엔지니어링 플라스틱 (제 2 보)

Engineering Plastics. Ⅱ

崔吉湨* · 崔三權*

Ⅲ. 각종 엔지니어링 플라스틱의 제조방법, 성질, 용도(제 1 보에서 계속)

4. Polyesters(이하 PEST)

1932년 Carothers와 Hill[1]이 지방족디카르복시산과 지방족글리콜로 부터 최초로 합성한 PEST는 녹는점이 낮고 가수분해가 잘 일어나서 공업적으로 이용가치가 거의 없었다. 그후 많은 사람들의 연구결과에 의해 여러가지 종류의 PEST가 보고되어 왔으며, 특히 Whinfield와 Dickson이 방향족디카르복시산과 지방족글리콜로 부터 합성한 PEST는 결정성이크고 녹는점이 높아 섬유, 필름등으로 광범위하게 사용되어 왔다[2),3)]. 이와같이 많은 종류의 PEST중에서 엔지니어링 플라스틱으로 사용될 수 있는 것은 별로 많지 않으며 poly(ethylene terephthalate)(이하 PET)와 poly (butylene terephthalate)(이하 PBT)등 2종류가 주로 엔지니어링 플라스틱에 이용되므로 본 총설에서도 PET와 PBT에 관해서만 언급하고자 한다.

Fig. 1에서 보는바와 같이 테레프탈산과 지방족글리콜로 부터 얻어진 PEST는 글리콜의 탄소수가 5이상일 경우는 녹는점이 160°C이하로서 성형재료로는 부적합하다. 탄소수가 2인 PET는 결정도와 녹는점이 높아 오래전부터 섬유와 필름등으로 사용되어 왔으나 열가소성 성형재료로서 시장에 진출한것은 1956년[4)]이후이다. PET는 흡수율과 마찰계수가 낮고 치수안정성, 전기적성질, 강도 및 내약품성등이 우수하며 특히 유리섬유(glass fiber)로 보강(reinforcing)하면 내열성, 강도, 내충격성등이 크게 향상된다. 그러나 T_g가 69°C로 높아[5)] 저온에서 결정화 속도가 지나치게 느려서 성형시 고온이 요구되며 Fig. 2에서 보는바와 같이 용융상태에서 급냉(quenching)시키면 결정이 전혀 생기지 않아 성형cycle이 느리기 때문에 성형재료로 사용하는데는 많은 제약이 있다. 따라서 탄소수가 4인 PBT는 T_g가 22°C이며[5)] 저온에서 결정화속도가 빠르기 때문에 PET와 같은 결정화문제가 전혀 없어 최근까지 엔지니어링 플라스틱용 PEST로서 주로 사용

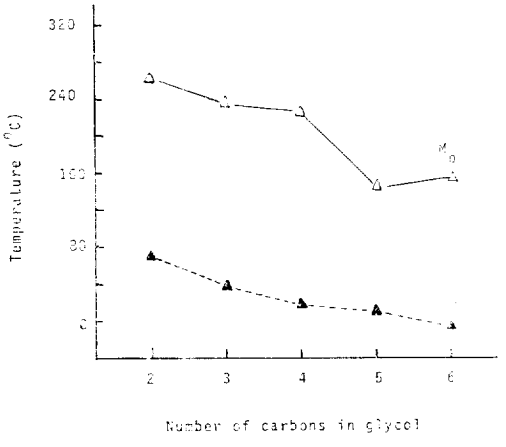


Fig. 1. Melting point(M_p) and glass transition temperature(T_g) of various poly(alkylene terephthalate)s

* 韓國科學技術院 化學科(Kil-Yeong Choi and Sam-Kwon Choi, Department of Chemistry Korea Advanced Institute of Science and Technology P.O. Box 150, Chongyangni Seoul, 131, Korea)

되어 왔다. 그러나 PBT의 원료인 1,4-부틸렌글리콜(이하 BG)이 상당히 고가이므로 보다 저렴한 엔지니어링 플라스틱용 PEST를 얻기 위하여 최근에 미국 Du Pont사등에서는 저온에서도 결정화 속도가 빠르고 성형온도가 낮은 PET를 개발하여(상품명 Rynite) PBT를 대체해 나가고 있는데 상당히 성공적인 결과를 얻고있다.

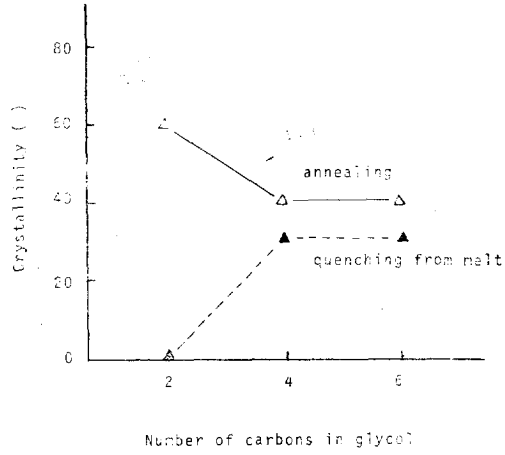
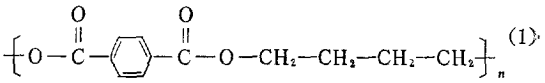


Fig. 2. Variations of crystallinity of poly(alkylene terephalate)s with number of carbons in glycol

1) PBT

PBT는 결정성이 높은 열가소성 PEST로서 식(1)과 같은 구조를 갖고 있다.



