

## 글리콜 몰비가 다른 UPE 수지의 경화거동과 물성에 관한 연구

이상효<sup>†</sup> · 이장우<sup>\*</sup>

건설화학(주) 기술연구소, \*부산대학교 응용화학공학부  
(2000년 3월 22일 접수)

## Curing Behaviors and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resins with Different Glycol Molar Ratios

Sang Hyo Lee<sup>†</sup> and Jang Oo Lee<sup>\*</sup>

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

<sup>\*</sup>Division of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

<sup>†</sup>e-mail : hyohun1@kornet.net

(Received March 22, 2000)

**요약:** 본 연구에서는 불포화 폴리에스테르 수지의 기계적 물성을 증진시키기 위하여 프로필렌글리콜(PG)과 네오펜틸글리콜(NPG)의 몰비를 달리한 불포화 폴리에스테르 수지를 제조하여 경화거동 및 기계적 물성을 조사하였다. 경화거동은 microgel reaction mechanism을 이용하여 설명하였고, NPG 몰비의 증가는 최종 전화율을 증가시키나 경화속도가 늦어짐을 알 수 있었다. 그리고 글리콜 몰비중에서 NPG 몰비의 증가는 굴곡강도, 인장탄성율, 흡수율, 함침성이 증가하였고, 반면에 인장강도, 신율, 굴곡탄성율이 감소하는 경향으로 나타났다. 따라서 중합한 불포화 폴리에스테르 수지에서 PG/NPG 몰비가 0.5/0.5, 0.25/0.75의 영역일 때 섬유강화 플라스틱 복합재료의 물성이 우수한 것으로 관찰되었다.

**ABSTRACT:** In order to improve the mechanical properties of unsaturated polyester (UPE) resins, the UPE resins with different glycol molar ratios were prepared. The effects of molar ratios of the UPE resins on the curing behaviors and mechanical properties were investigated. The microgel reaction mechanism was employed to characterize the system. It was found that the final conversion increased with increasing NPG molar ratios, and the conversion at the peak of differential scanning calorimetry (DSC) thermogram appeared to decrease with increasing NPG molar ratios. The flexural strength, tensile modulus, water resistance, and infiltration increased with increasing NPG content, but the tensile strength, tensile elongation, and flexural modulus decreased. Among the UPE resins prepared from the glycols with the molar ratios (PG/NPG) of 0.5/0.5, 0.25/0.75, those of laminated composites plates showed better mechanical properties.

**Keywords:** mechanical properties, unsaturated polyester, curing behavior, laminated composites.

### 서론

섬유강화 복합재료는 열경화성 수지를 대부분 사용하고 있는데, 이들의 가공은 특히 자동차, 항공기 산업분야에 응용이 더욱 확대되어 주목을 받고 있다.

또한 각 분야마다 복합재료를 생산하기 위한 제조공정이나 물성의 관심 대상 등이 모두 다를 뿐만 아니라 사용되는 수지 또한 다르다.<sup>1-5</sup> 매트릭스 수지인 불포화 폴리에스테르(unsaturated polyester : UPE) 수지가 현재 상업화 되어 사용되고 있어 이들을 이용

한 고분자 복합재료의 기계적 물성이 다양하여 광범위한 영역에 걸쳐 응용되고 있다.<sup>6-17</sup> 이러한 UPE 수지는 다양한 물성과 특성을 얻을 수 있는 재료의 큰 결합체로 나타낼 수 있다.<sup>18,19</sup>

일반적으로 UPE의 형태는 isophthalic, orthophthalic, 그리고 terephthalic 등을 이용하고 있다. 이는 phthalic anhydride 또는 isophthalic acid는 전통적으로 UPE의 공식화(isophthalic, orthophthalic)를 기초한 폴리에스테르)로 사용된다. 그리고 UPE 수지와 같은 열경화성 수지는 가공시 경화반응이 일어나므로 성형 공정에서 경화 반응 속도의 이해가 중요하다. 또한 UPE 수지의 경화는 발열 반응이므로 경화시 온도 조절이 특히 중요하고, 성형 공정의 관리와 물성의 조절은 경화 반응 특성을 반영해야 하는 것이다.

열경화성 수지의 가공과정으로 레올로지와 경화하는 동안의 중합 반응 kinetics에 대한 기초적인 이해가 필요하다. 일부의 연구자들은<sup>20-24</sup> 등온에서 UPE 수지의 경화 kinetics 측정으로 differential scanning calorimetry (DSC)를 사용하였다. Kamal 등과 Pusatciglu 등은<sup>25</sup> DSC 실험에서 얻은 데이터로부터 반응속도를 모사할 수 있는 실험적인 모델을 제시하였다. 그리고 Mallick와 Raghupathi은<sup>26</sup> 성형시간에 따른 기계적 물성 변화에 대해 연구하였다. 이와 같이 UPE 수지의 경화거동과 물성에 대해 광범위한 연구가 진행되었으나 UPE 수지의 글리콜 물비에 따른 경화거동이나 물성에 대해서는 연구가 미흡하다.

따라서 본 연구에서 매트릭스로 이용한 열경화성 수지는 글리콜 물비를 조정하여 포화산, 그리고 불포화산과 함께 축중합하여 얻어진 UPE 수지에 대한 경화거동과 기계적 물성의 변화를 고찰하였다. 섬유강화 복합재료 배합조성중 유리섬유는 그 분포와 배향이 물성에 지대한 영향을 주는 인자로 경화 반응에도 영향을 미칠 수 있으므로, 실험 목적상 이의 영향을 배제하기 위해 경화거동에서는 유리섬유를 배합에서 제외시켜 실험하였다. 그러나 섬유강화 플라스틱 복합재료는 유리섬유들을 일반적으로 많이 사용되어져 왔다.<sup>27,28</sup> 그리하여 이들 유리섬유를 이용하여 복합재료에 대한 기계적 물성을 아울러 조사하였다.

## 실 험

**실험재료.** 본 실험에서 사용된 UPE 수지는 고휘성분이 60 wt%인 섬유강화 플라스틱용 매트릭스 수지를 직접 중합하였다. SHELL사의 isophthalic acid (IPA)를 이용하였고, 대농유화사의 maleic anhydride (MA)를 사용하였다. 글리콜류중 propylene glycol (PG)은 SK Chemical사와 neopentyl glycol (NPG)은 BASF사의 제품을 사용하였다. 반응성 희석제는 LG Chemical사의 SM을 사용하였고 중합금지제는 hydroquinone (HQ)으로 EASTMAN사의 제품을 사용하였다. 촉진제는 진양화성공업(주)사의 cobalt naphthenate (5% in toluene)를 사용하였으며, 경화제는 세기축매사의 MEKPO (methyl ethyl ketone peroxide, 55% in dioctylphthalate)를 사용하였다. 복합재료 적층판용으로 사용되는 보강재료는 (주) 강남정공사의 roving으로 KNR  $\approx 860$  (860 g/m<sup>2</sup>)을 사용하였다.

