

PET/PBT의 특성과 기술 개발 동향

오 상 열

머 리 말

Engineering plastics은 명확한 정의는 없으나 일반적으로 PE, PVC등 범용수지에 대응하여 고도의 내열성, 내충격, 내약품성, 내마모·마찰성, 내후성등의 특성이 뛰어난 고성능·고기능성 고분자 수지로서 금속 대체용으로 기계부품, 전기 전자부품, 화학장치등에 사용되는 플라스틱을 말하며 이 용어는 미국의 DuPont사가 1958년 polyacetal homopolymer를 상품화하여 “금속에 도전하는 plastic”이라 명명하면서 최초로 사용하였다. 한편 “자동차부품이나 기계부품, 전기 전자부품등 공업용도에 사용할 수 있는 plastics.으로서 500 kgf/cm² 이상의 인장 강도, 24,000 kgf/cm² 이상의 굴곡탄성률, 100C 이상의 내열성을 가진 것”으로도 정의하며 또한 “내열성이 대단히 높아 150C 이상의 고온에서 장시간 사용 가능한 것을 super engineering plastics(특수 engineering plastics)”라고 정의하기도 한다.

Engineering plastics의 기술적 특징은 다품종 소량 생산형 산업이면서 기술 집약형으로 끊임없는 연구 개발이 뒤따라야 하며, 경제적 특성은 고부가가치성이지만 수요의 소규모, 시장의 고노성, life cycle이 짧은 점등이다.

Engineering plastics은 용도, 성질, 기능등에 따라 분류하며 대체로 많이 사용하는 polyamide(PA), polyacetal(POM), polycarbonate(PC), polyester(PET/PBT), modified polyphenylene oxide(M-

PPO)를 5대 범용 engineering plastics이라 하고 그 외 고도의 성능을 가진 특수 engineering plastics.으로 고성능 engineering plastics 및 초내열 engineering plastics등으로 분류한다.

본장에서는 5대 범용 engineering plastics중에서 열가소성 polyester수지(FR-PET/PBT)에 대해, 그 특성 및 성능 향상을 위한 기술개발 동향을 중심으로 살펴보고자 한다.

PET수지

PET 수지의 특징

PET(polyethylene terephthalate)는 terephthalic acid 또는 dimethyl terephthalate와 ethylene glycol의 중축합으로 만들어지는 polyester로 1948년 ICI와 DuPont에 의해서 섬유로 공업화되었다. PET는 합성섬유, 이축연신 film, bottle용으로 많이



오 상 열

- 1968 부산고등학교 졸업
- 1974 서울대학교 불리대 화학과(이학사)
- 1983 미국 Polytechnic대학교 고분자공학과(공학석사)
- 1990 미국 Polytechnic대학교 화학과(이학박사)
- 1975~ (주)코오롱기술연구소 현재

(주)코오롱 기술연구소 연구기획관리실/부장(212 Gong Dan-Dong, Kumi City Gyung Sang Buk-Do, Korea)

사용되고 있지만, 결정화 속도가 느려 성형성이 불량하므로 plastics의 성형재료로는 이용가치가 적었다. 1966년 일본의 Teijin사에서 PET에 유리섬유를 강화하여 <FR-PET>라는 상품명으로 성형용 수지를 상업화하였다. FR-PET는 내열성, 치수 안정성, 전기특성, 외관 광택등이 우수하여 전기, 전자제품 등에 사용되었으나 결정화 속도가 느려 130℃ 이상 고온금형이 필요하며 충격강도가 낮은 단점이 있다. 1978년 DuPont은 이 결점을 개선한 이결정화 type <rynite ; 상품명>의 개발에 성공하여 100℃ 이하의 저온 금형으로 성형이 가능한 유리섬유 강화 PET를 상품화한 이래, 최근에는 세계에서 20여사가 시판하고 있다.

유리섬유 강화 PET의 특징은 다음과 같다.

- ① 유리섬유의 보강효과가 양호하여 유리섬유 보강 engineering plastics중에서 최고의 강도, 강성이 얻어진다.
- ② 용점, 열변형온도(HDT)가 높고 장기간 열에 의한 열화에 대해 저항성이 크다.
- ③ 난연성, 정밀치수의 공차, 내열성이 우수하여 전기, 전자부품에 적합하다.
- ④ 내 creep성이 우수하며 내하중성, 내충격성, 저마찰성의 특징이 있어 기계부품에 적합하다.
- ⑤ 광범위한 약품에 대해 내성이 있으며 일반용제에는 solvent crack이 발생하지 않는다.
- ⑥ 흡수성이 적고 치수안정성이 양호하다.
- ⑦ 난연화가 용이하여 우수한 난연 grade가 공급 가능하다.

그러나 PET의 이러한 특징에도 불구하고 다음과 같은 문제점으로 그 적용이 지연되고 있다.

- ① 결정화 속도가 느려 통상의 금형(water heated molds)으로 성형이 곤란하다.
- ② toughness가 부족하다.
- ③ polyester 지체 문제인 내 가수 분해성이 나쁘다.

이러한 문제점의 해결을 위한 기술개발 노력의 결과가 향후 용도확대의 관건이 될 것이다.

PET수지의 종류

PET를 base로 하는 engineering plastics로서 현재 개발된 대표적인 grade를 분류하면 다음과 같다.

① 유리섬유 강화 grade

유리섬유 함유율 30%가 기본으로 고강성, 저수축용에는 고함유율을 갖는 것도 있다. 열 변형온도가 높고 전기적 특성이 우수하여 내열이 요구되는 분야에 적합하다.

