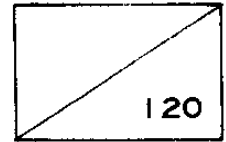


제 2 차 년 도
연 차 보 고 서



신주택 기술개발

유기복합건축재의 개발에 관한 연구(Ⅱ)

A Study on the Development of Organic Polymer Composite
as a Building Material(Ⅱ)

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

(재생지사용)

제 출 문

과학기술처장관 귀하

이 보고서를 “신주택 기술개발”사업의 세부과제인 “유기복합전축재의 개발에 관한 연구”의 제2차년도 보고서로 제출합니다.

1992년 10월

세부연구책임자 : 김정엽(고분자기능재료연구실 실장 책임연구원)

연 구 원 : 최철립(고분자기능재료연구실 실장 책임연구원)

김영철(고분자기능재료연구실 선임연구원)

김준경(고분자구조재료연구실 선임연구원)

이희우(고분자기능재료연구실 선임연구원)

조현남(고분자기능재료연구실 선임연구원)

김동영(고분자기능재료연구실 선임연구원)

안원술(고분자기능재료연구실 선임연구원)

이광희(고분자기능재료연구실 선임연구원)

유희완(고분자기능재료연구실 선임기사)

박 민(고분자기능재료연구실 연구원)

박병렬(고분자기능재료연구실 연구원)

김재경(고분자기능재료연구실 연구원)

김형준(고분자기능재료연구실 연구원)

문현석(고분자기능재료연구실 연구원)

윤여완(고분자기능재료연구실 연구원)

요 약 문

I. 연구제목

유기복합건축재의 개발에 관한 연구(Ⅱ)

Ⅱ. 연구의 목적 및 중요성

건축물이나 구조물에 있어서 구조재 또는 내·외장재(비구조재)로 사용되는 재료는 기계적강도, 내후성 및 내구성 등이 우수해야하기 때문에 주로 목재, 시멘트, 금속 등의 천연건축재가 사용되어 왔다. 그러나, 최근들어 건축재의 고성능, 경량화 추세에 힘입어 고분자재료를 대폭 사용한 유기복합건축재의 개발이 매우 활발해 지고 있다. 특히, 우리나라는 새로운 건축수요가 급격히 늘어가고 있는 반면, 목재 등의 천연자원은 부족하기 때문에 이 분야에 대한 연구개발이 더욱 시급히 요구되고 있다.

유기복합건축재는 성형이 용이하며 특수한 형태로도 가공할 수 있고, 경량으로 적당한 강도를 가지고 있으며, 착색에 의해 외관이 미려하고, 재생이 가능하다. 또, 각종 섬유 및 충전재의 보강에 의해 건축 구조재로 까지 그 용도를 넓힐 수 있으며, 고분자의 특성을 이용하면 각종 첨가제를 사용하여 난연성, 내후성, 내한성, 방음성 및 단열성 등을 높일 수 있고, 압출, 사출, pultrusion, press 성형 등의 다양한 가공기술로 대량생산이 가능하여 용도에 따라 가격과 성능을 최적화한 제품의 개발 역시 가능하다.

따라서, 유기복합건축재는 기존 천연건축재의 대체품으로서 뿐만 아니라 독특한 기능을 가진 새로운 건축재로서도 각광을 받고 있다.

현재까지 실용화된 유기복합건축재는 주로 불포화폴리에스터계와 아크릴레이트계의 열경화성 수지로 이루어진 것들이 대부분이지만 PBT(폴리부틸렌테레프탈레이트)와 같은 엔지니어링플라스틱을 이용하고 충전도의 열가소성 복합재가 제 3세대 제품으로서 최근 연구되고 있다. 미국의 GE Plastics사에서 개발한 고충전 PBT복합재는 플라스틱의 특징인 경량성을 버리고 중량감과 재질감을 부여한 비중 1.8~2.4의 복합재로서 사출성형에 의해 대량생산이 가능하다. 이들은 counter-top, 세면대, 욕조등 기존 인조대리석의 사용영역 뿐만 아니라, 수도꼭지, basket, 가정용품을 비롯하여 연관공사, 기타 토목·건축공사에서의 활용도 기대되고 있다. 또, 사출, 압출등의 열성형이 가능하고, 장식성이 뛰어나며, 재사용할 수 있다는 면에서 기존의 불포화 폴리에스터나 아크릴 수지를 이용한 복합건축재보다 유리하다.

1차년도 연구결과, 본 연구에서 개발을 목표로 하고 있는 열가소성 폴리에스터 복합건축재는 PBT수지와 PET수지의 블렌드를 매트릭스로 하고 있는데, 이는 폴리에스터수지의 용융점도가 낮아 고충전 열가소성 복합재의 매트릭스로 적합하기 때문이며, 또한 엔지니어링 플라스틱으로서 두 수지의 장점을 살림과 동시에 두 수지의 단점 역시 보완할 수 있기 때문이다. 그러나, 이 두 수지는 용융상태에서 서로 섞이면 에스터교환반응을 일으켜 처음에는 블록공중합체를 이루며 용융체류시간이 길어짐에 따라 랜덤공중합체가

생성되어 결정성을 잃어 버리므로 심각한 물성의 저하를 초래하게 된다. 또, 폴리에스터 매트릭스 수지에 무기충전재가 60% 이상 충전된 복합재는 성형성의 저하로 사출이나 압출등의 열성형에 적합하지 않게될 우려가 있으며 고충전으로 인한 물성의 저하도 예상된다.

따라서, 본 연구에서는 국내외에서 생산 시판되고 있는 각종 PBT 및 PET수지를 사용하여 블렌딩시 일어나는 에스터교환반응에 대하여 연구하였고 열가소성 유기복합건축재에 가장 적합한 상업적 수지계를 선정하였으며 에스터교환반응을 억제할 수 있는 방법에 대하여 고찰하였다. 복합재의 가공측면에서 충전재의 입자 크기와 크기분포가 최대충전분율과 복합재의 상대점도에 미치는 영향을 분석하였고, 충전도가 복합재의 가공성에 미치는 영향을 유변학적으로 고찰하였다. 또, 이들이 복합재의 최종 기계적 물성에 미치는 영향도 검토하였다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

1. 연구내용

- 가. 외국산 열가소성 폴리에스터수지 복합재에 대한 원소분석 및 EDS분석
- 나. 외국산 열가소성 폴리에스터수지 복합재의 매트릭스수지에 대한 GPC분석

- 다. 폴리에스터 수지, 블렌드 및 복합재의 에스터교환반응 연구
- 라. 촉매불활성화에 의한 폴리에스터수지 블렌드의 에스터교환반응 억제방안 연구
- 마. 말단기 봉쇄에 의한 폴리에스터수지 블렌드의 에스터교환반응 억제방안 연구
- 바. 유기 복합재에 있어서 각종 충전재의 사용 적합성 평가
- 사. 수지-충전재 분산계의 유변학적 성질 측정
- 아. 수지분말-충전재의 컴파운딩 및 시편제조
- 자. 유기 복합재 시편의 굴곡특성 및 내충격성 평가

2. 연구범위

- 가. 외국산 열가소성 폴리에스터수지 복합재에 대한 분석
- 나. 폴리에스터 수지, 블렌드 및 복합재의 에스터교환반응 연구
- 다. 폴리에스터수지 블렌드의 에스터교환반응 억제방안 연구
- 라. 수지분말화 및 열분석
- 마. 각종 충전재에 대한 연구
- 바. 유기 복합재의 가공성 연구
- 사. 유기 복합재의 제조 및 물성평가
- 아. 복합재 파단면에 대한 연구

IV. 연구결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구결과

- 1) 미국 GE Plastics사의 열가소성 유기복합건축재인 HV7065의 매트릭스수지에 대한 GPC 분석결과, 국내에서 상업적으로 생산되고 있는 PBT 및 PET 수지의 평균분자량 및 분자량분포와 비슷하였으며, 이로부터 국산 폴리에스터 수지의 사용가능성을 확인하였다.
- 2) HV7065에 대하여 원소분석 및 EDS분석을 행한 결과, HV7065의 충전재는 대부분이 황산바륨($BaSO_4$)인 것으로 나타났다으며 이는 총복합재중량의 약 64%로서 전년도 연구에서 TGA(Thermogravimetric Analysis)에 의해 밝혀진 값과 catalog상의 충전재함량인 65%와 매우 유사한 값이다.
- 3) PBT와 PET수지는 고온의 용융상태에서 서로 섞이면 에스터교환반응을 일으켜 처음에는 블록공중합체를 이루며 용융체류시간이 길어짐에 따라 랜덤공중합체가 생성되어 결정성을 잃어 버리므로 심각한 물성의 저하를 초래하게 된다.
- 4) 국산 폴리에스터 수지를 이용한 블렌드들과 복합재 시료는 HV7065의 매트릭스수지에 비해 고온에서의 용융체류 후 에스터교환반응에 의한 공중합체화 때문에 결정화가 크게 둔화되며 용융온도 역시 낮아진다. 따라서, 이를 억제할 수 있는 방안이 시급히 강구되어야 한다.
- 5) PBT수지는 제일합섬의 TPA법에 의한 grade(JTPBT)가,

PET수지는 S.K.I.의 DMT법에 의한 grade(SDPET)가 서로 블렌드되어 고온용융 체류하였을때 에스터교환반응에 의한 결정성의 저하가 가장 적었으며 Aldrich사의 시약급 grade 수지로 이루어진 APBT/APET 블렌드의 경우가 가장 열안정성이 낮았다.

- 6) TPA법에 의해 제조된 PET수지(STPET)와의 블렌드에서는 분자량이 가장 낮은 SDLPBT가 다른 시료보다 다소 높은 열안정성을 나타냈으며, DMT법에 의해 제조된 PET수지(STPET)와의 블렌드에서는 분자량이 가장 높은 SDHPBT가 다른 시료보다 다소 높은 열안정성을 나타냈다.
- 7) 고온에서 용융체류시 PBT와 PET수지간에 일어나는 에스터교환 반응의 정도는 폴리에스터수지의 제조회사, 제조공정, 및 분자량에 따라 차이가 큰 것을 알 수 있는데, 이는 중합시 사용된 촉매시스템의 차이와 그로인한 분자쇄 말단기의 성분 및 조성차, 평균 분자량 및 분자량분포상의 차이, 그리고 각종 첨가제의 종류 및 양의 차이 등에 기인하는 것으로 생각된다.
- 8) PBT와 PET의 블렌드에 talc를 소량첨가하면 기핵작용에 의해 결정화 특성을 향상시켜줄 뿐 아니라, DMT법에 의한 폴리에스터의 중합시 사용된 에스터교환 촉매를 효과적으로 불활성화 시킴으로써 용융체류시 일어나는 PBT와 PET수지간의 에스터교환반응을 상당히 억제시킬 수 있다.
- 9) 충전재인 바륨셀페이트는 그 종류에 따라 상이한 입자크기

및 입자크기분포를 가지며 입자크기 및 크기분포가 클수록 최대충전분율 값이 크게 얻어졌다.

- 10) 충전재의 함량이 증가하면 가공성은 불량해지며 동일한 충전재 함량에 대해서는 최대충전분율이 큰 충전재를 사용한 분산계의 가공성이 보다 우수하다.
- 11) HV7065를 비롯한 모든 수지블렌드-충전재 용융물의 용융 흐름거동은 뉴턴의 법칙을 따르지 않는데 충전재 함량이 클수록 비선형성은 증가하는 경향을 보인다.
- 12) 최대충전분율이 큰 충전재를 사용한 SM55의 경우 HV7065에 비하여 굴곡강도는 75%, 파단시의 변형율은 50%로 불량했으나 굴곡탄성율은 125%로 보다 우수하였다.
- 13) 파단면에 대한 관찰 결과 충전재의 매트릭스내의 분산성 및 매트릭스와의 계면접착성은 HV7065에 비하여 나쁘지 않다고 생각되나 파단면의 모폴로지는 시편제조에 사용한 충전재에 따라 크게 달랐다.

2. 활용에 대한 건의

가. PBT/PET 블렌드에 있어서 에스터교환반응의 억제

본 연구에서는 PBT와 PET의 블렌드에 talc를 소량 첨가함으로써 기핵작용에 의해 결정화 특성을 향상시켜주었을 뿐 아니라, DMT법에 의한 폴리에스터의 중합시 사용된 에스터교환 촉매를 효과적으로 불활성화 시킴으로써 용융체류시 일어나는 PBT와 PET수

시간의 에스터교환반응도 상당히 억제시킬 수 있었다. 그러나, 에스터교환 촉매를 불활성화 하여도 고온에서의 용융체류시 PBT/PET 블렌드내에서는 가알콜분해반응(alcoholysis), 가산분해반응(acidolysis) 및 에스터구룹간의 직접에스터교환반응(directtransesterification)등이 일어나 공중합체를 형성함으로써 블렌드의 물성저하가 초래될 수 있다. 따라서, 폴리에스터수지의 중합시 또는 블렌딩 및 콤파운딩시에 적절한 첨가제를 혼합함으로써 이러한 반응을 억제하는 방법에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

나. 고충전 유기복합재의 가공성 및 물성

본 연구를 통하여 유기 복합재 개발에 있어서 충전제 system의 역할이 가공성 및 최종물성에 있어서 매우 중요한 역할을 담당함을 알 수 있었다. 또한 본 연구에서와 같은 수지블렌드-충전제 분산계의 농도-점도 의존성은 Landell의 실험식으로 잘 나타내어지므로 이 식과 충전제의 최대충전분율의 실험적 측정을 통하여 충전제 system의 최적화(크기 및 크기분포 조절, 표면처리 등)가 용이하게 이루어지리라 생각된다. 가공성의 측면에 있어서는 본 연구에서 제조한 분산계가 전단속도에 따른 점도의 감소폭이 커서 사출성형등의 실체가공 조건 하에서는 HV7065에 상당하리라 예상되는데 이는 capillary rheometer를 이용한 실험적 확인이 필요하리라 사료된다. 한편 고무상 물질의 혼입은 필연적으로 강도 및 탄성율의 저하를 초래하지만 충전제의 최적화를 통하여 보다 고충전 유기복합재의 제조가 가능해지면 고탄성율을 바탕으로 블렌딩에 의한 인성향상이 가능하리라 생각된다.

SUMMARY

I. Research Subject

A Study on the Development of Organic Polymer Composites as a Building Material(II)

II. Purpose and Importance of the Research

Natural materials such as woods, cement, and metals have been usually used as building materials due to their mechanical strength, weatherability, and durability, which properties are required for both structural and functional building materials. Recently, however, the development and growth of the use of organic composite building materials containing more polymers has been remarkable to meet the current demands for the light and high-performance building materials. Especially in Korea, the increasing demands for new constructions and decreasing natural resources for construction is calling for the more research and development activities in this field.

The organic composite building materials are of high mechanical strength for their light weight, decorable by various colouring techniques, and recyclable. Their usage can be expanded to structural building materials with the aid of various reinforcing fibers and fillers. By introducing suitable chemical additives, they can have the

functionalities such as inflammability, weather stability, low-temperature property, and thermal and acoustic insulating property. They are adequate for mass production by various processing methods such as extrusion, injection molding, pultrusion, and pressmolding. An optimization between price and performance for a special usage can be also made. They are the most promising new functional building materials as well as the substituents for conventional natural ones.

Recently, densely filled thermoplastic composites consisting of multi-mineral fillers and engineering plastics such as poly(butylene terephthalate)(PBT) and poly(ethylene terephthalate)(PET) have been being developed as building materials, although most commercialized organic composite building materials are composed of thermosetting polymers such as unsaturated polyesters and polyacrylates. A Densely filled PBT composite developed by GE Plastics is injection moldable and of specific gravity of 1.8~2.4. It has the inherent advantages of plastics like processability, decorability, and recyclability with added quality look and feel of glass, metals, ceramics, and even ivory. Accordingly, it has some advantages over conventional thermosetting composites. Its target markets will include plumbing, building and construction, packaging and house wares, although initially it was focussed on applications such as faucets, counter-top, sinks, cosmic packaging, piano keys, and small-appliance housings.

As reported in the previous work, the thermoplastic composite buliding material is made up of a PBT/PET blend matrix since polyesters have low melt viscosity suitable for a matrix resin for densely filled composites. PBT and PET are engineering plastics of high performance and their shortcomings can be complemented by blending with each other. When melt-mixed with each other at an elevated temperature, however, PBT and PET undergo ester-exchange reaction to give a block copolymer and finally a random copolymer resulting in a material of deteriorated physical properties due to reduced crystallizability. In addition, densely filled thermoplastic composites with a filler content of over 60%, may not be easily processed due to their high melt viscosity and deterioration in physical properties is also expected due to their high filler density.

In this work, ester-exchange reactions which occur during melt-mixing of various PBT and PET resins were investigated by differential scanning calorimetry and a most thermally-stable commercial grade PBT and PET pair was selected experimentally. An attempt was made to inhibit the ester-exchange reaction between PBT and PET by incorporating inorganic additives into the blend. For the enhanced processability of the densely filled thermoplastic composites, effects of the average filler size and its distribution on the maximum packing fraction of the filler and relative viscosity of composites were examined. It was also investigated how the packing

fraction of filler in a composite affect the rheological and the physical properties of the composite.

III. Scope and Contents of the Research

A. Scope

1. Analysis of a thermoplastic polyester composite, HV7065 from GE Plastics.
2. Studies on the ester-exchange reaction in polyesters, and their blends and composites.
3. Studies on the inhibition of ester-exchange reaction in polyester blends.
4. Powderization of commercial polyester resins and thermal analysis.
5. Studies on various barium sulfate fillers.
6. Studies on processability of organic composites.
7. Preparation and mechanical property evaluation of organic composites.
8. Fractographic studies on organic composites.

B. Contents

1. Elemental analysis and energy dispersed spectroscopy of a

thermoplastic polyester composite, HV7065 form GE Plastics.

2. GPC analysis on the matrix resin of a thermoplastic polyester composite, HV7065 from GE Plastics.
3. Studies on the ester-exchange reaction in polyesters, and their blends and composites.
4. Studies on the inhibition of ester-exchange reaction in polyester blends by catalyst deactivation.
5. Studies on the inhibition of ester-exchange reaction in polyester blends by chain end-capping.
6. Evaluation of various filler systems organic composite application.
7. Measurement of rheological properties of resin-filler dispersions.
8. Compounding of resin-filler mixtures and specimen preparation.
9. Evaluation of mechanical properties of organic composites.

IV. Results of the Research and Recommendations on Its Implementation

A. Results

- 1) Average molecular weight and molecular weight distribution of

the matrix resin of the thermoplastic polyester composite, HV7065 from GE Plastics, were proved to be much similar to those of home-made commercial polyesters by gel permeation chromatography.

- 2) Major filler of the thermoplastic polyester composite, HV7065 from GE Plastics, was identified as barium sulfate by energy dispersed spectroscopy and its content in the composite was about 64wt.% as analyzed by elemental analysis.
- 3) When melt-mixed with each other at an elevated temperature, PBT and PET undergo ester-exchange reaction to give a block copolymer and finally a random copolymer resulting in a material of deteriorated physical properties due to reduced crystallizability.
- 4) Blends and composites made up of home-made polyester resin undergo more severe ester-exchange reaction than the matrix resin of the thermoplastic polyester composite, HV7065 from GE Plastics, when thermally treated at an elevated temperature.
- 5) The blend of JTPBT(by TPA process, Jeil Synthetic Fiber, Inc.) and SDPET(by DMT process S.K.I.) showed the least deterioration in crystallizability due to ester-exchange reaction and the blend of APBT/APET(Aldrich Chemical, EP grade) did the most.

- 6) SDLPBT with the lowest molecular weight showed the best thermal stability when blended with STPET from the TPA process, while SDHPBT with highest molecular weight showed the best thermal stability when blended with SDPET from the DMT process.
- 7) Extent of ester-exchange reaction than occurs during melt-mixing of PBT and PET seemed to be strongly affected by such factors as the composition of chain end-group determined by the type of polymerization process, molecular weight, and additives incorporated.
- 8) By adding small amount of talc, the ester-exchange reaction in polyester blends was considerably inhibited presumably by deactivating the polymerization catalysts of DMT process which are promoters of the ester-exchange reaction. Talc also improved the crystallizability of the blends by means of its heterogeneous nucleation activity.
- 9) Different fillers vary in particle size as well as particle size distribution. Fillers with large average particle size and particle size distribution give large maximum packing fraction values.
- 10) As the filler content of dispersion increases, the processibility of the system decreases. At a given filler content, the system

which uses the filler of higher maximum packing fraction shows better processibility.

- 11) The melt flow behavior of all resin–filler systems including HV7065 were non–Newtonian and the non–linearity tends to increase with increasing filler content.
- 12) SM55, which was prepared using fillers of high maximum packing fraction, shows inferior flexural strength, deformation at failure to HV7065. But its flexural modulus is higher than HV7065 by 25%
- 13) On SEM observation on the fracture surface of the specimens, the filler particles appeared to be well–dispersed in resin matrix and the interfacial adhesion between resin and filler is also sufficient for both HV7065 and SM55. The morphology of fracture surface, however, is dependent on the filler system used in making specimens.

B. Recommendation on Its Implementation

1. Inhibition of ester–exchange reaction in PBT/PET blends

In this work, by adding small amount of talc, the ester–exchange reaction in polyester blends was considerably inhibited presumably by deactivating the polymerization catalysts of DMT process which are promoters of the ester–exchange reaction. Talc

also improved the crystallizability of the blends by means of its heterogeneous nucleation activity. However, ester-exchange reactions such as alcoholysis, acidolysis, and direct transesterification still occurs in the PBT/PET blends at an elevated temperature to deteriorate physical properties of the blends. Accordingly, an systematic study to inhibit the ester-exchange reaction should be continued by using chemical additives.

2. Processability and physical property of organic composite.

This study reveals that the filler system plays a crucial role in processing and final properties of organic composites. From the thorough review on a number of phenomenological and theoretical expressions on concentration-viscosity dependency, we know that resin-filler dispersions in this study follows Landel's empirical equation well. This implies that the experimental measurements of the maximum packing fraction coupled with the use of Landell's equation make it easy to optimize the filler system. Although the dispersions in this study shows the higher viscosities in entire shear rate range, the extent of decrease in viscosity with shear rate for SM55 is greater than that of HV7065. Therefore, it is possible to expect that the viscosity of our system would be comparable to that of HV7065 in real process such as injection molding. Of course, this should be confirmed by experimental evidence such as rheological measurements

in higher shear rates region using capillary rheometer. The possible increase of modulus through the optimization of filler system is thought to provide the opportunity for improvement of impact property and fracture toughness in spite of inevitable sacrifices in properties due to the incorporation of rubber-like materials.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	29
Section 1. PBT Resin and Its Blends	29
Section 2. Importance and Objectives of the Research	55
 Chapter 2. Analysis of a Densely Filled Thermoplastic Polyester Composite Building Material	 58
Section 1. Experimental	58
1-1. Materials	58
1-2. GPC Analysis of the Matrix Resin	59
1-3. Analysis of the Filler	59
Section 2. Results and Discussion	60
2-1. GPC Analysis of the Matrix Resin	60
2-2. Analysis of the Filler	60
 Chapter 3. Ester-Exchange Reaction of PBT/PET Blends and Its Inhibition	 65
Section 1. Experimental	65
1-1. Materials	65
1-2. Sample Preparation	66
1-2-1. Powderization of Resins	66

1-2-2. Preparation of Blend Samples	68
1-3. Evaluation of the Extent of Ester-Exchange Reaction	68
Section 2. Results and Discussion	69
2-1. Effect of Ester-Exchange Reaction on the Crystallization and Melting Behavior of PBT, PET, and Their Composites	69
2-2. Effect of Thermal Treatment Time on the Crystallization and Melting Behavior of PBT/PET Blends	74
2-3. Crystallization and Melting Behavior of PBT,/PET Blends Thermally Treated at an Elevated Temperature ...	77
2-4. Effect of PBT Molecular Weight on the Crystallization and Melting Behavior of PBT/PET Blends Thermally Treated at an Elevated Temperature	83
2-5. Effect of Additives on the Crystallization and Melting Behavior of PBT/PET Blends Thermally Treated at an Elevated Temperature	86
 Chapter 4. Preparation and Characterization of Thermoplastic Polyester Resin Compositers	 97
Section 1. Theoretical Backgrounds	97
1-1. Filled Polymer system	97
1-2. Rheology of Polymeric Composites	102
Section 2. Experimental	111

2-1. Materials	111
2-2. Powderization of Commercial PET and PBT Pellets	111
2-3. Thermal Analysis	112
2-4. Compounding and Preparation of Specimens	112
2-5. Measurement fo Rheological Properties	113
2-6. Measurement of Mechanical Properties	115
2-6-1. Flexural Properties	115
2-6-2. Impact Properties	115
2-7. SEM	116
Section 3. Results and Discussion	116
3-1. Powderization of Resins	116
3-2. Thermal Analysis	118
3-3. Fillers	120
3-4. Rheological Properties	123
3-5. Evaluation of Mechanical Properties of Organic Composites	133
3-5-1. Flexural Properties	133
3-5-2. Impact Properties	139
3-6. Fractographical Study of Organic Composites	141
Chapter 5. Conclusions	146
Section 1. Conclusions on the Results	146
Section 2. Further Studies	150
References	152

목 차

제1장 서론	29
제1절 PBT수지 및 PET계 고분자블렌드	29
제2절 연구의 중요성 및 목적	55
제2장 고충전 열가소성 폴리에스터수지 복합건축재의 분석	58
제1절 실험	58
1-1. 시료	58
1-2. GPC에 의한 매트릭스수지의 분자량 분석	59
1-3. 충전재의 분석	59
제2절 결과 및 고찰	60
2-1. GPC에 의한 매트릭스수지의 분자량 분석	60
2-2. 충전재의 분석	60
제3장 PBT/PET 블렌드의 에스터교환반응과 억제	65
제1절 실험	65
1-1. 재료	65
1-2. 시료의 제조	66
1-2-1. 수지의 분말화	66
1-2-2. 블렌드 시료의 제조	68
1-3. 에스터교환반응의 평가	68

제2절 결과 및 고찰	69
2-1. 에스터교환반응이 PBT, PET수지 및 복합재의 결정화와 용융 거동에 미치는 영향	69
2-2. 용융체류시간이 PBT/PET 블렌드의 결정화 및 용융 거동에 미치는 영향	74
2-3. 고온에서 용융체류된 PBT/PET 블렌드들의 결정화 및 용융거동	77
2-4. 고온에서 용융체류된 PBT/PET 블렌드들의 결정화 및 용융거동에 미치는 PBT수지 분자량의 영향	83
2-5. 고온에서 용융체류된 PBT/PET 블렌드들의 결정화 및 >용융거동에 미치는 첨가제의 영향	86
제4장 열가소성 폴리에스터수지 복합건축재 시료의 제조 및 특성연구	97
제1절 이론적 배경	97
1-1. 충전 고분자계	97
1-2. 고분자복합재의 유변학	102
제2절 실험	111
2-1. 재료	111
2-2. 수지 분말화	111
2-3. 열분석	112
2-4. 컴파운딩 및 시편제조	112
2-5. 기계적 성질 측정	113

2-6. 기계적 성질 측정	115
2-6-1. 굴곡특성	115
2-6-2. 내충격성	115
2-7. SEM	116
제3절 결과 및 고찰	116
3-1. 수지분말화	116
3-2. 열분석	118
3-3. 충전재에 관한 연구	120
3-4. 유연학적 성질	123
3-5. 복합재의 기계적 성질 평가	133
3-5-1. 굴곡특성	133
3-5-2. 내충격성	139
3-6. 복합재 파단면에 대한 연구	141
제5장 결론	146
제1절 지금까지의 연구결과에 대한 결론	146
제2절 앞으로의 연구과제	150
참고문헌	152

제 1 장 서 론

제 1 절 PBT수지 및 PBT계 고분자블렌드

PBT(폴리부틸테레프탈레이트)는 1940년대 부터 알려져 있는¹⁾ 분자내에 에스터기(COO)를 갖는 방향족폴리에스터의 일종으로서, 폴리아미드(PA), 폴리아세탈(POM)에 이은 결정성의 열가소성 엔지니어링플라스틱(EP)이다. PBT는 범용 EP중 가장 새로운 플라스틱으로서, 1970년에 미국의 Celanese사가 유리섬유강화 grade를 발표하고²⁻⁴⁾ 이듬해 “CELANEX”라는 상품명의 새로운 EP로서 기업화시킨 것을 시발로 하고 있다. 그후, 약 20년밖에 경과하지 않았으나 PBT는 물성의 균형이 우수한 점, 성형성이 매우 좋은 점이 주목되어 최후의 대형 EP라 불리우며 급속히 시장을 확대하게 되었고 PA, POM, 폴리카보네이트(PC) 및 변성 폴리페닐렌에테르(m-PPE)와 함께 5대 EP로 손꼽힐 정도까지에 이르렀다. 또, PBT는 비교적 타수지와외 상용성이 우수해서 많은 수지와외 blend가 검토되어 시판되고 있다.

1차년도 연구결과에서 밝혔듯이 본 연구의 목표인 열가소성 폴리에스터복합건축재는 기재(matrix)로서 PBT와 PET(폴리에틸테레프탈레이트)의 블렌드를 사용하고 있다. 이 절에서는 PBT블렌드를 기재로 사용해야하는 이유, 즉 PBT수지의 장점과 이에 수반되는 물성면의 문제점을 제시하고 이의 개량을 위해 검토되고 있는

PBT수지 자체의 개질법과 타 수지와의 블렌딩에 의한 개질법들⁵⁾에 대하여 고찰하여 본다.

1-1. PBT의 장점과 물성상의 문제점

PBT의 장점은⁶⁾,

- 1) 결정화 속도가 빨라서 높은 작업속도에서도 성형성이 좋다. 또, 유동성도 좋다.
- 2) 내후성, 전기특성, 내약품성 및 마찰·마모성이 좋다.
- 3) 흡수성이 낮기 때문에 기계적, 전기적 특성의 변화가 거의 없고 치수안정성이 좋다.
- 4) 내열성, 내열노화성이 좋다. 즉, 120~140℃에서 연속사용이 가능하다.
- 5) 난연화가 비교적 용이하다.
- 6) 유리섬유로 강화하면 물성(기계적강도, 열변형온도등)이 비약적으로 향상된다.
- 7) 다른 수지와의 상용성이 우수하여 PBT의 장점을 살린 블렌드가 가능하다.

이상과 같이 여러물성이 균형을 이룬다는 점이다.

한편, 물성상의 문제점으로서 다음과 같은 사항들을 열거할 수 있다.

- 1) 결정특성이 좋아서 Notched Izod Impact Strength가 충분치

못하다.

- 2) 비강화 PBT는 T_g 가 낮기 때문에 고하중하에서의 열변형 온도가 낮다.
- 3) 유리섬유강화 PBT는 성형수축율의 이방성이 커서 성형품의 형태왜곡(warping)이 발생하기 쉽고 표면광택이 부족하다.
- 4) T_g 가 낮아서 고온강성이 POM(Polyoxymethylene)이나 PET에 비해 부족하다.
- 5) 난연재, 충전재 배합시 강도가 저하된다.
- 6) 도막밀착성이 불충분하다.
- 7) Polyester자체의 문제인 가수분해성으로 인해 내열수성이 나쁘다.

이와같은 문제점이나 시장개발중 사용자에게 의해 제기되는 여러가지 요구에 대응하기 위하여 각 재료 메이커에서는 중합기술 및 첨가제(고분자도 포함)처방 측면에서 부티의 개선이 검토되고 있다.

더불어, 가장 유력한 수단으로서 polymer blend에 의해 문제를 해결하려는 움직임이 최근에 활발해지고 있으며⁶⁻¹⁰⁾ 주목받을 만한 grade들도 다수 개발되고 있다.

1-2. PBT수지의 이용현황 및 기술개발 동향

1-2-1. PBT수지의 종류와 용도별 주요 특성

PBT를 주성분로 하는 열가소성 엔지니어링 플라스틱으로서 현재 개발된 대표적인 grade들을 분류하면¹⁾

- 1) 비강화 grade(natural grade) : 보강재, 충전재가 혼합되지 않았으므로 비강화품이라고 한다. PET수지와는 달리 성형시 금형에서 쉽게 결정화하며 따라서 비강화품도 성형에 사용된다.
- 2) 강화 grade : 유리섬유, glass bead, 무기 filler등을 사용하며 함량에 따라 물성이 다르다. 내가수분해성 grade도 개발되고 있다.
- 3) 난연성 grade : 일반형과 non-bleed형, 릴레이, 스위치용의 저접점 오염 grade가 개발되고 있다.
- 4) 블렌드 : 블렌드화에 의한 개발이 성형되어 내충격성 개량, 강화 PBT의 저 warpage화 및 외관개선등 특성을 부여한다.

PBT의 저 warpage화 외관개선등 특성을 부여한다.

PBT수지는 전기적 특성, 내약품성 및 성형가공성이 특히 우수하여 전기, 전자, 자동차산업분야에 폭넓게 이용되고 있다. 전기적 특성과 가공성이 요구되는 코넥터류등 전자부품의 사출성형에서는 비강화 grade가, 전기적특성과 난연성은 물론 탁월한 기계적 강성과 정밀 가공성이 요구되는 FBT Bobbin, Distributor Cap Switch, PCB Connector등 정밀한 전자부품 및 자동차부품에는 유리

섬유강화 grade, 난연 비강화 grade 등이 사용되며 기타 우수한 물성과 성형가공성으로 인하여 금속, 열경화성수지는 물론 열가소성수지의 대체수지로 유용하다.

PBT수지의 주요 용도 및 이용특성을 표 1-1에 나타내었다.

1-2-2. PBT수지는 결정성고분자로서 각종 우수한 특성을 가지고 있다. 예를 들면 polyamide와 같이 흡수에 의한 치수안정성, 강성 및 전기절연성 등의 저하가 적고, 또 polycarbonate계나 변성 PPO계에서 보이는 내약품성의 문제도 적고, 전기전자분야에 특히 요구되는 난연화에 대해서도 polyoxymethylene계와 같이 용이한 점 등 전체적으로 특성들이 균형을 이루고 있다. 또, 다른 고분자와의 상용성도 비교적 우수하여 각종 요구 성능에 따라서 복합화도 비교적 용이하다.

PBT수지의 주요 용도는 전기전자부품이나 얇고 복잡한 성형품이 주종을 이루기 때문에 얇은 부위에도 강인한 특성을 나타내도록 강인성과 내충격성을 부여하는 연구와 PBT수지의 단점인 가수분해성에 대한 개선연구 및 정밀사출과 high cycle화를 위한 유동성 연구등이 주류를 이루고 있다.

(1) 저접점 비부식성 난연화

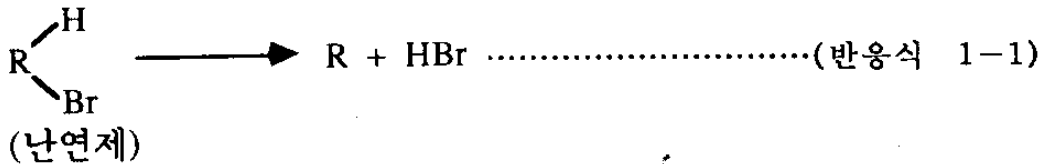
전기전자의 대표적 용도는 릴레이나 코넥터, 스위치 등을 들 수 있는데, 최근 이러한 부품의 소형화, 밀폐화에 따라 성형품에서 발생하는 가스의 억제가 주요 관심사이다. 즉, 사용시

표 1-1. PBT의 특성과 그 응용분야

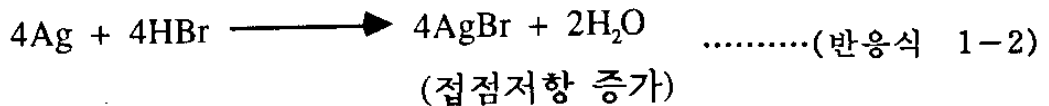
용도 예	이용특성	강성	내열성	소화성	절연성	내아크	약품성	내후성	마찰성	치수안정성
Connector		◎	◎	◎	◎		◎		○	○
Plug		○	◎	◎	◎	◎				○
전 Socket		○	◎	◎	◎	◎				○
기 Coil Bobbin		◎	◎	◎	◎					○
전자계전기 Switch 부품		○	◎	◎	◎	◎				○
전 Relay		○	◎	◎	◎	◎				○
자 T. V.(Tunner 부품)		○	◎	◎	◎				○	○
부 (플라이백 트랜스보빈)		○	◎	◎	◎	◎			○	○
품 (CRT Socket)			◎	◎	◎	◎				
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		◎					◎	○		◎

PBT수지의 함유된 난연제 및 이형제 등 첨가제에서 발생하는 가스가 금속단자부를 오염 또는 부식시켜 접촉 전기저항이 증가하는 문제가 있었다. 금속부식 기전은 다음과 같은 반응으로 생각할 수 있다. 고온분위기중에서 난연제로 부터 부식성 높은 브롬화수소 가스가 발생하는 금속과 반응하여 브롬화금속이 생성되어 점점금속이 절연성을 가지게 된다. 예를 들어 은 접점이라면 아래반응식 1-1 및 1-2와 같이 HBr이 은과 반응하여 AgBr로 변화하므로 점점불량의 원인이 된다¹⁴⁾. 특히, HBr은 PBT수지의 가수분해 촉매로서 TPA가 생성되어(반응식 1-3), 점점불량이 가속화 된다. 이러한 문제를 해결한 저접점 비부식성 grade가 일본의 각 회사에서 개발되어 시판되고 있다.

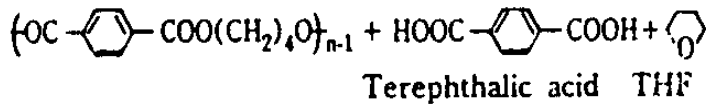
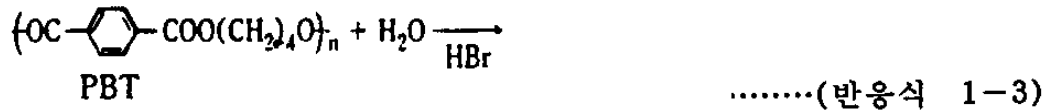
난연제에서 HBr가스 발생



접점금속 부식방지



PBT의 가수분해



(2) 내가수분해성의 향상

PBT의 분자구조중 ester결합은 고온하에서 가수분해가 일어나며 이반응은 말단기의 카르복실기에 의해 촉진되는 것으로 알려져 있다. 내가수분해성을 개선하기 위해 PBT말단기의 봉쇄, 첨가제 도입, 내습열성이 양호한 강화재의 사용등 복합강화가 연구중이며, 말단 카르복실기와 반응하는 첨가제로 종래에는 에폭시화합물, carbonate화합물, carbodimide화합물 등을 주로 첨가하였으나, 최근에는 oxaxoline화합물, aziridine화합물, 환상의 acetal, N-glycidyl imide, N-glycidyl amide등을 사용하기도 한다¹⁵⁻¹⁷⁾. 일본의 Toray에서는 내습열성을 향상시킨 제품을 개발하였는데, 이 기술은 첨가제의 도입으로 말단 카르복실기의 함량을 감소시킨 것으로 내건열노화성 또한 대폭 개선시킨 것으로 알려지고 있다.

(3) 고성능, 고기능화

강화재료의 보강형태를 확대시킴으로써 고성능화하는 방법으로 장섬유강화 PBT가 개발되고 있다. 장섬유의 보강방법은 장섬유를 용융시킨 수지에 함침시키고 필요한 길이로 절단하는 방법이다¹⁸⁾.

표준 pellet의 길이는 12.7mm로 일반 유리섬유강화품이 3mm보다 길다(유리섬유는 콤팩운딩후 수백 마이크론이하로 절단됨). Pellet중 섬유길이 긴것이 특징인데 사출성형이 일부가 절단되나 성형기 및 성형방법의 개선으로 성능을 크게 향상 시킬 수 있다. 섬유길이 길어 수축율의 이방성은 커지나 강성도 높아 지므로 성형품의 성형왜곡은 작아진다¹⁹⁾. 또한, 성형시 유동성의 저하도 비교적 적다²⁰⁾.

또다른 방법은 유리섬유 매트를 사용한 stampable sheet로 강성과 충격강도가 높다. Press로 성형하며 cycle time은 사출성형을 상회할 정도로 빠르고 용도는 자동차 외관 등에 적합하며 이는 class A의 양호한 외관을 얻는 것이 목표인데 "F process"라 하는 초지제조 process를 응용하고 있다. 미국의 GE사에서는 여러 수지를 베이스로하는 stampable sheet를 개발하였으며 PBT를 베이스로하는 "Xenoy"(PBT/PC Blend)도 개발하였다.

