



열성형 가공 기술에 대하여(2)

김형일·김광호
대림산업(주) 대덕연구소 고분자연구실

목 차
1. 서론
2. 열성형에 필요한 성질
3. 열성형 할 수 있는 물질
4. 열성형용 Polypropylene 개발 동향
5. 열성형 PP로의 개질 방법
6. 맺는말

1. 서론

지난 호에는 열성형 방법과 종류에 대하여 소개한데 이어서 이번 호에서는 열성형에 사용될 수 있는 물질에 대하여 소개 하고자 한다.

기본적으로 모든 열가소성 플라스틱은 열성형에 적절하나 가열하였을 때 Modulus, Stiffness, Load Bearing Capacity의 감소가 적은 물질이 열성형에 적합하다고 할 수 있다.

보통 열가소성 플라스틱에는 무정형 고분자와 결정형 고분자로 구분할 수 있는데 무정형 고분자는 열에 의한 유동성 변화에 비교적 안정한 반면 결정형 고분자는 용융점 부근에서 급격히 고체상에서 유동상으로 변화하여 Melt Strength가 크게 감소하므로 열성형하기에 어려움이 뒤따른다.

2. 열성형에 필요한 성질

2-1. Softening Range와 Melt Strength

열성형에 적합한 수치 여부를 판단

할 수 있는 척도가 되는 인자로서 수지를 가열할 때 물질의 유연성과 탄성을 가공에 적합한 정도로 유지하여 주는 온도 범위, 즉 Softening Range가 넓어야 한다. 또한 열성형시 처짐현상 및 Stretching에 의해 성형품의 두께가 불균일해지고 찢어짐이 발생할 수 있는데 이를 억제하기 위하여 Melt Strength가 커야 한다.

예로서 낮은 Intermolecular Force를 가진 저분자량의 열가소성 플라스틱의 경우 가열함에 따라 점성이 크게 감소되면서 매우 좁은 Softening Range와 낮은 Melt Strength를 갖게 되므로 열성형에 적합하지 않다. 또한 경화 또는 가교된 열경화성 수지(Phenol Formaldehyde Resin)의 경우는 가열함에 따라 Thermal Decomposition이 일어나 Softening Range가 없는, 즉 성형할 수 없는 상태가 된다. 따라서 고분자량이고 분자간의 얽힘 또는 긴 사슬 가지(Long Chain Branch)를 갖는 물질이 열성형에 적합하다.

2-2. 비열

모든 물질은 주어진 조건하에서 고

유의 비열을 갖는데 이는 1kg의 물질을 1℃ 상승시키는데 소요되는 열의 양을 나타내는 것이다. 따라서 이를 이용하여 수지의 질량에 따라 필요한 열의 양을 얻을 수 있다.

2-3. 열전도도와 열분산성

열전도도는 시트를 가열하고 성형품을 냉각시키는데 중요한 요인이다.

열전도도가 낮으면 시트의 균일한 가열이 힘들어 중앙 부분이 미처 Softening Range에 도달하지 못하는 경우가 발생하기도 한다. 또한 성형품을 냉각시키는데 시간이 오래 걸려 생산 속도가 감소되는 결과를 초래한다.

열성형품의 냉각시간에 영향을 주는 인자로 열분산성이 있는데 열분산이 잘 될수록 생산속도가 증가한다. 다음은 열분산성과 다른 인자와의 상관 관계를 나타내었다.

$$\text{열분산성} = \frac{\text{열전도도}}{\text{밀도} \times \text{비열}}$$

2-4. 열팽창

플라스틱 시트는 금속판보다 열팽창이 크기 때문에 가열하는 동안 주름이 생기게 되고 시트가 수축할 때 사라지게 된다. 이 열팽창 계수가 크게 되면 치수 안정성이 떨어지고 Male Mold에서 성형할 때 수축이 일어나 주형에서 제거하기가 힘들게 된다. 열팽창 계수가 큰 플라스틱으로는 Cellulosics, Polyolefins, 가소된 PVC 등이 있다.

2-5. 수분 흡수도

Polyolefin은 수분을 거의 흡수하지 않으나 Cellulosics, Nylon은 수분을

흡수한다. 일반적인 상태에서 수분 흡수는 큰 문제가 되지 않지만 경우에 따라서는 예상치 못한 불량품이 생산되기도 한다. 얇은 필름이나 시트 표면의 수분은 가열하는 동안 쉽게 제거되나 두꺼운 시트 안에 흡수된 수분은 발포되어 물성이 저하되고 표면이 거칠게 된다. 따라서 열성형하기 전에 수분의 건조가 필요하나 시트의 두께에 따라 건조시간이 다르게 되고 열변형 온도(HDT) 이하에서 건조하여야 한다.

