



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시, 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리, 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지, 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

사출성형에 의한 열가소성 엘라스토머의 기계적
성질 및 재활용성에 관한 연구



2008년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

기 계 공 학 부

노 병 수

공 학 석 사 학 위 논 문

사출성형에 의한 열가소성 엘라스토머의 기계적 성질
및 재활용성에 관한 연구

지도교수 정 영 득

이 논문을 석사학위논문으로 제출함.

2008년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

기 계 공 학 부

노 병 수

노병수의 공학석사 학위논문을 인준함.

2008년 2월 26일



주	심	공학박사	강 대 민	인
위	원	공학박사	곽 재 섭	인
위	원	공학박사	정 영 득	인

목 차

List of tables

List of figures

제 1 장 서론	1
1.1 연구 배경	1
1.2 최근 연구 동향	3
1.3 연구 목적 및 내용	5
제 2 장 열가소성 엘라스토머	7
2.1 열가소성 엘라스토머	7
2.2 열가소성 엘라스토머의 종류	8
2.3 TPV 엘라스토머	9
제 3 장 실험장치 및 실험방법	14
3.1 사출성형기	14
3.2 실험금형 및 시험편	17
3.3 실험방법 및 측정	20
3.3.1 사출성형조건	20
3.3.2 측정장치 및 방법	22

제 4 장 엘라스토머 사출성형실험 결과 및 고찰	27
4.1 성형조건에 따른 TPV의 기계적 물성 변화	27
4.1.1 성형조건에 따른 인장강도 변화	27
4.1.2 성형조건에 따른 경도 변화	29
4.1.3 성형조건에 따른 유동성 변화	32
4.1.4 성형조건에 따른 수축률 변화	33
4.2 재생횟수에 따른 TPV의 기계적 물성 변화	36
4.2.1 재생횟수에 따른 인장강도 변화	36
4.2.2 재생횟수에 따른 경도 변화	37
4.2.3 재생횟수에 따른 유동성 변화	38
4.2.4 재생횟수에 따른 수축률 변화	39
4.3 재생횟수에 따른 모폴로지	41
제 5 장 엘라스토머 사출성형해석	46
5.1 사출성형해석	46
5.2 TPV 유동해석 및 유동실험	47
5.2.1 TPV 유동해석	47
5.2.2 TPV 유동실험	48
5.3 사출성형해석과 실제성형의 유동성 비교	49
제 6 장 결 론	52
참고문헌	54

List of tables

Table 2-1	Classifications of TPE
Table 2-2(a)	Properties of EPDM (Vistalon 8600 by ExxonMobil)
Table 2-2(b)	Properties of PP (Yuhwa polypro® 5012 by Yuhwa)
Table 2-3	Properties of TPV (B70I by Hwaseung Material)
Table 3-1	Specifications of injection molding machines
Table 3-2	Experimental variables and range
Table 3-3	Experimental variables and range (spiral)
Table 3-4	Experimental variables and range



List of figures

- Fig. 2-1 Application of TPE
- Fig. 2-2 Blending process of TPV
- Fig. 3-1 Injection molding machine for experiment (75ton)
- Fig. 3-2 Injection molding machine for experiment (140ton)
- Fig. 3-3 Photo. of experimental mold
- Fig. 3-4 Experimental specimens
- Fig. 3-5 Photo. of experimental mold (spiral)
- Fig. 3-6 Experimental specimens (spiral)
- Fig. 3-7 Photo. of universal testing machine
- Fig. 3-8 Photo. of hardness testing unit
- Fig. 3-9 Photo. of shrinkage measurement
- Fig. 3-10 Position for shrinkage measurement
- Fig. 3-11 Photo. of scanning electron microscopy
- Fig. 3-12 Photo. of ion sputter for specimen coating
- Fig. 4-1 Variations of tensile strength and elongation by increasing melt temperature
- Fig. 4-2 Variations of tensile strength and elongation by increasing injection rate
- Fig. 4-3 Variations of tensile strength and elongation by increasing injection pressure
- Fig. 4-4 Variation of hardness by increasing melt temperature
- Fig. 4-5 Variation of hardness by increasing injection rate

- Fig. 4-6 Variation of hardness by increasing injection pressure
- Fig. 4-7 Variation of flow length by increasing melt temperature
- Fig. 4-8 Variation of flow length by increasing injection pressure
- Fig. 4-9 Variation of shrinkage by increasing melt temperature
- Fig. 4-10 Variation of shrinkage by increasing injection pressure
- Fig. 4-11 Variation of shrinkage by increasing injection rate
- Fig. 4-12 Variations of tensile strength and elongation by increasing recycling times
- Fig. 4-13 Variation of hardness by increasing recycling times
- Fig. 4-14 Variation of flow length by increasing recycling times
- Fig. 4-15 Variation of shrinkage by increasing recycling times
- Fig. 4-16 SEM photo. for virgin TPV
- Fig. 4-17 SEM photo. for first recycled TPV
- Fig. 4-18 SEM photo. for virgin TPV($\times 2000$)
- Fig. 4-19 SEM photo. for first recycled TPV($\times 2000$)
- Fig. 4-20 SEM photo. for second recycled TPV($\times 2000$)
- Fig. 4-21 SEM photo. for third recycled TPV($\times 2000$)
- Fig. 5-1 Geometric model and mesh model for analysis
- Fig. 5-2 Photo. of experimental mold and specimens
- Fig. 5-3 Comparison for filling pattern of injection molding analysis and practical injection molding

A Study on Mechanical Properties and Recyclability of Thermoplastic Elastomer in Injection Molding

Byeong-Su Noh

Department of Mechanical Engineering, Graduate School
Pukyong National University

Abstract

In these days, recycling of plastic material has become a major issue due to the environmental problem. By this global movement, thermoplastic elastomer (TPE) which can be injected such as commercial thermoplastics comes into the spotlight. Moreover TPE has being widely applied to automobile parts, household goods and sports equipment as alternatives for ethylene propylene diene rubber (EPDM). In this study, the effects according to the number of recycling and molding conditions such as melt temperature, injection pressure and injection rate on the mechanical properties, fluidity and shrinkage characteristics of thermoplastic vulcanizates were investigated. The mechanical properties are tensile strength and hardness. To verify the variations in mechanical properties, morphology was analyzed by

scanning electron microscope (SEM).

From this study, the following conclusions were drawn: the first recycled TPV's tensile strength was higher than the virgin one within the restricted range. However, the tensile strength after first recycled gradually decreased. As recycling times increased, hardness gradually decreased. but, the recycled TPV's flow length increased. However, though the number of recycling increased, the variation of shrinkage was little.



제 1 장 서 론

1.1 연구 배경

최근 환경문제와 환경오염원의 제거 문제가 전 세계적으로 중요한 이슈가 되고 있으며, 이러한 환경오염 문제를 해결하고 에너지를 절약하기 위하여 재료의 재사용이 요구되고 있다¹⁾. 이와 같은 환경문제에 부합되는 재료로서 에틸렌 프로필렌 고무(ethylene propylene diene rubber: EPDM) 및 열가소성 플라스틱을 대체할 수 있는 열가소성 엘라스토머(thermoplastic elastomer; TPE)가 새롭게 관심을 받고 있다^{2,3)}.

EPDM은 일종의 열경화성 수지로서 재생하여 재사용할 수 없는 단점이 있다. 또한 사용 후 폐기되는 EPDM 제품은 환경오염과 인간의 건강에 나쁜 영향을 주는 반환경적 물질이다^{4,5)}. 그에 반해 TPE는 상온에서 탄성과 충격강도가 우수한 고무의 성질을 가지며, 가열하면 열가소성 성질을 갖고 있어 일반 플라스틱 수지처럼 사출성형 할 수 있다. 따라서 TPE는 제품을 생산하기 위한 별도의 특별한 성형기가 필요하지 않으며, 기존의 사출성형기에서 성형할 수 있는 장점이 있다. 또한 TPE는 스크랩(scrap)과 불량 제품을 다시 리사이클(recycle)하여 사용가능하며, 다양한 물성을 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러므로 TPE는 재사용이 불가능한 기존의 EPDM에 비하여 친환경적이며, 생산효율 측면에서도 장점을 가진다. 이러한 장점들 때문에 EPDM을 대신하여 TPE의 사용이 점차 증가되고 있는 추세이며^{6,7,8)}, 실제로 유럽·미국·일본 등지에서는 70년대부터 열가소성 엘라스토머에 대한 관심이 고조돼 80년대 이후로는 수요가 매년 10% 이상씩 꾸준히 성장하고 있다. 현재에는 소비자들의 다양한 요구를 수용하여 많은 다양한 물성을 가진 TPE가 생산되고 있으며, 자동차 부품, 가전

제품, 생활용품 등에 빠르고 광범위하게 적용되고 있다.

이러한 TPE의 사용이 증가됨으로 인해 해결해야 할 과제 중 하나는 성형품으로 성형되고 남은 스크랩의 처리 및 재활용에 대한 문제이다. 1950년 TPE의 출현⁹⁾ 이후 다양한 물성을 가진 TPE의 요구로 인하여 현재까지 수많은 TPE가 개발됨과 동시에 TPE에 관한 많은 연구가 진행 중이다. 그러나 TPE에 관련된 대부분의 연구와 조사는 컴파운딩(compounding)에 사용되는 재료들의 조성 비율에 따라 성형품의 기계적 물성에 미치는 영향과 내부조직(morphology)에 관한 것으로, TPE의 재생 횟수에 따른 기계적 물성 변화에 관한 기초 연구는 거의 찾아보기 어렵다.

현재 TPE는 다양한 제품으로 우리의 일상에 많은 부분을 차지하고 있다. 그리고 앞으로 더 많은 부분으로 적용 가능성이 매우 높은 재료이며, 사출성형으로 쉽게 생산 가능하다. 그러므로 양질의 제품을 생산하기 위해서는 사출성형시 TPE의 기계적 물성의 변화 및 재활용성에 관한 연구는 반드시 필요하다고 하겠다.

1.2 최근 연구 동향

1962년에 Gessler¹⁰⁾ 등에 의해서 TPE의 브랜딩이 처음으로 묘사되었고, Fisher¹¹⁾에 의해서 처음으로 개발되었다. 그리고 Coran^{12,13)} 등에 의해서 가장 효과적인 TPE 브랜딩 공정이 개발되고, 이를 계기로 Sbdou-sabet¹⁴⁾ 등이 많은 상업화된 TPE 브랜딩 공정을 소개하였다. Coran¹⁵⁾ 등은 폴리프로필렌과 폴리에틸렌을 EPDM과 브랜딩 하였으며, 니트릴(nitrile) 엘라스토머와 폴리아미드(polyamide; PA)를 브랜딩 하였다¹⁶⁾. 또한 PP 입자의 가교 밀도가 인장강도와 연신에 미치는 영향을 조사하였다. TPV를 구성하는 EPDM에 관한 연구에서 Davenas¹⁷⁾ 등은 EPDM의 기계적 물성을 시차주사열량계(differential scanning calorimeter; DSC)를 이용하여 분석하였으며, 엘라스토머의 물성은 가교 결합, 체인절단정도, 결정화에 의해서 좌우된다고 하였다. Liu¹⁸⁾ 등은 EPDM/PA의 브랜딩에서 염화 폴리에틸렌은 아주 양호한 화합성을 발휘하며, 가황제인 유황은 EPDM/PA의 인장강도와 연신을 보장한다고 하였다. Jain⁷⁾ 등은 PP와 페 EPDM 및 첨가제의 조성 비율에 따른 블랜딩 시 곁힘율과 충격강도를 조사 연구하였으며, 최적의 조성 비율에 관한 연구를 발표하였다. Goharpey¹⁹⁾ 등은 TPV의 블랜딩에 사용되는 EPDM/PP의 혼합비에 따른 TPV 내부 조직의 구성을 SEM 촬영을 통하여 연구하였다. 그 연구에 따르면 TPV에 첨가하는 고무 농도를 증가시킬수록 고무 입자 수가 증가하며, 내부 입자들 사이의 거리가 감소함으로 고무조직은 강화된다고 하였다. Ohlsson²⁰⁾ 등은 블랜딩된 TPE 내부 조직의 변화에 대하여 연구하였다. Zoetelief²¹⁾ 등은 자동차 밀폐에 사용되는 TPV에 대하여 유한요소해석과 실험을 통하여 TPV 제품의 기계적 특성에 관하여 연구하였다.

세계적으로 TPE 수요는 계속되는 용도개발과 환경에 대한 관심고조로 해마다 늘고 있는 것으로 나타났다. TPE 전체 수요를 살펴보면 70년에 13만 6000톤, 80년에 32만 5000톤으로 성장했는데, 60년대에는 연간 성장률이 약 16%를 기록했으며, 70년대 11%, 80년대에는 9%로 꾸준히 증가하고 있는 것으로 알려져 있다. 이는 세계적으로 440만 톤 정도의 수요를 보이고 있는 가황고무의 연평균 성장률이 1%내외인 것에 비해 TPE의 연평균 성장률은 30%에 이르는 것이다. 90년대 들어 세계 수요는 약 87만 톤 정도를 보이고 있으며, 이중 미국과 유럽 지역이 수요의 75% 이상을 소비하고 있으며, 일본이 15%, 기타지역에서 나머지 8만여 톤이 사용되고 있다²²⁾. 또한 2003년도 일본 내 수요는 952억 엔, 2000년 대비 111.1%의 성장을 전망하고 있으며, 2008년도는 1,118억 엔, 2000년 대비 130.5%의 성장을 예측하고 있다. 이처럼 TPE는 세계적으로 천연고무의 수요까지 합쳐 연간 630만 톤 정도인 고무시장의 20% 규모까지 시장 확대를 예상하고 있다²³⁾.

1.3 연구 목적 및 내용

최근 자동차 산업의 성장과 더불어 발전한 TPE는 고무와 같은 탄성과 동시에 열가소성 플라스틱과 같은 성형가공성을 갖춘 친환경적인 소재로서 사출성형으로 생산 가능하며, 향후 수요 증가가 기대되는 신소재로 관심이 높아지고 있다. 이러한 많은 장점을 바탕으로 다양한 종류의 TPE가 개발되고 있으며, 다양한 기능 및 형상을 가진 제품에 적용되고 있다. 최근에는 자동차 생산의 세계적인 호조를 반영해, TPE 사용의 증가로 인하여 대량 생산의 필요성이 대두되고 있으며, 그로인해 TPE의 사출성형에 대한 관심도 증가하고 있다.

