

글리콜 몰비가 다른 불포화폴리에스테르 수지의 제조 및 물성에 관한 연구 : 1. 액상 수지의 중합 및 물성에 대한 글리콜 몰비의 효과

이상효[†] · 박천욱* · 이장우*

건설화학(주) 기술연구소, *부산대학교 고분자공학과
(1999년 2월 18일 접수)

A Study on the Preparation of UPE Resins with Different Glycol Molar Ratios and Their Physical Properties : 1. Effect of Glycol Molar Ratios on Polymerization of Liquid Resins and Their Physical Properties

Sang Hyo Lee[†], Tchun Wook Park*, and Jang Oo Lee*

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

*Department of Polymer Sci. and Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

[†]e-mail : a151050@jebi.co.kr

(Received February 18, 1999)

요약: 불포화폴리에스테르 (unsaturated polyester : UPE)는 유리섬유 강화 복합재료에서 섬유를 결합시키는데 사용된다. 본 연구에서 포화 이염기산 (isophthalic acid : IPA) 및 불포화 이염기산 (maleic anhydride : MA)의 혼합물 (1 : 1몰비)과 propylene glycol (PG)와 neopentyl glycol (NPG)의 혼합 글리콜의 축중합을 통하여 합성하고 스티렌 단량체 (styrene monomer : SM)로 희석하여 다양한 (PG/NPG 글리콜 몰비가 다른) UPE 수지를 제조하여 각종 물성을 조사하였다. UPE 수지 생성시 PG/NPG 글리콜 혼합물에 NPG 함량이 증가할수록 반응성 (산가로부터 측정된) 및 생성된 수지의 평균 분자량은 증가하는 것이 확인되었다. 반면에 경화된 UPE 수지의 T_g 와 SM으로 희석한 UPE 수지 용액의 점도는 혼합 글리콜중의 NPG 함량이 증가할수록 낮아졌다. 그리고, 경화시간과 저장안정성 (120 °C에서)은 NPG 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며, 특히 NPG 단독 사용 경우에 20 °C에서 저장중 수지의 투명도가 감소하였는데, 이것은 UPE 수지 분자간의 회합에 기인한 것으로 생각된다.

ABSTRACT: Various unsaturated polyester (UPE) resins, differing in PG/NPG glycol molar ratio, were prepared from the condensation polymerization of mixtures (in a 1 : 1 molar ratio) of saturated (isophthalic acid : IPA) and unsaturated (maleic anhydride : MA) dibasic acids with propylene glycol (PG) and/or neopentyl glycol (NPG), and subsequent dilution with styrene monomer (SM). As the content of NPG in a PG/NPG glycol mixture increased in the preparation of UPE resins, both the reactivity (as measured from the acid value) and the average molecular weight of the UPE resin prepared were found to increase. However, both T_g of the UPE resin cured and viscosity of the UPE resin solution diluted with SM decreased with increasing NPG content in a glycol mixture. In addition, both gel-time and storage stability (at 120 °C) tended to be increased with increasing NPG content. Especially in case of the use of NPG alone the transparency of resin to be decreased, probably due to the association of UPE resin molecules.

Keywords: unsaturated polyester, viscosity, gel-time, storage stability.

서 론

최근까지 사용되고 있는 섬유강화 복합재료는 비강도, 비탄성 및 내부식성이 우수하기 때문에 현재 금속재료의 대체재료로서 이용분야가 확대되고 있는 추세이며, 유리섬유는 고분자 물질과 함께 복합재료를 구성하게 되는데 현재 고성능 복합재료에 사용되는 대부분의 매트릭스는 열경화성 고분자 수지이다. 복합재료의 커다란 시장은 자동차, 선박, 건축, 스포츠, 전기전자, 항공기 등이라 할 수 있겠는데 각 분야마다 복합재료를 생산하기 위한 제조공정이나 물성의 관심 대상 등이 모두 다를 뿐만 아니라 사용되는 수지 또한 다르다.¹⁻⁵

매트릭스 수지인 불포화폴리에스테르(unsaturated polyester : UPE) 수지의 종류가 orthophthalic계, isophthalic계, bisphenol A계 등이 현재 상업화되어 사용되고 있어 이들을 이용한 고분자 복합재료의 기계적 물성이 다양하여 광범위한 영역에 걸쳐 응용되고 있다.⁶⁻¹⁷

복합재료의 매트릭스로 가장 많이 사용되고 있는 열경화성 수지로 이루어진 UPE 수지는 글리콜과 불포화 또는 포화된 dicarboxylic acid를 축합 중합한 생성물로, 불포화산을 사용한 것은 적절한 가교점을 가질 수 있어 더욱 우수한 강도를 가질 수 있다. 열경화성 수지를 이용한 복합재료의 제조에는 완전히 경화반응을 시키기 전에 일반적으로 섬유와 프리폴리머 상태의 수지가 혼합된 중간단계를 거치게 된다.³ 이 단계 역시 수지의 종류나 섬유의 형태에 따라 그리고 제조 공정에 따라 매우 다양한 형태가 존재하게 된다. UPE 수지를 제조함에 있어 글리콜의 종류 및 함량 그리고 이염기산의 종류 및 함량 등에 따라 화학적 구조가 다른 다양한 수지가 얻어진다. 그러나 원료조정에 따른 수지 특성에 대한 연구는 아직 미흡한 것으로 판단되고 있다. 이러한 매트릭스에 대해 근래에는 여러 분야에 걸쳐서 새로운 성능이 요구되어지며, 새로운 매트릭스의 개발이 절실히 필요하게 되었다.

