

# 열가소성 엘라스토머의 기계적 물성과 수축에 관한 연구

한성렬<sup>1</sup> · 김준형<sup>2</sup> · 전승경<sup>2</sup> · 정영득<sup>#</sup>

## A Study on the Mechanical Properties and Shrinkage of Thermoplastic Elastomer

S. R. Han, J. H. Kim, S. G. Jeon, Y. D. Jeong

(Received November 16, 2006)

### Abstract

Thermoplastic elastomer(TPE) can be recycled and molded such as commercial thermoplastic. Therefore TPE has being widely applied on automobile, household and etc. in these days. This study shows the variation of mechanical properties and shrinkage on TPE moldings for variation of injection molding conditions such as injection pressure, holding pressure, melt temperature, mold temperature and etc. Mechanical properties in relation to tensile strength, hardness and shrinkage in connection with precision dimension of part are investigated. The tensile strength and shrinkage of the experimental TPEs are mainly influenced by injection pressure and melt temperature. All injection molding conditions scarcely affect on hardness. To verify the variation of tensile strength and shrinkage, morphology of TPE molding was scanned by the SEM. The morphology showed that as the melt temperature increased, the rubber particles on the TPE became smaller and widely were dispersed. This behavior of rubber particles influenced on the increase of tensile strength.

**Key Words** : Thermoplastic Elastomer, Injection Molding Condition, Mechanical Property, Shrinkage, Morphology

### 1. 서 론

19 세기 말부터 환경문제와 환경오염원의 제거 문제가 전세계적으로 중요한 이슈가 되어 왔다. 환경오염 문제를 풀기 위하여 재료의 재사용과 에너지의 절약이 요구된다[1]. 이러한 경향에 부합되는 재료로서 열가소성 엘라스토머(thermoplastic elastomer; TPE)는 현재 상용 열가소성 플라스틱을 대체할 수 있는 재료이다[2].

TPE는 상온에서 고무성질을 가지며, 가열하면 열가소성 성질로 일반 플라스틱처럼 사출성형할 수 있다[3]. 따라서 TPE는 별도의 특별한 성형기가 필요하지 않으며, 기존의 사출성형기에서 성

형할 수 있는 장점이 있으며, 고무성질을 가지고 있으므로 기존의 열경화성 가교 고무를 대신할 수도 있다. 그리고 TPE는 빠른 공정 속도와 제품 설계의 다양성을 제공하고, 스크랩과 불량 제품을 다시 리사이클(recycle)하여 사용할 수 있다[4,5]. 이러한 여러 가지 장점으로 인하여 TPE는 기계부품, 가전제품, 일용품에 빠르고 광범위하게 적용되고 있다.

1950년 TPE의 출현[3]은 폴리머 과학과 기술에 있어서 새로운 영역을 열었고, 그 후 다양한 물성을 가지고, 개량된 TPE의 요구로 인하여 수많은 TPE가 개발되고 있다. 그 중에서 본 연구에서는 2 가지 종류의 TPE에 대하여 사출성형조건에 따른

1. 부경대학교 기계공학부 대학원

2. ㈜화승R&A 기술연구소

# 교신저자: 부경대학교 기계공학부,

E-mail: ydjung@pknu.ac.kr

기계적 물성과 수축의 변화를 조사하였다. 연구에 사용된 TPE는 올레핀(TPO)과 스틸렌(TPS)이다.

