

Bentonite가 ABS 수지의 기계적 물성에 미치는 영향

돈 윤 승* · 심 미 자** · 김 상 육

서울시립대학교 공과대학 화학공학과

*제일모직주식회사 화성연구소

**서울시립대학교 문리과대학 생명과학과

(1994년 6월 20일 접수, 1994년 7월 18일 채택)

Effect of Bentonite on the Mechanical Properties of ABS Resin

Yoon-Seung Don*, Mi-Ja Shim**, and Sang-Wook Kim

Dep. of Chem. Eng., College of Eng., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea

*R & D Center, Cheil Industries Inc., Ewiwang 437-010, Korea

**Dept. of Life Sci., College of Liberal Arts and Natural Sci., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea

(Received June 20, 1994, Accepted July 18, 1994)

요약 : 국내에서 상당량 채취되는 자연산 bentonite(Ca계)와 이를 Na_2CO_3 로 전환시켜 상업적으로 여러 용도에서 사용되는 Na계 bentonite를 신소재 개발을 위한 점토/유기물 복합체에 대한 고찰 측면에서 matrix 수지를 ABS로 하고 이의 충진재로의 특성을 살펴 보았다. 결과, bentonite의 함량이 증가하면 탄성율은 증가하지만 충격강도는 감소하였으며, 경도는 일정하였다. Na계 bentonite가 Ca계에 비하여 탄성율은 낮지만 충격강도에서 상대적 높은 값을 나타내었다. 저장 탄성율(E')은 온도가 상승함에 따라 감소하나 $\tan \delta$ 는 주파수가 증가할수록 고온으로 shift되었다.

Abstract: For the development of new material used bentonite in ceramic/organic material composite, ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) material was used as a matrix polymer and a series of bentonite was blended together. This bentonite, filler like talc or mica for plastic material, was used since natural bentonite(Ca type) is easily obtainable in Korea, Na-bentonite changed from natural bentonite by Na_2CO_3 , based on the specified compositions, changes in the static and dynamic mechanical properties. It was discovered that the increased content of natural and Na- bentonite results in higher modulus with reduced impact strength. And Rockwell hardness was constant. And Na- bentonite filled polymer showed improvement in impact strength and lower in modulus as the natural bentonite filled polymer. The storage modulus(E') of Na- bentonite filled ABS resin was higher than that of Ca- bentonite filled ABS resin, while higher temperature, storage modulus(E') decreased. At higher frequency, $\tan \delta$ peak was shifted at high temperature.

1. 서 론

Bentonite는 주 구성광물인 montmorillonite가 갖는 여러 가지 독특한 물리, 화학적 성질에 의해 산업계에서 광범위한 용도를 갖는 중요한 산업광물 자원

종의 하나이다. 대량 수요처는 주물사점결재, 시추용, 유지정제용 등이고 소량수요처이나 고부가가치가 큰 용도는 제약, 화장품, 피복제, 촉매제 등으로 매우 다양하게 사용되고 있다. 특히 유기 bentonite는 활제 그리스, 인쇄잉크, 도료, 플라스틱, sealant, wax 등

유기계 제품의 첨가제로서 응용되고 있다[1-3]. 국내에서의 bentonite에 대한 관심은 1970년대에 이르러 지질학적, 광상학적 분야가 대상이 되어 경상남북도 일원인 연기, 장기 및 감포지역이 주요한 산출처가 되었다. 이렇게 대량 산출되는 bentonite는 대부분 고부가치를 창출하지 못한 채 판매되고 있는 형편이다.

Bentonite의 주 구성광물은 smectite group 중 montmorillonite이다. 이론적인 montmorillonite의 화학식은 $(Al_{1.15}Mg_{0.85})Si_8O_{20}(OH)_4X_{0.85} \cdot nH_2O$ 로 나타내며 결정구조는 두 개의 Si-4면체 층 사이에 Al-8면체 층이 끼어 있는 2:1형이다. Bentonite의 형상에 대하여 Güven과 Peace는 크게 판상, 자형의 엽상모양, 반자형의 엽상모양, 불규칙한 집합체 등으로 구분되나 국내에서는 반자형의 엽상모양과 불규칙한 집합체가 많다.

Montmorillonite의 층간에 존재하는 양이온은 교환반응에 의해 쉽게 다른 이온과 교대가 가능하다. 국내의 montmorillonite는 대부분 Ca-계로서 항상 우세한 양이온은 Ca^{++} 와 Mg^{++} 이다. 단, 층간에 존재하는 양이온은 비교적 쉽게 교환반응이 가능하기 때문에 Ca-계를 Na-계로 전환시킬 수 있다. 이렇게 전환된 Na-계 bentonite는 Ca-계에 비하여 팽윤도가 현저히 개선된다. 따라서 Ca-계 montmorillonite의 물성을 향상시키고자 Na-이온으로 교환반응시켜 사용하는 것이 상업적으로는 대단히 많이 이용되고 있다.