또한 플라스틱 제품은 제품의 품질과 더불어 제품의 미적기능이 제품의 가치를 평가하는 중요한 척도로 인식되고 있으며, 환경오염과 에너지 절약에 대한 인식이 높아짐으로 인해 친환경적인 소재에 대해 사람들의 관심이 집중되고 있다. 이에 TPE는 다양한 형상에 적용이 가능하며 친환경적인 소재로서 앞으로 발전 가능성이 큰 재료라 할 수 있겠다.

그러나 TPE에 대한 기존의 연구는 TPE의 블렌딩 비율에 따른 기계적 물성과 엘라스토머의 특성에 관한 연구 및 폐 EPDM과 열가소성 플라스틱의 최적의 블렌딩 비율 및 첨가제에 관한 연구에 국한되었으며^{24,25)}, TPE의 재활용성에 대한 연구는 찾아보기 힘들다.

본 연구에서는 올레핀 계 TPE 중의 하나인 열가소성 가황물(thermoplastic vulcanizate; TPV)을 대상으로 사출성형시 TPV의 기계적 물성 및 재활용성을 알아보고자 실험적 연구를 수행하였다. 기계적 물성에는 인장강도와 경도가 포함되며, 정밀 성형품의 제작과 깊은 관련이 있는 수축율 변화도 본 연구에 포함시켰다. 또한, TPV의 사출특성을 알아보고자 스파이럴 플로우 테스트(spiral flow test)를 통하여 TPV 수지의

유동성을 조사하였다. 그리고 TPV 수지의 재활용성을 알아보기로 재생 실험을 수행하였으며, TPV 성형품의 재생횟수에 의한 기계적 물성과 수축 변화의 원인을 알아보기로 재생횟수에 따른 성형품의 내부조직의 변화에 관한 연구도 수행하였다.

성형조건의 변화에 따른 기계적 물성변화의 연구에서는 성형온도를 3단계, 사출압 및 사출율을 4단계로 증가시키면서 성형한 TPV 성형품을 대상으로 인장강도, 경도, 유동성 및 수축의 변화를 그래프로 나타내었다. 그리고 재생횟수의 변화에 따른 연구에서는 모든 성형조건을 일정한 값으로 고정하고 재생횟수를 증가시키면서 성형한 TPV 성형품의 변화를 관찰하였으며, 재생횟수에 따른 TPV 성형품의 내부조직을 조사하였다. 또한 엘라스토머의 사출성형해석의 유용성을 알아보기로 TPV를 대상으로 유동해석을 수행하여 사출성형해석의 결과와 실제 성형품의 유동패턴을 비교 분석하였다.

제 2 장 열가소성 엘라스토머

2.1 열가소성 엘라스토머

TPE (열가소성 엘라스토머)는 Thermoplastic Elastomers의 약자로, 상온에서는 엘라스토머 즉, 고무 탄성을 보이고 고온에서는 소성 변형이 가능해져 일반 플라스틱 사출성형기로 성형할 수 있는 고분자 재료이다. 즉, TPE는 반드시 고무 성분인 소프트 세그먼트(soft segment)와 수지 성분인 하드 세그먼트(hard segment)로 되어 있다. TPE의 화학구조는 결정성이며 분자간의 응집력이 큰 하드 세그먼트와, 비결정질이고 고무탄성을 보이는 소프트 세그먼트로 되어 있다. 이로 인해 실온에서는 소프트 세그먼트로 인하여 고무 탄성체가 되지만, 가열하면 열가소성 거동을 보인다²⁶⁾.

또한 TPE는 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트가 서로 상용하지 않는 기본적인 조건이 필요하다. 두 가지 세그먼트는 각각의 공간에서 응집하고 있지만, 이 두 세그먼트는 공유결합으로 연결되어 있기 때문에 각각의 공간은 한정된다. 이러한 열가소성 엘라스토머는 플라스틱의 성형과 같이 사출성형에 의해서 재료를 용융시켜 성형할 수 있으며, 다양한 형상의 제품에 적용 가능하며, 성형 사이클이 짧고 제조 중에 발생하는 스크랩이나 불량 제품의 재사용이 가능해 생산 효율이 대단히 양호하다. Fig. 2-1은 TPE 소재로 생산되는 제품들을 예로 나타낸 것이다. 그 응용 예는 자동차 웨더스트립, 사무용품, 장난감, 공구, 스포츠 용품 및 칫솔 손잡이 등 다양하게 사용되고 있다.



Fig. 2-1 Application of TPE

2.2 열가소성 엘라스토머의 종류

TPE가 갖는 여러 가지 장점들로 인하여 수많은 종류의 TPE가 개발되고 있다. TPE의 분류는 합성되는 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트의 종류에 따라 구분할 수 있다. Table 2-1은 주요한 TPE의 분류를 나타낸 표이다.

폴리올레핀계(thermoplastic olefin; TPO) TPE에는 단순 블랜드 타입, 인플랜트화 타입, 동적가황 타입(TPV)의 3종류가 있다. 하드 세그먼트에는 폴리프로필렌(PP) 또는 폴리에틸렌(PE)이 주로 쓰이고, 소프트 세그먼트로는 EPDM 또는 NBR 등이 쓰인다. 폴리스틸렌계 TPE(TPS)는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 코폴리머(SBS), 스티렌-이소프렌(isoprene)-스티렌 블

록 코폴리머(SIS), 스티렌-에틸렌·부티렌-스티렌 블록 코폴리머(SEBS), 스티렌-에틸렌·프로필렌-스티렌 블록 코폴리머(SEPS) 등이 있다.

Table 2-1 Classifications of TPE

Group	TPE	Hard segment	Soft segment
Polyolefin	TPO	Polypropylene	EPDM
	TPV	Polyethylene	
Polystyrene	SBS	Polystyrene	Polybutadiene Polyisoprene
	SIS		
	SEBS		
	SEPS		
Chlorine	Vinyl chloride	Crystallized PVC	Amorphous PVC Amorphous CM
	Chlorinated polyethylene	Crystallized PE	
Engineering plastic	Urethane	Urethane	Polyether Polyester
	Polyester	Polyester	
	Polyamide	Polyamide	Fluoric rubber
	Fluoric	Fluoroplastic	
ETC	Silicone	Polypropylene	Silicone rubber

2.3 TPV 엘라스토머

TPV는 혼합기로 혼합과 동시에 고무를 가황하여 만든 올레핀계 열가소성 엘라스토머 중의 하나이며, 하드 세그먼트의 폴리올레핀 매트릭스 중에, 소프트 세그먼트의 가황고무 입자가 잘게 분산되어 있다. TPV는 자동차 산업에 가장 많이 사용하고 있으며, 전체 수요의 약 70%를 차지한다.

TPV는 하드 세그먼트의 종류와 소프트 세그먼트의 종류 및 조합에 따라 대단히 많은 종류가 있지만, 가장 대표적인 것이 PP-EPDM계 TPV이다. 그 밖에도 PP-NBR (nitrile rubber), PP-ACM (acrylic rubber), PP-NR (raw rubber), PP-IIR (butyl rubber), PE-EPDM, PE-NE, 나일론-NBR, 나일론-ACM, 폴리에스테르-CR (chloroprene), PVC-NBR 등 여러 가지 종류가 개발되어 있다. 그 중 PP-EPDM계 TPV는 소프트 세그먼트인 지름 수 마이크론의 가교 EPDM 입자가 하드 세그먼트인 PP 매트릭스에 분산된 구조로 되어 있다.

Fig. 2-2는 PP-EPDM계 TPV의 전형적인 블렌딩 순서를 나타낸 것이다. 2축 압출 스크류로 전단 응력을 가하면서, 180℃~190℃의 온도로 고무 성분 EPDM을 분산하면서 가황하여 TPV로 만든다. 이러한 가황가교 (dynamic vulcanization) 기술로 생산된 TPV는 다른 공정으로 생산된 TPE보다 기계적 물성이 뛰어나다.

본 연구에 사용된 TPV는 PP-EPDM계 TPV로서 (주)화승소재에서 제조한 TPV B70I로 PP와 EPDM의 혼합비율이 각각 22%와 78%이며, 현재 자동차 웨더스트립의 성형재료로 사용되고 있다. 다음 Table 2-2(a)는 본 연구에 사용된 TPV의 블렌딩 재료 중 EPDM에 관한 물성을 나타낸 것이며, Table 2-2(b)는 PP에 관한 물성을 나타낸 것이다. Table 2-3은 본 연구에 사용된 TPV B70I 수지의 물성을 나타낸 것이다.

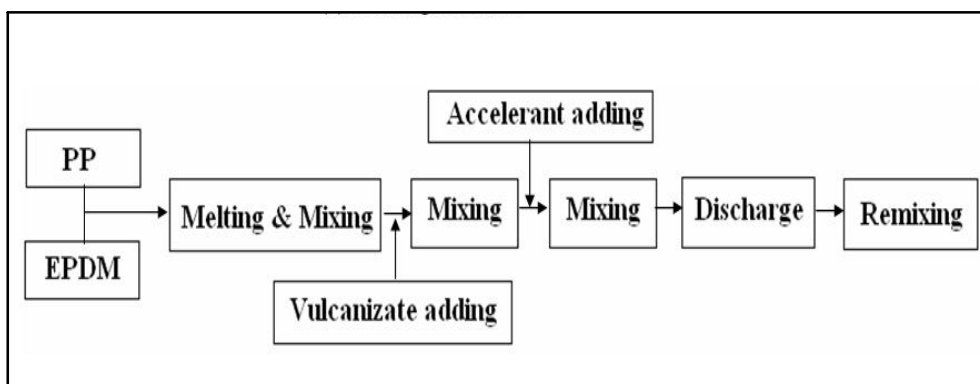


Fig. 2-2 Blending process of TPV

Table 2-2(a) Properties of EPDM (Vistalon 8600 by ExxonMobil)

Properties	Unit	Values	Test method
Mooney viscosity, ML(1+4) at 125°C	—	90	ASTM D 1646 modified (1)
MLRA (1.6-5s SR) at 125°C	Mu.s	770	ASTM D 1646 modified (1)
Ethylene content	wt %	57.5	ASTM D 3900 A
ENB content	wt %	8.9	ASTM D 6047
Bale weight	kg	30EDB*	—

* : Easily disperable bale (EDB) from provides fast and easy dispersion in the mixer

(1) Radial cavity dies, polymer remassed at 145±10°C

Table 2-2(b) Properties of PP (Yuhwa polypro® 5012 by Yuhwa)

Properties	Unit	Values	Test method
Melt index	g/10min	2	ASTM D1238
Density	g/cm ³	0.9	ASTM D1505
Shrinkage (linear)	%	1.0 - 2.0	KPIC Method
Water absorption	%	<0.01	ASTM D570
Tensile strength (yield)	kgf/ cm ²	360	ASTM D638
Elongation (break)	%	>500	ASTM D638
Flexural modulus	kgf/ cm ²	15,000	ASTM D790
Hardness (Rockwell)	R scale	96	ASTM D785
Impact strength (Izod with notch)	kgf cm/cm	4	ASTM D256
Melting point	°C	162	ASTM D3418
Heat deflection temp.	°C	105	ASTM D648
Specific heat	cal/g°C	0.46	KPIC Method
Heat conductivity	10 ⁻⁴ cal cm/cm sec°C	3	KPIC Method

Table 2-3 Properties of TPV (B70I by Hwaseung Material)

Properties	Unit	Values	Test method
Tensile Strength 23°C, 500mm/min	kgf/cm ²	64	ASTM D-412
Tensile Modulus@100% 23°C, 500mm/min	kgf/cm ²	33	ASTM D-412
Ultimate Elongation 23°C, 500mm/min	%	410	ASTM D-412
Tear Strength 23°C, 500mm/min	kgf/cm ²	26	ASTM D-624
Hardness: Injection, 5 sec	Shore A	71	ASTM D-2240
Specific Gravity 23°C	-	0.94	ASTM D-297
Melt flow index 5kg @ 230°C	g/10min	30	ASTM D-1238
Compression Set 22hr @ 70°C	%	42	ASTM D-395

제 3 장 실험장치 및 실험방법

3.1 사출성형기

Fig. 3-1과 Fig. 3-2는 본 연구에 사용된 사출성형기를 나타낸 것이다. Fig. 3-1의 사출성형기는 (주)LG전선에서 제작한 형체력 75톤(모델명 IDE75EN)의 직압식 수평형 타입이며, 인장시편 및 사각 시편을 성형하는데 사용되었다. Fig. 3-2의 사출성형기는 역시 (주)LG전선에서 제작한 형체력 140톤(모델명 LGH140N)의 사출압축 성형기이며, 스파이럴 플로우 테스트 금형을 이용한 유동성 실험에 사용되었다. Table 3-1은 사출성형기의 주요 사양을 나타낸 것이다.



Fig. 3-1 Injection molding machine for experiment (75ton)



Fig. 3-2 Injection molding machine for experiment (140ton)



Table 3-1 Specifications of injection molding machine

Specifications		Unit	75ton	140ton
Injection unit	Screw dimension	mm	36	45
	Ideal shot size	cm ³	112	320
	Injection size(ps)	g	103	294
	Max. injection pressure	kgf/cm ²	1,400	1,550
	Injection rate	cm ³ /sec	63	206
	Melt ability(ps)	kg/h	42	113
	Max. screw rpm	rpm	200	280
	Clamping force	ton	75	140
Clamping unit	Tie bar intervals	mm	310×260	450×450
	Clamping stroke	mm	270	450
	Max. mold plate thickness	mm	450	640
	Mold height	mm	180~280	190~350
	Extrusion pressure	ton	2.2	3.7
	Extrusion stroke	mm	55	80

3.2 실험금형 및 시험편

본 연구에서는 2가지 타입의 실험용 금형을 사용하였다. Fig. 3-3은 본 연구에 사용된 실험용 금형을 나타내고 있다. 본 실험금형은 사각시편과 인장시편을 동시에 성형할 수 있도록 제작된 것으로서, 2개의 각기 다른 캐비티를 갖춘 패밀리 구성형 금형이다. 금형의 게이트는 팬게이트 (fan gate)형식을 채용하였으며, 인장강도, 경도 및 수축률을 측정하기 위한 시편을 성형하는데 이용되었다. 인장강도는 인장시편을 사용하여 측정하였으며, 경도와 수축률은 사각시편으로 측정하였다. Fig. 3-4는 금형에서 성형한 시편의 형상 및 치수를 나타낸 것이다.

