

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C08J 5/00

(11) 공개번호 특2002 - 0002786
(43) 공개일자 2002년01월10일

(21) 출원번호 10 - 2000 - 0037082
(22) 출원일자 2000년06월30일

(71) 출원인 삼성종합화학주식회사
유현식
충청남도 서산시 대산읍 독곶리 산 222 - 2번지

(72) 발명자 이윤환
대전광역시서구만년동상록수아파트103동1408호
정원범
대전광역시유성구전민동세종아파트104동403호
윤대영
대전광역시유성구전민동엑스포아파트305동1604호

(74) 대리인 특허법인 원전

심사청구 : 있음

(54) 폴리프로필렌 - 유기점토 복합체 및 이의 제조방법

요약

본 발명은 폴리프로필렌 - 유기점토 복합체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 관능기를 함유한 변성 폴리프로필렌(A성분) 1.0 ~ 30중량%와 상기 A성분의 관능기에 화학 반응을 통해 결합한 유기화 층상 점토광물(B성분) 1.0~20중량%와 상기 A성분 및 B성분이 분산되어지는 폴리올레핀 수지 매트릭스(C성분) 50~98중량%를 포함하는 폴리프로필렌 - 유기점토 복합체에 관한 것이다. 본 발명의 복합체는 나노미터 크기의 유기점토 광물의 분산성이 우수하여 강성, 내열성, 내충격성 등의 기계적 물성이 우수하며 그 밖의 난연성, 투명성, 기체와 액체의 투과 억제능 등이 우수하고 그에 따라 박막화 및 경량화가 가능하다.

색인어

폴리올레핀, 폴리프로필렌, 층상점토광물

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리프로필렌-유기점토 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유기화한 층상구조의 점토광물을 고분자 수지에 분산시킴으로써 기존의 1 마이크로미터 이상의 입자 크기의 무기 충전제/강화제 충전 복합체의 단점을 한층 보완한 폴리프로필렌-유기점토 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

종래에는 폴리올레핀 수지의 기계적 물성을 개선할 목적으로 무기 충전제로 활석, 운모와 같은 무기 물질을 그대로 기계적 수단에 의해 혼입하는 기술이 있었다. 그러나, 이러한 종래 기술의 경우, 무기물의 입자 자체가 다층 집합체이고, 게다가 폴리올레핀 매트릭스와의 상용성이 나쁘기 때문에 무기 물질의 분산이 불충분하였다.

수지 내에서의 무기 물질의 분산성 향상을 위해, 지금까지 고분자 매트릭스 내에 무기층상 화합물의 개개의 단위층을 나노 크기로 분산시키는 많은 기술들이 발표되어 왔다. 이들 기술에 따르면, 무기 층상물질을 친유기성 물질로 표면처리 하지 않고는 단량체 또는 고분자와 같은 유기물이 무기 층상물질의 층사이 공간으로 충분히 침투되지 못하며, 층상 무기물질의 단위층들은 고분자 매트릭스에 충분히 균일하게 분산되지 못하는 것으로 알려져 있다.

고분자 수지에 대한 층상 무기물질의 균일한 분산을 보다 용이하게 하기 위하여, 미국 특허 제4,889,885호에서는 무기 실리케이트와 같은 다층미립자 층상물질의 단위층 사이에 천연 상태로 존재하는 나트륨 또는 칼륨이온을 오늄(예: 알킬 암모늄 이온 또는 작용성화된 유기실란)으로 대체시킨 후, 이러한 층상 물질을 중합체의 단량체 또는 올리고머와 혼합하는 기술이 개시되어 있다. 이러한 양이온 교환 작용은 기존의 친수성 실리케이트를 친유기성으로 만들고, 층상물질의 층간 거리를 확장시켜, 수지에 대한 분산성을 향상시킬 수 있다.

또한, Journal of Appl. Polym. Scien., Vol.55, page 119~123(1995)에는 12 - 아미노라우린산으로 처리된 무기 실리케이트를 이용하여 폴리아미드 박리형 나노 복합체를 생성하는 기술이 보고되어 있다.

일본 특개평10 - 182892호에는 유기화한 층상 점토광물에 관능기를 함유한 폴리올레핀계 올리고머를 삽입(intercalation)시켜 점토광물의 층간거리를 어느 정도 확장시킨 후, 이 복합 재료를 올레핀계 수지와 혼합하여 층상 점토광물이 올레핀계 수지의 매트릭스중에 분산되도록 하는 방법이 기술되어 있다.

