

## 엔지니어링 플라스틱(제 1 보)

### Engineering Plastics. I

崔吉灝·崔三權

#### I. 머릿말

엔지니어링 플라스틱(engineering plastics)이란 Georgy P.Foy가 1969년 미국 화학회 심포지움에서 정의한 바와같이 광범위한 온도와 기계적 응력 및 까다로운 화학적, 물리적 조건에서 장시간 구조물로 사용할 수 있는 물성을 가진 플라스틱(plastics which possess physical properties enabling them to perform for prolonged use in structural applications, over a wide temperature range, under mechanical stress, and in difficult chemical and physical environments)을 말한다.<sup>1)</sup> 다시 말하면 내약품성, 내열성, 내후성, 전기적 성질, 강도, 내충격성 및 투명성이 우수하고 가공성이 좋은 고분자 수지들로서 nylon, polycarbonate, polyacetal, aromatic polyethersulfone<sup>a</sup>이나 열가소성 polyester등이 오래전부터 엔지니어링 플라스틱으로 사용되어 왔다.

이러한 엔지니어링 플라스틱은 약 25년전부터 금속, 목재, ceramics등과 같은 구조물 재료의 대용품으로 사용된 이래 년평균 21%의 급격한 수요증가가 계속되어 왔으며 앞으로도 년 10~12%의 수요증가가 계속될 것으로 보인다. 한국의 엔지니어링 플라스틱 수급에 관한 정확한 통계자료가 보고된 바가 없어 현황과 전망을 예측하기 어려우나 미국의 경우를 예토다면 1974년도 총수요는 211M/ton이었으나 1978년에는 330M/ton, 1980년에는 415M/ton으로서 년평균 13%의 수요증가를 나타내고 있다. (Table I)<sup>2)</sup>. 특

히 1982년도에는 자동차 산업분야에서만도 약 124M/ton의 엔지니어링 플라스틱이 소요될 것으로 예측하고 있다.<sup>3)</sup>

비록 한국의 엔지니어링 플라스틱공업은 아직 여명기에 지나지 않으나 세계적인 추세로 볼때 머지않아 국내에서도 이 분야에 대한 투자와 연구가 이루어질것이 확실함으로 본 총설에서는 관심있는 분들에게 다소나마 참고가 되도록 앞으로 몇회에 걸쳐서 각종 엔지니어링 플라스틱의 제법, 성질, 용도등에 관해서 소개하고자 한다.

#### II. 엔지니어링 플라스틱의 수요가 급격히 증가하는 경우

##### 1. 다른 플라스틱 재료와의 경쟁성<sup>1)</sup>

Table II에서 보는바와 같이 플라스틱 수지는 성질과 용도에 따라서 특수플라스틱(specialty plastics), 엔지니어링 플라스틱(engineering plastics)과 일반용 플라스틱(commodity plastics)의 세가지로 구분된다. 특수플라스틱은 전기적 성질, 내약품성, 강도등이 탁월한 특수용도용 플

Table I. Distribution of the demand for engineering plastics in 1974 and 1980 (USA)

Resin	1974		1980	
	M/ton	%	M/ton	%
Nylons	75	35	158	38
Polycarbonates	50	24	79	19
Polyacetals	33	15	50	12
PBT*	9	5	50	12
Polysulfones	4	2	8	2
Others	40	19	70	17
Total	211	100	415	100

a: poly(butylene terephthalate)

韓國科學技術院 化學科(Kil-Yeong Choi and Sam-Kwon Choi, Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology, P.O. Box 150, Chongyangni, Seoul 131, Korea)

**Table II.** Plastics and their cost comparision

Type	Examples	Cost(\$/lb)
Specialty plastics	Fluoropolymers	5~40
	Polyimides	
	Polyaramides	
Engineering plastics	Nylons, Polycarbonates	1~2
	Polyacetals, Polysulfones	
	Polyesters	
Commodity plastics	PVC, PE, PP	0.30~0.50
	Polystyrene	

라스틱이나 대부분의 경우 가격이 상당히 비싼 편이기 때문에 범용성이 없다. 일반용 플라스틱은 가장 저렴하나 그 성질상 구조물(structural applications)재료로는 사용할 수 없다. 따라서 일반용 플라스틱보다 강도, 내충격성, 내열성, 내마모성, 치수안정성, 내약품성이 탁월하고 특수플라스틱보다 저렴한 엔지니어링 플라스틱은 그 수요가 계속 증대될 것으로 기대된다.

