

Polycarbonate/ABS 블렌드에서 사출온도에 따른 모폴로지 변화에 관한 연구

손 영 곤

공주대학교 신소재 공학과

(2004년 11월 1일 접수)

The Effect of Injection Molding Temperature on the Morphology of Polycarbonate/ABS blends

Younggon Son

Advanced Materials Science and Engineering, College of Engineering, Kongju

National University, Kongju, ChungNam 314070

(Received November 1, 2004)

요약 : 인계난연제가 함유된 Polycarbonate (PC)/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) 블렌드에서 사출온도가 상승될 경우 모폴로지 변화와 크레이즈 (Craze) 발생 정도 및 기계적 강도와와의 상관관계에 대하여 연구하였다. 사출온도가 상승될 경우 분산상의 합체현상(Coalescence)이 나타났으며 파괴시편에서 크레이즈가 많이 발생하였음을 관찰하였다. 또한 급격한 충격강도의 저하가 발생하였다. 소량의 상용화제를 첨가한 경우 합체현상이 억제됨을 관찰하였으며 크레이즈도 많이 줄어 들었음을 관찰하였다.

ABSTRACT : The phase morphology, degree of craze and impact property in Polycarbonate (PC)/Acrylonitrile-Butadiene-styrene (ABS) blend containing the phosphate based flame retardant were studied in terms of injection molding temperatures. As the injection molding temperature increases, significant amount of coalescences and crazes were observed and impact strength decreased. It was also observed that the addition of compatibilizer into the blends suppresses the coalescence and craze.

Keywords : 사출성형, 모폴로지, 성형조건, ABS, PC

I. 서 론

다성분계 고분자 블렌드는 상업적인 유용성 때문에 많은 연구가 이루어졌다. 상업화된 많은 고분자 블렌드 중에서 Polycarbonate (PC)/Acrylonitrile-Butadiene-styrene (ABS)는 가장 많이 생산되는 제품으로 뛰어난 내충격성, 내열성 및 성형성 등의 우수한 물성 발란스를 가지고 있기 때문에 자동차의 내장재료, 전기전자 제품 등의 외장재료 널리

사용되고 있다.¹ 특히 전기 전자 재료의 경우 난연화를 요구하는데 최근에는 할로겐 난연제의 환경친화적인 난연수지를 요구하고 있다. 비할로겐계 난연화 방법으로는 Triphenyl Phosphate (TPP)와 같은 인계난연제를 사용하는 방법, 시아누레이트와 같은 질소계 난연제를 투입하는 법, 실리코계 난연제를 사용하는 방법 등이 많이 연구 되었다. 이 중에서 PC/ABS 블렌드는 인계난연제를 사용하는 경우 우수한 난연성을 가지는 것으로 보고되어 있다. 이러한 인계 난연제를 사용하는 경우 난연성은 향상되

† 대표저자(e-mail : sonyg@kongju.ac.kr)

지만, PC/ABS 자체 수지의 충격강도 및 내열도 저하와 같은 문제를 수반한다. 따라서, 성형하고자 하는 제품의 요구 기준에 맞게 적절한 PC와 ABS 및 난연제의 함량을 조절하여 물성 밸런스를 맞추는 것이 중요하다.

상업적으로 생산되는 PC/ABS 블렌드는 비상용 고분자 블렌드이지만, 보통 상용화제를 함유하지 않은 채 생산되어 사용되어지고 있다. PC와 ABS는 상용성 (miscibility)을 나타내지는 않지만 두 성분 사이에 혼용성 (compatibility)이 존재하여 어느 정도의 계면접착력을 가지기 때문인 것으로 알려져 있다.² 그렇지만 기본적으로 PC와 ABS는 비상용계로 상분리 현상이 발생하며 특정 조건에서는 상분리 정도가 심하여, 분산상의 합체 (Coalescence)에 의한 분산상 크기의 증가가 일어나는 것으로 알려져 있다.³ 특히 인계 난연제를 포함하는 PC/ABS 블렌드의 경우는 저분자량 인계 난연제에 의하여 연속상의 점도가 급격하게 감소하게 되며 이로 인한 분산상의 합체가 더 많이 발생할 가능성이 크다. 분산상의 합체에 의한 연구는 D. Quintens 등⁴에 의해 많이 이루어 졌다. PC/ABS 블렌드의 압출과정에서의 위와 유사한 상분리와 합체에 대한 연구도 보고되었다.⁵ 압출공정 이후 사출공정에서도 사출 조건의 변화에 따라 모폴로지 변화가 관찰되었으며 이와 함께 기계적 물성의 변화도 연구되었다. 사출온도가 높아질수록 분산상의 합체 현상이 더 많이 나타났으며 이로 인해 기계적 물성이 상당히 저하되는 현상이 보고되었다.⁶ 사출공

