

폴리카보네이트 합성의 최근 경향

김 환 기 · 서 영 욱 · 김 동 민 · 양 승 관

1. 서 론

공업적으로 중요한 가치를 갖는 폴리카보네이트에 관한 연구는 1950년 Bayer사의 H. Schell에 의해 시작되었다.^{1,2} 이후 General Electric사, Union Carbide사, Allied Chemical사, Eastman Kodak사, 구소련의 O. V. Smrnova와 G. S. Kolesnikov 등에 의해 200종류 이상의 디하이드록시 화합물로부터 폴리카보네이트의 합성법 및 그 여러가지 성질에 관한 연구가 이루어져 왔다. H. Schell은 폴리카보네이트를 히드록시 화합물의 유형에 따라 지방족 폴리카보네이트, 지방족-방향족 폴리카보네이트, 방향족 폴리카보네이트로 분류하고 있으며, 공업적

측면에서 cost, performance가 우수한 비스페놀A를 이용한 방향족 폴리카보네이트를 생산하기에 이르렀다. 공업적 생산은 1959년 독일의 Bayer사의 Makrolon을 필두로, 1960년 미국의 GE사가 Lexan, Mobay사의 Merlon, 일본의 Teijin사가 Panlite 등을 생산하기에 이르렀으며, 국내에서는 삼양사가 미쯔비시와 기술제휴로 현재 35,000톤을 생산하고 있다.

폴리카보네이트의 기술개발과 용도개발의 역사를 살펴보면 1960년부터 1970년까지를 개발기라 볼 수 있으며, 이 기간 동안 폴리카보네이트의 성능 및 성형에 관한 기술을 통하여 용도를 확대해 간 시대이다. 재료 기술 면에서는 자연색품의 색상(YI)개선, 성형 시간에 대한 열 안



김환기

1988 고려대학교 화학과 (석사)
1992 McGill 대학교 화학과 (박사)
1993 Rensselaer Polytechnic Institute(Post-Doctor)
1994 삼양사 중앙연구소 책임연구원
97.9.1. 건국대학교 응용화학과



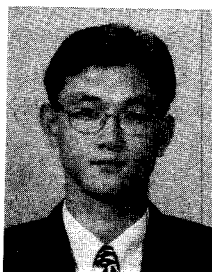
김동민

1988 한양대학교 화학공학과(학사)
1994 연세대학교 화학공학과(석사)
1994 삼양사 중앙연구소 주임연구원



서영욱

1986 고려대학교 화학과 (학사)
1989 고려대학교 화학과 (석사)
1993 삼양사 중앙연구소 주임연구원



양승관

1993 인하대학교 고분자공학과(학사)
1994 포항공과대학교 화학공학과(석사)
1995 삼양사 중앙연구소 주임연구원

Recent Development of Polycarbonate

건국대학교 응용화학과(Whan Gi Kim, Dept. of Applied Chemistry, Kon-Kuk Univ., Chung-buk 380-701, Korea)
삼양사 중앙연구소 화성연구실(Young Wook Suh, Dong Min Kim, Seung Kwan Yang, Chemical Research Dept., Sam Yang R & D Center, 63-2, Hwaam-Dong, Yusung-Gu, Taejeon, Korea)

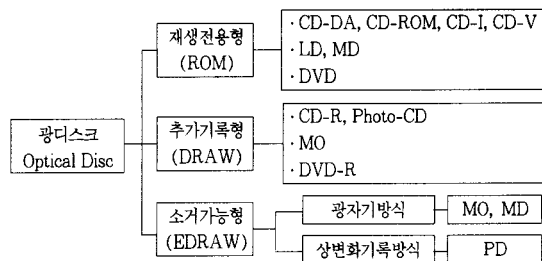
정성 개선, 폴리머 중의 잔류용매분의 감소 등으로 품질 향상을 이루었다. 한편, 성형 공정에서의 가수분해화, 설계 용력의 과대에 의한 깨어짐, grease의 부착에 의한 깨어짐 등을 재료 메이커, 성형 메이커, 최종 사용자들에 의해 이것들의 문제를 극복하면서 용도 개발을 진행시켰었다. 이 시기에 개발된 용도로서는 병, 안약용기, 전동 공구의 housing 등이 있다. 한편, 압출 필름도 생산되어 식품용기에 사용되었다. 대체로, 이 시기는 폴리카보네이트의 물리적, 기계적 성질에 대한 이해 부족과 폴리카보네이트 같은 엔지니어링 플라스틱을 성형하기 위한 성형기 및 성형 기술의 개발 부족 등 여러가지 요건 때문에 성장이 늦어졌다.

