

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0037894 (43) 공개일자 2013년04월17일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08J 3/00 (2006.01) B01F 13/06 (2006.01) B01J 3/06 (2006.01) B29B 7/86 (2006.01)	(71) 출원인 서강대학교산학협력단 서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)	
(21) 출원번호 10-2011-0102409	(72) 발명자	
(22) 출원일자 2011년10월07일	이재욱	
심사청구일자 2011년10월07일	서울특별시 영등포구 국제금융로7길 27, 삼부아파트 10동 144호 (여의도동)	
	황대룡	
	서울특별시 서대문구 증가로28길 27 (북가좌동)	
	이상목	
	서울특별시 송파구 잠실로 62, 340동 502호 (잠실동, 트리지움)	
	(74) 대리인	
	특허법인엠에이피에스	

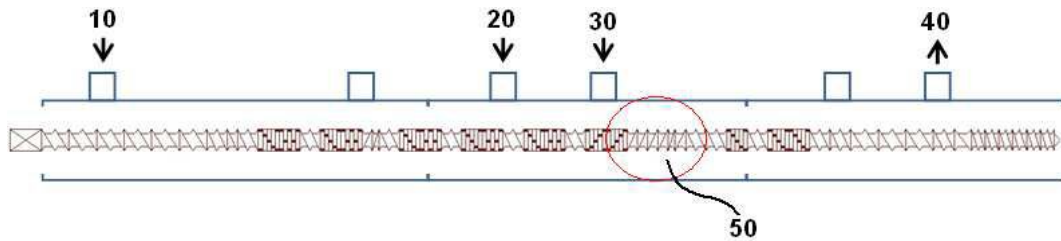
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 고분자 블렌드 수지 조성물 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본원은 고분자 블렌드 수지 조성물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다 에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



특허청구의 범위

청구항 1

제 1 고분자 및 제 2 고분자를 포함하는 기재 고분자 블렌드를 초임계 유체 하에서 용융 혼련 압출하는 것을 포함하는, 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 기재 고분자 블렌드는, 상기 기재 고분자 블렌드 100 중량부에 대하여 50 중량부 내지 98 중량부의 제 1 고분자 및 2 중량부 내지 50 중량부의 제 2 고분자를 포함하는 것인, 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 기재 고분자 블렌드는 개시제 및 다관능성 첨가제를 추가 포함하는 것인, 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 기재 고분자 블렌드는, 상기 기재 고분자 블렌드 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 2 중량부의 상기 개시제 및 0.01 중량부 내지 20 중량부의 상기 다관능성 첨가제를 포함하는 것인, 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 초임계 유체는 초임계 이산화탄소를 포함하는 것인, 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 초임계 유체는 20℃ 내지 300℃의 온도 및 10 내지 500 bar의 압력으로 주입되는 것인, 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 초임계 유체는 상기 기재 고분자 블렌드 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 100 중량부로 주입되는 것인, 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 용융 혼련 압출은 100℃ 내지 300℃ 온도에서 수행되는 것인, 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제 3 항에 있어서,

상기 개시제는 퍼옥사이드 화합물을 포함하는 것인, 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제 3 항에 있어서,

상기 다관능성 첨가제는 디알릴 테레프탈레이트, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 1,2-폴리부타디엔, 디비닐 벤젠, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, N,N'-m-페닐렌 비스말레이미드, 톨루엔 비스말레이미드-p-퀴논 디옥심, 니트로벤젠, 디페닐구아니딘 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 포함하는 것인, 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 고분자 및 상기 제 2 고분자는 각각 독립적으로 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리스티렌, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 고분자를 포함하는 것인, 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 개시제는, α , α' -비스(t-부틸퍼옥시)-디이소프로필벤젠, 디쿠밀 퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 디-(t-아밀)퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산-3, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,5(t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥소네이트), 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸 퍼옥시)헥산, 디-t-부틸퍼옥사이드, 2,5-디-(t-아밀 퍼옥시)-2,5-디메틸헥산, 2,5-디-(t-부틸퍼옥시)-2,5-디페닐헥산, 비스(알파-메틸벤질)퍼옥사이드, t-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥사이드, 3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소난, 비스(t-부틸퍼옥시)-디이소프로필벤젠 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 퍼옥사이드를 포함하는 것인, 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된, 고분자 블렌드 수지 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 고분자 블렌드 수지 조성물은 상기 제 1 고분자 및 제 2 고분자를 포함하는 기재 고분자 블렌드에 개시제 및 다관능성 첨가제를 추가 포함하여 용융 초임계 유체 하에서 용융 혼련 압출하여 형성됨으로써 향상된 상용성, 열안정성 및 기계적 특성을 가지는 것인, 고분자 블렌드 수지 조성물.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 고분자 블렌드 수지 조성물은 10 % 내지 100 %의 인장신율을 가지는 것인, 고분자 블렌드 수지 조성물.

명세서

기술 분야

[0001] 본원은 초임계 유체 하에서 제조되는 고분자 블렌드 수지 조성물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자 블렌드는 단일고분자에는 없는 특별히 요구되는 또는 개선된 물성을 가지는 신소재를 준비하는데 있어서 유용한 방법이다. 향상된 고분자 재료의 물성들은 두 개 또는 그 이상의 호모폴리머들로 구성된 다성분계 고분자 블렌드 개발에 의해 달성된다. 그러나 많은 고분자 쌍들은 각각 비혼화적이거나 비상용적이고 매우 낮거나 계면접착력이 없고 블렌딩 중에 상분리를 보인다. 대부분의 경우 두 개의 서로 다른 고분자들의 용융 혼합은 약하거나 깨지기 쉬운 블렌드를 초래하게 된다. 어떤 블렌드 쌍은 서로 혼합하기가 거의 불가능하고 시 앤드 아일랜드(sea and island) 모폴로지를 형성한다. 비상용성 고분자 블렌드에서 분산상의 형성은 흐름장(연신 또는 전단)의 형태, 계면장력, 그리고 구성성분들을 포함한 여러 가지 요인에 의해 영향을 받는다. 최종 모폴로지는 블렌드의 거시적인 물성에 심각하게 영향을 미치므로 모폴로지 조절은 원하는 물성을 얻기 위해 매우 중요하다.

