

PPS/ABS 블렌드의 형태학적/열적 특성

이영관[†] · 김준명 · 남재도* · 박찬석** · 장승필***

성균관대학교 화학공학과, *고분자공학과, **서울대 응용화학부, *** (주)고합ENPLA 연구소
(1999년 11월 17일 접수)

Morphology and Thermal Properties of PPS/ABS Blends

Youngkwan Lee[†], Junmyung Kim, Jaedo Nam*, Chansuk Park**, and Seungpil Jang***

Department of Chemical Engineering, *Polymer Engineering,

Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

**Division of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

***KOHAP ENPLA Research Center, Sungkok-Dong, Ansan 631-3, Korea

[†]e-mail: yklee@yurim.skku.ac.kr

(Received November 17, 1999)

요약: 본 연구에서는 poly(phenylene sulfide)(PPS)와 ABS의 물성을 상호보완하기 위하여 블렌드를 제조하였다. 각 성분간의 상용성을 증진시키기 위하여 소량의 무수말레인산을 ABS에 반응시켜 MABS (ABS-*g*-MAH)를 제조하였으며, PPS/ABS 및 PPS/MABS 블렌드는 이축 혼련 압출기를 이용하여 용융 혼합하였다. 블렌드에서 ABS의 화학적 개질이 블렌드의 모폴로지와 열적 성질에 미치는 영향을 관찰하였다. PPS/MABS 블렌드의 경우, 각 성분간에 강한 인력이 형성되는 것을 광학현미경과 SEM을 이용하여 확인하였으며, DMA 분석에서는 단일 유리전이 온도를 확인하였다. 또한 화학적으로 개질된 MABS를 사용한 PPS/MABS의 블렌드는 PPS/ABS보다 향상된 열적 성질을 나타내었다.

ABSTRACT: In this study, the PPS/ABS blend system was investigated in order to collectively identify the relationship among blend morphology, chemical compatibilization and thermal property. ABS resin was chemically modified by the incorporation of maleic anhydride through reactive extrusion for enhanced compatibilization, and PPS, ABS and the modified ABS were blend by a sing twin screw extruder. The effect of chemical modification of ABS on the morphological, mechanical, and thermal properties of the resulting blend was examined. A strong interaction was observed between PPS and MABS by optical microscopy as well as scanning electron microscopy, exhibiting a well-dispersed morphological feature. The PPS/MABS blend showing a single glass transition temperature was observed in dynamic mechanical analysis, demonstrating a pseudo-homogeneous phase morphology induced by chemical compatibilization. PPS/MABS blend also exhibited an enhanced thermal stability and heat distortion temperature compared with modified PPS/ABS blend.

Keywords: PPS/ABS blend, morphology, thermal property, compatibilization.

서론

Poly(phenylene sulfide)는 *p*-dichlorobenzene과 sodium disulfide를 *N*-methyl-2-pyrrolidinone

(NMP) 용매를 사용하여 250 °C 이상의 고온, 고압 하에서 중합하여 얻어지는 엔지니어링 플라스틱의 일종이다. 이와 같이 합성된 PPS는 벤젠고리와 유황원자가 교대로 결합된 간단한 반복단위를 가지고 있는

매우 경직된 사슬구조의 결정성 고분자이며, 유리전이온도가 80-90 °C이며 약 280 °C의 용융온도를 나타내는 열가소성 플라스틱으로서, 치수안정성, 고강도, 고탄성률, 내약품성 및 내피로성이 아주 우수하기 때문에 금속 대체용 엔지니어링 플라스틱으로 주목받고 있다.^{1,2} 이와 같은 특성 때문에 PPS는 전기·전자부품, 자동차 부속 등의 응용 외에도 내열, 내약품성 등이 요구되어지는 분야로의 응용빈도가 높아지고 있다.^{3,4} 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 존재하에서 가교결합을 유도할 수 있으며,⁵ 유리섬유를 보강재로 사용하여 복합재료를 제조하거나,⁶ 또한 액정 고분자를 이용하여 블렌드를 제조하여 이들 물성을 개질한 연구도 소개된 바 있다.^{7,8} 또한 PPS는 용융점이 너무 높아 용융가공이 비교적 어렵다는 단점도 가지고 있어서 CO₂를 가소제로 이용하여 용융점을 낮추기 위한 연구도 소개된 바 있다.⁹

