

글리콜 몰비가 다른 불포화 폴리에스테르 수지의 제조 및 물성에 관한 연구 : 2. 글리콜 종류에 따른 UPE 액상 및 경화 수지의 특성

이상효[†] · 박천옥* · 이장우*

건설화학(주) 기술연구소, *부산대학교 고분자공학과
(1999년 5월 7일 접수)

A Study on the Preparation of UPE Resins with Different Glycol Molar Ratios and Their Physical Properties : 2. Characteristics of Liquid and Cured UPE Resins

Sang Hyo Lee[†], Tchun Wook Park*, and Jang Oo Lee*

Technical Research Center, Kunsul Chemical Co., Ltd., Pusan 614-010, Korea

*Department of Polymer Sci. and Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

[†]e-mail : a151050@jebi.co.kr

(Received May 7, 1999)

요약: 불포화 폴리에스테르 (unsaturated polyester : UPE) 수지의 기계적 물성을 증진시킬 목적으로 서로 다른 글리콜을 이용하여 UPE 수지를 제조하였다. 글리콜로서 ethylene glycol (EG), propylene glycol (PG), diethylene glycol (DEG), dipropylene glycol (DPG), neopentyl glycol (NPG)와 산무수물로서 무수프탈산 (phthalic anhydride : PA)과 무수말레산 (maleic anhydride : MA) 혼합물 (1 : 1몰비)의 축중합으로 다양한 UPE 수지를 제조하여 액상 및 경화 수지의 물성을 조사하였다. 반응성은 NPG>EG>DEG>PG>DPG의 순이었으며, EG로 제조된 UPE 수지는 스티렌 단량체 (SM)에 대한 용해력 부족으로 불투명하고, 실온에서 저장중 분리현상이 발생하였다. 사용된 글리콜의 분자량이 높을수록 UPE 수지의 점도는 낮아졌고 경화시간은 증가하는 경향을 보였다. 경화 수지의 물성 결과로 NPG와 PG로 제조된 UPE 수지는 표면경도, 내수성, 인장강도, 굴곡강도가 우수한 반면 DEG와 EG로 된 UPE 수지는 내수성 및 인장신율이 떨어지는 것으로 나타났다. NPG와 PG로 제조된 UPE 수지의 기계적 물성이 우수한 것으로 관찰되었다.

ABSTRACT: In order to improve the mechanical properties of unsaturated polyester (UPE) resins, the UPE resins were fabricated using various glycols and characterized before and after curing. The UPE resins were prepared by condensation of mixtures (1 : 1 molar ratio) of phthalic anhydride (PA) and maleic anhydride (MA) with ethylene glycol (EG), propylene glycol (PG), diethylene glycol (DEG), dipropylene glycol (DPG), neopentyl glycol (NPG). The reactivity of the condensation was in the order of NPG>EG>DEG>PG>DPG. The opaque UPE resin with EG revealed phase separation in styrene monomer (SM) because of low solubility. Viscosities of the UPE resins decreased with increasing molecular weights of the glycols used. The gel-time of UPE resins tended to be increased with higher molecular weights of glycols. The UPE cured resins based on NPG and PG were found to improved hardness, water resistance, tensile strength and the flexural strength. The UPE resins of DEG or EG showed poor water resistance and low tensile elongation. Among the UPE resins prepared from various kinds of glycols, those of NPG and PG showed better mechanical properties.

Keywords: unsaturated polyester, viscosity, water resistance, mechanical properties.

서 론

고분자 복합재료는 사용하는 수지의 종류에 따라 열가소성 복합재료와 열경화성 복합재료로 크게 나누어진다. 고분자 특히 열경화성 수지인 불포화 폴리에스테르 수지는 수지의 종류가 다양하고 경화조건이 용이하며 물성 또한 우수한 수지이다. 이는 hand lay-up, SMC, BMC, spray-up, pultrusion 등의 공정으로 가공되며 자동차, 선박, 건축 등 범용 복합재료로 가장 많이 사용되는 수지이다.¹⁻⁴ 또한 불포화 폴리에스테르 수지는 제조가 용이하고, 내부식성 및 기계적 물성이 양호하며, 가볍고 가격이 저렴해서 대량생산 분야에서 크게 각광을 받고 있는 실정이다.⁵⁻⁷

하지만 유리섬유들은 그 자체로서 이용되는 것이 아니고 고분자와 같은 매트릭스를 결합재로 하여 복합재료 형태로 사용된다. 이러한 매트릭스에 대해 근래에는 여러 분야에 걸쳐서 새로운 성능이 요구되어지며, 이에 따라 새로운 매트릭스의 개발이 절실히 필요하게 되었다.⁸ 고분자 복합재료 최종 제품의 전기적, 물리적 및 기계적 성질은 충전제의 종류, 분포 및 농도,⁹⁻¹¹ 각종 첨가제 및 함침 수지의 종류 등의 농도에 따라 현저히 달라지게 되며, 또한 성형방법과 가공조건에 따라서도 크게 다르게 나타난다고 알려져 있다.¹²

