특 집

반응 압출 기술의 현황과 전망

길 현 수 · 계 형 산

1. 반응 압출 기술의 위치

플라스틱 공업의 발전과 더불어, 생산량은 해마다 증가 추세에 있으며, 총생산량은 부피 대비 생산능력으로 볼 때, 철강 총생산량에 필적하게 되었고, compounding량은 시간당 35톤 이상에 달하고 있다. 한편으로 고부가가치, 다품종소량 형태의 엔지니어링 플라스틱이나 열가소성 엘라스토머도 급속한 기술발전을 보이고 있다. 특히 고분자 알로이는 10년간 2배이상의 성장을 보이고 있으며 미국에서는 플라스틱 생산량의 약 20%가 고분자 알로이로 이루어졌다.

이런 상황에서, 종래의 생산방법에 의한 고분자 제조공정은, 제품제조 경비에서 큰 비율을 차지하는 degassing, 건조, 조립에 대한 에너지 감소화, 공정의 단순화, 저공해화 등을 추구하게 되었다. 한편, 엔지니어링 플라스틱의 연구, 개발 및 생산공정에서는 고부가가치의 고분자를 제조할 수 있는 reactive process 기술에 많은 관심을 보이고 있다.

이런 요구에 부응하기 위해서, 단축 압출기보다 다기능인 이축 압출기가 개발 및 생산공정의 중요한 혼련장치가 되어 왔다. 이축 압출기를 이용한 반응 압출 공정기술이 신규 고분자 제조공정에 대해 중요한 의의를 갖는 이유는 종래의 중합공정에 비해 다음과 같은 차이점이 있다고 볼 수 있겠다.[1-5]

1) 연속적이며 작은 용량의 공정
2) 설비비가 비교적 적다.
3) 유기 용매를 사용하지 않으며 에너지 감소화 및 저공해화가 가능
4) 제품, 원료 등에 대해 유연성이 있는 공정
5) 고분자 블렌드, compounding 작업이 자유롭고, degassing, 조립, 성형가공 공정의 단순화 및 일원화 가능
6) 화학구조 제어와 동시에 마이크로 구조 등의 물리적 구조제어 및 새로운 재료 물성을 갖는 고분자 제조 가능

반응 압출 공정은 압출기 내에서 원하는 화학적, 물리적 작용이 동시에 일어나도록 유도하여 원하는 물성을 갖는 소재를 제조하는 방법으로서, **그림 1**과 같이 압출기 내에서의 유동성, 물질로의 열전달, 반응 형태에 대한 기구 (mechanism)를 검토하는 것이 선행되어야 한다.

길현수
1983～1987 한양대학교 섬유공학과 (학사)
1987～1989 한양대학교 섬유공학과 (석사)
1996～현재 충남대학교 정밀공업화학과 박사과정 재학중
1989～현재 삼양그룹 중앙연구소 화성소재 그룹 선임연구원

계형산
1985 성균관대학교 화학공학과(학사)
1987 성균관대학교 화학공학과(석사)
1989～1995 The U. of Akron, Dept. of Polymer Engineering (공학박사)
1995～1997 삼양그룹 중앙연구소 화성연구실 선임연구원
1997～현재 목원대학교 응용화학과 전임강사

Trend of Reactive Extrusion Technology

삼양그룹 중앙연구소 화성소재그룹(Hyun-soo Gil, Polymeric Materials Research, Samyang Central R&D, 63-2 Hwaam-Dong, Yusung-Gu, Taejeon 305-348, Korea)
목원대학교 응용화학과(Hyoung-san Kye, Dept. of Applied Chemistry, Mokwon Univ., 24 Mok-Dong, Jung-Gu, Taejeon 305-380, Korea)

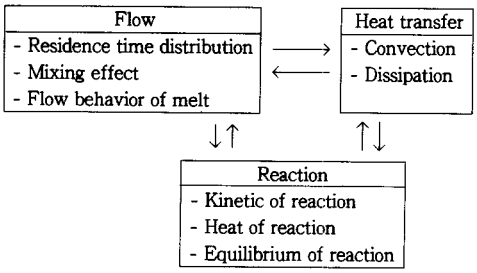

그림 1. 반응 압출의 mechanism.

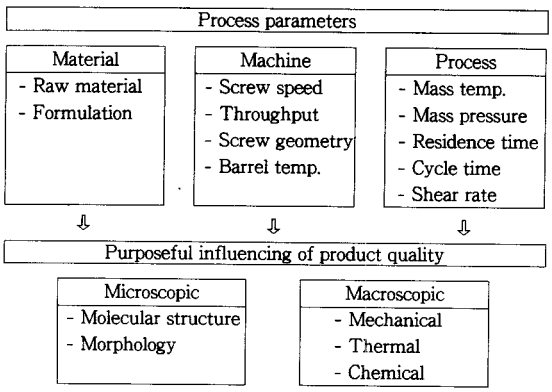

그림 2. 최종물성에 대한 process 조건의 연계성.

앞서 언급한 반응 압출의 특징을 이용하여 요구하는 물성을 갖는 소재를 제조하기 위해서는 제품의 최종 물성과 가공 조건의 변수들을 검토하고 이에 적합한 압출기를 설계하는 것이 중요하다. 가공 조건과 최종 소재의 물성의 연계성을 **그림 2**에 도시하였다.

이러한 특징으로 인하여 반응 압출은 고분자 제조업체뿐만 아니라 성형 가공업체에서도 기술 개발 및 응용 전개에 주력하고 있다.

본 논문에서는 반응 압출에 관련된 이축 압출기에 의한 고분자 제조 및 가공의 실례들을 설명하고자 한다.

2. 반응 압출 관련 이축 압출기의 특징 및 기본적 기능

이축 압출기는 스크류 회전방향, 스크류의 맞물림 상태에 따라 **그림 3**처럼 분류되며, 그 장단점을 **표 1**에 비교하였다. 여기에서는 이축 압출기를 반응 압출에 이용한 기본적 개념을 설명하고자 한다.