1970년부터 1980년 경까지는 제1성장기에 속한다. 이 시기에 있어서는 폴리카보네이트의 성능도 안정되고, 수요도 급속한 성장을 이루기 시작하였다. 용도로서는 흑백 텔레비전, 컬러텔레비전, 전자계산기, hair-dryer 등의 대형 상품에 채용된 것이 급성장을 이룬 원인이다. 재료 기술면에서는 난연 grade, 유리강화 섬유 grade, 이형성 grade 등의 품종의 다양화가 눈에 띄었으며, 직접 압출법에 의해 광학 특성과 외관이 우수한 sheet의 제조기술이 개발되어 안전창문 glass로서 사용되기 시작하였다. 그러나 이 시기에는 변성 PPE, 강화폴리에틸렌 테레프탈라이트(FRPET), PBT 등의 엔지니어링 플라스틱이 등장하여 폴리카보네이트의 수요신장율은 당초의 예상보다 둔화하게 되었다. 또한, 1973년의 오일쇼크는 폴리카보네이트 뿐만 아니라 플라스틱 전반에 걸쳐 시장체계에 큰 변화와 혼란을 주었다.

1980년 이후는 제2성장기에 속한다고 말할 수 있으며, 년 약105%의 성장율을 보여 주었다. 그러나, 제1성장기에서는 전자전기 용도를 중심으로 수요가 신장한데 반하여, 제2성장기에서는 다음과 같은 분야의 용도 전개를 이루었다. 카메라를 중심으로 한 정밀기계, 자동차, OA 기기 용도 등이 수요의 주역이 되었으며, 광disk 기판, 광학렌즈 등 새로운 용도가 창출되었다. 폴리머(중합체) 알로이, 복합 강화, 폴리머(중합체) 그 자체의 변형과 고순도화 등 종래의 폴리카보네이트의 개념을 타파하여 새로운 재료 개발이 이루어졌으며, 성형기, 금형, 성형 조작 등 성형가공기술의 진보에 의해 고품질인 제품을 넣는 토대가 되었다.

현재는 제2성장기에 있다고 말할 수 있으며, 폴리머의 생활 주기를 지배하는 것은 기술적 요인 뿐만 아니라 사회적 요인, 경제적 요인 등에 연관된다. 폴리카보네이트의 향후 전망에 대한 예측은 2005년까지 년 10% 성장율을 이룰 것으로 보며 새로운 용도 개발 및 신규 grade 개발, 성형가공기술의 시스템화 만이 고가적인 수치로 존재할 수 있는 열쇠가 된다.

본 논문에서는 향후 grade 다양화 즉 새로운 재료 개



* 약어 설명

- ROM : Read Only Memory-재생만 가능함.
- DRAW : Direct Read After Write(또는 WO; Write Once)-일회에 한하여 기록할 수 있음.
- EDRAW : Erasable DRAW(또는 R/W ; Re-Writable)-반복해서 쓰고 지울 수 있음.
- CD-DA : Compact Disc-Digital Audio(일반 음악용 CD).
- CD-ROM : CD-Read Only Memory.
- CD-I : CD-Interactive(음악, 동화상, game 등을 TV에서 재생).
- CD-V : CD-Video.
- CD-R : CD-Recordable.
- LD : Laser Disc.
- MD : Mini Disc.
- DVD : Digital Versatile(or Video) Disc.
- DVD-R : DVD-Recordable.
- MO : Magneto-Optical disc(광자기 디스크).
- PD : Phasechange Disc 또는 Phasechange Dual-function.

그림 1. 광디스크의 분류와 각각의 종류.

발의 필요성이 요구되는 바 현재 관심이 높은 특수 폴리카보네이트, 광학용(CD, DVD, 렌즈 등), blowing용(sheet, bottle), 난연용에 관하여 기술하고자 한다.

2. 광디스크용 Polycarbonate

광디스크는 기판상의 pit라고 불리는 sub-micron order의 凸凹를 레이저로 독해하는 것에 따라 얻어지는 신호(음성, 영상, 문자정보, 기타 정보)를 읽어 내기도 하고 써 넣거나 하는 기술을 이용하는 고밀도 기록 매체의 총칭이다.

2.1 광디스크의 종류^{3,4}

광디스크의 기능에 따른 각각의 종류를 나타내면 그림 1과 같다.

2.2 광디스크의 형태

일반 음악용 CD의 구조는 그림 2와 같다. 추가 기록형 디스크는 반사막과 기판 사이에 기록막(recording layer)이 추가되며 기록막의 재료로서는 무기 Te계 재료들 또는 유기계의 cyanine 색소 등이 사용된다. 소거가능형 디스크는 반사막과 기판 사이에 유전체, 자성막, 기록막 등이 추가되어진다.