또한 각종 충전재의 복합화에 의한 고성능화도 연구되어 titane산 칼륨 whisker를 사용하면 표면광택이 양호하고 강성이 향상된다는 연구보고도 있으며, 전자파차폐재로서도 주목받아 탄소섬유, 금속섬유, 알루미늄 flake등을 충전시킨 것도 개발되고 있다²¹⁻²²⁾.

1-3. 블렌딩에 의한 PBT수지의 개질목적과 방법

1-3-1. PBT의 내충격성의 개량

비강화 PBT는 인성(靱性)을 가진 재료로서, 영하 40도에서도

unnotched Izod impact test로 파괴되지 않는다. 그러나 notched test에서는 상온에서도 충격강도가 3~5kgf·cm/cm 정도로 notch 감소도 크다. 이 내충격성을 향상시키는 방법으로서 일반적으로 고중합도화나 유연성분의 공중합도 가능하지만, 효과가 충분치 못하고 타물성에의 영향도 크기 때문에, 주로 유연성 또는 고무상 고분자와의 blend가 검토되고 있다. 내충격성 PBT는 스포츠용품, 기어, 배어링등 높은 toughness를 필요로 하는 분야, 자동차의 bumper등 대형 외판부품, 한냉지에서 사용되는 기기등에의 용도가 고려되고 있는 것 외에도, 최근의 자원 및 에너지 절약의 측면에서도 제품의 경박단소화에 의해서 야기되는 문제점에 대응할 수 있다. 또, 유리섬유강화 PBT는 비강화품의 약 2배의 내충격성(notched)을 보이나 그래도 용도에 따라서는 불충분하여 polymer blend에 의해 내충격성을 높여 사용되고 있다. 용도를 넓히기 위해 무기충전재나 난연제를 배합하기도 하지만 내충격성의 대폭적인 저하를 초래하기 때문에 그 대책으로서 polymer blend가 사용되고 있다.

(1) Olefin계(Ethylene계) Polymer Blend

Olefin계 고분자는 PBT와 solubility parameter의 차이가 크기 때문에, 이러한 고분자를 블렌드한 경우 통상 2상구조를 갖게되기 쉽다고 생각된다. 일반적으로 내충격성을 개량하기 위해서는 T_g 가 낮은 고무상 고분자를 2상구조를 갖도록 미립자상으로 균일하게 분산시키는데, 계면에서의 부착성이 좋아야할 필요가 있다.

Olefin계 고분자는 각종 모노머를 공중합시키는 것과 그래프트

화에 의해 이와 같은 조건을 만족시킬 수 있으며 가격적 매력도 있어서 많은 blend들이 검토되고 있다. 그 예로 ethylene-propylene rubber (EPR)를 maleic anhydride로 변성시키면 소량의 graft에 의해 PBT와 블렌드시 rubber 입자크기의 미세화로 계면의 부착성이 개선되고 내충격성은 대폭 향상된다. 이러한 블렌드화는 graft된 EPR이 PBT와 EPR의 상용화제 역할을 하기 때문이다¹²⁾. PBT에 polytetramethylene glycol을 블록공중합한 elastomer는 고기능 열가소성 elastomer로서 PBT segment를 가지로 있으므로 PBT와의 친화성이 높아 내충격성을 개선하는데 효과가 크다¹³⁾. 또, 계면에서의 부착성을 좋게 하기 위해서 ethylene-vinyl acetate나 glycidyl methacrylate를 공중합하기도 하고, α - β unsaturated carboxylic acid나 acrylic acid를 graft하기도 하며, 일산화탄소와 타모노머를 공중합시킨 폴리머를 블렌드하는 방법이 검토되고 있다. 표 1-2에 그 예를 나타내었다.

(2) 고무상 고분자와의 Blend

내충격성개량을 위하여 검토되고 있는 고무로서는 butyl rubber, EPDM, polyisobutylene, allylated acryl rubber, glycidyl acryl rubber, vinyl silane -modified rubber등이 있으며, 특히 강화계로는 butadiene계 rubber, nitrile기 함유 변성고무, 부분수첨(partially-drolyzed) block copolymer와 타 EP와의 조합, PC와 acrylic rubber와의 조합이 거론되고 있다. 고무를 블렌드하면 내충격성이 향상되나, 그 함량이 너무 높아지면 Vicat Softening Point 및 강도를 저

하를 초래한다.

표 1-2. PBT/Ethylene 공중합체 블렌드의 물성

조 성		Izod 충격강도 (notched) (kgf.cm/mm ²)	굴곡시험특성		
변성ethylene중합체	첨가량 (wt.%)		탄성률 (kgf/mm ²)	응력 (kgf/mm ²)	신도 (%)
ethylene/butene-1-g- maleic acid	20	13.4	177	7.1	6.5
	40	20.0	100	4.5	6.9
polyethylene-g-maleic acid	20	9.0	180	7.1	6.5
ethylene/propylene-g- maleimide	20	9.0	175	7.0	6.5
	40	25.0	95	11.5	6.7
없을 경우	0	4.1	290	11.8	6.7

(3) PC와 Blend

PC는 T_g 150°C로 높고 내충격성이 높기 때문에 블렌딩에 의한 PBT의 내충격성 개선을 위해 가장 많이 실용화 되고 있다. PBT와 PC를 용융혼합하면 PBT의 에스터결합과 PC의 카르보네이트결합이 직접 반응하여 에스터교환이 생겨 random copolymer가 되며 분해, 발포, 착색등을 일으키는 것이 알려져 있다. 또한 용매 추출연구에 의하면, 용융체류된 초기에는 용매추출량이 적으나 체류시간이 길어지면 증가하는데 이는 에스터교환반응에 의해 초기에는 용매에 불용성인 블록공중합체가 생성되며 그후에 랜덤화가 진행되

기 때문이다²³⁾. 이 교환반응은 PBT의 중합촉매인 Ti화합물의 영향이 크므로 Ti계 촉매를 불활성화하는 phosphide화합물등의 첨가로 에스터 교환반응을 억제시키며 그외에도 amide기를 함유하는 고분자, graft한 polybutadiene등을 첨가하면 좋다고 알려져 있다^{23, 24)}. 또, carboxylic acid의 metal salt, carboxylic acid, phosphoric acid등을 첨가하여, 에스터교환반응을 촉진하면 발포 PBT를 제조하는 것이 가능하다²³⁾. 이상의 이유로 PBT와 PC블렌드의 내충격성은 표 1-3에 나타낸 바와 같이 재현성이 부족하다.

표 1-3. PBT/Polycarbonate Blend

항 목	단 위	수 치		
블렌드조건				
Barrel 온도	℃	270	270	245
성형 cycle	sec	27	27	37
Nylon 6-6 첨가량	%	1	0	0
성 질				
색, 외관		무색	황색을 띠	무색 엷은미색
상대점도		2.10	1.64	2.10
충격강도, Notched	kgf.cm/cm ²	6.4	2.7	5.8
충격강도, Unnotched	kgf.cm/cm ²	89.4	89.1	76.2

주) PBT/Polycarbonate = 50/50

PBT와 PC의 상용성에 대해서는, PC의 함량이 적은 경우(0~20%)에는 부분적으로 상용성을 갖게 된다. PC의 함량이 보다 많아지면, PBT, PC, PBT/PC 상용물의 혼합물이 된다. 또, PBT와 PC의 경우는 30~40% PC함량일 때 완전히 상용된다. PC만을 블렌드하는 경우에는 열변형온도나 고온강성을 높이는 것이 가능하나 그림 1-1에서와 같이 내충격성의 개량효과는 작다. 여기에, 다시 butadiene계 graft copolymer, acrylate계 rubber, ethylene-vinyl acetate copolymer, 탄성 polyurethane 등의 고무성분을 병용하여 내충격성을 높이는 검토가 행해지고 있다. PC 블렌드계는 결정성이 저하되기 때문에 PBT의 성형왜곡에도 효과가 있다. 이 경우, PET와 같은 타고분자와의 조합보다 더 효과가 있다.

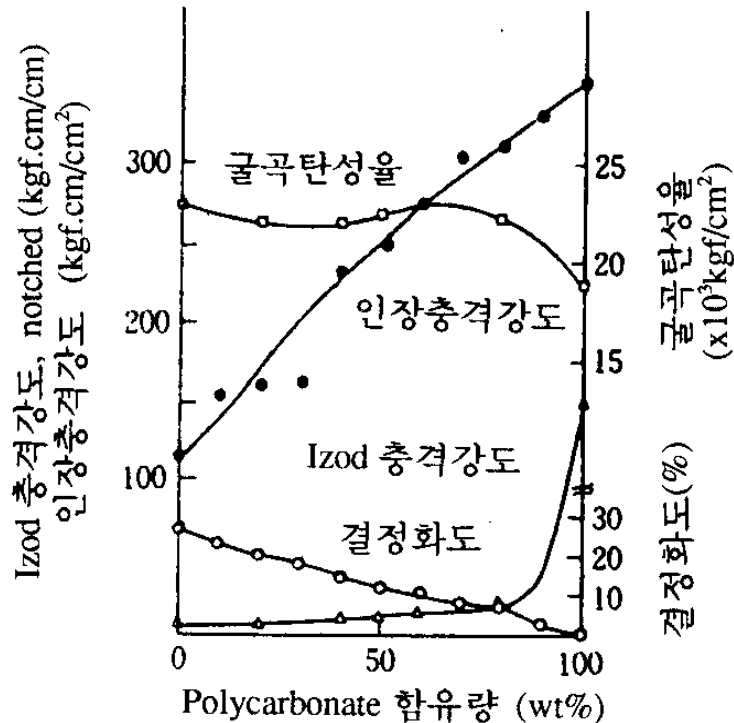


그림 1-1. PBT/Polycarbonate Blend

(4) Polyetherester Block Copolymer와의 Blend

PBT에 polytetramethylene glycol을 block공중합한 elastomer는 고기능열 가소성 elastomer로서 공급되고 있으나 이것도 PBT의 일종이라고 생각된다. 이 elastomer는 조성중에 PBT segment를 가지고 있기 때문에 PBT와의 친화성이 높은 고무로서 내충격성을 개량하는 효과가 크다. 그림 1-2에 블렌드의 물성을 나타내었으며 이 충격성개량효과는 유리섬유등을 나타내고 있다. 이 그림에 의하면, ABS함유량 40% 전후에서 최대의 충격강도가 얻어지며 각 고분자성분보다 높은 값을 보인다. 또, 블렌드양이 40% 될때까지는 내열성이 저하되지 않으며 성형수축율은 블렌드 비가 높아질 수록 향상되고 있는 것을 알 수 있다²⁵⁾.

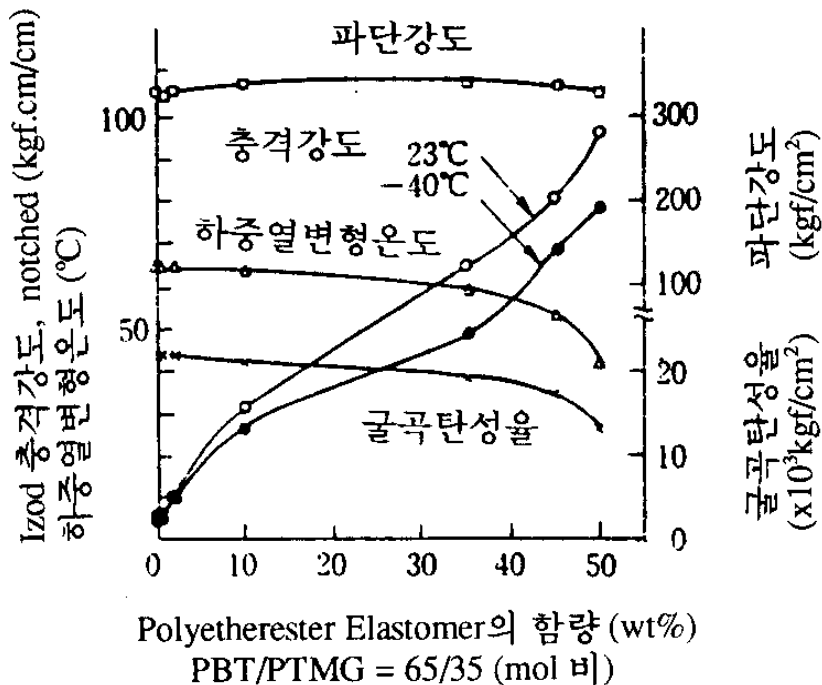


그림 1.2 PBT/ABS계 Blend의 조성비와 물성의 관계

1-3-2. PBT의 기계적 물성의 개량

PBT는 T_g 가 22°C로 낮고, 50°C 전후에서 강도와 탄성율이 급격히 저하된다. 그러나 PET등을 블렌드하면 이런점을 개선할 수 있다.

우수한 제품을 얻기 위해 각 메이커들이 많은 검토를 해왔다고 생각된다. 그러한 검토의 일부를 소개하고, 최근 시장에 나와 있는 이러한 계의 polymer blend를 소개한다.

표 1-4는 PBT/ABS계 blend의 충격강도에 미치는 ABS내 고무함유량의 영향을 나타내고 있다. 이 표에 의하면, ABS내의 고무함유량이 40%가 넘기 시작하면 현저한 개량이 확인된다²⁵⁾.

표 1-4. PBT/ABS계 Blend의 충격강도에 미치는 ABS중 고무함량의 영향

ABS		PBT(60)/ABS(40)계 블렌드의 충격강도 (kgf.cm/cm)
고무함유량 (%)	충격강도 (kgf.cm/cm)	
15	17.0	4.5
20	24.2	6.6
25	31.4	8.6
30	35.0	22.1
35	39.6	33.7
40	42.3	87.8
45	43.1	95.2
65	40.0	90.4
75	36.2	74.0

그림 1-3은 블렌드 비와 충격강도, 연화온도 및 성형수축률의 관계를 나타내고 있다. 이 그림에 의하면, ABS함유량 40% 전후에서 최대의 충격강도가 얻어지며 각 고분자성분보다 높은 값을 보인다. 또, 블렌드양이 40% 될때까지는 내열성이 저하되지 않으며 성형수축율은 블렌드 비가 높아질 수록 향상되고 있는 것을 알 수 있다²⁵⁾.

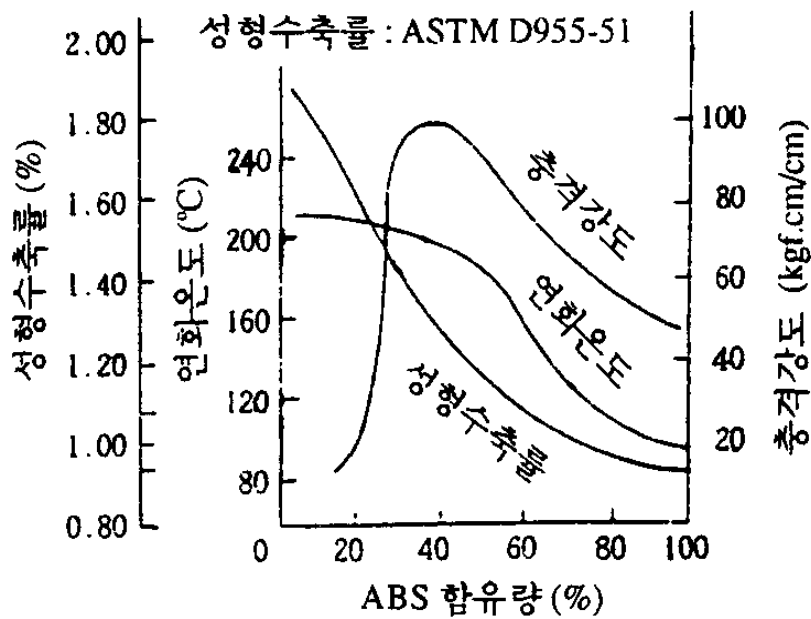


그림 1-3. PBT/ABS계 Blend의 조성비와 물성의 관계

1-3-2. PBT의 기계적 물성의 개량

PBT는 T_g가 22°C로 낮고, 50°C 전후에서 강도와 탄성율이 급격히 저하된다. 그러나, PET등을 블렌드하면 이런점을 개선할 수 있다.

(1) PET와의 Blend

PBT와 PET는 화학구조가 유사하고, 용점의 차도 실용상 큰 장애가 없는 범위에 있고, 상용성이 양호하기 때문에 블렌드 소재로서 상세한 검토가 이루어져 있다.

PBT에 PET를 블렌드하면 용점은 PBT, PET 각각의 것이 나타나므로 결정상은 비상용성 이지만, 비결정상은 단일 Tg를 보이는 상용성으로 특수한 블렌드를 이루고 있다^{26, 27)}. 따라서, PET의 함량이 높은 블렌드에 의해 하중열변형온도 고온강성의 향상이 가능하다. 그러나, PBT/PET 블렌드는 용융체류시키면 에스터교환반응을 일으켜 처음에는 block copolymer가 생성되나, 시간이 경과하면 random copolymer가 되어 각 고분자의 장점을 잃어버리게 된다. 따라서, 에스터교환반응을 방지하는 것이 필요한데, 중합촉매를 적게 첨가하거나 amide화합물을 첨가하는 등의 방법이 연구되고 있다^{27, 28)}.

(2) Phenoxy 수지와와의 Blend

Phenoxy를 강화PBT에 소량첨가하면 강도향상의 효과가 있다. PBT와 phenoxy의 블렌드는 그 조성에 따라서 단일 Tg를 갖는다. 이것은 PBT의 ester carboxyl 기가 proton acceptor이고 phenoxy 수지의 수산기가 proton donor이기 때문에 이들의 상호작용에 의해 자유혼합열이 생겨 상용성이 향상된다고 설명되고 있다.

(3) Nylon과의 Blend

PBT는 Nylon과 상용성을 보이지 않으나, PBT/Nylon의 블렌드를 고상중합하면 상호반응이 진행되어 기계적 강도가 우수한 재

료가 얻어진다. 이밖에, 강화난연 PBT의 열변형저항성을 높이기 때문에 블렌드하는 예도 있다.

1-3-3. PBT의 내열성의 개량

(1) 열변형온도(HDT)

유리섬유 30%강화 PBT는 210°C 열변형온도(18.6kgf/cm² 하중 하)를 나타내나 비강화 PBT의 경우는 50°C로서, POM 110~124°C에 비해 상당히 낮다. 이것은 PBT의 T_g가 22°C로서 낮기 때문이지만, polymer blend에 의해 개선되는 예가 있다. 예를 들면, polyphenyleneether, PC, PET가 블렌드에 사용된다.

(2) 열 열화성(Thermal Degradation)의 개량

PBT에 polyamide등을 소량첨가하여 열열화특성을 개량하는 예가 있다.

1-3-4. 강화 PBT의 성능개량

강화 PBT는 보강재로서 유리섬유를 사용하는 것이 일반적이며 일본내 PBT전수요의 과반수를 점유하고 있다²⁹⁾.

그중에서도 중요한 용도로서 자동차의 루바, 펜더익스텐손등의 판부품을 들 수 있다. 그러나, 유리섬유강화 PBT는 성형수축율이 이방성으로 인하여 성형왜곡이 발생하기 쉬워서, 특히 제품이 경박 단소화되고 있는 오늘날에는 치명적 결점이 되고 있다. 또, 코넥

터, 단자대와 같은 전기전자부품이나 정밀기계등 고도의 치수안정성이 필요한 용도와 하우징류에 대해서도 성형왜곡이 낮은 것이 요구된다. 더욱이 자동차외장 부품의 경우 타 자동차부품과의 일체도장성이 요구된다. 강화 PBT의 성형왜곡 개선을 위해 aspect비가 낮은 glass bead, milled fiber, mica등을 첨가하기도 하며 이 때 특정 silane화합물을 병용하면 물성 및 내가수분해성이 향상되기도 한다²⁶⁾. 강화 PBT는 열변형온도가 높고 내열성에는 문제가 없으나 alkydmelamine등 열경화성 도료와의 접착성이 충분하지 못하기 때문에 도막밀착성의 향상이 필요하다. 또, 강화PBT는 유리섬유를 함유함에도 불구하고 양호한 광택의 성형품을 얻을 수 있으나 phenol, melamine등의 열경화성수지나 강화PET에 비하여 광택, 표면의 매끈함등이 부족하여 금속대체등 광택을 중요시하는 용도에는 문제가 있었다. 이러한 경우, glass bead등의 사용에 의해 광택의 향상이 되나 강도저하가 커서 PET등을 블렌드하는 방법이 주목을 받고 있다.

(1) 강화PBT의 성형왜곡개량

PBT는 유리섬유등의 섬유상보강재에 의해 기계적성질, 내열성이 크게 개선되지만, 유리섬유의 배향에 의해 이방성이 생겨 특히 얇은 성형품의 두께변화, 비대칭성형품의 성형왜곡이 발생하기 쉽다. 이러한 성형왜곡을 줄이기 위하여 유리섬유강화PBT에 PMMA, PS, ABS, PC, PET등의 고분자를 블렌드하는 것이 검토되고 있다.

PET 블렌드에 의해 성형왜곡이 감소하는 것은 표 5-1에 나

표 1-5. PET 블렌드에 의한 성형왜곡의 감소효과

조성 wt. %	PBT/PET(part)	100 (45/55)	100 (51/49)	100 (60/40)	100 (64/36)	100 (68/32)	100 (60/40)	100 (100/0)
	유리섬유량	30	30	30	30	30	30	30
	탄산칼슘량	20	20	20	20	20	0	20
인장강도, kgf/cm ²		1,340	1,340	1,320	1,330	1,330	1,330	1,280
굴곡강도, kgf/cm ²		1,830	1,880	1,930	1,950	1,970	2,005	1,850
Izod충격강도 notched, kgf.cm/cm		6.1	7.0	6.9	7.2	7.5	7.9	6.5
HDT, °C		199	203	204	205	205	205	202
내약품성		0	0	0	0	0	0	0
성형왜곡								
성형전, %		0.39	0.39	0.44	0.41	0.79	1.92	1.01
성형후, %		0.71	0.42	0.47	0.45	0.83	2.25	1.10
성형가공성		저하	양호	양호	양호	양호	저하	양호

타난 바와 같다. PBT에 PET를 블렌드함으로써 결정화속도가 저하되며, 그에 따라 유리섬유강화품의 표면 결정화도가 적절히 억제되어 외관개량 및 성형왜곡의 감소가 가능해진다.

(2) 외관의 개량

PBT에 비하여 PET는 광택이 있는 성형품을 제조할 수 있기 때문에 강화PBT의 광택향상을 위하여 PET를 블렌드한다. PET 블렌드 강화PBT는 외관이 증시되고 내열성이 필요한 각종가전제품의 손잡이, head light 부품에 사용되고 있다. PET블렌드는 PET가 PBT보다 싸기 때문에 원가절감의 효과도 증시되고 있다. PET블렌드에 의한 표면광택의 개량예를 표 1-6에 나타내었다.

표 1-6. PET Blend에 의한 표면광택의 개량

조 성			사출성형조건				사출성형품성능			
PBT/PET (중량비)	Mica		Cylinder 온도 (°C)	금형온도 (°C)	사출압력 (게이지) (kgf/cm ²)	외관	기포 함유율 (wt%)	기포직경 (mm)	HDT (18.6kgf/ cm ²)(°C)	
	성형품중의 평균직경 (μ)	복합률 (wt%)								
8/2	32	40	260	60	60	0	1.5	0.4	148	
10/0	31	40	260	60	60	xx	2.9	0.6	162	
10/0	31	40	275	60	60	Δ	4.2	0.8	164	
10/0	31	40	260	80	60	Δ	3.5	0.6	164	
10/0	31	40	260	60	75	xx	2.8	0.6	163	
9/1	30	40	260	80	60	0	1.6	0.4	154	
7/3	33	40	260	60	60	0	1.4	0.4	145	
5/5	31	40	260	60	60	xxx	1.9	0.5	105	
9.7/0.3	32	40	260	60	60	x	2.3	0.6	158	
8/2	82	40	260	60	60	0	1.8	0.8	165	
8/2	250	40	260	60	60	0	2.3	1.5	176	
10/0	35	15	260	60	60	0	2.7	1.0	98	
8/2	36	15	260	60	60	0	1.4	0.7	87	

주) a) 0 : 표면이 거칠지않고 광택이 양호. xx : 표면이 거칠고 광택도 불량.
 Δ : 표면이 약간 거칠고 광택도 약간 불량. xxx : 표면이 거칠고 광택도 불량하며 sink mark 있음.
 x : 표면의 거치름이 마지막에 나타나며 광택은 불량.

(3)도장성의 개량

자동차 외장부품은 다른 외장부품과 일체화하는 도장성이 요구되며 강화 PBT는 열변형온도가 높아 내열성에는 문제가 없으나, alkydmelamine등의 도료와는 밀착성이 좋지 않으므로 PBT의 도막 밀착성 향상을 요구된다. PBT에 ABS수지, PS, PMMA등 비결정성의 경질고분자를 블렌드하면 용제에 대한 용해성이 커지기 때문에 도막밀착성도 향상된다¹⁴⁾.

1-3-5. 난연성 PBT의 개량

PBT는 서연성(徐燃性) 이어서, 각종 전기전자 부품용도에서는 할로젠화합물과 같은 난연제를 배합하여 난연화하는 것이 필요하다. 난연화는 비교적 용이하지만, 난연제가 저분자물질이면 성형품을 고온하에서 방치하였을 때 난연제가 성형품의 표면으로 bleed-out되어 전기특성이나 외관에 손상을 주므로 올리고머형, 혹은 고분자형의 난연제가 검토되고 있다. 전자의 예로는 브롬화된 PC올리고머를 들 수 있으며, 후자의 예로는 polyalkylenetetrabromo terephthalate, fluoro-polycarbonate, epoxy수지, polyphenylene oxide, polystyrene 및 polypentabromo benzyl alkyd등이 있는데 이들은 난연제의 bleed-out도 막아지며 강도저하도 작다³⁰⁾. Fluoro-polycarbonate의 경우 난연조제로서 Sb_2O_3 를 병용하면 두 고분자간 에스터교환반응의 촉매로서 작용하는 용융점도를 높임으로써 성형성이 줄어들기 때문에 PBT의 말단 수산기를 블록킹하여 방지하는 것이 고려되고 있다. 그 외에, 연소시의 drip방지를 위하여 PTFE, 할로젠화메칠기함유 acrylate 중합체, ethlene-vinylacetate copolymer등의 블렌드가 시도되고 있다.

1-3-6. 성형가공성의 개량

PBT는 결정화속도가 빠르고 유동성이 좋다. 그러나, 무기충전재의 종류에 따라서는 유동성이 나빠지기 때문에, poly- ϵ -caprolactone을 블렌드하는 예가 있다. 또, 용융시의 열안정성향상을 위해서는 방향족 dicarboxylic acid와 butene 2-diol 1,4의 폴리에스터를 블렌드하면 효과가 있다. PBT의 압출성형, 특히 증공성형의 경우, 용융점도를 안정화시키기 위해서는 0.1~1%의 ionomer나 3~30%의 ethylene-glycidylmethacrylate copolymer와 유기인화합물의 조합, PET등의 다른 폴레에스터와 블렌드후, 고상중합하는 예가 보인다.

1-3-7. 기타 성질의 개량

기타 성질의 개량에로서는 마찰·마모특성, 전기특성, 내열수성(耐熱水性)등이 있다.

PBT의 마찰·마모특성은 PA나 POM과 같이 우수하지만, 타고분자와 마찬가지로 PTFE나 silicon수지와외 블렌드에 의해 크게 개량된다. 또, polyetherster elastomer로 Shore Hardness D50 이상의 수지는 마찰·마모특성의 개량에 효과가 있다. PBT의 전기적성질중 내아크성의 향상을 위해서는 PA, PMMA를, 또 표면누설저항성(表面漏泄低抗性)의 향상을 위해서는 PA, polyolefin을 블렌드하는 예가 있다. PBT는 에스터형 중합체이기 때문에 60°C 이상의 열수중에서 장시간 사용할 수 없다. 내열수성의 향상을 위해서는 가수분해가 없는 polyolefin, PA등의 블렌드가 고려되고 있으나, 이들과 PBT는 상용성이 없어서 성형시 상분리되어 기계적 성질이 뒤떨어지는 성형품 밖에는 얻어지지 않는다 그러나, 전술한 바와 같은 방법에

의해 이들로도 양호한 성형품을 얻을 수 있다.

1-4. 최근의 연구동향

근년에 주목되고 있는 재료로 액정폴리에스터가 있다. 이 폴리머의 특징은,

- 1) 유동성이 우수하다.
- 2) 성형시 분자쇄가 유동방향으로 배향하여 높은 탄성율을 나타낸다. 미경화 grade에서도 다른 재료에 유리섬유나 탄소섬유로 강화한 것처럼 높은 강도와 탄성율을 나타낸다.
- 3) 선팽창율이 작다.
- 4) 내열성, 내약품성이 좋다.

액정고분자는 이와 같이 매우 좋은 성질들을 가지고 있어서 타고분자와의 블렌드재료로서 주목받고 있다. 액정고분자와 타재료와의 blend에 대한 연구는 아직 실험실적 단계라고 생각되나, 무척 광범위한 검토가 이루어지고 있고 여기에 관한 총설도 발표되어 있다. 그중에서 PBT계 blend가 소개되기도 하여 주목할만 하고 생각되며 빠른 시간내에 실용화도 기대되고 있다.

그밖에, PBT계 blend로는 많은 사례들이 검토되고 있는 실용화가 가까운 것도 있는데 그중에서도 PBT와 PPE계 고분자 blend는 새로운 자동차외판재료로서 주목되고 있다.

PBT는 그 base resin의 장점을 살려 지금까지 순조롭게 용도가 신장되어 왔으며 앞으로도 각종 blend기술에 의해 더욱 발전

해 가리라고 전망된다. PBT의 polymer blend에 의한 개질의 경향을 정리하면 그림 14와 같다.

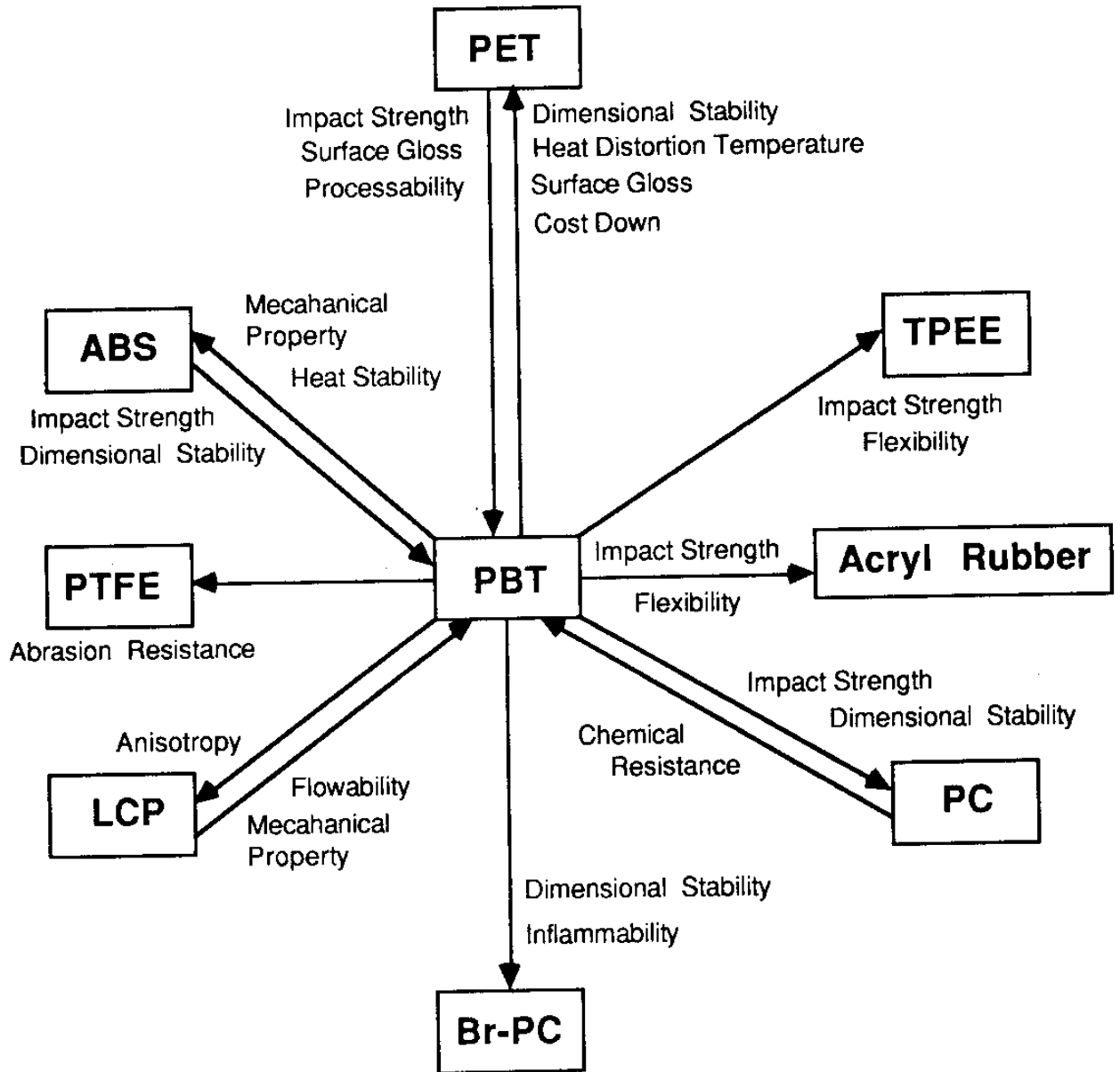


그림 1-4. Blending에 의한 PBT의 개질효과

제 2 절 연구의 중요성 및 목적

건축물이나 구조물에 있어서 구조재 또는 내·외장재(비구조재)로 사용되는 재료는 기계적강도, 내후성 및 내구성 등이 우수해야하기 때문에 주로 목재, 시멘트, 금속 등의 천연건축재가 사용되어 왔다. 그러나, 최근들어 건축재의 고성능, 경량화 추세에 힘입어 고분자재료를 대폭 사용한 유기복합건축재의 개발이 매우 활발해 지고 있다. 특히, 우리나라는 새로운 건축수요가 급격히 늘어나고 있는 반면, 목재 등의 천연자원은 부족하기 때문에 이 분야에 대한 연구개발이 더욱 시급히 요구되고 있다.

유기복합건축재는 성형이 용이하며 특수한 형태로도 가공할 수 있고, 경량으로 적당한 강도를 가지고 있으며, 착색에 의해 외관이 미려하고, 재생이 가능하다. 또, 각종 섬유 및 충전재의 보강에 의해 건축 구조재로까지 그 용도를 넓힐 수 있으며, 고분자의 특성을 이용하면 각종 첨가제를 사용하여 난연성, 내후성, 내한성, 방음성 및 단열성 등을 높일 수 있고, 압출, 사출, pultrusion, press성형 등의 다양한 가공기술로 대량생산이 가능하여 용도에 따라 가격과 성능을 최적화한 제품의 개발 역시 가능하다. 따라서, 유기복합건축재는 기존 천연건축재의 대체품으로서 뿐만 아니라 독특한 기능을 가진 새로운 건축재로서도 각광을 받고 있다.

현재까지 실용화된 유기복합건축재는 주로 불포화폴리에스터계와 아크릴레이트계의 열경화성 수지로 이루어진 것들이 대부분이지만 PBT(폴리부틸렌테레프탈레이트)와 같은 엔지니어링플라스틱을 이용한 고충전도의 열가소성 복합재가 제 3세대 제품으로서 최근 연

구되고 있다. 미국의 GE Plastics사에서 개발한 고충전 PBT복합재는 플라스틱의 특징인 경량성을 버리고 중량감과 재질감을 부여한 비중 1.8~2.4의 복합재로서 사출성형에 의한 대량생산이 가능하다. 이들은 counter-top, 세면대, 욕조등 기존 인조대리석의 사용영역 뿐 아니라, 수도꼭지, basket, 가정용품을 비롯하여 연관공사, 기타 토목·건축공사에서의 활용도 기대되고 있다. 또, 사출, 압출등의 열성형이 가능하고, 장식성이 뛰어나며, 재사용할 수 있다는 면에서 기존의 불포화 폴리에스터나 아크릴 수지를 이용한 복합건축재보다 유리하다.

1차년도 연구결과, 본 연구에서 개발을 목표로 하고 있는 열가소성 폴리에스터 복합건축재는 PBT수지와 PET수지의 블렌드를 매트릭스로 하고 있는데, 이는 폴리에스터수지의 용융점도가 낮아 고충전 열가소성 복합재의 매트릭스로 적합하기 때문이며, 또한 엔지니어링 플라스틱으로 두 수지의 장점을 살림과 동시에 두 수지의 단점 역시 보완할 수 있기 때문이다(표 1-7 참조). 그러나, 이 두 수지는 용융상태에서 서로 섞이면 에스터교환반응을 일으켜 처음에는 블록공중합체를 이루며 용융 체류시간이 길어짐에 따라 랜덤공중합체가 생성되어 결정성을 잃어 버리므로 심각한 물성의 저하를 초래하게 된다. 또, 폴리에스터 매트릭스 수지에 무기충전재가 60%이상 충전된 복합재는 성형성을 저하로 사출이나 압출등의 열성형에 적합하지 않게될 우려가 있으며 고충전으로 인한 물성의 저하도 예상된다.

따라서, 본 연구에서는 국내외에서 생산 시판되고 있는 각종 PBT 및 PET수지를 사용하여 블렌딩시 일어나는 에스터교환반응에

표 1-7. 블렌딩에 의한 PBT와 PET수지의 단점보완 효과

	보완되는 특성 및 결과
PET의 역할	T_g 의 상승 ----- 고온 물성의 개량 열변형온도(HDT)의 상승 결정화속도의 감소 ---- 표면광택의 향상 성형왜곡의 감소 원가절감
PBT의 역할	결정화속도의 증가 ----- 성형성의 향상 내마찰·마모특성

대하여 연구하였고 열가소성 유기복합건축재에 가장 적합한 상업적 수지계를 선정하였으며 에스터교환반응을 억제할 수 있는 방법에 대하여 고찰하였다. 복합재의 가공측면에서 충전재의 입자크기와 크기분포가 최대충전분율과 복합재의 상대점도에 미치는 영향을 분석하였고, 충전도가 복합재의 가공성에 미치는 영향을 유변학적으로 고찰하였다. 또, 이들이 복합재의 최종 기계적 물성에 미치는 영향도 검토하였다.

제 2 장 고충전 열가소성 폴리에스터수지 복합건축재의 분석

본 연구에서 개발을 목표로 하고 있는 유기복합건축재의 일종이며 고충전 열가소성 폴리에스터수지 복합재인 미국 GE Plastics사의 HV7065에 대한 분석을 1차년도 연구에 이어서 계속하였다.

제 1 절 실험

1-1. 시 료

미국 GE Plastics사의 HV7065는 PBT수지와 PET수지의 블렌드를 매트릭스로하는 고충전도의 복합재로서 제조회사에서 제공한 이 제품의 사양은 1차년도 보고서의 표 2-2와 같다. 이 시료를 구성하고 있는 충전재와 매트릭스수지에 대한 개별적인 분석을 위하여 추출을 통해 두성분을 분리, 회수하였다. 먼저 시료를 1,1,1-3,3,3-hexafluoro-2-propanol로 상온에서 완전히 용해시키고 원심분리기로 충전재를 침전시킨 후 상층부 용액을 회수하였다. 이 용액을 pore size 0.5 μ m의 HPLC용 Teflon microfilter로 2회 여과하여 잔존하는 충전재 입자들을 제거한 후 진공건조하여 순수 매트릭스수지를 회수하고, 침전물은 원심분리기를 사용한 위의 방법을 통해 새 용매로 2회 세척하여 충전재를 회수하였다.

1-2. GPC에 의한 매트릭스수지의 분자량 분석

분리회수된 매트릭스수지의 평균분자량과 분자량분포는 미국 Waters사의 GPC 150C를 사용하여 분석하였다. 측정조건으로서, column은 Millipore사의 Microstryragel column 4개(10^5 , 10^4 , 10^3 , 500 \AA)를 사용하였고 용매는 o-chlorophenol(OCP), injection volume 은 100ml, 측정온도는 25°C 였다.

