

Polycarbonate/SAN 블렌드의 열적 및 기계적 성질

박 이 순 · 권 영 환 · 이 인 태* · 김 병 선*

경북대학교 고분자공학과 · *제일모직(주) 화성연구소

(1990년 8월 6일 접수)

Thermal and Mechanical Properties of Polycarbonate/SAN Blends

Lee Soon Park, Young Hwan Kwon, In Tae Lee*, and Byung Sun Kim*

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea

*R & D Center, Chemicals Division, Cheil Industries, Inc., Euiwang, 437-010, Korea

(Received August 6, 1990)

요 약 : 분자량과 acrylonitrile(AN) 함량이 다른 3종류 styrene-acrylonitrile copolymer (SAN-1 : $M_w=87,000$, AN=25%, SAN-2 : $M_w=138,000$, AN=32%, SAN-3 : $M_w=183,000$, AN=30%)와 polycarbonate(PC)의 용융 블렌드를 제조하고 열적, 유변학적 및 기계적 성질을 조사하였다. PC/SAN 블렌드는 DSC 실험 결과 두개의 T_g 를 보였으나 PC의 SAN에 대한 부분적인 상용성은 SAN-1의 경우 SAN-2 및 SAN-3 보다 비교적 크게 나타났다. 인장강도, 연신율 및 충격강도등 기계적 및 유변학적 성질에 있어서 PC/SAN 블렌드는 주어진 AN함량 범위에서 SAN의 분자량에 의한 영향이 AN 함량변화에 의한 것보다 상대적으로 크게 나타났다.

Abstract : Polycarbonate was melt blended with three styrene-acrylonitrile copolymers (SAN-1 : $M_w=87,000$, AN=25%, SAN-2 : $M_w=138,000$, AN=32%, SAN-3 : $M_w=183,000$, AN=30%) and thermal and mechanical properties were studied. PC/SAN blends showed two T_g 's from the DSC measurements. The partial miscibility of PC in SAN was relatively higher in SAN-1 than SAN-2 or SAN-3. In these PC/SAN blends the effect of molecular weight of SAN was relatively dominant compared with AN content of SAN in such mechanical properties as ultimate strength, elongation, and notched Izod impact strength. Similar effect was observed in the apparent shear viscosity vs. shear rate curves of PC/SAN blends.

서 론

고분자 재료의 고성능화 요구에 대응하여 최근 polymer blend에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. PC/ABS 블렌드는 polycarbonate(PC)의 고내열성 및 내충격성등 우수한 기계적 물성과 ABS 수지의

좋은 가공성 및 가격상의 잇점을 결합시킨 소재로서 1964년 Borg-Warner사에 의해 Cylcoloy라는 상품명으로 처음 개발된^{1,2} 후 다양한 PC/ABS blend 제품 및 물성에 관한 보고가 되고 있다.^{3~6} Polycarbonate는 ABS 이외에도 PC/PS,^{7~9} PC/PMMA,^{10,11} PC/PBT¹² 등과의 블렌드로서도 연구가 되었다.

그런데 ABS는 자체가 rubber-toughened plastic 구조의 2성분계를 이루고 있으므로 PC/ABS 블렌드는 ABS의 polybutadiene의 함량과 분포뿐 아니라 SAN의 분자량 및 AN 함량에 따라서도 물성이 변화하게 된다.^{5,14} 따라서 본 연구에서는 PC/ABS 블렌드의 성질을 연구하기 위한 전 단계로서 ABS 수지의 matrix상을 이루는 SAN과 PC 블렌드의 성질을 고찰하였다. PC/SAN 블렌드에 대해서는 Keitz¹⁴ 및 W. N. Kim⁴들에 의해서 연구가 된 바 있다. Keitz 등은 PC와 SAN의 laminate를 제작 이의 파괴에 요구되는 shear stress 실험결과 acrylonitrile(AN) 함량이 약 25%인 SAN이 최대 접착력을 나타냄을 관찰하였으며, 인장, 충격 강도등 다른 기계적 물성들에 있어서도 SAN내의 적정 AN함량(25%)의 중요성을 강조하였다. 본 연구에서는 기 보고된 보문과 AN 함량은 유사하나 분자량이 다른 몇 종류 SAN들이 PC와의 블렌드에서 나타내는 제반 물성에 대한 영향을 조사하였다.

