

3원 PC/ABS Blend의 열적, 기계적 성질 및 점도 거동

이 인 태 · 김 병 선 · 박 이 순* · 권 영 환* · 장 진 규*

제일모직(주) 화성연구소 · * 경북대학교 고분자공학과

(1990년 11월 12일 접수)

Thermal, Mechanical and Rheological Properties of Ternary PC/ABS Blends

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

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

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

(Received November 12, 1990)

요 약 : Polycarbonate(PC) 및 ABS 수지의 구성 성분인 SAN 및 g-ABS 공중합체를 용융 블렌딩하여, 3원 고분자 합금 형태의 PC/ABS 블렌드를 제조하고 열적, 기계적 및 점도 성질을 조사하였다. SAN/g-ABS의 조성비를 85/15 및 70/30의 일정 비율로 유지하면서 PC의 함량을 변화시켰을 때, 가장 뛰어난 성질은 충격강도의 증가로서 PC가 60%인 경우는 2원 PC/ABS 합금보다는 물론 순수한 PC보다 높은 충격강도를 나타내었다. 이외에도 PC함량의 변화 및 3원 합금법에 따른 g-ABS의 균일한 분포가 인장 강도, 연신율 및 점도 거동에 미치는 영향을 고찰하였다.

Abstract : Ternary PC/ABS blends were prepared by direct melt blending of polycarbonate(PC), SAN and g-ABS copolymer of which the ABS resin is composed. As the content of PC was varied while maintaining SAN/g-ABS weight ratio of 85/15 (ABS-1) and 70/30 (ABS-2), the most distinguished improvement was observed in the notched Izod impact strength which was much higher than binary PC/ABS blend and even higher than pure PC polymer at optimum PC content of 60%. The effect of PC content and homogenous distribution of g-ABS by ternary PC/ABS blending on the other properties such as ultimate tensile strength, elongation and melt rheology are discussed case by case.

서 론

근래 플라스틱 재료 분야에서 2종 이상의 polymer를 혼합하여 새로운 특성을 창출하는 polymer blend들에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2} PC/ABS blend는 polycarbonate의 고내열성 및 내충

격성등 우수한 기계적 물성과 ABS의 좋은 가공성 및 가격상의 잇점을 결합시킨 소재로서 Borg-Warner사에서 Cycloy라는 이름으로 처음 개발되었으며,³ 현재에도 이러한 semi-miscible한 polymer blend계에 있어서 물성 향상을 위한 상승효과(synergistic effect)에 대한 연구가 계속되고 있다.^{4,5}

PC/ABS 블렌드에 대한 연구는 자체가 rubber-toughened plastic의 2성분계를 이루고 있는 ABS와 PC를 혼합한 경우의 블렌드물에 대해 주로 보고되었다.⁶⁻⁹ 본 연구에서는 PC/ABS 블렌드의 구성에 있어서 polybutadiene의 SAN 그라프트 중합체인 g-ABS와 SAN 및 PC의 삼성분 블렌드를 melt blending법에 의해 제조하고 이들의 상용성의 정도, 유연성 및 열적 기계적 성질들에 대해 조사하였다.

실 험

고분자 시료

본 실험에 사용된 polycarbonate ($\bar{M}_n=20,600$, $\bar{M}_w=49,800$)는 Teijin사 제품을 사용하였다. SAN은 AN함량이 32 wt %, $\bar{M}_n=84,000$, $\bar{M}_w=138,000$ 이며 polybutadiene의 SAN 그라프트 중합체인 g-ABS는 butadiene 반복단위의 함량이 약 40%인 것을 사용하였다.

Melt Blending 및 시편제작

PC, SAN 및 g-ABS 시료를 용융 블렌드하기 전에 먼저 수분에 의한 PC의 가수분해를 방지하기 위해 PC는 110°C에서, SAN과 g-ABS는 80°C에서 각각 4시간 동안 건조하였다. 세가지 시료를 일정 무게 비율로 칭량한 후, chip 및 powder 상태에서 충분히 혼들어 섞은 다음 extruder의 hopper에 투입하였다. PC/SAN/g-ABS의 조성은 우선 SAN/g-ABS의 조성을 85/15 및 70/30으로한 ABS-1 및 ABS-2를 하나씩 만들고 다음 PC와 무게비로 100/0에서 0/100의 범위에 걸쳐 10%가 바뀌도록 PC/SAN/g-ABS 삼성분 블렌드 조성을 구성하였으며 이를 도표로 나타내면 Fig. 1과 같다.

