

SAN 수지

차 진 영 · 권 회 철

개 요

SAN 수지 또는 AS수지로 알려진 Styrene과 Acrylonitrile의 공중합체는 투명성, 내열성의 특징을 가진 범용 투명 Plastics으로 폴리스티렌의 내열성, 내유성, 강성 등의 결점을 개량할 목적으로 개발된 것으로, 일반적으로 SAN 수지로 불리워지고 있다.

SAN 수지는 저렴한 가격에 비하여 전기적 및 기계적 성질, 내약품성, 치수안정성, 케톤류를 제외한 내용제성, 광학적 투명성 등이 우수하여 신규 및 기존 고가의 수지가 사용되고 있는 시장에 침투 가능성이 크고, 실제 조금씩 대체되어 가고 있으며, Gas 투과도가 낮은 특성을 이용하여 그 용도가 다양한 수지이다.

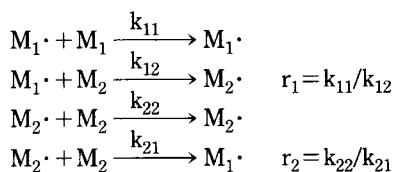
Styrene과 Acrylonitrile의 공중합 이론

라디칼 중합에 의한 공중합 반응에 있어서, 생성되는 공중합체의 조성은 각 단량체의 상대적 반응성과 농도에 의해서 조절된다.

어떤 한 단계에서 생성된 공중합체 중의 단량체 M_1 의 몰분율을 F_1 , 그 단계에서의 미반응 단량체 M_1 , M_2 의 몰분율을 각각 f_1 , f_2 라 하면 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$F_1 = (r_1 f_1^2 + f_1 f_2) / (r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2) \quad (1)$$

여기서 r_1 , r_2 는 각각 M_1 , M_2 의 반응성비로서 다음과 같이 성장반응 단계에서 정의된다.



단량체에 따라 반응성비가 다르고 단량체 농도도 변할 수 있으므로, 성장반응에서 각 단량체는 일반적으로 서로 다른 속도로 중합쇄에 연결되게 된다.



차 진 영

1978 울산대 화공과(공학사)
1982 PS 생산과 근무
1987 PS 생산과 과장
1990~ 한남화학 기술연구소
현재 PS/SAN 선임연구원



권 회 철

1988 전남대 화공과(공학사)
1986 전남대 화공과(공학석사)
1990~ 한남화학 기술연구소
현재 PS/SAN 연구원

SAN Resin

한남화학주식회사 기술연구소 제 1 연구실(Jin Young Cha and Hee Chul Kwon, HANNAM Chemical Corporation R & D Center, 42-25, Sung Am-Dong ULSAN P. O. Box 17, Korea)

따라서, 어떤 한 순간에 생성된 공중합체의 조성은 그 때의 단량체 조성하고 반드시 일치하지는 않는다.

그러나, 어떤 중합 체계에서는, 생성되는 공중합체의 조성하고 미반응 단량체의 조성이 일치하는 azeotropic 조성이 존재한다.

즉 $F_1=f_1$ 이다. 상기 식과 (1)식에서, 아래의 조건하에서 azeotropic 조성을 다음과 같이 유도해 낼 수 있다.

IF r_1 and $r_2 > 1.0$, or $r_2 < 1$ and $r_1 < 2 - r_2$

$$F_1 = f_1 = \frac{1 - r_2}{2 - (r_1 + r_2)} \quad (2)$$

Styrene(r_1)과 AN(r_2)의 공중합의 경우, 각각의 반응성 비는 $r_1 = 0.35 \sim 0.47$ 및 $r_2 = 0.02 \sim 0.05$ 로 보고되어 있다. $r_1 = 0.4$, $r_2 = 0.04$ 로 두면 (2)식에서 azeotropic 조성은 75 wt. % Styrene, 25 wt. % Acrylonitrile이 된다. Fig. 1은 괴상중합에 의해 생성된 SAN에 있어서 단량체와 공중합체의 조성 사이의 관계를 나타낸 것이다.

