

SBS/SMMA 블렌드의 형태와 내충격성에 관한 연구

임 성 열 · 김 형 수[†]

제일모직 화성 연구소

(1994년 7월 18일 접수)

A Study on Morphology and Impact Property in the blends of Styrene-Butadiene Block Copolymer and Styrene-Methylmethacrylate Copolymers

Seong Yoel Lim and Hyungsu Kim[†]

R & D Center, Chemicals Division, Cheil Industries Inc. 332-2 Gochun-Dong,
Euiwang-Shi, Kyoungki-Do, Korea

(Received July 18, 1994)

요 약: Ductile matrix/Brittle particle system의 한 유형으로서 styrene-butadiene block copolymer(SBS)를 ductile matrix로 고정하고 brittle particle로써 존재하는 일련의 styrene-methylmethacrylate copolymer(SMMA)와의 블렌드에 대하여 SMMA중 MMA함량이 변함에 따른 구성 성분간의 계면접착 정도, 형태학, 그리고 블렌드의 충격강도의 변화에 대하여 고찰하였다. 적정 수준의 MMA 및 SBS 함량에서 몇가지 블렌드들은 충격강도에 있어서 상당한 synergism이 있음을 확인하였으며 주어진 system에 대한 효과적인 강인화 조건에 대하여 구성성분간의 계면접착 정도 및 brittle polymer의 particle size를 연관지어서 설명하였다.

Abstract: A study on polymer blends containing particles of brittle polymers dispersed in the matrix of ductile polymer has been undertaken. A series of styrene-methylmethacrylate (SMMA) copolymers as brittle polymers having various MMA contents of 0% (polystyrene) to 100% (polymethylmethacrylate) have been incorporated into block copolymer of styrene and butadiene(SBS) as a fixed ductile matrix. The major focus has made the effect of the composition of SMMA copolymer on blend toughness, interfacial adhesion and morphology. A profound synergistic toughening was observed for selected pairs of the blends containing appropriate levels of SBS and MMA contents in SMMA. Issues relating to the requirement for effective toughening are discussed in terms of interfacial adhesion and optimum particle size of the brittle polymers.

Keywords: ductile matrix, brittle particle, cold drawing.

서 론

플라스틱의 제품설계에 있어서 사용소재의 여러 가지 기계적 성질은 신중하게 고려되며 이중 충격 강도는 매우 중요한 요소로써 이를 개선하기 위하여 많은 노력을 하고 있다. 이러한 충격강도를 향

상시키기위한 지금까지의 방법은 상대적으로 rigid 한 matrix에 modulus가 낮은 고무입자를 μm 단위로 분산시킴으로써 matrix상에서의 crazing 또는 shear yielding에 의한 충격에너지를 흡수토록 하여 높은 충격강도를 얻는 것으로 상업적으로 매우 유용하게 사용되는 HIPS(High Impact Poly-

styrene)와 ABS(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene)가 이러한 대표적인 예라 할 수 있다.¹ 한편 최근 Kurauchi등²은 기존의 방법과는 달리 ductile matrix에 상대적으로 brittle한 polymer를 particle 형태로 도입하여 강인화 하는 새로운 개념으로서 “cold drawing concept”을 제안하고, 충격에너지의 흡수 요인을 ductile matrix중 분산되어 있는 brittle particle들의 상당한 plastic deformation에 기인하는 것으로 설명하였다. 이러한 개념은 polycarbonate(PC) matrix중에 styrene-acrylonitrile (SAN) copolymer가 brittle particle로 존재하는 system을 기본으로 하여 정립되었으며 Koo등³과 Fujita등⁴에 의하여 연구가 계속되어 PC/SAN pair를 포함한 비슷한 유형의 다양한 pair에 대한 강인화 여부가 평가되었다. 특히, Fujita등⁴은 서로 다른 10가지 pair에 대하여 brittle particle 주위에서의 응력 분포를 Goodier, Takahashi, 그리고 modified Eshelby equation에 의해 계산하고 이를 바탕으로 하여 주어진 system의 강인화 조건을 Von Mises criterion에 의하여 설명하였으며, 현재 상업적으로 널리 적용되는 고무입자 첨가에 의한 강인화는 충격강도 향상에 매우 효과적이거나 상대적으로 modulus가 감소되는 단점이 있는 반면, brittle particle의 도입에 의한 강인화는 충격강도와 modulus를 동시에 향상시킬 수 있는 효과적인 방법으로서 새로운 고분자 알로이 설계에 있어서 그 유용성을 강조하였다. 실제로 이러한 cold drawing에 의한 강인화 개념은 상업적으로 응용되어, 일본의 신일본제철은 styrene-butadiene block copolymer(SBS)에 styrene-methylmethacrylate copolymer(SMMA)를 도입하여 강인화를 실현하므로써 S-Alloy(상품명)를 개발하였으며, Yamaoka등⁵은 각각 고정된 조성비를 가지는 SBS/SMMA의 블렌드에 대하여 blending ratio, 용융 혼련 및 성형 조건에 의한 형태학 및 충격강도의 변화에 대하여 연구하였다.

