

유기 건축 복합재용 불포화폴리에스테르/알루미나 복합재료의 물성향상 : (II) 매트릭스 수지의 종류에 따른 고찰

최 철 림 · 장 정 식*†

한국과학기술연구원 고분자구조재료연구실, *서울대학교 공과대학 공업화학과
(1993년 8월 20일 접수)

Performance Improvement of Unsaturated Polyester/Alumina Composites for Organic Building Material : (II) Mechanical Properties of Different Matrix Resins

Chul Rim Choe and Jyongsik Jang*†

High Performance Polymer Material Lab. Korea Institute of Science and Technology

*Department of Chemical Technology College of Engineering, Seoul National University

(Received August 20, 1993)

요 약 : 불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료의 기계적 물성을 증진시킬 목적으로, 서로 다른 매트릭스를 이용하여 복합재료를 제조하였다. 충전제인 알루미나의 표면을 개질화한 불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료의 경우, 굴곡 물성의 최대값은 실란 농도가 0.50 wt%일 때였으며, 매트릭스 종류에는 무관하였다. 불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료의 인장 물성은 isophthalic계가 가장 우수하였으며, bisphenol A계가 가장 낮은 물성을 나타내었다. 또한 실란 카플링제로 알루미나 표면을 개질화하였을 때 복합재료의 기계적 물성과 복합재료 계면 개질화와의 상관관계도 함께 고찰하였다.

Abstract : In order to improve the mechanical properties of unsaturated polyester/alumina composite, polymer composites were fabricated using different matrix resins. In the case of surface treated alumina/unsaturated polyester composite, maximum flexural properties were observed in the composite prepared from the alumina treated with silane coupling agents of 0.50 wt%, irrespective of the types of matrix resins. Isophthalic polyester composite show the highest tensile properties and bisphenol A polyester composites have the lowest tensile properties among the unsaturated polyester composites studied.

In addition, the relationship between the mechanical properties of silane treated alumina/unsaturated polyester composites and interfacial modification were also discussed.

서 론

불포화 폴리에스테르 수지는 수지의 종류가 다양하고 경화조건이 용이하여, 특히 유기건축 복합재 용도로는 건축 판넬, 수영풀장, 내부용 문짝, 바닥재, 간이식 건물재료 등에 적용되고 있으며, 건축재용 목재, 콘크리트, 대리석의 대체용 매트릭스 수지로 각광을 받고 있다.^{1~6}

불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료는 인조대리석 및 바닥재, 건축판넬 분야에 응용이 가능하여 이에 대한 연구가 현재 활발히 진행되고 있다.^{7~8} 매트릭스 수지인 불포화 폴리에스테르 수지는 수지의 종류가 orthophthalic계, isophthalic계, bisphenol A계, chlorendics계, dicyclopentadiene계 등이 현재 상업화되어 사용되고 있어 이들을 이용한 고분자 복합재료의 기계적 물성이 다양하여 광범위한 영역에 걸쳐 응용되고 있다.^{9~24}

또한, 불포화 폴리에스테르 수지는 제조가 용이하고, 내부식성 및 기계적 물성이 양호하며, 가볍고 가격이 저렴하여 대량생산 분야에서 크게 각광을 받고 있는 실정이다.⁹

불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료의 연구 중 part I에서는 알루미나 표면에 실란 카플링제를 처리시 불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료의 기계적 물성 변화에 따른 유기건축 복합재의 응용에 대한 고찰을 하였다.

본 연구에서는 불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료의 기계적 물성을 매트릭스 수지의 종류에 따른 고찰을 통해 상호 비교하여 우수한 불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료를 제조함을 연구목적으로 하며, 또한 알루미나 표면을 화학적 처리시 복합재료의 기계적 물성향상에 따른 최적처리 조건을 추적하고자 연구를 행하였다.

실 험

실험재료

충전제 : 본 연구에서 사용한 충전재료는 일본 쇼

와 덴코사 제품인 오닉스용 알루미나(aluminum hydroxide H-10)를 사용하였으며, 알루미나는 화학적인 전처리를 하지 않은 상태에서 사용전에 110℃ 건조기에서 24시간 동안 건조하여 사용하였다.

수지 : 불포화 폴리에스테르 수지는 기능상으로 볼 때 그 종류가 매우 다양하나, 본 연구에서는 이들 중 미국 Ashland Chemical사의 orthophthalic type인 AROPOL A2633, isophthalic type의 AROPOL A72 41 및 bisphenol A type의 HETRON H700을 사용하였다. 매트릭스 수지로 사용된 불포화 폴리에스테르 수지의 물성은 Table 1에 나타내었다.

