

고분자 알로이용 고효율 상용화제의 개발에 관한 연구

조 창 기

한양대학교 공과대학 섬유공학과
(1996년 4월 3일 접수, 1996년 6월 17일 채택)

Study on the Development of Highly Efficient Compatibilizer for Polymer Alloys

Chang Gi Cho

Dept. of Textile Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea
(Received April 3, 1996, Accepted June 17, 1996)

요 약 : 폴리(알킬아크릴레이트-g-카프로락톤) 그라프트 공중합체를 합성하였으며, 이것을 폴리카보네이트(PC)/폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌)(ABS) 블렌드의 상용화제로 사용하였다. PC나 ABS와 비상용성인 폴리 알킬아크릴레이트 주사슬을 갖는 그라프트 공중합체를 사용하였으며 이것을 PC/ABS의 계면에 위치시키는 것을 목표로 하였다. 그라프트 공중합체를 1중량부 포함하는 블렌드물은 충격 강도는 물론 파단 인장 강도에서 아주 향상된 값을 보였으며, 1/8 인치 시편에서의 충격 강도 향상이 두드러졌다. 전자현미경에 의한 형태학적인 분석 결과 그라프트 공중합체의 존재가 좀더 매끄러운 PC/ABS 계면을 형성하게 하는 것으로 나타났다.

Abstract: Poly(alkyl acrylate-g-caprolactone) graft copolymers were prepared, and they were applied as compatibilizing agents for polycarbonate (PC) / poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) blends. The incompatible poly(alkyl acrylate) segment was incorporated into the graft copolymer in order to localize the copolymer at the PC/ABS interface. The blend containing 1 phr of the copolymer showed remarkable improvement in impact strength as well as in elongation at break. Impact improvement was more pronounced with a thinner test specimens of 1/8 inch thickness. Morphological study showed that the presence of the graft copolymer led to a smoother PC/ABS interface due to the interfacial enrichment of the graft copolymer.

1. 서 론

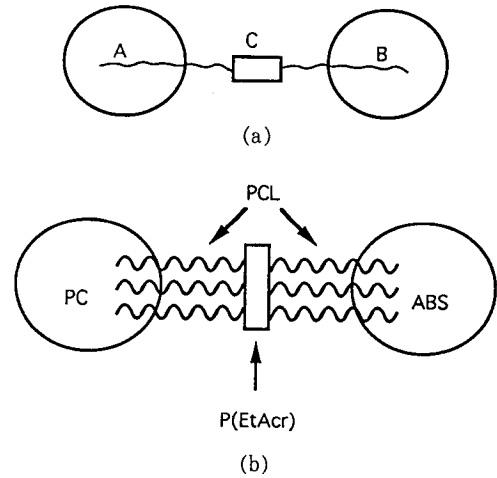
블록이나 그라프트 공중합체들은 비상용성 고분자의 상용성을 증가시켜 주거나 분산 상태를 좋게 해주는 것으로 큰 주목을 받고 있으며[1, 2], 이 때의 궁극적인 목표는 아주 소량의 공중합체 상용화제를 사용하여 기계적 또는 화학적 물성이 좋은 블렌드를 얻는 것이다. 상용화제로 사용되기 위하여 이러한 공중

합체들은 몇 가지 요구 조건을 만족해야 하는 데 예를 들면 계면에 존재하면서 넓은 표면적을 감싸주어야 하고 블렌드 되는 고분자들과 아주 잘 섞여야 한다는 것 등이다. 한편 비상용성 고분자 블렌드 상에 이러한 공중합체가 존재할 때는 이들은 아주 잘 균형 잡힌 구조를 가져야 하는데, 이중 블록 공중합체를 예를 들어 설명하면 각 블록의 분자량 크기와 무게비가 어떠한 특정한 범위에 있어야 하며, 그렇지 않

을 경우 상용성 공중합체가 각 블렌드 고분자의 bulk 상으로 녹아 들어가게 되어 얻어진 블렌드의 물성이 좋지 않게 됨은 물론 상용화제로서의 효율도 떨어지게 된다[3, 4]. 또한 이러한 요구 조건이 만족되었을 경우라 하더라도 블록/단일중합체의 분자량비 및 일정 계면 면적당 존재하는 공중합체의 수에 따라서 “dry brush”나 “wet brush” 같은 상황이 벌어질 수 있고 상용화제로서의 효율이 좋은 “wet brush” 형태가 되려면, 분자량비가 크고 일정 계면 면적당 존재하는 공중합체의 수가 적어야 좋다고 알려져 있다[3, 5]. 이와 관련하여 Thomas와 Prud’homme은[6] 상용성 블록 공중합체의 분자량이 증가함에 따라서 블록 공중합체 한 분자당 표면을 감싸줄 수 있는 면적이 증가하며 따라서 주어진 표면적을 감싸는데 필요한 블록 공중합체의 양이 줄어든다고 설명하고 있으며, 이것은 Brown의 계면 과단실험에서도 간접적으로 보여지고 있다[7].

블렌드 성분과의 용해성을 고려한 형태적인 제약을 고려하면 상용화제로서는 블록 공중합체가 선호된다[2]. 그러나 현실적으로 화학적 조성이나 구조를 제어하기에는 그래프트공중합체가 더 용이하며 마이크로 또는 간단한 변환 반응으로 양산을 할 수 있다는 점에서 더 유리하다. 한편 이와 같은 장점 이외에도 그래프트공중합체가 갖는 장점들이 더 있는데 예를 들면 빗모양의 그래프트공중합체가 특정 고분자 주위를 싸고 있다고 가정할 때 적은 양의 공중합체 분자들을 가지고도 충분히 주위를 둘러쌀 수 있으며 큰 내부 응력의 생성 없이도 원주상태로 배열할 수 있다는 장점 등이다.