TPO는 다시 두 가지로 나눌 수 있다. 첫번째의것은 열가소성 가황물로서 TPV(thermoplastic vulcanizate)라 하며, 가황된 에틸렌-프로필렌-디엔-코폴리머(ethylene-propylene-dien-copolymer; EPDM)와 폴리프로필렌(polypropylene; PP) 또는 폴리에틸렌(polyethylene; PE) 등을 블렌딩 시켜서 만든다. 이 TPV는 Coran, Das, Patel[6~7]에 의해서 대량의 물성 개선이 있었다. 그리고 그들은 EPDM과 PP 입자와 고무의 가교 밀도가 인장강도와 연신에 미치는 영향을 조사하였다[5]. 두번째는 열가소성 올레핀(thermoplastic olefin; TPO)이다. 이것은 TPV에 사용되는 완전 가교된 EPDM을 사용하지 않고, 비가교·비가황된 EPDM을 PP또는 PE와 블렌딩하여 제조한다. Hemant, Y. Keun, A. Lloyd[8] 등은 TPO 성형품의 표면에 발생하는 표면불량인 호피 무늬(tiger-stripping)에 대해 연구하였다. TPS는 스틸렌-에틸렌 부틸렌 스티렌 블록 코폴리머(styrene-ethylene butylenes styrene block copolymer; SEBS)와 PP의 블렌딩으로 만들어진다. Ohlsson, Hassnder[9]는 블렌딩 된 TPS 내부 조직의 변화를 연구하였다.

위에서 기술한 것과 같이 TPE 와 관련된 연구와 조사의 대부분은 블렌딩 된 재료들의 조성 비율에 따른 내부 조직과 물성의 변화에 대한 것으로, 사출성형시 사출성형조건이 성형품의 내부 조직과 물성에 어떠한 영향을 미치는지에 관한 연구는 거의 찾아보기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 사출성형조건인 사출압, 보압, 보압유지시간, 성형온도, 금형온도 등이 성형품의 기계적 물성과 수축에 어떠한 영향을 미치는지에 관하여 실험하여 고찰하였다. 기계적 물성에는 인장강도(tensile strength)와 경도(hardness)를 조사대상으로 하였다.

## 2. 실험

본 연구의 대상재료인 TPE는 TPO와 TPS로 선정하였다. TPO는 부분가교 된 EPDM과 PP가 블렌딩 것이며[10], TPS는 SEBS와 PP가 블렌딩 된 것이다. Table 1은 실험에 사용된 TPE와 각각의 TPE를 구성하는 재료의 블렌딩 비율을 나타낸 것이다.

성형실험은 사출성형조건이 성형품의 인장강도, 경도, 수축에 미치는 영향을 연구하기 위하여 수

행되었다. 사출성형조건에는 사출압, 보압, 보압유지시간, 성형온도, 금형온도가 포함되었으며, 사출시간은 5초, 냉각시간은 15초로 고정하였다.

Table 2는 실험조건을 나타낸 것으로 각각의 성형조건은 5단계로 나누어 설정하였다. TPO와 TPS의 성형조건이 다른 이유는 각각의 TPE의 제조회사에서 추천한 성형조건이 다르기 때문이다. 그리고, 성형실험에는 LG 기계에서 생산한 75톤 사출성형기(IDE 75EN II)를 사용하였다. Fig. 1은 실험금형으로 인장시험과 수축 측정용 시험편을 동시에 성형할 수 있다. Fig. 2는 연구에 사용된 실험시험편과 수축측정 위치를 나타낸 것이며, Fig. 3은 실험금형의 캐비티 치수를 나타내었다. 인장강도의 측정은 Hounsfield사의 H10KT를 사용하였으며, 경도 측정기는 Asker사의 타입 A를 사용하였다. 인장강도 측정시 인장하중은 500N, 인장시험기 헤드의 이송 속도는 200mm /min으로 하였다. 그리고 인장강도는 시험편의 파단시 최고강도를 기준으로 하였다. Fig. 4는 TPS65의 인장시험 결과를 측정한 그래프를 예로 나타낸 것이다.