개시제 및 촉진제 : 본 실험에서 사용된 개시제는 methyl ethyl ketone peroxide를 사용하였으며, 촉진제는 cobalt naphthenate를 사용하였다. 경화시 사용된 개시제 및 촉진제의 함량은 각각 1.0 phr로 고정하였다. 사용온도는 반응시간을 단축하기 위하여 60℃에서 1시간동안 경화반응을 시켰다. 불포화 폴리에스테르 수지에 충전제가 함유된 상태에서 경화반응을 시도하였으며 효과적인 열전달을 위해 mechanical convection oven을 사용하였다.

실란 카플링제 : 알루미나 충전제에 표면 개질화를 위하여 실란 카플링제를 처리하였다. 실란 카플링제의 종류는 Table 2와 같으며, 사용된 실란 카플링제의 농도는 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 wt%였다.

실란 카플링제의 처리방법으로는 pH 3.5인 수용액하에 일정농도의 실란 카플링제를 넣고 1시간동안 가수분해한 후 충전제 표면에 도입하여 충전제 표면을 개질화하였다.

Table 1. Physical Properties of Various Unsaturated Polyester Resins

	Ortho	Iso	BPA
Tensile strength (MPa)	55.0	82.5	45.1
Tensile modulus (GPa)	3.45	7.86	6.92
Flexural strength (MPa)	85.2	128.5	90.3
Flexural modulus (GPa)	3.84	5.90	4.99

Table 2. Chemical Formula of Silane Coupling Agents Used in This Study

Silane	Chemical formula
γ -MPS	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O})\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Allyl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Styryl	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\cdot\text{HCl}$

이 때 충전재의 표면이 효과적으로 건조되기 위해 물/노르말 부탄을 공용매를 사용하였으며 부피비는 5 : 95로 사용하였다. 표면처리된 충전재는 40℃의 오븐에서 6시간동안 건조한 후 불포화 폴리에스테르 수지에 적용하여 사용하였다.

복합재의 제조방법. 표면처리된 다양한 종류의 충전재를 불포화 폴리에스테르 수지에 50 wt% 함량으로 도입하여 충분히 mixing한 후 60℃에서 1시간 동안 몰드안에서 경화하여 제조하였다. 시편의 두께는 10 mm로 하였으며, 제조된 복합재는 상온에서 충분히 둔 후 실험목적에 맞게 다이아몬드톱이 부착된 절삭기를 이용하여 절단하여 사용하였다. 불포화 폴리에스테르 수지는 상온에서 개시제인 methyl ethyl ketone peroxide와 촉진제 cobalt naphthenate를 미리 넣어 혼합시킨 후, 곧바로 충전제로 도입하여 충분히 교반시켜 주었다.

기계적 물성평가. 제조된 유기 복합재의 물성 평가를 위해 인장강도, 인장탄성율, 굴곡강도와 굴곡탄성율을 Instron을 이용하여 측정하였다.

인장강도 및 탄성율을 측정하기 위해 사용된 시편의 크기는 3.0 mm×30.0 mm였으며 사용된 load cell은 50 kg이었다.

시편의 굴곡강도 및 탄성율을 측정하기 위하여 UTM(Universal Testing Machine, Instron 4201)을 사용하여 Fig. 1과 같은 형태로 three point bending test에 의해 측정하였다.

사용된 support span은 30 mm로 고정하였으며 support span과 시편두께의 비(L/d)는 약 16이 되도록 고정하였다. 측정에 사용된 load cell은 50 kg이었으며 head 속도는 0.5 mm/min이었다. 굴곡 탄

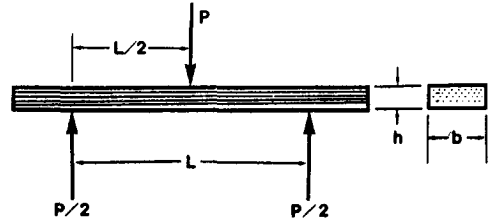


Fig. 1. Specimen for three-point flexural test.

