

접착제의 물성해석과 응용실례 (제14회)

김현중¹ · 김대준² 공역

¹서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공 바이오복합재료 및 접착과학 연구실
²삼성전기(주) 생산기술연구소 생산기술팀
 (2007년 6월 12일 접수)

제8장 고분자 발포체의 성형가공과 접착가공제품

1. 서 론

고분자 발포체는 19세기 후반으로부터 공업화가 시작되어 지금까지 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리에틸렌을 필두로 여러 가지 고분자 발포체가 공업화되어 지금은 생활필수품이 되고 있다. 고분자 발포체의 일반적인 성형방법으로서 가교·무가교, 화학발포법·저비점 용제법(물리발포법)·공기혼련법·용제제거법 등이 있다. 고하전기공업(주)는 지금까지 고발포가교 폴리에틸렌 발포체, 무가교 폴리에틸렌 피복발포, 저발포무가교 폴리프로필렌 발포체를 사업화하고 단열, 흡음, 경량 등, 발포체만의 특성을 살린 각종 제품을 출시하였다. 최근은 환경대책을 고려한 압출식 가스발포에 의한 생분해성 수지발포체 및 마이크로발포 프로세스를 이용한 초미세 기포발포체 등의 고기능·고성능 발포체의 공업화에 성공하여 차세대의 발포체로 주목받고 있다[1-4].

본 장에서는 먼저 무가교압출 가스발포에 대해서 레올로지 특성 관점에서 발포성형성을 설명한다[5]. 다음에 폴리올레핀계 Foam재에 접착제를 도포한 단열발포 시트의 접착특성을 프로브택에 의해서 평가한 결과[6]를 소개한다. 마지막으로 화학가교·전자선 가교발포에 대한 프로세스의 개요를 설명하고 가교발포 제품도 함께 소개하기로 한다[7].

2. 압출 가스발포체의 성형가공과 레올로지

2.1. 가스발포 방법과 압출 가스발포 프로세스

가스 발포는 비닐의 발포현상과 비슷하다. 맥주병 안에서 가스는 탄산가스 가압하에서 용해한다. 이 맥주의 마개를 빨리 빼면 많은 거품이 발포하고, 천천히

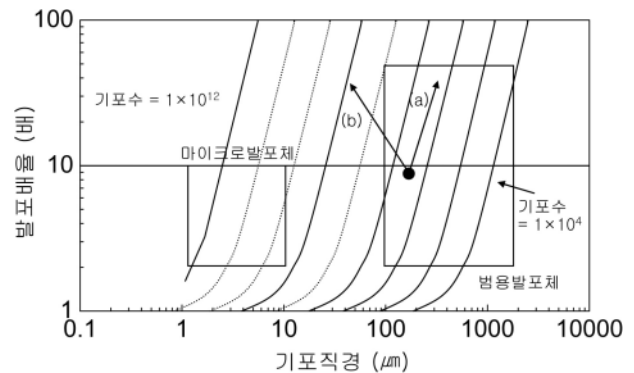


그림 8-1. 기포지름 · 발포배율 · 기포수의 관계.

빼면 거품 발생이 제어된다. 가스발포도 같은 현상이며, 용융고분자 속에 고압하에서 가스를 녹이고 다이출구에서 급격히 압력을 개방하여 용해한 가스를 기포화한다. 이것이 압출발포체를 형성하는 기본적인 개념이다. 기포 지름과 발포 배율과의 관계를 기포수를 파라미터로 하여 정리하면 발포체 설계와 성형가공 조건을 정할 수 있다(그림 8-1). 현재의 발포제품이 그림 내의 오른쪽 하단의 검은 점에 해당한다. 이것의 발포배율을 증가시키려면 (a)에 따라서 기포지름을 늘려서 대응할 수 있다. 한편 표면특성이나 충격특성을 향상시키는 경우는 단순히 기포지름을 크게 하는 것만으로는 원하는 특성을 얻을 수 없다. 이러한 경우에는 (b)에 나타난 것과 같이 기포수를 증가시켜 기포지름을 미세화함으로써 원하는 표면특성이나 충격특성을 얻으면서 발포배율을 증가시킬 수 있다.

압출 가스발포 프로세스를 그림 8-2에 나타내었다. 가스의 주입, 수지 안으로의 가스 분산, 가스용해, 수지냉각, 기포생성, 기포성장 등의 프로세스를 거쳐서 발포체가 성형된다.

압출 프로세스의 1단계에서는 가스(발포제)를 필요한 양만 주입하고 압출기 내에서 수지 속에 분산시킨다. 주입한 가스는 압출 프로세스 중 제한된 시간 내에 수지 내로 충분히 용해시켜야 한다. 이를 위해서 전단에 의해 기포를 타원상으로 변형시켜서 수지와 접착표면적을 증대시킴과 동시에 가스기포 중심부와

† Corresponding author: e-mail: hjokim@snu.ac.kr

*이 내용은 加納義久 (古河電氣工業(株)) 및 일본 고분자간행회의 허락에 의해 번역된 것입니다.

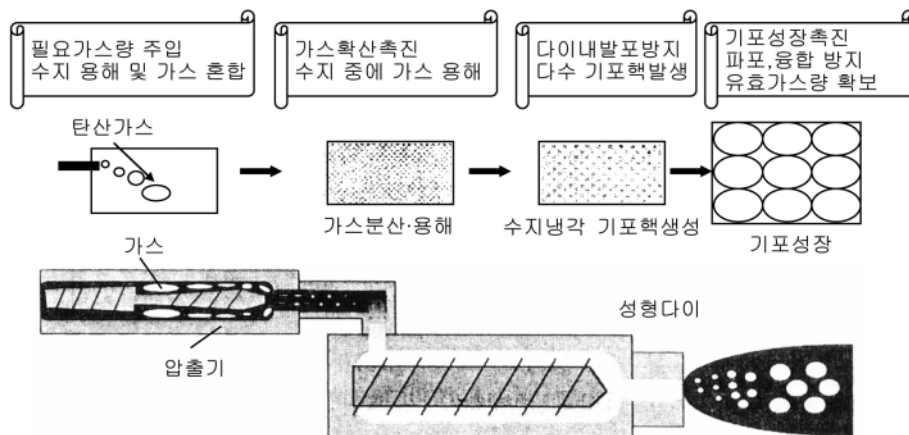


그림 8-2. 압출발포 프로세스의 개념도.

기포핵 계면까지의 거리를 짧게 하고 다음의 용해공정에서 단시간에 가스용해가 되도록 고안되어 있다.

이러한 1단계에서 충분히 가스 분산된 수지는 2단계로 가게 된다. 2단계의 목적은 가스용해와 수지냉각이다. 고품질의 발포체를 얻기 위해서는 2단계에서 가스를 수지 내에 충분히 용해시키는 것이 중요하다. 일반적으로 수지 온도가 낮아짐에 따라 성형되는 발포체의 발포배율은 증가한다. 또 발포체의 침가율이 증가하면 성형 시의 최적 수지 온도가 저온 영역으로 이동한다. 더욱이 수지 냉각의 제어도 고품질 발포체 성형에 있어서 중요 인자가 된다.

2단계에서 충분히 가스를 용해해서 냉각된 수지는 최종적으로 성형 다이 내에 위치진다. 이 성형다이 출구에서는 앞서 언급한 맥주 마개를 뺄 경우와 같은 현상을 이용한다. 즉 다이 출구에서 급격히 압력을 저하시켜 다수의 기포를 발생시킨다. 이 때에 압력변화율은 최종적으로 기포의 발생수, 기포지름에 큰 영향을 미친다. 가능한 미세하고 많은 기포를 발생시켜 다이에서 나온 후에 기포 성장 시에 발생하는 기포의 융합, 파괴를 방지하고, 그 결과로 고품질의 발포체가 형성된다.

