

열가소성 탄성체 화합물의 발포: 장점과 기회

한국신발피혁연구원
이진혁

1. 서 론

열가소성 탄성체(TPE) 발포는 자동차, 전기, 장난감 그리고 다른 산업들에서 수년 동안 사용되어져 왔다. 그럼에도 불구하고, TPE 발포는 아직 상당히 잘 활용되지 않는 공정 중 하나이며, 재료 개발과 제조 공정 개발이 동시에 이루어지고 있는 분야이기도 하다¹⁾. TPE 발포의 장점들 중에, 산업을 위한 가장 흥미로운 점들은 가볍고 환경 친화적인 물질들의 단열과 방음에서 찾을 수 있다.

TPE 발포체의 장점은 변동적인 온도에 노출되는 자동차와 다른 응용분야에서 회복력이 있는 고무 대체품을 찾으려는 필요성이 기반이 되었다. TPE 발포체는 극도로 뜨겁고 차가운 온도 둘 다에서 갈라짐 없이 유지되는 특성을 나타낸다.

TPE 발포체는 합성고무(예, poly chloroprene)의 강도, 탄성, 내구성과 같은 몇몇의 비슷한 특성을 가진다. 그렇지만 TPE 발포체의 특성 중 몇몇은 합성고무와 보통의 발포체보다 큰 장점을 나타낸다.

TPE 발포체는 제조 시, 더 적은 에너지를 필요로 하므로 친환경 소재로 고려되어진다. TPE 발포체는 TPE 소재와 마찬가지로 재성형될 수 있고 다른 목적으로 재사용될 수 있으므로 재활용이 가능하다. 또한, TPE 발포체는 폐쇄된 셀 구조이므로 완전히 방수되는 장점을 갖는다.²⁾

발포과정에 의한 밀도 감소는 메워 넣거나 압출된 부분의 무게 감소뿐만 아니라, TPE 소재를 절약할 수 있는 효과를 발생시킨다. 더 두꺼운 두께의 생산 또한 가능하다. 발포를 통해 설계의 더 큰 자유도와 수많은 새로운 적용을 가능하게 한다.

TPE 발포체는 또한 벨벳과 같은 표면을 얻는 표면

개질, matting 효과를 주는 광택처럼 시각적 특성 변화를 제공하고, 절연분야의 적용에 효과적일 수 있다.

본 고에서는 TPE 화합물(SEBS(styrene-butadiene hydrogenated rubber)와 SBS (styrene-butadiene block copolymers)를 기반으로 한)의 발포능력과 본래 모양과 비교시 발포체의 특성 개질 능력을 평가했다

2. 다공질 재료 : 정의, 분류 그리고 제조 과정

2.1. 정의

고분자 발포체들은 발포체를 형성하는 고체상과 기체상이 혼합되어 있다. 이것은 일반적으로 그 계들이 독립적으로 분리되기에는 너무 빨라서 두 상이 결합함으로써 발생한다.

2.2. 분류, 유형

그 결과로 만들어진 발포체는 기포 또는 폐쇄되거나 기체상이 포함된 공기 터널이 있는 고분자 매트릭스를 가지는 열려있는 셀 구조를 가진다. 폐쇄 셀 발포체들은 일반적으로 더 단단한 반면 오픈 셀 발포체들은 보통 유연하다³⁾.



이진혁

충남대학교 화학공학석사
한국신발피혁연구원 선임연구원
관심분야 : 열가소성탄성체 및
고무 재료

E-mail: jhlee@kift.re.kr

발포체에 사용되는 가스는 발포제로 일컫어지고 그것은 화학적이거나 물리적일 수 있다. 화학적인 발포제들은 그 과정에서 화학물질을 내놓는 반응이나 분해에 참여하는 물질들이다. 물리적인 발포제들은 발포과정에서 화학적으로 반응하지 않는 기체이므로 매트릭스를 형성하는 고분자에 대하여 비활성이다.

고분자 발포체는 다음의 항에 의하여 분류될 수 있다.

- 기본 고분자(PUR, PE, PS, PP)의 화학조성
- 셀 유형(폐쇄된 셀-연속적인 고체상/덧붙여, 비연속적인 기체상, 예를 들어, PE 발포체; 그리고 모두 연속적인 오픈 셀-고체상과 기체상, 예를 들어, 라텍스 발포체).

