

## 회분식 공정 및 연속식 공정으로 제조된 SAN/SBS 블렌드의 특성에 관한 비교 연구

김진국  
경상대학교 고분자공학과  
(1991년 11월 4일 접수)

### Comparative Studies on the Properties of SAN/SBS Blend Prepared by Batch and Continuous Process

Jin-Kuk Kim

*Department of Polymer Science and Engineering, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea*

(Received November 4, 1991)

**요약** : 최근 고분자 산업의 발달과 함께 가공공정의 새로운 기술개발이 요구된다. 이를 위하여 고분자 유연학적 이해가 필요하다. 본 연구에서는 고분자 가공공정에 있어서 기본공정의 하나인 혼합공정에서의 유연학적 거동을 조사하였다. 본문에서는 실제 산업계에서 혼합공정에 널리 쓰이고 있는 연속식의 이축압출기(Twin Screw Extruder)와 회분식의 내부 혼합기(Internal Mixer)를 사용하여 SAN(Styrene Acrylonitrile)과 SBS(Styrene-Butadiene-Styrene) 블렌드의 특성을 비교 검토하였다.

SAN과 SBS의 조성별로 블렌드의 기계적 성질을 측정된 결과 SAN의 포함양이 많을 수록 인장강도, 항복점, 경도, 열변형온도, 굴곡강도, 굴곡탄성율과 비중이 증가한 반면 신율 파단점은 낮아짐을 알 수 있었다.

**Abstract** : New technologies in the polymer processing have been required with development of the polymer industries. The understanding of the rheological properties is needed to develop the polymer processing technology. Therefore, this study involves the investigation of the rheological behavior in the mixing which is one of the basic technologies in the polymer processing. The continuous type mixing machine(Twin Screw Extruder) and the batch type machine(Internal Mixer) were used to characterize SAN/SBS blend in this study. The results showed that tensile strength, elongation yield strength, hardness, heat deflection temperature, flexural strength and flexural modulus increased with increasing the weight fraction of SAN. However, the elongation at break point decreased as SAN content increased.

## 서 론

최근 첨단 산업분야의 발달과 함께 고분자 제품에 대한 요구도 다양해지고 있다. 이에 따른 고분자 공정에서의 혼합기술에 관한 연구도 활발해지고 있는 경향이다. 혼합공정에 사용되는 대표적인 기계로는 이축 압출기(Twin Screw Extruder), 내부 혼합기(Internal Mixer)와 롤 밀(Roll Mill) 등이 쓰이고 있다. 혼합을 하는데 있어서 어려운 문제의 하나는 고분자 재료의 유연학적 거동의 이해이다. 고분자가공공정에 있어서 유연학에 관한 연구가 활발해지고 있는데 내부 혼합기에서의 연구는 고무산업계에서 주로 행하여지고<sup>1-8</sup> 양축압출기에 의한 컴파운딩이나 블렌딩의 연구는 플라스틱업계에서 주로 행하여지고 있다.<sup>9-16</sup> 그러나 고분자유변학적 성질의 다양성과 가공기기 구조의 복잡성 때문에 연구 진행에 크게 어려움이 뒤따르고 있다. 본 연구에서는 SAN의 stiff한 성질을 보완하기 위하여 물리적 혼합 방법으로 SBS를 혼합시켜 강인화(toughen)시키고자 하였다. 물리적 혼합에 의한 제조법은 공정의 간편성, 가격저하 등의 이점을 가지고 있는 반면 구성물질간의 친화력의 문제점 때문에 기계적 성질의 저하를 동반한다. 그러므로 효과적인 SAN과 SBS 블렌딩을 하기 위하여 고분자 블렌드의 유변학적, 기계적, 형태학적 특성을 회분식(batch type)공정과 연속식(continuous type)공정을 비교하여 연구하였다.

