



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2007-0002473

(43) 공개일자

2007년01월05일

(21) 출원번호 10-2005-0058026

(22) 출원일자 2005년06월30일

심사청구일자 2005년06월30일

(71) 출원인 서강대학교산학협력단
서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교

(72) 발명자 김경일
서울 마포구 대흥동 25-13 503호
남기준
서울 서초구 잠원동 73번지 한신2차아파트 111-701
이재욱
서울 영등포구 여의도동 30-2 삼부아파트 10-144

(74) 대리인 백남훈
이학수

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 용융강도가 우수한 긴 결가지를 갖는 폴리프로필렌 수지의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 용융강도가 우수한 폴리올레핀 수지의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 선형의 분자구조를 갖는 폴리올레핀 수지의 용융가공 공정에 고강도 초음파를 가진다면, 별도의 후 공정 없이 분자사슬들의 분해 및 결합을 유도하여 상기 폴리올레핀 수지의 분자 구조가 결가지를 갖는 것으로 변형되어, 종래에 비해 용융강도가 향상되고 장기안정성이 유지되므로 발포성형, 진공성형, 준공성형, 파이프 성형 등의 대형 제조물 및 연속제품에 유용한 폴리올레핀 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

용융된 폴리올레핀 수지에,

진동수가 15 ~ 100 kHz이고, 출력이 500 ~ 5,000 W 범위인 초음파를 가진하여 결합지를 갖는 폴리올레핀 수지를 제조하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 수지의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 폴리올레핀 수지는 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌 및 3 ~ 15개의 탄소원자를 가진 α -올레핀의 블록 또는 랜덤 공중합체 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 수지의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 폴리올레핀 수지 100 중량부에, 페놀계, 아민계, 포스파이트계 및 티오계 중에서 선택된 산화방지제를 0.01 ~ 10 중량부 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 수지의 제조방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 폴리올레핀 수지 100 중량부에, 관능성 모노머 0.01 ~ 10 중량부 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 수지의 제조방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 관능성 모노머는 디비닐벤젠, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 1,4-부텐디올디아크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 페닐아크릴레이트 및 벤질아크릴레이트 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 수지의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 용융강도가 우수한 폴리올레핀 수지의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 선형의 분자구조를 갖는 폴리올레핀 수지의 용융가공 공정에 고강도 초음파를 가진하면, 별도의 후 공정 없이 분자사슬들의 분해 및 결합을 유도하여 상기 폴리올레핀 수지의 분자 구조가 결합지를 갖는 것으로 변형되어, 종래에 비해 용융강도가 향상되고 장기안정성이 유지되므로 발포성형, 진공성형, 준공성형, 파이프 성형 등의 대형 제조물 및 연속제품에 유용한 폴리올레핀 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

일반적으로 폴리올레핀 수지는 다른 수지에 비해 상대적으로 높은 강도와 우수한 기계적 물성을 갖는 범용 고분자수지이며, 이는 결정성과 고분자 사슬의 분자구조에 기인한다. 또한, 고온에서의 변형에 우수한 저항을 가지며, 높은 인장강도 및 표면강성을 가지고 있어 다양한 형상의 성형품의 재료로서 널리 사용되고 있다.

이러한 폴리올레핀 수지의 경우에 용융강도가 낮아 여러가지 가공상 한계를 가지는 경우가 있는 데, 특히 폴리프로필렌 수지의 경우에 선형적인 사슬구조에 기인한 약한 용융강도로 인하여 다른 플라스틱 재료에 비해 발포 성형하기 어려웠던 바, 발포제 생산에 관한 한계를 드러내 왔다. 용융강도가 약하면, 버블들을 분리하는 셀 벽들이 인장력을 극복할 만큼 강하지 못하고 쉽게 붕괴되고 파열하게 되어 결과적으로 발포된 제품은 붕괴된 셀의 함유율이 높고 셀 구조의 조절이 만족스럽지 못하게 된다.

또한, 진공성형이나 중공성형의 경우에 있어서도 쉬트나 프리폼의 가열도중 낮은 용융강도로 인한 처짐현상(sagging)이 심하여 만족할 만한 성형성을 확보하지 못하게 되며 가공속도의 한계가 있다.

따라서 이를 극복하기 위하여 특히 폴리프로필렌 수지의 용융강도를 증가시키기 위한 여러가지 방법이 제시되고 있는데, 그 중 분자간 가교를 시키는 방법이 있다. 이는 가교를 통하여 발포성형 시 버블이 성장하는 동안 이를 안정시킬 뿐만 아니라, 열붕괴에 대한 저항력을 향상시킬 수 있다.