본 보에서는 이와 같이 국내에서 대량 산출되는 자연산 bentonite를 여러 가지 방법으로 확인하여 보고 자연산이 주로 보유하고 있는 Ca-계와 상업적으로 많이 사용되고 있는 Na-계로 전환시킨 bentonite를, 신소재 개발을 위한 점토/유기물 복합체에 대한 고찰 측면에서, 플라스틱의 충진재[4]로 사용할 수 있는지에 대하여 살펴 보았다. Matrix 수지는 비교적 강인한 ABS(acrylonitrile-butadiene-styrene) 수지를 사용하여 그때의 탄성을, 강도 등을 살펴 보았다.

2. 실험

2. 1. 원료

2. 1. 1. Bentonite

Bentonite는 신양의 자연산을 사용하였으며 X-선 분석, 조성분석 등을 실시하여 확인하였다. Fig. 1에

Table 1. Chemical Composition of Natural Bentonite

Composition	Contents
SiO ₂	64.19%
Al ₂ O ₃	20.70%
Fe ₂ O ₃	3.09%
CaO	3.56%
MgO	0.32%
K ₂ O	3.01%
Na ₂ O	0.25%
Ig. Loss	7.03%

* 1. Test method: KS L-3120

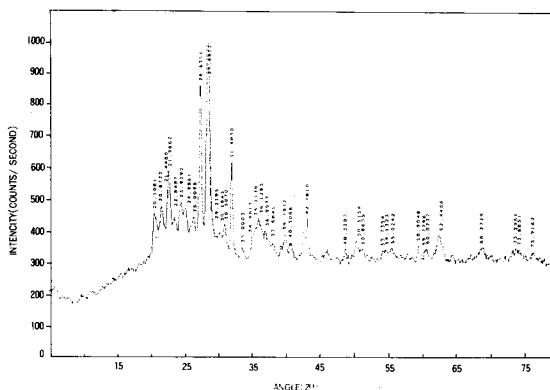
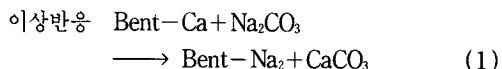
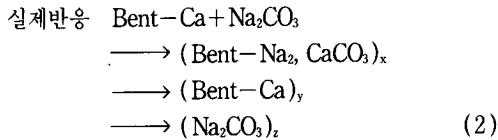


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of natural bentonite.

서는 X-선회절을 이용한 분석 그림을 나타내었다. Fig. 1에서 22° , 31.5° , 35° 에서 나타나는 peak로 bentonite의 주성분인 montmorillonite임이 확인되었다. 또한, 이 자연산 bentonite를 KS L-3120에 의하여 정량정성분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 이 조성에서 SiO_2 가 54~67%, Al_2O_3 가 12~22% 내에 들어 있으므로 bentonite의 조성을 갖고 있음을 확인하였다. 이 자연산 bentonite를 Na-계로의 전환은 단순하고도 이상적인 반응으로 (1)식과 같이, Ca-계 bentonite의 Ca^{++} 가 Na_2CO_3 의 Na^+ 와 양이온 교환하여 Na-bentonite와 $CaCO_3$ 로 된 혼합물이 생성되는 것이 기대되지만 현실적으로는 (2)식과 같이 상당히 복잡하게 표현되어진다.





본 실험에서 사용된 Na-bentonite의 IR 분석은 Fig. 2에 나타내었다. Kondo가 밝혔듯이 Ca-bentonite와 CaCO_3 의 단순 혼합물일 경우 CO_3^{--} 기는 1430 cm^{-1} 에서 나타나지만 활성화된 CO_3^{--} 는 $1480\sim 1490\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다고 보고한 것[1]처럼 1490 cm^{-1} 부근에서 peak가 나타나고 있어 활성화된 CO_3^{--} 임을 알 수 있다. 또한 energy dispersive X-Ray spec-

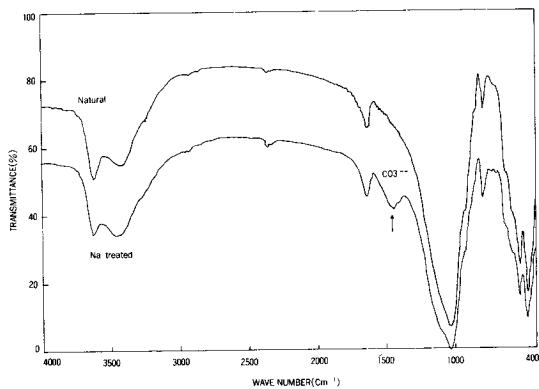


Fig. 2. Infrared absorption spectrum of natural and Na- activated bentonite.

