

내충격성 폴리스티렌의 형태구조 및 고무상 입도분포 해석

정한균 · 정대원 · 안경현* · 이승종* · 이성재 †

수원대학교 고분자공학과, *서울대학교 응용화학부
(2001년 5월 21일 접수)

Interpretation of Morphology and Rubber-Phase Particle Size Distribution of High Impact Polystyrene

Han Gun Jeoung, Dae-won Chung, Kyung Hyun Ahn*, Seung Jong Lee*, and Seong Jae Lee †

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, Suwon 445-743, Korea

**School of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*

†e-mail : sjlee@mail.suwon.ac.kr

(Received May 21, 2001)

요약: 내충격성 폴리스티렌 (HIPS)의 내충격성에 영향을 주는 중요한 요소 중의 하나는 분산된 고무상 입자의 크기 및 입도분포이다. 본 연구에서는 반응조건이 HIPS의 고무상 입자 크기 및 입도분포에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 HIPS를 중합 제조한 다음 고무함량, 교반속도 및 전중합 시간에 따른 고무상 입도분포 및 형태구조를 고찰하였다. 입도분석기로 분석한 결과, 톨루엔을 분산용매로 사용한 경우 열처리 온도가 낮을수록, 열처리 시간이 짧을수록 팽윤의 영향으로 고무상의 평균 입자경이 커졌지만, MEK의 경우에는 열처리 과정이 없어도 보다 합당한 입도분포를 얻을 수 있었다. 고무함량이 증가함에 따라 고무상의 평균 입자경은 뚜렷하게 커졌지만 고무함량이 적은 경우에는 교반속도가 증가하여도 평균 입자경은 그다지 큰 변화를 나타내지 않았다. 하지만 교반속도가 커짐에 따라 고무상 내의 폴리스티렌 포획입자는 크기가 균일해짐을 확인하였다. 또한 전중합 시간에 따른 입도분포의 변화를 고찰한 결과 전중합 시간이 길어질수록 보다 작은 입도분포를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT: One of the most important factors which affect the impact strength of high impact polystyrene (HIPS) is the rubber-phase particle size and size distribution. In this study, HIPS was prepared from a batch reactor to observe the influence of reaction conditions such as rubber content, agitation speed and prepolymerization time on the particle size and size distribution. Measurements concerning the particle size distribution were conducted using a particle size analyzer. Due to swelling, the particle suspended in toluene increases in size with lower heat-treatment temperature and shorter heat-treatment time, while the particle in methyl ethyl ketone shows quite reasonable size without any effort of heat-treatment. As rubber content increases, the average particle size increases substantially, but the increase in agitation speed at lower rubber contents does not have much influence on the size. However, the polystyrene-phase particles occluded in rubber-phase become more uniform as agitation speed increases. Longer prepolymerization time produces rubber-phase particles with narrower particle size distribution.

Keywords: *high impact polystyrene, morphology, rubber-phase particle size, particle size distribution, particle size analyzer.*

서론

내충격성 폴리스티렌 (high impact polystyrene; HIPS)은 폴리스티렌 (PS) 연속 매트릭스 내에 고무상 입자가 분산되어 있는 이성분계 고분자재료로, 첨가되는 고무는 PS의 취약한 충격강도를 보완하기 위한 강화제로서의 역할을 하게 된다. 비상용인 두 고분자상의 분산제로 구성되는 최종제품의 충격강도는 PS상의 분자량 및 분자량 분포, 고무의 농도와 조성, 고무 입자의 크기와 형태구조, 고무상의 부피, 가교 (cross-linking) 및 그래프팅 (grafting)의 정도에 의해 결정된다.¹ HIPS의 상업적 제조공정은 1950년대에 Dow Chemical사에 의해 개발된 이래 많은 연구와 발전이 계속되고 있다.² 초창기의 제조 공법인 PS와 고무를 기계적으로 블렌딩하는 방법은 두 상의 비상용성으로 인한 혼합의 어려움과 기계적 물성 저하의 문제점이 있었으나,³ 대략 4~10%의 고무를 스티렌에 녹여 용액상태에서 중합시키는 벌크 및 용액 중합방법은 Figure 1과 같이 중합 도중에 생성되는 PS가 고무에 그래프팅되어 상용화제 역할을 함으로써 두 상간의 계면 접착력이 증가하여 효과적인 기계적 물성이 발현된다.⁴ 사용하는 고무로 초기에는 styrene-butadiene rubber (SBR)가 쓰였으나 저온에서의 충분한 내충격성 효과를 위해 유리전이온도가 보다 낮은 폴리부타디엔 (PB)을 주로 사용하며, 최근에는 소위 onion 혹은 core-shell 구조 등과 같은 형태구조적 변화를 위해 styrene-butadiene-styrene (SBS) 삼블록 공중합체를 사용하기도 한다.⁵

HIPS의 중합단계는 고무를 스티렌에 녹이는 원료 준비 (feedstock preparation), 상역전 (phase inversion)이 일어나는 직후까지 교반 중합하는 전중합 (prepolymerization), 교반없이 중합을 더 진행하여 완료할 때까지의 최종중합 (finishing cycle)의 세 단계로 구분하는데,² 이 중에서도 전중합 단계는 분산입자의 크기 및 형태구조를 결정하는 가장 중요한 단계이다. 개략적인 PS/PB/styrene 3상의 평형 상도로 나타낸 Figure 2에서 알 수 있듯이 중합 개시 후 대략 2% 정도의 낮은 전환율 단계에서 PS상이 상분리되면서 분산상을 형성하게 되고 더 중합이 진행되어 PS상의 부피분율이 대략 0.5를 넘어서는 정도에서 상역전이 이루어져 최종 제품의 형태구조가 이 단계에서

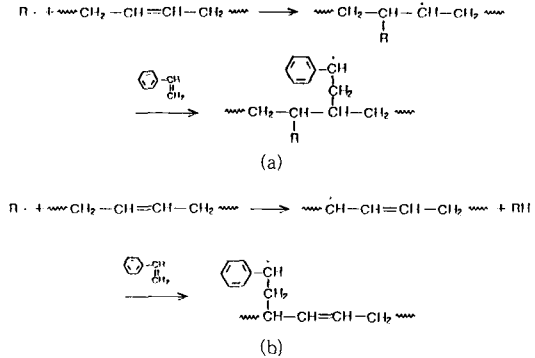


Figure 1. Two possible mechanisms of grafting styrene onto polybutadiene, where R· is a polymeric free radical or an initiator fragment: (a) addition to double bond and (b) abstraction of methylenic hydrogen.