그러나, 상기한 바와 같은 종래 기술들은 주로 층상 무기물질의 유기화에 의해서만 분산성 향상을 도모한 것으로서, 분산성의 향상에 한계가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 무기 실리케이트와 같은 층상 무기물질을 유기화시켜 사용함과 동시에 유기화된 층상 무기물질과 고분자 수지 매트릭스 사이에 화학적 결합이 이루어지도록 고분자 수지를 특정 물질로 변성 처리하여 사용함으로써 층상 무기물질과 고분자 매트릭스와의 상용성 및 분산을 극대화시킴에 따라 기계적 물성 등이 크게 향상된 폴리프로필렌-유기점토 복합체 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 따른 폴리프로필렌-유기점토 복합체는 관능기를 함유한 변성 폴리프로필렌(A성분) 1.0 30중량%와 상기 A성분의 관능기와 화학 결합할 수 있는 유기화 층상 점토광물(B성분) 1.0 20중량% 및 상기 A성분 및 B성분이 분산되어지는 폴리올레핀 수지 매트릭스(C성분) 50 98중량%로 된 점토 복합체이다.

본 발명에 사용되는 변성 폴리프로필렌(A성분)은 폴리프로필렌을 극성이 높은 화학구조를 갖는 관능기 단량체에 의해

변성한 것이다. 본 발명에서 변성 폴리프로필렌 제조에 사용되는 폴리프로필렌은 용융지수(MI)가 1.0 100g/10분(ASTM D1238, 230°C)이고 결정성을 갖는 아이소택틱 폴리프로필렌 단독중합체, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 프로필렌/ α -올레핀 비공역 디엔화합물 공중합체(예:EPDM) 등이 바람직하고, 상기 α -올레핀으로는 에틸렌, 부텐-1, 헵텐-1, 헥센-1,4-메틸헵텐 등이 있고, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용되어질 수 있다. 폴리프로필렌의 용융지수가 1.0g/10분 미만인 경우에는 부품의 성형성이 양호하지 못하여 생산성이 저하되는 반면, 용융지수가 100g/10분을 초과하는 경우에는 충격강도가 급격히 저하된다. 상기 폴리프로필렌을 변성시키기 위한 극성이 높은 관능기 단량체로는 불포화카르복실산 또는 그 유도체인 무수말레산, 무수이타콘산, 무수디트라콘산, 수산, 글리시딜 메타아크릴레이트, 카르복실산 에스테르, 카르복실산 에테르, 티오카르복실산 또는 알콕시카르복실산 예컨대, 메톡시카르복실산, 에톡시카르복실산 등을 예시할 수 있다. 관능기가 폴리프로필렌에 공유결합되어 있는 부위는 분자의 말단기에서도 좋고, 분자쇄의 도중에 결합되어 있어도 좋다. 상기의 각종의 관능기 단량체 중, 후술하는 유기화 층상 점토광물에 포함된 수산기 또는 카르복실산과 같은 친핵성을 갖는 그룹들과 화학반응을 일으킬 수 있는 에폭시드기를 포함하고 높은 인터컬레이션 능력을 부여하는 것이 가능한 글리시딜 메타아크릴레이트기, 또는 유기화 층상 점토광물에 포함된 수산기나 아미노기와 같은 관능기들과 화학반응을 일으킬 수 있고 높은 인터컬레이션 능력을 부여하는 것이 가능한 무수말레산이 특히 바람직하다.

상기 관능기 단량체로 폴리프로필렌을 변성시키는 경우, 상기 물질을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 폴리프로필렌을 변성시키는 방법은 폴리프로필렌을 적당한 유기용매에 용해시켜 관능기 단량체와 라디칼 발생제를 첨가하여 혼련가공하는 방법 또는 상기의 각 성분에 대해 압출기를 이용하여 그라프트 공중합을 행하는 방법이 이용될 수 있다.

본 발명에 사용되는 변성 폴리프로필렌은 변성제인 불포화카르복실산 또는 그 유도체의 부가량이 변성 폴리프로필렌의 중량 기준으로 0.10 10중량%가 바람직하다. 0.1중량% 미만에서는 인터컬레이션 효과를 발현하기 어려우며 10중량%를 초과하는 경우에는 다량 배합에 의해 폴리프로필렌속에 미반응의 변성제가 다량 잔존하고, 그로 인하여 실제 폴리프로필렌과의 상용성 저하의 문제가 있다.

변성 폴리프로필렌의 바람직한 분자량은 1,000~500,000정도이다. 상기의 분자량 범위에 대해 저분자량쪽으로는 점토 복합재료의 물성을 저하시키거나, 층상 점토광물의 층간의 팽창이 불충분하고, 고분자량쪽으로는 용융점도가 매우 높기 때문에 층상 점토광물 층간에 침투가 어렵게 될 수가 있다.