2.3 광디스크 기판 소재의 종류^{5,6}

광디스크 기판용 투명 소재로는 glass, PMMA, PC,

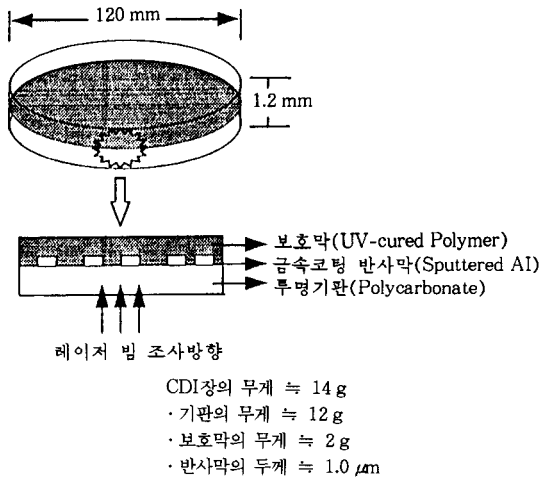


그림 2. 일반 음악용 CD의 구조.

epoxy 수지, 비결정성 polyolefin 등이 사용되었으나 현재 LD를 제외한 대부분의 광디스크용 기판재료로서 polycarbonate(이하 PC라 함)가 쓰여지고 있다.⁷⁻⁹ PC는 광디스크 기판재료로서 여러 특성면에서 우수하지만 복굴절이 크기 때문에 LD와 같은 지름이 큰 기판은 만들기 어려운 단점이 있다. PMMA는 내습성에 문제가 있지만 광학적 특성이 우수하고 가격이 저렴하여 LD의 기판 소재로서 채용되어지고 있다. 일본 시장을 보면 PMMA는 1995년 3,400톤의 소비량을 보여 광디스크용 기판재료의 26.6%, PC는 9,400톤(73.4%)을 점유하고 있으며, 향후 CD류가 LD를 대체하는 추세이기 때문에 급격한 시장 감소가 예상된다.¹⁰ Epoxy 수지나 glass는 광디스크 생산 초기 단계에서 쓰여졌지만 생산성에 문제가 있어 현재는 사용되지 않고 있다. 최근 광학적 특성과 내습성이 우수한 비결정성 polyolefin이 개발되었으나 가격적인 문제 등으로 인하여 PC를 대체하지는 못하고 있다.

2.4 소재가 갖추어야 할 특성^{8,17,18}

광디스크 기판재료는 다음과 같은 특성이 요구되어지며 표 1, 2는 광디스크 기판재료들의 특징과 광디스크 분류 및 용도에 따른 기판재료에 대하여 수록하였다.

- ① 투명성-레이저광 파장의 85% 이상의 광선 투과율을 갖고 있는 것.
- ② 전사성(轉寫性)-성형 가공성이 우수하여 미세한 pit를 충실히 메울 수 있어야 함.
- ③ 저복굴절성-배향복굴절이 작을 것.
- ④ 저dust화-error의 원인이 되는 micron 크기의 dust가 극히 작아야 함.
- ⑤ 내열성, 내습성이 우수해야 하고 환경 변화에 의한 휘어짐·치수 변화가 적을 것.
- ⑥ 밀착성-기록막과 접착성이 우수하여 밀착이 잘 되어 함.

표 1. 광디스크 기판재료들의 특징

	PC	PMMA	Epoxy	Glass	비결정성 Polyolefin
투명도	○	○	○	○	○
양산성 (Cost)	○	○	△	×	×
복굴절	△	○	○	○	○
내습성	△	×	△	○	○
내열성	△	×	△	○	○

표 2. 광디스크 분류 및 용도에 따른 기판재료⁷

광디스크 종류	ROM			DRAW	
	CD	LD	Pit Type	상변화	광자기
광디스크 직경 (mm)	86 120	200 300	120	130 300	80 130 300
기판재료	PC, APO	PC, PMMA	PC	PC, PMMA, glass	PC, glass, APO
생산매수 (단위:만개, 1995년)	19,052	120 2,400	25~30		약 10
용도	CD-DA, CD-ROM, CD-I, CD-V, LD, 비디오디스크			문서·화상 파일, 코드 데이터 파일, 컴퓨터 메모리, 기타 기록 가능 CD, CD-ROM	

⑦ 사출기 종류에 따라 용융 특성이 둔감해야 함.

⑧ 수지 chip에서 미세한 분말 등이 발생하면 안됨 (chip의 모서리가 sharp하면 안됨).

⑨ 수지 자체에 정전기가 없어야 함.

⑩ 금형에서 박리가 잘되어야 함.

기판재료로서 PC 수지는 위의 여러 요구특성 중에서 저복굴절성과 저dust화가 특히 중요시되며, 또한 전사성을 좋게 하기 위해서는 저분자량화가 필수적이므로 뒤이어 각각의 중요 요구 특성들에 관해 기술한다.

2.5 PC의 저분자량화^{6,19-28}

광디스크용 PC는 배향복굴절이 작아야 하고 sub-micron크기의 pit를 잘 메울 수 있어야 하므로 흐름성이 좋아야 한다. 따라서 기판의 강도를 손상시키지 않는 범위에서 광디스크용 PC의 분자량을 작게 해야 하는데, 보통 점도평균 분자량이 14,000~16,000 정도의 저분자량 그레이트가 광디스크용으로 사용된다.

