ABS/TiO₂ 복합체 쉬트의 반사율과 굴곡 탄성률

김준홍 · 윤관한[†]

금오공과대학교 에너지융합소재공학부

(2013년 10월 7일 접수, 2013년 10월 28일 수정, 2013년 10월 30일 채택)

Reflectance and Flexural Modulus of ABS/TiO₂ Composite Sheets

Jun Hong Kim and Kwan Han Yoon[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
1 Yangho-dong, Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea

(Received October 7, 2013; Revised October 28, 2013; Accepted October 30, 2013)

초록: 이축압출공정을 이용하여 poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)(ABS)에 titanium dioxide(TiO₂), barium sulfate(BaSO₄), calcium carbonate(CaCO₃)를 함량별로 첨가하여 복합체 쉬트를 제조하였고 복합체 쉬트의 반사율과 굴곡 탄성률을 측정하였다. ABS에 첨가된 충전제의 분산성이 우수한 것을 형태학을 통해 알 수 있었다. TiO₂와 BaSO₄의 함량에 따라 복합체 쉬트의 반사율이 증가하였고, 특히 TiO₂ 20 wt%에 BaSO₄를 5~20 wt%를 첨가한 복합체 쉬트의 경우 반사율이 95% 이상이 얻어졌다. 굴곡 탄성률 또한 TiO₂와 BaSO₄의 함량에 따라 증가하여 ABS/TiO₂/BaSO₄ 조성비 85/10/5(w/w/w)의 1864 MPa에서 ABS/TiO₂/BaSO₄ 조성비 55/20/25(w/w/w)의 3134 MPa로 증가하였다.

Abstract: Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) composite sheets containing titanium dioxide (TiO₂), barium sulfate (BaSO₄), calcium carbonate (CaCO₃) were prepared by using a co-rotating twin screw extruder, and the reflectance and flexural modulus of the composite sheets were measured. The fillers were well dispersed in ABS matrix. The reflectance of composite sheet was increased with increasing TiO₂ and BaSO₄ content. Sheet having TiO₂ 20 wt% composition, with 5~20 wt% BaSO₄ resulted in more than 95% of reflectance. The flexural modulus of composite sheet was increased from 1864 MPa for ABS/TiO₂/BaSO₄ 85/10/5 (w/w/w) to 3134 MPa for ABS/TiO₂/BaSO₄ 55/20/25 (w/w/w).

Keywords: ABS, TiO₂, composite, reflectance, flexural modulus.

서 론

Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)(ABS)는 poly(styrene-acrylonitrile)(SAN)공중합 수지에 polybutadiene을 첨가한 형태로 초기에는 용융혼합에 의해 제조되었으나, 최근에는 butadiene을 입자 형태로 중합시킨 다음 acrylonitrile과 styrene 단량체를 polybutadiene에 그래프트시키는 방법을 사용하여 제조한다. 이러한 ABS는 좋은 가공성과, 높은 기계적 성질, 내화학적, 충격흡수성이 우수한 특징을 가지고 있고, ABS수지와 다른 수지와 복합화를 통해 전기, 사무용 기기, 가정용 기기, 모바일, 자동차 부품, 건축용 등 여러 분야에 사용되고 그 영역을 넓혀가고 있다.¹⁻³

Liquid crystal display(LCD)는 낮은 전력소비, 무게의 경량화 등의 이점이 있어 LCD-TV, 노트북, 휴대전화나 디지털장

치 등 디스플레이 산업에서 널리 사용되고 있고, 최근에는 고효율, 고기능성을 첨가한 LCD를 개발하고 있다.⁴⁻⁹ LCD는 스스로 빛 자체를 방출하지 않기 때문에 backlight unit(BLU)가 필요하며 이를 통하여 균일화된 2차원적 빛을 공급받는다. BLU는 기본적으로 램프, 반사쉬트, 도광판, 프리즘쉬트, 확산쉬트로 구성되어 있고 Figure 1에 그 모식도를 나타내었다. 램프로는 cold cathode fluorescent lamp(CCFL)가 주로 사용되어 왔으나, 긴 수명, 저소비전력, 친환경적 광원인 light emitting diode(LED)로 대체되고 있는 추세이다.^{5,10,11}

