

폴리프로필렌의 사출성형 및 압출성형

장재권/대한유화공업(주) 연구개발부 과장

목차

1. 폴리프로필렌의 사출성형

- 1-1. 사출성형 개요
- 1-2. 폴리프로필렌의 사출성형 조건
- 1-3. 사출성형용 재료에 요구되는 수지의 특성
- 1-4. 성형조건과 물성
- 1-5. 사출조건에 따른 성형수축률
- 1-6. 성형품의 변형 및 대책

2. 폴리프로필렌의 압출성형

- 2-1. 압출성형의 개요
- 2-2. 압출기의 종류
- 2-3. 폴리프로필렌의 압출기공
 - 1) 필름성형법
 - 2) Flat Yam 성형법
 - 3) Fiber 성형
- 2-4. 압출성형의 문제점 및 대책

1. 폴리프로필렌의 사출성형

1-1. 사출성형의 개요

사출성형은 플라스틱 재료를 가열 용융하여 금형에 강한 압력으로 충전시켜 금형에서 냉각고화되어 성형품으로 되는 공정이다. 이는 1849년 독일의 Sturgiss, 이어서 1856년에 E. Pelouze가 개발한 Die Casting에서 유래한 것이다. Die Casting은 가열 용융된 금속에 압력을 가하여 가는 유로를 통하여 금형내에 주입해 냉각고화후 성형품을 꺼내는 생산공정으로, 사출성형은 그 성형 대상을 플라스틱 재료로 바꾸어 놓은 것이라고 말할 수 있다.

현재의 사출성형기는 [그림 1]과 [그림 2]에서 보는 바와 같이 Plung-

er형과 Screw형 2개의 가소화 방식으로 대표된다.

폴리프로필렌의 성형기는 Plunger형과 Screw형 어느 것이나 사용되지만 Screw형이 성형온도를 낮출 수 있으며 또 성형품의 품질면에서도 우수하다. 폴리프로필렌은 결정성 폴리머이므로 비결정성의 폴리스티렌보다는 성형수축률이 크지만 결정화 속도가 고밀도 폴리에틸렌보다 늦고 용융 상태에서 냉각할 때 융점보다 훨씬 낮은 온도에서 결정화가 개시되어 밀도가 작기 때문에 고밀도 에틸렌보다 작은 성형수축률을 나타낸다. 또 동일한 이유로 유동성이 우수하고 성형수축률의 방향차가 적기 때문에 대형품이나 변형이 없는 성형품이 얻어진다. 그러나 결정성 폴리머이므로 정밀도가 높은 성형을 행하기 위해서는

제품설계에서 성형조건에 이르기까지 충분한 기술적 배려가 필요하다.

대한유화공업(주)의 대표적인 사출 Grade는 일반 가정용품, 가전제품에 사용되는 4017, 같은 용도의 고유용 Grade인 4017M, 육모상자용 Grade인 4017H, 내충격용 Grade인 6019, 고강성, 고투명용으로 1회용 주사기 및 투명용기용 Grade인 4018, 골판지, 공업용재단판, 산업용품, 내충격용기에 사용되는 내충격, 내마모용 Grade인 7012, 7024A 등이 생산되고 있다.

1-2. 폴리프로필렌의 사출성형 조건

사출성형 조건은 사용 성형기계, 성형품의 크기, 형상, 금형구조 및 수지의 Grade에 따라 다르지만 그 범위 및 경향은 다음과 같다.

- 1) 성형온도 : 200~300℃
성형온도가 지나치게 낮으면 분자 배향을 일으켜 변형 혹은 충격강도의 저하 등 성형품의 품질에 결함이 생긴다. 따라서 약간 높은 온도가 좋다. 성형온도를 결정하는 것은 Short mold가 되지 않는 최저 성형온도 보다 20~30℃ 높은 온도 혹은 성형품을 끓는물 속에 침적해서 왜곡이 생기지 않는 최저 온도가 적당하다.

