

고기능성 Polyester 수지, PEN

김 종 량 · 박 기 석 · 윤 원 재

1. 서 론

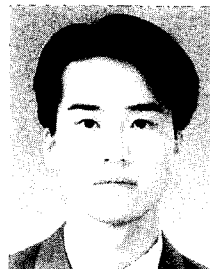
PET는 1940년대에 ICI에서 처음 합성된 이래 탁월한 물성으로 섬유, 필름, 포장재료와 엔지니어링 플라스틱 등의 응용분야에 광범위하게 사용되어 오고 있다. PET는 여전히 이들 응용분야에 있어 가장 많이 사용되어지고 있으나 최근 더욱 우수한 물성이 각 응용분야에 요구되어 오고 있고, 이러한 요구에 부응하는 우수한 물리적, 화학적 특성을 갖춘 polyester로서 PEN(polyethylene naphthalate)이 각광을 받고 있다.

PEN은 거의 모든 물리적 화학적 특성이 PET를 능가하여 현재의 PET가 가지고 있는 시장을 상당부분 잠식할 수 있을 것으로 생각되었으나, 고가의 단량체로 인해 일반화 되기에는 가격이 높게 유지되고 있다. PET의 단량체로 사용되어지는 TPA 또는 DMT 대신 PEN에서는 2,6-NDC(naphthalene dicarboxylate)가 단량체로 사용되며 이의 가격은 DMT의 약 10배 정도이다. 그러나 PEN은 이러한 높은 가격에도 불구하고 포장재료, 필름, tire cord

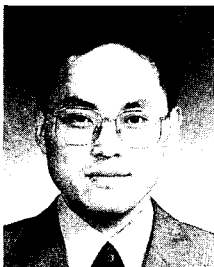
등의 일부 응용분야에 계속적으로 그 사용영역을 넓혀가고 있다. 따라서 최근 PEN에 대한 연구도 원료, 중합, 물성, 가공 등까지 활발히 진행되어 왔으며 이러한 PEN의 연구에 대해 기술하고자 한다.

2. 2,6-NDC의 제조 공정

PEN은 NDC를 주원료로 사용하는데, Amoco사는 1993년 미국 알라바마주 다케타에 세계 최초로 NDC 상업 plant 건설에 착수하여 1995년에 완성하



박기석
1993 KAIST 화학공학과(학사)
1995 KAIST 화학공학과(석사)
1995~ SK케미칼 주임연구원
현재



김종량
1986 서울대학교 공업화학(학사)
1988 서울대학교 공업화학(석사)
1999 Case Western Reserve University 고분자공학과(박사)
1987~ SK케미칼 책임연구원
현재



윤원재
1998 한양대학교 섬유공학과(학사)
2000 한양대학교 섬유공학과(석사)
1999~ SK케미칼 연구원
현재

High Performance Polyester Resin, PEN

SK케미칼(Jong Ryang Kim, Ki Seok Park, and Won Jae Yoon, SK Chemicals Co., Ltd., 600, Jungja-1-dong, Changan-ku, Swon-si, Kyungki-do 440-745, Korea)

였으며 1996년부터 NDC의 영업을 개시하였다. 현재 Amoco사의 NDC의 상업 생산 가능 규모는 약 27,000T/Y에 이르고 있다.

NDC 생산은 지금까지 Amoco사 이외에도 일본의 철강 관련 몇 개 업체와 Mitsubishi Gas Chemical사가 관계하고 있었는데, 이들 회사의 생산 규모는 연간 약 1,000~2,000톤 정도이다.

2,6-NDC를 제조하기 위한 출발 물질로는 *o*-xylene과 butadiene, 또는 *p*-xylene과 1 or 2-butene, 그리고 heavy gasoline 중 naphthalene 등이 있다. *o*-Xylene과 butadiene을 이용하여 2,6-NDC를 생산하는 방법은 Amoco 방법으로 알려져 있고, heavy gasoline을 이용하여 2,6-DMN(2,6-dimethyl naphthalene)을 생산하는 방법은 Mobil/Kobelco법으로 알려져 있으며, *p*-xylene과 1 or 2-butene을 이용하여 2,6-DMN을 생산하는 방법은 Optatech법이라 불린다. 주요 회사별로 2,6-NDC의 원료인 2,6-DMN 제조기술은 다음과 같다.

2.1 Amoco법^{1,2}

Amoco 기술은 그림 1에 나타난 바와 같이 butadiene과 *o*-xylene으로부터 5-ortho-tolypentene (OTP)을 만들고 여기에서 dimethyltetralin을 거쳐 2,6-DMN을 만드는 방법이다. 여기에서 OTP를 제조하는 alkylation 반응에는 고가의 alkali metal 촉매가 사용되며, 이로부터 dimethyltetralin을 제조하는 cyclization 반응에는 HF와 같은 강산이나 혹은 고체산 촉매가 사용된다. Dimethyltetralin은 reforming 촉매와 유사한 Pt/Al₂O₃계 촉매를 사용하여 탈수소화시키며, 2,6-이성체를 얻기 위하여 isomerization 반응을 거쳐야 한다. 이 기술에 의한 2,6-DMN 수율은 약 68% 정도로 알려져 있다. Amoco는 이를 토대로 1997년부터 년산 50,000톤의 2,6-DMN과 이를 산화시켜 제조한 2,6-NDC를 연간 27,000톤씩 생산 중이다.

그림 2에는 2,6-DMN을 원료로 하여 2,6-NDC를 제조하는 공정이 나타나 있다. 2,6-DMN을 산화시킨 후 2,6-naphthalene dicarboxylic acid를 얻고 이를 다시 에스테르 반응시켜 2,6-NDC를 얻을 수 있다.

2.2 Mobil/Kobelco법^{3,4}

이 기술은 B-C oil의 catalytic cracking시 발생되는 liquid cycle oil과 같은 유분 내에 함유되어 있는 naphthalene 화합물을 이용하여 2,6-DMN을

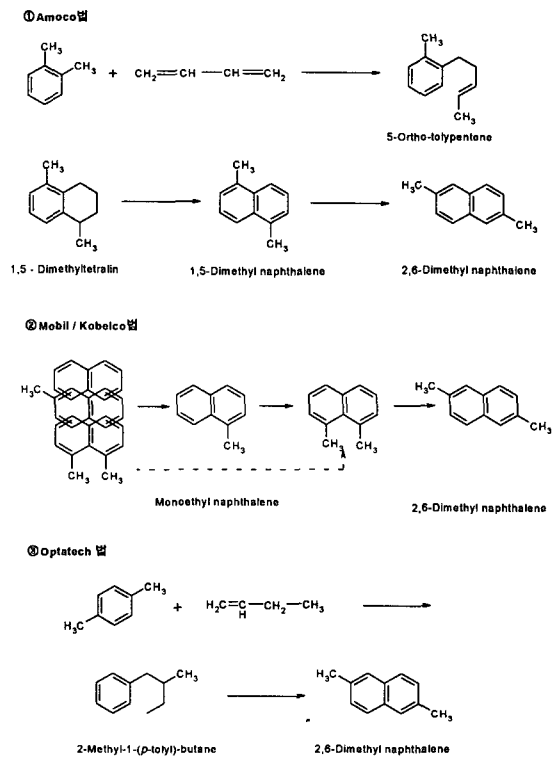


그림 1. 2,6-Dimethyl Naphthalene의 제조 공정.

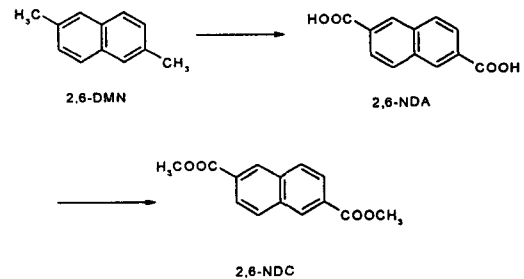


그림 2. 2,6-DMN으로부터 2,6-NDC를 제조하는 공정.