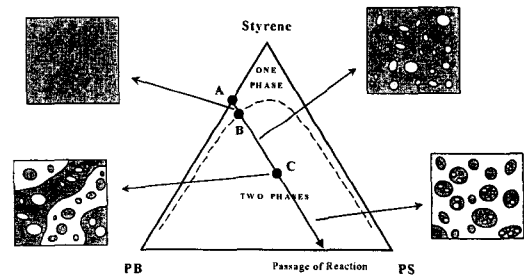


Figure 2. Schematic of ternary equilibrium phase diagram for the mixture of PS/PB/St. Points A, B and C represent feed mixture, onset of phase separation and vicinity of phase inversion, respectively.

결정된다.⁶ 이 때 전중합 단계에서 교반조건이 임계 전단속도 이하인 경우에는 상역전이 일어나지 않아 고무상이 연속상으로 남아 있는 구조를 갖게 된다. 이 구조를 포함하는 제품을 사출 또는 압출에 의한 가공을 하면 불규칙적인 표면을 가지며 흐름의 성질이 저하되고 충격강도 등의 기계적 물성이 저하된 불량품이 되기 쉽다. 이와 같이 HIPS 제조공정은 중합 과정에서 충분한 상역전이 이루어지도록 교반을 필요로 하며, 교반속도에 따라 분산상인 고무상 입자의 크기, 분포 및 형태구조가 달라진다. 또한 고무의 종류, 고무함량, 중합온도, 희석 용매의 함량, 전중합 시간을 비롯한 여러 가지 반응조건을 적절히 조절하여 최적의 입자 크기 및 입도분포를 지니는 HIPS를 설계할 수 있고, 이는 궁극적으로 요즈음의 관심분야인 투명성, 고충격

성, 고광택, 내화학적, 난연성 등의 고기능성 재료의 개발에 활용될 수 있다.

지금까지 HIPS의 고무상 입도분포 해석에 관한 연구에 초점을 맞춰보면, 주로 광학현미경, SEM, TEM 관찰을 통한 화상분석법 (image analysis method), 분산상을 분리한 후 레이저 광산란 (laser light scattering) 원리를 이용한 입도분석법이 근간을 이루고 있다. 광학현미경은 가장 간편한 방법에 초창기에 사용된 방법이지만,^{7,8} 미세 고무상 입자의 입도분포 측정에는 한계가 있으므로 입도분포를 정량화하기 어렵다. SEM에 의한 측정법은 매트릭스상을 용해한 후 고무상 입자를 원심분리한 다음 관찰하게 되는데,^{9,10} 매트릭스상이 용해된 분산매와 분산상 사이에 밀도 차이가 거의 없으므로 원심분리에 많은 어려움이 따르며 분리한 부유액 (supernatant liquid)에도 미세한 고무상이 필연적으로 존재하므로 정량화에 어려움이 많다. 형태구조 관찰 및 입도분포 측정에 가장 많이 쓰이고 있는 TEM을 이용한 방법은 용매에 의한 입자의 팽윤 현상이 없으므로 최종 제품에 존재하는 고무상의 실제 크기를 나타내지만, 이는 입의 단면상의 입도분포이므로 그 자체로는 입자 직경에 대한 입도분포가 아니다. 따라서 이차원 입의 단면상의 입도분포로부터 삼차원 입체상의 입도분포를 수학적으로 환산하여야 직경에 대한 입도분포를 예측할 수 있는데,^{11,12} 이 또한 시편의 두께가 유한한 값을 가지므로 상당한 오차가 존재한다. 입도분석법은 최종 제품과 같은 고체상 뿐만 아니라 에멀션 같은 액/액 분산상인 경우에도 입도분포를 얻을 수 있는 편리한 방법이라서 널리 쓰이고 있지만,^{13,14} 이 방법은 사용 용매에 따라 고무상 입자의 팽윤에 차이가 나게 되므로 주의할 기울여야 한다.

본 연구에서는 HIPS의 충격강도를 비롯한 다양한 물성을 결정하는 중요한 인자인 고무상 입자의 크기와 분포에 고무함량, 교반속도, 전중합 시간 등의 반응조건이 미치는 영향을 파악하기 위해 HIPS를 중합 제조한 다음 TEM과 입도분석기를 이용해 해석하였다. 입도분석시 분산 용매 선정에 따른 입도분포의 특성, 고무함량에 따른 교반속도의 입도분포에 미치는 영향, 교반속도에 따른 이차 미세상의 형태구조 등을 고찰하여 제시한 입도분석법의 유용성을 검증하였으며, 이를 이용하여 전중합 시간에 따른 입도분포의 변화 추이를 해석하였다. 본 연구는 원하는 입도

분포를 얻기 위한 반응조건을 제시하는데 일조할 수 있을 것으로 기대한다.

실 험

시 약. 모든 중합실험에 사용된 스티렌 단량체 (순도 99.5%)는 Showa Chemical사의 시약을 감압 증류하여 정제한 후 사용하였다. 첨가한 고무인 PB는 Aldrich 사의 제품 (36% cis, 51% trans, 9% vinyl, MW=420000 g/mol)을 사용하였고, 중합시점도상승 억제 및 중합열 분산용 희석 용매로 사용된 에틸벤젠 (ethylbenzene)은 Junsei Chemical사의 제품 (순도: 98%)을 그대로 사용하였고, 중합개시제로는 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN)을 메탄올로 정제하여 재결정을 얻고 진공 건조한 후 사용하였다. 실험 분석용으로 제조하는 재료이므로 해석상의 어려움을 배제하기 위해 chain transfer agent 및 stabilizer는 사용하지 않았다. 그 밖에 톨루엔, methyl ethyl ketone (MEK), 이소프로판올 등과 같은 용매 및 분석용 시약은 구입한 1급 시약을 정제없이 그대로 사용하였다.