**경화실험을 위한 시편제조.** 글리콜 물비를 달리한 UPE 수지는 Table 1에 나타낸 바와 같이 물비를 조정한 후 중합금지제 0.008 wt%를 사용하여 축중합하였다. 그 다음에 cobalt naphthenate와 MEKPO를 각각의 수지에 대해 0.5, 2 wt%의 농도만큼 넣어 교반기로 균일하게 혼합하여 제조하였다.

**물성실험을 위한 시편제조.** 유리섬유에 UPE 수지, 촉진제, 그리고 경화제를 일정한 함량으로 도입한 후, 교반기로 잘 혼합시켜 경화용 몰드에 주입하여 25 °C에서 hand lay-up법으로 적층하여 경화시켰다. 본 연구에서 사용한 시험편 제작용 몰드는 평판하고 매끄러운 크기 (약 400×400 mm)의 적당한 재질로 된 유리판 위에 약 350×350 mm 정도 이형제(wax)를 코팅한다. 수지, 촉진제, 경화제를 교반기로 잘 혼합하여 조제한 수지액을 약 300×300 mm

**Table 1. Recipe of the UPE Resins Prepared from Different Glycol Molar Ratios (PG/NPG)**

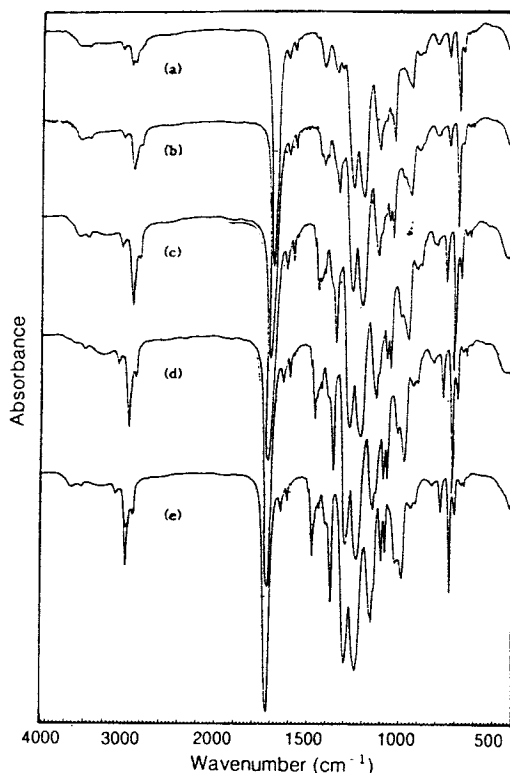
| resin name | PG   | NPG  | IPA | MA  |
|------------|------|------|-----|-----|
| UPE-1      | 1.0  | 0    | 0.5 | 0.5 |
| UPE-2      | 0.75 | 0.25 | 0.5 | 0.5 |
| UPE-3      | 0.5  | 0.5  | 0.5 | 0.5 |
| UPE-4      | 0.25 | 0.75 | 0.5 | 0.5 |
| UPE-5      | 0    | 1.0  | 0.5 | 0.5 |

의 면적으로 이형제 wax로 코팅한 위에 바른다. 이 위에 섬유의 방향이 흐트러지지 않도록 주의하여 유리직물을 1 ply 놓았다. 적층 롤러를 사용하여 유리섬유의 폭이 흐트러지거나, 상하지 않도록 주의하여 육안으로 보이는 기포를 없애고, 완전히 유리섬유에 수지액을 함침시킨다. 이 조작을 반복하여 원하는 4 ply의 유리섬유를 적층하고, 이 때 유리섬유의 세로 실 방향을 가지런히 맞추어 적층하고, 서로 평행이 되도록 하였다.

**실험방법.** 중합한 UPE 수지의 구조와 조성을 알기 위해 FT-IR로 분석하였다. 적외선 분광분석은 일본 Japan Spectroscopic사의 FT-IR (JASCO FT/IR-700)을 사용하여 합성한 UPE 수지 시료를 tetrahydrofuran (THF)에 12 wt%로 희석하여 NaCl disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30 분간 건조시킨 후 분석하였다. 경화 실험은 Perkin-Elmer사의 DSC-7 model을 사용하여 행하였다. 등은 경화 80 °C에서 실행하였으며, 등은 경화된 시편을 25 °C이하로 냉각시킨 후 다시 25 °C에서 250 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온시키며 경화시켰다. 섬유강화 복합재료 적층판 시편의 기계적 성질을 비교 고찰하기 위해 기기는 Instron사의 Instron 4204 Series를 사용하였으며 실온에서 측정하였다. 측정 방법은 ASTM D-638, ASTM D-790의 방법을 따랐고, crosshead speed는 1.3 mm/min, span은 50 mm로 하였다. 흡수율과 굽힘흡수율은 길이  $75 \pm 1$  mm, 폭  $25 \pm 1$  mm, 두께  $3.0 \pm 0.2$  mm의 적층판 시험편을 KS-M 3305의 시험방법에 따라 시험하였다. 흡수율은 주형판의 시료를  $50 \pm 2$  °C의 항온장치에서  $24 \pm 1$  시간 가열처리하여 평량하고  $25 \pm 1$  °C의 증류수 속에서 담가 놓았다가 표면의 수분을 닦고 평량하였다.

## 결과 및 고찰

**수지의 구성성분.** Figure 1은 PG/NPG 몰비를 조정하여 중합한 UPE 수지의 FT-IR 스펙트럼을 표시하였는데,  $2960\text{ cm}^{-1}$ 에  $\text{CH}_3$  신축진동 흡수와  $1470\text{ cm}^{-1}$ 에  $-\text{CH}_2-$  굽힘진동 흡수로 methyl기 및 methylene기를 확인하였고,  $3440\text{ cm}^{-1}$ 에  $-\text{OH}$ 기 흡수,  $1250$ 와  $1060\text{ cm}^{-1}$ 에 제1급 알코올의 신축진동



**Figure 1.** FT-IR absorption spectra of UPE resins of varying glycol molar ratios (PG/NPG): (a) UPE-1, (b) UPE-2, (c) UPE-3, (d) UPE-4, and (e) UPE-5.