용융 블렌드는 Haake Buchler사 Model HBI System 90을 사용하여 pellet의 형태로 얻었으며 사용된 single screw extruder의 L/D 비는 25/1이었으며, 각 블렌드 구성에 따른 extruder heating zone의 온도 범위가 Table 1에 나타나 있다.

이상의 3원 고분자 합금 절차에 따른 PC/ABS 블렌드 시료(pellet)들을 80°C에서 4시간 이상 건조한

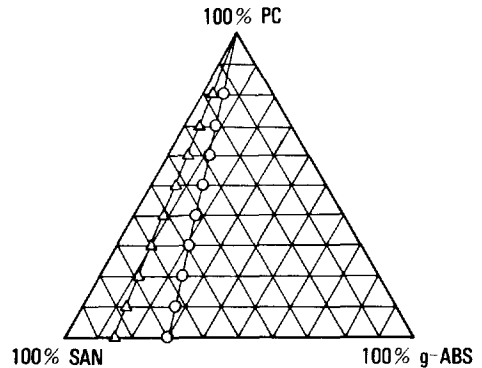


Fig. 1. Blend ratio triangle diagram of ternary PC/SAN/g-ABS blends: PC/ABS-1(Δ), PC/ABS-2($\circ$).

Table 1. The Temperatures of Heating Zones for Extrusion of PC/ABS Blends

PC Content (wt %)	Temperature (°C)			
	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Die
0	180	200	220	210
10-20	190	220	240	235
30-80	200	230	250	245

Table 2. The Temperatures of Heating Zones for Injection Molding of PC/ABS Blends

PC Content (wt %)	Temperature (°C)		
	Nozzle	Cylinder 1	Cylinder 2
0	230	220	210
10-30	240	230	220
40-60	250	240	230
70-80	260	250	240
100	280	270	260

후, 2온스 (Oz) 사출기(Model DSV 30)를 사용하여 ASTM D-638 규격에 따른 인장시편 및 충격시편 (ASTM D-256)을 제작하였으며, 이때 블렌드 조성비에 따른 사출 온도 조건은 Table 2에 나타난 것과 같다.

유리 전이 온도(T_g) 측정 및 SEM 사진

이상의 방법에 의한 PC/ABS 블렌드의 구성에 따른 유리전이온도(T_g)의 변화를 Stanton Redcroft사의 DSC (Model STA 625)를 이용하여 측정하였다.

DSC는 인덱스($T_m=156.60^\circ\text{C}$)를 사용 보정하였으며,¹⁰ 질소기류하에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 heating rate를 사용하였다. 충격 시험의 파단면의 SEM 사진을 얻기 위해서는 두께 0.125 inch PC/ABS 블렌드 충격시험편을 액체 질소에 담구어 충분히 냉각한 후 Izod 충격 시험기로 파쇄하는 cryogenic fracture법을 사용하였다.^{11,12} 파단면의 사진은 ion sputter를 이용 gold coating을 한후, Jeol사의 SEM(Model JSM 840)으로 20 KeV에서 얻었다.

기계적 성질 및 점도 거동

3원 고분자 합금 방법에 의한 PC/ABS 블렌드 시편의 인장강도 및 연신율은 Instron (Model 6022) 시험기를 사용하여 측정하였으며, 연신속도는 5mm/min.이었다. 충격강도는 0.125 inch 시편(Notched)을 사용하여 Izod 충격 시험기 (Toyoseiki, Model AS-8404)로 측정하였다. 기계적 성질의 측정치는 최소 5개 시료에 대한 측정값을 평균하여 나타내었으며, 모든 측정은 상온, 약 50% 상대습도하에서 이루어졌다.

또 PC/ABS 블렌드의 조성에 따른 점도 거동은 Rosand사의 capillary rheometer를 사용 250°C 및 230°C 에서 측정하였다. 사용된 die는 $L/D=25$ 이었으며, 점도는 겔보기 점도(apparent viscosity)로 나타내었다.¹³

결과 및 고찰

3원 고분자 합금 방법에 의한 PC/ABS 블렌드, 즉 PC/SAN/g-ABS 블렌드의 열적, 기계적 성질 및 점도 거동을 조사하였다.