중합원료 준비. 중합반응에 앞서 중합원료 용액을 준비하였는데 그 구성 성분과 양은 다음과 같다. 희석 용매인 에틸벤젠은 14% (이하 질량%)로 고정시켰고 PB 고무함량은 실험조건에 따라 3, 4, 5% 세 가지 경우에 대해 준비하였고 나머지 양이 스티렌에 해당한다. 먼저 정제된 스티렌과 에틸벤젠을 혼합한 후 잘게 자른 PB 시료를 설정된 함량만큼 넣고 자력 교반기로 상온에서 18시간 동안 빛을 차단한 상태에서 서서히 교반하여 충분히 용해시켰다. 용해시간이 충분치 않으면 육안으로는 용해된 것 같이 보이지만 팽윤된 작은 고무 입자가 존재할 수 있다. 시료가 준비되면 중합원료 총 질량을 150 g으로 하여 중합개시제인 AIBN 0.2 g을 첨가한 후 회분식 중합반응기에 원료를 투입하였다.

전중합 반응. 모든 중합반응은 항온조에서 온도를 70 °C로 유지하며 진행하였다. 중합온도가 높을수록 반응시간을 줄일 수 있지만 이 온도는 중합개시제로 사용하는 AIBN의 개시제 효율을 고려하여 결정된 것이다. 반응도중 수분 및 산소와의 접촉을 피하기 위해 질소 분위기를 유지시켰는데, 이 때 질소 유량

Table 1. Polymerization Conditions for the Preparation of HIPS

sample code	rubber content (%)	agitation speed (rpm)	reaction temperature (°C)	reaction time (hrs)
HA-3010	3	100	70	48
HB-3010 ^a	3	100	90	48
HA-3030	3	300	70	48
HA-4010	4	100	70	48
HA-4030	4	300	70	48
HA-5010	5	100	70	48
HA-5030	5	300	70	48

^a Initiator: BPO.

에 의해 원료 용액의 증발 손실이 있을 수 있으므로 용축기를 부착해 반응기 내부로 회수되도록 하였다. 상역전이 이루어지기 위해서는 필수적으로 교반이 요구되는데 상업화된 제조공정에서의 교반은 상역전 뿐만 아니라 발열반응에 의한 중합열을 분산시키는 효과도 함께 가지고 있다. 본 연구에서는 교반속도를 100과 300 rpm의 두 가지 경우를 대상으로 하여 중합개시 후 6시간 동안 교반시키면서 중합하였다. 교반시간의 설정은 중합하는 동안에 지정한 시점에 시료를 채취하여 전환율을 측정한 결과 고무함량이 3%인 경우 6시간이 지난 후 30% 부근에 이르렀기 때문에 상역전이 완전히 이루어졌다고 보고 6시간을 전중합 반응의 기준 시간으로 택하였다. 그 이유는 상역전이 이루어지는 전환율은 고무함량에 따라 다른데 상업화된 공정의 경우 대략 10-20% 부근으로 알려져 있고 전중합 반응기의 경우 전환율을 20% 이상 진행시키는 것이 일반적인 방법이기 때문이다. 또한 고무함량 변화에 따른 반응속도의 차이는 없거나 미세한 정도의 차이가 있는 것으로 보고되어 있으므로 다른 경우에도 동등하게 6시간 교반하여 전중합 반응을 진행시켰다.^{15,16} 상역전의 여부는 제조된 HIPS 뿐만 아니라 전중합 반응을 종료하는 시점에서 중합 중간체를 채취하여 입도분석기로 고무상 입도분포를 측정하여 확인하였다.

최종 중합 반응. 중합을 시작한지 6시간 이후부터는 교반을 중단하고 질소분위기 하에서 온도를 70 °C로 계속 유지시켰다. 가교 및 그래프팅은 높은 전환율에서 급속히 진행되므로¹⁷ 본 단계에서는 높은 전환율을 얻기 위해 중합을 42시간 더 진행하였다. 즉,

전중합 반응을 포함하면 반응개시부터 총 48시간 동안 중합하였다. 반응종료 후 수거한 HIPS는 얇은 판상 형태로 잘라 진공건조기로 40 °C에서 4일간 충분히 건조시켰다. 최종적으로 건조된 HIPS와 건조되기 전 시료와의 질량을 비교하여 중합된 HIPS의 최종 전환율 계산에 이용하였다. 다음에 주어진 Table 1은 시료 코드와 중합조건을 나타낸다. 여기서, 비교의 목적으로 benzoyl peroxide (BPO)를 개시제로 사용한 경우에는 개시제의 효율을 고려하여 중합온도를 90 °C로 설정하였는데, 상대적으로 높은 중합온도의 영향으로 전환율이 급격히 증가하고 있어 이 경우는 전중합 시간을 3시간으로 정하였다.

분석. 고무상 입자의 주된 입도분석은 습식 laser light scattering 방법을 이용하는 Malvern사의 입도분석기 (particle size analyzer, 모델명: Mastersizer Micro-P)로 분석하였고 형태구조는 Jeol사의 투과전자현미경 (transmission electron microscope, TEM, 모델명: JEM-2000EX2)으로 관찰하였다. 고무상 입자의 입도분석은 잘게 자른 HIPS 시료 3g을 분산 용매인 톨루엔 또는 MEK 100 mL에 PS 매트릭스를 용해시켜 고무상 입자를 충분히 분산시킨 후 측정하였다. 본 실험에서와 같이 AIBN을 중합개시제로 사용한 경우는 PS가 고무에 그래프팅되는 정도가 작아 분산입자가 크게 나타나므로 형태구조를 관찰하기에 용이하지만 상대적으로 용매에 큰 팽윤현상을 보여 주어 입도분석에 어려움이 있을 뿐 아니라 입도분석이 가능하다고 해도 실제 고무상 입자 크기보다 훨씬 큰 입자를 측정하게 된다. 따라서 필요에 따라 HIPS 시료를 분산 용매에 용해시키기 전에 열처리하여 고무상을 가교시킨 다음 입자 크기 및 분포를 분석하였다. 제조한 HIPS의 형태구조는 TEM 사진으로 관찰하였다. 고무강화 고분자 재료의 경우 OsO₄로 착색시켜 관찰하는 것이 일반적으로 제시되어 있는 방법이지만¹⁸ 착색제를 사용하지 않고도 형태구조를 비교적 뚜렷하게 관찰할 수 있었다.

