

## 비닐에스테르 수지의 구조 및 분자량이 물성에 미치는 영향

홍석표·최상구·유길상

전북대학교 공과대학 공업화학과  
(1992년 2월 1일 접수, 1992년 4월 6일 채택)

### Influence of Molecular Weight and Structure on the Physical Properties of the Vinylester Resin

Suk-Pyo Hong, Sang-Goo Choi and Kil-Sang You

Department of Chemical Technology, Chonbuk National University,  
Chonju 560-756, Korea

(Received February 1, 1992, Accepted April 6, 1992)

**요 약 :** 분자량 350~360을 가진 비스페놀형 에폭시 수지(DER 331)를 전체 에폭시 성분 중 50% 이내의 범위에서 분자량 1,000~1,600을 가진 비스페놀형 에폭시수지(DER 662, 664) 및 분자량 800~1,000을 가진 노블락형 에폭시수지(DEN 439)와 혼합 사용하여 합성한 비닐에스테르수지의 액상 및 경화물성을 연구하였다. 희석점도는 분자량과 용해성의 영향을 받았으며 저분자량의 함량이 늘어날수록 낮아졌다. 경화시간은 MAA의 양에 영향을 받았으며 저분자량의 함량이 늘어날수록 비스페놀형은 빨라졌고 노블락형은 변화를 보이지 않았다. 경도와 신율은 분자구조의 영향을 받았으며 저분자량의 함량이 늘어날수록 떨어졌다. 굴곡강도와 인장강도는 DER 331 함량 30~40%에서 가장 우수했다.

**Abstract:** Vinylester resin was synthesized by reacting epoxy resin with MAA(methacrylic acid) at a equivalent ratio of 1.1/1.0 in the presence of N, N dimethyl benzylamine. Low molecular weight epoxy(DER 331) was used together with higher molecular weight epoxy(DER 662, DER 664) and a novolac epoxy(DEN 439), and the amount of DER 331 was not over 50% of the total epoxy components. Viscosity, cure time and mechanical properties of the vinylester resin were profoundly influenced by the quantity of reacted MAA, and the structure and molecular weight of the epoxy resin. Tensile and flexural strength appeared to be the greatest when DER 331 fraction was 30~40%.

#### 1. 서 론

비닐에스테르수지[1-5]는 넓은 온도범위에서의 양호한 경화성, 내약품성, 기계적 강도 등이 우수하여 화학약품의 저장탱크, 이송 파이프, 덕트 등을 비롯한 내식분야에 광범위하게 사용되고 있다. 합성방법은 아민 및 아민염을 촉매

[6-9]로 사용하여 에폭시수지에 메타크릴산(MAA)을 부가반응시키고 반응말기에 스티렌 단량체(SM)를 희석시켜 제조하는데 합성수지의 주 사슬구조는 Fig. 1과 같다[10-12].

비닐에스테르수지의 액상 및 경화물성은 원료로 사용되는 에폭시수지의 종류 및 구조에 따라 서로 다르게 나타나는 것으로 되어 있다[13

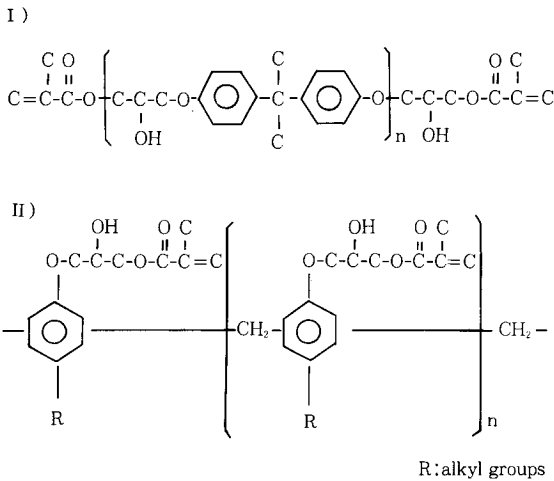


Fig. 1. Main structures of vinyl ester: I) bisphenol A type; II) novolac phenol type.

-15]. 이러한 분야의 연구로는 Dow Chem. Co.의 DER 331과 DEN 438을 1:3(중량비)으로 혼합사용하여 유동특성 및 수축률을 연구한 것 [16]과 Shell Chem. Co.의 Epicote 828과 Epicote 1001을 4:6(중량비)으로 혼합사용하여 신율을 비롯한 기계적 물성을 연구한 것 [15] 등이 있다.