마지막에 다이를 나온 수지가 증가하기 시작하면서 성장을 완료하기까지의 프로세스(즉 기포성장프로세스)는 기포의 융합, 파포, 가스이탈을 억제함과 동시에 충분히 기포를 성장시키는 것이 필요하다. 성장 도중에서 가스 유출, 기포 융합, 파포가 발생하면 기포 형상도 나쁘고 발포배율도 낮은 발포체가 형성된다[8]. 표면층을 신속히 형성시켜서 발포나 가스 유출이 발생되지 않는다면 이상적인 기포 성장에 의해서 양호한 고배율 발포체를 얻을 수 있다.

원하는 발포체를 성형하기 위해서는 공정조건, 설비 설계, 및 수지특성의 3조건을 최적화하는 것이 중요하다. 본 절에서는 공정조건과 설비설계의 관점에서 발

포성형을 감안하여 판단했다. 다음 절에서는 다이에서 나온 후의 자유발포공정에 초점을 두어 수지의 레올로지 특성(특히 신장점도)이 발포성형에 미치는 역할을 설명한다.

2.2. 압출 가스발포 프로세스와 레올로지

압출 가스발포 프로세스는 앞 절에서 설명한 바와 같이 압출기 내에서 용융수지에 발포제를 혼합하는 압출공정과 성형다이를 나온 후의 자유발포공정으로 크게 나눌 수 있다(그림 8-2). 여러 가지 인자가 발포성형성에 관계한다. 압출공정에서는 용융수지의 발포제의 확산과 분산이 중요하고 주로 온도나 스크류 형상·속도 등에 의존하는 전단점도가 지배적이 된다. 한편 자유발포공정에서는 신장점도의 변형 경화성, 전단점도가 발포성형성에 영향을 미친다 변형 경화성이란 신장점도의 시간 진행이 변형 속도에 의존하지 않고 완만하게 증가해서 포화하고 그 후에 일정한 시간에서부터 변형 속도에 의존하여 신장점도가 급격히 증가하는 현상이다. 특히 자유 발포공정에서는 기포가 3차원적으로 성장하고 용융수지의 팽창 응력이 발생함에 따라서 신장점도의 변형 경화성이 나타난다고 생각된다. 최근 기포 성장 시의 신장점도와 발포성형성과의 인과관계에 대한 연구[9-13]가 진행되고 있어 출원특허의 청구범위에 신장점도의 파라미터가 채택되는 예도 많다. 압출 발포성형에 있어서 기포성장 시의 신장점도의 중요성에 대해서는 이미 이전 문서[14]에 정리되어 있다.

堀田 등[9]은 발포체의 형성 과정을 아래의 4개 과정으로 크게 나누고(그림 8-3), 발포성형성을 레올로지 관점에서 설명하고 있다. 즉 (1)기포 발생, (2)기포 성장, (3)기포 유지와 고화 (4)발포체의 안정화 과정이다. 그들은 고배율 발포체를 얻기 위해서는 다음의 기술 과제 극복이 필요하다고 하였다. 첫 번째로 기포 성장

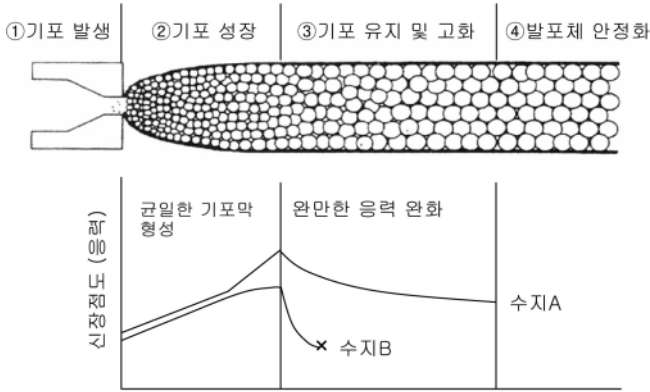


그림 8-3. 발포체의 형성과정과 경화성[9].

과정에서 기포막을 어떻게 균일하고 얇게 할지 [기포막의 박막화], 두 번째로 유동 가능한 상태에 있는 박막의 기포를 고화에 이르기까지 어떻게 유지할 것인지 [기포의 지속과 고화], 세 번째로 기포 내로 가스 출입에 기인한 발포체의 형상 변화를 어떻게 안정시킬 것인가[발포체의 형상안정화]의 과제이다. 이는 4 과정에 있어서 특히 신장점도가 관여하는 과정은 [기포막의 박막화]이고 발포온도에서 신장 변형하는 수지에 변형 경화성을 나타내는 것이다. 경화성이 나타나면 박막화된 부분이 다른 박막화에 의한 파포를 억제하는 한편 박막화하지 않은 부분의 신장변형을 진행시킨다. 이것들의 상호 보완적 작용에 의해서 균일한 기포막의 형성이 가능하다고 설명하고 있다.

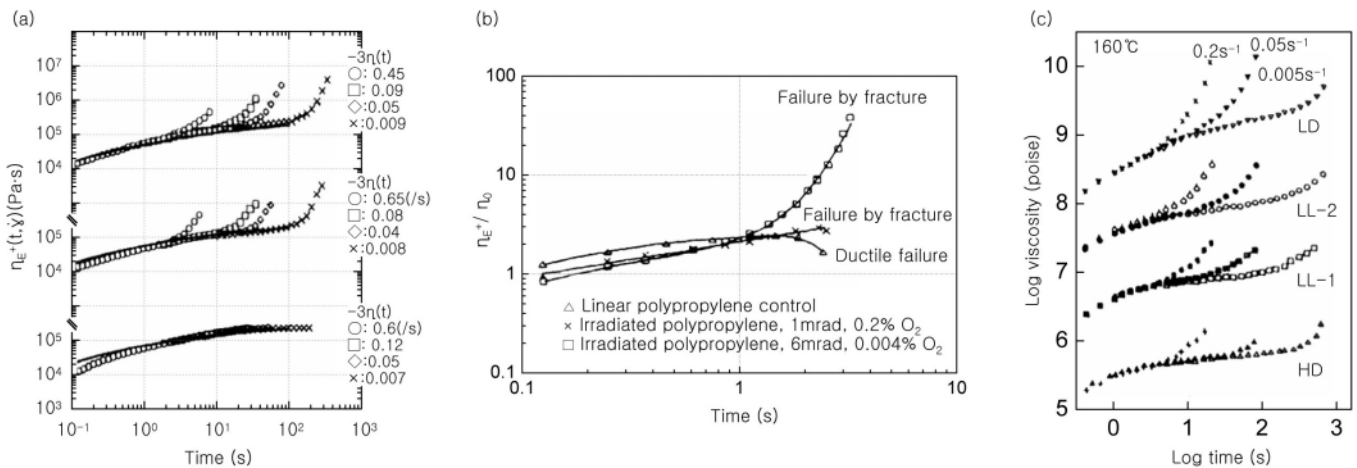
앞서 언급한 바와 같이 원하는 발포체를 형성하기 위해서는 수지의 신장변화 시에 변형 경화성을 나타내게 할 필요가 있다. 통상적으로 분자쇄 내에 극히

소량의 장시간 완화성분이 존재하면 경화성이 나타난다[15-17]. 장시간 완화성분으로서 초고분자량 성분, 장쇄 분기 고분자 및 가교구조의 도입 등이 있다. 이러한 장시간 완화성분을 함유하는 고분자쇄를 신장변형시키면 장시간 완화성분이 강고하게 뒤엉킨 부분에 응력이 발생하고 결과로서 뒤틀림 경화성이 나타난다고 생각된다. 그림 8-4에 나타난 바와 같이 장시간 완화성분을 포함하는 고분자에 있어서 신장점도-시간 도포에서는 변형 경화성이 나타나는 것을 알 수 있다.

