

글리콜 물비가 다른 불포화 폴리에스테르 수지의 제조 및 물성에 관한 연구 :

3. UPE 액상 수지의 임계표면장력 및 점탄성 평가

이상효[†] · 안승국^{*} · 이장우^{*}

건설화학(주) 기술연구소, *부산대학교 응용화학공학부

(2000년 2월 29일 접수)

A Study on the Preparation of UPE Resins with Different Glycol Molar Ratios and Their Physical Properties :

3. Estimation of Viscoelastic and Critical Surface Tension of UPE Liquid Resins

Sang Hyo Lee[†], Seung Kook An^{*}, and Jang Oo Lee^{*}

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

^{*}Division of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

[†]e-mail : hyohun1@kornet.net

(Received February 29, 2000)

요약: 불포화 폴리에스테르 (unsaturated polyester : UPE) 수지를 다가알콜 (propylene glycol : PG, neopentyl glycol : NPG)의 각 물비를 조정하여 포화 이염기산 (isophthalic acid : IPA)과 불포화 이염기산 (maleic anhydride : MA)의 혼합물로 축합반응으로 제조하였다. 고체의 표면특성을 결정짓는 임계표면장력 (γ_c)을 Zisman plot으로 평가하였고, 또한 수지의 구조와 물성과의 관계를 레올로지 측정으로 조사하였다. 고체 glass에 의한 γ_c 은 UPE 수지 액체들에 대해서 $30.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 를 얻었고, PG/NPG 물비중 NPG 함량이 증가할수록 UPE 수지 용액의 접촉각과 표면장력이 감소됨을 확인할 수 있었다. 그리고 글리콜 물비가 다른 UPE 수지의 동적 점탄성을 측정하면 정상류 점도의 전단속도 의존성, 동적 탄성율의 각 주파수 의존성에 의해 순수한 PG 보다는 NPG의 함량이 증가할수록 낮은 값을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT: In this study, various unsaturated polyester (UPE) resins were prepared from the condensation polymerization of mixtures of saturated (isophthalic acid : IPA) and unsaturated (maleic anhydride : MA) dibasic acids with propylene glycol (PG), neopentyl glycol (NPG). The critical surface tension (γ_c) for the surface characteristics of a solid were estimated by Zisman plot, and the structure-property relationship was investigated by measuring the rheology of resins. The values of γ_c for glass of solid were $30.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ for UPE resin liquids. As the content of NPG in a PG/NPG glycol mixture increased, both the contact angle and the surface tension of the UPE resin liquids were found to decrease. The dynamic viscoelasticities of UPE resins with different glycol molar ratios were also measured. Shear rate dependence of viscosity and angular frequency dependence of storage, and loss modulus tended to decrease with increasing NPG content.

Keywords: contact angle, Zisman plot, critical surface tension, viscoelasticity.

서 론

일반적으로 물질의 표면 구조는 bulk 상태나 내부 상태와는 달리 매우 활성이¹⁻⁷ 크다. 고분자의 표면층은 내부의 상태와는 다른 구조인데, 고분자 표면의 성질은 고분자의 화학구조 전부가 관계하는 것이 아니라 화학구조중에서 표면으로 나오는 일부의 원자, 분자 등에 의해 지배된다. 또한 내외부적으로 표면재질이 된 경우에는 고분자 표면은 고분자 자신만이 한정되는 것이 아니라 개질로 생성된 표면개질재의 표면이 된다. 그래서 표면 자유에너지, 즉 표면장력은 액체의 표면 성질을 결정하는 가장 기본적인 값으로 정의되고,⁸ 고분자 고체의 표면특성을 결정짓는 임계 표면장력(γ_c)은 여러 액체들과의 접촉각(θ) 측정에 의해 예측할 수 있다. 또한 고체 표면의 특성과 적습성(wettability)에 대한 정성적 분석 방법으로는 접촉각 측정을 가장 널리 사용되고 있다. 그리하여 액체의 고체 고분자 표면에 대한 적습정도를 알기 위한 방법으로서 고체와 액체간의 접촉각을 측정하면 액체 분자들이 액체-기체, 고체-기체, 고체-액체 계면에 선택적으로 흡착하여 θ 와 γ_c 값에 영향을 미친다. 따라서 Zisman은⁹⁻¹¹ 각종 액체에 의한 접촉각의 측정으로부터 고분자 적습의 γ_c 를 예측하였고, Zisman plot으로 얻어진 γ_c 는 고체의 표면 성질과 사용된 액체의 분자 구조에 영향을 받게 됨을 발표하였다.¹²

그리고 불포화 폴리에스테르 수지(unsaturated polyester : UPE)는 고분자 복합재료로 가장 널리 사용되는 열경화성 수지이고¹³ 이 수지들의 복합물의 역학적 성질은 점도, 탄성을 등의 측정에 의한 연구가 진행되고 있다.¹⁴⁻¹⁷ UPE¹⁸ 액상수지의 물성 성능에는 수지의 점성특성 뿐만 아니라 탄성특성의 기여도가 중요한 요인으로 생각된다. 이것은 액상수지의 탄성이 수지 및 용매간의 상호작용, 수지분자간의 결합 등에 의해 지배된다. 그래서 복합재료의 주성분이 되는 UPE 수지에 의한 수지용액의 점탄성 부여 특성을 알 필요가 있다. 따라서 충분히 희석한 용액의 경우, 용질분자 또는 입자 사이에는 상호작용이 약하므로 뉴우톤 유체로서 움직이지만, 만약 용질농도를 높게하면 용질분자간의 상호작용이나 용해(분산)구조가 무시할 수는 없게 된다. 이 결과 용질분자간의 결

합 또는 응집에 의한 비뉴우톤 유체로 변화하여 탄성특성을 가진 점탄성유체로서 거동하게 된다.¹⁸⁻²¹

본 연구에서는 글리콜 물비를 달리한 불포화 폴리에스테르 수지, 스티렌 단량체 및 Aerosil로 분산시킨 액체를 사용하여 접촉각 측정으로부터 Zisman plot을 예측하여 고체의 γ_c 를 추정하였다. 또한 고체 glass 및 UPE 수지 필름에 대한 액상 수지와 스티렌 단량체의 용액에 의한 접촉각과 γ_c 값이 어떻게 변화되는가를 살펴보았다. 그리고 액상수지는 점성만이 아닌 탄성도 고려되어야 하므로 그 수지의 특성이나 실용상태의 평가 및 설계를 할 필요가 있어 글리콜 물비를 변화시킨 UPE 수지에 Aerosil 분산계를 도입하여 입자 응집구조에 대한 유변학적 성질도 조사하였다.