상기한 변성 폴리프로필렌의 함량은 전체 폴리프로필렌-유기점토 복합체의 중량 기준으로 1.0 30중량%가 바람직하다. 변성 폴리프로필렌의 함량이 1.0중량% 미만에서는 유기화 층상 점토광물과 폴리프로필렌 수지의 계면접착력을 충분히 유지할수 없어 인터컬레이션 효과 및 물성 향상에 기여도가 없고, 30중량% 초과시에는 투입량을 증가시켜도 더 이상 물성 향상 효과가 발현되지 않는다.

본 발명에 사용되는 유기화 층상 점토광물(B성분)은 유기오늄이온에 의해 유기화된 층상 점토광물을 의미한다. 본 발명에 사용되는 층상 점토광물의 대표적인 예로서는 몬트모릴로나이트, 헥타라이트, 사포나이트, 논트로나이트, 베이델라이트 등의 스멕타이트계 층상 점토광물이나, 버미큘라이트, 하로이사이트 등을 예시할 수 있다. 바람직한 층상 점토광물은 층위에 전하 및 이온, 바람직하게는 오늄이온(onium ion, 예: 암모늄 양이온)에 의해 교환될 수 있는 이온(예: 나트륨, 칼슘이온)을 가지며, 관능기를 갖는 변성 폴리프로필렌과의 접촉면적이 큰 것을 이용하면 층상 점토광물의 층간을 크게 팽창시키기가 쉽기 때문에 바람직하다. 통상적으로 층상 점토광물의 표면위의 음전하의 양이온 교환 용량은 점토광물 100그램당 20밀리당량(miliequivalents) 이상, 바람직하게는 50내지 200밀리당량이다.

20밀리당량/100g 미만의 경우에는 유기 오늄이온의 교환에 의한 유기화가 불충분하기 때문에 결과적으로 층상 점토광물의 팽창이 곤란해 지는 경우가 있다. 양이온 교환용량이 200밀리당량/100g을 초과하는 경우는 층상 점토광물의 단위 입자 층들간의 결합력이 강하기 때문에 유기오늄이온의 이온교환에 의한 층간으로의 침투가 곤란해지고 결과적으로 층상 점토광물의 팽창이 불충분하게 되는 경우가 있다.

유기 오늄이온은 주로 양이온 그룹과 친유성 그룹으로 이루어져 있으며, 여기서 양이온 그룹은 점토광물 표면에 존재하는 이온을 교환하는 역할을 하며 친유성 그룹은 단량체 또는 고분자같은 유기물과의 상호작용을 통해 층간거리를 증가시켜 유기물의 층간 침투를 용이하게 한다. 통상적으로 단량체 또는 고분자와 같은 유기물과 반응성이 있는 작용기에는 친전자성 또는 친핵성 치환반응, 커플링반응 및 개환반응을 할 수 있는 친핵성 또는 친전자성 작용기가 포함된다. 이러한 반응기의 예로는 에폭시, 아미노, 카르복시, 하이드록시, 이소시아네이트, 할로겐 및 에피클로로하이드린이 포함된다.

본 발명에서 유기 삽입제로서 사용될 수 있는 유기 오늄이온 화합물의 대표적인 예로는 옥타데실, 헥사데실, 테트라데실, 도데실 잔기를 갖는 옥타데실 트리메틸암모늄염, 디테트라데실 디메틸 암모늄염 같은 4급 암모늄염이 포함되며, 바람직한 암모늄염에는 비스(2 - 하이드록시에틸)메틸 옥타데실 암모늄염, 디하이드록시에틸 메틸수소화 암모늄염이 포함된다.

본 발명에서, 유기 오늄이온은 점토광물 표면과 이온결합을 이루고, 일부 말단의 하이드록시 또는 아미노그룹은 무수말레산기와 같은 변성 폴리프로필렌의 관능기와 여러 조건하에서 쉽게 반응하여 커플링을 할 수 있다.

상기한 유기화 층상 점토광물(B성분)의 함량은 전체 폴리프로필렌 - 유기점토 복합체의 중량 기준으로 1.0 ~ 20중량%가 바람직하다. 유기화 층상 점토광물의 함량이 1.0중량% 미만에서는 물성 향상에 기여도가 없고, 20중량% 초과시에는 단위입자들간의 뭉침현상이 크게 증가하여 나노미터 크기의 분산이 어렵고 그에 따른 물성발현 효과도 크지 않다.

