

PC/ABS 블렌드의 難燃化 및 相溶性에 관한 研究

A Study on the Effect of Various Brominated Flame Retardants and the Compatibilities Between Polymer and Flame Retardants in PC/ABS Blend System

이 영 순* 전 종 한**
Lee Young Soon Chun Jong Han

ABSTRACT

The effects of various brominated flame retardants were investigated in PC/ABS blend system. The compatibilities between polymers and flame retardants were expected with the solubility parameter using group contribution theory. Tetrabromobisphenol A carbonate oligomer, among the flame retardants in this experiment, has been shown good miscibility for PC and ABS, respectively. But polydibromophenylene oxide and octabromodiphenyl oxide has immiscibility. The flame retardant PC/ABS blends containing tetrabromobisphenol A carbonate oligomer have been exhibited higher mechanical properties, tensile strengths and notch Izod impact strengths, at various content of flame retardants, than containing other flame retardants.

It could be seen that the trends of mechanical properties for the flame retardant PC/ABS blends have a good coincidence with the expectation of compatibility.

1. 서 론

고분자 재료의 사용량은 전 세계적으로 증가 추

세에 있다. 그러나 화재 발생시 고분자 재료가 발생시키는 각종 유해 가스로 인한 사망자수가 화상에 의한 사망자 수를 능가하고 있어 고분자 재료의 난연화는 심각한 문제로 대두되고 있다.^{1, 2)}

한편 고분자 공업의 발전과 함께 그 소재인 고분자 재료에 요구되는 특성도 다양 복잡하게 되어 homo-

*正會員 : 국립서울산업대학

**正會員 : 한국산업안전공단 교육원

polymer만으로는 모든 특성을 만족시키기가 어렵게 되었다. 따라서 친화력을 갖는 2종류 이상의 고분자를 혼합시켜 고분자 블랜드를 제조하는 기술이 개발되었다. 이와같은 고분자 블랜드 중 polycarbonate(이하 PC)와 acrylonitrile butadiene styrene-terpolymer(이하 ABS) 블랜드는 고분자 소재로서 이용가치가 확대되어 이에관한 학문적 연구가 활성화 되고 있다.^{3, 4)}

PC/ABS블랜드가 사용되고 있는 전기, 전자 및 자동차 분야 등에서 PC/ABS 블랜드의 난연성을 요구하고 있어 PC/ABS블랜드에 대한 난연화가 요구되고 있다. PC/ABS블랜드의 난연화에 대한 연구는 주로 산업적인 특허측면에서 볼 수 있으며,⁵⁾ 7)이와 관련된 학술적 연구는 아직 보고되어 있지 않다.

난연 PC/ABS블랜드 제조에 대한 요체는 PC/ABS블랜드의 주요 특성인 고강도(high strength)와 고내충격성(high impact strength)을 유지하면서 목표로 하는 난연성을 획득하는데 있다. 이를 해결하기 위한 핵심적인 기술은 각 조성의 분자간 인력에 기인한 상용성(compatibility), 각 조성의 혼합비 그리고 난연제의 난연화 성능에 있다.

고분자 재료와 첨가제인 난연제간의 상용성은 난연 PC/ABS블랜드의 주요 물성인 고강도와 고내충격성에 결정적인 역할을 하게 된다. 즉, 상용성이 좋은 성분간의 혼합만이 양호한 물리적 물성을 유지하게 된다.

따라서 본 연구에서는 PC/ABS블랜드에 사용되고 있는 난연제들인 tetrabromobisphenol A carbonate oligomer, polydibromophenylene oxide, octabromodiphenyl oxide와 고분자 재료인 PC, ABS간의 상용성, 난연 PC/ABS블랜드의 난연성, 주요물성 그리고 최적 난연조성등에 대해 고찰하고자 한다.

2. 이론적 고찰

2-1. Group contribution 모델

상용성은 열역학적 현상으로 이해될 수 있는데 일반적으로 Maxwell 관계식⁸⁾중 일정온도, 일정부피에 적용되는 Gibbs 자유에너지에 관한식 (1)로 설명된다.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \dots\dots\dots(1)$$

식(1)에서 $\Delta G_m, \Delta H_m$ 그리고 ΔS_m 은 각각 두 조성간의 혼합 Gibbs 자유에너지, 엔탈피 및 엔트로피 차이이고 T는 절대온도이다.