본 연구에서는 butadiene함량 23%인 SBS를 ductile matrix로 고정하고 brittle particle로서 일

련의 SMMA copolymer를 도입하여, MMA함량이 0%(PS)에서 100%(PMMA)까지 변화에 따른 블렌드의 강인화 현상에 대하여 고찰하였다. 본 연구의 주된 목적은 고정된 matrix에 대하여 brittle particle이 되는 성분의 화학적 조성차이에 따른 구성 성분간의 계면 접착 정도 및 형태학의 변화를 조사하고 이와 관련된 주어진 블렌드의 최적의 강인화 조건을 제시하는데 있다.

실 험

재 료. 본 연구에 사용된 재료는 모두 상업화된 물질들이며 이들의 약어, 제조사, grade명 등은 Table 1에 나타내었다. Ductile matrix로 사용된 SBS는 방사상의 분자구조를 가진 block copolymer로서 투과 전자현미경 상에 나타난 형태는, PS연속상에 aspect ratio가 큰 polybutadiene (PB)상이 약 20nm 두께의 lamella 형태로 분산되어 있다.^{6,7}

블렌드 및 시편제조. 각 조성별 블렌드는 SM사의 직경(D)=40mm, L/D=30의 일축 압출기를 사용, 190~230℃의 각 영역별 온도에서 screw rpm은 100정도로 고정하여 pellet을 제조 후 이를 동신유압 100z. 사출기를 사용, 200~235℃의 각 영역별 온도에서 충격시편을 제조하였다.

구성 성분간의 계면 접착 정도를 측정하기 위하여 Fig. 1에 나타난 바와 같이 sandwich 형태의

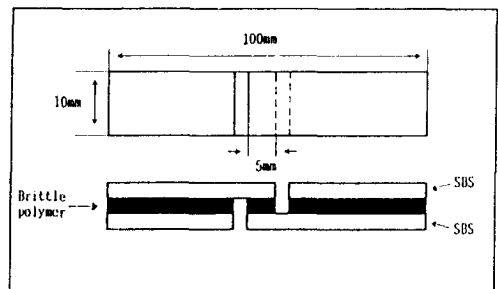


Fig. 1. Schematic diagram of lap shear test specimen prepared from sandwiched structure.

Table 1. Materials used in this Study

Abbreviation	Polymer	Composition (Wt.%)	Source	Grade
SBS	Block copolymer of styrene and butadiene	Butadiene 23 %	Phillips	K-Resin KR-03
PS	Polystyrene		Cheil Ind.	HR-2370
SMMA11	Styrene-Methymethacrylate random copolymer	MMA 11.3 %	Polysar	NAS
SMMA 19	"	MMA 19.3 %	Daicel	MAS-10
SMMA 32	"	MMA 31.6 %	"	MAS-20
SMMA 61	"	MMA 60.6 %	"	MAS-30
PMMA	Polymethylmethacrylate		Lucky	IF-850

lap joint 시편을 준비하였다.⁸ 시편의 두 바깥층은 측정상 편의를 위하여 ductile한 SBS(두께 3.2mm)로 고정하였고 그 사이에 brittle한 성분의 film(두께 1.0mm)을 끼워 이들을 6.4mm 두께의 mold에 넣고 170℃에서 10분간 conditioning후 5분 동안 50kg/cm²의 압력으로 pressing하여 SBS/SMMA/SBS 3단 sheet를 얻어 Fig. 1과 같이 시편을 제작하였다.

기계적 성질 측정. 제조된 충격시편에 notch를 만든후 Toyoseiki Izod 시험기를 사용하여 ASTM D-256 방법으로 1/4 inch Izod 충격강도를 측정하였다.

