

ABS 수지

김 영 민 · 이 찬 홍

서 론

ABS(acrylonitrile-butadiene-styrene) 수지는 1952년 US Rubber Company에 의해 처음으로 시장에 나타났는데 이때 소개된 ABS는 SAN(styrene-acrylonitrile)이라는 공중합 수지와 NBR(acrylonitrile-butadiene rubber)과의 용융혼합에 의해 제조되었으며, 폴리부타디엔 라텍스를 base로 한 그라프트 공중합에 의한 ABS 수지의 제조는 1956년에 Borg-Warner사에 의해 소개된 후 발전을 거듭하여 오늘에 이르게 되었다. 최근에 와서 이 ABS수지는 다른 수지와와의 복합 alloy를 구성함으로써 하나의 엔지니어링 플라스틱으로서 그 영역을 넓혀 가고 있다. 대표적 공급처로는 Table 1에서 보는 바와 같이 미국의 G. E., Monsanto, 독일의 Bayer 및 BASF, 일본의 JSR, Ube, 이태리의 Enichem, 타이완의 Chi Mei 등의 회사가 있다.

대체로 ABS 수지를 제조하는 방법은 크게 3가지 형태로 구분되어지며 mass 및 유화중합, 그리고 mass-suspension의 방법이 널리 쓰이고 있다. Table 1에서 보는 바와 같이 그 중에서도 유화중합법이 대체로 그 주류를 이루고 있다.

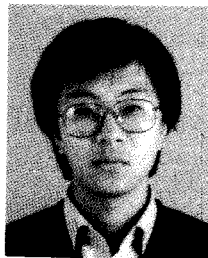
제조공정

고무 입자 제조

ABS 제조를 위한 유화중합 공정은 대체로 3단계

의 공정을 거치는데 먼저 고무라텍스를 제조한 후 이 라텍스를 seed로 하여 스티렌(styrene)과 아크릴로니트릴(acrylonitrile)의 단량체를 그라프트 공중합시켜서 응집시킨 후 매트릭스 상을 이루는 SAN과 혼련하는 공정으로 구성되어진다. 오늘날 대부분의 ABS 제조업체는 고무입자의 크기 및 분포, 그리고 그라프트율의 조절로 내충격성, 고광택, 고유동성을 갖도록 최적화되어 있다.

Fig. 1~4는 대표적 회사의 ABS 수지 내 고무



김 영 민
1985 부산대 고분자 공학과 (B.S)
1987 부산대 고분자 공학과 (M.S)
1987~ (주)럭키고분자연구소, 현재 선임연구원



이 찬 홍
1979 서울공대 화공과(B.S)
1979~ 럭키석유화학
1980 KIST연구원
1981 Univ. of Oklahoma(공학 박사)
1987~ Research Associate, Univ. of Oklahoma
1988 (주)럭키고분자연구소, 현재 책임연구원

ABS Resin

(주)럭키고분자연구소(Young Min Kim and Chan Hong Lee, Lucky Ltd., P. O. Box 10, Dae-Deog-Danji, Dae-jeon 305-343, Korea)

Table 1. ABS 제조업체 및 생산규모

| 회 사 | 연생산량 | (단위 : 천톤) |
|---------------------|------|-----------|
| | | 제조공정 |
| <u>미국</u> | | |
| Dow Chemical | 187 | 1,3 |
| G. E | 348 | 3 |
| Monsanto | 259 | 1,2,3 |
| <u>일본</u> | | |
| Asahi Chemical | 80 | 1 |
| Denki Kagaku | 61 | 3 |
| JSR | 107 | 3 |
| Kanegafuchi | 22 | 3 |
| Daicel | 25 | 1,3 |
| Mitsubishi Rayon | 56 | 3 |
| Mitsubishi Monsanto | 90 | 1,3 |
| Sumitomo | 70 | 3 |
| Toray | 72 | 3 |
| Ube | 107 | 3 |
| <u>유럽</u> | | |
| Bayer | 100 | 3 |
| BASF | 60 | 3 |
| Enichem | 82 | 3 |
| DSM | 55 | 3 |
| <u>타이완</u> | | |
| Chi Mei | 480 | 3 |
| Nanya | 100 | 3 |
| <u>중국</u> | | |
| Gao-Qiao | 5 | 3 |
| <u>한국</u> | | |
| 럭키 | 170 | 3 |
| 한남 | 60 | 3 |
| 효성 바스프 | 30 | 3 |
| 제일모직 | 60 | 3 |
| 신아 | 30 | 3 |

참고 : 1. Continuous-mass(Solution) 중합
 2. Suspension 중합
 3. Batch/Continuous Emulsion 중합

입자 분포를 보여주는 것으로 대체로 0.05~0.2 μ m 와 0.3~2 μ m 사이의 bimodal 형태를 취하고 있으며,¹ OsO₄ staining에 의한 TEM(transmission electron microscopy) 사진이다.² 폴리부타디엔 고무(사진에서 보이는 검은색 부분) 제조는 ABS 수지 제조에

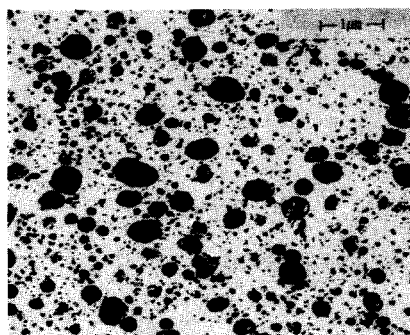


Fig. 1. GE사 ABS수지의 TEM사진.

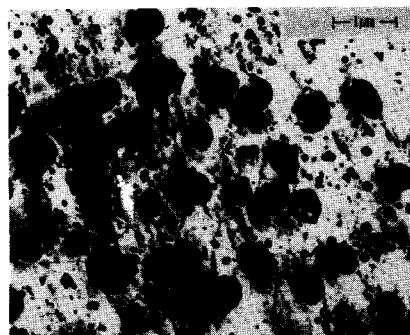


Fig. 2. Chie Mei사 ABS수지의 TEM사진.

