

폴리카보네이트/폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 블렌드의 내화학성

류민영 · 최대환* · 김영희* · 나창운*[†]

서울산업대학교 제품설계금형공학과, *전북대학교 고분자·나노공학과
(2009년 12월 21일 접수, 2010년 2월 5일 수정, 2010년 2월 12일 채택)

Chemical Resistance of Polycarbonate/Poly(butylene terephthalate) Blends

Min-Young Lyu, Dae Hwan Choi*, Young Hee Kim*, and Changwoon Nah*[†]

Department of Product Design and Manufacturing Engineering,
Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea

*Department of Polymer-Nano Science and Technology,
Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

(Received December 21, 2009; Revised February 5, 2010; Accepted February 12, 2010)

초록: 본 연구는 폴리카보네이트/폴리(부틸렌 테레프탈레이트) (PC/PBT) 블렌드의 기계적 특성과 내화학성을 조사하였다. 내 화학성 실험을 위해 일반 신너(thinner)와 PC용 신너를 PC/PBT 블렌드에 처리한 후 물리적 특성 변화를 관찰하였다. PC용 신너의 경우 PC/PBT 블렌드의 기계적 물성에 지대한 영향을 미친 반면, 일반 신너의 경우 상대적으로 영향이 미미하였다. PC용 신너를 처리한 경우 PC 함량이 낮은 범위에서는 PC 함량 증가에 따라 인장강도가 증가하나 PC 함량이 높은 범위에서는 PC의 낮은 화학저항성에 기인하여 기계적 물성의 하락이 크게 나타났다. 순수한 PC의 경우 PC 신너에 의해 불투명해지고 이는 용매유도 결정화에 기인된 것으로 해석되었다.

Abstract: Mechanical characteristics and chemical resistance have been investigated for PC/PBT blends. The changes in mechanical performance of PC/PBT blends was monitored during the treatment with both the PC thinner and general-purpose thinner to figure out the chemical resistance. The PC thinner greatly affected the mechanical properties of PC/PBT blends compared with general-purpose thinner. In the case of PC thinner treatment, the mechanical performance was improved with increased PC content at lower PC content ranges, say below 50%. However the mechanical performance was dropped rapidly at higher PC content ranges due to poor chemical resistance of PC. Transparent pure PC specimen became opaque after chemical treatment with PC thinner, and this can be interpreted by solvent-induced crystallization.

Keywords: PC/PBT blend, chemical resistance, mechanical property.

서 론

Polycarbonate(PC)는 무정형 엔지니어링 플라스틱으로서 내충격성, 자기 소화성, 전기적 특성, 그리고 치수 안정성 등 여러 가지의 물성이 우수하여 전기 및 전자 제품에는 물론 자동차 부품에 널리 사용되고 있다. 그러나, 내화학성에는 한계를 가지고 있어 쓰임에 제한을 받고 있다. PC의 내화학성은 솔벤트에 노출되는 온도와 시간, 그리고 성형 후 제품에 남아있는 잔류응력의 정도에 따라서 변화한다. 무응력 상태의 PC는 희석한 무기, 유기산에 의해 일반적으로 영향을 받지 않는다. 반면에 응력을 받고 있거나 잔류응력이 존재하는 PC는 매우 낮은 내화학성을 갖는다. 결국 PC는 적용된 응력과 솔벤트, 그리고 고분자 사이의 극성에 따라 내화학성이 다르게 나타난다.¹ 이 같은 PC의 단점

을 보완하기 위하여 내화학성, 내충격성이나 내마모성 등이 우수하고 부분적인 결정성을 갖는 poly(butylene terephthalate) (PBT)를 PC에 혼합하여 활용하고 있다.²⁻⁵

