

高分子 新素材 開發用 Core Shell型 耐衝擊劑

許 東 燮

1. 머 리 말

新素材 開發에 관한 研究는 先進國일수록 더욱 注力하고 있는 듯 하다.

日本の 工業技術院도 纖維高分子材料研究所, 化學技術研究所, 製品科學研究所를 機構改編하여 大單位의 “物質工學工業技術研究所”로 改稱하면서 13個 研究部署中 4個部는 全的으로 高分子 關聯 材料開發研究(약 31%)이고 5個部는 高分子 關聯 研究(약 38%)이고 보면 거의 70%가 新高分子素材 開發研究이다.

이렇게 廣範圍한 分野에서 고무의 탄성을 이용한 耐衝擊性 高分子材料(複合材料) 開發에 고무의 이용 특히 core shell로서의 이용면을 쉽게 記述·展望하고자 한다.

合成樹脂中 탄성체를 分散시키면 내충격성이 개량된다는 것은 이미 잘 알려진 것이다. 예를 들면 ABS樹脂나 high impact polystyrene 등은 각각 AS樹脂나 styrene樹脂中에 고무 粒子를 分散시킨 소위 in-situ 重合에 의한 것이다. 이러한 in-situ 重合에 의하지 않고 樹脂에 熔融 blend시켜 내충격성을 개량할 목적으로 設計된 고무를 耐衝擊劑(impact modifier)라고 한다.

새로운 合成樹脂를 合成에서 始作하여 素材를 開

發한다는 것은 오늘날의 實情에서는 거대한 투자가 요구되므로 다른 새로운 방법들의 研究가 盛行되고 있다. 즉 2種類 이상의 polymer를 熔融blend하여 성질을 개량시켜 새로운 樹脂를 개발하는 手法(polymer alloy)에 의하면 노력, 시간, 제조설비비 등이 보다 절약되고 새로 개발할 樹脂의 物性を 미리 예측할 수 있는 장점이 있다. 따라서 耐衝擊 grade나 polymer alloy에는 대부분의 경우 내충격제를 첨가하는데 내충격제의 소비량도 세계적으로 매년 증가되고 있는 실정이고 내충격제에 요구되는 특성도 다양화되고 있다.

본고에서는 내충격제의 충격 흡수 메카니즘과 設計의 自由度가 커서 理想的인 내충격제라고 말하고 있는 rubber core shell型 耐衝擊劑에 대하여 설명함으로써 高分子 素材 開發에 도움이 되고자 한다.

2. 衝擊吸收 Mechanism

고무 입자가 충격 에너지를 흡수하는 메카니즘은

- ① 고무 입자의 引裂
- ② 매트릭스 樹脂의 크래징(crazing)
- ③ 매트릭스 樹脂의 剪斷降伏(shear yielding)
- ④ 고무 입자의 케비테이션(cavitation) 등

以上の 4가지를 기본적으로 생각할 수 있다.

먼저 충격 에너지로 인하여 表面에서 생기는 크랙이 그림 1에서와 같이 분산되어 있는 고무 입자가 땅겨 들어지므로 인하여 에너지가 흡수된다는 것이다.

그림 1과 같이 생각하는데는 고무 입자 자체가 충격 에너지를 흡수하지 않으면 안되기 때문에 고무 입자와 매트릭스 수지와와의 界面接着力이 고무의 파괴거동 이상이 되어야 한다. 그렇지만 실제적으로 고무 입자를 내충격화시킨 수지의 파괴단면을 走査型電子顯微鏡(SEM)으로 관찰한 결과에서는 고무가 땅겨져서 끊어진(引裂) 모양은 관찰되지 않고 또 충격으로 인한 크랙의 傳播經路에 存在하는 고무 입자의 인렬에 요하는 에너지는 크랙의 傳播를 정지시키는데 요하는 에너지 보다는 훨씬 적고 계산으로도 나타낼 수 있기 때문에 오늘날에는 ①은 거의 취급되지 않고 있다.