본 연구에서는 상기의 연구들을 바탕으로 하여 지금까지 실험된 것보다 고점도이며 고분자량인 에폭시수지를 저분자량의 에폭시 수지와 혼합사용하는 방법에 대해서 연구하였다. 분자량 350~360의 비스페놀 A형 에폭시 수지 (DER 331)를 전체 에폭시수지 성분 중 50% (중량%) 이내에서 분자량 1,000~1,600의 비스페놀형 (DER 662, 664) 및 분자량 800~1,000의 노블락페놀형 에폭시 (DEN 439)와 혼합사용하여 합성하였다. 합성물에 대하여 저분자량 에폭시 수지의 함량에 따른 합성수지의 액상 및 경화물성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

에폭시 수지는 Table. 1과 같은 물성을 가진

Table 1. Physical Properties of Epoxy Resin

Grade	Structure	Viscosity at 25°C (poise)	Epoxy equivalent weight	Molecular weight
DER 331	bisphenol A type	110~140	186~192	350~360
DER 662	bisphenol A type	1.8~3.0*	575~700	1000~1200
DER 664	bisphenol A type	4.6~9.0*	850~940	1400~1600
DEN 439	novolac phenol type	500~900	191~210	800~1000

\*40% (wt. %) solids in butylcarbitol.

Dow Chem. Co.의 DER 331, 662, 664와 DEN 439을 사용하였고, 비닐단량체로는 Mitsubishi Rayan Co.의 methacrylic acid(MAA)를 사용하였다. 합성촉매로는 Aldrich Chemical Co.의 N, N dimethyl benzylamine(BDMA)를 사용하였고 중합금지제로는 Eastman Chem. Co.의 toluhydroquinone(THQ)를 사용하였다. 경화제로는 methyl ethyl ketone peroxide(MEKPO, 55% in dioctylphthalate)를 사용하였고, 경화촉진제로는 Co-octoate(1% in toluene)와 N, N-dimethylaniline(DMA, 10% in toluene)을 사용하였다.

### 2.2. 합성

1) 4구 플라스크 속에 DER 331이 전체 에폭시 성분 중 0~50% 차지하도록 0~50g을 넣은 다음 110±2°C로 가열하면서 DER 662, DER 664, DEN 439 50~100g을 종류별로 각각 소량씩 넣어 용해시켰다.

2) MAA/에폭시의 당량비가 1.1/1.0이 되도록 MAA 10.51~48.53g을 평량하고 여기에 합성촉매를 MAA에 대하여 1.70%가 되도록 0.31~0.83g을 평량하여 넣은 다음 균일하게 혼합하였다.

3) THQ가 MAA에 대하여 1,500 ppm이 되도록 0.027~0.073g을 정확히 평량한 다음 용융되어 있는 에폭시 수지액 속에 넣었다.

4) 115±2°C로 승온하여 1시간 동안 촉매와 MAA의 혼합액을 에폭시 수지에 균일하게 적하시켰다. 이때 반응에 의하여 발생하는 반응열은 냉각수로 제거하였다.

5) 120±2°C로 승온하여 정온반응시키면서 산가(acid value)가 10±1이 되면 반응을 중단

하고, 회석제가 전체 회석수지중 45%를 차지하도록 스티렌 단량체(SM) 90.4~121.0g을 3회 분할하여 넣고 고속교반시키면서 혼합한 다음 30 ±5℃까지 냉각수로 냉각시킨 후 포장하였다.

### 2. 3. 물성측정

#### 2. 3. 1. 액상물성

분자량은 GPC(gel permeation chromatography, Waters Associates Inc.) 분석으로 측정하였다. 측정시 유동상으로는 THF(tetrahydrofuran)를 사용하였고, 표준물질로는 분자량 800~40,000을 가진 폴리스티렌을 사용하였다. 점도는 B형 회전점도계(Brookfield Enc. Inc.)를 사용하여 측정하였다. 산가(acid value)는 ASTM D 1980에 따라 알코올성 KOH로 측정하였다.

#### 2. 3. 2. 경화물성

경화시간(gel time)은 ASTM D 2451의 시험방법에 따라 25℃의 물속에서 측정하였으며, 경화시 최고발열온도는 혼합물의 중심에 미리 온도계를 꽂은 후 반응열에 의하여 나타나는 최고온도를 측정하였다. 경화시험시 시료의 혼합비는 합성수지 100.0g에 대하여 MEKPO 2.0g, Co-octoate 3.0g, DMA 0.5g으로 하였다. 경도는 Barcol 경도계를 사용하여 측정하였다. 인장특성 및 골곡특성은 ASTM D 638 및 ASTM D 790의 시험방법에 따라 시험편을 제작하여 용량 5ton의 만능시험기(instron)로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 액상물성

