



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0094670
(43) 공개일자 2017년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) C08J 3/09 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08L 1/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 69/00 (2013.01)
C08J 3/09 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0015730
(22) 출원일자 2016년02월11일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

(72) 발명자
조현주
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이대형
서울특별시 동작구 상도로67길 13, 5층(상도동)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

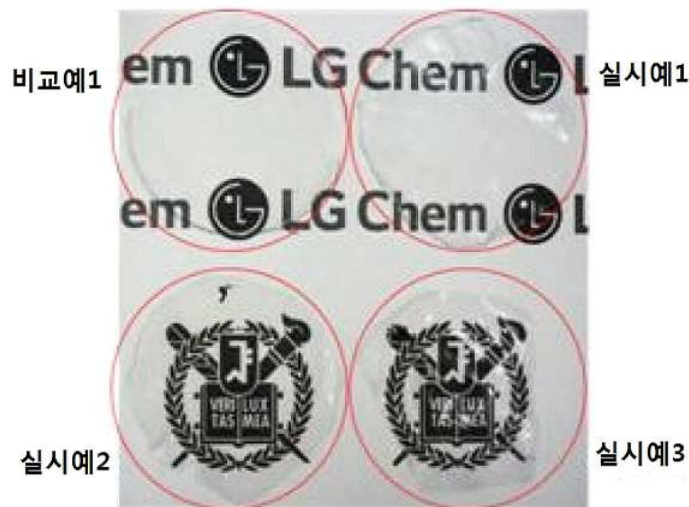
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **폴리알킬렌 카보네이트를 포함하는 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은 폴리알킬렌 카보네이트를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명에 따르면 폴리알킬렌 카보네이트에 일정 함량의 나노결정 셀룰로오스(Nano crystalline cellulose)를 포함하여, 열안정성, 인장강도 및 치수 안정성이 향상되며, 투명성은 유지되는 폴리알킬렌 카보네이트를 포함하는 수지 조성물이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)

C08K 3/00 (2013.01)

C08K 5/00 (2013.01)

C08L 1/04 (2013.01)

(72) 발명자

김현민

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김현중

서울특별시 관악구 남부순환로 1811, 1405호(봉천동, 신원메트로빌)

박지원

서울특별시 관악구 신림로11길 89-5, 102호(대학동)

박승영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

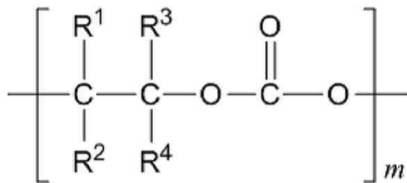
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리알킬렌 카보네이트 100 중량부에 대하여,
 5 내지 20nm의 직경 및 100 내지 500nm 길이를 갖는 나노결정 셀룰로오스 (Nano crystalline cellulose) 1 내지 15 중량부; 및
 200 내지 2,500 중량부의 유기 용매;를 포함하며,
 상기 폴리알킬렌 카보네이트는 고형분 함량이 15 내지 25중량% 농도를 갖는 용액 상태로 포함되는 폴리알킬렌 카보네이트를 포함하는 수지 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기이고, R¹ 내지 R⁴ 중 적어도 어느 두 개는 서로 연결되어 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기를 형성할 수 있고,

m은 10 내지 1,000의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노결정 셀룰로오스는 폴리알킬렌 카보네이트 100 중량부에 대하여 2 내지 10 중량부를 포함하는 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리알킬렌 카보네이트는 10,000 내지 1,000,000의 중량 평균 분자량을 갖는 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리알킬렌 카보네이트는 폴리에틸렌 카보네이트, 폴리프로필렌 카보네이트, 폴리헥센 카보네이트, 폴리헥센 카보네이트, 폴리옥텐 카보네이트, 폴리시클로헥센 카보네이트 및 이들의 공중합체로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상인 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 디메틸설폭사이드, n,n-디메틸포름아미드, n-메틸피롤리돈, 디클로로메탄 및 클로로포름으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

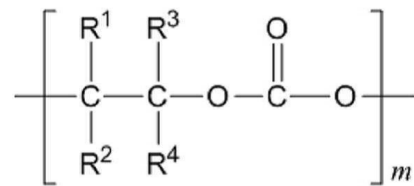
상기 수지 조성물은 안료, 염료, 카본블랙, 산화티탄, 활석, 탄산칼슘, 클레이, 분산제, 윤활제, 가소제, 난연제, 산화방지제, 대전 방지제, 광안정제, 자외선 흡수제, 및 결정화 촉진제로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는 수지 조성물.