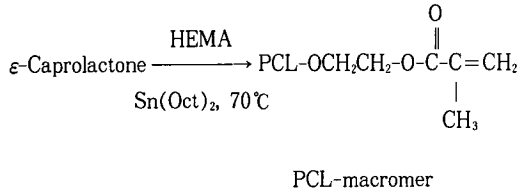
블렌드물의 계면에서 그래프트공중합체 분자의 배열 상태는 블록 공중합체 분자의 배열 상태와 유사하다고 볼 수 있으며 이 경우 역시 분자구조에 따라서 “dry brush”나 “wet brush”의 상황이 일어날 수 있다. 즉, 그래프트 사슬과 주사슬이 각각 상대되는 블렌드 조성물과 아주 잘 섞여야지 만 기계적인 물성의 효과적인 결합이 일어날 수 있으며 이 경우를 “wet brush” 상태라고 할 수 있을 것이다. 만약 한 분자당 그래프트 사슬의 수가 너무 많든지 그래프트 사슬 한 개당 분자량이 너무 작다면 그래프트공중합체는 블렌드 되는 고분자 성분과의 상호 침투 효과가 작을 것이며 상용화제로서의 충분한 성능을 발휘할 수 없을 것이다. 한편 이와 같은 그래프트공중합체의 경우 블록 공중합체와 유사하게 연구될 수 있고 합성하기가



Scheme 1. Localization of copolymer at the interface a)block copolymer b)graft copolymer.

블록 공중합체보다 용이하다는 장점이 있는 반면에 분자구조가 잘 균형 잡힌 블록 공중합체의 합성이 아주 어려운 것처럼 분자구조가 잘 균형 잡힌 그래프트공중합체의 합성 또한 그렇게 쉽지는 않다는 공통적인 단점을 가지고 있다.

따라서 이와 같은 단점을 극복하고 분자구조의 균형 여부에 큰 관계없이 블록이나 그래프트공중합체형 상용화제를 블렌드 되는 두 고분자 성분의 계면에 위치하게 유도할 수 있는 좀 색다른 방법이 필요하다. 즉 서로 비상용성인 A와 B 두 고분자를 블렌드 할 때 ACB형태의 3중 블록 공중합체를 상용화제로 사용한다면 C블록의 A와 B에 대한 친화성 정도에 따라서 상용화제의 위치 및 농도 분포가 달라질 것이며 만약 C블록이 A와 B 두 고분자에 모두 비상용성이라면 서로의 반발력에 의하여 3중 블록 공중합체가 A와 B 두 고분자의 계면에 위치하려는 경향이 커질 것이고, 3중 블록 공중합체 중 A와 B블록의 상대적인 무게분율에 크게 상관없이 계면에 위치하려는 경향이 짊어질 것이다(Scheme 1a). 이러한 ACB 블록 공중합체를 상용화제로 사용하려면, 한편, C블록의 무게분율이 적당한 범위에 있어야 되며, 너무 클 경우는 블렌드 중에서 독립적인 C상을 형성하여 상용화제로서의 기능을 제대로 수행하지 못할 가능성이 있다[8]. 이와 유사한 방법이 그래프트공중합체에서도 적용될 수 있는데 그래프트 사슬을 블렌드 되는



Scheme 2. Synthesis of PCL-macromer.

고분자 성분과 상용성이 있는 것으로 하고 주사슬을 비상용성의 것으로 하면, 이러한 그래프트공중합체는 블렌드 되는 고분자 성분의 계면에 위치하려고 하는 경향이 증가할 것이다(Scheme 1b).

본 연구에서는 따라서 이와 같은 점에 착안하여 폴리(에틸아크릴레이트-g-카프로락톤) (PEtAcr-g-PCL)을 합성하여 상용화제로 사용하였으며, 선정된 블렌드 계는 실험이 용이하고 공업적으로 응용 가능한 PC/ABS이었다. 여기서 PCL 고분자 사슬은 ABS와 PC 모두와 좋은 상용성을 갖는 것으로 알려진 것이며, PEtAcr 사슬은 모두 비상용성을 갖는 것으로 알려진 것이다. 본 연구에서는 여러 가지 무게 조성이 다른 PC/ABS 블렌드를 얻어서 이들의 기계적인 물성을 측정하고 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시약

카프로락톤은 Aldrich사 제품을 CaH₂ 위에서 분별 증류하여 사용하였고, 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)는 Aldrich사제를 CaH₂ 위에서 감압증류하여 사용하였다. 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트는 Aldrich사제를 활성 알루미늄 칼럼을 통과시킨 후 사용하였다. PC는 삼양사 제품 (Triex 3025A, 폴리스티렌 표준에 대한 THF에서의 GPC 수평균 분자량이 15,500)을 사용하였고, ABS는 LG화학 제품(PW-100DP, 스티렌/아크릴로니트릴 비율 75/25, 폴리부타디엔 함량 40%)을 사용하였다.

2.2. 그래프트공중합체의 합성

말단에 메타아크릴기가 부착된 PCL 마크로머의 합성은 카프로락톤의 중합으로부터 시작되었으며 이때 개시제는 Scheme 2에서와 같이 HEMA와 tin octoate를 사용하였다. 잘 건조된 500ml 2구 플라스

크에 카프로락톤 200g, HEMA 1.8g, tin octoate 0.1g을 넣고 반응기내를 질소분위기로 바꿔준다음 70℃에서 반응시켰다. 15시간 중합시킨 후 반응물을 과량의 메탄올에 침전, 세척한 후 50℃의 진공 오븐에서 건조하였다(수율 85%). 얻어진 마크로머의 분자량 및 분자량 분포는 THF를 용리액으로 사용하여 GPC에 의하여 측정되어졌으며 폴리스티렌을 표준물질로하여 결정된 수평균 분자량은 12,000 그리고 M_w/M_n은 1.21이었다.

사슬말단의 관능기는 proton NMR (300MHz)을 사용하여 결정되었으며 사슬 하나당 2중결합의 수가 0.91로 나타났다. 관능성 측정을 위하여서는 사슬 말단 CH₂ = (δ5.60, 6.12ppm)와 반복단위에 있는 -OCH₂-(CH₂)₄-C(=O)- (δ4.06ppm) 수소들에 해당하는 공명 peak의 면적이 비교되었으며[9], 이 비율로부터 구한 분자량과 GPC에 의하여 결정된 분자량을 비교하였다.

