

Butadiene 함량조절에 의한 난연 ABS/PVC 블렌드의 물성 최적화

김 원 호[†] · 김 재 익 · 정 경 영 · 박 판 옥 · 하 창 식*

부산대학교 화학공학과, *부산대학교 고분자공학과

(1996년 12월 11일 접수)

Property Optimization for Flame Retardant ABS/PVC Blends by Controlling Butadiene Contents

Wonho Kim[†], Jae-Ik Kim, Kyung-Young Chung, Pan-Wook Park, and Chang-Sik Ha*

Department of Chem. Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Department of Polymer Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received December 11, 1996)

요 약: 고가인 브롬 타입의 난연제 첨가없이, ABS 수지에 난연성을 부여하기 위하여 염소를 함유하고 있는 PVC를 ABS와 비율을 달리하면서 용융 블렌딩 하였다. ABS 분말은 부타디엔 함량이 다른 3종을 사용하였다. ABS/PVC 블렌드에 UL 94 V-0급 난연성을 부여하기 위해서는 60 wt% 이상의 PVC를 사용하여야만 하였다. ABS/PVC 블렌드의 초기 열분해 거동은 PVC 수지와 유사하였다. 가공온도가 210 °C 이하이면 컴파운딩 과정에서 열분해에 의한 문제점은 해소되었다. ABS/PVC 블렌드에서 부타디엔 함량이 16~18 wt%일 때 ABS 수지 자체의 충격강도보다 높은 최대 충격강도를 얻을 수 있었다. (ABS+SAN)/PVC(4/6) 블렌드의 충격강도는 (ABS+SAN)의 부타디엔 함량이 29~25.6 wt% 사이에서 현저하게 감소하였으며 유동성은 부타디엔 함량 32 wt% 이하에서 SAN 투입량에 비례하여 증가하였다. (ABS+SAN)의 부타디엔 함량 29 wt%인 (ABS (powder A)+SAN)/PVC(4/6) 블렌드가 충격강도, 유동성, 인장특성, 굴곡특성에서 기존의 ABS 난연 grade보다 우수한 특성을 나타내어 최적화된 조성물로 평가되었다.

ABSTRACT: Poly(vinyl chloride) (PVC) which has chlorine was blended with acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) terpolymer in different ratios by a melt blending technique to give flame retardancy of ABS resin without bromine type flame retardants. ABS powders containing three different levels of butadiene content were used. The weight ratio of PVC in ABS/PVC blends should be higher than 60 wt% to prove UL 94 V-0 grade flame retardancy. The initial thermal degradation behavior of ABS/PVC blends was similar with PVC resin. As a result, when the processing temperature is lower than 210 °C, the problem of thermal degradation during compounding will be settled. When the contents of butadiene in ABS/PVC blends were 16~18 wt%, maximum impact strength of ABS/PVC blends was obtained which is higher than that of ABS itself. Impact strength of (ABS+SAN)/PVC(4/6) blend was reduced greatly when the contents of butadiene in (ABS+SAN) was 29~25.6 wt%. According to SEM photographs, fine and harsh fractured surface of ABS/PVC blends showed high impact strength. Flowability of (ABS+SAN)/PVC(4/6) blend was increased linearly according to the contents of SAN when the butadiene contents in (ABS+SAN) was lower than 32 wt%. (ABS+SAN)/PVC(4/6) blends in which 29 wt% of butadiene contents in (ABS+SAN) phase are attractive not only due to their high impact strength but also offer "built in" flame retardancy, moderate cost, good processability, etc.

Keywords: ABS/PVC blends, flame retardancy, impact strength, butadiene contents.

서 론

고분자 물질의 블렌드를 제조하는 목적은 재료의 성능향상 및 원가절감을 이루려는데 있다. 물리적 혼합(blending)에 의한 블렌드의 제조는 새로운 고분자 물질의 개발보다 더 빠르고 값싼 방법으로 시장수요에 대처할 수 있는 장점을 가지고 있다.

PVC/ABS 블렌드 시스템은 1960년에 상업적으로 처음 소개된 후,^{1,2} 전기·전자분야,³⁻¹² 주택설비⁵⁻¹⁰ 및 자동차와^{13,14} 같은 분야에서 적용되고 있으며 난연 ABS와 NORYL 시장을 대체할 수 있으리라 추정된다.⁹ PVC/ABS 블렌드의 경우, ABS는 가공성,¹⁵ 내충격성 및 내크랙성에^{16,17} 기여하는 반면 PVC는 내굴곡성, 인장특성, 난연성 및 cost down에 기여한다. 따라서 원가 절감뿐만 아니라 물성 향상을 동시에 확보할 수 있다.

일반적으로, ABS에서 고무 phase는 유화중합으로 제조된 폴리부타디엔이 주쇄를 형성하고 유리 phase는 아크릴로니트릴과 스티렌의 공중합체로 구성되어 있다. Yokouchi와 Seto는¹⁸ ABS에서 폴리부타디엔이 내충격성에 영향을 끼치는 반면에, 깨어지기 쉬운 성분인 폴리스티렌과 폴리아크릴로니트릴은 인장강도에 영향을 끼침을 밝혔다. 충격강도는 고무상의 양과 영역의 크기에만 의존하는 것이 아니라 폴리부타디엔에 그라프트된 SAN의 양에도 의존한다.¹⁹ 따라서, ABS는 고무의 충격강도와 SAN matrix의 기계적 강도 및 열 안정성을 동시에 확보하고 있는데 이 성질은 PVC/ABS 블렌드에도 부여된다.²⁰⁻²²

폴리스티렌과 폴리부타디엔은 PVC와 비슷한 용해도 파라미터를 가지고 있으나 그들의 비극성 때문에 PVC와 좋은 상용성을 갖지 못한다.²¹ 부타디엔과 스티렌에 아크릴로니트릴의 도입은 제조된 폴리머를 극성물질이 되게 하고 PVC와 좋은 상용성을 갖게 한다.²³ PVC/ABS 블렌드는 인장강도와 강성 특성이 PVC에 비하여 약간 떨어지나 열변형 온도와 충격강도가 향상되는 장점을 가지고 있다.^{24,25} PVC/ABS 블렌드의 물리적, 기계적 성질은 다른 연구자들에 의해 구성 성분의 조성비에 의존하는 것으로 판명되었다.²¹

