

상호에스테르 교환반응이 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)/ 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 블렌드 물성에 미치는 영향

김효갑 · 김준경* · 임순호* · 이건웅* · 박 민* · 강호중†

단국대학교 고분자공학과, *한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터

(2005년 8월 28일 접수, 2006년 3월 16일 채택)

Effect of Transesterification on the Physical Properties of Poly(butylene terephthalate)/Poly(ethylene terephthalate) Blends

Hoykap Kim, Junkung Kim*, Soonho Lim*, Kunwong Lee*, Min Park*, and Ho-Jong Kang†

Department of Polymer Sci. and Eng., Dankook University, #8 Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea

*Polymer Hybrid Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-796, Korea

(Received August 28, 2005; accepted March 16, 2006)

초록 : 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT)와 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)의 용융 가공시 발생하는 상호에스테르 교환반응이 PBT/PET 블렌드의 유변 물성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. PBT에 PET를 용융 블렌딩하면 PET의 상대적으로 낮은 점도에 의하여 PET의 함량이 증가할수록 PBT의 점도가 감소됨을 알 수 있었으며 이와 함께 용융가공시 발생하는 분자량 감소와 PBT와 PET 상호간에 발생하는 상호에스테르 교환반응에 의하여 추가적인 용융점도 감소가 있음을 확인하였다. 또한 PBT와는 달리 윤활제로 사용한 calcium stearate(CaSt)는 PBT/PET 블렌드에서 윤활 작용은 미약한 반면 이들 블렌드의 열분해에 따른 분자량 감소와 상호에스테르 교환반응을 촉진하여 추가적인 용융점도 감소를 초래함을 알 수 있었다.

Abstract : The effect of transesterification on the rheological properties in the melt reactive blending of poly(butylene terephthalate)(PBT) with poly(ethylene terephthalate)(PET) has been studied. The melt viscosity depression in PBT was found in PBT/PET blends due to the intrinsic low melt viscosity of PET compared to PBT. In addition, the thermal degradation in the melt blending and transesterification between two polyesters were considered as other factors for the lowering of the melt viscosity in the blends. In the PBT/PET blends, calcium stearate was less effective than in PBT as a lubricant, however, it accelerated both the thermal degradation and transesterification during melt blending. As a result, further melt viscosity drop was obtained in the reactive melt blending of PBT/PET.

Keywords : poly(ethylene terephthalate), poly(butylene terephthalate), rheological property, transesterification.

서 론

서로 다른 폴리에스테르를 용융 블렌딩하는 경우 여러 가지 반응 메커니즘에 의하여 상호에스테르 교환반응이 일어나게 된다.¹⁴ 상호에스테르 교환반응은 얻어지는 폴리에스테르 블렌드의 물성에 직접적인 영향을 미친다. 상호에스테르 교환반응에 의하여 두 폴리에스테르의 공중합체가 블렌드 내에 형성되며 이들은 블렌드의 상용성을¹⁶ 증가시킬 뿐 아니라 유리 전이 온도 및 용융 온도와 같은 열적 특성의 변화 요인이 된다.⁶⁷ 아울러 각 폴리에스테르의 결정화거동 및 배향특성에도 영향⁸ 미치며 결과적으로 이들의 기계적인 물성 감소 요인으로 작용한다. 이와 함께 상호에스테르 교환반응은 고분자의 용융가공 특성에 있어 가장 중요한 유변특성에도 밀접한 관계가 있을 것으로 예측된다.

폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT)는 우수한 내열성과 기계적 특성에 의하여 사출, 압출 및 섬유 가공의 소재로서 널리 사용되고 있다.^{9,11} 특히 PBT는 다른 폴리에스테르에 비하여 상대적으로 결정화속도가 빠름에 따라 사출 성형시 물딩 사이클 단축과 탄성 회복을 최소화할 수 있는 장점이 있다. 하지만 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)에 비하여 용

융점도가 높아 저점도의 가공이 요구되는 melt impregnation process에서는^{12,13} 용융점도의 조절이 필수적으로 요구되어진다. 용융점도를 조절하는 가장 간단한 방법으로 고온 가공을 고려할 수 있으나 melt impregnation process에서 PBT가 장시간 기기 내에 체류함에 따라 열분해를 유발시키는 문제점을 갖는다. 또 다른 방법으로 다른 폴리에스테르와의 블렌딩을 통하여 상호에스테르 교환반응을 유발시켜 용융점도를 조절할 수 있으며 아울러 윤활제의 적용에 의하여 용융점도를 조절할 수 있다. 윤활제로 적용되는 metal stearate의 경우 폴리에스테르 내의 수분과의 접촉에 의하여 기포의 생성이 예측됨에 따라 시료의 건조 및 가공 환경에 특별한 주의가 필요하다.

본 연구에서는 PBT에 PET를 용융 블렌딩하여 상호에스테르 교환반응을 유발시키고 상호에스테르 교환반응이 PBT/PET 블렌드의 유변 특성에 미치는 영향을 살펴보았으며 아울러 윤활제의 첨가에 따른 PBT/PET 블렌드의 유변특성 변화도 함께 고찰하여 보았다.

