

Polyester 수지의 특성 및 응용

박 현 진

Polyester 수지의 개요

Polyester수지라 함은 화학적으로 ester group O
 $(-\text{C}-\text{O}-)$ 이 연결된 고분자물질을 말하며 이에
 크게 나누어 열가소성 및 열경화성 수지로 구별된다.
 본 해설은 열가소성 polyester 수지에 국한한다.

EP로서의 Polyester 수지

일반적으로 재료 구성 물질은 metal, ceramic, 및 polymer로 분류될 수 있으며, 가혹한 외부 환경에 대한 부속품의 재료로서 전통적으로 metal 및 ceramic 등이 사용되어 왔으나, 합성 고분자의 properties가 향상되면서 외부 환경에 대해 허용되는 범위 내에서 합성 고분자가 점차 metal 및 ceramic 재료를 대체하여 왔는 바, 이는 metal 및 ceramic 재료에 비해 합성 고분자의 우수한 성형성에 기인되었다. 합성 고분자 중에서도 열경화성 수지가 비교적 높은 온도에서 사용 가능하므로 대체 재료로 사용되어 왔고, 합성 고분자의 발전과 더불어 기계적 강도가 우수하며 내열성이 높은 열가소성 수지가 개발됨에 따라 보다 성형성이 우수한 열가소성 수지가 많이 사용되어 왔다. 이렇게 하여, 가혹한 외부 환경에 대해 허용되는 범위내에서 견딜 수 있는 재료로서 metal 및 ceramic을 대체하는, 소위 engineering plastic (EP)이 정착되었다.

현재 상업적으로 사용되고 있는 plastic의 종류에

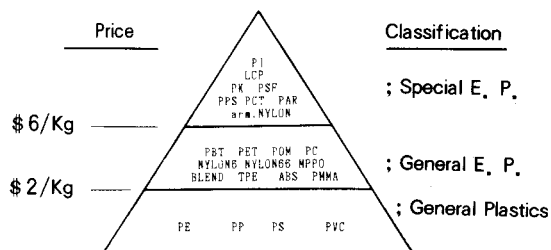
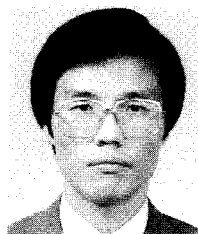


Fig. 1. Classification of plastics.

대해 Fig. 1에서 개략적으로 가격 및 market size를 나타내었다. Plastic은 범용 plastic, 범용 EP, 및 특수 EP로 대별되며 polyester 수지인 PBT 및 PET는 5대 범용 EP에 속한다.

EP로서의 PBT 및 PET 수지

EP로서의 polyester 수지 중 상업적 또는 기술적으로 중요한 몇가지 수지를 Table 1에 나타내었다. PBT, PET, PCT, PAR 및 LCP 등이 있으며 이중 PBT 및 PET는 앞서 언급한 바와 같이 5대 범용 EP에 속하고 나머지 polyester 수지는 아직 상업적



박 현 진

1978 서울대 섬유공학과(공학사)
 1981 서울대 화학공학과
 (공학석사)
 1986 서울대 화학공학과
 (공학박사)
 1987 ~ 선경인더스트리 연구소
 현재 선임연구원

Polyester Engineering Plastics-Characteristics and Application

Hern Jin Park (Sunkyong Industries R & D Center, 600 Jungja-Dong, Changan-Ku, Suwon-Si, Kyungki-Do, 440-745, Korea)

으로 성숙되지 못한 실정이다.

PBT, PET의 상업 생산 history를 Table 2에 나타내었다. 역사적인 발전 상황은 PET 수지가 PBT 수지에 비해 훨씬 먼저 개발되었으며 EP grade도 먼저 개발되었으나 PET의 경우 특히 성형상의 어려움(결정화 속도 및 물성) 때문에 크게 성장하지 못했다. 1970년 Celanese사에 의해 PBT가 개발되면서 EP grade로서의 polyester 수지로 PBT가 정착되었다. 그후 1978년 DuPont사에서 성형성 및 강도가

개량된 PET-EP를 개발함으로써 PET가 EP grade로 성장하여 polyester 수지의 양대 EP grade로서 PBT 수지 및 PET 수지가 발전되어 왔다.

