Polymer (Korea) Vol. 26, No. 3, pp 307 315 (2002)

용매 함량이 내충격성 폴리스티렌의 형태구조 및 고무 입도분포에 미치는 영향

정한균 · 박정신 · 장대석 · 이성재†
수원대학교 공과대학 고분자공학과
(2001년 11월 15일 접수, 2002년 3월 29일 채택)

Effect of Solvent Content on Morphology and Rubber Particle Size Distribution of High Impact Polystyrene

Han Gyun Jeoung, Jung Shin Park, Dae Suk Jang, and Seong Jae Lee†
Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, Suwon 445-743, Korea
†e-mail : sjlee@mail.suwon.ac.kr
(Received November 15, 2001;accepted March 29, 2002)

요 약 : 폴리스티렌의 취약한 성질을 개선한 내충격성 폴리스티렌 (HIPS)의 내충격성에 영향을 주는 요소는 분산된 고무상 입자의 크기 및 입도분포, 분자량, 형태구조, 그래프트율 등이다. 이에 따라 HIPS의 물성은 영향을 받으므로 이를 조절하거나 파악하는 것은 중요하다. 본 연구에서는 HIPS의 벌크-용액중합에서 용매함량이 고무입자의 형태구조 및 입도분포, 최종 물성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 먼저 중합 진행에 따른 분산상의 입도분포를 측정함으로써 상역전 현상의 변화 추이를 파악하여 전중합 시간을 결정하였다. 중합시 분산용매는 적절한 양에 도달하기 전까지는 고무입자의 크기가 증가하였으며, 그 후에는 점차적으로 감소하였다. 고무상의 형태구조는 분산용매가 증가함에 따라서 그래프트율이 증가하는 형태구조로 바뀌는 것으로 사료된다. 분산용매가 첨가됨에 따라 유변물성 및 인장물성이 취약해졌는데, 이는 분산용매에 의한 사슬이동반응이 매트릭스상인 폴리스티렌의 분자량을 감소시킨 점과 잔류 용매의 존재 때문이었다. 하지만 내충격성은 분산입자의 크기가 증가한 경우 향상되는 경향을 보였다.

ABSTRACT : Major factors affecting the impact resistance of high impact polystyrene (HIPS), the rubber-toughened grade of polystyrene, are rubber-phase particle size and size distribution, molecular weight, morphology, and degree of grafting. Accordingly, it is important to control or investigate these factors. In this study, the effect of solvent content was analyzed by the morphology and particle size distribution of rubber phase, and final properties in bulk-solution polymerization of HIPS. The prepolymerization time was, first, determined by measuring the evolution of particle size distribution of dispersed phase to explain the phase inversion with time. As the solvent content increased, the size of rubber particle increased and then gradually decreased. Rubber-phase morphology was likely to have higher degree of grafting as the solvent content increased. Rheological and mechanical properties decreased as the solvent content increased because of the decrease of matrix molecular weight due to the chain transfer reaction to solvent and the existence of residual solvent. Nevertheless, the impact resistance seemed to increase when the rubber particle size increased.

Keywords : *high impact polystyrene, solvent content, rubber-phase particle size, particle size distribution, rheological properties, mechanical properties.*

서 론

고무강화 플라스틱은 1927년 Ostromislensky가 고무가 용해된 스티렌 단량체(SM)를 중합하는 공정을 개발하면서 시작되었다.[1] 하지만 이 공정으로 생산한 제품은 높은 가교에 의한 성형상의 문제로 개발이 중단되었다. 본격적인 내충격성 폴리스티렌 (HIPS: high impact polystyrene) 생산은 Dow Chemical 사에서 새로운 연속 중합공정을 도입하면서 시작되었다.[2] 이 공정에서는 고무가 용해된 SM을 초기 중합 단계에서 교반을 가하여 고무를 입자 형태로 형성시켜 표면 광택을 향상시켰으며, 연속공정 결과 생산단가를 낮추는 효과를 가져왔다. 오늘날까지 실제 생산 공정에서 이와 같은 방법을 주로 선호하고 있다. HIPS는 이후 점진적인 발전을 이루어 왔으며, 낮은 온도에서도 보다 높은 충격강도를 얻기 위하여 중합시 사용되는 고무를 SBR에서 유리전이온도가 보다 낮은 폴리부타디엔(PB)으로 교체하면서 광범위한 온도 범위에서 우수한 내충격성을 지니게 되었다.