열경화성인 UPE 수지의 배합구성엔 이염기산(포화 이염기산과 불포화 이염기산), 글리콜, 반응성 단량체를 함유한 중합성 단량체가 필수적인 구성성분인데, 이염기산, 반응성 단량체는 특성상 선택사용에 제한된 요소가 있지만 글리콜류는 종류가 다양하고 사용된 글리콜의 종류에 따라 수지의 물성이 현저하게 차이가 있다.¹³⁻¹⁵ 열경화성 수지로 이루어진 복합재료의 경화공정은 복잡한 화학적 및 기계적 변화과정을 거치므로, FRP 적층판의 설계와 경화과정 등의 선정에 의하여 제품의 기계적 성질, 화학적 성질 및 표면조도 등이 영향을 받는다.

본 연구에서는 UPE 수지의 기계적 물성을 글리콜에 따른 매트릭스 수지의 고찰을 통해 상호 비교하여 우수한 UPE 수지를 제조함을 연구목적으로 하며, FRP 배합 조성중 유리섬유는 그 분포와 배향이 물성에 지대한 영향을 주는 인자이며 경화반응에서 영향을 미칠 수 있으나, 실험 목적상 이의 영향을 배제

하기 위하여 본 연구에서는 유리섬유는 배합에서 제외시켜 주형판을 제작하였다. 또한 서로 다른 글리콜에 따른 UPE 수지의 액상 및 경화 수지의 물성 향상에 따른 최적처리 조건을 추적하고자 연구를 행하였다.

실 험

실험 재료. 본 실험에서 생성된 UPE 수지는 orthophthalic계인 고휘성분이 60 wt%인 FRP용 UPE 수지를 합성하였다. 포화산은 삼경화성사의 phthalic anhydride (PA)를 사용하였고, 불포화산은 대농유화사의 maleic anhydride (MA)를 사용하였다. UPE 수지의 제조에 사용하는 글리콜류는 호남석유사의 ethylene glycol (EG), 유공옥시케미칼사의 propylene glycol (PG)와 dipropylene glycol (DPG), 삼성석유화학사의 diethylene glycol (DEG), neopentyl glycol (NPG)는 BASF사의 제품을 사용하였다. 반응성 희석제는 삼성석유화학의 styrene monomer (SM)을 사용하였고 중합금지제는 hydroquinone (HQ)으로 EASTMAN사의 제품을 사용하였다. 촉진제는 진양화성공업(주)사의 cobalt naphthenate (5% in toluene)를 사용하였으며, 경화제는 세기촉매사의 MEKPO (methyl ethyl ketone peroxide, 55% in dioctylphthalate)를 사용하였다.

수지 합성. UPE 수지 중합의 원료 투입 물량은 Table 1에 나타난 바와 같다. 글리콜(EG, PG, DEG, DPG, NPG)과 포화산(PA), 불포화산(MA) 원료를 투입하고, 질소 분위기 하에서 90 °C에서 120 rpm으로 교반하면서 210 °C까지 승온하여 반응을 진행시켰다 (partial condenser의 윗부분의 온도를 105 °C이하로 관리). 산가를 ASTM D 1980-67에 따라 알콜성 KOH로 측정하여 40 mg KOH/g될 때까지 반응을 진행하여 반응종말점을 결정하였다. 190 °C이하에서 중합금지제로 HQ를 0.02 wt% 투입하고, 반응성 단량체로 SM을 넣어 60분간 교반하여 UPE 수지를 제조하였다.

액상 수지의 물성. 생성된 액상 수지의 물성을 측정하기 위해 25 ± 1 °C 항온수조에 합성한 시료를 30분간 유지시킨 후 미국 Brookfield Engineering Lab.사의 Brookfield 회전 점도계 (LVF-100, spindle #3, 60 rpm)를 사용하여 ASTM D 2196에 의

Table 1. Recipe of the UPE Resins Prepared from Different Glycol Molar Ratios

resin name	EG	PG	DEG	DPG	NPG	PA	MA
UPE- 6	0.1	0	0	0	0	0.5	0.5
UPE- 7	0	0.1	0	0	0	0.5	0.5
UPE- 8	0	0	0.1	0	0	0.5	0.5
UPE- 9	0	0	0	0.1	0	0.5	0.5
UPE-10	0	0	0	0	0.1	0.5	0.5

거하여 측정하였다. 겔화시간은 ASTM D 2471의 시험방법에 따라 25 °C의 기름중탕 속에서 측정하였으며, 배합비는 UPE 수지 100 wt%에 대하여 5% cobalt naphthenate 0.5 wt%, MEKPO 1.0 wt%으로 하였다. 수지의 색상은 Gardner 색수법에 따라 측정하기 위해 내경 23 mm의 무색 투명한 원통의 시험관에 100 mm 높이 만큼 시료를 담고 KS-M-3331의 4.2.2항으로 제조된 Gardner 색수 표준액과 비교하여 측정하였다.