고분자 발포체는 경질 또는 연질 발포체로 더 나뉘는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지로 나누어질 수 있다.

모든 발포체에서 셀 또는 기공의 구조는 명확히 균일한 구성단위가 아니다. 대신에, 비록 어떤 하나가 지배적인 구조가 될지라도 광범위한 다른 크기의 셀과 기공 그리고 폐쇄 셀과 오픈 셀의 특정 양이 있다.

셀의 크기와 형태가 매우 다양하기 때문에, 발포체의 구조를 설명하기 위한 최고의 접근은 통계적인 모델을 통한 것이다. 그 모델은 구, 다각형 그리고 12면체로 만들어지는 셀들에 걸쳐 사용된다. 또한 발포체의 특성에 기여하는 고분자 자체뿐만 아니라 그들 사이에 기체로 충전된 공간도 적용된다. 빈 공간이나 기체로 충전된 공간이 둘러싸고 있는 매트릭스와 상호작용하지 않는 비고분자성 발포체와 비교할 때, 고분자 발포체에서 셀 사이에 있는 기체는 매트릭스와 상호작용하고 발포체의 특성과 거동에 영향을 준다³⁾.

기체 상의 도입은 기본 물질(비중, 열전도도, 압축 저항성 등)의 특성 범위를 상당히 넓게 만들기 때문에 이런 유형의 물질의 장점은 무게 감소, 원자재 절감, 높은 단열 능력과 음향 감쇠 가능성, 기계적 에너지의 흡수 그리고 맞춤 특성 설계 가능성을 제공할 수 있다는 것이다.

발포 구조 내부의 기공의 양은 그것의 특성 중 많은 것에 영향을 미친다. 더 많고 더 작은 기공들이 있을 때, 발포는 매우 좋은 단열재이다. 이 경우에, 발포 특성을 결정하는데 있어서 기체상이 고분자보다 더 지

배적이다. 발포의 기계적인 응답 또한 구조에 의해서 좌우된다. 오픈 셀 구조에서, 기체상은 뭉치지 않고 발포체는 더욱 압축될 수 있다. 더 작은 셀을 가진 발포체들은 에너지 흡수력이 더 좋다. 오픈 셀 발포는 낮은 기계적 물성의 단점을 가지지만, 흡음력을 훨씬 더 향상시킬 수 있다.³⁾

발포된 물질들의 주요 적용 영역은 단열, 편안함, 포장성능을 포함한다. 이 세 영역은 시장 점유율의 80%를 커버하지만, 다른 시장잠재력이 만족된다면 증대한 발전 가능성이 있다(자동차, 항공술, 재생 가능한 자원 또는 스포츠).

2.3. 가공

4개의 주요 발포 공정들이 있다:

화학적인 반응에 의한 기체상의 발생. 전형적인 예는 폴리우레탄이다.

화학적인 발포제 첨가에 의한 기체상의 발생. 이 물질들은 마스터배치로서 첨가되고 열에서 분해된다. 이 과정 동안 보통 질소나 이산화탄소인 기체가 발생한다. 사출 동안 몰드 안의 감소하는 압력 하에서 용융체 안으로 용해된 기체는 용융체의 과포화와 함께 물리적인 조건이 변하며, 고분자를 발포시키기 위해 기체를 축적한다. 전형적인 예로는 PVC 발포체, 알루미늄 발포체 등이 있다.

높은 온도에서 용액에 의한 기체상의 도입할 수 있는 물리적 발포제를 사용하여 기포를 발생시키는 것은 특정 압력과 완전히 혼합되고 평형을 이루는 온도에서 포화된 고분자로 구성되어진다. 그 혼합물은 갑작스러운 열역학적인 변화를 겪는데(온도 증가 또는 압력 감소), 그것은 포화된 기체가 새어 나와서 발생하고, 셀 크기와 밀도에 의해서 특징지어진 다공질 구조를 남긴다. 이 공정에서, 폐쇄 셀 (단단한) 발포체들은 기포 주위의 세포막이 온전할 때 형성되고, 오픈 셀 (유연한) 발포체들은 세포막이 파열될 때 형성된다. 그러므로, 이를 조절 할 수 있는 특별한 기계장치가 필요하다. 전형적인 예로는 PS 발포체, PVC 발포체 등이 있다.