HIPS는 기본적으로 폴리스티렌(PS)과 PS가 그래프트된 PB의 블렌드 형식으로 구성되어 있으며, PS가 그래프트된 PB는 매트릭스상인 PS에 분산된 입자의 형태로 존재하며, 입자의 형태구조의 종류와 크기에 따라서 충격강도, 인장강도, 표면 광택 및 용융체 점도 등에 크게 영향을 끼친다.[3-7] 이와 같이 HIPS의 다양한 물성에 영향을 주는 고무입자의 형태는 중합시 상역전이 일어나기까지인 중합초기 단계에서 일어나게 된다.[8] 또한 고무입자의 형태는 여러 가지로 분류할 수 있는데 이는 PS와 PB가 어떠한 공중합체 형태로 존재하는가에 영향을 받는다. 지금까지 알려진 바로는 PS와 PB가 이블록, 삼블록, 혹은 다블록 공중합체를 형성할 때, 공중합체 내의 PS가 어느 정도로 구성되어 존재하는가에 따라 고무입자의 형태에 영향을 준다고 연구된 바 있다.[9-11] 일반적으로 알려진 여러 가지 고무입자의 형태로는 capsule, maze, shell, rod, cluster 등이 있다. 모든 고무입자는 각각 고유의 특징을 가지고 있는데, capsule 형태의 경우 반투명한 성질을 가지고 있으며, cluster의 경우는 가시광선의 파장보다 작은 rod나 droplet이 모여 큰 입자를 이룬 것이므로 cluster의 크기 및 분포, 구조, 도메인과 매트릭스의 분극률 차이를 조절하면 투명한 성질을 갖는 HIPS로도 제조될 수 있다. 특히 투명한 HIPS는 PS와 PB가 스타블록 공중합체를 형성할 경우 확실한 제조가 가능하지만, 이를 위해서는 여러 단계에 걸친 음이온 중합방법을 거쳐야 한다.[12] 한편, 고무입자의 크기는 상역전이 일어난 직후 중합물의 점도가 높은 상태로 도달되기 전에 결정된다. 이 때 입자크기의 조절은 여러 가지 변수에 의해서 가능한데, 중합시 적용되는 교반속도, 고무함량, PS상과 PB상의 점도비, 계면장력 등을 대표적으로 꼽을 수 있다. 교반속도에 따른 입자크기의 영향은, 1950년대 초에 그 영향에 대한 연구를 시작한 이후 많은 연구가 이어졌다.[13,14] 일반적으로 교반속도의 증가는 고무입자의 크기를 감소시키는 것으로 알려져 있지만, ABS의 벌크중합의 경우 너무 높은 교반속도는 입자들의 재응집을 유발시켜 오히려 크기가 증가되는 현상도 보고되어 있다.[15] PS상과 PB상간의 점도비가 입자의 크기에 미치는 영향에 대한 연구는 정성적인 측면에서 보고되었으나,[16,17] 정량적인 측면에서는 두 상간의 점탄성, 전단속도, 물질이동과 같은 보다 복잡한 현상이 결부되어 연구가 어려운 실정이다. 두 상의 점도비는 보통의 경우 실용적으로 분자량으로 대치되어 인식되는데, 고정된 PB의 분자량에 대비하여 PS를 조절하는 경우와 그 반대의 경우가 있다. 이런 경우 PS의 분자량이 증가하거나 PB의 분자량이 감소할 경우 PB 입자의 크기가 감소하게 된다.[9] 계면장력이 입자크기에 미치는 원인에 대해서는 그래프트 공중합체나 블록 공중합체와 크게 연관성이 있다. 중합초기에 그래프트 공중합체의 증가나 추가적인 블록 공중합체의 생성은 에멀젼 내의 계면활성제와 같은 역할을 하여 고무입자의 크기를 감소시킨다. 일반적으로 HIPS 내의 그래프팅은 초기 생성된 라디칼이 PB의 분자내의 allylic 수소를 탈취하면서 시작되는데,[18] 이는 부가적으로 사용하는 중합개시제에 의해서도 영향을 받는다. 중합개시제로 azobisisobutylonitrile (AIBN)을 사용할 경우에는 그래프팅이 일어나지 않지만, benzoylperoxide (BPO)를 사용할 경우에는 그 효과는 상당히 큰 것으로 알려져 있다.[19]

이상과 같이 지금까지의 연구결과를 종합해 보면 HIPS에 대한 주된 관심분야중의 하나는 고무상 입자의 크기 및 입도분포를 조절하기 위한 다양한 중합조건의 영향에 대한 연구로 요약할 수 있다. 하지만 중

합조건의 여러 영향 중에서 분산용매가 고무입자의 크기 및 입도분포에 미치는 영향에 대해서는 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 HIPS의 벌크-용액중합에서 분산용매의 함량을 변화시켜 가며 HIPS를 제조한 후 고무상 입자의 형태구조 및 크기, 입도분포에 미치는 영향을 해석하고 이에 따른 사용상의 기계적 물성에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 고찰하였다. 고무입자의 형태구조와 입도분포는 TEM과 입도분석기를 사용하여 분석하였고, 평균 분자량, 열중량 분석, 유변물성을 측정한 다음, 인장시험 및 충격시험을 통하여 용매 함량에 따른 물성 변화의 상관관계를 조사하였다.