청구항 7

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리알킬렌 카보네이트 100 중량부; 및

5 내지 20nm의 직경 및 100 내지 500nm 길이를 갖는 나노결정 셀룰로오스 (Nano crystalline cellulose) 1 내지 15 중량부;를 포함하는 성형품:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기이고, R¹ 내지 R⁴ 중 적어도 어느 두 개는 서로 연결되어 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기를 형성할 수 있고,

m은 10 내지 1,000 정수이다.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 필름 형태의 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리알킬렌 카보네이트를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리알킬렌 카보네이트는 비결정성의 투명 수지로서, 유사 계열의 엔지니어링 플라스틱인 방향족 폴리카보네이트와 달리, 지구 온난화의 주범인 이산화탄소를 주원료로 한다. 또한, 폴리알킬렌카보네이트는 생분해성을 나타

내며 연소 시 이산화탄소와 물로 완전히 분해되어 탄소 잔류물이 남지 않는 장점을 가지고 있다.

- [0003] 그런데, 폴리알킬렌 카보네이트는 우수한 투명성, 인장강도, 탄성력, 산소 차단성 등을 갖지만, 펠렛이나 필름 형태로 가공할 경우 블로킹(blocking) 현상이 나타나 취급이 용이하지 않고, 치수 안정성이 떨어지는 등의 단점이 있다.
- [0004] 그에 따라, 폴리알킬렌 카보네이트의 물성을 개선할 수 있는 다른 종류의 수지, 예를 들면, 생분해성을 갖는 폴리락타이드 등을 혼합하여 사용하려는 시도가 이루어지고 있다. 폴리락타이드(혹은 폴리락트산이나 폴리유산) 수지는 기존의 원유기반의 수지와 달리 바이오매스(biomass)를 기반으로 하기 때문에, 재생자원으로 활용 가능하고, 생산 시 기존의 수지에 비해 지구 온난화 가스인 CO₂가 적게 배출되며, 매립 시 수분 및 미생물에 의해 생분해되는 등의 친환경적인 속성을 갖고 있으며, 동시에 기존의 원유 기반 수지에 준하는 적절한 기계적 강도를 지닌 소재이다.
- [0005] 이러한 폴리락타이드 수지는 주로 일회용 포장/용기, 코팅, 발포, 필름/시트 및 섬유 용도로 사용되어 왔고, 최근에는 폴리락타이드 수지를 ABS, 또는 폴리프로필렌 등의 기존 수지와 혼합하여 물성을 보강한 후, 휴대폰 외장재 또는 자동차 내장재 등의 반영구적 용도로 사용하려는 노력이 활발해지고 있다. 그러나, 폴리락타이드 수지는 제조 시 사용된 촉매나, 공기 중의 수분 등의 인자에 의하여 자체적으로 생분해되는 등 폴리락타이드 자체의 물성적 약점으로 인해 아직까지는 그 응용 범위가 제한되고 있는 상황이다.
- [0006] 또한, 투명한 필름용도 개발을 위해서는, PEC의 장점인 투명성을 유지하면서 열안정성, 치수 안정성 등의 단점 보완을 하기 위한 연구가 필요하다.

