

플라스틱용 대전방지제

황용현 · 성기천* · 박홍수**

동아인재대학 공학계열

*대진대학교 이공대학 화학공학과

**명지대학교 공과대학 화학공학과

(2002년 2월 15일 접수)

Antistatic Agents for Plastics

Yong-Hyun Hwang · Ki-Chun Sung* · Hong-Soo Park**

Division of Engineering, Dong-A College, Youngam-Kun 526-872, Korea

**Department of Chemical Engineering, Dae Jin University, Pochun-Kun 487-711, Korea*

***Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea*

(Received February 15, 2002)

1. 서론

플라스틱은 값이 저렴하면서도 금속 재료에 비하여 가볍고 부식이 안되며, 성형이 비교적 자유로운 특징 때문에 기존의 금속, 목재 및 석재 등과 같은 고전적인 각종 재료를 대체하여 왔고, 최근에는 첨단 전자 재료로서도 널리 사용되고 있다. 이와 같은 플라스틱 관련 산업은 1950년대 중동지역에서 유전이 본격적으로 개발되면서 시작된 석유화학공업의 영향으로 아주 빠르게 발달되어 현재는 우리 일상 생활은 물론 모든 분야의 산업 발전에 없어서는 안 되는 위치를 확보하고 있다.

대부분의 플라스틱은 일반적으로 전기의 흐름이 어렵기 때문에 전기절연체로서 널리 사용되고 있다. 그러나, 이러한 플라스틱의 성질로 인하여 정전기를 띠기 쉬운데, 이것은 물체들 간에 서로 접촉하거나 마찰 또는 분리하였을 때 양쪽에 극성이 다른 동일한 양의 전하가 대전되면서 일어나는 현상이다. 즉, 두 물질의 사이에 전자의 이동이 일어나 한쪽 표면은 전자가 부족하게 되고, 다른 쪽 표면은 전자가 과잉이 된 상태로 전하의 분리가 일어나는 대전 현상에 의하여 발생하며, 플라스틱에 이와 같은 대전 현

상이 나타나게 되면 전하의 이동이 되지 않아 정전기가 발생하게 되는 데 이러한 현상은 우리 주변에서 늘 접할 수 있다. 즉, 어두운 방 안에서 합성섬유로 된 옷을 입고 벗을 때 볼 수 있는 번쩍이는 섬광, 구름 속에서 미세한 얼음 알갱이 나 물방울끼리 서로 부딪힐 때 나타나는 번개, 건조한 날 자동차의 손잡이나 쇠붙이로 된 문고리를 잡았을 때 느끼는 전기 충격 등이 해당되며, 모두 정전기가 방전되면서 일어나는 현상이다. 이와 같은 정전기가 발생할 수 있는 방법으로는 두 물체가 서로 문질러지거나 접촉 및 충돌하였을 때, 또는 접촉하고 있던 물체를 분리할 때 발생하는 접촉성 대전이 가장 일반적이며, 대전되지 않은 물체가 대전된 물체에 접근하였을 때 대전된 물체 쪽에는 반대 극성의 전하가 대전된 물체에서 가장 먼 쪽에는 동일한 극성의 전하가 배열되는 대전 현상이 일어나는 유도성대전 등도 있다. 그밖에 이온이나 α -입자, X-선 등에 의하여서도 기체 분자들이 대전되기도 하는 등 대전 현상은 자연계에서 아주 다양하게 존재하며, 이에 영향을 미치는 요인으로는 화학적 구조나 유전율에 따른 대전서열[1] 및 크기 그리고, 접촉 면적, 접촉 시간, 마찰 속도, 접촉 물질 사이의 압력 등이 있다[2]. 이와

같은 정전기는 모든 산업 분야에서 문제를 발생 시키기는 요인 중의 하나로 작용하는 데, 플라스틱의 성형 과정에서 생산성을 저하시키는 요인으로 작용하기도 하고, 섬유 산업에서는 정전기에 의하여 섬유끼리 서로 달라붙거나, 반발하여 사용 또는 처리가 곤란하게 하며, 인화성 도료나, 용제 및 미분체의 이송 또는 분무시에 정전기가 발생하게 되면 방전된 불꽃에 의하여 화재 또는 폭발을 일으키기도 한다. 반도체 제조 공정에서 정전기의 방전에 의하여 회로를 망가뜨리며, 통신 기기 및 주요 계측기와 같은 정밀한 전자 제품 등의 오작동을 일으켜 대형 사고를 발생시킬 수 있고, 특히, 전자 통신 기술의 발달과 함께 그에 사용되는 부품들도 점차 소형화되어 소자 내부의 미세한 구조가 정전기에 의하여 파손되어 제품의 가동을 멈추게 하는 일이 자주 발생하여 왔다. 따라서, 이와 같이 발생된 정전기의 평가를 위하여 표면전기저항, 전하의 반감된 시간을 나타내는 반감기를 측정하기도 하고, 측정기가 없을 경우 담뱃재를 바닥에 깔아놓고 시편을 멀리서부터 접근시키게 되면 담뱃재가 시편에 붙게 되는 데, 그 거리에 따라 대전된 전압의 정도를 예측하는 방법 등도 사용된다. 일반적으로는 다음 Table 1과 같이 시편의 표면저항에 따라 분류하는 방법이 널리 사용된다[3].

