



Chapter 3_2. 고분자 첨가제의 구조와 기능

• Outline of Chapter

- 고분자 구조와 첨가제
- 가소제와 작용기구
- 열역학적 접근
- 동역학적 접근
- 결정화
- 여러 가지 기능성 첨가제

고분자 구조와 첨가제

3.3.1 물질계에서 거시적인 비평형구조의 발생

물질을 구성하는 분자집단이 자기조직화하는 현상은 비평형계의 열역학에 의해 이해된다. 분자나 분자집단 및 에너지의 흐름을 수반하는 물질이동이 일어나면 시간과 공간의 간격을 두고 거시적인 과도적구조(過渡的構造)[Prigogine³⁾에 의해 「산일구조(散逸構造)로 명명되었다」가 형성되어 시간과 함께 전성(轉成)한다. 물질의 이동현상을 기술하는 확산방정식:

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial r^2 \quad (3.3.1)$$

에 의하며 물질의 농도(C)는 시간에 대해서는 비대칭(시간 t 의 일회분형)으로 비가역의 산일계(散逸系)인 것에 비하여 공간에 대해서는 대칭성을 유지한 비산일계라는 것을 알 수 있다. 생물기능이 발현하는 자기조직화에서는 확산뿐만 아니라 화학반응도 동시에 진행되는 것이 밝혀졌으며 생체분자의 농도변화는 화학반응과 확산(물질이동)의 양쪽을 포함한 반응확산 방정식(3.3.2)에 의해 기술된다.

$$\partial C / \partial t_{\text{total}} = \partial C / \partial t_{\text{reaction}} + \partial C / \partial t_{\text{diffusion}} \quad (3.3.2)$$

고분자 구조와 첨가제

3.3.2 고분자의 기능에 있어서 고체 morphology 제어의 중요성

폴리에틸렌이나 폴리프로필렌으로 대표되는 많은 폴리올레핀은 용융상태로부터 냉각되는 과정에서 결정화가 진행되어 결정구조와 비결정구조가 다양한 형태와 비율로 혼재하는 고체가 생긴다. 이 때문에 결정성 고분자의 성형품은 일차구조가 같으며 단분산(單分散) 분자량의 고분자를 원료로 사용하더라도 본질적으로 분자복합체구조로 되어있다.

성형품의 표층과 고체내부의 분자집합구조, 형태학적 구조가 다른 것이 보통이며 결정화도·결정의 크기·배향도(配向度)·배향방향·미세조직·가교구조 등의 양상은 성형가공조건에 의해 현저하게 변한다. 이와 같이 변화하는 고체 morphology의 양상에 대응하여 고분자제품의 역학적 성질을 포함하여 모든 물성《상품기능》도 다양하게 변화한다.

고분자가공 프로세스에 의해 형성된 morphology가 성형품의 실용 시방(물성·기능)을 만족시킬 경우 목적에 적합한 재료가 얻어진다. 이와 같은 morphology 형성의 정밀 제어는 고분자가공 프로세스의 최적화를 모색하는 것으로만 실효를 거둘 수가 없으며, 새로운 작동원리에 기초를 둔 첨가제 = morphology 수식제의 분자설계와 합성개발이 기대된다. 그의 전제로 새로운 작동원리의 확립은 구조형성의 동적과정 = morphogenesis의 시간축에 따라 고분자 첨가제 사이에서 전개되는 분자-분자간, 입자표면-분자간, 입

고분자 구조와 첨가제

분자량에 의존하는 물성변화는 두 가지 기본적인 고분자 특성이 관계된다. 첫 번째는 고분자 segment를 단위로하는 분자간(segment-segment간) 상호작용 에너지의 총합이 segment 수의 증가, 분자량의 증가와 함께 증대하는 특징이 있다.

두 번째는 고분자 주쇄의 segment 구조단위나 측쇄구조단위의 열운동성이 분자량의 증대와 함께 억제되는 특징이 있다. Segment-segment간 상호작용은 segment 단위의 화학구조에 의해 에너지의 크기 또는 인력과 척력의 균형이 고분자의 결정화나 결정상태에서 자기조직화에 영향을 미치게 한다.

고분자의 열운동성은 주쇄구조의 강직성이나 가소성 또는 측쇄구조의 크기나 입체규칙성의 고분자 분자 자신의 일차구조에 의해 결정되지만 segment 구조단위는 같아도 고분자사슬 내부에 있으면 열운동성이 결핍되고 말단에 있으면 열운동이 활발하게 된다. 즉, 고분자사슬 말단 segment는 긴 주쇄 중에 위치하는 segment에 비해 큰 자유체적을 갖고 있다. 단위중량의 고분자고체를 고려할 경우, 분자량의 증대와 함께 고분자사슬 말단의 segment 수는 감소하기 때문에 고분자량 고분자만큼 고체의 유리전이온도가 높아지게 된다.

고분자 구조와 첨가제

이 내용의 정량적 표현으로서 유리전이온도(T_g)와 고분자 분자량(M) 사이는 다음과 같은 Fox-Flory의 관계식⁴⁾이 성립한다.

$$T_g = (T_g)_\infty - K/M \quad (3.3.3)$$

여기서 $(T_g)_\infty$ 는 분자량이 무한대의 고분자고체가 보이는 유리전이온도이다. K 는 고분자 종류에 의해 결정되는 상수이며, K/M 의 값은 (단위체적의 고분자고체에 존재하는 과잉자유체적)/(유리상태와 용융액체상태 간의 열팽창계수의 차)와 같다. 이 관계식은 고분자의 segment-segment 상호작용이 작고 일분자당 자유체적이 큰 고분자만큼 유리전이온도가 낮아지는 것을 보여준다.

고분자 주쇄의 강직성은 유리전이온도에 중요한 영향을 미치게하는 분자 파라미터의 하나이다. 고분자고체의 전단탄성률은 주쇄구조의 강직성과 관계되며 이 값이 급격히 감소하는 온도는 유리전이온도와 일치한다. 주쇄구조가 동일한 경우 일반적으로 측쇄치환기의 부피가 큰 고분자는 주쇄의 강직성이 증가하여 유리전이온도가 상승되는 효과가 나타난다.

측쇄에 가소성이 풍부한 알킬구조를 갖는 고분자의 경우 알킬기사슬이 길어지는 것만큼 유리전이온도가 떨어진다(그림 3.3.1).⁵⁾ 가소성 측쇄는 마치 분자간(segment간) 희석제로 기능하여 고분자 개체의 자유체적을 증가시킨다.

