

단열재의 실링재로 사용되는 비닐에스테르 수지 혼합물의 제조 및 물성에 관한 연구

徐 源 東 · 崔 相 久*

全北産業大學 工業化學科 · *全北大學校 工業化學科

(1992年 7月 21日 接受)

A Study on the Properties and Manufacture of Vinylester Resin Mixtures Used as Sealant of Insulator

Won-Dong Suh and Sang-Goo Choi*

Department of Chemical Technology, Chonbuk Sanup University, Kunsan

*Department of Chemical Technology, Chonbuk National University, Chonju

(Received July, 21, 1992)

ABSTRACT

Main components of manufactured sealant were vinylester resin, polybutadiene rubber, asphalt and inorganic filler. For manufactured sealant, liquid and cure properties were tested experimentally. It showed better mechanical properties at rubber content 5~15phr. Blown asphalt represented better properties than streight asphalt, showed the highest cohesive strength at asphalt content 6~8phr. Appropriate usage of filler was $60 \pm 2\%$ of total components, and $Al(OH)_3$ showed better flame-retardancy than $CaCO_3$.

I. 서 론

산업현장이나 일반 가정에서는 에너지 절약의 일환으로 열효율을 높이기 위하여 우레탄폼, 스티렌폼, 우레아폼 등의 유기질 단열재^{1~3)}나 암면, 석회석, 발포 대리석, 실리케이트, 세라믹 등의 무기질 단열재^{4~6)}를 많이 사용하고 있다. 이러한 단열재는 거의 판상이나 원통형이며 단위체의 두께는 30~50mm이다. 단열재를 시공할 때나 장기간 사용할 때에는 이

음매나 훼손된 부분이 생겨나게 되는데 이러한 곳은 접착과 채움의 성질을 갖고 있는 실링재(sealant)^{7~8)}로 처리하게 된다. 대개 실링재는 동·식물성의 기름이나 합성수지에 무기질 충전재를 혼합하여 제조한다. 실링재에 관한 연구로는 Paramount Packaging Co.의 폴리에틸렌-폴리비닐아세테이트를 바인더 성분으로하는 실링재 연구⁹⁾, Nichias Co.의 폴리우레탄 수지계 실링재에 관한 연구¹⁰⁾, Chyung와 Morena 및 Taylor 등의 알루미늄실리케이트계의 실링재에 관한

다.

3) 접착강도 : ASTM D 1002에 따라 두장의 구리판 (Cuppor B 153) 사이에 실링재를 $0.2 \pm 0.05\text{mm}$ 두께로 도포한 후 접착시켜 경화시킨 다음 만능시험기 (Instron)를 사용하여 인장에 의한 전단력으로 측정하였다.

4) 굴곡강도 : ASTM D 790에 따라 길이 80mm, 너비 25mm, 두께 $3.2 \pm 0.1\text{mm}$ 의 시험편을 제조하여 만능시험기로 측정하였다.

5) 부착력 : KS M 5508에 따라 유리판 위에 실링재를 $150\mu\text{m}$ 두께로 도포한 후 24시간 동안 완전히 건조시키고 도막 위에 문구용 칼로 가로 세로 각각 너비 1mm의 금을 100칸 그은 다음 그 위에 접착용 셀로판테이프를 붙이고 45로 테이프를 잡아당겼을 때 떨어지지 않고 남는 도막의 수를 백분율로 측정(cross-cut method)하였다.

6) 흡수율 : KS M 5464에 따라 길이, 너비, 두께가 50mm, 50mm, $3.2 \pm 0.1\text{mm}$ 인 시험편을 100°C 의 끓는 물속에 0~40시간 동안 침지시킨 다음 꺼내어 마른 모포로 잘 닦고 평량하여 무게의 증가율을 처음 무게에 대하여 백분율로 측정하였다.

7) 난연성 : KS M 3032에 따라 길이 100mm, 너비 $12.5 \pm 0.1\text{mm}$, 두께 $3.2 \pm 0.1\text{mm}$ 의 시험편을 제조한 후 질소가스와 산소가스의 유량을 변화시키면서 시험조에 주입하여 시험편이 3분간 계속해서 연소되는 때의 산소유량과 질소유량을 측정하여 아래와 같은 식으로부터 산소지수를 계산하였다.

