

스티렌 공중합체의 유변학적 특성 해석

김진국 · 한민현*

경상대학교 고분자공학과

*(주)금호 연구소

(1992년 3월 13일 접수)

Analysis of Rheological Properties for Styrene Copolymers

Jin Kuk Kim and Min Hyeon Han*

Department of Polymer Science & Engineering, Gyongsang National University, Chinju 660-701, Korea

*Kumho R&D Center, Kwanju 506-040, Korea

(Received March 13, 1992)

요 약

본 연구에서는 열가소성고무를 중심으로 한 스티렌 공중합체의 유변학적 특성을 Couette 보정치를 사용하여 해석하였다. 실험재료로는 SBS(Styrene-Butadiene-Styrene), SEBS(Styrene-Ethylene/Buthylene-Styrene), SIS(Styrene-Isoprene-Styrene)을 사용하였고 탄성체의 성격을 비교하기 위하여 SBS(Styrene-Butadiene Rubber)와 IR(Isoprene Rubber)를 사용하였다. 실험결과 Couette 보정치는 온도가 증가할수록 감소하였다. 또한 열가소성고무(SBS, SEBS, SIS)의 보정치는 거의 비슷한 값을 나타내었으며 고무(IR, SBR)의 보정치는 열가소성고무에서보다 다소 높은 값을 나타내었다. 충전제를 첨가하였을 경우 충전제의 양이 증가할수록 Couette 보정치는 감소하였다.

Abstract—The rheological of the styrene block copolymer, SBS(Styrene-Butadiene-Styrene), SEBS(Styrene-Ethylene/Buthylene-Styrene) and SIS(Styrene-Isoprene-Styrene), were investigated, and they were compared with those of IR(Isoprene Rubber) and SBR(Styrene Butadiene Rubber). Couette correction was chosen to characterize the properties of polymers. The value of the Couette correction was decreased with increasing temperature. Thermoplastic elastomers(SBS, SEBS, SIS) have similiar values of the Couette correction which were lower than those of other elastomers(IR, SBR). When the carbon black was added into the polymers, the value of the Couette correction was decreased.

Keywords: Thermoplastic Elastomer, Couette correction

1. 서 론

최근 고분자 산업의 발달과 함께 열가소성고무를 중심으로 한 스티렌 공중합체의 소비가 증가 추세에 있다[1]. 그러나 공중합체가 지니고 있는 특성 때문에 어려움이 뒤따르고 있다. 열가소성 고무는 가공성은 열가소성 플라스틱의 특성을 나타내고 최종

물성은 고무의 특성을 나타내는 고분자물질의 총칭이다. 스티렌 공중합체 열가소성고무는 분자구조면에서 살펴보면 폴리스티렌인 경질세그먼트와 일라스토머로서 유연성을 나타내는 연질세그먼트로 구성되어 양 세그먼트의 블록 공중합체로 되어 있다[2]. 이런 특성 때문에 신발, 접착제, 블렌드 등에 널리 응용되고 있다. 열가소성고무와의 블렌드에

대한 연구도 활발하게 진행 중이나 대부분의 연구가 기계적물성의 개선이나 형태학에 관한 것이다[3-7]. 그러나 열가소성 고무의 최적가공조건을 선정하기 위해서는 유변학적 성질의 이해가 선행되어야 하므로 이에 대한 연구가 요구된다. Rollmann과 Kraus [8]가 polybutadiene/styrene/butadiene 공중합체 블렌드계에서의 점탄성거동을 보고하였고 최근에 김과 현[9]이 SEBS의 블렌드계에서의 성질을 보고하였다.