계면 접착 정도의 측정은 Fig. 1의 시편을 Shimadzu(AG100E)인장시험기를 사용하여, 1mm/min.의 속도로 인장 test 하여 maximum load를 구하고 이를 접착면적으로 나누어 평균 전단응력(average shear stress)을 계산하여 얻어내었다.

주사 및 투과 현미경. 제조된 블렌드의 파단면은 충격강도 측정후 잔류 시편을 Au-Pt coating후 주사 전자현미경(JEOL, JSM-840A)을 사용하여 관찰하였으며, 상 구조는 시편을 극세 마이크로톰으로 절단하여 OsO₄로 부분 착색 후 투과 전자현미경(JEOL, JEM-2000EX)으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

계면 접착. 다성분계 고분자 블렌드에 있어서 구

성 성분간의 계면접착은 계면에서의 효과적인 stress transfer의 관점에서 주어진 블렌드의 기계적인 성질에 영향을 주는 주요 인자중 하나이다. 마찬가지로 ductile matrix/brittle particle의 system에서도 충격 흡수의 주요 인자인 brittle particle의 cold drawing을 유도하기 위하여는 ductile matrix와 brittle particle간의 충분한 계면접착은 필수 조건이라고 할 수 있다. 물론, uniaxial tensile mode의 경우 brittle particle의 변형에 필요한 driving force는 상대적으로 poisson ratio가 큰 ductile matrix의 변형시에 particle주위에 가해지는 compressive stress이기 때문에 계면접착이 크게 중요하지 않다고 생각할 수 있으나, 역시 계면접착이 충분하지 않을 경우는 tension이 가해지는 principal axis상에서 matrix와 particle계면 사이에서 debonding이 일어나 brittle particle의 변형을 기대하기가 어렵게 된다. 실질적으로, Angola 등⁹ 이 Nylon/SAN system에대한 연구에서 기술하였듯이 계면접착이 충분하지 못한 경우에는 brittle particle의 yielding에 필요한 Von Mises criterion이 만족되는 경우라도, matrix와 particle 계면 사이에서의 debonding으로 인하여 yielding에 도달하기 전에 failure가 일어나 system전체의 ductile deformation이 불가능하게 된다.

일반적으로, 계면접착력의 평가는 pair가 되는 성분들간의 상용성, 표면에서의 화학적인 조성 차이 또는 표면 지형학(surface topography)및 접착

과정에 있어서의 평형상태 도달 여부등 여러가지 변수를 복합적으로 고려하여 이루어 져야 하나, 제한된 조건에서의 lap shear test는 계면접착 정도의 상대적인 비교로서 유용하게 사용될 수 있다.^{10,11} 본 연구에서도 SBS/SMMA pair에 있어서 SMMA중 MMA함량 변화에 따른 계면접착력 변화의 비교를 위하여 lap shear test를 하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Lap joint에 형성된 접촉면의 분리에 필요한 평균 전단응력은 MMA함량이 11% 정도에서 최대값을 보이고 그 이상의 함량에서는 점차적으로 감소하여 PMMA의 경우는 PS 대비 약 50% 수준의 취약한 계면접착력을 나타내고 있다. 단순히 성분들 간의 상용성 측면에서만 고려 하면, 후반부에서 좀더 거론이 되겠지만, SBS의 styrene matrix와 PS의 pair가 가장 우수한 계면접착력을 나타내리라고 예상할수 있겠지만 역시 앞서 기술한 여러 변수들이 복합적으로 작용하여 최종 계면접착을 이루기 때문에 Fig. 2에 나타난 경향의 정확한 해석을 위하여는 추가연구가 필요하리라고 생각된다. 그럼에도 불구하고, Fig. 2에 나타난 경향에서 주목할 만한 점은 MMA

함량이 약 40%까지 증가하여도 SBS/PS pair와 동등 또는 그 이상의 계면접착 정도를 유지하는 점이다.

충격강도와 형태학. SBS와 SMMA의 함량비에 따른 블렌드의 충격강도를 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. PS, SMMA11, 그리고 PMMA와의 블렌드는 함량비가 변하여도 충격강도의 향상이 거의 없는 반면, SMMA19, SMMA32, 그리고 SMMA61을 포함하는 블렌드는 SMMA함량 10~40% 범위에서 상당한 정도의 synergism을 보여주고 있다.

