

## 다성분계 고분자 블렌드의 Weldline 강도에 관한 연구

이시춘\* · 김형수 · 홍인권 · 윤용수

\*(주)제일모직 화성연구소, 단국대학교 화학공학과  
(1997년 11월 18일 접수)

### A Study on the Weldline Toughness of Multicomponent Polymer Blends

Shichoon Lee\*, Hyungsu Kim, Inkwon Hong and Yongsoo Yoon

\*R&D Center, Chemicals Division, Cheil Industries Inc, 332-2 Gochun-Dong, Eulwang-Shi, Kyungki-Do, Korea  
Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea  
(Received November 18, 1997)

#### 요 약

PC(polycarbonate), SAN(styrene-acrylonitrile)공중합체, 그리고 충격 보강제를 근간으로 하는 다성분계 고분자 블렌드에 대하여 고정된 사출 조건에서 블렌드의 조성에 따른 weldline강도의 변화를 조사하였다. 블렌드의 전체적인 함량에 있어서 PC가 그 함량이 높아 연속상이 되는 경우가 비교적 높은 weldline강도를 나타내지만, PC함량이 감소함에 따라서 급격한 저하가 발생하여 co-continuity의 성향이 강한 50% 부근에서 최소 값을 보였다. PC함량이 고정되었을 때에는, 분산상의 점도가 증가할수록 weldline 강도가 향상되었는데, 이는 weldline의 형성 시에 발생하는 분수형 흐름장에 의한 분산상의 배향이 억제되어 외부 응력에 대하여 균일하게 대응할 수 있는 형태학을 유지하는 효과로 설명된다. 충격 보강제의 변경과 상용화제의 적용으로부터 얻은 결과를 종합하여 볼 때, 다성분계 고분자 블렌드의 weldline강도는 구성 성분간의 상용성 뿐만 아니라 유변학적인 조건이 만족되어야 효과적으로 향상될 수 있다.

**Abstract**— The weldline toughness of multicomponent polymer blends based on PC (polycarbonate), SAN (styrene-acrylonitrile) copolymer, and an impact modifier was investigated for various compositions of the blend at a given injection molding condition. Blends having higher content of PC maintained superior weldline toughness, while considerable reduction in weldline toughness was occurred with decreased amount of PC and a minimum value was reached around 50% of PC. For a fixed amount of PC, the weldline toughness was gradually improved by increasing the melt viscosity of dispersed phase, which is explained by the fact that the orientation induced by the fountain flow field during the mold filling can be effectively prevented at the elevated domain viscosity; thus, the possibility of structural inhomogeneity against the applied stress is minimized. Along with the results from the application of a different impact modifier and compatibilizer, it is suggested that both the compatibility and rheological property of the components should be carefully controlled for the enhancement of weldline toughness in multicomponent polymer blends.

**Keywords:** weldline, multicomponent blends, PC/ABS, melt viscosity, compatibility

#### 1. 서 론

Weldline은 사출 성형을 통한 고분자 물질의 가공에 있어서 금형의 복잡성과 제한된 시간에 커다란 사출물을 생산하기 위하여 적용하는 다수의 gate등으로 인하여 흐름의 방향이 서로 상반되는 용융선단들의 만남에 의하여 형성된다. 성형품의 구조와 사용된 수지에 따라 차이가 있겠으나 대부분 weldline이 존재하는 부위의 강도가 다른 부분에 비하여 매우 취약하게 되는 것이 일반적이다. 전반적인 물성이 우수하더라도 weldline 강도가 취약하게 되면 제품의 안정성과 내구성 확보가 어렵기 때문에 사출조건이나 금형의 설계측면에서 weldline 강도를 향상시키는 많은 노력과 연구가 행하여져 왔다[1]. 사출조건의 변경에 있어서 한 가지 공통적인 결론으로서 사출기 내부의 실린더 온도(또는 용융체의 온도)와 금형온도를 높게 유

지하면 weldline강도를 향상시킬 수 있는 것으로 인식되고 있으나, 용융체의 온도를 높게 유지할 경우 수지의 분해문제를 야기 할 수 있고 또한 금형 온도를 높게 유지하면 사출공정의 cycle time이 길어지는 단점이 있다. 물론 사출성형된 최종 제품의 품질을 우선으로 사출조건을 설정해야 하지만 성형되어지는 수지자체의 품성이 상대적으로 우수한 weldline강도를 유지할 수 있는지의 여부도 매우 중요한 문제이다. 특히 단일 성분의 수지와는 달리 계면이 존재하는 다성분계 고분자 블렌드의 경우는 구성성분의 설계에 따라 다양한 상구조와 물성의 조절이 가능하기 때문에 weldline의 강도 또한 블렌드의 조성에 따라 변할 수 있다. 다성분계 고분자 블렌드의 유용성과 현존하는 가공공정들 중에서 사출공정이 차지하는 높은 비중을 비추어 볼 때, 사출성형된 고분자 블렌드의 상구조와 weldline 강도에 관한 정보는 기존의 고분자 블렌드의 성능 향상 및 새

로운 다성분계 수지의 개발에 있어서 매우 중요한 요소가 될 수 있을 것이다.

