

## Carbodiimide의 종류와 함량에 따른 Poly(butylene terephthalate)(PBT)의 내가수분해 거동

이관희 · 허필호<sup>†</sup> · 김병규<sup>†</sup>

부산대학교 고분자공학과

(2014년 12월 19일 접수, 2015년 1월 15일 수정, 2015년 1월 28일 채택)

### Anti-hydrolysis of PBT as Functions of Carbodiimide Types and Contents

Kwanhee Lee, PilHo Huh<sup>†</sup>, and Byungkyu Kim<sup>†</sup>

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received December 19, 2014; Revised January 15, 2015; Accepted January 28, 2015)

**초록:** 고분자 타입 및 단량체 타입의 carbodiimide를 0.2~0.8% 첨가하여 poly(butylene terephthalate)(PBT)를 압출한 후 사출 시편을 제작하여 초기 carboxyl 말단기 함량, 기계적 물성 및 유변 물성을 측정하였다. Carbodiimide의 형태와 함량이 PBT의 내가수분해성에 미치는 영향을 알아보기 위해 pressure cooker test(PCT)와 USCAR CLASS III 테스트를 진행하였다. Carbodiimide의 함량이 높을수록 초기 carboxyl 말단기 함량이 낮았으며, 고분자 타입과 단량체 타입의 기계적 및 유변 물성 거동은 유사하였다. 장기 신뢰성을 위한 고온 다습 환경에서, 시간 및 사이클 회수 증가에 따라 carbodiimide의 높은 함량에서 기계적 및 유변 물성 유지율은 높았으며, 고분자 타입이 단량체 타입보다 다소 우수하였다. A급 PBT와 재생 PBT를 사용한 유리섬유 강화 PBT에서, carbodiimide를 0.8% 추가한 경우가 추가하지 않은 경우보다 고온 다습한 환경에서 기계적 및 유변 물성 유지율이 높았다.

**Abstract:** Mechanical and rheological properties of poly(butylene terephthalate) (PBT) samples prepared through extrusion and injection with 0.2~0.8 wt% of the polymeric and monomeric carbodiimide were estimated. To evaluate the effect of anti-hydrolysis due to carbodiimide type and content, PCT and USCAR CLASS III test were estimated. The initial carboxyl end group contents were decreased with increasing the level of carbodiimide of both types, and their mechanical and rheological behaviors were similar. In a hot and humid environment for a long-time reliability properties, both properties at relatively high carbodiimide contents were constantly maintained with the increase of time and cycle time. The polymer type was slightly superior to the monomer. In the glass fiber reinforced A class PBT and recyclePBT, the retention ratio of PBT added to 0.8 wt% carbodiimide was higher than that of PBT without carbodiimide in a hot and humid environment.

**Keywords:** poly(butylene terephthalate), carboxyl end group, carbodiimide, pressure cooker test, US-CAR CLASS 3.

## 서 론

Poly(butylene terephthalate)(PBT)는 aliphatic polyamide (PA-6)에 비하여 기계적 물성수준이 낮지만 수분흡수율이 현저히 낮고 절연성이 우수하여 전기/전자부품과 자동차 내의 전장부품으로 널리 사용되고 있다. 자동차 엔진룸 주변에 장착되는 커넥터는 엔진으로부터 전달되는 열과 외부의 습기로 인하여 고온다습한 환경에 장시간노출되게 되면 PBT의 가수

분해로 인한 급격한 물성저하를 초래할 수 있다. 일반적으로 높은 분자량과 낮은 carboxyl 말단기를 가진 폴리에스터나 폴리이미드 고분자는 향상된 기계적 성질, 내열성 및 우수한 내가수분해성을 가진다.<sup>1</sup> 용융중합의 체류시간을 증가시키면 분자량은 증가하나, 일정 시간 후 carboxyl 말단기는 오히려 증가하게 된다. 이는 점도의 상승으로 인해 반응기 내의 온도제어가 어려워 부반응이 촉진되어 carboxyl 말단기 농도가 증가하기 때문이다.

고상중합은 이러한 문제를 피하면서 단계중합고분자의 분자량을 높이는 방법 중의 하나로, 원료물질을 유리전이온도 ( $T_g$ )와 용융온도의 onset 포인트 사이로 가열하여 말단그룹

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: pilho.huh@pusan.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

간의 반응을 유도하고, 이때 생기는 부산물을 감압이나 비활성가스 등을 통하여 제거하면서 분자량을 증가시키는 방법이다.<sup>2,7</sup> 고상중합을 통한 내가수분해성 향상법은 다음과 같은 문제점을 가지고 있다. 첫째, 고상중합은 반응속도가 매우 느리며 상업적인 효율성을 갖기 위해서는 매우 큰 규모의 시설이 요구된다.<sup>8</sup> 둘째, PBT분자량 증가로 용융점도가 상승하여, 사출성형 시 가공온도 및 사출압력 상승의 요인이 된다. 셋째, 고상중합으로 carboxyl 말단기를 감소시켰다 하더라도 컴파운딩공정을 거치면서 열분해에 의하여 다시 carboxyl 말단기가 증가하게 된다.

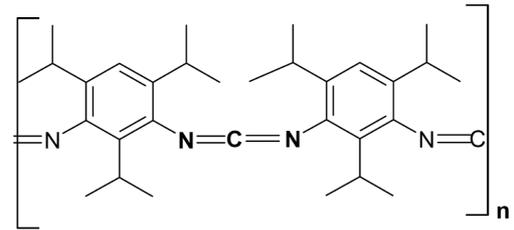
압출가공은 말단기 및 분자량 제어를 위해 “chain extender”라는 개념을 도입하여 폴리에스터 말단기와와의 빠른 반응으로 분자량을 높이고 carboxyl 말단기농도를 줄이나,<sup>8,9</sup> 반응도중에 페놀 등과 같은 부산물이 생성되어 별도의 제거과정이 필요하게 된다. 그래서 “부가형 chain extender”가 새롭게 제안되었지만,<sup>10</sup> 폴리에스터 말단과 반응 시 가지를 생성하거나 열적으로 덜 안정한 결합을 만들기도 한다.

이번 실험에서는 내가수분해제를 이용하여 고유동성과 내가수분해성을 동시에 가지는 PBT의 제조에 초점을 맞추었다. Scheme 1은 상업적으로 나와있는 PET 및 PBT용 내가수분해제인 carbodiimide의 기본구조를 나타내며,<sup>11</sup> Scheme 2는 carbodiimide계 내가수분해제가 물 뿐만 아니라 carboxyl기와 반응하여 비반응성 urea 구조로 변환되는 과정을 보여준다. 부분건조된 PET에 polycarbodiimide를 0.5% 처방한 경우에는 용융가공 후의 PET IV는 유지되나, carboxyl 말단기와의 결합으로 carboxyl 말단기 농도를 줄이는 효과가 있다. Imashiro 등은<sup>12</sup> 리사이클 PET에 carbodiimide화합물을 첨가하여 PET의 IV 및 기계적 강도가 가공공정 후에도 유지됨을 확인하였고, Heitz 등은<sup>13</sup> polycarbodiimide를 첨가하여 PBT의 내가수분해성을 향상시켰다. 또한 aromatic polycarbodiimide 사용이 유리섬유강화 PBT의 충격강도 및 PBT의 melt strength와 IV를 향상시킨다고 보고되었다.<sup>14,15</sup>

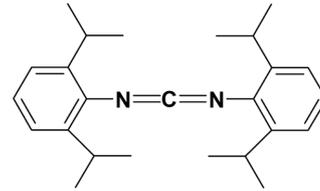
본 연구에서는 컴파운딩 과정 중에 잔존하는 물, 그리고 carboxyl 말단기와 반응하는 내가수분해제로서 두 가지 형태의 모노머와 폴리머타입의 carbodiimide의 함량별 PCT 하에서 물성저하 거동을 살펴보고, US-CAR CLASS III를 통하여 일반 PBT와 carbodiimide가 처방된 PBT의 내가수분해성능을 비교했다. 또한 유리단섬유가 보강된 PBT에서 carbodiimide의 내가수분해성 향상거동을 살펴보고, carbodiimide가 처방될 경우 재생PBT 수지의 내가수분해성도 분석하였다.