정의 경우는 실제 사용되어지는 성형물이 만들어지는 과정으로 복잡한 형상에 의하여 다양한 모폴로지가 형성된다. 이러한 다양한 형태의 모폴로지는 사출물의 기계적 물성뿐만 아니라 외관상의 미려함, 접합선 강도 (Weldline Strength) 약화 등의 문제를 야기하는 원인이 되는 것으로 알려져 있다. 그러므로 사출물에서의 모폴로지 변화와 이에 연관된 기계적 성질 등을 관찰하는 것은 유용하다고 할 수 있겠다.

본 연구에서는 상업적으로 이용되는 전기전자 제품의 외장재 용도로 많이 이용되며 최근의 환경 친화성의 요구에 의해 새로이 개발되고 있는 인계 난연제를 포함한 PC/ABS 블렌드 사출조건의 차이에 따른 모폴로지 변화를 관찰하고자 하며 이러한 모폴로지 변화와 함께 기계적 강도변화 및 미세 크레이즈 (craze) 발생 정도의 관련성에 관하여고찰하고자 한다.

II. 실험

1. 시 료

본 연구에 사용된 시료들은 상업적으로 제조 판매되는 제품으로 시료의 특징을 Table 1에 나타내었다. PC/ABS 블렌드의 성분중 ABS는 별도로 중합된 Styrene-co-Acrylonitrile (SAN) 성분과 SAN이 그래프트(graft) 된 Poly-butadiene rubber (g-ABS)가 혼합되어 만들어진 성분이다. PC/ABS 블렌드에서 PC의 함량은 사용하는 용도에 따라 다양한 함량의

Table 1. Materials Used in This Study

Material	Abbreviation	Maker	Molecular Weight
Polycarbonate	PC	Teijin (panlite 1250L)	-
Poly(styrene - co - acrylonitrile)	SAN	Cheil Industries	Mn = 53,000 Mw = 96,000
SAN grafted butadiene rubber (Butadiene content 45%, AN in fee SAN 24%)	g - ABS	Cheil Industries	-
Triphenyl phosphate	TPP	Daihachi	326
Methyl methacrylate-butadiene-ethyl acrylate (PMMA shell/butadiene-ethylate core=20/80)	MBE	Korea Chem. Ind.	-

제품이 만들어 진다. 일반적으로 내열도를 요구하는 제품의 경우는 PC의 함량이 80% 이상 높게 유지하게 된다. TV나 모니터 하우징 재료에 사용되는 PC/ABS 블렌드의 경우는 일반적으로 PC를 60~80% 함유하는데, 이런 재료의 경우는 난연성이 요구되어진다. 난연제의 함량은 요구하는 수준에 따라 달라지지만, 일반적으로 인계 난연제를 10% 정도 첨가하여 난연화된 제품을 사용한다. 본 연구에서는 PC/ABS 블렌드의 상용화제로 MBE (methyl methacrylate-butadiene-ethyl acrylate)를 사용하였다. 이것은 셀부분이 아크릴레이트기로 싸여 있고 내부는 부타디엔과 에틸아크릴레이트로 중합된 고무이다.