3. 열성형 할 수 있는 물질

열성형에 사용되는 시트 물질은 가열하는 동안 Melt Strength와 Tear Strength가 커야 하고, 성형 온도 범위가 넓어야 하며 냉각하는 동안에는 수축률이 작아야 한다.

3-1. Acrylics

뛰어난 광학 성질과 투명성을 가진 PMMA (Poly methyl methacrylate)는 Melt Strength가 커서 열성형에 아주 적합하고 142 ~ 175℃의 넓은 가공 온도 범위를 가지고 있다.

최근 Acrylic의 개질을 통하여 Brittleness를 낮게 해주고 단가를 감소시키며 다른 물성을 향상시켜 주는 등의 많은 이점을 도모할 수 있기 때문에 시장 규모가 확대되어 가고 있다.

개질된 Acrylic의 예로써 Methyl Methacrylate/Acrylonitrile/ 다른 성분의 Copolymer는 충격 저항이 크고 투과성이 낮고 사용 온도 범위가 넓으며 맛, 향기, 독성이 없어 음식물 포장에 많이 사용된다(XT Polymer, American Cyanamide Company).

다른 Acrylic 물질로는 Acrylic-Modified PVC가 있는데 이는 넓은 범위의 충격 저항성과 내후성, 우수한 성형성을 가지고 있다(Rohm & Haas 사의 Kydex).

3-2. Cellulosics

시트 물질로 가장 오래된 것으로, Cellulose의 화학 반응으로 얻어진 Cellulosic은 투명성과 Toughness, Stiffness가 좋고 열성형하기가 쉬우며 다듬질하기가 편리하다. 특히 깊은 깊이의 열성형품 제작에 적합하다. 또한 장식과 착색하기가 쉬워 음식물 포장과 Blister Packaging에 적합하나 가격이 비싼 단점이 있다. 최근에는 Cellulosic 물질의 시장이 PVC로 점차 대체되고 있다. 대표적인 Cellulosic 물질로는 Cellulose Acetate, Cellulose Acetate Butyrate, Cellulose Propionate가 있다.

3-3. Styrene Polymers

가장 오래된 플라스틱 중의 하나이며 가격이 싸고 성형이 쉽기 때문에 많이 사용되며 투명성과 Hardness, Modulus, 절연 성질이 우수하다. PS는 비열이 작아 열성형 후 냉각 속도가 빠르고 가공 시간이 짧은 장점이 있는 반면 자외선에 약한 단점이 있으나 이는 공압출로 해결할 수 있다.

대표적인 Styrene Polymer로는 PS, HIPS, Styrene-Methyl Methacrylate Copolymer, SMA, Styrene Acrylonitrile Copolymer, SB Block Copolymer 등이 있다.

3-4. Vinyl Resins

PVC는 내후성, 내화학적, 기계적 특성, 투명성, 난연성이 우수하고 수분·기체 투과성이 매우 낮아 산소에

민감한 음식물 포장 등의 열성형에 적합한 물질이다.

이전에는 표지판, 지도, 놀이 카드 등 열성형되지 않은 분야에 사용되었으나 최근에는 Halogen을 함유한 Vinyl Polymer나 Copolymer가 열성형되어 포장 분야와 보호용 필름, 건축용 기자재에 아주 적합하게 사용된다.

PVC는 가격이 싸지만 첨가제가 필요하고 시트 제작이 간단하지 않아 PS보다 단가가 높아지나 Cellulosic 물질보다는 가격이 싸다. 따라서 PVC는 Blister Packaging 시장을 상당 부분 점유하고 있다.

3-5. Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Terpolymer

ABS는 내화학성, 저온 충격강도, 표면 광택이 아주 우수하여 다른 물질에 비해 사용 분야가 넓다. HIPS보다 내후성이 우수하고 열성형성이 유사

하지만 수분을 흡수하기 때문에 성형 전에 건조 보관하여야 한다.

ABS는 다른 필름과 Lamination 할 수 있다. 예로써 Acrylic 필름을 ABS에 Lamination시키면 내후성이 증가하여 운동 장비, 자동차 장비에 적용할 수 있고 PVC 필름과 Lamination 시키면 인쇄성이 향상되고 Scratch Resistance가 향상된다.

