

Paste PVC 加工技術(I)

(plastisol의 配合技術)

俞炳泰*

I. 序 言

Vinyl plastisol과 organosol이 새로운 配合原料들(樹脂, 可塑劑, 安定劑 및 充填劑)과 優秀한 加工機械의 出現으로 最終製品의 用途가 크게 늘어가고 있다.

이에 關聯하여 各各의 配合成分의 影響 및 相互作用과 加工裝置의 機能을 잘 理解하는 것이, 配合者나 使用者が 어떤 特定用途에 맞게 가장 좋은 製品을 얻게 하는데 도움을 줄 수 있다.

Plastisol의 基本成分은 PVC樹脂(homopolymer 또는 copolymer)와 可塑劑이다. Organosol도 비슷한 成分으로 되어 있으며 單只 分散 또는 稀釋劑로서 振發性 溶劑를 可했을 뿐이다. Plastisol과 organosol은 以上 두 가지 主成分以外에 熱 및 光 安定劑, 充填劑, 着色劑, 潤滑剤를 包含하고 있으며 發泡製品에는 發泡剤와 界面活性剤가 들어 있다.

各成分의 適切한 配合에 따라 여러가지 特性이 있는 vinyl plastisol을 만들수 있는데 即, 低溫可塑性, 低揮發性 및 處理된 溶融 plastisol製品을 為한 FDA忍可와 溶融되지 않은 plastisol을 為한 優秀한 粘度 安定性이다.

2. plastisol의 配合

PVC paste樹脂은 모든 plastisol配合에 基本成分이다. 이와같은 樹脂는一般的으로 polymer의 形態(homopolymer 或은 copolymer), 分子量 및 粒子의 크기와 모양으로 區分된다. Homopolymer와 copolymer의 重要的한 差異는 이들의 溶融溫度이다. Copolymer는一般的으로 oven狀態, 加工速度 또는 熱에 敏感한 物質로 因하여 低溶融溫度가 必要한 工程에 쓰인다. 溶融溫度는

copolymer內의 comonomer의 含量이 增加함에 따라 減少하는데 即, 3% copolymer가 納는데 150~160°C의 溫度가 되어야 하는데 反해 7% copolymer는 130~140°C에서 正常的인 物理的 強度를 낼게 된다. 一般的으로 homopolymer(單重合物)는 170~180°C以下의 加工溫度에서 完全히 溶融狀態에 到達하지 못한다.

製品에 必要한 物理的 特性을 나타내기 為하여 樹脂의 重合度를 考慮하여야 한다. 높은 重合度의 樹脂는 높은 物理的 特性을 나타내는데 이를 加工하는데는 낮은 重合度를 갖는 樹脂보다 더욱 多은 熱이나 더 오랜 熔融時間이 必要하다. 故로 優秀한 加工條件을 만드는데는 重合度를 考慮하여 樹脂를 選擇하여야 한다.

Plastisol의 粘度에 影響을 주는 因子와 粘度의 安定度는 樹脂粒子의 크기와 모양에 左右되는데 paste樹脂中에 包含된 적은 粒子部分이 비록 매우 가늘거나 거친다 하여도一般的으로 0.5~2 micrometer의 粒子範圍이다. 樹脂粒子가 가늘면 가늘수록 같은 容積에 比해 넓은 全面積을 가지며 높은 可塑剤吸收性을 나타낸다. 따라서 이와같은 樹脂는一般的으로 高粘度와 낮은 plastisol老化性을 나타낸다. 이와 同一한 原理가 粒子모양에도 成立되는데, 不規則의 粒子모양을 가진 樹脂보다 더 넓은 表面性을 가지며 더욱 高粘度物質을 만들 수 있다.

混合用 樹脂는 加工製品의 價格을 낮추기 위하여 plastisol組成에 자주 쓰이는데 粒子徑이 20~150 micrometer로서 比較的 크며 copolymer와 homopolymer兩쪽에 다 쓸 수 있다.一般的으로 이混合用 樹脂는 낮은 oil吸收性 때문에 規定된 可塑剤量에서 plastisol의 粘度를 낮게 한다. 故로 plastisol에 이 樹脂를 加하면 加工表面이 매끈하지 않고 微粒子가 나타나는 狀態가 되며 表面의 光澤을 죽이는 効果의 方法으로 쓰인다.