제조하는 방법이다. 제조 공정은 유분을 일정 비점 범위로 cutting하는 정제 공정과, naphthalene 및 monoethyl naphthalene 등을 alkylation시키는 공정, dimethyl naphthalene isomer의 이성화 반응을 통해 2,6-DMN을 생성하는 공정, DMN isomer로부터 2,6-DMN을 분리하는 결정화 공정으로 구성되어 있다. 이 기술의 장점은 원료를 낮은 가격으로 확보가 가능하고 반응 단계가 적어 제조가격 측면에서 유리한 점이다.

2.3 Optatech법⁵

이 기술은 그림 1에서의 같이 butadiene과 *p*-xy-

표 1. 2,6-DMN 생산을 위한 각 제조 Process별 비교

Method	Amoco	Mobil/Kobelco	Optatech
Starting Material	<i>o</i> -Xylene과 Butadiene	Heavy Gasoline 중 Naphthalene 화합물	<i>p</i> -Xylene과 1 or 2-Butene
반응 Step(DMN)	4 Step	2~3 Step	2 Step
최종 Product	2,6-NDC	2,6-DMN	2,6-DMN
공정 규모	Commercial	Pilot	Pilot

lene으로부터 2-methyl-1-(*p*-tolyl) butane을 제조하고 이로부터 2,6-DMN을 제조하는 방법이다. 첫 단계인 alkylation 반응은 *o*-xylene법과 유사한 촉매를 사용한다. 그러나 *p*-xylene을 반응물로 사용하기 때문에 마지막 단계인 isomerization을 거치지 않고 2,6-DMN을 제조할 수 있다. 아직까지는 Amoco사 등의 *o*-xylene을 원료로 하는 방법에 비해 수율이 낮은 것으로 알려져 있으나 효율적인 dehydrocyclization 촉매를 개발하여 적용할 경우, *o*-xylene법에 비해 전체 공정을 대폭 단순화시킬 수 있는 장점이 있다.

표 1에 각 process별 차이점을 간단히 비교해 보았다.

2,6-NDC는 현재 고체의 flake 상태로 제조되어 판매되고 있으며, 중합 공정에 직접적으로 사용하거나 melt 상태로 녹인 후 사용될 수 있다. NDC를 다룰 때에는 특히 수분과 산소에 노출되지 않도록 주의해야 한다.⁶

표 2에는 Amoco사 제품을 기준으로 한 2,6-NDC의 물성이 간략히 정리되어 있다.⁶

2,6-NDC에 함유되어 있는 불순물에는 methyl-2-naphthoate, 1-bromo-dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid (NDA), the monoethyl ester of NDA, 2-carbomethoxy-6-formylnaphthalene, 그리고 철 등이 있을 수 있다. 이러한 불순물 중에서 PEN의 물성에 가장 크게 영향을 미치는 것은 철(iron)로 알려져 있으며, 철의 함량이 증가하면 중합시 IV가 증가하고 고분자의 color에 영향을 미치며 T_m 이 약간 감소하는 결과를 보이는 것으로 알려져 있다.⁷

DMT와 TPA의 개발과 마찬가지로 최근에는 2,6-NDA에 관한 관심이 높아지고 있다. 2,6-NDA는 Amoco 방법에서처럼 2,6-DMN을 산화 반응시켜 제조하는 방법과, 2,6-NDC를 hydrolysis시켜 만드는 방법 등이 있다.

표 2. 2,6-NDC의 기본 물성⁶

종 류	물 성
Melting Point(°C)	190
Flash Point(°C)	232
Liquid Density(g/cm ³)	1.1(200°C)
Liquid Viscosity(Centipoise)	1.069(194.8°C)
Heat of Fusion(Btu/lb)	75.2
Solubility in water	<0.1%

NDC를 hydrolysis시켜 만드는 방법에는 acid catalyzed hydrolysis 방법과 saponification 두 가지 방법이 있는데, 두 방법의 차이점을 표 3에 간략히 나타내었다.⁸

2,6-NDA를 이용하여 PEN을 중합하기 위해서는 전제 조건으로 고순도의 2,6-NDA 생산이 가능하여야 하나, 현재까지는 2,6-NDA의 yellow한 color 및 그리 높지 않은 수율 때문에 상업화가 되지는 못한 실정이다.

3. 중합 공정

2,6-NDC를 이용하여 PEN을 중합하는 공정은 DMT를 이용하여 PET를 중합하는 공정과 매우 비슷하다. 따라서 특별한 설비 개조 없이 동일 설비에서 PET와 PEN을 중합 생산하는 것이 가능하다. PEN 중합도 PET 중합과 마찬가지로 batch와 continuous process 모두를 이용하여 생산할 수 있으나 2,6-NDC의 생산량과 PEN의 수요량 등을 고려할 때 현재는 전 세계적으로 batch process만을 이용하여 생산하고 있는 실정이다.

PEN의 합성도 PET의 경우와 동일하게 1단계 반응인 에스테르교환반응과 2단계 반응인 용융축중합반응, 그리고 3단계 반응인 고상중합반응으로 분류할 수 있다. 1단계 반응인 에스테르교환반응은 2,6-NDC와 EG와의 반응에 의하여 BHEN(bis(2-hydroxyethyl 2,6-naphthalate)) 올리고머를 합성하는 반응이며, 2단계인 용융축중합 반응은 얻어진 BHEN 올리고머를 고온 및 고진공하에서 EG 부산물을 계외로 유출시키면서 반응을 진행하여 중합도가 높은 PEN 중합물을 얻는 반응이다. 3단계인 고상중합 반응은 2단계에서 얻어진 PEN 중합물의 분자량을 증가시키기 위해 용융 상태가 아닌 고체 상태로 장시간 반응시키는 것이다.

표 3. 2,6-NDC를 가수분해시켜 2,6-NDA를 생산하는 방법⁸

종류	Acid catalyzed hydrolysis	Saponification
반응 온도	100 ℃ 이상(194~204 ℃)	< 100 ℃
반응 압력	1 bar 이상	1 bar 이하
잔류 불순물	Unreacted NDC, Monoethyl NDC, Catalyst residue	Inorganic impurities

PEN의 경우 일반적으로 행하여지는 용융축중합 만으로는 높은 분자량이 요구되는 tire code 등의 산자용사, bottle, 그리고 EP용의 PEN 중합물을 얻기 어려우며, 분자량의 증가에 따라 용융점도가 점차적으로 증가하기 때문에 공업적으로 상당한 설비상의 제약을 받는다. 따라서 이러한 문제를 해결하고자 PEN을 고체 상태에서 고상중합 반응하는 것이 일반적이다. 이러한 고상중합을 이용하면 PEN의 분자량을 높일 수 있고, DEG, acetaldehyde의 제거 및 고분자 산말단기의 농도를 낮추며, 높은 결정성의 PEN 중합물을 얻을 수 있다. 그림 3에 PEN의 개략적인 중합 공정을 나타내었다.

각각의 반응을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

3.1 에스테르교환 (Transesterification) 반응

NDC와 EG을 transesterification catalyst 존재 하에 상압에서 약 250~260 ℃까지 승온시키면서 반응을 진행시킨다. 촉매는 NDC가 완전히 용해된 후 투입하는 것이 반응에 좋으며, 그 온도는 약 190 ℃이다.⁹

에스테르교환 반응에 사용되는 촉매는 DMT를 이용한 PET 중합시와 마찬가지로 Ca, Co, Mn, Zn 등의 금속염이 사용될 수 있으며, 이 중에서도 Pb와 Zn의 촉매 활동이 가장 우수한 것으로 알려져 있다.¹⁰ 이러한 촉매들은 단독으로 사용될 수도 있고 두 가지 이상 복합하여 사용할 수도 있다. 에스테르교환 반응의 반응속도는 2,6-NDC, EG에 대해서 각각 1차이고 촉매 농도에 대해서도 1차로 나타내어질 수 있다.¹⁰

NDC와 EG의 물비는 약 1.2~2.0 정도가 적당하며 반응에 사용되는 촉매의 양은 각각의 금속 함량을 기준으로 약 50~100 ppm 정도가 적당하다. 에스테르교환 반응에서는 methanol이 유출되며 이른 methanol 양의 유출이나 distillation column 상부 온도의 갑작스런 증가로부터 반응 종점을 판단한다.