ABS는 전기 도금이 잘 되어 냉장고 Door Liner, 보트, 자동차 판넬, 휠캡 등에 사용되고, PVC와 개질된 ABS는 난연성이 있어 운송, 자동차, 건축 자재로 사용될 수 있다.

3-6. Polycarbonate

우수한 충격 강도와 내열성을 가지고 있으며 눈자동차, 보트 바람막이 등 투명성과 강도가 필요한 분야에 적용할 수 있다. 이 물질은 수분을 흡수하는 성질이 있어 열성형하기 전에 건조를 하여야 한다.

3-7. Polyolefins

Polyolefin은 내수성, 내화학성이 우수하며 열성형하기 위해서는 MI가 2 이하인 고분자량의 것이 열성형에 적합하다. 특히 Polyolefin은 Rigidity 보다 충격 저항성과 Toughness가 요구되는 분야에 사용된다.

▶HDPE : 저가, 저밀도(0.945~0.965)이고 충격 강도, 표면광택, 내화학성이 우수한 물질이나 Melt Strength가 낮아 발포와 열성형이 힘들다. 또 절연성은 뛰어나나 열전도성이 낮아 시트의 균일한 가열이 어려워 열성형시 두께 분포가 일정하지 않다.

적용 분야로는 포장 산업, 레크리에이션 분야에 많이 사용된다. 밀도가 0.96이고 MI가 0.1~0.15 정도의 HDPE가 처짐이 적고 충격 강도가 우수하여 열성형에 적합하다.

▲LDPE : 시트 형태로 제조되거나 낮은 Modulus 때문에 열성형하기가 힘들다.

[표1] 열성형에 사용되는 물질의 성질

ASTM test method	Flexural modulus, 10 ³ psi	Izod impact strength ft lb/in	HDT at 264psi °C	Melting Temperature, °C, Tm	Melting Temperature, °C, Tg	Specific heat, Btu/lb °F	Thermal conductivity	Thermal expansion, in/in °F	Specific gravity, g/cm ³	Water absorption 24 hrs, %	Price, \$/lb	Relative price, ¢/cu in
Polymethyl methacrylate (PMMA)	450	0.4	95	158	103	0.35	0.108	3.5	1.19	0.2	0.95	4.08
Cellulose acetate (CA)	-	0.5-5	43-87	296	70-120	0.3	0.12	6-9	1.3	2-7	1.35	6.34
Low density Polyethylene (LDPE)	50	-	-	109	-	0.55	0.2	10-11	0.92	<0.01	0.47	1.56
High density Polyethylene (HDPE)	200	0.5-4	48	133	-	0.55	0.28	6-7	0.95	<0.01	0.58	1.99
Polypropylene (PP)	225	0.7	59	172	-	0.46	0.08	3-6	0.905	0.02	0.56	1.83
General purpose Polystyrene (GPPS)	450	0.5	98	230	103	0.32	0.07	3-4	1.06	0.02	0.56	2.14
High impact Polystyrene (HIPS)	150-450	1-8	92	-	103	0.34	0.05-0.15	5-10	1.06	0.05	0.60	2.30
Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS)	280-450	4-8	92-109	-	87-120	0.3-0.4	0.11-0.19	2-7	1.02-1.06	0.2-0.4	1.05	3.94
Polyvinyl chloride, rigid (PVC)	400	0.5-20	54-79	211	73-103	0.25-0.35	0.1	3-8	1.5	0.04-0.4	0.65	3.52
Polyvinyl chloride, Plasticized	-	-	-	-	-	0.3-0.5	0.1	4-14	1.3	0.15-0.7	0.66	3.10
Polycarbonate (PC)	340	16	131	227	147	0.3	0.12	3.8	1.2	0.15	1.98	8.58

Thermoforming A Plastics Processing Guide (Dr. G. Gruenwald, P.E.)

▲Ethylene-Butene Copolymer : Stress-Crack Resistance와 전기적 성질이 향상 된다.

▲Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer : 신율이 크고 고무 성질을 보인다.

▲Polypropylene : 가격이 싸고 ESCR, HDT, 내화학성, Toughness가 우수하나 Melt Strength와 Drawability가 작아 열성형에 제한적으로 사용된다.

그러나 최근에 여러 회사들이 PP 열성형을 위하여 많은 개질을 시도하고 있다.

이외에 열성형할 수 있는 다른 물질로는 Biaxially Oriented PS, Polysulfone, Polyamide Plastic, CPET 등이 있다.