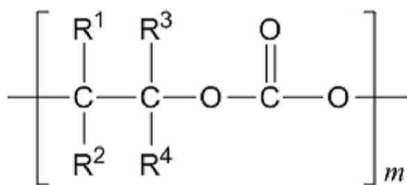
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 열안정성, 인장강도 및 치수 안정성이 향상되며, 투명성은 유지되는 폴리알킬렌 카보네이트를 포함하는 수지 조성물과 이를 이용한 성형품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리알킬렌 카보네이트 100 중량부에 대하여,
- [0011] 5 내지 20nm의 직경 및 100 내지 500nm 길이를 갖는 나노결정 셀룰로오스 (Nano crystalline cellulose) 1 내지 15 중량부; 및
- [0012] 200 내지 2,500 중량부의 유기 용매;를 포함하며,
- [0013] 상기 폴리알킬렌 카보네이트는 고형분 함량이 15 내지 25중량% 농도를 갖는 용액 상태로 포함되는 폴리알킬렌 카보네이트를 포함하는 수지 조성물을 제공한다.
- [0014] [화학식 1]



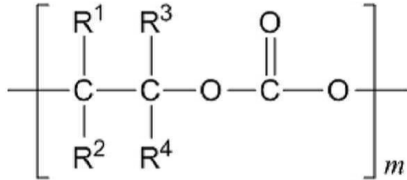
- [0015]
- [0016] 상기 화학식 1에서,
- [0017] R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기이고, R¹ 내지 R⁴ 중 적어도 어느 두 개는 서로 연결되어 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기를 형성할 수 있고,

[0018] m은 10 내지 1,000 정수이다.

[0019] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리알킬렌 카보네이트 100 중량부; 및

[0020] 5 내지 20nm의 직경 및 100 내지 500nm 길이를 갖는 나노결정 셀룰로오스 (Nano crystalline cellulose) 1 내지 15 중량부를 포함하는 성형품을 제공한다:

[0021] [화학식 1]



[0022]

[0023] 상기 화학식 1에서,

[0024] R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기이고, R¹ 내지 R⁴ 중 적어도 어느 두 개는 서로 연결되어 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기를 형성할 수 있고,

[0025] m은 10 내지 1,000 정수이다.

발명의 효과

[0027] 본 발명은 나노 결정 셀룰로오스 (NCC)를 특정 함량 범위로 포함하는 복합재료를 개발하여, 열안정성, 인장강도 및 치수 안정성을 향상시킬 수 있고, 또한 투명성은 유지하는 폴리알킬카보네이트를 포함하는 수지 조성물과 이를 이용한 성형품을 제공하는 효과를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 대한 투명성 결과를 비교하여 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 열안정성의 결과를 비교하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하에서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

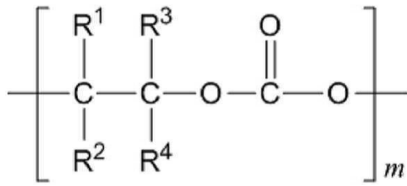
[0031] 또한 본 발명의 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

[0033] 이하에서는 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따른 폴리알킬렌 카보네이트를 포함하는 수지 조성물과 성형품에 관하여 설명하기로 한다.

[0034] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리알킬렌 카보네이트 100 중량부에 대하여, 5 내지 20nm의 직경 및 100 내지 500nm 길이를 갖는 나노결정 셀룰로오스 (Nano crystalline cellulose) 1 내지 15 중량부; 및 200 내지 2,500 중량부의 유기 용매;를 포함하며, 상기 폴리알킬렌 카보네이

트는 고휘분 함량이 15 내지 25중량% 농도를 갖는 용액 상태로 포함되는 폴리알킬렌 카보네이트를 포함하는 수지 조성물이 제공된다.

[0035] [화학식 1]



[0036]

[0037] 상기 화학식 1에서,

[0038] R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기이고, R^1 내지 R^4 중 적어도 어느 두 개는 서로 연결되어 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기를 형성할 수 있고,

[0039] m은 10 내지 1,000 정수이다.