에스테르교환 반응이 종료되었다고 판정되면 인

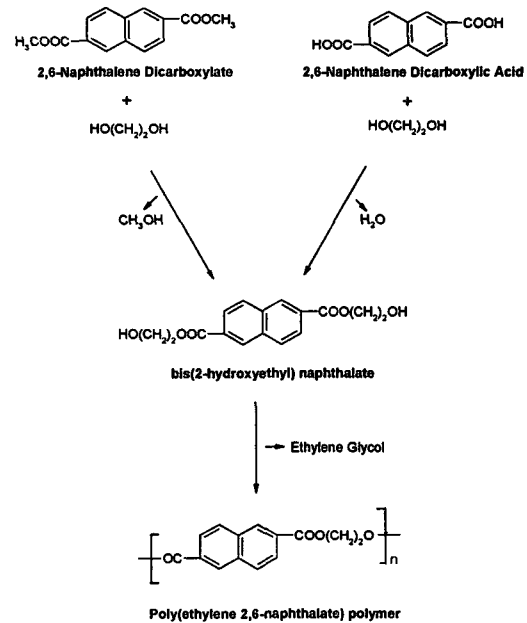


그림 3. PEN의 중합 공정.

계통의 안정제를 첨가하여 에스테르교환 반응 촉매의 활성을 억제시켜야 하는데, 이는 고분자 내에 색조를 띄는 불순물의 생성을 막기 위함이다.⁹

3.2 용융축중합 (Melt Condensation Polymerization) 반응

에스테르교환 반응이 종료되면 이 반응물을 다른 반응기로 이송한 후 용융축중합 반응을 진행한다. 용융축중합 반응을 진행하기 위해서는 에스테르교환 반응 때와는 다른 축중합용 촉매 투입이 필요하며 이 경우 일반적으로 PET 중합 때와 동일한 antimony trioxide 또는 antimony acetate와 같은 Sb 계통의 촉매와 germanium oxide 또는 tributyl titanate 등을 사용할 수 있다.

축중합 반응시의 촉매 활성은 금속 종류에 크게 의존하며, Ti(IV) > Sb(III) > Pb(II) ≈ Mn(II) > Co(II) > Zn(II) > Mg(II) 순으로 나타난다. Ti(IV) 촉매의 경우 촉매 활성은 매우 뛰어나나 고분자의 변색이 심한 단점이 있다.¹¹

용융축중합 반응을 진행시키기 위해서는 에스테르교환 반응 이상의 열을 공급할 필요가 있으며 통상적으로 약 285~295 ℃까지 온도를 승온시킨다. 용융축중합 반응을 진행시키기 위해서는 진공 시스템으로 반응에서 발생하는 EG 같은 부산물을 제외로 제거시킬 필요가 있으며, 원활한 반응의 진행을 위해서는 약 1 torr 이하의 진공이 필요하다. 통상적으

로 Sb 촉매 투입 후 반응 종료시까지 약 90~120분 정도가 소요된다.

일반적으로 보통의 batch 반응기를 통해 melt 중합 공정에서 얻을 수 있는 PEN 고분자의 IV는 0.50~0.55 dL/g 정도가 적당한 것으로 알려져 있으며,⁹ 이 이상의 IV에서는 고분자의 분해가 더욱 급격하게 일어나므로 주의해야 한다.¹¹

PEN 공중합물을 제조할 경우에도 2,6-NDC, EG 외에 제 3의 공단량체를 에스테르교환 반응 초기에 첨가하여 PEN 단일중합체의 중합 공정과 거의 동일하게 유지하면 된다. 현재 가장 관심을 끄는 PEN 공중합물은 2,6-NDC 8%를 혼합하여 PET를 개량한 PETN 8과, 반대로 8%의 TPA로 PEN 수지를 개량한 PENT 8 grade이다. 이 중에서 특히 PENT 8은 PET 수지와 동일한 녹는점을 나타내는 특징이 있다.¹²

3.3 고상중합 (Solid State Polymerization) 반응

용융중합 반응만을 통해 얻은 PEN 고분자는 bottle용이나 엔지니어링 플라스틱용으로 사용하기에는 물성이 충분치가 못하므로 고상중합 공정을 거쳐 IV를 더 올려주어야 한다. IV의 증가 이외에도 고상중합 공정을 통해 DEG, acetaldehyde, 환상 올리고머의 제거 및 고분자 산말단기의 농도를 낮추고 높은 결정성의 PEN 중합물을 얻을 수 있는 장점도 있다.

일반적인 PET 고상중합과 마찬가지로 PEN도 진공 하에서의 batch process나 N₂ 등의 inert gas 등을 통해주는 연속 중합 공정을 통해 행해질 수 있다. 고상중합 온도는 180~240 °C에서 고진공하에서 행해지게 된다. 고상중합 시에는 고분자의 sticking이나 agglomeration을 방지하기 위하여 우선적으로 고분자의 건조와, 낮은 온도(160~180 °C)에서 결정화를 시키는 공정이 필요하며 녹는점 이하의 온도에서 반응을 진행시켜야 한다.

고상중합 속도는 고상 온도와 비례하여 빨라지며, 고상중합 온도가 높을수록 짧은 시간 내에 높은 IV를 갖는 고분자를 얻을 수 있다. 이 경우 고상 온도가 200 °C 이하에서는 반응 속도가 매우 느리며, 200 °C 이상에서는 상대적으로 빠른 속도로 IV를 증가시킬 수 있다.⁹

4. PEN의 결정구조

PEN의 결정구조는 두 개의 다른 삼사정계를 가지는 것으로 알려져 있다. 가장 일반적으로 알려져 있는 것은 Mencik에¹³ 의해 연구된 α -form이 있으며 그 unit cell parameter는 $a=1.651$, $b=0.575$, $c=1.320$ nm이고 $\alpha=81.21^\circ$, $\beta=144^\circ$, $\gamma=100^\circ$ 이다. 이것은 각각의 unit cell에 하나의 사슬이 통과하는 것으로 알려져 있고, 이 사슬은 c-축에 평행하게 놓여져 있다. Zachmann¹⁴ 등에 의해 처음으로 보고된 β -form의 unit cell parameter는 다음과 같다. $A=0.926$, $b=1.559$, $c=1.273$ nm이고 $\alpha=121.6^\circ$, $\beta=95.57^\circ$, $\gamma=122.55^\circ$ 이다. 각각의 unit cell에는 네 개의 사슬이 통과하고, 그 사슬은 완전하게 펼쳐져 있지 않다고 알려져 있다. Buchner 등의¹⁵ 발표에 의하면 α -form의 miller index인 (0 1 0), (1 0 0), ($\bar{1}$ 1 0)과 β -form의 miller index인 (1 0 0), ($\bar{1}$ $\bar{1}$ 1), (0 2 0), ($\bar{2}$ 0 2), (2 $\bar{4}$ 2), (2 0 0)에서 결정반사를 보임을 연구하였는데, 표 4에서 자세히 정리하였다. 이들은 용융온도와 등온결정화 온도에 의하여 결정의 형태가 변화함을 보고하였는데, PEN을 300 °C에서 용융시킨 후 등온결정화 온도가 240 °C 이상이면 β -form이 형성되고, 240 °C 이하이면 α -form이 형성됨을 관측하였다. 일반적으로 α -form이 β -form에 비해 열역학적으로 불안정하고, 기핵이 용이하며, 결정화속도도 빠르다.

