

고속전단에 의한 폴리카보네이트/ABS 블렌드의 열분해 및 기계적 특성 연구

유재정 · 웅다경 · 이한기* · 김대식* · 이형일** · 김선희** · 이기윤** · 이승구†

충남대학교 유기소재 · 섬유시스템공학과,

*Hyundai Motor Group, 자동차부품 연구개발 본부, 고분자재료연구팀,

**충남대학교 고분자공학과

(2013년 12월 23일 접수, 2014년 2월 22일 수정, 2014년 3월 5일 채택)

Thermal Decomposition and Mechanical Properties of Polycarbonate/ABS Blends Prepared by High Shear Rate Processing

Jae Jung Yoo, Da Kyoung Yong, Han Ki Lee*, Dae Sik Kim*, Hyung Il Lee**,
Sun Hong Kim**, Kee Yoon Lee**, and Seung Goo Lee†

Department of Advanced Organic Materials & Textile System Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Polymer Materials Research Team, Automotive Reserch & Development, Hyndai Motor Group,
772-1, Jangduk-dong, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 445-706, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received December 23, 2013; Revised February 22, 2014; Accepted March 5, 2014)

초록: Polycarbonate(PC)/acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS) 블렌드를 고속전단압출성형기로 1000 rpm 이상의 스크류 속도로 압출하여 전단속도와 전단시간에 따른 PC/ABS 블렌드의 열분해와 기계적 특성을 조사하였다. 고속전단 조건으로 스크류 회전속도를 1000에서 3000 rpm 범위에서 조절하였고, 전단부하시간은 10에서 40초로 변화를 주었다. 그 결과, 2000 rpm 이상의 고속전단을 통해 얻어진 시편의 경우, 고분자의 열분해의 발생으로 열분해 시작 온도가 낮아졌다. 스크류 회전속도와 전단부하시간에 따라 열분해에 의하여 시편의 인장강도와 신율이 낮아지는 결과를 얻었다. 이러한 PC/ABS 블렌드의 고속전단 조건에 따라 기계적 특성이 크게 변화하였으며 특히, 신율이 고속전단에 크게 영향을 받았다.

Abstract: Polycarbonate (PC) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends were prepared using a high shear extruder to investigate their thermal decomposition and mechanical properties with shear rate and shear time. In this experiment, high shear rate, from 1000 to 3000 rpm, in blending process was applied for 10 to 40 sec, respectively. At high shear rate over than 2000 rpm, the initial decomposition temperature was dropped significantly compared to a compounded sample because of thermal decomposition of the blend by high shear. Consequently, high shear processing gave an important effect on the mechanical and thermal properties of the PC/ABS blend. In particular, elongation of the blend decreased significantly with shear rate.

Keywords: PC/ABS, polymer blend, high-shear, thermal decomposition, mechanical properties.

서론

이전부터 두 종류 이상의 고분자를 블렌드하여 새로운 특성을 창출해내는 연구가 활발히 진행되어 왔다.^{1,2} 상업화된 많은 고분자 블렌드 중에서 polycarbonate(PC)/acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS)는 많이 이용되는 제품 중의 하나로 뛰어난 내충격성, 내열성 및 성형성 등의 우수한 물성을 가

지고 있기 때문에 자동차의 내장재, 전기전자제품의 외장재로 널리 사용되고 있다.³ 상업적으로 생산되는 PC/ABS 블렌드에서는 보통 상용화제를 함유하지 않은 채로 생산되고 있다. 왜냐하면, 두 성분 사이에는 PC와 ABS에 포함된 styrene-acrylonitrile(SAN)이 공중합체 사이에서 열역학적으로 완전한 상용성을 갖진 않지만 비교적 양호한 친화성이 존재하여 외부에서 응력이 가해질 경우 효과적인 응력전달에 필요한 계면접착력을 제공하기 때문인 것으로 알려져 있다.^{4,5} 하지만, 기본적으로 PC와 ABS는 비상용계로 상분리 현상이 발생하며 특정 조건에서는 상분리 정도가 매우 심하며, 분산상의 합