열가소성 수지에 사용되는 난연제는 주로 첨가제 형태로 투입하게 된다. 할로겐 원소를 함유하고 있는

화합물은 연소시, 할로겐 라디칼이 고분자 물질의 수소원자와 반응하여, 할로겐화 수소를 발생시켜 연소 중 생성된 고에너지 라디칼, 즉, 수소 라디칼 및 수산화 라디칼 등을 저에너지의 안정한 화합물로 바꾸어 주어 연소를 저해한다. 염소 화합물의 경우 염화수소를 발생시키는 연소온도 범위가 넓으므로 생성된 염화수소의 농도가 낮아 연소 저해 효과가 떨어지므로 브롬 화합물보다 많은 양을 투입하여야 하는 단점이 있으나 값이 싸고 광안정성이 뛰어나다는 장점이 있다.^{26,27}

ABS/PVC 블렌드는 1960년대 Schulman사, Monsanto사 등에서 상품화한 경험이 있으므로 산업체에서는 많은 데이터를 확보하고 있으리라 예상된다. 그러한 이유로 ABS/PVC 블렌드의 기본 물성에 관한 발표는 종종 있어 왔으나, 최적 물성을 나타내기 위한 부타디엔 함량의 영향연구와 첨가제 사용없이 블렌드의 난연성 확보를 위한 최적화 연구는 적어도 공개된 문헌자료를 통해서는 아직 보고된 바가 없는 것으로 조사되었다. 따라서, 본 연구에서는, ABS에, 고가인 브롬계 난연제의 첨가없이, 저가의 범용수지로 염소를 가지고 있는 PVC를 첨가하여, 저가의 난연 ABS/PVC 블렌드를 제조하여 UL 94 V-0 급 난연성 확보와 ABS보다 뛰어난 내충격성 및 기계적 물성 확보를 목적으로 최적 물성을 나타내는 ABS/PVC 조성비와 부타디엔 함량을 도출함을 목적으로 하였다.

실 험

재 료. 본 실험에서 사용한 ABS 수지는 A사의 3개 grade를 분말 상태로 사용하였다. 분말 A, B, C의 butadiene 함량은 각각 40, 25.5, 18%이었다. PVC 수지는 A사 제품을 분말 상태로 사용하였으며 중합도(DP)는 450~550이었다. SAN은 A사의 pellet type (MI: 2.5~3.5, AN 함량: 24%)을 사용하였으며 첨가제로 열안정제, 윤활제, PVC 안정제 등을 사용하였다.

용융혼련 블렌드. ABS 및 PVC 분말에 3 phr의 에폭시화 대두유, 3 phr의 열안정제, 그리고 가공조제를 dry blending한 후 40φ single screw 압출기((주)진우기계 공업, 모델 JW-40, L/D=28)를 사

용하여 용융혼련 시켰다. 이때, 실린더의 온도는 160-180 °C로 조절되었고, 스크류의 회전속도는 150 rpm, 수지의 온도는 170 °C를 유지하였다. 압출물은 냉각수조를 거쳐 pelletizer로 이송되어 pellet화 되었으며 80 °C에서 2시간 건조되었다. 블렌드계 내의 균일한 혼합을 위하여 feed hopper에 vibrator를 설치하여 균일하고 용이한 feeding이 이루어지도록 하였으며 압출 및 pelletizing 후 재압출하여 균일한 분산이 이루어지도록 하였다.

열적 성질. ABS, PVC 및 ABS/PVC 블렌드 각각의 내열성을 평가하기 위해서 열중량 분석 (thermogravimetric analysis; TGA) [Seiko사 (일본)의 Model SSC-5200]을 실시하였다. 시료량은 10 mg 정도, heating rate는 20 °C/min이었으며, 온도는 상온에서부터 950 °C까지 상승시켰고, 공기 (유속: 300 mL/min) 분위기 아래에서 실시하였다.

유동성 (Melt Flow Index) 측정. Tinus Olsen사의 모델 AD987을 사용하여 유동성을 측정하였다. 220 °C에서 6분 동안 예열하여 수지를 용융한 후 10 kg의 weight를 올려 용융된 수지를 어느 정도 흘러내리게 한 후 절단과 동시에 stop watch button을 누른 다음 start button을 누르고, 10-15초 후 다시 절단하여 흘러나온 수지의 무게를 측정한 후, 이 측정치를 10분 동안 흘러나온 양으로 환산하였다.

기계적 물성 측정. 기계적 물성 측정을 위한 시편은 사출용 몰드를 이용하여 제조하였다. 본 실험에서 사용된 사출기는 (주)금성전선의 모델 IDE-140으로 용량은 10 Oz이며 사출기 cylinder의 온도는 180 °C로 유지하였다. 금형의 온도는 40 °C로 유지하였으며 사출압력은 300 kg/cm²으로 유지하였다. 사출제조된 시편은 23±2 °C, 상대습도 50±5%에서 2시간 이상 방치하였다. 시편의 수는 최소 3개로 하였으며 시편의 두께와 폭을 정확히 측정한 뒤 충격강도를 측정하였다. 충격강도 시험은 ASTM D256에 따라 실시하였으며 (주)경도정밀의 모델 KDI-300-3을 이용하였다. 인장강도 및 연신율 측정시험은 ASTM D638, 굴곡강도 및 굴곡탄성을 측정시험은 ASTM D790에 따라 실시하였으며 Instron 4303을 이용하였다.

난연성. 난연성 측정 시험을 UL 94 규격을 적용하였다. 시편 수는 최소 5개 (크기: 12.7×1.27×0.16

cm)로 하였으며 시편을 길이 방향으로 세워서 stand에 고정시킨 후 시편과 불꽃과의 각도는 0°, 불꽃의 높이는 2 cm로 조정하여 불꽃의 중간부분에 시편을 위치시켰다. 불꽃 접촉시간은 10초 동안이며 시편의 불꽃 소멸시간을 측정하였다. 만약 시편으로부터 불꽃 제거 후 불붙은 시편이 곧 바로 소화되면 1번 더 10초 동안 불꽃을 이용하여 시편에 불을 붙였다. 이와 같은 방법으로, 5개 시편의 측정값의 합이 50초를 초과하지 않으면 V-0, 250초를 초과하지 않으면 V-1, 완전히 타버리면 burn out으로 난연성을 평가하였다. 시험에 사용된 기기의 모델은 일본 Suga사의 KDD-01로 하였다.

