

상용화 및 유연학적 인자에 의한 ABS/폴리카보네이트 블렌드의 물성 변화

진 두 환[†] · 손 경 호 · 정 한 모*

효성 BASF(주), *울산대학교 화학과

(1996년 2월 21일 접수)

Rheological and Compatibilizing Effect on the Properties of ABS/ Polycarbonate Blends

Doohan Jin[†], Kyung Ho Shon, and Han Mo Jeong*

Hyosung-BASF, R&D Team, 472-1, Sanggae Dong, Ulsan 680-180, Korea

**Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea*

(Received February 21, 1996)

요약: Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS)의 함량이 polycarbonate (PC)보다 많은 ABS/PC 블렌드에서 ABS의 용융점도, poly(methyl methacrylate) (PMMA)의 상용화 효과가 블렌드의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. PC의 함량이 증가함에 따라 Vicat softening temperature (VST), 내충격강도 등 물성이 향상되었으며, 그 향상 정도는 ABS의 용융점도가 증가하여 PC의 용융점도에 근접할수록 크게 나타났다. PMMA의 상용화 효과는 VST, 인장강도, 굴곡강도의 향상과 모폴로지 등으로부터 관찰할 수 있었다. PMMA의 첨가에 의한 계면접착정도의 증가는 블렌드의 notch sensitivity를 감소시켰다. 1/4" notch 충격강도는 PMMA가 첨가된 경우, 1/8" notched 충격강도는 PMMA가 첨가되지 않은 경우 크게 나타났다.

ABSTRACT: The effect of melt viscosity of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) and the compatibilization with poly(methyl methacrylate) (PMMA) on the mechanical properties of ABS/polycarbonate (PC) blends at ABS-rich compositions were studied. Vicat softening temperature (VST) and impact strength were increased with the content of PC. This trend became more evident as the viscosity of ABS was close to that of PC. The compatibilizing effect of PMMA could be ascertained from the enhanced properties of VST, tensile strength, flexural strength, and the morphology observed by scanning electron microscope. The improved adhesion at the ABS/PC interface by the PMMA reduced the notch sensitivity of the blends. The 1/8" notched Izod impact strength of compatibilized blends was lower than that of uncompatibilized blends, whereas 1/4" notched Izod impact strength was higher.

Keywords: ABS, polycarbonate, compatibilizing, impact strength.

서 론

Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) / polycarbonate (PC) 블렌드는 기계적 강도, 내열성, 내충격성 등 물성이 적절히 조화를 이룬 고분자 합금으로 자동차, 전자제품, 사무용품 등의 소재로 응용성이 큰 재료이다.

ABS/PC 블렌드는 PC, poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN), polybutadiene 등 3성분으로 구성되며, 3성분이 이루는 상들의 모폴로지, 상대적 함량, 상간의 접착정도 등 다양한 변수에 의해 최종 물성이 크게 달라지며, 이에 관한 많은 연구결과들이 보고되고 있다.¹⁻³

PC와 SAN 계면의 접착정도는, SAN 중 acryl-

onitrile (AN) 함량이 20~30 wt% 범위인 경우 좋은 것으로 보고되고 있다.^{3,4} 두 고분자 계면의 접착력이 좋지 못한 경우 두 고분자의 중간 극성을 갖는 제 3의 고분자를 첨가하여 접착력을 향상시킬 수 있는데,^{5,6} PC와 AN 함량이 30 wt%를 넘는 SAN과의 블렌드에 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 첨가한 경우 PMMA는 두 고분자의 계면에 놓이며,⁷ ABS/PC 블렌드의 내충격강도는 PMMA의 첨가에 의해 크게 향상됨을 관찰하였다.⁸

용융 블렌드한 상분리 블렌드계의 모폴로지는 구성 고분자의 유연학적 성질에 따라 달라지며, 구성 고분자의 용융점도가 가공조건에서 근접한 경우 미세 분산 상태를 얻을 수 있음이 알려져 있다.^{9,10} 또 함량이 적은 성분이 연속상을 형성하고자 하는 경향은 해당 성분의 용융점도가 작을수록 크게 나타난다.^{11,12}

PC의 Izod 충격강도는 notch sensitivity가 커 1/8" notch 시료를 사용한 경우가 1/4" notch 시료를 사용한 경우보다 크게 나타나는데 비해, ABS는 notch sensitivity가 비교적 작으며, PC/ABS 블렌드에서 PC의 notch sensitivity는 ABS에 의해 크게 완충되는 것으로 보고 되었다.¹

본 논문에서는 PC를 용융점도가 다른 여러가지 ABS와 블렌드하는 경우, 또 ABS/PC 블렌드계에 PMMA를 상용화제로 첨가한 경우의 충격강도 등 기계적 물성의 변화를 조사하고, 이 결과들을 주사전자 현미경 (SEM)으로 관찰한 모폴로지를 근거로 설명하였다.

