

3성분계 블렌드 PC/SAN/Core-Shell 충격 보강제의 모폴로지와 물성에 관한 연구

오 종 만 · 노 익 삼[†]

인하대학교 공과대학 고분자공학과

(1996년 9월 11일 접수)

Morphology-Properties Relationships for Ternary Blends of PC, SAN and Impact Modifier Having Core-Shell Structure

Jong Man Oh and Icksam Noh[†]

Dept. of Polymer Science & Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea

(Received September 11, 1996)

요 약: PC/SAN 블렌드에 core-shell 구조를 갖는 acrylic impact modifier (AIM)를 함께 블렌딩하였을 때, core-shell 입자의 함량, 위치, 분산정도에 따라 변화되는 블렌드의 모폴로지와 물성에 대해 조사하였으며 온도가 미치는 영향도 함께 고찰하였다. 2성분계인 PC/SAN 70/30에서는 조성비가 적은 SAN이 분산상을, 50/50 동일 조성에서는 용융점도가 높은 PC가 분산상을 나타내며 블렌딩 온도가 상승됨에 따라 상기 2종류 모두에서 분산상의 도메인 크기가 크게 증가되었다. 반면, 3성분계인 PC/SAN에 core-shell 입자를 첨가할 경우, core-shell 입자는 PC와 SAN의 계면에 위치하여 두 고분자 간의 계면 장력을 최소화함으로써 분산상의 도메인 크기를 작게 하는 한편, 계면간의 접착력을 향상시켜 충격강도를 향상시키고 블렌드 점도가 상승되었다. 블렌딩 온도에 따른 모폴로지 변화는 PC/SAN 2성분계에서는 분산상의 도메인 크기가 온도에 따라 크게 변하지만 AIM을 첨가한 3성분계에서는 온도의 영향이 현저히 줄어들었다. 이러한 결과는 PC/SAN 블렌드에 어느 성분이 분산상이 되든지 동일하였다. 이는 PC/SAN 블렌드에 있어서 분산상의 도메인 크기를 결정하는 인자는 matrix 점도이며 matrix 점도가 클수록 도메인 크기가 작아진다. 즉, 분산상의 도메인 크기를 작게 하려면 matrix 점도를 높게 해야 하며 블렌딩의 온도를 낮추거나 core-shell 구조를 갖는 AIM을 첨가하여, PC와 SAN의 계면 접착력을 향상시킴으로써 matrix 점도를 높힐 수 있었다.

ABSTRACT: The effects of acrylic impact modifier (AIM) having core-shell structure and processing temperature on polycarbonate (PC) and poly(styrene-acrylonitrile) (SAN) blends have been studied with respect to their morphological and mechanical behavior. It was found that, for 70/30 PC/SAN binary blend, SAN phase is dispersed in PC matrix, whereas 50/50 PC/SAN blend exhibits a phase structure in which PC, the higher viscosity component, is dispersed in SAN continuous phase. In case of ternary blends, PC/SAN/AIM, the core-shell particles are located at the interface between PC and SAN with smaller dispersed phase sizes. The impact strength and viscosity of the ternary blends were also increased. It was found that these particles show the roles of decreasing the interfacial energy and improving the dispersion and the adhesion between two immiscible polymer, PC and SAN, after adding AIM. In contrast to binary blends, the size of dispersed phase of ternary blend, PC/SAN/AIM, are significantly less dependent on processing temperature. These suggest that the dispersed phase sizes are largely determined by the matrix viscosity. Their sizes were found to decrease by increasing matrix viscosity.

Keywords: morphology, viscosity, mechanical properties, polycarbonate, styrene-acrylonitrile copolymer, core-shell impact modifier.

서 론

고분자 블렌드는 열역학적으로 상용성이 없는 경우가 많기 때문에 모폴로지, 물성 등에서 만족할만한 결과를 얻기가 매우 어렵다. 비상용성 블렌드계에서 좋은 결과를 얻기 위한 방법으로는 분산상의 균일한 분산, coalescence의 방지, 연속상과 분산상 사이의 계면 장력 최소화 및 계면 접착력 향상 등이 있으며 이에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다. 고분자 블렌드에 주로 이용되고 있는 상용화 방법으로는 물리적 방법과 화학적 방법을 들 수 있다. 물리적 상용화 방법은 각 블렌드 조성의 세그먼트간에 확산과 같은 상호 작용이 가능한 블록 또는 그라프트 공중합체 등을 이용하는 방법이며 화학적 상용화 방법은 화학 반응이 가능한 관능기를 갖고 있는 고분자를 이용하여 블렌딩 중, 동시에 블록 또는 그라프트 공중합체를 생성시켜, 이를 이용하는 방법이다. 상기 두 가지 방법은 각각 장단점을 가지고 있다. 즉, 물리적 상용화 방법은 공정과 품질 균일성을 쉽게 조절할 수 있는 반면, 상간의 계면 접착강도가 떨어지고 적합한 상용화제를 만들기가 쉽지 않다는 점이 화학적 방법에 비해 단점이다. 이상과 같이 여러 형태로 만들어진 고분자 블렌드는 결국 블렌드계 내에서 존재하고 있는 각 상간의 모폴로지에 따라 블렌드의 물성과 가공 특성 등이 결정된다. 이처럼 고분자 블렌드에 있어 모폴로지의 중요성 때문에 최근 이에 관한 연구가 집중적으로 이루어지고 있으나¹⁻⁴ 블렌드의 모폴로지를 사전에 예측하기란 매우 어렵다. Hobbs 등과⁵ Cheng 등은⁶ 3성분계 고분자 블렌드에서 spreading 계수와 상간 계면장력을 이용하여 사전에 블렌드의 모폴로지를 예측하고 이를 실험으로 증명한 바 있다.

Polycarbonate (PC)는 5대 범용 엔지니어링 플라스틱의 하나로 다양한 분야에 적합한 소재로서 널리 사용되고 있으며 향후에도 가장 큰 성장이 예측되는 플라스틱 소재로서 주목받고 있다. PC의 활용도를 보다 높힐 목적으로 polysulfone, polyamide, polyester, polystyrene, poly(methylmethacrylate), polyolefin

등 다양한 고분자와의 블렌드를 시도해 왔다. 특히, SAN과 ABS와 같은 styrene계 공중합체와의 블렌드는 PC의 단점인 흐름성, 충격 강도의 두께 의존성, 내약품성 등과 ABS의 단점인 기계적, 열적 성질을 상호 보완할 수 있다는 특징으로 인해 이미 상품화되어 사용되고 있으며 또한 다양한 방향으로 연구가 진행되고 있다.⁷⁻¹⁵

그러나 PC/ABS 블렌드는 ABS 성분 중 butadiene 고무에 존재하는 이중 결합이 자외선에 의해 쉽게 분해되므로 내후성이 나빠지는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 PC/SAN 블렌드에 적합한 대체 고무 또는 충격 보강제가 검토되었다. 검토된 한 예로 core-shell 구조를 가진 modifier를 들 수 있다. Core-shell modifier의 core 부분은 가교된 고무 성분으로 이루어져 있어 PC/SAN 블렌드의 충격 강도에 기여하고 core 부분을 둘러 쌓고 있는 shell 성분은 PC 또는 SAN 성분과 상용성을 가지므로 전체적으로는 충격 보강제와 상용화제 역할을 동시에 수행할 수 있다.