## 2. 금속재료와의 경쟁성<sup>11</sup>

G. Thommes가 추정한 각재료의 생산에 필요한 에너지 소요비용(Table III)에서 볼 수 있는 것과 같이 엔지니어링 플라스틱 생산에 소요되는 에너지 비용은 금속재료생산에서 보다 훨씬 저렴하기 때문에 상대적인 경쟁력이 우세하다. 여기서 추정비용의 산출근거는 금속의 경우는 광산에서 원광을 채굴하는 단계부터 정련하여 주괴(Ingots)를 생산하기까지의 비용이고 엔지니어링 플라스틱은 원료물질로의 feed-stock된 값에다 이를 원료물질로부터 플라스틱 수지 pellet를 생산할 때까지 소요된 에너지 비용을 합계한 값이다.

## 3. 용도의 다양성

엔지니어링 플라스틱의 용도는 앞으로 소개될 것과 같이 아주 다양하고 필요한 성질을 수지 합성단계에서 광범위하게 조절할 수 있다. 뿐만 아

**Table III.** Energy requirement for production of structural materials

Material	Feed-stock	(Unit: 1,000 Btu/in <sup>3</sup> )	
		Fuel	Total
Copper	—	9.0	9.0
Magnesium	—	8.5	8.5
Aluminium die-cast	—	7.8	7.8
Yellow brass	—	7.3	7.3
Zinc die-cast	—	6.0	6.0
Steel	—	5.5	5.5
Acetal	1.5	3.8	5.3
Nylon	1.7	2.3	4.0
GR-Nylon <sup>a</sup>	1.0	2.3	3.3
MR-Nylon <sup>b</sup>	0.7	1.5	2.2
PET <sup>c</sup>	0.9	1.8	2.7

a: Glass-fiber reinforced nylon

b: Mineral reinforced nylon

c: Poly(ethylene terephthalate)

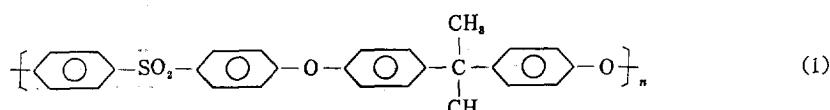
니라 엔지니어링 플라스틱에 금속이나 유리섬유를 혼합하여 보강하면 그 성질이 비약적으로 향상됨으로 새로운 용도분야도 계속 창출될것이 예상된다.

## III. 각종 엔지니어링 플라스틱의 제조방법, 성질 및 용도

### 1. Aromatic Polyethersulfone

aromatic polyethersulfone(이하 PES)는 맑고(clear) 단단하며(rigid) tough한 열가소성 수지로서 식(1)과 같은 구조를 갖고 있다.

공업적으로 사용되는 PES의 중합도는 50~80 정도로서 Tg는 중합도에 따라 180~250°C의 범위에서 변한다. PES는 inflexible한 phenyl가가 많이 있어 rigid하여 ether결합에 의한 toughness를 갖게됨으로 내열성, 치수안정성, 내마모성, 내충격성 및 내약품성이 좋다. polycarbonate와 비슷한 성질을 가지고 있으나 Tg가 높기 때문에 150~200°C의 고온에서도 물성의 변화가 거의 없



다.<sup>4)</sup> 따라서 고온에서 사용할 구조물(structural applications)을 만드는데 적합한 엔지니어링 플라스틱이다.

### 1) 제조방법<sup>5)</sup>

공업적으로 PES는 bisphenol A의 disodium salt(혹은 dipotassium salt)를 dimethyl sulfoxide(DMSO)와 같은 극성비양자성용매(polar aprotic solvent)중에서 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone(이하 DCDS라고 함)과 중합시켜 제조한다. (식(2))

저온에서는 disodium salt(혹은 dipotassium salt)가 DMSO에 잘 녹지 않으므로 반응온도는 130~160°C로 유지하는데 중합반응속도가 매우 빨라 한시간 이내에 분자량이 250,000이상이 된다. 이와같이 분자량이 큰 PES는 가공하기 어렵기 때문에 분자량 조절제를 사용한다<sup>5)</sup>. 분자량 조절제로는 sodium phenolate나 methyl chloride와 같은 monofunctional group을 가진 물질을 주로 사용하는데 이들 화합물은 두반응물질의 functionality균형을 깨뜨려 주어 중합도를 조절하게 된다.

중합반응계 내에 물이 존재하면 disodium salt가 가수분해되어 NaOH가 생기게 되고 이 NaOH는 sulfone 단량체와 반응하여 4-chloro-4'-hydroxydiphenyl sulfone과 같은 mono sodium salt가 생기게 되므로 두반응물질의 functionality균형이 파괴되어 원하는 중합도의 PES를 얻을 수 없다.

