

폴리우레탄의 반응사출성형(RIM)공정의 공학적 해석

김진곤 · 김성철

한국과학기술원 화공과

(1982년 9월 20일 접수, 1982년 12월 3일 심사완료)

요약 : 폴리우레탄의 반응사출성형(Reaction Injection Molding)공정을 공학적으로 해석하였으며 이의 모사를 통하여 금형에서의 위치 및 시간에 따른 온도 및 전환율을 계산하였고, 각 변동인자들(반응속도, 충전속도)의 영향을 검토하였다. 폴리우레탄은 dibutyltin dilaurate(T-12)를 촉매로 한 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)와 평균분자량 752인 poly(propylene glycol) (PPG)의 반응시스템이었으며 단일실험을 통하여 반응속도상수, 활성화에너지, 반응속도차수등을 실험적으로 구하였다. 컴퓨터모사에 의하여 일정한 벽온도일때의 금형내의 온도등고선과 전환율등고선을 구하였으며, 반응속도상수가 충전완료시의 전환율과 온도에 미치는 영향을 고찰하였다.

1. 서 론

반응사출성형(Reaction Injection Molding) 공정은 최근에 개발된 고분자 가공방식으로서 단량체에서 고분자로의 중합과정과 성형과정이 동시에 일어나는 가공방식이며, metering, 혼합, 금형충전, 경화, 금형분리단계로 나눌 수 있다^{1,2}. RIM공정의 대표적인 반응시스템으로는 반응이 빨리 이루어지는 폴리우레탄 시스템이 있으며 Krauss-Maffei³등이 상업적으로 개발하였고 현재 불포화 폴리에스터, 에폭시, 나일론 6등의 응용도 이루어지고 있다.

RIM공정은 반응물질이 단량체이거나 프리폴리머이므로 낮은 압력으로도 사출이 가능하며, 성형하기 위하여 고분자를 녹이는 단계가 없으므로 막대한 에너지를 절약할 수 있고, 균일한 조성을 얻는데 용이하므로 큰 부피의 물체를 만드는데 쉽게 사용될 수 있는 장점이 있다³.

이러한 잇점때문에 RIM공정은 공업적으로는 널리 쓰이지만 이 성형공정에 대한 이론적 해석

은 거의 이루어지지 않았고 이와 관련된 분야로서 많은 해석이 이루어진 분야는 주로 반응성이 없는 고분자 물질을 사출성형할 때의 충전형태, 열전달문제 및 注射공정의 온도나 농도변화를 다루는 것이었다⁴.

RIM공정은 충전하는 동안의 유체의 흐름이 있을 뿐 아니라 반응열에 의한 비등온성 조건이 필요하게 되고 시간과 온도등에 따르는 점도변화가 고려되어야 한다. 따라서 본연구에서는 반응물이 금형에 충전될 때부터 시작하여 충전이 완료된 후의 온도와 농도변화를 다루는 모델을 세워 컴퓨터 모사에 의하여 변수들이 미치는 영향을 조사하였고 실험적으로 RIM장치를 제작하여 충전될 때까지와 그 이후의 온도변화를 측정하여 보았으며 모사결과와의 비교검토는 다음기회에 하고자 한다.

2. 모델설정 및 컴퓨터 모사 결과

2.1 모델설정

본 모델에 사용된 금형형태는 Fig 1과 같이

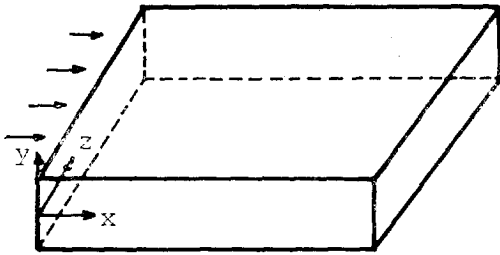


Fig. 1. Mold Type.

두께에 비해 길이 및 폭이 크고 y, z 단면 전체에서 반응물이 주입되는 형태이다. 모델에서 중요한 가정으로는 유량이 일정하며, $y=0$ 에서 대칭이며, z 방향으로 온도와 농도변화가 없고, $x=0$ 에서는 전환율이 0이라는 것이다. 먼저, 반응 및 물질수지식은 폴리우레탄 반응이 이소시아네이트와 폴리올이 반응하는 시스템이므로 두 물질의 초기농도를 같게 하여 (1)식과 같이 표현된다.

$$\delta\phi/\delta t = -v_x \frac{\partial\phi}{\partial x} + RR/Co + D \cdot \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} \dots\dots\dots (1)$$

(1)식에서 확산항은 반응항에 비하여 매우 작으므로 무시하였고⁵ 또한 반응을 비가역적 Arrhenius형태로 생각하여 (1)식을 정리하면 (2)식과 같이 된다.

$$\delta\phi/\delta t = -v_x \frac{\partial\phi}{\partial x} + RR/Co \dots\dots\dots (2)$$

여기서 반응속도식(RR)은 $RR = A \exp(-E/RT) Co^n (1-\phi)^n$ 으로 표현된다.

한편, 운동방정식에 대해서는 Navier-Stokes 방정식에서 보디포스를 무시하고 금형길이의 방향으로만 속도를 가지는 일차원유체로 취급한다. 따라서, 속도는 x 축 성분만을 생각하고 y 축에 따라서 달라진다. 위의 두가정으로부터 x 축의 운동방정식을 세우면 (3)식이 된다.

$$\rho \frac{\partial v_x}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\eta \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) \dots\dots\dots (3)$$

경계조건은 벽쪽에서의 no-slip조건과 $y=0$ 에서 대칭성 조건을 사용한다.

