

PBT/ABS 블렌드의 상용화제에 따른 기계적 물성 연구

윤기호* · 이중희† · 최재호**
(2002년 3월 27일 접수, 2002년 7월 16일 심사완료)

A Study on Mechanical Properties of PBT/ABS Blends with Compatibilizers

Ki-ho Yun, Joong-hee Lee and Jaeho Choi

Key Words: Compatibilizer(상용화제), Impact Strength(충격강도), Blend(블렌드), Mechanical Property(기계적 물성), PBT/ABS(피비티/에이비에스)

Abstract

Poly-butylene-terephthalate(PBT) can be impact-modified by blending with ABS material. The effects of compatibilizers and ABS content on the mechanical properties of PBT/ABS blend were examined in this study. EPDM-g-GMA and polycarbonate(PC) were used as a compatibilizer. As the GMA content in EPDM-g-GMA increased, the tensile strength of PBT/ABS blend increased and the impact strength decreased. With increasing the EPDM-g-GMA content in PBT/ABS blend, the tensile strength and impact strength decreased. With PC compatibilizer, the particle size of ABS in PBT/ABS blend became smaller than that of the blend without compatibilizer and the particles were more evenly dispersed in matrix. The maximum impact strength of the PBT/ABS blend was observed in the range of 20~30% ABS content.

1. 서 론

산업기술의 발전으로 특수한 성질을 지니는 고성능 플라스틱의 필요성이 요구되면서 특수한 용도를 지니는 엔지니어링 플라스틱의 개발이 활발히 진행됨에 따라 고성능 및 다양성을 지니는 제품의 개발이 급속히 이루어지고 있다.⁽¹⁻³⁾

일반적으로 엔지니어링 플라스틱은 구조용 및 기계부품용 재료에 적합한 고성능 플라스틱으로서 자동차 부품이나 기계부품, 전기·전자 부품과 같이 다양한 범위에서 사용되고 있다. 폴리에

스테르계 엔지니어링 플라스틱에서 주사슬에 에스테르 결합을 가진 것에는 PET, PBT등이 있는데, 이중 PBT는 범용 엔지니어링 플라스틱에 비해 최근에 개발된 것으로 PET에 비해 결정화 속도가 빠르고, 성형 사이클이 빠를 뿐만 아니라 유동성 및 성형성이 뛰어나고, 우수한 인장 강도, 내화학성, 내마모성 및 절연성이 우수하여 여러 산업분야에서 널리 사용되고 있다.⁽³⁻⁸⁾ 그러나 이러한 장점에도 불구하고 PBT재료는 충격에 약하여 실제 제품에 적용하기에 많은 어려움이 따른다.⁽³⁻⁷⁾ 이로 인해 이러한 단점을 보완하기 위해 충격완화제(impact modifier)를 첨가하여 원하는 충격강도를 가지도록 하기 위한 많은 연구가 수행되었다. Hale 등은 PBT/ABS 블렌드의 충격강도 뿐만 아니라, ABS에 대한 상용성에 대해 연구하였으며, 상용화된 PBT/ABS 블렌드의 물성에서 혼합순서와 가교 반응의 영향과 methyl

* 전북대학교 대학원 고분자공학과

† 책임저자, 회원, 전북대학교 신소재공학부

E-mail : jhl@mail.chonbuk.ac.kr

TEL : (063)270-2342 FAX : (063)270-2341

** (주)삼양사, 화성연구소장

methacrylate-glycidyl methacrylate-ethyl acrylate terpolymer에 의해 상용화된 PBT/ABS의 파괴거동을 연구하였다.⁽⁹⁻¹²⁾ 이러한 많은 연구에도 불구하고 아직도 PBT/ABS의 기계적 특성연구 및 함유량과 상용화제의 영향에 대한 연구는 미진한 상태이다. 그러므로 본 연구에서는 PBT/ABS를 블렌딩할 때 ABS의 첨가량과 상용화제가 PBT/ABS 블렌드의 물성에 미치는 영향에 대해 연구하고자 한다.