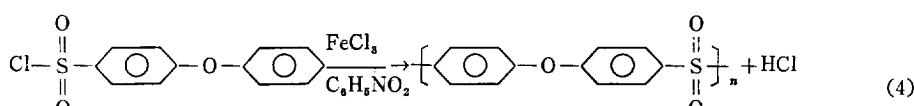
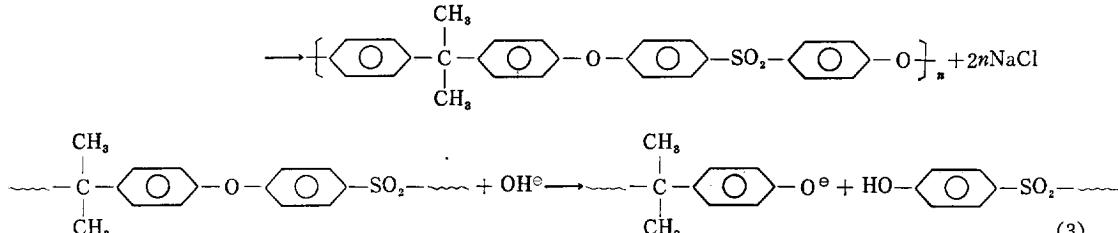
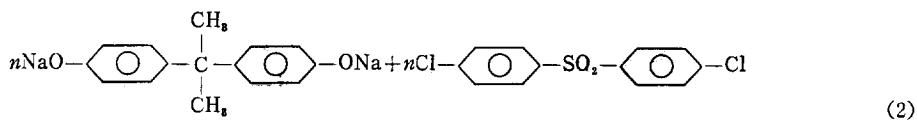
뿐만아니라 NaOH가 중합체를 공격하여 분자쇄가 끊어지게 된다(식(3))<sup>6)</sup>.

Friedel-Craft반응을 이용하여 구조가 다른 PES를 제조하는 방법도 보고되고 있다.<sup>7)-10)</sup> 즉 4-(chlorosulfonyl) diphenyl ether를 nitrobenzene이나 dimethyl sulfone용매중에서 Lewis acid촉매로 Friedel-Craft반응하면 식 (4)와 같은 구조의 PES가 얻어진다.

$\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$  및  $\text{InCl}_3$ 등은 촉매작용이 우수하나  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ (ether),  $\text{TiCl}_3$ 나  $\text{MgCl}_2$ 등의 Lewis acid는 촉매효과가 별로 좋지않은 것으로 보고되고 있다.

### 2) PES의 성질<sup>11)</sup>

PES는 약간 호박색의 투명한 열가소성 수지로서 molding, extrusion 또는 thermoforming등 여러가지 방법으로 가공할 수 있으며 특히 난연성과 내열성이 우수하다. PES에 유기가용염료(organic soluble dye)를 혼합하면 다양한 색상을 얻을 수 있다. PES는 인장강도, 충격강도등의 기계적 성질이 polycarbonate나 nylon보다 우수하므로 금속재료 대용품으로서 가장 훌륭한 엔지니어링 플라스틱이며 치수안정성이 좋기 때문에 정밀한 구조물로 이용된다. PES는 산, 알카리, 무기염의 수용액에서는 매우 안정하지만 전한황산, 극성이 큰 용매나 chlorinated hydrocarbon에서는 용해되는 경우가 있다. 또한 PES는 전기



**Table IV. Properties of Bisphenol A-derived polyethersulfone(PES)**

Property	Value
Tg(°C)	230
Density(g/cc)	1.37
Color	amber
Clarity	transparent
Tensile strength(psi)	12,200
Elongation(%)	30~80
Flexal strength(psi)	18,650
Tensile modulus( $10^5$ psi)	3.5
Thermal expansion(in/in/°C)	$55 \times 10^{-5}$
Rockwell hardness	M69(R120)
Water absorption, 24hr(%)	0.22
Surface resistivity(ohm)	$3 \times 10^{16}$
Volume resistivity(ohm)	$5 \times 10^{16}$
Flammability	S.E <sup>a</sup>
Melt flow(g/10min)	3.5~6.5
Mold shrinkage(in/in)	0.007

a: self-extinguished

전열성이 우수하므로 전기 절연재로도 사용된다. PES의 중요한 물성은 Table IV와 같다.

### 3) 가공성

#### (1) Rheology<sup>12)</sup>

PES의 용융점도는 shear rate의 변화에 대해서는 별로 영향을 받지 않으나 온도변화에 대해서는 민감하게 변한다. 즉 315~425°C 범위에서는 온도가 25°C 상승할 때마다 용융점도는 약 50%씩 감소한다. 따라서 PES는 400°C 정도의 비교적 높은 온도에서 가공하는 것이 효과적이다.

#### (2) 건조

PES의 공정 수분율은 약 0.3%정도이기 때문에 molding<sup>10)</sup>이나 extrusion<sup>11)</sup>하기 전에 수분율을 0.05% 이하로 건조시키지 않으면 가공된 제품 표면에 출무늬나 기포가 생긴다. 열풍건조기나 제습건조기로 135°C에서 4시간정도(또는 160°C에서 2시간 정도) 건조하면 충분히 건조된다.