산소지수 =

$$\frac{\text{O}_2 \text{의 유량(cc/sec)} + \text{N}_2 \text{의 유량(cc/sec)}}{\text{O}_2 \text{의 유량(cc/sec)}} \times 100$$

III. 결과 및 고찰

1. 폴리부타디엔 고무의 함량 변화

Fig. 3은 폴리부타디엔 고무의 함량에 따른 실링재의 접착강도를 나타낸 것이다. 접착력은 CTBN×

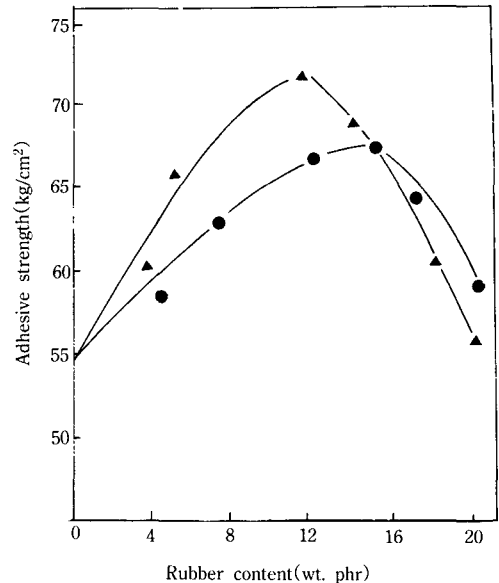


Fig. 3. Adhesive strength vs. rubber content : (●) CTBN×8 ; (▲)CTBN×13. Resin composition : RF1001/CTBN rubber=100/0~20. Hardner composition : resin/MEKPO/DMA/Co-octooate=100/2/1/0.5. Curing condition : $25^\circ\text{C}/3$ hours and $120^\circ\text{C}/2$ hours. crosshead speed : 2mm/min.

13을 사용했을 때가 CTBN×8을 사용했을 때보다 더 높은 값을 보여주었고 고무의 함량이 증량됨에 따라 점차 커졌는데 고무함량 12~15phr일 때 가장 높은 값을 나타내었다. 그러나 18phr이상 사용했을 때에는 고무가 가진 신축성으로 인하여 신율은 계속 증가하였지만 접착강도는 비닐에스테르수지와와의 결합성 및 분산성이 떨어져 점차 감소하였다. 비닐에스테르수지는 에폭시수지의 에폭시드에 메타크릴산의 카르복실기를 부가반응시킨 것^{16~17)}으로서 기본구조는 Fig. 1과 같다. 실링재의 접착력은 에폭시수지의 우수한 접착력이 그대로 유지되어 양호한 비닐에스테르수지와 신축성이 좋은 폴리부타디엔 고무를 혼합함에 따라 비교적 높은 값을 나타내었다.

Fig. 4는 폴리부타디엔 고무의 함량 변화에 따른

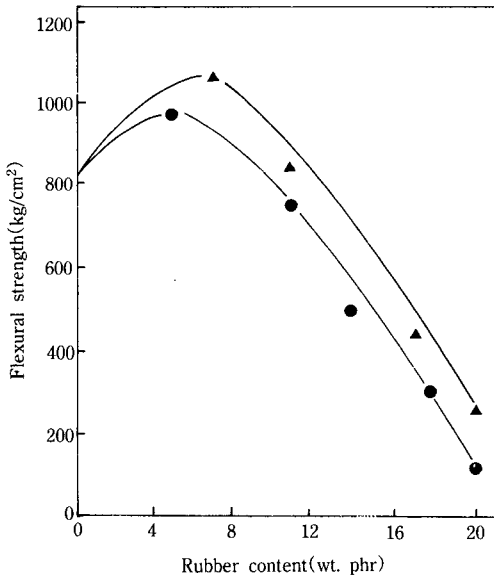


Fig. 4. Flexural strength vs. rubber content : (●) CTBN×8 ; (▲) CTBN×13. Resin composition : RF1001/CTBN rubber=100/0~20. Hardner composition : resin/MEKPO/DMA/Co-octoate=100/2/1/0.5. Curing condition : 25°C/3 hours and 120°C/2hours. Crosshead speed : 2mm/min.