이를 위해 다양한 ABS 함유량을 가지는 PBT/ABS 블렌드를 제조하여 인장시험 및 충격시험을 행하고, 상용화제가 첨가됨에 따른 영향평가를 위해 EPDM-g-GMA와 PC를 첨가하여 블렌딩하여 그 영향을 평가하였다. 또한 충격시험후의 파단면을 SEM을 통해 관찰하였으며, 블렌딩한 시편은 TEM을 통하여 재료내부의 morphology를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 PBT/ABS 블렌딩

PBT/ABS 블렌드에 사용된 재료는 삼양사에서 제공한 PBT 제품(TRIBIT 1500S)을 사용하였으며, ABS는 비교적 충격성이 우수한 LG화학의 제품(HI-100)으로써 고무(rubber) 함유량이 25%인 재료를 사용하였다. PBT/ABS의 상용성 증가를 위해 사용된 ethylene-propylene-diene-terpolymer(EPDM)는 금호화학 제품(V 8600)을 사용하였다.

PBT에 glycidyl-methacrylate(GMA)를 결합시키기 위해, EPDM에 GMA를 그래프팅(grafting) 시켰다. EPDM을 HAKKE rheocoder 9000의 밴버리 믹서(banbury mixer)에 넣고 120°C로 가열하여 3분간 회전수를 35rpm으로 하여 혼합한 후, Aldrich사의 dicumyl-peroxide(DCP)와 GMA를 로터(rotor)안에 넣고 회전수를 55rpm으로 하여 10°C/min로 상승시키면서 3분간 혼합하여 DCP를 분해 방출 시켰다.

이때 GMA를 30phr로 하여 재료를 혼합하였다. 이렇게 제조된 EPDM-g-GMA를 상용화제로 이용하여 PBT/ABS를 블렌딩하였다. 상용화제의 첨가량에 따른 영향을 살펴보기 위해 첨가량을 전체 재료의 2.5wt%, 5.0wt%, 7.5wt%로 첨가하면서 블

Table 1 Types of polycarbonates used and their molecular weight

종류	항목	상품명	평균분자량	MFI
PC (low)		3020A	18700	20
PC (medium)		3025PJ	23000	8
PC (high)		3030PJ	30100	2

렌딩 하였다. PBT/ABS 블렌딩 특성 및 재료의 물성에 ABS의 함유량이 미치는 영향을 연구하기 위해 ABS 함유량을 중량비로 10%, 20%, 30%, 40%로 증가시키면서 PBT/ABS 블렌드 재료를 제조하여 물성 및 상용성을 살펴보았다.

PBT/ABS를 블렌딩 할 때 EPDM-g-GMA를 사용할 경우 가격이 비교적 비싸고 공정이 복잡하여 본 연구에서는 간단하게 사용할 수 있는 범용 PC를 상용화제로 사용하여 PBT/ABS 블렌드를 제조하고 그 물성 변화 및 상용성을 살펴보았다.

PC의 분자량 및 물성이 변할 때의 PBT/ABS 블렌드의 물성 및 상용성에 대한 영향을 평가하기 위해 3종류의 PC를 선정하여 PBT/ABS 블렌딩시 첨가하였다. PC의 첨가량의 영향을 살펴보기 위해 PC의 함유량을 중량비로 2.5%, 5%, 7.5%, 10%씩 각각 첨가하여 블렌딩 하였다. 사용된 PC의 종류 및 분자량은 Table 1에 요약하였다.

PC 상용화제를 이용한 PBT/ABS를 제조하기 위해 HAKKE rheocoder 9000의 CTW 100 트윈 익스트루더(twin screw extruder)를 사용하였다. 블렌딩 할 때의 스크류의 회전속도는 150rpm으로 하였고, 온도는 호퍼(hopper)에서부터 다이(die)까지 각각 190/210/220/210°C로 하였다.

2.2 PBT/ABS 블렌드의 물성 시험

블렌딩한 PBT/ABS 재료의 물성을 파악하기 위해서 인장시험과 충격시험을 행하였다. 인장시편과 충격시편은 사출성형을 통하여 제작하였다. 인장시험은 덤벨(dumbbell)형태의 시편을 제작하여 시험을 행하였으며, 충격시편은 사출성형 후 노치(notch)제조기를 이용하여 노치 제작하였다. 인장시험은 ASTM D638에 의거하여, UTM을 사용하여 인장속도가 2mm/min로 하여 시험을 행하였으며, 충격시험은 노치가 있는 시편을 가지고

아이조드(Izod) 충격시험을 행하였다. 재료의 충격특성과파악을 위해 충격시험은 ASTM D256에 따라 시행하였으며, 사용된 충격시험기는 Zwick 충격시험기이고, 11J의 추를 사용하였다.