이에 따라 본 연구에서는 isophthalic계 UPE 수지의 제조에 있어 글리콜 종류와 몰비를 달리하여 이염기산으로 합성하고 반응성 희석제로 스티렌 단량체(SM)로 희석한 용액상의 수지를 제조한다. 합성된

수지의 특성이 복합재료의 물성에 미치는 효과를 검토하기 위하여 UPE 수지 중합에 대한 글리콜 몰비의 효과를 조사하였다.

실 험

실험 재료. 본 실험에서 중합된 UPE 수지는 고형성분이 60 wt%인 FRP용 UPE 수지를 합성하였다. 포화산은 SHELL사의 isophthalic acid (IPA)를 사용하였고, 불포화산은 대농유화사의 maleic anhydride (MA)를 사용하였다. UPE 수지의 제조에 널리 쓰이는 글리콜류중 유공옥시케미칼사의 propylene glycol (PG)과 BASF사의 neopentyl glycol (NPG)을 사용하였다. 반응성 희석제는 럭키유화사의 SM을 사용하였고 중합금지제는 hydroquinone (HQ)으로 EASTMAN사의 제품을 사용하였다. 촉진제는 진양화성공업(주)사의 cobalt naphthenate (5% in toluene)를 사용하였으며, 경화제는 세기촉매사의 methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO, 55% in dioctylphthalate)를 사용하였다. 수지 경화시 사용된 촉진제는 0.5 wt%, 경화제는 2 wt%로 고정하였다. UPE 수지의 흐름성을 조정하기 위해 Sophia bussan사의 표면적 300 m²/g, 밀도 2.2 g/cm³, 굴절율 1.45, 열전도도 0.022 kcal/mh℃의 Aerosil 1.8 wt%를 사용하였다.

수지 합성. UPE 수지 중합의 원료 투입량은 Table 1에 나타낸 바와 같다. 글리콜 (PG/NPG)과 포화산 (IPA)원료를 투입하고, 질소 분위기 하에서 195 ℃까지 승온하여 반응을 진행시켰다. 축중합 1단계는 산가를 ASTM D 1980-67에 따라 알칼성 KOH로 측정하여 10 mg KOH/g이 될 때까지 반응을 진행시켰다. 1단계 반응이 끝난 후 균일한 생성물에 불포화산 (MA)을 첨가하여 210 ℃까지 승온하여 2단계 축중합을 통해 UPE를 제조하였으며, 산가는 ASTM D 1980-67에 따라 측정하여 40 mg KOH/g 될 때까지 반응을 진행하여 반응종말점을 결정하였다. 190 ℃에서 중합금지제로 HQ를 0.008 wt% 투입하고, 희석제로 SM을 넣어 60분간 교반하여 UPE 수지를 제조하였다.

기기 분석. 중합된 UPE 수지의 구조와 조성을 알기 위해 FT-IR로 분석하였다. 적외선 분광분석은 일

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

resin name	PG	NPG	IPA	MA
UPE-1	100	0	50	50
UPE-2	75	25	50	50
UPE-3	50	50	50	50
UPE-4	25	75	50	50
UPE-5	0	100	50	50

본 Japan Spectroscopic사의 FT-IR (JASCO FT/IR-700)을 사용하여 합성한 UPE 수지 시료를 THF에 12 wt%로 희석하여 NaCl disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분간 건조시킨 후 분석하였다.

합성된 UPE 수지의 분자량은 미국 Waters사제 GPC (R-410형)를 사용하여 측정하였고 시료농도는 1.0%, 시료크기는 10 mg, μ -Stragel 컬럼은 Waters HT6E 3개를 직렬로 연결하여 사용하였으며, 25 °C에서 용매로는 THF를 선택하였으며 흐름속도 1.0 mL/min에서 polystyrene 표준시료를 사용하여 수평균 및 중량평균 분자량을 구하였다.

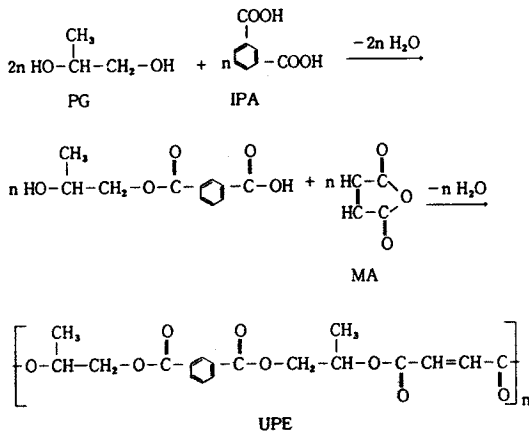
액상 수지의 열적 특성 및 물성. 시차주사열량기 (differential scanning calorimetry : DSC, Perkin-Elmer DSC-7)를 이용하여 조사하였다. SM 함량이 40 wt%인 UPE 수지의 촉진제로 cobalt naphthenate 0.5 wt%와 경화제로 MEKPO 2 wt%를 첨가하였다. 촉진제와 경화제를 첨가한 액상의 수지 약 10 mg을 취하여 알루미늄으로 만들어진 hermetic sample pan에 담고 밀봉한 후 수지의 경화를 위해 질소 분위기 하의 DSC cell에 위치시켜 10 °C/min의 속도로 25 °C에서 250 °C까지 승온시켰다. 수지의 발열이 끝나면 상온으로 냉각시킨 후 수지의 유리전이온도 (T_g)를 측정하기 위하여 다시 10 °C/min의 속도로 25 °C에서 250 °C까지 승온시켰다.