Table 1에 나타낸 바와 같이 표면저항의 값이 $10^9 \Omega$ 이하에서는 대전이 되지 않는 아주 좋은 상태이다. 또한, $10^9 \sim 10^{12} \Omega$ 사이에서는 보통에서 양호한 상태를 나타내며, $10^{12} \Omega$ 이상은 대전방지 효과가 전혀 없는 상태를 나타낸다.

Table 1. Correlation Between Surface Resistance in Plastics

Surface resistance, Ω	Antistatic effectiveness
$< 10^9$	excellent
$10^9 \sim 10^{10}$	very good
$10^{10} \sim 10^{11}$	good to moderate
$10^{11} \sim 10^{12}$	moderate
$> 10^{12}$	insufficient

한편, 정전기를 방지하는 방법으로는 대지에

접지시키는 방법이 가장 널리 쓰이지만, 전기부도체인 플라스틱이나 합성섬유 같은 경우에는 접지에 의한 방법으로는 대전방지가 되지 않기 때문에 마찰이 일어나는 부위의 재료가 대전량이 적게 되는 재료를 쓰는 것이 좋으나 그 방법이 간단하지 않으므로 다음과 같은 방법들을 사용하여 대전방지효과를 얻을 수 있다. 우선 가습에 의하여 상대습도(약 60~70%)를 높이는 방법으로 표면저항을 낮추어 대전을 방지하는 방법이 있으며, 이것은 전하가 초기의 1/2에 이르는 시간을 τ 라하고, 상대습도를 H라 하였을 때, $\tau = \tau_0 \cdot e^{-\beta H}$ 의 관계식으로 알려져 있다.[4] 이 방법은 좁은 공간에서 사용할 수밖에 없으므로 극히 제한적이며, 흡습성이 전혀 없는 플라스틱이나 부식성이 있는 재료 등에는 사용할 수 없는 제약이 있다. 그리고, 고주파, 고전압을 발생시켜 전극사이에서 코로나 방전으로 대전되어 있는 플라스틱 주변의 공기를 이온화함으로써 반대 극성의 전하를 부착시켜 중화하는 것으로 정전기를 제거하는 방법이 있으나 생산 공정 중에는 쓰일 수 있지만, 사용중인 제품에는 이용하지 못하는 사용상의 제약이 있다. 다음에 흑연이나 도전성이 있는 금속 분말을 합성수지 등과 함께 성형하여 플라스틱에 도전성을 부여하여 대전방지 효과를 나타내는 방법이 있으나, 가격이 비싸면서도 첨가량이 많아 원가가 높아지며, 플라스틱의 물성에도 영향을 주기 쉽다. 또한, 투명한 용도로는 사용하지 못하는 등 색상에도 여러 가지 제한을 받는다. 그러나, 도전성 재료가 꼭 필요한 반도체의 포장재 등에 일부 사용되고 있다. 현재까지는, 대전방지제를 사용하는 것이 가장 널리 쓰이고 있으며, 이것은 대전방지제를 플라스틱의 내부에 혼입시키거나, 표면에 얇게 도포함으로써 플라스틱 표면의 흡습성이나 이온성을 높여 전하의 누설이 쉽게 되도록 하여 대전방지 효과를 나타내게 하는 것으로서 합성수지 용도에 맞도록 여러 가지 대전방지제를 사용하여 정전기를 제어하는 방법이 널리 사용되고 있다.

2. 본 론

2.1. 대전방지제의 사용 방법

플라스틱에 대전방지제를 사용하는 방법은 성형하기 전에 대전방지제를 합성 수지 내부에 첨

가하는 내부첨가형과 성형된 플라스틱 제품의 표면에 대전방지제를 희석시킨 용액에 담그거나 분무하여 건조시켜 사용하는 표면 도포용 등으로 나눌 수 있다. 표면 도포용은 0.1~0.5% 정도의 대전방지제 액을 표면에 도포하여 대전방지제 피막을 형성하고 표면저항을 저하시켜 전하의 이동을 크게 하는 것이다. 따라서, 사용상의 편리함을 도모하기 위하여 수용성인 것이 많으며, 피막이 제거되면 대전방지 효과가 없게 되므로 주로 단기적이고 속효성이 요구되는 용도에 사용되며, 지속적인 대전방지 효과를 얻기 위해서는 내부첨가형 대전방지제가 현실적으로 더 많이 쓰이고 있다.

