

HIPS(High Impact Polystyrene) 제조 기술

안 상 준

머 리 말

HIPS(High Impact Polystyrene)은 충격물성을 향상하기 위하여 Polystyrene에 Rubber를 보강한 것으로 범용 Polystyrene(GPPS)과 구분한다.

GPPS와 Polybutadiene은 상용성이 낮아 기계적으로 단순 혼련하면 충격물성이 효과적으로 증가하지 않는다.

Polybutadiene을 Main Chain으로 하여 Polystyrene을 Grafting하면 계면에서의 상용성 증가로 고착력이 대폭 향상되어 충격시 이를 흡수하는 Craze가 발생하여 효과적인 충격물성의 증가를 얻게 된다.

HIPS를 생산하는 방법으로 현재 공업적으로 널리 사용되는 공법은 Mass-continuous process(bulk solution polymerization)와 mass-suspension batch process(bulk prepolymerization with suspension finish)로 나눌 수 있는데, 공정의 개략을 Fig. 1에 도식하였다.

GPPS 생산공정에서와 마찬가지로 다음의 주요기술적인 난점을 해결하는 것이 공정의 Key-point이다.

- Styrene 대비 점도가 백만배 이상으로 증가하는 중합물의 적절한 Handling
- 발열반응으로 발생하는 열의 효과적인 열교환
- Molecular weight, 분자량분포의 consistency 및 control
- 경제적인 잇점으로 mass-suspension batch pro-

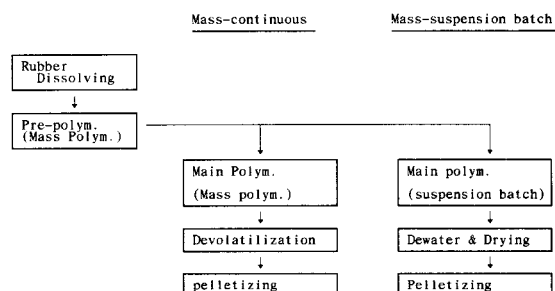
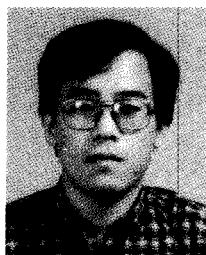


Fig. 1. Block diagram of commercial HIPS polymerization.

cess가 Mass-continuous process로 대체되고 있는 추세이며, 이의 장단점을 비교하면 Table 1과 같다.

중합공정의 개요

상기 두 공정은 생산 단계의 구성에서 차이를 갖는 것으로 기본적인 HIPS 생산 mechanism은 같으며, Mass-continuous process를 Fig. 2에 도식하였다.



안 상 준

1981 연세대학교 화공과(B.S.)

1983 서울대학교 화공과(M.S.)

1984~ 효성 BASF(주)

현재

HIPS(High Impact Polystyrene) Manufacturing Technology

효성 BASF(주)(Sang Jun Ahn, Hyeosung Ltd., 472-1 Sanggae-Dong, Ulsan City, Kyung Nam, Korea)

Table 1. Comparison of HIPS Polymerization Process

항목	Mass-continuous	Mass-suspension batch
중합기술		
교반	Solution viscosity의 증가로 통상의 교반 방법은 적용이 곤란	Rubber 입자크기 등 물성에 큰 영향
냉각	높은 점도로 인하여 난점	—
경제성		
부재료	—	개시제 및 현탁제 사용으로 부재료 사용량 증가
Utility	—	세척 및 건조공정에서 과다 동력 소모
Labor	—	공정단계가 많아 labor 증가
제품품질	불순물이 적으며 투명성 양호	현탁제 등의 사용으로 불순물 함량 증가
	넓은 분자량 분포	batch간 품질변화 좁은 분자량 분포
Grade 변경	Grade변경이 어려우며 다량의 Off-grade 발생	—
종합	경제성이 양호함 grade다양화에 어려움 대량 소품종생산에 적합	경제성 면에서 불리 특수제품 생산에 적합 다품종 소량생산에 적합

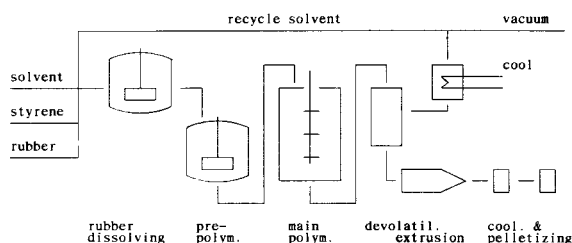


Fig. 2. Diagram of mass-continuous process for HIPS production.

