

엘라스토머 재생재의 사출성형시 유동성과 경도

노병수[†] · 정영득[#]

부경대학교 대학원 · 부경대학교 기계공학부

(2007. 6. 30. 접수 / 2007. 10. 31. 채택)

The Fluidity and Hardness of the Recycled Thermoplastic Elastomer in the Injection Molding process

Byeong-Su Noh[†] · Yeong-Deug Jeong[#]

Graduate School of Mechanical Engineering, Pukyong National University[†]

School of Mechanical Engineering, Pukyong National University[#]

(Received June 30, 2007 / Accepted October 31, 2007)

Abstract : In recent, recycling of plastic material has become a major issue due to the landfills and environmental problem. This study investigated fluidity and hardness of thermoplastic vulcanizate(TPV), which is used for automobile component parts such as weather strip in order to replace ethylene propylene rubber (EPDM). So, using the spiral flow test mold, we conducted an experiment on fluidity and hardness of TPV according to injection molding conditions. As results of injection molding experiment, the recycled TPV's flow length was a little bit longer than virgin TPV and the hardness was decreased in case of using the recycled resin. Also, we investigated the morphology study by SEM photo.

Key Words : Recycle, Thermoplastic elastomer, Fluidity, Hardness

1. 서 론

최근 환경문제와 환경오염원의 제거 문제가 전 세계적으로 중요한 이슈가 되고 있으며, 이러한 환경오염 문제를 해결하고 에너지를 절약하기 위하여 재료의 재사용이 요구되고 있다^[1]. 이러한 환경문제에 부합되는 재료로서 에틸렌 프로필렌 고무(ethylene propylene rubber: EPDM)와 열가소성 플라스틱을 대체할 수 있는 열가소성 엘라스토머(thermoplastic elastomer; TPE)가 새롭게 관심을 받고 있다^[2,3].

올레핀계 열가소성 엘라스토머(thermoplastic olefin; TPO) 중의 하나인 열가소성 가황물

(thermoplastic vulcanizate: TPV)은 EPDM과 폴리프로필렌(polypropylene: PP) 또는 폴리에틸렌(polyethylene; PE) 등을 브랜딩(blending)하여 제조한다^[4]. 그중 PP-EPDM계 TPV는 소프트 세그먼트인 지름 수 마이크론의 가교 EPDM 입자가 하드 세그먼트인 PP 매트릭스에 분산된 구조로 되어 있다^[5]. 이와 같은 TPV는 탄성과 충격강도가 우수한 고무의 성질을 띠는 동시에 열가소성 성질을 갖고 있어 일반 사출성형으로 성형할 수 있으며, 재생하여 다시 사용할 수 있는 장점이 있다. 그러므로 TPV는 재사용이 불가능한 기존의 EPDM에 비하여 친환경적이며, 가격 및 효율 측면에서도 장점을 가진다. 또한 가황가교(dynamic vulcanization) 기술로 생산된 TPV는 다른 공정으로 생산된 TPE보다 기계적 물성이 뛰어나다. 이러한 장점들 때문에 EPDM을 대신하여 TPV의 사용이 점차 증가되고 있는 추세이다^[6,7]. 또한 이와 같이 TPV의 사용이 증가됨으로

[†] 부경대학교 기계공학부 대학원

* (주)신한금형

[#] 교신저자 : 부경대학교 기계공학부

E-mail : ydjung@pknu.ac.kr

인해 최근에는 사출성형시 발생하는 스크랩 문제를 해결할 수 있는 방안이 필요하게 되었다.

1950년 TPE의 출현이후 다양한 물성을 가진 TPE의 요구로 인하여 현재까지 수많은 TPV가 개발되고 동시에 TPE에 관한 많은 연구가 진행 중이다. Coran, Das, Patel는 EPDM과 PP 입자의 가교 밀도가 인장강도와 연신에 미치는 영향을 조사하였다^[8,9]. N. Jain, C. Barry, J. Mead는 PP와 페 EPDM 및 첨가제의 조성 비율에 따른 블렌딩 시 굽힘률과 충격강도를 조사 연구하였다^[10]. Ohlsson, Hassander는 블렌딩 된 TPE 내부 조직의 변화에 대하여 연구하였다^[11]. 이와 같이 TPE에 관련된 대부분의 연구와 조사는 컴파운딩(compounding)에 사용되는 재료들의 조성 비율에 따라 성형품의 기계적 물성에 미치는 영향과 내부조직(morphology)에 관한 것으로, 사출성형시 재생횟수가 성형품의 내부 조직과 물성에 어떠한 영향을 미치는지에 관한 연구는 거의 찾아보기 어렵다.

