

高分子 複合材料의 接着强度에 關한 研究 (Ⅳ)

三成分系 強化플라스틱의 引張特性

金 源 澤 · 金 商 郁 · 盧 時 台

漢陽大學校 工科大學 工業化學科

(1977년 9월 26일 접수)

Studies on Adhesive Strength of Polymer Composites (Ⅳ)

Tensile properties of Three-Component Reinforced Plastics

Won Taik Kim, Sang Wook Kim, and Si Tae Nho

*Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University,
Seoul 133, Korea*

(Received September 26, 1977)

要約: 複合素材로서 탄산칼슘 및 粒狀 glass 充填材와 fibre glass 短纖維를, polymer matrix 로써는 不飽和 polyester 樹脂를 使用하여 粒狀分散系, 纖維狀充填系 그리고 粒狀-纖維狀 混合系의 三種의 composites 를 成形했다.

그 結果, 粒狀分散系에서 composites 의 强度는 粒狀 glass 의 경우에 容積含有率이 25% 이하에서는 Nielsen 의 理論값과 거의 일치하였고 그 이상에서는 상회했다. 더우기 coupling agent 를 blend 했을 때는 매우 좋은 값을 얻었는데 이것은 24~45%에서만 理論값보다 상회하는 탄산칼슘과는 달리 粒狀 glass 와 matrix 間의 接着力이 보다 强하다는 것을 보여 주는 것이다.

無配向 纖維狀 充填系의 引張强度는 Holister 의 理論값의 35~50%를 나타냈으며 剪斷 强度는 纖維의 길이에 대략 反比例해서 減少한다는 것을 알 수 있었다. 또한 混合系에 있어서 强度는 纖維에 크게 의존함을 알았으며 最大强度를 나타내는 粒狀充填材의 容積含有量이 粒狀分散系의 最適含有量과 일치함을 알았다.

Abstract: The role of calcium carbonate, glass particulate filler, and discontinuous fibreglass in reinforced unsaturated polyester is experimentally investigated. The composites were manufactured in three forms; particulate filler, fibreglass reinforced and filler-fibre mixed systems.

The results indicate that the strength obtained in the composites filled with calcium carbonate was lower than Nielson's theoretical value. But when the matrix was incorporated with glass particulate filler and coupling agent, the strength was increased higher than that of the theoretical value.

The tensile strength of the composites filled with randomly oriented fibreglass showed approximately 35-50% of the Holister's theoretical strength. And the

shear strength decreased with the increase in the length of fibreglass.

In mixed system, however, volume fraction of filler which shows the maximum strength was in agreement with optimum volume fraction of composites simply filled with particulate filler.

1. 序 論

構成素材의 形態에 따라 板狀積層系, 粒狀分散系, 纖維狀充填系 및 粒狀-纖維狀三成分混合系로 분류되는 複合材料는 最近에 이르러 그 應用分野의 細分化和 多樣化에 의하여 材質의 特性化和 連續製造工程化를 강력하게 要求받게 되었다. Sheet molding compound(SMC)와 Premix에 의한 Bulk molding compound(BMC)와 같은 短纖維狀三成分混合系에 關한 研究가 큰 注目を 받고 있다^{1~6}.

板狀積層系에 對해서는 Goodier의 理論과 山口章三郎의 光彈性學的 考察이 있고⁷, 粒狀分散系에 對해서는 充填劑와 matrix 간의 接着力有無로 應力集中을 고려한 Nielsen의 理論^{8~10}이 있으나 아직 確立되어 있지는 않다.

한편 纖維狀充填系에 대해서는 纖維의 配向效果에 따른 強度論으로써 Kelly-Dabies와 Hill^{11~12} Hukuda-Kawata^{13~14} 등의 理論의 考察이 있고, 纖維와 matrix 間의 應力分布를 考察한 Cox, Dow, Rosen, 및 Holister^{15~18} 등의 해석이 있으며 특히 Holister^{18~20}는 纖維狀 複合材의 引張強度에 대한 複合法則을 제안하여 거의 定說化시켰다.

一般的으로 纖維狀充填系에서 樹脂는 硬化過程이 進行됨에 따라 纖維로 부터 固體彈性을 획득하고 纖維를 周圍로 부터 支持하는 能力을 갖게 됨과 동시에 樹脂自體가 수축하기 때문에 纖維와의 境界面에서는 剪斷應力이 作用하게 된다. 이때 纖維는 剪斷應力을 側面으로 받아 軸應力을 갖게 되어 引張力을 받게 된다. 또한 短纖維는 無配向으로 配列하였을 때 纖維에 걸리는 引張力은 多經路荷重構造(multi-load-path structure)에 의해서 傳達되므로 纖維의 長이가 臨界纖維長 l_c 보다 큰 경우는 纖維의 平均應力 σ_f 까지 傳達된다. 지금 Holister의 複合法則에

서 短纖維를 一方向으로 補強하는 경우 複合材의 強度는

$$\sigma_c = \sigma_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) V_f + \sigma'_m (1 - V_f) \quad (1)$$

(여기서 σ_c 는 複合材의 引張強度, σ_f 는 纖維의 引張強度, σ'_m 는 纖維 破斷時의 樹脂의 強度, V_f 는 補強纖維의 體積分率이다)이고 臨界纖維長 l_c 와 剪斷強度 τ_f 및 平均應力 $\bar{\sigma}_f$ 와의 關係는

$$l_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2\tau_f} \quad (2)$$

와

$$\bar{\sigma}_f = \sigma_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) \quad (3)$$

(여기서 σ_f 와 d 는 纖維의 引張強도와 直徑이다.) 이므로 複合系에서 複強效果는 補強纖維의 長이와 補強材와 樹脂間의 剪斷應力이 重要한 因子가 된다.

그래서 本 研究는 強化 plastics의 主軸을 이루고 있는 不飽和 polyester樹脂를 基材로 하여 먼저 탄산칼슘과 粒狀 glass로 充填시켜 含量에 따른 粒狀分散系의 引張強度를 Nielsen의 理論式과 비교하고 分散系에 coupling agent를 blending^{22~24} 하였을 때 引張力變化를 考察했다. 또한 補強纖維를 각각의 長이로 절단하여 SMC와 BMC의 경우같이 無配向으로 配列하여 複合시켜서 Holister의 複合法則과 비교하고 纖維의 長이에 따른 剪斷強度의 變化를 考察했으며 이들을 토대로 하여 粒狀-纖維狀 三成分 混合系에 대한 引張特性에 대하여 考察했다.

2. 實 驗

2-1 試料 및 試藥

本 實驗에서 使用한 試料와 試藥은 다음과 같다.