2.1 이축 압출기 내의 Flow 거동[6,7]

일반적으로 이축 스크류에 의한 압출에 사용되는 스크류의 형상은 복잡하므로 그 흐름을 해석하기 위해, 투명한 배럴(barrel)을 이용하여 관찰한 유동 특성을 관찰한 결과를 **그림 4, 5**에 나타냈다. 이 결과로 이축 스크류의

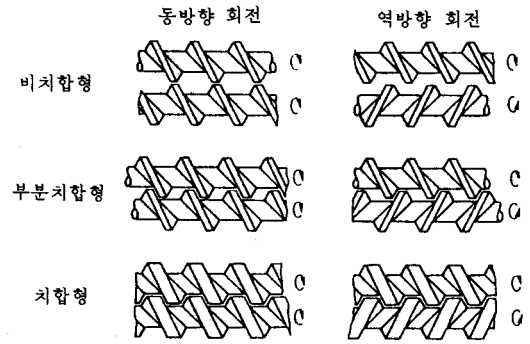

그림 3. 이축 screw의 분류.

표 1. 이축 압출기 형태에 따른 장단점 비교

Screw 형태		장 점	단 점
Co-rotating intermeshing	Normal volume	- Self Cleaning작용 우수 - Mixing 및 분산작용 우수 - Pressure 조절이 가능 - 높은 Pressure 형성 및 진공 가능	- 체류시간 10분 미만
	Large volume	- Self Cleaning작용 우수 - Mixing 및 분산작용 우수 - Pressure 조절이 가능 - 높은 Pressure 형성 및 진공 가능 - 체류시간 60분이상 가능	- 제한적으로 압력 조절이 가능 - 낮은 Pressure 형성 - 낮은 분산 효과
Counter-rotating normal volume	Non-intermeshing	- Mixing 및 분산작용 우수 - Pressure 조절이 가능 - 높은 Pressure 형성 및 진공 가능	- Self Cleaning작용 취약 - 체류시간 10분 미만
	Intermeshing	- Self Cleaning작용 우수 - 분산 작용 우수 - 높은 Pressure 형성 및 진공 가능	- 체류시간 10분 미만 - Barrel의 온도 조절이 어렵다

유동과 전단응력를 무차원화하여 **그림 6**에 나타냈다. 이축 스크류 구조에 의해 스크류 내의 유동 특성이 다르므로 반응 압출의 사용목적이나 재료에 적합한 스크류 구조의 선택이 필요하다.

2.2 체류시간 및 체류시간 분포[7]

이축 압출기의 체류시간 분포를 다른 반응기와 비교한 결과를 **그림 7**에 나타냈다. 또한 이축 스크류에 의한 체류시간 분포의 차이점을 투명 배럴을 사용한 실험 결과를 **그림 8**에 나타냈다. 이축 압출기의 체류시간 분포는 단

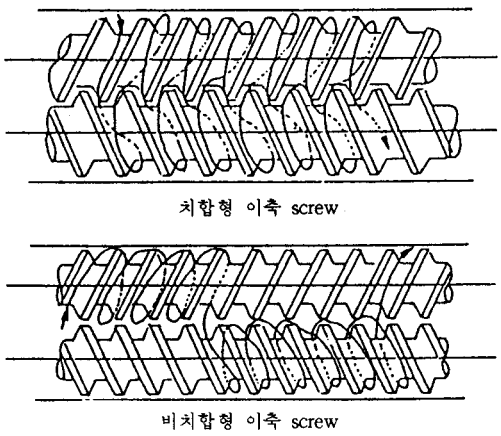

그림 4. Screw 치합에 의한 흐름거동의 차이.

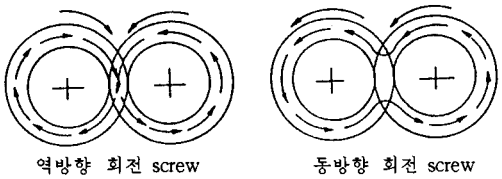

그림 5. Screw 회전방향에 의한 흐름거동의 차이.

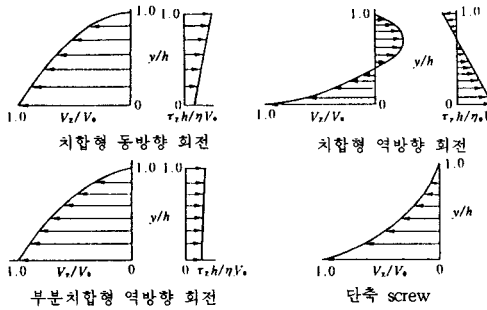

그림 6. 각종 screw 유로에서의 유속분포 및 전단응력 분포.

축 압출기에 비하면, 분포의 폭이 적고, 각 분포의 형태도 정규분포에 근접한다. 동방향 회전 스크류와 역방향 회전 스크류를 비교하면, 역방향 회전 스크류의 체류시간 분포가 좁아지는 경향을 볼 수 있다. 일반적으로 체류시간 분포는 이축 스크류 형태나 재료의 이송특성 및 용융특성 등에 큰 영향을 받는다.