투과전자현미경 및 주사전자현미경. ABS/PVC 블렌드의 분산성을 관찰하기 위하여 Jeol사 (일본)의 Model 2000 FX를 사용하여 투과전자현미경 (transmission electron microscope; TEM) 영상을 다음과 같은 방법으로 획득하였다. 시편을 1% OsO₄ 용액에서 60 °C, 48 hr 동안 staining하여 에폭시 수지에 embedding 시켰다. Ultratome (제조회사 LKB (Swiss), Model Bremma)을 이용하여 약 800 Å 두께로 박편을 얻은 후 Cu grid에 mounting시켜 120 KV, 배율 10 K에서 영상을 획득하였다. 충격강도와 파단면의 morphology를 비교 분석하기 위하여 충격시험편의 파단면을 주사전자현미경 (scanning electron microscope; SEM) 사진으로 관찰하였다. Jeol사 (일본)의 모델 JSM-5400을 사용하였으며 시험편의 표면에 gold coating을 한 후 15 kV, 배율 2000으로 관찰하여 영상을 얻었다.

결과 및 고찰

열중량 분석. 열중량 분석은 ABS/PVC 블렌드의 열안정성을 평가하는데 매우 유용하다. PVC, ABS (powder B), ABS/PVC(4/6) 블렌드를 산소 분위기에서 열중량 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

PVC는 powder 상태로, ABS와 ABS/PVC(4/6) 블렌드는 pellet 상태로 측정하였다. PVC의 경우, 산소 분위기에서, 2단계 열분해가 관찰되었다. 첫단계 열분해 반응인 HCl 생성반응은 225 °C 정도에서 시작되어 305 °C 부근에서 급격히 일어났으며

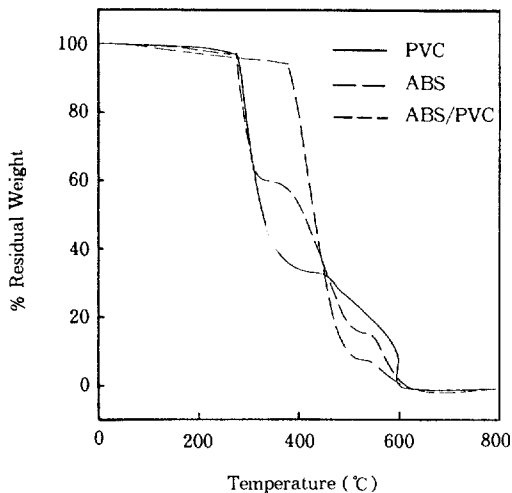


Figure 1. TGA thermograms of PVC, ABS, ABS/PVC(4/6) blends.

345 °C 부근에서 완료되어 58 wt% 정도의 무게감소를 나타내었다. 두번째 단계 열분해 반응은 첫단계에서 생성된 polyen과 산소와의 반응에 의한 잔유물 char의 생성으로 알려져 있다.²⁸ ABS의 경우 215 °C 정도에서 열분해가 시작되어 440 °C 부근에서 급격하게 일어났으며 470 °C 근처에서 11 wt%의 잔류물을 보이고 있다. ABS/PVC(4/6) 블렌드의 경우 HCl 생성반응은, 309 °C 정도까지는, PVC의 경우와 유사하였으며 그 이후는 ABS와 PVC의 중간 정도 특성을 나타내었다. PVC의 경우 가공온도는 170~210 °C 사이로 보고되고 있기 때문에 본 실험에 사용된 PVC와 ABS의 경우 가공온도를 210 °C 이하로 설정하면 열분해에 의한 문제점을 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

PVC 및 ABS의 기계적 물성. PVC 및 ABS (powder C)의 기초 물성치를 측정하여 Table 1에 나타내었다.

PVC는 ABS 대비 충격강도가 매우 열세이나, 유동성 및 인장강도가 우수하고, 염소기에 의한 V-0급 난연성을 확보하고 있었다. ABS는 PVC 대비 충격강도는 매우 우수하나 유동성과 인장강도에서 열세이고 난연성을 확보하지 못하고 있었다. 그러므로, 이 두 재료를 적절히 혼합하여 각각이 가지고 있는 장점을 최대한 활용한 블렌드물의 제조가 요망된다.

Table 1. Mechanical Properties of PVC and ABS

	IS (kg cm/cm)	MFR (gr/10 min)	TS (kg/cm ²)	TE (%)	FR
PVC	2.5	27.0	570	12	V-0
ABS (powder C)	26.2	3.6	417	18	burn-out

IS : Impact strength, MFR : 200 °C/5 kg/4 min holding time, TS : Tensile strength, TE : Tensile elongation, FR : Flamability.

Table 2. Flame Retardancy of ABS/PVC Blends

ABS (wt%)	PVC (wt%)	flame retardancy
100	0	burn-out
80	20	burn-out
60	40	V-1
50	50	V-1/V-0
40	60	V-0
20	80	V-0
0	100	V-0

ABS/PVC 블렌드의 난연성. UL 94 V-0급 난연성을 확보할 수 있는 PVC의 최소 투입량을 결정하기 위하여 PVC의 투입량을 0, 20, 40, 50, 60, 80, 100 wt%로 증량시키면서 ABS/PVC 블렌드의 난연성을 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다.

PVC 조성 60 wt% 이상에서 V-0급 난연성을 확보할 수 있었으며 50 wt%에서는 V-0급 또는 V-1급의 난연성을 나타내어 ABS에, 브롬계 난연제 첨가없이, PVC 첨가에 의해 V-0급 난연성을 확보하기 위해서는 PVC 60 wt% 이상을 요구하였다.

ABS/PVC 블렌드에서 ABS의 Butadiene 함량에 따른 물성비교. ABS/PVC 블렌드에서 ABS내의 butadiene 함량에 따른 영향을 평가하기 위하여 butadiene 함량이 40, 25.5, 18 wt%인 powder A, powder B, powder C 3개 grade를 사용하여 PVC와 블렌드 제조 후 물성을 평가하였다.

충격강도: ABS/PVC 블렌드에서의 충격강도를 ABS의 조성에 따라 Fig. 2에 나타내었다.

