Polymer (Korea) Vol. 26, No. 1, pp 53 60 (2002)

블렌드 조성과 상용화제가 PP/SAN과 PP/ABS 블렌드의 기계적 물성에 미치는 영향

박정훈 · 성운모 · 현재천† · 김우년 · 홍병권R · 홍존희R · 임양수R
고려대학교 화학공학과, 유변 공정 연구센터, R현대 · 기아 자동차 연구 개발 본부
(2001년 9월 14일 접수, 2001년 12월 6일 채택)

The Effects of Blend Composition and Compatibilizer on the Mechanical Properties of the PP/SAN and the PP/ABS Blends

J. H. Park, W. M. Sung, J. C. Hyun†, W. N. Kim, B. K. Hong R, J. H. Hong R, and Y. S. Lim R
Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul, Korea
Applied Rheology Center, Seoul, Korea
R R & D Division for Hyundai Motor Company & Kia Motors Corporation, Namyang-Myun, Whasung-Gun, Kyunggi-Do, Korea
†e-mail: jchyun@grtrkr.korea.ac.kr
(Received September 14, 2001; accepted December 6, 2001)

요 약 : Polypropylene(PP : 연속상)/poly(styrene - *co* - acrylonitrile)(SAN : 분산상), 그리고 PP/poly(acrylonitrile - butadiene - styrene)(ABS : 분산상)블렌드를 혼합 조성, shear rate, 그리고 상용화제(PP - SAN copolymer)의 첨가량을 변화시켜가면서 이축압출기를 통해 제조하였다. 압출공정시 PP/SAN 블렌드에서 SAN을 0에서 40 wt%로 첨가함에 따라 분산상의 크기가 증가하였으며, 굴곡강도와 인장강도는 하락하는 경향을 나타내었다. 스크류의 속도가 10에서 60 rpm으로 증가됨에 따라 분산상의 크기가 감소하였고, 굴곡강도와 인장강도는 상승하였다. 상용화제가 5 phr 첨가된 PP/SAN 블렌드에서 최대의 기계적 물성값과 최소의 분산상 크기를 나타내었다. 상용화제가 첨가됨에 따라, PP/ABS 블렌드의 굴곡강도와 인장강도가 증가되었고, 상용화제가 5 phr 첨가되었을 때 굴곡강도 및 인장강도가 최고값을 나타내었다.

ABSTRACT : Polypropylene(PP : continuous phase)/poly (styrene - *co* - acrylonitrile)(SAN : dispersed phase) blends, and PP/poly(acrylonitrile - butadiene - styrene)(ABS : dispersed phase)blends, containing various amounts of compatibilizer(PP - SAN graft copolymer), were prepared at various shear rates by using twin - screw extruder. In the PP/SAN blend, the average size of the dispersed particles(SAN) was increased with SAN content, while the flexural strength and tensile strength were decreased with SAN content. When the screw rpm was increased from 10 to 60 rpm, the size of the dispersed phase was decreased while the flexural strength and the tensile strength were increased. Maximum mechanical strength and minimum droplet size were observed when the 5 phr compatibilizer was added to the PP/SAN blends. The mechanical strength of PP/ABS blends such as flexural strength and tensile strength increased by adding compatibilizer was reached maximum when blends contained 5 phr compatibilizer.

Keywords : *PP/SAN blend, PP/ABS blend, morphology, mechanical property.*

서 론

고분자 블렌드란 두 개 이상의 서로 다른 고분자를 혼합함으로써, 기존의 고분자 재료로는 낼 수 없었던 고강도, 내화학성, 내열성, 그리고 치수 안정성 등의 물성 향상을 도모하는 공정이라 할 수 있다. 특히, 새로운 물질을 합성하는데 필요한 경비와 시간을 절감하면서 다양한 물성을 지닌 재료를 만들 수 있다는 장점으로 인해 현재 많은 연구가 이루어지고 있다.[1-3] 이와 같은 새로운 재료의 창출로서의 고분자 블렌드 외에, 최근에는 자동차에 사용되는 고분자의 재활용과 같은 환경적 측면을 고려한 고분자 블렌드에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

