

고분자 컴파운딩 공정의 최신 개발동향

민 경 집

서 론

컴파운딩이란 고분자원재료(polymeric raw materials)에 여러 종류의 첨가제(additives)나 보강재(reinforcing materials) 등을 가하여 사용목적에 적합하고 압출, 사출등의 성형가공이 가능한 중간제품(수지제조업체로서는 최종제품이며 가공업체로서는 원료)을 제조하는 공정을 말하며 여러 종류의 단위조작을 거치게 된다.¹ 중합조에서 생성된 고분자물질이 최종제품까지 거치는 단계를 도식화하면 Fig. 1과 같으며 컴파운딩은 중합과 성형가공의 중간에 위치한다.

컴파운딩에 의해 생산되는 제품에는 열가소성(thermoplastics), 열경화성(thermosets) 및 고무류(elastomers) 등 거의 모든 분야의 고분자물질이 해당되며 아래와 같은 여러 종류의 단위조작들이 단독 또는 중복적으로 적용된다.

- 원료수지에 첨가제(안정제, 윤활제, 조색제, 충전제, 난연제등)를 혼합하고 이들을 균일하게 섞어 주는 공정(mixing and dispersion).
- 유리섬유, 탄소섬유등의 보강재를 첨가하여 필요한 기계적성질을 얻는 공정(reinforcing).
- 두가지 이상의 원료수지를 섞어서 원하는 성질을 얻는 공정(alloying or blending).
- 수지로부터 휘발성분을 제거하는 공정(degassing or devolatilization).

· 펠렛을 만드는 공정(pelletizing).

위에 나열된 공정외에도 여러가지의 다른 조작들이 필요에 따라 도입될 수 있으며 최근에는 화학반응을 동반하는 반응형 컴파운딩(reactive compounding)도 많이 이용되고 있다.

컴파운딩 공정은 일반적으로 수지가 용융된 상태에서 이루어지며 고분자 용융체의 특성상 상당히 높은 점도(보통 $10^2 \sim 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 의 범위) 및 높은 온도($100 \sim 400^\circ\text{C}$)하에서 진행된다. 따라서 사용되는 수지의 경화특성(열경화성 또는 열가소성) 및 점탄성 특성(일반 프라스틱 또는 고무류) 등에 따라 공정조건에 상당한 차이가 있으며 사용되는 기계도 다르다. 본고에서는 열가소성수지(thermoplastics), 그 중에서도 특히 최근에 각광을 받고있는 엔지니어링 프라스틱의 컴파운딩 공정을 중심으로 기술하고자 한다.

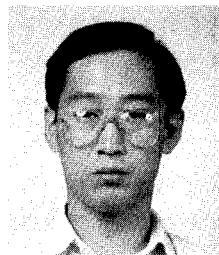
민 경 집

1981 서울대 화학공학과
(공학사)

1983 서울대 화학공학과
(공학석사)

1988 미국 Rensselaer
Polytechnic Institute
(공학박사)

1989~(주)럭키 고분자연구소
현재 선임연구원



Recent Developments in Polymer Compounding Process

(주) 럭키 고분자연구소 (Kyung-Jip Min, R & D Center, Petrochemicals and Polymers, LUCKY Ltd., Science Town, P. P. Box 10 Dae Deog Dan Ji, Dae Jeon 305-343, Korea)

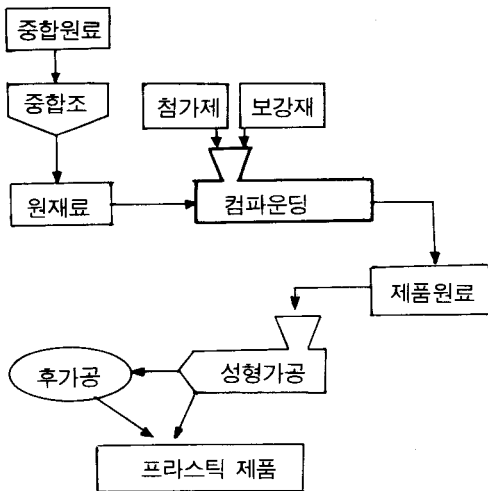


Fig. 1. Schematic flow diagram of polymeric materials from the polymerization reactor to useful articles.

첨가제 및 보강재

앞서 기술하였듯이 컴파운딩 공정에는 적제는 한 두가지에서 많을 경우 수십가지의 첨가제 및 보강재가 사용된다. 일반적으로 컴파운딩 기술은 이러한 첨가제, 보강재의 종류 및 함량과 관련된 처방(formulation) 기술과 컴파운딩 가공기술로 크게 분류될 수 있으며 컴파운딩 제품의 성패는 이 두가지 기술의 조화에 의해서 결정된다.

보강재(reinforcing materials)를 사용하는 목적은 원료수지(base resin)가 갖지 못하는 높은 기계적 특성 및 열적특성을 얻기 위해서이며 보강재의 종류 및 함량에 따라 제품의 특성이 결정된다. 일반적으로 가장 많이 쓰이는 보강재는 유리섬유(glass fibers)이다. 유리섬유는 그 조성비에 따라 E, S, C형의 세 종류가 있으며 E형의 유리섬유가 가장 널리 사용되고 있다. 참고로 E형 유리섬유의 조성은 대략 55% 실리카, 20% 산화칼슘 또는 마그네슘, 14% 알루미늄, 10% 산화보론, 1% 산화나트륨 또는 칼륨 등이다. 유리섬유 외에 필요에 따라서 탄소섬유(carbon fibers and graphite fibers)가 쓰이기도 하며 최근에는 세라믹 계열의 섬유²가 사용되기도 한다.

섬유상의 보강재 만큼의 기계적 물성(충격, 인장 강도등)의 향상은 가져오지 않으나 기타 다른 특성(수축률, 강성등)의 향상 및 수지가격의 절감등을 위하여 무기충진제(mineral fillers)들이 사용된다. 대표적인 것으로는 talc, mica, wollastonite, kaolin 등이 있다.

