

전자빔 조사에 의한 불포화 폴리에스터 수지 상온 경화물의 후경화

박상원* · 이병민* · 권다솔** · 최재학***†

*충남대학교 고분자공학과, **충남대학교 에너지과학기술학과
(2018년 2월 26일 접수, 2018년 3월 26일 수정, 2018년 4월 6일 채택)

Post-curing of Room Temperature-cured Unsaturated Polyester Resin by Electron Beam Irradiation

Sang-won Park*, Byoung-Min Lee*, Da-Sol Kwon**, and Jae-Hak Choi***†

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

**Department of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received February 26, 2018; Revised March 26, 2018; Accepted April 6, 2018)

초록: 불포화 폴리에스터 수지(unsaturated polyester resin, UPR)는 일반적으로 경화제 및 경화 촉진제의 산화-환원 반응을 이용한 상온 경화법이 사용되고 있으나, 상온 경화만으로는 최대 물성값을 단시간 내 구현하는 것이 어려워 적절한 후경화를 필요로 한다. 본 연구에서는 전자빔 조사를 이용한 UPR 상온 경화물의 후경화를 진행하였으며, 열에 의하여 후경화된 샘플과 물성을 비교하였다. 실험 결과, 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 UPR 상온 경화물의 물성이 향상됨을 확인할 수 있었으며, 기존 열경화 방법과 동일한 수준의 물성을 얻을 수 있음을 확인하였다. 따라서 전자빔 경화 방법은 기존 열경화 방법을 대체하여 UPR 제품의 대량 생산에 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

Abstract: Unsaturated polyester resin (UPR) is generally cured by room temperature curing method using oxidation-reduction reaction between curing agents and accelerators. However, it is difficult to realize the maximum physical properties within a short time only by room temperature curing process. Therefore, post-curing process should be carried out to improve physical properties. In this study, post-curing of room temperature-cured UPR was carried out by electron beam irradiation and the physical properties of the post-cured samples were compared with those of thermally post-cured samples. As a result, the physical properties of room temperature-cured UPR were increased with an increasing electron beam absorbed dose and were comparable to those of thermally post-cured UPR samples. Thus, electron beam curing method can be applied to the mass production of UPR-based products instead of conventional thermal curing method.

Keywords: electron beam irradiation, unsaturated polyester resin, post-curing, mechanical property.

서 론

불포화 폴리에스터 수지(unsaturated polyester resin: UPR)는 대표적인 열경화성 수지로서 내화학성과 기계적 물성이 우수하며 가격이 저렴하기 때문에 UPR 자체 혹은 복합재료의 기재로서 자동차, 선박산업, 건축자재, 상하수도관 등에 많이 사용되고 있다.^{1,2}

UPR은 불포화 다염기산 및 포화 다염기산을 다가알코올과 고온에서 에스테르화하여 얻어진 불포화 알키드 수지를 스타이렌이나 메틸메타크릴레이트와 같은 반응성 단량체로 희석한 액상 수지를 말하며, UPR 경화를 위하여 첨가되는 개시

제로는 methyl ethyl ketone peroxide 등의 과산화물, 촉진제로는 cobalt계 금속염 등이 사용된다. UPR, 개시제, 촉진제로 이루어진 혼합물을 상온에서 일정 기간(수일-수개월) 방치하는 동안 경화제 및 촉진제의 산화-환원 반응으로 발생할 라디칼에 의하여 UPR 내 불포화기와 스타이렌 등 단량체의 이중결합들이 서로 반응하여 3차원적인 네트워크 구조를 형성하게 된다.³⁻⁵ 이처럼 UPR의 경화는 주로 상온 경화 방법이 사용되고 있으나 상온에서 장기간 방치가 어려운 경우 잔존 스타이렌 등 단량체의 함량을 최소화하고 가고 밀도를 증가시키기 위하여 별도의 후경화 공정이 필요하다.^{6,7}

UPR의 후경화 방법으로는 열 경화, 광 경화, 전자빔 경화 등이 사용되고 있다. 열 경화 방법은 UPR 상온 경화물을 100 °C 이상의 고온에서 수 시간 동안의 가열하여 경화하는 방법으로 에너지 및 시간 소모가 많은 단점이 있다. 광 경화

†To whom correspondence should be addressed.
jaehakchoi@cnu.ac.kr, ORCID[®]0000-0002-7101-646X
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