실링재의 굴곡강도를 나타낸 것이다. 굴곡강도는 고무함량 5~7 phr에서 최대값을 나타내었으며 CTBN×13을 사용했을 때가 CTBN×8을 사용했을 때보다 더 높은 값을 보여주었다. CTBN×13이 CTBN×8보다 높은 강도를 나타낸 것은 CTBN×13은 극성인 니트릴기(-C≡N)를 보다 많이 가지고 있으므로 비닐에스테르수지와 용이하게 섞여 혼합물 속에 균일하게 분산되기 때문인 것으로 판단된다. 또한 고무함량 5~7phr에서 굴곡강도가 최대값을 가지는 것은 고무를 적당량 사용함에 따라 고무가 상분리되지 않고 비닐에스테르수지와 양호하게 결합하여 상호침투구조인 IPN's(interpenetrating polymer networks)^{20~21)}을 형성하기 때문인 것으로 판단된다. 고무함량 12phr 이상에서는 급격하게 강도값이 떨어졌는데 이것은

고무의 함량이 점차 많아짐에 따라 기계적으로 분산된 고무가 비닐에스테르수지로부터 상분리되는 속도가 빨라지고, 혼합물의 상이 점차 고무상으로 변하여 전체적으로 경화물의 가교밀도가 떨어지기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5는 폴리부타디엔 고무의 함량에 따른 경화물의 수분 흡수율을 나타낸 것이다. 고무의 함량이 늘어날수록 흡수율은 줄어들었다. CTBN×8고무는 CTBN×13고무보다 낮은 흡수율을 보여주었는데 이것은 CTBN×8고무가 CTBN×13 고무보다 분자량이 크므로 비닐에스테르수지에 존재하는 수산기(-OH)와 결합할 수 있는 카르복실기(-COOH)의 수가 상대적으로 적어 가수분해되는 에스테르결합을 보다 적게 만들기 때문이라고 생각되며 또한 CTBN×8은

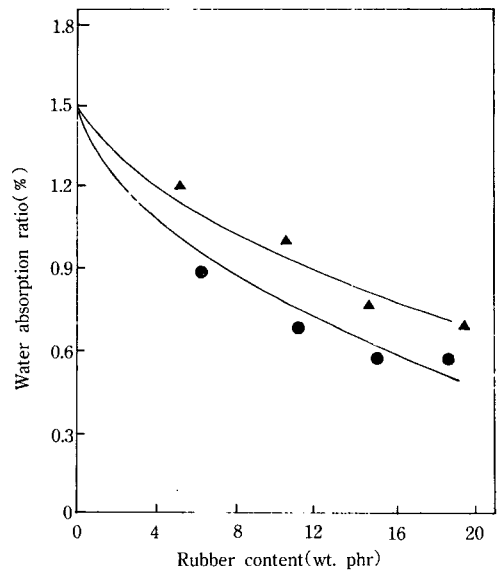


Fig. 5. Water absorption ratio vs. rubber content : (●) CTBN×8 ; (▲) CTBN×13. Resin composition : RF1001/CTBN rubber/Al(OH)₃=100/0~20/171. Hardner composition : resin/MEKPO/DMA/Co-octoate=100/2/1/0.5. Curing condition : 25°C/3 hours and 120°C/2 hours. Test condition : immersion for 40 hours in distilled boiling water of 100°C.

CTBN×13에 비하여 니트릴함량이 적으므로 극성인 물과의 친화력이 작게 나타내기 때문이라고 생각된다. 일반적으로 불포화 폴리에스테르 수지를 합성할 경우에는 불포화기(-C=C-)를 많이 가진 유기산을 사용하는 것이 내수성이 좋다. 왜냐하면 단위부피당 생성되는 에스테르결합의 수가 적어져 물에 의해서 가수분해될 확률이 그만큼 작아지기 때문이다. 그러나 불포화산이 함량이 너무 작을 경우에는 스티렌 단량체(styrene monomer)와 수지사이에 라디칼중합 형식으로 일어나는 경화반응에 참여하는 수지의 이중결합 수가 적어지게 된다. 이러한 경우에는 경화 후 미반응으로 남은 스티렌 단량체의 양이 많아지게 되어 단량체의 휘발량은 커지고 가교밀도는 떨어지게 된다.²²⁾

