

FRP용 불포화폴리에스터 수지들의 연소 특성 연구 Flammability Characteristics of Unsaturated Polyesters for FRP

최 원 종*
Choi, Won-Jong

Abstract

The thermal behavior and the flammability characteristics of four different unsaturated polyester resins were studied by performing a series of thermal analysis experiments and laboratory scale fire tests. The results of TGA and DSC reveals that the vinylester type resins have superior thermal performances when compared to the isophthalic type resins. The vinylester type resins formed a network shaped char surface after the thermal decomposition up to 550 °C. Consequently, the vinylester type resins have shown lower value of burning rate than that of iso type resins. Due to the high level of flammability and toxic smoke emission, the appropriate flame retardant system should be applied to the unsaturated polyester resins.

Key words : unsaturated polyester, flammability, thermal analysis, fire test

국문 요약

FRP용 모재수지로 다량 사용되는 불포화폴리에스터 수지(이소프탈산계, 비닐에스터계)의 내열성 및 연소특성을 열분석, 연소실험 및 SEM 관찰을 통하여 알아보았다. 열분석(TGA, DSC) 결과 이소프탈산계 폴리에스터보다 비닐에스터수지의 내열 특성이 상대적으로 우수한 것으로 나타났다. 연소실험 결과 이소프탈산계 폴리에스터는 수지에 유동이 생기면서 쉽게 연소되었지만, 비닐에스터의 경우 연소 시 고체탄화물을 형성시켜 상대적으로 낮은 burning rate 값을 보였다. 본 연구 결과 불포화 폴리에스터 수지가 연소될 때 많은 연기와 화염이 발생하므로 FRP 모재수지로 사용할 때 반드시 난연처리를 해야 함을 알 수 있었다.

* 정회원, 한국항공대학교 항공재료공학과 부교수

1. 서론

고분자기지 섬유강화복합재료(FRP)는 기존의 금속재료보다 우수한 비강성, 비탄성율을 가지며 부식에 강하고 내피로성이 뛰어나 항공기, 선박, 자동차 등의 구조물에는 물론 건축물의 내외장재와 인쇄회로기판(PCB)과 같은 전기전자부품 등에 그 사용량이 점차 증가되고 있는 추세이다. FRP용 모재수지 중 불포화폴리에스터 수지는 에폭시 수지에 비하여 가격이 저렴하고 작업성이 우수하여 가장 널리 쓰이고 있다. 미국의 경우, 불포화폴리에스터 수지가 차지하는 비중이 전체 모재수지 사용량 중 85% 이상이다^{1),2),3)}.

이와 같이 각종 수지들의 사용이 일상생활과 밀접한 관계를 가지면서 수지로 만들어진 제품들의 연소특성이 기계적, 물리적 특성과 함께 고려되어야 할 중요한 요소가 되었다.

불포화폴리에스터 수지의 화재특성은 고가인 에폭시 수지에 비하여 일반적으로 좋지 않다. 낮은 온도에서 쉽게 인화되어 다량의 연소 열을 발생시키며 이와 함께 CO₂, CO 및 여러 가지 유독가스를 발생시켜 인명피해를 줄 수 있다. 실제적으로 화재시 FRP 제품의 연소로 큰 피해를 본 경우도 많이 있다^{4),5)}. 따라서 국내에서 사용되는 FRP용 모재수지들의 내열성과 연소 특성에 대한 연구가 충분히 실시되어야 한다.

수지들의 내열성 및 연소 특성을 알아보기 위하여 열분석 및 다양한 연소실험 기법들이 사용되고 있다. 열분석의 경우 TGA, DSC, DTA 등이 주로 사용되는데 온도에 따른 수지의 무게 변화, 발열 및 흡열 반응 peak 및 유리전이온도 등을 측정하여 수지의 내열 특성을 조사할 수 있다.