컴파운딩시 사용되는 첨가제의 종류는 수지에 부여하려는 특성에 따라 여러가지가 있으나 대표적인 것들을 나열하면 아래와 같다.³

- 난연제(flame retardants) : 불에 타지 않는 성질(난연성)을 부여하기 위하여 첨가한다. 수지의 종류에 따라 적절한 시스템을 선정하여 사용하며 주로 halogen계통과 phosphate 등이 많이 쓰이고 antimonyoxide(Sb_2O_3) 등이 난연조제로서 함께 쓰인다. 최근의 동향은 주 수지의 분자쇄(main chain)에 난연성을 갖는 complex를 화학적으로 결합시키는 방법(reactive flame retardants)이 많이 개발되고 있다.
- 가소제(plasticizers) : 가공성을 향상시키기 위해서 첨가시키며 수지의 용융점도(melt viscosity)를 저하시켜 가공온도를 낮출 수 있게 하는 역할을 한다. 주로 phthalate나 phosphate 계열이 많이 쓰이며 sulfonamide 계열이 solid solvent⁴로서 사용될수도 있다.⁵
- 윤활제(lubricants) : 수지와 가공기기의 금속부위와의 점착성을 낮추거나(외부윤활제; external lubricants) 수지의 용융점도를 낮추는 역할(내부윤활제; internal lubricants)을 하며 stearate, stearic acid, wax, oil 등이 쓰인다.
- 안정제(stabilizers) : 열에 의한 수지의 분해(thermal degradation)을 방지하거나(heat stabilizers) 자외선에 의한 광산화반응(photooxidation)을 방지하기 위하여(U.V. Stabilizers) 첨가시킨다. 열안정제에는 barium-cadmium이나 barium-cadmium-zinc형의 complex가 많이 쓰이며 tin(organo-tin complex) 계열이나 calcium-zinc 계열 등도 쓰인다. U.V. 안정제로는 hydroxybenzophenone, hydroxyphenylbenzotriazole, 또는 hi-

ndered amine 계열 등이 사용된다.

- 산화방지제(antioxidants) : 산화에 의한 수지분해(oxidative degradation)을 방지하기 위하여 첨가하며 hindered phenol이나 hindered quinone, thioester, phosphite 계열이 사용된다.

위에 나열한 첨가제들 외에 목적에 따라 경화제(curing agents), 조색제(colorants), coupling agent 등이 사용되며 충격강도의 향상을 위한 충격보강제(impact modifiers) 등이 사용된다. Alloy 또는 blend의 경우 수지간의 친화성을 증진시키기 위하여 상용화제(compatibilizers)가 첨가제로 쓰이기도 한다.

컴파운딩에 사용되는 기계

컴파운딩(compounding)이라는 용어는 1933년에서 처음으로 문헌에 나타나기 시작하였으며,⁶ 그 개념은 이미 1890년대에 비연속형혼합기(discontinuous mixers)의 발명과 동시에 도입되었다. 현재 사용하고 있는 형태의 연속형혼합기(continuous mixers 또는 kneaders)의 개념은 1930년대에서 1960년대 사이에 도입되기 시작하였으며 연속형혼합기를 사용한 본격적인 대규모의 상업적 생산은 1960년대부터 활발해지기 시작하였다.⁷ 근래에와서는 본고의 대상인 열가소성수지의 경우 대부분 screw형의 연속혼합기에 의해서 컴파운딩 가공이 이루어지고 있다. 현재 사용되고 있는 연속형 또는 비연속형의 혼합기는 형태에 따라 여러가지가 있으나 단축압출기(single screw extruder)와 이축 압출기(twin screw extruder)가 가장 널리 쓰이고 있다.

일반적인 단축압출기의 경우 수지흐름의 방향이 일정하여 mixing 효과가 크지 않으나 screw에 여러 형태의 mixing section을 부착하여 어느 정도 원하는 혼합효과를 얻을 수 있다. 몇가지 mixing section의 예를 Fig. 2와 Fig. 3에 보였다.

Dispersive mixing은 agglomerate나 gel 등을 분쇄하여 matrix 내에 분산시키는 형태의 mixing을 말하며⁸ 분산시키려는 물질의 domain 크기의 감소가

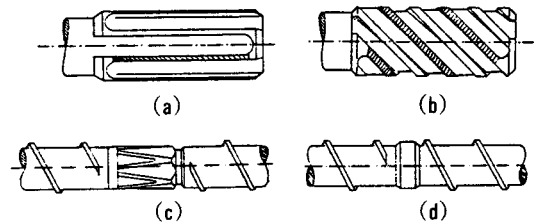


Fig. 2. Dispersive mixing sections used in a single screw extruder compounding : (a) UCC(Maddock) mixing section, (b) Egan mixing section, (c) Dray mixing section, (d) Blister ring.

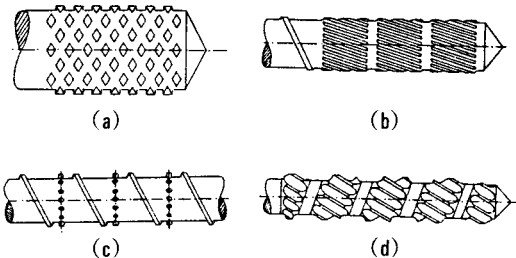


Fig. 3. Distributive mixing sections used in a single screw extruder compounding : (a) Pineapple head, (b) Dulmage mixing section, (c) Pin mixing section, (d) Saxton mixing section.

동반된다. 이러한 형태의 분산을 위해서는 높은 전단응력이 필요하므로 고점도에서 이루어지는 것이 유리하다. 따라서 dispersive mixing section은 screw의 가소화부 직후에 설치된다(수지의 온도가 비교적 낮으므로 점도가 높다.).

한편 distributive mixing은 섞으려는 대상물의 점도가 matrix의 점도와 비슷하거나 domain의 크기 감소 없이 단순히 위치변경으로 인한 균일한 분포를 얻기위한 과정으로⁹ 점도가 낮은 상태가 유리하므로 주로 수지온도가 높은 screw의 tip 부위에 설치한다.

