

스티렌 조성에 따른 SMC용 불포화폴리에스테르 수지의 경화거동과 물성에 관한 연구

황석호·이영철[†]·이상원*

생산기술연구원 화학기술실용화센터, *승실대학교 화학공학과
(1994년 9월 27일 접수)

Curing Behaviors and Mechanical Properties of Styrene/ Unsaturated Polyester System for Sheet Molding Compound

Seok-Ho Hwang, Youngchul Lee[†], and Sang-Won Lee*

Chemical Technology Center, Korea Academy of Industrial Technology,
371-36, Garibong-dong, Guro-gu, Seoul, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received September 27, 1994)

요약: 본 연구에서는 불포화폴리에스테르와 스티렌의 이중결합 몰비에 따른 경화거동, 경화동력학, 기계적성질 등을 실험하였다. 경화동력학은 Lam 등에 의해 제안된 경화동력학 모델을 이용하였고, 경화거동은 microgel reaction mechanism을 이용하여 설명하였다. 스티렌 모노머분율의 증가는 최종전화율을 증가시키나 등은 thermogram의 정점에서의 전화율은 감소시켰다. 본 연구에서 사용한 system의 경화 반응차수는 약 1.14이었으며 다른 문헌에서 보고된 결과와 일치하였다. 또한 활성화에너지값은 68.9 kJ/mol이었다. 스티렌 분율의 증가는 밀도, 경도, 굴곡강도, 굴곡탄성율을 감소시켰으나 충격강도는 거의 영향을 받지않았다. 압축성형시간이 증가함에 따라 굴곡강도, 굴곡탄성율은 증가하였으며 밀도는 감소하였다. 경도는 압축성형시간에 따라 거의 변화가 없었다.

Abstract: In this study, the effects of double bond mole ratio of unsaturated polyester and styrene on the curing behaviors and mechanical properties were investigated. An improved kinetic model proposed by Lam et al., and the microgel reaction mechanism were used to characterize the system. It was found that the final conversion increased with increasing the styrene monomer fraction. On the other hand, the conversion at the peak of DSC thermogram appeared to decrease with increasing the styrene monomer fraction. The reaction order of the system and the activation energy were calculated to be 1.14 and 68.9 kJ/mol, respectively. The hardness, density, flexural strength and flexural modulus decreased with increasing the styrene monomer fraction, but impact strength was independent of the styrene monomer fraction. The flexural strength and flexural modulus increased with increasing curing time but density decreased. The hardness was found to be independent of curing time.

Keywords: sheet molding compound, curing behavior, mechanical properties, unsaturated polyester.

서 론

SMC (Sheet Molding Compound)와 BMC (Bulk Molding Compound)는 불포화폴리에스테르와 스티렌 모노머, 저수축제, 충전제, 라디칼 개시제, 촉매, 이형제 등이 배합된 페이스트에 약 25.4 mm(1inch) 정도의 유리섬유를 보강재로 혼합시킨, 점도가 높고 점착성이 없으며 성형성이 뛰어난 sheet상 FRP (Fiber Reinforced Plastics) 성형재료이다. 이들은 1940년대 초에 군사적 목적으로 개발된 재료로서, 성형된 후의 물성이 밀도에 비해 기계적 강도가 우수하며 가격도 저렴하여 각종 성형재료 분야에서 관심의 대상이 되고 있다.¹ 그리고 SMC는 그 제조 기술의 발달로 유연성, 치수안정성, 내부식성, 내열성, 전기전열성, 내화성 등이 향상되면서 응용분야가 전자기기 외관, 건축 자재, 자동차 외관과 범퍼 등의 분야로 계속 확대되고 있다. 그러나 SMC는 성형 시간이 짧아야만 강관과 비교해 경쟁력을 가질 수 있으나, 아직까지 우수한 물성을 유지하면서 성형시간을 줄이는 문제가 해결되지 못하고 있다. 또한 경화중에 발생하는 과도한 열에 의해 기계적 물성이 떨어지는 문제 때문에 최적의 성형조건과 배합비를 선정하는 것이 매우 중요하다.