전체적으로 SBS/SMMA 블렌드의 충격강도 향상은 MMA함량의 적정범위 내에서 SBS matrix 중에 분산되어 있는 SMMA particle들이 블렌드의 bulk deformation시 유발한 cold drawing에 기인하는 것으로 이해할 수 있으며 실제로 충격시험의 파단면을 주사 전자현미경으로 관찰한 결과 이러한 현상이 확인 되었다.

Fig. 4에 제시한 일련의 주사 전자현미경 사진들을 비교해 보면 충격강도가 향상되지 못한 Fig. 4(a)

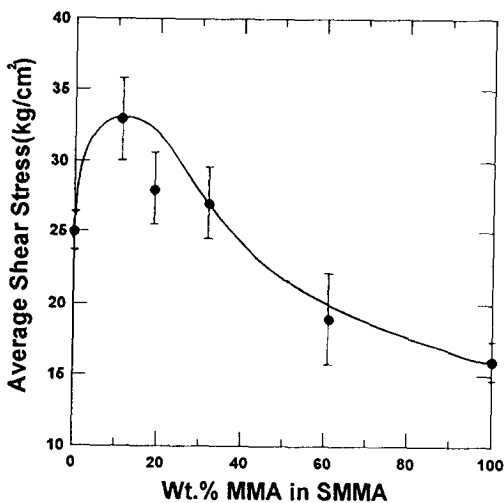


Fig. 2. Average lap shear adhesive strength of joints formed from SBS and SMMA copolymers as a function of MMA content of the latter.

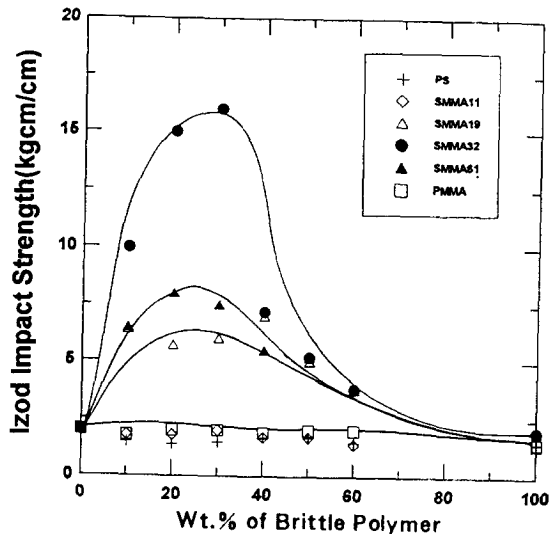
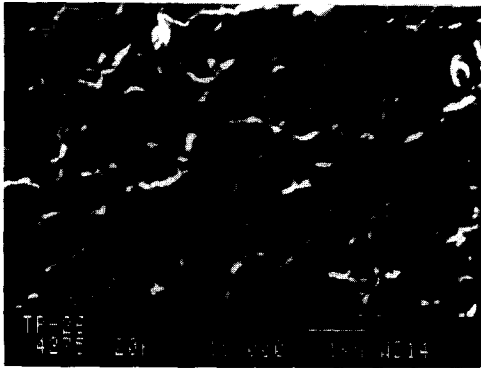
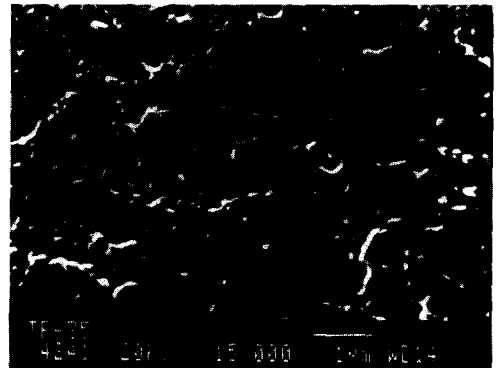


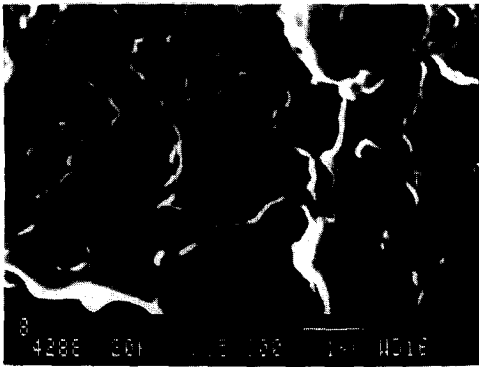
Fig. 3. Notched izod impact strength versus percent brittle polymer content for various SMMA/SBS blends.