경화 수지의 물성실험을 위한 주형판 제조. 주형판의 시험편 두께는 바콜 정도, 흡수율, 끓임흡수율, 인장강도, 신율, 굴곡강도 측정용으로 3.0 ± 0.2 mm로 하였다. 평편하고 매끄러운 유리판 2매 사용하여, 한쪽 면에 이형제로 이형왁스를 발라서 건조시켰다. 이형면을 안쪽으로 한 2매의 판 사이에 규정한 두께의 주형판이 만들어질 수 있도록 2자형의 고무 재질로 10 mm 폭의 spacer를 끼우고, 판과 spacer가 충분히 밀착되도록 jig로 조였다. 중합한 UPE 수지 100 wt%, 5% cobalt naphthenate 0.5 wt%, MEKPO 1 wt%을 잘 혼합하여 감압용기 속에서 기포를 없애 주었다. 기포가 제거된 수지액을 주입한 후 25 °C에서 24시간 유지하여 경화시켰다. 후경화를 80 °C에서 3시간 건조시켰다. 주형판의 탈형은 상온에서 실시하였으며, 이와 같이 제작된 주형판에서 시험항목에 따라 시험편을 제작하였다.

경화 수지의 물성. 경도 측정은 Barcol 경도계 (934-1형)를 사용하여 KS-M 3305의 시험 방법에 따라 측정하였다. 흡수율과 끓임흡수율은 길이 75 ± 1 mm, 폭 25 ± 1 mm, 두께 3.0 ± 0.2 mm의 주형판 시험편을 KS-M 3305의 시험방법에 따라 시험하였다. 흡수율은 주형판의 시료를 50 ± 2 °C의 항온장치에서 24 ± 1 시간 가열처리하여 평량하고 25 ± 1 °C의 증류수 속에서 담가 놓았다가 표면의 수분을 닦고 평

량하였다. 시험편의 크기는 길이 75 ± 1 mm, 폭 25 ± 1 mm, 두께 3.0 ± 0.2 mm으로 하였고 흡수율은 주형판 시험편 5개 이상의 흡수율을 평균값으로 구하였다. 끓임흡수율은 흡수율과 동일하나 100 °C 끓는 물속에서 시험편을 2시간 침지시킨 후 끓임흡수율을 평균값으로 구하였다. 제작된 주형판의 인장 특성 및 신율, 굴곡 특성은 ASTM D 638 및 ASTM D 790의 시험방법에 따라 시험편을 제작하여 용량 5 ton의 Instron사의 Instron 4204 series를 사용하여 실온에서 측정하였으며, crosshead speed는 1.3 mm/min로, span은 50 mm로 하였다.

결과 및 고찰

불포화 폴리에스테르의 합성. 일반적으로 UPE 수지 복합재료는 매트릭스의 수지 종류에 따라 제조된 복합재료의 기계적 물성이 크게 좌우된다. UPE 수지의 구성원료로서 이염기산과 사용하는 글리콜류는 UPE 수지의 성질을 좌우하는 가장 중요한 요인의 하나이다. Orthophthalic계 수지는 PA와 MA에 의해 합성되어지며 가장 광범위하게 사용되는 범용 UPE 수지이다.¹⁶ 일반적으로 UPE 수지를 제조할 때의 반응은 이염기산 혹은 산무수물과 글리콜과의 직접에스테르화이다. 직접에스테르화는 에스테르결합의 형성반응으로서는 가장 대표적인 것으로,¹⁶ 본 실험에서는 UPE 성분에 글리콜류를 달리하면 수지 물성의 영향에 크게 기여할 것으로 생각되어, 글리콜을 변화시키면서 PA, MA와의 축중합을 시도하였다.

Fig. 1은 수지 반응성으로 반응시간에 따른 반응도를 나타낸 것이다. 반응도는 시간별로 산가를 측정하여 전환율을 구하였다. Fig. 1에서 UPE 산가가 40 mg KOH/g될 때까지의 반응시간은 글리콜 (EG, PG, DEG, DPG, NPG)에 따라 다르게 나타났다. 반응성은 $NPG > EG > DEG > PG > DPG$ 의 순이었으며, 생성한 UPE들의 초기에는 거의 일정한 반응도를 보였으나 점차 시간이 경과됨에 따라 글리콜에 따라서 차이를 나타내었다. 글리콜 DPG의 경우에는 반응시간 210 °C에서 8시간 후에 전환율이 89.2%의 낮은 반응도를 나타내었으며, 글리콜 NPG의 경우는 반응시간 210 °C에서 3시간 후 전환율이 92.4%로 나타나는 차이를 알 수 있었다. 반응성의 빠르기가

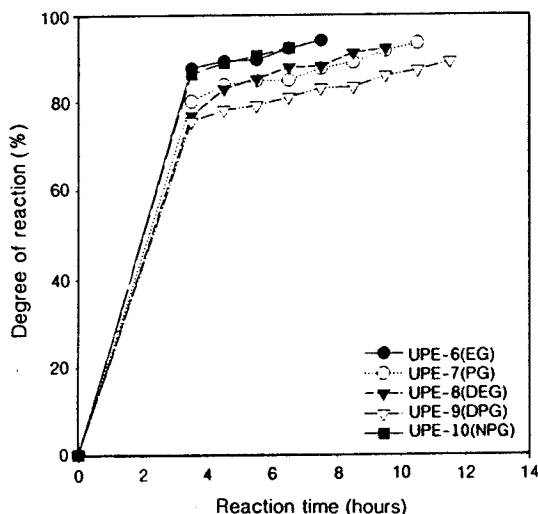


Figure 1. Degree of reaction vs. reaction time for various UPE resins at 210 °C. Polymerization condition: Glycol/PA/MA=1.0/0.5/0.5 mole, temperature 210 °C; rpm 120.