얻어진 마크로머는 2, 2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)을 개시제로 하여 에틸아세테이트 용매 속에서 알킬 아크릴레이트와 그래프트 공중합 되었다. 2구 플라스크에 PCL 마크로머 40g, 에틸 아크릴레이트 60g, AIBN 0.6g, 에틸아세테이트 150ml을 넣고 질소분위기로 바꿔준 다음, 70℃로 2일간 반응시켰다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 poly(alkylacrylate)-g-PCL 그래프트 공중합체를 얻었으며 60℃에서 진공 건조하였다(에틸 아크릴레이트 수율 약 88%). 얻어진 그래프트공중합체들은 대부분의 경우 소량의 미반응 PCL 마크로머를 포함하고 있는 것이 GPC 분석결과 나타났으며(Fig. 1), PEtAcr-g-PCL의 경우 MeOH/ethyl acetate(부피비 약 75/25)를 사용한 분별침전으로 제거되었다. GPC로 확인결과 미반응의 마크로머가 거의 대부분 제거된 그래프트공중합체가 분리되었다.

2.3. 블렌딩 실험

PC, ABS 그리고 그래프트공중합체는 진공 건조된 다음 2축 혼련기(Leistritz T/W)를 사용하여 240℃에서 펠렛상으로 가공되었으며, 이것을 120℃에서 5시간 진공 건조시킨 후 Batterfeld-75톤 사출기를 사용하여 ASTM규격에 따른 물성측정 시편을 제작하였다. 그래프트공중합체의 함량은 PC/ABS 100중량부에 대한 중량부로 표기하였다.

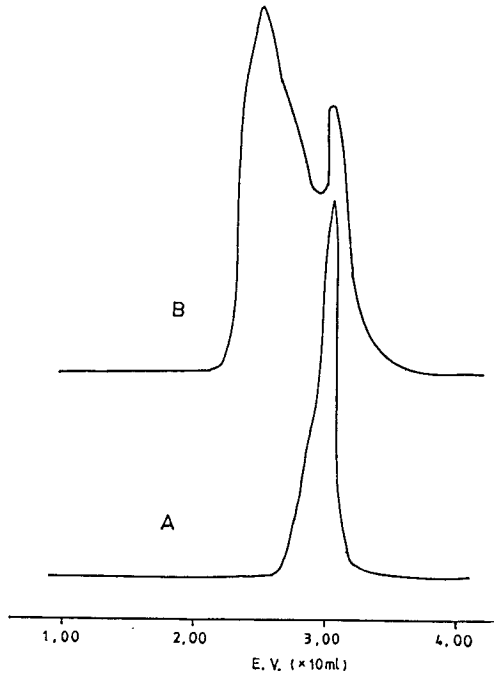


Fig. 1. GPC traces of A) PCL macromer and B) PEtAcr-g-PCL graft copolymer.

2. 4. 물성측정 및 분석

ASTM 규격에 따른 인장강도(ASTM D638)를 측정하기 위하여 인장시험기(Instron Model 4204)를 사용하였으며 crosshead의 속도는 50mm/min, Grip 거리는 100mm이었다. 3지점 굴곡강도(ASTM D790)는 Zwich 1425를 사용하여 측정하였으며, 1/4인치 시편을 사용하였고 head speed는 58mm/min이었다. Notched Izod 충격강도(ASTM D256)는 1/4인치와 1/8인치 시편으로 측정되었다. 블렌드물의 점탄성 성질은 Rheometrics사의 RMS 605와 RMS 800을 사용하여 측정하였다. 블렌드물의 모폴로지를 자세히 관찰하기 위하여 충격강도 측정용 시편들을 정해진 방향으로 절단하였으며, 표면을 microtome으로 매끈하게 한 다음 NaOH용액(30% W/V, 65°C, 15min)에 침지시켜 PC상을 가수분해시켰다[10]. 사용된 주사전자현미경은 Jeol JSM 840A이었다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 그래프트 공중합물의 합성

Table 1은 PCL 마크로머와 아크릴 단량체로부터

Table 1. Molecular Characteristics of Graft Copolymers Obtained

Graft Copolymers	Wt Ratio	Mn*	M _w /M _n
P(tBu)Acr-g-PCL	60/40	46,000	3.20
P(nBu)Acr-g-PCL	60/40	49,000	2.68
PEtAcr-g-PCL	60/40	80,000	1.93
PEtAcr-g-PCL	70/30	71,000	1.84

* Determined by GPC with PS standards

Table 2. Tensile Properties of PC/ABS Blends

Sample	Yield		Break	
	σ	ϵ (%)	σ	ϵ (%)
Control	535	10	567	156
P(tBu)Acr-g-PCL	517	10	575	175
P(nBu)Acr-g-PCL	532	10	576	165
PEtAcr-g-PCL	541	10	566	153

* Unit of tensile strength σ : Kg/cm²

* Added compatibilizer was 1 phr each, PC/ABS=65/35

* P(Alkyl)Acr-g-PCL : 60/40

얻어진 그래프트공중합체의 분자특성을 보여 주고 있다. 아크릴레이트 주사슬에 대한 PCL 그래프트의 무게비율은 NMR 분석에 의하여 결정되어졌으며 그 값은 feed 조성과의 거의 유사하였다. 수평균 분자량은 아크릴레이트의 알킬기가 Et-로부터 t-Butyl로 감에 따라서 감소하였다. 그래프트공중합체의 실제적인 분자량은 직쇄형 폴리스티렌 표준물질로부터 측정된 GPC 분자량보다는 클 것이므로 얻어진 그래프트공중합체 한 분자당의 그래프트 가지수는 폴리(t-부틸 아크릴레이트)의 경우 1.5보다 크고, 폴리(n-부틸 아크릴레이트)의 경우 1.6보다 클 것으로 예상된다. 폴리(에틸아크릴레이트)의 경우는 주사슬/그래프트 가지의 무게비가 60/40일 경우 사슬하나당 최소한 2.7개의 그래프트 가지가 그리고 무게비가 70/30일 경우 최소한 1.8개의 그래프트 가지 있을 것으로 기대된다. 정확한 수평균 분자량을 알고 있는 그래프트 공중합체 한분자당의 그래프트 가지수의 계산은 다음과 같다.