Table 1 Blending ratio and manufacture of TPE

TPE (Grade)	Blending material	Ratio (%)	Maker
TPO (Engage 8440)	EPDM	62	DuPont Dow Elastomer
	PP	38	
TPS (GT65HF)	SEBS	71	GUANG SUNG
	PP	29	

Table 2 Experimental variables and ranges

Variable	Unit	TPE	Range
Injection pressure	MPa	TPO	30, 40, 50, 60, 70
		TPS	10, 20, 30, 40, 50
Holding pressure	MPa	TPO	20, 30, 40, 50, 60
		TPS	15, 20, 25, 30, 35
Holding pressure time	sec		1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0
Melt temperature	°C		200, 205, 210, 215, 220
Mold temperature	°C		30, 35, 40, 45, 50

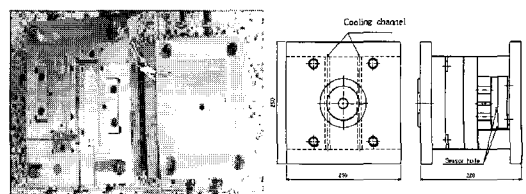


Fig. 1 Schematic of experimental mold

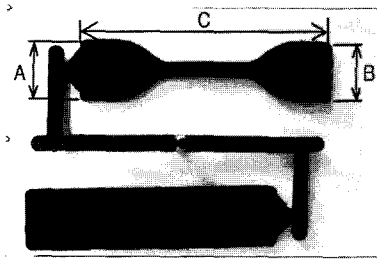


Fig. 2 Molded specimens

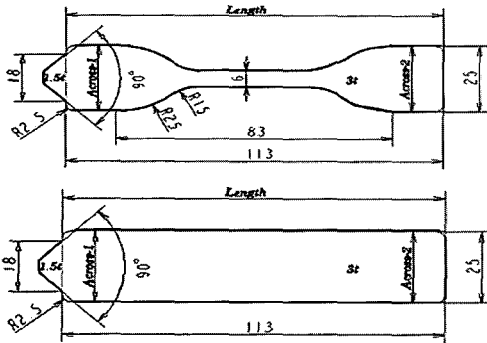


Fig. 3 Dimension of cavity in experimental mold

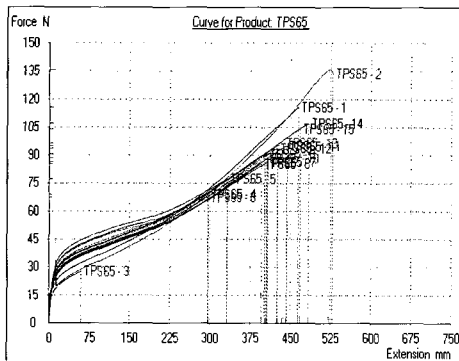


Fig. 4 Tensile strength curve of TPS65

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 사출성형조건과 인장강도

Fig. 5는 사출압의 증가에 따른 인장강도의 변화 그래프이다. 사출압 외의 성형조건으로 TPO의 보압은 20MPa, TPS의 보압은 10MPa이며, 보압유지시간 3초, 성형온도는 210°C, 급형온도 40°C이었다. 그래프에서 사출압이 증가할수록 인장강도가 증가하는 결과를 보였다. 이러한 결과는 사출압이 증가할수록 성형품의 밀도가 증가하기 때문으로 추정된다. 이러한 인장강도의 차이는 블렌딩