β -form이 형성되는 조건에서라도 결정화시 shear를 받게 되면, molecular chain의 orientation에 의해 entropy가 감소하고 이로 인해 T_m 이 증가되어 과냉각에 의해 결정화 속도가 빨라지게 되므로 α -form의 결정형태가 생성된다.^{16,17} 또한 중합시 사용

표 4. PEN의 Miller Index

	Miller Index	d(Å)	2 θ (°)
α -form	(0 0 1)	0.78	11.40
	(0 1 0)	0.57	15.64
	(1 0 0)	0.38	23.30
	(-1 1 0)	0.33	26.98
β -form	(-1 0 1)	0.76	11.60
	(1 0 0)	0.66	13.34
	(-1 -1 1)	0.54	16.44
	(0 2 0)	0.48	18.54
	(-2 0 2)	0.38	23.34
	(2 -4 2)	0.35	25.52
	(2 0 0)	0.33	26.54

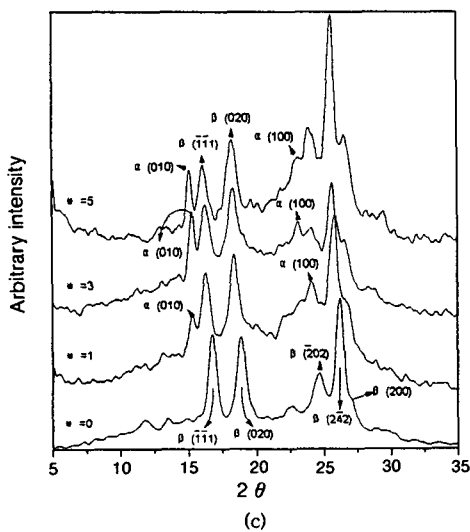
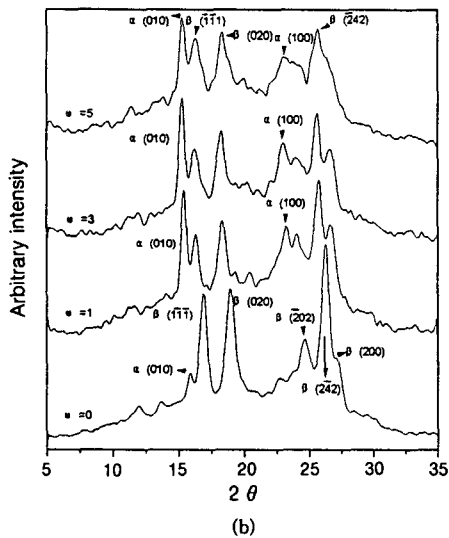
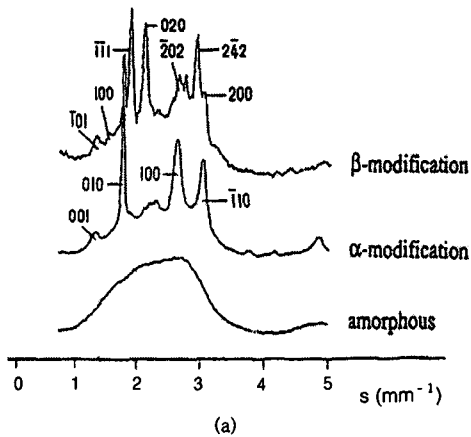


그림 4. PEN의 X-ray 회절피크.

하는 기핵제, 촉매 등도 모두 기핵을 용이하게 하므로 α -form의 결정형태를 촉진시킨다. 그림 1에서 보면 (A)는 PEN의 α -form과 β -form의 X-ray 회절 피크이고 (B)는 240 °C에서, (C)는 250 °C에서 shear를 0, 1, 3, 5 rad/s로 주면서 결정화시킨 시료의 X-ray 회절 피크이다. 그림 4의 (B)를 보면 240 °C에서 shear를 주지 않았을 경우 α -form의 (0 1 0) 피크만 존재하며 shear가 커질수록 그 피크가 커지며 새로운(1 0 0) 피크가 자라나는 것을 볼 수 있고, 250 °C에서 결정화시킨 그림 4의 (C)에서는 shear가 없을 경우 완벽한 β -form을 형성하지만 shear가 가해짐에 따라 α -form의 (0 1 0)과 (1 0 0) 피크가 자라나는 것을 볼 수 있다. 따라서 미세 결정구조의 제어가 필요한 경우, 결정화시 온도 및 진동 뿐만 아니라 공중합물이나, 촉매 등에도 신경을 써야 한다.

5. 블렌드

PEN은 표 5와 6에서 볼 수 있듯이 구조 내 강직한 분자사슬로 인하여 높은 modulus와 치수안정성을 가지고 있고, barrier성과 UV차단성, 내화학성 등 거의 모든 물성에서 PET를 능가하고 있으나 가

표 5. PEN 필름의 물성

		이축연신 PEN film (25 μ m)	이축연신 PET film (25 μ m)
Density	(g/cm ³)	1.36	1.40
Tensile Strength	(kg/mm ²)	MD	28
		TD	27
Tensile Elongation	(%)	MD	90
		TD	85
Tensile Modulus	(kg/mm ²)	MD	620
		TD	620
Melting Point	(°C)	273	264
Glass Transition Temp.	(°C)	113	69
Thermal Shrinkage(150 °C, 30 min)	(%)	MD	0.9
		TD	0
Water Absorption	(%)	0.3	0.4
Water Vapor Permeability	(g/m ² · 24 hr)	6.7	21.3
Gas Permeability CO ₂	(10 ⁻¹² cc · cm/cm ² · sec · cm · Hg)		3.7
		O ₂	0.8
Breakdown Voltage	(KV/mm)	340	325
γ -ray Resistance	(MGY)	11	2

표 6. PEN 필름의 내약품성 (6개월동안 폭로)

약 품	신도유지율(%)	
	PEN	PET
1% 염산	93	51
1% 가성소다	91	42
암모니아(Gas)	19	파단
MEK(Gas)	86	70
Toluene(Gas)	74	76
Ethanol(Gas)	99	66
Cresol(Gas)	97	60
Chloroform(Gas)	100	88
Styrene(Gas)	91	73

공성과 제전성 및 가격경쟁력은 매우 낮다. 이러한 PEN의 성형 및 가공성 향상을 위해 PEN과 구조적으로 유사하며 가공이 비교적 용이한 PET를 블렌드하거나 공중합을 하게 된다. PEN/PET 블렌드시 에스테르교환 반응이 얼마만큼 일어났는지 중요한 요소이며, 반응시간과 온도가 가장 중요한 영향을 끼친다. 일반적으로 PEN의 용융점도가 PET에 비해 많이 높기 때문에, PEN/PET공중합물과 PET를 블렌딩하게 된다. 블렌드시 PET와 PEN/PET공중합물이 비슷한 용융점도를 가질 때 최상의 에스테르교환 반응이 일어나는데 보통 PEN/PET공중합물(92/8)의 IV를 0.56정도로 맞추고, PET의 IV를 0.80으로 맞춘 후 블렌딩을 한다. 그림 5에서 보여 지듯이 IV 0.56인 PEN/PET공중합물(92/8)의 용융점도가 IV 0.80의 PET 용융점도보다 높긴 하지만 PEN의 brittle-ductile transition이 IV 0.52-0.54정도이며 이 정도의 IV에서는 사출물의 충격강도가 상당히 낮아지기 때문에 IV 0.56 이상을 일반적으로 사용한다.¹⁸

6. Sequence Distribution

Blend시 가장 중요한 것이 에스테르교환 반응정도이며, 이는 블렌드물의 NMR측정으로 알 수 있다. 그림 6에서¹⁹ 보는 것과 같이 ethylene unit 양쪽에 terephthalic unit와 naphthalic unit 중 어느 unit가 오는 지에 따라 ethylene의 각 methylene group의 proton에 해당하는 특성 피크가 자기 다른 위치에 발현하게 된다. 이 특성 피크의 면적 강도를 알면 확률적 방법으로 sequence distribution을 알 수 있다. 긴 사슬에서 terephthalic unit 다음에

Polyester Rheology at 290 °C

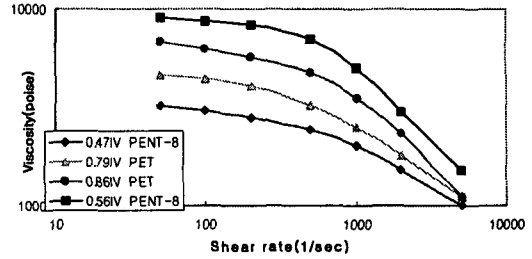


그림 5. PET와 PEN/PET (92/8) 공중합물의 IV 별 용융점도 비교 (PENT-8은 PEN92%인 공중합물).