## 실 험

### 실험장치

본 연구에 사용한 실험장치로는 하나의 기계에서 로우터와 스크류의 교환이 가능하였기 때문에 두 공정의 비교 연구에 동일성을 유지하기 위하여 Haake사의 회분식 내부혼합기(용량 75cc)와 L/D가 25인 연속식 이축 압출기를 사용하였다. 내부혼합기에서의 온도는 220°C로 유지하였으며 이축 압출기에서는 4개의 온도구역으로 나누어 호퍼에서 다이쪽으로 100°C, 180°C, 200°C, 220°C의 온도로 실험을 수행하

**Table 1.** Characteristics of Materials Used in This Study

Chemical name	SAN(Styrene-Acrylonitrile)	SBS(Styrene-Butadiene-Styrene)
Sources	제일모직	Phillips 66
Grade number	HR5330	KR01
Styrene content	72%	75%
MI(g/10min)	3.0	8.0

였다. 두공정을 비교를 하기 위하여 로우터와 스크류 속도는 30rpm으로 유지하여 실험하였다.

### 실험재료

실험재료로서 제일모직에서 생산되는 SAN(Styrene Acrylonitrile)과 Phillips사의 SBS(Styrene-Butadiene-Styrene)을 사용하였다. 이에 대한 특성은 Table 1에 정리하였다. 또한 시료의 형태학적 성질을 조사하기 위하여 물성에 영향을 주지 않는 범위 내에서 0.01phr의 붉은색 안료를 사용하였다.

### 측정방법

점도측정을 위하여 Capillary Rheometer(Rosand)를 사용하여 220°C에서 측정하였으며 표면상태의 분석을 위하여 Scanning Electron Microscopy(JA-840A)를 사용하였다. 또한 기계적 물성을 측정하기 위하여 Battenfeld사의 사출기를 이용하여 시편을 만들었다. 인장강도, 연신율은 인장시험기(Instron)를 사용하여 5mm/min 속도로 측정하였으며 굴곡강도와 굴곡탄성율은 2.8mm/min의 속도로 측정하였다. 충격강도는 아이쥬드 충격시험기(Toyoseiki)를 사용하여 시편의 1/4"와 1/8"노치부로 고정하여 측정하였으며 경도는 록크웰(Rockwell) 경도시험법으로 측정하였다. 또한 열적 성질을 알아보기 위하여 열변형온도측정기(Toyoseiki)으로 18.6kg 하중하에 열적변형온도를 측정하였다. 시료의 분자량을 측정하기 위하여 Waters사의 GPC(Gel Permeation Chromatography)를 사용하였다. 용매로는 THF를 사용하였으며, 유량은 1ml/min., 시료의 농도는 0.01g/dl, injection volume은 20μl이었다. 이때 표준물질은 단분산 시료인 polystyrene을 사용하였다.

## 결과 및 토론

### 유변학적 성질

SAN과 SBS를 블렌딩하여 그 물성의 유변학적 특성을 보기 위하여 이축 압출기를 사용하여 제조된 시료의 전단점도와 전단속도와의 관계를 SAN의 함량에 따라 나타내어 보았다(Fig. 1). 그림에서 나타낸 바와 같이 전단속도가 높을수록 전단속도가 감소하는 shear thinning 현상을 보였으며 SAN 100%일 때 가장 전단점도가 높았으며 SAN/SBS가 50 : 50, SBS 100%의 순으로 감소하였으나 전단속도가 높은 지역에서(1000sec<sup>-1</sup> 이상)에서는 SAN/SBS 50 : 50인 경우가 SBS 100%인 경우보다 전단점도가 작아짐을 알 수 있었다.