따라서, 본 연구에서는 다성분계 고분자 블렌드의 한 모델로서 PC(polycarbonate)/ABS(acrylonitrile-butadiene-styrene)를 설정하여 사출조건은 고정하고 여러 가지의 수지 조성에 대한 weldline 강도의 변화를 살펴 보고자 한다. PC/ABS 블렌드는 뛰어난 내충격성, 내열성, 그리고 가공성을 바탕으로 자동차의 instrument panel과 door panel 등의 내, 외장재와 17" 이상의 컴퓨터 모니터용 하우징을 포함하여 다양한 분야에 적용되고 있는 중요한 엔지니어링 플라스틱이다. 현재 생산되거나 개발 중인 다른 종류의 다성분계 고분자 알로이 수지들과는 달리, PC/ABS 블렌드는 블록 또는 그라프트 공중합체 형태의 상용화제를 포함하지 않고도 우수한 물성의 발현이 가능한데, 이는 구성성분중 PC와 ABS에 포함된 SAN(styrene-acrylonitrile) 공중합체사이에, 열역학적으로 완전한 상용계는 아니나 비교적 우호적인 친화성이 존재하기 때문이다[2-4]. 그러나 근본적으로, PC와 SAN 사이의 불완전한 상용성으로 인하여 PC/ABS 블렌드는 가공 조건에 따라 분산상의 coalescence에 의한 상구조의 재편성과 더불어 기계적인 성질이 저하되는 등 상당히 불안정한 상구조를 나타낸다[5-8]. 이와 같은 문제점과 더불어 PC/ABS를 사출성형하여 제품을 생산할 경우 심각하게 부각될 수 있는 또 다른 취약점이 바로 weldline에서의 강도저하문제이다. 물론 서두에서 언급한 바와 같이 대부분의 사출성형의 경우 weldline의 형성은 불가피한 것이며, 어느 정도의 강도저하가 발생하고 있으나, PC/ABS의 경우는 PC 또는 ABS 각각의 경우 보다 심한 강도저하가 나타날 수 있으며, 실제로 대형 모니터의 하우징의 사출성형시 생성된 weldline에서 제품의 나사조립 또는 신뢰성test시에 crack이 발생되어 제품적용에 많은 어려움을 초래하는 경우가 있다. PC/ABS의 상구조와 물성은 사용된 ABS의 조성, 충격보강제의 종류, 그리고 상용화제

의 유무에 따라 매우 민감하게 변하는 바, 잘 특성화된 여러가지의 성분 고분자들을 적용하면 다성분계 고분자 블렌드의 weldline 강도를 결정하는 주요 인자의 도출이 가능할 것으로 기대된다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료

본 연구에 사용된 재료들은 모두 상업화된 물질들이며 이들의 약어, 제조사, 분자량, 그리고 조성 등은 Table 1에 나타내었다. PC/ABS 블렌드중 ABS 성분은 일반적으로 SAN 공중합체와 SAN이 graft된 polybutadiene rubber (g-ABS)를 각각 별도의 중합공정을 거쳐 생산되어지며 목표물성과 용도에 따라 PC, SAN, g-ABS 세 성분의 비율이 다양하게 조절된다. 상업적으로 널리 이용되는 PC/ABS에 있어서 g-ABS의 역할은 기본적으로 PC/SAN 혼합 matrix의 충격보강제이며 상구조 측면에서 g-ABS는 SAN phase 내부에 존재하게 되어 삼상계 (Three Phase System)를 이룬다. 본 연구에 적용한 다섯 가지의 SAN 공중합체들은 AN함량과 용융 점도의 변화에 의한 영향을 평가하기 위해 선정되었다. 아울러, 블렌드의 구성 성분들 간의 상용성을 증진하기 위하여 PMMA(Poly(methyl methacrylate))를 도입하였는데, 이는 PMMA와 PC의 계면장력이 PC/SAN의 경우보다 낮으며(1.96 dyne/cm vs. 4.0 dyne/cm at 200°C)[9] SAN의 AN함량이 약 9~33% 범위인 경우 PMMA와 완벽한 상용성을 갖기 때문이다[10]. 한편, PC/SAN 블렌드의 충격보강제로서 g-ABS 이외에 약 0.1 μm의 고무 입자 크기를 갖는 core-shell 형태의 MBE(methyl methacrylate-butadiene-ethyl acrylate)를 적용하였는데, 이 경우는 효과적인 강인화에 필수적인 계면 접착력과 입자크기 측면에서도 매우 적합할 뿐만 아니라, 블렌드의 최종 상구조가 g-ABS대비 차별화 되어

Table 1. Polymers used in this study

Polymer	Abbreviation	Source (Grade)	Molecular Weight	Copolymer Composition (wt.%)
Polycarbonate	PC	Teijin(Panlite L1250W)	$\overline{M}_n=15,000$ $\overline{M}_w=27,000$	-
Poly(styrene-co-acrylonitrile)	SAN-1	Cheil Ind. Inc.	$\overline{M}_n=53,000$ $\overline{M}_w=96,000$	24% AN
	SAN-2	Cheil Ind. Inc.	$\overline{M}_n=63,000$ $\overline{M}_w=103,000$	40% AN
	SAN-3	Cheil Ind. Inc.	$\overline{M}_n=56,000$ $\overline{M}_w=114,000$	28% AN
	SAN-4	Cheil Ind. Inc.	$\overline{M}_n=65,000$ $\overline{M}_w=140,000$	26% AN
	SAN-5	Cheil Ind. Inc.	$\overline{M}_n=91,000$ $\overline{M}_w=170,000$	26% AN
Poly(methyl methacrylate)	PMMA	LG Chemicals (IH 830)	$\overline{M}_n=37,000$ $\overline{M}_w=79,000$	-
SAN grafted butadiene rubber	g-ABS	Cheil Ind. Inc.		45% polybutadiene, 24% AN in free SAN, average particle size=0.3 μm
Methyl methacrylate grafted butadiene-ethylacrylate rubber	MBE	Kurea Chem. Ind.		PMMA shell/butadiene-ethyl acrylate core (20/80), average particle size=0.1 μm

형태학과 weldline 강도와와의 상관 관계의 이해에 도움을 줄 것으로 기대되었다. Fig. 1에는 본 연구에 사용된 각 시료의 용융 점도를 Rheometrics사의 RMS 800을 이용하여 측정된 결과를 나타내었다.