있어서 가장 핵심적인 공정으로 특히 입경이 0.3 μ m 이상일 경우 40시간 이상의 매우 긴 반응시간이 요구된다. 따라서 각 회사에 따라서는 부타디엔 단량체에 소량의 아크릴로니트릴, 스티렌 등의 단량체를 첨가하여 반응시간을 줄이기도 하나 고무의 유리전이 온도(glass transition temperature)의 상승으로 최종 수지의 충격강도를 저하시키는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 BASF, Ube 등은 소구경 폴리부타디엔 라텍스를 비교적 짧은 시간에 제조한 다음 이를 단시간에 agglomeration시켜 대구경 고무 입자로 제조하여 반응시간도 줄이고 충격강도도 상승시키는 방법을 이용하고 있다. Dow 및 Monsanto제품(Fig. 3, 4)에서 보이는 약 2 μ m 정도의 내부에 심한 occlusion을 보여주는 고무입자는 일반적 유화중합법에 의해 제조된 것이 아니고 high cis 폴리부타디엔 고무를 스티렌과 아크릴로니트릴 단량체에 녹여 mass 중합에 의해 제조된 것이

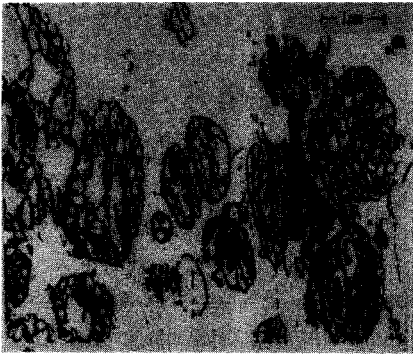


Fig. 3. Dow Chemical사 ABS수지의 TEM사진.



Fig. 4. Monsanto사 ABS수지의 TEM사진.

며 Monsanto는 이러한 mass 중합에 의한 수지와 유화중합에 의해 제조된 수지를 melt blending하는 것으로 생각되어진다.^{3~6}

폴리부타디엔 라텍스는 일반적으로 Table 2와 같은 처방에 의해 제조된다. 물론 제조하고자 하는 고무입경, gel 함량 등에 따라 유화제 및 electrolyte의 양 등이 조금씩 다르다. 폴리부타디엔 라텍스 제조공정은 압력이 6~9kg/cm² 정도 걸리는 비교적 고압 공정이므로 조심스러운 운전이 요구되며 일정 온도에서 운전 되어질 때 유화제의 초기 농도에 관계없이 전환율 52%에서 급격한 압력 강하가 일어난다. 그러나 스티렌 등의 단량체가 이용될 시는 비교적 반응 초기부터 완만한 압력 강하가 수반되면서 전환율 50~52%사이에서 급격한 저하가 일어난다. 초기부터의 완만한 압력 저하는 형성되어지는 공중합체의 조성의 변화에 기인한다.⁷

Table 2. 대표적인 폴리부타디엔 고무 라텍스 제조 처방(Hot Process)

| 성 분 | 중 량 부 |
|---------------------------------|----------|
| Water | 120 |
| Butadiene | 100 |
| Emulsifier | Variable |
| Electrolyte | Variable |
| TDM(tertiary dodecyl mercaptan) | 0.5 |
| Potassium Persulfate | 0.3 |

전환율 52%에서의 압력 강하는 물 속에 있는 부타디엔 단량체가 전부 사라질 때이며 Smith-Ewart interval II에서 III로의 전환이 일어날 때이다. 부타디엔 유화중합의 경우 Smith-Ewart kinetics의 예외 중의 하나이며 중합속도(rate of polymerization)는 촉매 농도의 0.08, 유화제 농도의 0.61승에 비례하며 대체로 촉매의 종류(hydrophilic, hydrophobic types), 양에 무관한 것으로 알려져 있다. 반응 도중 입자수의 변화가 일어나는데 대체로 전환율 40% 전까지 limited coagulation을 겪는 것으로 알려져 있으며 입자당 중합 속도는 입자 크기에 비례한다.⁸

Weerts 등⁶은 일련의 논문에서 앞서 설명한 중합 속도에 대한 촉매의 영향 및 chain transfer agent의 영향을 깊게 연구하였는데 일반적으로 알려져 있는 persulfate와 thiol 사이의 redox 반응에 의해 중합 속도를 증가시킨다는 것은 지방산 유화제와 persulfate 촉매를 이용할 시에 나타나며, 또한 촉매의 종류와 유화제에 존재하는 불순물에 영향이 있는 것으로 관찰되었다. 구체적 예로서 SDS(sodium dodecyl sulfonate) 유화제 이용시 중합 속도에 대한 TDM의 효과는 무시할만 했다. 즉 디엔계 폴리머에 한정되어지는 상기 TDM에 의한 중합 속도의 상승 효과는 일반적으로 알려진 sulfate radical과 thiol사이의 redox 반응에 의한다고 단정하기는 어렵다는 것이다. 최근에 와서 Maxwell 등은 반응 속도에 가장 영향을 주는 것은 free radical의 entry rate이며 이러한 entry rate를 지배하는 핵심적 요소는 물 속에서 radical의 propagational growth rate라고 했다. 실제 radical의 diffusion 단계는 매우 빠르게 일어

나기 때문에 rate determining 단계가 아니다. 실험을 통해 entry rate에 관여하는 요소는 particle의 유화제에 의한 surface coverage 정도, system의 pH, primary radical의 charge 종류 등이 아니고 물 속에서 radical이 surface active 해지는 critical degree of polymerization($Z_{min.}$)이 중요하다고 했으며 실제 라디칼의 particle에 대한 흡수는 $Z_{min.}$ 에서 완전히 water solubility가 없어지는 정도($Z_{insolubility}$) 사이에서 일어나며 부타디엔일 경우 $Z_{값}$ 이 2~6사이로 비교적 큰 편이다. 즉 $Z_{값}$ 이 크게 되면 critical degree of polymerization까지 도달하는데 걸리는 시간이 길어지고 따라서 물 속에서 termination 반응이 쉽게 일어나 entry rate가 떨어져서 중합 속도가 떨어진다는 것이다.^{10,11}

부타디엔 중합에 있어서 chain transfer agent를 사용하지 않을 시 촉매의 증가는 이러한 $Z_{값}$ 에 도달하기 전 termination이 더욱 잘 일어나게 되는데 비교적 propagation rate constant(K_p)가 큰 경우에는 entry rate는 촉매 및 chain transfer agent의 농도에 무관하며, K_p 가 낮을 경우에 한하여 chain transfer agent의 이용은 entry rate를 대폭 증가시킨다고 설명했다. 그러므로 Weerts 등의 부타디엔 중합에 있어서 촉매 및 chain transfer agent의 실험적 고찰은 좀더 보완되어야 된다고 생각된다. 실제 부타디엔 중합에 있어서 주된 반응 mechanism은 propagating radical의 chain transfer에 의한 branching반응과 crosslinking에 의한 network formation이다. Crosslinking에 의한 network형성은 온도와 전환율에 대한 함수로서 전환율이 증가함에 따라 급격히 증가한다. 실제 고무의 crosslinking 정도는 용도를 결정하는 critical parameter로 낮은 crosslinking 정도가 요구될 시는 주로 저온중합을 하며(cold process), ABS와 같은 열가소성 수지로의 용도는 비교적 높은 정도의 crosslinking이 요구되어진다.^{12,13}

그라프트 공중합

ABS 제조에 있어서 중요한 단계인 그라프트 공중합에 관해 살펴보기로 하자. 기 제조된 고무 라

텍스를 seed로 하여 스티렌과 아크릴로니트릴을 그라프트 시키는 공정으로 아크릴로니트릴의 높은 수용성 때문에 단일 중합체의 생성을 억제하기 위하여 유용성의 촉매가 이용되기도 하며 아크릴로니트릴에 대한 스티렌의 중량비는 대개 1.8~2.53정도이며, 물론 이 비는 온도에 따라 다르며 가장 기본적인 개념은 생성되어지는 중합체에 있어서 그 조성의 변화를 최소화하는 것이다. 이를 위하여 아크릴로니트릴과 스티렌의 비를 연속적으로 조절하기도 하며 대개는 azeotropic 혼합물을 이용한다. 그라프트 올과 그라프트되어지는 chain 및 feed SAN의 분량을 조절하기 위하여 연쇄이동제(chain transfer agent)가 이용되어지는데 실제 SAN이 고무입자에 그라프트되어지는 과정에 대해서는 여러가지 학설이 있다.

