

불포화 폴리에스테르 수지의 강인성에 비닐계 단량체가 미치는 효과

이동호 · 정용균 · 최관영 · 김호겸 · 민경은[†] · 서관호 · 임정철* · 전일련**

경북대학교 고분자공학과, *영남 이공대학, **경일대학교 공업화학과

(2001년 1월 19일 접수)

Effect of Vinylic Monomers on Toughness of Unsaturated Polyester

Dong-ho Lee, Yong-kyun Jung, Gwan-young Choi, Ho-gyum Kim,
Kyung-eun Min[†], Kwan-ho Seo, Jeong-cheol Lim*, and Il-ryun Jun**

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

*Yeungnam Collage of Science & Technology, Taegu, Korea

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

[†]e-mail : minkyee@knu.ac.kr

(Received January 19, 2001)

요약: 불포화 폴리에스테르(unsaturated polyester: UP)의 희석제로 많이 사용되는 스티렌 단량체(SM) 대신에 단일 중합체의 유리전이온도가 낮은 비닐 아세테이트(VAc), 메틸 아크릴레이트(MA)를 SM과 혼합하여 사용하였을 때 혼합조성에 따른 UP의 기계적 물성 변화를 조사하였다. SM/MA 혼합계는 MA함량 증가에 따라 전체적으로 강인성의 향상이 나타난 반면, SM/VAc 혼합계의 경우에는 VAc 단량체의 함량 증가에 따른 강인성의 향상을 기대하기가 힘든 것으로 나타났다. 이러한 현상은 전체 계의 유리전이온도의 저하 효과와 상분리에 의한 응력 완화 효과에 미치는 각 단량체의 영향이 서로 다르기 때문인 것으로 해석되었다.

ABSTRACT: We investigated the change of mechanical properties of UP using mixture of SM with VAc or MA that have low glass transition temperature when polymerized instead of SM only for diluents of UP. In case of using mixture of SM/MA, it was elucidated that the toughness of UP was more improved than using SM only. But in case of SM/VAc, it was observed that the content of mixture could not affect on toughness. It was concluded that these results are caused by the effect of each diluents mixtures on stress-relaxation due to phase separation and on decrease glass transition temperature of UP is quite different from each other.

Keywords: unsaturated polyester, reactive monomer, toughness, gelation time, copolymerization.

서 론

불포화 폴리에스테르(UP) 수지는 주쇄에 불포화기를 함유한 에스테르 결합을 가진 고분자 화합물을 말하며 2가 알콜과 포화 이염기산 및 불포화 이염기산을 축중합시켰을 때 얻어진다.¹⁻³ UP 수지는 스티렌 등의 반응성 단량체에 용해된 상태로 시판되며 라디칼을 발생시키는 과산화물 계통의 개시제에 의해 경화 반응이 진행된다. 이때 개시제의 활성 라디칼

발생을 용이하게 하는 경화 촉진제에 의해 반응시간의 조절이 가능하다.⁵ 경화에 사용되는 개시제로는 유기 과산화물이 주로 사용되는데 적용 온도에 따라 고온 경화용으로 널리 사용되는 benzoyl peroxide와 cumene hydroperoxide, 상온 경화용으로 사용되는 methyl ethyl ketone peroxide 등이 있다. 또 촉진제로는 methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO)와 함께 상온 경화용으로 주로 사용되는 코발트계, cumene hydroperoxide와 함께 사용되는 바나듐계,

그리고 경화반응 시간을 지연시키는 효과를 내기 위한 망간계 촉진제가 많이 사용된다.

UP 수지는 페놀 수지, 에폭시 수지 등과 함께 주요한 열경화성 수지의 하나로 가격에 비해 물성이 우수하고 가벼우면서 기계적 물성(강도)도 우수하며 적당한 점도를 가지고 있기 때문에 작업성이 우수하다. 그러나 충격에 약하고 강인성이 부족하다는 것과 경화 반응 동안에 부피의 감소가 수반되어 치수 안정성이 떨어진다는 단점이 있다.⁶ 이런 문제점들을 해결하기 위해 여러 가지 개질제를 첨가해 왔는데 액상 우레탄 수지, carboxylate terminated butadiene-nitrile rubber (CTBN), 아크릴 수지 등이 대표적이다.⁷⁻⁹ Xu는¹⁰ UP/폴리우레탄 hybrid polymer network (UP/PU HPN)에서 상분리 거동을 적절히 조절함으로써 충격강도를 향상시킬 수 있다고 보고하였다. Ma는¹¹ UP 수지와 폴리우레탄 (PU)의 HPN을 제조하고 이 중의 UP 함량과 개시제의 농도에 따른 반응속도와 기계적 강도 등을 연구하여 HPN에서의 UP의 함량과 개시제의 양이 증가할수록 인장강도가 증가한다고 보고하였다. 또한 Huang은¹² UP의 화학적 조성을 변화시킴에 따른 기계적 강도의 변화를 조사하였으며 그 결과 UP 내의 불포화도가 감소하거나 강성도가 높은 구조가 도입되었을 때는 충격강도가 저하된다고 보고하였다.

열경화성 수지의 충격강도가 저하하는 원인은 경화 과정에서 분자간 가교 구조의 형성에 의한 것이라고 알려져 있다.¹³⁻¹⁵ 특히 UP 수지의 경우 희석제로 주로 사용되는 스티렌 단량체 (SM)의 유리전이온도가 높다는 점도 충격강도의 저하에 영향을 미칠 것으로 생각되므로 본 연구에서는 SM에 비해 상대적으로 계의 유리전이온도를 낮출 것으로 예상되는 비닐계 단량체로 메틸 아크릴레이트 (methyl acrylate: MA)와 비닐 아세테이트 (vinyl acetate: VAc)를 SM과 혼합하고 이때 각각의 비닐계 단량체들의 종류와 함량 및 각 단량체들간의 반응성비와 용해도 상수 등이 최종 UP의 강인성에 미치는 영향에 대해서 조사하였다.