② 저수축 grade

유리섬유와 함께 mica등의 무기충전제가 함유되어 우수한 열적, 기계적 성질을 유지하면서 흐름방향과 직각방향간의 성형수축율의 차이가 거의 없고 성형 후의 후변형도 작다.

③ 난연 grade

유리섬유가 보강되어 기계적인 물성이 우수하면서도 난연성을 보유한 grade로, 난연을 요구하는 전기·전자분야에 적합하다.

④ polymer alloy

Alloy화에 의해 개질이 성행되고 있다.

PET의 주요 용도

전기적 특성이 우수하고 열변형 온도 240℃의 내열성을 갖는 유리섬유 강화 grade는 전기·전자분야, 자동차, 일반 기계부품 및 산업 전분야에서 다양하게 사용되며, 유리섬유와 무기 충전제가 함유된 저수축 grade는 정밀 부품분야에 적합하며, 기계적 물성이 우수하면서 난연성을 보유한 난연 grade는 특히 전기·전자 분야에서 우수한 효과를 나타낸다. 아래 Table 1에는 각 grade별로 적합한 용도를 표시하였다.

기술 개발 동향

PET는 PBT에 비해서 glycol쇄가 짧고 강직한 구조를 갖으므로 기계적 강도, 내열성, 표면 경도등의 우위성이 있으나 전술한 바와 같은 문제점들이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 행해지고 있는 기술개발 동향에 대해 알아본다.

1) 결정화 속도의 향상

개질되지 않은 PET는 결정화 속도가 느려서 사출성형으로 안정한 성능을 갖는 제품을 경제적으로

Table 1. Application of PET Resins.

	전기·전자분야	자동차	기타 산업 분야	특성
섬유 강화 Grade	Trans Bobbin	Distributor Cap	Motor Pump 부품	고강성
	전자 Range 외장품	Engine 부품	복사기 Wheel	높은 열변형 온도
	IC Case	Electrical 부품 등	냉각 Fan 등	
	Condenser Case 등			
저수축 Grade	정밀 Connector	Engine 부품 등	Motor Pump 부품	고강성
	Condensor Case		시계 부품 등	치수안정성
	IC, Carrier			
	Coil Bobbin 등			
난연 Grade	Connectors	Engine 부품	복사기 Wheel 부품	고강성
	Trans Bobbin	Tail Lamp Housing	Motor 부품 등	난연성
	Hair Dryer 부품	Wiper 등		
	Iron 부품 등			

얻기는 어렵다. 따라서 PET를 사출성형용 재료로 적용하기 위해서는 결정화 속도의 향상이 필수이다. polymer의 결정화 과정은 결정핵이 생성된 다음 이 핵을 중심으로 결정이 성장하기 때문에, 결정핵을 첨가시키는 방법과 결정의 성장속도를 증대시키는 방법이 있다.¹

① 결정핵을 첨가하는 방법은 고융점의 물질(核濟)을 첨가하는 것이 일반적 방법이다. 종래의 핵제로는 금속산화물, 무기물, 유기산염, 점토류 등이 사용되었으며 PET의 중합축매도 PET에 불용인 경우는 핵제로 작용한다.^{2,3} 핵제를 첨가하면 球晶의 크기와 수가 증가한다.⁴ 핵제의 mechanism에 관한 보고는 많지 않으나 Aharoni⁵는 수화 aluminium을 첨가시킨 system으로 검토한 경우 핵제에 PET가 흡착되어 분자쇄의 transconformation이 증가된다고 보고하였다. 또한 Legras⁶는 o-chloro 안식향산의 Na염의 핵제 효과는 일반적으로 알고 있는 물리적 작용(결정의 성장 및 흡착등)은 없고 핵제와 PET의 반응에 의한 chemical nucleation이라고 보고하였다.

한편 효과가 큰 핵제의 개발도 활발하다. 예를 들면 유기설폰산의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속염과, 탄소수 26이상의 고급 지방산 알칼리 금속염 또는 칼슘염, 그리고 탄소수 7~25의 카본산 나트륨염 또는 Pendant carboxyl기를 가진 유기polymer의 나트륨염 또는 칼륨염에 대해서도 연구되어

특히로 출원되고 있다.^{7~9}

② 결정의 성장속도를 증가시키는 방법은 가소제를 첨가하는 방법과 유연성분으로 공중합하는 2가지 방법이 있으며 이러한 방법은 유리전이 온도(T_g)를 저하시켜 저온에서의 결정화 속도가 빨라진과 동시에 전체의 결정화 속도가 빨라진다. 공중합에 의한 방법은 융점강화가 일어나 물성이 저하된다. 특히에서는 변성이 용이하며 cost면에서도 유리한 첨가형의 방법이 많이 검토되고 있다. 한편 가소화의 성분으로 ester 화합물(neopentyl glycol dibenzoate 등), ether 화합물(sorbitan 유도체), epoxy 화합물등이 특히로 출원되고 있다.^{9~11} 또한 핵제 효과와 가소성 기능을 가진 화합물을 공중합시키므로 기계적 특성이나 내열성을 유지하면서 성형시 결정화 속도를 향상시킬 수 있는 방법이 특허화 되기도 하였다.¹²

2) 내 가수분해성 향상

PET수지 성형시 수분이 존재하면 용이하게 가수분해가 일어나 분자량이 저하하므로 기계적 물성도 저하된다. 이것은 PET의 중합반응을 평형상수가 1에 가까운 것에서 기인하므로 수분은 충분한 예비 건조를 행해서 제거할 필요가 있다.¹³ PET 수지의 내가수분해성 향상을 위하여 PET 말단기의 봉쇄, 첨가제 도입, 내습열성이 양호한 강화제등을 사용하는 방법이 있다.