## 실 험

**시료 및 시약.** 본 연구에 사용된 PBT 시료는 China National Bluestar(Group) Co. Ltd.의 BLUESTAR® PBT

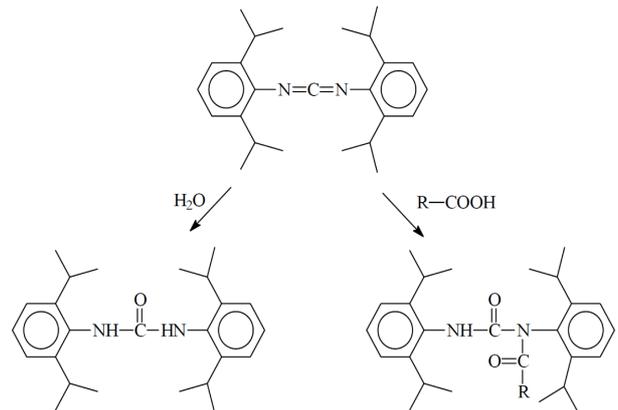


(a)



(b)

**Scheme 1** Molecular structure of (a) polymeric carbodiimide; (b) monomeric carbodiimide.



**Scheme 2.** Anti-hydrolysis mechanism of monomeric carbodiimide.

1090를 사용하였으며, 제습건조기에서 120 °C, 4시간 이상 건조 후 사용하였다.

Polymer 타입의 carbodiimide는 Raschig사의 STABILIZER 9000[Scheme 1 (a)], monomer 타입의 carbodiimide는 같은 회사의 STABILIZER 7000[Scheme 1 (b)] 제품을 밀봉상태로 받아 개봉 즉시 사용하였다. 유리단섬유는 NEG사의 187 H를 25 kg 밀봉 상태로 받아 개봉 즉시 사용하였다.

고유점도(inherent viscosity: IV) 측정 시 2-chlorophenol을 용매로 사용하였으며, carboxyl 말단기 측정 시 사용된 시약은 ortho-cresol, dichloro methane, KOH, methanol 등이다. 본 연구에 사용된 모든 시약은 모두 1급 시약으로 별도의 정제 과정 없이 개봉 직후 사용하였다.

**압출 및 사출을 통한 시편 제조.** Table 1은 P-00에서 P-06까지 7종의 조성을 나타낸다. PBT와 각종 시료의 컴파운딩

**Table 1. Types and Contents of Carbodiimide**

Sample designation	PBT	P-AH <sup>a</sup>	M-AH <sup>b</sup>	Stabilizer	Total
P-00	99.8	-	-	0.2	100.0
P-01	99.6	0.2	-	0.2	100.0
P-02	99.3	0.5	-	0.2	100.0
P-03	99.0	0.8	-	0.2	100.0
P-04	99.6	-	0.2	0.2	100.0
P-05	99.3	-	0.5	0.2	100.0
P-06	99.0	-	0.8	0.2	100.0

<sup>a</sup>Polymeric carbodiimide. <sup>b</sup>Monomeric carbodiimide.

작업은 SM PLATEK사의 이축 co-rotating 압출기 TEK-30 MHS(screw diameter 31.6 mm, L/D 40)를 이용하였고, 각 barrel zone의 온도 범위는 220~240 °C로 조절하였다. 컴파운딩 작업 후 각 시료는 제습건조기를 이용하여 120 °C, 4시간 이상 건조하였다.

사출성형기는 동신유압(Dongshin Hydraulics Co., Ltd.) PRO170 MC를 이용하였다. 사출온도는 230~240 °C 범위에 서 조절되었고 금형의 온도는 80 °C로 유지하였다. 사출된 시편은 24시간 동안 데시케이터 내에서 컨디셔닝된 후 사용되었다.

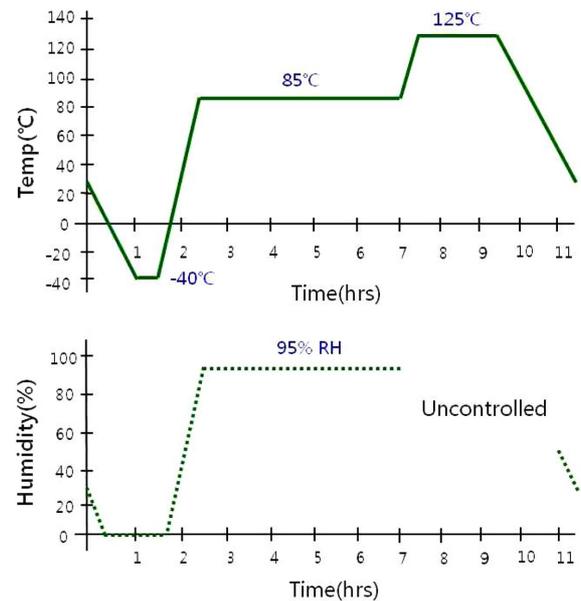
**고유점도 측정.** 고유점도는 PBT 시료 2 g을 2-chloro phenol 25 mL에 완전히 녹인 후, Canon Viscometer에서 측정된 값을 계산하여 구하였다.

**Carboxyl 말단기 측정.** Carboxyl 말단기는 시료 1 g을 o-cresol 20 mL에 완전히 녹인 chloroform 50 mL을 희석한 후, 지시약을 소량 넣은 상태에서 NaOH/methanol 용액으로 적정하여 측정하였다.

**Shear Melt Viscosity 측정.** 전단 속도에 따른 점도 거동을 측정하기 위해 Malvern Instruments사의 Advanced Capillary Rheometer RH10을 사용하여 240 °C에서 각 시료의 shear rate에 다른 melt viscosity(MV)를 측정하였다.

**Pressure Cooker Test(PCT).** PCT에 사용된 chamber는 48 L 용량의 autoclave를 사용하였고, 가압상태에서 온도는 121 °C, 상대습도(RH) 100%를 유지하였다. PCT에 사용된 시료 중 P-00~P-06(총 7종)은 각각 0, 16, 25, 40, 70, 88시간 후 chamber 내에서 꺼내어 말단기, 인장강도, 굴곡강도, 그리고 충격강도를 측정하였고, 유리단섬유가 강화된 P-21~P-23(총 3종)은 PCT 시간별로 0, 72, 96, 120시간마다 각각의 기계적 물성을 측정하였다.

