

폴리우레탄으로 개질한 불포화 폴리에스테르 수지의 강인성

황영근 · 민경은[†] · 최관영 · 김우식 · 이동호 · 박이순 · 서관호 · 강인규 · 전일련*

경북대학교 고분자공학과, *경일대학교 공업화학과

(2000년 9월 8일 접수)

Toughness of Polyurethane-Modified Unsaturated Polyester Resin

Yeong-geun Hwang, Kyung-eun Min[†], Gwan-young Choi, Woo-sik Kim,
Dong-ho Lee, Lee-soon Park, Kwan-ho Seo, Inn-kyu Kang, and Il-ryun Jun*

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Kyung-il University, Kyungsan, Korea

[†]e-mail : minky@knu.ac.kr

(Received September 8, 2000)

요약: 불포화 폴리에스테르 수지 (unsaturated polyester, UP)는 대표적인 열경화성 수지로 점도가 낮아 다양한 복합재료 공정을 용이하게 이용할 수 있어 범용 복합재료 수지로 많이 쓰이고 있다. 그러나 UP는 경화 후 부피가 5-8% 정도 감소하고 알칼리에 약하며 brittle하다는 결점을 가지고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 다양한 종류의 첨가제와의 블렌딩을 통하여 해결하려는 연구들이 수행되어지고 있다. 본 연구에서는 UP말단에 폴리우레탄 (polyurethane, PU)을 도입하여 강인성을 향상시키고 이때 폴리우레탄의 soft segment인 폴리올이 UP/PU 고분자 네트워크 혼합체의 강인성에 미치는 영향을 살펴보았다. UP 말단 히드록실기에 메틸디이소시아네이트 (methyldiisocyanate, MDI)를 먼저 반응시킴으로써 PU를 UP말단에 도입할 수 있었다. UP에 대한 PU의 함량이 2 wt%일 때가 가장 높은 강인성 값을 보였다. 이는 UP와 PU의 결합에 의한 효과이며 그 이상일 때 강인성 값들이 감소하는 것은 미반응물로 존재하는 폴리올 때문인 것으로 보여진다. 그리고 폴리올의 분자량이 증가할수록 분자의 움직임이 떨어지게 되어 충분히 반응에 참여하지 못하기 때문에 강인성 값은 떨어지는 것으로 나타났다.

ABSTRACT: Unsaturated polyester (UP) resin is one of the major thermosetting resins. It is very useful as the matrix resin of the composite material because of its low viscosity. The polymer resin, however, has several drawbacks; The volume shrinkage occurs during the crosslinking reaction of the UP resin with styrene monomer and the resulting polymer is weak to the alkali and also brittle. The mechanical properties of UP resin can be improved by blending various materials. In this study, polyurethane (PU) was used as a modifier in order to enhance the toughness of the UP resin. The goal of the research is to study the effect of the polyol molecular weight as a PU soft segment and the PU contents on the toughness of PU-modified UP resins. UP/PU polymer network may occur through the reaction between isocyanate group in the methyldiisocyanate (MDI) and hydroxyl group in the UP molecules. The maximum toughness value was shown at 2 wt% of the PU content. This effect results from the incorporation of the PU segment into the UP resin.

Keywords: unsaturated polyester, polyurethane, toughness, polymer network.

서 론

불포화 폴리에스테르 수지 (unsaturated polyester, UP)는 대표적인 열경화성 수지로 점도가 낮아 다양한 복합재료 공정을 용이하게 이용할 수 있다. 또한 경화온도와 시간을 첨가제의 종류와 양에 따라 적절하게 조절할 수 있다. 이외에 수지의 종류에 따라 복합재료의 최종 물성을 다양하게 선택할 수 있어 범용 복합재료 수지로 많이 쓰이고 있다.¹⁻⁴