[0003] 블록 또는 코폴리머와 같은 제 3의 성분을 첨가하거나 화학반응에 의해 고분자-고분자 계면을 개질함으로써 상용화를 이루는 방법(대한민국 등록특허 제10-0738024호)과 고분자 블렌드의 상용화가 오랜 기간 동안 연구되고 있다. 그러나 이러한 방법은 필요한 상업용 블록코폴리머의 부족 및 새로운 블록코폴리머의 합성비용 때문에 모든 고분자쌍으로의 응용에는 한계를 갖는 것으로 보인다. 또한, 불량한 상용성을 증가시키기 위해 별도로 원료를 처리하거나 기본원료보다 고가인 또 다른 원료를 추가로 도입하는 경우가 대부분인 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명자들은, 고분자 블렌드 수지 조성물 제조에 있어서 반응압출과 초임계 이산화탄소와 같은 초임계 유체를 적용함으로써 고분자 블렌드 수지 조성물의 가공과 동시에 상용성과 열안정성 및 기계적 물성을 향상시킬 수 있다는 점을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0005] 이에, 본원은, 초임계 유체 하에서 제 1 고분자 및 제 2 고분자를 포함하는 기재 고분자 블렌드를 용융 혼련 압출하는 것을 포함하는, 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법, 및 상기 방법에 의해 제조된 고분자 블렌드 수지 조성물을 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, 초임계 유체 하에서 제 1 고분자 및 제 2 고분자를 포함하는 기재 고분자 블렌드를 용융 혼련 압출하는 것을 포함하는, 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면의 제조 방법에 의해 제조된 고분자 블렌드 수지 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본원에 따른 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법에 따르면, 기재 고분자 블렌드를 용융압출 할 때 개시제와 다관능성 첨가제를 투입함과 동시에 초임계 이산화탄소를 활용함으로써 용융점도를 낮추어 상기 기재 고분자 블렌드에 첨가되는 개시제와 다관능성 첨가제의 분산 및 반응을 용이하게 하여, 종래 초임계 유체를 사용하지 않고 제조되는 고분자 블렌드 수지 조성물에 비하여, 상기 본원에 따라 제조되는 고분자 블렌드 수지 조성물은 상용성과 열안정성 및 기계적 물성이 우수하게 발현되므로, 농어업용 재료, 사무용품, 가전제품, 포장재료, 건축재료 등 각종 산업분야에서 광범위하게 사용될 수 있는 기재 고분자 블렌드 수지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법에 사용된 이축 압출기를 나타낸 개략도(a) 및 이의 부분을 자세히 나타낸 확대도(b)이다.

도 2는 본원의 일 실시예에 따른 고분자 블렌드 수지 조성물의 인장신율(a) 및 열안정성(b)을 나타낸 그래프이다.

도 3a 및 3b는 본원의 일 실시예에 따른 고분자 블렌드 수지 조성물의 레올로지 특성을 나타낸 그래프이다.

도 4a 및 4b는 본원의 일 실시예에 따른 고분자 블렌드 수지 조성물의 레올로지 특성을 나타낸 그래프이다.

도 5a 및 5b는 본원의 일 실시예에 따른 고분자 블렌드 수지 조성물의 레올로지 특성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따른 고분자 블렌드 수지 조성물의 FTIR 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따른 고분자 블렌드 수지 조성물의 모폴로지를 나타내는 SEM 이미지이다 (scCO₂ = 초임계 이산화탄소).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0012] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부제가 다른 부제 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다.

[0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0015] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

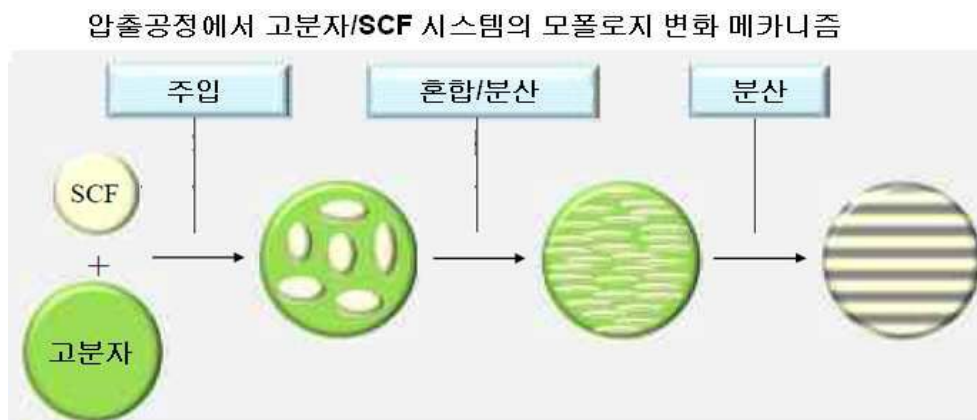
[0016] 본원의 제 1 측면은, 제 1 고분자 및 제 2 고분자를 포함하는 기재 고분자 블렌드를 초임계 유체 하에서 용융 혼련 압출하는 것을 포함하는, 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[0017] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 기재 고분자 블렌드는, 상기 기재 고분자 블렌드 100 중량부에 대하여 약 50 중량부 내지 약 98 중량부의 제 1 고분자, 및 약 2 중량부 내지 약 50 중량부의 제 2 고분자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 기재 고분자 블렌드는 개시제 및 다관능성 첨가제를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 개시제 및 상기 다관능성 첨가제는, 각각, 상기 기재 고분자 블렌드 100 중량부에 대하여, 약 0.01 중량부 내지 약 2 중량부 및 약 0.01 중량부 내지 약 20 중량부로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 기재 고분자 블렌드는, 상기 개시제 및 상기 다관능성 첨가제를, 각각, 약 0.01 중량부내지 약 0.5 중량부 및 약 0.01 중량부 내지 약 6 중량부로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 개시제를 너무 적게 첨가하면 반응이 적어서 물성의 증가가 미미하고, 너무 많이 첨가하면 기대되는 효과에 필요한 것 보다 많은 고분자 분자쇄 절단으로 인해 분자량 감소 및 그에 따른 물성 저하를 초래한다. 다관능성 첨가제 또한 너무 적게 사용하면 코폴리머 생성이 적어서 상용성이 충분하지 않아 물성개선효과를 기대할 수 없고 너무 많이 사용하면 첨가제 자체가 불순물로 작용하여 블렌드의 물성을 떨어뜨리게 된다.

