고속 전단 가공에 의한 PC/ABS 블렌드의 열적 물성 변화 연구

이형일 · 이한기** · 김대식** · 최석진*** · 김선홍 · 유재정* · 용다경* · 이승구* · 이기윤†

충남대학교 고분자공학과, *충남대학교 유기소재섬유시스템공학과, **Hyundai Motor Group, ***(주)현대엔지니어링
(2013년 11월 6일 접수, 2013년 12월 16일 수정, 2013년 12월 17일 채택)

Effects of the High Shear Rate Processing on the Thermal Properties of PC/ABS Blends

Hyeong Il Lee, Han Ki Lee**, Dea Sik Kim**, Seok Jin Choi***, Seon Hong Kim, Jea Jung Yoo*,
Da Kyoung Yong*, Seung Goo Lee*, and Kee Yoon Lee†

Department of Advanced Polymer Engineering, Chungnam National University, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Advanced Organic Materials & Textile System Engineering, Chungnam National University,
Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

**Department of Polymer Materials Research Team, Automotive Research & Development Hyundai Motor Group,
Jangduk-dong, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 445-706, Korea

***New Technology Development Team, Research & Development Division, Hyundai-NGV 314 dong,
Seoul National University, 599 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

(Received November 6, 2013; Revised December 16, 2013; Accepted December 17, 2013)

초록: 본 연구에서는 polycarbonate(PC)/acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS) 블렌드의 고속 전단 가공 조건하에서의 열적 물성 변화에 대해 연구하였다. 고전단 압출 성형기(NHSS2-28)를 이용하여 공정조건인 스크류 회전속도와 전단 부하 시간을 변화시키면서 가공하였다. 고전단 부하 실험 후에 유리전이온도(T_g) 변화를 조사하여, 전단 부하 조건에 따라 약 143 °C에서 약 133 °C로 감소하는 경향을 관찰하였다. 열 중량 분석(TGA)을 통해 열분해 현상을 관찰하여 전단을 가하지 않은 경우 ABS와 PC의 분해곡선이 뚜렷한 두 단계로 나타났으나, 고속 전단 가공을 한 경우 분해하는 경향이 일직선상으로 변화되어 나타났다. 이에 대한 물성변화의 원인을 조사하기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하여 분산상의 크기 또한 감소함을 확인하였고, 만능 재료 시험기(UTM)를 이용하여 신율이 고속 전단 가공을 한 경우, 소폭 감소하다가 특정 조건 이상에서는 급격한 감소를 보임을 관찰하였다. 결론적으로 적절한 고속 전단 응력 조건 이하에서는 PC/ABS 블렌드의 유리전이온도가 수렴하고, 적정 조건 이상에서는 유리전이온도가 급감하므로 전단응력에 의해 열화되는 것을 확인하였다.

Abstract: The effects of high shear rate processing on the thermal properties of PC/ABS blends were studied. It was executed by the high shear processing machine (NHSS2-28) at the varied conditions of screw speeds and loaded duration. After the samples were processed with NHSS2-28, the T_g s were shifted from 143 to 133 °C, and the behavior of degradation determined by TGA showed two distinct steps before high shear rate processing, while it showed a straight line after the processing. In order to provide the reasons of the properties, it was shown by SEM and UTM that the droplet sizes morphologically decreased after the processing, and the elongations decreased slightly until 1000 rpm of screw speed and then sharply decreased, according to the conditions of high shear rate processing. Therefore, it can be confirmed that T_g s of PC/ABS blends were considerably shifted under an appropriate high shear rate condition, and rapidly dropped, so that blends degraded above the condition, due to stress-induced degradation.

Keywords: high shear rate processing, differential scanning calorimetry, glass transition temperature, PC/ABS.

서 론

고분자 산업의 발전과 함께 단일 고분자 재료로는 다양한 요구에 대응이 어려운 고기능성, 고강도 등의 맞춤형 고분자

소재 개발이 다양하게 요구되고 있다. 이에 고분자의 개질, 충전제나 첨가제의 개발, 단량체를 이용한 반응 압출, 그리고 새로운 공중합체 합성 등의 신소재 개발 경쟁이 세계적으로 치열하게 벌어지고 있는 추세이다.