Rubber Dissolving

HIPS 생산 공정의 맨처음 단계로 Rubber를 Styrene에 용해한다. Rubber로는 대부분 Polybutadiene이 사용되며, 최종 제품의 요구물성에 따라 그 Type을 달리하는데, Microstructure(cis/trans), MW, MWD, Solution viscosity 등의 물성에 차이를 갖는다.

Polybutadiene의 농도는 HIPS Application에 따라 다르나, 통상 5~15% 수준이다. Rubber content를 증가하면 충격물성이 더욱 향상되나 Rigidity 및 표면광택이 감소하게 되고, Solution viscosity가 증가하여 이후 공정에서 Agitation 및 반응열의 제어가 어려워진다.

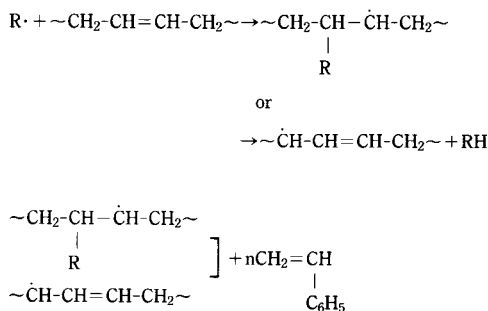
Prepolymerization

Prepolymerization Process에서 HIPS의 Morphology가 형성된다. Styrene의 Thermal initiation이나 Peroxide initiation에 의하여 Radical이 형성되고 중합이 시작된다.

중합이 진행되어 Polystyrene이 생성되면 PS Solution(Polystyrene in Styrene)상은 Rubber Solution(Polybutadiene in Styrene)상으로 부터 분리되어 분산상을 이루어 Emulsion 형태를 갖게 되는데, Refractive Index의 차이로 White Color를 띄게 된다.

Radical의 반응으로 Rubber Chain에 Polystyrene이 Grafting되어 계면은 활성화 되고, 매우 안정한 Emulsion을 형성한다.¹

Graft Reaction²



상분리가 더욱 진행하면 PS Solution 상의 Volume이 증가되어 Rubber Solution상이 연속상으로 존재할 수 없게 되는데, 대략 Equal volume에서 상전이(Phase Inversion)가 일어나 Rubber Solution이 분산상으로 되고 HIPS의 Morphology가 얻어진다.³ 상전이를 얻기 위하여는 System의 점도에 따라 적절한 Agitation이 요구되며 이후 Rubber Particle의 Final Size가 결정된다.

상전이 이전의 연속상인 Rubber Solution의 점도가 상전이 후의 연속상 점도보다 높기 때문에 상전이 시점에서 점도의 급격한 감소를 볼 수 있는데, 점도의 감소정도는 Rubber의 종류, 농도 및 운전조건에 따라 변화한다.³

Main Polymerization

중합이 진행됨에 따라 연속상의 점도가 증가되고 분산상인 Rubber Solution내의 Styrene 역시 중합되어 Polystyrene을 생성하는데, 매우 높은 점도로 인하여 Rubber와 상 분리되지 못하고 분산상내에 존재하여(Occlusion) HIPS 특유의 Morphology를 갖게 된다.

위 과정에서 Rubber Particle 내부의 Microstructure가 결정되는데 Agitation에 의한 Shear가 영향을 미친다.

중합이 거의 완료된 Final Stage에서 Crosslinking 반응이 일어나는데, 이는 Styrene의 농도가 감소되어 경쟁반응인 Grafting 반응속도가 감소되기 때문이다. Crosslinking에 의하여 생성된 Gel 정도는 최종제품의 물성에 큰 영향을 미친다.

HIPS의 주요 물성 및 인자

HIPS의 주요물성은 아래와 같으며,

- 충격물성(Toughness)
- 내열성
- 유동성
- 표면광택
- Stress crack resistance

이에 영향을 미치는 주요인자는 다음과 같다.

- Matrix인 Polystyrene의 MW 및 MWD
- Rubber Content
- Gel % (Rubber상 Volume)
- Grafting 및 Crosslinking(Swelling Index)
- Rubber 입자 크기 및 분포
- 기타 Additives

*Gel % - Gel이란 Rubber상을 이루는 Rubber + Graft/Crosslinked PS + Occluded PS를 뜻하며 Gel 함량은 전체 HIPS에 대한 Gel의 함량비로서 Grafting의 정도를 나타낸다.

*Swelling Index - Rubber 입자내 Crosslinking된 정도를 나타내며 Crosslinking이 높을수록 Solvent Swelling이 감소하므로 Swelling Index값이 감소한다.