열성형에 적용할 수 있는 물질들의 특성을 [표 1]에 나타내었다.

4. 열성형용 PP 개발 동향

Styrene계 물질의 환경 적응 문제가 심각해짐에 따라 재활용과 재가공이 우수한 Polypropylene으로의 대체 적용 관심도가 빠르게 성장하고 있는 상황이다. PP의 경우 가격이 싸고 ESCR, HDT, Toughness, 화학 저항성, 충격 저항성 등의 기계적 물성이 우수하여 Food Package에서부터 Industrial Parts에 이르기까지 적용 가능성이 매우 높음에도 불구하고 결정성 물질의 취약점인 Melt Strength와 Elongational Viscosity가 작아 시트 가열시 처짐(Sagging) 현상이 발생하여 열성형용으로는 제한적으로 사용되고 있다.

PP의 열성형 가공상의 문제점은 다음과 같다.

▲가열된 시트의 과도한 처짐(Sagging) 발생

▲가공할 수 있는 범위(Window)가 좁다

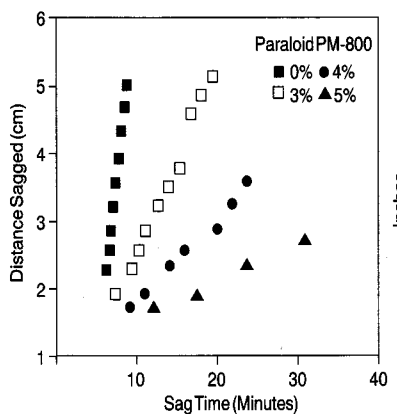
▶생산 속도가 느리다

▶성형품의 두께 편차가 크다

이와 같은 문제점의 원인은 용융점 부근에서 급격히 고체상에서 유동상으로 변화(Semi-Crystalline Polymer)하기 때문이고 금형 냉각시 결정화 흡열에 의해 고화(Solidify) 될때까지의 Cycle Time이 길어지기 때문이다.

이러한 문제점을 개선하기 위하여 Shell사나 OMV사에서 장비의 개선으로 해결하려 하였으나 PP의 근본적인 문제를 해결하는 데는 역부족이었고, 또한 분자량을 증가시키고 분자량 분포를 넓혀 Melt Strength를 증가시켰으나 압출하기 어렵고 생산 속도가 저하되는 단점이 있어 분자 구조를 변화시키는 방법도 적절한 방법이 아니다.

결국 PP의 열성형에 문제가 되는 Melt Strength를 증가시키기 위해 여러 회사에서 유변학적 거동의 개질을 시도하였다.



[그림1] PP의 향상된 Melt Strength

5. 열성형 PP로의 개질 방법

PP의 Melt Strength를 증가시키기 위해 다음과 같은 회사가 개질을 시도하였다.

▲Rohm & Haas Co.

▲Himont Co.

▲Ferro Co.

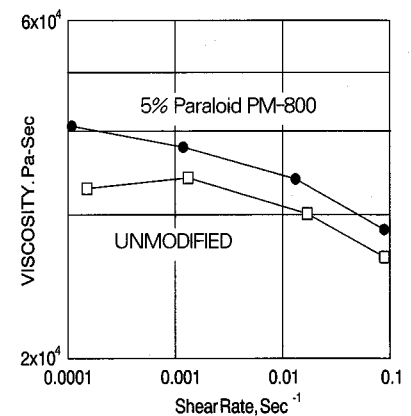
▲Amoco Co.

이 회사들의 개질 방법을 소개하기로 한다.

5-1. Rohm & Haas Co.

Rohm & Haas사에서 Paraloid PM-800이라는 Polypropylene-Acrylic Graft 공중합체를 개발하였고 이를 PP에 첨가해 Melt Strength, Stiffness, HDT, 광택도, 압출 속도가 증가하고 개질제가 핵제 역할을 하여 결정화 온도를 증가시키고 결정화 시간을 감소시킨다.

이 개질된 PP는 기존의 PP보다 생산 속도가 12~35% 빠르고 열성형 가공 온도 범위가 더욱 넓어 자동차 산업, 사무용 기기, 장치 산업 등의 시장을 겨냥하고 있다. 그러나 불행히도 Paraloid PM-800은 FDA 승인 지연,



[그림2] Melt Viscosity 거동

단가 상승 등의 문제로 인하여 판매가 중단되었다.

[그림 1]은 증가된 Melt Strength를 보여주고, [그림 2]는 온도에 따른 Melt Viscosity 거동을 나타낸 것이다.