PC/PBT 블렌드는 용융혼합과정에서 상호교환반응에 의해서 부분적으로 혼합된다.⁶ 이때, 발생하는 에스터 교환반응(transesterification)은 PC/PBT의 블록 공중합체나 불규칙 공중합체를 만드는 직접적인 원인이다. 이런 반응은 시간과 온도의 영향을 받는다. PC/PBT 혼합과정 중에 생길 수 있는 혼화성 작용과 상호 교환반응에 대한 연구가 널리 수행되어졌다.⁷⁻⁹ PC/PBT 블렌드에서 PBT 함량이 소량일 경우에는 고온에서 혼합하는 동안 PC와 PBT의 에스터 그룹간 에스터 교환반응에 의해 부분적인 혼화성이 있으나,²⁻⁵ PBT 함량이 높은 경우에는 혼화성이 거의 없기 때문에 인성을 비롯한 기계적 물성이 급격히 하락하는 것으로 보고되고 있다.^{10,11} 따라서, PC/PBT 블렌드의 혼합과정과 제조공정 중에 에스터 교환반응 과정의 조절은 매우 중요하며 이

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: cnah@chonbuk.ac.kr

러한 조절을 위하여 보통 이인산염 또는 인산염이 사용된다.^{12,13} PC/PBT 블렌드에서 충격보강제의 함량에 따른 기계적 및 화학적 특성 등 다양한 물성에 대한 연구가 있으나 제한된 PC 및 PBT의 함량에 대한 연구이다.¹⁴ 실제의 응용에서 필요로 하는 PC/PBT 블렌드가 그들의 폭넓은 조성에 따라 보이는 다양한 기계적 물성과 내화학성에 대한 연구가 미흡한 실정이다.¹⁵⁻¹⁸

본 연구에서는 PC/PBT 블렌드에서 PC와 PBT의 함량에 따른 기계적 물성과 내화학성에 대해서 폭넓게 조사하였다. 저온에서 충격보강제의 종류에 따라 SEM을 통한 파단면 관찰을 통해 저온에서의 접착력을 분석하였다. 또한, 용매의 종류와 화학적 에이징에 따른 기계적 물성을 조사하여 PC/PBT 블렌드의 내화학성을 조사하였다.

실 험

재료 및 시편준비. 본 연구에서 블렌드시 사용된 재료는 PC (TRIEX 3030, 삼양사), PBT (TRIBIT 1700S, 삼양사)를 사용하였다. TRIEX 3030은 bisphenol A(BPA)와 phosgene의 계면층합에 의해서 제조된 선형 PC이며 31000 정도의 중량평균 분자량을 갖는다. TRIBIT 1700S는 고상중합에 의해 제조되며 90000 정도의 중량평균 분자량을 갖는 PBT이다. 또한, 충격보강제로 Paraloid EXL2602, Paraloid EXL2313(Kureha Chemical, Japan)가 사용되었는데, Paraloid EXL2602는 butadiene계 고무 코어에 poly-(methyl methacrylate) (PMMA) 셸이 그래프트된 충격보강제이며, Paraloid EXL2313은 butyl acrylate계 고무 코어에 PMMA 셸이 그래프트된 충격보강제이다. PC/PBT 조성은 10% 간격으로 전 구간에서 걸쳐 변량하였고, 충격보강제는 3~30 phr까지 변량하였다. 고온 용융혼합공정에서 안정성을 위해 산화방지제로서 tri(2,4-di-*t*-butyl phenyl) phosphite (Alkanox 240, 미원상사)와 열안정제로서 distearyl thiodispropionate (DSTDP, 미원상사), 가수분해방지제로서 ULT627A (GE, Japan)를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 컴파운드 재료와 조성을 Table 1에 정리하였다.

PC/PBT 블렌딩은 $L/D=40$ 인 이축압출기(ZSK-40, Werner & Pelezer, 독일)를 사용하여 Table 1에 정리한 바와 같은 조건으로 혼합한 후 펠렛 형태로 제조하였다.

내화학성 측정. PC, PBT 및 PC/PBT 블렌드의 내화학성을 조사하기 위해 두 가지 thinner를 선택하였다. 일반적인 도료용에 나뉘는 thinner(바이캡, 이하 일반thinner)와 PC/PBT 블렌드 수지의 도장(painting)에 주로 사용되는 T-230 thinner(대한비케미칼, 이하 PC용 thinner)를 사용하였다. 일반thinner의 주요성분은 중량비로 증질나프타: 86~95.8%, 자일렌: 2~8%, 톨루엔: 2~5%, 벤젠: 0.2~1%이다.