방법은 자외선 노광을 이용하며 상온에서 단시간에 경화 반응이 진행되는 장점이 있지만, 자외선의 에너지가 약하고, 투과도가 낮아 재료의 두께가 한정적이다.^{8,9} 이에 비교하여 전자빔 경화 방법은 상온에서 수 초 ~ 수 분 내의 단시간에 경화 반응이 진행되어 에너지와 시간 소모가 매우 적은 장점이 있으며, 고에너지 전자빔을 이용하므로 자외선과 비교하면 투과도가 높아 비교적 벌크 상태에도 적용할 수 있다.¹⁰⁻¹²

본 연구에서는 이러한 장점이 있는 전자빔 경화 방법을 이용하여 UPR 상온 경화물의 후경화를 진행하였다. 또한 열에 의한 후경화 방법으로 제조된 UPR 후경화물과 굴곡 강도, 굴곡 탄성률, 인장 강도, 인장 탄성률 등의 물성을 비교 및 분석하여 전자빔 경화 방법의 산업적 적용 가능성을 검토하였다.

실 험

시약 및 재료. 실험에 사용된 UPR은 세원화성(주)의 R280(iso-type, 40 wt% 스타이렌)을 사용하였다. 경화제로는 세기아케마사의 55% methyl ethyl ketone peroxide(Luperox DDM)를 사용하였다. 경화 촉진제는 (주)진양화성의 코발트 금속염(P6-O, 6% cobalt octoate)을 사용하였다. 본 연구에 사용된 시약은 Figure 1에 도시하였다.

UPR 주형판 제조 및 경화. UPR(100 g)과 경화 촉진제(0.5 g)를 30초 동안 교반하고 10분간 방치한 후 경화제(1.0 g)를 투입 교반하였다. 제조된 혼합물의 기포를 제거한 후 실리콘 고무 간격판(space plate)이 부착된 유리 몰드(가로 300 mm, 세로 300 mm, 두께 3 mm)에 투입하여 24시간 동안 상온에서 경화한 후 탈형하여 UPR 주형판(가로 270 mm, 세로 260 mm, 두께 2.8 mm)을 제조하였다. 상온 경화된 UPR 주형판에 EB-Tech(주)의 ELV-3 전자 가속기를 사용하여 전자빔을 조사하여 전자빔에 의하여 후경화된 UPR 주형판을 제조하였다. 이때 전자빔 에너지는 1.0 MeV, 전자빔 흡수선량은 10, 20, 50, 100, 150, 200 kGy(조사 소요 시간: 1.2,

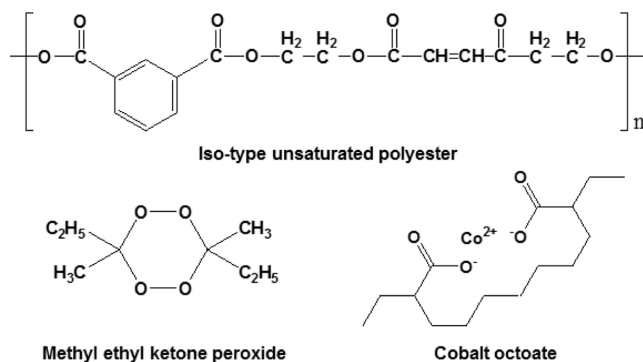


Figure 1. Chemical structures of UPR, methyl ethyl ketone peroxide, and cobalt octoate.

2.4, 6.0, 12, 18, 24초)이었다. 비교를 위하여 UPR 상온 경화물을 100 °C에서 2시간, 그리고 120 °C에서 2시간 동안 단계적으로 가열하여 열에 의하여 후경화된 UPR 주형판을 제조하였다.

물성 분석. UPR 상온 경화물과 전자빔 및 열에 의하여 후경화된 UPR 시편들의 굴곡 강도(flexural strength), 굴곡 탄성률(flexural modulus), 인장 강도(tensile strength) 및 파단 신율(elongation-at-break)은 Shimadzu사의 만능시험기(AG-IC, 일본)를, 바콜 경도(Barcol hardness)는 Barber-Colman사의 바콜 경도계(GYZJ 934-1)를 이용하여 측정하였다. 열변형온도(Heat Deflection Temperature, HDT)는 (주)큐머시스의 QM 950H 모델을 사용하여 측정하였다. 이때 시편 제작 및 평가는 KS M 3015 규정에 따라 진행하였다.