NPG>EG>DEG>PG>DPG 순으로 나타나는 것을 알 수가 있었다. 반응말기 전환율의 증가가 느린 것은 반응이 진행되어 분자량은 커진 반면에 미 반응된 관능기의 수가 적어졌기 때문인 것으로 판단된다.

액상 수지의 물성. Fig. 2은 UPE 합성수지의 반응성 단량체 SM 회석 점도를 나타낸 것이다. 고형성분이 60 wt%인 UPE의 점도는 EG>PG>NPG>DEG>DPG의 순이었으며 분자량이 높은 DPG를 이용하면 점도는 낮은 값을 나타내었다. 글리콜의 분자량이 클수록 점도가 낮아지는 것은 상대적인 글리콜의 사용량에 의해 단위중량당 불포화 결합의 수가 적어짐에 따라 나타나는 현상으로 판단된다. 합성시에 나타나는 유동 점도는 사용되는 글리콜과 포화산, 불포화산의 구조 및 분자량, UPE 수지와 SM간의 상용성 등과 밀접한 관계를 갖는 것으로 생각된다. 글리콜 EG로 포화산, 불포화산이 반응되어 생성된 UPE 수지는 SM과 상용성이 점차 떨어져 실온에서 보관시 UPE와 SM의 상분리 현상이 발생하고, 액상 수지가 불투명하였다. 이러한 현상은 EG의 분자량이 작고 분자 사슬이 짧아서 UPE가 SM에 대한 용해력 부족으로 나타나는 것으로 생각된다. 반응말기에 SM으로 회석할 때, 한꺼번에 많은 양을 넣었을 경우에

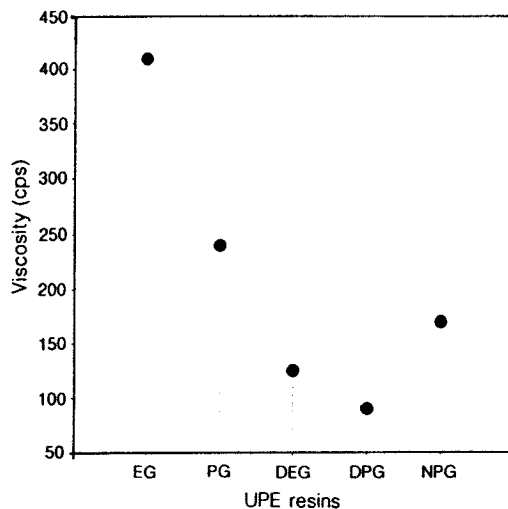


Figure 2. Viscosity of UPE resins solutions (60 wt% in styrene monomer) prepared from different glycols at 25 °C. Test apparatus: Brookfield viscometer.

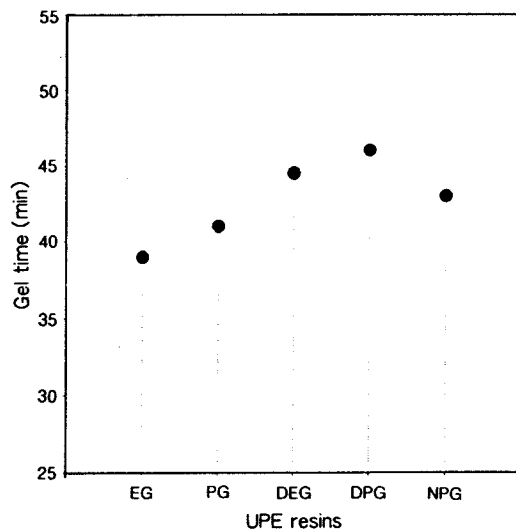


Figure 3. Comparison of gel times between various UPE resins at 25 °C. Final acid value: 18.4-23.4, styrene content: 40 wt%. Curing composition: resin/cophenathene/MEKPO = 100/0.5/1.0 (wt%).

는 교반불량 및 상분리에 의하여 과량의 덩어리가 생기며 겔이 일어날 수 있다. 일반적으로 회석제로 회석시킨 UPE 수지와 같은 진한 용액상태의 수지들의 점도는 수지의 분자량은 물론 수지의 농도, 수지와

용제 사이의 친화성 등의 많은 요인에 따라 달라지는 특징을 보이는 것으로 알려져 있다.