Plastisol에 두번째로 重要的한 成分은 可塑剤이다. 이는一般的으로 構造와 機能으로 區分되는데, 構造의 으

* 化工技術士(高分子製品)

로는 單量體와 重合體로 區分되고, 機能의으로는 第1可塑劑와 第2可塑劑로 區分된다. 單量體의 可塑劑로는 1鹽基酸과 2鹽基酸의 單純 monoester이나 diester或은 1價 alcohol類이며, 重合體의 可塑劑로는 2鹽基酸의 複合 polyester과 2價 alcohol類이다. 重合體의 可塑劑는 單量體의 可塑劑보다 높은 重合度를 갖고 있으므로 單量體보다 높은 粘度를 나타내며, plastisol配合에 結果的으로 이롭지 못하다. 이로 因하여 重合性可塑劑가 비록 非移行性特性과 우수한 耐化學藥品性을 가졌음에도 불구하고 比較的 曼 쓰인다.

1次 可塑劑는 規定된 使用量에서 使用樹脂에 높은 相溶性을 나타내며, 2次 可塑劑나 增量劑는 制限된 相溶性을 나타내지만 plastisol의 粘度安定性을 向上시킬 수 있으며 主로 組成物의 價格低下目的에 쓰인다.

製品에 必要로 하는 伸張性이나 柔軟性을 주기 爲하여 plastisol에 必要한 可塑劑의 量은, 使用하는 可塑劑의 効果에 左右된다. 極少數의例外는 있지만 大部分의 効率의인 可塑劑는 역시 가장 잘 溶解되거나 가장 빨리 熔解된다.

다음 表는 可塑劑의 効率과 溶解力이 減少되는 代表의인 可塑劑를 나타낸다. 이中 Dioctyl phthalate는 가장 널리 쓰이는 汎用 可塑劑로서 이의 特性은 때때로 다른 可塑劑의 効率性을 比較하는 尺度로서 쓰인다.

- Butyl benzyl phthalate
- Tricresyl phosphate
- Butyl octyl phthalate
- Dioctyl phthalate
- Diisoctyl phthalate
- Diisodecyl phthalate
- Ditridecyl phthalate
- Dioctyl adipate

다음 表는 각各의 可塑劑 特性에 따라 plastisol에 나타나는 性質을 表示하였다.

表

plastisol性質	可塑劑
低融點.....	butyl benzyl phthalate, butyl octyl phthalate, tricresyl, phosphate.
低粘度.....	n-octyl, n-decyl phthalate, dicapryl phthalate, diisodecyl adipate, low-sol-vating primaries, low viscosity secondaries.
高粘度.....	butyl benzyl phthalate, tricresyl phthalate polymerics, high-solventing monomers.

難然性.....	phosphates, chlorinated waxes
光 및 熱安定性.....	epoxidized oils
電氣的特性.....	trimellitates, phthalate可塑劑의 電氣用, ditridecyl phthalate.
低溫柔軟性.....	adipates, azelates, sebacates, linear phthalates,
低揮發性.....	polymeric, trimellitates, linear phthalates, diisodecyl phthalate.
污點抵抗性.....	butyl benzyl phthalate, high efficiency primaries, 或은 低可塑劑含量
低移行性.....	polymeric, trimellitates.
霧抵抗性.....	polymeric, trimellitates, n-octyl, n-decyl phthalate, ditridecyl phthalate
락카損傷抵抗性.....	isophthalates, trimellitates.