- 2) 금형온도 : 40~60℃
싱크마크(Sink Mark)가 눈에 띄는 성형품에서는 금형온도를 낮게 한다. 또 성형품이 안으로 휘어지는 것을 방지하려면 코어를 충분히 냉각하여 캐비티와 온도차를 두는 것이 유효하다.

- 3) 사출압력 : 800~1200kg/cm²
싱크마크(Sink Mark)나 기포가 나오기 쉬운 성형품일 때는 약간 높

게 한다.

- 4) 사출시간 : 5초 이상
싱크마크나 기포가 문제가 될 때에는 사출시간을 길게 하고 또 게이트 측에서 Warp가 생길 경우에는 짧게 한다.

1-3. 사출 성형용 재료에 요구되는 수지의 특성

1) 원료의 형태

사출성형용 재료로서는 입도가 균일하여 Bulk Density가 큰 경우가 유리하다. 최근에는 원료제조 공정을 간단하게 하고 원가절감을 위하여 분말형태의 성형이 이루어지고 있다.

2) 성형유동성

원료의 용융점도 및 그 온도의존성, 압력의존성을 종합한 것이 성형유동성으로 비교적 저온에서는 용융점도가 낮고, 고전단 응력하에서는 용융점도의 저하가 큰 것이 성형유동성이 좋은 원료가 요구된다.

3) 열안정성

가열하에서의 분해, 변색, 물성변화 등에 대한 열안정성은 사출성형용 원료로서 중요한 성질중의 하나로 열안정성이 좋으면 성형가능 온도영역이 넓다는 것을 의미하며, 따라서 성형가공 영역이 넓어지는 것이다.

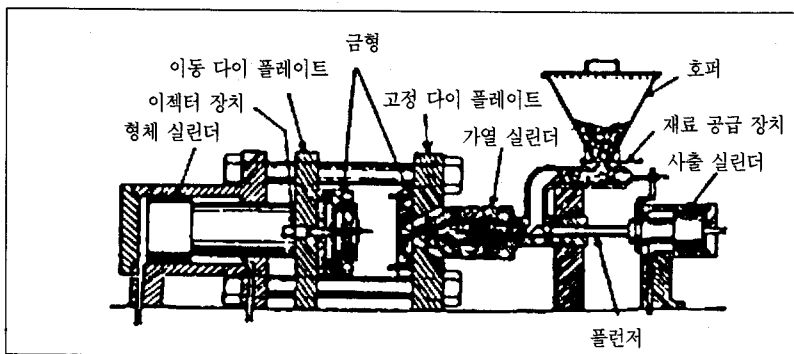
4) 배향성과 결정성

배향성과 결정성은 성형품의 물성에 현저한 영향을 미치며, 그 정도는 성형조건에 따라 크게 변화하므로 적절한 성형조건의 선택이 요구되어진다.

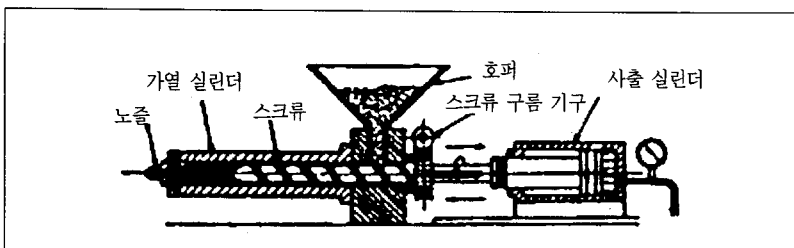
5) 이형성

이형성은 성형품이 금형으로부터 밀어내어질 때의 빠지기 쉬움의 정도로 이형성을 좌우하는 요인으로는 성

(그림 1) Plunger형 사출성형기



(그림 2) Screw형 사출성형기



형조건, 원료 자체와 금속면과의 밀착성, 성형수축성 등으로 성형품에 대한 설계의 다양화, 복잡화하는 것과 함께 원료의 이형성 개량의 요구가 강조되어지고 있다.