(1)

PBT는 PET에 비해 저온에서도 신속하게 결정화되고 성형성이 좋으며 PA(=polyacetal)나 nylon과 거의 유사한 물성을 갖고 있다. 또한 PBT를 유리섬유로 강화시킨 FR-PBT는 기계적 성질 및 내열성이 비약적으로 향상되므로 금속이나 열경화성 수지를 대체시키는 분야에서도 그 용도가 유망하다.

(1) PBT 수지 제조방법

PBT제조방법은 dimethyl terephthalate(이하 DMT)와 BG를 출발물질로 하는 DMT법과 terephthalic acid(이하 TPA)와 BG를 출발물질로 하는 TPA법이 있다.

A) DMT법[6)~8)]

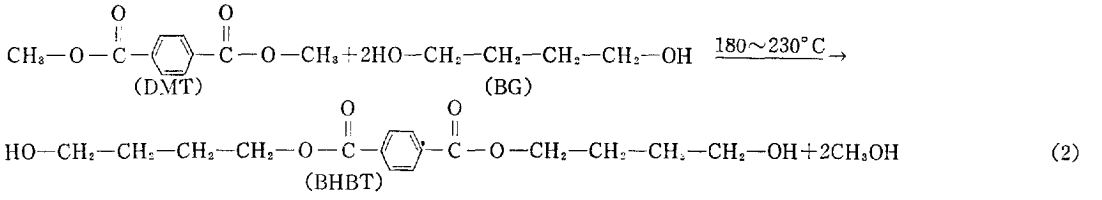
식(2)에 표시한 바와 같이 DMT와 BG를 에스테르교환반응(ester interchange reaction ; 이하 EI반응)시켜 단량체(혹은 저중합체)인 bis(hydroxybutyl) terephthalate(이하 BHBT)를 만든후 이것을 고온, 고진공에서 축중합(polycondensation) 반응하여 PBT를 제조한다.

EI반응을 180~230°C, 축중합 반응은 0.1~5 mmHg, 230~300°C에서 각각 반응한다. EI반응과 축중합 반응 모두 촉매가 필요한데 두 반응에 공통적으로 사용할수 있는 tetrabutyltitanate나 tetraisopropyl titante와 같은 티탄화합물 계통의 촉매를 0.01~0.4wt% 사용한다[5)].

B) TPA법[7),9),10)]

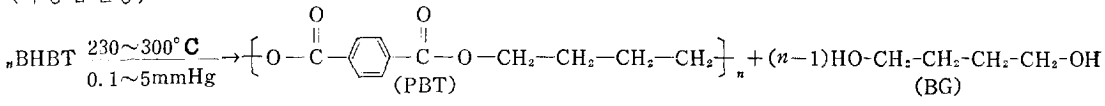
식(3)에 표시한 바와 같이 TPA와 BG를 에스테르화반응(esterification ; 이하 ES반응)하여 B

〈EI 반응〉

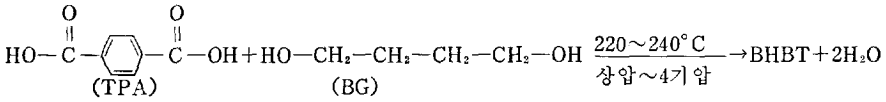


(2)

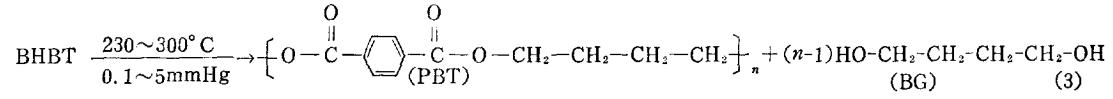
〈축중합반응〉



〈ES반응〉



〈축중합반응〉



HBT를 만든후 DMT법과 동일한 방법으로 축중합 반응하여 PBT를 합성한다.

ES반응은 상압~4기압, 220~250°C에서 반응시키며, TPA의 self-catalytic effect가 있기 때문에 별도의 촉매를 사용할 필요가 없으며 축중합 반응은 DMT법과 동일하게 티탄계 화합물을 중합촉매로 사용한다. DMT법에서는 별로 문제가 되지 않으나 TPA법에서는 TPA의 산성효과로 인해 BG가 tetrahydrofuran(이하 THF)로 상당량 변하며 회수되는 BG에 약 20~40%정도 혼합되어 있다.

따라서 회수되는 BG의 정제가 상당히 어려우며 제조원가의 상승요인으로 작용한다. THF의 발생을 억제시키기 위해서는 반응계의 산성을 감소시켜야 하므로 NaOH, KOH, RbOH, CsOH등과 같은 알칼리금속의 수산화물이나[11] cyclopropylamine, *t*-propylamine, *m*-toluidine, tetraethylammonium hydroxide, ammonia water등의 아민 혹은 아민염[12]을 0.5wt%이내로 혼합하여 반응시키기도 한다.

엔지니어링 플라스틱으로 사용되는 PBT의 중량평균분자량은 30,000~80,000범위가 주로 이용되며[13] T_g는 22°C[5], 녹는점은 221~232°C이다[14]. PBT는 두가지 형태의 결정형을 갖는데[15] 이완된 상태(relaxed state)에서는 α-polymorph[$a=4,830A°, b=5,953A°, c=11.67A°: \alpha=99.95°C$ $\beta=64.57°$, $\gamma=69.42°$; cell volume 261.97A° ; 비중 1,396g/cm³]이나 약간의 장력(tension)을 받으면 β-polymorph [$a=4,703A°$, $b=6,738A°$, $c=13.12A°$; $\alpha=55.47°$, $\beta=57.66°$, $\gamma=56.33°$; cell volume 239.83A° ; 비중 1,355g/cm³]가 된다.