압출기 안에서의 가스주입, 가스분산·용해, 수지냉각, 다이성형 공정에서는 용융수지의 전단유동이 관계한다. 한편 다이 출구 아래에서는 기포핵이 생성, 셀이 성장하는 발포성형공정에서는 주로 신장유동이 지배적이라고 생각된다. 이러한 레올로지 데이터는 발포 프로세스에 적합한 설비설계나 수지설계의 지침도 되기 때문에 이것들의 물성과 발포성의 상관성을 명확히 하는 것이 중요하다. 이후 산학공동에서 신장점도 거동에 발현하는 경화의 해명 및 발포성과 신장점도와의 데이터 구축이 진행되는 것이 기대된다.

3. 지붕용 단열발포 시트의 접착특성

접착·접합은 이중복합재료를 조합해서 제품화할 때에 중요한 기술[19]이다. 현재 접착제는 전자, 자동차, 항공우주, 토목을 비롯해서 여러 공업 분야에 이용되고 있어 일본 산업의 숨은 주역이라해도 과언은 아니다. 고하전기공업(주)에서는 폴리올레핀계 Foam재에 접착제를 도포한 지붕용 단열발포 시트를 생산해 왔다[20]. 본 단열 발포 시트는 지붕용으로 개발한 제



a) 초고분자량 성분의 도입[17] ; A : 종래의 PP, B·C : A에 초고분자량 성분을 첨가.

b) 가교구조의 도입[18] ; △ : 직쇄상PP, X : 저선량 조사시, □ : 고선량 조사시.

c) 장쇄분기의 도입[16] ; 분기의 수, 분기의 길이를 각종 변화시킨 PE로 비교.

그림 8-4. 변형 경화성의 발현방법.

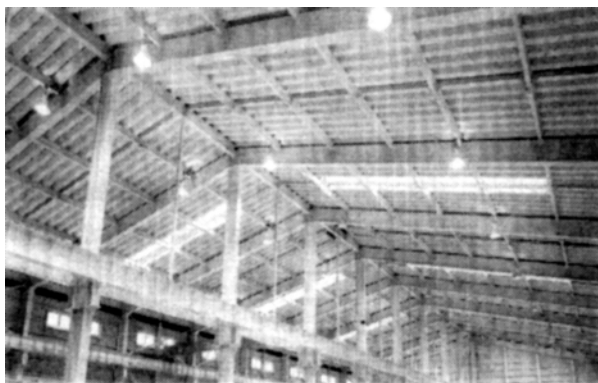
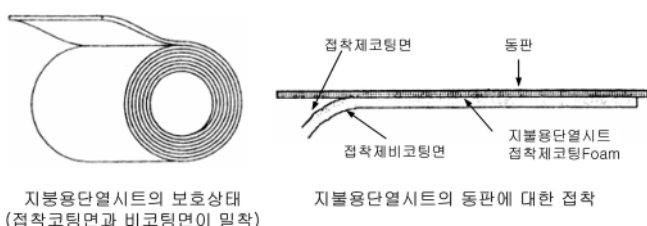


그림 8-5. 지붕용 단열발포 시트의 사용 예.



지붕용단열시트의 보호상태 (접착코팅면과 비코팅면이 밀착)

지붕용단열시트의 동판에 대한 접착

그림 8-6. 롤 형성시에 발생하는 블록킹과 지붕용 단열발포 시트의 강판에 대한 접착성.

폼이고 뛰어난 단열성, 방로성이나 시공성을 나타낸다 (그림 8-5). 특히 열접착성이나 블록킹성 등의 접착특성은 제품 품질에서의 중요 인자가 된다. 본 절에서는 이들의 접착특성을 프로브택에 의해서 평가한 결과[6]를 소개한다.

3.1. 접착특성과 접착제

열접착성은 단열발포 시트와 강판이 열접착에 의해서 충분히 접착하고 또한 접착력의 시간에 따른 저하가 없는 것이 요구되어진다. 한편 접착제의 보관시에 접착성·끈적임이 발생하고 즉 블록킹이 생긴다. 지붕용 단열발포 시트는 롤 상태로 보관된다. 이 때 접착제 코팅면과 Foam 접착제가 코팅되지 않은 면이 롤로 형성될 때의 Tension에 의해서 압착된 상태가 되어 블록킹이 발생한다. 특히 여름에는 보관 창고 등의 온도 상승 때문에 블록킹이 일어나기 쉬운 시기이다. 실용성능인 롤 형성 시에 발생하는 블록킹 및 지붕용 단열발포 시트의 강판에 대한 접착 특성의 개요를 그림 8-6에 정리하였다. 열접착성을 중요시하면 블록킹되기 쉽고, 블록킹을 중요시하면 열접착성이 불충분하게 된다. 따라서 두 특성의 균형을 고려하여 접착제를 설계하는 것이 중요하다.

일반적으로 이러한 특성은 접착제의 동적 점탄성과 관계된다. 그림 8-7에 모델 접착제의 점탄성곡선(저장탄성률 G' , 역학적 손실정점 $\tan \delta$ 의 온도의존성)을 나

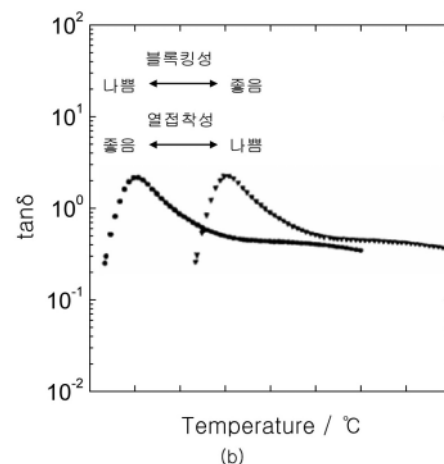
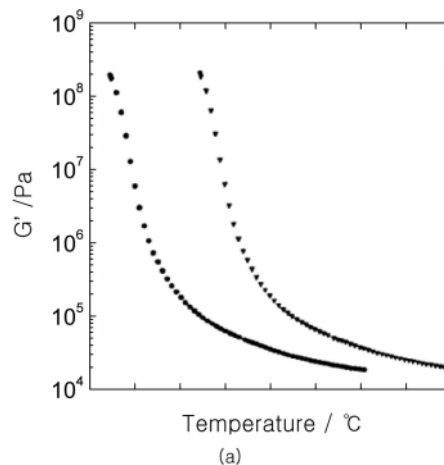


그림 8-7. 블록킹성 또는 열접착성이 우수한 모델 접착제의 동적 점탄성곡선.

타낸다. 블록킹성에 대한 문제는 G' 가 높고 또한 유리전이온도 T_g 가 높을수록 없어진다. 한편 열접착성은 가능한 G' 값이 낮고 또한 T_g 가 낮을수록 양호하다. 이러한 이율배반의 특성을 만족시킬 수 있는 접착제의 최적화는 점탄성곡선의 위치를 제어하는 것에 의해서 달성할 수 있다.