연소실험으로는 실제 규모의 화재시험뿐만 아니라 실험실내에서 시편 수준의 실험을 통하여 burning rate, flame height, burning time 등을 측정하거나 oxygen index, smoke density, gas toxicity, flame spread 등을 구하는 방법들이 있다^{6),7)}.

본 연구에서는 상기 열분석 실험과 실험실 수준의 ASTM 연소시험을 통하여 국내에서 널리 사용되고 있는 네 종류의 불포화폴리에스터 수지들의 내열성 및 연소 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 재료

실험에 사용된 수지들은 범용 이소프탈산계 수지(standard iso resin), 내식성 이소프탈산계 수지(high performance iso resin), 범용 비닐에스터 수지(standard vinylester resin) 및 내열 비닐에스터 수지(high performance vinylester resin) 등 네 종류의 불포화 폴리에스터 수지들이다(표 1). 각각의 수지에 규정량의 촉매와 촉진제를 혼합하여 몰드에 부은 후 24시간 상온 경화시킨 다음 40 °C의 oven에서 3시간 동안 후경화 처리하였다.

표 1. Polyester resins used in this study

	수지 종류	용도
Resin 1	범용 이소프탈산계 폴리에스터	선박, 건축 내장재
Resin 2	내식성 이소프탈산계 폴리에스터	선박, 건축 내장재
Resin 3	범용 비닐에스터	내식성 부품
Resin 4	내열 비닐에스터	내식/내열 부품

실험에 사용된 수지들의 기계적 물성을 알아보기 위하여 로크웰 경도시험을 실시한 결과를 표 2에 정리하였다. 실험 결과로부터 비닐에스터계 수지가 iso계 수지에 비해 우수한 기계적 강도를 나타냄을 알 수 있었다.

표 2. Result of Rockwell hardness tests (B scale)

수지 종류	Resin 1	Resin 2	Resin 3	Resin 4
평균 경도값	12.8	10.6	14.1	16.3

3. 열분석 실험

수지들의 내열 및 온도특성을 조사하기 위하여 Shimadzu사의 TA-50W TGA와 DSC를 이용하여 대기 분위기에서 10 °C/min의 승온 속도로 550 °C까지 열분석 실험을 실시하였다⁸⁾. TGA 열분석을 통하여 각 수지들의 온도에 따른 중량 감소와 열분해온도 등을 조사하고, DSC 분석을 통하여 수지의 흡열 및 발열 거동 등의 열적 특성을 측정하였다.

Fig. 1은 각 수지들의 TGA 곡선을 보여주고 있는데 이는 재료의 연소 특성과 밀접한 연관성을 가지고 있다. 모든 수지들이 120°C부근에서부터 서서히 분해되며 중량 감소를 보였다. Resin 1과 2의 경우 350°C부근에서 격렬한 분해반응을 보였으며, resin 3과 4의 경우 iso 수지보다 높은 온도인 380°C부근에서부터 급격한 분해반응이 일어났다. 온도에 따른 무게 감소량을 볼 때 수지들 가운데 resin 4 (내열 비닐에

스터)의 열적 안정성이 가장 우수함을 알 수 있었다. 이소프탈산계 수지인 resin 1과 resin 2의 열적 안정성은 상대적으로 좋지 못하였다. Resin 2의 경우 분해반응이 일어난 후 500°C 부근에서 다시 무게 감소 현상을 일으키는데 이는 수지가 연소되며 생성된 잔유 탄화물(residual char)이 분해되기 때문이다.