임계표면장력과 점탄성 이론

접촉각 및 임계표면장력 예측. 액상 수지막이 피도물에 접촉하기 위해서는 수지가 피도물 표면에 넓게 젖어드는 것이 필요하다. 여기에서 수지와 피도물의 접촉일을 W_a (work of adhesion)라 하면, W_a 는 수지의 표면장력 γ_L 과 피도물의 표면장력 γ_S 및 그들 사이의 계면장력 γ_{SL} 로 다음 표와 같이 나타낼 수 있다(Dupre의 식).

$$W_a = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (1)$$

흔히 알고 있는대로 액체가 고체 표면 위에서 접촉각 θ 를 유지하여 평형상태에 도달하면 Young의 식(2)에서 나타낸 관계가 성립한다.

$$\gamma_S = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (2)$$

(1) 식에 (2)식을 대입하면 다음과 같이 된다.

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

만약 액상수지가 일정하고 여러 가지 고체 피도물에 사용하는 경우에는 γ_L 이 일정하고 피도물 표면 위의 $\cos \theta$ 가 변화하게 된다. 이때 W_a 는 $\cos \theta$ 의 크기에 따라 변화하여 $\cos \theta = 1$, 바꿔 말하면 $\theta = 0^\circ$

일때는 $W_a = 2\gamma_L$ 로 되고, 또한 $\theta = 180^\circ$ ($\cos \theta = -1$)에서는 피도물 표면이 젖지 않는 $W_a = 0$ 으로 된다.

한편 Zisman은 여러가지 액체를 사용하여 고체 표면의 접촉각을 측정하여 γ_L 과 $\cos \theta$ 의 관계를 plot화하였고, $\cos \theta = 1$ 이 될 때의 γ_L 을 임계표면장력 γ_C 로 정의하였다. 얻어진 plot은 직선으로 되어 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\cos \theta = 1 + b(\gamma_C - \gamma_L) \quad (4)$$

여기에서 b 는 직선의 기울기이다. (4)식을 (3)식에 대입하면

$$W_a = (2 + b\gamma_C)\gamma_L - b\gamma_L^2 \quad (5)$$

가 된다. 이 식은 γ_L 을 변수로 하는 2차곡선을 나타내며, 따라서 W_a 를 극대로 하는 최적의 접촉상태를 부여하는 표면장력 γ_L 의 값이 존재함을 의미한다. (2) 식을 다시 쓰면

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} (= W_i) \quad (6)$$

가 된다. 이 식의 우변은 젖음장력(wetting tension) W_i 로 부르는데 고체 표면을 액체로 적심에 따른 표면 자유에너지의 감소를 나타내며 이 값이 클수록 젖기 쉽다. 만약 액체가 고체 표면 위로 자발적으로 퍼질 때에는 $\cos \theta = 1$ 이기 때문에 (6)식은 다음과 같이 된다.

$$W_i = \gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L^* \quad (7)$$

이 때 액체의 표면장력 γ_L^* 이 그 고체의 젖기 쉬운 것의 척도가 되고 이것은 Zisman의 γ_C 간이측정법으로 확인할 수가 있다.

동적 점탄성 측정. 동적 점탄성 측정법은 진동수 ν 로 진동하는 전단응력을 주는 측정법이다. 변형은 각진동수(angular frequency) $\omega = 2\pi\nu$ 를 이용하여 다음 식으로 나타낸다.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t \quad (8)$$

응력도 같은 주파수로 진동하는데, 위상이 δ 만큼 앞서게 된다.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) = \sigma_1 \cos \omega t - \sigma_2 \sin \omega t$$

$$\sigma_1 = \sigma_0 \cos \delta, \sigma_2 = \sigma_0 \sin \delta \quad (9)$$

이것에 의해 다음과 같은 함수가 정의된다.

$$G'(\omega) = \sigma_1(\omega)/\gamma_0,$$

$$G''(\omega) = \sigma_2(\omega)/\gamma_0 \quad (10)$$

$$\tan \delta = G''/G' \quad (11)$$

G' 는 저장탄성을, G'' 는 손실탄성을, $\tan \delta$ 는 손실 탄젠트라고 부르며 모두 주파수의 함수이다.

실 험

실험재료. 복합재료용 UPE 수지의 조성은 글리콜 물비를 변화시켜 제조하였다. 글리콜중 propylene glycol (PG)은 SK Chemical사와 neopentyl glycol (NPG)은 BASF사의 제품을 사용하였다. 포화산은 Shell사의 isophthalic acid (IPA)와 불포화산은 대농유화사의 maleic anhydride (MA)를 사용하였다. 반응성 단량체는 LG Chemical사의 styrene monomer (SM)을 이용하였고, 중합금지제는 Eastman사의 hydroquinone (HQ)을 사용하였다. 수지 경화에 사용한 촉진제는 진양화성사(주)의 cobalt naphthenate (5% in toluene)를 이용하였고, 경화제는 세기촉매사의 methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO, 55% in dioctylphthalate)를 사용하였다. 수지의 분산매로 표면적 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 밀도 $2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$, 굴절율 1.45, 열전도도 $0.022 \text{ kcal}/\text{mh}^\circ\text{C}$ 인 Aerosil을 Sophia Bussan사의 제품을 사용하였다. 그리고 고체 UPE 수지 필름은 직접 글리콜 물비를 달리하여 제조한 수지에 촉진제 0.5 wt%, 경화제 2.0 wt%로 혼합하여 고체 상태의 수지 필름을 제조하여 사용하였다.

