

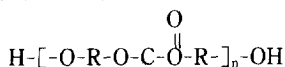
폴리카보네이트 블랜드와 응용

김 창 근

1. 서 론

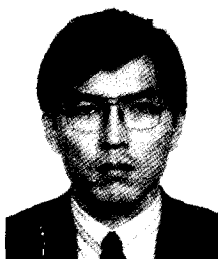
1890년대 후반에 Einhorn에 의해 phosgen, resoreinol 및 hydroquinone을 이용한 폴리카보네이트가 소개된 이후¹ 1958년에 독일의 Bayer A. G.에 의해 4,4-dihydroxydiphenyl-2,2-propane(bisphenol-A)[상품명: Makrolon]를 기초로한 폴리카보네이트가 상업화 되었다.² 미국에서는 1960년대에 Mobay Chemical Co.[상품명: Merlon]와 General Electric Co.[상품명: Lexan]에 의하여 상업적 생산이 시작되었다. 현재는 이들의 미국의 Dow Chemical Co.[상품명: Calibre], 일본의 Teijin[상품명: Panlite], Mitsubishi Gas Chemical[상품명: Iupilon], Mitsubishi Chemical[상품명: Novarex], 이태리의 Enichem[상품명: Sinvet]등에서 생산되고 있다. 현재 폴리카보네이트의 세계 총공급량은 약 100만톤에 이르고 있으며 국내에서는 최근에 삼양사가 생산을 시작하였다.

폴리카보네이트는 축합 반응에 의해 제조되며 이용되는 공정으로는 계면 중합(interfacial polymerization), 용융 중합(melt polymerization), 용액 중합(solution polymerization)등이 있으며 이들중 상업적으로 계면 중합에 의한 공정이 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 이 공정에서는 맹독성인 기체상의 phosgene을 사용하고 유기용매로 methylene chloride를 대량으로 사용하기 때문에 환경 문제로 이의 처리 문제가 크게 대두되고 있다. 미국, 일본, 유럽 등지에서 최근에 이들의 사용을 규제할 방침이어서 대체공정의 개발이 시급한 실정이다. 이를 위하여 phosgene의 대체물질 개발과^{3~4} 유기용매를 사용하지 않는 용융 중합법의 상업화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 폴리카보네이트는 고분자 사슬내에 carbonate 그룹이 반복적으로 나타나는 carbonic acid의 선형 폴리에스터로 이것의 일반적 구조는 다음과 같다.



반복 단위에 있는 R에 따라 폴리카보네이트는 지방족 폴리카보네이트, 방향족 폴리카보네이트, 지방족-방향족 폴리카보네이트로 나누어진다. 상업적으로는 방향족 폴리카보네이트가 주로 이용되며 BPA-PC(Bisphenol-A polycarbonate), TMPC(Tetramethyl polycarbonate), BPZ-PC(Bisphenol-Z polycarbonate) 등과 난연재로 이용되는 TBPC(Tetrabromo polycarbonate), TCPC(Tetrachloro polycarbonate) 등이 생산되고 있으며 이들 중 BPA-PC(or PC)가 가장 널리 사용되고 있다.

BPA-PC는 고내열성, 열안정성(약 310℃까지 장시간 고온에서 열분해가 거의 없음), 투명성, 고충격성, 난연성등의 우수한 특성을 갖고 있지만 UV에 의한 변색(yellowing) 및 물성저하, 충격 강도의 두께 의존성, 고용융 점도 등의 단점들이 있어서 보다 광범위한 폴리카보네이트의 응용을 위해서는 고분자 블랜드에 의한 물성의 조절이 요구된다. 또 다른 해결책으로 폴리카보네이트의 구조 변경에 의한 적절한 특성을 갖는 새로운 폴리카보네이트를 제조할 수 있는데 이 방법은 제조 방법 및 공정 연구와 새로운 시설 투자등이 요구되는 단점이 있다. 새로운 폴리카보네이트도 블랜드의 기법을 이용하면 이의 시장성을 충분히 확보할 수 있다. 이와같이 블랜드를 이용하면 각 고분자의 단점을 보강할 수 있을 뿐만 아니라 보다 넓은 시장성도 확보 할 수 있기 때문에 여기서는 폴리카보네이트 블랜드의 연구 및



김창근

1981 서울대 화공과 졸업(B.S.)
1984 KAIST 화공과 졸업(M.S.)
1987 렉키중앙연구소 연구원
1992 The Univ. of Texas at Austin 화공과(Ph.D.)
1992~ 한국과학기술연구원(KIST)
현재 고분자부 선임연구원

Polycarbonate Blends and Their Applications

한국과학기술연구원 고분자부(Chang Keun Kim, Polymer Dept. KIST, P. O. Box 131 CheongRyang Seoul 130-650, Korea)

개발 동향에 대하여 검토하고자 한다.