**2.2. 블렌드 및 시편제조**

각 조성별 블렌드는 Berstoff사의 co-rotating 이축 압출기(직경=40 mm, 길이/직경=36)를 사용하여 240~260°C의 각 영역별 온도에서 screw 회전속도를 300으로 고정하여 pellet 형태로 제조하였다. 블렌드된 pellet들은 100°C로 유지되는 건조기에서 약 10시간 건조된 후 Battenfeld사의 BAT800-400 사출기에서 ASTM D256규격에 해당하는 충격강도의 시편(1/8 in. 두께)의 중앙에 weldline이 위치하도록 시편의 양쪽 끝단에 두개의 gate를 적용하여 제조하였다. 시편제조에 사용된 사출 조건을 Table 2에 요약하였다. 성형된 시편들은 강도 측정이 되기 전에 23°C에서 48시간 방치되었다.

**2.3. Weldline 강도의 측정**

Weldline에서의 강도를 평가하기 위하여 Toyoseiki Izod 시험기를 사용하였는데, 성형된 충격강도의 시편을 통상적인 Izod 충격강도 시험에서 응력집중을 위하여 도입하는 별도의 notch를 만들지 않고 이미 형성된 weldline을 중심으로 파괴가 일어날 수 있도록 시편을 위치시켜 충격강도를 측정하였다. 각 조성별로 최소한 5개의 시편을 측정하여 평균값을 취하였다.

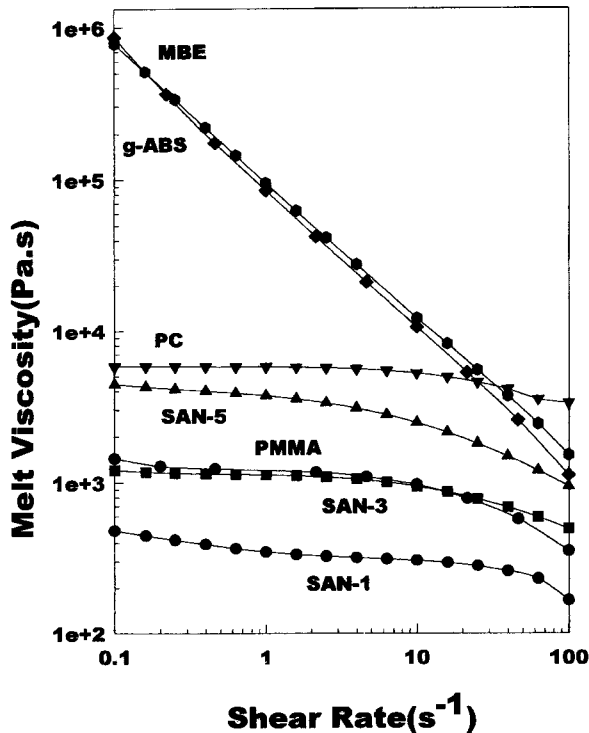


Fig. 1. Viscosity at 250°C as a function of shear rate for polymers used in this study.

Table 2. Injection molding condition used in this study

Variable	Condition
Cylinder Temperature (°C)	270
Mold Temperature (°C)	60
Injection Pressure (Bar)	75
Holding Pressure (Bar)	30
Back Pressure (Bar)	10
Injection Time (s)	8
Cooling Time (s)	20

**2.4. 모폴로지 관찰**

블렌드의 상구조를 조사하기 위하여, 시편의 일부분을 Reichert-Jung 극세 마이크로톰으로 절단하여 2% OsO<sub>4</sub> 수용액에 48시간 침적후 다시 0.5% RuO<sub>4</sub> 수용액의 vapor로 30분간 처리하여 PC상과 ABS상을 선택적으로 착색하여 투과 전자 현미경(TEM, JEOL JEM-2000X)을 사용하였다. 한편, weldline에서의 형태학은 시편의 weldline 부분에 sharp notch를 도입한 후 시편을 액체질소 분위기에서 파괴시켜 그 파단면을 Au/Pd 코팅후 주사 전자 현미경(SEM, JEOL JSM-840A)을 사용하여 관찰하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. PC함량의 영향**

Fig. 2에 전체적으로 PC와 ABS의 함량 비율에 따른 weldline의 강도의 변화를 나타 내었다. 본 연구를 위한 조성 변화에 있어서 한가지 공통적으로 적용한 조건은 ABS를 이루는 g-ABS와 SAN의 비율을 항상 5:5로 유지하였으며 MBE가 포함된 경우에도 동일한 비율을 적용하였다. Fig. 2는 사용된 SAN이 점도가 가장 높은 SAN-5가 포함된 경우인데 PC함량