따라서 본 연구에서는 실제 사출성형 제품으로 생산되고 있는 TPV 재료를 대상으로 사출성형시 재생횟수에 따른 재생재의 기계적 물성과 성형성의 주요 인자인 유동성의 변화를 알아보고자 실험적 연구를 수행하였다. 또한 주사전자현미경을 사용하여 순수 TPV와 재생 TPV 성형품의 파단면을 촬영하여 재생과정에서 일어나는 TPV의 내부조직 변화를 관찰하였다. 본 연구 결과는 실제 열가소성 엘라스토머 재료를 이용한 제품설계, 금형설계 및 사출 성형에 활용할 수 있는 기초 자료가 될 것으로 기대 된다.

2. 스파이럴 플로우 테스트 (spiral flow test)

2. 1 실험장치 및 방법

본 실험을 위해 사용된 PP-EPDM계 TPV는 (주)화승소재에서 제조한 TPV B70I로 PP와 EPDM의 혼합비율이 각각 22%와 78%이며, 현재 자동차 웨더스트립의 성형재료로 사용되고 있다.

TPV 수지의 유동성을 테스트하기 위하여 스파이럴 플로우 테스트금형을 사용하였다. Fig. 1은 실험금형과 성형품의 형상 및 치수를 나타낸 것이다. 그리고 Fig. 2는 실험에 사용한 사출성형기를 나타내고 있으며, (주)LG 전선에서 제작한 140톤 사출성형기 (LGH140N)이다.

성형실험 방법은 기존의 TPV 수지를 이용하여

사출성형한 후, 그것을 분쇄과정과 건조과정을 거쳐 다시 사출성형하여, 그 성형물을 재생재의 시편으로 정하였으며, 총 2회의 재생과정과 3회의 사출성형실험을 수행하였다. 또한, 재생된 성형물의 변질 및 성형 환경의 변화를 고려하여 모든 실험을 72시간 내에 수행하였으며, 순수 TPV로 사출성형 실험을 수행한 후 재생재에 순수 TPV를 혼합하지 않고 재생재만으로 다음 사출성형실험을 수행하였다.

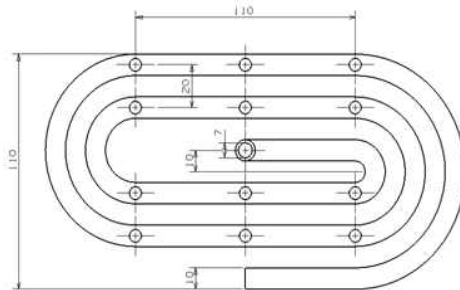


Fig. 1 Experimental mold and specimen(spiral)

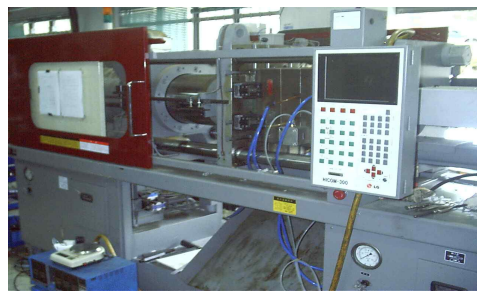


Fig. 2 Injection molding machine

재생과정을 거친 후 사출성형조건이 재생 TPV 수지의 유동성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 Table 1과 같은 성형실험조건을 설정하였다. Table 1에 나타내지 않은 사출성형조건

으로는 사출시간(injection time) 3.5초, 사출속도(injection speed) 10%로 고정하였으며, 미성형(short shot)을 발생시키기 위하여 보압(packing pressure) 관련 항목을 영(zero)으로 두었다. 또한 성형실험에서 각 성형조건 별로 5번의 반복실험을 수행한 후 마지막 3개의 시편을 측정시편으로 선택하였으며, 각 시편들의 유동길이를 측정하여 그 값을 평균하여 결과 데이터로 나타내었다.