ABS 수지는 styrene과 acrylonitrile을 polybutadiene에 그래프트시킨 삼원 공중합체로서, SAN으로 이루어진 매트릭스에 부타디엔 고무상을 적절한 입자크기로 분포시킨 다상의 고분자 수지이다.¹⁰ ABS수지는 styrene의 우수한 가공성과 acrylonitrile의 내약품성, butadiene의 유연성과 내충격성을 겸비한 우수한 수지로 다양한 용도에 광범위하게 응용되어 왔다. ABS수지는 전기, 전자분야, OA기기, 자동차, 잡화 및 건자재 분야 등에 광범위하게 응용되고 있으며, 최근에 와서는 각 용도에 따라 그 기능을 강화한 제품개발이 활발하게 진행되고 있다. 그러나 ABS는 고온에서 노출시 부타디엔 고무의 불포화기로부터 기인하는 내열성이 약점으로 지적되고 있다. 이를 해결하기 위하여 부타디엔 고무를 아크릴고무, EPDM 혹은 염소화 PE로 대체한 ASA, AES, ACS 등의 개발이 이루어지고 있으며, 또한 폴리카보네이트와 같은 방향족 환을 포함하는 내열성이 우수한 수지를 이용하여 블렌딩함으로써 물성을 보완할 수 있음이 보고된 바 있다.¹¹⁻¹³

본 연구에서는 순수 PPS의 물리적 성질과 가공시의 문제점을 보완하기 위하여 ABS를 사용하여 블렌드를 제조하고자 하였으며, 블렌드 제조시 ABS의 화학적 개질을 통하여 PPS와의 상분리 현상을 억제시켜 블렌드의 물성을 증진시키고자 하였다. 이때 ABS의 개질은 반응압출법을 이용하여 maleic anhydride (MAH)를 ABS에 치환하여 MABS를 제조하였으며, PPS/ABS 블렌드 및 PPS/MABS는 이축 혼련 압출기를 이용하여 제조하였고, 모폴로지와 열적 성질을 관찰하여 ABS의 화학적 개질이 블렌드의 모폴로지와 물성에 미치는 영향을 관찰하였다.

실 험

재 료. 본 연구에 사용된 PPS (Grade P-4)는 일본의 토포렌사에서 구입하였으며, acrylonitrile butadiene styrene (ABS)는 (주)LG화학의 제품으로 HI 121 (melt flow index=18.0 g/10 min, M_w =100000)을 사용하였다. Maleic anhydride와 dicumyl peroxide는 Aldrich사의 시약을 정제없이 사용하였다.

MABS의 제조. MABS는 maleic anhydride를 ABS에 반응 압출 방법을 이용하여 그래프트시켜 제조하였다. 그래프트 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 heat stablizer인 Irganox B1171을 각각 0.15 phr의 함량으로 첨가하여 혼합하였다.

블렌드의 제조. PPS와 ABS의 블렌드의 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 수지를 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 블렌드 제조시 PPS의 함량이 증가할수록 가공 공정 동안 발생하는 PPS의 가스방출에 의해 혼합이 잘 이루어지지 않아서 스크류의 회전속도를 20-30 rpm 사이에서 조절하여 제조하였다. 이때 원형 다이로 부티의 압출물은 상분리 현상을 억제하기 위하여 얼음물에 냉각시키고, 건조 후 펠렛을 제조하였다. 블렌드의 시편 제조를 위한 사출성형은 ENGEL (ES330/80)을 이용하였고 금형온도는 100 °C로 고정하고 사출압력은 62 bar, 사출속도는 94.6 mm/sec로 하였다.

구조 분석. ABS, MABS 및 PPS/MABS의 구조 분석은 Unicam사의 Mattson1000 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)를 이용하였다.

모폴로지 분석. 고분자 시료의 모폴로지를 조사하기 위해 편광 광학현미경과 주사전자현미경을 사용하였다. 편광 광학현미경은 필름 상태의 블렌드 시편을 cover glass 사이에 넣고 2 °C/min로 승온시키면서 NIKON 현미경으로 관찰하였다. 주사전자현미경은 시료를 액체 질소에서 급냉시킨 다음 파쇄단면에 ion-sputter (JFC-1100)를 이용하여 500 Å의 금박을 입혀 시편을 제조한 후 50 kV의 가속전압으로 조사하였다. 이 실험에 이용한 주사전자현미경 (SEM)은 JEOL사의 JSM-5200을 이용하였다.