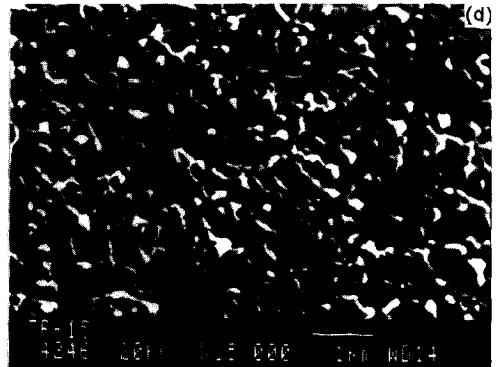
(a)



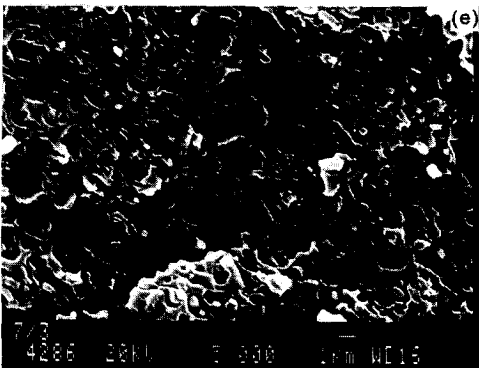
(b)



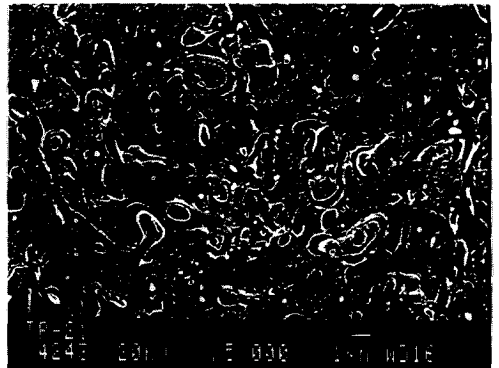
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 4. Scanning electron photomicrographs of fracture surfaces of blends: (a) PS, (b) SMMA11, (c) SMMA19, (d) SMMA32, (e) SMMA61, and (f) PMMA. All blends contain 70% SBS.

와 Fig. 4(b)의 경우는 파단면 전체가 yielding이 일어나지 않아 상대적으로 homogeneous한 상태를 보이고 있으나, 높은 충격강도를 갖는 Fig. 4(c)와 Fig. 4(d)의 경우 파단면 전체에 분산된 particle

들의 cold drawing이 일어남을 잘 보여주고 있다. 한편, Fig. 4(e)와 Fig. 4(f)에서는 SMMA의 domain size가 현저하게 증가한 상태에서 matrix와의 debonding된 상태를 뚜렷이 보여주고 있는데

이는 Fig. 2에 나타난 SBS/SMMA61 및 SBS/PMMA 각 pair의 상대적으로 낮은 계면접착 정도를 잘 반영하고 있다.

주어진 블렌드를 구성하는 성분간의 상구조와 관련된 정보는 Fig. 5에 보여진 일련의 투과 전자현미경 사진에 잘 나타나 있다. 사진상 구형으로 하얗게 나타난 부분이 brittle particle로서 Fig. 5(a)의 경우는 PS가 SBS의 styrene matrix와 완전히 균일한 상을 이루어 domain 자체가 형성되지 않았으며, MMA 함량이 증가함에 따라 이에 비례하여 domain size도 따라서 현저하게 증가하는 것을 명백히 알 수 있다(Fig. 6).