불포화폴리에스테르와 스티렌의 공중합, 즉 경화반응에 대한 연구는 Horie 등², Kamal 등³, Kubota 등⁴ 및 Pusatciglu 등⁵ 많은 연구자들에 의해 진행되어 오고 있다. Horie 등²은 IR을 이용한 연구에서 불포화폴리에스테르 경화반응은 확산에 의해 조절되며, 최종전환율이 100%에는 도달하지 않는다고 주장하였다. Kubota 등⁴은 DSC를 이용하여 스티렌 모노머의 양, 성형압력, 저수축제 및 충전제의 함량, 증점의 정도에 따른 경화 반응속도를 연구하였다. 이 연구에서 그는 스티렌의 양과 성형압력이 증가하면 SMC의 성형시간이 감소한다고 주장하였다. 또한 그는 충전제, 저수축제의 함량이 많을수록, 그리고 과다한 증점에 의해 성형시간이 길어진다고 발표하였다. Kamal 등³과

Pusatciglu 등⁵은 DSC 실험에서 얻은 데이터로부터 반응속도를 모사할 수 있는 실험적인 모델을 제시하였다. 최근에 Huang과 Chen⁶은 DSC와 IR를 이용하여 불포화폴리에스테르 수지의 경화거동에 스티렌의 양이 미치는 영향을 고찰하였다. Lam 등⁷은 스티렌을 가교제로 한 열경화성 수지의 자동촉매 경화에 대한 개선된 경화 동력학 모델을 제시하였으며, Mallick와 Raghupathi⁸은 성형 시간에 따른 기계적 물성 변화에 대해 연구하였다. 이외에도 저수축제의 거동에 관한 메카니즘^{9~14}과 화학유변학적 거동^{15~18}에 대해서도 많은 연구가 진척되어 왔다.

이와 같이 지난 수십년간 불포화폴리에스테르 수지의 경화거동과 물성에 대해 광범위한 연구가 진행되었으나 스티렌과 불포화폴리에스테르의 이중결합 몰비에 따른 동력학이나 물성에 대해서는 심도있게 연구되어지지 않았다. 불포화폴리에스테르의 경화반응은 라디칼에 의해 불포화폴리에스테르와 스티렌 내에 있는 C=C 이중결합 사이의 공중합이 진행되는 가교반응이기 때문에 불포화폴리에스테르와 스티렌의 이중결합 몰비, 반응온도, 개시제의 종류와 농도, 충전제의 양과 종류, 반응압력 등은 불포화폴리에스테르의 경화거동과 물성에 영향을 주는 인자가 된다.

따라서 본 연구에서는 불포화폴리에스테르와 스티렌의 이중결합 몰비에 따른 경화거동과 경화동력학, 기계적 물성의 변화를 고찰하였다. SMC 배합 조성중 유리섬유는 그 분포와 배향이 물성에 지대한 영향을 주는 인자이며 경화반응에도 영향을 미칠 수 있으나, 실험 목적상 이의 영향을 배제하기 위하여 본 연구에서는 유리섬유는 배합에서 제외시켜 실험하였다. 경화동력학은 Lam 등⁷에 의해 제안된 경화동력학 모델을 이용하여 실험데이터를 분석하였다.

실 험

실험재료. 본 실험에서 사용된 불포화폴리에스

Table 1. Formulations of Unsaturated Polyester (UPE)/Styrene System for DSC Experiments and Mechanical Property Tests (unit:g)

ST/UPE		0.67	1	1.5	2	2.5	3
A	UPE	65.7	65.9	65.9	65.9	65.9	65.9
	Styrene	28.5	42.7	64.1	85.3	106.4	127.6
	TBPB	0.93	1.11	1.39	1.67	1.94	2.22
	PBQ	0.044	0.053	0.066	0.079	0.092	0.105
B	MgO	1.60	1.85	2.21	2.57	2.93	3.29
	PVAc	15.10	17.38	20.80	24.19	27.57	30.96
	CaCO ₃	94.4	108.6	130.0	151.2	172.3	193.5
	Zn-st	3.78	4.34	5.20	6.05	6.89	7.74

A : Formulations for DSC curing experiments.

B : Formulations for mechanical property tests.

테르 수지는 고형성분이 65.9 wt%인 SMC용 불포화폴리에스테르 수지를 사용하였다. 스티렌은 Junsei Chemical사의 일급시약을 사용하였다. 저수축제로는 스티렌에 약 44%의 poly(vinyl acetate)가 녹아있는 것을 사용하였고, 충전제는 홍익 교역에서 생산된 탄산칼슘을 사용하였다. 개시제인 *t*-butyl perbenzoate (TBPB)는 Aldrich Chemical사의 시약(순도 98%)을 사용하였고, 중합금지제는 Fluka사의 *p*-benzoquinone (PBQ)을 사용하였다. 증점제는 Waco Pure Chemical사의 산화마그네슘을, 내부 이행제는 송원산업의 zinc stearate를 사용하였다. 실험에 사용된 모든 실험재료는 정제하지 않고 사용하였다.