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

체(coalescence)현상이 심화되어 분산상의 크기 증가 및 전체적인 상구조의 재편성과 더불어 기계적인 성질이 저하되는 등 상당히 불안정한 상구조를 나타낸다고 보고된 바 있다.⁶ 따라서 블렌드 물질을 얻기 위한 압출공정과 시편제작을 위한 사출공정을 거치는 동안 그 조건에 따라 블렌드의 상구조도 민감하게 변할 수 있다.^{7,9}

본 연구에서는 기존의 압출방식과 다르게 고속전단 압출성형법을 적용하여 PC/ABS 블렌드를 제조하고자 하였다. 고속전단압출성형법을 이용함으로써, 분산상의 크기를 한계보다 10배 이상 작게 만든 분산 구조를 얻을 수 있으므로 비상용성 고분자 블렌드 재료의 물성 향상을 기대할 수 있다. 고속전단을 이용한 블렌드 제조에서 전단속도와 시간에 따른 PC/ABS의 열적, 형태학적, 그리고 기계적 특성의 변화를 고찰하고자 하였다.

실 험

재료. 본 연구에서 사용된 PC, ABS, 산화방지제 등의 소재에 대한 내용을 Table 1에 나타내었다. PC는 LG Chem. 제품으로 수평균 분자량은 9700 g/mol이고, 중량평균 분자량은 22400 g/mol이다. ABS 또한 LG Chem. 제품을 사용하였으며, PC/ABS의 함량은 70:30으로 혼합하였으며 산화방지제로서 bis(2,4-dicumylphenyl) pentaerythritoldiphosphite가 1 phr 사용되었다.

블렌드 및 시편 제조. 주재료인 PC와 ABS는 진공오븐을 이용하여 100 °C에서 12시간 건조시킨 후 twin screw extruder (TEK20, SMPLATEK)를 사용하여 220 °C, 250 rpm에서 용융 블렌딩하여 펠렛화하였다. 제조된 블렌드는 100 °C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조시킨 후, 고속전단 압출성형가공장치(NHSS-28, Niigata Machine Techno Co, Ltd사)를 이용하여 PC/ABS 펠렛을 제조하였다. 고속전단압출기의 스크류속도는 1000, 1500, 2000, 3000 rpm으로 변화를 주었으며, 전단부하시간은 스크류속도를 1000 rpm으로 고정한 상태에서 10, 15, 20, 25, 30, 40초로 변수를 두어 시편을 제조하였다.

열분해 거동. 고속전단을 준 시편과 주지 않은 시편의 열분해 특성을 측정하기 위하여 열중량분석기(TGA, Mettler-Toledo Inc.)를 사용하였다. 온도는 상온에서 550 °C까지 승온속도는 10 °C/min로 하였으며, 질소 분위기로 실험을 진행하

였다.

모폴로지 관찰. 전단속도에 따른 블렌드의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, S-4800 HITACHI)을 이용하였다. 시편을 액체질소에 냉각하여 파단시킨 후, ABS 도메인을 선택적으로 에칭시켜 더 선명한 상을 얻기 위해 항온수조를 이용하여 80 °C를 유지시킨 후, 강산혼합액(H₂SO₄ 120 mL, H₂O 30 mL, Cr₂O₃ 5 g)에 5분간 침지시켜 에칭하고 수세 후 건조하였다. 그 후 단면을 30~50 Å 두께로 백금코팅하고 15 kV 가속전압에서 분석하였다.

기계적 물성 측정. 만능시험기(Instron 4467)를 사용하여 PC/ABS 블렌드의 인장강도와 신율을 측정하였다. 인장시편은 고속전단압출성형가공에 의해 얻은 펠렛을 hot-press (Model No.3925, Carver Inc.)를 사용하여 만들었으며 JIS K6251-8에 의거하여 제작하였다. 인장시편은 hot-press에서 온도 200 °C로 압력을 가하지 않은 상태로 10분간 예열한 후, 5분 동안 3000 psi의 압력을 가하여 성형하였다. 그 후, 차가운 물에 급랭시켜 인장시편을 얻었다. Load cell은 30 kN, cross-head speed는 20 mm/min으로, gage length는 10 mm로 설정하여 측정하였다.