반사쉬트는 광원으로부터 나온 빛이 다른 곳으로 세어 나오지 않게 하고, 도광판으로 반사시켜 빛의 손실을 줄여 출력면의 휘도를 높여주는 역할을 한다. 도광판은 램프에서 나온 선 광원을 평면 광으로 바꾸주는 역할을 하고 확산쉬트는 빛을 산란시켜 디스플레이의 출력 면에 골고루 퍼트리지는 역할을 하며 프리즘쉬트는 빛을 굴절 또는 집광시키는 역할을 한다. BLU에 있어서 가장 중요시되는 사항은 높은 휘도와 휘도균일성에 있다. 최근 많은 연구자들이 높은 휘도의 BLU

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

Figure 1. Schematic diagram of backlight unit (BLU).

를 개발하기 위해 연구를 진행하고 있다. Kim 등은 poly(methyl methacrylate)(PMMA)에 기존의 확산 비드에 추가로 유리섬유를 첨가하여 광확산의 확산과 뒤튕림 방지에 대한 연구를 하였고,¹² 또한 확산시트용으로 제작한 poly(ethylene terephthalate)(PET)/polycarbonate(PC)/poly(butylene terephthalate)(PBT)의 물의 흡수, 열적 성질, 기계적 성질, 광학적 성질 및 휘도에 대하여도 연구를 하였다.¹³ 또한 Kim은 아크릴 비드에 실리카 다공체를 혼합한 광 확산제를 PC 매트릭스 수지상에 분산시킨 배합형 확산판을 제조하여 광확산능이 개선되고 내열성 및 기계적 물성이 우수한 BLU용 확산판에 대한 연구 등⁵ 대부분 확산시트에 대한 연구를 하여 휘도를 향상시키는 연구가 많이 진행되어 있다.

이에 반해 반사시트는 확산시트에 비해 상대적으로 연구가 활발하지 못하며 PET 반사시트를 주로 사용하고 있는데, 본 연구에서는 반사시트의 매트릭스를 기존의 PET에서 ABS로 대체가 가능한지를 알아보기 위해 이축압출공정을 이용하여 ABS에 titanium dioxide(TiO_2), barium sulfate(BaSO_4) 및 calcium carbonate(CaCO_3)의 충전제를 첨가하여 배합한 후 복합체 시트를 제조하여 복합체 시트의 반사율 및 굴곡 탄성률의 측정을 통해 반사시트로써의 최적의 충전제 함량을 알아보고자 하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 사용한 ABS(grade: TR-556 NP)는 유동지수가 4 g/10 min으로 LG 화학에서 공급받았으며 충전제인 TiO_2 , BaSO_4 및 CaCO_3 의 입자크기는 각각 400 nm, 1 μm 및 1.51 μm 이고 각각 DuPont, 동호산업 및 KOCH로부터 구입하여 사용하였다.

컴파운딩. ABS에 충전제 종류 및 함량에 따라 배합 전에 미리 혼합을 한 후 80 °C 건조오븐에서 4시간 동안 건조를 하여 수분을 제거하였다. 혼합물은 동방향 이축 압출기(L/D=40, ϕ =30 mm, Bau Tech)를 이용하여 호퍼부분의 온도는 140 °C, 배럴부분의 온도는 각각 190, 210, 220, 230 °C, 다이부분은 240 °C로 하였고 스크루의 속도는 200 rpm의 속도로 압출을 하였으며, 펠렛타이저(Bau Tech)를 이용하여 펠렛 형태로 복합물을 제조하였다. Table 1에는 본 연구에서 제조된