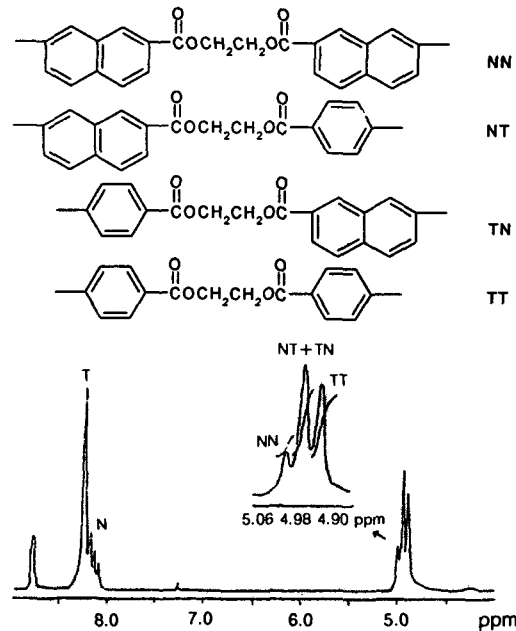


그림 6. PEN/PET 공중합물의 NMR 스펙트럼.

terephthalic unit가 오는 경우를 TT라 표기하고, naphthalic unit 다음에 naphthalic unit가 오는 경우를 NN이라 표기하였다. 또한 terephthalic unit 다음에 naphthalic unit, naphthalic unit 다음에 terephthalic unit가 오는 경우는 각각 TN, NT라 표기 하였다. 이 때 각각의 특성 피크를 그림 6에 표시하였다. 이 특성 피크의 면적을 적분한 값으로 물분율 F_{TT} , F_{NN} , $F_{NT=TN}$ 을 구한 후 terephthalic unit 또는 naphthalic unit의 물분율의 F_T 와 F_N 를 자기 구한다. 이는 다음 식 (1)에 의해 구한다. 그리고 F_{TN} 또는 F_{NT} 는 $F_{TN+NT}/2$ 이다.

$$F_T = F_{TT} + \frac{F_{TN+NT}}{2}, \quad F_N = F_{NN} + \frac{F_{TN+NT}}{2} \quad (1)$$

여기서 확률적으로 terephthalic unit 다음에 naphthalic unit가 올 확률, P_{TN} 과 naphthalic unit 다음에 terephthalic unit가 올 확률 P_{NT} 는 각기 F_{TN}/F_T 과 F_{NT}/F_N 이고, 다음과 같은 식 (2)로 구할 수 있다.¹⁹

$$P_{TN} = \frac{F_{TN+NT}}{2F_T}, P_{NT} = \frac{F_{TN+NT}}{2F_N} \quad (2)$$

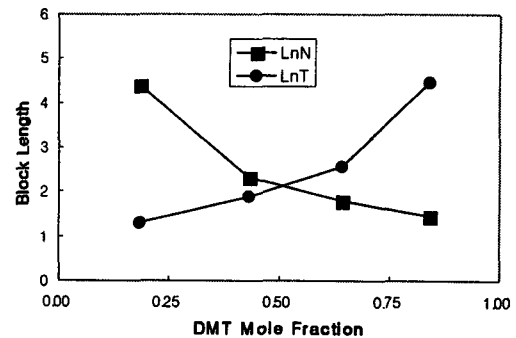
그리고 각 성분의 평균 sequence length(L_n)는 다음과 같은 식(3)으로 구할 수 있다.^{19,20}

$$L_{nT} = \frac{2F_T}{F_{NT+TN}}, L_{nN} = \frac{2F_N}{F_{NT+TN}} \quad (3)$$

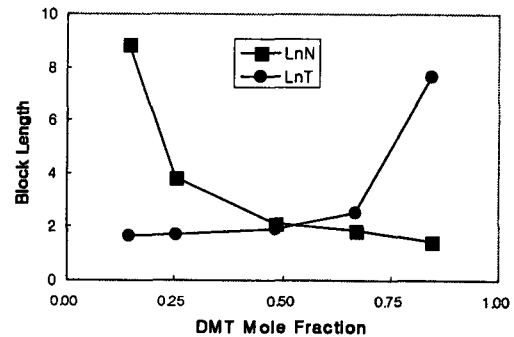
이는 P_{TN} 과 P_{NT} 의 역수에 해당된다.

Degree of randomness(B)는 두 확률의 합으로 나타낼 수 있다.^{19,21} 이때 B 값이 1이면 통계적 분포에 따르는 random type이고, B 가 1 미만이면 block type이고, 0이면 단순혼합의 경우이다.

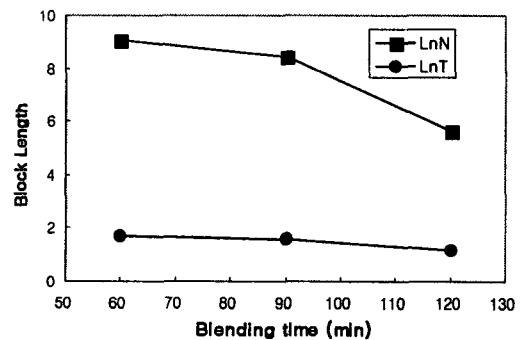
PEN/PET 블렌드시에 block length의 값이 3보다 크면 T_m 과 T_α 가 관찰되고 3보다 작으면 관찰되지 않는다. 그림 7의 (a)와 (b)는PEN/PET 공중합물과 블렌드물의 block length를 DMT mole fraction에 대해서 보여준다. PEN/PET 공중합물과 블렌드물의 block length는 비슷한 조성비에서 감소한다. 각 성분의 block length의 변동은 두 고분자 사이의 에스테르교환 반응을 의미하는 intermolecular chain reaction의 변화와 밀접한 관계가 있다. 그림 7의 (c)는 PEN/PET를 85 : 15로 블렌딩하면서 블렌딩 시간에 따른 block length를 나타낸 것이다. PEN의 block length는 블렌딩 시간이 늘어남에 따라 명확히 감소하는 반면 PET의 block length는 블렌딩 타임 초기에 약간만 감소하는데 블렌드시 많이 넣어준 성분의 block length가 에스테르교환 반응이 진행됨에 따라 더 많이 줄어들게 되는 것을 알 수 있다. PEN/PET 공중합물과 블렌드물의 결정화에서 Briber와 Thomas는²² 모든 sequence length가 결정 형성에 참여한다고 주장했다, Zhu와 Wegner는²³ 짧은 sequence length는 배제되고 오직 긴 sequence length를 가진 사슬만이 결정화에 참여한다고 주장했다. 아무튼 결정화를 하기 위해서는 critical sequence length가 존재하며, 결정 형성과 많은 연관이 있는 것은 분명하다.