2. 블렌드 및 시편의 제조

각 조성별 블렌드는 한국 SM사의 동회전 이축 압출기 (직경 45 mm, 길이/직경=36)를 이용하여 제조하였다. 압출된 시료는 80℃로 유지되는 오븐에서 2시간 이상 건조 후, LG 기계의 LEN120 사출기를 이용하여 사출온도 230℃ (사출기의 노즐 기준) 와 250℃의 온도에서 사출하여 시편을 제조하였다. 기계적 물성은 사출 온도뿐만 아니라 사출 속도에 의해서도 영향을 받기 때문에, 두 사출온도 모두에서 동일한 사출속도 및 사출 압력으로 성형을 하였다. 성형이 끝난 시편은 23℃ 항온 항습실에 24시간 이상 방치한 후 기계적 물성을 측정하였다.

3. 기계적 물성 측정

사출된 시편의 충격강도는 ASTM D256 규격에 따라 노치(notch)를 만든 후 Toyoseiki Izod 충격시험기를 사용하여 측정하였다. 인장강도는 ASTM D638 규격에 의거 Shimazu 사의 만능재료 시험기를 사용하여 측정하였다.

4. 모폴로지 관찰

블렌드의 미세구조와 크레이즈를 관찰하기 위하여 투과전자 현미경 (TEM, JEOL JEM-2000X)을 이용하였다. Figure 1과 같이 충격강도 측정 후 파단면에서 일정한 깊이에서의 모폴로지와 크레이즈를

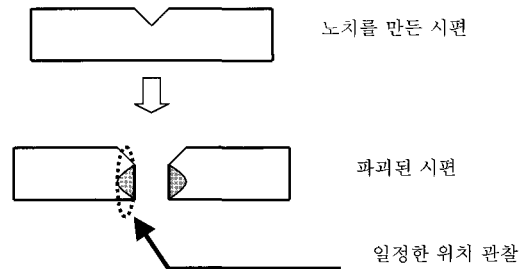


Figure 1. Sample preparation method for TEM observation.

관찰하였다. Reichert-Jung 극세 마이크로톰으로 절단한 박편을 OsO₄ 수용액에 48시간 침적한 후, RuO₄ 수용액의 증기로 30분간 처리하여 PC상과 ABS상을 선택적으로 착색하여 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 모폴로지 관찰

Figure 2 에 서로 다른 온도에서 사출된 인계 난연제를 함유한 PC/ABS/TPP(70/20/10) 블렌드의 모폴로지를 나타냈다. 약간 어두운 부분이 연속상을 이루는 PC이며 밝은 부분이 분산상인 ABS의 SAN, 그리고 검은 부분이 g-ABS이다. Figure 2 (b) 에 나타낸 바와 같이 사출 온도가 20℃ 높아질 경우 분산상 들이 뭉쳐있는 경향이 커졌음을 확인할 수 있었다. 사출온도가 상승함에 따라 분산상이 커진 것은 분산상의 합체(Coalescence) 또는 LCST (Low Critical Solution Temperature) 상거동에 의한 상분리로 해석될 수 있다. 그런데 PC/ABS 블렌드에서 분산상이 커지는 현상은 분산상의 합체에 의한 영향이 더 큰 것으로 생각된다. 이와 같이 PC/ABS 블렌드에서 사출온도의 상승에 따라 분산상의 합체가 많이 발생하는 것은 연속상인 PC의 점도의 감소에 기인하는 것으로 알려져 있다. 고분자 블렌드에서 연속상의 점도 감소에 따른 분산상의 합체 (coalescence)는 Roland와 B'o'hm⁷에 의하여 polybutadiene/polychloroprene 블렌드의 연구를 통하여 보고되었으며, Lee⁸에 의하여 PC/ABS 블렌드에 대해서도 보고된바 있다. 이와 같은 분산

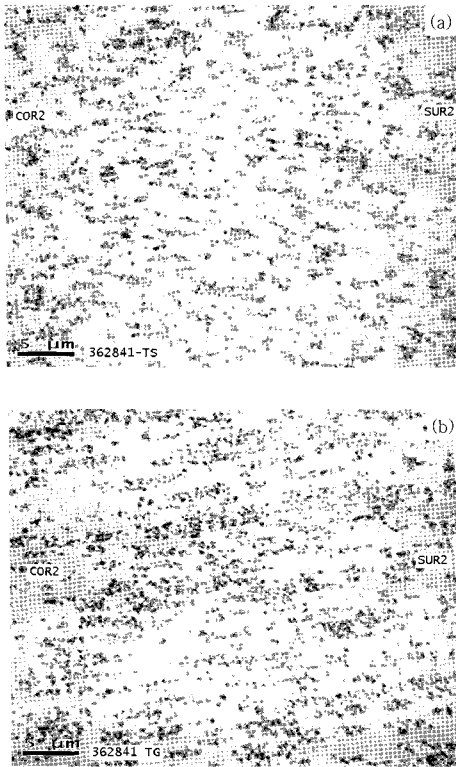


Figure 2. TEM micrographs of PC/ABS/TPP (70/20/10) blends injection-molded at two different temperatures (a) 230 °C (b) 250 °C