국내 산업의 발전 양상을 살펴보면 최근 80년대 자동차 산업, 전기·전자 산업, 기기 산업, 건축 분야 등 EP의 최종 사용 산업의 발전과 더불어 EP 수지 제조 산업 및 성형 산업이 급성장하고 있으며, 이에 사용되는 EP로는 선진국의 동향과 비슷하여 5대 범용 EP, 준EP, PPS 등이 대부분을 차지하고 있다. 따라서 본 해설에서는 EP로서 사용량이 많은 PBT 및 PET수지에 대해 언급한다.

Table 1. Polyester Resins

Name	Chemical Structure
Polybutylene Terephthalate (PBT)	$\left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 \right]$
Polyethylene Terephthalate (PET)	$\left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 \right]$
Poly(1,4cyclohexadiene terephthalate) (PCT)	$\left[\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{CH}_2 \right]$
Polyarylate (PAR)	$\left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) \right]$
Liquid Crystalline Polyester (LCP)	$\left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} \right] \left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \right]$

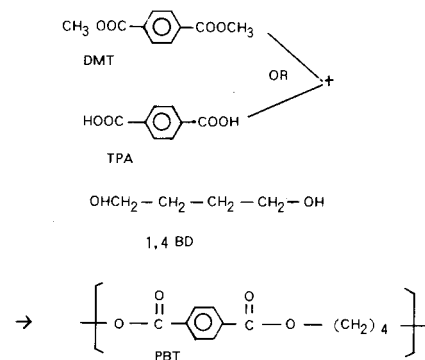
Table 2. History of Commercial Production of Polyester Resin

Year	Maker	Product	Trademark
early 1950's	ICI	PET-fiber	Terylene
early 1950's	DuPont	PET-fiber	Dacron
1966	AKZO	PET-EP	Arnite
mid 1960's	Hoechst	PET-EP	Hostadur
mid 1960's	Teijin	PET-EP	FR-PET
1970	Celanese	PBT-EP	Celanex
1978	DuPont	PET-EP	Rynite

PBT 수지

Chemistry 및 Properties

PBT는 poly(butylene terephthalate) 혹은 poly(tetramethylene terephthalate)로서 dimethyl terephthalate(DMT) 혹은 terephthalic acid(TPA)와 1,4-butandiol(1,4-BD)을 monomer로 하고 적당한 catalyst를 사용하여 transesterification에 의해 melt polymerization으로 합성된다. monomer로서 DMT를 사용하거나 TPA를 사용하거나 얻어지는 중합체는 동일하다. 그러나 DMT를 사용하는 경우에는 중합 공정 측면에서 유리하며 TPA를 사용하는 경우에는 그러하지 못하다. 용융 중합으로 얻을 수 있는 중합체의 중합도는 중합도를 간접적으로 표현하는 고유점도 (I, V) 값으로 0.9~1.0dl/g이며 그 이상의 높은 중합도를 얻고자 할 때 고상 중합(solid state polymerization) 방법을 이용하기도 한다.



T_g (유리전이 온도)는 51°C , T_m (용융 온도)는 225°C 이며, melt의 유동성이 뛰어나다. 성형시 결정화속도가 빠르며, 성형품의 칫수 안정성이 좋고 윤활성이 있으며, 표면이 반짝인다. HDT(Heat Distortion Temperature; 열변형 온도)는 18.6Kg 하중시 54°C 이다. PBT의 각종 properties가 다른 EP 수지와 대비되어 Table 3에 나타나 있다.

Chemical resistance는 crystalline 성질로 인해 상

온에서 물, 약산, 약염, cleaning solvent 및 대부분의 유기 용매에 견디며 oil 또는 grease에는 60°C 까지 견딘다. 용매로는 trifluoroacetic acid, phenol/chlorinated aliphatic hydrocarbons, hexafluoro isopropanol 및 *o*-chlorophenol 등이 있다.