유리 전이 온도 (T_g) 및 열적 성질

PC/ABS 블렌드 연구들에서 알려져 있는 바와 같이^{6,9} 3원 합금법에 따른 블렌드들도 부분적인 상용성을 나타내는 두개의 T_g 가 관찰되었다.

본 실험에 사용된 PC/ABS 블렌드를 SAN/g-ABS의 조성 비율이 각각 85/15, 70/30으로 일정하게 유지되는 ABS-1과 ABS-2 및 PC와의 블렌드로 생각했을 때, ABS-rich 상의 T_g ($T_{g,ABS}$) 및 PC-rich상

의 T_g ($T_{g,PC}$)가 각각 Fig. 2의 하단 및 상단부에 나타나 있다. Fig. 2로 부터 PC/ABS-1 및 PC/ABS-2 블렌드들에 있어서 ABS-rich상의 T_g 증가는 큰 차이가 나타나지 않으나 PC-rich상의 T_g 감소는 g-ABS 함량이 많은 PC/ABS-2 블렌드가 PC/ABS-1 보다 약간 크게 나타났다. 이것은 Kim과 Burns⁹에 의해 제안된 g-ABS 그래프트형 공중합체의 가소화 작용(plasticizer effect)에 기인한 것으로 판단된다. 이러한 g-ABS의 작용은 뒤에 SEM 사진과 관련하여 다시 설명하기로 한다.

한편 PC/ABS 블렌드들의 열변형 온도(HDT)를 보면, Fig. 3에 나타난 것과 같이 HDT는 PC 함량이 증가함에 따라 상승되며 g-ABS의 함량이 낮은 PC-ABS-1이 PC/ABS-2 보다 전 조성에 걸쳐 약간 높다.

기계적 성질

3원 합금법에 의한 PC/ABS 블렌드들의 조성 변화에 따른 인장, 충격 강도 및 연신율등 기계적 성질을 조사하였으며, 이 중에서 가장 뛰어난 성질은 충격 강도로서 현저한 상승 효과가 관찰되었다.

먼저 Fig. 4에 0.125 inch 시편을 사용한 notched Izod 충격 강도가 나타나 있다. Fig. 4로 부터 PC/

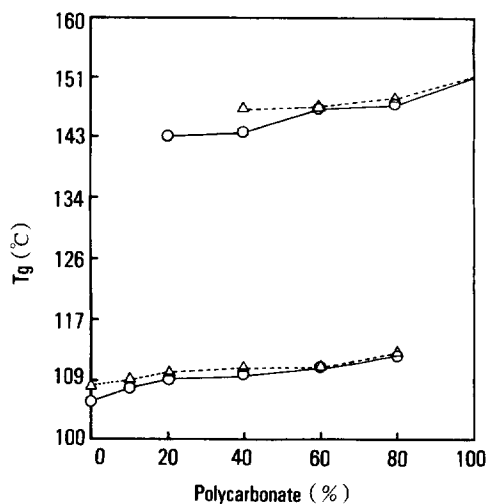


Fig. 2. T_g 's of ABS-rich (bottom curves) and PC-rich (upper curves) phases in ternary blends of PC/ABS-1 (broken line) and PC/ABS-2 (solid line).

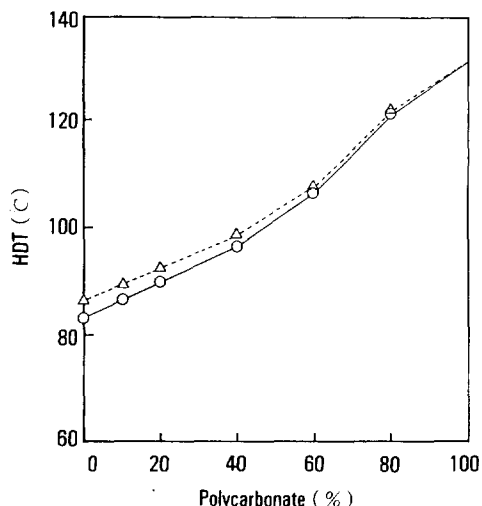


Fig. 3. HDT curves of ternary blends: PC/ABS-1 (broken line) and PC/ABS-2 (solid line).