폴리올레핀을 가교시킬 때 고유결합으로 인하여 형성된 삼차원 그물구조는 열, 마모, 점성 변형, 화학적 저항 등의 중요한 물성을 향상시킴과 동시에 충격강도, 인장강도 등을 증가시킬 수 있다.

이러한 가교의 방법으로는 종래의 전자선을 이용하는 방법과 라디칼 첨가제를 첨가하여 가교시키거나 라디칼 발생제 존재 하에 에틸렌성 불포화 실란 화합물을 그래프트시킨 변성 에틸렌계 수지로 만든 후, 실라놀 축합축매 및 수증기 존재하에서 가교시키는 이른 바 수가교방법 등이 있으나 이러한 가교의 단점으로는 수지의 재사용(리사이클)이 불가능하다는 점이다.

한편, 긴 결가지를 도입하여 수지의 용융강도를 향상시키는 방법이 제시되었으며, 그 예로 유기과산화물과 다관능성 모노머를 사용하여 반응압출을 통하여 용융장력을 증가시키는 방법이 가장 효율적인 방법으로 알려져 있다. 하지만, 미반응된 유기과산화물로 인하여 수지가 제품으로 만들어진 후에도 지속적으로 반응을 일으켜 물성이 변할 우려가 있으며 또한 유기과산화물이 불순물로 존재한다는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에, 본 발명자들은 폴리올레핀 수지의 분자구조를 긴결가지 갖도록 변형하여 용융강도를 증가시키고자 연구 노력하였다. 그 결과, 선형의 분자구조를 갖는 폴리올레핀을 특정한 조건에서 용융가공하고, 고강도 초음파의 가진을 통한 고에너지 주입하면, 고분자 주사슬의 분쇄와 분자적인 재결합이 월등히 향상되어 결가지 사슬의 분자구조를 갖게 되고, 이의 결과로 용융장력 및 장기안정성이 향상된다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서, 본 발명은 용융가공 및 고강도 고주파를 이용하여 선형 구조의 폴리올레핀 수지의 분자구조를 변형하여 용융장력 및 장기안정성을 향상시킨 폴리올레핀 수지를 제조하는 방법으로 제공하는 데 그 목적이 있다.

발명의 구성

본 발명은 용융된 폴리올레핀 수지에, 진동수가 15 ~ 100 kHz이고, 출력이 500 ~ 5,000 W 범위인 초음파를 가진하여 결가지를 갖는 폴리올레핀 수지를 제조하는 방법에 그 특징이 있다.

이하, 본 발명을 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 폴리올레핀 수지의 분자구조를 선형에서 긴 결가지가 달린 구조로 변형하여 고용융 강도를 가지도록 하기 위하여, 고분자 성형 및 혼련 등의 용융공정과 동시에 고강도 초음파를 가진하여 용융장력 및 장기안정성을 향상시킨 폴리올레핀 수지의 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 초음파는 의료기기 또는 비파괴검사 등에 사용되는 약 1 ~ 10 MHz의 진동수를 가지는 고주파 영역의 초음파와, 세척기, 플라스틱 또는 금속의 용접 등에 사용되는 15 ~ 100 kHz의 상대적으로 낮은 진동수를 가지는 저주파 영역의 초음파가 있다. 상기와 같이 통상적으로 초음파는 표면의 검사나 세척을 위한 용도로 주로 사용되어 왔으나, 본 발명에서는 분자 구조를 변형시키기 위한 용도로 특정 조건의 용융온도와 초음파를 동시에 사용하여 선형의 폴리올레핀을 긴결가지를 갖는 구조로 변형하는 것에 특징이 있는 것이다. 본 발명에서는 저주파 영역인 고강도 초음파를 사용하여 수행한다.

