

ABS/AES 블렌드의 물성에 관한 연구

강 동 일 · 하 창 식 · 조 원 제

부산대학교 고분자공학과

(1992年 2月 10日 接受)

Studies on the Properties of ABS/AES Blends

Dong Il Kang, Chang Sik Ha and Won Jei Cho

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University,

Pusan 609-735, Korea

(Received February, 10. 1992)

ABSTRACT

In this work, properties of ABS/AES blends were investigated. Blends were prepared by casting from THF. The thermal stability, light resistance, storage modulus and flame retardancy were measured by thermogravimetric analysis, color difference in Fade-o-meter, Rheovibron, and limiting oxygen index(LOI). The thermal stability, light resistance and storage modulus increased with increasing contents of AES. ABS and AES showed similar LOI. The LOI of the ABS/AES blends increased with rising contents of AES but all the blends were found to be flammable. It was observed that ABS and AES was incompatible from the morphology by scanning electron microscope(SEM).

I. 서 론

최근 고분자 공업이 급속히 발전함에 따라 재료에 요구되는 특성은 점점 고도화되어 가고 있는 실정이다. 이에 단중합체만으로는 모든 특성을 만족시키기 어렵게 되어 우수한 물성을 가지거나 또는 공업적으로 이용하기에 적합한 물성을 가지도록 고분자 재료를 개질하는 방법이 개발되고 있다.

고분자 재료의 성질을 개질하는 방법으로는 고분자에 서로 다른 구조단위나 관능기를 도입

하는 공중합 즉, Graft 공중합 및 Block 공중합체의 합성과 상호간 어느정도 친화력을 가지는 2종 이상의 고분자 재료를 단순히 용액상태나 혹은 기계적으로 혼합하여 새로운 물성을 갖도록 만드는 고분자블렌드(polymer blend)를 들 수 있다.^{1,2)} 이중 경제적으로나 산업적으로 많이 이용되는 것은 고분자블렌드 기술이다. 고분자 블렌드는 범용수지나 엔지니어링 플라스틱 등을 블렌딩 함으로써 기존의 수지와는 다른 새로운 물성의 복합체를 생성할 수 있다는 점에서 현재 여러분야에서 많은 주목을 받고 있다. 고분자블

렌드는 손쉽게 제조할 수 있고 경비가 절감될 수 있다는 장점이 있으나 고분자간의 나쁜 상용성으로 인해 물성이나 가공성면에서 여러가지 문제점을 지니는 단점이 있다.

5대 범용수지중 하나이며 엔지니어링 플라스틱인 ABS(acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer)는 기계적 성질이 우수한 반면 내열성, 내광성 그리고 난연성 등이 좋지 못한 단점을 가지고 있다.^{3,4)} 이에 ABS의 개질을 위해 많은 연구가 진행되어 있고 현재는 butadiene을 대신해 EPDM이 도입된 AES(acrylonitrile-EPDM-styrene terpolymer)가 상품화되어 제조, 판매되고 있다.^{5,6)} 본 연구에서는 ABS와 AES를 용액 상태로 혼합하여 블렌드를 제조한 후, 내열성, 내광성, 저장탄성률 및 난연성 등의 물성을 조사하였다. 한편 표면주사현미경에 의해 블렌드의 morphology도 고찰하였다.

II. 실험

1. 실험재료

본 연구에서 사용된 ABS와 AES는 공업용 grade를 정제하여^{7,8)} 사용하였으며 Table 1에 그 특성을 정리하였다. Tetrahydrofuran(THF) 및 acetone은 일본 Junsei제 특급 시약을 증류하여 사용하였다.

Table 1. Polymer materials

Sample notation	Characteristics	Source
ABS	Sp. gr. : 1.03 M. F. I. : 0.8 H. D. T. : 86°C	JSR ABS #10
AES	Sp. gr. : 1.03 M. F. I. : 0.8 H. D. T. : 90°C	JSR AES #110

2. Blend 제조

ABS와 AES를 각각 THF에 녹여 15wt% 용액을 제조, 추출하여 상온에서 약 20분간 교반시키며 무게분율로 혼합하였다. 이 용액에서 혼합시 받

Table 2. Sample notation

Sample notation	Composition	
	ABS	AES
B100	100	—
E100	—	100
B80E20	80	20
B70E30	70	30
B60E40	60	40
B50E50	50	50
B40E60	40	60
B30E70	30	70
B20E80	20	80

생된 기포를 제거한 다음 유리판 위에 casting하여 대기 중에서 약 48시간동안 방치하여 용매를 증발시킨 후 진공건조기 속에서 향량이 될 때까지 건조시켜 두께 30 μ m 정도의 film을 얻었다. 얻어진 blend의 sample notation은 Table 2에 나타내었다. 단, 난연성 실험시료의 제조는 유리막대로 두께를 조절된 시료를 acetone에 20분동안 침전시킨 후 공기중에서 약 24시간동안 건조시키고 다시 진공건조기 속에서 72시간정도 건조시켜 필름을 제조하였다.