흡수가 나타나 히드록시기의 존재함을 알았다.  $1730\text{ cm}^{-1}$ 의  $\text{C}=\text{O}$  신축진동 및  $2950\text{ cm}^{-1}$ 의  $\text{C}-\text{H}$  stretching band가 증가되었으며,  $1160\text{ cm}^{-1}$ 에  $\text{C}-\text{O}$  신축진동으로 에스테르기가 도입되었음을 확인할 수 있었다. Isophthalic acid을 이용하면 방향환  $\text{C}=\text{C}$ 는  $1610\text{ cm}^{-1}$ 에, 불포화산으로서 MA를 사용하면  $1645\text{ cm}^{-1}$ 에 olefinic  $\text{C}=\text{C}$ 에 의한 흡수가 확인되었다. 특히 PG와 NPG를 이용하여 중합한 UPE 수지는 NPG 몰비가 증가할수록  $1470\text{ cm}^{-1}$ 에  $\text{CH}_2$  흡수와,  $1380\text{ cm}^{-1}$ 에서  $\text{CH}_3$  흡수가 훨씬 크게 나타남을 확인할 수 있었다.

**경화거동.** 열경화성 수지의 등은 경화 kinetics 연구로 DSC를 이용하며, 경화반응에 인한 발열량은 그때 수지의 경화도  $\alpha$  (또는 반응정도)와 정비례하며, 경화속도  $da/dt$ 는 발열량 ( $Q_{\text{tot}}$ ) 및 발열속도  $dQ/dt$ 로부터 아래와 같이 구할 수가 있다.<sup>29</sup>

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{Q_{tot}} \frac{dQ}{dt} \quad (1)$$

(1) 식을 적분하면 경화도  $\alpha$ 를 얻을 수 있다.

$$\alpha = \frac{1}{Q_{tot}} \int_0^t \left( \frac{dQ}{dt} \right)_T dt \quad (2)$$

UPE 수지의 글리콜 몰비에 따른 경화속도 ( $da/dt$ )와 최종 경화도 ( $\alpha$ )를 알아보기 위해서 다음과 같이 실험하였다.

Figure 2는 글리콜 몰비가 PG/NPG 1.0/0.0, 0.75/0.25, 0.5/0.5, 0.25/0.75, 0.0/1.0에 중합금지제 0.008 wt%를 가하여 중합한 UPE 수지에 대해서 80 °C일 때 DSC 측정으로부터 경화시간에 따른 경화속도  $da/dt$ 를 plot한 것이다. 이것은 경화제 2 wt% 포함한 수지를 80 °C 범위에서 DSC로 등온적으로 얻어진 반응열을 나타내었다. 경화를 통한 발열량은 주어진 시간에 수지의 전환율이 직접 비례할 것이다. 또한 중합금지제에 의해 경화속도와 경화도가 다르겠지만 일정량으로 중합한 UPE 수지의 경화속도는 단량체 및 라디칼 농도와 속도 상수에 의존하는 것으로 판단된다. 글리콜 몰비를 달리한 UPE의 경화속도  $da/dt$ 와 경화도  $\alpha$ 에서 NPG를 사용하여 제조한 UPE 수지 (UPE-5)의 경화속도가 PG를 사용하여 제조한 UPE 수지 (UPE-1)의 경화속도보다 느린 것으로 관찰되었다. 특히  $da/dt$ 의 피크값은 UPE-5가 UPE-1보다 낮게 나타났다. 한편 UPE-1보다 UPE-5가 반응속도가 느리고 최종 경화도도 낮았다. 이러한 특성은 NPG 몰비를 증가시킨 UPE 수지의 불포화도가 PG 몰비를 증가시킨 UPE 수지보다 낮고 경화반응 속도가 느린 것으로 볼 수 있다. 또한 UPE 수지의 글리콜 중에서 글리콜 PG 몰비가 증가할수록 경화속도 ( $da/dt$ )와 최종 경화도 ( $\alpha$ )는 증가하였다. 그리하여 반응열의 증가와 동시에 온도가 증가되는데, 이것은 C=C 결합의 운동성 증가는 높은 온도 때문이다. 유도시간과 그 때 최대 반응열은 증가하는 온도에 의해 짧게 나타난다. 이들 결과는 UPE 수지에 대해 발표된 다른 데이터와 일치하는 것을 알 수 있었다.

Figure 3은 PG/NPG 몰비를 달리한 UPE 수지에 대한 전환율  $\alpha$  대 경화시간의 변화를 나타내었다.

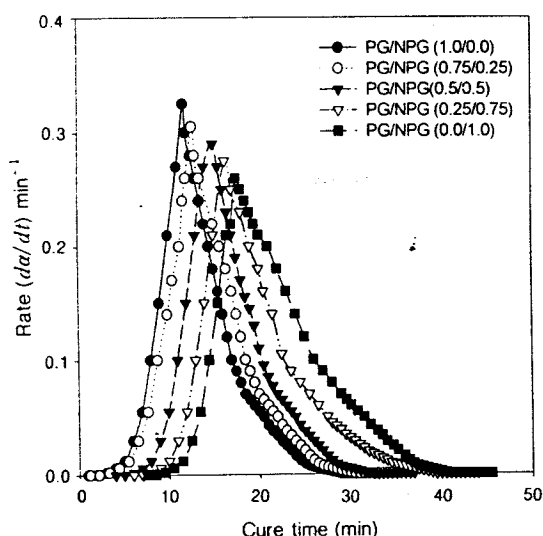
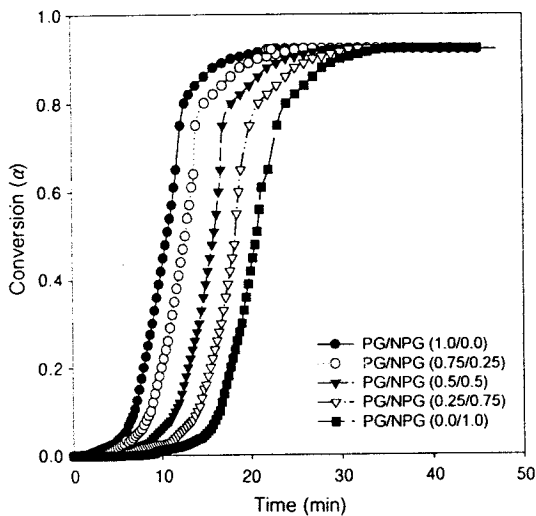


Figure 2. Curing rate  $da/dt$  vs. curing time from DSC measurements: UPE-1 (PG/NPG=1.0/0.0); UPE-2 (PG/NPG=0.75/0.25); UPE-3 (PG/NPG=0.5/0.5); UPE-4 (PG/NPG=0.25/0.75); UPE-5 (PG/NPG=0.0/1.0).