본고에서는 스티렌계의 열가소성 고무를 중심으로 유변학적 거동을 조사하여 특성들을 해석하였고 충전제의 효과를 알아보기 위하여 carbon black을 첨가하여 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 사용한 재료는 Shell Chemical사에서 생산하는 SBS, SIS, SEBS와 Firestone사 등의 SBR, Japan Synthetic Rubber사의 IR을 사용하였다. 이들의 화학특성을 Table 1과 2에 정리하였다. 또한 충전제의 영향을 조사하기 위하여 Huber사의 직경

Table 1. Materials used in this study

Sample code	Trade name	Source	Composition (Styrene/Rubber) Ratio
SBR	Duradene 706	Firestone	23.5/76.5
IR	2200	Japan Synth. Rubber	—
SBS	Kraton 1102	Shell Chem.	31/69
SIS	Kraton 1107	Shell Chem.	14/86
SEBS	Kraton G1657	Shell Chem.	13/87

이 3~5 μm carbon black을 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 원리

실험장치로는 capillary rheometer를 사용하여 전단 점도를 측정하였다. 본 실험에서 사용한 Monsanto Processibility Tester를 Fig. 1에 나타내었으며 여기에 사용된 다이는 길이와 지름의 비(L/D)가 5, 10, 20으로 하였고 다이의 지름은 0.1506 cm를 사용하였다.

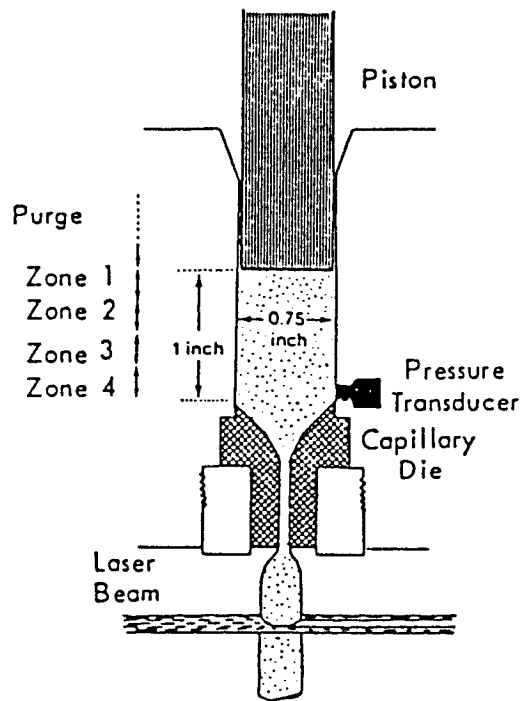


Fig. 1. Monsanto processibility Tester.

Table 2. Characteristics of Styrene-Butadiene Rubbers examined in this study.

Trade name	Source	Type of Copolymer	ML(1+4) @ 100°C Viscosity	Composition & other prop.
Duradene 706	Firestone	Solution, Block	55.0	Styrene 23.5% non-contaminated
Solprene 1204	Housmex	Solution, Random	55.0	Styrene 25.0% non-contaminated
Kosyn 1500	Kumho Petrochem.	Cold, Emulsion, Random	52.0	Styrene 23.5% contaminated
Kosyn 1712	Kumho Petrochem.	Cold, Emulsion, Random (oil-extended)	49.0	Styrene 23.5% contaminated

3. 이론적 배경

Capillary rheometer에서 전체 압력손실은 다이에서의 압력손실과 다이 입구와 출구에서의 압력손실을 합한 것과 같다[10]. 이를 식으로 표현하면

$$\Delta P_t = \Delta P_{die} + \Delta P_{ent} + \Delta P_{exit} \quad (1)$$

여기서 ΔP_t 는 전체압력손실이고 ΔP_{die} 는 다이에서의 압력손실 ΔP_{ent} 는 입구압력손실 ΔP_{exit} 는 출구압력손실을 나타낸다. 출구압력손실 ΔP_{exit} 를 무시하고 힘의 균형(force balance)를 취하면 ΔP_{die} 와 rheometer 벽에서의 전단응력(σ_w)와의 관계에서 식(1)은 다음과 같이 정리된다.

$$P_t = 4\sigma_w \frac{L}{D} + \Delta P_{ent} \quad (2)$$

여기서 ΔP_{ent} 와 σ_w 는 Bagley plot으로부터 구하여진다. ΔP_{ent} 와 벽의 전단응력과의 관계를 나타내면 다음과 같다[11, 12].

$$\Delta P_{ent} = m\sigma_w \quad (3)$$

여기서 m 은 Couette 보정치로 정의되어 점탄성의 특성을 지닌 고분자 물질의 탄성치(elasticity)와 직접 관련이 된다.