不飽和 polyester樹脂는 서울味元(株)社 製品(G-713 BP 粘度 3.6ps(A.V : 15~20))를 使用

했고 fibreglass 는 日本 日東紡績社 製品(無處理)으로 직경 9~11 μ , 알칼리 含量²¹은 7.5%인 것을 使用했다. 硬化劑로써 methylethylketoneperoxide(MEKPO)는 日本 觸媒化學社 製品(特級)을 使用했고, 離型劑 Silicone oil 은 Dow corning社 製品(特級, 粘度 350 cps)을, coupling agent로써 γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane [KBM-503, 構造式 : $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$]은 日本 信越社 製品(特級)을 使用했다. 粒狀充填材로써 탄산칼슘은 試藥用(特級·粒度 300 mesh)을, 粒狀 glass 는 本 實驗에서 使用한 fibreglass 를 분쇄(粒度 300 mesh)하여 使用했다.

2-2 器 具

本 實驗에서 使用한 器具는 4-ton press(Shimadzu, 加熱板 부착)와 CM-10 type thickness tester(Shimadzu), Homogenizer(100V 1800R/M, Seiki) 그리고 Tensile Strength Tester 는 Universal Testing Instrument(Model TM-SM)을, 분쇄기는 Pot mill(Patent 398793 Model UB-21, No. 06, Yamato, Co.)을 使用했다.

2-3 實 驗

1) 粒狀分散系—不飽和 polyester plate 製造

不飽和 polyester 樹脂에 탄산칼슘과 粒狀 glass 를 각각 含量別로 混合하고 Homogenizer 로 3分間 均일 分散시킨 다음 樹脂含量에 對하여 1wt %의 MEKPO 를 첨가하여 45°C에서 30分間 加熱하여 成形했다.

粒狀 glass 에 coupling agent 를 混合하는 경우는 樹脂에 樹脂含量의 1wt %의 KBM-503 을 均일하게 混合하고 粒狀 glass 를 分散시킨 다음 항온실에서 12時間 이상 방치한 후 硬化劑를 넣어 같은 조건에서 成形했다.

2) 纖維狀充○系—不飽和 polyester plate 製造

2, 3, 5, 13 및 25mm 로 각각 절단한 fibreglass 을 함량별로 평량하여 1wt %의 MEKPO(硬化劑)를 混合한 不飽和 polyester 樹脂로 mold 안에

서 積層시켜 45°C에서 30分間 2 ton/cm² 로 加壓했다.

이때 fibreglass 는 無配向으로 配置시켰으며 積層時 반복 rolling 해서 氣泡를 最大限 제거한 다음 成形했다.

3) 粒狀—纖維狀 三成分 混合系 不飽和 polyester plate 製造

탄산칼슘을 含量別로 不飽和 polyester 樹脂에 각각 混合하고 Homogenizer 로 均일하게 分散시킨 다음 1wt %의 MEKPO 를 첨가하여 無配向으로 配置시킨 fibreglass 에 積層시켜 45°C에서 30分間 2 ton/cm² 로 加壓하여 成形했다.

粒狀 glass 의 경우는 1wt %의 KBM-503 coupling agent 를 混合하여 12時間 이상 항온실에서 방치한 다음 硬化劑를 첨가하여 탄산칼슘때와 같은 方法으로 成形했다.

4) 強度 測定

引張強度는 粒狀分散系, 纖維狀充填系 및 粒狀—纖維狀 三成分 混合系로 製造한 不飽和 polyester plate 에서 각각 含量別로 試驗片을 5個씩 만들어 一週間 항온실에서 방치한 다음 引張強度 50mm/min 로 引張하여 測定했다. 測定値는 平均값이다(ASTM D638). 한편 剪斷強度²⁵는 먼저 65×25(mm)의 glass 板 2매를 acetone 으로 세척하고 乾燥시킨 다음 같은 크기의 알루미늄板을 glass 板 一面에 각각 接着시킨 試驗片을 製作했다. 1wt %의 MEKPO 를 混合한 不飽和 polyester 樹脂를 試驗片의 glass 板 사이에 接着面の 직경이 10mm 이하로 되게 塗布하여 45°C로 30分間 加熱하고 항온실에서 1週間 방치시킨 다음 50 mm/min 의 引張速度로 5個 測定하여 平均값 1.13 kg/mm²를 얻었다.

3. 結果 및 考察

3-1 容積 含有率²⁶

不飽和 polyester 樹脂, fibreglass 와 탄산칼슘의 物性은 Table 1 에 표시했다. 實驗에서 使用한 容積含有量과 重量含有量과의 관계는 Figure 1 과 같다.

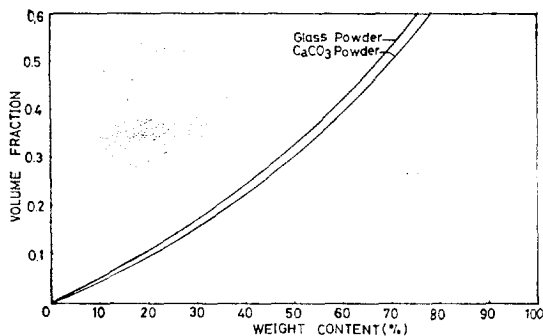


Figure 1. The relation of volume fraction and weight content in particulate filler.

Table 1. Properties of Materials

Properties	Materials		
	Unsaturated Polyester	Fiberglass	CaCO ₃
Tensile strength	4.16kg/mm ²	120kg/mm ²	
Density	1.21	2.53	2.83

3-2 粒狀 分散系

Matrix 와 接着力이 없는 充填材를 分散시킬 경우 그에 대한 Nielsen⁹⁻¹⁰의 理論強度式은 $\sigma_c = \sigma_m(1 - V_f^{2/3})S$ 이고 (여기서 σ_c 는 分散系 composites 의 引張強度 V_f 는 充填材의 含有率 이고, S 는 應力集中係數이다.) 여기에 Table 1 의 값을 代入하면

$$\sigma_c = 4.16(1 - V_f^{2/3}) \cdot S \text{ 이다.}$$

Figure 2 에 充填材를 탄산칼슘과 粒狀 glass 로 使用했을 경우 含量에 따른 強度變化和 應力集中이 일어나지 않는다고 보았을 경우(즉 $S=1$ 일 때)의 理論強度의 變化를 나타냈다.