[0040] 상기 폴리알킬렌 카보네이트는 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 포함하는 비결정성의 고분자로서, 유사계열의 합성 수지인 방향족 폴리카보네이트와 달리, 생분해가 가능하고 낮은 온도에서 열분해가 가능할 뿐만 아니라, 이산화탄소와 물로 완전히 분해되어 탄소 잔류물이 없다는 장점을 가지고 있다. 또한, 상기 폴리알킬렌 카보네이트는 약 40°C 이하, 예를 들어, 약 10 내지 약 40°C 정도의 비교적 낮은 유리전이온도(Tg)를 가지면서 이 범위 내에서의 조절이 가능하다(Inoue et al. Polymer J., 1982, 14, 327-330).

[0041] 본 발명의 폴리알킬렌 카보네이트의 제조방법은 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들면, 에폭사이드계 화합물과 이산화탄소를 공중합하여 얻어질 수 있다. 또는 환상 카보네이트의 개환중합에 의해서도 얻어질 수 있다. 상기 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소의 공중합은 아연, 알루미늄, 코발트 등의 금속 착화합물의 존재 하에서 행할 수 있다.

[0042] 유기금속 촉매의 존재 하에 에폭사이드계 화합물과 이산화탄소를 사용하여 공중합을 통해 폴리알킬렌 카보네이트를 제조하는 경우, 상기 에폭사이드계 화합물은 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1-부텐 옥사이드, 2-부텐 옥사이드, 이소부티렌 옥사이드, 1-펜텐 옥사이드, 2-펜텐 옥사이드, 1-헥센 옥사이드, 1-옥텐 옥사이드, 시클로펜텐 옥사이드, 시클로헥센 옥사이드, 스티렌 옥사이드 또는 부타디엔 모노옥사이드 등이거나, 이들 중에 선택된 2종 이상의 다양한 에폭사이드계 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 이러한 폴리알킬렌 카보네이트는 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 포함하는 단일 중합체일 수 있으며; 또는 상기 화학식 1의 범주에 속하는 2종 이상의 반복 단위를 포함하는 공중합체이거나, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위와 함께 알킬렌 옥사이드계 반복 단위 등을 포함하는 공중합체일 수 있다.

[0044] 다만, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위로 인한 특유의 물성(예를 들어 생분해성, 신율, 유연성 또는 낮은 유리 전이 온도 등)이 유지될 수 있도록, 상기 폴리알킬렌 카보네이트는 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위의 1종 이상을 약 40 중량% 이상, 바람직하게는 약 60 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 80 중량% 이상으로 포함하는 공중합체로 될 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폴리알킬렌 카보네이트는, 예를 들면, 폴리에틸렌 카보네이트, 폴리프로필렌 카보네이트, 폴리펜텐 카보네이트, 폴리헥센 카보네이트, 폴리옥텐 카보네이트, 폴리시클로헥센 카보네이트, 또는 이들의 공중합체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 R^1 내지 R^4 는 최종적으로 얻고자 하는 수지의 기계적 물성 또는 생분해성 등을 고려하여 적절한 작용기로 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 작용기가 수소이거나 상대적으로 작은 탄소수를 갖는 작용기일 경우에는 생분해성의 측면에서 보다 유리할 수 있고, 상대적으로 많은 탄소수를 갖는 작용기일 경우 수지의 강도 등 기계적 물성의 측면에서 유리할 수 있다. 구체적인 예로서, 폴리에틸렌 카보네이트가 폴리프로필렌 카보네이트에 비해 보다 빠르게 생분해됨이 보고된 바 있다(Inoue et al. Chem. Pharm. Bull., Jpn, 1983, 31, 1400; Ree et al. Catalysis Today, 2006, 115, 288-294).

[0046] 그리고, 상기 폴리알킬렌 카보네이트에서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위의 중합도 m은 약 10 내지 약 1,000, 바람직하게는 약 50 내지 약 500으로 될 수 있다. 그리고, 상기 반복 단위를 포함하는 폴리알킬렌 카보

네이트는 약 10,000 내지 약 1,000,000, 바람직하게는 약 50,000 내지 약 500,000의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 상기 폴리알킬렌 카보네이트가 상기 중합도 및 중량 평균 분자량을 가짐에 따라, 이로부터 얻어지는 성형품이 적절한 강도 등의 기계적 물성과 함께 생분해성을 나타낼 수 있다.