표 3은 三菱GAS化學의 Lupilon H-4000(일반 CD그레이트)의 분자량 측정 자료이다. 디스크의 skin층과 core 부위의 분자량이 차이가 나는 것은, 성형 과정에서 금형과 stamper 표면 근처에 비교적 저분자의 PC가 모이기 때문에 일어나는 현상이다.

2.6 PC의 저복굴절화^{8,9}

2.6.1 복굴절이 문제시 되는 이유

광디스크에서 복굴절(매체 내에서 광학 굴절율에 이방성이 있는 상태)이 문제시되는 이유는 기판의 복굴절이 크게 되면 레이저의 입사광과 반사광이 완전히 분리되지 않고 귀환광이 발생하는데 이것은 노이즈의 원인이 된다.

표 3. 광디스크용 PC Iupilon H-4000의 분자량 측정치⁶

	측정법	측정치
기관 Skin층의 수평균 분자량($\overline{M}_n$)	GPC	5,000
	GPC	15,200
	DSC	120 °C
기관 Core부의 수평균 분자량($\overline{M}_n$)	GPC	7,950
	GPC	17,600
	DSC	146 °C

표 4. 고분자 재료의 고유복굴절

수지 종류	고유 복굴절(Δn^0)
Polycarbonate	0.106
Polystyrene	-0.10
Polyphenylene oxide	0.21
PET	0.105
PVC	0.027
PE	0.044
PMMA	-0.0043

특히 DRAW, EDRAW에서 엄격히 요구됨(표 4참조).

2.6.2 복굴절의 발생 원인

발생원인은 다음의 식에서와 같이 재료측면과 성형측면에서 각각 영향을 받는다.

$$\text{복굴절}(\Delta n) = f \cdot \Delta n^0$$

여기서, f : 배향함수(성형측면)

용융수지의 유동특성, 냉각특성에 관한 함수

Δn^0 : 고유복굴절(재료측면)

재료측면에서 볼 때 복굴절은 분극율의 이방성에 관계하는데 PC는 main chain에 존재하는 페닐기의 분극 이방성과 페닐기의 conformation 때문에 고유 복굴절이 크다.

성형측면은 사출성형 시 수지온도, 금형의 모양, 사출 속도, 사출압력 등에 의한 분자들의 연신배향에 의한 변형과, 사출 후 냉각과정에서 발생하는 잔류응력 변형에 기인한다.

2.6.3 복굴절을 낮추기 위한 방법¹⁹⁻²⁸

재료측면에서 복굴절을 낮추기 위한 방법이 실제 수지 maker로서는 중요하며 각 사에서는 다음과 같은 4가지 방법에 의해 저복굴절화를 시도하고 있다.

첫째, PC의 저분자량화: 저분자량화는 광디스크용 PC의 필수 요소로써 기관의 물성을 저하시키지 않는 범위에서 분자량을 낮추어야 한다(M_v : 14,000~16,000). 이는 가공성 및 전사성(轉寫性)과도 밀접하게 관련되지만 유동성을 향상시켜 성형시 발생하는 복굴절 저감에도 큰 효과가 있다.

둘째, PC의 고유 복굴절을 상쇄시키는 다른 재료와의 blend 또는 공중합시키는 방법이 있다. 현재 추진하고 있는 방법은 PC의 복굴절이 plus이므로 minus인 PS를 공중합시킨 PC/PS graft 공중합체시키는 방법과 PC와

표 5. Iupilon H-4000의 불순물 분석치

측정법	분석치
미반응 모노머 (bisphenol-A)	검출한계 이하(10 ppm 이하)
반응 용매 (methylene chloride)	ECD gas크로마토그래피 " (1 ppm 이하)
잔류염소	ion크로마토그래피 " (0.2 ppm 이하)
Dust 0.5~1.0 μm	미립자 Counter 10,000
1.0~2.0 μm	(광산란법) 200
2.0~5.0 μm	(個/g) 50
5.0~10 μm	20
10 μm 이상	0

styrene계 polymer와의 blending시키는 방법 등이 있다.

셋째, PC분자 말단에 긴 알킬기를 도입하여 말단의 유동성 향상시키는 방법으로 분자 말단에 ester기를 도입한 말단 변성 폴리카보네이트 등이 이에 속한다.

넷째, Bisphenol-A 이외의 다른 모노머를 공중합하여 광탄성이 작은 폴리카보네이트를 제조하는 방법으로 substituted phenoxy group을 갖는 개질된 폴리카보네이트를 들 수 있다.

2.7 폴리카보네이트의 저Dust화^{7,8}

Dust의 발생은 외부 혼입 즉 건조기, 사출기 등으로부터의 혼입 및 수지 자체가 반응 중 포함하는 반응촉매, 미반응 모노머, 잔류염소, 중합과정 시 혼입된 먼지에 의하여 다음과 같은 문제점이 발생된다.