2. 폴리카보네이트 블랜드

폴리카보네이트가 갖고 있는 단점 즉, 고가라는 점과 용융점도가 높아 성형성이 나쁘다는 점을 고려하여 이를 보완하기 위해 비교적 유동성이 좋고 저가인 일반 범용수지를 즉 PS(Polystyrene), PMMA(Polymethyl methacrylate), SAN(Styrene-co-acrylonitrile), SMA(Styrene-co-maleic anhydride) 등과 블랜드를 많이 하고 있다. 고분자 블랜드에서 그의 유용성은 블랜드를 이루는 각 구성 성분들 간의 상용성에 의해 결정된다. 각 성분들이 상용성이 있어 단상(single phase)의 블랜드를 이룰 때에는 [예 : PPO(Polyphenylene oxide)/PS] 각 구성 성분의 함량비에 따라 기계적, 열적 성질들이 비례적으로 나타나지만 각 구성 성분간에 상용성이 크지 않아 두 상(two phase)을 이룰 경우는 최종성형물에서 여러가지 문제점 즉 lamination, surface roughness, poor weldline strength 등이 나타난다. 폴리카보네이트 블랜드의 경우에는 상업적으로 PC/ABS 블랜드 PC/PBT/impact modifier 블랜드등이 널리 사용되고 있다.

이들 블랜드물은 두 상 또는 그 이상의 상(multi phase)들이 존재하지만 각 상들의 계면에서 어느 정도의 상용성을 보이고 있다. 보다 향상된 특성을 나타내는 고분자 합금물의 개발을 위해서는 상용화제를 이용한 계면의 상용성 향상에 관한 연구 및 구조 변경 등을 통한 단상의 블랜드 제조에 대한 연구가 요구된다. 특히 PC/ABS 블랜드의 경우는 응용 분야의 대부분이 PPO/HIPS(high impact polystyrene) 블랜드와 비슷하기 때문에 상용성의 향상 없이는 앞에서 언급한 단점들 때문에 경쟁이 어려운 실정이다.

2.1 PC/ABS 블랜드

PC/ABS 블랜드는 약 20년 전에 상업화가 된 이후 폴리카보네이트와 ABS의 함량비를 조절함으로써 새로운 고분자를 제조하지 않고도 ABS와 폴리카보네이트 사이의 물성을 갖는 제품을 만들 수 있기 때문에 크게 주목을 받아 왔다. PC/ABS블랜드는 주로 자동차 부품으로 많이 사용되는데, ABS를 단독으로 사용하면 자동차 부품으로서 필요한 내열성, 내충격성, 치수 안정성등을 갖추지 못하고 또 PC 단독으로 사용할 경우는 사출성형성 등이 크게 문제가 되지만 블랜드중의 성분 함량을 조절함으로써 각 자동차 부품별로 용도에 적합한 기계적, 열적 성질 및 사출성형성 등을 갖춘 블랜드물을 제조할 수 있다. PC/ABS블랜드를 사용하는 자동차 부품으로는 glove box, instrument panel, ventilation ports, wheel cap, fender 등이 있다. 또 PC/ABS 블랜드는 우수한 절연성, 절연 파괴 강도등을 나타내기 때문에 plug, socket, lamp housing 등에 사용된다.

다. 난연성이 부여된 PC/ABS 블랜드 혹은 이의 내후성을 향상시킨 PC/ASA(Acrylonitrile-styrene-acrylate impact modifier) 블랜드는 ABS 난연제품보다 매우 우수한 난연성, 내열성, 내충격성, 내후성등을 갖추고 있어 전자기기 housing 용으로 널리 사용된다.

