

스티렌/부틸아크릴레이트/메틸메타아크릴레이트 삼원 공중합체의 투명성 및 기계적 물성

장상진 · 박해윤 · 서관호[†]

경북대학교 응용화학공학부 고분자공학

(2014년 1월 14일 접수, 2014년 8월 14일 수정, 2014년 9월 27일 채택)

Optical and Mechanical Properties of Styrene/Butyl Acrylate/Methyl Methacrylate Terpolymers

Sang Jin Jang, Hae Youn Park, and Kwan Ho Seo[†]

Major in Polymer Science and Engineering, School of Applied Chemical Engineering,
Kyungpook National University, 80 Daehakro, Bukgu, Daegu 702-701, Korea

(Received January 14, 2014; Revised August 14, 2014; Accepted September 27, 2014)

초록: 대표적인 범용 플라스틱인 폴리스티렌의 장점인 투명성을 유지하면서 단점인 낮은 내충격성을 보완하고자 투명한 아크릴레이트계 고분자의 단량체인 butyl acrylate(BA)와 methyl methacrylate(MMA)를 styrene(SM) 단량체와 현탁중합으로 중합하여 3원 공중합체를 제조하였다. SM/BA 2원 공중합체와 SM/BA/MMA 3원 공중합체를 제조하여 각각의 물성을 비교하였다. 또한 가장 충격강도가 좋은 3원 공중합체에 가교제인 dicumyl peroxide(DCP)의 함량을 변화시키면서 가교반응시켰다. 단량체의 중합조성비 및 가교제의 함량이 공중합체의 열적, 기계적 물성과 광학적 특성에 미치는 영향에 대해 확인하였다. 결론적으로 butyl acrylate의 함량이 증가할수록 충격강도는 높아지지만 SM/BA 2원 공중합체는 특정 조성에서 불투명하게 된다. 하지만, SM/BA/MMA 3원 공중합체는 모든 조성에서 투명하면서 비교적 높은 기계적 물성을 나타내었다. 또한 DCP의 함량이 증가할수록 기계적 물성을 높일 수 있었으나 투명성은 점차 낮아졌다.

Abstract: In order to improve the low impact resistance of polystyrene without harming its transparency the styrene monomer was copolymerized with transparent butyl acrylate (BA), and methylmethacrylate (MMA) to obtained a poly(styrene-co-butylacrylate) P(SM-co-BA) and a terpolymer copolymer P(SM-co-BA-co-MMA). The polymers were then cross-linked with the aid of a cross-linking agent dicumylperoxide (DCP), and their mechanical and optical properties were tested. It was found that the contents of monomers and DCP affect the mechanical, thermal, and optical properties of the polymers. An increase in BA contents in P(SM-co-BA) and P(SM-BA-MMA) improved the mechanical strength, but the optical properties remained the same with some exception for P(SM-co-BA). An increase in the DCP contents improved the mechanical but found losses in the optical properties.

Keywords: styrene, butyl acrylate, methyl methacrylate, suspension, optical property.

서론

플라스틱은 가볍고, 물성이 좋으며, 내약품성이 있을 뿐 아니라 성형이 쉽다는 다양한 장점과 다른 재료에 비해 낮은 가격으로 수십 년간 다양한 분야에 널리 사용되고 있다. 그 중 폴리스티렌은 용융시 열안정성 및 유동성이 양호하기 때문에 성형 가공성이 뛰어나다. 따라서 사출성형 제품에 널리 쓰이고 있으며, 또한 성형 수축이 작아 치수 안정성도 양호하다. 이에 내충격성을 개선하기 위해 고무를 배합한 것을

high impact polystyrene (HIPS)라고 한다.¹⁻³

HIPS는 기본적으로 폴리스티렌(PS)과 PS가 그래프트된 폴리부타디엔(PB)의 블렌드 형식으로 구성되어 있으며, PS가 그래프트된 PB는 매트릭스상인 PS에 분산된 입자의 형태로 존재하며, 입자의 형태구조의 종류와 크기에 따라 충격강도, 인장강도, 표면 광택 및 용융점도 등에 크게 영향을 끼친다.^{4,8} 일반적으로 HIPS는 불투명한 상을 지니고 고무입자의 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.^{9,10} 하지만, 이러한 음이온 중

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

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

합은 복잡한 공정과 전해질과 같은 값비싼 재료로 인한 원가 상승 때문에 일회용품과 같은 제품에 사용하기 어렵다. 따라서 이러한 고가의 공정을 사용하지 않으면서 내충격성을 보강한 투명한 PS를 만드는 연구가 필요하다.

투명성을 가지는 두 가지 이상의 고분자를 섞었을 때 불투명해지는 현상에는 굴절률(refractive index, RI)과 상용성(compatibility), 두 가지 요소가 가장 큰 영향을 주게 된다. 서로 다른 두 가지 이상의 고분자를 섞게 되면 Figure 1과 같이 도메인과 매트릭스 상을 형성하게 된다. 이 때 도메인과 매트릭스의 굴절률 차이가 클 경우 빛이 도메인에 의해 굴절되고 상용성이 낮을 경우 도메인의 크기가 커져 빛을 가로막아 빛이 통과하지 못해 불투명하게 된다. 이것을 투명하게 만들기 위해서는 굴절률이 비슷한 고분자를 사용하거나 고분자 간의 상용성을 높여 도메인의 크기를 가시광선을 산란시키지 않을 만큼 작게 만드는 방법이 있다.

본 연구에서는 PS의 투명성을 유지하면서 내충격성을 보강한 물질을 만드는 것으로 현재 시중에 판매되고 있는 내충격성이 보강된 투명 PS 용기는 고가의 일본제품이다. 이를 대체하기 위해 스티렌단량체와 아크릴계 단량체를 공중합하였다. 내충격성을 높이기 위해서 T_g 를 낮춰 주는 방법이 효과적이기 때문에 투명하면서 고분자일 때 낮은 T_g 를 가지는 단량체인 *n*-butyl acrylate, ethyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate를 styrene(SM)과 각각 공중합하였다. 그 결과 SM의 반응성비가 우세함으로 인해 각각의 단일중합체가 많이 만들어졌고 PS(RI:1.5917)와 굴절률의 차이로 인해 불투명해지는 것을 확인하였다. 공중합에 사용한 3가지 단량체 중 butyl acrylate(BA)를 첨가한 공중합체가 가장 투명성이 높게 나타났지만 BA의 함량이 30~45%일 때 매우 불투명한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 SM과 반응성비가 같고 BA와 상용성이 있는 methyl methacrylate(MMA)를 도입하여 3원 공중합체를 제조함으로써 문제점을 해결하고자 하였다. SM/BA 공중합체와 SM/BA/MMA 3원 공중합체의 광학적 특성 및 물리적 특성을 관찰하였고 dicumyl peroxide(DCP)와 같은 가교제를 사용함으로써 물리적 특성을 높이하고자 하였다. Table 1에는 공중합에 사용한 단량체들의 특성을 나타내었다.¹¹