성율은 stress-strain 곡선의 초기 기울기를 이용하여 다음 공식을 통해 구하였다.

$$E_B = L^3 m / 4bd^3$$

E_B : modulus of elasticity bending(kg/mm²)

L : support span(mm)

m : slope of the tangent of the initial straight line portion of the load deflection curve (kg/mm)

b : width of specimen tested(mm)

d : depth of specimen tested(mm)

결과 및 고찰

일반적으로 불포화 폴리에스테르 수지 복합재료는 매트릭스의 수지 종류에 따라 제조된 복합재료의 기계적 물성이 크게 좌우된다. Table 3은 불포화 폴리에스테르 수지의 종류에 따른 불포화 폴리에스테르 수지 복합재료의 기계적 물성을 나타내고 있다. 충

Table 3. Mechanical Properties of Unsaturated Polyester/Untreated Alumina Composites

Matrix type Mechanical properties	Ortho	Iso	BPA
Flexural strength (MPa)	104.2	113.7	110.5
Flexural modulus (GPa)	3.87	4.26	4.68
Tensile strength (MPa)	90.1	104.7	69.9
Tensile modulus (GPa)	3.90	7.30	6.81

전재로 사용된 알루미늄은 표면처리를 하지 않은 상태에서 불포화 폴리에스테르 수지에 도입하여 복합 재료를 제조한 후 인장물성과 굴곡물성을 측정하였다.

Orthophthalic계 수지는 phthalic anhydride와 maleic anhydride에 의해 합성되어지며 가장 광범위 하게 사용되는 범용 불포화 폴리에스테르 수지이다.

Isophthalic계 수지는 orthophthalic계 수지보다 높은 인장물성 및 굴곡물성을 나타낸다. 이는 isophthalic계 수지가 orthophthalic계 수지보다 분자량이 크고, isophthalic acid와 maleic anhydride나 fumaric acid에 의한 linear성이 높기 때문으로 사료된다.

Bisphenol A계는 보다 rigid한 aromatic bisphenol A 구조를 가지고 있어 기계적 물성이 우수하게 나타나고 있다.

전체적 물성을 고찰해 볼 때 isophthalic계 수지가 인장강도, 인장탄성을 및 굴곡강도가 가장 우수하였으며, 굴곡탄성율의 경우에는 bisphenol A계 불포화 폴리에스테르 수지가 가장 높게 나왔다. Bisphenol A계 수지는 불포화 폴리에스테르 수지의 주쇄에 방향족기를 가지고 있어 굴곡탄성율이 가장 높은 것으로 사료되어 진다.

Table 4는 orthophthalic 폴리에스테르 수지와 실란 카플링제로 표면을 처리한 알루미늄 복합재료의 굴곡물성을 나타내고 있다. 알루미늄 표면을 실란 카플링제의 농도에 따라 처리하였으며, 실란 카플링제는 불포화 폴리에스테르와 반응할 수 있는 이중결합을 가지고 있는 γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane, allyl silane, styryl silane을 사용하였다. 이들 실란 카플링제는 화학적 구조가 서로 다르

므로, 실제 불포화 폴리에스테르 수지의 경화 반응시 수지와의 반응정도가 다를 것으로 추정된다.

미처리 알루미늄 복합재료에 비해 실란 카플링제를 알루미늄 표면에 처리해 준 경우 실란 카플링제의 농도가 증가할수록 복합재료의 굴곡강도 및 굴곡탄성율이 증가하였으며 전체적으로 실란 종류에 관계 없이 0.50 wt%에서 최대값을 나타내었다. 실란 카플링제로 알루미늄 표면을 처리시 알루미늄/매트릭스 수지의 계면에는 실란 카플링제의 화학적 흡착층과 물리적 흡착층이 존재한다고 보고되고 있다. 이 경우 화학적 흡착층이 주로 존재하고 물리적 흡착층이 적게 존재하는 계면 영역에서 일반적으로 복합재료의 우수한 기계적 물성을 나타낸다고 알려져 있다. 본 연구 조건에서는 실란 카플링제의 농도가 0.50 wt% 영역에서 위 조건을 잘 만족하여 최대굴곡물성을 나타내고, 그 이상에서는 물리적 흡착층이 다시금 증가하게 되어 전체적 굴곡물성이 저하되는 것으로 사료되어 진다. 처리된 실란 카플링제의 종류에 의하면, 알루미늄 표면을 styryl silane으로 처리하였을 때 가장 좋은 물성을 나타내었고 γ -MPS, allyl silane 순으로 굴곡물성이 좋은 것으로 나타나고 있다.