연속성 공정과 회분식 공정을 비교하기 위하여 SAN의 조성별로 토크를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 내부 혼합기와 이축 압출기에서의 토크 값을 비교하여 이축압출기에서의 토크값이 내부 혼합기에서의 토크값보다 훨씬 큰 것을 알 수 있었는데 이는 이축압출기의 길이 : 직경의 비(L/D)가 내부 혼합기보다 훨씬 크기 때문이다. 또한 고분자의 유변학적 성질은 분자량, 분자량 분포와 microstructure 관계가 크다고 보고되어 왔다.<sup>18~20</sup> 각 공정에 따른 분자량 변화를 알아보기 위하여 GPC를 사용하여 분자량을 조사하였다(Fig. 3). 고분자 블렌드의 분자량은 SAN의 양이 많을수록 높아짐을 알 수 있었고 이축 압출기에서의 공정이 분자량이 낮음을 알 수 있

었다. 일반적으로 분자량이 클수록 전단 점도가 증가한다고 알려져 있다.<sup>21</sup> 여기서 전단속도가 낮은 지역에서는 분자량이 클수록 전단점도가 증가하였으나 전단속도가 높은 지역에서는 단일체인 SAN 100%일 때 점도가 높게 나타나 분자량과의 관계가 일치하였으나 SAN과 SBS조성비가 50 : 50인 경우에는 SBS 단독일 때의 점도거동과 비교하여 볼 때 두가지의 혼합성 없는 물질이 혼합됨으로서 일어나는 복합적인 현상으로 인하여 전단점도의 분자량과의 관계가 일치하지 않았다.

### 형태학

Fig. 4에 이축압출기에서 압출된 시료를 사진으로 보였다. SAN 100%인 경우는 비교적 두께가 균일한 시료를 얻을 수 있었으나 SBS가 혼합되므로써 안정도(stability)가 좋지 않은 결과를 나타내었다. Fig. 5에는 내부혼합기에서 얻은 블렌드 사진을 나타내었

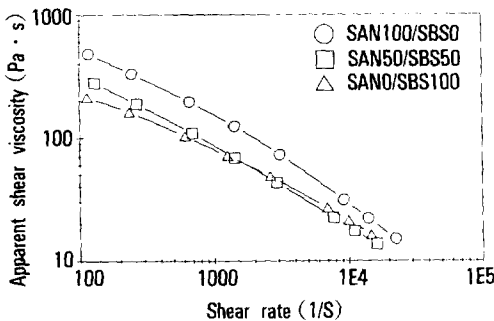


Fig. 1. The relationship between shear viscosity and shear rate.

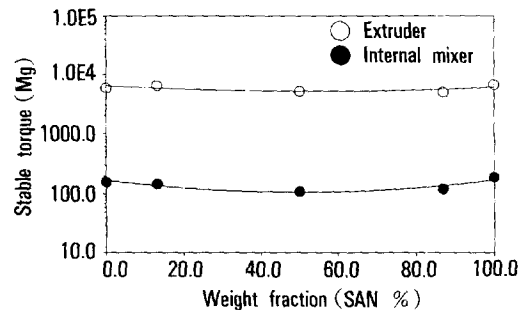


Fig. 2. Stable torque profile for various weight fraction of SAN.

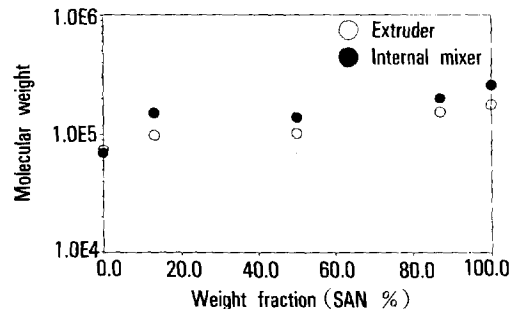


Fig. 3. Molecular weight for various weight fraction of SAN.

다. SAN 100%인 경우는 부서지기 쉽고(brittle) 투명한 시료를 얻을 수 있었으며 고무함량이 많아질수록 시료가 유연(ductile)하고 불투명하게 변했다. Fig. 6과 Fig. 7에는 연속 혼합공정과 회분식 혼합공정의 SEM 사진을 비교하여 나타내었다. 이 사진에서 SAN과 SBS는 경계면이 조성되어 SBS와 SAN과의 혼합성이 없음(immiscibility)을 나타내었다.