비닐 重合體는 熱과 光에 依해 劣化되기 쉬우므로 plastisol組成物에 安定劑를 加하여야 한다. 이 安定劑는 두가지 機能을 갖는데, 하나는 熱에 依해 劣化되어서 分解되어 나오는 鹽酸을 吸收하는 것과, 다른 하나는 加工工程中에 일어나는 脫色現象을 防止하는 것이다. 이와같은 安定劑는 plastisol組成物에서 잘 分散되고 老化現象이 없어야 하고 紫外線을 吸收하여야 하며 또한 無毒性이어야 한다. 그러나 한가지 安定劑가 이와같은 모든 特性을 滿足할 수 없으므로 각各의 用途에 맞게, 特性을 가진 여러 安定劑를 잘 選擇하여 配合하여야 한다. Plastisol에 主로 쓰이는 安定劑는 barium-cadmium-zinc type이거나 이들의 여러가지 變性品이다. 여기서 barium은 長期間의 安定劑役割을 하고 cadmium은 光安定性을 좋게 하며 zinc는 短期의 熱抵抗性을 向上시킨다. Epoxidized oil과 phosphite chelate들을 普通 barium-cadmium-zinc 安定劑와 함께 使用한다. 이中 phosphite類 安定劑는 熔融 plastisol의 着色과 구름이 끼는 것을 防止하며, epoxidized oil類는 紫外線에 依한 劣化防止를 시켜 준다. 만일 plastisol이 FDA規約에 따라야 할때는 calcium-zinc 安定劑로 使用하여야 한다.

最終製品을 딱딱하게 하기 爲하여는 plastisol에 可塑劑를 적게 使用하여야 하는데 이와같은 plastisol은 加工하기에 너무 粘度가 커서 힘들게 된다. 故로 作業性을 좋게 하기 爲해 粘度를 낮추는 方法으로 이와같은 plastisol에 挥發性溶媒를 때때로 넣는데 이를 plastisol에서 organosol로 되었다 한다. 여기에 쓰이는 液狀成分은 각각의 organosol에 影響을 주는데 分散 및 稀釋劑의 役割을 한다. 稀釋劑는 낮은 溶解力を 가졌으며單獨으로 使用하거나 높은 溶解力を 가진 分散劑와 함

께 사용할 수 있다.一般的으로 두成分은 Organosol의全體 流性學의 特性에 맞도록 함께 쓴다.典型的인 稀釋劑는 廉價의 炭化水素와 脂肪族 溶媒이여, ketone과 芳香族 溶媒과 같은 分散劑는 實事上相當히 極性이여, plastisol系에 있는 樹脂의 濕潤과 分散作業을 크게 한다. Organosol은 처음 混合하는 동안 溶媒를 加하여 만들거나, 바로 使用하기 前에 plastisol에 溶媒를加하여 만들수 있는데, Organosol을 使用하는데 있어重要한 것은 溶融시키기 前에 이 溶媒를 全部 날려 보내야 한다는 것이다. 만일 이 過程이 잘 이루어 지지 않으면 最終 被膜이 부풀어 오르거나 表面크랙킹이 생길 수 있다.

發泡 plastisol製品은 發泡劑를 加해서 만들수 있는데 獨立氣泡로 된 發泡製品을 만들기 為하여는一般的으로 發泡劑로 azodicarbonamide를 使用한다. 安定劑와可塑劑와 함께 使用 發泡劑의 粒子크기를 잘 選擇하여, 주어진 加工溫度에서 要求되는 發泡氣泡構造와 密度를 가진 製品을 生產하게 할 수 있다. 例를 들면 160~167°C程度의 熔融溫度를 가진 樹脂을 使用할 때는 plastisol內部에서 氣泡의 滯在가 되어지는 171°C에서 分解되는 發泡作業이 이루어 지도록 하여야 한다. 開放氣泡를 가진 發泡物도 역시 化學的인 發泡劑를 써서 만들수 있는데, 여기서는 發泡劑를 plastisol의 熔融溫度 以下의 溫度에서 分解되는 것을 使用 하여야 하며, 이외 發泡作業은 깨스가 아직 液狀으로 된 部分을 自由로 허 움직일 수 있으며 結果的으로 相互泡과 連結된開放氣泡가 된다. 이와 다른 方法으로는 plastisol의 機械的 泡沫로서開放氣泡의 發泡物을 만들수 있다. 機械的 發泡物은 發泡劑가 들어 있지 않고 代身 plastisol이 發泡機械를 通해 나가는 過程에서 泡沫이 生기며 物質上에 要求되는 두께로 直接 knife(날)塗布를 함으로서 이와같은 것이 이루어 진다. 이 方法에서 silicone界面活性劑를 쓰는데 이는 泡의 크기와 氣泡의 密度 및 泡의 安定度를 調節하기 위한 것이다.