이축압출기는 각 screw의 회전방향 및 상대적인 위치, screw flight의 형태 등에 따라 분류되며 현대적인 컴파운딩에는 고속운전(최고속도 300~400 rpm)이 가능한 intermeshing corotating형이 가장 많이 쓰인다. 이 형태의 이축압출기는 screw가 각

컴파운딩 가공기술

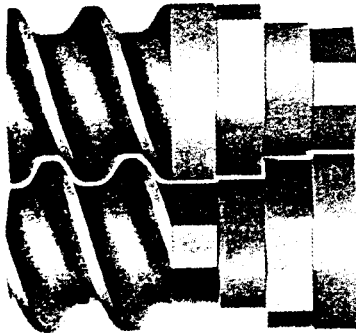


Fig. 4. Two representative screw elements used in a intermeshing corotating twin screw extruder. Left half : conveying element, Right half : kneading element.

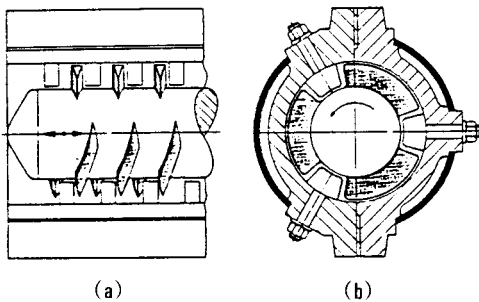


Fig. 5. Moving principle of ko-kneader : (a) oscillation, (b) rotation.

부분마다 교환이 가능한 modular 형태로 되어 있어 제품의 요구에 따라 screw의 조합을 쉽게 변경할 수 있다. Screw의 형태는 크게 conveying용과 kneading용이 있으며 이 두 형태의 element의 조합에 의해 전체 screw의 형태(screw configuration)가 결정된다(Fig. 4참조).

한편 특이한 형태의 컴파운딩용 압출기로 ko-kneader가 있다(Fig. 5). Ko-kneader는 단축압출기의 변형으로 screw가 회전운동(rotation)과 전후진운동(oscillation)을 동시에 수행하며 screw flight의 중간 중간에 홈이 파여져 있어 barrel에 설치된 mixing pin 들이 그 사이로 이동(실제는 screw가 이동)하며 혼합기능을 수행하도록 설계되어 있다.

컴파운딩 제품의 기본특성은 첨가제나 보강재의 종류 및 함량의 선택에 의해서 결정되나 그 최종제품의 성패는 공정상의 혼합기 및 작업조건(operating conditions)의 선택에 의해 결정되며 처방이 아무리 완벽하다 하더라도 원하는 정도의 균일한 혼합이 이루어지지 않으면 제품의 특성은 나타나지 않는다. 또한 균일한 혼합효과를 얻었다 하더라도 과도한 기계적 energy의 유입에 의해 수지나 첨가제가 심하게 분해되었다면 원하는 결과를 얻을 수 없다. 실제 컴파운딩공정에서 가장 중요한 것이 혼합도와 수지의 분해와의 균형을 이룰 수 있는 최적 가공조건을 확립하는 것이다.

컴파운딩 가공조건에 관한 연구는 1970년대부터 관심을 끌기 시작하여 많은 연구결과가 발표되었다. 본고에서는 가공기기 및 가공특성을 중심으로 근래의 연구동향을 살펴보려 한다.

이축압출기(twin screw extruders)

이축압출기의 발달에 대한 역사적 고찰은 1987년 White¹⁰와 그의 동료들에 의해서 정리되었으며 190여건의 방대한 자료가 조사되었다. 앞서 기술하였듯이 최근의 동향은 고속회전이 가능한 intermeshing 동방향 이축압출기가 많이 사용되고 있으며 따라서 이 형태의 이축압출기에 대한 연구가 많이 진행되었다.

압출기 내에서의 혼합효과는 수지가 겪는 전단속도(shear rate)와 체류시간(residence time)의 함수로 표시되며 각각의 정도가 클수록 혼합효과가 커지는 것으로 생각되고 있다.

$$\hat{S} \propto \dot{\gamma} \bar{t} \quad (1)$$

여기서 $\hat{S}$ 는 혼합강도(mixing intensity)를 나타내며 $\dot{\gamma}$ 는 전단속도, $\bar{t}$ 는 평균체류시간(mean residence time)이다. 전단속도 $\dot{\gamma}$ 는 압출기 screw의 회전수가 커질수록 커지며 체류시간 $\bar{t}$ 는

$$\bar{t} = \frac{\varepsilon V_0}{V} \quad (2)$$

로 표시될 수 있고 이때 $\dot{V}$ 는 수지의 시간당 흐름량 (flow rate 또는 throughput), V_0 는 압출기 내의 공간 (free volume), 그리고 ε 는 충전도 (filling level) 이다. 이 두 변수($\dot{V}$ 와 ε)중 전단속도는 그 조절이 비교적 용이하나 (screw 회전수의 조절) 체류시간의 경우 screw와 barrel 또는 screw와 screw 사이에서의 leakage flow 및 back flow 등에 의해서 균일한 값을 갖지 못하고 일정한 분포(RTD : residence time distribution)를 가지며¹¹ 조절 또한 용이하지 않다. Janssen¹¹은 이방향(counterrotating) 이축압출기에서의 평균체류시간 및 RTD에 관한 연구에서 $\bar{t}$ 는 screw speed나 온도등의 operating condition에 비교적 영향을 받지 않는다고 발표하였으며 그 후 이방향 이축압출기의 RTD는 단축압출기나 동방향 이축압출기에 비해 훨씬 좁고 plug flow에 가까운 특성을 갖는다는 연구결과들이 발표되었다.^{12,13} 그러나 일반적으로 RTD는 screw의 회전속도 및 투입량(feed rate)의 영향을 받으며¹³ screw의 속도가 느

리고 투입량이 많을수록 좁은 분포를 갖는다(Fig. 6). 동방향 이축압출기의 경우 이방향 이축압출기 보다는 넓은 RTD를 가지며(Fig. 7) 특히 screw의 조합형태(screw configuration)에 따라 큰 차이를 보인다.¹⁴ Screw 중간에 kneading element나 역 screw (left hand or reverse screw)가 있을 경우 충전도 (filling level)가 부분적으로 증가하여 $\bar{t}$ 가 증가하게 되나 RTD는 좁아지는 경향이 있다(Fig. 8).