지붕용 단열발포 시트에 사용되는 접착제의 종류는 용제계와 에멀션계로 분류되어진다. 일본에서는 뛰어난 접착성능을 나타내는 용제계 접착제가 주류이지만 환경에 친숙한 에멀션계가 시장을 증대시키고 있다. 일반적으로 접착제는 베이스폴리머로서 천연고무(NR), 스틸렌-부타디엔랜덤 공중합체(SBR), 클로로프렌(CR) 등의 엘라스토머를 이용해서 로진계, 테르핀계, 석유계 등의 T_g 가 엘라스토머보다 높고 또한 분자량이 낮은 올리고머(접착부여수지)를 블렌드함에 의해서 접착성(초기접착성)을 발생시킨다. 접착성이 발생하는 이유는 엘라스토머와 접착부여수지어가 세그먼트 레벨에서 상용하고 엘라스토머의 뒤엉킴이 풀려서 고무상

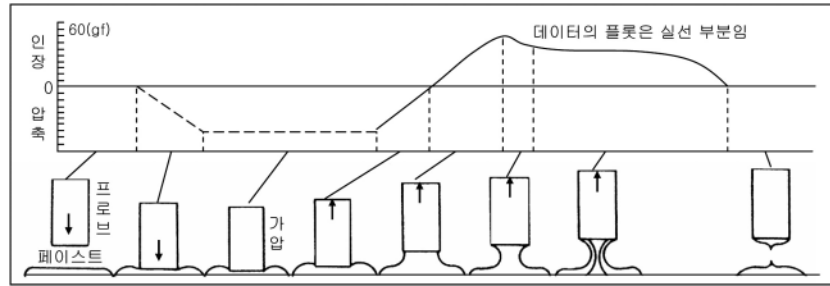


그림 8-8. 프로브택 측정의 개요[22].

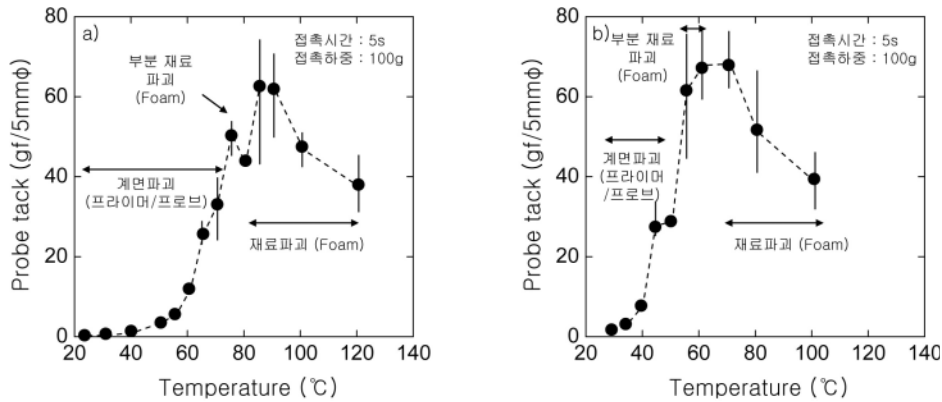


그림 8-9. a)접착제 코팅Foam 1에 있어서 프로브택의 온도 의존성, b)접착제 코팅Foam 2에 있어서 프로브택.

평탄 영역의 탄성률이 저하하기 때문이다[21]. 또한 이러한 블렌드계 접착제에서는 엘라스토머와 점착부여수지 성분간의 상용성이 접착성 제어에 대한 매우 중요한 인자가 된다. 그리고 각종 연화제, 충전제, 가교제, 노화방지제 등이 적절하게 첨가된다. 접착특성은 이들의 조성이나 배합비에 의해서 제어된다. 본 실험에서는 폴리올레핀계 발포체에 대해서 5~10 μm의 접착제를 코팅한 단열발포 시트를 이용하였다.

3.2. 접착특성의 평가

접착제의 동적 점탄성은 앞서 기술한 바와 같이 최적의 접착제 배합을 위해서 필수적인 요소이다. 실제 사용 용도는 단열발포 시트상의 접착제와 강판과의 접착이며, 이러한 접착특성에 대한 대응특성 평가가 필요하다. 프로브택법은 점착테이프나 도료 등의 초기 점착력 측정에 적용할 수 있다는 것이 알려져 있다. 이 방법에서는 평활한 원주상의 스테인레스 프로브와 평가할 시료를 일정한 압력으로 일정시간 접착시킨 후에 일정한 속도로 박리할 때의 힘을 검출한다. 여기서 박리시에 발생하는 최대강도를 초기접착(택)값이라고 했다. 본 절에서는 프로브택 장치로서 TAC-II형 시험기를 이용해서 택의 온도 의존성을 평가했다. 프로브택 측정의 개요[22]를 그림 8-8에 정리하였다.

그림 8-9a에 접착제 코팅 Foam 1에 대한 프로브택

의 온도의존성을 나타내었다. 직경 5 mm의 프로브를 사용하고 접촉하중 100 g, 접촉시간 5 s의 조건하에서 측정하였다. 50°C 부근에서 택이 발생되고 온도 상승에 따라서 택값이 증가하고 있다. 90°C 부근에서 택이 최대값을 나타내고 있다. 택이 저하하는 고온영역(100°C 이상)에서는 Foam의 강도 및 접착제 강도가 온도 상승에 따라서 저하할 것으로 추정된다. 40°C 이하의 온도에서는 거의 택이 없고 이 온도 이하에서는 블록성이 양호할 것으로 추정된다. 40~60°C의 범위에서는 택이 나타나고 있지만 그 값은 비교적 낮다. 70°C 이하의 온도영역에서는 접착제와 프로브와의 계면에서 박리가 된다(계면파괴). 한편 80°C를 넘으면 Foam 내부에서 박리하는 부분 재료파괴나 재료파괴가 발생되었다. 80°C 이상의 온도영역에서는 접착제와 Foam과의 계면접착력이 Foam의 강도보다 높아지는 것을 시사한다. 즉 80°C 이상의 온도에서 강판과 Foam과를 접착시키면 양호한 접착이 얻어지는 것을 의미한다.

접착제 코팅 Foam 2에 있어서 프로브택의 온도 의존성을 그림 8-9b에 나타내었다. 접착제 코팅 Foam 1보다 택이 상승하기 시작하는 온도가 낮고 파괴가 계면파괴에서 Foam의 재료파괴로 변하는 온도도 Foam 2보다 낮다. 이 결과로부터 접착제 코팅 Foam 2를 열 접착시키는 온도는 접착제 코팅 Foam 1보다 낮아도 좋지만 블록킹은 접착제 코팅 Foam 1보다 발생되기