식(1)을 확장시켜 고분자-고분자, 고분자-단분자간의 상용성에 대해 다양한 모델이 제시되고 있으나, 보편적으로 사용되고 있는 것은 용해지수(solubility parameter)를 도입시킨 Scott-Hildebrand-Scatchard 모델⁹⁾로 식(2)와 같다.

$$\frac{\Delta G_m}{V} = \frac{\Delta H_m}{V} - T \frac{\Delta S_m}{V} = \chi \phi_1 \phi_2 + RT \left(\left(\frac{1}{V_1} \right) \phi_1 \ln \phi_1 + \left(\frac{1}{V_2} \right) \phi_2 \ln \phi_2 \right) \dots\dots\dots(2)$$

여기서 V는 전체부피, V_1, V_2 는 조성 1, 2의 부피, ϕ_1, ϕ_2 는 조성 1, 2의 부피분율, R은 기체상수 그리고 χ 는 $(RT/V_w)X_{12}$ 로 조성간의 interaction을 표시하는 변수이며, 용해지수 δ 과의 관계는 식(3)과 같다.

$$\chi = (\delta_1 - \delta_2)^2 \dots\dots\dots(3)$$

식(3)은 고분자-고분자 및 고분자-단분자 사이의 상용성 예측에 활용할 수 있다. χ 값이 작을수록 두 조성간에는 섞이는 쪽으로, χ 값이 클수록 섞이지 않는 쪽으로 진행될 확률이 크다.

용해지수를 구하는 방법은 용해용제법¹⁰⁾, 구조적 형태를 이용한 방법¹¹⁾ 등 다양하나 본 연구에서는 식(4)와 같은 구조적 형태를 이용한 group contribution theory 중 Hoy¹¹⁾법을 사용하여 PC, ABS 및 난연제에 대한 상용성을 예측하였다.

$$\delta = \frac{\rho_i \sum G_i}{M} \dots\dots\dots(4)$$

여기서 $\sum G_i$ 는 각 조성의 molar-attraction 상수의 합이고, ρ_i 는 밀도 그리고 M은 반복단위의 분자량이다.

2-2. 용해지수 및 상용성 예측

표1에는 각 고분자 및 난연제의 화학적 구조, 밀도, 반복단위 분자량, Hoy법에 의한 각 조성의 molar-

attraction 상수의 합 $\sum G_i$, 그리고 이들로부터 구한 용해지수를 나타내었다.

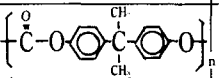
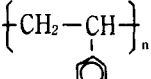
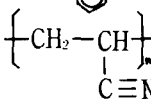
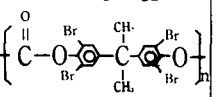
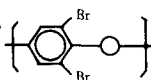
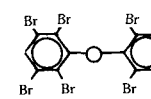
본 연구에 사용한 고분자 및 난연제 중 ABS는 acrylonitrile 랜덤공중합체(이하 SAN)에 polybutadiene 이 그래프팅된 terpolymer이다. 따라서 ABS의 용해지수는 다음과 같이 예측된다.

먼저 ABS는 SAN상이 연속상, polybutadiene이 분산상으로 되어있어 다른 물질과의 혼합시 상용

성에 영향을 주는 것은 SAN상이다. 또한 본 연구에서 사용한 SAN은 acrylonitrile(이하 AN)이 SAN 중 26.8wt%이다. 따라서 표1의 SAN(AN 26.8wt%)의 용해지수는 polystyrene과 polyacrylonitrile의 용해지수를 각각 구하고, 26.8wt%에서 내삽법으로 구하였다.

난연 PC/ABS블렌드의 상용성은 표1의 용해성지수를 근거로 각 난연제에 대해 PC와 ABS중 SAN

Table 1. Chemical Structures, Densities, Molecular Weights, $\sum G_i$ and Solubility Parameters for Each Polymer and Flame Retardants.

Polymer and Flame Retardant	Chemical Structure	Density (g cm ⁻³)	Molecular Wei.(g mol ⁻¹)	$\sum G_i((\text{MPa})^{1/2})$ [cm ³ mol ⁻¹]	Solubility Parameter ((MPa) ^{1/2})
Polycarbonate		1.20	258	4395	20.4
Polystyrene		1.05	104	1845	18.3
Polyacrylonitrile		1.15	53	1170	25.4
SAN(AN26.8wt%)					20.2 ^{a)}
Tetrabromobisphenol A carbonate oligomer		1.82	570	6275	20.0
Polydibromo phenylene oxide		2.25	248	2374	21.5
Octabromo diphenyl oxide		2.90	802	6547	23.7

a) Calculated by interpolation between polystyrene and polyacrylonitrile

Table 2. The Compatibility Expectations about SAN/PC and Each Polymer/Flame Retardant Pairs.