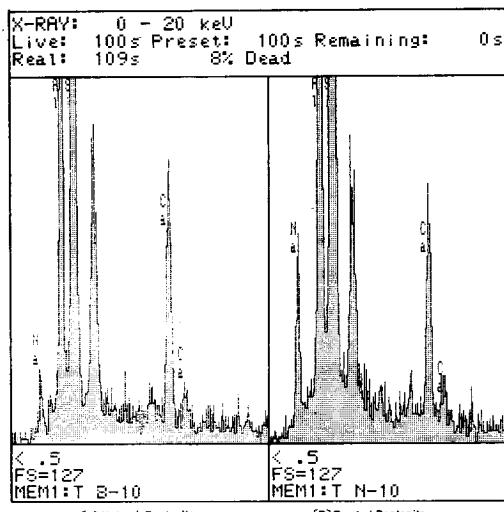


Fig. 3. Energy dispersive x-ray spectrum of natural and Na- activated bentonite.

trometer로 금속이온을 조사해 본 결과 Fig. 3에서와 같이 기준이 되는 Ca peak 대비하여 전환된 Na peak가 높게 나타나고 있어 재확인할 수 있었다. 이 때 bentonite의 particle size도 조사되었는데 10~12micron이었다.

2. 1. 2. ABS 수지

ABS 수지는 제일모직주식회사의 일반용을 사용하였으며 아세톤으로 가용분과 불용분을 원심분리시켜 이를 원소분석기, IR 등을 이용하여 분석해 본 결과 butadiene 함량이 21.0wt%, acrylonitrile의 함량이 22.5wt%이고, free SAN(styrene-acrylonitrile copolymer)의 중량평균분자량(M_w)은 13만이었다.

2. 2. 시험편 제작

90°C의 진공 oven에서 24시간 전조시킨 bentonite의 ABS를 균일 분산시키기 위하여 henschell mixer에서 5분간 dry mixing시킨 후 40mm twin screw extruder에서 수지온도 220°C로 혼련 압출시켜 pellet을 제작하였고, 이 pellet을 다시 90°C 진공 oven에서 2시간 전조시킨 후 Battenfeld사의 60z 사출성 형기에서 수지온도 230°C로 ASTM 규격대로 시험편을 제작한 후 데시케이터 내에서 보관하였다.

2. 3. 사용기기

Mechanical properties를 측정하기 위하여 universal test machine(INSTRON 6022)과 izod impact tester(TOYOSEIKI, notched type)를 사용하였다. 또한 파단면의 morphology를 관찰하기 위하여 ZEOL사의 SEM(scanning electromicroscopy)을 사용하였고, dynamic properties는 Polymerlab사의 DMTA(dynamic mechanical thermal analyser)를 이용하여 bending mode로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Bentonite가 충진된 ABS 수지의 mechanical properties는 tensile modulus, flexural modulus, impact strength와 hardness를 측정하였다. Bentonite의 충진량에 대한 tensile modulus는 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 bentonite 함량이 증가할수록 인장탄성률이 증가하고 있는데 이는 일반적인 복합재료가 충진재의 탄성율을 그 분율만큼 곱한 것에 matrix 수지의 탄

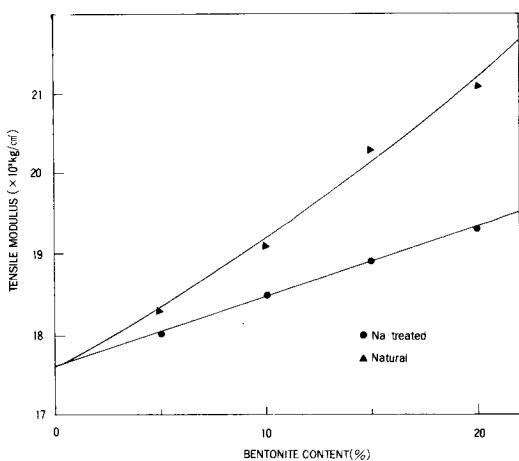


Fig. 4. Tensile modulus versus filler content for two filler system.