유리전이 온도의 변화

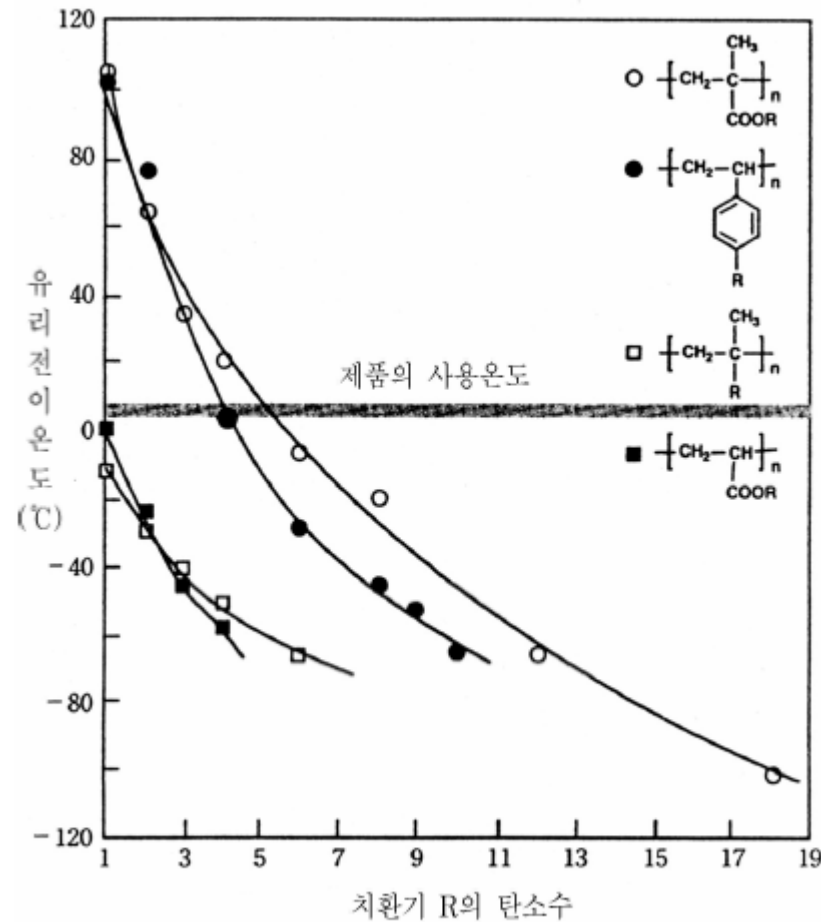


그림 3.3.1 유리전이온도에 미치는 고분자 측쇄 길이의 영향

가소제의 작용기구

사슬의 segment-segment 간에 침입하여 자유체적을 증가시키는 작용을 갖는다. 고분자 고체의 유리전이온도를 강하시키기 위해 가소제 자신의 유리전이온도가 고분자 고유의 것보다 낮아야 하며 고분자와 가소제가 상용성이어야 한다. 이와 같은 가소제는 고분자 고체물성의 분자량 의존성에 의해 특징을 갖는 morphology를 수식하여 물성을 변화시키는 morphology 수식제의 prototype이다.

폴리염화비닐은 1872년에 이미 연구되었던 역사가 오래된 플라스틱이지만 가소화 기술이 발견된 1927년 이후 처음으로 실용화되었다. 폴리염화비닐 고체의 유리전이온도는 약 80°C이므로 실온에서 매우 무른 재료이다. 실용에 적합한 재료로 만들기 위해 가소제를 첨가하여 유리전이온도가 실온보다 낮게 되도록 개질해야 한다. 폴리염화비닐에 프탈산 에스테르, 인계 에스테르 또는 세바신산 에스테르 유도체를 첨가하면 어떤 경우에도 첨가제배합 고분자재료의 유리전이온도는 첨가제의 체적분율에 비해 직선적으로 감소한다(그림 3.3.2).⁶⁾ 즉 유리전이온도가 $T_{g,1}$ 인 고분자의 체적분율 V_1 과 유리전이온도가 $T_{g,2}$ 인 가소제의 체적분율 $V_2 (= 1 - V_1)$ 로부터 배합되는 고분자의 유리전이온도 T_g 는 다음 식으로 나타난다.⁷⁾

$$T_g = V_1 T_{g,1} + V_2 T_{g,2} \quad (3.3.4)$$

가소제의 작용기구

앞에서 언급한 것처럼 유리전이온도는 고분자 고체중에 존재하는 자유체적의 증가와 함께 직선적으로 떨어지기 때문에 이들의 가소제는 상호작용하는 고분자의 segment-segment 간에 침입하여 상호작용 에너지를 감소시키는 희석제로 작용한다.

이와 같은 가소제(가소제-가소제간 상호작용 에너지 : w_{pp})에 의한 희석효과는 segment-segment 상호작용 에너지(w_{ss})를 개방하여 segment-가소제 간 상호작용 에너지(w_{sp})로 치환될 경우 에너지 차이 [$\Delta w = w_{sp} - (w_{pp} + w_{ss})/2$]로 평가된다. 에너지 차이가 크고 자신의 분자구조가 가소성이 풍부한 가소제일 수록 큰 가소효과를 얻는다.

그림 3.3.2에 보인 예는 인산 에스테르 < 프탈산 에스테르 < 세바신산 에스테르 순으로 분자크기가 크며 가소성 구조를 갖는 분자일수록 같은 체적분율을 가할 경우 가소 효과가 커진다.

가소제는 유리전이온도를 강하시키며 연성이 생기는 온도범위를 넓히는 작용을 나타낸다. 또한 가소제의 분자물성은 가소제배합 고분자제품의 최종 물성에도 큰 영향을 준다. 장쇄 알킬기를 갖는 가소제는 고분자재료의 파단강도(破斷強度)를 저하시키며 단쇄 알킬기나 분지(分枝) 알킬기 및 방향족기를 갖는 가소제는 딱딱한 재료가 된다. 이와 같이 가소제의 분자물성과 고분자 고유의 물성은 가소화 고분자재료의 물성을 지배하는