중합시킬 단량체 혼합액의 초기 조성이 azeotropic 조성이 아니면 반응이 진행함에 따라 미반응 단량체의 조성은 azeotrope에서 점점 멀어진다. 이것은 AN이 중합체에 연결되는 속도가 Styrene보다 늦거나(초기 조성이 azeotrope보다 많은 AN을 포함한 경우) 또는 빠르기(초기 조성이 azeotrope보다 적은 AN을 포함할 경우) 때문이다. 이 결과로, 불투명하고 깨어지기 쉬운 등 물성이 좋지 않은 불균일 조성의 공중합체가 얻어진다.

Batch 중합을 할 때 일어나는 이러한 조성의 변화를 피하기 위해 semibatch 방식이 일반적으로 쓰이고 있다. 이 방식에서는, 어떤 한 단량체 또는 두 단량체 모두를 중합 진행 중에 연속적 또는 간헐적으로 가하여 줌으로서 단량체 조성을 일정하게 유지시킨다.

다음 한 방법은, 처음부터 조성이 azeotrope이거나 그 근처인 단량체 혼합액을 중합시켜, 반응을 종결하기 전에 조성 변화가 일어난다 해도 별로 크게 염려하지 않는 것이다.

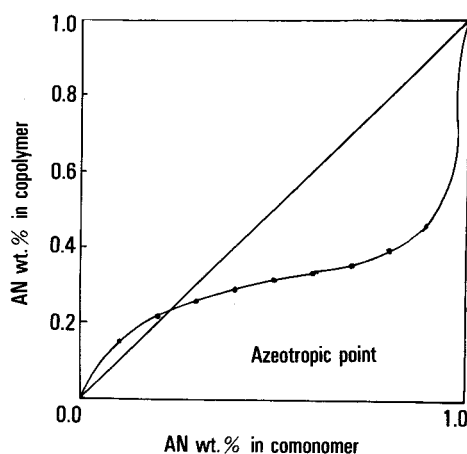


Fig. 1. AN cont. with comonomer composition curve.

중합 방법

공업적으로 SAN 수지는 유화, 현탁 및 괴상중합 등의 방법에 의해 제조되고 있으며, 각 방법의 장단점을 이용하여 최종 용도에 적합한 공정을 채택하고 있다.

연속식 괴상중합 공정에 의해 제조된 SAN은 유화제나 현탁안정제 같은 불순물을 함유하지 않으므로 색깔이나 투명성이 뛰어난 반면, 공정상 교반 및 반응열 제거 등의 고기술을 요하고 있다.

유화 및 현탁중합법은 투명성은 저하되나 중합이 쉽고 고분자량의 수지를 얻을 수 있는 장점이 있다. 유화중합에 의한 SAN수지는 같은 방법에 의해 제조된 ABS Graft와 blending하기에 적합하다.

SAN 수지의 물성 및 특성은 AN함량이 커질수록 우수하게 되지만, 반면 가공성이나 가공 공정중 열안정성 등은 나빠지게 된다.

특히 가공 공정중의 열에 의한 황변현상이 문제가 되고 있다. 실제로 AN함량이 높은 SAN수지 제조와 같은 특별한 경우를 제외하고는 여타공정에 비해 투명성, 색깔 및 기타 물성이 우수한 연속식 괴상중합방법이 널리 이용되어지고 있다.

SAN 수지의 특성

SAN 수지의 최대특징은 그 투명성과 함께 공업용 재료로서 필요한 제물성의 균형이 우수한 점에 있다.

현재까지 알려진 열가소성 투명 Plastics의 종류로는 PC, CAP, SMA, Clear ABS, SMMA, PMMA, PVC, S-B, SAN, GPPS 등이 있다. 이중 가장 저렴한 GPPS는 내충격성, 내약품성 및 내스트레스크래킹 등이 떨어져 강도와 내구성이 필요로 하는 기계부품에는 본질적으로 적합하지 않다. 이 때문에 SAN수지는 공업용 투명 Plastics으로서의 필요한 품질을 유지한 가장 싼 재료이고 User의 Cost 절감과 합리화의 요구에 대응하는 재료로서 안정된 용도를 확보하고 있다.