탄산칼슘 充填材의 경우(曲線 A) 容積含有率 15% 이상에서 理論값보다 上昇하여 24% 에서 最大 引張強度를 나타내고 있으나 matrix 자체의 強度에 미치지 못하는 못하며 含有量이 增加함에 따라 급격한 強度低下를 나타내고 있다. 이것은 Nielsen 의 解釋에서와 같이 탄산칼슘과 matrix 사이의 接着力이 적기 때문에 引張時에 그 界面空間에 應力이 集中되어 強度가 低下하지만 一定 容積含有率(15~24%)에서는 樹脂自體의 취약성이 充填材에 의해서 어느 정도 緩和되기 때문에

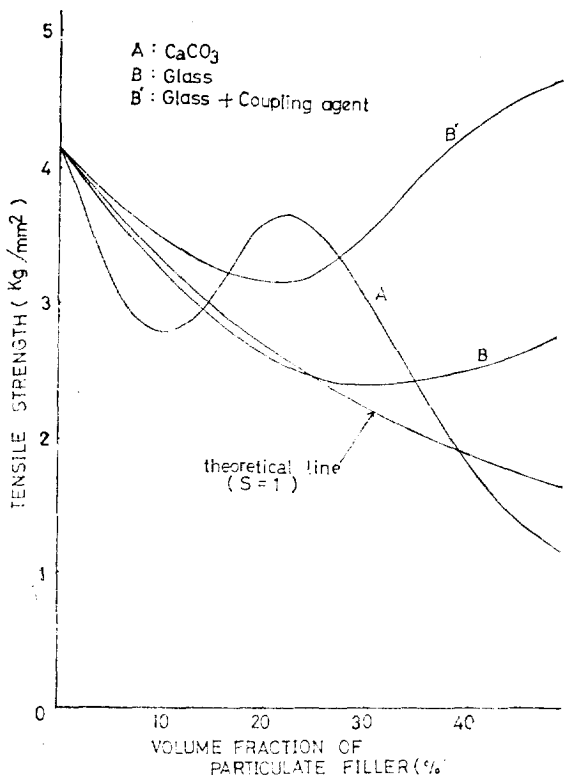


Figure 2. Theoretical and experimental data for the tensile strength of Unsaturated Polyester filled with particulate filler.

強度의 上昇效果를 나타내는 것으로 생각된다.

한편 本 樹脂와 glass 板간의 剪斷強度가 1.13 kg/mm² 인바 曲線 B와 理論線과를 비교하면 粒狀 glass 充填材의 경우는 含有率 25%에서 理論強度보다 上昇함을 나타내고 있어 matrix 와 接着力을 가지며, 含有率이 增加함에 따라 應力負擔을 수행하고 있는 것을 알 수 있다. 더우기 界面 接着力을 增加시키는 coupling agent 를 blending 했을 경우(曲線 B') 充填材의 應力負擔能力이 향상됨을 잘 나타내고 있다.

3-3 纖維狀 充填系

Fiberglass 와 matrix 의 界面剪斷強度 $\tau_f=1.13 \text{ kg/min}^2$ 인 바 (2)式에 의해서 臨界纖維長 $l_c=0.53\text{mm}$ 이다. 그러므로 本 實驗에서는 多經路荷重 構造에 의해서 補強效果를 나타낼 수 있도록 纖維의 길이를 l_c 보다 길게 절단하여 無配

向으로 配列시켜 成形했다. Table 1의 값과 l_c 의 값을 (1)式에 代入하면 Composite의 理論強度는

$$\sigma_c = 120 \left(1 - \frac{0.53}{2l} \right) V_f + 2.17(1 - V_f)$$

이 된다.

Figure 3에 각각의 섬유 길이에 대한 理論값과 實驗값을 표시했고 길이에 따른 剪斷強度의 變化를 Table 2에 나타냈다.

Figure 3에서 알 수 있듯이 容積含有率 20%에서 實驗값들은 理論값의 35~50%로 현저한 차

Table 2. Variation of Shear Flow Stress with Fibreglass Length

Property	Experimental Value	Fibreglass Length (mm)				
		25	13	5	3	2
Shear Flow Stress (kg/mm ²)	1.13	0.022	0.039	0.088	0.147	0.205

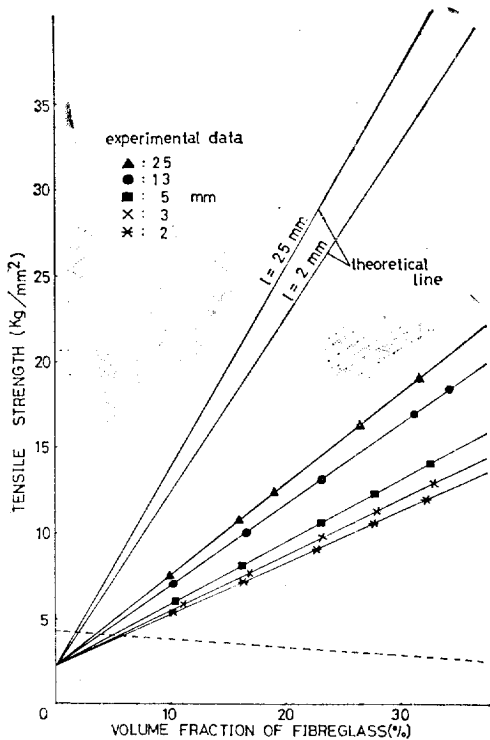


Figure 3. Theoretical and experimental data for the tensile strength of short fibreglass randomly reinforced Unsaturated Polyester.

이를 나타낸다. 더우기 理論값에서 $l=2\text{mm}$ 의 경우 25mm 값의 87%를 나타내나 實驗값에서는 64%로 보다 많은 차이가 있음을 알 수 있다. 이와같이 많은 차이를 나타내는 것은 matrix로부터 傳達된 引張應力이 干涉된 纖維의 配列方向을 따라 分散 傳達되므로 無配向 配列에 따른 引張方向의 纖維 有效含有率의 減少와 成形時에 纖維와 matrix間的 有效 接着面積率이 glass板 사이보다 낮기 때문으로 생각된다.

한편 林毅²⁷ 등은 成形時 纖維의 座屈現象에서 纖維의 直徑이 적을수록 界面剪斷應力에 영향을 주는 壓縮座屈荷重이 커지는 것을 實驗的으로 밝히고 있다. Table 2에서 纖維의 길이가 길어질수록 剪斷應力이 減少하는 것은 長纖維일수록 纖維間的 干涉으로 分散이 어려워 纖維의 集束을 초래하므로 纖維의 有效含有率 및 有效接着面積率의 減少 外에도 單位 纖維 當 matrix로부터 받는 壓縮座屈荷重이 減少하기 때문이라고 생각된다.

3-4 粒狀-纖維狀 三成分 混合系

充填材가 matrix와 接着力이 큰 경우와 적은 경우의 三成分系에 있어서 充填材의 영향을 考察하기 위하여 탄산칼슘과 coupling agent를 blending한 粒狀 glass를 分散시킨 樹脂로 無配向으로 配列한 fibreglass에 積層시켰다. 그 結果를 Figure 4-11에 나타냈다.