**USCAR CLASS III Test.** Scheme 3은 미국 자동차 공업 협회(American Automotive Industry)가 제정한 전기용 커넥터 시스템에 적용되는 고유동성과 내가수분해성의 정량적 시험 방법을 보여준다. USCAR CLASS III test를 위해서



**Scheme 3.** Temperature and humidity profile of US-CAR CLASS III.

ESPEC사의 항온습습기 PL-3KPH를 사용하였다. 실온에서 1 시간 내에 영하 40 °C로 냉각 후 30분을 유지한 다음 1시간 내에 온도를 85 °C로 올린다. 이 때 상대습도는 95%로 하고 5시간을 유지한다. 이후 125 °C로 승온하며 상대습도는 최소 85% 이상을 유지한다. 이후 습도를 조절하지 않고 실온으로 냉각을 한다. 이러한 단계를 11.5시간 동안 수행하여 1 cycle이 완성되며 총 40 cycle을 수행하였다. 본 연구에서는 0, 6, 12, 20, 26, 34, 40 사이클마다 인장강도, 파단신율, Izod 충격강도, 굴곡강도를 측정하였다.

**물성 측정.** 인장, 파단신율, 굴곡강도, 그리고 굴곡탄성률은 INSTRON사의 만능시험기 3367 H를 사용하였고 각각 ASTM D638, ASTM D790에 의거하여 측정하였다. Izod 충격강도는 YASUDA사의 impact tester NO258-PC-S를 사용하여 ASTM D256에 따라 측정하였다. MFI는 TINUS OLSEN사의 melt flow indexer MP600을 사용하였고, 측정 온도와 하중은 각각 235 °C, 2.16 kg이었다. 열변형 온도(heat distortion temperature, HDT)는 TOYOSEIKI사의 HDT test인 S-6MH를 사용하였고, ASTM D648에 의거하여 18.6 kg 하중에서 측정하였다.

## 결과 및 토론

**Carbodiimide 종류와 함량에 따른 PBT의 기본 특성.** 본 실험에 사용된 PBT base와 P-00~P-06 시료의 IV를 Figure 1에 나타내었다. 압출 가공을 거치는 동안 열분해에 의해서 IV는 통상 감소하게 되는데, 이를 최소화하기 위해서 내열제를

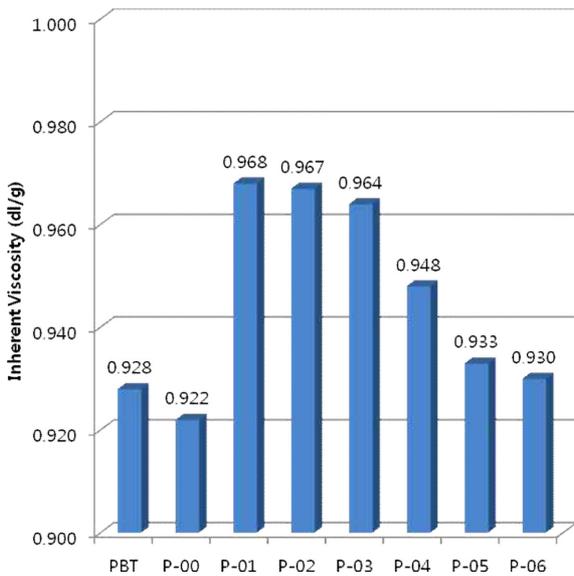


Figure 1. Inherent viscosity vs. type and contents of carbodiimide.

소량 추가한다. 본 실험에서는 모든 압출 제품에 내열제를 0.2 wt 첨가하였다. PBT base에 비하여 첨가제만 추가하여 압출된 P-00의 IV는 소량 감소한 것을 볼 수 있다. Polymeric carbodiimide(P-AH)가 추가된 P-01~P-03은 P-00보다 현저히 높은 IV를 나타내고 있다. 이는 P-AH 주사슬에 위치한 carbodiimide기가 PBT의 carboxyl 말단기와 반응하면서 chain extender의 역할을 하였기 때문이다. 반면, monomeric type의 carbodiimide(M-AH)가 첨가된 경우는 P-00보다 IV가 높기는 하지만 그 수준이 P-AH보다는 낮은 수준이다. P-AH가 추가된 경우 0.2>0.5>0.8 wt% 순으로 아주 미세한 감소 경향을 보이는 반면, M-AH가 추가된 경우는 같은 순서이지만 감소 폭은 더 크게 나타난다. 이러한 현상은 함량증가에 따라 잉여의 M-AH와 P-AH가 가소제로서 작용한다고 판단할 수 있을 것이다.

Figure 2는 각 샘플의 carboxyl 말단기를 측정된 것이다. 본 실험에 사용된 PBT의 말단기는 20(meq/kg)이었으나 P-00의 말단기수는 23으로 다소 증가하였다. 그리고 각각의 carbodiimide의 함량이 증가하면서 carboxyl 말단기 수는 같은 경향으로 감소하고 있다. Carbodiimide의 함량이 0.8 wt% 일 때의 carboxyl 말단기수는 9, 10 수준이다.

Figure 3과 Figure 4는 각각 P-AH와 M-AH의 함량에 따라 shear rate에 대한 viscosity를 나타낸 것이다. Figure 4에서 P-AH의 함량이 0.2 wt%일 경우(P-01), P-00보다 현저히 증가된 점도 거동을 보이고 있으면 P-AH의 함량이 0.5, 0.8 wt%로 증가하면서 점도는 약간 상승하나 그 폭은 크지 않다. 앞서 언급한 바와 같이 P-AH는 주사슬에 carbodiimide를 가지고 있어서 carboxyl 말단기와 반응을 하게 되면 chain extender로서 작용을 하게 된다. P-AH 한 분자에 여러 개의

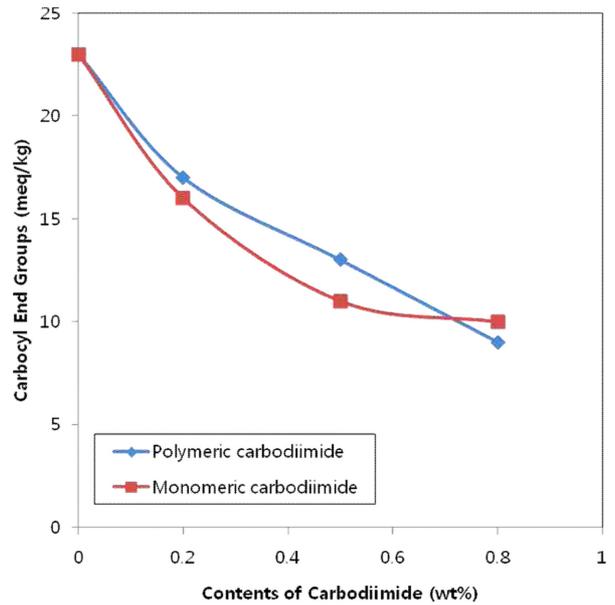


Figure 2. Concentration of carboxylic end groups as function of type and content of carbodiimide.