Fig. 3는 다양한 글리콜류에 따른 경화시간을 나타낸 것이다. 중합된 UPE 수지 100 wt%에 대해 5% cobalt naphthenate 0.5 wt%을 혼합한 후 경화제인 MEKPO 1 wt%을 혼합하여 25 °C 경화시간을 측정하였다. 경화시간은 EG>PG>NPG>DEG>DPG 순으로 빠르게 나타났으며 경화시 최고 발열온도도 경화시간이 짧을수록 높게 나타났다. DEG, DPG 글리콜을 사용함에 따라 UPE 수지의 겔화시간은 지연되었는데, 이들 글리콜은 EG, PG, NPG로 중합된 UPE 수지보다는 경화특성에서 반응성이 적게 나타났다. 이와 같은 낮은 반응성이 겔화시간을 길게 하는 것이다. 여기서 보는 것과 같이 글리콜에 따라 겔화시간이 차이가 있다는 것을 알 수 있으며, 또한 글리콜이 경화속도에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 중합된 UPE 수지의 색상을 Gardner 색수법에 의해 측정한 결과를 나타내었다. NPG, EG로 중합한 UPE 수지의 색수는 1이고, PG, DEG로 중합한 UPE 수지의 색수는 2이고, DPG로 중합한 UPE 수지의 색수가 6으로 NPG, EG>PG, DEG>DPG 순으로 나타났다. 그리고 반응물의 색상은 초기에는 무색이었지만 반응이 진행됨에 따라 글리콜에 따라 중합한 수지가 투명한 황녹색 및 녹색을 나타내었다. 색상의 변동이 경화수지의 물성에 영향을 주는 일은 거의 없다고 보아도 좋으나 용도에 따라서는 외관상 색상이 짙은 것은 치명적인 결점이 되므로 색상 관리는 중요하다. 수지 색상의 차이는 원료의 순도, 반응온도와 반응시간, 가스유량 등에 의해 영향을 받는다. 여기서는 중합한 UPE 수지의 색상 차이가 서로 다른 글리콜에 기인하는 것으로 생각된다.

경화 수지의 물성. 촉진제와 경화제를 도입하여 주형판 시험편을 제조한 후 경화 수지의 물성 특성을 측정하였다. 경화 수지의 물성 특성을 측정하기 위해 제조한 UPE 수지 100 wt%에 대하여 5% co-naphthenate 0.5 wt%, MEKPO 1 wt%을 고정하여 사용하였다.

Fig. 5는 글리콜의 종류에 따라 중합된 UPE 수지의 밀도 변화를 보여주고 있다. 중합한 UPE 수지는 글리콜의 종류에 따라 밀도가 다름을 보여주고 있으며, DPG와 같이 분자량이 큰 글리콜일수록 밀도가

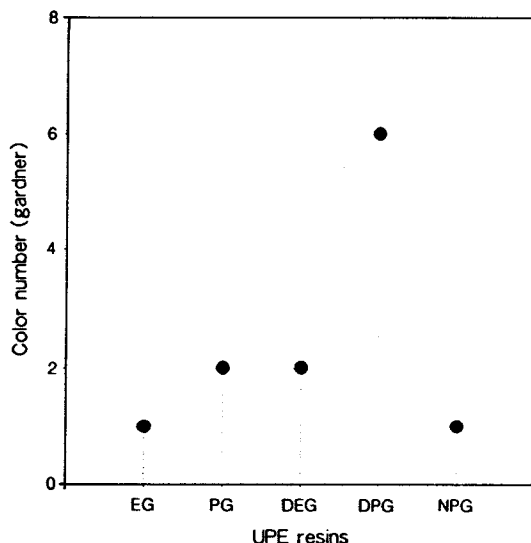


Figure 4. Color number (Gardner) vs. various UPE resins of different glycols at 25 °C.

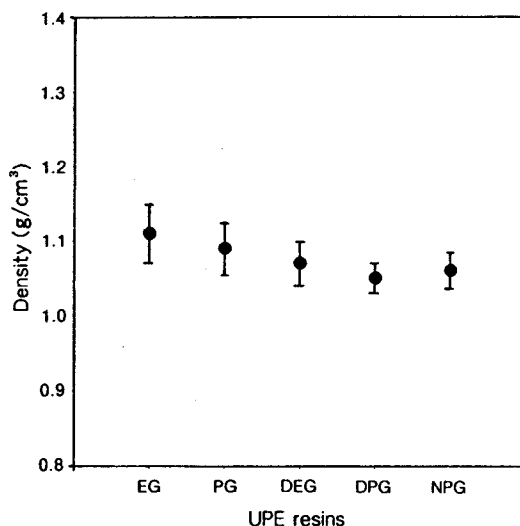


Figure 5. Density vs. various UPE resins of different glycols. Cure condition : 25 °C, 24 hrs/80 °C, 3 hrs.