Figure 4-7까지는 充填材가 탄산칼슘인 경우에 纖維의 길이에 따른 引張強度의 變化를 표시한 것이고 Figure 8-11까지는 粒狀 glass를 充填材로 한 경우이다. Figure 中の 直線은 纖維狀 充填系만의 強度를 표시한 것이다. Figure 4, 5, 6, 7에서 탄산칼슘 充填材로 인하여 混合系의 強度가 纖維狀 充填系의 強度보다 全般的으로 減少함을 나타내고 있으며 纖維의 길이가 짧아짐에 따라 減少現象이 보다 뚜렷함을 알 수 있다. 또 Figure 8, 9, 10, 11의 粒狀 glass 充填材의 경우는 약간 상회하고 있음을 알 수 있고 充填材가 서로 다른 모든 경우에 纖維의 容積含有率 15~20% 정도에서 強度曲線의 급격한 變曲을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

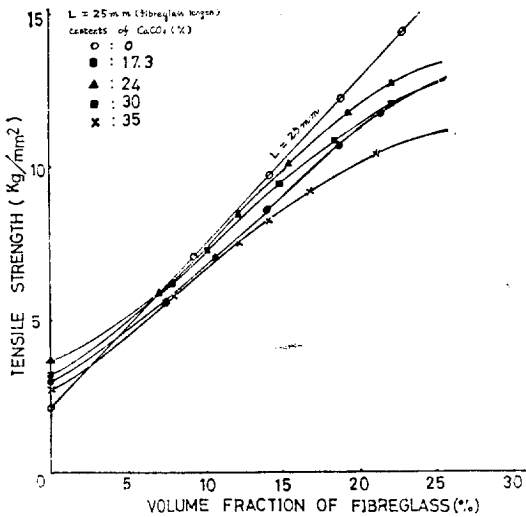


Figure 4. Experimental datas for the tensile strength vs. volume fraction of fibreglass (length=25mm) reinforced Unsaturated Polyester filled with particulate filler. (CaCO₃).

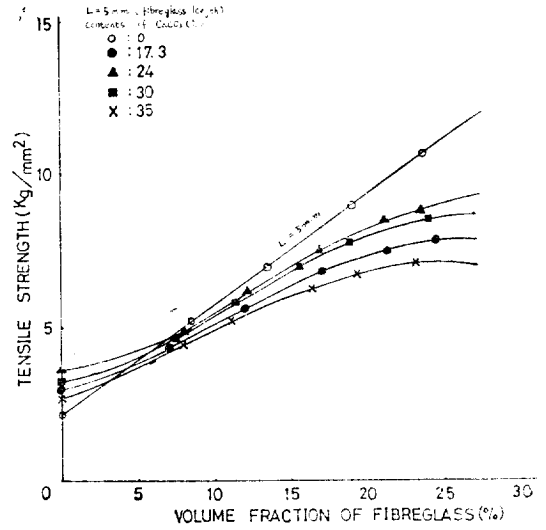


Figure 6. Experimental datas for the tensile strength vs. volume fraction of fibreglass (length=5mm) reinforced Unsaturated Polyester filled with particulate filler (CaCO₃).

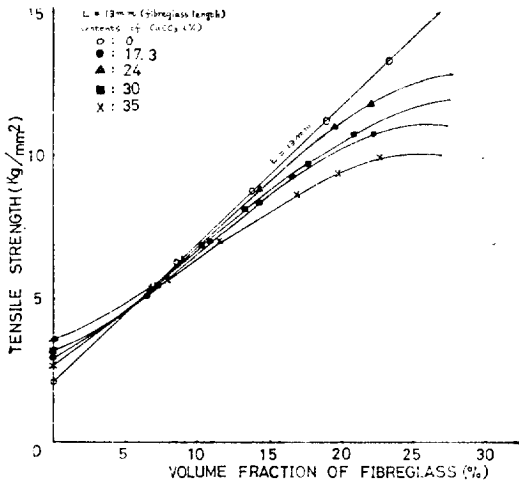


Figure 5. Experimental datas for the tensile strength vs. volume fraction of fibreglass (length=13mm) reinforced Unsaturated Polyester filled with particulate filler (CaCO₃).

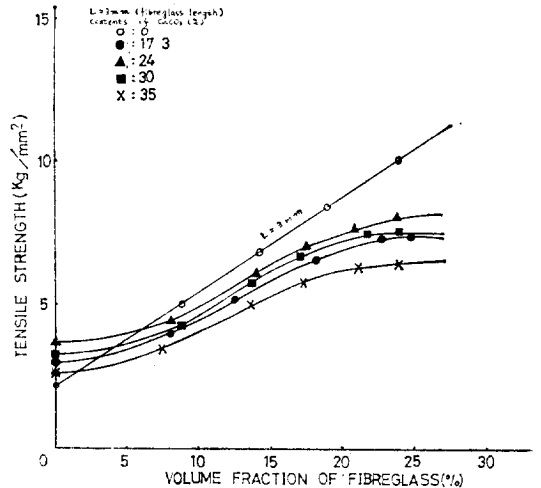


Figure 7. Experimental datas for the tensile strength vs. volume fraction of fibreglass (length=3mm) reinforced Unsaturated Polyester filled with particulate filler (CaCO₃).

이와 같이 충전材의 種類에 따라 強度의 차이가 있는 것은 탄산칼슘 충전材가 matrix와 接着力이 fibreglass와의 것보다 적으므로 無配向纖維의 荷重傳達構造에서 겹쳐진纖維 末端과 末端사이의 matrix의 降伏強度를 저하시키기 때문이며, 더우기纖維의 길이가 짧아짐에 따라 強

도의 低下가 현저한 것은 短纖維일수록 末端數가 많아짐으로 荷重傳達의 干涉이 증대되기 때문이라고 생각된다. 또한 粒狀 glass 충전材의 경우는 matrix와 接着力이 coupling agent의 blending에 의해서 fibreglass의 것보다 증대되기 때문에 겹쳐진纖維 末端間 matrix의 降伏強度

高分子 複合材料의 接着強度에 關한 研究 (IV)

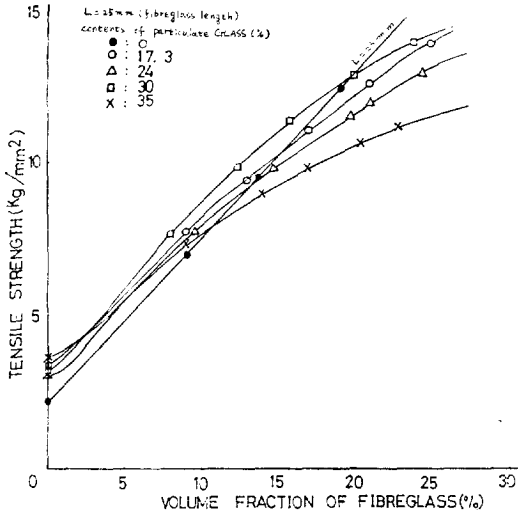


Figure 8. Experimental datas for the tensile strength vs. volume fraction of fibreglass (length=25mm) reinforced Unsaturated Polyester filled with particulate filler (Glass).