실 험

시 약. 모든 중합실험에 사용된 SM은 Showa Chemical 사의 시약을 감압 증류하여 정제한 후 사용하였다. 첨가한 고무는 PB로 Aldrich 사의 제품(36% cis, 55% trans, 9% vinyl, MW=420000 g/mol)을 사용하였고, 중합시 점도상승 억제, 중합열 분산 및 입자크기 및 입도분포를 조절할 목적으로 사용한 희석 용매인 에틸벤젠 (EB)은 Junsei Chemical 사의 제품을 그대로 사용하였고, 중합개시제로는 BPO를 메탄올로 정제하여 재결정을 얻고 진공 건조한 후 사용하였다. 실험 분석용으로 제조하는 재료이므로 해석상의 어려움을 배제하기 위해 UV 안정제, 산화방지제 등과 같은 첨가제는 사용하지 않았다. 그 밖의 MEK, 톨루엔, 이소프로판올 등과 같은 용매 및 분석용 시약은 구입한 1급 시약을 추가적인 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

중합원료 준비. 중합을 하기에 앞서 PB를 잘게 잘라 SM 혹은 EB가 포함된 SM에 넣은 후 자력 교반기로 교반하에 용해시켰다. 용해시 중합원료의 조성은 다음과 같다. 일반적으로 상업화된 HIPS에 함유된 PB 양은 5%(이하 wt%) 이상이지만 본 연구에서는 실험실 규모의 반응기 및 교반기에 의한 제약 때문에 3%로 고정하였으며, 분산용매로 사용된 EB의 경우 조건에 따라서 전체 용액에 대해 0, 3, 10, 15%로 달리하여 구성되며, SM이 나머지를 차지하게 된다. PB의 용해과정은 18시간 정도로 충분히 교반을 하여, PB가 완전히 용해가 되도록 하였다. 모든 경우에 있어 중합개시제인 BPO는 0.1 mol%를 중합 직전에 투입하여 반응을 개시하였다.

중 합. HIPS의 기본적인 중합방법에 따라서 전중합과 후중합으로 구분하여 중합하였다. 중합온도는 개시제의 효율을 고려하여 90 ℃로 유지시켰다. 반응기에는 반응도중에 원료물질에 산소나 수분의 접촉을 막기 위해서 질소 분위기를 유지시켰으며, 질소 공급으로 인한 원료용액의 증발을 막기 위하여 응축기를 부착하여 다시 포집될 수 있게 하였다. 또한, 중합시 PB상과 PS상의 상역전을 유도하기 위한 교반속도는 100 rpm으로 고정하였다. 전중합 시간은 전환율과 입도분석을 통하여 3시간으로 결정하였다. 전중합이 끝난 후에는 교반을 중지한 상태에서 45시간 동안 후중합을 더하여 중합을 종료하였다. 반응종료 후 수거한 HIPS 시료는 얇은 판상 형태로 잘라 진공건조기로 40 ℃에서 4일간 건조시켰다. 건조시 시료의 부풀음을 방지하기 위하여 저압 상태, 저진공 상태, 고진공 상태로 점진적으로 바꾸어 가며 건조시켜 가능한 한 시료의 형태구조가 영향을 받지 않도록 유의하였다.

분 석. 고무입자의 입도분포와 형태구조는 주로 입도분석기와 TEM을 이용하여 분석하였다. 입도분석은 습식 laser light scattering 방법을 이용하는 Malvern 사의 입도분석기 (Mastersizer Micro-P)로 분석하였고, 형태구조는 Jeol 사의 TEM(JEM-2000EX2)으로 관찰하였다. 입도분석은 잘게 자른 HIPS 시료 1.5 g을 분산용매인 MEK 50 mL에 6시간 동안 용해시켜 PS 매트릭스를 용매에 녹이고 분산상인 고무상 입자를 충분히 분산시킨 후 측정하였다. Table 1의 용해도 상수에서 보듯이 MEK에 의한 고무입자의 팽윤은 그다지 크지 않을 것으로 추정되며 앞선 연구에서도 이 용매로 분석한 결과를 찾아 볼 수 있다.[20] 중합한 시료의 매트릭스상을 이루는 free PS 평균 분자량은 Waters 사의 GPC (515HPLC)로 측정하였고, 열중량 분석은 Netzsch 사의 TGA(STA409)로

Table 1. Solubility Parameters of Polymers and Solvent Concerned with Rubber-Phase Dispersion of HIPS[21]

materials	PB	PS	MEK
d $(MPa)^{1/2}$	16.2^a	18.7^b	19.0^c

Data measured at ^{a}75 ℃, ^{b}35 ℃, and ^{c}25 ℃.

분석하였다. 유변물성은 Rheometrics 사의 유변물성 측정기(RMS800)를 사용하여 170 ℃의 온도에서 1 rad/s로 변형률 대역별 시험을 거쳐 선형 영역을 확인한 다음 3% 변형률을 부과한 주파수 대역별 시험으로 측정하였다. 기계적 물성은 인장시험과 충격시험으로 평가하였다. 인장시험은 Lloyd 사의 UTM (LR50K)을 사용하여 ASTM D-638 규격에 의거하여 측정하였고 측정시 cross head의 속도는 50 mm/min으로 하였다. 충격시험의 경우 Testing Machines 사의 충격시험기 (Model 43-02)를 사용하여 ASTM D-256 규격에 의거하여 Izod 충격시험법으로 측정하였다. 인장시험과 충격시험은 각각 8개의 시편을 측정하여 평균값을 취하였다.