4. 결과 및 고찰

본 실험에서는 스티렌 공중합체 열가소성 고무의 유변학적 특성을 이해하기 위하여 열가소성 고무인 SBS, SIS, SEBS와 SBR, IR을 비교 검토하였다. Fig.

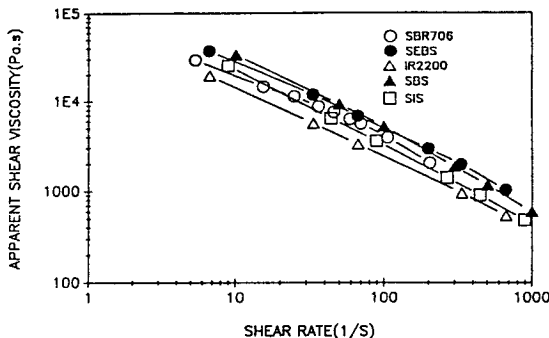


Fig. 2. Viscosity curves of various styrene copolymers at 100°C.

2에 본 실험에서 사용한 실험재료의 전단속도에 따른 전단점도 거동을 나타내었다. 이들의 유변학적 거동은 전단속도가 높을수록 전단점도가 감소하는 shear thinning 현상을 보였으며 SEBS=SBS>SIS =SBR>IR의 순으로 전단점도의 변화를 보였다. 이 결과에 비추어 볼때 본 실험에서 사용한 시료에서는 스티렌이 포함되어 있는 열가소성고무의 전단점도가 다소 높은 경향을 보였으며 공중합체에 포함되어 있는 스티렌의 함량에는 별 영향을 안받았음을 알 수 있었다. 그러나 일반적으로 열가소성고무인 경우 용융시에 블럭공중합체의 특징인 미시적 상분리(microphase separation)에 의하여 구조의 변화가 일어나기 때문에 Fig. 1에서 나타난 유변학적 특성은 본 실험시료에서만 국한된다. 전단점도에 미치는 온도의 영향을 알아보기 위하여 100°C와 120°C에서 점도를 측정된 결과 전반적으로 온도가 높을수록 점도가 감소한 현상을 보였다(Fig. 3).

각 물질에 따른 입구압력손실(entrance pressure loss)을 알아보기 위하여 Bagley plot 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 겉보기 전단속도가 증가함에 따라 입구압력손실도 증가함을 알 수 있으며 L/D의 값이 증가할수록 압력손실도 증가함을 보였다. 입구압력손실에 관한 연구는 Mooney와 Black[11], Bagley[12], 한[13]에 의하여 발달되었다. 이러한 연구들은 입구압력손실은 다이의 전단응력과 관계가 깊은 것으로 보고되었는데 수학적으로 다음과 같이 표현하였다[14].

$$m = \frac{\Delta P_{ent}}{\sigma_w} \quad (4)$$

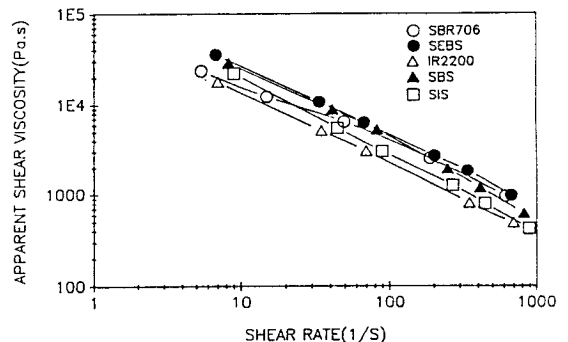


Fig. 3. Viscosity curves of various styrene copolymers at 120°C.