The Pairs of Component	$\Delta\delta$ (MPa) ^{1/2}	The Compatibility Expectation
PC/SAN ^{a)}	0.2	Good
PC/Tetrabromobisphenol A carbonate oligomer	0.4	Good
PC/Polydibromophenylene oxide	1.1	Poor
PC/Octabromodiphenyl oxide	3.3	Very Poor
SAN ^{a)} /Tetrabromobisphenol A carbonate oligomer	0.2	Good
SAN ^{a)} /Polydibromophenylene oxide	1.3	Poor
SAN ^{a)} / Octabromodiphenyl oxide	3.5	Very Poor

a)SAN has 26.8wt% content of AN

(AN 26.8wt%)의 $\Delta\delta$ 를 각각 고찰하여 표2에 나타내었다.

참고적으로 $\Delta\delta$ 값이 1.0(MPa)^{1/2} 이하일 경우 상용성이 양호한 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 또한 Paul¹⁴⁾은 PC와 SAN의 상용성에 관한 연구를 하여 SAN중 AN 함량 25-28wt%일때 상용성이 가장 우수하다고 보고하여 표2에서 예측한 PC/SAN(AN 26.8wt%)의 상용성과 잘 일치하고 있다.

한편 표2를 토대로 고분자인 PC와 SAN에 대해 각 난연제의 상용성을 들여다 보면 다음과 같다. Tetrabromobisphenol A carbonate oligomer는 PC와 SAN에 대해 각각 양호한 상용성을, Polydibromophenylene oxide는 PC와 SAN에 대해 나쁜 상용성을 그리고 Octabromodiphenyl oxide는 PC와 SAN에 대해 매우 나쁜 상용성을 보여주고 있다.

그러므로 난연 PC/ABS블렌드의 제조시 난연제의 첨가량에 의한 기계적 물성저하는 tetrabromobisphenol A carbonate oligomer가 가장적고 polydibromophenylene oxide, octabromodiphenyl oxide는 클것으로 예측될 수 있다.

3. 실험

3-1. 고분자 및 난연제

3. 1. 1 고분자 재료

본 실험에서 사용한 ABS는 acrylonitrile, styrene 그리고 butadiene 함량이 각각 22, 60, 18wt%이며, PC는 사출용 제품을 사용하였다.

3.1.2 난연제 및 난연 컴파운드

고분자 난연화에 있어서 난연 조제의 사용은 난연효과의 상승 작용을 유도시키므로 오래전부터 사용되어 오고 있으며, 그 중 가장 보편화 된 것이 삼산화 안티몬(Sb_2O_3)이다.¹⁵⁾ 그리고 난연제에 대한 삼산화 안티몬의 첨가비율은 25-30wt%가 효과적

인 것으로 보고되고 있다.¹⁶⁾ 따라서 본 연구에서는 이 조건을 충족시킬 수 있도록 본 연구에서 사용한 각 난연제와 삼산화 안티몬을 표3과 같은 조성비로 난연 컴파운드를 제조하였다.

3-2. 블렌딩

고분자 재료의 블렌딩은 단축 압출기(single screw extruder)로는 충분한 혼련효과를 기대하기 어렵고 기계적 물성들에 매우 좋지 않은 영향을 주기때문에 우수한 혼합기에서만 만족할 만한 혼련효과를 기대할 수 있다.

본 연구에서는 Buss사 제품의 연속 니더식 압출기인 MDK/E(screw dia. ; 46mm, screw length ; 506mm)를 사용하였으며 압출온도는 200°C로 하였다.

3-3. 시편제조 및 물성시험

물성 시험용 시편은 사출기에 의해 표4와 같은 조건으로 제조하여 인장강도(ASTM D638 M-1 type), notch Izod 충격강도(ASTM D256, 시편두께; 1/4인치)를 측정하였다.

Table 4. Injection Conditions for Test Specimens Used in The Experiment.