에너지수지식을 x 방향에 대하여 세우고 가정으로서 금형이 충전될 때까지는 x 방향의 열전도는 x 방향의 대류나 y 방향의 열전도에 비해 무시된다는 것을 이용하면 (4)식과 같이 된다.

$$\rho C_P \frac{\delta T}{\delta t} = -\rho C_P v_x \frac{\partial T}{\partial x} + k \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$$

$$+ \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right)^2 + RR(-\Delta H) \dots\dots\dots (4)$$

경계조건으로는 금형벽 경계선에서는 금형 안쪽의 유체와 금형 바깥에 있는 열전달 매체사이에 정상상태의 열유동이 유지되는 (5)식의 조건을 채택한다.

$$\frac{\partial T(x, H, t)}{\partial y} = -\frac{U}{k} [T(x, H, t) - T_w] \dots\dots\dots (5)$$

(5)식은 금형자체의 두께를 통한 열전달이 고려된 열전달방정식이 추가되지 않고 총괄열전달 계수를 조절하여 금형 두께나 재질변화의 효과를 내재한 것이다.

점도에 대하여 살펴보면, 점도는 온도, 분자량, 전단 변형을 및 유체를 Power-Law 유체로 가정할 때의 흐름지수에 따라 달라지기 때문에 실험에 의해 구하는 것이 어려우므로⁶ 본 모델에서는 온도, 분자량, 전단변형율이 점도에 미치는 영향을 고려할 수 있는 Carreau 모델을 사용하였다⁷.

$$\eta = \eta_0 [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{\frac{1-n}{2}} \dots\dots\dots (6)$$

여기서 λ 는 곡선맞춤변수로 $\lambda = \lambda_0 \eta_0 (\bar{M}_w)^{0.75} / \rho T$ 로 표현되고, η_0 는 전단변형율이 0일때의 점도이며 (7)식과 같이 표현된다.

$$\eta_0 = \alpha_i (\bar{M}_w)^{\beta_i} \exp[E_V(\bar{M})/RT] \dots\dots\dots (7)$$

(7)식에서 $E_V(\bar{M}) = \delta_i \exp(-\epsilon_i / \bar{M}_n)$ 이며 i 는 고분자내의 얽힘(entanglement)이 없는 분자량일 때 $i=1$, 얽힘이 일어날 때 $i=2$ 의 값을 갖는다. 따라서 분자량범위에 따라 점도의 분자량 의존도 β_i 가 달라진다. 즉 얽힘이 일어나는 최소분자량을 M_e 라 하면 $\bar{M}_w \leq M_e$ 일 때는 $i=1$, $\beta_1=1$, $\delta_1 = E_{V0} \exp(\epsilon_1/M_0)$, $\epsilon_1 = M_0 \left(\frac{M_e + M_0}{M_e - M_0} \right) \ln \left(\frac{E_{V0}}{E_{V0}} \right)$ 이고, $\bar{M}_w > M_e$ 일 때는 $i=2$, $\beta_2=3.4$, $\delta_2 = E_{V0}$, $\epsilon_2=0$ 으로 된다. 한편, 충전이 완료된 후의 온도, 전환율의 시간에 따른 변화를 보면, 유체 흐름이 없으므로 (2)식과 (4)식의 물질 및 에너지 수지식만 남게되므로 (8), (9)식들과 같이 된다.

$$\delta\phi/\delta t = RR/Co \dots\dots\dots (8)$$

$$\rho C_P \frac{\delta T}{\delta t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + RR(-\Delta H) \dots\dots\dots (9)$$

(9)식에서 $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ 은 $\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$ 에 비해 작지만 초

기 조건에서 x 위치에 따라 온도분포가 다르기 때문에 추가되었다. 여기서 초기 조건은 충전이 완료된 시점의 온도와 전환을 분포를 이용한다.

2.2 컴퓨터 모사 결과

2.2.1 기초실험 및 조건

본 모델에 사용된 폴리우레탄 시스템의 모든 상수는 실험이나 문헌을 통하여 구했으며 기초조건은 Table I 과 같다⁸.

Table I 에서 밀도, 열용량등은 온도 및 시간에 따라 달라지므로 평균값을 취하였다. 반응열과 열용량은 DSC (DuPont Model 910 및 TA model 990)를 사용하여 구하였으며 실험결과를 밀도 = 1.0 gr/cm³, 열용량 = 0.5 Cal/gr^oK, 반응열 =

-25kcal/mole이었다. 한편 주입반응물의 점도는 60°C에서 Brookfield viscometer로 측정하였으며 1.0 poise로 나왔다. 위의 조건 및 (2), (3), (4)식을 연립사용하여 속도등고선(contours), 온도등고

Table I. The Base Conditions for Computer Simulation

Parameter	Value	Units	Measurement or ref.
Density	1.0	gr/cm ³	Measured
Heat capacity	0.5	cal/gr-°K	Measured
Heat of Polymerization	25.0	Kcal/mole	Measured
Feed viscosity	1.0	poise	Measured
Mold length	20.0	cm	
Mold thickness	0.5	cm	
Mold width	4.0	cm	
Fill time	10.0	sec	
Feed concentration	1.0	mole/lit	
Feed temperature	60	°C	
Heat transfer fluid temperature	60	°C	
Reaction rate constant at 60°C	0.1 (lit/mole) ⁻¹ sec ⁻¹		
Thermal conductivity	0.0005 cal/cm-sec-°K	(7)	
Overall heat transfer coefficient	0.00001 cal/cm ² -sec-°K	(7)	
Viscosity activation energy for polymer	15.0	Kcal/mole	(7)
entanglement M.W.	10000	gr/gr-mole	(7)
Lamda parameter	0.01	$\frac{\text{gr-}^{\circ}\text{K-sec}}{\text{cm}^3\text{-poise}}$	
		$\left(\frac{\text{mole}}{\text{gr}}\right)^{0.75}$	(7)

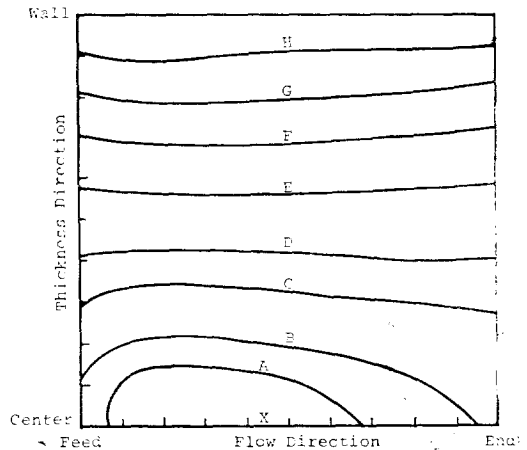


Fig. 2. Velocity contours for the base case at fill time.