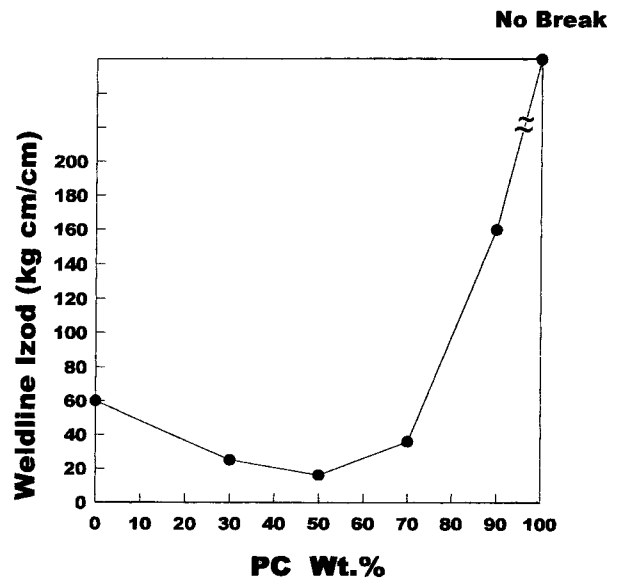


Fig. 2. Effect of PC content on the weldline toughness of PC/ABS blends (g-ABS/SAN-5=50/50).

이 많을수록 weldline 강도가 상대적으로 매우 높게 유지되지 만 50%를 중심으로한 조성 범위에서는 최소 값을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 경향은, 최소 값을 보이는 조성의 범위에서 는 PC와 ABS가 상호 연속상을 형성하는 성향이 강하며, 이 때 PC와 ABS의 계면 접착력이 구성 성분간에 형성된 순수한 성분의 계면의 경우보다 낮게 유지되는 영향이 반영되어 나타 난 경향으로 해석할 수 있다. 한편 순수한 PC와 고품량의 PC 를 포함하는 블렌드가 상대적으로 매우 높은 weldline 강도를 나타내는 것은 PC자체가 styrene계 수지와 비교할 때, 고분자 사슬의 고유 연성(inherent ductility)의 척도가 되는 character-istic ratio( $C_{\infty}$ )가 이론치인 2에 가까워 매우 충격강도가 뛰어나 달 뿐만 아니라[11], 완화시간이 매우 짧아 weldline의 계면에서 용융체가 고화되기 전에 entanglement가 효과적으로 촉진 되기 때문인 것으로 이해된다[12,13].

3.2. SAN 점도의 영향

Fig. 3은 PC함량을 70%와 90%로 고정시키고 ABS중 SAN 성분의 점도만을 변화시킨 경우로서 두 가지 경우 공히 SAN 의 점도가 증가함에 따라 weldline 강도가 증가함을 볼 수 있다. 일반적으로 weldline 강도가 취약하게 되는 원인을 weld-line의 형성과정에서 일어나는 현상에 초점을 맞추어 기술하면, 첫째, 용융체 선단에서 속도 구배의 특성상 발생하는 분수형 흐름(fountain flow)에 의한 분자들의 배향(Fig. 4 참조) 및 이에 따른 불 균일한 하중 지탱 능력(load bearing capability), 둘째, 서로 만나는 용융체 선단이 형성하는 계면에 존재하는 고분자 사슬들의 불충분한 entanglement, 그리고 세째, 사출성형시 cavity를 채워가는 도중 포집된 공기에 의하여 형성된 V-notch에서의 응력 집중 효과를 포함할 수 있다. 이들 중 세 번째 인자는 고분자의 종류에 따른 그 값의 차이에 대하여 거론된 바 있지만[12], weldline의 주변에 공기 배출구를 설치하

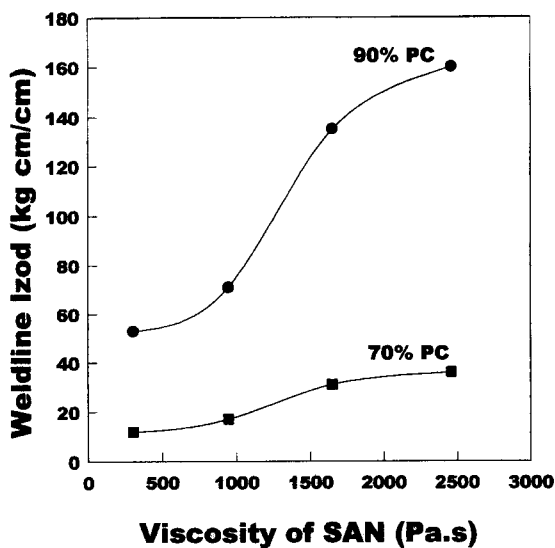


Fig. 3. Effect of melt viscosity of SAN copolymer on the weldline toughness of PC/ABS blends.

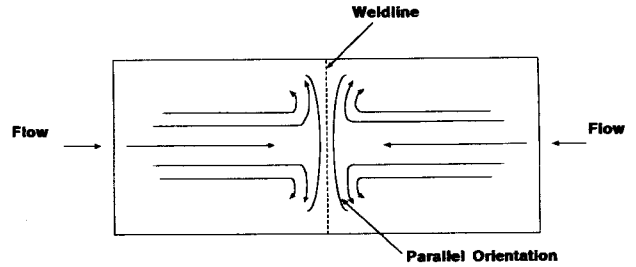


Fig. 4. Schematic illustration for the formation of weldline in injection molding.