$$\text{그래프트 가지수} = \text{수평균분자량} \times$$

$$(\text{그래프트/주사슬 무게비}) \div \text{macromer의 분자량}$$

Table 3. Notched Izod Impact Strength of PC/ABS Blends

Sample	Unit : Kg cm/cm	
	1/4"	1/8"
Control	57	73
P(tBu)Acr-g-PCL	57	119
P(nBu)Acr-g-PCL	57	80
PEtAcr-g-PCL	79	124

* Added compatibilizer was 1 phr each, PC/ABS=65/35

* P(Alkyl)Acr-g-PCL : 60/40

* At room temperature

3.2. 기계적 성질

Table 2와 3은 조성 무게비가 65/35인 PC/ABS 블렌드의 기계적 성질을 보여준다. 여기서는 사용된 그라프트공중합체의 주사슬이 각각 다르며, 폴리(n-부틸아크릴레이트), 폴리(에틸아크릴레이트), 그리고 폴리(t-부틸아크릴레이트) 주사슬의 경우 각각 유리전이온도가 -55, -24 그리고 43°C라고 알려져 있고 또한 용해도 변수도 다르다고 알려져 있다[11]. 따라서 얻어지는 블렌드물의 인장강도가 다를 것으로 예상되나 Table 2에서와 같이 어떠한 차이나 경향성을 찾아볼 수 없었다.

노치 Izod 충격강도에서도 또한 어떠한 경향성을 찾아볼 수 없었으며 모두 1/8인치 시편에서 얻어진 결과가 1/4인치 시편에서부터 얻어진 값보다 아주 높은 값을 보였다. Table 3에서 볼 수 있듯이 상용화제가 존재하지 않을 때인 control에 비하여 P(nBu)Acr-g-PCL은 거의 유사한 충격강도치를 보였으며 P(tBu)Acr-g-PCL의 경우는 1/8인치 시편에서 향상된 값을, 그리고 PEtAcr-g-PCL의 경우에는 대폭 상승된 값을 보였다. 이렇게 공중합체의 종류에 따라서 얻어진 물성에 경향성이 없는 것은 사용된 공중합체의 양이 아주 적었다는 사실 및 그라프트공중합체의 분자량, 분자구조들이 서로 다르다는 사실 때문에 기인하는 것으로 해석된다. 한편, PEtAcr-g-PCL의 경우 1중량부의 그라프트공중합체로 인하여 충격강도가 대폭 향상되었다는 사실은 공중합체가 PC/ABS 계면 상에 존재해야지만 가능한 것이며 PC나 ABS의 bulk상에 존재하면 불가능한 것이라고 짐작할 수 있다.

또한 그라프트 공중합체내의 폴리(아크릴레이트) 주사슬의 무게비율이 증가할수록 PC와 ABS로부터 받

Table 4. Effect of PEtAcr/PCL Ratio on Mechanical Properties of Blends

	Control	60/40	70/30
Izod Impact Strength (Kg cm/cm)	52	63	59
Tensile Str. (Kg/cm ²)	528	540	540
% Elongation at yield	10	10	10

* PC/ABS=70/30

* 1/4" Test specimens for Izod impact at room temperature

는 반발력이 증가하기 때문에 공중합체가 계면에 위치하려고 하는 경향이 짊어질 것이다. 그러나 주사슬의 무게비율이 증가할수록 주어진 주사슬 길이상에 존재하는 그라프트의 수가 적어지기 때문에 계면과의 접촉력은 떨어진다고 판단할 수 있다. Table 4는 이와 같이 PEtAcr/PCL의 무게비가 다른 두종류의 공중합체를 사용하여 블렌드 하였을 경우 얻어지는 기계적 물성치인데 여기서 보는 것처럼 인장강도와 신율은 차이를 보이지 않았고, 충격강도만 차이를 보였다. 이 중 인장강도와 신율이 변하지 않는 이유는 두가지의 경우를 생각해 볼 수 있는데 하나는 사출성형으로 만들어진 인장 시편이기 때문에 PC 및 ABS상이 사출 방향으로 배열되어 있어 계면 접촉력이 그렇게 중요하지 않을 수 있고, 특히 첨가된 상용화제가 1중량부로 아주 적을 경우 그렇다고 볼 수 있다는 것이며, 다른 하나는 PC-ABS가 부분 상용성을 갖기 때문에 이들의 접촉력이 커서 소량의 상용화제에 의한 효과가 거의 무시될 수 있다고 생각되어진다는 것인데 Table 5에서 상용화제의 양을 늘려서 실험한 결과를 보면 두 번째 원인이 좀 더 설득력 있다.

한편 1/4인치 시편의 충격강도 값은 공중합체중 PCL함량이 감소하면서 감소하고 있는데 비교된 공중합체의 주사슬 길이에 상관없이 PCL함량이 중요한 것인지, 아니면 사슬 하나당 PCL가지의 갯수가 중요한 것인지 이 실험 결과로써는 판단하기가 힘든데, 이것은 PEtAcr/PCL, 60/40의 경우가 사슬 하나당 2.7개의 그라프트를, 그리고 PEtAcr/PCL, 70/30의 경우가 사슬 하나당 1.8개의 그라프트를 갖고 있기 때문에 동일한 갯수를 가지고 비교할 수 없기 때문이다.

Table 5. Effect of Compatibilizer Concentration on Mechanical Properties of Blends

	Compatibilizer Conc.(phr)			
	Control	1	2	3
Izod Impact Strength 1/4"	45	45	39	40
(Kg cm/cm) 1/8"	55	120	90	90
Tensile strength (Kg/cm ²)	468	473	472	470
Elongation at Yield (%)	9.4	9.3	9.3	9.6
Flex. Modulus (Kg/cm ²)	17280	16960	16870	16680
Flex Strength (Kg/cm ²)	673	670	663	658

* PC/ABS : 60/40

* PEtAcr/PCL ratio : 60/40

* At room temperature

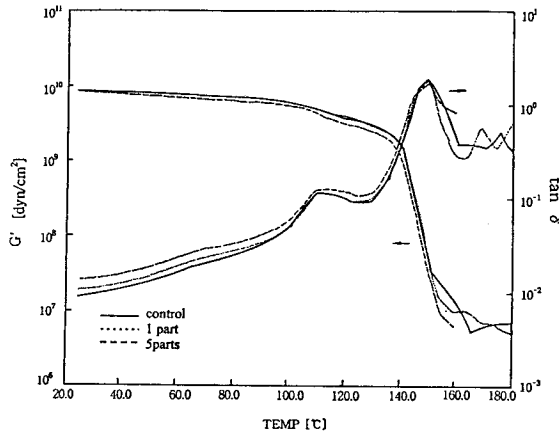
**Fig. 2.** RMS curves of PC/ABS 60/40 blends with different compatibilizer level; PEtAcr/PCL ratio=60/40; — control, ... 1 part, -- 5 parts.