본 발명에 사용되는 폴리올레핀 수지 매트릭스(C성분)는 용융지수가 1.0 ~ 100g/10분이고, 결정성을 갖는 아이소택틱 폴리프로필렌 단독 중합체, 에틸렌 - 프로필렌 공중합체가 바람직하다. 용융지수가 1.0g/10분 미만인 경우에는 성형성이 양호하지 못하여 생산성이 저하되는 반면, 용융지수가 100g/10분을 초과하는 경우에는 충격강도가 급격히 저하된다.

본 발명의 폴리프로필렌 유기점토 복합체는 산화방지제, 핵제, 윤활제, 착색제, 이형제, 대전방지제, 안료와 같은 다양한 다른 부가제를 함유할 수 있다. 임의의 부가제 및 이들의 사용량은 원하는 최종 용도, 특성을 포함한 다양한 요인에 따라 적절히 조정하여 적용될 수 있다.

본 발명의 폴리프로필렌 - 유기 점토복합체를 제조하는 방법에 있어서는, 바람직하게는 유기화된, 예를 들면 아미노기가 작용성화된 층상 점토광물과 무수말레산과 같은 관능기가 포함된 변성 폴리프로필렌과의 반응을 위해 불활성 용매를 사용한 용액 반응과 적절한 혼합기(예:압출기, 벤버리 혼합기)를 사용한 용융 혼련을 임의의 순서로 조합함으로써 제조될 수 있다. 적절한 불활성 용매로는 관능기를 갖는 변성 폴리올레핀을 녹이기 위해 탄화수소(예: 벤젠, 톨루엔, 크실렌)가 사용될 수 있으며, 유기화된 층상 점토광물과 변성 폴리프로필렌을 녹이기에 충분한 온도인 약 100~120°C 범위에서 반응시킬 수 있으며, 높은 온도일수록 반응은 더욱 빠르다. 반응시간은 두 물질간 반응도에 따라 달리할 수 있다.

상기와 같은 유기화된 층상 점토광물과 변성 폴리프로필렌을 용액 혼합 또는 용융 혼합한 후 폴리올레핀 수지 매트릭스 성분을 첨가하여 용융 혼련한다.

본 발명에서 용융 혼련 공정시에는 중합체의 융점 이상인 온도에서 압출기, 벤버리형 혼합기 또는 브라벤더형 혼합기에 의한 기계적 전단법이 사용된다.

상기한 제조방법은 본 발명의 복합체에서 폴리프로필렌의 결정들 사이에 보다 많은 연결사슬(tie chains)들이 생겨날 수 있다는데 장점이 있다. 이들 연결사슬들은 폴리프로필렌 결정부위의 결정들을 서로 연결시킴으로써 계면접착력을 증가시켜 응력(Stress) 또는 변형이 고분자에 가해질때 모듈러스와 인장강도를 증가시키는 역할을 한다. 그리고, 크랙(crack) 성장은 파열부분 양쪽 결정면들 사이에 있는 연결사슬들의 절단이 필요하기 때문에 연결사슬들의 상대적 양의

증가는 그 만큼 크랙 성장을 느리게 할 수 있다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 예시적인 목적일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

실시예 실시예

하기의 실시예 1 8 및 9 12는 본 발명에 따른 실시예이며 비교예 1 7 및 8 10은 본 발명과 비교하기 위한 비교 실시예이다. 실시예와 비교예에 대한 각 성분들의 함량과 제조된 복합체의 물성학적 특성을 표 1과 2에 나타내었다.

하기 표 1과 2에 나타낸 실시예 1 8 및 9 12와 비교예 1 7 및 8 10에 사용된 각 성분에 대한 설명은 다음과 같다.

1) 폴리프로필렌: 용융지수(MI)가 5g/10분(230°C)인 에틸렌 - 프로필렌 블록 공중합체.

2) 몬트모릴로나이트(1): 메틸, 탈로우, 비스2 - 하이드록시에틸 암모늄 클로라이드로 양이온 교환된 몬트모릴로나이트이다. 이 점토는 양이온 교환능력(Cation Exchange Capacity)이 90밀리당량/100g이고, 층간거리는 18Å이고, 서던 클레이 프로덕츠 인코포레이티드(Southern Clay Products, Inc., Texas)의 제품이다.

3) 몬트모릴로나이트(2): 나트륨 몬트모릴로나이트로서 층간거리는 11Å이고 서던 클레이 프로덕츠 인코포레이티드(Southern Clay Products, Inc., Texas)의 제품이다.

4) 몬트모릴로나이트(3) : 스테아릴아민과 1,6 - 디아민헥산으로 양이온 교환된 몬트모릴로나이트이다. 이 점토는 서던 클레이 프로덕츠 인코포레이티드(Southern Clay Products, Inc., Texas)의 나트륨 몬트모릴로나이트를 이용하여 상기의 알킬암모늄 양이온들로 교환시켰다.