DMA 분석. 사용된 순수 고분자 또는 블렌드의 열적 특성 및 유리전이온도를 관찰하기 위하여 TA사의 dynamic mechanical analyzer 983를 이용하여 유리전이온도를 측정하였다. 시편은 10 × 35 × 1.9 mm의 사출시편을 사용하였으며 승온속도는 10 °C/min으로 하여 30~150 °C의 범위에서 저장탄성율 (E')과 손실탄성율 (E''), $\tan \delta$ 를 얻고, 유리전이온도 (T_g)를 측정하였다.

TGA 분석. 시료의 열분해 온도는 Perkin Elmer사의 thermal gravimetric analyzer (TGA-7)을 이용하여 20 °C/min의 승온속도로 중량감소 비율을 측정하였다.

열변형 온도 측정. KS M-3065에 의거하여 3.17 × 12.7 × 3.2 mm 규격의 시편에 1820 KPa의 응력하에서 638 g의 하중으로 열변형 온도를 측정하였다. 기기는 내부에 실리콘 오일 욕조가 설치되어 있는 ATS Farr사의 HDT-VICAT tester (model : MP/3)를

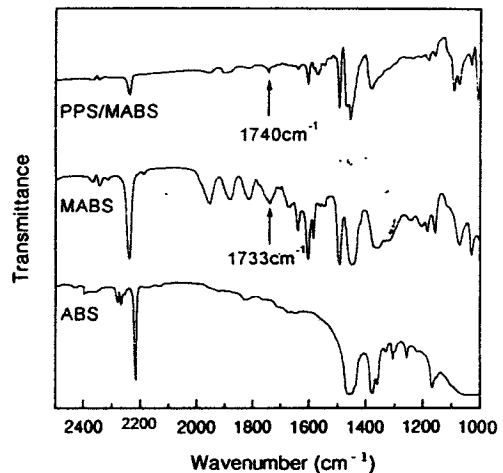


Figure 1. FT-IR spectrum of ABS, MABS, PPS/MABS.

이용하였다. 열변형 온도 실험의 정확성을 기하기 위하여 각 시편당 5회의 반복 실험을 통해 평균값을 적용하였다.

결과 및 고찰

MABS의 제조. 그라프트 반응후의 FT-IR 스펙트럼을 관찰하기 위하여 hot press로 필름을 제작하여 얻었다. Figure 1에서 보이는 것과 같이 MAH가 ABS에 그라프트된 것을 1733 cm⁻¹에서 나타나는 카르보닐기의 특성 피크 및 흡수 밴드의 세기가 커짐을 통하여 확인하였다.

PPS/ABS 및 PPS/MABS 블렌드 제조. PPS/ABS 및 PPS/MABS 블렌딩은 먼저, PPS와 ABS, MABS를 건조시킨 후 이축 혼련 압출기 (HAAKE system 90)를 이용하여 용융 블렌딩하였다. PPS/ABS 및 PPS/MABS 블렌드 제조는 각각의 수지 질량비를 100:0, 70:30, 50:50, 30:70으로 혼합하여 실험하였다. 제조된 시편은 상분리 현상을 억제하기 위하여 얼음물에 냉각시키고, 건조 후 펠렛을 제조하였다. Figure 1에서 MABS와 PPS/MABS 블렌드의 시편을 hot press로 필름을 제작하여 FT-IR 스펙트럼을 비교하여 관찰하여 보면 MABS의 카르보닐기 특성 피크가 1733 cm⁻¹에서 관찰되었지만 PPS와의 블렌드 제조후에는 1740 cm⁻¹