Fig. 2는 합성수지의 스티렌 단량체(SM) 회석점도를 나타낸 것이다. 점도는 DER 664 > DEN 439 > DER 662의 순이었으며 저분자량의 DER 331이 증량될수록 낮은 값을 나타내었다. 이것은 SM과 상용성(compatibility)이 좋은 비스페놀구조를 가진 저분자량 에폭시의 함량이 늘어났기 때문이라고 생각된다[17, 18]. 비닐에스테르수지 합성시에는 유입되는 공기중의 산소가 반응중 열에 의하여 파괴되는 MAA의 중합금지제로 작용되므로 다른 불포화폴리에스테

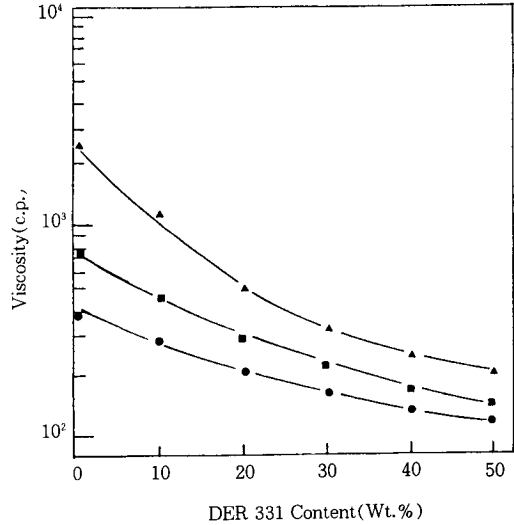


Fig. 2. Viscosity of vinyl ester on DER 331 content at 25℃: (●)DER 662; (▲) DER 664; (■)DEN 439, Test apparatus; brookfield viscometer.

르수지의 합성시와는 달리 N<sub>2</sub>나 CO<sub>2</sub> 같은 불활성 기체를 따로 넣지 않는다[19]. 그러한 이유로 합성수지의 색상은 유입되는 공기 및 열에 의한 산화로 합성초기에는 가드너 색상 1이하를 나타내지만 반응말기에는 2.5~3.0로 거의 적색을 나타내었다. 합성시에 나타나는 유동 점도는 사용되는 에폭시수지의 구조 및 분자량, 에폭시와 MAA간의 상용성 등과 밀접한 관계를 갖는 것으로 생각된다. 메타크릴산과 에폭시수지의 상용성파라미터[20, 21]는 각각 11.2와 8.5~13.3로서 서로간의 용해성은 불량한 편은 아니어서 혼합액은 비교적 투명하였지만 두 가지 모두 측쇄(side chain)구조가 존재하므로 유동점도는 교반속도 300rpm에서 1.0~2.0 kg-cm로 비교적 높게 나타났다. 같은 이유로 합성시 에폭시수지에 MAA를 적하시키거나 반응말기에 SM으로 회석할 때, 한꺼번에 많은 양을 넣었을 경우에는 교반불량 및 상분리에 의하여 괴상의 덩어리가 생기며 겔(gel)이 일어났다. 에폭시와 MAA가 반응되어 고분자량의 수지가 될수록 SM과의 상용성은 점차 떨어져 DER 662나 DER 664 단독으로 합성할 수 지는 SM 함량 40% 이하에서, DEN 439 단독으로 합성

한 수지는 30% 이하에서 수지액이 불투명하였다.

Fig. 3은 DER 331의 함량에 따른 합성수지의 수평균 분자량을 나타낸 것이다. 합성수지의 분자량은 700~2,700을 나타내었으며 그 크기는 DER 664 > DER 662 > DEN 439의 순으로 원료 에폭시의 분자량이 높을수록 합성수지의 분자량도 높은 값을 나타내었다. 회석점도는 노블락 구조인 DEN 439가 비스페놀 구조인 DER 662보다 더 높은 값을 나타내었지만 분자량은 오히려 더 낮은 값을 나타내었다. 합성수지의 분자량은 원료 에폭시의 분자량과 이론적으로 반응되는 MAA의 분자량을 합한 값보다도 1.7~2.1배 높은 값을 나타내었다. 이것은 에폭시의 에폭시드와 MAA의 -COOH 간에 일어나는 정상적인 부가반응 외에도 에폭시의 -OH와 MAA의 -COOH 사이의 에스테르반응이나 에스테르교환반응 등이 부수적으로 일어나기 때문인 것으로 풀이된다[4-5]. 또한 열에 의하여 파괴