실 험

시료 및 시약. 일반적인 범용 UP수지의 경우 SM

과 같은 비닐계 단량체에 희석된 상태로 판매되어 비닐계 단량체만의 변화에 따른 효과를 관찰하기 어려우므로 본 실험에서는 UP를 직접 에스테르화법에 의해 합성하여 사용하였다. 합성을 위해 무수 말레산 (maleic anhydride), 무수 프탈산 (phthalic anhydride), 프로필렌 글리콜 (propylene glycol)을 공단량체로 사용하였다. 또한 UP 중합체의 비닐계 단량체로는 유리전이온도가 상대적으로 낮고 SM과 공중합을 할 것으로 기대되며 경화 반응과정 중 용해도 상수의 차이에 의해서 상분리가 일어날 것으로 생각되는 MA와 VAc를 사용하였다. 각각의 단량체들의 물리적 성질들을 Table 1에 나타내었다. 경화를 위한 개시제로는 디메틸프탈레이트에 용해된 55% MEKPO를 사용하였고 코발트, 구리, 백금 금속염의 혼합체인 A51을 촉진제로 사용하였다.

합 성. 1000 mL의 중합 반응기에 교반기, 온도계, 냉각기, 불활성 가스 (N₂) 도입관을 장치한 뒤, 단량체인 무수 말레산과 무수 프탈산, 프로필렌 글리콜을 1 : 1 : 2 (147.09, 222.18, 228.03 g)의 물비로 중합 반응기에 넣고 반응기 내부 온도를 우선 약 80~100 °C 정도까지 서서히 가열한 다음 질소 분위기 하에 1~1.5시간 동안 약 160 °C 정도까지 가열시키면서 교반하였다. 2차로 2시간 동안은 190 °C로 가열하고 최종 4시간 동안은 200 °C를 유지시키며 교반하였다. 이때 승온을 단시간에 빨리 하게 되면 단량체의 개환 반응에 의한 반응열로 인하여 온도제어가 어려워지므로 부산물로 생성되는 H₂O의 제거와 함께 승온 속도에도 유의해야 한다. 에스테르화 반응의 진행정도를 확인하기 위해서 산가 (acid value) 측정법을 이용하였다. 산가란 수지 1g중에 함유되어진 카

Table 1. The Physical Properties of Various Vinylic Monomers²⁶

	PS	PMA		PS	PVAc
reactive ratio (r)	0.75	0.18	reactive ratio (r)	57.8	0.08
solubility parameter (MPa) ^{1/2}	17.52	20.7	solubility parameter (MPa) ^{1/2}	17.52	18.6
glass transition temperature (°C)	100	10	glass transition temperature (°C)	100	30

르복시기를 중화하는데 필요한 알카리의 밀리그램수를 의미하며 측정 방법은 시료 2g에 메틸알콜, 톨루엔 (30 : 70)혼합액을 50 mL 가하고 용해시킨 후 0.1%의 티몰블루 (thymol blue)와 페놀레드 (phenol red)로 된 혼합지시약을 2~3방울 가한 다음 0.1 N-KOH의 알콜 혼합용액으로 적정하고 아래의 관계식을 이용하여 산가를 결정하였다.^{16,17}

$$\text{Acid value} = [(T - B) \times f \times 0.1 \times 56.11] / W$$

T: Milliliter of 0.1 N KOH solution required for the titration of sample and solvent

B: Milliliter of 0.1 N KOH solution required for the titration of solvent

f: Factor of 0.1 N KOH solution

W: Weight of sample in grams

경 화. 합성된 UP 중합체를 회석제로 사용되는 여러 무게비로 혼합된 SM/MA (100/0, 80/20, 70/30, 60/40, 40/60)과 SM/VAc (100/0, 80/20, 70/30, 60/40, 40/60)의 혼합 비닐계 단량체에 용해시켰다. 비닐계 단량체의 양은 모든 계에서 UP에 대해 40 wt%로 첨가하였다. 이때 UP 중합체는 상온에서 거의 유동성을 나타내지 않기 때문에 유동성을 부여하기 위해 80~90 °C의 열을 가하여 혼합 비닐계 단량체에 용해시켰다. 이렇게 단량체에 용해된 UP에 0.5 phr의 경화촉진제와 2.5 phr의 개시제를 첨가하고 실리콘 형틀에 부어 경화 반응을 시켰다. 이들 비닐계 단량체들은 휘발성이 강하므로 이를 줄이기 위해 반응 초기에 25 °C의 오븐에서 30분간 경화시킨 후 다시 80 °C의 오븐에서 2시간 동안 후경화를 진행하였다. 경화 후 시편을 형틀에서 제거하고 기계적 물성을 측정하기 위해서 상온에서 24시간 숙성시킨 후 실험을 진행하였다.

분 석. 합성된 UP 수지의 화학적 조성은 Brunner Advance Digital 400 ¹H-NMR을 이용하여 조사하였다. 수지를 CDCl₃에 용해시킨 후, 표준물질로 테트라메틸실란 (tetramethylsilane, TMS)을 사용하여 측정하였다.

각 비닐계 단량체의 조성에 따른 전환율을 측정하기 위하여 경화과정 동안에 발생하는 열량을

Perkin-Elmer DSC7를 사용하였다. 시료의 무게는 10~20 mg 범위로 하여 80 °C에서 2시간 동안 등온 경화시 발생하는 열량 (released heat: ΔH_r)과 300 °C까지 20 °C/min의 승온속도 (Φ)로 경화를 시키면서 발열량 (total heat: ΔH_t)을 측정하였다. 이때 얻어진 결과를 토대로 다음 식을 이용하여 전환율 (*X*)을 구하였다.