실 험

PC는 삼양사의 3022IR grade ($\overline{M}_w=23000, \overline{M}_n=9800$)를 사용하였고, PMMA는 한양화학 HY060 grade를 사용하였다. ABS는 유화중합으로 합성한 SAN이 graft된 polybutadiene과 SAN (styrene: acrylonitrile 중량비 = 65 : 35)을 사용하였는데, ABS 전체중 고무상인 polybutadiene의 함량은 18 wt%이다. ABS는 구성 SAN의 용융점도가 다른 세 종류를 사용하였는데, 각각 ABS-1, ABS-2, ABS-3으로 명명한다. 이들의 220 °C, 10 Kg load에서 용융지수는 각각 13, 5, 3 g/10 min이다. 실험에 사용한 고분자들의 240 °C에서 shear rate에 따

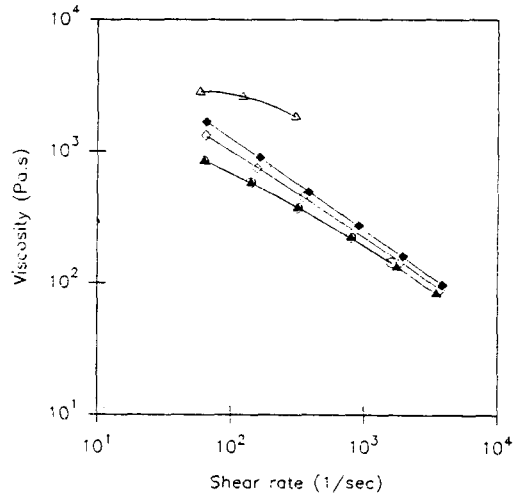


Figure 1. Melt viscosities of (△) PC, (▲) ABS-1, (□) ABS-2, (■) ABS-3, and (○) PMMA at 240 °C.

른 용융점도의 변화는 capillary rheometer (Goefert 2002)로 측정하여 Fig. 1에 도시하였다.

고분자들은 80 °C, convectional dry oven에서 2 시간 건조후, twin screw extruder (Berstorff ZE 25, L/D=33)를 사용하여 240 °C에서 용융 블렌딩한 후 물에 담귀 냉각하고 펠렛화하였다. 실험을 위한 시편은 80 °C에서 2시간 건조한 펠렛을 240 °C에서 사출 성형하였다.

시편의 충격강도, 인장강도, 굴곡강도는 각각 ASTM D256, D638, D790에 의거하여 상온에서 측정하였다.

충격강도를 측정한 시편의 파쇄 단면을 금으로 sputtering한 후 SEM (Jeol, JSM820)으로 관찰하였다.

Vicat softening temperature (VST)는 ASTM D1525 B 방법에 의거 측정하였다.

결과 및 고찰

파쇄 단면의 모폴로지 관찰. Fig. 2에 상온에서 ABS/PC (중량비 70/30) 블렌드의 충격강도를 측정한 파쇄 단면을 SEM으로 관찰하여 나타내었다. ABS-1/PC 블렌드의 파쇄 단면의 대부분은 백화 현상이 없었으나, 주변의 표면에 근접한 모서리 부분 등 전체 단면의 10% 미만의 부분에서 백화 현상을