실 험

재료 및 시료 제조 본 연구에서 사용한 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT)와 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)는 한국 삼양사와 SK의

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: hjkang@dku.edu

필름용 grade를 각각 공급받아 사용하였다. PBT와 PET의 블렌드는 조성비(PBT/PET)를 75/25, 50/50, 75/25로 하여 Haake사의 Rheomix 600P internal mixer에서 270 °C에서 10분간 블렌딩하였다. 윤활제로서 송원산업의 분자량이 607인 calcium stearate(CaSt)를 사용하였으며 블렌딩 시 이를 3 wt% 첨가하여 윤활제가 첨가된 PBT/PET 블렌드를 제조하였다.

상호에스테르 교환반응 측정. PBT/PET 블렌드의 상호에스테르 교환반응 정도를 확인하기 위하여 Mettler사의 시차 열분석기(DSC 822^o)를 이용하여 10 °C/min의 승온속도로 0~300 °C 범위에서 이들의 용융 피크의 변화를 살펴보았다. 이 때 시료의 무게는 10 mg 내외로 하였다. 보다 정성적인 상호에스테르 교환반응의 측정을 위하여 200 MHz Varian(Gemini 200) ¹³C n.m.r.을 사용하였다. n.m.r. 시료는 중수소로 치환된 chloroform과 trifluoroacetic acid를 무게 비 7 : 3으로 혼합하여 시료를 녹여 제조하였다. 얻어진 n.m.r. spectra로부터 134.1 ppm에 나타나는 PBT의 butylene carbon에 기인하는 피크와 133.8 ppm에 나타나는 PET의 ethylene carbon에 기인하는 피크, 그리고 PBT/PET 공중합체의 carbon으로부터 기인된 133.6 ppm과 134.3 ppm에 기인된 피크로부터 PBT/PET 블렌드의 상호에스테르 교환반응을 확인하였다.^{14,15}

유변물성 측정. PBT와 PET 그리고 PBT/PET 블렌드는 100 °C에서 4시간 건조 후 직경이 0.5 mm이고 L/D가 30인 다이가 장착된 Instron 모세관 점도계(model 3211)를 사용하여 질소 기류 하에서 이들의 겔보기 용융점도를 측정하였다. 이때 측정온도는 270 °C이었으며 전단속도의 범위는 10¹~10⁴ sec⁻¹이었다. PBT/PET 블렌드의 경우 블렌드의 상호에스테르 교환반응을 증가시키기 위하여 모세관 점도계의 바렐에서 270 °C에서 30분간 체류시킨 후 용융점도를 측정하였다.

용융가공에 따른 물성 변화. 용융가공 및 열처리에 의한 PBT, PET 그리고 PBT/PET 블렌드의 열분해에 따른 분자량의 변화를 확인하기 위하여 Shott Gerate사의 AVS 400 자동 점도계를 이용하여 이들의 고유점도(IV)를 75 °C에서 측정하였으며 이때 사용한 용매는 o-chlorophenol이었다. 아울러 상호에스테르 교환반응과 열분해가 PBT, PET 그리고 이들 블렌드의 내열 특성에 미치는 영향을 Mettler사의 TGA (model TG 50)을 이용하여 공기 기류 하에 25~800 °C까지 20 °C의 승온속도로 하여 dynamic scanning 하였으며 또한 270 °C에서 1시간 동안 isothermal scanning도 함께 수행하였다. 이때 시료의 무게는 10~12 mg으로 하였다. 상호에스테르 교환반응이 기계적 물성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 LLOYDE사의 만능재료시험기(UTM model : LR-10K)를 사용하여 KS M 3006 규정에 따라 모세관 점도계에서 얻은 각 시료의 extrudate의 탄성계수, 인장강도 그리고 신율을 측정하였다.

결과 및 토론

상호에스테르 교환반응이 PBT/PET 블렌드의 유변물성에 미치는 영향. Figure 1(a)에 PBT에 PET를 블렌딩하였을 때 270 °C에서의 조성비에 따른 용융점도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PBT는 PET에 비하여 용융점도가 상대적으로 높음을 알 수 있으며 25 wt%의 PET의 첨가에 의하여 PBT/PET 블렌드의 용융점도가 순수 PET 보다도 낮아짐을 알 수 있으나 50 wt% 이상 PET를 첨가하면 PET의 함량이 증가하여도 용융점도에는 커다란 변화가 없음을 알 수 있다. Figure 1(b)에 이들 블렌드를 270 °C에서 30분간 열처리한 후 용융점도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 특히 50/50 블