$$X = \Delta H_r / \Delta H_t$$

또한 Paar Physica사의 UDS-200을 이용하여 겔화시간을 측정하였다. 이때 cone and plate를 사용하여 30 °C로 온도를 고정한 후 100 1/s의 전단율로 회전실험을 실시하였다. 또한 각각의 조성에 따른 경화시편의 유리전이온도와 점탄성 거동은 3.5×6×3 mm 크기의 solid bar형태의 시편을 제조한 뒤 마찬가지로 UDS-200을 사용하여 확인하였다. 이때 실험은 solid bar의 양끝을 고정시킨 뒤 비틀림 변형 방법을 이용하였다. 수 차례의 예비실험을 통해 진동수 1 Hz, 진폭 0.05%로 고정하고 온도를 5 °C/min로 승온시키면서 측정하였다. 경화된 시편의 인장강도, 초기 탄성율, 강인화도는 만능 시험기 (Instron Co. model 4465)로 ASTM D-760 규정에 따라 조사하였다. 제조된 시편은 모두 5 mm/min의 속도로 인장실험을 실시하였으며 각 조성 당 5개의 시편을 측정하고 그 평균값을 결과로 취하였다. 파단면의 형태를 조사하기 위해 인장실험을 마친 시편을 액체 질소에 담구어 급냉시킨 후 파단시켰다. 파단시킨 시편들은 각각 초산과 아세트산에 8시간 각각 녹여 회석제 성분만을 제거시킨 다음, 4시간 동안 진공건조기에서 건조시켜 남아있는 용매를 제거하였다. 이 시편의 파단면의 표면을 금으로 코팅한 후 주사 전자 현미경 (Scanning electron microscope, SEM, Hitachi S-570)을 이용하여 2000배의 배율로 각 파단면의 미세 구조를 관찰하였다.

결과 및 고찰

조성 분석. Figure 1은 합성한 UP의 ¹H-NMR spectrum을 나타낸 것이다. $\delta=8.0\sim 7.3$ ppm에서 나타나는 (a)와 (b)의 두 피크는 무수 프탈산(PA)

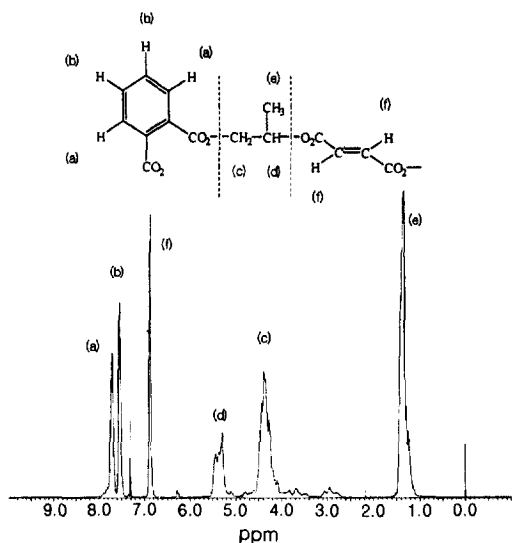


Figure 1. ¹H-NMR spectrum of synthesized UP.

에 의한 것이고, $\delta=7.0\sim 6.7$ ppm에서 나타나는 피크(f)는 프말산(FA)에 의한 것이다. 프로필렌 글리콜(PG)의 경우 세 가지의 피크가 나타나게 되는데 바로 (c), (d), (e)가 PG에 기인한 피크이다. 또한 $\delta=6.3$ ppm 부근에 나타나는 아주 작은 피크는 PA에 의한 피크이다. UP 합성시 무수 말레산(MA)은 FA로 이성화하는 것으로 알려져 있는데¹⁸ Figure 1의 ¹H-NMR spectrum에서 무수 말레산의 피크 면적이 상당히 작은 것으로 보아 대부분의 말레산들이 프말산으로 이성화된 것으로 보인다. 무수 말레산의 이성화가 중요한 이유는 단량체인 SM과의 반응성 측면에서 무수 말레산의 디에스테르와 프말산의 디에스테르와는 큰 차이를 보이며 프말산의 디에스테르쪽이 훨씬 SM과 공중합하기 쉽고 경화 수지의 최종 가교구조가 보다 완전한 것으로 알려져 있다.^{19,20} 또한 ¹H-NMR spectrum의 적분치를 이용하여 얻어낸 UP의 상대적인 조성비는 다음과 같다.

$$PA : MA : PG = PA(a,b)/4 : MA(f)/2 : PG(e)/3 = 0.88 : 0.87 : 2.00$$

경화 거동. UP의 경화 반응은 UP의 C=C 결합과 SM의 C=C 결합 사이에서 일어나는데 다음과 같이 네 가지 형태의 반응이 가능하다.²¹ Figure 2에

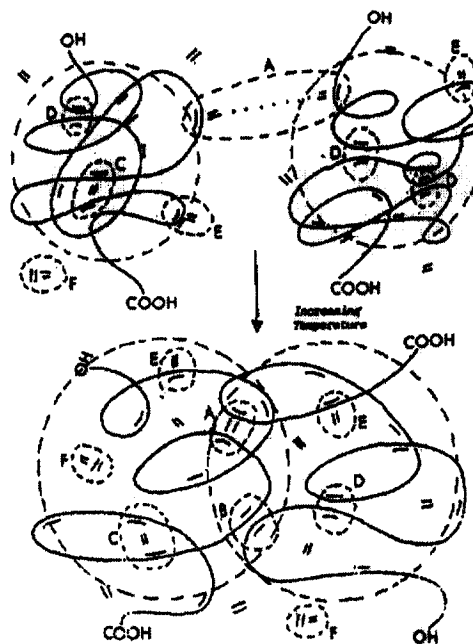


Figure 2. Schematic diagram of UP/SM reactions. A, B: intermolecular crosslinking, C, D: intramolecular crosslinking, E: branching growth, F: styrene homopolymerization.

서 보는 것처럼 (1) UP 사슬간의 직접 또는 SM과의 반응을 통한 분자간 경화 반응, (2) UP 사슬내의 이중 결합간 직접 또는 이들과 SM과의 반응으로 인한 분자 내 경화 반응, (3) UP사슬의 SM에 의한 가지 형성, (4) SM의 단독 중합으로 나눌 수 있다. 반응 (1)은 인접한 UP 분자들간의 연결을 통해 네트워크를 형성하게 하고 반응 (2)는 UP 코일의 크기를 감소시키게 된다. 반응 (3)은 경화 반응이 가능한 자리를 소모하게 되고 코일의 크기를 약간 증가시키게 된다. 반응 (4)에서는 SM이 소모되지만 네트워크 형성에는 참여하지 못한다. 이러한 코일의 표면에서의 분자간 반응은 코일의 크기를 증가시키며 내부에서의 분자간 반응은 코일을 치밀하게 만든다. 이렇게 형성된 구조를 ‘microgel’이라 하며, 이 중 UP의 분자 내 반응은 겔화시간을 단축시키고 사슬의 C=C 결합을 내부에 갇히게 하여 최종 전환율을 떨어뜨리게 된다.²² 이러한 UP의 microgel 형성과 macrogel로의 전환에 의한 경화 반응을 Figure 3에 나타내었다.