가소제의 효과

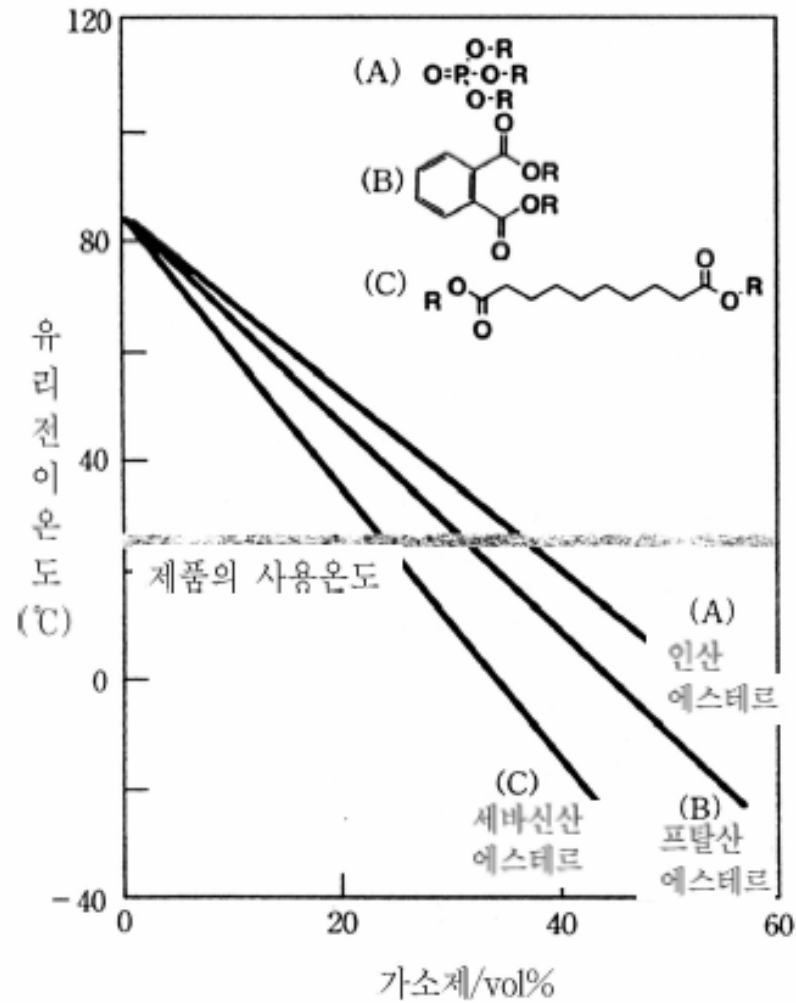


그림 3.3.2 폴리염화비닐의 유리전이온도에 미치는 가소제의 효과

용해도 파라미터

3.3.5 용해도 파라미터 : 고분자와 첨가제의 상호작용 《열역학적 평형론》

가소제의 성능을 충분히 발휘하기 위해서 고분자와 가소제의 상용성이 좋아야 한다. 고분자와 가소제의 상용성의 기초는 고분자 분자와 저분자량의 액체분자(상황에 따라 용매이거나 첨가제일 수 있다)의 혼합을 열역학적 평형론에 의해 기술하는 것이다. Flory⁸⁾와 Huggins⁹⁾가 각각 독립적으로 격자이론을 사용하여 이 문제를 풀었다. 우선 체적분율이 각각 ϕ_p 및 ϕ_s 의 고분자(segment수 x 의 고분자 n_p 분자)와 용매(또는 첨가제 : n_s 분자)를 온도(T)가 일정한 조건하에서 혼합하는 경우 혼합엔트로피(ΔS_m)와 혼합엔탈피(ΔH_m)는 다음 식으로 나타난다.

$$\Delta S_m = - k[n_p \ln \phi_p + n_s \ln \phi_s] \quad (3.3.5)$$

$$\Delta H_m = kTx_{ps}N \phi_p \phi_s \quad (3.3.6)$$

용해도 파라미터

여기서 k 는 Boltzmann상수, x_{ps} 는 상호작용 파라미터이며 $N = xn_p + n_s$ 이다. 고분자와 용매가 완전히 용해혼합되어 열역학적으로 균일성을 형성하기 위해 혼합 자유에너지 (ΔG_m)가 음수가 되어야 한다.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (3.3.7)$$

고분자계(고분자와 고분자 또는 고분자와 저분자)의 혼합에서 혼합엔탈피 ΔH_m 과 혼합 엔트로피 ΔS_m 는 함께 양수가 되는 경우가 많다. 이와 같은 혼합계에서 이성분 상호용해하여 균일상을 형성하는 조건은 $\Delta H_m < T\Delta S_m$ 이 된다.

고분자의 상용성을 비경험적으로 수식화하는 것은 매우 어렵기 때문에 실용성이 있는 반경험적인 파라미터가 제안되고 있다. 이와 같은 반경험적인 접근방법으로 유리전이온도보다 고온상태의 고분자는 액체로 가정된다.

Hildebrand¹⁰⁾에 의해 액체의 몰용집에너지 E_k 는 1몰의 액체중 분자간 상호작용 에너지 모두를 제거하는 데 필요한 에너지로 정의된다. 이 에너지는 증발 내부 몰엔탈피에 대응하여 용해도 파라미터 (δ)와 다음 식에 의해 표현된다.

$$\delta = (E_k/V)^{1/2} \quad (3.3.8)$$

용해도 파라미터

여기서 $E_d/V (= \delta^2)$ 는 응집에너지밀도이다. 분자간 응집에너지밀도는 분자간 상호작용의 종류에 따라 분산력으로부터 기여($d^2_{\text{dispersion}}$), 쌍극자-쌍극자 상호작용 등의 극성 상호작용으로부터의 기여(d^2_{polar}) 및 수소결합으로부터의 기여($d^2_{\text{H-bond}}$)에 분할하여 그들의 합계로 나타낸다.

$$\delta^2 = d^2_{\text{dispersion}} + d^2_{\text{polar}} + d^2_{\text{H-bond}} \quad (3.3.9)$$

고분자와 용매(첨가제)의 혼합에서 단위체적당 혼합엔탈피 ΔH_m 은 용해도 파라미터 δ_p 및 δ_s 를 사용하여 다음 식으로 나타낸다.

$$\Delta H_m / V = \phi_p \phi_s (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (3.3.10)$$

$\Delta H_m < T \Delta S_m$ 이면 $\Delta G_m < 0$ 이 되기 때문에 ΔH_m 이 작아질수록 이성분(二成分)이 상호용해하여 균일한 액체가 얻어지기 쉽다. 즉 δ_p 와 δ_s 의 값이 근접할수록 성분은 녹기 쉽고($\delta_p = \delta_s$ 면 $\Delta H_m = 0$) 양자의 차이가 클수록 녹기 어렵다.

이상의 결과로부터 용해도 파라미터 δ 와 상호작용 파라미터 x 와 사이에 다음 식이 성립한다.

$$x = v(\delta_p^2 - \delta_s^2)/RT \quad (3.3.11)$$

여기서 v 는 몰체적이다. 이 관계식으로부터 용해도 파라미터의 실측치 또는 반경험적인 계산치를 사용하여 고분자와 저분자(용매와 첨가제)와의 사이에 상호작용을 정량평가할 수 있다.

몰응집상수

표 3.3.1 각종 치환기의 몰응집상수(F_i)

치환기 구조	$F_i / \text{J}^{1/2} \text{cm}^{3/2} \text{mol}^{-1}$
-CH ₃	420
-CH ₂ -	280
-CH(CH ₃)-	560
-CH=CH-	444
-C(CH ₃)=CH-	724
Phenyl	1517
-Cl	471
-CN	982
-OH	754
-O-	256
-CO-	685
-COO-	512
-S-	460

용해도 파라미터

표 3.3.2 각종 고분자의 용해도 파라미터의 실측치의 계산치

고분자	$\delta/J^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$	
	실측치	계산치
Polyethylene	15.8-17.1	16.0
Polypropylene	16.8-18.8	17.0
Polystyrene	17.4-19.0	19.1
Polyvinylchloride	19.2-22.1	19.7
Polymethylacrylate	19.9-21.3	19.9
Polymethylmethacrylate	18.6-26.2	19.0
Polyacrylonitrile	25.6-31.5	25.7
Polybutadiene	16.6-17.6	17.5
Polyisoprene	16.2-20.5	17.4
Polychloroperene	16.8-18.9	19.2

Kinetics

3.3.6 고분자 속으로 저분자의 확산 : 고분자와 첨가제의 상호작용 《속도론》

저분자 A와 저분자 B를 혼합하면 A는 B의 집합체의 속에서 용합하고 역으로 B는 A의 집합체의 속에서 용합하면서 복잡한 혼합상태, 즉 엔트로피가 증가하는 상태가 되어 열평형에 이른다. 이것에 의해 고체 또는 액체상태의 고분자를 저분자 액체(용매나 첨가제 등)와 혼합할 때는 저분자가 고분자 집합체(고체 또는 용융체)의 속에 대부분 일방적으로 확산하여 용합한다. 이와 같은 분자확산 현상을 배경으로하는 고분자와 저분자간의 상호작용은 시간에 의존한 경계조건을 사용하는 특징이 있다. 이것은 무한으로 긴 시간이 경과한 후에 달성되는 평형상태를 기술하는 용액의 열역학과 본질적으로 다른 접근방법이 필요하다.