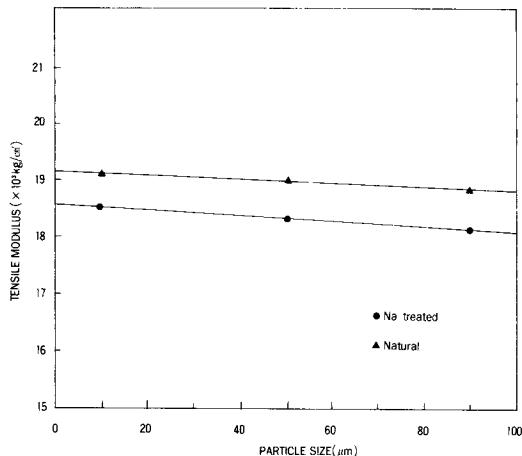


Fig. 5. Tensile modulus versus particle size of filler for two filler system.

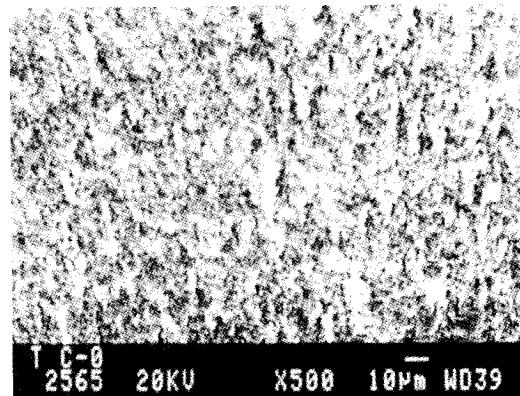
성률에 그 분율만큼 곱한 것의 합이므로 탄성률은 증가하게 된다[5-9]. 또한 자연산 Ca-bentonite에 비하여 Na_2CO_3 로 전환된 Na-bentonite를 사용하였을 때가 tensile modulus는 감소하고 있다. 이는 Na^- 이온이 중간이온으로 존재시 Ca-이온에 비하여 인력이 작게 작용하고 수분과의 친화력이 커 팽윤하기 쉬우므로 미량의 수분이 남아 있었거나, 공간으로 존재하였기 때문으로 생각된다.

Bentonite의 particle은 sieve를 사용하여 선별하여 사용하였으며 이 particle size와 tensile modulus와의 관계는 Fig. 5에 나타낸다. Bentonite의 particle size

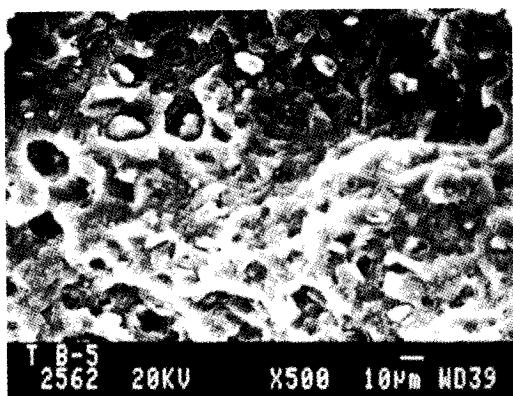
와 tensile modulus와는 무관하게 일정한 값을 나타내고 있다. 이는 montmorillonite의 각각의 결정 크기는 매우 작으나 일반적으로는 집합체의 형태[10, 11]로 산출된다. 이들의 입도 분포는 최대 10~15micron에 이르는 집합체도 있으나 평균적으로 0.4~5micron의 입도 분포를 갖는다. 특히 국내에서 채취되는 자연석 bentonite는 Ca-계로 집합체를 형성하는 정도가 대단히 크다. 이들이 집합체가 되는 이유는 Ca-이온의 중간이온으로 존재하는 경우 Ca이온이 수화될 때 이루는 diffuse double layer가 Na이온에 비해 좁기 때문에 인접하는 입자와의 거리가 짧아 인력이 서로 크게 작용하기 때문이다. 그러나 본 실험에서 tensile modulus가 입자의 크기에 영향을 받지 않는 것은 상기에서 서술하였듯이 큰 크기 입자 집합체가 작은 입자의 인력에 의하여 이루어졌기 때문에 extruder 내에서의 강한 shear에 의하여 인력이 끊긴 상태에서 분산되었기 때문으로 생각되며 이는 Fig. 6의 bentonite 충진 ABS 수지의 인장 파단면을 찍은 SEM 사진에서도 알 수 있다. 즉 extruder 내에서 강한 shear를 받아 성형된 두 가지 시험편 내의 입자가 10micron 미만의 동일 크기인 것이 이를 뒷받침한다.

Bentonite의 함량이 flexural modulus에 미치는 영향은 Fig. 7에 나타내었으며, tensile modulus와 동일하게 bentonite의 함량이 증가할수록 modulus도 증가하고 있고, 자연산인 Ca-계에 비하여 Na-계가 작은 값을 나타내고 있다. 이는 tensile modulus와 동일한 이유로 사료된다.