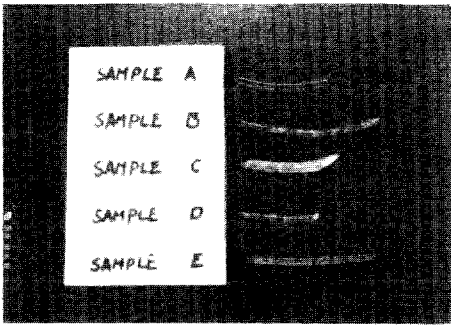


Fig. 4. Photographs of SAN/SBS blends (twin screw extruder).

### 기계적 성질

SAN과 SBS 블렌드의 기계적 성질을 조사하기 위하여 SAN의 양을 변화시키면서 100psi로서 사출하

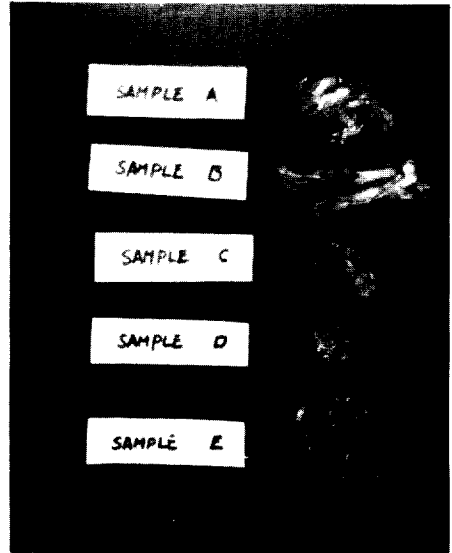


Fig. 5. Photographs of SAN/SBS blends (internal mixer).

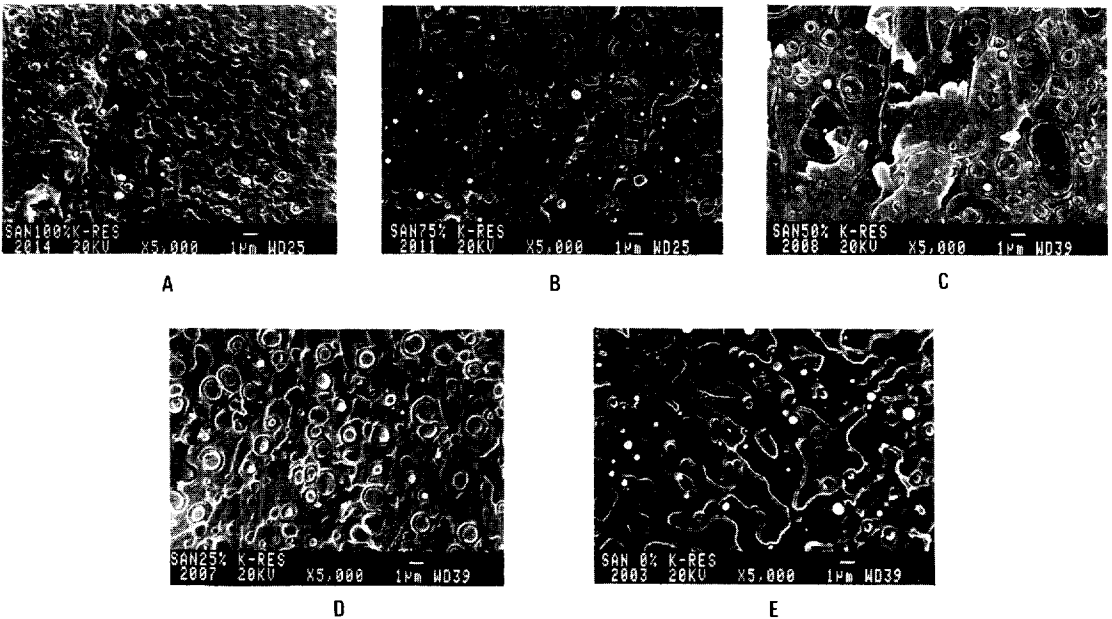


Fig. 6. SEM photographs of SAN/SBS blends (twin screw extruder).