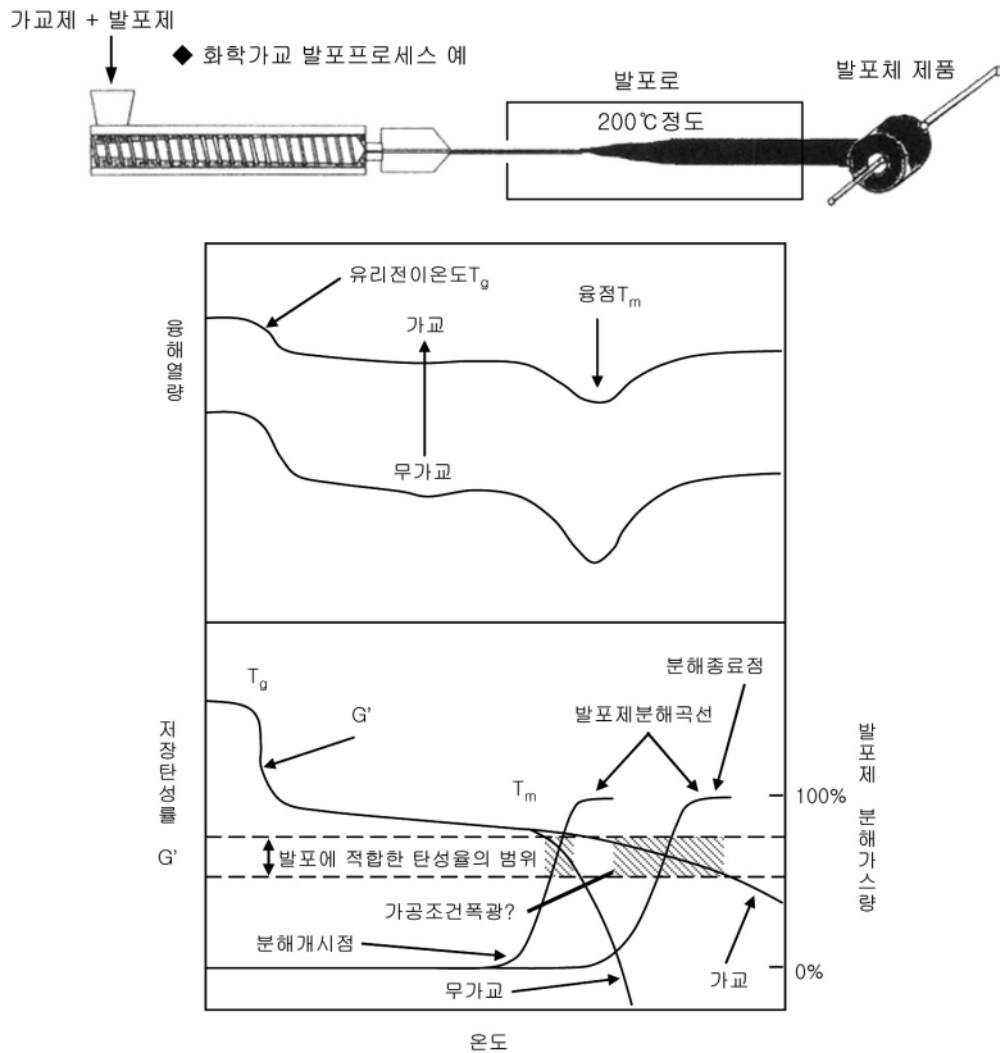


그림 8-10. 가교 폴리올레핀수지의 발포특성 개선효과.

쉽다고 추정된다. 다시 말하면 접착제 코팅 Foam 1은 블로킹성을 중요시한 접착제, 접착제 코팅 Foam 2는 열접착성이 양호한 접착제라고 판단된다.

4. 화학가교 · 전자선 가교 발포체

가교 폴리올레핀 발포시트는 경량, 단열성, 완충성 등 발포체로서의 성능이 우수할 뿐만 아니라 다른 플라스틱과 비교해서 뛰어난 화학적·기계적·전기적 특성을 가지고 있어 건축용 단열재, 포장재 및 차량용 내장재로 이용된다. 폴리올레핀(폴리에틸렌, 폴리프로필렌)은 융점 이상의 온도가 되면 급격하게 탄성률이 저하하기 때문에 발포성형에 적합한 탄성률 범위의 제어가 매우 어렵다(그림 8-10). 또 발포제를 폴리올레핀 속에 혼합하는 온도와 발포제를 분해시키는 온도의 양립도 고려할 필요가 있다. 따라서 기존의 무가

교 폴리올레핀의 상압발포에서는 저발포 배율의 발포체(2~3배)는 만들 수 있지만 고발포 배율의 발포체 성형은 할 수 없다고 했었다. 그러한 폴리올레핀만의 문제점을 해결하기 위해서 처음부터 폴리올레핀을 가교시켜서 용해시의 탄성률을 증가시키고 그 후에 가열하여 화학발포시키는 기술이 제안되었다[23,24]. 이러한 화학발포 프로세스에서는 발포제의 분해로 발생된 가스 팽창에 대한 폴리올레핀의 내성도 필요하게 된다. 그림 8-10에 나타난 바와 같이 가교 폴리올레핀은 융점 이상의 온도에 있어서 탄성률이 극적으로 상승하고 온도의 상승에 따른 탄성률의 저하도 없어진다. 또한 고온 영역에서도 고탄성률을 유지할 수 있으므로 가공 온도 범위가 넓고 혼합 시에 발포제가 분해하는 문제도 해결할 수 있다(그림 내에는 참고용으로 화학가교발포 프로세스도 나타내었다).

그림 8-11에 폴리에틸렌 고배율 발포시트의 제조방

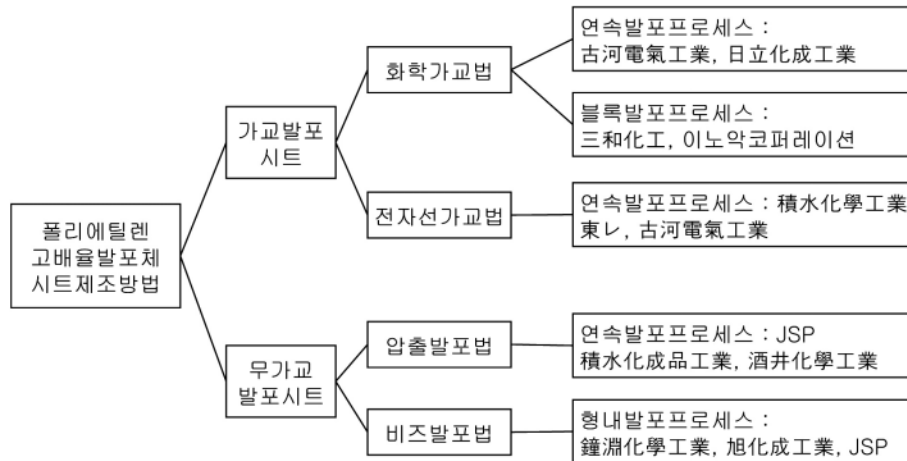


그림 8-11. 폴리에틸렌 고배율 발포시트의 분류.

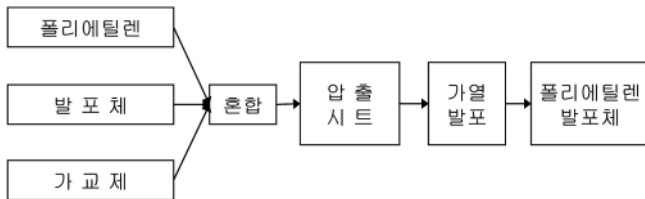


그림 8-12. 화학가교 폴리에틸렌 발포체의 연속 제조 프로세스.

법을 분류하였다. 폴리올레핀의 가교법은 과산화물 등에 의한 화학가교법과 전자선 가교법으로 분류된다. 그림 내에는 무가교 폴리에틸렌 발포시트의 제조방법도 나타내었다. 고하전기공업(주)는 독자 기술로 화학가교 폴리에틸렌Foam의 공업화에 성공했다. 이 가교발포 기술은 오늘의 폴리에틸렌Foam의 발전에 큰 공헌을 하였을 뿐만 아니라 해외로의 기술 수출도 이루어지고 있다[23,24]. 한편 전자선가교 폴리에틸렌 발포체는 적수화학공업(주) 등에서 독자 방법으로 실용화하고 있다. 본 절에서는 화학가교·전자선가교발포 프로세스의 개요를 상술하고 가교발포 제품도 함께 소개한다.