결과 및 고찰

전중합 시간의 결정. HIPS 중합에서 전중합 단계는 고무상 입자의 형태구조 및 크기가 결정되는 중요한 단계이므로 전환율, 점도측정, 입도분석을 통하여 전중합 시간을 결정하였다. Figure 1에 나타낸 전환율과 점도변화 그래프를 보면 중합 2시간 근처에서 점도가 큰 폭으로 감소되는 것이 관찰되므로 점도가 높은 PB상과 점도가 낮은 PS상간에 상역전이 이루어졌음을 알 수 있다. 교반분산에 의해 상역전이 완료되면 고무입자의 형태구조 및 크기가 거의 결정되는데,[8] 본 실험조건에서는 30-40%의 전환율에서 상역전이 완료되는 지점이라는 것이 확인된다. Figure 2에는 시간에 따른 분산상 입자의 입도분포의 추이를 나타내었는데, 이 방법을 사용하면 상역전의 완료시점뿐만 아니라 상역전의 진행과정 및 입도분포의 정량적인 변화까지 확인할 수 있다. 중합 후 2시간이 흐른 후에 고무입자의 크기가 안정적으로 바뀌며 이후 일정한 크기의 입자로 유지됨을 보다 뚜렷이 알 수 있다. Figure 2의 (b)에는 교반하의 중합개시 후 1시간에서 2시간 사이에서 입도분포의 보다 자세한 변화과정을 도시하였다. 이상과 같은 분석을 통하여 상역전이 종료되는 시간 동안 교반을 충분히 유지시켜주기 위해 전중합 시간을 3시간으로 결정하였다.

분산용매가 고무입자의 크기에 미치는 영향. 분산용매로 사용된 EB가 고무입자의 크기에 미치는 영향을 Figure 3과 Table 2에 정리하여 나타내었다. 전

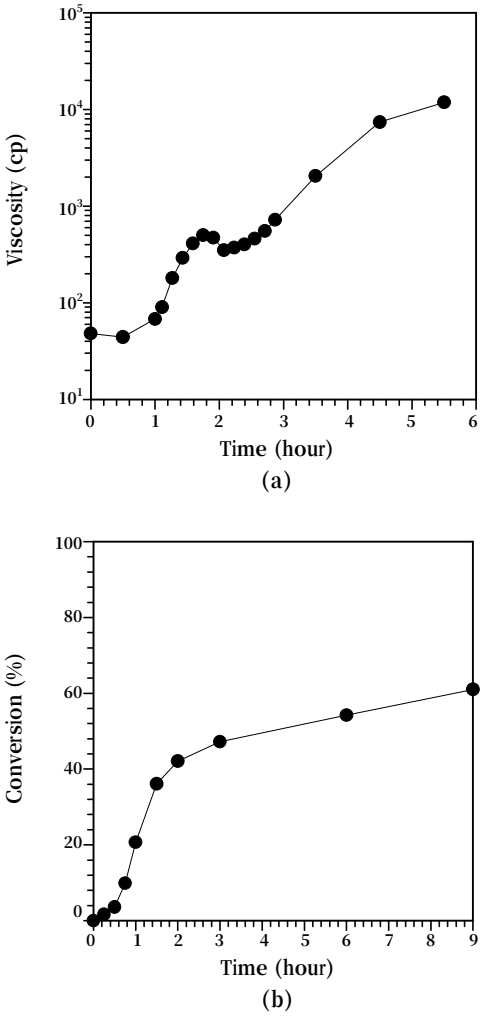

Figure 1. (a) Shear viscosity of reaction mixture and (b) conversion of styrene to polystyrene as a function of polymerization time (15% EB).

체적으로 EB가 포함된 중합의 경우 EB가 존재하지 않는 경우에 비해 중합물의 점도가 낮아지고, 고무입자는 EB 함량이 증가함에 따라 크기가 증가하다가 다시 감소하는 경향이 있음을 관찰하였다.

분산용매인 EB를 3% 사용한 경우, 0%에 비해서 고무입자의 크기가 증가하였는데, 이는 Table 3에 나타난 바와 같이 사용된 소량의 EB중에서 일부분이 용매에 의한 사슬이동제의 역할을 하여 PS 연속상의 분자량을 낮추었기 때문이라 생각된다. 이와 같은 현

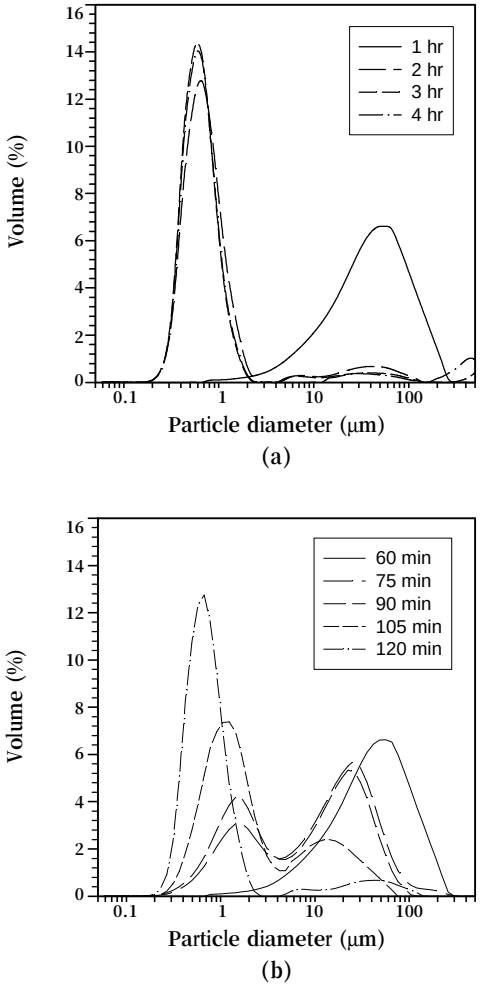

Figure 2. Time evolution of rubber - phase particle size distribution showing the duration of phase inversion (15% EB): time interval of every an hour (a) and every 15 minutes (b).