결과 및 토론

열적 거동 분석. Figure 1과 2는 220에서 PC/ABS 블렌드의 고전단 압출가공 시 스크류 회전속도와 전단시간을 변화시켰을 때의 열중량의 변화를 측정한 결과이다. Figure 1에서 전단부하시간을 20초로 고정하고 스크류의 회전속도를 변화시킨 결과, 400 °C 부근에서 나타나는 열분해 시작점이 차이가 나타나는 것을 알 수 있다. 고전단을 가하지 않은 시편의 경우 블렌드된 PC와 ABS 두 상의 분해시점이 다르게 나오는 것을 확인할 수 있다. 450 °C 이상에서 열분해가 시작되는 것은 PC 상인데, 이는 PC가 단위결합당 2개의 벤젠고리

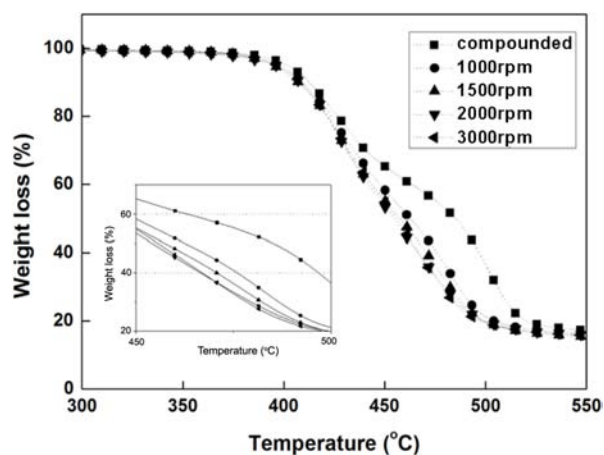


Figure 1. TGA curves of PC/ABS(70/30) blends: 1000, 1500, 2000, 3000 rpm at 20 sec.

Table 1. Blend Composition of PC/ABS

Material	Supplier	Content
PC(polycarbonate)	LG Chem.	70%
ABS(Acrylonitrile-butadiene-styrene)	LG Chem.	30%
Bis(2,4-dicumylphenyl) pentaerythritol diphosphite	Dover Chem.	1phr

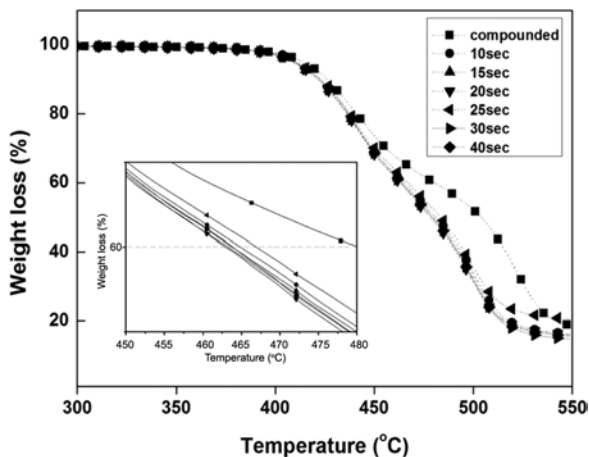


Figure 2. TGA curves of PC/ABS(70/30) blends: 10, 15, 20, 25, 30, 40 sec at 1000 rpm.