그러나 대부분의 고분자 블렌드에서 나타나는 수지들간의 비상용성은 블렌드의 기계적 물성값을 하락시키는 결과를 나타내었고, 결국 고분자 블렌드의 응용범위를 한정시키는 결과를 초래하였다. 이러한 고분자 블렌드의 단점을 극복하고 최종적으로 블렌드에 요구되어지는 높은 수준의 물성을 만족시키기 위한 방법으로, 고분자 블렌드에 상용화제와 같은 첨가제를 사용하여 블렌드의 상용성을 향상시키는 연구가 수행되어지고 있다.[4-8]

고분자 블렌드에 사용되는 상용화제는 블렌드시 상용화제가 고분자 상들과 일으키는 작용메카니즘에 따라 크게 물리적 상용화제와 화학적 상용화제로 나뉘어 진다. 물리적 상용화제는 각각의 고분자 상에 상용성을 나타내는 공중합체의 형태를 띠고 있는 것으로, 블렌드시 고분자간의 계면 장력을 낮추어 줌으로써 블렌드의 기계적 물성을 향상시키는 결과를 나타내게 된다. 화학적 상용화제는 물리적 상용화제와 동일하게 공중합체의 형태를 띠고 있으나, 무수산 (maleic anhydride : MAH)이나 에폭시와 같은 작용기를 지니고 있어 아민기(-NH_2)나 카르복실산(-COOH)기를 가지고 있는 고분자와 용융 블렌드시 화학적 반응을 통해 블렌드의 계면 결합을 향상시키게 된다.[9]

위와 같은 상용화제를 이용한 고분자 블렌드의 상용성 향상은 연속상과 분산상의 분산정도에 매우 밀접하게 연결되어 있으며, 따라서 고분자 블렌드의 최종 물성은 각 분산상의 형태학을 조절함으로써 최적화 될 수 있다고 할 수 있다. 일반적으로 블렌드의 분산상 크기와 분산정도는 구성 고분자들간의 유변학적 성질과 열역학적 성질에 많은 영향을 받으며, 외적 요인으로 블렌드시 고분자의 조성과 공정변수 등에 의존하게 된다.[5]

이러한 고분자 블렌드의 형태학에 관한 기존의 연구들을 살펴보면, Wu는 각 고분자상의 표면장력을 이용하여 블렌드시 분산상의 크기를 예측하는 식을 발표하였고,[10-12] Favis는 폴리올레핀과 폴리아미드의 이성분계 블렌드에서 분산상에 대한 연속상의 점도비와 조성이 형태학에 미치는 영향에 대해 연구하였다.[13,14] 그들은 분산상에 대한 연속상의 점도비가 일정한 범위를 벗어나게 되면 분산상의 변형과 파괴가 어렵게 되어 분산상의 크기가 증가되지만, ionomer를 투입할 경우 계면장력이 하락하여 분산상의 크기가 급격히 감소한다고 발표하였다. Macosko 등은 상용화제의 종류와 블렌드의 조성이 형태학과 분산상의 합체(coalescence)에 미치는 영향과 가공 초기에 형태학이 형성되는 과정에 대해 연구하였는데,[15] 상용화제가 블렌드시 계면 장력을 감소시키기보다는 합체의 방지에 더욱 큰 역할을 한다고 보고하였다.[16]

비상용성을 나타내는 고분자의 블렌드에 관한 연구로, Hale 등은 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT)와 아크릴로 니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 블렌드에 상용화제로 글리세릴메타아크릴레이트(GMA)를 사용하여, 상용화제의 첨가로 인한 블렌드의 충격강도 상승 결과에 대해 보고하였다.[17] Pietrasanta 등은 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)과 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 블렌드에 반응 상용화제로 GMA를 사용하여, HDPE/PET 블렌드의 기계적 강도에 대한 최적의 상용화제 첨가량을 찾기 위한 실험에 대해 연구하였다.[18]

본 연구에서는 자동차에 사용되는 고분자 중 가장 많은 양을 차지하는 폴리프로필렌(PP)과 ABS의 재활용을 위한 PP/ABS 블렌드의 물성변화를 알아보기 위해, ABS에서 부타디엔이 포함되지 않은 스티렌-아크릴로 니트릴 공중합체(SAN)를 이용한 PP/SAN 블렌드를 제조하였다. PP/SAN 블렌드의 혼합 조성비와 블렌드시 공정조건의 변화에 따른 분산상의 크기 변화와 이에 따른 블렌드의 기계적 물성값 변화에 대해서 알아보았고, 물리적 상용화제를 첨가하였을 경우 분산상 크기의 변화와 이에 따른 기계적 물성값의 변화에 대해서도 알아보았다. PP/SAN 블렌드에서 찾아낸

공정조건을 바탕으로 하여, PP/ABS 블렌드의 혼합조성에 따른 기계적 물성값의 변화와 상용화제 첨가에 따른 블렌드의 기계적 물성값 변화에 대해서 알아보았다.