Table 1. Materials and Their Compositions

| Material | Composition (phr) |
|-----------------------------|-------------------|
| PC based PC/PBT | 100/10~100 |
| PBT based PC/PBT | 0~100/100 |
| Impact modifier EXL 2602 | 10 |
| Thermal stabilizer (DSTDP) | 0.2 |
| Antioxidant (A240) | 0.1 |
| Antihydrolyser (ULT627A) | 0.2 |

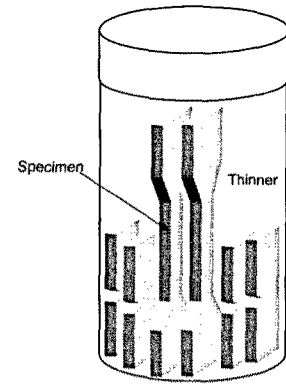


Figure 1. Chemical treatment of specimens in a thinner.

PC용 thinner는 PC/PBT 블렌드 수지의 도장(painting)에 주로 이용되는 acrylic/urethane 계열 도장용 thinner인 T-725 thinner((주)대한비케미칼)를 사용하였다. PC용 thinner의 주요성분은 중량비로 메틸에틸케톤 (MEK): 5~10%, 메틸이소부틸케톤(MIBK): 20~30%, 부틸아세테이트: 5~10%, 자일렌: 5~10% 이다. 이러한 thinner에 PC/PBT 블렌드 시편을 24시간 침지시켜 꺼낸 후 노화시간을 달리하여 기계적 물성의 변화를 평가하였다. 시편의 노화시간은 1, 24, 72 그리고 168시간(1주일) 동안 대기 중에서 수행하였다.

Figure 1과 같은 밀폐된 용기에 인장시편 및 충격시편과 용매를 넣고 상온에서 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7일 동안 처리한 후 40 °C 진공오븐에서 48시간 동안 건조하고 1주일 이상 자연건조 후 부피변화, 인장강도 및 충격강도를 측정하였다. 인장강도와 충격강도 실험결과는 5개의 시편에 대한 실험치의 평균값을 구하여 보고하였다. 특히, 충격시편의 경우 노치의 변형정도에 따라 충격강도가 달라질 수 있으므로 실제 중 현미경(SLZ 746, 서울광학기기)을 이용하여 노치 변화를 조사하였다. 또한, 용매처리 전 후의 결정화도의 변화를 조사하기 위해 DSC (TA instrument 2010) 분석을 하였다. 시료의 양은 약 10 mg이었고, 승온속도는 10 °C/min으로 40~300 °C 온도범위에서 측정하였다.

결과 및 토론

블렌드의 내화학성. PC/PBT계 제품은 사용중에 여러 가지 화학약품을 접할 수 있고, 특히 제품표면을 도장하여 사용할 경우 PC의 낮은 내화학성 때문에 제품의 강도하락을 가져올 수 있다. 이러한 내화학성을 조사하기 위해 PC/PBT 블렌드에 수지의 도장용 thinner인 PC용 thinner와 일반 에나멜 thinner를 선택하여 내화학성을 조사하였다.

Figure 2는 thinner 처리 시간에 따른 PC, PBT 및 PC/PBT 블렌드의 부피변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 PC용 thinner의 경우 순수한 PBT인 경우 thinner 처리 시간이 7일 후에도 부피 변화가 거의 없는 결과를 나타낸 반면, PC/PBT 블렌드의 경우 PC 함량과 thinner 처리 시간이 증가할수록 부피증가가 크게 나타났고, 순수한 PC의 경우 가장 높은 부피증가를 보였다. 순수한 PC의 경우 7일 동안 처리했을 때 약 20% 이상의 부피증가를 보였다. 반면, 일반 thinner인 경우 순수한 PC인 경우에도 부피증가가 거의 없는 결과로 미루어 PC용 thinner가 PC의 내화학성에 큰 영향을 미칠 것으로 예상할 수 있다. 이러한 결과는 thinner 조성에서 기인되는 것으로 판단된다. 즉, 일반 thinner의 주요성

분은 중질나프타 성분이고 PC를 용해할 수 있는 벤젠, 톨루엔, 자일렌 용매성분이 약 6 wt% 정도인 반면, PC용 신너의 경우 PC 용매성분인 벤젠, 자일렌, 케톤 성분이 약 40 wt% 함유되어 있기 때문에 PC/PBT 블렌드의 부피팽창은 PC용 신너에서 훨씬 높은 결과를 나타내는 것으로 판단된다.