Fig. 2는 각 수지들의 DSC 곡선을 보여주고 있다. Resin 1과 resin 2의 경우 급격한 분해반응이 일어나면서 복잡한 peak 거동을 보이고 있는데, 이는 수지 주쇄 분자구조의 분해반응과 이에 따라 생성된 휘발성분의 비산 및 탄화물 형성 등과 같은 다양한 열화학 반응 현상에 기인하는 것으로 생각된다. Resin 2의 경우 500°C부근에서 발생하는 발열 peak의 위치는 앞서의 TGA 실험 시 관찰된 잔유 탄화물의 산화 분해 현상 발생 온도와 정확히 일치된다. Resin 1과 2의 경우 분해되면서 미세한 peak들이 나타내는데 이는 분해반응과 함께 수지에 유동이 생기면서 안에 갇혀있던 휘발성 분해 가스들이 분출되기 때문이다. Resin 3과 4의 경우 분해반응이 380°C~460°C에서 급격하게 일어나면서 탄화물이 형성되고 그 이후 탄화물이 서서히 분해됨을 알 수 있다.

550 °C까지 열분석 실험을 마친 수지들의 잔유 탄화물의 양을 표 3에 나타내었다. 잔유 탄화물의 양이 많을수록 수지의 열적 안정성 및 연소 특성이 우수하다⁹⁾.

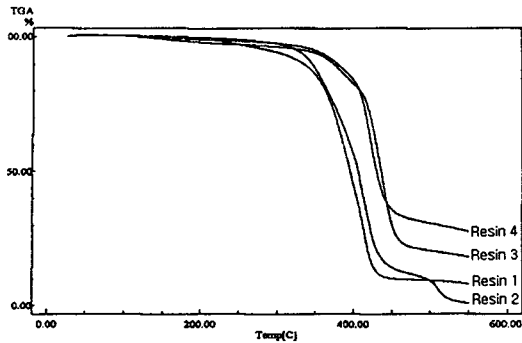


Fig. 1. TGA curves of unsaturated polyester resins

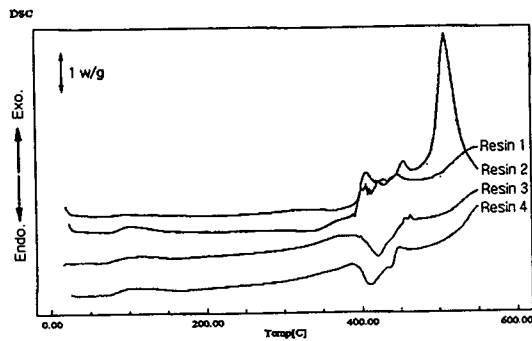


Fig. 2. DSC curves of unsaturated polyester resins

표 3. Residual char yield at 550 °C

수지 종류	Resin 1	Resin 2	Resin 3	Resin 4
잔유 탄화물 (char yield %)	8.3	1.1	18.5	27.8

4. 연소시험

본 연구에서는 ASTM D635-91 규격에 따라서 연소시험을 실시하였으며 시험에 사용된 장치의 개략도를 Fig.3에 나타내었

다. 일반적으로 연소시험은 시편의 크기 및 공기 흐름 조건에 많은 영향을 받으므로 이러한 점들을 고려하여 동일한 조건하에서 실험을 실시하였다¹⁰⁾. 경화된 평판으로부터 길이 125±5mm, 너비 12.5±0.2mm, 두께 5mm의 시편을 수지 종류별로 10개씩 절단 제작하였다. 실험실 후드 안에 설치된 시험 장치에 시편을 장착한 후 시편 끝 부분을 불꽃에 30초 동안 접촉시켜 불을 붙였다. 착화된 시편 끝단으로부터 100mm 이전에서 화염 진전이 멈출 경우 ATB (average time of burning)와 AEB (average extent of burning) 값을 구하고, 100mm 이상 타 들어갈 경우 100mm까지의 평균 burning rate를 구하였다. ATB와 AEB 및 burning rate 값들을 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{Burning Rate (cm/min)} = \frac{450}{t - t_1}$$

t_1 : flame front가 25mm 에 도달했을 때의 시간

t : flame front가 100mm 에 도달했을 때의 시간

$$ATB = \frac{\sum(T - 30s)}{\text{number of specimens}}$$

T : 불꽃이 꺼졌을 때의 시간

$$AEB = \frac{\sum(100\text{mm} - \text{unburned length})}{\text{number of specimens}}$$

