

아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체와 폴리유산과의 블렌드에 대한 기계적 물성 및 모폴로지

이윤균 · 김지문 · 김우년[†]

고려대학교 화공생명공학과
서울시 성북구 안암동 5가 1번지
(2010년 11월 23일 접수, 2010년 12월 24일 채택)

Mechanical and Morphological Properties of Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) and Poly(lactic acid) Blends

Yun Kyun Lee, Ji Mun Kim and Woo Nyon Kim[†]

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 5-ga, Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-713, Korea
(Received 23 November 2010; accepted 24 December 2010)

요 약

본 연구에서는 poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)(ABS)와 poly(lactic acid)(PLA)를 블렌드할 경우 상용화제의 효과에 의한 기계적 물성과 모폴로지 변화에 대하여 연구하였다. 상용화제로는 poly(styrene-acrylonitrile)-g-maleic anhydride (SAN-g-MAH), poly(ethylene-co-octene) rubber-maleic anhydride(EOR-MAH)와 poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) (EGMA)를 사용하였다. ABS/PLA 블렌드의 인장강도, 굴곡강도 및 충격강도를 포함한 기계적 강도 측정 결과 SAN-g-MAH, EOR-MAH 그리고 EGMA 상용화제 모두 기계적 강도가 향상되는 것을 관찰할 수 있었다. 이중에서 SAN-g-MAH 를 사용하였을 때 가장 우수한 기계적 강도를 나타내었으며, 3 phr 함량에서 가장 높은 수치를 나타내었다. SEM 모폴로지의 경우 세 종류의 상용화제 모두 ABS/PLA 블렌드에서 PLA의 droplet 크기가 감소하는 것을 알 수 있었다. 요약하면, 블렌드의 기계적 물성과 모폴로지 측정 결과 ABS/PLA 블렌드에서 세 종류의 상용화제중 SAN-g-MAH (3 phr) 첨가하였을 때 가장 우수한 상용화제로서의 역할을 하는 것을 알 수 있었다.

Abstract – Mechanical and morphological properties of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) and poly(lactic acid) (PLA) blends containing compatibilizers were investigated. Poly(styrene-acrylonitrile)-g-maleic anhydride (SAN-g-MAH), poly(ethylene-co-octene) rubber-maleic anhydride (EOR-MAH) and poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) (EGMA) were used as compatibilizers. Mechanical properties such as tensile, flexural and impact strengths of ABS/PLA (80/20, wt%) blends were found to be increased when the SAN-g-MAH, EOR-MAH and EGMA were used. The maximum values for mechanical properties of the ABS/PLA (80/20) blend were observed when SAN-g-MAH was used as a compatibilizer at the concentration of 3 phr. From morphological studies of the ABS/PLA (80/20) blends, PLA droplet size was decreased by the addition of the compatibilizers used in this study. From the results of mechanical and morphological properties of the ABS/PLA (80/20) blends, SAN-g-MAH (3 phr) was found to be the most effective compatibilizer among the compatibilizers used in this study.

Key words: Polymer Blend, Poly(lactic acid), Compatibilizer, Mechanical Property

1. 서 론

석유화학 및 고분자화학의 발전에 따라 기존의 나무, 철강 등의 천연소재의 대용품으로 합성 플라스틱이 개발되어, 저렴한 가격, 낮은 비중, 우수한 성형성 등으로 큰 인기를 끌게 되어 플라스틱은 우리 생활에 없어서는 안될 소재가 되었다[1]. 하지만 최근 환경적인 인식

이 개선되고, 새로운 규제가 증가하면서 일반적으로 거의 분해되지 않는 플라스틱이 환경오염의 한 주범으로 인식되고 있다. 따라서 자연환경에서 쉽게 분해가 되어 환경오염 문제를 일으키지 않는 새로운 소재에 대한 요구가 높아지면서 친환경적인 물질의 개발이 꾸준히 증가되고 있으며[2-4] 이에 대두되는 것이 “생분해성 플라스틱”이다.