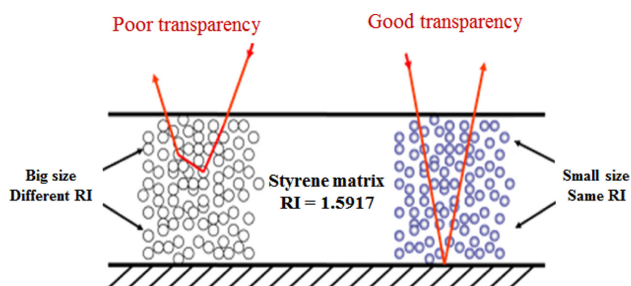


Figure 1. Effect of different refractive index and size of domain.

Table 1. Physical Properties of Monomers

Monomer	Polymer T_g (°C)	Refractive index (600 nm)	Reactivity ratio	
			r_1^a	r_2^b
Styrene monomer [SM]	+100	1.592	-	-
<i>n</i> -Butyl acrylate [BA]	-54	1.474	0.79	0.25
Ethyl acrylate [EA]	-22	1.469	0.8	0.2
2-Ethylhexyl acrylate [2-EHA]	-85	1.433	0.94	0.26
Methyl methacrylate [MMA]	+105	1.488	0.5	0.5

^a r_1 : Styrene. ^b T_g : Acrylate.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 사용된 styrene monomer(SM)은 SAMCHUN사에서 생산된 것을 사용하였다. 공중합에 사용되어진 아크릴레이트 단량체는 JUNSEI Chemical Co.,Ltd사에서 제조한 butyl acrylate(BA), methyl methacrylate(MMA)를 사용하였다. 그리고 중합개시제로는 SIGMA-ALDRICH사에서 제조한 peroxide계열인 benzoyl peroxide(BPO)를 사용하였다. 현탁제는 SIGMA-ALDRICH사에서 제조한 poly(vinyl alcohol)(PVA) 중 분자량이 85000~124000사이의 것을 사용하였다. 가교제로는 SIGMA-ALDRICH사의 dicumyl peroxide(DCP)를 사용하였다. 1차 산화방지제와 2차 산화방지제는 Irganox® 1010과 Irgafos® 168로 BASF사의 것을 사용하였다. Table 2에 사용된 시약과 재료들의 성질을 나타내었다.

공중합체 제조. 콘텐서가 설치된 등근바닥 4구 플라스크에 증류수 500 g과 PVA 0.2 phr를 넣고 BPO가 개시 가능한 온도인 85 °C를 유지한다. Table 3, 4에 나타낸 것과 같은 조성비로 단량체와 개시제를 섞은 다음 dropping funnel에 넣고 반응기구에 설치한다. 개시제가 섞인 단량체를 초당 1방울의 속도로 떨어뜨리고 교반속도를 300 rpm으로 하여 8시간 동안 중합하였다.

SM/BA/MMA 3원 공중합체와 DCP 가교반응. 앞선 실험에서 얻어진 공중합체 중 기계적 물성이 가장 뛰어난 S6B3M1 조성의 공중합체에 물성보강을 위해 DCP를 각각 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 phr로 비율을 달리하여 섞은 후 Brabender사의 Plasticorder PLE 331를 이용하여 170 °C에서 50 rpm으로 토크가 일정해질 때까지 5분간 가교반응 하였다. DCP는 alkyl peroxide의 일종으로 170 °C 전후의 온도에서 반감기를 가지고 분해된다. 따라서 공중합체의 가교를 위한 적정가공 온도

Table 2. Materials Used in This Study

Materials [Designation]	Characteristics	Supplier
Styrene [SM]	Molar mass : 104.15 g/mol Melting point : -31 °C Boiling point : 145 °C purity : 99.5%+	SAMCHUN
Butyl acrylate [BA]	Molar mass : 100.12 g/mol Melting point : -48 °C Boiling point : 101 °C purity : 99.5%+	JUNSEI Chemical Co., Ltd
Methyl methacrylate [MMA]	Molar mass : 100.12 g/mol Melting point : -71 °C Boiling point : 99.4 °C purity : 99.5%+	JUNSEI Chemical Co., Ltd
Benzoyl peroxide [BPO]	Molar mass : 242.23 g/mol Melting point : 105 °C 75% remainder water	SIGMA-ALDRICH
Dicumyl peroxide [DCP]	Molar mass : 270.37 g/mol Melting point : 40 °C Assay : 98%	SIGMA-ALDRICH
Poly(vinyl alcohol) [PVA]	M_w : 85000~124000 99+% hydrolyzed	SIGMA-ALDRICH
Irganox 1010	Melting range : 110~125 °C Flash point : 297 °C Specific gravity : 1.15 g/cm ³	BASF CO.
Irgafos 168	Melting point : 183~186 °C Specific gravity : 1.03 g/cm ³	BASF CO.

Table 3. Feed Ratio of SM and BA

Description	(unit:phr)			
	SM	BA	BPO ^a	PVA ^b
S9B1	90	10	0.2, 0.3, 0.5, 1	0.2
S8B2	80	20	0.2, 0.3, 0.5, 1	0.2
S7B3	70	30	0.2, 0.3, 0.5, 1	0.2
S6B4	60	40	0.2, 0.3, 0.5, 1	0.2
S5B5	50	50	0.2, 0.3, 0.5, 1	0.2

^aMonomer base. ^bAqua base.**Table 4. Feed Ratio of SM, BA and MMA**

Description	(unit:phr)				
	SM	BA	MMA	BPO ^a	PVA ^b
S8B1M1	80	10	10	0.3	0.2
S7B2M1	70	20	10	0.3	0.2
S6B3M1	60	30	10	0.3	0.2
S5B4M1	50	40	10	0.3	0.2

^aMonomer base. ^bAqua base.

를 170 °C로 정하였다. 열에 의한 물성저하를 방지하기 위해 1, 2차 산화방지제를 각각 0.15 phr 첨가하였다.

젤 투과 크로마토그래피. WATERS사의 Alliance e2695를 사용하여 측정하였다. Detector system은 refractive index detector를 사용하였고 용매는 THF, standard는 분자량 1000~4000000의 PS를 사용하였다. 이 젤 투과 크로마토그래피를 사용하여 분자량과 다분산지수(polydispersity index, PDI)를 측정하였다.