매트릭스 수지의 크래징(통상 균열이라고 말하지만 수지나, 고무나에 따라 발생 원인에 차이는 있음)이란 그림 2에서와 같이 충격하는 主應力 方向에 대하여

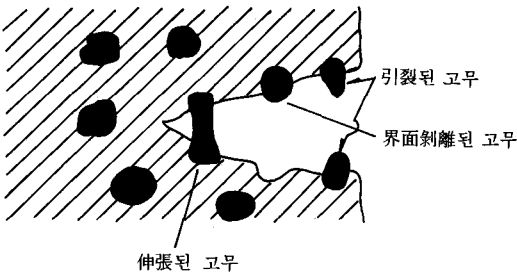


그림 1. 고무 입자의 인렬.

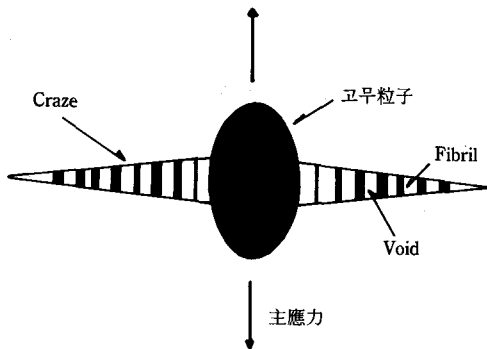


그림 2. Crazing 現象.

고무 입자의 垂直 方向에 최대 응력이 걸리고, 응력에 수직되는 平面上에 크래징이라고 하는 균열이 형성된다는 것이다.

크래징이 보통의 균열과 다른 점은 應力 方向으로 延伸된 分子束(fibril)과 氣泡(void)로부터 생기는 것이고 매트릭스 수지의 fibril化에 의하여 충격 에너지가 흡수된다. 크래징중의 void의 체적은 40~60%라고 하며 크래징으로 인하여 체적 증가와 白化現象이 관찰되고 있다.

매트릭스樹脂의 剪斷降伏은 그림 3에서와 같이 應力이 집중되고 있는 고무 입자 표면에서 主應力 方向에 대하여 약 45°의 方向으로 剪斷벤드(shear band)라고 하는 分子鎖가 서로 어긋나는 영역이 형성되어 충격 에너지를 흡수한다.

고무 입자의 케비테이션이란 충격 에너지를 인하여 고무 입자 내부에 空洞을 형성한다든지 고무 입자의 界面의 剝離에 의한 空隙이 형성되는 것을 뜻한다. 케비테이션이 고무 입자의 내부, 외부 어느 쪽에서 일어나는가 하는 점은 고무 입자와 매트릭스 수지와의 界面接着力에 따라 달라진다.

케비테이션은 고무 입자를 분산시켜 내충격화된 수지에 있어서 고무 입자에서 잘 관찰되지만^{1~2)} ①의 고무 입자 자체에 의한 에너지 흡수는 극히 작고 오히려 케비테이션에 의하여 膨脹應力이 완화되고 매트릭스 수지의 應力分布의 再配置가 일어나서 剪

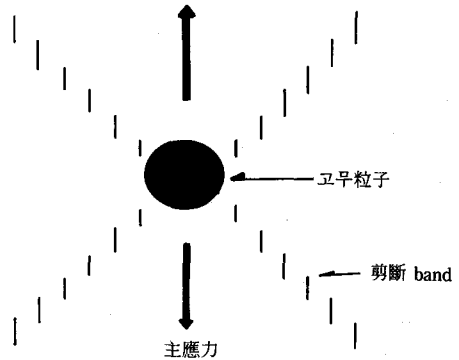


그림 3. 剪斷降伏 現象.

斷降伏이 勵起되기 쉬운 점이 중요하다.