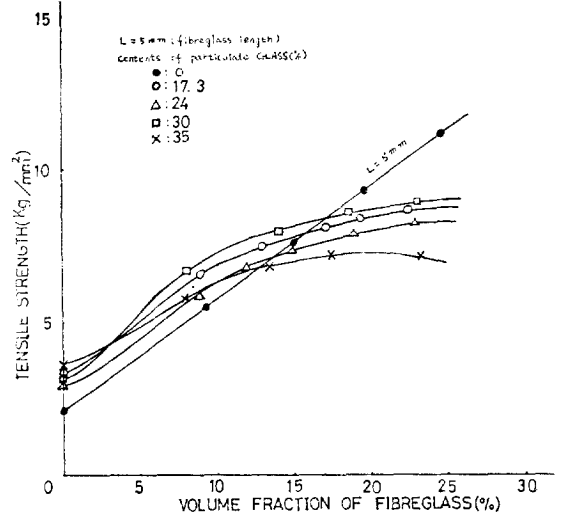


Figure 10. Experimental datas for the tensile strength vs. volume fraction of fibreglass (length=5mm) reinforced Unsaturated Polyester filled with particulate filler (Glass).

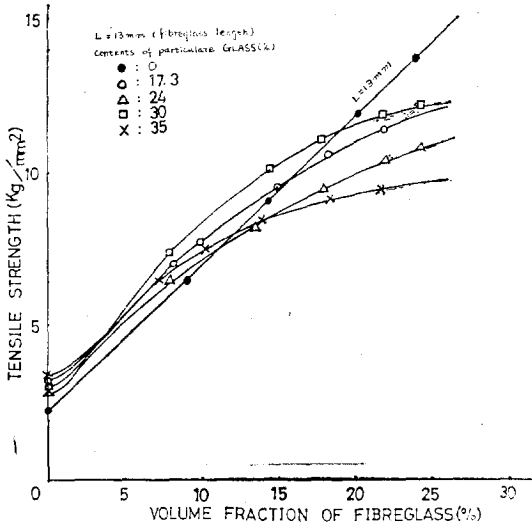


Figure 9. Experimental datas for the tensile strength vs. volume fraction of fibreglass (length=13mm) reinforced Unsaturated Polyester filled with particulate filler (Glass).

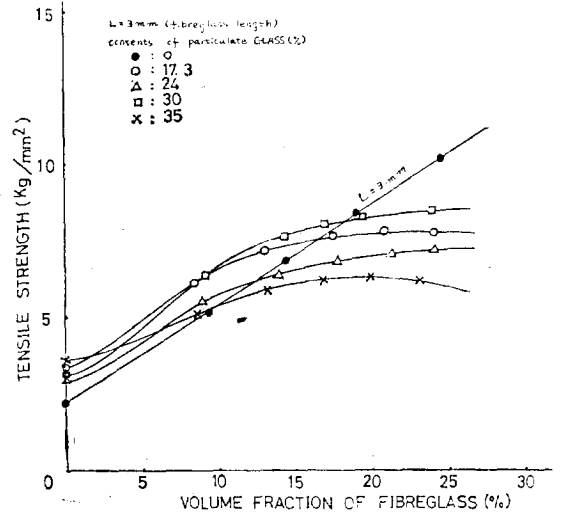


Figure 11. Experimental datas for the tensile strength vs. volume fraction of fibreglass (length=3mm) reinforced Unsaturated Polyester filled with particulate filler (Glass).

가 커지기 때문이라고 생각된다. 그리고 強度曲線의 變曲은 充填材를 matrix에 分散시키면 粘度가 커지므로 纖維의 容積含有量이 높아짐에 따라 成形時 纖維의 함침이 나빠지기 때문이다. 한편 混合系에서 탄산칼슘 充填材의 경우는 容積含有率이 24%에서 粒狀 glass의 경우는 30%

에서 가장 좋은 強度를 나타내고 있어 粒狀分散系에서의 最適含有量과 일치한다.

4. 結 論

粒狀分散系의 경우

1. matrix와 接着力이 적은 탄산칼슘 充填材를

사용하는 경우 應力集中이 일어나 composites의 引張強度를 低下시키며

2. 接着力을 갖는 粒狀 glass 充填材는 容積含有率이 40 % 이상에서 composites의 強度가 matrix自體의 값보다 높아지는 것을 알 수 있다.

纖維狀充○系の 경우

3. 短纖維를 無配向으로 配列했을 때 composites의 強度는 一方向性 理論값의 35~50 % 정도이며, 纖維의 길이가 짧을수록 低下한다.

4. 界面剪斷強度는 纖維의 길이에 따라 反比例的으로 減少하며 그 이유는 纖維의 分散性에 기인하는 것으로 생각된다.

粒狀—纖維狀 三成分 混合系

5. 混合系 composites의 強度는 纖維에 크게 의존하나 充填材와 matrix間的 接着力 多少에 따라 增減된다는 것을 알고 있고

6. 最大 強度를 나타내는 粒狀 充填材의 容積含有量이 粒狀分散系의 最適含有量과 일치하는 것을 알았다.

7. 따라서 微細한 粉末 充填材를 使用하는 경우, 充填材를 分散시킨 樹脂(不飽和 polyester)를 一成分 matrix로 생각하여 三成分 混合系에서도 纖維의 含有量이 15 % 以內인 범위에서 纖維狀 二成分系 Holister의 複合法則를 適用할 수 있을 것으로 본다.

引 用 文 獻

1. 山口章三郎, 工業材料 **23**, 92, (1975)
2. 渡邊寧, 高分子, **22**, 251, (1973)
3. 新倉勇, 強化 플라스틱스 **16**, 317, (1970)
4. 小口信, 強化 플라스틱스 **16**, 223, (1970)

5. 高木收一, 工業材料 **15**, 43, (1967)
6. 高木收一, 工業材料 **23**, 9, 17, (1975)
7. 山口章三郎, 複合材料, **8**, 201, (1975)
8. 山口章三郎, 工業材料 **23**, 87, (1975)
9. L. E. Nielsen, *J. Appl. polymer Sci.*, **10**, 97, (1966)
10. 富川昌美, 高分子, **24**, 537, (1975)
11. G. S. Holister, "Fibre Reinforced Materials" Elsevier (1966), p. 133
12. 宮人裕夫, 強化プラスチック, **17**, 351, (1971)
13. 福田, 河田 "東京大學宇宙航空 研究所報告" **10**, 3, 492, (1974)
14. 福田, 河田 "東京大學宇宙航空 研究所報告" **10**, 3, 472, (1974)
15. 島材昭治, 強化プラスチック, **16** 46, (1970)
16. 宮人裕夫, 強化プラスチック **17**, 41, (1971)
17. 宮人裕夫, 強化プラスチック **17**, 68, (1971)
18. 林毅, 工業材料 **15**, 9 (1969)
19. 仁木, 黑岩, 複合材料 **8**, 89, (1975)
20. G. S. Holister "Fibre Reinforced Material" Elsevier (1966) p. 66~116
21. 金源澤, 金商都, 화학공학 **14**, 77, (1976)
22. 高見澤稔, 強化プラスチック, **16**, 269, (1970)
23. 大西俊次, 工業材料 **20**, 8, (1972)
24. 井上凱夫, 工業材料 **23**, 49 (1975)
25. 山口章三郎, 複合材料 **8**, 201, (1975)
26. 早川雄三, 強化プラスチック, **21**, 507, (1975)
27. 林毅, 強化プラスチック, **16**, 61. (1970)

運營委員會報告

第2回 (1977. 10. 5)

1. 秋季定期總會 및 學術研究論文發表會 進行表 및 論文抄錄作成完了하고 인쇄에 회부키로 함.
2. 秋季定期總會 準備問題 討議
3. 特別講演料 1萬원으로 함
4. 懇親會費 1,500 원으로 함
5. 名譽會員牌를 만들기로 함.