이축 스크류가 단축 스크류에 비교하여 우수한 특성은 2개의 스크류 유로의 자정(self cleaning) 작용으로서 단축 스크류에 비해 체류층이 적어지는 경향을 보이고 있다. 특히 치합형의 경우, 이 자정 효과가 더 큰 것으로 나타났다. **그림 9**에서는 폴리프로필렌에 TiO_2를 분산시켜서 동방향 회전 스크류와 역방향 회전 스크류 작용을 비교하면, 역방향 회전 스크류의 경우가 기계적 자정 작

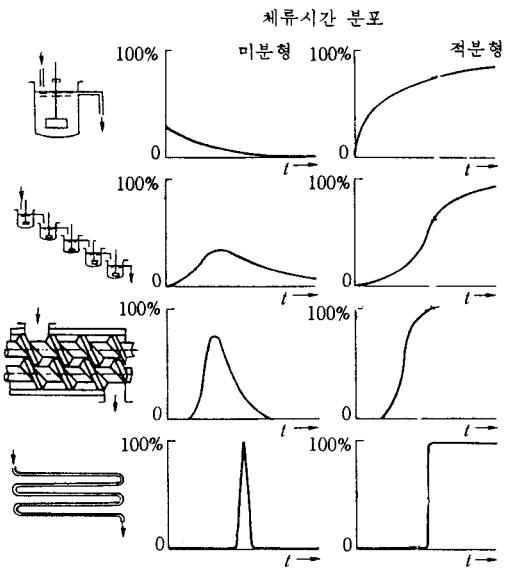

그림 7. 각종 반응기의 체류시간 분포 비교.

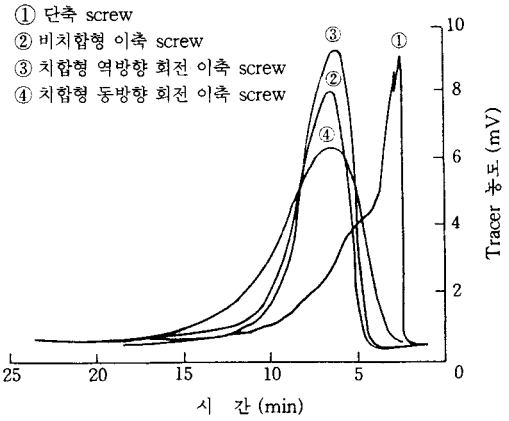

그림 8. 각종 압출기의 체류시간 분포 비교(동일 screw 형태).

용이 적으며, 자정시간이 짧은 것을 알 수 있다.

2.3 혼합 및 혼련 기능[8,9]

고분자 알로이의 제조시 충격보강제인 엘라스토머 입자를 연속상에 분산시키는 경우, 고무입자와 재료강화 특성과의 관계를 **그림 10**에 나타냈다. 고무입자를 미세하게 분산시키려면 연속상과 충격보강제의 점도가 가능한 한 유사한 것으로 선택하는 것이 중요하다.

혼합, 혼련 작용은 통상적으로 분배혼합과 분쇄혼합으로 나누어지며 전자는 주로 전단속도 분포와 전단에 의한 변형량으로 평가되며, 후자는 전단응력과 비에너지로 평가된다. 압출기 내에서 재료가 큰 전단응력를 받는 것은 스크류의 용융영역이며, 혼련, 혼합을 좋게 하기 위해서는 이 영역을 어느정도 제어하는 것이 중요하다. 특히 고분자 알로이의 분산상 형성에서 용융영역은 중요한 역할

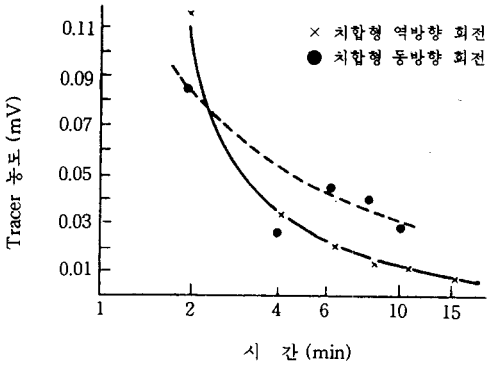

그림 9. 치합형 screw와 cleaning 특성.

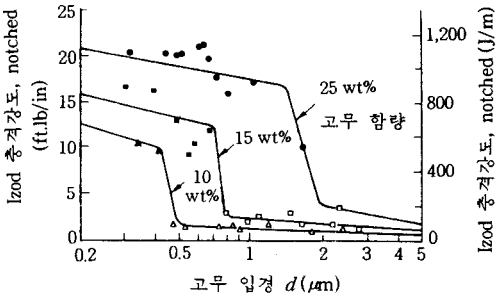

그림 10. 고무 분산 입경과 충격강도와의 관계.

을 한다고 볼 수 있다. 분쇄혼합 작용이 큰 역할을 하는 혼련의 경우, 이축 스크류 용융영역에서의 혼련정도를 제어하는 것이 중요하다.

2.4 Degassing 기능[3,10]

용융된 고분자로부터 휘발물을 제거하는 기능은 반응 압출 공정에서의 특징이라 할 수 있겠다. Degassing 기능에 관계된 요소로서는 vent부에서의 재료의 표면적의 변화, 진공도, 물같은 degassing 운반체(carrier)의 첨가가 있다. 실례로서 chloroprene 고무에 CCl_4를 60% 함유한 slurry의 용제를 제거하기 위한 실험 예를 **그림 11**에 나타냈다. **그림 12**는 실제 생산에서 폴리에틸렌으로부터 cyclohexane을 제거하기 위한 공정을 표시하였다.

3. 반응 압출의 실시 예

이축 압출기에 의한 반응 압출 공정을 응용한 실례를 **표 2**에 정리하였고, 그 중에서 몇가지 반응 예를 설명하고자 한다.