본 발명의 유기 점토인 몬트모릴로나이트(3)를 제조하는 방법에 있어서는 먼저 나트륨 몬트모릴로나이트를 80°C 더운 물 속에 넣고 호모게나이저를 이용하여 교반하였다. 그리고 또 다른 용기에 스테아릴 아민과 1,6 - 디아미노헥산, 그리고 진한 염산을 80°C 더운 물 속에 넣고 녹였다. 만든 암모늄 염 용액을 나트륨 몬트모릴로나이트 서스펜션 속에 붓고 호모게나이저를 이용하여 약 10분 정도 교반하였다. 이를 80°C 더운 물로 두 세번 세척하면서 여과한 후 80°C 진공오븐에 24시간 이상 건조하여 얻었다. X - 선 회절법에 의해 층간거리를 측정한 결과 19Å임을 확인하였다.

여기서, 스테아릴 아민은 관능기를 갖는 폴리프로필렌 주사슬과 상용성을 통해 점토광물 입자층들의 인터칼레이션 효과를 증가시키고자 하였고, 1,6 - 디아미노헥산은 변성 폴리프로필렌의 관능기와 반응을 통한 커플링으로 계면접착력을 향상시켜 기계적 물성을 극대화하고자 하였다.

4) 변성 폴리프로필렌(1): 반응된 글리시딜 메타아크릴레이트를 폴리프로필렌 중량기준 3.0중량% 포함하는 폴리프로필렌 단독 중합체.

5) 변성 폴리프로필렌(2): 반응된 글리시딜 메타아크릴레이트를 폴리프로필렌 중량기준 0.1중량% 포함하는 폴리프로필렌 단독 중합체.

6) 변성 폴리프로필렌(3): 반응된 무수말레산을 폴리프로필렌 중량기준 2.0중량% 포함하는 폴리프로필렌 단독 중합체.

7) 변성 폴리프로필렌(4): 반응된 무수말레산을 폴리프로필렌 중량기준 0.1중량% 포함하는 폴리프로필렌 단독 중합체.

8) 변성 폴리프로필렌(5): 반응된 무수말레산을 폴리프로필렌 중량기준 3.0중량% 포함하는 폴리프로필렌 단독 중합체.

실시에 1~3실시에 1~3

하기 표1의 성분 및 배합 비율로 먼저 약 100°C의 톨루엔 2,000ml에 일정량의 산화방지제를 포함하여 변성 폴리프로필렌(1)을 완전히 녹인 후, 몬트모릴로나이트(1)을 넣고 약 4시간 이상 세계 교반하였다. 다음, 상온에서 3,000ml 아세톤을 이용하여 침전시켰다. 이렇게 얻은 침전물을 100°C 진공오븐에 12시간 이상 건조시켜 유기 점토광물 표면에 글리시딜 메타아크릴레이트 폴리프로필렌이 커플링되어 에스테르 또는 수산기 화합물로 연결된 복합체를 얻었다. 이는 적외선 분광기(infrared spectroscopy)와 핵자기공명 분광기(NMR)를 이용하여 확인하였다. 이렇게 얻은 유기 점토화합물을 폴리프로필렌, 첨가제와 헨셀믹서로 드라이 블렌드 한 후, SW TEX44ALPHA 2축 혼련압출기에서 메인 호퍼에 한번에 모두 투입하고 용융 혼련하여 복합체를 제조하였다. 점토 입자들의 분산성은 X-선 회절에 의해 시험편에 포함된 층상 점토광물의 층간거리를 측정하였고, 복합체중의 층상 점토입자들의 분산상태는 투과형 전자현미경(TEM) 관찰에 의하여 조사하였다. 기계적 물성은 삼성클릭너 FCM - 110(형체력 110톤)으로 사출하여 미국재료시험학회(ASTM) 규격에서 정하는 시편을 제작하고 굴곡탄성율, 열변형온도, 아이조드 충격강도를 측정하였다.

실시에 4실시에 4

하기 표1의 성분 및 배합 비율로 먼저 변성 폴리프로필렌(1)과 몬트모릴로나이트(1)을 드라이 브렌드하고 니더 블렌더를 이용하여 용융 혼합하여 유기점토 화합물 마스터 배치를 얻었다. 이렇게 얻은 유기점토 화합물을 폴리프로필렌, 첨가제와 헨셀믹서로 다시 드라이 블렌드 한 후, SW TEX44ALPHA 2축 혼련압출기에서 메인 호퍼에 한번에 모두 투입하고 용융 혼련하여 복합체를 제조하였다.