결과 및 고찰

중합 및 전환율. 실험실 규모에서 제조한 HIPS라 할지라도 회분식 벌크 중합법으로 제조한 경우에는 단량체에 중합열이 직접 전달되어 중합온도 조절에

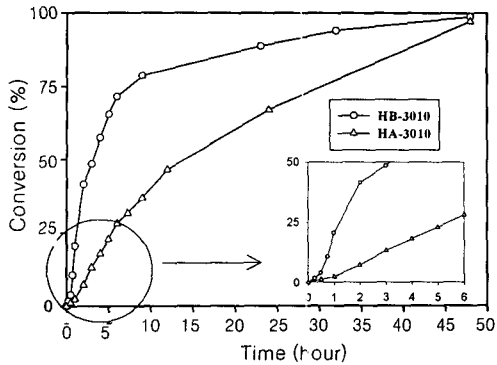


Figure 3. Effect of initiator type on conversion of styrene to polystyrene: HA (0.2g AIBN, prepolymerization time of 6 hrs, 70 °C), HB (0.3g BPO, prepolymerization time of 3 hrs, 90 °C).

어려움이 있고, 중합이 진행됨에 따라 반응기 내용물의 점도가 증가하여 교반의 어려움, 전도나 대류에 의한 중합열 분산의 어려움, 최종 중합물이 고형화됨에 따른 제품 수거의 어려움 등 여러 가지 문제가 발생할 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 반응에 참여하지 않는 에틸벤젠을 스티렌에 소량 첨가하여 중합하였고 최종 중합물에 잔류하는 에틸벤젠 및 미반응 스티렌은 감압 및 진공건조 과정을 거쳐 제거하였다. 중합의 진행정도를 파악하기 위해서는 반응시간에 따른 전환율을 측정하여 중합의 추이 및 gelation point를 예측할 수 있으므로 지정된 시간에 시료를 채취하여 계산하였다. 스티렌의 전환율은 이론적으로 다음의 식 (1)을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{W_{\text{Solid}} - W_{\text{PB}}}{W_{\text{St}}} \quad (1)$$

여기서 W_{Solid} 는 설정된 시간에서 측정된 중합물의 고형분 질량, 즉 중합된 건조 고분자의 질량, W_{PB} 와 W_{St} 는 중합초기에 넣어준 고무와 스티렌의 질량을 나타낸다.

Figure 3은 고무함량 3%, 교반속도 100 rpm인 경우를 대상으로 시간에 따른 전환율을 측정된 결과이다. 그래프에서 알 수 있듯이 전환율이 선형적으로 증가하다 급격한 상승을 나타내는 1시간 (BPO인 경우는 30분) 이후부터 겔화의 영향이 나타나고 있음

을 추측할 수 있다. 또한 본 결과를 바탕으로 전환율이 90% 이상인 경우까지 중합하기 위하여 총 중합 시간을 48시간으로 정하였다. 한편, 매 설정된 시간에 시료를 채취하는데 따른 내용물의 질량 감소, 전 중합 반응단계에서는 채취시 교반의 일시적 중단, 최종 중합 반응단계에서는 점도증가에 따른 채취의 어려움, 반응기내 공기의 유입 등의 문제가 발생하므로 중합 도중의 전환율은 계산하지 않고 중합 종료 후 최종 중합물의 전환율만 다음과 같은 실험 오차를 고려하여 별개로 계산하였다. 원료 준비 후 전중합 반응을 위해 용액을 반응기에 옮기는 과정에서 생기는 오차, 반응기에서 중합도중 질소 유량에 함께 빠져나가는 손실, 반응기에서 중합된 생성물을 수거할 때 생기는 손실을 고려하여 제조된 각 HIPS 시료의 최종 전환율을 계산해 보면 모두 95% 이상의 중합이 이루어진 것으로 나타났다. 이는 Figure 3의 결과가 여러 오차의 소지가 있음에도 불구하고 정량적으로 타당성이 있음을 보여주는 것이다. 고무함량 변화에 따른 전환율은 고무함량이 큰 쪽이 작은 쪽에 비해 전환율이 아주 미세한 정도로 작은 것으로 알려져 있는데,¹⁶ 여기서는 나타내지 않았지만 본 연구에서도 이와 같은 경향성을 발견할 수 있었다.

열처리에 따른 입도분포. 본 연구에서 사용한 중합 개시제인 AIBN은 그래프팅이 적게 일어나 고무상 입자의 크기가 큰 HIPS가 중합되므로 입자의 형태 구조를 관찰할 목적으로는 편리하다. 하지만 비교적 낮은 온도에서 중합을 진행하므로 allylic hydrogen abstraction에 의한 가교 및 그래프팅의 뚜렷한 증가를 얻을 수 없게 되어 PS 매트릭스상에 분산된 고무상 입자를 분산 용매로 분산시키는 과정에서 고무상 입자의 과도한 팽윤 혹은 파괴를 보일 수 있다. 이런 경우 HIPS의 고무상 입자는 열처리를 통하여 고무상을 가교시키면 PS 매트릭스로부터 효과적으로 분리시킬 수 있다. 열처리 온도가 높으면 가교가 많이 일어나지만 고온으로 처리하는데 따른 yellowing 현상, degradation 등의 문제가 발생한다. 이에 본 연구에서는 HIPS의 분산 용매로 널리 사용되는 톨루엔과 MEK를 대상으로 입도분포를 측정하였다. 먼저 Hall이¹⁴ 사용한 방법에 따라 톨루엔을 분산 용매로 사용한 경우 고무상을 가교시켜 입도분석에 적절한 열처리 온도를 찾기 위하여 110~210 °C까지 온도

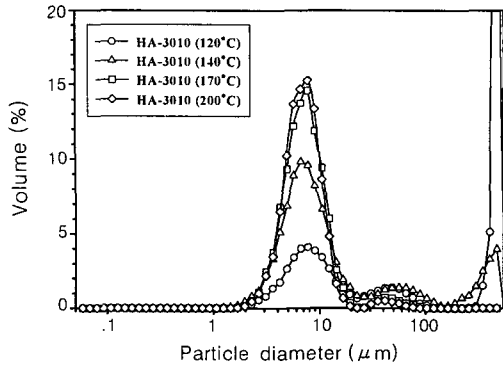


Figure 4. Effect of thermal-treatment on rubber-phase particle size distribution of HIPS sample after heat-treatment time of 6 hrs and dispersion time of 6 hrs in toluene.