#### (3) 사출성형<sup>13)</sup>

분자량( $\bar{M}_n$ )이 33,000(환산점도: 0.55)정도의 PES가 사출성형에 적합하며 330~400°C로 가열 저장하고 있다가 300~350°C의 screw arm을 통

하여 mold에 사출한다. mold의 온도는 두께가 75~100mil로 성형할 때는 95~100°C, 이것보다 두꺼운 경우는 160°C로, 얇은 경우는 65~90°C로 유지하는 것이 좋다.

#### (4) blow molding

PES를 blow molding하면 표면이 윤기가 있고 광택이 난다. mold 온도는 70~95°C로, blow air pressure는 40~70psi로 유지하는 것이 적당하다.

#### (5) extrusion<sup>14)</sup>

sheet, film, pipe 등이나 wire coating은 PES를 주로 extrusion<sup>14)</sup>하여 성형, 가공한 것이다. 분자량( $\bar{M}_n$ )이 58,000(환산점도: 0.8)인 것 까지도 extrusion<sup>14)</sup>할 수 있으나, 통상 38,000(환산점도: 0.60)인 것이 주로 이용된다.

### 4) PES의 용도

#### (1) 전기용품분야

circuit-breaker components, thermostats, switches, insulating brushes, television components, turn table components, voltage rectifier sockets, electronic connectors, battery cases.

#### (2) 가정용품

motor housing, brush holder.

#### (3) 기타

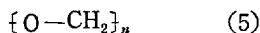
drain valves, water heater dip tubes, dishwasher components, wire and cable insulation, aircraft ducts.

### 5) PES의 전망

국내에서는 PES를 생산하는 업체가 없어 수요에 관한 통계자료도 보고된 바가 없다. 미국에서는 오래전부터 Union Carbide Co.에서 생산하고 있으며 년 12%의 수요신장이 계속되고 있다. PES는 타 플라스틱에 비해 사용온도가 높고, 난연성이 우수하여 기계적 성질과 치수안정성 및 전기 절연성이 좋기 때문에 향후에도 고온에서 난연성이 필요하고 정밀한 성형이 요구되는 분야에서 새로운 수요가 계속 창출될 것으로 생각된다.

## 2. Polyacetal

엔지니어링 플라스틱으로 이용되는 polyacetal(이하 PA)는 주로 포름알데히드 중합체로서 식(5)과 같이 ether결합이 있는 구조식을 갖고 있다.



PA는 결정성이 높은 수지로서 가볍고 단단하며 치수안정성, 내충격성, 강도, 전기적 성질이 우수할 뿐만 아니라 마모성과 흡수성이 적어 광범위하게 이용된다.

### 1) PA의 제법<sup>15)</sup>

포름알데히드는 기체상태나 수용액 상태에서도 쉽게 중합반응이 일어나서 중합체로 존재하는데 이와같은 중합체를 old polymer라고 하며 중합도에 따라 통상 3가지로 구분한다. 즉 포름알데히드 수용액을 냉각하거나 농축시킬때 생기는 중합도가 8이하인 lower polyoxymethylene glycol과 진공하에서 농축시킬때 생기는 중합도 8~100의 paraformaldehyde 및 포름알데히드 수용액에 산이나 염기를 가할때 생기는 중합도 100 이상의  $\alpha$ -polyoxymethylene으로 구분할 수 있다. 이들 old polymer는 가열하면 쉽게 열분해하여 해중합되므로 플라스틱으로 사용할 수 없다.

엔지니어링 플라스틱으로 사용되는 PA는 중합도가 2,000정도로서 다음과 같은 두가지 방법으로 제조된다.

#### (1) 포름알데히드 단량체의 중합에 의한 PA 제조<sup>15)</sup>

$\alpha$ -polyoxymethylene을 열분해하면 순수한 포름알데히드 단량체가 얻어지는데 이 단량체를 촉매와 함께 inert liquid hydrocarbon용매에 넣고 잘 혼합하면서 저온에서 반응시키면 이온중합반응기구에 의한 중합반응이 일어나서 중합체가 침전되는데 중합반응을 효과적으로 진행시키기 위하여 침전된 중합체를 계속 분리하는 것이 좋다. 중합체내에 미반응의 촉매가 혼합되어 있으면 중합체에 열안정성이 불량해지기 때문에 반드시 제거해야 한다. 촉매로는 일반적으로 유기산

이나 염기, Lewis산 혹은 염기, 아민 또는 phosphine화합물, 알칼리토 금속염등이 사용되는 것으로 보고되고 있으나 가장 효과적인 촉매와 양, 반응온도등의 상세한 조건은 잘 알려지지 않고 있다. 중합반응이 매우 빠르기 때문에 유기산무수물(anhydrides of organic acid)를 transfer agent로 사용하여 분자량을 조절하기도 한다.