Figure 2와 일치하는 등온적인 전환율을 나타낸 것으로 가장 높은 온도, 아주 높은 전체 전환율을 볼 수가 있다. 그리고 분자량이 다른 두 종류의 수지에 따라서  $da/dt$ 와  $\alpha$ 를 비교해 보았다. 등온경화시 경화속도는 분자량이 작은 수지 (UPE-1)가 다소 빠르게 나타나는 차이를 보였다. 다만 최종 경화도는 분자량이 작은 수지 (UPE-1)가 높게 나타났다. 이러한 특성은 UPE의 축중합시 분자량이 작을수록 불포화도는 낮아져 스티렌과 fumarate의 비율이 증가하여 최종 경화도는 높아지는 것으로 볼 수 있다. 한편 Han의<sup>30</sup> 보고에 따르면 UPE 수지의 경화도는 스티렌과 fumarate의 비가 클수록 증가한다. 본 연구에서 UPE 수지의 글리콜 몰비에서 PG 몰비가 증가하면 상대적으로 단위 질량당 fumarate 함량이 감소하여 스티렌과 fumarate의 비는 증가한다. 따라서 여기에서 보는 것과 같이 PG 함량이 증가할수록 경화도는 증가하는 것으로 판단된다. 이것은 고온에서 경화온도가 증가함으로써 발생하는 유리화 때문이다. 그러므로 전체 전환율은 어떤 조건의 경화온도를 사용하여도 도달하지는 못한다. 그것은 많은 C=C bonds는 microgel 구조로 남는 것이 가능하다고



**Figure 3.** Conversion  $\alpha$  vs. curing time obtained from DSC measurements: 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).

Yang와 Lee<sup>31</sup> 주장하였다. 그리고 식 (1)와 (2)에서 경화반응 전 열량  $Q_{tot}$ 은 아래와 같다.

$$Q_{tot} = Q_{iso} + Q_r \quad (3)$$

여기서  $Q_{iso}$ 는 80 °C에서 등온 DSC 작동하는 동안에 발생된 열량이고,  $Q_r$ 은 80 °C일 때 등온경화 반응 완료후 10 °C/min 가열속도로 250 °C로 가열된 수지일 때 배출되는 잉여열량을  $Q_r$ 로 표시하고 이들에 관해서 알아 보았다.

Table 2는 글리콜 물비가 다른 UPE 수지에 대한 등온경화 반응열량  $Q_{iso}$ 와 잉여열량  $Q_r$ 을 나타낸 것이다. PG 물비가 증가할수록  $Q_{iso}$  (J/g)과  $Q_r$  (J/g)이 증가하고 상대적으로 NPG 물비의 증가하면  $Q_{tot}$ 가 감소하는 것을 알 수 있었다. 여기서  $Q_{tot}$ 은 UPE 수지중 단량체의 전환율이 100%일 때의 발열량이다. 실제로 UPE 수지의 경화 시스템에서 전환율은 100%에 도달하지 못한다.<sup>32</sup> 그 이유는 UPE 수지의 이중 결합들이 전부 가교 결합에 참여하기 어렵기 때문이다. 또한 반응초기에 겔화가 되어 반응 전반에 걸쳐 확산지배 반응으로 진행된다고 보고되어 있다.<sup>33</sup>

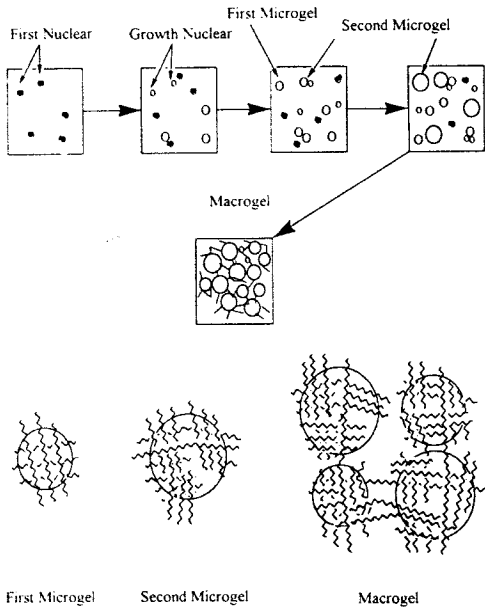
**Table 2.** Curing Heat for Unsaturated Polyester Resins with Different Glycol Molar Ratios

| PG/NPG molar ratios | $Q_{iso}$ (J/g) | $Q_r$ (J/g) |
|---------------------|-----------------|-------------|
| 1.0/0.0             | 355.72          | 41.80       |
| 0.75/0.25           | 335.82          | 37.04       |
| 0.5/0.5             | 333.04          | 33.40       |
| 0.25/0.75           | 314.89          | 31.90       |
| 0.0/1.0             | 277.31          | 30.80       |

**Table 3.** Curing Parameters for Unsaturated Polyester Resins with Various Glycol Molar Ratios

| PG/NPG molar ratios | $t_{onset}$ (min) | $t_{peak}$ (min) | $\alpha_{gel}$ | $\alpha_f$ |
|---------------------|-------------------|------------------|----------------|------------|
| 1.0/0.0             | 5.02              | 8.99             | 0.096          | 0.923      |
| 0.75/0.25           | 5.40              | 10.58            | 0.097          | 0.918      |
| 0.5/0.5             | 5.91              | 10.91            | 0.101          | 0.911      |
| 0.25/0.75           | 6.21              | 11.06            | 0.116          | 0.906      |
| 0.0/1.0             | 7.41              | 11.70            | 0.118          | 0.899      |

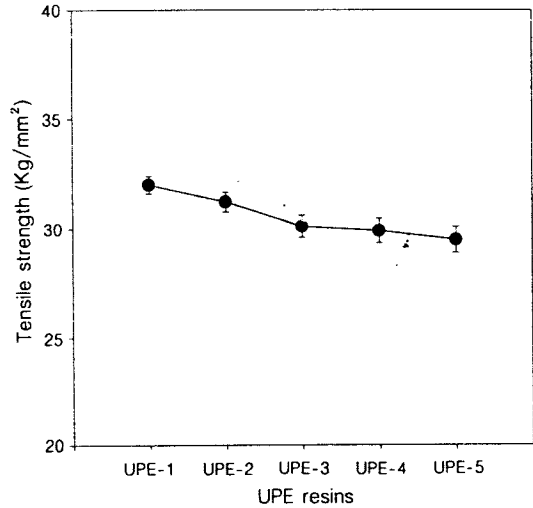
Table 3에서는 PG/NPG 물비를 달리한 UPE 수지를 DSC에 의해 10 °C/min씩 승온시켜 가면서 경화반응에 의한 반응속도를 고찰하였다. PG/NPG 물비를 여러 가지로 사용했을 때의 반응속도를 지배하는 인자들을 나타내었다. 반응개시온도 ( $T_\alpha$ )는 PG/NPG 1.0/0.0, 0.75/0.25, 0.5/0.5, 0.25/0.75, 0.0/1.0 순으로 나타났다. 경화시간의 onset ( $t_{onset}$ ) UPE 수지가 경화제와 개환반응이 일어나기 시작하는 온도를 의미하며 경화반응속도  $da/dt$ 가 최대일 때의 경화시간  $t_{peak}$ , 겔 전환율  $\alpha_{gel}$ , 최종 전환율  $\alpha_f$ 는 글리콜 물비중 NPG 물비가 증가할수록 감소되었다. 이는 UPE 수지에 유기 과산화물과 촉진제 redox제를 첨가하면 처음에는 거의 점도 변화가 없으나, 시간이 경과함에 따라 NPG 물비를 증가시킨 것보다는 PG 물비를 증가시킨 수지가 얼마간의 점도 상승이 일어나고, 겔화가 일어나기 직전에는 급속히 증가하여 겔화가 일어난다.<sup>34</sup> 따라서 DSC는 어떤 물질이 열을 흡수 또는 발산하면서 변화하는 속도가 온도에 비례한다는데 반응속도의 근거를 두고 있으며 경화반응중에 열의 발산속도로서 반응속도를 결정한다. 즉 DSC에서 전환율  $\alpha$ 로 나타낸 경화반응 속도  $da/dt$ 는 시간에 따른 반응 엔탈피 변화로 나타낸 열생성 속도  $da/dt$ 에 비례한다고 가정할 수 있다.