2.3 PBT/ABS 블렌드의 조직관찰

PBT/ABS 블렌드의 상용화제의 종류의 영향과 첨가량에 따른 영향 그리고 ABS의 함유량에 따른 영향을 평가하기 위해 재료의 물성평가를 행하였고, 이러한 물성과 재료내부의 변화를 규명하기 위하여 조직관찰을 하였다. 조직관찰을 위하여 SEM과 TEM을 이용하여 재료를 관찰하였다. 노치가 있는 시편을 충격시험한 후 그 파단면을 SEM사진을 통해 관찰하였다. 또한 TEM은 사출성형한 시편의 파 엔드(far-end)부분을 3mm × 3mm × 6mm의 크기로 절단하여 LKB사의 초박절편기(ultramicrotoming)에 고정시키고, 다이아몬드 칼을 장착하여 100nm이하의 두께로 초박절편하였다. 그 시편을 구리 그리드(grid) 위에 올려놓은 후 그 그리드를 1%의 osmic-tetroxide(OsO₄) 수용액 위에 놓고 수용액을 증발시키면서 시편안의 ABS particle부분을 염색하였다. 이렇게 처리된 시편을 TEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과

Fig. 1은 상용화제로써 EPDM-g-GMA를 사용하였을 경우 그 함유량에 따른 PBT/ABS의 물성 변화를 나타낸 것이다. 그림의 (a)에서는 인장강도를 (b)에서는 충격강도의 변화를 나타낸 것으로 인장강도는 5번의 반복시험을 통해 얻어진 결과를 평균값과 error bar로 나타내었고 충격강도는 10번의 반복시험을 통하여 얻어진 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 ABS의 함유량이 증가함에 따라 측정된 범위 안에서는 인장강도는 감소하고 충격강도는 증가하다가 약 20~30%에서 최고값을 나타내며, ABS 함유량이 그 이상 증가함에 따라 감소함을 보인다. 또한 EPDM-g-GMA 함유량이 증가할수록 인장강도는 감소하고 충격강도는 증가함을 보인다. EPDM-g-GMA 상용화제를 사용하였을 경우 인장강도에서는 약간 감소함을 보이나 충격강도 측면에서는 상당히 증가함을 보인다. Fig. 2는 EPDM-g-GMA가 전체의 2.5% 첨가하였을

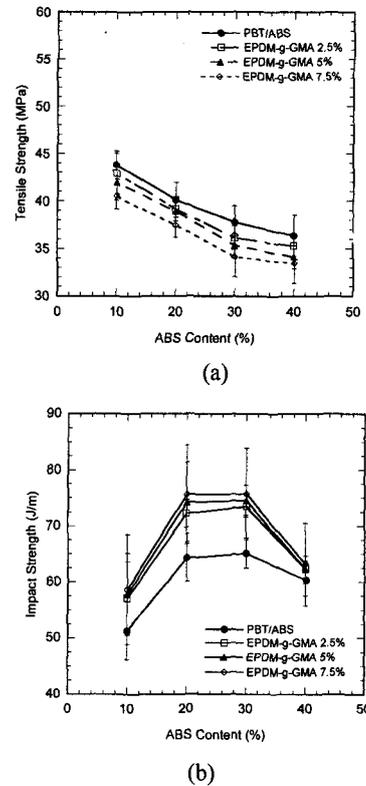


Fig. 1 The tensile strength and impact strength for various EPDM-g-GMA content

경우 충격시편의 충격 후 발생한 파단 면의 전자현미경(SEM)사진을 보인다. 그림에서 (a)는 PBT와 ABS의 조성비가 80:20인 경우이고 (b)는 조성비가 60:40인 경우이다. 그림 2에서 (a)의 경우는 파단면이 국부적으로 인장된 후 파단된 부분들을 보이고 있으며, (b)의 경우에는 이러한 경향이 적게 관찰됨을 알 수 있다. 이러한 파단면 분석결과 (b)의 경우가 (a)의 경우에 비해 취성과 파괴가 우세함을 알 수 있다.