充填劑도 主로 原價를 낮추기 為하여 plastisol에 쓰이는데 이것을 加하면 製品에 不透明性, 電氣的 特性, 接着性的 減少 및 光澤性 低下等의 影響을 준다.一般的으로 plastisol에 쓰이는 充填劑는 粉粹나沈降된 炭酸칼슘, 粘土, chalk, 硅酸鹽 및 아스베스트를 使用하는 데 그量은 plastisol系에 80~100部까지 使用 할 수 있으나 普通 10~30部를 使用한다. 만일 너무 많은量을 使用하면 物理的 特性이 빨리 떨어질 수 있다. 充填劑를 使用할 때의 不利한 點은 粘度의 增加로서 充填劑의量이 클 때는 plastisol內에 넓게 갈아 앉을 可能성이 있다. 理想的으로 充填劑는 아주 均一하고 純度가 높

아야 하며 吸油性이 낮아야 하며 微粒子 이어야 한다. Plastisol에 顏料를 섞을 때는 顏料가 plastisol에 完全히 分散되었는지 注意하여야 하는데 이는 高速混合機를 써서 可塑劑에 乾燥顏料를豫備分散시켜야 한다.一般的으로 使用되는 顏料로는 酸化티탄, 카본블랙과 酸化鐵이다. 또한 高價의 有機顏料도 쓰이는데 이는 製品에 光澤과 色相을 좋게 한다.

Plastisol에는 界面活性劑가 쓰이는데 이는 plastisol의粘度를 降低시키고粘度變化를 避ける 脫泡現象을 向上시킨다. 化學的으로 界面活性劑의 大部分은 ethylene glycol, diethylene glycol이나 polyethylene glycol의 ether이거나 ester型이다. plastisol에 界面活性劑를 加하면 plastisol의 界面張力を 낮추므로서 주어진 特性을 向上시킨다. 界面活性劑의 普通使用量은 0.5~1.5部이다.

特殊用途에는 plastisol이 高粘度이고 疑可塑性比가 要求되는데 이와같은 流動性을 가진 plastisol은 加하는 可塑劑量을 減少시키면 된다. 그러나 만일 特殊한 硬度가 要求될 때에는 可塑劑를 많이 쓸 수 없으며, 特殊한 thickener가 必要하다.

이와같은 thickener는 機械的인 힘으로 쉽게 破壞되는 弱한 結合手와 構造를 만든다.典型的인 thickening劑는 아주 微細하게 粉粹된 silica나 特殊 微粉粘土製品이다.

Plastisol에는 潤滑劑로 여러가지 왁스나 脂肪酸 amide類를 쓰는데, 이들은 加工工程인 Rotational 또는 Slash Molding工程에서 目的物이 잘 빠지도록 하는 離型劑의役割을 한다. 이들은 또한 torque값을 낮추며 塗布된板製品에 붙는 것을 막는다. 適當한 反應性이 있을 때低粘度液狀의 反應性 單量體를 plastisol에 加할 수 있는 데 이는 熱硬化性樹脂와 類似하게 딱딱하고 架橋化되어 比較的 不溶性의 製品을 만들기 為함이다.