실 험

고분자 시료

본 실험에 사용된 고분자 시료는 polycarbonate (Teijin사) 및 분자량, acrylonitrile(AN) 함량이 다른 3종의 SAN polymer(Cheil Ind. Inc.)로서 이들의 물성이 Table 1에 나타나 있다.

용융 블렌딩 및 시편 제작

먼저 PC와 SAN의 블렌드를 제조하기에 앞서 수분에 의한 PC의 가수분해 반응을 방지하기 위해 PC는 110°C에서 그리고 SAN은 80°C에서 각각 4시간동안 건조하였다. PC/SAN의 조성은 무게비로

Table 1. Characteristics of Polymers Used in PC/SAN Blend

Polymer	Mn	Mw	AN %	Source
PC	20,600	49,800	—	Teijin Co.
SAN-1	38,000	87,000	25	Cheil Ind. Inc.
SAN-2	84,000	138,000	32	Cheil Ind. Inc.
SAN-3	85,000	183,000	30	Cheil Ind. Inc.

100/0에서 0/100의 범위에 걸쳐 10% 씩 바꾸면서 변화시켰다. 용융 블렌드는 Haake Buchler사 Model HBI System 90을 이용하여 pellet의 형태로 얻었으며 사용된 single screw extruder의 L/D는 25/1이었다. 또 각 블렌드 조성에 따른 single screw extruder의 heating zone(Zone 1, 2, 3 및 Die)의 온도 범위는 SAN의 경우에 있어서는 180~220°C 그리고 블렌드의 경우는 PC함량에 따라 250~260°C까지 점차 온도를 증가시켰다.

위에서 얻은 pellet형태의 PC/SAN블렌드 시료들을 90°C에서 4시간 이상 건조한 후 2온스(oz) 사출기 (Model DSV 30)을 이용하여 인장시편(ASTM D-638) 및 0.125 inch, 0.25 inch 두께의 충격시편 (ASTM D-256)을 제조하였다. 이때 PC/SAN 블렌드의 조성비에 따른 사출기의 온도조건은 PC함량이 낮은 경우 210~230°C로 부터 PC 단독의 경우 260~270°C의 범위에 걸쳐 변화시켰다.

유리 전이 온도(T_g)의 측정

PC/SAN 블렌드의 조성에 따른 유리 전이 온도(T_g)는 Stanton Redcroft사 DSC (Model STA 625)를 사용하여 측정하였다. DSC는 인점($T_m=156.60^\circ\text{C}$)을 사용하여 보정을 하였으며⁹ heating rate는 10 °C/min. 이었다.

기계적 성질의 측정

인장강도와 연신율은 Instron (Model 6022)시험기를 사용하여 측정하였으며 연신속도는 5mm/min. 이었다. 충격강도는 0.125 및 0.25 inch 시편(Notched)을 사용하여 Izod 충격 시험기(Toyoseiki Model AS-8404)로 측정하였다. 이상 기계적 성질의 측정치는 최소 5개의 시료에 대한 측정값을 평균하여 나타내었으며 모든 측정은 상온, 약 50% 습도하에서 행하였다.

SEM(Scanning Electron Microscopy) 사진

충격시편 파단면의 SEM 사진을 얻기 위하여는 두께 0.25 inch PC/SAN 블렌드 충격시편을 액체 질소에 담구어 충분히 냉각시킨 후 Izod 충격시험기로 파쇄하는 cryogenic fracture법을 사용하였다.¹⁵ 파단면 사진은 ion sputter를 이용 gold coating처리

후 Jeol사의 SEM(Model JSM 840)으로 20KeV에서 얻었다.

점도 거동

PC/SAN 블렌드의 조성에 따른 점도 성질은 Rosand사의 Capillary rheometer로 L/D 20/1인 die를 사용하여 250℃에서 측정하였다. 점도 측정은 입구 압력 손실과 출구 압력 보정을 하지 않은 겉보기 점도(apparent viscosity)로 나타내었다.¹⁶

결과 및 고찰

유리 전이 온도(T_g) 측정 및 PC/SAN 블렌드의 상용성

일반적으로 PC/SAN 블렌드는 부분적인 상용성만을 나타냄이 알려져 있으며,^{5,14} 이러한 경향은 Table 2의 data에 의해서도 확인되었다. Table 2로부터 SAN의 종류에 관계없이 SAN-rich상의 T_g ($T_{g,SAN}$)는 PC함량이 증가함에 따라 소량 증가하며 PC-rich상의 T_g ($T_{g,PC}$)는 SAN의 함량이 증가함에 따라 소량 감소하다가 증가하는 현상을 나타내었다.