PC/ABS블랜드가 상업적으로 이용되고 있지만 아직 폴리카보네이트와 SAN과의 상용성에 문제가 있어 상업적 응용에 제약을 받고 있다. 최근의 연구에 의하면 폴리카보네이트는 그림 1에 나타난 것 과 같이 SAN과 AN 함량에 따라 상용성이 변하고 SAN 중에 AN 함량이 약 25 wt. % 일 때 폴리카보네이트와의 상용성이 가장 좋다고 알려져 있지만 이 상용성이 가장 좋은 SAN과도 단상의 블랜드를 이루지 않는다.^{5~6} PC/ABS 블랜드의 상업적 이용을 보다 광범위하게 하기 위해서는 상용성 향상이 필수적이어서 최근에는 이의 향상을 위한 여러가지 연구가 진행되고 있다. Reactive SAN(SAN-co-oxazoline)에 있는 oxazoline의 반응성을 이용하여 폴리카보네이트와의 상용성을 향상시키는 방법과 PC-SAN block 공중합체를 이용하는 방법이 연구되고 있는데 이들을 이용하면 단상의 블랜드는 얻을 수 없지만 계면에서의 접착력은 크게 향상시킬 수 있다.

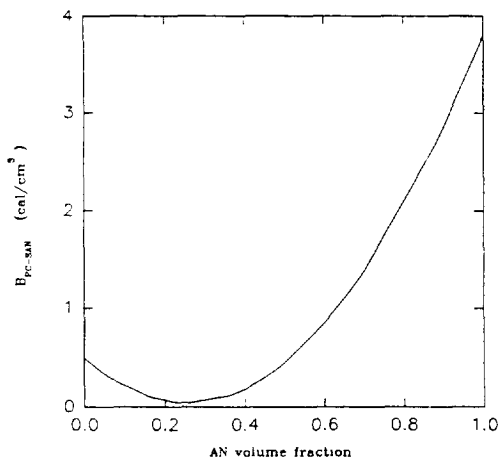


그림 1. Interaction energy density(cal/cm³) of PC/SAN blends.

2.2 PC/PBT/impact modifier 블랜드

폴리카보네이트는 우수한 기계적 성질, 내한 충격성, 내열성등을 갖추고 있지만 내약품성, UV안정성, 외부 환경 변화에 의한 물성저하 등의 문제점이 있다. 자동차 bumper용으로 주로 사용되는 이 블랜드는 항상 외부 환경에 노출되기 때문에 가솔린 등의 유기 용매에 대한 저항성, 내한 충격성, UV 안정성, 외부 환경에 의한 crack 발생이 없을 것 등의 특성이 요구된다. 폴리카보네이트의 장점을 그대로 유지하면서 단점을 보강하기 위해 결정성 고분자인 PBT를 사용하고 PBT사용으로 인한 내 충격성 저하를 방

지하기 위하여 내후성이 우수한 충격 보강재를 사용한다. Core-shell 구조의 이 충격 보강재는 shell이 MMA로 되어 있어 내후성이 우수한 뿐만 아니라 폴리카보네이트와 어느 정도의 상용성이 있어 계면 접착력이 뛰어나 충격 보강 효과도 우수하다.

2.3 PC/PMMA 블랜드

이 블랜드는 투명성이 요구되는 여러 용도에 이용하기 위해 많은 연구가 진행 되어 왔다. 폴리카보네이트는 우수한 충격 강도, 투명성(약 89%의 광 투과도)을 그대로 유지하면서 폴리카보네이트의 약점인 성형성, 긁힘(scratching), UV에 의한 변색, 외부 환경에 의한 crack을 보강하기 위해 PMMA를 블랜드 하였다. 이미 잘 알려진 바와 같이 폴리카보네이트와 PMMA는 1980년대 초까지 상용성이 없는 블랜드로 알려져 왔으나, 1980년대 중반에 새로운 solvent casting법이 개발되어 단상의 투명한 필름의 제조가 가능해졌다. 즉 THF를 이용한 hot casting법 혹은 methylene chloride 및 heptane을 이용한 침전법을 이용하여 제조한 블랜드는 단상을 이루며 약 180°C 부근에서 상분리 현상인 LCST(lower critical solution temperature) 거동을 보인다고 알려져 왔다.⁷⁻⁹ 그러나 최근의 상평형에 관한 상세한 연구 결과 이 블랜드물은 평형 상태에서 단상의 블랜드를 이루지 않는다는 것이 알려졌다. 즉 세 성분(PC/PMMA/solvent)으로 이루어진 단상의 혼합물에서 고분자 블랜드가 상분리되기 전에 용매를 매우 빨리 제거함으로써 비평형 상태에서 단상으로 단순히 고화되어졌다.¹⁰