PC를 상용화제로 사용할 경우 PC의 종류에 따른 PBT/ABS의 물성에 미치는 영향을 평가하기 위해 3종류의 PC를 선정하여 증량비로 2.5%, 5%, 7.5%, 10% 첨가할 때의 영향을 살펴보았다. Fig. 3에서 (a)는 저분자량의 PC를 첨가한 경우이고, (b)는 중분자량의 PC를 사용한 경우이며, (c)는 고분자량의 PC를 첨가한 경우의 인장강도를 나타낸 것이다. 측정된 인장강도는 5번의 반복시험을 통하여 얻은 결과를 그 평균값과 함께

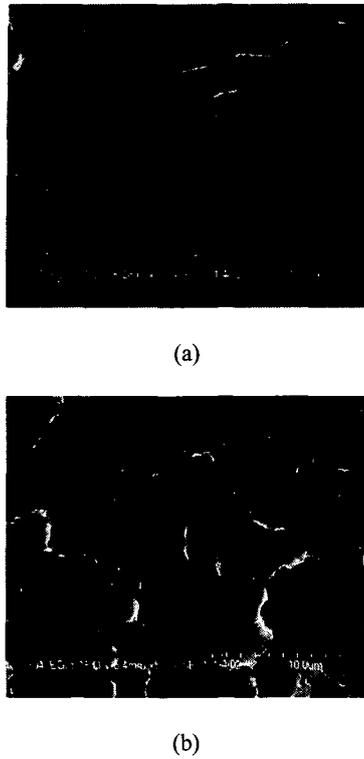


Fig. 2 SEM micrograph of fracture surfaces for (a) PBT/ABS(80/20) and (b) PBT/ABS(60/40)

error-bar로 나타낸 것으로 PC의 함유량과 분자량이 증가함에 따라 인장강도가 증가하였다. 또한 ABS 함유량이 증가할수록 인장강도는 감소함을 보이며, 초기에는 그 감소폭이 크다가 점차 그 감소폭이 작아짐을 보인다.

한편 Fig. 4는 재료의 충격강도를 나타낸 것으로 10번의 반복시험을 통하여 얻어진 결과이다. 충격강도는 인장강도와는 반대로 PC의 함유량이 증가할수록 충격강도는 감소함을 보인다. 또한 PC 상용화제의 분자량이 증가함에 따라서 충격강도가 감소하였다. 반면 ABS의 함유량이 증가하면서 충격강도는 증가하다가 20~30% 범위에서 최고 값에 달하고 그 이상의 함유량에서는 감소하는 추세를 나타낸다. 이는 상용화제를 첨가하지 않은 재료에서도 같은 경향을 나타내며, ABS 함유량이 일정량 이하에서는 PBT 주기지재 내에 ABS 입자들이 잘 분산된 작은 입자를 이루면서 충격강도를 증가시키는 반면 그 이상에서는

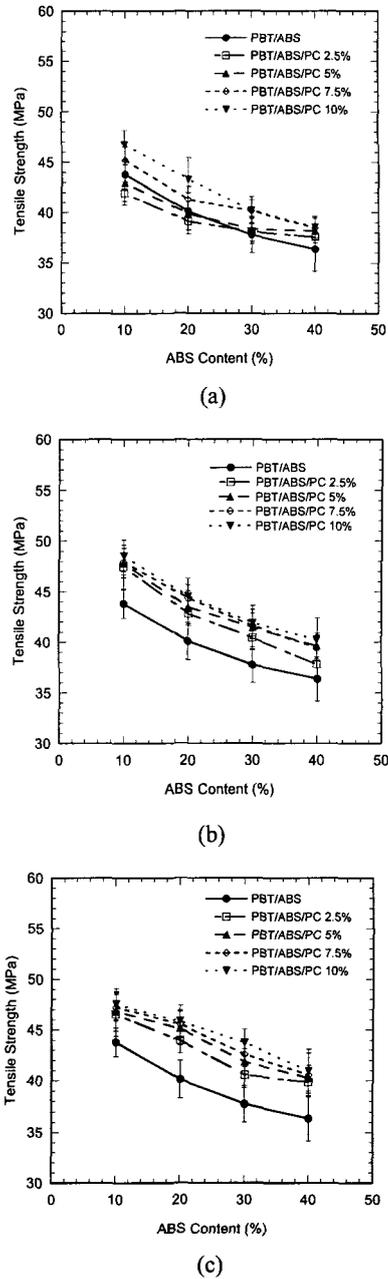
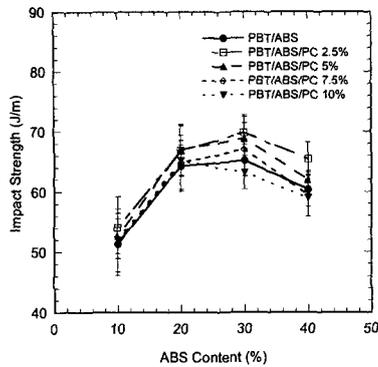