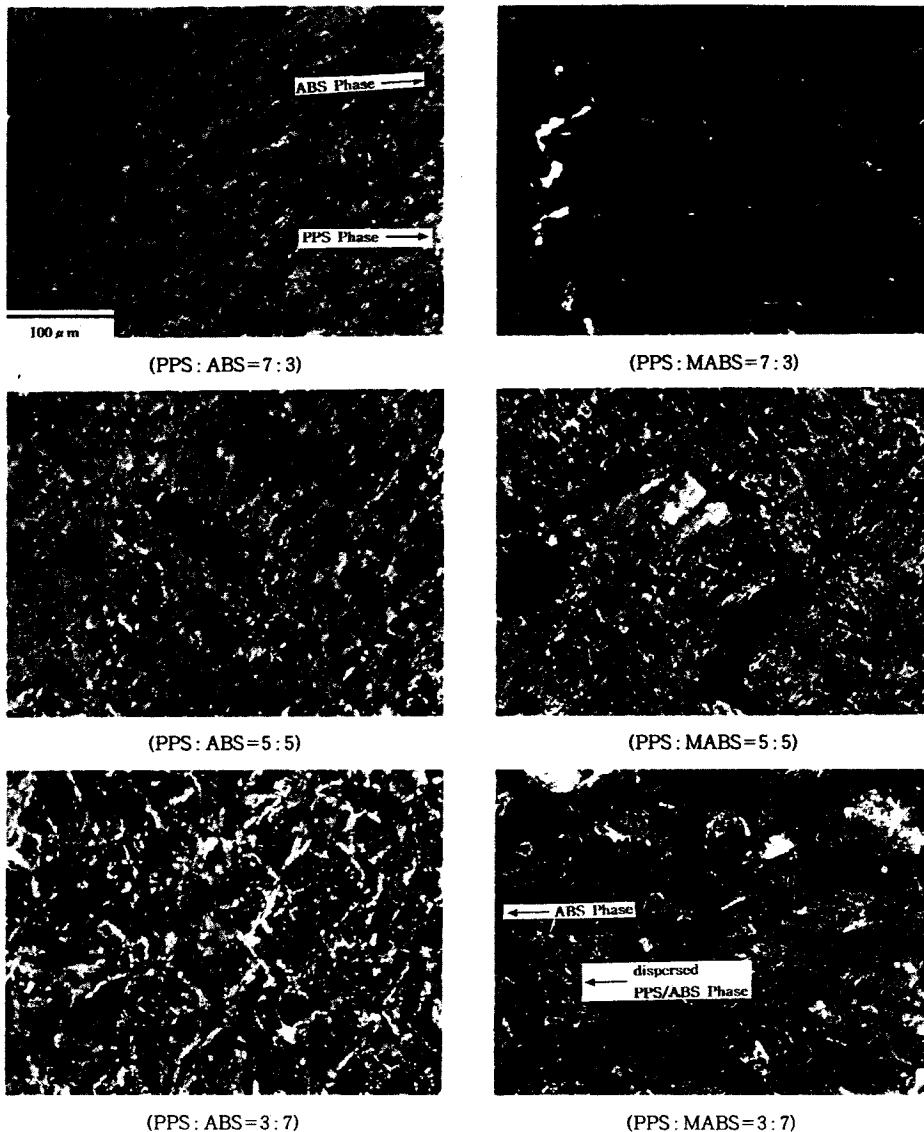


Figure 2. Polarized optical microscopic images of the PPS blends.

로 피이크가 이동됨을 확인할 수 있었다. 이는 무수 말레인산의 카르보닐기가 PPS의 sulfide기와 용융블렌딩을 통하여 가교가 일어났기 때문으로 생각된다.

모폴로지 분석. Figure 2는 다양한 비율의 PPS/ABS와 PPS/MABS 블렌드의 편광 광학현미경 사진들을 나타낸다. 이 그림들에서 PPS의 함량이 증가함에 따라 PPS 상 영역(밝은 부분)이 점차 증가함을 확인할 수 있다. 먼저 ABS 또는 MABS가 30%

인 경우의 블렌드의 편광현미경 사진을 비교하여 보면, 어둡게 보이는 ABS (또는 MABS)가 밝게 보이는 PPS에 분포된 모폴로지가 서로 다르다는 것을 알 수 있다. 즉 ABS의 경우엔 비교적 큰 ABS 상과 비교적 큰 PPS상이 시편의 전면에 걸쳐서 균일하게 분포된다. 그러나 MABS의 경우에는 MABS와 PPS가 매우 잘 혼련되어 있다는 것을 알 수 있으나 시편의 곳곳에 MABS 덩어리(island)가 존재한다. 즉