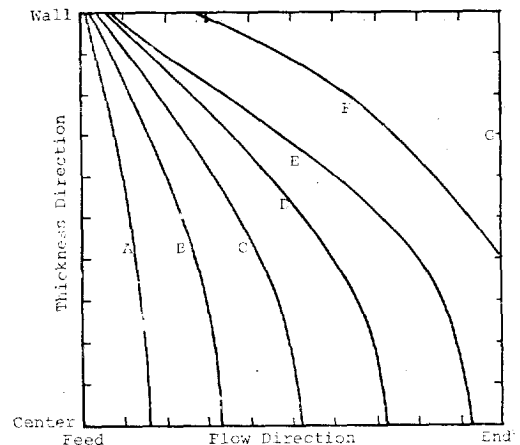


Fig. 3. The conversion contours at fill time for the base case.

선 및 전환율에 대한 다음의 모사결과를 얻었다.

첫째, 충전완료시점의 속도등고선을 Fig. 2에 나타내었는데 Fig. 2에 표시된 좌표는 실제로는 x 축방향=20cm, y 축방향=0.25cm를 각각 1로 표준화한 것이다. Fig. 2에서 주목할 사실은 중심선 부근에서 x 축 방향의 속도변화가 생긴 것이다. 그 이유는 운동방정식에서는 $\partial v_x / \partial x = 0$ 를 가정했는데, 실제로는 급형충전시 x 축으로 전환율에 따라 점도가 달라지므로 일정한 유량을 만족시키기 위하여 $\partial p / \partial x$ 값이 변하기 때문이다. 그러

나, $\partial v_x / \partial x = 0.03 \text{sec}^{-1}$ 로 점도항 또는 압력항에 비해 각각 1/60, 1/100정도 밖에 되지 않기 때문에

에 $\frac{\partial v_x}{\partial x} = 0$ 의 가정은 타당하다고 생각된다. 둘째로 충전완료 시점의 전환율 및 온도등고선을

표시하면 Fig. 3, Fig. 4와 같다. 두 그림 모두 중심선에서 벽쪽으로 뒤틀림이 있는데 이것은 유체가 중심선쪽에서 빨리 움직인 결과이며 비록 fountain flow 효과를 고려했지만 벽쪽의 유체 체류시간이 중심선보다 증가하기 때문이다. 한편 충전완료시점에서 최대 전환율이 관찰된 지점 (Fig. 3의 G)에서 (8), (9)식을 사용하여 계산된 충전후의 전환율 변화와 최고온도가 관찰된 지점

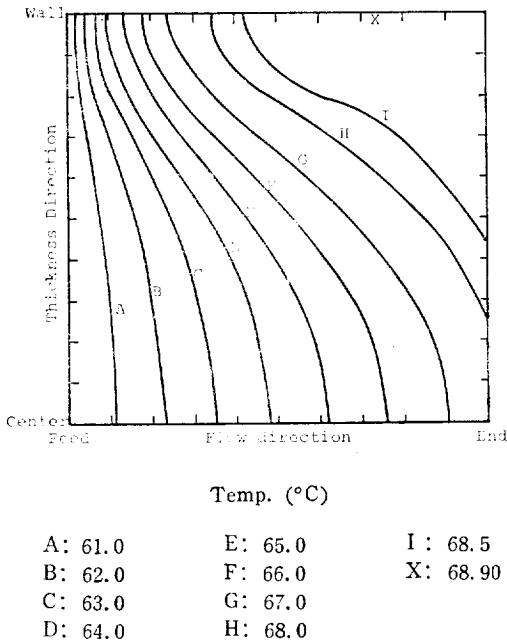


Fig. 4. Temperature contours for the base case at fill timp.

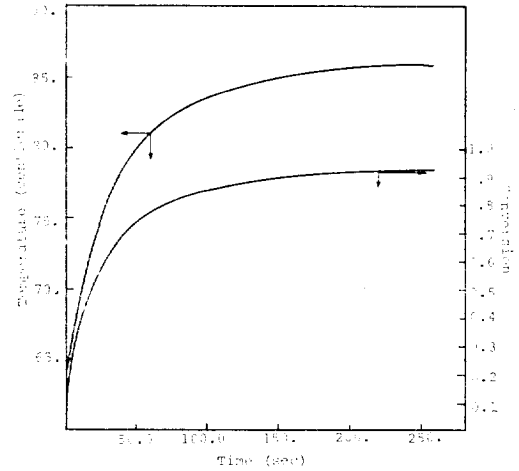


Fig. 5. Conversion and temperature *versus* time at G (Max. conversion point in fig. 2.1.4) & X (Max. temperature point in Fig. 2.1.5).

Table II. Combined Effect of Reaction Rate Constant(k_f) at T_0 and Fill Time on Conversion, Temperature and Velocity

Fill Time	1.0	5.0		10.0			20.0	
k_f	1.0	0.1	0.2	0.1	0.2	0.5	0.1	0.2
C_f max	0.3498	0.2118	0.3497	0.3497	0.5186	0.7289	0.5186	0.6811
T_f max	69.29	65.41	69.03	68.92	73.40	79.78	73.23	73.25
V_f max	63.72	12.43	12.76	6.380	6.591	7.140	3.297	3.433
$P_{\max} \times 10^6$	3.608	0.5274	0.4464	0.3227	0.4464	0.8512	0.222	0.3375

(Fig.4의 X)에서의 충전후의 전환율변화를 Fig.5에 표시하였는데 처음 10초동안 급격히 증가하는 경향을 보여주었다.