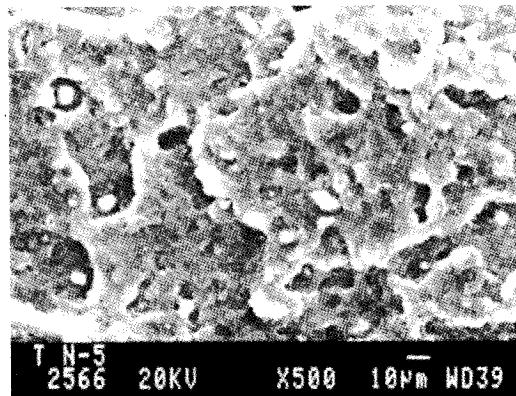
Notched izod impact strength에 대한 bentonite의 함량 영향은 시험편의 두께가 1/8inch인 경우는 Fig. 8에, 1/4inch인 경우는 Fig. 9에 나타냈다. 결과 bentonite 함량이 증가할수록 시험편의 두께와 무관하게 강도가 감소하고 있다. 이는 ABS 수지가 brittle한 matrix인 SAN 수지에 tough한 butadiene 고무를 분산 혼합시킨 것으로 충격이 오면 시작되는 crack에서부터 전달되는 에너지를 고무가 흡수 또는 분산시켜 주는 효과를 나타내나[12], bentonite는 matrix와의 계면 접착이 없어 에너지의 흡수 내지는 분산시키는 역할을 하지 못하기 때문으로 생각된다. Fig. 10의 충격 파단면이 SEM 사진이 이를 증명하고 있다. Bentonite가 전혀 함유되지 않은 순수한 ABS 수지의 파단면은 충격 에너지가 전달되면서 충충이 파단된 것을 알 수 있으나, 자연산 Ca-계 또는 전환



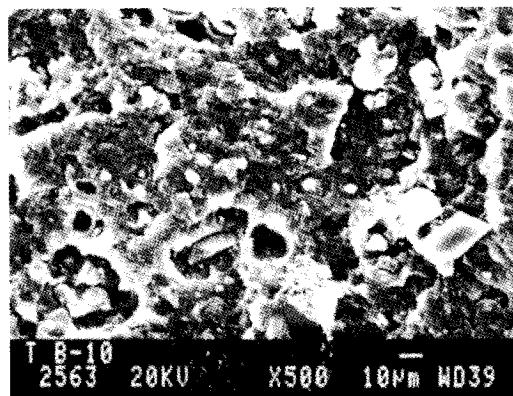
(A) Unfilled ABS



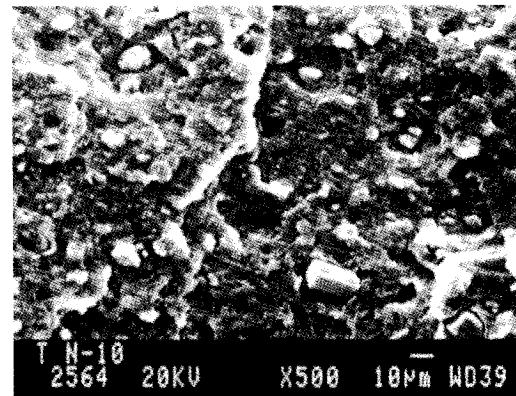
(B) Natural bentonite 5% filled



(C) Na-bentonite 5% filled



(D) Natural bentonite 10% filled



(E) Na-bentonite 10% filled

Fig. 6. SEM picture showing the tensile fracture area of two filled system.

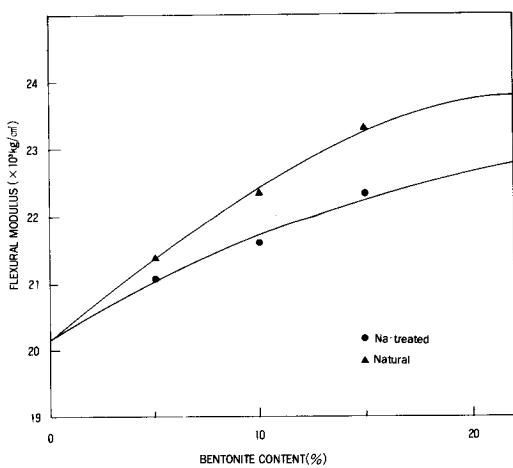


Fig. 7. Flexural modulus versus filler content for two filler system.