Table 5는 isophthalic계 불포화 폴리에스테르수지를 이용하여 실란 카플링제로 표면처리된 알루미늄 복합재료를 제조하여, 실란 카플링제의 농도 및 종류에 따라 굴곡강도 및 탄성율을 나타내었다. Table 5에서도 Table 4의 경우와 비슷한 양상을 나타내고 있으며, 미처리 알루미늄의 굴곡강도 및 탄성율이 orthophthalic계 수지에 비해 조금 높은 수준을 보여주고 있다. 이는 isophthalic계 수지의 고유물성이 orthophthalic계 수지에 비해 우수하며, 또한 isoph-

Table 4. Flexural Properties of Orthophthalic Polyester/Silane Treated Alumina Composites

Concentration	Flexural strength(MPa)			Flexural modulus(GPa)		
	γ -MPS	Allyl	Styryl	γ -MPS	Allyl	Styryl
Untreated	104.2	104.2	104.2	3.87	3.87	3.87
0.25 wt%	108.2	106.9	112.3	5.10	4.65	5.72
0.50 wt%	135.1	121.6	140.6	6.12	5.34	6.47
0.75 wt%	126.3	118.2	131.7	5.78	5.21	6.15
1.00 wt%	119.4	113.4	122.4	5.39	5.07	5.94

thalic계 수지가 보다 용이하게 표면처리된 알루미늄과 잘 반응하여 계면접착력이 향상되기 때문인 것으로 생각된다. Styryl 실란 카플링제의 경우가 굴곡강도 및 탄성율의 값이 가장 높게 나타났으며, YMPS, allyl 실란 카플링제의 순이었다. 이와 같은 경향은 orthophthalic계 수지와 유사하였다. 전체적으로 isophthalic계 불포화 폴리에스테르 수지를 사용한 경우 orthophthalic계 수지에 비해 굴곡물성이 우수하며, 실란 카플링제로 처리하였을 때 매우 큰 폭으로 굴곡강도와 탄성율이 증가하고 있다. Isophthalic계 수지의 경우에는 styryl 실란 카플링제에 의해 공유결합을 용이하게 생성시킬 수 있으며, 알루미늄/불포화 폴리 에스테르 복합재료의 계면 물성을 증진시킬 수 있기 때문이다.

Table 6은 bisphenol A계 불포화 폴리에스테르 수지를 사용하여 제조한 유기복합체의 굴곡강도 및 탄성율을 나타내고 있다. 굴곡탄성율은 다른 수치들에 비해 높은 수치를 나타내고 있으나 굴곡강도는 isophthalic계 수지에 비해 다소 낮은 값을 나타내고 있다. 이는 bisphenol A계 수지의 주쇄구조에 aromatic ring을 가지고 있어 탄성율이 높게 나타나는 것으로 생각되며, 서로 다른 실란 카플링제를 사용한 경우,

다른 불포화 폴리에스테르 수지와 유사한 경향을 보여주고 있다. 이 경우에도 실란 카플링제의 최적농도는 0.50 wt%일 때였으며 굴곡강도 및 굴곡탄성율 모두 최대값을 나타내었고, 실란 카플링제의 농도가 증가할수록 굴곡물성은 다소 감소하는 추세를 나타내었다.

Orthophthalic계 불포화 폴리에스테르 수지와 실란 카플링제로 표면처리된 알루미늄을 이용하여 복합재료를 제조한 후 인장강도 및 탄성율을 측정하여 Table 7에 나타내었다. Orthophthalic계 수지의 경우 styryl 실란 카플링제를 0.50 wt% 처리시 인장강도의 증가율은 75.0%에 이르고 있으며, 다른 실란 카플링제로 알루미늄 표면을 처리시에 비해 높은 증가율을 나타내고 있다. 이는 patt I에서 설명한 FT-IR DRIFT Spectrum에서도 잘 알 수 있듯이 불포화 폴리에스테르 수지가 알루미늄 표면에 처리된 실란 카플링제와 보다 효과적으로 반응하여 알루미늄/불포화 폴리에스테르의 계면 물성을 향상시키기 때문이다. 인장탄성율의 경우도 미 처리시보다 실란 카플링제를 처리했을 때 증가하고 있으며, 실란 농도가 증가함에 따라 그 물성은 증가하였다. 특히 allyl silane의 경우 그 물성이 다른 실란에 비해 낮은 것은

Table 5. Flexural Properties of Isophthalic Polyester/Silane Treated Alumina

Concentration	Flexural strength(MPa)			Flexural modulus(GPa)		
	γ -MPS	Allyl	Styryl	γ -MPS	Allyl	Styryl
Untreated	113.7	113.7	113.9	4.26	4.26	4.26
0.25 wt %	118.5	116.4	125.1	5.25	4.84	5.96
0.50 wt %	148.7	139.5	152.3	6.26	5.48	6.78
0.75 wt %	141.6	132.1	145.8	5.79	5.27	6.45
1.00 wt %	132.1	128.4	138.7	5.52	5.13	6.23