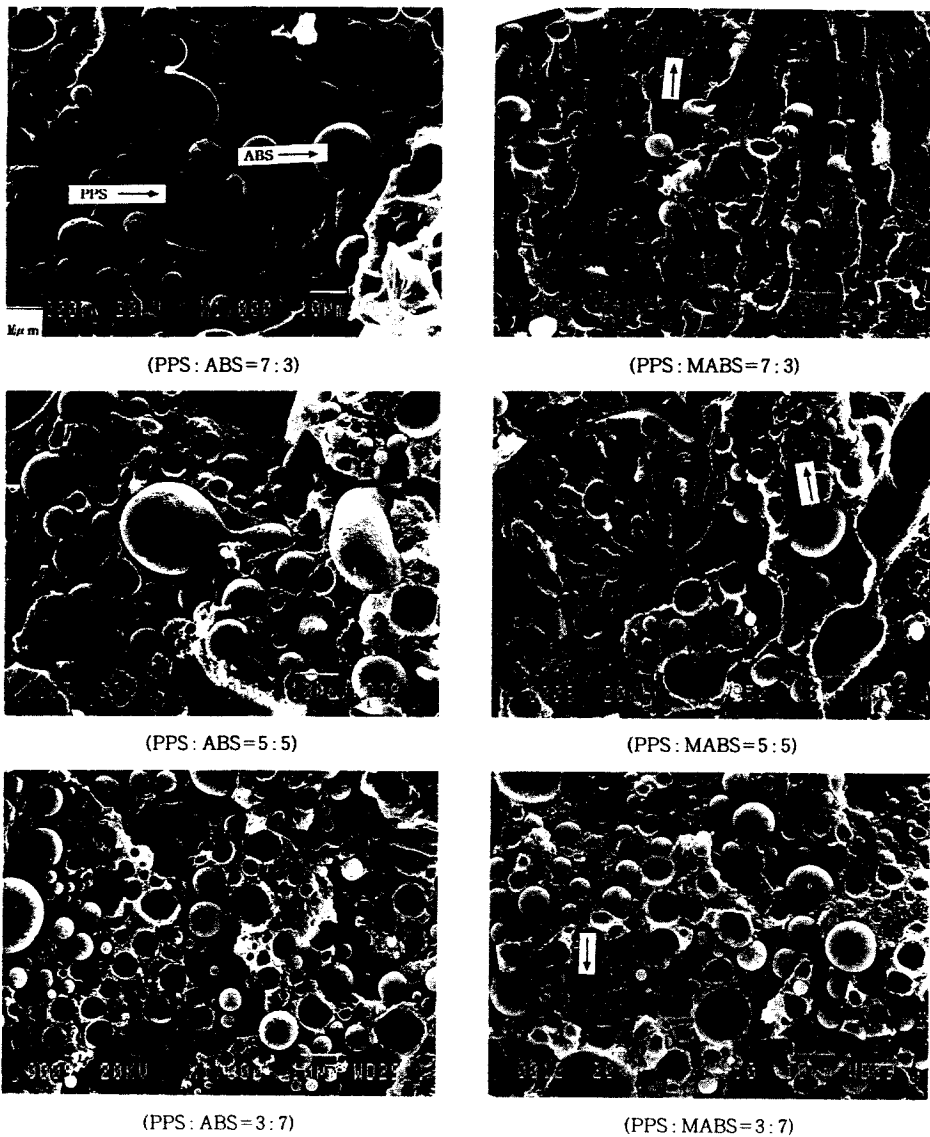


Figure 3. SEM photomicrographs of fracture surface of the PPS blends.