[0019] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 고분자와 상기 제 2 고분자를 함유하는 기재 고분자 블렌드의 용융 압출시 개시제와 다관능성 첨가제를 투입하면 개시제가 분해되면서 생성된 라디칼에 의해 상기 고분자들의 분자쇄의 일부가 절단되면서 다관능성 첨가제와 반응하여 블렌드를 주로 구성하는 두 성분을 모두 갖는 블록 및/또는 그 래프트 코폴리머를 형성하게 되는데, 이것이 상기 제 1 고분자와 상기 제 2 고분자의 계면에 존재하여 상용성을 증대시키는 상용화제로서의 역할을 수행하게 된다. 이 과정에서 동시에 초임계 이산화탄소와 같은 초임계 유체를 주입하면 상기 고분자 블렌드의 용융점도를 낮추어 코폴리머의 형성반응과 분산이 더욱 효과적으로 진행된다. 이때, 이렇게 증가된 상용성으로 인하여 제조되는 고분자 블렌드 수지 조성물에 있어서 우수한 물성이 발휘되어 특히, 열분해개시 온도의 상승 및 인장신율이 더욱 향상된다.

[0020] 일 구현예에 있어서, 초임계 이산화탄소(SCF) 하에서 용융 혼련 압출에 의하여 상기 고분자 블렌드 수지 조성물을 제조하는 경우 상용성 등이 향상되는 메커니즘은 하기와 같이 나타낼 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:



[0021]

[0022] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 개시제는 퍼옥사이드 화합물, 예를 들어, 유기 퍼옥사이드를 포함할 수 있으며, 예를 들어, α , α' -비스(*t*-부틸퍼옥시)-디이소프로필벤젠, 디쿠밀 퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 디-(*t*-아밀)퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(*t*-부틸퍼옥시)헥산-3, 2,5-디메틸-2,5-디(*t*-부틸퍼옥시)헥산, 2,5(*t*-아밀 퍼옥시-2-에틸헥소네이트), 2,5-디메틸-2,5-디-(*t*-부틸 퍼옥시)헥산, 디-*t*-부틸퍼옥사이드, 2,5-디-(*t*-아밀 퍼옥시)-2,5-디메틸헥산, 2,5-디-(*t*-부틸퍼옥시)-2,5-디페닐헥산, 비스(알파-메틸벤질)퍼옥사이드, *t*-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥사이드, 3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소난, 비스(*t*-부틸퍼옥시)-디이소프로필벤젠 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 퍼옥사이드를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기와 같은 퍼옥사이드 개시제는 고분자의 개질에 효과적이고 경제적인 자유라디칼 방법으로서 사용되는 것으로, 용융공정 중에 여러 고분자의 유연학적 물성을 조절하는데 사용될 수 있다. 반응성 고분자는 화학결합의 분해에 의해 생성될 수 있고 서로 다른 마크로 라디칼 사이의 직접적인 커플링이 가능하기 때문에 비혼화 고분자들의 성공적인 인시츄 상용화를 달성할 수 있다[H. Kim et al., *Korea-Australia Rheol. J.*, 2007, v19, 1].

[0023] 자유라디칼 방법에 있어서는, 반응성 코폴리머나 3개의 팔을 갖고 그 끝에 이중결합을 가지고 있는 트리메틸롤프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA) 같은 다관능성 첨가제를 압출공정 중에 첨가하는 것이 필요하다. 고분자 마크로 라디칼이 다관능성 첨가제의 말단 그룹과 반응할 때 코폴리머의 형성이 가능하다. 예를 들어, 상기 다관능성 첨가제는 디알릴 테레프탈레이트, 트리아릴시아누레이트, 트리아릴이소시아누레이트, 1,2-폴리부타디엔,

디비닐 벤젠, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, N,N'-m-페닐렌 비스말레이미드, 톨루엔 비스말레이미드-p-퀴논 디옥심, 니트로벤젠, 디페닐구아니딘 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 초임계 유체는 약 20℃ 내지 약 300℃의 온도 및 약 10 내지 약 500 bar의 압력으로 주입될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 초임계 유체는 상기 기재 고분자 블렌드 100 중량부에 대하여 약 0.01 중량부 내지 약 100 중량부로 주입되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 초임계 유체가 너무 적게 주입하면 초임계 이산화탄소와 같은 상기 초임계 유체의 첨가에 따른 점도 강하의 효과를 볼 수 없으며 상기 범위를 초과하면 지나치게 희석되어 반응이 느리고 초임계 이산화탄소와 같은 상기 초임계 유체의 완전한 제거가 힘들게 된다.

[0025] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 초임계 유체는 초임계 이산화탄소를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 초임계 유체로서 이산화탄소는 보통 용이한 초임계 조건, 낮은 비용, 무독성 때문에 그린 용매(green solvent)로서 유용하다. 상기 초임계 이산화탄소와 같은 초임계 유체를 상기 고분자 블렌드 수지 조성물을 제조하는데 이용하는 경우, 상기 초임계 이산화탄소와 같은 초임계 유체의 강한 팽윤성은 모노머의 고분자 에로의 확산을 촉진할 수 있다. 상기 초임계 이산화탄소와 같은 초임계 유체의 확산도는 기체와 액체의 중간 정도이다. 예를 들면, 초임계 이산화탄소의 자기확산계수는 액체에서 용제의 확산보다 10 배 내지 100 배가 더 크다.