Table 5는 그래프트공중합체 함량에 따른 PC/ABS, 60/40 블렌드물의 기계적 성질을 측정된 것이다. 여기에서 볼 수 있듯이 그래프트공중합체의 농도가 증가하면서 인장강도 및 신율은 거의 변화가 없었으나 굴곡탄성을 및 강도는 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향성은 한편 Fig. 2의 RMS분석에서도 볼 수 있는데 공중합체를 넣지 않은 것과 1중량부 들어간 것은 storage modulus, loss modulus 그리고 $\tan \delta$ 가 거의 비슷하지만 5중량부 넣은

Table 6. PC Content vs. Tensile Strength¹ and Elongation²

PC Content (%)	Compatibilizer	at Yield		at Break	
		σ	ϵ (%)	σ	ϵ (%)
30	×	425	8	358	103
	○	404	8	374	183
50	×	483	9	472	156
	○	472	9	499	187
60	×	521	10	547	155
	○	529	10	598	186
65	×	519	10	578	190
	○	521	10	577	186
70	×	523	10	626	206
	○	528	10	587	182

* ¹ Kgf/cm²* ² %

* × : No compatibilizer

* ○ : Compatibilizer added 1 phr

것은 많이 차이를 보이는 것을 확인할 수 있다. 한편 이러한 현상은 그래프트공중합체의 함량이 증가하면서 이것이 블렌드물의 bulk상 속으로 용해되어 들어가기 때문에 생기는 것이라고 볼 수 있으며[12, 13] 그래프트공중합체 한 분자당 계면을 감싸고 있는 면적이 줄어들었다고도 볼 수 있다[14]. 또한 $\tan \delta$ 곡선으로부터 관찰되는 Tg의 감소가 두드러지지 않은 것으로 미루어 볼 때는 bulk phase에 녹아 들어간 양의 상당 부분이 micelle을 형성하고 있을 가능성도 배제할 수 없다. Table 5에서 보여주는 것은 또한 그래프트공중합체의 최적 농도로 함량이 1중량부에서 2중량부로 되면서 충격강도가 눈에 띄게 저하되나 2중량부에서 3중량부로 되었을 경우에는 거의 비슷한 값을 보이는 것으로 보아 1중량부 부근이 최적 농도라고 할 수 있다. 즉 1중량부의 농도로 PC/ABS의 계면을 충분히 감쌀 수 있으며, 이때 대부분의 그래프트공중합체는 계면에 밀집되어 있다고 볼 수 있는 것이다.

한편 이러한 블렌드계를 PCL 단일중합체를 상용화제로 사용하는 PC/ABS/PCL 블렌드계와 비교해 보면 상용화제의 효율성에 대하여 짐작할 수 있는데, PC/ABS/PCL 블렌드계가 충격강도의 향상을 보이려면 PCL의 양이 약 20% 정도 되어야 된다고 알려져 있으며[15], 이는 PCL이 PC와 ABS bulk상에

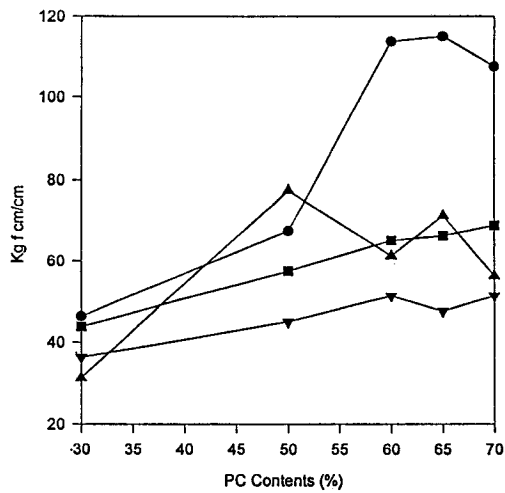


Fig. 3. PC contents versus Izod impact strengths of blends. ● 1/8" sample with 1 phr compatibilizer, PEtAcr/PCL ratio=60/40, ■ 1/8" sample, control, ▲ 1/4" sample with 1 phr compatibilizer, PEtAcr/PCL ratio=60/40, ▼ 1/4" sample, control.

잘 용해되기 때문에 아주 적은 양만이 계면에 존재할 수 있기 때문이라고 알려져 있다.

Table 6은 각기 다른 비율의 PC/ABS 블렌드물의 인장시험 결과로 항복점에서의 인장강도는 거의 변화가 없으며 이것은 다른 연구자들의 연구결과와 유사한 경향을 보인다[16, 17]. 또한 상용화제가 없을 경우는 파단점에서의 인장강도 및 신율은 PC의 함량이 증가하면서 증가하는 경향을 보이거나 상용화제가 존재할 경우 PC 함량 30, 50, 60%에서 인장강도의 향상을 보이며, 신율은 PC 함량에 상관없이 모두 일정한 값(약 180%)을 보이고 있다. 즉 PC 함량 60%이하에서 control보다 향상된 값을 보여주고 있다.