Figure 3에는 PC용 신너 처리 시간과 PC 함량에 따른 인장강도를 도시하였다. 신너를 처리하지 않은 경우 PC 함량이 증가함에 따라 선형적인 인장강도의 증가를 나타낸 반면, 신너를 처리한 경우 전체적으로 낮은 인장강도를 나타내었고, PC 함량이 낮은 약 40 wt%까지는 PC 함량의 증가에 따라 선형적인 증가를 보인 후 PC 함량이 50 wt% 이상에서는 급격한 인장강도 하락을 나타내었고, 신너 처리 시간이 증가할수록 더 큰 하락을 보였다. 이러한 독특한 경향은 PC의 우수한 인장강도 특성에 기인된 인장강도 증가효과와 PC의 낮은 내화학적에서 기인되는 인장강도 하락효과가 경쟁적으로 나타나기 때문에 기인되는 현상으로 판단된다. 즉, 본 연구팀의 선행연구결과에 의하면 PC 함량이 낮은 경우 PBT가 매트릭스를 형성하고, 50 wt% 이상에서는 상전이에 의해 PC가 매트릭스를 형성한다는 점을 감안한다면, PC 함량이 50 wt% 이상으로 높을 경우 PC가 매트릭스로 작용하고 있기 때문에 PC 신너에 의한 물성하락효과가 지배적일 수 있다. 따라서, PC 함

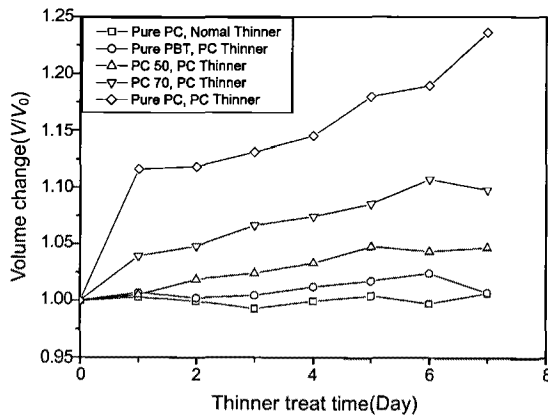


Figure 2. Volume change of PC/PBT blends as a function of thinner treat time.

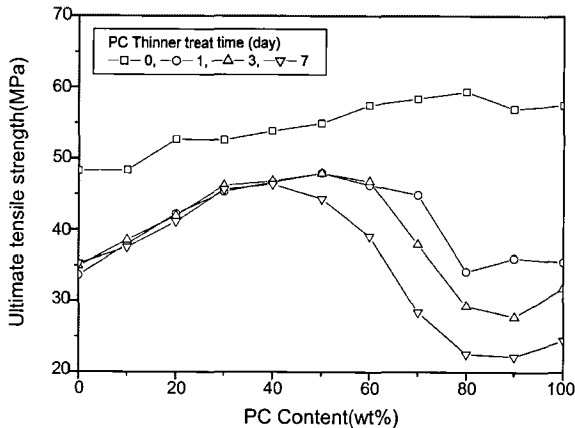


Figure 3. Tensile strength of PC/PBT blends depend on PC thinner treatment time.

량이 높은 범위에서 큰 폭의 물성하락을 나타내는 것으로 생각된다. 반면, Figure 4에 나타낸 바와 같이 일반 신너에 처리된 경우 다소 낮은 인장강도를 보였으나 PC 함량에 따른 특기할만한 경향은 보이지 않았다.

Figure 5에는 충격강도에 대한 PC용 신너의 영향을 도시하였다. 충격강도의 경우도 인장강도에서와 같이 PC 함량이 낮은 경우에는 PC 함량 증가에 따라 증가하지만 PC 함량이 높을 때는 급격히 감소하는 경향을 보였고, 인장강도의 경우에 비해 PC 함량의 영향이 뚜렷하게 나타났다. 또한, Figure 6에 나타낸 바와 같이 일반 신너에 처리한 경우는 큰 영향을 나타내지 않았다.