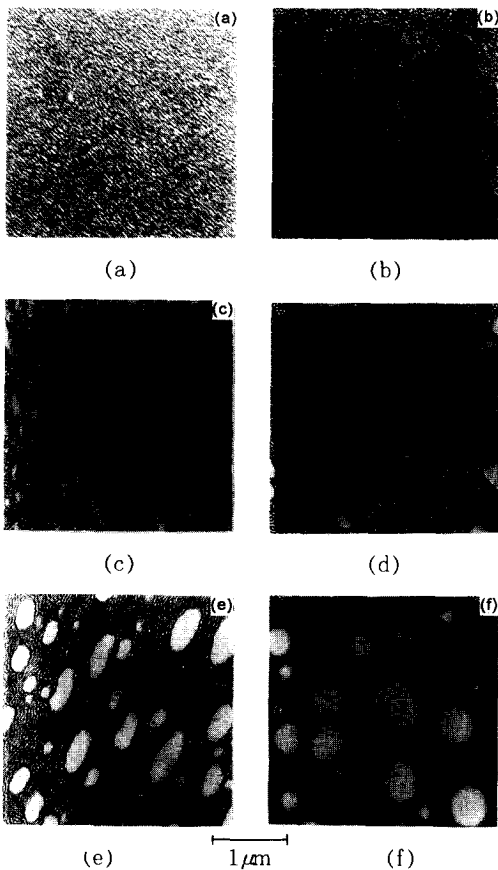


Fig. 5. Transmission electron photomicrographs for blends: (a) PS, (b) SMMA11, (c) SMMA19, (d) SMMA32, (e) SMMA61, and (f) PMMA. All blends contain 80% SBS.

일반적으로, 가공방법과 유변학적인 변수들도 블렌드의 형태학을 결정짓는 매우 중요한 역할을 하지만¹² 고정된 혼련과정과 유변학적 성질에 대하여, 블렌드 내의 분산상의 크기는 구성 성분 들간의 interaction energy에 의하여 직접적으로 조절된다.¹³ 이러한 관점에서 주어진 system을 단순화하여 SBS의 styrene matrix와 SMMA와의 interaction energy를 Paul과 Barlow¹⁴가 제안한 binary interaction model에 적용하면 PS/SMMA의 interaction energy는 $B = B_{S-MMA} \phi_{MMA}^2$ 로 간단히 표시된다. 여기서 B_{S-MMA} 를 Fukuda등¹⁵이 보고한 0.18 cal/cm^3 로 하여 계산해 보면 Fig. 7에 나타난 바와 같이 interaction energy도 역시 MMA 함량에 따라 증가하는 경향을 보여주고 있어, 본 연구에서 다루어진 일련의 블렌드들의 형태학 및 물성 거동을 이해함에 있어서 블렌드를 이루는 성분들 간의 interaction energy에 대한 평가가 매우 중요함이 다시한번 입증된다.

효과적인 강인화 조건. Fig. 8은 SMMA의 MMA 조성에 따른 충격강도의 변화를 SBS/SMMA(70/30) 및 SBS/SMMA(80/20)에 대하여 plot한 결과이다. 각 경우에 있어서 모두 MMA 함량에 따라 블렌드의 충격강도가 매우 민감하게 변하고 있으며 약 32% 부근에서 최대값을

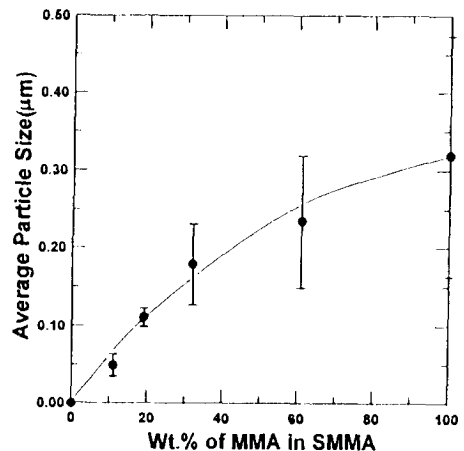


Fig. 6. Average particle size of SMMA copolymers as a function of MMA content (80% SBS).

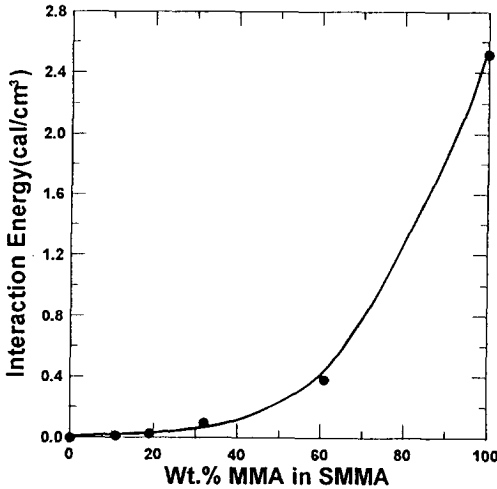


Fig. 7. Interaction energy of PS/SMMA blend as function of MMA content in SMMA.

