

단신

PPS/ABS 블렌드의 동력학적/기계적 특성

이영관[†] · 김준명 · 이미영 · 남재도 · 박연흠 · 박찬석^{*}

성균관대학교 응용화학부, *서울대 응용화학부
(2001년 5월 4일 접수, 2001년 12월 4일 채택)

Dynamic and Mechanical Properties of PPS/ABS Blends

Youngkwan Lee[†], Junmyung Kim, Miyoung Lee, Jaedo Nam, Yun Heum Park, and Chansuk Park^{*}

Division of Chemical Engineering Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

* Division of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 140-714, Korea

[†]e-mail: yklee@yurim.skku.ac.kr

(Received May 4, 2001; accepted December 4, 2001)

요약: 본 연구에서는 PPS와 ABS의 물성을 상호보완하며, 두 성분간의 상용성을 향상시키기 위해 반응압출법을 이용하여 maleic anhydride(MAH)를 ABS에 치환시켜 MABS를 제조하였으며, ABS의 화학적 개질이 블렌드의 기계적 및 동력학적 물성에 미치는 영향을 관찰하였다. 동력학적 특성 분석을 통하여서는 PPS/MABS 블렌드가 거의 전조성 영역에서 단일 유리전이온도를 가짐을 확인하였다. 블렌드의 기계적 성질은, 상용화제를 포함하고 있는 블렌드가 더욱 강한 인장강도, 굴곡강도, 충격강도 등을 나타냄을 확인하였다. 이는 상용화제의 도입으로 인해 분산상과 매트릭스 사이의 계면장력이 낮아져 분산상의 크기가 작아지며 계면간의 상호작용이 증진되어 물성이 향상되었기 때문이다.

ABSTRACT : In this study, the PPS/ABS blend system was investigated in order to identify the relationship between the incorporation of compatibilizing moieties and the mechanical properties. ABS resin was chemically modified by the incorporation of maleic anhydride using reactive extrusion method to yield MABS resin, and PPS/MABS blend was prepared by a twin screw extruder. Single glass transition behavior was observed in the various compositions of PPS/MABS blend by dynamic mechanical analysis study. Upon the examination of the mechanical properties, the PPS/MABS blend exhibited an enhanced tensile, flexural and impact strength, which might be due to the better chemical compatibilization to result in the reduced interfacial tension between each components.

Keywords : PPS/ABS blend, mechanical, compatibilization.

서론

일반적으로 고분자와 고분자의 블렌드는 고분자의 높은 분자량으로 인하여 혼합 엔트로피가 매우 작기 때문에 혼합 Gibbs 자유에너지는 양의 값을 가지게 되고 이에 따라 상용성이 결여되는 경우가 대부분이다.^{1,2} 따라서 고분자 블렌드에서 두 고분자간의 상용

성을 높이는 연구들이 활발히 진행되고 있는데, 상용화제의 첨가,^{1,3,4} 화학구조의 변경,⁵⁻⁷ 조업방법 또는 조업조건 변경 등의⁸ 방법이 시도되고 있다. 상용화제는 두 고분자 사이의 계면에서 두 고분자를 연결시켜 주는 역할을 함으로써 두 고분자의 상용성뿐만 아니라 기계적 강도까지 향상시켜 주는 것으로 보고되고 있다.

Poly(phenylene sulfide)(PPS)는 벤젠고리와 유황원자가 교대로 결합된 간단한 반복단위를 가지고 있는 매우 경직된 사슬구조의 고분자이며, 유리전이온도가 80-120 °C이며 약 280 °C의 용융온도를 나타내는 엔지니어링 플라스틱으로써, 치수안정성, 고강도, 고탄성률, 내약품성 및 내피로성이 아주 우수한 특성을 나타내고 있기 때문에 급속 대체용 엔지니어링 플라스틱으로 주목받고 있다.^{9,10} 그러나 순수 PPS는 화학적 개질이 어렵고, 깨지기 쉬운 성질, 낮은 신율과 느린 결정화 속도 및 충격 파단시에 나타나는 취성파괴의 특성이 단점으로 지적되고 있다. 최근, PPS의 이와같은 단점을 보완하고 기계적 강도를 더욱 증진시키기 위한 연구가 관심을 끌고 있다. PPS의 강도를 증진시키기 위하여 고온에서 산소 존재 하에서 가교결합을 유도할 수 있으며,¹¹ 또한 액정 고분자를 이용하여 블렌드를 제조하여 이들 물성을 개질한 연구도 소개된 바 있다.^{12,13} 또한 PPS는 용융점이 너무 높아 용융가공이 비교적 어렵다는 단점도 가지고 있어서 CO₂를 가소제로 이용하여 용융점을 낮추기 위한 연구도 소개된 바 있다.¹⁴