중합된 액상 수지의 물성을 측정하기 위해 25 ± 1 °C 항온수조에 합성한 시료를 30분간 유지시킨 후 미국 Brookfield Engineering Lab.사의 Brookfield 회전점도계 (LVF-100, spindle #3, 60 rpm)를 사용하여 ASTM D 2196에 의거하여 측정하였다. 겔화시간은 ASTM D 2471의 시험방법에 따라 25 °C의 기름중탕속에서 측정하였으며, 배합비는 UPE 수지 100 g에 대하여 cobalt naphthenate 0.5 g, MEKPO 2.0 g으

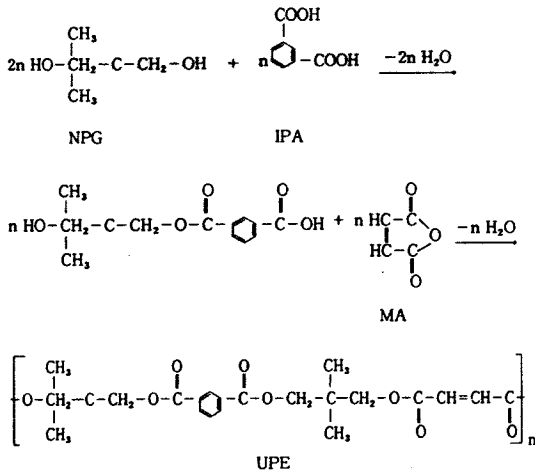
로 하였다. 저장안정성은 내경 18 mm의 유리 시험관에 10 cm의 깊이로 수지를 채운 후 밀봉하여 120 °C의 기름중탕속에서 방치하여 UPE 수지액의 초기 겔화시간을 측정하였다. 실은 저장안정성은 내경 10 mm의 유리 시험관에 7 cm의 깊이로 수지를 채운 후 밀봉하여 20 °C의 조건하에서 180일 방치하여 수지액의 상태를 측정하였다.

결과 및 고찰

불포화폴리에스테르의 합성 및 고찰. 일반적으로 UPE 수지를 제조할 때의 반응은 이염기산 혹은 산무수물과 글리콜과의 직접에스테르화이다. 직접에스테르화는 에스테르 결합의 형성반응으로서는 가장 대표적인 것이며, UPE 합성법으로서는 일반적으로 광범위하게 사용되고 있다.^{18,19} 다성분계의 에스테르화의 경우에는 개개의 글리콜과 산의 조합에 따라서 반응속도가 다르기 때문에 전성분을 단번에 에스테르화할 경우 (1단법)와 처음에 반응속도가 느린 산과 글리콜을 우선 반응시켜 이어서 나머지 성분을 가해 에스테르화할 때 (2단법)와는 불포화알키드의 구조가 달라진다는 것이 예상된다. 여기서는 포화산 IPA를 PG/NPG와 먼저 에스테르화 반응을 시킨 후 불포화산 MA를 가해서 축중합시키는 2단법을 채택하였다. UPE 성분에 글리콜류 몰비를 조정하면 수지 물성의 영향에 크게 기여할 것으로 생각되어, 본 연구에서는 글리콜의 함량은 PG, NPG 몰비를 변화시켜 1단계로 IPA를 사용하고 2단계로 MA과의 축중합을 진행시켰다. 이 때 원료들의 투입량은 Table 1과 같다. 축중합을 통한 반응구조식은 Scheme 1, 2에서 보는 바와 같이 에스테르 결합이 형성됨으로서 합성된다. 글리콜 PG는 반응성 단량체와의 상용성도 좋고 경화 수지는 기계적, 전기적 성질이 뛰어나며 경도도 높은 표준적인 글리콜이다. 우수한 성질이 주목된 글리콜 NPG은 내수성, 내약품성, 내후성이 향상되는 성질을 가지고 있다. 글리콜 NPG 몰비를 증가시켜 중합한 수지는 첫째, UPE 수지의 글리콜이 네오펜틸구조로 되어 있어 산이나 알칼리용액의 침투가 곤란하여 에스테르 결합의 분해가 어렵고, 둘째, NPG의 몰농도 증가와 더불어 가교결합된 상태도 NPG에 존재하는 메틸기가 입체장애 효과에 의하여 에스테르



Scheme 1. Synthetic scheme of unsaturated polyester (UPE) resin based on PG diol.