실시에 5 7실시에 5 7

하기 표1의 성분 및 배합 비율로 먼저 약 100~120°C의 크실렌 2,000ml에 일정량의 산화방지제를 포함하여 변성 폴리프로필렌(3)을 완전히 녹인 후, 몬트모릴로나이트(1)을 넣고 약 4시간 이상 세계 교반하였다. 다음, 상온에서 3,000ml 아세톤을 이용하여 침전시켰다. 이렇게 얻은 침전물을 100°C 진공오븐에 12시간 이상 건조시켜 유기 점토광물 표면에 말레이티드 폴리프로필렌이 반응하여 에스테르 화합물로 연결된 복합체를 얻었다. 이는 적외선 분광기(infrared spectroscopy)를 이용하여 에스테르 화합물을 확인하였다. 이렇게 얻은 유기 점토화합물을 폴리프로필렌, 첨가제와 헨셀믹서로 드라이 블렌드 한 후, SW TEX44ALPHA 2축 혼련압출기에서 메인 호퍼에 한번에 모두 투입하고 용융 혼련하여 복합체를 제조하였다. 점토 입자들의 분산성은 X-선 회절에 의해 시험편에 포함된 층상 점토광물의 층간거리를 측정하였고, 복합체중의 층상 점토입자들의 분산상태는 투과형 전자현미경(TEM) 관찰에 의하여 조사하였다. 기계적 물성은 삼성클릭너 FCM - 110(형체력 110톤)으로 사출하여 미국재료시험학회(ASTM) 규격에서 정하는 시편을 제작하고 굴곡탄성율, 열변형온도, 아이조드 충격강도를 측정하였다.

실시에 8실시에 8

하기 표1의 성분 및 배합 비율로 먼저 변성 폴리프로필렌(3)과 몬트모릴로나이트(1)을 드라이 브렌드하고 니더 블렌더를 이용하여 용융 혼합하여 유기점토 화합물 마스터 배치를 얻었다. 이렇게 얻은 유기점토 화합물을 폴리프로필렌, 첨가제와 헨셀믹서로 다시 드라이 블렌드 한 후, SW TEX44ALPHA 2축 혼련압출기에서 메인 호퍼에 한번에 모두 투입하고 용융 혼련하여 복합체를 제조하였다.

비교예 1~7비교예 1~7

점토 광물인 몬트모릴로나이트 단독 또는 변성 폴리프로필렌을 포함하여 폴리프로필렌, 첨가제를 동시에 헨셀믹서로 드라이 블렌드 한 후, SW TEX44ALPHA 2축 혼련압출기에서 메인 호퍼에 한번에 모두 투입하고 용융 혼련하여 복합체를 제조하였다.

각 복합체 시험편에서 층상 점토광물의 층간거리 및 분산상태 관찰조건은 다음과 같다.

1) X - 선 회절법: 일본 리가꾸(주) RINT - 2000을 이용하였고, 관찰시 $\text{CuK}\alpha$ ($\alpha = 0.15\text{나노미터}$)광선을 이용하였다.

2) 투과형 전자현미경(TEM): 시험편을 마이크로톰으로 자른 박편을 사산화루테늄으로 염색한 것을 이용하였고, 장치는 JEOL 2000EX를 이용하였고 관찰시의 가속전압은 100kV로 하였다. 여기서, 관찰결과는 O, X로 나누어 평가하였고, O는 분산성 양호로 육안으로 층상 점토광물 입자가 보이지 않고 층상 점토광물의 본래의 층간거리와 비교해 10이상의 층간거리 확대가 보여지고, 또한 투과형 전자현미경 관찰에 있어 층상 점토광물의 분산성이 양호한 것을 의미한다. 그리고, X는 분산성 불량으로 육안으로 층상 점토광물의 입자가 보여지고 층상 점토광물의 본래의 층간거리와 비교해 10이하의 층간 거리 확대가 보여지고, 또한 투과형 전자현미경 관찰에 있어 층상점토 광물이 응집되어 있어 분산성이 불량한 것을 의미한다.

각 시험물성별 시험조건은 다음과 같다.

1) 굴곡탄성율

미국재료시험학회(ASTM) D790에 의거하여 상온에서 측정하였다.

2) 열변형온도

미국재료시험학회(ASTM) D648에 의거하여 저하중(4.6KG)하에서 측정하였다.

3) 아이조드 충격강도

미국재료시험학회(ASTM) D256에 의거하여 노치시편를 이용하여 상온에서 측정하였다.