첫째, Error 발생: Sub-micron의 신호를 읽고 쓸 때 레이저의 산란을 유발시켜 error 발생한다(CD에서는 수십 μm 크기의 dust가 문제가 되는데, MD, DVD와 같은 고밀도 광디스크에서는 수 μm 의 dust도 문제가 된다).

둘째, 장기신뢰성 하락: 수지 중에 포함되어 있는 미량의 반응촉매, 미반응 모노머(BPA), 잔류염소 등이 기록막(Al)의 부식을 유발시켜 disc의 장기 신뢰성을 떨어뜨린다. 특히 잔류염소가 치명적 영향을 끼치므로 각 사에서는 ppb 수준 이하로 관리하고 있다.

셋째, 수지 maker에서는 각 공정에서 발생하는 dust에 대해 외부에서의 혼입방지 및 정밀여과 등을 통하여 완전한 closed process로 제조하여 저dust화를 꾀한다.

넷째, 0.5~1 μm 크기의 불순물의 수를 광디스크용 폴리카보네이트 그레이드는 수지내에 0.5~1 $\times$ 10⁴/g 이하로 관리되어야 한다. 표 5에서 MCC의 Iupilon H-4000 그레이드의 불순물 분석치를 나타내었으며, 표 6은 광디스크용 PC수지 maker 및 grade를 수록하였다.¹⁰⁻¹²

3. Blowing용 Polycarbonate^{27,41}

3.1 개 요

폴리카보네이트는 높은 충격강도, 수치 안정성 및 광학

표 6. 광디스크용 PC수지 Maker 및 Grade¹⁰⁻¹²

Maker	Grade	특 징
帝人化成	Panlite AD series	AD-5503 : Teijin의 대표적 광디스크 grade. 특히 DVD용으로서 는 세계적으로 가장 많이 채택되고 있음. Memory disc grade : Draw 및 Edraw용 extremely pure grade
GE Plastics	Lexan OQ 1020 series	OQ 1020C : GE의 대표적 광디스크 grade. CD-R 및 DVD에도 사용
三菱ENPLA		
三菱化學	Novarex 7020AD series	7020AD2 : CD용 7020AD3 : 고유동, extremely pure grade
三菱GAS化學	Iupilon H-4000 series	H-4000 : CD, LD, 렌즈용 H-4500 : 고유동 grade (PC 분자 말단에 ester기를 도입) ODX grade : 복굴절 특성 우수 (PC/PS graft 공중합체)
出光石油化學	タフロン	
Dow Chem.	Calibre	
住友Dow	カリバ -	
Bayer	Makrolon 2000 series	

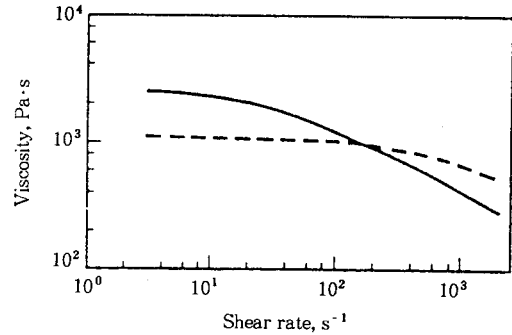


그림 3. Melt viscosity-shear rate for linear polycarbonate and branched polycarbonate.

3.2 분지 폴리카보네이트의 제조 방법

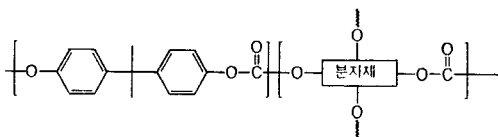
3.2.1 분지제의 종류

폴리카보네이트의 용융거동을 변화시키는 방법은 주로 3개 이상의 관능기를 지닌 유기화합물, 3가 혹은 4가 페놀 또는 3가 혹은 4가 클로로포메이트기를 포함하는 방향족 화합물 등과 비스페놀 A를 이용하여 제조한다. 이와 같은 방법은 주로 분지제로 유기화합물, 3가 혹은 4가 페놀을 주로 사용하며, 또는 3가 혹은 4가 클로로포메이트기를 포함하는 방향족 화합물을 단독 또는 혼합하여 사용한다. 그 예를 보면, trimellitic anhydride, terakis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, butanetetra-carboxylic acid anhydride, terakis(4-hydroxyphenyl)bicyclooctane, tris(4-hydroxyphenyl)propane, tetrakis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)propane, trisphenyltrimellitate, 2,2-dihydroxymethylenebisbenzoic acid, tris-4-hydroxyphenylethane, triglycidylisocyanurate, trimellitic acid, 2,4',4''-m-terphenyltriol, tris-4-hydroxyphenylamino-s-triazine, 1,3,6-naphthalenetrisulfonylchloride, 1,2,3-propanetricarbonylchloride, tetrahydrofuranetetra-carboxylchloride, 3,7-dihydroxy-2-naph-tonic acid, 3,3',5,5'-tetrahydroxydiphenylether, tris-4-phenyl-1,3,5-triisopropylbenzene, 2,4,6-trihydroxybenzophenone, resocyllic acid, trimesoylchloride, bis-2,4-dihydroxyphenylketone, phloroglucin, phloroglucinol, tris-4-hydroxyphenylphosphorus, cyanuric chloride 등을 볼 수 있다.

