

PVC Paste Resin 가공

김 명 호

1. 서 론

70년대 후반부터 국내 생산되기 시작한 PVC Paste Resin은 Spread Coating, Slush Molding, Dip Molding 등 다양한 응용 가공 공정이 개발되어 공업적으로 이용되고 있고, 비교적 간단하고 단순한 설비로부터 정교한 설비까지 사용 목적에 맞는 설비의 선택이 가능하여 상재류, 벽지류, 인조피혁류, 자동차 부품, 일용 잡화류 등의 제조에 널리 응용되고 있다.

본 총설에서는 Paste Resin을 이용한 가공 기술, 기초 원재료 특성 및 관련 응용 제품에 대해서 소개하였다.

2. 본 론

2.1 기초 원재료 특성

2.1.1 Plastisol Rheology

PVC Paste Resin의 가공에서는 PVC, 가소제, 안정제, 충진제, 착색제, 기타 첨가제 등을 배합하여 Plastisol을 만들거나 여기에 Solvent를 첨가하여 Organosol로 점도를 저하시켜서 Spread Coating, Dipping, Casting 등의 공정을 이용하고 있으나 Sol 자체가 지니는 Rheology에 따른 가공 공정상의 기술적인 제약이 있으므로 배합 설계시 사전 유동 특성에 대한 검토가 선행되어야 한다.

PVC Paste의 Rheology는 복합적인 요소의 영향을 받으나 가소제 함량 50% (중량비) 이상의 경우에는 Newtonian Flow의 경향을 지니나 실용상 드문 경우이며, 대부분 공업적으로 사용하는 Plastisol은 낮은 전단속도하에서는 Pseudoplastic, 중간 전단속도하에서는 Dilatancy, 고전단에서는 다시 Pseudoplastic Flow의 경향을 가진다.

Cunningham은 Plastisol을 그림 1과 같이 a) 초기에 저전 Pseudoplastic 성능을 보유하여 저점도 영역에서 최저

점도를 나타낸 후 급격히 Dilatancy성을 보여 주는 것, b) 초기 Pseudoplastic Flow에서 완전한 Dilatancy성을 보여 Shear Rate 1000S⁻¹ 주위에서 최저 점도를 나타낸 후 다시 Pseudoplastic Flow로 바뀌는 성향을 나타내는 것, c) 낮은 Shear Rate에서 완전한 Pseudoplastic성을 나타내고 높은 전단하에서는 Newtonian성을 나타내는 것의 세 종류의 전형으로 분류하였다.

예를 들면 고속으로 Spread Coating시 Dilatancy Flow의 Plastisol일 경우는 Doctor Knife의 끝에서 Build Up 현상이 일어나 표면의 평활도가 극히 저하되므로 Pseudoplastic Flow의 Plastisol을 사용해야 하며 이를 위해서 Resin Grade의 선정이 가장 중요하며 분산제, 증점제 등을 이용하여 유동특성을 바꾸어 줄 필요가 있다. Spray Coating의 경우에는 고전단 속도의 스프레이 노즐에서는 점도가 떨어져 유동이 손쉽게 일어나야 하며 코팅후 형성된 필름이 흘러내리지 않도록 저전단 속도에서는 점도가 높아야 한다.

2.1.2 레 진

Paste Resin으로는 중합도(750~1800), 입도(20 μ m이하 90% 이상), 유화제 함량(4% 이하)의 범위 것을 주로 사용하며, 일정량의 Extender Resin을 혼합하여 점도의 저하, Dilatancy Flow의 감소, 발포 성능의 향상을 얻을 수 있으나 투명도의 저하, 물리적 강도의 저하, 침강 등의 단점이 있으므로 주의하여 사용해야 하며, VAC 함량 3~

김명호

1979 서울대학교 공업화학과 (학사)

1979~ (주)럭키 산업전재가공기술연구소 책임연구원

현재

Processing of PVC Paste Resin

(주)럭키 청주공장(M. H. Kim, Lucky Ltd., 150 Song Joung-Dong, Chongju-Shi, Chungbok, 360-270, Korea)

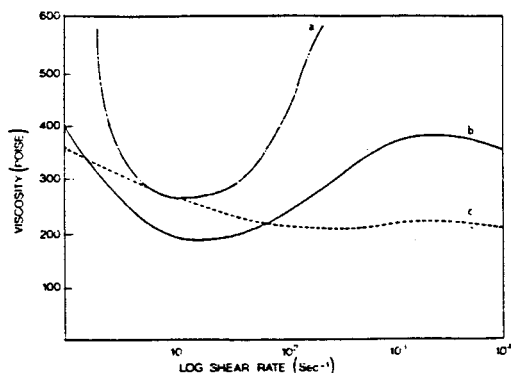


그림 1. Typical viscosity vs. shear rate curves for PVC plastisols. (Reproduced from Cunningham, SATRA Materials conference, 26, 1978.)

