

Poly(butyl acrylate)/Poly(methyl methacrylate) Core/Shell 입자를 이용한 Poly(methyl methacrylate)의 강인화

안 태 완[†] · 황 태 원* · 조 재 영

서울대학교 공업화학과, *한화종합화학 중앙연구소

(1997년 2월 13일 접수)

Toughening Poly(methyl methacrylate) with Poly(butyl acrylate)/Poly(methyl methacrylate) Core/Shell Particles

Tae O. Ahn[†], Tae W. Hwang*, and Jae Y. Jho

Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Central Research Center, Hanwha Chemical Corporation, Taejon 305-345, Korea

(Received February 13, 1997)

요약: 입자크기의 조절만으로 투명성을 떨어뜨리지 않고 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 강인화하기 위하여, poly(butyl acrylate) (PBA)를 core로 하고 PMMA를 shell로 하는 core/shell 구조 고무입자를 seed 유화중합으로 합성하여 이들로 PMMA를 강인화하였다. 합성한 다양한 core/shell 입자의 형태구조와 분산성을 전자현미경으로 관찰하였다. 고무입자의 크기가 220 nm 이하에서 강인화 PMMA들은 투명성을 유지하고 있었다. Core 입자의 함량이 증가함에 따라 충격강도와 인장 파단신장률은 증가하였으며, 탄성률, 항복강도, 인장강도는 감소하였다. 입자의 함량을 20%로 고정하였을 때 충격강도는 150 nm의 입자크기에서 최대의 충격강도에 도달하였다. 이로써 입자크기의 조절만으로도 투명성을 떨어뜨리지 않고 PMMA를 강인화할 수 있음을 확인하였다.

ABSTRACT: Poly(methyl methacrylate) (PMMA) was toughened with core/shell rubber particles, for which the transparency was maintained by mere controlling particle size. The core/shell rubber particles which contain poly(butyl acrylate) (PBA) as a core and PMMA as a shell, were prepared by two-step emulsion polymerization. The toughened PMMA was observed by electron microscopies to investigate the dispersion of rubber particles. The blends were transparent when the core particle size was smaller than 220 nm. Notched Izod impact strength as well as elongation at break increased with increasing content of rubber particles. Modulus, yield strength, and tensile strength were decreased with increasing rubber content. Full impact strength were reached at the size of rubber particles of 150 nm.

Keywords: toughening, acrylate, core/shell, particle size, tensile properties.

서 론

고분자재료의 내충격성, 강인성을 높이기 위해 고무입자를 분산상으로 도입하는 시도는 오래 전부터 계속되어 왔다.¹⁻³ 충격보강재로는 diene계 고무로부

터 열가소성 탄성체에 이르기까지 다양한 성분과 형태의 탄성체들이 이용되어 왔으며,⁴ 이들 보강재가 매트릭스 내에서 존재하는 크기, 함량, 분산성 및 매트릭스와의 계면접착력 등이 강인화 블렌드의 내충격성과 기계적 거동을 결정하는 주요한 인자들로 이해되

고 있다. 단일성분의 고무를 강인화제로 도입할 경우 매트릭스 성분과의 용해도의 차이에 의해 입자의 크기, 분산성 등이 결정되므로 이들 인자를 임의로 조절할 수 없게 된다.

이에 비해 최근에 주목받고 있는 core/shell 구조의 입자는 입자의 크기를 입자 제조단계에서 조절할 수 있으며 shell의 성분에 의해 매트릭스와의 계면접착력도 조절할 수 있다는 장점이 있다.⁵ 유화중합방법으로 제조되는 core/shell 입자는 계면활성제의 양이나 개시제의 양, 교반속도 등을 바꾸면 입자크기의 조절이 가능하다.⁶ 또한, 계면활성제에 둘러싸여 중합이 되는 유화중합의 특성으로 인해 구형의 입자를 얻을 수 있으며, 반응조에 단량체를 단계적으로 공급하여 형태구조를 조절할 수 있다.⁷ Core/shell 입자에 의해 계면접착력과 분산성을 적절히 높이면 분산상이 효율적인 응력집중 인자로 작용하여 강인화 기구를 매트릭스 전체에 균일하게 유도하여 효과적인 강인화를 이룰 수 있다.⁸⁻¹⁰