¹H NMR 분석. 공중합으로 제조된 3원 공중합체에서 반응 전에 넣어준 SM, BA, MMA 단량체의 비율이 반응 후 어떠한 비율로 중합되었는지를 알아보기 위해 ¹H NMR spectrometer(AVANCE digital 400, Ultrashield 500 MHz)를 사용하여 그 결과를 관찰하였다. NMR을 측정할 시료를 준비하기 위해 제조한 3원 공중합체 일정량을 methyl ethyl ketone(MEK)이 든 비커에 넣고 12시간 동안 교반하여 녹인 다음 비용매인 methanol에 침전시켰다. 그리고 침전된 중합체를 100 °C의 오븐에서 진공펌프를 이용하여 남아 있는 용매를 제거한 후 ¹H NMR 분석을 하였다.

광학특성. 제조된 공중합체의 광학적 특성은 UV-visible spectrometer(KONICA MINOLTA, CM-3600d)로 가시광선 영역인 350~750 nm 파장대의 광선을 투과시켜 측정하였다. 시편은 500 μm 쉬트로 두께를 일정하게 하여 준비하였으며 결과값은 파장별 투과도%로 나타내었다.

물리적 특성. SM/BA 2원 공중합체, SM/BA/MMA 3원 공중합체의 내충격성은 Izod impact tester(IZOD, TMI 52004)를 이용하여 ASTM D256 규정에 따라 측정하였다. 조성에 따른 공중합체의 충격특성을 측정하기 위해 사출기를 통해 시편을 제작하였다. 이때 30 kg의 hammer를 사용하여 시편을 가격하였다. 모든 측정은 실험실 온도를 25 °C로 유지시킨 다음 시행하였고 결과 값은 5개의 샘플의 값 중 최대값, 최소값을 빼고 나머지 값을 평균내어 나타내었다.

공중합체의 인장시험은 universal test machine(UTM, Instron 4465)을 이용하여 측정하였다. 시편은 ASTM D882-02을 따라 약 500 μm 두께의 쉬트로 준비하였으며, crosshead speed는 30 mm/min으로 하였고, 측정할 때마다 일정한 압력으로 시편을 잡아줄 수 있도록 air grip을 사용하여 시편을 고정시켜 측정하였다.

결과 및 토론

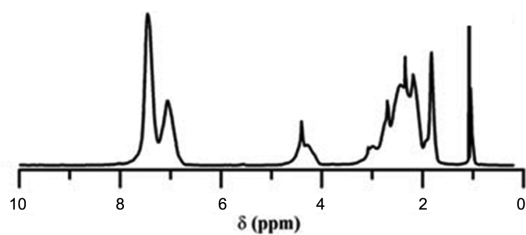
젤 투과 크로마토그래피 분석. 제조된 2원 공중합체를 젤 투과 크로마토그래피로 분석한 결과값을 Table 5에 나타내었고 개시제인 BPO의 함량에 따른 분자량 변화와 PDI를 나타내었다. 이론적으로 수평균분자량은 개시제 농도의 제곱근의 역수에 비례하는데^{12,13} BPO의 함량이 증가함에 따라 제곱근 역수에 비례하여 분자량이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

Table 5. Effect of BPO Amount of M_n , M_w and PDI

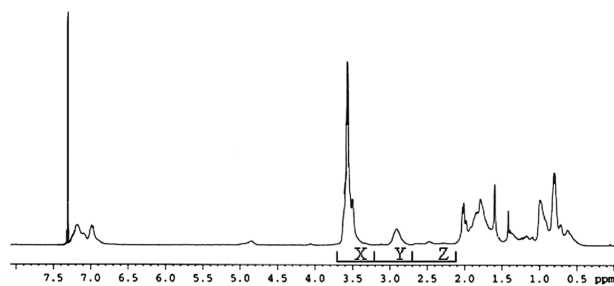
BPO	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
1 phr	50000	93000	1.88
0.5 phr	84000	164000	1.94
0.3 phr	103000	203000	1.97
0.2 phr	140000	338000	2.41

또한 BPO의 함량을 0.2 phr 이하로 하였을 때 중합체가 묻치는 현상과 PDI가 확연히 증가하는 모습을 보였다. 따라서 시중에 판매되고 있는 PS 제품이 가지는 중량평균 분자량인 200000~250000 g/mol의 분자량과 비교적 좁은 분자량 분포를 가지는 공중합체를 만들기 위해 본 실험의 개시제의 양을 0.3 phr로 고정하였다.

^1H NMR 분석 결과. Styrene 단량체, BA 단량체, MMA 단량체 공중합을 이용하여 제조된 3원 공중합체를 ^1H NMR로 분석한 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었다. Figure 3은 참고문헌을 통해 얻은 SM/BA, SM/MMA 공중합체 각각의 ^1H NMR 스펙트럼이다. Figure 3(a)는 SM/BA 공중합체의 ^1H NMR 스펙트럼으로 4.2~4.3 ppm에서 BA의 아크릴레이트기의 c변 양성자 피크를 확인할 수 있다. (b)는 SM/MMA 공중합체의 ^1H NMR 스펙트럼으로 2.1~3.7 ppm에서 MMA의 b변 양성자 피크를 확인할 수 있다. 이렇게 넓은 피크를 가지게 되는 이유는 SM의 벤젠링과 각각의 아크릴레이트기와의 공명현상에 의해서 나타나게 된다. 또한 MMA와 BA의 b, c