따라서 충격 에너지를 흡수하는 주요 메카니즘은 매트릭스 수지의 크래징과 剪斷降伏이라고 요약할 수 있다. 그리고 고무 입자에 應力이 집중되면 위의 어느 쪽이 우선적으로 일어나느냐 하는 문제는 매트릭스 수지의 力學的 性質만으로도 결정된다. 다시 말하면 매트릭스 수지의 크래징과 剪斷band에서 각각 발생하는 최저應力이 적은 쪽이 對應하는 메카니즘으로서 에너지 흡수가 개시된다. 이러한 크래징이나 剪斷band를 발생시키는 최저應력은 溫度나 歪速度의 關數가 되지만(그림 4) 조건에 따라서는 에너지 흡수 메카니즘이 변화한다는 점에도 주의하여야 한다.

고무 입자와 크래징관계는 polystyrene에 있어서 잘 나타나며 내충격성은 입자경이 약 1~2 μm 일 때 가장 좋다고 한다.³⁻⁵ 입자가 작으면 예로 입자 界面에서 craze발생의 최저應력을 넘더라도 應力집중 영역이 적고 최소의 크래징마저 형성되지 않는다. 이 크래징발생에 필요한 최소입자경은 1 μm 이라는 보고도 있다.⁶ 이 보고에 의하면 적은 량의 고무 첨가로도 효율 좋은 크래징을 발생시키기 위하여서는 크래징 발생 限界 입자경 보다 약간 큰 고무 입자를 균일하게 분산시키는 것이라고 한다. 또 球狀된 고무 입자에서는 1개의 크래징이 발생되지만 球狀이 아닌 고무 입자에서는, 즉 ABS나 EPR을 blend한 PP에서와

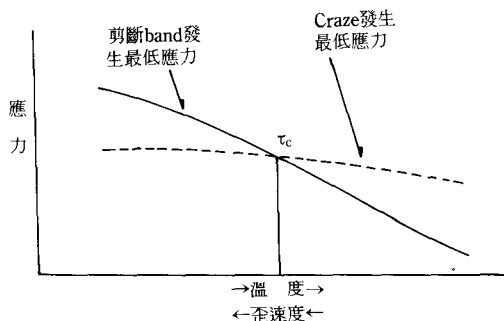


그림 4. Craze 開始應力과 剪斷band 開始應力の 溫度 및 歪速度 依存性.

같이 2개 이상의 크래징이 관찰된다. 단위 체적당 크래징발생 수가 많을 수록 내충격성이 좋기 때문에 크래징을 多發시키는 고무 입자는 내충격제로서 극히 유용한 것이다.

剪斷降伏이 내충격성을 설명하는 주요 메카니즘인 경우에는 polyolefin입자를 분산시킨 Nylon 66의 실험을 들 수 있다.⁷⁻¹⁰

Izod충격 강도를 입자경에 따라 plot하면 그림 5와 같이 脆性延性轉移는 polyolefin의 첨가량이 적을 수록, 또한 작은 입자경에서 일어난다. 그렇지만 인접한 고무 입자와의 平均壁間거리(average matrix ligament thickness) τ_c 라고 하는 獨立的 parameter로 整理하면 polyolefin의 첨가량에는 관계없이 臨界壁間거리 τ_c 로서 脆性延性轉移가 일어난다(그림 6)고 하여 τ_c 의 중요성을 강조하고 있다.