3. 측 정

3.1 열 분석

TGA-DTA(Shimadzu-DT300A)를 사용해 thermal stability를 측정하였다. 승온 속도는 20°C/min였고 N₂분위기하에서 측정하였다.

3.2 내 광 성

PE로 coating한 hiding paper에 용액을 도포해 applicator로 두께 35 μ m의 film을 만들었다. Fade-o-Meter (Model FOA-R (Atlas, U.S.A.))를 이용해 샘플 필름에 U.V.를 조사한 후 색차계 (color difference meter; CHROMAMETER CR-231 (Minolta Camera Co.))를 사용해 상대적 색차인 ΔE 를 구하였다.

3.3 Modulus

Rheovibron(Shimadzu-DDV II)으로 storage modulus를 측정하였다. 측정은 주파수 11Hz에서 승온속도 2°C/min로 하였다.

3.4 난연성

Limiting oxygen index tester(한계산소지수 시험기)(SUGA, ON-1)를 사용하여 Cubic형 상자속에서 외부와의 공기흐름을 완전히 차단한 체상자속의 oxygen index를 변화시켜 가며 난연성을 측정하였다.

3.5 Morphology

시료의 morphology는 표면주사현미경(SEM)(DS130-C)으로 관찰하였다. 시료를 액체질소속에서 파단시킨 후 백금 coating을 행하여 시료의 파단표면을 관찰하였다. 또한 ABS와 AES의 구조관찰을 위하여 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM JEM 100CX; JEOL)도 사용하였다. 시료를 박편으로 잘라 OsO₄로 staining하여 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 열 안정성

Fig. 1은 ABS/AES blend의 TGA곡선을 나타낸 것이다. ABS의 경우 400°C 정도에서부터 현저하게 분해가 시작되나 AES의 경우 520°C 정도에서부터 분해가 시작됨을 알 수 있다. 또한 650°C에서의 분해 후 잔류무게(weight residue) %를 기준으로 볼 때 ABS의 경우 13% 정도인데 비해 AES의 경우 38% 정도인 것을 볼 수 있다. 즉, ABS보다 AES의 열적 안정성이 큰 것을 알 수 있으며 이로 인해 blend에 있어서도 AES의 함량이 증가할수록 열적 안정성이 향상됨을 알 수 있다. 이는 물론 AES내의 EPDM의 우수한 내열성에 기인한 것이다.

또한 열적분해는 ABS, AES 및 ABS/AES 블렌드 모두 단순히 inverse-sigmoidal형의 분해거동(degradation kinetics)을 나타내었다. 문헌에 의하면,^{9,10} poly(methyl methacrylate)나 poly(tetrafluoroethylene) 등과 같이 단순한 inverse-sigmoidal형의 분해거동을 나타내는 고분자도 있지만, poly(vinyl chloride)나 polychloroprene과 같이 2단계형의 분해거동(two-stage degradation kinetics)을 나타내는 고분자도 보고되고 있어

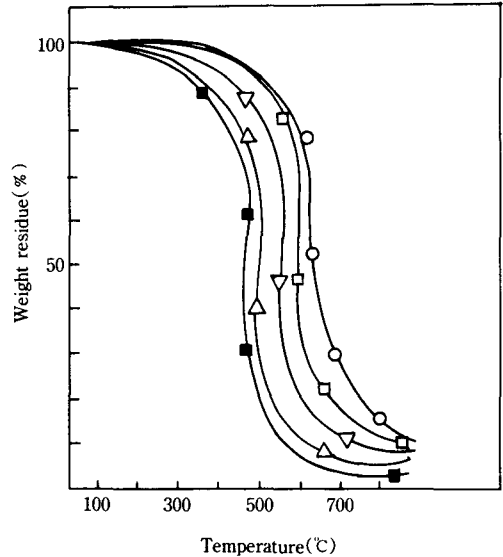


Fig. 1. Effect of composition on the TG Thermograms for ABS/AES blends.