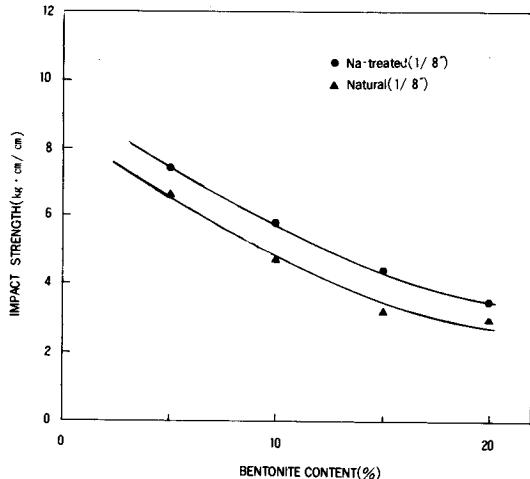


Fig. 9. Izod impact strength(thickness 1/4inch) versus filler content for two filler system.

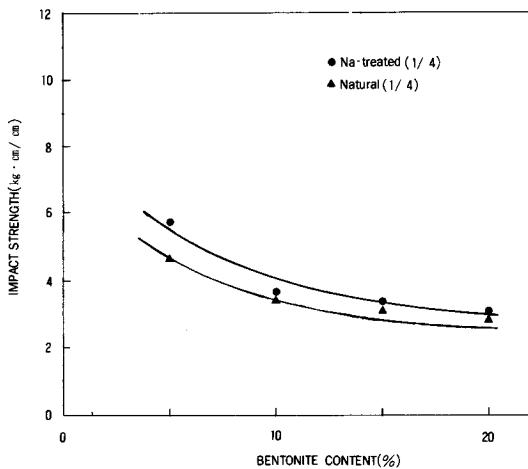
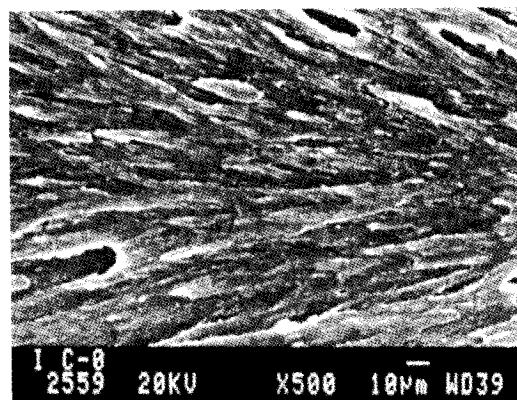


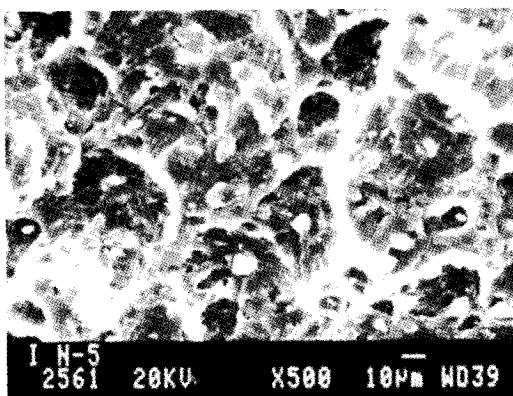
Fig. 8. Izod impact strength(thickness 1/8inch) versus filler content for two filler system.

된 Na-계 bentonite의 입자 주위는 전혀 matrix와 접착하지 못하고 있음을 알 수 있다. 다만, 자연산 Ca-계 bentonite에 비하여 전환된 Na-계 bentonite가 impact strength가 크게 나타나는 것은 충간에 이루어진 작은 인력 사이의 공간이 전달되어 오는 충격 에너지를 흡수 분산시켜 감소되기 때문으로 사료된다. 충격강도의 두께 의존성은 1/4inch에 비하여 1/8inch가 높게 나타나고 있으며 이는 충진되는 bentonite가 성형시 표면충보다는 중앙부에 집중되는 표면효과 때문으로 생각된다.