5. SEM 관찰

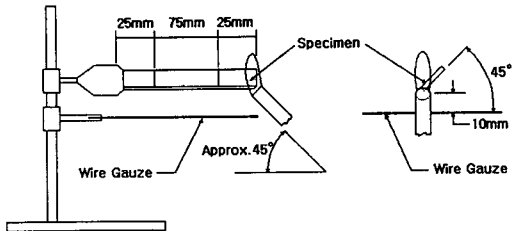


Fig. 3. Schematic presentation of flame test apparatus

연소시험 결과를 표 4에 정리하였다. 이소프탈산계 폴리에스터(resin 1, 2)의 경우 burning rate값이 크게 나타났고, 연소 시 불꽃 높이가 10~14cm 정도로 큰 화염을 일으키며 매우 잘 타들어 갔다. 연소 시에는 수지가 녹아내려 밑으로 떨어졌다. 내열성이 상대적으로 우수한 비닐에스터(resin 3, 4)의 경우에는 burning rate가 상대적으로 낮은 값을 보였지만, 불꽃 높이가 6~10cm 정도로 비교적 잘 타들어 갔으며, 이소프탈산계 폴리에스터와는 달리 연소 시 수지의 흐름이 발생하지 않고 고체 탄화물을 형성하였다. 실험에 사용된 모든 수지들의 연소 시 많은 양의 검은 연기가 발생하였다.

표 4. Burning rates of each resin

수지 종류	Burning Rate (cm/min)
Resin 1	2.79
Resin 2	2.76
Resin 3	1.91
Resin 4	1.37

연소시험 결과 격렬한 연소반응을 일으킨 이소프탈산계의 resin 2와 비교적 연소 속도가 느린 비닐에스터계 resin 4의 연소 표면관찰을 위해 fire front 부위를 SEM을 이용하여 관찰하였다.

내식성 이소프탈산계 폴리에스터인 resin 2는 연소 시 수지에 유동성이 생겨 화염이 지나간 fire front 부근의 표면이 비교적 매끄러우며, 내부에 있던 휘발성 분해 가스가 분출되어 생긴 표면 형태를 보이고 있다 (Fig. 4). 내열 비닐에스터인 resin 4의 경우 화염이 지나간 fire front 부근의 표면이 매우 거칠고, 연소 부위 전체에 망목상의 고체 탄화물(solid char)이 형성되었음을 알 수 있다(Fig. 5).

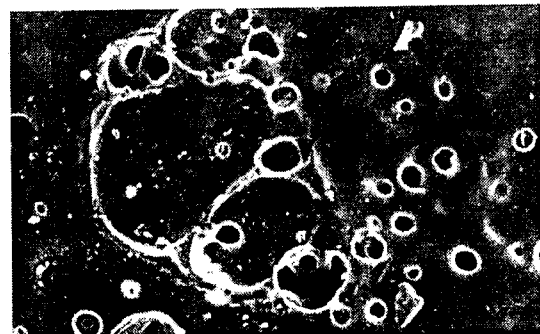
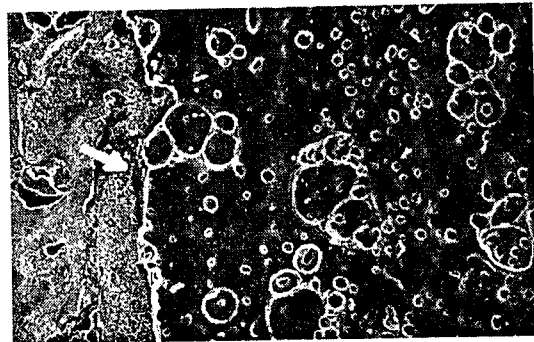


Fig. 4. SEM photographs of high performance iso resin (Resin 2) Arrow indicates the fire front (left: $\times 100$, right: $\times 300$)