第3回 (1977. 10. 12)

1. 慶北支部 創立總會에 會長團에서 1名 參席 工學會와 協議키로 함
2. 秋季總會 準備事項을 大韓化學會, 韓國化學
3. 其他 秋季總會 準備問題 討議

第4回 (1977. 10. 17)

1. 慶北支部 創立總會 參席後 結果報告 : 專務理事
2. 秋季總會 準備事項 總點檢

第5回 (1977. 10. 27)

1. 秋季總會 開催後 使用經費整理(他學會와 共同使用한 經費 등)
2. 未收金된 廣告費納入 督促狀 發送키로 함
3. 社團法人體로서의 本學會 領收證에 관한 問題點 討議

1977 年 度

秋 季 定 期 總 會 及 學 術 研 究 論 文 發 表 會

秋 季 定 期 總 會 日 程 及 研 究 發 表 論 文 抄 錄

日 程 表

第 1 日, 10 月 21 日 (金)

時 間	行	事	場 所
9:00~ 9:30	登	錄	
9:30~10:30	特 別 講 演	우리나라 化學技術用役의 現況과 展望 全엔지니어링 全 民 濟	大 講 堂
10:50~11:20	特 別 講 演	(특 1) SBS Block Copolymer 용액의 Rheology에 관한 嶺南大 工大 金 鳳 植	1-014 教 室
11:30~12:00	總	會	1-014 教 室
12:10~12:40	特 別 講 演	(특 2) Characterization of Epoxy Resin 原子力研究所 李 德 媛	1-014 教 室
12:40~14:00	點	心	寄 宿 舍 食 堂
14:00~17:30	學 術 研 究 論 文 發 表		5-405 教 室
18:00~19:00	懇	親 會	오림포스호텔

第 2 日, 10 月 22 日 (土)

時 間	行	事	場 所
9:30~10:00	特 別 講 演	(특 3) Polymer Separation and Characterization by Thin-Layer Chromatography 亞洲工大 閔 泰 益	5-405 教 室
10:00~13:00	學 術 研 究 論 文 發 表		5-405 教 室

學術研究論文發表時間表

第1日, 10月21日(金)

○發 表 者

時 間	學 術 研 究 論 文 題 目	座 長	정 마 이	진 석 덕	철 일 원
14:00~14:20	(연 1) Photopolymerization of Acrylonitrile in Frozen State	서울대 농대	마	석	일
14:20~14:40	(연 2) Synthesis of New Phosphorus-Containing Polymers	고려대	진 ○금	정 상	일 록
14:40~15:00	(연 3) 不均一系共重合에서 L-Proline 과 L-Alanine 共重合體의 構造發生	한양대 공대	○길 이	계 영	용 무
15:00~15:20	(연 4) L-Proline NCA 의 重合反應速度	한양대 공대	정 ○김 서	우 계 한	창 용 주
15:20~15:40	(연 5) 不均一系重合에서 L-Proline 과 L-Valine 共重合體의 構造發生	한양대 공대 유한양행	○김 오	계 문	용 기
15:40~16:00	(연 6) 폴리에스텔화 반응에 있어서의 부반응 (I) 무수프탈산과 에틸렌글리콜의 폴리에스텔화 반응에 있어서 디에틸렌글리콜의 생성	한국원자력연	○변 김 성 박	형 기 기 완	직 업 용 빈
16:00~16:20	(연 7) MMA Suspension Polymerization	서울대 공대	○심 장	정 원	섭 태
16:20~16:40	(연 8) Etherification Reaction of 4,4'-Dihydroxydiphenylmethane with Glycidyl Methacrylate	한국원자력연	○변 박 성 김	형 완 기 기	직 업 용 빈
16:40~17:00	(연 9) Graft Copolymerization of Acrylonitrile to Polyvinylalcohol	한국과학원	○조 김	의 칭	환 수
17:00~17:20	(연10) Polymerization of Vinyl Monomers on Clay Surfaces	한국과학원	○조 정	의 광	환 준

第2日, 10月22日(土)

○發 表 者

時 間	學 術 研 究 論 文 題 目	座 長	김 김 민	성 봉 태	철 석 익
10:00~10:20	(연11) SB Diblock Copolymer 溶液의 Rheology 에 關한 研究	영남대 공대	김	봉	석
10:20~10:40	(연12) Preparation of Sequential Copolypeptide Containing Glycyl and γ -Benzyl-L-Glutamyl Residued	인하대	이 ○이 김	동 기 영	주 창 철
10:40~11:00	(연13) Determination of Compositional Heterogeneity of Styrene-Acrylonitrile Statistical Copolymers by Thin Layer-FID Chromatography	아주공대	민	태	익
11:00~11:20	(연14) 高分子 複合材料의 接着強度에 關한 研究 (II) Fibreglass Reinforced Low-Density Polyethylene 의 強度向上 效果	한양대 공대	김 ○김	원 상	택 욱
11:20~11:40	(연15) 高分子 複合材料의 接着強度에 關한 研究 (III) Fibreglass Reinforced Polypropylene의 強度向上 效果	한양대 공대	김 ○김 노	원 상 시	택 욱 태
11:40~12:00	(연16) 高分子 複合材料의 接着強度에 關한 研究 (IV) 三成分系 強化 플라스틱의 引張特性	한양대 공대	김 ○김 노	원 상 시	택 욱 태
12:00~12:20	(연17) 電氣放電法을 利用한 폴리올레핀 複合材料에 關한 研究	인하대	김 ○이	정 의 광	엄 삼 원
12:00~12:40	(연18) 癭플라스틱을 利用한 特殊吸着劑의 製造에 關한 研究 (II)	한양대 공대	최 승	규 성	석 현

特別講演抄錄

SBS Block Copolymer 溶液의 Rheology 에 관한 研究

영남대 공대 김 봉 식

Styrene-Butadiene-Styrene(SBS) block copolymer 에 대하여 溶媒를 變化시킴에 따라 여러가지 구조의 溶液을 만들고, 그의 構造와 rheology 적인 性質과의 關係를 調査한다. 또 定常流粘度뿐만 아니라 非定常的인 流動의 粘彈性에 대하여도 상세히 檢討한다.