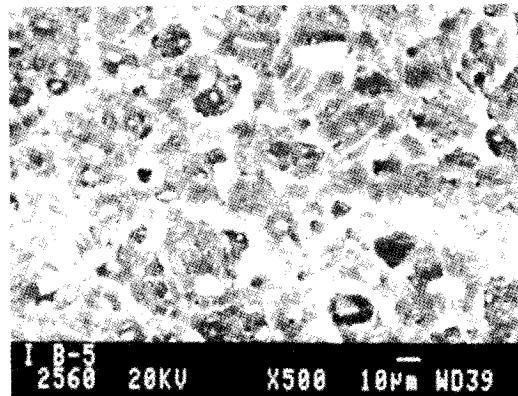
Fig. 11, 12 및 13은 각각 bentonite가 충진되지 않은 순수 matrix인 ABS 수지와 자연산 bentonite가 100wt% 충진된 수지 및 Na로 전환된 bentonite의 주파수별 저장탄성률(E')과 $\tan \delta$ 의 온도의존성을 나타내었다. 저장탄성률(E')은 주파수가 클수록 크게 나타나고, $\tan \delta$ 는 주파수가 클수록 고온쪽으로 shift하고 있다. 통상적으로 filler 충진 재료의 $\tan \delta$ 는 순수 matrix에 비하여 filler 충진물이 크게 나타나는데 이는 충진물의 존재 때문에 무정형 부분의 분자운동이 제어를 받아 damping이 감소하는 것을 뜻한다 [13]. 그러나 고온에서의 $\tan \delta$ 는 순수 matrix보다 filler 충진물이 높게 나타나는데 이는 충진물과 matrix의 열팽창 차이에 의한 것으로 해석된다[14-15]. $\tan \delta$ 는 matrix가 homopolymer의 경우에는 주파수가 증가할수록 점차 감소하는 경향을 나타내고, filler가 충진되면 증가하는 경향을 나타낸다. 이는 matrix 수지에 있어서 주파수가 증가하면 증가할수록 탄성이 강하게 나타나고, 점성이 약하게 나타나는 전형적인 고분자의 $\tan \delta$ 의 주파수의존성을 보이지만[16-17] 본 실험에서는 $\tan \delta$ 의 경향이 동일하게 나타나고 있다. 이는 본 실험에 사용된 matrix인 ABS 수지가 또 다시 SAN(styrene-acrylonitrile copolymer)라는 matrix에 polybutadiene이라는 고무성분이 충진되어 있는 filler 충진물로 존재하기 때문에 따른 filler가 첨가되어도 동일한 결과가 될 수밖에 없다.



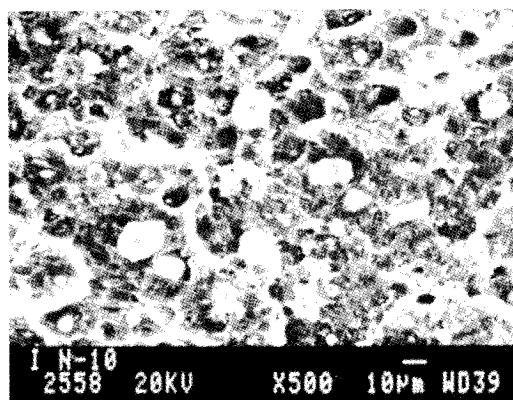
(A) Unfilled ABS



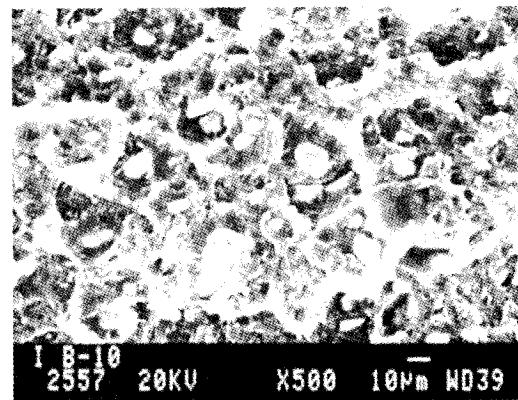
(B) Nabentonite 5% filled



(C) Natural bentonite 5% filled



(D) Nabentonite 10% filled



(E) Natural bentonite 10% filled

Fig. 10. SEM picture showing the impact fracture area of two filled system.

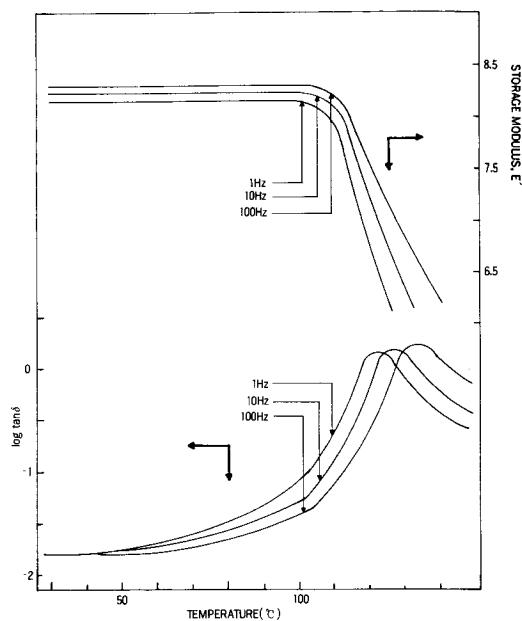


Fig. 11. Storage modulus and loss tangent versus temperature of ABS matrix for various frequency.