1-3. 충전재의 분석

HV7065의 충전재는 다성분계 무기광물질로서 이들의 성분을 알기 위해 미국 Labtest사의 Plasmascan 710 ICPS(Inductively Coupled Plasma Spectrometer)를 사용하여 무기물의 원소분석을 행하였다. 복합재 내의 무기원소는 거의 전량이 무기충전재에 기인하므로 시료는 chip상의 HV7065를 그대로 사용하였다.

일본 Hitachi사의 전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope) S-2500을 사용하여 microfilter 표면에 여과되어 남아 있는 충전재의 형태 및 크기를 관찰하였으며, 충전재 입자의 성분 분석을 위해 EDS(Energy Dispersed Spectroscopy) spectrum을 얻었다. 또, EDS mapping법에 의해 SEM에서 포착된 각 충전재입자의 이미지에 대한 주원소를 분석하였다.

제 2 절 결 과

2-1. GPC에 의한 매트릭스수지의 분자량 분석

HV7065의 매트릭스수지에 대한 GPC 분자량분포곡선은 그림 2-1과 같으며 측정결과는 아래와 같다.

$$M_n(\text{수평균분자량}) = 12,500$$

$$M_w(\text{중량평균분자량}) = 46,000$$

$$\text{Polydispersity} = 3.7$$

이 측정결과로 볼 때, 국내에서 상업적으로 생산되고 있는 PBT 및 PET 수지의 분자량 데이터와 비슷함을 알 수 있으며, 국산 폴리에스터 수지의 사용가능성을 시사해 주고 있다.

2-2. 충전재의 분석

HV7065에 대하여 원소분석을 행한 결과, Ba ; 37.7%, Al ; 0.006%, Ca ; 0.12%, Mg ; 0.032% 및 기타 미량원소가 검출되었다. 가장 많이 검출된 Ba이 BaSO_4 의 형태로 존재한다고 가정하면 이는 총 복합재중량의 약 64%로서 전년도 연구에서 TGA (Thermogravimetric Analysis)에 의해 밝혀진 충전재함량 63.4% 및 catalog상의 충전재함량 65%와 매우 유사한 값을 나타낸다. 따라서, HV7065의 충전재는 대부분이 황산바륨(BaSO_4)인 것으로 생각된다. 황산바륨의 비중은 약 4.2이고 PBT 및 PET수지의 비중은 약 1.3정도 이므로 황산바륨의 대량충전(60wt.% 이상)에 의해 복합

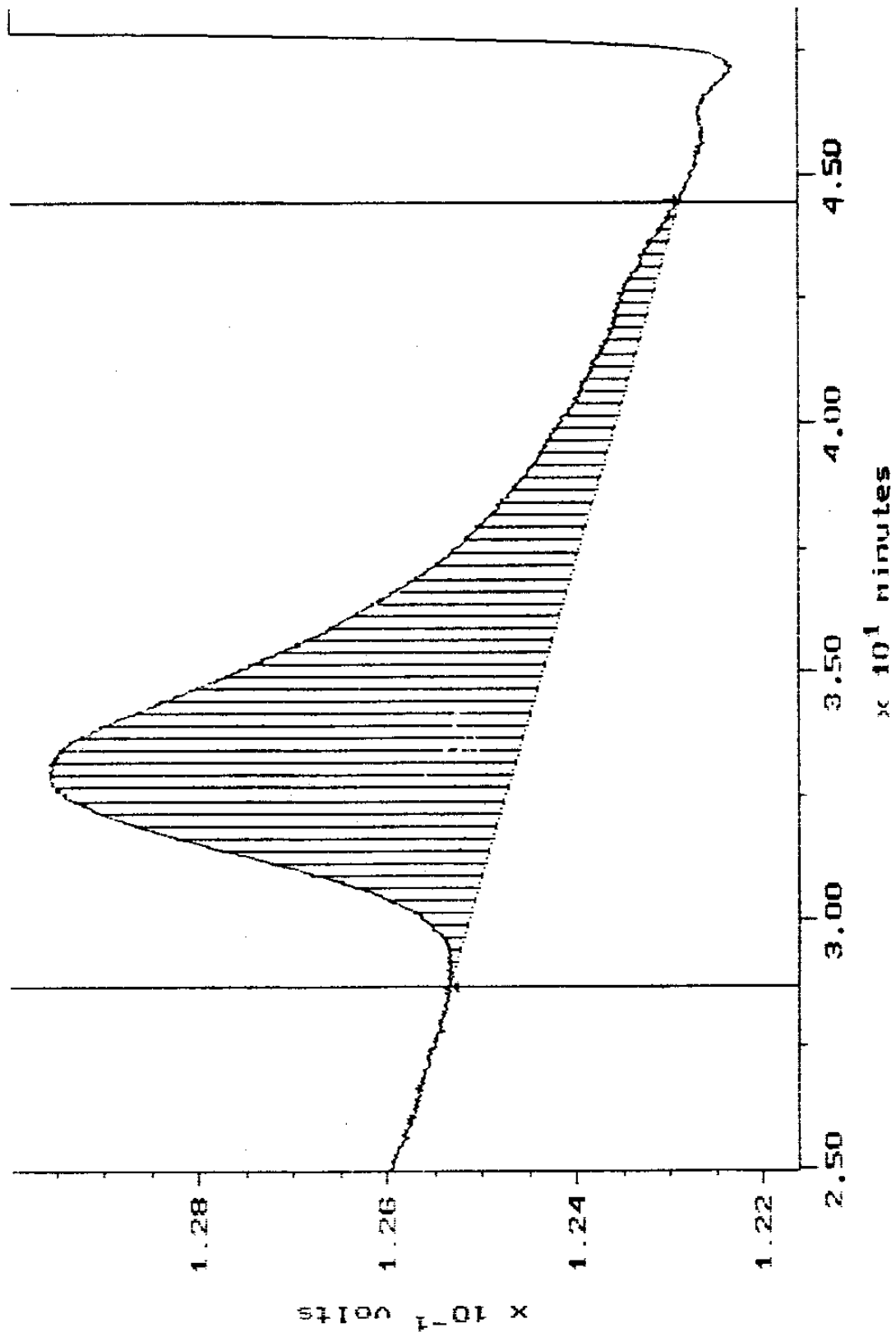


그림 2-1. GE Plastics사의 HV7065복합진출제로부터 추출회수된 매트릭스수지의 GPC 분자량분포곡선.

재는 약 2.3 정도의 높은 비중을 가질 수 있다.

그림 2-2는 복합재로 부터 분리회수된 충전재에 대한 EDS 스펙트럼이며 여기에서도 역시 바륨이 대량 검출되고 있다. 그림 2-3 은 충전재입자들의 전자현미경사진(그림 2-3 (A))과 함께 EDS mapping법에 의한 바륨의 이미지(그림 2-3 (B))를 나타내고 있는데 각 충전재 입자와 동일 위치에 분포하고 있는 흰 점들은 바륨원소의 존재를 보여준다. 전자현미경사진상 중앙의 흰 직선을 따라 바륨의 존재를 추적하여 그 농도를 플롯하면 아랫쪽의 굵은 선과 같은 바륨 profile이 얻어지며 여기에서도 충전재입자 위치에 강한 바륨피크를 볼 수 있다.

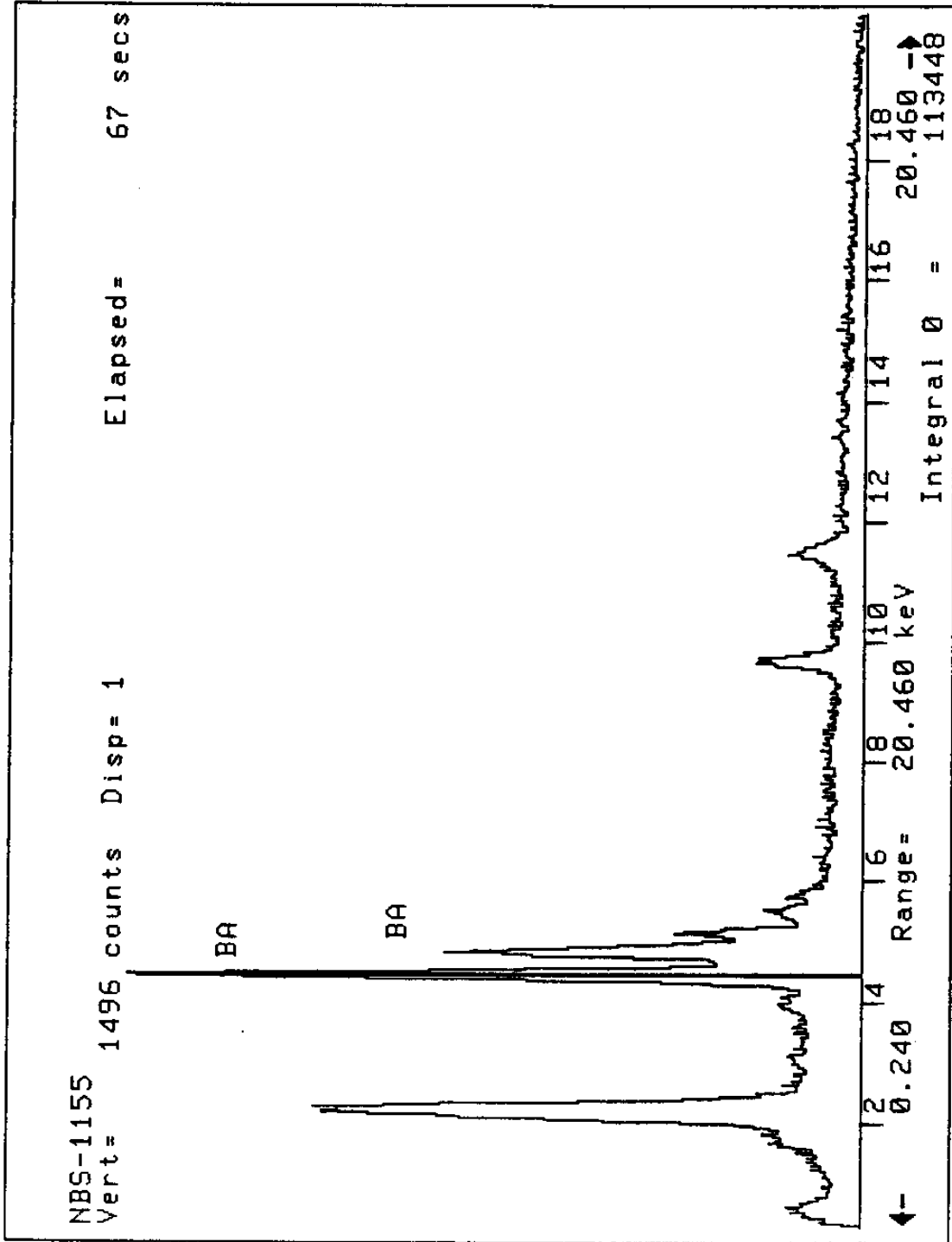
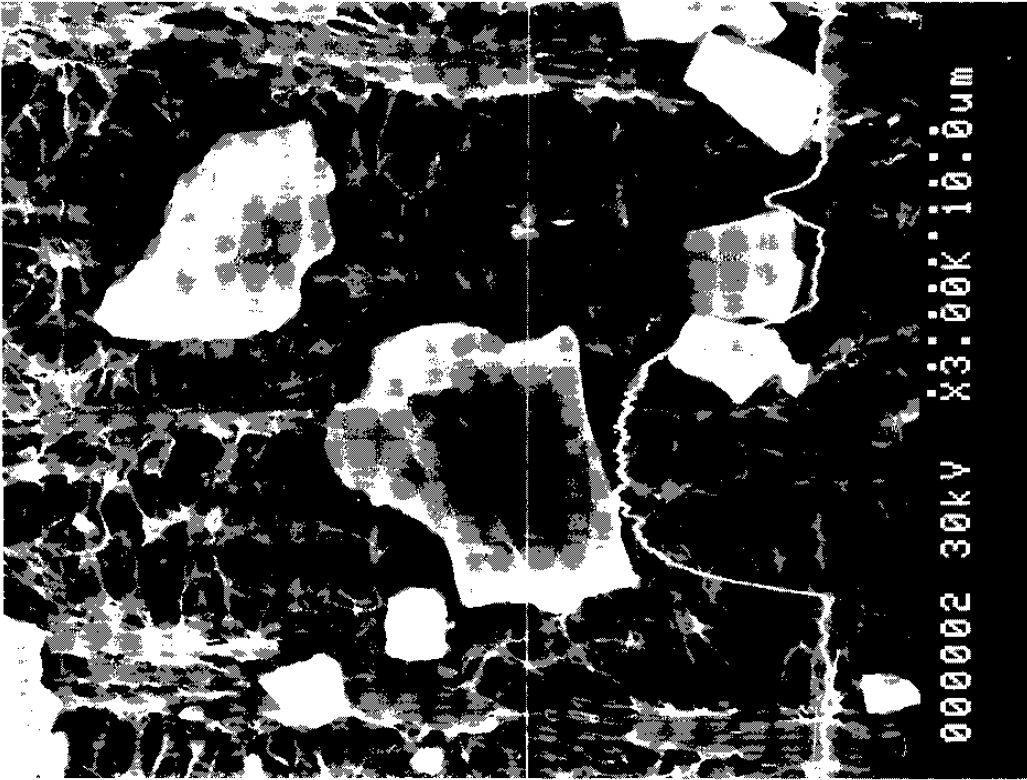
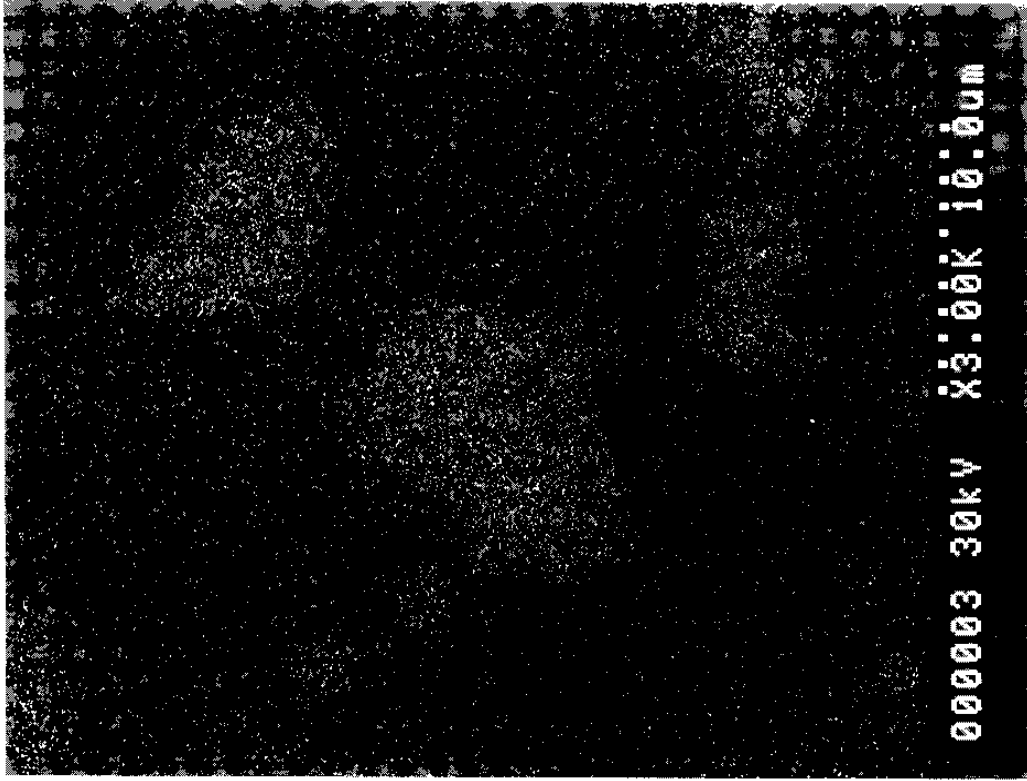


그림 2-2. GE Plastics사의 HV7065 복합건축재로부터 분리회수된 충전재의 EDS스펙트럼.



(A)



(B)

그림 2-3. GE Plastics사의 HV7065 복합건축재료 부터 분리회수된 충전재의 전자현미경사진과 EDS mapping법에 의한 마름원소의 이미지.

제 3 장 PBT/PET 블렌드의 에스터교환반응과 억제

본 연구에서 개발을 목표로 하고 있는 열가소성 폴리에스터 복합건축재는 PBT수지와 PET수지의 블렌드를 매트릭스로 하고 있는데, 이는 폴리에스터수지의 용융점도가 낮아 고충전 열가소성복합재의 매트릭스로 적합하기 때문이며, 또한 엔지니어링 플라스틱으로서 두 수지의 장점을 살림과 동시에 두 수지의 단점 역시 보완할 수 있기 때문이다. 그러나, 이 두 수지는 용융상태에서 서로 섞이면 에스터교환반응을 일으켜 처음에는 블록공중합체를 이루며 용융체류시간이 길어짐에 따라 랜덤공중합체가 생성되어 결정성을 잃어 버리므로 심각한 물성의 저하를 초래하게 된다. 따라서, 본 장에서는 국내외에서 상업적으로 생산, 시판되고 있는 각종 PBT 및 PET수지와 그들의 블렌드 및 복합재에서 일어나는 에스터교환반응의 정도를 살펴보고 그 억제방법에 대해 고찰하였다.

제 1 절 실험

1-1. 재 료

에스터교환반응의 정도를 비교하기 위해서 6종의 PBT수지와 5종의 PET수지로 블렌드를 제조하였으며 비교를 위해 상업적으로 생산되는 2종의 복합재 시료에 대해서도 같은 실험을 행하였다.

복합재 시료로는 미국 GE Plastics사의 HV7065와 렉키의 HI2303 (유리섬유 30% 보강)을 사용하였으며 PBT 및 PET수지에 대한 사양은 표 3-1과 같다.

수지 블렌드의 에스터교환반응을 억제하기 위해 talc (hydrous magnesium silicate, $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, particle size $<10 \mu\text{m}$, Aldrich사) 및 1-naphthoic acid (96%, MP=161~162°C, BP=300°C, Aldrich사)를 소량첨가 하였다.

1-2. 시료의 제조

1-2-1. 수지의 분말화

상업용 PBT, PET수지는 pellet의 형태이므로 두 수지의 블렌드를 제조할 때 소량의 재료를 사용하여 각 수지 및 미량첨가제의 혼합효과를 극대화하기 위해 각 수지를 분말화하였다.

우선 일정크기의 용기에 에폭시수지(국도화학, YD-128)를 넣고 교반하면서 가열하다가 수지의 용융온도 부근에 도달하면 10% (wt./vol.) 정도의 수지를 조금씩 부가한다. 수지가 완전히 용해되면 가열을 중지하고 상온에서 냉각시켜 수지를 침전시킨 다음, 아세톤으로 3~4회 세척후 여과하여 에폭시수지를 완전히 제거한다. 분말화된 수지에 잔류하는 아세톤을 진공오븐에서 완전히 건조하여 제거한다. 에폭시수지는 각 수지의 용융온도 부근에서 용매로 작용하여 수지를 용해시키나 온도가 낮아지면 비용매가 되어 수지가 결정화되면서 구정상의 수지분말이 얻어진다. 이 방법으로 제조된

표 3-1. 실험에 사용된 각종 PBT 및 PET 수지

Sample Code	제조회사	제조방법	고유점도	T _c ¹⁾ , °C	ΔH _c ¹⁾ , cal/g	T _m ²⁾ , °C	ΔH _m ²⁾ , cal/g
SDHPBT	S. K. I.	DMT	0.99	181.9	12.7	225.8	-11.3
SDMPBT	S. K. I.	DMT	0.82	182.9	12.8	226.0	-11.2
SDLPBT	S. K. I.	DMT	0.74	184.9	13.3	225.1	-11.9
LTHPBT	럭 키	DMT	고점도	182.4	12.5	225.5	-11.4
JTPBT	제일합섬	TPA	-	183.7	12.6	223.5	-11.2
APBT	Aldrich	-	-	179.5	12.3	225.2	-10.8
SDPET	S. K. C.	DMT	0.630	188.0	10.3	256.0	-10.0
JDPET	제일합섬	DMT	0.63	192.6	11.0	258.2	-10.6
STPET	S. K. C.	TPA	0.628	189.5	9.6	256.1	-9.1
YTPET	삼양사	TPA	0.635	196.6	10.5	256.8	-10.0
APET	Aldrich	-	-	205.0	12.0	256.1	-11.6

1) 280 °C에서 10분간 용융체류후 10 °C/min의 냉각속도로 결정화했을 때의 DSC 데이터.

2) 1)의 시료를 10 °C/min의 속도로 재가열했을 때의 DSC 데이터.

수지분말들은 분말화 이전의 pellet들과 거의 같은 유리전이온도와 용융온도를 가지며, 이로부터 수지의 분말화 과정에서 수지성질상 큰 변화가 없었음을 알 수 있었다.

1-2-2. 블렌드 시료의 제조

분말화된 PBT, PET수지 및 첨가제를 먼저 dry blending한 후, 수분을 제거하기 위해 80°C, 진공하에서 약 12시간 동안 건조시켰다. PBT와 PET수지의 비율은 항상 중량비 6:4로 고정하였으며, talc가 첨가되는 경우 그 양은 수지의 5 phr, 1-naphthoic acid가 첨가되는 경우 그 양은 수지의 0.03 phr로 하였다.

Dry blending한 후 건조된 시료는 미국 CSI사의 CSI-MAX Mixing Extruder, model CS-194AV를 사용하여 다시 용융혼련시켰다. 이 때, rotor의 온도는 260°C, die header의 온도는 270°C, rotor의 회전속도는 30rpm으로 하였으며 수지의 평균체류시간은 약 3분이었다.

1-3. 에스터교환반응정도의 평가

PBT와 PET수지가 용융상태에서 서로 섞이면 에스터교환반응을 일으켜 처음에는 블록공중합체를 이루며 용융체류시간이 길어짐에 따라 랜덤공중합체가 생성된다. 랜덤공중합체는 분자쇄내의 규칙성이 없어서 결정화하기 어렵기 때문에 고온에서 용융체류된 블렌드시료의 결정화 및 재용융거동을 살펴보면 에스터교환반응이 일어난 정도를 알 수 있다. 이 방법은 간접적이고 정성적이긴 하지만

용매추출에 의한 방법보다 간편하며 물성의 저하정도를 예측하는데 도움을 준다.

에스터교환반응이 일어난 블렌드시료의 결정화 및 용융거동은 DSC(Differential Scanning Calorimetry)에 의해 분석되었다. 사용된 기종은 미국 Perkin-Elmer사의 DSC-4 calorimeter이며, 280°C의 질소기류하에서 시료를 10분간 용융체류시킨 후 10°C/min의 냉각속도로 결정화 시키며 결정화발열곡선을 얻고, 이 시료를 다시 10°C/min의 가열속도로 재용융 시키면서 용융흡열곡선을 얻었다. 얻어진 결정화발열곡선과 용융흡열곡선으로 부터 T_c , ΔH_c 와 T_m , ΔH_m 을 각각 측정하여 각 시료에서 일어난 에스터교환반응의 정도를 서로 비교하였다. 용융체류시간의 변화에 따르는 블렌드시료의 결정화 및 재용융거동의 변화 역시 관찰하였다.

제 2 절 결과 및 고찰

2-1. 에스터교환반응이 PBT, PET수지 및 복합재의 결정화와 용융 거동에 미치는 영향

그림 3-1, 3-2, 3-3은 국산 PBT(Lucky PBT HV1010) 및 PET(Samyang PET Regular) 수지와 PBT수지 복합재(Lucky HI2303), 그리고 미국 GE Plastics사의 HV7065 복합재와 그 매트릭스수지의 1차용융, 재결정화 및 2차용융거동을 DSC를 통하여 측정하고 비교한 것이다. 1차용융거동(그림 3-1)에서 두 복합재와 매트릭스수지의 용융 thermogram들은 모두 PET와 PBT의 두 용융피

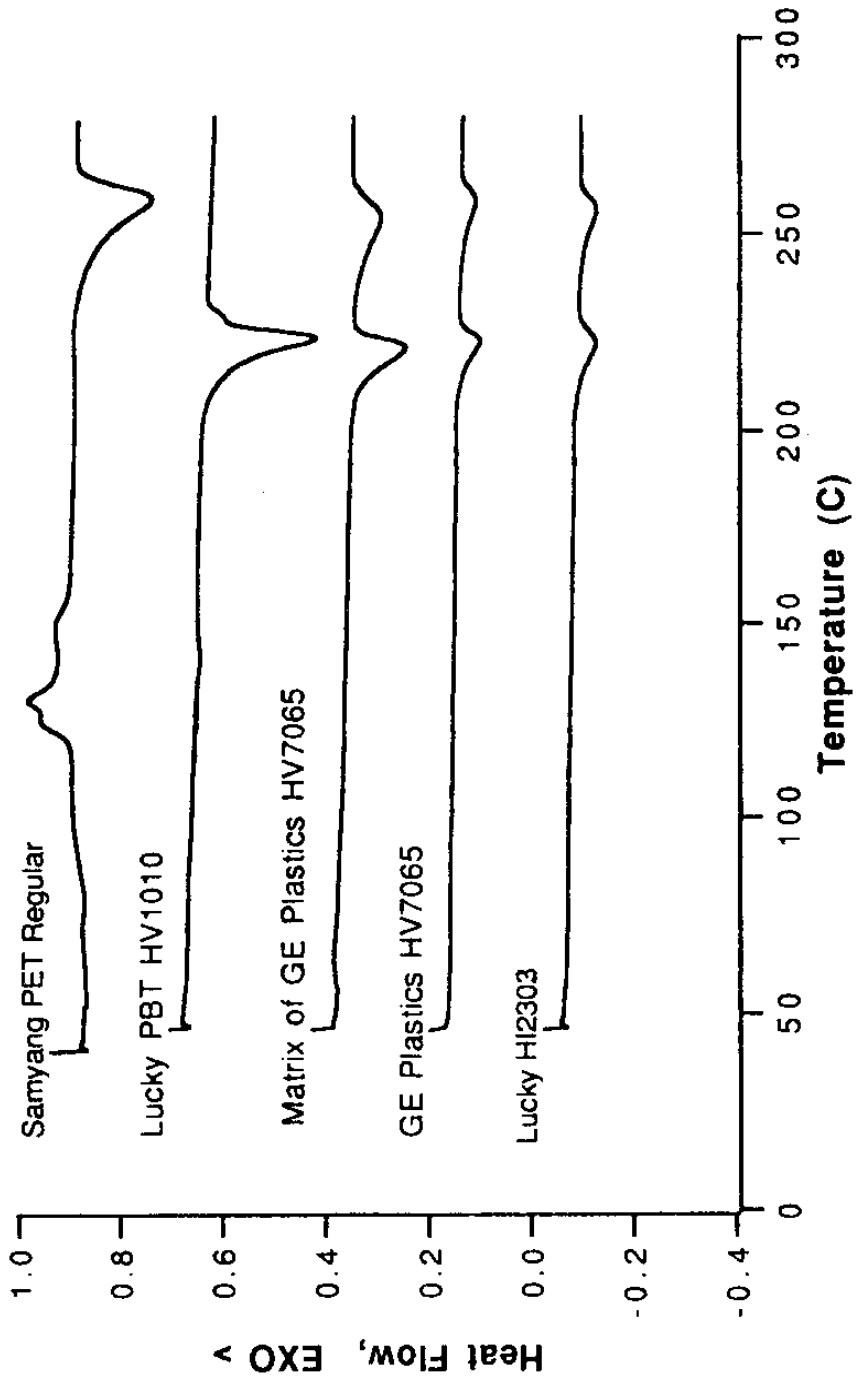


그림 3-1. PBT, PET수지 및 복합재의 1차용융거동.
(가열속도 : 10°C/min)

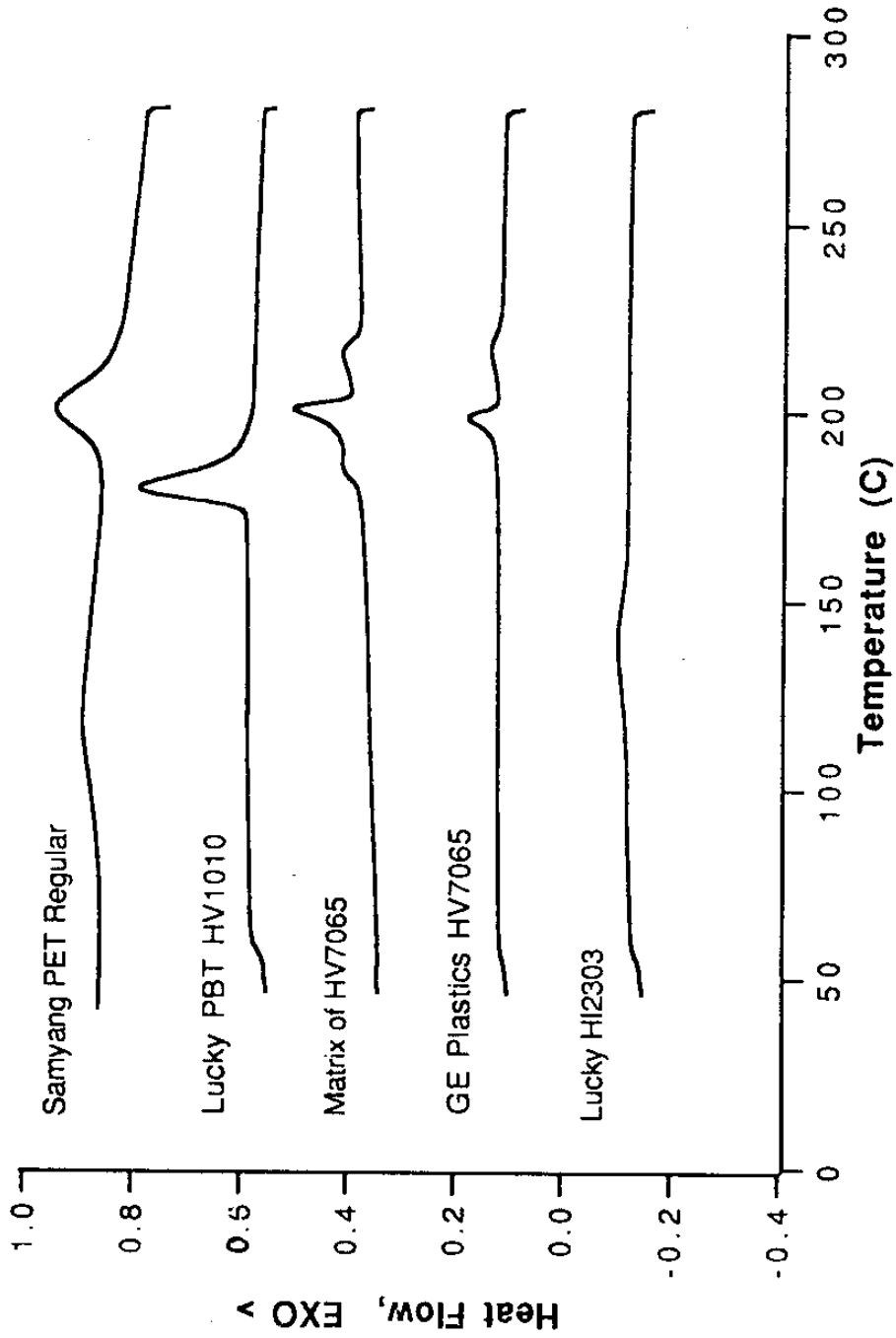


그림 3-2. PBT, PET수지 및 복합재의 결정화 거동.
(280°C에서 5분간 용융후 10°C/min로 냉각)

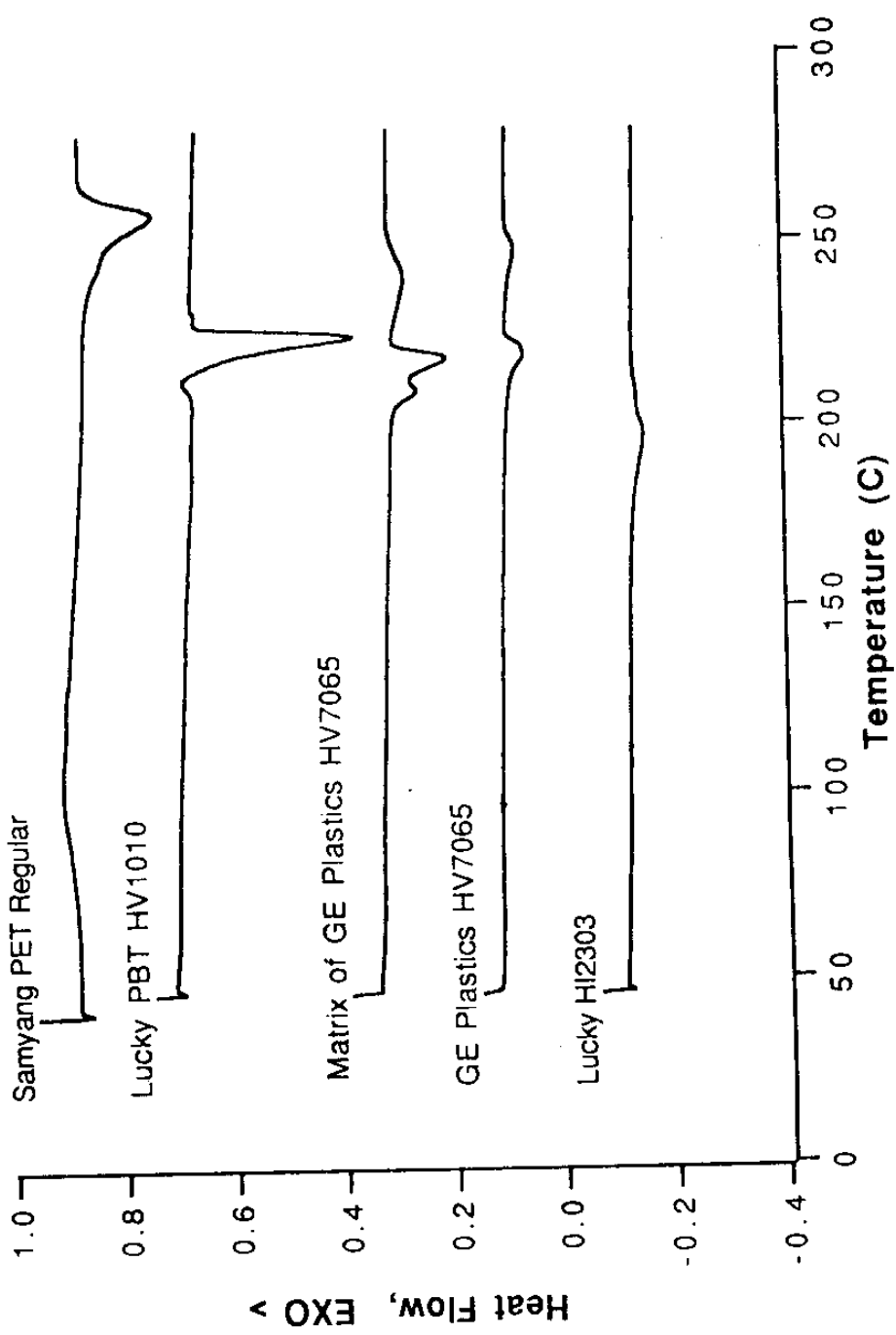


그림 3-3. PBT, PET수지 및 복합재의 2차용융거동.
(가열속도 : 10°C/min)

크를 동시에 나타내고 있다. 따라서, 각 복합재의 매트릭스수지는 PET와 PBT의 블렌드인 것으로 판단되며 이는 전년도 연구의 NMR실험결과에서 확인된 바와 같다.

그림 3-2는 각시료들을 280°C에서 5분간 용융체류시킨 후 냉각시킬 때의 결정화거동을 나타낸다. 이 그림에서 GE Plastics HV7065 복합재와 이로부터 추출된 매트릭스수지의 결정화거동은 PBT와 PET의 결정화피크를 합친 복합적인 형태로 나타난다. 그러나, Lucky HI2303 복합재의 경우 PBT와 PET 각각의 결정화피크를 보이지 않을 뿐 아니라 결정화피크온도도 매우 낮은 140°C 정도로 나타났다.

PBT와 PET는 블렌드상태에서 약 260°C이상의 고온으로 가열하면 에스터교환반응에 의해 공중합체를 형성하는 것으로 알려져 있는데 가열초기에는 블록공중합체가 형성되며 계속 가열하면 랜덤 공중합체로 변한다. 생성된 공중합체의 양이 적을 때에는 두 수지의 상용성이 좋아지는 효과가 있기도 하지만 대개 공중합이 많이 진행된다면 분자쇄내의 규칙성이 깨어져서 결정성이 크게 감소하므로 고유의 물성을 상실하게 된다. 국산복합재 시료의 결정화 피크온도가 크게 낮아진 것은 에스터 교환반응에 의한 공중합체화 때문으로 생각되며 이것을 억제할 수 있는 방안이 강구되어야 할 것이다.

그림 3-3은 각시료들의 2차 용융거동을 나타내고 있는데 국산 복합재시료의 용융온도도 결정화온도와 마찬가지로 크게 낮아진 것을 관찰할 수 있다. 이 시료를 가공중이나 사용중 고온에서 방

치하면 그 물성이 저하될 것이 예상된다.

2-2. 용융체류시간이 PBT/PET 블렌드의 결정화 및 용융거동에 미치는 영향

그림 3-4와 3-5는 Aldrich사의 PBT와 PET를 중량비 6:4로 혼합한 블렌드 시료를 280°C에서 용융시켰을 때 체류시간에 따르는 결정화 및 2차 용융거동을 측정된 결과이다. 그림 3-4에서, 방치시간이 5분만 되어도 결정화온도가 약 20°C이상 낮아지는 것으로 보아 이 시료는 에스터교환반응이 매우 쉽게 일어나는 것으로 보인다. 5분간 방치된 시료의 결정화 거동에서 점선으로 표시된 thermogram은 블렌드가 아닌 각각의 PBT와 PET시료를 블렌드시료와 동일조건으로 처리한 후 중량비 6:4로 합성한 thermogram이다. 블렌드시료와 비교할 때, 개별적으로 처리된 시료는 거의 결정화거동상의 변화가 일어나지 않았음을 알 수 있다. PBT나 PET시료 각각을 고온에서 방치하여도 각 시료내에서 역시 에스터교환반응이 일어나지만 평균분자량이나 분자량분포가 변하여 물성이 약간 변할 뿐 공중합체가 형성되는 것은 아니다. 그러나, 블렌드의 경우에는 에스터교환반응에 의해 공중합체가 형성되므로 훨씬 큰 물성의 변화가 초래된다. 고온에서의 용융체류시간이 길어 질수록 랜덤 공중합체의 생성이 촉진되므로 블렌드시료의 결정화가 점점 어려워져서 약 30분 이상의 경과되면 결정화가 극히 둔화된다. 그림 3-5에 나타낸 2차 용융거동의 변화에서도 이와 같은 양상이 확인될 수 있었다.