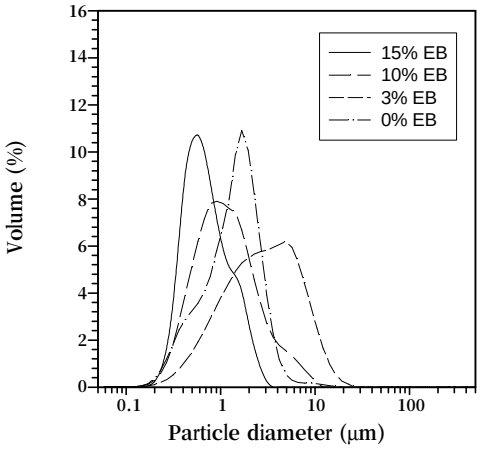

Figure 3. Effect of solvent contents on rubber - phase particle size distribution.

Table 2. Average Rubber-Phase Particle Diameters of HIPS Measured by Particle Size Analyzer

mean diameter (mm)	0% EB	3% EB	10% EB	15% EB
$D_{0.5}$[a]	1.24	2.60	1.01	0.71
D_{32}[b]	0.86	1.62	0.81	0.66
D_{43}[c]	1.34	3.54	1.44	0.89

[a] $D_{0.5}$: Cumulative mean diameter.
[b] D_{32} : Volume surface (or Sauter) mean diameter.
[c] D_{43} : Volume mean diameter.

Table 3. Average Molecular Weights of Matrix PS Measured by GPC

sample code	0% EB	3% EB	10% EB	15% EB
M_n (g/mol)	143 K	87 K	97 K	101 K
M_w (g/mol)	327K	242 K	231 K	221 K
PDI	2.29	2.78	2.38	2.19

상은 연속상인 PS상과 분산상인 PB상의 점도비 및 분자량의 비가 고무입자의 크기에 영향을 준다는 연구와 일치하는 현상이다.[9] 즉, 분산상인 PB의 분자량은 420000 g/mol로 고정되어 있지만 연속상인 PS의 분자량은 EB가 첨가됨에 따라 감소한 점이 고무입자의 크기를 증가시킨 이유라 생각된다. 물론 EB가 첨가됨에 따라 연속상 및 분산상 모두 점도가 감소하지만 SM이나 EB가 PS상과 PB상 사이의 분배계수 (partition coefficient)는 거의 1의 값을 가지므로,[22] 점도비 변화에 의한 영향은 크지 않은 것으로 추정하였다. 또한, Figure 4의 TEM사진을 보면, 15% EB의 경우는 droplet과 droplet cluster의 형태인데 이는 PB에 PS 사슬의 그래프팅이 많이 일어난 경우의 형태구조에 해당한다.[9,23] 그래프트 또는 블록공중합체의 생성은 계면활성제 역할을 하여 입자의 크기를 감소시키므로 EB의 양이 10% 이상 투여된 경우에는 고무입자의 크기가 감소하고 있다. Table 3에서 보듯이 PS의 분자량은 EB의 유무에 확연한 차

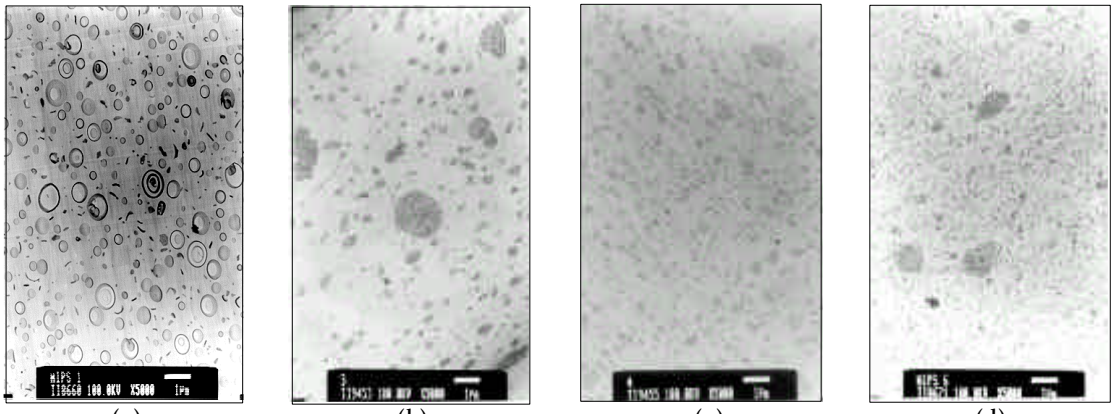

Figure 4. TEM micrographs of HIPS samples prepared from different solvent contents. (a) 0% EB, (b) 3% EB, (c) 10% EB, and (d) 15% EB.