본 연구에서는 PPS의 물리적 성질과 가공시의 문제점을 보완하기 위하여 ABS를 사용하여 블렌드를 제조하였으며, 블렌드 제조시 ABS의 화학적 개질을 통하여 PPS와의 상분리 현상을 억제시켜 블렌드의 물성을 증진시키는 연구를 수행하고 있다. 본 연구에서는 전보에서 발표한 형태학적/열적 특성 분석에 이어,¹⁵ PPS/ABS 블렌드의 동력학적 및 기계적 성질을 관찰하여 ABS의 화학적 개질이 블렌드의 물성에 미치는 영향을 관찰하였다.

실 험

재료. 본 연구에 사용된 PPS (Grade P-4)는 일본의 토프렌사에서 구입하였으며, ABS (acrylonitrile butadiene styrene)는 (주)LG화학의 제품으로 HI121을(melt flow index =18.0 g/10 min, M_w =100000) 사용하였다. Maleic anhydride와 dicumyl peroxide는 Aldrich사의 시약을 정제없이 사용하였다.

MABS의 제조. MABS는 maleic anhydride를 ABS에 반응 압출 방법을 이용하여 그라프트시켜 제조하였다. 그라프트 반응은 반응압출기를 이용하였으며,

MAH를 ABS에 대하여 0.5 phr의 함량으로 투입하였으며 이때 개시제의 함량은 0.15 phr로 하였다. 반응압출은 이축 혼련 압출기(HAAKE system 90)를 이용하였으며, 압출조건은 배럴온도는 230, 240 및 250 °C, 직경 3 mm의 원형 다이 온도는 240 °C로 각각 고정된 다음 스크류 속도는 20 rpm으로 제조하였다. 이때 라디칼 개시제로 dicumyl peroxide와 열 안정제인 Irganox B1171을 0.15 phr의 함량으로 첨가하여 혼합하였다.

블렌드의 제조. PPS와 ABS의 블렌드 제조를 위하여 본 연구에서는 온도조절과 자동투입이 가능한 이축 혼련 압출기를 사용하였다. PPS/ABS 블렌드 제조는 각각의 수지 질량비를 100:0, 70:30, 50:50, 30:70으로 PPS/MABS 블렌드 제조 역시 각각의 질량비로 혼합하여 실험하였다. 블렌드의 제조는 레진을 혼합한 후 이축 혼련 압출기(HAAKE system 90)를 사용하였으며, 배럴온도는 250, 270 및 300 °C 직경 3 mm의 원형 다이 온도는 280 °C로 각각 고정된 다음 스크류 속도는 20 rpm으로 제조하였다. 이때 원형 다이에서 제조된 시편은 상분리 현상을 억제하기 위하여 얼음물에 냉각시키고, 건조 후 펠렛을 제조하였다.

DMA 분석. 블렌드의 동력학적 특성은 TA사의 dynamic mechanical analyzer 983를 이용하여 관찰하였다. 시편은 10×35×1.9 mm의 사출시편을 사용하였으며 승온속도는 10 °C/min으로 하여 50~150 °C의 범위에서 저장탄성률(E')과 손실탄성률(E''), tan δ 를 얻었다.