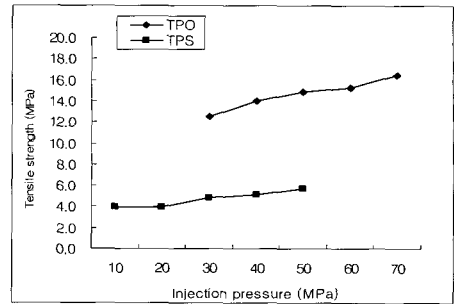


Fig. 5 Tensile strength vs. injection pressure

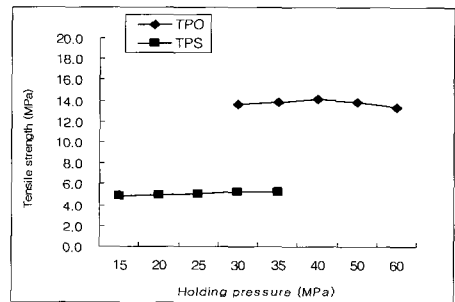


Fig. 6 Tensile strength vs. holding pressure

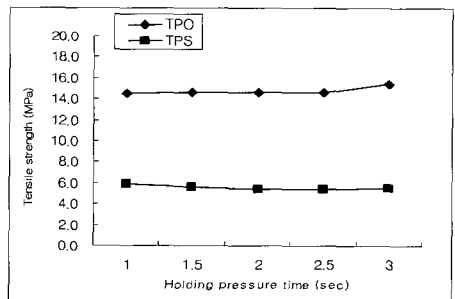


Fig. 7 Tensile strength vs. holding pressure time

된 EPDM, SEBS와 PP의 블렌딩 비율에 의한 것으로 블렌딩 되는 PP의 비율이 높을수록 인장강도가 증가하는 것으로 추정된다.

Fig. 6과 7은 보압과 보압유지시간의 증가에 따른 인장강도의 변화 그래프이다. 보압, 보압유지시간 외의 성형조건으로 사출압은 TPO의 경우 60MPa, TPS의 경우 40MPa이며, 성형온도는 210°C, 급형온도 40°C이었다. 보압과 보압유지시간을 증가시켜도 인장강도의 변화는 거의 없었다. 이러한 결과는 기존의 연구결과[4,11]와 유사하였다.

Fig. 8은 성형온도의 증가에 따른 인장강도 변화 그래프이다. 성형온도 외의 성형조건으로 사출압

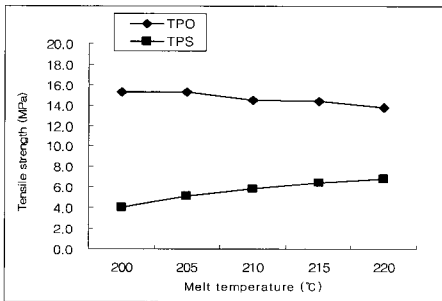


Fig. 8 Tensile strength vs. melt temperature

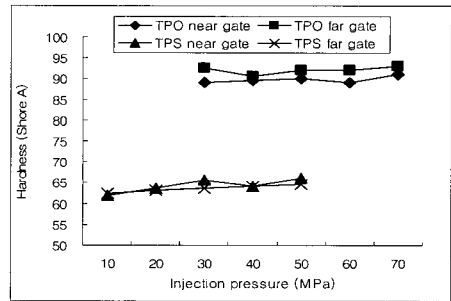


Fig. 10 Hardness vs. injection pressure

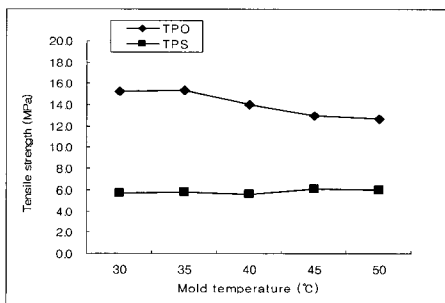


Fig. 9 Tensile strength vs. mold temperature

은 TPO의 경우 60MPa, TPS의 경우 40MPa이며, 보압은 TPO의 경우 40MPa, TPS의 경우 25MPa 이었다. 보압유지시간은 3초, 금형온도 40°C 이었다.

TPO의 경우는 성형온도가 증가하여도 인장강도의 변화는 거의 없었으나, TPS의 경우에는 성형온도가 증가할수록 인장강도가 약간 증가하였다. 이러한 결과는 TPS의 소프트 세그먼트(soft segment)인 SEBS의 입자(particle)가 성형온도가 증가할수록 하드 세그먼트(hard segment)인 PP 매트릭스(matrix)에 더욱 고르게 분산되어 결합하므로서 발생하는 결과라고 사료된다.