4.1. 가교발포 프로세스의 개요

앞서 기술한 바와 같이 폴리에틸렌의 가교발포는 화학가교와 전자선가교로 대별된다. 그림 8-12에 화학가교 폴리에틸렌 발포체의 연속제조 프로세스를 나타내었다. 화학가교법은 먼저 수지에 발포제와 화학가교제를 혼합하고 수지 용점 이상의 온도(가교제와 발포제가 분해하지 않는 온도)에서 시트상으로 형성한다. 그 후에 고온의 가열노에서 가교반응과 발포반응을 같은 프로세스 내에서 진행하는 것이 큰 특징이다. 한편 전자선가교법은 그림 8-13에 나타낸 바와 같이 수

지와 발포제를 혼합하는 시트에 대해서 그 양면 또는 편면에 전자선을 조사해서 가교시킨 후에 가열노 내에서 가열발포한다. 가교반응을 프로세스의 어느 단계에서 하는가가 화학가교와 전자선가교와의 큰 차이라고 할 수 있다. 그림 8-13에는 조사량과 손실탄성률 G'' , 발포체의 비용적과의 관계가 나타나 있다. 조사량이 적으면 가교도가 불충분하게 되고, 따라서 셀벽의 강도가 낮고 가스의 팽창력에 의해서 셀벽이 파괴하기 때문에 저배율의 발포체 제조가 어렵다(기포를 유지할 수 없다). 반대로 조사선량이 극단적으로 높으면 셀벽이 고강도로 되기 때문에 가스의 팽창이 억제된다. 그 결과 기포는 미세하게 되나 저발포배율의 발포체뿐만 얻어진다는 결점이 있다(기포성장을 방해). 일반적으로 가교발포수지로서 저밀도 폴리에틸렌(LPDE)가 이용되어진다. 그 외에 에틸렌 초산비닐 공중합체(EVA), 에틸렌아크릴레이트 공중합체(EEA) 등의 에틸렌계 공중합체 및 폴리프로필렌이 이용되고 있다.

먼저 화학가교발포 프로세스를 간단히 소개한다. 화학가교의 발포제로써 일반적으로 아조디카본아미드(ADCA)가 이용되며 가열노 내에서 발포제를 열분해시켜 주로 질소가스에 의한 발포가 이루어진다. 참고로 ADCA의 열분해 메커니즘을 그림 8-14에 나타내었다[25]. 화학식 (1)~(5)를 정리한 것이 화학식(6), (7)이다. ADCA는 열분해 초기단계에서 질소와 일산화탄소를 발생시키고, 온도가 상승하면 암모니아가 발생한다. 그림 8-15에 ADCA의 가열온도와 각 발생 가스의 조성변화와의 관계를 나타내었다[25]. 암모니아 가스의 발생량이 230°C 이상에서 급격히 증가함을 알 수 있다. 한편 화학가교반응에는 디쿠밀퍼옥사이드(DCP)와 같은 과산화물이 이용된다. 즉 열분해 시 발생하는 과산화물의 라디칼이 폴리에틸렌 내의 탄산수소로부터 수소인발 반응을 유발한다. 그 후에 탄화수소 라디

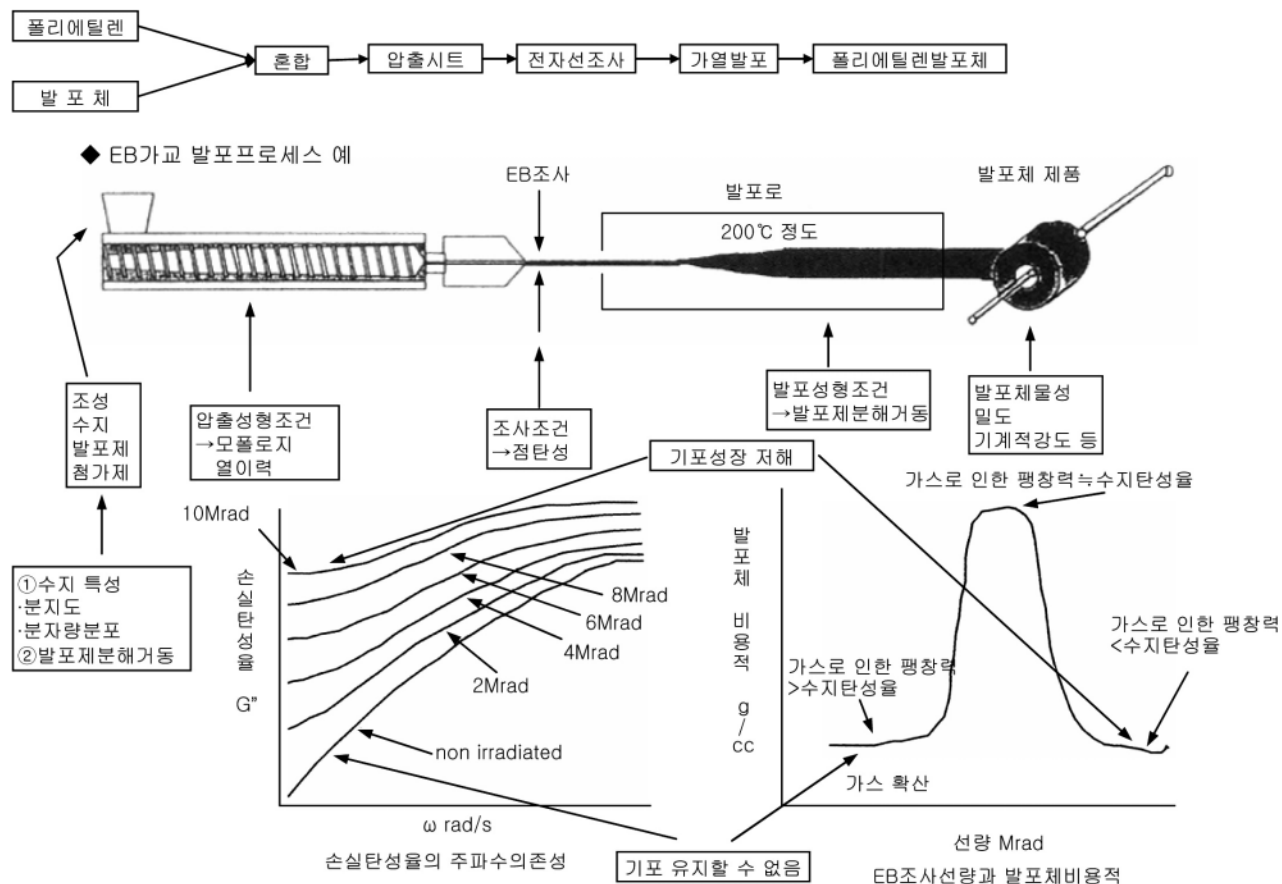


그림 8-13. 전자선 가교 폴리에틸렌 발포체의 연속 프로세스.

(화학식)

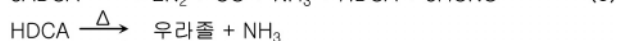
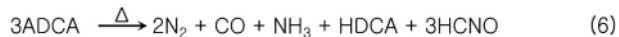
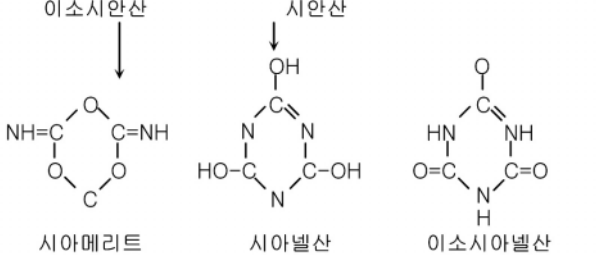
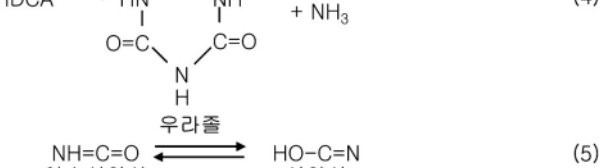
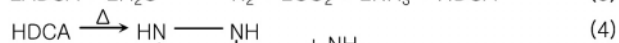
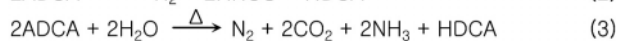
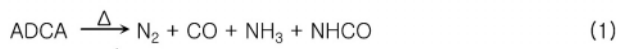


그림 8-14. ADCA의 열분해 시의 화학식[25].