ABS의 경우에는 분산이 좋은 모폴로지의 특성을 나타내며, MABS의 경우에는 혼련성 (dispersion)이 좋은 특성을 보인다. 이는 MAH의 도입으로 인해 PPS와 MABS의 상용성이 향상되었기 때문에 MABS상의 크기가 감소한다고 사료된다. 따라서 MABS와 PPS가 형성하는 미세한 모폴로지와 함께 과다하게 혼합된 MABS는 시편의 곳곳에 커다란 MABS 덩어리로 관찰되는 것이다. 이러한 추론은

MABS의 함량이 50%, 70%로 증가함에 따라 MABS의 덩어리 크기와 수가 증가하는 것으로도 역시 확인할 수 있다. 반면에 ABS/PPS의 경우에는 ABS 단독의 불균일한 덩어리가 관찰되지 않고 ABS의 함량이 증가함에 따라 어둡게 나타나는 새로운 ABS상이 시편의 전면에 걸쳐 증가하는 특성을 관찰할 수 있다. 따라서 상용화제는 ABS의 계면 장력을 감소시켜서, ABS상의 크기를 감소시키는 효과를 주

며 동시에 MABS를 덩어리 형태로 형성시킨다는 것을 확인할 수 있다.

Figure 3은 블렌드의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 것이다. 그림에서 ABS 함량이 증가함에 따라 입자들의 수밀도(number density)가 증가됨을 알 수 있으며, 또한 ABS 입자크기는 MABS 입자의 크기와 비슷하거나 약간 작다는 것을 관찰할 수 있는데 이는 상용화제의 도입 때문이다. 또한 이들 SEM 사진에서 흥미로운 사실은 상용화제가 도입된 Figure 3의 오른쪽 그림에서 화살표로 지정한 부분과 같이 ABS 입자들이 파단(fracture) 과정 중에 PPS와 함께 쪼개져 나간다는 사실이다. 이는 상용화제가 도입되지 않은 경우 파단시 ABS 입자들이 PPS 상으로부터 분리되어 떨어져 나온 경우와는 대조적이다. 이를 좀더 명확히 확인하기 위하여 이들 부분 즉, ABS 입자들이 파괴된 영역만을 선택하여 확대한 사진을 Figure 4에 나타내었다. 그림으로부터 ABS 상내부에 고무 성분들이 함침되어 있음을 확인할 수 있으며, ABS와 PPS 계면의 형태를 볼 수 있다. ABS 입자가 파단시 파괴되었다는 사실은 PPS와 ABS의 상호작용력이 증가하였음을 의미한다. 이로부터 상용화제의 도입이 블렌드의 기계적 물성 향상에 기여할 것으로 기대되며, 이러한 가정은 차후에 발표될 PPS/ABS 블렌드들의 기계적 물성 시험을 통하여 입증할 수 있었다

DMA 분석. DMA로부터 측정된 PPS/ABS 및 PPS/MABS 블렌드의 저장 탄성율과 $\tan \delta$ 를 Figure 5와 6에 나타내었다. PPS/ABS 블렌드에서 PPS의 함량이 증가함에 따라 유리상과 고무상에서의 탄성율은 점차로 증가하며, 또한 유리전이온도도 점차로 증가함을 알 수 있다. 이때 ABS와 MABS는 거의 동일한 저장탄성율을 나타낸다. Figure 6에서 PPS/MABS (5:5) 블렌드와 PPS/ABS (5:5) 블렌드의 $\tan \delta$ 피크를 살펴보면, 전자는 단일 전이온도를 나타냄에 비하여 후자는 두개의 유리전이온도를 나타내고 있다. 이는 PPS/MABS의 경우에 두 상간의 인력이 더 좋아서 단일 전이온도를 형성하지만, PPS/ABS의 경우에는 서로 독립적인 상으로 존재하여 두 개의 전이온도를 형성한다. DMA에 관한 보다 자세한 연구는 차후에 발표하고자 한다.

TGA 분석. Figure 7은 PPS, ABS, MABS 및

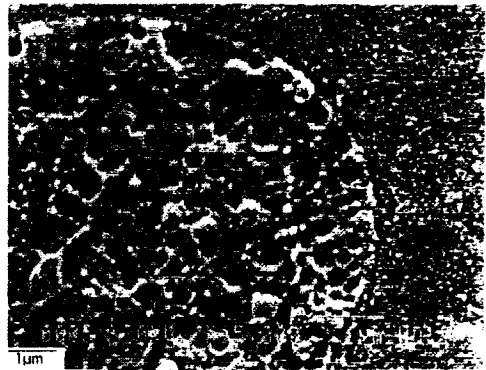


Figure 4. SEM photomicrographs of the PPS/ABS-g-MAH (7:3) blends.