[0026] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 용융 혼련 압출은 약 100℃ 내지 약 300℃ 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 용융 혼련 압출은 회전속도 약 50 rpm 내지 약 250 rpm 하에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 고분자 및 상기 제 2 고분자는 각각 독립적으로 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 고분자를 포함할 수 있으며, 예를 들어, 제 1 고분자는 폴리프로필렌이고 제 2 고분자는 폴리스티렌일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 반응압출시의 온도와 회전속도 등 가공조건도 중요한데 주사된 초임계 이산화탄소가 액상을 유지하기에 충분한 조건이라야 하고 적절한 스크류 설계 또한 필요하다. 본원의 일 구현예에 따른 이축 압출기를 나타낸 개략도 및 일부 확대도를 도 1a 및 도 1b에 나타내었다. 도 1a에 도시된 이축 압출기는 피더(feeder)(10), 초임계 유체 주입구(20), 압력측정부(30), 벤트(vent)(40) 및 리버스 스크류 엘리먼트(reverse screw element)(50)를 포함하고 있다. 제 1 고분자 및 제 2 고분자 등의 고분자 및 개시제와 다관능성 첨가제가 피더(10)로 공급되고 초임계 유체 주입구(20)를 통해 초임계 이산화탄소 등이 주입되며 벤트(40)로 휘발성 물질이 배출되어 제거된다. 리버스 스크류 엘리먼트(50)는 도 1에서 빨간색 원으로 표시된 부분으로, 압출기 내 압력을 80 bar 까지 올리기 위해 역스크류 설치된 것이다.

[0029] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면의 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조 방법에 의해 제조된 고분자 블렌드 수지 조성물을 제공한다.

[0030] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 고분자 블렌드 수지 조성물은 상기 제 1 고분자 및 제 2 고분자를 포함하는 기재 고분자 블렌드에 개시제 및 다관능성 첨가제를 추가 포함하여 용융 초임계 유체 하에서 용융 혼련 압출하여 형성됨으로써 향상된 상용성, 열안정성 및 기계적 특성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 고분자 블렌드 수지 조성물은 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 각각 독립적으로 선택된 제 1 고분자 및 제 2 고분자를 포함할 수 있으며, 예를 들어, 제 1 고분자는 폴리프로필렌이고 제 2 고분자는 폴리스티렌일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 고분자 블렌드 수지 조성물은 약 10 % 내지 약 100 %의 인장신율을 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 본원의 고분자 블렌드 수지 조성물은, 상용성과 열안정성 및 인장신율과 같은 기계적 물성이 우수하기 때문에 의료용 재료, 농어업용 재료, 사무용품, 가전제품, 포장재료, 건축재료 등 각종 산업분야에서의 수지 재료로 매우 유용하다

[0034] 이하, 실시예를 이용하여 본원에 대해 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[실시예]

[0036] 실시예 1 : 고분자 블렌드 수지 조성물의 제조

[0037] 제 1 고분자로서 폴리프로필렌(Monplene HP522H, Polymirae, M.I. = 2 g / 10 min, 230℃ / 3.8 kg) 및 제 2 고분자로서 폴리스티렌(25 SPE, LG Chemical, M.I. = 8 g / 10 min, 230℃ / 3.8 kg)을 80/20의 중량비로 혼합하여 기재 고분자 블렌드를 제조하였다. 여기에 상기 기재 고분자 블렌드 100 중량부에 대하여 개시제로서 디큐밀퍼옥사이드 (dicumylperoxide (DCP), Aldrich) 0.01 중량부 및 다관능성 첨가제(MFA)로서 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), Aldrich) 4 중량부를 첨가한 후 이중압출기 (twin screw extruder, D=15mm, L/D=50)의 호퍼에 투입하였다(도 1a). 압출시 공급량은 0.63 kg/h 였고, 배럴의 설정온도는 140℃ 내지 170℃였으며, 회전속도는 200 rpm 이었다. 이때 초임계 이산화탄소의 주입량을 상기 기재 고분자 블렌드의 100 중량부에 대하여 2 중량부가 되도록 조절하면서 도 1a의 초임계 유체 주입구에 170℃, 80 bar로 주입하였다. 상기 압출된 기재 고분자 블렌드 수지 조성물은 냉각수조와 펠레타이저를 사용하여 펠렛형태로 제조하였다.

[0038] 또한, 도 2 내지 도 7에 나타난 바와 같이, 다양한 함량의 상기 개시제 및 상기 다관능성 첨가제를 포함하는 고분자 블렌드 수지 조성물을 제조하여 물성을 분석하였다.

[0039] 실험예 1: 인장신율 측정 및 열안정성 측정

[0040] 상기 실시예 1와 같이 제조된 고분자 블렌드 수지의 펠렛을 건조시킨 후 압축성형기를 이용하여 인장신율 측정용 시험편을 제조한 후 만능시험기(Universal test machine, Lloyd Instruments)로 인장신율(Elongation at break)을 측정하였다. 열안정성은 열중량분석기(TGA, TGA-2950, TA Instruments)로 2% 중량손실 온도를 측정하여 비교하였다. 또한, 비교예로서, 상기 실시예 1와 동일하게 수행하되, 개시제를 0.01 중량부로 고정된 후 초임계 이산화탄소를 주사하지 않고 블렌드 수지를 제조하여 인장신율 및 열안정성을 측정하였다.

[0041] 상기 실시예 1 및 비교예의 고분자 블렌드 수지 조성물의 조성에 따른 열안정성 및 인장신율을 표 1에 나타내었다. 또한, 초임계 이산화탄소를 주입하거나 주입하지 않는 조건 하에서 다관능성 첨가제(MFA)의 첨가량에 따른 인장신율 및 열안정성을 측정하고 그 결과를 도 2에 나타냈다.