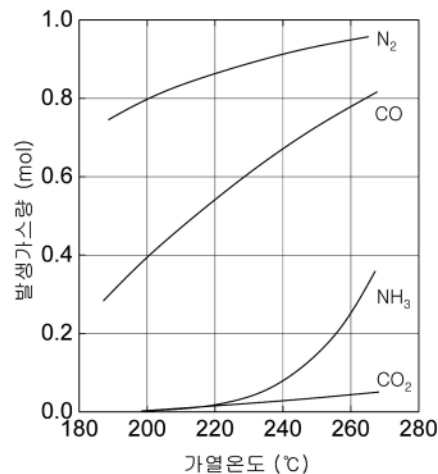


그림 8-15. ADCA의 가스 조성변화[25].

컬끼리가 결합하여 가교구조가 형성된다. 이러한 발포체의 분해 메커니즘과 화학가교반응을 고려해서 적절한 화학가교발포의 프로세스 조건이 설정된다.

다음으로 전자선 조사에 의한 폴리에틸렌의 가교반응을 설명한다. 제1단계로서 폴리에틸렌에 전자선을

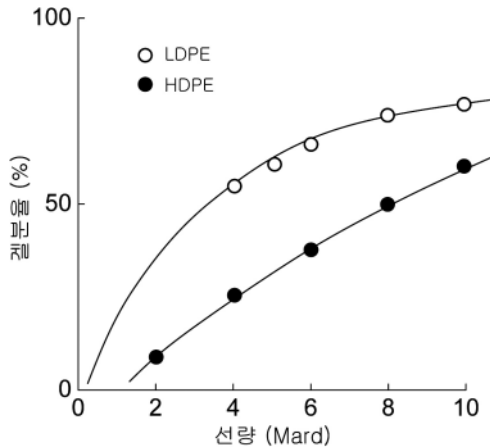
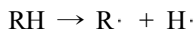
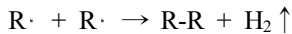


그림 8-16. PE의 전자선 가교특성[26].

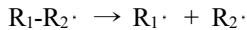
조사하면 폴리에틸렌 말단의 수소가 인발되어 폴리에틸렌의 탄화수소 라디칼 R·수소 라디칼이 발생한다.



다음으로 폴리에틸렌의 탄화수소 라디칼끼리가 결합해서 가교구조가 형성되어진다.



한편 탄화수소 라디칼은 가교구조를 형성하는 것뿐만 아니라 주쇄 사이에서 절단되어져 분자량이 저하하는 경우도 있다.



이러한 기구로 가교구조가 형성되어지므로 전자선 조사에 따른 가교도는 가교반응 속도와 분해반응 속도와 균형에 의해 결정된다.

가교도 정도는 경우에 따라서 겔 분률에 의해서 평가된다. 전자선조사에 의해서 폴리에틸렌이 가교되면 유기용제에 불용인 성분이 생긴다. 전자선가교한 폴리에틸렌을 해당 용제 내에서 일정 시간 용해시키면 불용한 성분이 발생한다. 겔 분률은 시료투입량에 대한 불용분의 비율로서 정의된다. 폴리에틸렌의 종류에 의해서 가교도는 다르다고 알려져 있다. 예를 들면 그림 8-16에 나타나는 것과 같이 저결정화도의 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)는 고결정화도의 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)에 비교하면 저조사량으로 가교할 수 있다[26]. 따라서 저밀도 폴리에틸렌을 저조사량으로 가교시키면 개질효과가 도모되어 고발포배율의 발포체도 얻기 쉽다. 가교도에 영향을 미치는 인자로서 앞서 언급한 결정화도 외에 분지도와 그 분자량 및 분자량 분포 등의 분자

표 8-1. 발포시트의 특성에 미치는 가속전압의 영향[27]

항 목	가속전압(KeV)				
	0	200	300	400	500
조사선량(KGy)	-	80	40	40	40
표면 두께(10~6 m)	23	23	25	12	10
표면 강도(KPa)	110	130	120	35	30
표면상태	凸凹	평활	평활	평활	평활

* 발포전 시트의 두께: 2.0×10^{-3} m, 발포배율: 배.

구조도 들 수 있다. 그래서 폴리에틸렌의 분자구조가 다르면 발포성형에 적합한 탄성률 범위의 제어가 필요하기 때문에 가속전압이나 조사량 등 전자선 조사 조건의 최적화가 중요하다. 또 발포배율의 제어에는 발포제 첨가량의 고려도 필요하다.

4.2. 가교발포체의 응용 예

4.2.1. 화학가교 · 전자선가교 겸용 폴리에틸렌 발포체

화학가교에 의해서 제조된 폴리에틸렌 발포체에서는 혼합된 가교제(고산화물)로부터 생기는 라디칼이 기점이 되어 최종적으로 가교구조가 형성된다. 그러나 표면 부근의 가교 부족이 되기 쉽기 때문에 발포체 표면에는 발포 가스 구멍이 남아서 표면의凸凹도 발생한다. 그래서 접착성이나 인쇄성 등이 저하하는 문제가 있다. 여기에서는 위의 문제점을 화학가교 기술과 전자선가교 기술을 조합한 예를 소개한다[27]. 즉 과산화물을 포함한 미발포 시트에 전자선을 조사하고 그 후 가교발포시키는 방법도 있다.

폴리에틸렌계 수지의 발포제로서 ADCA, 가교제에 DCP를 배합해서 성형한 시트에 전자선을 조사하고 있다. 표 8-1에 발포 시트의 특성에 미치는 가속전압의 영향을 정리하였다. 가속전압을 높이면 표면상태가 평활하게 됨을 알 수 있다. 그러나 가속전압이 400 KeV에 달하면 표피 두께가 감소하고 표피 강도도 저하된다. 그림 8-17에 각 조사량(가속전압; 300 KeV)에 있어서 발포시트에 대한 표면의 주사형 전자현미경(SEM) 사진을 나타내었다. 조사량이 증가하면 표면의凸凹이 없어지고 평활하게 됨을 알 수 있다. 이 결과는 전자선을 조사함으로써 표면상태를 평활하게 할 수 있고 또 가속전압이나 조사량 선정에 의해서 표피의 두께나 그 강도를 제어할 수 있음을 보여주고 있다. 이러한 방법에 의해 제조된 발포배율 40배의 발포시트의 절판에 대한 접착특성을 표 8-2에 나타내었다. 상온 및 온수 침적 후 어느 쪽에서도 전자선을 조사한 발포시트의 접착성이 미조사 시트에 비해서 우수하였다. 이처럼 화학가교와 전자선 가교 기술을 조합하여 후막의 발포체에서도 표면이 우수한 시트를 만들 수 있

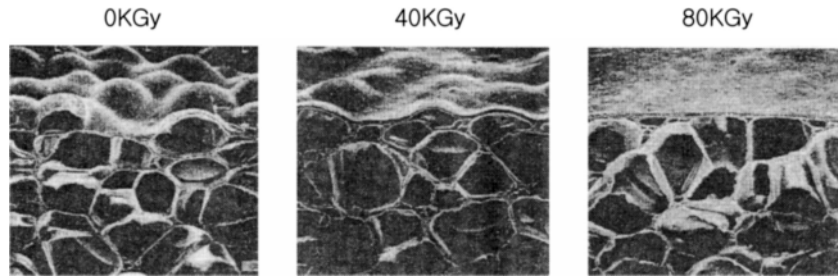


그림 8-17. 각 조사선량에 있어서 발포시트의 표면상태의 전자 현미경 사진(가속전압 : 300 KeV)[27].