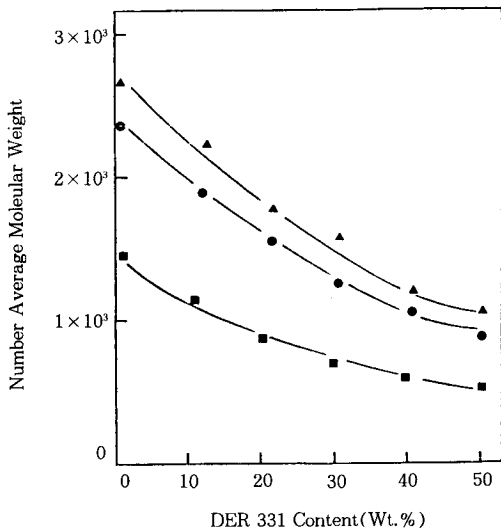


Fig. 3. Number average molecular weight of vinyl ester on DER 331 content: (●) DER 662; (▲) DER 664; (■) DEN 439. Test method: gel permeation chromatography (column: ultrastayragel, mobile phase: tetrahydrofuran, flow rate: 1.0ml/min, pressure: 200~2500psi, standard: polystyrene of MWt. 800~4,000).

되어 생성되는 MAA의 라디칼이 서로 반응되어 일부 이합체나 삼합체가 생겨나기 때문이라고 판단된다. DER 331과 DEN 439는 당량은 거의 비슷하지만 DER 331이 분자량과 회석점도는 낮게 반응시간은 보다 빠르게 나타났다. 이것은 분자량이 서로 비슷할지라도 DER 331은 에폭시드가 선상구조로 연결되어 있어 병렬 구조로 연결되어 있는 DEN 439에 비하여 수지 합성시나 회석제 혼합시 측쇄기에 의한 입체장애현상을 보다 적게 받기 때문인 것으로 풀이된다[22].

### 3. 2. 경화특성

Fig. 4는 DER 331의 함량 변화에 따른 경화시간을 나타낸 것이다. 경화시간은 DEN 439 > DER 662 > DER 664 순으로 빠르게 나타났다

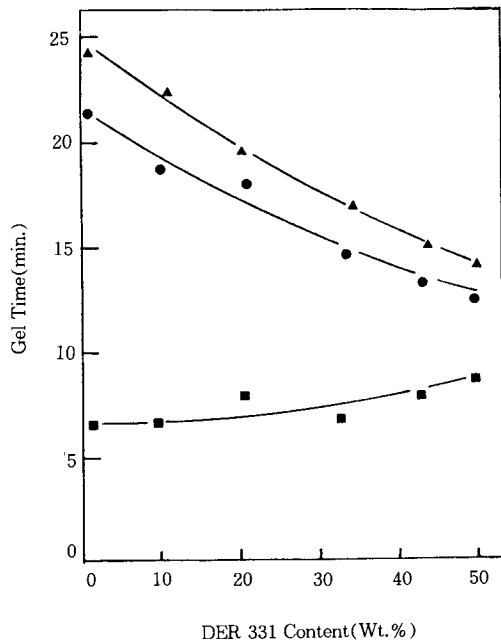


Fig. 4. Gel time of vinyl ester on DER 331 content at 25°C: (●) DER 662; (▲) DER 664; (■) DEN 439. Styrene content: 45% (Wt.), Composition: resin/MEKPO(55% in DOP)/Co-octoate(1% in toluene)/DMA(10% in toluene) = 100/2.0/3.0/0.5.

며 경화시 최고 발열온도도 165°C, 158°C, 130°C로 경화시간이 빠를수록 높게 나타났다. 경화시간은 저분자량의 DER 331이 증가할수록 비스페놀형의 DER 662와 DER 664는 빨라졌고 노블락형의 DEN 439는 보다 느리게 나타났다. 일반적으로 에폭시수지의 경화시간은 에폭시드의 수 및 분자량의 영향을 크게 받는다고 되어 있는데[23] 비닐에스테르수지의 경화시간은 합성수지의 분자량보다는 반응된 MAA의 양에 주로 의존하였다. 이것은 저분자량일수록 당량대 당량반응의 원칙에서 상대적으로 에폭시에 결합되는 MAA의 양도 많아져 SM과 공중합되는 속도도 그만큼 더 빨라지기 때문이다[24]. 또한 노블락형이 비스페놀형에 비하여 빠르게 나타났는데 이것은 구조적 측면에서 노블락형은 분자구조가 병렬구조로 되어 있어 시간에 따른 겔보기 가교속도가 비스페놀형보다 빠르게 나타나기 때문인 것으로 풀이된다. DEN 439는 DER 331의 함량이 늘어남에도 불구하고 경화시간에 있어서 큰 변화를 보이지 않았는데 이것은 당량이 서로 비슷하여 반응되는 MAA의 함량이 거의 같기 때문인 것으로 풀이된다. 최고 발열온도에서 DEN 439가 가장 높은 값을 나타낸 것은 DEN 439는 DER 662나 DER 664에 비하여 저당량이므로 보다 많은 양의 MAA가 반응되었기 때문인 것으로 풀이된다. 최고발열온도는 일반적으로 관능기의 수가 많고 경화반응 속도가 빠를수록 높은 값을 나타내는데 이것은 관능기의 수가 많고 경화시간이 짧을수록 단위 시간당 경화반응이 급속도로 일어나서 경화물 내부에서 외부로의 열손실이 보다 적게 나타나기 때문이다.