위의 인자와 물성과의 개략적인 관계를 Fig. 3에 나타내었으며,⁴ 몇가지 주요한 인자의 영향은 다음과 같다.

- Matrix인 Polystyrene의 충격물성은 분자량 80,000~160,000 부근에서 급격히 상승하여 이후 완만한 경향을 보인다.⁵

- Gel % 증가에 따라 충격물성은 증가하며(Rubber Efficiency 증가), Stress Crack Resistance 역시 향상된다.⁷

- Crosslinking이 낮으면 Rubber 입자가 쉽게 변형되어 표면광택이 감소되고 충격물성 역시 저하된다.

Crosslinking이 높으면 Rubber 입자가 Rigid화되어 충격흡수 능력이 감소되므로 충격물성이 저하된다.

결국 Crosslinking의 최적 Point가 있으며 이를 적절히 Control하는 것이 HIPS 물성 Control의 매우 중요한 Keypoint이다.

- Rubber 입자 및 입자 분포

Rubber 입자 크기가 감소하면 표면광택은 증가하고 충격물성은 감소한다. 통상 상업적인 HIPS의 Rubber 입자는 2~5 μ m 범위를 보이며,^{3,9} Bimodal 형태는 ABS에서 우수한 충격물성을 나타낸다.

Rubber

HIPS에 사용되는 Rubber의 주요 요구특성으로는 적절한 Grafting 및 Crosslinking, Styrene에 불용인 Gel 및 불순물의 최소화 및 무색이다.

상업적으로 Polybutadiene이 대종을 이루며 SBR, SB-Block Rubber 등이 고풍택제품, 투명 HIPS 등, 특수 Grade의 제조에 사용된다.

Polybutadiene은 Low cis와 High cis Rubber로 크게 분류되며, 이를 Table 2에서 비교하였다.

Mass-Suspension Process에서는 High cis Rubber가 대부분 사용되나, Grafting 및 Crosslinking 능력이 우수한 Low cis Rubber는 상대적으로 반응 조건이 낮은 Mass-Continuous Process에서 사용이 가능하므로 Low cis의 사용량이 월등히 높다.

Styrene내 중합억제제로 사용되는 TBC(tert-butyl-catechol)는 알칼리 존재(LiOH) 하에 Reddish Color를 띄게 되므로 High cis Rubber는 Color면에서 유리하며 내열성이 양호하다.

Rubber의 용액점도(Rubber Solution Viscosity)에 따라 Rubber 입자의 크기는 변화하여(Fig. 4), 낮은 점도의 Rubber 사용시 고풍택을 얻게 되나,

Table 2. Comparison of Typical Low Cis/High Cis Polybutadiene

Type	Polym. catalyst	Polymer structure	Polymer properties
low cis	living anion (RLi)	cis : 35% trans : 52% vinyl : 13% T_g : -98°C 좁은 분자량 분포	가공성이 양호하며 강한 elasticity
high cis	ziegler catalyst (Ni, Co-Al)	cis : 96% trans : 2% vinyl : 2% T_g : -105°C branch가 많으며 넓은 분자량 분포	elasticity가 우수함

충격물성은 저하된다.

위에 서술한 바와 같이 충격물성은 Grafting 및 Crosslinking 정도에 따라 영향을 받으므로 결국, Rubber의 Solution Viscosity, Grafting 및 Crosslinking 능력을 고려한 Rubber의 적절한 선택이 HIPS 물성 설계에 매우 중요하다.

기술개발 동향

Polystyrene의 상업적인 대량생산 방법은 기술적으로 일정수준에 도달하여 완료되었으며, 향후의

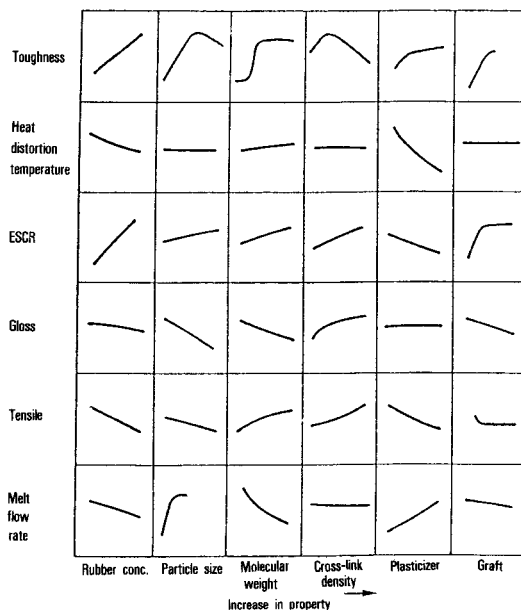


Fig. 3. Summary of property relationship of commercial mass-produced HIPS.