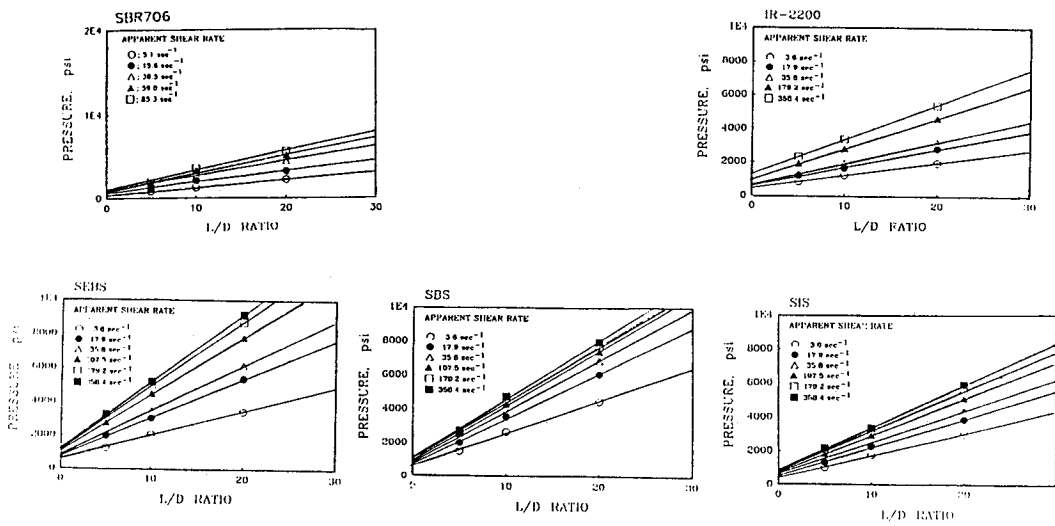


Fig. 4a. Bagley plots of various styrene copolymers at 100°C.

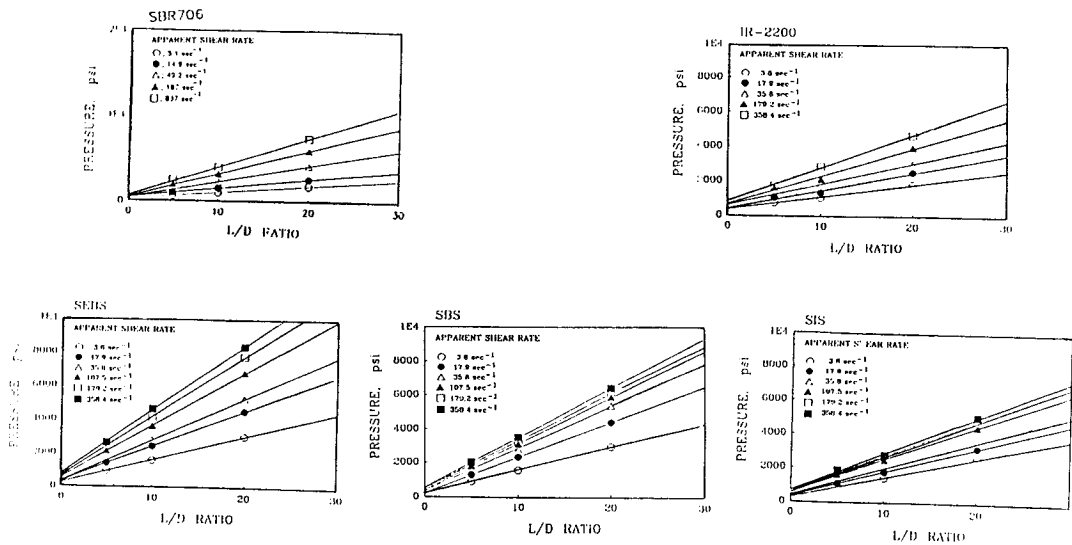


Fig. 4b. Bagley plots of various styrene copolymers at 120°C.