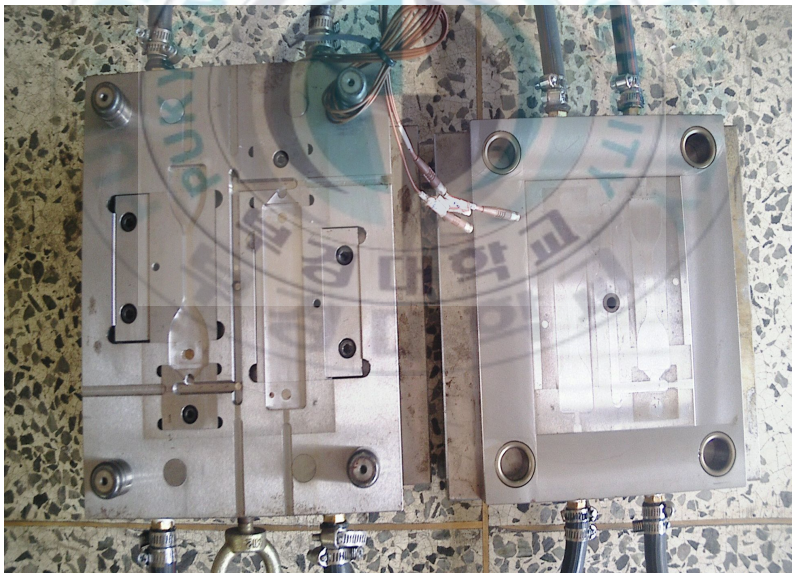


Fig. 3-3 Photo. of experimental mold

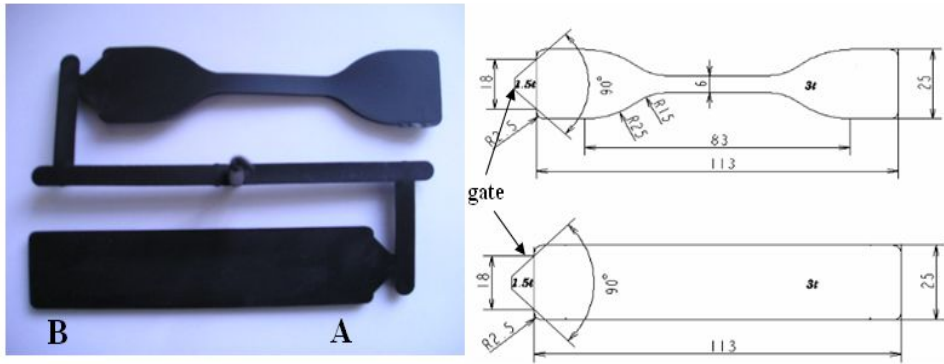


Fig. 3-4 Experimental specimens

Fig. 3-5는 TPV 수지의 유동성을 테스트하기 위하여 사용한 스파이럴 플로우 테스트 금형이다. 한 개의 캐비티를 갖춘 2단 금형(two plate mold)이며, 스프루 게이트(sprue gate)형식을 채용하고 있다. Fig. 3-6은 캐비티의 형상 및 치수를 나타내고 있다.



Fig. 3-5 Photo. of experimental mold (spiral)

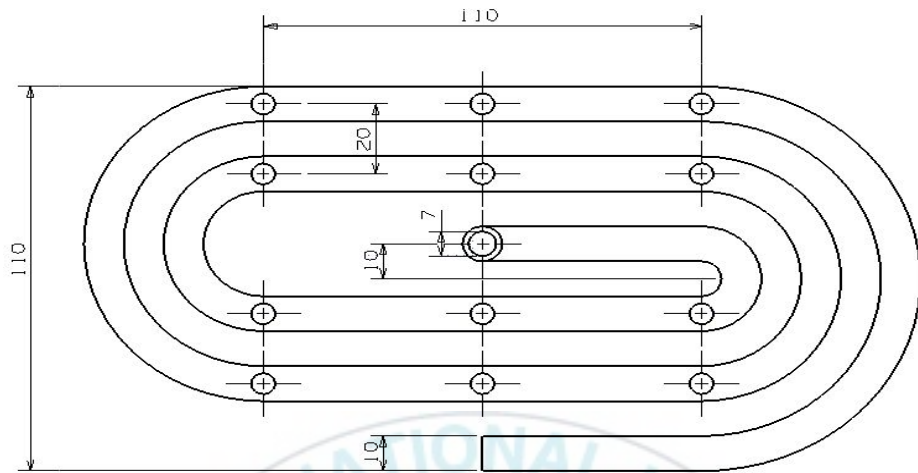
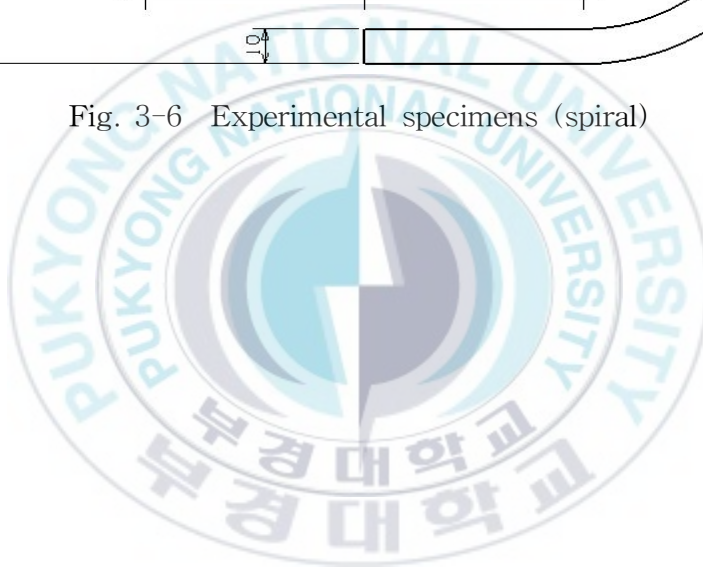


Fig. 3-6 Experimental specimens (spiral)



3.3 실험방법 및 측정

3.3.1 사출성형조건

본 연구에서는 사출성형조건과 재생횟수가 TPV의 기계적 물성, 유동성 및 수축률에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

그 중 사출성형조건에 따른 TPV의 기계적 물성 및 수축률을 알아보기 위하여 채택된 성형조건은 수지온도(melt temperature), 사출압력(injection pressure) 및 사출율(injection rate)이다. Table 3-2는 TPV의 성형에 적용된 성형조건의 범위를 나타낸 것이다. 그 외의 성형조건은 사출시간(injection time) 1.5초, 보압시간(packing time) 2.5초, 냉각시간(cooling time) 15초로 고정하였다.

그리고 사출성형조건에 따른 TPV의 유동성을 알아보기 위하여 채택된 성형조건은 수지온도와 사출압력이다. TPV의 성형에 적용된 성형조건은 Table 3-3에 나타내었다. 그 외의 성형조건은 사출시간 3.5초, 사출율은 사출성형기의 최대 사출율의 10% (20.6 MPa)로 고정하였으며, 미성형(short shot)을 발생시키기 위하여 보압(packing pressure) 관련 항목을 영(zero)으로 두었다.

Table 3-2 Experimental variables and range

Variable	Unit	Range
Melt temperature	℃	190, 200, 210
Injection pressure	MPa	27.5, 54.9, 82.4, 109.8
Injection rate	cm ³ /sec	12.6, 25.2, 37.8, 50.4
Mold temperature	℃	30

Table 3-3 Experimental variables and range (spiral)

Variable	Unit	Range
Melt temperature	℃	190, 210, 230
Injection pressure	Mpa	30.4, 60.8, 91.2, 121.6
Mold temperature	℃	40
Cooling time	sec	20

재생횟수에 대한 TPV의 기계적 물성, 유동성 및 수축률을 알아보기 위한 성형실험 방법은 기존의 TPV 수지를 이용하여 사출성형한 후, 그것을 분쇄과정과 건조과정을 거쳐 재생재 만으로 다시 사출성형하여 그 성형품을 재생재의 시편으로 정하였다. 그리하여 3회의 재생과정과 총 4회의 사출성형실험을 수행하였다. 또한 재생된 성형물의 변질 및 성형환경의 변화를 고려하여 모든 실험을 72시간 내에 수행하였다.

다음 Table 3-4는 TPV 성형에 사용된 성형조건의 범위를 나타낸 것이다. Table 3-4에 나타내지 않은 성형조건은 위의 3.3.1절에 기술된 각 실험

험방법에 대한 성형조건들과 일치한다.

Table 3-4 Experimental variables and range

Variable	Unit	Condition	
		75ton	140ton
Melt temperature	℃	200	
Injection pressure	MPa	54.9	60.8
Injection rate	cm ³ /sec	25.2	82.4
Mold temperature	℃	30	

3.3.2 측정장치 및 방법

시편의 측정은 성형실험을 통하여 각 조건별 7개의 시료를 수집하여 처음과 마지막 시료를 버린 후 5개의 시편을 측정 시편으로 정하였으며, 각 시편을 측정하여 그 값을 평균하여 결과로 나타내었다. Fig. 3-7은 인장강도 측정을 위해 사용된 인장시험기(H10Kt, Hounsfield사)이며, Fig. 3-8은 경도측정기(Type A, Asker사)를 나타낸 것이다. 시편의 경도측정은 3.2절의 Fig. 3-4에 나타낸 것과 같이 게이트 근처(A)와 게이트 말단부(B)를 동시에 측정하였다.



Fig. 3-7 Photo. of universal testing machine

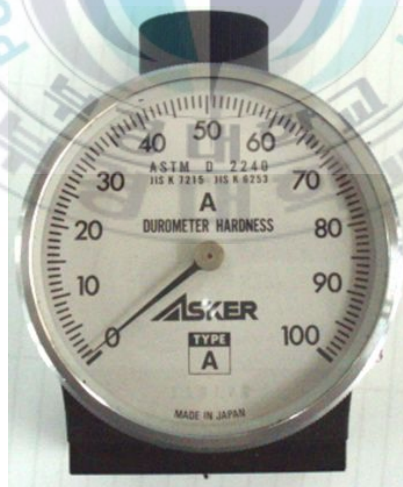


Fig. 3-8 Photo. of hardness testing unit

Fig. 3-9는 시편의 수축을 측정하기 위하여 제작한 수축률 측정장치를 나타낸 것이다. 수축률 측정장치는 3개의 다이얼 게이지를 이용하여 시편의 게이트 근처, 게이트 말단부 및 수지의 흐름방향의 수축을 측정할 수 있다. 시편의 수축측정은 후수축을 감안하여 성형이후 48시간 후에 실시하였다.

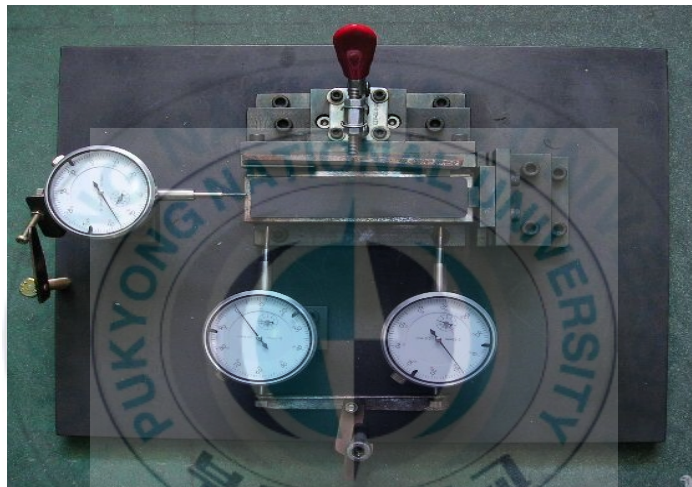


Fig. 3-9 Photo. of shrinkage measurement

Fig. 3-10은 수축측정 위치를 나타낸 것으로, (A)는 게이트 근처, (B)는 게이트 말단부, (C)는 수지의 흐름방향으로 정의하였다.

일반적으로 사출성형으로 성형된 제품은 수축으로 인하여 금형의 캐비티 치수보다 약간 작아진다. 그러므로 도면의 치수와 똑같은 성형품을 얻고자 한다면 금형의 캐비티 치수는 성형품의 수축을 감안하여 약간 크게 만들어야 하며, 성형수축률 S 는 식 (1)로 정의하여 사용하고 있다²⁷⁾.

$$S = \frac{L_m - L_a}{L_m} \times 100 (\%) \text{ ----- (1)}$$

여기서,

L_m : 상온에서의 금형치수

L_a : 상온에서의 성형품 치수



Fig. 3-10 Positions for shrinkage measurement

Fig. 3-11은 성형시험편의 내부조직의 변화를 관찰하기 위하여 사용한 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM)을 나타낸 것이다. 주사전자현미경은 일본의 히타치(HITACHI)사의 모델명 S-2700을 사용하였다. Fig. 3-12는 주사전자현미경으로 분석하기 위하여 시험편에 금박 코팅을 입히기 위해 사용된 스퍼터(sputter)를 나타낸 것이며, 일본의 히타치사의 모델명 E-1020을 사용하였다.



Fig. 3-11 Photo. of scanning electron microscopy



Fig. 3-12 Photo. of ion sputter for specimen coating

제 4 장 엘라스토머 사출성형실험 결과 및 고찰

4.1 성형조건에 따른 TPV의 기계적 물성 변화

4.1.1 성형조건에 따른 인장강도 변화

Fig. 4-1에서 Fig. 4-3은 성형조건에 따른 TPV의 인장강도와 연신률 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4-1은 성형온도에 따른 TPV의 인장강도와 연신율 변화를 나타낸 것이다. 성형온도에 대한 인장강도의 영향은 미미했으나, 성형온도가 증가할수록 연신율도 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 4-2는 사출율을 증가시켰을 경우 인장강도와 연신율의 변화를 나타내고 있다. 사출율이 증가할수록 인장강도와 연신율은 점차적으로 감소하였다. Fig. 4-3은 사출압력에 따른 TPV의 인장강도와 연신율을 나타낸 것이다. 사출압력이 증가함에 따라 TPV의 인장강도와 연신율에 변화가 미미하게 발생하나 큰 영향이 없는 것으로 사료된다. 이러한 현상은 일반적으로 알려진 열가소성 성형품에서 발생하는 성형조건에 대한 기계적 물성의 변화와는 다르다. 일반 플라스틱 수지의 경우 성형온도가 낮을수록 사출율이 커질수록 충전과정 중 유동방향으로의 배향성이 높아져 최대 인장응력과 변형율이 증가한다.