실 험

[redacted]연구에 사용된 고분자인 PP, SAN, ABS에 대한 자세한 설명은 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용된 상용화제는 일본유지(NOF)에서 제조한 Modiper 제품으로 PP가 70 wt%, SAN이 30 wt% 함유되어 있는 PP/SAN 그라프트 공중합체를 사용하였다.

블렌드는 스크류의 [redacted]30을 Brabender사의 동방향 이축혼련압출기를 사용하였으며, 공정온도는 주입부의 온도를 150 ℃, 배럴의 온도는 190 ℃, 그리고 다이의 온도는 200 ℃로 설정하여 실험하였다. 블렌드의 종류와 공정조건에 대한 자세한 설명은 Table 2에 나타내었다. 압출기를 통해 제조된 블렌드 시료는 펠렛으로 가공된 후, 90 ℃의 진공오븐에서 3시간 건조 후 hot press를 통해 190 ℃에서 기계적 물성 실험을 위한 인장 시편과 굴곡 시편으로 제조되었다.

[redacted]시편의 형태학적 구조를 관찰하기 위해 JEOL사의 JSM-5200 주사전자현미경(scanning electron microscope : SEM)을 사용하였다. 실험용 시편으로는 hot press에서 제조한 굴곡 시편을 액체 질소에 넣고 급냉시킨 후, 시편을 파단내어 그 단면을 25 kV의 가속전압으로 1000의 배율로 관찰하였다. 분산상의 크기는 image analyzer를 사용하여 측정하였으며, 각 시편 당 200개 이상의 분산상을 대상으로 크기를 측정하였다.

Table 1. Characteristics of the Polymers Used in This Study

polymer	supplier	[redacted]	[redacted]	T_g (℃)	density (g/cm^3)	η_0 (Pa·s, 190 ℃)
PP	Samsung Chem. (H-520)	4.1×10^4	2.3×10^5	-10	10	2.8×10^3
SAN	LG Chem. (81HF)	5.6×10^4	1.0×10^5	105	6.2	9.5×10^3
ABS	LG Chem. (RS-800)	3.4×10^4	1.0×10^5	105	5.5	3.5×10^4

η_0 : zero shear viscosity.

Table 2. Blending Conditions of the PP/SAN and PP/ABS Blends

blend ratio (PP/SAN)	screw speed [rpm]	compatibilizer contents [phr]	blend ratio (PP/ABS)	screw speed [rpm]	compatibilizer contents [phr]
90/10	30	-	100/0	30	-
80/20	30	-	90/10	30	-
70/30	30	-	80/20	30	-
60/40	30	-	65/35	30	-
			50/50	30	-
90/10	10	-	35/65	30	-
90/10	20	-	20/80	30	-
90/10	30	-	0/100	30	-
90/10	40	-			
90/10	50	-	90/10	30	5
90/10	60	-	90/10	30	10
			90/10	30	15
90/10	30	5.0			
80/20	30	5.0			
60/40	30	5.0			
70/30	30	2.5			
70/30	30	5.0			
70/30	30	7.5			
70/30	30	10			

기계적 물성 측정. 블렌드의 기계적 물성 측정을 위해 Instron사의 4467모델을 사용하여 상온에서 실험하였다. 굴곡강도는 ASTM D-790에 따라 cross-head speed는 1.2 mm/min, span length는 48 mm로 실험하였으며, 인장강도는 ASTM D-638에 따라 cross-head speed는 1.5 mm/min, gauge length는 13 mm로 실험하였다.