저분자 액체와 고분자의 임의의 조합에 대해서 저분자 액체(용매)가 고분자를 잘 녹이는 좋은 용매일 경우, 역으로 저분자 액체(첨가제)가 고분자 매트릭스에 잘 녹는 경우 그 내용에는 이면성이 있다. 열역학적 평형론의 입장에서 고분자와 저분자 액체의 용해도 파라미터 δ_1 와 δ_2 가 거의 같거나 또는 양호한 고분자-저분자 상호작용 파라미터 χ_{12} 를 갖는다. 이것에 대하여 분자의 확산현상에 주목할 시간인자를 모두 포함한 속도론적 입장에서 보면 저분자 액체가 고분자 속으로 침투해 가는 용해속도가 크다.

Kinetics

열역학적으로 좋은 용매 또는 상용성의 첨가제로 되는 저분자 액체는 고분자의 팽윤 (膨潤) 상태나 겹층의 형성과정을 통해서 신속하게 고분자 내부로 침투해 가는 특징을 나타낸다. 현상론적으로 이와 같은 신속 침투성의 저분자 액체는 먼저 고분자 고체에 균열을 만든 다음, 균열의 결과로 생기는 고분자 단편이 저분자 액체에 용해하는 상호 용해과정이 진행된다. 수종의 용매에 대해서 폴리스티렌을 녹이는 용해성을 열역학적 평형론 및 속도론의 양면으로부터 평가한 결과¹²⁾가 표 3.3.3에 나타나 있다.

표 3.3.3 각종 용매의 폴리스티렌 용해성

용매	열역학적 용해성	속도적 용해성
톨루엔	+	+
사염화탄소	+	-
아세트산에틸	-	+
메틸에틸케톤	-	+
아세트산아밀	-	-

톨루엔은 폴리스티렌에 대한 용매화력이 크고 열역학적으로 좋은 용매이다. 톨루엔에 의해 폴리스티렌은 금가기 쉽기 때문에 속도론적으로 양호한 용매이다. 메틸에틸케톤은 폴리스티렌을 별로 녹이지 않고 열역학적으로 좋은 용매라고 할 수 없지만 폴리스티렌을 겹층으로 만드는 능력이 있어 속도론적으로 비교적 양호한 용매이다.

Kinetics

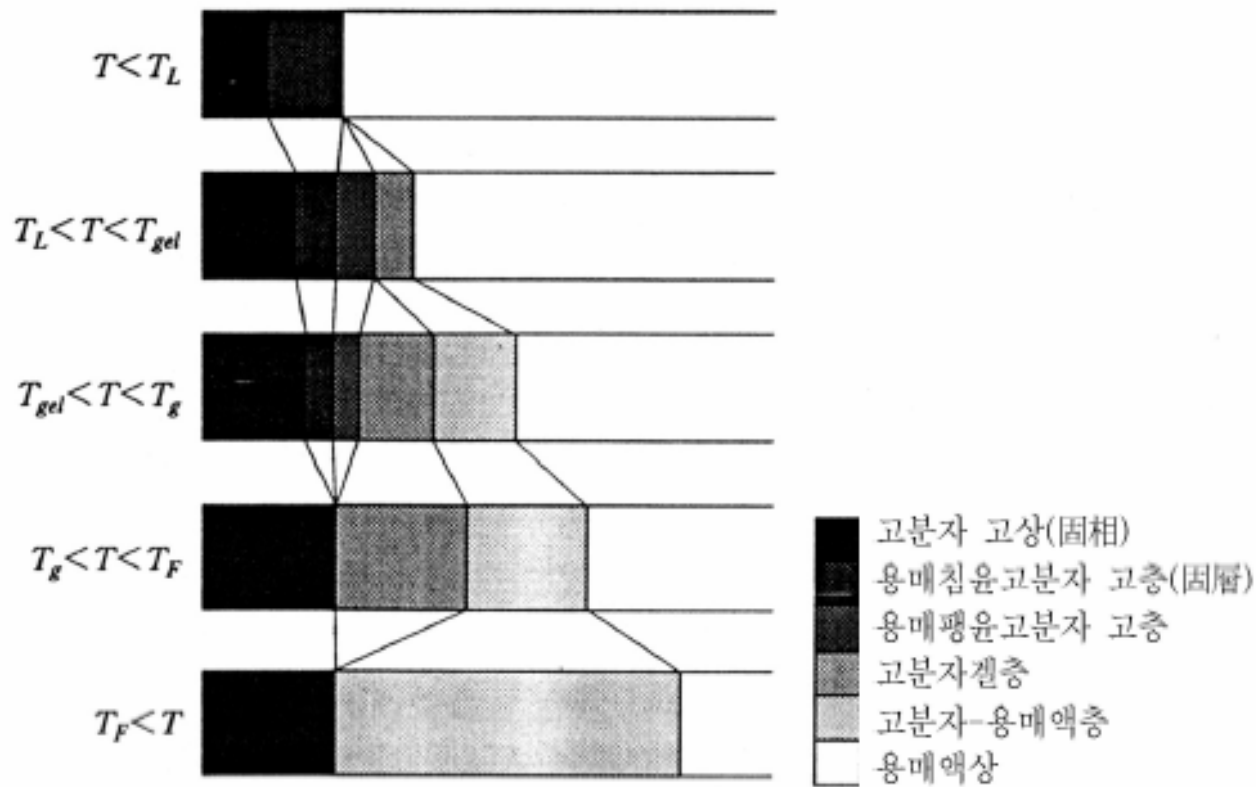


그림 3.3.3 고분자와 저분자 용매의 상호작용에 의해 생기는 층 구조
 (T_F : 고분자 유동온도; T_g : 유리전이온도; T_{gel} : 겔화온도; T_L : 용액온도)