#### (2) Trioxane중합에 의한 PA제조<sup>16), 17)</sup>

포름알데히드 단량체보다 trioxane이 순수한 상태를 얻기쉽고 취급하기도 용이하기 때문에 Hammick와 Boeree에 의해서 trioxane의 중합반응으로 PA를 제조하는 방법이 보고된 이래 많은 관심이 집중되고 있다.<sup>16)</sup>

trioxane은 0°C이하의 저온에서부터 120°C까지의 광범위한 범위에서 중합반응을 시킬 수 있으나 통상 cyclohexane이나 n-hexane용매중에서 60°C로 반응한다. 중합촉매로는 electrophilic compounds, Friedel-Crafts촉매나 무기산, 유기산등이 사용되며 cationic mechanism으로 반응이 진행된다.

PA는 말단의 하드록시기에 의한 분해가 일어나거나 산화분해가 잘 일어나는데 이와같은 분해반응을 억제하여 안정성을 향상시키기 위해 무수초산과 반응시켜 말단을 아세틸화하거나 urea, polyamide, polyurethane등을 산화방지제로 사용하기도 한다.<sup>18), 19)</sup>

또한 포름알데히드(혹은 trioxane)과 다른 화합물의 공중합체를 만드는 경우도 있는데 Celanese사의 Celcon은 ethylene oxide를 소량 공중합시킨 PA의 대표적인 예이다.

#### 2) PA의 성질<sup>11), 20)</sup>

PA는 결정화도가 약 70%이상인 수지로서 가볍고, 단단하며, 강도, 내충격성, 치수안정성, 내약품성, 전기절연성이 좋을뿐만 아니라 흡습성, 마모성, 마찰계수, stress relaxation character가 낮으며 가수분해는 거의 일어나지 않는다. 내열성이 다소 불량하며 강산이나 강산화제에 의해서는 손상된다. Table V에 PA의 중요한 물성을 정리하였다.

Table V. Important Properties of Polyacetals (PA)

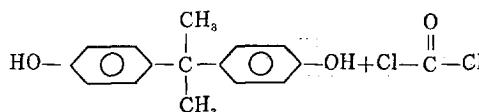
Property	Polyacetal	
	Homo polymer	Copolymer
Melting point(°C)	181	175
Tg(°C)	60~40	.....
Density(g/cc)	1.42	1.41
Tensile strength(psi)	10,000	8,800
Elongation(%)	25~75	40~75
Flexal Strength(psi)	18,000	16,000
Thermal expansion(in/in/°C)	10 <sup>-4</sup>	8.5×10 <sup>-5</sup>
Tensile modulus(10 <sup>6</sup> psi)	5.2	4.1
Mold shrinkage(%)	0.020	0.021
Water absorption, 24hr(%)	0.22	0.25
Flammability(in/min)	1.1	1.1
Resistivity(ohm)	10 <sup>14</sup>	2×10 <sup>13</sup>

### 3) 가공성

PA는 가공하기 전에 100~110°C에서 3시간정도 건조시켜야 하며 210°C이하에서 보관해야 한다. 210°C보다 높은 온도를 유지하면 분해되어 변색될뿐만 아니라 유독한 포름알데히드가 생기므로 주의해야 한다. 뿐만아니라 PA의 용융점도는 온도가 상승해도 별로 감소하는 경향이 없기 때문에 고온으로 유지해야 할 필요성이 거의 없다. PA는 compression molding이나 transfer molding에는 적합하지 않기 때문에 사출성형을 주로한다. mold shrinkage가 0.020 in/in로서 다소 큰편이나 성형 허용 오차범위가 ±0.002 in/in 정도까지는 사용할 수 있는데 이것은 zinc die casting과 거의 동일한 수준이다.

### 4) PA의 용도

- (1) machine parts: gears, brushes, pumps, impellers, gaskets, extruder screws.
- (2) domestic articles: aerosol bottles, sewing machines, fasteners.
- (3) automobile components: door handles, gears, wipers, fans, dashboards, carburetor



parts.

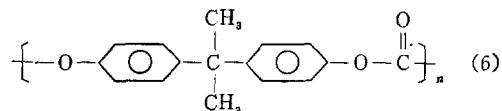
- (4) electrical appliances: cabinets for radios, housing for drills, gears for washing machines.
- (5) plumbing: pipes, tanks.