Table 6. Flexural Properties of Bisphenol A Polyester/Silane Treated Alumina Composites

Concentration	Flexural strength(MPa)			Flexural modulus(GPa)		
	γ -MPS	Allyl	Styryl	γ -MPS	Allyl	Styryl
Untreated	110.5	110.5	110.5	4.68	4.68	4.68
0.25 wt %	112.7	117.5	118.7	5.82	5.08	6.12
0.50 wt %	140.4	132.7	148.8	6.83	5.94	7.62
0.75 wt %	135.4	127.9	142.8	6.52	5.63	7.10
1.00 wt %	127.6	120.4	134.1	6.04	5.36	6.48

allyl silane의 이중결합 및 하이드록시기가 불포화 폴리에스테르 수지와 반응을 잘 하지 못하기 때문이다. 이에는 여러가지 요인이 고려되어야 할 것이지만, allyl silane중 이중결합의 reactivity가 다른 실란 카플링제의 이중결합의 reactivity와 구조상 차이가 크기 때문인 것으로 사료된다.

Table 8은 isophthalic계의 불포화 폴리에스테르 수지와 실란 카플링제로 표면처리된 알루미나로 제조된 유기복합재의 인장 물성을 나타내고 있다.

Orthophthalic계 수지에 비해 전반적으로 인장강도 및 탄성율이 우수한 물성을 나타내고 있으며 실란 카플링제를 알루미나 표면에 처리시 실란농도가 증가할수록 그 증가폭이 커지고 있다. 인장탄성율도 같은 추세를 나타내고 있으며, 이는 isophthalic계

수지의 경우도 orthophthalic계 수지와 유사한 반응을 통해 실란 카플링제와 결합하기 때문이며, 이를 통해 복합재의 계면성질이 향상되기 때문이다.

Table 9는 불포화 폴리에스테르 수지로서 bisphenol A계의 불포화 폴리에스테르 수지와 알루미나에 의해 제조된 복합재의 인장강도 및 탄성율을 표시하고 있다. 인장강도의 경우 styryl silane의 농도가 0.50 wt%일 때 70.0%의 증가를 보여주고 있으며, 인장탄성율의 경우 59.0%의 증가를 보여주고 있다. 실란 카플링제의 종류에 따른 불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료의 인장물성은 다른 불포화 폴리에스테르 수지의 경우와 마찬가지로 styryl silane, β -MPS, allyl silane 순으로 나타났다.

이상의 결과에서 볼 때 불포화 폴리에스테르/알루

Table 7. Tensile Properties of Orthophthalic Polyester/Silane Treated Alumina Composites

Concentration	Tensile strength(MPa)			Tensile modulus(GPa)		
	γ -MPS	Allyl	Vinyl	γ -MPS	Allyl	Vinyl
Untreated	90.1	90.1	90.1	3.90	3.90	3.90
0.25 wt %	114.2	108.3	129.9	4.71	4.41	5.02
0.50 wt %	130.5	120.7	157.6	5.23	4.94	6.17
0.75 wt %	121.4	117.5	140.5	5.04	4.86	5.65
1.00 wt %	117.3	112.5	134.1	4.92	4.75	5.34

Table 8. Flexural Properties of Isophthalic Polyester/Silane Treated Alumina Composites

Concentration	Tensile strength(MPa)			Tensile modulus(GPa)		
	γ -MPS	Allyl	Vinyl	γ -MPS	Allyl	Vinyl
Untreated	104.7	104.7	104.7	7.30	7.30	7.30
0.25 wt %	128.8	120.4	139.6	9.02	8.83	9.85
0.50 wt %	148.6	131.1	168.8	10.64	10.15	11.51
0.75 wt %	136.8	127.3	151.2	9.71	9.42	10.67
1.00 wt %	130.6	124.2	144.5	9.35	9.16	10.32

Table 9. Tensile Properties of Bisphenol A Polyester/Silane Treated Alumina Composites

Concentration	Tensile strength(MPa)			Tensile modulus(GPa)		
	γ -MPS	Allyl	Vinyl	γ -MPS	Allyl	Vinyl
Untreated	69.9	69.9	69.9	6.81	6.81	6.81
0.25 wt %	89.9	85.1	99.5	8.72	8.45	9.50
0.50 wt %	109.3	97.6	118.5	10.24	9.82	10.83
0.75 wt %	101.7	93.1	109.1	9.46	9.13	10.21
1.00 wt %	95.2	91.2	104.6	9.15	8.87	10.05

미나 복합재료의 기계적 물성은 isophthalic계의 A 7241의 경우가 인장물성이 가장 우수하였으며, bisphenol A계의 불포화 폴리에스테르 수지가 가장 낮은 인장물성을 나타내었다.