표 1

다관능성 첨가제 함량 (phr)	실시예(초임계 유체 사용)		비교예(초임계 유체 미사용)	
	2% 중량손실 온도 (°C)	인장신율 (%)	2% 중량손실 온도 (°C)	인장신율 (%)
0	—	—	362	13.6
1	397	15.2	385	14.0
2	399	15.7	394	14.3
3	404	16.8	402	14.7
4	411	17.5	409	15.4

[0042]

[0043] 상기 실험에 의하며, 상용성이 없는 고분자 블렌드 수지를 용융압출 할 때 개시제와 다관능성 첨가제를 투입함과 동시에 초임계 이산화탄소를 활용함으로써 용융점도를 낮추어 개시제와 다관능성 첨가제의 분산 및 반응을 용이하게 하여 상용성과 열안정성 및 기계적 물성이 우수하게 발현되어 농어업용 재료, 사무용품, 가전제품, 포장재료, 건축재료 등 각종 산업분야에서 광범위하게 사용될 수 있다.

[0044] 실험예 2: 레올로지 특성 평가

[0045] 실시예 1에 따라 제조하되 초임계 이산화탄소를 주입하거나 주입하지 않는 조건 하에서 각각 다양한 양의 다관능성 첨가제(MFA)(1 중량부, 2 중량부, 3 중량부 및 4 중량부)를 첨가하거나 각각 다양한 양의 개시제(DCP)(0.01 중량부, 0.02 중량부, 0.04 중량부 및 0.08 중량부)를 첨가하거나 제조한 고분자 블렌드 수지 및 비교예로서 다관능성 첨가제 및 개시제의 첨가 없이 제 1 고분자로서 폴리프로필렌 및 제 2 고분자로서 폴리스티렌을 80/20의 비율로 압출시킨 고분자 블렌드 수지의 레올로지 특성을 평가하고 그 결과를 도 3 내지 도 5에 나타냈다.

[0046] 실험예 3: FTIR 분석

[0047] 실시예 1에 따라 제조하되, 초임계 이산화탄소를 주입하거나 주입하지 않는 조건 하에서 다양한 양의 다관능성 첨가제에 첨가하여 제조한 고분자 블렌드 수지 조성물을 끓고 있는 자일렌에 10 시간 동안 용해시킨 후 여기에 1,4-디옥산을 부어 폴리스티렌(PS) 성분이 제거된 폴리프로필렌(PP) 조성물을 침전시켰다. 그런 다음, 이 침전물을 오븐에 건조시키고 필름으로 압착시켰다. 상기 필름을 FTIR 분석하여 그 결과를 도 6에 나타냈다. 도 6의 피크는 PS 조성물에 있는 방향족 성분을 나타내며, 반응 압출을 통해서 PP와 PS의 공중합체가 생성됨을 의미한다. 도 7은 본원의 일 실시예에 따른 고분자 블렌드 수지 조성물의 모폴로지를 나타내는 SEM 이미지이다(scCO₂ = 초임계 이산화탄소).

[0048] 진술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

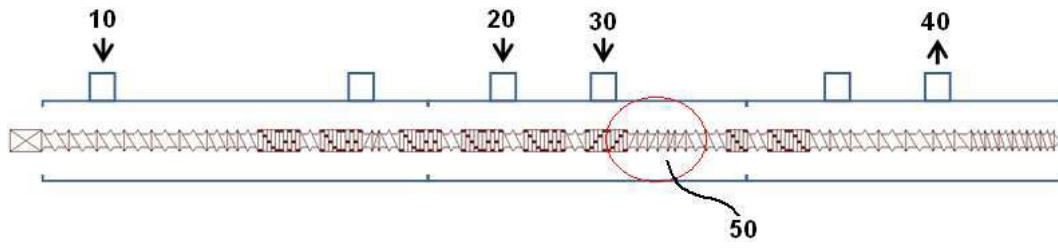
[0049] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

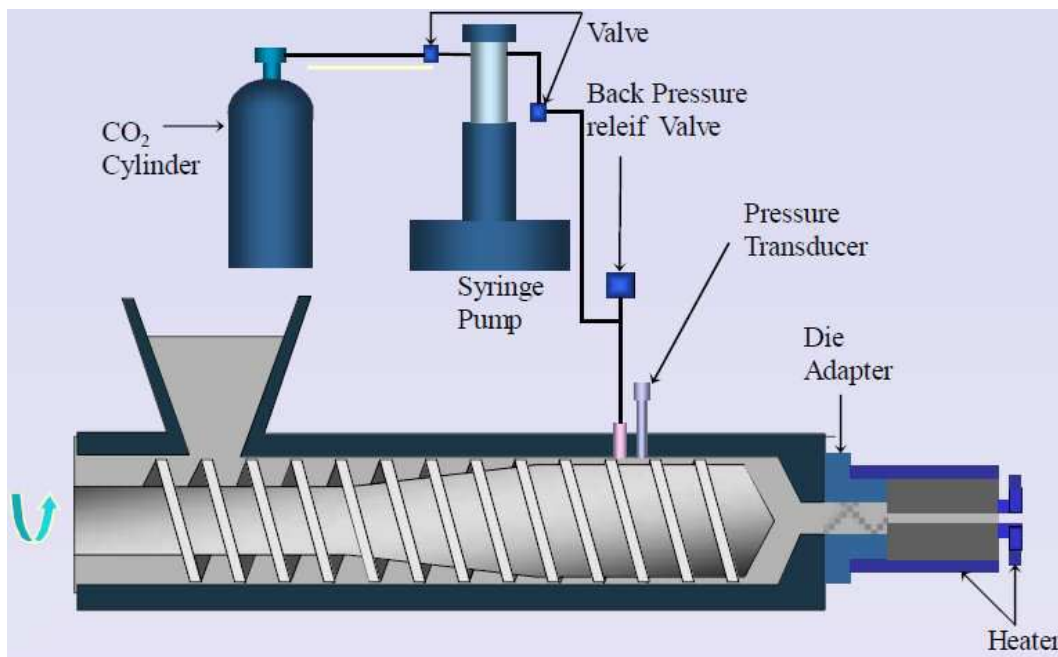
- [0050]
- 10: 피더
 - 20: 초임계 유체 주입구
 - 30: 압력측정부
 - 40: 벤트
 - 50: 리버스 스크류 엘리먼트