Table 1. Filler Contents

(unit: wt%)				
	ABS	TiO_2	BaSO_4	CaCO_3
ABS/ TiO_2	90	10		
	80	20		
	70	30		
	60	40		
	50	50		
ABS/ TiO_2 / CaCO_3	80	10		10
	70	10		20
	70	20		10
	60	20		20
	85	5		10
	60	30		10
	55	35		10
	50	40		10
ABS/ TiO_2 / BaSO_4	90	5	5	
	85	5	10	
	80	5	15	
	75	5	20	
	85	10	5	
	80	10	10	
	75	10	15	
	70	10	20	
	75	20	5	
	70	20	10	
	65	20	15	
	60	20	20	
	70	25	5	
ABS/ TiO_2 / BaSO_4 / CaCO_3	65	25	10	
	60	25	15	
	55	25	20	
	78	10	2	10
	76	10	4	10
	68	20	2	10
	66	20	4	10

복합체 시트의 충전제 함량을 나타내었다.

반사율 측정. 반사율을 측정하기 위하여 제조된 펠렛 형태의 샘플은 열 압착을 이용하여 220 °C 온도에서 1000 psi 압력 하에서 두께 0.5 mm의 시트형태의 시편을 제조하였다. 제조된 시편은 분광측색계(KONICA MINOLTA, CM-366d)를 이용하여 반사율을 측정 하였다.

굴곡 탄성률 측정. 굴곡 탄성률을 측정하기 위한 시편도

열 압착을 이용하여 동일한 조건에서 두께 1.0 mm, 가로 50 mm, 세로 25 mm의 샘플을 제조하였다. 만능시험기(UTM, SHIMADZU, Japan)를 사용하여 크로스헤드 속도는 1.7 mm/min로 하였으며 span 길이는 32 mm로 설정하여 시편의 굴곡 탄성률을 측정하였다.

형태학. 굴곡 탄성률을 측정한 후 파단면을 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL, JSM-6500F)을 이용하여 관찰하여 충전제들의 ABS 내에서의 분산 상태를 확인하였다.

결과 및 토론

Figure 2는 ABS에 TiO₂를 함량별로 첨가하여 제조된 복합체 쉬트의 반사율을 나타내고 있다. TiO₂의 함량이 증가할수록 반사율이 증가하는 것을 알 수 있고 가시광선 영역인 550 nm를 기준으로 하였을 때, 반사율이 TiO₂ 함량 10 wt% 일 때의 88.5%에서 TiO₂의 함량 50 wt%에서 94.8%까지 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 빛의 차단성이 우수한 TiO₂의 첨가는 반사쉬트의 반사율을 증가시킨다는 것을 알 수 있다. 그러나 TiO₂의 함량이 너무 많으면 복합체 쉬트가 기계적으로 취약하여 쉬트로서 사용되기에는 부족하다. 따라서 적절한 TiO₂의 함량, 즉 취약하지 않는 복합체 쉬트를 제조하기 위해서는 TiO₂ 외에 다른 충전제가 필요한데, Figure 3은 TiO₂ 10과 20 wt%에 CaCO₃을 함량별로 첨가하여 550 nm에서 측정한 반사율을 나타내고 있다. TiO₂ 10 wt%일 때 CaCO₃을 10 wt% 첨가하면 반사율은 91.7%이고 20 wt% 첨가하면 반사율은 92.4%로 CaCO₃을 첨가하지 않았을 때인 88.5%보다 각각 3, 4%의 반사율의 증가를 나타내었다. 이는 백색도의 차이로 CaCO₃을 첨가하지 않았을 때의 반사쉬트보다 CaCO₃을 첨가하였을 때의 반사쉬트의 백색도가 더 높아 백색도로 인한 반사율의 증가로 사료된다. TiO₂ 20 wt%에 CaCO₃을 10 wt% 첨가하면 반사율은 91.4%이고 20 wt%를 첨가하면