Fig. 9는 금형온도의 증가에 따른 인장강도 변화 그래프이다. 금형온도 외의 성형조건으로 사출압은 TPO의 경우 60MPa, TPS의 경우 40MPa 이며, 보압은 TPO의 경우 40MPa, TPS의 경우 25MPa 이었다. 보압유지시간은 3초, 성형온도는 210°C 이었다. TPS의 경우 금형온도가 증가하여도 인장강도에는 큰 변화가 없었으며, TPO의 인장강도는 약간 감소하였다.

### 3.2 사출성형조건과 경도

Fig. 10은 사출압의 증가에 따른 경도 변화 그래프이다. 사출압 이외의 성형조건은 3.1에 설명한

성형조건과 동일하다.

TPS의 경우 사출압이 증가할수록 경도는 약간 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 3.1절에서 기술한 사출압과 인장강도에 대한 실험결과에서 고찰한 내용과 같이 생각할 수 있다. 성형품의 측정 부위별 경도의 값은 TPO는 게이트 부위와 성형품의 말단 부위의 사이에 쇼어 경도가 약 3~4 정도 차이가 있었다. 그러나 TPS의 경우 위치별 경도차가 거의 발생하지 않았다. 그리고 성형온도가 증가하여도 경도에는 변화가 거의 없었다. 이는 이전의 TPV에 관한 연구와 유사한 결과를 보였다[4].

### 3.3 사출성형조건과 수축

Fig. 11과 12는 사출압, 보압의 증가에 따른 수축변화 그래프이다. 사출압과 보압 이외의 성형조건은 이전에 설명한 성형조건과 동일하다.

사출압과 보압을 증가시킬수록 수축이 감소하였다. 사출압에 대한 TPO의 수축률 범위는 약 1.8~2.5% 범위를 나타내었으며, TPS의 수축률 범위는 약 0.8~1.7% 범위를 나타내었다. TPO의 수축은 TPS의 수축보다 크게 나타났는데, 이는 TPE에 블랜딩 되어 있는 PP의 블랜딩 비율의 차이 때문이라 사료된다. 즉, 결정성수지인 PP의 블랜딩 비가 클수록 성형품의 수축이 증가하는 것이다. TPO와는 다르게 TPS의 경우에는 수축측정 부위별 차이가 뚜렷이 나타났다. 수축의 경향은 흐름방향의 수축이 가장 컸으며, 게이트 부위의 수축이 가장 작았다. 이는 일반적인 플라스틱의 수축경향과 유사한 결과이다[13,14]. 흐름방향의 수축이 가장 큰 원인은 외력(사출압 또는 보압)이 제거되면 원래의 형상으로 복원하려는 TPE 본래의 물성 때문이다[15].

실험에 사용된 TPE에 대하여 사출압에 대한 수축률 예측을 위하여 Fig. 11의 그래프에 대하여 아

래 식 (1), (2)와 같은 예측식을 구하였다. 이와 같은 예측식은 향후 정밀금형의 제작에 도움이 되리라 생각된다. 식 (1)은 TPO의 흐름방향 수축률, 식 (2)는 TPS의 흐름방향 수축률에 관한 것이다.

$$Y = 0.048X^2 - 0.062X + 3.66 \quad (1)$$

$$Y = 0.015X^2 - 0.168X + 1.81 \quad (2)$$

여기서, Y는 수축률(%)이며, X는 사출압을 10MPa 단위로 나타낸 값으로, 예를 들면 10MPa의 경우는 1, 20MPa의 경우는 2와 같이 변수값으로 처리할 때 성립되는 식이다.