UP는 크게 세 가지 종류로 나눌 수 있다.⁵ 첫째는 오르토-프탈계 폴리에스테르 수지로 이는 무수말레산과 무수프탈산을 글리콜과 반응시켜 얻어지는 수지로 다른 두 종류에 비해 저렴하다. 두 번째로는 무수프탈산을 이소프탈산으로 대체한 수지로 이소-프탈계 폴리에스테르이다. 이는 오르토-프탈계 폴리에스테르 수지보다 비싸지만 좀 더 나은 기계적 물성을 가지고 있으며, 또한 수분 및 부식에 대해 우수한 저항성을 가지고 있어 고성능을 요하는 구조물 등에 이용되고 있다. 마지막으로 프탈산 또는 무수기를 부분적으로 또는 전부 bisphenol A로 대체한 비스페놀 폴리에스테르 수지가 있다. 그러나 이것은 가격이 매우 비싸지만 더욱 향상된 수분저항력과 산에 대한 안정성 등을 보여준다.

일반적으로 UP는 경화과정에서 부피가 보통 5-8% 정도 감소하는 것이 큰 단점으로 지적되어 왔다. 이외에 경화 후 수지가 brittle하며, 알칼리 성분에 매우 약하다는 결점을 갖고 있다. 이러한 문제점들은 UP에 다양한 종류의 첨가제를 블렌딩함으로써 해결할 수 있다. 예를 들면 경화수지의 파괴 물성은 반응성 액상고무를 블렌딩함으로써 향상시킬 수 있고^{6,7} UP와 스티렌 단량체와의 가교반응에서 생기는 수축 현상은 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 폴리비닐알콜 (PVAc), 폴리우레탄 (PU)과 같은 극성 저수축제를 도입함으로써 막을 수 있다.^{8,9} 열적 성질과 고무탄성률은 비스말레이미드와 고분자 네트워크를 형성 시킴으로써 향상시킬 수 있다.¹⁰ 또 UP의 기계적 강도는 불포화 폴리에스테르 고분자 네트워크에 PU를 도입함으로써 크게 향상시킬 수 있다.¹¹

Yang과 Lee는¹² UP와 PU의 조성을 조절하여 다양한 상호침투 고분자 (interpenetrating polymer network, IPN)를 제조하고 이들의 전환율을 조사하

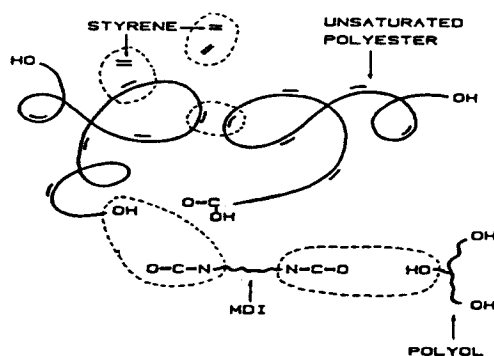


Figure 1. Schematic diagram of UP/PU IPN reactions.¹²

였다. IPN에서 UP는 PU 반응에 “solvent effect”를 PU는 불포화 폴리에스테르 반응에 “solid effect”를 보였으나 IPN의 조성과 개시제의 변화에 의해서는 전환율이 크게 변화하지 않음을 보고하였다.

Figure 1은 UP와 PU사이의 IPN을 도식적으로 나타낸 그림으로 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기와 UP 말단에 있는 히드록실기 사이의 반응에 의해 두 개의 네트워크가 그라프트된다. 이러한 시스템을 grafted-IPN이라 한다.¹²

Xu들은¹³ UP/PU hybrid polymer network (UP/PU HPN)에서 상분리 거동과 충격강도와 관계를 연구하였다. 그 결과 HPN의 상분리 거동을 적절히 조절함으로써 충격강도를 향상시킬 수 있으며 UP/PU이 65/35일 때가 가장 최적의 충격강도를 나타내는 것으로 보고하였다. 또한 Ma들은¹⁴ UP와 PU의 IPN을 제조하고 이 중의 UP 함량과 개시제 농도에 따른 반응속도와 기계적 강도 등을 연구하였다. 그 결과 IPN의 인장강도는 UP 함량과 개시제의 농도에 따라 증가하였으나 신율은 감소함을 나타내었다. 또 UP 함량이 증가할수록 $\tan \delta$ 피크는 완만해지고 유리전이 온도 (T_g)는 고온으로 이동한다고 보고하였다.

