



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0133814
(43) 공개일자 2017년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 33/12 (2006.01) C08J 3/02 (2006.01)
C08L 33/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 33/12 (2013.01)
C08J 3/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0065087
(22) 출원일자 2016년05월26일
심사청구일자 2016년05월26일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김우년
서울특별시 강남구 현릉로590길 11, 306동 504호 (세곡동, 리엔파크3단지)
장명근
서울특별시 강서구 등촌로39다길 13 (등촌동)
김재영
인천광역시 부평구 갈월서로 27, 2동 1107호 (갈산동, 동남아파트)
(74) 대리인
김순용

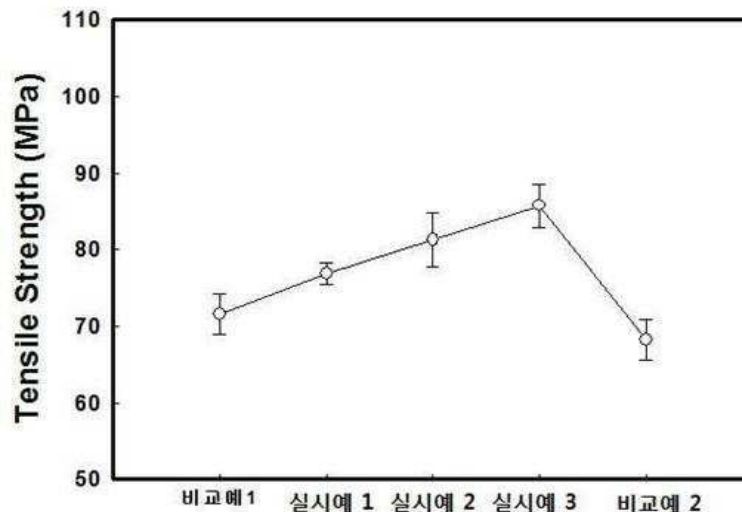
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 기계적 강도가 향상된 폴리메틸메타크릴레이트 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기계적 강도가 향상된 폴리메틸메타크릴레이트 복합체 및 이의 제조방법에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리N-메틸메타크릴이미드를 포함하는 고분자 블렌드; 및 상용화제;를 포함하는 폴리메틸메타크릴레이트 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 상용화제를 첨가한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체는 내충격성 및 내약품성을 가지는 폴리메틸메타크릴레이트의 기존 특성에 굴곡강도, 인장강도 및 충격강도가 증가된 분산성이 우수한 열가소성 고분자로서 내충격성 및 고인장력 등이 요구되는 제품, 특히 성형품 및 광학장치 등에 응용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08L 33/26 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리N-메틸메타크릴이미드를 포함하는 고분자 블렌드; 및 상용화제;를 포함하는 폴리메틸메타크릴레이트 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자 블렌드의 폴리메틸메타크릴레이트와 폴리N-메틸메타크릴이미드의 중량비는 1:0.1 내지 1인 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 상용화제는 스티렌 아크릴로니트릴-글리시딜 메타크릴레이트(styrene-acrylonitrile-glycidyl methacrylate; SAN-GMA), 스티렌-무수말레인산 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌-스티렌-무수말레인산 그래프팅 공중합체 (ABS-g-MA) 또는 메틸메타크릴레이트 (MMA) 및 아크릴로니트릴-스티렌-무수말레인산 그래프팅공중합체(AS-g-MA)로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 상용화제의 함량은 상기 고분자 블렌드 100 중량부에 대하여 0.1 내지 6 중량부인 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 이루는 분산상의 직경은 0.2 내지 1.2 μm 인 것을 특징으로 하는 폴리메틸메타크릴레이트 복합체.

청구항 6

(1) 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리N-메틸메타크릴이미드를 포함하는 고분자 블렌드; 및 상용화제;를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및

(2) 상기 혼합물을 120~290 $^{\circ}\text{C}$ 로 열처리하는 단계;를 포함하는,

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 포함하는 성형품.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 포함하는 광학장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기계적 강도가 향상된 폴리메틸크릴레이트 복합체 및 이의 제조방법에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리N-메틸메타크릴이미드를 포함하는 고분자 블렌드; 및 상용화제;를 포함하는 폴리메틸메타크릴레이트 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate))는 비결정성, 열가소성 고분자로서, 투명성이 우수하며, 가공성, 광선 투과율, 비중, 안전도 등이 보통 유리에 비해 우수하기 때문에 항공기, 자동차 등의 창유리로 많이 사용되고 있으며, 이 외에 렌즈, 프리즘 등의 광학용 기구 등 다양한 산업에 널리 사용되고 있다. 그러나 표면에 상처나 균열이 생기기 쉬우며 폴리N-메틸메타크릴이미드(poly(N-methyl methacrylimide))에 비하여 기계적 강도와 열적 안정성이 떨어지는 단점이 있는데, 이는 폴리메틸메타크릴레이트 자체의 개량 또는 개질만으로는 극복하기 어려운 실정이다.

[0004] 최근 기계적 강도와 열적 안정성이 우수한 소재인 폴리N-메틸메타크릴이미드를 블렌딩하는 방법이 고안되었지만 폴리메틸메타크릴레이트는 폴리N-메틸메타크릴이미드와 화학적 결합을 가능하게 하는 관능기를 가지고 있지 않고, 이들은 단순히 물리적으로만 결합하기 때문에 블렌드하였을 때 블렌드의 계면에 고분자들끼리 뭉쳐있게 되는 상분리 현상이 일어나 혼합 사용에 어려움이 있고, 제품으로 제조시에 기계적 물성이 우수하지 못한 단점이 있다.