(2) FR-PBT의 제조[16)~18)]

FR-PBT는 PBT pellet와 유리섬유를 extruder로 혼합, 분산시켜 제조한다.

PBT pellet, glass fiber → (extruder) → FR-PBT

유리섬유는 15~20mil길이의 단섬유형을 통상 30%혼합하는데 50%까지 혼합하는 경우도 있다. 유리섬유와 PBT수지와의 접착성을 높이고 강화효과를 향상시키기 위하여 silane계통의 coupling agent로 처리한다. twin extruder를 사용하는 것이 single extruder보다 효과적으로 분산, 배합되며 extruder의 screw모양은 FR-PBT내의 유리섬유의 분산성과 유리섬유의 크기를 결정하는 요인이 되므로 extruder의 규격을 정하는것은 매우 중요하다.

(3) PBT의 성질[16)~18)]

PBT는 저온에서도 결정화속도가 빠르고 가공성이 좋은 엔지니어링 플라스틱으로서 그특성은 다음과 같다.

A) 비강화(非強化) PBT

tensile strength, tensile modulus 등 기계적성질은 nylon, polyacetal등과 동일수준이며 마찰계수가 적고 내마모성, 내약품성이 우수하며 흡수율이 적어 치수안정성과 전기적성질이 양호하다. 그러나 열변형 온도가 낮고(18.6kg/cm² 하중에서 60°C) 강산이나 강알칼리에 의해 에스테르결합이 분해된다. 또한 충격강도가 크지 않다.

B) FR-PBT

FR-PBT는 비강화 PBT보다 기계적 성질이 비약적으로 향상된다. 즉 유리섬유가 30%함유된 FR-PBT는 비강화 PBT에 비해 굴곡강도가 두배이상 강하며 내열성, creep성이 좋아지며 열팽창계수와 마찰계수가 다소 감소된다.

Table Ⅰ. Properties of Poly(butylene terephthalate)

Properties	Test method	PBT			
glass fiber, wt%		0	10	20	30
density, g/cc	D792	1.31	1.37	1.45	1.53
water absorption at 23°C	D570				
24hr, %		0.09	0.08	0.07	0.06
equil, %		0.30			0.30
mold shrinkage, in/in		0.02		0.003	0.003
Rockwell hardness	D785	R117/M68	M84	R118/M85	R118/M90
Taber abrasion	D1044	10		20	40
friction coeff.(self)	D1894	0.18		0.20	0.16
(metal)	D1894	0.13		0.10	0.14
tensile strength, psi	D638	8,000	11,000	14,000	17,000
elongation, %	D638	250~300	3~5	3~5	3~5
impact strength at 23°C notched, ft·lb/in	D256	1.0	0.6	1.0	1.5
T_g, °C	D S C	22	22	22	22
T_m, °C	D S C	225	225	225	225
heat deflection temp.	D648				
66 psi, °C		150		220	220
264 psi, °C		50	149	195	210
electrical resistivity volume, Ω-cm$\times 10^{16}$	D257	4.0	3.9	3.0	3.2

비강화 PBT와 FR-PBT의 중요한 물성은 Table Ⅰ과 같다.

C) 첨가제의 영향

PBT의 일부 성질을 개량하기 위하여 첨가제를 사용하기도 한다. 즉PBT의 열변형온도와 충격강도가 다소 부족한 것을 향상시키기 위하여 talc나 asbestos등의 filler를 넣기도 한다. Table Ⅱ는 이들 첨가제의 효과를 나타낸 것이다[19].

첨가제(additive, filler)가 가장 많이 사용되는 분야는 PBT의 난연성을 부여하는 것이다. 난연성 PBT는 전체 PBT수요의 약 30%에 달하며 주로 전기 및 전자제품분야에 이용된다. PBT의

Table Ⅱ. Comparison of Properties of PBT Containing 20wt% Glass Fiber, Asbestos, and Talc

Properties	Test method	Filler			
		unreinforced	glass fiber	asbestos	talc
tensile strength, psi	D638	8,000	14,000	12,000	8,400
flexural modulus, 10^5 psi	D790	3.4	8.7	9.0	6.7
heat-deflection temp. at 264 psi, °C	D648	50	195	165	86
Izod impact strength	D256				
notched, ft·lb/in.		1.0	1.0	0.5	0.5
unnotched, ft·lb/in.		no break	7.5	6.0	7.3

Table Ⅲ. PBT Maker

국별	제조회사	생산년도	상품명	일반		난연		filler	
				비강화-PBT	FR-PBT	비강화-PBT	FR-PBT	talc	asbes-tos
미국	Celanese	1970	Celanex	○	○		○		
	Tennessee-Eastman	1971	Tenite PTMT	○	○			○	○
	GE	1971	Valox	○	○	○	○		
	LNP	1971	Thermo Comp WF		○		○		
	Good-year		VITUF						
서독	Hoechst	1972	Hostadur	○	○				
	BASF	1971	Ultradur	○	○				
	Bayer		Pocan	○	○		○		
	DMAG		PTMT	○	○				
영국	ICI		DEROTON	○	○		○		
스위스	Ciber-Geigy		CRASTIN	○	○		○		
일본	大日本インキ	1973	planac		○		○		
	帝人	1972	TE, FR-TE	○	○	○	○		
	東洋紡	1973	Tapbet	○	○	○	○		
	東レ	1972	Polyester樹脂	○	○	○	○		
	三井石油	1973	FR-PMT	○	○				
	三菱化成	1973	PBT	○	○				