본 논문에서는 UP의 취약점 중의 하나인 강인성을 향상시키기 위해 UP 말단에 고무상인 PU를 도입해서 고분자 네트워크 혼합체를 형성시켰다. 또한 PU의 함량에 따른 고분자 네트워크 혼합체의 강인성의 효과와 더불어 PU 제조에 사용된 폴리올이 UP/PU 고분자 네트워크 혼합체의 강인성에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

Table 1. Basic Properties of Unsaturated Polyester Resin

resin	type	viscosity at 25 °C (cps)	styrene contents (%)	company
TP-183™	ortho-phthalic	784-960	37	Aekyung Chem.

실 험

재 료. 본 실험에서 사용된 UP는 범용으로 사용되는 오르토-프탈계 수지로 애경화학제품인 TP-183™을 사용하였으며 그 특성은 Table 1에 나타내었다. UP의 경화반응에 사용된 개시제로는 디메틸프탈레이트에 용해된 55% 메틸에틸케톤퍼옥사이드(methyl ethyl ketone peroxide, MEKPO, 애경화학)용액을 사용하였다. UP 말단에 도입하기 위해 사용된 PU의 합성에는 공업용의 고분자 메틸디이소시아네이트(polymeric MDI, MDI)중 -NCO 함량이 28%인 crude MDI (C-MDI)를 사용하였고, 폴리올은 분자량이 각각 1000, 2000, 3000인 작용성이 2인 공업용 폴리올과 분자량이 각각 3000, 4000, 5000인 작용성이 3인 폴리올을 사용하였다. 이들 폴리올은 모두 폴리에테르 폴리올이다. 우레탄 반응의 촉매로는 아세톤에 용해시킨 25% 디부틸틴 디라우레이트(dibutyltin dilaurate, DBTDL, aldrich)용액을 사용하였다. Table 2에 실험에 사용된 폴리이소시아네이트와 폴리올의 기본 특성을 나타내었다.

UP/PU 네트워크의 제조. UP/PU 고분자 네트워크 혼합체의 제조는 두 단계 반응으로 진행되었다. 먼저 UP와 MDI를 상온에서 방치하여 UP 말단의 히드록실기와 MDI의 이소시아네이트기를 충분히 반응시킨 다음 폴리올, UP의 개시제인 MEKPO를 일정량 차례대로 첨가한 후 60초간 교반시키고 80 °C에서 1시간 반응시켜 경화하였다. UP와 MDI를 반응시킬 때의 isocyanate index (NCO/OH)는 2로 고정시켰다. 반응이 끝난 후 상온에서 24시간 숙성시킨 후 기계적 물성 실험을 하였다.

UP/PU 네트워크의 분석. UP/PU 네트워크 분석을 위해 FT/IR 분광계(Jasco International Co., Japan, Jasco FT/IR-620)를 이용하여 2 cm^{-1} 의 해

Table 2. Summary of Materials of Polyurethane Components

	functionality	sample No.	M_w	OH-value mKOH/g	composition	company
MDI	2.8	C-MDI	400	-	polymeric MDI	Korea Polyol
		PP 1000	1000	113	DPG	
	2	PP 2000	2000	56	PPO	
		PP 3000	3000	35		
Polyol		PP 3000	3000	56	glycerol	Korea Polyol
		PP 4000	4000	42	PPO	
	3	PP 5000	5000	31		

상도로 100번 스캐닝하여 반응정도를 측정하였다. 또 레오미터(Parr Physica Co., UDS-200)로 UP와 MDI 혼합물의 시간에 따른 점도변화를 살펴보았다. 이때 corn and plate를 사용하여 상온에서 100 s^{-1} 의 진동수로 회전실험 방법을 이용하였다.