본 연구에서는 PC/SAN 블렌드를 PC 연속상, SAN 연속상으로 2종류의 다른 모폴로지를 갖도록 하고 여기에 core-shell 구조를 갖는 acrylic impact modifier를 함께 블렌딩하였을 때, core-shell 입자의 함량에 따라 PC/SAN 블렌드의 모폴로지 변화, core-shell 입자의 블렌드내 위치 변화와 그에 따른 모폴로지, 물성 및 점성의 변화, 블렌딩 온도가 모폴로지에 미치는 영향 등에 대해 연구하였다.

실 험

재 료. 본 연구에 사용한 PC는 Dow사의 $\bar{M}_n$ 이 21000인 것을, SAN은 LG화학의 acrylonitrile (AN)함량이 24%인 것을, acrylic impact modifier (AIM)는 LG화학에서 제조한 것으로 core-shell 구조를 가지며 core의 성분은 buthyl acrylate로서 core size는 1700 Å, shell의 성분은 methyl methacrylate이며 shell 두께는 350 Å, $\bar{M}_n$ 가 120000인

Table 1. Polymers Used

abbreviation	polymer	molecular weight	MWD	characteristics	source
SAN	styrene-acrylonitrile co-polymer	$\overline{M}_n$: 69000	2.19	AN contents : 24wt%	LG Chem 80HF
		$\overline{M}_w$: 146000			
PC	polycarbonate	$\overline{M}_n$: 21000 $\overline{M}_w$: 40000	1.90	Low viscosity	Dow 3022A
AIM	acrylic impact modifier	$\overline{M}_w$ (shell) : 120000		Core : Butyl acrylate (1700 Å)	LG Chem
				Shell : Methyl methacrylate (350 Å)	IM805

충격 보강제를 각각 사용하였다.

상기 재료 중 PC와 SAN은 pellet 형상이고 acrylic impact modifier는 분말상이며 용융 혼련 중 블렌드계의 열안정성 유지와 원활한 가공을 위하여 소량의 산화 방지제와 올레핀계 왁스를 각각의 조성물에 동일하게 사용하였다. Table 1에 사용한 재료 특성을 나타내었다.

블렌딩. 각각의 조성물을 Werner Pfleid ZSK-40 twin extruder (L/D : 42, screw 지름 : 40 mm)를 이용하여 screw rpm을 200으로 일정하게 하고 블렌딩 온도는 die에서 나오는 용융된 수지 온도를 기준으로 250, 270, 285, 300 °C로 하여 혼련하고 pellet으로 만들었다. 각 조성물의 혼합 비율을 Table 2에 나타내었다.

시편의 제작. 시료를 100 °C에서 3시간 건조한 후, Battenfield 75 ton 사출기를 이용하여 사출되는 수지 온도를 기준으로 250 °C, 금형온도 60 °C에서 시편 금형을 이용, 물성측정을 위한 시편을 제작하였다.

모폴로지. 조성물의 표면 구조를 관찰하기 위하여 시편을 액체 질소 하에서 냉각시킨 후, 파쇄한 단면에서 PC phase를 선택적으로 추출할 목적으로 65 °C에서 30% NaOH 용액에 침지하여 PC 성분을 etching한 후, ion sputtering 장치로 표면을 Au처리 (두께 : 300 Å)하여 JEOL사의 SEM으로 관찰하였다.

또한 조성물의 내부 구조를 관찰하기 위하여 시편을 RuO₄로 staining한 후, epoxy수지로 고정시킨 다음, 액체 질소 하에서 ultramicrotoming하여 시편을 준비하였으며 JEOL사의 TEM으로 100 kV 가속 전압 하에서 내부 구조를 관찰하였다.

Table 2. Formulation of Blend Samples

	code	PC	SAN	AIM	blending temp.(°C)
PC/SAN blends	PS-1	50	50	—	250 °C, 270 °C
	PS-2	60	40	—	285 °C, 300 °C
	PS-3	70	30	—	
PC/SAN/AIM blends	PSA-1	50	50	5	
	PSA-2	50	50	10	
	PSA-3	50	50	15	
	PSA-4	50	50	20	250 °C, 270 °C
	PSA-5	70	30	5	285 °C, 300 °C
	PSA-6	70	30	10	
	PSA-7	70	30	15	
	PSA-8	70	30	20	

점도. 각 조성물의 점도를 측정하기 위하여 Rheometrics사의 capillary rheometer를 이용하여 각각의 블렌딩 온도에서 전단율을 6.85 sec⁻¹에서 1280.21 sec⁻¹까지 변화시키며 전단율 변화에 따른 점도를 측정하였다.

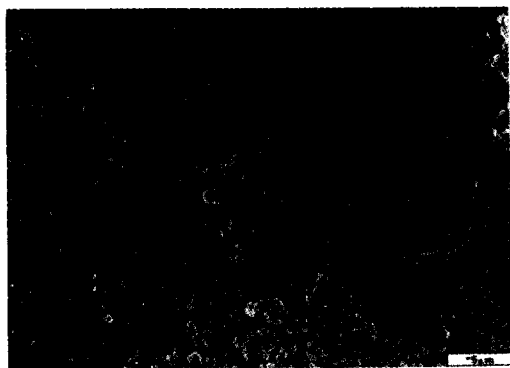
충격 강도. Tinius-Olsen 충격 시험기를 사용하여 notch를 낸 상태에서 60 mm×10 mm×6 mm 두께의 시편으로 상온에서 izod 충격 강도 시험을 하였다.

결과 및 고찰

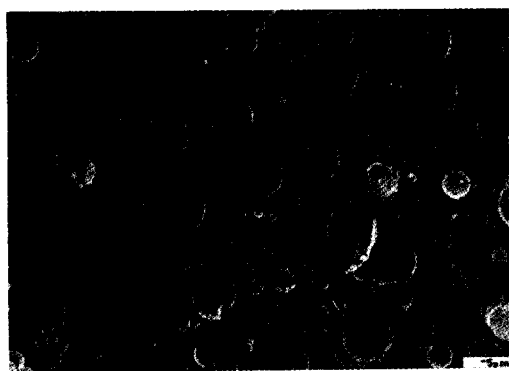
2성분계 PC/SAN 블렌드.

모폴로지: Fig. 1과 2는 PC/SAN 2성분계 블렌드에서 조성비를 각각 70/30, 50/50으로 하였을 때, 모폴로지 변화를 관찰한 SEM 사진이다.