2.1.1 내부첨가형 대전방지제

플라스틱 내부에 첨가하여 대전방지 효과를 갖게 하는 것으로서, 대전방지제를 합성수지에 첨가하거나 합성수지의 성형 가공시에 첨가하면 시간의 경과와 함께 표면으로 이행되어 대전방지성이 나타나도록 하는 방법이다. 일반적으로 계면활성제 타입의 물질이 사용되는 데, 분자 중에 친수성 부분과 친유성 부분을 공유하고 있으므로 대부분이 소수성인 플라스틱 내부에 첨가되었을 때, 플라스틱 표면으로 이행되는 성질이 있다. 이러한 성질 때문에 소량의 첨가에도 플라스틱 표면으로 이행되어 대전방지제의 친유성 부분은 플라스틱 내부를 향하고 친수성 부분은 공기 쪽으로 향하는 형태를 취하게 되며, 이 때 공기중의 수분이 대전방지제의 친수성 부분에 흡착함으로써 전하의 흐름이 생기도록 하는 것이다. 그러나, 실제로 플라스틱에 첨가하여 사용할 경우에는 다음과 같이 여러 가지 기술적인 문제를 고려하여야 한다[5].

(1) 대전방지제와 플라스틱의 상용성

일반적으로 고분자 물질인 플라스틱은 소수성 물질이고 대전방지 효과는 대전방지제 분자 구조 내의 친수성기로 인하여 나타나게 된다. 이 때, 대전방지제와 플라스틱의 상용성이 너무 좋을 경우에는 상호간의 혼합이나 분산 효과는 좋은 반면 대전방지제가 플라스틱 표면으로 이행하기 어려워서 대전방지 효과가 나타나기 어렵다. 따라서 대전방지제를 많이 첨가하여야 되며, 이럴 경우 플라스틱의 물성에 여러 가지 문제를 발생시키는 원인이 될 수 있다. 그러나, 상용성이 나쁜 경우에는 내부 분산성이 떨어지게 되며, 대

른 한편으로는 표면으로 너무 쉽게 이행되어 접착성이나, 인쇄 적성 등에 나쁜 영향을 주게 된다. 따라서, 플라스틱의 극성 및 분자 구조, 분자량, 결정성 그리고, 용해 파라미터 등을 고려하여 적당한 상용성의 대전방지제를 선택하여야 한다.

플라스틱 가운데 폴리에틸렌(PE)이나 폴리프로필렌(PP) 등과 같이 주사슬이나 곁 사슬에 수소나 메틸기를 갖는 물질을 비극성 고분자라 할 수 있으며, 폴리비닐알콜, 폴리에틸렌글리콜 등과 같이 분자내에 극성의 작용기를 갖는 물질은 극성 고분자라 할 수 있다. 이에 대하여 폴리염화비닐(PVC)이나 폴리에스테르 등은 중간 정도의 고분자 물질로 분류 할 수 있다. 플라스틱과 극성의 차가 큰 대전방지제를 첨가하였을 때, 무첨가 제품에 비하여 대전방지 효과가 훨씬 상승하게 된다. 또한, 플라스틱의 유리전이온도(Tg)도 고려하여야 할 항목으로서, 유리전이온도 이하에서는 분자 세그먼트는 동결 상태에 있게 되며, 그 이상에서는 마이크로 브라운 운동이 일어난다. 그러므로, 폴리에틸렌 등과 같이 유리전이온도가 실온보다 낮은 플라스틱에서는 대전방지제가 빠른 속도로 표면으로 이행되어 플라스틱 표면에 대전방지제의 피막이 형성되고 이로 인하여 대전방지 효과를 나타내기 쉽다. 반대로 폴리염화비닐, 폴리스티렌, ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer) 수지 등과 같이 유리전이온도가 실온보다 높은 것에서는 대전방지제의 표면으로의 이행이 어려워 대전방지 효과를 발휘하기 어려우므로 플라스틱과 상용성이 나쁜, 극성의 차가 큰 대전방지제를 사용하는 것이 효과적이라고 할 수 있다. 한편, 플라스틱에 첨가된 대전방지제는 플라스틱의 비결정 부분에 용해되어 있게 되며, 비결정 부분을 통하여 표면으로 이행된다. 따라서, 결정성이 큰 플라스틱에 첨가된 대전방지제의 경우에는 표면으로 이행되기 어렵다. 따라서, 폴리에틸렌의 경우 결정화도가 높은 고밀도폴리에틸렌이 저밀도폴리에틸렌 보다 대전방지 효과가 낮게 나타난다.