UP/PU 네트워크의 강인성. 시편의 강인성 측정을 위해 만능시험기(Instron Co., M 4465)로 ASTM D-638규정에 따라 5 mm/min의 속도로 인장실험을 하였다. 각 조성 당 시편 5개의 측정치의 평균 값을 얻었다.

열분석. 열중량분석기(Rheometric Co., U. K, STA 1500)를 이용하여 상온에서 1000 °C까지 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 가열하면서 경화반응 후에 남아있는 미반응 단량체의 존재를 확인하였다.

결과 및 고찰

UP/PU 네트워크 형성. Beer-Lambert 법칙을 이용하면 FT-IR측정에서 흡수된 분자종의 농도를 알 수 있다.¹⁵ 이는 식 (1)과 같이 표현된다.

$$A = \epsilon c l \quad (1)$$

여기서 A 는 흡수도를 나타내고, ϵ 는 몰흡광계수, c 는 흡수된 분자종의 농도, l 은 테스트 샘플의 두께를 각각 나타낸다. Yang과 Lee는¹⁶ 반응시간에 대한 반응물의 점도의 변화로써 반응의 정도를 설명하였으며 Jin과 Meyer는¹⁵ FT-IR측정에서 흡수피크의 감소로써 반응의 진행을 설명하였다.

Figure 2는 UP와 MDI가 반응시 시간변화에 따

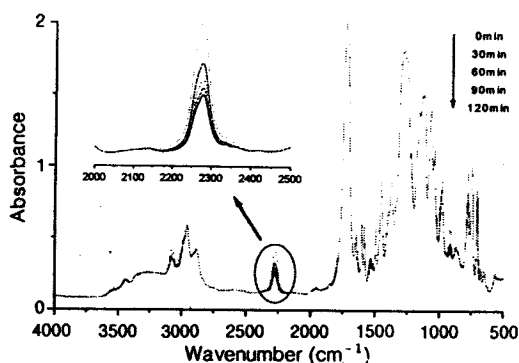


Figure 2. Decrease of a characteristic peak absorbance for MDI/UP system during reaction.

큰 흡수피크의 변화를 나타낸 것이다. 2275 cm^{-1} 의 흡수대를 가지는 MDI의 이소시아네이트 피크는 다른 관능기와 중첩되지 않기 때문에 UP 말단의 히드록실기와의 반응의 척도로 쓰여졌다. Figure 2에서와 같이 시간이 지남에 따라 MDI의 이소시아네이트기 흡수피크가 점차적으로 감소하는 것을 나타낸다. 이는 MDI말단의 이소시아네이트기와 UP 말단의 히드록실기와의 사이에 화학적 반응이 일어나기 때문으로 여겨진다.

또한, Figure 3은 상온에서 시간경과에 따른 UP, MDI, 그리고 UP와 MDI반응물의 점도변화를 레오미터로 측정된 결과이다. MDI의 경우에는 시간이 지나도 점도의 변화는 관찰할 수 없었으며 UP의 경우에는 시간이 지나면서 조금의 점도상승이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 UP에 희석제로 첨가된 스티렌 단량체의 휘발에 의한 것으로 보여진다. 그리고 UP와 MDI를 반응시킨 후의 반응물의 점도변화를 보면 반응 초기부터 점도변화가 크게 생기는 것을 관찰할 수 있었다. 이것으로 UP 말단이 이소시아네이트기로 바뀌었음을 알 수 있다.

단량체에서 고분자로의 전환율은 FT-IT측정에서 특정 흡수피크의 변화로 구할 수 있다.^{17,18} FT-IR 측정에서 각각의 시간에 대한 전환율은 식 (2)에 의해 구할 수 있다.