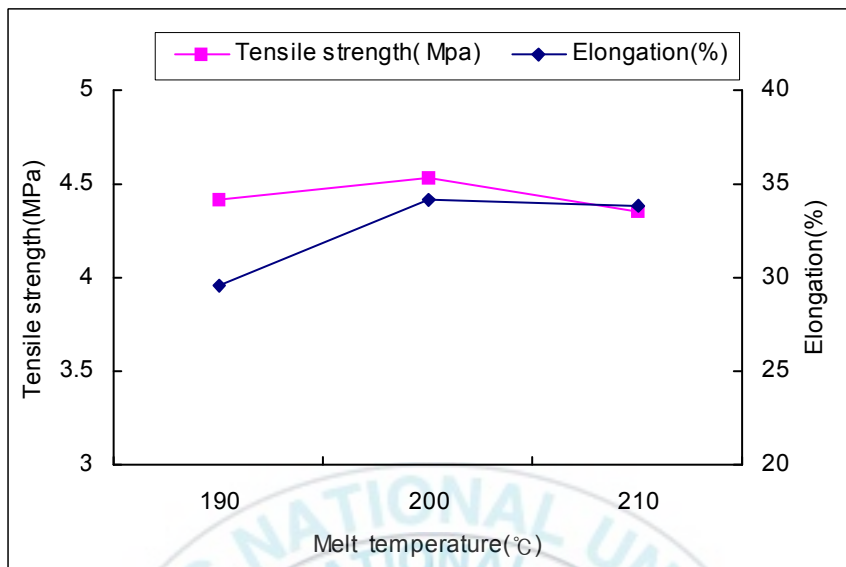


Fig. 4-1 Variations of tensile strength and elongation by increasing melt temperature

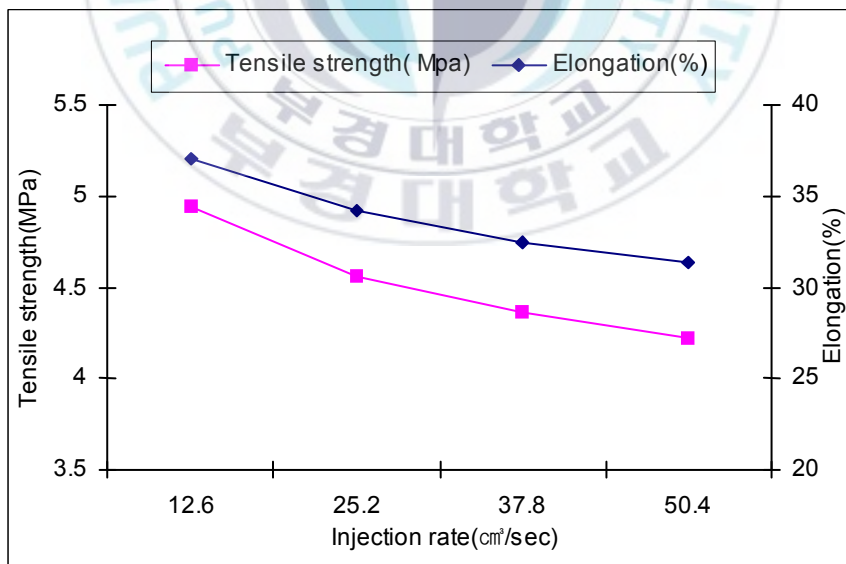


Fig. 4-2 Variations of tensile strength and elongation by increasing injection rate

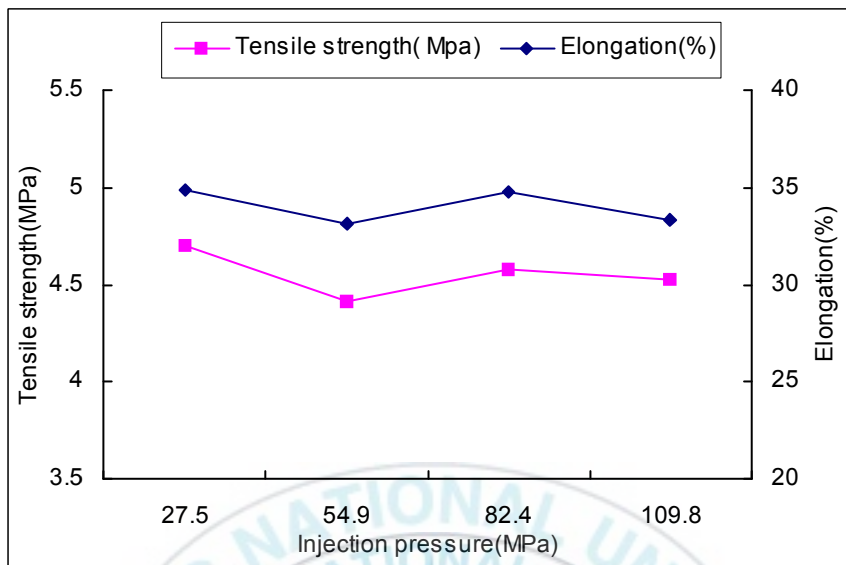


Fig. 4-3 Variations of tensile strength and elongation by increasing injection pressure

4.1.2 성형조건에 따른 경도 변화

Fig. 4-4에서 Fig. 4-6은 성형조건에 따른 TPV의 경도 변화를 나타낸 것이다. 경도는 성형품의 게이트 근처(A)와 게이트 말단부(B)를 동시에 측정하였다. Fig. 4-4는 성형온도에 따른 경도의 변화를 나타낸 것이다. 성형온도를 190℃에서 200℃로 증가하였을 경우 TPV 성형품의 경도는 거의 변화가 없었으나, 210℃에서 약간 감소하였다. 그리고 게이트 근처(A)의 경도가 게이트 말단부(B)보다 약간 크게 나타났다. 이는 성형시 두 부위의 압력 전달 차이로 인하여 게이트 말단부(B)보다 게이트 근처(A)에서 압력이 더 높기 때문에 게이트 근처(A)의 경도가 상대적으로 높게 나타난 것으로 생각된다. Fig. 4-5는 사출율에 따른 TPV의 경도변화를

나타낸 것이다. 사출율을 증가할수록 TPV의 경도도 약간 증가하였다. Fig. 4-6은 사출압력에 따른 TPV의 경도변화이다. 게이트 근처(A)에서는 사출압력에 대한 영향이 미미했으나, 게이트 말단부(B)에서는 사출압력이 증가할수록 경도는 증가하였다. 이는 높은 사출압력에 비해 낮은 사출압력에서 게이트 근처(A)와 게이트 말단부(B)의 압력 차가 크게 발생하였으며, 이로 인하여 낮은 사출압력에서 게이트 근처(A)와 게이트 말단부(B)의 경도차이가 높은 사출압력에 비해 크게 나타났다.

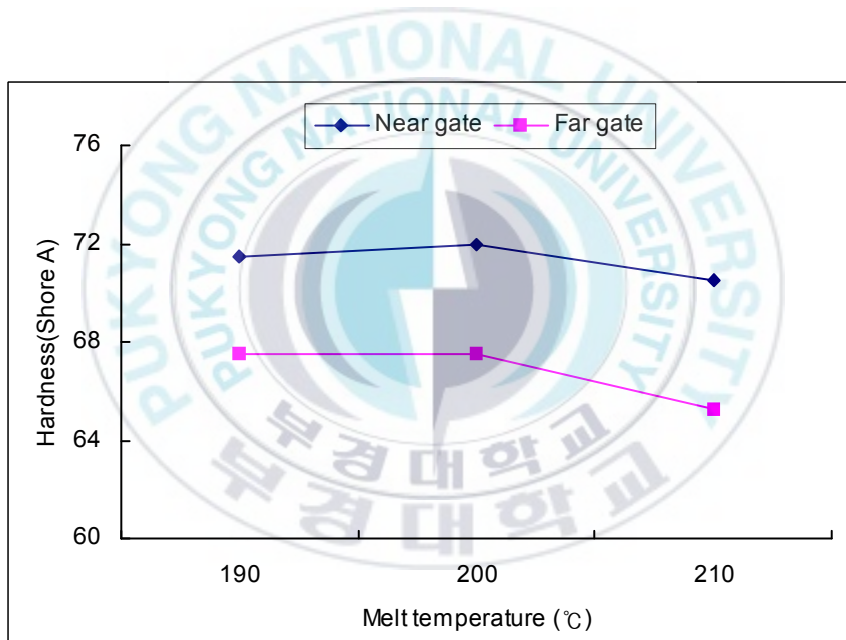


Fig. 4-4 Variation of hardness by increasing melt temperature

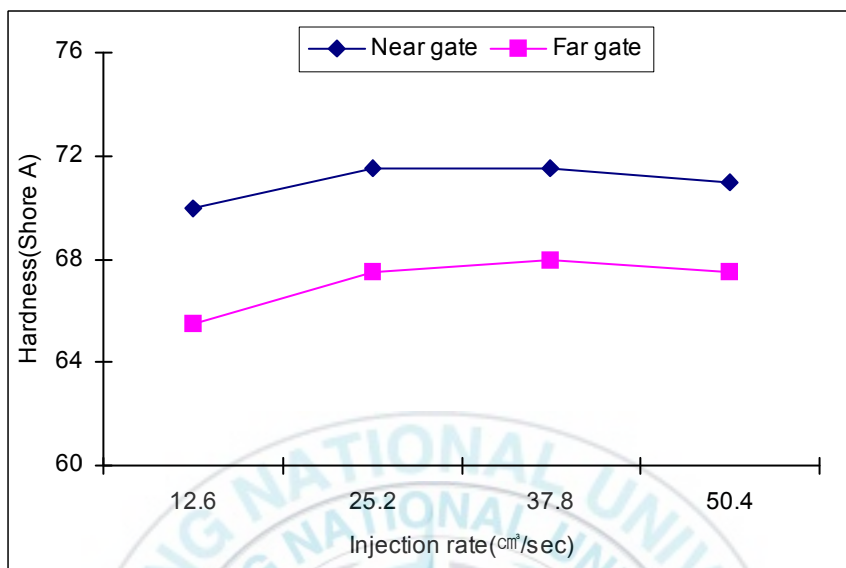


Fig. 4-5 Variation of hardness by increasing injection rate

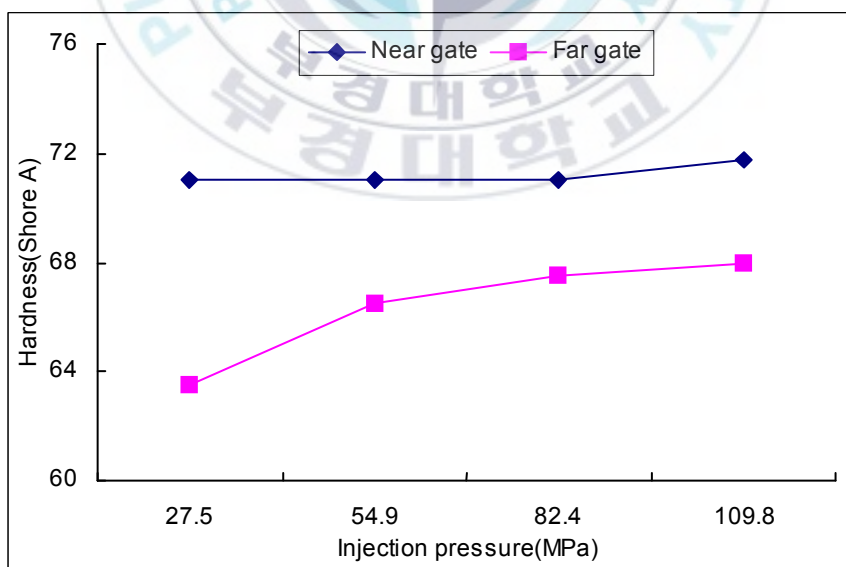


Fig. 4-6 Variation of hardness by increasing injection pressure

4.1.3 성형조건에 따른 유동성 변화

Fig. 4-7과 Fig. 4-8은 성형온도와 사출압력에 따른 TPV의 유동길이를 나타낸 것이다. 성형온도를 증가할수록 TPV의 유동길이는 증가하였다. 사출압력을 증가할수록 전체적인 TPV의 유동길이는 증가하였으나, 유동길이 증가량은 사출압력이 증가할수록 점차 감소하였다. 높은 온도와 압력에서 유동성이 향상되는 이러한 현상은 일반적으로 알려진 플라스틱 수지의 유동거동과 유사하다²⁸⁾.