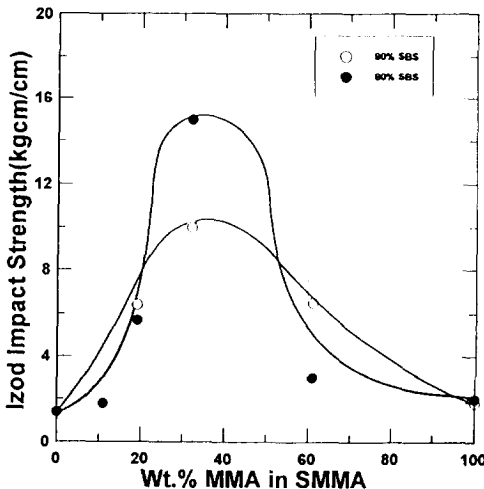


Fig. 8. Notched izod impact strength versus percent MMA in SMMA for two levels of SBS.

나타내고 있다. 이러한 경향은 서두에서도 기술하였듯이, 고정된 ductile matrix SBS에 대하여 SMMA의 조성변화에 따른 계면접착 정도와 particle size의 변화에 관련된 저동으로 설명되어 질 수 있다.

Fig. 2, Fig. 6 그리고 Fig. 8에서 나타난 결과들을 연관시켜 볼때, PS과 SMMA11의 경우 ma-

trix와의 계면접착정도는 충분하지만 cold drawing을 일으킬 수 있는 domain을 충분히 형성하지 못 하였으며, 한편 SMMA61 또는 PMMA의 경우는 계면접착 정도가 다른 pair보다 낮은 수준이고 또한 domain size가 과도하게 큰 상태이어서 particle자체에 flaw가 생성될 가능성이 높아 plastic deformation이 충분히 되기전에 failure가 일어나 cold drawing을 기대하기가 어렵다.

요약하여 기술하면, SBS/SMMA 블렌드의 효과적인 강인화에는 matrix/particle간 충분한 계면접착력이 필수적이며 동시에 brittle particle은 적정범위(약 0.2~0.4 μm)의 size를 유지해야 한다.

결 론

Ductile matrix/brittle particle system의 한 유형으로서 SBS/SMMA 블렌드에 대하여 SMMA의 조성을 변화시키면서 연구한 결과 주어진 system에 관련된 강인화 현상에 대한 이해를 높였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SBS/SMMA의 계면접착 정도를 lap shear test에 의하여 평가한 결과 MMA함량 약 40%까지 SBS/PS pair와 동등 또는 그 이상의 계면접착력을 유지한다.
2. SBS matrix에 분산되는 SMMA의 domain size는 MMA함량이 증가함에 따라 증가하며 이는 binary interaction model에 의한 성분 간의 interaction energy 관계로 잘 설명된다.
3. SBS/SMMA 블렌드는 충분한 계면접착이 유지된 상태에서 SMMA particle size가 약 0.2~0.4 μm 일때 효과적인 강인화가 가능하다.

참 고 문 헌

1. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Applied Science Publishers, London, 1977.
2. T. Kurauchi and T. Ohta, *J. Mater. Sci.*, **19**(5), 1669 (1984).
3. K. K. Koo, T. Inoue, and K. Miyasaka, *Polym.*

- Eng. Sci.*, **25**(12), 741 (1985).
4. Y. Fujita, K. K. Koo, J. C. Angola, T. Inoue, and T. Sakai, *Kobunshi Ronbunshu*, **43**(3), 119 (1986).
5. I. Yamaoka and M. Kimura, *Function & Materials*, **11**(7), 26 (1991).
6. I. Yamaoka and M. Kimura, *Kobunshi Ronbunshu*, **48**(10), 649 (1991).
7. A. S. Argon, R. E. Cohen, B. Z. Jang, and J. B. Vander Sander, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 253 (1981).
8. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York, 1982.
9. J. C. Angola, Y. Fujita, T. Sakai, and T. Inoue, *J. Polym. Sci.:Part B:Polym. Phys. Ed.*, **26**, 807 (1986).
10. I. Park, J. W. Barlow, and D.R. Paul, *Polymer*, **31**, 2311 (1990).
11. H. Kim, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **31**, 869 (1990).
12. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987).
13. Y. Takeda and D. R. Paul, *J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys. Ed.*, **30**, 1273 (1992).
14. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487 (1984).
15. T. Fukuda, M. Nagata, and H. Inagaki, *Macromolecules*, **19**, 1411 (1986).