표 1. 실시예 및 비교예

		실시예				비교예		
		1	2	3	4	1	2	3
조성(중량%)	폴리프로필렌	86.6	79.9	73.2	86.6	100	93.3	73.2
	몬트모릴로나이트(1)	6.7	6.7	6.7	6.7		6.7	
	몬트모릴로나이트(2)							6.7
	변성폴리프로필렌(1)	6.7	13.4	20.1	6.7			
	변성폴리프로필렌(2)							20.1
분산성	층간거리(Å)	51	57	67	42		19	13
	분산상태	0	0	0	0	-	X	X
기계적물성	굴곡탄성율(MPa)	2,160	2,270	2,440	2,080	1,350	1,680	1,730
	열변형온도(°C)	121	118	116	114	102	107	106
	아이조드충격강도(J/m)	121	117	111	104	130	88	69

표 1. 실시예 및 비교예(계속)

		실시예				비교예			
		5	6	7	8	4	5	6	7
조성(중량%)	폴리프로필렌	85.8	78.7	71.6	85.8	100	92.9	92.9	71.6
	몬트모릴로나이트(1)	7.1	7.1	7.1	7.1		7.1		
	몬트모릴로나이트(2)							7.1	7.1
	변성폴리프로필렌(3)	7.1	14.2	21.3	7.1				21.3
	변성폴리프로필렌(4)								
분산성	층간거리(Å)	52	65	68	43		19	12	15
	분산상태	0	0	0	0	-	X	X	X
기계적물성	굴곡탄성율(MPa)	2,400	2,580	2,640	2,180	1,450	1,720	1,770	1,790
	열변형온도(°C)	126	125	122	119	105	108	107	106
	아이조드충격강도(J/m)	67	64	62	63	72	38	30	26

상기 표 1에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 실시예 1~8이 비교예 1~7에 비하여 분산성 측면에서 유기점토 층간거리가 훨씬 길며 분산상태 또한 모두 양호하였다. 기계적 물성면에서는 내열성을 나타내는 열변형 온도가 높고, 굴곡강도가 크며, 충격강도도 또한 비교예 1~7과 비교하여 모두 양호하였다.

실시예 9~11 실시예 9~11

하기 표 2의 성분 및 배합 비율로 먼저 약 100°C의 톨루엔 2,000ml에 일정량의 산화방지제를 포함하여 변성 폴리프로필렌(5)을 완전히 녹인 후, 몬트모릴로나이트(3)을 넣고 약 4시간 이상 세계 교반하였다. 다음, 상온에서 3,000ml 아세톤을 이용하여 침전시켰다. 이렇게 얻은 침전물을 80°C 진공오븐에 24시간 이상 건조시켜 유기 점토광물 표면에 변성 폴리프로필렌(5)이 아민기와 반응하여 아마이드 화합물로 연결된 복합체를 얻었다. 이는 적외선 분광기(infrared spectroscopy)와 핵자기공명 분광기(NMR)를 이용하여 확인하였다. 이렇게 얻은 유기 점토화합물을 폴리프로필렌, 첨가제와 헨셀믹서로 드라이 블렌드 한 후, SW TEX44ALPHA 2축 혼련압출기에서 메인 호퍼에 한번에 모두 투입하고 용융 혼련하여 복합체를 제조하였다. 점토 입자들의 분산성은 X-선 회절에 의해 시험편에 포함된 층상 점토광물의 층간거리를 측정하였고, 복합체중의 층상 점토입자들의 분산상태는 투과형 전자현미경(TEM)관찰에 의하여 조사하였다. 기계적 물성은 삼성클뢰크너 FCM-110(형체력 110톤)으로 사출하여 미국재료시험학회(ASTM) 규격에서 정하는 시험편을 제작하고 굴곡탄성율, 열변형온도, 아이조드 충격강도를 측정하였다.

실시예 12 실시예 12

하기 표 2의 성분 및 배합 비율로 먼저 변성 폴리프로필렌(5)과 몬트모릴로나이트(3)을 드라이 블렌드하고 니더 블렌더를 이용하여 용융 혼합하여 유기점토 화합물 마스터 배치를 얻었다. 이렇게 얻은 유기점토 화합물을 폴리프로필렌, 첨가제와 헨셀믹서로 다시 드라이 블렌드 한 후, SW TEX44ALPHA 2축 혼련압출기에서 메인 호퍼에 한번에 모두 투입하고 용융 혼련하여 복합체를 제조하였다.

비교예 8~10 비교예 8~10

점토 광물인 몬트모릴로나이트 단독 또는 변성 폴리프로필렌을 포함하여 폴리프로필렌, 첨가제를 동시에 헨셀믹서로 드라이 블렌드 한 후, SW TEX44ALPHA 2축 혼련압출기에서 메인 호퍼에 한번에 모두 투입하고 용융 혼련하여 복합체를 제조하였다.