**Figure 4.** Model formation diagram of macrogel (gellation) from microgel.

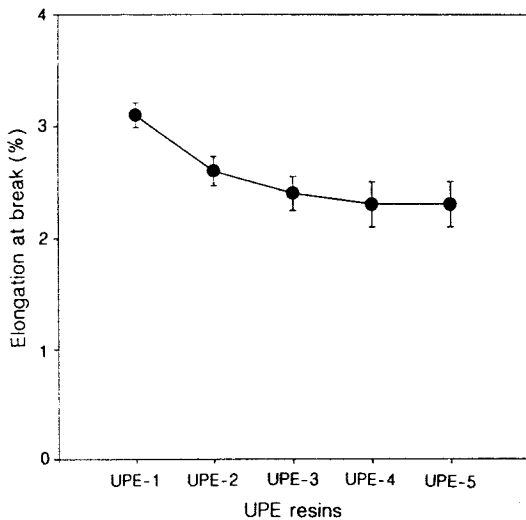
UPE 수지의 경화는 자유라디칼 중합 메커니즘을 따르는 것으로 볼 수 있다. 또한 UPE 수지는 다관능성의 올리고머이며, 단량체에 첨가되어 있는 스티렌은 2 관능성이기 때문에 겔 이론에서 다음과 같이 설명이 가능해진다. Figure 4에서는 UPE 수지의 불포화 결합은 부분적으로 스티렌과의 공중합체라고 할 수 있으며, microgel이 생성된다. Microgel의 수가 작은 기간 동안에는 점도 상승이 작으나, 그 수가 많아짐에 따라 점도가 크게 증가하고, microgel끼리의 가교가 일어나게 되어 겔화가 일어난다. 그리고, 겔화 전에는 가용성 고분자가 대부분이나, 겔화가 일어난 후에는 불용해 부분이 급속하게 증가하게 된다. 실용상 대부분의 경우에는 일정의 가용·사용시간(겔화가 일어나기전, 성형에 이용할 수 있는 시간)을 가지고 있고, 이와 함께 겔화가 일어나서 경화에 이르는 시간이 가능한 한 짧은 것이 좋다. 그리고, 최종적으로는 완전 경화 상태에 이르게 된다.

**기계적 물성.** 일반적으로 UPE 수지 복합재료는 매트릭스의 수지종류에 따라 제조된 복합재료의 물성이 크게 좌우된다. 기계적 물성 변화를 주는 적층판 경화과정은 일반적인 상온경화 시스템과 경화과정을 거친 경화물의 물성을 증가시키기 위해 행해지는 방

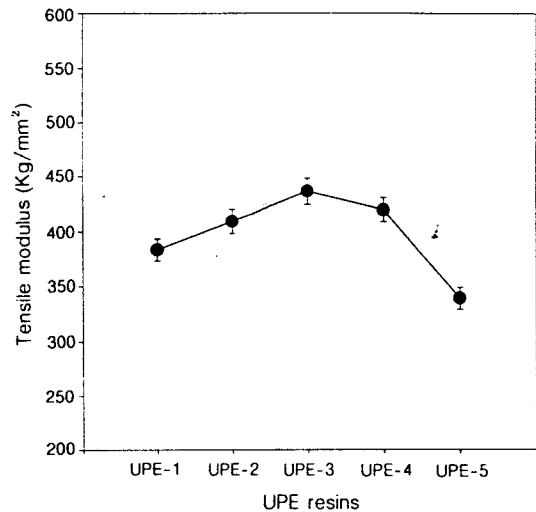


**Figure 5.** Tensile strength of laminated composites plates with UPE resins of varying glycol molar ratios. UPE resins: UPE-1 (PG: 1.0 mole), UPE-2 (PG/NPG: 0.75/0.25 mole), UPE-3 (PG/NPG: 0.5/0.5 mole), UPE-4 (PG/NPG: 0.25/0.75 mole), UPE-5 (NPG: 1.0 mole). Cure condition: 25 °C, 168 hrs/80 °C, 3 hrs. Strain rate: 5.0 mm/min.

법인 후경화 시스템을 도입하였다. 우선 글리콜 물비를 달리하여 제조한 UPE 수지에 따른 적층판 시험편의 인장강도와 파단신율을 Figure 5, 6에 나타내었다. 인장강도와 파단신율을 이용해서 강인성을 측정하면 PG(1.0) > PG/NPG(0.75/0.25) > PG/NPG(0.5/0.5) > PG/NPG(0.25/0.75) > NPG(1.0)의 순으로 강인성이 감소하였다. PG만으로 중합한 UPE 수지에 비해 NPG를 사용하여 중합된 UPE 수지로 제작한 적층판은 NPG 물비의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 감소되지만 파단신율도 감소하는 것을 볼 수 있는데 이것은 NPG 물비의 증가에 따라서 가교도가 증가하므로 그로 인해 rigidity가 커지는 것이 주요 원인이라고 할 수 있다.<sup>35</sup> 이상과 같은 결과로 볼 때 인장강도에 영향을 미치는 것은 분자구조, 가교밀도, 분자량 등으로 볼 수 있다. PG가 NPG보다는 인장하중을 받았을 때 분자의 배향이 쉽게 일어나 응력이 적층판 전체에 균일하게 적용되고 파괴시간도 길게 나타나는 것으로 판단되고, 두 가지 이상의 혼합물에서 인장강도는 분자배열을 포함한 두 상사이의 응집에너지 밀도(cohesive energy density)



**Figure 6.** Tensile elongation of laminated composites plates with UPE resins of varying glycol molar ratios. UPE resins; UPE-1 (PG: 1.0 mole), UPE-2 (PG/NPG: 0.75/0.25 mole), UPE-3 (PG/NPG: 0.5/0.5 mole), UPE-4 (PG/NPG: 0.25/0.75 mole), UPE-5 (NPG: 1.0 mole). Cure condition: 25 °C, 168 hrs/80 °C, 3 hrs. Strain rate: 5.0 mm/min.