Allen 등은 C^{13} 표지 촉매를 이용하여 그라프트 반응은 자유 라디칼(free radical)이 rubber 이중결합을 직접 공격하거나 allyl 위치의 수소원자를 공격함으로써 진행된다고 하였으며, Ghosh와 Sengupta는 대부분의 그라프트 반응은 allyl 위치의 수소원자 abstraction에 의한다고 하였다. Brydon 등은 주요 원인이 위에서 언급한 탈수소 반응이며, 그라프트된 라디칼과 긴 체인을 갖는 중합체 라디칼과의 cross-termination에 의해서도 생성된다고 하였다. 최근에 와서 Chern과 Poehlein은 보다 더 체계적인 각도에서 이를 연구하였는데, 이들은 촉매의 직접 분해에 의한 primary 라디칼은 주로 rubber 이중결합을 직접 공격하고 긴 폴리릭 혹은 몇개의 단량체를 갖는 라디칼은 allyl 위치의 수소원자를 공격하는데 그 중요한 메카니즘은 chain transfer에 의한다고 설명했다.^{14~16}

그리고 그라프트효율(graft efficiency)은 용액중합에 있어서는 촉매의 농도에 무관하나, 유화중합에 있어서는 촉매의 농도에 반비례한다고 하였다. 그러나 이것은 매우 제한된 상황에서 일어나는 사실이며 실제에 있어서 그라프트율은 투여되어지는 단량체와 유화제의 투여방법 및 양 그리고 고무입자들의 단량체에 의한 swelling을 좌우하는 gel 함량

등이 중요한 변수로 작용한다.

실제 폴리부타디엔 고무 라텍스를 seed로 하여 반응기를 채우고 Table 3과 같은 처방으로 batch, semi-continuous, continuous 방법으로 스틸렌과 아크릴로니트릴의 단량체를 투여한다. 대체로 반응 시간은 6시간 내외이며 반응 종료후 산화방지제 등을 투여한 후 산이나 salt로 coagulation한 다음 건조후 용도에 따라 SAN과 혼합하는 과정을 거친다. 산업적으로 생산되어지는 ABS 수지는 Fig. 1~4에서 보는 바와 같이 고무입자의 내부 crosslinking 정도나 분포 등은 고무입자 제조공정에서 조절되어진다. Bimodal 형태를 갖는 분포는 폴리부타디엔 라텍스 중합 도중 반응기에 과량의 유화제를 투여하여 new particle의 생성을 유도함으로써 제조되어진다. 다음 그라프팅 단계에서 continuous charge 부분을 조절함으로써 매트릭스 상을 이루는 SAN과 잘 혼련이 되도록 그라프트율을 조정한다.

실제 Fig. 5에서 보는 바와 같이 폴리부타디엔 고무입자는 SAN copolymer에 의해 둘러싸여 core-shell 구조를 이루고 있으며 내부에도 상당히 occlusion 되어 있다. Fig. 5에 나타난 투과 전자 현미경 사진은 osmium tetroxide에 의해 staining되어지고 ultramicrotoming된 후 관찰된 것이다. 내부에 occlusion된 SAN의 domain은 큰 부분이 약 0.1 μ m 정도 되며 외부 shell의 두께도 0.1 μ m 정도 되는 것으로 나타나 있다.¹⁷ 이 그림은 Kato에 의해 관찰된 것이며 실제 산업적으로 제조되는 ABS는 Fig. 1~4에서 보는 바와 같이 mass 중합인 경우를 제외하고

는 큰 입경이 0.5 μ m 이하로 되어 있다. 그리고 shell의 두께도 Kato의 Fig. 5에서 보는 것처럼 0.1 μ m 정도까지는 되지 않는다. Huguet와 Paxton은 매트릭스 상을 이루는 SAN과 혼련시 고무입자들이 잘 분산되기 위해서는 SAN의 shell의 두께가 적어도 10nm정도는 필요하다고 했다.¹⁸ 이러한 shell의 조절은 고무라텍스 양에 대한 단량체의 비, continuous charge portion, TDM양, 촉매의 종류 등으로 조절한다. Core-shell 구조에 대한 촉매의 영향은 수용성 개시제를 이용할 시 주로 외부 shell의 형성에 영향을 미치며, 유용성 개시제를 이용할 시 촉매가 단량체에 swollen된 고무입자 내부로 들어가서 중합을 일으켜 많은 occlusion을 일으킨다. 이러한 개시제는 외부 shell의 형성을 과도하게 억제하므로 실제 수용성 환원제와 redox system을 이룰 경우 shell의 두께도 증가시키고 적절한 occlusion도 이룬다.¹⁹ ABS 수지의 그라프트율(Gd)과 그라프트효율(Ge)은 아래와 같이 정의된다.

$$Gd = \frac{\text{고무에 bound된 스틸렌과 아크릴로니트릴 량}}{\text{고무 량}} \times 100(\%)$$

$$Ge = \frac{\text{bound된 스틸렌과 아크릴로니트릴 량}}{\text{단량체량}} \times 100(\%)$$

그라프트율 및 효율의 측정 방법은 ABS 수지 약 1g을 아세톤에 1~2일 동안 용해시킨 다음 회전속도 15,000~18,000, 약 100분간 원심분리기로 겔과 졸 부분을 분리시킨 다음 겔 부분을 진공 오븐에서 잘

Table 3. Graft Polymerization Recipe

| (Reaction temp. : 60°C) | |
|-------------------------|-----------------|
| Ingredients | Parts by weight |
| Water | 150 |
| Polybutadiene latex | 40 |
| Styrene | 43.5 |
| Acrylonitrile | 16.5 |
| TDM | 0.6 |
| Sodium stearate | 0.5 |
| Potassium persulfate | 0.5 |

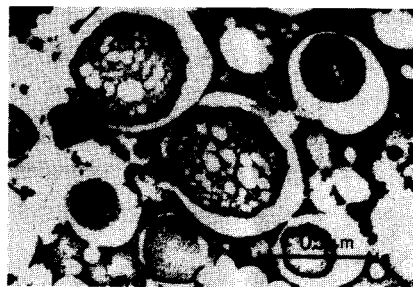


Fig. 5. Osmium-stained section of ABS latex particles, showing core-shell structure(from K. Kato).