최근에는 유한요소법(FEM)등의 수치해석적 기법으로 동방향이축 압출기에서의 수치흐름을 밝히려는 연구가 진행되어 왔으며^{15,16} 압출시 필요한 동력량 (power consumption)의 예측,¹⁷ screw조합의 변화를 포함한 조업조건의 변화에 따른 에너지 소모량 및 수지온도의 변화에 관한 이론적연구¹⁸들이 이루어지고 있다.

Ko-kneaders

Ko-kneader는 단축 압출기의 변형으로 1945년에 발명된 이래¹⁹ 여러분야의 컴파운딩에 사용되어왔

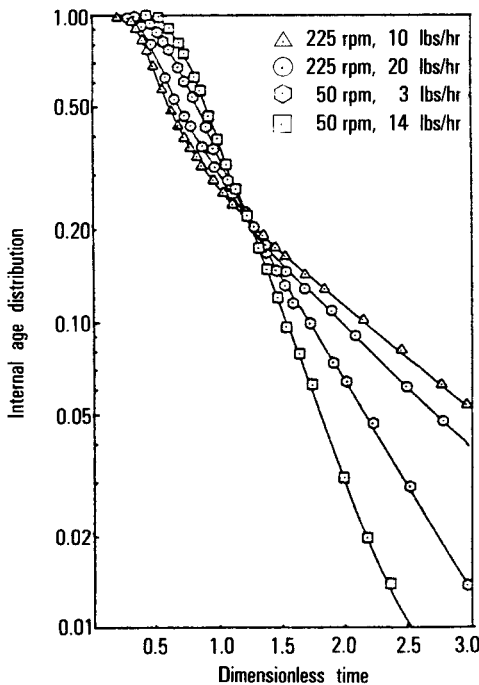


Fig. 6. Internal age distribution of a counterrotating twin screw extruder.

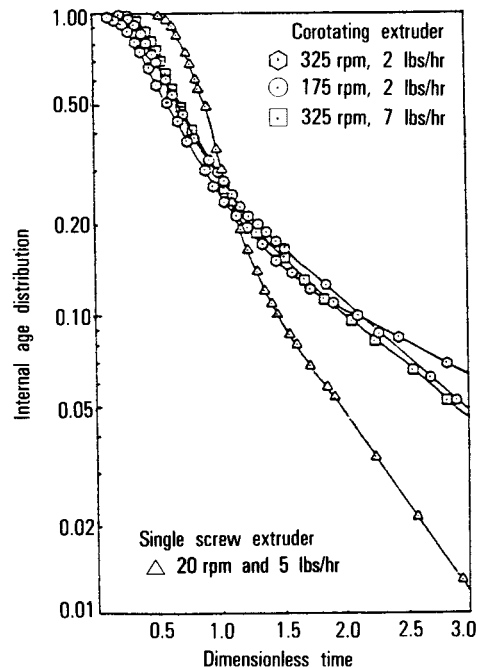


Fig. 7. Internal age distribution of a corotating twin screw extruder in comparison with a single screw extruder.

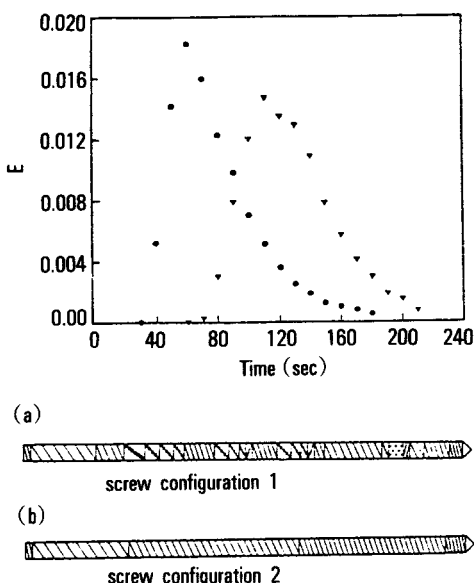


Fig. 8. Residence time distribution (RTD) of two different screw configurations of a intermeshing corotating twin screw extruder : (▼) screw configuration 1, (●) screw configuration 2.

다.^{20~22} 이 기계의 특징은 screw가 회전함과 동시에 전후진운동을 하므로 실질적인 작업길이(acting length)가 길어져 비교적 짧은(보통 7~15D, D는 screw의 직경) screw로도 충분한 혼합효과를 볼 수 있다는 것이며 barrel과 screw의 온도조절이 독립적으로 가능하므로 열에 민감한 수지의 컴파운딩에 적합하다.²³ 이 ko-kneader의 작동원리에 대한 이론적 연구는 복잡한 운동형태로 인하여 주로 pin과 screw flight와의 상관관계를 중심으로 이루어져 왔으며^{24,25} 최근에 와서야 본격적인 연구가 이루어지고 있다.^{26,27} Elemens와 Meijer²⁷는 plexiglass로 만든 barrel을 사용하여 ko-kneader내의 유체흐름을 가시화하고 압력 profile을 측정하여 이를 자신들의 model과 비교하였는데 본격적인 공정전체에 관한 연구로는 시발에 가깝다. Ko-kneader는 생산하는 회사가 많지 않고 세계적으로 보급대수가 이축압출기에 비해 현저히 적으므로 아직 업계나 학계의 큰 관심을 끌지 않았으나 앞으로 이에대한 이론적 연구가 계속