결과 및 토론

전자빔 조사로 후경화를 진행한 UPR 주형판의 굴곡 강도 및 굴곡 탄성률을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 굴곡 강도 및 굴곡 탄성률을 모두 20 kGy까지 급격히 증가한 후 200 kGy까지 서서히 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향을 나타낸 이유는 20 kGy까지는 UPR 상온 경화물에 남아 있는 이중결합들의 중합 및 가교(Figure 3)에 의하

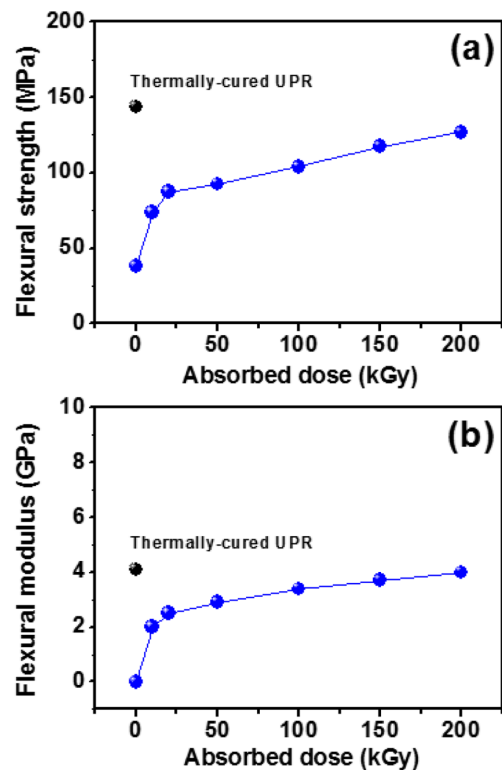


Figure 2. Flexural strength (a); flexural modulus (b) of UPR casting plates post-cured by electron beam irradiation.

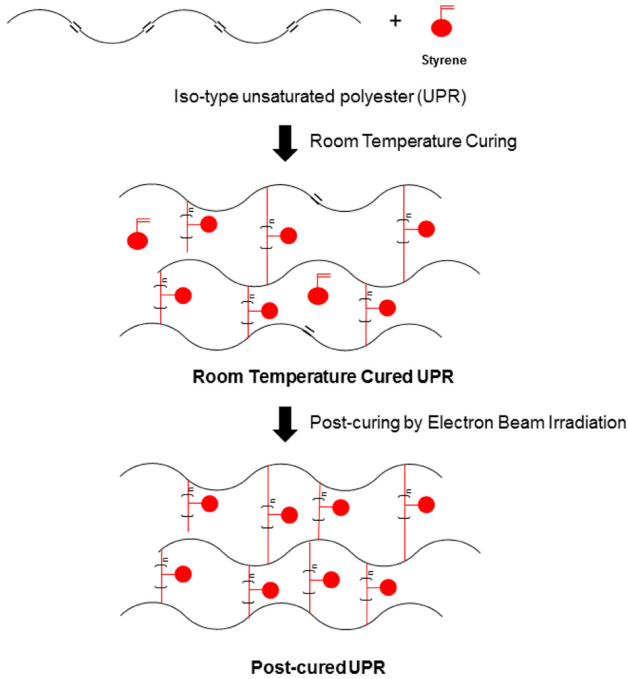


Figure 3. Schematic illustration of post-curing of UPR by electron beam irradiation.

여 후경화가 대부분 진행되기 때문에 물성이 급격히 증가하였으며, 그 후 전자빔 조사에 의한 UPR 내 분자 사슬간의 가교 반응 때문에 경화 반응이 좀 더 진행되기 때문으로 판단된다. 전자빔 조사(200 kGy, 조사 소요 시간: 약 24초)에 의하여 후경화된 UPR은 열에 의하여 후경화된 샘플 대비 굴곡 강도는 약 88%, 굴곡 탄성률은 약 98%의 물성값을 얻을 수 있었다. 따라서 전자빔 경화 방법을 이용하여 단시간 안에 열 경화 방법으로 제작된 샘플과 거의 동등한 수준의 물성값을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