인장강도 시험. 인장강도는 Instron 4400R을 사용하여 측정하였다. 시편은 ASTM D638에 따라 사출성형으로 제작하였으며 crosshead의 속도는 50 mm/min의 조건으로 상온에서 실험하였으며 시편은 각 재료를 5회씩 측정하여 평균값을 구하였다.

굴곡강도 시험. 굴곡강도는 Instron 4400R을 사용하여 three-point bending test 방법으로 측정하였다. Crosshead의 속도는 2.8 mm/min의 조건으로 상온에서 실험하였고, 굴곡탄성률은 응력/변형 커브의 초기 기울기 값으로부터 계산되었다. 굴곡강도, 탄성률, 신율은 ASTM D790M-92에 따라 결정되었다. 시편은 각 재료를 5회씩 측정하여 평균값을 구하였다.

충격강도 시험. 충격강도는 낙추 충격시험 방법을 이용하였으며 RADMANA사의 ITR-2000 instrumented impact tester를 이용하여 상온에서 실험하였다. 이 장치는 빠른 속도로 충격을 가해주기 위해 공기 피스톤을 사용하며 충격강도-변위 그래프로부터 충격강도를 나타내는 peak force와 충격 탄성율에 대한 값을 얻었다.

결과 및 고찰

동력학적 특성. 고분자의 완화 거동 특성을 나타내는 동적 특성 분석은 고분자의 기계적 성질과 상용성을 이해하는데 매우 유용한 수단이다. 일반적으로 고분자 블렌드를 구성하는 고분자가 상용성이 좋지 못한 경우의 블렌드는 각 구성 고분자의 독립된 $\tan \delta$ 피크를 갖거나 넓은 온도영역에 걸친 완만한 피크를 갖는데 반해 상용성이 좋아 균일상을 형성하는 경우는 구성 고분자의 중간 영역에서 한 개의 예리한 피크를 갖는다.^{1,2} 따라서 DMA를 사용하여 본 실험의 PPS/ABS 및 PPS/MABS 블렌드의 상용성을 알아보기 위하여 $\tan \delta$ 값을 측정하였다. Figure 1, 2에 PPS/ABS 및 PPS/MABS 블렌드의 $\tan \delta$ 의 변화를 나타내었다. PPS/ABS 블렌드는 ABS의 함량이 70 wt% 인 경우에는 각 고분자의 T_g 에 해당하는 각각의 온도 부근에서 $\tan \delta$ 피크가 나타남으로써 상용성이 결여되어 상분리가 일어났음을 알 수 있다. 그러나 ABS의 함량이 50 wt%인 경우에는 각각의 피크가 가까운 온도범위로 이동하였음을 알 수 있다. 또한 ABS함량이 30 wt%일 경우에는 ABS에 해당하는 특성 피크는 사라지고 PPS의 T_g 영역에서 완만한 $\tan \delta$ 피크가 나타남으로써 상용성이 증진됨을 알 수 있었다. 따라서 ABS의 함량이 변함에 따라 상용성도 영향을 받는 것을 알 수 있으며, 이는 PPS의 주쇄에 존재하는 -S- 기 또는 말단의 -SH 기와 ABS의 -C≡N 기와의 인력이 각 성분의 함량에 따라 변화하는 것으로 이해할 수 있다. Figure 2에서는 PPS/MABS 블렌드의 함량 변화에 따른 $\tan \delta$ 피크의 변화를 나타내었는데, 각 성분간의 반응을 유도할 수 있는 무수말레인산이 상용화제의 역할을 하면서 한 개의 예리한 피크만이 관찰되었다. 이들 피크가 나타내는 T_g 를 관찰해보면, PPS의 함량이 증

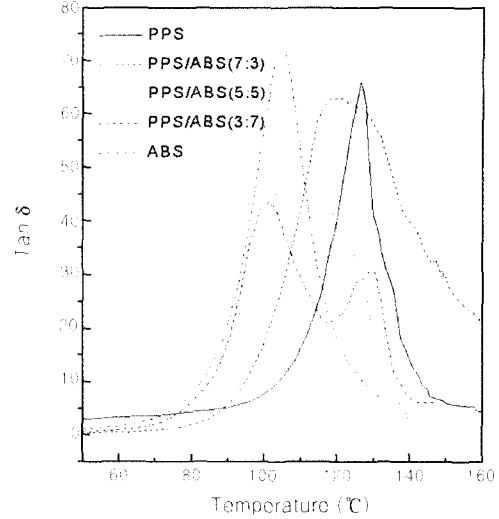


Figure 1. Tan δ 's of PPS, ABS and blends.