이를 보이고 있으며 EB의 양에 따른 차이는 그다지 없어 보인다. 따라서 점도 또는 점도비의 변화보다는 그래프팅과 같은 공중합에 의한 영향을 더 많이 받게 되어 입자의 크기가 작아진 것으로 사료된다. 결과적으로, 최종 중합물의 분자량 비교를 전중합 직후의 분자량 비교로 유추한다면 EB의 양이 증가하면서 매트릭스인 PS의 분자량 감소가 지배적으로 작용하여 어느 정도까지는 고무상 입자가 커지며, EB를 일정량 이상 사용하면 PS의 분자량 감소의 영향보다 그래프팅의 증가에 따른 계면장력의 감소로 인해 고무입자의 크기가 감소하게 되는 것으로 해석할 수 있다.

분산용매가 고무입자의 형태구조에 미치는 영향. 고무입자의 형태구조는 Figure 4에서 보듯이 EB를 첨가하지 않은 경우는 capsule 형태를 취하고, EB의 양이 증가함에 따라 coil 또는 maze 형태, rod나 shell 형태, 그리고 droplet과 droplet cluster 형태를 보이고 있다. 이것은 동일한 함량의 SB 이블록 공중합체를 첨가하여 중합한 경우 PS 그래프팅이 많아질수록 형태구조가 위와 같이 바뀌어지는 현상과 유사한 것이므로, EB의 양이 많아질수록 PS상과 PB상의 계면에서 그래프팅이 증가하는 것으로 추론할 수 있다.[9] 또한 분산용매의 함량이 증가될수록 개별 분산입자의 크기는 작아지고 이들이 cluster를 이루고 있음을 관찰할 수 있다. 하지만 입도분석 결과와 TEM 사진에서의 입자 크기를 비교해 보면 입도분석시 용매에 의한 팽윤 현상이 상당 부분 작용하고 있음을

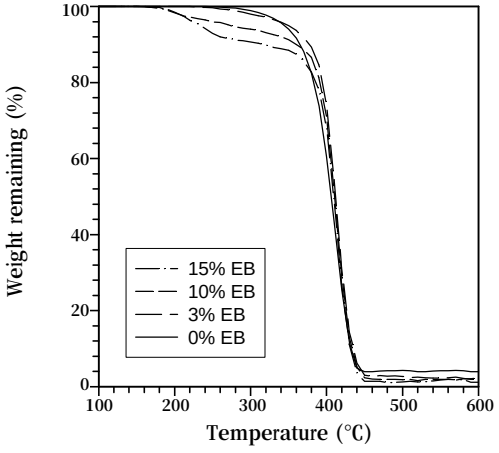

Figure 5. TGA thermograms of HIPS samples prepared from different solvent contents.

알 수 있다. EB 함량을 증가시킬수록 점도의 감소가 커져 PB 사슬, 그래프트된 PS, 연속상 PS 사슬들의 이동이 용이해지고, 그 결과 SM과 사슬 또는 사슬과 사슬 사이에 접촉할 확률이 많아져 그래프팅이 더 증가하는 것으로 추론되지만 이를 확인하기 위해서는 더 많은 실험 데이터가 제공되어야 할 것이다.

분산용매가 물성에 미치는 영향. HIPS의 일반적인 물성은 분산상인 고무입자의 형태구조 및 크기와 매트릭스인 PS상의 분자량에 따라 크게 차이가 난다. 본 연구에서와 같이 용매 함량이 많아질수록 용매 및

잔존하는 단량체가 많이 존재할 수 있으므로, 물성 평가에 앞서 이들의 존재를 확인하기 위해 열중량 분석 실험을 하였다. Figure 5에 나타난 결과를 보면 150 - 200 ℃ 사이의 1차적인 중량감소는 EB (b.p. 136 ℃)와 SM (b.p. 145 ℃)에 의한 것이고, 400 ℃ 근처에서 나타나는 2차적인 중량감소는 HIPS의 열분해에 의한 중량감소이다. EB 함량이 많을수록 중량감소 폭이 커지고 있는데 이는 중합후 4일간의 진공건조를 통해서도 용매가 완전히 제거되지 않았음을 확인해 주는 것이다. 제조한 HIPS의 유변물성 중에서 복소점도 및 저장 탄성률을 나타낸 Figure 6은 잔류 용매 및 분자량 감소의 영향으로 예상할 수 있듯이 EB 함량이 커질수록 점도 및 탄성률이 저하되는 결과를 보여준다. Figure 7에 나타난 인장시험의 결과에서도 마찬가지로 용매의 함량 증가에 따라 항복응력 및 파단 신장률로 표현된 기계적 물성이 급격히 감소하고 있는데 이 결과 역시 잔류 용매의 영향과 아울러 매트릭스의 분자량과 관계가 있다. 유변물성 및 인장시험의 결과를 열중량 분석의 결과인 Figure 5와 분자량 측정의 결과인 Table 3에 근거하여 해석