결과 및 고찰

상용화제 첨가량에 따른 블렌드의물성 변화. Figure 1은 상용화제를 사용한 PP/SAN(70/30) 블렌드의 기계적 물성 실험으로, 상용화제가 첨가되기 전보다 첨가된 후에 기계적 물성값이 증가하는 경향을 나타내었다. Figure 1에서 보면, 상용화제 5 phr이 첨가될 경우 굴곡강도는 33.4에서 42.3 MPa로, 인장강도는 26.2에서 33.1 MPa로 증가하는 결과를 나타내었다. PP에 SAN이 그라프트된 공중합체 형태의 상용화제가 PP/SAN 블렌드에 첨가되면, PP와 SAN의 계면장력을 떨어뜨리게 되고, 이로 인해 분산상간의

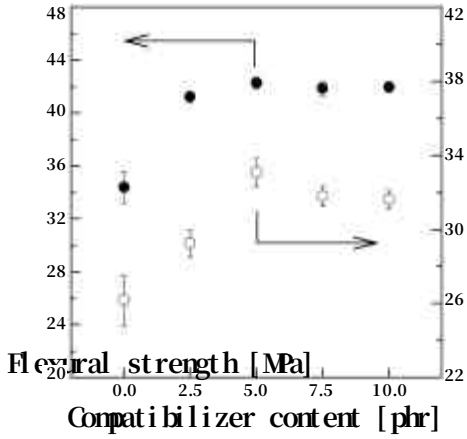


Figure 1. Mechanical properties of the PP/SAN (70/30)blends with variable compatibilizer content (●: flexural strength, ○: tensile strength).

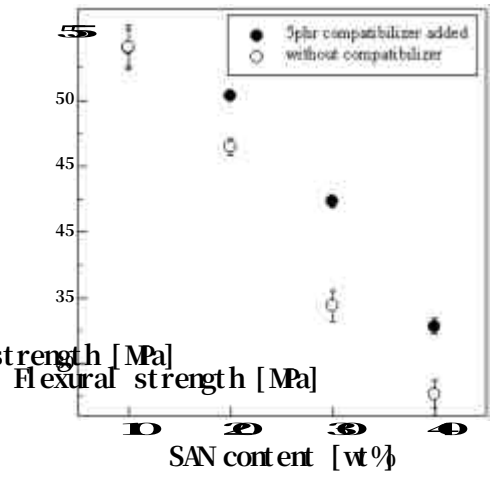


Figure 2. Flexural strength of the PP/SAN blends with variable SAN content (compatibilizer added, none compatibilizer added).

Table 3. Droplet Size of the PP/SAN Blends

blend ratio (PP/SAN)	screw speed [rpm]	compatibilizer contents [phr]	droplet size [μm]
90/10	30	-	3.5
80/20	30	-	4.2
70/30	30	-	5.1
60/40	30	-	8.4
90/10	10	-	3.7
90/10	20	-	3.6
90/10	30	-	3.2
90/10	40	-	3.0
90/10	50	-	2.6
90/10	60	-	2.5
70/30	30	2.5	4.4
70/30	30	5.0	3.6
70/30	30	7.5	3.7
70/30	30	10	4.0

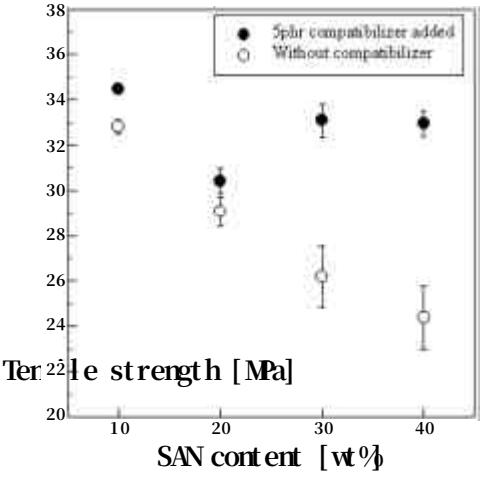


Figure 3. Tensile strength of the PP/SAN blends with variable SAN content (●: compatibilizer added, ○: none compatibilizer added).

. , . Table 3 , 5.1 m 5 phr 3.5 m .

. PP/SAN 5 phr , 7.5 phr 10 phr . ,

5 phr
,
.
7.5 phr PP
SAN
, PP SAN
.
5 phr , Figure 2 3
. , PP/SAN
70/30, 60/40
90/10, 80/20
. 90/10
54.0 MPa
60/40
27.7 32.8 MPa 5.1 MPa
, 90/10
32.8 34.5 MPa 1.7 MPa
60/40
24.4 33.0 MPa 8.6 MPa
.

,

.

,

.[19,20] PP/SAN

,

.