(2) 공기 중의 습도 및 대전방지제의 표면 농도

대전방지 효과는 습도의 영향을 많이 받게 되는 데, 습도가 높으면 대전방지 효과가 높고, 반대로 습도가 낮으면 효과가 낮게 된다. 일반적으로 플라스틱 표면의 대전방지제 1분자에 대

하여 공기중의 물분자 1개가 결합하는 것이 이상적이며, 그 이상의 수분이 결합하여도 대전방지 효과의 증가는 크게 나타나지 않는다. 즉, Fig. 1에서와 같이 (a)는 대전방지제의 표면농도가 너무 낮아 대전방지 효과를 제대로 나타내기 어려운 경우의 모형이고, (b)의 경우는 대전방지제의 표면농도가 너무 높아 대전방지 효과는 있지만 인쇄적성이 나빠지거나 접착불량이 일어날 수 있고 또한 표면 오염이 일어나기 쉬운 상태이다. (c)에 대전방지제와 물분자가 1분자씩 결합한 이상적인 경우를 나타내었다. 대전방지제와 물분자와의 결합 관계습도와 저항 사

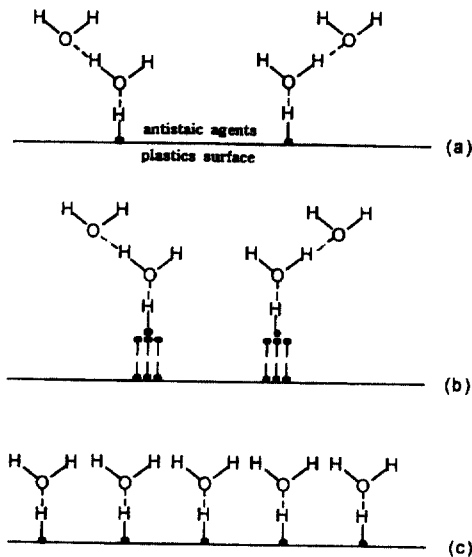


Fig. 1. Bonding model of antistatic agents and water molecules.

이의 관계를 보면 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 상대습도가 증가하면 표면저항이 감소하는 것을 볼 수 있다[6].

그리고, 플라스틱 표면의 대전방지제가 일정한 농도가 되지 않으면 대전방지 효과가 나타나지 않으므로 이에 대한 조사가 필요하다. 이것은 첨가된 대전방지제의 농도와 표면으로의 이행성 등에 많은 영향을 받으므로 플라스틱의 결정성이나 분자 구조 및 각종 안정제와 안료 등과 같은 다른 첨가제와의 관계에 주의하여야 한다. 일반적으로는 플라스틱 표면에 대전방지제가 10층 이상 쌓여 있을 때 대전방지 효과가 나

타나는 것으로 알려져 있다[7]. 플라스틱에 대한 첨가량은 성형 방법이나 성형 조건 등에 따라 동일한 플라스틱이라도 첨가량이 달라지므로 예비 실험을 통하여 최적 첨가 농도를 결정하는 것이 좋다.

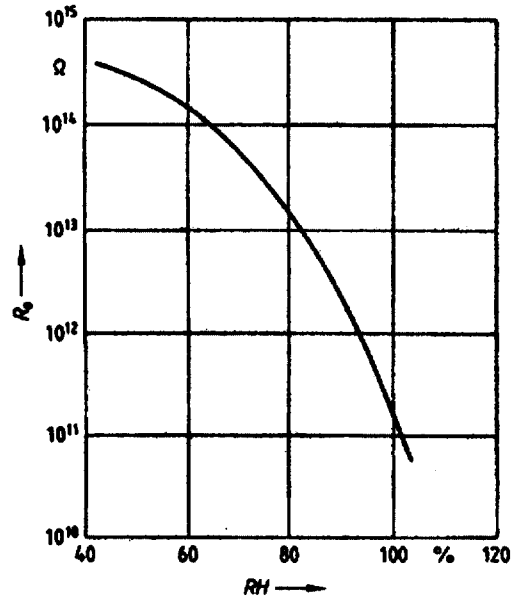


Fig. 2. Relationship between surface resistance R_s and relative humidity RH for polyolefins.

2.1.2. 표면 도포용 대전방지제

표면 도포용 대전방지제는 플라스틱 표면에 피막을 형성하여 효과를 나타내는 것으로 일반적으로는 대전방지제를 유기용제나 물에 희석시킨 용액에 침지시키거나 분무하여 사용하는 데, 피막의 소실과 함께 대전방지 효과도 없어지므로 피막의 수명을 연장하는 방법이 중요하다. 따라서, 프라이머(primer) 처리 즉, 플라스틱 표면에 접착력이 있는 고분자 물질을 미리 도포하고 그 위에 대전방지제 층을 만들거나 대전방지제와 함께 플라스틱 표면에 도포하는 방법이 많이 쓰이는 데, 일반적으로 프라이머로는 아크릴레이트[8], 알킬트리알콕시실란[9]과 같은 고분자 물질이 많이 사용된다. 그리고, 페놀포름알데히드 수지를 도포하거나[10], 아미노실란[11]이나 유기폴리실록산[12] 등의 고분자 화합물로 막을 형성하는 방법 등도 있다.