Fig. 1의 70/30에서는 연속상인 PC성분이 etching되어 있고 SAN 성분이 분산 상으로 존재하고 있



(a)

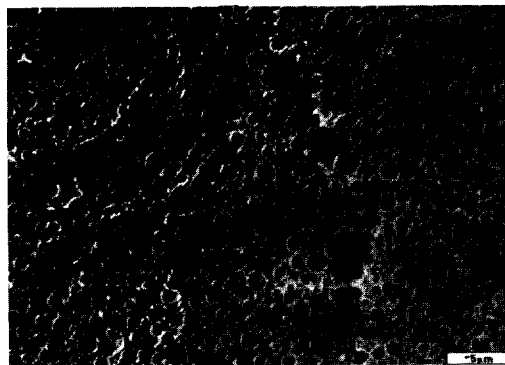


(b)

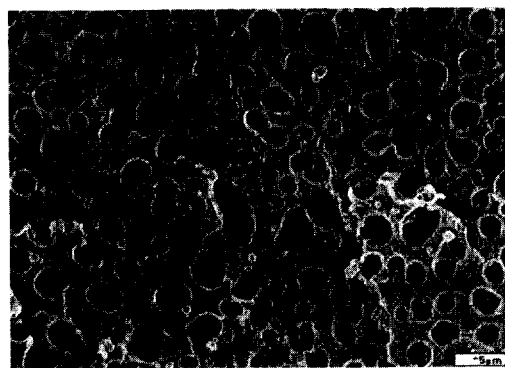
Figure 1. SEM micrographs of PC/SAN 70/30 blends. Blending temp. : (a) 250 °C and (b) 270 °C.

으며 Fig. 2의 50/50에서는 반대로 SAN이 연속상, etching된 PC가 분산상을 나타내고 있다. 이는 일반적으로 비상용성 고분자를 블렌드할 경우, 두 고분자 중 어느 성분이 연속상 또는 분산상을 이루는지를 결정하는 인자로는 각 성분의 조성비, 용융점도비, 상간의 계면장력 등이 있으며 여기에 분산상들의 coalescence 정도 여부는 가공 조건에 따라 결정된다. 이에 따라 PC/SAN 70/30에서는 조성비가 큰 PC가 연속상을 이루고 PC/SAN 50/50의 동일 조성비일 경우, 용융점도가 낮은 SAN성분이 연속상을 이루고 있음을 알 수 있다.

Fig. 1과 2의 (a) 사진은 블렌딩시 압출기의 screw rpm을 200, 용융수지 온도를 250 °C로 하였을 경우이며 Fig. 1과 2의 (b) 사진은 동일 조성에서 압출기의 rpm을 200으로 일정하게 하고 블렌딩 온도를 270 °C로 20 °C 상승시켜 블렌딩한 후, 블렌



(a)



(b)

Figure 2. SEM micrographs of PC/SAN 50/50 blends. Blending temp. : (a) 250 °C and (b) 270 °C.

드의 모폴로지 변화를 관찰한 사진이다.

사진에서 보는 바와 같이 PC/SAN 70/30, 50/50에서 분산상인 SAN과 PC의 도메인 크기는 250 °C와 270 °C를 비교해 보면, 270 °C에서 블렌딩하였을 때가 250 °C보다 2배 이상 증가되었음을 확인할 수 있다. 또한 전단율 (rpm)을 일정하게 하고 온도를 285 °C까지 올렸을 때 상기 두 조성 모두에서 상간 도메인 크기 변화 폭이 270 °C와 비교할 때 크지 않았다. 이와 같이 블렌딩 조건 중, 온도에 대한 영향이 큰 것은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 블렌드 성분 중, PC의 점도 거동은 온도가 상승됨에 따라 용융점도가 급격히 감소하기 때문이다 한편, SAN은 PC에 비해 온도에 따른 점도의 영향이 훨씬 적음을 알 수 있다.

3성분계 블렌드 PC/SAN/Core-shell Acrylic Impact Modifier. PC/SAN 블렌드에 core-shell 구조

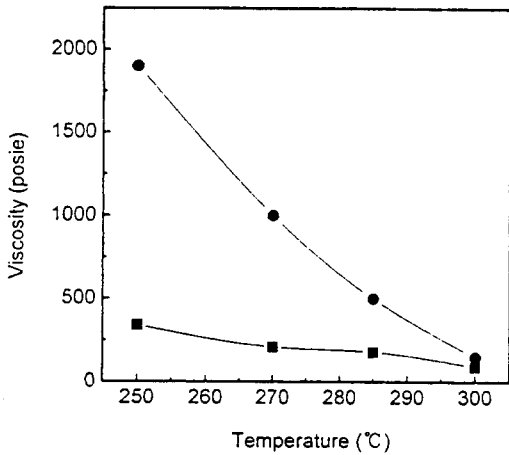


Figure 3. The effect of temperature on the viscosity for PC and SAN: (●) PC and (■) SAN.

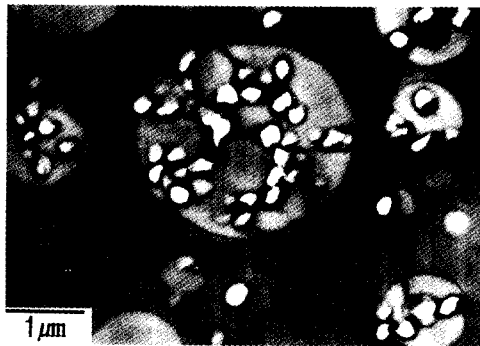
를 갖는 아크릴계 충격 보강제를 함께 블렌딩하였을 때, 각 상간의 상용성 변화, 충격 보강제의 위치 및

분산정도, toughening 효과 등을 관찰하였으며 아울러 블렌딩 조건 중, 온도 변화에 다른 영향을 고찰하였다.

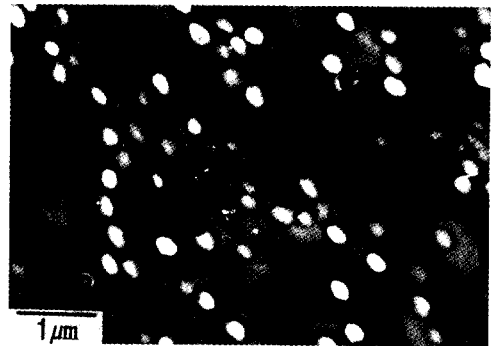
모폴로지: Fig. 4는 PC/SAN 블렌드의 조성을 70/30으로 일정하게 하고 AIM의 양을 각각 5, 10, 15, 20 phr을 첨가하여 250 °C, 200 rpm 조건하에서 블렌딩한 후, RuO₄로 staining하고 이를 액체 질소 하에서 ultramicrotoming하여 관찰한 TEM 사진이다.

사진에서 PC는 RuO₄에 의해 staining되어 검게 나타나며 SAN은 옅은 회색으로, AIM은 RuO₄에 염색되지 않아 희게 관찰되었다.

PC/SAN 70/30 조성비에서는 이미 Fig. 1의 SEM 사진에서 확인한 바와 같이 PC가 연속상, SAN 분산상을 이루고 있고 여기에 AIM을 투입하였을 경우, 5 phr에서는 대부분의 AIM이 SAN상에 위치하고 있으며 AIM 양이 10 phr에서는 PC와 SAN의 계면에 위치하는 양이 점차 증가하다가



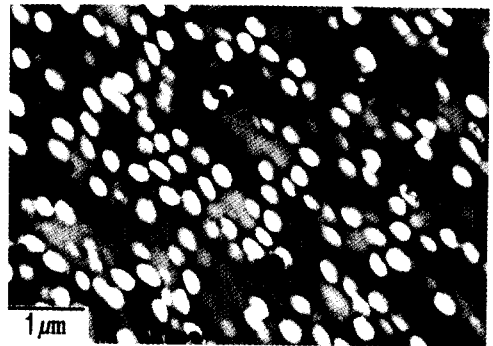
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 4. TEM micrographs of PC/SAN 70/30 blends: (a) with 5 phr, (b) with 10 phr, (c) with 15 phr, and (d) with 20 phr acrylic impact modifier.