Butadiene 함량이 40 wt%인 powder A grade 사용시 ABS/PVC 블렌드의 충격강도가 다른 ABS grade의 블렌드보다 높았다. PVC 조성 60 wt%까지 블렌드의 충격강도는 powder A의 충격강도보다 현저하게 높았다. 예를 들면, PVC 조성 60 wt%일

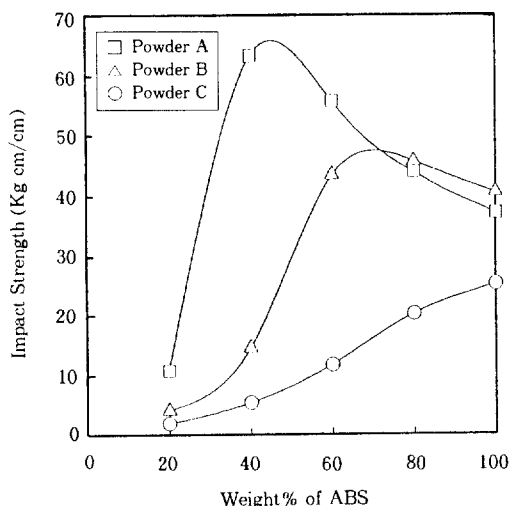


Figure 2. Effect of butadiene contents in ABS on impact strength of ABS/PVC blends.

경우의 충격강도는 powder A의 충격강도보다 70%나 향상되었다. PVC의 조성을 60 wt% 이상으로 증량시키면 충격강도는 급격하게 감소하기 시작하였다. Butadiene 함량이 25 wt%인 powder B grade 사용시 ABS/PVC 블렌드의 충격강도는, PVC 조성 30 wt% 근처에서 최대치를 기록한 후 (충격강도 12% 증가) 감소하기 시작하여 PVC 조성 60 wt%에서는 powder B의 충격강도 값의 35% 정도를 나타내었다. Butadiene 함량이 18.5 wt%인 powder C grade 사용시 PVC 조성 증가함에 따라 충격강도는 점진적으로 감소하였다. 이는, butadiene 함량이 높은 ABS grade를 사용할 때 PVC blend에 의한 충격강도 향상을 극대화시킬 수 있음을 보여주며 butadiene 함량이 40 wt%일 때 ABS/PVC(4/6) 블렌드물이 충격강도 최대치를 보여주고 있다. Powder A grade의 경우, 최대 충격치를 나타내는 ABS/PVC(4/6) 블렌드물의 butadiene 함량이 약 16 wt% ($0.4 \times 0.4 = 0.16$)이며 powder B grade의 경우는 약 18% ($0.7 \times 0.255 = 0.178$)이었다. 그러므로, ABS/PVC 블렌드가 최대 충격치를 나타내는 butadiene 함량은 16~18 wt% 정도임을 알 수 있다. 딱딱한 수지상에 분산된 고무입자는 충격에너지를 받았을 때 입자 주위에 크레이징 또는 shear yielding을 유발시켜 그 충격 에너지를 흡수함으로써 재료의 충격강도

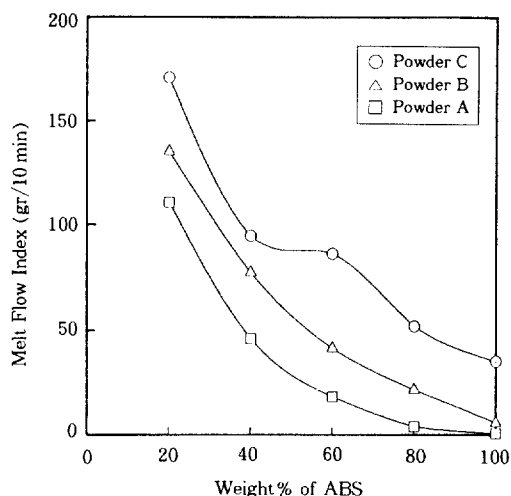


Figure 3. Effect of butadiene contents in ABS on MFI of ABS/PVC blends.

를 향상시키는 메커니즘은 이미 잘 알려져 있다.^{29,30}

유동성: ABS/PVC 블렌드에서의 유동성을 ABS의 조성에 따라 Fig. 3에 나타내었다. ABS 100 wt%일 경우 butadiene의 함량에 따른 유동성을 평가해보면, butadiene 함량 18.5 wt%인 powder C는 MFI 35를 나타내었으며 butadiene 함량 25.5 wt%인 powder B는 MFI 6을 나타내었다. Powder A는 높은 butadiene 함량에 따라 유동성이 매우 낮아 MFI 0.9를 나타내었다. PVC 함량 증가에 따라 유동성은 점진적으로 상승하게 되는데 V-0급의 난연성을 나타내는 PVC 함량 60 wt% 이상에서는 powder A의 경우에도 MFI 46을 나타내어 고유동성을 보이고 있었다.

인장강도: ABS/PVC 블렌드에서의 인장강도를 ABS의 조성에 따라 Fig. 4에 나타내었다.

ABS의 butadiene 함량이 감소할수록 인장강도는 증가하였다. 이는 ABS 내의 딱딱한 성분인 SAN의 조성이 증가함에 기인한다. ABS/PVC 블렌드의 경우 PVC 조성이 증가할수록 인장강도는 증가하였다. 즉, ABS/PVC 블렌드에서 butadiene의 함량이 증가할수록 인장강도는 감소하였다.

굴곡탄성율: ABS/PVC 블렌드에서의 굴곡탄성율을 ABS의 분율에 따라 Fig. 5에 나타내었다.

굴곡탄성율은 butadiene의 함량이 감소할수록 증가하였다. Butadiene 함량 40 wt%인 powder A

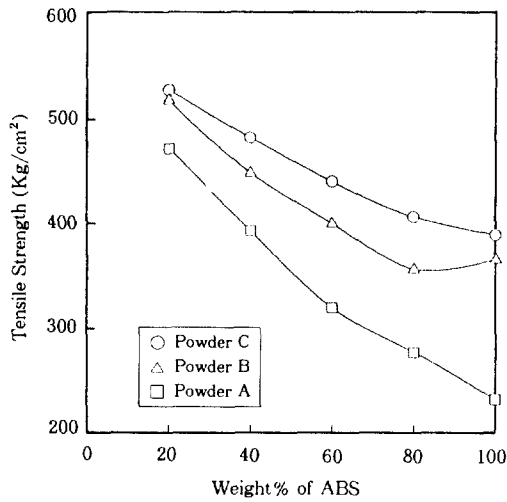


Figure 4. Effect of butadiene contents in ABS on tensile strength of ABS/PVC blends.