(a)



(b)



(c)

그림 7. PEN/PET copolyester의 block length. (a) random, (b) block (블렌딩타임은 60분), (c) PEN/PET를 85 : 15로 블렌딩시 시간에 따른 block length.¹⁹

7. Barrier성

PEN의 packaging 용도로서 가장 큰 장점이 바로 barrier성이다. 보통 random copolymer나 miscible polymer blends의 permeability는 식 (4)에 의해 표시되어진다.²⁴

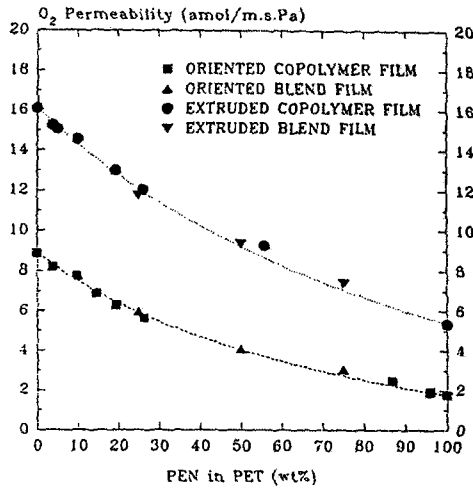


그림 8. PEN/PET 블렌드물과 공중합물의 PEN함량에 따른 산소투과도.²⁵

$$\ln P = \phi_A \ln P_A + \phi_B \ln P_B \quad (4)$$

여기서 P 는 A 와 B 의 혼합물의 permeability coefficient이고, ϕ_A 와 ϕ_B 는 A 와 B 의 volume fraction이다.

P_A 와 P_B 는 A 와 B 의 각각의 permeability이다. PET와 PEN의 밀도는 그리 차이가 나지 않으므로, 조성에 따른 volume fraction을 weight fraction으로 계산하여도 무방하다.²⁵

그림 8은²⁵ PEN의 함량이 증가함에 따른 산소 투과도를 연신 유무에 따라 나타내었다. 점선이 있는 부분이 모델링을 한 것인데, 거의 완벽한 일치를 이루는 것을 볼 수 있다. 더 나은 모델링을 위해 식 (5)와 같은 Maxwell model식을 사용하여 blend morphology까지 반영할 수도 있다.²⁶

$$\frac{P}{P_B} = 1 + \frac{(1+G)\phi_A}{(R+G) - \phi_A} \quad (5)$$

여기서 P 는 혼합물의 permeability이고, R 은 B 에 대한 A 의 permeability의 비를 말하고, ϕ_A 는 A 의 volume fraction을 의미한다. G 는 shape parameter인데, matrix에 분산되어 있는 domain의 모양에 따라 여러 값들을 가진다.²⁷⁻²⁹ 일반적으로 구 형태의 경우 2를 가지며, aspect ratio가 3인 타원의 경우 0.5를 가진다.³⁰ 그림 9는²⁵ G 값에 따른 모델링 그래프를 보여주는데, PEN 함량이 저함량과 고

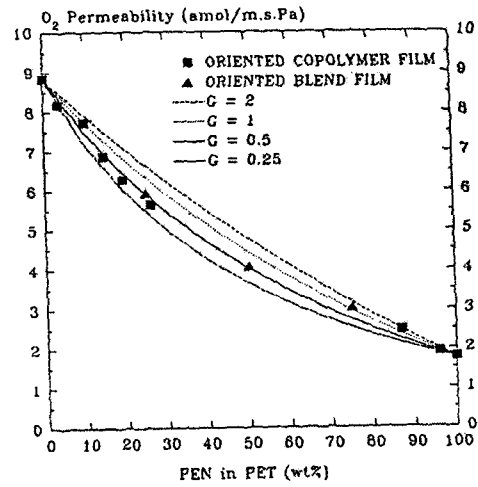


그림 9. G 값에 따른 산소투과도 모델링.²⁵

함량일 때와 그 중간일 때의 값들이 약간 다른 분포를 보이는 것은 결정성의 유무에 따른 domain 모양의 변화로 인해 G 값이 변화하기 때문이다. 일반적으로 PEN의 barrier성은 PET에 비해 5배 정도 높은 것으로 알려져 있으며, 결정화도도 barrier성에 큰 영향을 미친다. PEN/PET 블렌드의 결정화도는 heterogeneity가 증가할수록 감소하고 blow mold temperature가 증가할수록 증가한다.

8. Heat-setting

Heat-setting은 이축연신필름이나 내열 bottle의 성형에서 중요한 부분중 하나이다. 필름이나 bottle을 연신할 때 분자들의 재배열이 일어나며, strain-induced crystallization이 발생하게 된다. 그러나 연신을 할 때의 온도가 낮고, strain-induced crystallization의 속도는 열결정화보다 빠르기 때문에, 결정 domain은 많은 구조적인 defect를 가지게 되며, heat-setting을 통해 조밀한 결정 구조로 바뀌게 된다. PET의 경우 heat-setting동안 분자들의 재배열이 많이 일어나는 반면 PEN의 경우에는 그보다는 작게 발생된다.³¹ Heat-setting을 하게 되면 구조적인 defect가 감소하게 되고, 그림 10에서처럼 연신 방향에 수직방향으로 folded chain lamellae가 성장한다.³²⁻³⁴ 이 라멜라는 strain-induced crystallization에 의해, 연신시 생성된 fibrillar 구조 위에 포개어져, 연신된 amorphous chain과 네트워크

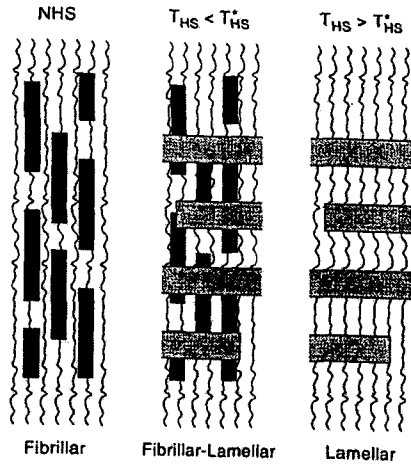


그림 10. Heat-setting시 변화되는 결정 구조.

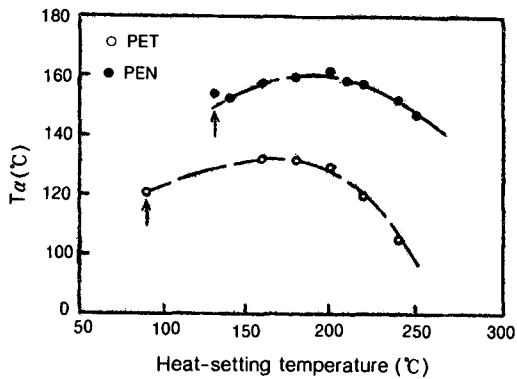


그림 11. Heat-setting 온도와 T_g 와의 관계.³¹

크를 형성한다. Heat-setting온도가 증가할수록, 고연신된 amorphous chain의 mobility가 증가하여, chain folding을 통해 이차결정화를 할 수 있는 사슬들이 많아지므로 라멜라의 크기가 증가하게 된다. 그림 11에서처럼 heat-setting온도가 높아질수록 T_g 는 증가하지만 너무 높은 온도에서는 T_g 가 떨어지는데, PET의 경우 이 온도(T_{HS}^*)가 180 °C 정도이며 PEN의 경우 약 200 °C 정도이다.³¹ 그림 12는³¹ PEN 필름의 TMA data인데 heat-setting온도가 증가함에 따라 치수안정성이 급격히 향상되는 것을 알 수 있다. Heat-setting시 생성되는 결정화 속도는 매우 빠른데, Lee와 Schultz는 연신된 PET 섬유에 반결정화시간은 10-100 msec 정도라고 한다.^{33,34} 그림 13에서 보면 heat-setting시간과 온도에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것인데 밀도의 변화는 시간에는 거의 무관하고, heat-setting온도에 민

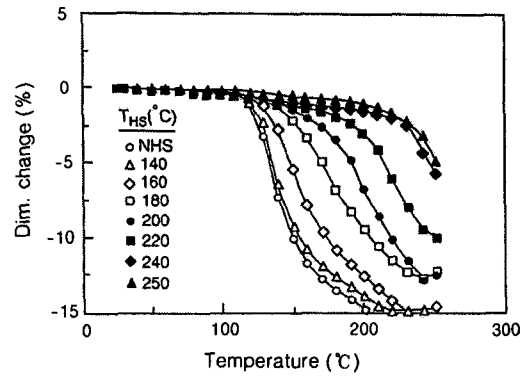


그림 12. Heat-setting온도와 치수안정성과의 관계.³¹

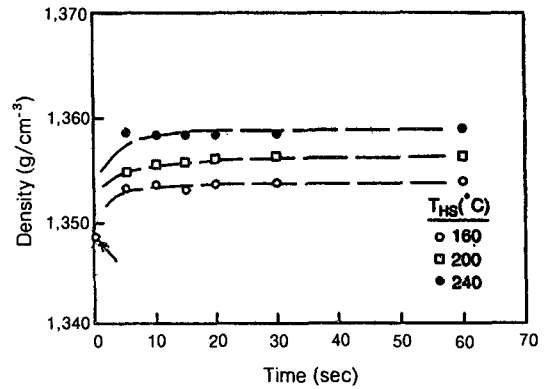


그림 13. Heat-setting시간과 온도에 따른 밀도변화.³¹

감하다.