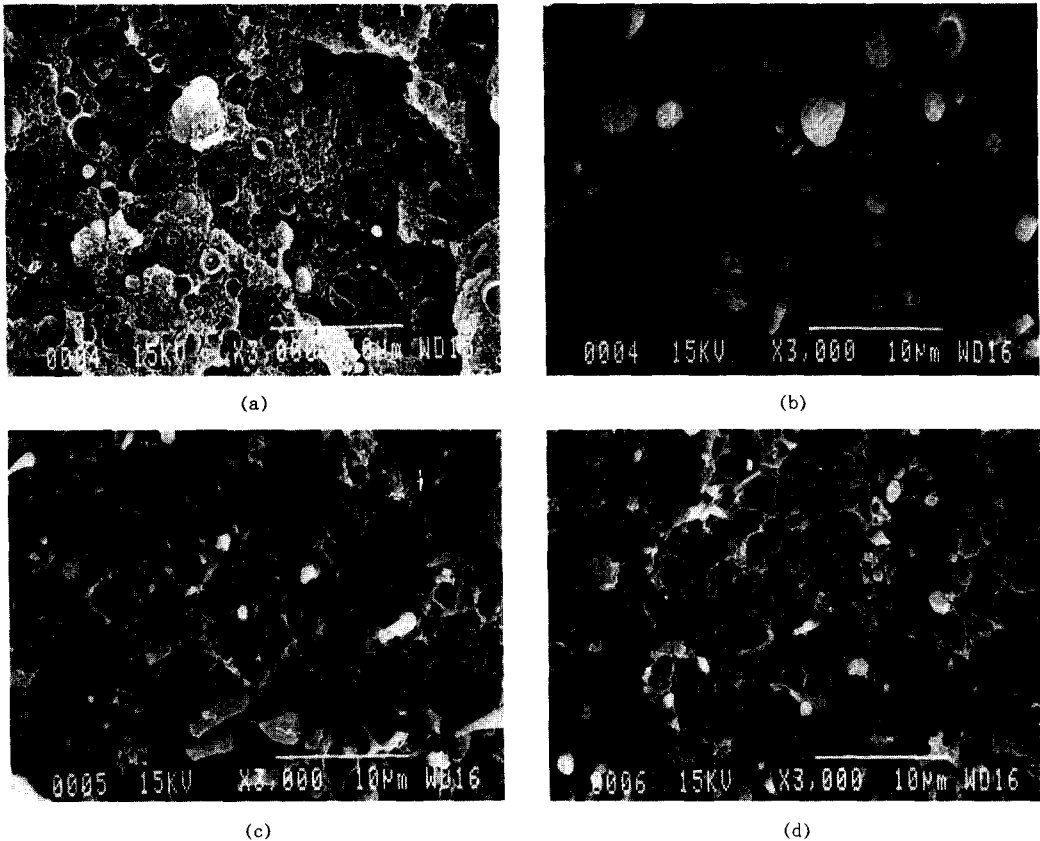


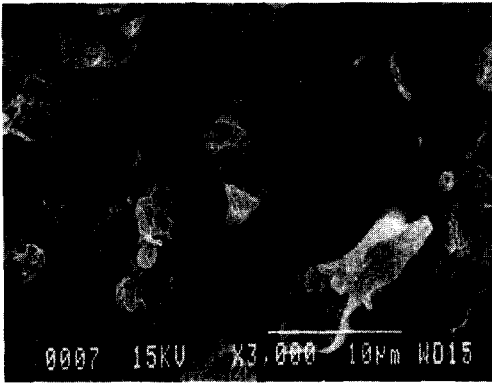
Figure 2. SEM micrograph of ABS/PC (70/30 by weight) blends fractured at room temperature: (a) and (b) ABS-1/PC, (c) ABS-2/PC, (d) ABS-3/PC. (a) is surface without stress whitening and (b), (c), (d) are stress whitened surfaces.

관찰할 수 있었다. Fig. 2 (a)는 백화 현상이 없는 부분, Fig. 2 (b)는 백화 현상이 나타난 부분의 단면이다. Fig. 2 (a)는 전반적으로 brittle하게 파괴된 단면의 양상을 보이고 있는데 반해 Fig. 2 (b)는 분산상인 PC와 연속상인 ABS상 계면의 빈틈이 뚜렷하면서 분산 PC상이 파쇄시 연신된 양상을 보이고 있다. ABS-2/PC, ABS-3/PC 블렌드의 단면은 백화된 면적이 증가하여 각각 30~40%, 70~80%의 단면이 백화 현상을 보였으며, 백화된 단면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 2 (c)와 (d)에 나타내었다. Fig. 2의 (b), (c), (d)를 비교하면 ABS의 용융점도가 PC의 용융점도에 근접할수록 분산 PC상의 크기가 작아지고 있음을 볼 수 있는데, 이는 두 고분자의 용융점도가 근접할수록 분산상의 크기가 작아지는 일반