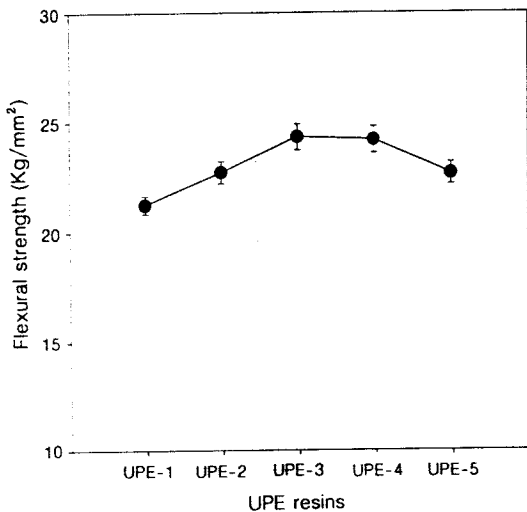
**Figure 7.** Tensile modulus of laminated composites plates with UPE resins of varying glycol molar ratios. UPE resins; UPE-1 (PG: 1.0 mole), UPE-2 (PG/NPG: 0.75/0.25 mole), UPE-3 (PG/NPG: 0.5/0.5 mole), UPE-4 (PG/NPG: 0.25/0.75 mole), UPE-5 (NPG: 1.0 mole). Cure condition: 25 °C, 168 hrs/80 °C, 3 hrs. Strain rate: 5.0 mm/min.

와도 밀접한 관계가 있으며<sup>36</sup> 파단신율의 변화는 인장시 장쇄분자가 인장방향으로 늘어남에 따라 무질서하게 가교된 저분자가 이를 방해하기 때문이라고 생각된다. 이러한 특성은 열경화성 수지의 경우 가교밀도가 높을수록 탄성율이 감소하고 또한 강도도 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

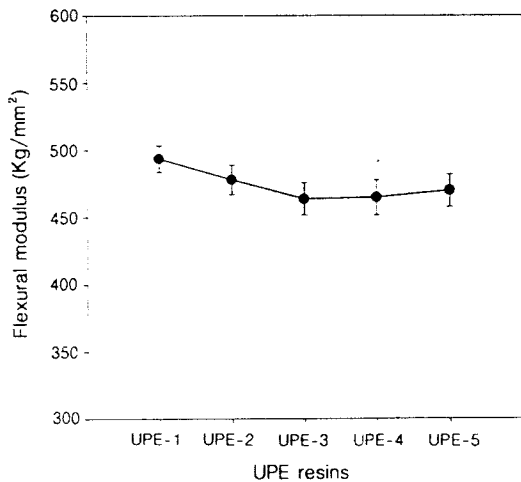
Figure 7은 PG/NPG 몰비를 달리한 UPE 수지와 유리섬유로 제작하여 제조한 복합재료의 인장탄성율을 나타내었다. NPG 몰비를 증가시키는 경우, 복합재료내에서 NPG 몰 함량을 증가시켜 중합한 UPE 수지가 강화작용을 하여 인장탄성율은 지속적으로 증가하였으며, PG/NPG 몰비의 함량이 0.5/0.5일 경우, PG(1.0) 단독일 경우에 비해 높은 증가를 보여주고 있다. 이는 UPE 수지가 복합재료 내에서 효과적으로 기계적 물성을 증가시켜주는 것을 의미하며, NPG는 메틸기를 가지고 있어 PG보다 더 용이하게 유리섬유와 화학적 결합을 할 수 있기 때문으로 사료된다. NPG 몰비가 증가하고, 일정한 유리섬유 함량에 대해서 인장탄성율이 증가하였다. PG 단독일 경우는 매트릭스 수지에 의한 강화재의 함침성 및 혼합

이 점진적으로 어려워진다. 이로 인해 인장탄성율의 증가는 다소 둔화되는 경향을 나타낸다.

Figure 8, 9는 UPE 수지의 글리콜 몰비에 따른 섬유강화 플라스틱 적층판의 굴곡강도와 굴곡탄성율을 각각 보여주고 있다. 유리섬유에 처리된 실란 커플링제는 화학적 구조가 서로 다르므로, 실제 UPE 수지의 경화 반응시 수지에 따라 반응정도가 다를 것으로 추정된다. PG를 사용한 UPE 수지에 비해 NPG를 사용한 UPE 수지의 경우 NPG 몰비가 증가할수록 복합재료의 굴곡강도가 증가하였으며 전체적으로 글리콜 몰비가 PG/NPG 0.5/0.5일때 최대값을 나타내었다. 유리섬유와 매트릭스 수지의 계면에는 실란 커플링제의 화학적 흡착층과 물리적 흡착층이 존재한다고 보고되고 있다. 이 경우 화학적 흡착층이 주로 존재하고 물리적 흡착층이 적게 존재하는 계면 영역에서 일반적으로 복합재료의 우수한 기계적 물성을 나타낸다고 알려져 있다. 본 연구 조건에서는 PG/NPG 몰비가 0.5/0.5 영역에서 위 조건을 잘 만족하여 최대 굴곡 물성을 나타내고, 그 이상에서는 물리적 흡착층이 다시금 증가하게 되어 굴곡 물성이



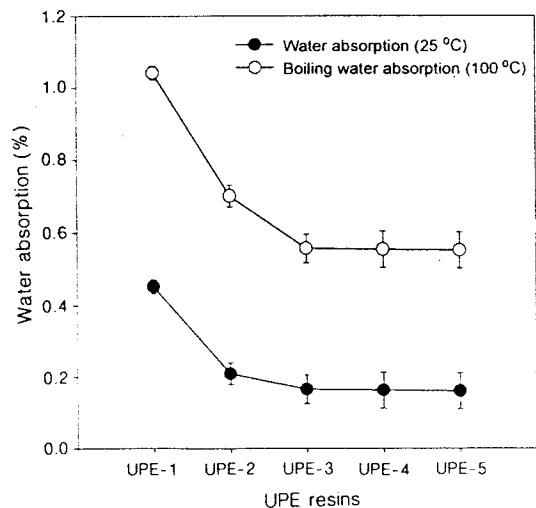
**Figure 8.** Flexural strength of laminated composites plates with UPE resins of varying glycol molar ratios. UPE resins; UPE-1 (PG: 1.0 mole), UPE-2 (PG/NPG: 0.75/0.25 mole), UPE-3 (PG/NPG: 0.5/0.5 mole), UPE-4 (PG/NPG: 0.25/0.75 mole), UPE-5 (NPG: 1.0 mole). Cure condition: 25 °C, 168 hrs/80 °C, 3 hrs. Strain rate: 1.0 mm/min.