2.2. 대전방지제의 종류

대전방지제로 널리 사용되는 것은 각종 계면활성제로서, 표면 도포용 및 내부첨가형 모두 플라스틱의 표면에 계면활성제 형태의 대전방지제가 일정 농도를 유지함으로써 표면저항을 낮추고, 전하의 이동 또는 누설을 빠르게 하여 대전방지 효과를 나타내는 원리를 기본으로 하고 있다. 따라서, 대전방지제로 사용하기 위하여는 지속성이 있어야 하고, 성형 가공 온도인 고온(약 150~300℃)에서도 안정하며, 가급적 소량으로도 좋은 효과를 내는 특징을 가져야 한다. 또한, 인쇄적성, 접착성, 및 투명성 등 기본적인 수지의 물성을 변화시키지 않아야 한다. 특히, 식품포장재용으로 사용되는 대전방지제는 독성이 없어야 되며, 이 경우 미국의 FDA 등에서는 사용되는 대전방지제의 종류 및 사용량 등에 대하여 규제하고 있다. 그밖에, 대전방지제가 결정성인 경우 플라스틱 표면으로 이행되었을 때 표면에서 하얗게 결정화되는 백화 현상이 일어날 수 있고, 액상으로 된 것은 표면으로 이행되었을 때, 끈적임이 발생하여 인쇄적성, 블로킹성 및 접착성 등을 나쁘게 하거나 표면의 외관을 떨어뜨리는 경우가 발생할 수 있다. 따라서, 플라스틱의 물성에 따라 대전방지제의 첨가량은 물론 화학구조 등도 고려하여 사용하여야 한다.

이와 같은 대전방지제는 양이온(cationic) 계면활성제, 음이온(anionic) 계면활성제 및 비이온(nonionic) 계면활성제 등이 널리 쓰이며, 양성이온(amphoteric) 계면활성제도 사용하기도 한다.

2.2.1. 양이온계 대전방지제

수용액 중에서 이온화되어 양이온으로 되는 부분이 활성을 나타내는 것을 말하며, 일반적으로 양이온 부분은 긴 알킬 사슬을 포함하는 4급 암모늄염(quaternary ammonium)이 대표적이며, 이미다졸린과 같이 고리 형태의 4급 암모늄기를 포함하는 경우도 있다. 이 때, 음이온 부분은 염산이나 메토설페이트(methosulfate) 또는 질산염 등이 된다. 양이온계 대전방지제는 폴리염화비닐 처럼 극성이 있는 물질에서 효과를 나타내지만 반면에 수지의 분해를 촉진하는 작용을 할 수 있으며, 또한, 열안정성이 나빠서 사용에 제한이 있다. 그러나, 대전방지 성능은 비이온계 대전방지제보다 2~10배 정도 높다.

2.2.2. 음이온계 대전방지제

화합물내에서 활성 부분이 음이온을 나타내는 것으로 알킬 술포산염(alkyl sulfonate), 알킬 황산염(alkyl sulfate) 및 알킬 인산염(alkyl phosphate) 그리고, 지방산염 등이 대표적이며, 주로 알칼리 금속 또는 알칼리토 금속의 염의 형태로 이루어진다.

2.2.3. 비이온계 대전방지제

수용액 내에서 이온화되지 않는 특징을 나타내며, 친수성기로서 분자 내에 수산기(-OH)나 에테르(-O-)기와 같은 비이온성을 가진 계면활성제이다. 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol), 폴리에틸렌글리콜 에스테르(polyethylene glycol esters), 지방산 에스테르(fatty acid esters) 및 지방산 에탄올 아민(fatty acid ethanolamine) 또는 지방산 에탄올 아미드(fatty acid ethanolamide) 등이 대표적인 물질이며, 대부분 액체이거나 연화점이 낮은 왁스상 물질이다. 대전방지 성능은 양이온계 대전방지제에 비하여 떨어지지만 열안정성이 좋고 독성이 심하지 않아 문제가 적게 발생함으로 이용도가 가장 높다.

2.2.4. 양성이온계 대전방지제

일반적으로 물에 녹아서 전리할 때 소수가 부분에 양이온과 음이온이 모두 있는 것을 말하며, 베타인(betaine)계와 아미노산형과 같은 카본산형이 대표적이다.

2.3. 주요 대전방지제의 구조 및 대전방지 효과

플라스틱에 사용되는 대전방지제가 플라스틱의 표면으로 이행될 때, 고분자 내부의 첨가제 농도와 상용성, 대전방지제의 분자 구조와 분자량, 고분자의 구조와 결정성 및 플라스틱의 유리전이온도와 주변 온도와의 차이 등이 영향을 주게 된다. Fig. 3은 1mm 두께의 폴리프로필렌에 글리세린모노스테아레이트(glycerine monostearate)와 에톡시화 알킬아민(ethoxylated alkylamine, C₁₂~C₁₄)을 첨가한 시편으로서 각각의 대전방지 효과를 보면 글리세린모노스테아레이트의 경우 효과는 빠르게 나타나지만 지속적인 효과면에서는 감소하는 경향을 보이는 것을 볼 수 있고, 에톡시화 알킬아민은 대전방지 효과가 늦게 나타나지만 지속성이 있음을 알 수