[0005] 한편, 폴리메틸메타크릴레이트는 폴리에틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리비닐클로라이드 등 여러 고분자들과의 블렌드 제조 연구는 진행된 바 있으나, 폴리메틸메타크릴레이트와 폴리N-메틸메타크릴이미드의 블렌드 제조 연구는 거의 진행된 바 없고, 블렌드하였을 때 혼합 사용이 어렵다는 문제가 있어 연구가 활발히 진행되지 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) KR 공개 번호 10-2011-7016555

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명자들은 상기와 같은 사항을 고려하여 폴리메틸메타크릴레이트와 폴리N-메틸메타크릴이미드를 포함하는 고분자 복합체의 상용성을 향상시키기 위한 목적으로 상용화제를 첨가하였으며, 그 중에서도 특히, 폴리메틸메타크릴레이트에 스티렌 아크릴로니트릴-글리시딜 메타크릴레이트(SAN-GMA; Styrene Acrylonitrile-Glycidyl methacrylate)를 첨가하여 본 발명을 완성하였다.

[0009] 본 발명의 목적은 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리N-메틸메타크릴이미드를 포함하는 고분자 블렌드; 및 상용화제;를 포함하는 폴리메틸메타크릴레이트 복합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 포함하는 성형품을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 포함하는 광학장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리N-메틸메타크릴이미드를 포함하는 고분자 블렌드; 및 상용화제;를 포함하는 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 (1) 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리N-메틸메타크릴이미드를 포함하는 고분자 블렌드; 및 상용화제;를 혼합하는 단계; 및 (2) 상기 혼합물을 130~280 °C로 열처리하는 단계;를 포함하는, 상기 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 상기 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 포함하는 성형품을 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 포함하는 광학장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 상용화제를 첨가한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체는 내충격성 및 내약품성을 가지는 폴리메틸메타크릴레이트의 기존 특성을 유지하면서 굴곡강도, 인장강도 및 충격강도가 증가된 분산성이 우수한 열가소성 고분자로, 내충격성 및 고인장력 등이 요구되는 제품, 특히 성형품 및 광학장치 등에 응용할 수 있다.

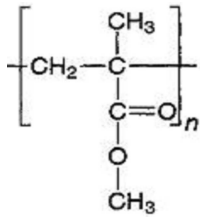
도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 첨가된 스티렌 아크릴로니트릴-글리시딜 메타크릴레이트(Styrene Acrylonitrile-Glycidyl methacrylate, 이하 "SAN-GMA"이라 명명한다)의 중량에 따른 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 인장강도 측정값을 나타내는 도이다.
- 도 2는 첨가된 SAN-GMA의 중량에 따른 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 충격강도 측정값을 나타내는 도이다.
- 도 3은 첨가된 SAN-GMA의 중량에 따른 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 굴곡강도 측정값을 나타내는 도이다.
- 도 4는 SAN-GMA를 1 중량부 첨가한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 전자주사현미경사진을 나타내는 도이다.
- 도 5는 SAN-GMA를 3 중량부 첨가한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 전자주사현미경사진을 나타내는 도이다.
- 도 6은 SAN-GMA를 5 중량부 첨가한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 전자주사현미경사진을 나타내는 도이다.
- 도 7은 SAN-GMA를 무첨가한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 전자주사현미경사진을 나타내는 도이다.
- 도 8은 SAN-GMA를 7 중량부 첨가한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 전자주사현미경사진을 나타내는 도이다.
- 도 9는 SAN-GMA를 무첨가한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체 및 SAN-GMA를 1, 3, 5, 7 중량부 첨가한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 분산상 크기를 측정한 값을 나타내는 도이다.
- 도 10은 SAN-GMA를 무첨가한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체 및 SAN-GMA를 1 중량 또는 3 중량 첨가한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 복합점도를 측정한 값의 변화를 그래프로 나타낸 도이다.
- 도 11은 SAN-GMA를 무첨가한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체 및 SAN-GMA를 5 중량 또는 7 중량 첨가한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 복합점도를 측정한 값의 변화를 그래프로 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리N-메틸메타크릴이미드를 포함하는 고분자 블렌드; 및 상용화제;를 포함하는 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 제공한다.
- [0022] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0023] 상기 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate), PMMA)는 하기 구조의 반복 단위를 포함하는 물질로,

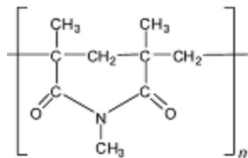


[0024]

[0025] 투명성이 뛰어나며, 내열성이 높고, 강한 인장강도를 갖는 등 다양한 장점을 가지며, 본 발명에 따른 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 구조에서 매트릭스를 형성하는 특징이 있다.

[0026] 상기 PMMA는 메틸메타크릴레이트 단독중합체 또는 공중합체로 대체하여 사용할 수 있으며, 상기 공중합체는 메틸메타크릴레이트와 메틸아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아릴레이트, 스티렌 등으로부터 선택되는 1종 이상의 것과 중합한 공중합체인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 상기 폴리N-메틸메타크릴이미드 (poly(N-methyl methacrylimide), PMMI)은 하기 구조의 반복 단위를 포함하는 물질이며,



[0028]

[0029] 순수 PMMA보다 내열성 및 기계적 강도가 높은 소재로, PMMA의 기계적 물성과 열적 안정성을 보다 향상시키기 위해 상기 PMMA에 블렌드되어 본 발명에 따른 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 구성할 수 있다. 본 발명에 사용되는 PMMI는 상업적으로 사용되는 PMMI이면 제한 없이 사용가능하다.