10%의 Copolymer를 사용하여 20~25°C의 Gelling 온도를 낮추어 내열성이 떨어지는 제품의 코팅에 이용하기도 한다. 특히 Paste Resin은 중합시 첨가된 유화제의 함량과 종류에 따라 발포 특성, 점도 특성, 전기적 특성, 흡수성 등의 차이가 유발되므로 사전 검토되어야 한다.

2.1.3 가소제

Plastisol을 형성하기 위해서 가소제를 배합하면 유연성의 증대, 인장강도의 저하, 충격저항의 증대, 저온 굴곡성의 향상, 전기적 성질 저하, 휘발감량의 증가 등 물성 변화가 동반된다.

가소제는 크게 1차 가소제와 2차 가소제로 대별되며 1차 가소제로는 Phthalic Acid Ester계, Phosphoric Acid Ester계, Adipate계, Azelate계, Sebacate계 등이 있으며 2차 가소제로는 Chloro-Paraffin계, Fatty Acid Ester계 등이 있으나 가소제의 종류는 최종 제품에 필요한 물성과 가공 공정에 필요한 점도 특성을 사전 고려하여 선정하여야 한다.

예를 들면, 제품의 저온 유연성을 보장하기 위해서는 Adipate계인 DOA DIDA를 병용 사용하여 난연성을 얻기 위해서는 TCP 등의 Phosphoric Acid Ester계를 선정해야 하며 방담성을 얻기 위해서는 탄소수 9~11의 Phthalic Acid Ester계 또는 분자량 2000~10,000의 고분자 가소제를 사용한다.

특히 장기 옥외 폭로가 요망되는 제품의 경우에는 고분자 가소제를 선정한다. 저온 Gelling 특성을 얻기 위해서 BBP류의 사용도 효과가 있다.

일반적으로 Plastisol에서 가소제의 함량비가 증가할수록 점도가 떨어지는 경향이 있으며 Newtonian Flow의 성향을 나타낸다. 저점도 가소제가 저점도 Plastisol을 형성하며, Plastisol의 점도는 가소제와 폴리머간의 Interaction에 영향을 받는데 특히 가소제의 용해력과의 관계가 있다. Plastisol의 점도 조절이 필요한 경우가 있는데 증점을 위해서는

Fumed Colloidal Silica 또는 Aluminium Stearate 계통을 첨가하며, 점도 저하를 위해서는 Polyethylene Glycol계의 계면활성제를 소량 사용하나 Plastisol의 특성이 달라지므로 주의해야 한다.

2.1.4 안정제

PVC는 열과 광에 의해서 불안정하여 분해되므로 안정제의 사용이 필요하다. 안정제는 Pb계, 금속석감제, 복합안정제, 액상 유기 복합안정제, Tin계, 유기조제 등으로 분류할 수 있다. 안정제가 가져야 할 특성으로는 Free Radical의 생성 방지 및 억제 성능을 가지고, 생성된 HCl 및 Radical을 포착할 수 있고, 생성된 과산화물을 파괴 안정화시킬 수 있어야 한다.

Plastisol용 안정제로는 분산성이 우수한 액상 유기 복합 안정제가 가장 보편적으로 사용되고 있으나 액상 안정제에 함유된 용제에 의해 점도 경시 변화가 크므로 주의해야 하며 Iso-Paraffin계 용제를 사용한 안정제를 선정하면 점도 경시 변화를 줄일 수 있다.

상재류(Cushion Flooring) 등의 발포 가공시 사용되는 Kicker 등도 안정제의 일종으로 분류할 수 있으며, 사용하는 금속염의 종류에 따라 발포제의 분해 온도를 조절할 수 있으므로 가공설비, 가공 온도와의 상관 관계를 검토하여 선정하여야 한다. 대부분의 안정제는 독성을 지니고 있으므로 최종 제품의 용도를 고려하여 무독, 저독 System을 구성하여야 하며 안정제의 종류에 따라 Staining이 유발되므로 사용시 주의해야 한다. 안정제에서 기인하는 오염으로는 유화오염과 Sulfur-Cross Staining이 있으며 안정제의 금속염이 Sulfide를 생성하여 나타난다. 유화오염은 금속염에 따라 발색의 차이가 나며 Pb계 안정제는 검은색, 안티몬계 안정제는 오렌지색, 카드뮴의 경우 황색으로 나타난다. 특히 페놀계 산화방지제, HALS와 안정제가 병용될 경우 황변 현상이 나타날 수 있으므로 주의해야 한다.