3. plastisol의 特性

Plastisol 및 Organosol의 特性은 使用되는 組成物의成分과 採擇되는 混合順序에 左右된다. 그러나 각각의成分의相互作用때문에 한成分의 變化는 plastisol內의特性에는 하나以上의 複合的인 變化를 가져온다. 例를들면 dioctyl phthalate를 使用한 plastisol을 더 빨리熔融시키기 為하여 變性시킬 때는 可塑劑로서 butyl benzyl phthalate로 全部 또는一部를 代置함으로서 이를 수 있다. 이때 butyl benzyl phthalate의 樹脂에 대한 높은 溶解力 때문에 plastisol의粘度는 增加되고 여

기예 더하여 plastisol의 熔融溫度는 낮아진다. 이와같은 二重應答은 꼭 必要한 것이 아니다. 配合者는 주어진 plastisol成分의 變化가 複合的인 影響을 준다는 것에 注意하여야 한다.

Plastisol의 粘度는 다음과 같은 여러가지 因子에 依해 左右된다. 即,

- 樹脂의 粒子크기 및 種類
- 可塑劑의 種類와 量
- 界面活性劑의 使用
- 充填劑의 種類와 量
- plastisol의 溫度
- 混合順序

熔融 plastisol의 硬度는 主로 組成物內에 있는 可塑劑의 量과 効率에 影響을 받는다. 硬度를 낮추기 為하여는 可塑劑量을 增加시키거나 더 効率의인 可塑劑를 쓸수 있다.

Plastisol이나 organosol의 熔解溫度는 樹脂의 種類, 分子量 및 使用되는 可塑劑에 따라 달라진다. 中重合度의 homopolymer는 約 171~175°C에서 熔融되며 高重合度의 것은 高熔融溫度가 必要하다. 7%의 vinylacetate를 含有한 copolymer는 135°C에서 녹을 것이다, comonomer含量이 적어지면 溫度는 代身增加 할 것이다. 또한 熔融溫度는 높은 溶解性可塑劑를 使用하여서 낮출수 있다.

熔融 plastisol組成物의 物理的 強度特性은 主로 樹脂의 重合度, 使用되는 可塑劑의 量과 種類, 充填劑의 量 및 加工熔融條件에 左右된다. 가장 높은 引張과 引裂強度는 充填劑를 조금 쓰거나 아주 안쓰며 可能한限 여러 다른 條件에 充足되면 적은 量의 可塑劑를 使用한 高重合度樹脂를 써서 이를수 있다. 또한 完全한 熔融狀態로 만들기 為해充分한 加工時間과 溫度를 가져야 한다. 熔融된 製品의 伸張率을 높이기 為하여는 可塑劑量을 增加함과 同時に copolymer를 써서 이를수 있다.

低溫에서 柔軟性을 維持하기 為하여는 adipate, sebacate, azelate 및 linear phthalate類의 可塑劑를 섞는 데 이와같은 可塑劑를 40~50部 加하여 約 -50°C까지 製品이 부러지거나 부스러지지 않게 할수 있다.一般的으로 低溫柔軟性은 可塑劑量을 增加시켜서 向上시킬 수 있다.

熔融된 plastisol sample의 表面光澤度는 反射光의 量을 測定하는 光澤測定器로 測定할 수 있는데, 光澤度는一般的으로 plastisol內의 固形成分의 粒子크기에 따라 決定되거나 또는 molding作業의 境遇에는 mold上表面의 研磨程度나 光澤度를 말한다. 높은 光澤表面製

品을 얻기 위하여는 微細粒子의 paste樹脂와 充填劑를 使用하여야 하며 거칠은 混合用樹脂(Blending Resins)나 充填劑는 쓰지 말아야 한다. 또한 熔融은 可能한限 完全하게 하여야 한다. Molding作業에서는 mold表面을 잘 研磨하여야 한다.

熔融 plastisol의 透明度나 光透過度는 熔融作業의 程度, 可塑劑와 安定劑의 種類 및 使用되는 樹脂의 量과 種類에 따라 調節된다.

熱安定性은 使用되는 熔融加工條件에 左右된다. 普通 plastisol에는 barium-cadmium-zinc液體 安定劑가 쓰이며 大部分의 製品에는 3部의 安定劑量으로 充分하다. 좀 멀 까다로운 工程이나 低熔融用 copolymer樹脂가 쓰일 때는 若干 安定劑量을 낮추어도 된다.