경화실험을 위한 시편 제조. 불포화폴리에스테르와 스티렌을 Table 1에 나타낸 바와 같이 혼합하였다. 그 다음에 TBPB와 PBQ를 전체 이중결합의 몰수에 대해 각각 0.77 mol%와 0.063 mol%의 농도만큼 넣어 교반기로 균일하게 혼합하였다. 이 혼합물들은 SMC 조제화합물중 경화반응에 직접 참여하는 성분만으로 구성되어 있으며 Table 1의 A에 g단위로 정리하였다.

물성실험을 위한 시편 제조. 불포화폴리에스테르와 저수축제(16 phr)를 혼합한 용액과 스티렌에 TBPB(0.7 mol%)와 PBQ(0.063 mol%)를 혼합한 용액을 우선 만들었다. 이 두용액을 교반기를

이용하여 균일하게 혼합하면서 산화마그네슘(1.7 phr)과 zinc stearate(4 phr)와 탄산칼슘(100 phr)을 넣어 20~30분간 교반하였다. 이 조제는 Table 1의 B에 g단위로 정리하였다. 균일하게 교반된 혼합물들은 40°C의 열풍 오븐에서 24시간 동안 증점시켰다. 증점된 혼합물 적당량을 Carver hot press에서 압축성형 하였다. 사용한 mold의 크기는 120 mm × 120 mm × 3 mm이며, 온도는 160°C, press의 압력은 약 8.2 MPa 정도에서 성형하였다. 압축성형시간을 2, 3, 4분으로 변화시켜 시편을 제조하였다.

실험방법. 실험에 사용한 불포화폴리에스테르 수지의 구조와 조성을 알기위해 NMR로 분석하였다. 불포화폴리에스테르 수지를 상온에서 48시간동안 진공오븐을 이용하여 스티렌을 제거한 후 CDCl₃ 용매에 녹여 Bruker사의 ARX 300, 300 MHz ¹H-NMR을 이용하여 NMR 스펙트럼을 얻었다.

경화 실험은 Perkin-Elmer사의 DSC-7 model을 사용하여 행하였다. 등은 경화는 120, 110, 105, 100°C에서 각각 실행하였으며, 각각의 온도에서 등은경화된 시편(약 15 mg)을 상온으로 냉각시킨 후 다시 상온부터 240°C까지 20°C/min의 속도로 승온시키며 경화시켰다. 실험중에 발생한 무게 감소는 0.2 mg 정도이었으나 모든 경우에서 이를 무시하고 계산하였다.

압축성형된 시편의 기계적 성질을 비교 고찰하기 위해 flexural three-point bending 실험을 행하였다. 기기는 Instron사의 Instron 4204 Series를 사용하였으며 실온에서 측정하였다. 측정 방법은 ASTM D-790의 방법을 따랐고, crosshead speed는 1.3 mm/min로, span은 50 mm로 하였다.

충격강도는 TMI사의 Izod Impact Tester를 사용하여 실온에서 측정하였다. 측정 방법은 JIS, K6911-1976의 방법을 따랐다. 시편의 크기는 약 63.5 mm × 12.7 mm × 3.2 mm이며 unnotch type으로 하였다. 충격강도는 notch type에서 구하는 방법을 따랐고 4개이상의 충격강도를 평균값으로 구하였다.

경도 측정은 Rockwell형의 Sato Hardness Tester를 사용하였다. 시편의 두께는 약 3 mm였으며, 시편의 5군데이상을 1/8" steel ball로 60 kg major load를 가해 15초후의 값을 측정하여 평균값으로 구하였다.

결과 및 고찰

수지 구성성분과 조성. Fig. 1은 스티렌이 제거된 불포화폴리에스테르를 CDCl₃에 녹여 300MHz ¹H-NMR로 얻은 스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서 chemical shift가 7~6.7 ppm에서 관찰되는 피크 (d)는 fumaric acid의 수소에 의한 것이다. 그리고 스펙트럼상의 (a)피크는 메틸기의 수소를 나타내고, (b)피크는 메틸렌기의 수소를 나타내며, (c)피크는 메틸기의 수소를 나타내고 있다. 그러므로 (a), (b), (c) 세개의 피크는 propylene glycol의 특성을 나타낸다고 판단할 수 있다. Chemical shift가 7.26 ppm에서 나타나는 피크는 용매인 CDCl₃의 불순물에 의한 것이다.

Fig. 1의 스펙트럼을 적분하여 아래와 같은 방법으로 계산하면 불포화폴리에스테르의 조성을 알 수 있으며, 그 결과로부터 본 실험에서 사용된 불포화폴리에스테르는 fumaric acid와 propylene

glycol이 약 1:1비율로 구성되어 있는 것을 알 수 있었다.