Fig. 5는 DER 331의 함량 변화에 따른 경화물의 바콜 경도를 나타낸 것인데 전체적으로는 35~45의 값을 나타내었다. 크기는 DEN 439 > DER 662 > DER 664이었는데 DER 664나 DEN 439는 DER 331의 함량이 증량될수록 낮아졌으며 DER 664는 점차 낮아지다가 30% 이상에서는 높아졌다. DER 664나 DEN 439의 경우 값이 낮아지는 것은 저분자량의 함량이 늘어날수록 장쇄분자의 함량이 감소되어 강인성이 떨어지기 때문이다. DER 662의 경우 30% 이상에서 값이 증가하는 것은 고분자와 저분자의

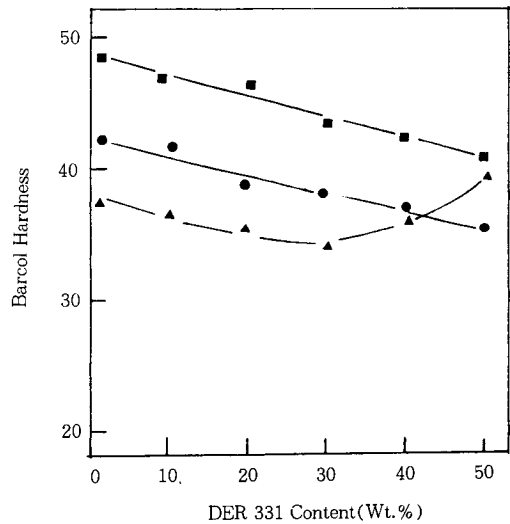


Fig. 5. Barcol hardness of vinylester on DER 331 content: (●)DER 662; (▲) DER 664; (■)DEN 439. Cure condition: 25°C, 4hrs/80°C, 2hrs.

적절한 혼합에 의하여 분자배향의 균일성과 가교밀도가 커지기 때문인 것으로 풀이된다. DER 664의 경우에는 시험위치에 따라 경도값의 편차가 다른 두 종류에 비하여 크게 나타났다. 이것은 DER 664는 분자량이 크므로 합성되어짐에 따라 SM과의 상용성은 그만큼 나빠져 합성 후 분자사슬(chain segment)이 구부러지거나 말려있는 상태로 존재하기 때문인 것으로 풀이된다. 또한 긴 분자구조에서 오는 입체장애 현상 때문인 경화물이 완전경화를 이루지 못하고 미반응의 SM이나 MAA를 많이 남기는 것도 한가지 이유가 된다고 생각된다. 경도는 수축율과 밀접한 관계를 가지고 있는데 DEN 439는 비스페놀형 에폭시와는 달리 경화시 분자배향을 입체적으로 방해하는 벤질-디메틸-벤질로 이어지는 네오구조(neo structure)와 같은 연결체(chain connector)가 없기 때문에 경화물의 내부 분자간의 거리가 짧고 치밀도가 높아 더 높은 수축율을 보여주었다[25].

### 3. 3. 기계적 물성

Fig. 6은 DER 331의 함량변화에 따른 경화물

의 인장강도를 나타낸 것이다. 인장강도는 DER 664 > DER 662 > DEN 439의 순으로 높은 값을 나타내었다. 비스페놀형의 DER 662나 DER 664는 DER 331 함량 30~40%에서 DEN 439는 20%에서 가장 높은 값을 보여주었다. DER 664의 것이 DER 662보다 더 높은 값을 나타낸 것은 DER 664는 분자사슬이 보다 길기 때문에 기본적으로 하중에 대한 저항력이 크고, 긴 분자사슬 사이로 저분자의 DER 331이 알맞게 채워져 보강효과(toughening effect)를 주기 때문이라고 생각된다. 노블락형인 DEN 439의 경우에는 DER 331이 증량되어짐에 따라 20%까지는 약간 높아지다가 그 이상에서는 낮아지는 경향을 보였다. 이것은 20%에서는 저분자의 선형 분자사슬 첨가에 의한 보강효과가 나타나 하중에 대한 저항력의 증가가 일어나지만 그 이상에서는 분자량이 작은 DER 331은 분자량이 큰 DEN 439보다 짧은거리에 결합쇄를 만들기 때문에 결국은 가교밀도가 떨어져 강도값이 떨어지는 것으로 풀이된다. 이상과 같은 결과로 볼 때 인장강도에 영향을 미치는 것은