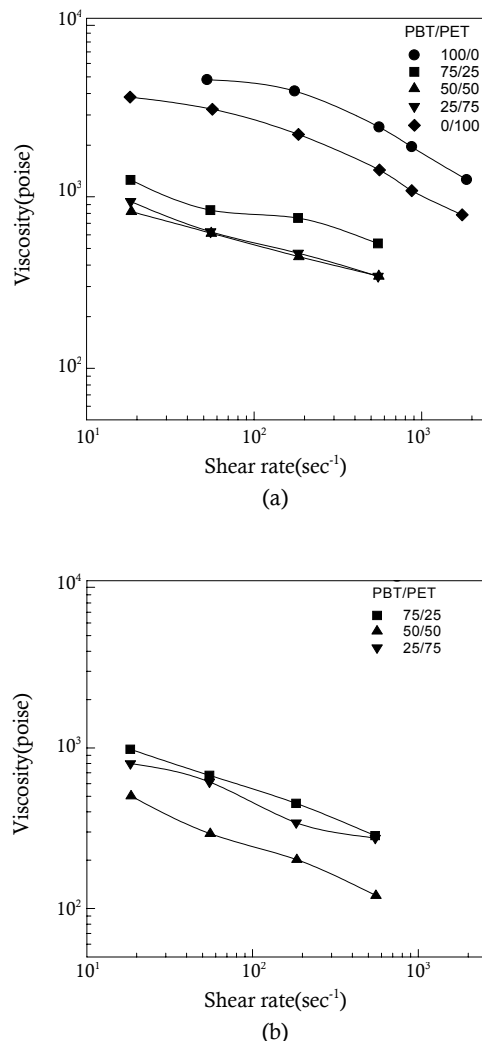


Figure 1. Rheological properties of PBT/PET blends. (a) without annealing and (b) with annealing at 270 °C for 30 min.

렌드의 경우 점도가 현저하게 감소하는 현상을 보인다. 즉 열처리 시 조성비에 따라 용융점도의 변화가 서로 다를 수 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 PBT와 PET의 블렌딩에 의한 용융점도 변화는 단순히 서로 다른 점도를 갖는 PBT와 PET의 블렌딩에 의한 용융점도 변화뿐만 아니라 열분해에 의한 분자량 감소와 상호에스테르 교환반응에 따른 용융점도의 저하가 있음을 예측할 수 있다.

이를 확인하기 위하여 Figure 2에 PBT/PET 블렌드의 DSC spectra를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PBT는 215 °C에서, PET는 250 °C 근방에서 용융 피크를 가짐을 알 수 있으며 75/25와 25/75 블렌드는 하나의 주 조성의 용융 피크를 가짐을 알 수 있다. 이와는 달리 50/50 블렌드의 경우 두 개의 용융 피크가 존재함을 알 수 있다. 이러한 이유는 PBT와 PET는 비슷한 화학적 구조에 의하여 상용성이 매우 우수한 블렌드로 알려져 있다. 따라서 한 조성이 주 조성이 되는 경우에는 우수한 상용성에 의하여 하나의 용융 피크를 가지게 되는 반면 두 조성이 동량으로 존재하는 경우, 상용성이 다소 떨어져 두 개의 용융 피크를 갖는다. 이러한 상용성의 차이는 이들 블렌드의 냉결정(T_c) 피크의 위치로서도 확인될 수 있다. T_c 는 가공 후 냉각과정에서 결정

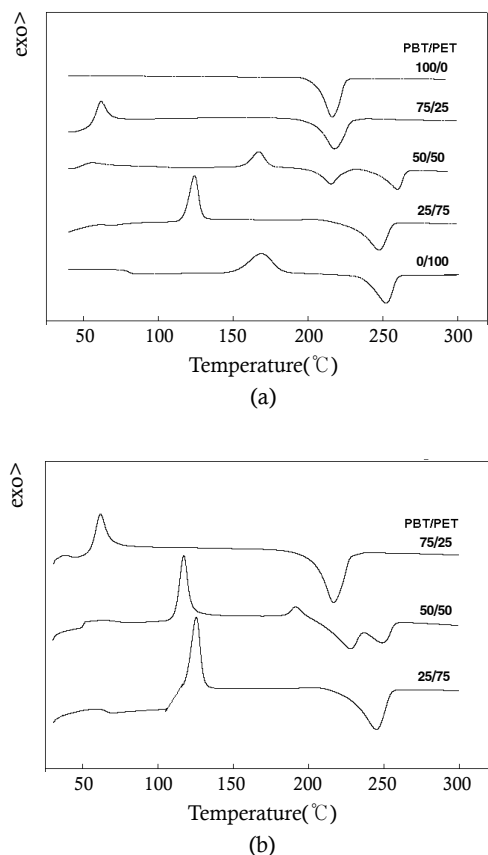


Figure 2. DSC spectra of PBT/PET blends. (a) without annealing and (b) with annealing at 270 °C for 30 min.