Fumaric acid : Propylene glycol =

$$\frac{\text{Area of (d)}}{2} \cdot \frac{\text{Area of (c)}}{1}$$

NMR 분석에 의한 fumaric acid와 propylene glycol의 조성(1:1)으로부터 불포화폴리에스테르 100 g내에 있는 이중결합의 몰수는 다음과 같이 구하였다. 예를 들어 fumaric acid 1mole(114 g)과 propylene glycol 1mole(42 g)을 반응시켜 불포화폴리에스테르를 합성하였으므로, 불포화폴리에스테르 156 g 내에는 1mole의 fumaric acid가 포함된다. 따라서 불포화폴리에스테르 100 g내에는 0.64 mole의 이중결합이 포함되어 있음을 알 수 있었다.

경화거동. Fig. 2와 3은 불포화폴리에스테르와 스티렌의 몰비가 1:1.5인 경우에 대해 각각 120, 110, 105, 100℃에서 등온경화시켰을 때, 각 온도에서의 thermogram과 시간에 따른 전화율을 보여주고 있다. Fig. 3을 보면 경화온도가 낮을수록 최종전화율이 작아지며, 경화속도가 늦어짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 불포화폴리에스테르와 스티렌의 이중결합 몰비에 따른 최종전화율을 나타내고 있다. 스티렌 분율이 증가할수록 모든 온도에서 전화율이

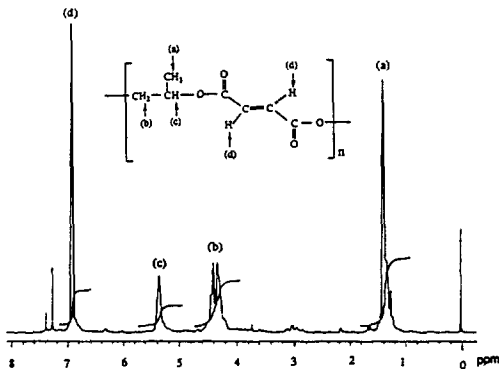


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum(at 300MHz in CDCl₃ at room temperature) of UPE resin after removal of styrene.

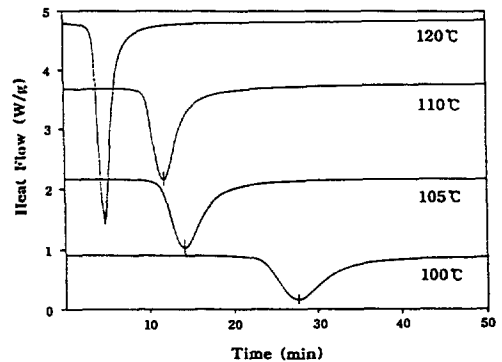


Fig. 2. DSC thermograms for curing reaction of UPE/styrene(1:1.5) at various temperatures. The peak of each thermogram(t_{max}) is indicated by a bar.

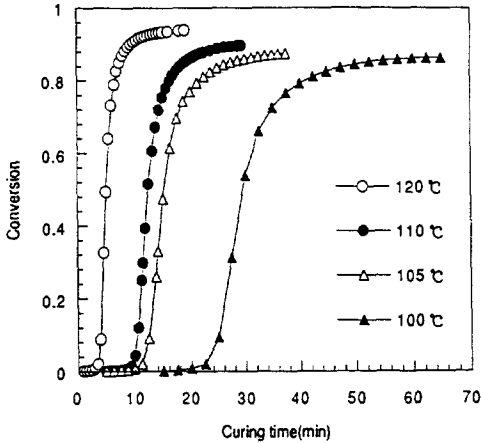


Fig. 3. Isothermal conversion profile for curing reaction of UPE/styrene (1:1.5) at various temperatures.

전반적으로 증가하는 경향을 보여주고 있으며, 경화 온도가 증가할수록 최종전화율 또한 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이런 현상은 스티렌 분율이 증가하면 스티렌에 의한 불포화폴리에스테르 microgel의 팽윤이 더 크게 일어나게 되며, 그로인해 불포화폴리에스테르 microgel안에서는 불포화폴리에스테르의 이중결합과 스티렌의 이중결합이 만날 확률이 커지기 때문이라고 생각할 수 있다. 또한 스티렌이 불포화폴리에스테르 microgel속으로 확산되는 과정이 온도의 영향을 받을 것이다. 즉, 온도가 높아질수록 확산속도가 빠르게 되므로 짧은 시간내에 불포화폴리에스테르 microgel안으로 스티렌의 확산이 빠르게 진행되어 팽윤된 불포화폴리에스테르 microgel안에서 불포화폴리에스테르의 이중결합과 스티렌이 경화반응에 충분히 참여할 수 있기때문에 경화온도가 높아짐에따라 최종전화율이 증가하는것으로 생각된다.