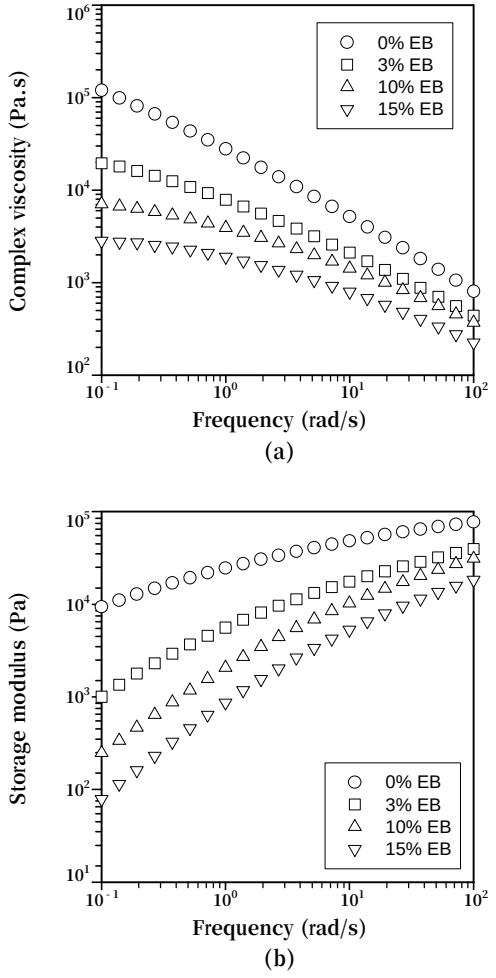

Figure 6. Effect of solvent content on rheological properties of HIPS samples. (a) complex viscosity and (b) storage modulus.

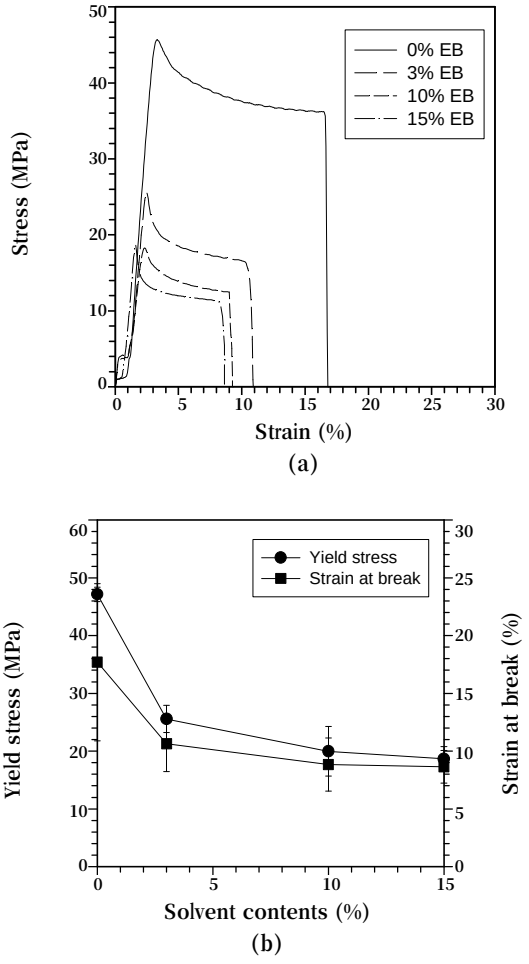

Figure 7. Effect of solvent content on tensile properties of HIPS samples. (a) stress - strain curves and (b) yield stress and strain at break.

해 보면, 잔류 용매가 거의 존재하지 않는 3% EB가 무용매인 0% EB의 결과와 상당한 물성 차이를 나타내고 있는 이유는 분자량 감소의 영향이 지배적인 것으로 판단된다. 매트릭스 분자량에서 별로 차이를 보이지 않는 10% EB와 15% EB의 물성 차이는 잔류 용매에 의한 것이 주된 요인으로 생각된다.

충격시험의 결과인 Figure 8에서도 인장시험과 마찬가지로 잔류 용매의 함량이 증가할수록 충격강도가 감소하는 경향을 보여주고 있으나, 3% EB의 경우에는 무용매의 충격강도와 거의 비슷한 물성을 보여주고 있으며 10% EB 및 15% EB에 비해서는 4 8배 이상의 충격물성을 나타낸다. 용매가 함유된 세 시료는 매트릭스 분자량은 비슷하므로 일단 잔류 용매 증가에 따라 충격강도가 감소하는 것으로 해석할 수 있으나, 3% EB의 경우에는 평균입자의 크기가 2배 정도 커 충격강도가 훨씬 크게 나온 것으로 해석되는데 이를 0% EB의 경우와 비교하면 매트릭스의 분자량이 작고, 잔류 용매가 있음에도 불구하고 비슷한 정도의 충격강도를 나타냄을 알 수 있다. 이것은 동등한 고무함량인 경우 고무상 입자의 평균 크기 (일반적으로 D_{32})가 1 ㎛ 이하인 경우 내충격성이 감소한다는 것과 일치하는 결과이다.[24] 따라서 충분히 잔류 용매를 제거해 주면 용매를 넣지 않은 경우에 비해 오히려 보다 나은 내충격성을 얻을 수 있을 것으로 사료된다. EB-15의 경우는 분자량이나 입자크기에서 가장 작은 값을 가지므로 충격성능은 가장 나쁘지만 투명성 향상을 위해서는 상대적으로 적합한 형태구조이다.