생분해성 플라스틱의 종류로는 원료에 따라 크게 천연계 고분자, 합성 고분자, 미생물 생산 고분자 등으로 나눌 수 있다. 천연물 고분자는 천연물질로부터 물리, 화학적 변성기술을 적용하여 플라스틱

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kimwn@korea.ac.kr

[‡]이 논문은 고려대학교 홍석인 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

가공에 적합한 물성을 보유하도록 한 플라스틱으로서 전분, 셀룰로오스, 키틴 및 키토산 등을 말하고, 합성 고분자로 화학 합성에 의하여 만들어진 고분자로 일반적으로 polycaprolactone(PCL), poly(lactic acid)(PLA) 등이 알려져 있다. 또한 미생물 생산 고분자는 미생물이 만들어내는 생체 고분자로서 poly-hydroxybutylate 등이 알려져 있다[5].

생분해성 고분자가 지닌 장점과 성장 잠재력에도 불구하고, 현재 전체 플라스틱 시장에서 생분해성 고분자가 차지하고 있는 비중은 1% 미만으로 매우 미미한 수준에 불과하다. 수십 년 간 연구 개발되어 왔음에도 생분해성 고분자 시장이 아직 초기단계에 머물러 있는 이유는 가격경쟁력이 뒤지고 용도 개발이 원활히 이루어지지 않고 있기 때문이다. 불과 5~6년 전만 해도 일부 생분해성 고분자는 석유 화학제품에 비해 무려 35~100배나 고가였다. 최근 그 격차가 줄어들어 2.5~7.5배 수준으로 좁혀졌다고는 하나 여전히 높은 수준이다[6]. 생분해성 고분자의 물리적 물성이 기존 플라스틱 제품에 미치지 못해 기존 제품의 대체 및 응용 확대가 더디다는 문제도 상당부분 완화되기는 했지만 여전히 존재한다.

상기의 가장 큰 두 가지 문제점인 가격 경쟁력과 물성 보안을 해결할 수 있는 현 시점에서의 가장 적절한 대안은 생분해성 고분자를 포함한 고분자 블렌드이다[7-18]. 현재 생분해성 소재의 문제점을 보완하기 위해 PLA, PCL과 같은 생분해성 고분자를 다른 여러 고분자와의 블렌드를 통하여 물성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. PCL의 경우 poly(vinyl chloride)[7], poly(styrene-co-acrylonitrile)[8], polyethylene[9-11]과 polycarbonate[12] 등과의 블렌드를 통한 연구가 발표되었고, PLA의 경우에 polyethylene[13,14], polypropylene[15,16], poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)[17] 및 poly(methyl methacrylate)[18] 등과의 블렌드에 의한 물성 향상에 대한 연구가 발표되었다.

본 연구에서는 poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)(ABS)에 생분해성 고분자인 PLA를 블렌드하여 기계적 강도와 모폴로지 변화를 측정하고자 한다. ABS와 PLA 블렌드 사이에는 상용성이 없으므로 발표되어 있으므로, 고분자간의 상용성을 증가시키기 위해 상용화제를 첨가하여 상용화제의 종류와 함량에 따른 ABS/PLA 블렌드의 물성 변화에 대해 연구하고자 한다.

2. 실험

2-1. 재료

본 연구에 사용한 고분자 시료는 상업용 제품으로서 그 특성을 Table 1에 나타내었다. ABS는 LG화학의 ABS 1(TR540)과 ABS 2(DP270) 제품을 사용하였고, PLA는 NatureWorks의 4032D를 사용하였다. 또한 고분자 블렌드의 상용성을 향상시키기 위해서 poly(styrene-acrylonitrile)-g-maleic anhydride (SAN-g-MAH)(LG화학,

Table 1. Characteristics of polymers used in this study

Polymer	M_w^a	M_w/M_n	T_g (K) ^b	T_m (K) ^b	Impact Strength (kg _f cm/cm)
ABS 1	71,600	3.43	-	-	21.0
ABS 2	61,300	2.52	-	-	38.0
PLA	159,700	1.95	69	170	2.9

^aMeasured by GPC from Korea Research Institute of Chemical Technology.