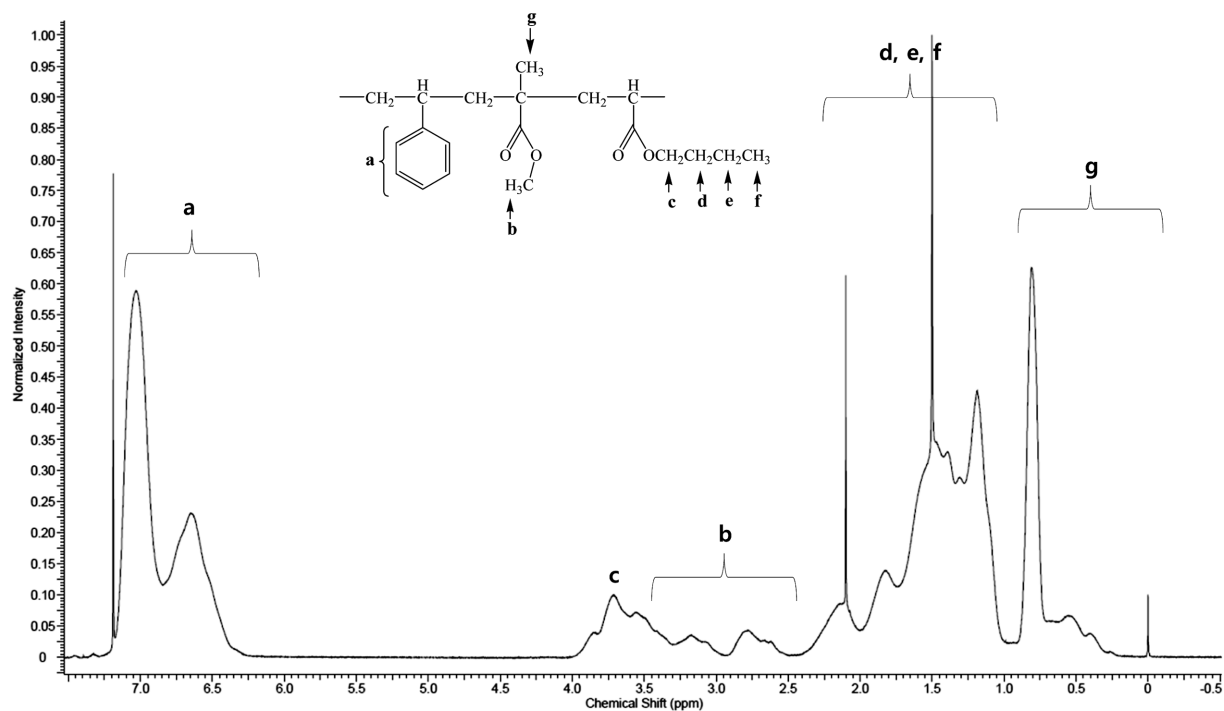
(a)



(b)

Figure 3. (a) ^1H NMR of SM, BA copolymer; (b) ^1H NMR of SM, MMA copolymer.

변 양성자 피크가 여러 개 나타나게 되는 것은 SM과 어떻게 배치되느냐에 따라 달라진다. 예를 들어 SM이 가운데 위치하고 아크릴레이트가 양 옆에 있는 것과 아크릴레이트가 가운데 위치하고 SM이 양 옆에 위치한 것과 다른 공명현상을 나타내기 때문에 다음과 같은 피크를 나타내게 된다.¹⁴⁻¹⁶ 이 스펙트럼을 참고하여 SM/BA/MMA가 6:3:1의 비율로 공중

**Figure 2.** ^1H NMR spectrum of SM6:BA3:MMA1 terpolymer.

합된 중합체의 ^1H NMR 스펙트럼을 분석한 결과 6.4:2.2:1.4의 비로 중합된 것을 확인할 수 있었다. 다른 조성 또한 BA의 함량비가 넣어준 단량체의 양에 비해 적게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

DSC분석 결과. Figures 4, 5는 각각 SM/BA, SM/BA/MMA의 조성비를 달리하여 중합한 공중합체의 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 공중합체의 조성별로 고분자 T_g 가 낮은 BA의 함량이 증가함에 따라 일정하게 T_g 값이 감소하는 것을 확인할 수 있었는데 이러한 T_g 의 변화는 Fox equation에 따라 움직이는 것을 확인할 수 있었다. 식 (1)은 고분자 블렌드나 공중합체들의 T_g 를 예측하는데 응용된다.¹⁷⁻¹⁹

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \quad (1)$$

Table 6, 7은 각각 SM/BA 2원 공중합체와 SM/BA/MMA 3원 공중합체의 Fox equation에 의해 계산된 T_g 값과 실험에

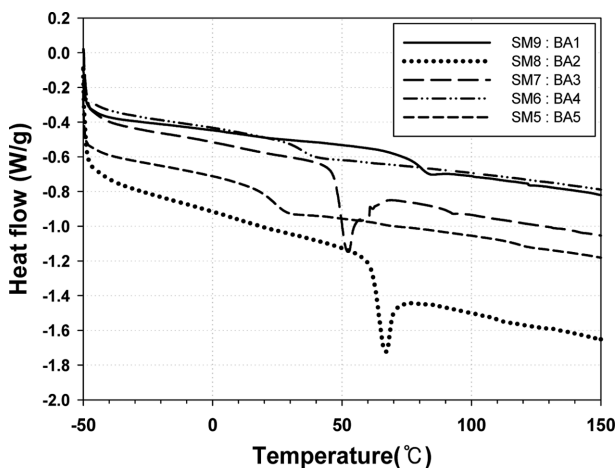


Figure 4. T_g of SM/BA copolymers.

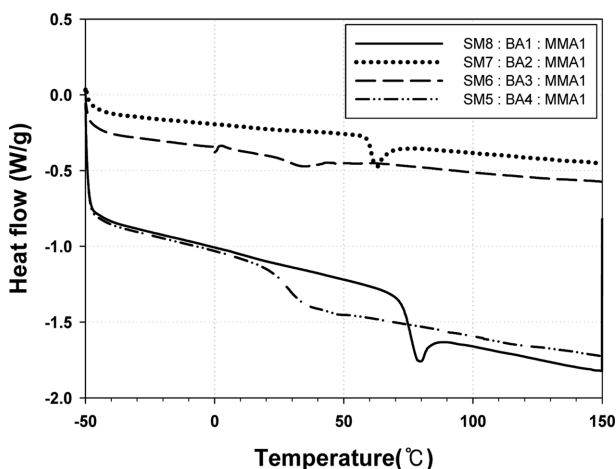


Figure 5. T_g of SM/BA/MMA terpolymers.

의해서 측정된 T_g 값을 나타내었다. 여기서, SM/BA 공중합체의 T_g 값이 Fox equation에 비해 약 10 °C가량 높게 측정되었고 SM/BA/MMA 3원 공중합체의 T_g 값은 5 °C 안팎으로 차이나는 것으로 측정되었다. 이는 SM/BA 공중합체에서 SM과 BA의 반응성비의 차이에 의해 SM의 단일 세그먼트의 생성이 많아져 BA의 중합이 적게 일어나고 SM/BA/MMA 3원 공중합체는 MMA가 SM의 단일 세그먼트 생성을 방지하여 BA의 공중합 참여가 잘 일어나는 것으로 생각된다.