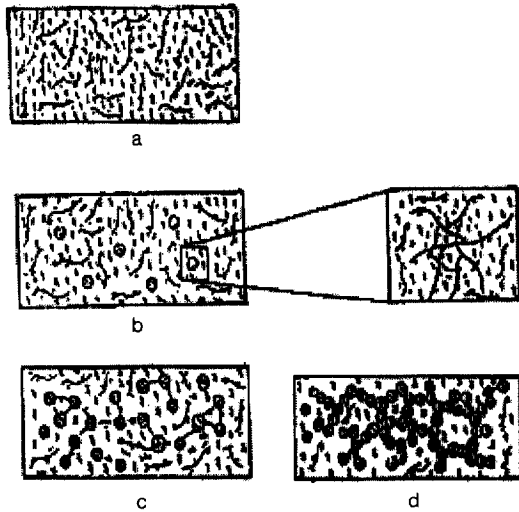


Figure 3. The curing mechanism of unsaturated polyester.²² (a) the beginning of the curing reaction, (b) microgel formation due to intramolecular reaction, (c) intermolecular crosslinking reaction between the microgel particles, and (d) macrogelation (—: UP,: reactive monomer).

그러나 위에서 언급한 반응의 종류는 단일 비닐계 단량체를 사용한 경우이고 이번 실험에서처럼 두 종류 이상의 비닐계 단량체를 사용하였을 경우에는 이 네 가지 반응 외에 비닐계 단량체간의 공중합도 일어날 수 있고 이들 비닐계 단량체들에 의한 UP의 가교가 일어날 수도 있을 것으로 생각된다. 특히 이들 단량체의 종류에 따라 UP가 서로 다른 가교 반응 정도를 나타낼 것이라 예상되어 경화 반응 과정에서 발생하는 열량을 조사하여 상호 비교하기 위해 DSC를 사용하였으며, 그 결과는 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 볼 수 있듯이 300 °C까지 승온하여 경화시켰을 때는 첨가된 비닐계 단량체인 MA와 VAc의 함량에 관계없이 거의 일정한 발열량이 나타나는 것을 볼 수가 있다. 그러나 80 °C에서의 등온경화의 경우에는 각 단량체들의 함량이 증가할수록 전환율이 떨어지는 것을 볼 수 있는데 이것은 80 °C, 2 시간 동안의 경화 반응 조건에서는 MA나 VAc가 경화 반응에 충분히 참여하지 못하기 때문이라 생각된다. 또한 두 계를 비교해 볼 때 VAc가 사용된 계에서 더 현저한 전환율의 감소를 볼 수 있다. 이는 MA가 VAc보다 계 내에서의 반응에 상대적으로 더

Table 2. The Heat of Reaction for UP according to Content and Composition of Reactive Monomers

SM/reactive monomer ratio	reactive monomer					
	SM/MA			SM/VAc		
	ΔH_t	ΔH_r	conversion (%)	ΔH_t	ΔH_r	conversion (%)
100/0	346	293	85	346	293	85
80/20	330	250	76	321	217	67
70/30	322	242	75	320	178	55
60/40	320	230	72	307	144	47
40/60	317	215	68	312	101	32
0/100	310	84	27	298	47	16

^a ΔH_t : Total heat, $\phi=20$ °C/min from 25 to 300 °C, ΔH_r : 80 °C, 2 hr, isothermal.

많이 참여를 했기 때문이며 따라서 중합을 하지 못하고 남아 있는 미반응 단량체와 저분자 물질의 함량은 오히려 VAc계가 더 많기 때문인 것으로 여겨진다. 이들 미반응 단량체와 저분자 물질의 역할은 두 계의 최종 기계적 물성에 크게 영향을 미칠 것으로 생각된다.

한편 비닐계 단량체의 조성 and 함량에 따른 경화과정 동안의 microgel의 형성시간을 알아보기 위해서 각 계의 겔화시간을 조사해 보았다. 일반적으로 열경화성 수지의 경우, 겔화시간을 측정하는 방법에는 크게 등온경화 중에서 저장탄성계수 (G')와 손실탄성계수 (G'')가 서로 겹쳐지는 시간을 측정하는 방법과 시간에 따른 점도 (η)를 측정하여 그 점도가 무한대가 될 때의 시간을 겔화시간으로 취하는 두 가지로 나눌 수 있는데 보통 상대점도가 10^3 이나 10^4 Pa·s에 도달하였을 때의 시간을 겔화시간으로 정한다. 이미 여러 실험에서 $G' = G''$ 이 될 때의 시간이 무한점도가 될 때의 시간보다 다소 빠르다고 알려져 있다.²³ 그 이유는 반응 초기에 형성된 microgel이 유변학적 성질에 영향을 크게 미치기 때문이라고 알려져 있다. 본 실험에서는 두 가지 방법 중 탄성계수 측정을 통해 겔화시간을 확인하였다. Figure 4는 비닐계 단량체의 조성 and 함량에 따라 겔화시간을 조사한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 SM/MA, SM/VAc의 두 계 모두 거의 유사하게 MA와 VAc의 함량이 증가함에 따라 겔화시간이 지연되는 현상을 볼 수 있다. 이는 UP와 SM이 반응하여 microgel을 형성하는 과정에서는 MA나 VAc가 겔화에 별다른 영향을 미치지 못한 반면, UP와의 반응성이 가장 좋은 SM의 함량은 상대적으로 줄어들었기 때문이라 생각된다. 따라서

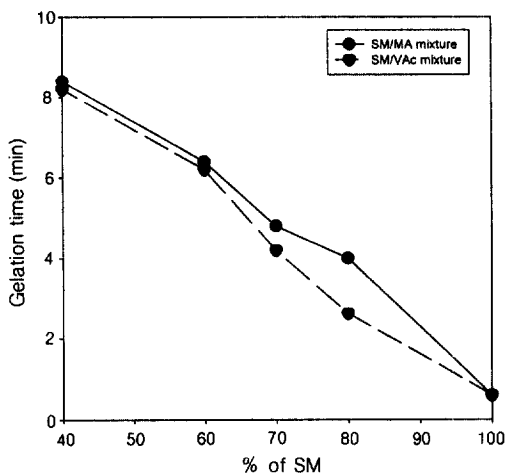


Figure 4. The change of gelation time according to content and composition of reactive monomers.