전자빔에 의하여 후경화된 UPR의 인장 강도, 인장 탄성률 및 파단 신율에 대한 분석 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)에서 보는 바와 같이 인장 강도는 전자빔 흡수선량 20 kGy에서 62.7 MPa의 최댓값을 보인 후 감소하였다. 이러한 결과는 20 kGy까지 후경화가 진행됨에 따라 인장 강도가 증가한 후 그 이상에서는 가교 밀도 증가로 인하여 취성이 강해지기 때문으로 판단된다. 인장 탄성률의 경우(Figure 4(b)), 굴곡 시험 결과와 마찬가지로 20 kGy까지 급격히 증가한 후 그 이상에서는 큰 변화가 없는 것으로 나타났으며, 최대 3.7 GPa를 나타내었다. 이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같이 20 kGy까지는 미반응 이중결합들의 중합 및 가교에 의한 후경화가 진행되었기 때문으로 판단된다. 파단 신율의 경우(Figure 4(c)) 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났으며 이는 가교 및 경화 반응이 진행됨에 따라 감소하는 것이 일반적인 현상이다. 열에 의하여 후경화

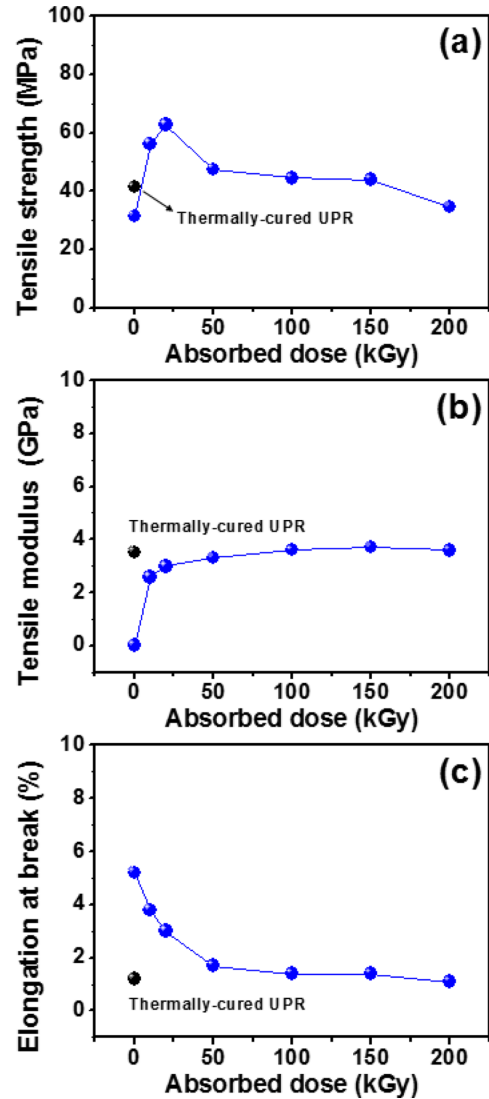


Figure 4. Tensile strength (a); tensile modulus (b); elongation-at-break (c) of UPR casting plates post-cured by electron beam irradiation.

된 시편의 인장 시험 결과들과 비교하였을 때 100-150 kGy의 흡수선량에서 비슷한 물성값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 5에 전자빔 조사에 의하여 후경화된 UPR 시편의 바클 경도를 나타내었다. 바클 경도의 경우도 굴곡 시험 및 인장 시험 결과와 마찬가지로 20 kGy까지 급격히 증가한 후 200 kGy까지 서서히 증가하여 최대 42를 나타내었으며, 이는 열에 의하여 후경화된 샘플의 바클 경도(45)와 거의 동등한 수준임을 확인할 수 있었다.

전자빔 조사에 의하여 후경화된 UPR 시편의 HDT 변화를 Figure 6에 나타내었다. 전자빔 흡수선량이 100 kGy까지 증가함에 따라 HDT가 80 °C까지 증가한 후 그 이상에서는 큰

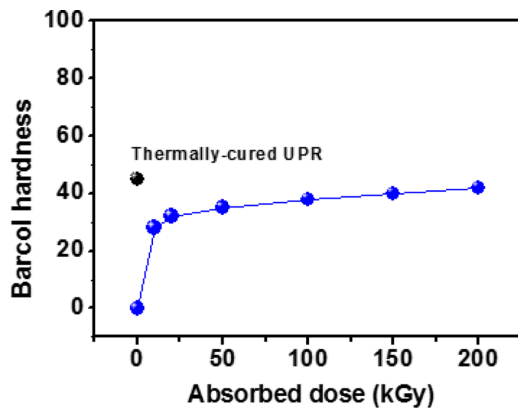


Figure 5. Barcol hardness of UPR casting plates post-cured by electron beam irradiation.