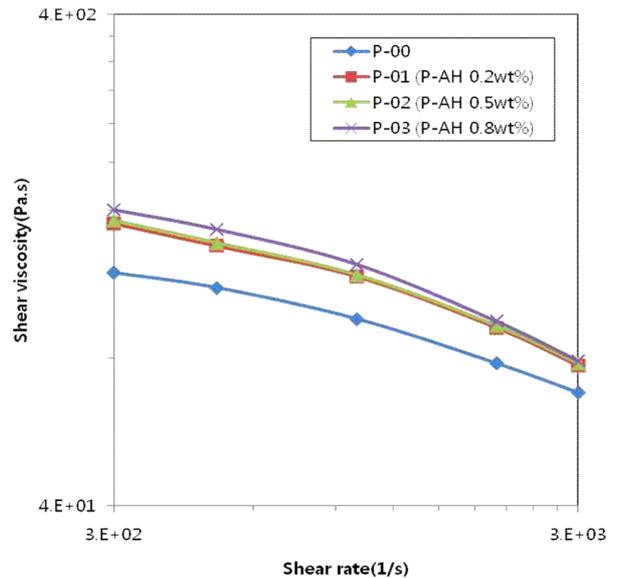


Figure 3. Shear viscosity curves for the contents of polymeric carbodiimide.

carboxyl기가 반응할 수 있고 이러한 경우 P-AH 분자를 중심으로 PBT 분자가 그래프트된다고 볼 수 있다. M-AH는 P-AH와는 달리 함량 증가에 따른 현저한 점도 변화를 보이지는 않는다. IV, MFI, 그리고 viscosity의 경향은 대체로 일치하나 그 수준에 있어서는 각각 차이를 보이고 있다.

Carbodiimide 종류와 함량에 따른 PCT. Figure 5는 pressure cooker test(121 °C, 100% RH) 시간에 따른 P-00, P-03(P-AH 0.8 wt%), 그리고 P-06(M-AH 0.8 wt%)의 말단기

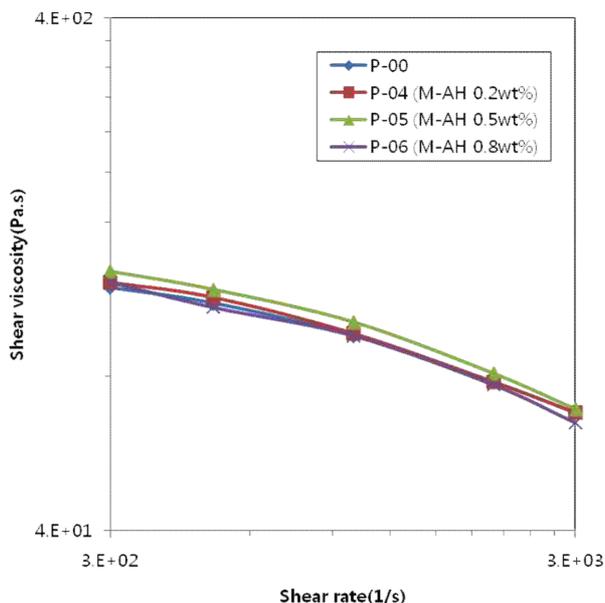


Figure 4. Shear viscosity curves for the contents of monomeric carbodiimide.

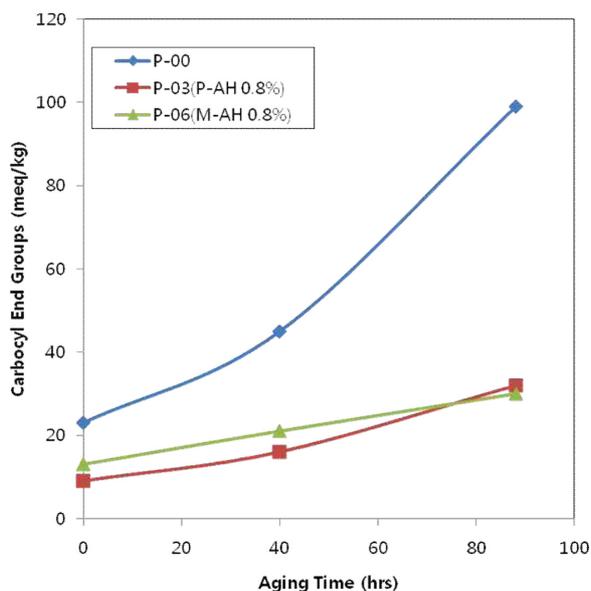


Figure 5. Concentration of carboxylic end groups according to the aging time of PCT (121, 100% RH).

변화를 나타낸 것이다. P-00의 경우, 초기 말단기가 다른 샘플 대비하여 높고 PCT 시간에 따른 말단기 증가 기울기가 훨씬 높게 나타나고 있다. 이에 비하여 P-AH와 M-AH가 각각 0.8 wt% 첨가된 P-03과 P-06 샘플의 초기 말단기는 P-00의 절반 이하 수준이며 PCT 96시간 후의 말단기 수는 P-00의 3분의 1보다 낮은 수준을 보이고 있다. M-AH와 P-AH의 말단기 억제 성능은 유사한 것으로 보인다.

Figure 6, 7은 PCT 시간에 따른 P-AH와 M-AH 함량별 인

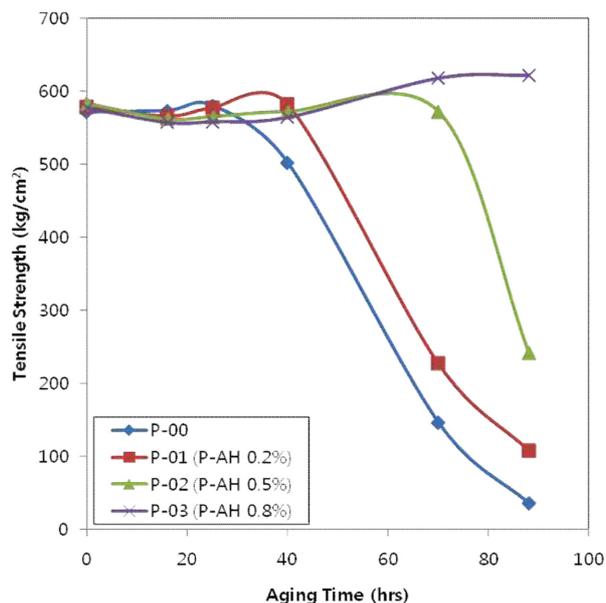


Figure 6. Tensile strengths vs. the aging time of PCT (121, 100% RH) according to the content of polymeric carbodiimide.

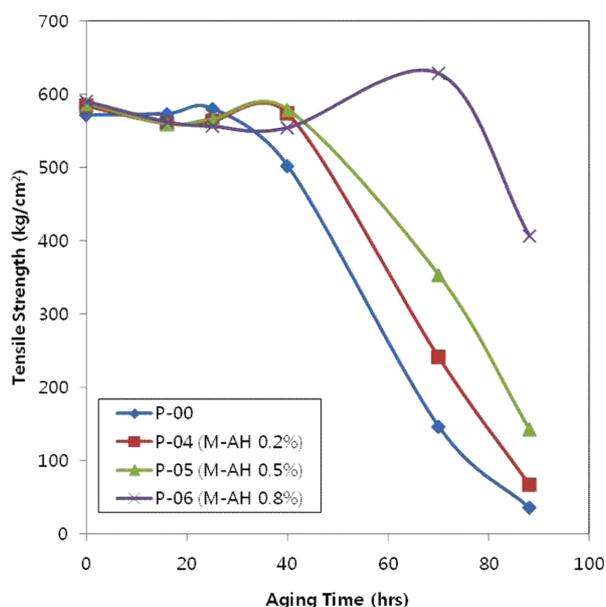


Figure 7. Tensile strengths vs. the aging time of PCT (121, 100% RH) with the content of monomeric carbodiimide.