화되지 못한 불완전한 결정들이 DSC의 scanning에 의하여 결정화가 일어나 생기는 현상이다. 상용성이 우수하다고 예측되는 75/25와 25/75 블렌드의 경우 블렌딩에 의하여 T_c 의 변화가 생긴 반면 50/50 블렌드는 PET와 유사한 T_c 를 갖는다. 즉, 50/50 블렌드의 경우 상용성이 상대적으로 떨어짐을 알 수 있다. Figure 2(a)에 이들 블렌드의 열처리에 따른 용융 피크의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 75/25 및 25/75 블렌드에는 커다란 변화가 없는 반면 50/50 블렌드의 경우 두 용융 피크 온도의 차가 현저히 줄어들음을 알 수 있으며 이는 열처리에 따라 상호에스테르 교환반응에 의하여 PBT-PET 공중합체의 양이 증가되고 그 결과 상용성이 증가되기 때문이다. 따라서 이러한 열적특성의 변화로부터 Figure 1(b)의 50/50 블렌드의 급격한 용융점도의 변화는 상호에스테르 교환반응에 따른 점도 감소임을 확인할 수 있다.

보다 정성적인 상호에스테르 교환반응의 확인을 위하여 Figure 3에 PBT/PET 블렌드의 ^{13}C n.m.r spectra를 나타내었다. Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 열처리 전에는 134.1 ppm에서 PBT의 butylene carbon과 133.8 ppm에서 PET의 ethylene carbon에 기인되는 피크만 존재하는 것으로 보아 Figure 1(a)의 용융점도의 감소는 두 폴리에스테르의 용융점도 차이 혹은 반응가공시의 열분해가 주요한 부분을 차지하고 있음을 알 수 있는 반면 Figure 3(b)에서 확인된 바와 같이 열처리 후에는 DSC 결과에서는 변화가 없었던 75/25와 25/75를 포함하여 전 조성에서 PBT-PET 공중합체의 carbon에 기인된 새로운 피크가 133.6 ppm과 134.3 ppm에서 보임을 알 수 있으며 특히 50/50 블렌드의 피크가 상대적으로 가장 큼을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 열처리에

의하여 PBT와 PET 상호에스테르 교환반응이 일어났음을 알 수 있으며 Figure 1(b)의 열처리 후 추가적인 용융점도의 감소는 상호에스테르 교환반응에 의하여 PBT-PET 공중합체가 증가하며 이들이 블렌드의 용융특성에 영향을 미친 결과로 해석할 수 있다.

또 하나의 이들 블렌드의 용융점도 감소 요인으로 용융가공 및 열처

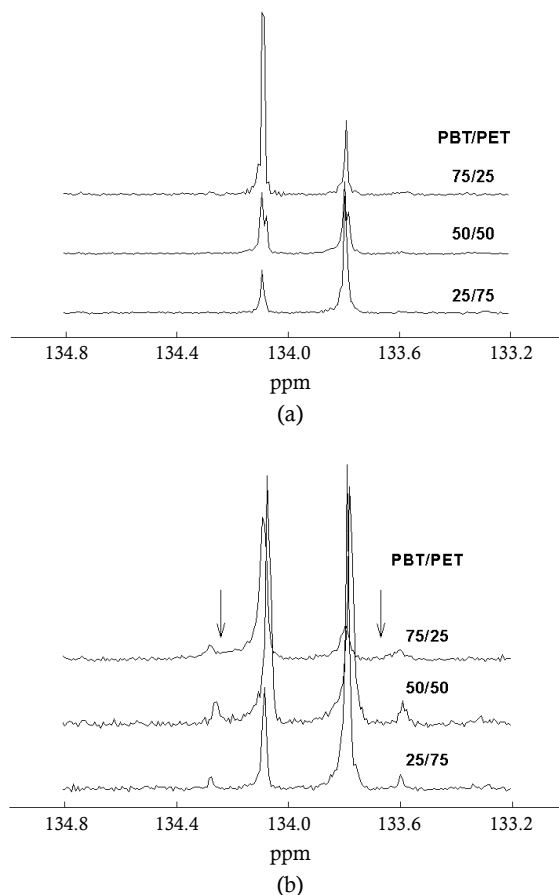


Figure 3. ^{13}C NMR spectra of PBT/PET blends. (a) without annealing and (b) with annealing at 270 °C for 30 min.

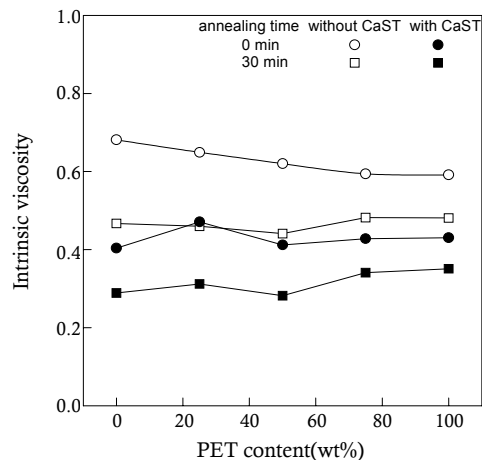


Figure 4. Intrinsic viscosity of PBT/PET blends without and with CaST(3 wt%). Annealing was performed at 270 °C for 30 min.