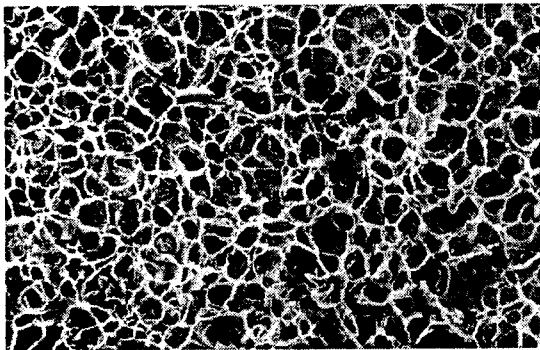
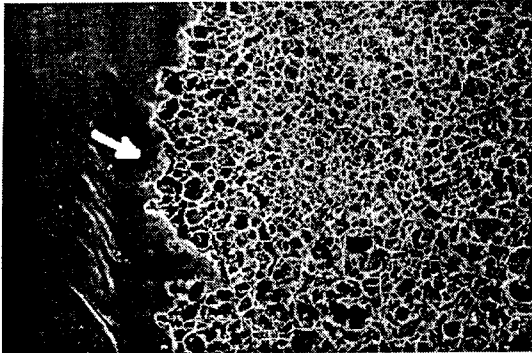


Fig. 5. SEM photographs of high performance vinylester (Resin 4) (left: $\times 100$, right: $\times 300$)

6. 결론

FRP용 모재수지로 국내에서 다량 사용되고 있는 네 종류의 불포화폴리에스터 수지들의 내열성과 연소특성에 대한 실험 연구 결과 다음과 같은 사항들을 알 수 있었다.

- (1) 열분석을 통해서 볼 때 이소프탈산계 폴리에스터보다 비닐에스터수지의 열적 특성이 우수하였고 잔유 탄화물의 발생량이 더 많았다.
- (2) 연소실험 결과 이소프탈산계 폴리에스터 수지의 경우 비닐에스터보다 화염 높이가 크고 연소 속도가 빠른 것으로 나타났다.
- (3) 연소 시 이소프탈산계 폴리에스터는 수지의 유동이 생기면서 격렬한 연소 반응을 일으키며, 비닐에스터의 경우 망목상의 고체탄화물을 형성시켜 상대적으로 우수한 연소 특성을 보였다.
- (4) 불포화 폴리에스터 수지들이 연소될 때 많은 연기와 화염이 발생하므로 FRP 모재수지로 사용 시 난연처리가 반드시 필요하다.

참 고 문 헌

- 1) M. M. Schwartz, "Composite Materials Handbook", second edition chapter 7, 1992
- 2) D. V. Rosato, "Design with plastics and composites", p433, 1991
- 3) ASM International, "Engineering Materials Handbook : Composites", p90, 1987
- 4) B. C. Levin, M. Paabo, J. J. Gurman and S. E. Harris, "Effect of Exposure to single or multiple combinations of predominant toxic gases and low oxygen atmospheres produced in fires", Fundamental and Applied Toxicology, pp236-250, 1987
- 5) J. Troitzsch, International Plastics Flammability Handbook, 1983
- 6) M. L. Stuart, "International Encyclopedia of Composites", Vol 2, p224, 1990
- 7) C. F. Cullis, M. M. Hirschler, "The Combustion of Organic Polymers", Oxford University Press, Oxford, U.K., 1981
- 8) TA instruments, "Thermal Analysis Technical Literature(Theory & Applications)", 1995
- 9) P. A. Cusack, M. S. Heer and A. W. Monk, "Zinc hydroxystannate as an alternative synergist to antimony trioxide in polyester resins containing halogenated flame retardants", Polymer degradation and Stability 58, pp229-237, 1997
- 10) ASTM D 635-91, "Standard Method for Rate of Burning and/or Extend and Time of Burning of Self-Supporting Plastics in a Horizontal Position"