(■ : B100, ○ : E100, △ : B70/E30, ▽ : B50/E50, □ : B30/E70)

ABS, AES 및 ABS/AES blend의 보다 상세한 분해 거동에 대해서는 더 연구가 필요할 것으로 생각된다.

2. 내광성

본 연구에서는 내광성을 상대적 색차값인 ΔE로 비교하였다. ΔE는 color difference meter를 사용하여 직접 L, a, b를 구한 후 Hunter-Schofield의 색차식에 의하여 ΔE값을 계산하였다.^{11,12} 본 연구에서는 ΔE 값을 초기 5시간만 측정, 비교하였다. 색차이론에 의하면 ΔE 값이 작을수록 내광성이 우수한 것으로 볼 수 있다.¹¹⁾

ABS/AES blend의 ΔE 측정치를 Fig. 2에 나타내었다. 예상대로 ABS는 분자내의 butadiene unit로 인해 내광성이 나빴으며 블렌드에 있어 AES의 함량증가는 AES unit내의 EPDM의 증가라는 결과를 가져오므로 EPDM의 우수한 내광성에 의해 ΔE값이 감소하였다. EPDM의 우수한 내오존성과 내후성은 여러 문헌에서 이미 보고된 바 있다.^{13,14)}

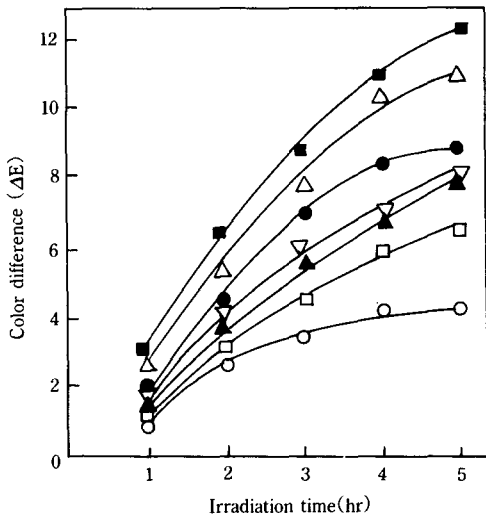


Fig. 2. Plot of color difference vs. irradiation time for ABS/AES blends.

(■ : B100, ○ : E100, △ : B80/E20,
● : B60/E40, ▽ : B50/E50,
▲ : B40/E60, □ : B20/E80)

Fade-o-meter내의 U.V. 노출시간이 길어질수록 ΔE 값이 증가하는 것은 물론 U.V.에 의한 시료의 열화(degradation)에 기인한 것인데 노출시간이 길어질수록 ABS와 AES의 내광성은 더욱 큰 차이를 보일 것으로 예상할 수 있다.

3. 탄 성 른

Fig. 3은 Rheovibron으로 측정된 저장탄성률(storage modulus)(dyne/cm²)을 살펴본 것이다. AES의 함량 증가와 modulus의 증가는 비례관계를 나타낸다. 이는 ABS와 AES의 각 unit내에 있는 EPDM이 butadiene에 비해 기계적 성질이 좋기 때문인 것으로 생각된다.

30°C에서 100°C까지의 탄성률의 변화를 보인 것인데 온도가 낮을 때는 ABS와 AES의 탄성률이 거의 차이가 없으나, 고온일수록 탄성률이 큰 차이를 보임을 알 수 있다. 이는 AES내의 EPDM의 우수한 내열성에 기인한 것으로 Fig. 1의 TGA결과와 일치한다.

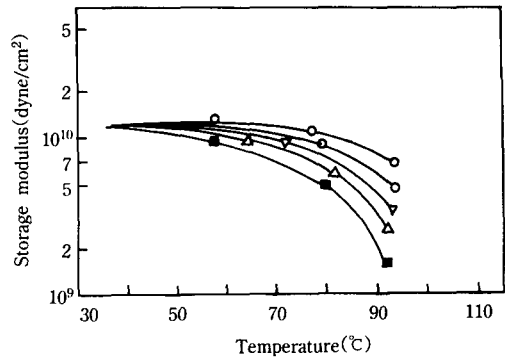


Fig. 3. Effect of the Composition on the Storage Moduli of ABS/AES blends.

(■ : B100, ○ : E100, △ : B70/E30,
▽ : B50/E50, □ : B30/E70)

4. 난 연 성

한계산소지수(limiting oxygen index; LOI) test는 Cubic형 상자속에서 외부와의 공기흐름을 완전히 차단한 상태에서 상자속의 산소 지수를 변화시켜가며 난연성을 측정하는 방법이다.^{15,16)} 즉, 대기중의 산소 지수인 21을 기준으로하여 21보다 높은 산소지수를 요구하는 시편은 결국 평상시에 난연성이 있는 것으로 그 값이 높을수록 난연성이 뛰어난 것이며, 21이하인 경우도 같은 방법으로 그 난연성을 추정할 수 있다.