粘彈性函數의 測定에는 cone-plate 型의 應力緩和計와 rheometer 를 사용하였다.

SBS—良溶媒系의 경우 溫度—時間換算則, 濃度—時間換算則 및 濃度—剪斷速度換算則 등이 成立하여 많은 homopolymer 系와 類似한 舉動을 나타내었지만, homopolymer 系에 있어 잘 成立한다고 알려져 있는 Cox-Merz 의 法則은 成立하지 않았다. SBS—貧溶媒系에 있어서는 良溶媒系와는 아주 다르게 前記의 各換算則이 不成立하였다. 그러나 構成方程式에 대해서 검토한 結果 homopolymer 溶液과 同一한 strain 依存性 構成方程式이 適用되었다.

Characterization of Epoxy Resin

한국원자력연 이 덕 원

Gel permeation chromatography has been used to separate and characterize the first seven members of epoxy resin polymer homologous series on preparative and analytical scale. The epoxy resin was prepared by the reaction between Bisphenol-A and epichlorhydrin. NMR was used to identify the oligomers. The relationship between extinction coefficient and degree of polymerisation was also determined.

Some possible by-products of epoxy resin formed by reaction of bisphenol A with epichlorhydrin were synthesized, and the gel chromatography behaviour when mixed with the epoxy resins was investigated. The most important by-product, which appears as a shoulder of the monomer peak in the gel chromatogram of technical resin, is present at relatively higher concentration compared to other by-products. This product is obtained by reaction of one OH-group of the bisphenol A molecule to form a chlorhydrin ether and the other OH-group reacting to form a glycidyl ether.

By using pure samples of compounds of the homologous series of epoxide resins consisting of bisphenol A and epichlorhydrin (obtained by preparative gel chromatography) the calibration curves have been established for the quantitative determination of the homologs in the gel chromatograms of the epoxide resins.

From well resolved gel chromatograms of resins formed by various molar ratios of the starting materials also the molecular weight distributions have been determined.

Epoxide resins with very small amounts of by-products show molecular weight distributions according to Flory's theory. Epoxide resins with larger amounts of not completely epoxidized products on the other hand show deviations from the theoretical distributions.

Polymer Separation and Characterization by Thin-Layer Chromatography (TLC)

아주공대 민 태 익

To describe some applications of TLC to polymer chemistry, mainly three subjects are discussed. The first subject is concerned with a brief introduction to TLC as applied to polymer chemistry, the second one with the end-group effect on polymer separation by TLC, and the third one with characterization of cellulose-styrene graft products which were prepared by mutual irradiation technique using γ -rays.

**폴리에스테르화 반응에 있어서의 부반응(I)
무수프탈산과 에틸렌글리콜의 폴리에스
테르화반응에 있어서 디에틸렌글리콜의 생성**

한국원자력연 변 형 직
○김 기 엽
성 기 응
박 완 빈

Ethylene glycol 과 phthalic anhydride 의 폴리에스테르화 반응에 있어서 부반응으로 생성되는 diethylene glycol (DEG)에 관하여 고찰하였다.

DEG 생성량은 초기단계에서 급격히 증가하나 시간이 증가함에 따라 일정시간 후에는 감소하며 후기단계에서 다시 증가하는 경향을 나타내 주고 있다.

DEG 생성은 두개의 반응 메카니즘으로 생각된다.
초기단계 $RCOOR' + R''OH \rightarrow R'OR'' + RCOOH$
(ester + alcohol \rightarrow ether + acid)
-H₂O

후기단계 $2R''OH \rightarrow R'OR''$
(alcohol \rightarrow ether)
R : ~~~ (Polymer Chain)
R' : ~~~OH
R'' : CH₂CH₂OH

MMA 의 Suspension Polymerization

서울대 공대 심 정 섭
○장 원 태

MMA (Methyl methacrylate)의懸濁重合에 있어서液滴의 거동을 연구할 목적으로 AIBN을 開始劑로, polyvinyl alcohol을 安定劑로 사용하여懸濁重合시켰다.

安定劑의 濃度와 phase ratio의變化에 따르는 polymer 粒徑과의 관계를 검토하고, 각 경우의 重合時間에 따른 conversion을 구하였다. 각 경우에 얻은 입자의 粒徑과 平均分子量과의 관계도 아울러 검토하였다.

Etherification Reaction of 4,4'-Dihydroxydiphenylmethane with Glycidyl Methacrylate

한국원자력연 변 형 직
○박 완 빈
성 기 응
김 기 엽

The etherification reaction of 4,4'-dihydroxydiphenylmethane (4,4'DPM) and glycidyl methacrylate (GMA) catalyzed by triethylbenzyl ammonium chloride (TEB-AC) has been studied. The reaction was in good agreement with second order reaction and the apparent activation energy was estimated 16.8Kcal/mol. However, after the mixtures stayed for 24 hrs at room temperature the reaction proceeded at very rapid rate and followed almost first order reaction kinetics several interesting informations regarding the effects of the catalyst or the kinds of DPM on the reaction were obtained. The possible reaction mechanism was elucidated from the experimental points of view.

Graft Copolymerization of Acrylonitrile to Polyvinylalcohol

한국과학원 조 의 환
○김 청 수

수용액에서 potassium persulfate (KPS)를 사용하여 polyvinylalcohol (PVA)에 acrylonitrile (AN)을 50°C에서 그라프트공중합시켰다. 이때 생성된 중합체의 총수득률은 약 85%가 되었다. KPS의 농도와 PVA가 반응에 미치는 영향을 조사하였으며, methylacrylate와 AN을 같이 반응시켜 점성도 변화를 측정하였다.

Polymerization of Vinyl Monomers on Clay surfaces

한국과학원 조 의 환
○정 광 춘

고령토를 산처리하여 산성도와 표면적을 증가시킨 후에 methyl methacrylate (MMA)와 vinyl chloride monomers (VCM)를 사용하여 고령토 표면에서의 radical 중합을 시도하였다.

황산을 사용하여 산처리 하였으며 황산의 농도를 변화시켜 개시제의 흡착능력을 비교하였다. 고령토 표면에 개시제와 모노머를 흡착시켜 중합을 시키면 고령토 표면을 폴리머가 둘러싸게 되어 친수성인 고령토가 친유성인 고령토로 되었다.

개시제로는 AIBN을 쓰거나 N, N-dimethylaniline 또는 N, N-dimethyl-p-toluidine을 개시촉진제로 사용한 BPO를 사용했으며, 모노머는 MMA와 VCM 외에 N, N-dimethylaminoethyl methacrylate를 소량 넣어

고령토 표면중합의 정도를 비교하였다. 표면처리된 고령토의 물리적 성질도 조사하였다.