MA와 VAc가 각각 혼합된 계의 최종 기계적 물성이 서로 다른 것은 바로 microgel에서 macrogel로 성장하는 단계에서 이들 비닐계 단량체들이 미치는 영향이 서로 차이를 가지기 때문이라 생각된다. 즉, 계 내에 포함되어 있는 미반응 단량체 혹은 저분자 물질의 함량 차이가 macrogel의 형성을 크게 좌우하는 것으로 판단된다.

동적 거동. 시편의 경화 후 미반응 단량체나 저분자 물질의 함유량과 공중합의 차이에 따라 탄성계수와 유리전이온도 등과 같은 물성의 변화를 레오미터를 사용하여 조사하였다. Figure 5와 6은 비닐계 단량체의 함량과 조성에 따른 동적 거동을 조사한 결과이다. 먼저 Figure 5의 G'' 의 거동을 살펴보면 SM/VAc계가 SM/MA계보다 초기의 G'' 값이 더 높은 것을 볼 수 있다. 이는 상온에서 VAc계가 MA계보다 액체적인 성질을 더 많이 띠고 있기 때문으로 생각된다. 이에 비해 MA계의 경우는 낮은 G'' 의 값을 가지는데 이것은 MA계가 VAc계보다는 미반응 단량체 혹은 저분자량 물질이 상대적으로 적기 때문으로 판단된다. 또한 Figure 6의 $\tan \delta$ 거동에서 먼저 두 계의 유리전이온도를 비교해 보면 SM/MA=80/20의 경우에는 약 125 °C부근에서 피크가 나타나는 반면, 40/60계의 경우에는 약간 낮은 110 °C부근에 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 SM과 MA의 공중합에 의해 MA의 함량이 증가할수록 유리전이온도

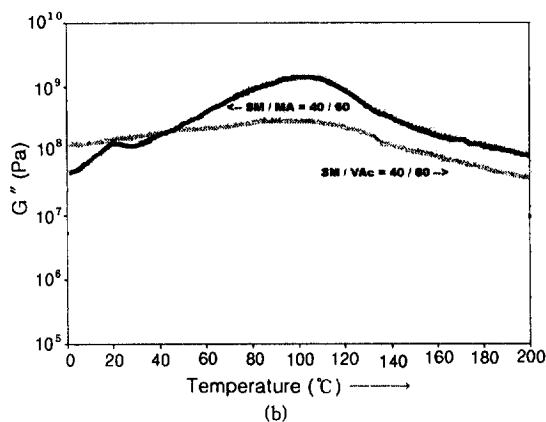
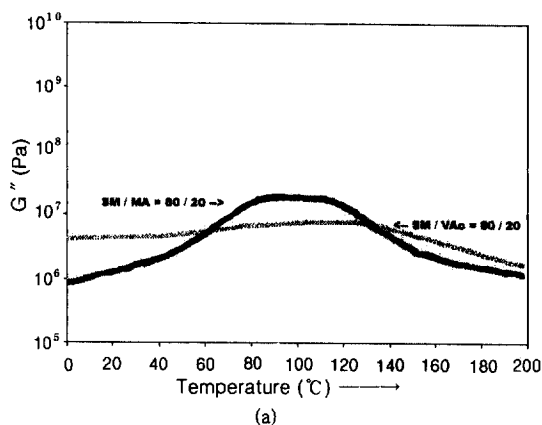


Figure 5. The behavior of loss modulus (G'') of SM/reactive monomers. (a) SM/reactive monomer=80/20 and (b) SM/reactive monomer=40/60.

가 저하되기 때문이라 생각되며 특히 SM/MA=40/60계의 경우에 약 10~20 °C부근에서 작은 피크를 보이는데 이는 경화 반응 동안에 SM과 공중합을 형성한 부분도 있겠지만 공중합에 참여하지 못한 MA가 PMA로 단독 중합을 하게 되고 SM과의 상용성 차이에 의해 상분리가 일어났기 때문이다.

경화 시편의 IR 분석. 경화 후 시편을 디클로로메탄에 12시간 동안 Soxhlet extraction시킨 다음 추출된 물질의 성분을 IR을 이용해 분석해 보았다.²⁴ Figure 7에서 보듯이 혼합 비닐계 단량체의 양이 적을 때에는 거의 동일한 IR 정보를 얻을 수 있었지만 Figure 8에서처럼 혼합 비닐계 단량체의 함량이 40/60의 경우에는 3400~3500 cm^{-1} 부근에서 흡광도 피크의 커다란 차이를 보인다는 것을 알 수 있었다.

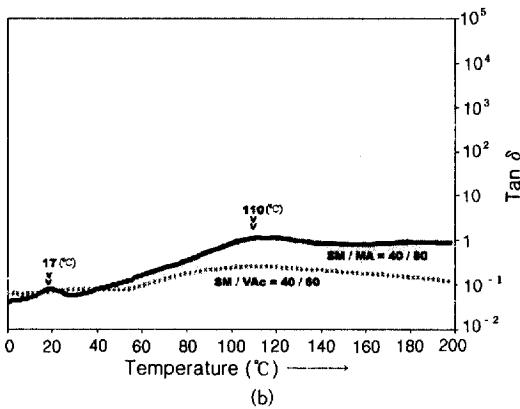
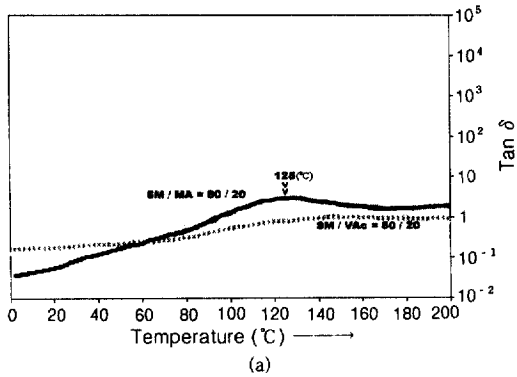


Figure 6. The behavior of damping factor ($\tan \delta$) of SM/reactive monomers. (a) SM/reactive monomer=80/20 and (b) SM/reactive monomer=40/60.