3.1 부가 중합 반응의 적용[11-13]

3.1.1 PMMA의 중합 반응

PMMA의 중합은 이축 압출기를 이용하여 오래 전부터 행하여져 왔고 국내에서도 본 기술을 개발하려는 시도

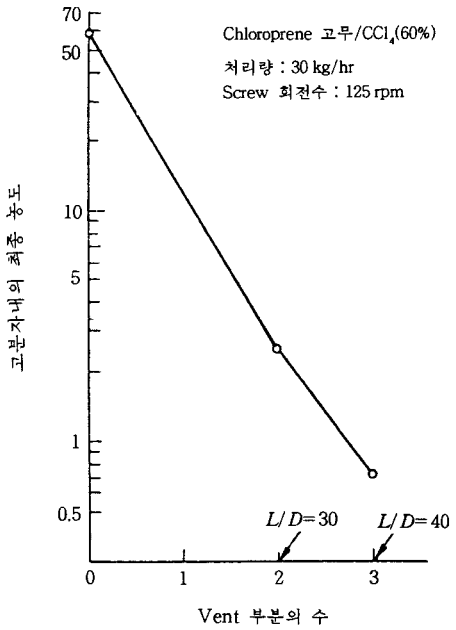

그림 11. Vent부분의 수와 degassing 효과의 관계.

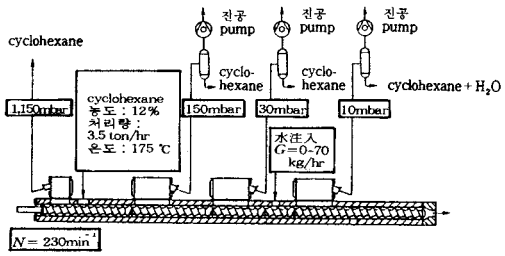

그림 12. HDPE의 degassing 공정의 실례.

가 있었다. **그림 13**에는 치합형 역방향 회전 이축 압출기에 의한 공정을 나타냈고, **그림 14**는 중합된 PMMA의 분자량 분포를 표시하였다.

3.1.2 실리콘계 고분자의 중합[14]

Polysiloxane 중합은 압출온도의 범위가 190~210 ℃이며, 반응촉매로는 KOH를 사용한다. 반응 완료점에서 중화제로서 인산을 주입한다. 중합후 고분자에 잔존하는 휘발성분을 degassing시켜야 한다.

3.1.3 PU(Polyurethane)의 중합 반응[15,16]

PU 중합은 공업적으로 이축 압출기에서 실시한 예가 다양하다. **그림 15**는 치합형 동방향 회전 이축 압출기를 이용한 공정을 표시하였다. 반응온도는 원료 투입부분이 90~110 ℃, 반응영역이 180~260 ℃, 다이부분이 100~180 ℃이다. 재료의 온도가 과열되어 정체(stagnation)가 발생하는 것을 방지하기 위해 자정 작용이 중요하다.

3.1.4 PA(Polyamide)의 중합 반응[17-22]

이축 압출기에 의한 PA 중합 반응은 압출기 내의 체

표 2. 반응 압출의 실례

Final Product	Feed Product	Type of Reaction
Polyurethane	Polyol + diisocynate + aromatic diamine	Polyaddition
Polyethylene terephthalate	Bis(hydroxyethyl) terephthalate	Polycondensation
Polybutylene terephthalate	Bis(hydroxybutyl) terephthalate	Polycondensation
Polyamide	Precondensate	Polycondensation
Polyarylate	Bisphenol A + phthalic acids	Polycondensation
Polyoxymethylene	Tioxane + comonomer	Ionic polymerization
Block copolymer	Isoprene, 1,3-butadiene + styrene	Ionic block copolymerization
Polyamide(nylon 6)	Caprolactam	Ionic polymerization
SAN	Styrene + acrylonitrile prepolymer	Free radical
Poly(ethylene + vinyl acetate)	Polyethylene + vinyl acetate	Radical grafting
Polystyrene maleic anhydride adduct	Polystyrene + maleic anhydride	Radical grafting
Poly(alkyl methacrylate)	Methacrylate ester	Radical polymerization
Polyol,amines	Polyurethane scrap	Hydrolysis
Glucose	Wood flour, straw, acid	Hydrolysis
Indoxyl	Phenylglycine	Cyclization
Terephthalic acid	Isophthalic acid	Isomerization
Potassium aluminate	Clay + alkali solution	Salt formation
Rubber-modified copolymer	SAN + 1,3-butadiene	Free-radical
Segment copolymers of 1,3-dienes and aromatic vinyl compounds	1,3-Diene + aromatic vinyl compound	Anionic copolymerization
Polymerizates from ethylenically unsaturated monomer	Ethylenically unsaturated monomer	Free-radical
Polymerizates of α-olefins	α-olefin	Coordination polymerization
Graft copolymer of polyamide and maleic anhydride adducts	Polyamide + maleic anhydride adduct	Grafting
Reactive polystyrene alloy	Reactive polystyrene + styrene, polyolefin or acrylic	Grafting

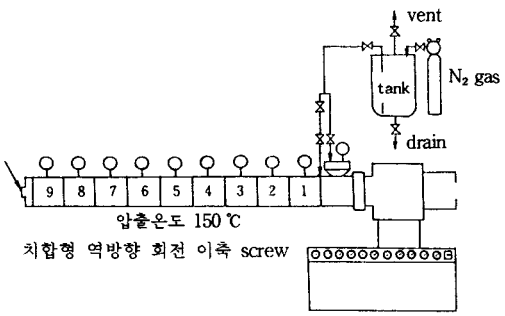

그림 13. PMMA 중합 공정.

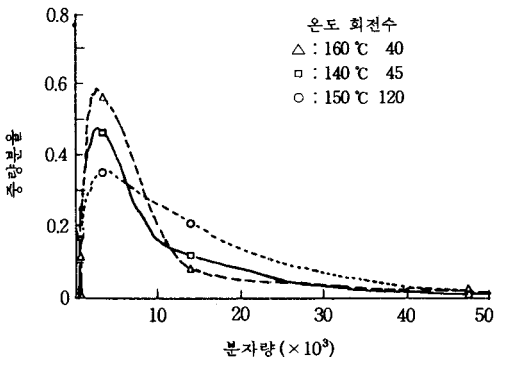

그림 14. PMMA의 분자량 분포.