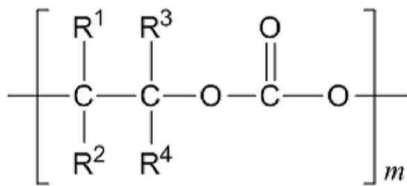
- [0047] 또한, 상기 폴리알킬렌카보네이트는 우수한 투명성, 인장강도, 탄성력, 산소 차단성 등을 갖지만, 펠렛이나 필름 형태로 가공할 경우 블로킹(blocking) 현상이 나타나 취급이 용이하지 않고, 치수 안정성이 떨어지는 등의 단점이 있다.
- [0048] 따라서, 본 발명에서는 폴리알킬렌카보네이트의 투명성은 유지하면서, 열안정성, 치수안정성 등을 보완하기 위해, 나노결정 셀룰로오스를 사용한다.
- [0049] 본 발명에서 사용하는 나노결정 셀룰로오스 (Nano crystalline cellulose)는 박테리아, 식물 재료 등으로부터 추출법과 산 가수분해 방법 등에 의해 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기 나노결정 셀룰로오스는 글루코오스로 가수분해되어 비결정영역을 형성하고, 결정영역은 각각 분리되어 작은 크기의 막대 모양의 나노셀룰로오스를 형성한다. 이러한 나노결정 셀룰로오스는 일반적으로 직경이 약 5 내지 20 nm, 길이는 50nm 내지 500nm가 될 수 있으나, 본 발명에서 사용하는 나노결정 셀룰로오스는 5 내지 20nm의 직경 및 100 내지 500nm 길이를 갖는 것이 바람직하다. 또한 상기 나노결정 셀룰로오스는 정화도가 셀룰로오스 나노섬유보다 높아 침상구조를 포함할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 나노결정 셀룰로오스는 상기 폴리알킬렌 카보네이트 100 중량부에 대하여 약 1 내지 약 15 중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 약 2 내지 약 10 중량부로 포함될 수 있다. 상기 나노결정셀룰로오스가 상기 범위로 포함되어있을 때, 우수한 기계적 물성, 생분해성, 및 가공성을 갖게 되며, 특히 현저한 열적 안정성을 가질 수 있다. 나노결정 셀룰로오스가 상기 범위보다 지나치게 많이 포함되는 경우, 수지의 투명성을 저하시키는 문제점이 발생할 수 있다. 또한, 그 함량이 너무 적은 경우 열적 안정성, 인장강도 및 치수 안정성 등의 개선이 미미한 문제가 있다.
- [0051] 한편, 상기 유기용매는 디메틸설폭사이드, n,n-디메틸포름아미드, n-메틸피롤리돈, 디클로로메탄 및 클로로포름으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 유기 용매는 폴리알킬렌카보네이트 100 중량부에 대하여 200 내지 2,500 중량부, 혹은 300 내지 2,000 중량부로 사용할 수 있다. 상기 유기용매의 함량이 200 중량부 이하이면 나노결정 셀룰로오스가 용매에 분산이 잘 되지 않는 문제가 있고, 2,500 중량부를 초과하면 과도한 양의 용매 사용으로 인해 폐수 처리 비용이 증가될 수 있고, 필름 건조시간이 길어지며 필름 두께 조절도 어려운 문제가 발생할 수 있다.
- [0053] 또한, 본 발명의 수지 조성물에는 용도에 따라 각종의 첨가제를 첨가할 수 있다. 예를 들면, 개질용 첨가제, 착색제(안료, 염료 등), 충전제(카본블랙, 산화티탄, 활석, 탄산칼슘, 클레이 등) 등을 들 수 있으며 이에 한정되지 않는다. 개질용 첨가제로는 분산제, 윤활제, 가소제, 난연제, 산화방지제, 대전 방지제, 광안정제, 자외선 흡수제, 결정화 촉진제 등을 들 수 있다. 각종 첨가제는 폴리알킬렌 카보네이트 수지 조성물으로부터 펠렛을 제조할 때 또는 펠렛을 성형하여 성형체를 제조할 때 첨가할 수도 있다.
- [0054] 또한, 본 발명의 수지 조성물의 제조방법은 폴리알킬렌카보네이트와 나노결정 셀룰로오스를 각각 유기 용매에서 분산시킨 후, 각 용액을 혼합하는 방법을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0055] 예를 들면, 상술한 폴리알킬렌카보네이트를 유기용매에 분산시켜 일정 고형분 함량을 갖는 용액으로 제조한다. 상기 분산방법은 60 내지 90℃의 온도 조건에서 3 내지 4시간 동안 교반하면서 진행할 수 있다.
- [0056] 상기 용액은 폴리알킬렌카보네이트의 고형분 함량이 15 내지 25중량% 농도 혹은 17 내지 23중량%의 농도를 갖도록 제조하는 것이 바람직하다. 상기 용액의 폴리알킬렌카보네이트의 고형분 함량이 15 중량% 미만이면 용매 함량이 높아져 건조 시간이 길어지는 문제가 있고, 25 중량%를 초과하면 수지의 용해 시간이 길어지는 문제가 있다.
- [0057] 상기 나노결정 셀룰로오스도 유기용매에서 분산 처리하여 사용할 수 있다. 바람직하게, 상기 나노결정 셀룰로오스를 사용하기 위한 분산 방법은, 나노결정 셀룰로오스를 2 내지 6분 동안 유기용매에서 초음파 분산시키는 방법으로 초음파 처리한 후, 초음파 처리로 발생한 열을 -10℃ 내지 -20℃의 저온에서 식혀주고, 이와 같은 과정을 3 내지 5번 반복하여 나노결정 셀룰로오스의 분산용액을 제조하여 사용할 수 있다. 상기 나노결정 셀룰로오스는 사용하기 전에 수분을 제거하기 위해 60 내지 90℃의 온도에서 3시간 내지 4시간 동안 건조하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0058] 그리고, 상기 폴리알킬렌카보네이트의 분산 용액과 나노결정 셀룰로오스의 분산용액을 60 내지 90℃의 온도에서 20분 내지 40분간 교반하여 혼합한 후, 혼합 용액을 기재에 부어 필름 형태로 만들고, 일정 온도에서 건조시켜 복합재 형태를 얻을 수 있다.