2.2.2 반응속도상수와 충전시간의 복합효과

반응속도상수의 변화효과는 $k = k_0 \exp(-E/RT)$ 에서 k_0 값을 변화시켜 구했으며 주입시의 온도가 T_0 일때 반응속도상수를 k_f 라 하며 $k_f = k_0 \exp(-E/RT_0)$ 로서 표시하였다.

반응속도상수 k_f 와 금형충전시간이 금형의 충전이 완료되는 순간의 최대전환율, 최대온도, 최대속도(max. velocity)에 미치는 영향을 Table II에 표시하였다. Table II에 나타난 바와 같이 충전시간이 일정할 때는 k_f 가 증가할수록, k_f 가 일정할 때는 충전시간을 길게할수록 최대전환율 및 최대 온도가 증가하였으며 충전시간과 k_f 의 곱이 같으면 전환율등고선이 Fig.6에 나타난바와 같이 거의 같았다. 따라서 충전시간과 k_f 는 거의 같은 크기로 전환율에 영향을 미친다. 위의 결과로부터

충전시간을 단축시켜 그 결과로서 생산성을 높이기 위해서는 촉매의 양을 증가시켜 k_f 를 증가하는 것이 효과적이겠지만 높은 k_f 에서는 짧은 시간동안에 반응이 진행되어 점도가 빨리 증가하기 때문에 충전하는 압력이 커야하는 단점이 있다. Table II에서 충전시간이 10초, $k_f=0.1$ 인 경우와 충전시간이 1초, $k_f=1.0$ 인 경우와 비교하면 Fig.6에서와 같이 최대전환율, 최대온도는 거의 같다. 따라서 충전시간이 1초, $k_f=1.0$ 인 경우가 충전시간이 10초, $k_f=0.1$ 인 경우보다 충전시간이 작기 때문에 생산성을 높일 수 있으나, 충전시 필요한 최대압력은 후자보다 Table II에 나타난 바와 같이 11배 커야 된다.

따라서, 생산성과 압력비용을 고려하여 최적조건을 구해야 된다.

3. 실험

본 연구에 사용된 폴리우레탄 원료로서 한국 폴리올의 poly(propylene glycol) (KDNIX PP-750, OH=149)과 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) (Mitsui Nisso Urethane, Japan)를, 촉매로는 dibutyltin dilaurate (T-12, M&T Chemicals, U.S.A.)를 각각 사용하였다.

폴리우레탄 반응속도식은 단열상태에서 반응에 따른 온도의 상승을 측정함으로써¹⁰ 혹은 잔존의 이소시아네이트 말단기의 농도를 dibutylamine적정법에 의해 측정함으로써¹¹ 각각 구하였다.

점도는 단열상태에서 Brookfield점도계를 사용하여 일정한 시간 간격으로 측정하였다.

RIM장치는 syringe pump (Sage Instrument, U.S.A.)를 원료의 계량(metering)공급에 이용하였고 혼합기는 원통형 모양의 아크릴로 제작하고 그 안에 magnetic stirrer를 넣어 반응물질들이 혼합될 수 있도록 하였다.

금형은 아크릴로 제작하여 유체흐름의 파악을 쉽게하였고 Fig.7과 같이 직사각형이 아닌 길쭉은 삼각형 형태를 가지는 오각형으로 만들었다. 그이유는 금형을 사각형으로 만들어 작은 구멍으로 반응물질을 공급하면 Kamal등이¹² 밝힌 것과 같이 처음부분에서는 z방향의 변화가 생기므로 이의 해석이 어렵기 때문이다.

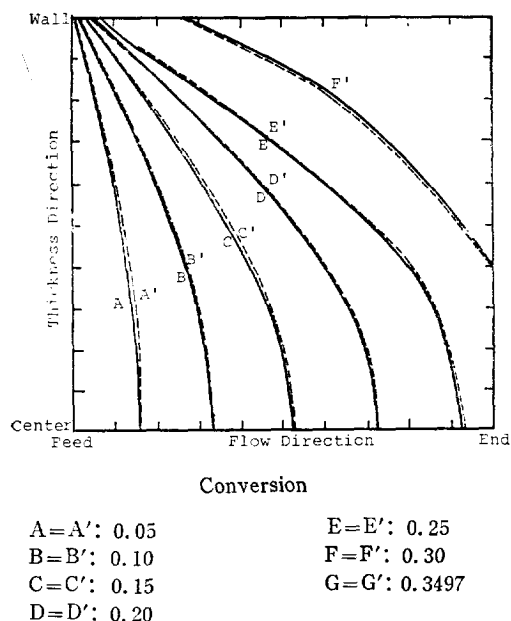
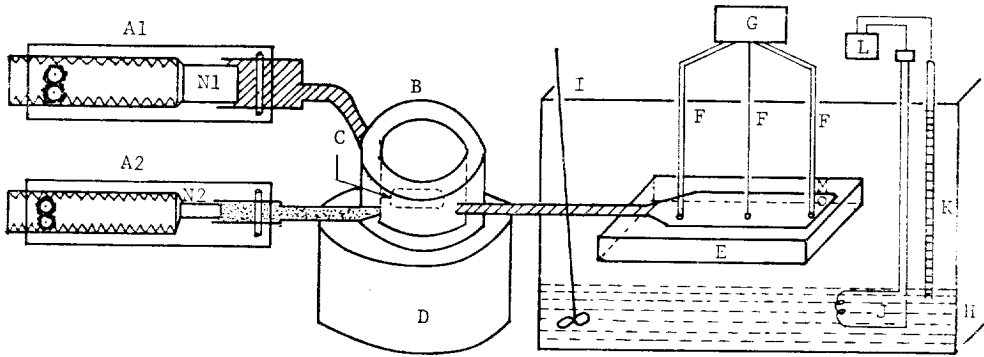


Fig. 6. Conversion contours at fill time with different rate constant at T_0 and fill time(flow rate).