Fig. 5는 불포화폴리에스테르와 스티렌의 몰비에 따른 DSC의 등온 곡선상의 peak time(t_{max})까지의 전화율을 보여주고 있다. 스티렌 분율이 증가할수록 t_{max} 까지의 전화율은 모든 온도에서 감소하고 있는것을 볼 수 있다. 일반적으로 DSC 등온 곡선상에서 peak time(t_{max})이전에는 intermicrogel 가교반응이 intramicrogel 가교반응보다 더

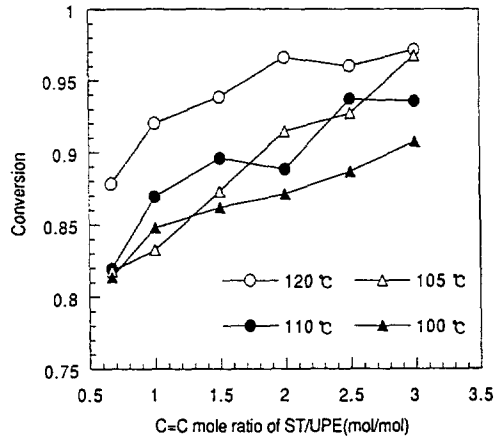


Fig. 4. Final isothermal conversion of styrene/UPE at various mole ratios and temperatures.

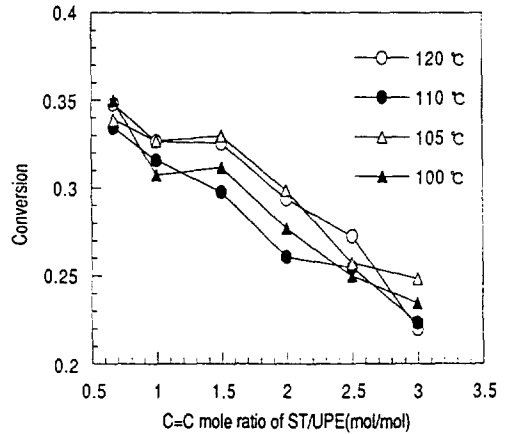


Fig. 5. Conversion at the maximum of isothermal cure thermogram for various styrene/UPE mole ratios and temperatures.

우세하게 일어나는 것으로 문헌에 보고되고 있다. 그 이유로는 스티렌이 불포화폴리에스테르 microgel 외부에서 내부로 확산되는 동안 불포화폴리에스테르 microgel 표면이나 불포화폴리에스테르 이중결합 근처에서 경화하려는 경향이 크기 때문이라고 해석되고 있다. Intermicrogel의 가교 정도는 불포화폴리에스테르 수지내에 있는 이중결합의 양, 또는 불포화폴리에스테르와 스티렌의 초기 몰비에 의존한다. 불포화폴리에스테르 분자 사슬내의 불포

화도가 높거나 불포화폴리에스테르에 대해 스티렌의 몰비가 낮으면 반응계의 경화반응중 intermicrogel 가교반응이 intramicrogel 가교반응에 비해 우세하게 나타난다고 보고되고 있다. 그러므로 peak time(t_{max})까지의 전환율은 스티렌양이 많아질수록 intramicrogel 가교반응이 intermicrogel 가교반응에 비해 상대적으로 우세하게 되어 감소하는 것으로 생각된다. Peak time(t_{max})까지의 전환율은 온도의 영향을 거의 받지 않는 것으로 보여진다. Table 2는 순수한 스티렌과 순수한 fumaric acid를 본 실험에서의 몰비만큼으로 공중합시킬때 생성되는 발열량²⁰과 본 실험에서 측정된 발열량을 보여주고 있다. 순수한 스티렌과 fumaric acid의 중합에서의 단위몰당 발열량은 거의 일정하지만, 본 실험에서 측정된 결과는 스티렌의 양이 증가할수록 발열량도 증가하고 있다. Lee와 Han^{21~23}은 불포화폴리에스테르의 경화반응에서 전환율이 100%가 되는 것은 불가능하거나 매우 어렵다고 보고하였다. Horie 등²도 역시 IR 분석을 통해 경화후 반응하지 않고 남아있는 스티렌을 추적함으로써 전환율이 100%가 되지 못한다고 보고하였다. 스티렌 분율이 낮은 배합비에서는 불포화폴리에스테르 microgel 내부로 확산되어진 스티렌이 불포화폴리에스테르 분자 사슬내에 있는 이중결합과 반응할만한 충분한 양이 되지 못한다. 그러므로 불포화폴리에스테르 microgel 내부에 있는 이중결합중 경화반응에 참여하지 못한 부분이 남아있게 된다. Table 2의 결과로 보아 스티렌분율이 증가할수록 반응하지않은 이중 결합수는 감소하는 것을 알 수 있으며, Lee와 Han 그리고 Horie 등이 보고했듯이 불포화 폴리에스테르와 스티렌이 100% 중합을 하지 못했다는 것을 알 수 있다.