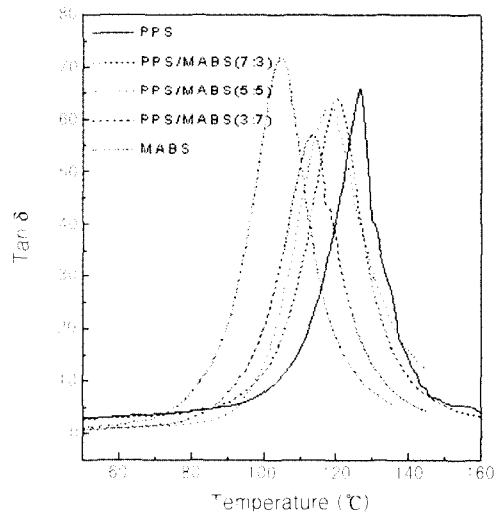


Figure 2. Tan δ 's of PPS, MABS and blends.

가함에 따라 T_g 는 증가함을 알 수 있다. 따라서 이들 블렌드에서는 두 성분이 모든 조성의 영역에서 완벽하게 혼합이 되었음을 시사하며, 이들 블렌드는 PPS의 말단에 존재하는 -SH 기와 반응성이 우수한 무수말레인 산과의 반응에 의한 것으로 유추할 수 있다. 이와 같은 반응은 적외선 분광법에 의하여 분석하였으며, 블렌드 제조후에 PPS에 존재하는 -SH기가 반응에 의하여 사라지는 것을 확인할 수 있었

Table 1. Mechanical Properties of PPS/ABS Blends

mechanical properties	tensile			flexural		impact	
	modulus (GPa)	strength (MPa)	strain at break	modulus (GPa)	strength (MPa)	gradient (N/mm)	peak force (N)
PPS : ABS							
10:0	7.9	66	87	7.0	82	548	352
7:3	6.7	76	47	5.7	84	406	401
5:5	6.3	90	22	5.2	90	324	410
3:7	6.1	107	9	4.7	103	288	423
0:10	5.8	45	12	4.3	51	264	513

Table 2. Mechanical Properties of PPS/MABS Blends

mechanical properties	tensile			flexural		impact	
	modulus (GPa)	strength (MPa)	strain at break	modulus (GPa)	strength (MPa)	gradient (N/mm)	peak force (N)
PPS : MABS							
10:0	7.9	66	87	7.0	82	548	352
7:3	6.9	87	67	5.9	87	434	411
5:5	6.4	103	47	5.4	106	353	426
3:7	6.2	119	29	4.8	112	302	454
0:10	5.8	45	11	4.3	49	264	513

다. 이는 전보에 보고한 바와 같이 블렌드의 형태구조의 관찰에서 MABS함량이 증가할수록 각 성분간 반응에 의하여 보다 잘 혼합이 되고, MABS 입자들이 PPS와 함께 파단되는 결과와도 일치함을 확인할 수 있었다.¹⁵

기계적 성질. 고분자 블렌드의 기계적 성질은 구성 고분자의 상용성에 크게 의존하므로 기계적 성질의 변화로부터 상용성의 정도를 판단할 수 있다. 상용성이 좋은 고분자 블렌드계는 구성 고분자의 중량평균 값에 가까운 기계적 성질을 가지며, 부분적인 상용성을 갖는 것은 블렌드물의 물성이 연속상을 형성하는 고분자의 성질을 우선적으로 나타내는 반면, 상용성이 좋지 못한 고분자 블렌드는 구성 고분자 사이의 고분자들의 계면에서의 접착력이 좋지 않기 때문에 대체로 물성의 저하를 가져오는 것으로 알려져 있다.^{1,2} 따라서, 본 연구에서는 상용화제 첨가 유무에 따른 PPS/ABS 블렌드의 인장강도, 굴곡강도, 그리고 충격강도를 비교함으로써 상용성이 각각 블렌드의 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하고자 하였으며 이들의 값을 Table 1, 2에 나타내었다.