또한 track resistance, dielectric strength 등의 electrical properties가 좋으며 특히 흡수율이 낮기 때문에 습도의 변화가 있어도 안정적인 값을 나타내

Table 3. Physical Properties of Neat PBT and PET Resin Compared with Those of Other Neat EP Resins

Properties	PBT	PET	PC	Nylon 6	Nylon 66	POM	M-PPE	PP	PPS
Specific gravity	1.31	1.36	1.20	1.13	1.14	1.41	1.06	0.903	1.36
Water absorption	0.08	0.1~0.2	0.2	1.3~1.9	1.0~1.3	0.22	0.14		0.08
Tensile strength	570	730	670	420 -1690	960	680	550 -670	320 -420	670
Tensile elongation	300	200	110	30~100	15~60	25~75	50~60	100~600	1~2
Flexural strength	845 -1176	990 -1270	950	1100	1160 -1200	915 -980	580 -980	420 -560	990
Flexural modulus	23000 -28200	24600 -31700	24000	27500	29000 -31700	26000 -31700	23000 -28000	12000 -17600	38700
Compressive strength	600 -1020	775 -1056	880	915 -1130	880 -1050	1100 -1270	845 -1155	387 -563	1130
Impact strength	4.2 -6	1.5 -4.2	84~96	3.6 -5	3.3 -6	4.8 -8.5	15 -36	2.4 -7.2	3 이하
Rockwell hardness	M68~78	M94~101	M 70	R 119	M 120	M78~94	R115~120	R80~102	R 123
Mold shrinkage	0.9~2.2	0.02 -0.025	0.5~0.7	0.3~1.5	0.1~1.8	18~2.5	0.5~0.8	1~2.5	0.6~0.8
HDT	50~85	21~38	130	68~85	75~88	120	107~130	50~60	135
Coeff. of thermal exp.	6~9.5	6.5	6.8	8~8.3	8	6.1~10	3.3~7.7	8~10	4.9
Dielectric strength	25		30	15.8	15.8	20	34		
Volume resistivity	4		3	0.06	0.005	0.01	10		0.9
Dielectric constant	3.3		2.95	3.8	4.0	3.8	2.64		3
Dielectric loss tangent			0.0004	0.01	0.01	0.001	0.0004		0.0006
Arc resistance	129		110		130~140	240	75		
Flame resistance	H B	H B	V-2	H B	H B	H B	H B	H B	V-O

어 높은 습도하에서도 좋은 properties를 보인다. 열에 대한 안정성도 다른 수지에 비해 우수하다. 기계적 물성에 있어서는 530 kg/cm²의 인장 강도를 나타내나 충격 강도는 다소 낮은 편으로 6kg · cm/cm를 나타낸다. 고유 난연성은 UL HB 등급이다. 이러한 properties를 향상시키기 위해 강화제, 충격 보강제, 난연제, 다른 polymer 등을 compounding 공정으로

첨가하여 개질함으로써 넓은 범위의 engineering properties를 갖으며 성형 가공하기 쉬운 PBT base의 compound된 수지를 만들 수 있다. 이러한 compound의 조합을 무수히 많이 만들 수 있어서 상업적으로 PBT의 유용성이 매우 크다.

Grades

대표적인 강화제로 5~50wt%의 glass fiber rein-

Table 4. Physical Properties of GFR* PBT and PET Compared with Those of Other GFR EP Resins

Properties	PBT GF 30%	PET GF 30%	PC GF 30%	Nylon 6 GF 30%	Nylon 66 GF 30%	POM GF 25%	M-PPE GF 30%	MPP GF 30%	PPS GF 40%
Specific gravity	1.52	1.56	1.43	1.35	1.38	1.61	1.27	1.12	1.65
Water absorption	0.06 -0.08	0.05	0.12	1.2	1.0	0.29	0.14	0.01 -0.05	0.032
Tensile strength	990 -1400	1620	1340 -1410	1690	1970	1120 -1300	1050 -1300	450~700	1230 -1750
Tensile elongation	2~4	2~7	2~5	2.2~3.6	2.5~3.4	2~3	2~5	1.8~3	0.9~4
Flexural strength	1820 -1900	2180 -2540	1620 -1990	2100	2870	1270 -1970	1400 -1600	500~990	1600 -2500
Flexural modulus	60000 -85000	88000 -106000	77500 -80000	78600	91000 -102000	77500	77500 -81000	22000 -55000	120000 -141000
Compressive strength	1270 -1660	1760	1270 -1610	1340	1690 -1400	1200	1260	457 -591	1480 -1830
Impact strength	5.4 -9.6	9.6 -13.2	10.2 -18	13.2 -13	12 -14	6 -11	10 -13.8	6 -12	6.6 -9
Rockwell hardness	M 90	M90~100	M 92	M93~96	R101~119	M 79	R 115	R100~115	R 123
Mold shrinkage	0.2~0.8	0.2~0.9	0.1~0.2	0.3~0.5	0.2~0.6	0.4	0.1~0.4	0.2~0.5	0.2~0.4
HDT	196 -225	210 -243	146 -149	200 -215	125 -254	160 -163	135 -150	80~85	251 -263
Coef. of thermal exp.	2.5	1.8~3	2.2~2.3	1.6~8	1.5~5.4	2~4.4	1.4~2.5	2.1~6.2	1.5~2.2
Dielectric strength	30	29.6	30	15.8	19.7	22.9	32		26
Volume resistivity	1	0.1	3	-	-	0.012	10		4
Dielectric constant	3.6	3.5	3.51	4.6	-	3.9	2.93		4
Dielectric loss tangent	0.001		0.0008	0.022	0.018	0.003	0.0009		0.0014
Arc resistance	130	117	100		148	130	100		130
Flame resistance	H B	H B	V-2	H B	H B	H B	H B	H B	V-O