^bSupplied by NatureWorks.

Table 2. Characteristics of Compatibilizers Used in This Study

Polymer	Type	M_w^a	M_w/M_n	Supplier
Compatibilizer 1	SAN-g-MAH	87,000	2.29	LG Chem.
Compatibilizer 2	EOR-MAH	189,000	2.39	Dupont
Compatibilizer 3	EGMA	199,000	3.32	Sumitomo Chem.

^aMeasured by GPC from Korea Research Institute of Chemical Technology

Table 3. Content of components in this study

Blend	Compatibilizer	Content (phr)
ABS/PLA	SAN-g-MAH	0
		1
		3
		5
		7
		1
		3
ABS/PLA	EOR-MAH	5
		7
		0
		1
		3
		5
		7
ABS/PLA	EGMA	0
		1
		3
		5
		7
		0
		1

XT580), poly(ethylene-co-octene) rubber-maleic anhydride(EOR-MAH)(Dupont, 493D) 및 poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) (EGMA)(Sumitomo chem., RA-3150)을 상용화제로 사용하였으며, 그 특성을 Table 2에 나타내었다.

2-2. 블렌드 제조

ABS/PLA 블렌드는 무게비로 80/20 wt%, 상용화제로 사용된 SAN-g-MAH, EOR-MAH 및 EGMA는 1, 3, 5, 7 phr을 첨가하여 블렌드 시편을 제조하였으며, 각각의 조성을 Table 3에 나타내었다. 고분자 블렌드 공정은 동방향 이축압출기(내경: 27 mm, L/D:40, Leistritz Co.)를 사용하였고, 이축압출기의 내부온도는 230 °C로 설정하였으며 스크류의 회전속도는 100 rpm으로 하였다.

2-3. 기계적 물성 측정

기계적 물성 측정은 Instron사의 만능재료시험기(Universal Test Machine, Model 4467)를 사용하여 굴곡강도와 인장강도를 측정하였고, Toyoseiki의 Izod impact tester(Model DG-IB2)를 이용하여 충격강도를 측정하였다. 인장강도는 ASTM D-638에 의거하여 크로스 헤드 속도는 5 mm/min, 게이지 길이는 50 mm로 설정하여 측정하였으며, 충격강도는 ASTM D-256에 의거하여 notched Izod impact strength를 측정하였다. 또한 시편의 종류에 따라 각각 5번씩 측정하여 평균값을 구했다.

2-4. 형구학적 특성

ABS/PLA블렌드의 형구학적 특성을 관찰하기 위하여 일본 Hitachi사의 S-4300SE field emission scanning electron microscope(FE-SEM) 기기를 이용하였다. 관찰용 시편은 hot press를 이용하여 230 °C, 20 MPa의 압력 하에서 시편을 만든 후 액체 질소 속에 20분간 함침 후 파단하였으며, 백금으로 코팅시킨 후 15 kv의 가속전압으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 기계적 물성 분석

분자량과 기계적 물성이 다른 두 종류의 ABS를 PLA와 블렌드하여 기계적 물성을 관찰하였다. Fig. 1은 ABS 1/PLA(80/20) 블렌드에 대하여 상용화제의 종류와 함량에 따른 인장강도의 측정 결과를 나타내고 있다. ABS 1/PLA 블렌드에서 EOR-MAH와 EGMA를 상용화제로 첨가할 경우 1 phr이 포함된 경우를 제외하고 함량이 증가함에 따라 인장강도가 감소하는 것을 알 수 있으며, SAN-g-MAH의 경우에는 상용화제의 함량이 증가함에 따라 인장강도 수치가 증가하는 것을 알 수 있다. 세 종류의 상용화제를 비교할 경우 SAN-g-MAH가 나머지 두 상용화제보다 높은 인장강도 상승을 나타내었으며, 3 phr 첨가하였을 때 313.7 kg/cm²에서 374. kg/cm²로 가장 높은 인장강도를 나타내었다. Fig. 2는 ABS 1/PLA 블렌드에 대한 굴곡강도 측정결과를 나타내고 있다. 인장강도 결과와 유사하게 EOR-MAH와 EGMA를 상용화제로 첨가할 경우에는 1 phr 함량을 제외하고 상용화제의 함량이 증가할수록 굴곡강도가 감소하는 결과를 나타낸다. 반면에 SAN-g-MAH를 상용화제로 첨가할 경우에는 나머지 두 상용화제를 첨가한 경우보다 높은 굴곡강도를 나타내며, 3 phr 첨가하였을 때 574 kg/cm²에서 937.8 kg/cm²로 가장 높은 굴곡강도를 갖