— : fill time=10 sec(flow rate=4cm³/sec), rate constant at T_0 (k_f)=0.1
..... : fill time=1.0 sec(flow rate=40cm³/sec), rate constant at T_0 (k_f)=1.0

폴리우레탄의 반응사출성형(RIM)공정의 공학적 해석



- A 1 Syringe Pump for PPG & Catalyzed Mixture
 A 2 Syringe Pump for MDI
 B Mixer Made of PMMA (Cap.=10.6 cm³)
 C Magnetic Bar
 D Magnetic Stirrer
 E Mold Made of PMMA
 F Thermocouple (Type J)
 G Strip Chart Recorder

- H Water Bath
 I Stirrer
 J Heater
 K Thermometer
 L Temperature Controller
 M Vent Hole
 N1, N2 Syringes

Fig. 7. The schematic diagram of reaction injection molding apparatus.

위 금형을 이용하여 금형내의 각 위치에 따른 온도변화를 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 반응속도 및 점도 변화

단열상태에서의 온도변화는 Fig.8에 표시하였으며 이것을 토대로 반응속도식을 멀티플 리니어

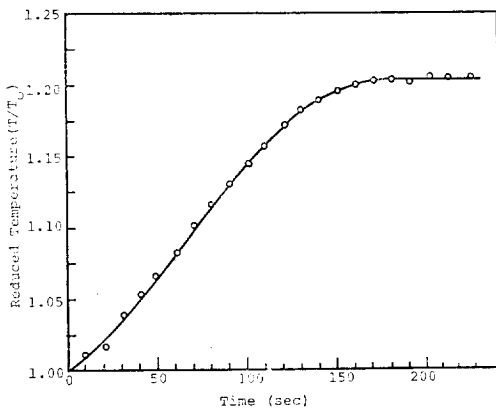


Fig. 8. Adiabatic temperature rise for polyurethane reaction (catalyst T-12: 0.0738 mole%/1 mole PPG, $T_0=60^\circ\text{C}$).

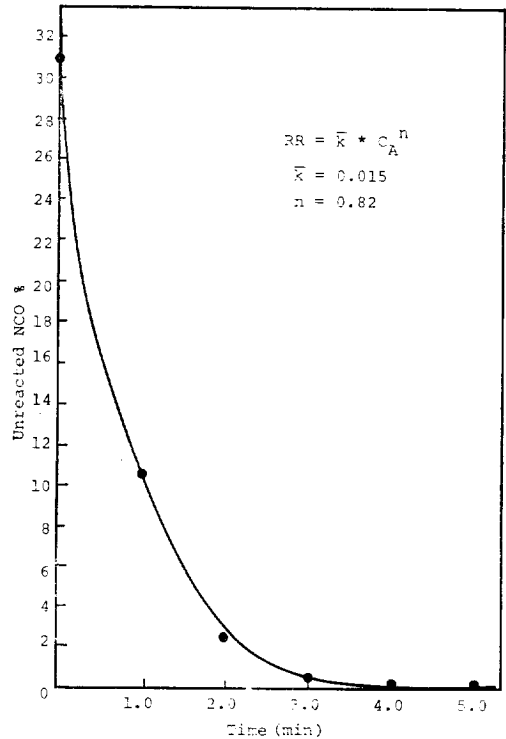


Fig. 9. Polyurethane conversion versus time for NCO/OH=1.0 by titrating unreacted NCO.

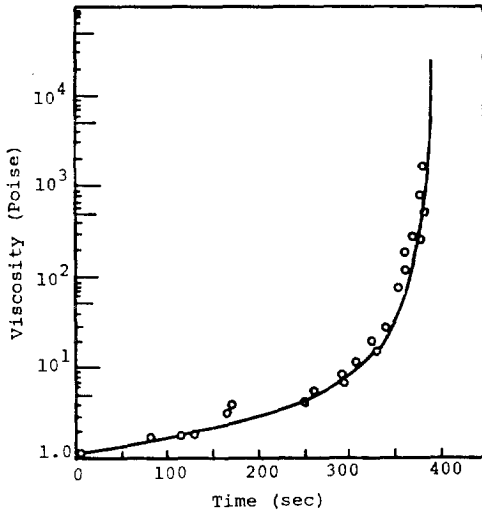


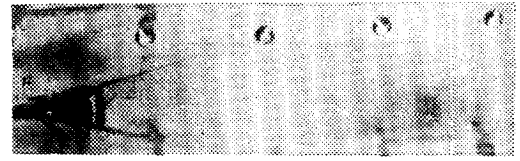
Fig. 10. Viscosity variation with time in adiabatic reaction of polyurethane ($T-12$: 0.0738 mole/mole PPG, T_g : 60°C).

리그레슨⁸ 방법으로 구하면 $RR = (5.06 \times 10^5) \exp(-10,30/RT) C_0^{0.808} (1-\phi)^{0.808} \dots (10)$ 이 된다. 미반응 NCO를 측정하여 구한 전환율을 Fig.9에 표시하였으며, 점도변화는 Fig.10에 나타냈다. Fig.8과 Fig.9 및 Fig.10을 비교하면 겔화시간(Fig.10으로 부터 370초)은 최고온도에 도달하는 시간(Fig.8로 부터 180초)보다 훨씬 늦었으며 Fig.9에서 보면 반응이 거의 진행된 후에 점도가 급격히 증가하는 것을 암시해 준다. 이것은 축합중합반응기구에서 반응 말기에 분자량이 급격히 증가하기 때문이다.