Scheme 2. Synthetic scheme of unsaturated polyester (UPE) resin based on NPG diol.

결합의 가수분해를 방해하기 때문이다.²⁰

Fig. 1은 글리콜 PG/NPG 몰비를 조정하여 중합된 UPE 수지의 FT-IR 스펙트럼을 표시하였는데, 2960 cm⁻¹에 CH₃ 신축진동 흡수와 1470 cm⁻¹에 -CH₂- 굽힘진동 흡수로 메틸기 및 메틸렌기를 확인하였고, 3440 cm⁻¹에 -OH기 흡수, 1250 cm⁻¹와 1060 cm⁻¹에 제1급 알코올의 신축진동 흡수가 나타나 히드록시기가 존재함을 알았다. 1730 cm⁻¹의 C=O 신축진동 및 2950 cm⁻¹의 C-H stretching band가 증가되었으며, 1160 cm⁻¹에 C-O 신축진동으로 에스

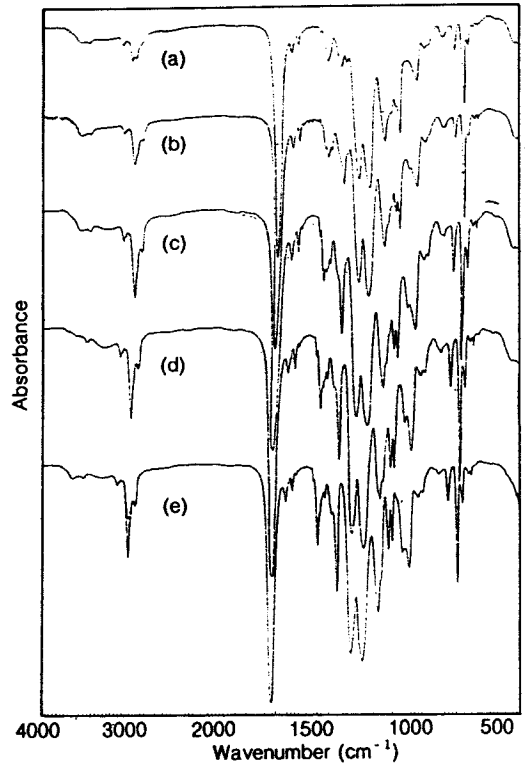


Figure 1. FT-IR absorption spectra of UPE resins of varying glycol (PG/NPG) molar ratios: (a) UPE-1, (b) UPE-2, (c) UPE-3, (d) UPE-4, and (e) UPE-5.

테르기가 도입되었음을 확인할 수 있었다. IPA를 이용하면 방향환 C=C는 1610 cm⁻¹에, 불포화산으로서 MA를 사용하면 1645 cm⁻¹에 olefinic C=C에 의한 흡수가 확인되었다. 특히 글리콜 PG와 NPG를 이용하여 중합된 UPE 수지는 NPG 몰비가 증가할수록 1470 cm⁻¹에 CH₂ 흡수와, 1380 cm⁻¹에서 CH₃ 흡수가 훨씬 크게 나타남을 확인할 수 있었다.

GPC를 사용하여 중합된 UPE 수지의 분자량을 측정된 결과는 Table 2에서 보는 바와 같았다. 수평균 분자량 (M_n)은 1462-1997, 중량평균 분자량 (M_w)은 3278-5456 정도의 범위로서 분자량이 비교적 적고, 다분산성 지수인 M_w/M_n 의 값은 2.24-2.72의 범위를 나타내었다. 혼합 글리콜중의 NPG 몰비가 증가할수록 다분산도 값이 커지는 경향을 나타내었다. 분자량과 경화 수지 성질의 사이에는 밀접한 관계가 있다. COOH기, OH기 등의 말단기 농도와 내수시간과의 관계에서 말단기의 존재는 물의 침투압을 높이고

Table 2. Molecular Weight Characteristics for Various UPE Resins Synthesized^a

resin name	M_n	M_w	M_w/M_n
UPE-1	1462	3278	2.24
UPE-2	1475	3540	2.40
UPE-3	1985	5002	2.52
UPE-4	1990	5174	2.60
UPE-5	1997	5456	2.73

^a Measured from GPC run on μ -Stragel columns with THF as eluent.

흡수량을 증대하여 노화를 촉진하는 것이라 생각된다. 따라서 말단기의 농도는 될수록 감소시킬 것, 다시 말해서 불포화폴리에스테르의 중합도를 될수록 높이는 것이 내약품성을 증대시키는 하나의 포인트가 된다. 불포화도가 작은 것이 내수시간이 크다. 이 원인은 불포화산에 비해 IPA와 PG보다 NPG의 분자량이 크기 때문에 수지의 단위체적중 에스테르 결합의 농도가 작아지기 때문이다. 따라서 글리콜 NPG 물비를 증가시켜 합성한 UPE 수지의 분자량이 높게 나타나는 것이 내수성, 내약품성에 영향을 줄 것으로 생각된다.