변화에 따른 열처리 효과를 확인하였다. 열처리에 따른 가교의 정도는 열처리 시간 및 분산용매에 의한 용해시간에도 영향을 받았는데 본 연구에서는 열처리 및 용해시간을 각각 6시간씩 하였다. Figure 4는 고무함량 3%, 교반속도 100 rpm의 조건에서 중합한 시료를 온도를 120, 140, 170, 200 °C로 각각 6시간씩 열처리하고 톨루엔에 6시간 동안 용해시킨 후 입도분석기로 고무상 입도분포를 측정된 결과이다. 열처리 없이 70 °C에서 중합된 HIPS를 곧바로 톨루엔에 용해 후 입도분석한 경우에는 고무상 입자를 관측할 수 없었다. 이는 그래프팅 또는 가교가 적어 아주 크게 팽윤이 일어났거나 용해된 결과로 볼 수 있다. 열처리 온도를 120 °C로 해 준 경우에는 가교가 일부 일어나 입자경이 작은 쪽에 입도분포가 생긴 것을 확인할 수 있다. 하지만 대다수의 입자는 팽윤이 크게 일어나 본 연구에서 사용한 입도분석기의 입자경 측정한계인 550 μm보다 큰 쪽에 위치함을 알 수 있고, 140 °C로 열처리한 경우는 고무상에서 가교가 많이 일어났지만 아직 미가교되어 팽윤된 고무상이 상당 부분 존재함도 관찰할 수 있다. 열처리를 170 °C로 해 준 경우에는 대부분의 입자에서 가교가 일어나 팽윤이 적게 일어났음을 알 수 있고, 온도를 200 °C로 열처리해 준 경우도 170 °C로 해 준 경우와 거의 동일한 입도분포를 보였다. 따라서 톨루엔을 분산 용매로 사용할 경우에는 170 °C 열처리 조건이 고무상 입도분석의 최적 조건임을 확인하였다. 한편, 분산

Table 2. Solubility Parameters of Polymers and Solvents Concerned with Rubber-Phase Dispersion of HIPS¹⁹

materials	PB	PS	MEK	toluene
δ (MPa) ^{1/2}	16.2 ^a	18.7 ^b	19.0 ^c	18.2 ^c

Data measured at ^a 75 °C, ^b 35 °C, and ^c 25 °C.

용매로 MEK를 사용한 경우에는 열처리에 따른 시간과 노력 없이도 보다 팽윤이 적은 입도분포를 얻을 수 있었다. 이 결과는 다음의 Table 2에 주어진 톨루엔과 MEK의 용해도 상수로부터 예측해 볼 수 있다. 즉, 톨루엔의 PB에 대한 용해력이 MEK보다 우수하므로 PB상을 더 많이 팽윤시켜 입도분포가 크게 나타남을 알 수 있다. 이는 또한 HIPS 시료를 설정된 용매로 원심분리한 후 건조 겔과 최초 시료의 비인 겔 중량분율이 톨루엔을 용매로 한 경우가 MEK보다 크다는 실험결과와²⁰ 상반된 결과처럼 보이거나 이 결과는 occlusion된 PS상이 톨루엔에 용해된 경우 PS 사슬의 hydrodynamic radius가 MEK의 경우보다 커 PB상 밖으로 빠져 나오기가 어려워 겔 중량분율이 크게 된 것이다. 즉, 톨루엔은 PS상과 PB상을 모두 팽윤시키지만 PS상을 팽윤시키는 능력이 보다 우수하기 때문이다. 따라서 이하 본 연구에서는 PB상에 팽윤의 영향을 적게 미치는 분산 용매인 MEK를 사용하여 열처리 과정 없이 분석하였다.

고무함량에 따른 입도분포. Figure 5는 동등한 교반조건에서 고무함량에 따른 고무상 입자의 입도분포를 log-normal 분포곡선으로 나타낸 것이다. 입도분포 결과를 고찰해 보면 (a)와 (b) 두 경우 모두 같은 교반조건에서 고무함량이 증가할수록 평균 입자경도 커지고 입도분포의 폭도 넓어짐을 알 수 있다. 이것은 고무함량이 클수록 상역전이 나중에 일어나고, 중합이 많이 진행된 높은 점도에서 상역전이 일어나기 때문에 충분한 분산을 부여하기 어려워 큰 입자가 존재하는 것이라 추론할 수 있다. 또한, 높은 점도에서는 상역전이 이루어지는 시간도 많이 소요되므로 입도분포의 폭도 넓어진 것으로 추론된다.

교반속도에 따른 입도분포. 동등한 고무함량에서 교반속도에 따른 고무상 입자의 크기와 분포에 대한 비교를 Figure 6에 나타내었다. 고무함량 3, 4, 5%의 모든 경우에 있어 교반속도가 빨라짐에 따라 큰