장강도의 변화를 나타낸 것이다. 일반 PBT는 주어진 조건하에서 40시간이 지나면 급격하게 물성이 저하되는 거동을 보이며, 0.2 wt% P-AH의 경우(P-01) 물성 저하 거동이 약간 나아지기는 하지만 미약한 수준을 보이고 있다. P-AH 함량 0.5 wt%인 경우는 72시간까지도 원래의 물성을 유지하다가 이후 급격한 저하를 보인다. 0.8 wt% P-AH는 PCT 88시간까지 원래의 인장강도 수준 이상을 유지하였다. P-AH의 거동

과 비교했을 때, 동일함량을 기준으로 M-AH의 인장강도 유지율이 P-AH의 인장강도 유지율보다 떨어짐을 볼 수 있다. 그러나 0.8 wt% M-AH 경우는 같은 함량의 P-AH보다 다소 열세이기는 하나 매우 우수한 인장강도 유지 거동을 보여주었다.

Figure 8과 Figure 9는 PCT 시간에 따른 P-AH와 M-AH 함량별 notched izod 충격강도의 변화를 보여주고 있다. 일반적으로 충격강도는 고온에서 수시간 이상 aging을 할 경우

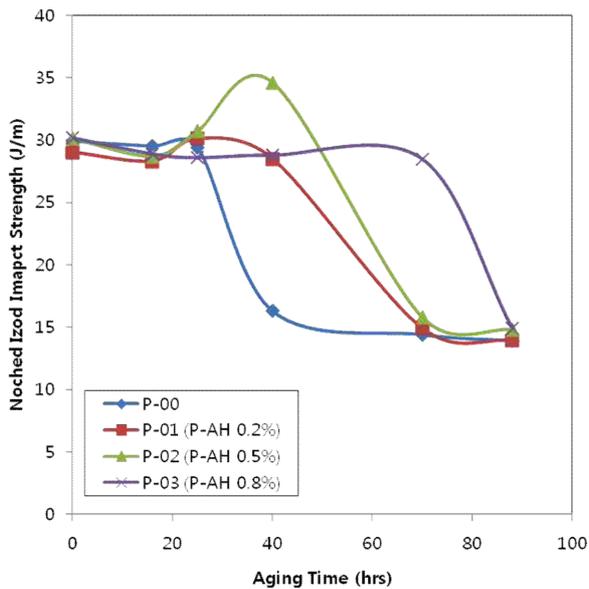


Figure 8. Notched izod strengths vs. the aging time of PCT (121, 100% RH) with the content of polymeric carbodiimide.

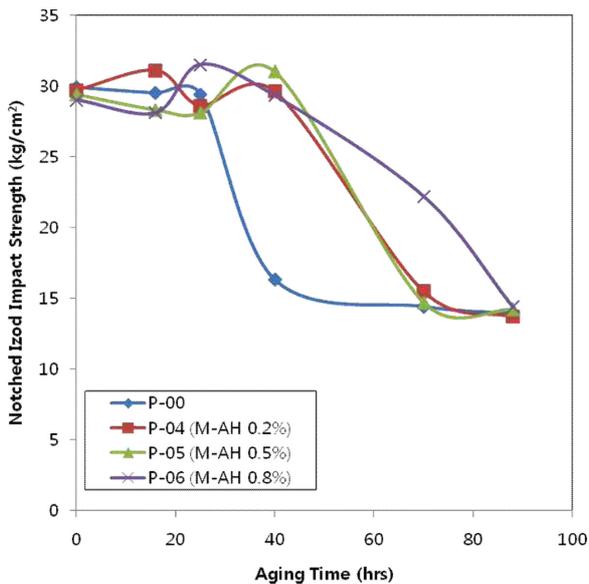


Figure 9. Notched izod strengths vs. the aging time of PCT (121, 100% RH) with the content of monomeric carbodiimide.

절반 이하로 떨어지는 경향이 있다. 이는 사출성형 후 냉각으로 고정되어 있던 배향이 열에 의해 풀리면서 노치 방향에 대해 수직으로 배열되어 있던 분자들이 흐트러지기 때문이다. Figure 9와 Figure 10에서도 장시간 PCT 이후에는 충격강도의 수치가 절반으로 모두 수렴한다. 그러나 충격강도가 변화하는 시간은 P-AH 및 M-AH의 함량에 의존하는 것으로 보인다. P-AH와 M-AH의 함량이 높아질수록 충격강도가 급격히 하락하는 시간은 길어지고 있다.

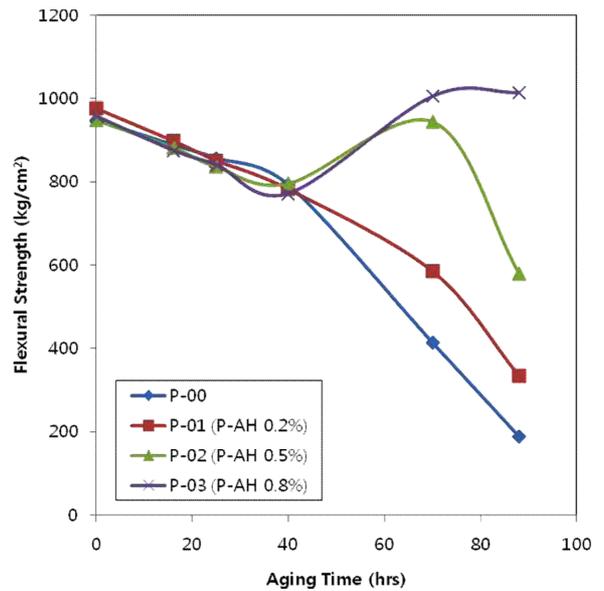


Figure 10. Flexural strengths vs. the aging time of PCT (121, 100% RH) with the content of polymeric carbodiimide.

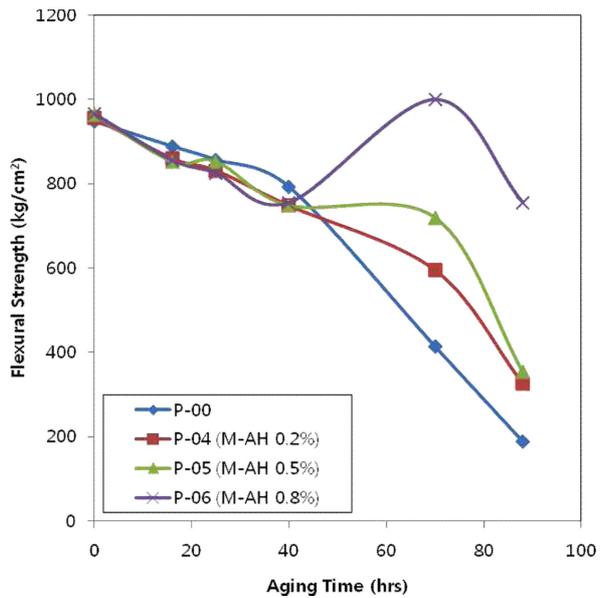


Figure 11. Flexural strengths vs. the aging time of PCT (121, 100% RH) with the content of monomeric carbodiimide.

Figure 10과 Figure 11은 PCT 시간에 따른 P-AH 및 M-AH 함량별 굴곡강도의 변화를 보여주고 있다. 물성 하락의 기울기는 P-AH 함량이 증가함에 따라 둔화되고 있으며 P-AH 0.8 wt%인 경우는 PCT 88시간 후 굴곡강도가 원래의 강도 이상의 값을 보이고 있다. M-AH 함량별 굴곡강도의 경우, 역시 M-AH 함량이 증가함에 따라 물성 하락의 기울기는 완만해 진다. 그러나 같은 함량별로 비교했을 때 M-AH가 굴곡강도를 유지하는 성능은 P-AH보다 떨어지는 것으로 보인다.