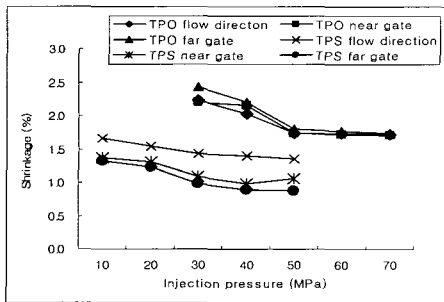


Fig.11 Shrinkage vs. injection pressure

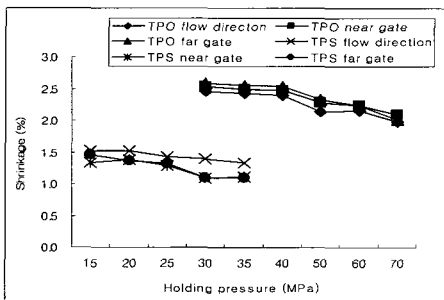


Fig.12 Shrinkage vs. holding pressure

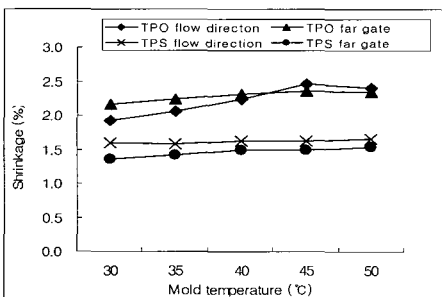
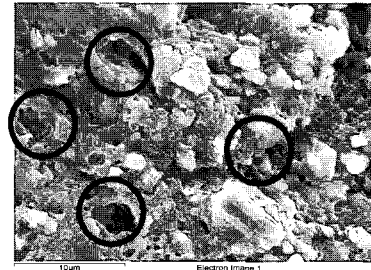
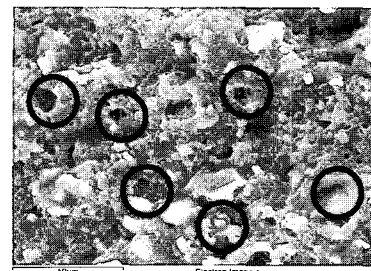


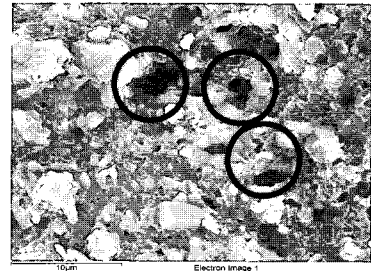
Fig.13 Shrinkage vs. mold temperature



(a) SEM photo. at 190°C melt temp



(b) SEM photo. at 230°C melt temp



(c) SEM photo. at 270°C melt temp  
Fig.14 Morphology of TPS75 moldings

Fig. 13은 수축과 금형온도의 관계를 나타낸 그래프이다. 금형온도를 증가시키면 TPO의 수축은 약간 증가하였다.

이와 같은 현상은 금형온도가 증가할수록 TPO의 결정화가 증가하여 수축률이 커지게 된다. TPS의 경우 금형온도가 증가하여도 수축의 변화가 거의 없는 것은 TPS의 소프트 세그먼트인 SEBS가 가지는 우수한 열안정성 때문으로 사료된다 [12~13].

### 3.4 성형온도와 모폴로지

Fig. 14는 성형온도를 190°C에서 270°C까지 증가시키면서 성형한 TPS 성형품의 파단면을 고온의 자일렌(xylene) 용액의 증기에 에칭(etching)시켜 PP

입자를 제거시킨 후 주사전자현미경을 이용하여 촬영한 성형품의 내부 모폴로지를 나타낸 것이다. 즉, Fig. 14의 굵은 원으로 표시된 부분이 에칭되어 제거된 PP 입자가 있었던 곳이다.