낮아짐을 관찰하였다. 글리콜의 형태에 따라 경화시 가교거리가 다르게 되며, 중합한 수지를 이용하여 주형할 때에 글리콜에 의한 미시적인 공간이 많아져 이런 결과가 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 6은 글리콜의 종류를 달리하여 제조한 UPE 수지에 따른 주형판 시험편의 바깥 경도를 나타낸 것

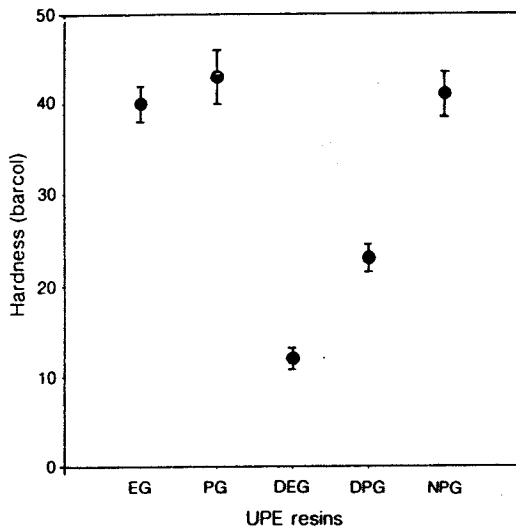


Figure 6. Barcol hardness vs. cured UPE resins of different glycols. Cure condition: 25 °C, 24 hrs/80 °C, 3 hrs.

인데 전체적으로는 12~43의 값을 나타내었다. 이 그림에서 EG, PG, NPG보다는 DEG, DPG로 제조한 UPE 수지의 경도가 감소하고 있음을 알 수 있다. 여기서 DEG, DPG의 경우 값이 낮아지는 것은 가교 거리가 길어져 분자간에 강인성이 떨어지기 때문이라고 생각된다. PG, NPG의 경우 값이 증가하는 것은 DEG, DPG와는 달리 경화시 경화물의 내부 분자간의 분자배향이 균일하고 가교밀도가 커지기 때문인 것으로 추정된다. DEG의 경우에는 경도값이 다른 수지종류에 비하여 크게 낮게 나타났다. DEG로 중합된 UPE 수지는 SM과의 상용성이 그 만큼 나빠져 합성후 분자사슬이 구부러지거나 말려있는 상태로 존재하기 때문인 것으로 풀이된다. 또한 긴 분자구조에서 오는 입체장애 현상 때문인 경화물이 완전경화를 이루지 못하고 미반응의 SM을 많이 남기는 것도 한 가지 이유가 된다고 생각된다.

Fig. 7은 25 °C에서 측정한 흡수율과 100 °C에서 측정한 끓임흡수율을 각각 보여주고 있다. NPG < PG < EG < DPG < DEG 순으로 흡수율 및 끓임흡수율이 높게 나타나고 이는 흡수율과 수축율과 밀접한 관계가 있는데 NPG 글리콜과는 달리 DPG, DEG 경화시 분자배향을 입체적으로 방해하는 네오구조와 같은 연결쇄가 없기 때문에 경화물의 내부 분자간의

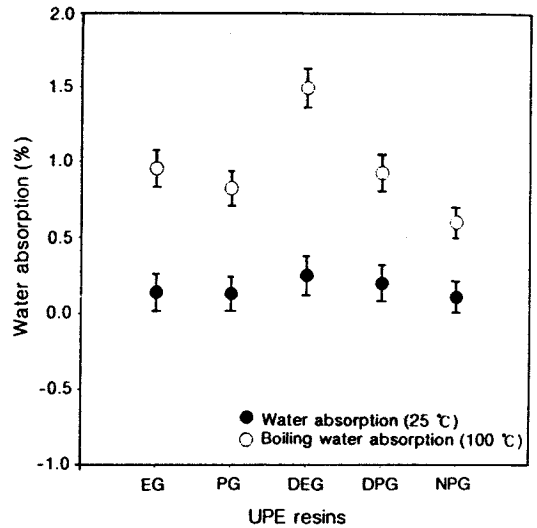


Figure 7. Water absorption(%) vs. cured UPE resins of different glycols. Cure condition: 25 °C, 24 hrs/80 °C, 3 hrs.

거리가 짧고 치밀도가 높아 더 높은 수축율로 보여주었다.¹⁷ NPG를 이용한 UPE 수지는 네오구조로 되어 있어 수분 뿐만 아니라 용액의 침투도 어려워, 산이나 알칼리에 대한 강한 내식성을 보여준다. 이는 가교결합된 상태에서 매칠기가 입체장애 효과에 의하여 에스테르 결합의 가수분해를 방해하며, 분자중에 가수분해되어 파괴되기 쉬운 에스테르 결합의 농도가 적기 때문이다.¹⁸

Fig. 8은 글리콜류에 따라 제조한 UPE 수지에 따른 주형판 시험편의 인장강도를 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 서로 다른 글리콜로 제조한 UPE 수지는 글리콜에 대해서 인장강도의 변화를 관찰할 수 있었다. 인장강도는 NPG > PG > DPG > DEG > EG의 순으로 높은 값을 나타내었다. NPG로 생성된 UPE 수지의 것이 EG로 생성된 UPE 수지보다 더 높은 값을 나타낸 것은 NPG는 분자사슬이 보다 길기 때문에 기본적으로 하중에 대한 저항력이 크고, 긴 분자사슬 사이로 저분자의 사슬이 알맞게 채워져 보강효과를 주기 때문이라고 생각된다. 저분자의 선형 분자사슬 첨가에 의한 보강효과가 나타나 하중에 대한 저항력의 증가가 일어나지만 그 이상에서는 분자량이 작은 EG은 분자량이 큰 NPG보다 짧은거리