여기에서 정의된 Couette 보정치는 고분자물질의 탄성 성질과 직접 관련이 된다. 각 물질의 보정치를 계산한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 보통 뉴우튼 유체일 때는 보정치 값이 1.2로 된다고 보고되었고 점탄성체는 높은 m값을 나타낸다고 보고되었다 [14].

Fig. 5에서 Couette 보정치를 비교하여 본 결과 열가소성 고무(SBS, SEBS, SIS)는 거의 같은 값을 나타내었으며 고무인 SBR과 IR은 이들보다 높은

값을 나타내었다. Fig. 6에 Couette 보정치에 온도가 미치는 영향을 나타내었는데 온도가 증가함에 따라 Couette 보정치 값은 현저히 감소함을 알 수 있었다. 이는 온도가 증가하면 그 분자가 지니고 있는 탄성치가 감소한다는 것을 의미한다.

다음은 스티렌-부타디엔 고무를 종류별로 조사 비교하여 보았다. 스티렌-부타디엔 고무의 전단속도와 전단점도 관계를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 oil extended 고무인 SBR 1712는

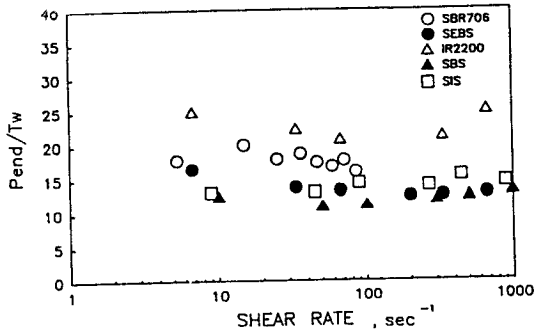


Fig. 5. Couette correction vs. shear rate for various styrene copolymers at 100°C.

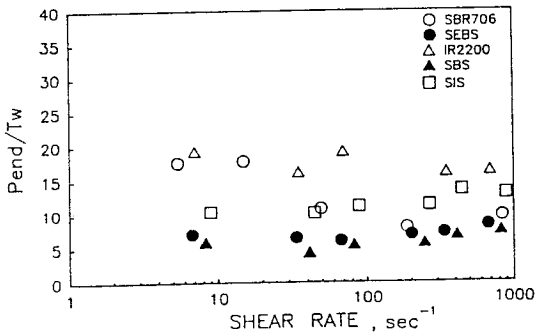


Fig. 6. Couette correction vs. shear rate for various styrene copolymers at 120°C.

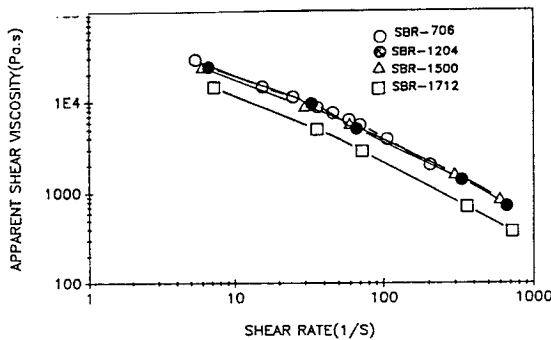


Fig. 7. Shear viscosity vs. shear rate for various types of SBR.