2.1.5 기타 첨가제

Paste 가공에서 추가되는 기타 첨가제로는 충전제, 착색제, Solvent, 발포제 등이 있다. 원가 절감, 점도 조절, 물성 보완 등을 위해서 사용되는 Filler는 크게 유기 Filler와 무기 Filler로 나눌 수 있으며 Paste 가공에서는 Calcium Carbonate가 가장 보편적으로 사용된다.

Cushion Flooring 등에 Cushion 감을 주기 위해서 사용되는 발포제는 유기계로 Azodicarbonamide(ADCA), Oxybisbenzenesulfonylhydrazide(OBSH) 등이 있고 무기계로는 NaHCO_3 등이 있다. 보편적으로 ADCA가 열분해시 Gas Volume이 크고 분해온도 조절이 비교적 용이하여 널리 사용되고 있다.

착색을 위해서 안료를 이용하고 있으나 안료의 종류에 따라 변태생성이 상이하므로 최종 제품의 용도에 맞는 안료 선정이 중요하다. 예를들면 Pb계 안료는 유화 오염을 방

지하기 위해서 코팅된 Grade를 선정해야 하며 옥의 사용 제품 경우 자외선 흡수제 등을 병용해야 한다. 가소제 함량이 낮은 정도가 높은 제품을 만들기 위해서 일차로는 저 점도 가소제를 선정하거나, Blending Resin을 이용해야 하나 가소제 함량이 40PHR 이하의 경우는 고점도를 나타내므로 양산성이 극히 저하된다. 내후성 및 방담성 보완을 위해 점도가 높은 고분자 가소제를 사용하거나 원가절감을 위한 고 Filler 배합의 경우도 Plastisol 형성이 어렵다. 이 경우 유기 용매를 첨가하여 Organosol을 만들어 사용한다. Organosol의 경우 Solvent 첨가량은 Solid Content(Non-volatile Content)를 80~90% 유지하는 범위에서 투입하여 점도를 저하시키나 Solvent의 용해력에 의해 점도 경시 변화가 매우 크다. 일반적으로 사용하는 용제로는 MIBK, MEK, Xylene, THF, Cyclohexanone, 알코올계 등이 있으나 사용설비의 구조, 요구 점도, 점도 경시 변화를 고려하여 용제의 함량과 종류를 정하여야 한다.

2.2 가공기술

2.2.1 Mixing

Plastisol은 고속 믹서 또는 저속 믹서에서 배합하며 고속 믹싱의 경우 Shear Stress가 크므로 분산의 균질화가 용이하나 마찰열에 의한 온도 상승에 의한 Gelation 발생의 우려가 있다. Plastisol의 온도를 면밀히 확인하면서 35℃가 넘지 않도록 주의해야 하며 이를 위해 배합 용기를 Water Jacket로 만들어 냉각수를 순환시키면서 온도 조절하는 것이 보편적이다. 특히 Vinylacetate Copolymer를 사용한 경우는 30℃를 넘지 않아야 좋다. 반면 Planetary 형의 저속 믹서를 사용할 경우 믹싱 효과가 상대적으로 떨어지므로 믹싱 시간을 길게하거나 Roll Mill 등의 공정을 추가하는 방법이 있다. 최근 발달된 설비는 탈포 설비를 갖추고 있어 믹싱과 동시에 탈포(Deaeration)를 할 수 있다. 탈포에 의해서 코팅 후 균일한 Film을 얻을 수 있으며 배합 원료 특히 레진에 함유된 수분의 대부분을 제거할 수 있다. Plastisol의 탈포는 0~10 Torr의 진공하에서 행하여지나 Plastisol의 경우 표면 수 mm 밖에 탈포가 되지 않으므로 반

드시 교반하면서 실시해야 한다. 탈포가 된 Plastisol은 일반적으로 약 24시간 정도 숙성시킨 후 사용한다. 특히 발포제가 함유된 Foaming용 배합은 숙성시키면 발포 Cell을 균일하게 얻을 수 있다. 필요에 따라 사용전 점도를 확인하여 희석제를 첨가하여 점도 조절후 사용한다.