건조시켜 무게를 측정하여 그래프트된 SAN(bound된 SAN)의 양을 계산하여 Gd와 Ge를 계산한다. 최적 그래프트율은 고무입경에 따라 다르며 일반적으로 그래프트율이 증가함에 따라 ABS 수지의 충격강도 및 유동성이 증가하나 충격강도 면에 있어서는 그래프트율이 증가한다고 증가하는 것은 아니다.²⁰ 오히려 그래프트율이 조금 떨어질 때 고무입자들이 SAN 매트릭스에 약간 미분산된 형태를 가지면서 effective 고무 입경이 커져서 최대 충격강도가 나온다.

Aoki는 ABS 수지의 relaxation spectra 연구에서 그래프트율과 modulus와의 관계를 밝혔는데 그 주요 결과로는 rubbery plateau 영역에서(high frequency) storage shear modulus(G')의 값과 loss shear modulus(G'')의 값은 실제 고무함량에 무관하고 낮은 frequency 영역에서는 G'과 G''은 고무함량에 따라 증가하며, G''은 분산상(고무입자의 그래프트 SAN)에 의존하고 G'은 ABS 중합체의 종류에 강하게 의존한다고 하였다.²¹ Fig. 6은 G'과 그래프트율과의 관계를 나타낸 것이며 그래프트된 체인과 매트릭스 상을 이루는 SAN과의 아크릴로니트릴 함량이 1.5%내외로 될 때 G'의 값이 최소가 된다. 아크릴로니트릴 함량 차이가 증가할수록 G'의 값은 계속 증가한다. 이러한 최소값이 일어나는 점에서 고무입자의 그래프트율이 45%~50%에 이른다는 것이 밝혀졌다. 물론 이러한 transition은 이용된 고무입자의 크기에 영향을 받으며 이용된 고무입경은 약 0.17 μ m이다. 그래프트율이 45~50%보다 저하되면 고무입자가 SAN 매트릭스 상에서 균일한 분산을 이루지 않으며 또한 그래프트율이 어느정도 이상으로 커지게 되면(110%) 분산이 나빠져서 유동성 및 광택의 저하를 초래한다. 이러한 이유는 아직 정확히 밝혀져 있지 않지만 그래프트된 체인들이 길어짐에 따라 이들 체인들이 매트릭스 상을 이루는 SAN의 체인들을 밀어내므로 상분리가 일어난다고 설명하고 있다.

ABS 그래프트 체인의 아크릴로니트릴 함량과 매트릭스 상을 이루는 SAN의 아크릴로니트릴 함량이

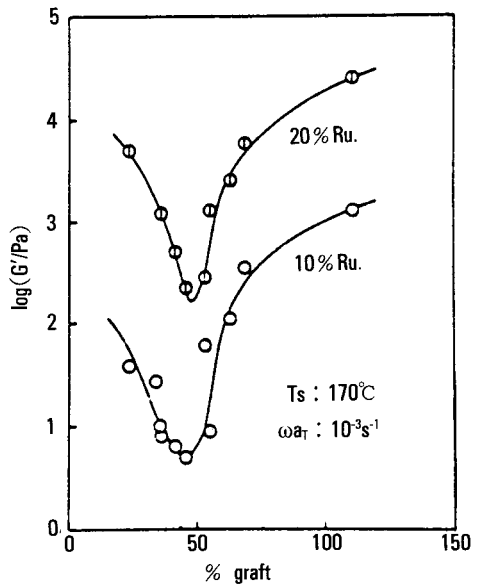


Fig. 6. Storage modulus G' at $\omega = 10^{-3} \text{s}^{-1}$ plotted against % graft (= $100 \times$ grafting degree). Ru : 고무함량.

실제 같아야 최적 분산을 이루나 충격강도 면에서는 오히려 약간 불일치 되는 것이 좋다고 알려져 있다.²² Kim 등은 아크릴로니트릴 함량이 22.5%인 ABS 그래프트 중합체와 매트릭스 상을 이루는 SAN과의 혼련시 매트릭스 상을 이루는 SAN의 아크릴로니트릴 함량이 34% 정도일 때 실제 최대 충격강도가 관찰되었다. ABS 수지의 물성에 영향을 미치는 중요한 요소인 그래프트율, 혹은 그래프트효율을 조절하는 방법에 대해 언급하면 그래프트 공중합시 chain transfer agent의 양, 유화제의 양, 고무 라텍스의 양, 그리고 촉매 등에 의해 조절할 수 있다. Chauvel과 Daniel은 이러한 요소들을 변화시키면서 ABS 샘플들을 제조하여 앞서 설명한 아세톤 대신 MEK(methyl ethyl ketone)의 용매에 충분히 녹인 다음 그래프트효율 및 졸부분(linear copolymer content)의 양을 측정하였다. L'(%)은 100 gram의 ABS 수지중 용매에 녹는 졸부분의 양을 나타낸 것이다. ABS 제조처방은 Table 4와 같고 반응온도는 60°C이다.

5시간 동안 중합 후 산화방지제로서 TNPP(Tri-

nonylphenyl phosphite)를 투여한 후, CaCl₂로 응집시킨 후 탈수하여 50°C에서 15시간 동안 건조시킨 후 MEK 용매에 녹여 그래프트효율 등을 측정하였다.

Fig. 7은 chain transfer agent인 TDM의 함량이 증가할수록 그래프트효율 및 효율은 떨어진다는 것을

Table 4. Polymerization recipe for manufacturing ABS

| Ingredients | Parts by weight |
|--|-----------------|
| FRS 2004 Polybutadiene latex (Firestone Co.) | 20 |
| Acrylonitrile | 21 |
| Styrene | 59 |
| TDM(tertiary dodecyl mercaptan) | 0.3 |
| Sodium dresinate | 1.0 |
| Potassium persulfate or Redox catalyst : | Variable |
| Cumene hydroperoxide | 0.75 |
| Ferrous sulfate | 0.01 |
| Dextrose | 1.0 |
| Sodium Pyrophosphate | 0.5 |

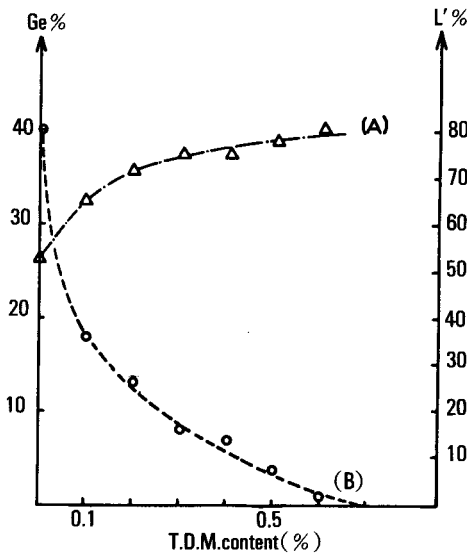


Fig. 7. Effect of T. D. M(tertiary dodecyl mercaptan) on linear copolymer content (A) and on grafting efficiency (B).