6) 흡습성

사출성형하는 경우 원료의 흡수율은 대개 0.1% 이하가 요구되며 0.05%이하가 바람직하다. 그렇지 않으면 성형품에 외관적인 물성의 열화를 초래하게 된다.

1-4. 성형조건과 물성

일반적으로 가공온도가 높을수록 항복강도는 저하하고 신율은 증가하는 경향을 나타내며 MI가 큰(분자량이 작은) 수지일수록 이 경향은 현저히 나타난다. 즉 저분자일수록 급냉에 따른 결정화도가 감소하기 때문이다.

금형온도에 따른 항복강도는 금형온도가 높을수록 크며 신율은 저하한다. 이것은 금형온도가 높을수록 서냉이 되어 결정화도가 높아지기 때문이다. 또한 경도, 표면광택도도 증가한다. 낙구 충격강도는 성형온도가 높을수록 증가하며 아이조드 충격강도는 흐름방향으로 채취한 시험편에서는 수지온도의 영향이 거의 없다.

1-5. 사출조건에 따른 성형수축률

폴리프로필렌의 성형수축률은 1.0~2.5%이며 제품의 두께, 형상, 성형조건, 충전제, 핵제의 유무에 따라 변화하고 또 성형하는 착색제에 따라서도 변화할 때가 있다. 또한 성형후에도 사용조건에 따라서는 후수축하므로 금형제작에 있어서는 이들을 배려할 필요가 있다.

1) 수지온도

열가소성 수지의 경우는 수지의 온도가 높아지면 비용적이 커지고 성형수축도 커진다. 그러나 어느 온도 이하로 되면 금형 내의 수지의 유동이 나빠져서 성형품 내부의 분자 배향이 일어나기 쉬워지고 저온에서 성형 수축이 커지는 경우도 있다.

일반적으로 게이트 치수가 작을 때 수지온도를 올리면 성형수축은 작아지고 금형온도가 높을 때에 수지의 온도를 올리면 냉각속도가 저하해서 결정화가 진행돼 성형수축은 커진다.

2) 금형온도

성형수축률은 금형온도에 따라 심하게 영향을 받아 금형온도가 높으면 커지고 급냉시에는 결정화되지 않은 상태에서 냉각고화하므로 성형 수축률은 작아진다.

3) 사출압력의 영향

사출압력이 높은 편이 수축률이 작아지나 지나치게 높으면 flash가 발생한다.

4) 사출시간의 영향

사출시간이 길면 수축률은 작아진다.

1-6. 성형품의 변형 및 대책

폴리프로필렌 사출성형품의 변형의 원인은 성형온도가 지나치게 낮은 경우, 금형온도의 불균일, 잔류왜곡, 성형후 외력에 의한 경우이다.

1) 휨성

성형품이 용기의 형태일 때 안쪽으로 휘는 경우는 코어의 온도가 캐비티 온도보다 높을 때 생긴다. 따라서 코어의 냉각이 충분히 되도록 냉각수 흐름을 배치해 둔다. 게이트쪽으로 휘는 경우는 게이트 반대편은 수

지가 뻣뻣하고 게이트측은 거칠게 충전되는 것으로 2차 압력을 내린다.

2) 구부러짐

가늘고 긴 통 모양의 성형품에서 흔히 발생한다. 수지가 캐비티를 흐를 때 가늘고 긴 코어가 압력의 구배에 의하여 움직이므로 두께가 불균일한 성형품이 되고 성형품 전체의 두께가 두꺼운 쪽으로 구부러진다. 대책으로서는 유동성이 좋은 수지를 고온에서 사출압력을 내려서 성형하면 되고, 게이트는 팬게이트 혹은 서브마린 게이트가 좋다.