경화동력학. 경화동력학 변수들은 Lam에 의해서 수립된 아래식과 같은 경화동력학 모델을 이용하여 계산되어졌다.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_u - C_t}\right) = \frac{\ln t}{(n-1)} + \frac{\ln[k \cdot C_u \cdot (n-1)]}{(n-1)}$$

Table 2. Total Heat Evolved from the Reaction of UPE with Styrene

ST/UPE	0.67	1	1.5	2	2.5	3	
Theoretical(kJ/mol) ^a	68.2	69.0	69.8	70.3	70.7	71.0	
Exp. (kJ/mol)	120°C	42.2	47.7	53.1	55.1	58.9	61.2
	110°C	43.3	46.1	49.7	55.2	57.2	58.8
	105°C	42.5	46.4	51.9	52.9	57.2	60.1
	100°C	41.4	48.8	52.5	55.6	58.5	57.2
	Average	42.3	47.2	51.8	54.7	57.0	59.3

^a : Theoretical heat evolved from the reaction of fumaric acid with styrene.²⁰

Table 3. Reaction Order of Various Mole Ratio of Styrene and Polyester C=C Bonds at Various Temperatures

ST/UPE	0.67	1	1.5	2	2.5	3	
Reac- tion order (n)	120°C	1.19	1.20	1.19	1.16	1.17	1.17
	110°C	1.17	1.13	1.12	1.13	1.14	1.10
	105°C	1.18	1.13	1.14	1.16	1.15	1.17
	100°C	1.14	1.15	1.11	1.12	1.10	1.13

여기서 C_t 는 임의의 시간 t 에서 경화도를 의미하여 C_u 는 전체 발열량중에서 등온경화시 발생하는 발열량의 분율을 나타낸다. 불포화폴리에스테르와 스티렌의 몰비에 따른 등온경화반응에 대한 반응차수(n)는 경화온도에 무관하다는 것을 Table 3에서 보여주고 있다. 불포화폴리에스테르와 스티렌의 몰비가 달라도 또한 경화온도가 달라도 반응차수는 거의 같은 값을 가짐을 알 수 있었다. 반응차수의 평균은 약 1.14이었으며 Lam의 연구에서 보고된 평균 반응차수 1.15와 거의 같았다.

Fig. 6은 Arrhenius equation에 의한 그림이다. 이 그림에서의 기울기는 E/R값이고 절편은 frequency factor 값이다. 본 실험에서 구한 활성화에너지와 frequency factor는 각각 68.9 kJ/mol, 1.43×10^9 이었다. 이 결과로 orthophthalic 불포화폴리에스테르나 isophthalic 불포화폴리에스테르의 보고된 활성화에너지값⁷보다 낮아 본실험에서 사용한 수지의 반응성이 훨씬 좋다는 것을 의미하고 있다.

기계적물성. Fig. 7은 불포화폴리에스테르와 스티렌의 몰비에 따른 밀도변화를 보여주고 있다. 스티

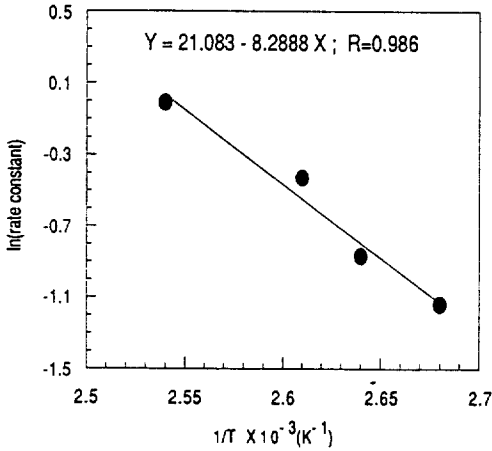


Fig. 6. Arrhenius plot for curing of styrene/UPE.

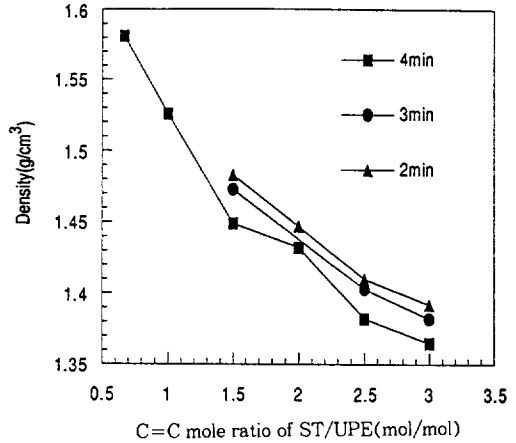


Fig. 7. Density vs. styrene/UPE mole ratio.