수지 합성. PG/NPG와 IPA를 플라스크에 투입하

고, 195 °C 승온하여 산가를 10 mg KOH/g이 될 때까지 1 단계 반응을 진행시켰고, 2 단계로 MA를 첨가시켜 210 °C 승온하여 산가가 40 mg KOH/g이 될 때까지 반응종말점을 결정하였다. 중합금지제로 HQ를 투입하고, 스티렌 단량체를 넣어 교반하여 UPE 수지를 제조하였다. 이들 수지에 분산매로 Aerosil 1.8 wt% 넣어 2000 rpm에서 30분간 분산하여 그에 따른 유동성을 조정하였다.

표면장력 및 접촉각 측정. 표면장력 측정은 Dynometer (BYK-Gardner Co.)를 이용하여 UPE 수지 및 스티렌 단량체 용액에 대하여 ring method로 25 °C에서 행하였다. 백금 ring을 무수 알코올로 씻고, 알코올 버너로 태우는 과정을 3~4회 반복한 후 건조시켜 사용하였다. 오차를 최소화하기 위해 실험은 각각 5번 이상 측정하고 평균치를 취하였다. 접촉각을 측정하는 방법에는 plate를 이용한 dynamic contact angle과 정지되어 있는 droplet을 측정하는 sessile drop method가 있다. 본 실험에서는 후자를 주로 사용하였으며, sessile drop을 측정하는 contact angle meter (Kruss Co. Type G-I-1000)를 이용하여 중합한 액상 수지와 스티렌 단량체 물비를 조정하여 제조한 수지용액 적정량 (1-6 mL)을 평평한 기질 (substrate) 위에 떨어뜨려 droplet을 만들고 contact angle goniometer를 이용하여 접촉각을 구하였다.

레올로지 측정. UPE 수지의 유변학적 성질을 rheometrics mechanical spectrometer (RFS-II)를 이용하여 25 °C의 측정온도에서 조사하였다. 글리콜 물비를 달리한 UPE 수지를 cone and plate fixture (cone angle=0.1 rad)를 사용하여 10%의 변형률로 진동전단 (oscillatory shear)하에서 실험하여 저장탄성률 (G'), 손실탄성률 (G''), 그리고 복합점도 (η^*)를 측정하였다.

결과 및 고찰

UPE 수지의 합성. 전보에서²² 언급한 것과 같이 Table 1에 PG/NPG 물비를 달리하여 중합한 UPE 액상 수지의 물성 결과를 나타내었다. 수지 반응성의 크기는 NPG(1.0) > NPG/PG (0.75/0.25) > NPG/PG (0.5/0.5) > NPG/PG (0.25/0.75) > PG (1.0)

Table 1. Properties of Unsaturated Polyester Resins Prepared from Different Glycol(PG/NPG) Molar Ratios

UPE resins	mole ratio of components	degree of acid	viscosity (25 °C, cps)	molecular weight (M_w)	storage stability (120 °C, min)
UPE-1	IPA(0.5)/MA(0.5)/PG(1.0)	25.90	1100	3278	64
UPE-2	IPA(0.5)/MA(0.5)/PG(0.75)/NPG(0.25)	25.89	1095	3540	71
UPE-3	IPA(0.5)/MA(0.5)/PG(0.5)/NPG(0.5)	25.84	1085	5002	75
UPE-4	IPA(0.5)/MA(0.5)/PG(0.25)/NPG(0.75)	25.82	1070	5174	78
UPE-5	IPA(0.5)/MA(0.5)/NPG(1.0)	25.81	1060	5456	80

순이고, 반응시간은 NPG가 PG보다도 1, 2차 반응이 빠르게 진행되었다. 이는 에스테르화 반응속도가 알코올의 부피에 의한 공간장애작용 및 OH기에서의 H^+ 생성의 용이성에 의존하기 때문이다. 그리고 UPE에 스티렌 단량체로 희석하여 고형분이 60 wt%으로 제조한 용액상 수지의 점도는 NPG 함량이 증가시킬수록 낮아지는 경향이 관찰되었다. 이런 결과는 수지와 반응성 단량체간의 친화력으로 인하여 수지 고분자의 수력학적 크기 (hydrodynamic volume)가 줄어들어 점도가 낮아지는 현상으로 판단된다. GPC를 이용하여 중합한 수지의 분자량을 측정한 결과 수평균 분자량 (M_n)은 1462-1997, 중량평균 분자량 (M_w)은 3278-5456 정도의 범위로서 분자량이 비교적 작고 다분산성 지수인 M_w/M_n 의 값은 2.24-2.72의 범위로 나타났다. 이는 순수한 NPG 함량이 증가할수록 분자량이 커지기 때문에 수지의 에스테르 결합 농도가 상대적으로 작아져 내수성, 내약품성이 좋을 것으로 추정된다. 또한 열 (120 °C)에서 측정한 저장안정성은 PG의 함량이 NPG보다 증가할 경우 액상 수지의 저장안정성이 떨어졌다. 이것은 글리콜의 2급 탄소의 수소에 의한 활성 라디칼 생성속도를 촉진시키기 때문이라고 생각된다. 따라서 UPE 수지의 구성원료로서 이염기산과 사용하는 글리콜류는

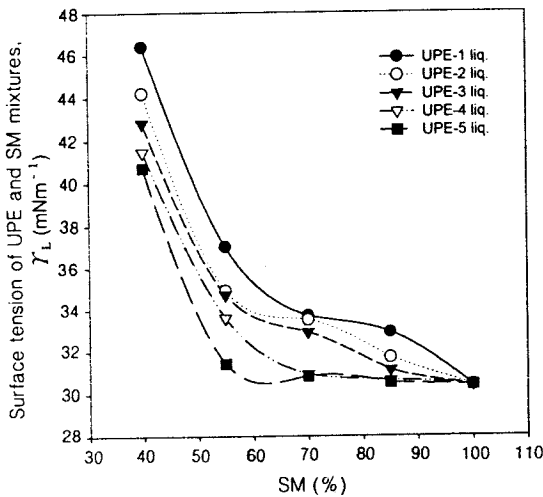


Figure 1. Surface tension of unsaturated polyester resins for styrene monomer solution at 25 °C.