액상 수지의 열적 특성 및 물성비교. 불포화폴리에스테르의 합성반응은 글리콜, 이염기산의 종류에 따라 말단기의 반응성도 다르다. Fig. 2, 3은 반응시간에 따른 반응도를 나타낸 것이다. 반응도는 시간별로 산가를 측정하여 아래와 같은 전화율을 관한 식으로 구하였다.

$$\text{전화율}(\%) = 100 \left(1 - \frac{\text{측정산가}}{\text{초기산가} - \text{이론말기산가}} \right) \quad (1)$$

IPA는 글리콜에 대한 용해성이 나쁘므로 에스테르화 시간을 단축할 목적으로 우선 포화산(IPA)과 글리콜(PG/NPG)을 1단계로 중합시킨 반응도를 Fig. 2에 나타내었다. 반응도는 UPE-5>UPE-4>UPE-3>UPE-2>UPE-1의 순이었다. 중합한 UPE의 초기 1시간 반응은 거의 일정한 반응도를 보였으나 점차 시간이 경과됨에 따라 글리콜의 물비에 따라서 차이를 나타내었다. 더욱 시간이 경과함에 따라서 다른 전화율을 보여주었는데, UPE-1의 경우의 전화율은 반응시간이 9시간 후에 97.5%를 나타내고, UPE-5의 경우의 전화율은 반응시간이 7시간 후에

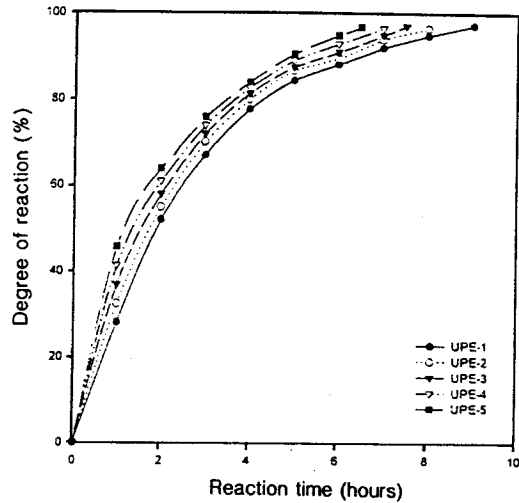


Figure 2. Degree of reaction vs. reaction time for various UPE at 195 °C. Polymerization condition: first step(Glycol:IPA=100:50 mole), temperature 195 °C, rpm 120.

97%의 반응도가 나타나는 차이를 알 수 있었다. 전화율 90%이후의 반응말기에는 전화율의 증가가 느리게 나타났는데, 이것은 이미 반응이 어느정도 진행되어 분자량은 커진 반면에 미반응된 관능기의 수는 적어졌기 때문인 것으로 판단된다. UPE 산가가 10 mg KOH/g될 때까지의 반응시간은 글리콜(PG/NPG) 물비에 따라 다르게 나타났다.

Fig. 3에서 나머지 성분 불포화산(MA)을 가해 2단계 에스테르화시킨 반응도를 볼 수가 있다. UPE-1의 경우에 반응시간이 5시간 후에 전화율이 85.7%로 나타나고, UPE-5의 경우에 반응시간이 3시간 후에 전화율이 84%로 낮은 반응도가 나타나는 차이를 알 수 있었다. 산가가 40 mg KOH/g될 때까지의 반응시간은 글리콜(PG/NPG) 물비에 따라 다르게 나타났다. 반응성의 크기는 UPE-5>UPE-4>UPE-3>UPE-2>UPE-1의 순이었고, 반응시간으로 볼 때 글리콜 NPG는 PG에 비하여 반응성이 1.5배 정도 컸다. 산이 고정된 상태에서 에스테르화 반응속도는 알코올의 부피에 의한 공간장애작용 및 OH기에서의 H⁺ 생성의 용이성에 의존하여 반응속도의 크기의 순위는 1급 알코올>2급 알코올>3급 알코올로 된다. 또한 NPG의 1.3 디올 구조는 반응에서 hydroxy group이 제1차의 위치에서 많은 다른 글리콜과 다르

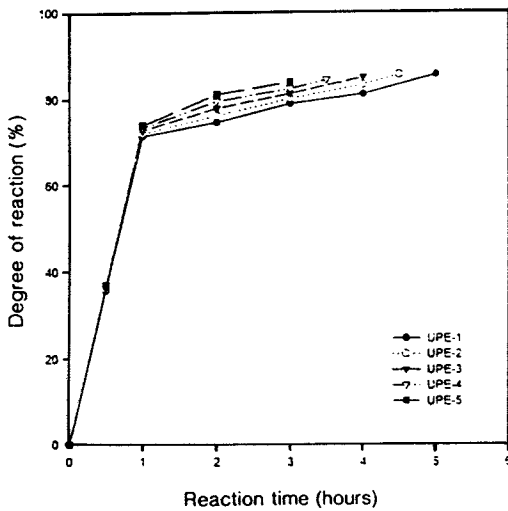


Figure 3. Degree of reaction vs. reaction time for various UPE at 210 °C. Polymerization condition: second step(MA=50 mole), temperature 210 °C, rpm 120.