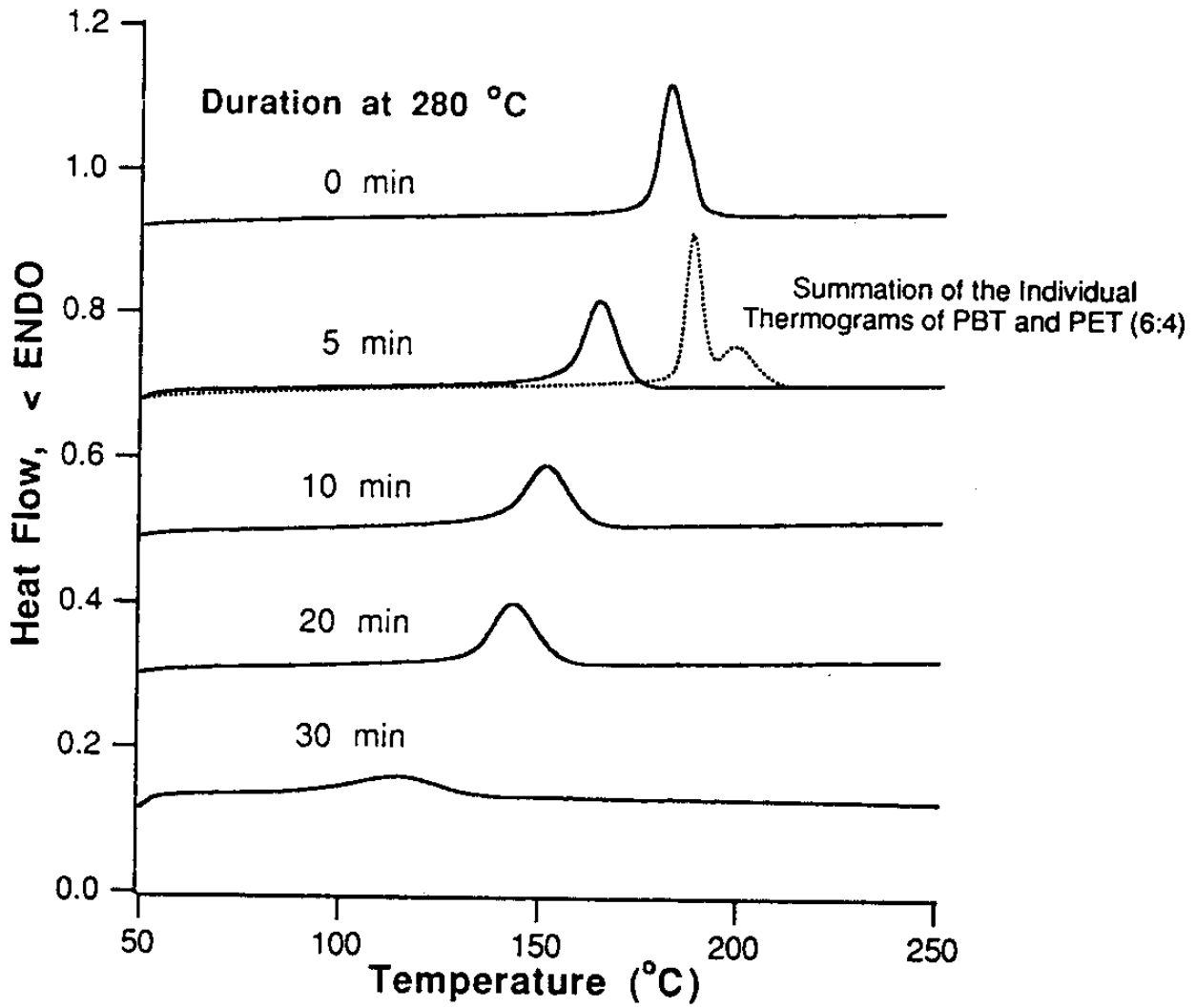


그림 3-4. 280°C에서 용융체류시간의 변화에 따르는 APBT/APET(6 : 4) 블렌드의 결정화거동 변화 (냉각속도 : 10°C/min).

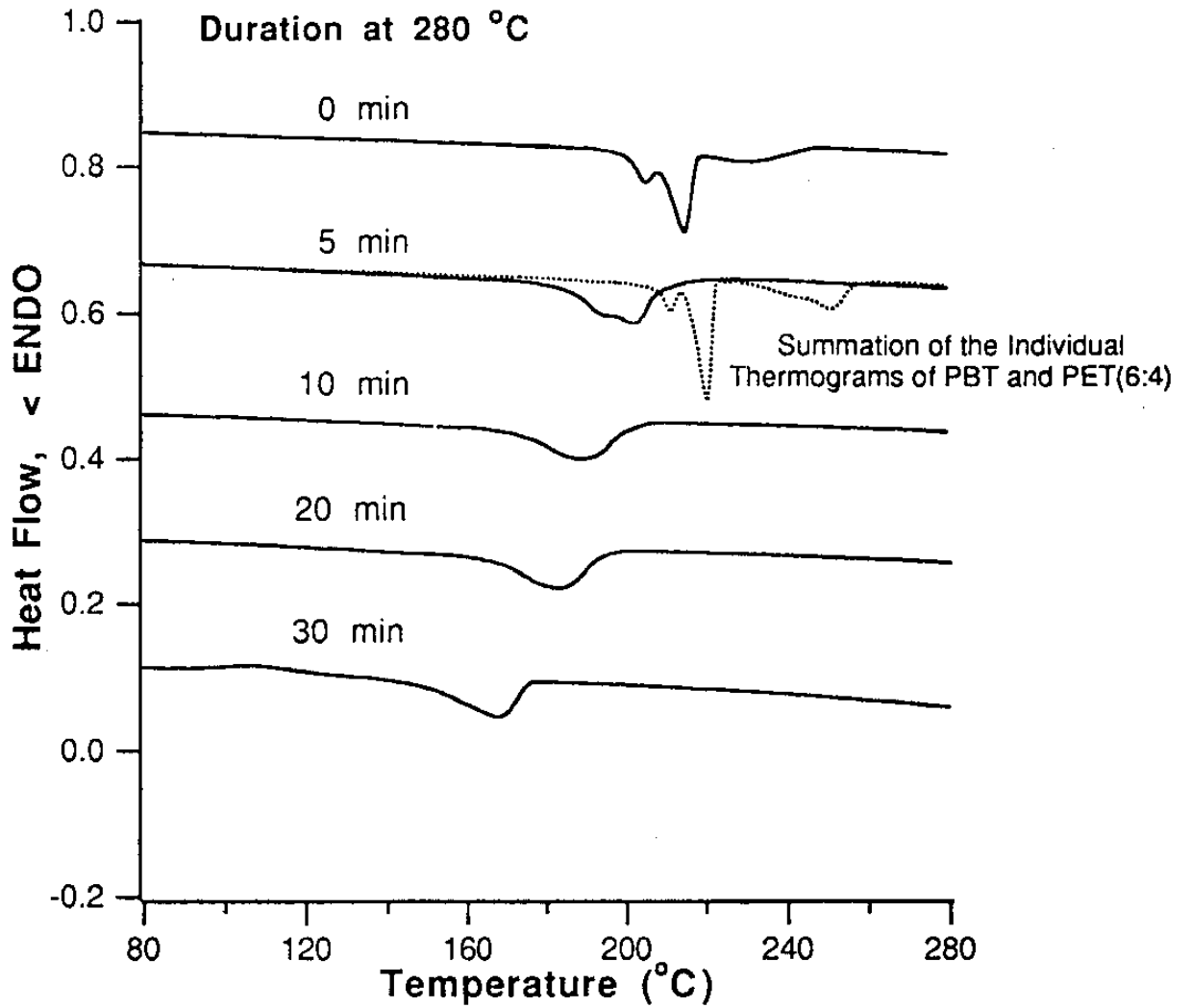


그림 3-5. 280°C에서 용융체류시간의 변화에 따르는 APBT/APET(6 : 4) 블렌드의 결정화거동 변화 (280°C에서 상온까지 10°C/min로 냉각후 10°C/min로 재용융).

반면, 미국 GE Plastics사의 HV7065 폴리에스터복합재에서 추출분리된 매트릭스수지는 전년도 연구에서 밝혀진 바와 같이 PBT와 PET의 약 6:4 블렌드인데도 불구하고, 280°C에서 방치시킨 후의 결정화(그림 3-6) 및 2차 용융거동(그림 3-7)이 Aldrich사의 PBT/PET 블렌드에 비해 현저히 안정되어 있는 것으로 나타났다. 다만 30분 이상의 장시간 고온방치에 의해서 그 결정성이 약간 저하되었을 뿐이다. 이 결과로 부터 HV7065 복합재의 폴리에스터 블렌드매트릭스는 에스터교환반응을 억제하기 위해 말단기가 불활성기로 치환된 수지를 사용하거나 첨가제에 의한 처방을 포함하고 있음을 알 수 있으며 그 방법에 관한 연구가 본 과제에서 매우 중요한 부분임을 시사하고 있다.

2-3. 고온에서 용융체류된 PBT/PET 블렌드의 결정화 및 용융거동

PBT와 PET의 제조방법으로는 크게 TPA법과 DMT법이 있는데 폴리에스터는 제조방법에 따라 말단기의 성분 및 조성이 크게 다르며 최종 제품의 분자량에 따라서도 약간 다르다. 블렌드나 복합재의 제조시에는 주로 각 분자쇄의 말단기가 분자쇄내의 에스터 그룹과 반응하여 에스터교환을 일으켜 공중합체가 생성되므로 각 시료의 말단기종류나 조성에 따라 에스터교환반응의 형태 및 정도가 영향을 받게된다. 따라서, 본 연구에서는 TPA법과 DMT법에 의해 제조된 분자량이 다른 PBT와 PET들을 블렌드하여 그 열안정성을 평가하였다.

그림 3-8과 3-9는 280°C에서 10분간 용융체류된 각종 PBT

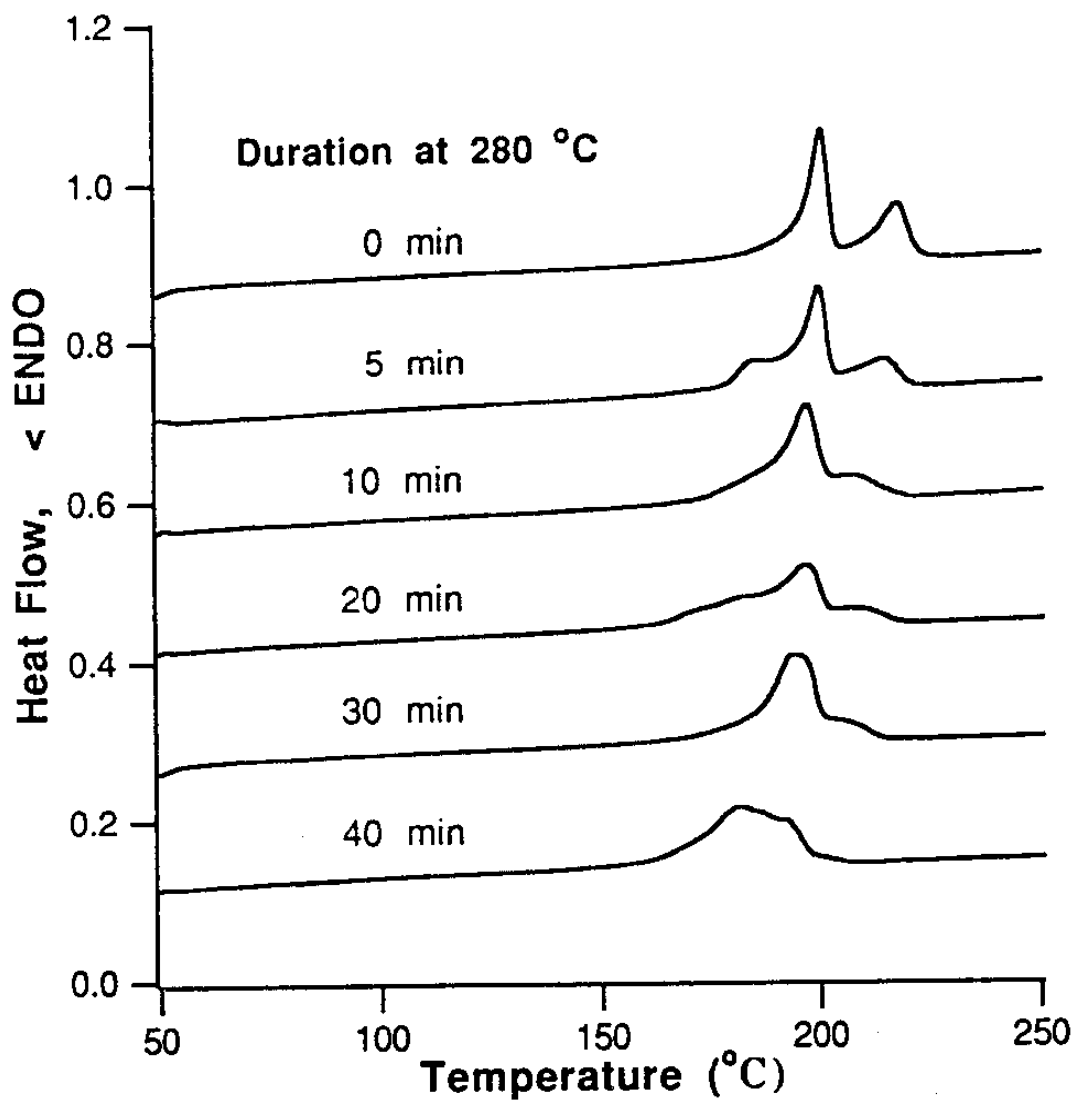


그림 3-6. 280°C에서 용융체류시간의 변화에 따르는 HV7065 매트릭스수지의 결정화 거동 변화 (냉각속도 : 10°C/min).

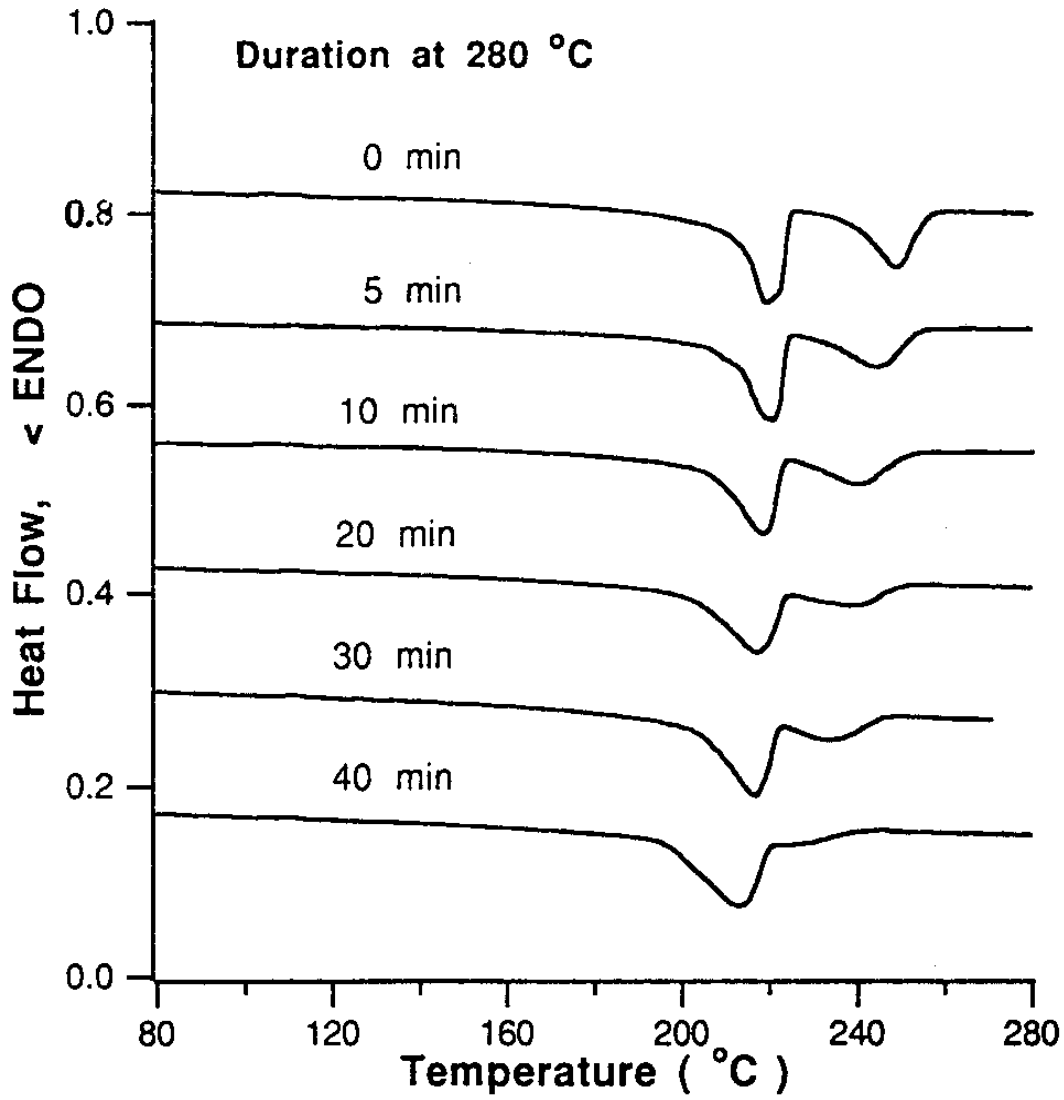


그림 3-7. 280°C에서 용융체류시간의 변화에 따르는 HV7065 매트릭스수지의 용융거동 변화 (280°C에서 상온까지 10°C/min로 냉각후 10°C/min로 재용융).

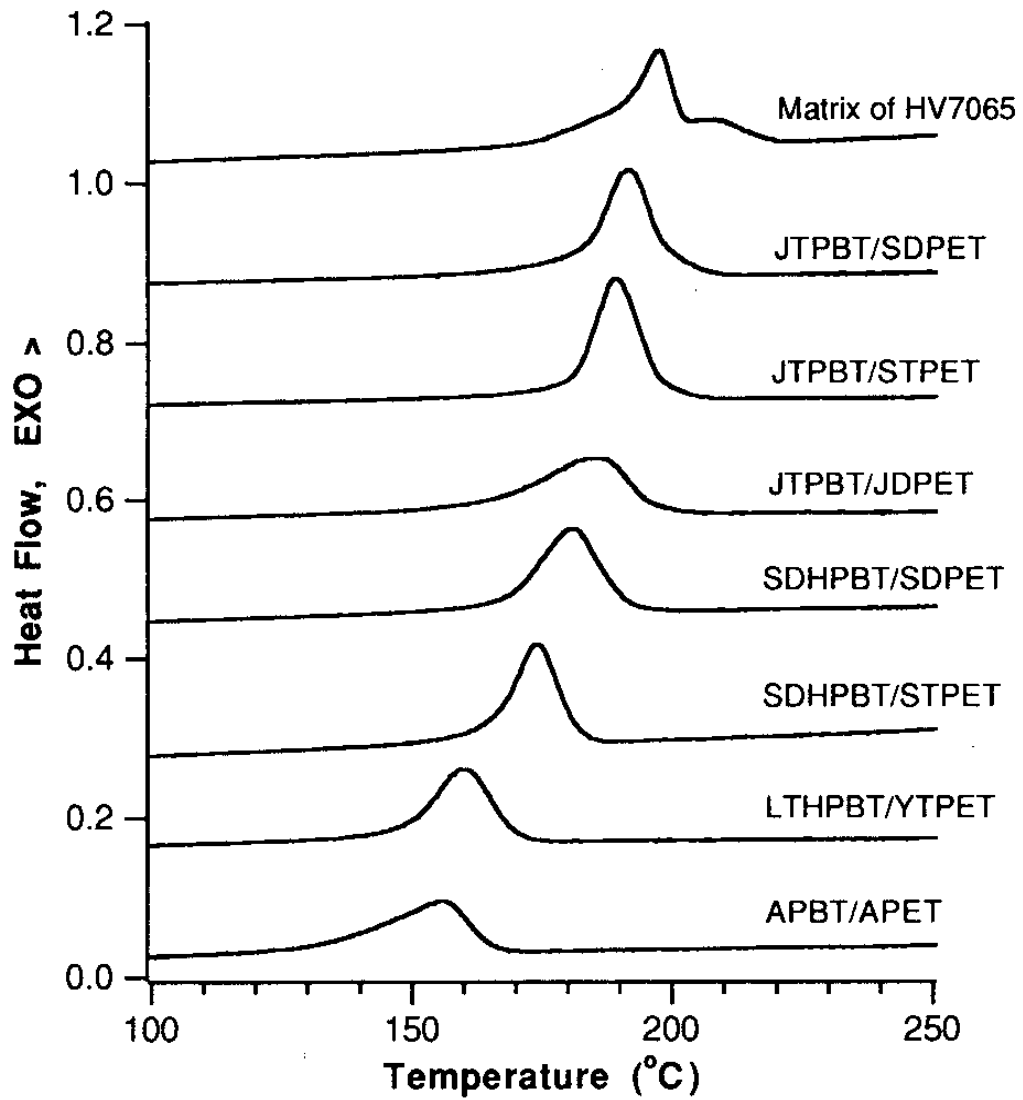


그림 3-8. 각 PBT/PET(6 : 4) 블렌드의 결정화 거동 (280°C에서 10분간 용융체류후 10°C/min의 냉각속도로 결정화).

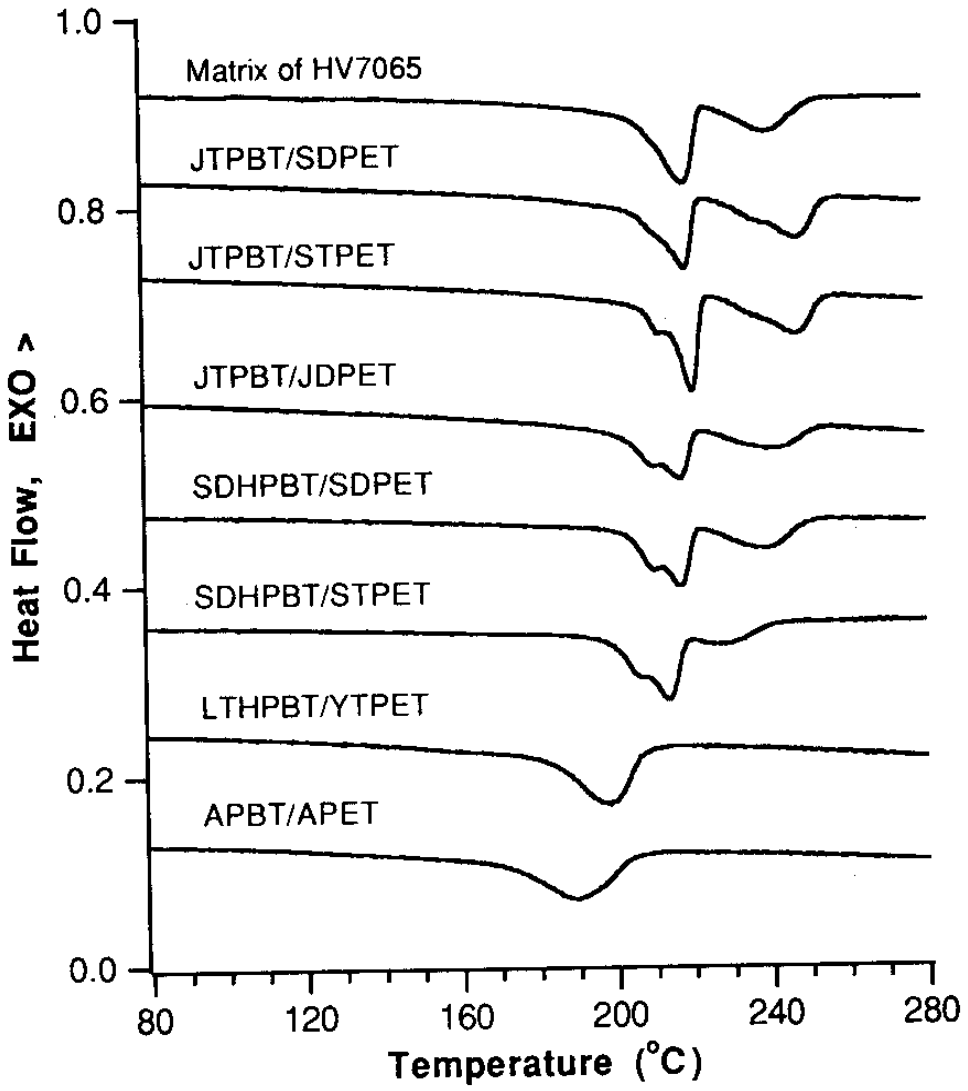


그림 3-9. 각 PBT/PET(6 : 4) 블렌드의 결정화 거동 (280°C에서 10분간 용융체류후 10°C/min로 상온까지 냉각된 시료를 10°C/min 재용융).

/PET(6 : 4, 중량비) 블렌드들의 결정화 및 용융거동을 나타내고 있는 DSC thermogram들이다. 결정화거동(그림 3-8)에서 HV7065의 매트릭스수지는 가장 높은 온도에서 결정화하며 PBT와 PET수지가 각각 결정화하는 피크들이 분리되어 나타나는데 이로부터 이 시료가 고온에서의 용융체류에 의한 영향을 가장 적게 받았던 것을 알 수 있었다. 그 밖의 시료들에 있어서는 JTPBT/SDPET, JTPBT/STPET, JTPBT/JDPET, SDHPBT/SDPET, SDHPBT/STPET, LTHPBT/YTPET, 그리고 APBT/APET의 순으로 결정화 온도가 높게 나타났다 이 결과로 부터 PBT수지로는 제일합섬의 TPA법에 의한 grade(JTPBT)가, PET수지로는 S.K.I.의 DMT법에 의한 grade(SDPET)가 블렌드되어 고온용융체류하였을 때 에스터교환반응에 의한 결정성의 저하가 가장 적은 것을 알 수 있었다. 또, Aldrich사의 시약급 grade 수지로 이루어진 APBT/APET 블렌드의 경우가 가장 열 안정성이 낮았다. 따라서, 고온에서 용융체류시 PBT와 PET수지간에 일어나는 에스터교환반응의 정도는 폴리에스터수지의 제조회사, 제조공정, 및 분자량에 따라 차이가 큰 것을 알 수 있는데, 이는 중합시 사용된 촉매시스템의 차이와 그로인한 분자쇄 말단기의 성분 및 조성차, 평균분자량 및 분자량분포상의 차이, 그리고 각종 첨가제의 종류 및 양의 차이 등에 기인하는 것으로 생각된다.

용융거동(그림 3-9)에서도 각 블렌드시료의 열안정성은 결정화 거동의 경우와 같은 경향을 보였으며 특히, JTPBT/SDPET 및 JTPBT/STPET 블렌드 시료는 HV7065의 매트릭스수지보다 더욱 안

정되고 높은 온도에서 PBT 및 PET 수지의 용융피크를 나타내었다. 역시 APBT/APET 블렌드의 경우가 가장 결정성과 용융온도가 낮았다.

2-4. 고온에서 용융체류된 PBT/PET 블렌드들의 결정화 및 용융 거동에 미치는 PBT수지 분자량의 영향

본 연구에서는 고유점도가 각기 다른 세 종류의 PBT수지 (SDHPBT ; 고점도, SDMPBT ; 중점도, SDLPBT ; 저점도, 모두 DMT 법에 의해 제조)를 사용하여 고온에서 용융체류된 PBT/PET 블렌드들의 결정화 및 용융거동에 미치는 PBT수지 분자량의 영향을 분석하였는데, 그 결과는 상대 PET수지의 종류에 따라 다르게 나타났다(그림 3-10, 3-11, 표 3-2 참조). 즉, TPA법에 의해 제조된 PET수지(STPET)와의 블렌드에서는 분자량이 가장 낮은 SDLPBT가 다른 시료보다 다소 높은 열안정성을 나타냈으며, DMT 법에 의해 제조된 PET수지(STPET)와의 블렌드에서는 분자량이 가장 높은 SDHPBT가 다른 시료보다 다소 높은 열안정성을 나타냈다. 그러나, 이 결과는 단순히 PBT수지의 분자량 효과로만 해석하기 어려우며, 보다 면밀한 해석을 위해서는 각 시료의 말단기 종류 및 조성에 관한 분석결과와 각 시료의 중합촉매시스템에 관한 정보의 도움이 필요할 것으로 판단된다.

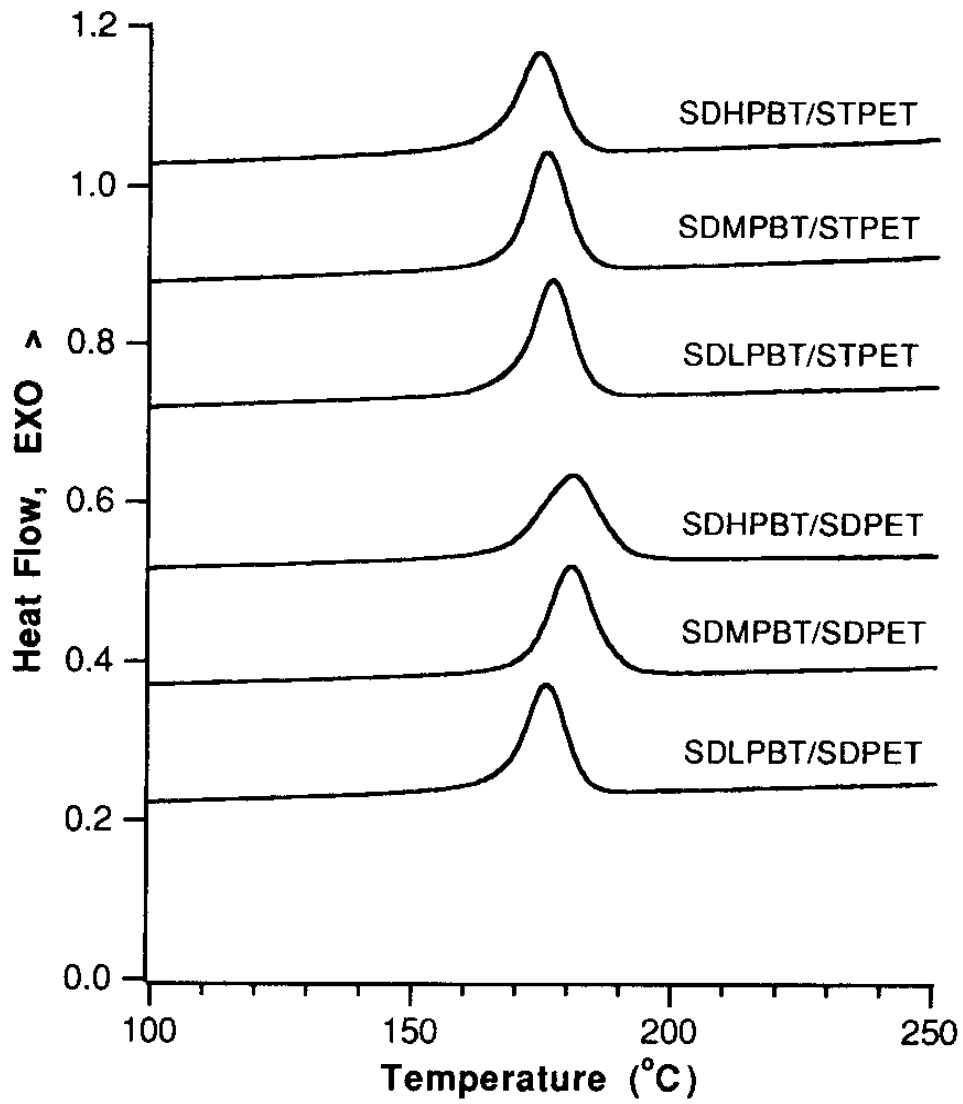


그림 3-10. PBT분자량 변화에 따른 PBT/PET(6 : 4) 블렌드의 결정화 거동 (280°C에서 10분간 용융체류후 10°C/min의 냉각속도로 결정화).

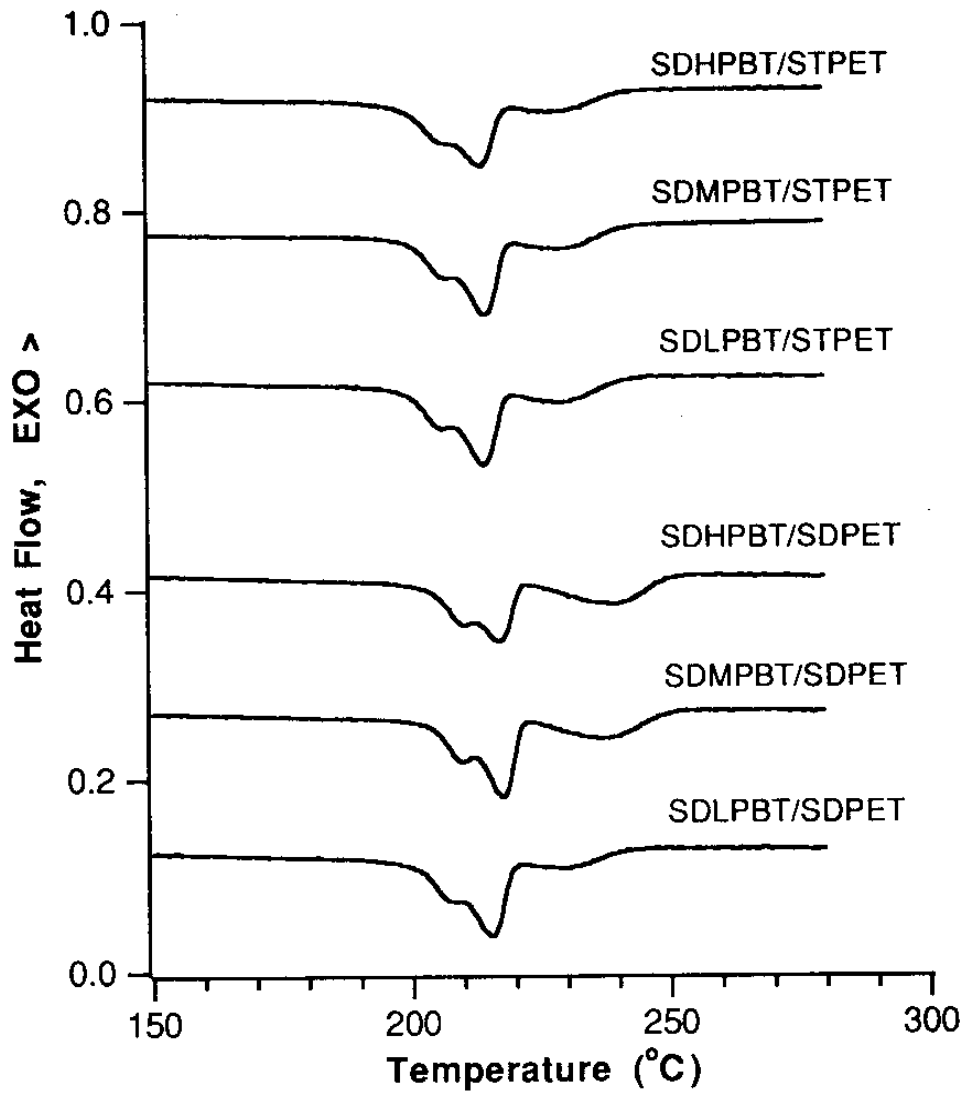


그림 3-11. PBT 분자량 변화에 따르는 PBT/PET(6:4) 블렌드의 결정화 거동 (280°C에서 10분간 용융체류후 10°C/min로 상온까지 냉각된 시료를 10°C/min로 재용융).

표 3-2. 고온에서 용융체류된 PBT/PET(6:4) 블렌드들의 결정화 및 용융거동에 미치는 PBT수지 분자량의 영향

Sample Code	T_c^1 (°C)	ΔH_c^1 (cal/g)	T_m^2 (°C)	ΔH_f^2 (cal/g)
SDHPBT/STPET	173.9	9.4	213.9 (230.1) ³⁾	-10.7
SDMPBT/STPET	175.6	9.7	214.5 (230.1)	-10.7
SDLPBT/STPET	176.8	9.8	213.9 (230.5)	-11.3
SDHPBT/SDPET	180.9	10.5	216.8 (241.4)	-11.2
SDMPBT/SDPET	180.6	10.0	217.6 (238.7)	-11.3
SDLPBT/SDPET	176.1	9.5	215.3 (231.0)	-9.6

- 1) 280°C에서 10분간 용융체류 후 10°C/min의 냉각속도로 결정화했을 때의 DSC 데이터.
- 2) 1)의 시료를 10°C/min의 속도로 재가열했을 때의 DSC 데이터.
- 3) ()안의 숫자들은 secondary peak의 온도.

2-5. 고온에서 용융체류된 PBT/PET 블렌드들의 결정화 및 용융 거동에 미치는 첨가제의 영향

열가소성 유기복합건축재의 개발 및 실용화를 위해서는 국산 원자재의 사용이 필수적이나 국내에서 생산되는 PBT 및 PET수지는 에스터 교환반응을 억제하기 위한 말단기처리가 되어 있지 않으며 블렌드제조시 첨가제에 의한 에스터교환반응 억제법도 아직 개발되어 있지 않다. 특히, PBT나 PET수지에는 중합공정상 필요한 에스터교환반응 촉진촉매가 함유되어 있는데 PBT와 PET 블렌드를 매트릭스로 하는 복합재의 제조시에는 이 촉매가 오히려 두 수지

간의 에스터교환반응을 촉진시켜 공중합을 일으키므로 열안정성이 떨어지게 된다. 따라서, 규산마그네슘(Talc, hydrous magnesium silicate, $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, particle size $< 10 \mu\text{m}$, Aldrich사)을 첨가하여 이 촉매들을 불활성화 시킴²⁶⁾으로써 PBT/PET 블렌드 및 이를 매트릭스로하는 복합재의 열안정성을 확보하기 위한 연구를 수행하였다.

그림 3-12와 3-13은 5phr의 talc를 함유하는 각 PBT/PET 블렌드 시료를 280°C 에서 10분간 용융체류시킨 후 결정화 및 재용융하였을 때의 거동(실선)을 talc를 함유하지 않았을 때의 거동(점선)과 비교한 것이다. 결정화거동을 나타내는 DSC thermogram(그림 3-12)에서 talc의 첨가에 의해 각 블렌드시료의 결정화온도가 매우 높아졌으며, APBT/APET 블렌드를 제외한 모든 시료에 있어서 PBT와 PBT가 각기 결정화하는 이중피크가 나타났는데, 이는 두 수지간의 에스터교환반응이 상당히 억제되었음을 의미한다. 열안정성이 가장 낮은 APBT/APET 블렌드의 경우는 talc의 첨가에 의해 결정화온도가 약 23°C 가량 높아졌으나 열안정성이 우수한 JTPBT/SDPET 및 JTPBT/STPET 블렌드의 경우(talc 미첨가)에도 미치지 못하였다. Talc가 첨가된 후의 결정화거동에 의한 비교에서는 JTPBT/SDPET 및 SDHPBT/SDPET 블렌드의 열안정성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 또, 여기에서 주목할 만한 사실은 대체적으로 talc 미첨가시료의 결정화온도가 높을수록 talc 첨가시료의 결정화 온도도 높아지는 경향을 보였으나, SDHPBT/SDPET와 JTPBT/STPET 블렌드시료의 경우에는 talc의 첨가에 의해 결정화온도의

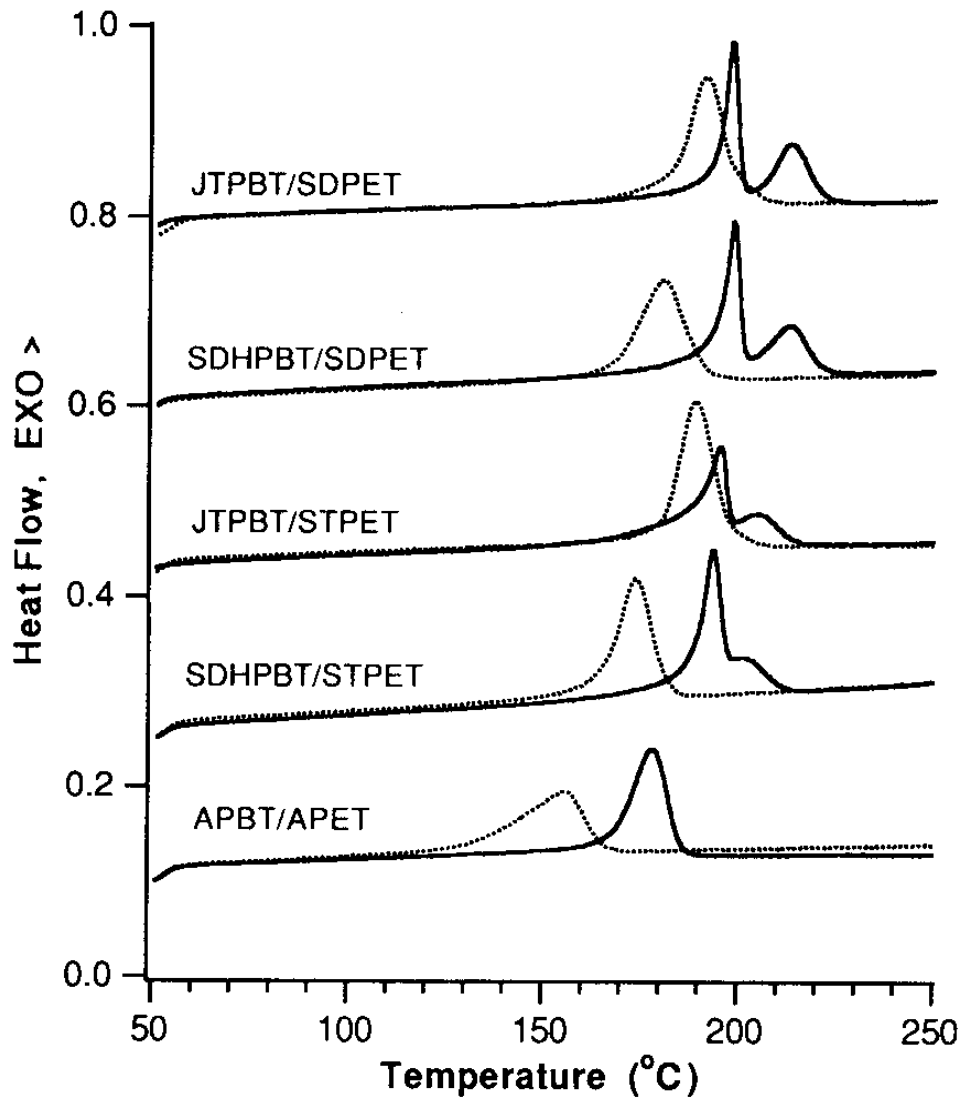


그림 3-12. 각 PBT/PET(6 : 4) 블렌드의 결정화 거동에 미치는 Talc (5phr)의 영향 (280°C에서 10분간 용융체류후 10 °C/min의 냉각속도로 결정화).