### 5) PA의 전망<sup>21)</sup>

미국에서는 Du Pont사(상품명 : Delrin)과 Celanese사(상품명 : Celcon 공중합 PA)에서 생산하고 있으며년 10%정도의 수요증가가 계속되고 있다. PA는 내열성이 다소 불량하나 다른 성질은 우수하기 때문에 자동차부품, 가정용품 및 전기제품 분야에서 계속적인 수요신장이 예상된다.

## 3. Polycarbonate

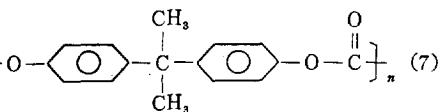
Polycarbonate[이하 PC]는 투명한 열가소성수지로서 1957년에 독일의 Bayer사와 미국의 General Electric사에 의해 각각 독자적으로 개발되었다. 화학적으로 볼때 PC는 carbonic acid[HO-COOH]의 polyester로서 식 (6)과 같은 구조를 갖고 있다.



### 1) PC의 제법

- (1) bisphenol A와 phosgen에 의한 직접중합법  
(A) 염기가 없는 상태에서의 중합<sup>22)</sup>  
bisphenol A와 phosgen을 AlCl<sub>3</sub>와 같은 Lewis acid촉매 존재하에서 직접 중합시키는 방법으로서 chlorobenzene이나 o-dichlorobenzene을 반응용매로 사용하는데 o-dichlorobenzene이 더 효과적인 것으로 알려져 있다. (식 (7))

그러나 이 방법은 두 반응물질을 동일물비로 사용해서 고온에서 반응을 진행시켜야 하고, 발생되는 HCl을 제거하기 어려울뿐만 아니라 촉매와 bisphenol A가 부반응을 일으키기 때문에 상



대점도가 1.27정도의 중합도가 별로 크지 않는 중합체가 얹어지게 됨으로 공업적으로 별이용 가치가 없다.

#### <부반응>



(B) 염기 (acid-acceptor) 존재 하에서의 중합반응<sup>23), 26)</sup>

pyridine과 같은 염기를 acid-acceptor로 사용하면 발생되는 HCl이 pyridine-HCl염을 생성하므로 제거하기가 용이할뿐만 아니라 상온에서도 반응이 빠르게 진행되기 때문에 단시간내에 중합도가 큰 PC를 얻을 수 있다. 이 경우에서도 두 반응 물질을 동일한 몰비로 반응시켜야만 중합도가 큰 PC를 얻을 수 있다.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 나 chlorobenzene을 용매로 사용하는데  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 는 PC와 pyridine-HCl 염이 모두 용해하므로 분리가 어렵기 때문에 염이 녹지 않는 chlorobenzene으로 주로 사용된다.

#### (2) 계면중합(interfacial polymerization)

inert solvent에 용해된 phosgen과 bisphenol A의 알카리 수용액을 혼합하면 phosgen이 물에 의해서 가수분해되는 것 보다 bisphenol A의 알카리 수용액과 반응하는 속도가 더 빠르기 때문에 PC 중합체를 얻을 수 있다. (식 (8))

Schnell 등<sup>24), 26)</sup> 보고한 바와 같이 inert solvent로 xylene을 사용하면 중합체가 xylene-swollen white particle로 침전되기 때문에 분리하기 쉽다. 계면중합은 반응속도가 빠로기 때문에 분자량이 200,000이상의 고중합도의 PC도 얻어짐으로 phenol, higher aliphatic alcohol, dialkylalkanolamine 등을 chain transfer agent로 사용하여 분자량을 조절한다. 또한 소량의 triethylamine,

*N,N-dimethylcyclohexylamine*과 같은 *tert-amine*이나 *triethylbenzylammonium chloride*와 같은 *quarternary ammonium salt*를 촉매로 사용하면 중합반응이 촉진된다. 산화방지를 위해 반응계내의 산소를 제거해 주는 것이 효과적이며 colored oxidation product가 생기지 않도록 sodium dithionite와 같은 환원제를 사용하기도 한다.