3) 충격강도의 개선

유리섬유 강화 PET의 충격강도는 결정화 문제와 같이 중요한 문제이다. 충격강도를 개선하기 위해 유연, 탄성재료들을 blend하는 방법(alloy)이 가장 광범위하게 행해지고 있다. 종래에는 부타디엔계 고무, 아크릴계 고무, polyester-polyester elastomer, polyurethane고무등이 연구되었으나 최근에는 PET와의 상용성을 개량하여 소량의 첨가로 내충격성을 향상시킬 목적으로 각종 변성 연구가 진행되고 있다. 즉 Carboxyl기나 Nitril기로 변성시킨 고무, α , β 불포화산을 graft한 ethylene계 rubber, copolymer 구조를 갖는 acryl고무 또는 copolymer elastomer상을 갖는 열가소성 수지 조성물로 된 내충격 개량제나 ionomer성 terpolymer등의 연구가 있다.^{14~16} 유리섬유 강화 PET가 저온 급형에서도 성형되도록 하고 내충격성도 크게 개량된다면 전자부품, 자동차 부품용도나 내열성이 요구되는 분야에서의 성장이 기대된다.

4) 성형 수축율 개선

유리섬유 강화 PET수지의 최대 결점은 수축율의 이방성이다. PET는 결정성 polymer로 유리섬유등 강화제에 의해 기계적 강도, 열변형 온도등의 향상이 두드러져 양호한 물성을 갖으나 보강섬유의 배향으로 성형수축율의 이방성이 크므로 실제 사용시 많은 문제점을 나타내게 된다. 따라서 이의 개선을 위해 glass beads, milled fiber, mica등 aspect ratio가 작은 충전재를 첨가하기도 한다.¹⁷

5) 내열, 난연화

최근 유럽 및 미국등지에서 공해문제의 심각한 대두와 함께 수지의 난연제를 halogen계인 Br(브롬), Cl(염소) 등에서 bihalogen계인 P(인)으로 대체하는 경향이 있으며 연소시 flaming drip을 방지하기 위해 PTFE, halogen화 methyl기를 함유하는 acrylate, EVA copolymer blend가 검토되고 있다.

6) 고성능, 고기능화

PET수지를 base로 하는 장섬유 강화재료가 개발되었다. 유리섬유의 양에 따라 굴곡 탄성율의 향상이

특히 두드러지고 유리섬유의 길이 때문에 성형수축율의 이방성이 발생하나, 강성이 커지므로 변형은 작아진다.¹⁸

또한 유리섬유 mat를 사용한 열가소성 수지 base의 복합재료도 개발되었다. 그중 PET를 base로 한것을 "azmet"이라 하며 GE에서 개발되어 자동차의 slide door support 및 locker panel의 보강재로 사용된다.

7) PET의 recycle

현재 plastics의 폐기물 문제는 구미, 일본등에 관계없이 높아지고 있으며 음료용 PET bottle는 recycle의 큰 theme이다. 회수된 PET등을 소각하여 열 energy로 이용하기도 하고, 세정 분리후 재가공되기도 하며, chemical recycle이라 하는 methanol 분해에 의해 PET monomer로 재생등의 이용기술이 개발되고, 일본의 일부 재료 maker에서는 유리섬유 강화 PET polymer를 기상 분해 방법에 의한 monomer의 회수를 검토하는 등 선진 각국에서 plastics의 폐기가 주요 issue로 다루어지고 있다.¹⁹ 국내에서도 환경문제에 대한 인식과 함께 이에 대한 관심이 고조되고 있다.

PBT수지

PBT수지의 특징

PBT(polybutylene terephthalate)는 1,4-butane-diol과 terephthalic acid 또는 dimethyl terephthalate의 축중합으로 제조되는 polyester로 1970년 미국 Celanese사가 개발하여 공업화에 성공한 이래 engineering plastics로서 장래성이 인정되어 세계적으로 빠른 속도로 개발이 이루어지고 있는 수지이다. PBT수지는 기계적 특성, 전기적 특성, 내열 내약 품성이 우수하고, 특히 결정화 속도가 빨라 성형 가공성이 우수하여 사출성형용으로 사용되어 열경화성 수지, 금속 대체제로 각광받고 있으며 향후 전기, 전자, 자동차 분야의 발달로 그 용도가 더욱 확대될 것이다.

PBT의 engineering plastics으로서의 특징은

① 결정성 수지로서 결정화 속도가 빨라 성형성이 우수하다.

② 유리섬유 강화 효율이 높고 강도, 강성, 열변형온도, 내 creep성 등이 크게 향상된다.

③ 흡수율이 작아 기계적, 전기적 특성의 변화가 거의 없고 치수 안정성이 우수하다.

④ 내후성이 우수하고 고온 환경하에서 열노화가 적다.

⑤ 난연제의 첨가로 기계적, 열적 특성의 큰 저하없이 난연성 grade를 용이하게 얻을 수 있다.

⑥ 마찰, 마모특성이 우수하며 장기 내열성이 양호하다. (120~140°C 연속 사용 가능)

⑦ 대부분의 약품 및 유류에 강하다.

⑧ 다른 수지와와의 상용성이 우수하여 PBT의 장점을 살린 alloy화가 가능하다.