3) 뒤틀림

이 현상은 평판 또는 이것에 가까운 형상의 성형품인 경우 성형 직후에 나타나는데 이것은 흐름방향의 수축률이 흐름에 직각방향의 수축률보다 클 경우에 일어난다. 따라서 이의 대책으로는 MI에 따른 적정온도로서 성형하면 된다.

4) 성형후의 외부 응력에 의한 변형
성형품을 금형에서 빼낼 때의 변형 및 충분히 냉각되기 전에 이형하여 이젝트핀에 의해 변형하는 경우는 금형온도를 내리거나 냉각시간을 연장해 충분히 냉각후 이형한다. 빼낸 성형품이 아직 냉각되기 전에 쌓아 올리거나 포장하면 변형되는 경우가 있는데 이와같이 냉각한 변형품은 가온해서 지연탄성의 회복을 촉진하여 교정하면 된다.

2. 폴리프로필렌의 압출성형

2-1. 압출성형의 개요

압출의 역사는 매우 긴데 공업적으로 사용된 것은 1947년 Gutta percha를 이용하여 햄식 압출기에

의해 해저 전선피복을 만드는 데서 비롯되었으며, 오늘날과 같은 완전가열식의 압출기는 1939년 Troester사에 의해서 개발되었다.

압출성형이란 기본적으로는 어떤 성형 재료를 적당한 방법을 사용하여 유동상태로 하고 특정의 금형 속을 통과시켜 압출함으로써 특정의 단면 형태를 가진 제품을 연속적으로 생산하는 것이다.

압출공정은 가소화-수송과 가압-성형-냉각 또는 경화의 공정으로 연속적으로 하나의 Line에서 완료되는 1공정이다.

현재 압출기는 열가소성 수지의 압출성형뿐만 아니라 켈런더 가공의 준비공정이나 사출성형의 가소화용으로 많이 사용되고 있는데 플라스틱 생산량의 반 이상이 압출기로 처리된다고 말할 수 있다. 이러한 압출기에 요망되는 사항으로는 다음과 같다.

1) 분말 또는 펠릿상의 원료를 변형되기 쉽게 가열하여 용융 또는 가소화할 수 있어야 한다.

2) 원료 사이에 존재하는 공기나 수분을 배출할 수 있어야 한다.

3) 가소화 또는 용융된 수지를 잘 혼련하여 균일한 조직으로 하여야 한다.

4) 다이나 스크린 등을 통과하는데 충분한 압출 압력을 형성하여야 한다.

5) 다이를 지나서 밖으로 나온 수지가 균일온도, 균일도출량, 균일조각이 되도록 각종 제어를 할 수 있어야 한다.

2-2. 압출기의 종류

1) 단축 Screw 압출기

압출기는 Hopper부, 원료수송부, 온도제어부, 압력제어부, 헤드부 및

구동부로 구성되어 있다. 현재 압출성형에 사용되고 있는 압출기는 대부분은 단축압출기이다.

2) Mixing Screw 압출기

착색이나 혼합에 중점을 둔 압출기로서 Screw 축 방향에 가늘고 긴 홈을 설치했는데 미용용 수지는 이 간격을 통과할 수 없으므로 유입축의 홈에 체류하게 된다. 또 좁은 간극을 통과하여 수지가 이동할 때 저온 고점도의 수지는 높은 전단응력을 받고 고온 저점도의 수지는 낮은 전단력 밖에 받지 않으므로 온도상으로도 교반이 이루어지는 셈이다.

3) 2축 압출기

단축 압출기에 비하여 그 복잡한 구조 때문에 값이 비싸다는 결점이 있음에도 불구하고 오늘날 사용이 계속 증가 추세에 있는 원인은 혼련 효과의 우수성과 제품의 균일성에 그 원인이 있다.

4) 벤트형 압출기

압출성형의 대상이 되는 플라스틱 원료를 가열하면 휘발성의 모노머, 그밖의 물질이 분리되어 gas상태로 되거나 함유수분이 수증기가 되어 분리되는 일이 많다. 이러한 휘발성 저분자 물질을 제거하고자 고안된 압출기이다.