보여주고 Fig. 8, 9에서는 유화제의 양을 증량시킬수록 그래프트효율이 감소함을 보여주는데 이것은 water phase에서의 micelle 농도의 증가로 free

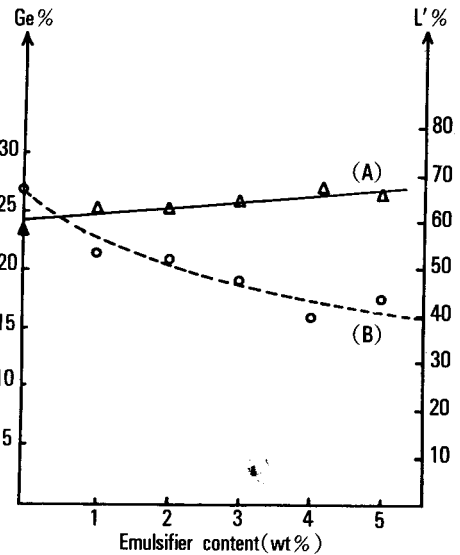


Fig. 8. Effect of emulsifier content (Dresinate 731) on linear copolymer content (A) and on grafting efficiency (B).

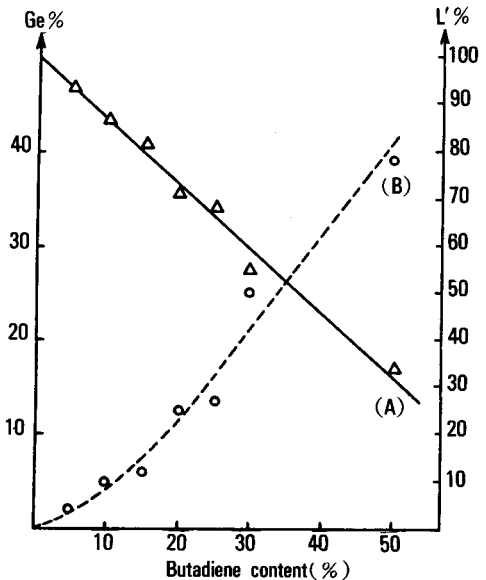


Fig. 9. Effect of butadiene content on linear copolymer content (A) and on grafting efficiency (B).

SAN이 많이 생겨났기 때문인 것으로 추측되며 고무함량의 증가는 그래프팅 site의 증가로 그래프팅 효율을 증가시킨다. Fig. 10은 유용성의 redox system이 수용성의 potassium persulfate보다 낮은 중합 온도에서도 높은 그래프팅 효율을 나타낸다는 것으로 보여준다.

고무입자분포 및 조성의 영향

고무입자의 분포 및 그 조성은 최종 ABS의 물성에 영향을 미치는 여러 요인들 중에서 가장 중요한 요소로 먼저 Fig. 11을 살펴보자. LPLG는 large particle low graft를 의미하며 SPHG는 small particle high graft를 나타낸다. PBD는 폴리부타디엔 고무를 의미하며 SPHG의 그래프팅율은 50~80% 수준이고, LPLG의 그래프팅율은 50%보다 작다. 입경은 큰 것이 0.4~0.5 μm 이고, 작은 것은 0.1~0.2 μm 수준이다. SPHG-LPLG의 비는 1:1 정도이다. 이 결과는 고무함량이 많을수록 또 bimodal 형태를 가질수록 충격강도가 높다는 것을 보여준다. 보다 자세하게 언급하면 큰 고무입자들과 작은 고무입자들로 구성된 bimodal 형태의 분포는 큰 고무입자 단

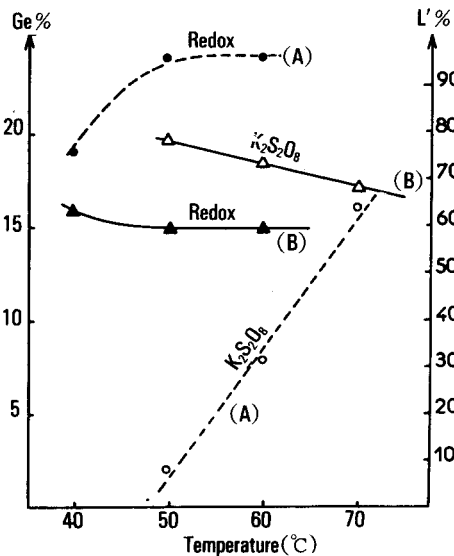


Fig. 10. Effect of temperature with different catalysts on grafting efficiency (A) and on linear copolymer content (B).

독으로 있는 것에 비해 온도가 저온으로 떨어짐에 따라 급격한 충격강도의 감소를 막아준다는 사실이다.²⁴

이러한 고무입자들이 ABS 수지의 파괴거동에 미치는 영향을 조사해 보면 초기 강인성 이론들은 고무입자가 에너지를 흡수함으로써 강인성이 증가된다고 보았다. 이러한 사실을 구체화 한 사람이 Merz인데 그에 의하면 고무입자는 매트릭스 보다 신장율이 크기 때문에 crack의 전파시 에너지의 대부분을 입자들이 흡수하고 균열의 성장을 막아 crack의 길이가 임계치 이하로 유지됨으로써 재료의 강인성이 증가된다고 주장하였으며 또한 수많은 microcrack이 생성되면서 응력-백화(stress-whitening) 현상이 나타난다고 설명했다.^{25,26}

그러나 그의 이론으로는 HIPS(high impact polystyrene)와 고무로 보강된 PVC(polyvinylchloride)의 fracture mechanism을 설명할 수 없다.

그후 Newman과 Strella 등에 의하여 고무입자는 매트릭스내에서 응력집중원(stress concentrator)으로 작용하여 매트릭스가 항복하는 과정에서 외부 에너지의 대부분이 흡수되고 고무입자는 소량의 에너지만 흡수한다는 것이다.²⁷ 그들은 ABS의 인장시험에서 고무입자가 찌그러지는 것을 발견하였으며

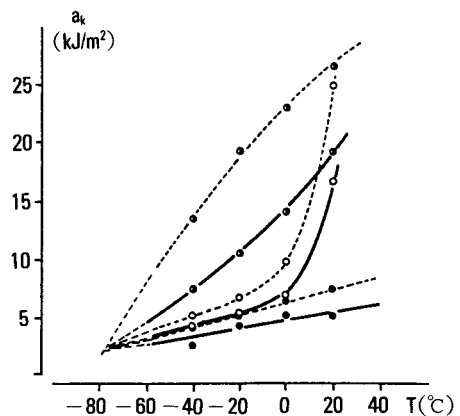


Fig. 11. Notched impact strength as function of temperature of (○) LPLG, (●) SPHG/LPLG, and (●) SPHG; (---) 30% PBD; (—) 20% PBD.