즉 범용 engineering plastics중에서 각종 특성이 균형적으로 우수하다고 할 수 있다.

그러나 PBT에는 이러한 장점들이 많으나 다음과 같은 문제점들도 있다.

① 결정특성이 양호하여 notch를 가한 충격강도가 약하다.

② 비강화 PBT는 T_g 가 낮아 고하중의 열변형온도가 낮다.

③ 유리섬유 강화 PBT는 성형수축율의 이방성이 커서 휨(warp)의 발생이 용이하며 표면 광택이 저하된다.

④ T_g 가 낮아 고온에서의 강성이 polyacetal이나 PET에 비교하여 낮다.

⑤ 도막 밀착성이 부족하다.

⑥ polyester 자체 문제인 내가수 분해성이 나쁘다.

이러한 문제점들을 해결하기 위해 많은 연구 노력을 하고 있으며 유력한 수단으로 alloy화에 주목하고 있다.

PBT수지의 종류

PBT를 base로 하는 열가소성 engineering plastics으로서 현재 개발된 대표적인 grade를 분류하면

① 비강화 grade(natural grade)

보강재, 충전재가 혼입되지 않았으므로 비강화품이라 한다. PET수지와는 달리 성형시 금형에서 용이하게 결정화하며 따라서 비강화품도 성형에 사용된다.

② 강화 grade

유리섬유, glass bead, 무기 filler 등을 사용하고 그 함량의 변화로 물성에 대응하며 내가수분해성 grade도 개발되고 있다.

③ 난연성 grade

일반 type와 non-bleed type, relay, switch용의 저접점 오염 grade가 개발되고 있다.

④ polymer alloy

Alloy화에 의한 개질이 성행되어 내충격성 개량, 강화 PBT의 저 warpage화 및 외관개선등 특성을 부여한다.

용도별 주요 특성

PBT수지는 전기적 특성, 내약품성 및 성형가공성이 특히 우수하여 전기, 전자, 자동차 산업 분야에 폭넓게 이용되고 있다. 전기적 특성과 가공성이 요구되는 connector류등 전자부품의 사출성형에서는 비강화 grade가, 전기적 특성과 난연성은 물론 탁월한 기계적 강성과 정밀가공성이 요구되는 FBT Bobbin, Distributor Cap, Switch, PCB Connector등 정밀한 전자부품 및 자동차 부품에는 유리섬유 강화 grade, 난연 비강화 grade 등이 사용되며 기타 우수한 물성과 성형가공성으로 인하여 금속, 열경화성 수지는 물론 열가소성 수지의 대체수지로 유용하다.

PBT수지의 주요 용도 및 이용특성을 Table 2에 표시하였다.

기술 개발 동향

PBT수지는 결정성 polymer로서 각종 우수한 특성을 가지고 있다. 예를 들면 polyamide 같이 흡습에 의한 치수안정성, 강성 및 전기 절연성 등의 저하가 적고 또 PC계나 변성 PPO계에서 보이는 내약품성의 문제도 적고, 전기·전자분야에 특히 요구되는 난연화에 대해서도 POM계와 같이 용이한 점등 전체 적을 균형적인 특성을 가지고 있다. 또 polymer와의

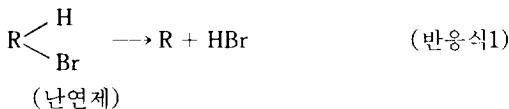
상용성도 비교적 우수하여 각종 요구성능에 따라서 복합화도 비교적 용이하다.

PBT수지의 주요 용도는 전기·전자부품이나 전기·전자산업의 고도화에 따라 얇고 복잡한 성형품이 주종을 이루게 되어 얇은 부위에도 강인한 특성을 나타내도록 강인성과 내충격성을 부여하는 연구와 PBT수지의 결점인 가수분해성에 대한 개선연구 및 정밀사출과 high cycle화를 위한 유동성 연구등이 주류를 이루고 있다. 보다 구체적으로 최근의 기술개발 동향에 대해 살펴보기로 한다.

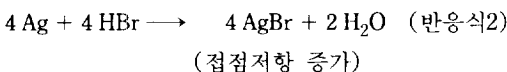
1) 저점점 비부식성 난연화

전기·전자분야의 대표적 용도는 Relay나 Connector, Switch 등을 들수 있으나 최근 이러한 부품의 소형화, 밀폐화에 따라 성형품에서 발생하는 가스억제가 주요 point이다. 즉 사용시 PBT에 함유된 난연제 및 이형제 등의 첨가제에서 발생하는 가스소형화 및 밀폐화에 따라 금속단자부를 오염 또는 부식시켜 접촉 전기저항이 증가하는 문제가 있었다. 금속부식 mechanism은 다음과 같은 반응으로 고려된다. 즉 고온분위기중에서 난연제에서 부식성 높은 Br화수소 gas가 발생되어 금속과 반응하여 Br화 금속이 생성되어 점점 금속이 도전성에서 절연성으로 변화한다. 예를들어 은(Ag)접점이라면 아래 반응식 1 및 2와 같이 HBr이 은(Ag)과 반응하여 AgBr로 변화하므로 점점불량의 직접 원인이 된다.²⁰ 특히 HBr은 PBT polymer의 가수분해 촉매로서 TPA가 생성(반응식 3)되어 점점불량이 가속화 된다. 이러한 문제를 해결한 저점점 비부식성 grade가 각사에서 개발되어 시판되고 있다.