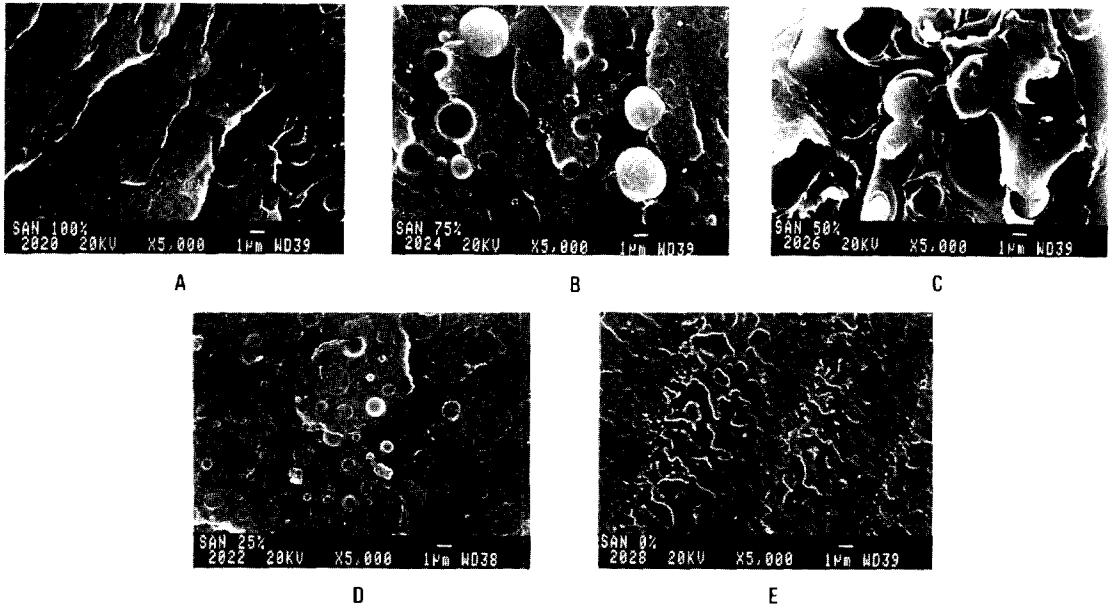


Fig. 7. SEM photographs of SAN/SBS blends (internal mixer).

여 시편을 만들었다. 블렌드의 인장강도는 Fig. 8에 나타내었는데 블렌드의 SAN의 포함정도가 많아질수록 인장강도가 증가하였고 SAN의 포함되지 않은 SBS만의 시료에서는 측정 불가능하였다. 연신율을 측정하여 파단점을 Fig. 9에 나타내었다. 항복강도는 SAN의 함량이 많을수록 증가하였으며 파단점은 SBS 함량이 많을수록 증가하였고 SBS의 함량이 50% 이상일때 급속히 증가하였다. 아이조드 충격시험기를 이용하여 충격 강도를 측정한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 측정결과 SAN에 SBS를 블렌딩하므로써 충격강도가 증가함을 알 수 있었다. 록크웰(Rockwell) 경도시험법으로 블렌드의 경도를 측정한 결과를 Fig. 11에 나타내었는데 SAN의 포함정도가 증가할수록 경도가 증가함을 알 수 있었다. Fig. 12에는 열변형온도(Heat Deflection Temperature)를 측정된 결과를 나타내었다. SAN의 함량이 많아질수록 열변형 온도는 높아짐을 알 수 있었다. 재료의 굴곡 성질을 알아보기 위하여 측정결과를 Fig. 13에 나타내었다. 굴곡 강도와 굴곡 탄성을 값은 SAN의 함량이 많아질수록 증가하였음을 알 수 있었다. Fig. 14

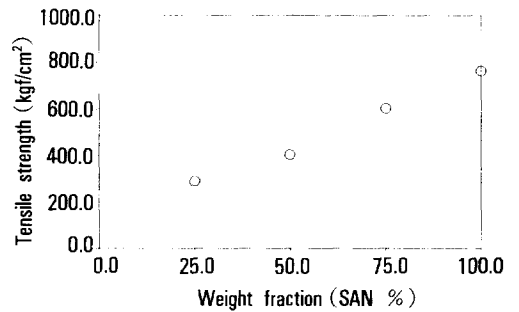


Fig. 9. Yield strength and elongation at break for various weight fraction of SAN.