면 어느 정도 제거가 가능하며[1,14] 금형의 구조적인 영향을 받을 수 있는 외적인 인자이기 때문에 수지 자체가 지닌 특성과의 일관성 있는 상관 관계의 정립이 어렵다. 이에 반하여, 다른 두 인자들은 성형되어지는 수지 자체의 성질에 따라 매우 민감하게 변하며, 특히 본 연구에서 다루고 있는 다성분계 고분자 블렌드의 경우는 구성 성분들의 유변학적 성질과 열역학적 상호작용에 의하여 결정되는 블렌드의 형태학과 매우 밀접한 관계가 있다. 다시 말해서, 순수한 고분자의 weldline 강도는 주어진 성형 조건에서 고분자 자체가 지닌 완화시간과 고유 연성에 의하여 주로 결정되지만, 다성분계의 경우는 성분 고분자들간의 계면 접착력과 분수형의 흐름장에 놓이게 될 때 분산상이 겪게 되는 형태학 변화가 복합적으로 고려되어야 한다. 잘 알려진 바와 같이, 구성 성분간의 열역학적인 상호 작용 정도가 유사한 경우 분산상과 연속상의 점도비는 mixer나 압출기에서 용융 혼련시 분산상의 크기를 결정 짓는 주요 인자가 됨은 물론이며[15], 사출 성형에 있어서도 금형 내부에서 주어지는 이축 연신 흐름(biaxial elongational flow)의 특성이 강한 분수형 흐름에 의하여 분산상이 변형되는 정도를 제어할 수 있다. 최근에 이와 관련하여 Taylor의 식을 변형하여 시간 의존성이 포함된 새로운 모델이 제시되었는데[16] 연신 흐름에서 분산상의 변형정도는 다음과 같이 표현된다:

$$\lambda_d = 1 + 5(\lambda - 1)/(2p + 3)$$

여기서  $\lambda_d$ 는 분산상의 strain, p는 분산상과 연속상의 점도비, 그리고  $\lambda$ 는 연속상의 strain이다.

즉, 분산상의 strain은 연속상의 점도가 일정한 경우에 분산상의 점도가 증가함에 따라 감소하게 되어 배향 정도를 감소 시킴으로서 파단시 주어지는 외부의 응력에 대하여 균일하게 대응할 수 있으며, 반대로 배향이 심화되어 실린더형 또는 필름 형태로 존재하게 되면 crack propagation이 일어나는 방향과 평행하여 매우 취약한 구조를 형성할 것이다. 이러한 관점에서 볼 때, Fig. 3에 나타난 결과는 분산상의 점도 증가 효과를 잘 반영하고 있으며 실제로 분산상의 배향 정도를 확인하기 위하여 시편의 파단면을 SEM으로 관찰하여 그 결과를 Fig. 5에 제시하였다. Fig. 5의 (a)와 (b)는 PC함량이 90%이고 사용된 SAN이 각각 점도가 가장 높은 SAN-5와 가장 낮은 SAN-1인 경우로서 전자의 경우는 ABS 분산상의 배향이 거의 이루어지지 않고 구형을 잘 유지하고 있는 반면 후자의 경우

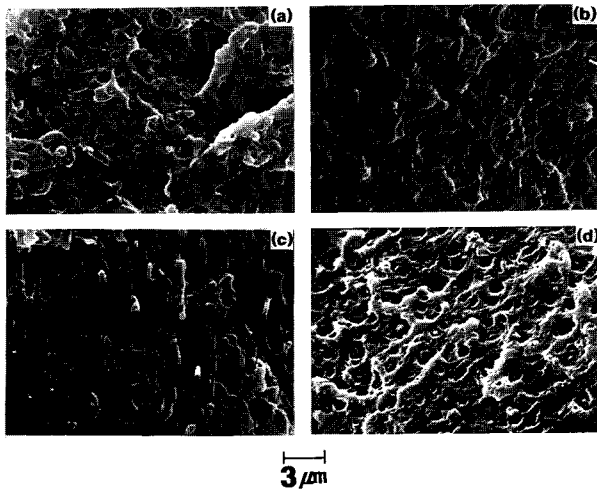


Fig. 5. SEM micrographs of weldline fracture surfaces for various compositions: (a) PC/g-ABS/SAN-5 (90/5/5), (b) PC/g-ABS/SAN-1 (90/5/5), (c) PC/g-ABS/SAN-5 (70/15/15), (d) PC/g-ABS (70/30).

는 분산상이 다소 배향이 되어 실린더 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 아울러 PC의 함량이 70%인 경우도 조사하였는데 Fig. 5의 (c)는 (a)와 비교해 볼 때 분산상의 점도가 같은 SAN-5가 사용되었지만, 전체적인 함량 증가와 더불어 분산상의 크기가 커지게 되어 연속상이 가하는 응력대비 분산상의 단위 크기당 표면장력이 무시될 정도로 작아져서[17] 상대적으로 배향의 정도가 증가했음을 나타내고 있다. 따라서 Fig. 2에 나타내었던 PC의 함량 감소에 따른 weldline 강도의 급격한 감소는 전술한 바 있는 PC자체의 영향 감소 및 상호 연속성으로의 상구조 전환과 더불어 배향 정도의 심화가 복합적으로 작용한 결과로도 해석 할 수 있다. 한편, 분산상의 점도 효과를 추가로 확인하기 위하여 SAN을 배제하고 블렌드의 구성 성분중 점도가 가장 높은 g-ABS만을 포함시킨 경우를 Fig. 5(d)에 나타내었는데 PC함량은 (c)와 같은 70%이지만 배향의 정도가 미약하며 weldline의 충격강도 또한 2배에 가까운 값(60 kgcm/cm)을 갖는다. 이상의 결과를 종합해 보면, 분산상과 연속상의 점도비는 분산상의 배향 정도를 조절함으로써 weldline 강도와 밀접한 관계를 갖으며 주어진 함량비에서 분산상의 점도가 충분히 높으면 배향이 억제되는 것으로 판단된다. 한 가지 흥미로운 사실은, 최근에 발표된 Polyvinylchloride/Polyethylene(30/70) 블렌드의 연구에서 분수형 흐름에 의한 배향이 최소화되는 임계 점도비(전단율=10 s<sup>-1</sup>)가 18로 제안되었는데[18], Fig. 5(d)에 나타난 블렌드를 이루는 g-ABS와 PC의 점도비가 같은 전단율에서 약 17 정도가 되어 임계 점도비에 매우 근접한 값을 유지한다는 점이다.