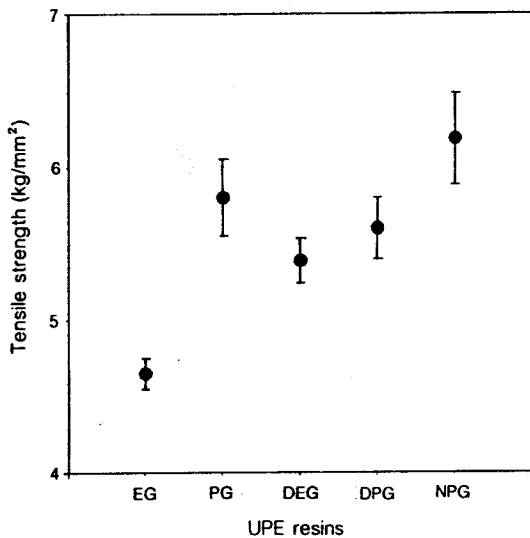


Figure 8. Tensile strength vs. cured UPE resins of different glycols. Cure condition: 25 °C, 24 hrs/80 °C, 3 hrs. Strain rate: 1.3 mm/min.

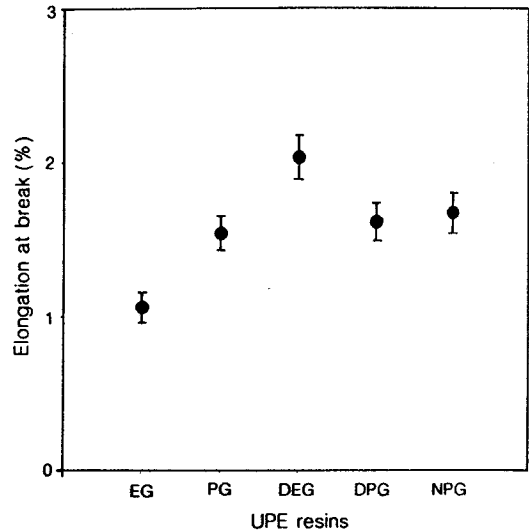


Figure 9. Tensile elongation vs. cured UPE resins of different glycols. Cure condition: 25 °C, 24hrs/80 °C, 3 hrs. Strain rate: 1.3 mm/min.

하게 되며, 이는 오히려 EG로 중합된 UPE 수지의 상분리로 인한 모폴로지가 인장강도의 재현성에 상기의 문제를 주었다고 판단된다. 이상과 같은 결과로 볼 때 인장강도에 영향을 미치는 것은 분자구조, 가교밀도, 분자량 등으로 볼 수 있다. 네오구조형은 인장하중을 받았을 때 분자의 배향이 쉽게 일어나 응력이 시험편 전체에 균일하게 적용되고 파괴시간도 길게 나타나는 것으로 판단된다. 두 가지 이상의 서로 다른 구조 및 분자량으로 혼합된 혼합물의 인장강도는 분자 배열을 포함한 두 상 사이의 응집에너지 밀도와도 밀접한 관계가 있다고 발표하였다.¹⁹

Fig. 9는 인장에 따른 신율을 나타낸 것이다. 신율은 1.04~2.02의 값을 가지는데 일반적으로 6.0~8.0의 값을 갖는 글리콜-프탈산계의 UPE 수지에 비해서는 낮은 값을 나타내었다.²⁰ EG와 PG와 같은 글리콜은 저분자량의 선상고분자로 주형판 시험편의 신율이 현저한 감소를 보였다. 이것은 글리콜이 저분자임에 따라 경화물의 가교밀도가 상승되어 인장시 EG와 PG와 같은 장쇄분자가 인장방향으로 늘어남에 세로축으로 또는 무질서하게 가교된 저분자가 이를 방해하기 때문인 것으로 판단된다. 망상이 비교적 조밀하므로 순간적인 인장에 대하여 응력완화가²¹ 적게 일어나기 때문인 것으로 풀이된다.

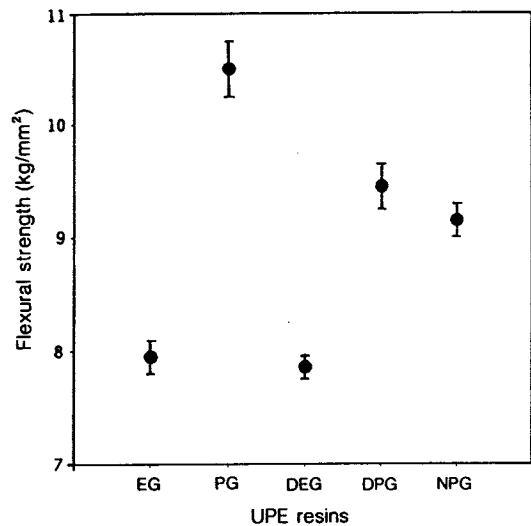


Figure 10. Flexural strength vs. cured UPE resins of different glycols. Cure condition: 25 °C, 24 hrs/80 °C, 3 hrs. Strain rate: 1.3 mm/min.