[0059] 상기 기재는 평평한 형태를 갖는 것이면 그 종류가 제한되지 않으며, 예를 들어 알루미늄 디쉬, 샬렛, sus 트레이 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 건조는 60 내지 90℃의 온도에서 진공 오븐 등을 사용하여 진행할 수 있다.

[0061] 한편, 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리알킬렌 카보네이트 100 중량부; 및 5 내지 20nm의 직경 및 100 내지 500nm 길이를 갖는 나노결정 셀룰로오스 (Nano crystalline cellulose) 1 내지 15 중량부;를 포함하는 성형품을 제공한다.

[0062] [화학식 1]



[0063] 상기 화학식 1에서,

[0065] R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기이고, R¹ 내지 R⁴ 중 적어도 어느 두 개는 서로 연결되어 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기를 형성할 수 있고,

[0066] m은 10 내지 1,000 정수이다.

[0067] 본 발명의 성형품은 상기 폴리알킬렌카보네이트와 함께 나노결정 셀룰로오스를 포함하여, 기존보다 인장강도, 열안정성 및 치수안정성이 향상된 제품으로 얻어질 수 있다. 또한, 상기 성형품은 폴리알킬렌카보네이트가 가지는 투명성을 그대로 유지하고 있으므로, 최종 제품의 투명성도 우수하다.

[0068] 이러한 본 발명에 따른 성형품은, 예를 들면, 필름, 필름 적층체, 시트, 필라멘트, 부직포, 사출 성형품 등을 포함할 수 있다.