난연화 방법은 브롬과 같은 유기 할로겐 화합물과 주기율 표제Vb족 금속화합물(통상 Sb_2O_3)을 함께 첨가한다[20)~26)]

많이 이용되는 브롬화합물은 pentabromodiphenyl sulfone, tetrabromophthalic anhydride, octabromobiphenyl, hexabromobiphenyl, decabromobiphenyl, decabromodiphenyl sulfone, poly(tetrabromobisphenol A-carbonate)등으로 통상 4~16wt% 첨가하며 Sb_2O_3는 1~10wt%사용한다

(4) PBT의 생산동향

1970년 미국의 Celanese사에서 Celanex®를 시판한 이래 각국에서 PBT를 생산하고 있으며 중요국가별 생산현황은 Table Ⅲ과 같다.

(5) PBT의 가공성[18)-19)]

PBT는 일반적인 열가소성 수지와 마찬가지로 injection molding, extrusion molding 등을 할수 있으나 injection molding이 가장 널리 이용된다 PBT는 30°C부근의 저온 영역에서도 결정화가 빠르므로 molding cycle이 5~60초 정도로 매우 짧다. Molding하기 전에 85~120°C에서 2~4시간 건조시켜서 수분을 제거해야 하며 cylinder온도는 230~270°C, mold온도는 40~80°C로 유지한다. PBT는 용융점도(melt viscosity)가 적어 아주 얇게 성형할수 있으며 성형품의 표면은 광택이 있어 외관이 아름답다. Injection molding 조건은 TableⅣ와 같다.

(6) PBT의 용도[8),27),28)]

비강화 PBT는 기계적 강도, 내마찰성, 내마모성, 저흡수성 등이 우수하여 nylon이나 PA를 대체시킬 수 있으며 특히 FR-PBT는 기계적 강

Table Ⅳ. Drying and Molding Conditions for PBT

Conditions	Non-reinforced PBT	FR -PBT[a]
Drying Conditions		
temperature, °C	85~120	120
time, hr	2~4	2~4
Molding Conditions		
cylinder temperature, °C	240~250	250~260
nozzle temperature, °C	240~250	250~260
melt temperature, °C	240~260	240~255
injection pressure, psi	7,000	8,000
injection speed	fast	fast
screw speed, rpm	60	60
back pressure, psi	0~50	0~50
mold temperature, °C	50~75	50~75
typical cycle time, sec		
small thin parts	10	10
average parts	30~40	30~40
large, thick parts	40~60	40~60
clamp pressure, ton/in.^{2}	3~5	3~5

[a] 30% glass fiber reinforced

도, 내열성, 전기적 성질, 치수안정성이 뛰어나므로 종래의 각종 FRTP(=glass fiber reinforced thermoplastics)를 대체시킬 수 있는 이외에 금속 die-cast, 열경화성수지를 대체해 나가고 있다 PBT의 중요한 용도는 다음과 같다.

A) Electrical and Electronic Components;
connectors, bobbins, switches, motor parts, trim potentiometers, integrated circuit, carriers, fuse cases.

B) Plumbing and Process Control;
water motor chambers, pump housings and impellers, fluid control elements.

C) Automotive;
ignition coil housings, distributor caps and rotors, switches, motor and generator.

D) Industrial;
housings, cams, bearings, gears, slides, loadbearing structural members.

(7) PBT의 전망

A) PBT의 수요

미국의 경우 PBT의 수요는 1974년에 약 9M/ton, 1975년에 15M/ton이던 것이 1980년에는 50 M/t으로서 년평균 전년대비 약 33%의 급격한 수요를 나타내고 있으며 이중 80%가 FR-PBT이다[29]. 또한 전체 PBT수요 중 약50%정도가 자동차 분야에 쓰이고 있다. PBT가 전체 엔지니어링 플라스틱에 대해 차지하는 비중도 1974년에는 5%정도에 불과했으나 1980년엔 12%로 크게 증가된 것으로 볼때 다른 엔지니어링 플라스틱이 PBT로 많이대체 되고 있음을 알 수 있다. 미국에서도 향후 5년 동안은 PBT의 수요가 년평균 25~30%씩 계속 증가될 것으로 기대하고 있다.

유럽에서는 정확한 통계자료가 없으나 1975년에 15~20M/ton정도 사용되었으며 BASF가 유럽의 유일한 BG 생산업체이므로 서독이 시장개척이 가장 앞서 있으며 영국과 스위스가 그 다음으로 소비하고 있다. 일본의 소비량은 유럽과 비슷하며 미국과 달리 자동차분야 (약 30%)보다 전기, 전자제품 분야(약 50%)에서 PBT를 많이 사용하는것이 특징적이다.

한국에서는 아직 전문 생산업체는 없으나 PET 제조업체에서 제조기술 개발을 위한 연구를 추진하고 있는 것으로 알려져 있다.