Table 1 Experimental variables and ranges

Variable	Unit	Range
Melt temperature	℃	190, 210, 230
Injection pressure	%	20, 40, 60, 80
Mold temperature	℃	40
Cooling time	Sec	20

3. 1 성형온도에 따른 유동성 비교

Fig. 3은 성형온도에 따른 순수 TPV와 재생 TPV의 유동길이를 나타낸 것이다. 성형온도가 높아질수록 순수 및 재생 TPV의 유동거리는 모두 증가하였다. 반면 순수 TPV와 재생 TPV를 비교했을 때 전체적으로 재생 TPV의 유동길이가 미소하지만 약간 길게 나타났다. 그리고 재생 TPV만을 비교하였을 때 성형온도 190℃ 근처에서는 두 번의 재생 과정을 거친 TPV(recycled 2)의 유동길이가 약간 더 길게 나타났으며, 210℃와 230℃의 경우 두 재생 TPV의 유동길이는 거의 같았다. 이러한 현상은 재생 TPV에 관한 선행연구에서와 같이 재생 TPV의 경우 사출성형실험에서 재가열로 인하여 EPDM 세그먼트가 더 고르게 분산되어 유동성이 더욱 증가한 것으로 추정된다^[12]. 그러나 이에 대한 보다 과학적인 고찰은 향후 연구로서 더 규명되어야 할 것이다.

3. 2 사출압력에 따른 유동성 비교

Fig. 4는 사출압력에 따른 순수 TPV와 재생 TPV의 유동길이를 나타낸 것이다. 사출압력이 증가할수록 순수 및 재생 TPV의 유동거리는 모두 증가하였다. 그리고 순수 TPV와 한 번의 재생과정을 거친 재생 TPV(recycled 1)는 사출압력에 따른 유동길이가 거의 유사하였다. 반면 두 번의 재생과정을

을 거친 재생 TPV는 순수 TPV보다 사출압력에 따른 유동길이가 전체적으로 높게 나타났다. 또한 두 번 재생한 재생TPV(recycled 2)는 사출압력 80%에서 캐비티에 완전히 충전되었으며, 이 때 플래시(flash)가 발생하였다.

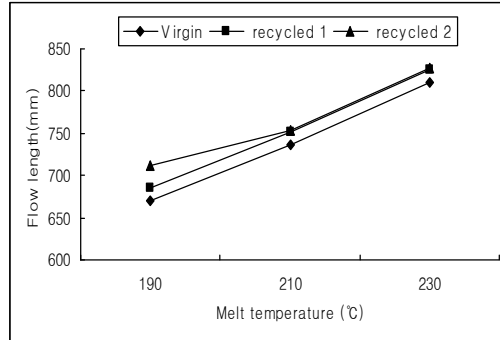


Fig. 3 Flow length according to melt temperature

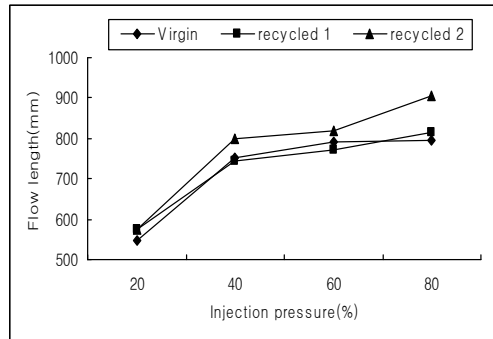
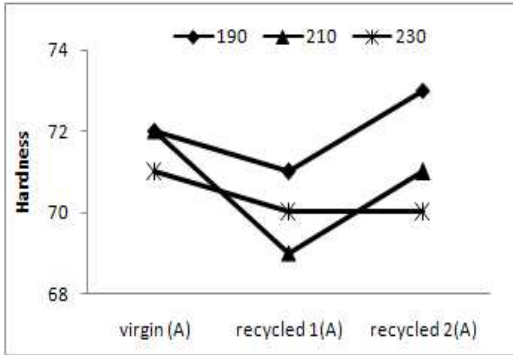