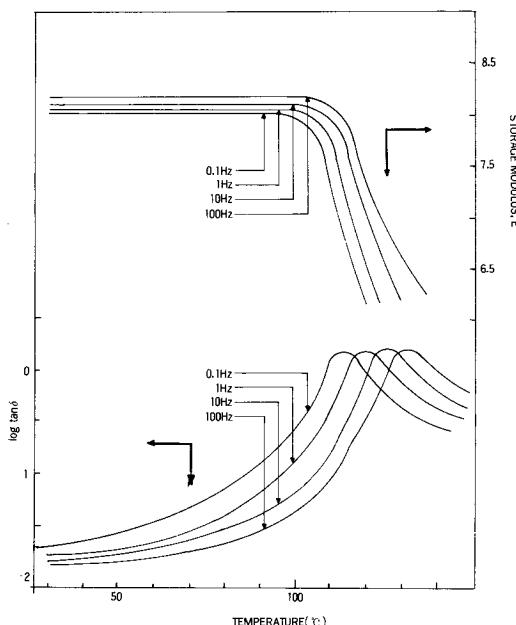


Fig. 12. Storage modulus and loss tangent versus temperature of ABS filled with natural bentonite for various frequency.

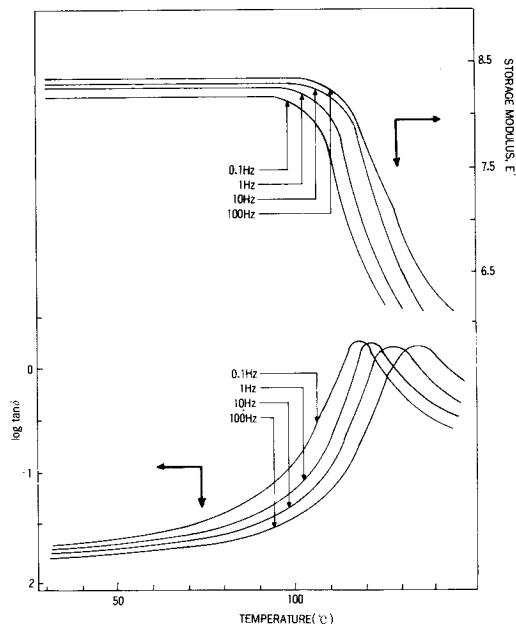


Fig. 13. Storage modulus and loss tangent versus temperature of ABS filled with Na-bentonite for various frequency.

4. 결 론

Bentonite/ABS계의 신소재 개발을 위한 점토/유기물 복합체로, bentonite가 ABS 물성에 미치는 영향을 살펴본 결과,

1. Bentonite의 함량이 증가하면 탄성률은 증가하지만 충격강도는 감소한다.
2. Na계 bentonite가 Ca계에 비하여 탄성률은 낮지만 충격강도는 상대적으로 크다.
3. 경도는 충진량 및 종류와 상관없이 일정하였다.
4. 저장탄성을 E'는 Na계가 Ca계에 비하여 높으며 이들 모두가 온도가 상승함에 따라 감소하며 Tg점 이하에서 급격히 감소하고 있다.
5. $\tan \delta$ 의 주파수의존성은 주파수가 증가할수록 고온으로 shift한다.

참 고 문 헌

1. 近勝三二, 粘土科學 21, 1(1981).
2. 加勝忠藏, 粘土科學 6, 50(1967).
3. 須勝俊男, 粘土科學 17, 117(1977).

4. T. B. Lewis and L. E. Nielsen, *J. Appl. Polymer Sci.*, **B14**, 1449(1970).
5. J. D. Ferry, "Viscoelastic properties of polymers", John Wiley and Sons Inc. N. Y.(1961).
6. L. E. Nielsen, *Trans. Soc. Rheol.*, **13**, 141(1969).
7. K. S. Choi and C. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **11**, 148(1987).
8. N. A. Frankel and A. Acrivos, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 847(1967).
9. M. Mooney, *J. Colloid Sci.*, **6**, 162(1951).
10. 荒谷敏朗, 勝井達地, 森川利哉, 宮南啓, 化學工學論文集, **14**, 395(1988).
11. Y. Mizuno, T. Shimizu, K. Terashita, and K. Miyanami, *J. Soc. Mat. Sci.(Japan)*, **42**, 836 (1993).
12. R. Braglia and T. Casiraghi, *J. Materials Sci.*, **19**, 2643(1984).
13. C. K. Kim and K. S. Choi, *Polymer(Korea)*, **11**, 460(1987).
14. B. L. Lee and L. E. Nielsen, *J. Polymer Sci.*, **B15**, 683(1977).
15. J. L. Kordos, W. L. Mc Donnell, and J. Raison, *Macromol. Sci.*, **B6**, 397(1972).
16. L. E. Nielsen and T. B. Lewis, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1975(1969).
17. M. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, **51**, 95(1955).