Figure 4 PP/ABS(90/10)
. Figure 4
,
, 5 phr
,
10, 15 phr
.
5 phr 51.2
MPa 15 phr

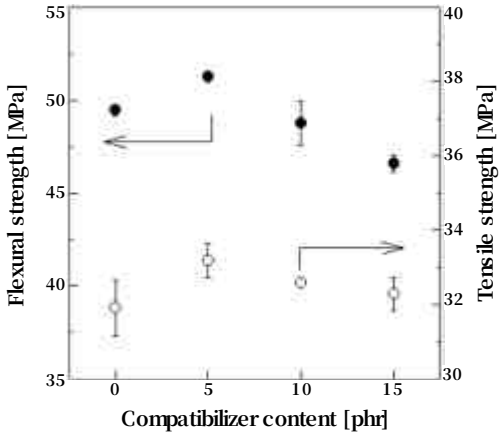


Figure 4. Mechanical properties of the PP/ABS (90/10) blends with variable compatibilizer content (●: flexural strength, ○: tensile strength).

46.6 MPa .
, 5 phr
33.2 MPa 15 phr
32.3 MPa
. ,

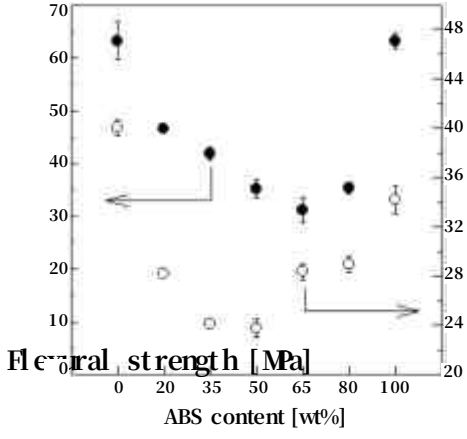
,

. ,
, PP/
SAN PP/ABS
. ABS PBD(polybutadiene)
PP/ABS
.

혼합 조성에 따른 블렌드의 물성 변화. Figure 2 3 PP/SAN ,
5 phr
. Table 3
SAN
, SAN 10 wt% 3.5
μm 40 wt% 8.4 μm
.

PP/SAN
SAN 10 wt% 40 wt%
, 54.0
27.7 MPa , 40.0 23.4
MPa .

, .21-24
Figure 5 PP/ABS
. Figure 5
, PP/ABS
.
35/65 31.2 MPa
ABS
, 50/50
23.8 MPa
ABS
. PP ABS
, PP/ABS
. ,
PP ABS PP
,



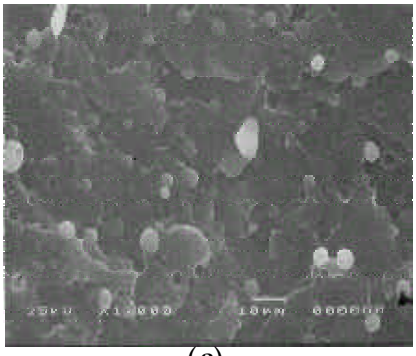
Mechanical properties of the PP/ABS blends with variable ABS content (flexural strength, tensile strength).

.
.
.
, Wu ethylene-propylene rubber (EPR) (1)
.10-12

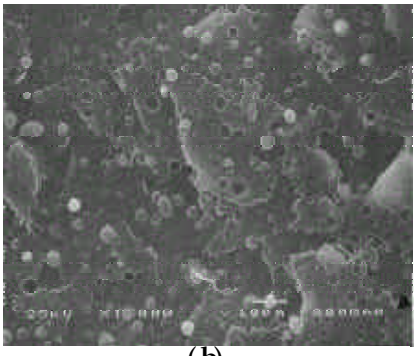
(1)

, , m ,
,
. (+) 1
, (-) 1
.
Figure 6
SEM ,
. Table 3 ,
10 rpm 3.7 μm
40 rpm 3.0 μm, 60 rpm
2.5 μm .

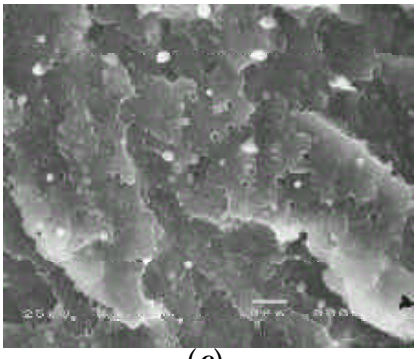
,
.
,
.25 ,
. Figure 7



(a)



(b)



(c)

SEM micrographs of the PP/SAN (90/10) blends with variable screw speed (a) 10 rpm, (b) 40 rpm, and (c) 60 rpm.