Fig. 4 Flow length according to injection pressure

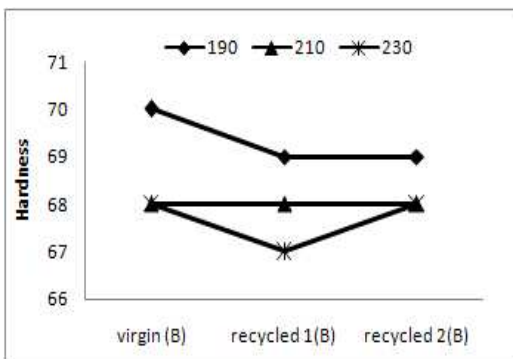
3. 3 성형온도에 따른 경도 비교

Fig. 5는 성형온도에 따른 순수 TPV와 재생 TPV 성형품의 경도를 나타낸 것이다. 경도측정은 성형품의 게이트부(A)와 게이트말단부(B)를 동시에 측정하였다. Fig. 5를 보면 순수 TPV와 재생 TPV의 경도 변화는 재생과정을 거치면서 아랫방향으로 변곡점을 가진 포물선 형태로 나타났다. 그리고 게이트부와 게이트말단부 모두 순수 TPV보다 재생 TPV의 경도가 상대적으로 더 낮게 나타났다. 또한 게이트부위의 경도가 게이트 말단부보다 약간 크게 나타났다. 이는 성형시 두 부위의 압력 전달의 차이

로 인하여 게이트 반대부보다 게이트부에서 압력이 더 높게 때문에 게이트부의 경도가 상대적으로 높게 나타난 것으로 사료된다.



(a) near gate

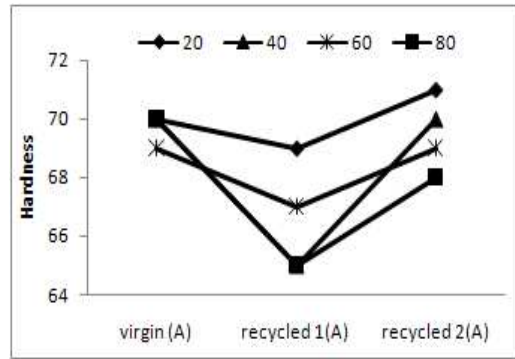


(b) far gate

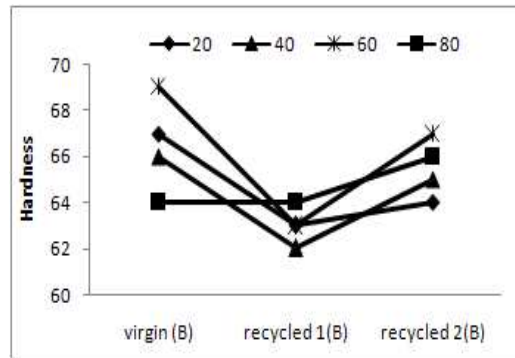
Fig. 5 Hardness according to melt temp

3. 4 사출압력에 따른 경도 비교

Fig. 6은 사출압력에 따른 순수 TPV와 재생 TPV 성형품의 경도를 나타낸 것이다. Fig. 6을 보면 순수 TPV와 재생 TPV의 경도변화는 앞의 Fig. 5와 같이 재생과정을 거치면서 아랫방향으로 변곡점을 가진 포물선 형태로 나타났다. 그리고 게이트부와 게이트말단부 모두 순수 TPV보다 재생 TPV의 경도가 상대적으로 더 낮게 나타났다. 이와 같은 결과는 이전의 엘라스토머 재생재의 기계적물성과 모폴로지에 관한 선행 연구 결과와 다르게 나타났다. 이에 대한 보다 과학적인 고찰은 향후 연구로서 더 규명되어야 할 것이다.



(a) near sprue



(b) far sprue

Fig. 6 Hardness according to injection pressure

3. 5 모폴로지(Morphology)

Fig. 7, 8은 성형온도 230°C에서 순수 TPV와 2번의 재생과정을 거친 TPV의 내부 모폴로지이다. TPV 성형품의 파단면을 고온의 자일렌(xylene) 용액의 증기에 에칭(etching)시켜 PP입자를 제거한 후 주사전자현미경을 이용하여 성형품의 파단면을 촬영하였다. 즉, Fig. 7, 8의 흰 타원으로 표시된 부분이 PP 입자가 빠져나가고 남은 EPDM 입자를 나타낸 것이다.

Fig. 7, 8을 비교해보면 재생과정을 거치면서 순수 TPV에 비해 재생 TPV의 EPDM 입자가 점점 작아지며, PP 매트릭스에 고르게 분포됨을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 Fig. 3, 4에서와 같이 순수 TPV보다 재생과정을 거친 재생 TPV의 유동성이 향상되는 결과의 원인으로 여겨진다.