2-3. 폴리프로필렌의 압출가공

폴리프로필렌은 뛰어난 가공성, 기계적 성질, 투명, 광택, 내열성, 내약품성, 전기적 성질 이외에 비중이 작은 특징 때문에 단독 또는 다른 수지와 블렌드에 의해서 성형품, 필름, 파이프, 시트, Flat Yarn, 모노 필라멘트, 섬유 등의 용도에 사용되고 있다. 압출가공을 이용한 폴리프

로필렌의 대표적인 성형법에 대하여 알아보기로 한다.

1) 필름 성형법

① Inflation 성형법

Inflation법에는 상향식, 수평식, 하향식이 있으며 폴리프로필렌은 급냉각을 병용해 투명한 필름을 가공하는 하향식이 주로 사용되고 있다.

하향식은 용융 수지를 압출하여 관상의 Tube를 만든 후 공기를 불어 넣어 팽창시키면 얇은 관상의 필름이 된다. 대한유화의 대표적인 Inflation 필름 grade인 1088은 투명성, stiffness, 가공성이 우수한 resin으로 고객의 요구에 부합하기 위하여 일반용 1088, 저slip 및 고투명용 1088A, 고slip용 1088B가 생산되고 있다.

▲Inflation 성형기

• 압출기 Screw의 종류 :

연속 압축 screw,

토피드형 screw

• 압출기 Screw 지름 : 40~65mm

• 압출량 : 10~60 kg/hr

• L/D : 22~24

• 압축비 : 3~4

▲가공조건

• 공급부 : 175~190℃

• 압축부 : 180~200℃

• 계량부 : 200~230℃

• Die : 200~230℃

• 냉각수온 : 15±5℃

▲사용 Resin

MI 7.0~15 사이의 Homo 혹은 Random Copolymer가 바람직하다.

▲Inflation 필름에 요구되는 성질

• 투명, 광택이 양호할 것

• 개구성이 양호할 것

- 접힘부가 있을 것
- 강도가 있을 것
- 필름의 바깥쪽이 미끄럽지 않을 것

▲가공조건에 따른 물성의 변화

• Slip성 : 가공조건에 따른 slip성의 변화는 냉각수온이 높아지고 Cylinder, Die 온도, 냉각수량이 감소함에 따라 Slip성이 증가한다.

• 투명성 : 투명성은 냉각수온이 낮아짐에 따라 투명성이 증가하며 Cylinder의 온도, 냉각수량, Die 온도, Blow비가 증가함에 따라 투명성은 증가하는 경향을 나타낸다.

• 광택도 : 풍량, 냉각수온, Blow비가 감소함에 따라 광택도는 증가하며 냉각수량, Cylinder Die 온도가 증가함에 따라서 광택도가 증가하는 경향을 나타낸다.

• 기계적강도 : Take up speed가 감소함에 따라 TD방향의 Tear strength가 감소하며 가공온도가 상승하면 분자 내 배향효과를 감소시킴에 따라 MD, TD 방향의 Tear Strength가 감소하게 된다.

Blow Up비가 증가함에 따라서는 MD 방향의 Tear strength는 감소되나 TD방향은 증가하며 냉각수온을 높이면 결정의 생성이 늦어지게 됨에 따라 배향효과를 감소시켜 Tear strength는 감소하게 된다.

② T-Die 필름 성형법

용융체를 T-Die로 압출하여 냉각수 또는 냉각 roll로 급냉 고화시켜 필름으로 하는 방법이다. 이 방법은 냉각속도가 빠르고 생산성이 우수하며 제품의 투명성이 좋다는 특징을 가지고 있다.