B) 다른 엔지니어링 플라스틱과의 경쟁성

① PA(=polyacetate)

PBT의 일반적 물성은 PA와 유사한 수준이나 PA보다 난연화가 쉬우며 성형 cycle이 짧아 전기, 전자기기분야에서 PA를 대체해 가고 있다.

② nylon

PBT는 nylon에 비해 흡수율이 적어 치수안정성이 좋으므로 nylon 6나 nylon 66은 비강화 PBT에 의해 대체되는 분야가 개발되고 있다.

③ 변성 polyphenylene oxide

변성 polyphenylene oxide의 주용도는 전기, 전자기기분야이나 난연성이 충분하지 못해 PBT로 대체되고 있다.

④ PC(=polycarbonate)

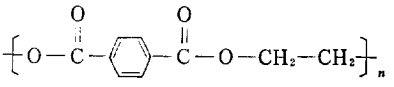
내약품성이 PBT보다 불량하다.

⑤ 열경화성 수지

페놀수지는 내충격성, 내 arc성및 내 tracking성이 불량하고 알키드수지, diarylphthalate는 성형이 어려우므로 FR-PBT가 이들 분야에 대신 사용되는 경향이 커지고 있다.

2) PET

PET는 PBT와 마찬가지로 결정성과 녹는점이 높은 열가소성 PEST수지로서 식(4)와 같은 구조를 갖고 있다.



(4)

PET는 녹는점에서도 안정하기 때문에 melt-extrusion에 의해 가공할 수 있으므로 1953년부터 섬유로 이용되기 시작했으며 수년후에는 필름으로, 그리고 1966년경부터[4] molding plastic으로 사용되어 왔다. PET는 PBT보다 오히려 물성이 우수하고 가격도 저렴하나 Table Ⅴ에서 보는 바와 같이 일반적으로 injection molding시의 mold 온도인 50~90°C에서는 결정화속도가 지나치게 느려서 가공성이 좋지 않아 상품으로는 별로 성공하지 못하였다. PET의 결정화 속도는 130~190°C에서 가장 빠르며 지금까지 130~150°C에서 injection molding을 해왔다. 그러나 대부분의 molding machine은 이와같이 높은 온도에서 사용할수 없으며 또 사용가능하도록 장치를 하는데는 경비가 많이 들기 때문에 실용성이 없었다. mold 온도를 80~120°C로 유지하면 성형품이 결정화된 부분과 결정화되지 않은 부분이 섞여 있어 성형품을 mold로부터 제거시키기가 어렵다[30]. 또 mold온도가 50~70°C인 경우는 molding part가 급격히 냉각되어 glassy상태이기 때문에 성형품을 제거하기는 용이하나 T_g이상의 온도에서 사용할 경우에는 표면이 서서히 결정화되어 dimension이 축소되고 휘어지게 된다.

Table Ⅴ Crystallization Half-Time($t_{0.5}$) of PET(IV 0.85) at Various Crystallization Temperature

Temperature(°C)	$t_{0.5}$(sec)	
230	780	
225	510	
220	303	
210	165	
200	67	
190	53	
·	·	very fast
·	·	
·	·	
·	·	
140		
Tcc=110	$t_{0.5}$=348	

Tcc : cold crystallization temperature

따라서 많은 회사들이 PET의 결정화 속도를 증가시켜 보통의 injection molding시의 mold온도에서도 쉽게 가공할 수 있는 PET를 개발하기 위해 오랫동안 연구해 온 결과 1978년경 미국의 Du Pont사와 그밖의 몇개의 회사에서 결정화속도가 빠르고 가공성과 물성이 좋은 PET를 개발하여 이미 상품화(Du Pont의 상품명 ; Rynite)하고 있다.

(1) PET수지의 제조 방법

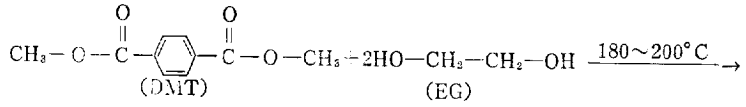
PET수지의 제조방법은 PBT와 마찬가지로 DMT와 ethylene glycol(이하 EG)를 출발물질로 하는 DMT법과 TPA와 EG를 출발물질로 하는 TPA법이 있다.

A) DMT법[31)~37)]

식(5)에 표시한 것과 같이 DMT와 EG를 EI반응시켜 단량체(혹은 저중합체)인 bis(hydroxyethyl) terephthalate(이하 BHT)를 만들고 이것을 고온, 고진공에서 축중합 반응하여 PET를 제조한다.

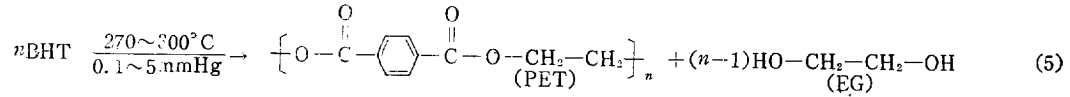
EI반응은 상압, 180~200°C 에서, 축중합반응은 270~300°C, 0.1~5mmHg에서 각각 반응시킨다. EI반응의 촉매로는[31] 칼슘, 마그네슘, 망간, 코발트 또는 아연의 아세테이트화합물이 쓰이는데 $Zn(OAc)_2$가 가장 많이 이용된다.[32),34)] 축중합 반응의 촉매는 산화안티몬(Sb_2O_3)이나 산화게르마늄(GeO_2)가 사용되는데 산화게르마늄이 고가이므로 산화안티몬을 주로 사용한다[33),35)]. 중