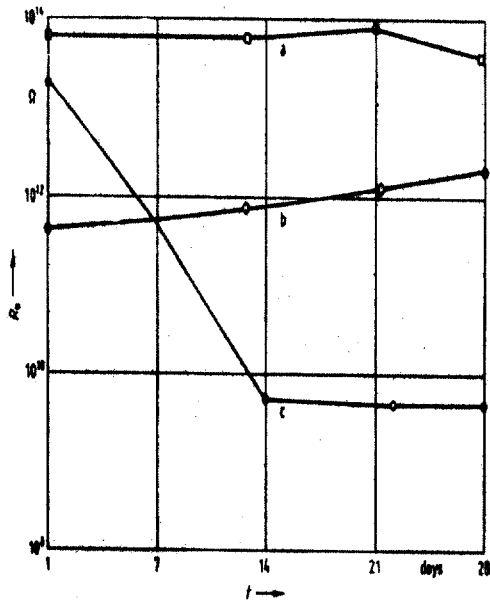


Fig. 3. Development of the antistatic effect for 1mm thick injection molded polypropylene plaques (R_s : surface resistance, t : time)
 a : without antistatic agent,
 b : 0.5 phr glycerine monostearate
 c : 0.15 phr ethoxylated alkylamine ($C_{12} \sim C_{14}$)

있다[13]. 한편, Fig. 4는 저밀도폴리에틸렌(LDPE)과 고밀도폴리에틸렌(HDPE) 및 폴리프로필렌에 에톡시화 알킬아민을 0.15phr(parts per hundred resin) 첨가하였을 때, 대전방지제 사슬의 길이에 따른 효과를 보여주고 있는데 사슬의 길이가 짧은 것($C_{12} \sim C_{14}$)이 사슬의 길이가 긴 것(C_{18})에 비하여 대전방지성이 빠르게 나타났[14]. 이것은 첨가된 대전방지제의 분자량이 큰 것에 비하여 작은 것이 표면으로의 쉽게 이행되었다고 볼 수 있다. 대전방지를 나타내는 메카니즘으로 볼 때, 대전방지 효과가 빠르게 나타난다는 것은 대전방지제가 표면으로 쉽게 많이 이행된 것이므로, 플라스틱의 내부에 첨가되어 있던 대전방지제의 소실도 많을 것이므로 대전방지 효과를 지속적으로 나타내는 것은 어렵다고 할 수 있다. 반대로 분자량이 커서 표면으로의 이행이 느리게 일어나는 대전방지제는 초기에 대전방지성을 나타내기는 어렵지만

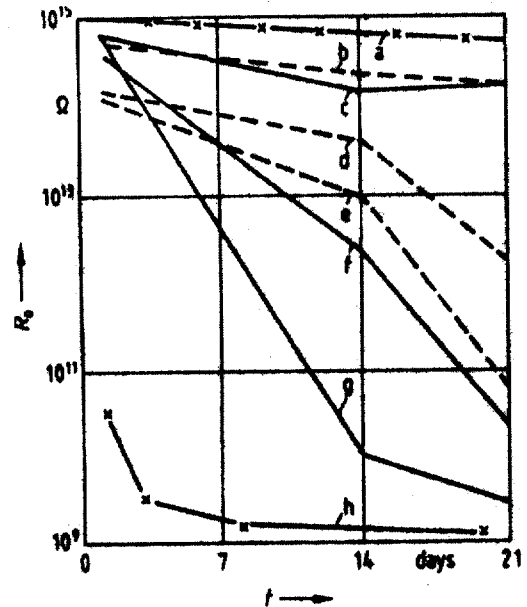


Fig. 4. Influence of the chain length of antistatic agents (AM=ethoxylated alkylamine) and of the structure of polypropylenes on antistatic effectiveness (R_s : surface resistance, t : time).
 a : LDPE without AM,
 b : PP without AM,
 c : HDPE without AM
 d : PP + 0.15phr AM(C_{18}),
 e : PP + 0.15phr AM($C_{12} \sim C_{14}$)
 f : HDPE + 0.15phr AM(C_{18}),
 g : HDPE + 0.15phr AM($C_{12} \sim C_{14}$)
 h : LDPE + 0.15phr AM($C_{12} \sim C_{14}$)

서서히 그 효과가 일어나 지속적인 효과를 나타내게 된다. 따라서, 대전방지제를 한 종류만 사용하는 것보다는 사슬 길이를 달리 하거나, 서로 다른 구조를 갖는 대전방지제를 잘 조합하여 사용하게 되면 단독으로 사용할 때 보다 더 좋은 상승 효과를 나타내게 된다. Fig. 5는 이에 대한 결과를 잘 보여주고 있다. 즉, 글리세린 모노스테아레이트와 에톡시화 알킬아민($C_{12} \sim C_{14}$)을 각각 단독 또는 복합적으로 첨가하였을 때의 대전방지 효과를 살펴보면, 각각 단독으로 첨가되었을 때에 비하여 복합적으로 사용하였을 때 초기에서부터 빠르게 효과가 나타나기 시작하여 지속적으로 대전방지 효과가 나타남을 보여주고

있다[15].