상의 합체가 발생하는 블렌드는 사출온도가 상승하는 경우 물성 저하를 동반하므로 이러한 분산상의 합체를 방지하는 여러 방법들이 연구되어 왔다. PC/ABS 블렌드에서 이러한 분산상의 합체를 방지하는 방법 중에는 PMMA(Polymethyl Methacrylate)를 사용하여 상용성을 조절하거나, 점도를 조절하는 방법 등이 소개되어 있다. 이 연구에서는 아크릴레이트기를 셸(shell) 구조로 가지며 고무질 중합체로 중합된 MBE 고무를 사용하였다. MBE 고무는 셸(shell) 구조로 아크릴레이트기를 지녀 PC/ABS 블렌드의 계면에 위치하게 되며⁸ 이로 인해 계면장력을 낮추어 상용화제(Compatibilizer) 역할을 하는 것으로 알려져 있다.⁹ 상용화제의 역할에 의하여 분산상인 ABS상의 크기를 작게하며 MBE 고무들이 계면에 위치하여 하여 분산상의 합체를 저지하는 것으로 알려져 있다. Figure 3(b)에 보는

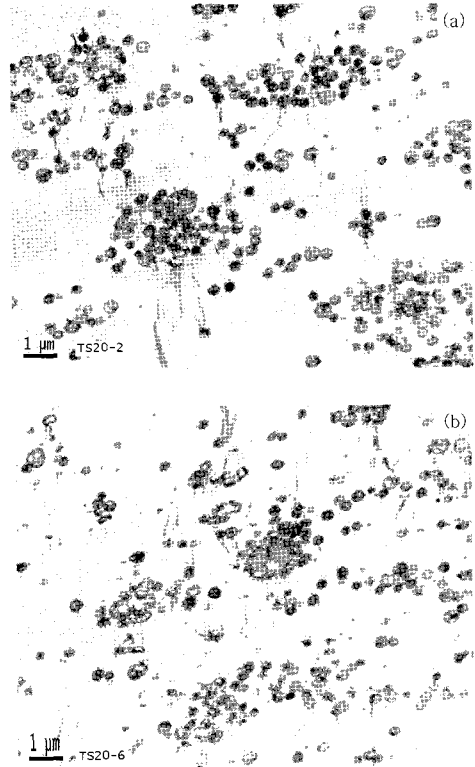


Figure 3. TEM micrographs of (a) PC/ABS/TPP (70/20/10) blend and (b) PC/ABS/TPP/MBE (70/20/10/2) blend

바와 같이 MBE 고무를 소량 첨가할 경우 분산상의 합체 현상이 상당히 줄어든 것을 볼 수 있다.

PC/ABS 블렌드에서 모폴로지의 합체 현상은 기본적으로 기계적 물성에 영향을 미치게 되며 이와 같은 기계적 물성의 변화는 모폴로지 변화에 따른 파괴거동에 차이에 의해 발생하는 것으로 생각할 수 있다. PC 수지는 기본적으로 shear shielding에 의한 파괴거동을 보이고, ABS 수지의 경우는 크레이즈(craze)에 의한 파괴거동을 보이는 것으로 알려져 있다. PC/ABS 블렌드에서는 이러한 파괴거동이 혼재되어 나타나는 것으로 알려져 있다. 하우징 재료에서 성형시 사출기에서 분리될때의 충격이나 건사할때의 주위와의 마찰이나 사소한 충격에 의해서 표면에 백화현상(Stress whitening)이 발생하며 이는 제품의 미관을 떨어뜨리는 문제를 일으킨다. 이러한 백화현상은 미시적으로는 고분자의 크