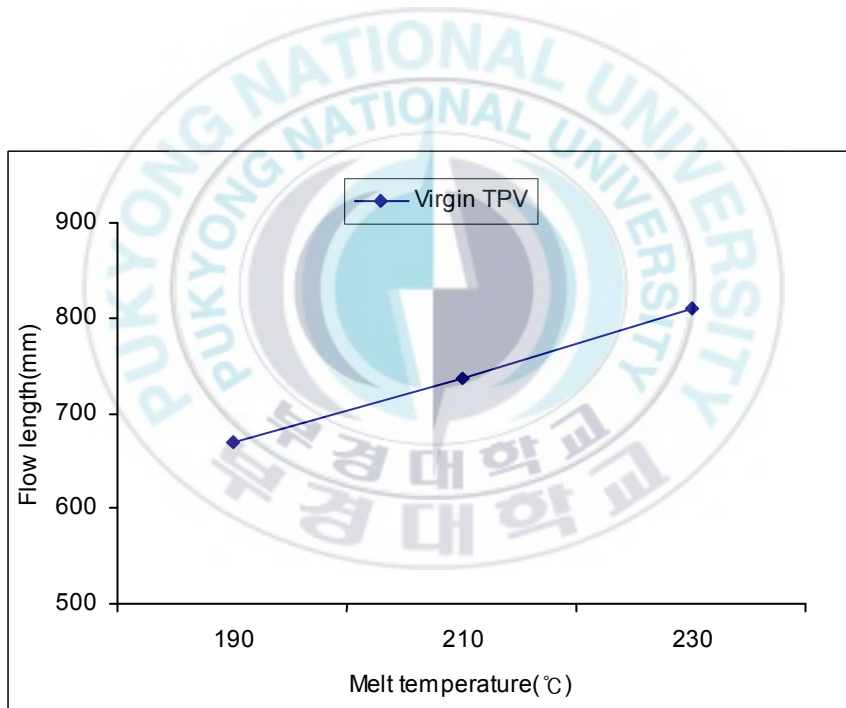


Fig. 4-7 Variation of flow length by increasing melt temperature

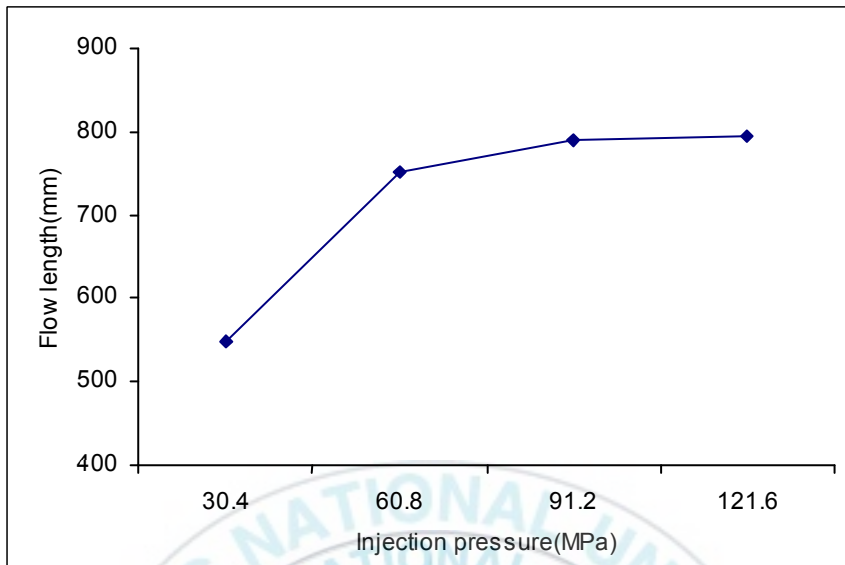


Fig. 4-8 Variation of flow length by increasing injection pressure

4.1.4 성형조건에 따른 수축률 변화

Fig. 4-9에서 Fig. 4-11까지는 성형온도, 사출압력 및 사출율을 변화시켰을 경우 TPV 성형품의 측정 부위별 성형수축률의 변화를 나타낸 것이다. 세 가지 경우 모두 수축률이 가장 작게 나타난 부위는 게이트 근처(A)였으며, 수지의 흐름방향(C)의 수축률이 가장 크게 나타났다. TPV 성형품의 수축률의 범위는 1.4 ~ 2.5 %로 나타났다. 게이트 근처(A)와 게이트 말단부(B)의 수축률의 차이는 압력전달 차에 의한 결과로 생각된다. 게이트 근처(A)에서는 사출압이 크게 작용하면서 수축률이 감소하게 되며, 게이트 말단부(B)로 갈수록 압력전달성이 떨어져서 상대적으로 수축률이 커지게 되는 것으로 생각된다. 이와 같은 결과는 비결정성 플라스틱 제품에서 나타나는 현상과 동일하다²⁹⁾. 수지의 흐름방향(C)의 수축률이

가장 크게 나타난 원인은 블랜딩된 PP와 EPDM이 냉각된 후 원래의 형상으로 되돌아가려는 복원력이 증가하기 때문으로 생각된다³⁰⁾. TPV는 PP와 EPDM이 부분 가교된 소재로서 각각의 세그먼트가 공유결합으로 결합되어 독립된 공간을 차지하고 있다. 사출성형시 TPV가 용융되면서 각각의 세그먼트의 체인 형태가 늘어나게 되며, 냉각과정을 거치면서 수지의 흐름방향(C)으로 기존의 체인형태로 복원하려는 힘이 증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 4-9는 성형온도에 따른 측정 부위별 수축률을 나타낸 것이다. 성형온도를 증가시킬수록 게이트 근처(A)와 게이트 말단부(B)의 수축률은 큰 변화가 없었으며, 수지의 흐름방향(C)의 수축률은 210℃에서 약간 감소하였다. Fig. 4-10과 Fig. 4-11은 사출압력과 사출율에 따른 측정 부위별 수축률을 나타낸 것이다. 사출압력과 사출율은 TPV 성형품의 수축률에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

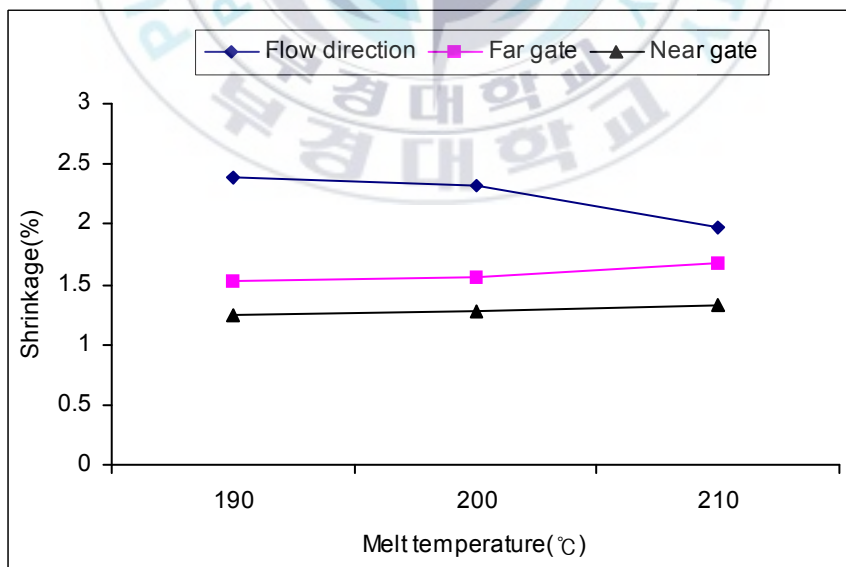


Fig. 4-9 Variation of shrinkage by increasing melt temperature

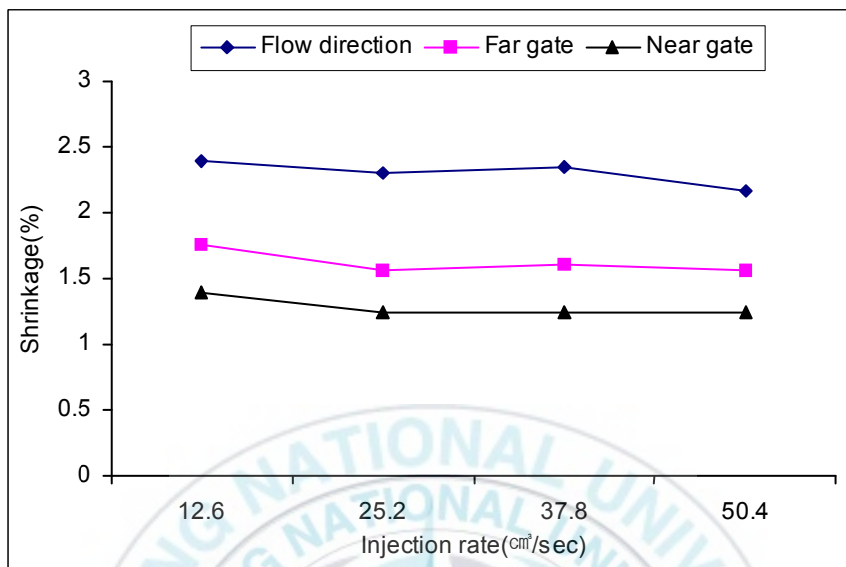


Fig. 4-10 Variation of shrinkage by increasing injection pressure

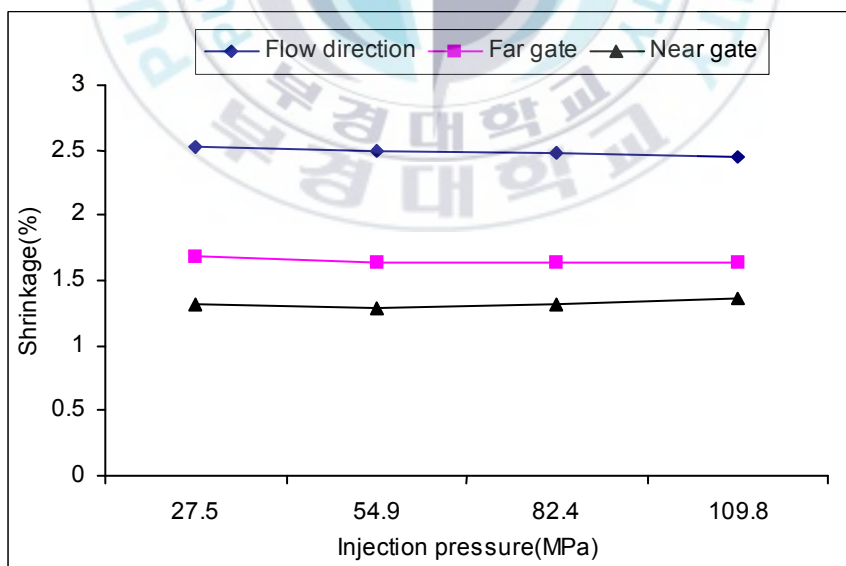


Fig. 4-11 Variation of shrinkage by increasing injection rate

4.2 재생횟수에 따른 TPV의 기계적 물성 변화

4.2.1 재생횟수에 따른 인장강도 변화

Fig. 4-12는 재생횟수에 따른 TPV의 인장강도와 연신율의 변화를 나타내고 있다. 재생횟수를 증가시킬수록 TPV의 인장강도 및 연신율은 증가하다가 두 번째 재생과정을 거친 재생 TPV에서부터 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 순수 TPV와 첫 번째 재생 TPV의 인장강도를 비교해보면, 순수 TPV에 비해 첫 번째 재생 TPV의 인장강도와 연신율이 높게 나타났다. 이러한 현상은 첫 번째 재생 TPV가 두 번의 사출성형실험을 거치면서 재가열로 인하여, EPDM 세그먼트가 더 작아졌으며 PP 매트릭스에 더 넓고 고르게 확산되어 EPDM과 PP 사이의 새로운 공유결합이 생겨나 재생 TPV의 인장강도가 증가한 것으로 추정된다. 그리고 첫 번째 재생 TPV 이후에 인장강도가 다시 감소하였는데, 이는 재생횟수가 증가할수록 계속된 재가열로 인하여 EPDM과 PP세그먼트의 변질 및 변형이 발생한 것으로 추정된다.

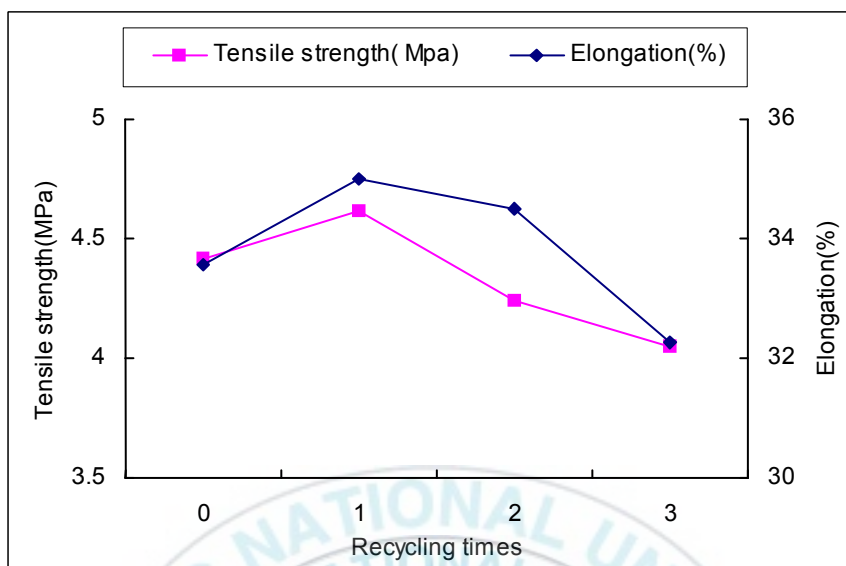


Fig. 4-12 Variations of tensile strength and elongation by increasing recycling times

4.2.2 재생횟수에 따른 경도 변화

Fig. 4-13은 재생횟수에 따른 경도의 변화를 나타낸 것이다. 재생횟수를 증가시킬수록 TPV의 경도는 전체적으로 감소하는 것으로 나타났으며, 이러한 현상은 시편의 게이트 근처(A)와 게이트 말단부(B)에서 동시에 발생하였다. 이러한 현상에 대한 원인인 4.2.1절에서 인장강도의 감소의 원인과 같은 것으로 사료된다.

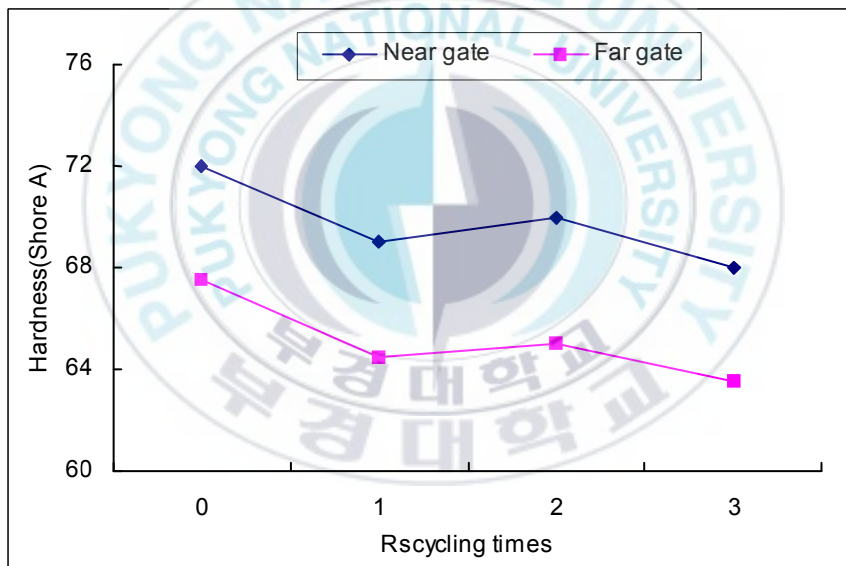


Fig. 4-13 Variation of hardness by increasing recycling times

4.2.3 재생횟수에 따른 유동성 변화

Fig. 4-14는 재생횟수에 따른 TPV 수지의 유동길이를 나타낸 것이다. 재생횟수가 증가할수록 TPV 수지의 유동길이는 증가하였다가 다시 감소하는 것으로 나타났다. TPV 수지의 유동길이 증가의 원인으로는 EPDM 세그먼트의 확산 때문인 것으로 사료된다. 일반적으로 EPDM은 용융상태에서 PP에 비해 유동성이 좋은 것으로 알려져 있다. 재생과정을 거치면서 재가열로 인하여 EPDM의 크기가 작아졌으며, PP 매트릭스에 넓게 확산됨으로 인하여 전체적인 재생 TPV의 유동성이 향상된 것으로 사료된다. 세 번의 재생과정을 거친 TPV에서 유동성이 감소한 원인은 4.2.1절의 인장강도의 감소의 원인과 같이 재생 TPV 수지의 변질에 의한 것으로 판단된다.