Fig. 6은 침지시간에 따른 흡수율을 측정된 것이다. 흡수율은 침지시간이 경과됨에 따라 점점 증가하였으며 침지액의 온도가 80℃일 때에 비하여 100℃일 때 같은 시간에서 더 많은 흡수율을 보여 주었다. 물은 시험편 제조시에 기포가 미처 탈포되지 못하여 생긴 기공이나 가수분해에 형성되는 미세관 등을 통하여 확산되는데 이와 같이 침지액이 확산되는 속도는 침지액의 종류 및 침지온도에 따라 다르게 나타나는 것으로 되어 있다.²³⁾ 100℃의 경우가 80℃의 경우보다 큰 흡수율을 나타낸 것은 100℃에서는 물의 비등 및 증발이 활발하게 이루어지므로 물의 유동속도 및 증기압이 커 시험편 내부로의 침투속도가 크게 나타나기 때문이라고 생각된다. 그리고 80℃의 경우 24시간 이후와 100℃의 경우 32시간 이후에는 흡수율이 시간경과에 관계없이 거의 일정하게 나타났는데 이것은 물이 시험편 내부로 최대한 확산되어 팽윤을 일으켰기 때문이다. 이와 같이 침지액이 최대로 확산된 양을 이 온도에서의 평형확산양²⁴⁾이라고 한다.

2. 아스팔트의 함량 변화

Fig. 7은 아스팔트의 함량에 따른 부착력을 시험한 것이다. 실링소재에 대한 침투성의 양호 또는 불량

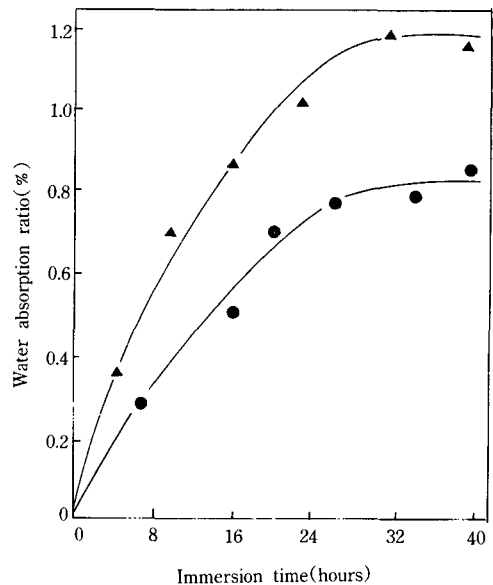


Fig. 6. Water absorption ratio vs. immersion time : (●) 80℃ ; (▲) 100℃. Resin composition : RF1001/CTBN rubber/Al(OH)₃=100/8/171. Hardner composition : resin/MEKPO/DMA/Co-octoate=100/2/1/0.5. Curing condition : 25℃/3 hours and 120℃/2hours. Test condition : immersion in distilled boiling water of 100℃.

문제는 실링재를 사용하는데 있어서 매우 중요한 인자로 작용한다. 아스팔트는 침투력이 좋기 때문에 특히 분가루가 많은 무기질 단열재에 도포할 경우 실링재의 부착력을 더욱 향상시키며 또한 가소성, 방청성, 내수성, 내후성, 내열성, 내약품성 등이 우수하기 때문에 실링재의 여러가지 물성을 향상시킨다.²⁵⁾ 아스팔트 중에서 블로운 아스팔트는 스트레이트 아스팔트를 공기중에서 산화시킨 것인데 이것은 내침입도 및 내충격성이 매우 양호한 것으로 되어 있다. 부착력은 아스팔트 함량 6~8phr에서 가장 높은 값을 나타내었으며 그 이상에서는 부착력이 점차 감소하였다. 블로운 아스팔트가 스트레이트 아스팔트보다 높은 부착력을 나타내었는데 이것은 블로운 아스팔

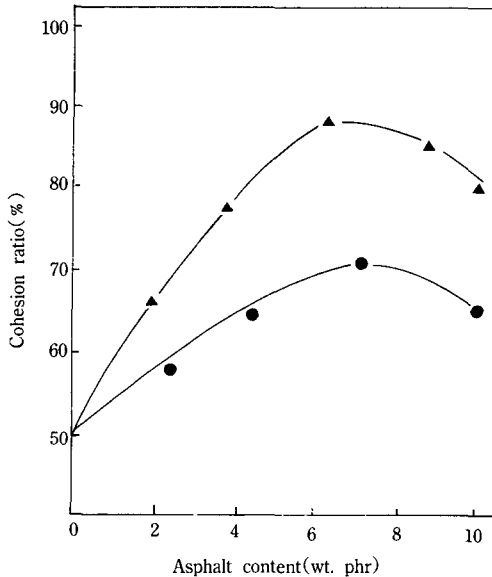


Fig. 7. Cohesion ratio vs. asphalt content : (▲) blown asphalt ; (●) straight asphalt. Resin composition : RF1001/CTBN rubber/asphalt /Al(OH)₃=100/8/0~10/171. Curing condition : 25°C/3hours and 120°C/2hours. Test method : cross-cut.