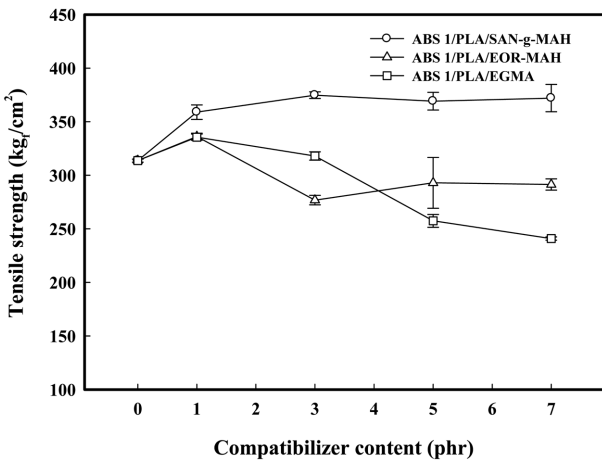


Fig. 1. Tensile strength of ABS1/PLA (80/20) blends with compatibilizers; (O) SAN-g-MAH, (Δ) EOR-MAH, (□) EGMA.

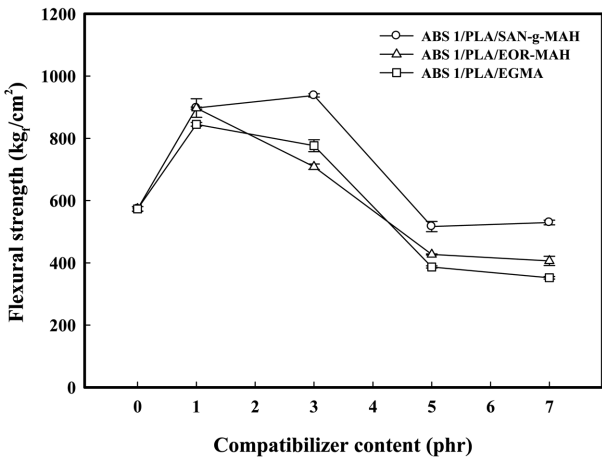


Fig. 2. Flexural strength of ABS1/PLA (80/20) blends with compatibilizers; (O) SAN-g-MAH, (Δ) EOR-MAH, (□) EGMA.

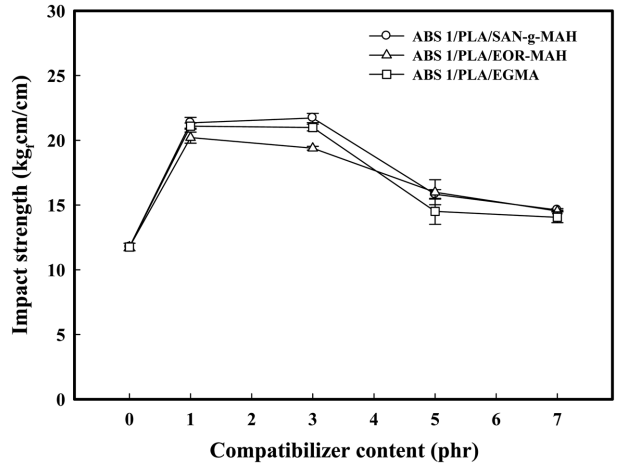


Fig. 3. Impact strength of ABS1/PLA (80/20) blends with compatibilizers; (O) SAN-g-MAH, (Δ) EOR-MAH, (□) EGMA.