류시간의 제약 때문에 그 반응속도가 빨라야 한다. 이런 목적으로 사용되는 압출기로는 비치합형 역방향 회전 이

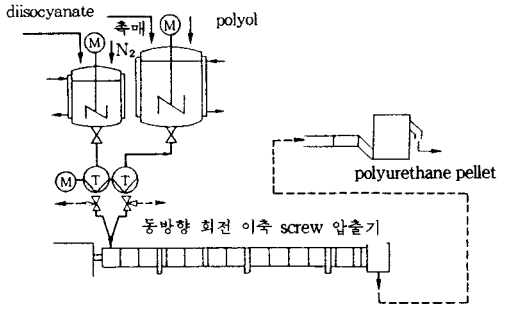

그림 15. Polyurethane의 이축 screw 압출기를 이용한 제조공정.

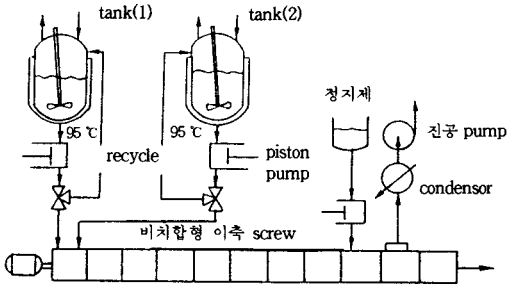

그림 16. Nylon 6의 중합 공정.

축 압출기, 치합형 동방향 회전 이축 압출기, 치합형 역방향회전 이축 압출기 등이 있다. PA 중합의 실시 예를 **그림 16**에 나타냈다. **그림 17**은 비치합형 역방향 회전 이축 압출기에서 중합된 PA의 분자량과 스크류 회전수

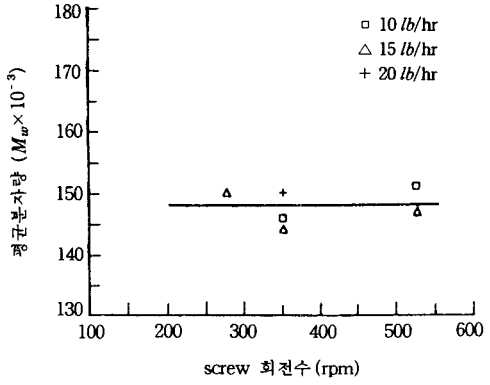

그림 17. Nylon 분자량과 screw 회전수와의 관계(비치합형 이축 screw).

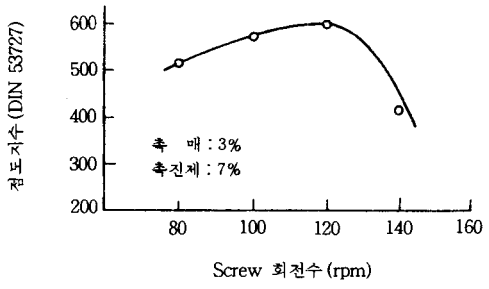

그림 18. Nylon 분자량과 screw 회전수와의 관계(치합형 이축 screw).

표 3. 반응 압출에 의해 중합된 Nylon의 분자량 분포(치합형 역방향 회전 스크류)

시 료	고유 점도	용융점(℃)	중량평균분자량	수평균분자량	분자량 분포
기존제품	0.665	237	37,672	23,843	1.58
A	0.606	233	42,785	21,829	1.96
B	0.681	240	45,382	24,531	1.85
C	0.680	237	44,090	24,495	1.80
D	0.678	237	45,670	24,423	1.87
E	0.706	238	46,285	25,431	1.82

와의 관계이며, **그림 18**은 치합형 동방향 회전 이축 압출기에서의 관계를 나타냈다. 치합형 동방향 회전 이축 압출기에서는 스크류 회전수가 커지면 중합 반응보다도 고분자 주쇄 절단에 의한 해중합이 나타나는 경향이 있다. **표 3**은 반응 압출에 의한 PA의 분자량 분포를 나타냈다.

3.2 중축합 반응의 적용

3.2.1 Polyester의 중합 반응[23-27]

압출기에 용융시킨 prepolymer를 공급하고, 촉매로는 potassium phenoxide를 사용하며 반응온도 범위는 약 300~340 ℃이다. 고유점도가 0.40인 prepolymer를 이용한 경우, 고유점도 0.57의 고분자를 얻을 수 있다. 치합형 동방향 회전 이축 압출기를 이용한 PET 중합 반응의 실시 예를 **그림 19**에 나타냈다.

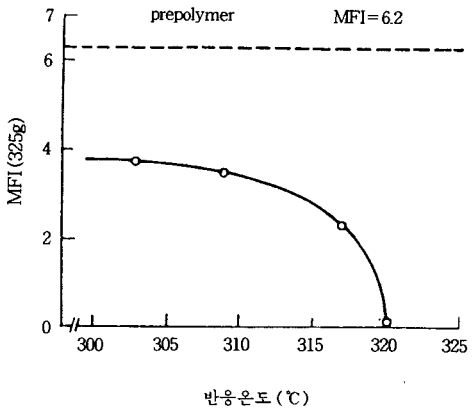

그림 19. Polyester 분자량과 반응온도의 관계(치합형 역방향 회전 이축 screw).

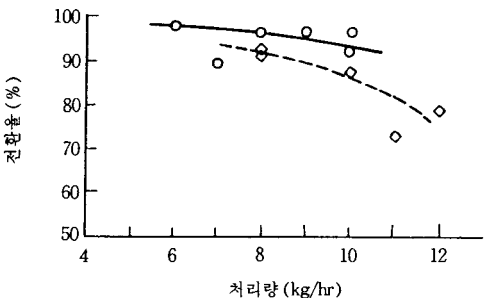

그림 20. Polyoxymethylene의 중합 반응 결과.