**M-AH 첨가에 따른 USCAR CLASS III.** 고유동성과 내가수분해성을 가지는 자동차 커넥터용 PBT 장기 신뢰성 평가를 위해 USCAR(United States Council for Automotive Research LLC) test를 채용하였다. 이 테스트는 미국 자동차 공업협회가 제정한 전기용 커넥터 시스템에 적용되는 정량적 시험 방법으로, 정식 국제 규격은 아니지만 미국의 3대 자동차 제조사인 Ford, Chrysler, 그리고 GM이 이 시험 방법을 적용하고 있으며 그 외의 많은 자동차 및 제조사들이 해당 시험법을 채택하고 있어 자동차용 커넥터에 있어서 실질적인 표준으로 간주되고 있다.

Figure 12는 P-00과 P-06의 USCAR CLASS III cycle 회수에 따른 인장강도의 변화를 보여준다. P-00의 경우 25 cycle까지는 원래의 인장강도를 유지하는 것으로 보인다. 그러나 이후 인장강도는 70%대로 하락하고 있다. 이에 비하여 M-AH가 0.8 wt% 함유된 P-06은 40 cycle동안 원래의 인장강도를 유지함을 알 수 있다.

Figure 13은 P-00과 P-06의 USCAR CLASS III cycle에 따른 신율의 변화를 나타낸 것이다. 앞서 실시한 PCT의 경

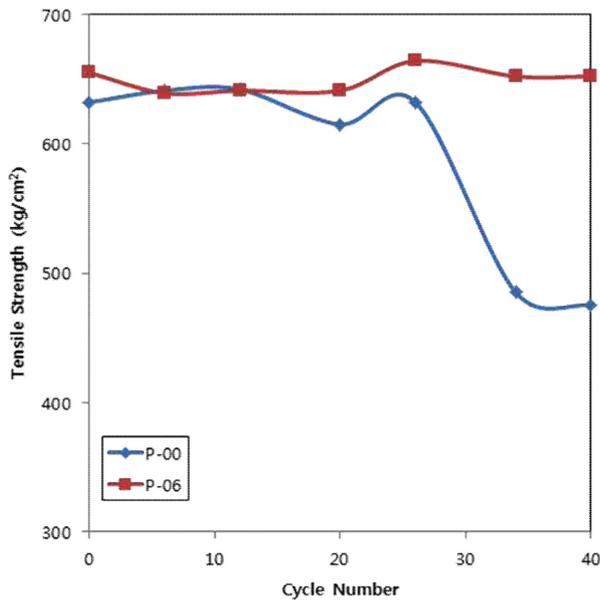


Figure 12. Tensile strengths for the cycle number of US-CAR CLASS III test condition.

우는 신율의 저하가 모든 시료에 대하여 거의 동일하게 나타났으므로 비교의 의미가 없었으나, 이번 실험에서는 M-AH의 함유 유무에 따른 신율의 영향을 뚜렷이 볼 수 있었다. 초기 신율은 M-AH가 함유된 P-06이 낮게 나타나지만 cycle이 진행되면서 P-00보다 훨씬 높은 수지의 유지율을 보였다.

Figure 14는 P-00과 P-06의 USCAR CLASS III cycle에 따른 충격강도의 변화를 보여준다. M-AH를 함유한 P-06이 P-00보다 완만한 충격강도 감소 경향을 보여주고 있다.

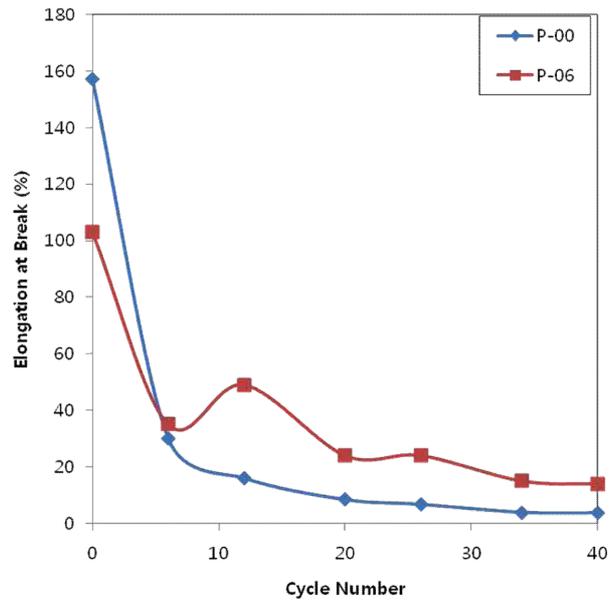


Figure 13. Elongation at break for the cycle number of US-CAR CLASS III test condition.

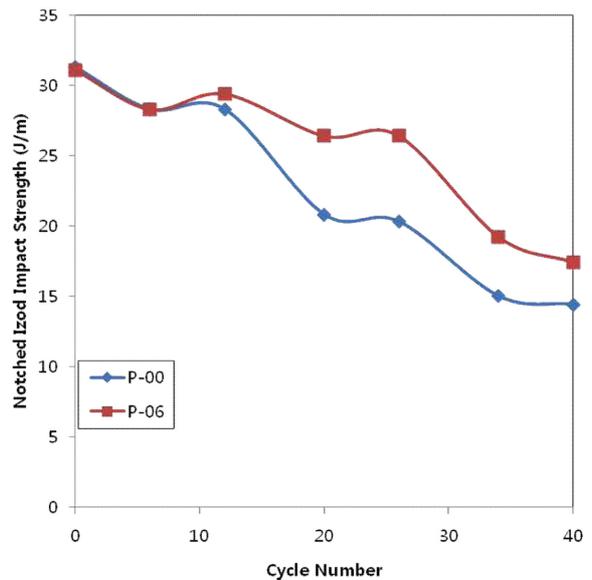


Figure 14. Notched izod impact strengths for the cycle number of US-CAR CLASS III test condition.

**유리단섬유 보강 PBT에 대한 M-AH의 영향.** Table 2는 GF 강화 PBT 3종에 대한 조성 내역이다. P-21은 PBT와 GF를 85:15 비율로 단순 compounding한 시료이며, P-22는 M-AH 0.8 wt를 추가하였다. 그리고 P-23은 P-22와 동일 조성이나 여기에 사용된 PBT는 1차례 압출 및 사출을 거친 재생 PBT를 적용하였다. 이는 실제 산업 현장에서 사출 성형시 스프루 등과 같은 잉여 부분을 스크랩하여 재사용하기 때문에 물성의 저하가 발생하는데, M-AH가 재생 PBT의 내가수분해성 향상에 도움을 줄 수 있는지 알아보기 위해서이다.

Figure 15는 PCT 시간에 따른 유리단섬유 강화 PBT 3종의 인장강도 변화를 나타낸 것이다. Carbodiimide가 첨가되지 않은 P-21의 초기 물성이 다소 높으나 시간에 따라 가장 많이 하락하는 것으로 나타나고 있다. Carbodiimide가 첨가된 A급 PBT가 사용된 P-22가 가장 높은 인장강도를 유지하고 있으며 재생 PBT가 적용되었으나 carbodiimide가 첨가된 P-23이 중간 수준을 유지하고 있다.