Table 1, 2에 투명 Plastics의 특징 및 물성범위를 비교했는데 표에서 알 수 있듯이 SAN 수지의 강성, 내열성 및 내약품성은 PMMA(Polymethylmethacrylate) 수지에 비해 우수하거나 거의 같은 정도이고 GPPS보다 우수하다.

특히 개솔린, 등유, 유기산 등의 약품과 접촉했을 경우 크레이징이 발생하는 정도가 PVC를 제외한 메타크릴계, PC 등 전술한 투명 Plastics보다 적으므로 파이프, 화장품, 살충제, 기름 등에 접촉하는

용도에 적합하다.

반면 자연색의 색조가 Acrylonitrile을 함유하고 있으므로 약간 황색을 띄고 있어 이 때문에 투명도가 약간 떨어지며, 외관을 저해하는 요인으로 작용하여 대부분의 경우 착색하여 사용하고 있다.

주지하듯이 PMMA 수지는 내후성이 우수한 Plastics으로 알려져 왔다. SAN 수지는 PMMA에 비해 내후성 비교적 떨어지나 자동차의 램프 COVER에 사용되고 있는 실정으로 보아도 실용상 옥외 사용에 충분히 견디는 수준에 있다. 그 실례를 Fig. 2, 3에 나타내었다.

그밖에 강성, 치수안정성, 팽택 또는 전기특성 등의 제특성도 스티렌계 수지의 공통의 특징으로서 우수하며, 성형가공성도 PMMA수지에 비해 양호한 점 등이 공업용 재료로서 적합한 투명 Plastics이다.

SAN수지의 GRADE 및 용도

SAN의 특성은 Acrylonitrile과 Styrene의 조성비 및 분자량으로 결정되므로, SAN의 Grade는 AN 함량, 분자량에 의해 기인된 내열성, 유동성, 강성의 차이로 구분된다. SAN 수지는 일반용, Acrylonitrile 함량이 높은 고강성, 내열성 Grade의 주종에서 용도 분야의 확대와 User의 Needs의 다양화에 따라 고

Table 1. 투명 Plastics의 특성 비교

투명 Plastics	가공성	내약품성	강인성	UV안정성
SAN	☆	◎	○	△
GPPS	☆	△-○	◇	◇
S-B	☆	◇	○	◇
PVC(Rigid)	△	☆	○	○
PMMA	○	○	○	☆
SMMA	☆	△	○	○
Clear ABS	○	△-○	☆	○
SMA	○	△	◇	○
CAP	-	◇-△	○	-
PC	△	◇	☆	○

☆ : 매우 우수 △ : 보통
 ◎ : 우수 ◇ : 부족
 ○ : 양호

Table 2. 각종 투명 Plastics의 열적, 물리적 성질 범위

투명 Plastics	열변형온도 (°C)	인장강도 (Kg/cm ²)	굴곡강도 (Kg/cm ²)
SAN	95~100	680~840	37930~42910
GPPS	77~93	365~530	28130~33060
S-B	70~76	280	12660
PVC(Rigid)	65~66	422~540	25320~26020
PMMA	74~99	490~770	26730~31650
SMMA	96~99	570~680	31650~35170
Clear ABS	71	515	30000
SMA	105~115	365~570	22510~33050
CAP	43~110	140~550	8440~24600
PC	130~140	560~740	21100~24600

열변형온도 : annealed data at 18.6 Kg/cm²

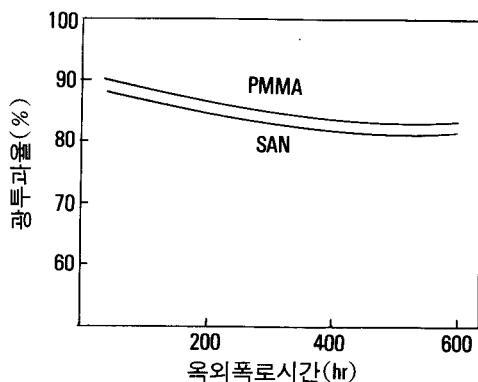


Fig. 2. 옥외폭로 시간에 따른 광투과율.