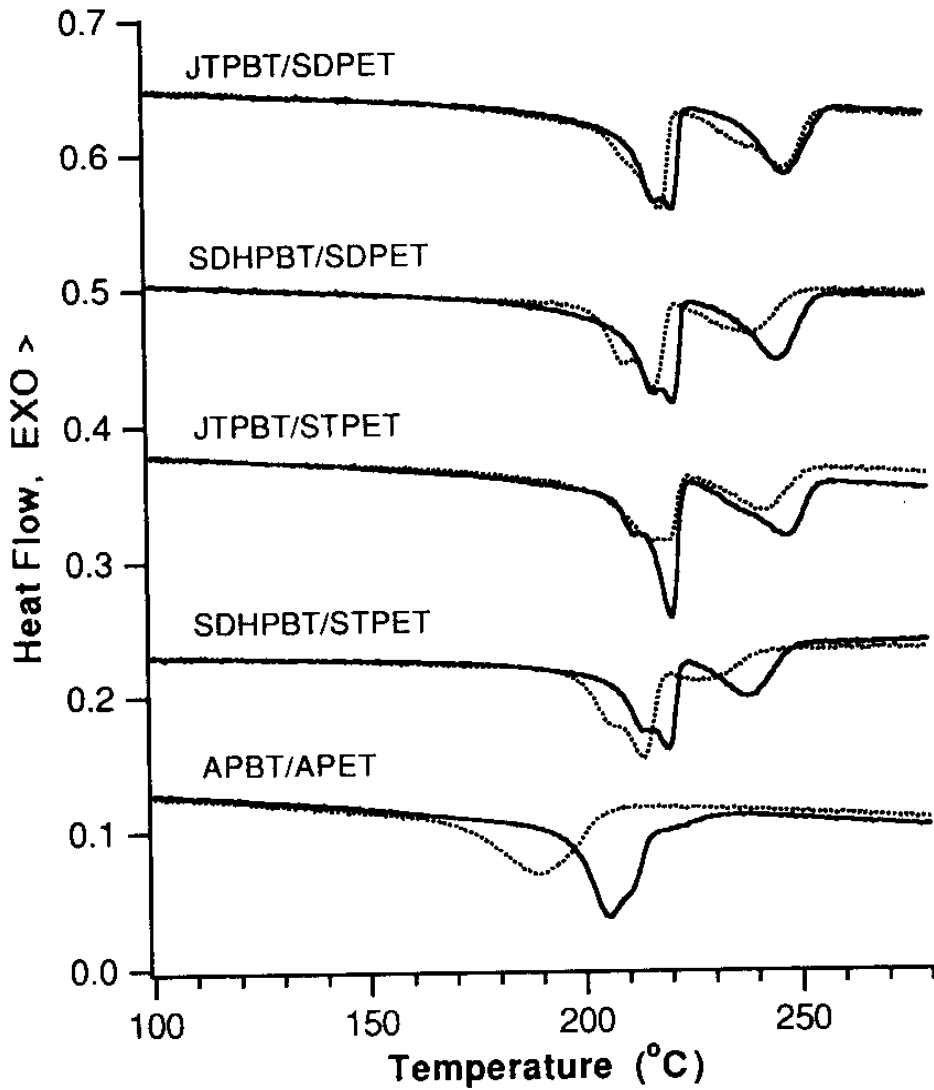


그림 3-13. 각 PBT/PET(6 : 4) 블렌드의 용융거동에 미치는 Talc (5phr)의 영향 (280°C에서 10분간 용융체류후 10°C/min로 상온까지 냉각된 시료를 10°C/min 재용융).

순서가 바뀌었다는 점이다. 즉, talc 미첨가시에는 JTPBT/STPET 블렌드시료의 결정화온도와 결정화열이 SDPBT/SDPET 블렌드시료의 경우보다 높았으나 talc 첨가후에는 SDHPBT/SDPET 블렌드시료가 JTPBT/STPET 블렌드시료보다 더 높은 결정화온도와 결정화열을 나타내었다. 이는 SDGPBT/SDPET 블렌드시료가 JTPBT/STPET 블렌드시료의 경우보다 talc첨가에 의한 효과가 크다는 것을 의미하고 있는데, 이 두시료의 근본적인 차이는 전자는 DMT법에 의해 제조된 폴리에스터 간의 블렌드이고 후자는 TPA법에 의해 제조된 폴리에스터 간의 블렌드라는 점이다. 따라서, talc는 DMT법에 의한 폴리에스터의 중합시 사용된 에스터교환 촉매를 효과적으로 불활성화 시킴으로써 용융체류시 일어나는 PBT와 PET수지간의 에스터교환반응을 억제시킬 수 있었던 것으로 생각된다²⁸⁾.

용융거동(그림 3-13)에서도 역시 비슷한 경향이 보이며, talc가 첨가된 경우 JTPBT/SDPET, SDHPBT/SDPET, 및 JTPBT/STPET 블렌드시료들의 용융온도와 용융열은 HV7065의 매트릭스수지 보다도 더 높았다.

Talc의 첨가효과에 대한 이상의 설명에서 반드시 고려해야 할 사항은 talc의 기핵효과에 관한 것이다. 일반적으로 폴리에스터와 같은 결정성고분자의 경우, talc등의 무기충전재가 혼입되면 불균일기핵작용 (heterogeneous nucleation)에 의해 용융결정화시 결정화온도와 결정화속도가 높아지는 경우가 많다. 본 연구에서는 에스터교환반응의 촉매를 불활성화시키기 위해 talc를 첨가하였지만, talc의 기핵작용에 의해서도 PBT/PET 블렌드의 결정화가 촉진될 수 있기

때문에 위에서 나타난 talc의 효과가 에스터교환반응을 억제함으로써 나타난 것인지에 대한 확인이 필요하다.

따라서, 고온에서 용융체류된 PBT, PET 및 블렌드시료 각각의 결정화 및 용융거동에 대한 talc의 영향을 비교함으로써 talc의 역할을 고찰하였으며 비교를 위해 talc대신 황산바륨이 첨가된 경우의 실험도 병행하였다(그림 3-14, 3-15 및 표 3-3). 그림 3-14는 각 시료의 결정화거동을 나타내는데, talc가 첨가되지 않는 경우, SDHPBT/SDPET 블렌드시료의 결정화 피크는 SDHPBT 및 SDPET 각각의 결정화 피크보다 낮은 온도에서 나타나는데 이는 280°C에서의 용융체류시 두 수지간의 에스터교환반응에 의해 공중합체가 생성된 것을 의미한다. 또, talc가 5phr 첨가된 경우, SDHPBT와 SDPET의 결정화온도가 약 7°C 12°C씩 각각 높아져 talc가 두 수지의 결정화에 있어서 기핵제로 작용함도 알 수 있다. 그러나, 이에 비해 talc가 함유된 블렌드시료의 경우는 주 결정화피크(PBT의 결정화에 해당)의 온도가 약 18°C 가량 높아졌고, PET의 결정화피크도 212°C 정도의 고온부에 독립적으로 나타났는데 이는 PBT 및 PET수지 각각의 결정화에 대한 talc의 기핵효과보다 훨씬 큰 것이다.

따라서, 블렌드시료에 첨가된 talc는 기핵작용에 의하여 고온에서 용융체류된 시료의 결정화 온도를 높여주기도 하지만, PBT와 PET사이에 일어나는 에스터교환반응을 억제하는 데에도 큰 효과가 있음을 알 수 있다. 본 과제에서 개발하고 있는 유기복합건축재에서 황산바륨과 같은 고비중의 충전재가 대량 혼입되는데, 그림 3-

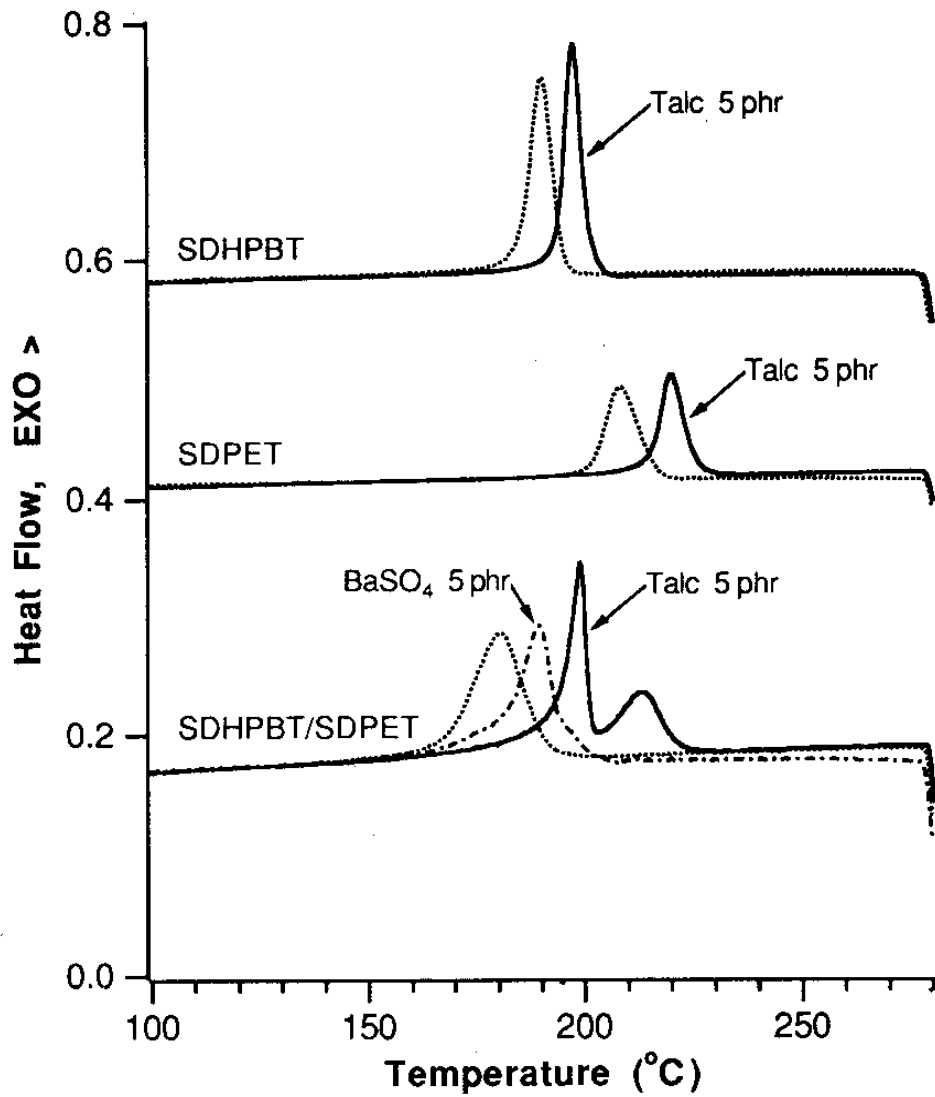


그림 3-14. PBT, PET 수지 및 그 블렌드 (6:4)의 결정화 거동에 미치는 Talc와 BaSO₄의 영향 (280°C에서 10분간 용융체류후 10°C/min의 냉각속도로 결정화).

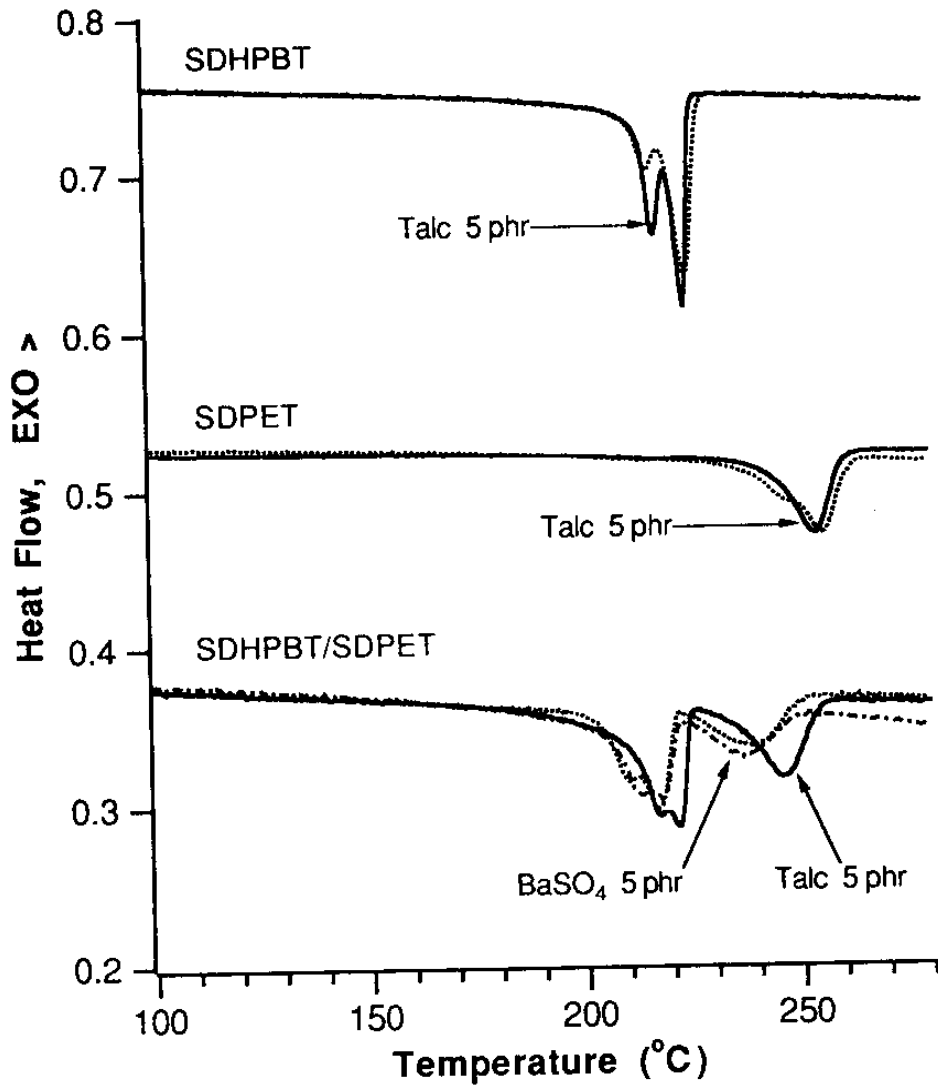


그림 3-15. PBT, PET 수지 및 그 블렌드 (6:4)의 용융거동에 미치는 Talc와 BaSO₄의 영향 (280°C에서 10분간 용융 체류후 10°C/min로 상온까지 냉각된 시료를 10°C/min으로 재용융).

표 3-3. 고온에서 용융체류된 PBT, PET 수지 및 블렌드의 결정화와 용융거동에 미치는 Talc와 BaSO₄의 영향

Sample Code	T _c ¹⁾ (°C)	ΔH _c ¹⁾ (cal/g)	T _m ²⁾ (°C)	ΔH _f ²⁾ (cal/g)
SDHPBT	190.5	12.3	224.8	-12.4
SDHPBT/Talc ⁴⁾	197.4	12.0	223.8	-12.7
SDPET	208.5	12.3	255.8	-11.9
SDPET/Talc	220.0	11.2	253.5	-11.6
SDHPBT/SDPET	180.9	10.5	216.8 (241.4) ³⁾	-11.2
SDHPBT/SDPET/Talc	198.9 (212.2)	12.0	221.4 (246.8)	-12.7
SDHPBT/SDPET/BaSO ₄ ⁴⁾	189.5	10.5	217.7 (237.4)	-9.2

- 1) 280°C에서 10분간 용융체류 후 10°C/min의 냉각속도로 결정화했을 때의 DSC 데이터.
- 2) 1)의 시료를 10°C/min의 속도로 재가열 했을 때의 DSC 데이터.
- 3) Talc 및 BaSO₄의 첨가량은 각각 5phr.

14에 나타난 바와 같이 황산바륨도 블렌드의 결정화온도를 약간 높여주는 하지만 talc에는 훨씬 미치지 못하는 것으로 밝혀졌다.

이 시료들의 용융거동(그림 3-15)에서 talc의 첨가에 의해 PBT 및 PET수지의 용융온도 및 용융열(결정화도에 비해)은 높아지지 않았으나 블렌드시료의 용융온도와 용융열은 높아진 것을 알 수 있다. 이 결과 역시 블렌드시료에 첨가된 talc가 고온에서 용융체류시 PBT와 PET사이에 일어나는 에스터교환반응을 억제하여 준 것을 의미한다.

또, 본 연구에서는 분자쇄 말단기중 알콜기가 주쇄내의 에스터그룹을 공격하여 일어나는 에스터교환반응(alcoholysis)을 억제하기 위해 0.03phr의 1-naphthoic acid(NA)를 첨가함으로써 말단알콜기의 불활성화를 시도하였다. 그러나, NA의 첨가는 오히려 에스터교환반응을 더욱 촉진시킨 결과를 초래하였는데 이는 NA가 말단 알콜기와 반응하지 않고 오히려 블렌드의 산가(acid value)만을 높여 가수분해반응 및 가산분해반응(acidolysis)에 의한 에스터교환반응을 촉진시켰기 때문인 것으로 생각된다. 고분자쇄 말단기의 포착(end-capping)에 의한 에스터교환반응의 억제와 각 분자쇄의 에스터그룹간의 직접교환반응(direct transesterification)의 억제에 관해서는 3차년도에 계속하여 연구할 예정이다. 이상의 첨가제효과 연구에 대한 정량적 실험결과를 표 3-4에 요약하여 정리하였다.

표 3-4. 고온에서 용융체류된 PBT/PET 블렌드들의 결정화 및 용융거동에 미치는 각종 첨가제의 영향.

Sample Code	T_c^1 (°C)	ΔH_c^1 (cal/g)	T_m^2 (°C)	ΔH_f^2 (cal/g)
Matrix of HV7065	197.4 (206.0) ³⁾	11.4	218.6 (241.0)	-12.8
JTPBT/SDPET	191.5	11.6	218.8 (248.6)	-12.0
JTPBT/STPET	189.1	11.8	220.6 (248.1)	-10.8
JTPBT/JDPET	185.4	11.1	217.1 (243.7)	-9.8
SDHPBT/SDPET	180.9	10.5	216.8 (241.4)	-11.2
SDHPBT/STPET	173.9	9.4	213.9 (230.1)	-10.7
LTHPBT/YTPET	159.6	9.2	198.1	-8.5
APBT/APET	154.8	8.4	188.4	-8.5
JTPBT/SDPET/Talc ⁴⁾	198.4 (213.4)	11.7	221.7 (249.0)	-11.1
SDHPBT/SDPET/Talc	198.9 (212.2)	12.0	221.4 (246.8)	-12.7
JTPBT/STPET/Talc	195.6 (203.6)	10.0	215.9 (243.2)	-9.3
SDHPBT/STPET/Talc	193.8 (200.6)	10.2	219.4 (239.4)	-11.9
APBT/APET/Talc	178.1	9.1	205.3	-9.6
SDHPBT/SDPET/NA ⁵⁾	180.2	10.4	216.6 (234.3)	-8.6
SDHPBT/STPET/NA	176.2	10.6	213.8 (229.4)	-8.1
JTPBT/STPET/NA	195.3 (201.0)	11.9	220.2 (241.4)	-10.8
JTPBT/SDPET/NA	195.2	12.7	220.3 (250.7)	-11.0
SDHPBT/SDPET/BaSO ₄ ⁴⁾	189.5	10.5	217.7 (237.4)	-9.2

- 1) 280°C에서 10분간 용융체류 후 10°C/min의 냉각속도로 결정화했을 때의 DSC 데이터.
- 2) 1)의 시료를 10°C/min의 속도로 재가열했을 때의 DSC 데이터.
- 3) ()안의 숫자들은 secondary peak의 온도.
- 4) Talc 및 BaSO₄의 첨가량은 각각 5phr.
- 5) NA는 1-naphthoic acid를 뜻함. 첨가량은 0.03phr.

제 4 장 열가소성 폴리에스터수지 복합건축재 시료의 제조 및 특성 연구

제 1 절 이론적 배경

1-1. 충전 고분자계

현대사회에서 다상다성분 재료는 널리 사용되어지고 있는데 이들 재료의 성질은 혼합물을 이루고 있는 개개 성분의 특성 및 함량에 의하여 결정된다. 이러한 재료로는 금속합금, 고분자 혼합물, 충전 고분자, 시멘트 용액, 에멀전, 접착성 페인트, 섬유상 및 분산상복합재, 식품, 생물학적 분산계 등등 이루 헤아릴 수 없을 정도로 다양하다³¹⁾. 이러한 다상다성분 재료들 중에서도 크기가 $10^1 - 10^4 \mu\text{m}$ 에 달하는 비교적 큰 고체 입자가 분산상을 이루고, 점탄성의 고분자 유체가 분산매체인 이른바 coarsely-dispersed dispersion이 공학적으로 중요하다. 이들 분산계의 성질은 분산상의 크기가 sub-micron이기 때문에 분산매체와 분산상의 계면에서의 상호작용에 의하여 그 성질이 영향을 받는 콜로이드계와는 달리 분산상의 농도 및 형상에 의하여 크게 좌우된다. 분산계들은 자연계에서 흔히 볼 수 있고 공학적으로도 널리 이용되고 있기 때문에 이들의 구조와 성질에 대한 이해가 요구되고 있다.

분산상을 형성하고 있는 입자들의 크기에 따라서 분산계는 finely-dispersed, coarsely-dispersed 그리고 입자 크기의 분포가 큰

polyfractional 분산계의 세 가지로 분류할 수 있다. 한편, 입자농도에 따라서는 diluted, moderately concentrated 및 highly concentrated의 세 가지로 분류되어진다. 이들 분산계들의 거동은 서로 매우 다른데 분산상 입자의 형상이 분산계 전체의 거동을 결정하는데 가장 큰 기여를 한다. 분산계에 있어서 분산상 입자의 형태는 규칙적 형상(구형, 타원형, 원통형등), 비규칙적인 형상(분쇄를 통해 얻어진 과립형 물질), 한 방향으로 신장된 형태(단섬유, 장섬유) 등 다양하며 분산상이 상이한 형태의 입자들로 이루어진 hybrid 분산계도 근래들어 많이 찾아 볼 수 있다. 이러한 분산계의 거동에 있어서 분산상의 형태 및 농도, 분산상의 집합상태, 분산매체의 성질, 분산성 및 분산매체 간의 점도비등이 중요한 역할을 담당하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 이들 분산계에 대한 수 많은 실험적, 이론적 연구 중에서도 이들 분산계의 성질 및 가공특성은 이들이 얼마나 잘 변형하고 유동하느냐에 달려 있기 때문에 특히 유연학적 성질에 대한 연구가 중요하다고 할 수 있다.

한편, 충전 고분자 용융물은 수 많은 분산계들 중에서도 특별히 분산매체가 점탄성 유체이고 분산상이 고체 입자인 분산계이다. 이러한 분산계의 최종 제품은 흔히 고분자 복합재로 불리는데 현재 상업적 관심이 계속 증가하고 있어서 금세기 말에는 약 30%의 고분자가 고분자 복합재의 매트릭스로 사용되어질 전망이다. 이렇게 고분자 복합재가 각광을 받는 이유는 크게 충전재의 첨가로 얻어지는 제반 성능향상과 가격저하에 따른 경제성 획득의 두가지로 요약할 수 있다. 현재 널리 사용되고 있는 무기충전재의 연

간 사용량과 가격을 나타내면 표 4-1와 같다³²⁾.

표 4-1. 충전재 소비량 및 가격*

재 료	사 용 량 (1,000tons)	U.S.cents per pound	U.S.cents per cubic inch
Calcium Carbonate	1388	4 to 18.58	0.4 to 1.8
Talc	163	1.5 to 4.5	0.2 to 0.5
Clays	131	1.25 to 19	0.1 to 1.8
Silicas	50	20 to 32.5	1.9 to 3.0
Mica	14	6.75 to 18	0.7 to 1.9
Glass	12	26	2.3
기타	176		
합계	1934		

* 1980년도 기준

표에서 가장 널리 사용된 충전재는 칼슘카보네이트이고 그 다음이 talc, clay, silica, mica, glass 순임을 알 수 있다. 범용 수지의 가격 수준인 이들 무기충전재를 보다 고가인 엔지니어링 플라스틱에 혼입하면 상당한 경제적 이익을 얻을 수 있다.

이들 무기 충전재의 크기 및 형상은 매우 다양하며 표면에 항상 수분을 함유하고 있기 때문에 가공시에는 건조가 필수적이다.

표 4-2에 대표적인 충전재의 입자크기 및 형상을 나타내었다³³⁾.

표 4-2. 대표적인 충전재의 입자크기 및 형상

Filler	Density	Hardness (Mohs)	Typical Particle	
	ρ (g/ml)		Size(μ m)	Particle Shape
Alumina trihydrate	2.4	2.5	2-20	irregular
Calcium carbonate	2.71	3	1-10	irregular
Talc	2.4	1	3-8	platelets, aspect ratio : 5.1 to 10.1
Mica	2.83	2-3	thickness $t > 1$	thin platelets 10-80 μ m
Wollastonite	2.98	4.5	10-30	platelets, aspect ratio : 3.1 to 20.1
Glass fiber	2.55	6	dia. 9 to 18	fiber
Glass bead	2.5	6	30	spherical
Silica	2.6	7	natural : 2-12 synthetic : 0.01-0.1	complex spherical

일반적으로 매트릭스-충전재 간의 상호작용보다는 충전재-충전재 간의 상호작용이 더 강하기 때문에 충전재 입자들은 가공시 집합체를 이루려는 경향이 있다. 이러한 충전재 집합체는 최종제품의 물성에 영향을 줄 뿐만아니라 충전 용융물의 유변학적 성질에도 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이러한 충전재들

사이의 집합현상을 억제하여 충전재의 분산성을 향상시키는 방법으로서는 표면활성제 혹은 가호제로 충전재 표면을 처리해주는 것이다. 표 4-3에 충전재에 대한 표면처리 효과를 나타내었다³⁴⁾. 이러한 표면처리 효과는 대단하여 표면처리가 된 충전재를 포함한 수지 용융물의 고전단속도에서의 점도가 미충전 수지 용융물 보다 오히려 더 낮은 예도 보고되어 있다³⁵⁾.

표 4-3. 충전재의 표면처리효과

0.4% additive based on filler	Suspension containing		
	27% Silica	50% Al(OH) ₃	50% CaCO ₃
Control (cP)	25,000	22,100	40,500
ORGANIC ADDITIVES			
Undecanoic acid	-35	-93	-93
1-Decanol	-38	-48	-49
1-methoxy-2-propanol	-40	-52	-53
Hexylamine	-68	-56	-54
Ti(OBu) ₄	-69	-95	-95
Al(OBu) ₃	-62	-85	-69
SILANE ADDITIVES			
Z-6030	-52	-86	-47
Z-6030 W decanol	-56	-85	-70
Z-6036-Ti(OBu) ₄	-64	-92	-91
Z-6030-Al(OBU) ₃	-64	-88	-80
Z-6030z(S)(Dow PM)	-43	-72	-70
Z-6036(Dow PM)	-49	-84	-75

1-2. 고분자 복합재의 유변학

고분자 복합재는 상이한 두 가지 이상의 물질을 복합시킴으로써 서로의 장점을 이용할 수 있지만 유변학적 거동이 복잡해져서 가공이 어려워진다던지 간혹 기계적 물성이 저하되는 등의 피할 수 없는 단점이 있다. 일반적으로 수지-충전재 혼합물의 용융흐름 거동은 제조공정 제어에 있어서 가장 중요한 성질의 하나이며 더우기 복합재의 탄성율에 대한 많은 이론이 이들 분산계의 점도에 대한 이론으로부터 출발하고 있기 때문에 이에 대한 연구는 매우 중요하다.

점탄성 유체 속에 불규칙한 형상의 충전재가 분산되어 있는 충전 고분자 용융물은 구조적으로 너무 복잡하고 동시에 고려해야 할 인자들이 너무 많기 때문에 지난 수 십년간의 지대한 공학적, 과학적 관심에도 불구하고 이들의 역학적 거동을 충분히 설명할 수 있는 이론은 아직 개발되지 못하고 있다³¹⁾.

표 4-4에 대표적인 현상학적 실험식들을 나타내었다. 표에 나타난 수 많은 식들은 다양한 이론적 모델을 입증하는데 빈번히 인용되어진 아주 많은 양의 실험적 사실에 근거하고 있다.

(1)식은 아인슈타인 식을 나타내는데 단일크기의 구형입자를 분산상으로하는 분산계의 상대점도를 나타내주는 식으로 저농도 영역에서 잘 맞는다. (2)-(4)까지의 식은 실제의 분산계로 (1)식의 적용범위를 확장시킨 현상학적 실험식이라 할 수 있다.

한편 위 식들과는 달리 (5)-(9)식은 상대점도를 분산상 농도의 지수함수 형태로 표현해 주는 식이라 할 수 있다. (5)-(7)

표 4-4. 농도-점도 의존성을 나타내주는 대표적인 현상학적 실험식

식번호	농도-점도식	Parameter	연구자(년도)	ref
(1)	$\eta_{rel} = 1 + 2.5\phi$	ϕ : 분산상의 부피분율 η_{rel} : 상대점도	Einstein(1905)	(36)
(2)	$\eta_{rel} = 1 + 4.5\phi$	ϕ : 분산상의 부피비율 η_{rel} : 상대점도	Hatschek(1913)	(37)
(3)	$\eta_{rel} = (1 + K_E\phi)^n$	K_E : Einstein계수 (구형분산상=2.5)	Baker(1913)	(38)
(4)	$\eta_{rel} = 1 + a\phi^k$	a, k: 실험상수	Orr and Blocker(1955)	(39)
(5)	$\eta_{rel} = \exp(KC)$	K: 실험상수 C: 농도(용질g/용매cm ³)	Arrhenius(1887)	(40)
(6)	$V = (\eta_0 + A)\exp(B\phi)$	V: system의 plastic viscosity η_0 : 분산매체의 점도 A, B: 실험상수	Weltman and Green (1943)	(41)
(7)	$\eta_{rel} = \exp[c \ln(\eta_1/\eta_0)]$	η_1 : 분산상의 점도 η_0 : 분산매체의 점도 c: 분산계의 농도	Ruigers(1962)	(42)
(8)	$\eta_{rel} = \exp(8.52\phi)$			(43)

표 4-4. 계 속

식번호	농도-점도식	Parameter	연구자(년도)	ref
(9)	$\log \eta_{red} = \left\{ \frac{1}{1 + \left[\frac{0.06}{(m-0.7)^2} \right]^{1.7}} \right\} \left(\frac{\phi}{1-\phi} \right)^{1.1 + \exp(-14.3\phi^2 \cdot \eta)}$	m : 분산입자크기분포의 modulus	Tongathitkulchai & Austin(1988)	(44)
(10)	$\frac{1}{\eta_{red}} = 1 - \phi^{1/3}$		Hatschek(1913)	(37)
(11)	$\frac{1}{\eta_{red}} = 1 - \frac{\phi}{0.460 - 1.58 \times 10^{-3} (\eta_0/R)^{0.469}}$	η_0 : 분산매체의 농도 R : 분산매체와 분산상의 상대밀도	Ting & Luebbbers (1957)	(45)
(12)	$\eta_{red} = 1 + \frac{K\phi}{1 - S' \phi}$	k : 상수 S' : 상대침전부피 ($\equiv \frac{1}{\phi_{max}}$)	Robinson(1949)	(46)
(13)	$\eta_{red} \sim \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_{cr}} \right)^n$	ϵ : 충전재 기공도 ϵ_{cr} : 임계 충전재 함량에서의 충전재 기공도 n : 입자크기에 따른 상수	Trawinski(1953)	(47)
(14)	$\eta_{red} = \left(\frac{\epsilon - \epsilon_l}{1 - \epsilon_l} \right)^{-1.8}$	ϵ_l : closest packing시의 충전재 기공도	Orr and Dallar	(48)
(15)	$\eta_{red} = \frac{(1-\phi)^2}{v/v_0}$	v_0 : 개개 입자의 침강속도 v : 분산계에서 입자의 침강속도	Hawkskey(1951)	(49)

표 4-4. 계 속

식번호	농도-점도식	Parameter	연구자(년도)	ref
(16)	$\eta_{rel} = \frac{(1-\phi)}{V/V_0}$		Kynch(1959)	(50)
(17)	$\eta_{rel} = (1 - \phi/\phi_{max})^{-1.8}$	ϕ_{max} : 최대충전분율	Landell(1965)	(51)
(18)	$\eta_{rel} = (1 - \phi/\phi_{max})^{-2.5}$		Landell(1965)	
(19)	$\eta_{rel} = (1 - \phi/\phi_{max})^{-N}$	N : 분산상입자의 배향도에 좌우되는 상수	Plinskin - Tokita (1972)	(52)
(20)	$\eta_{rel} = \frac{25}{16} \left[\frac{\phi}{1 - (\phi/\phi)^2} \right]^2$		Eilers(1941)	(53)
(21)	$\eta_{rel} = \left(1 + \frac{1.25\phi}{\phi_{max} - \phi} \right)^2$		Fedors(1975)	(54)
(22)	$\eta_{rel} = \left[1 + 0.75 \frac{\phi/\phi_{max}}{1 - \phi/\phi_{max}} \right]^2$		chong(1971)	(55)
(23)	$\eta_{rel} = \left[1 + \frac{\phi/\phi_{100}}{1.187 - \phi/\phi_{100}} \right]^{2.492}$	ϕ_{100} : 상대점도가 100일때의 입자부피분율	Pal & Rhodes(1985)	(56)
(24)	$\log \eta_{rel} = [1.33 - 0.84(\phi/\phi_m)] \left[\frac{\phi}{\phi_m - \phi} \right]$		Johnston(1970)	(57)

식은 Arrhenius식을 바탕으로 한 농도-점도 관계식이다. (8)식은 섬유-수지 분산계에 있어서 농도-점도 의존성을 잘 예측하는 식이고 (9)식은 아주 복잡하지만 자연적인 입자크기 분포를 갖는 고농도의 분산계를 잘 표현해 주는 식이다.

많은 식들이 분산계의 상대 유동도($1/\eta_{rel}$)의 농도 의존성을 나타내어 주고 있다. 그 중에서도 (10)식은 Hatschek의 초기 연구에서 찾아볼 수 있는 식으로 분산계의 유동성을 분산상 부피분율의 세제곱근에 관련시키고 있다. (11)식은 보다 이후에 나타난 식인데 분산매체와 분산상의 밀도를 고려해주고 있다는 특성이 있다.

(11)식까지의 모든 식들은 분산계의 점도를 분산계내에 존재하는 입자의 부피분율에만 관계시킨 단일-변수식이라고 할 수 있다. 이 때문에 이들 식들은 그 적용범위가 농도가 그리 크지 않은 영역에까지만으로 한정되었다. 고농도 분산계의 구조가 이들의 유변학적 거동에 미치는 영향을 고려해 주기 위하여 Robinson은 분산계의 점도가 고상 입자의 부피분율에 비례할 뿐만 아니라 그 내부에 갖고 있는 기공율에 반비례한다는 입장을 갖고 (12)식을 제안하였다.(이와 거의 같은 시기에 Mooney 또한 수력학적 모델로부터 출발한 이론적 방법을 통하여 같은 결론에 도달하였다.) Robinson의 (12)식에는 상대침전부피, S' 값이 있는데 이는 분산상의 입자크기분포에 좌우되며 주어진 충전재에 대해선 일정한 값을 나타낸다. 이 값은 이후의 연구에서 중요한 역할을 담당하는 최대충전분율(ϕ_m)의 역수에 해당하는 값이라 할 수 있다. (13)-(14)식은 분산계의 상대점도를 충전재의 기공함량과 관계시킨 식이다.

(15), (16)식은 충전제 입자의 packing상의 특이성을 고려한 식인데 이러한 형태의 식들이 고농도까지의 분산계에 대하여 적용 가능하다. 나중에 입증되었지만 분산계에 있어서 분산상의 부피분율과 최대충전분율을 관련시키는 것이 매우 중요한데 이는 (17)식 이후의 식들에서 이들 간의 비 (ϕ/ϕ_m)가 주요 parameter로서 나타난다는 사실로부터도 알 수 있다. 이들 중 (20)식은 bimodal의 입자크기분포의 충전제를 분산상으로하는 분산계의 유변학적 거동을 예측해 주는 식이다. (24)식은 분산상의 정규화된 부피분율(ϕ/ϕ_m)의 함수로 분산계의 상대점도를 나타낸 식이다.

표 4-5는 분산계의 농도-점도 의존성에 대한 대표적인 이론식들을 나타내고 있다.

농도-점도를 의존성을 나타내는 많은 이론식의 최종 형태는 (25)-(26)식에서와 같이 분산상 입자의 부피분율, ϕ 의 멱급수형태로 표현되고 있다. (28)식은 희박 현탁계에 대하여 최초로 열역학적 상호작용을 고려하여 유도한 지수함수 형태의 식이다.

(29)식은 유명한 Mooney의 식으로 농도-점도 의존성을 나타내 주는데 있어 가장 널리 사용되어지고 있다. 이 식에서 K' 값은 분산상의 소위 자체-제한성을 고려한 값으로 최대충전분율의 역수와 같다. 이 식은 분산상의 부피분율이 최대충전분율 보다 훨씬 작은 농도영역에서 농도-점도 의존성을 잘 나타내어 주는 식으로 알려져 있다. (29)식은 Mooney식을 바탕으로 한 식으로 분산상이 타원형태의 입자인 분산계의 농도-점도 의존성을 나타내주는 식이다.

표 4-5. 분산계의 농도-점도 의존성에 대한 이론식

식번호	농도-점도식	Parameter	인구자(년도)	ref
(25)	$\eta_{rel} = 1 + K\phi + \frac{(K^2)}{2!}\phi^2 + \frac{K^3}{3!}\phi^3 + \dots$	K = 4.15 (실험상수)	Kunitz(1926)	(58)
(26)	$\eta_{rel} = 1 + [\eta] + 0.7[\eta]^2G_w + 0.42[\eta]^3G_w^2 + \dots$	[η]: 밀도에 좌우되는 구형입자의 특징적 점도 G_w : 분산계내의 입자의 무게분율	Brinkman(1947)	(59)
(27)	$\eta_{rel} = 1 + [\eta]\phi + K_1[\eta]\phi + K_2[\eta]\phi^2 + \dots$	[η]: 환원점도 K_1, K_2 : 허긴스 상수로 [η]에 무관	Heller(1954)	(60)
(28)	$\eta_{rel} = \exp\left[\frac{K_1\phi + \eta_2(K_2 - K_1)\phi^2}{1 - Q\phi}\right]$	K_1 : Einstein계수(2.5) K_2 : 입자의 충전형태에 따른 입자집합체의 form factor Q: 수력학적 상호작용을 나타내는 상수	Vand(1948)	(61)
(29)	$\eta_{rel} = \exp\left(\frac{2.5\phi}{1 - K'\phi}\right)$	$K' = \frac{1}{\phi_{max}}$	Mooney(1951)	(62)
(30)	$\eta_{rel} = \left(\frac{2.5\phi + 0.399(P-1)^{1.48}}{1 - K'\phi}\right)^\phi$	P: 타원체의 장축과 단축간의 관계	Brodhyan(1959)	(63)
(31)	$\eta_{rel} = 1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + A\exp(B\phi)$	A, B: 상수	Thomas(1965)	(64)
(32)	$\frac{1}{\eta_{rel}} = (1 - \phi)^{2.5}$		Brinkman	(59)

표 4-5. 계 속

식번호	농도-점도식	Parameter	연구자(년도)	ref
(33)	$\frac{1}{\eta_{rel}} = (1 - 1.35\phi)^{2.5}$		Roscoe(1949)	(65)
(34)	$\frac{1}{\eta_{rel}} = 1.25\phi + 1.552\phi^2$		De Bruijn(1951)	(66)
(36)	$\frac{1}{\eta_{rel}} = 1 - 2.5\phi$		Bedeaux(1983)	(67)
(37)	$\frac{1}{\eta_{rel}} = (1 - \phi) (2.5 + 1.92\phi + 7.739\phi^2)$		Lee(1969)	(68)
(38)	$\eta_{rel} = 1 + 2.5\phi + K(2.5\phi)^2$		Saito(1950)	(69)

(21)식은 Thomas가 유도한 식으로 기존의 분산상 부피분율 ϕ 의 polynomial로 나타내어진 농도-점도 식에 Eyring의 이론에 따라 입자의 한 위치에서 다른 위치로의 전달에 해당하는 term을 추가시킨 것이 특징이다. Thomas는 이 식을 써서 $\phi=0.6$ 의 농도까지 실험 data를 설명하였다.