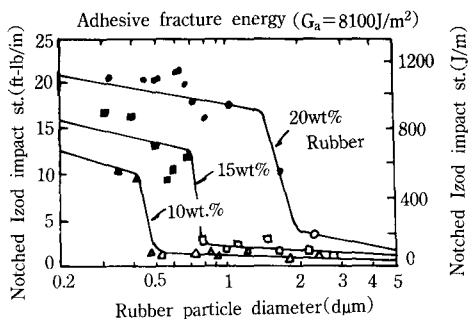


그림 5. Nylon 66/고무 blend에서 數平均 고무입자경과 Notch對 Izod衝擊값의 關係.¹¹⁾

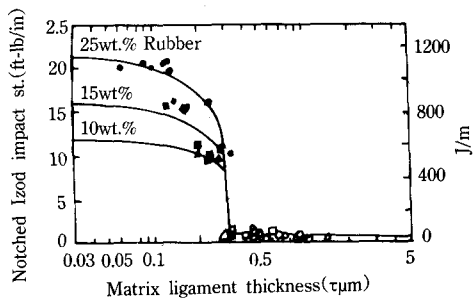


그림 6. Nylon 66/고무 blend에서 인접 粒子壁間거리와 Notch對 Izod衝擊값과의 關係(그림 5를 再plot한 것임).¹¹⁾

耐衝擊劑는 앞에서 설명한 바와 같이 매트릭스 수지의 내충격성 發現 메카니즘에 적합하도록 설계할 필요가 있는바 다음의 3가지가 중요한 因子이다.

- ① 사용 온도 영역에서 고무 성질(탄성)이 잔존할 것: 탄성율이 매트릭스 수지의 1/10 이하일 것.
- ② 매트릭스 수지 중에 미세하게 분산될 수 있을 것: 충격 에너지 흡수 메카니즘에 적합한 입자경일 것.
- ③ 매트릭스 수지와와의 접착력이 충분할 것: 크래징에서 충격 에너지를 흡수할 경우에는 必要要件임.

3. 코어셀형 耐衝擊劑

코어셀형 내충격제(core shell type impact modifier)는 그림 7과 같이 고무質 core층과 유리質 shell층으로 된 기본 구조로 된다. 粒子徑은 0.1~1 μm 의 micro-sphere로서 일반적으로 乳化重合法으로 제조된다.

3.1 粒子徑

乳化重合으로 만든 polymer의 입자경은 core shell용으로 적합하다. 또 이러한 core shell형 내충격제를 매트릭스 수지에 blend하여도 분산된 입자경은 blend조건에 관계없이 처음의 입자경과 같게 된다. 즉 core shell형 내충격제는 다른 내충격제와는 달리 용융 blend하기 전부터 分散입자를 조절할 수 있는 장점이 있다. 그래서 매트릭스 수지의 내충격성을 발휘하는데 적합한 입자경을 설계하므로써 매트릭스

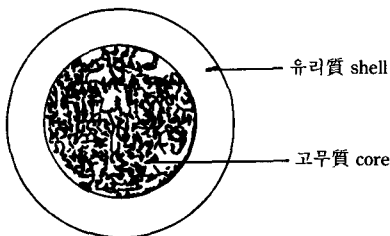


그림 7. Core shell형 내충격제.

수지를 효율 좋게 내충격화할 수 있다.

樹脂에 따라서는 크래징과 shear banding이 동시에 일어나는 경우도 있으므로 이 양쪽 모두를 적합하게 하기 위하여서는 bi-model적 입자경 분포를 가진 core shell형 내충격제로 제조된다. 분산 입자경은 수지造成物의 용융 점도에 영향을 끼치므로 高流動性이 요구될 때는 입자경이 큰 것일수록 좋을 때도 있다. 또한 수지의 투명성을 손상시키지 않게 하기 위하여서는 빛의 파장 보다 짧고, 될 수 있는 한 작은 입자경의 것이 좋다.

3.2 고무質 Core와 유리質 Shell

수지가 사용되는 環境을 고려하여 core층에 각종 고무가 사용된다. 例로 極寒에서의 低溫衝擊性이 요구되는 용도에는 유리전이온도(T_g)가 낮은 고무를, 無塗裝 屋外 용도에는 耐候性이 우수한 고무를, 熱分圍氣 중에서 사용되는 것에는 내열성 고무를 사용한다.

기본적으로 사용되는 고무로는 저온충격성이 양호하고 탄성이 좋은 butadiene계, 내후성이 우수한 acryl酸 ester계 고무, 物性的 balance가 좋은 organo-siloxane계 고무가 주로 사용되지만 이들도 실제로는 共重合體 또는 IPM(impact plastic modifier)로 core층을 형성하고 있다. 또한 수지組成物의 투명성, 鮮明性 등 외관이 중요시될 때는 共重合 單量體의 組性を 조정하여 매트릭스 수지의 굴절률과 일치시키기도 한다.