를 갖는 강직한 결합 때문에 더 높은 열분해 온도를 갖기 때문이다. 고전단을 가한 경우 전단을 가하지 않은 경우에 비해 ABS 상과 PC 상의 열분해가 진행되었음을 알 수 있다. 열분해시점을 살펴보면 스크류 회전속도가 증가할수록 더 낮은 온도에서 열분해가 시작됨을 알 수 있다. 450 °C 이상에서의 PC 상의 분해도 전단을 주지 않은 경우보다 열분해곡선이 점차 낮은 온도로 이동되어 빠르게 열분해가 시작됨을 나타낸다. 이러한 고전단에서의 열분해 현상은 PC나 ABS 상 모두 고전단에서 안정하지 않음을 나타내며, 이러한 열분해를 방지하려면 좀더 안정한 항산화제를 사용하는 것을 고려해야 할 것이다.

Figure 2는 스크류 회전속도를 1000 rpm으로 고정하고 전단부하시간의 변화를 주었을 때의 열분해 거동을 나타내었다. 그 결과, Figure 1과 유사한 거동을 보이지만, 스크류 회전속도보다 전단부하시간을 변수로 두었을 경우 열분해곡선의 차이가 상대적으로 덜하다는 것을 알 수 있다. 두 곡선의 비교를 통해 열분해는 전단부하시간보다는 스크류 회전속도에 더 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

Figures 3과 4는 TGA 결과에서 얻은 곡선을 미분하여 얻은 DTG 곡선을 나타낸 그림이다. Figure 3은 스크류 회전속도에 변화를 준 것으로, ABS와 PC의 두 상의 분해피크가 확연히 나타나는데, 이는 PC/ABS의 전형적인 상 분리현상에 의한 결과이다.

고전단을 가하지 않은 경우 두 상의 열분해 피크온도의 차이가 상대적으로 크지만, 고전단에 의하여 두 상의 열분해 피크온도 차이가 줄어드는 것을 알 수 있다. 특히, 3000 rpm에서는 PC 상의 열분해 피크온도가 매우 낮아져서 두 상의 열분해온도 차이가 상당히 줄어드는 것을 알 수 있다. 이렇게 전단속도에 따라 열분해 피크온도 차이가 줄어드는 것은 상대적으로 많은 PC 상이 고전단에 의하여 분해가 더 많이 진행되었

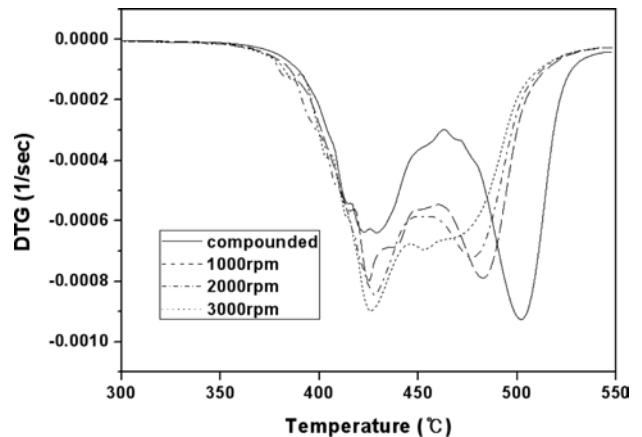


Figure 3. DTG curves of PC/ABS(70/30) blends: 1000, 2000, 3000 rpm at 20 sec.

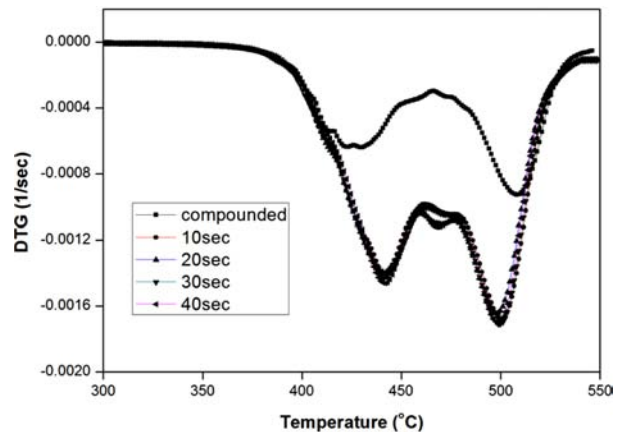


Figure 4. DTG curves of PC/ABS(70/30) blends: 10, 20, 30, 40 sec at 1000 rpm.