각 복합체 시험편에서 층상 점토광물의 층간거리 및 분산상태의 관찰은 X-선 회절법 및 투과형 전자현미경(TEM)을 사용하였으며, 그 조건은 상기 실시예 1 8 및 비교예 1 7과 동일하게 하였다.

또한, 각 시험물성별 시험은 굴곡탄성율 및 아이조드 충격강도를 측정하였으며, 그 조건은 상기 실시예 1 8 및 비교예 1 7과 동일하게 하였다.

표 2. 실시예 및 비교예

		실시예				비교예		
		9	10	11	12	8	9	10
조성(중량%)	폴리프로필렌	85.2	77.8	70.4	85.2	100	92.6	70.4
	몬트모릴로나이트(2)							6.7
	몬트모릴로나이트(3)	7.4	7.4	7.4	7.4		7.4	
	변성폴리프로필렌(4)							22.2
	변성폴리프로필렌(5)	7.4	14.8	22.2	7.4			
분산성	층간거리(Å)	68	69	77	46		22	13
	분산상태	0	0	0	0	-	X	X
기계적물성	굴곡탄성율(MPa)	2,300	2,380	2,510	2,110	1,350	1,640	1,760
	아이조드충격강도(J/m)	123	112	107	102	130	82	63

상기 표 2에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 실시예 9~12가 비교예 8~10에 비하여 분산성 측면에서 유기점토 층간거리가 훨씬 길며 분산상태 또한 모두 양호하였다. 기계적 물성면에서는 내열성을 나타내는 열변형 온도가 높고, 굴곡강도가 크며, 충격강도도 또한 비교예 8~10과 비교하여 모두 양호하였다.

발명의 효과

이상의 실시예 및 비교예에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 의하여 제조된 폴리프로필렌 - 유기점토 복합체는 유기점토광물의 분산성이 우수하여 강성, 내열성, 내충격성 등의 기계적 물성이 우수하며 그 밖의 난연성, 투명성, 기체와 액체 투과 억제능 등이 우수하고, 그에 따라 제품의 박막화 및 경량화가 가능하여 자동차, 산업자재, 전기전자 등 전반에 걸쳐 기존 소재들의 대체가 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

관능기를 함유한 변성 폴리프로필렌(A성분) 1.0 ~ 30중량부와 상기 A성분의 관능기에 화학 반응을 통해 결합한 유기화 층상 점토광물(B성분) 1.0~20중량% 및 상기 A성분 및 B성분이 분산되어지는 폴리올레핀 수지 매트릭스(C성분) 50~98중량%를 포함하는 폴리프로필렌 - 유기점토 복합체.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 A성분의 변성 폴리프로필렌은 폴리프로필렌 단독 중합체, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 또는 프로필렌/ α - 올레핀 비공역 디엔화합물 공중합체를 불포화카르복실산 또는 그 유도체에 의하여 변성시킨 것임을 특징으로 하는 폴리프로필렌 - 유기점토 복합체.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 불포화카르복실산 또는 그 유도체는 무수말레산, 무수이타콘산, 무수디트라콘산, 수산, 글리시딜 메타아크릴레이트, 카르복실산 에스테르, 카르복실산 에테르, 또는 티오카르복실산인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 - 유기점토 복합체.

청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 불포화카르복실산 또는 그 유도체는 무수말레산 또는 글리시딜 메타아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 - 유기점토 복합체.

청구항 5.

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 불포화카르복실산 또는 그 유도체의 양은 폴리프로필렌에 대하여 0.10 ~ 10중량%인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 - 유기점토 복합체.

청구항 6.

제1항에 있어서, B성분인 유기화 층상 점토광물은 유기 오늄이온 화합물에 의해 유기화된 점토광물임을 특징으로 하는 폴리프로필렌 - 유기점토 복합체.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 층상 점토광물은 몬트모릴로나이트, 헥타라이트, 사포나이트, 논트로나이트, 베이델라이트, 버미큘라이트, 또는 하로이사이트인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 - 유기점토 복합체.

청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 유기 오늄이온 화합물은 암모늄염인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 - 유기점토 복합체.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 C성분이 폴리프로필렌인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 - 유기점토 복합체.

청구항 10.

관능기를 함유한 변성 폴리프로필렌(A성분)과 유기화 층상 점토광물(B성분)을 불활성 용매를 사용하거나, 또는 전단력을 수반하여 용융 혼합한 후, 여기에 폴리올레핀 수지 매트릭스(C성분)를 전단력을 수반하여 용융 혼합하는 것을 특징으로 하는 제1항의 폴리프로필렌 - 유기점토 복합체의 제조방법.