ABS/AES blend의 LOI를 나타낸 것이 Table 3이다. ABS와 AES는 거의 유사한 LOI값을 나타내었고 블렌드의 경우 AES 함량 증가에 따라 LOI도 비례적으로 증가하였으나 실질적인 난연성은 없는 것으로 나타났다. ABS, AES 자체가

Table 3. LOI of ABS/AES blend

Sample notation	LOI
B100	18.0
E100	18.5
B80E20	18.0
B60E40	18.1
B50E50	18.2
B40E60	18.4
B20E80	18.4

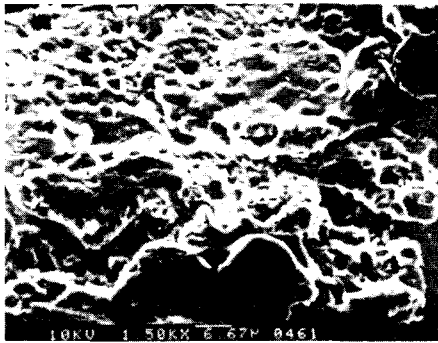
난연성이 매우 미약하므로 ABS/AES blend의 LOI는 낮았다.

5. Morphology

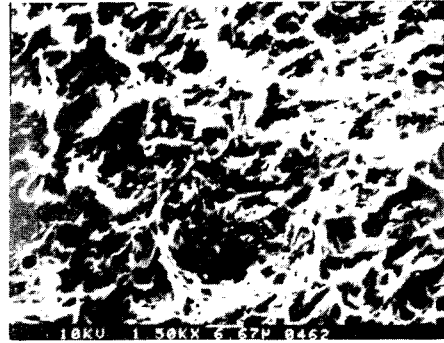
ABS 및 AES 시료의 morphology를 SEM과 TEM으로 관찰한 그림이 Fig. 4이다. 먼저 SEM사진(Fig. 4-A와 B)을 잘 보면 ABS와 AES의 표면파단구조가 다른 것을 잘 볼 수 있다. ABS에 비해 AES경우 파단시의 저항에 의한 섬유상의 형태가 관찰되는데 이는 AES내의 EPDM 영역의 특성에 기인한 것으로 ABS내의 butadiene unit에 비해 높은 강도에 기인한 것으로 보인다. TEM(Fig. 4-C와 D) 사진을 보면 ABS경우 잘

알려진 바와 같이 내충격성을 주는 core-shell구조를 관찰하였으나 AES 경우 분자내의 EPDM 성분이 ABS내의 butadiene에 비해 불포화도가 훨씬 낮아 staining이 잘 안되고 그 결과 뚜렷한 상(phase) 영역들이 잘 관찰되지 않았다.

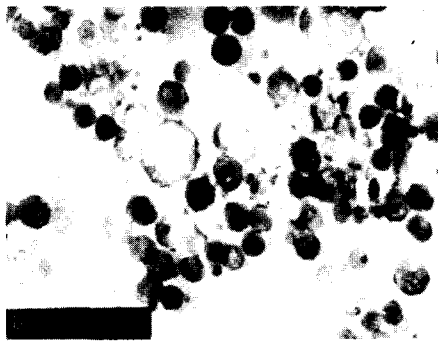
Fig. 5는 블렌드의 SEM 사진으로 블렌드의 조성에 따라 ABS, AES 두 성분의 특징적인 morphology가 함께 관찰되었고 이로써 두 성분은 butadiene과 EPDM 두 성분을 제외하고는 같은 성분을 가지고 있지만 butadiene과 EPDM 두 성분의 본질적인 비상용성으로 인해 서로 비상용성임을 알 수 있었다.