성형온도를 190°C에서 230°C로 증가시키면 SEBS의 고무입자는 점차 작아지며, PP 매트릭스에 고르게 분포된다. 이와 같은 현상은 3.1절의 Fig. 7과 같이 성형온도를 증가시킬수록 인장강도가 증가하는 결과의 원인으로 여겨진다. 그리고 성형온도를 270°C까지 더욱 증가시키면 SEBS 고무입자가 다시 뭉쳐지는 경향(coagulation)을 보였다.

#### 4. 결 론

TPO와 TPS 엘라스토머에 대하여 성형조건이 기계적 물성과 수축에 미치는 영향에 대한 실험적 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 성형조건 중에서 기계적 물성에 영향을 미치는 주요인자는 사출압과 성형온도이다.

(2) 모든 성형조건은 성형품의 경도에 큰 영향을 미치지 않는 것이다.

(3) TPO와 TPS의 수축은 사출압과 보압이 증가할수록 작아졌다. 사출압에 대한 TPO의 수축률 범위는 약 1.8~2.5% 범위를 나타내었으며, TPS의 수축률 범위는 약 0.8~1.7% 범위를 나타내었다.

(4) TPS의 성형온도별 모폴로지 연구에서 성형온도가 증가할수록 SEBS 입자가 PP 매트릭스에 고르게 분포되어 인장강도가 증가되는 원인으로 작용함을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] A. Mitsuo, 2003, Thermoplastic elastomer, Kog-yo Chosakai Publishing Co., Ltd., pp. 13~15.
- [2] D. Weng, J. Andries, P. Morin, K. Saunders, J. Politis, 2000, Fundamental and material development for thermoplastic elastomer(TPE) overmolding, Journal of Injection Molding Technology, Vol. 4, No. 1, pp. 22~28.
- [3] K. Naskar, J. W. M. Noordermeer, 2006, Dynamically vulcanized PP/EPDM blends: Effects of multifunctional peroxides of crosslinking agents, ANTEC 2004, pp. 4202~4219.
- [4] S. R. Han, Y. D. Jeong, 2006, Mechanical properties of elastomer TPVs due to injection molding conditions, Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers, Vol. 5, No. 1, pp. 27~32.
- [5] J. Yun, R. Patel, D. C. Worley II, 2004, High performance thermoplastic vulcanizates(TPVs) for long term temperature application, ANTEC 2004, pp. 4172~4176.
- [6] A. Y. Coran, B. Das, R. Patel, 1978, US Patent 4, 104, 210.
- [7] A. Y. Coran, R. Patel, 1981, US Patent 4. 271, 049.
- [8] K. Jayaraman, P. Papworthe, C. Shu, M.D. Wolkowicz, 2002, Analysis of tiger striping in injection molded TPO, ANTEC 2002.
- [9] B. Ohlsson, H. Hassander, 1996, Blends and thermoplastic interpenetrating polymer networks of polypropylene and polystyrene-block-poly(ethylene-stat-butylene)-block-polystyrene triblock copolymer. 1: Morphology and structure-related properties, Polymer engineering & Science, Vol. 36, Issue 4, pp. 501~510.
- [10] W. Zoetelife, M. Teeuwen, 2003, Mechanical behavior of TPV in automotive sealing systems, ANTEC 2003, pp. 2496~2500.
- [11] K. B. Kim, 2004, The tensile strength according to molding shrinkage for polycarbonates injection molding, M.S. thesis, Pukyong National University, pp. 30~40.
- [12] Korea plastic information center, 2001, The series of book for entrance to a plastics industry-Easy understanding rubber and elastomer, Korea plastic information center press, pp. 89~112.
- [13] S. H. Park, 2004, Shrinkage behavior on the various shape of polycarbonate injection molding, M. Sc. thesis, Pukyong National University, pp. 37~38.
- [14] Y. S. Choi, 2004, A study on shrinkage behavior according to injection molding process, Ph.D. thesis, Pukyong National University, pp. 68~69.
- [15] A. B. Strong, 1996, Plastics: Materials and Processing, Prentice-Hall, Inc., pp. 239~242.