Table 2. Glass Transition Temperatures of PC/SAN Blends

Blend	Wt % of PC	$T_{g,SAN}(^{\circ}C)$	$T_{g,PC}(^{\circ}C)$
PC/SAN-1	0	107.0	—
	20	109.3	—
	40	110.4	148.2
	60	111.0	146.9
	80	111.0	149.1
PC/SAN-2	0	109.6	—
	20	111.1	149.3
	40	112.2	148.1
	60	113.0	149.8
	80	112.6	149.1
PC/SAN-3	0	110.1	—
	20	113.4	150.8
	40	112.7	148.4
	60	113.3	149.0
	80	113.0	149.3
PC	100	—	151.2

SAN의 acrylonitrile (AN) 함량에 따른 PC 상용성의 변화는 다음식으로 정의된¹⁴ T_g shift(%)을 사용하여 명확히 나타낼 수 있는데, PC/SAN 블렌드의 경우 비록 T_g -shift의 온도 범위가 작아 해석상의 오차가 있을 수 있겠지만 전체적인 shift의 경향으로 볼때, Fig. 1으로 부터 AN함량이 25%인 SAN-1이 SAN-2 (AN=32%), SAN-3 (AN=30%)보다 PC 상용성이 큼을 알 수 있다.

$$T_g \text{ shift } (\%) = \frac{T_{g,SAN(B)} - T_{g,SAN(H)}}{T_{g,PC(H)} - T_{g,SAN(H)}} \times 100$$

위 식에서 $T_{g,SAN(B)}$ 는 PC/SAN 블렌드의 SAN-rich상의 T_g 를 나타내고 $T_{g,PC(H)}$ 및 $T_{g,SAN(H)}$ 는 각각 순수한 PC 및 SAN polymer의 T_g 를 나타낸다.

PC/SAN 블렌드의 인장강도 및 연신율

PC의 조성변화에 따른 PC/SAN 블렌드들의 인장강도가 Fig. 2에 나타나 있다. 인장강도는 파단시의 최종 인장 강도 (Ultimate strength)로 나타내었다. Fig. 2로부터 PC/SAN 블렌드는 분자량이 비교적 큰 SAN-2와 SAN-3의 경우는 전 조성 영역에서 순수 PC의 인장강도보다 높은 값을 나타내는 반면, 분자량이 상대적으로 낮은 SAN-1의 경우는 PC 함량의 증가에 따라 인장강도의 증가가 나타나며 PC가

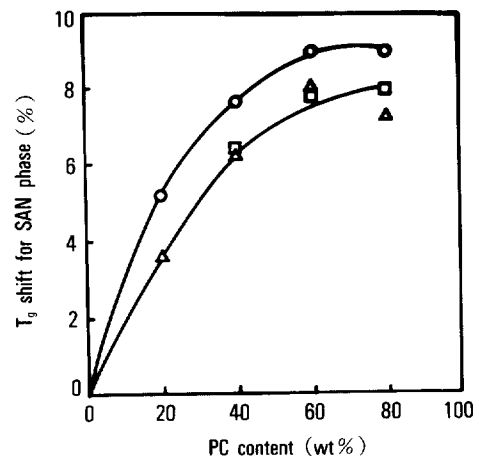


Fig. 1. Relative shift in T_g by DSC for SAN phase in PC/SAN blends: PC/SAN-1 ($\circ$), PC/SAN-2 (Δ), PC/SAN-3 ($\square$).