고분자가 파괴될 때 T_g 이하에서는 전단항복(shear yielding)이 일어나기 쉬운데 T_g 가 -80°C 부근에 있는 고무입자가 분산되어 있는 경우 고무입자에서부터 shear yielding이 시작되어 매트릭스로 파급된다고 생각한 것이다. 그러나 이 이론으로도 응력-백화현상과 밀도의 변화를 설명할 수 없다. Kambour, Bucknall, Smith 등은 변형된 고분자에서 관찰되는 응력-백화현상을 크레이징과 연관시킨 최초의 사람들이다.^{28,29} 재료의 전반에 걸쳐 분산되어 있는 고무입자들 주변에서 발생한 크레이즈들은 성장하는 과정에서 외부 에너지를 흡수하므로 강인성이 증가된다는 이른바 'Multiple Cracking 이론'을 주장하였다. 고무입자는 크레이즈들의 발생을 용이하게 할 뿐만 아니라, 크레이즈가 인접한 고무입자를 만나면 고무입자는 크레이즈 선단 부분의 응력을 흡수하므로 크레이즈 선단의 응력은 임계치 이하로 낮아져 성장을 멈춘다. 이러한 과정을 통하여 크레이즈의 크기는 임계치 이하를 유지하게 되고, 또 크레이즈들은 재료의 전반에 걸쳐 발생하므로 변형 에너지밀도(strain energy density)가 매우 커져 파괴인성(fracture toughness)이 증가된다. 고무입자가 아닌 유리구슬(glass bead)의 경우에도 매트릭스와의 탄성계수 차이로 인해 응력집중원이 되므로 크레이즈들의 발생이 용이하며, 응력-백화현상도 관찰된다. 그러나 실제적으로 유리구슬이 분산된 플라스틱의 강인성은 별로 크지 않다. 유리구슬은 크레이즈들의 발생을 용이하게 할 수는 있지만 구슬 자체의 큰 탄성계수로 인해 크레이즈 선단의 높은 응력을 완화시키지 못한다. 따라서 한번 발생한 크레이즈는 아무런 제한없이 계속 성장하여 균열(crack)로 변하고 결국 파단(fracture)에 이르게 된다. 이러한 관점에서 강인성은 크레이징의 발생 정도에 의존하는 것이 아니라 발생한 크레이즈의 크기를 임계치 이하로 유지시킬 수 있는 능력에 크게 좌우된다는 것을 알 수 있다. 이와같은 과정을 살펴볼 때 고무입자의 크기나 양은 재료의 강인성에 매우 중요한 인자가 된다.

전단항복은 연성(ductile)의 고분자에서 관찰된

강인성 증가의 원인이다. Polycarbonate 같은 연성의 고분자에서 일어나는 외부에너지 흡수과정은 전단대(shear band)에 의해 이루어진다. 가장 합리적이고 타당한 이론은 강인성이 크레이징과 전단항복의 두 기구에 의해 복합적으로 결정된다는 것이다. 즉 모든 강인성 기구는 크레이징과 전단항복의 기여도의 차이에 따라 설명될 수 있다. 예를들어 HIPS와 같이 매트릭스가 취성(brittle)이면 강인성 기구는 주로 크레이징에 의해 이루어지며, 강인화된 PVC와 같이 매트릭스가 연성이면 전단항복이 지배적이다. ABS와 같은 경우는 크레이징과 전단항복의 상호작용에 의해 설명될 수 있다.

충격강도에 대한 고무함량의 영향은 Fig. 12에 나타나 있으며 6%, 10%, 14%, 20%의 polybutadiene을 포함하는 ABS와 SAN(비교용으로)에 대한 시험결과이다. -75°C 이하에서 모든 재료는 취성이고 고무는 충격강도에 아무런 영향을 미치지 못한다. Polybutadiene의 T_g 에서 ABS의 충격강도는 상승하기 시작하고 파단면에서는 노치 선단 부근에 응력-백화현상을 보이고 있다. 증가의 폭은 고무의 함량에 따라 커진다. 이러한 온도 범위에서는 충격 에너지는 노치 선단 부근의 항복 량에 의해 조절된다. 약 -10°C 에서 20% 고무의 ABS는 충격강도가 갑자기 상승하는데 파단면 전체에 걸쳐 응력-백화현상을 보인다. 14% ABS는 -5°C 에서, 10%

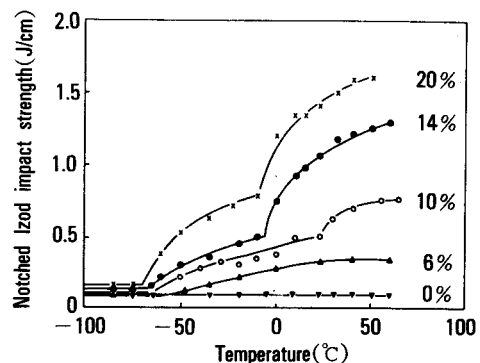


Fig. 12. Notched Izod impact strength over a range of temperatures for SAN copolymer(0% rubber) and for a series of ABS polymers containing 6~20% polybutadiene.

ABS는 20°C에서 유사한 결과를 보이는데, 고무량은 충격시험시에 흡수되는 에너지량 뿐만 아니라 흡수하는 방법에 영향을 미친다. 높은 고무 함량시에 상온에서 균열전파때 흡수되는 에너지는 균열초기 발생시에 시편에 축적된 탄성에너지보다 크므로 균열이 계속 전파되려면 외부로부터 더 많은 에너지를 받아야 한다. 고무함량이 작을 때는 균열 전파시에 흡수하는 에너지량이 작으므로, 초기의 탄성 에너지만으로도 시편을 파단시킬 수 있다.