15 phr 이상에서는 모든 AIM 입자가 두 상의 계면에 안정되게 위치하고, 아울러 AIM의 투입에 따라 10 phr부터 분산상인 SAN의 도메인 크기가 크게 감소되고 있음을 알 수 있다.

이와 같이 AIM 입자의 위치는 소량일 경우에는 SAN상에, 양이 증가할수록 PC와 SAN의 계면에 존재하지만 어떠한 경우에도 PC상에는 위치하지 않았다. 이러한 결과는 Cheng 등이⁶ 보고한 PC/brittle polymers/core-shell 충격 보강제 블렌드에서 core-shell 입자가 다른 두 상의 계면에 위치한다는 것과 Dekkers 등이¹⁶ PS/PBT의 비상용성 블렌드에 core-shell 입자를 첨가하였을 경우, 이들 입자 역시 다른 두 고분자의 계면에 존재한다는 사실과 일치하였다. 다상 고분자 블렌드에서 각 상의 모폴로지가 어떻게 형성될 것인가를 예측하기 위한 연구는 그렇게 많이 수행되지는 않았다.

Hobbs 등은⁵ 다성분계에서 이루어지는 상 모폴로지는 상간 계면장력에 크게 영향을 받는다는 판단 하에 Harkin's 식에¹⁷ 계면장력(γ_{mm}) 항목을 넣어 다음 (1)식과 같은 spreading 계수(λ_{ij})개념을 제안하였다.

$$\lambda_{31} = \gamma_{12} - \gamma_{32} - \gamma_{13} \quad (1)$$

상기 (1)식은 3성분 계에서 λ_{31} , $\lambda_{13} < 0$ 이면 2성분 위에 1과 3성분이 독립적인 분산상으로 존재한다는 것이다.

이상과 같이 Hobbs 등은⁵ 여러 고분자 블렌드계의 모폴로지 형성을 이해하기 위하여 (1)식을 이용한 계산과 함께 실험을 병행하여 증명을 시도하였다. 그러나 Cheng 등은⁶ 서로 상용성이 있는 고분자 블렌드일 경우, 두 고분자 사슬간의 상호침투, 확산 등이 일어날 것이므로 상기 (1)식이 맞지 않는다고 주장을 보완하였다. 즉, Cheng 등은⁶ core-shell 입자가 왜 각 상의 계면에 위치하는지를 규명하기 위해 분석한 결과, 다음 (2)식을 만족할 경우, 1과 2 상 계면에서 3의 core-shell 입자가 최소의 표면 에너지를 갖는 것이 확인되었다고 보고하였다.

$$\gamma_{12} > \gamma_{13} - \gamma_{23} \quad (2)$$

여기서 γ_{12} , γ_{13} , γ_{23} 은 1과 2, 1과 3, 2와 3 고분자 상간의 계면장력이다. 상기 (2)식에서 3성분이 core-shell 구조를 갖는 입자이고 입자의 shell 구조가 다른 고분자, 예를 들어 2성분과 상용성이 있다면 $\gamma_{23}=0$ 가 된다. 그러므로 (2)식은 $\gamma_{12} > \gamma_{13}$ 이 된다.

이를 본 연구의 블렌드에 적용시켜 보자. PC/SAN/AIM 70/30/15 블렌드에서 SAN 분산상을 1성분, PC 연속상을 2성분, AIM 입자를 3성분이라 하면, 3성분의 shell이 PMMA이므로 PMMA와 SAN (AN 함량 24 wt%)은 상용성 있는 반면,^{18,19} PC와는 비상용성이므로^{20,21} $\gamma_{23}=0$ 이며 식 (2)은 $\gamma_{12} > \gamma_{23}$ 으로 된다.

SAN과 PC의 계면장력인 $\gamma_{12}=0.48 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ 이고^{6,22} PC와 PMMA와의 계면장력인 $\gamma_{23}=0.17 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ 의 값을^{6,22} 가지므로 $\gamma_{12} > \gamma_{23}$ 이 성립하여 core-shell 입자는 1과 2성분의 계면, 즉, PC와 SAN의 계면에 위치하는 것이 이론식의 계산 결과와 실험결과 Fig. 4와 일치하였다. 또한 AIM이 PC와 SAN의 계면에 위치함에 따라 두 상간의 계면장력이 줄어들어 각 상의 도메인 크기가 크게 감소되었음을 Fig. 4에서 관찰할 수 있다.

Fig. 5는 PC/SAN 블렌드의 조성을 50/50으로 일정하게 하고 AIM의 양을 5, 10, 15, 20 phr 첨가하여 250 °C, 200 rpm 조건 하에서 블렌딩한 후, 관찰한 TEM 사진이다. 사진에서 70/30 조성과는 반대로 SAN이 연속상, PC가 분산상을 이루고 있으며 여기에 AIM을 투입했을 경우, 15 phr부터는 대부분의 AIM이 SAN과 PC의 계면에 위치함과 동시에 분산상인 PC의 도메인 크기가 크게 작아짐을 관찰할 수 있다.

이러한 결과는 이미 설명한 바 있는 Cheng 등이⁶ 주장한 대로 (1)식에서 SAN과 core-shell 성분인 PMMA가 상용성이 있기 때문에 동일하게 $\gamma_{12} > \gamma_{13}$ 이므로 AIM은 SAN과 PC의 계면이 존재한다는 내용과 일치하였다.

이러한 결과는 PC/SAN 블렌드에 있어 두 고분자 중 어느 성분이 연속상 또는 분산상을 형성하든 간에 AIM은 두 고분자의 계면에 위치하고 있음을 알 수 있었다.