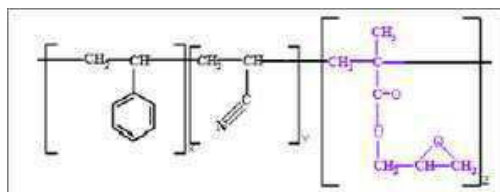
[0030] 상기 고분자 블렌드는 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리N-메틸메타크릴이미드이며, 이 외에 물성을 변화시키지 않는 다른 물질을 더 포함할 수 있다.

[0031] 상기 고분자 블렌드의 폴리메틸메타크릴레이트와 폴리N-메틸메타크릴이미드(PMMA/PMMI)의 중량비는 1:0.1 내지 1인 범위일 수 있고, 바람직하게는 7:3 일 수 있다.

[0032] 본 발명에 있어서 상기 상용화제는 스티렌 아크릴로니트릴-글리시딜 메타크릴레이트(styrene-acrylonitrile-glycidyl methacrylate; SAN-GMA), 스티렌-무수말레인산 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌-스티렌-무수말레인산 그래프팅 공중합체 (ABS-g-MA) 또는 메틸메타크릴레이트 (MMA), 아크릴로니트릴-스티렌-무수말레인산 그래프팅공중합체(AS-g-MA) 등 일 수 있으며, 바람직하게는 스티렌 아크릴로니트릴-글리시딜 메타크릴레이트이다.

[0033] 상기 상용화제의 함량은 상기 고분자 블렌드 100 중량부에 대하여 7 중량부 미만이며, 0.1 중량부 미만으로 포함되는 경우 고분자 블렌드 내에서 SAN-GMA의 가교역할이 어렵고, 6 중량부를 초과하는 경우 고분자 블렌드의 계면 결합력을 낮추며 윤활제 역할을 수행할 수 없어 오히려 첨가 전보다 기계적 강도를 저하시킬 수 있는 바, 바람직하게는 상기 고분자 블렌드 100 중량부에 대하여 0.1 내지 6 중량부인 것을 특징으로 하며, 더욱 바람직하게는 상기 고분자 블렌트 100 중량부에 대하여 5 중량부인 것을 특징으로 한다.

[0034] 상기 SAN-GMA는 하기 구조의 반복 단위를 포함하는 물질로,



[0035]

[0036] SAN-GMA의 글리시딜 메타크릴레이트는 PMMA 카보닐기 및 PMMI 카보닐기와 분자 내의 힘(intramolecular force)인 극성 상호작용을 하여 SAN-GMA와 PMMA 및 SAN-GMA와 PMMI가 상용성을 가진다. 이에 따라 PMMA와 PMMI 간의 성질 차이가 완화되어 PMMA/PMMI 고분자 블렌드는 마이크로상 분리구조를 형성하며 구조가 안정화된다.

또한, SAN-GMA는 상용성이 없는 PMMA와 PMMI의 가교 역할을 하며, PMMA와 PMMI의 계면에 존재하면서 고분자 블렌드의 계면장력을 낮추어 PMMA 매트릭스 안에 PMMI의 입자가 분산상으로 균일하게 분포할 수 있도록 한다.

- [0037] 상기 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 이루는 분산상의 직경은 0.2 내지 1.2 μm 일 수 있으며, 바람직하게는 0.2 내지 1 μm 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.5 μm 일 수 있다.
- [0038] 본 발명은 또한 (1) 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리N-메틸메타크릴이미드를 포함하는 고분자 블렌드; 및 상용화제;를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 (2) 상기 혼합물을 120~290 $^{\circ}\text{C}$ 로 열처리하는 단계;를 포함하는, 상기 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0039] 상기 (1) 단계는 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리N-메틸메타크릴이미드를 상용화제와 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계이다.
- [0040] 상기 고분자 블렌드는 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리N-메틸메타크릴이미드 외 다른 물질을 추가적으로 포함할 수 있으며, 통상적으로 사용되고 있는 고분자 블렌드를 제조하는 방법을 이용할 수 있으며, 바람직하게는 용융 압출 방법을 이용할 수 있다.
- [0041] 상기 (2) 단계는 상기 혼합물을 120~290 $^{\circ}\text{C}$ 로 열처리하는 단계이다.
- [0042] 상기 열처리는 바람직하게는 130~280 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행할 수 있다.
- [0043] 상기 열처리는, 또한, 회전 속도가 150 내지 200 rpm인 조건하에서 수행할 수 있으며, 바람직하게는 180 rpm 조건하에서 수행할 수 있다.
- [0044] 본 발명은 또한 상기 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 포함하는 성형품을 제공한다.
- [0045] 상기 폴리메틸메타크릴레이트 복합체는, 단독으로 또는 상기 다른 성분 등의 재료와 조합해서, 통상의 방법을 적용하여 성형할 수 있으며, 예를 들어 압축성형(compressing molding), 압출성형(extrusion molding), 사출성형(injection molding), 취입성형(blow molding), 진공성형(vacuum molding) 등의 다양한 성형방법으로 성형할 수 있다.
- [0046] 상기 성형품은 열가소성 수지재로 널리 이용되고 있는 PMMA 수지를 포함하는 성형품을 대체하여 사용 가능하고, 내충격성 및 고인장력 등의 높은 기계적 강도가 요구되는 성형품에도 적용이 가능하며 그 활용성이 뛰어나다. 또한, 공정효율이 매우 우수한 특징이 있어, 항공기, 자동차 등의 창유리 등으로 사용될 수 있으며, 바람직하게는 유리성형품이다.
- [0047] 상기 유리성형품은 유리 섬유를 포함할 수 있으며, 상기 유리 섬유는 단면의 형상이 원형, 직사각형, 타원형, 아령, 마름모 등의 형상을 가지는 것을 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0048] 본 발명은 또한 상기 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 포함하는 광학장치를 제공한다.
- [0049] 상기 광학장치는 렌즈, 프리즘 등의 광학 소자, 광스캐너를 말하며, 다양한 종류의 광학 멤스(MEMS) 소자 및 센서 분야에 응용이 가능하며, 이에 제한되지 않는다.
- [0050] 상기 광학 소자는 구면 렌즈, 비구면 렌즈, 마이크로 렌즈 등의 각종 렌즈, 회절 격자, 회절 격자가 형성된 렌즈, 렌즈 어레이, 프리즘 등을 예시할 수 있으며, 보다 상세하게는 디지털 스틸 카메라, 디지털 비디오 카메라, 일안 리플렉스 카메라, 휴대 전화 탑재 카메라, 차재 카메라 등의 촬상 광학계를 구성하는 렌즈, DVD, CD 등의 광디스크로의 데이터 읽기 쓰기를 실시하기 위한 광학계를 구성하는 렌즈 등을 예시할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0051] 또한, 상기 광학장치는 반사 방지막, 전체 반사막, 부분 반사막, 분광 특성을 갖는 막 등의 광학 박막을 형성할 수도 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0052] 상기 광스캐너는 Shack Hartmann 센서, 미세 프리즘을 이용한 분광계, 또는 이미지 센서 및 광섬유 센서의 광 특성을 향상시키기 위한 분야를 예시할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0054] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예, 비교예 및 실험예를 제시한다. 그러나 하기 실시예, 비교예 및 실험예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0056] 실시예 1. 7:3 비율의 PMMA/PMMI 블렌드 100 중량부에 대하여 SAN-GMA 1 중량부가 첨가된 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 제조