신너가 충격강도에 미치는 영향을 보다 자세히 관찰하기 위해 노치를 가한 충격강도 측정시편을 여러 가지 조건으로 용매처리한 후 모양을 Figure 7에 나타내었다. 먼저 순수한 PC의 경우 초기에 가해진 노치 팁 모양이 PC용 신너에 3일과 7일 처리한 경우 노치 주변에 크랙이 발생하였지만, 일반 신너로 7일까지 처리한 경우에도 노치 팁 모양은 거의 변하지 않았다. 한편, 순수한 PBT와 PC 함량이 낮은 PC/PBT 블렌드의 경우 PC용 신너에 7일 처리하더라도 노치 팁 모양이 크게 변하지 않았다. 따라서, PC용 신너 처리에서 PC 함량이 높은 PC/PBT 블렌드가 낮은 충격강도를 나타내는 요인으로 신너에 의한 부피팽창 이외에도 노치 팁에서의 크랙형성도 어느 정도 작용할 것으로

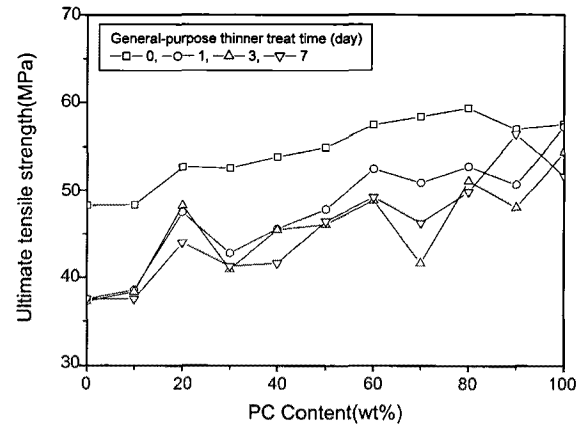


Figure 4. Tensile strength of PC/PBT blends depend on general-purpose thinner treatment time.

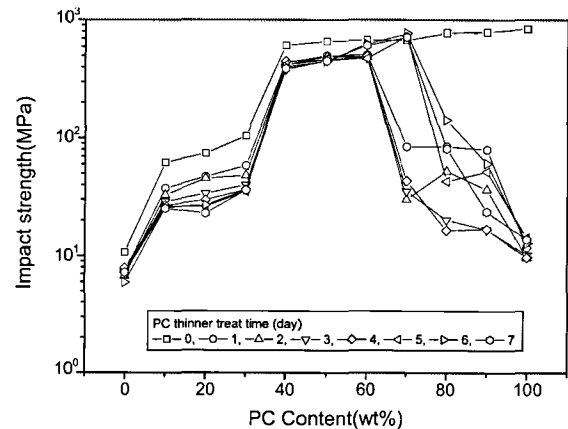


Figure 5. Impact strength of PC/PBT blends depend on PC thinner treatment time.

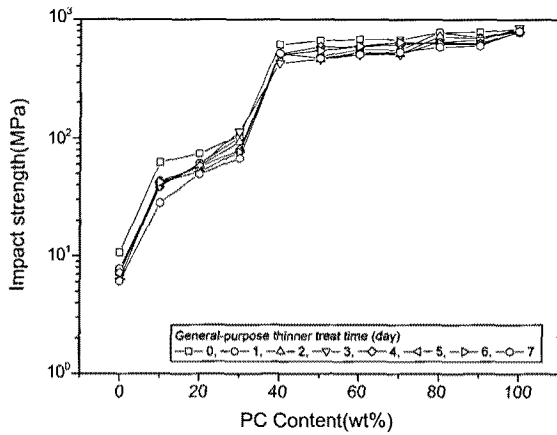


Figure 6. Impact strength of PC/PBT blends depend on general-purpose thinner treatment time.

