	1.17	1.06	1.30	1.04
MEKP 2% AC	1.66	-	0.98	1.64	1.06	1.97
MEKP 2% PC	1.32	-	1.18	0.90	1.13	0.89

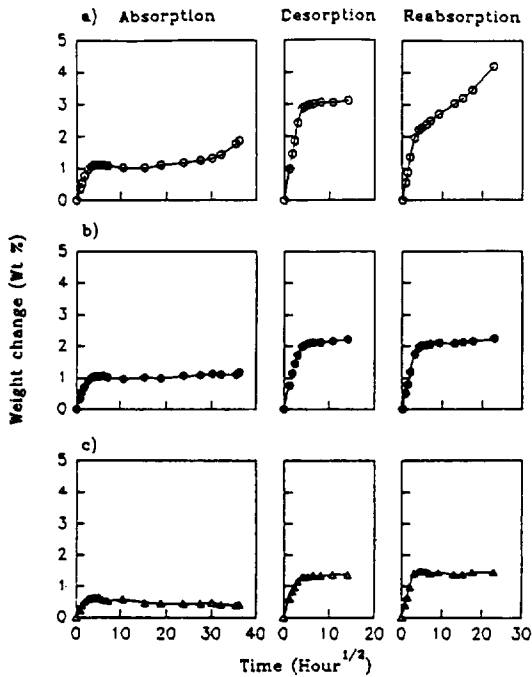


Fig. 7 Weight change % of MEKP 1 %/CN 0.3 % as-cast orthophthalic polyester during the ADR at 65°C a) 100 % R.H. b) 95 % R.H. c) 83 % R.H.

다. 다음의 4가지 방법에 의해 경화된 Ortho 불포화 폴리에스테르 수지 시편들이 조사되었다. 1) BPO 2% as-cast 2) BPO 2% Post-cured 3) MEKP 1% as-cast 4) MEKP 1% Post-cured.

65°C 에서 75%, 83%, 95%, 100% R.H 에 노출되었던 시편들중 100% R. H에서는 4가지 경화 방법에 의한 시편 모두에서 원판균열이 형성되었다. Fig. 5-8에는 65°C에서 83%, 95%, 100% R. H에 노출되었던 시편들의 흡수-탈수-재흡수 곡선들이다.

원판균열이 생성된 수지에서는 평형이 도달한 후 2차 흡수에 의한 무게 증가를 Fig. 5-8의 a) 에서와 같이 보였다. 이 2차 무게증가는 삼투압 현상으로 설명되어질 수 있다. 내부 원판균열들은 처음에는 물로 채워지지만 시간이 흐름에 따라 균열 내에 있거나 균열부분으로 침출되어 온 저분자량 물질들과 혼합되어 수용액을 형성하게 되고 이 수용액과 수지 밖의 수분은 수지를 막으로 하여 삼투압을 형성하고, 이 압력에 의해 수분이 균열로 이동하게 되어 2차 무게증가가 이루어지게 되었을 것이다. 처음 흡수시에는 수용액을 형성하기 위해 경과시간이 필요했지만 재흡수 시에는 탈수시 원판 균열 내에 남아있던 용질물질이 수분이 확산되어옴에 따라 용액을 형성하게 되어 지체 없이 2차 무게증가가 일어났다. Fig. 5와6의 a)에서 보이듯이 BPO로 경화된 시편에서는 원판균열이 수지의 표면까지 성장하여 용액을 수지로부터 배출하게 되어 2차 무게감소가 관찰되었다. BPO 개시제로 경화된

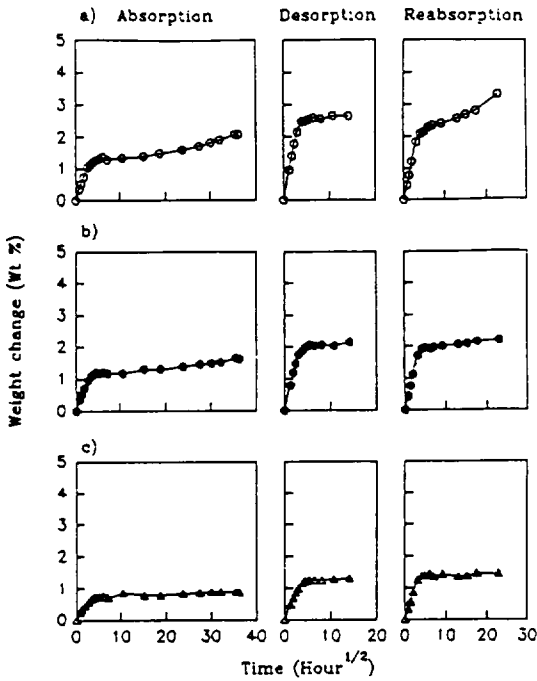


Fig. 8 Weight change % of MEKP 1%/CN 0.3% post-cured orthophthalic polyester during the ADR at 65°C a) 100 % R.H. b) 95 % R.H. c) 83 % R.H.