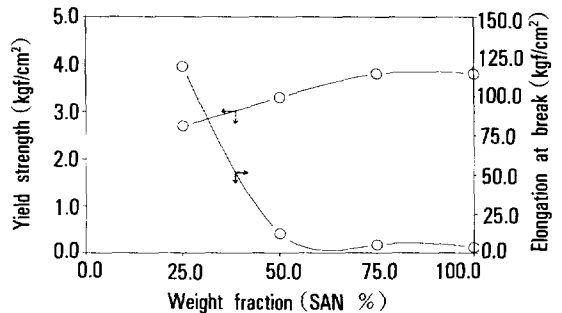


Fig. 8. Tensile strength for various weight fraction of SAN.

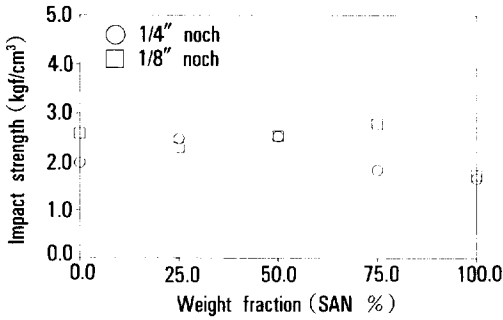


Fig. 10. Impact strength for various weight fraction of SAN.

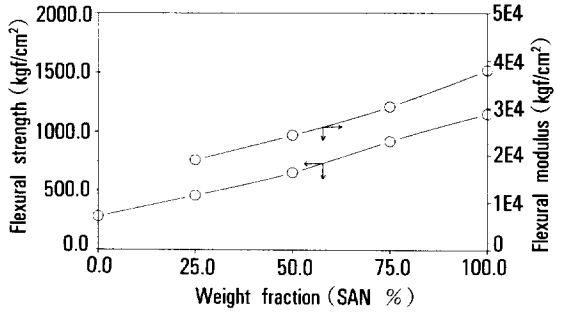


Fig. 13. Flexural properties for various weight fraction of SAN.

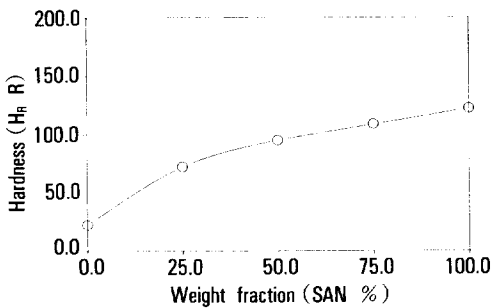


Fig. 11. Hardness for various weight fraction of SAN.

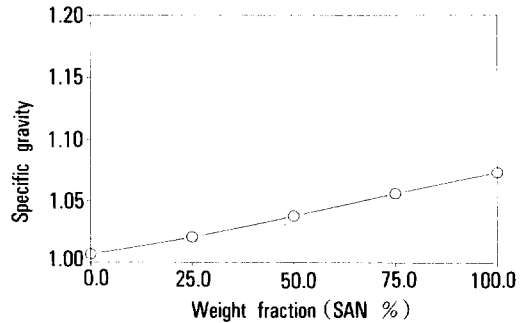


Fig. 14. Specific gravity for various weight fraction of SAN.

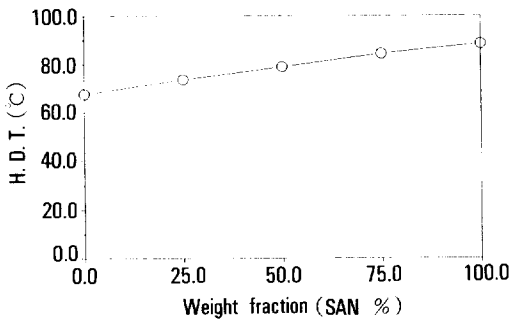


Fig. 12. Heat deflection temperature for various weight fraction of SAN.