유리質 shell층은 core shell형 내충격제를 취급하는 작업성도 고려하여 粘着力이 없는 glass質의 polymer로 한다.

Shell層은 용융 blend時에 직접 매트릭스 수지와와의 界面을 形成하여 安정한 에멀존 상태를 유지하기 위한 계면활성제 즉, 相溶化劑(compatibilizer)의 역할을 한다. 그러기 때문에 매트릭스와 相溶性이 높은 것이거나 反應하여 graft polymer로 되는 것을 선택한다.

表 1. 매트릭스 수지와 相溶되는 shell층 수지

매트릭스 수지	Shell층 polymer	Shell층 官能基
Polystyrene(PS)	PS	
Acrylonitrile-styrene copolymer(AS)	AS	
Polymethylmetacrylate (PMMA)	PMMA	
Polyvinylchloride(PVC)	PMMA, AS, MS	
Nylon(PA)	PMMA	carboxyl, acid anhydride
Polyacetal(POM)	PMMA	
Polybutylene terephthalate (PBT)	PMMA, AS	carboxyl, epoxy, acid anhydride
Polycarbonate(PC)	PMMA, AS	
Polyphenylene ether(PPE)	PS	

매트릭스 수지와 잘 相溶되는 shell층용 polymer의 예를 表 1에 나타낸다. 表 1에서 PVC용으로는 butadiene系 고무를 core로 하고 methyl metacrylate-styrene copolymer(MS)를 shell로 하는 core shell형 내충격제는 一名 MBS라고 하는데 1963년부터 工業化되고 있는 좋은 예이다.

매트릭스 수지와 反應하는 官能基를 shell층에 도입시킨 core shell형 내충격제는 PBT 수지의 내충격화에 사용되는 것으로 epoxy基로 變性시킨 core shell도 있다.¹¹⁾ 여기서는 epoxy量이 많을 수록 용융 점도가 높아지지만(表 2) 脆性延性轉移온도는 일단 저하되었다가 다시 높아진다(그림 8).

이러한 結果는 epoxy量이 많으면 core shell형 내

表 2. 變性 epoxy量과 PBT blend物의 flow값과의 關係¹²⁾(blend比 : PBT/core shell=80/20, flow값 측정 : 250℃, 荷重 100kg, die 1 mmφ×2mm)

Impact modifier	Epoxy content (mmol/g)	Flow value (ml/sec)
1M-A	0.00	0.490
1M-C	0.07	0.480
1M-1417	0.20	0.339
1M-B	0.20	0.343
1M-D	0.70	0.253

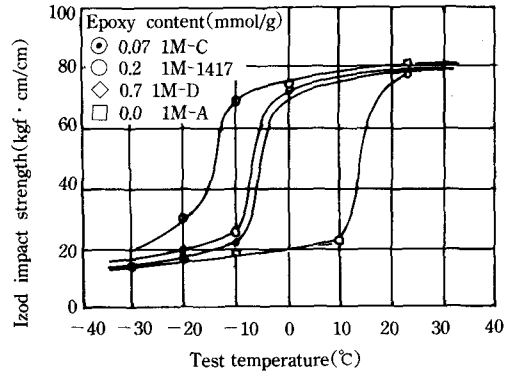


그림 8. PBT/epoxy變性 core shell형 내충격제(1 M)의 blend時 epoxy變性量과 notched Izod 충격값과의 關係.¹³⁾

충격제가 一次粒子徑의 分散狀態로 되기 전에 epoxy와 PBT와의 反應이 일어나고 응집상태의 core shell형 내충격제가 잔존한다는 것을 나타내므로 관능기를 도입할 때는 그 양을 적당하도록 變量시킬 필요가 있다.

二成分系 polymer alloy에 core shell형 내충격제를 blend하면 shell의 組成에 따라 core shell형 내충격제에 존재하는 수지를 變性시키는 것이 된다.