9. 그 밖의 성질

9.1 UV성질

PET가 햇빛에 저항성이 좋지만 오랜 기간 UV에 노출되면 광분해가 일어나기 쉽다. 햇빛에 노출된 PET는 tenacity, elongation, elasticity가 감소하고, 변색되며 표면에 잔균이 간다. 따라서 PET용기는 그 안의 유제품, 과일주스, 맥주, 약물 등을 UV로부터 보호하지 못한다. 반면에 naphthlate구조는 UV를 흡수해 무해한 wavelength를 갖는 빛을 형광한다는 것이 알려져 있다. 그림 14에서 알 수 있듯이 10% NDA만 함유하고 있어도 UV흡수가 높아지는 것을 알 수 있다.³⁵

9.2 기계적 성질

PEN 필름은 PET 필름에 비해 파단강도와

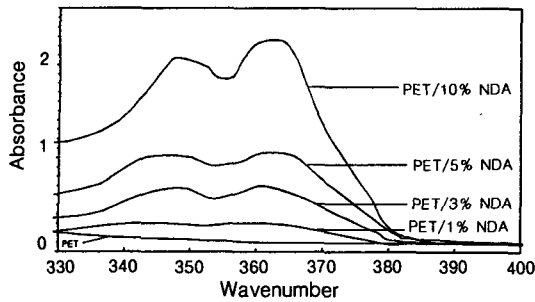


그림 14. NDA함량에 따른 UV 흡수도 비교.³⁵

Young율이 높은 대신 신도는 낮다. 자기 테이프나 APS(advanced photo system) 용도에서는 소형화 경향을 띠기 때문에 보다 얇은 base film이 필요한데, 이를 실현하기 위해서 중요한 물성인 Young율은 PEN이 PET필름의 약 1.5배에 이른다. 이것은 PEN이 PET에 비해 분자쇄가 강직한 것이 주원인이겠지만 미연신 상태에서의 결정화속도가 느려 높은 배율로 연신하기 쉬운 이유도 있다.

9.3 화학적 성질

PEN은 PET처럼 분자쇄 중에 에스테르결합을 갖고 있어서 가수분해를 받는다. 그러나 그 속도는 PET의 약 1/4로 내가수분해성이 높다. 또한 표 5에서처럼³⁶ PEN은 산이나 알칼리 및 화학약품 전반에 대해 PET보다 우수한 내약품성을 갖고 있어, 화학약품용기나 실험도구의 부품 등으로 쓰일 수 있다.

9.4 내방사선성

일반적으로 aromatic ring을 포함한 고분자는 내방사선성이 우수한 것으로 알려져 있는데, PEN도 우수한 내방사선성을 나타낸다. γ -ray 조사 후의 파단 신도를 비교해보면, 진공중에서 PET의 10배, 산소중에서 약 4배의 내방사선성을 갖는다. 보통, 의약품의 포장재나 의료도구의 소독시 γ -ray를 사용하는데, PEN은 훌륭한 재질중 하나이다.

9.5 저울리고머

통상적인 용융중합으로 만들어진 PEN은 고상중합 PET 고분자보다 약간 많은 올리고머를 함유하는데 각각 약 0.8wt%, 0.6wt%의 올리고머가 존재한다. 그러나 실제의 사용조건에서는 PEN의 높은 T_g 와 barrier성, 올리고머의 크기가 크다는 점 때문에 추출량은 오히려 PEN쪽이 조금 적게 나타난다.

9.6 전기적 성질

PEN 필름의 절연파괴전압이나 체적고유저항치는 PET필름과 거의 동등하다. 따라서 절연재료로서

PET필름이 사용되는 분야에서 더 높은 내열성과 저울리고머성이 요구되는 분야에 적합하다고 할 수 있다. 유전율도 PET필름과 거의 동등하고 온도에 의한 변화 정도도 작다. 유전손실은 실온에서는 PET보다 크지만 PET가 T_g 부근인 60 °C부터 급격한 상승을 나타내는데 반해, PEN필름은 넓은 온도범위에 걸쳐 범위가 적기 때문에 소형 내열필름컨덴서용으로 적합하다.

10. PEN의 용도

PEN시장은 순조롭게 성장해가고 있다. 우선 필름 분야를 들 수 있는데 APS(신사진시스템)를 비롯해서 장시간 녹화 비디오테이프, 컴퓨터의 하드디스크용 back-up 테이프, 전지절연용 필름 등 다양한 용도가 있다. 또 PET 필름보다 내열성이 우수하다는 점에서 자동차용 flexible print 회로기판의 필름으로 사용될 수 있다. PEN은 PET와 같은 결정성 재료지만 비정상상태에서 고정하면 투명한 성형품을 얻을 수 있다. 포장용기로서 PEN이 PET에 비해 T_g , 기계투과성, flavor흡착성, 내가수분해성, 내약품성, 자외선흡수성 등이 뛰어나다. PEN bottle은 PET와 마찬가지로, injection stretch blowing, injection blowing, direct blowing 등의 방법으로 성형되는데 performance를 최대한으로 이끌어내는 데는 injection stretch blowing법이 유리하다. 성형은 PET에 준하면 되지만 용점과 용융점도가 높다는 점에 유의해서 조건을 설정할 필요가 있다. 성형된 bottle은 열고정을 하지 않아도 110 °C 부근까지의 내열성을 갖는다. 또 PEN은 PET에 비해 결정화속도가 늦기 때문에 투명한 내열 bottle을 용이하게 만들 수 있다.

11. 식품포장용기로서의 PEN

11.1 내열 Bottle

PET bottle의 많은 수요가 내열 bottle인데 제작 방법에는 몇 가지가 있다. 우선 병목과 옆면을 결정화시킨 bottle이 압도적으로 다수를 차지하고 있는데, 제법은 병목에 결정화 PET 또는 내열성수지 성형품을 insert 성형하는 방법, 내열성수지의 co-injection 또는 블렌딩 성형 등의 방법이 있다. PEN은

열변형온도가 높기 때문에 PET에 30-40%를 블렌드하여 내열 bottle을 만들 수 있다. 블렌드양이 많으면 비용면에서 실용화가 곤란하지만 PEN 10% 정도의 블렌드로 90 °C 내열의 bottle을 만들 수도 있다. PEN은 내열성이 뛰어나고 PC 등에서 최근 문제가 되고 있는 환경호르몬을 포함하지 않아 인체에 무해하기 때문에 요즈음에는 PEN을 수유병이나, 머그컵 등에 사용하기도 한다.³⁷

11.2 Gas Barrier성 개량 Bottle

PET bottle은 내용물이나 용기의 크기에 따라서 더 높은 gas barrier성을 필요로 하는 경우가 있다. 특히 소형탄산음료용 bottle이나 맥주용 bottle은 높은 barrier성이 요구되기 때문에 PET에 비해 약 5배 높은 barrier성을 갖는 PEN을 사용하여, PET와 블렌드하거나 multilayer bottle을 만들 수 있다. PET bottle의 경우, 500 mL 이하의 용량이 되면 barrier성이 급격하게 나빠진다. 이 때문에 350 mL 정도의 탄산음료용 PET bottle에서는 gas barrier성이 중요한 문제가 된다. 특히 기온이 높은 나라에서는 탄산음료의 gas가 새버리는 것이 큰 문제가 되기 때문에, 작은 용량의 탄산음료 bottle의 경우 PEN과 PET의 블렌드로 만들어 문제를 해결할 수 있다. 유럽, 미국 및 호주에서는 맥주병용 PEN bottle에 대한 관심이 높는데, 사람들이 많이 모이는 축구장 등에서는 유리병에 든 음료를 갖고 입장하는 것을 금지하고 있기 때문에 플라스틱으로 만든 맥주병이 인기인 것이다