본 발명의 용융가공 시 온도는 100 ~ 300 °C에서 수행하는 바, 상기 가공온도가 100 °C 미만이면 폴리올레핀 고분자의 분자운동이 한정되어 초음파에 의한 구조변화가 원활하게 이루어지지 않으며, 300 °C 초과하는 경우에는 폴리올레핀이 열분해되는 문제가 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

상기 용융가공과 동시에 수행되는 초음파 가진 공정은 폴리올레핀 수지의 분자구조를 변형하기 위해 도입 사용 된다. 상기 초음파가 용융상태의 수지에 가진되면 반복적인 압축/팽창 주기에 의하여 분자들의 거리가 증대되며 동공이 형성되고 일정크기 이상이 되면 파괴되는데, 이때 순간적으로 고온/고압의 조건에 도달되어 화학적인 반응활성이 생긴다. 따라서, 용

용상 상태에서 초음파의 가진으로 고에너지가 진동되어 고분자 주사슬을 효과적으로 분쇄하고 분자적으로 재결합하여 긴 결합 사슬을 가지는 고용융 강도를 갖는 수지를 제조할 수 있다. 즉, 단순히 열원의 개념으로 반응의 활성을 향상시키는 것이 아니라 특정 가공 온도 범위에서 초음파의 압축/팽창 주기에 의해 수지의 분자구조가 변화하는 특징을 도입한 것이며, 이는 강도 향상과 연계되어 본 발명이 목적으로 하는 효과를 발현하게 되는 것이다.

상기 고강도의 초음파는 진동수가 15 ~ 100 kHz이고, 출력이 500 ~ 5,000 W 범위인 것을 사용하는 바, 상기 진동수가 15 kHz 미만은 일반적으로 초음파의 범주가 아니며, 100 kHz를 초과하는 경우에는 에너지가 약하여 본 발명의 용도로 사용할 수 없다. 또한, 초음파의 출력이 500 W 미만이면 분자의 구조를 변화시킬 충분한 힘이 전달되기 어려우며, 5,000 W를 초과하는 경우에는 과도한 분자구조의 변화가 발생하여 오히려 역효과가 발생된다.

따라서, 본 발명은 특정의 용융가공 및 고강도 초음파의 조건에서 폴리올레핀의 분자 구조를 변형하는 것에 기술구성상 특징이 있으므로, 상기 조건을 유지하는 것이 중요하다.

또한, 상기와 같은 초음파 발생장치는 용융혼련기의 혼련부나 연속적인 성형설비인 압출기의 바렐에 손쉽게 설치할 수 있어 생산성에 영향을 미치지 않는 장점이 있다.

본 발명에서 사용된 폴리올레핀은 통상적으로 당 분야에서 사용되는 것으로, 구체적으로 폴리프로필렌(PP), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 3 ~ 15개의 탄소원자를 가진 α -올레핀의 블록 혹은 랜덤 공중합체 등을 포함한다.

상기 선형의 폴리올레핀의 분자구조를 변형하기 위하여 용융 가공 공정과 함께, 특정 범위의 고출력 초음파를 가진하게 된다.

이때, 초음파가 과도하게 가진되어 분자간 급격한 분해 및 결합반응이 동반될 수 있는 바, 성형 시 외관의 불균일이 발생하는 등 성형성이 저하될 수 있다. 이 반응을 적절히 제어하기 위하여 페놀계, 아민계, 포스파이트계 및 티오계 등의 산화방지제를 상기 폴리올레핀 수지 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 10 중량부 사용한다. 상기 산화방지제의 사용량이 0.01 중량부 미만이면 반응제어의 효과가 없으며, 10 중량부를 초과하는 경우에는 반응 억제의 효과가 너무 커 본 발명에서 기대하는 효과가 일어나지 않는다.

또한, 상기 폴리올레핀 수지에 사슬의 결합반응을 촉진시키기 위하여 폴리올레핀 수지 100 중량부에 대하여 관능성 모노머를 0.01 ~ 10 중량부 첨가사용한다. 상기 관능성 모노머로는 구체적으로 디비닐벤젠, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 1,4-부텐디아크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 페닐아크릴레이트 및 벤질아크릴레이트 중에서 선택 사용할 수 있다. 상기 폴리올레핀 수지 중 바람직하기로는 사슬의 분해거동이 결합반응에 의하여 과도하게 발생하는 폴리프로필렌에 상기 관능성 모노머를 사용하는 것이 좋다.

상기 관능성 모노머의 사용량이 0.01 중량부 미만이면 반응촉진의 효과가 미미하고 10 중량부를 초과하는 경우에는 더 이상의 효과를 기대하기 어렵다.

통상적으로 당 분야에서 폴리올레핀 등과 같은 물질의 결합지 형성 여부는 정확한 구조를 파악하기가 매우 어려우며, 본 발명과 같이 다른 첨가물이 없는 상태에서 순수한 화합물인 경우 신장점도, 복합점도 및 용융강도 등을 간접적으로 측정하여 분자구조의 변화를 확인하는 것이 보편적이다.