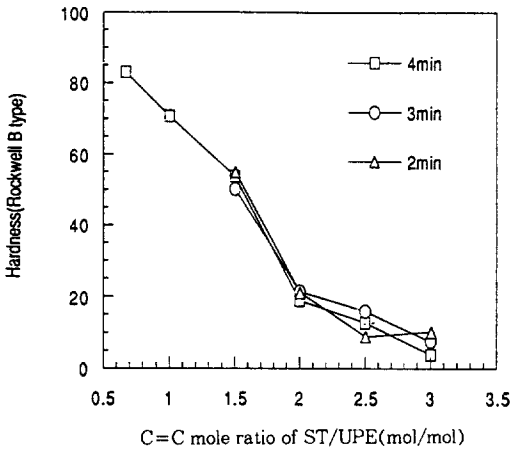


Fig. 8. Hardness vs. styrene/UPE mole ratio.

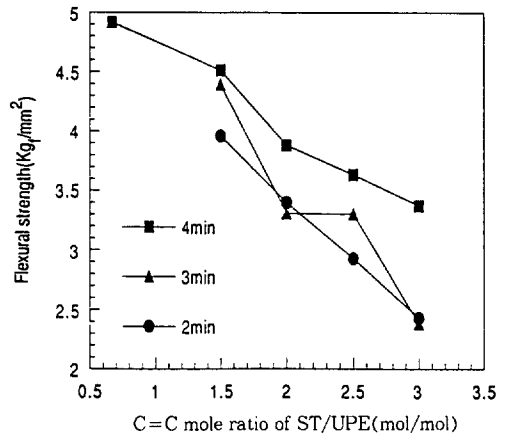


Fig. 9. Flexural strength vs. styrene/UPE mole ratio.

렌 분율이 증가함에 따라 밀도가 감소함을 보여주고 있으며, 성형시간이 길어질수록 밀도가 약간 낮아짐을 관찰할 수 있었다. 스티렌 분율이 증가할수록 경화시간이 길어지며, 성형할 때에 미처 반응되지 않은 스티렌의 증발에 의한 미세적인 공간이 많아져 이런 결과가 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 8은 불포화폴리에스테르와 스티렌의 몰비에 따른 압축성형품의 경도를 나타내고 있다. 이 그림에서 불포화폴리에스테르와 스티렌의 몰비가 증가함에 따라 경도가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이것은 스티렌분율이 증가할수록 가교거리가 길어

지기때문이라고 생각된다. 불포화폴리에스테르와 스티렌의 몰비가 같은 조건일 경우 성형시간에 따른 경도의 차이는 거의 관찰할 수 없었다. 이런 결과는 SMC패이스트를 성형할 때 몰드표면부터 경화가 시작되므로 성형품 표면가교도는 성형시간을 오래하더라도 일정하기 때문에 성형시간에 따른 경도차가 없는 것으로 생각된다.

Figs. 9와10은 불포화폴리에스테르와 스티렌의 몰비에 따른 압축성형품의 굴곡강도와 굴곡탄성율을 각각 보여주고 있다. 스티렌 분율이 증가할수록 또는 성형시간이 짧아질수록 압축성형품의 굴곡탄

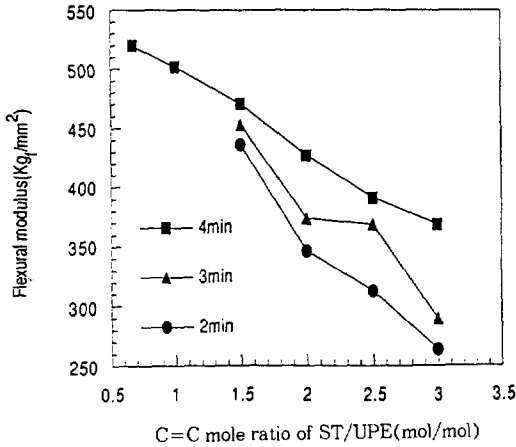


Fig. 10. Flexural modulus vs. styrene/UPE mole ratio.

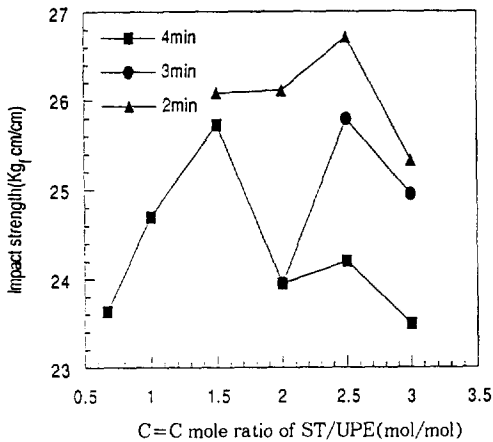


Fig. 11. Impact strength vs. styrene/UPE mole ratio.