* GFR : Glass-Fiber Reinforced.

forcing에 의해 열변형 온도, 컷수 안정성, 기계적 강도, 강성 등을 개선하여 부품 요구 특성에 부합되도록 수지를 제조한다. 대표적인 강화 grade의 properties가 다른 EP의 강화 grade와 대비되어 Table 4에 나타나 있다. 비 강화 수지에 비해 기계적, 열적 성질들이 크게 향상되어 있음을 알 수 있다. 또한 흡수성 또는 전기적 성질은 비 강화 수지의 우수한 성질이 그대로 유지된다. 특히 PBT(PET 포함)의 경우 다른 EP 강화 grade에 비해 우수한 성질로서 연속 사용 가능 온도를 꼽을 수 있다. 연속 사용 가능 온도를 나타내는 공인된 data는 UL RTI(UL relative temperature index ; UL 연속 사용 온도)로서 이것은 주어진 재료로 성형한 부품이 고온 하에서 사용되어질 때 부품의 기계적, 전기적 물성이 시간의 경과에 따라 감소하는 현상을 온도로 나타내는 것으로, 오랜 시간 동안 어떤 온도에서 사용될 수 있는가를 나타내는 지표이다. 이는 열적 성질을 나타내는 HDT와는 근본 개념이 다르다. HDT는 순간 열변형 온도를 나타낸다. 각 수지의 UL RTI는 Table 5에 나타나 있다. PBT(PET포함) 수지는 HDT에 있어서는 Nylon 66 강화 grade보다 다소 떨어지는 경우가 있으나 UL RTI에 있어서는 다른 범용 EP 또는

준EP에 비해 월등히 높음을 알 수 있다.

다른 종류의 강화제로 carbon fiber 또는 wisker 등을 사용하기도 한다. 그러나 fiber류를 사용하는 경우 표면 상태가 불량해질 수 있다. 이 경우 PET 혹은 PC 등을 첨가하여 표면 광택, 평활도 등을 개선하고 colorability, toughness 등을 향상시킨다.

Filler grade로서, 10~40wt%의 mineral 혹은 mineral/glass fiber 조합으로, 보다 우수한 전기적 특성을 얻을 수 있으며 warpage를 개선한다. 이 경우 기계적 특성이나 moldability를 저하시키지 않도록 하는 것이 중요하다.

충격 강도는 강화제 함량 또는 강화제의 aspect ratio에 따라 증가하며, 부족할 경우 충격 보강제를 사용한다. -30℃의 저온에서 96kg·cm/cm 정도의 충격 강도를 나타내도록 만들 수도 있다. 강화 grade외에 PBT/PET, PBT/PC, PBT/copolyester 등 blend에서도 충격 보강제가 사용하기도 한다.

특별한 grade로서 conductive filler를 사용하여 대전 방지 grade, EMI/RFI Shielding용 grade 등 conductive grade도 상업적으로 생산되고 있다.

Processing

PBT는 속결정성 및 고유동성 때문에 사출 재료로서 유용하다. 그러나 공기 중의 수분 흡수로 인해 성형 온도에서 가수 분해가 일어날 수 있다. 최적의 properties를 얻기 위해 성형 전에 수분율 0.04wt% 까지 건조가 필요하며, 이는 120℃에서 3~4시간 동안 건조하여 얻는다.