에 비중계로서 고분자 블렌드의 비중을 측정 한 결과를 나타내는데 SAN의 함량이 많아질수록 비중이 점점 증가함을 알 수 있었다.

## 결 론

본문에서는 SAN과 SBS의 조성별로 회분식 공정 (내부 혼합기)와 연속식 공정 (이축압출기)에서 제조하여 그 특성을 비교 연구하였다.

SAN/SBS 블렌드의 유변학적 성질을 조사하기 위하여 조성별로 전단점도를 측정 한 결과 분자량이 제일 큰 SAN 100%인 경우가 가장 크게 나타났다. SAN/SBS 블렌드에 있어서는 전단속도에 따른 전단 점도의 감소폭이 SBA 100%인 경우 보다 커서 전단 속도가 높은 지역에서는 오히려 전단점도가 SBS 100%보다 낮음을 알 수 있었다. 공정별로 블렌드의 분자량을 비교하여 보면 회분식 공정으로 제조된 블렌드가 연속식 공정의 것보다 분자량이 높게 유지됨을 알 수 있었다. SAN과 SBS 블렌드에서의 형태학적 면을 조사하기 위하여 전자현미경 사진을 통해 SAN

과 SBS는 상용성이 없는 것으로 나타남을 확인할 수 있었다. 이러한 혼합적인 계에서 SAN의 함량을 증가하였더니 인장강도, 항복강도, 열변형온도, 경도, 굴곡강도와 굴곡탄성율은 증가하였음을 알 수 있었으며 파단점은 오히려 낮아졌음을 알 수 있었다. 또한 SAN에 SBS를 블렌딩하므로써 충격강도가 증가함을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 '91년도 한국과학재단(신진 연구)의 후원으로서 수행되었으며, 본 연구에 도움을 준 제일모직 화성연구소에 감사드린다.

### 참 고 문 헌

1. D. H. Killeffer, "Banbury, The Master Mixer", Palmerton, NY(1962).
2. P. K. Frekley and N. Y. Wan Idris, *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 193 (1979).
3. J. L. White, F. Dibachi, Y. Suetsugu and D. B. Christopher, *J. Polym. Eng.*, **5**, 50 (1985).
4. K. Min and J. L. White, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 1024 (1985).
5. S. Hashizume, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **15**, 40 (1987).
6. S. Hashizume, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **16**, 40 (1988).
7. K. Min and J. L. White, *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 361 (1987).
8. A. Morikawa, K. Min and J. L. White, *Adv. Polym. Technol.*, **8**, 383 (1988).
9. Z. Tadmor, *Polym. Eng. Sci.*, **6**, 185 (1966).
10. J. T. Lindt, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 284 (1976).
11. L. Erwin and F. Morhtarian, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 49 (1983).
12. C. Rauwendaal, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1245 (1966).
13. 김병규, 김연주, 김국중, 신영조, 박상보, *Polymer (Korea)*, **13**(9), 729 (1989).
14. J. L. White, S. Montes and J. K. Kim, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **43**(1), 20 (1990).
15. C. D. Han, "Rheology in Polymer Processing", Academic Press, NY 1976.
16. N. P. Cheremisinoff, "Polymer Mixing and Extrusion Technology", Marcel Dekker Inc., NY 1987.
17. J. K. Kim, J. L. White, K. Min and W. Szydlowski, *Intern. Polym. Proce.*, **4**, 9 (1989).
18. J. K. Kim, "Analsis of Flow and mixing in an Internal Mixer with Different Rotor Design", Ph. D. Dissertation, Univ. of Akron (1989).
19. J. K. Kim and J. L. White, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **17**(4), 203 (1989).
20. 김진국, *유변학회지*, **8**, 23 (1990).
21. J. L. White, "Principles of Polymer Engineering Rheology", John Wiley & Sons, Inc., New York 1990.