Plastisol組成物은 強한 有機溶媒나 약카溶媒나 鹽素化溶媒에 抵抗性이 弱하다. 特히 低溫에서組成物에 phthalate可塑劑가 使用될 때에 無機物은 PVC組成物에 거의 影響이 없다.

4. plastisol의 混合

비록 比較的 單純한 搅拌이나 混合技術이 plastisol을 만드는데 必要하지만 混合裝置는 이에 適切한 것을 選擇하여 使用하여야 한다. 또한 batch와 batch사이에 均一한 單一製品이 되게 하기 為하여 標準 混合順序가 必要하다.

混合機內에서의 첫번째 機能은 樹脂사이에 엉켜 있는 것을 液體媒體內에 잘 分散되도록 하는 것이다. 이와같은 目的을 達成하기 為하여는 樹脂粒子가 混合하는 동안 發生하는 熱을 最少로 하도록 하여야 한다. 만일 溫度가 調節되지 않고 混合으로 熱이 過大로 發生하도록 두면, 高粘度와 나쁜 粘度安定性 때문에 樹脂에 너무 빠른 溶解現象이 일어날 수 있다. 混合溫度는 混合하는 동안 계속 32°C를 維持하여야 한다. plastisol을 使用하기 前의 贯臘條件도相當히 重要한데, 粘度의 形成을 最少로 하기 為하여 27~30°C以下의 贯臘溫度를 維持하는 것이 좋다. 또한 plastisol은 濕氣와 外部의 다른 不純物이 混入되지 않도록 密閉容器에 贯臘하여야 한다.

4.1. 混合裝置

高速溶解裝置는 高回轉 날개型 混合 blade를 가졌는데, 이는 水壓으로 높이를 調節할 수 있는 上部 支持의 垂直샤프트의 下部에 裝置되어 있다. 이와같은 型의

混合機는 높은 剪斷力を 일으켜 热을 크게 發散할 危險이 있으므로 普通 低粘度操作에 쓰인다. 热의 發散을 줄이기 為하여 強한 剪斷力を 混合容器에 고루 分散시키기 為하여 混合날개를 容器內에서 移動시켜 混合토록 한다. 高速混合機는 樹脂를 빨리 分散시킬 수 있으며 batch의 크기에 따라 다르나 普通 混合時間이 約 15~30分이다.

Paste와 dough混合機는 低速度用으로 쓰이지만 계속적 인 반죽으로 比較的 均一한 分散을 이룰 수 있다. 어 러가지 型이 쓰이는데, 回轉날개가 하나이거나 두개인 型이 있으며 二重運動을 하거나 惑星과 같은 運動을 하는 것이 있다. 이와 같은 低速混合機를 使用하는 理由는 高粘度이고 반죽과 같은 組成物이라도 混合하는 동안 過剩의 热發散을 막기 為함이다. 그러나 混合時間이 約 40~60分이 걸린다는 것과 한 batch가 約 1,000 리터로 制限된다는 短點이 있다.

모든 plastisol生產에 工業的으로 適用될 수 있는 適切한 混合機가 쓰이기 始作하고 있다. Nauta混合機라는 이 機械는 自己軸上을 回轉하는 나사형 날개의 攪拌器가 裝置된 거꾸로된 圓錐型容器와 軸方向, 惑星方向 및 重力方向의 混合을 주는 容器內部 周圍를 同時に 回轉하는 것으로 構成되어 있다. 이 機械는 넓은 粘度範圍의 plastisol을 取扱 할 수 있다. 이와 같은 型의 混合機로는 特殊한 paste狀 plastisol이라도 낮은 摩擦熱이 發生한다. 또한 이 機械는 脫泡裝置에도 適用될 수 있는데 普通 어떠한 量의 處理라도 混合과 脫泡를 하