3.2.2 제조 공정

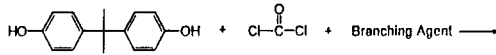
분지제를 사용하여 분지 폴리카보네이트를 제조하는 경우 비교적 반응성에 문제가 되어 폴리카보네이트의 황변현상 및 미반응된 분지제에 의한 환경오염 등의 문제점이 발생하여 후공정 처리를 해야 한다. 특히상으로 분지 폴리카보네이트를 제조하는 방법은 비스페놀 A와 분지제를 혼합하여 포스젠과 중합하는 방법, 비스페놀 A와 분지제 및 포스젠으로 올리고머를 합성한 후 비스페놀 A와 포스젠을 다시 혼합하여 주합하는 방법과 비스페놀 A의 올리

적 특성을 나타내는 열 안정성 고분자의 장점을 지니고 있으며, 투명성이 요구되는 건축자재용 방음벽, 창문, 그리고 먼지 오염이 적게 요구되는 렌즈용에 사용되어지고 있다. 일반 폴리카보네이트는 비스페놀 A와 포스젠을 반응시켜 얻어지며 유리전이온도는 주로 155 °C 범위에서 얻어진다. 최근 들어 폴리카보네이트의 응용범위가 건축, 자동차 항공기 등에 적용되면서 성형시 형태 안정성 및 용융탄성을 갖는 특성 등이 요구되어 지고 있다. 일반적으로 선형 폴리카보네이트는 용융되면 대략 뉴턴유체(Newtonian fluid)의 거동을 나타내어, 그 겔보기 점도는 전단속도(shear rate)에 의존하지 않는다. 또한 용융탄성 및 용융강도가 낮아 대형 압출 blow성형물을 얻을 수 없다. 그림 3에서 폴리카보네이트의 점도는 낮은 전단속도에 있어서 분자량에 의존함을 볼 수 있다. 즉 높은 분자량을 지닌 폴리카보네이트는 높은 점도를 나타낸다. 그러나 높은 전단속도에서는 분자량의 의존도보다 분지제에 의하여 더 많은 영향을 받는다. 형태 안정성 및 용융탄성을 갖는 특성 등이 요구되는 응용분야는 높은 전단속도에서 분자량이 낮은 폴리카보네이트(점도 분자량 21,000)보다 낮은 점도를 지니는 분지 폴리카보네이트를 사용하여 문제점을 해결할 수 있다. 분지 폴리카보네이트의 일반적 구조식은 다음과 같다.

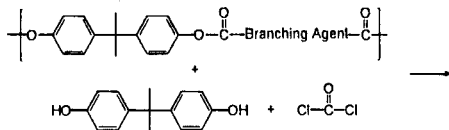


고머에 분지제를 혼합하여 중합하는 세 가지 방법으로 보고 되어 있다. 일반적으로 분지제의 함량은 비스페놀A를 기준으로 0.1-5mol% 범위의 함량을 사용하고 있다.

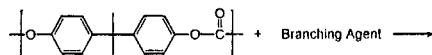
반응식 1



반응식 2



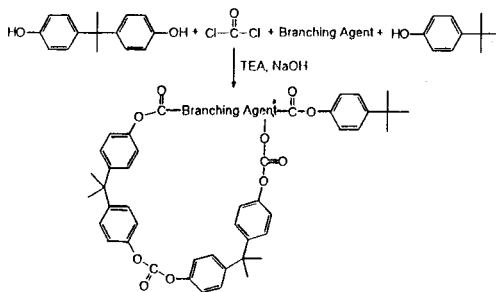
반응식 3



3.2.3 반응성

일반적으로 폴리카보네이트의 반응속도는 chloroformate 농도변화에 의해 실험적으로 계산할 수 있으며, 선형 폴리카보네이트와 분지 폴리카보네이트의 반응성은 커다란 차이를 나타내지 않는다. 단, 분지 폴리카보네이트는 측매의 농도에 따라 linear 올리고머, cyclic 올리고머, terminated 올리고머의 생성에 의해 최종 폴리머의 분자량에 크게 영향을 주고, 또한 performance에 지대한 영향을 미치게 되므로 측매 선정 및 함량에 각별히 주의 하여야 한다.