Fig. 3은 각기 다른 비율의 PC/ABS 블렌드물의 충격강도를 1/4와 1/8인치 시편으로 측정된 값을 나타내고 있다. 상용화제가 첨가되지 않은 시편들의 충격강도는 Fig.에서와 같이 1/4, 1/8인치 시편 모두 PC의 함량이 30%에서 70%로 증가함에 따라서 직선적으로 증가하는 것을 볼 수 있으며 이러한 경향은 PC/ABS 블렌드가 물성의 상승효과를 보이는 synergistic 블렌드라기 보다는 평균물성치를 보이는

Morphology By SEM

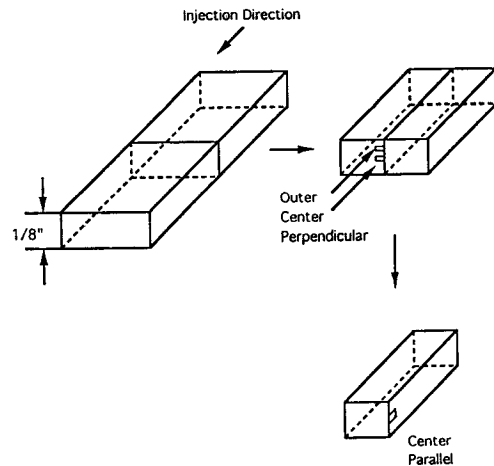


Fig. 4. Schematic representation of sample preparation for SEM.

additive 블렌드에 속한다는 것을 보여주고 있다[16, 17]. 또한 1/8인치 시편의 충격강도가 1/4인치 시편의 충격강도보다 큰 값을 보이는 것은 두께 의존성이 큰 PC의 특성과 연결되는 것으로 볼 수 있다[18].

그러나 그라프트 공중합체를 1중량부 포함하고 있는 블렌드물의 충격강도는 아주 큰 향상을 보여주고 있기 때문에 synergistic 블렌드라고 일컬어질 수 있으며 1/8인치 시편에서의 충격강도 향상이 아주 두드러지게 나타났다. 특히 PC함량이 50~70%일때의 충격강도 향상은 아주 두드러지며 이러한 충격강도 향상은 1중량부의 상용화제의 존재가 블렌드간의 모폴로지를 변화시키기에 충분한 양이라는 것을 알 수 있다.

3.3. 공중합체가 블렌드 모폴로지에 미치는 영향

1/8인치 충격시편의 부러진 단면은 아주 불규칙한 모양을 하고 있었으며 마치 합판이나 라미네이트된 종이판을 부러뜨렸을 때처럼 각 층층의 구조가 들쭉날쭉하게 된 상태의 불규칙한 구조를 보여줬다. 모폴로지 관찰을 위하여 PC 60%인 블렌드의 1/8인치 (두께 약 3mm) 시편을 Fig. 4에서와 같이 사출방향에 직각으로 절단하였으며 표면으로부터 약 0.5mm 되는 점을 outer layer 그리고 약 1.5mm되는 중심부

Center-Parallel Surface

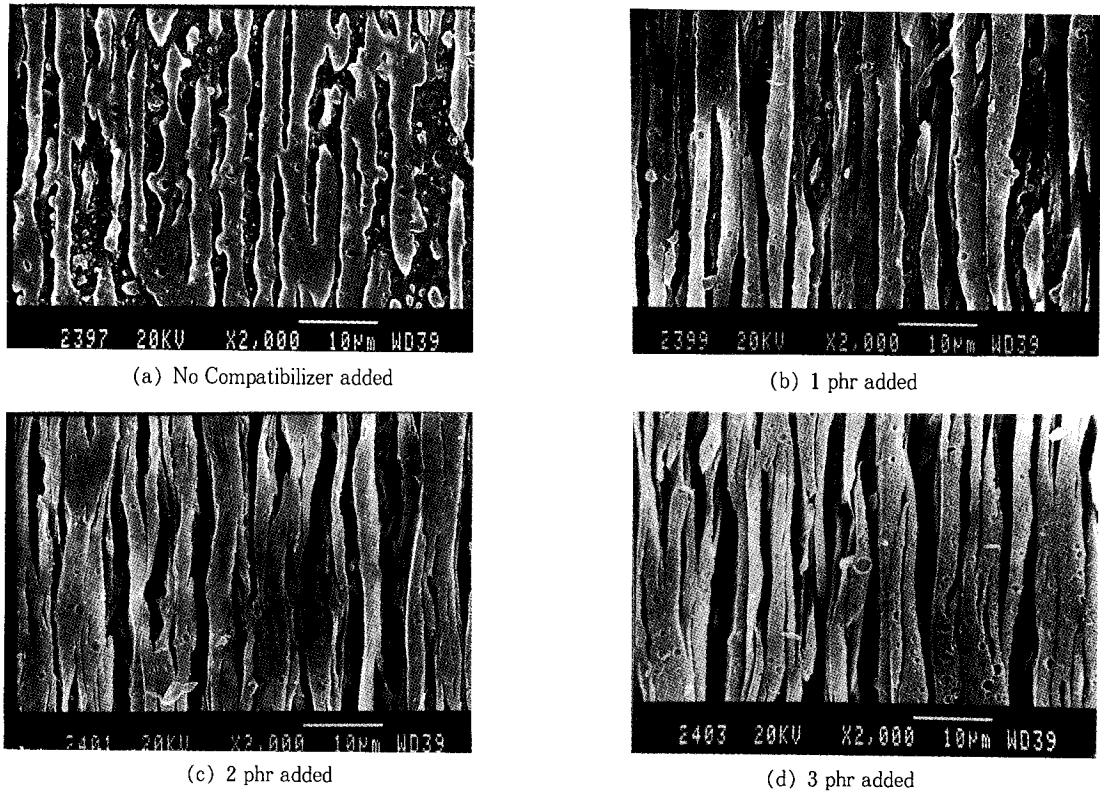


Fig. 5. Scanning electron micrographs of center parallel surface of the injection moulded PC/ABS 60/40 blend added with different amount of graft copolymer; a) 0 phr, b) 1 phr, c) 2 phr, d) 3 phr.

를 center layer라고 하여 SEM으로 관찰하였으며, 이렇게 절단된 시편을 다시 사출방향에 평행으로 절단하여 중심부분(center parallel)을 SEM으로 관찰하였다. Fig. 5는 사출성형된 PC/ABS 60/40 블렌드물의 center parallel면을 관찰한 것으로 사출방향으로 ABS상들이 배향되어 있는 것을 볼 수 있다. 여기서 볼 수 있듯이 1중량부의 상용화제를 포함하고 있는 블렌드물은 상용화제가 없는 블렌드물에 비하여 ABS상의 두께가 약간 두껍게 보이지만 배열이 균일한 것을 볼 수 있으며 PC/ABS 계면의 형태가 좀 더 뚜렷하게 구분이 된다고 볼 수 있다. 상용화제의 양이 증가하면서 계면이 구분되는 정도는 1중량부에 비하여 큰 차이는 없지만 좀 더 뚜렷하게 보인다고 할 수 있다.