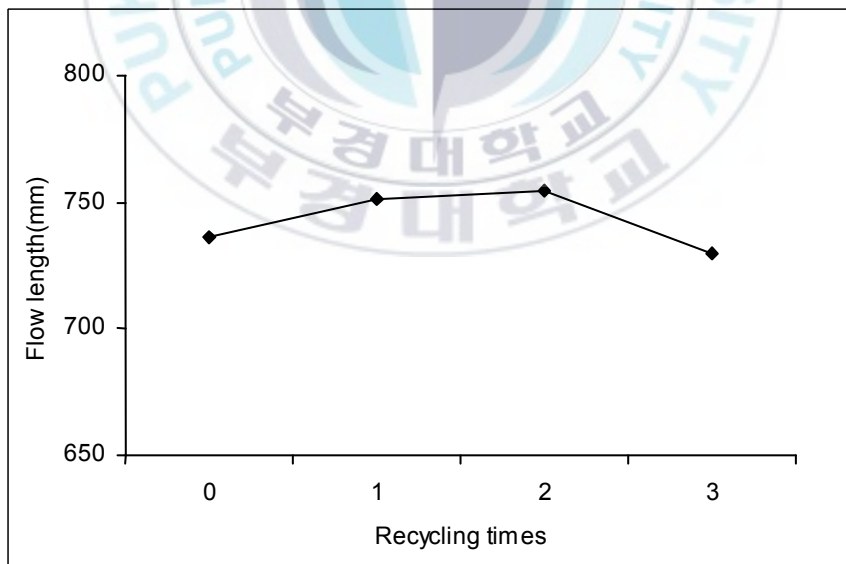


Fig. 4-14 Variation of flow length by increasing recycling times

4.2.4 재생횟수에 따른 수축률 변화

Fig. 4-15는 재생횟수에 따른 TPV 성형품의 수축률의 변화를 나타낸 것이다. 재생횟수를 증가할수록 게이트 근처(A)와 게이트 말단부(B)의 수축률의 변화는 미미했으며, 수지의 흐름방향(C)의 수축률은 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 현상에 대한 원인은 4.2.1의 인장강도의 감소의 원인과 같이 재가열로 인하여 PP와 EPDM 세그먼트의 경화가 증가하여 TPV 수지의 분자 체인간의 유연성이 감소한 것으로 생각된다.

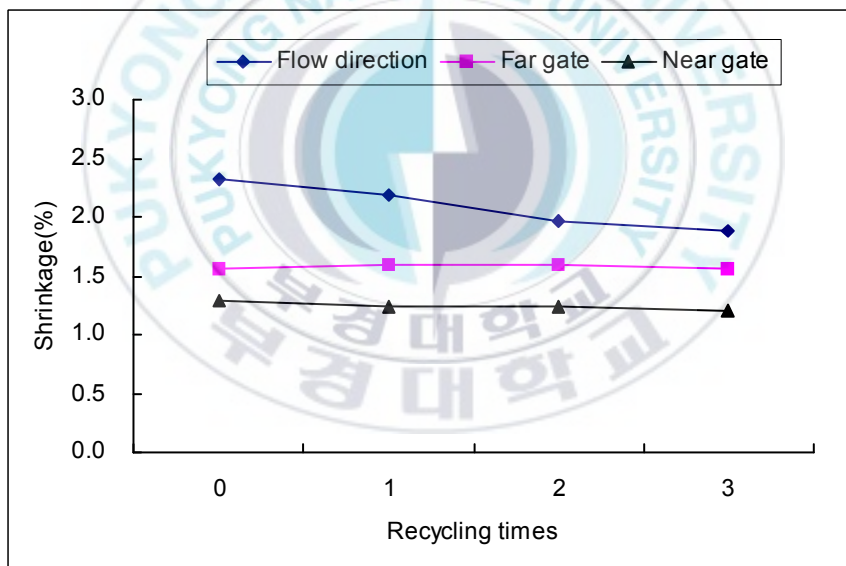


Fig. 4-15 Variation of shrinkage by increasing recycling times

4.3 재생횟수에 따른 모폴로지

본 연구에서 사용된 TPV의 재생횟수에 따른 기계적 물성, 유동성 및 수축률의 변화를 알아보고자 TPV 성형품의 내부조직을 SEM 사진을 촬영하여 관찰하였다. SEM 사진을 촬영하기 위해서는 우선 파단된 TPV 인장시험편을 130℃ 이상의 고온의 자일렌(xylene) 증기로 시험편의 파단면을 에칭(etching)하였다. 자일렌에 에칭하면 하드 세그먼트인 PP가 자일렌 용액에 녹아서 빠져나오게 되며, EPDM 소프트 세그먼트만 남아 있게 된다¹⁹⁾. 이 에칭된 시험편을 스퍼터(sputter)를 이용하여 시험편 표면에 금박 코팅을 입힌 후 주사전자현미경으로 확대하여 SEM 사진을 촬영하였다.

Fig. 4-16과 Fig. 4-17은 순수 TPV와 재생 TPV 성형품의 모폴로지를 주사전자현미경으로 촬영한 것이다. 흰 원으로 표시된 부분은 PP가 에칭된 후, 남은 EPDM을 나타낸 것이다. Fig. 4-16과 Fig. 4-17을 비교해 보면 순수 TPV에 비해 한번 재생과정을 거친 TPV의 EPDM 입자가 더 작아졌으며, PP 매트릭스에 고르게 분산된 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 4.2.1절의 재생횟수에 따른 인장강도의 변화의 원인으로 생각된다. 서로 독립적인 공간을 차지하고 있는 PP와 EPDM 세그먼트가 사출성형시 재가열로 인하여 작게 나누어지며, EPDM이 PP 매트릭스에 고르게 분산되면서 새로운 공유결합이 발생하고 이로 인해 전체적으로 TPV의 결합력이 증가하는 것으로 판단된다.

재생과정을 진행함에 따라 성형품의 내부조직의 변화를 더욱 자세히 살펴보기 위하여 배율을 확대하여 SEM 사진을 촬영하였다. Fig. 4-18에서 Fig. 4-21까지는 주사전자현미경의 배율을 2000배로 확대하여 성형품의 내부조직을 촬영한 것이다. Fig. 4-20과 Fig. 4-21을 살펴보면 재생과정을 거치면서 잘게 나누어졌던 EPDM 세그먼트가 다시 뭉쳐져서 큰 덩어리를 이루고 있는 것을 볼 수 있으며, EPDM이 뭉쳐진 사이로 PP가 에칭되어 움푹 파인 웅덩이를 이루고 있다.

또한 Fig. 4-21에서 세 번의 재생과정을 거친 EPDM 소프트 세그먼트의 형상이 일정하지 못하고 둥근 EPDM 입자가 입자 형태를 유지하지 못하고 일그러지는 변형이 발생한 것을 볼 수 있다. 이러한 현상의 원인은 여러 번의 재생과정을 거치면서 계속된 사출성형실험에서 재가열로 인하여 재생 TPV 수지의 변질 및 변형이 발생한 것으로 생각되며, 4.2.1절에서 첫 번째 재생 TPV 이후에 인장강도가 감소한 원인으로 판단된다.

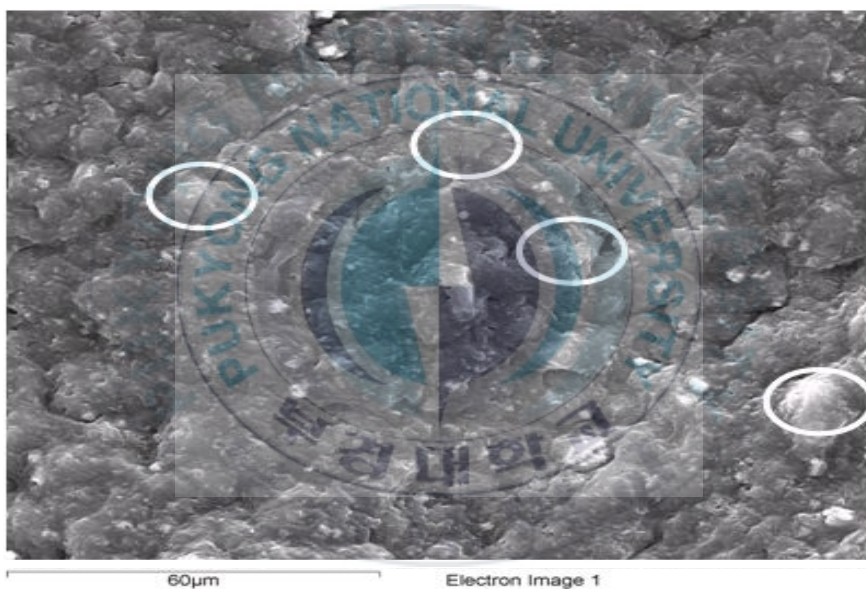


Fig. 4-16 SEM photo. for virgin TPV

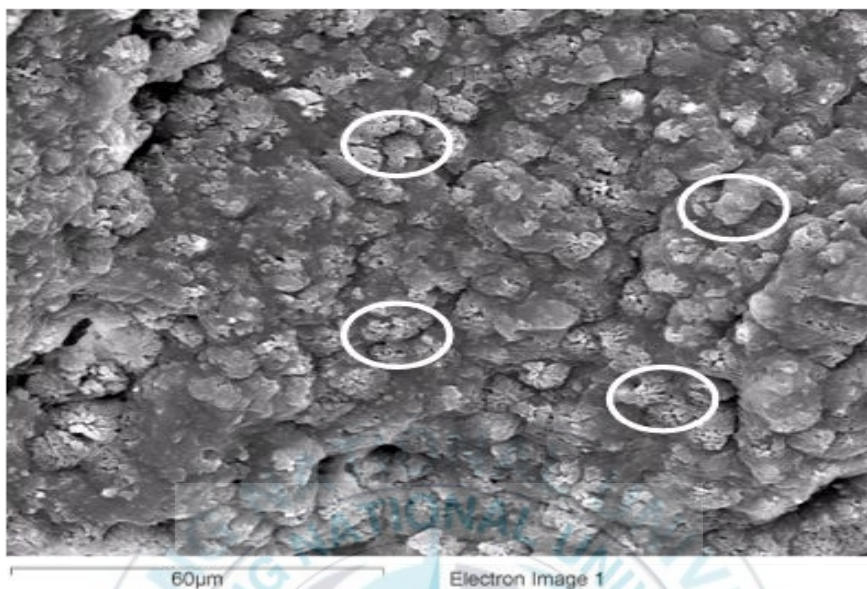


Fig. 4-17 SEM photo. for first recycled TPV

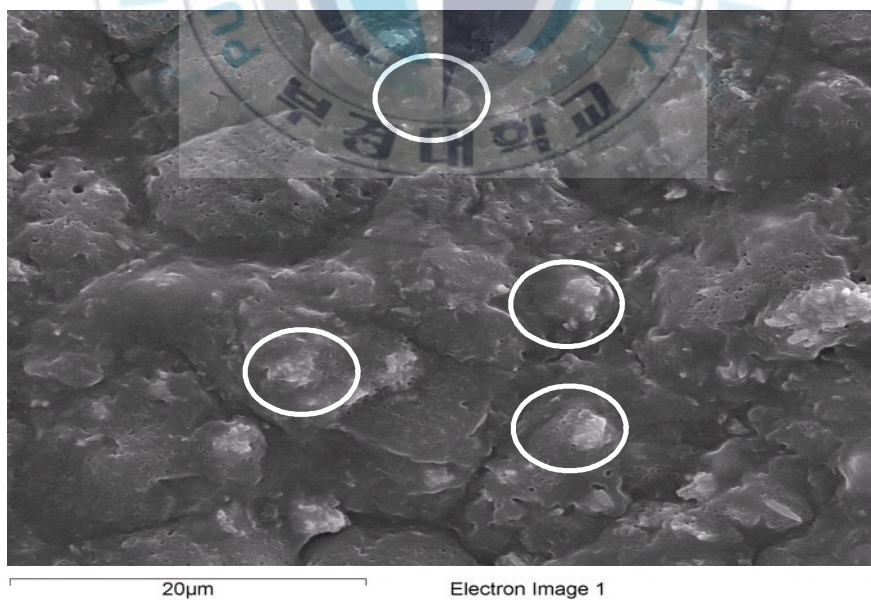


Fig. 4-18 SEM photo. for virgin TPV($\times 2000$)

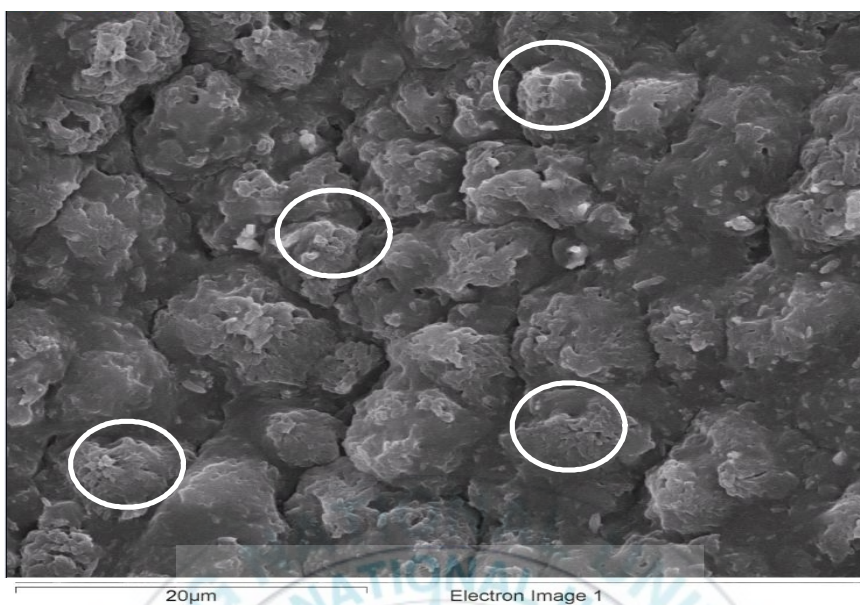


Fig. 4-19 SEM photo. for first recycled TPV($\times 2000$)