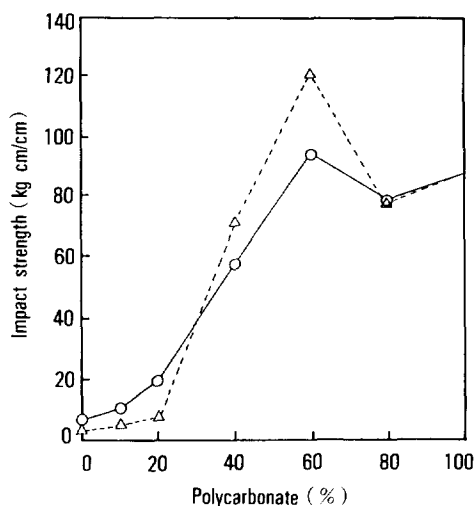
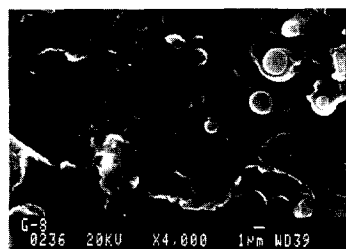
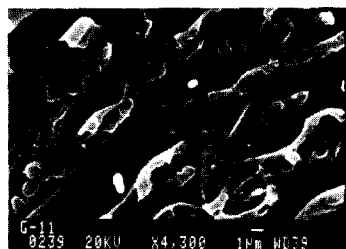


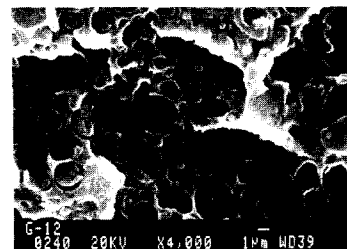
Fig. 4. Notched Izod impact strengths of ternary blends: PC/ABS-1 (broken line) and PC/ABS-2 (solid line).



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SEM micrographs of impact surface of ternary PC/ABS-1 blends: (a) 20% PC, (b) 60% PC and (c) 80% PC.

SAN/g-ABS 3원 고분자 합금의 경우, 충격 강도는 PC 함량이 40% 부터 급격히 증가하기 시작하여 PC 함량이 60%인 경우는 2원 고분자 합금인 PC/ABS (약 40 Kg · cm/cm) 보다는 물론 순수한 PC 보다 높은 강도를 나타내었다.

이와 같은 현상은 3원 PC/ABS 블렌드의 파단면의 morphology를 나타내는 SEM 사진 (Fig. 5 및 6)으로 부터 PC 함량이 80% 보다 높거나(ABS가 분산상을 보임) 40% 보다 낮은(PC가 분산상을 보임) 조성에서는 상분리를 뚜렷이 볼 수 있는 반면, 충격 강도가 최대치를 나타내는 PC 함량이 60% 부근에서는 파단면의 모양이 섞인 상의 형태(co-continuous

morphology)를 나타냄을 알 수 있다. 이와 관련하여 PC/ABS blending 방법을 2원에서 3원 합금법으로 바꾸어줌에 따라 나타나는 충격 강도의 현저한 상승은 소량으로 존재하는 g-ABS 성분이 3원 합금 방법에 의해 더 균일하게 분포될 수 있으므로 상간의 가소화작용을 원활히 하는데 기여하기 때문이라고 생각된다.

다음으로는 인장 강도, 연신율등의 기계적 성질을 조사하였다. 3원 PC/ABS 블렌드에서 PC 함량에 따른 인장 강도 (ultimate tensile strength)의 변화가 Fig. 7에 나타나 있는데, g-ABS의 함량이 낮은 PC/ABS-1 조성의 블렌드가 g-ABS 함량이 높은 PC/