<EI 반응>



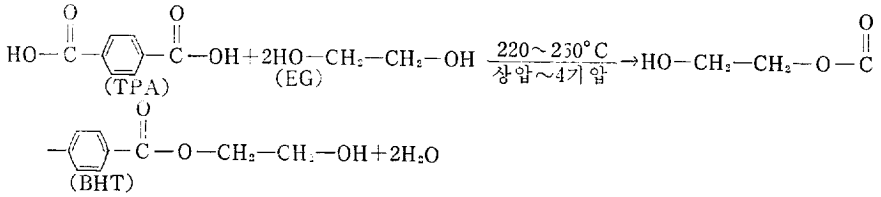
(DMT) (EG) (BHT)

<축중합반응>



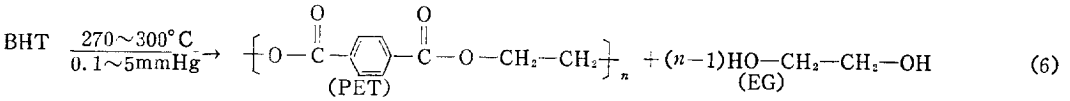
(PET) (EG) (5)

<ES반응>



(TPA) (EG) (BHT)

<축중합 반응>



(PET) (EG) (6)

합체내에 EI반응촉매가 그대로 존재하면 중합체가 열분해되어 색조가 황색으로 변하기 때문에 PET의 열안정성과 색조를 향상시키기 위해 소량의 alkyl이나 aryl의 phosphite나 phosphate를 축중합반응시에 투입하기도 한다[36),37)]. 티탄화합물은 PET의 열분해로 생기는 아세트알데히드의 enol form과 작용하여 중합체가 황색으로 변하므로 PET제조시에는 사용하지 않는다.[38),39)]

B) TPA법[3),40)~43)]

식(6)에 나타낸 것과 같이 TPA와 EG를 ES반응하여 BHT를 만든후 DMT법과 동일한 조건과 촉매로 축중합시켜 PET를 제조한다.

ES반응은 상압~4기압, 220~260°C에서 반응시키며 별도의 촉매가 필요없으나[6),40)] 반응을 촉진시키기 위해 망간아세테이트와 같은 반응 촉진제를 함께 쓰기도 한다[41)]. 축중합반응은 DMT법과 동일하다. PBT 제조시에는 BG가 THF로 변하는 것이 문제되었으나 PET를 TPA법으로 제조할때는 EG가 TPA의 산성작용으로 인해 diethylene glycol(이하 DEG)로 변하고 이 DEG가 중합체 분자에 혼입되어 PET의 녹는점을 저하시키는 문제가 발생된다. DEG발생을 억제시키기 위하여 tertiary amine을 ES반응시 투입하거나[42)] EG/TPA의 몰비를 2/1 보다 적은 1.2~1.5/1의 비율로 줄여서 반응시킨다[43)].

PET는 T_g가 69°C이고[5] 녹는점은 DEG함량과 결정화도에 따라 256~265°C범위의 값을 가지며[5),14)] injection molding에 사용되는 PET의 분자량은 약80,000정도로서 섬유나 필름용의 30,000~40,000보다 더 크기 때문에 충격강도가 강하다[44)]. injection molding의 mold온도는 130~150°C로 하여 molding 해 왔다. PET의 결정 구조는 삼사결정(triclinic)으로서 $a=4.56A^{\circ}$, $b=5.94A^{\circ}$, $c=10.75A^{\circ}$; $\alpha=98.5°$, $\beta=118°$, $\gamma=112°$; 밀도=1,455g/cm³이다[45)].

(2) 결정화속도가 빠르고 가공성이 좋은 새로운 PET수지 제조법[46)~48)]

종래의 PET수지는 저온에서 결정화속도가 느리고 가공성이 좋지 않기 때문에 결정화속도가 빠른 PET수지를 제조하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔으며 일부는 이미 개발에 성공하여 상

품화되고 있다. 제조방법은 확실히 알려져 있지 않으나 종래 PET수지 합성시와 동일한 방법으로 반응을 진행시키며 반응 중에 nucleating agent를 0.1~1.0%수준으로 혼합하는 방법이 주로 쓰인다. nucleating agent는 graphite, talc, magnesium oxide, calcium sulfate, calcium benzoate, zinc stearate 또는 *p*-hydroxybenzoic acid등을 [46], [47] aliphatic carboxylic acid의 금속염과 함께 사용하는 것이 효과적인 것으로 알려지고 있다[48]. nucleating agent를 혼합하면 PET의 결정화 속도가 빨라질 뿐만 아니라 결정화 될때 spherulite의 크기가 작아지기 때문에 충격강도가 크게 향상된다. 종래의 injection molding용 PET수지의 분자량이 약 80,000정도인데 비해 새로이 개발된 결정화속도가 빠르고 가공성이 좋은 PET수지는 분자량이 섬유나 필름용 수준이나 그 이하로서도 충분히 엔지니어링 플라스틱으로 사용할 수 있다.

(3) FR-PET의 제조[13],[49]

FR-PET는 FR-PBT제조시와 마찬가지로 단섬유형의 유리섬유와 PET-pellet를 twin extruder로 혼합, 분산시켜 제조한다.