Fig. 6의 사진은 PC matrix에 ABS가 분산되어 있는 상태를 보여 주는데 6a, 6b에서 볼 수 있듯이

공중합체의 존재에 의하여 ABS분산상이 서로 연결된다는 느낌을 받을 수 있으며 공중합체의 양이 증가함에 따라서 더욱 확실히 나타나고 있다(6d). 따라서 이러한 Fig. 5와 6으로부터 시험 시편의 중심부에서의 ABS상의 형태를 3차원적으로 그려볼 수 있는데 즉 1중량부의 공중합 첨가에 따라서 ABS상이 긴 나뭇잎과 같은 형태로 변한다고 볼 수 있으며 공중합체의 첨가는 나뭇잎의 두께를 아주 소량 증가시키는데 반하여 불규칙적인 ABS상들의 끝점을 서로 연결시켜주어서 그 넓이를 아주 넓혀 준다고 볼 수 있다. 더 많은 그래프트 공중합체의 첨가는 그러나 이와 같은 나뭇잎 모양 ABS상의 두께를 두껍게 하여 불규칙적인 막대 모양으로 변환시킨다고 볼 수 있다(Fig. 6c, 6d). 수직으로 절단한 outer 층의 사진들 역시 이러한 가정을 지원하고 있는데 (Fig. 7), 공중합체의 첨가에 의하여 ABS상의 모양이 좀 두껍고 넓은

Center-Perpendicular Surface

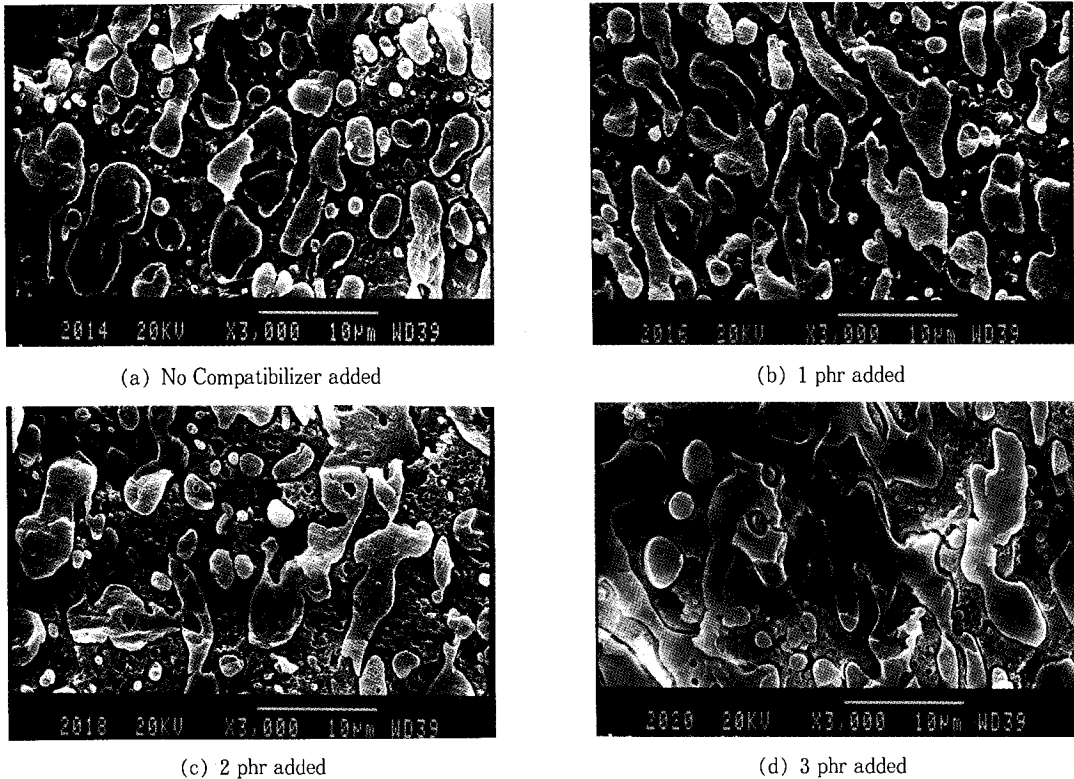


Fig. 6. Scanning electron micrographs of center perpendicular surface of the injection moulded PC/ABS 60/40 blend added with different amount of graft copolymer; a) 0 phr, b) 1 phr, c) 2 phr, d) 3 phr.

나뭇잎 모양으로 바뀌고 더 많은 공중합체의 첨가에 의하여 나뭇잎 모양의 ABS상이 좀 더 조밀하고 둥근 막대형태로 바뀌는 것을 볼 수 있다.

따라서 본 연구에서는 PC/ABS가 부분상용성을 갖기 때문에 ABS-PC, ABS-graft, PC-graft들의 상호 작용 및 그 정도에 따라서 생성되는 블렌드 물의 모폴로지가 바뀐다고 볼 수 있으며, 그라프트 공중합체의 구조를 바꿈에 따라서 이를 ABS/PC 계면 또는 벌크상에 위치시킬 수 있다고 할 수 있다.