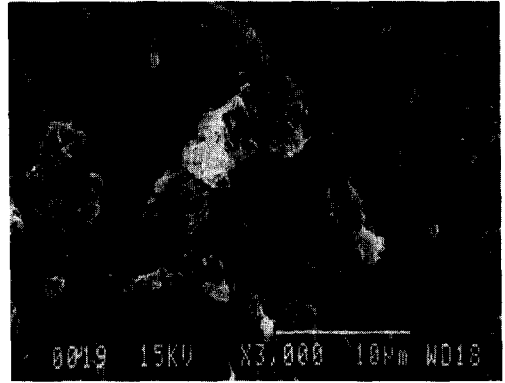
적인 현상과 일치한다.⁹

Fig. 3에는 ABS/PC의 조성비가 55/45인 블렌드의 파쇄 단면을 나타내었다.

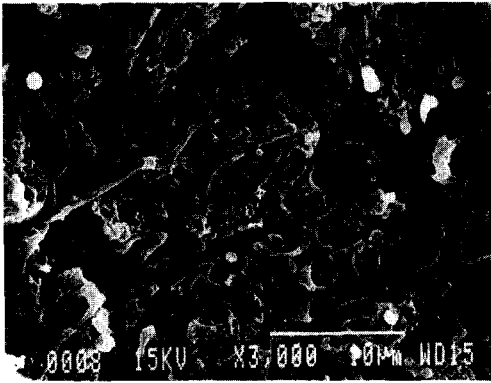
ABS/PC 조성비가 55/45인 경우는 조성비가 70/30인 경우에 비해 파쇄 단면의 백화 정도가 컸으며, 두 고분자의 용융점도가 근접할수록 백화 정도가 커지는 현상은 동일하였다. Fig. 2에서와 같이 ABS의 용융점도가 증가하여 PC의 용융 점도에 근접할수록, 즉 ABS-1, ABS-2, ABS-3의 순서로 분산 PC상의 크기가 감소하면서, 분산 PC상의 상호 연결 정도가 증가함을 볼 수 있다. 이 결과 역시 함량이 적은 성분이 연속상을 형성하고자 하는 경향이 해당 성분의 용융점도가 작을수록 크게 나타난 다른 연구결과들과 일치한다.^{11,12}



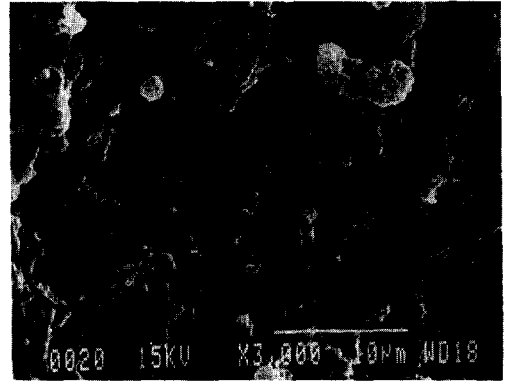
(a)



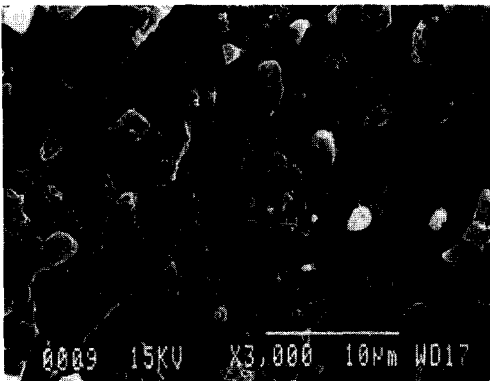
(a)



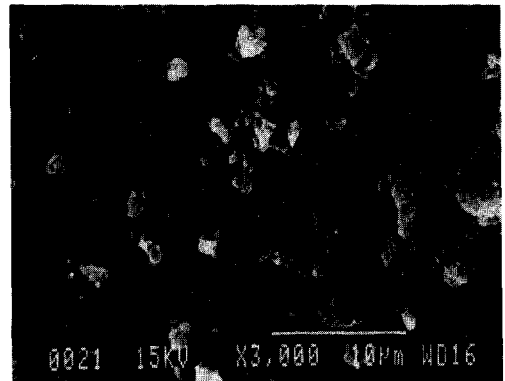
(b)



(b)



(c)



(c)

Figure 3. SEM micrographs of stress whitened surfaces of ABS/PC (55/45 by weight) blends fractured at room temperature: (a) ABS-1/PC, (b) ABS-2/PC, and (c) ABS-3/PC.