표 8-2. 접착특성의 평가 결과[27]

시험항목	조사 없이	조사 후
박리강도(kg/25 mm)		
상 온	0.65	1.3
온수 침적 후	0.30	1.2

* 접착제의 도포량(對 철판) 12 g/m²dry.
 * 온수 침적은 50°C × 48 Hr에서 실시.

다. 가교기술의 조합화는 발포시트의 또 다른 용도 확대에 연결될 것이다.

4.2.2. 전자선가교 폴리프로필렌 발포체

폴리프로필렌은 결정화도가 높고 주쇄의 α 위치에 메틸기를 가지기 때문에 주쇄 절단에 의한 분해반응이 가교반응에 비해서 일어나기 쉽다. 그래서 폴리프로필렌에 전자선 조사만으로는 3차원망목구조를 가지는 가교구조체를 형성할 수가 없었다. 화학가교법에서도 같은 문제가 있고 폴리프로필렌가교구조체를 만들 수 없을 뿐만 아니라 폴리프로필렌의 융점이 높고 혼합 시에 가교제가 분해하는 문제도 있었다. 이의 해결 방법이 Dow Chemical사에 의해서 제안되었다[28]. 즉 디비닐벤젠 등의 다관능성 모노머의 존재하에서 전리성 방사선을 조사하는 방법이다. 고하전기공업(주)은 이미 파악된 기술을 기반으로 하여 양질의 전자선가

교 폴리프로필렌 발포체 형을 위한 양호한 다관능성 모노머를 조사하였다. 그 결과 표 8-3에 나타난 바와 같이 3~4관능성 모노머를 이용하면 가교반응이 촉진되어 1 Mard 정도의 저에너지 조사만으로도 열화하지 않고 가교구조체가 형성될 수 있다는 것을 발견했다[29]. 이 기술을 이용해서 20배 이상의 발포배율을 가지는 폴리프로필렌 가교 발포체 형성도 성공하였다. 또 프로필렌에틸렌랜덤코폴리머에 다관능성 모노머를 첨가하여 PP단체와 같이 저조사량으로 고가교도화 할 수 있다는 것이 보고되었다[30]. 그 보고에서는 프로필렌에틸렌랜덤코폴리머와 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)와의 브랜드에 있어서 발포체 물성에 대한 다관능성 모노머 종류의 영향은 작고 오히려 프로필렌에틸렌랜덤코폴리머의 물성 영향이 크다는 것도 지적되었다. PP에 전자선가교기술을 실시한 예로서 자동차용 내장재가 있다.

5. 끝으로

압출공정에서는 발포성형성에 관여하는 많은 파라미터가 있다. 최근 신장점도나 동적 점탄성 등의 데이터를 이용해서 압출 발포성을 개선하는 시도를 하고 있어 종래의 발포체를 성형하는 것이 어려웠던 수치라도 고품질의 발포체를 얻는 것이 가능하게 되고 있

표 8-3. PP가교에 있어서 가교 촉진제로서의 각 모노머의 가교 효율[29]

모노머	분자량	겔화 선량(Mrad)	도달 겔 분률*(%)	1관능기당의 도달 겔 분률(%)
TMMT	409	≪ 0.5	84	21
A-TMPT**	296	≪ 0.5	69	23
TAIC	249	1.4	65	22
TAC	249	0.8	69	23
A-4G***	308	≪ 0.5	9	4.5
A-HD	226	≪ 0.5	29	15
G	132	25	-	-

* 10⁻⁴ mol/gPP의 농도일 때의 도달 겔 분률.
 ** 트리메틸프로판트리아크릴레이트.
 *** 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트.

다. 이러한 수지 개질 및 발포성형 가공조건, 성형장치 등의 최적 조합을 이용하여 보다 고배율·고품질의 압출발포체가 성형될 것으로 기대된다. 다음으로 지붕용 단열시트의 접착특성(열접착성, 블록킹성)을 평가하는 방법으로서 프로브택법이 유효하다는 것을 지적하였다. 통상 접착제의 피착재로의 젖음성 및 접착제 자체의 역학적 성질이나 성분간의 상용성이 접착특성에 영향을 미친다. 고하전기공업에서는 이 접착제의 물성 관점에서 품질이 뛰어난 단열시트의 개발 및 양산을 하고 있다. 마지막으로 화학가교·전자선가교 발포에 대해서 가교발포의 프로세스와 그 응용 예를 소개했다. 최근 발포성형을 특집한 해설기사가 플라스틱 성형가공학회지에 소개되었다[31]. 발포체를 다루고 있는 기술자는 한 번 읽어볼 것을 권한다.

참 고 문 헌

1. 古河電工時報, **102**, 117 (1998).
2. 古河電工時報, **102**, 119 (1998).
3. 株本昭, 成型加工, **11**, 966 (1999).
4. 株本昭, 小野聰, 伊藤正康, 吉田尙樹, 岡田光範, 古河電工時報, **106**, 37 (2000).
5. 伊藤正康, 河中裕文, 加納義久, 成型加工, **12**, 704 (2000).
6. 廣石治郎, 河中裕文, 加納義久, 成型加工, **12**, 275 (2000).
7. 河中裕文, 加納義久, 低에너지電子線照射의 應用技術 第2章 架橋技術への應用, pp.109-120, シーエムシー, (2000).
8. A. H. Behraves, C. B. Park, and R. D. Venter, ANTEC'98, 1958 (1998).
9. 堀田幸生, 深澤義人, 薄井隆志, 成型加工シンポジア'98, A-201, 141 (1998).
10. 興梶光治, 石田守, 成型加工シンポジア'98, A-205, 149 (1998).
11. 今泉光博, 藤平降太郎, 吉川克行, 石岡領治, 高橋雅興, 成型加工, **11**, 432 (1999).
12. M. B. Bradley and E. M. Philips, ANTEC'90, 717 (1990).
13. N. S. Ramesh and S. T. Lee, Foams'99, 85 (1999).
14. S. T. Lee, Foam Extrusion, Technomic Publishing Co., INC. (2000).
15. 小山清人, 石塚修, 日本レオロジー學會誌, **13**, 93 (1985).
16. 小山清人, 日本レオロジー學會誌, **19**, 174 (1991).
17. 杉本昌隆, 増淵雄一, 瀧本淳一, 小山清人, 高分子學會予稿集, **47(14)**, 4069 (1998).
18. US Patent 5, 731, 362.
19. 高機能接着劑・粘着劑, 高分子學會編, 共立出版, (1989).
20. 古河電氣工業(株) 建設斷熱材シリーズカタログ.
21. 加納義久, 日本接着學會誌, **35**, 129 (1999).
22. (株)レスカ タッキング試験機カタログ.
23. 椎名直礼, プラスチックエージ, 1971(1), pp.141-152.
24. 室田城治, 工業材料, **18(7)**, 47 (1970).
25. 三井永造, ポリマーダイジェスト, 1994(8), pp.42-60.
26. 坂本良憲, 實務者のための電子線加工, 高分子刊行會 (1989).
27. T. Kemmotsu, M. Okada, and T. Ono, Radiat. Phys. Chem., **42**, 97 (1993).
28. ダウ・ケミカル社, 特公昭 35-13138.
29. 野尻昭夫, 古河電工時報, **71**, 81 (1981).
30. S. Tokuda and T. Kemmotsu, Radiat. Phys. Chem., **46**, 905 (1995).
31. 成型加工, **13**, 65-95 (2001).