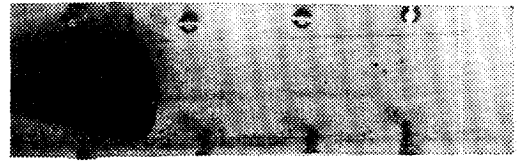
4.2 유체의 흐름

본연구에 사용된 금형에서의 유체흐름을 살펴보면 Fig.11과 같이 삼각형 부분이 끝나는 지점부터는 z 방향의 유체 변화를 무시할 수 있었다. 따라서 y 방향의 속도변화와 선두흐름에서의 금형충전이 중요한 문제가 된다.

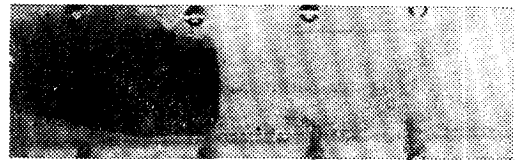
속도방정식에서 두경계조건들중 벽쪽에서의 no-slip 조건과 중심선에서의 대칭성조건을 이용하면 속도는 중심선에서 벽쪽으로 포물선(혹은 quasi-parabolic)형태로 감소된다. 이때 남은 문제는 유체가 금형을 채울 때 어떤 형태-시간에 따른 선두흐름 모양-인가 하는 것이다. Fig.11에



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 11. Actual flow pattern with time

서 보면 선두흐름은 z 방향으로 거의 평평하게 움직이는데 이것은 white¹³등이 용융고분자를 금형에 사출시킬 때의 형태와 같다. 그들은 y 방향의 속도는 중심선쪽이 벽쪽보다 크다고 주장하였다. 여기서는 두께가 얇기 때문에 y 방향의 유체흐름을 완전히 파악하지 못했지만 y 방향으로 평평하게 진행되는 것처럼 나타났다. 그러면, 벽쪽에서의 no-slip조건과 선두흐름형태는 서로 대립되는 현상이 나타난다. 즉 벽 부근에서는 속도가 늦기 때문에 선두흐름이 평평하게 진행하려면 벽쪽을 유체가 채워야 된다. 이런 현상을 설명하는 방법으로는 첫번째 흐름지수가 아주 작은 소이도플라 스틱유체와 같이 벽쪽에서 아주 가까운 거리에서

는 경계면($\delta \ll H$)이 존재하며 이 부분에서는 유체가 2차원이고 그 이외의 부분은 플러그흐름형태가 된다는 설명이며 두번째 해석은 y 축 방향으로 포물선(혹은 quasi-parabolic)형태의 속도변화가 있고 선두흐름이 평평하게 진행하는 것은 fountain flow효과에 의해서 이루어지는 해석이다. fountain flow효과는 선두흐름이 y 축의 평균속도($\int_0^H v_x(y) dy$)로 전진하기 위해서 평균속도보다 빠른 중심쪽의 유체는 선두에 유체가 도달하는 순간 벽쪽으로 이동된다는 현상이다. 본 연구에서는 사용된 폴리우레탄시스템의 흐름지수를 실험적으로 구하지 못했지만 Lipshitz⁶에 의해 poly(ϵ -caprolactone) polyol ($\bar{M}_w$:353, viscosity: 12poise)과 1,6-hexane diisocyanate를 사용한 시스템에서는 반응이 80%에 도달하기까지는 shear thinning효과가 없다는 것을 이용하면 본 시스템도 shear thinning효과가 없다는 것이 유추

된다. 따라서 선두흐름이 평평하게 진행된다는 것은 후자의 주장이 타당하다고 생각된다. 여기서는 이에 따라 fountain flow algorithm을 컴퓨터모사에 적용하였으며 Fig. 12와 같이 먼저 속도분포가 구해지면 평균속도($\int_0^H v_x dy$)를 구하였다. y 축을 30등분하여 속도분포를 각등분의 평균속도로 표시하여 Fig. 12의 (a)와 같이 속도분포를 단계적으로 만든 다음 평균속도보다 큰 지점인 a부터 벽쪽을 채웠다. 벽쪽부분의 유속이 전체의 평균속도보다 낮은 부분은 그 차이를 계속적으로, 평균속도보다 높은 부분인 b,c,d,e,...p,q의 순으로 채운다음 Fig. 12의 (b)와 같이 평평한 속도 분포가 되도록 하였다. 따라서 실제로는 중앙부분에 빠른 유속으로 진출하였던 q부분의 유체는 중앙부분에서 벽쪽으로 컴퓨터 algorithm에 의해 이동되었으며 이런 방식에 의해 no-slip 조건에서의 벽쪽의 유체의 채움이 행하여졌다.

4.3 시간에 따른 금형내의 온도변화

실제 폴리우레탄의 RIM실험을 통하여 금형내의 각 위치에 따른 온도변화를 측정하였으며, Table III과 같이 유량, 촉매를 변화시킨 결과를 Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15에 각각 표시하였다. Fig. 12에서 벽쪽과 중심선쪽의 온도변화를 살펴보면 충전시에는 벽쪽이 높았으나 충전후에는 곧 중심선쪽의 온도가 높아졌는데 이것은 충전후에는 열전도에 의한 열손실만 있고 벽쪽이 중심쪽보다 열손실이 크기 때문이다.