Figure 4. SEM micrographs of stress whitened surfaces of ABS/PC (70/30/5 by weight) blends fractured at room temperature: (a) ABS-1/PC, (b) ABS-2/PC, and (c) ABS-3/PC.

Fig. 4에는 ABS/PC (중량비 70/30) 블렌드에 상용화제로 PMMA를 5 phr 첨가한 경우의 파쇄 단

면을 나타내었다. Fig. 2 혹은 Fig. 3에서와는 달리 구성 고분자 사이의 계면이 뚜렷하지 않음은 PMMA

의 상용화 효과를 잘 보여준다.^{7,8} PMMA가 첨가된 경우 파쇄 단면은 전체적으로 균일한 백화 현상을 보였으며, Fig. 4에서 파쇄 단면의 요철이 심한 것은 ductile한 양상으로 파쇄가 진행되었음을 보여준다.¹³ Fig. 4에서 상간 계면은 뚜렷하지 않으나 오목하게 파인 부분들의 평균 크기가 ABS의 용융점도가 커 PC의 용융점도에 근접할수록 전반적으로 작아지는 경향(Fig. 4 (a), (b), (c) 순서로)을 볼 수 있으며(대표적인 위치를 화살표로 표기하였음), 이는 이 오목한 부위가 분산 PC상이 빠져나온 부분일 가능성을 시사한다.¹⁴

조성과 점도 영향. Fig. 5에 조성 및 구성 ABS의 용융점도 변화에 따른 ABS/PC 블렌드의 1/4"와 1/8" notch 충격강도의 변화를 도시하였다. 대체적으로 PC의 함량이 증가할수록, ABS의 용융점도가 커 PC의 용융점도에 근접할수록, 충격강도가 증가하며, 1/8" notch 충격강도가 1/4" notch 충격강도보다 크게 나타남을 볼 수 있다. PC와 ABS의 1/8" notch 충격강도가 각각 80과 20 Kgf·cm/cm, 1/4" notched 충격강도가 각각 10과 20 Kgf·cm/cm임을 고려하면, PC 함량이 15 wt%인 경우는 구성 고분자의 중량 평균값에서 음의 편차를, PC 함량이 45 wt%인 경우는 중량 평균값보다 크거나 비슷한 값을 가짐을 볼 수 있다.

Notch로부터 파단이 진행되는 경우 notch의 중앙부는 plane strain 상태, 양 표면의 모서리 부분은 plane stress 상태에 근접하게 되며, 일반적으로 plane strain 상태보다 plane stress 상태에서 shear yielding이 쉽게 일어날 수 있다. PC의 경우 shear yielding이 일어날 수 있는 조건에서는 ductile하게, 그렇지 못한 경우는 crazing에 의해 brittle하게 파단이 진행되므로, plane strain 조건이 지배적인 1/4" notch 충격강도가 plane stress 조건이 크게 기여하여 ductile하게 파단이 진행되는 1/8" notch 충격강도보다 작은 값을 갖는다. 이에 반해 ABS는 yielding보다 고무상의 cavitation 혹은 SAN 상의 crazing에 의해 파단이 진행되므로 1/4"와 1/8" notch 충격강도가 큰 차이를 보이지 않는다.¹⁴⁻¹⁶

Fig. 2 (b)에서 백화 현상이 있는 단면은 그렇지 않은 Fig. 2 (a)와는 달리 분산 PC상이 연신되어 있고, 이에 따라 연속 ABS상과 분산 PC상 계면의 변

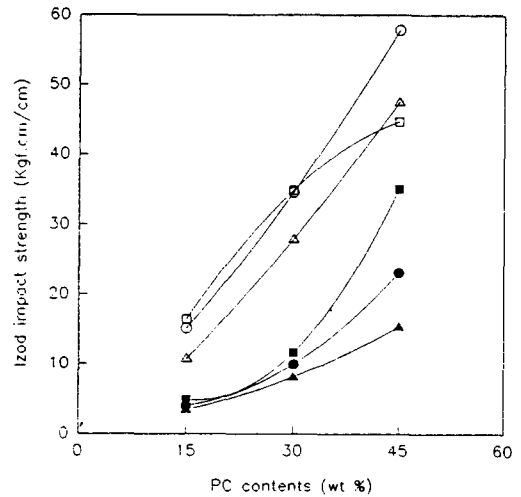


Figure 5. 1/4" notched Izod impact strength of (▲) ABS-1, (●) ABS-2, (■) ABS-3 blends with PC and 1/8" notched Izod impact strength of (△) ABS-1, (○) ABS-2, and (□) ABS-3 blends with PC.