이상의 연구 결과를 종합해 보면 이 블랜드는 평형 상태에서는 단상을 이루지는 못하지만 어느 정도의 상용성을 보임을 알 수 있다. 일반적으로 상용성을 알아보기 위해서

고분자간의 상호 작용 계수(interaction parameter)를 구하는데 이를 위하여 여러가지 실험적 방법이 시도 되었다. 분자량이 높은 폴리카보네이트와 PMMA는 단상의 블랜드를 이루지 않기 때문에 이들의 분자량을 낮추어 상거동을 관찰하고 이로부터 상호 작용 계수를 구하였다. 일반 상업용 PMMA는 폴리카보네이트 분자량이 약 $M_w = 9000$ 일때 단상의 합금물을 이루며 LCST 거동을 보임이 알려졌다.¹⁰ 이 방법으로 구한 폴리카보네이트와 PMMA의 상호 작용 계수는 매우 작은 0.03 cal/cm³의 양의 값을 가지고 있다.¹¹ 용융 가공이 가능한 단상의 블랜드를 만들기 위하여 폴리카보네이트 혹은 PMMA의 분자 구조를 변경하거나 공중합체를 제조하여 공중합체의 분자내 척력(intermolecular repulsion)을 이용하는 여러가지 연구가 시도되었다.

PMMA의 구조를 변경하는 방법으로 PMA(polymethylacrylate), PEA(polyethylacrylate), PEMA(polyethylmethacrylate), PBMA(polybutylmethacrylate) 등을 제조하여 폴리카보네이트와 블랜드 하였지만 단상의 블랜드는 얻을 수 없었다. 반면에 표 1에 나타난 바와 같이 bisphenol-A의 isopropylidene을 극성 halogen을 포함한 관능기로 대체하여 구조가 다른 폴리카보네이트를 제조할 경우 단상의 블랜드를 제조할 수 있다.

단상의 합금물을 만드는 방법으로 분자내의 척력을 이용하기 위하여 PMMA와 여러가지 acrylic polymer들과의 공중합체를 제조하였다. 이들 중 MMA-CHMA(cyclohexylmethacrylate) 공중합체와 MMA-PhMA(phenylmethacrylate)를 이용하여 만든 공중합체는 폴리카보네이트와 단상의 블랜드를 이룬다는 것이 알려졌다.¹² 그러나 이 블랜드는 약 250°C 이하에서는 단상을 이루지만 그 이상의 온

표 1. Bisphenol로 부터 유도된 폴리카보네이트와 상업용 수지의 상용성

(M : Miscible blend IM : Imiscible blend)

Polymer	abbreviation	BPAPC	TMPC	PS	PMMA
bisphenol-A Polycarbonate	BPAPC	—	M	IM	M
bisphenol-E Polycarbonate	BPEPC	M	M	IM	IM
bisphenol-F Polycarbonate	BPFFPC	M	M	IM	IM
bisphenol-S Polycarbonate	BPSPC	IM	M	IM	IM
bisphenol-Z Polycarbonate	BPZPC	M	M	IM	IM
norborane Polycarbonate	NBPC	M	M	IM	IM
bisphenol-AP Polycarbonate	BPAPPC	IM	M	IM	IM
bisphenol-Chloral Polycarbonate	BCPC	M	M	IM	IM
bisphenol-AF Polycarbonate	HFPC	IM	IM	IM	M
dimethyl bisphenol-A Polycarbonate	DMPC	M	M	IM	IM
tetramethyl bisphenol-A Polycarbonate	TMPC	M	—	IM	IM
tetramethyl bisphenol-F Polycarbonate	TMFFPC	M	M	IM	IM
tetramethyl bisphenol-P Polycarbonate	TMPPC	IM	M	IM	IM
tetrabromo bisphenol-A Polycarbonate	TBPC	IM	IM	IM	IM
tetrachloro bisphenol-A Polycarbonate	TCPC	IM	IM	IM	IM
3,4-bisphenol-A Polycarbonate	3,4BPAPC	M	M	IM	IM
Thio Polycarbonate	Thio-PC	IM	M	IM	IM
tetramethyl cyclobutane	TMCPPC	IM	IM	IM	IM

도에서는 LCST에 의한 상분리가 일어나며 공중합체를 제조할 때 사용한 다량의 acrylic polymer 들의 열 안정성이 나빠 용융 가공이 불가능하여 상업적 이용이 어렵다.