PPS/ABS 블렌드의 인장실험에 있어서, 상용화제인 MAH의 유·무에 따른 ABS의 함량을 변화시켜 그에 따른 인장거동을 조사하였으며 이에 대한 인장강도와 탄성률의 변화를 Table 1에 나타내었다. Table 1, 2에 나타낸 것과 같이 ABS나 MABS가 첨가된 블렌드의 인장강도는 각각의 단일중합체의 인장강도보다 높은 것을 알 수 있다. 이는 ABS나 MABS의 첨가가 PPS의 인장강도에 긍정적인 영향을 미치기 때문으로 생각되어진다. MABS를 이용한 블렌드가 ABS보다는 더 강한 것으로 나타났으며, 또한 인장시 파단신율을 비교하여 보면, PPS/MABS 블렌드가 전 조성에서 PPS/ABS 블렌드보다 신장률이 증가함을 알 수 있다. 이는 PPS 수지와 MABS 수지가 강한 계면결합력을 형성하여 계면간의 접착력이 좋아지며, 인장강도가 증가하는 것으로 생각된다. PPS/ABS 블렌드의 경우 $\tan \delta$ 피이크의 관찰에서는 ABS의 함량이 점차로 감소함에 따라 각각의 피이크가 단일 T_g 의 모양으로 좁혀지며 30 wt%의 경우에는 넓은 영역에 걸친 하나의 피이크가 나타나는 현상을 발견하였는데 인장강도 시험에서는 ABS의 함량이 증가함에 따라

인장강도도 동시에 증가함을 나타내고 있다. 이는 형태학적 특성이나 DMA를 이용한 $\tan \delta$ 피크에서는 관찰되지 않았던 미세 영역에서의 각성분의 극성기 (-SH, -CN)간의 인력에 의한 상용성이 존재하며 이들의 상용성이 기계적 성질에 영향을 미치는 것으로 이해되며 보다 자세한 연구가 필요하다고 생각된다. 인장탄성률은 기계적 성질중 비교적 상용성 변화에 덜 민감한 성질로, 연속상을 이루고 있는 물질에 의해 결정되는 물리적 성질로 보고되어져 있다.¹⁶ 인장탄성률의 변화를 살펴보면 각각의 블렌드의 인장탄성률은 각 성분의 탄성률의 거의 평균값을 나타낼 수 있으며, PPS/MABS 블렌드가 보다 강한 인장탄성률이 나타남을 알 수 있다.

Table 1, 2에서 PPS/ABS 블렌드에서 상용화제의 유·무에 따른 ABS 함량변화에 따른 굴곡강도 및 굴곡탄성률의 변화를 나타내었다. 굴곡강도도 인장강도와 마찬가지로 ABS 및 MABS함량이 증가할수록 굴곡강도는 증가함을 나타내고 있다. 이는 인장강도에서 나타나는 성질과 유사한 것으로 이들의 첨가가 블렌드에 상용성을 나타내며 긍정적인 영향을 미치는 것으로 생각된다. 각각의 블렌드를 비교하여 보면, MABS를 첨가한 블렌드의 물성이 보다 우수한 것으로 나타났다. 굴곡탄성률도 인장탄성률과 마찬가지로 상용성 정도에 비교적 의존하지 않으며 연속상에 의해 결정되는 물리적 성질로 각 성분의 평균값 정도를 나타내고 있음을 알 수 있으며 MABS를 첨가한 블렌드가 약간 우수한 굴곡탄성률을 나타내었다.