고분자 입자간의 작용

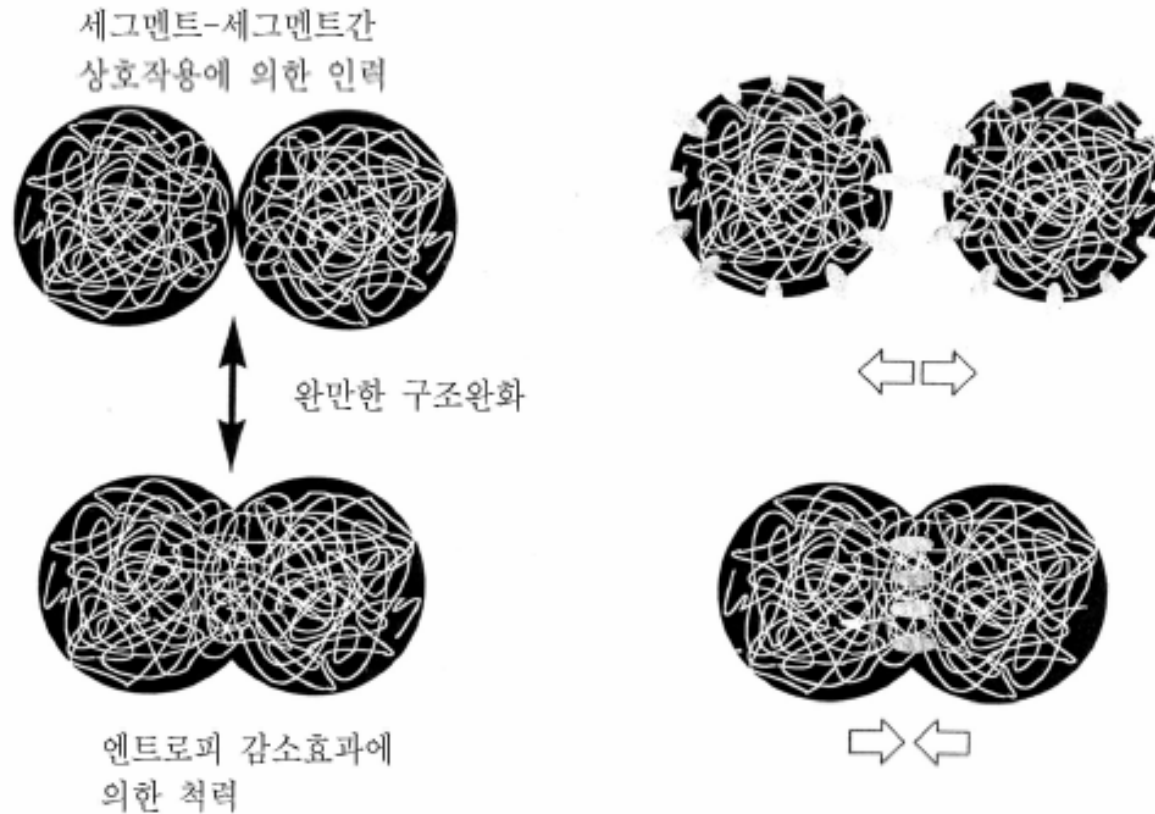


그림 3.34 (a) 용융액체 중에서 코일 고분자의 입자-입자간 상호작용, (b) 용융액체 중에서 코일상 고분자입자 표층의 세그먼트와 첨가제분자와 상호작용

고분자의 결정화

3.3.8 고분자의 결정성을 지배하는 분자구조 인자와 가공조건

재료소재로서 고분자는 본질적으로 불균일한 분자혼합체이기 때문에 고체 morphology는 매우 다양하다. 결정성 고분자일지라도 금속 등과 같은 삼차원 주기의 원자배열을 갖는 결정을 형성할 수 없고 차원이 다른 복잡한 구조를 나타낸다.

고분자사슬이 중첩되어 형성된 라멜라(lamella) 구조는 고분자결정의 최소단위다. 구정은 미소한 라멜라 결정이 하나의 핵을 중심으로 발달하여 집합체를 형성하는 것이며 morphology의 속에는 가장 큰 사이즈를 갖는 규칙적인 구조이다. 구정구조(球晶構造)와 크기는 고분자고체의 물성발현에 중요한 역할을 한다.

결정화

3.3.9 고분자의 결정화 《속도론》

고분자사슬이 결정화하는 초기단계에서 먼저 결정핵이 생성된다. 결정핵의 형성에는 열과정(熱過程)에 의한 기구와 비열과정에 의한 기구의 두 종류가 있다. 열적인 결정핵형성에서는 고분자사슬의 랜덤한 분자운동에 의한 흔들림이 원인으로 배아(胚芽)라고 불리는 결정영역이 생긴다. 이 배아는 고분자의 용점보다 고온영역에서는 불안정하지만 용점보다 저온이 되면 온도에 의해 결정(決定)되는 결정핵의 임계 사이즈보다 큰 배아는 순수한 결정핵으로 성장한다. 이 때 결정핵 생성속도(R_N)는 다음 식으로 나타난다.¹⁴⁾

$$R_N = R^{\circ}_N [T/h(T)] \exp[-\Delta G_{\max}/RT] \quad (3.3.13)$$

여기서 ΔG_{\max} 는 결정핵생성의 활성화 자유에너지, $h(T)$ 는 고분자 용융체의 점도, R°_N 은 상수이다. 처음에는 고분자 용융체의 온도와 용점의 차이가 커질수록 활성화 자유에너지가 감소하여 결정핵 생성속도가 커진다. 용융체의 온도가 떨어지면 결정핵 생성속도는 최대치에 달한 다음, 유리전이온도에 근접됨에 따라 급격히 감소된다. 결정핵생성의 속도식에서 확산항 $T/h(T)$ 는 온도저하와 함께 결정핵 생성속도를 저하시키는 원인이

조핵제

3.3.10 Morphology 수식제의 prototype

: 조핵제의 고분자 분자간 상호작용 제어기능

결정성 고분자의 용융액체를 급속히 냉각하거나 유동하에서 힘을 가하면 고분자의 결정화가 촉진된다. 조핵제는 결정성장까지의 유도기간을 단축하여, 고분자액체를 급냉할 경우와 같은 상태의 구정성장속도(球晶成長速度)를 나타내는 첨가제이며 morphology 수식제의 prototype이라고 할 수 있다. 고분자 용융액 중에 외부로부터 미립자를 첨가할 경우 입자가 다음과 같은 조건을 만족하면 조핵제로 사용할 수 있다.

- ① 고분자 용융액체와 경계에 있는 입자표면 에너지를 감소시킨다
- ② 고분자의 용점보다 높은 용점을 갖는다
- ③ 고분자 용융액체에 불용이어야 한다
- ④ 비휘발성이어야 한다
- ⑤ 화학적으로 불활성이며 고분자와 화학반응하지 않는다