그림 9와 10은 어느것이나 PC/PBT alloy에 acryl 고무를 core로한 core shell형 내충격제를 blend한 것이지만 그림 9에서는 PC의 連續相에 그림 10은



그림 9. PC/PBT/core shell형 내충격제의 blend물의 TEM 사진(PC상에 core shell이 존재).



그림 10. PC/PBT/core shell형 내충격제의 blend물의 TEM 사진(PBT상에 core shell이 존재).

PBT의 分散相에 각각 core shell형 내충격제가 존재하고 있으며 기계적, 광학적 물성에도 차이가 있다.

3.3 Graft, 架橋, Core shell比

용융 blend중에서 shell이 박리되지 않아야 내충격성이 좋아지므로 core와 shell間에 graft결합을 형성시키거나 架橋시킬 필요가 있다.

Core층은 고무의 탄성을 부여시키기 위하여 적당히 가교시킬 필요가 있다. 그러나 graft율과 가교도가 지나치게 되면 내충격성 개량효과는 저하된다. core shell比는 shell이 그 기능을 다할 수 있는 최저량으로 결정하는 것이 좋다. 그 이유는 shell의 크기가 클수록 내충격제로서의 有效고무分率이 감소되기 때문이다. 실제로 graft率, 架橋度, core shell比는 매트릭스 수지에의 분산성, blend물의 流動性, 내충격제의 熱膨脹率, 粒子徑, 耐候性, 屈折率 등 여러가지 요인으로 결정된다.

3.4 Core shell의 多層化

유화중합방법에 의하면 단순한 core shell에 그치지 않고 보다 복잡한 morphology의 입자를 만들 수 있어 實用化되고 있다. core shell층에 硬質 수지를 分散시킨다든지(Salami 구조), 中心에 芯으로 삽입시킨다든지하면 blend물의 내충격성을 저하시키지 않고 탄성율을 높일 수 있게 된다. 또 core와 shell을 단계적으로 組成을 變化시킨 多層구조(테파)로 하면 매트릭스 수지의 光學的 성질을 손상시키지 않는 설계로 될 수 있다.

4. 맺는 말

Core shell형 내충격제는 잠재적으로 모든 수지의 내충격제로 될 수 있는 potential을 갖고 있어서 내충격성을 개량할 뿐아니라 다른 내충격제에서는 불가능한 여러가지 기능을 부여할 수 있다. 그러기 때

문에 현재 變性 olefin이 내충격제로 사용되고 있는 분야에서 확충사용이 예측되며 최근에는 내충격제로 polyurethane만이 사용되던 polyacetal에도 접근되고 있다. 앞으로는 core shell형 내충격제에 micro-sphere의 高機能化技術을 접목시켜 polymer첨가제로서의 伸張이 크게 기대되는 高分子材料이다.

(日本 工業技術院 物質工學工業技術研究所
客員研究員 許東燮 博士)

참 고 문 헌

1. H. Breuer, F. Haaf. and J. Stabenow, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B14**, 387 (1977)
2. R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2475 (1986).
3. C. B. Bucknall, *Toughened Plastics*, Applied Sci. Publishers, London (1977).
4. J. D. Moore, *Polymer*, **12**, 478 (1971).
5. S. G. Turney and H. Keskkula, *Polymer*, **21**, 466 (1980).
6. A. M. Donald and E. J. Kramar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3729 (1982).
7. S. Wu, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 699 (1983).
8. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1985).
9. S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 549 (1988).
10. A. Morgolina and S. Wu, *Polymer*, **29**, 2170 (1988).
11. T. Fujii, I Sasaki and J. Oshima, Proceedings of the SAMPE SIMPOSIUM 1989, Chiba, p. 627.
12. H. Mizutani, K. Ishii and G. Shima Oka, Proceedings of the COMPALLOY EUROPE 1991, p. 153.
13. 日本公開特許公報 平2-129266.