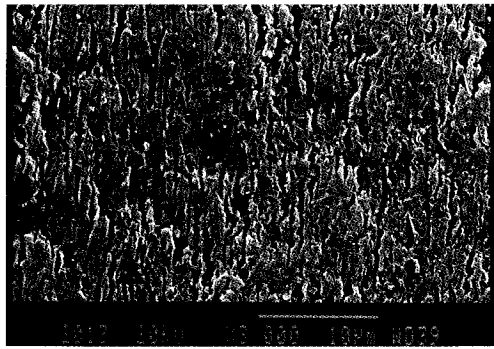
4. 결 론

본 연구에서는 고분자 알로이용 상용화제로 사용되는 블록공중합체나 그라프트 공중합체를 그 분자구조에 큰 상관없이 블렌드 되는 두 고분자 성분의 계면에 위치하게 할 수 있는 색다른 방법이 시도되었으며, 이를 통하여 상용화제 효율을 극대화 하려는 노

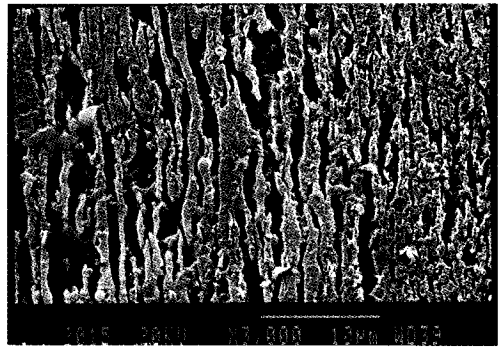
력이 시도되었다. 즉 본 연구는 Scheme 1에 있는 가정이 실제로 적용될 수 있는 것을 확인하는 연구라고 할 수 있으며, 선택된 PC/ABS 블렌드의 상용화제로 폴리 (에틸아크릴레이트-g-카프로락톤) (PEtAcr-g-PCL) 그라프트 공중합체를 사용하였고, PEtAcr 주사슬이 PC나 ABS에 모두 비상용성인 점을 이용하여, 상용화제가 PC와 ABS 성분의 계면에 위치하도록 유도하였다. 실험결과 1중량%와 같은 소량의 그라프트 공중합체를 함유하는 블렌드물은 아주 향상된 내충격성을 보여줬는데, 이러한 기계적 강도의 향상과 더불어 블렌드물의 모폴로지 변화로부터 그라프트 공중합체가 PC와 ABS 성분의 계면에 농축되어 있다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었으며 따라서 앞에서의 가정이 현실적으로 가능하다는 것을 확인하였다.

이와 같이 서로 비상용성인 A와 B 두 고분자를 블렌드 할 때 A와 B 두 고분자에 모두 비상용성인

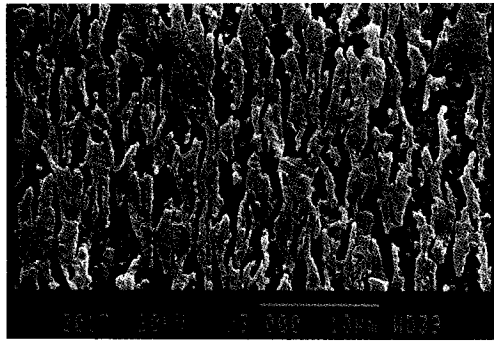
Outer-Perpendicular



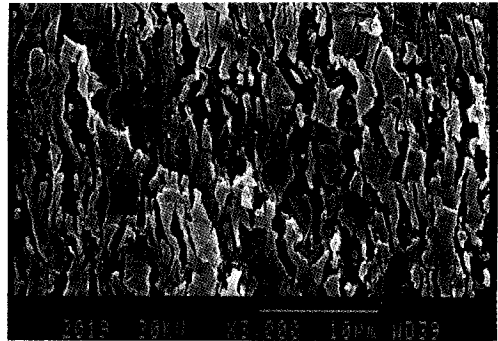
(a) No Compatibilizer added



(b) 1 phr added



(c) 2 phr added



(d) 3 phr added

Fig. 7. Scanning electron micrographs of perpendicular skin layer of the injection moulded PC/ABS 60/40 blend added with different amount of graft copolymer; a) 0 phr, b) 1 phr, c) 2 phr, d) 3 phr.

C 사슬을 갖는 ACB형태의 3중 블록 공중합체 또는 유사한 그래프트 공중합체를 상용화제로 사용한다면 상용화제 효율의 극대화를 꾀할 수 있다. 또한 공중합체의 분자구조 및 성질을 적당히 조절하면 A와 B 고분자의 모폴로지를 원하는 대로 조절할 수 있기 때문에 단순 상용화제 이외의 여러 가지 응용이 가능하리라고 판단된다.

감 사

이 논문은 1994년도 한국 학술진흥재단의 공모과제연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (a) D. R. Paul, "Polymer Blends", Academic Press, New York(1978). (b) L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hansa Publishers, Munich(1990).
- M. J. Folkes and R. S. Hope, "Polymer Blends and Alloys", Chapman & Hall, Cambridge (1993).
- L. Leibler, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **16**, 1(1988).
- (a) J. Noolandi and K. M. Hong, *Macromolecules*, **15**, 482(1982). (b) J. Noolandi and K. M. Hong, *Macromolecules*, **17**, 1531(1984).
- K. H. Dai, E. J. Kramer, and K. R. Shull, *Macromolecules*, **25**, 220(1992).
- S. Thomas and R. E. Prud'homme, *Polymer*, **33**, 4260(1992).
- H. R. Brown, *Macromolecules*, **22**, 2859(1989).
- C. Auschra and R. Stadler, *Macromolecules*, **26**, 6364(1993).

9. Ph. Dubois, R. Jérôme, and Ph. Teyssiè, *Macromolecules*, **24**, 977(1991).
10. L. Dong, R. Greco and G. Orsello, *Polymer*, **34**, 1375(1993).
11. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd ed., Chap. 6, John Wiley & Sons, New York(1989).
12. G. C. Eastmond, J. M. Ming, and M. Malinconico, *Brit. Polym. J.*, **19**, 275(1987).
13. P. Sakellariou, G. C. Eastmond, and I. S. Miles, *Polymer*, **32**, 2351(1991).
14. P. Sakellariou, G. C. Eastmond, and I. S. Miles, *Polmer*, **33**, 4493(1992).
15. K. S. Suh, D. S. Lee, and C. G. Kang, *Polymer (Korea)*, **19**, 254(1995).
16. H. Surez, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. of Applied Polymer Sci.*, **29**, 3253(1984).
17. W. -Y. Chiang and D. -S. Hwung, *Polymer Eng. and Sci.*, **27**, 632.(1987).
18. H. Mark, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., Vol. 11, 648-718, John Wiley & Sons, New York(1988).