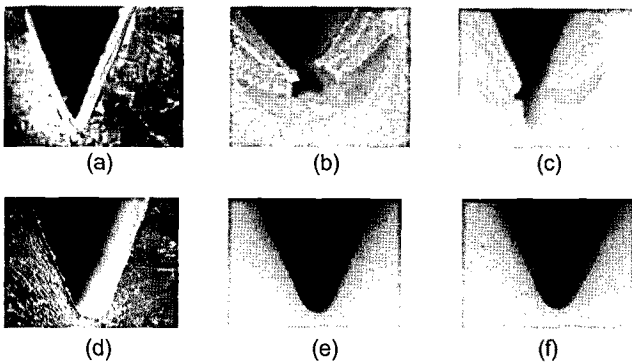


Figure 7. Effect of thinner treatment on the shape of notch: (a) untreated pure PC; (b) Pure PC-PC thinner treat for 3 day; (c) Pure PC-PC thinner treat for 7 day; (d) Pure PC-general purpose thinner treat for 7 day; (e) Pure PBT-PC thinner treat for 7 day; (f) PC/PBT(30/70)-PC thinner treat for 7 day.

생각된다.

PC/PBT의 내화학성에 대한 결과를 PC의 낮은 내화학성과 관련 지어 생각할 수 있다. PC의 화학적 구조는 여러 용매와 호환성을 가지고 있게 할 수 있고, 비결정성 고분자보다 상대적으로 큰 자유부피는 고분자 매트릭스에 용매가 침투할 수 있도록 하고 이것은 유리전이온도를 감소시킨다. 발표된 문헌에 의하면 용액이 응집된 곳에서 먼저 용매가 침투하고 팽윤 현상이 일어난다고 제시하고 있다. 그리고 이런 팽윤 현상은 물질의 유리전이온도를 감소시키고, 크레이징(crazing)이나 크랙킹(cracking)을 용이하게 한다.¹⁵

순수한 PC를 PC용 신너에 처리한 후 단면을 관찰하면, 사출성형으로 제조된 시편은 원래 투명하여 무정형(amorphous)으로 간주되지만 PC용 신너로 처리할 경우 처리 시간에 따라 불투명한 부분이 점점 증가하여 7일 동안 처리할 경우 거의 대부분이 불투명한 재료로 변하였다. 이렇게 투명한 재료가 신너 처리에 따라 불투명하게 변하는 원인은 결정화에서 기인된 것으로 판단된다. PC의 결정화는 용매유도결정화(solvent-induced crystallization)로 유도할 수 있는데¹⁹ 이러한 설명을 뒷받침하기 위해 PC용 신너로 처리한 순수한 PC를 DSC를 이용하여 열적분석을 하였고, 그 결과를 Figure 8에 도시하였다. 신너를

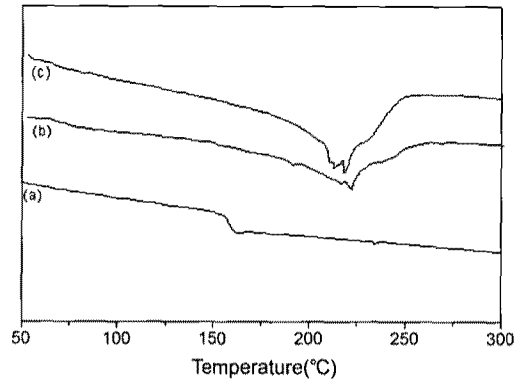


Figure 8. DSC thermograms of Pure PC: (a) untreated; (b) treated for 1 day; (c) treated for 7 day with PC thinner.

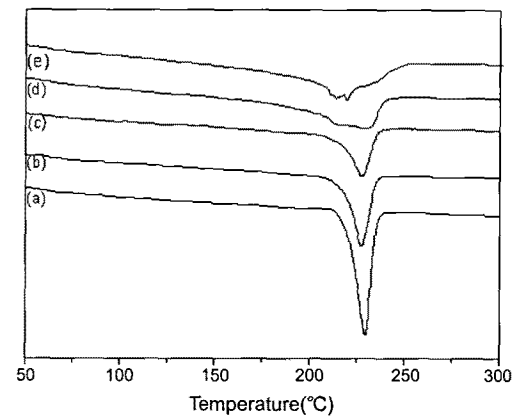


Figure 9. DSC thermograms of PC/PBT blends treated for 7 day with PC thinner: (a) Pure PBT; (b) PC/PBT 30/70; (c) 50/50; (d) 80/20; (e) Pure PC.