이어지리라 생각된다. 국내에서는 주로 산업체를 중심으로 최적조건 확립을 위한 연구가 진행되고 있다.²⁸

유리섬유 첨가공정

Engineering plastics의 컴파운딩과 관련된 tasks를 크게 나누면 distributive mixing이 추가 되는 강화용 섬유상보강재의 첨가공정과 dispersive mixing도 함께 작용하는 alloying 및 blending 공정으로 양분할 수 있다. 유리섬유 첨가공정중의 중요한 인자는 matrix 수지와 유리섬유간의 결합력과 matrix내에 균일한 분산을 이루는 것 등이다. 유리섬유와 matrix간의 결합력을 증진시키기 위하여 coupling agent가 쓰이는데 대부분의 경우 이 coupling agent가 처리된 유리섬유를 사용하며 경우에 따라 컴파운딩 중에 추가로 투입하기도 한다. Coupling agent로는 주로 silane계통이 쓰이며 종류 및 효과에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으나^{29~31} 관련된 연구의 구체적인 내용이 밝혀지지 않은 경우가 많다. 보통 유리섬유의 표면처리에는 7~15가지 정도의 서로 다른 화합물의 complex가 사용되는 것으로 알려져 있으며 matrix 수지에 따라 사용되는 처방이 달라진다.

컴파운딩가공은 보통 비교적 높은 전단속도($10^1 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$) 범위에서 큰 물리력이 작용하므로 유리섬유가 가공중 깨어지기 쉽다. 가공후 유리섬유의 길이가 초기길이의 1/20내지 1/50 정도로 짧아지는 경우는 흔히 있으며^{32,33} 가공조건의 영향을 심하게 받는다. 또한 유리섬유의 첨가는 수지-수지간 또는 수지와 유리섬유간의 마찰에 의해 수지의 온도상승을 유발하여 수지의 열분해를 일으킬수도 있다.³⁴ 따라서 적절한 가공조건을 찾는 것이 우수한 성질의 compound를 제조하는데 필수적이다. 일반적으로는 screw의 speed가 빠를수록 mixing을 증진시켜 기계적 물성을 향상시키나 수지의 분해에 의해 점도저하, 변색등의 부작용이 발생하며 반대의 경우 기계적물성의 저하를 유발한다. 이러한 가공상의 문제점은 적절한 screw의 조합을 사용하면 어느정도 해결이 가능하다. 즉 mixing과 수지분해사이의 균형을 유지하려면 screw의 회전에 의한 energy 전달량이 수지

의 온도상승 보다는 mixing에 쓰이도록 적절한 screw 조합을 사용하여 낮은 속도로 가공하면 수지온도의 상승을 최소화 하면서 mixing의 효과를 유지할 수 있다.³⁵ 가공후 유리섬유의 길이는 현미경과 image analyzer를 사용하여 측정할 수 있으며 유리섬유 mixing을 위한 screw element들이 많이 개발되고 있다.³⁶

고분자 Blend의 컴파운딩

Engineering plastics 분야에서 고분자 blend에 대한 관심이 점점 높아지고 있는데 이는 합성에 의한 새로운 고분자의 제도가 상당한 시간과 경비의 투자를 요구하는 반면 기존 수지의 blending에 의해서 원하는 성질을 얻는것이 훨씬 용이하기 때문이다. 특히 수지업체의 경우 타산업의 발달로 인하여 새로운 용도 및 특성을 갖는 고분자 제품에 대한 필요성이 계속 대두되는 반면 이에 대응할만한 새로운 고분자 물질을 합성에 의해 계속 창출한다는 것은 거의 불가능 하므로 blend 분야에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

Blend 제품의 특성을 결정하는 가장 큰 요소는 물론 어떤 수지들을 어떤 비율로 배합하느냐 하는 처방기술이다. 그러나 이 처방을 결정하기 전에 어떤 수지가 어느 matrix내에 어떠한 형태로 분산되어야 원하는 성질을 가질 수 있는지에 대한 소위 morphology design 단계를 거치게 된다. 상용성이 있는 miscible blend의 경우 두 수지가 균일한 혼합상(homogeneous mixture)를 형성하므로 문제가 아니나 immiscible blends의 경우 matrix와 분산상(dispersed phase)간의 분포형태에 따라 그 특성이 변하게 된다. 특히 충격보강용의 elastomer를 일반수지에 blending하는 경우 elastomer domain의 입자크기 (particle size)가 어떤 임계크기 이하일 경우에만 충격강도 상승효과를 얻을 수 있으므로 elastomer phase를 matrix 내에 적절한 크기로 분산시켜야 한다. 분산상의 크기를 결정하는 요소중 가장 중요한 것은 두 수지간의 interfacial energy이며 적절한 상용화제(compatibilizer)의 선택이 처방기술상의 과제가 되고 있다.^{39, 48} 처방기술상의 다른 과제로는 두

수지간의 점도비를 적절하게 선택하는 일이 있다. 분산시키고자 하는 수지의 점도가 matrix의 점도에 비해 어느 수준 이상 높은 경우 분산상의 크기가 커지거나⁴⁰ 심지어 matrix와 분산상이 바뀔수도 있으며 혼합시간을 길게해도 어느정도 이상의 분산은 일어나지 않는다. 점도비가 적절하고 상용성이 어느정도 있는 경우 분산상의 입자크기는 가공조건의 변화에 따라 달라질수도 있다.⁴¹

Polybutyleneterephthalate(PBT)와 ethylene-propylene rubber(EPR)를 blending하는 경우 Fig. 9에서와 같이 mixer의 roller speed를 바꾸어도 rubber domain의 크기는 거의 변하지 않으나 PBT와 반응하는 maleic anhydride(MAH)가 graft된 EPR을 사용하여 상용성을 증진시킨 경우 Fig. 10에서와 같이 roller speed증가에 따라 분산상의 입자크기가 작아진다. 입자크기가 작아지면 충격강도가 높아지