액상 수지의 성질을 좌우하는 요인 중 하나가 될 것이다.

표면장력 및 접착각 측정. Figure 1은 글리콜 몰비를 달리 중합한 액상 UPE 수지와 스티렌 단량체의 몰분율에 따른 표면장력 값을 나타내었다. 이 실험은 액상 수지의 농도에 따른 표면장력의 값이 다를 것으로 예상되어 스티렌 단량체로 농도를 조정하였다. 우선 제조한 UPE 수지의 농도는 스티렌 단량체가 40 wt%이고, 이들 각각의 수지에 대해서 스티렌 단량체 용액의 몰비를 각각 55, 70, 85, 100 wt%로 만들어 사용하였다. 일정온도 (25 °C)에서 PG/NPG 몰비중 PG의 함량보다는 NPG의 함량이 증가할수록 표면장력의 값은 선형적으로 감소하였다. 그리고 스티렌 단량체의 농도가 증가함으로써 액상 수지의 표면장력 값은 비선형적으로 감소하였고, 스티렌 단량체 농도가 낮을 때보다 높을 때 표면장력 값의 변화율이 더 크게 나타났다. 이런 현상들은 UPE 수지가 친수성 알코올 분자들을 함유하고 있고, 스티렌 단량체의 분자들은 소수성을 가지고 있다. 따라서 글리콜 몰비를 달리한 수지에 스티렌 단량체의 농도가 증가됨과 동시에 소수성으로 진행되는 것으로 해석되고, 이로 인해 표면장력 값이 감소하는 것으로 추정된다. 그래서 γ_L 이 작을수록 스티렌 단량체의 농도가 증가하고, 스티렌 단량체의 농도가 증가하면 γ_L 이

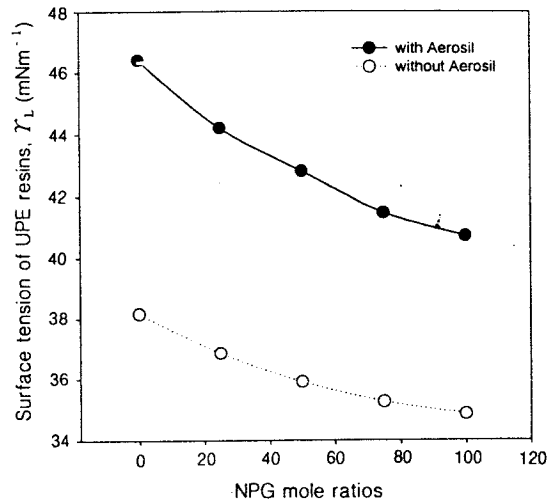


Figure 2. Surface tension of unsaturated polyester resins with Aerosil, and without Aerosil at 25 °C.

작게 되어 쉽게 퍼지고 적심이 잘되지만 UPE 수지 자체의 물성이 떨어지게 될 것으로 생각된다.

복합재료 직충시 흐름성, 작업성을 조정하기 위해 Aerosil을 사용하게 된다. Figure 2는 이 Aerosil 분산계에 의한 액상수지의 표면장력 값이 차이가 있을 것으로 보고 중합한 UPE 수지에 Aerosil 1.8 wt%의 분산 유무에 따른 각 수지의 표면장력 값을 나타내었다. 여기서 Aerosil을 미분산한 수지는 PG의 함량보다도 NPG의 함량을 증가시킨 표면장력 값이 선형적으로 감소하였고, 상대적으로 Aerosil을 분산한 수지의 표면장력 값도 PG의 함량에 비해 NPG의 함량이 증가함으로써 선형적으로 감소하였다. 따라서 글리콜 몰비를 조정하여 제조한 UPE 수지에 Aerosil을 미분산하거나, 분산한 표면장력 값의 감소폭 기울기는 거의 일정하게 감소하는 것으로 나타났다. 또한 Aerosil을 분산한 수지가 미분산한 수지보다 표면장력 값이 증가하였는데 이것은 Aerosil 입자에 의한 분산계 쪽에서 응집구조를 형성하기 때문에 증가하는 것으로 추정된다. 즉 Aerosil을 분산한 쪽보다는 미분산한 수지가 잘 퍼지고 적심도 좋아질 것이다. 그리고 PG로 중합한 UPE-1 수지보다는 NPG로 중합한 UPE-5 수지가 표면장력이 낮게 나타나는 것은 고체에 대한 적심성이 더 우수하여 이들 수지가 복합재료 구성원인 glass fiber의 함침성에

Table 2. Surface Tension and Contact Angle of Various UPE Resin Liquids for Glass and Unsaturated Polyester Resin Film at 25 °C

UPE resin liquids	glycol molar ratios	surface tension γ_L (mN·m ⁻¹)	contact angle (degree)	
			glass	UPE film
UPE-1	PG(1.0)	46.40	71.94	50.93
UPE-2	PG/NPG(0.75/0.25)	44.20	62.61	50.21
UPE-3	PG/NPG(0.5/0.5)	42.80	58.67	48.70
UPE-4	PG/NPG(0.25/0.75)	41.45	53.84	47.93
UPE-5	NPG(1.0)	40.70	49.46	47.16

영향을 줄 것으로 추정된다.