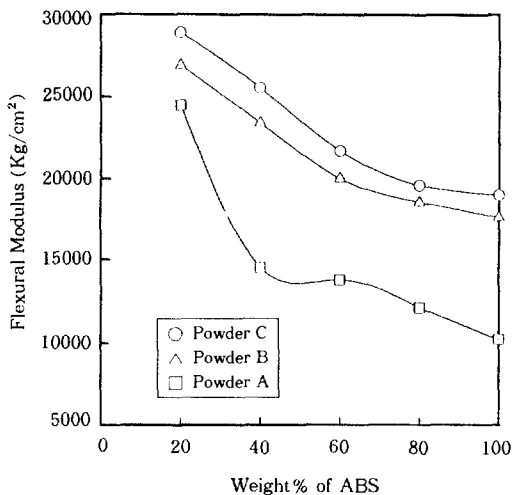
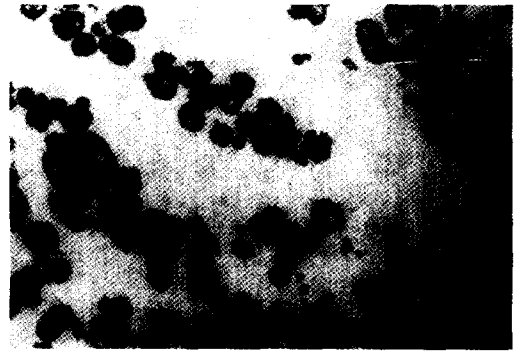


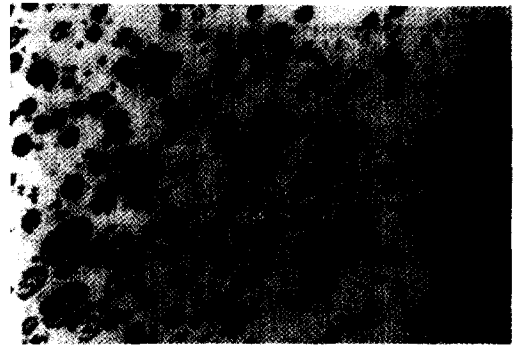
Figure 5. Effect of butadiene contents in ABS on flexural modulus of ABS/PVC blends.

grade는 powder B 및 powder C grades 대비 굴곡탄성율이 현저하게 낮았다.

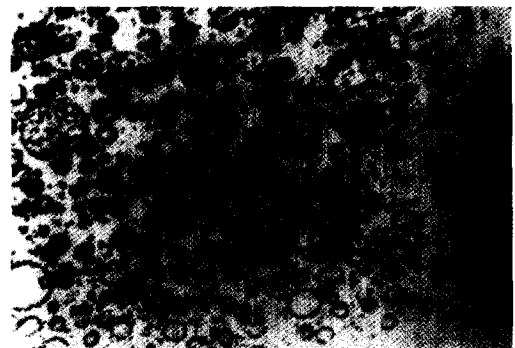
투과전자현미경 (TEM). TEM 사진은 검은 부분이 OsO_4 에 의하여 staining된 고무상을 나타낸다. Fig. 6은 butadiene 함량이 18 wt % (powder C), 25.5 wt % (powder B), 40 wt % (powder A)인 ABS 3개 grade로 제조된 충격시편들의 TEM 사진을 나타내었다. 이때의 조성은 ABS/PVC (1/0)이다.



(a)



(b)



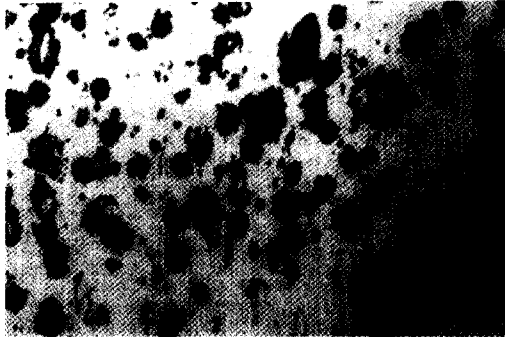
(c)

Figure 6. Transmission electron micrographs of impact fractured specimens of ABS/PVC (1/0) with different rubber contents; (a) 18%, (b) 25.5%, and (c) 40%.

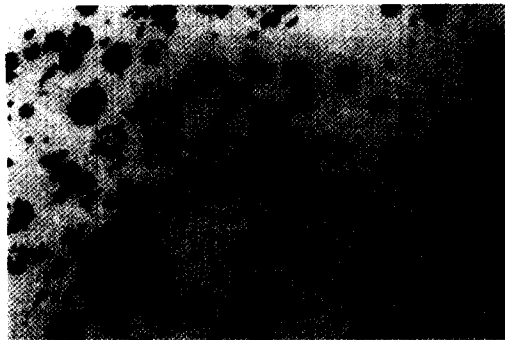
고무입자의 크기는 약 1, 0.25, 0.05 μm 의 3종류가 섞여 있으나 0.25 μm 입자가 주종을 이루고 있다. Powder C의 경우 butadiene의 함량이 18 wt %로 낮기 때문에 고무입자가 일부 엉겨있는 경향을 보이고 있고 matrix를 형성하는 SAN phase에 의해 고

Table 3. The Effect of Extrusion Temperature on ABS (Powder C)/PVC (4/6) Blends

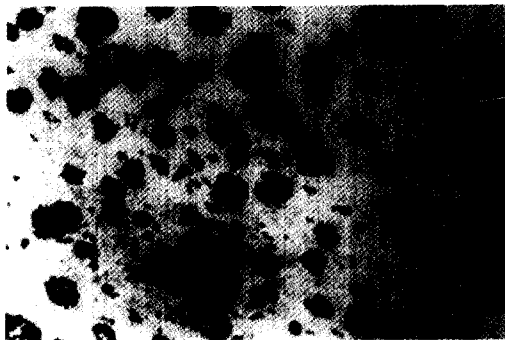
extrusion temp. (°C)	impact strength (kg cm/cm)	tensile strength (kg/cm ²)
140	5.51	480.4
160	5.04	471.8
200	5.35	481.5



(a)



(b)



(c)

Figure 7. Transmission electron micrographs of ABS/PVC(4/6) blends according to extrusion temperature; (a) 200°C, (b) 160°C, and (c) 140°C.