리에서의 열분해에 따른 분자량 감소를 들 수 있다. Figure 4에 PBT와 PET 그리고 이들 블렌드의 조성비에 따른 고유점도(IV)의 변화를 나타내었다. 용융가공 전의 PBT와 PET 펠렛의 IV를 측정한 결과 각각 0.85와 0.80임을 알 수 있었으며 이를 블렌딩 조건인 270 °C에서 10분간 믹서에서 용융가공한 결과 IV가 0.68과 0.6으로 감소되는 것으로 보아 용융가공에 의하여 분자량의 감소가 현저히 일어남을 알 수 있다. 특히 PBT의 분자량 감소가 PET에 비하여 상대적으로 심함을 알 수 있다. 열처리 전 블렌드의 경우 두 폴리에스테르의 IV 차이에 의하여 PBT의 함량이 많을수록 IV가 점진적으로 증가함을 알 수 있으나 270 °C에서 30분간 열처리하면 조성비에 관계없이 0.47 정도의 일정한 IV를 가짐을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 Figure 1의 열처리 전의 용융가공에 의한 용융점도의 감소는 열분해에 의한 분자량 감소와 두 폴리에스테르 사이의 점도 차이에서 기인되는 반면 블렌드를 열처리를 하면 추가적인 분자량 감소에 의하여 용융점도가 감소되고 아울러 두 폴리에스테르 사이에서의 상호에스테르 교환반응에 의하여 용융점도 감소가 일어남을 알 수 있다.

윤활제의 첨가가 PBT/PET 블렌드의 용융점도에 미치는 영향. 전보에

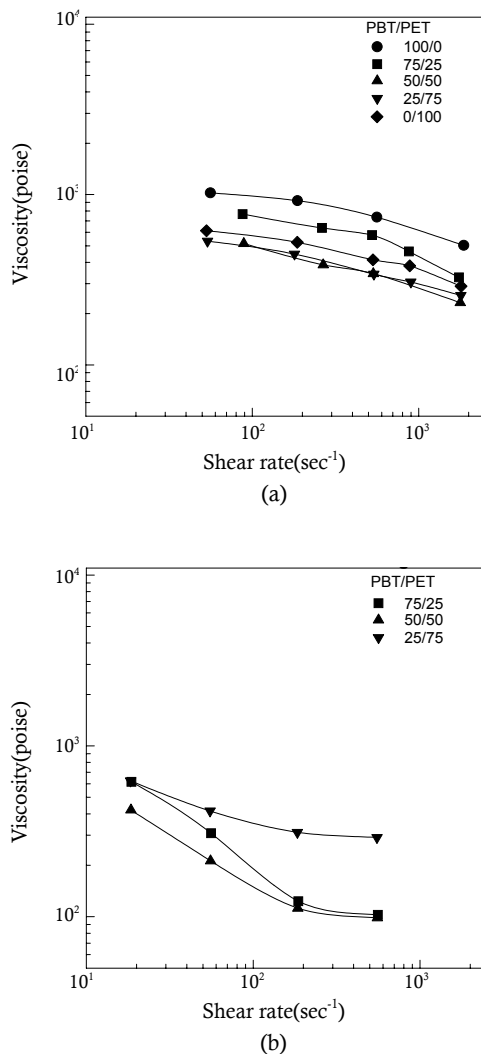


Figure 5. Rheological properties of PBT/PET blends with CaST (3 wt%). (a) without annealing and (b) with annealing at 270 °C for 30 min.

서¹⁶ PBT의 용융점도의 조절을 위하여 윤활제로 CaST를 사용하는 경우 용융점도의 조절이 가능함을 확인한 바 있다. 본 연구에서는 PBT/PET 블렌드에 CaST를 첨가하여 이에 따른 용융점도 변화를 살펴본다. Figure 5에 나타내었다. Figure 1(a)에서 확인된 바와 같이 순수 PBT의 경우 330 sec⁻¹의 전단속도에서 용융점도가 4×10³ poise에서 Figure 5(a)에서 보는 바와 같이 1×10³ poise로 현저하게 감소함을 알 수 있다. 하지만 이들 블렌드의 경우 순수 PBT에 비하여 CaST의 첨가에 의한 용융점도 감소가 매우 작음을 알 수 있다. Figure 5(b)에 CaST가 함유된 열처리 후의 PBT/PET 블렌드의 용융점도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 전과는 달리 전 조성비에서 용융점도의 변화가 일어남을 알 수 있으며 특히 PBT가 다 조성인 75/25의 경우 전단속도가 증가됨에 따라 점도의 변화가 두드러짐을 알 수 있다. 전보에서 확인된 바와 같이 CaST는 모세관 점도계의 바벨과 이들 고분자의 용융체 사이의 마찰력 최소화화 CaST에 의한 열분해 촉진에 의하여 용융점도를 떨어뜨리는 역할을 한다. 그러나 Figure 4에서 확인된 바와 같이 CaST 첨가에 의한 분자량 감소가 있음에도 불구하고 PBT/PET의 용융점도의 변화가 없음을 알 수 있다. 하지만 이를 열처리하면 용융점도가 감소하는 것으로 보아 이는 CaST가 열분해 촉진 이외에도 또 다른 역할을 함을 반증한다.