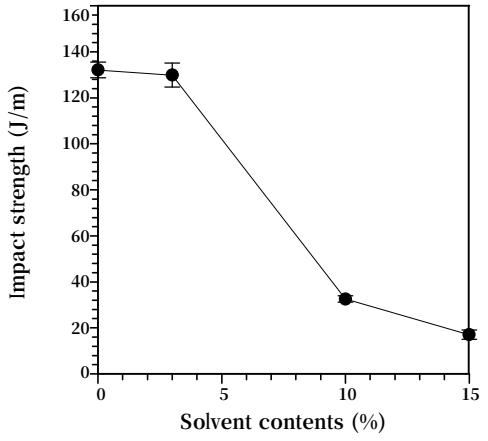

Figure 8. Effect of solvent content on impact strength of HIPS samples.

결 론

본 연구에서는 분산용매의 함량변화가 HIPS 고무입자의 형태구조 및 크기, PS상의 분자량, 그리고 사용 물성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 전중합 시간을 결정하기 위해 도입한 입도분석법은 기존의 점도측정에 의한 방법에 비해 훨씬 명확하고 정량적인 상역전 진행과정을 제시하여 주었다. 분산용매의 첨가는 일정량에 도달하기 전까지는 고무입자의 크기를 증가시키며, 그 후에는 감소시키는 것으로 나타났다. 소량의 분산용매를 첨가한 경우 사슬이동제의 역할로 인해 PS 분자량이 급격히 감소하지만 추가적인 첨가는 완만하게 감소하거나 거의 일정한 분자량을 나타내었다. 고무입자의 형태구조도 분산용매의 영향을 받았는데 분산용매가 증가함에 따라 점차 그래프트율이 증가하는 것으로 사료된다. 한편 분산용매를 첨가할수록 유변물성 및 인장물성은 취약해지는 것으로 나타났지만 잔류용매 및 분자량 감소에 의한 영향을 제거한다면 충격물성은 오히려 향상되는 경우도 있는 것으로 예상되는데 이는 입자의 크기 증가에 기인한다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 (KOSEF)에서 지정한 우수연구센터 (ERC)인 유변공정연구센터 (Applied Rheology Center)의 연구지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. I. I. Ostromislensky, U. S. Patent 1,613,673 (1927).
2. J. L. Amos, J. L. McCurdy, and O. R. McIntire, U.S. Patent 2,694,692 (1954).
3. C. B. Bucknall, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 20/21, 425 (1988).
4. G. Dagli, A. S. Argon, and R. E. Cohen, *Polymer*, 36, 2173 (1995).
5. M. Fisher and G. P. Hellman, *Macromolecules*, 29, 2498 (1996).
6. C. Maestrini, L. Monti, and H. H. Kausch, *Polymer*,

37, 1607 (1996).
7. J. H. Choi, K. H. Ahn, and S. Y. Kim, *Polymer*, 41, 5229 (2000).
8. J. L. White and R. D. Patel, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1775 (1975).
9. A. Echte, *Angew. Makromol. Chem.*, 58/59, 175 (1977).
10. B. Lowenhaupt, G. P. Hellman, and Y. Gallot, *Macromolecules*, 27, 908 (1994).
11. D. Braun, M. Fisher, and G. P. Hellman, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 83, 77 (1994).
12. G. Farbach, K. Gerberding, E. Seiler, and D. Stein, U.S. Patent 4,167,545 (1979).
13. J. L. Amos, *Polym. Eng. Sci.*, 14, 1 (1974).
14. G. F. Freeguard, *Br. Polym. J.*, 6, 205 (1974).
15. E. R. Wagner and L. M. Robesun, *Rubber Chem. Technol.*, 43, 1129 (1970).
16. F. D. Rumscheidt and S. G. Mason, *J. Colloid Sci.*, 16, 238 (1961).
17. H. J. Karam and J. C. Bellinger, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 7, 576 (1968).
18. V. K. Gupta, G. S. Bhargava, and K. K. Bhattacharyya, *J. Macromol. Sci. Chem. A*, 16, 1107 (1981).
19. R. A. Hayes and S. Futamura, *J. Polym. Sci. Chem.*, 19, 985 (1981).
20. H. G. Jeoung, D. W. Chung, K. H. Ahn, S. J. Lee, and S. J. Lee, *Polymer(Korea)*, 25, 744 (2001).
21. Y. Du, Y. Xue, and H. L. Frisch, "Physical Properties of Polymers Handbook", ed. by J. E. Mark, chap. 16, AIP Press, New York, 1996.
22. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", p. 28, Applied Science, London, 1977.
23. A. Echte, H. Gausepohl, and H. Lutje, *Angew. Makromol. Chem.*, 90, 95 (1980).
24. S. Y. Hobbs, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 74 (1986).