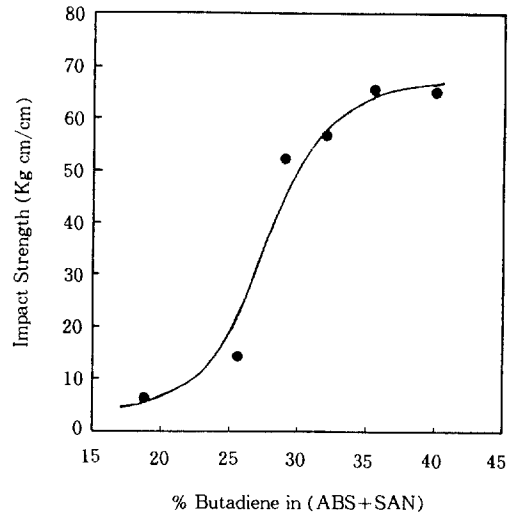


Figure 8. Impact strength of (ABS + SAN) / PVC (4/6) blends as a function of butadiene contents.

유동성을 나타내는 것으로 추정된다. Powder B의 경우 butadiene의 함량이 25.5 wt%이고 0.25 μ m 크기의 고무입자가 고루 분산되어 있어 고충격성을 나타내는 것으로 추정된다. Powder A의 경우 butadiene의 함량이 40 wt%로 매우 높아 유동성이 매우 낮다. 용융혼련에 의해 ABS/PVC 블렌드를 제조하기 때문에 압출온도에 따른 충격강도의 영향을 평가하기 위하여 ABS/PVC(4/6) 블렌드에 대하여 가공 온도를 200, 160, 140 °C로 하여 컴파운딩한 후 사출에 의해 충격시험편 및 인장시험편을 제조하여 충격강도와 인장강도를 측정한 결과와 TEM 사진을 분석한 결과를 Table 3 및 Fig. 7에 나타내었다.

충격강도와 인장강도는 압출온도에 관계없이 유사한 값을 나타내었다. Fig. 7에서 TEM 사진을 관찰해 보면 압출온도에 따른 고무입자의 분산에 차이가 없음을 알 수 있다. 그러나, 가공 중 PVC의 열분해를 방지하고 ABS의 용융을 촉진하기 위하여 압출기 내 블렌드의 수지온도는 170 °C 정도로 유지하였다.

(ABS(Powder A)+SAN)/PVC(4/6) System. UL 94 V-0급 난연성을 확보하기 위해서는 Table 2에서와 같이 ABS/PVC 블렌드에서 PVC의 비율이 60 wt% 이상이어야 한다. Fig. 2에 의하면, ABS의 butadiene 함량이 감소함에 따라 어느 특정 함량 근처에서 ABS/PVC 블렌드의 충격강도가 급격하게

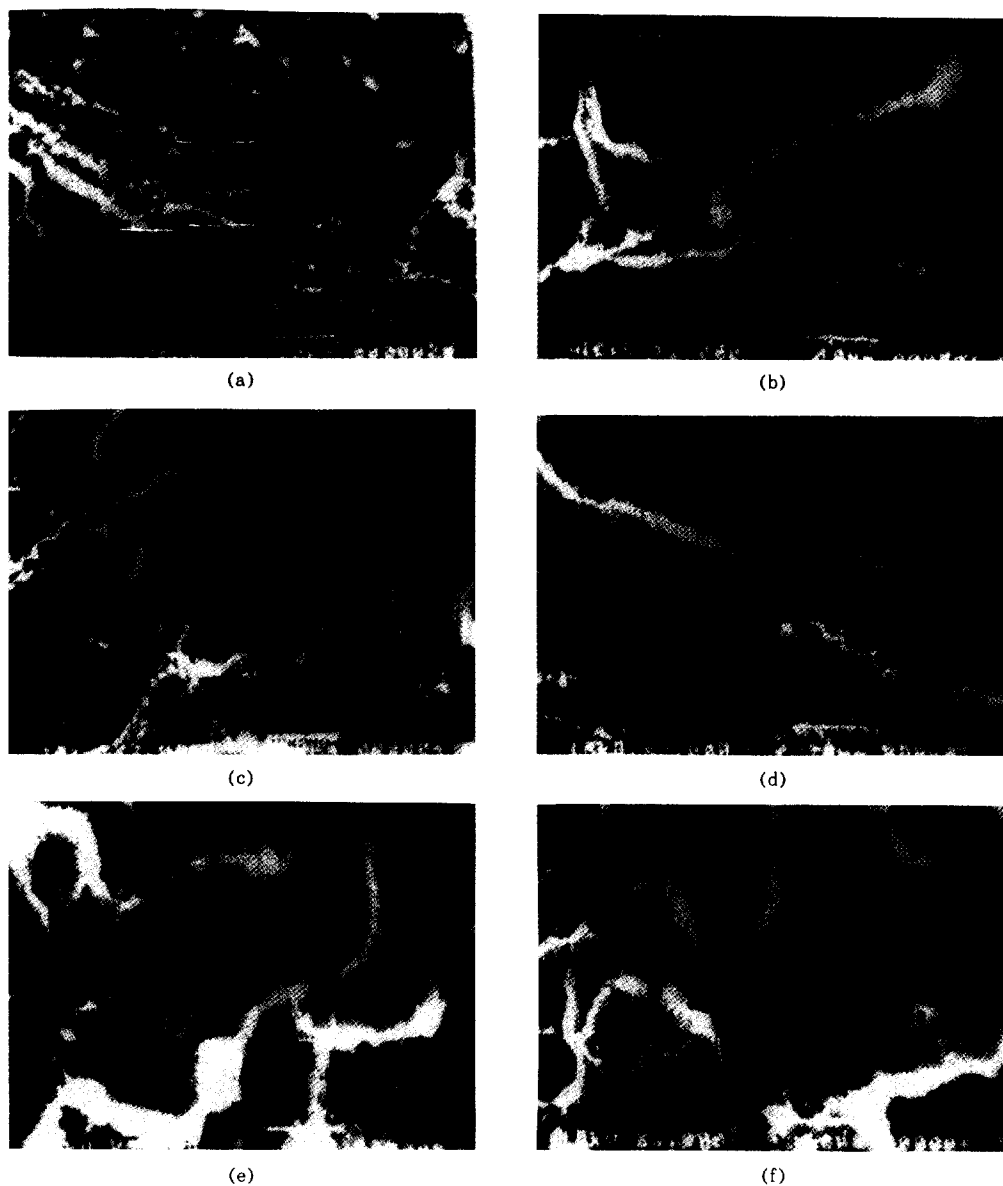


Figure 9. Scanning electron micrographs of impact fractured specimens of (ABS+SAN)/PVC(4/6) blends with different butadiene(B) contents in (ABS+SAN) phase. (a) B=40%, (b) B=35.5%, (c) B=32%, (d) B=29%, (e) B=25.6%, and (f) B=18.8%.