Figure 6에서 확인된 바와 같이 CaST를 첨가하는 경우 상용성이 상대적으로 낮았던 50/50 블렌드의 두 개의 용융 피크 온도의 차가 줄어들음을 알 수 있으며 열처리에 의하여 거의 하나의 피크로 변화됨을

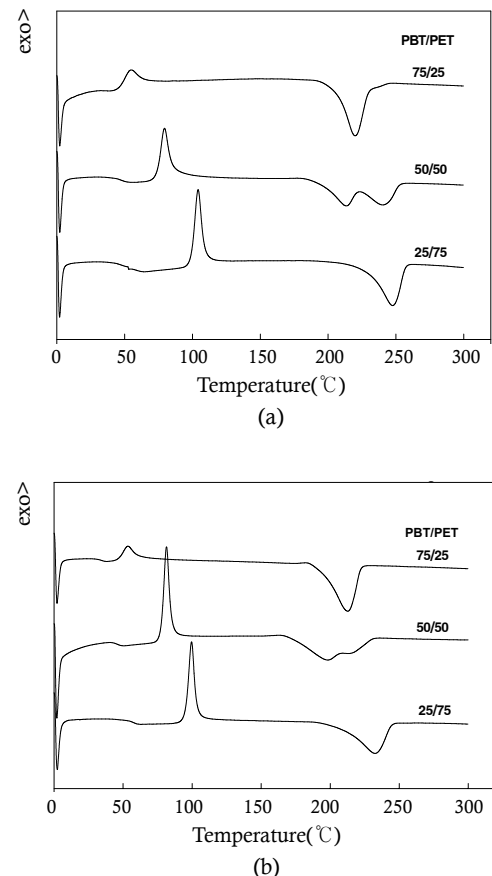


Figure 6. DSC spectra of PBT/PET blends with CaST (3 wt%). (a) without annealing and (b) with annealing at 270 °C for 30 min.

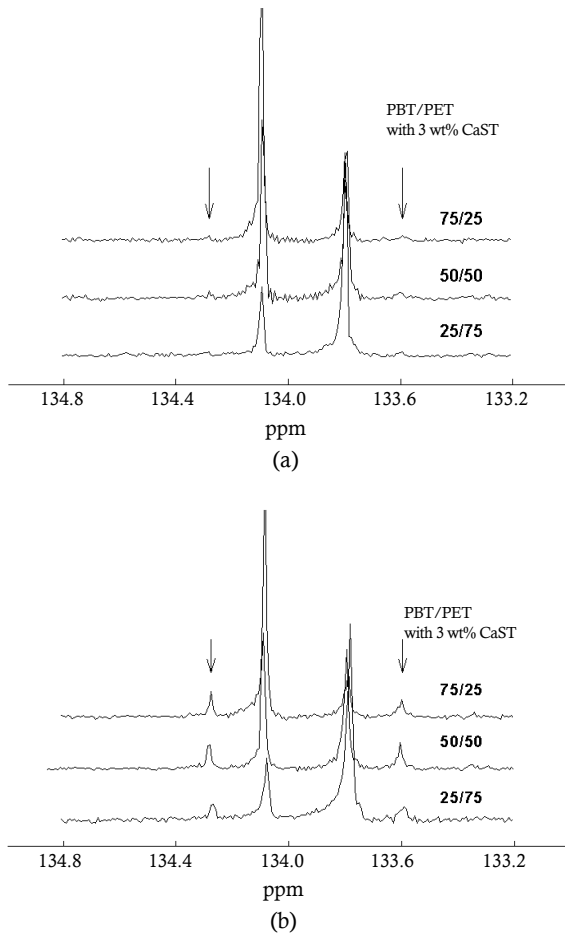


Figure 7. ^{13}C NMR spectra of PBT/PET blends with CaST (3 wt%). (a) without annealing and (b) with annealing at 270 °C for 30 min.

알 수 있다. 또한 Figure 7(a)서 보는 바와 같이 전 조성에서 작지만 PBT/PET 공중합체의 carbon에 기인된 133.6 ppm과 134.3 ppm의 새로운 피크가 보이고 열처리에 의하여 CaST를 넣지 않은 블렌드에 비하여 보다 선명하고 큰 133.6 ppm과 134.3 ppm 피크가 보임을 알 수 있다. 이러한 결과로 보아 CaST는 PBT/PET 블렌드에 있어서 열분해를 촉진하며 동시에 PBT와 PET의 상호에스테르 교환반응의 촉진제의 역할을 함을 알 수 있다. 따라서 Figure 5(b)의 CaST 첨가에 의한 용융점도의 감소는 CaST에 의한 PBT와 PET의 상호에스테르 교환반응의 증가에 기인되었음을 확인할 수 있다.