[0069] 상기 성형품은 상술한 수지 조성물의 성형에 의해 얻어질 수 있다. 본 발명의 수지 조성물을 성형하여 성형품을 얻는 방법은, 예를 들면 사출성형법, 압축성형법, 사출압축 성형법, 가스주입 사출 성형법, 발포 사출 성형법, 인플레이션법(inflation), T 다이법(T die), 캘린더법(Calendar), 블로우 성형법(blow), 진공 성형, 압공 성형 등을 들 수 있으며, 그 외에도 본 발명이 속한 기술 분야에서 일반적으로 사용되는 가공 방법을 특별한 제한 없이 사용할 수 있다.

[0071] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시 예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

[0073] 재료 물질:

[0074] 1) PEC: polyethylene carbonate, 제조사: 엘지화학, Mw: 200 kg/mol

[0075] 2) NCC: Nano crystalline cellulose, 제조사: Melodea

[0076] 3) DMSO: Dimethyl sulfoxide, 제조사: 삼전화학

- [0078] <실시예 1>
- [0079] NCC는 남아 있는 수분을 제거하기 위해, 80℃ 오븐에서 3 내지 4시간 건조하였다. NCC(0.2g)를 DMSO(39.8g)에 분산시키기 위해, Ultrasonicator 초음파 장치(모델명: VC-750, 제조사: Sonic and materials Inc.)를 사용하였으며 Power 750W, Frequency 20kHz 조건으로 4분간 초음파 처리한 후 발생한 열을 식혀주기 위해 10분간 냉동실에서 식혀주었다. 이러한 과정을 총 4번 하여 투명하게 분산된 0.5 wt%의 NCC 및 DMSO의 분산액을 제조하였다.
- [0080] PEC는 20wt%의 농도가 되도록, PEC와 DMSO를 4구 플라스크에 넣은 후, 80℃ 조건에서 교반하여 용해시켰다. PEC가 충분히 용해된 뒤 PEC 고형분 대비 NCC의 양이 2중량부가 되도록 0.5 wt%의 NCC 및 DMSO의 분산액을 부어주어 80℃ 조건에서 30분 교반시켰다. 교반된 PEC와 NCC의 혼합 조성물은 알루미늄 디쉬에 부은 후, 80℃ 오븐에서 하루 이상 건조시켜 필름을 얻었다.
- [0082] <실시예 2>
- [0083] 고형분 대비 NCC의 양이 5중량부가 되도록 0.5 wt%의 NCC(0.5g) 및 DMSO(99.5g)의 분산액을 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 필름을 제조하였다.
- [0085] <실시예 3>
- [0086] 고형분 대비 NCC의 양이 10중량부가 되도록 0.5 wt%의 NCC(1g) 및 DMSO(199g)의 분산액을 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 필름을 제조하였다.
- [0088] <비교예 1>
- [0089] NCC를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 필름을 제조하였다. 20 wt% PEC/ DMSO 용액을 사용하였다.
- [0091] <실험예>
- [0092] 물성 평가 시험
- [0093] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 수지 조성물 시편에 대해서, 후술하는 방법에 따라, 인장강도, 모듈러스 열안정성 및 치수안정성을 측정하였다.
- [0095] (1) 인장강도
- [0096] TA-XT2i (Micro Stable Systems, UK) 장비를 사용하여, ASTM D882에 근거하여 측정하였다. 측정속도는 PEC의 높은 연신률을 고려하여, 0.5mm/sec로 설정하였다. 샘플 사이즈는 가로 5cm, 세로 1cm, 높이 100 μ m로 하였다.
- [0098] (2) 열안정성
- [0099] TGA 4000 (PerkinElmer, USA) 장비를 사용하여 승온속도 10 $^{\circ}$ C/min으로 30 $^{\circ}$ C부터 330 $^{\circ}$ C까지 측정하였다.
- [0101] (3) 치수안정성
- [0102] 미니사출기를 사용하여 일정 크기로 시편을 만든 후, 80 $^{\circ}$ C에서 24시간 동안 샘플을 방치한 후, 방치하기 전의 샘플과의 치수를 비교하였다.
- [0104] 상기 실험에 대한 측정 결과는 각각 하기 표 1 내지 3에 정리하였다. 또한, 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따

른 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 대한 투명성 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 열안정성의 결과를 비교하여 나타낸 그래프이다.