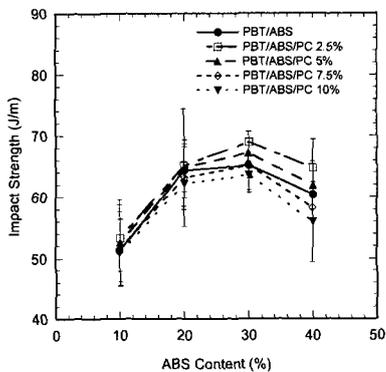
Fig. 3 Tensile strength of PBT/ABS blends for (a) low, (b) medium, and (c) high molecular weight PC

ABS양이 많아져 ABS 입자들이 서로 뭉쳐지는 현상이 일어나 PBT와 ABS 사이의 상용성이 저하되는 것으로 여겨진다.

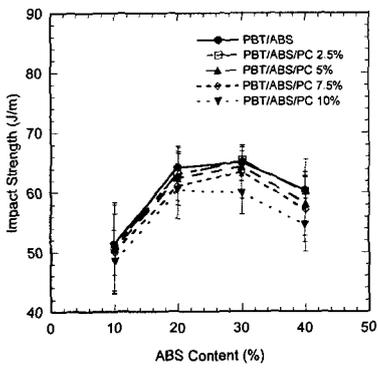
PBT와 ABS를 블렌딩하는 것은 PBT재료의



(a)



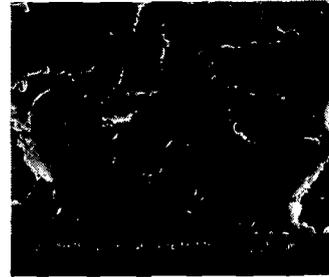
(b)



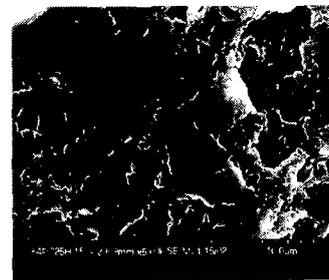
(c)

Fig. 4 Impact strength of PBT/ABS blends for (a) low, (b) medium, and (c) high molecular weight PC

충격강도를 증가시키기는 것이 주목적이기 때문에 본 연구결과에서 알 수 있는 바와 같이 상용화제로 사용할 경우 저분자량의 PC가 보다 유리할 것으로 여겨지며 함유량도 약 7.5% 이하로 사



(a)



(b)

Fig. 5 The SEM micrograph of fracture surfaces for (a) PBT/ABS(80/20) and (b) PBT/ABS(60/40) with high molecular weight PC

용하는 것이 바람직한 것으로 여겨진다. PC의 함유량이 증가함에 따라서 충격강도가 저하하는 것은 PC재료 자체가 충격에 약하기 때문인 것으로 여겨진다

Fig. 5는 PC를 상용화제로 사용하였을 경우의 충격시험의 시험 후 파단면의 SEM의 사진을 보이는 것으로 (a)와 (b)는 고분자량의 PC를 2.5% 첨가한 경우이며, (a)는 PBT/ABS의 조성비를 80/20으로 한 경우이고, (b)는 PBT/ABS의 조성비를 60/40으로 한 경우이다. 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 (a)의 경우는 파단면이 극부적으로 인장되면서 파단된 부분들을 보여 파단면이 비교적 넓고, (b)의 경우에는 파단면이 비교적 단순하고 요철 부위가 적게 나타남을 보인다. 이러한 파단면 분석결과 (b)의 경우가 (a)의 경우에 비해 취성파괴가 우세함을 알 수 있다. Fig. 6은 PC의 함유량에 따른 재료내부의 모폴로지를 살펴보기 위한 TEM 사진으로 검은색으로 표시된 부분은 ABS 수지 부분으로 (a)는 PC를 첨가하지 않은 경우이고, (b)는 2.5%의 PC를 그리고 (c)는