Table 2는 접촉각으로 적실성이 우수한지 아닌지를 판단하기 위해서 sessile drop method을 사용하여 고체 glass 및 UPE 수지 필름과 글리콜 물비를 달리한 액상 UPE 수지 용액들과의 접촉각을 측정하여 그 결과를 나타내었다. 고체 glass와 UPE 수지 필름에 대한 순수한 PG로 중합한 수지의 접촉각은 71.94, 50.93 °C로 가장 높게 나타나고, NPG로 중합한 수지의 접촉각은 49.46, 47.16 °C로 가장 낮게 나타났다. 이 결과에서 고체 glass에 대한 접촉각보다는 UPE 수지 필름에 대한 접촉각이 낮아진 이유는 UPE 수지 필름과 액상 UPE 수지와 동종 분자간에 친화력의 증가로 인한 젖음성이 좋아진 결과로 여겨진다. 그리고 NPG 함량이 증가하면 액상 수지의 표면장력 값과 접촉각이 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히 순수한 NPG로 중합한 UPE-5 수지의 접촉각이 가장 낮은 이유는 PG보다는 NPG가 더욱 소수성을 띠기 때문이며, 고체에 대해 NPG 자체의 소수성이 PG보다는 강하므로 분자의 소수성 상호작용으로 접촉각이 낮아진 것으로 생각된다.

Zisman Plot으로부터 임계표면장력. Figure 3은 실제 측정한 액체의 표면장력 값과 접촉각을 이용하여 Zisman Plot을 나타내었다. 이 그림으로부터 외삽에 의해 얻은 고체 glass의 γ_c 는 글리콜 물비가 다른 UPE 액상 수지와 스티렌 단량체 용액에 의해서 30.5 mN·m⁻¹을 얻었다. 이 값에서 스티렌 단량체로 조정한 수지 용액을 사용했을 때 보다는 UPE 수지를 사용했을 때 γ_c 의 영역이 높게 나타났다. 한편 스티렌 단량체는 소수성으로 액체의 표면장력이 작아져 고체의 표면장력에 영향을 주고 Zisman plot

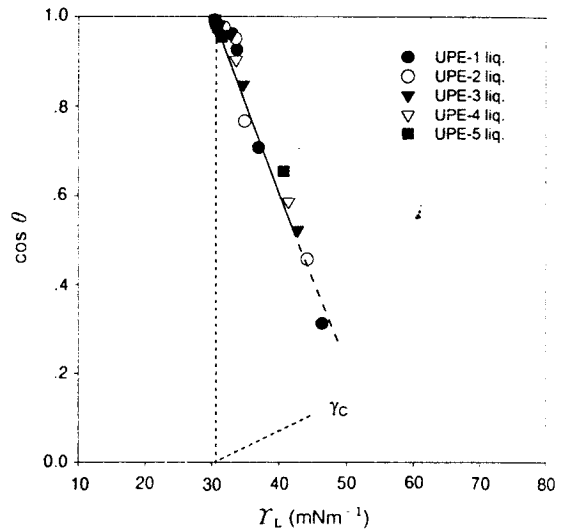


Figure 3. Zisman plot of unsaturated polyester resins and styrene monomer liquids for glass.

를 이용하여 $\cos \theta = 0$, 바꿔 말하면 $\theta = 0^\circ$ 일때²³ 구한 γ_c 는 낮게 나타났다. 또한 PG/NPG 물비중 NPG의 함량이 증가할수록 표면장력 값과 접촉각이 낮아지고 있다. 이는 스티렌 단량체 용액이 소수성이고, PG보다는 NPG가 더 소수성이어서 고체와 액체 표면 바깥쪽의 분자 배열로 인하여 접촉각이 감소하는 것과 동시에 γ_c 값도 감소하게 되는 것으로 생각된다. 따라서 고체 glass가 친수성임을 알고 있듯이 γ_c 보다 작은 액체는 더 잘 적시고, 또한 친수성인 유리섬유도 다양한 액체에 잘 적혀진다. 이는 복합재료에 사용되고 있는 유리섬유가 여러 가지 액체에 대한 함침성에도 영향을 미칠 것으로 보인다.

Figure 4에서는 PG/NPG 물비로 중합한 수지와 스티렌 단량체의 물분율을 조정하여 측정한 표면장력 값과 고체 UPE 수지 필름에 대해서 얻어진 접촉각으로부터 Zisman plot을 얻었다. 이 그림에서 외삽에 의해 나타난 고체 UPE 필름의 γ_c 는 글리콜 물비가 다른 액상 수지와 스티렌 단량체 용액들에 의해서 29.4 mN·m⁻¹을 얻었다. 이 값으로부터 고체 glass에 대한 γ_c 보다는 고체 UPE 수지 필름의 γ_c 가 작은 것을 알 수 있었다. 이는 친수성인 고체 glass의 표면에 소수성인 UPE 액상 수지와 스티렌 단량체의 흡착 배열이 약하게 형성되고 반면에 소수성 수지의 알킬기와 스티렌 단량체 분자들이 소수성의 고체

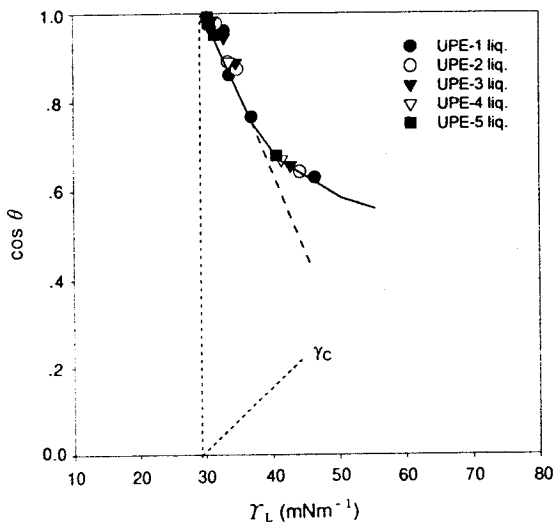


Figure 4. Zisman plot of unsaturated polyester resins and styrene monomer liquids for unsaturated polyester resin film.