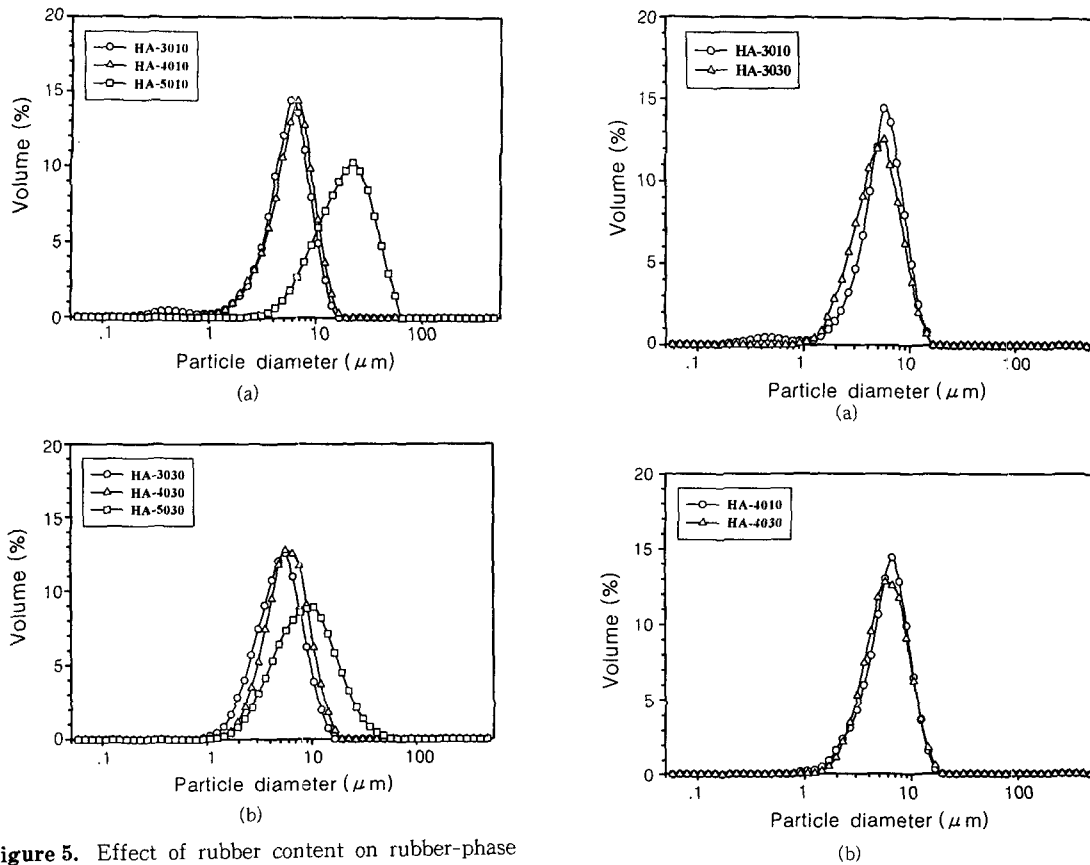


Figure 5. Effect of rubber content on rubber-phase particle size distribution of HIPS sample prepared from 3% rubber (—○—), 4% rubber (—△—) and 5% rubber (—□—): (a) 100 rpm and (b) 300 rpm.

입자쪽의 분포가 작은 입자쪽으로 이동되어 전체적으로 평균 입자경이 작아지는 경향이 있음을 알 수 있다. 특히, 고무함량이 증가함에 따라 교반의 효과가 뚜렷이 나타나 고무함량 5%인 경우 교반속도의 증가에 따라 고무상 입자가 훨씬 작은 쪽으로 분포하고 있음을 알 수 있다. 고무함량 5%의 경우 입도분포의 폭이 교반속도가 빠른 경우 넓어진 것처럼 보이나 입도를 log-normal 분포로 나타낸 점을 감안하면 이 역시 교반속도가 빨라짐에 따라 입도분포의 폭도 좁아짐을 알 수 있다. 고무함량과 교반속도에 대한 고무상 평균 입자경을 Table 3에 요약하여 나타내었다. 체적-표면적 평균 입자경인 D_{32} 의 경우에는 고무함량 3%와 4%의 경우 교반속도가 느린 것이 오히려 약간 작게 나타난 이유는 부피는 작지만 아주

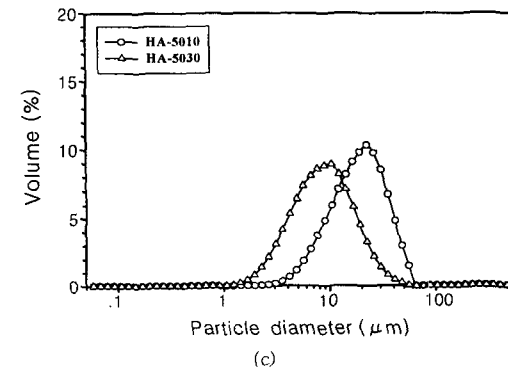


Figure 6. Effect of agitation speed on rubber-phase particle size distribution of HIPS sample prepared from 100 rpm (—○—) and 300 rpm (—△—): (a) 3% rubber, (b) 4% rubber, and (c) 5% rubber.

미세한 입자의 개수가 많아 표면적이 상대적으로 많이 반영되었기 때문이다. 교반속도가 빨라짐에 따라

Table 3. Average Rubber-Phase Particle Sizes of HIPS Measured by the Particle Size Analyzer (μm)

mean diameter	HA-3010	HA-3030	HA-4010	HA-4030	HA-5010	HA-5030
$D_{0.5}^a$	5.17	4.59	5.63	5.40	18.41	7.97
D_{32}^b	3.32	3.90	4.67	4.75	13.48	6.33
D_{43}^c	5.38	4.97	5.90	5.87	20.11	9.69

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

입도분포가 전체적으로 작은 쪽으로 이동한 이유는 교반 전단력의 증가에 의해 큰 입자가 보다 작은 입자로 분열 (breakage)된 결과로 해석되지만, 고무함량 3%의 경우 미세한 입자쪽의 분포가 사라진 이유는 교반 전단력이 큰 경우 상역전이 빨리 이루어져²¹ 점도가 높지 않은 상태이므로 큰 계면 에너지를 갖는 미세입자가 보다 큰 입자에 흡수되어 계면 에너지를 최소화하려는 Ostwald ripening이나²² coalescence와 관련이 있지 않을까 추정된다.

형태구조의 관찰. 제조한 HIPS의 고무 분산상 내에 occlusion된 미세 PS상의 형태구조를 파악하기

위하여 TEM으로 관찰하였다. Figure 7은 교반속도 100 rpm으로 제조한 HIPS의 형태구조이고 Figure 8은 300 rpm으로 제조한 경우의 결과이다. TEM으로 얻은 개개 입자의 크기를 통계적 분포로 처리하기 위해서는 많은 data를 필요로 할 뿐 아니라 그 자체로는 profile size distribution이므로 다양한 조건에 대한 TEM 결과를 얻고 개별 시편 두께에 대해 입도 분포로 환산하는 데는 많은 어려움이 따르므로 본 연구에서는 고무함량 및 교반속도에 따른 입자내 형태구조적 특징만 고찰하였다. 모든 경우에 고무함량의 증가에 따라 입자가 커지고 있음을 확인할 수 있고 고무상에 포획된 PS상의 변화가 뚜렷하게 관찰된다. 교반속도 100 rpm에 비해 300 rpm의 경우가 포획된 PS상의 크기가 균일함을 확인할 수 있다. 이는 상역전 이전의 점도가 낮은 PS 분산상이 강한 전단력에 의해 입자가 균일하게 분열된 후 상역전시 고무 분산상 내에 포획된 것이거나 아니면 상역전 이후 고무상 속에 부피가 크게 포획된 PS상 내의 스티렌이 분배 계수 차이에 의해 PB상으로 이동할 때 전단력에 의해 고무 경계막 밖의 PS 매트릭스로 보다 쉽게 빠져