91.1%로 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 TiO₂ 20 wt% 이상이 되면 CaCO₃의 백색도 효과보다는 빛의 차단성이 강한 TiO₂가 반사율에 더 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

Figure 4는 TiO₂에 BaSO₄를 첨가하여 550 nm에서의 반사율을 측정한 결과를 보이고 있다. BaSO₄ 역시 빛의 차단성이 우수하여 TiO₂와 함께 반사쉬트의 반사율을 높여주는 역할을 할 것으로 기대하였지만 BaSO₄ 함량에 따라 반사율의 증가가 큰 TiO₂ 10 wt%인 경우를 제외하면 BaSO₄의 효과가 미미한 것을 알 수 있다. 그러나 BaSO₄의 첨가가 없는 Figure 2에서 보여주었던 반사율의 결과와 비교하면 BaSO₄의 첨가가 복합체 쉬트의 전체적인 반사율을 증가시킨 것을 알 수 있다. TiO₂ 20 wt%인 경우 BaSO₄를 첨가하지 않았을 때 약

Figure 3. Reflectance of ABS composite sheets with TiO₂ and CaCO₃ content at 550 nm.

Figure 4. Reflectance of ABS composite sheets with TiO₂ and BaSO₄ content at 550 nm.

Figure 2. Reflectance of ABS composite sheets with TiO₂ content.

Figure 5. Reflectance of ABS composite sheets with BaSO₄ content at a fixed composition of TiO₂/CaCO₃, 20/10 (w/w).

90%의 반사율에서 BaSO₄를 첨가하였을 때 전 실험범위 (5~20 wt%)에서 반사율이 95% 이상의 값을 나타내고 있는 것으로 보아 BaSO₄ 또한 복합체의 반사율에 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다.

충전제 3가지 모두 첨가하였을 때의 반사율을 측정하고자 TiO₂와 CaCO₃의 함량을 각각 20, 10 wt%로 일정하게 하고 BaSO₄의 함량에 따라 반사율을 측정하여 Figure 5에 나타내었다. BaSO₄의 함량이 4 wt%일 때의 550 nm에서의 반사율인 95.3%인 경우를 제외하고는 약 90%의 반사율을 보이고 있다. Figure 4의 결과와 비교하면 반사율에 있어서 CaCO₃의 효과는 크지 않은 것으로 사료된다.

Figure 6은 충전제 및 열 압착을 이용하여 제조된 복합체 반사쉬트의 파단면을 측정된 형태학으로 Figure 6(a)에서 보이는 것처럼 TiO₂는 구형의 모양을 나타내고 있다. 이에 반해 Figure 6(b)에서 보이고 있는 BaSO₄의 경우는 구형의 입자들이 서로 뭉쳐있는 것을 볼 수 있고, Figure 6(c)에서 보이고 있는 CaCO₃의 경우는 바늘모양 뿐 아니라 다양한 모양이 일정한 규칙성을 갖지 못하고 서로 엉켜있는 것을 볼 수 있다. Figure 6(d)는 ABS에 TiO₂만 첨가하였을 때의 형태학으로 TiO₂가 고르게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 일부 TiO₂ 입자가 ABS로부터 빠져나온 것을 볼 수 있지만 전체적으로 ABS와 TiO₂와 충분한 계면 접착력이 있는 것을 알 수 있다. Figure 6(e)에서 보이는 TiO₂와 BaSO₄를 첨가하였을 때의 경우도 TiO₂와 BaSO₄ 입자가 고르게 분산되어 있는 것을 알 수 있고, 특히 BaSO₄ 입자의 경우, 뭉쳐있는 덩어리들이 압출과정에서 서로 분리되어 작은 입자로 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 CaCO₃을 첨가하였을 때도 ABS에 고르게 분산이 되어 BaSO₄ 입자의 경우와 마찬가지로 뭉쳐있던 CaCO₃ 입자들이 분리되어 분산되어 있는 것을 보이는데, 이는 이축압출기로 배합하였을 경우 충전제들의 분산에

Figure 6. SEM photographs of fillers; (a) TiO₂; (b) BaSO₄; (c) CaCO₃; and the composite sheets; (d) ABS/TiO₂ 50/50; (e) ABS/TiO₂/BaSO₄ 70/20/10; (f) ABS/TiO₂/CaCO₃/BaSO₄ 65/20/10/4.