Regrind chip은 보통 25wt%까지 새로운 chip과 혼용해도 성능이나 외관에 큰 영향이 없다.

성형시 수지 온도는 230~275℃로서 이는 PBT 수지의 중합도에 따르며 고I.V 수지의 경우 높은 성형 온도를 요구한다. 그러나 275℃ 이상 또는 성형기 내 체류시간이 긴 경우 열분해의 위험이 있다. 금형 온도는 PBT 결정의 특성상 15~120℃에서 가능하다. 비강화 PBT의 경우 보통 40~60℃의 금형에서 매끈하고 반짝이는 표면을 얻을 수 있으며 강화 grade의 경우 표면 상태를 개선하기 위해 빠른 사출 속도 및 높은 사출압이 요구된다. 색상 grade의 경우 금형

Table 5. UL Relative Temperature Index

Resin	GTI	R T I		
		Elec.	Mech.	
			with Imp	w/o Imp
ABS	60	80~95	70~80	85~95
PP	65	115~120	115~120	115~120
Nylon 6	65	125~130	95~105	105~115
Nylon 66	65	125~130	95~105	120~130
PC	75	125~130	110~125	125~130
POM	75	105	90~95	80~105
M-PPO	50	105~110	90~105	105~110
PBT	75	130~140	120~130	130~140
PET	65	140~150	140~150	140~150
PPS		200~240	200~220	220~240

GTI : Generic relative temperature index.

Table 6. Application of PBT EP

Field	Applications
Automotive Application	- exterior body parts : grill, body panels, fender, bumpers, wheel cover, door components, window components, mirrors components - under hood : distributor cap, rotors, ignition component - other uses : head lamp system parts, water pump, break system parts, wind shield wiper assemblies
Electrical/Electronic Market	switches, relays, motor housing, key caps for computer keyboards, chip carriers, connectors, telephone interface components, junction-boxes, fuse case, fiber optic tubings
Material Handling Market	monorail conveyer component, collapsible auto-part racks, engine-pallets
Customer Products	propellers, power tool housing, lawn mower housings, diver propulsion vehicle housings bicycle gears
House Hold Application	iron handles, toaster side panels vacuum cleaner parts, hair dryer housings, coffee makers

온도가 65℃ 이상이면 변색될 수 있다.

PBT는 대부분 사출 성형되지만 structured foam molding, extrusion, blow molding, thermoforming 등에도 응용이 가능하다.

후공정으로서 adhesive bonding, ultrasonic welding, printing, painting, hot stamping, vacuum metalizing 등이 적용될 수 있다.

Application

주 용도는 automotive, electrical/electronics, appliances, material handling, military, telecommunications, custom products 등이며, Table 6에

Table 7. PBT EP Resin Maker

Area	Maker	Trademark
USA	Hoechst-Celanese	Celanex/Kelanex
	GE Plastics	Valox/Xenoy
	Mobay	Pocan
	BASF	Ultradur
	Huls America	Vestodur
EUROPE	Montedison	Pibiter
	AKZO	Arnite
	BASF	Ultradur
	Bayer	Pocan
	Ato Chem	Orgater
JAPAN	Ciba Geigy	Crastin
	Chemische Werke Huls	Vestodur
	Teijin	Teijin PBT
	Toray	Toray PBT
	Polyplastics	Duranex
KOREA	Mitsui Petro.	FR-PMT
	Mitsubishi Rayon	Turpet/Dianite
	Mitsubishi Chem.	Novatur
	EPL	Valox
	DIC	Planac
	SKI	SK-PBT
	KOHAP-AKZO	Arnite
	Kolon	Spesin
	Lucky	Lupox
	Cheil Synthetic Tex	Eslon PBT
	TNC	Topex
	Sam Yang	Tribit
	GE	Valox

나타내었다.

Commercial Information

일반 grade는 3.5\$/kg, 특수grade는 5.7\$/kg 정도의 가격이며 maker 현황은 Table 7과 같다.