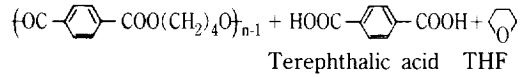
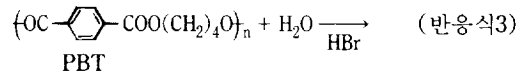
난연제에서 Br화수소 gas 발생



점점 금속 부식 방지



PBT의 가수분해



2) 내가수 분해성 향상

PBT 분자 구조중의 ester결합은 고온하에서 가수분해가 일어나며 이 반응은 말단 carboxyl기에 의해 촉진되는 것으로 알려지고 있다. 내가수 분해성을 개선하기 위해 PET의 말단기 봉쇄, 첨가제 도입, 내습열성이 양호한 강화재의 사용등의 복합강화를 개발중이며, 말단 carboxyl기와 반응하는 type의 첨가제로 종래에는 epoxy 화합물, carbonate 화합물, carbodimide 화합물 등을 첨가하는 것이 많았으나 최근에는 oxazoline 화합물, aziridine 화합물, 환상의 acetal, N-glycidyl imide, N-glycidyl amide 등이 있다.^{21~23}

일본 Toray에서는 내습열성을 향상시킨 grade를 개발하였는데 이 기술은 첨가제의 도입으로 말단 carboxyl기의 함량을 감소시킨 것으로 내건열도화성 또한 대폭 개선시킨 것으로 알려지고 있다.

3) 고성능, 고기능화

강화재료의 보강형태를 확대시킴으로서 고성능화하는 방법으로 장섬유 강화 PBT grade가 개발되고 있다.

장섬유의 보강방법은 장섬유를 용융시킨 열가소성 수지에 함침(pultrusion)시키고 필요한 길이로 절단하는 방법이다.²⁴ 표준 pellet의 길이는 12.7 mm로 일반 유리섬유 강화 engineering plastics의 3mm (유리섬유는 compounding후 수백 micron 이하로 절단됨)보다 길다. Pellet중의 섬유길이가 긴것이 특징인데 사출성형시 일부 길이는 절단되나 성형기 및 성형방법의 개선으로 성능을 크게 향상시킬 수 있다. 특히 충격강도, 강도, 내creep성 등의 향상이 크다. 섬유길이가 길어 수축율의 이방성은 커지나 강성도 높아지므로 성형품의 warpage는 작아진다.²⁵

또한 성형시 유동성의 저하도 비교적 적다.²⁶

또 다른 방법은 유리섬유 mat를 이용한 stampable sheet로 이 재료의 특징은 강성과 충격강도가 높다. 성형은 press성형이며 cycle time은 사출성형을 상회할 정도로 빠르고 용도는 자동차 외판등에 적합하며, 이는 class A라는 양호한 외관을 얻는 것이 과제로 「F process」라 하는 초지 제조 process를 응용하는 방법으로 해결하고 있다. GE에서는 여러 polymer를 base로 하는 stampable sheet를 개발하였으며 PBT를 base로 하는 "Xenoy"(PBT/PC Alloy)를 개발하였다.

또한 각종 filler의 hybrid화에 의한 고성능화도 연구되어 titane산칼륨 whisker를 사용하면 표면광택이 양호하고 강성이 향상된다는 연구보고도 있으며, 전자기기용 용도로 전자파 차폐성을 갖는 plastics도 주목받으며 이를 위해 PBT에 탄소섬유, 금속섬유, aluminum flake 등을 충전시킨 것도 개발되고 있다.^{27~28}

4) 고 융점 재료

최근 SMT(surface mounting technology ; 表面實裝技術)의 진전으로 전기·전자부품에 고융점 재료가 요구되고 있다. 이러한 용도에서는 PBT의 융점(225°C)은 납땜시 내열성이 불충분한 경우가 있어 PPS(융점 278°C)나 nylon 4,6(융점 290°C) 등이 검토되었으나 최근에는 PBT와 유사한 polyester계 재료 PCT(poly 1,4 cyclo hexane dimethyl terephthalate)가 개발되었다.²⁹ PCT는 융점이 285°C로 높고 nylon처럼 흡수도 하지 않으므로 앞으로 그 전개가 기대된다. PCT는 성형용 범용 수지로는 아직 역사가 짧으나 고융점 범용 engineering plastics로서 cost performance는 우수하고 PBT의 급형을 함께 사용할수 있는 이점이 있다. Eastman은 이 polymer로 새로운 oven용 tray를 개발하여 "thermax" PCTA 6761로 시판하며 비교적 결정성도 양호하다.^{30~31} 최대의 특징은 융점이 285°C로 PET의 260°C보다 25°C 높으므로 tray로서 250~260°C의 oven에서 충분히 견딘다.³¹

한편 GE에서는 PCT를 base로 하는 사출성형용

재료를 개발하였으며 이 재료는 유리섬유 강화 난연 grade로 양호한 치수 안정성과 점점부식이 없으며 내열온도가 높은 점등이 있으며 특히 SMT용 connector 등의 용도에 적합하다.³²

새로운 polyester로서 Amoco에서 poly-p-methylene benzoate(PPMB)를 개발하였다. 이 polymer는 비결정성으로 내충격강도가 높고 열변형온도는 81°C(18.6 kg/cm² 하중)로 높지는 않으나 PC나 polyarylate등 다른 polymer와의 alloy가 용이하여 새로운 전개가 예상된다.