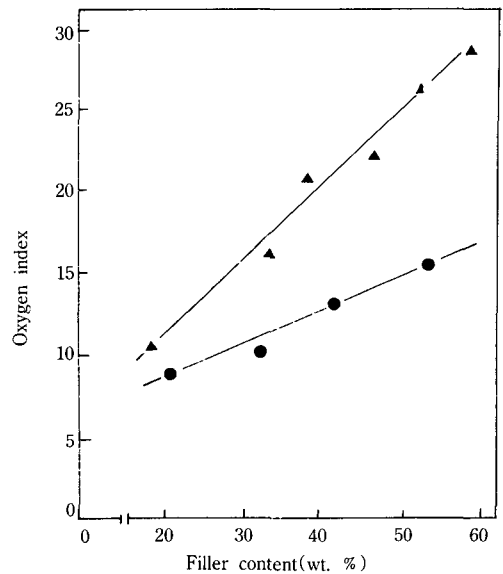


Fig. 8. Oxygen index vs. filler content : (▲) Al (OH)₃ ; (●) CaCO₃. Resin composition : RF1001/CTBN×13/blown asphalt/filler= 100/8/6/0~171. Curing condition : 25°C/3 hours and 120°C/2hours. Test method : measure ratio of oxygen gas/inleted gas.

트가 공기중에서 산화 및 중합되어 스트레이트 아스팔트보다 분자량이 크고 강인하기 때문이다. 그리고 아스팔트 함량 8phr 이상에서 부착력이 감소하는 것은 비교적 많은 양이 사용됨에 따라 아스팔트가 혼합물 중에 가소제 성격으로 존재하게 되므로 수지의 가교 밀도를 떨어뜨리고 강도를 감소시키기 때문이다.

3. 충전재의 함량 변화

Fig. 8은 충전재의 함량에 따른 난연성을 나타낸 것이다. 충전재의 함량이 많아질수록 난연성은 좋아졌으며 적절한 사용량은 전체 혼합물 중 60±2%였다. 충전재 함량 50% 이하에서는 수지분이 너무 많아 난연성이 불량하였고 60% 이상에서는 혼합물의 점도가 너무 높아 작업성이 떨어지고 자체평활성(self-leveling)이 나빠져 표면상태가 불량하였다. 단열재는

일차적으로 낮은 열전도도를 가지고 있어 단열효과를 주어야 하지만 기능면이나 내구성면으로 볼 때에는 불에 쉽게 타지 않는 난연성도 지녀야 한다. 이러한 이유에서 실링재의 난연성질은 매우 중요하다. 충전재의 종류별로는 수산화알루미늄을 사용한 것이 탄산칼슘을 사용한 것 보다 난연성이 우수하였는데 이것은 수산화알루미늄이 분자내에 3분자의 물을 포함하고 있는 함수물이므로 화재시에는 결합수가 떨어져 나와 소화작용을 하기 때문이다.²⁶⁾ 또한 수산화알루미늄은 탄산칼슘에 비하여 흘러내림 현상(sagging)이 적게 일어났는데 이것은 수산화알루미늄이 극성인 물을 포함하고 있어 정체시에는 비닐에스테르수지와 수소결합을 형성하여 유동성을 줄여주기 때문이다. 탄산칼슘을 많은 양 사용했을 때 난연효과가 증대된 것은 탄산칼슘이 무기물이어서 연소되지 않으므로

충전제의 함량이 증량됨에 따라 상대적으로 가연성인 수지분이 줄어들어 난연화가 발생하기 때문이다.

4. 경화촉진제의 함량 변화

Fig. 9는 경화촉진제의 함량에 따른 경화시간을 나타낸 것이다. 경화시간은 경화촉진제의 함량이 많아질수록 빨라졌다. 지방족 유기금속 화합물인 Co-octoate는 지환족 화합물인 Co-naphtenate 보다 빠른 경화시간을 보여 주었는데 이것은 Co-octoate가 Co-naphtenate보다 촉매의 활성이 커 과산화물 라디칼의 생성속도를 빠르게 해주기 때문인 것으로 풀이된다. 실링재의 경화 시간(gel-time)은 경화제와 혼합된 실링재가 유동성이 없어져 겔(gel) 상태가 되기까지의 시간을 말하며 실링재를 도포했을 때 표면이 건조되는 시간 즉 지촉건조시간과는 다른 의미를 가진다. 실