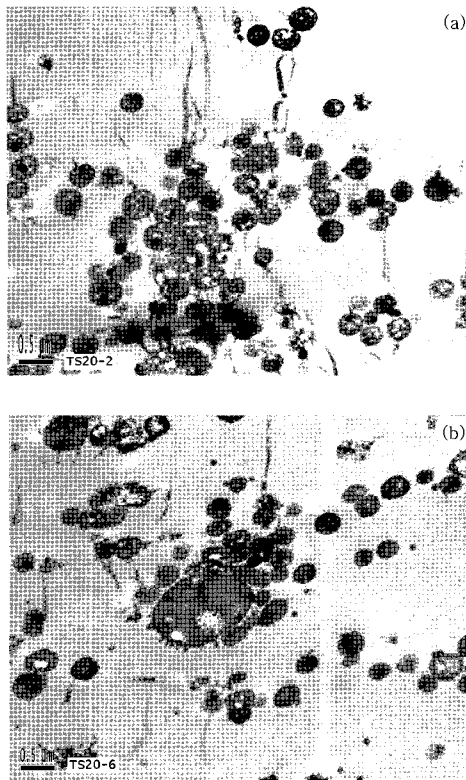


Figure 4. TEM micrographs of (a) PC/ABS/TPP (70/20/10) blend and (b) PC/ABS/TPP/MBE (70/20/10/2) blend. Large and long crazes in (a) and small and short crazes in (b)

레이즈의 발생에 의해 표면적으로 나타나는 것으로 알려져 있다. 이 연구에서는 PC/ABS 블렌드에서 모폴로지 변화에 따라 크레이즈의 발생 정도가 어떻게 변하는지에 대해 관찰하였다. 이와 같은 관찰은 TEM 관찰을 위한 시편에서, 관찰하는 파괴 부위의 위치에 따라 많은 차이가 날 수 있으므로 가능한한 파괴면에서부터 같은 거리에서 관찰하였으며 여러 번 관찰을 통하여 평균적인 이미지를 비교하였다. Figure 4에 보는 바와 같이 분산상인 ABS상이 보이고 이 내부에 고무가 위치하고 있으며 고무 주위에 크레이즈들이 형성되었는 것을 볼 수 있다. 크레이즈는 주로 ABS의 고무상에서 발생하나 PC 상에서도 나타나는 것을 볼 수 있다. Figure 4.(a)에 보는 바와 같이 PC/ABS/TPP 블렌드의 경우 ABS상에서 시작된 크고 긴 크레이즈들이 많이 발

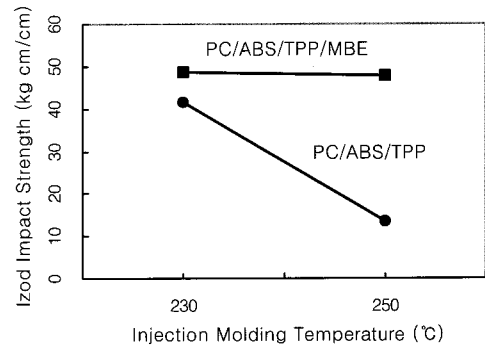


Figure 5. Effect of injection molding temperatures on Izod Impact Strength of PC/ABS/TPP and PC/ABS/TPP/MBE blends.

생한 것을 볼 수 있다. 그리고 MBE를 이용하여 상구조를 미세화 시킨 (b)의 경우는 크레이즈가 보이지만 작게 짧은 것들임을 볼 수 있다. 이는 PC/ABS와 같은 비상용계 블렌드에서 모폴로지 변화에 따라 크레이즈 발생정도가 차이가 날 수 있으며, 이로 인하여 파괴거동이 달라질 수 있다는 것을 알 수 있다.