Figure 6은 가장 충격강도가 높았던 S6B3M1 공중합체에 가교제인 DCP의 함량을 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 phr로 달리하여 가교한 것의 T_g 변화를 나타낸 것이다. 초기 0.05와 0.1 phr 첨가하였을 때는 T_g 가 큰 폭으로 상승하였으나 그 이후로는 거의 같은 값을 유지하였다. 이는 적은 양의 가교제를 첨가하였을 때는 반응할 수 있는 반응기가 많이 존재하여 효율적

Table 6. Differential T_g of Fox Equation and Experiment about SM/BA Copolymers

Description	Fox equation (°C)	Experiment (°C)
S9B1	86.8	80.0
S8B2	56.2	65.0
S7B3	38.0	50.0
S6B4	22.0	32.0
S5B5	7.0	21.5

Table 7. Differential T_g of Fox Equation and Experiment about SM/BA/MMA Terpolymers

Description	Fox equation (°C)	Experiment (°C)
S8B1M1	77.2	78.5
S7B2M1	56.6	60.4
S6B3M1	38.3	34.0
S5B4M1	21.9	27.4

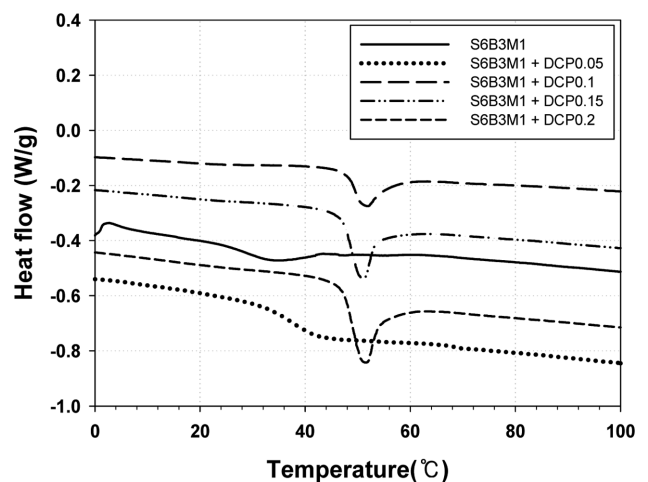


Figure 6. T_g of SM6:BA3:MMA1 terpolymer with DCP.

으로 결합하지만 많은 양의 시료를 첨가하게 되면 반응할 수 있는 반응기가 이미 모두 결합하여 더 이상 큰 효율을 나타내지 못하는 것으로 보인다. 또한 과량으로 투입된 미반응 가교제가 물성에 영향을 줄 것으로 생각된다.

광학특성. Table 8에 쉬트를 투과한 빛의 투과율 값을 나타내었고 BA의 함량이 증가함에 따라 점점 투과율이 낮아지다가 BA 함량이 50 wt%의 조성에서 급격히 상승하는 것을 볼 수 있다. 이는 현탁중합과 같은 높은 전환율을 가지는 중합에서 SM이 부유한 상을 가질 경우 아크릴레이트 단량체가 상 분리를 선호하는 반응을 일으키기 때문이다.²⁰ 이렇게 상 분리가 일어나게 되면 각각의 고분자가 가지는 굴절률의 차이가 크기 때문에 불투명하게 되고 BA의 함량이 증가함에 따라 상분리가 일어난 도메인의 양도 많아지기 때문에 더욱 불투명해지는 것으로 판단된다. BA 함량이 50 wt% 이상에서 다시 투명성을 되찾게 되는데 이는 SM의 부피분율이 0.5 이하로 내려갔을 때 상역전 현상이 일어나게 됨에 따라 나타나는 현상으로 생각된다.²¹

Table 9는 MMA를 10 wt%로 고정하고 SM와 BA조성을 달리하여 공중합한 중합체의 총 투과율 값을 나타내었고 84%로 대체로 비슷한 값을 보였다. 이는 SM과 반응성비가 0.5:0.5로 같은 MMA가 첨가됨으로써 SM와 BA의 상분리 현상을

Table 8. Transmittance on SM/BA Copolymers

Description	Transmission (%)
S9B1	83.6
S8B2	83.9
S7B3	82.6
S6B4	81.9
S5B5	87.0

Table 9. Transmittance on SM/BA/MMA Terpolymers

Description	Transmission (%)
S8B1M1	83.2
S7B2M1	84.3
S6B3M1	84.2
S5B4M1	84.6

Table 10. Transmittance on S5B4M1 Terpolymers with DCP

Description	Transmission (%)
S6B3M1	84.2
S6B3M1D005	83.2
S6B3M1D010	83.1
S6B3M1D015	83.9
S6B3M1D020	82.8

완화시켜주는 것으로 보인다.

Table 10은 가장 충격강도가 높았던 S6B3M1 중합체에 가교제인 DCP를 함량별로 첨가한 블렌드의 총 투과율 값을 나타내었고 DCP의 함량이 증가함에 따라 점차 투과도가 낮아지는 경향을 보였다. 이는 물성분석에서 DCP의 함량대비 물성변화가 없는 것으로 보아 미반응 물질이 상당수 포함되어 있다고 생각되며 이러한 미반응 물질이 투명성에 영향을 주는 것으로 판단된다.

2원 공중합체의 기계적 물성. Figures 7, 8은 SM와 BA의 조성을 달리하여 공중합한 중합체의 인장강도와 신장률을 나타내었다. 인장강도는 BA의 함량이 20 wt%까지는 크게 차이가 나지 않았지만 30 wt%에서 큰 폭으로 증가하였다. 이는 BA 함량이 10~20 wt%일 때는 두 단량체간의 반응성비의 차이로 인해 반응성이 좋은 SM의 단일 중합체가 많이 만들어지고 기존의 general purpose polystyrene(GPPS)가 가지는 물

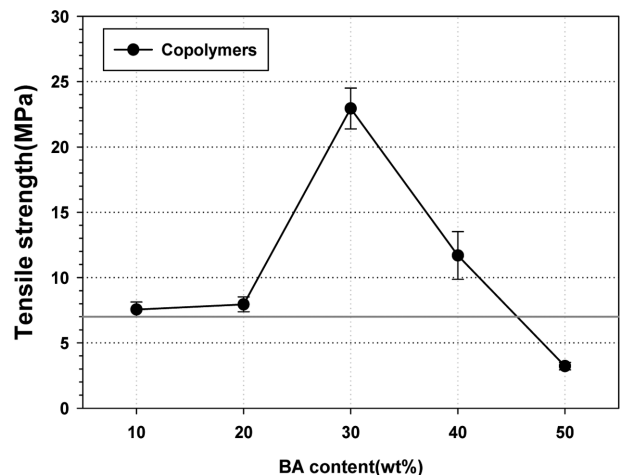


Figure 7. Tensile strength of SM/BA copolymers (gray line: GPPS).