5-2. Himont Co.

Himont사에서는 High Melt Strength Grade의 PP(HMS-PP)를 개발하여 상품화하였다. 이 HMS-PP의 제조 방법은 500~4000KV의 전자선을 산소가 거의 없는 상태에서 선형 PP에 Radiation하고 2단계의 가열을 하면 긴 사슬 가지(Long Chain Branch)를 갖는 PP가 제조된다.

이렇게 제조된 HMS-PP는 유연성질이 LDPE와 유사하여 Melt Strength와 Elongational Viscosity가 향상되고 가공 Window가 넓어져 처짐현상과 두께 편차가 줄어들어 열성형에 적합한 물질로 개질된다. 또한 결정화 온도가 높아지고 결화 시간이 짧아져 생산 속도가 빨라지는 경제적 이점이 있고 (표2), 열성형을 할 때 중간 부분의 얇아짐이 발생하지 않는다.

이와 같이 개질된 PP의 경우 기계적 물성 및 유연 물성이 두드러지게 향상되어 Extrusion Coating, Sheet Extusion, Foam Extrusion, Thermoforming 분야 적용에 적합하게 된다.

5-3. Ferro Co.

Polypropylene의 용융 거동을 향상시키기 위하여 Polypropylene과 Styrene계 Polymer와의 Alloy를 시도하였다. 이들은 무정형 고분자를 대체하려면 Olefin자체의 개질만으로는 역부족이라 판단하여 무정형 고분자와 Alloy를 한 제품을 제조하였다.

(표2) HMS-PP와 일반 PP와의 결정화 거동

성질	HMS-PP	일반 PP
MFI dg/min	0.3	0.15
Melting Temperature °C	163	160
결정화 온도 °C	125	107
결정화 시간 Min	0.17	2.3

(표3) 기존의 PP와 Ferro의 Optum과의 열성형성 비교

	Virgin PP	Mineral-Filled PP	Optum Series
Thermoforming Temp. Window	0-3	0-3°C	20-40°C
Thermoforming Time Window	0-1 sec.	0-1 sec.	8-10 sec.

이렇게 제조된 고분자는 HDT, Toughness, Stiffness, Gloss, Shrinkage, Hardness, 내열성이 우수하고 가공성과 Filler와의 계면 접착성이 향상된다. 또한 재활용이 가능하고 기존의 Polyolefin이 적용되지 못하던 여러 분야에서 우수한 물성을 보여준다.

적용분야는 Extrusion, Coextrusion, Thermoforming, Blow Molding, Injection Molding, Compression Molding, Calendering, Laminating, Stamping, Pultrusion 등이고 냉장고 부품, 자동차 부품, 통신 기기, 사무 기계, 장난감, 가구 등에 사용된다.

5-4. Amoco Co.

특수 첨가제를 사용하고 압출된 시트의 열적 상태를 적절히 조절하여 일반 PP와는 다르게 2개의 Melting Peak와 넓은 Melting Range를 갖도록 고체 상태 구조를 변형시킨 제품을 제조하였다(제품명 : Accpro ET).

ACCPRO ET 시트 가공 과정에서 Lower Melting Peak가 용융하는 정도로 가열하면 열성형에 충분한 정도의 시트 유연성이 나타나고 미용융된 Higher Melting Peak가 시트에 보강

효과를 주어 처짐을 효과적으로 억제하여 준다. 따라서 일반 PP보다 낮은 온도에서 성형이 가능하여 생산 시간을 줄일 수 있고 처짐이 적어 Wide Web 가공이 가능하다.

성형품이 금형에서 냉각될 때 녹지 않은 High Melting Crystal이 핵제로 작용하여 냉각에 의해 재결정되면 일반 PP와 같이 High Melting Peak만 나타나므로 고온 성질이 일반 PP와 동등하다.

6. 맺는말

이상에서와 같이 열성형에 사용할 수 있는 물질에 대하여 알아 보았다.

ABS나 HIPS, PVC 등은 열성형하기에 아주 우수한 물질이어서 그동안 널리 사용되어 왔으나 최근 환경 문제 대두로 말미암아 Styrene계 물질은 사용이 점차 제한되어 가고 있는 실정이다.

따라서 이를 대체하기 위하여 Polyolefin(PP)의 개질이 활발히 연구되고 있고 머지않아 Styrene계의 물질을 대체할 수 있는 열성형용으로 개질된 PP가 개발되어 적용 분야를 넓혀나갈 것으로 예상된다.