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (2)$$

X 는 전환율을 나타내고, C 는 흡수된 분자종의 농

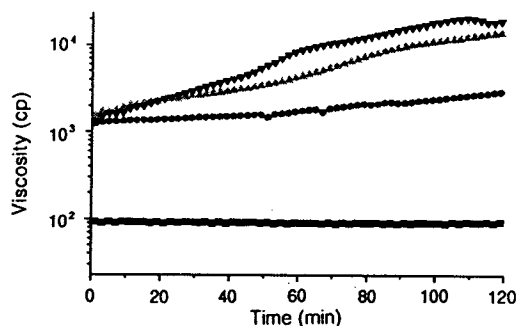


Figure 3. Viscosity versus time plot of materials at room temperature; ■ MDI, ● UP, ▲ MDI/UP=1/1, ▼ MDI/UP=2/1.

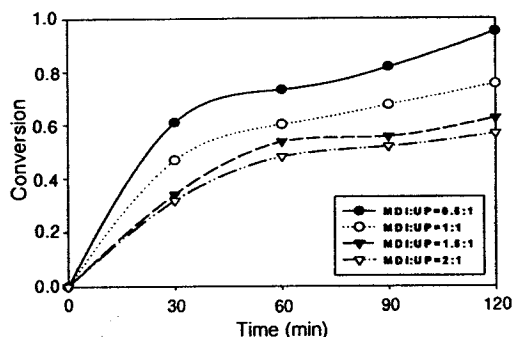


Figure 4. Conversion of different MDI/UP molar ratios.

도, C_0 는 흡수된 분자종의 초기 농도를 각각 나타낸다. Beer-Lambert 법칙을 이용하여 구한 각각의 시간에 대한 농도로부터 전환율을 구하여 Figure 4에 나타내었다.

이소시아네이트의 농도가 낮을수록 초기 기울기 값은 크게 나타났다. 이는 반응에 참여하는 관능기수가 적기 때문에 그만큼 이소시아네이트기의 감소 속도가 빠르기 때문이라고 생각된다. MDI와 UP의 비가 2/1일 때의 전환율이 50%를 넘는 것은 UP 내부에 있던 수분과 MDI와의 반응에 의한 것으로 생각된다. 그리고 0.5/1, 1/1에서의 전환율이 100%에 도달하지 못하는 것은 UP의 분자량이 매우 크기 때문에 MDI가 UP 말단의 히드록실기와 충분히 반응하지 못한 것으로 보여진다. 전환을 그래프에서 보이는 바와 같이 MDI의 농도가 적을수록 초기 반응속도는 빠른 것으로 나타났다. UP 말단에 MDI를 도입 후

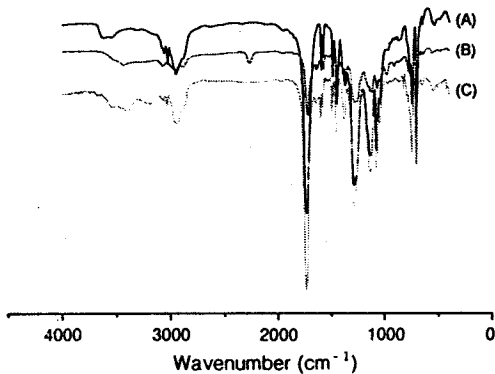


Figure 5. FT-IR spectra of samples. (A) UP, (B) MDI/UP blend, and (C) UP/PU system.

다시 폴리올과 반응시킬 때 폴리올의 히드록실기와 반응사이트를 고려해 반응 후에도 절반의 이소시아네이트기가 남아있는 당량비가 2/1인 화합물을 고분자 네트워크 혼합체 제조에 사용하였다.

이소시아네이트기로 바뀐 UP 말단에 다시 폴리올을 반응시켜 경화시키면 UP/PU 고분자 네트워크 혼합체가 만들어진다. 이러한 반응은 FT-IR 관능기 피크의 변화로써 확인할 수 있는데 Figure 5에 나타내었다. A는 반응전의 UP, B는 UP에 MDI를 반응시킨 후 그리고 C는 MDI/UP 혼합물에 폴리올을 반응시키고 경화시킨 후의 FT-IR 스펙트럼을 각각 나타낸다. UP가 MDI와 반응 후 생겨난 2275 cm^{-1} 의 이소시아네이트 피크가 C에서는 폴리올의 히드록실기와 반응함으로써 사라지게 된다. 또한 A에서 3620 cm^{-1} 부근의 히드록실기 피크는 MDI의 이소시아네이트기와 반응함으로써 사라지게 된다. 이로써 고분자 네트워크 혼합체가 형성되었음을 알 수 있다.