[0057] 120 °C의 진공 오븐에서 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA; HP 202-G1, LG MMA Co.), 폴리N-메틸메타크릴아미드(PMMI; grade: ACRYMID TT-50, Evonik Industries) 및 상용화제인 스티렌 아크릴로니트릴-글리시딜 메타크릴레이트(SAN-GMA; grade: SAG-002, SUNNY FC)를 각각 24시간 동안 건조하였다. 건조된 PMMA 70 g 및 건조된 PMMI 30 g을 혼합하여 고분자 블렌드(이하 "PMMA/PMMI 블렌드")를 제조하고, 제조된 PMMA/PMMI 블렌드에 건조된 SAN-GMA 1 g을 혼합하였다. 이 후 상기 혼합물을 동방향 이중 압출기(Co-rotating twin screw extruder)에 주입하여 130~280°C 온도에서 약 180 rpm의 속도로 용융압출(melting extrusion)하여 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 제조하였다.

[0059] 실시예 2. 7:3 비율의 PMMA/PMMI 블렌드 100 중량부에 대하여 SAN-GMA 3 중량부가 첨가된 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 제조

[0060] SAN-GMA 1 g 대신 SAN-GMA 3 g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서 기재된 방법과 동일한 방법으로 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 제조하였다.

[0062] 실시예 3. 7:3 비율의 PMMA/PMMI 블렌드 100 중량부에 대하여 SAN-GMA 5 중량부가 첨가된 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 제조

[0063] SAN-GMA 1 g 대신 SAN-GMA 5 g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서 기재된 방법과 동일한 방법으로 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 제조하였다.

[0065] 비교예 1. 7:3 비율의 PMMA/PMMI 블렌드를 포함하는 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 제조

[0066] SAN-GMA를 무첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서 기재된 방법과 동일한 방법으로 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 제조하였다.

[0068] 비교예 2. 7:3 비율의 PMMA/PMMI 블렌드 100 중량부에 대하여 SAN-GMA 7 중량부가 첨가된 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 제조

[0069] SAN-GMA 1 g 대신 SAN-GMA 7 g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서 기재된 방법과 동일한 방법으로 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 제조하였다.

[0071] 실험예 1. ASTM D-638을 이용한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 인장강도 측정

[0072] 폴리메타크릴레이트 복합체의 기계적 물성 중 하나인 인장강도를 측정하기 위하여, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 각각 사출성형하여 인장강도 시편을 제조하고, 상온 조건에서 ASTM D-638을 이용하여 상기 제조된 각 시편의 인장강도를 측정하였다. 그 결과를 표 1 및 도 1에 나타내었다.

표 1

	블렌드	상용화제 종류	상용화제 함량(phr)	인장강도(MPa)
실시예 1	PMMA/PMM (7:3)	SAN-GMA	1	76.87
실시예 2		SAN-GMA	3	81.31
실시예 3		SAN-GMA	5	85.75
비교예 1		-	-	71.57
비교예 2		SAN-GMA	7	68.21

[0074] 상용화제를 첨가하지 않은 비교예 1은 PMMA보다 인장강도가 큰 PMMI의 영향으로 인하여 순수 PMMA보다 인장강도가 증가하였다. 또한, 표 1 및 도 1에 나타낸 바와 같이, PMMA와 PMMI의 중량비가 7:3인 블렌드에 SAN-GMA 상용화제를 첨가한 실시예 1 내지 3 및 비교예 2의 인장강도 측정값을 살펴보면, 1, 3, 5 phr의 SAN-GMA 상용화제를 첨가한 실시예 1 내지 3의 인장강도는 비교예 1의 인장강도보다 더 높게 증가하였고, 특히, 5 phr SAN-GMA 상용화제를 첨가한 실시예 3 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 인장강도가 가장 우수함을 확인하였다. 다만, SAN-GMA 상용화제를 7 phr 첨가한 비교예 2는 오히려 SAN-GMA 상용화제를 첨가하지 않은 비교예 1보다 인장강도가 낮음을 확인하였다. 이를 통해 PMMA/PMMI 블렌드에 적절한 비율의 상용화제 SAN-GMA를 첨가하였을 때 이를 첨가하지 않은 경우보다 기계적 물성이 현저하게 향상되며, 특히 PMMA/PMMI 블렌드 100 중량부에 대하여 SAN-GMA 7 중량 비율 미만일 때 효과를 나타냄을 확인하였다.