한편, 상대 유동도($1/\eta_{rel}$)를 분산계의 농도와 관련시켜 주는 이론식도 많이 있는데 (32)-(36)식들이 이에 속한다. (32)식은 입자크기분포가 큰 분산계에 잘 적용되는 식이고 (33)식은 (32)식을 바탕으로 단일 입자크기분포의 분산계에 적용되도록 수정한 식이다. (35)-(36)은 polynomial형태의 식이다. (36)식과 유사한 형태의 식은 분산상 복합재의 상대 탄성율의 농도 의존성을 나타낼 수 있다고 알려져 있다. (37)식은 Lee의 훨씬 더 정교한 식으로 3-body mechanics로서 분산계의 거동에 대하여 Vand의 'immobilized liquid'개념을 사용하여 유도된 식이다.

Laminar flow하에서 여러 입자들 간의 수력학적 상호작용에 대한 해석은 Saito에 의하여 이루어졌는데 (38)식과 같은 멱급수형태의 식을 유도하였다.

분산상의 농도가 최대충전분율에 가까워질 때 점도가 무한대로 증가하는 현상을 이론적으로 설명하기란 매우 어렵다. 이러한 난점을 극복하려는 시도가 (12), (13)식이다.

분산상이 구형이고 분산매체가 뉴턴거동을 하는 분산계에 대한 농도-점도 의존성을 예측해 주는 많은 이론식 혹은 현상학적 실험식들은 아인슈타인이 수력학적 모델을 바탕으로 유도한 식으로

부터 출발하고 있다는 사실을 알 수 있다. 아인슈타인의 식 이래 나타난 수 많은 농도-점도 관계식들은 각기 특정 분산계의 특정 농도영역에 대해서만 성공적으로 사용되어져 왔다. 따라서 자신의 data를 가장 과학적으로 나타내어 줄 수 있는 식을 찾으려는 노력보다는 현상학적으로 가장 표현해주는 식을 선택하는 것이 중요하다고 할 수 있다.

제 2 절 실 험

2-1. 재료

본 연구에서 유기 복합재의 매트릭스 수지로는 주로 제일합섬의 PBT, PET 수지 블렌드를 사용하였고 수지 자체의 물성이 유기복합재의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 미국 Aldrich사의 시약급 PET, PBT수지 및 동양나일론의 고점도 PBT수지를 사용하였다.

충전재로는 주로 크기 및 크기분포가 서로 다른 4종류의 바륨설페이트를 사용하였으며 소량의 talc도 사용되었다.

미국 GE의 HV7065에서 사용한 충전재를 고온 furnace에서 ashing을 통하여 수지로부터 분리 회수하여 SEM분석 및 최대충전분을 측정 실험에 사용하였다.

2-2. 수지분말화

용매-비용매법을 이용하여 PET, PBT pellet 분말화하였다. 고온에서 완전히 녹인 10wt%의 수지 용액을 상온에서 방치해 두

면 상분리가 발생한다. 이를 적절한 비용매로 씻어줌으로써 분말형태의 PET, PBT수지를 얻었다.

2-3. 열분석

일본 Rigaku사의 DSC-8230을 이용하여 각종 PET, PBT 수지 및 분말의 열적성질을 측정하였다. 측정은 질소기류하에서 이루어졌으며 승온속도 및 강온속도는 각각 10, 5°C/min으로 하였다. DSC cell에서 용융시킨 sample pan을 acetone과 드라이아이스의 혼합 냉매로 급냉시킨 다음 시료를 승온시키면서 수지분말의 유리전이 온도를 구하였다.

2-4. 컴파운딩 및 시편제조

수지분말과 충전재 입자를 분쇄기를 이용하여 예비혼합시킨 후 미국 CSI사의 Mini-max Injection Molder, Model CS-183을 이용하여 용융혼합시켰다. 용융혼합시 용융물의 온도는 280°C로 하였고 residence time은 수지의 열에 의한 변성을 최소화하기 위하여 약 3분 이내로 하였다.

그림 4-1은 Mini-max Injection Molder를 이용한 혼합 및 사출과정과 dumb-bell형 시편의 치수를 나타내고 있다. 수지블렌드-충전재의 예비혼합물이 녹기 시작함에 따라 rotor와 stator cup사이에서 전단력을 받게 된다. 수지-충전제가 완전히 녹으면 rotor를 위 아래로 움직여 주면 rotor의 상하운동에 의하여 용융물의 radial mixing이 이루어진다. 용융혼합이 완료되면 stator cup 하단부

의 outlet valve를 열고 rotating rotor를 아래로 당겨주어서 mold로 용융물을 사출시켜 시편을 제조하였다.

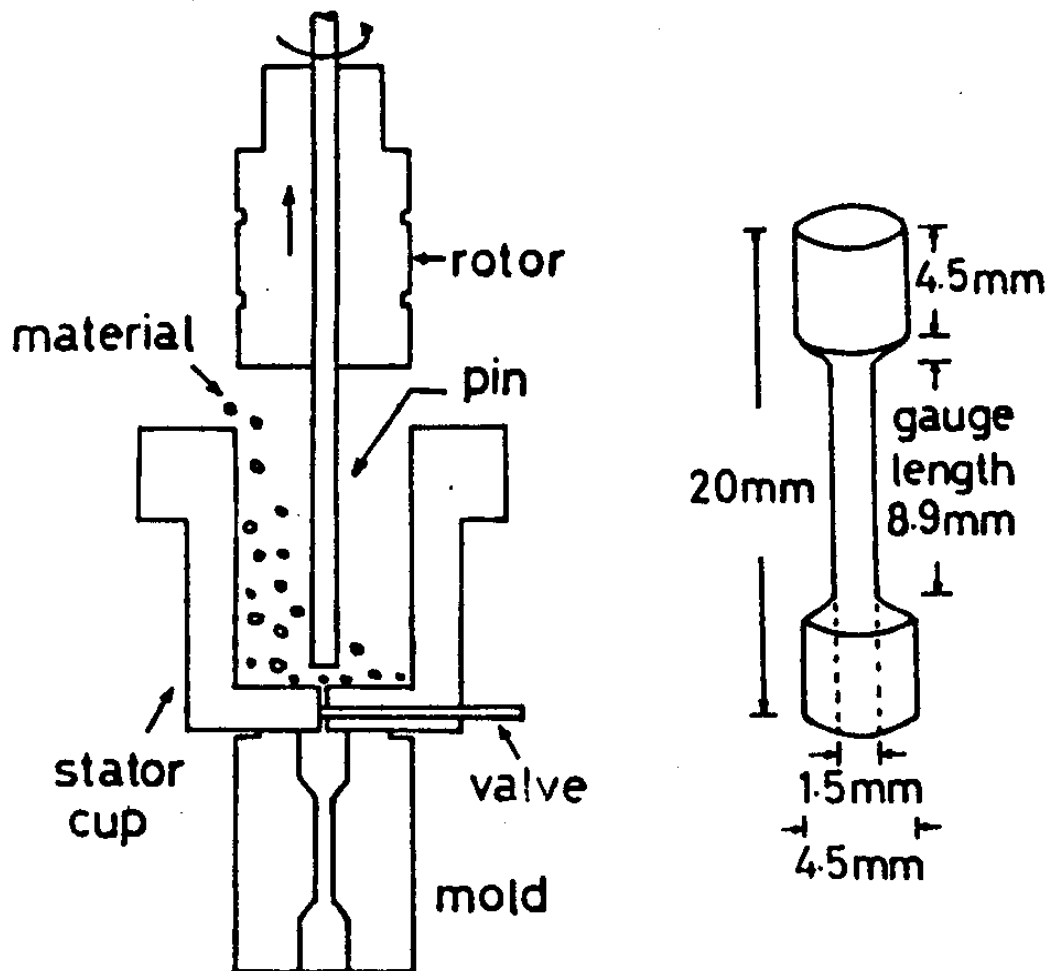


Fig. 4-1. Mini-Max Injection molder를 이용한 혼합 및 사출과정 및 dumb-bell형 시편의 치수.

2-5. 유연학적 성질 측정

수지블렌드-충전재 용융물의 유연학적 성질의 측정에는 Rheometrics사의 Rheometric Mechanical Spectrometer, RMS-800을 사

용하였다. 그림 4-2는 본 측정에서 사용한 parallel plate kit의 geometry를 보여주고 있다. 시편의 지름은 25mm, 두께는 2mm로 하였다. Dynamic mode하에서 $10^{-1} - 10^2 \text{rad/sec}$ 로 sweeping해줄 때 얻어지는 유변학적 응답(η^* , G' , G'')들을 측정하였다. 측정온도는 280°C 로 하였고 수지의 열변성을 막기 위하여 액체질소를 이용한 inert한 분위기에서 측정을 행하였다.

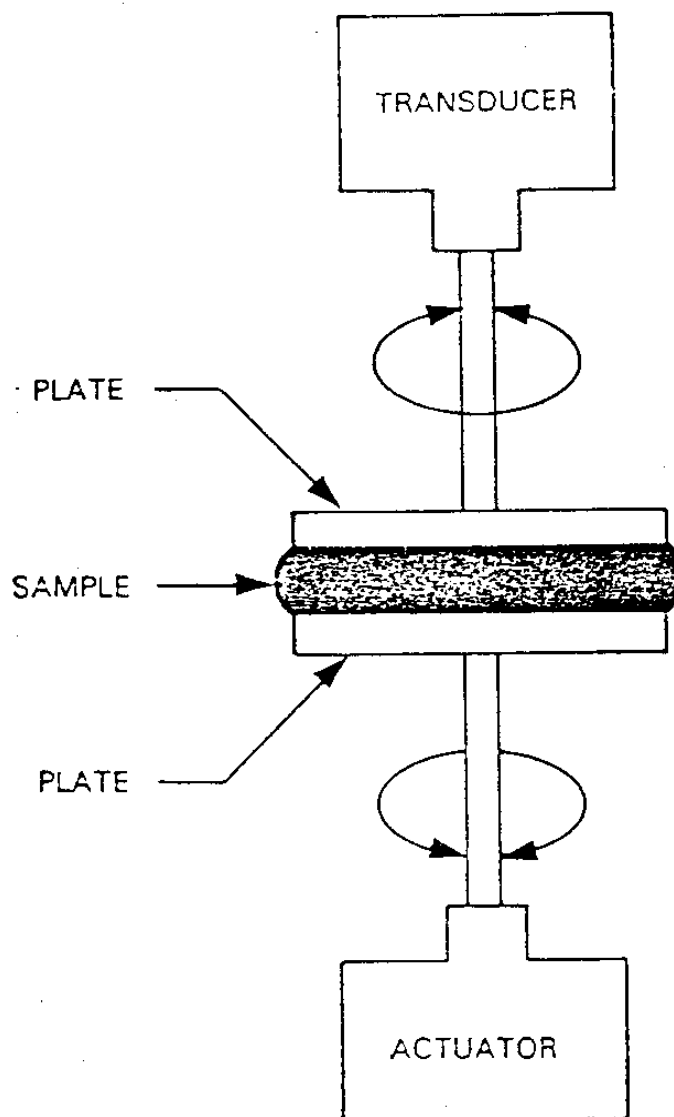


Fig. 4-2. RMS parallel kit의 geometry.

2-6. 기계적 성질 측정

2-6-1. 굴곡특성

Mini-max rectangular mold를 이용하여 제조한 시편을 미국 Instron사의 UTM(Instron M4021)을 사용하여 3-point flexural test로부터 시편의 굴곡강도, 굴곡탄성을 및 파단시의 변형율등을 구하였다. 그림 4-3은 3-point flexural test의 geometry 및 시편의 치수를 나타내고 있다. 측정시 support span은 50mm로 고정하였으며 cross-head 속도는 1mm/min로 하였다. Instron사의 Series IX Materials Testing System을 이용하여 data를 획득하고 해석하였다.

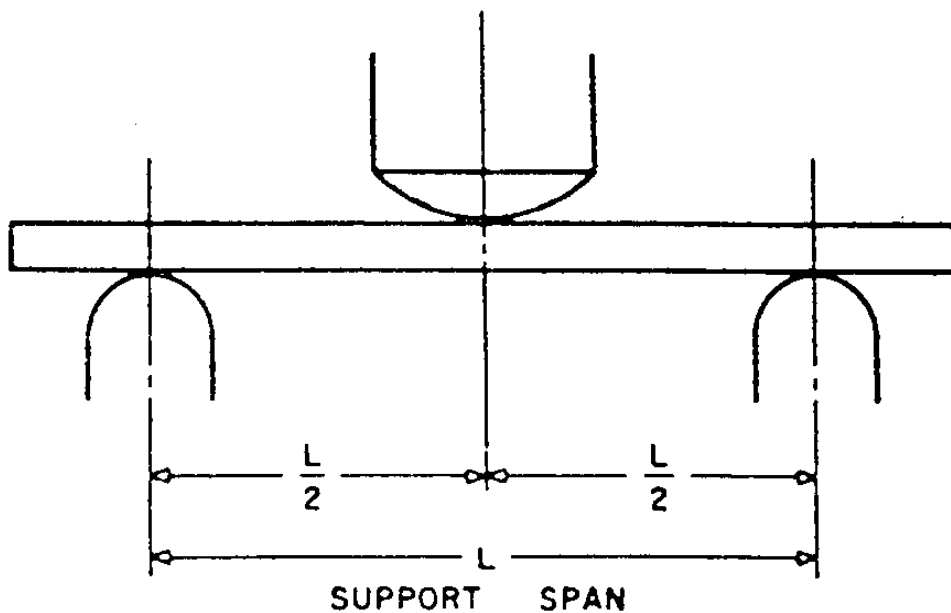


Fig. 4-3. 3-point flexural test의 geometry.

2-6-2. 내충격성

Mini-max dumb-bell mold를 사용하여 제조한 시편에 대하여

미국 CSI의 Mini-max Impact tester(Model CS-183TI)를 이용하여 unnotched tensile impact test를 수행하였다. 그림 4-4는 Impact test시 시험시편을 잡아주는 방법 및 hammer의 모양을 보여주고 있다. Impact tester의 hammer가 부딪치는 속도는 2.4m/sec이다.

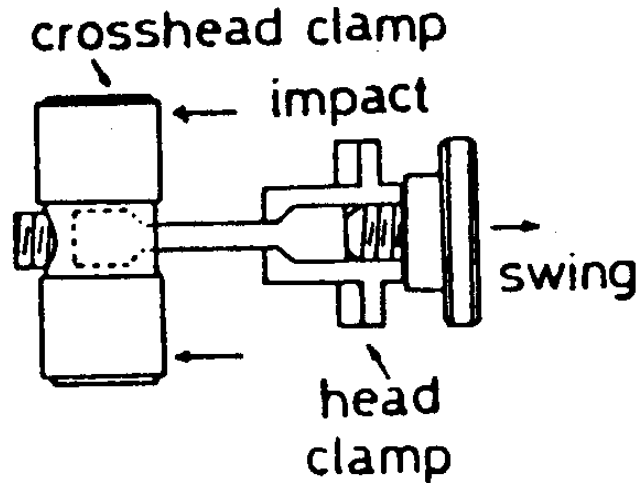


Fig. 4-4. Impact test시 시험시편을 잡아주는 방법 및 hammer의 모양

2-7. SEM

일본 Hitachi사의 주사전자현미경 S-2500을 사용하여 수지분말, 각종 충전재 및 굴곡시험시 얻어진 시편의 파단면을 관찰하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

3-1. 수지분말화

수지들과 충전재의 예비혼합을 용이하게 하여 정확한 조성의 수지-충전재 혼합물을 얻기 위해서는 수지 pellet의 분말화가 필요하

다. PET, PBT용액은 USCT(Upper Critical Solution Temperature) 거동을 보이는데 고온에서 수지를 용매에 완전히 녹인 후 온도를 낮추면 상분리가 발생한다. 이렇게 얻어진 혼합용액을 적절한 비용매로 수차례 씻어줌으로써 분말형태의 PET, PBT수지를 얻을 수 있다. 그림 4-5는 이렇게 얻어진 수지분말의 전자현미경 사진인데 각 분말 입자는 단일의 구정으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이렇게 단일의 구정형태의 수지 분말을 얻기 위해서는 적절한 용

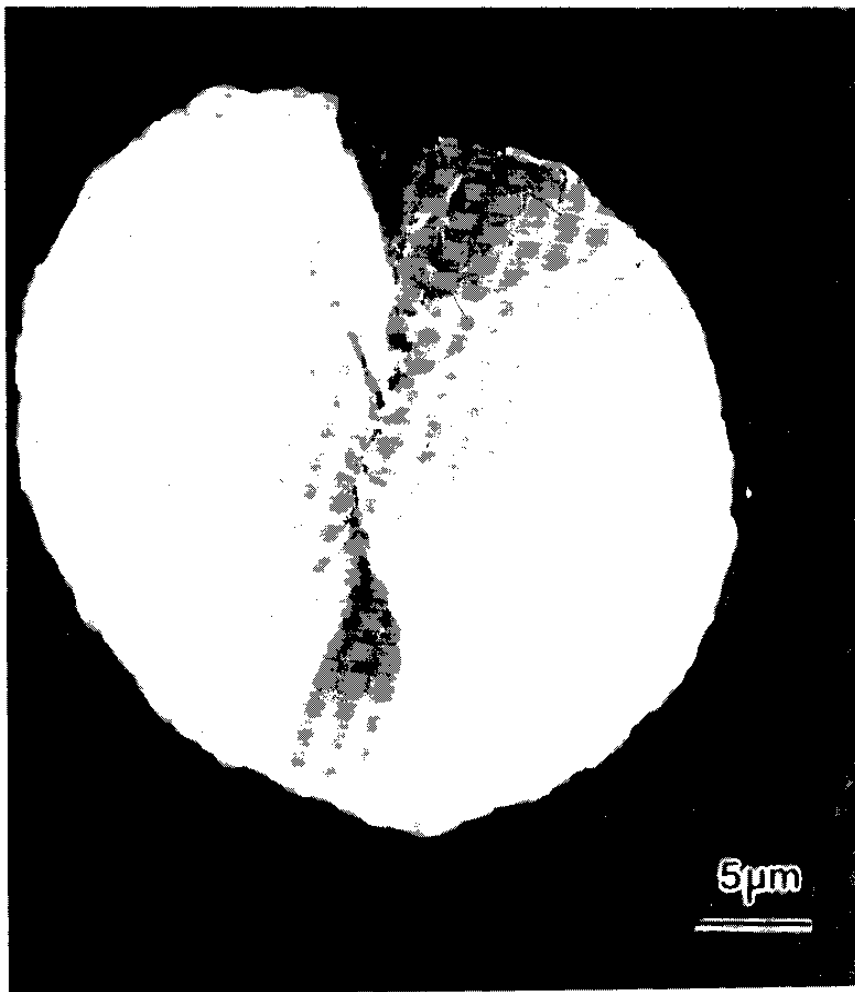


Fig. 4-5. 용매-비용매 범으로 얻어진 수지분말의 전자 현미경 사진

해성 및 점도를 가진 용매-비용매 system의 선택이 중요하며 용액의 농도를 조절함으로써 분말 입자의 크기의 조절도 가능하였다. 표 4-6은 용액농도에 따른 분말 입자 직경을 나타내고 있다.

표 4-6. 용액농도에 따른 분말입자직경

용액농도 wt%	분말입자직경(μm)
5	8
10	25
20	35

3-2. 열분석

그림 4-6은 용매-비용매법으로 제조한 혼합 수지분말의 DSC thermogram이다. 223°C 및 257°C에서 각각 PBT와 PET의 용융 peak가 나타남을 관찰할 수 있다. 표 4-7에 각종 수지 및 수지 분말의 열분석 결과를 나타내었다. PBT와 PET분말의 용융온도 및 용융열은 분말화 이전의 pellet에 대한 값들과 거의 같은데 이로부터 수지 분말화 과정에서 수지 성질에 있어서의 큰 변화는 없음을 알 수 있다. 또한, PBT, PET의 조성을 바꿔가면서 제조한 혼합 분말의 경우에도 각 수지의 고유 용융 peak가 나타나고 용융열의 변화도 거의 없는것으로 볼 때 혼합 분말 제조에 있어서도 각 수지의 결정성에는 큰 변화가 없음을 알 수 있다. PET/PBT블렌드는 가공시 용융상태에서 에스터-교환반응이 발생한다고

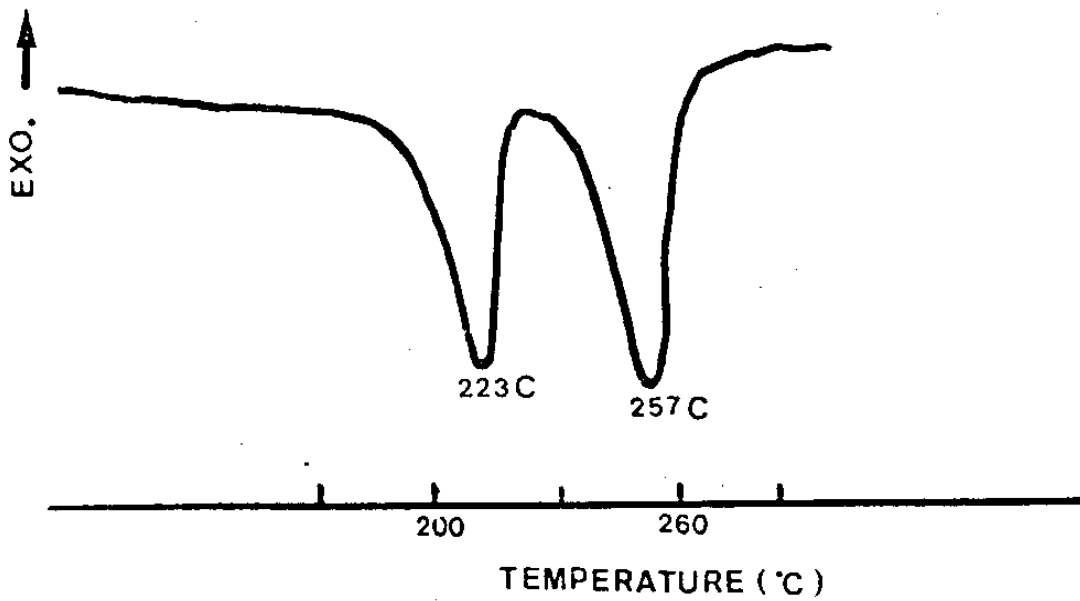


Fig. 4-6. 용매-비용매법으로 제조한 혼합수지분말의 DSC thermogram.

알려져 있는데 그 정도는 수지의 중합공정이나 그 화학구조에 따라 다르다. 에스터-교환반응에 따르는 분자량의 감소는 DSC를 이용한 열분석실험에서 간접적으로 확인할 수 있었는데 본 실험에서 이용된 수지들을 285°C에서 용융상태로 10분간 유지시킨 후 5°C/min의 속도로 냉각시켰을 때 국산수지는 비등온결정화로 인한 발열 peak를 보이는데 비하여 외산시약급(Aldrich사) 수지는 peak를 보이지 않는다. 이로부터 외산 시약급 수지가 국산 수지에 비하여 용융상태에서 에스터-교환반응과 같은 화학반응이 더욱 심하게 일어남을 알 수 있었다.

표 4-7. 각종 수지 및 수지분할의 열분석결과

수지	용융온도(°C)	용융열(cal/g)	유리전이온도(°C)
PBT particle	223.0	15.9	31.7
PET particle	258.2	14.5	74.5
PBT resin	225.0	16.3	-
PET resin	259.2	15.0	-
PBT/PET(4 : 6)	221.0/254.9	12.9/12.3	-
PBT/PET(5 : 5)	222.6/256.6	13.5/12.7	-
PBT/PET(6 : 4)	221.2/254.2	12.9/10.1	-

* Heating rate : 10°C/min

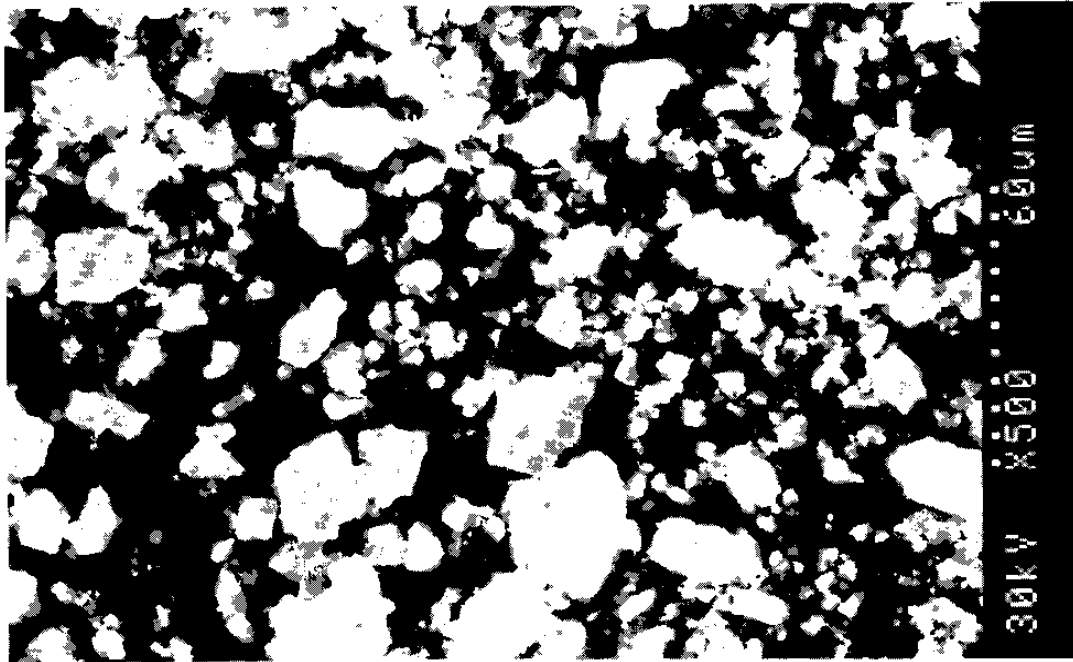
** On quenched sample from the melt, heating rate : 10°C/min

3-3. 충전재에 관한 연구

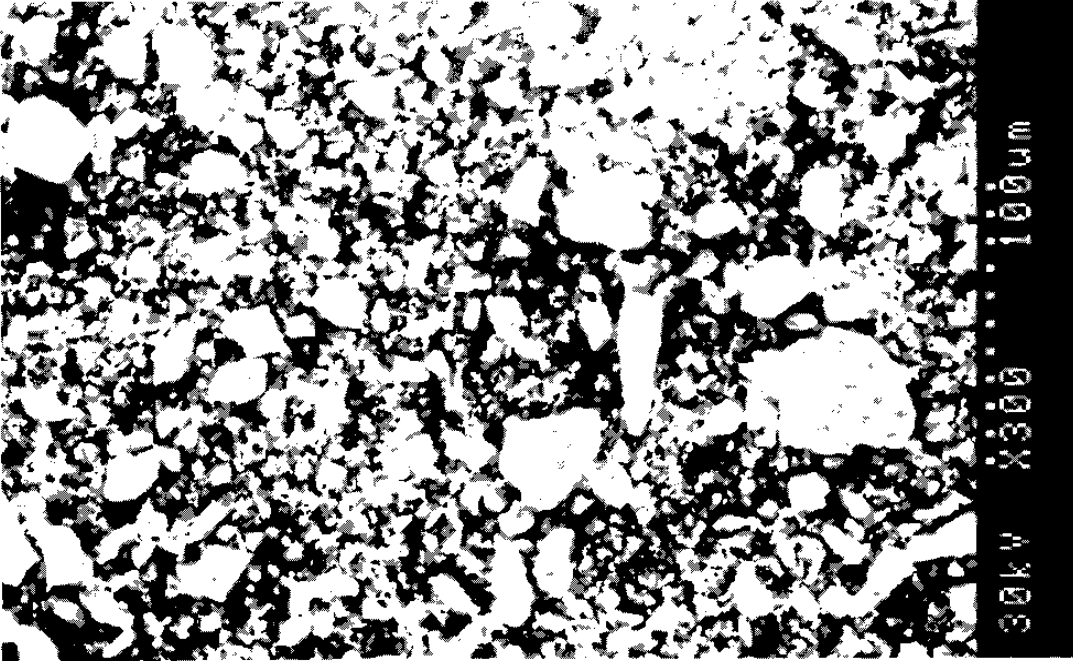
본 실험에서는 모양과 크기분포가 다른 4가지 종류의 바륨설파이트 충전재를 사용하였는데 그림 4-7은 이들 충전재의 전자현미경 사진을 보여주고 있다. HV7065를 ashing하여 얻어진 충전재와 Filler2의 경우 angular shape를 보이며 큰 크기분포를 가짐을 볼 수 있으며 이에 반하여 Filler1, Filler3은 충전재의 크기가 sub-micron으로 매우 작고 크기분포가 거의 없는 것을 볼 수 있다.

분산계의 농도-점도 의존성을 나타내어 주는 수 많은 관계식들에 있어서 최대충전분율, ϕ_m 은 가장 중요한 parameter인데 sedimentation방법으로 구한 각 충전재들의 최대충전분율을 표 4-8에 나타내었다.

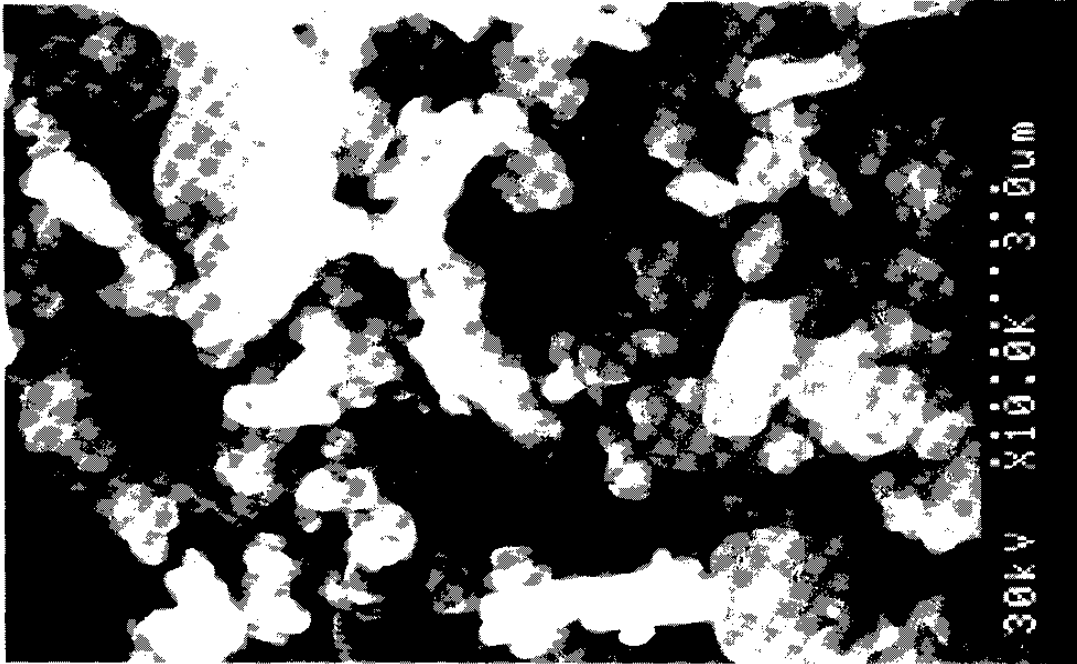
큰 크기분포를 갖는 HV7065로 부터 회수한 충전재와 Filler2



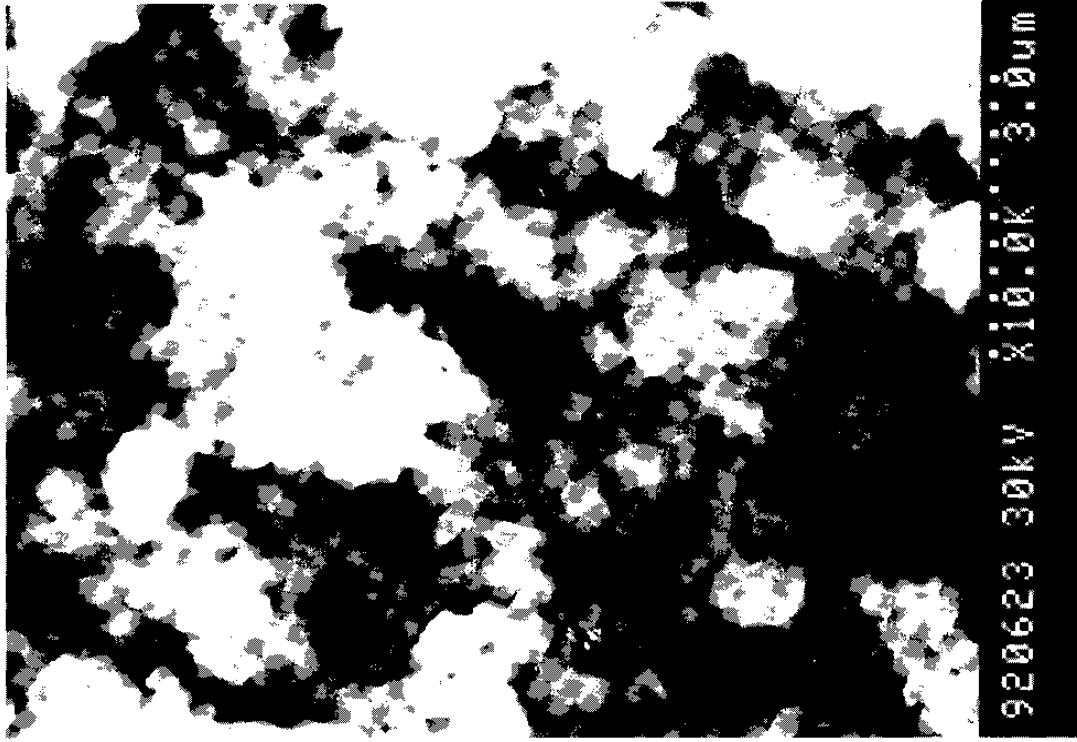
a) HV7065



b) Fillor2



c) Filler1



d) Filler3

Fig. 4-7. 본 실험에 사용한 바륨설페이트 충전제의 전자현미경 사진

의 경우 작은 입자들이 큰 입자들 사이로 끼어들어 보다 더 효율적인 packing이 가능하기 때문에 mono-disperse하여 자기들끼리의 접촉으로 공극이 많이 생기는 Filler1, Filler3에 비하여 보다 큰 최대충전분율을 보인다. HV7065로부터 회수한 충전재의 최대충전분율에 대한 보다 정확한 값은 충전재의 회수 및 분말화시 발생가능한 입자크기 및 크기분포의 변화를 최소화한 이후에야 가능하리라 생각된다.

표 4-8. Sedimentation방법으로 구한 각종 충전재의 최대충전분율, ϕ_m

충 전 재	최대충전분율, ϕ_m
HV7065	0.42
Filler 1	0.25
Filler 2	0.50
Filler 3	0.26

3-4. 유변학적 성질

본 연구에서와 같은 유기 복합재를 가공하기 위해서는 점탄성의 액체를 매체로하는 고농도의 분산계의 유변학적 거동에 대한 이해가 필요하다. 이들 분산계의 성질 및 가공성은 이들이 얼마나 잘 변형하고 유동하느냐에 달려있기 때문에 가공온도에서 점도를 측정하는 것이 중요하다. 그림 4-8은 충전재가 무게비로 65% 혼입된 SM55와 HV7065의 flow curve를 나타내고 있다. 비충전 수

HV7065 vs. F2-65 Viscosity Curve

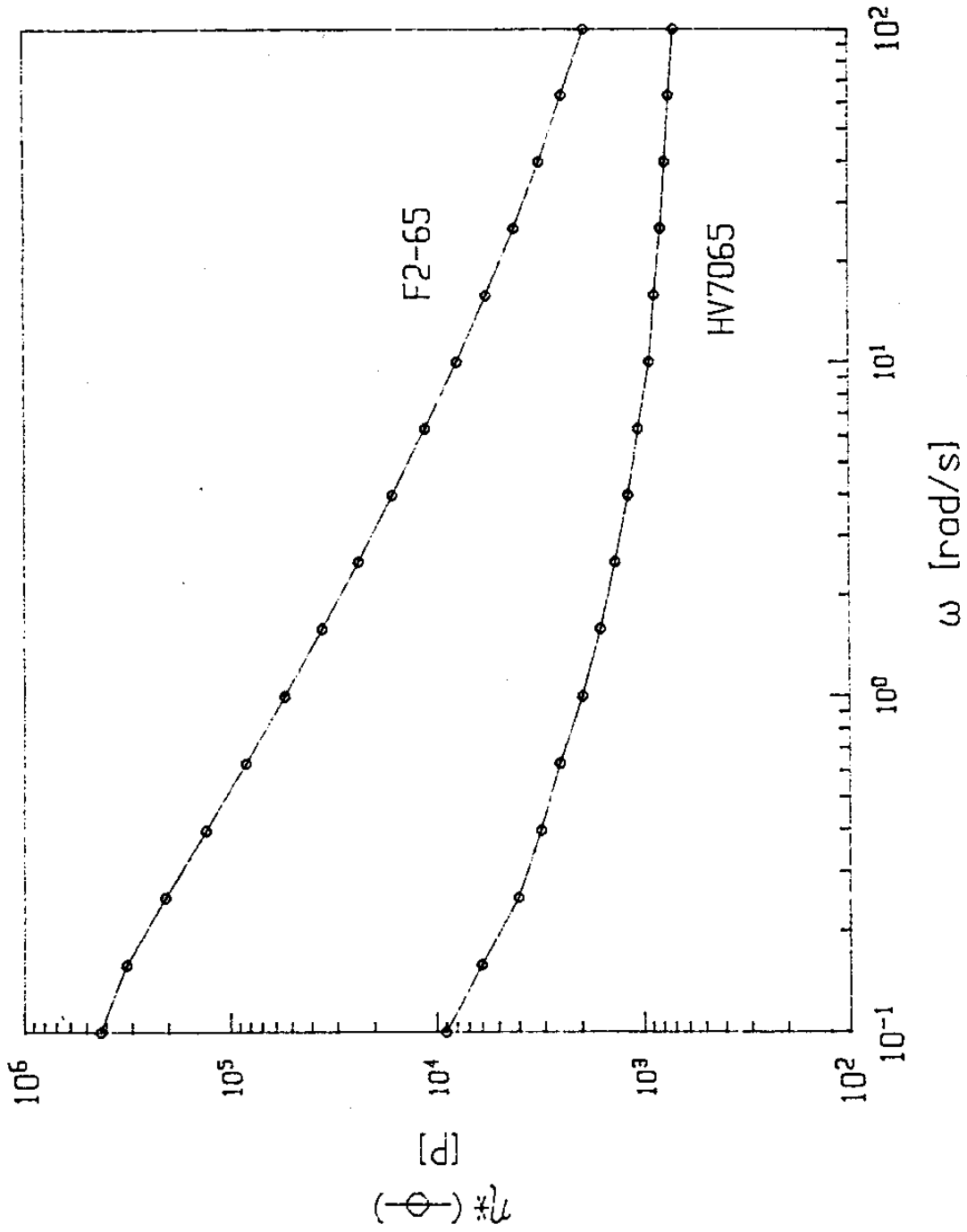


Fig. 4-8. F2-65 ϕ HV7065 ϕ flow curve (F2-65 \cong SM55)

지블렌드의 경우 용융물은 뉴턴 거동을 하여 모든 전단 속도에 대하여 점도의 변동이 거의 없음을 볼 수 있다. 이 두 용융물들은 분산계를 이루는 입자의 크기에 따른 분류에 의하면 입자분포 크기가 큰 polyfractional 분산계인데 분산상의 크기가 $1-10^3\mu\text{m}$ 사이인 비교적 큰 고체 입자의 분산계라고 할 수 있다. 액상 매트릭스에 불규칙적인 형상의 입자가 고농도로 분산되어 있는 이러한 종류의 분산계는 공학적으로 중요하지만 대개 용융흐름 거동이 뉴턴의 법칙을 따르지 않는다. 즉, 두 분산계 모두 변형속도가 증가함에 따라 점도는 감소하는데 SM55의 경우가 모든 전단속도 영역에서 HV7065에 비하여 큰 점성을 보이고 있다. 수지의 분석에서 분산계의 분산매체상의 점도 차이가 거의 없다고 예상되는데도 불구하고 두 분산계간의 점도 차이가 나는 이유는 수지 매트릭스와 입상 충전재 계면에 있어서의 상호작용의 차이 때문이라고 생각된다. 저분자량 액체의 경우, 계면층은 수 용스트롱에 불과하지만 고분자량 유체는 이것이 수 마이크론에 달한다. 이러한 계면층의 존재로 인하여 입자의 유효 겉보기 치수 및 유변학적 성질의 농도 의존성이 증가한다. SM55와는 달리 매트릭스-충전재 계면의 최적화가 이루어져 있으리라 예상되는 HV7065의 점도 data는 충전재의 표면처리등의 방법을 통한 수지-충전재 계면의 최적화의 중요성을 시사해 주고 있다. 고농도 분산계에서 전단속도의 증가에 따라 점도가 저하되는 shear thinning현상은 glass beads로 충전된 polypropylene용융물에 대해서도 보고된 바 있다⁷⁰⁾. 표 4-9는 capillary rheometer를 사용하여 50-600/sec의 전단속도에 걸쳐

glass bead-PP 분산계의 power-law exponent를 측정한 결과이다. 분산계의 충전재 함량이 증가함에 따라 power-law exponent, n 값이 감소함을 볼 수 있다.