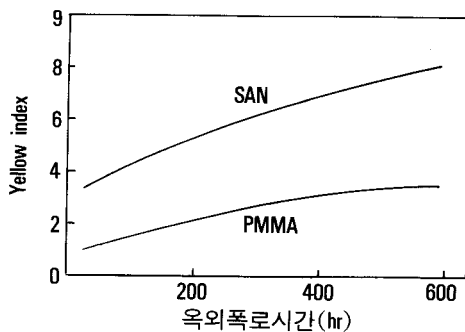


Fig. 3. 옥외폭로 시간에 따른 황변지수.

Table 3. 투명 Plastics의 광학적 성질

투명 Plastics	광투과율 (%)	Haze (%)	굴절율
SAN	85~89	2~3	1.57
GPPS	87~92	1~3	1.59
S-B	89~90	1~3	1.57
PVC(Rigid)	76~82	8~18	1.53
PMMA	88~92	2~3	1.49
SMMA	90	2~3	1.57
Clear ABS	72~88	6~10	1.54
SMA	86~88	1~2	1.58
CAP	87~89	1~3	1.47
PC	86~89	2~4	1.58

유동, 고투명 Grade, 대전방지 Grade의 수요가 증가되는 추세이다. 한편 유리섬유강화 Grade는 1965년 전반부터, 이른바 엔지니어링 Plastics으로서, 높은 강성이나 내열성이 요구되는 용도에 사용되고

Table 4. SAN 수지의 용도 예

수요분야	용도 예
전기기구	선봉기 날개, TV 전면 cover, 헤어드라이 case, 전력계 cover, 냉장고 crisper, Video tape case, Juicer mixer 부품, 통신 기기부품, 커피 maker, 진공청소기 부품, 전축 dust cover
자동차부품	배터리 case, 테일램프 cover, Meter cover, Instrument panel lenses, 콘솔 cover
기타기기	시계 cover, 복사기 cover, 윤활유 용기, 타이프라이터 부품, 오일필터 case, 각종 스케일판, 각종 보빈류
잡화	1회용 라이타, 화장품 용기, 만연필, 샤프펜슬심 case, 치솔대 헤어 브리쉬, 각종 식기, 부엌용품, 일반 case류, 의약 보관 부품

있다.

SAN 수지의 용도 예는 Table 4와 같은데 대부분 메타크릴수지가 사용되고 있었던 것으로 SAN수지의 품질과 저렴한 가격으로 인하여 시장 침투가 가능하였으며 앞으로도 이들 수지의 대체와 새로운 분야의 용도 확대가 전망된다.

SAN 수지의 성형가공 특성

사출성형

1) 예비건조

SAN 수지는 Polystyrene에 비해 Acrylonitrile에 의해 0.3~0.6% 수분을 함유하고 있어서 흡습성이 높기 때문에 습도가 낮은 장소에 보관하여야 하며 열풍순환식 건조기, Hopper Dryer로 80~85℃에서 2~4시간 건조하여 사용하는 것이 바람직하다. 이는 고온에서 장시간 건조시 Yellowish(황변)해지는 가능성이 있기 때문이다.

2) 성형조건

SAN은 Methacryl계 수지에 비해 유동성이 좋으나 Polystyrene에 비해 유동성이 대등하거나, 다소 나쁘기 때문에 실린더 온도, 사출압력, 금형온도 등의

성형조건 선택에 주의해야 한다.

① Cylinder 온도

SAN은 Grade에 따라 차이가 있기 때문에 그 성형기에 맞는 성형조건을 설정해야하며 일반적으로 Cylinder 온도는 200~220℃이고 최고 260℃까지 가능하다.

② 사출압력

일반적으로 사출압을 높게, 충전속도를 빠르게 하면 표면상태는 양호하게 되며 적정 사출압력은 성형기에 따라 차이가 있으나 통상 500~800 kg/cm² 정도이다. 사출압이 과도하게 높으면 이형불량이 되기 때문에 주의를 요한다.