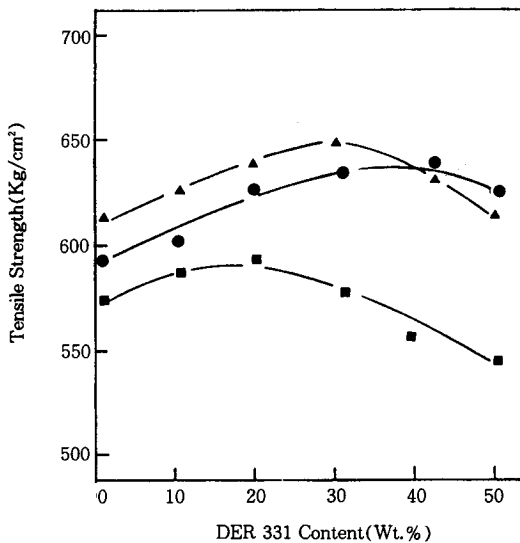


Fig. 6. Tensile strength of vinylester on DER 331 content: (●)DER 662; (▲)DER 664; (■)DEN 439. Cure condition: 25°C, 24hrs/80°C, 2hrs. Strain rate; 2mm/min.

분자구조, 가교밀도, 분자량 등으로 볼 수 있다. 구조적으로 비스페놀형은 사슬의 구조가 선형이고 노블락형은 분지형이다. 그러므로 비스페놀형은 인장하중을 받았을 때 분자의 배향(orientation)이 쉽게 일어나 응력이 시험편 전체에 균일하게 작용되고 파괴시간도 길게 나타나는 것으로 판단된다[26]. 가교양상을 보면 노블락형은 비스페놀형에 비해서 분자간의 거리가 짧으므로 좁은 간격의 망상(network)을 만든다. 그러므로 가교밀도는 상대적으로 커 초기하중에 대한 저항응력은 크게 나타나지만 고속의 인장에 대해서는 분자 배향이 채 이루어지기 전에 응력이 파괴부위에 집중되므로 강도값이 낮게 나타나는 것으로 판단된다. 분자량면에서는 고분자와 저분자가 7:3이나 6:4로 적절한 혼합을 이루었을 때 분자상호간의 채움효과(packing effect) 및 보강효과(toughening effect)에 의하여 높은 강도값을 가지는 것으로 풀이된다. Garden[29]은 이러한 두 가지 이상의 서로 다른 구조 및 분자량으로 혼합된 혼합물의 인장강도는 분자배열을 포함한 두 상 사이의 응집에너지 밀도[27] (cohesive energy density)와도 밀접한 관계가 있다고 발표하였다[28].

Fig. 7은 DER 331의 함량변화에 따른 인장탄성율을 나타낸 것이다. 탄성율은 DER 331이 증량됨에 따라 DER 662나 DER 664의 것은 높아졌고 DEN 439는 낮아지는 경향을 보였다. DER 662나 DER 664의 것이 높아지는 것은 저분자량의 에폭시가 유입됨에 따라 상대적으로 반응되는 MAA의 양도 늘어나 SM과의 가교밀도가 상승하기 때문인 것으로 풀이된다. DEN 439의 것이 낮아지는 것은 DER 331과 DEN 439가 당량면에서는 서로 비슷하지만 DER 331은 구조가 선상고분자이므로 혼합됨에 따라 상대적으로 가교밀도가 떨어지기 때문인 것으로 풀이된다. 이러한 측면에서 Tobolsky는 두 가지 이상의 혼합물에서 탄성율은 분자구조를 포함한 두 상 사이의 상용성 파라미터값의 제곱에 비례한다고 하였다[30].

Fig. 8은 인장에 따른 신율을 나타낸 것이다. 신율은 4.2~6.5의 값을 가지는데 일반적 6.0~8.0의 값을 갖는 글리콜-프탈산계의 폴로화폴리에스테르수지에 비해서는 낮은 값을 나타내었

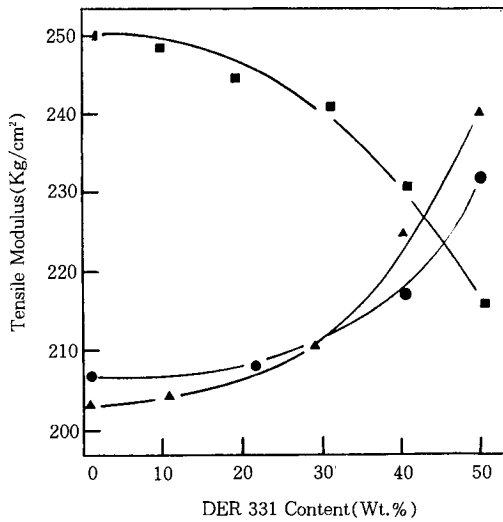


Fig. 7. Tensile modulus of vinyl ester on DER 331 content: (●)DER 662; (▲)DER 664; (■)DEN 439. Cure condition: 25°C, 24hrs/80°C, 2hrs. Strain rate: 2mm/min.