다양한 형태와 구조의 core/shell 입자들이 보고되어 있으나 충격보강제로 쓰이는 가장 일반적인 구조는 고무상 고분자로 이루어진 core와 유리상 고분자로 이루어진 적절한 두께의 shell로 이루어져 있다. 직접 응력집중 인자의 역할을 하는 core는 용융블렌딩과정을 거친 후에도 형태와 크기를 유지할 수 있도록 가교되는 것이 일반적이다.¹¹ 매트릭스 수지에의 분산과 매트릭스와의 적절한 계면접착력을 위해 도입하는 shell은 매트릭스와 상용성이 있는 고분자나 매트릭스와 반응할 수 있는 성분으로 구성되어 있으며, 그 일부가 core에 그래프트되어 있는 것이 보통이다.⁹ 계면접착력을 조절하기 위해 부분 상용성이나¹² 반응 상용화를^{9,10,13} 이용하기도 한다.

대표적인 범용 고분자재료인 poly(methyl methacrylate) (PMMA)는 투명성이 우수하나 내충격성이 떨어져 이를 core/shell 입자를 사용하여 향상시키려는 노력이 있어 왔다. Shah는 PMMA/poly(butyl acrylate-co-styrene)/PMMA 3층구조 입자를 사용하여 입자의 함량에 따른 충격강도의 변화를 살펴보았으며,² Wrotecki 등은 poly(butyl acrylate-co-styrene)/PMMA 입자를 사용하여 입자의 크기와 함량에 따른 파괴강인성의 변화를 조사하였다.^{14,15} 또한 Kim 등은 core/shell과 유사한 구조를 가지고

있는 ABS로 PMMA를 강인화하기도 하였다.¹⁶

이들 연구에서는 강인화 PMMA의 투명성을 위해 core 입자와 PMMA의 굴절률을 비슷하게 할 목적으로 styrene 등의 단량체를 core에 도입하였다. 입자의 크기를 충분히 작게 하면 투명성을 유지할 수 있는 것으로 알려져 있으므로, 본 연구에서는 제3의 단량체를 도입하지 않고 유화중합의 조건을 조절하여 작은 입자를 만들어 투명성을 떨어뜨리지 않으면서 PMMA를 강인화하고자 하였다. Core로는 고무상의 poly(butyl acrylate) (PBA)를 약간 가교시켜 사용하였으며 shell로는 PMMA를 사용하였다. PMMA의 투명성을 떨어뜨리지 않는 범위에서 다양한 크기의 입자를 만들고 이들과 PMMA 수지를 블렌드하여 입자의 크기와 함량에 따른 내충격성과 인장거동을 조사하였다.

실 험

시약 및 재료. 단량체인 MMA와 BA는 Junsei의 제품을 10 wt% NaOH 수용액으로 3회, 증류수로 3회 세척하여 중합금지제를 제거한 후, -5 °C로 냉장보관한 상태에서 사용하였다. 가교제는 Aldrich의 1,4-butanediol dimethacrylate (BDMA), 유화제는 hydrophilic-lipophilic balance가 40인 Alcolac의 sodium lauryl sulfate (SLS), 개시제는 ammonium persulfate (APS)와 sodium metabisulfite (SMS)를 Aldrich의 특급시약 그대로 사용하였다. 반응매질로 사용한 물은 Aqua Sense의 Ultra Pure Water System을 사용하여 이온을 제거한 후 사용하였다. 매트릭스 수지인 PMMA는 분자량이 120000, 용융지수가 1.6인 한화중합화학의 HY020을 사용하였다.