[0076] **실험예 2. ASTM D-256을 이용한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 충격강도 측정**

[0077] 폴리메타크릴레이트 복합체의 기계적 물성 중 하나인 충격강도를 측정하기 위하여, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 각각 사출성형하여 충격강도 시편을 제조하고 상온 조건에서 ASTM D-256을 이용하여 상기 제조된 각 시편의 충격강도를 측정하였다. 그 결과를 표 2 및 도 2에 나타내었다.

표 2

	블렌드	상용화제 종류	상용화제 함량(phr)	충격강도 (kgf cm/cm)
실시예 1	PMMA/PMMI (7:3)	SAN-GMA	1	3.481
실시예 2		SAN-GMA	3	3.669
실시예 3		SAN-GMA	5	3.988
비교예 1		-	-	2.836
비교예 2		SAN-GMA	7	2.847

[0079] 상용화제를 첨가하지 않은 비교예 1은 PMMA보다 충격강도가 큰 PMMI의 영향으로 인하여 순수 PMMA보다는 충격강도가 증가하였다. 또한, 표 2 및 도 2에 나타낸 바와 같이, PMMA와 PMMI의 중량비가 7:3인 블렌드에 SAN-GMA 상용화제를 첨가한 실시예 1 내지 3 및 비교예 2의 충격강도 측정값을 살펴보면, 1, 3, 5 phr의 SAN-GMA 상용화제를 첨가한 실시예 1 내지 3의 충격강도가 비교예 1의 충격강도보다 더 높게 증가하였고, 특히 5 phr SAN-GMA 상용화제를 첨가한 실시예 1으로 제조된 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 충격강도가 가장 우수함을 확인하였다. 다만, SAN-GMA 상용화제를 7 phr 첨가한 비교예 2는 오히려 SAN-GMA 상용화제를 첨가하지 않은 비교예 1보다 충격강도가 낮음을 확인하였다. 이를 통해 PMMA/PMMI 블렌드에 적절한 비율의 상용화제 SAN-GMA를 첨가하였을 때 이를 첨가하지 않은 경우보다 기계적 물성이 현저하게 향상되며, 특히 PMMA/PMMI 블렌드 100 중량부에 대하여 SAN-GMA 7 중량 미만의 비율일때 효과를 나타냄을 확인하였다.

[0081] **실험예 3. ASTM D-790을 이용한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 굴곡강도 측정**

[0082] 폴리메타크릴레이트 복합체의 기계적 물성 중 하나인 굴곡강도를 측정하기 위하여, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 각각 사출성형하여 굴곡강도 시편을 제조하고 상온 조건에서 ASTM D-790을 이용하여 상기 제조된 각 시편의 굴곡강도를 측정하였다. 그 결과를 표 3 및 도 3에 나타내었다.

표 3

	블렌드	상용화제 종류	상용화제 함량(phr)	굴곡강도(MPa)
--	-----	---------	--------------	-----------

실시예 1	PMMA/PMI (7:3)	SAN-GMA	1	96.17
실시예 2		SAN-GMA	3	97.63
실시예 3		SAN-GMA	5	104.0
비교예 1		-		95.30
비교예 2		SAN-GMA	7	74.43

[0084] 상용화제를 첨가하지 않은 비교예 1은 PMMA보다 굴곡강도가 큰 PMMI의 영향으로 인하여 순수 PMMA보다는 굴곡강도가 증가하였다. 또한, 표 3 및 도 3에 나타낸 바와 같이, PMMA와 PMMI의 중량비가 7:3인 블렌드에 SAN-GMA 상용화제를 첨가한 실시예 1 내지 3 및 비교예 2의 굴곡강도 측정값을 살펴보면, 1, 3, 5 phr의 SAN-GMA 상용화제를 첨가한 실시예 1 내지 3의 굴곡강도는 비교예 1의 굴곡강도보다 더 높게 증가하였고, 특히, 5 phr SAN-GMA 상용화제를 첨가한 실시예 1 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 굴곡강도가 가장 우수함을 확인하였다. 다만, SAN-GMA 상용화제를 7 phr 첨가한 비교예 2는 오히려 SAN-GMA 상용화제를 첨가하지 않은 비교예 1보다 굴곡강도가 낮음을 확인하였다. 이는 PMMA/PMMI 블렌드에 적절한 비율의 상용화제 SAN-GMA를 첨가하였을 때 이를 첨가하지 않은 경우보다 기계적 물성이 현저하게 향상되며, 특히 PMMA/PMMI 블렌드 100 중량부에 대하여 SAN-GMA 7 중량 비율 이하 일 때 효과를 나타냄을 확인하였다.

[0086] 실험예 4. 전자주사현미경 관찰을 통한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 표면 관찰

[0087] 폴리메타크릴레이트 복합체의 표면을 관찰하기 위하여 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 각각 사출성형하여 가로 75 mm×세로 12.5 mm×높이 3 mm의 시편으로 제조하고, 이 후 액체질소에 넣어서 생성된 파단면을 전자주사현미경으로 측정하여 폴리메타크릴레이트의 표면을 관찰하였다. 그 결과를 도 4 내지 9에 나타내었다.