3.3. SAN의 AN함량의 영향

서로 다른 무정형 고분자의 표면이 유리 전이 온도이상에서 접촉되면 상호 확산에 의한 entanglement를 형성하여 계면의 기계적인 강도를 부여하게 되는데, 이 과정에서 고분자들간의

열역학적인 상호작용의 정도가 대단히 중요한 역할을 한다. 이에 대한 좋은 예로써, Willett과 Wool[19]은 Flory-Huggins의 상호작용 인자,  $\chi$ 가 다른 비 상용계 고분자 쌍들에 대한 계면 강도의 연구에서 계면의 mode I fracture toughness,  $G_{Ic}$ 는  $\chi$ 값에 반비례함을 밝혀 내었으며, 또한 Keith 등[3]은 AN함량이 다른 여러 가지 SAN과 PC에 대한 lap shear test로부터 접합 강도의 최대 값을 나타내는 AN함량의 범위가 PC와 SAN의 친화도가 가장 높은 25~27%와 일치함을 확인하였다. 물론 이러한 이전의 연구들이 압축 성형을 통하여 충분한 접합시간 동안에 형성된 계면에 대한 평가이기 때문에 상대적으로 매우 동적이고 제한된 시간에 접합이 이루어지는 사출 성형과는 성격이 다를 수 있으나 서로 다른 고분자들의 접촉이라는 관점에서 PC/SAN의 상호작용 인자를 결정 짓는 SAN의 AN함량의 영향도 반드시 고려되어야 한다. 따라서, 전술한 바 있는 SAN의 점도의 영향에 대한 평가는 AN함량이 고정된 상태에서 이루어지는 것이 이상적이거나 Fig. 3의 결과는 AN함량이 PC와 최적의 상호 작용을 유지할 수 있는 25~28%의 범위에서 평가된 것이어서 상호 작용의 차이에 의한 효과가 충분히 배제되었다고 할 수 있다. 본 연구에 사용된 SAN의 AN함량에 따른 블렌드(PC함량=70%)의 weldline 강도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 적용된 AN함량의 범위가 다소 제한적이긴 하지만, AN함량이 비슷하더라도 weldline 강도는 많은 차이를 보이고 있어 다시 한번 유변학적 변수의 역할이 중요함을 알 수 있다. 즉 열역학적인 상호작용이 우수하더라도 점도가 낮아 배향을 효과적으로 억제하지 못하면 높은 수준의 weldline 강도에 도달하기가 어렵다. 한편, SAN-2는 AN함량이 40%로서 다른 SAN과 비교할 때  $\chi$ 값이 클 뿐만 아니라 점도도 충분히 높지 못하여 낮은 weldline 강도를 나타내고 있다. 열역학적인 성향과 유변학적 변수의 상호 작용에 대하여 충격 보강제의

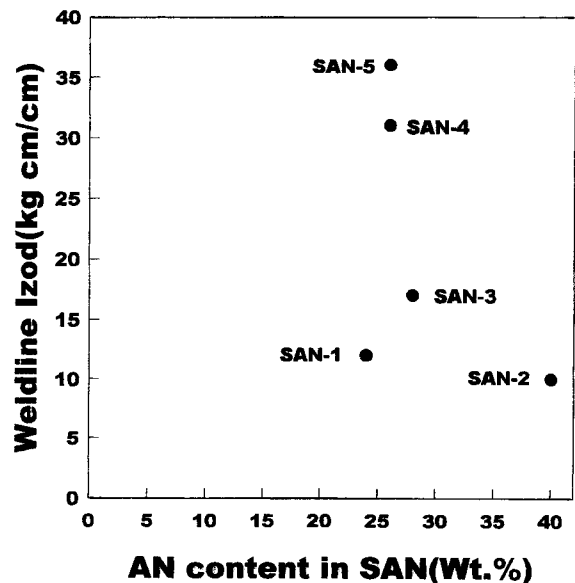


Fig. 6. Weldline toughness vs. AN content in SAN (PC/g-ABS/SAN=70/15/15).

종류를 변경하여 얻은 결과를 바탕으로 다음 부분에서 좀더 상세히 거론하고자 한다.