Injection Condition	PC/ABS Blends
Mold Temperature(°C)	70
Injection Pressure(kg/cm ²)	900
Injection Speed(mm/sec)	50
Cylinder Temperature(°C)	240
Preliminary Drying	4 hours at 80°C

3-4. 난연성 평가

난연성 평가는 UL 94-V-0를 기준으로 하였다. UL(Underwriter's Laboratories Inc.) 규격중 UL

Table 3. The Compositions for Various Flame Retardant Compound

Sample Code	Flame Retardant (wt%)	Sb ₂ O ₃ (wt%)
FR-1	Tetrabromobisphenol A carbonate oligomer 80	20
FR-2	Polybromophenylene oxide 75	25
FR-3	Octabromodiphenyl oxide 75	25

94는 플라스틱의 연소 시험에 대한 방법 및 규정이다. 그리고 UL 94 V는 시편에 불꽃을 수직 방향으로 접촉시키는 것으로 수평 방향으로 접촉시키는 UL 94 H보다 엄격하다. 또한 UL 94 V-O는 5개의 시편에 불꽃을 10초 동안 두번씩 접촉시켜 평균 연소시간 5초 이내이어야 하는 것으로 동계열 중에서 가장높은 난연성을 요구하고 있다.

4. 결과 및 고찰

그림1과 2는 PC/ABS블렌드의 난연제 혼합비에 따른 항복점 응력, notch Izod 충격강도 그리고 UL 94 V-O 규격을 만족시키는 최소의 난연제 조성을 각각 나타내었다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 난연 PC/ABS블렌드에 있어서 난연제 함량 증가에 따른 항복점 응력과 notch Izod 충격강도의 감소영향은 tetrabromobisphenol A carbonate oligomer로 제조된 FR-1이 가장 작고, polydibromophenylene oxide로 제

조된 FR-2, octabromophenylene oxide로 제조된 FR-3순으로 감소영향이 크게 나타났다.

상용성이 양호한 것으로 예측된 tetrabromobisphenol A carbonate oligomer가 주성분인 FR-1으로 제조한 난연 PC/ABS블렌드가 난연제 첨가량 증가에 따른 물리적 물성 감소영향이 가장 작은 것을 확인할 수 있었다. 반면 상용성이 나쁠 것으로 예측된 polydibromophenylene oxide로 제조된 FR-2와 octabromophenylene oxide로 제조된 FR-3는 난연제 첨가량 증가에 따라 물리적 물성 감소가 급격한 것으로 나타났다. 이러한 경향은 용해성 지수로 예측한 상용성과 잘 일치하고 있다.

또한 UL 94 V-O를 만족시키기 위한 난연제의 최소 첨가량은 FR-1, FR-2, 그리고 FR-3가 15, 15, 20wt%이었으며, 이때의 항복점 응력은 약 510, 495, 445kg/cm², notch Izod 충격강도는 약 65, 61, 49kg cm/cm이었다. 이로부터 난연 PC/ABS블렌드 제조에 있어서 최소의 난연제중 tetrabromobisphenol A carbonate oligomer가 최소의 첨가량으로

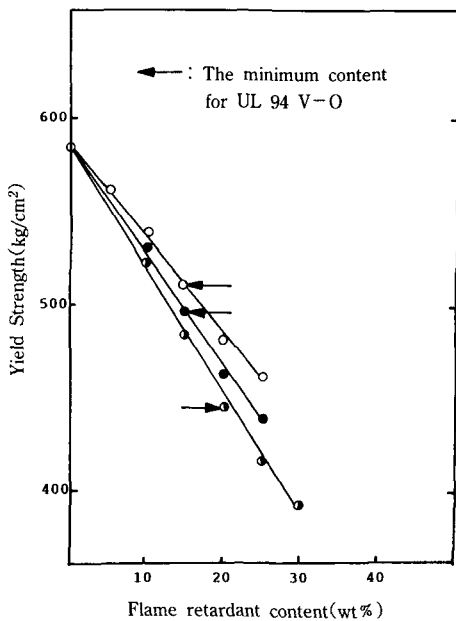


Fig 1. Yield strength for flame retardant PC/ABS blends with the content of flame retardants : (O)FR-1, (●)FR-2, (◐)FR-3.