[0088] 도 4 내지 9에 나타낸 바와 같이, 상용화제를 첨가하지 않은 비교예 1의 경우에 비하여, 상용화제를 첨가한 실시예 1 내지 3 및 비교예 2의 경우 가소제 효과(plasticizer effect)로 인해 분산성이 저하되어 모두 분산상의 직경이 0.1 내지 1.0 μm 으로 작게 나타남을 확인하였다.

[0089] 이는 폴리메타크릴레이트 복합체에 SAN-GMA 상용화제의 첨가로 인하여 상용성이 작은 고분자 블렌드, 즉, PMMA/PMMI 블렌드에서 PMMA 및 PMMI 상호 간의 상용성이 증가됨을 나타낸다.

[0091] 실험예 5. 레오미터(Rheometer)을 이용하여 폴리메틸메타크릴레이트 복합체의 복합점도 확인

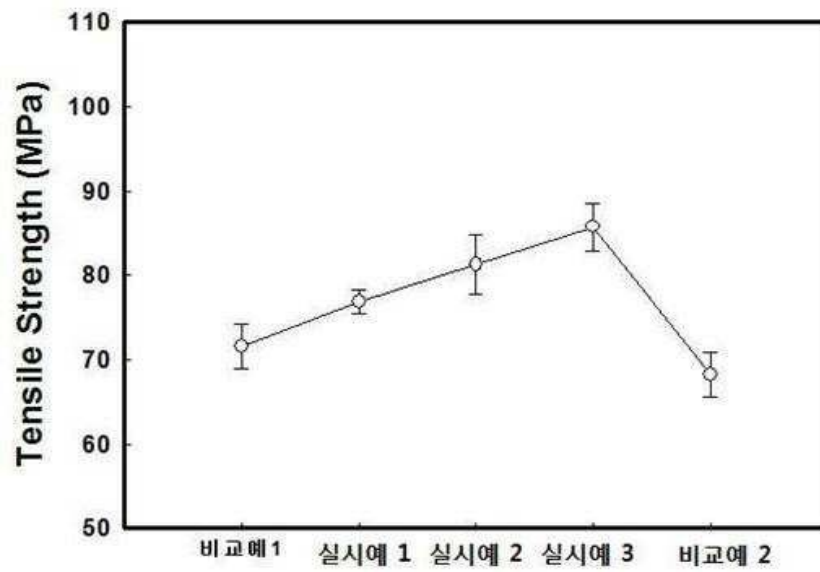
[0092] 폴리메타크릴레이트 복합체의 복합점도(complex viscosity)를 측정하기 위하여 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조한 폴리메틸메타크릴레이트 복합체를 각각 사출성형하여 직경 25 mm×두께 1 mm 시편으로 제조하고, 이 후 평형판, 10 % 스트레인, 0.03-100 rad/s의 주파수 스위프 측정기(frequency sweeps), 250 $^{\circ}\text{C}$, 건조 질소(dry nitrogen)의 조건에서 레오미터(rheometer)를 이용하여 복합점도를 측정하였다 그 결과를 도 10 및 11에 나타내었다.

[0093] 도 10 및 11에 나타낸 바와 같이, 폴리메틸메타크릴레이트 복합체에 상용화제 SAN-GMA의 첨가량이 0 phr 부터 5 phr로 증가할수록 복합점도 값이 증가하고, 그 중에서도 SAN-GMA 첨가량이 5 phr일때인 실시예 3 폴리메틸메타크릴레이트 복합체가 임의의 측정지점인 1×10^0 rad/s에서의 복합점도 값이 가장 높음을 확인하였다. 반면, PMMA/PMMI 블렌드에 상용화제의 첨가량이 7 phr인 비교예 2의 폴리메틸메타크릴레이트 복합체는 가소제 효과로 인한 상용성 저하로 복합점도 값이 5 phr인 실시예 3의 폴리메틸메타크릴레이트 복합체와 달리 오히려 복합점도 값이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

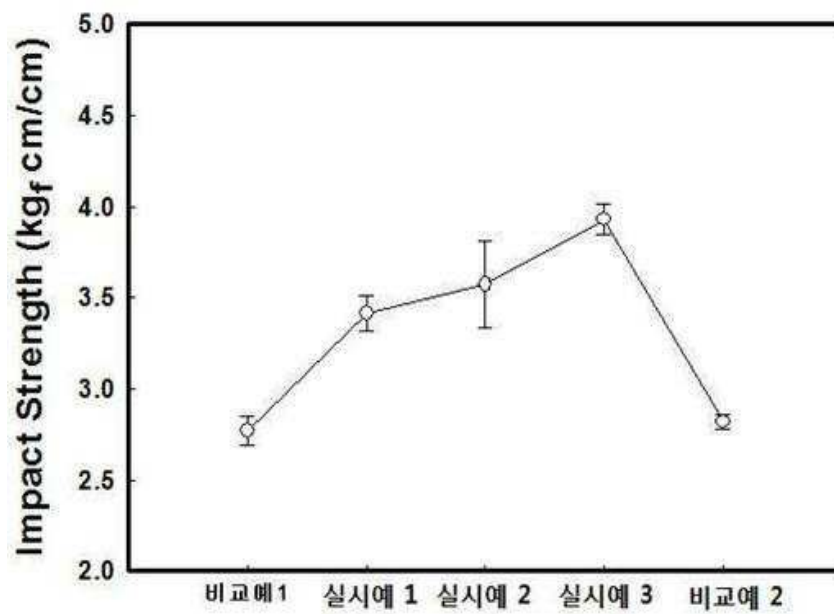
[0094] 이를 통해 폴리메타크릴레이트 복합체에 SAN-GMA 상용화제의 첨가로 인하여 상용성이 작은 고분자 블렌드, 즉, PMMA/PMMI 블렌드에서 PMMA 및 PMMI 상호 간의 상용성이 증가되며, 특히, PMMA/PMMI 블렌드 100 중량부에 대하여 SNA-GMA 7 중량 미만 비율일때 효과가 나타남을 확인하였다. 궁극적으로, 이는 PMMA/PMMI 블렌드에 상용화제 SAN-GMA의 첨가량을 조절하여 높은 내열성, 내화학성 및 성형 가공성을 가지는 성형품, 광학장치 등에 응용할 수 있음을 시사한다.