Table 2. Filler Contents of the Samples Having More than 95% of Reflectance

Sample	Reflectance(%)
ABS/TiO ₂ /BaSO ₄ 75/20/5	95.09
ABS/TiO ₂ /BaSO ₄ 70/20/10	95.64
ABS/TiO ₂ /BaSO ₄ 65/20/15	95.85
ABS/TiO ₂ /BaSO ₄ 60/20/20	95.62
ABS/TiO ₂ /BaSO ₄ /CaCO ₃ 66/20/4/10	95.33

크게 문제가 없음을 보여주고 있다.

Table 2는 550 nm에서의 반사율이 95% 이상 시료들의 충전제 함량을 표시하였다. TiO₂ 20 wt%일 때 BaSO₄ 함량에 무관하게 반사율이 95% 이상을 나타내었는데, 이는 복합체 쉬트의 반사율에 TiO₂ 함량이 절대적이고 BaSO₄는 보조적인 역할을 한다고 사료된다. 이는 Figure 4에서 보이는 것과 같이 BaSO₄ 함량이 20 wt%이고 TiO₂ 함량을 달리 하였을 때 TiO₂ 함량 20 wt%를 제외하고는 모두 반사율이 95% 이하의 값을 나타내는 것으로 알 수 있다.

Figure 7은 TiO₂ 함량과 BaSO₄ 함량을 달리하여 제조된 시편의 굴곡 탄성률을 나타내고 있다. TiO₂가 10 wt%일 때 BaSO₄ 함량이 5에서 20 wt%로 증가할 경우 굴곡 탄성률도

Figure 7. Flexural modulus of ABS composite sheets with TiO₂ and BaSO₄ content at the composition of ABS/TiO₂/CaCO₃/BaSO₄ 65/20/10/4.

1864에서 2041 MPa로 증가하는 것을 알 수 있고, TiO₂가 20 wt%일 때도 BaSO₄ 함량이 5에서 20 wt%로 증가할 경우, 역시 1830에서 2426 MPa로 증가를 보였다. 또한 TiO₂가 25 wt%일 때도 2037에서 3134 MPa로 증가를 하였다. 약간의 오차는 있지만 BaSO₄ 함량에 따라 굴곡 탄성률이 증가하는 것을 알 수 있고 TiO₂ 함량에 따라서도 증가하는 것을 알 수 있다. 흥미로운 것은 충전제의 함량이 같은 시료끼리 비교해보았을 때이다. TiO₂/BaSO₄ 10/20(w/w)의 굴곡 탄성률은 2041 MPa, TiO₂/BaSO₄ 20/10(w/w)의 굴곡 탄성률은 2133 MPa로 약 90 MPa 정도 차이가 났고, TiO₂/BaSO₄ 10/15(w/w)와 TiO₂/BaSO₄ 20/5(w/w)일 때의 굴곡 탄성률은 1991과 1830 MPa로 약 160 MPa의 차이를 보였다. TiO₂와 BaSO₄의 첨가만으로 이루어져 있는 시료의 굴곡 탄성률은 각각의 조성비와 관계없이 충전제 자체의 전제함량에 비례하는 것을 알 수 있었다. 이와는 다르게 TiO₂/BaSO₄/CaCO₃ 20/4/10(w/w)의 굴곡 탄성률은 3167 MPa로 충전제의 함량이 비슷하게 첨가되었던 TiO₂/BaSO₄ 20/15의 굴곡 탄성률인 2424 MPa보다 약 700 MPa 정도의 큰 차이를 보였는데, 이는 Figure 6(c)에서 보는 것처럼 CaCO₃ 입자모양이 균일하지 않고 바늘모양을 가지고 있기 때문에 비교적 입자모양이 균일하고 고른 TiO₂와 BaSO₄보다 굴곡 탄성률에 더 많은 영향을 끼치는 것으로 예상할 수 있다.