(a)



(b)



(c)

Fig. 6 The TEM micrograph of PBT/ABS(80/20) blends for (a) without compatibilizer, (b) 2.5% PC, and (c) 5% PC contents

5%의 PC를 각각 첨가한 경우이다. 상용화제를 사용하였을 경우 (a)의 사진에 비해 입자의 크기가 상당히 작고 고르게 분포되어 있음을 알 수 있다. 이로 인해 PC를 상용화제로 사용할 경우 PC 재료 자체의 충격강도가 낮음에도 불구하고 PBT/ABS 블렌드 재료의 충격강도가 증가하는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

PBT의 충격강도를 개선하기 위하여 여러 종류의 상용화제와 ABS첨가량에 따른 PBT/ABS 블렌드의 기계적 물성 및 상용성의 변화를 파악하기 위한 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 상용화제 EPDM-g-GMA의 함유량이 증가함에 따라 상용화제 자체의 강도저하로 인해 PBT/ABS 블렌드의 인장강도는 감소하고, 상용성 증가로 인해 충격강도는 증가한다.

(2) 상용화제 PC를 사용할 경우 PC 자체의 물성의 영향과 모폴로지에 미치는 영향으로 인해 분자량이 증가함에 따라서 인장강도는 증가하나 충격강도는 감소하고, 그 함유량이 증가함에 따라서도 유사한 결과를 보인다.

(3) ABS 함유량이 증가함에 따라 ABS수지의 낮은 인장강도로 인해 인장강도는 감소하는 반면 충격강도는 초기에는 증가하다가 20~30%에서 최고치에 달하고 그 이후에는 과도한 ABS수지 입자들의 뭉침으로 인해 감소추세를 보인다.

후 기

본 연구는 삼양사 수당장학회의 연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) Lee Joong-Hee and Lee Ho-Ern, 2001, "The Change of Mechanical Properties with Forming Conditions of Thermoplastic Composite in Compression Molding," *Transactions of the KSME A*, Vol. 25, No. 9, pp. 1416~1422.
- (2) Lee Joong-Hee, Lee Jeong-Kwon and Rhee Kyong-Yop, 2000, "Effects of the Glass Fiber Characteristics on the Mechanical Properties of Thermoplastic Composite," *Transactions of the KSME A*, Vol. 24, No. 7, pp. 1697~1702.
- (3) Utacki, L. A., 1996, Commercial polymer blends, pp. 175 ~176.
- (4) Binsack, R., Rempel, D., Humme, G., and Ott, K.-H, 1981, US Patent No. 4,292,233.
- (5) Binsack, R., Rempel, D., Lindner, C., and Morbitzer, L., 1985, US Patent No. 4,535,124.
- (6) Wang, I., 1988, US Patent No. 4,753,986.

- (7) Pratt, C. F., Phadke, S. V., Oliver, E., 1988, US Patent No. 4,965,111.
- (8) Hage, E., Hale, W., Keskkula, H., and Paul, D. R., 1997, "Impact Modification of Polybutylene Terephthalate by ABS Materials," *Polymer*, Vol. 38, No. 13, pp. 3237~3250.
- (9) Hale, W., Keskkula, H., and Paul, D.R., 1999, "Fracture Behavior of PBT-ABS Blends Compatibilized by Methyl Methacrylate-Glycidyl Methacrylate-Ethyl Acrylate Terpolymers," *Polymer*, Vol. 40, No. 12, pp. 3353~3365.
- (10) Hale, W., Keskkula, H., and Paul, D. R., 1999, "Effect of Crosslinking Reactions and Order of Mixing on Properties of Compatibilized PBT/ABS Blends," *Polymer*, Vol. 40, pp. 3665~3676.
- (11) Hale, W., Lee, J. -H., Keskkula, H., and Paul, D. R., 1999, "Effect of PBT Melt Viscosity on the Morphology and Mechanical Properties of Compatibilized and Uncompatibilized Blends with ABS," *Polymer*, Vol. 40, pp. 3621~3629.
- (12) Hale, W., Pessan, L. A., Keskkula, H., and Paul, D. R., 1999, "Effect of Compatibilization and ABS Type on Properties of PBT/ABS Blends," *Polymer*, Vol. 40, pp. 4237~4250.