도면

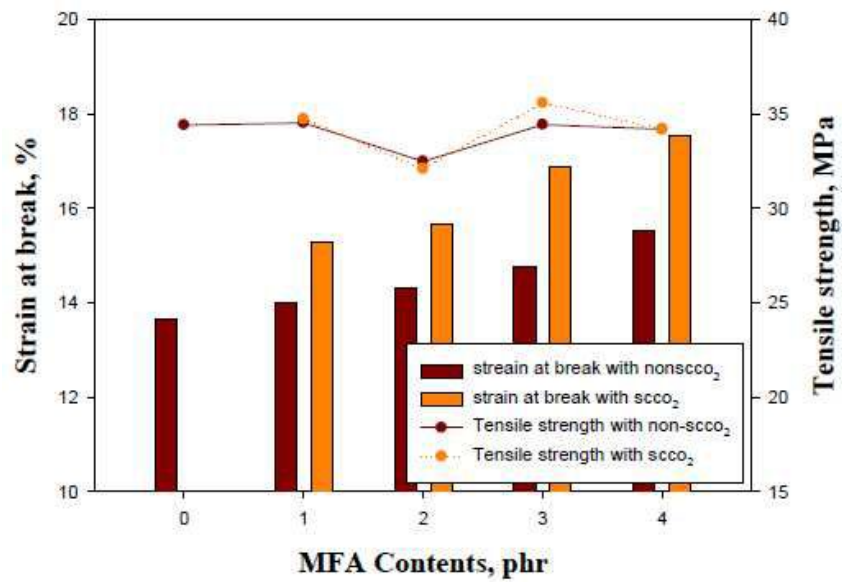
도면1a



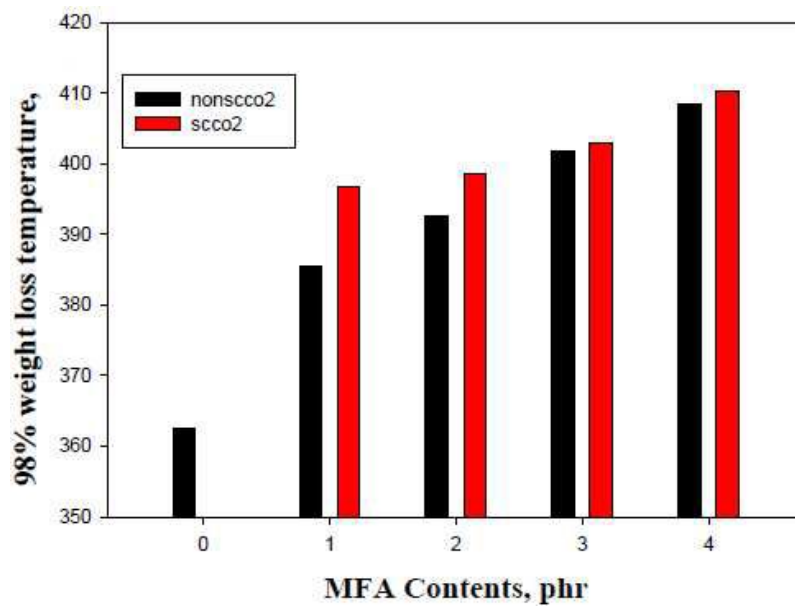
도면1b



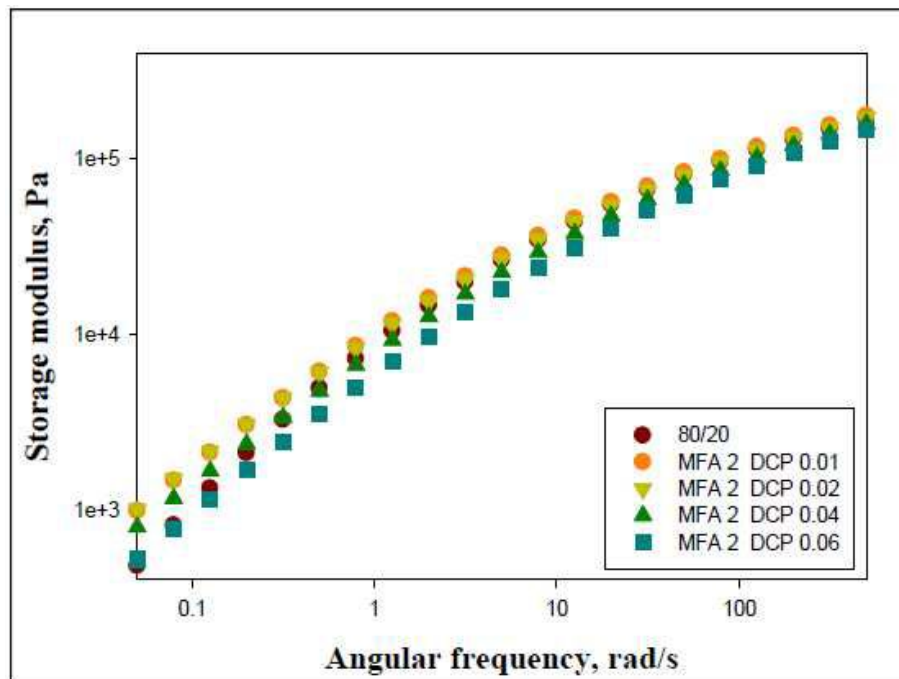
도면2a