Fig. 10은 다양한 글리콜로 제조한 UPE 수지에 따른 주형판 시험편의 굴곡강도를 각각 보여주고 있다. 굴곡강도는 PG>DPG>NPG>EG>DEG의 순이며, PG의 굴곡강도가 높아지는 것은 굽힘을 받을

때 유입된 분자사슬과 분자사슬의 연결쇄로 작용되기 때문인 것으로 풀이된다. EG와 DEG로 중합한 UPE 수지의 굴곡강도가 낮게 나타나는 것은 굽힘에 대한 내성이 다소 약하고 재질이 보다 취약해졌기 때문이다. 작은 변형에서 동시에 파괴가 일어났고 파단 면도 직선 형태이었다. 이러한 경향은 PG보다는 EG계의 글리콜을 사용할수록 가교거리가 길어지고 결국 가교밀도가 낮아지기 때문이라고 생각된다.

결 론

불포화 폴리에스테르 수지의 종류에 따른 액상 및 경화 수지의 특성을 상호 비교하였으며, 또한 수지를 경화시켜 주형판의 기계적 물성을 추적하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. UPE 중합시 글리콜에 따라 산가로 측정된 반응성 및 전환율이 NPG로 제조한 수지가 가장 빠르게 나타났다. 글리콜중 분자량이 작고 분자사슬이 짧은 EG로 제조한 수지는 스티렌 단량체와 상용성이 점차 떨어져 상분리 현상이 발생하고 액상 수지가 불투명하게 되었다. 글리콜 분자량이 증가할수록 중합된 UPE 수지의 점도는 감소하였으나, 반면에 경화시간이 증가하였다. 그리하여 글리콜 겔화 시간과 경화속도에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 주형판의 기계적 물성 측정에서 NPG로 생성된 UPE 수지가 흡수율, 인장강도가 가장 우수하였으며, 반면에 PG로 생성된 UPE 수지는 표면경도, 굴곡강도가 우수하게 나타났다. 이들의 결과로부터 글리콜 NPG와 PG로 제조된 UPE 수지의 기계적 물성은 증가되었고 글리콜에 따른 분자쇄 구조 변화 등에 따라 UPE 수지의 물성에 영향을 주는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. C. D. Dudgeon, "Unsaturated Polyesters", in "Engineering Materials Handbook", vol. 1, p. 91, ASM International, N. Y., 1987.
2. C. D. Dudgeon, "Unsaturated Polyesters", in "Engineering Materials Handbook", vol. 2, p. 246, ASM International, N. Y., 1988.
3. R. G. Weatherhead, "Fiber Reinforced Resin Systems", in "FRP Technology", vol. 6, p. 2, Applied Science Publishers Ltd., London, 1982.
4. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry", 2nd Ed., p. 410, Oxford Univ. Press, New York, 1990.
5. C. D. Dudgeon, "Overview of Unsaturated Polyester Resins", *Proceedings of the 34th International SAMPE Symposium*, p. 2333, N. Y., 1989.
6. Gum, Rises, and Ulrich, "Reaction Polymers", Hanser Publishers, Oxford University Press, N. Y., 1991.
7. C. R. Choe and J. S. Jang, *Polymer(Korea)*, **18**, 86 (1994).
8. M. S. Mohamed, *Am. Scientist*, **78**, 530 (1990).
9. D. S. Lee and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 419 (1987).
10. R. P. Sheldom, "Composite Polymeric Materials", Applied Science, New York, 1982.
11. H. S. Katz and J. V. Milewski, "Handbook of Fillers for Plastics", Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1987.
12. R. Gachter and H. Muller, "Plastics Additives Handbook", Hanser Publishers, Amsterdam, Holland, 1985.
13. R. G. Weatherhead, "Fiber Reinforced Resin Systems", in "FRP Technology", vol. 6, p. 141, Applied Science Publishers Ltd., London, 1982.
14. U. R. Vaidya and V. M. Nadkarni, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 194 (1987).
15. U. R. Vaidya and V. M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 235 (1987).
16. Robert Burns, "Polyester Molding Compounds", in "Plastics Engineering", ed. by Donald E. Hudgin, p. 45, Marcel Dekker Inc., N.Y., 1982.
17. P. S. Theocaris and S. A. Paipethis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1417 (1978).
18. W. H. Linow and C. R. Bearden, *21st SPI Reinforced Plastics/Composites Conference*, Paper 1-D (1966).
19. E. Z. Casassa, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A15**, 787 (1981).
20. Miwon Chemical Co., "Unsaturated Polyester Tech. Bull.", Seoul, 1990.
21. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 2nd Ed., Wiley, New York, 1970.