결 론

불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료의 매트릭스 수지의 종류에 따른 기계적 물성을 상호 비교하였으며, 또한 알루미나 표면을 화학적 처리시 복합재료의 기계적 물성을 추적하여, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 불포화 폴리에스테르 수지의 경우 isophthalic계 수지가 굴곡 강도가 가장 우수하였으며, 굴곡 탄성율은 bisphenol A계 수지가 가장 높게 나왔다.

2. Isophthalic계 수지/알루미나 복합재료의 굴곡 물성이 orthophthalic계 복합재료에 비해 우수하였으며, 실란카플링제로 알루미나 표면을 처리시 계면 접착력의 향상으로 인해 굴곡 물성이 크게 증가하였다.

3. Bisphenol A계 수지/알루미나 복합재료의 경우, styryl silane의 농도가 0.50 wt%일 때 인장강도는 70.0%의 증가를 보여 주었으며, 인장 탄성율은 59.0%의 증가를 나타내었다.

4. 불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료의 인장 물성은 isophthalic 수지의 경우가 가장 우수하였으며, bisphenol A계가 가장 낮았다.

참 고 문 헌

1. C. D. Dudgeon, "Unsaturated Polyesters", Engineering Materials Handbook, Vol. 2, Engineering Plastics, ASM International, pp. 246-251, 1988.
2. C. D. Dudgeon, "Unsaturated Polyesters", Engineering Materials Handbook, Vol. 1 Composites, ASM International, pp. 91-96, 1987.
3. P. L. Smith and L. R. Comstock, "Polyester Compositions", US Patent 3,549,586 (1970).
4. L. R. Comstock and P. L. Smith, "Unsaturated Polyester Compositions", US Patent 3,718,714 (1973).
5. L. R. Comstock and P. L. Smith, "Unsaturated Polyester Compositions", US Patent 4,284,736

- (1981).
6. S. S. Hupp, "Engineering Aspects of the SMC Process", Proceedings of the 42th Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc. 11-E, 1987.
7. D. H. Anderson and G. A. Lancsettle, "Witchcraft and Wizardry in Composite Molding", Advanced Composites Conference Proceedings, pp. 139-145, 1985.
8. D. S. Knoebel, "Mechanical Property and Performance Characterization of Marine Laminates and the Effect of Matrix Resins", Proceedings of the 40th Annual Conference, Composites Institute. The Society of the Plastics Industry, Inc. 12-C, 1985.
9. C. D. Dudgeon, "Overview of Unsaturated Polyester Resins", Proceedings of the 34th International SAMPE Symposium, pp. 2333-2345, 1989.
10. W. Mutch, *Plastics World*, **45**, 31 (1987).
11. K. Shirayama, *Mater. Struct.*, **19**, 249 (1986).
12. D. Powell, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", pp. 146-147, Vol. 4, 2nd. Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1986.
13. D. Feldman, "Polymeric Building Materials", Elsevier Applied Science, London, 1989.
14. C. C. Dudgeon, Proceeding of 34th International SAMPE Symposium, 2333 (1989).
15. I. H. Updegraff, in "Handbook of Composites", G. Lubin Ed., Van Nostrand Reinhold, Inc., New York, 1982.
16. L. L. Thomas, "SPI Plastic Engineering Handbook", Van Nostrand Reinhold, Inc., New York, 1990.
17. H. NG and I. Manas- Zloczower, *Polym. Eng. and Sci.*, **29**, 1097 (1989).
18. Y. S. Yang and L. J. Lee, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **37**, 313 (1983).
19. Z. Jelcic and F. Ranogajec, *Polymer Composites*, **12**, 384 (1991).
20. D. Lee and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1235 (1987).
21. S. V. Muzumdar and L. J. Lee, *Polym. Eng. and Sci.*, **31**, 1547 (1991).
22. N. Dharmarajan and C. Vipulanandan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 601 (1991).
23. Y. S. Yang and L. J. Lee, *Polymer*, **29**, 1793 (1988).
24. C. D. Hand and D. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2859 (1987).