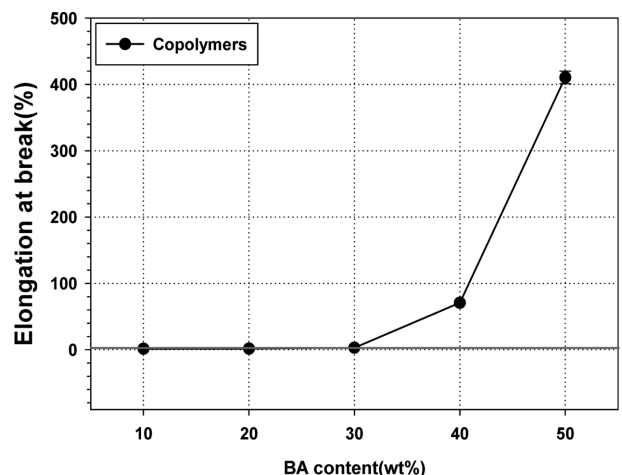


Figure 8. Elongation at break of SM/BA copolymers (gray line: GPPS).

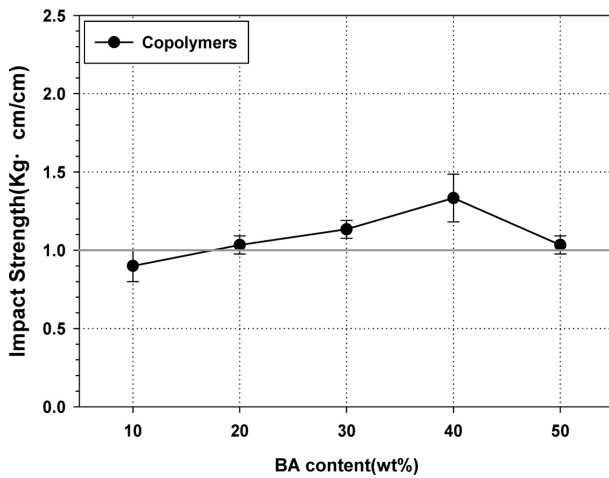


Figure 9. Impact strength of SM/BA copolymers (gray line: GPPS).

성에 가깝게 나타나는 것으로 판단된다. 그리고 30 wt% 이상에서는 SM/BA 2원 공중합체에서 불투명해지는 이유와 같이 상분리가 일어나면서 고분자 강인화(toughening)가 일어난 것으로 생각된다. 또한 BA 함량이 증가함에 따라 인장강도가 낮아지다가 50 wt%에서 다시 상역전으로 인해 투명성이 높아짐과 함께 인장강도가 급격히 낮아지는 것으로 보인다.

신장률은 BA 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며 BA 함량 40과 50 wt%에서 큰 폭으로 증가하는 모습을 보였다.

Figure 9에 SM와 BA의 조성을 달리하여 공중합한 것의 충격강도를 나타내었으며 GPPS와 비교하였을 때 최대 1.3배 정도 높은 내충격성을 나타내었다. 그리고 BA 함량이 증가할수록 충격강도가 늘어나는 경향을 보였으며 SM6:BA4의 조성에서 가장 높은 충격강도를 나타내었다. BA 함량이 10~20 wt%일 때는 두 단량체간의 반응성비의 차이로 인해 반응성이 좋은 SM의 단일 중합체가 많이 만들어지고 GPPS가 가지는 물성에 가깝게 나타났다. 그리고 BA 함량 30 wt% 이상에서 고분자 강인화가 일어나면서 충격강도가 증가하다 50 wt%에서 다시 상역전으로 인해 투명성이 높아짐과 동시에 충격강도가 낮아졌다.

3원 공중합체의 기계적 물성. Figures 10, 11은 MMA를 10 wt%로 고정하고 SM와 BA 조성을 달리하여 공중합한 3원 공중합체의 인장강도와 신장률을 나타낸 것이다. PMMA의 T_g 가 PS와 비슷하므로 BA의 함량이 같은 것끼리 비교하여 나타내었다. 인장강도는 BA의 함량이 증가함에 따라 줄어드는 경향을 보였고 BA 함량이 같은 공중합체끼리 비교하였을 때 초기에 3배 이상 차이 나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 PMMA의 인장강도가 48 MPa로 GPPS의 인장강도인 7 MPa보다 높은 값을 가지는 동시에 MMA가 SM의 단일 세그먼트를 길게 만드는 것을 방지하기 때문이다.

Figure 11에는 2원 공중합체와 3원 공중합체의 BA 함량에

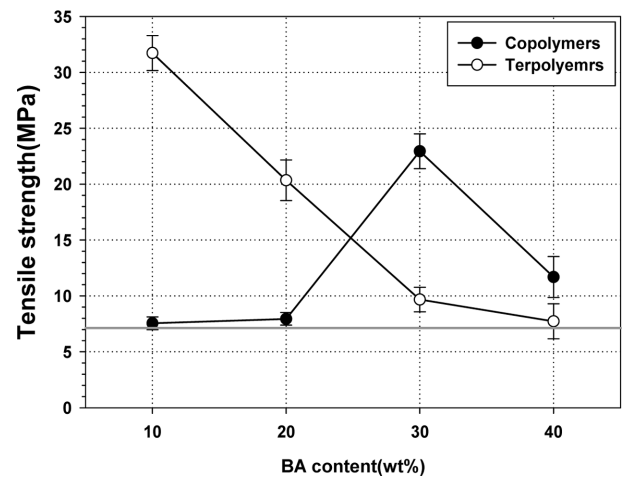


Figure 10. Tensile strength of SM/BA/MMA terpolymers (gray line: GPPS).

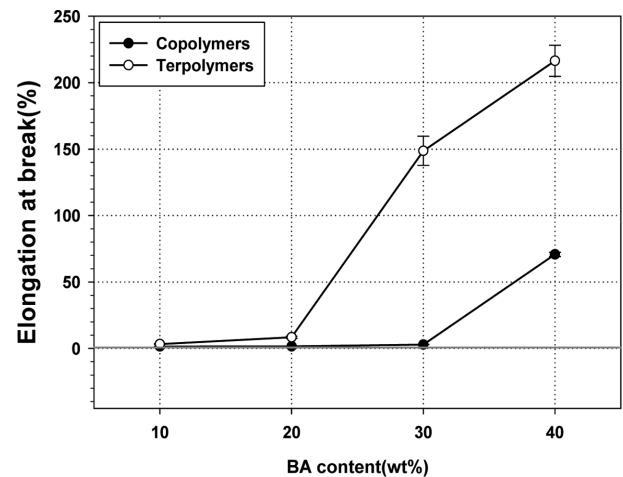


Figure 11. Elongation at break of SM/BA/MMA terpolymers (gray line: GPPS).

따른 신장률을 비교하여 나타내었고 BA의 함량이 낮을 때에도 약 2배 정도의 차이가 나고 그 이후 더 큰 폭으로 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 이는 MMA가 SM의 단일 세그먼트의 생성을 방지하고 BA의 공중합 참여를 높임으로써 2원 공중합체보다 높은 인장강도와 신장률을 나타내는 것으로 판단된다.