3.2.2 PEI(Polyetherimide)의 중합 반응[25]

원료로 고상의 prepolymer와 액상의 단량체를 혼합하여 공급하며, 원료 투입부분의 온도는 45 ℃이고 반응영역은 320 ℃정도이다. 또한 5분정도의 평균 체류시간이 필요하다. 반응정지제는 무수프탈산을 사용하며, 중합반응후 degassing이 필요하다. 반응 압출을 이용하여 합성한 PEI는 ULTEM®(GE사)으로 상품화되어 있다.

3.2.3 POM(Polyoxymethylene)의 중합 반응[28]

POM의 중합에 있어서는 반응열을 제거하는 것이 중요하며, 원료는 액체상이므로 압출기 내에서 페이트상이나 분말상으로 변화되어 압출된다. **그림 20**은 압출량과 전환율과의 관계를 나타냈다.

3.3 고분자 분자량 및 분자량 분포 제어의 응용

압출 성형시, 고분자 주쇄가 전단응력에 의해 절단되어 그 결과로 분자량 및 분자량 분포가 변화되는 것을 알 수 있다. 반응 압출에서는 이런 현상을 적극적으로 이용하여 분자량이 큰 고분자에서 유동성이 다른 각종의 grade를 제조할 수 있다.

3.3.1 Polyolefin의 분자량 및 분자량 분포의 제어[29-35]

압출기를 이용한 polyolefin 특히 PP의 분자량 제어

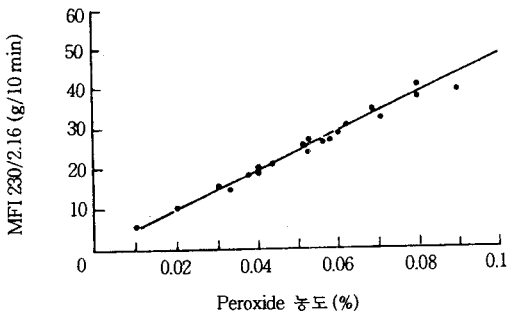

그림 21. Peroxide 첨가량과 폴리프로필렌의 유동성 관계.

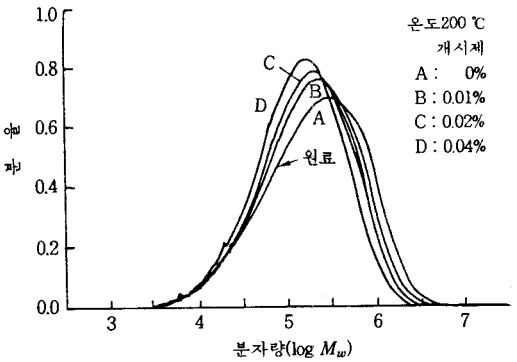

그림 22. 폴리프로필렌의 분자량 분포의 변화.

방법에는 peroxide를 이용하는 방법과 PP를 기계적, 열적으로 분해하는 방법이 있다. 모두 공업적으로 이용하는 방법으로 현재는 peroxide를 이용하는 방법이 많이 실행되고 있다.

그림 21은 peroxide 첨가량과 폴리프로필렌의 용융지수(melt index) 관계로서, peroxide의 함량이 증가함에 따라 용융지수가 증가함을 보이고 있다. **그림 22**는 반응압출에 의해 개시제의 함량에 따라 분자량 분포가 좁아짐을 알 수 있다. 이런 경향은 PP에서 뿐만 아니라 PE의 경우에서도 나타나며, 종래의 중합방식으로 제조된 고분자에 비해 특이한 재료의 물성을 보인다.

Polyolefin에 국한되지 않고 기존의 고분자를 반응 압출에 의해 분자량이나 분자량 분포를 제어하는 방법은 아직도 많은 가능성을 지니고 있다.

3.3.2 미건조 PET의 압출 성형[36,37]

폴리에스테르는 성형 가공시, 함유 수분에 의해 쉽게 가수분해되는 고분자로서, 이전의 압출 성형시 수분율을 40 ppm이하로 진공건조하여 가공하지만, degassing 효과가 우수한 이축 압출기를 이용하여 건조공정을 생략할 수 있다. **표 4**는 이런 공정을 이용하여 폴리에스테르를 건조하지 않고 이축 압출기에서 압출 성형 후의 고유점도 변화를 보았다. 건조공정을 생략한 폴리에스테르의 압출 성형은 기기 운전비 절감차원에서 유용하다고 할 수 있다.

표 4. 미건조 직접 압출에 의한 폴리에스테르의 분자량 변화

스크류 회전 (rpm)	토출량 (kg/hr)	수지온도 (℃)	진공도 (Torr)	압출전 I.V.	압출후 I.V.	I.V. 변화
210	180	282	2~3	0.541	0.543	0.002
320	284	296	2~15	0.541	0.556	0.015
340	350	300	3~16	0.541	0.535	0.006
310	190	281	8~14	0.558	0.541	0.017
320	281	302	10~15	0.558	0.535	0.023
320	330	300	12~17	0.558	0.543	0.015

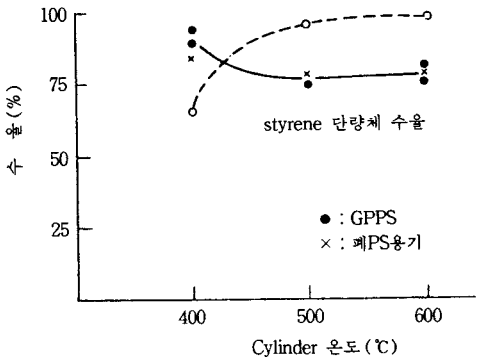

그림 23. Polystyrene 열분해에 의한 단량체 수율.