**3.4. MBE 및 PMMA의 영향**

PC/ABS 블렌드에 통상적으로 사용되는 g-ABS와 조성이 다른, 즉 고무를 중심으로 SAN이 아닌 PMMA가 그래프트된 MBE를 적용한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 모든 조성에서 MBE를 포함한 블렌드가 g-ABS를 사용한 경우 보다 월등히 우수한 weldline 강도를 나타내고 있음을 잘 알 수 있으며, 적용된 SAN이 점도가 가장 낮은 SAN-1임에도 불구하고 상대적으로 높은 weldline 강도를 갖는 사실이 주목할 만 하다. 이러한 경향은 두 조성간의 상구조 차이로 설명될 수 있는데, Fig. 8(a)와 (b)에 나타난 TEM사진에서 보이는 바와 같이, 동일한 PC/SAN 블렌드에서 g-ABS 입자들이 주로 SAN phase의 내부에 존재하는 반면 MBE입자들은 SAN-PC의 계면에 주로 위치하거나 독립적인 분산상을 이루어 전체적으로 분산상의 크기가 보다 작게 유지되고 있다. 이러한 고무입자들이 삼성분계 고분자 블렌드에서 계면에 entrapping되는 현상은 Cheng 등이 개발한 구성 성분간의 surface energy analysis에 의하여 잘 이해된다[20]. 실질적으로, 점도가 매우 높은 고무입자가 분산상과 연속상의 계면에 선택적으로 위치하게 되면, 계면에서의 유효 점도비(effective viscosity ratio)가 높아져서 배향을 억제할 수 있는 효과가 있을 뿐만 아니라 PMMA와 PC의 상호 작용이 SAN의 경우 보다 우수하기 때문에, 유연화적인 조건과 열역학적인 조건이 동시에 만족되어 높은 weldline 강도의 발현이 가능한 것으로 생각된다. Fig. 9에 Fig. 8(b)의 조성에 대한 SEM사진을 제시하였는데, 동일한 함량의 PC와 SAN-1에 g-ABS가 포함된 경우(Fig. 5(b))와 비교해 볼 때 분산상의 배향이 거의 일어나지 않았음을 관찰할 수 있다. 한편, SAN/PC의

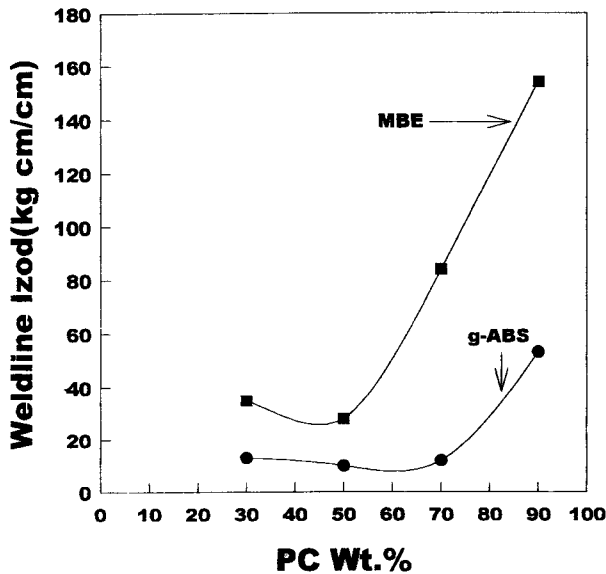


Fig. 7. Comparison of weldline toughness between two different impact modifiers (SAN=SAN-1).

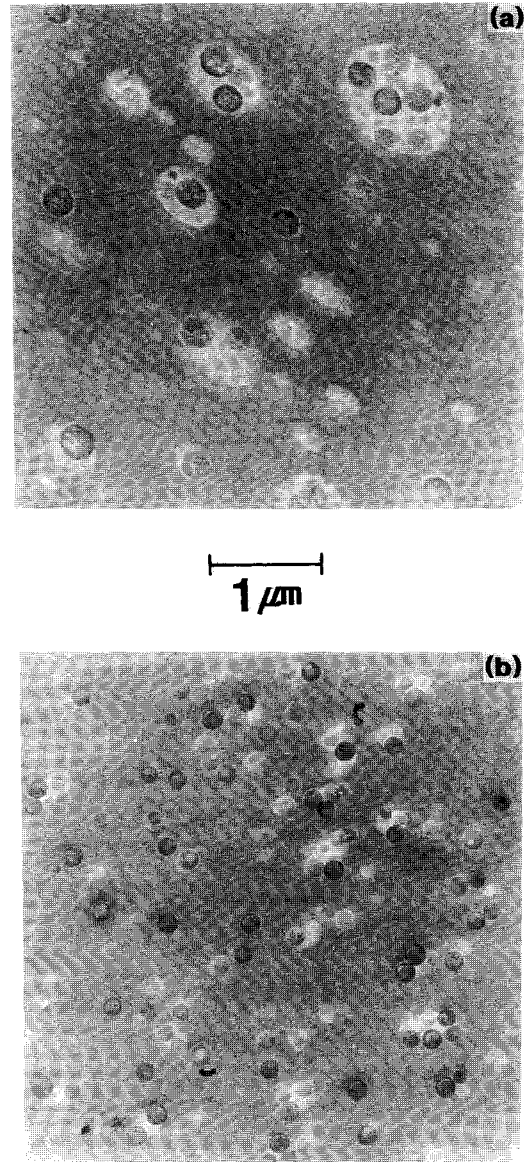
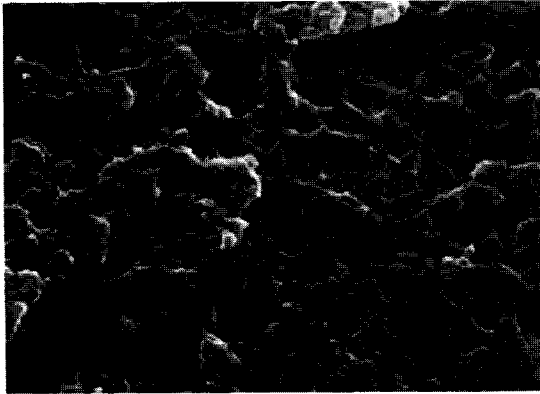


Fig. 8. TEM micrographs for (a) PC/g-ABS/SAN-1(90/5/5) and (b) PC/MBE/SAN-1(90/5/5).