도면

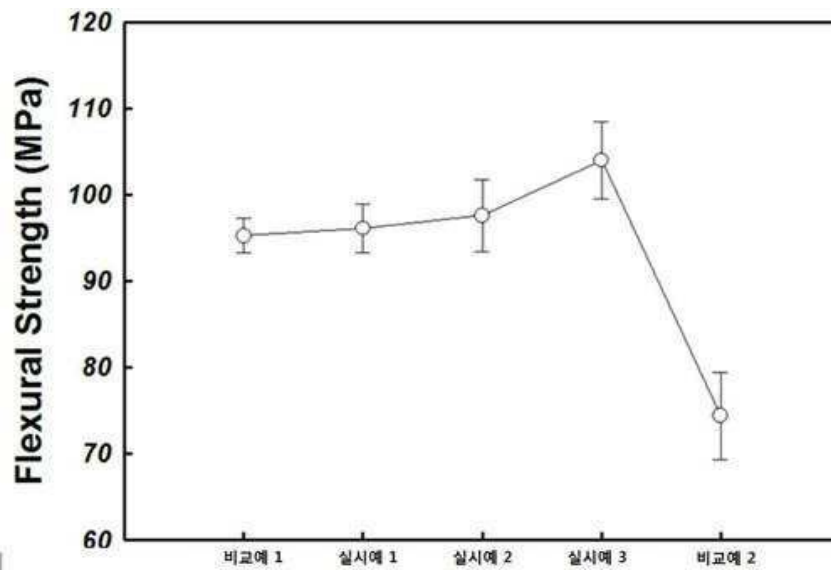
도면1



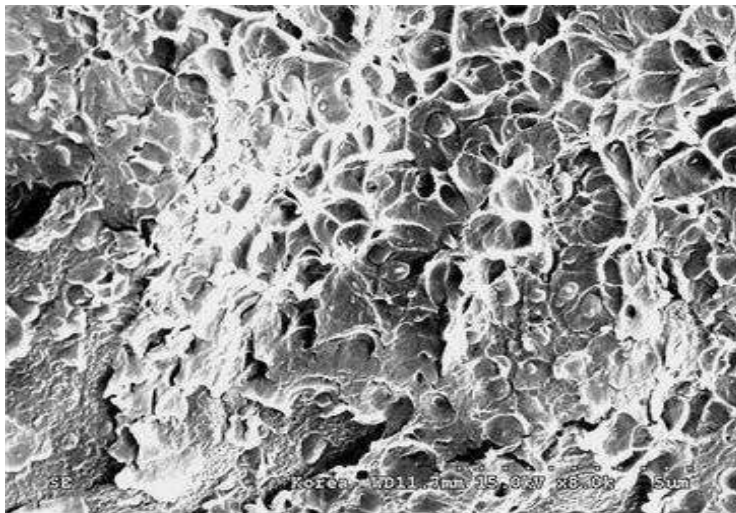
도면2



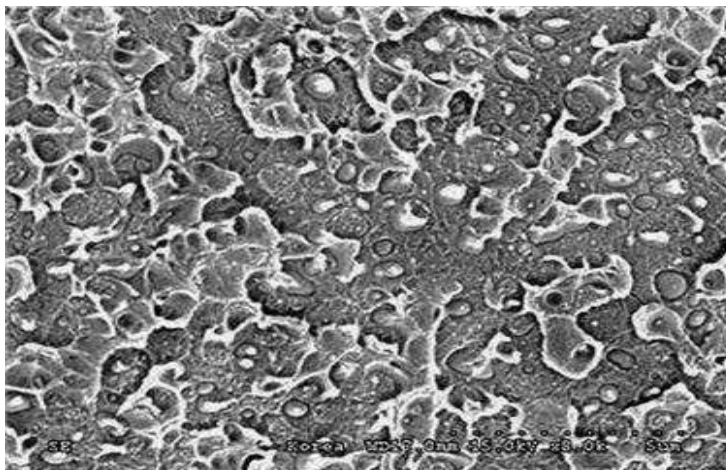
도면3



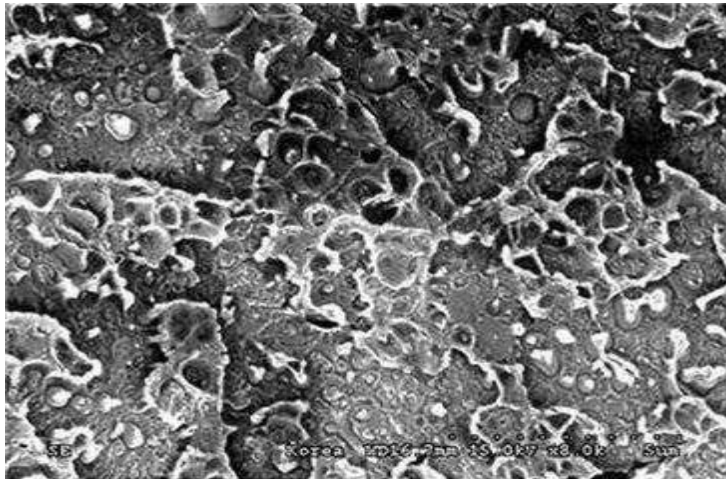
도면4