Fig. 13과 Fig. 14를 비교하면 촉매의 양을 증가시키면 온도가 증가하였고 최고온도에 도달하는 시간이 120초에서 95초로 감소하였다. 따라서, 촉매의 양을 증가시키면 반응이 빨리 진행되어 탈형시간이 줄어든다는 것이 예상된다. 한편 같은 농도에서 유량의 영향을 살펴보면 유량이 감소

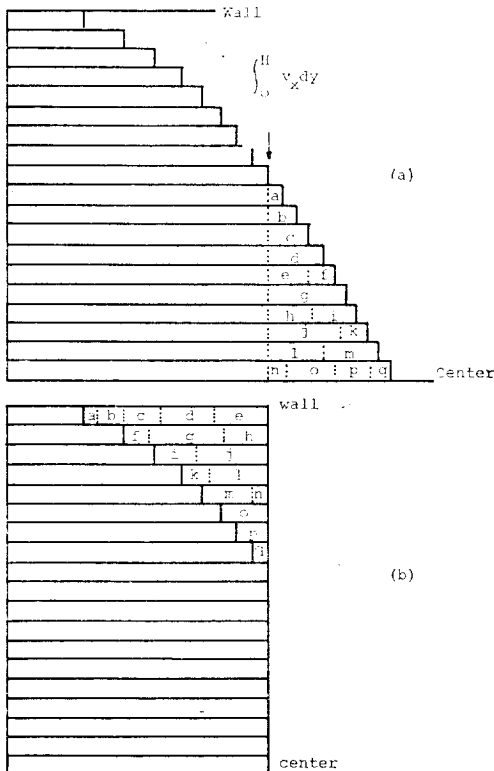


Fig. 12. Fountain flow effect rearrangement
(a) before and (b) after rearrangement.

Table. III. Description of Actual Experiment

	Flow Rate (cm ³ /sec)	Fill Time (sec)	Catalyst Concentration (% mole/ 1mole PPG)
Case 1	2.28	17.5	0.0738
Case 2	2.28	17.5	0.1476
Case 3	1.14	35.0	0.0738

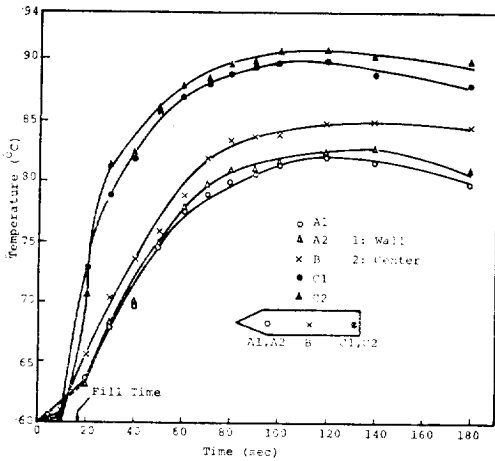


Fig. 13. Temperature vs. time curve for case 1 (flow rate; 2.28cm³/sec, fill time; 17.5sec T-12; 0.0738% mole/mole PPG).

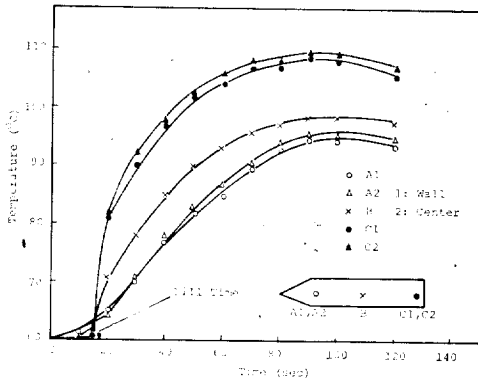


Fig. 14. Temperature vs. time curve for case 2 (flow rate; 2.28cm³/sec, fill time 17.5 sec, T-12; 0.1476% mole/mole PPG)

되면 충전시점에서의 각 점의 온도는 증가하였는데 이것은 유량이 감소하면 충전시간이 증가하여 더 많은 시간동안에 반응한 물질이 금형을 채우기 때문이다. 한편 주입온도에서 충전시점까지의 온도변화는 주입온도에서 충전후 최고온도까지의 변화에 비해 Case1은 23%, Case 2는 31%, Case 3는 46%로 나타나 유량이 감소되거나 촉매의 양이 증가할수록 충전시점까지의 온도변화가 큰 중요성을 가짐을 알 수 있다.

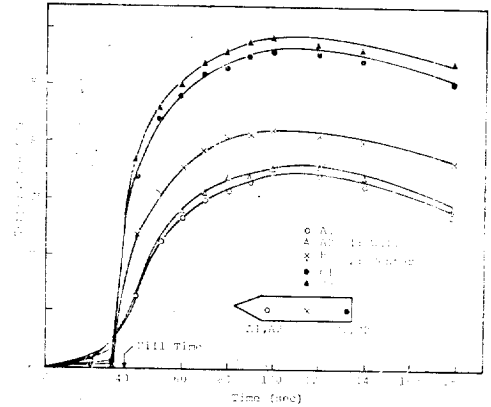


Fig. 15. Temperature vs. time curve for case 3 (flow rate; 1.14cm³/sec, fill time; 35 sec. T-12; 0.0738% mole/mole PPG).

5. 결 론

두께에 비해 길이 및 폭이 큰 직육면체의 금형에 대한 폴리우레탄의 반응사출성형공정을 공학적으로 해석하였고 이의 모사를 통하여 금형에서의 위치 및 시간에 따른 온도 및 전환율을 계산하였다. 한편, MDI와 평균분자량 752의 PPG 및 T-12촉매를 사용하여 단일실험에 의해 반응속도상수, 활성화에너지, 반응속도차수등을 구하였고 시간에 따른 점도변화도 측정하였다. 한편, 위 반응제의 RIM공정을 실험적으로 수행하여 금형내의 위치에 따른 온도를 측정하였다. 본 연구의 중요한 결과는 다음과 같다.

(1) NCO/OH=1인 MDI와 PPG의 반응제에서 T-12의 함량이 0.0738mole%일때의 반응속도식은 $RR = (5.06 \times 10^5) \exp(-10.30/RT) C_D^{0.808} (1 - \phi)^{0.808}$ 이며 단일실험에서 반응시간 180초일때 최대온도 116°C에 달하였다. 한편, 반응시간 370초 이후에 점도는 급격히 증가하였다.