Figure 16은 유리단섬유가 보강된 PBT 3종의 notched izod 충격강도 변화를 나타낸 것이다. P-21이 가장 높은 초기치를

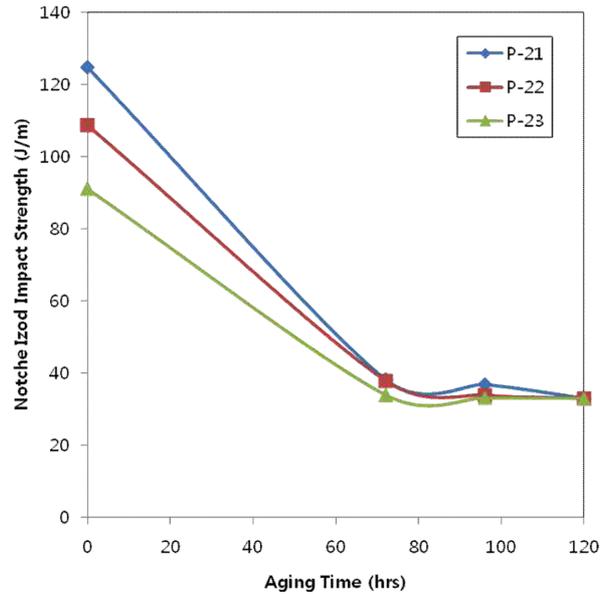
보이며, P-22, P-23 순으로 초기치가 높으나 PCT에 따라 감소하여 96시간 이후에는 모두 거의 동일한 수치를 나타낸다.

유리단섬유 보강 PBT 3종의 PCT 시간에 따른 굴곡강도는 Figure 17에 보여주고 있다. 인장강도와 마찬가지로 P-21의 초기 물성이 약간 높지만 시간에 따라 가장 많은 폭의 감소를 보여 주고 있으며, 최종적으로는 P-22가 가장 높은 굴곡강도를 유지하고 있다.

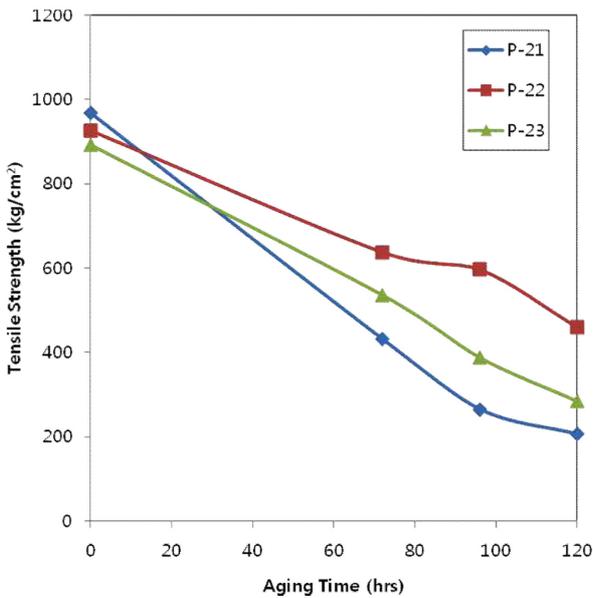
**Table 2. Recipe of Glass Fiber Reinforced PBT with Carbodiimide**

Sample designation	PBT	Glass fiber	M-AH	Stabilizer	Total
P-21	84.6	15.0	-	0.4	100.0
P-22	83.8	15.0	0.8	0.4	100.0
P-23	83.8*	15.0	0.8	0.4	100.0

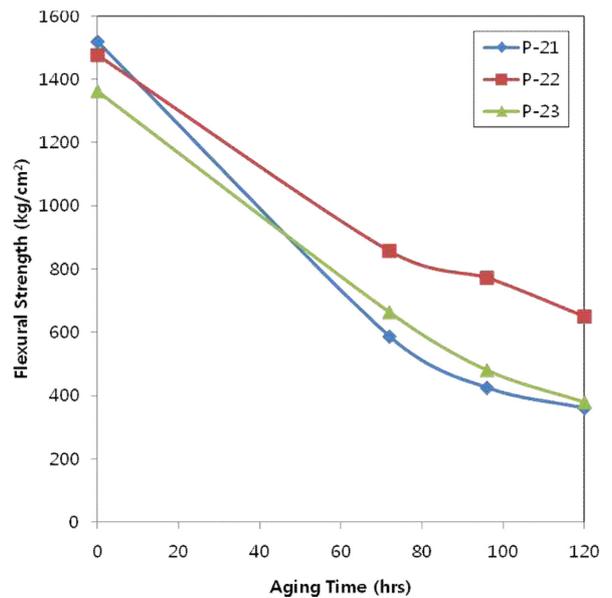
\*Recycled PBT which has been compounded by extruder before use.



**Figure 16.** Notched izod impact strengths for the aging time of PCT (121, 100% RH) for GF reinforced PBT.



**Figure 15.** Tensile strengths for the aging time of PCT (121, 100% RH) for GF reinforced PBT.



**Figure 17.** Flexural strengths for the aging time of PCT (121, 100% RH) for GF reinforced PBT.

Figure 18은 USCAR CLASS III test에 의한 사이클 회수에 따른 인장강도 변화를 나타내었다. PCT test와 마찬가지로 P-21의 초기 값이 가장 높았으나 가장 가파른 하강 곡선을 보여주고 있다. P-22는 40 cycle 시험 후 90% 이상의 초기인장강도를 유지하고 있으며, P-23도 80% 이상의 인장강도를 유지하고 있다. 그러나 carbodiimide를 사용하지 않은 P-21은 80% 미만의 인장강도 유지율을 보인다.

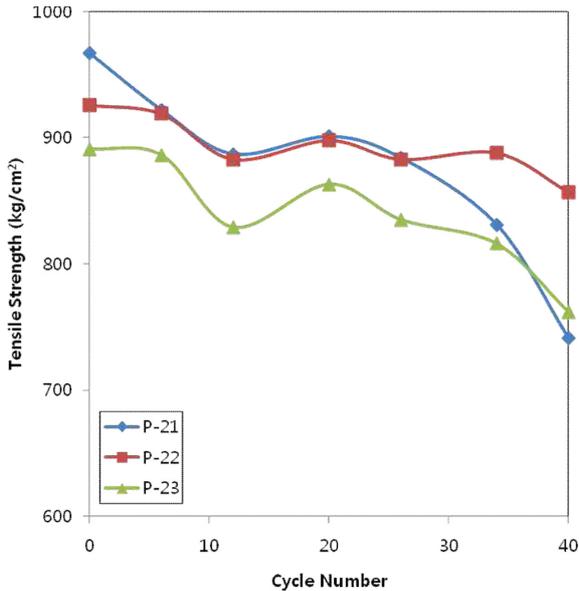


Figure 18. Tensile strengths for the cycle number of US-CAR CLASS III test condition for GF reinforced PBT.

유리단섬유로 보강된 PBT는 인장 파단신율이 매우 낮으나, USCAR CLASS III test 시에 조성에 따른 신율 하락의 정도는 뚜렷하게 보인다. Figure 19는 신율의 절대값 변화를 나타낸 것으로 P-21이 가장 많은 하락의 폭을 보여준다. 신율의 초기 대비 최종 유지율 비는 P-22>P-23>P-21 순으로 높게 나타나고 있다.