당사의 Casting 필름 grade인 1077은 casting 필름 제조에 적합한

물성을 지니고 있으며 투명성이 양호하며 작업성이 뛰어나 쉽게 가공할 수 있다. 특히 소비자의 요구에 따라 여러 가지 용도로 제품을 가공할 수 있도록 일반용 1077, 저slip용 1077A, 증착용 1077M이 생산되고 있다.

▲T-Die 필름 성형기

• 압출기 Screw 지름 : 90~150mm

• 압출량 : 70~280 kg/hr

• L/D : 22~26

• 압축비 : 3~4

▲가공조건

• 공급부 : 180~200℃

• 압축부 : 220~240℃

• 계량부 : 240~260℃

• Head : 240~260℃

• Die : 240~260℃

▲사용 Resin

MI 7.0~15 사이의 Homo 혹은 Random Copolymer가 바람직하다.

▲가공조건에 따른 물성의 변화

냉각수를 고속으로 주입하면 Chill roll 표면온도가 내려가며 급냉으로 인한 필름투명이 좋아진다. 과도하게 급냉을 시킬 경우 필름에 주름이 잡힐 수도 있다. 냉각이 잘되지 않는 경우 투명성은 떨어지며 Slip성은 좋아진다. 동일한 두께의 필름을 제작했을 경우 Take up roll의 speed가 감소하면 Extruder 내의 체류시간의 증대로 인한 Mixing상태가 좋아지며, 적절한 수지의 열화로 인한 비결정 영역이 증가함에 따라 냉각효과가 증대되어 투명성이 증가하는 효과가 있다.

③ 2축 연신 필름 성형법

2축연신 필름 성형법에는 플랫 필름법, 인플레이션법 등이 있다. 현

재 폴리프로필렌 2축연신 필름의 공업적 성형법은 거의 플랫 필름법에 의한 것이며 그중에서도 2단 2축 연신법에 의한 경우가 많다.

0.1~2mm 두께의 sheet로서 연신을 쉽게 하기 위해서는 결정화도가 낮아야 하며 sheet는 수냉롤, 수조롤, 수조 등에서 급냉하여 세로 연신은 2조의 님롤의 속도를 변경함으로써 이루어진다. 가로 연신에 사용되는 tenter에는 체인과 레일이 잇따라 순환하고 체인에 필름을 유지하기 위한 클립이 설치되는 것이 일반적이다.

인플레이션법은 장치비가 싸고 양 side의 로스가 없으나 균일한 두께의 필름을 얻기가 곤란하고 고속 가공이 어려운 문제점이 있다.

당사에서는 가공성 및 치수안정성이 뛰어나고 투명성, stiffness, slip성, antiblocking성이 뛰어난 5014L grade가 생산되고 있으며 용도에 따라 인쇄증착용, Paper Lamination 용, 증착용, 엘범용, 무정전용, Capacitor용 등을 비롯하여 MAT용 MP, Pearl MP 및 증착적성을 향상시키는 PB MP를 비롯하여 고객의 요구에 적합한 다양한 grade가 개발되어 있다.

2축연신 장치에 요구되는 특성으로 ▲최대배향의 균형이 잡히거나 거의 같은 균형을 한 필름을 만들 것 ▲연신온도는 정확하게 제어할 수 있어야 할 것 ▲고속으로 연신할 수 있어야 할 것 ▲필름의 전장 및 전폭에 대하여 연신에 균일하여야 할 것 ▲스크랩 및 모서리 조각을 최소화 하여야 할 것 등이 있다.

2) Flat Yarn 성형법

Inflation 법 또는 T-Die법에서

우선 약간 두터운 필름을 성형하고 이것을 필름의 길이방향으로 2~50mm 간격으로 미세하게 절단한 후에 가열하여 연신한다. 충분히 연신한 후 필요에 따라 열세트하여 실을 1개씩 보빈에 감는다. 성형속도는 연신후에 100~300m/min, 계열당 추수는 최고 70추 정도, 연신배율은 4~12배 정도이다.