2.2.2 Spread Coating

유연한 Substrate 상에 Knife 또는 Roll Coater를 사용하여 코팅하고 긴 가열오븐을 지나면서 용융시키는 방법으로 일반적 설비의 구성은 그림 2와 같이 (a) 권출롤, (b) Accumulator, (c) 1차 Coating Unit, (d) 1차 Gelling Oven, (e) 냉각롤, (f) 2차 Coating Unit, (g) 2차 Gelling Oven, (h) 냉각롤, (i) 권취롤로 구성되어 있다.

권출롤에는 Substrate의 장력을 조절할 수 있는 Disc Brake가 있어야 하며 EPC(Edge Point Control) 설비는 갖추면 좋다. Coating Unit는 설비의 핵심으로써 Knife Coater, Roll Coater가 널리 이용된다.

Knife Coater의 경우 그림 3과 같이 Knife Over Roll, Knife Over Blanket, Floating Knife가 있으며 Roll Coater의 경우 그림 4와 Reverse Roll Coater가 가장 보편적으로 사용된다. 경우에 따라서 Rotary Screen Coater Gravure Coater, Kiss Coater 등을 이용하기도 한다.

Knife Coater는 코팅 속도의 범위가 넓고(3~150 m/min) 코팅면이 평활하며 기계적 구조 및 조작 방법이 다양하여 용도에 맞는 설비를 찾을 수 있는 장점이 있으며 코팅량은 30~1000 g/m²의 범위에서 조절 가능하다.

Reverse Roll Coater는 설비가 고가이고 기계 구조가 복잡한 단점이 있으나 사용 원료 점도 범위가 200~50,000 cps로 넓으며, 작업중 도막의 후도 조절이 가능하고 필요 부분만 코팅할 수 있는 등 작업 편의성이 좋고 원료에 혼합된 기포가 코팅 공정에서 깨어져 Air Bubble의 혼입을 줄일 수 있는 장점이 있다. Gelling Oven의 열원으로 열매유, IR Heater, 적화 등의 방법이 있으나 온도조절이 용이한 것이 좋으며, 특히 열매유에 의한 열교환 열풍로 방법일 경우 ±1~2℃의 범위까지 온도를 조절할 수 있다.

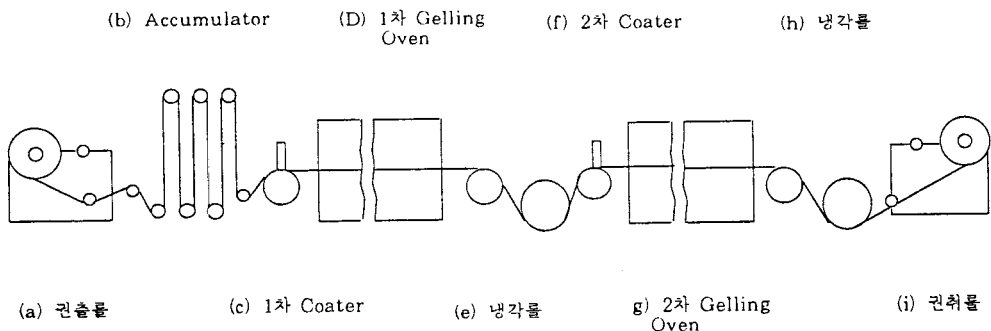


그림. 2. Spread coating 설비.

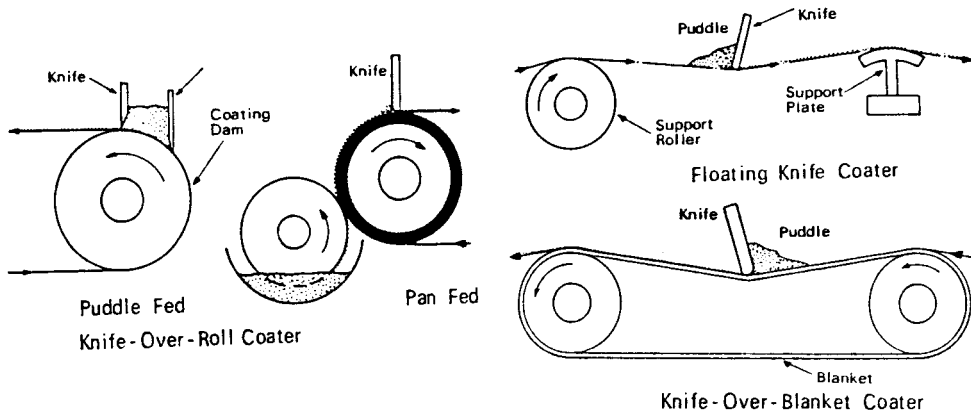


그림. 3. Knife coater의 종류.