표 5. 저분자화 반응 실례

End Product	Starting Material	Type of Reaction
Indoxyl	Phenylglycine	Cyclization
Terephthalic acid	Isophthalic acid	Isomerization
Methyl methacrylate monomer	PMMA	Depolymerization
Styrene monomer	Polystyrene	Depolymerization
Glucose	Wood, Flour, Paper, H_2SO_4	Hydrolysis
Alcohol	Ester, Catalyst	Hydrolysis
Polyol	Polyurethane scrap	Hydrolysis
Sodium aluminate	Clay, Sodium hydroxide	Salt formation
Furfural	Lignin, H_2SO_4, Steam	Hydrolysis
Calcium stearate	Stearic acid, Lime	Neutralization

3.4 고분자의 저분자화 반응[38-41]

이축 압출기를 이용하여 고분자를 저분자량 화합물로 전환시키는 것이 가능하다. 이축 압출기의 배럴을 400~600 ℃로 가열하여 고분자를 압출하면 열분해에 의해 저분자 화합물로 변화된다. **그림 23**은 PS를 열분해시켜 얻어진 저분자량 화합물의 수율을 나타냈다. 외국에서는 PS를 분해시켜 styrene 단량체를 얻는 공정과 cellulose를 회석산 존재하에서 분해시켜 glucose로 전환시키는 공정이 개발되어 있다.

표 5는 동방향 회전 이축 압출기에 의한 저분자화 반응의 실례를 나타냈다.

이축 압출기를 이용하여 이런 저분자량 화합물을 얻는 공정은 향후 플라스틱 폐기물의 효과적인 처리 공정으로서 크나큰 전개가 기대된다.

표 6. 반응 압출 관련 해외 특허[42]

Patenet No.	Company	Subject
U.S. 3,233,025	Mobay Chemical Co.	Method of making polyurethanes
U.S. 3,484,414	Allied Chemical Corp.	Process for the continuous polymerization of lactams
U.S. 3,536,680	Werner & Pfleiderer	Method for producing polymerizates comprising the essential steps of kneading the reaction mixture and shearing the polymers formed
U.S. 3,608,001	Exxon Research & Eng. Co.	Controlled degradation of polypropylene in an extruder reactor
U.S. 3,634,574	Bayer	Process for the continuous production of polyamide sections or profiles
U.S. 3,642,964	Upjohn	Continuous process for the one-shot preparation of a thermoplastic noncellular polyurethane
U.S. 3,780,139	Bayer	Segment copolymers of 1,3-diene and aromatic vinyl compounds
U.S. 4,001,172	Exxon Research & Eng. Co.	Polymer with improved properties and process
U.S. 4,011,198	General Electric	Method for making polyetherimides
U.S. 4,058,654	Erdolchemie GmbH	Process for the bulk polymerization of α-olefins
U.S. 4,067,861	Ato Chem	Anionic polymerization of lactams in an extruder with controlled output rate
U.S. 4,073,773	General Electric	Melt polymerization method for making polyetherimides
U.S. 4,245,081	Bayer	Process for the production of thermoplastic polyurethane elastomer
U.S. 4,443,592	General Electric	Method for making polyetherimide
U.S. 4,463,137	Standard Oil Co.	Process for the preparation of rubber-modified thermoplastic resins
U.S. 4,486,575	Exxon Research & Eng. Co.	Process for the manufacture of halogenated elastomers
U.S. 4,501,859	Exxon Research & Eng. Co.	Process for the manufacture of halogenated polymers
U.S. 4,508,874	Firestone Tire & Rubber Co.	Impact-resistant polymeric compositions containing maleic anhydride adducts of hydrogenated polymers and graft copolymer thereof
U.S. 4,532,310		Contacting arylene sulfide polymer with oxygen in extruder by continuous processing
U.S. 4,563,506	Exxon Research & Eng. Co.	Extrusion process for preparing improved brominated butyl rubber
EPA 0,028,914	Standard Oil Co.	Manufacture of rubber-modified copolymers in an extruder type
EPA 0,124,279	Exxon Research & Eng. Co.	Improved process for the manufacture of halogenated polymers
EPA 0,160,394	Minnesota Mining & Manufacturing Co.	Continuous free radical polymerization in a wiped surface reactor
EPA 0,172,650	DuPont Canada Inc.	Polyolefin blends containing reactive agents

4. 결 론

지금까지 이축 압출기를 이용한 반응 압출 기술의 실례를 간략히 서술하였다. 반응 압출 기술은 금후에도 새로운 고분자 알로이를 개발하는 방법으로서 전개될 것이며, 단순히 압출기 내에서 화학반응을 유도하는 것 뿐만 아니라 소재의 형태학적 특성을 제어하는 것에 대한 연구가 필요하다고 할 수 있다.

해외의 수지업체에서는 오래 전부터 이 분야에 관심을 갖고 많은 연구 개발을 진행했으며 이러한 기술에 대한 특허도 출원을 하였으나, 국내에서는 몇몇 수지업체에서 개발을 하고 있는 실정이다. **표 6**은 관련 해외 특허를 정리하였다.

반응 압출은 수지업체 뿐만 아니라, 성형 가공업체, 가공 기계업체 등에서 폭 넓게 관심을 가져야 하는 분야라고 사료된다. 이러한 기술을 이용하여 기존의 성형 가공기술과 조합된 복합성형 가공기술로의 전개가 필요하겠다. 즉, 복합성형 가공기술은 반응 압출기술과 sheet 성형, 중공 성형, 사출 성형을 결합시킨 직접 성형가공이라 할 수 있다. 직접 성형가공으로 인하여 공정의 단순화 및 에너지 절약 측면에서는 매력적인 공정로 볼 수 있다. 후공정이 가능한 실례를 **그림 24**에 도시하였다.