표 1

[0105]

	NCC 함량 (중량부)	인장 강도 (N/mm ²)	모듈러스 (N/mm ²)
비교예1	-	2.56	2.38
실시예1	2	3.34	4.64
실시예2	5	4.21	22.1
실시예3	10	6.36	45.5

표 2

[0106]

	열안정성 평가	
	NCC 함량 (중량부)	온도 (°C)
비교예1	-	231
실시예1	2	282
실시예2	5	285
실시예3	10	291

표 3

[0107]

	치수안정성 평가			
	비교예1		실시예1	
	샘플의 방치 전	샘플의 방치 후	샘플의 방치 전	샘플의 방치 후
length (mm)	57.9	45.9	63	61.2
width (mm)	12.7	13.1	12.6	12.5
Thickness (mm)	3.5	4.7	3.2	3.3

[0108]

도 1에서 보면, 본 발명의 실시예 1 내지 3은 비교예 1과 필름 투명성이 유사하였다.

[0109]

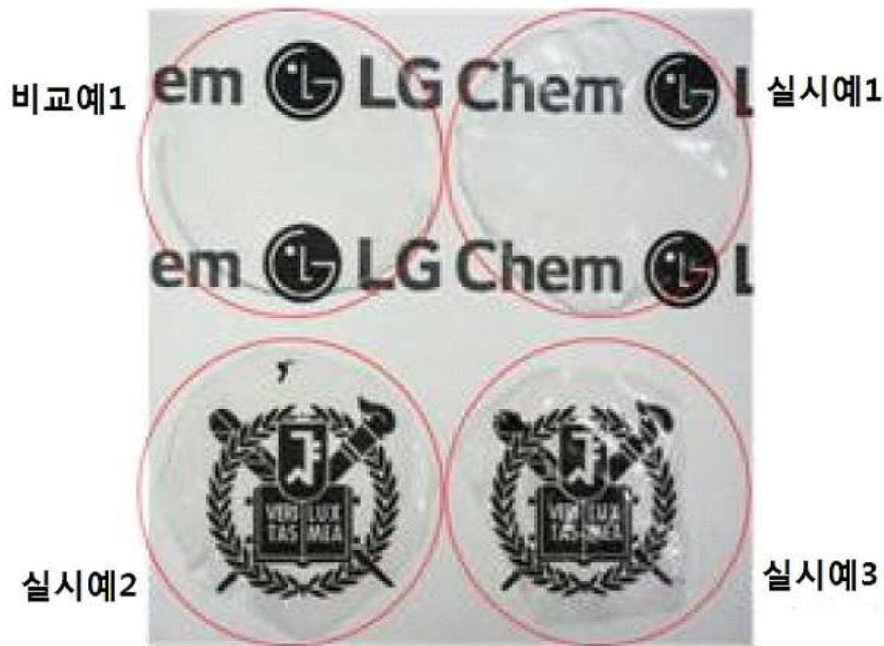
또한, 상기 표 1 내지 3 및 도 2의 결과를 통해, 본 발명의 실시예는 비교예에 비해 인장강도, 열안정성 및 치수안정성이 뛰어난 것을 확인하였다. 예를 들어, 실시예 1을 통해, 본 발명의 폴리에틸렌 카보네이트에 나노결정 셀룰로오스 2 중량부를 첨가한 수지의 열안정성이, 폴리에틸렌 카보네이트 대비 50°C(50% weight loss) 정도 향상됨을 알 수 있다. 그리고, 폴리에틸렌카보네이트에 NCC를 각각 2, 5, 10 중량부를 첨가한 수지의 인장강도는 NCC 첨가량에 따라 증가하는 경향을 보였고, 치수안정성은 2 중량부만 첨가해도 치수 변화가 거의 없는 것을 확인하였다.

[0111]

이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당 업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