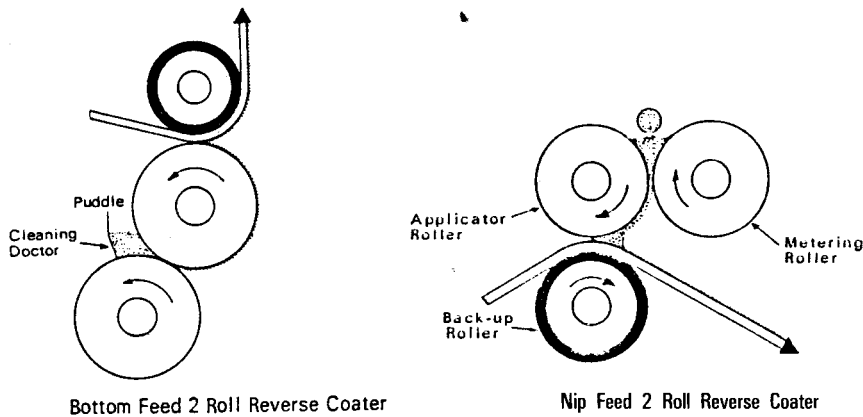


그림. 4. Reverse roll coater.

Spread Coating 방법에 의해서 제조되는 상품으로 인조 피혁(Artificial Leather Cloth) 타포린, 상재류, 벽지류, Carpet Backing 등이 있다.

2.2.3 Dipping

Plastisol을 금형의 외부에 코팅, 젤링하는 방법으로 비교적 소자본의 투입으로 대량 생산이 가능하며 장갑의 제조 및 금속표면 보호층 코팅 등에 이용이 되고 있다. Hot-Dipping에는 두가지 방법이 있는데 먼저 120~140℃로 금형을 예열한 후 Semi-Gelled Plastisol의 층이 형성될 때까지 Dipping시킨 후 천천히 젤링되지 않은 Plastisol의 방울이 떨어지지 않을 속도(보통 1~4 cm/min)로 꺼내어 오븐에서 용융시키는 방법으로 부피가 큰 제품은 경제성이 떨어진다. 두번째 방법으로는 금형을 160~220℃로 예열한 후 Plastisol에 담금후 수초내에 꺼내어 금형의 열로 Semi-Gell시킨 후 오븐에서 용융시키는 방법으로 주로 작은 제품의 대량 생산에 이용하고 있다. 용융된 제품은 냉각수조에 담구거나, 물분사, 공냉 등의 방법으로 50~60℃ 정도까지 냉각시킨 후 탈형시킨다. 온도를 너무 떨어뜨리면 탈

형이 곤란한 경우도 있다.

Cold-Dipping에서는 금형의 Pre-Heating없이 Plastisol에 담구어서 꺼내어 오븐에서 젤링시키는 방법으로 점도가 너무 낮을 경우 형성 필름이 얇아지므로 이를 방지하기 위해 0.5~1.0% 정도의 Colloidal Silica를 사용하여 Thixotropic하게 만들어 주어야 한다.

예열하기 곤란한 큰 제품들은 Cold-Dipping을 많이 사용하며 특히 양측면은 초기 Gelling시 점도 저하에 의해 흘러내리면서 얇아지므로 이의 방지를 위해서 급격히 온도를 상승시켜야 한다. Cold-Dipping에서 사용하는 Plastisol은 대부분 Thixotropic 성향을 나타내어 탈포가 극히 어려우므로 Dipping시 공기가 들어가지 않도록 극히 주의해야 한다.

Dipping에 의해서 자동차의 Gear Shift Boot, 청진기 튜브, 의료용 장갑을 만들고, Dip Coating에 의해서 공구 손잡이 코팅, 금속보호막, 전기 절연막을 제조하고 있다.