PBT Alloy

Polymer alloy란 고분자 다성분계로 정의되고 있다. Polymer alloy는 morphology 설계와 분자설계 2가지 방식을 기본으로 해서 polymer 구조설정의 다양화를 도모하여 그것에 따라 새로운 기능을 창출하여 복합특성을 구현하는데 큰 매력이 있다. 따라서 범용 plastics에서는 최근 alloy화 방법을 이용하여 engineering plastics로 도전하는 기술개발이 진행되고 있다.

PBT수지는 전술한 바와 같이 여러가지 장점이 있으나 충격강도가 충분치 않으며 유리섬유 강화품은 warpage의 발생이 쉽고 표면광택도 저하되는 등의 문제점도 있다. 이러한 문제점은 충전제 및 첨가제의 병용, 공중합법 등에 의해 개선하고 있으며 또한 최근에는 polymer alloy화에 의한 개선 노력이 더욱 중요시되므로 PBT의 alloy화 기술동향에 대해 알아보기로 한다.

내충격성 개선

PBT의 내충격성 개선에 많은 연구가 진행되고 있으며 이의 중심은 강성등 물성과의 balance가 좋고 T_g가 낮은 고무성분, olefine계 elastomer, PC(polycarbonate) 등과의 alloy화이다.

내충격성 개선을 위해 사용되는 고무로는 butyl rubber, EPDM, polyisobutylene, allyl화 acryl rubber, glycidyl acryl rubber 등과 강화계 butadiene고무, acryl계 고무, nitrile기 함유 변성 고무

등이 있으며 고무와 blend하면 내충격성은 향상되지만 다량의 고무 blend는 연화점 및 강도의 저하를 초래하기도 한다.³³

Olefin계 elastomer는 극성이 낮은 polymer로 PBT와 친화성이 부족하여 분산성이 나쁘다. 이의 개선 방법으로 공중합 및 graft화에 의한 연구가 되고 있다. 그 예로 ethylene-propylene rubber(EPR)를 maleic acid anhydride로 변성시키면 소량의 graft에 의해 PBT와 blend시 rubber 입경의 미세화로 계면의 부착성이 개선되고 내충격성은 대폭 향상된다. 이러한 alloy화는 graft된 EPR이 PBT와 EPR의 상용화제 역할을 하기 때문인 것이다.³⁴

PBT에 polytetramethylene glycol을 block 공중합한 elastomer는 고기능 열가소성 elastomer로서 이 elastomer는 조성중에 PBT segment를 가지고 있는 것으로 PBT와 친화성이 높은 고무로서 내충격성을 개선하는데 효과가 크다.³⁵

PC는 내충격성이 크고 T_g 가 150°C로 높으므로 PBT의 내충격성 개선에 가장 많이 실용화 되고 있다. PBT와 PC blend물은 ester 교환반응으로 PBT의 ester 결합과 PC의 carbonate 결합의 직접 반응이다. 또한 용매추출 연구에 의하면 용융체류된 초기에는 용매추출량이 적으나 체류시간이 길어지면 역으로 증가하며 이는 ester 교환반응에 의해 초기에 용매에 불용한 block copolymer가 생성되며 그후에 random화가 진행되기 때문이다.³⁶ 이러한 교환반응은 PBT의 중합촉매인 Ti 화합물의 영향이 크므로 그후에 phosphide 등 Ti 화합물을 불활성화하는 화합물의 첨가로 ester화를 억제시키며 phosphide 외에 amide기를 함유한 polymer 등도 ester 교환반응의 방지에 효과가 있다고 알려져 있다.^{36~37} Phosphide의 첨가로 ester 교환반응을 조절하여 얻어진 PBT/PC alloy는 PBT에는 치수안정성 및 내충격성, PC에는 내용제성 및 성형성이 개선된 양호한 물성의 alloy가 되어 자동차 bumper 등에 많이 사용되고 있으며 내충격성의 요구가 엄밀한 용도에서는 고무 성분으로 blend하기도 하며, 이러한 고무로는 butadiene계 공중합체, acrylate계 고무, acryl고무등이

사용된다.

성형 가공성 개량

PBT 수지는 결정화 속도도 크고 유동성도 좋으므로 성형가공성이 양호하다. 그러나 일부 무기충전재를 사용하면 유동성이 나빠지므로 poly caprolactone 등을 blend하기도 한다.³³

내열, 난연성 개선

유리섬유 강화 PBT는 높은 열변형 온도를 갖지만 비강화 PBT는 50°C로 polyacetal의 110~124°C에 비해 비교적 낮다. 이는 PBT의 T_g 가 40~60°C로 낮기 때문이며 이의 개선을 위해 polyphenylene ether, PC, PET 등과 alloy하기도 한다.

또한 PBT수지는 서연성으로 각종 전기·전자부품 용도에는 유기 halogen계 화합물과 같은 난연제를 배합하여 난연화하나, 난연제를 투입하여 성형한 성형품의 표면에서 난연제가 bleed out되는 경우 전기특성이나 외관을 손상시켜 접점불량의 원인이 되므로 Br을 함유한 oligomer 또는 polymer를 난연제로 사용하는 연구가 진행되고 있다. 난연 alloy화합물로서는 Br화된 PC oligomer, epoxy 수지, polyphenylene oxide, polystyrene 및 polypentabromo benzyl alkyd 등이 있으며 이들은 난연제의 bleed out을 방지함과 동시에 강도의 저하도 비교적 적다.³⁸

Warping 및 외관 개선

강화 PBT는 보강재로 유리섬유를 사용하는 것이 일반적이며 PBT 전수요량의 반을 차지한다. 그러나 유리섬유 강화 PBT는 성형수축율의 이방성으로 warpage의 발생이 용이하여 제품이 얇고 대형화하는 현재에는 중대한 결점이 된다. 또한 전기·전자부품이나 정밀기계등 고도의 치수 정밀도를 요구하는 용도에서도 저warping이 바람직하다.