표 4-9. Capillary rheometer를 사용하여 측정한 Glass bead-Polypropylene 분산계의 Power-law exponent의 변화

고상입자의 부피분율, ϕ	power-law flow index, n^*
0	0.45
0.06	0.41
0.10	0.34
0.16	0.32
0.21	0.32
0.26	0.30

* $\tau = \eta(\dot{\gamma})^n$ 에서의 n

이와같이 분산계에 있어 고체 함량이 증가됨에 따라 용융흐름 거동의 비선형성이 증가하는 이유로는 첫째 입자 상호간의 상호작용이 증가하고, 둘째 충전재 입자 혹은 입자 집합체가 층을 이루며 전단방향으로 배향하기 때문이라 할 수 있다. 그림 4-8에서 비록 모든 전단속도 영역에서 HV7065보다 높은 점성을 보이지만 전단속도에 따른 점성 감소의 정도는 SM55의 경우가 더 크다. 이로부터 SM55가 HV7065에 비하여 충전재의 배향성은 더 우

수한 것으로 생각할 수 있다.

그림 4-9는 충전재의 함량이 증가함에 따른 수지-충전재 분산계의 flow-curve를 보여주고 있다. 미충전 수지블렌드는 전단속도의 변화에 따른 점도변화가 거의 없는 것으로 보아 본 실험상의 전단속도 영역에서는 용융흐름거동이 뉴턴의 법칙을 따른다고 할 수 있다. 이에 반하여 충전 수지블렌드는 전단속도가 증가함에 따라 점도가 감소하고 있으며 동일 전단속도에서는 충전재 함량이 클수록 점도가 더 크다. 특히 40wt%의 충전재가 혼입된 경우의 용융흐름 거동이 HV7065와 가장 유사하다. 이 경우 전단속도가 10rad/sec이상의 고전단 영역에서는 HV7065보다 점도가 더 낮아짐은 주목할만하다. 비록 RMS에서 가능한 전단속도 영역(10^{-2} - 10^2 rad/sec)에서는 HV7065에 비하여 점도가 큰 고충전 분산계의 경우도 전단속도의 증가에 따른 농도감소 폭이 HV7065보다 크기 때문에 실제 사출성형등에서의 고전단속도에서는 HV7065에 상당하는 점성을 보이리라 예상되는데 이에 대해서는 capillary rheometer등을 이용한 점도측정으로 그 여부가 가려질 수 있을 것이다. Polypropylene에 talc를 충전시킨 분산계의 경우 저전단속도에서는 충전재 농도가 클수록 점도가 크지만 1rad/sec이상의 고전단속도에서는 단일 flow curve를 따른다는 실험결과가 있다⁷¹⁾(그림 4-10).

그림 4-11은 분산계의 점도의 농도 의존성을 보여주고 있다. 충전재의 부피분율이 filler2의 최대충전분율인 0.5에 가까워짐에 따라 상대점도는 지수함수적으로 증가하고 있다. 이는 고체입자가 밀집되게 충전됨에 따라 입자간의 상대운동을 원할하게 하여주는 유

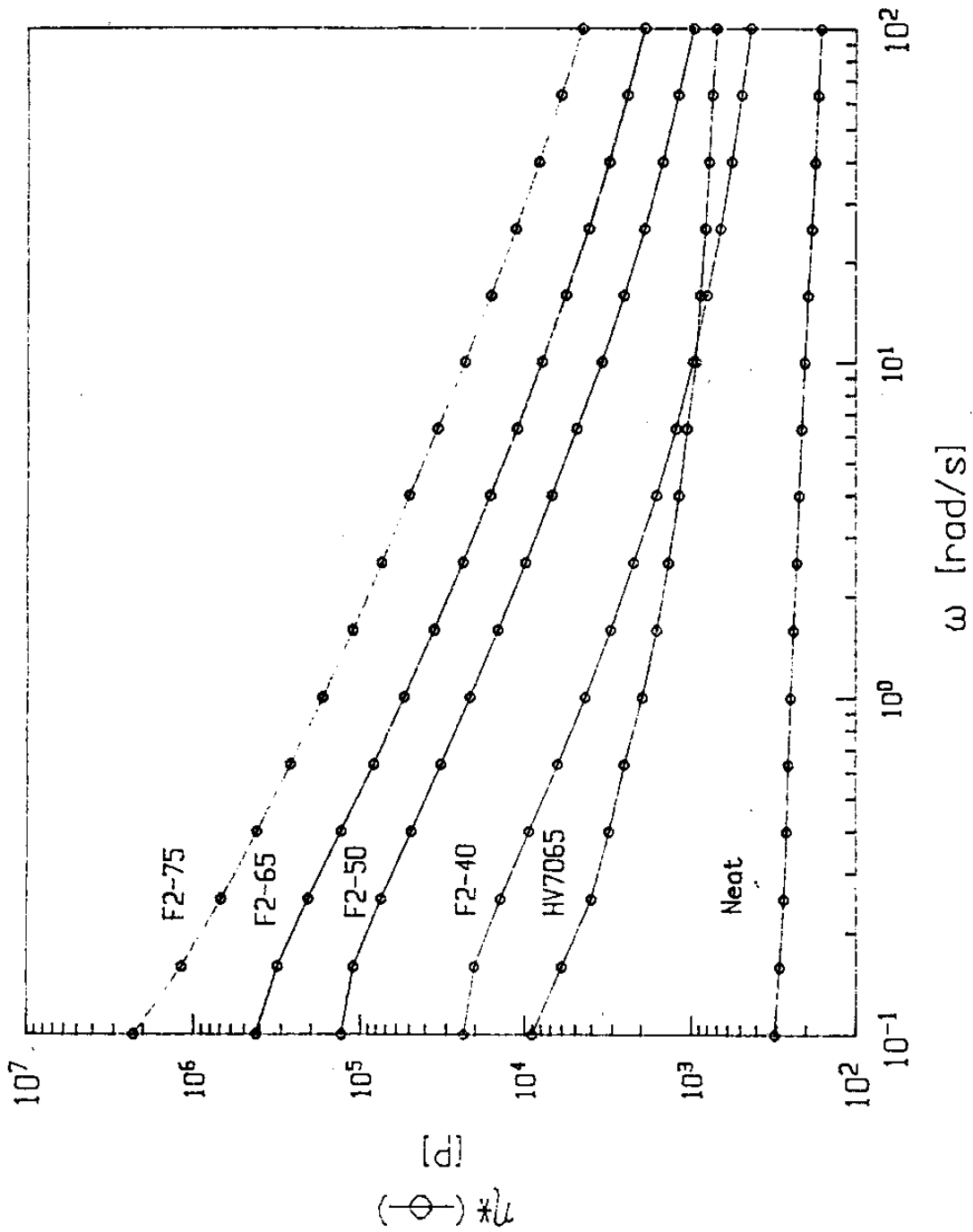


Fig. 4-9. 충전제 함량에 따른 수자 충전제 분산계의 flow curve
(F2-xx ; xxwt% filler 충전 분산계)

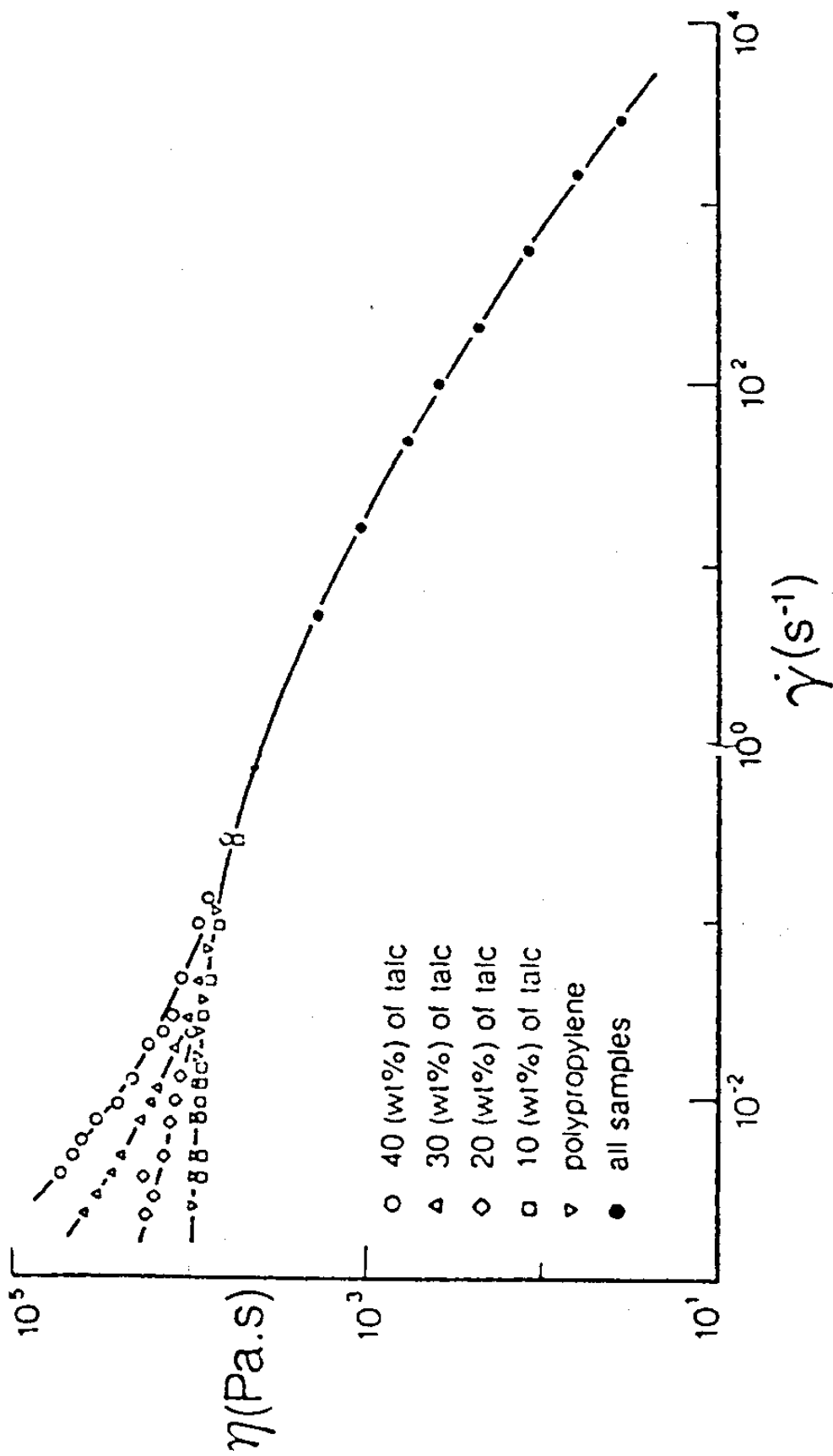


Fig. 4-10. PP-talc 분산계의 flow curve

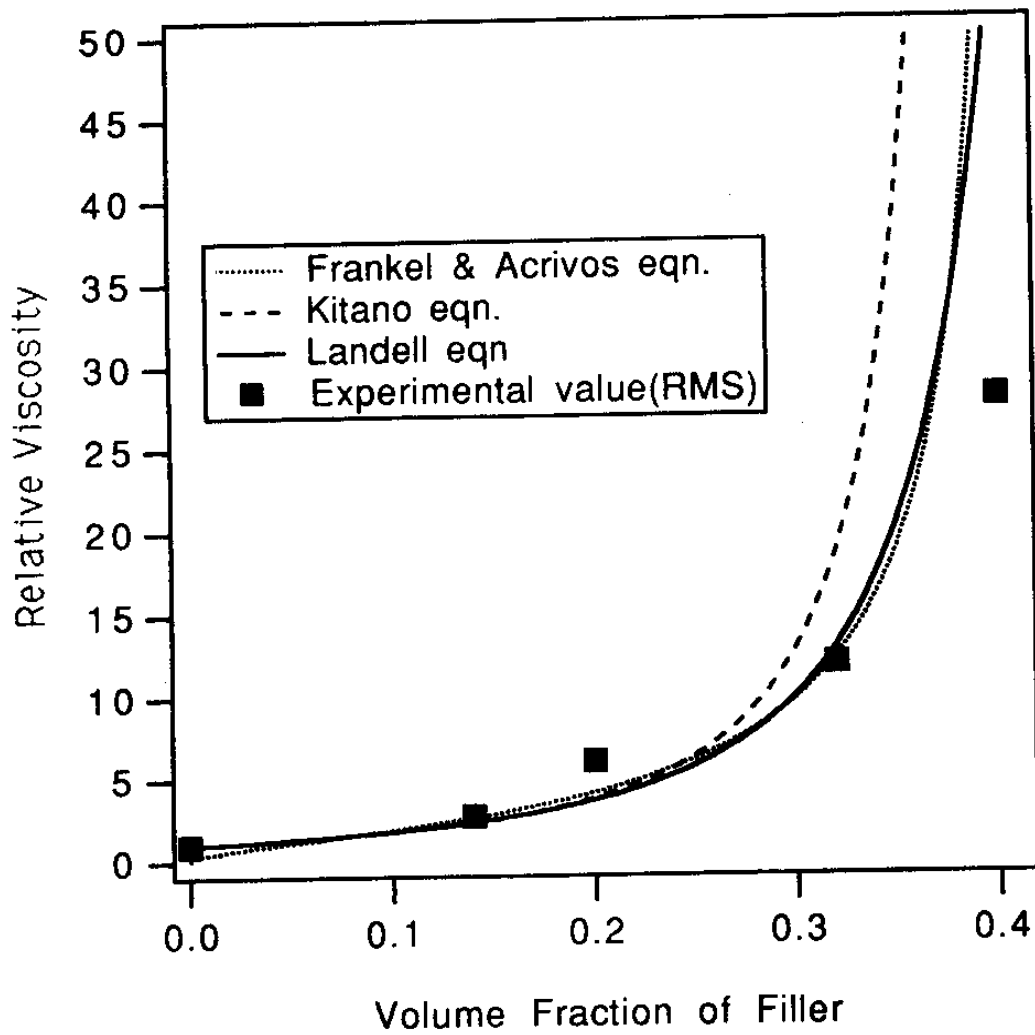


Fig. 4-11. 충전재 농도증가에 따른 상대점도의 변화

체가 분산계 내에 충분치 못하기 때문인데 이렇게 되면 입자간의 접촉등으로 인하여 점도가 무한대가 되어 가공이 불가능하게 된다. 그림에서의 선들은 여러가지 이론식에 의하여 예측된 결과인데 실험 data가 이들 이론값들과 비교적 일치하고 있음을 볼 수 있다. 단, 고농도에서 점도가 이론값에 비하여 낮은 것은 이론식들이 분산계의 shear thinning 현상을 고려하지 않았기 때문이라 생각된다. 또한, viscometer의 벽 근처에서 고전단의 변형조건일 때 실제 분산계보다 분산상의 부피분율이 감소하는 이른바 'wall effect'도 고전단 속도에서 실험값이 이론값보다 낮은 원인이라 할 수 있다. 세가지 이론식 중에서는 Landell의 식에 실험 결과가 잘 fitting됨을 알 수 있다.

그림 4-12는 충전재가 달라질 때 분산계의 flow curve의 변화를 보여주고 있다. Filler 1은 입자의 크기가 매우 작고 크기 분포도 좁은데 반하여 Filler 2는 큰 입자크기 분포를 갖는 angular shape의 충전재이다. 입자크기 분포는 충전 효율에 큰 영향을 끼치는데 최대충전분율이 2배 가량 큰 Filler 2를 사용한 분산계가 모든 전단속도 영역에서 낮은 점도를 보여주고 있다. 이 결과로부터 충전재의 modality의 변화를 통하여 충전재의 최대충전분율을 증가시키는 것이 본 연구에서와 같은 고충전도의 유기 복합재의 개발에 있어서 가공성의 측면에서는 가장 중요한 일이라 할 수 있다.

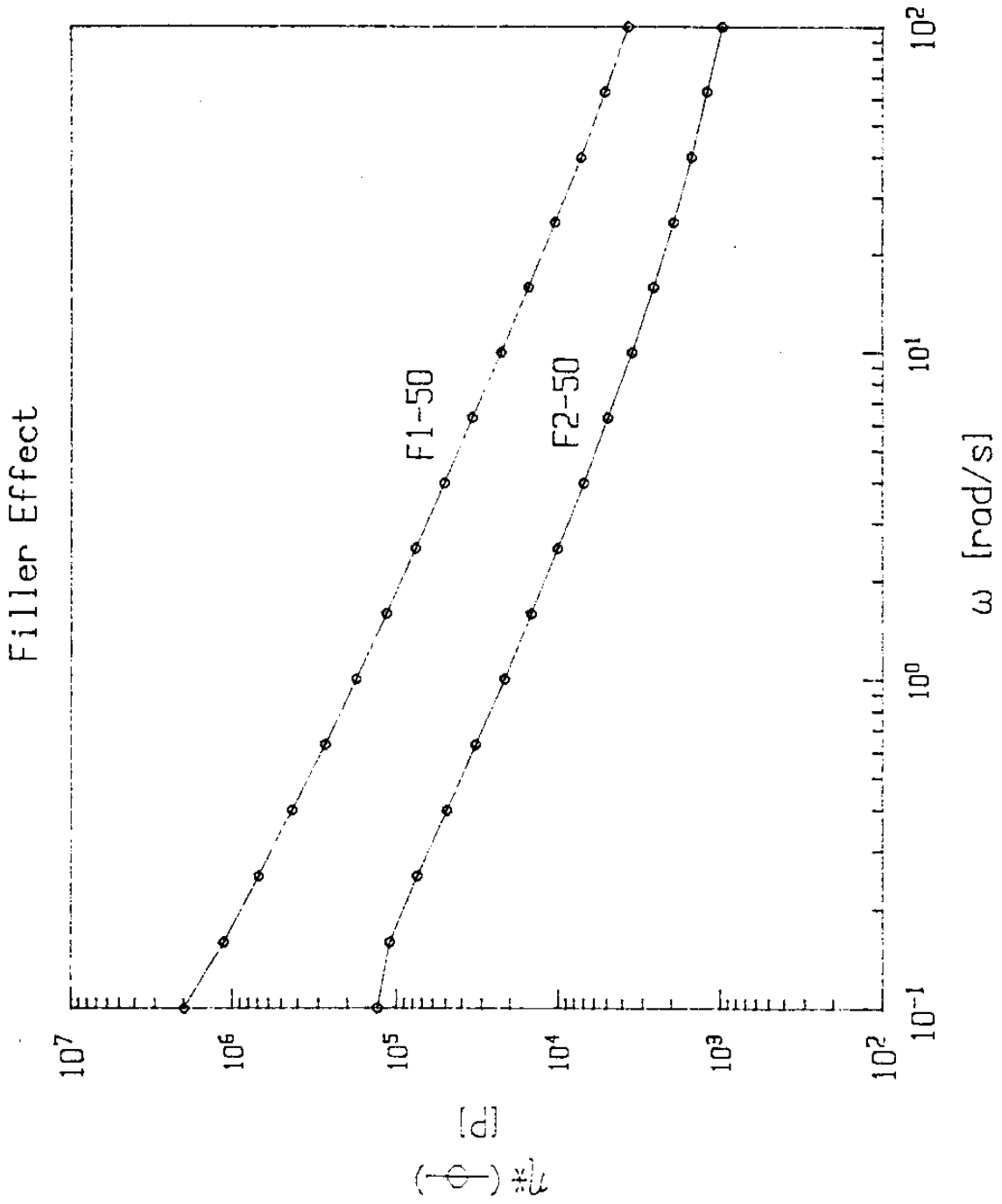


Fig. 4-12. 충전재 system 변화에 따른 flow curve의 변화
 (F1-50 ; Filler 1 50wt% Filled, F2-50 ; Filler 2 50wt% Filled)

3-5. 복합재의 기계적 성질 평가

유기 복합 건축재에서 중요하게 여겨지는 기계적 성질로는 굴곡특성과 내충격특성이 있다. 본 연구에서는 주로 Mini-max물성평가 시스템을 이용하여 여러가지 복합재 시편을 제조하고 내충격성을 평가하였다. 미국의 CSI사에 의하여 개발된 Mini-max물성평가 시스템은 여러 연구자에 의하여 시험법의 유효성이 입증되었으며 재래의 물성평가법에 사용되는 시료를 크게 축소시킨 시료를 이용하기 때문에 실험실적으로 소량의 시료로도 손쉽게 다양한 유기복합재 및 폴리블렌드등의 기계적 물성을 평가할 수 있다는 장점이 있다.

3-5-1. 굴곡특성

충전재료는 최대충전분율이 가장 큰 Filler 2를 사용하였고 수지는 제일합섬의 중점도급 PET, PBT를 사용하였다. 수지 블렌드의 구성에 따른 유기 복합재의 물성 변화를 살펴보기 위하여 PBT/PET조성비를 바꿔가면서 시편을 제조하였다. 이와는 별도로 수지가 물성에 미치는 영향을 알아 보고자 외산 시약급(Aldrich사) 및 고점도 PBT 수지(동양 나이론)를 이용하여 시편을 제조하였다. 모든 시편의 경우 충전재의 함량은 target material인 GE의 HV7065의 충전재함량과 같은 65wt%로 하였다. Talc는 수지블렌드의 에스터-교환반응을 억제시킨다고 알려져 있는데 이러한 talc의 효과를 알아보기 위하여 소량의 talc를 혼입시킨 시편을 제조하였다. 표 4-10에 각 시편들의 code 및 구성을 나타내었다.

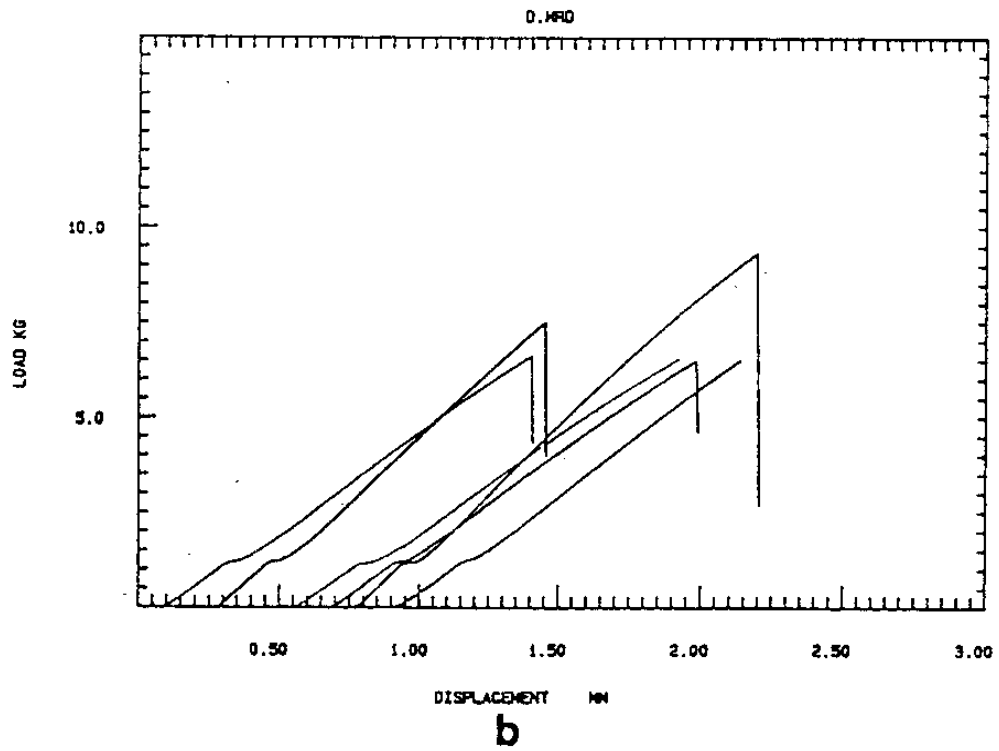
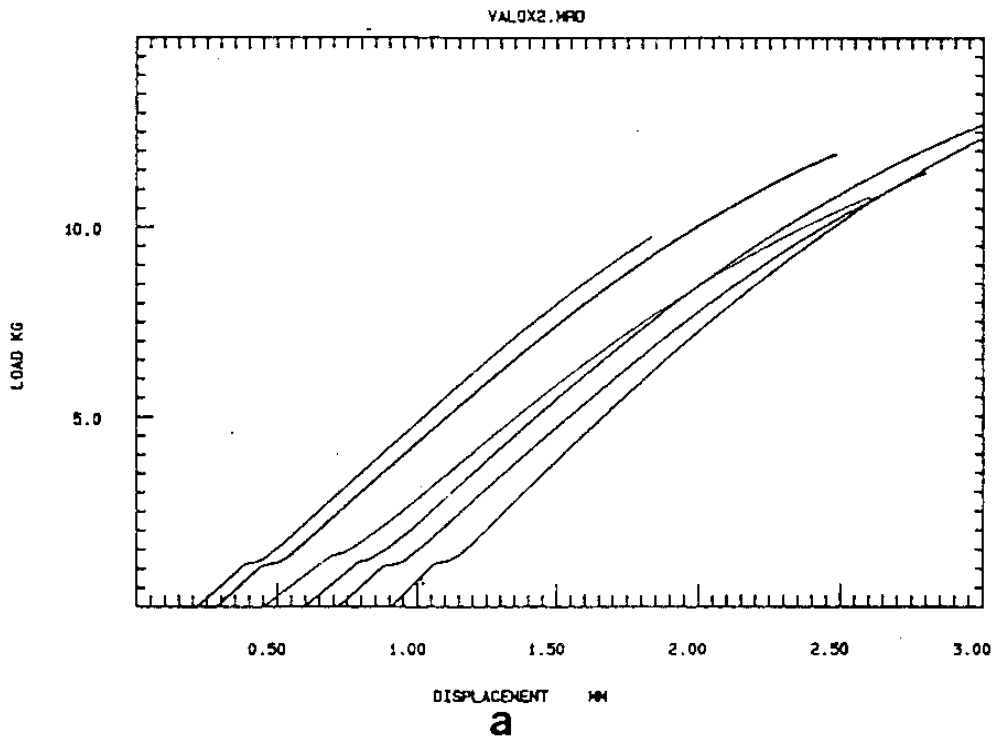
표 4-10. 각 굴곡시편들의 code 및 조성

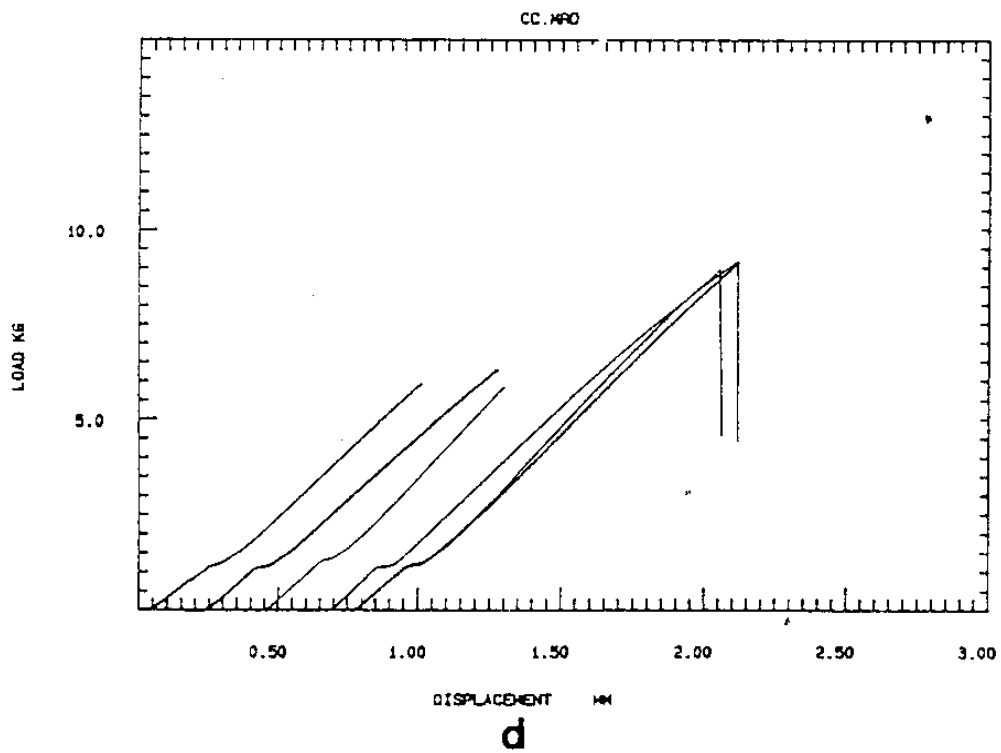
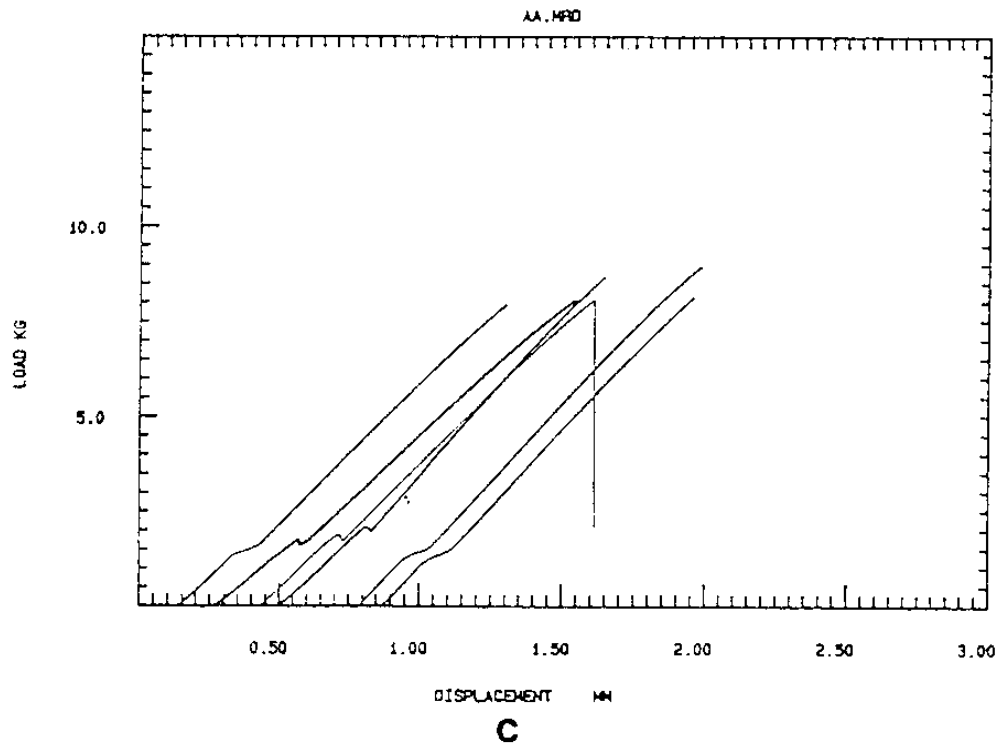
code	비 고
HV	General Electric사 PBT콤파운드
SM64	수지블렌드로제일합섬중점도급 PBT/PET(6 : 4wt%)
SM55	수지블렌드로제일합섬중점도급 PBT/PET(5 : 5wt%)
SM46	수지블렌드로제일합섬중점도급 PBT/PET(4 : 6wt%)
AL55	수지블렌드로 Aldrich시약급 PBT/PET(5 : 5wt%)
DH55	수지블렌드로 동양나이론 고점도 PBT/PET(5 : 5wt%)
TA	SM55에 소량의 Talc를 혼입시킨 시편

그림 4-13은 각 시편의 굴곡시험시 얻어진 하중-변형 곡선을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 시료가 파단될 때까지 가해진 하중에 비례하여 선형적으로 변형하며 항복점을 보이지 않는 것으로 보아 brittle한 mode로 파단됨을 알 수 있다.

표 4-11에 하중-변형 곡선으로부터 구한 파단시의 굴곡강도, 변형을 및 굴곡탄성율을 나타내었다.

표 4-11로부터 수지블렌드 조성의 변화는 굴곡성질에 큰 영향을 주지 못함을 알 수 있다. 외산 시약급 PBT를 사용한 경우 굴곡강도는 오히려 국산 수지를 사용했을 때보다 떨어지는데 이는 외산 PBT 수지의 낮은 열안정성에 기인한다고 믿어진다. DH55의 경우도 굴곡특성 상의 커다란 변화를 보이지 않는데 이로부터 수지블렌드의 분자량 또한 굴곡특성에는 커다란 영향을 주지 못함을





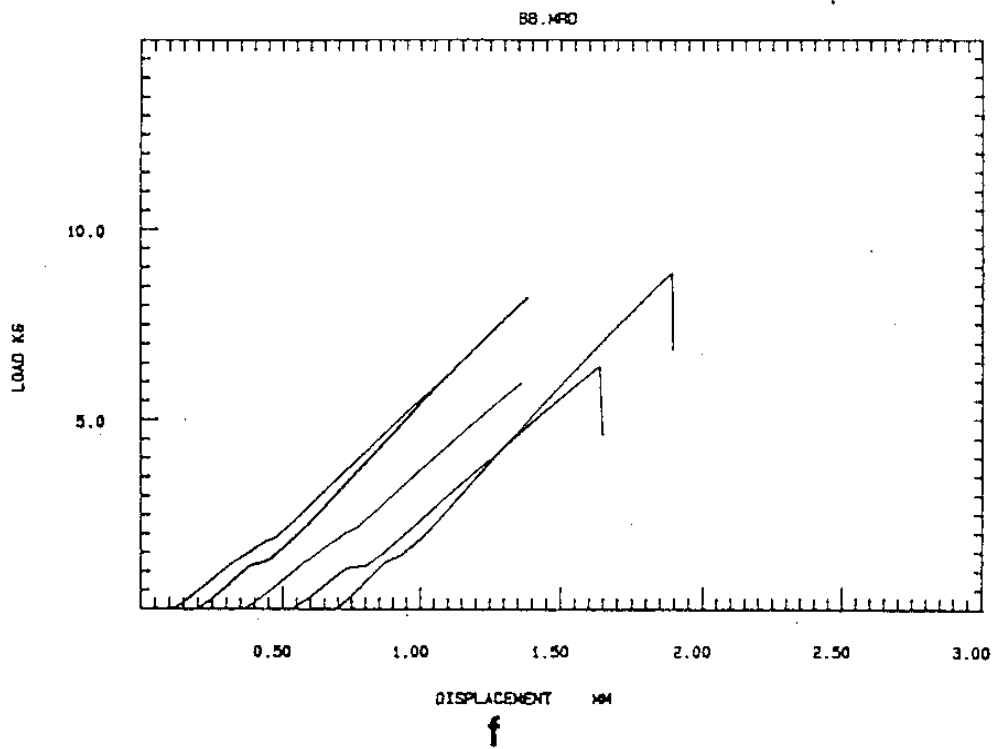
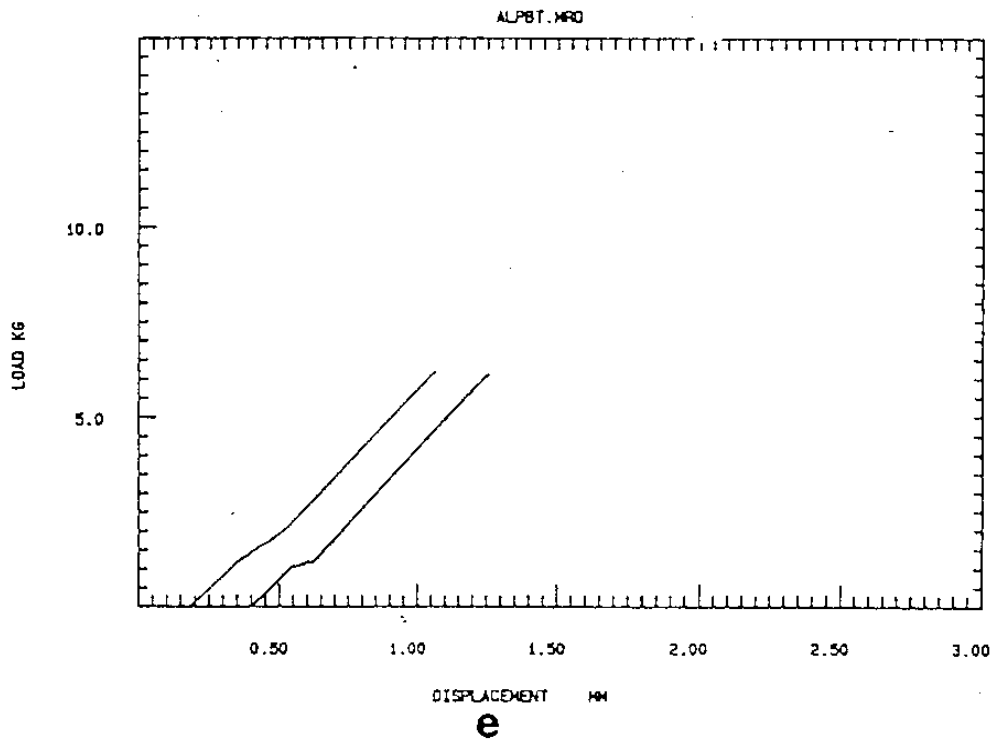


Fig. 4-13. 각 시편의 굴곡시험시 얻어진 하중-변형곡선

a) HV7065, b) SM64, c) SM55, d) SM46, e) AL55, f) DH55

알 수 있다. 실험에 이용한 시편 중에서 SM55가 가장 우수한 굴곡성질을 보이는데 굴곡강도는 target material인 HV7065의 약 75%, 굴곡탄성율은 약 125%정도이다. 파단시의 변형율은 HV7065가 타시편에 비하여 약 2배 가량 큰 값을 보이는데 이는 강인화도의 차이에 기인한다고 믿어진다. 한편, talc를 혼입하여 제조한 시편의 경우 SM55에 비하여 굴곡특성이 상당히 향상되었음을 알 수 있다. 이 이유는 talc가 수지블렌드의 기핵제로 작용하여 유기 복합재의 강화된 결정성때문인지 아니면 talc가 수지블렌드의 에스터-교환반응을 억제시키는 효과때문인지는 보다 심도깊은 연구를 통하여 밝혀질 것이다.