최근에 PMMA의 구조 변화 없이 폴리카보네이트를 HFPC(hexafluoro polycarbonate) 혹은 BCPC(bisphenol chloral polycarbonate)와 공중합체를 만들어 블렌드할 경우 상업적으로 용융 가공이 가능한 합금물을 만들 수 있다는 것이 알려졌다. 표 1에 나타낸 것과 같이 HFPC는 PMMA와 단상의 합금물을 이루고 고분자의 열분해가 일어나는 약 350°C 이상의 온도에서도 상분리가 일어나지 않는다. 또 HFPC는 폴리카보네이트와 분자간 상용성이 없어 이들의 공중합체를 만들 경우 PMMA와의 상용성에 도움을 주는 분자 사슬내의 척력도 기대할 수 있다. 폴리카보네이트와 HFPC와의 공중합체에서 HFPC의 함량이 증가하면 LCST에 의한 상분리 온도가 상승하며 HFPC 함량이 15 wt. % 이상인 공중합체를 PMMA와 블렌드하면 용융가공이 가능하다.¹¹ 이 블렌드는 상기한 폴리카보네이트의 약점을 보완할 뿐만 아니라 HFPC가 갖고있는 우수한 난연성 때문에 투명성, 내굴힘성, 난연성등이 요구되는 여러 용도에 광범위하게 이용될 수 있다.

2.4 PC/TMPC(tetramethyl polycarbonate) 블렌드

이 블렌드는 고분자 열분해 온도 이상에서도 단상을 이루어 용융가공을 할 경우 투명성을 유지한다.^{13~14} 두 폴리카보네이트의 함량비에 따라 물성의 변화를 보이는데 TMPC는 폴리카보네이트보다 높은 내열성과 가수분해 안정성을 나타내며 폴리카보네이트는 TMPC의 약점인 충격 강도를 보강해준다. 이 블렌드는 매우 우수한 기계적, 열적 성질을 나타내지만 용융가공시 높은 용융점도로 인한 성형성 문제 및 고가라는 문제점 때문에 널리 이용되지는 못하고 있는 실정이다.

2.5 PC/PE 블렌드

상용성이 거의 없는 두 상을 이루는 블렌드로 상업적 응용을 위해서는 상용화제의 사용이 필수적이다. 이 블렌드의 장점은 결정성이면서 넓은 온도 범위에서 질김성을 유지하는 PE의 특징으로 인해 폴리카보네이트보다 높은 충격 강도를 나타낼 뿐만 아니라 폴리카보네이트 충격 강도의 두께 의존성을 없앨 수 있고 우수한 crack 저항성 및 내약품성을 갖고있다. 주요 용도로는 스포츠 용품, 섬유 bobbin, 자동차 bumper 등이 있다.

2.6 PC/PS 블렌드

폴리카보네이트와 PS는 상용성이 없어 블렌드를 하면 두개의 유리전이 온도를 보이나 비슷한 굴절율($n_{ps}=1.593$, $n_{pc}=1.590$) 때문에 블렌드는 투명한 특성을 갖고있다. 상용성 및 물성의 문제로 크게 주목을 받지 못했지만 compact disk(CD)용 소재로 최근에는 크게 주목 받고있다. CD에 이용되는 소재는 전자 배향성이 없어야 할 뿐만 아니라 높은 투명성, 낮은 흡습성, 치수안정성, 내열성,