충격 강도: Fig. 6은 PC/SAN 블렌드에서 AIM의 함량에 따른 충격 강도 변화를 나타낸 그림이다. PC/

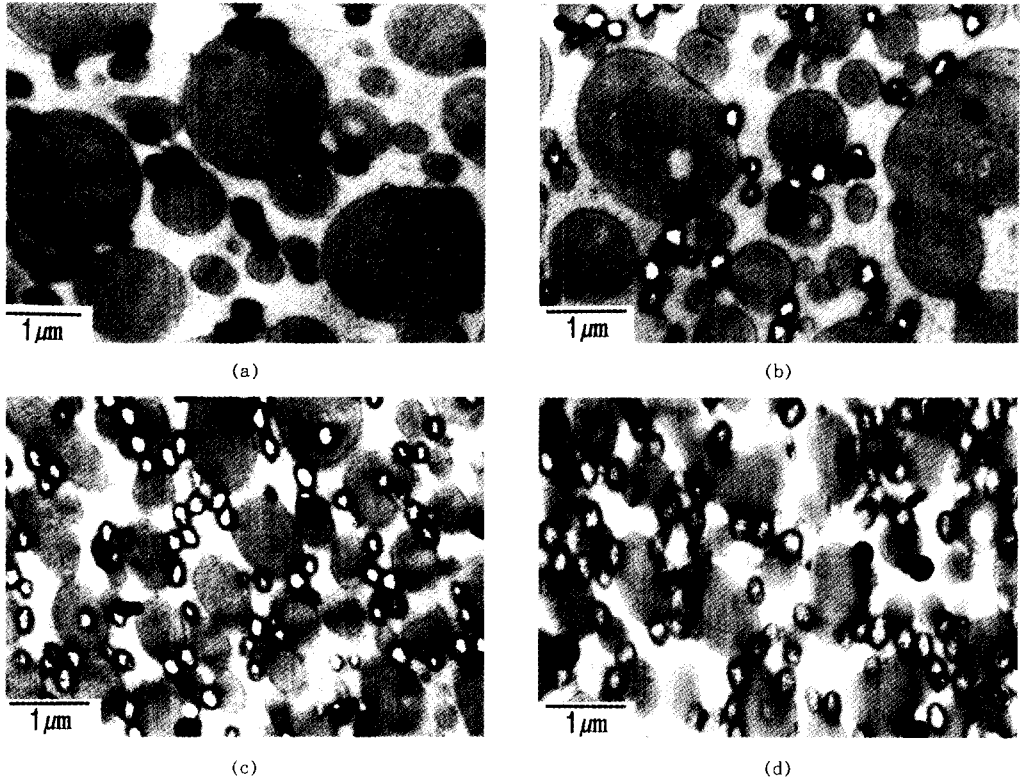


Figure 5. TEM micrographs of PC/SAN 70/30 blends: (a) with 5 phr, (b) with 10 phr, (c) with 15 phr, and (d) with 20 phr acrylic impact modifier.

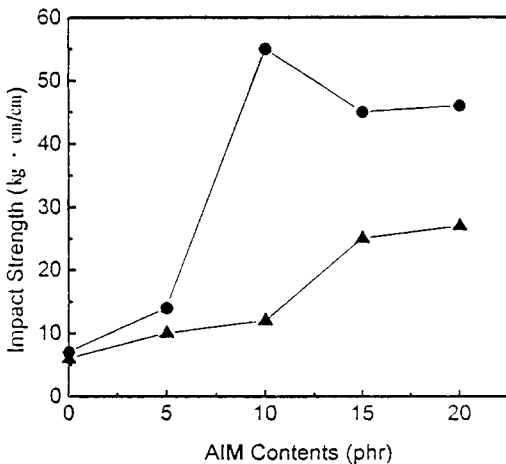


Figure 6. The effect of core-shell acrylic impact modifier on the notched izod impact strength for PC/SAN: (●) 70/30 and (▲) 50/50.

SAN 70/30에서는 AIM 양이 10 phr일 경우, 충격 강도가 $57 \text{ kg} \cdot \text{cm/cm}$ 로 크게 증가하였으며 그 이상 AIM 양을 증가시켜도 충격 강도에는 영향을 미치지 않았다. 50/50에서는 AIM 양이 15 phr에서 충격 강도는 $23 \text{ kg} \cdot \text{cm/cm}$ 로 증가하였으나 이후에는 증가폭이 둔화되었다.

이러한 결과는 이미 Fig. 4와 5에서 관찰된 바와 같이 AIM 함량이 일정량에 도달해야 PC와 SAN 계면에 안정되게 위치하여 이로 인해 계면과 계면간의 표면 장력이 줄어들어 각 상의 도메인 크기를 감소시킬 뿐만 아니라 계면 사이의 접착력이 크게 증가되었기 때문에 나타난 현상이다.

70/30 조성에서의 충격 강도가 50/50보다 높은 것은 70/30에서는 PC가 연속상을 이루고 있기 때문에 PC 자체가 지니고 있는 우수한 toughness 영향으로 인한 결과로 사료된다.

점도 거동: Fig. 7은 PC/SAN 70/30 블렌드에

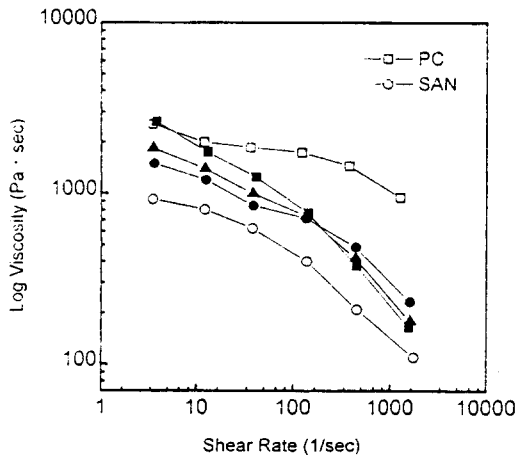


Figure 7. Viscosity vs shear rate for PC/SAN 70/30 blends with addition of acrylic impact modifier: (●) 0 phr, (▲) 5 phr, and (■) 20 phr.

AIM을 첨가하였을 때 전단율에 따른 점도 변화를 측정한 그림이다. PC는 전단율의 변화에도 점도 변화가 미미한 반면, SAN은 전단율이 커질수록 점도가 크게 감소됨을 알 수 있다. 한편, PC/SAN 블렌드 경우에는 PC와는 달리 전단율이 커질수록 점도가 점차 감소하고 있다. AIM을 첨가하였을 경우, 그 함량이 많을수록, 낮은 전단율 범위에서는 점도가 점차 증가하고 있다. 이는 AIM이 PC와 SAN 계면에 위치하여 계면간의 접착력을 향상시켰기 때문으로 판단된다.

반면, 전단율이 큰 영역에서는 위와는 반대 현상으로 AIM 함량이 많을수록 점도 값이 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 이는 PC/SAN 70/30에서 연속상인 PC가 블렌드의 점도 거동을 상당 부분 결정하기 때문에 AIM이 전혀 없을 경우, 전단율이 증가해도 점도 변화가 적은 PC 특성이 많이 작용하여 점도가 높으며, 아울러 소량의 AIM이 첨가되었을 경우에도 AIM이 대부분 SAN상에 위치하고 있기 때문에 연속상인 PC matrix 점도 하락에는 기여되지 않았다고 사료된다.

반면, AIM 함량이 많을 경우, AIM은 PC와 SAN의 계면에 위치하므로써 각 상의 도메인 크기를 줄여 주고 연속상인 PC matrix에도 영향을 미쳐 전체적으로 블렌드 점도를 크게 감소시키는 역할을 한 것으로 판단된다. 즉, PC/SAN 70/30 조성에서

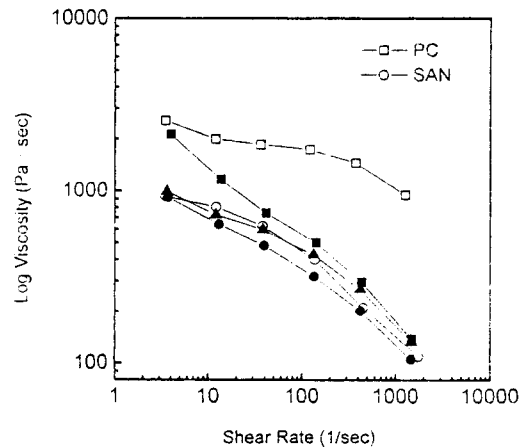


Figure 8. Viscosity vs shear rate for PC/SAN 50/50 blends with addition of acrylic impact modifier: (●) 0 phr, (▲) 5 phr, and (■) 15 phr.