SM/VAc계의 경우가 SM/MA계의 경우보다 더 강한 피크를 나타내고 있는데 이 피크는 UP말단에 있는 -OH기에 기인하는 피크로 생각된다. 이는 SM/VAc계에서 반응하지 못한 VAc의 영향으로 설명할 수 있는데 경화 과정 동안 반응을 하지 못하고 미반응으로 존재하는 VAc가 최종 경화된 UP로의 전환을 방해하는 성분으로 작용한다고 생각된다. 즉, VAc가 UP와 SM에 의해 형성되는 microgel 내부에 끼어 들거나 microgel 외부를 둘러싸는 현상을 의미한다. 이로 인해 microgel 끼리의 반응에 의해 가교를 형성하는 과정인 macrogel의 형성이 크게 방해될 것이고 따라서 UP에 충분한 가교가 형성되지 못하여 결국 디클로로메탄에 UP가 녹아 나온 것으로 생각된다.²⁵

기계적 물성. Figure 9는 SM과 혼합 비닐계 단량

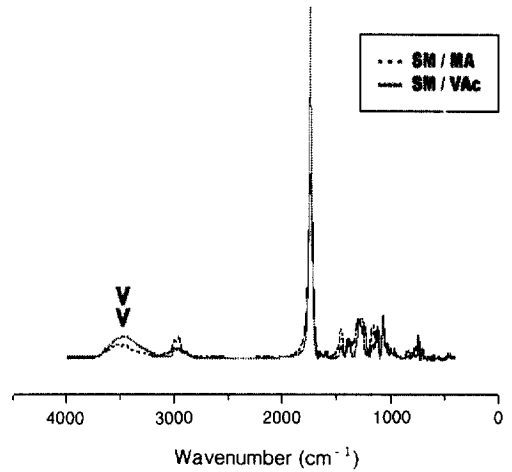


Figure 7. The IR spectrum of SM/reactive monomers=80/20 system after Soxhlet extraction.

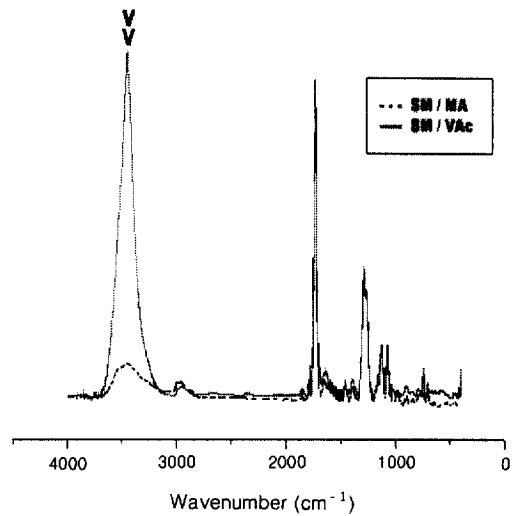


Figure 8. The IR spectrum of SM/reactive monomers=40/60 system after Soxhlet extraction.

체의 조성과 함량에 따른 최대 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. MA의 경우 SM/MA=40/60의 무게비에서 가장 큰 인장강도의 값을 보였으며 이는 SM 단독으로 들어갔을 경우보다 두 배 이상의 높은 값이다. 한편 VAc의 경우에는 SM/VAc=80/20에서 최대값을 보였으나 더 이상의 VAc 첨가는 인장강도에 별다른 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. Figure 10에서 알 수 있듯이 신장율 또한 최대 인장

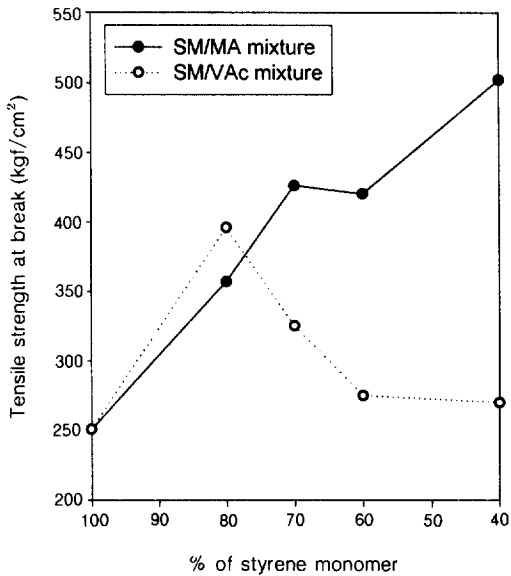


Figure 9. The tensile strength of UP resin according to content and composition of reactive monomers.

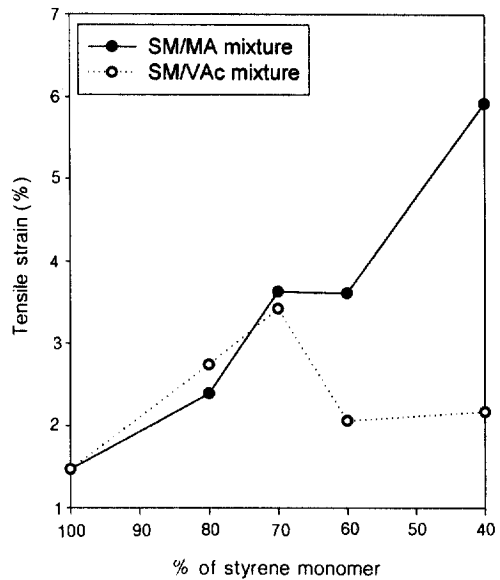


Figure 10. The elongation rate of UP resin according to content and composition of reactive monomers.

강도와 같은 경향을 보이고 있다. Figure 11의 강인화도 역시 인장강도나 신장율과 유사하게 SM/MA의 경우에는 MA의 양에 비례하여 증가하는 경향을 보이고 있지만 SM/VAc의 경우에는 VAc의 첨가로 강인화도의 효과적인 향상을 기대하기는 힘들다는 것을 알 수 있다.