다. 이 factor의 하나는 아주 빠른 esterification rates로 증명된다. 따라서 불포화폴리에스테르와 알키드와 같은 합성물에서 짧은 반응시간을 나타내고, 1급 알코올에 해당되어 반응속도가 빠르다.²¹ 그리고 반응물의 색상은 초기에는 무색이었지만 반응이 진행됨에 따라 PG로 중합한 수지는 황색이고, NPG로 중합한 수지는 투명한 녹색을 나타내었다. 이와같이 글리콜에 따라 색변화가 일어나는 것은 정확히 밝혀 지지는 않았지만 고온에서 공기노출에 의하여 수지가 산화되거나, 발색단을 가진 촉매성분과 수지사이의 착염이 형성되기 때문인 것으로 알려져 있다.²²

Fig. 4에는 UPE 수지의 제조 처방에서 글리콜 (PG/NPG) 몰비 변화에 따른 경화된 수지의 T_g 를 나타내었다. 수지내의 NPG 몰비 함량이 증가함에 따라 UPE 수지의 T_g 가 감소하는 이유는 NPG의 high bulky성 부피에 의한 분자쇄의 입체장애로 분자간 인력의 감소에 의한 것이다. 반면에 중합된 수지의 평균 분자량이 작은 PG 단독 사용 경우의 UPE 수지의 T_g 가 NPG 몰비를 증가시켜 중합한 UPE 수지의 T_g 보다 높은 것은 PG의 유연한 분자쇄간의 보다 큰 분자간 인력으로 인한 접근의 용이성에 기인한 것으로 판단된다. NPG 단독으로 중합한 UPE-5 수지의 T_g 가 93.25 °C로서 가장 낮은 것은

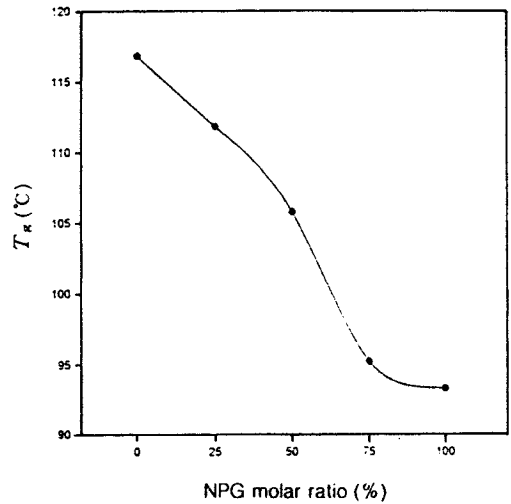


Figure 4. T_g of UPE resins cured vs. NPG molar ratio in a PG/NPG mixture.

NPG가 이염기산과의 반응시에 에스테르 결합이 많이 생성되므로 rigid한 bulky group이 있더라도 사슬에 유연성이 증가하기 때문인 것으로 보여진다. UPE 수지의 경화 전 단계인 UPE 수지의 점도를 미리 측정하는 것은 중요한 일로서 그 측정 결과에 따라 유리섬유의 함침성에 영향을 미치게 되는 것이다.

Fig. 5에는 PG/NPG를 이용하여 제조한 UPE를 SM으로 회석하여 UPE 함량이 무게비로 고형분이 60%인 용액상의 UPE 수지의 점도를 나타내었다. PG/NPG로 제조한 UPE 수지들의 점도는 NPG 몰비를 증가할수록 낮아지는 경향이 관찰되었다. 글리콜 종류만 달리하여 중합한 수지 UPE-1과 UPE-5를 비교하면 UPE-5의 분자량이 UPE-1보다 분자량이 크에도 불구하고 점도는 낮게 나타났다. 따라서 PG/NPG로 제조한 UPE 수지의 점도는 분자량 뿐만 아니라 글리콜 몰비에 따라 서로 달라지는 것으로 볼 수 있다. 일반적으로 회석제로 회석시킨 UPE 수지와 같은 진한 용액상태의 수지들의 점도는 수지의 분자량은 물론 수지의 농도, 수지와 용제사이의 친화성 등의 많은 요인에 따라 달라지는 특징을 보이는 것으로 알려져 있다.²³ 따라서 Fig. 5에 나타난 현상은 수지와 용제간의 친화력의 감소로 인하여 수지 고분자의 수력학적 크기(hydrodynamic volume)가 줄어들어 점도가 낮아지는 현상이라고 생각된다. 그

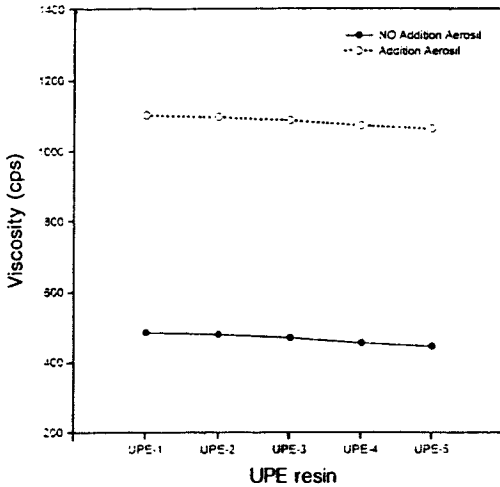


Figure 5. Viscosity of 60 wt% solution in SM for UPE resins prepared from different PG/NPG molar ratios (NO addition Aerosil, addition Aerosil 1.8 wt%).