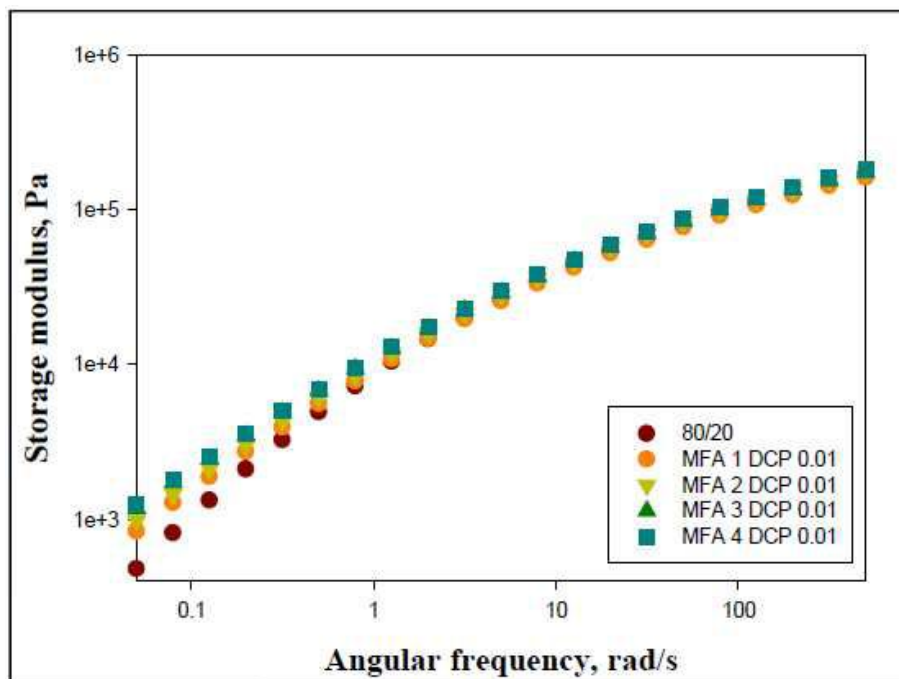
도면2b



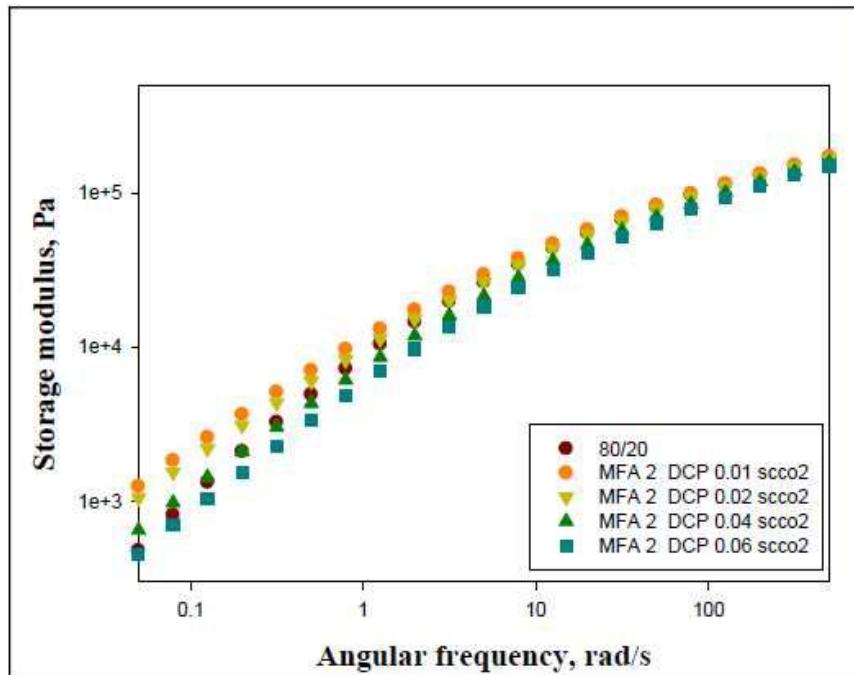
도면3a



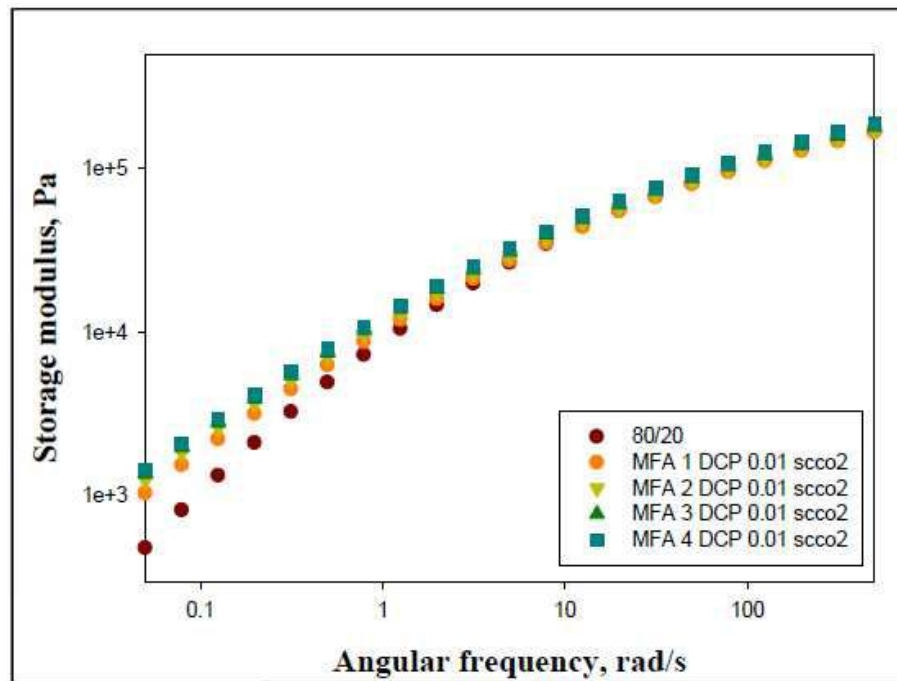
도면3b