강화 PBT 수지의 warpage 개선을 위해 aspect비가 적은 glass bead, milled fiber, mica 등을 첨가하기도 하며 이때 특정 silane 화합물을 병용하면 물성 및 내가수 분해성이 향상되기도 한다.³⁹ 이러한 강화재의 보강효과가 충분하지 않으면 polymer alloy를 병용하는 방법이 사용되기도 한다. 한 예로

Table 2. Properties and Application of PET.

용도 예	이용특성	강 성	내 열 성	소 화 성	절 연 성	내 아 크	약 품 성	내 후 성	마 찰 성	치수 안정 성
Connector		◎	◎	◎	◎		◎		○	○
Plug		○	◎	◎	◎	◎				○
전 Socket		○	◎	◎	◎	◎				○
기 Coil Bobbin		◎	◎	◎	◎					○
전자계전기 Switch 부품		○	◎	◎	◎	◎				○
전 Relay		○	◎	◎	◎	◎				○
자 T. V.(Tunner 부품)		○	◎	◎	◎				○	○
부 (플라이백 트랜스보빈)		○	◎	◎	◎	◎			○	○
품 (CRT Socket)			◎	◎	◎	◎				
VTR(Lever, Grar, CAM		◎					○		○	○
Timer(Chassis)		○		◎	◎					◎
Switch 부품		○	◎		◎				○	○
점화 Coil		◎	◎		◎	◎	◎			○
자 Connector			○		◎				○	◎
동 Gear Case		◎	◎				◎		○	◎
차 배기 Valve		◎	◎				○			○
부 Seat Belt 부품		○							○	○
품 Bumper			◎		◎		◎	◎		
자동차 외장품			◎				◎	◎		
Gear류		○	◎				◎		◎	○
Camera 부품		◎						○		◎
복사기 Cover			◎				◎			○
기 Key Board(key top)									◎	◎
Gas Bunner			◎		◎			○		○
타 유량 제어 기기		◎								◎
압력 용기		◎					○	○		
화학폐액 처리장치		◎					◎	○		◎

PBT에 PET를 blend하면 결정화속도가 저하되며 그에 따라 유리섬유 강화품 표면의 결정화도가 적당히 억제되어 성형품의 외관개량 및 저 warpage화가 가능하다. PBT/PET blend물의 용점은 PBT와 PET 각각의 것이 나타나므로 결정성은 상용성은 아니나 비결정 영역은 단일의 Tg를 보이며 균일하게 상용하는 특수 blend를 형성한다.^{39~40} 따라서 PET의 양을 높이면 Tg가 높아져 열변형 온도, 고온강성이 기대되기도 한다. 그러나 blend물이 용융체류시 ester 교환반응으로 초기에 block copoly-

mer가 만들어지며 장시간이 경과하면 random copolymer화되어 양자가 가지고 있는 장점을 점차 잃어버린다. 따라서 ester 교환반응의 방지를 위해 중합촉매를 감소하거나 amide 화합물을 첨가하는 등 여러가지 방법이 검토되고 있다.^{40~41}

도장성 개선

자동차 외장부품은 다른 외장부품과 일체화하는 도장성이 요구되며 강화 PBT는 열변형온도가 높아 내열성에는 문제가 없으나 alkyd/melamine 등의 도료와는 밀착성이 좋지 않으므로 PBT의 도막 밀착성

향상이 요구된다.

PBT 수지의 도장성 개선을 위해 ABS수지, PS 수지, PMMA수지 등 비결정성의 경질 polymer를 blend하면 용계에 대한 용해성이 커져 도막밀착성이 개선된다.²⁰

또한 성형품의 외관 및 물성을 개선하기 위해 급속도장용 grade가 개발되어 전기·전자, 자동차 부품용으로 적용되고 있는데, 이 공정은 우선 plastics의 표면에 친수성을 갖게 하고, 감수성화, 활성화한후 화학 동액(銅液)처리로 표면에 피막을 입힌 후, 음극으로 통상 Ni(니켈)이나 Cr(크롬) 등의 금속을 그 표면에 석출시키는 급속도장을 행한다.

기타 Alloy

PBT와 ABS alloy는 ABS의 내열성 향상과 충격 강도의 향상을 목적으로 개발되어 주로 자동차 부품에 사용되며 PPO와 PBT의 alloy는 충격부여 성분(PBT 또는 고무성분)에 의한 내충격성 향상을 목적으로 연구되어 시판중이다.

PBT와 PC를 blend하면 결정성이 저하되므로 유리섬유 강화 PBT의 저 warpage화에 이용되나 carbon산 급속염, 카본산, 인산 등을 첨가하여 ester 교환반응을 촉진하면 발포 PBT를 얻을 수 있다.³⁶

맺 음 말

Polyester계 수지인 PET와 PBT수지는 현재 강화 난연계를 중심으로 각종 요구성능에 부응하여 복합화된 grade가 증가되어 PA, PC, POM, MPPO에 이어 제 5의 범용 Engineering plastics으로서 지위를 확립하였다. PET수지는 PBT 수지보다 먼저 개발되었으나 성형성의 문제로 그 수요량이 적다. 그러나 가격이 저렴하고 내열성이 우수하며 전기특성, 내후성, 내마모성등이 뛰어나 PET를 사용한 유리섬유 강화 PET는 착실하게 그 용도를 확대하고 있으며 또한 PET 수지의 가장 큰 문제점인 성형성 문제도 계속 개선노력을 기울인 결과 상당한 진전을 이루어 저온 급형화의 실용화 및 PBT수지와 서로의 장단점을 보완하여 그 용도를 확대할 것으로 기대되어

지속적인 성장이 예상된다.