2.2.4 Rotational Molding

금형은 왁스 모형으로 부터 전기동으로 만든후 Plasti-

sol에 사용하는 안정제와 구리간의 화학반응을 방지하기 위해서 니켈판으로 내부면을 형성시켜 사용한다. 사전 계산된 일정량의 Plastisol을 금형에 넣은 후 금형을 오븐으로 이동시켜 상하좌우로 회전시키면서 200°C~220°C의 열풍으로 가열 Gelation시킨 후 냉각수를 분사시켜 50°C 정도로 냉각시킨 후 탈형시킨다.

특히 Rotational Molding에서는 겔링되면서 탈포가 잘 되어야 하는데 이의 촉진을 위해서 0.03% 정도의 실리콘계 소포제를 첨가하면 효과적이다.

Rotational Molding은 가공설비가 복잡하여 비용 및 설치 면적이 큰 단점이 있으나 대량 생산으로 제조단가를 낮출 수 있는 장점이 있다. 이 방법은 공(배구, 농구공), 인형 및 자동차 부품의 제조에 응용된다.

2.2.5 Slush Molding

금형을 설계된 두께로 Plastisol이 겔링될 수 있을 정도로 충분히 예열시킨 후, Plastisol을 투입하여 겔링될 때까지 방치시킨 뒤 여분의 원료를 제거하고 오븐으로 이동시켜 Semi-Gelling된 Plastisol을 용융시킨 후 냉각, 탈형시키는 방법이다. 경우에 따라서는 냉각된 금형에 Plastisol을 채운 후 일정 두께가 형성될 때까지 가열시켜 겔링되지 않는 여분의 Plastisol을 제거하는 방법을 사용한다. 이 방법은 금형의 섬세한 무늬를 제품의 표면으로 복제하는 데는 우수하나 표면 기포가 발생하기 쉬운 단점이 있다. Slush Molding에서는 Semi-Gelling후 과잉의 원료를 제거하는 것이 Rotational Molding과의 차이 점이다. Slush Molding에 의해서 자동차의 Gear Shift Boot, Arm Rest, Head Rest, 계기판 및 도로의 Safety Cone, 인형과 장난감의 제조에 널리 이용되고 있다.

2.2.6 기타 가공 방법

공업적으로 상기 소개된 방법 이외에 Casting(Open Casting, Closed Casting) Spray Coating, Silk-Screen Coating 등이 이용되고 있다.

3. 결 론

국내에서 공업적이 많이 이용되고 있는 가공 방법을 중

심으로 기초원재료 특성, 응용 제품에 대해서 간략히 정리하였다.

PVC Paste 가공은 현재까지 개발된 일반적 가공 공정 외에 복합 응용 기술의 개발과 PVC와 타 Polymer 소재와 복합 사용이 향후 중요한 과제로 남아 있다. 예를 들면, Calendering 방법과 Coating 방법을 같이 응용한 제품의 개발이 필요하고 PMMA와 PVC를 같이 사용하여 물성의 한계점을 극복하는 응용 기술이 기대된다.

아울러 PVC의 폐기가 국제적인 환경문제의 핫 이슈로 제기되어 향후 사용상 제약이 심해질 것으로 판단되므로 Recycle 문제에 대한 근본적인 검토가 있어야겠다. 독일과 같이 Resin업체가 공동 출자하여 별도 회사를 만들고 관련 학계 및 연구소가 포함되어 Recycle된 PVC를 재활용하여 제품으로 개발하는 경우도 고려되어야 한다.

참 고 문 헌

1. Irvin I. Rubin, "Handbook of Plastic Materials and Technology", Robinson Plastics Corporation (1991).
2. Leonard I. Nass "Encyclopedia of PVC", Marcell Dekker, INC (1986).
3. R. H. Burgess, "Manufacture and Processing of PVC", Applied Science Published Ltd. (1985).
4. 原崎勇次, "Coating工學", 朝倉書店 (1971).
5. J. Brandrup, "Polymer Hand Book", Wiley Interscience (1989).
6. Herbert L. Weiss, "Coating and Laminating Machines", Converting Technology Company (1977).
7. Mark Herman F. "Encyclopedia of Polymer Science & Engineering", John Wiley & Sons (1989).
8. 淺井治海, "최근의 염화비닐 수지의 진보(9)", Polymerdigest (1993. 4).
9. Cunningham, J. A., "Satra Materials Conference", Brighton (1975).
10. 원현수, "페이스레진 가공 기술과 안정제", Plastic Science (1992. 9).
11. Huls, "Resins for Pastisols", Huls Chemische Werke (1976. 12).
12. Koleske J. V. & Wortman, L. H., "Polyvinyl Chloride", Macdonald (1969).