결정 성장

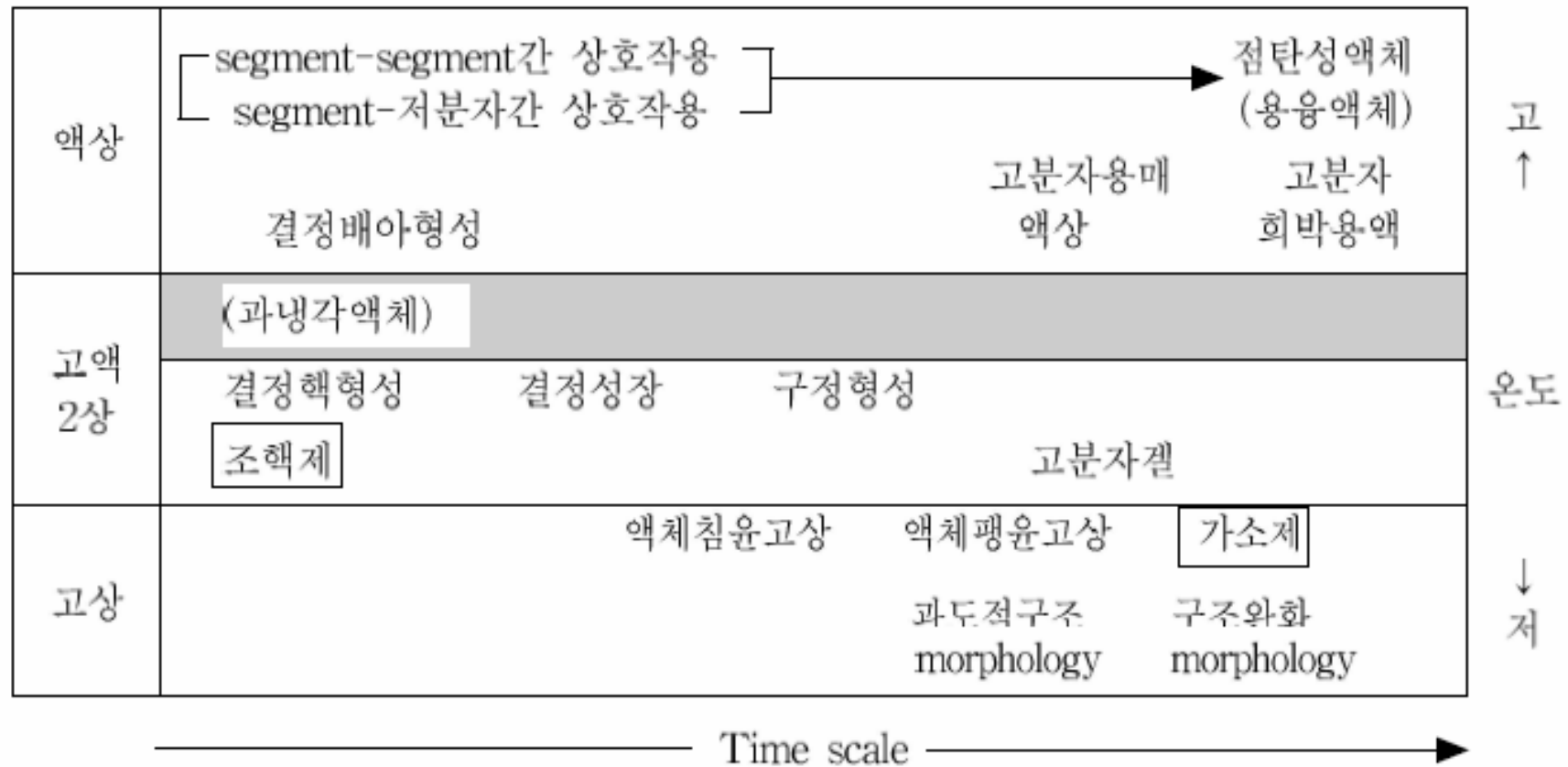
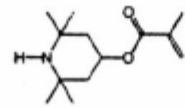
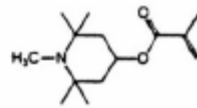


그림 3.3.5 고분자의 고차구조 및 morphology 형성 time scale

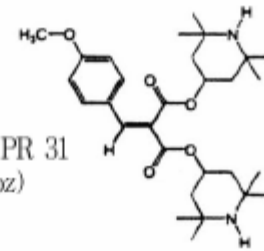
새로운 첨가제_반응성 HALS



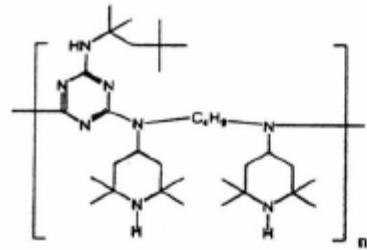
ADK STAB LA 87
(旭電化)



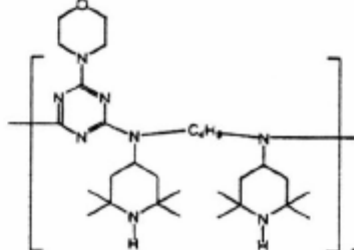
ADK STAB LA 82
(旭電化)



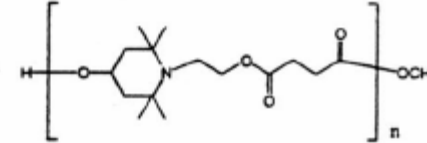
Sanduvor PR 31
(Sandoz)



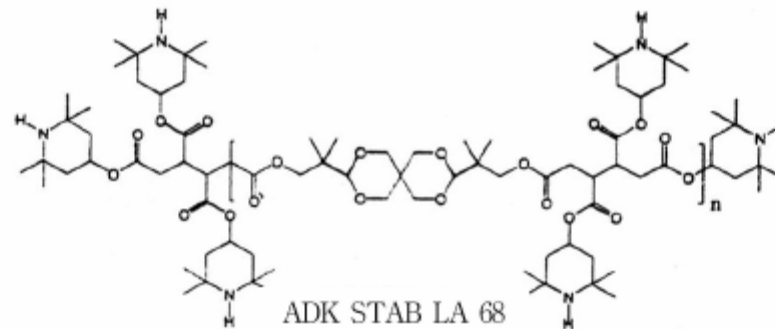
Chimassorb 944
(Ciba S.C.)



CYasorb UV 3346
(Cytec)

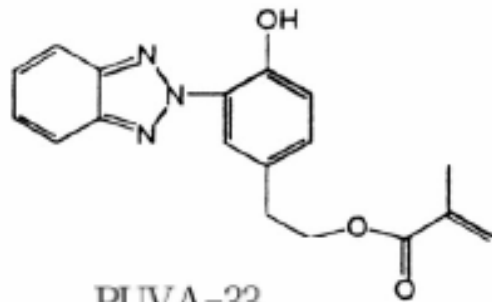


Tinuvin 622
(Ciba S.C.)

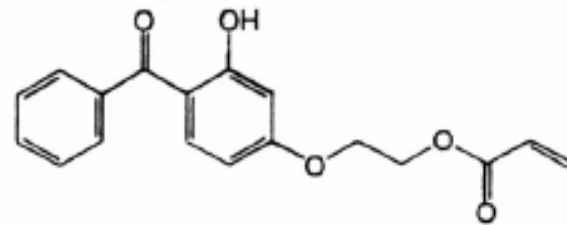


ADK STAB LA 68
(旭電化)

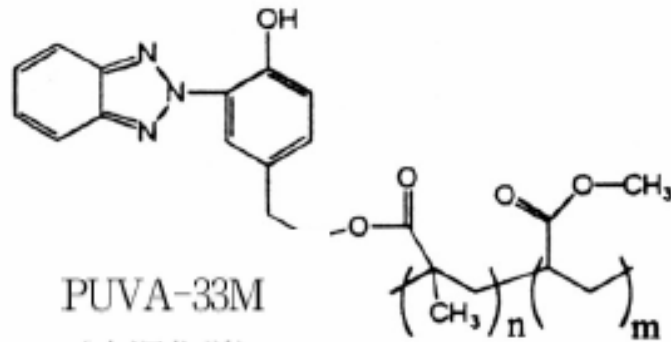
기능성 안정화제



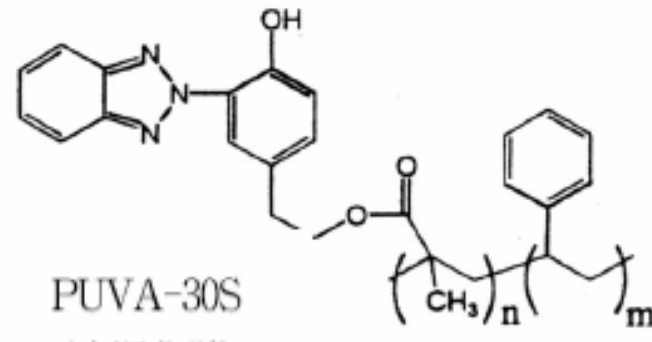
PUVA-33
(大塚化学)