입자 소결물은 금속, 세라믹 그리고 플라스틱에 사용된다.

3. TPE 컴파운드 특성에서 화학 발포제의 영향

이 연구는 서로 다른 TPE 컴파운드에 도입된 화학적인 발포제의 영향과, 이 공정으로 얻어지는 주요 장점을 평가한다.

이 연구에서 사용되는 발포제의 유형은 열가소성의 마이크로스피어(미소구체)이다. 마이크로스피어는 기체가 담긴 열가소성 셀을 가진 흰색의 구상으로 형성된 입자이다. 마스터배치는 고분자 수송체에 마이크로스피어의 65%를 포함한다, 이 경우에 사용되는 고분자는 EVA 공중합체이다.

이 연구에서 사용되는 SBC 공중합체의 유형은 Dynasol 제품의 배합 적용을 위한 전형적인 그레이드이다. SEBS: Calprene H 6170 (비염색 산화방지제로 포장된 고분자량 SEBS). SBS: Calprene 411 (고분자량의 방사상 SBS) ; Calprene 501 (중-고분자량의 선형 SBS) ; Solprene 416 (저분자량의 방사상 SBS) ; 그리고 Calprene 540 (하이스티렌 함량의 선형 SBS).

이 기본 그레이드를 사용하고 그들을 폴리올레핀 (PP 호모폴리머 그리고 HDPE)과 결정성 PS와 조합하여 서로 다른 컴파운드를 개발해왔다. 또한 서로 다른 정도의 배합을 개발했기에, 광범위한 적용을 다룰 수 있다. 컴파운드의 다른 원료로 40°C에서 점도가 70 cst로 측정된 의료용 흰색 파라핀 오일과 페놀/아인산염 산화방지제를 사용하였다.

블랜딩과 압출 공정은 SEBS/SBS 컴파운드의 표준이 되어왔다. 먼저 SBS/SEBS, 오일, 고분자 그리고 산화방지제를 포함하는 드라이 블랜딩을 했다. 고온 온도 프로파일(160-180°C)의 실험용 트윈-스크류 기계로 203°C의 용융온도와 250rpm의 속도로 혼합물을 압출하였다.

시험편은 공정의 이 단계에서 발포 첨가제를 첨가하여 150°C에서 사출하였다. 마이크로스피어(활성 원료)의 양은 3.25%이고, 첨가제의 5% 전체에 도달하기까지 나머지는 EVA 공중합체가 된다.

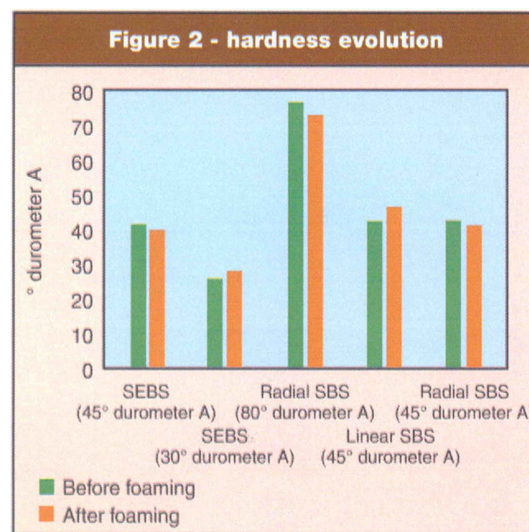
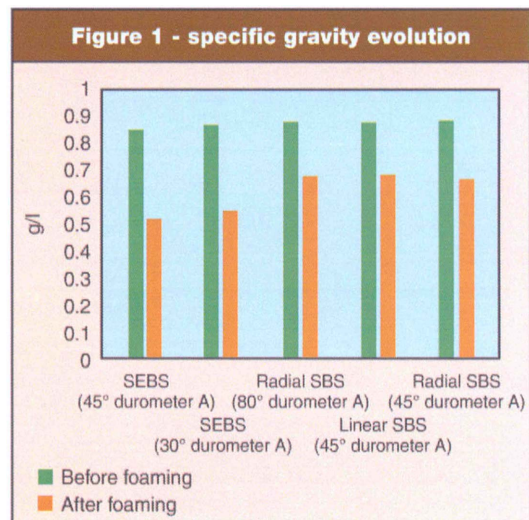
아래의 몇몇 공정 조건들이 특별히 고려되고 주의가 필요하다.