강인성. 강인성이란 어떤 고분자물질에서 파괴가 일어나기까지 필요한 전체의 에너지의 양으로 정의되며 인장시험에서 용력-변형 곡선의 밑면적으로 나타내기도 한다.¹⁹ 고분자 물질의 강인성을 증가시키기 위해서는 저분자량 물질을 첨가하거나 화학적으로 개질하거나 아니면 고무상을 도입하기도 한다.^{20,21} 폴리올은 PU에 있어서 폴리이소시아네이트와 함께 주사슬의 구조와 물성을 결정짓는 가장 중요한 요소이다. 폴리올 주사슬의 화학적 구조와 분자량, OH-Value, 그리고 작용성 등이 물성에 영향을 준다.²² 본 실험에서는 UP/PU 고분자 네트워크 혼합체의 기계적 물

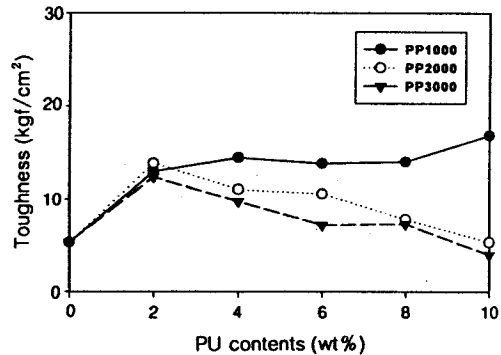


Figure 6. Effect of polyol M_w and PU contents on toughness in UP/PU system.

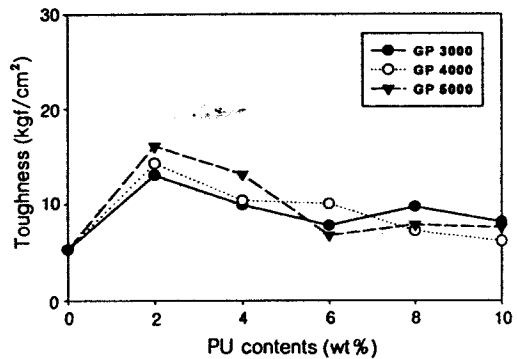


Figure 7. Effect of polyol M_w and PU contents on toughness in UP/PU system.

성 실험으로 인장시험을 행하였다. UP에 MDI를 반응시키고 분자량이 다른 폴리올을 각각 반응시켜 시편을 제조하였다. Figure 6에서는 말단 히드록실기가 2개인 2가 폴리올을 사용한 경우이고 Figure 7에서는 작용기가 3개인 3가의 폴리올을 사용한 경우이다.

Figure 6의 결과에서 분자량이 1000인 경우 PU의 함량이 2 wt%일 때가 UP 단독일 때 보다 2배 이상의 강인성 값을 보였다. 그리고 PU의 함량이 증가할수록 큰 변화를 보이지 않았다. 분자량이 2000, 3000인 경우에도 PU의 함량이 2 wt%일 때가 가장 높은 값을 나타내며 PU의 함량이 증가할수록 점차적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 PU의 함량이 2 wt%일 때의 MDI가 UP와의 당량비가 가장 적절한 양이며 그 이상의 MDI가 첨가될 경우에는