PBT수지는 전기·전자부품 용도 및 자동차 부품 용도가 주체이므로 관련업체의 성장에 힘입어 고도의 성장이 예상되나 관련업체의 동향에 큰 영향을 받으므로 용도를 확대하는 것이 가장 중요한 요점의 하나다. 이를 위하여 각종 충전재와의 복합화 및 다른 polymer와의 alloy화를 추진하여 사용자의 요구에 적합한 grade를 개발할 필요가 있다. 각종 충전재와의 복합화에 의한 고품질화, 고부가가치화는 compounding기술, coupling제를 포함하는 분산기술의 향상으로 가능하고 사출용도외에 stampable sheet, blow 성형용에서도 가능성이 나타나고 있다. 특히 상용화제의 선정과 혼련효과가 높은 압출기의 사용등에 의한 polymer alloy에 대한 기대는 크며, 또한 CAE 기술의 적용 및 성형가공 기술의 개선으로 제품 디자인 변경에 의한 용도적용의 확대도 기대된다.

지금까지 polyester수지를 포함한 plastics 재료 산업계에서는 값이 싸고 효율적인 생산에 관한 사항에 중점을 두었으나, 지금은 점차 증가하는 지구의 온실화, 오존층 파괴, 산업 폐기물, 산성비 문제등 지구의 환경에 대비하는 관심이 고조되고 있다. Polyester 수지는 비중이 커서 자동차의 연비향상을 위한 경량화 대책면에서 그 개선의 여지가 크며, 경량성분과의 공중합, 저비중 polymer와의 alloy화 등에 의한 발전 가능성은 크다. 또한 내열성, 난연성 등의 안정성 향상, recycle 사용성 향상, 생분해성 부여등 지구 환경과의 조화를 위한 환경 보전 문제에 대한 해결이 앞으로 engineering plastics으로서 polyester 수지가 한층 발전을 이루기 위한 관건이므로 이에 대비한 대책이 필요하다.

참 고 문 헌

1. Leo Mandelkern, 高分子의 結晶化 (1966).
2. 일본특허 特公昭 44-7,542 (teijin).
3. J. B. Jackson and G. W. Van Krevelen, *Polymer* 10, 873 (1963).

4. F. Van Antwerpen and D. W. Van Krevelen, *J. Polymer Sci & Polymer Phys. Ed.*, **10**, 2423 (1972).
5. S. M. Aharoni, R. H. Sharma, and D. A. Vernick, *J. Appl. Polymer Sci*, **28**, 2177 (1983).
6. R. Legras, J. M. Dekoninck, J. P. Mercier, and E. Nield, *Polymer*, **27**, 109 (1986).
7. 일본특허 特公昭 62-761.
8. 일본특허 特公昭 56-141, 347.
9. 일본특허 特公昭 54-158, 452.
10. 일본특허 特公昭 57-38, 847.
11. 일본특허 特公昭 54-150, 458.
12. 西垣昌彦, *工業材料* **30(9)** 67 (1979).
13. 緒方直哉, *중축합(重合反應論 講座 9)* p. 12. 90 (1971).
14. 일본특허 特公昭 54-18,862.
15. 일본특허 特公昭 50-21, 430. 50-69,648.
16. 일본특허 特公昭 57-117,559.
17. 松島哲也, *Plastic Age*, **30(11)**, 121 (1984).
18. 合成樹脂新聞 1988. 5. 30., 1988. 6. 6.
19. 中村洋一, *Plastic*, **43(1)**, 112 (1992).
20. 伊藤正則, *Outgas 개선품의 개발*: EMC. 86-42. p. 15.
21. 일본특허 特公昭 54-127,956.
22. 일본특허 特公昭 54-6,098.
23. 일본특허 特公昭 54-6,051.
24. 合成樹脂新聞, 1988. 5. 30.
25. 合成樹脂新聞, 1988. 6. 6.
26. D. McNally and W. T. Feed, S. P. E. ANTEC 20. 79. 1974.
27. 河口明義, 合成樹脂 **27(10)**, 28 (1981).
28. 高村正義, *Plastics*, **34(12)**, 57 (1983).
29. *Mod. Plastic*, **65(1)**, 64 (1988).
30. *Plast. Technology*, **33(6)**, 74 (1987).
31. Eastman, Thermax Tech Sheet.
32. *Mod. Plastics*, **65(1)**, 64 (1988).
33. 安田武夫, *Plastic age*, **37(3)**, 169 (1991).
34. 米谷起一, *東海 Symposiums 講演 要旨集*, p. 53 (1987).
35. L. M. Martynowicz-Hans and J. Runt, A. C. S. *Polymer. Prepr.*, **27(1)**, 269 (1986).
36. J. Devaux et al, *ibid*, **22**, 229 (1982).
37. 일본특허 特公昭 53-65,355.
38. 片岡俊郎, *Plastic Age Encyclopedia (進歩編)*, p. 159.
39. R. E. Goldlewski, S. P. E. Annu. Tech. Conf. 30. 229 (1984).
40. A. Escara and R. S. Stein, *Adv. Chem Ser* (176) 455 (1979).
41. 일본특허 特公昭 59-232, 141.