결론

동방향 이축압출기를 통하여 ABS수지에 TiO₂, BaSO₄, CaCO₃을 함량별로 첨가하여 복합체 쉬트를 제조하였고 복합

체 쉬트의 반사율과 굴곡 탄성률을 측정하였다. 복합체 쉬트의 반사율 측정결과 TiO₂, BaSO₄의 함량이 증가할수록 반사율은 상승을 하였고, 특히 TiO₂가 20 wt%일 때 BaSO₄를 첨가하지 않았을 때보다 첨가하였을 때 반사율은 약 4% 정도로 비교적 크게 향상하였고 BLU 반사쉬트에 사용하기 적합한 95% 이상의 반사율을 보여주었다. 하지만, CaCO₃을 첨가하면 반사율은 하락하는 경향을 보였다. TiO₂가 10에서 25 wt%로 증가할 경우 추가된 BaSO₄ 함량에 따라 굴곡 탄성률도 1864에서 3134 MPa로 증가를 하였다. CaCO₃은 굴곡 탄성률에도 영향을 크게 미쳤는데 충전제의 함량이 비슷하게 첨가되었던 TiO₂/BaSO₄ 20/15 (w/w)의 조성과 TiO₂/BaSO₄/CaCO₃ 20/4/10 (w/w/w) 조성을 비교하면 굴곡 탄성률이 2424에서 3167 MPa로 증가하였다.

이번 연구에서 반사율을 통하여 반사쉬트를 PET에서 ABS로의 대체가 가능한지를 알아보았는데, 반사율 측면만 고려하면 가능성이 있지만 아직 ABS 복합체 쉬트의 기계적 취약성에 대한 해결이 남아있어, 반사율에 영향을 주지 않으면서 ABS의 취약성을 개선할 수 있는 복합수지의 개발이 현 단계에서는 필요하다.

감사의 글: 본 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. M. Kim and C. H. Lee, *Polymer Science and Technology*, **3**, 379 (1992).
2. D. W. Jin, K. H. Shon, B. K. Kim, and H. M. Jeong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 705 (1998).
3. L. A. Utracki, *Commercial Polymer Blend*, Chapman&Hall, UK, 1998.
4. C. H. Chien and Z. P. Chen, *Microsyst. Technol.*, **15**, 383 (2009).
5. H. J. Kim, D. W. Kim, and S. W. Kim, *Polymer(Korea)*, **36**, 761 (2012).
6. Z. Sun, J. Chang, N. Zhao, W. Jin, and Y. Wang, *Optik*, **212**, 760 (2010).
7. B. Y. Joo and D. H. Shin, *Displays*, **31**, 87 (2010).
8. C. F. Chen, C. C. Wu, and J. H. Wu, *Optik*, **121**, 847 (2010).
9. A. Tagaya, S. Ishii, K. Yokoyama, E. Higuchi, and Y. Koike, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 2241 (2002).
10. R. Lu, S. Gauza, and S. T. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **488**, 246 (2008).
11. Y. H. Ju, J. H. Park, J. H. Lee, J. Y. Lee, K. B. Nahm, J. H. Ko, and J. H. Kim, *J. Opt. Soc. Korea*, **12**, 25 (2008).
12. G. H. Kim, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1729 (2005).
13. G. H. Kim, W. J. Kim, S. M. Kim, and J. G. Son, *Displays*, **26**, 37 (2005).