는 것을 알 수 있다. 충격강도 측정결과 역시 Fig. 3에서 알 수 있듯이 SAN-g-MAH를 상용화제로 첨가한 경우가 나머지 두 상용화제보다 높은 충격강도를 나타내고 있으며, 3 phr 함량에서 11.8 kg/cm²에서 21.7 kg/cm²로 가장 높은 수치를 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 1~3에서 나타낸 바와 같이 SAN-g-MAH, EOR-MAH 및 EGMA 세 종류의 상용화제의 첨가에 의한 ABS 1/PLA 블렌드의 인장강도, 굴곡강도 및 충격강도를 측정된 결과 세 상용화제 모두 ABS 1과 PLA 블렌드의 상용성을 향상시키는 역할을 하는 것을 알 수 있으며, 세 종류의 상용화제중 SAN-g-MAH를 3 phr 첨가하였을 때 가장 높은 수치를 나타내었다. SAN-g-MAH가 나머지 두 상용화제보다 더 높은 기계적 강도를 나타내는 것으로 보아 ABS 1/PLA 블렌드의 상용화제로서 가장 적합하다고 할 수 있다.

이 결과를 바탕으로 하여 SAN-g-MAH를 상용화제로 첨가하여 ABS 2/PLA 블렌드의 인장강도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. ABS 1과 ABS 2에 대한 PLA 블렌드의 인장강도 측정결과 ABS 2 역시 상용화제 함량의 증가에 따라 인장강도가 향상되는 것을 알 수 있으며, 5 phr 첨가할 경우 200.2 kg/cm²에서 227.6 kg/cm²로 가장 높은 수치를 나타냄을 알 수 있다. 이와 같은 결과를 바탕으로 SAN-g-MAH가 ABS/PLA 블렌드에서 상용화제로서 적합하다는 것을 알 수 있다.

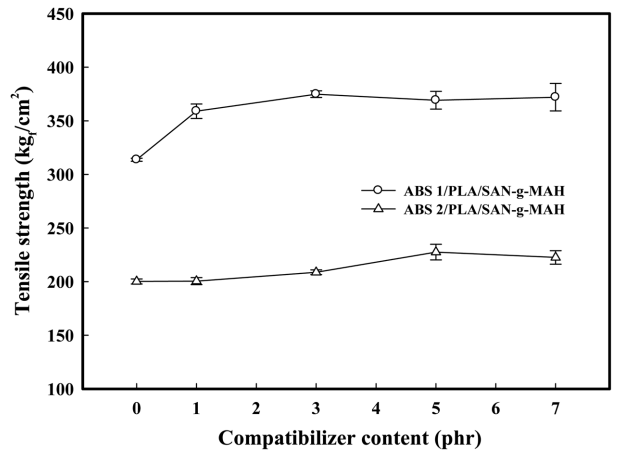


Fig. 4. Tensile strength of ABS/PLA (80/20) blends with SAN-g-MAH; (O) ABS1/PLA blend, (Δ) ABS2/PLA blend.

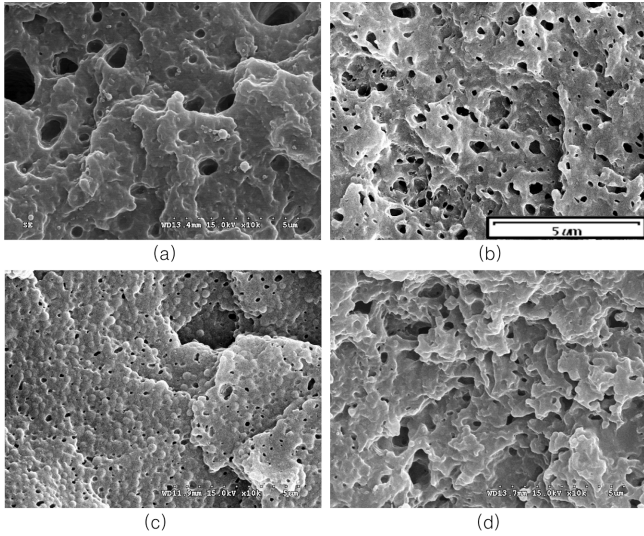


Fig. 5. Scanning electron micrographs of ABS 1/PLA blends (80/20) with compatibilizers (3 phr); (a) neat, (b) SAN-g-MAH, (c) EOR-MAH, (d) EGMA.