의 AIM 첨가에 따른 점도 거동은 낮은 전단율에서는 AIM 함량이 많을수록 계면간 접착력 향상 효과가 크게 작용하여 점도가 상승하는 반면, 높은 전단율에서 AIM 함량이 많을수록 계면 접착력보다는 연속상인 PC의 점도를 저하시키는 효과가 더욱 지배적으로 작용되는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 PC/SAN 50/50 블렌드에 AIM을 첨가하고 전단율에 따른 점도 변화를 관찰한 그래프이다. PC/SAN 또는 소량의 AIM이 첨가된 블렌드의 경우, 두 상의 계면 접착이 나쁘거나 AIM이 접착력 향상에 기여하지 못하기 때문에 점도 거동이 SAN보다 낮은 경향을 나타내고 있으나 AIM 함량이 일정량에 도달하면, PC와 SAN 계면 접착력이 향상되므로 전체 전단율 범위에서 점도가 상승되고 있음을 알 수 있다. PC/SAN 50/50에서는 SAN이 연속상이므로 블렌드의 전체적인 점도 거동이 SAN 자체의 점도 거동과 유사하게 접근하고 있음을 알 수 있다.

온도·점도비·구조와의 관계: PC/SAN 블렌드에 AIM을 첨가하였을 때 블렌딩 조건 중, 압출기 screw rpm을 200으로 일정하게 하고 온도 변화에 따라 도메인 크기가 어떻게 달라지는지를 관찰하였다.

Fig. 9는 PC/SAN 70/30 블렌드에 AIM을 5, 10, 15, 20 phr 투입한 후, 블렌딩 온도를 250, 270, 285 °C로 변경하였을 때, 도메인 크기의 변화를 측정

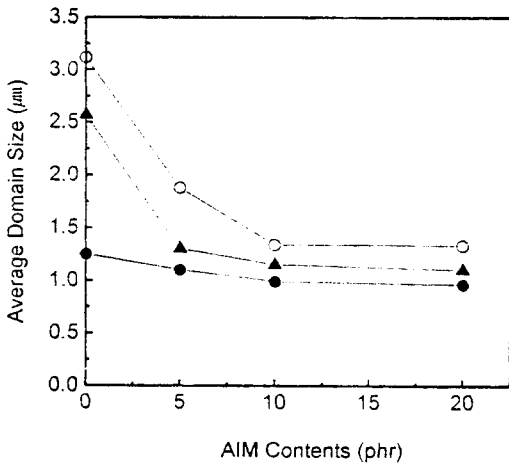


Figure 9. Blending temperature dependence of the domain size for PC/SAN 70/30 blends with addition of acrylic impact modifier. Blending temp.: (●) 250 °C, (▲) 270 °C, and (○) 285 °C.

한 그래프이다. 블렌딩 온도가 250 °C일 경우는 AIM 함량에 관계없이 도메인 크기가 상대적으로 작고 0.96~1.25 μm 정도로 size의 변화 폭이 적었다. 그러나, 270 °C로 블렌딩 온도를 올렸을 경우, AIM의 영향이 크게 나타났다. 즉, AIM을 전혀 첨가하지 않았을 때는 250 °C와 비교하면 도메인 크기가 매우 큰 폭으로 증가하는 반면, AIM을 첨가함에 따라 도메인 크기의 변화 폭이 매우 적었다. 또한, AIM을 첨가하지 않았을 경우, 270 °C에서 도메인 크기의 변화가 관찰되지만 AIM이 첨가되면 270 °C에서는 변화되지 않고 블렌딩 온도가 285 °C에 이르러서야 도메인 크기가 커짐을 알 수 있다.

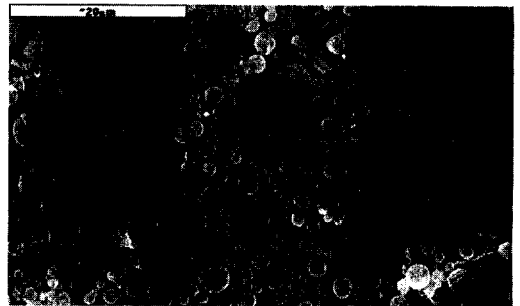
이는 PC/SAN 70/30 블렌드에 AIM을 첨가하면 형성된 모폴로지를 안정화시킬 수 있으며 온도의 변화에 대한 영향을 최소화할 수 있음을 확인하였다. Fig. 10은 상기 블렌드의 한 예로 PC/SAN/AIM 70/30/10 조성에서 블렌딩 온도를 250, 270, 285 °C로 변화시켰을 때 도메인 크기의 변화를 관찰한 SEM 사진이다. 이미 설명한 바와 같이 250 °C와 270 °C에서는 약 1 μm으로 비슷한 size를 갖으나 285 °C에서는 1.4 μm으로 증가됨을 알 수 있다. 블렌드에 있어 분산상의 크기 변화를 설명하기 위해 Taylor가^{23,24} 주장한 바를 응용해 보면, mixing에 의해 존재하는 droplet이 변형되거나 부서지는 정도를



(a)



(b)



(c)

Figure 10. SEM micrographs of PC/SAN/AIM 70/30/10 blends. Blending temp.: (a) 250 °C, (b) 270 °C, and (c) 285 °C.

Taylor는 다음 식으로 분석하였다.

$$\frac{\tau}{\sigma/R} = \frac{\eta_{\text{matrix}} \gamma_R}{\sigma} = We = F(\eta_{\text{disp}}/\eta_{\text{matrix}}) \quad (3)$$

상기 (3)식에서 We 는 Weber number, η_{matrix} 는 연속상 점도, η_{disp} 는 분산상 점도, γ 는 전단율, R 은 분산상의 반경, σ 는 표면장력이다. (3)식에서 분산

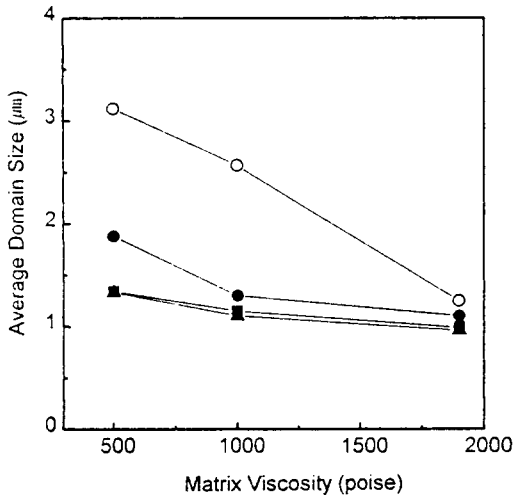


Figure 11. Average domain size vs matrix viscosity for PC/SAN 70/30 blends with addition of acrylic impact modifier: (○) 0 phr, (●) 5 phr, (■) 10 phr, and (▲) 20 phr.