형이 뚜렷해져 있음을 볼 수 있다. ABS/PC 블렌드에 외력이 가해지는 경우, 두 고분자의 계면 접착력이 좋지 못한 경우는 계면의 박리가 일어나며, 계면 접착력이 좋은 경우는 구성 성분중 상대적 강도가 작은 고무상에 cavitation이 일어날 수 있다.¹⁴ 계면 박리가 일어나는 경우 국소적으로 자유 표면이 생성되므로 plane stress 상태가 되어 PC상이 쉽게 shear yielding될 수 있으며, 이 현상은 추가의 에너지를 흡수할 수 있다.¹⁴ 만약 shear yielding이 일어나지 못하는 경우는 박리된 계면을 기점으로 brittle한 파단이 급속히 진행될 수도 있을 것으로 예측할 수 있다. 따라서 Fig. 2의 결과들은 SAN중 AN 함량이 35 wt%로 PC와 ABS 계면 접착력이 좋지 못한 본 실험의 경우, 외부 응력에 의해 고무상의 cavitation 보다는 계면 박리가 우선적으로 일어나며, 이것은 brittle한 파단이나, 분산 PC상의 shear yielding을 유발시킬 수 있음을 보여준다.

한편 Fig. 5에서 거시적으로 plane stress 조건에 유리한 1/8" notch 시편의 충격강도가 1/4" notch 시편보다 크게 나타나는 것은, 두께가 얇은 시편, 즉 plane stress 조건이 상대적으로 용이하게 주어지는 시편에서 ABS/PC 계면의 박리와 분산 PC상의 shear yielding에 의한 에너지 흡수가 증폭되어 나타

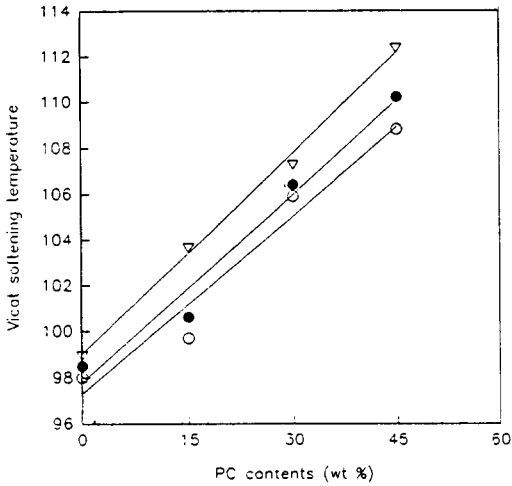


Figure 6. Vicat softening temperature of (○) ABS-1, (●) ABS-2, and (▽) ABS-3 blends with PC.

남을 보여 준다.

Fig. 5에서 1/4" notch 충격강도 값이 PC의 함량이 적은 경우는 두 구성 고분자의 1/4" notch 충격강도의 중량 평균값으로부터 음의 편차를 보이는 반면, PC 함량이 많고 미세 분산되는 경우는 중량 평균값보다 큰 값을 가짐을 볼 수 있다. 이는 계면의 박리와 분산 PC상의 yielding에 의한 에너지 흡수가 PC의 함량이 많으면서 미세 분산되어 계면 면적이 넓은 경우 크게 일어나는 반면, PC 함량이 적은 경우는 계면의 낮은 접착력이 brittle한 파단이 신속히 일어나는데 원인으로 기여함을 보여준다.

Fig. 5에서 ABS-3의 조성이 45 wt%인 경우 1/8" notch 충격강도가 전체적인 경향에서 벗어남을 보이는 것은, 앞에서 기술한 바와 같이 이 경우는 ABS-3상의 상호 연결 정도가 커, ABS상이 뚜렷한 분산상인 경우와 파단 메카니즘에 일부 차이가 있기 때문으로 유추되나, 상세한 원인을 규명하기 위해서는 추가의 실험이 필요한 것으로 생각된다.