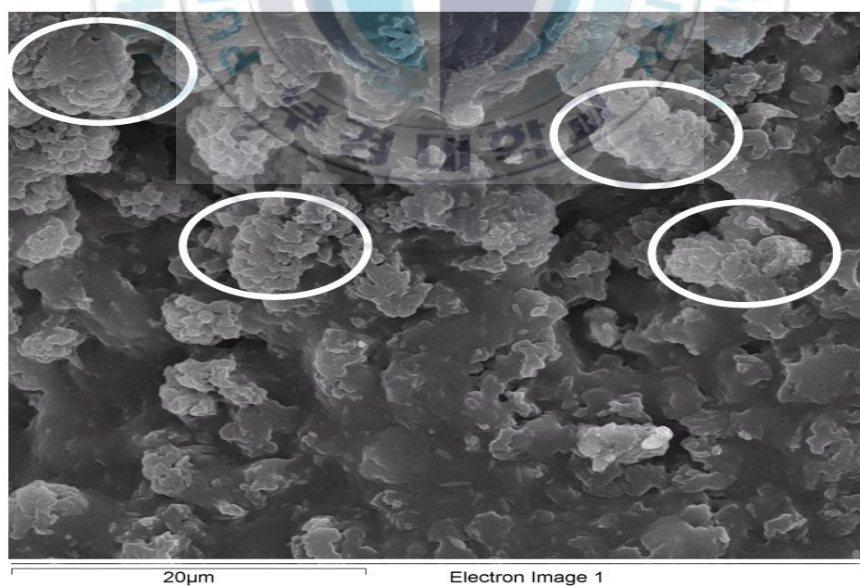


Fig. 4-20 SEM photo. for second recycled TPV($\times 2000$)

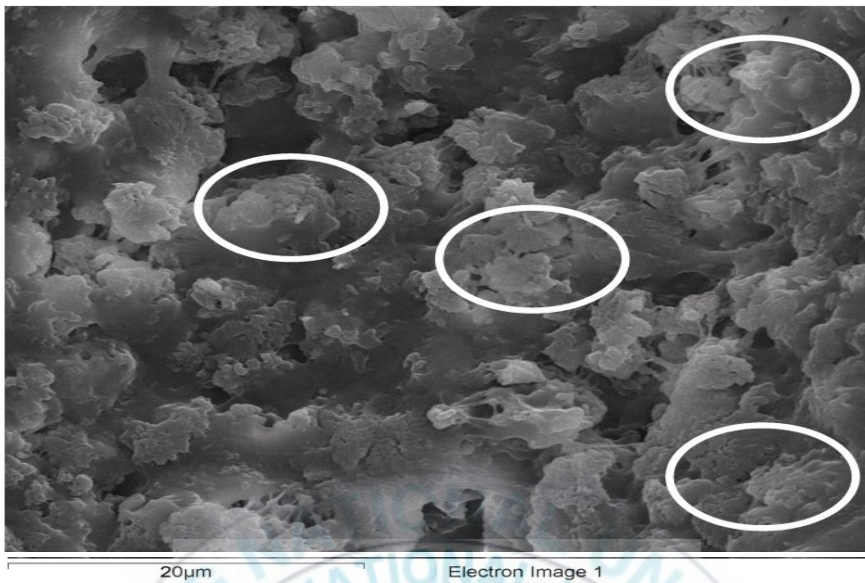


Fig. 4-21 SEM photo. for third recycled TPV($\times 2000$)

제 5 장 엘라스토머 사출성형해석

5.1 사출성형해석

최근에는 플라스틱 제품을 생산하기 위한 사출금형의 제작에 컴퓨터를 이용한 CAD/CAM, CAE 프로그램의 사용이 필수요소가 되고 있다. 그 중에서도 CAE 기술의 발전으로 인하여 금형 개발 단계에서 금형제작시 발생할 수 있는 문제점을 미리 알아볼 수 있으며, 제품의 품질을 검증하여 양호한 품질의 제품을 얻을 수 있다. 그리고 이러한 프로그램의 사용은 제품의 개발기간 단축 및 개발비용의 절감에 큰 도움을 주며, 보다 효율적인 제품 설계 및 제작이 가능하도록 한다. 이러한 여러 가지 장점을 종합하면 사출성형 CAE는 금형의 설계 및 제작에 대하여 유용한 정보를 제공한다.

이처럼 사출성형 CAE는 다양한 플라스틱 제품의 개발에 적용되고 있으며, 그 유용성을 인정받고 있다. 그러나, 엘라스토머 제품에 대한 사출성형해석은 극히 일부에 적용되고 있으며, 개발된 엘라스토머의 종류에 비하여 사출성형해석에 필요한 물성치에 대한 데이터 부족 등으로 인하여 그렇게 널리 쓰이지 못하고 있다.

본 연구에서는 엘라스토머 재료 중 TPV를 대상으로 유동해석을 수행하였으며, 그것을 실제 TPV 제품의 실험 결과와 비교 분석하였다.

5.2 TPV 유동해석 및 유동실험

5.2.1 TPV 유동해석

성형해석에 적용된 TPV는 실제 제품의 성형에 사용된 B70I 수지가 Moldflow 프로그램의 데이터베이스에 없는 관계로 유동특성이 가장 유사하다고 생각되는 TPV L2K75BK를 대상재료로 사용하였다. TPV L2K75BK 수지는 TPV B70I에 비해 PP 함량이 7 % 정도 더 높으나 블랜딩 재료 및 제조 방법이 TPV B70I와 동일하다. 성형해석은 Moldflow MPI 6.1을 사용하였으며, 사용된 메쉬타입은 퓨전메쉬(fusion mesh)이다. Fig. 5-1은 성형해석 모델과 메쉬 모델을 나타낸 것으로 성형해석 대상 제품은 자동차용 전기 배선 커버이다.

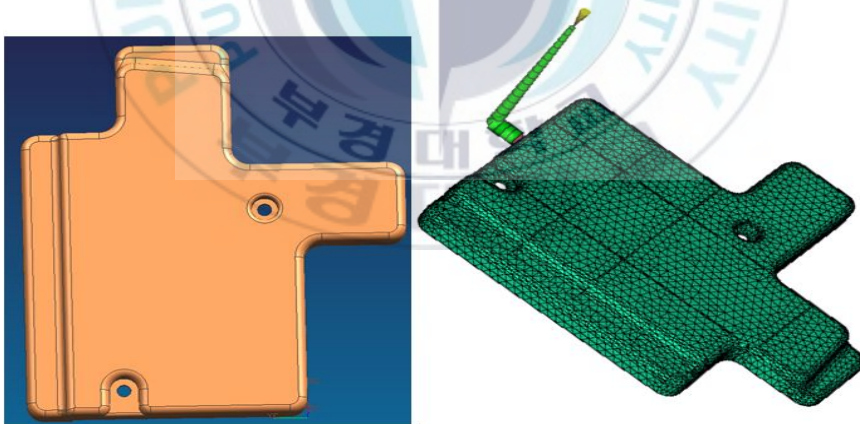


Fig. 5-1 Geometric model and mesh model for analysis

5.2.2 TPV 유동실험

Fig. 5-2는 TPV 유동실험에 사용한 실험금형과 성형품의 치수를 나타낸 것이다. 실험금형은 2개의 캐비티를 가진 자동차용 전기 배선 커버 성형용 2단 금형이다. 유동실험은 3.1절에 나타낸 (주)LG전선에서 제작한 형체력 140톤 사출성형기를 사용하였으며, 사출성형조건은 수지온도 220℃, 금형온도 40℃, 사출율 82.4㎤/sec, 냉각시간 30sec로 고정하였으며, 미성형을 발생시키기 위하여 보압 관련 항목은 영(zero)으로 설정하였다. 그리고 사출시간별 TPV 수지의 유동패턴을 알아보려고 사출시간을 0.5초에서 2.5초까지 0.5초 간격으로 5단계로 설정하여 실험을 수행하였다.

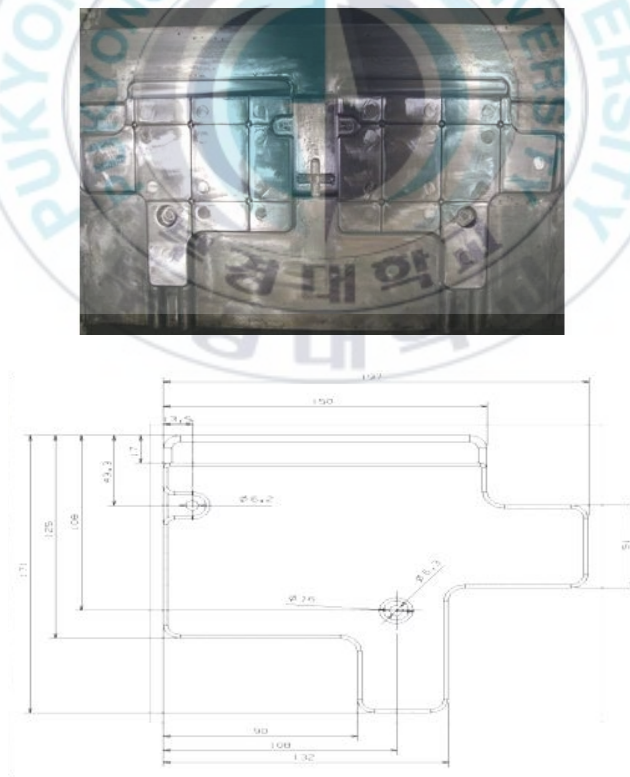
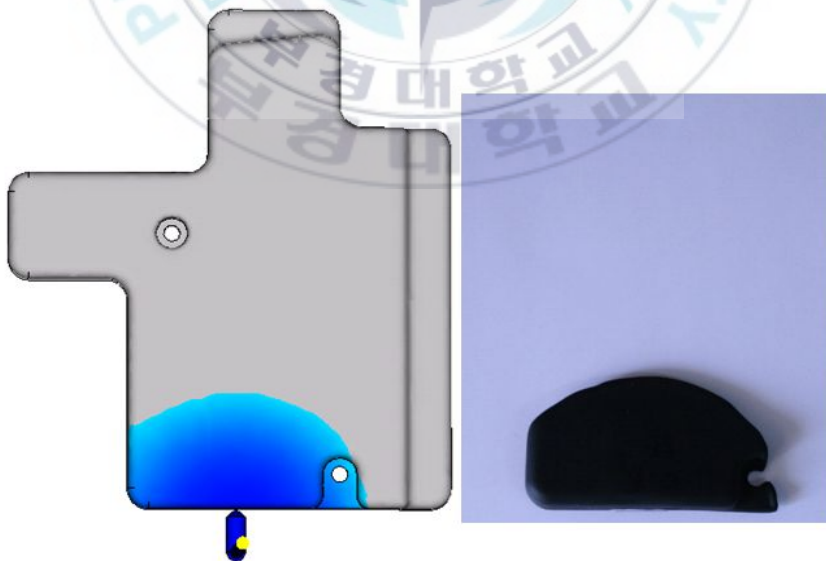


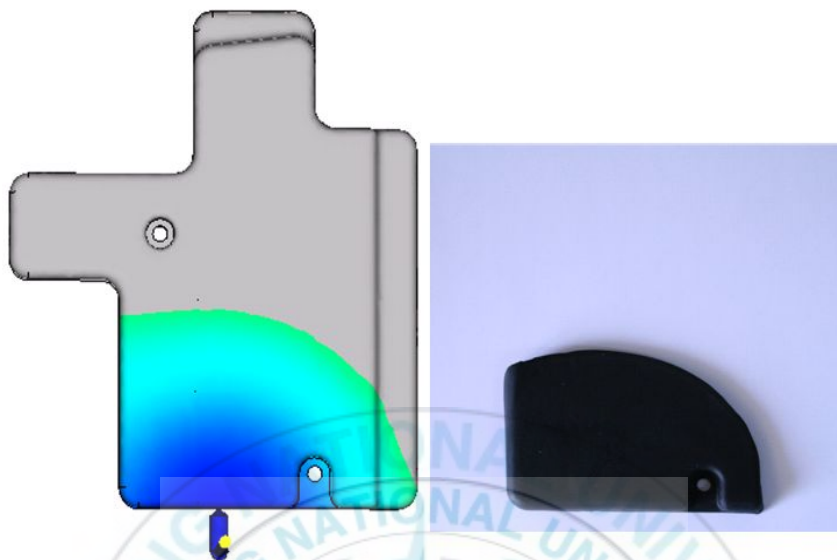
Fig. 5-2 Photo. of experimental mold and specimens

5.3 사출성형해석과 실제성형의 유동성 비교

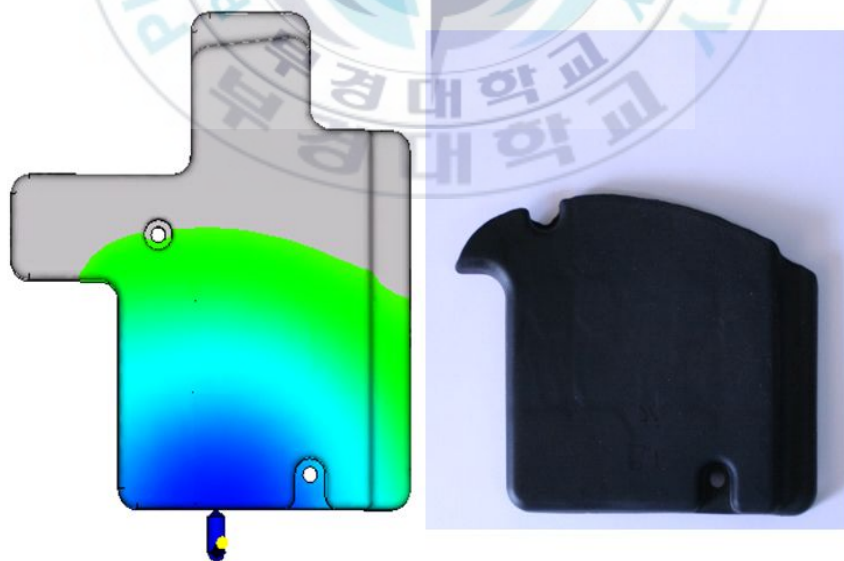
Fig. 5-3은 TPV의 유동해석 결과에 따른 충전패턴과 유동실험 결과 사출시간별 성형품의 충전패턴을 비교하여 나타낸 것이다. 사출성형해석 결과 충전시간(fill time)은 2.64초로 나타났으며, 양호한 충전패턴을 보였다. Fig. 5-3을 보면 CAE 유동해석 결과와 실제 성형에서의 유동패턴이 거의 유사함을 알 수 있다. 그러나, 보다 세밀하게 관찰하면 CAE 유동해석 결과에 비하여 실제 성형에서의 충전속도가 약간 빠르게 나타났으며, 이는 CAE 성형해석에 적용된 수지와 실제 성형에 사용된 수지의 물성 차이로 인한 결과라고 생각된다. 이러한 결과를 토대로 고려해보면 TPV 제품의 개발시 사출성형CAE 프로그램은 하나의 훌륭한 툴(tool)임을 알 수 있었다. 그러나, 각종 TPV에 대한 성형해석용 물성치를 프로그램에 확충하는 것이 필요할 것으로 생각된다.