감소할 것이라 추정할 수 있다. Butadiene 함량이 40 wt%인 ABS (powder A)를 이용하여 SAN의 함량을 증가시키면서, 즉, (ABS+SAN)의 butadiene 함량을 떨어뜨리면서, (ABS+SAN)/PVC(4/6) 블렌드의 충격강도, 유동성, 인장강도, 굴곡강도,

난연성을 측정하여 Fig. 8~Fig. 12에 나타내었다. Fig. 8에 의하면, 충격강도는 (ABS+SAN)의 butadiene 함량이 29 wt% 이상일 경우 butadiene 함량 감소에 따라 충격강도는 점진적으로 감소하고, 29 ~ 25.6 wt% 사이에서는 충격강도가 급격히 감소하

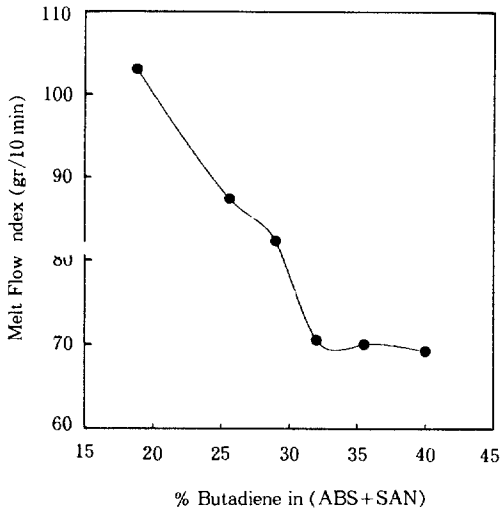


Figure 10. MFI of (ABS+SAN)/PVC(4/6) blends as a function of butadiene contents.

나 25.6 wt% 이하에서는 다시 점진적으로 감소함을 알 수 있다.

(ABS+SAN)/PVC(4/6) 블렌드의 충격강도를 평가하기 위해서 충격시험의 파단면을 SEM 사진으로 분석하였다 (Fig. 9 참조).

Butadiene의 함량이 40, 35.5, 32, 29 wt%에서는 미세하고 거칠은 파단면을 보여 높은 충격치를 예상할 수 있으며, butadiene 함량이 26.5 wt%와 18.8 wt%에서는 brittle한 재료의 파단면 형상을 보이고 있다. Fig. 10에 의하면, 유동성은 (ABS+SAN)의 butadiene 함량이 32 wt% 이상일 경우 거의 변화가 없지만 그 이하일 경우 SAN의 투입량에 비례하여 증가함을 알 수 있다. 이는 SAN phase의 고유동성에 기인한다고 추정된다.

Fig. 11에 의하면 (ABS+SAN)의 butadiene 함량 감소에 비례하여, 즉 SAN의 함량 증가에 비례하여, 인장강도는 선형적으로 증가하였다. 이는 SAN의 높은 기계적 강도에 기인한다. Fig. 12에 의하면 SAN의 함량 증가에 비례하여 굴곡강도와 굴곡탄성율은 증가하였다. (ABS+SAN) phase의 butadiene 함량 29 wt%와 25.6 wt% 사이가 transition 영역임을 알 수 있는데 이는 충격강도의 급격한 저하가 일어나는 영역과 일치하였다.

ABS Grades의 비교. 고충격 ABS grade로 사용

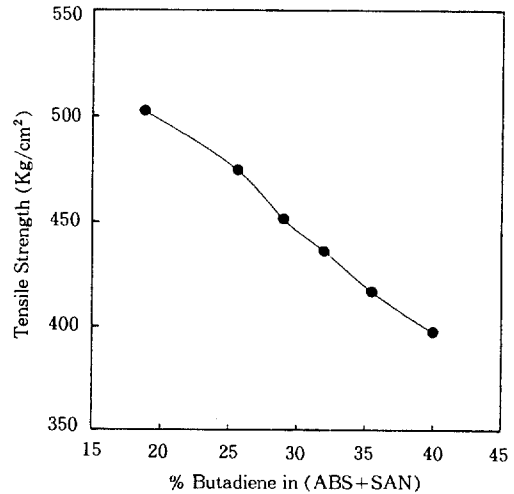


Figure 11. Tensile strength of (ABS+SAN)/PVC(4/6) blends as a function of butadiene contents.

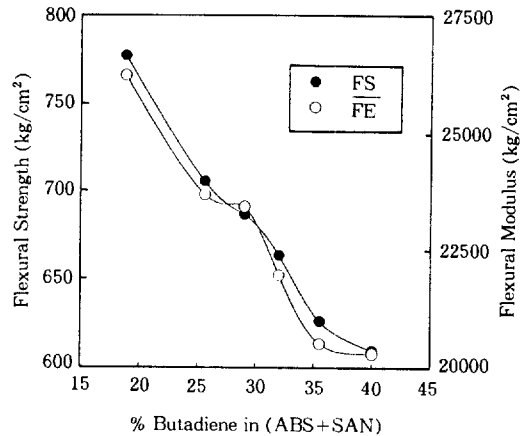


Figure 12. Flexural strength and flexural modulus of (ABS+SAN)/PVC(4/6) blends as a function of butadiene contents.

될 수 있는 powder B와 고유동 ABS grade로 사용될 수 있는 powder C를 본 실험에서 제조 평가된 ABS (powder A)/PVC(4/6) 블렌드와 (ABS (powder A)+SAN)/PVC(4/6) 블렌드를 Table 4에서 평가하였다.