점도가 다른 고무와 비교하여 낮음을 알 수 있었다. SBR 1712의 분자량이 300,000으로 다른 SBR(분자량 : 100,000-220,000)보다 큼에도 불구하고 점도가 낮게 나타남은 혼입된 oil에 기인된 것으로 해석된다. 또한 스티렌-부타디엔 고무를 Couette 보정치로 비교하여 본 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Couette 보정치는 블럭공중합체인 SBR 706가 높고 SBR 1712 > SBR 1500 > SBR 1204 순으로 나타남을 알 수 있

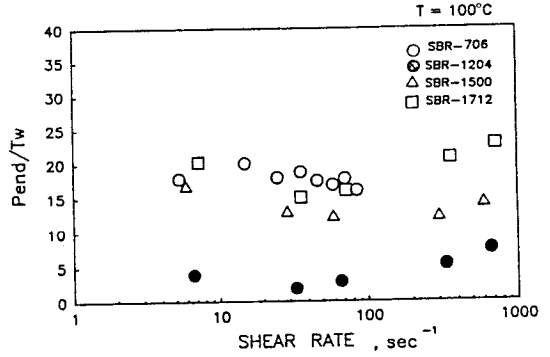


Fig. 8. Couette correction vs. shear rate for various types of SBR.

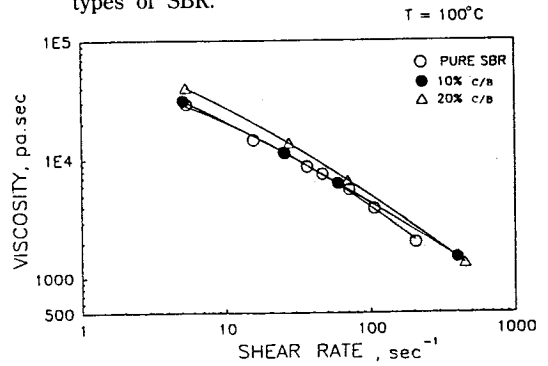


Fig. 9. The effect of carbon black contents on the viscosity.

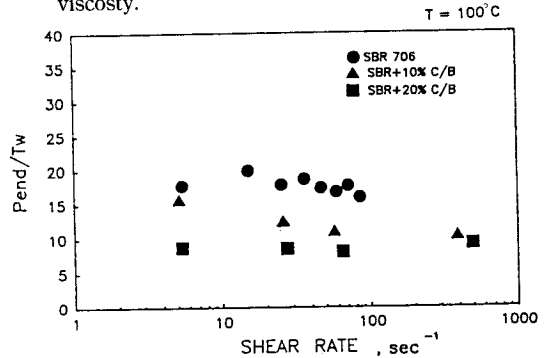


Fig. 10. The effect of carbon black contents on Couette correction.

었다. 즉, SBR에서의 Couette 보정치는 측정된 점도와의 관계가 반비례하는 경향을 보였으나 SBR 706에서는 스티렌과 부타디엔이 random하게 위치하지 않고 블럭형태의 중합구조를 가짐으로서 random 구조의 SBR보다 높게 나타나는 것으로 생각된다.

보통 고분자 재료의 동적특성이나 강도특성을 개선시키기 위하여 충전제로서 carbon black을 혼합

하여 사용한다. 충전제의 영향을 알아보기 위하여 충전제를 중량비(weight %)로 첨가하여 Fig. 9에 각 물질의 전단속도와 전단점도와의 관계를 나타내었다. 첨가된 충전제의 양이 증가할수록 전단점도 값은 증가함을 알 수 있었는데 이는 carbon-rubber gel 이나 기타 원인으로 설명될 수 있다[16, 17]. 고분자 물성 및 가공성에 충전제가 미치는 영향에 관한 연구는 많은 문헌에서 찾아볼 수 있는데[18-21] 최근 산업의 발달과 함께 요구가 다양해짐에 따라 이에대한 연구가 더욱 더 필요하다고 생각된다. 본 연구에서는 충전제를 첨가함으로써 발생하는 유변학적 변화를 Couette 보정치와 관련시켜 비교함으로써 알아보았다(Fig. 10).