고분자 블렌드는 고분자 개질의 대표적인 방법으로 서로 다른 2종 이상의 고분자를 혼합하여 새로운 물성을 갖게 하

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kylee@cnu.ac.kr

여, 다양한 용도에 응용될 수 있게 된다. 더욱이 상업화된 고분자를 이용하여 혼합하는 비교적 간단한 방법으로 응용할 수 있기 때문에 경제적으로도 매우 유리하다. 따라서 현재 고분자 블렌드에 관한 연구는 활발히 진행되고 있으며 산업계에도 많이 적용되어 왔다.^{1,3} 특히 PC/ABS 블렌드는 PC의 장점인 내열성, 내충격성과 ABS의 장점인 가공성 및 경제성을 결합시킨 경쟁력이 있는 소재로 상품화된 여러 종류의 블렌드 중에서도 성공적이고 중요한 엔지니어링 플라스틱의 블렌드에 속하여, 자동차, 가전제품, 하우스 등 분야에 널리 사용되고 있다.⁴

고분자 블렌드에서 사용되는 두 물질간의 상용성은 블렌드의 물성에 결정적 영향을 미친다. 상용성이 좋지 않은 물질을 블렌드할 경우, 오히려 물성이 저하되며 이로 인해 적용 분야가 제한된다. 이러한 이유로 블렌드의 상용성을 검증하는 연구가 필수적이다. 대표적인 방법으로 열적 물성인 유리전이온도를 측정한다. 상용성이 좋지 않은 두 물질간의 블렌드의 경우 각각의 유리전이온도가 측정된다.

그리고 상용성을 향상시킬 경우에는 낮은 유리전이온도를 갖는 물질의 경우 그 값이 상승하고, 높은 유리전이온도를 갖는 물질의 경우 값이 감소하여 서로 수렴되는 현상(shift)을 보인다는 것은 일반적으로 알려진 사실이다.^{5,7} 이런 경향은 PC/ABS 블렌드에서도⁸⁻¹¹ 보고되었으며, Zhang과 그의 연구자들은¹¹ PC/ABS 블렌드의 경우에는 PC의 유리전이온도에서 상용성이 증가할수록 온도의 강하가 나타남을 보였다. 특히 두 물질이 완전한 상용성을 보이면 블렌드 시에 하나의 유리전이온도가 나타남을 보고하였다.¹²

블렌드 내의 물질간의 상용성을 향상시키기 위해 화학적 또는 물리적 방법의 개질공정이 제안된다. 우선 화학적 방법으로는 일반적 상용화제 또는 공중합체와 같은 특수 상용화제를 첨가하는 방법이 있다. 또한 물리적 방법으로 최근 개발된 방법은 고속 전단 속도(high shear rate) 유동 조건 하에서 몇몇 고분자 블렌드를 가공하여 상용성을 향상시키는 방법이 제안되었다.¹³

본 연구에서는 부분적으로 상용성을 띠는 PC/ABS 블렌드에 고전단 압출 성형기를 사용하여 스크류 회전속도와 전단 부하 시간에 따라 가공하였을 때 PC/ABS 블렌드의 유리전이온도 변화와 TGA를 통한 열분해과정을 통해 열적 물성의 변화를 고찰하였다.

또한 이러한 변화에 대한 근거를 제시하기 위해 SEM을 이용하여 PC/ABS 블렌드의 분산상의 크기 및 분포 변화를 알아보고, UTM으로 인장강도와 신율을 측정하였다.

실 험

고분자 재료. Polycarbonate(PC)는 LG Chem. Co., Ltd (Korea)에서 생산되는 평균분자량이 37000 g/mol인 것을 사

용하였다. Acrylonitrile-styrene-butadiene(ABS, SAN = 85%, PB = 15%) 또한 LG Chem. Co. Ltd(Korea)의 것을 사용하였다. 모든 시료는 100 °C 오븐에서 15시간 동안 건조하여 준비하였다. 산화방지제는 Dover Chem. Corp.에서 생산되는 인계 산화방지제인 bis(2,4-dicumylphenyl) pentaerythritol diphosphite를 사용하였다. 산화방지제의 선택은 본 연구팀의 “고속 전단 가공에서 페놀계와 인산계 산화방지제에 의한 PC/ABS 블렌드의 물성 변화”를 조사한 내용에 의거하였다.¹⁴