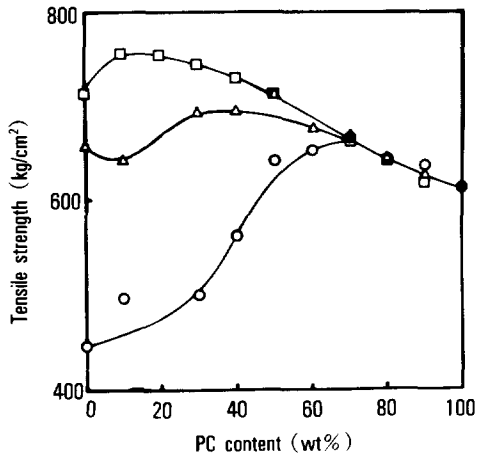


Fig. 2. Tensile strength at break for injection-molded PC/SAN blends : PC/SAN-1 (○), PC/SAN-2 (△), PC/SAN-3 (□).

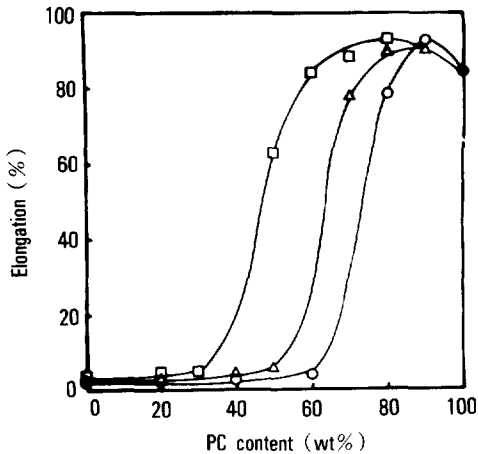


Fig. 3. Percent elongation at break for injection-molded PC/SAN blends : PC/SAN-1 (○), PC/SAN-2 (△), PC/SAN-3 (□).

약 60%일때 인장강도가 최대가 됨을 볼 수 있다. Keitz등¹⁴ PC/SAN 블렌드에서 AN함량이 24.8% 이고 분자량이 높은 경우 인장강도가 증가함을 관찰 하였다.

PC/SAN 블렌드의 PC 함량 변화에 따른 연신율의 변화가 Fig. 3에 나타나 있다. Fig. 3으로 부터 SAN-1, 2, 3의 경우 각각 PC 함량이 70%, 60%, 40%에서 연신율이 급격히 증가되어 SAN의 분자량

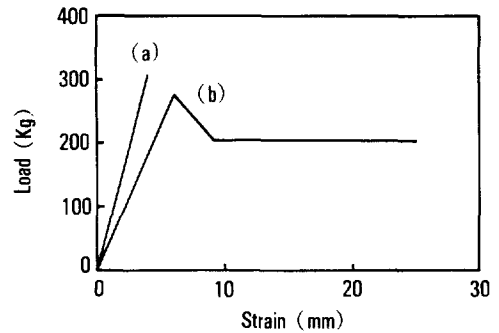


Fig. 4. Tensile stress-strain curves of PC/SAN-2 blend : (a) PC/SAN-2 (20/80), (b) PC/SAN-2 (60/40).

에 의한 효과가 영향을 미침을 알 수 있었다. 이러한 연신을 증가 곡선은 Keitz등이¹⁴ PC/SAN 블렌드에 대해 얻은 것과 유사한 형태를 나타내었다. 또 Fig. 4의 PC/SAN-2 블렌드의 경우에서 보는 바와 같이 PC의 함량이 낮은 영역(10%~40%)에서는 SAN의 영향으로 인한 항복점(Yield point)이 없는 brittle한 성질을 보인 반면 PC의 함량이 60% 이상으로 증가 하면 연신율이 증가함과 동시에 ductile한 성질이 관찰되었다.

충격 강도와 PC/SAN 블렌드의 Morphology

PC의 조성변화에 따른 충격 강도(Notched Izod)의 변화가 Fig. 5 (0.125 inch) 및 Fig. 6(0.25 inch)에 나타나 있다. 두 그림으로 부터 SAN-1, 2, 3의 경우 각각 PC 함량이 50%, 40%, 30%에서 충격강도의 증가가 나타나 SAN의 분자량의 영향이 나타남을 볼 수 있었다. PC/SAN-1, 2, 3 블렌드 어느경우나 모두 순수 PC 보다는 훨씬 낮은 충격강도를 나타내었다. PC/SAN 블렌드의 파단면의 morphology를 나타낸 SEM 사진 (Fig. 7)으로 부터 SAN-rich 및 PC-rich인 경우는 상 분리 현상을 볼 수 있는 반면 충격강도가 급격히 증가되는 PC 함량 30~50% 범위에서는 파단면의 morphology가 변화 됨을 알 수 있다.