PET pellet, glass fiber $\xrightarrow{\text{extruder}}$ FR-PET

유리섬유는 통상 30% 혼합하나 특수 용도용으로 55%까지 혼합하기도 하는데 55%함유 FR-PBT는 flexal modulus가 2.7×10^6 psi로서 제일 강한 열가소성 PEST이며 고온에서 여러가지의 물성(high stiffness, good creep, dimensional stability, fatigue resistance등)의 유지가 필요한 분야에 사용된다.

(4) PET의 성질[30],[49]

PET는 결정성이 크고 녹는점이 높은 열가소성 수지로서 흡수성이 적고 강도, 치수안정성, 전기적 성질이 우수할 뿐만 아니라 강산이나 강염기를 제외한 많은 유기 용매에 대해서도 상당히 안정하다. 특히 FR-PET는 강도, 내충격성, 치수안정성 및 내열성등이 아주 우수하다.

결정화 속도가 빠른 새로운 PET수지만의 물성자료는 보고된 것이 거의 없어서 종래의 비강화 PET수지와 FR-PBT 및 새로운 PET수지에 유리섬유를 보강한 FR-PET (DuPont의 Rynite 530 기준)물성을 TableⅥ에 정리하였다. TableⅥ에서 보는 바와 같이 Rynite 530의 물성은 FR-PBT보다도 우수하다.

PET의 난연화 방법도 PBT와 마찬가지로 브롬화합물과 산화안티몬을 혼합시키는 방법이 많이 쓰인다.

(5) PET의 생산동향

1966년경 GR-PBT가 시장에 출현한 이래 많

Table Ⅵ Properties of PET

Properties	Conventional non-reinforced PET	Conventional FR-PET	Newly developed FR-PET (Rynite 530)
glass fiber, wt%	0	30	30
specific gravity	1.37~1.38	1.58	
water absorption at 23°C			
24hr, %	0.02	0.06	
equil, %	0.50	0.45	
mold shrinkage, in./in.	0.02	0.002	
tensile strength, psi	10,400	19,500	23,000
tensile elongation, %	300	3	2.7
flexural strength, psi	16,600	30,000	33,500
flexural modulus, 10^6 psi	4.1	13.5	13.0
notch Izod impact strength at 23°C, ft·lb/in	0.8	1.0	1.9
heat deflection temp.			
65psi, °C	115	250	
264 psi, °C	85	220	224
T_g, °C	69	69	
T_m, °C	256	255	
resistivity, ohm·cm$\times10^{16}$	>3		

은 섬유제조업체에서 성형용 PET생산에 주력하여 왔으나 종래 PET수지는 앞에서 언급한 바와 같이 많은문제점이 있어 대부분 생산이 중단되었다.

그러나 1978년 DuPont에서 결정 화속도가 빠르고 가공성이 좋은 GR-PET(예 ; 상품명 Rynite 530)이 개발된 이후 이 분야에 대한 많은 연구가 추진되고 있다. 국내에서도 PET섬유 제조회사중 일부 업체가 연구기관과 공동으로 연구에 착수한 것으로 알려지고 있으며 본 필자들의 연구실에서도 독자적인 자체개발에 착수하고 있다.

Table Ⅶ Drying and Molding Conditions for PET

Conditions	Conventional non-reinforced PET	Conventional FR-PET[a]	Newly developed FR-PET[a] (Rynite 530)
Drying Conditions			
temperature, °C	140	140	140
time, hr	3~4	3~4	3~4
Molding Conditions			
cylinder temperature, °C	260~270	260~270	260~270
nozzle temperature,°C	275~280	275~280	275~280
melt temperature, °C	260~270	260~270	260~270
injection pressure, psi	7,000	8,000	8,000
injection speed	fast	fast	fast
screw speed, rpm	60	60	60
back pressure, psi	0~05	0~50	0~50
mold temperature, °C	140~150	140~150	70~95
typical cycle time, sec			
(small thin parts)	15	15	15
(average parts)	30~40	30~40	30~40
(large, thick parts)	40~60	40~60	40~60

[a] 30% glass fiber reinforced

(6) PET의 가공성[49),52)]

종래 비강화 PET와 FR-PET 및 DuPont의 Rynite 530의 건조와 injection molding조건을 Table Ⅷ에 정리하였다. GR-PBT는 적은 part (두께 ; 1/8in.~1/4 in.)를 mold온도 50~75°C에서 molding하는 cycle time이 약 10초 정도인데 비해 Table Ⅷ에 나타낸 바와 같이 Rynite 530은 70~95°C에서 약 15초 정도로서 아직도 GR-PBT수준에 미치지 못하나 종래의 GR-PBT에 비하면 현격한 차이가 있다.

(7) PET의 용도

PET의 용도는 PBT의 용도와 거의 같다. 그러나 GR-PBT는 anisotropic shrinkage가 심해 head lamp surroundings나 fender extension과 같이 큰 automotive part를 molding할때 휘어지는 경향이 있다. 따라서 새로운 GR-PET의 우수한 물성을 이용하여 외면이 큰 이들 자동차 부품분야(예 ; distributor, ignition control housings, electronic spark control systems, transmission valve bodies, retainer, crowl-vent grilles, electrical connectors)와 전기용품분야에 사용되고 있다

(8) PET의 전망

비록 PET의 가공성이 아직도 PBT 수준에 이르지는 못하고 있으나 PET가 PBT에 비해 갖는 가장 큰 잇점은 원료인 EG가 BG보다 훨씬 저렴하여 PET가 값이 상당히 싸다는 점이다. 따라서 결정화 속도가 빠른 PET에 대한 개발연구와 상품화는 앞으로 크게 확대될 것으로 기대된다.