UP와 반응을 하지 못하고 미 반응물로 남게 된다. 이렇게 미 반응물로 남은 MDI가 폴리올과 반응하여 독립된 PU 영역을 형성하게 된다. 결국 이러한 독립 영역과 반응에 참여하지 못하고 미 반응물로 남게 되는 MDI, 폴리올 등은 UP/PU 네트워크 혼합체의 강인성에 별 영향을 미치지 못하는 것으로 생각한다. 그리고 폴리올의 분자량이 증가할수록 분자의 크기가 커지게 되고 분자 움직임이 떨어지게 된다. 그로 인해 UP 중에 미 반응물로 남아 분산되어 있는 MDI와의 반응성이 더욱 떨어지게 된다. 이 때문에 분자량이 2000, 3000인 폴리올의 경우 Figure 6에서 나타난 PU의 함량이 증가할수록 물성값이 감소하는 이유가 된다. 또한 폴리올의 분자량이 증가할수록 OH-value가 낮아지기 때문에 MDI와의 반응시 반응에 참여할 수 있는 위치가 적어지게 되므로 경화 후에도 미 반응물로 남아있게 되어 물성값들이 감소하게 된다.

Figure 7에서는 작용기가 3개인 폴리올에서도 마찬가지로 PU 함량이 증가할수록 물성값이 감소함을 보였지만 분자량에 의한 영향은 크게 보이지 않았다. 이는 3가 폴리올의 분자량이 3000, 4000, 5000으로 모두 크기 때문으로 생각한다. 그러나 PU의 함량이 2 wt%인 경우에는 분자량이 증가할수록 약간 높은 값을 보였는데 이는 UP 말단에 결합하는 PU에서 분자량이 더 큰 폴리올이 soft segment로 더 효과적으로 작용하기 때문이라고 여겨진다.

또한 Table 3에서는 각각의 폴리올에 대한 UP에 PU를 첨가함에 따른 신장율을 나타내었다. PU이 2 wt%일 때가 가장 높은 신장율 증가를 보였으며 이는 UP 단독 신장율의 2배 이상의 값을 보였다. 신장율도 강인성 값과 마찬가지로 PU의 함량이 증가할수록 점차적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이 또한 PU의 함량이 증가할수록, 폴리올의 분자량이 증가할수록 반응에 참여하지 못하고 남게 되는 미 반응물에 의한 것으로 생각된다.

열분석. 일정한 속도로 온도를 변화시킬 때 일정 시간 동안에 일어난 시료 무게의 변화를 측정함으로써 시료의 분해온도, 열안정성 및 물질의 구성비를 알 수 있다.

Figure 8은 PP 2000을 사용한 UP/PU 시스템에서 PU의 함량이 2와 10 wt%인 시료를 열중량분석

Table 3. Elongation of UP/PU System

PU content (wt%)	elongation(%)					
	PP1000	PP2000	PP3000	GP3000	GP4000	GP5000
0	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
2	5.4	4.9	4.5	4.8	4.4	4.9
4	5.2	4.1	3.6	3.4	4.1	4.5
6	5.0	3.8	3.6	3.6	3.7	4.0
8	4.9	3.3	3.2	3.7	3.1	3.3
10	5.3	3.0	2.6	3.7	3.3	3.5

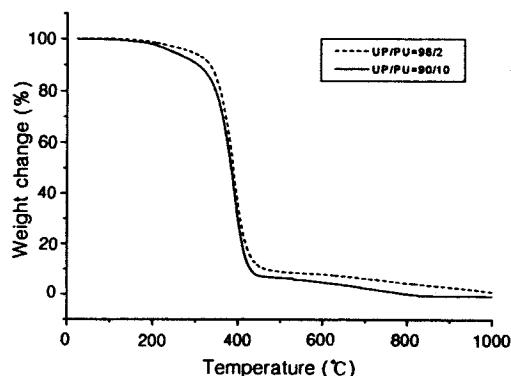


Figure 8. TGA thermograms of UP/PU system.

결과를 그래프로 나타낸 것이다. PU의 함량이 10 wt%일 때는 반응에 참여하지 못한 미 반응 단량체의 존재로 열분해 개시온도가 빨라지게 되어 그래프의 곡선이 완만하게 되며 열분해 후 잔량에서도 차이를 나타내게 된다. 이는 앞서 기술한 바와 같이 PU의 함량이 10 wt%일 때는 미 반응물로 남아있는 폴리올이 UP/PU 시스템의 강인성에 영향을 주게 되어 강인성 값이 떨어지게 된다는 결과와 일치한다.