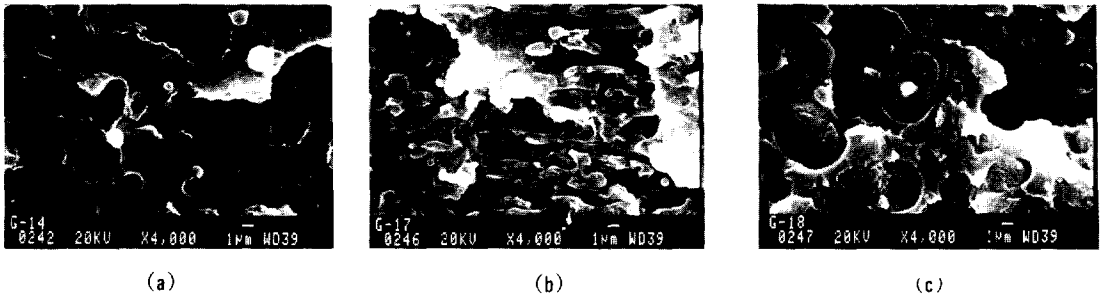


Fig. 6. SEM micrographs of impact surface of ternary PC/ABS-2 blends : (a) 20% PC, (b) 60% PC and (c) 80% PC.

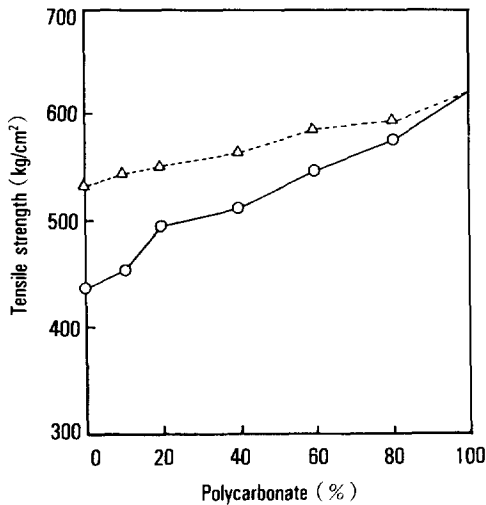


Fig. 7. Tensile strength of ternary blends of PC/ABS-1 (broken line) and PC/ABS-2 (solid line).

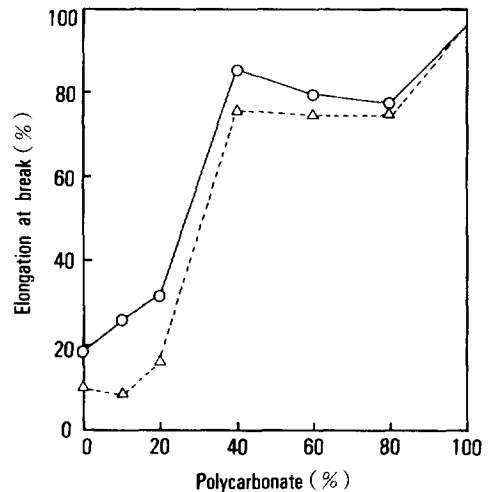


Fig. 8. Elongation at break of ternary PC/ABS-1 (broken line) and PC/ABS-2 (solid line) blends.

ABS-2 블렌드 보다 높은 인장 강도를 나타내었다. 반면 3원 PC/ABS 블렌드들의 연신율의 변화는 Fig. 8에 나타난 것과 같이 PC 함량이 40% 이상일때 연신율이 급격히 증가하며 g-ABS의 함량이 높은 PC/ABS-2 조성이 PC/ABS-1 보다 높은 연신율을 나타내었다.

3원 PC/ABS 블렌드의 점도 거동

3원 합금법에 의한 PC/ABS-1 및 PC/ABS-2형 블렌드에 있어서 PC 함량에 따른 viscosity-shear rate 곡선이 각각 Fig. 9 및 10에 나타나 있다. g-ABS의 양이 작은 PC/ABS-1 블렌드의 250°C에서의 용융점도는 Fig. 9에서 보는 바와 같이 PC 함량이 20%까지는 ABS-1과 거의 점도가 같다가 40%부터 증가하