References

1. W.H. Carothers and J.W. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 1579(1932)
2. J.R. Whinfield and J.T. Dickson, *Brit. Pat.*, 578,079(1946)
3. J.R. Whinfield and J.T. Dickson, *U.S. Pat.*, 2,465,319(1949)

4. *Brit. Plast.*, **39**, 302, 485, 644(1966)
5. J.G. Smith, C.J. Kibler, and B.J. Sublett, *J. Polym. Sci.*, **A-1, 4**, 1851(1966)
6. H. Pelousek, A. Horbach, L. Botterbruch, and R. Binsack, *Brit. Pat.*, 1, 432, 530(1976)
7. W.F.H. Borman and M. Kramer, *Coat. Plast. Prepr. 167th ACS Meet.* 34(1), 77 (1974)
8. *Chem. Week*, **114**(11), 34(1974)
9. M. Gilbert and F.J. Hybart, Polymer, **12**, 327(1972)
10. 田中三千彦, 日特開昭 48-47594(1973)
11. 池內寬幸, 日特開昭 50-137, 908(1975)
12. 池內寬幸, 日特開昭 50-137, 907(1975)
13. W.J.Jackson, Jr., H.F. Kuhfuss, and J.R. Caldwell, *Brit. Pat.*, 1, 320, 520(1973)
14. G. Farrow, J. McIntosh, and I.M. Ward, *Macromol. Chem.*, 38, 147(1960)
15. C.A. Boye, Jr., Tennessee Eastman Company.
16. D.D. Zimmerman, and R.B. Isaacson, *Can. Pat.* 879, 151(1971)
17. "Injection Molding VALOX THERMOPLASTIC Polyester, VAL-15", General Electric Co., 1973.
18. "Properties and Processing-CELANEX Thermoplastic Polyester, Bull. JIA", Celanese Plastics Co., 1971.
19. "TENITE Polyterephthalate 6T91, DS-131", Eastman Chemical Products, Inc., 1971.
20. R.A. Perard, *Ger. Offen.*, 2, 335, 009(1974)
21. J.S. Gall, *Ger. Offen.*, 2, 158, 432(1972)
23. J.R. Caldwell and M.A. McCall, *U.S. Pat.*, 3, 624, 024(1971)
24. A.D. Wambach, *Ger. Offen.*, 2, 310, 742 (1973)
25. H.R. Musser and W.J. Jackson, Jr. *U.S. Pat.*, 3, 809, 681(1974)
26. 青山敏和, 日特公昭 51-25259(1976)
27. J.R. Wallingford, *Ind. Des.* **21**(3), 48(1974)
28. *Rubber Plast. Age.* **48**(8), 819(1967)
29. L.F. Hatch and S. Matar, *Hydrocarbon Processing*, Jan. 141(1980)
30. T. Kamiya I. Oamura, and Y. Yamamoto, *Proc. SPI 29th Annu. Tech.*, Conf **Sect. 24-D**, 1(1974)
31. R.E. Wilfong, *J. Polym. Sci.*, 54, 385(1961)
32. D.M. Hurt and A.H. Pieper, *U.S. Pat.*, 2, 905, 707(1959)
33. H.R. Billica, *U.S. Pat.*, 2, 647, 885(1953)
34. M.A. Sapienza, *U.S. Pat.*, 3, 597, 471(1971)
35. L.A. Auspos and J.B. Dempster, *U.S.Pat.*, 2, 578, 660(1951)
36. C.H. Hofrichter, Jr. *U.S. Pat.*, 2, 650, 213 (1953)
37. R.F. Engle, Jr. and H.A. Pohl. *U.S. Pat.*, 3, 028, 366(1962)
38. J.H.Haslam, *U.S. Pat.*, 2, 822, 348(1958)
39. J.H. Haslam, *U.S. Pat.*, 2, 708, 205(1955)
40. N. Munro and D. Maclean, *U.S. Pat.*, 3, 050, 533(1962)
41. A.R. McKinney, *U.S. Pat.*, 3, 060, 223(1962)
42. E.L. Ringward, *U.S. Pat.*, 3, 060, 152(1962)
43. W.L. Hergenrother, *J. Polym. Sci., A-1*, **12**, 875(1974)
44. E.R. Dixon and B. J. Jackson, J. Mater. Sci., 3, 464(1968)
45. R. de P. Daubeny and C.W. Bunn, *Proc. Roy. Soc. London. Ser. A*, **226**, 531(1954)
46. T. Furakawa, T. Kamiya, and A. Nakamura, *U.S. Pat.*, 3, 368, 995(1968)
47. N. Sherman, *U.S. Pat.*, 3, 575, 931(1971)
48. T.F. Gray, Jr. and M.L. Carroll, Jr., *U.S. Pat.* 3, 516, 917(1970)
49. T. Furukawa and T. Kamiya, *Jap. Plast.* **12**(1968)
50. K.D. Asmus and M. Fleissner, *Brit. Polym. J.* 2, 295(1970)
51. *Plastics*, B-724(1980)
52. R.A. Fleming, "New Engineering Plastics Resins based on Polyethylene Terephthalate"(1978)