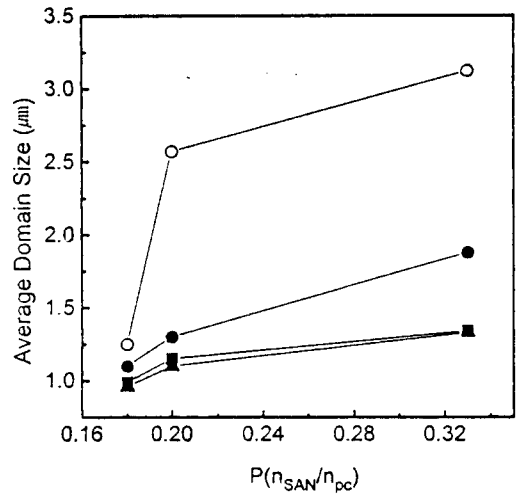


Figure 12. Average domain size vs viscosity ratio (P) for PC/SAN 70/30 blends with addition of acrylic impact modifier: (○) 0 phr, (●) 5 phr, (■) 10 phr, and (▲) 20 phr.

상의 크기는 부수려는 힘 (τ)와 이에 저항하는 힘 (σ/R)에 의해 결정되며 또한 블렌드에 사용된 성분간의 점도비가 1에 가까울수록 더 잘 부수어진다.

Fig. 11은 PC/SAN 70/30에 AIM을 첨가하고 matrix 점도에 따른 분산상의 크기 변화를 나타낸 그림이다. Matrix 점도가 클수록, 또한 AIM의 첨가로 각 상간 표면 저항이 줄어들수록, 분산상의 크기가 감소함을 알 수 있으며 이러한 결과는 상기 (3)식의 Weber number가 η_{matrix} 에 의해 좌우되는 것과 일치하였다.

Fig. 12는 상기과 동일 조성에서 연속상과 분산상의 점도비 (η_{SAN}/η_{PC})에 따른 분산상의 크기 변화를 관찰한 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 점도비가 클수록, 분산상의 도메인 크기가 커짐을 알 수 있다.

이는 상기 (3)식의 Weber number와 점도비와의 관계와는 일치하지 않는 결과이다. 그러므로 PC/SAN 70/30에 AIM을 첨가한 블렌드에서, 분산상의 도메인 크기를 결정하는 주요 인자는 matrix 점도와 계면간의 표면 장력임을 알 수 있다.

Fig. 13은 PC/SAN 50/50 블렌드에 AIM을 5, 10, 15 phr을 투입한 후, 블렌딩 온도를 250, 270, 285 °C로 변경하였을 때, 도메인 크기 변화를 측정한 그래프이다. 블렌딩 온도가 250 °C일 경우는 AIM함량

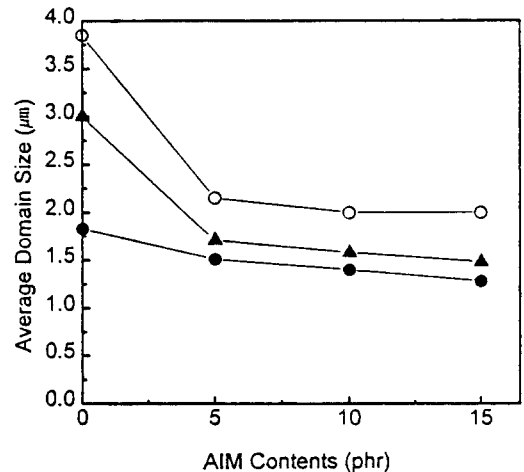


Figure 13. Blending temperature dependence of the domain size for PC/SAN 50/50 blends with addition of acrylic impact modifier. Blending temp.: (●) 250 °C, (▲) 270 °C, and (○) 285 °C.

에 관계없이 도메인 크기가 상대적으로 작고 1.3~1.8 μm 정도로 size 변화 폭이 적었다.

그러나, 270 °C 이상으로 블렌딩 온도를 올렸을 때, AIM의 영향이 크게 나타났으며 AIM이 첨가된 경우가 도메인 크기도 작을 뿐만 아니라 형성된 모

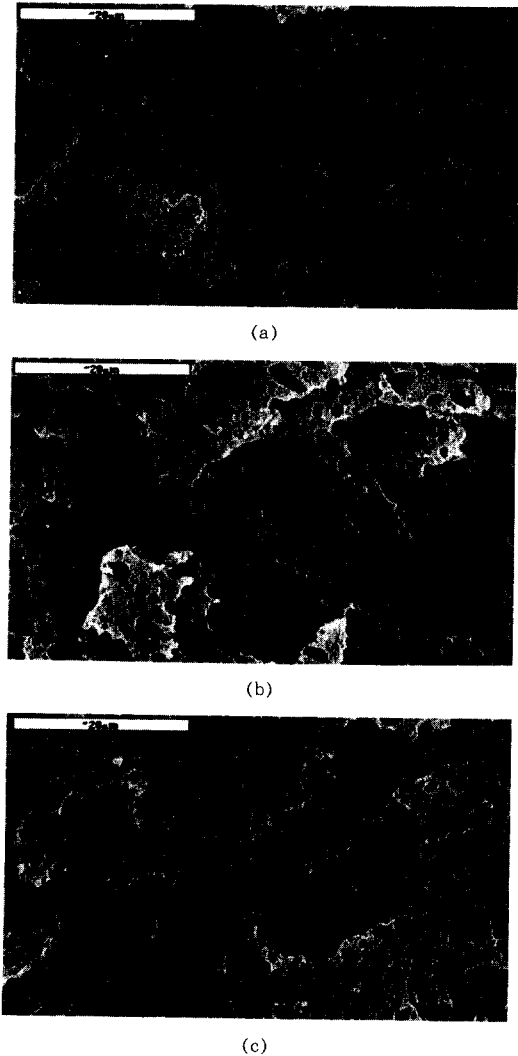


Figure 14. SEM micrographs of PC/SAN/AIM 50/50/15 blends. Blending temp.: (a) 250 °C, (b) 270 °C, and (c) 285 °C.

폴로지가 높은 온도까지 안정되고 있음을 Fig. 14의 SEM 사진 (PC/SAN/AIM=50/50/15)을 통해 알 수 있다. 이러한 현상은 PC/SAN 70/30 블렌드와 동일한 결과이다. 즉, Fig. 15와 16은 PC/SAN 50/50 조성에 AIM을 첨가하고 분산상의 도메인 크기가 연속상인 matrix 점도, 조성간 점도비에 따라 어떻게 변화되는지를 관찰한 그림이다.