첨가한 충전제 양이 증가할수록 Couette 보정치가 감소하였음을 알 수 있었다. 따라서 충전제가 첨가됨으로서 탄성치가 감소됨을 알 수 있었으며, 이는 충전제를 첨가함으로써 고무의 loss modulus가 증가하고 elastic 또는 storage modulus가 감소하는 것과[18, 23] 같은 이유로 생각된다.

5. 결 론

본 연구는 열가소성 고무를 중심으로 유변학적 특성을 해석하기 위하여 고분자 물질의 탄성치(elastic property)와 관련이 많은 Couette 보정치로 비교하여 보았다. 그 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Couette 보정치는 온도가 증가할수록 감소하였으므로 고분자의 탄성은 온도가 상승함에 따라 감소한다는 것을 알 수 있었다. 고분자 시료별로 비교하여 보면 열가소성 고무(SBS, SIS, SEBS)는 거의 값을 나타내었고 고무(IR, SBR)의 경우에는 다소 높은 값을 나타내었다. 이는 경질 세그먼트와 연질 세그먼트로 구성되어 있는 열가소성고무 구조의 특수성과 용융시에 미시적 상분리 현상으로 인하여 고무인 경우보다 탄성치가 낮게 나타나는 것으로 해석된다. 충전제의 영향을 알아보기 위하여 carbon black을 첨가하여 실험한 결과 carbon black을 첨가하였을 경우 Couette 보정치는 감소하는 경향을 보여 충전제가 첨가됨으로써 고분자 시료의 탄성치가 감소한다고 해석된다.

참고문헌

1. J. Ver Meulene, Technical Report of Shell Chemical Co. (1989).
2. 홍명웅 "에너지어링 플라스틱 편람", 기전연구소, 1989.
3. 허영삼, 하창식, 조원제, 폴리머, **10**(4), 293 (1986).
4. C.W. Childers, U.S. Patent, 3,429,951 (1969).
5. H.L. Morris, in "Hand Book of Thermoplastic Elastomers", Ed. by B.M. Walker, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1982.
6. J. Kohler, G. Riess and A. Banderet, *Eur. Polym. J.*, **4**, 187 (1968).
7. G. Kraus, in "Polymer Blends Vol.2," Ed. by D.R. Paul and S. Newman, Academic Press Inc., New York, 1978, Chap. 18.
8. G. Kraus and K.W. Rollmann, *J. of Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 385 (1977).
9. 김광웅, 현제천, 폴리머, **13**(2), 139 (1989).
10. C.D. Han, "Rheology in Polymer Processing," Academic Press Inc., London, 1976, p.91-98.
11. M. Mooney and S.A. Black, *J. Colloid Sci.*, **1**, 204 (1952).
12. E.B. Bagley, *J. Appl. Phys.*, **28**, 624 (1957).
13. C.D. Han, M. Charles and W. Philippoff, *Trans. Soc. Rheol.*, **13**, 455 (1969).
14. J.L. White, "Principle of Polymer Engineering Rheology", John Wiley & Sons Inc., New York, 1990, p.279-284.
15. J.K. Kim, Ph. D. Dissertation, University of Akron, 1989.
16. Z.V. Chernykh and V.G. Epshtein, *Rubber Chem. Tech.*, **32**, 1185 (1959).
17. E.M. Dannenberg, *Rubber Chem. Tech.*, **59**, 519 (1986).
18. N. Nakajima and J.J. Scobboo, Jr., *Rubber Chem. Tech.*, **60**, 761 (1987).
19. A.I. Medalia, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 115 (1970).
20. A.C. Patel and J.T. Byers, *Elastomerics*, **112**(8), 17 (1980).
21. Z. Rigby, *Adv. in Polym. Sci.*, **36**, 23 (1980).
22. A. Voet, *J. Polym. Sci., Part D.*, **15**, 327 (1980).
23. A.I. Medalia, *Rubber Chem. Tech.*, **51**, 437 (1978).