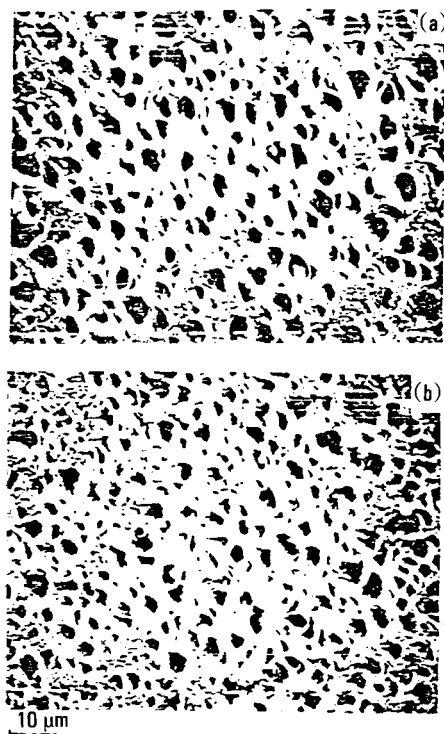


Fig. 9. SEM photographs of PBT/EPR blends : (a) roller speed, 32 rpm, (b) roller speed, 48 rpm.

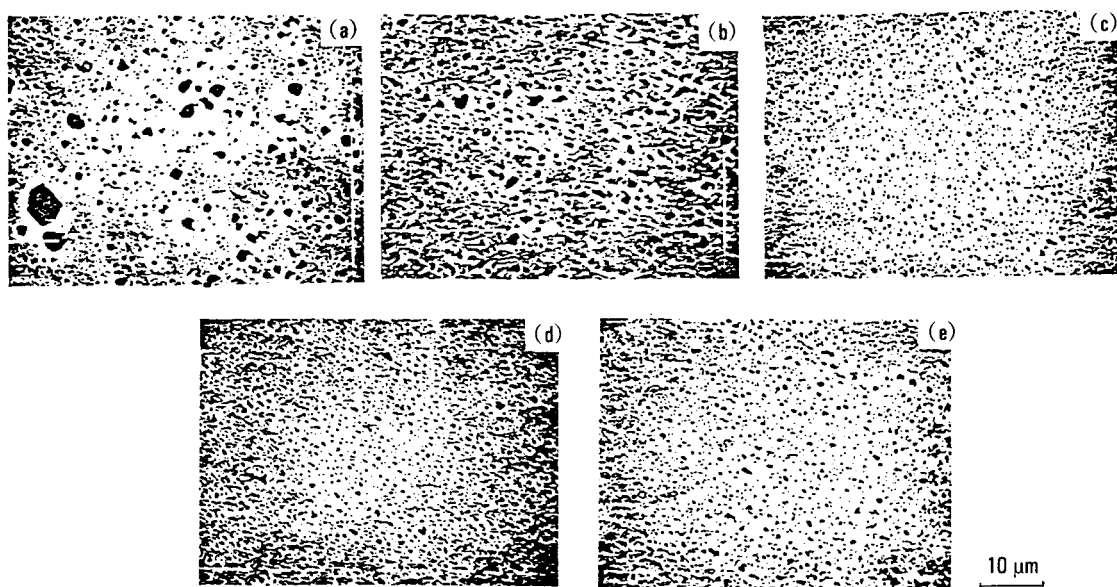


Fig. 10. SEM photographs of PBT/EPR-g-MAH blends prepared at different roller speeds : (a) 4 rpm, (b) 16 rpm, (c) 32 rpm, (d) 48 rpm, (e) 64 rpm.

나 roller speed가 지나치게 높으면 PBT matrix가 분해되면서 강도가 다시 떨어진다(Fig. 11).

이축압출기나 ko-kneader등을 사용하여 blending을 할 경우 가공기술상의 과제는 적절한 정도의 혼합 energy를 투입하여 matrix나 분산되는 수지의 degradation을 최소화 하면서 분산상의 입자를 가능한한 작고 균일하게 분포되도록 하는 것이며 screw의 조합 및 회전속도의 최적조건을 찾아야 한다. Screw 조합의 최적조건 선택은 주로 경험에 의해서 이루어지나 melt rheology, mass transfer, 압출이론등의 기초지식이 필요하다. Screw의 회전속도의 결정은 일반적으로 수지의 thermo-mechanical degradation이 심하게 발생하지 않는 한도내에서 최고속도를 취하게 되는데 이는 mixing의 증진 및 생산속도의 향상을 위해서이다.

반응형 컴파운딩(reactive compounding)

최근 컴파운딩 기술과 관련하여 가장 주목을 받고 있는 분야는 아마 반응형 컴파운딩(또는 반응압출) 공정일 것이다. 반응압출(REX: reactive extrusion) 공정이란 압출기를 가소화 및 mixing의 목적

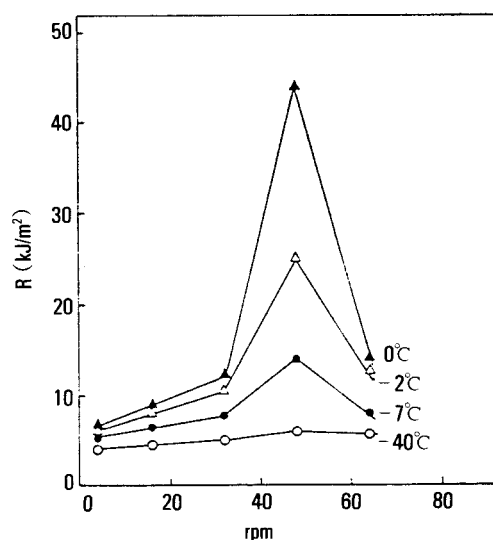


Fig. 11. Impact resistance (R) as a function of roller speeds at different temperatures.