UPE 수지 필름 표면 바깥쪽으로 흡착 배열하여 분자간의 상호작용을 증가시키는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 이로 인해 접촉각이 감소하고, 상대적으로 γ_c 값도 감소하게 되는 것으로 보인다. 그리고 PG/NPG 물비중 순수한 NPG로 중합한 UPE-5 수지의 표면장력 및 접촉각이 가장 낮게 나타났다. 이런 현상은 PG보다는 NPG의 수지가 소수성인 고체 UPE 수지 필름에 더욱더 잘 적시게 되어 나타나는 현상으로 생각된다. 따라서 Figure 3, 4에서 볼 수 있는 현상은 복합재료의 유리섬유와 수지 용액들이 상호보완적인 관계가 유지되고 또한 NPG의 함량이 증가한 UPE 수지의 적실성은 아주 이상적으로 작용할뿐만 아니라 이를 이용한 복합재료의 물성이 좋아질 것으로 사료된다.

정상유 점도의 전단속도 의존성. 복합재료의 제품은 농후한 UPE 수지 용액을 사용하고 다성분혼합제로 있기 때문에, 조성물(고분자, 입자)간의 상호작용은 특별히 복잡하며 개개의 성분에 유동특성에서 수지의 유동특성을 예측하는 것은 곤란하다. Figure 5는 글리콜로서 PG/NPG를 사용하고 그 조성을 각각 1.0/0.0, 0.75/0.25, 0.5/0.5, 0.25/0.75, 그리고 0.0/1.0 wt%로 변화시키고 여기에 분산제로 Aerosil를 이용한 UPE 수지에 대한 점도의 전단속도를 나

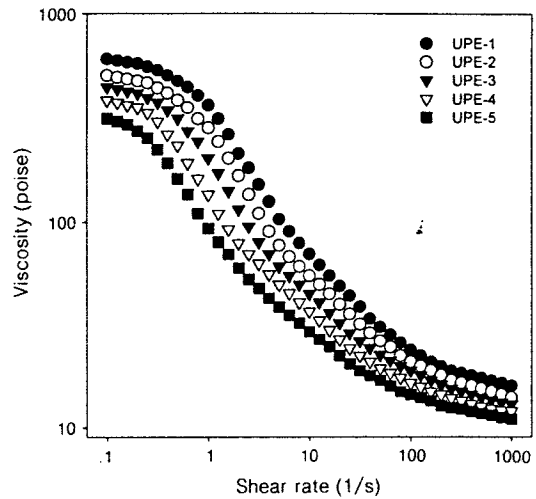


Figure 5. Shear rate dependence of viscosity for unsaturated polyester resin liquids at 25 °C : UPE-1 (PG/NPG=1.0/0.0); UPE-2 (PG/NPG=0.75/0.25); UPE-3 (PG/NPG=0.5/0.5); UPE-4 (PG/NPG=0.25/0.75); UPE-5(PG/NPG=0.0/1.0).

타낸 것이다. 여기서 볼 수 있는 주요한 특징은 NPG의 조성이 가장 높은 경우 즉 PG의 함량이 최소화한 UPE-5가 가장 낮은 점도 값을 가지며, 그리고 전단속도의 증가에 따라 나란히 감소하는 shear-thinning 현상이 보인다는 점이다. 이는 중합한 UPE 수지를 ASTM D 2196에 의해 측정된 Brookfield 회전 점도 값이 UPE-5가 UPE-1보다는 낮은 점도를 지닌 순수한 NPG의 효과가 그대로 반영되고 있음을 시사한다. 또한 점도의 전단속도의 의존성은 순수한 PG (1.0)의 수지가 NPG (1.0)의 수지보다 높게 나타났다. 이것은 농후한 suspension에서 볼 수 있는 유동적인 거동이고, 분산입자를 형성하는 응집구조가 전단에 의해 파괴되고, 전단속도가 빠르게 되면서 구조파괴가 진행되기 때문이라고 알 수 있다. 그러나 이 Aerosil 분산제는 글리콜 물비를 달리한 UPE 수지에 있어서 점도가 존재하여 전단속도에 의존하게 되고, NPG 함량이 증가하는 상태에서도 응집구조가 형성되어 유동상태에 따라서 파괴되는 것을 알 수가 있다. 그리하여 PG/NPG 물비로 중합한 수지에 적용한 Aerosil 분산제에 대한 점도의 전단속도 의존성을 비교하면 NPG의 함량을 증가시킨 것보다도 PG의 함량이 증가된 쪽이 점도치가 높게 나타났

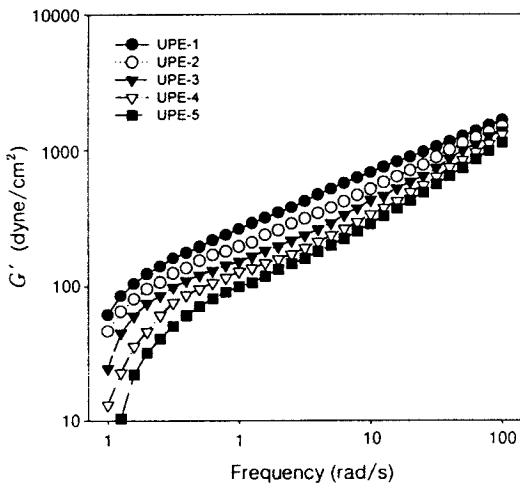


Figure 6. Angular frequency dependence of storage modulus for unsaturated polyester resin liquids at 25 °C: UPE-1 (PG/NPG=1.0/0.0); UPE-2 (PG/NPG=0.75/0.25); UPE-3 (PG/NPG=0.5/0.5); UPE-4 (PG/NPG=0.25/0.75); UPE-5 (PG/NPG=0.0/1.0).