,

. 10 rpm

60 rpm ,

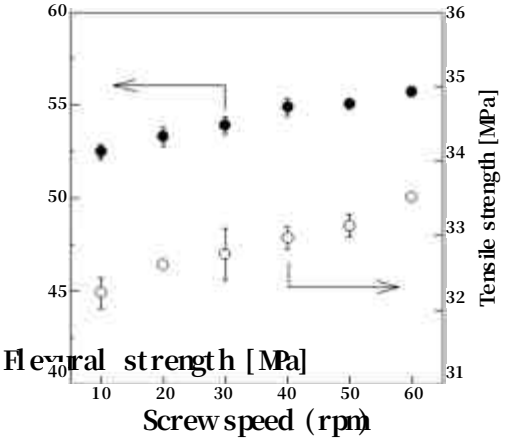


Figure 7. Mechanical properties of the PP/SAN (90/10) blends with variable screw speed (▲ flexural strength, ● tensile strength).

52.5 MPa 55.7 MPa

32.0 33.5 MPa

.

,

.

결 론

PP/SAN, PP/ABS

, ,

.

PP/SAN ,

PP/SAN

,

. , (5 phr)

,

, 90/10

, 60/40

.

,

.

PP/ABS , 5 phr

,

15 phr

.

,

.

PP/SAN PP/ABS ,

.

,

,

. , PP/ABS ,

.

,

,

.

(KOSEF)

(ERC) (Applied Rheology Center) .

1. L. A. Utracki, Polym. Eng. Sci., 23, 602 (1983).
2. W. N. Kim and C. M. Burns, J. Appl. Polym. Sci., 28, 1489 (1990).
3. Y. S. Chun, H. S. Lee, H. C. Jung, and W. N. Kim, J. Appl. Polym. Sci., 72, 733 (1999).
4. L. A. Utracki, Polymer Alloys and Blends, Hanser, New York, 1989.
5. D. R. Paul and C. B. Bucknall, Polymer Blends, John Wiley & Sons, New York, 2000.
6. J. H. Choi, J. H. Ryu, and S. Y. Kim, Korea-Australia Rheology Journal, 12, 135 (2000).
7. H. T. Oh, H. B. Kim, and J. K. Kim, Korea-Australia Rheology Journal, 13, 83 (2001).
8. J. H. Kim, M. J. Kim, C. K. Kim, and J. W. Lee, , 125 (2001).
9. S. Al-Malaika, Reactive Modifiers for Polymers, Blackie Academic & Professional, London, 1997.
10. S. Wu, Polym. Eng. Sci., 27, 335 (1987).
11. S. Wu, Polymer, 35, 549 (1988).
12. S. Wu, J. Appl. Polym. Sci., 35, 549 (1988).
13. B. D. Favis and J. P. Chalifoux, Polym. Eng. Sci., 27, 1591 (1987).
14. B. D. Favis and J. P. Chalifoux, Polymer, 29, 1761 (1988).
15. U. Sundararaj and C. W. Macosko, , 2647 (1995).
16. P. Guegan, C. W. Macosko, T. Ishizone, A. Hirao, and S. Nakahama, Macromolecules, 27, 4993 (1994).
17. W. Hale, H. Keskkula, and D. R. Paul, , 365 (1999).
18. Y. Pietrasanta, J. J. Robin, N. Torres, and B. Boutevin, Macromol. Chem. Phys., 200, 142 (1999).
19. T. Kunori and P. H. Geil, J. Macromol. Sci.-Phys. B, 18, 93 (1980).
20. T. Kunori and P. H. Geil, J. Macromol. Sci.-Phys. B, 18, 135 (1980).
21. M. Yoshida, J. J. Ma, K. Min, J. L. White, and R. P. Quirk, Polym. Eng. Sci., 30, 30 (1990).
22. S. Endo, K. Min, J. L. White, and T. Kyu, , 45 (1986).
23. R. Fayt, R. Jerome, and P. Teyssie, , 873 (1986).
24. S. Datta and D. J. Lohse, Macromolecules, 26, 2064 (1993).
25. C. Sirisinha, S. Boo-Iimcharoen, and J. Thunyarittikorn, J. Appl. Polym. Sci., 82, 1232 (2001).