Fig. 6에는 ABS/PC 블렌드의 Vicat softening temperature (VST) 변화를 도시하였는데, PC 함량이 많을수록, ABS의 용융점도가 증가할수록 VST가 증가함을 볼 수 있다. 이는 상대적으로 열변형 온도가 높은 PC의 함량이 증가할수록 VST가 증가하며, 그 증가 정도는 PC상의 분산이 양호할수록 좋음을 보여 준다.

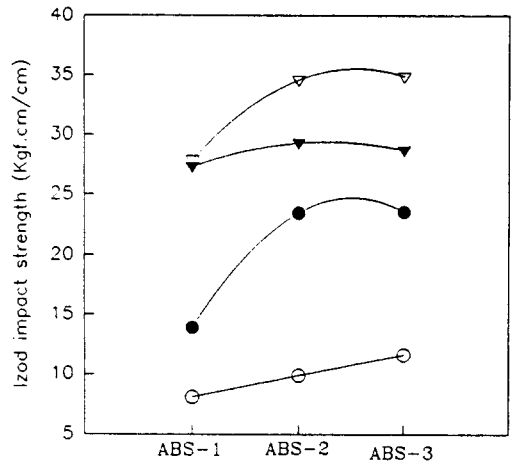


Figure 7. (○) 1/4" and (▽) 1/8" notched Izod impact strength of ABS/PC (70/30 by weight) blends. (●) 1/4" and (▼) 1/8" notched Izod impact strength of ABS/PC/PMMA (70/30/5 by weight) blends.

PMMA의 상용화 효과. Fig. 7에서 ABS/PC (중량비 70/30) 블렌드에 PMMA를 첨가한 경우 1/4"와 1/8" notch 충격강도가 비슷한 값을 갖는데 비해, PMMA를 첨가하지 않은 경우는 1/4" notch 충격강도는 이들보다 작은 값을, 1/8" notch 충격강도는 이들보다 큰 값을 가짐을 볼 수 있다. 이 결과는 PMMA가 첨가된 경우 1/4"와 1/8" notch에서 비슷한 메카니즘으로 파단이 진행되나, PMMA가 첨가되지 않은 경우는 1/4"와 1/8" notch의 파단 메카니즘이 상이함을 보여 준다. PMMA가 첨가되지 않은 경우는, 앞에서 기술한 바와 같이, 1/8" notch인 경우는 plane stress 조건에서 계면 박리와 분산 PC상의 yielding이 크게 일어나는데 반해, 1/4" notch인 경우는 plane strain 조건에서 박리된 계면을 기점으로 brittle한 파단이 우선적으로 신속히 진행되는 것으로 생각된다. PMMA가 첨가된 경우는 계면의 접착력이 증가되어, 계면의 박리보다는 고무상의 cavitation 혹은 SAN의 crazing에 의해 파단이 진행됨에 따라 1/4"와 1/8" notch 충격강도가 큰 차이를 보이지 않는 것으로 생각된다. 이는 파쇄 단면이 균일하게 백화 현상을 보이고, PMMA가 첨가되지 않은 파쇄 단면에서의와 같은 중앙부가 크게 파인 pop-in 구조를 보이지 않고, 균일한 평면의 파쇄 단면의

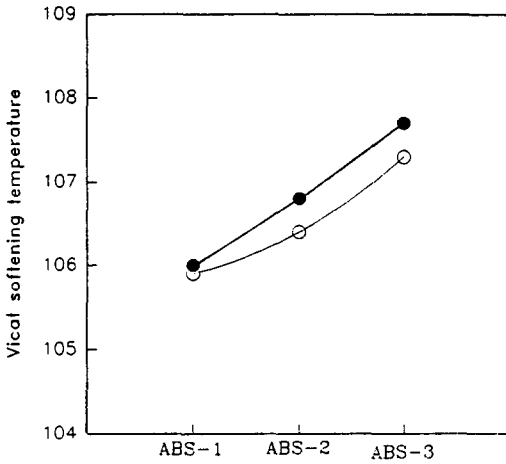


Figure 8. Vicat softening temperature of (○) ABS/PC (70/30 by weight) and (●) ABS/PC/PMMA (70/30/5 by weight) blends.