반응식 4



3.2.4 Performance

Blowing용 폴리카보네이트의 분자량은 일반적으로 24,000-28,000 수준이며, 그 특성을 측정하는 방법은 MIR(melt index ratio), 구조점도(structural viscosity), 분지도(degree of branching) 등을 이용하고 있다. 일반적으로 일반 폴리카보네이트에 비하여 izod impact만 약간 낮은 반면, 용융탄성 및 용융강도가 상당히 높으며 그 외 특성은 유사하다.

4. 난연성 폴리카보네이트

최근 들어 폴리카보네이트의 응용 범위가 건축, 자동차 항공기 등에 적용되면서 자체적으로 난연성을 지니고 있지만 특정한 목적을 위한 즉 건축자재, 가전제품, 그리고 항공기 재료 등에는 더 높은 난연성이 요구된다. 폴리카보네이트의 난연화를 위한 방법은 반응형과 첨가형으로 구분된다.

4.1 난연 Mechanism⁴²⁻⁴⁵

통상적으로, 재료의 난연화는 가연성 가스의 발생을 극도로 억제하여 연쇄반응을 중단시키고 동시에 결정성이거나 거대한 탄소 난분해물을 생성시키는 것이라고 알려져 있으나 아직 확실적인 뚜렷한 이론이 밝혀진 것은 아니다. 지금까지 알려진 난연 메커니즘은 비휘발성의 탄화물질 또는 액체막을 형성시켜 폴리머에 산소의 접근을 줄여 주고 열원으로부터의 열전달을 감소시키는 작용을 하는 피복 이론, 비연소성 기체를 발생시켜 산소 농도를 떨어뜨리고 폴리머 표면으로부터 산소를 밀어내는 작용을 하는 기체 이론, 난연제의 분해반응이 흡열반응일 경우 폴리머 연소시 발생하는 열을 사용하게 되어 폴리머의 연소반응을 방해하는 열적 이론, 난연제의 분해 생성물로 자유라디칼 포획제(free radical scavenger)가 생겨 연소반응의 중간 생성물인 라디칼들을 포획하므로 연소반응을 방해하는 화학적 이론, 비열이 높은 무기 첨가제는 열원으로부터 폴리머를 분리시켜 주고 열전달을 감소시켜 주는 물리적 이론 등으로 구분된다.

4.2 첨가형^{44,46,47}

첨가형 난연제는 주로 organic alkaline metal salts, siloxanes, inorganic halides, polyarylene silicon materials, 인계화합물 등이 사용되고 있다. 첨가형 난연제는 일차적으로는 연소할 수 있는 유기물의 비율을 적게 해 주고 유기물을 열원으로부터 분리시켜 주는 역할을 한다. 비열이 높고 흡열 분해반응을 하는 것들은 thermal sink의 작용을 하게 되며 분해 시 발생하는 비연소성 기체들에 의해 기상에서 연소 방해 작용이 나타난다. 인 화합물은 응축상(condensed phase)에서 탄화물(char) 생성을 촉진시키고 glassy coating을 형성시켜 연소를 방해하는 역할과 인산을 거쳐가는 흡열반응에 의해 thermal sink의 작용을 한다. 최근에 triphenylphosphine-oxide와 triphenylphosphate 등의 경우, gas phase에서 산소와 수소의 라디칼 포획제 역할을 하는 것으로 밝혀졌다. 인이 포함된 첨가형 난연제를 사용할 경우 폴리카보네이트의 열변형 온도를 낮추고 충격강도를 저하시키는 경향을 보이고 있다.

4.3 반응형⁴⁸⁻⁵⁴

폴리카보네이트 반응형은 주로 황산에 알칼리금속(Li, Na, K, Mg 등)이 사용되어지고 있다. 그러나 알칼리금속 계열의 난연제는 높은 온도에서 성형 가공 시 폴리카

보네이트에 가수분해를 일으키는 문제점을 지니고 있다. 또한 이들을 사용할 시에는 drip 억제제와 난연 시 발생하는 기체난연 억제제를 첨가하여야 하는 단점을 지니고 있다. 반응형 인계 난연제의 경우에 있어서는 인과 산소 결합이 가수분해에 의해 열기효과를 나타내어 폴리카보네이트의 카르복실기를 분해시켜 분자량 저하를 유발시킨다. 반응형 할로겐계 난연제는 기체 이론과 화학적 이론의 난연작용 메커니즘이 밝혀져 있다. 할로겐화 수소 또는 물같은 가스를 발생하므로 산소와의 접촉 면적을 줄여 주고 폴리머 분해 시 생성되는 연소성 기체의 농도를 희석시켜 주며 또 할로겐화 수소 또는 물이 되기 위해 라디칼과 반응을 해야 하므로 폴리머의 연속분해 반응을 멈추게 한다. 할로겐계 난연제는 할로겐화 수소 같은 유독성 가스를 발생시키는 단점을 지니고 있다. 실리콘 반응형은 일반적으로 silicon-oxygenarylene 결합은 가수분해가 잘 일어나는 단점이 있어 hydrolytically 안정한 silicon-carbon 결합을 직접 연결해 주는 block copolymer 형태의 연구가 많이 진행되고 있다. 난연제간의 상승작용에 관한 보고서는 인과 질소의 조성물은 폴리머에 좋은 효과를 나타내고 할로겐의 조성물도 상승작용을 나타내는데 2% 인과 6% 브롬의 조성이 가장 적합한 것으로 알려져 있다.