Fig. 13은 앞서 언급한 SPHG/LPLG 샘플의 노치 충격강도 테스트후 Kato의 방법으로 찍은 TEM 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 craze들이 큰 입자에서 생겨나서 small particle의 존재로 국부적으로 modulus가 낮은 매트릭스부분으로 파급되어 있는 형태이며 이러한 craze band는 약간 굽어져 있는 형태로 서로 branching이 일어나 있다. 작은 입자들은 대체로 그래프트율이 매우 높아 craze path를 bending시키는 등의 일종의 reinforcing agent 역할을 한다. 또한 craze 성장을 termination시키는 shear band 형성을 용이하게 하기도 하며 craze 선단 부분에서의 많은 작은 입자들의 존재는 craze stress field와 interaction하여 급격한 craze의 성장과 파급을 막아주기도 한다. 큰 고무입자들은 craze initiator의 역할을 하며 대체로 그래프트율이 낮아 불균일한 그래프트 shell을 형성하게 되고 매트릭스와의 phase 경계에서 craze initiation을 용이하게 한다. 즉, craze initiation을 위해서는 낮은 그래프트율이 좋으며 작은 입자의 경우처럼 매우 높으면 craze ini-



Fig. 13. Crazed region of the SPHG/LPLG material의 TEM사진(notched impact : 12.5% 고무함량).

tiation이 제한된다.

최근에 Okamoto 등은 bimodal HIPS의 파괴거동 연구에서 craze extension mechanism을 제안했는데 종래의 Kramer와 Bucknall에 의하면 작은 입자들은 거의 craze initiation에 무관한 것으로 생각되었으나 실제 0.2 μ m 정도의 매우 작은 입자들도 craze를 initiation시키며 큰 입자들에 의해 생겨난 craze들을 extend시키는 역할을 하여 긴 craze를 형성하여 외부 충격에너지를 효과적으로 흡수하며, 작은 입자들의 존재는 어떤 주어진 고무함량에서 Wu에 의해 제안된 ligament thickness, 즉 고무입자간의 거리를 좁혀 주기 때문에 단분산 고무구조를 갖는 것에 비해 bimodal 분산구조를 갖는 고무입자 분포가 훨씬 높은 충격강도를 갖는다는 것이다.^{30~35} 대체로 ABS 수지의 파괴거동에 영향을 주는 요인으로는 고무입자와 매트릭스 수지간의 결합상태, 고무입자의 크기, 가교도, 고무의 유리전이온도, 고무함량, 매트릭스 수지의 조성 등을 들 수 있겠다. 자세한 내용은 참고문헌 36, 37을 참고하기 바란다.

ABS 수지를 구성하는 조성이 물성에 미치는 변화에 관여하는 매트릭스 수지를 구성하는 SAN 수지의 혼련시 조성 조절 등이 중요하다. Table 5에서 B는 부타디엔 함량, S는 스티렌 함량, A는 아크릴로니트릴 함량을 나타낸다.³⁸

응집제, 안정제 및 유허제의 영향

응집제, 안정제 및 유허제가 ABS의 열안정성에 미치는 영향을 Ciba-Geigy의 자료에 근거 고찰해보면 Table 6에서 보는 바와 같이 응집제로서 CaCl₂, MgSO₄, H₂SO₄, CH₃COOH 등을 이용할 때 DTA (differential thermal analysis)에 의한 발열 peak에 이르기까지 걸리는 시간이 acetic acid 이용시 가장 길다는 것을 보여준다. 즉, 열안정성이 제일 우수하다는 것이다. 또 Table 7은 유허제로서 nonionic 계통의 Triton X-100보다 anionic 계통의 포타슘 스테아레이트가 열안정성 측면에서 우수하다는 것을 보여준다. Table 8, 9와 10은 안정제 system이 ABS 수지의 열안정성에 미치는 영향으로 Irganox 1076 보다 245가 우수하고 secondary antioxidant로

Table 5. Effect of Monomer Content on ABS Properties

| 물 성 | Increasing ratio | | | | | | | | | |
|-----------------------|------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| | B/SA | S/BA | A/BS | B/S | B/A | S/A | S/B | A/S | A/B | |
| | | | | A일정 | S일정 | B일정 | A일정 | B일정 | S일정 | |
| Impact strength | + | - | - | + | + | - | - | + | - | |
| Elongation | + | - | - | + | + | - | - | + | - | |
| Tensile strength | - | + | + | - | - | - | + | + | + | |
| Flexural strength | - | + | + | - | - | - | + | + | + | |
| Flexural modulus | - | + | + | - | - | - | + | + | + | |
| Flex fatigue | + | - | - | + | + | - | - | + | - | |
| Hardness | - | + | + | - | - | - | + | + | + | |
| Heat distortion temp. | - | 0 | + | - | - | - | + | + | + | |
| Creep | + | - | - | + | + | + | - | - | - | |
| Chemical resistance | - | - | + | - | - | - | 0 | + | + | |
| Specific gravity | - | + | + | - | - | - | + | + | + | |
| Abrasion resistance | - | + | + | - | - | - | + | + | + | |
| Dimensional stability | + | - | - | + | + | - | - | + | - | |
| Flow | - | + | 0 | - | - | + | + | - | + | |

Table 6. Influence of Coagulation System on Thermo-oxidative Stability : 60% Polybutadiene ABS

| Coagulation system | Conc. | DTA Time in Minutes to Exotherm | | | |
|----------------------------|---------------|---------------------------------|-----|-------|-----|
| | | 160°C | | 180°C | |
| | | Start | Max | Start | Max |
| Calc. chlor. | 1.75% | 40 | 46 | 6.1 | 7.6 |
| Calc. chlor. + Acetic acid | 1.75% + 0.75% | 155 | 209 | 25 | 31 |
| Acetic acid | 2.50% | 278 | 341 | 43 | 50 |
| MG sulfate | 1.75% | 25 | 30 | 3.7 | 4.7 |
| Sulfuric acid | 1.75% | 212 | 228 | 30 | 33 |

Table 7. Influence of Emulsifier System on Thermo-oxidative Stability : 60% Polybutadiene ABS

| Stabilizer Emulsifier System | Conc. | DTA Time in Minutes to Exotherm | | | |
|------------------------------|-------|---------------------------------|-----|-------|-----|
| | | 160°C | | 180°C | |
| | | Start | Max | Start | Max |
| Triton X-100 | - | 18 | 21 | - | - |
| K-stearate | - | 29 | 33 | - | - |

Table 8. Influence of Thioester & Primary Antioxidant on Thermo-oxidative Stability : 25% Polybutadiene ABS

| Antioxidant System | Conc. | DTA Time in Minutes to Exotherm | | | |
|----------------------|---------------|---------------------------------|-----|-------|-----|
| | | 160°C | | 180°C | |
| | | Start | Max | Start | Max |
| Irganox 1076 | 0.25% | - | - | 9 | 11 |
| Irganox 1076 + DLTPD | 0.25% + 0.50% | - | - | 15 | 18 |
| Irganox 245 | 0.25% | - | - | 17 | 21 |
| Irganox 245 + DLTPD | 0.25% + 0.50% | - | - | 43 | 49 |

thioester를 함께 이용할 시(DLTPD)보다 상승 효과가 나오는 것을 보여주며 Table 10의 oven aging 테스트에 잘 나타나 있다.