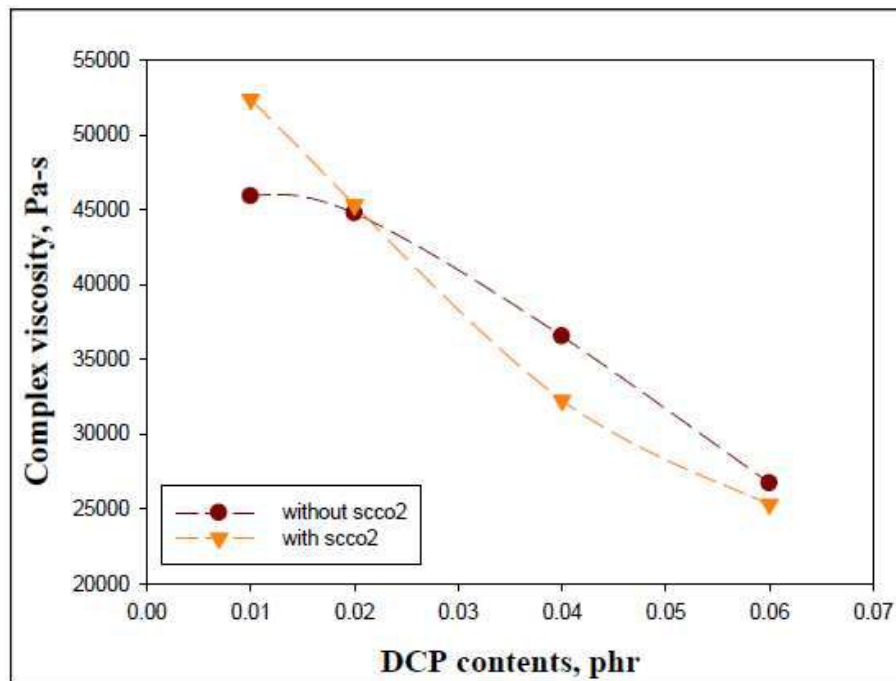
도면4a



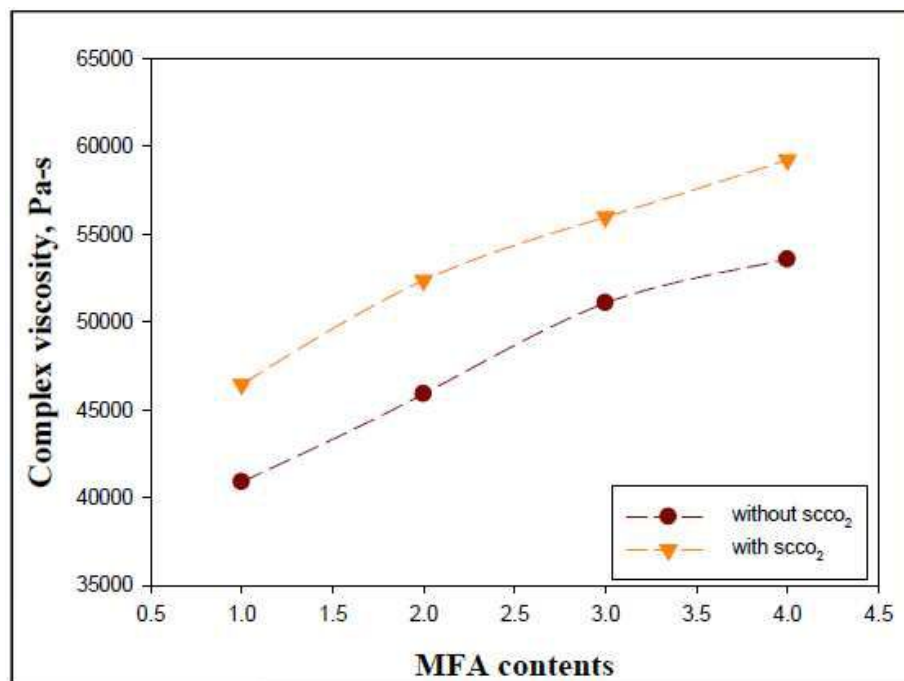
도면4b



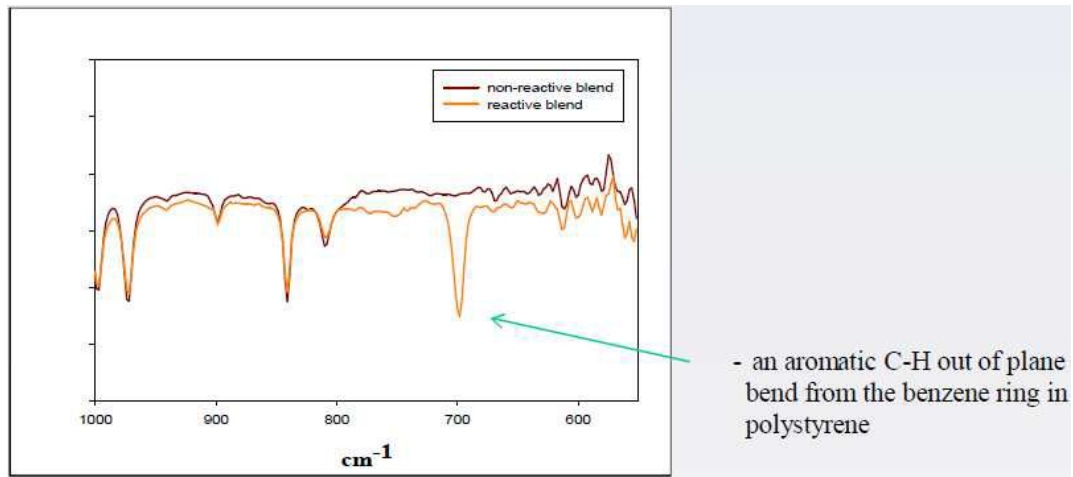
도면5a



도면5b



도면6



도면7