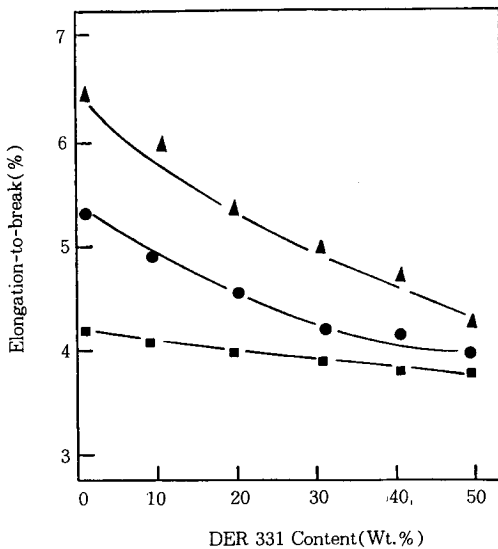


Fig. 8. Elongation-to-break of vinyl ester on DER 331 content: (●)DER 662; (▲)DER 664; (■)DEN 439. Cure condition; 25°C, 24hrs/80°C, 2hrs. Strain rate: 2mm/min.

다[31]. DER 662나 DER 664와 같은 비스페놀형은 저분자량의 선상고분자인 DER 331이 유입됨에 따라 현저한 감소를 보였다. 이것은 저분자의 것이 유입됨에 따라 경화물의 가교밀도가 상승되어 인장시 DER 662나 DER 664와 같은 장쇄분자가 인장방향으로의 늘어남을 세로축으로 또는 무질서하게 가교된 저분자의 DER 331이 방해하기 때문인 것으로 판단된다. 노블락형인 DEN 439는 비스페놀형에 비하여 그렇게 큰 변화를 보이지 않았다. 그 이유로는 첫째, MAA가 조밀하게 에폭시드에 반응되었기 때문에 가교밀도가 높고 또한 분자사슬 사이로 저분자의 DER 331이 어느 정도 채워져 재료가 강인해져 프와송의 비값[32]이 작게 되기 때문이다. 둘째, 노블락형의 경우에는 경화될 때 반응열에 의하여 일시적으로 유동점도는 떨어지지만 구조적인 측면에서 입체장애를 많이 받으므로 분자사슬의 회전자유도가 떨어져 양호한 선상배열을 이루지 못하기 때문이다. 셋째, 망상(network)이 비교적 조밀하므로 순간적인 인장에 대하여 응력완화(stress relaxation) [33]가 적게 일어나기 때문인 것으로 풀이된다.

Fig. 9은 DER 331의 함량변화에 따른 굴곡강도를 나타낸 것이다. 굴곡강도는 DER 662 > DER 664 > DEN 439의 순이며 비스페놀형은 30%에서 노블락형은 40%에서 최대값을 나타내었다. 저분자량의 DER 331이 증량됨에 따라 굴곡강도가 높아지는 것은 굽힘을 받을 때 유입된 저분자량의 것이 비스페놀형에 대해서는 긴 분자사슬에 대한 항력증진제로 노블락형에 대해서는 분자사슬과 분자사슬의 연결쇄로 작용되기 때문인 것으로 풀이된다. DEN 439가 DER 662나 DER 664에 비하여 낮은 값을 보여준 것은 노블락형 에폭시 수지는 원래 페놀수지로부터 합성된 것이므로 굽힘에 대한 내성이 다소 약하고 또한 저 당량이므로 반응되는 MAA의 함량도 많아 재질이 보다 brittle해졌기 때문이다. 그러한 이유로 파괴시 비스페놀형은 단단계의 파괴를 일으켰고 파단면도 계단형태(step shape)이었지만, 노블락형은 적은 변형에서 동시에 파괴가 일어났고 파단면도 직선 형태(linear shape)이었다[34].

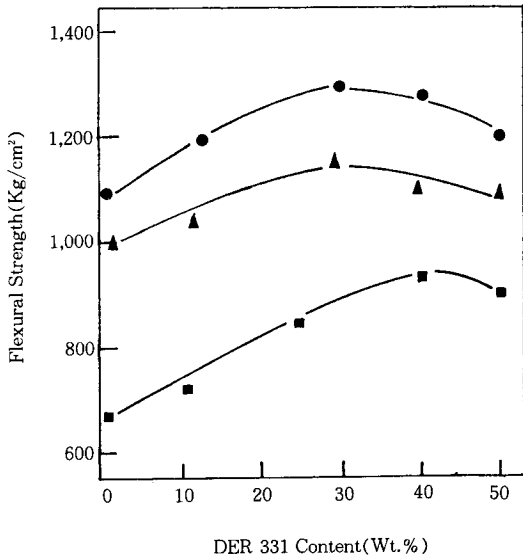


Fig. 9. Flexural strength of vinyl ester on DER 331 content: (●)DER 662; (▲)DER 664; (■)DEN 439. Cure condition: 25°C, 24hrs/80°C, 2hrs. Strain rate: 2mm/min.