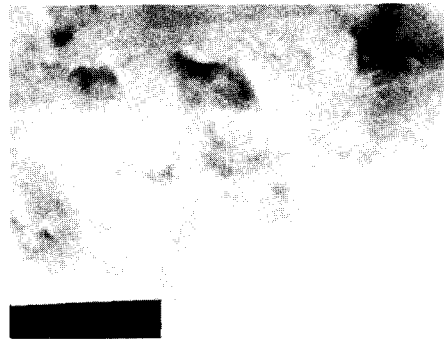
(A)



(B)



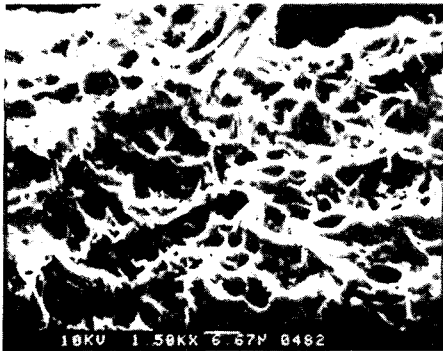
(C)



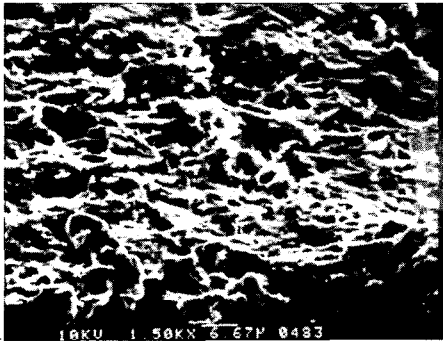
(D)

Fig. 4. SEM(A, B) and TEM(C, D) micrographs of ABS and AES.

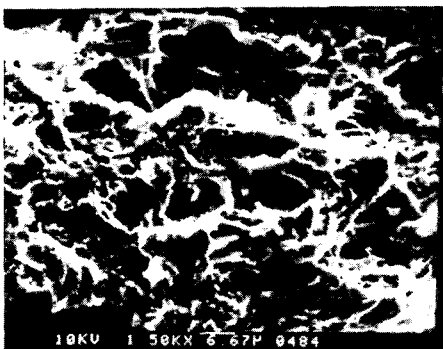
(A) ABS (B) AES (C) ABS (D) AES



(A)



(B)



(C)

Fig. 5. SEM micrographs of ABS/AES blends.
(A) B20/E80 (B) B50/E50 (C) B80/E20

IV. 결 론

THF에서 casting한 ABS/AES blend의 물성에 대한 결론은 다음과 같다.

1. ABS/AES blend의 열적안정성은 AES 함량 증가에 따라 증가하였다.
2. ABS/AES blend는 EPDM의 내후성이 우수한 관계로 AES의 함량이 증가할수록 내광성이 좋게 나타났다.
3. 탄성률의 경우 AES 함량 증가에 따라 증가하였고 ABS와 AES의 탄성률은 온도가 증가할수록 더 큰 차이를 보였다.
4. 난연성 test의 경우 ABS와 AES는 거의 유사한 LOI값을 나타내었다. 블렌드의 경우 AES 함량 증가에 따라 LOI도 비례적으로 증가하였으나 실질적인 난연성은 없는 것으로 나타났다.
5. SEM관찰로부터 ABS와 AES는 비상용성을 보였다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul, S. Newman, eds. "Polymer Blends", Vol. 1, 2, Academic Press, New York, 1978.
2. C. D. Han, ed., "Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems", American Chemical Society, New York, 1984.
3. A. K. Mukerjee and B. D. Gupta, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A19**(7), 1069(1983).
4. K. J. Saunders, "Organic Polymer Chemistry", Chapman and Hall, London, 1977.
5. M. Morrimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 261 (1981).
6. M. Morrimoto, T. Sanijiki, H. Horike, and T. Oyamada, *U. S. Pat.*, 3,904,709(1975).
7. B. D. Gesner, *J. Polym. Sci.*, Part A, **3**, 3825 (1965).
8. D. I. Kang, C. S. Ha and W. J. Cho, *Eur. Poly. J.* in press(1992).
9. J. Chiu, *Appl. Polym. Symp.*, **2**, 25(1966).

10. P. L. Gardner and I. C. McNeill, *Eur. Polym. J.*, **7**, 569(1971).
11. Y. O. Bae, C. S. Ha and W. J. Cho, *Eur. Polym. J.*, **27**, 2,121(1991).
12. F. Schofield, D. B. Judd and R. S. Hunter, *ASTM Bull.*, 19(1941).
13. R. D. Allen, *J. Elastom. Plast.*, **15**, 19(1983).
14. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, *Science and Engineering*, Wiley, 2nd. ed., Vol. 6, p. 522, 1986.
15. G. Cox and G. Stevens, "Fundamental Aspects of Polymer Flammability", IOP Short Meetings Series, No. 4, Institute of Physics, Bristol, U. K., Chapt. 1, 1987.
16. M. D. Baijal, "Plastics Science and Technology", John Wiley & Sons, New York, p. 860, 1982.