이축압출기. PC/ABS 블렌드 제조를 위해 이축압출기를 사용하였다. 이축압출기는 Toshiba Machine Co. Ltd.의 TEM-26SS(스크류 직경 = 26 mm, 길이 = 40.4 L/D)를 사용하였다. 블렌드 조성은 PC/ABS = 70/30(wt% ratio)으로 PC와 ABS를 동시에 투입하여 이축압출기로 가공한 후 압출하였다. 이때 250 rpm의 스크류 회전속도로 가공되었다. Table 1에서 이축압출기의 구간 별 온도를 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 배럴 내 공급부(zone 1)의 온도는 245 °C에서 압출기 헤드부(zone 4)의 온도는 270 °C이고, 다이에서의 온도는 260 °C로 진행되었다. 또한 혼련 시 발생하는 열에 의한 열화를 방지하기 위하여 산화방지제 0.3 phr을 첨가하여 제조하였다.

고속 전단 가공. PC/ABS 블렌드 시료에 고속 전단 유동 조건을 가하기 위해 Niigata Machine Techno. Co. Ltd의 고전단 압출 성형기(NHSS2-28)를 사용하여 실험하였다. Figure 1에 고전단 압출 성형기의 내부 구조에 대한 모식도를 나타내었다. 고전단 압출 성형기는 스크류 구경이 28 mm이고, 가열부가 4개, 냉각부가 3개로 구성되어 있다.

Table 1. Operating Conditions of Twin Extruder for PC/ABS Blends

Section	Zone 1	Zone2	Zone3	Zone 4	Die
Temp. (°C)	245	250	260	270	260

Figure 1. Schematic view of internal structure of high shear rate processing machine.

Table 2. Operating Conditions of High Shear Rate Processing for PC/ABS Blends

Temp. (°C)	Screw speed (rpm)	Mixing time (sec)
220 °C	500	20
		10
	1000	20
		30
		40
	2000	10
		20
		10
	3000	10
		20

기존의 압출방식은 원료를 투입하면 용융과 혼련이 동시에 진행되면서 배출되지만, 고전단 압출 성형기는 가소화부와 고전단부로 나누어진다. 가소화부는 고분자 재료들의 용융과 혼합이 충분히 이뤄지고 고전단부로 공급하는 역할을 한다. 고전단부는 공급된 재료에 전단속도와 전단 부하 시간 등의 스크류 회전 조건에 따른 혼련을 가하는 역할을 한다.

본 실험에서 고속 전단 가공 조건을 Table 2에 나타내었다. 고속 전단 가공의 온도조건은 가소화부 240 °C, 고전단부 220 °C로 설정하였으며, 스크류 회전속도에 따른 변화 분석을 위하여 500, 1000, 2000 그리고 3000 rpm으로 실험을 진행하였다. 전단 부하 시간에 따른 변화를 분석하기 위하여 스크류 회전속도 1000 rpm의 조건에서 부하 시간을 10, 20, 30 그리고 40초로 정하여 실험을 진행하였다. 혼련 시 열화를 방지하기 위하여 산화방지제를 1 phr 첨가하였다. 최종 고전단부의 압출물은 시트 형태의 가공 시편을 얻을 수 있었다. 스크류 회전속도가 올라갈수록 수지의 점도가 감소하여 배출속도가 빨라지므로 시편의 형상은 회전수에 따라 차이가 발생하여 물성 측정을 위해 몰드 작업이 필요했다.

열적 물성 측정. 고속 전단 속도 가공조건에 따른 열적 물성의 변화를 알아보기 위하여 Perkin-elmer사의 DSC(시차주사열량계, pyris 6)를 사용하여 유리전이온도를 측정하였다. 약 2~3 mg의 시료를 DSC용 알루미늄 팬에 넣고, 20 mL/min의 질소분위기 하에서 실험이 수행되었으며 20~260 °C 범위 내에서 승온 속도는 10 °C/min으로 설정하여 측정하였다.

그리고 열분해 과정의 차이를 분석하기 위하여 Mettler-Toledo사의 열 분석기(thermal analyzer)를 사용하여 TGA 측정을 하였다. 약 5 mg의 시료를 20~600 °C 범위 내에서 승온 속도 10 °C/min으로 승온하였다.

형태학적 물성 측정. 형태학적 물성을 알아보기 위해 Jeol사의 SEM(장방출 주사전자현미경, JSM-7000F)을 사용하였다. 시료를 액체질소 분위기 하에서 급랭하여 파단한 후 분산상의 형태를 명확하게 관찰하기 위하여 에칭하였다.