#### (3) 에스테로 교환반응에 의한 PC중합<sup>24)</sup>

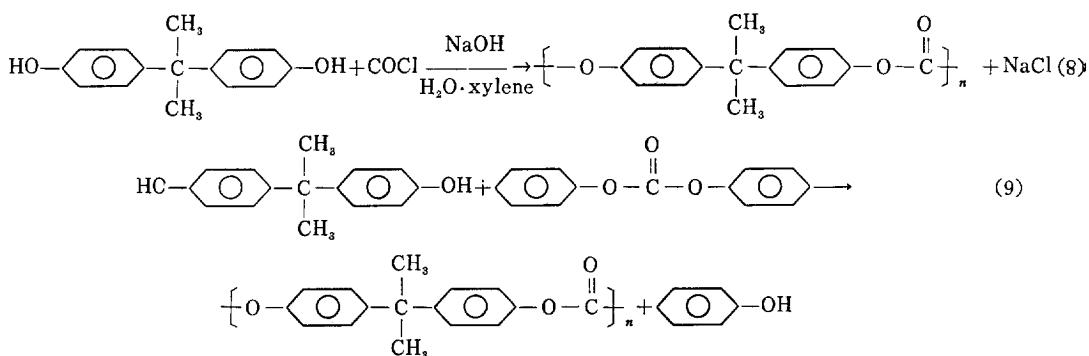
bisphenol A와 diphenyl carbonate를 촉매 존재 하에서 260°C로 가열하면 에스테로 교환반응 (transesterification)이 일어나서 PC가 합성된다.

#### (식 (9))

촉매로는 알카리금속이나 알카리토금속의 산화물, 수산화물 또는 인산등이 주로 사용되나 ZnO와 CaO가 가장 많이 쓰인다. 에스테로 교환반응으로 합성한 PC는 곧바로 pelletizing할 수 있는 장점이 있으나 부산물로 생기는 phenol의 제거가 어려우며 높은 반응온도를 유지해야 하는등의 단점도 있다.

#### 2) PC의 성질<sup>11)</sup>

PC를 용융상태에서 급냉하거나 PC용액에서 용매를 급속히 증발시키면 투명한 상태의 PC가 된다. 그러나 이것은 PC가 완전히 무정형인 상태가 아니고 배향도가 10~40%인 상태이다. 다시 말하면 PC는 완전히 무배향상태인 PVC와 배향도가 높은 Nylon 6의 중간정도의 배향성을 갖고 있다. 투명한 PC를 swelling agent로 처리하거나 PC용액에서 용매를 서서히 증발시키면 결정성이 다소 높은 상태가 된다. PC는 내열성, 내광성, 전기절연성, 난연성이 우수한 열가소성 수지로



서  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , *m*-cresol, pyridine 등 많은 유기용매에 녹거나 swelling되며 약산이나 약염기에 의해 서도 쉽게 손상된다. 저온에서는 내수성이 있으나  $60^\circ\text{C}$ 이상에서는 쉽게 가수분해되기 때문에 온수용 파이프재료로는 적합하지 않다. Table VII에 PC의 중요한 물성을 요약, 정리하였다.

Table VII. Some Important Properties of Polycarbonate (PC)

Property	Value
Tg ( $^\circ\text{C}$ )	150
Density (g/cc)	1.2
Tensile Strength (psi)	8,000~9,500
Elongation (%)	100~300
Flexal strength (psi)	12,500
Tensile modulus ( $10^6$ psi)	3.0~3.5
Thermal expansion( $10^{-5}$ in/in/ $^\circ\text{C}$ )	6.6
Flammability	S.E <sup>a</sup>
Mold shrinkage (%)	0.7~0.8
Water absorption 24hr (%)	0.15~0.18
Rockwell hardness	R-115
Surface resistivity (ohm)	$>10^{16}$
Volume resistivity (ohm)	$>10^{17}$

a: self-extinguished

### 3) 가공성<sup>27)</sup>

PC는 열에 의한 가공뿐만 아니라, 유기용매에 잘 녹으므로 용액으로 가공할 수도 있다.

#### (1) thermoplastic processing<sup>28)</sup>

##### (A) 사출성형

분자량이 35,000까지도 사출성형이 가능하여 PC를  $270\sim320^\circ\text{C}$ 로 유지하고 있다가 500~1200 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 사출한다. PC는 Tg가 높기 때문에 mold를  $85^\circ\text{C}$ 이상 유지해야 하며 통상  $120^\circ\text{C}$ 정도에서 성형한다.

##### (B) extrusion

PC로 film, sheet, pipe 혹은 hollow object를 만들 때는 주로 extrusion하는데 분자량이 50,000까지도 가능하다. PC를  $230\sim350^\circ\text{C}$ 로 유지하고 있다가  $100^\circ\text{C}$ 정도에서 extrusion한다. PC를 지나치게 높은 온도로 가열하면 분해되어  $\text{CO}_2$ 가 발생하기 때문에 주의해야 한다.

### (2) solution processing

PC는 유기용매에 잘 녹으므로 용액 상태로 만들어서 film이나 fiber로 가공하거나 금속에 coating할 수 있는데 분자량이 큰 PC는 열가공보다 solution processing이 용이하다. 즉 분자량이 75,000~100,000인 PC는 열가공이 불가능하나 solution processing에 의해  $275\mu$  정도의 film을 얻을 수 있다. 용매는 비등점이 낮는것이 좋으며 주로  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 가 많이 사용된다. solution processing에 의해 PC를 금속에 coating한 예는 Table VIII에서 볼 수 있다.<sup>29)</sup>

Table VIII. Adhesin of Polycarbonate (PC) film to various metal

Metal	Dry at Room temperature	After 3days of water immersion at $30^\circ\text{C}$
Aluminum	Excellent	Excellent
Iron	Very good	Very good
Stainless Steel	Good	Good
Copper	Good	Good
Zinc	Good	Very poor
Nickel	Adequate	Poor

### 4) PC의 용도

(1) electrical application: insulation film and coil, capacitor, connector block, housing of radio, television, hair drier, and electric shaver.