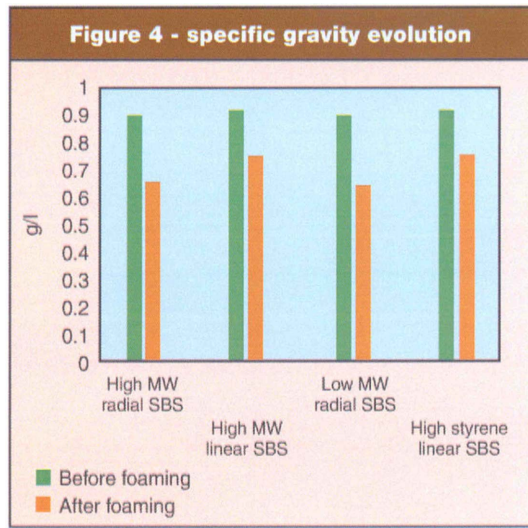
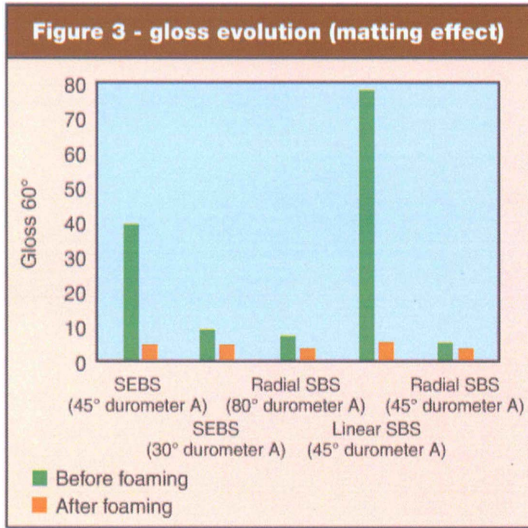
- 니들벨브가 있는 노즐이 선호된다.
- 팽창을 막기 위해서 후 압력이 사용되지 않아야 한다.
- 주입 속도가 최적화되어야만 한다. 높은 속도는 물

드에 빠른 주입이 가능하여 바람직하지만, 과도한 마찰열의 발생 위험이 있다. 넓은 게이트가 선호된다.

- 사이클 타임이 짧을수록 좋다. 중량이 감소되었기 때문에 냉각 시간이 동일한 정도로 감소될 수 있다.
- 다음 사출 바로 전까지 스크류를 채워서는 안된다. 평균 회전 속도가 권장된다.

Figure 1, 2, 3에 나타난 첫 번째 결과는 SEBS, SBS 그리고 폴리올레핀을 포함하는 컴파운드로 발포전의 고분자소재 특성을 나타낸 것이다. Figure 1, 2, 3은 정도, 비중 변화, 광택 변화 (matting effect에 의한)와 같은 특성에 초점을 맞추어 발포 전후의 특성변화를 평가하였다.





이 결과에서, 대부분 SEBS 컴파운드에서 마이크로 스피어를 3.25% 도입함으로써 비중 감소값이 35%에 도달하여 컴파운드의 비중 감소에 상당한 영향을 미치는 것을 확인했다. SBS 컴파운드에서는 감소폭이 작은 편이지만 여전히 22%에 도달하는 것을 확인할 수 있었다.