Table 2에 대전방지제로 널리 사용되는 대표적인 구조를 나타내었다.

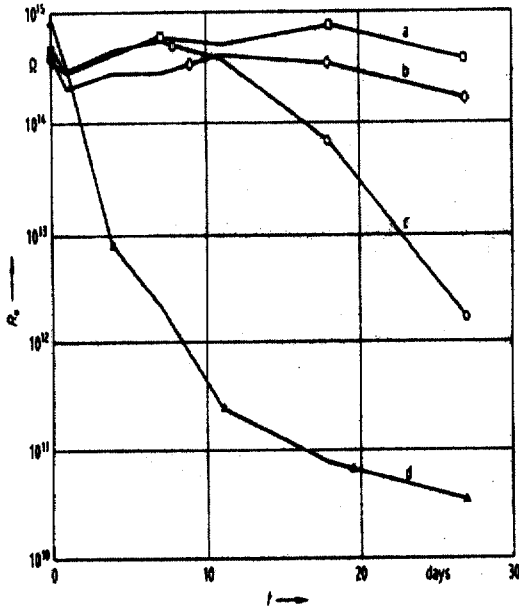


Fig. 5. Synergistic effect between different antistatic agents for 1mm thick injection molded polypropylene plaques(R_s : surface resistance, t : time).

- a : without antistatic agent,
- b : 0.5 phr glycerine monostearate
- c : 0.15 phr ethoxylated alkylamine ($C_{12} \sim C_{14}$)
- d : 0.35 phr glycerine monostearate + 0.15 phr ethoxylated alkylamine

3. 결론

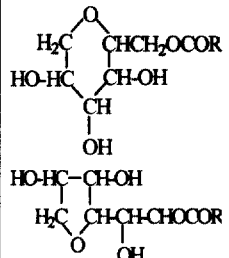
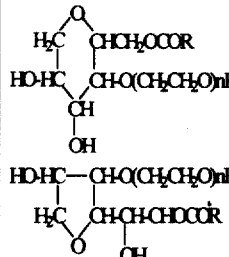
지금까지 널리 사용되고 있는 계면활성제 형태의 저분자량의 플라스틱용 대전방지제는 플라스틱 표면에 도포하거나, 합성수지 중에 첨가되어 있다가 시간의 경과에 따라 플라스틱 표면으로 이행되어 공기 중의 수분을 흡착하면서 도전층을 형성하여 전하의 누설이 쉽게 이루어질 수 있도록 함으로서 대전 현상을 막아준다. 따라서,

대전방지제가 세척이나 마찰 등 어떤 이유에서 표면으로부터 제거되면 대전방지 효과는 없어지게 된다. 또한, 대전방지제가 표면으로 너무 많이 표출되었을 경우 피접촉 물체를 오염시키거나 인쇄적성 및 끈적임 등을 나타내어 물성을 저하시키고, 대전방지제를 첨가하였어도 플라스틱 표면으로 나오지 못하거나 그 양이 적으면 대전방지 효과를 발휘하지 못하게 되는 점 등이 단점이다.

이에 따라, 고분자의 화학 구조 내에 친수성의 관능기를 도입함으로써 대전방지제의 첨가 없이도 영구적으로 대전이 일어나지 않도록 하는 것이 가장 좋은 방법이지만 그럴 경우 물성이 급격히 저하되는 등 아직까지 상업화되기에는 결점이 많다. 그에 대한 대안으로 폴리에틸

Table 2. The Classification of Antistatic Agents

Classification	Name	Structure
Cationic	Tetra-alkyl ammonium chloride	$\left[R-N \begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix} \right]^+ \cdot X^-$ <p>R : $C_8 \sim C_{18}$, X : Cl, CH_3SO_4</p>
	Imidazoline	$\left[R_1-C \begin{matrix} N-CH_2 \\ \\ N^+-CH_2 \\ \\ R_2 \end{matrix} \right] \cdot X^-$ <p>R₁ : $C_8 \sim C_{18}$, R₂ : CH_3, H, X : Cl, CH_3SO_4</p>
Anionic	Alkyl sulfonate	RSO_3Na
	Alkylbenzene sulfonate	$R-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na$
	Alkyl sulfate	$ROSO_3Na$
	Alkyl phosphate	$\begin{matrix} O \\ \\ RO-P-ONa \\ \\ RO \end{matrix}$