결론

본 연구에서는 대표적인 열경화성 수지인 UP에 강인성을 향상시키기 위해, 고무상인 PU를 UP의 말단에 도입해서 UP/PU 고분자 네트워크 혼합체를 형성시켰다. 또한 이때 UP와 MDI와의 반응성을 조사하였다. 이외에 PU 제조에 사용된 폴리올이 강인성에 미치는 영향을 조사하였다. UP에 MDI를 먼저 반응시킴으로써 PU를 UP에 도입하여 고분자 네트워크 혼합체를 제조할 수 있었다.

UP/PU 고분자 네트워크 혼합체 중의 PU 함량이

2 wt% 일 때가 강인성 값이 가장 높은 값을 보였다. 이것은 UP와 PU 사이의 네트워크 형성에 의한 효과이며 그 이상의 경우에는 미 반응물로 존재하는 폴리올이 강인성 값에 영향을 주게 되어 강인성 값이 떨어지게 되었다. 2가의 폴리올의 경우, 폴리올의 분자량이 증가할수록 분자의 움직임이 떨어지게 되어 충분히 반응에 참여하지 못하게되어 강인성의 값이 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 3가의 폴리올의 경우에는 모두 분자량이 커서 분자량에 별 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

감사의 글: 본 연구는 1999년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소 과제 연구비에 의해 연구되어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. V. Bellenger, B. Mortaigne, and J. Verdu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 653 (1992).
2. P. F. Bruins, "Unsaturated Polyester Technology", Gordon and Breach, New York, 1976.
3. I. H. Updegraff, "Unsaturated Polyester Resins", in "Handbook of Composites", G. Lubin, ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
4. T. Hunt, in "Development in Reinforced Plastics", vol. 1, G. Pritchard, ed., Applied Science Publishers, London, 1980.
5. J. D. Nam and K. J. Ahn, *Polymer Science and Technology(Korea)*, **6**, 459 (1995).
6. M. Malinconico and E. Martuscelli, *Volpe MG. Int. J. Polym. Mater.*, **11**, 295 (1987).
7. E. Martuscelli, P. Musto, G. Ragosta, G. Scarinzi, and E. Bertotti, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Edn.*, **31**, 619 (1993).
8. C. B. Bucknall, P. Davies, and I. K. Partridge, *Polymer*, **26**, 109 (1985).
9. G. A. Crosbie and M. G. Phillips, *J. Mater. Sci.*, **20**, 182, (1985).
10. E. Martuscelli, P. Musto, G. Ragosta, and G. Scarinzi, *Polymer*, **37**, 4025 (1996).
11. D. S. Kim and C. E. Park, *ANTEC*, 2606 (1992).
12. Y. S. Yang and L. James Lee, *Macromolecules*, **20**, 1490 (1987).
13. C. C. M. Ma, Y. G. Gong, C. H. Chen, K. F. Hsieh, and Y. C. Chern, *ANTEC*, 1484 (1992).
14. Mei Xuan Xu and Wen Guang Liu, *Polymer International*, **38**, 205 (1995).
15. S. R. Jin and G. C. Meyer, *Polymer*, **27**, 153 (1986).
16. Y. M. Lee, Y. S. Yang, and L. J. Lee, *Polym. Eng. and Sci.*, **27**, 160 (1987).
17. M. K. Antoon and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Edn.*, **19**, 549 (1981).
18. G. E. Myers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 717 (1981).
19. Charles B. Arends, "Polymer Toughening", Marcel Dekker, New York, 1996.
20. T. Patton, "Alkyd Resin Technology, Interscience", New York, 1962.
21. R. Seymour, "Origin and Early Development of Rubber Toughened Plastics, Rubber-Toughened Plastics", C. K. Riew, ed., Advances in Chemistry Series 222, p. 3, American Chemical Society, Washington, DC, 1989.
22. M. Chung, S. Wong, and D. Klempner, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **49**, 325 (1983).