입자의 제조. Core/shell 입자의 유화중합은 seed 중합법을 이용한 core 제조와 shell 형성의 두 단계로 나누어 진행하였다. 우선 반응기에 물 450 g과 유화제를 넣고 350 rpm으로 교반하면서 반응온도인 40 °C로 승온시켰다. 다음 개시제 APS와 SMS를 각각 1.388 g, 0.081 g을 넣고, core 단량체 BA를 36.7g, 가교제 BDMA를 0.74 g을 투입한 후 1시간 동안 반응시켜 seed 라텍스를 얻었다. 입자크기가 다른 core/shell 고무입자를 얻기 위해 seed 라텍스 합성시 넣

어 주는 유화제 SLS의 양을 0.294, 0.257, 0.220, 0.184, 0.147 g로 달리 하였다. Core 라텍스는 seed 라텍스에 개시제 APS 1.295 g을 넣고, semi-batch 방법으로 BA 261.4 g과 BDMA 5.22 g을 3시간에 걸쳐 주입하여 제조하였다. Core/shell 라텍스는 앞에서 얻은 core 라텍스에 MMA 110.3 g을 일정 속도로 1시간에 걸쳐 주입하면서 반응시켜 얻었다. Core 단량체와 shell 단량체를 semi-batch 방법으로 주입하는 동안 SLS 1.004 g과 SMS 1.146 g을 물 92 g에 녹인 수용액도 일정 속도로 주입하였으며, shell 단량체의 주입이 끝난 후 40 °C에서 1시간 정도 방치하여 반응을 완결하였다. 합성이 끝난 유액은 2 wt% MgSO₄ 수용액으로 응집한 후 세척하고 건조하여 core/shell 고무입자를 얻었다.

블렌딩 및 시편제조. PBA/PMMA 입자를 PMMA 수지와 10~30%의 여러 가지 무게비로 섞은 후 이축압출기 (Berstorff, model ZE25, $L/D=25$)로 230 °C, 80 rpm에서 용융압출하여 pellet 상의 블렌드를 얻었다. 이를 200 °C, 13000 psi에서 20분간 압축성형하여 두께 3.2 mm의 판을 만들고, 이로부터 충격시험과 인장시험에 필요한 시편을 잘라내었다. 충격시험용 시편은 ASTM D256 Type A (Izod)의 규격에 따라 길이 61 mm, 폭 12.7 mm의 시편에 플라ستيك시편 절단기 (Yassuda Seiki, model 189-PAL)로 notch를 내어 마련하였다. 인장시험용 시편은 ASTM D638 Type I의 규격에 따라 같은 기계로 dumbbell 형태로 만들었다. 인장시편의 크기는 전체길이 165 mm, 전체폭 19 mm, gauge section의 길이 57 mm, 폭 13 mm이었다.

분석 및 시험. Core 및 core/shell 라텍스 입자의 입자크기 및 크기분포는 Matec의 capillary hydrodynamic fractionation 기기로 측정하였다. 주사전자현미경 (SEM)은 Jeol의 JSM-840A 기기를 사용하여 액체질소 온도에서 파쇄한 단면을 관찰하였다. 투과전자현미경 (TEM) 관찰은 Hitachi의 model 600 기기를 사용하였으며 시편은 100 nm 정도의 두께로 microtoming하여 copper grid에 놓은 후 osmium tetraoxide 4 wt% 수용액으로 2분간 착색시켜 마련하였다.

충격강도는 Toyo Seiki의 Izod 충격시험기를 사용하여 상온에서 측정하였으며, 5개 이상의 시편을 시

험하여 평균값을 취하였다. 인장시험은 Instron의 model 4204 만능시험기를 사용하여 상온에서 cross-head 속도를 5 mm/min로 하여 시행하였으며, 5개의 시편을 시험하여 평균값을 취한 인장강도와 파단신장률을 얻었다. 충격시험과 인장시험의 모든 시편은 시험 전에 110 °C에서 5분간 열처리한 후 시험하였다.

결과 및 고찰

입자의 설계 및 구조. 강인화 블렌드가 투명하기 위해서는 분산상인 충격보강재 입자의 크기가 빛의 파장보다 작거나, 입자의 크기가 클 경우에는 분산상과 매트릭스의 굴절률이 크게 차이하지 않아야 한다. 본 실험에서는 분산상(core)의 크기를 250 nm 이하로 작게 하여 PMMA의 투명성을 유지하고자 하였다. 입자가 블렌딩 후 탄성을 가지며 구형을 회복할 수 있도록 PBA core를 BDMA로 약하게 가교시켰다. Core와 매트릭스와의 접착력을 높이고 고무입자를 유화중합하여 회수할 때 지나친 응집을 방지하기 위하여 입자의 회수시 약하게 응집하였다가 블렌딩할 때 잘 분산되도록 shell의 두께를 10 nm 정도 되도록 설계하였다.