는데 約 1時間에 이를 수 있다. 適用되는 1回 處理量은 頂上用의 小型으로부터 $20M^3$ 의 大型까지 할 수 있다. 其他 여러 가지 高剪斷型 및 低剪斷型이 쓰이는데 이는 最終 製品 性質에 따라 決定된다. 例를 들면 低剪斷率을 가진 低粘度 plastisol을 쓰는 곳에는 低速 paddle混合機와 變形된 ribbon混合機가 使用될 수 있고, 半일 分散性이 非常 重要하면 混合機는 colloid mill, 3段 roll paint mill 或은 pebble mill을 쓸 수 있다. 그러나 特別한 境遇을 除外하고 이와 같은 型의 混合機는 너 무 많은 热을 發散하므로 安全한 plastisol混合이 어려우며, 使用에 慎重을 期하여야 한다.

4.2. 混合技術

高速混合機는 低粘度(高可塑劑級)系에 쓰인다. 이混合機에는 처음에 얼마간을 豫備混合을 為해 液狀成分을 一定量 加하고, 樹脂와 다른 乾燥成分은 그 以後에 加한 다음 모든 粉末이 잘 分散될 때까지 混合을繼續한다. 다음에 液狀成分의 殘量을 加한 다음 順序에 따라 混合을 完了 한다.

低速混合機는 普通 高粘度 plastisol(低可塑劑級)에 쓰이는데, 組成物內의 可塑劑量에 따라 다르나 全體가 된 반죽型에서 얼마간 混合되도록 液狀物質을 적은 量 갖도록 한다. 이와 같이 하여 目的한 만큼 分散이 이루어 지거나 混合物의 溫度가 增加하기 始作하면 나머지 液狀分을 넣고 混合을 完了시킨다.前述한 바와 같이

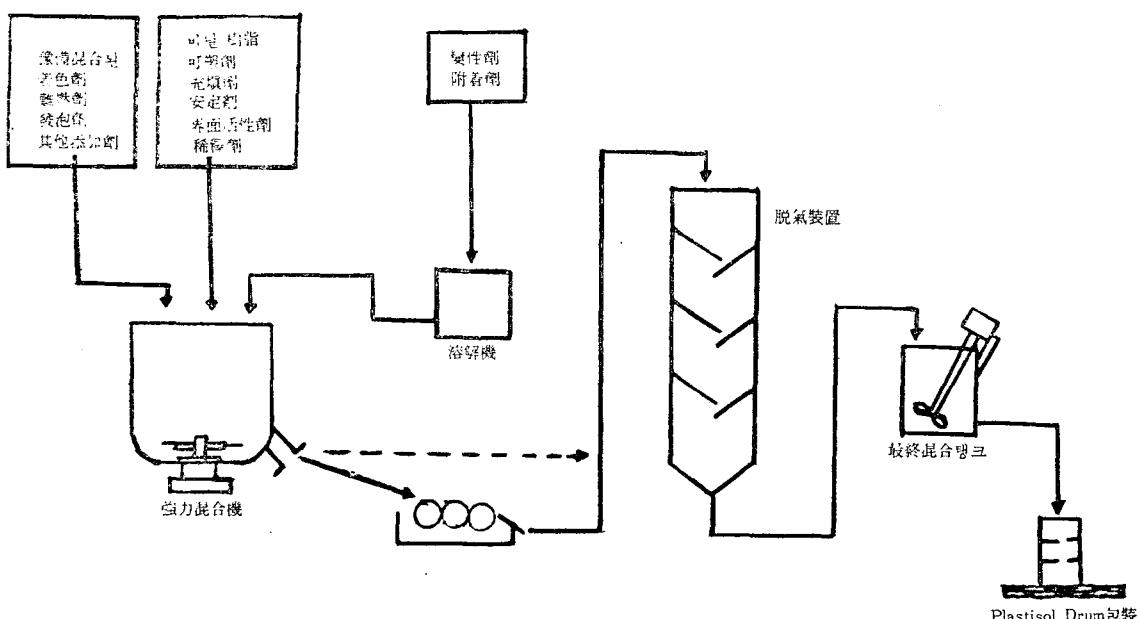


그림 Plastisol製造工程圖