(2) 위의 반응제의 컴퓨터 모사 결과, 온도 및 전환율에 가장 큰 영향을 주는 인자는 반응속도상수와 금형충전시간이었으며, 이들의 곱이 일정할 경우 금형충전시점에서 온도 및 전환율의 분포가 거의 일정한 것으로 관찰되었다.

(3) 실제 실험에서 촉매량의 변화가 금형내 온도분포에 큰 영향을 주었으며 촉매량이 증가할 경우 최고온도에 도달하는 시간이 단축되었다.

(4) 금형충전시 최고온도를 나타내는 지점의 온도변화를 살펴본 결과 주입온도에서 충전시의 온도변화량은 주입온도부터 최고온도까지의 온도 변화량의 20%이었으며 촉매가 증가할수록, 유량이 감소할수록 위의 값이 증가되어 RIM공정은 충전시까지의 온도와 전환율의 변화를 무시하는 注型과는 달리 금형충전시까지의 변화를 무시할 수 없었다.

NOMENCLATURE

A	frequency factor	(lit/mole) ⁻ⁿ sec ⁻¹
C_o	initial conc. of MDI or PPG	mole/lit
C_p	heat capacity	cal/gr-°C
D	diffusivity	cm ² /sec
E	activation energy of reaction	kcal/mole
E_V	activation energy for viscous flow	kcal/mole
E_{V_0}	E_V for feed condition	kcal/mole
E_{Vp}	E_V for polymer	kcal/mole
H	half thickness	cm
$(-\Delta H)$	heat of reaction	kcal/mole
K	thermal conductivity	cal/cm-s-°K
K_f	reaction constant at feed condition= $A \cdot \exp(-E/RT_0)$	(lit/mole) ⁻ⁿ s ⁻¹
$\bar{M}_e$	weight avg. entanglement mol. wt.	gr/gr-mole
$\bar{M}_n$	number avg. mol. wt.	gr/gr-mole
$\bar{M}_0$	molecular weight of feed	gr/gr-mole
$\bar{M}_w$	weight avg. molecular weight	gr/gr-mole
n	reaction order	
npl	flow behavior index	
p	pressure	dyne/cm ²
p_{max}	maximum pressure	dyne/cm ²
R	gas constant	kcal/mole-°K
RR	reaction rate	mole/lit-s
t	time	sec
T	temperature	°C
T_{imax}	max. temperature at fill time	°C
T_o	feed temperature	°C
T_w	temperature of heat transfer	

	medium	°C
U	overall heat transfer coefficient	cal/cm ² -s-°K
v_x	velocity in x -direction	cm/sec
x	flow direction dimension	cm
y	transverse direction dimension	cm
αi	material parameter in viscosity function	poise* (mole/gr) ^{-βi}
βi	exponent of molecular weight in viscosity function	
δi	coefficient in viscosity activation energy function	kcal/mole
ϵi	exponent in viscosity activation energy function	
ν	shear rate	sec ⁻¹
η	apparent viscosity	poise
η_o	zero shear rate viscosity	poise
λ	curve fitting parameter in function	sec
λ_o	material parameter in viscosity function	$\frac{\text{gr-}^\circ\text{K-sec (mole)}^\dagger}{\text{cm}^3\text{-poise lit}}$
ρ	density	gr/cm ³
ϕ	conversion	dyne/cm ²
ϕ_{fmax}	max. conversion at fill time	

Reference

1. Z. Tadmor and C.G. Gogos, "Principles of Polymer Processing," John Wiley & Sons, Inc., (1979).
2. F.M. Sweeny, "Introduction to Reaction Injection Molding," Technomic Publishing Co., Inc., Westport. (1979).
3. R.S. Kubiak, *Plastic Eng.*, Jan., p.35, (1980).
4. E. Broyer and C.W. Macosko, *Polym. Eng. & Sci.*, 18(5), p.382, (1978).
5. E. Broyer and C.W. Macosko, *AIChE J.*, 22(2), p.208, (1976).
6. S.D. Lipshitz and C.W. Macosko, *Polym. Eng. and Sci.*, 16(12), p.803, (1976).

7. J.D. Domine, PhD Thesis, Stevens Institute of Technology, (1976).
8. J.K. Kim, MS Thesis, KAIST, Seoul, (1982).
9. J.D. Domine and C.G. Gogos, *Polym. Eng. & Sci.*, **10**(13), p.847, (1980).
10. S.D. Lishitz and C.W. Macosko, *J. Appl. Poly. Sci.*, **21**, p.2029, (1977).
11. Bruins, "Polyurethane Technology," John Wiley and Sons, Inc., (1939).
12. M.R. Kamal and S. Kenig, *Polym. Eng. Sci.*, **12**, p.294, (1972).
13. J.L. Shitz & H.B. Dee, *Polym. Eng. & Sci.*, **14**(3), p.212, (1974).

Engineering Analysis of Reaction Injection Molding (RIM) Process of Polyurethane

Jin Kon Kim and Sung Chul Kim

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received September 20, 1982; Accepted December 3, 1982)

Abstract: Engineering analysis of reaction injection molding (RIM) process of polyurethane was carried out by simultaneously solving the balance equations of mass, momentum, and energy by a computer simulation. The polyurethane system evaluated was the reaction system of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI) and poly(propylene glycol) ($\bar{M}_n$:752) catalyzed by dibutyltin dilaurate (T-12). Basic data for simulation such as the reaction rate constants and the viscosity variations on time were obtained empirically by running adiabatic reaction. Temperature and conversion profiles at different points of the mold under constant temperature of heat transfer medium were obtained through computer simulation. The effects of reaction rate constant at feed temperature on conversion and temperature at fill time were discussed.