3-2. 모폴로지 분석

ABS/PLA(80/20) 블렌드 단면의 미세 구조 및 분산상의 크기 및 분포를 통해 상용성을 관찰하기 위해 SEM 모폴로지를 측정하였다. 이때 보다 정확한 측정을 위하여 PLA를 ethylamine solution을 이용하여 etching하였다 Fig. 5는 SAN-g-MAH, EOR-MAH 및 EGMA 세 종류의 상용화제를 3 phr 첨가하였을 때, ABS 1/PLA 블렌드의

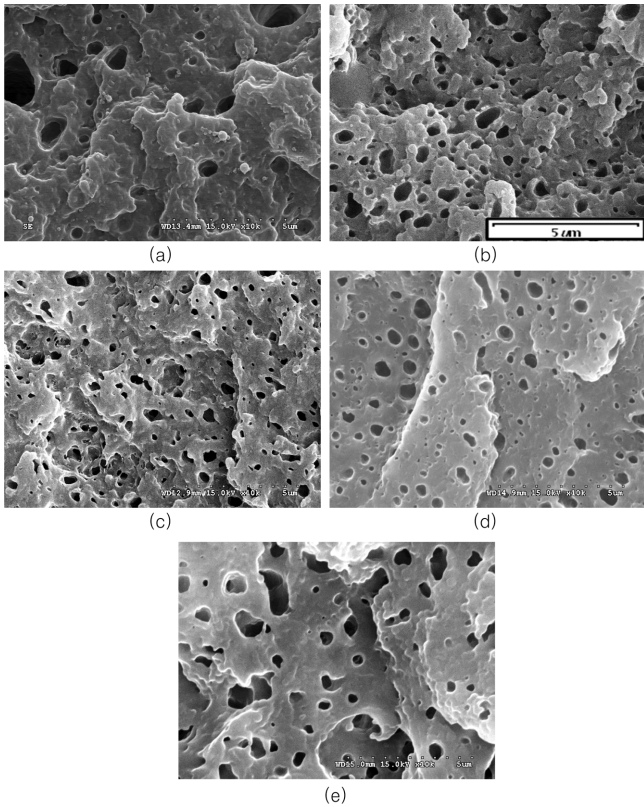


Fig. 6. Scanning electron micrographs of ABS 1/PLA blends (80/20) with SAN-g-MAH content (phr); (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 3 phr, (d) 5 phr, (e) 7 phr.