Table 9. Influence of Costabilizers on Thermooxidative Stability : 50% Polybutadiene ABS

| Antioxidant System | Conc. | DTA Time in Minutes to Exotherm | | | |
|--|-----------------------------------|---------------------------------|-----|-------|------|
| | | 160°C | | 180°C | |
| | | Start | Max | Start | Max |
| Irganox 245 + TNPP | 0.15% + 0.30% | - | - | 5.8 | 10.3 |
| Irganox 245 + DLTDP | 0.15% + 0.30% | 277 | 296 | 22 | 30 |
| Irganox 245 + TNPP + DLTDP | 0.15% + 0.20% + 0.30% | 234 | 247 | 29 | 34 |

Table 10. Influence of Thioester & Primary Antioxidant on Thermooxidative Stability : 25% Polybutadiene ABS

| Antioxidant System | Conc. | Yellowness index after minutes oven aging at 180°C | | | | |
|----------------------------|---------------------|--|--------|--------|--------|--------|
| | | 0min. | 15min. | 30min. | 45min. | 60min. |
| Irganox 1076 | 0.25% | 13 | 21 | 40 | 55 | 64 |
| Irganox 1076 + DLTDP | 0.25% + 0.50% | 13 | 21 | 26 | 49 | 63 |
| Irganox 245 | 0.25% | 14 | 20 | 24 | 28 | 42 |
| Irganox 245 + DLTDP | 0.25% + 0.50% | 14 | 19 | 23 | 26 | 29 |

결 론

이상에서 언급한 폴리부타디엔 고무입자의 구조, 입경 및 분포, 그래프트율, 그리고 각 조성의 변화 등이 최종 ABS 수지의 물성에 영향을 미치는 중요한 인자라고 할 수 있다. 그러나 이외에도 혼입되어지는 SAN의 분자량 및 분포, 산화 방지제 및 활제의 영향도 무시할 수 없다. 오늘날 산업계에서 생산되어지는 ABS는 여러 특수 용도에 적합하도록 제조되어 있다. 즉, 고무입자 분포 및 분자량이 조절된 도금용 ABS, 스티렌 단량체 대신 alpha-methylstyrene 단량체를 이용하여 제조된 내열용 ABS, 그리고 난연제를 혼입한 난연용 ABS, 대전 방지용 ABS, 고분

자량을 갖는 blow molding용 ABS들을 들 수 있다. 이러한 특수용 ABS는 그래프트 공중합에 있어서 부터 각기 특성에 맞게 중합하며 오늘날 ABS에 관한 연구는 점차 부원료의 혼입에 의한 최종 물성의 조절에서 벗어나 점차 근본적인 중합 mechanism의 이해로, 특정 물성을 보다 효율적으로 내기 위해 직접 그래프트시키는 추세로 나아가고 있다. 즉, 브롬화합물의 직접 그래프트화에 의한 난연화는 그 좋은 예의 하나이다. 이상 본고에서는 ABS에 관한 파괴거동을 포함 여러 일반적 견해를 요약해 보았다.

참 고 문 헌

1. USP 4,009,226.
2. K. Kato, Koll. Z. Z. Polym., 220, 24 (1967).
3. USP 3,509,238.
4. USP 3,576,910.
5. USP 4,510,287.
6. USP 4,221,883.
7. E. J. Meehan, *J. Am. Chem. Soci.*, 71, 628 (1948).
8. P. A. Weerts, J. L. M. Van der Loos, and A. L. German, *Makromol. Chem.*, 190, 777~788 (1989).
9. P. A. Weerts, J. L. M. Van der Loos, and A. L. German, *Makromol. Chem.*, 192, 2009~2019 (1991).
10. I. A. Maxwell, B. R. Morrison, D. H. Napper, and R. G. Gilbert, *Macromolecules*, 24, 1629~1640 (1991).
11. I. A. Maxwell, B. R. Morrison, D. H. Napper, and R. G. Gilbert, *Makromol. Chem.*, 193, 303~313 (1992).
12. M. Morton and P. P. Salatiello, *J. Polym. Sci.*, 6, 225 (1950).
13. I. M. Kolthoff and W. E. Harris, *J. Polym. Sci.*, 2, 49 (1947).
14. P. W. Allen, G. Ayrey, and C. G. Moore, *J. Polym. Sci.*, 36, 55 (1959).
15. P. Ghosh and P. K. Sengupta, *J. Appl. Polym. Sci.*,

- 11, 1603 (1967).
16. C. S. Chern and G. W. Poehlein, "Kinetics of Grafting in Semi-batch Emulsion Polymerization", 14, 130th ACS Meeting, Rubber Division, Atlanta (1986).
 17. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", 66~241, Applied Science Publishers, Plenum, New York, 183, 1971.
 18. M. G. Huguet and T. R. Paxton, "Colloidal and Morphological Behaviour of Block and Graft Copolymers", G. E. Molau(Ed.), Plenum, New York, 183, 1971.
 19. N. Platzer, "Copolymers, Polyblends, and Composites", 66~220, Advances in Chemistry Series 142, 1975.
 20. F. Haaf, H. Breuer, A. Echte, B. J. Schmitt, and J. Stabenow, *J. Scientific and Industrial Research*, 40, 659~679 (1981).
 21. Y. Aoki, *Macromolecules*, 20, 2208~2213 (1987).
 22. H. Kim, H. Keskkula, D. R. Paul, *Polymer*, 31, 869~876 (1990).
 23. B. Chauvel and J. C. Daniel, "Copolymers, Polyblends, and Composites", 159~171, Advances in Chemistry Series 142, 1975.
 24. L. Morbitzer, D. Kraz, G. Humme, and K. H. Ott, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 2691~2704 (1976).
 25. R. P. Kambour, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, 7, 1 (1973).
 26. E. H. Merz, G. C. Claver and M. Baer, *J. Polym. Sci.*, 22, 325 (1956).
 27. S. Newman and S. Strella, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 2297 (1965).
 28. C. B. Bucknall and R. R. Smith, *Polymer*, 6, 437 (1965).
 29. R. P. Kambour and R. R. Russell, *Polymer*, 12, 237 (1971).
 30. Y. Okamoto, H. Miyagi, M. Kakugo and K. Takahashi, *Macromolecules*, 24, 5639~5644 (1991).
 31. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer blends", Academic Press, 2, 91 (1978).
 32. A. M. Donald and E. J. Kramer, *J. Material Sci.*, 17, 2351 (1982). C. B. Bucknall, "Polymer Blends", 2, 99, Academic Press, New York, 1978.
 33. S. Wu, *Polymer*, 26, 1855 (1985).
 34. S. Y. Hobbs, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 74 (1986).
 35. USP 4,493,922.
 36. "럭키고분자기술지", 6월호, 19 (1988).
 37. "럭키고분자기술지", 9월호, 10 (1988).
 38. W. J. Frazer, *Chemistry and Industry*, 13, 1399 (1966).