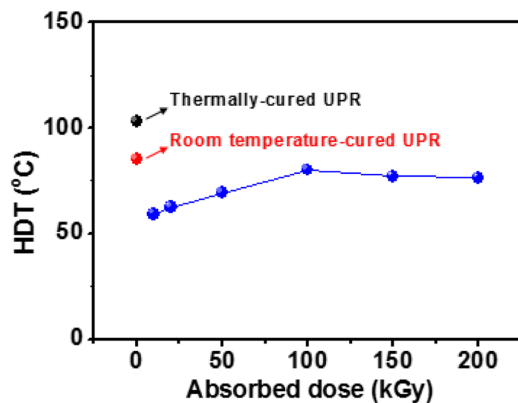


Figure 6. HDT of UPR casting plate post-cured by electron beam irradiation.

변화가 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 열에 의하여 후경화한 시편의 HDT(110 °C)와 비교하여 약 73%에 해당하는 것으로 열에 의한 후경화 방법의 경우 고온에서 진행되어 사슬의 유동성이 높아 가교 효율이 높아 HDT가 높은 것으로 판단된다. 그러나 전자빔 조사 때문에 후경화된 UPR 시편의 HDT는 UPR 상온 경화물을 2-3개월 방치한 후 실제 제품 제작에 사용하는 상온 경화물의 HDT(약 85 °C)에 해당하는 값으로, 실제 UPR 제품 제작에는 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 이러한 결과로부터 UPR의 경우 100-150 kGy의 전자빔 조사에 의하여 최적화된 물성값을 나타낼 수 있음을 추정할 수 있다.

결론

본 연구에서는 UPR 상온 경화물에 전자빔 조사를 이용한 후경화 방법의 적용 가능성을 평가하였다. 전자빔을 이용한 후경화에 의하여 물성이 향상되며, 열에 의하여 후경화된 샘플과 동등한 수준의 물성을 얻을 수 있음을 확인하였다. 물성 실험 결과들을 종합해본 결과 UPR 후경화를 위한 최적의 전자빔 흡수선량은 100-150 kGy인 것으로 판단된다. 전자빔에 의한 후경화 방식은 열경화 방식과 비교하여 단시간 안에 진행할 수 있기 때문에 실제 UPR 제품의 대량 생산에 적용 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 2015년 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단(과제번호: NRF-2015R1D1A3A01016010)에서 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. E. Salehoun, S. J. Ahmadi, S. M. Razavi, and N. Parvin, *Polym. Bull.*, **74**, 1629 (2017).
2. J. S. Yeo, O. Y. Kim, S. W. Lee, and S. H. Hwang, *Polym. Korea*, **41**, 157 (2017).
3. D. H. Woo, D. H. Lee, I. R. Jeon, K. E. Min, W. S. Kim, L. S. Park, K. H. Seo, and I. K. Kang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 626 (2000).
4. S. H. Lee, Y. H. Park, S. K. An, and J. O. Lee, *Polym. Korea*, **25**, 15 (2001).
5. J. D. Nam and K. Ahn, *Polym. Sci. Technol.*, **6**, 459 (1995).
6. T. F. Scott, W. D. Cook, and J. S. Forsythe, *Eur. Polym. J.*, **38**, 705 (2002).
7. T. Jurkin and I. Pucić, *Radiat. Phys. Chem.*, **75**, 1060 (2006).
8. D. Abliz, Y. Duan, X. Zhao, and D. Li, *Composites Part A*, **65**, 73 (2014).
9. H. Xiancong, S. Meiwu, Z. Guotai, Z. Hong, H. Xiaopeng, and Z. Chunlan, *Radiat. Phys. Chem.*, **77**, 643 (2008).
10. V. Kumar, Y. K. Bhardwaj, N. K. Goel, S. Francis, K. A. Dubey, C. V. Chaudhari, K. S. S. Sarma, and S. Sabhrwal, *Surf. Coat. Tech.*, **202**, 5202 (2008).
11. B. S. Shin, J. P. Jeun, H. B. Kim, and P. H. Kang, *J. Radiat. Ind.*, **4**, 19 (2010).
12. G. Sui, Z. G. Zhang, C. Q. Chen, and W. H. Zhong, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 349 (2002).