Figure 20에서 유리단섬유 강화 PBT 3종의 USCAR CLASS III test에 따른 충격강도는 사이클 회수에 따라 감소

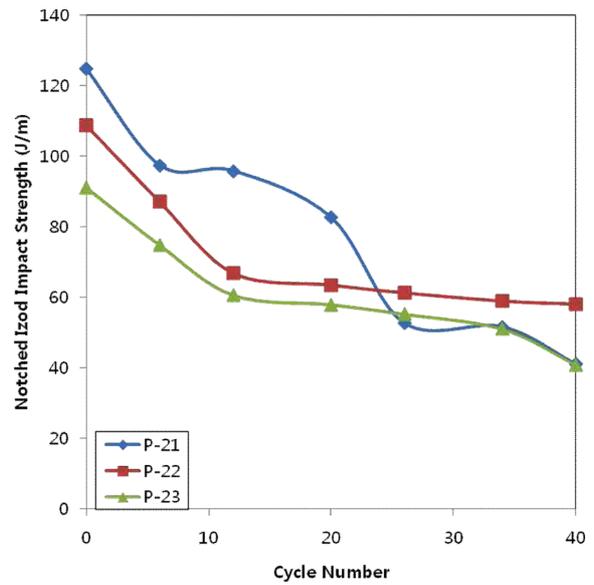


Figure 20. Notched izod impact strengths for the cycle number of US-CAR CLASS III for GF reinforced PBT.

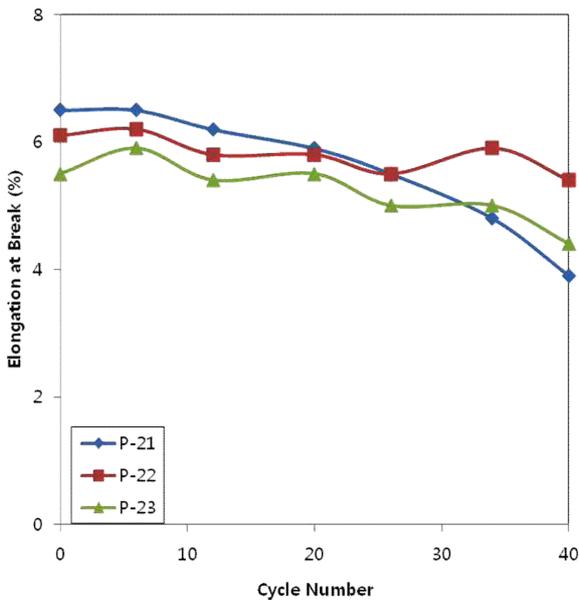


Figure 19. Elongation at break for the cycle number of US-CAR CLASS III test condition for GF reinforced PBT.

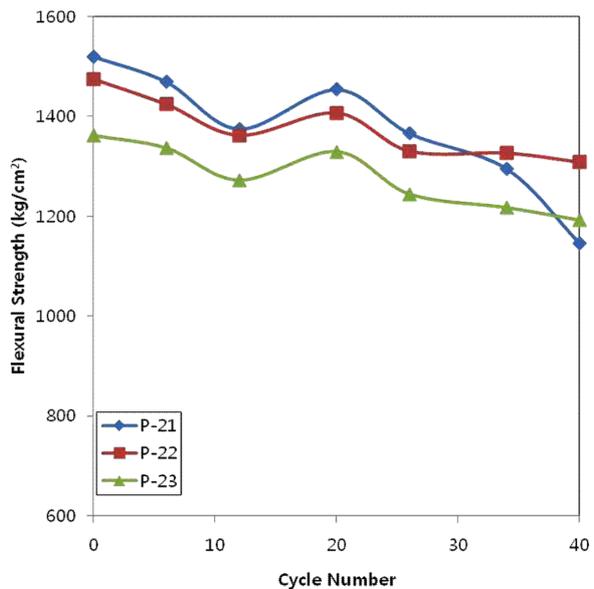


Figure 21. Flexural strengths for the cycle number of US-CAR CLASS III test condition for GF reinforced PBT.

경향을 보였으며, carbodiimide를 첨가하고 A급 PBT를 사용한 P-22는 12 cycle 이후 거의 일정한 수준을 유지하였다. 반면, carbodiimide가 첨가되지 않은 P-21은 초기에는 소폭 감소했으나 cycle이 진행됨에 따라 계속 감소하는 경향을 보였다.

유리단섬유 강화 PBT 3종의 USCAR CLASS III test에 따른 굴곡강도의 변화는 Figure 21에 나타내었다. carbodiimide가 함유된 P-22와 P-23이 90%에 가까운 초기 물성 유지율을 보인데 반해, carbodiimide가 포함되지 않은 P-21은 80% 미만의 물성 유지율을 보였다.

## 결 론

Carbodiimide의 함량이 증가함에 따라 PBT의 carboxyl 말단기는 감소하였으며, carboxyl 말단기의 수가 감소할수록 PBT의 PCT 시간별 인장강도 유지율이 높았으며, USCAR CLASS III test에서 사이클 회수에 따른 유지율도 높았다. 동일함량을 기준으로 polymeric carbodiimide가 PBT의 물성 유지율에는 약간 우세하지만, monomeric carbodiimide는 PBT의 유동성에 거의 영향을 주지 않으면서 내가수분해성을 향상시킬 수 있었다. 유리단섬유가 15 wt% 보강된 PBT에서 monomeric carbodiimide를 0.8 wt% 첨가하면 PCT에 의한 내가수분해성이 향상되며 USCAR CLASS III test 규격을 만족할 수 있었다. 그리고 재생 PBT를 사용하는 경우에도 carbodiimide를 0.8 wt% 첨가하면 초기 물성치는 상대적으로 낮으나 carbodiimide를 첨가하지 않고 A급 PBT를 사용한 유리단섬유 보강 PBT보다 우수한 물성 유지율을 보였다.

**감사의 글:** 이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

## 참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman, *Polymer Blends*, Vol 1 and 2, Academic, New York, 1978.
2. P. Flory, U.S. Patent 2,172,374 (1939).
3. G. Monroe, U.S. Patent 3,031,433 (1962).
4. S. N. Vouyiouka, E. K. Karakatsani, and C. Papaspyrides, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 10 (2005).
5. K. Ravindranath and R. Mashelkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1325 (1990).
6. F. Weger and R. Hagen, U.S. Patent 5,773,555 (1998).
7. S. Fakirov and N. Avramova, *Acta Polym.*, **33**, 271 (1982).
8. H. Inata and S. Matsumura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3325 (1985).
9. T. Shima, T. Urasaki, and I. Oka, *Adv. Chem. Ser.*, **128**, 183 (1973).
10. A. J. Dijkstra, I. Goodman, and J. A. W. Reid, U. S. Patent 3,553,157 (1971).
11. J. Scheiris, "Additives for the Modification of Poly(Ethylene Terephthalate) to Produce Engineering-Grade Polymers", in *Modern Polyesters*, J. Scheiris and T. E. Long, Editors, John Wiley & Sons Ltd., England (2003).
12. Y. Imashiro, I. Takahashi, N. Horie, and S. Suzuki, U. S. Patent 6,333,363 (2001).
13. T. Heinz, M. Heym, K. Muhlbach, and C. Plachetta, U. S. Patent 5,733,959 (1998).
14. N. W. Thomas, F. M. Berardinelli, and R. Edelman, U. S. Patent 4,110,302 (1978).
15. N. W. Thomas, F. M. Berardinelli, and R. Edelman, U. S. Patent 4,071,503 (1978).