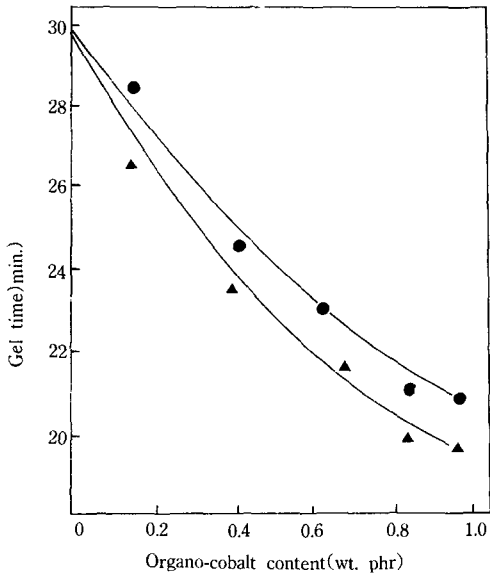


Fig. 9. Gel time vs. organo-cobalt content : (▲) Co-octoate ; (●) Co-naphtenate. Resin composition : RF1001/CTBN×13/blown asphalt/filler = 100/8/6/171. Hardner composition : Resin/MEKPO/DMA/organo-cobalate = 100/2/1/0~1. Test method : measure initial gel-time at 25°C.

제로 지촉건조시간은 경화시간 보다 짧게 나타나기 때문에 표면이 건조되었다고 해서 내부까지 가교결합되어 경화된 상태로 보아서는 안된다. 왜냐하면 코발트는 공기중의 산소가 수지의 이중결합과 반응하는 것을 이온적으로 촉진시키는 작용을 하기 때문이다.²⁷⁾ 그러나 코발트를 너무 과량으로 사용하면 내부건조가 안된 상태에서 표면건조만 빨라지므로 수축률 차이에 의하여 표면에 주름(wrinkle)이 생기게 된다. 경화시간은 실링재의 도포작업 시간이나 다음에 실시될 단열재 표면의 피복작업(covering)시간에 직접적으로 영향을 미치므로 알맞게 설정되어야 한다. 만약 코발트의 함량이 너무 많으면 경화시간이 짧아지므로 작업도중에 실링재의 점도가 높아져 작업을 할 수 없게 되고 너무 적으면 건조되는데 시간이 오래 걸려 실링재의 흘러내림이 발생하게 되므로 코발트의 양은 항상 가사시간에 맞추어 알맞게 조절되어야 한다.

Fig. 10은 주위온도에 따른 실링재의 경화시간을 나타낸 것이다. 경화시간은 주위의 온도가 높을수록 아민계 경화촉진제인 DMA의 함량이 늘어날수록 빠른 경화시간을 보여주었다. Fig. 9의 결과와 비교해 보았을 때 DMA 함량은 코발트 함량보다 경화속도에 더 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 경화시간은 주위의 온도 및 단열재의 종류에 따라 알맞게 조절되어야 한다. 예를 들어 유기질 단열재의 경우에는 실링재내에 포함된 소량의 톨루엔 및 스티렌 단량체에 의하여 실링될 단열재의 부위가 녹아내릴 염려가 있으므로 약간 빠른 것이 좋고 무기질 단열재의 경우에는 유기질 단열재에 비하여 실링재의 침투력이 떨어지므로 약간 느린 것이 좋다. 이러한 경화시간의 조절은 경화제와 촉진제를 허용도량내에서 증량하거나 감량함으로써 가능하다. 한편, 실제 작업시에는 작업가능한 시간인 가사시간이 중요한 의미를 갖는다. 왜냐하면 실링재는 경화제를 가하는 순간부터 가교가 일어나기 시작하여 점도가 점점 높아지므로 어느정도 점도가 높아지면 작업도구인 스페툴러나