앞의 모든 결과를 고려해 볼 때 기계적 물성의 변화를 두 가지 관점에서 설명할 수 있다. 첫째는 혼합비닐계 단량체의 첨가에 따른 계의 전체적인 유리전이온도의 저하에 의한 효과이며 둘째는 상용성의 차이에 의한 효과로 설명이 가능하다.

먼저 유리전이온도의 측면에서 설명을 하면 SM/MA계의 경우에는 공중합 반응성비의 차이가 비교적 작아서 두 비닐계 단량체 사이에 공중합이 가능한 반면에 SM/VAc계의 경우에는 공중합 반응성비가 상당히 커서 공중합이 매우 힘들고 대신 블록 공중합체 또는 단일중합체로의 반응만 일어날 것으로 예상된다. 이로 인해 가교 사슬을 형성하는 SM과 상대적으로 유리전이온도가 낮은 MA사이에서 공중합이 일어나 가교사슬 전체가 유연해지기 때문에 강인화도가 향상되는 것으로 생각된다.

다음으로 사용된 비닐계 단량체들의 상용성의 차이

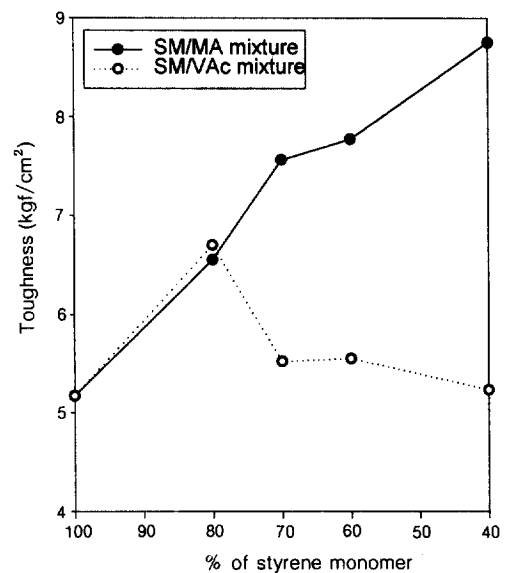


Figure 11. The toughness of UP resin according to content and composition of reactive monomers.

에 의한 상분리 측면에서 설명할 수도 있다. 우선 SM/MA계의 경우가 SM/VAc계의 경우보다 용해도 상수의 차가 더 큰 것을 볼 수 있으며 이로 인해 공

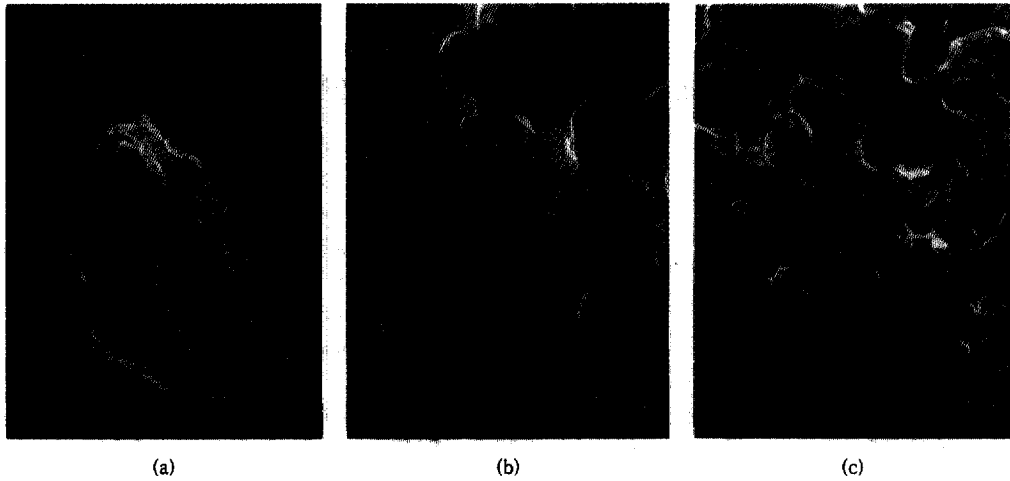


Figure 12. The scanning electron microscope of fracture surface in case of SM/MA system. (a) 80/20, (b) 60/40, and (c) 40/60.

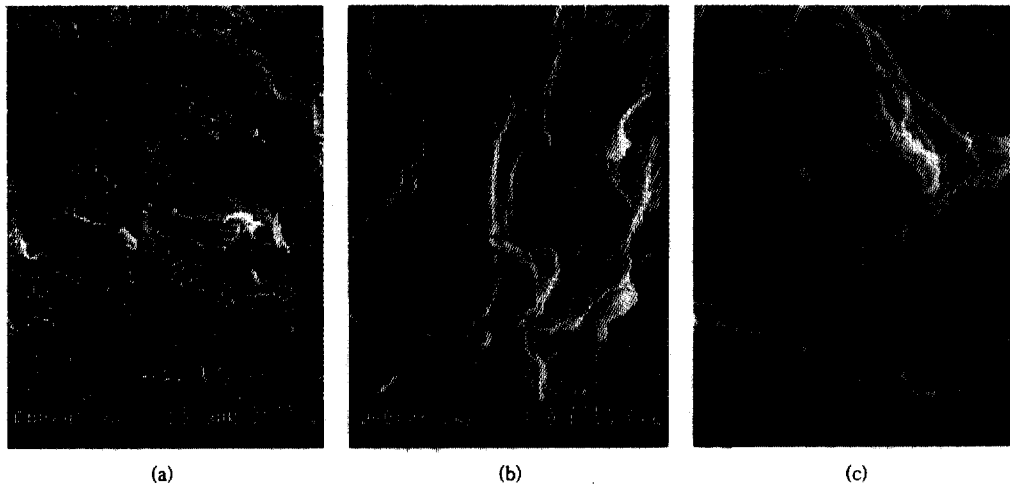


Figure 13. The scanning electron microscope of fracture surface in case of SM/VAc system. (a) 80/20, (b) 60/40, and (c) 40/60.