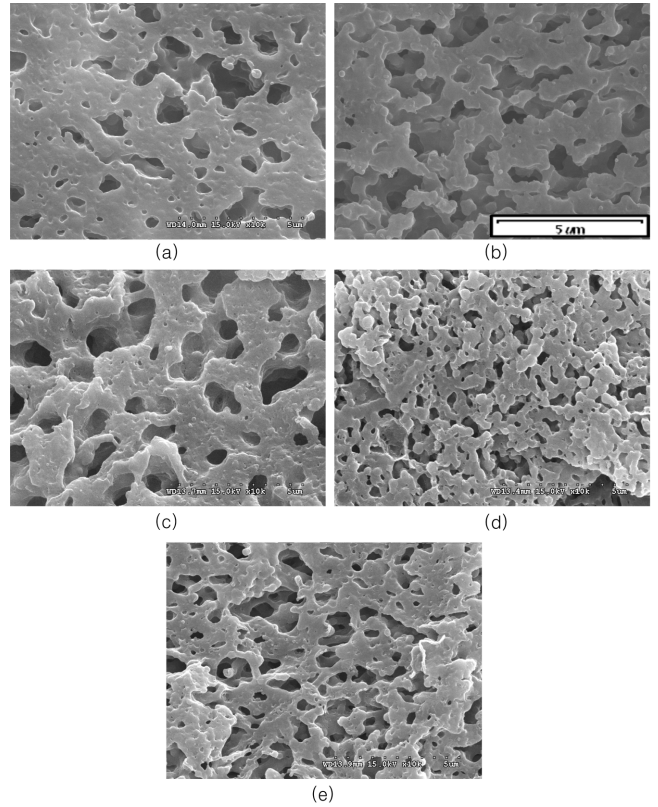


Fig. 7. Scanning electron micrographs of ABS 2/PLA blends (80/20) with SAN-g-MAH content (phr); (a) 0 phr, (b) 1 phr, (c) 3 phr, (d) 5 phr, (e) 7 phr.

SEM 모폴로지를 나타내고 있다. 세 종류의 상용화제를 각각 ABS 1/PLA 블렌드에 첨가하였을 때 PLA의 droplet 크기가 667 um에서 SAN-g-MAH를 첨가한 경우 367 um, EOR-MAH의 경우에는 186 um, EGMA의 경우에는 577 um로 감소하는 것을 알 수 있으며, SAN-g-MAH와 EOR-MAH를 첨가한 경우가 EGMA를 첨가한 경우보다 작은 droplet 크기를 나타내고 있다. Fig. 6은 ABS 1/PLA 블렌드에 대하여 SAN-g-MAH를 상용화제로 첨가한 경우 함량에 따른 SEM 모폴로지를 변화를 나타내고 있다. 측정 결과 3 phr에서 가장 작은 PLA droplet 크기를 나타내었으며, 이는 앞선 기계적 강도 측정 결과와 동일함을 알 수 있다. 이 결과를 바탕으로 ABS 2/PLA 블렌드에 대하여 SAN-g-MAH를 상용화제로 첨가하였으며, 함량에 따른 ABS 2/PLA 블렌드의 SEM 모폴로지 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 모폴로지 관찰 결과 5 phr 첨가하였을 때 910 um에서 468 um로 가장 작은 PLA droplet 크기를 나타내었으며, 이 역시 앞선 인장강도 측정 결과와 동일함을 알 수 있다.

이상의 Fig. 1-7에서 나타낸 바와 같이 기계적 강도와 SEM 모폴로지 측정결과 ABS/PLA블렌드에 첨가한 세 종류의 상용화제 모두 상용화제로서의 효과를 가지고 있음을 알 수 있으며, SAN-g-MAH가 가장 효과적인 상용화제임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 ABS/PLA 블렌드의 상용성을 높이는 것에 관한 것으로, SAN-g-MAH, EOR-MAH 및 EGMA를 상용화제로 각각 첨가하여 함량에 따른 기계적 강도와 모폴로지 변화를 관찰하였다. 기계적 물

성 측정결과 ABS 1/PLA 블렌드는 세 종류의 상용화제 첨가에 의하여 인장강도와 굴곡강도 및 충격강도 모두 증가하였으며, 세 종류의 상용화제를 비교할 경우에는 SAN-g-MAH를 상용화제로 3 phr첨가한 경우에 가장 우수한 기계적 강도를 나타내었다. ABS 2/PLA 블렌드에 SAN-g-MAH를 상용화제로 첨가한 경우에도 인장강도가 향상되는 것을 나타내었으며, 5 phr 함량에서 가장 높은 인장강도를 나타내었다.