음을 나타내는 것으로 생각된다. 또한 스크류 회전속도가 커질수록, 초기 분해량이 증가하는 것을 알 수 있다. Figure 4는 스크류 회전속도를 1000 rpm으로 고정한 상태에서 전단부하시간의 변화에 따른 DTG 그래프이다. Figure 3과 마찬가지로 전단을 가하지 않은 그래프에서는 두 상의 열분해 피크온도 차이가 확연히 나타나며, 전단시간이 증가할수록 두 상의 열분해 피크온도 차이가 감소하는 것을 알 수 있다. Figures 2와 4로부터 전단시간이 증가할수록 큰 차이는 아니지만 열분해가 좀 더 빠르게 진행된다는 것을 알 수 있다.

이러한 PC/ABS 블렌드의 열분해 거동으로부터 고전단가공에 의하여 블렌드 내의 고분자가 분해될 수 있다는 것과 이때 전단속도가 전단부하시간보다 더 큰 영향을 주며, 상대적으로 많은 PC 상의 열분해 거동이 분해곡선에 더 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

형태학적 분석. 스크류 회전속도의 변화에 따라 얻은 블렌드의 파단시편을 SEM으로 관찰하였다. Figure 5는 PC/ABS

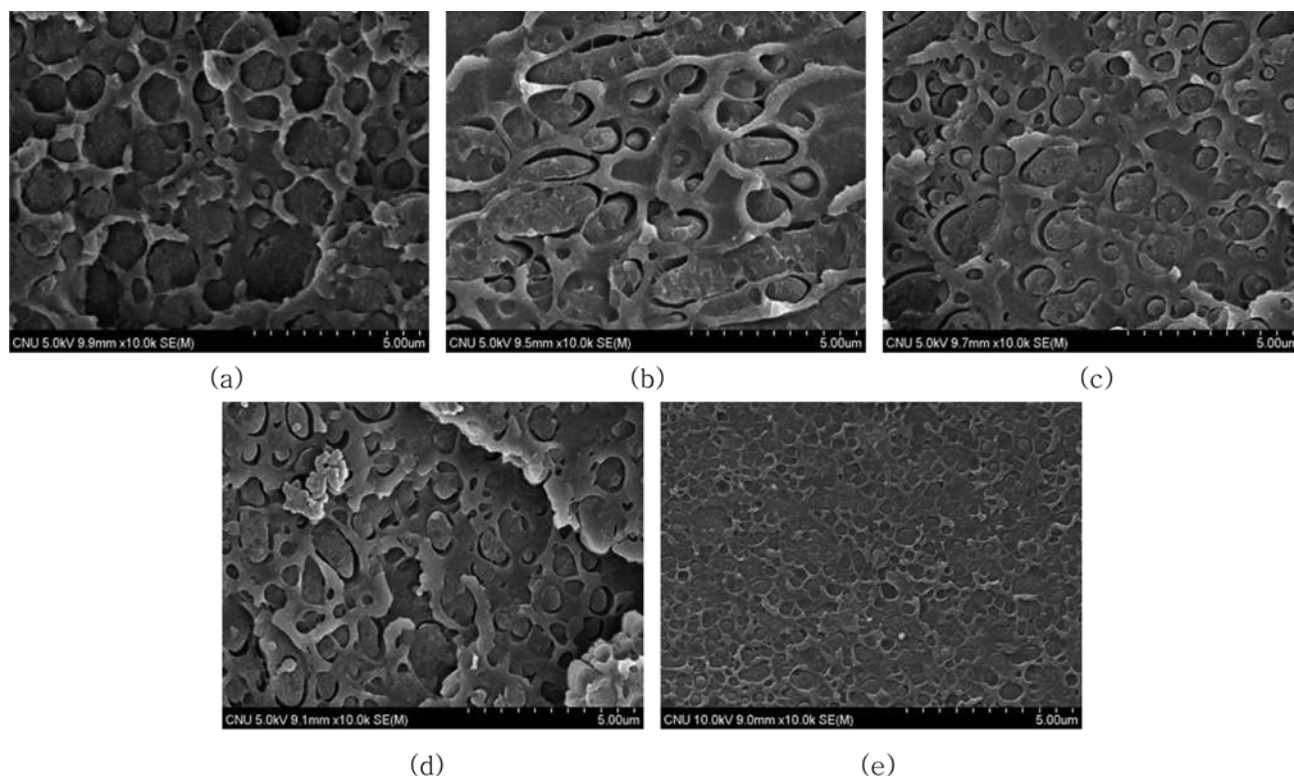


Figure 5. SEM images of PC/ABS blends at 20 sec: (a) compounded; (b) 1000 rpm; (c) 1500 rpm; (d) 2000 rpm; (e) 3000 rpm.

블렌드의 단면을 강산으로 에칭하여 분산상인 ABS 도메인을 제거한 결과를 나타낸다. 전단을 가하지 않은 (a)의 경우, ABS 도메인 사이즈가 $1\mu\text{m}$ 수준을 나타내며 비교적 균일한 크기로 ABS 도메인이 분포되어 있다. 