Figure 12는 MMA를 10 wt%로 고정하고 SM와 BA 조성을 달리하여 공중합한 것의 충격강도를 나타낸 것이다. 가장 높은 충격강도를 나타낸 것은 SM6:BA3:MMA1 조성의 공중합체였고 GPPS와 비교하였을 때 2배 이상 높게 측정되었다. 3원 공중합체 또한 2원 공중합체와 같이 BA 함량이 증가함에 따라 충격강도가 증가하는 경향을 보였고 마찬가지로 SM이 50 wt% 이하에서 충격강도가 낮게 측정되었다. 이것 또한 SM의 부피분율이 0.5 이하로 내려갔을 때 상역전 현상이 일

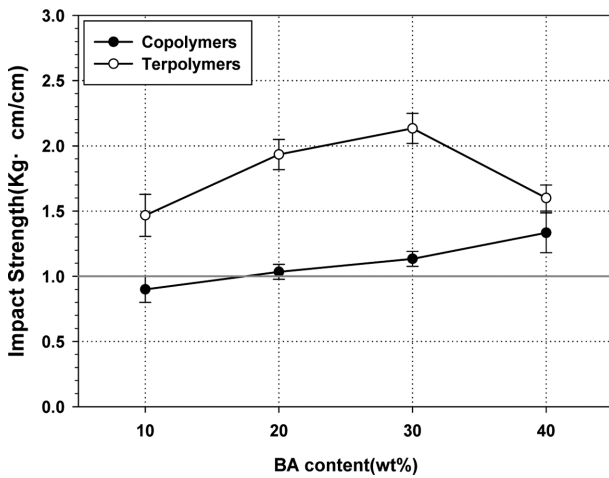


Figure 12. Impact strength of SM/BA/MMA terpolymers (gray line: GPPS).

어나게 됨에 따라 나타나는 현상으로 생각된다.

전반적으로 3원 공중합체가 2원 공중합체보다 높은 충격강도를 나타내었는데 이는 PMMA 자체의 충격강도가 6 kg·cm/cm로 GPPS의 충격강도인 1 kg·cm/cm보다 6배 높고 MMA가 SM이 단일 세그먼트를 길게 만들지 못하게 하여 내충격성이 증가한 것으로 생각된다.

DCP로 가교된 S6B3M1의 기계적 물성. Figure 13은 3원 공중합체에 가교제인 DCP로 인한 가교 반응을 개략적으로

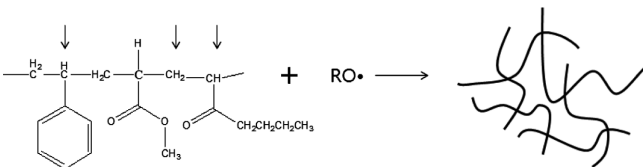


Figure 13. Crosslink reaction of terpolymer with DCP.

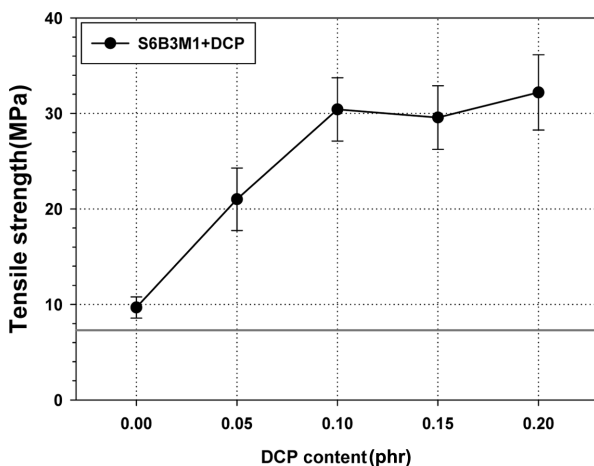


Figure 14. Tensile strength of S6B3M1 terpolymer with DCP (gray line: GPPS).

나타내었다. 이를 통해 Figures 14, 15는 가장 높은 충격강도를 보였던 S6B3M1 중합체에 DCP를 함량별로 첨가하여 인장강도 및 신장률을 나타내었다. 인장강도는 0.05 phr의 적은 양을 사용하였음에도 2배가량 높게 측정되었으며 최대 32 MPa의 높은 수치를 나타내며 3원 공중합체에서 가장 높은 인장강도를 나타내었던 S8B1M1의 인장강도와 비슷한 수치를 보였다. 또한 충격강도에서와 마찬가지로 DCP의 함량이 0.1 phr 이상일 때는 큰 효율을 나타내지 못했다.

신장률은 DCP의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였고 다른 기계적 물성들과 마찬가지로 DCP 함량 0.1 phr 이상에서는 물성의 변화가 미약하였다.

Figure 16은 가장 높은 충격강도를 보였던 S6B3M1 중합체를 가교제인 DCP를 사용하여 기계적 물성을 높이고자 하였고 DCP의 함량에 따른 충격강도를 나타내었다. GPPS와 비교하였을 때 최대 3배 이상 높은 충격강도를 나타내었고

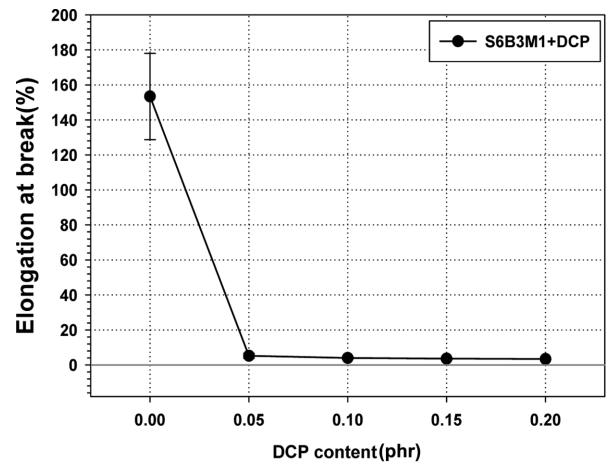


Figure 15. Elongation at break of S6B3M1 terpolymer with DCP (gray line: GPPS).

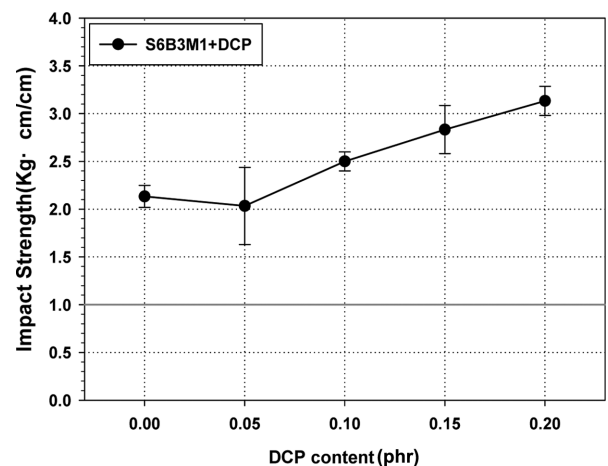


Figure 16. Impact strength of SM6:BA3:MMA1 Terpolymer with DCP (gray line: GPPS).