모폴로지 측정 결과 ABS/PLA 블렌드에 첨가한 세 종류의 상용화제에 대하여 PLA droplet 크기가 감소하는 것을 관찰하였으며, 결론적으로 블렌드의 기계적 물성, 모폴로지 측정 결과 ABS/PLA 블렌드에서 SAN-g-MAH, EOR-MAH 및 EGMA 모두 상용화제로서의 역할을 하는 것을 알 수 있으며, 이중 SAN-g-MAH가 가장 효과적인 상용화제임을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 한국연구재단의 일반연구자 지원사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. <http://inventors.about.com/od/pstartinventions/a/plastics.htm>.
2. Christiansen, W. H., "The Phase Behavior of Ternary Blends Containing Polycarbonate, Phenoxy and Polycaprolactone," *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 537(1987).
3. Jacobsen, S. and Fritz, H. G., "Plasticizing Polylactide-The Effect of Different Plasticizers on the Mechanical Properties," *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1303-1310(1998).
4. Jacobsen, S., Degee, P. H., Fritz, H. G., Dubois, P. H. and Jerome, R., "Polylactide (PLA)-A New Way of Production," *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1311-1319(1999).
5. Gross, R. A. and Kalra, B., "Biodegradable Polymers for the Environment," *Science*, **297**, 803-807(2002).
6. Mohanty, A. K., Misra, M. and Hinrichsen, G., "Biofibres, Biodegradable Polymers and Biocomposites: An Overview," *Macromol. Mater. Eng.*, **276/277**, 1-24(2000).
7. Kim, W. S., Kim, I. H., Ha, K. R., Seo, H. J. and Kang, S. C., "Mechanical Properties, Thermal Stability and Biodegradability of Poly(ϵ -caprolactone)(PCL)/Poly(vinyl chloride)(PVC) Blends," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 759-764(2002).
8. Cho, K., Lee, J. and Xing, P., "Enzymatic Degradation of Blends of Poly(ϵ -caprolactone) and Poly(styrene-co-acrylonitrile) by Pseudomonas Lipase," *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 868-879(2002).
9. Matzinos, P., Tserki, V., Gianikouris, C., Pavlidou, E. and Panayiotou, C., "Processing and Characterization of LDPE/starch/PCL Blends," *Europ. Polym. J.*, **38**, 1713-1720(2002).
10. Rosa, D. S., Neto, I. C., Calil, M. R., Pedrodo, A. G., Fonseca, C. P. and Neves, S., "Evaluation of the Thermal and Mechanical Properties of Poly(ϵ -caprolactone), Low-Density Polyethylene, and Their Blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 3909-3914(2004).
11. Kim, T. F., Choi, C. N., Kim, Y. D., Lee, K. Y. and Lee, M. S., "Compatibilization of Immiscible Poly(L-Lactide) and Low Density Polyethylene Blends," *Fibers and Polymers*, **5**, 270-274(2004).
12. Dinorah, H., Jean-Carlos, Z., Alfredo, B. Mario, G., Estrella, L. Alejandro, G. M. and Timothy, P. L., "Miscibility and Crystallization in Polycarbonate/Poly(ϵ -caprolactone) Blends: Application of the Self-Concentration Model," *Macromolecules*, **38**, 5109-5117(2005).
13. Anderson, K. S. and Hillmyer, M. A., "The Influence of Block Copolymer Microstructure on the Toughness of Compatibilized Poly(lactide)/Polyethylene Blends," *Polymer*, **45**, 8809-8823(2004).
14. Singh, G., Bhunia, H., Rajor, A., Jana, R. N. and Choudhary, V., "Mechanical Properties and Morphology of Poly(lactide), Linear Low-Density Polyethylene, and Their Blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 496-502(2010).
15. Reddy, N., Nama, D. and Yang, Y., "Polylactic Acid/polypropylene Polyblend Fibers for Better Resistance to Degradation," *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 233-241(2008).
16. Yoo, T. W., Yoon, H. G., Choi, S. J., Kim, M. S., Kim, Y. H. and Kim, W. N., "Effects of Compatibilizers on the Mechanical Properties and Interfacial Tension of Polypropylene and Poly(lactic acid) Blends," *Macromol. Res.*, **18**, 583-588(2010).
17. Li, Y. and Shimizu, H., "Improvement in Toughness of Poly(L-lactide) (PLLA) Through Reactive Blending with Acrylonitrile-butadiene-styrene Copolymer (ABS): Morphology and Properties," *Europ. Polym. J.*, **45**, 738-746(2009).
18. Eguiburu, J. L., Iruin, J. J., Fernandez-Berridi, M. J. and San Roman, J., "Blends of Amorphous and Crystalline Poly(lactides) with Poly(methyl methacrylate) and Poly(methyl acrylate): a Miscibility Study," *Polymer*, **39**, 6891-6897(1998).