Fig. 15에서 matrix 점도가 클수록, AIM을 첨가

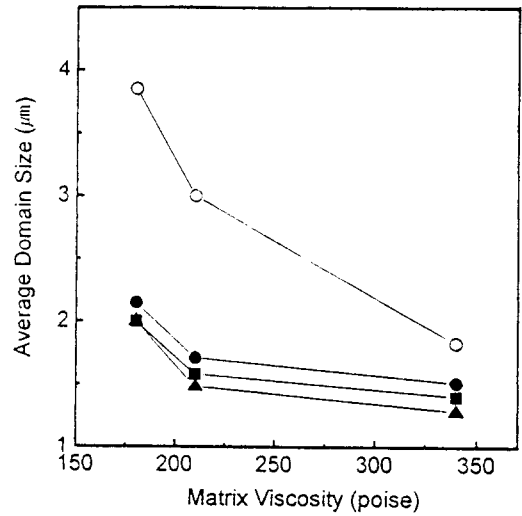


Figure 15. Average domain size vs matrix viscosity for PC/SAN 50/50 blends with addition of acrylic impact modifier: (○) 0 phr, (●) 5 phr, (■) 10 phr, and (▲) 15 phr.

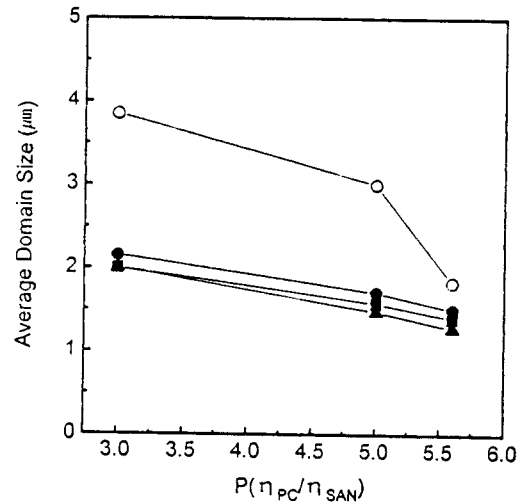


Figure 16. Average domain size vs matrix viscosity for PC/SAN 50/50 blends with addition of acrylic impact modifier: (○) 0 phr, (●) 5 phr, (■) 10 phr, and (▲) 15 phr.

할수록 domain size가 감소함을 알 수 있었고 Fig. 16에서 점도비가 클수록 domain size가 감소하였다. 이러한 결과는 PC/SAN 70/30 결과를 동일하게 설명할 수 있으며 전체적으로는 PC/SAN 블렌드에서

어느 성분이 연속상·분산상이 되는지 간에 분산상의 도메인 크기는 matrix 점도가 클수록, AIM을 첨가할수록 감소함을 알 수 있었다.

결 론

PC/SAN 블렌드를 PC 연속상, SAN 연속상으로 서로 다른 모폴로지를 만들고 여기에 core-shell 구조를 갖는 아크릴계 충격 보강제를 함께 블렌딩하였을 때 core-shell 입자의 함량, 위치, 분산정도에 따라 블렌드의 모폴로지와 물성이 어떻게 달라지는지를 블렌딩 온도의 영향과 함께 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 2성분계인 PC/SAN 70/30 블렌드에서는 PC가 연속상, 50/50 조성에서는 용융점도가 낮은 SAN이 연속상을 이루며 블렌딩 조건 중, 전단율을 일정하게 하고 온도를 250 °C에서 270 °C로 변화시켰을 때 상기 두 조성 모두에서 분산상의 도메인 크기가 크게 증가하였다.

2. 3성분계 블렌드인 PC/SAN 70/30에 AIM을 첨가하였을 경우, AIM의 위치가 소량일 때는 SAN 상에, 10 phr 이상에서는 PC와 SAN의 계면에 존재하였다. 이로 인해 두 고분자 상간 계면 장력이 최소화되어 분산상의 도메인 크기가 감소하였고 한편으로는 상간의 접착력이 향상되어 AIM을 10 phr 첨가시 충격 강도가 크게 상승하였다.

PC/SAN 50/50 블렌드에서도 AIM의 첨가시 위치와 효과는 70/30과 유사한 경향을 나타내었다.

3. 블렌드의 점도 거동은 PC/SAN 2성분계에서는 전단율 증가에 따라 점도가 점차 감소하지만 AIM이 첨가되었을 경우, 계면간의 접착력이 향상됨에 따라 첨가량이 많아질수록 점도가 증가하였다. 70/30 조성의 경우, 낮은 전단율 범위에서는 점도가 증가하지만 높은 전단율에서는 연속상인 PC의 영향을 받아 감소하며 50/50 조성에서는 AIM 첨가량이 증가함에 따라 블렌드 점도가 상승되었다.

4. 블렌딩 조건 중, 온도에 따른 모폴로지 변화에 대해 PC/SAN 2성분계 블렌드에서는 분산상의 도메인 크기가 온도에 따라 크게 변하지만 AIM을 첨가한 3성분계 블렌드에서는 AIM의 첨가량이 일정 수준에 도달하면 온도 변화가 모폴로지에 미치는 영

향을 현저히 줄일 수 있었으며 70/30, 50/50 조성에서 동일한 결과를 나타내었다.

이는 PC/SAN 블렌드에 AIM을 첨가할 경우, 분산상의 도메인 크기를 결정하는 인자는 matrix 점도임을 알았고 matrix 점도가 클수록 도메인 크기가 작아지며 아울러 matrix 점도를 크게 하려면 블렌딩 온도를 낮추거나 core-shell 구조를 가진 AIM을 첨가하여 두 고분자의 계면 접착력을 향상시킴으로서 가능함을 알았다.

감사의 글: 이 연구는 1995년도 인하대학교 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. G. M. Jordhamo, J. A. Mason, and L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, **26**(8), 517 (1986).
2. A. Rudin, *Macromol. Sci., Rev., Macromol. Chem.*, **C19**(2), 267 (1980).
3. D. Delimoy, C. Bailly, J. Devaux, and R. Legras, *Polym. Eng. Sci.*, **28**(2), 104 (1988).
4. B. D. Favis and J. M. Willis, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 2259 (1990).
5. S. Y. Hobbs, M. E. J. Dekker, and V. H. Watkins, *Polymer*, **29**, 1598 (1988).
6. T. W. Cheng, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 1606 (1992).
7. D. Debier, J. Devaux, and R. Legras, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 613 (1994).
8. M. J. Guest and J. H. Daly, *Eur. Polym. J.*, **25**, 985 (1989).
9. W. N. Kim and C. M. Burns, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 115 (1988).
10. T. Kurauchi and T. J. Ohta, *Matr. Sci.*, **19**, 1699 (1984).
11. J. D. Keitz, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3131 (1984).
12. W. Chiang and D. Hwung, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 632 (1987).
13. R. A. Meldelson, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1975 (1985).
14. M. J. Guest and J. H. Daly, *Eur. Polym. J.*, **26**, 603 (1990).
15. C. M. Oh and I. Noh, *Polymer(Korea)*, **20**, 328

- (1996).
16. M. E. J. Dekkers, S. Y. Hobbs, I. Bruker, and V. H. Watkins, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1628 (1990).
17. W. D. Harkins, "The Physical Chemistry of Surface Films", p. 23, Reinhold Pub. Co., New York, 1952.
18. M. E. Fowler, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **28**, 1177 (1987).
19. M. E. Fowler, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **28**, 2145 (1987).
20. N. Nishimoto, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 1274 (1991).
21. J. S. Chiou, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1459 (1987).
22. M. E. Fowler, H. Keskkula, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 225 (1989).
23. G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A146**, 501 (1934).
24. G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A138**, 41 (1932).