PBT/PET 블렌드의 물성. Figure 8에 PBT/PET 블렌드의 열안정성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 dynamic scanning과 등온 scanning 모두 블렌딩에 의하여 다소 열안정성이 감소하는 것으로 보이나 그 차이는 5% 내외인 것을 확인할 수 있다. 이와는 달리 CaST를 첨가하는 경우 Figure 9에서 확인한 바와 같이 열안정성이 현저하게 감소함을 보이며 이러한 감소는 PET의 함량이 증가함에 따라 더 커짐을 확인할 수 있다. 이는 Figure 4에서 확인된 바와 같이 CaST의 첨가에 의하여 열분해가 증가하여 분자량이 현저히 감소되었기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 분자량 감소는 PBT, PET 그리고 PBT/PET의 기계적 특성에도 커다란 영향을 미칠 것으로 사료된다. Figure 10에 조성비에 따른 이들의 기계적 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와

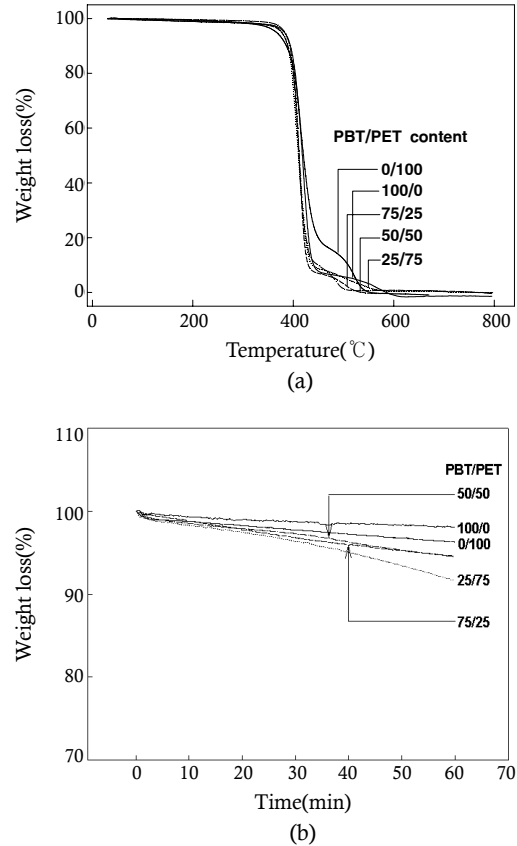


Figure 8. TGA spectra of PBT/PET blends. (a) dynamic scanning (10 °C/min) and (b) isothermal scanning at 270 °C.

같이 순수 PBT는 높은 분자량에 의하여 PET에 비하여 탄성계수와 인장강도가 높은 반면 신율이 떨어짐을 알 수 있다. PBT/PET 블렌드의 경우 PBT의 함량이 증가될수록 탄성계수, 인장강도는 증가하며 신율은 감소함을 알 수 있다. Figure 2의 DSC 결과, 50/50 조성에서의 상용성이 가장 낮았으나 기계적 특성에서는 25/75 조성이 가장 낮음을 보인다. 이로부터 PBT/PET의 기계적 특성은 상용성보다는 블렌드의 주 조성에 영향이 큰 것을 알 수 있다. Figure 10에 CaST를 첨가에 따른 PBT, PET 그리고 이들 블렌드의 기계적 특성 변화를 함께 나타내었다. Figure 4의 분자량 감소로 예상한 바와 같이 전 조성비에서 기계적 특성의 감소를 보임을 알 수 있다. 특히 PBT의 경우 CaST의 첨가에 의하여 신율이 현저히 감소함을 보이며 PET의 조성비가 50% 이상에서는 조성비에 상관없이 PET와 유사한 탄성계수와 인장강도를 가짐을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 PBT/PET 블렌드에 CaST를 윤활제로 사용하는 경우 열안정성 및 기계적 특성의 감소가 예상됨에 따라 사용 시 함량의 조절이 필수적일 것으로 예측된다.

결론

본 연구에서는 상호에스테르 교환반응에 따른 PBT/PET 블렌드의 용융점도 변화와 이들 블렌드에 윤활제로 CaST를 첨가하는 경우 윤활제가 용융점도 변화에 미치는 영향을 살펴보다 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) PBT에 PET를 블렌딩하는 경우 블렌딩 시의 열분해와 PET의 상

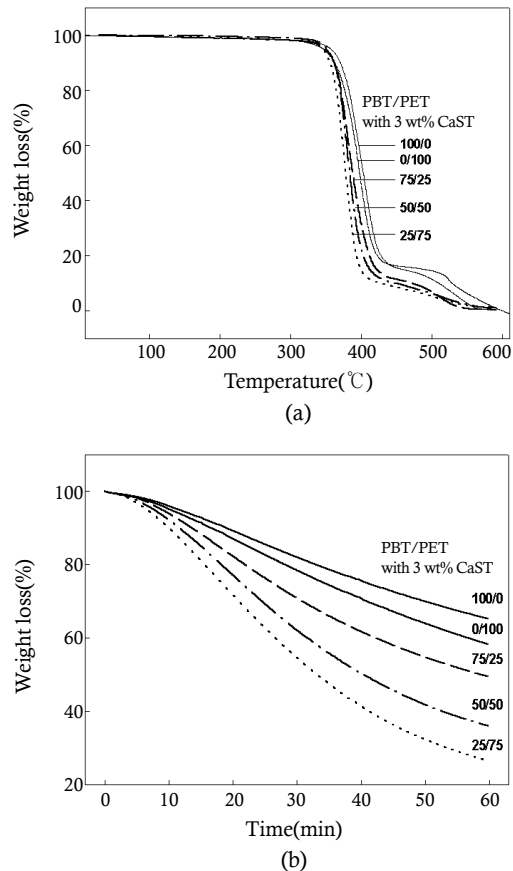


Figure 9. TGA spectra of PBT/PET blends with CaST (3 wt%). (a) dynamic scanning(10 °C/min) and (b) isothermal scanning at 270 °C.