에칭 작업은 파단면을 Cr₂O₃ 분말 5 g, 증류수 120 mL 그리고 H₂SO₄ 99% 수용액 30 mL의 혼합 용액을 사용하여 80 °C에서 5분간 방치하여 ABS 분산상 부분을 부식시켰다. 그 후 파단면을 백금으로 코팅하고 가속 전압으로 조사하여 관찰하였다.

기계적 물성 측정. Instron Inc.의 UTM(만능시험기, Instron® 4467)을 사용하여 PC/ABS 블렌드의 기계적 물성을 측정하였다. 실험은 JIS K6251-8 규격에 따라 진행되었다. UTM의 로드셀은 30 kN이었으며 cross head speed는 20 mm/min, 그리고 gage length는 10 mm로 설정하여 인장강도와 신율을 측정하였다.

결과 및 토론

열적 물성 분석. Table 2의 조건으로 스크류 회전속도와 전단 부하 시간을 달리하여 고전단 압출 성형기로 압출하였을 때 시료의 유리전이온도의 변화를 고찰하였다. 유리전이온도는 DSC로 측정된 thermogram에서 열흐름(heat flow) 곡선의 변곡점이 발생하는 온도로 정의하였고 이를 수치화하여 나타내었다. 앞서 언급한 바와 같이 일반적으로 PC/ABS 블렌드와 같이 상용성이 좋지 않은 수지간의 블렌드의 경우 각 수지의 유리전이온도가 나타난다. 본 실험에서는 PC/ABS 블렌드 상에서의 PC의 유리전이온도를 측정하여 그 경향을 알아 보았다.

DSC를 이용하여 측정된 유리전이온도를 Figure 2와 Figure 3에 나타내었다. 그림에 “Compounded”로 표시한 것은 이축 압출기로 PC와 ABS를 블렌드하고 고속 전단응력을 가하기 직전의 시료이다.

Figure 2(a)는 220 °C의 가공온도에서 고전단 압출 성형기의 스크류 회전속도를 1000과 2000 rpm으로 고정하였고, 전단 부하 시간을 10초에서 40초까지 변화시켰을 때의 유리전이온도를 DSC를 통해 얻은 thermogram으로 나타내었다. 그리고 Figure 2(b)에는 Figure 2(a)에서 측정한 유리전이온도를 꺾은선 그래프로 나타내어 변화추이를 비교하여 나타내었다. 고속 전단을 가하지 않은 “Compounded”의 경우 유리전이온도가 143.2 °C로 측정되었다. 1000 rpm의 스크류 회전속도로 고속 전단을 가했을 때 유리전이온도는 온도 변화에 따라 141.4, 141.0, 140.0 그리고 139.3 °C로 감소하였으며, 2000 rpm의 속도와 20초 동안 고속 전단을 가했을 때에는 138.6 °C로 감소하였다. 따라서 동일한 회전 속도에서 전단 부하 시간이 증가할수록 유리전이온도가 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 PC/ABS 블렌드 중의 PC에 관한 유리전이온도로써 온도가 감소함은 블렌드내의 PS의 T_g(약 100 °C) 또는 PAN의 T_g(약 100 °C)로 이동(shift)하고 있는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 상용성이 증가함을 예측할 수 있다.

또한 스크류 회전 속도 2000 rpm에서 비교하면, “Compounded”

Figure 2. (a) DSC thermograms of PC/ABS blends at fixed screw speeds of 1000 and 2000 rpm; (b) the tendency of glass transition temperatures of PC/ABS blends as a function of processing time.

의 경우의 유리전이온도가 143.2 °C에서, 10초일 때 138.6 °C와 20초일 때 138.7 °C로 감소하여 1000 rpm의 경우와 같은 경향을 보였다.

Figure 3(a)는 고전단 압출 성형기에서 가공온도 220 °C, 전단 부하 시간 20초로 고정하고 고전단 압출 성형기의 스크류 회전속도를 변화시켰을 때에 DSC를 통해 얻은 thermogram을 나타내었다. 스크류 회전속도가 증가함에 따라 유리전이온도가 감소함을 확인할 수 있었다.