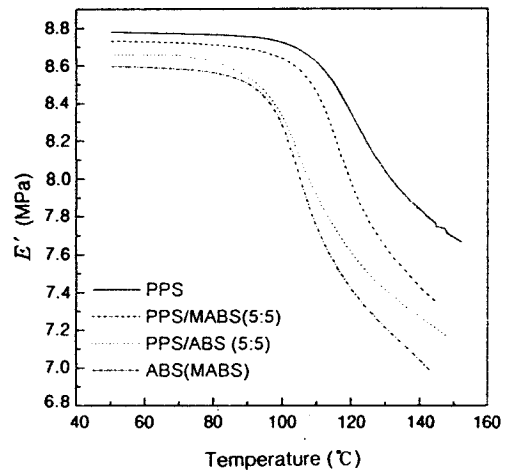


Figure 5. Storage modulus of PPS, ABS and blends.

PPS/MABS를 질소하에서 20 °C/min으로 승온시켜 상온으로부터 800 °C까지 얻은 TGA 결과이다. Figure 7에서 보듯이 순수한 PPS와 ABS는 각각 520 °C와 400 °C 부근에서 열분해가 시작되는 것으로 관찰되었으며, 블렌드의 경우에는 ABS상과 PPS상이 각각 열분해되며 두 단계의 중량 감소를 나타내고 있다. 이때 블렌드에 포함하는 ABS는 순수 ABS보다 열분해 온도가 약간 증가하는 것을 알 수 있으며 ABS의 내열 성질을 증가시키는 방법으로 방향족 환을 포함하는 PPS가 이용될 수 있음이 확인되었다. MABS가 사용된 경우에는 ABS가 사용된 경우와

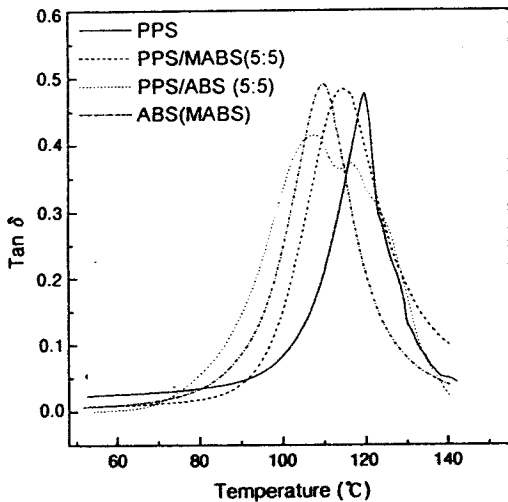


Figure 6. Tan δ of PPS, ABS, and blends.

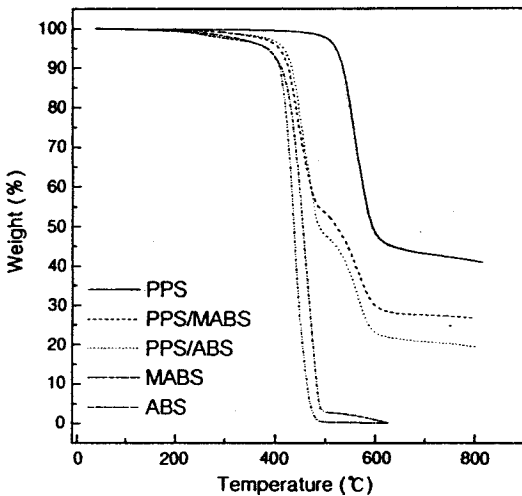


Figure 7. TGA thermograms of PPS, ABS, MABS, and blends.

커다란 차이를 나타내지 않았다.

열변형 온도 측정. 블렌드의 열변형 온도는 3.2 mm 시편에 하중을 가해준 상태로 주위의 지속적인 온도 상승에 견디는 물성을 측정하는 것이다. 블렌드의 열변형 온도에 영향을 미치는 인자로서는 분산된 입자의 크기, 크기 분포, 분산 형태 및 계면결합력 및 잔류 내부변형을 들 수 있다. Figure 8은 상용화제의 유무에 따른 ABS의 함량변화에 따라 PPS/ABS 블렌드의 열변형 온도를 측정한 결과를 나타낸 것으로서,