Classification	Name	Structure
Nonionic	Polyoxyethylene alkylamine	$\begin{array}{c} \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H} \\ \text{RN} \\ \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{H} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{R : C}_{12}\sim\text{C}_{18}, \\ \text{n : 1}\sim\text{5}, \\ \text{m : 0}\sim\text{5} \end{array}$
	Polyoxyethylene alkylamine fatty acid ester	$\begin{array}{c} \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H} \\ \text{RN} \\ \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{OCOR}_1 \end{array}$ $\text{R}_1 : \text{C}_{18}$
	Glycerine fatty acid ester	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$
	Sorbitan fatty acid ester	 $\text{R : C}_{12}\sim\text{C}_{18}$
	Polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester	 $\text{R : C}_{12}\sim\text{C}_{18}$
	Polyoxyethylene fatty alcohol ether	$\text{RO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$ $\text{R : C}_{12}\sim\text{C}_{18}, \\ \text{n : 1}\sim\text{10}$
	Polyoxyethylene alkylphenyl ether	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$ $\text{R : C}_{12}\sim\text{C}_{18}, \\ \text{n : 1}\sim\text{10}$
Polyoxyethylene glycol fatty acid ester	$\text{RCOO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$ $\text{R : C}_{12}\sim\text{C}_{18}, \\ \text{n : 1}\sim\text{20}$	
Ampho-teric	Alkyl betaine	$\text{R}_{18}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COO}^-$

렌 옥사이드(polyethylene oxide)와 같이 극성이 높은 고분자를 대전방지제로 하여 사용하고자 하는 합성수지와 함께 잘 혼합하여 주면 대전방지제로 작용하게 될 친수성 고분자가 합성수지 중에 고정화된다. 이 때, 친수성 수지가 플라스틱의 표면을 향하게 되고, 이것이 도전 통로가 되어 대전방지 효과를 나타내게 된다. 따라서, 플라스틱 표면에 전하가 발생하여도 내부에서 이동시키기 때문에 대전 현상을 방지할 수 있다. 고분자끼리의 혼합이므로 수지 분산성이 우수하고 성형 직후부터 대전방지 성능을 발휘한다. 그리고, 수지 내부에 고정화되어 있기 때문에 표면으로의 이행이 일어나지 않으므로 대전방지 성능이 반영구적이며 플라스틱의 표면 물성을 변화시키지 않고, 세척이나 마찰 등으로도 대전방지 효과가 없어지지 않는다. 그러나, 약 10~20% 정도의 친수성 고분자를 첨가하여야 하는 데, 대전방지제로 쓰이는 친수성 고분자와 소수성 고분자와의 상용성 등 제반 조건이 적당한 것이 많지 않아서 아직까지는 일부 용도의 ABS 수지 등에만 적용되고 있다.

그밖에 폴리아세틸렌(polyacetylene) 필름에 할로젠 원소를 도핑하였을 때, 전기전도도가 급격히 증가하는 현상[16]이 알려진 이후 특수한 대전방지 효과 즉, 도전성이 필요한 경우에는 공액 이중 결합을 갖는 폴리아세틸렌, 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리사이오펜(polythiophene) 등과 같은 전도성 고분자들이 주목을 받고 있고 또한, 개발되어 일부 사용되고 있으나 안정성이 좋지 않고, 용해성이 낮은 것은 물론 가공이 어려운 것이 문제로 되어 있다.

따라서, 현재로서는 계면활성제 형태의 저분자형 대전방지제가 다양하기 때문에 각종 수지에 대한 상용성 조정 및 대전방지제의 조합이 쉽고, 가격이 저렴함은 물론 첨가량이 적기 때문에 비용이 적게 드는 장점이 있다. 또한 대부분의 첨가제가 플라스틱의 색상에 영향을 주지 않고, 환경에 미치는 영향이 작으므로 계면활성제 형태의 대전방지제의 사용량은 당분간 줄어들지 않을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. 土田英俊, 藤原功, 高分子 16, 347 (1967).

2. 葛西昭成, 高分子, **16**, 323 (1967).
3. R. Gächter, and H. Müller, "Plastics Additives", 3rd ed. p. 766, Hanser Publisher, Munich (1990).
4. V. E. Shashnova, *J. Poly. Sci.*, **33**, 65 (1958).
5. 上月三郎, 高分子, **16**, 301 (1967).
6. R. Gächter, and H. Müller, "Plastics Additives", 3rd ed. p. 752, Hanser Publisher, Munich (1990).
7. 船津 實, 化學總說, **44**, 164 (1984).
8. 特開 昭54-37 (1979).
9. 特開 昭54-109084 (1979).
10. 特開 昭54-55070 (1979).
11. 特公 昭54-18295 (1979).
12. 特開 昭54-139659 (1979).
13. R. Gächter and H. Müller, "Plastics Additives", 3rd ed. p. 757, Hanser Publisher, Munich (1990).
14. R. Gächter and H. Müller, "Plastics Additives", 3rd ed. p. 758, Hanser Publisher, Munich (1990).
15. R. Gächter and H. Müller, "Plastics Additives", 3rd ed. p. 760, Hanser Publisher, Munich (1990).
16. C. K. Chiang, C. R. Fincher, et al., *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).