그러나 고전단을 준 경우, 스크류 회전속도가 증가할수록 점차 모폴로지의 변화가 나타나게 된다. 구형을 이루던 ABS 도메인이 1000 rpm에서는 타원형으로 바뀌는 추세를 가지며 도메인 크기가 약간 감소한다. 스크류 회전속도가 1500, 2000 rpm으로 증가할수록 도메인 크기가 점차 줄어드는 경향을 보인다. 특히 3000 rpm의 고전단 시편의 경우, 큰 모폴로지의 변화가 나타나며, 도메인 사이즈가 나노수준으로 급격히 감소하고 표면이 거칠며 오밀조밀해진다. 이는 전단속도가 높아짐에 따라 분산상의 크기가 전단에 의하여 감소하게 되어 일어나는 현상이며, 3000 rpm 정도에서는 전단에 의한 응력마찰에 의해 열분해가 많이 일어났기 때문으로 사료된다.

기계적 물성 분석. 스크류 회전속도에 따른 기계적 성질의 변화를 알아 보기 위하여 스크류 회전속도와 전단부하시간에 따른 시편의 인장강도, 신율을 측정하였다. Figures 6과 7은 전단부하시간을 10초로 고정한 상태에서 스크류 회전속도의 변화에 따른 강도와 신율값을 나타낸 것이다. 인장강도의 경우, 전단을 가하지 않은 시편보다 1000, 1500, 2000 rpm의 고전단을 준 시편에서 오히려 더 높은 값을 나타낸다. 이는 고전단에 의해 상용화제 없이도 분산상인 ABS가 연속상인 PC

로의 분산성이 증가되어 강도 향상 효과를 나타내는 것으로 사료된다. 하지만, 스크류 회전속도가 높아지면 열분해현상이 크게 일어나 3000 rpm의 고전단에서는 강도가 급격히 떨어지게 된다. 신율의 경우, 전단을 가하지 않은 시편의 경우 170% 정도의 높은 신율을 보여준다. 하지만, 고전단을 준 경우 전단속도에 따라 신율 값이 떨어지는 거동을 나타낸다. 이는 스크류 회전속도 증가에 의해 전단응력 마찰이 발생하여