처리하지 않은 경우 약 160 °C 부근에서 유리전이온도를 나타내고 있어 무정형임을 알 수 있었다. 그러나, 신너 처리 시간이 증가함에 따라 약 210 °C 부근에서 흡열피크가 관찰되는 것으로 미루어 용매에 의한 결정화가 일어났음을 확인할 수 있었다.

Figure 9에는 PC용 신너로 7일 동안 처리한 순수한 PBT, PC 및 PC/PBT 블렌드의 DSC 측정결과를 나타내었다. 순수한 PC의 경우 약 210 °C에서 결정의 용융피크를, 순수한 PBT의 경우 약 230 °C에서 강한 용융피크를 나타내었다. PC/PBT 블렌드의 경우는 PC 함량이 증가함에 따라 PBT의 용융피크는 감소하고 PC의 용융피크는 증가하였다.

결 론

비결정성인 PC와 결정성인 PBT를 혼합하여 PC/PBT블렌드의 특성들을 측정하여 다음 결론을 얻었다.

PC용 신너의 경우 PC/PBT 블렌드의 기계적 물성 즉, 인장강도와 충격강도에 지대한 영향을 미친 반면, 일반신너의 경우 상대적으로 영향이 미미하였다. PC용 신너를 처리한 경우 PC 함량이 낮은 범위에서는 PC 함량 증가에 따라 기계적 강도가 증가하나 PC 함량이 높은 범위에서는 낮은 화학저항성에 기인하여 기계적 물성의 하락이 크게 나

타났다.

이러한 결과는 PC/PBT 블렌드에서 PC가 신너에 의해 팽창하여 취약해진 결과이다.

순수한 PC의 경우 PC가 신너에 의해 결정화가 이루어짐을 확인할 수 있었고, 따라서 투명한 PC가 불투명해지는 원인이 되었다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부와 한국산업기술진흥원의 전략 기술인력양성사업 및 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 세계 수준의 연구중심대학육성사업(WCU)으로부터 지원받아 수행되었습니다(R33-2008-000-10016-0).

참 고 문 헌

1. H. N. Novak, L. R. Crittenden, and P. A. Woods, *Med. Plast. Biomater.*, **3**, 12 (1996).
2. A. N. Wilkinson, S. B. Tattum, and A. J. Ryan, *Polymer*, **38**, 1923 (1997).
3. G. Montaudo, C. Puglisi, and F. Samperi, *Macromolecules*, **31**, 650 (1998).
4. G. Pompe and L. Hausler, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2161 (1997).
5. I. Hopfe, G. Pompe, and K.-J. Eichhorn, *Polymer*, **38**, 2321 (1997).
6. P. Sanchez, P. M. Remiro, and J. Nazaal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 995 (1993).
7. R. S. Halder, M. Joshi, and A. Misra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1251 (1990).
8. J. D. Godard and J. P. Mercier, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 229 (1988).
9. S. Y. Hobbs, M. E. J. Dekkers, and V. H. Watkins, *J. Mater. Sci.*, **23**, 1219 (1988).
10. J. Wu, D.-M. Yu, Y.-W. Mai, and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **35**, 307 (2000).
11. M.-L. Lu and F.-C. Chang, *Polymer*, **36**, 4639 (1995).
12. A. Golovoy, M.-F. Cheung, K. R. Carduner, and M. J. Rokosz, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1226 (1989).
13. R. C. Crosby, L. I. Flowers, R. R. Odle, J. L. De Rudder, and Y. -G. Lin, EP 683 200 (1995).
14. M.-Y. Lyu, *Polymer(Korea)*, **26**, 237 (2002).
15. A. W. Birley and X. Y. Chen, *Brit. Polym. J.*, **17**, 297 (1985).
16. A. Golovoy, M. F. Cheung, and H. van Oene, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 200 (1988).
17. H. L. Heiss, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 625 (1979).
18. M.-Y. Lyu, Y. Pae, and C. Nah, *Int. Polym. Proc.*, **18**, 382 (2003).
19. C. Nah, M.-Y. Huh, D.-H. Choi, J. H. Kook, I. R. Hwang, K.-U. Jeong, and C. K. Hong, *Polymer(Korea)* **31**, 399 (2007).