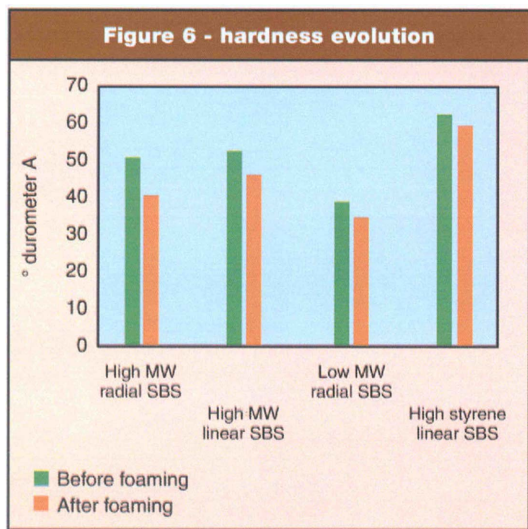
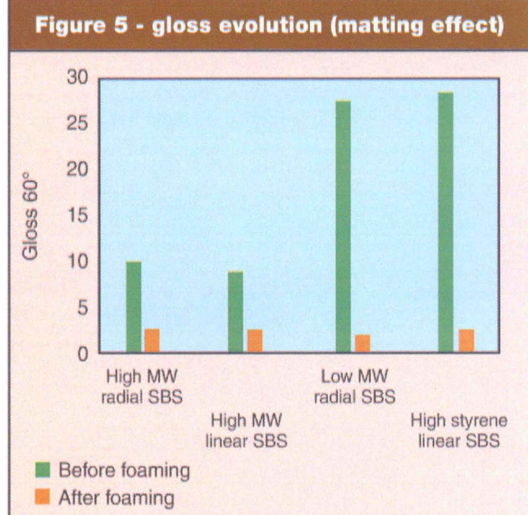
발포 공정을 도입하여도 컴파운드의 경도는 바뀌어 지지 않으며, 측정된 다른 경도들에 걸쳐 살펴봐도 이 특성에는 변화가 없고, 값이 안정적으로 유지되는 것을 확인할 수 있다.

Matting effect는 측정된 나머지와 비교했을 때, 선형 SBS grade(Calprene 501)에서 가장 높다. 가장 단단한 경도 45A의 SEBS 컴파운드에서도 상당히 광택이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

Figure 4,5 그리고 6은 SBS와 결정성 PS가 가소성 성분으로 포함된 컴파운드를 사용하여 특성을 측정하는 것이다. 측정된 물성들은 앞의 컴파운드와 같은 비중, matting effect(광택 측정에 의한) 그리고 경도를 측정하였다.

이 결과에서 사용된 SBS의 유형에 따라서 마이크로 스피어를 3.25% 도입한 컴파운드의 비중에 많은 영향을 미침을 알 수 있는데, 방사상의 SBS 컴파운드는 20%의 비중 감소를 보여주는 반면, 선형 SBS 고무로 만들어진 컴파운드는 10%의 비중 감소를 보여준다.

Matting effect는 저분자량의 방사상 SBS(Solprene 416)과 high 스티렌 함량의 선형 SBS(Calprene 540)으로 만들어진 컴파운드에서 상당히 높다.



더 낮은 분자량의 SBS 고무들이 더 높은 분자량의 SBS에 비하여 더 투명한 경향이 가지고 있으며, matting effect도 크게 나타난다.

이전의 컴파운드에서 보여진 것처럼 발포 공정이 PS가 블렌드된 컴파운드의 경도를 변화시키지 않는다. 이 특성의 거동에서는 어떤 SBS도 차이가 없다.

4. 결 론

TPE 발포체는 Dynasol SBS와 SEBS 공중합체와 배합되어, 원료 또는 에너지 비용에서 그들의 원가 절감 최적화로 제조사에게 이점을 줄 수 있으며, 그들의 컴파운드의 단열성을 개선과 벨벳같은 표면으로 더 나은

촉각을 달성할 수 있는 폐쇄 셀 구조를 형성할 수 있다.

표준 컴파운딩 기계 만으로도 발포된 TPE 생산품을 얻을 수 있으며 설계의 자유가 가능함에 의해서 더 두꺼운 생산품을 만들 수 있다.

Reference

1. Robert Eller, "The TPE industry: Globalization, structural changes and challenges." Rapra 2012.
2. Michael Gunderson, "What are the advantages of thermoplastic elastomer foams?" e-How.com.
3. Katrine Siverten, "Polymer foams," 3063 Polymer Physics, Spring 2007.
4. Richard Fenderon, "Thermoplastic foam processing, principles and development," CRC Press, 2005.