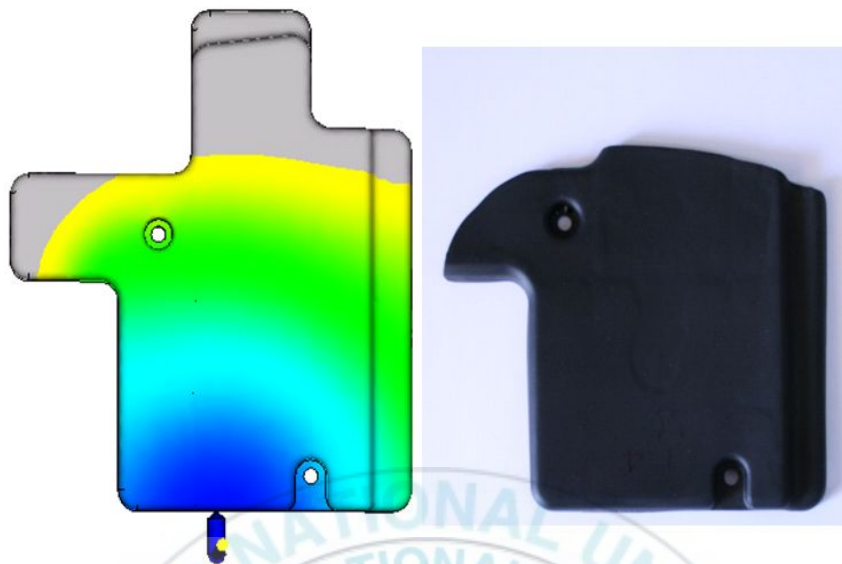
(a) 0.5 sec



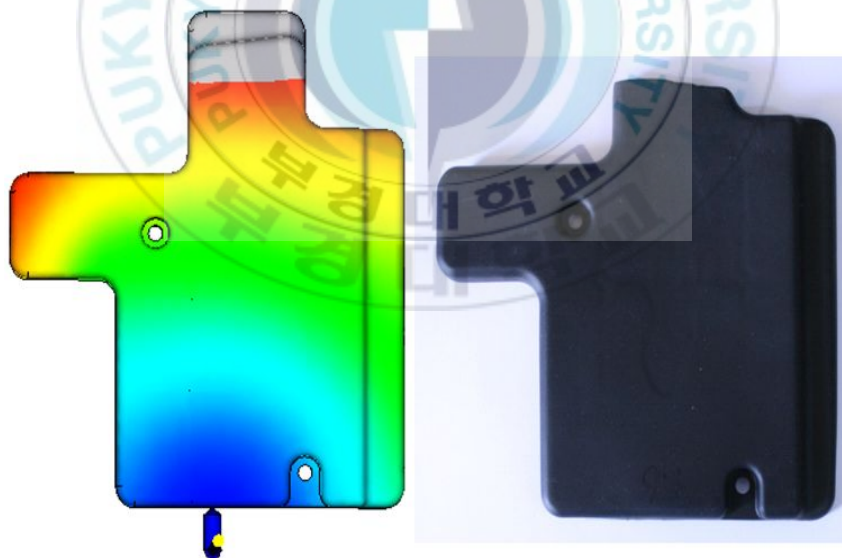
(b) 1.0 sec



(c) 1.5 sec



(d) 2.0 sec



(e) 2.5 sec

Fig. 5-3 Comparisons for filling pattern of injection molding analysis and practical injection molding

6. 결 론

본 연구는 EPDM과 열가소성 플라스틱을 대체할 수 있는 소재로서 친환경적이며, 재활용이 가능하여 점차 그 활용범위가 확대되고 있는 폴리올레핀(TPO)계 열가소성 엘라스토머 중의 하나인 PP-EPDM계 열가소성 가황물(TPV)을 대상으로 사출성형조건과 재생횟수가 성형품의 기계적 물성, 유동성 및 수축에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

사출성형조건이 TPV 성형품의 기계적 물성, 유동성 및 수축에 미치는 영향에 관한 주요 연구결과는 다음과 같다.

(1) 성형온도에 대한 인장강도의 영향은 미미하였으며, 연신율은 성형온도가 증가할수록 증가하였다. 경도는 성형온도가 증가할수록 약간 감소하는 경향을 보였다. 성형온도에 대한 수축률의 변화는 게이트 근처(A)와 게이트 말단부(B)에서는 거의 없었으나, 수지의 흐름방향(C)의 수축률은 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

(2) 사출율이 증가할수록 인장강도와 연신율은 점차적으로 감소하였으며, 경도는 증가하는 경향을 나타내었다. 반면, 수축률에 대한 사출율의 영향은 미미했다.

(3) 사출압력에 따른 인장강도, 연신율 및 수축률의 변화는 거의 없었다. 반면 사출압력이 증가할수록 유동길이는 증가하였다. 또한 게이트 근처(A)에서는 사출압력에 대한 경도 변화가 거의 없었으며, 게이트 말단부(B)에서는 사출압력이 증가할수록 경도가 증가하였다.

재생횟수가 TPV 성형품의 기계적 물성, 유동성 및 수축에 미치는 영향에 관한 주요 연구결과는 다음과 같다.

(1) 재생횟수를 증가할수록 TPV의 인장강도, 연신율 및 유동길이는 증가하여 어떤 일정한 값에 도달한 후 점차 감소하는 경향을 나타내었으며, 경도는 전체적으로 감소하였다. 그리고 재생횟수에 대한 게이트 근처(A)와 게이트 말단부(B)의 수축률의 변화는 미미했으나, 수지의 흐름방향(C)의 수축률은 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

(2) 모폴로지 분석을 통하여, 재생횟수를 증가시켰을 경우 순수 TPV에 비해 재생 TPV 성형품 내부의 EPDM 입자는 작아지고 분산됨을 알았다. 반면, 재생횟수가 증가함에 따라 EPDM 세그먼트의 뭉침 현상이 발생하였다.

TPV 재료의 성형성을 알아보기 위하여 사출성형해석과 실제 성형실험을 수행하였으며, 주요 연구결과는 다음과 같다.

(1) CAE 성형해석결는 실제 성형시의 충전패턴과 유사한 충전거동을 보였으며, 이는 사출성형 CAE 프로그램이 TPV 제품의 개발에 필요한 하나의 유용한 툴임을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- 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, pp. 4172~4176.
- 4) L. Shi, 2002, "Application of thermoplastic elastomer material testing data for automotive body seal analysis", ANTEC 2002, Vol 3, pp. 2573~2577.
- 5) J. yun, R. Patel and D.C. Worley II, 2004, "High performance thermoplastic vulcanizates (TPVs) for long term temperature application", ANTEC, pp. 4172~4176.
- 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) 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.
- 8) 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.
- 9) K. Naskar, J. W. M. Noordermeer, 2004, "Dynamically vulcanized PP/EPDM blends: Effects of multifunctional peroxides of crosslinking agents", ANTEC 2004, pp. 4202~4219.
- 10) M. Gessler and W. H. Haslett, 1962, "Process for preparing and

- vulcanized blend of crystalline polypropylene and chlorinate butyl rubber", US Pat., 3,037,954.
- 11) K. Fisher, 1973, "Thermoplastic blend of partially cured monoolefin copolymer rubber and polyolefin plastic", US Pat., 3,758,643.
 - 12) A. Y. Coran and R. P. Patel, 1980, "Rubber-thermoplastic compositions. Part I EPDM-polypropylene thermoplastic vulcanizates", Rubber chemistry and technology, Vol. 53, pp. 141~150.
 - 13) A. Y. Coran, R.P. Patel and D. Williams, 1982, "Rubber-thermoplastic compositions. Part V. selecting polymers for thermoplastic vulcanizates", Rubber chemistry and technology, Vol. 55, pp. 116~136.
 - 14) S. Abdou-sabet and R.P. Patel, 1991, "Morphology of elastomeric alloys", Rubber chemistry and technology, Vol. 64, pp. 769~779.
 - 15) A. Y. Coran, 1996, "Thermoplastic elastomers based on elastomer/thermoplastic dynamically vulcanized". In: G. Holden, R. P. Quirk, N. R. Legge, H. E. Schroeder, "Thermoplastic Elastomer", 2nd Edition, Hanser Publishers, Munich.
 - 16) A. Y. Coran and R. P. Patel, 1980, "Rubber-thermoplastic compositions, Part II NBR-PA thermoplastic elastomeric compositions", Rubber chemistry and technology, Vol. 53, pp. 781~784.
 - 17) J. Davenas, I. Stevenson, N. Celette, G. Vigier and L. David, 2003, "Influence of the molecular modifications on the properties of EPDM elastomers under irradiation", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 208, pp. 461~465.
 - 18) X. Liu, H. Huang, Z. Xie, Y. Zhang, Y. Zhang, K. Sun and L. Min, 2003, "EPDM/polymaid TPV compatibilized by chlorinated polyethylene", Polymer Testing, Vol. 22, pp. 9~16.
 - 19) F. Goharpey, A. A. Katbab and H. Nazockdast, 2003, "Formation of rubber particle agglomerates during morphology development in

- dynamically crosslinked EPDM/PP thermoplastic elastomers, Part 1: Effect of processing and polymer structural parameters", Rubber chemistry and technology, Vol. 76, pp. 239~252.
- 20) 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.
- 21) W. Zoetelief and M. Teeuwen, 2003, "Mechanical behavior of TPV in automotive sealing systems", ANTEC, pp. 2496~2500.
- 22) 케미컬 리포트, 1997년 11월 제 85호, www.cischem.com.
- 23) 화학경제연구원, 2004, "TPE 시장분석 및 수요예측", Chemical market research INC., pp. 1~11.
- 24) J. Maláč, 2005, "Elastomers: Characterization of tensile behaviour at lower deformations", Polymer Testing, Vol. 24, pp. 790~792.
- 25) J. E. Mark, R. Abou-Hussein, T. Z. Sen and A. Kloczkowski, 2005, "Some simulation on filler reinforcement in elastomers", Polymer, Vol. 46, pp. 8894~8904.
- 26) 渡邊 隆, 小松 公榮, 2001, "알기 쉬운 고무와 엘라스토머 플라스틱 입문 시리즈 7", 한국플라스틱기술정보센터, pp. 70~71.
- 27) G. Menges and P. Mohren, 1993, "How to make injection molds - Second edition", Hanser Publishers, Munich, pp. 337~338.
- 28) 정영득, 구본홍, 2005, "사출성형해석에 의한 제품 및 금형설계", 인터뷰전, pp. 38~46
- 29) 최윤식, 2006, "사출성형 방식에 따른 성형수축 거동에 관한 연구", 공학박사 논문, 부경대학교, pp. 68~81.
- 30) A. B. Strong, 1996, "Plastic: Materials and processing", Prentice-Hall, pp. 239~256.

감사의 글

석사 2년 동안의 작은 성과로서 이렇게 학위논문을 마무리하며 그동안 부족한 저에게 고난을 이겨낼 수 있는 힘을 주신 여러분들에게 고마움을 전하고자 합니다. 우선 오늘의 작은 결실이 있기까지 학문의 길뿐만 아니라 인생에 대한 든든한 후원자로서 아낌없는 조언을 해주신 정영득 교수님에게 깊은 감사를 드립니다. 그리고 심사과정을 통하여 부족한 저의 논문을 완성된 하나의 결실로 지도 해주신 강대민 교수님과 박재섭 교수님께도 감사의 말씀을 전합니다.

또한, 학문과 인생의 선배로서 저에게 많은 조언과 도움을 주신 최윤식 교수님, 박태원 교수님, 제덕근 박사님께도 진심으로 감사의 마음을 전합니다. 언제나 제가 기댈 수 있는 큰 나무가 되어 주셨던 성렬이형, 인생의 선배로서 형으로서 따끔한 충고를 해주셨던 동엽이형, 항상 저를 잘 챙겨주었던 윤숙이 누나, 심적으로 가장 의지가 된 철민이형 모두 감사합니다. 더불어 프로이드라는 곳을 통해 인연을 맺게 된 정남이형, 종호형, 기진이형, 성권이형, 진원이형 그리고 후배들에게도 고마움을 전합니다. 특히 동기로서 옆에서 많은 도움을 주었던 영배와 후배이자 동생으로서 힘이 되었던 민규, 일교, 동헌, 경욱이 모두 고맙습니다.

마지막으로 언제나 형을 믿어주었던 하나뿐인 동생 병원이와 평생 저희를 위해 희생하시고 믿음으로서 지켜봐주신 부모님께 감사의 마음으로 2년 동안의 작은 결실을 선물로 바칩니다. 끝으로 옆에서 항상 마음의 안정을 주었던 사랑하는 현영이에게 고마움을 전합니다.

2007년 12월 27일

노 병 수