낮은 brifringence, dust free 등의 특징이 요구된다. 그러나 일반 사출성형용 폴리카보네이트는 높은 용융점으로 인하여 사출성형시 발생하는 배향성 문제로 용융 점도를 낮출 수 있는 branched polycarbonate 등을 많이 사용해 왔다. 그러나 이 폴리카보네이트도 성형성 문제 및 전자 배향성 문제를 완벽하게 해결하지 못했다. 사용중인 CD용 폴리카보네이트의 문제점인 성형성 및 전자 배향성을 동시에 해결할 수 있는 PC/PS 블렌드가 개발되어 상용화 단계에 와 있다. 이 블렌드는 투명하지만 상용성이 없기 때문에 minor 성분(PS)이 domain을 형성한다. 이 domain의 크기가 CD에 사용하는 laser beam의 파장보다 크기 때문에 신호의 산란이 일어나 상용화제를 이용하여 domain의 크기를 laser beam 파장 이하로 줄이지않으면 사용이 불가능하다. 이의 해결을 위하여 폴리카보네이트 말단기에 관능기를 붙여 PS와 block 공중합체를 만들어 상용화제로 사용하고 있다. 이렇게 만든 블렌드는 폴리카보네이트에 비해 성형성이 아주 우수할 뿐만 아니라 PS의 전자 배향이 폴리카보네이트의 전자 배향 방향과 수직이어서 폴리카보네이트가 갖고 있는 전자배향성을 상쇄시킬 수 있어 가장 이상적인 CD용 고분자 블렌드이다.¹⁵

2.7 새로운 폴리카보네이트의 블렌드

새로운 폴리카보네이트의 제조는 bisphenol의 구조를 변경함으로써 가능하다. Bisphenol의 구조를 바꾸는 방법은 크게 두가지로 나눌 수 있다. Bisphenol에 있는 phenyl ring의 hydrogen을 methyl, phenyl, halogen 등으로 치환하여 새로운 polycarbonate를 제조하는 방법과 연결고리로 있는 isopropylidene 대신에 크기가 다른 hydrocarbon류 및 극성기로 치환하는 방법이 있다. 표 1에는 이런 방법으로 얻은 새로운 폴리카보네이트와 상업적으로 널리 사용되고 있는 PC, TMPC, PS, PMMA와의 상용성을 나타내었다.¹⁶

3. 결 론

현재 사용중인 중요한 엔지니어링 플라스틱 중의 하나인 폴리카보네이트의 블렌드물에 대하여 알아보았다. 폴리카보네이트는 일반 범용 수지인 PS, PMMA, SAN, SMA 등과 상용성이있는 단상의 블렌드를 이루지 않는다. 단상을 이루지 않는 블렌드는 상업적으로 이용하는데 문제점이 있기 때문에 폴리카보네이트 블렌드의 상용성을 높이는 것이 필수적이라 볼 수 있다. 이를 위하여 여러가지 상용화제의 개발에 관한 연구와 새로운 폴리카보네이트 제조에 관한 연구가 진행되어야 하겠다.

참 고 문 헌

1. H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Inte-

- rscience, New York, 1964.
2. D. Freitag, U. Grigo, P. Muller, W. Nouvertne, "Polycarbonate in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, Vol. II, P648.
3. "Technical Information Bulletin", No. AL-176, Aldrich Chemical Co. Inc.
4. W. H. Daly, D. Poché, *Tetrahedron Lett.*, **29**(10), 5859 (1988).
5. C. K. Kim, D. R. Paul, *Polymer*, **33**(23), 4941 (1992).
6. T. A. Callaghan, PhD. Dissertation, The Univ. of Texas at Austin, 1992.
7. J. S. Chiou, J. W. Barlow, D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **25**, 1459 (1987).
8. R. P. Kambour, P. E. Gundlach, I. C. W. Wang, D. M. White, G. W. Yeager, *Polym. Prepr.*, **28**, 140 (1987).
9. T. Kyu, J. M. Sladana, *Polym. Prepr.*, **28**, 124 (1987).
10. M. Nishimoto, H. Keskkula, D. R. Paul, *Polymer*, **32**(2), 272 (1991).
11. C. K. Kim, D. R. Paul, *Polymer*, **33**(23), 4929 (1992).
12. M. Nishimoto, H. Keskkula, D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 1274 (1991).
13. C. J. T. Landly, H. Yang, J. S. Machei, *Polymer*, **32**, 44 (1991).
14. E. H. Hellmann, G. P. Hellman, A. R. Rennie, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 343 (1991).
15. "Technical Report in Mitsubishi Gas Chemical", 1991.
16. C. K. Kim, D. R. Paul, *Macromolecules*, **25**, 3097 (1992).