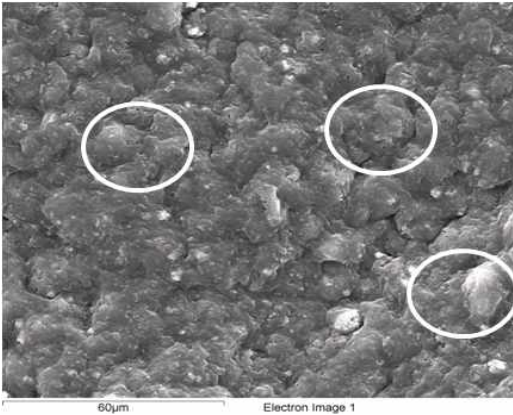


Fig. 7 SEM photo. for virgin TPV at 230°C melt temp.

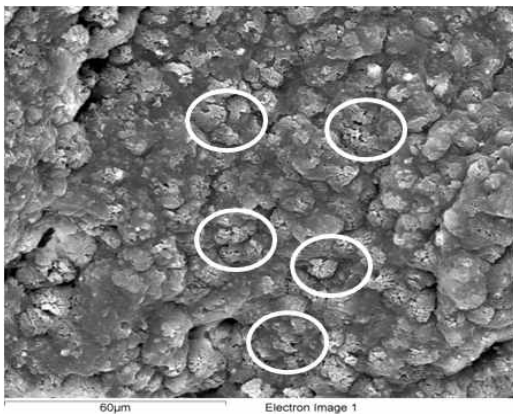


Fig. 8 SEM photo. for recycled TPV at 230°C melt temp.

4. 결론

열가소성 엘라스토머 TPV를 대상으로 재생횟수에 따른 사출성형시 유동성 및 경도의 변화를 알아보고자 실험적 연구를 통하여 조사하였다. 본 연구의 주요 결과는 다음과 같다.

(1) 성형온도를 증가할수록 순수 TPV와 재생 TPV의 유동길이는 증가하였으며, 순수 TPV 보다 재생 TPV의 유동성이 미소하지만 약간 향상되었다.

(2) 사출압력을 증가할수록 순수 TPV와 재생 TPV의 유동길이 역시 증가하였으며, 2회 재생을 거친 재생 TPV의 경우 순수 TPV보다 유동성이 약간

향상되었다.

(3) 순수 TPV와 재생 TPV의 경도 변화는 아랫방향으로 변곡점을 가진 포물선 형태로 나타났다.

(4) 순수 TPV와 재생 TPV의 모폴로지 연구에서 재생 TPV의 EPDM 입자가 더 작아졌으며, PP 매트릭스에 고르게 분포됨을 알 수 있었다.

참고문헌

- 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) J. yun, R. Patel and D.C. Worley II, 2004, High performance thermoplastic vulcanizates (TPVs) for long term temperature application, ANTEC 2004, pp. 4172 ~ 4176.
- 4) W. Zoeteliefand M. Teeuwen, 2003, Mechanical behavior of TPV in automotive sealing systems, ANTEC, pp. 2496 ~ 2500.
- 5) 渡邊 隆, 小松 公榮, 2001, 알기 쉬운 고무와 엘라스토머 플라스틱 입문 시리즈 7, 한국플라스틱기술정보센터, pp. 111 ~ 112.
- 6) Curu S. Rajan, Yen T. Vu, James E. Mark and Charles L. Myers, 2004, Thermal and mechanical properties of polypropylene in the thermoplastic elastomer state, European polymer journal, Vol. 40, pp. 63 ~ 71.
- 7) M. H. R. Ghoreishy, M. Razavi-Nouri and G. Naderi, 2005, Finite element analysis of a thermoplastic elastomer melts flow in the metering region of a single screw extruder, Computational Materials Sci., Vol. 34, pp. 389 ~ 396.
- 8) A. Y. Coran, B. Das, R. Patel, 1978, US Patent 4, 104, 210.
- 9) A. Y, R. Patel, 1981, US Patent 4, 271, 049
- 10) N. Jain, C. Barry, and J. Mead, 2004, The effect of composition on properties of blends from recycled rubber and polypropylene, ANTEC 2004, pp. 3791 ~ 3795.
- 11) B. Ohlsson, H. Hassander, 1996, Blends and thermoplastic interpenetrating polymer networks of

polypropylene and
polystyrene-block(ethylene-stat-butylene)
-block-polystyrene triblock copolymer. 1:
Morphology and structure-related properties,
Polymer engineering & Science, Vol. 36, Issue 4,
pp. 501 ~ 510.