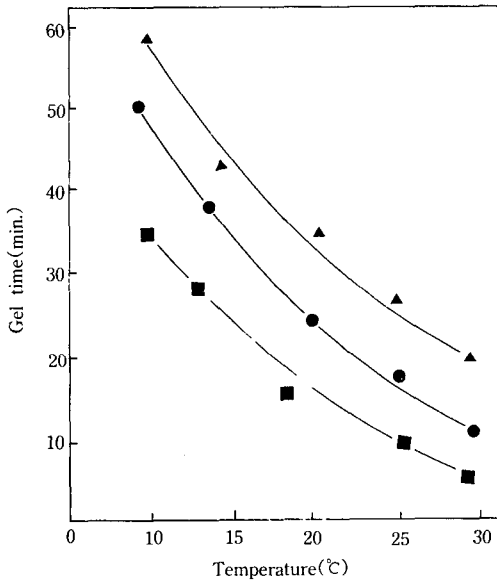


Fig. 10. Gel time vs. temperature : (▲) DMA 0.5 phr ; (●) DMA 1phr ; (■) DMA 2phr. Resin composition : RF1001/CTBN×13/blown asphalt/filler=100/8/6/171. Hardner composition : Resin/MEKPO/DMA/organo-cobalate=100/2/1/0.6. Test method : measure initial gel-time at 25°C.

주격으로의 작업이 불가능해지기 때문이다.

IV. 결 론

비닐에스테르수지, 폴리부타디엔 고무, 아스팔트 등을 주 바인더 성분으로하고 여기에 무기질 충전재를 혼합하여 제조한 단열재용 실링재의 물성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 접착력과 굴곡강도는 각각 고무함량 12~15phr 및 5~7phr일 때 가장 높은 값을 나타내었다.

2) 아스팔트는 블로운 아스팔트가 스트레이트 아스팔트보다 양호한 물성을 보여주었으며, 부착력은 아스팔트 함량 6~8phr에서 가장 높은 값을 나타내었다.

3) 수산화알루미늄은 탄산칼슘보다 우수한 난연효

과를 나타내었으며 작업성을 고려해 볼 때 충전재의 적절한 사용량은 60±2%였다.

4) 경화시간은 경화촉진제의 함량이 늘어남에 따라 빨라졌는데 Co-octoate를 사용했을 때 보다 빠른 경화시간을 보여주었다.

참 고 문 헌

1. W. S. Lee, *Rubber Chem.(Korea)*, **22**, 236(1987).
2. B. M. Walker, "Handbook of Thermoplastic Elastomers", Reinhold, New York, (1979).
3. 山下普三, "高機能 Elastomer 開發" 高分子技術 研究會編, 大成社 發行(日本) (1980).
4. 椿降行, 服部信, 田中雅美, 窯業協會誌, **74**, 178 (1966).
5. 田中雅美, *Chemical Engineering*, **15**, 5(1970).
6. 田中雅美, "耐火斷熱材", 工業製品技術協會, p183 (1972).
7. I. Claesson and S. Claesson, *Arkiv Kemi*, **A19**, 5(1944).
8. G. Kraus and J. Dugone, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1809(1955).
9. U. S. patent 4,488,647(1984).
10. J. P. patent 58,213,015(1983).
11. U. S. patent 4,973,564(1990).
12. D. E. patent 3,717,206(1988).
13. H. Hojo, K. Tsuda, and K. Ogasawara, *Kyoka Purasuchikkusu*, **34**, 50(1988).
14. H. Hojo and K. Tsuda, *Adv. Org. Coat. Sci. Tech. Ser.*, **1**, 227(1979).
15. H. Hojo and K. Tsuda, *Proc. Annu. Conf., Reinf. Plast. Compos. Inst., Soc. Plast. Ind.*, **34**, 2(1979).
16. U. S. patent 4,163,113.
17. Korea Miwon Chem. Co., Technical Bulletin (1990).
18. W. M. Speri and G. R. Patrick, *Poly. Eng. Sci.*,

- 15, 668(1975).
19. J. G. Lee, *Lucky Polymer Tech.(Korea)*, **5**, 60 (1988).
20. P. Bartlitz, J. P. Pascault and H. Sautereau, *JAPS*, **30**, 2955(1985).
21. C. B. Bucknall, *Polymer*, **10**, 53(1978).
22. J. A. Brydson, "Plastics Materials", Butterworth Scientific, P 628 (1982).
23. H. Hojo, *Polym. Mater. Sci.*, **53**, 475(1985).
24. L. Liwen, *Proc. Int. Symp. on FRP/CM*, 2G, 5 (1988).
25. 李正根, 理化學辭典, 大光書林, 第2版, 686(1981).
26. 富川昌美, 高分子, **24**, 537(1975).
27. A. P. Werts, *Soc. Plast. Ind. Conf.*, **26**, 4C(1971).