11.3 자외선흡수 Bottle

자외선은 식품, 특히 유성식품을 상하게 하고 flavor성분의 분해나 내용물의 퇴색을 야기하기 때문에 용기가 자외선을 차단하는 것이 바람직하다. 그래서 전부터 자외선 흡수제를 사용하여 이들 요구에 대응해왔다. 그러나 이들 약제는 사전에 고분자에 첨가하는 공정이 필요하고 또 승화성이 있는 것이 많다는 점 때문에 성형공정을 오염시키기도 하고 식품위생안전성이라는 관점에서 사용에 제약을 받는다. 그런데 PEN은 자외선흡수능력이 있어서 383 nm이하 파장의 자외선을 흡수한다. 따라서 이 PEN을 PET에 소량 블렌드함으로써 자외선 흡수역할을 수행하게 할 수 있다.

11.4 열성형 용기

Bottle과 마찬가지로 열성형 용기에서도 투명하고 내열성 있는 barrier 용기에 대한 요구가 강하다. 현재는 주로 barrier성 수지와 올레핀계 수지와

multilayer sheet가 사용되고 있지만 이것은 투명성이나 scrab의 자기리사이클성 등의 요구에는 대응하지 못하는 문제가 있다. 그런데 PEN sheet는 A-PET sheeting 설비로, monolayer, multilayer 어느 것이라도 문제없이 생산할 수 있고, PET와의 블렌드 및 multilayer로 내열성과 gas barrier성을 자유롭게 제어할 수 있다. 열성형은 진공성형기, 압공성형기 어느 것에서도 가능하다. 다만 PEN의 T_g 가 높다는 점을 고려하여 금형온도나 plug온도 설정에 주의할 필요가 있다. 그러나 PEN은 결정화 속도가 늦어서 PET처럼 성형 가공중에 결정화되지는 않기 때문에 성형을 제어하기가 쉽다.

11.5 Returnable Bottle

PEN은 flavor의 비흡착성, gas barrier성, 내가수분해성, 내열성이 우수하기 때문에 returnable bottle로도 사용할 수 있다. Returnable bottle은 이전에 채워넣은 음료의 flavor나 부착된 냄새나 고형물 등을 확실하게 제거할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 용기의 재질이 냄새를 흡착하지 않는 것이 바람직하고, 또 고온에서의 알칼리 세정, 멸균에 견딜 수 있어야 한다. 높은 gas barrier성에 의한 내용물의 보존성이 뛰어나다는 점에서도 PEN은 returnable bottle에 최적의 재료라고 말할 수 있다. 음료용 bottle 분야에서는 코카콜라사가 미네랄워터용으로 PEN수지를 100% 사용한 1.5 L짜리 returnable bottle을 채택하였다. PEN을 선택한 이유는 유리병과 같은 세정방식으로 잔존향을 완전히 제거할 수 있기 때문인 것으로 생각된다.³⁸

12. 결 론

지금까지 고기능성 고분자 포장재료로 각광 받고 있는 PEN의 원료, 중합, 물성, 가공 및 응용분야에 대해 기술하였다. 현재 PEN은 매우 높은 수준의 가격대를 형성하고 있음에도 불구하고 필름을 시작으로 하여 bottle 등 포장재료로서 PET의 영역을 침범하여 그 활용 영역을 넓히고 있다. 현재 2,6-NDC 또는 2,6-NDA 등 단량체의 저비용 제조공법에 대해 많은 연구가 진행되고 있고 향후 이와 같은 연구가 성과를 거두게 되면 PEN의 수요는 폭발적으로 증가될 것이며 이에 따른 PEN에 대한 연구도 배증될 것으로 예측된다.

참 고 문 헌

1. T. G. Smith, J. M. Weis, and Y. Viswanath, U. S. Patent 5,510,563 (1996).
2. T. G. Smith, J. M. Weis, and Y. Viswanath, U. S. Patent 5,977,426 (1999).
3. Hery Ashjan et al., U. S. Pat. 5,034,563 (1991).
4. Masahiro Motoyuki et al., U. S. Pat. 5,744,670 (1998).
5. Kari Vahteristo et al., U. S. Pat. 5,952,534 (1999).
6. "Handling and Physical Properties of Dimethyl 2,6-Naphthalenedicarboxylate", Amoco GTSR-E, 1994.
7. "Effect of NDC Impurities on the Resin Properties of PEN", Amoco GTSR-K, 1994.
8. "Preparation of PNDA by the Hydrolysis of NDC", Amoco GTSR-G, 1994.
9. "Preparation of Poly(ethylene 2,6-naphthalate) PEN", Amoco GTSR-A, 1994.
10. S. S. Park et al., *Polymer(Korea)*, **17**, 212 (1993).
11. S. S. Park et al., *Polymer(Korea)*, **17**, 588 (1993).
12. Amoco Bulletin FA-13b (1996).
13. A. Z. Mencik, *Chem. Prum.*, **17**, 78 (1976).
14. B. H. G. Zachmann, D. Wiswe, R. Gehrke, and C. Riekel, *Macromol. Chem. Suppl.*, **12**, 175 (1985).
15. S. Buchner, D. Wiswe, and H. G. Zachmann, *Polymer*, **30**, 480 (1989).
16. T. W. Hass and B. Maxwell, *Polym. Eng. Sci.*, **9**, 226 (1969).
17. W. J. Yoon, H. S. Myung, B. C. Kim, and S. S. Im, *Polymer*, **41**, 4933 (2000).
18. M. Klanke and W. Schmittke, *PEN Inhouse 95*, PEN processing in injection molding part Krupp corpoplast (1995).
19. H. W. Jun et al., *Polymer*, **40**, 1473 (1999).
20. R. Yamamura and N. Murano, *Polymer. Sci.*, **5**, 2259 (1967).
21. S. S. Park, S. H. Chae, and S. S. Im, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **36**, 147 (1998).
22. R. M. Briber and E. L. Thomas, *Polymer*, **26**, 8 (1985).
23. I. L. Zhu and G. Wehner, *Makromol. Chem.*, **182**, 3625 (1981).
24. H. B. Hopfenberg and D. R. Paul, "Polymer Blends", eds. by D. R. Paul and S. Newman, vol. 1, chap. 10, New York, Academic Press, 1978.
25. D. C. Hoffman and J. K. Caldwell, *Specialty Polyesters Conference*, **95**, 223 (1995).
26. T. C. Bissot, *Barrier Polymers and Structures: ACS Symposium Series*, **423**, 225 (1990).
27. J. H. Petropoulos, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1309 (1985).
28. J. H. Petropoulos, *Adv. Polym. Sci.*, **64**, 93 (1985).
29. S. Weinhold, *Annual Meeting of the AIChE*, November, 1990.
30. H. Fricke, *Phys. Rev.*, **24**, 575 (1924).
31. J. Greener, A. H. Tsou, and T. N. Blanton, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 12, 2403 (1999).
32. H. Chang, J. M. Schultz, and R. M. Gohil, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B32**, 99 (1992).
33. K. G. Lee and J. M. Schultz, *Polymer*, **34**, 4455 (1993).
34. H. Chang, K. G. Lee, and J. M. Schultz, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B33**, 105 (1994).
35. "Properties of PEN", Amoco GTSR-B, 1994.
36. S. Kenji, *Eng. Materials(Japan)*, **44**, 104 (1996).
37. SK Yubby Technical Bulletin 2000-1A (2000).
38. M. Kouichi, *Eng. Materials(Japan)*, **44**, 102 (1996).