Figure 3(b)는 Figure 3(a)에서 나타난 유리전이온도의 변화 추이를 나타낸 그래프이다. 유리전이온도가 초기의 143.2 °C에서 고전단 압출 성형기의 스크류 회전속도가 500과 1000 rpm에서는 141.3, 141.0 °C로 감소하여 약 1 °C의 완만한 유리전이온도 감소를 보이다가 이후 3000 rpm으로 증가하면서 133.6 °C로 약 10 °C 가량의 급격한 감소를 보였다. 따라서 동일한 전단 부하 시간 20초에서 고전단 압출 성형기의 스크류 회전 속도가 증가할수록 유리전이온도가 감소함을 확인하였고, 3000 rpm과 같이 고속 전단의 일정 수준을 초과하면 급격한 유리전이온도의 감소로 상용성의 증가 이외의 물성 변

Figure 3. (a) DSC thermograms of PC/ABS blends at a fixed processing time of 20 sec; (b) the tendency of glass transition temperature of PC/ABS blends as a function of screw speed.

Figure 4. Thermal gravimetric analysis of PC/ABS blends compounded and treated by high shear rate process at the screw speed of 1000 rpm, and the processing times of 10 and 20 sec.

화의 예측할 수 있겠다.

Figure 4는 TGA를 이용하여 고속 전단을 가한 PC/ABS 블렌드 시편의 분해 경향을 측정 비교한 그래프이다. 그림에서

“Compounded”의 경우 ABS와 PC의 분해곡선이 뚜렷한 두 단계의 분해 과정이 일어나고, 고속 전단 가공을 한 경우는 단계적 분해에서 거의 선형으로 분해되는 경향을 확인할 수 있었다. H. Zhong과 연구자들에¹⁵ 의하면 이러한 선형 분해 경향은 상용화제를 첨가하여 상용성이 증가될 때에 나타나며 본 연구와 동일한 현상으로 판단되어 상용성이 증대됨을 알 수 있었다.

이는 Figure 3의 유리전이온도의 강하로 수렴되는 현상을 보여 상용성 증가로 인한 결과라고 해석한 것과 동일한 요인으로 해석될 수 있다.

형태학적 물성 분석. 열적 물성의 변화에 대한 근거를 제시하기 위하여 SEM을 사용하여 고전단 압출 성형기의 고속 전단 조건에 따른 시료의 형태학적 물성을 분석하였다. 각 시편을 액체 질소하에 파단하고 에칭하여 사용하였다. 이를 통해 얻어진 PC/ABS 블렌드의 SEM 사진에서 분산상의 크기와 분포로 형태학적 물성을 분석하였다.

Figure 5는 기준이 되는 시료 “Compounded”의 파단면의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 액체 질소하에 파단된 시편의 파단면을 에칭하였으므로 ABS와 PC 사이 경계면이 부식되어 SEM 사진 상에서는 ABS 분산상이 뚜렷하게 관찰되었다. Figure 5의 “Compounded” 경우 사진 상 ABS 분산상의 크기를 직경으로 측정된 평균값은 약 800 nm이었다. 고전단 가공 공정을 거쳤을 경우인 Figures 6과 7에서는 ABS 분산상의 크기가 감소함을 볼 수 있었다.

Figure 6은 PC/ABS 블렌드에 스크류 회전속도 1000 rpm으로 고정하고 전단 부하 시간을 다르게 하는 실험 조건에서 얻은 시편을 나타내었다. Figure 6의 경우 고속 전단을 가할 때 전단 부하 시간 10초에서 40초로 증가함에 따라 분산상의 크기가 감소하는 것을 볼 수 있다. 실제로 전단 부하 시간 40초일 경우에 분산상의 크기는 약 350 nm로 감소하였다. Figure 5의 “Compounded” 경우 크기의 평균이 약 800 nm이었으므로 분산상의 크기 감소가 있었으며, 자세한 형태학적

Figure 5. SEM images of PC/ABS blends at “Compounded”.

해석은 본 연구팀의 “PC/ABS 블렌드의 고전단 성형에 따른 모폴로지 분석에 관한 연구”를 참조 바란다.

일반적으로 상용화제의 첨가로 분산상의 크기를 감소시킬 수 있으며, 상용성이 증대된다. 본 실험에서는 고속 전단 부하 시간이 증가함에 따라 다른 첨가물이 없이 분산상이 더 작은 구형을 가지는 것을 확인하였으며, 이는 유리전이온도의 경향과 열 분해곡선에서도 같은 경향을 보였다.