리고 UPE 수지의 점도조정을 위하여 수지에 Aerosil를 1.8 wt% 넣어 2000 rpm에서 30분간 분산하여 그에 따른 유동성을 점도측정으로 조사하였다. 여기서도 NPG 물비를 증가시켜 증합한 UPE 수지의 점도가 낮게 나타나고 Aerosil을 가하지 않은 UPE 수지보다는 점도가 높게 나타났다. 이것은 섬유 강화 복합재료 제조시, 수직면에 라이닝할 때 수지자체의 증량을 이겨 수지가 흐르는 현상을 방지하는 성질이 실용상 대단히 중요한 역할을 할 것이다.

겔화시간은 Fig. 6에 PG/NPG 물비에 따라 증합된 UPE 수지의 경화시간을 나타낸 것이다. NPG 물비가 증가됨에 따라 겔화시간은 지연되었는데, NPG로부터 제조된 수지는 PG 보다는 경화 특성에서 다소 반응성이 적다는 것이다.²¹ 이와 같은 낮은 반응성에 의해 겔화시간이 길어지는 것이다. 불포화도가 낮아지면 경화성이 나빠질 경향이 있고, 불포화도가 작아지는 것은 글리콜 NPG의 분자량이 크기 때문에 수지의 단위체적중 에스테르 결합의 농도가 작아지기 때문이라고도 생각된다. 겔화시간은 UPE-5>UPE-4>UPE-3>UPE-2>UPE-1 순으로 길게 나타났는데, PG 단독으로 사용한 UPE-1에서 겔화시간은 짧아지는데 반하여 NPG를 이용한 UPE-5는 길게 나타나는 편이었다. Fig. 6에서 보여준 바와 같이 글리콜 물비에 따라 겔화시간이 차이가 있는 것을 볼 수

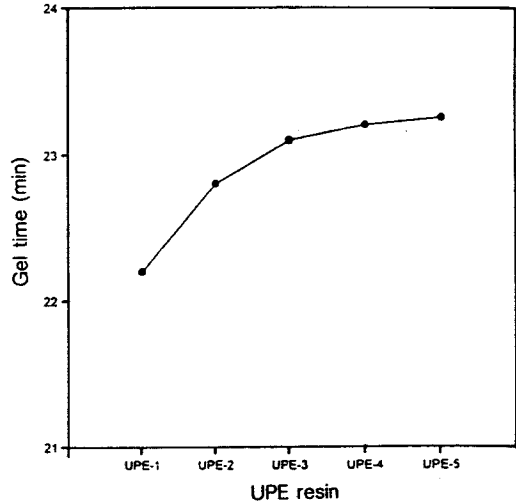


Figure 6. Comparison of gel time for various UPE resins at 25 °C. Final acid value: 23.4-24.5, styrene content: 40% (wt%). Curing composition: resin/Co-naphthenate/MEKPO=100/0.5/2.0 (wt%).

있다. 이것은 글리콜 물비가 경화속도에 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 촉진제, 경화제를 포함하지 않은 수지에 대한 열에 의한 저장안정성을 120 °C 기름증탕속에서 유지시켜 측정된 것이다. 저장안정성은 UPE-1<UPE-2<UPE-3<UPE-4<UPE-5 순으로 길게 나타났다. 글리콜중 PG의 물비가 증가됨에 따라 UPE-1 수지는 UPE-5 수지보다 현저하게 저장안정성이 떨어졌으며, 여기서 PG를 사용한 것의 저장성이 불량한 이유는 용액속에서 PG의 2급 탄소의 수소에 의한 활성 라디칼 생성으로 불포화 결합에 대한 라디칼의 생성속도를 촉진시키기 때문이라고 생각된다.²⁴ 라디칼에 의한 가교반응을 지연시키기 위해서는 일반적으로 중합금지제를 사용해야 하지만 과다하게 사용할 경우에는 경화시간을 지연시켜 작업성을 떨어뜨리는 문제를 발생시킨다.²¹ 최적의 중합금지제를 선택하는 일은 간단한 문제가 아니다.

또한 UPE 수지는 대단히 반응성이 풍부하므로 안정제없이 가령 냉암소에 저장하였다 해도 몇일밖에 보존할 수 없다. Fig. 8에서 보는 것과 같이 상온에 의한 저장안정성은 20 °C에서 180일간 저장성시험으로 측정된 것이다. 상온 저장안정성은 UPE-1, 2, 3, 4는 양호하나 120일간 지나면서 UPE-5는 서

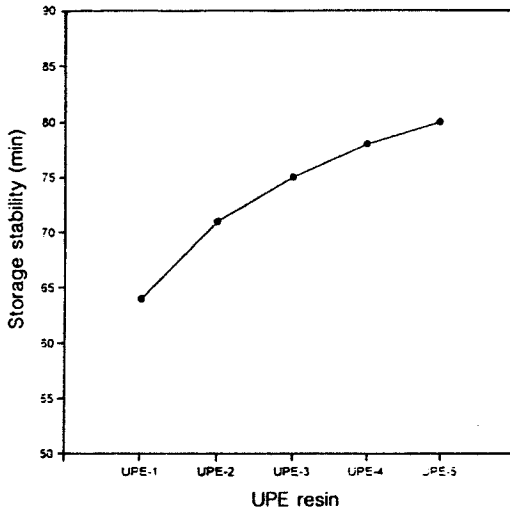


Figure 7. Comparison of storage stability for various UPE resins at 120 °C. Test method: measured initial gel time in oil bath at 120 °C. Styrene content: 40% (wt%).