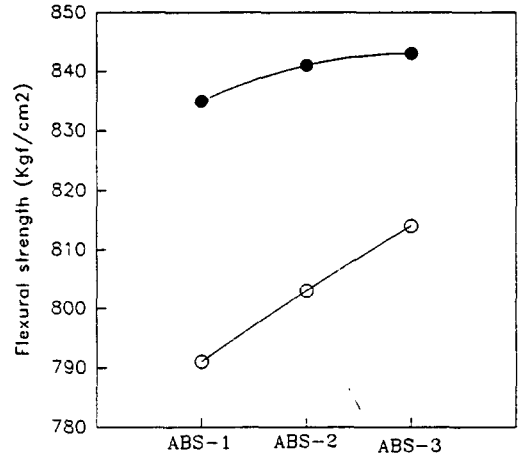


Figure 10. Flexural strength of (○) ABS/PC (70/30 by weight) and (●) ABS/PC/PMMA (70/30/5 by weight) blends.

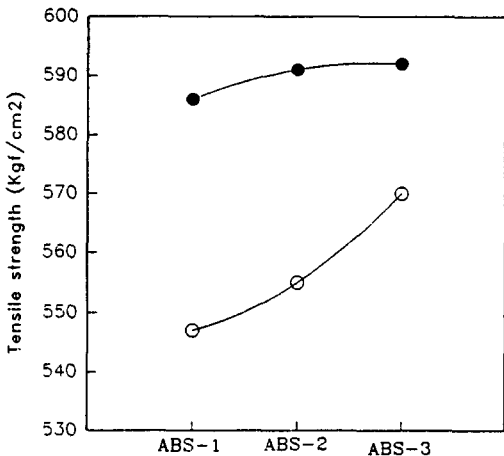


Figure 9. Tensile strength of (○) ABS/PC (70/30 by weight) and (●) ABS/PC/PMMA (70/30/5 by weight) blends.

모양을 가지는 것으로부터도 유추할 수 있다.¹⁴

Fig. 8~10에 각각 VST, 인장강도, 굴곡강도의 변화 양상을 도시하였는데, PMMA의 첨가에 의해 이들 물성이 모두 향상됨을 볼 수 있다. 이러한 결과는 PMMA의 상용화 효과에 의해 PC상의 분산이 향상되고, 계면의 접착력이 향상되었기 때문으로 생각한다.^{7,8}

결 론

ABS/PC 블렌드에서

1) 15~45%에서 PC 함량이 증가함에 따라 내충격강도, VST 등 물성이 향상되었으며, 향상 정도는 ABS의 용융점도가 PC와 근접하여 PC상의 분산 상태가 양호할수록 크게 나타났다.

2) PMMA는 ABS/PC 계면의 접착 정도를 향상시키는 상용화제로 작용하였으며, 이에 따른 VST, 인장강도, 굴곡강도의 향상을 관찰할 수 있었다.

3) PMMA의 첨가에 의한 계면 접착 정도의 변화는 파단 메커니즘에 영향을 미쳐, PMMA의 첨가에 의해 notch sensitivity가 크게 감소하였다. 이에 따라 1/4" notch 충격강도는 PMMA가 첨가된 경우, 1/8" notch 충격강도는 PMMA가 첨가되지 않은 경우 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. B. S. Lombardo, H. Keskkula, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1697 (1994).
2. R. Greco and A. Sorrentino, *Adv. Polym. Technol.*, **13**, 249 (1994).
3. J.-C. Huang and M.-S. Wang, *Adv. Polym. Technol.*, **9**, 293 (1989).

4. J. D. Keitz, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3131 (1984).
5. J. Noolandi, *Macromol. Theory Simul.*, **3**, 91 (1994).
6. M. E. J. Dekkers, S. Y. Hobbs, and V. H. Watkins, *Polymer*, **32**, 2150 (1991).
7. D. Debier, J. Devaux, R. Legras, and D. Leblanc, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 613 (1994).
8. K. J. Choi, G. H. Lee, S. J. Ahn, K. H. Shon, I. Kim, and H. M. Jeong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 557 (1996).
9. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987).
10. S. M. Lee, C. H. Choi, and B. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1765 (1994).
11. I. S. Miles and A. Zurek, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 796 (1988).
12. B. K. Kim, M. S. Kim, and K. J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1271(1993).
13. H. Goto, K. Kuratani, and K. Ogura, *Kobunshi Ronbunshu*, **51**, 289 (1994).
14. M. P. Lee, A. Hiltner, and E. Baer, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 909 (1992).
15. J. J. Herpels and L. Mascia, *Eur. Polym. J.*, **26**, 997 (1990).
16. A. J. Kinloch and R. J. Young, "Fracture Behavior of Polymers", Elsevier, London, 1983.