#### 4. 결 론

분자량 350~360을 가진 비스페놀형 에폭시 수지(DER 331)를 전체 에폭시 성분 중 50% 이내의 범위에서 분자량 1,000~1,600을 가진 비스페놀형(DER 662, 664) 및 800~1,000을 가진 노블락형의 에폭시수지(DEN 439)와 혼합 사용하여 비닐에스테르수지를 합성하였다. 합성 수지의 액상 및 경화물성을 연구한 결론은 다음과 같다.

- 1) 회석점도는 분자량과 용해성의 영향을 받았으며 저분자량의 함량이 늘어날수록 낮아졌다.
- 2) 경화시간은 MAA의 양에 영향을 받았으며 저분자량의 함량이 늘어날수록 비스페놀형은 빨라졌고 노블락형은 변화를 보이지 않았다.
- 3) 경도와 신율은 분자구조의 영향을 받았으며 저분자량의 함량이 늘어날수록 떨어졌다.

- 4) 굴곡강도와 인장강도는 DER 331 함량 30~40%에서 가장 우수한 물성을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. Dow chemical Co., "Technical Bull.", 1987.
2. U. S. Pat. 3,301,743(1976).
3. U. S. Pat. 3,594,247(1971).
4. F. Leblainvaux and P. J. Madec, *Polymer bull.*, **13**, 237(1985).
5. B. S. Rao and P. J. Madec, *Polymer Bull.*, **16**, 153(1986).
6. Japan Pat. 15, 988(1970).
7. N. G. Barker and N. H. Cromwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1051(1951).
8. U. S. Pat. 3,676,524(1972).
9. S. Leon and W. John, *Industrial and Eng. Chem.*, **48**, 86(1956).
10. W. H. Linow and C. R. Bearden, "21st SPI Reinforced Plastics/Composites Conference", Paper 1-D(1966).
11. I. K. Varma, *Angew. Macromol. Chem.*, **130**, 191(1985).
12. M. Yoshino and M. Shibata, *J. Paint Tech.*, **44**, 116(1972).
13. U. S. Pat. 3,634,542(1971).
14. U. S. Pat. 3,773,856(1979).
15. U. S. Pat. 4,129,609(1978)
16. U. S. Pat. 4,151,209(1979).
17. P. Alessi, I. Kikic, and A. Papo, *J. Coatings Tech.*, **51**, 62(1979).
18. H. Burrel, "Solubility Parameter Values, in Polymer Handbook, J. Brandrup and E. H. Immergut", Wiley Interscience, New York, 341(1966).
19. *Encyclopedia of Polymer Science and Tech.*, Wiley Interscience, Vol 7, 644(1968).
20. E. A. Grulke, "Solubility Parameter Value, in Polymer Handbook, J. Brandrup and E. H. Immergut", Wiley Interscience, New York, 3rd, 519(1989).
21. W. C. Jin, *Polymer(Korea)*, **12**, 605(1988).



22. P. B. Kelly, A. J. Landua, and C. D. Marshall, *J. Appl. polymer Sci.*, **6**, 425(1962).
23. Y. Tanaka and T. F. Mika, "Epoxy Resin", Dekker, New York, 106(1973).
24. R. Z. Breenly, "Free Radical Copolymerizations of Vinyl Monomer, Polymer Handbook, 3rd", Interscience Pub., John Wiley, New York, 267(1989).
25. P. S. Theocaris and S. A. Paipethis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1417(1978).
26. L. Holliday, "Composite Materials", Elsevier, Amsterdam, Chap. 1(1966).
27. 日本接着協會誌, "接着ハンドブック", 日刊工業新聞社(1971).
28. E. Z. Casassa, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A **15**, 787(1981).
29. J. L. Gardon, "Treaties on Adhesion and Adhesives", Vol 1, Dekker, New York, 314 (1967).
30. A. V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", Wiley, New York(1960).
31. Seoul Miwon Co., "Unsaturated Polyester Tech. Bull."(1990).
32. P. S. Theocaris, *Polymer*, **20**, 1149(1979).
33. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers, 2nd Edn", Wiley, New York (1970).
34. J. L. Chermant and M. Coster, *J. Mater. Sci.*, **14**, 509(1979).