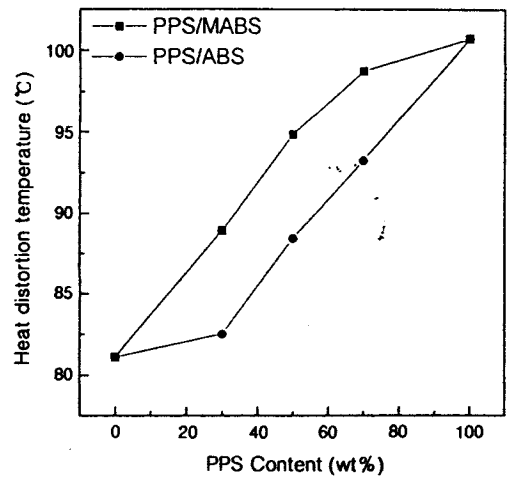


Figure 8. Heat distortion temperature depending on ABS contents.

PPS/ABS 블렌드보다 PPS/MABS 블렌드에서 더욱 우수한 물성을 나타낼 수 관찰할 수 있었다. 상용성이 좋지 않은 PPS/ABS고분자 블렌드는 구성 고분자 사이의 고분자들의 계면에서의 접착력이 좋지 않기 때문에 대체로 낮은 온도에서 열에 대한 변형이 시작되지만, PPS/MABS 블렌드는 MAH의 도입으로 인해 상용성이 증가하여 계면에서의 접착력이 좋아져 하중을 가한 상태에서 열에 잘 견뎌내는 성질을 나타내고 있음을 알 수 있다.

결 론

1. PPS/ABS 블렌드에서 각 성분의 상용성을 증진시키기 위하여 ABS에 MAH를 반응 압출 방법을 이용하여 효율적으로 그래프트시켜 MABS를 제조하였다.

2. PPS/ABS와 PPS/MABS 블렌드의 모폴리지를 보면 ABS의 경우엔 비교적 큰 ABS 상과 PPS 상이 시편의 전면에 걸쳐서 입자들의 수밀도가 증가되어, 균일하게 분포되어 있어 분산(distribution)이 좋은 모폴로지의 특성을 보이며, ABS 입자크기는 MABS 입자의 크기와 비슷하거나 약간 작다는 것을 관찰과 시편의 곳곳에 MABS 덩어리가 존재를 통해 혼련성(dispersion)이 좋은 특성을 보인다.

3. PPS/ABS 블렌드에서의 파단면은 계면에서의

파괴를 나타내는데 비하여, PPS/MABS 블렌드는 계면접착력 때문에 ABS 입자들이 PPS와 함께 파단되는 것을 관찰할 수 있었다.

4. PPS/MABS 블렌드의 상용성을 DMA로부터 관찰한 결과, 단일 유리전이온도를 나타내는 것을 알 수 있었다.

5. PPS/MABS 블렌드는 PPS/ABS 블렌드에 비하여 우수한 열변형 온도를 나타냄을 관찰할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 과학재단 특정기초연구비(96-0502-06-01-3)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. T. Edmondas and H. W. Hill, US Patent 3354129 (1967).
2. B. T. Tabor, *Eur. Polymer J.*, **7**, 1127 (1971).
3. D. G. Brady, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 231 (1981).
4. L. C. Lopez and G. L. Wilkes, *J. Macromol. Sci. Chem. Phys.*, **29**, 83 (1989).
5. J. T. Edmonds and H. W. Hill, US Patent 3624835 (1970).
6. G. P. Desio and L. J. Rebenfeld, *J. Appl. Polym.*, **39**, 825 (1990).
7. P. R. Subramanian and A. I. Isayev, *Polymer*, **32**, 1961 (1991).
8. D. R. Budgell and M. Day, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1271 (1991).
9. J. D. Schultze, I. A. D. Engelmann, M. Boehning, and J. Springer, *Polymer for Adv. Tech.*, **2**, 123 (1991).
10. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", p. 90, Applied Science Publishers Ltd., London, 1977.
11. D. R. Paul, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **78**, 83 (1994).
12. R. Greco, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **78**, 141 (1994).
13. L. Mobitzer, H. J. Kress, C. Lindner, and K. H. Ott, *Angew. Makromol. Chem.*, **19**, 132 (1985).