가교제의 함량이 늘어날수록 충격강도가 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 그리고 함량 대비 물성 증가폭이 가장 큰 시점은 0.1 phr을 가교반응했을 때로 나타났다. 이는 적은 양의 개질제를 첨가하였을 때는 반응할 수 있는 반응기가 많이 존재하여 효율적으로 결합하지만 많은 양의 시료를 첨가하게 되면 자신끼리 반응하거나 반응할 수 있는 반응기에 모두 결합하지 못하여 큰 효율을 나타내지 못하는 것으로 보인다.

결 론

본 연구에서는 대표적인 범용 플라스틱인 PS의 장점인 투명성을 유지하면서 잘 깨어지는 단점을 보완하고자 투명한 아크릴레이트계 단량체인 BA와 MMA를 SM와 현탁중합으로 중합하여 3원 공중합체를 제조하였다. SM/BA 2원 공중합체와 SM/BA/MMA 3원 공중합체를 제조하여 각각의 물성을 비교하였다.

1. SM와 BA를 과산화물계 개시제인 BPO를 사용하여 현탁중합한 후 열적, 기계적 물성을 관찰하였는데 BA의 함량이 증가할수록 T_g 가 낮아지고 충격강도는 높아지는 경향을 보였으나 30 °C를 기점으로 T_g 가 낮아질 경우 다시 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 인장강도는 BA의 함량이 30 wt% 미만일 때는 PS의 물성에 가깝게 나타나다가 그 이상에서 상변화와 함께 물성이 변화하였다. 신장률은 BA의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 광학적 특성으로는 BA의 함량이 30~40 wt%에서 매우 불투명하였으나 50 wt%이상에서 다시 투명해지는 것을 확인할 수 있었다.

2. SM/BA 2원 공중합체의 불투명한 문제점을 해결하기 위해 SM와 반응성비가 같은 MMA를 첨가하였다. MMA의 함량을 10 wt%로 고정하고 BA의 함량을 다르게 하여 중합한 뒤 2원 공중합체와 기계적 물성 및 광학적 특성을 비교하였다. BA의 함량이 같은 중합체끼리 비교하였을 때 충격강도가 최대 2배 이상의 차이를 확인하였고 인장강도는 BA의 함량이 낮을 때는 PS보다 3배 이상의 강도를 나타내었고 BA의 영향을 더 많이 받는 것을 확인할 수 있었다. 신장률 또한 BA의 함량이 증가함에 따라 증가하였고 증가폭이 2원 공중합체보다 크게 나타났다. 광학적 특성으로는 조성에 상관없이 투명하게 나타났다.

3. 가교제의 함량이 증가함에 따라 초기 0.05와 0.1 phr 첨가하였을 때는 T_g 가 큰 폭으로 상승하였으나 그 이후로는 거의 같은 값을 유지하는 것을 확인하였다. 기계적 물성으로는 DCP의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 높아지고 신장률은 줄어드는 경향을 보였으나 0.1 phr 이상에서는 변화폭이 현저히 줄어드는 것을 확인할 수 있었고 이는 DCP에 반응이 가능한 반응기 및 가교 포인트가 많지 않다는 것을 확인하였다. 광학적 특성으로 DCP의 함량이 증가함에 따라 불투성이 떨어지는 것을 확인할 수 있었는데 이는 가교로 인한 투명성

저하와 반응에 참여하지 못한 미반응 물질로 인한 결과로 보인다.

4. 본 실험에서 투명성을 유지하면서 가장 좋은 기계적 물성을 나타낸 것은 SM6:BA3:MMA1 조성의 공중합체로 나타났다. 그리고 가교제인 DCP는 0.1 phr 내외로 사용함으로써 충격강도 및 인장강도를 1.5배가량 높일 수 있다. 또한 500 μ m 이하의 스위트를 만들어 굽혔을 때 깨어지지 않는 것을 확인하였고 제품의 두께를 최소화함으로써 일회용품 제조 시 원가절감이 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글: 이 논문은 2012학년도 경북대학교 전임교원 연구년 교수 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. W. Choi, *Appl. Chem.*, **10**, 437 (2006).
2. T. R. Curlee and S. Das, *Plastic Wastes(Management, Control, Recycling and Disposal)*, Noyes Data Corporation, New Jersey, 1991.
3. H. Shent, R. J. Pugh, and E. Forssberg, "Ionic Polymers", in *Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering*, H. F. Mark and J. I. Kroschwitz, Editors, Elsevier, John Wiley & Sons, Vol **1**, p 401 (1985).
4. C. B. Bucknall, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **20/21**, 425 (1988).
5. G. Dagli, A. S. Argon, and R. E. Cohen, *Polymer*, **36**, 2173 (1995).
6. M. Fisher and G. P. Hellman, *Macromolecules*, **29**, 2498 (1996).
7. C. Maestrini, L. Monti, and H. H. Kausch, *Polymer*, **37**, 1607 (1996).
8. J. H. Choi, K. H. Ahn, and S. Y. Kim, *Polymer*, **41**, 5229 (2000).
9. G. Farbach, K. Gerberding, E. Seiler, and D. Stein, U. S. Patent 4167545 (1979).
10. H. G. Jeoung, *Polymer(Korea)*, **26**, 307 (2002).
11. H. Jianying, C. Jiayan, Z. Jiaming, C. Yihong, D. Lizong, and Z. Yousi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 3531 (2006).
12. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4th ed, Wiley Interscience, New York, 2004.
13. J. Brandrup and E. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd ed, Wiley Interscience, New York, 1989.
14. F. Ziaee and M. Nekoomannesh, *Iran Polym. J.*, **83**, 90 (1999).
15. J. F. Lutz, B. Kirci, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **36**, 3136 (2003).
16. A. M. Aerdt, J. W. Haan, and A. German, *Macromolecules*, **26**, 1965 (1993).
17. T. G. Fox, *Am. Phys. Soc.*, **2**, 123 (1956).
18. O. Olabishi, L. Robeson, and M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1986.
19. P. Hiemenz and L. Timothy, *Polymer Chemistry*, Boca Raton, Florida, 2007.
20. G. O. Schulz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4773 (1982).
21. J. L. White and R. D. Patel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1775 (1975).