시편에서는 95% R.H 에서 30일 경과후 몇 개의 원판균열이 발견되었지만 MEKP로 경화된 시편에서는 균열이 생성되지 않았다. 95% R.H 와 100%R.H 에서는 흡수되는 수분의 양의 차이가 매우 적으나 흡수거동과 수지의 내구성에 큰 영향을 끼치는 원판균열의 생성에 차이가 생기는이유는 Lee 등이 설명하였다.⁽⁸⁾ 흡수-탈수-재흡수 시험이 네 가지 시편에 행하여졌다. 흡수중 무게감소가 없었던 시편의 평형흡수량이 재흡수 시의 값보다 작은 경우가 있었는데 시험 온도가 증가함에 따라 두 경우의 차도 증가했다. 이것은 흡수시험전에 시편에 존재했던 수분이 흡수와 재흡수 시의 평형수분 함량 차이를 일으키지 않는다는 것을 다시 증명해 주었다.

Fig. 9는 65°C에서의 흡수 Isotherm곡선이다. 결과는 재흡수시 수지에 의해 흡수된 수분의 양을 나타낸다. 평형수분 함량이 95% R. H에서

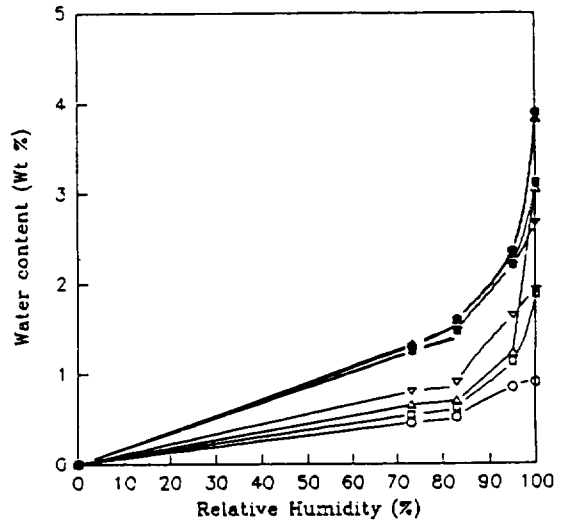


Fig. 9 Sorption isotherm for four orthophthalic polyester at 65°C during absorption and reabsorption. Key : ○, BPO 2 %/DMA 0.3 % AC absorption ; ●, Reabsorption ; △, PC absorption ; ▲, PC reabsorption ; □, MEKP 1 %/CN 0.3 % AC absorption ; ■, Reabsorption ; ▽, PC absorption ; ▼, PC reabsorption.

100% R. H 사이에서 급격하게 증가하는데 이는 삼투압에 의해 발생한 2차 무게증가에 기인한다.

IV. 결 론

불포화 폴리에스테르 수지의 수분확산 변수들을 여러 온도와 상대습도에서 조사하였다. 수분 확산 후 무게 증가가 평형에 도달했을 때 측정되는 평형 흡수량은 무게 감소가 발생하는 시편에서는 정확한 값을 구할 수 없었다. 무게 감소 현상은 경화제의 종류, 양과 후경화(Post curing) 처리의 영향을 받았다. BPO 경화 시는 무게 감소가 발생하였는데 경화제 양이 증가하면 감소 정도가 작아졌다. MEKP 경화 수지는 BPO 경화 수지보다 훨씬 적은 무게 감소를 보였고 경화제의 양은 영향을 주지 않았다. 후경화

(Post curing)처리된 시편은 무게 감소를 보이지 않았다. 정확한 평형 흡수량을 구하기 위해 흡수된 시편은 탈수후 재흡수 되었다. 65°C 와 100% R.H에서만 생성된 원판균열이 존재하는 시편의 수분 흡수거동에서는 균열 내에 형성된 용액에 의한 삼투압의 영향으로 2차 무게 증가가 있었다. 확산계수는 온도, 경화조건, 상대습도의 영향을 받아 변화하였다.

참 고 문 헌

1. Springer, G.S., Sanders, B.A. and Tung, R.W., 1981, "Environmental Effects on Glass Fiber Reinforced Polyester and Vinyl ester Composites" in Environmental Effects on Composite Materials, Springer, G.S., Ed., Technomic Publishing Co., CT, U.S.A., pp. 126.
2. Shen, C.H. and Springer, G.S., 1981, "Effects of Moisture and Temperature on the Tensile Strength of Composite Materials" in Environmental Effects on Composite Materials, Springer, G.S., Ed., Technomic Publishing Co., CT, U.S.A., pp. 79.
3. Ashbee, K.H.G., Frank, F.R.S and Wyatt, R.C., 1967, "Water Damage in Polyester resins", *Proceedings of Royal Society A* vol. 300 plate 11 pp 415-419.
4. Steel, D.J., 1967, "The Disk Cracking Behaviour of Polyester resins", *Trans. J. Plastics Inst.*, April, pp 429-433.
5. Davis, R., Ghotra, J.S., Malhi, T.R., Pritchard, G., 1983, "Blister Formation in RP : The Origin of the Osmotic Process", 38th Annual Conference, Reinforced Plastics /Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Session 17-B,
6. Grentzer, T.H., Kitchen, K.E., Lo, K.S., Spencer, C.J., and Rust, D.A., 1990, "Measurement of Degree of Ambient Cure for Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Resins", 45th Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Session 2-B.
7. Grentzer, T.H., Rust, D.A., Lo, K.S., Spencer, C.J., Hackworth, G.W., 1991, "Influence of Catalyst and Reaction Exotherm on the Cure of Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Laminates", 46th Annual Conference, Composites Institute, The Plastics Industry, Session 1-B.
8. Lee, S.B., Rockett, T.J., and Hoffman, R.D., 1992, "Interaction of Water with Unsaturated Polyester, inyl ster and Acrylic Resins", *Polymer*, Vol. 33, No. 17, pp 3691-3698.