Figure 7은 고전단 압출 성형기의 전단 부하 시간을 20초로 고정된 상태에서 스크류 회전속도를 500에서 3000 rpm까

Figure 6. SEM images of PC/ABS blends at 1000 rpm, 220 °C; (a) 10 sec; (b) 20 sec; (c) 30 sec; (d) 40 sec.

Figure 7. SEM images of PC/ABS blends at 20 sec, 220 °C; (a) 500 rpm; (b) 1000 rpm; (c) 2000 rpm; (d) 3000 rpm.

지 변화시켰을 때 시편의 파단면을 나타내었다. 1000 rpm의 스크류 회전속도로 고속 전단을 가한 경우 Figure 5의 전단을 가하지 않은 경우에 비해 분산상의 크기가 약 600 nm로 감소하였고 3000 rpm에서는 약 400 nm로 감소함을 확인할 수 있었다.

이전의 연구에서 블렌드 내의 상용화제를 첨가할 때에 분산상의 크기가 감소하는 것을 보고하였다.^{16,17} 이로써 고속 전단을 가한 경우에 분산상의 감소는 상용성의 증가를 예측할 수 있다.

이를 통해 Figure 2와 Figure 3에서의 유리전이온도의 감소는 상용성의 증가에 의한 현상으로 예측할 수 있었으며, 전단 부하 시간이 증가하거나 스크류 회전속도를 증가시키에 따라 상용성이 증가할 것으로 형태학적인 결과와 더불어 예측할 수 있었다.

한편, Figure 7에서 스크류 회전속도가 각각 2000과 3000 rpm인 (c)와 (d)의 경우 분산상의 크기는 감소하였지만 다른 조건의 SEM 사진의 블렌드 형상들과 비교하여 PC와 ABS의 상의 경계면이 불분명해지므로 또 다른 물성의 변화가 예측되는 특이한 형태학적 모습을 보여주었다.

기계적 물성 분석. 열적 물성의 변화에 대한 근거를 제시하기 위한 또 다른 방법으로 기계적 물성을 알아보았다. 이때 UTM을 사용하여 고전단 압출 성형기의 스크류 회전속도와 전단 부하 시간의 변화에 따른 PC/ABS 블렌드의 인장강도와 신율을 측정하였다.

Figure 8(a)는 고전단 압출 성형기의 공정 조건 중 온도와 스크류 회전속도를 각각 220 °C와 1000 rpm으로 고정하고 전단 부하 시간을 변화하였을 때의 신율과 인장강도의 변화 추이를 꺾은선 그래프로 나타낸 것이다. 고속 전단을 가함에 따라 “Compounded”와 비교하여 인장강도가 전단 부하 시간 10초에서 최대 58 MPa까지(약 15%) 증가하였고 신율은 완만한 감소를 보였다. 이러한 결과는 열적 형태학적 물성의 변화에서 나타난 것과 같은 경향으로 상용성의 증대에 따른 영향으로 예상할 수 있다.⁷ 특히 고전단 압출 성형기에서 온도 220 °C와 스크류 회전속도 1000 rpm에서는 인장강도 신율의 저하 없이 물성의 향상을 기대할 수 있음을 알 수 있었다.

Figure 8(b)는 고전단 압출 성형기 전단 부하 시간 20초로 고정한 후 스크류 회전속도를 변화하였을 때의 인장강도의 변화를 나타낸 그래프이다. 인장강도는 스크류 회전속도가 1000 rpm인 경우 53에서 56 MPa로 증가하였다가 스크류 회전속도가 2000과 3000 rpm으로 증가함에 따라 각각 53, 50 MPa로 점차 감소하는 경향을 보였다. 신율은 스크류 회전속도가 증가함에 따라 1000 rpm의 경우 완만한 감소를 보이며, 2000 rpm에서부터 급격한 감소가 나타났다.

Figure 8(a)는 1000 rpm의 경우 상용성의 증가로 인해 인장강도가 증가하고 신율은 소폭 감소하였지만 스크류 회전속도 2000 rpm 이상에서는 인장강도가 감소하기 시작하고 신율이

Figure 8. Tendency of elongation and tensile strength of PC/ABS blends as a function of (a) processing time; (b) screw speed.

급격히 감소하며 3000 rpm에서는 신율이 약 20%로 보다 확실히 감소되는 것을 볼 수 있었다.