2. 기계적 성질의 관찰

인계 난연제를 함유한 PC/ABS 블렌드의 사출온도에 따른 기계적 물성 변화를 관찰하였다. 또한 MBE를 첨가하여 모폴로지를 미세화 시켰을 경우 물성변화도 함께 관찰하였다. Figure 5에서는 사출온도를 20°C 높였을 때 물성변화를 나타내었다. PC/ABS/TPP 블렌드에서는 사출온도를 20°C 높였을 때 아이조드 충격강도가 30 kgcm/cm 정도 현저하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 그러나 상용화제가 첨가된 PC/ABS/TPP/MBE의 경우는 사출온도에 따라 충격강도의 변화가 크지 않음을 보여준다. PC/ABS/TPP의 경우는 분산상의 합체를 인한 고무 입자간의 ligament thickness가 커지게 되며 이로 인한 효과적인 강인화를 시키지 못하는 것에 기인하는 것으로 판단된다.¹⁰ 한편 PC/ABS/TPP/MBE의 경우는 MBE에 의해 분산상의 합체를 막아 충분한 ligament thickness를 유지하여 사출 온도의 변화에 관계없이 강인화 상태를 유지되는 것으로 생각된다.

IV. 결 론

인계 난연제를 함유한 PC/ABS/TPP 블렌드에서 사출온도의 상승에 따라 분산상이 합체하는 현상이 발생하였으며, 상용화제 역할을 지니는 MBE를 소량 첨가하는 경우에는 사출온도의 상승에 관계없이 양호한 분산을 갖는 모폴로지가 유지되는 것을 확인하였다. 또한 이들 블렌드의 파괴된 시편의 크레이즈 발생 부위를 관찰한 결과, 분산상의 합체가 많은 블렌드에서 크레이즈가 크고 많이 발생하며 모폴로지가 미세하게 유지된 PC/ABS/TPP/MBE 블렌드의 경우는 크레이즈 짧고 크기도 적음을 관찰하였다. 아울러 사출온도 변화에 따라 충격강도의 변화도 측정하였다. PC/ABS/TPP 블렌드의 경우는 온도의 상승에 의해 충격강도의 급격한 저하를 나타내었고, PC/ABS/TPP/MBE의 경우는 온도 상승에 관계없이 충격강도가 유지되었다. 이는 MBE의 상용화제 역할에 의한 미세한 모폴로지의 유지 여부에 의해 나타나는 결과로 해석된다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청의 2004년도 산학연 컨소시엄 사업비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. L.A. Utracki, "History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature)", *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 2 (1995).
2. T.A. Callaghan, K.Takakuwa, D.R.Paul, and A.Padwa, "Polycarbonate-SAN copolymer interaction", *Polymer*, **34**, 3796 (1993).
3. D.Quintens, G.Groenickx, M. Guest, and L. Aerts, "Mechanical behavior related to the phase morphology of PC/SAN polymer blends", *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1474 (1990).
4. D.Quintens, G.Groenickx, M. Guest, and L. Aerts, "Phase morphology coarsening and quantitative morphological characterization of a 60/40 blend of polycarbonate of bisphenol a (pc) and poly(styrene-bco-acrylonitrile) (san)", *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1484 (1990).
5. M.P.Lee, A.Hiltner, and E. Baer, "Phase morphology of injection-moulded polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends", *Polymer*, **33**, 685 (1992).
6. Shichoon Lee, and Hyungsu Kim, "Effect of injection molding conditions on the morphology and mechanical properties of PC/ABS blends", *The Korean J. Rheo.*, **8**, 177 (1996).
7. C.M.Roland, and G.G.A. B'o'hm, "Shear-induced coalescence in two-phase polymeric systems. I. Determination from small-angle neutron scattering measurements", *J. Polym. Sci., Polym.Phys. Ed.*, **22**, 79 (1984).
8. S.C.Lee, S.H. Ryu, and H. Kim, "A study on the mechanism of dispersive mixing in blends of PC and SAN", *The Korean J. Rheo.*, **10**, 152 (1998).
9. T.W. Cheng, H.Keskkula, and .R. Paul, "Property and morphology relationships for ternary blends of polycarbonate, brittle polymers and an impact modifier", *Polymer*, **33**, 1606 (1992).
10. B.Schemer, T. Kuriyama, I.Narisawa, and K.Friedrich, "Simulation of the deformation behaviour and the fracture process of rubber toughened polycarbonate", *J. Mater. Sci., Sci.*, **14**, 660 (1995).