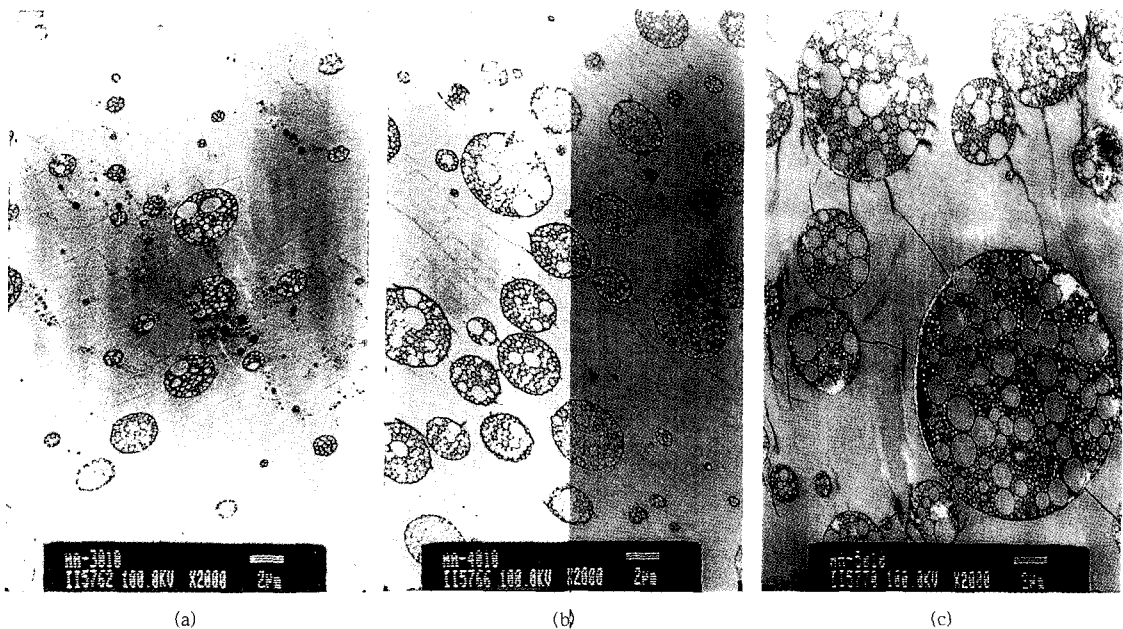


Figure 7. TEM micrographs of HIPS sample prepared at an agitation speed of 100 rpm: (a) 3% rubber, (b) 4% rubber, and (c) 5% rubber.

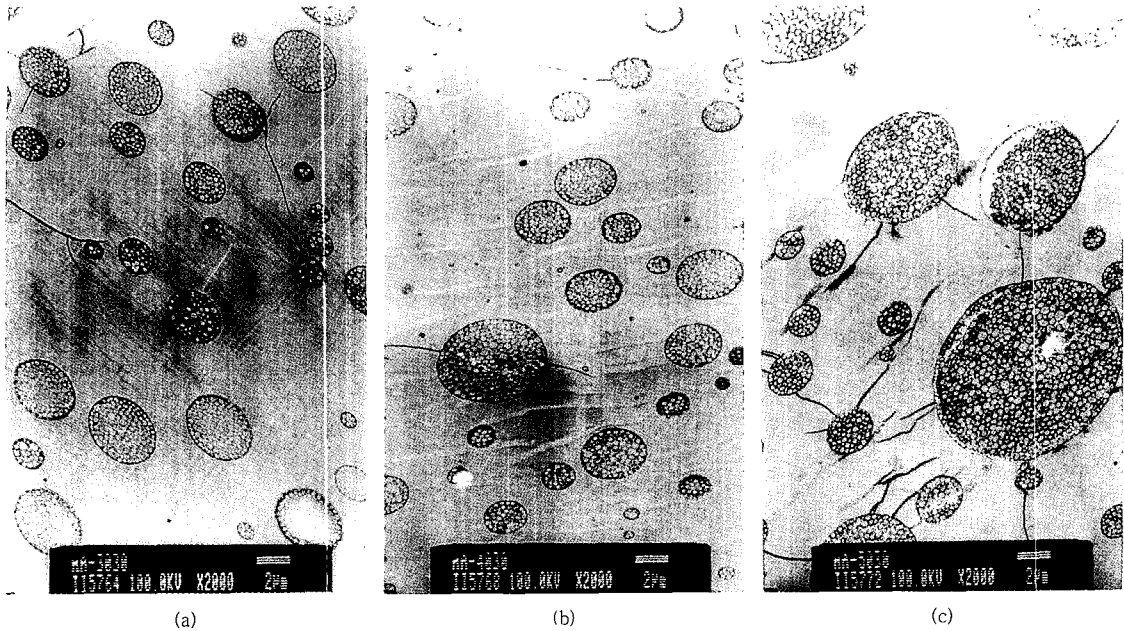


Figure 8. TEM micrographs of HIPS sample prepared at an agitation speed of 300 rpm: (a) 3% rubber, (b) 4% rubber, and (c) 5% rubber.

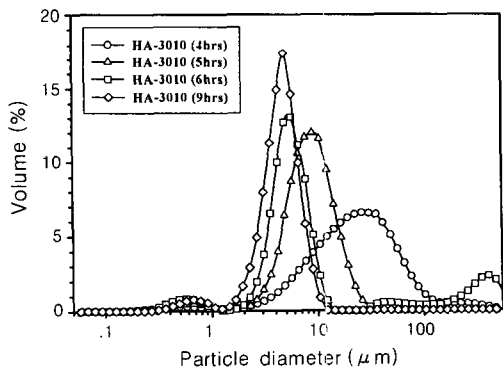


Figure 9. Effect of prepolymerization time on rubber-phase particle size distribution of HIPS intermediates.