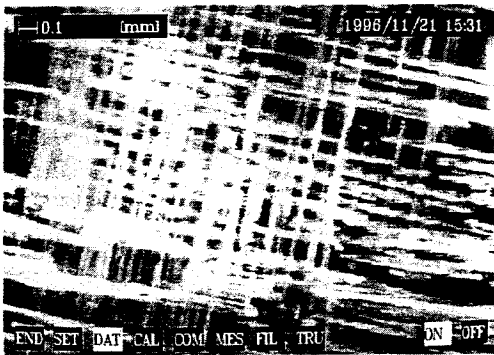
**Figure 9.** Flexural modulus of laminated composites plates with UPE resins of varying glycol molar ratios. UPE resins; UPE-1 (PG: 1.0 mole), UPE-2 (PG/NPG: 0.75/0.25 mole), UPE-3 (PG/NPG: 0.5/0.5 mole), UPE-4 (PG/NPG: 0.25/0.75 mole), UPE-5 (NPG: 1.0 mole). Cure condition: 25 °C, 168 hrs/80 °C, 3 hrs. Strain rate: 1.0 mm/min.

다소 감소하였다. 이러한 경향은 NPG 몰비가 증가할수록 가교거리가 길어지고 결국 가교밀도가 낮아지기 때문이라고 생각된다. 따라서 PG/NPG 몰비가 0.5/0.5일 때 유리섬유와 잘 반응하여 계면 접착력이 향상되기 때문인 것으로 여겨진다.

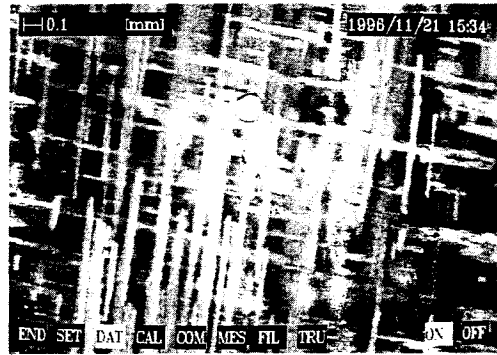
또한 굴곡탄성율이 감소하는 경향은 NPG 몰비가 증가할수록 가교거리가 길어져 결국 가교밀도가 낮아지기 때문이라고 생각된다. 이런 결과는 고분자 혼합물에서의 자유부피의 영향을 해석할 수 있다. 다시 말하자면 NPG의 몰비의 함량이 작은 PG(1.0), PG/NPG(0.75/0.25)일 경우 NPG가 PG 주위의 자유부피를 불규칙하게 공유함으로써 PG 주위의 자유부피를 감소시키는 결과를 초래하게 된다. 이후에 NPG와 PG로 제조한 UPE 수지 각각의 분절들의 유동성이 감소하고, 각각의 사슬성장으로 인해 물리적으로 서로 얽히는 형태 (physical interlock)를 이루게 되며, 이로 인해 매트릭스가 더욱 강인하게 되어 PG/NPG가 0.5/0.5인 경우 다른 결과와 비교하여 굴곡강도가 상승하게 된다. 하지만, NPG의 함량을 PG/NPG 0.25/0.75, NPG 1.0로 중합한 UPE 수지일 경우에는 NPG와 PG가 서로의 사슬성장을



**Figure 10.** Water absorption of laminated composites plates with UPE resins of varying glycol molar ratios. UPE resins; UPE-1 (PG: 1.0 mole), UPE-2 (PG/NPG: 0.75/0.25 mole), UPE-3 (PG/NPG: 0.5/0.5 mole), UPE-4 (PG/NPG: 0.25/0.75 mole), UPE-5 (NPG: 1.0 mole). Cure condition: 25 °C, 168 hrs/80 °C, 3 hrs.



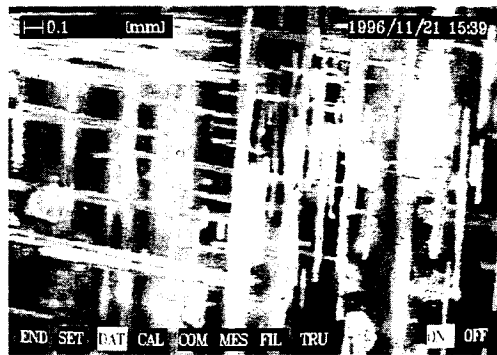
UPE-1



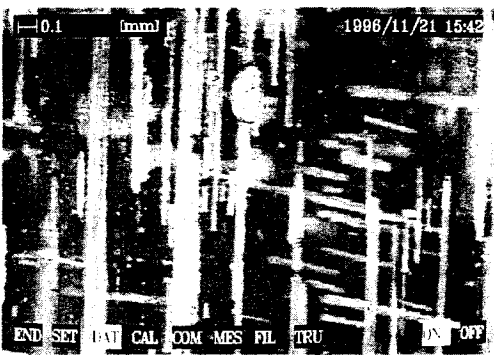
UPE-2



UPE-3



UPE-4



UPE-5

**Figure 11.** Scanning electron micrographs of laminated composites plates with UPE resins of varying glycol molar ratios. UPE resins; UPE-1 (PG: 1.0 mole), UPE-2 (PG/NPG: 0.75/0.25 mole), UPE-3 (PG/NPG: 0.5/0.5 mole), UPE-4 (PG/NPG: 0.25/0.75 mole), UPE-5 (NPG: 1.0 mole). Cure condition: 25 °C, 168 hrs/80 °C, 3 hrs.

방해하는 경쟁적 역할을 하게 되어 전체적으로 앞서서와 같은 physical interlock을 완전히 이루지 못하여 매트릭스의 굴곡강도 및 굴곡탄성율이 감소되는 것으로 사료된다. 따라서 매트릭스의 굴곡강도 및 굴곡탄성율의 증가 및 감소하는 경향을 분자간 수소 결합에 의한 힘의 차이에 연관시켜 해석할 수 있다. 앞에서 언급했듯이 사슬간의 physical interlock을

이루고 있는 상태이므로 이들의 힘과 수소결합에 의한 힘에 의해 점도가 증가하는 것이다.