상용화제의 유·무에 따라 ABS의 함량에 따른 각각의 블렌드들의 내충격 특성 변화를 알아보기 위하여 낙하충격시험기를 사용하여 시험편을 관통할 때의 하중 및 gradient를 구하였다. 낙하충격 시험에 의한 peak force와 기울기로부터 얻은 충격탄성률 값을 Table 1, 2에 나타내었다. 고분자는 점탄성 물질이기 때문에 충격시험에서 가해지는 에너지의 일부는 흡수하고 나머지는 전달한다. 에너지를 흡수하고 전달하는 상대적 양은 유리전이온도, 결정화도, 결정크기, 비결정 자유 부피와 2차 분자 사슬 흡수 메카니즘 등과 같은 여러 가지 요인들에 따라 달라지게 된다. 고분자 블렌드에 있어서 이와 같은 요인들에 따라서 에너지 분산은 분산상과 매트릭스 사이의 계면결합력에 상당한 영향을 받는다. 따라서 상용화제가 첨가된 경

우가 우수한 충격강도를 나타나게 된다. 이는 인장강도와 굴곡강도에서 보듯이 상용화제의 도입으로 인해 분산상과 매트릭스 사이의 계면 장력을 낮추어 주어서 분산상의 크기를 작게 해주고 계면간의 상호작용을 증진시켜 우수한 충격강도를 나타나게 된다. PPS의 물성중 충격강도시 일어나는 취성파괴의 특성을 ABS를 도입하여 사슬의 유연성을 도모하여 내충격성을 향상시킬 수 있다. 따라서 Table 2에 나타내었듯이 MABS함량이 증가하면서 충격강도가 향상되었으며, 기울기로부터 얻은 충격탄성률은 인장탄성률과 굴곡탄성률에서 보듯이 각 성분의 평균값과 유사한 결과를 얻었다.

결 론

1. PPS/MABS블렌드 및 PPS/ABS 블렌드의 상용성을 DMA로부터 얻은 $\tan \delta$ 를 관찰한 결과, PPS/MABS 블렌드에서는 전 조성의 영역에서 단일 유리전이온도를 나타내는 것을 알 수 있었다.
2. 블렌드에 MABS나 ABS의 함량이 증가함에 따라 인장강도와 굴곡강도는 점차로 증가하였다.
3. PPS/MABS 블렌드가 PPS/ABS블렌드보다 상대적으로 우수한 충격강도와 과탄신율을 나타내는 것을 확인하였으며 이는 상용화제의 도입으로 인해 각 성분 사이의 계면 인력이 증가되기 때문으로 생각할 수 있다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman, Eds., "Polymer Blends", vol. 1, p. 4, Academic Press, New-York, 1978.
2. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", p. 349, Academic Press, 1979.
3. G. T Caneba and S. Kandivaju, *Advanced in Polymer Technology*, **10**, 237(1990).
4. J. W. Tech and A. Rudin, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 133(1991).
5. R. J. Karcha and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **31**, 821(1993).
6. J. M. G. Cowie and A. A. N. Reilly, *Polymer*, **33**, 4814(1992).

7. I. M. Litter and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, **23**, 1231(1985).
8. J. D. Katsaros, M. F. Malone, and H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1434 (1989).
9. J. T. Edmondas and H. W. Hill, US Patent 3354129 (1967).
10. B. T. Tabor, *Eur. Polymer J.*, **7**, 1127 (1971).
11. J. T. Edmonds and H. W. Hill, US Patent 3624835 (1970).
12. P. R. Subramanian and A. I. Isayev, *Polymer.*, **32**, 1961 (1991).
13. D. R. Budgell and M. Day, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1271 (1991).
14. J. D. Schultze, I. A. D. Engelmann, M. Boehning, and J. Springer, *Polymer for Adv. Tech.*, **2**, 123 (1991).
15. Y. Lee, J. Kim, J. Nam, C. Park, and S. Jang, *Polymer(Korea)*, **24**(3), 366 (2000).
16. R. D. Dean, S. B. Driscoll, and J. T. Krowchum, *Am. Chem. Soc. Coat. Plast. Chem.*, **40**, 664 (1979).