표 4-11. 하중-변형 곡선으로부터 구한 굴곡강도, 파단시 변형율, 굴곡탄성율

시편code	굴곡강도(ksi)	굴곡탄성율(ksi)	파단변형율(%)
HV	10.5(±1.1)	750(± 40)	1.55(±0.04)
SM64	6.5(±1.0)	730(±100)	0.89(±0.06)
SM55	7.9(±0.9)	950(± 70)	0.81(±0.04)
SM46	6.8(±1.5)	875(± 60)	0.78(±0.08)
AL55	5.6(±0.1)	913(± 70)	0.59(±0.01)
DH55	6.4(±1.2)	843(±100)	0.72(±0.08)
TA	8.0(±0.2)	930(± 40)	0.83(±0.06)

3-5-2. 내충격성

유기 건축재료의 응용을 위해서 중요한 기계적 성질로는 내충격성을 들 수 있다. 본 실험에서는 여러가지 시편을 제조하여 Mini-max Impact tester를 사용하여 구한 충격강도를 표 4-12에 나타내었다. 차기년도 연구수행에 있어서 예비실험의 하나로서 rubber-like material의 혼입이 유기 복합재의 인성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 rubber-like material인 EPDM을 혼입한 시편에 대한 충격강도도 표 4-12에 나타내었다.

표 4-12. Mini-max Impact tester로 구한 각 시편들의 충격강도.

시편 code	충격강도(J/m ²)	비 고
HV7065	2500	Target material
F2	2300	Filler2 65 wt% filled
F1	610	Filler1 50 wt% filled
F2-10	670	F2+10 phr EPDM
F2-20	1060	F2+20 phr EPDM
F2-30	780	Fe+30 phr EPDM

표 4-12로부터 HV7065의 충격강도가 가장 우수한 것으로 알 수 있다. 최대충전분율이 가장 큰 Filler2를 65 wt% 충전시킨 PET/PBT 1:1블렌드인 F2의 충격강도는 거의 HV7065의 유사한 값을 보인다. 그러나 Filler1을 사용하여 제조한 F1의 경우는 충격

강도가 가장 불량하였다. 이는 입자의 크기가 큰 시편의 경우(F2)가 충전재 입자가 작은 경우(F1)에 비하여 크랙 diverging 효과 (그림 4-14)와 충전재 입자의 파단효과로 인하여 보다 우수한 충격특성을 보인 것으로 생각된다.

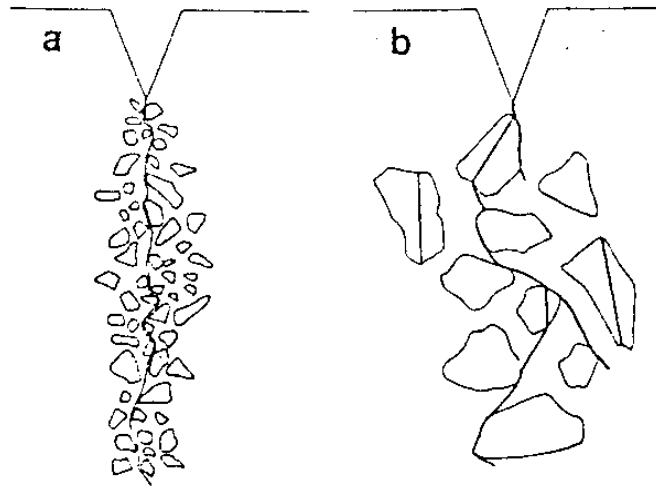


Fig. 4-14. 충전재 입자크기에 따른 파괴기구의 변화(crack diverging 효과).

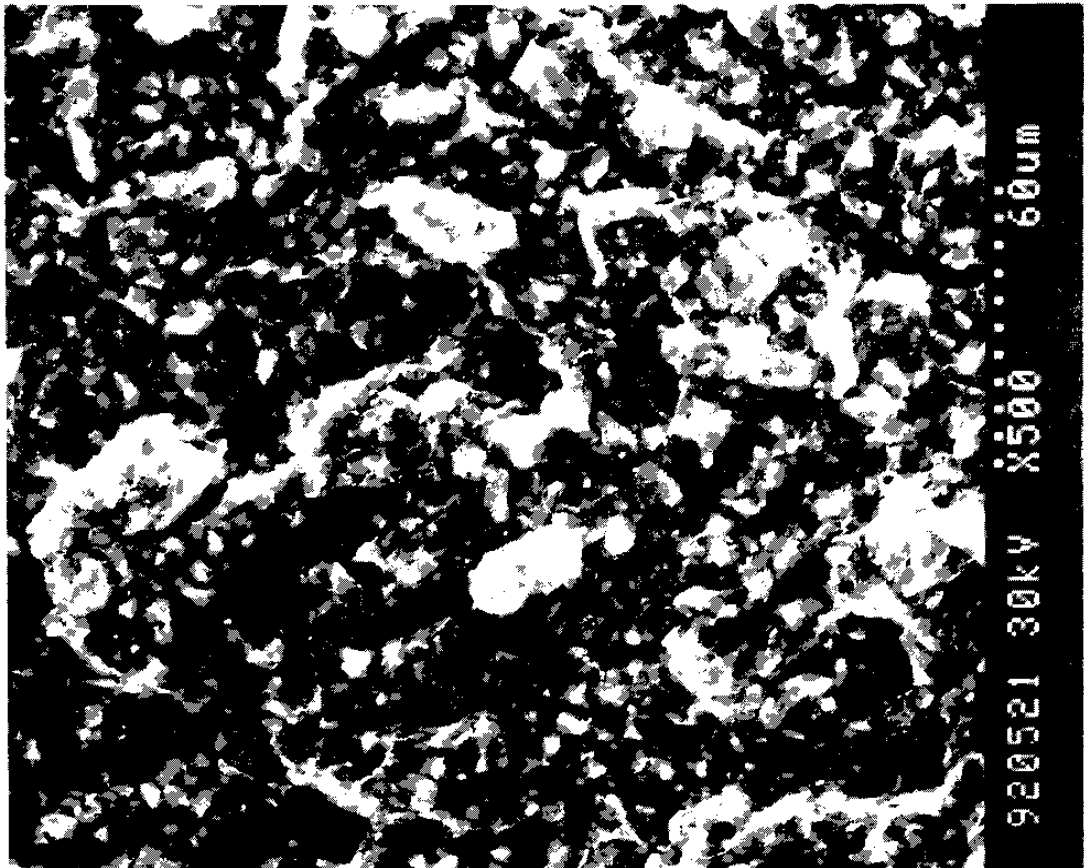
한편 인성향상의 목적으로 F2에 EPDM rubber를 혼입시킨 경우 내충격성은 오히려 크게 나빠짐을 볼 수 있다. 이에 대한 이유는 대략 두가지로 생각할 수 있다. 첫째, EPDM의 혼입시 용융혼합온도가 너무 높아서(280°C) mixing시 EPDM의 열분해가 심하게 일어났을 가능성이 크고 둘째, Mini-max Injection molder를 이용한 mixing에 있어서 크기가 수십 마이크론 수준인 충전재, 수지분말에 비하여 이보다 훨씬 큰 상태로 EPDM을 용융 혼합 시키는 과정에 있어서 점도상의 차이등으로 인하여 분산이 잘 이루어지지 않았을 가능성이 그것이다. 실제 파단된 충격시편을 육안으로 관찰하

면 skin-core의 이중구조와 유사한 형태를 관찰되는 것으로 보아 mixing이 효과적으로 이루어지지 않았음을 알 수 있었고 이 때문에 미혼입시보다 오히려 충격강도가 떨어지지 않았나 생각된다. 이상의 사실로부터 rubber-like material의 혼입을 통한 유기 복합재의 인성 향상을 위해서는 물질선정에서 부터 혼합과정 및 분석방법의 선정까지 통합적인 고려가 필요함을 알 수 있었다.

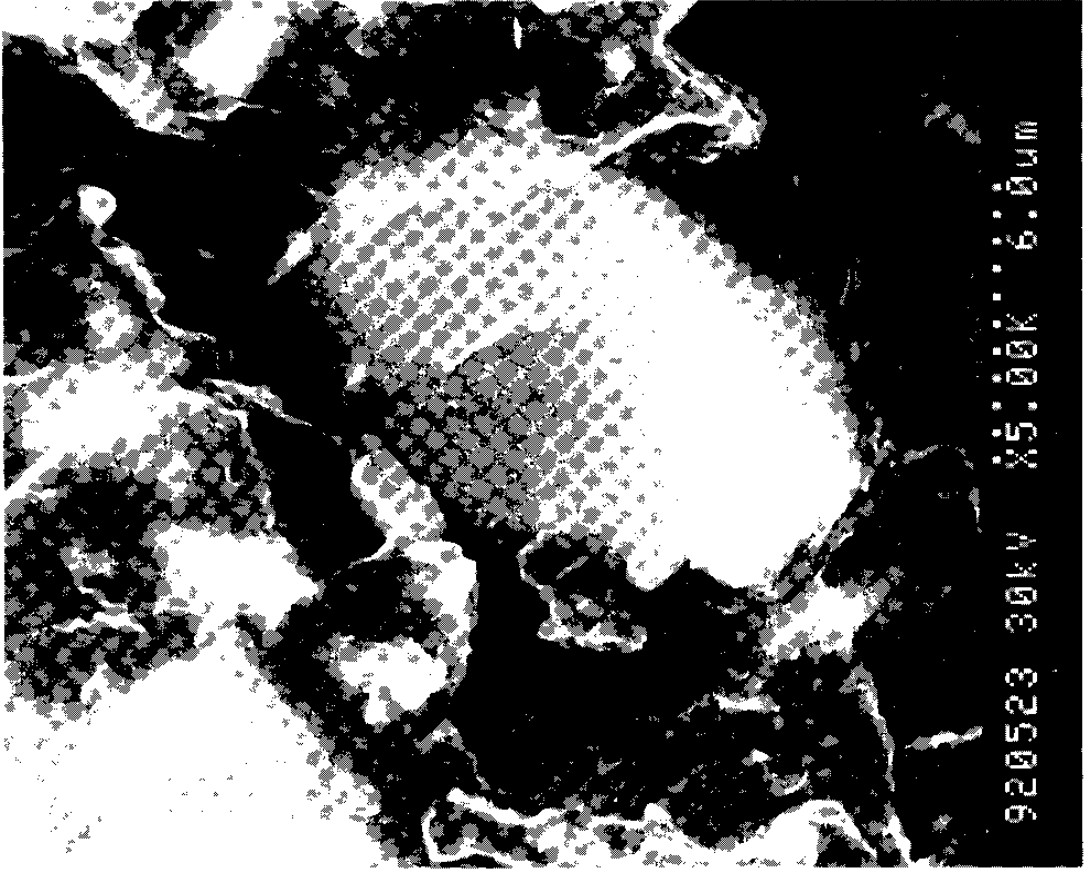
3-6. 복합재 파단면에 대한 연구

본 연구에서와 같은 건축재료용 복합재료의 물성최적화를 위해서는 시편의 파단면의 fracture morphology를 관찰하여 충전재의 분산상태, 수지-충전재 간의 계면 접착성, 파괴거동등을 이해하는 것이 매우 중요하다.

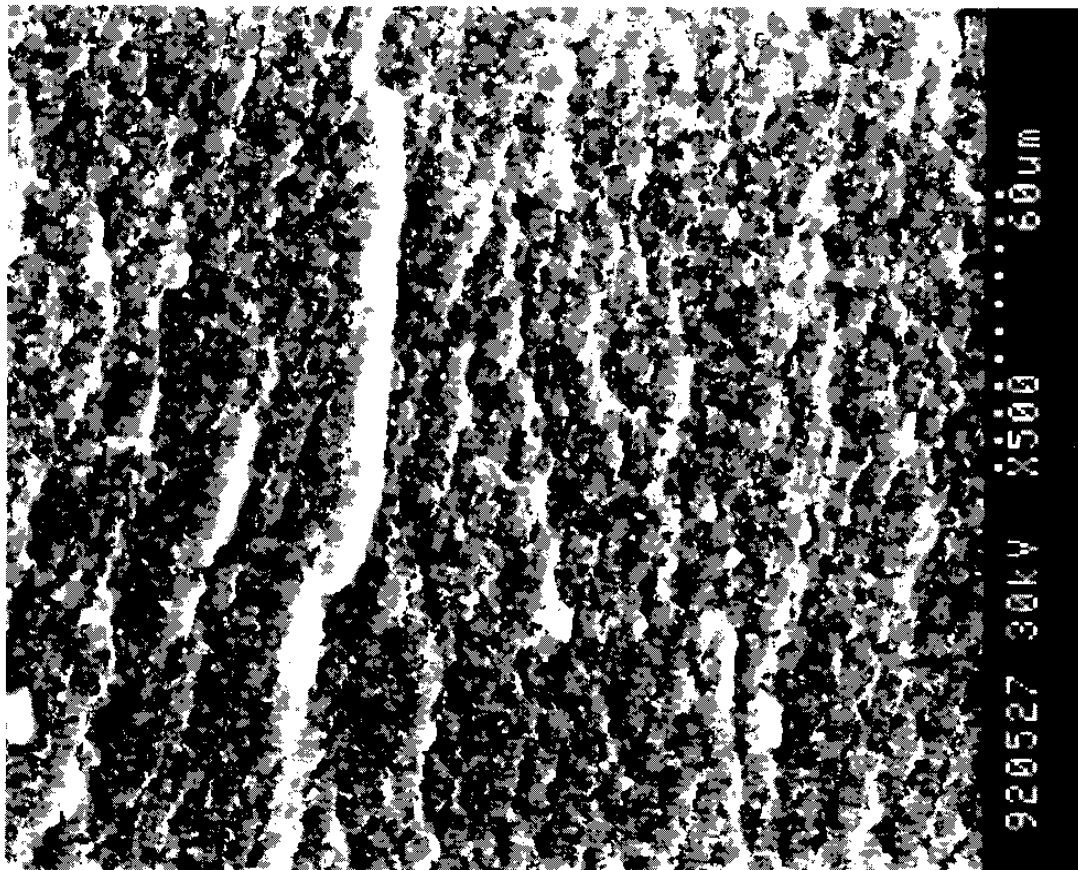
굴곡실험시 얻어진 각종 시편의 파단면에 대한 전자현미경사진을 그림 4-15에 나타내었다. 그림 4-15의 a), e)는 각각 HV7065와 Filler2를 사용하여 제조한 SM55의 파단면으로 거의 구별할 수 없을 정도로 유사한 충전재 분산 및 파괴양상을 보여주고 있다. 두 경우 모두 고르지 못한 파단면을 볼 수 있고 충전재가 매트릭스 수지에 잘 분산되어 있음을 알 수 있다. 이처럼 거친 파단면은 파괴시에 많은 에너지를 흡수한다. 그리고 고배율의 그림 4-15의 b)와 f)에서 보듯이 파괴 후에 계면에서의 debonding이 전혀 보이지 않으므로 수지-충전재 간의 계면 접착성이 좋다는 것을 알 수 있다. 반면, Filler1을 사용하여 제조한 시편의 파단면은 (그림 4-15의 c), d)) 거칠지 않고 매끄럽게 절단된 것을



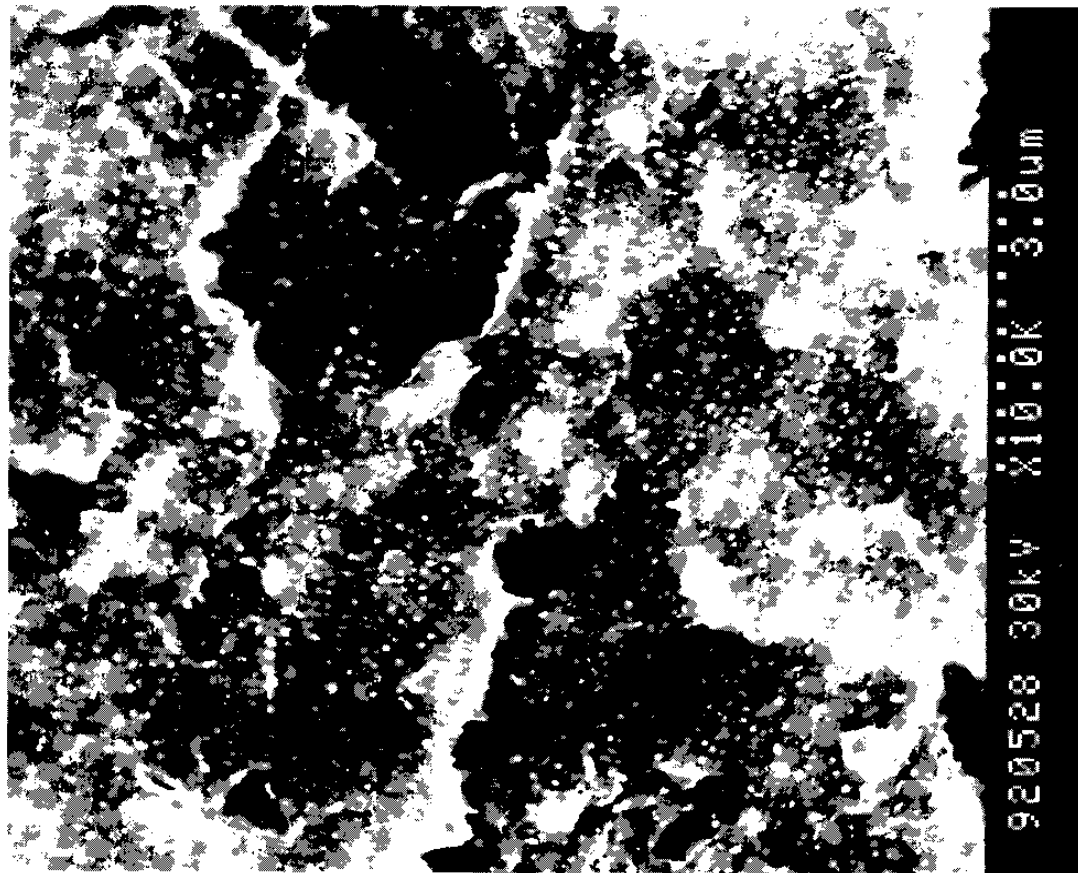
a) HV7065



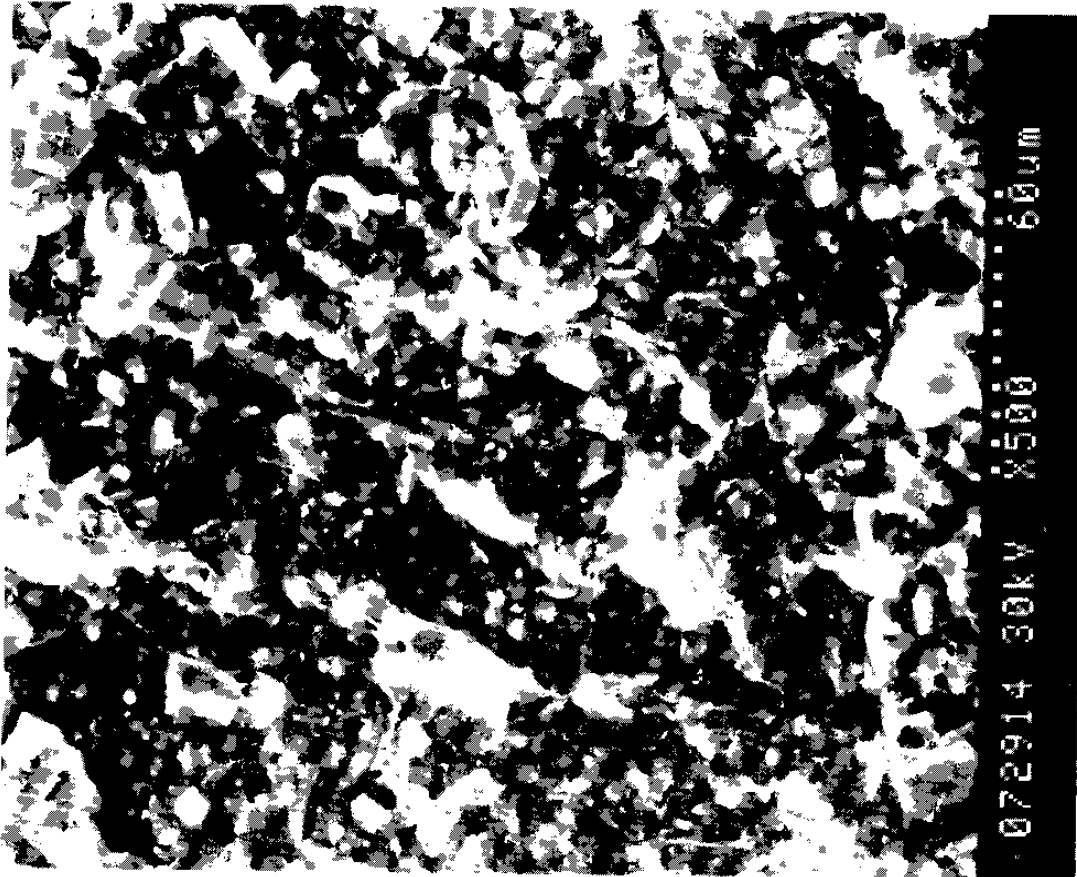
b) HV7065(교배율)



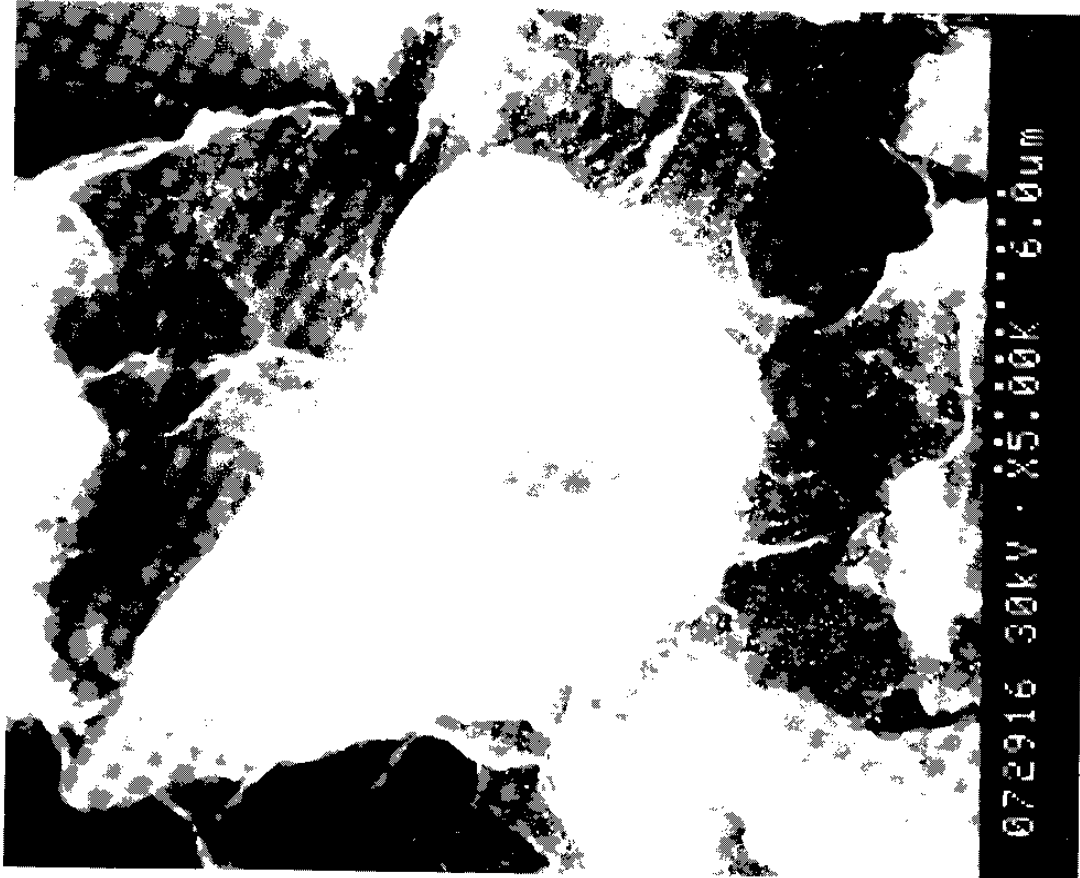
c) Filler 1



d) Filler 1 (고배율)



e) Filler 2



f) Filler 2(고배율)

Fig. 4-15. 칼곡시험시 얻어진 각종 시편의 파단면에 대한 전자현미경 사진

볼 수 있으며 고배율로 관찰하면(그림 4-15의 d)) 흔히 열경화성 수지의 파단면에서 관찰되어지는 nodular 구조를 볼 수 있고 충전재 입자들이 매트릭스 수지에 embedding되어 있음을 알 수 있다. 충격강도의 측정실험에서 밝혀진 바와 같이, 충전재 system에 따라서 파단기구 및 파단면의 morphology가 크게 달라 상이한 내충격 특성을 갖게 됨을 알 수 있다.

제 5 장 결 론

제 1 절 지금까지의 연구결과에 대한 결론

본 연구에서는 국내외에서 생산 시판되고 있는 각종 PBT 및 PET수지를 사용하여 블렌딩시 일어나는 에스터교환반응에 대하여 연구하였고 열가소성 유기복합건축재에 가장 적합한 상업적 수지계를 선정하였으며 에스터교환반응을 억제할 수 있는 방법에 대하여 고찰하였다. 복합재의 가공측면에서 충전재의 입자크기와 크기 분포가 최대충전분율과 복합재의 상대점도에 미치는 영향을 분석하였고, 충전도가 복합재의 가공성에 미치는 영향을 유변학적으로 고찰하였다. 또, 이들이 복합재의 최종 기계적 물성에 미치는 영향도 검토하였다.

이상 연구결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 미국 GE Plastics사의 열가소성 유기복합건축재인 HV7065의 매트릭스수지에 대한 GPC 분석결과, 국내에서 상업적으로 생산되고 있는 PBT 및 PET 수지의 평균분자량 및 분자량분포와 비슷하였으며, 이로부터 국산 폴리에스터 수지의 사용가능성을 확인하였다.

- 2) HV7065에 대하여 원소분석 및 EDS분석을 행한 결과, HV7065의 충전재는 대부분이 황산바륨($BaSO_4$)인 것으로 나타났으며 이는 총 복합재중량의 약 64%로서 전년도 연구에서 TGA (Thermogravimetric Analysis)에 의해 밝혀진 값과 catalog상의 충전재함량인 65%와 매우 유사한 값이다.

- 3) PBT와 PET수지는 고온의 용융상태에서 서로 섞이면 에스터교환반응을 일으켜 처음에는 블록공중합체를 이루며 용융체류시간이 길어짐에 따라 랜덤공중합체가 생성되어 결정성을 잃어 버리므로 심각한 물성의 저하를 초래하게 된다.

- 4) 국산 폴리에스터 수지를 이용한 블렌드들과 복합재 시료는 HV065의 매트릭스수지에 비해 고온에서의 용융체류 후 에스터교환반응에 의한 공중합체화 때문에 결정화가 크게 둔화되며 용융온도 역시 낮아진다. 따라서, 이를 억제할 수 있는 방안이 시급히 강구되어야 한다.

- 5) PBT수지는 제일합섬의 TPA법에 의한 grade(JTPBT)가, PET수지는 S. K. I.의 DMT법에 의한 grade(SDPET)가 서로 블렌드되어 고온용융체류하였을 때 에스터교환반응에 의한 결정성의 저하가 가장 적었으며 Aldrich사의 시약급 grade 수지로 이루어진 PABT/APET 블렌드의 경우가 가장 열안정성이 낮았다.

- 6) TPA법에 의해 제조된 PET수지(STPET)와의 블렌드에서는 분자량이 가장 낮은 SDLPBT가 시료보다 다소 높은 열안정성을 나타냈으며, DMT법에 의해 제조된 PET수지(STPET)와의 블렌드에서는 분자량이 가장 높은 SDHPBT가 다른 시료보다 다소 높은 열안정성을 나타냈다.
- 7) 고온에서 용융체류시 PBT와 PET수지간에 일어나는 에스터교환 반응의 정도는 폴리에스터수지의 제조회사, 제조공정, 및 분자량에 따라 차이가 큰 것을 알 수 있는데, 이는 중합시 사용된 촉매시스템의 차이와 그로인한 분자쇄 말단기의 성분 및 조성차, 평균 분자량 및 분자량분포상의 차이, 그리고 첨가제의 종류 및 양의 차이 등에 기인하는 것으로 생각된다.
- 8) PBT와 PET의 블렌드에 talc를 소량첨가하면 기핵작용에 의해 결정화 특성을 향상시켜줄 뿐 아니라, DMT법에 의한 폴리에스터의 중합시 사용된 에스터교환 촉매를 효과적으로 불활성화 시킴으로써 용융체류시 일어나는 PBT와 PET수지간의 에스터교환반응을 상당히 억제시킬 수 있다.
- 9) 충전재에 대한 전자현미경 관찰을 통하여 충전재에 따라 상이한 입자 크기 및 입자크기분포를 가짐을 알 수 있었는데 입자 크기 및 크기분포가 큰 충전재일수록 최대충전분을 값이 크다는 사실을 알 수 있었다.

10) 충전재의 함량이 증가함에 따라 유기 복합재의 가공성은 불량해진다. 그러나 동일한 충전재 함량에 대해서는 최대충전분율이 큰 충전재를 사용한 분산계의 가공성이 보다 우수하다. 또한 본 연구에서와 같은 수지블렌드-충전재 분산계의 농도-점도 거동은 Landell의 현상학적 실험적으로 잘 나타내어짐을 알 수 있었다. 이 사실은 이 식을 통하여 실험을 거치지 않고 분산계의 점도에 대한 예비적 지식을 가질 수 있게됨으로써 충전재 system의 최적화를 보다 손쉽게 이룰 수 있고 주어진 충전계에 대한 최대가능 충전도를 예측할 수 있음을 의미한다.

11) HV7065를 비롯한 모든 수지블렌드-충전재 용융물의 용융흐름 거동은 뉴턴의 법칙을 따르지 않았고 전 전단속도에 걸쳐 HV7065의 점성이 여타 분산계 보다 더 낮았다. 그러나 전단속도 증가에 따른 점성의 감소폭은 최대충전분율이 큰 충전재를 사용하여 실험실에서 제조한 SM55가 더 컸다. 따라서, 실제의 사출공정과 같은 고전단 영역에서는 SM55의 가공성이 HV7065에 접근하리라 예상되어진다.

12) SM55의 경우 굴곡강도는 HV7065의 75%, 굴곡탄성율은 약 125% 정도를 보여준다. 파단시 시편의 변형율은 HV7065가 타시편에 비하여 2배 가량 큰 값을 보인다. 그러나 수지블렌드의 분자량 및 조성의 변화는 굴곡성질에 큰 영향을 주지 않았다.

13) 파단면에 대한 SEM 관찰결과 모든 시편에 있어서 충전재 입자의 매트릭스 수지에의 분산성 및 계면접착성은 우수함을 알 수 있었다. 그러나 SM55, HV7065와 여타 시료의 표면상태는 매우 상이한데 이로부터 충전재 system이 유기복합재의 파괴거동에 직접적인 영향을 미침을 알 수 있었다.

14) HV7065에 상당하는 충격강도를 갖던 SM55가 고무상 물질이 혼입되면 충격강도가 오히려 크게 감소한다. 이는 시편 제조시 고무상 물질의 열분해 및 비효율적인 혼합과정등으로 인한 불량한 고무상 물질의 분산성등에서 그 원인을 찾을 수 있다. 따라서, 고무상 물질의 혼입을 통하여 인성향상을 피하기 위하여서는 적합한 고무상 물질 및 효율적인 혼합공정의 선정부터 신뢰할 수 있는 분석평가법의 개발까지의 통합적인 고려가 필요함을 알 수 있었다.

제 2 절 앞으로의 연구과제

2-1. PBT/PET 블렌드에 있어서 에스터교환반응의 억제

본 연구에서는 PBT와 PET의 블렌드에 talc를 소량 첨가함으로써 기핵작용에 의해 결정화 특성을 향상시켜주었을 뿐 아니라, DMT법에 의한 폴리에스터의 중합시 사용된 에스터교환 촉매를 효과적으로 불활성화 시킴으로써 용융체류시 일어나는 PBT와 PET수

지간의 에스터교환반응도 상당히 억제시킬 수 있었다. 그러나, 에스터교환 촉매를 불활성화하여도 고온에서의 용융체류시 PBT/PET 블렌드내에서는 가알콜분해반응(alcoholysis), 가산분해반응(acidolysis) 및 에스터그룹간의 직접에스터교환반응(direct transesterification)등이 일어나 공중합체를 형성함으로써 블렌드의 물성저하가 초래될 수 있다. 따라서, 폴리에스터수지의 중합시 또는 블렌딩 및 콤파운딩시에 적절한 첨가제를 혼합함으로써 이러한 반응을 억제하는 방법이 선진각국에서 현재 활발히 연구되고 있으며, 본 과제에서도 이를 3차년도 연구의 중요한 목표로 삼아 보다 체계적으로 연구함으로써 유기복합건축재의 물성향상을 도모함과 동시에 타 폴리에스터수지 블렌드의 개발에도 응용할 수 있는 기초를 확립할 예정이다.

2-2. 유기복합재의 가공성과 물성

본 연구를 통하여 유기 복합재의 가공성 측면에서는 충전재 system의 최적화가 가장 중요함을 알 수 있었다. 이를 위해서는 충전재 system의 최대충전분율을 높일 수 있는 기술의 개발이 필요하고 아울러 충전재의 표면처리를 통한 분산계 내에서 충전재의 유효부피분율을 저하시키고자 하는 노력도 병행되어야 할 것이다. 한편, 고무상 물질의 혼입을 통한 내충격성의 개선을 위하여 유기 복합재의 가공온도에서 열적으로 안정한 고무상 선정과 이러한 고무상 물질을 효율적으로 분산시켜주는 분산기술에 대한 연구 및 내충격성 및 파괴인성에 대한 올바른 평가법을 확립하기 위한 연구가 수행되어질 것이다.

참 고 문 헌

- (1) Plastics Age Data Series 1, "Plastic 材料人間", Plastics Age社 (日本), 1987.
- (2) 三浦正壽, Plastics, 39, 1, 102(1988).
- (3) 渡邊信治, Plastics, 36, 1, 141(1985).
- (4) 伊東成東, Plastics, 38, 1, 117(1987).
- (5) Takeo Yasuda, Plastics Age, 37, 3, 168(1991).
- (6) Takeo Yasuda, Plastics Age, 32, 4, 154(1986).
- (7) Takeo Yasuda, 기능재료, 8, 1, 48(1988).
- (8) 村岡 剛, 井筒 齊, "高分子改質劑에 의한 樹脂高技能화의 展望", p. 54, CMC社(日本), 1981.
- (9) 米谷起一, Plastics, 32, (8), 59(1981).
- (10) 平井利昌, 米谷起一, "Plastics Age Encyclopedia <進歩編> 1985", p. 161, Plastics Age社(日本), 1984.
- (11) 오상열, 고분자 과학과 기술, 3, (2), 96(1992).
- (12) 米谷起一, 東海 Symposiums講演 要旨集, p. 53, 1987.
- (13) L. M. Martynowitz and J. Runt, A. C. S. Polymer Preprint, 27, 1, 269(1986).
- (14) 伊藤正則, Outgas 改善品の 開發, EMC 86-42, p. 15.
- (15) 일본특허, 特公昭 54-127, 956.
- (16) 일본특허, 特公昭 54-6,098.

- (17) 일본특허, 特公昭 54-6,051.
- (18) 合成樹脂新聞, 1988. 5. 30.
- (19) 合成樹脂新聞, 1988. 6. 6.
- (20) D. McNally and W. T. Feed, S. P. E. ANTEC, 20, 79, 1974.
- (21) 河口明義, 合成樹脂, 27, 10, 28(1981).
- (22) 高村正義, *Plastics*, 34, 12, 57(1983).
- (23) J. Devaux et al, A. C. S. Polymer Preprint, 22, 229(1982).
- (24) 일본특허, 特公昭 53-65,355.
- (25) 世木 勳, 米谷起一, *Plastics Age Data Series 6*, "Polymer Alloy", p35. *Plastics Age社(日本)*, 1986.
- (26) R. E. Golddewski, S. P. E. Annu. Tech Conf., 30, 229(1984).
- (27) A Escara and R. S. Stein, *Adv. Chem Ser.*, 176, 455(1976).
- (28) 일본특허, 特公昭 59-232,141.
- (29) "合成樹脂需要構造의 現狀分析 IV", P. 17, 日本 化學經濟研究所 1985.
- (30) 片岡後朗, "Plastics Age Encyclopedia<進歩編> 1985", p. 159, *Plastics Age社(日本)*, 1984.
- (31) L. B Kandyrin, V. N. Kuleznev, in "Advances in Polymer Science" vol 103, p105, Springer-Verlay Berlin Hedelbery (1992).
- (32) Arbit, H. A., *Plast. Eng* 33 : 5, 1981.
- (33) L. A. Utracki, in "Polymer & Composites : Recent Trend" Proc. of National Seminar by India (1989), p99.
- (34) Plueddemann, E. P., in "Additives for plastics" R. B Seymour,

- ed., Academic Press, New York, 1977.
- (35) Monte, S. J and G. Sugerman, in "Additives for plastics.", R, B Seymour, ed., Academic press, New York, 1977.
- (36) Einstein, A, Ann. Phys, 17 : 549(1905).
- (37) Hatschek, E, Trans. Faraday Soc. 9 : 80(1913).
- (38) Baker, F., J. Chem. Soc., 103 : 1653(1913).
- (39) Orr, C and Blocker, H. G., J. Colloid. Sci., 10 : 24(1955).
- (40) Arrhenius, S., J. Phys. Chem., 1 : 285(1887).
- (41) Weltmann, R. N., Green, H., J. Appl. Phys., 14 : 569(1943).
- (42) Rutgers, R. Jr., Rheol. Acta., 2 : 305(1962).
- (43) Nicodemo, L., Nicolais, L, Polymer, 15 : 589(1974).
- (44) Tangathitkulchai, S., Austin, L. G., Powder Technology, 56 : 293 (1988).
- (45) Ting, A. P. and Luebbers, R. H., AlchE Journal, 3 : 111(1957).
- (46) Robinson, J. V., J. Phys. & Coll. Chem., 53 : 1042(1949).
- (47) Trawinski, H., Chem. Ing. Tech., 25 : 229(1953).
- (48) Dalla Valle, J., and Orr, C., Chem. Eng. Progr. Symp., 50 : 29(1961).
- (49) Hawksley, P. G. W., in "Some Aspects of Fluid Flow", ch. 7, Inst. Physy, Arnold, London (1951).
- (50) Kynch, G. J., Nature, 184 : 1311(1959).
- (51) Landell, R. F., Proc. 4th. Int. Congr. Rheol., Part2, Lee, E. H., ed., Interscience, New York, p663.
- (52) Plinskin, J. and Tokita, N., J. Appl. Polym. Sci., 16 : 473(1972).

- (53) Eilers, H., *Kolloid-Z., Z.-Polym.*, *97* : 313(1941).
- (54) Fedors, R. F., *Polymer*, *16* : 305(1975).
- (55) Chong et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, *15* : 2007(1971).
- (56) Pal, R., Rhodes, E., *J. Rheol.*, *33*, 1021(1989).
- (57) Johnston, C. W., Browner, C. H., *SPE Journal*, *26* : 31(1970).
- (58) Kunitz, M., *J. Gener. Physiol.*, *9* : 715(1926).
- (59) Brinkman, H. C., *Appl. Sci. Res.*, *A1* : 27(1947).
- (60) Heller, W., *J. Colloid Sci.*, *2* : 547(1954).
- (61) Vand, V., *J. Phys. & Colloid. Chem.*, *52* : 277(1948).
- (62) Mooney, M., *J. Colloid. Sci.*, *6* : 162(1951).
- (63) Brodnyan, J. G., *Trans. Soc. Rheol.*, *3* : 61(1959).
- (64) Thomas, D. G., *J. Colloid. Sci.*, *20* : 267(1965).
- (65) Roscoe, R., *J. Phys. Chem.*, *53* : 1042(1949).
- (66) de Bruijn, H., *Disc. Faraday. Soc.*, *11* : 86(1951).
- (67) Bedeaux, D., *Physica.*, *121 A* : 345 (1983).
- (68) Lee, D. I., *Trans. Soc. Rheol.*, *13* : 273(1969).
- (69) Saito, N., *J. Phys. Soc. Japan.*, *5* : 4(1950).
- (70) Faulkner, D. L., Schmidt, L.R., *Polym. Eng. Sci.*, *17*, 637(1977).
- (71) Chapman, F. M., Lee, T. S., *SPE Techn. Papers*, *15* : 293(1969).

주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.