Figure 10은 PG/NPG 몰비를 달리하여 경화시킨 적층판의 흡수율 (25 °C)과 끓임흡수율 (100 °C)을 각각 보여주고 있다. NPG 몰비를 증가시킨 UPE 수지가 PG 몰비를 증가시킨 UPE 수지를 사용했을 때보다 전반적으로 가교도가 증가했기 때문에 낮은 흡수율을 보이고 있지만 PG가 가장 높은 흡수율을 나타내는 것은 NPG에 비해 치환기의 분자량이 가장 작으므로 자연적으로 메틸기의 함량이 작아서 흡수율이 커지게 되고, NPG를 사용한 UPE 수지가 가장 낮은 흡수율을 나타내는 이유는 치환기의 분자량이

가장 크고 비극성인데서 기인한다. 흡수된 물은 UPE 수지막의 수소결합을 파괴시키므로 수지도막의  $T_g$ 를 저하시키고 이로 인해 물성 변화에 영향을 미치는 것이 일반적인 현상이다. NPG를 사용한 UPE 수지의 흡수율이 낮은 것은 흡수율과 수축율과 밀접한 관계가 있는데 NPG는 경화시 분자배향을 입체적으로 방해하는 네오구조(neo structure)와 같은 연결쇄(chain connector)가 있기 때문에 경화물의 내부 분자간의 거리가 길고 치밀도가 낮아 더 낮은 수축율로 보여 주고,<sup>37</sup> 또한 수분의 침투가 어려운데 이는 가교결합된 상태에서 메틸기의 입체장애효과에 의해서 분자중에 가수분해되어 파괴되기 쉬운 에스테르 결합의 농도가 적기 때문이다.<sup>38</sup>

Figure 11은 복합재료의 물성을 평가하기 위하여 앞에서 이미 실시한 실험을 통해 기계적 물성 평가가 끝난 적층판을 사용하여 함침성을 비교하여 나타낸 것이다. 여기에서 PG로 중합한 UPE-1과 NPG로 중합한 UPE-5를 비교할 때 섬유강화 플라스틱을 제작한 다음 경화시킨 적층판 표면 또는 내부에서 유리섬유가 투명하게 나타나는 것은 위에서 설명한 바와 마찬가지로 PG/NPG 물비가 0.5/0.5일 때부터 계면 접착력이 향상되기 때문이다. 이는 UPE 수지에 존재하는 -OH기가 섬유 강화재로 사용된 유리섬유의 표면에 존재하는 작용기와 물리적 결합을 함으로써 좋은 함침성 및 접착성을 보이는 것으로 사료된다. 이는 유리섬유와 UPE가 가지고 있는 관능기의 상승 효과 또는 두 물질간의 강한 물리적 결합에 의한 표면 자유에너지의 영향으로 기인한 것이다.

## 결 론

UPE 수지의 글리콜 물비(PG/NPG) 변화에 대한 경화거동 및 기계적 물성 등을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다. UPE 수지의 글리콜 중에서 NPG의 물비가 증가할수록 경화속도( $da/dt$ )와 최종 경화도( $\alpha$ )는 감소하였다. 수지의 이중 결합들이 전부 가교결합에 참여하기 어렵기 때문에 전환율이 100%에 도달하지 못하였다. 그리고 섬유강화 복합재료 적층판의 기계적 물성 측정에서 NPG로 중합한 UPE 수지가 굴곡강도, 인장탄성율, 흡수율, 함침성이 우수하였다. 반면에 PG로 생성된 UPE 수지는

인장강도, 신율, 굴곡탄성율이 우수하게 나타났다. 이들의 결과로부터 글리콜 물비가 경화시간과 경화속도에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 또한 PG/NPG 물비를 달리 중합한 UPE 수지의 기계적 물성이 차이가 있었는데 이는 글리콜에 따른 분자쇄 구조 변화 등에 의한 섬유강화 복합재료의 물성에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. R. Burns, "Polyester Molding Compounds", "Plastics Engineering", Ed. by D. E. Hudgin, p. 1-10, Marcel Dekker Inc., N.Y., 1982.
2. R. G. Weatherhead, "Fiber Reinforced Resin Systems", "FRP Technology", vol. 6, p. 139-140, Applied Science Publishers Ltd., London, 1982.
3. C. D. Dudgeon, "Unsaturated Polyesters", "Engineering Materials Handbook", vol. 1, p. 91-96, ASM International, 1987.
4. A. I. Isayev, "Injection and Compression Molding Fundamentals", p. 481-565, Marcel Dekker Inc., 1987.
5. P. K. Mallick, "Composite Materials Technology", p. 25-102, Hanser Publishers, 1990.
6. L. R. Comstock and P. L. Smith, US Patent 4,284,736 (1981).
7. D. Powell, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd. Ed., vol. 4, p. 146-147, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1986.
8. C. D. Dudgeon, "Overview of Unsaturated Polyester Resins", *Proceedings of the 34th International SAMPE Symposium*, p. 2333-2345, 1989.
9. W. Mutch, *Plastics World*, **45**, 31 (1987).
10. Y. S. Yang and L. J. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 313 (1983).
11. C. D. Hand and D. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2859 (1987).
12. D. Lee and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1235 (1987).
13. Y. S. Yang and L. J. Lee, *Polymer*, **29**, 1793 (1988).
14. U. R. Vaidya and V. M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 235 (1987).
15. Z. Jelcic and F. Ranogajec, *Polymer Composites*, **12**, 384 (1991).
16. N. Dharmarajan and C. Vipulanandan, *J. Appl. Polym.*

- Sci.*, **42**, 601(1991).
17. S. V. Muzumdar and L. J. Lee, *Polym. Eng. and Sci.*, **31**, 1547 (1991).
18. Bjorksten Research Laboratories, "Polyester and their Applications", Reinhold Publishing Corp., New York, 1956.
19. G. Lubin, "Handbook of Compositing", Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
20. L. E. Nielson, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **3**, 69 (1969).
21. H. Stutz, K. H. Illers, and J. Mertes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, **28**, 1483 (1990).
22. S. C. Ma and T. L. Yu, *J. Polym. Eng.*, **12**, 179 (1993).
23. S. C. Ma, H. L. Lin, and T. L. Yu, *Polym. J.*, **25**, 897 (1993).
24. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd Ed., Wiley, New York, 1980.
25. S. Y. Pusatcioglu, A. L. Fricke, and J. C. Hassler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 937 (1979).
26. P. K. Mallick and N. Raghupathi, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 774 (1979).
27. S. J. Park and J. R. Lee, *J. Mater. Sci.*, **33**, 647 (1998).
28. M. S. Aslanova, "Strong Fibres", eds. by W. Watt and B. V. Perov, p. 61, Elsevier Sci Pub., New York, 1985.
29. E. A. Turie, in "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, New York, 1981.
30. D. S. Lee and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1235 (1987).
31. H. Kubota, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2279 (1975).
32. C. D. Han and D. S. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2859 (1987).
33. K. Horie, I. Mita, and H. Kambe, *J. Polym. Sci.*, **8**, 2839 (1970).
34. R. Burns, "Polyester Molding Compounds", in "Plastics Engineering", Ed. by D. E. Hudgin, p. 45-53. Marcel Dekker Inc., N.Y., 1982.
35. O. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **13**, 15 (1958).
36. E. Z. Casassa, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A15**, 787 (1981).
37. P. S. Theocaris and S. A. Paipethis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1417 (1978).
38. W. H. Linow and C. R. Bearden, *21st SPI Reinforced Plastics/Composites Conference*, Paper 1-D (1966).