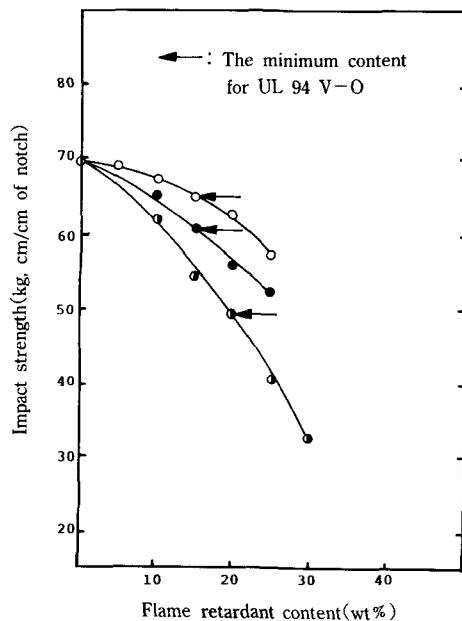


Fig 2. Notched Izod impact strength for flame retardant PC/ABS blends with the content of flame retardants : The symbols are same as in the Fig. 1

최대의 항복점 응력을 나타내었다.

5. 결론

PC/ABS블렌드의 난연화에 사용되고 있는 3가지 취소계 난연제들과 PC, ABS에 대한 상용성, 난연성, 최적난연조성 그리고 난연 PC/ABS블렌드의 주요 물성들에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론들을 얻을 수 있었다.

- 1) Group contribution theory에 의한 용해지수 계산법중 Hoy 이론을 근거로 계산된 $\Delta\delta$ 값으로 예측한 상용성은 PC,ABS에 대해 tetrabromobisphenol A carbonate oligomer가 가장 양호한 것으로, 그러나 polydibromophenylene oxide와 octabromodiphenyl oxide는 나쁠 것으로 예측되었다.
- 2) 상용성이 좋을 것으로 예측된 tetrabromobisphenol A carbonate oligomer로 제조된 난연컴파운드가 난연 PC/ABS블렌드 제조시 함량증가에 따른 물성저하가 가장 적었다. 그러나 상용성이 나쁠 것으로 예측된 polydibromophenylene oxide와 octabromodiphenyl oxide는 물성저하가 크게 나타났다.
- 3) UL 94 V-0를 만족시키기 위한 난연제의 최소 첨가량 조건에서 tetrabromobisphenol A carbonate oligomer로 제조된 난연 PC/ABS블렌드가 난연 컴파운드 15wt%함량에서 항복점 510kg/cm², notch Izod 충격강도 65kg cm/cm로 가장 우수하였다.

참고문헌

- (1) Schlack, M. : Plastic World, October, 41(1986).

- (2) 西沢 作 : “ポリマーの難燃化”, 1章, 大成社(1987).
- (3) Kurauchi, T. and Ohta, T. : Journal of Material Science, 19, 1966(1984).
- (4) Paul, D. R., Suarez, H. and Barlow, J. w. : Journal of Applied Polymer Science, 29, 3253(1984).
- (5) Yuan, L. P.(to General Electric Co.) : Eur. Pat. Appl. EP229, 957(1987).
- (6) Juergen, K. H., Friedemann, M. (to Bayer A. G) : Ger. Offen. DE3,521,388(1986).
- (7) Juergen, K. H., Friedemann, M. (to Bayer A. G) : Ger. Offen. DE3,516,807(1985).
- (8) Smith, J. M., Van Ness, H.C : “Introduction to Chemical Eng. Thermodynamics”, Ch.6(1959).
- (9) Hildebrand, J. H. : Journal of American Chemical Society, 51, 66(1929).
- (10) Gee, G. : Trans Inst. Rubber Ind., 18, 266(1943).
- (11) Small, P. A. : Journal of Applied Chemistry, 3, 71(1953).
- (12) Hoy, K. L. : Journal of Paint Technology, 42,76(1970).
- (13) Kozłowski, M. and Skoweonski, t. : “Polymer Blends, Processing, Morphology and Properties”, Vol. 2, Ed. by Kryszewski, M., Galeski, A. and Martuscelli, E., PP101, Pleunm Press, N. Y.(1984).
- (14) Paul, D. R., Keitz, J. D. and Barlow, J. W. : J. Appl. Polym. Sol., 29,3131(1984).
- (15) Rhys, J. A. and Clever, R. F. : Plastics & Rubber Weekly, November, 20(1970).
- (16) Endo, H., Sasaki, N. : Jpn Kokai Koho JP 88 110257(1988).