PBA/PMMA core/shell 입자의 제조조건과 그에 따른 입자의 크기, core와 shell간의 그래프팅 정도 등에 대한 자세한 사항은 이미 보고한 바 있다.¹⁷ 본 실험에서는 위에서 설계된 core와 shell의 크기에 그래프팅 효율, 즉 shell PMMA 중 그래프팅된 PMMA의 비율이 60% 정도가 되는 입자를 합성하는 조건을 택하여 유화중합하였다. 다만 입자의 크기에 따른 강인화 효과를 살펴보기 위하여 유화제의 양을 조절하여 수평균 입자크기가 117~244 nm로 다른 입자들을 얻었다. 투입된 BA와 MMA의 양으로부터 계산한 core 입자의 크기는 106~220 nm이었으며, 이로부터 shell의 두께가 5~12 nm임을 알 수 있었다. 이 입자들의 크기분포는 1.2 부근으로 비교적 좁은 분포를 보였다.

블렌드의 형태구조. 제조된 블렌드들은 육안으로 관찰할 때 모두 투명하게 보였다. Core/shell 입자의 매트릭스 내의 분산상태를 관찰하기 위하여 블렌드의 파쇄단면을 주사전자현미경으로 조사한 결과 Fig. 1

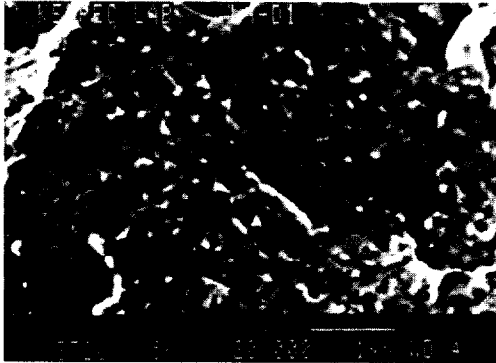


Figure 1. Scanning electron photomicrograph of a fracture surface of PMMA toughened with PBA/PMMA core/shell particles.

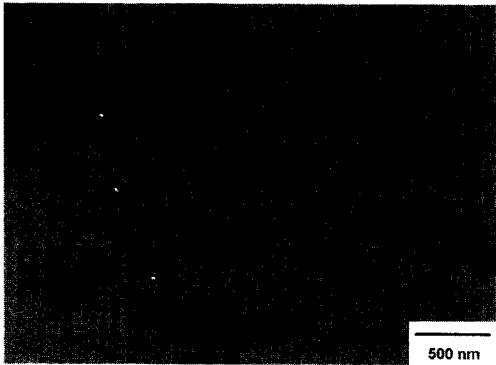


Figure 2. Transmission electron photomicrograph of a stained thin section of PMMA toughened with P(BA-co-styrene)/PMMA core/shell particles.

에 보인 바와 같이 분산상이 매트릭스에 분산되어 있음을 알 수 있었다. 이를 좀 더 자세히 관찰하기 위하여 투과전자현미경 관찰을 시도하였다. PBA (core)와 PMMA (shell)은 일반적인 착색 방법으로 구별이 되지 않으므로 core의 합성시 약 20 wt%의 styrene을 공중합시킨 core/shell 입자를 다른 입자의 합성조건과 같은 조건에서 따로 제조하여 이를 PMMA에 분산시키고 OsO₄로 착색하여 관찰하였다. 이를 Fig. 2에 보였는데 입자 내부의 밝은 부분은 PBA seed이고, 진하게 착색되어 보인 부분은 styrene을 포함하는 core 부분이다. PMMA로 이루어진 shell 부분은 매트릭스 수지가 PMMA로 동일한 수지이므로 구분이 되지 않았다. 크기가 거