성율과 굴곡강도가 모두 감소하였다. 이러한 경향은 스티렌 분율이 증가할수록 가교거리가 길어지고 결국 가교밀도가 낮아지기 때문이라고 생각된다. 성형시간이 증가함에 따른 굴곡탄성율과 굴곡강도의 증가경향은 성형시간이 증가할수록 가교반응이 더 많이 진행되어 가교밀도가 증가하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 11은 불포화폴리에스테르와 스티렌의 몰비에 따른 압축성형품의 충격강도를 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 불포화폴리에스테르와 스티

렌 전 조성에 대해서 충격강도의 변화를 관찰할 수 없었다. 경화시간이 길어질수록 충격강도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 경화시간이 증가할수록 가교밀도가 증가되어 충격강도가 감소하는것으로 생각된다.

결론

불포화폴리에스테르와 스티렌의 이중결합 몰비 변화에 대한 경화거동과 동력학, 기계적물성 등을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 스티렌 분율이 증가함으로써 최종전화율이 증가하였으나, 100%에 도달하지 못함을 확인할 수 있었다. 반면에 DSC 등은 곡선에서 maximum peak까지의 전화율은 스티렌분율이 증가함에 따라 감소하였는데 이것은 스티렌분율이 증가함에 따라 intermicrogel 가교반응이 intramicrogel 가교반응보다 우세하기 때문이라고 해석된다. 본 실험 system의 반응차수(n)는 1.14로 계산되었으며 Arrhenius equation에 의하여 계산된 활성화에너지값(Ea)과 frequency factor값은 각각 68.9 kJ/mol과 1.43×10^9 이었다. 스티렌 분율의 증가는 밀도, 경도, 굴곡강도, 굴곡탄성율을 감소시켰으나 충격강도는 거의 영향을 받지 않았다. 이것은 스티렌분율의 증가로 가교거리가 길어지고 가교밀도가 상대적으로 낮아지기 때문이라고 해석된다. 압축성형시간의 증가는 굴곡강도, 굴곡탄성율을 증가시켰는데 경화시간의 증가에 따른 가교밀도의 증가로 해석된다. 경도는 같은 조성하에서 압축성형시간에 따른 변화가 거의 없었다.

감사의 글 : 본 연구를 수행하는데 연구비를 지원해준 국민은행과 현진공업에게 감사드립니다.

참고 문헌

1. Gum, Rises, and Ulrich, "Reaction Polymers", Hanser Publishers, Oxford University Press,

- N.Y., 1991.
2. K. Hori, I. Mita, and H. Kambe, *J. Polym. Sci.*, A-1, **8**, 2839(1970).
 3. M. R. Kamal, S. Sluror, and M. Ryan, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **19**, 187(1973).
 4. H. Kubota, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2279(1975).
 5. S. Y. Pusatcioglu, A. L. Fricke, and J. C. Hassler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 937(1979).
 6. Yan-ji Huang and Chaur-jeng Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1573(1992).
 7. P. W. K. Lam, H. P. Plaumann, and T. Tran, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 3043(1990).
 8. P. K. Mallick and N. Raghupathi, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 774(1979).
 9. C. H. Kroekel and E. J. Bartkus, *23rd Annual Technical Conference SPI*, 18-E(1969).
 10. A. C. Walker, *SPE Tech. Paper*, **17**, 454 (1974).
 11. V. A. Pattison, R. R. Hindersinn, and W. T. Schwartz, *SPE J.*, **19**, 553 (1973).
 12. V. A. Pattison, R. R. Hindersinn, and W. T. Schwartz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3045(1975).
 13. A. Siegmann, M. Narkis, and A. T. Dibenedetto, *Inter. J. Polymeric Material*, **6**, 2117(1978).
 14. L. R. Ross, S. P. Handebeck, and M. A. Bachmann, *43rd Annual Conference Composite SPI*, 17-C(1988).
 15. S. D. Lipshitz and C. W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 503(1976).
 16. Y. A. Tajima and D. G. Crozier, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 427(1986).
 17. J. Mijovic and C. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 899(1989).
 18. Y. S. Yang and L. Suspene, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 321(1991).
 19. Y. J. Huang and L. J. Lee, *AICHE J.*, **31**, 1585(1985).
 20. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd Ed., N. Y., 1989.
 21. C. D. Han and D. S. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2859(1987).
 22. D. S. Lee and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 419(1987).
 23. D. S. Lee and C. D. Han, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 955(1987).