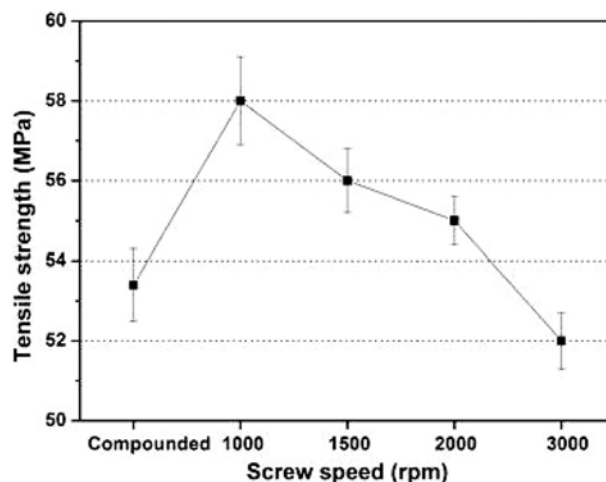


Figure 6. Screw speed on tensile strength of PC/ABS(70/30): 1000, 1500, 2000, 3000 rpm at 10 sec.

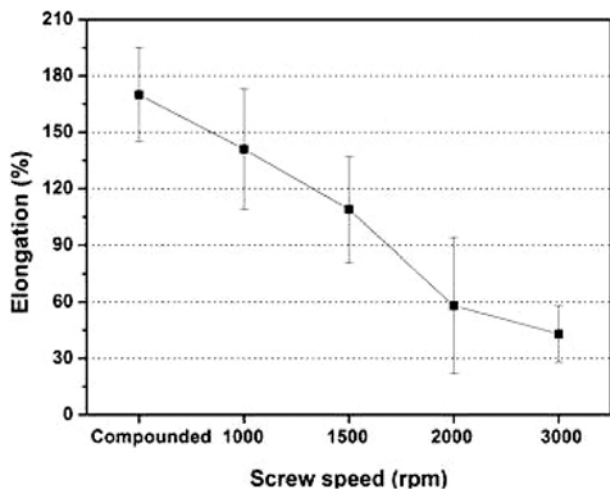


Figure 7. Screw speed on elongation of PC/ABS(70/30): 1000, 1500, 2000, 3000 rpm at 10 sec.

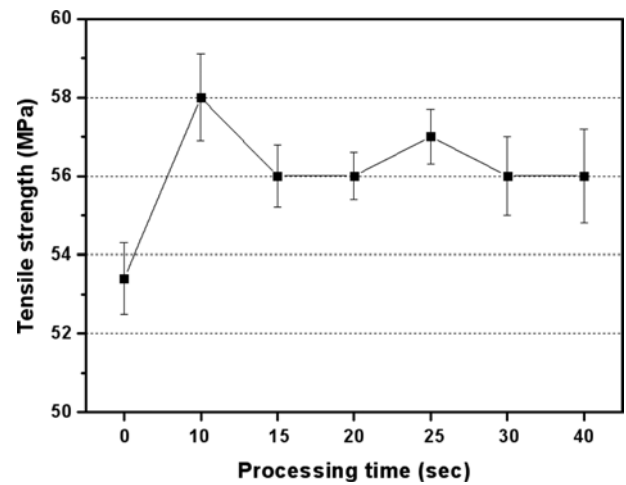


Figure 8. Processing time on tensile strength of PC/ABS(70/30): 10, 15, 20, 25, 30, 40 sec at 1000 rpm.

고무상(rubbery) 성질을 잃고 점점 취성을 갖기 때문이다. Figures 8과 9는 1000 rpm에서 전단시간에 따른 강도와 신율을 나타낸 그림으로, Figures 6과 7에서 나타낸 것과 유사하게 강도 값이 증가하는 경향과 신율은 약간 떨어지는 거동을 보이게 된다. 그러나 상대적으로 전단부하시간이 증가하여도 큰 변화를 나타내지 않는 것으로 보아, 인장물성도 전단부하 시간보다는 전단속도에 더 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