대적으로 낮은 점도에 의하여 PBT의 용융점도가 낮아짐을 알 수 있었으며 열처리에 의하여 PBT와 PET의 상호에스테르 교환반응을 증가시키면 생성된 이들의 공중합체가 PBT/PET 블렌드의 상용성 및 열적 특성에 영향을 미쳐 용융점도가 감소됨을 알 수 있었다.

2) 윤활제로 CaST를 PBT/PET 블렌드에 첨가하면 순수 PBT의 경우와는 달리 윤활 효과가 미약하여 용융점도가 낮아지지 않으나 이들 블렌드를 열처리하는 경우 CaST가 상호에스테르 교환반응의 촉진제로 작용하여 추가적인 점도 감소가 발생함을 확인하였다.

3) 첨가된 CaST는 상호에스테르 교환반응의 촉매의 역할과 함께 열분해를 촉진하여 블렌드의 분자량을 감소시켜 이들 블렌드의 열안정성 및 기계적 특성이 감소함에 따라 이의 사용 시 함량 조절이 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글 : 이 연구는 21C 프론티어 사업을 통한 차세대 소재성형 사업단의 지원으로 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci.*, **16**, 367 (1981).
2. R. S. Poter and L. Wang, *Polymer*, **33**, 2019 (1992).
3. M. E. Stewart, A. J. Cox, and D. M. Naylor, *Polymer*, **34**, 4060 (1993).
4. M. Guo and H. G. Zachmann, *Polymer*, **34**, 2503 (1993).

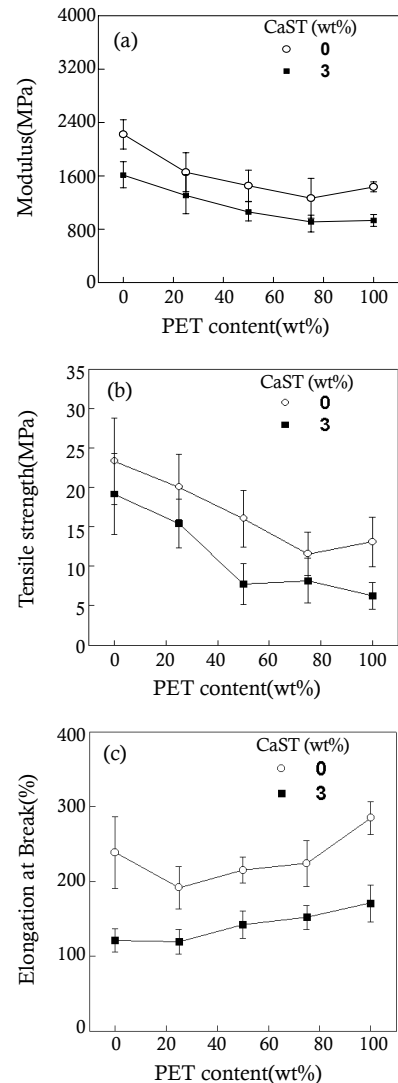


Figure 10. Mechanical properties of un-annealed PBT/PET blends without and with CaST (3 wt%). (a) Young's modulus, (b) tensile strength, and (c) elongation at break.

5. N. Avramova, *Polymer*, **36**, 4 (1995).
6. J. H. Kim and Y. S. Ha, *J. Korean Fiber Society*, **28**, 10 (1991).
7. K. Han and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **20**, 224 (1996).
8. S. Chun, J. Park, and H. J. Kang, *Polymer*, **22**, 943 (1998).
9. J. A. Brydson, *Polymer Materials*, Butterworth Scientific, London, 1989.
10. A. Misra and S. N. Grag, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 121 (1982).
11. S. N. Grag and A. Misra, *Macromol. Chem. Rapid. Comm.*, **2**, 241 (1981).
12. J. Lee, S. Park, S. Park, and D. Baek, U.S. Patent 6,270,851 (2001).
13. K. Lee, J. Lee, and H. Chung, Korean Patent 0343518 (2002).
14. D. D. B. Jung, A. J. Eastale, and D. Bhattacharyya, *Mat. Res. Innovat.*, **7**, 269 (2003).
15. B. Jeong, S. Kim, S. Lee, and H. Jeon, *Polymer(Korea)*, **24**, 810 (2000).
16. H. Kim, J. Kim, S. Lim, K. Lee, M. Park, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **28**, 239 (2004).