기계적 물성이 급격하게 감소하는 이유는 PC의 내열성이 취약하며, PC/ABS 블렌드의 경우 ABS 내의 촉매잔여물에 의해 PC가 쉽게 열화될 수 있다는 Zhang 등의¹⁰ 연구는 이를 뒷받침해 준다. 따라서 열화가 발생하는 것으로 예측할 수 있었다. 이는 열적 물성을 보여주는 Figure 3에서 유리전이온도의 급격한 감소가 열화에 기인한 현상임을 예측할 수 있었다.

결론

본 연구는 PC와 ABS 블렌드에서 고전단 압출 성형기를 이용하여 고속 전단 부하를 가했을 때, 열적 물성의 변화를 알아보았다. 또한 미세구조의 형태학적 물성 변화와 인장강도 및 신율을 통하여 그에 대한 근거를 제시하였다.

열적 물성은 고전단 압출 성형기의 스크류 회전속도가 1000 rpm인 경우 PC의 유리전이온도가 143.2에서 141.0 °C로의 완만한 감소를 보였다. 같은 조건에서 미세구조상 ABS의 분산상의 크기가 감소하였고 신율은 다소 감소하나 인장강도는 오히려 약간 증가함을 보였다. 이를 근거로 가해지는

전단응력이 증가함에 따라 PC와 ABS간의 상용성이 증가함을 예측할 수 있었고 TGA 분해곡선이 두 단계의 분해 경향에서 선형으로 변화되고 있음도 관찰할 수 있었다.

반면, 고전단 압출 성형기의 고속 전단 부하 시간이 20초이고 스크류 회전속도가 2000 rpm 이상으로 증가하는 경우 유리전이온도가 143.2에서 133.6 °C까지의 급격한 감소를 보였다. 이 조건에서 신율도 급격히 감소하였고, 인장강도 역시 감소하였다. 이를 통해 PC/ABS 블렌드에 고전단에 의한 고분자의 분해현상이 발생하였음도 확인하였다.

이러한 실험결과를 통하여 고전단 압출 성형기를 도입하면 상용화제와 같은 첨가물 없이 상용성을 향상시킬 수 있고, 상용성의 향상으로 인한 유리전이온도의 감소가 발생할 수 있다는 것을 예측할 수 있었다. 그러나 특정한 전단력의 조건 이상에서는 고분자의 전단력에 의한 분해로 인한 열적 물성이 하락되는 것이 우려되며, 따라서 고속 전단 가공의 공정 조건의 확립이 중요함을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 2012년도 (주)현대 NGV의 재원으로 지원되어 수행된 연구입니다(2012-0488).

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman, *Polymer Blends*, Academic Press Inc., New York, 1978.
2. J. A. Manson and L. H. Sperling, *Polymer, Blends and Composites*, Plenum, New York, 1976.
3. T. Lee and B. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **15**, 141 (1991).
4. T. S. Grabowski, U. S. Pat. 3,130,177 (1964).
5. D. W. van Krevelene and Klaas te Nijenhuis, *Properties of polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, Amsterdam, 2009.
6. D. R. Poul and C. B. Bucknall, *Polymer Blends*, Elsevier, New York, 1978.
7. A. A. Jabareen, *Mater. Sci.*, **45**, 6623 (2010).
8. W. Y. Chiang and G. L. Tzeng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 795 (1997).
9. M. H. Yazdi and L.-S. Pearl, *J. Therm. Anal. Cal.*, **96**, 7 (2009).
10. X. Zhang and T. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 831 (2001).
11. S. Balakrishnan, N. R. Neelakantan, D. N. Saheb, and T. P. Jog, *Polymer*, **39**, 5765 (1998).
12. P. Svoboda, *Eur. Polym.*, **45**, 1485 (2009).
13. S. Hiroshi, *Plast. Sci.*, **6**, 20 (2010).
14. H. K. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**, 266 (2014).
15. H. Zhong, P. Wei, P. Jiang, and G. Wang, *Fire Mater.*, **31**, 411 (2007).
16. S. J. Yoo and S. H. Lee, *Macromol. Res.*, **23**, 1187 (2013).
17. Y. T. Sung, M. S. Han, J. C. Hyun, W. N. Kim, and H. S. Lee, *Polymer*, **44**, 1681 (2003).