5. 결 론

5대 엔지니어링 플라스틱 중 하나인 폴리카보네이트는 그 특성이 타 엔지니어링 플라스틱에 비해 우수한 점이 많아 여러 분야에 걸쳐서 다양하게 사용되어 왔다. 최근 폴리카보네이트의 방향은 재료 기술면에 있어서 시장 요구에 부합하여 grade 다양화가 진전되고 있으며, 특히 전기, 전자 분야 및 광기록 분야에 많은 초점이 집중되고 있다. 공정면에 있어서 현재 주로 이용하고 있는 계면층 합법은 후공정의 복잡성과 폐놀의 환경오염, 포스젠 이용에 대한 규제 등 많은 현안 문제점을 안고 있다. 선진 기업은 이미 용융중합법을 이용하여 저분자량의 폴리카보네이트를 생산하고 있으며, 또한 촉매 및 공정연구를 통하여 경쟁력을 높이고 있다.

참 고 문 헌

1. H. Schnell, *Angew. Chem.*, **68**, 633 (1956).
2. H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonate", Interscience, New York, 1964.
3. 유기계 기능재료의 신전개(日), *TRC*, 200~239, 1995.
4. *Electronics*(日), 50~53, Jan. 1995.
5. 정밀공학회지(日), **54**, 12, 7~10 (1988).

6. 플라스틱스(日), 14~44, Sep. 1987.
7. 폴리카보네이트 수지 핸드북(日), 일간공업신문사, 121~140, 1992.
8. 공업재료(日), **44**, 4, 35~39, Apr. 1996.
9. 플라스틱 성형기술, 163~173, Sep. 1993.
10. 1996엔지니어링 플라스틱 전기.전자 부품재료의 현상과 장래전망(日) 富士キメラ總研, 225~234, 1996.
11. Instruction Manual of PC for Optical Disk Application, Teijin Chemicals Ltd.
12. 기능재료(日), **117**, 2, 60~62, Feb. 1997.
13. 투명플라스틱의 시장전망과 광분야에의 응용(日), *CMC*, **22**~31, 142~155, 1995.
14. '95 유망 전자부품 재료(日), 富士キメラ總研, 청해기획, 104~131, 1995.
15. <http://patent.womplex.ibm.com>
16. <http://patents.cnidr.org>
17. <http://www-us.philips.com>
18. <http://www-syndir.com>
19. USP 4,734,488 (assigned to Mitsubishi Gas Chemical).
20. USP 4,745,029 (assigned to General Electric).
21. USP 4,874,816 (assigned to Bayer).
22. USP 4,880,896 (assigned to Idemitsu Petrochem).
23. USP 4,997,903 (assigned to Idemitsu Petrochem).
24. USP 5,043,403 (assigned to Bayer).
25. USP 5,418,269 (assigned to General Electric).
26. USP 5,502,153 (assigned to General Electric).
27. USP 5,243,018 (assigned to Idemitsu Petrochem).
28. USP 5,243,018 (assigned to Idemitsu Petrochem).
29. USP 5,021,521 (assigned to General Electric).
30. USP 5,037,942 (assigned to Dow Chem.)
31. USP 4,680,370 (assigned to Dow Chem.)
32. USP 4,562,242 (assigned to General Electric).
33. USP 4,798,882 (assigned to General Electric).
34. USP 4,415,725 (assigned to General Electric).
35. USP 4,415,722 (assigned to General Electric).
36. JP 平5-255578 (assigned to Idemitsu Petrochem).
37. JP 平4-268328 (assigned to Idemitsu Petrochem).
38. JP 平4-239555 (assigned to Idemitsu Petrochem).
39. JP 昭60-163919 (assigned to Teijin)
40. JP 昭62-15223 (assigned to Enichem)
41. JP 昭64-16825 (assigned to Enichem)
42. M. Lewin, S. M. Atlas, and E. M. Pearce, "Flame Retardant Polymeric Materials", Chap. 4 Plenum Press, 1975.
43. H. F. Mark, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, **7**, 154 (1987).
44. 폴리머 난연화(日), 대영사, 1980.
45. *Modderm Plastics*, June, 1969.
46. J. W. Lyons, "The Chemistry & Uses of Fire Retardants", 1970.
47. K. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", 1973.
48. 고분자 가공(日), **9**, 515 (1971).
49. USP5, 194, 564.
50. USP5,312,890.
51. JP47-24660.
52. JP51-136796.
53. USP 5,003,029.
53. USP 4,925,891.
54. USP 4,996,255.