PC/SAN 블렌드의 점도 거동

PC의 조성 변화에 따른 PC/SAN-2 블렌드의 Shear rate-Viscosity 곡선이 Fig. 8에 나타나 있다. Fig. 8에서 PC/SAN-2 블렌드는 PC가 70~80% 일

결 론

분자량과 acrylonitrile(AN) 함량이 다른 3 종류 styrene-acrylonitrile copolymer (SAN-1 : $M_w = 87,000$, AN=25%, SAN-2 : $M_w = 138,000$, AN=32%, SAN-3 : $M_w = 183,000$, AN=30%)와 polycarbonate(PC)의 용융 블렌드를 제조하고 열적, 유연학적 및 기계적 성질을 조사하였다. PC/SAN 블렌드는 DSC 실험결과 부분적인 상용성을 나타내는 두 개의 T_g 가 관찰되었으며, T_g shift의 온도 범위가 작기는 하지만 AN 함량이 25%이고 분자량이 비교적 낮은 SAN-1이 SAN-2 혹은 SAN-3보다

때 점도가 급격히 상승하였으며 SAN-1 및 SAN-3의 경우도 유사한 경향을 나타내었다. 이것은 또 Fig. 7의 SEM 사진과 비교해 볼 때 PC가 약 70~80%에서 연속상을 이루는 것과 일치함을 볼 수 있다. 또 PC/SAN의 조성비를 60/40으로 고정한 Fig. 9의 Shear rate-Viscosity 곡선으로 부터 SAN의 분자량의 증가와 더불어 PC/SAN 블렌드의 점도도 같은 순서로 증가함을 볼 수 있다.

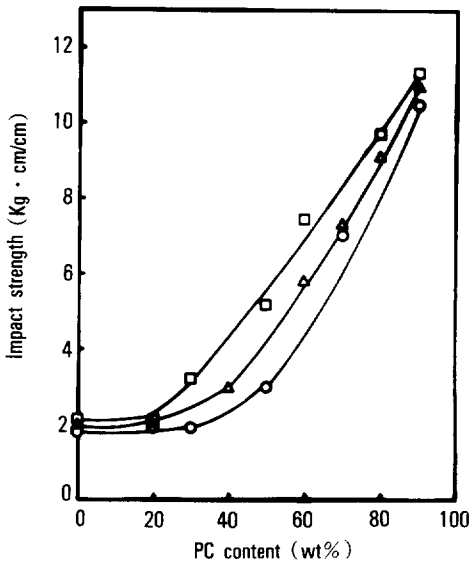


Fig. 5. Notched Izod impact strength for injection-molded PC/SAN blends : PC/SAN-1 (○), PC/SAN-2 (△), PC/SAN-3 (□). (0.125 in. specimen).

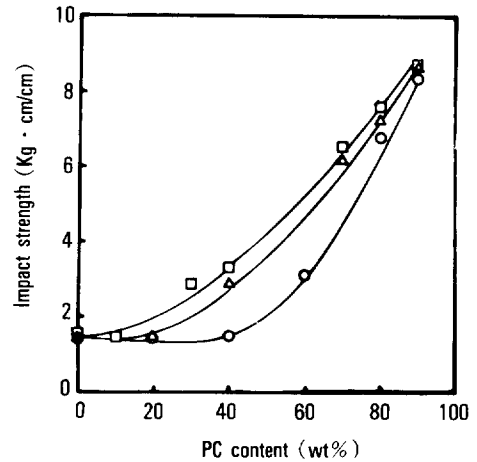
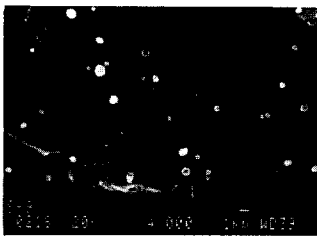
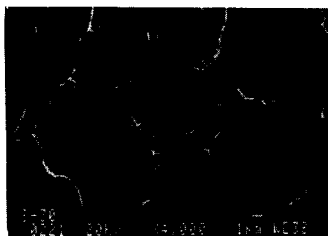


Fig. 6. Notched Izod impact strength for injection-molded PC/SAN blends : PC/SAN-1 (○), PC/SAN-2 (△), PC/SAN-3 (□). (0.25 in. specimen).