PET 수지

Chemistry 및 Properties

TPA 혹은 DMT와 ethylene glycol(EG)를 monomer로 하여 용융 중합으로 얻는다. Tg는 74℃이고, Tm은 254~270℃이다. Tm의 값은 열이력 및 부반응물인 diethylene glycol(DEG)의 함량에 따라 달라질 수 있다. 결정화 온도는 보통 120~220℃로서 190℃ 부근에서 최대 결정화 속도를 나타낸다. 용도에

따라 중합도를 변경하여 고유 점도로 표현하면 0.59~1.04 dl/g의 PET를 중합한다. 고 I.V의 PET를 얻고자 할 때 PBT 중합의 경우처럼 고상 중합 방법을 쓰기도 한다.

PET의 용도로서는 오랜 역사를 갖는 fiber가 있으며 film, tire cord, beverage bottle, food tray, 그리고 EP 등이 있다. 본 해설에서는 EP grade에 국한한다.

PET는 원칙적으로 결정화 속도가 늦고 결정화 온도가 높으므로 EP 범주에 속하지 못하였으나 DuPont사가 1978년 성형 상의 문제점을 개선하고 강도를 향상시킨 강화 PET인 Rynite®를 개발함으로써 EP로서 본격적으로 사용되었다. 현재까지는 compound된 PET만이 EP grade로서 사용되어 지고 있다. Chemistry, properties, 및 application 분야 등은 강화PBT와 유사하며 강도, 사용 온도 및 cost 등에서 PBT보다 우수하다. Plasticizer, 핵제, 기타 chemical을 첨가하여 결정화 속도를 올리고, 결정화 온도를 낮춤으로서 금형 온도를 80~105°C에서 PBT나 nylon과 유사한 cycle time으로 성형 가능하며, 강화제, mineral filler, flame retardants 등을 첨가하여 원하는 properties를 얻을 수 있다. 일반적으로 인장 강도는 1,600kg/cm² 정도로 1,400kg/cm² 정도인 강화PBT보다 우수하고 흡수율은 0.05% 정도로 다른 EP에 비해 우수하다. 전기적 또는 화학적 성질은 PBT경우와 유사하다.

Grades

강화제로서 glass fiber가 15~50wt% 함유되며, isotropic shrinkage 및 저 warpage를 얻기위해 aspect ratio가 작은 filler들을 첨가한다. 또한 충격 보강제로써 충격 강도를 증가시킬 수 있다. 난연제를 첨가하여 1/32"까지 UL 94V-0 등급을 얻을 수 있고 UL RTI는 150°C까지 가능하다.

Processing

사출전 수분율은 0.01wt% 이하로 건조해야 하며, 이는 다른 EP grade에 비해 특히 주의할 점이다. 보통의 열풍 건조기로는 충분히 건조되기 어려우며

Table 8. PET EP Resin Maker

Area	Maker	Trademark
USA	DuPont	Rynite
	Mobay	Petlon
	Hoechst Celanese	Impet
	Allied	Petra
	Eastman	Ektar
EUROPE	AKZO	Arnite
	ICI	Merrinite
JAPAN	Teijin	FR-PET
	Mitsubishi Rayon	Dianite
	Mitsubishi Chem.	Novapet
	DuPont	Rynite
	Toyobo	Vylopet
KOREA	SKI	SK-PET
	KOHAP-AKZO	Arnite
	Kolon	Kopet
	Lucky	Lupet
	Cheil Synthetic Tex	Eslon PET
	T N C	Topet
	Sam Yang	Tripet
	DuPont	Rynite

또한 습기 및 건조 온도에 의해 열 가수 분해의 가능성도 있다. 원하는 수분율을 얻기 위해서는 제습 건조기 등이 추천될 수 있다.

Regrind chip은 10~15wt%까지 사용 가능하다. 사출시 수지 온도는 270~300°C가 되도록 하며 점도에 따라 결정한다. 표면 상태는 금형 온도를 높이면 좋아지고 결정화도 역시 올라간다.

Applications

넓은 습도 영역에서 각종 properties가 유리하고 UL RTI가 높으므로 이러한 장점을 요구하는 부품에 쓰인다. 주용도는 pump housing, ignition/carburetor 등 underhood part, electrical bobbin, relay, switch housing, microwave oven interiors 등이 있다.

Commercial Information

일반적인 가격은 2.8\$/kg~4.0\$/kg이며, 특수 grade는 3.5~4.6\$/kg 정도이다. maker 현황은 Table 8과 같다.