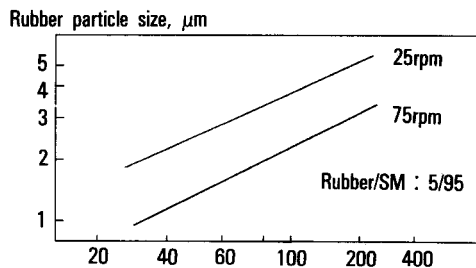


Fig. 4. Solution viscosity vs. rubber particle size(data referred to tech. leaflet of Asahi chem. ind. co.).

과제는 제품 품질의 향상 및 고 기능성을 부여하는 것이다.

—고광택 HIPS

최근까지 HIPS의 가장 큰 품질향상 과제는 ABS에 대응하는 고광택 제품의 개발이었다.

충격물성을 유지하면서 Rubber 입자 크기는 최소화하여 표면광택을 향상하는 것으로 전술한 바와 같이 Rubber Type, Grafting 및 Crosslinking, Agitation 등을 최적화 하여 많은 우수한 제품이 소개되고 있다.

매우 작은 Rubber 입자의 하나로 Core-Shell 형태가 개발되고 있는데, 우수한 고광택 및 투명성이 향상되어 Coloring이 더욱 용이한 특징을 갖는다.

—고충격 및 고강성 HIPS

HIPS가 ABS 대비하여 향상되어야 할 과제의 또 다른 하나는 강성(Rigidity)과 충격물성이다.

일반적으로 Rubber 함량을 증가하면 충격강도는 증가하나 강성은 저하된다. Polystyrene Matrix의 분자량을 증가하고 Rubber 입자의 Morphology를 최적화하여 고충격/고강성이 우수한 제품의 개발이 진행중이다.

—내화학성 향상

Rubber 입자의 크기를 계속 증가하면 내유성(Oil Resistance), 내 Freon성(Freon Resistance) 등의 내화학성이 향상되나 유동성 및 전반적인 기계적 물성이 저하된다.

식품 용기 및 냉장고 Inliner 등에 주로 사용되는 ABS를 대체하기 위하여 상기 내화학성을 향상하기 위한 연구도 활발히 진행되고 있다.

—기타

적절한 첨가제를 개발하여 HIPS를 고기능화 하는 연구도 활발하다. 난연 Grade, 복합재료를 사용한 제품은 이미 널리 상업화 되었으며, Silicone Oil을 투입하여 표면의 마찰저항을 감소한 제품은 현 VTR Cassette의 Reel Hub의 재료로 사용되고 있는 Polyacetal을 대체하고 있다.

맺 음 말

이상과 같이 상업적인 HIPS의 제조공정 및 물성

과의 관계를 살펴보았다. Polystyrene은 가볍고 견고하며, 가공성 및 치수안정성이 우수하고, Coloring이 용이한 무해 무취의 경제적인 범용 Plastic으로 TV/Computer Housing, Cassette Tape 등의 가전제품과 요구르트 용기 등 식품용기 및 잡화재료로 광범위하게 사용된다.

Polystyrene Matrix에 Rubber를 보강한 HIPS의 품질특성을 결정하는 주요인자는 Rubber 입자의 특성 및 Morphology이며 이에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있으며 개발 결과의 상업화 실적 역시 매우 다양하다. Polystyrene의 공중합 및 Alloy 제품의 개발도 최근 개발동향의 하나로 Acrylonitrile, Acrylate 등을 공중합하여 Polystyrene의 한계를 극복하는 연구도 진행되고 있다.

참 고 문 헌

1. G. E. Molau, *J. Polym. Sci.:Part A*, **3**, 1267 (1965).
2. Encyclopedia of Polymer Sci. & Eng., **7**, 551 (1987).
3. R. F. Boyer, Encyclopedia of Polymer Sci. & Tech., **13**, 128 (1972).
4. Encyclopedia of Polymer Sci. & Eng., **16**, 95 (1987).
5. J. F. Feller et al, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2356 (1974).
6. E. R. Wagner et al, *Rubber Chem. Tech.*, **43**, 1229 (1970).
7. G. Cigna et al, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2285 (1976).
8. The Society of Polymer Sci. Japan, 28-33 (1989).
9. A. M. Donal et al, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3729 (1982).
10. R. B. Bishop, Practical Polym. for Polystyrene, (1971).
11. Japan Plastics, "범용 Plastics의 고기능화", 40(9) (1989).
12. N. Nishimoto, 高分子 Japan, 37(11), 812 (1988).