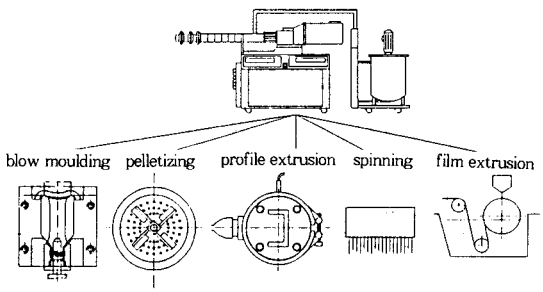

그림 24. 후공정 관련 반응 압출.

또한, 세계적으로 폐플라스틱 처리문제가 심각해지는 현황에서는 반응 압출을 이용한 처리기술의 개발도 시급하다고 생각한다. 이축 압출기를 통한 폐플라스틱 재생 기술 개발도 새로운 과제로서 관심을 가져야 할 부분이다.

반응 압출을 이용한 고분자의 합성, 가공 및 재생에 대해서 아직은 국내에서 공업화가 많이 되어 있지 않은 상황이라고 본다. 향후 학계 및 기업체 등에서 활발한 연구가 진행될 것을 기대하면서 끝을 맺는다.

참 고 문 헌

1. *Modern Plastics,* Jul., 54 (1985).
2. *Modern Plastics,* Mar., 12 (1987).
3. 酒井, 溝口, "二軸スクリュ 押出機の 特徴と 應用: リアクティブプロセシング", プラスチックス, **39**(5), 46 (1988).
4. 酒井, "二軸スクリュ 押出機を 用いたポリマーのリアクティブプロセシング", プラスチックス 成形加工學會 第1回 年會特別講演, 東京, Aug. (1989).
5. T. Sakai, "Reactive Processing of Polymers Using Twin Screw Extruders", No. 2 Int. Plast. Conf., Taipei, Sep., p. 134 (1989).
6. 酒井, "透明シリンダによる 二軸混練機の 流れ 擧動の 觀察", *合成樹脂,* **24**(11), 7 (1978).
7. 酒井, "二軸スクリュミキシングェレメント 部における 流れ擧動の 觀察", *高分子論文集,* **38**(4), 279 (1981).
8. 酒井, "混練作用に 及ぼす二軸スクリュ 溶融過程の 推定", *日本機械學會論文集,* **48**(446), 2078 (1983).
9. T. Sakai, *SPE ANTEC, Tech. Papers,* **45**, 146 (1987).
10. Devolatilization of Plastics (VDI-Verlag, 1980).
11. N. P. Stuber, *Polymer Process Engineering,* **3**, 71 (1985).
12. S. K. Dey and J. A. Biesenberger, "Reactive Extrusion of Methylmethacrylate", *SPE ANTEC 87,* Los Angeles, p. 133 (1987).
13. U. S. Patent 4,410,659 (1983), 4,463,137 (1983), 4,487,897 (1983), 4,619,979 (1983).
14. U. S. Patent 3,960,802 (1975).
15. M. E. Hyun and S. C. Kim, *Polymer Eng. Sci.,* **28**(11), 743 (1988).
16. U. S. Patent 3,233,025 (1966), 3,642,964 (1972), 3,963,679 (1976), 4,245,081 (1981), 4,261,946 (1981), 4,286,080 (1981).
17. G. Menges and T. Bartilla, *Polym. Eng. Sci.,* **27**(16), 1216 (1988).
18. G. Illing, *Modern Plastics,* **8**, 70 (1969).
19. C. S. Tucker and R. J. Nichols, *SPE ANTEC Tech. Papers,* **45**, 117 (1987).
20. C. S. Tucker and R. J. Nichols, *Plastics Eng.,* May, 27 (1987).
21. S. Shah and S. Grossman, *SPE ANTEC Tech. Papers,* **45**, 122 (1987).
22. U. S. Patent 4,067,861 (1987).
23. E. V. Gouinlock and H. W. Shatz, *J. Appl. Polym. Sci.,* **12**, 2403 (1968).
24. M. H. Mack and T. P. Chapman, *SPE ANTEC Tech. Papers,* **45**, 136 (1987).
25. U. S. Patent 3,833,546 (1973), 4,011,198 (1977), 4,073,773 (1978), 4,433,592 (1984), 4,511,535 (1985).
26. U. S. Patent 4,071,503 (1978).
27. U. S. Patent 4,415,721 (1983).
28. D. B. Todd, *SPE ANTEC Tech. Papers,* **45**, 128 (1987).
29. 酒井, 土屋, "成形加工機械によるポリプロピレンの 分子量および 分子量分布の 制御", *高分子化學,* **28**(319), 868 (1971).
30. 酒井, "ポリオレフィンの 分子量および 分子量分布の 機械力による 制御", *工業材料,* **22**, 53 (1974).
31. T. Sakai, *Japan Steel Works Technical News,* **11**, 7 (1975).
32. H Hermann and A. Dreiblatt, *SPE ANTEC Tech. Papers,* **45**, 157 (1987).
33. L. N. Valsamis and E. L. Canedo, "Mixing, Devolatilization, Reactive Processing in the Continuous Mixer", No. 6 SPE Int. Conf. Polyolefin (1989).
34. U. S. Patent 3,563,972 (1972), 3,608,001 (1972).
35. U. S. Patent 4,451,589 (1984).
36. T. Sakai, *SPE ANTEC Tech. Papers,* **44**, 860 (1986).
37. T. Sakai, "Direct Undried PET Extrusion Using Twin Screw Extruder", 5th Polymer Processing Society, Kyoto, Apr. (1989)
38. 酒井, "廢棄プラスチックの 熱分解處理", *高分子加工,* **22**, 12 (1973).
39. 酒井, "押出機方式による 廢棄プラスチックの 熱分解處理", *日本製鋼技報,* **35**, 66 (1975).
40. U. S. Patent 3,959,357 (1975).
41. U. S. Patent 4,316,747 (1982), 4,316,748 (1982), 4,363,671 (1982), 4,390,375 (1983).
42. H. Kye, Ph. D. Dissertation, Univ. of Akron, 1995.