기 시작하여 80% PC에서는 현저한 점도증가가 관찰된다. 반면 g-ABS 함량이 상대적으로 높은 PC/ABS-2 블렌드에 있어서는 PC 함량이 60%까지는 오히려 순수한 ABS-2 보다 낮은 용융 점도를 나타낼 수 있다. 한편 용융 점도 측정온도를 230°C로 내리게 되면(Fig. 11), PC/ABS-2의 경우일지라도 PC 함량이 약 20% 정도까지만 PC/ABS-2 블렌드의 점도가 순수 ABS-2의 점도와 유사하고, 그 이상의 PC 함량에서는 ABS-2 점도보다 높은 Fig. 9와 유사한 점도 거동을 나타낼 수 있다. 따라서 g-ABS의 균일한 혼입에 따른 가소화 효과에 의해 PC/ABS의 가공성이 크게 영향을 받을 수 있으며, 적정 가공 온도 범위도 아울러 측정할 수 있음을 볼

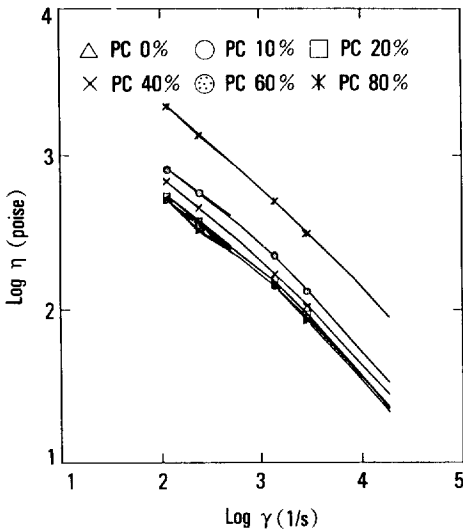


Fig. 9. Melt viscosity (apparent) vs. shear rate curve of ternary PC/ABS-1 blends at 250 °C.

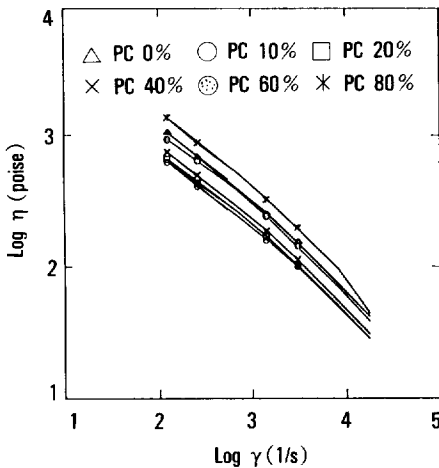


Fig. 10. Melt viscosity (apparent) vs. shear rate curve of ternary PC/ABS-2 blends at 250 °C.

수 있다.

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.

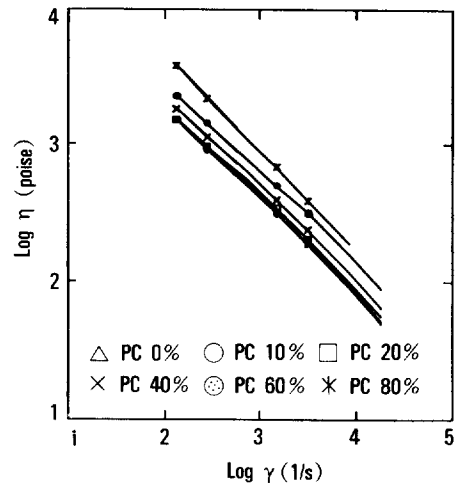


Fig. 11. Melt viscosity (apparent) vs. shear rate of ternary PC/ABS-2 blends at 230 °C.

3. T. S. Grabowski, U. S. Pat. 3,130,177 (1964).
4. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Applied Science Publishers, London, 1977.
5. J. C. Angola, Y. Fujika, T. Sakai and T. Inoue, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 807 (1988).
6. H. Suarez, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3253 (1984).
7. T. Kurauchi and T. Ohta, *J. Mater. Sci.*, **19**, 1699 (1984).
8. R. D. Deanin and C. W. Chu, *J. Elast. Plast.*, **18**, 42 (1986).
9. W. N. Kim and C. M. Burns, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1115 (1988).
10. W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 945 (1987).
11. L. C. Sawyer and D. T. Grubb, "Polymer Microscopy", Chapman and Hall, New York, 1987.
12. D. Stefan and H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 145 (1974).
13. C. D. Han, "Rheology in Polymer Processing", Academic Press Inc., New York, 1976.
14. G. Weber and J. Schoeps, *Angew. Makromol. Chem.*, **136**, 45 (1985).