아주공대 ○민 태 익
Kyoto University H. Inagaki

SB Diblock Copolymer 溶液의 Rheology 에 관한 研究

嶺南大 工大 金 鳳 植

Styrene-Butadiene(SB) diblock copolymer 中の S, B 兩 homopolymer 에 대하여 良溶媒를 사용했을 경우와, S homopolymer 에는 貧溶媒를 사용했을 때의 各溶液의 構造와 rheology 的인 關係를 조사한다.

특히 SB-貧溶媒의 경우에는 流動曲線, Casson Plot 等으로 부터 이 系는 分散系와 類似한 舉動을 나타내는 것을 알 수 있었다. 非線形, 非定常舉動에 있어서도 매우 長時間側에 strain 依存性이 큰 緩和 mode가 存在하는 것을 알았다. 이와같은 舉動은 高分子溶液中에 固體粒자를 分散시킨 系의 舉動과 類似했다. 이것은 末端的 polystyrene 分子量이 크기 때문에 比較的 큰 domain 을 만들고, 이 polystyrene domain 이 固體分散物과 같은 性質을 나타내는 것으로 생각된다.

Preparation of Sequential Copolypeptide Containing Glycyl and γ -Benzyl-1-Glutamyl Residues

仁荷大 李 東 宙
○李 基 昌
金 永 哲

Copolypeptide with repeating unit sequence, in which a glycyl residue is flanked progressively by two successive γ -benzyl-L-glutamyl residues, has been prepared by polymerization of p-nitrophenyl ester of the sequential peptide. Polycondensation was carried out in a polar solvent with triethylamine as initiator. The highest molecular weight obtained was 21,000 (127 residues). The polymer was insoluble in most of the organic solvent except in such a strong acid like dichloroacetic acid.

Molecular conformation in solid state will be discussed.

Determination of Compositional Heterogeneity of Styrene-Acrylonitrile Statistical Copolymers by Thin Layer-FID Chromatography

The feasibility of determining the compositional heterogeneity of copolymers by thin layer-FID chromatography has been demonstrated. Styrene(ST)-acrylonitrile (AN) statistical copolymer products, which were prepared at different conversion of monomer to polymer, were employed as test samples.

Good separation was achieved by developing in a concentration gradient, using the system tetrachloroethane-tetrahydrofuran. By this procedure, the composition distribution curves of ST-AN copolymer products were determined. The result agreed well with what one can expect from the influence of conversion upon the compositional heterogeneity.

高分子 複合材料의 接着強度에 관한 研究 (II) Fibreglass Reinforced Low Density Polyethylene 의 強度向上 效果

漢陽大 工大 金 源 澤
○金 商 郁

Polymer matrix 는 low-density polyethylene을 使用하고 fibreglass 를 一方向으로 配列하여 複合시켰다.

그 結果 fibreglass 의 複合素材가 continuous fibre 일 때는 Holister 의 理想 理論植와 거의 일치했고 discontinuous fibre 때는 理論植의 대략 $\frac{1}{2}$ 정도인데 이는 High density polyethylene 의 경우보다 좋은값을 보여준다. 또한 N- β -aminoethyl- γ -aminopropyl trimethoxy silane 으로 fibreglass 에 處理했을때 약 10%까지의 容積범위에서는 理論植보다 다소 상회하는 結果를 얻었다.

高分子 複合材料의 接着強度에 관한 研究 (III) Fibreglass Reinforced Polypropylene 의 強度向上 效果

漢陽大 工大 金 源 澤
○金 商 郁
盧 時 台

二成分系 複合材料로써 Polypropylene-Fibreglass 의

複合素材를 가지고 Holister의 理論을 實驗的으로 밝히고 理論値와 비교했다.

Discontinuous fibre로 複合되었을 때는 그 強度가 理論値에 못미치고 continuous fibre의 경우도 약간 못미치고 있음을 보여준다.

한편, 여러가지 coupling agent 가운데 amino functional silane과 methyl vinylchloro silane으로 함께 處理했을때 強度가 매우 뛰어난 複合된 polypropylene을 얻었다.

高分子 複合材料의 接着強度에 관한 研究 (IV)

三成分系 強化플라스틱의 引張特性

漢陽大 工大 金 源 澤
金 商 郁
○盧 時 台

複合素材로써 탄산칼슘 및 粒狀 glass 充塡材와 fibre-glass 短纖維를, polymer matrix로써는 不飽化 polyester 樹脂를 使用하여 粒狀分散系, 纖維狀充塡系, 그리고 粒狀-纖維狀混合系의 三種의 composites를 成形했다.

粒狀分散系에서는 Nielsen의 값理論과 비교하여 充塡材의 接着力차이에 따른 引張強度의 거동를, 纖維狀 充塡系에서는 纖維를 無配向으로 보강시켜 Holister의 複合法測과 비교하여 剪斷強度의 變化를 考察했고, 이들을 토대로하여 混合系에서의 充塡材의 영향과 引張特性에 對하여 考察했다.

電氣放電法을 利用한 폴리올레핀 複合材料에 관한 研究

仁荷大 金 靈 燁
盧 益 三
○李 光 源

高密度폴리에틸렌에 充塡劑를 加할때 機械的強度에

미치는 影響을 檢討하고 폴리에틸렌 Corona 放電을 했을때 폴리에틸렌~充塡劑 複合材料에 機械的強度에 어떻게 影響을 미치는가를 檢討하였다. Polymer~充塡劑 사이에 相互引力이 적은 充塡劑를 넣은 高密度폴리에틸렌의 引張強度는 充塡劑를 많이 加할수록 減少되며 10%以下의 充塡劑를 加入할때 減少率은 훨씬 적어진다. 또 充塡劑粒子的 크기가 적을수록 複合材料의 引張強度는 크게된다. 그리고 同一量의 充塡劑와 同一粒子 크기의 充塡劑를 添加할때 폴리에틸렌에 Corona 放電을 시키면 機械的強度가 變하며 이는 Corona 放電時間의 函數가 된다. 이때 適當한 時間 Corona 放電을 하고 充塡劑를 添加하면 폴리에틸렌의 強度보다 큰 引張強度의 複合材料도 만들수가 있었다.

廢플라스틱을 利用한 特殊吸着劑의 製造에 관한 研究(II)

漢陽大 工大 崔 奎 碩
○宋 聖 鉉

베이크라이트廢品을 利用하여 700~900°C에서 不活性가스氣流中에서 炭火시키고, 이를 다시 700~900°C에서 水蒸氣賦活시키나 또는 含窒素化合物을 處理하고 水蒸氣賦活시킨 製品들에 對하여 Pb⁺⁺, Cu⁺⁺, Hg⁺⁺, Cd⁺⁺들의 金屬이온들에 對한 吸着能 및 메틸렌블루에 對한 吸着能을 檢討하였다. Hg⁺⁺ 및 Cd⁺⁺이온들에 對해서는 尿素나 메틸톨벤라민같은 含窒素化合物의 처서로 현저한 吸着能改善效果를 나타내는 事實을 確認하였다.