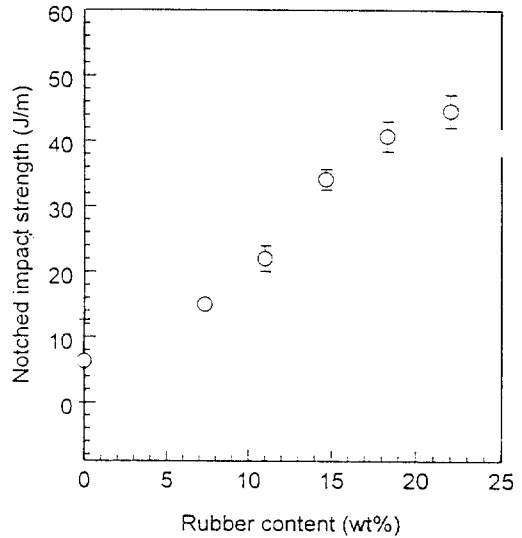


Figure 3. Impact strength as a function of rubber content.

의 일정한 입자가 매트릭스에 비교적 잘 분산되어 있음을 알 수 있었다.

충격강도. 제조된 입자들을 PMMA와 블렌드하여 입자의 함량과 크기에 따른 충격강도를 조사하였다. Fig. 3에 core 입자의 크기가 205 nm인 core/shell 입자를 10~30 wt% (고무함량 7.9~23.6 wt%) 포함하는 블렌드의 Izod 충격강도 측정결과를 보였다. 충격강도는 고무가 첨가되지 않은 PMMA의 10.8 J/m로부터 고무입자의 양에 따라 44.6 J/m까지 증가하였다. 측정된 충격강도 값과 증가폭은 PMMA의 강인화에서 전형적인 것에¹ 가깝다. 충격강도는 입자함량 10~20 wt% 사이에서 급격한 상승이 있으며 20 wt% 이상에서는 그 증가세가 둔화되나 30 wt% 까지 최대점을 보이지는 않았다. 본 연구에서는 강인화 기구에 대한 관찰은 하지 않았으나, 위와 같은 경향은 일반적으로 알려진 바와^{8,18} 같이 crazing과 항복변형이 파괴기구에 같이 참여하고 있는 결과로 생각된다.

Fig. 4에는 입자의 함량을 20% (고무함량 14.7%)로 고정하고 입자크기가 다른 core/shell 입자를 블렌딩하여 충격강도를 측정된 결과를 나타내었다. Core의 크기가 150 nm 정도까지는 충격강도가 상승하다가 그 이상의 크기에 대해서는 거의 일정한 것으

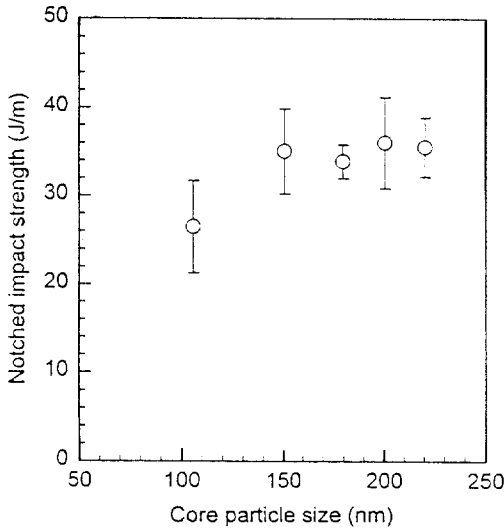


Figure 4. Impact strength as a function of core particle size.

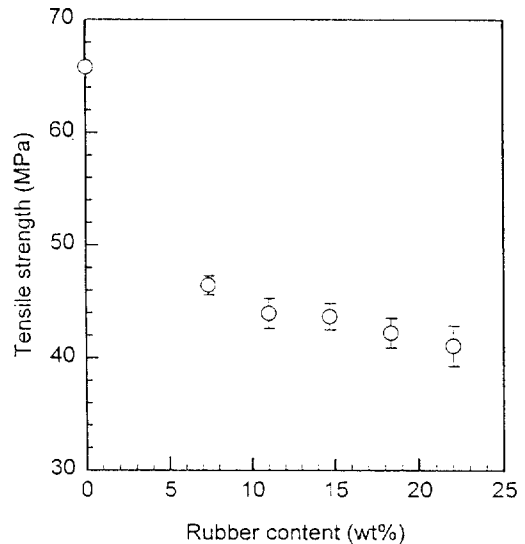


Figure 5. Tensile strength as a function of rubber content.