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. Scanning electron microscope photograph of PC/SAN-3 blend (fracture cross sectional area) : (a) PC/SAN=20/80, (b) PC/SAN=60/40, (c) PC/SAN=80/20.

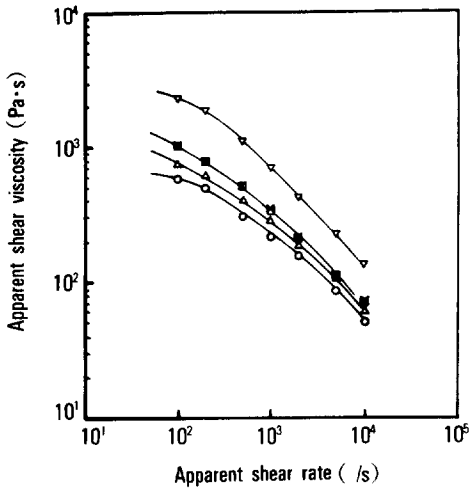


Fig. 8. Apparent shear viscosity vs. apparent shear rate for PC/SAN-2 blends at 250°C : 0/100 (○), 20/80 (△), 40/60 (□), 60/40 (×), 80/20 (▽).

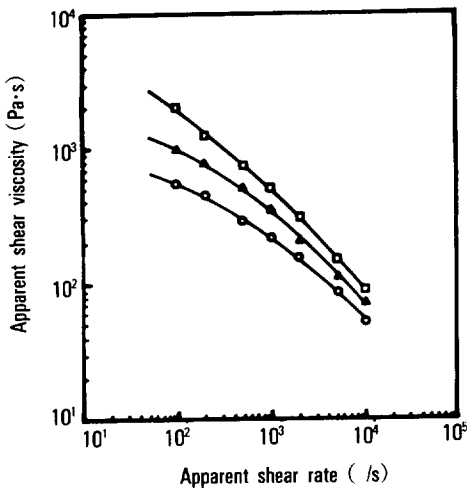


Fig. 9. Apparent shear viscosity vs. apparent shear rate for PC/SAN blends with 60/40 blend ratio at 250°C : PC/SAN-1 (○), PC/SAN-2 (△), PC/SAN-3 (□).

PC와 상용성이 크게 나타났다.

그러나 인장강도, 연신율 및 충격강도등 기계적 및 유변학적 성질에 있어서는 PC/SAN 블렌드는 주어진 AN함량 범위에서 SAN의 분자량에 의한 영향이 AN 함량변화에 의한 것보다 상대적으로 크게 나타났다.

감사의 글 : 본 연구는 1988~1990년도 상공부 공업기반기술 연구비 지원에 의해 수행 되었음을 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. S. Grabowski (to Borg-Warner), U. S. Pat. 3, 130,177 (1964).
2. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Applied Science Publishers LTD, London 1977.
3. T. Kurauchi, *J. Mat. Sci.*, **19**, 1699 (1984).
4. W. N. Kim and C. M. burns, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1115 (1988).
5. H. Suarez, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3253 (1984).
6. S. L. Cohen, N. R. Lazear, and M. P. Dubreuil, *Plast. Eng.*, **23**, (1982).
7. T. Kunori and P. H. Geil, *J. Macromol. Sci. Phys.* **B18**, 93 (1980).
8. A. Rudin and N. E. Brathwaite, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1312 (1984).
9. W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 945 (1987).
10. W. N. Kim and c. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
11. K. E. Min and D. R. Paul, *Macromolecules*, **20**, 28 (1987).
12. V. L. Groshans and M. T. Takemori, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1006 (1987).
13. R. L. Schmitt, J. A. Gardella Jr., and L. Salvati Jr., *Macromolecules*, **19**, 648 (1986).
14. J. D. Keitz, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3131 (1984).
15. D. Stefan and H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1451 (1974).
16. C. D. Han, "Rheology in Polymer Processing", Academic Press, New York, 1976.