③ 금형온도

금형온도는 품질과 생산성에 큰 영향을 미치기 때문에 주의하여야 한다. 금형 온도는 50~70℃가 적당하며 금형온도가 높을 경우 성형품의 내부 응력이 적게 되고 크레이징도 적게되나 생산성 저하와 수축이 발생된다. 역으로 금형온도가 낮으면 표면 고화가 빠르고 은조와 Flow Mark의 원인이 된다. 금형온도가 불균일하면 수축 및 광택 불균일이 발생하기 때문에 주의하여야 한다.

〈금형온도의 균일화〉

- 냉각 Line은 Cavity, Core 방향으로 흐르게 한다.

- 냉각수 온도를 정확히 조절한다.

- 유량, 유속을 될 수 있는 한 크게 한다.

- 냉각의 면적은 될 수 있는 한 크게 한다.

④ Annealing

성형품의 종류에 따라 내부응력이 남게 되고 이 내부응력을 가능한한 제거하면 강도, 내열, 내약품성이 양호하게 되기 때문에 Annealing하는 것이 바람직하며 통상 Annealing은 열변형 온도보다 약 10℃ 낮은 온도에서 1~2시간 하여 준다.

⑤ 이형제

가장 좋은 방법은 최소의 이형제를 사용하는 것이다. 지나친 양의 이형제는 색상 및 2차 가공에 영향을 미치므로 이형제는 반드시 SAN과 상용성이 좋은 이형제를 선택해야 한다.

⑥ 기타

상용성이 없는 GPPS, HIPS 등의 혼입은 은조 또는 상분리 현상을 나타내며 특히 Methacryl계의 혼입은 흐림현상을 나타내기 때문에 주의하여야 하며, SAN 수지의 Scrap을 재사용할 경우에 Scrap 비율이 크면 색상변화를 생기게 할 우려가 있기 때문에 이점에 유의하여야 한다.

2차 가공

SAN은 접착, 도장, Hot Stamp, 인쇄 등의 2차 가공이 용이하다.

1) 접착

주로 용제형 접착제가 사용된다. SAN을 5~10% Solventing하여 사용하며 용제는 MEK, Acetone, Styrene Monomer, Trichloroethylene 등의 速乾性이 우수한 용제가 사용된다.

2) 도장

도장시의 크레이징 발생을 방지하기 위하여 용제 선택시 주의해야 하고 성형품의 내부응력을 될 수 있는 한 적게하는 성형조건을 설정하여야 한다.

3) 인쇄

Hot Stamp, Silk 인쇄 등에 뛰어난 인쇄 특성이 있으나 잉크에 함유된 용제에 의해 크레이징 및 크랙을 발생시키는 경우가 있으므로 유의하여야 한다.

수요동향 및 향후전망

전반적인 불황하에서 일부성장기에 있는 엔지니어

Table 5. 미국의 SAN 수요

용 도	(단위 : 톤)	
	1990년도	1991년도
용 구 · 도 구	5,000	4,000
자 동 차	3,000	3,000
맛 데 리 용	1,000	2,000
킴 파 운 드	5,000	5,000
가 정 용 품	10,000	10,000
포 장 재 성 형	5,000	5,000
기 타	8,000	8,000
합 계	37,000	37,000

자료 : Chemical Journal 1992. 4. 1

어링 프라스틱을 제외하고 대부분의 수지의 수요가 감퇴하였다.

이러한 환경속에서 SAN 수지는 Table 5에 나타난 미국 시장을 살펴보면, 자동차, 가정용품 분야에서 착실하게 수요를 유지하였고 밧데리용 수요는 100% 성장되었으며, 그밖의 기기분야에서 각종사무기기의

보급에 따라 금후의 성장이 기대된다. 또 잡화분야에서는 문구, 화장용품의 수요가 안정되어 있고 일회용 라이터의 꾸준한 신장과 식기 건조기용으로서의 새로운 용도 개발이 추진되고 있어 금후로도 이 경향이 지속될 것으로 보인다.