로 나타났다. 강인화 블렌드가 우수한 내충격성을 갖기 위해서는 도입되는 고무입자가 매트릭스내에서 적절한 크기를 유지하도록 해야 하는데, 이는 매트릭스내에서 고무입자의 크기가 너무 작으면 항복변형이나 crazing과 같은 소성변형을 일으킬 수 있는 장소는 많지만 매트릭스의 소성변형을 일으킬 수 있는 능력이 적고 반대로 고무입자의 크기가 너무 크면 매트릭스의 소성변형을 일으킬 수 있는 능력은 크지만 매트릭스의 소성변형을 일으킬 수 있는 장소가 줄어들기 때문이다.^{4,8} 이에 의해 매트릭스 고분자마다 다른 최적의 입자크기가 존재하는 것으로 알려져 있으며, PMMA에 대해서는 250 nm 정도가 최적 입자크기로 보고되어 있다.^{8,18} 본 실험에서는 150 nm의 입자크기에서 이미 최대 충격강도에 도달한 것으로 판단

되며, 이로써 투명성을 떨어뜨리지 않는 작은 입자크기에서 최대 충격강도를 얻을 수 있음을 확인하였다.

인장거동. Core 입자의 크기가 205 nm인 core/shell 입자의 도입에 의한 인장거동의 변화를 입자의 양에 따른 효과로 살펴보았다. 그 결과를 충격강도와 함께 Table 1에 정리하였으며, 그 중 비교를 위하여 인장강도와 파단신장률 변화만을 Fig. 5와 6에 각각 나타내었다. 시행한 변형속도에서 모든 블렌드 시편들은 항복과 변형연화를 보였으며, 변형강화는 크게 관찰되지 않아 모든 시편에서 인장강도가 항복강도보다 낮은 값을 보였다. 고무입자의 도입에 의해 인장강도는 감소하고 파단신장률은 증가하였다. 탄성률, 항복강도, 인장강도 등의 감소는 매트릭스보다 탄성

Table 1. Mechanical Properties of PMMA Blended with Various Amount of Core/Shell Particles

code	particle content (wt%)	rubber content (wt%)	impact strength (J/m)	Young's modulus (GPa)	yield strength (MPa)	tensile strength (MPa)	elongation at break (%)
B00	0	0.0	10.8	2.8	74.5	65.8	6.0
B10	10	7.3	15.0	2.6	60.3	46.4	74.2
B15	15	11.0	22.0	2.5	55.6	43.9	87.6
B20	20	14.7	34.1	2.3	54.2	43.6	96.6
B25	25	18.3	40.7	2.0	48.0	42.2	108.4
B30	30	22.0	44.6	1.8	43.7	41.0	110.7

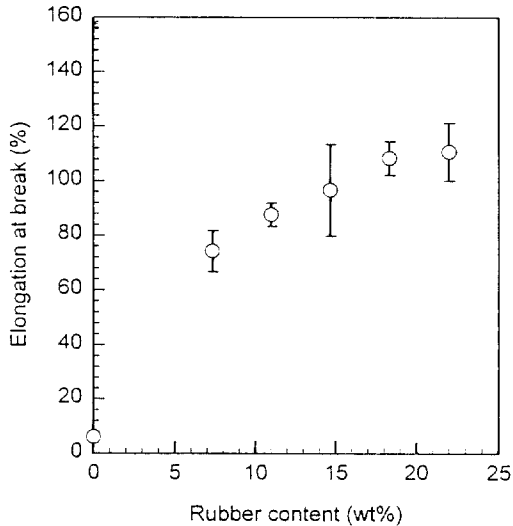


Figure 6. Elongation at break as a function of rubber content.