상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 결합지의 분자구조를 갖는 폴리올레핀 수지는 신장 강화, 낮은 주파수 영역에서 점도의 점단박화 현상이 뚜렷하며, 고속의 압출 성형시에도 양호한 외관을 유지하여, 발포성형, 진공성형, 준공성형, 파이프 성형 등의 대형 제조물 및 연속제품에 효과적으로 사용될 수 있다.

이하 본 발명을 다음의 실시예에 의하여 상세하게 설명하고자 하며, 본 발명이 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예

용융지수가 3.3 g/10분(230 °C, 2.16 kgf)인 호모폴리프로필렌 수지 100 중량부에 대하여, 페놀계와 포스파이트계 산화방지제를 1:1의 비율로 0.2 중량부, 다관능성 모노머로서 트리메틸올프로판트리아크릴레이트를 3 중량부 혼합한 후 용융혼련기에서 210 °C의 온도에서 50 rpm으로 5분간 혼련하였다. 이때, 주파수 20 kHz, 진폭 30 μ m인 초음파를 가진하였다.

상기에서 제조된 시편의 복합점도, 신장점도 및 압출외관을 측정하여 그 결과를 도 1, 도 2 및 도 3에 나타내었으며, 용융강도를 측정하여 다음 표 1에 나타내었다.

비교예 1

용융지수가 3.3 g/10분(230 ℃, 2.16 kgf)인 호모폴리프로필렌 수지를 용융혼련기에서 210 ℃의 온도에서 50 rpm으로 5분간 혼련하였다.

상기에서 제조된 시편의 복합점도, 신장점도 및 압출외관을 측정하여 그 결과를 도 1, 도 2 및 도 3에 나타내었으며, 용융강도를 측정하여 다음 표 1에 나타내었다.

비교예 2

상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 주파수 10 MHz, 진폭 30 μ m인 초음파를 가진하였다.

상기에서 제조된 시편의 복합점도, 신장점도 및 압출외관을 측정하여 그 결과를 도 1, 도 2 및 도 3에 나타내었으며, 용융강도를 측정하여 다음 표 1에 나타내었다.

비교예 3

상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 산화방지제를 제외하고 수행하였다.

상기에서 제조된 시편의 복합점도, 신장점도 및 압출외관을 측정하여 그 결과를 도 1, 도 2 및 도 3에 나타내었으며, 용융강도를 측정하여 다음 표 1에 나타내었다.

비교예 4

종래 유기과산화물을 사용하여 긴결가지를 도입된 폴리올레핀수지를 제조하여 시편을 형성하였다.

용융지수가 3.3 g/10분(230 ℃, 2.16 kgf)인 호모폴리프로필렌 수지 100 중량부에, 유기과산화물로서 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸페옥시)헥산 0.3 중량부, 페놀계와 포스파이트계 산화방지제를 1:1의 비율로 혼합하여 0.2 중량부, 다관능성 모노머로서 트리메틸올프로판트리아크릴레이트를 3 중량부를 혼합한 후, 용융혼련기에서 210 ℃의 온도에서 50 rpm으로 5분간 혼련하였다.

상기에서 제조된 시편의 용융강도를 측정하여 결과를 표 1에 도시하였다.

상기 실시예 및 비교예 1 ~ 4에서 제조된 폴리올레핀 수지의 용융강도(Melt tension), 복합점도(Complex viscosity), 신장점도(Extensional viscosity) 및 압출외관은 다음의 방법에 의하여 측정하였다.

(1) 용융강도(Melt tension)

용융강도는 토요세이끼사(일본)의 모세관 레오미터를 이용하여 측정하였으며 폴리프로필렌을 바렐안에서 230 ℃를 6분 동안 유지한 후 피스톤을 이용하여 아래로 배출하였다. 이때, 피스톤의 속도는 20 mm/min이었으며 원형다이의 지름은 2.095 mm를 사용하였다. 모세관 레오미터의 하단부에는 끌어당김 장치와 끌어당김 힘을 측정하는 장치를 설치하여 일정 속도로 당기면서 힘을 측정하였다. 이때 끌어당기는 속도는 3.14m/min을 유지하였다.

(2) 복합점도(Complex viscosity)

폴리프로필렌 칩을 고온 프레스를 이용하여 온도 230 ℃에서 10분을 유지하여 두께 2 mm의 원형 시편을 제작하였다. 복합점도는 Rheometric사의 ARES(Advanced Rheometric Extension System)을 이용하여 측정하였고, 온도 230 ℃에서 주파수 0.1 ~ 500의 범위에서 측정하였다.