중합을 하지 못한 MA 단량체가 계 내에서 상분리가 크게 일어나 자체적으로 큰 PMA의 독립상을 형성할 것이다. 이에 반해 VAc의 경우에는 상용성이 상대적으로 우수하기 때문에 계 전체에 고른 분산을 하게 되어 PMA보다는 상대적으로 작은 PVAc의 독립상을 형성시킬 것이다. 따라서 외부에서 응력이 가해졌을 때 MA계의 경우에는 이 응력을 완화할 수 있을 정도로 충분한 크기의 독립상이 형성된 반면 VAc계의 경우에는 상대적으로 훨씬 작은 크기의 독

립상이 형성되며 이것은 효과적으로 외부의 응력을 완화하기가 힘든 것으로 생각된다.

파단면의 형태 조사. Figure 12와 13은 비닐계 단량체의 조성에 따른 각각의 시편의 파단면을 SEM을 통해서 관찰한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 SM/MA계의 경우에 조성이 각각 60/40, 40/60에서 PMA의 독립상으로 보이는 분산상의 존재를 관찰할 수 있으나 SM/VAc계에서는 이러한 독립상이 확인되지 않았다. 이는 앞서 설명한 것과 마찬가지로 SM/

MA계의 경우에는 서로 상분리 현상이 일어나 PMA 독립상이 형성되고 이 독립상이 외부에서 가해지는 응력을 효과적으로 완화시킴으로써 기계적 물성의 증대가 야기된 것으로 판단된다.

결 론

SM보다 상대적으로 유리전이온도가 낮고 SM과의 공중합 반응성과 상용성에서 차이를 보이는 메틸아크릴레이트와 비닐아세테이트를 각각 SM과 혼합하여 사용하였을 때 그 조성과 함량에 따라 기계적 물성이 변한다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 기계적 물성의 변화 원인을 공중합 경향과 상분리 거동의 차이로 연관시켜 비교 검토하였을 때 VAc를 비닐계 단량체로 사용하였을 때보다 MA를 희석제로 사용하였을 때 UP의 강인화도를 향상시키는데는 훨씬 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 특히 SM/MA=40/60의 혼합비에서 약 두 배정도 향상된 강인성과 인장강도가 나타나는 것을 알 수 있었고 이것을 혼합 비닐계 단량체로 사용된 각 단량체의 스티렌과의 공중합 거동과 상분리 거동과 연관지어 설명할 수 있었다. SM/VAc계의 경우, 80/20의 혼합비에서 약 50%의 인장강도 증가를 보였으나 그 이상의 혼합비에서는 별다른 인장강도의 변화를 볼 수 없었다. 이는 소량의 VAc가 계 내에서 가소제와 유사한 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다. 인장 시편의 파단면을 확인한 결과 SM/MA=60/40, 40/60의 혼합비에서 PMA의 상분리에 의한 독립상을 관찰할 수 있었으며 이 독립상에 의해 기계적 물성이 향상된다는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 비닐계 단량체의 유리전이온도와 비닐계 단량체간의 공중합 반응성비 그리고 상용성의 차이를 조절함으로써 UP의 강인화도를 효과적으로 향상시킬 수 있다는 것을 알았다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소 과제 연구비에 의해 연구되어진 것으로 이에 감사를 드립니다 (KRF-97-005-E00004).

참 고 문 헌

1. R. F. Fisher, *J. Polym. Sci.*, **44**, 155 (1960).

2. Y. J. Huang, T. J. Lu, and W. Hwu, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1 (1991).
 3. *Modern Plastics International*, p. 26, July (1993).
 4. J. D. Nam and K. J. Ahn, *Polymer Science and Technology(Korea)*, **6**, 459 (1995).
 5. W. Henry Brinkman, *SPI. RP. Div. Preprint*, 23th. Sec., 19-D (1968).
 6. E. M. S. Sanchez, C. A. C. Jaraglia, and M. I. Felisberti, *Polymer*, **41**, 765 (2000).
 7. S. Kunz-Douglass, P. W. R. Beaumont, and M. F. Ashby, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1109 (1980).
 8. J. A. Sayer, S. C. Kunz, and R. A. Assink, *Polymer Properties, ACS Div. Polym. Mater. Sci. Eng.*, **49**, 442 (1983).
 9. A. R. Siebert, "In Rubber Modified Thermoset Resin", eds. by C. K. Riew and J. K. Gillham, *Advances in Chemistry series No. 208*, p. 179, American Chemical Society, Washington, DC, 1984.
 10. C. C. M. Ma, Y. G. Gong, C. H. Chen, K. F. Hsieh, and Y. C. Chern, *ANTEC*, 1484 (1992).
 11. M. X. Xu and W. G. Liu, *Polymer International*, **38**, 205 (1995).
 12. Y. J. Huang and L. D. Chen, *Polymer*, **39**, 26 (1998).
 13. E. E. Parker, *Ind. Eng. Chem.*, **46**(8), 1615 (1954).
 14. E. E. Parker, *Ind. Eng. Chem.*, **58**(4), 53 (1966).
 15. P. D. Deanin, *Spe. Journal*, p. 30, July (1976).
 16. S. Oleesky, "Handbook of Reinforced Plastics", p. 150, Reinhold Publishing Corp., USA, 1964.
 17. S. S. Stetzier and C.-F. Smllin, *Anal. Chem.*, **34**, 195 (1962).
 18. Y. S. Hue, "Polyester Resin", p. 62, Daekwang Publishing Co., Korea, 1997
 19. S. S. Feuer, T. E. Brockstahlens, and C. A. Browns, *Ind. Eng. Chem.*, **46**(8), 1643 (1954).
 20. L. G. Curtis, D. L. Edwards, R. M. Simons, and P. J. Trent, *SPI. Tech. Conf.*, 19th, 12-B (1964).
 21. Y. J. Huang and C. J. Chen, *J. Appl. Sci.*, **45**, 1573 (1992).
 22. S. B. Liu and T. L. Yu, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 1307 (1995).
 23. K. Caba, P. Guerrero, and A. Ecezia, *Polymer*, **45**, 275 (1996).
 24. A. Zheng, T. Ota, T. Sato, H. Tanaka, K. Sasai, and R. Zhou, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A25**(1), 1 (1988).
 25. Z. Zhang and S. Zhu, *Polymer*, **41**, 3861 (2000).