뿐만 아니라 반응기(reactor)로도 사용하는 공정으로 압출기 내에서 화학반응이 진행되는 공정을 말한다. 이 REX를 이용한 근래의 미국 및 유럽의 특허를 살펴보면 polymerization을 위주로 하는 경우^{49~58}와

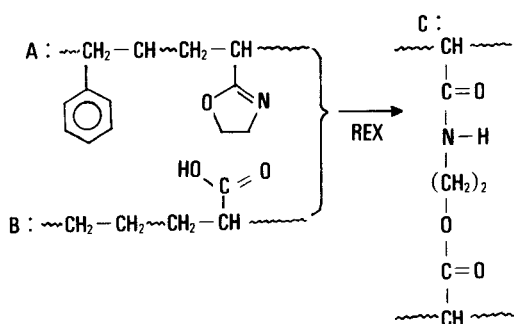


Fig. 12. PS-PE copolymer formation by REX process.

수지의 modification^{59~63} 및 blending시 immiscible pair의 상용성을 화학적 방법으로 높여주기 위한 reactive compatibilization^{64~67} 등의 경우로 구분 가능하다. 이들중 컴파운딩업계의 관심을 끄는 분야는 reactive compatibilization이며 상용성이 없는 수지들을 blending할 때 적절한 첨가제나 functional group 등을 도입하여 화학반응에 의해 compatibilizer를 만들거나 상용성을 증진시키는 시도이다.

Polystyrene(PS)과 polyethylene(PE)의 경우 서로 상용성이 없으나 PS를 oxazoline으로 처리하고 PE를 carboxylic acid로 처리하면 두 functional group간의 화학적 결합으로 인하여 PS-PE copolymer가 형성되어 상용화제로 작용하게 된다(Fig. 12).^{68,69} 이 밖에도 polypropylene(PP)과 PE와의 blending⁷⁰ 및 다른 방법에 의한 PS와 PE의 compatibilization⁷¹ 등이 연구의 대상이 되고 있다.

한편 상업적으로 가장 관심있는 분야는 matrix와 충격보강용 elastomer 사이의 상용성을 REX에 의해 높여주는 방법이다.^{72~74} 앞서 기술하였듯이 impact modified resin의 경우 충격강도에 가장 큰 영향을 끼치는 것이 rubber phase의 입자크기이며 입자크기는 rubber와 matrix 수지와의 상용성이 좋을수록 작아진다.

PS와 elastomer를 blending하는 경우 maleic anhydride(MAH)로 처리된 PS를 hydroxyamine의

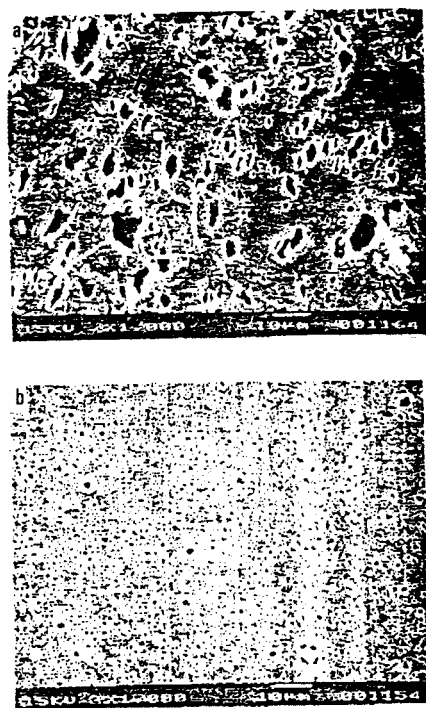


Fig. 13. SEM photographs of 80 % PS-MAH/20 % Br-rubber blends : (a) without 2-dimethylaminoethanol (DMAE) and (b) with 2% DMAE.

존재하에 brominated elastomer와 압출기 내에서 반응시켜 copolymer를 형성하거나⁷² oxazoline으로 처리된 PS와 carboxylic acid를 갖는 elastomer와의 반응을 유도하면 Fig. 13에서 보는 것과 같은 rubber phase의 입자크기 감소 및 균일한 분포를 얻을 수 있다.

한편 반응압출기 내에서의 열전달현상을 해석하거나⁷⁵ process control에 필요한 rheometer의 개발⁷⁶ 등 관련분야의 연구도 활발히 진행되고 있으며 review paper^{77,78}들도 찾을 수 있다.

맺 음 말

지금까지 컴파운딩공정 전반에 걸쳐 간단하게 살펴보았다. 실제 컴파운딩 공정에는 여기서 거론된 사항들 외에 수많은 복잡한 현상들이 나타나며 대부

분의 경우 경험에 의해 해결방법을 찾아가고 있다. 이 분야는 보편적으로 가공수단(기계류)의 개발이 공정 자체에 대한 연구 및 분석을 앞지르고 있으며 일단 개발되어 상용화되어 있는 가공수단에 대한 연구가 뒤따르는 경우가 많다. 일반적으로 컴파운드공정을 압출공정의 일부분으로 생각하고 있으나 최근 반응형컴파운드의 발달등 새로운 분야의 개발로 인하여 고분자 가공분야 이외에서의 참여가 절실히 요구되고 있다. 국내에서도 이 분야의 체계적 연구에 관심을 가져주기를 바라며 주로 산업체에 의해서만 이루어져 왔던 컴파운드 분야에 학계에서도 적극적인 참여가 있었으면 한다.