(3) 신장점도(Extensional viscosity)

지름이 2 mm인 원형다이가 설치된 압출기를 이용하여 원형 폴리프로필렌 시편을 제작하였다. 신장점도의 측정은 Meissner type의 신장점도기를 사용하였으며, 실리콘오일을 사용하여 3분 동안 180 °C를 유지하였다. 이후 신장속도 0.1/sec의 속도로 잡아당기면서 신장점도강화 현상을 관찰하였다.

(4) 압출 외관 측정

압출외관은 Goettfert사의 모세관레오미터를 이용하여 측정하였으며, 폴리프로필렌을 바렐안에서 210 °C로 6분 동안 유지한 후 피스톤을 이용하여 아래로 배출하였다. 이때, 원형다이의 지름은 1 mm인 것을 사용하였고 전단속도는 700/s를 유지하였다.

[표 1]

구 분	용융강도(g)	15일후 변색
실시예	16.5	X
비교예 1	4.3	X
비교예 2	5.0	X
비교예 3	19.0	X
비교예 4	14.5	0

도 1, 도 2 및 도 3에서 나타난 바와 같이, 실시예의 시편은 복합점도의 점단박화현상과 신장점도의 신장강화현상이 뚜렷하였으며 압출외관도 고속에서 양호하였다. 그러나, 비교예 1과 비교예 2의 시편은 복합점도에서 뉴토니언 거동을 나타냈으며 신장점도의 신장강화현상이 전혀 나타나지 않았으며, 비교예 3의 시편은 복합점도의 점단박화현상과 신장점도의 신장강화현상이 뚜렷하였지만 압출외관이 매우 불량하였다.

또한, 비교예 4는 종래의 유기과산화물을 이용하여 제조한 것으로, 용융강도는 우수하였으나 장기간 방치 시 변색이 되어 수지의 장기안정성이 저하되는 문제가 있다.

발명의 효과

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 선형 분자구조를 갖는 폴리올레핀의 용융가공시 초음파 가진을 통하여 긴결가지를 도입하여 용융장력이 기존 수지에 비해 크게 증가하고 장기안정성이 유지되어 발포공정, 진공성형 공정, 중공성형 공정 등 기존의 적용이 어려웠던 공정에 적용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

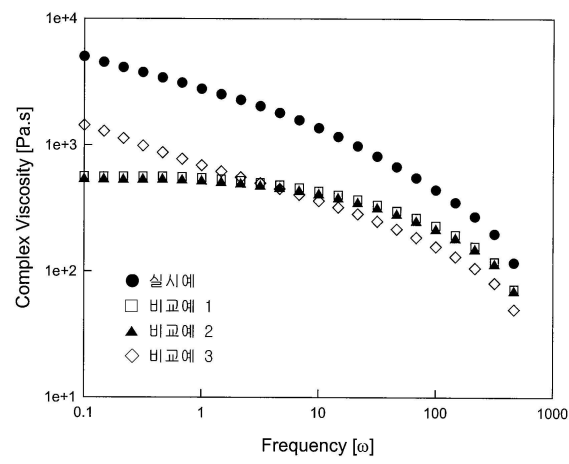
도 1은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예 1 ~ 3에서 제조된 폴리올레핀 수지의 복합점도를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예 1 ~ 3에서 제조된 폴리올레핀 수지의 신장점도를 나타낸 것이다.

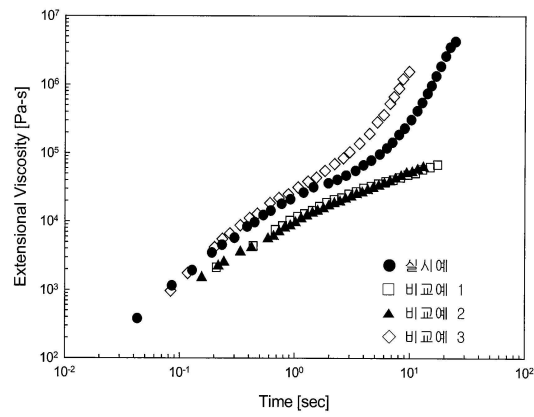
도 3은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예 1 ~ 3에서 제조된 폴리올레핀 수지의 압출외관을 나타낸 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