ADK SATAB LA-22
(旭電化)



PUVA-33M
(大塚化学)



PUVA-30S
(大塚化学)

그림 3.4.2

기능성 안정화제

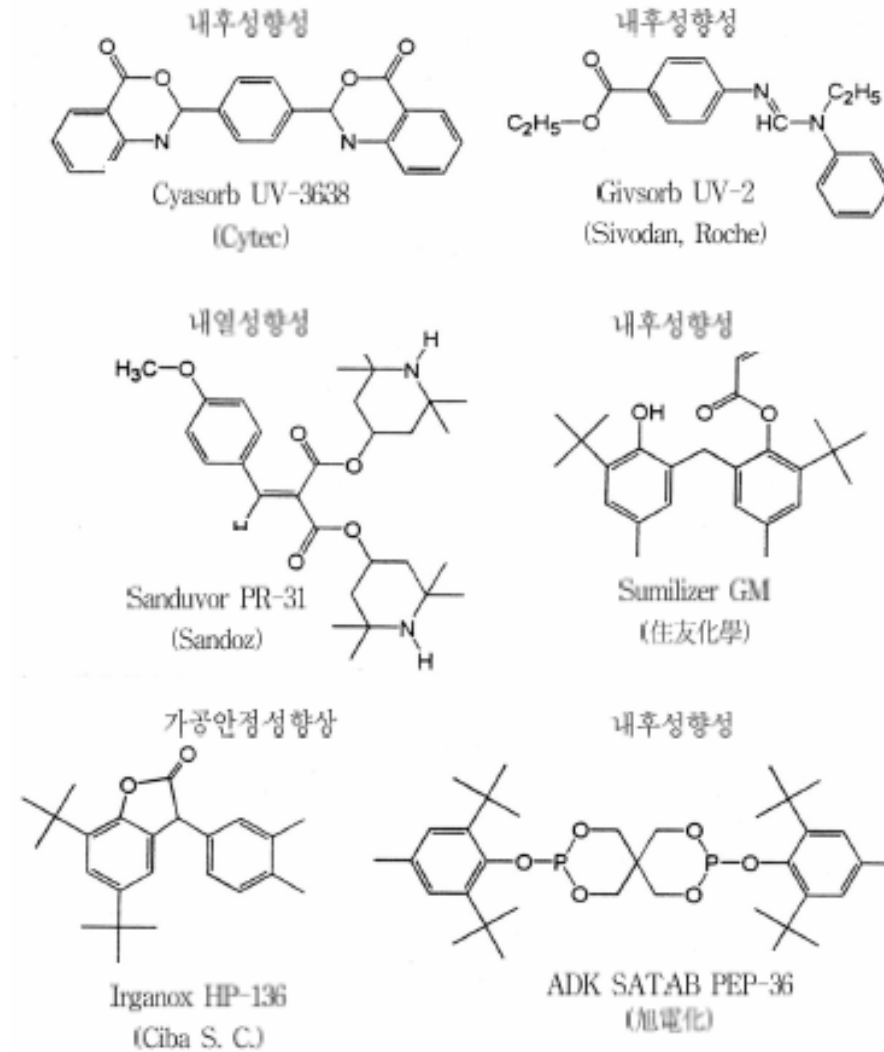


그림 3.4.3

도전성

폴리올레핀의 용도로서 가교폴리에틸렌이 전선의 절연성 피복재로서 일찍부터 폭넓게 사용되고 있는 것처럼 본래 폴리올레핀은 매우 양호한 전기절연재료(체적고유저항 : $10^{16} \sim 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$)이지만, 도전성을 부여하는 첨가제, 즉 도전제를 배합하여 도전성 재료로서 사용 가능한 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 레벨을 이룰 수 있으며 더욱 증가시키면 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 고전도성 레벨까지 달성할 수 있다. 플라스틱용 도전제로서는 도전성 filler인 카본블랙 분말, 금속분말, 금속섬유, 탄소섬유, 금속 flake, 금속유리 비드(beads), 금속화 유리섬유 등이 일반적으로 검토되고 있다.

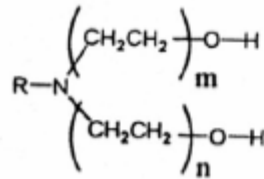
그러나 카본블랙을 사용하는 경우 양호한 분산상태를 카본구조를 파괴하지 않고 달성할 필요가 있으며 안정한 도전성을 나타낼 수 있는 가공기술과 가공제 등의 개발이 필요하다. 카본블랙을 첨가하면 색조가 흑색으로 한정되며 다량 첨가에 의한 초기 물성 저하의 문제도 있으며 비착색, 저코스트, 저배합량으로 도전패스를 폴리올레핀 중에 형성할 수 있는 첨가제가 요구된다.

비교적 첨가제 양이 소량인 구리와 같은 금속분말의 첨가는 폴리올레핀의 열열화를 촉진하여 사용시에 제품의 초기성능을 유지할 수 없는 문제가 있다. 도전성을 손상하는 일이 거의 없는 안정화 처방의 확립이 기술적인 과제라고 생각된다.

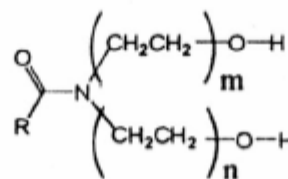
대전 방지성

체적고유저항이 도전성재료보다 약간 높은 $10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 레벨을 일반적으로 대전 방지재료로 부르며 진방지(塵防止) 정도의 플라스틱의 대전방지를 고려하면 체적고유저항은 더욱 높은 $10^{12} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 레벨로 달성할 수 있다. 3.4.3(1)의 도전제를 소량 첨가해도 대전방지성이 얻어지지만 앞에서 언급한 이유와 코스트 제약으로부터 계면활성제 등이 사용된다. 계면활성제를 중심으로 하는 대전방지제는 저분자량형의 대전방지제와 근년에 개발된 영구대전방지제(고분자량형의 대전방지제) 및 반응형 대전방지제로 분류된다.

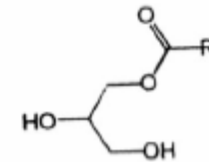
저분자량에서 사용되는 계면활성제는 표면도포타입과 연입(練込)타입이 있다. 전자는 음이온, 양이온, 양성(兩性) 등의 각종 계면활성제가 이용 가능하지만 후자는 상용성이나 열안정성의 제약으로부터 비이온성 계면활성제가 일반적으로 사용된다. 대표적인 비이온성 타입이 그림 3.4에 나타나 있다.