상용성을 향상시키기 위하여 도입한 PMMA의 효과를 조사하기 위하여 PC/g-ABS/SAN-5(70/15/15)와 PC/g-ABS/SAN-5/PMMA(70/15/10/5) 두 가지 조성을 비교하였는데 후자의 경우 weldline 강도가 상승되기는 하였으나(40 vs. 46 kgcm/cm) 그 폭이 크지는 않았다. 따라서, MBE와 PMMA를 적용한 두 경우를 비교해 보면, 상용성 향상에 있어서는 두 성분이 모두 기여할 수 있지만, PMMA가 SAN-5대비 낮은 점도를 유지하여 배향이 효과적으로 억제되지 못하여 보다 향상된 weldline 강도의 달성이 어렵다는 것을 알 수 있다.

**4. 결 론**

다성분계 블렌드의 한 모델로서, PC와 SAN 공중합체를 근



3 μm

Fig. 9. SEM micrograph for PC/MBE/SAN-1 (90/5/5) blend.

간으로 하여 AN함량과 점도가 다른 다섯 가지 SAN과 그래프트 성분의 종류가 다른 두 가지 충격 보강제를 적용하여 만든 블렌드에 대한 weldline 강도의 변화를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전체적인 블렌드의 함량 측면에서 PC의 함량이 높을수록 weldline 강도가 높게 유지되나 상구조가 co-continuity 성향이 강해지는 PC함량 50% 부근에서는 최소값을 나타내었다.
2. PC함량이 고정될 경우 SAN의 점도가 증가할수록 weldline 강도는 증가하였는데, 이는 분산상의 점도 증가에 따른 배향 정도의 감소로 설명되며 실제로 이러한 경향이 파단면의 형태학 관찰에서 확인되었다.
3. SAN의 AN함량은 PC와 최적의 상호작용을 할 수 있는 범위를 유지하는 것이 유리하나, 동일한 수준의  $\chi$ 값을 갖더라도 점도가 낮은 경우에는 높은 weldline 강도를 기대하기 어렵다.
4. SAN이 그래프트된 g-ABS 형태의 충격 보강제 보다 PMMA가 그래프트된 core-shell 형태의 MBE가 전 영역에서 월등히 우수한 weldline 강도를 나타내었으며, 이는 MBE가 g-ABS입자들이 SAN의 내부에 존재하는데 반하여, SAN-PC의 계면에 선택적으로 위치함으로써 계면에서의 유효 점도비를 상승시켜 배향을 억제 할 수 있을 뿐만 아니라, shell성분인 PMMA가 PC와의 상호 작용 정도가 우수하기 때문으로 이해된다.
5. 종합하여 볼 때, 다성분계 고분자 블렌드의 weldline 강도

를 향상시키기 위하여는 열역학적인 차원에서 구성 성분들이 적절히 상용화되어야 함은 물론이며, 동시에 분수형 흐름장에서의 배향을 억제하기 위한 유변학적 성질의 조절이 매우 중요하다.

### 감사의 글

이 논문은 1996년도 학술진흥재단의 공모과제(과제번호: 04E 0207) 연구비에 의하여 연구되었음.

### 참고문헌

1. S. Fellahi, A. Meddad, B. Fisa, and B.D. Favis, *Advances in Polymer Technology*, **14**(3), 169 (1995).
2. T.A. Callaghan, K. Takakuwa, D.R. Paul, and A.R. Padwa, *Polymer*, **34**, 3796 (1993).
3. J.D. Keith, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3131 (1984).
4. V.K. Stokes and S.Y. Hobbs, *Polymer*, **34**, 1222 (1993).
5. S.C. Lee and H. Kim, *The Korean J. of Rheology*, **8**(3+4), 177 (1996).
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**, 1484(1990).
8. T.W. Cheng, H. Keskkula, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1245(1992).
9. V.H. Watkins and S.Y. Hobbs, *Polymer*, **34**, 3955(1993).
10. M.E. Fowler, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, **28**, 1703(1987).
11. S. Wu, *Polymer International*, **29**, 229(1992).
12. K. Tomari, T. Harada, Z. Maekawa, H. Hamada, M. Iwamoto, and A. Ukai, *Polym. Eng. Sci.*, **33**(15), 996(1993).
13. H. Hamada, K. Tomari, H. Yamane, T. Senba, M. Hiragushi, *ANTEC Tech. Papers*, 1071(1997).
14. T. Okuzono, *Plastics Age*, **March**, 159(1993).
15. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335(1987).
16. I. Delaby, B. Ernst, Y. Germain, and R. Muller, *J. Rheol.*, **38**(6), 1705(1994).
17. U. Sundararaj, Y. Dori, and C.W. Macosko, *Polymer*, **36**(10), 1957(1995).
18. D. Jarus, A. Hiltner and E. Baer, *ANTEC Tech. Papers*, 2677 (1997).
19. J.L. Willet and R.P. Wool, *Macromolecules*, **26**, 5336(1993).
20. T.W. Cheng, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, **33**, 1606 (1992).