Flat Yarn의 성형가공 공정에는 원단 성형 공정에서 시작하여 와인더에 이르기까지 인라인으로 실시하는 방식과 원단성형 공정과 연신, 와인더 공정을 분리하는 방식이 있는데 최근에는 인라인 방식이 많다.

당사의 압출연신 grade는 연신일반용 5014와 고감도를 자랑하는 5012가 있으며, 자외선 노화방지 효과가 우수한 5014U, 5012U가 다양한 용도의 제품생산에 적합하게 생산되고 있는데 압출시의 가공성, 연신가공성, 강도, 내마모성, 내흡습성

및 내열성 등 우수한 특징을 가지고 있다.

① 원단성형법에 따른 특성

Flat Yarn의 물성과 생산성은 원료수지의 선택, 원단성형, 연신배율에 의해 결정된다.

Slitting은 면도날, 회전날 등을 coter에 끼워 계산된 간격으로 절단하여 가열된 연신장치에 의해 연신한다.

연신장치는 습식과 건식이 사용되는데 폴리프로필렌은 고온으로 유지할 필요성 때문에 건식이 주로 사용된다. 열세트 온도는 연신온도보다 약간 낮게 하여(80~120℃) 설정한다.

② 가공조건에 따른 물성의 변화

동일 연신비에서는 분자량이 클수록 강도가 커지고 Slitting된 원단의 폭과 두께의 비가 클수록 강도는 높아지는 경향을 보이며 연신속도가 빠를 경우는 두께가 다소 두꺼운 편이

단사가 적다.

일반적인 가공조건에 따른 물성변화는 [표 2]에서 보는 바와 같다.

3) Fiber 성형

Fiber 성형재료로서의 폴리프로필렌의 특성은 인장강도, 연신성, 가공성, 작업성, 내약품성, 내구성이 우수하며 화학섬유중 가장 가벼운 특징을 가지고 있다.

당사가 고객에게 생산공급하는 섬유 grade인 5016H, 5030은 용도에 따라 적절한 분자량, 분자량분포의 제품생산이 가능하며 섬유용으로서 매우 우수한 제품의 공급이 가능하다. 5016H는 일반용도를 비롯하여 staple fiber, BCF용 등에 사용되고 있으며 또한 부직포와 같은 고속방사에 적절한 고유동성 Grade인 5030 등과 같은 다양한 제품을 생산보급하고 있다.

① 방사조건

- 압출온도 : 220~260℃
- 연신온도 : 100~130℃
- 연신비 : 3~5
- 어닐링 온도 : 100~130℃
- 냉각온도 : 15~40℃

일반적으로 방사조건에는 압출온도, 속도, Draft, 냉각 등이 있으며 이들은 방출된 미연신사의 분자량, 분자량분포, 배향도, 결정 형태에 영향을 준다. 이 미연신사의 성질은 다음 공정인 연신성에 영향을 미치며 최종제품의 성질을 크게 좌우하므로 방사조건은 매우 중요하다. 압출온도가 높을 때는 분자량의 저하 및 분자량 분포가 좁아지며 배향도는 작아진다.

또한 Draft를 크게할 때나 냉각조건을 서냉으로 할 때는 배향, 결정화

[표 1] 원단성형법에 따른 특성

성형방법	특징
Inflation 공냉법 수냉법	연신성 양호, 무광성 Yarn, 열수축이 적음 연신성 양호, 광택 양호, 강도 강함
T-Die 롤 냉각 수조 냉각	수지의 손실이 크다, 연신성 약간 불량 성형속도가 빠름, 강도 강함

[표 2] Flat Yarn의 품질과 연신조건 및 열세트 조건과의 관계

조건	강도	신도	열수축	세로분할	강성
연신온도	↘	↗	↘	↗	↘
연신배율	↗	↘	↘	↗	↗
연신속도	↘	↗	↘	↗	↗
열세트 장력 온도시간	→	↗	↘	↗	↗