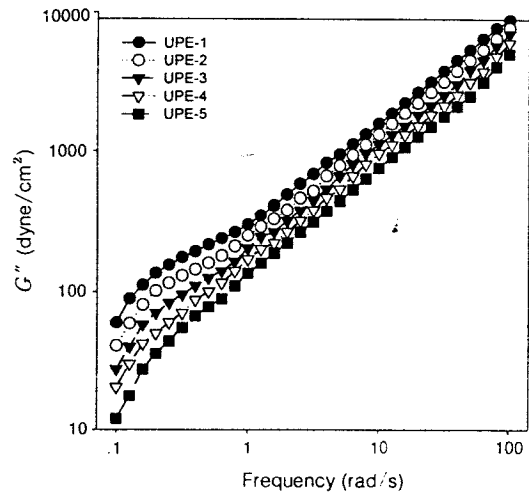


Figure 7. Angular frequency dependence of loss modulus for unsaturated polyester resin liquids at 25 °C: UPE-1 (PG/NPG=1.0/0.0); UPE-2 (PG/NPG=0.75/0.25); UPE-3 (PG/NPG=0.5/0.5); UPE-4 (PG/NPG=0.25/0.75); UPE-5 (PG/NPG=0.0/1.0).

다. 이는 PG로 중합한 UPE-1 수지가 NPG로 중합한 UPE-5 수지보다도 Aerosil 분산계에 대해서 응집구조를 형성하기²⁴ 쉬운 것으로 생각된다.

동적탄성율의 각 주파수 의존성. 지금까지는 수지의 유동특성이나 이것이 기본이 되는 기능의 평가는 점도, 항복치 등의 점성 특성에 따라 가능하였다. 그렇지만 특히 복합재료용 UPE 수지에 Aerosil를 이용한 점탄성의 그 연구 예가 거의 없었다. 분산매의 입자경, 표면성상이나 분산매의 점도, 극성 및 입자와 분산매의 친화성이 다르게 되어 입자에 형성한 응집구조가 크게 변하고 분산계는 다양한 유변학적 성질을 가지고 있다.¹⁸⁻²¹ Figure 6은 UPE 수지에서 PG/NPG 몰비가 1.0/0.0, 0.75/0.25, 0.5/0.5, 0.25/0.75, 그리고 0.0/1.0인 수지의 G' 를 주파수에 따라 나타낸 것이다. 여기에서 보는 것과 같이 측정온도 25 °C에서 순수한 PG의 G' 은 NPG의 G' 보다 큰 값을 가짐을 알 수 있으며, 또한 NPG의 함량을 증가시키면 G' 의 값이 감소하고 이 경향은 낮은 주파수 영역에서 명백하게 된다. 따라서 글리콜 몰비중 PG 함량의 증가에 대한 G' 이 크게 나타나는 현상은 PG를 이용하여 중합한 수지에 분산제로 Aerosil를 사용함으로써 응집망목구조가 조밀하게 되어 완화

강도가 증가하기 때문이라 생각된다.

Figure 7은 UPE 수지에서 PG/NPG 몰비가 1.0/0.0, 0.75/0.25, 0.5/0.5, 0.25/0.75, 그리고 0.0/1.0인 수지의 G'' 을 주파수에 따라 나타낸 것이다. 이 역시 앞서의 경우와 마찬가지로 낮은 주파수 영역에서 순수한 PG의 G'' 은 NPG의 G'' 보다 큰 값을 가지나 그 차이가 G' 과 비교해 작음을 알 수 있었다. 그리고 PG 함량을 증가시켜 중합한 수지의 G'' 의 값은 NPG 함량을 증가시켜 중합한 수지보다 G'' 의 값이 다소 높게 나타났으며, 또한 각 주파수의 증가에 의해서 G'' 도 증가하고 있다. 이는 각 주파수의 증가에 따른 내부구조의 파괴가 촉진된다고 생각된다. 특히 PG와 NPG로 중합한 UPE 수지의 Aerosil 농후한 분산계 특유의 경향을 나타내는 것은 분산입자가 형성하는 응집구조에서²⁵ 파괴된 망목구조는 감소되고, 점탄성구조에 따른 망목구조와 형태 그 자체는 자연히 잔존하고 있는 것으로 시사하고 있다.

Figure 8에서는 동적탄성율과 수지특성을 알아 보기 위해서 PG/NPG 몰비에 따른 UPE 수지의 동적탄성율비(G'/G'')를 나타내었다. 각 주파수에 따른 G' , G'' 측정하여 G'/G'' 를 아래와 같은 식으로 구하였다.

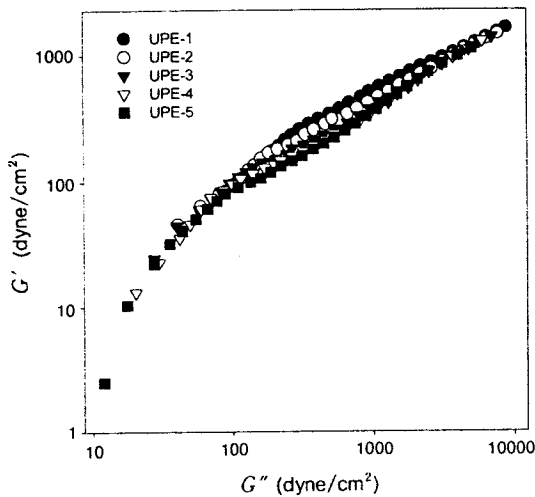


Figure 8. Storage modulus vs. loss modulus for unsaturated polyester resin liquids at 25 °C: UPE-1 (PG/NPG=1.0/0.0); UPE-2 (PG/NPG=0.75/0.25); UPE-3 (PG/NPG=0.5/0.5); UPE-4 (PG/NPG=0.25/0.75); UPE-5 (PG/NPG=0.0/1.0).