나와 작은 PS 입자만 고무상 속에 남아 있는 것으로 추론된다. 입도분석기로 분석한 결과인 Figure 5를 TEM 사진과 비교해 보면 분산용매에 의한 팽윤현상이 존재하여 입도분포가 다소 크게 나타나고 있지만 MEK를 분산용매로 한 입도분석법은 간편하게 입도분포를 제시하고 있음을 알 수 있다.

전중합 시간에 따른 입도분포. 마지막으로 전중합

시간에 대한 고무상 입자의 입도분포의 변화를 조사하여 Figure 9에 나타내었다. 이는 설정된 전중합 시간에서 중합을 멈추고 중합 중간체를 건조시킨 후 분산용매에 분산시켜 입도분석한 결과이다. 전중합 시간이 4시간인 경우 상역전이 진행되는 도중이거나 일어났음을 알 수 있고 전중합 시간이 길어질수록 입도분포가 작은 쪽으로 이동하고 있음을 확인할 수 있다. 이 결과는 HIPS의 고무상 입도분포 조절에 전중합 시간이 중요한 역할을 하고 있다는 증거이다. 또한 전중합 시간인 6시간까지만 중합하고 측정된 입도분포 결과와 중합을 완전히 종료한 후 측정된 입도분포인 Figure 6(a)와는 거의 차이가 없다는 것을 알 수 있는데 이는 전중합 시간 이후에는 분산된 고무상 입자의 크기에 큰 변화가 없음을 말해 준다. Table 4는 전중합 시간에 따른 HIPS 중합 중간체의 고무상 평균 입자 크기를 정리하여 나타낸 것이다. 여기서 전중합 시간이 6시간인 경우의 체적평균 입자 크기인 D_{43} 는 미분산된 큰 입자의 존재로 전체 체적에 큰 영향을 미치게 되므로 나타내지 않았다.

Table 4. Average Rubber-Phase Particle Sizes of HIPS Intermediates Measured by the Particle Size Analyzer

mean diameter	prepolymerization time (hrs)			
	4	5	6	9
$D_{0.5}$	20.50	7.77	5.38	4.24
D_{32}	6.84	4.99	3.55	3.17
D_{43}	31.73	8.51	-	4.33

결 론

HIPS의 고무상 입자의 크기 및 분포는 제품의 물성에 영향을 미치는 중요한 요소이다. 본 연구에서는 반응조건에 따라 분산 고무상의 크기 및 입도분포가 어떻게 영향을 받는지를 조사하기 위하여 HIPS를 증합 제조한 후 입도분석기로 입자의 크기 및 분포를 분석하고 TEM으로 형태구조를 고찰하였다. 톨루엔을 분산용매로 하여 입도분석할 경우 고무상 입자의 팽윤에 의한 입도분석의 어려움은 열처리를 통해 해결할 수 있었는데, 본 연구에서 제조한 HIPS의 경우 안정된 입도분포를 보여주는 열처리 온도는 170 °C로 나타났고 이 이상의 온도에서는 동일한 입도분포를 나타내었다. 하지만 MEK를 분산용매로 사용한 경우에는 열처리 과정을 거치지 않고도 합당한 입도분포를 얻을 수 있었다. 입도분포 해석의 결과로 고무상의 평균 입자경은 고무함량이 증가함에 따라 커졌으며, 전중합시의 교반속도의 크기에 반비례하는 경향을 보였는데 고무함량이 큰 경우 뚜렷하였다. TEM 분석으로 형태구조를 고찰한 결과 교반속도가 증가할수록 고무상 내에 occlusion된 PS상은 교반속도가 작은 경우에 비해 크기가 작을 뿐 아니라 균일한 구조를 나타내었다. 또한 전중합 시간은 고무상 입자의 크기 조절에 중요한 역할을 하는 변수임을 정량화하여 해석하였는데, 전중합 시간을 길게 할수록 보다 작은 입도분포를 얻을 수 있었다.

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

참 고 문 헌

1. S. G. Turley, and H. Keskkula, *Polymer*, **21**, 466 (1980).
2. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", p. 3, Applied Science, London, 1977.
3. J. L. Amos, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 1 (1974).
4. G. E. Molau, *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 4235 (1965).
5. C. A. Correa and J. A. de Sousa, *J. Mater. Sci.*, **32**, 6539 (1997).
6. J. L. White and R. D. Patel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1775 (1975).
7. G. E. Molau and H. Keskkula, *J. Polym. Sci. A1*, **4**, 1595 (1966).
8. K. V. C. Rao, *Angew. Makromol. Chem.*, **12**, 131 (1970).
9. S. Y. Hobbs, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 74 (1986).
10. G. Dagli, A. S. Argon, and R. E. Cohen, *Polymer*, **36**, 2173 (1995).
11. W. Gleinser, D. Maier, M. Schneider, J. Weese, C. Friedrich, and J. Honerkamp, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 39 (1994).
12. C. Maestrini, M. Merlotti, M. Vighi, and E. Malaguti, *J. Mater. Sci.*, **27**, 5994 (1992).
13. R. A. Hall, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1151 (1988).
14. R. A. Hall, *J. Mater. Sci.*, **25**, 183 (1990).
15. A. Brydon, G. M. Burnett, and G. G. Cameron, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 3255 (1973).
16. K. Itaya, K. Sugawara, K. Arai, and S. Saito, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 629 (1983).
17. D. J. Stein, G. Fahrback, and H. Adler, *Angew. Makromol. Chem.*, **38**, 67 (1974).
18. K. Kato, *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 38 (1967).
19. 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.
20. S. Anzaldi, L. Bonifaci, E. Malaguti, M. Vighi, and G. P. Ravanetti, *J. Mater. Sci. Letters*, **13**, 1555 (1994).
21. G. Riess and P. Gaillard, "Polymer Reaction Engineering", eds. by K. H. Reicher and W. Geiseler, p. 221, Hanser Publishers, Munich, 1983.
22. K. Sondergaard and J. Lyngaae-Jorgensen, *Polymer*, **37**, 509 (1996).