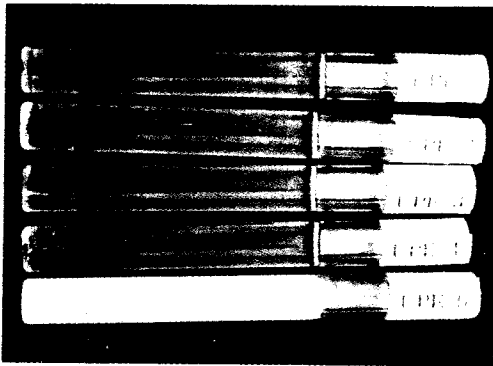


Figure 8. Storage stability of various UPE resins at 20 °C for 180 days.

서히 불투명하고 백탁현상이 나타났지만 40 °C 이상의 열에 의해 원상태의 액상으로 되었다. PG/NPG 몰비에서 NPG 단독 몰비로 중합한 UPE 수지의 상온 저장안정성이 불량한 이유는 겔화에 의해 결정화가 이루어진 것이 아니라 NPG가 갖는 분자간 회합성으로 기인하는 것으로 판단된다. 그리고 UPE 수지를 사용전의 겔화를 방지하기 위해서는 중합금지제의 사용은 필요하지 않을 수가 없고, 제조된 수지를 상온에서 보존할 경우의 안정성 보정능력에 영향을

주게 된다. 따라서 UPE 수지의 구성원료로서 이염기산과 사용하는 글리콜류도 UPE 수지의 성질을 좌우하는 가장 중요한 요인의 하나가 되는 것을 알았다.

결론

포화 이염기산 (IPA) 및 불포화 이염기산 (MA)의 혼합물 (1 : 1몰비)과 PG 및 NPG의 혼합 글리콜과의 축중합을 통하여 PG/NPG 글리콜 몰비가 다른 다양한 UPE를 합성하고 반응성 단량체는 SM로 희석하여 UPE 수지를 제조하여 각종 물성을 조사하였다. UPE 생성시 PG/NPG 글리콜 혼합 몰비에서 NPG 함량을 증가할수록 산가로 측정된 반응성 및 생성된 수지의 평균 분자량은 증가하는 것이 확인되었다. 반면에 경화된 UPE 수지의 T_g 와 SM으로 희석한 UPE 수지 용액의 점도는 혼합 글리콜중의 NPG 함량이 증가할수록 낮아졌다. 그리고, 경화시간과 120 °C에서 저장안정성은 NPG의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며, 특히 NPG 단독 사용 경우에 20 °C 저장안정성은 불투명한 것으로 관찰되었는데, 이것은 UPE 수지 분자간의 회합에 기인한 것으로 생각된다. 따라서 글리콜 PG/NPG 몰비를 이용하여 유리섬유 복합재료의 매트릭스로 사용할 수 있는 UPE 수지의 물성 변화를 예측하고 조절할 수 있을 것으로 판단되었다.

참고 문헌

1. R. Burns, "Polyester Molding Compounds", *Plastics Engineering*, ed. by D. E. Hudgin, p. 1, Marcel Dekker Inc., N.Y., 1982.
2. R. G. Weatherhead, "Fiber Reinforced Resin Systems", *FRP Technology*, vol. 6, p. 139, Applied Science Publishers Ltd., London, 1982.
3. C. D. Dudgeon, "Unsaturated Polyesters", *Engineering Materials Handbook*, vol. 1, p. 91, Composites, ASM International, 1987.
4. A. I. Isayev, "Injection and Compression Molding Fundamentals", p. 481, Marcel Dekker Inc., 1987.
5. P. K. Mallick, "Composite Materials Technology", p. 25, 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, 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, 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. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry", 2nd Ed., p. 393, Oxford Univ. Press, New York, 1990.
 19. R. Burns, "Polyester Molding Compounds", *Plastics Engineering*, ed. by D. E. Hudgin, p. 45, Marcel Dekker Inc., N.Y., 1982.
 20. W. H. Linow and C. R. Bearden, *21st SPI Reinforced Plastics/Composites Conference*, Paper 1-D (1966).
 21. Eastman Chemical Co., "Applications of Neopentyl Glycol", Technical Paper, p. 5, 1963.
 22. R. L. Pruett, *Adv. Organometal. Chem.*, **17**, 1 (1979).
 23. D. W. V. Krevlen, "Properties of Polymers", chap. 16, Elsevier Science Publishers, New York, 1990.
 24. J. W. Baker, "Electronic Theories of Organic Chemistry", p. 105, Oxford University Press, New York, 1966.