물이 작은 고무입자를 도입할 때의 일반적인 현상으로 고무입자의 도입에 의한 flaw 크기의 증가로 설명될 수 있다.¹⁹ Core/shell 입자를 도입할 때에는 단일성분의 고무를 도입할 때에 비해 계면접착력이 우수하므로 이들 성질의 저하 정도가 작은 것으로 알려져 있으나, 직접 비교할 자료가 없어 비교하지 못하였다. 파단신장률도 강인성과 마찬가지로 입자의 함량이 과도하게 커지면 감소하는 것으로 알려져 있으며, 이는 입자간의 거리가 가까워짐에 따라 입자간의 상호작용이 발생하고 입자간 매트릭스 수지에 과도한 응력이 걸리기 때문으로 설명된다.²⁰ 그러나 본 실험에서는 파단신장률이 감소하는 영역을 관찰하지 못하였으며, 이는 최대의 파단신장률을 주는 입자의 함량이 본 실험의 범위보다는 큰 때문으로 생각된다.

결 론

고무입자의 크기가 220 nm 이하이며, 입자 전체의 크기가 250 nm 이하로 조절된 PBA/PMMA core/shell 입자들을 도입한 강인화 PMMA들은 투명성을 유지하고 있었다. Core/shell 입자를 10~30% 도입한 블렌드들에서 충격강도는 입자의 함량에 따라 증가하였다. 인장시험 결과 탄성률, 항복강도, 인장강

도는 함량의 증가에 따라 감소하였으며, 파단신장률은 크게 증가함을 보였다. 입자의 함량을 20%로 고정하였을 때 충격강도는 150 nm의 입자크기에서 최대의 충격강도에 도달하였으며, 이로서 입자크기의 조절만으로도 투명성을 떨어뜨리지 않고 PMMA를 강인화할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글: 이 연구는 한국과학재단의 특정기초연구 (과제번호 94-0502-08-03-3)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 753 (1990).
2. N. Shah, *J. Mater. Sci.*, **23**, 3623 (1988).
3. Y. P. Singh and R. P. Singh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2491 (1989).
4. J. Oshima and I. Sasaki, *Polym. News*, **16**, 198 (1991).
5. Y. C. Chen, V. Dimonie, and M. S. El-Aasser, *Polym. Intern.*, **30**, 185 (1993).
6. C. S. Chern and H. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 571 (1995).
7. V. Dimonie, M. S. El-Aasser, A. Klein, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2197 (1984).
8. I. Walker and A. A. Collyer, "Rubber Toughened Engineering Plastics", ed. by A. A. Collyer, chapter 2, Chapman and Hall, London, 1994.
9. M. Lu, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **34**, 1874 (1993).
10. M. Lu, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 33 (1994).
11. M. Lu, H. Keskkula, D. R. Paul, K. M. McCreedy, and D. E. Hanton, *Polymer*, **28**, 2063 (1987).
12. T. W. Cheng, H. Keskkula, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 531 (1992).
13. J. Oshima, T. Fujii, and S. Tachibana, *Kobunshi Ronbunshu*, **52**, 46 (1995).
14. C. Wrotecki, P. Heim, and P. Gaillard, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 213 (1991).
15. C. Wrotecki, P. Heim, and P. Gaillard, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 218 (1991).
16. B. K. Kim, G. S. Shin, Y. J. Kim, and T. S. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1581 (1981).

17. T. O. Ahn, T. W. Hwang, K. Shin, and J. Y. Jho, *Polymer(Korea)*, **20**, 535 (1996).
18. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", chapter 7, Applied Science, London, 1977.
19. A. J. Kinloch and R. J. Young, "Fracture Behavior of Polymers", p. 438, Elsevier, London, 1983.
20. P. A. Lovell, J. McDonald, D. E. J. Saunders, M. N. Sherratt, and R. J. Young, "Toughened Plastics I", Adv. Chem. Ser. 233, eds. by C. K. Riew and A. J. Kinloch, p. 61, Amer. Chem. Soc., Washington D. C., 1992.