결론

고전단 압출을 통해 제조된 PC/ABS 블렌드의 열분해 거동을 알아보기 위한 TGA 분석 결과, 전단을 주지 않은 고분자의 경우 PC와 ABS 두 물질의 열분해 차이를 명확히 보여주었다. 반면에, 고전단에서 스크류 회전속도를 증가시킬수록 전단을 가하지 않은 시편에 비해 열분해가 점점 낮은 온도에서 시작되며, PC와 ABS의 열분해 피크온도 차도 줄어들고, PC 상의 DTG 피크가 크게 감소되었다. PC/ABS 블렌드의 스크류 회전속도에 따른 모폴로지를 관찰한 결과, 전단을 주지 않은 시편의 경우, ABS 도메인의 크기가 $1\mu\text{m}$ 수준이지만, 고전단을 준 경우 스크류 회전속도가 증가될수록 도메인 크기가 줄어들며 연속상인 PC와 분산상인 ABS 간에 좀더 매끄러운 형상을 보여준다. 그러나 3000 rpm과 같은 고전단을 가하면 열분해가 발생하여 연속상과 분산상의 경계가 모호해지며 거친 표면특성을 나타낸다. 스크류 회전속도에 따른 기계적 물성 측정 결과 인장강도의 경우, PC/ABS 블렌드의 스크류 회전속도가 증가할수록 분산성이 향상되어 인장강도가 1000 rpm에서는 53.4에서 58 MPa로 증가하였다. 신율의 경우, 전단을 가하지 않은 시편의 경우 170%의 신율 값을 나타내다가 스크류 회전속도가 증가함에 따라 점점 떨어지는 경

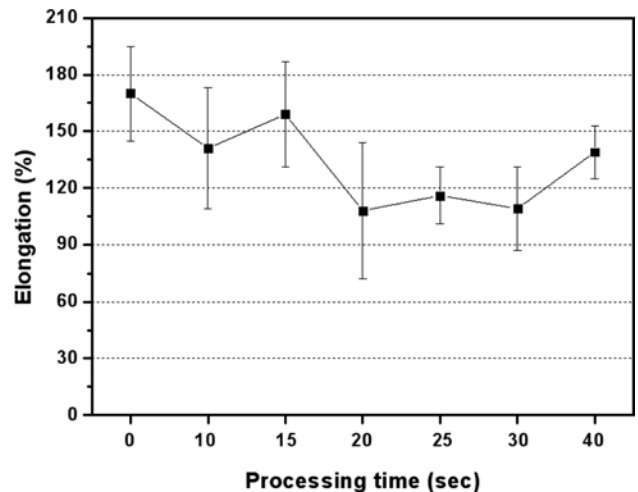


Figure 9. Processing time on elongation of PC/ABS(70/30): 10, 15, 20, 25, 30, 40 sec at 1000 rpm.

향을 보인다. 고전단인 2000 rpm 이상의 전단시 60% 이하로 급격히 하락하는 결과를 보인다. 그러나 일정한 스크류 회전속도에서 전단부하시간의 변화를 준 경우, 상대적으로 작은 물성변화를 보이는 것으로 보아 스크류 회전속도가 전단부하 시간에 비해 물성변화에 더 큰 영향을 끼치는 것을 알 수 있다.

이러한 열적, 형태학적, 기계적 물성을 고찰한 결과로부터 PC/ABS 블렌드에 고전단을 가하면 분산상이 작아지면서 분산성도 향상되어 기계적 성질이 상승하게 되나, 과도한 고전단을 가할 경우 전단응력에 의한 마찰열 발생으로 열분해가 발생하여 블렌드의 물성이 감소함을 알 수 있다.

감사의 글: 이 논문은 2012년도 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. L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 2 (1995).
4. J. D. Keith, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3131 (1984).
5. V. K. Stokes and S. Y. Hobbs, *Polymer*, **34**, 1222 (1993).
6. D. Quintens, G. Groeninckx, M. Guest, and L. Aerts, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1474 (1990).
7. D. Quintens, G. Groeninckx, M. Guest, and L. Aerts, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1474 (1990).
8. D. Quintens, G. Groeninckx, M. Guest, and L. Aerts, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1484 (1990).
9. T. W. Cheng, H. Keskkula, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1245 (1992).