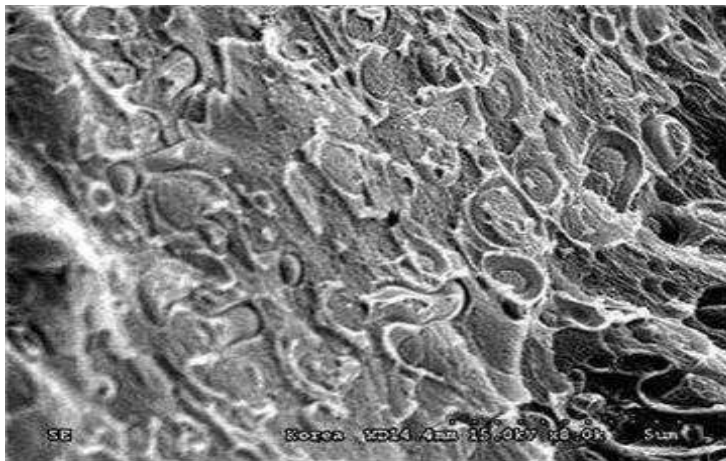
도면5



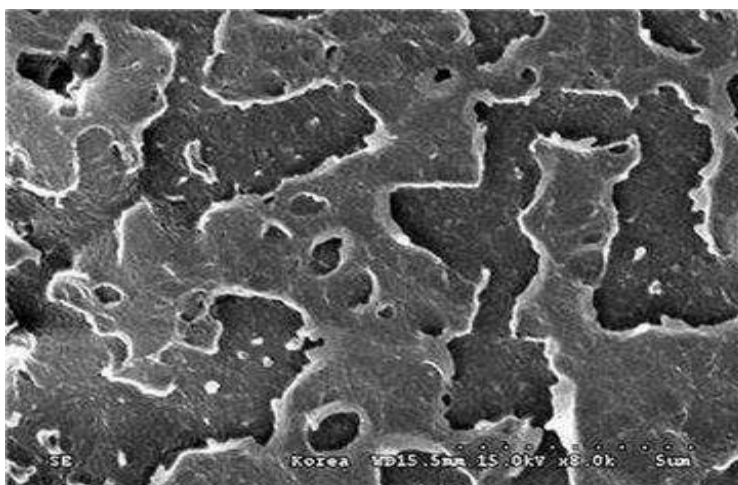
도면6



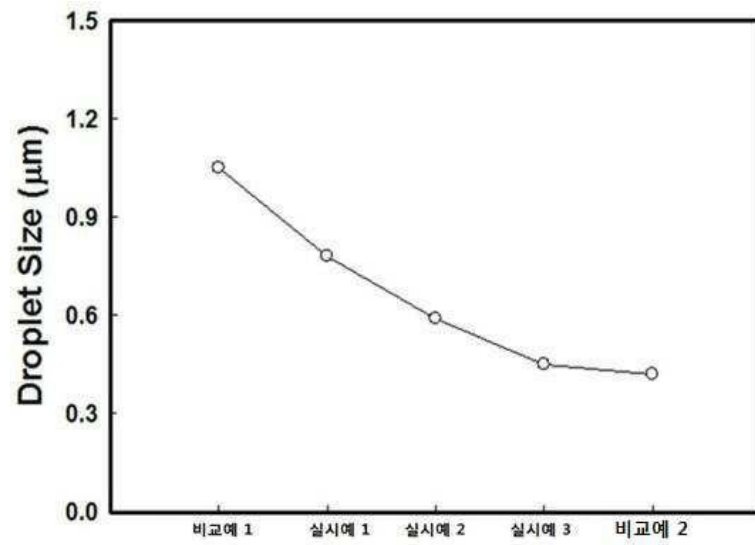
도면7



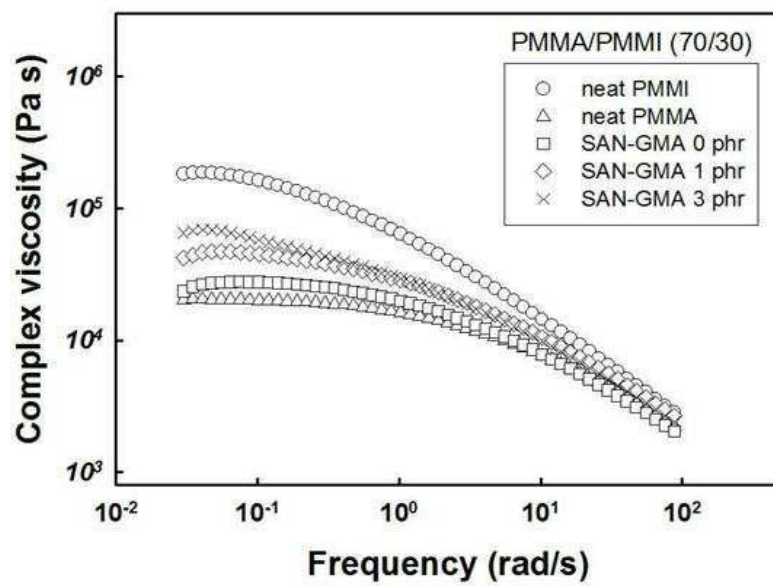
도면8



도면9



도면10



도면11