ABS/PVC(4/6) 블렌드는 고가인 Br계 난연제 첨가없이 UL 94 V-0급 난연성을 획득할 수 있었고, 또한, 63.3 kg cm/cm라는 고충격성을 확보할 수 있었으며 유동성, 인장강도, 굴곡탄성율은 powder

Table 4. Comparison of the Properties of ABS Grades and ABS/PVC Blends

grades	IS (kg cm/cm)	MFR (gr/10 min)	TS (kg/cm ²)	TE (%)	FS (kg/cm ²)	FM (kg/cm ²)	FR
powder B	40.6	6.0	365.1	26.75	709	17610	burn-out
powder C	25.2	35.4	389.0	21.60	730	19000	burn-out
ABS/PVC(4/6) blends	63.3	45.9	392.0	28.10	591	19530	V-0
(ABS+SAN)PVC(4/6) B : 29%	52.3	82.0	451.0	16.10	687	23400	V-0

ABS: Powder A, B: Butadiene contents in (ABS+SAN) phase.

B 및 powder C grade 대비 우수하였으나 굴곡 강도는 조금 (17-19% 정도) 낮은 값을 보였다. Butadiene 함량이 29 wt% 인 (ABS+SAN)/PVC(4/6) 블렌드는 ABS/PVC(4/6) 블렌드보다 충격강도에서는 13% 정도 열세이나 52.3 kg cm/cm라는 우수한 충격강도를 나타내었으며 유동성, 인장특성, 굴곡특성이 모두 우수하였다. 그러므로, butadiene 함량이 29 wt% 인 (ABS(powder A)+SAN)/PVC(4/6) 블렌드가 최적화된다고 평가할 수 있다.

결 론

ABS/PVC 블렌드에서 PVC 조성이 60 wt% 이상일 경우 UL 94 V-0급 난연성을 확보할 수 있었다. ABS/PVC(4/6) 블렌드의 열분해 시작온도는 PVC의 경우와 유사하였으며 가공온도를 210 °C 이하로 유지할 경우 가공 중 열분해에 의한 문제점을 제거할 수 있었다.

PVC의 열등한 충격강도는 ABS를 혼합함으로써 현저하게 증가시킬 수 있었다. ABS/PVC 블렌드는 butadiene 함량 16-18 wt%에서 ABS 충격강도보다 높은 최대 충격치 63.3 kg cm/cm를 얻을 수 있었다. 인장강도와 굴곡강도는 ABS의 함량이 증가할수록 감소하였다. ABS (powder C)/PVC(4/6) 블렌드에 대해서 충격강도와 인장강도는 압출온도 (140-200 °C)에 관계없이 유사한 값을 나타내었다. ABS/PVC 블렌드에서 PVC 함량이 60 wt% 이상일 경우 butadiene 함량 40 wt%인 ABS를 사용해도 MFI 40 이상의 고유동성을 확보할 수 있었다. (ABS+SAN)/PVC(4/6) 블렌드에서 충격강도는 butadiene의 함량이 29~25.6 wt% 사이에서 현저하게 감

소하였으며 유동성은 butadiene 함량 32 wt% 이하에서 SAN 투입량에 비례하여 증가하였다. Butadiene 함량 29 wt%인 (ABS(powder A)+SAN)/PVC(4/6) 블렌드가 충격강도, 유동성, 인장특성, 굴곡특성에서 기존 ABS 난연 grade보다 우수한 특성을 나타내어 최적화된 조성물로 평가되었다.

NOMENCLATURE

IS: Impact Strength (kg.cm/cm)

MFR: Melt Flow Rate

TS: Tensile Strength (kg/cm²)

TE: Tensile Elongation (%)

FR: Flame Retardancy

감사의 글: 이 논문은 1994년도 산학협동재단 학술연구조성비 및 1994년도 부산대학교 연구비에 의해 수행되었음.

참 고 문 헌

1. M. T. Shaw, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 115 (1982).
2. L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1166 (1982).
3. "Modern Plastics Encyclopedia", ed. by R. Juran, p. 101-102, McGraw Hill, New York, 1985.
4. G. H. Bebbington, Preprints RETEC, SPE, Newark, N. J., Oct. 7-8, 1980.
5. G. R. Forger, *Mater. Eng.*, **85**, 44 (1977).
6. L. M. Robeson, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 587 (1984).
7. A. K. Kulshreshtha and Y. N. Sharma, "The Industrial Importance of Polyblends Technology", IPCL Report NO. MSG/PA/53 (1985).
8. M. T. Shaw, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 115 (1982).

9. Anon, *Plastics World*, **12**, 62 (1979).
10. K. E. Atkins, in "Polymer Blends", Eds. by D. R. Paul and S. Newman, vol. II, p. 391, Academic Press, N. Y., 1978.
11. L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1166 (1982).
12. R. N. Paulsen, SPE Reg. Tech. Conf., Preprints, Rosemont, Illinois, Oct., 1975.
13. Chemical Abstract No. 98, 73273 z (Russian).
14. D. Hepp, *Kunststoffe*, **76**, 159 (1986).
15. V. E. Malpass, *Modern Plastics*, January, 1970.
16. R. D. Deanin & Moshar, *ACS Polym. Preprints*, 15 (1) (1974).
17. A. Kaminska & H. Kaczmarek, *Die. Angew. Makromol. Chem.*, **134**, 187 (1985).
18. M. Yokouchi, S. Seto, and Y. Kobayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2209 (1983).
19. H. F. Mark, ed., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 1, p. 391, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1985.
20. A. M. Pavan, T. Ricco, and M. Rink, *Mater. Sci. Eng.*, **48**, 9 (1981).
21. S. I. Moroz and A. Varishtein, *Plast. Massay*, **1**, 15 (1983).
22. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", John Wiley Interscience, New York, 1975.
23. J. A. Manson and L. H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", ch. 3. p. 87, Plenum Press, New York, 1976.
24. V. I. Mandrukova and A. V. Stalbovskaya, *Stroit. Mater.*, **4**, 21 (1977), (CA. 87, 70328).
25. H. Masayanaki and Masato, (denki Kagaku Kogyo) Jpn Kokai Koho, JP, 60, 155247 (1985).
26. R. M. Aseeva and G. E. Zaikov, "Combustion of Polymeric Materials", Hanser, Munchen, New York, 1985.
27. R. Gachter and H. Muller, "Plastic Additives Handbook", 4th ed., Hanser, Munchen, New York, 1993.
28. P. J. Haines, "Thermal Methods of Analysis", Chapman & Hall, London, 1993.
29. H. E. Bair, G. E. Johnson, and E. W. Anderson. *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 266 (1981).
30. G. Menzes, "Deformation and Fracture of High Polymer", p. 219, H. H. Kausch, J. A. Hassel, and R. H. Jaffie, eds., Plenum Press, New York, 1973.