Polyoxyethylene alkylamine



Polyoxyethylene alkylamide



지방산 글리세린 에스테르

그림 3.4

대전 방지성

저분자형의 결점을 해결하기 위해, 고분자형 대전방지제의 개발도 진행되고 있다. 이것은 고분자 알로이 기술의 진전으로 탄생한 고분자형 대전방지제로 대전방지 효과의 재현성이 좋고 영구적이므로 영구대전방지제로 부른다.

도전성 부분을 블록 또는 랜덤고분자사슬 중에 삽입한 구조를 갖고 폴리올레핀에 상용화(相溶化)시키는 것으로 대전방지성을 갖기 때문에 효율이 좋고 도전성을 높이는 분산기술이 성능의 관건이 된다. 높은 신뢰성(信賴性)과 내구성으로부터 앞으로 폭넓은 용도확대가 기대되며, 영구대전방지제의 일반적인 첨가량은 5~10%로 많고 첨가 코스트로 용도가 한정된다. 같은 방법으로 고분자 제조시에 반응성 대전방지제의 첨가가 시도되었다. 고분자형 대전방지제의 대표적인 예가 그림 3.4.5에 나타나 있다.

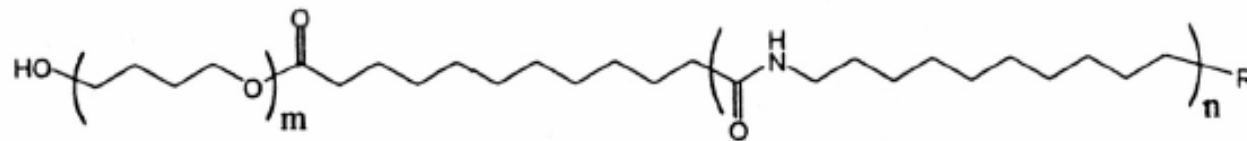


그림 3.4.5 Polyetheresteramide

적외선 흡수성

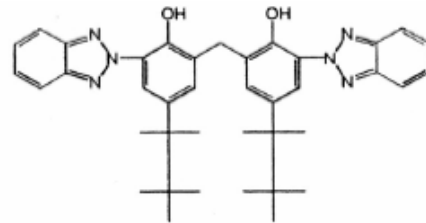
폴리올레핀용 첨가형 적외선 흡수제로서 실리카, 규산알루미늄, kaolin, hydrotalcite 등의 무기계 외에 폴리비닐알코올, 지방족 폴리에테르가 유효하다. 주로 농업용 폴리올레핀 시트에 사용되기 때문에 광선투과성 외에 병용첨가되는 대전방지제 등 각종 첨가제와 상호작용이 없는 고성능·저코스트 적외선흡수제를 선택하는 것이 중요하다.

전기, 전자재료분야에서 산화주석, 산화아연 등의 금속산화물을 사용한 무기계와 phthalocyanine계를 비롯한 안료, 색소계를 주체로 한 유기계가 있다. 전자는 내구성이나 지속성이 우수하지만 적외선 흡수능력이 작고 다량의 첨가제가 필요하며, 후자는 파장의 선택흡수가 가능하여 수지로의 분산성도 양호하지만 지속성이나 내열성이 떨어지고 첨가량은 적지만 제품의 단가가 높다. 광학용도 등에서 폴리올레핀을 기재로 사용할 경우 초기성능을 유지하기 위해 안정성이 중요하며 이들의 적외선 흡수제에 의한 열화 촉진도 주의해야 한다.

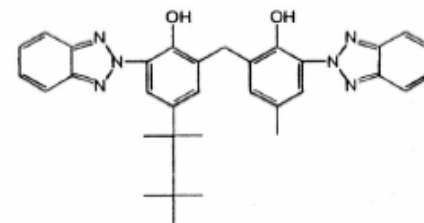
적외선 흡수성을 부여한 폴리올레핀의 기타 용도로 보온과 단열을 목적으로 하는 열선차단시트가 있다. 자동차 내부와 건축물의 유리에 적외선 흡수성 재료를 사용한 필름으로 코팅하는 것으로 태양광선의 열선을 차단하여 여름철 냉방 에너지를 절감하는 것이 가능하다. 농업용 폴리올레핀시트에 적외선 흡수성을 부여하면 폴리염화비닐의 농업용 비닐시트와 비교할 경우 결점인 겨울철 보온성이 향상하여 난방에너지를 절감할 수 있다.

자외선 흡수성

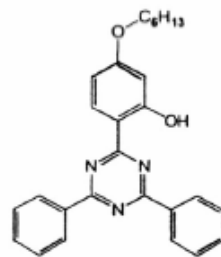
기재로 사용되는 재료가 자외선을 흡수하여 변색하거나 열화할 경우 자외선 cut필름이나 자외선 cut층으로 표층에 보호층을 형성하면 제품수명을 현저하게 연장시킬 수 있다. 비교적 분자량이 높은 첨가형 자외선 흡수제를 다량 첨가(2~10%)하거나 또는 반응성 자외선 흡수제(3.4.1 참조)를 이용하면 자외선 흡수를 갖지 않은 폴리올레핀으로도 자외선 흡수능력을 부여시키는 것이 가능하다. 폴리올레핀으로서 실용 예는 적지만 이용 가능한 비교적 분자량이 높은 화합물을 그림 3.4.6에 나타냈다.



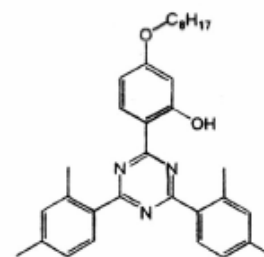
ADK STAB LA-31
(旭電化)



Mixxim BB/150
(Fairmount Chem.)



Tinuvin 1577
(Ciba S.C.)

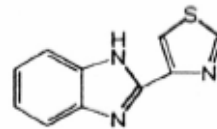


Cyasorb UV-1164
(Cytec Industries)

항균/항 곰팡이 성

플라스틱에 항균·항곰팡이성을 부여하는 항균·항곰팡이제는 천연추출물이나 합성 유기물 등의 유기계와 항균성을 갖는 은, 구리, 아연 등의 금속을 무기계 filler에 담지시킨 무기계가 있다.

유기계의 경우 복합화되어 사용하는 경우가 많다. 소량 첨가로도 효과가 크며, 광범위한 항균·항곰팡이 효과를 갖고, 앞으로도 용도확대가 지속될 것이며 비교적 독성이 강한 화합물이 많기 때문에 안전성 문제가 있다. 폴리올레핀용으로 내열성이 낮은 것도 문제이다. 유기계의 대표적인 활성원체의 예로 TBZ(그림 3.4.7) 등이 있다.



2-(thiazyl)-benzimidazole
(TBZ)

그림 3.4.7

안전성을 갖는 hinoki thiol, 대나무 추출물 등 천연계도 출시되고 있지만 폴리올레핀용으로 부적당하다. 종래의 유기계에 없는 고내열성과 고내후성을 갖고 안전성에 우수한 항균·항곰팡이제(ADK Royal Card Series)가 새로운 타입으로 개발출시되고 있으