(2) engineering application: gears, filter vessel pump roter, safety helmets, laboratory safety shield, solar energy collector.

(3) household good: table ware, coffee filter, baby bottle, beer and fruit juice cans.

(4) medical application: syringe

(5) office equipment: ballpoint pen, fountain pen.

(6) light and optical equipment: signal lamp, traffic signal housing, school window, camera, projector

### 5) PC의 전망

PC는 독일의 Bayer사[상품명 : Makrolon, Makrofol], 미국의 General Electric사[Lexan] 및 Mobay Chemical사[Merlon], 일본의 Teijin사[Panlite] 및 Mitsubishi사[Jupilon]등에서 생산하고 있다. 미국에서는 년 10~15%의 수요증가가 계속되고 있으며 가격이 저렴하고 투명하기 때문에 향후에도 전망이 밝은 엔지니어링 플라스틱이다.

### References

1. G. Thommes, *Chem Tech*, **11**(5), 284(1981)
2. *Modern Plastics International*, **8**(7), 58(1978)
3. *Chemical Age*, Feb., p.10-11, 14, 19, (1978)
4. V.J. Leslie, J. Rose, G.O. Rudkin, and J. Fitzin, *Chem Tech*, **5**(5), 426(1975)
5. R.N. Johnson, A.G. Farnham, R.A. Clendinning, W.F. Hale, and C.N. Merriam, *J. Polym. Sci.*, [A-1] **5**, 2375 (1967)
6. R.N. Johnson and A.G. Farnham, *J. Polym. Sci.*, [A-1], **5**, 2415 (1967)
7. M.E.A. Cudby et. al., *Polymer*, **9**, 599 (1965)
8. B.E. Jennings, M.E.B. Jokes, and J.B. Rose, *J. Polym. Sci.*, [C], **15**, 715 (1967)
9. J.B. Rose, *Chem. Ind.*, 461 (1968)
10. S.M. Cohen and R.H. Young, *J. Polym. Sci.*, [A-1], **4**, 722 (1966)
11. "Guide to Plastics," McGraw Hill Inc, New York (1976)
12. N.F. Hak, A.G. Farnham, R.N. Johnson, and R. A. Clendinning, *J. Polym. Sci.*, [A-1], **5**, 2399 (1967)
13. H.D. Bassett, A.M.Fazzari, and R.B.Starb, *Plastics Technol.*, **11**(9), 50(1965)
14. H.D. Bassett, A.M.Fazzari and R.B. Starb, *Plastics Technol.*, **11**(10), 49 (1965)
15. *Hydrocarbon Processing, Petrochemical Hand Book*, **55**(11), 197 (1977)
16. D.L. Hammick and A.R. Boeree, *J. Chem. Soc.*, **121** 2738 (1922)
17. W. Wilson, R.F. Hill, and H. May. *Brit. Pat.* 878, 163 (1961)
18. C.E. Schweitzer, R.N. MacDonald, and J.O. Punderson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 158 (1953)
19. W. Kern and H. Cherdron, *Makromol. Chem.*, **40**, 101 (1960)
20. "Polyacetal Resins," Gulf Publishing Co., Houston (1963)
21. *Modern Plastics International*, **8**(5), 56(1978)
22. (a) M. Matzner, R.P.Kuokky and J.Coffer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3295 (1965) (b) ibid., **9**, 3309 (1965)
23. "Macromolecular Syntheses, Collective Volume," **1**, p.9, John Wiley and Sons, New York (1977)
24. H. Schnell, L. Bottenbruch, and H.K rimm, *Ger Pat. (DBP)*, 971, 790 (1959)
25. D.W. Fox, *U.S. Pat.*, **3**, 144, 432 (1964)
26. H. Schnell, *Angew. Chem.*, **73**, 629 (1961)
27. *Modern Plastics International*, **8** (11), 52 (1978)
28. H. Vermuleken, L. Bottenbruch, and H. Schnell, *Belg. Pat.*, 677, 424 (1966)
29. E.F. Fiedler, W.F. Christopher, and T.R. Calkins, *Modern Plastics*, **39**, 115 (1959)
30. "Polycarbonates,"Reinhold Publishing Corp., New York, 1962