$$G'/G'' = 1/\tan \delta \quad (12)$$

낮은 주파수의 영역과 높은 주파수 영역에서 G'/G'' 가 PG/NPG 함량에 관계 없이 일정하였고, 중간 주파수 영역에서는 순수한 PG의 G'/G'' 보다는 NPG의 G'/G'' 가 낮게 되었다. 여기서 알 수 있는 것처럼 글리콜 몰비에 의해 동적탄성특성이 차이가 있는 것으로 나타났다. 그리고 수지의 탄성율이 수지 중의 구성분자 운동성에 기여하는 분자량 분포와 동적탄성율과의 관계로도 알 수 있을 것이다. 또한 수지물성상의 문제에 따른 이염기산과 글리콜의 몰비를 변화시키는 것도 필연적으로 분자량 분포에 영향을 줄 것이다. 그리하여 PG/NPG 몰비에서 NPG 함량이 증가함에 따라 분자량 분포가 다소 넓게 된다. 따라서 동적탄성율을 지배하는 수지특성은 분자구조, 조성특성이나 분자량 특성에 따른 기여도는 이것만 검토하는데는 불가능하지만 종합적으로는 UPE 수지의 글리콜 몰비에도 의존한다고 생각된다. 이는 순수한 PG를 사용한 수지에 분산된 Aerosil 입자는 순수한 NPG를 사용한 수지에 분산된 Aerosil 입자에 비해 표면적이 커서 관능기의 존재가 많아 입자 표면에 의해 용매층이 증가하여, 고체내부의 세공에 용매

가 더 잘 흡착되는 것을 고찰할 수 있다. 그 때문에 유효체적분율이 높게되는 3차원 망목구조를 만들기 쉬우며,²⁶ 점탄성값이 높게되는 것으로 추정된다.

결 론

글리콜 (PG/NPG) 몰비를 달리하여 포화 이염기산 (IPA) 및 불포화 이염기산 (MA)으로 축합반응에 의해 UPE 수지를 제조하여 표면장력과 레올로지 물성을 조사하였다. 순수한 NPG 함량과 스티렌 단량체의 농도가 증가함에 따라 γ_L 값이 감소하였고, 고체 glass, UPE 수지 필름에 대한 NPG로 중합한 수지의 접촉각은 각각 49.46, 47.16 °로 가장 작게 나타났다. 또한 Zisman plot으로부터 고체 glass, 필름의 γ_c 는 UPE 수지와 스티렌 단량체 용액에 대해 각각 30.5, 29.4 mN·m⁻¹의 결과를 얻었다. 그리고 RMS를 이용하여 PG/NPG 몰비의 유변학적 물성을 측정한 결과, 점도의 전단속도는 순수한 PG(1.0)의 수지가 NPG(1.0)의 수지보다 높게 나타났다. 또한 PG의 G' 은 NPG보다 큰 값을 가짐을 알 수 있었고, 낮은 주파수 영역에서 순수한 PG의 G'' 도 NPG보다 큰 값을 가진 반면에 중간 주파수 영역에서는 PG 보다는 NPG의 동적탄성율비가 낮게 되었다. 따라서 UPE 수지에 있어서 PG/NPG 몰비가 고체표면에 대한 적심성과 점탄성에 대한 망목구조가 복합재료의 물성에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. J. J. Bikerman, "The Science of Adhesive Joint", Academic Press, 1968.
2. W. Poppe, *J. Adhesive*, **2**, 114 (1970).
3. F. E. Bartell and J. W. Shepard, *J. Phys. Chem.*, **57**, 455 (1953).
4. J. J. Bikerman, *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 653 (1950).
5. A. A. Griffith, *phil. Trans. Roy. Soc.*, **A221**, 163 (1920).
6. W. A. Zisman, *J. Paint Technol.*, **44**(564), 41 (1972).
7. J. A. Finch and G. W. Smith, "Contact Angle and Wetting", p. 317, Dekker, New York, 1981.
8. W. A. Zisman, *Adv. Chem.*, **43**, 1 (1964).
9. W. A. Zisman, *IEC*, **55**(10), 19 (1963).
10. W. A. Zisman, *End. Eng. Chem.*, **55**(10), 18 (1963).

11. W. A. Zisman, "Constitutional Effect on Adhesive and Adhesive", p. 176, Elsevier, 1962.
12. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", p. 152, Dekker, New York, 1982.
13. F. B. Alvey, *J. Polym. Sci.*, **9**, 2233 (1971).
14. J. G. Mohr, S. S. Oleesky, G. D. Shook, and L. S. Meyer, "SPI Handbook of Technology and Engineering of Reinforced Plastics/Composites", 2nd Ed., Van Nostrand Rheinhold, New York, 1973.
15. R. F. Volgstadt, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 143 (1974).
16. H. Kramer, I. K. Konze, and I. N. Trager, *Matr. Kunststoffe*, **58**, 913 (1968).
17. W. Worthy, *Chem. Eng. News*, p. 6, March 16 (1987).
18. W. B. Russel, *J. Rheol.*, **24**, 287 (1980).
19. W. B. Russel, D. A. Savile, and W. R. Showalter, "Colloidal Dispersion", Cambridge, London, 1989.
20. T. Amari and K. Watanabe, *J. Rheol.*, **34**, 207 (1990).
21. T. Hayashi, K. Morita, M. Tateiri, and T. Amari, *SHIKIZAI*, **67**, 80 (1994).
22. S. H. Lee, T. W. Park, and J. O. Lee, *Polymer*, **23**, 493 (1999).
23. D. J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", Butterworth-Heinemann Ltd., London, 1992.
24. T. Okubo, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 481 (1993).
25. B. J. Ackerson, J. B. Hayter, N. A. Clark, and L. Cottez, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2344 (1986).
26. L. B. Chen and C. F. Zukoski, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 44 (1990).