참 고 문 헌

1. H. Herrmann, Chapt. 2 in "Plastics extrusion technology", ed. F. Hensen, Hanser, N. Y. (1988).
2. "Plastics Engineering", p. 35, Jan., (1991).
3. J. S. Dick, "Compounding Materials for the Polymer Industries", Noyes, New Jersey (1987).
4. C. I. Chung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2739 (1986).
5. C. I. Chung, M. Y. Cao, C. Liu, and K. J. Min, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1339 (1989).
6. K. Brandenburger, *Kunststoffe*, **23**, 149 (1933).
7. H. Herrmann, *Kunststoffe*, **75**, V (1985).
8. C. Rauwendaal, "Polymer Extrusion", p. 416, Hanser, N. Y. (1986).
9. Ibid., p. 432.
10. J. L. White, W. Szydlowsky, K. Min, and M. H. Kim, *Adv. Polym. Technol.*, **7**(3), 295 (1987).
11. L. P. B. M. Janssen, B. W. Hollander, M. W. Spoor, and J. M. Smith, *AIChE J.*, **25**(2), 345 (1979).
12. D. Wolf, N. Holin, and D. H. White, *Polym. Eng. Sci.*, **26**(9), 640 (1986).
13. C. J. Rauwendaal, *Polym. Eng. Sci.*, **21**(16), 1092 (1981).
14. S. V. Kao and G. R. Allison, *Polym. Eng. Sci.*, **24**(9), 645 (1984).
15. J. L. White, J. K. Kim, W. Szydlowsky, and K. Min, *Polym. Composites*, **9**(5), 368 (1988).
16. R. A. Lai-Fook, A. Senouci, and A. C. Smith, *Polym. Eng. Sci.*, **29**(7), 433 (1989).
17. R. M. Secor, *Polym. Eng. Sci.*, **26**(14), 969 (1986).
18. H. E. H. Meijer and P. H. M. Elemans, *Polym. Eng. Sci.*, **28**(5), 275 (1988).
19. H. List, German Patent, 944,727 (1945).
20. P. Schnottale, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **38**, 116 (1985).
21. S. Jakopin, *Adv. Polym. Technol.*, **3**(4), 365 (1983).
22. D. B. Todd and J. W. Hunt, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **19**, 577 (1973).
23. S. Jakopin, presented at NATEC, Florida, Oct., 1982.
24. M. L. Booy and F. Y. Kafka, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **33**, 87 (1987).
25. J. Jeisy, Y. Trouilhet, and P. Grassman, *Verfahrenstechnik*, **10**, 79 (1976).
26. R. Brzoskowski, J. L. White, W. Szydlowski, N. Nakayama, and K. Min, *Int. Polym. Proc. III*, **3**, 134 (1988).
27. P. H. M. Elemens and H. E. H. Meijer, *Polym. Eng. Sci.*, **30**(15), 893 (1990).
28. (주)럭키 고분자연구소, Memorandum, 1991.
29. E. P. Plueddemann, *J. Paint Technol.*, **40**, 1 (1968).
30. A. T. DiBenedetto and D. A. Scola, *J. Colloid Interf. Sci.*, **74**, 150 (1980).
31. H. Ishida and K. Nakada, *SAMPE Quarterly*, **18**(3), 21 (1987).
32. M. Arroyo and F. Avalos, *Polym. Composites*, **10**(2), 117 (1989).
33. M. J. Carling and J. G. Williams, *Polym. Composites*, **11**(6), 307 (1990).
34. K. H. Stade, *Polym. Eng. Sci.*, **18**(2), 107 (1978).
35. (주)럭키 고분자연구소, 미발표 실험결과.
36. Werner and Pfeleiderer and Berstorff, private com-

munications.

37. B. D. Favis and J. P. Chalifoux, *Polymer*, **29**, 1761 (1988).
38. B. D. Favis and J. P. Chalifoux, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1591 (1987).
39. J. M. Willis and B. D. Favis, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1416 (1988).
40. B. D. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 285 (1990).
41. A. Cecere, R. Creco, G. Ragosta, G. Scarinzi, and A. Taglialatela, *Polymer*, **31**, 1239 (1990).
42. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1985).
43. S. Hobbs, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 74 (1986).
44. R. J. M. Boggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer, and J. F. IngenHousz, *Polymer*, **28**, 1489 (1987).
45. J. R. Stell, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 496 (1976).
46. P. Van Gheluwe, B. D. Favis, and J. P. Chalifoux, *J. Materials Sci.*, **23**, 3910 (1988).
47. C. D. Han, Y. W. Kim, and S. J. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2831 (1975).
48. N. G. Gaylord, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A 26**(8), 1211 (1989).
49. USP(U. S. Patent) 3,233,025 (1966).
50. USP 3,484,414 (1969).
51. USP 3,642,964 (1972).
52. USP 4,011,198 (1977).
53. USP 4,058,654 (1977).
54. USP 4,067,861 (1978).
55. USP 4,073,773 (1978).
56. USP 4,245,081 (1981).
57. USP 4,443,592 (1984).
58. Eur. Pat. Appl., 0,160,394 (1985).
59. USP 3,608,001 (1971).
60. USP 4,486,575 (1984).
61. USP 4,501,859 (1985).
62. USP 4,532,310 (1985).
63. USP 4,563,506 (1986).
64. USP 4,463,137 (1984).
65. Eur. Pat. Appl., 0,028,914 (1981).
66. Eur. Pat. Appl., 0,172,650 (1986).
67. USP 4,508,874 (1985).
68. W. E. Baker and M. Saleem, *Polymer*, **28**, 2057 (1987).
69. M. Saleem and W. E. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 655 (1990).
70. P. Cheung, D. Suwanda, and S. T. Balke, *Polym. Eng. Sci.*, **30**(17), 1063 (1990).
71. P. V. Ballegooie and A. Rudin, *Polym. Eng. Sci.*, **28**(21), 1434 (1988).
72. J. M. Willis, B. D. Favis, and J. Lunt, *Polym. Eng. Sci.*, **30**(17), 1073 (1990).
73. M. W. Fowler and W. E. Baker, *Polym. Eng. Sci.*, **28**(21), 1427 (1988).
74. J. G. M. van Gisbergen, H. E. H. Meijer and P. J. Lemstra, *Polymer*, **30**, 2153 (1989).
75. W. M. Davis, *Chem. Eng. Progress*, p. 35, Nov, 1988.
76. A. Pabedinskas, W. R. Cluett, and S. T. Balke, *Polym. Eng. Sci.*, **31**(5), 365 (1991).
77. C. Tzoganakis, *Adv. Polym. Technol.*, **9**(4), 321 (1989).
78. T. Bartilla, D. Kirch, J. Nordmeier, E. Prömper, and Th. Strauch, *Adv. Polym. Technol.*, **6**(3), 339 (1986).