

불포화 폴리에스테르의 반응사출성형(RIM) 공정에 관한 연구

임 순 호 · 김 성 철

한국과학기술원 화공과

(1983년 9월 8일 접수, 1983년 10월 28일 심사완료)

요약 : 불포화 폴리에스테르 수지를 반응사출성형 공정을 통해 가공하고자 할 때 금형 안에서 생기는 여러가지 현상을 예측하기 위하여 간단한 모델을 세운 후 컴퓨터를 이용한 모사를 행하였다. 반응물질로 사용한 불포화 폴리에스테르는 phthalic anhydride, propylene glycol과 fumaric acid를 1 : 2.16 : 1의 몰비로 합성한 물질이었고 methyl ethyl ketane peroxide를 개시제로 cobalt naphthenate를 촉진제로 사용하였다. 반응속도식은 단일반응기를 사용하여 구하였으며 실험적으로 점도함수를 구하여 컴퓨터모사에 사용하였다. 컴퓨터모사에서는 개시제 농도, 충전시간, 금형두께, 총괄 열전달 계수에 의한 영향을 알아 보았다. 또한 실험실적으로 아크릴 금형을 사용한 반응사출성형 장치를 만들어 컴퓨터모사 결과와 비교하여 보았다.

1. 서 론

Reaction Injection Molding(RIM) 공정은 1970 년대에 개발된 고분자 가공방식으로서 일반적인 사출성형과는 달리 단량체에서 고분자로의 중합 과정과 성형과정이 동시에 일어나는 가공방식이며 metering, 혼합, 금형충전, 경화, 금형분리단계로 나눌 수 있다¹⁻³. RIM 공정에 사용할 수 있는 반응시스템으로는 혼합에 의해 활성화되는 폴리우레탄과 nylon 6 등이 있는데 이는 분자들 간의 접촉에 의해 반응이 활성화되므로 혼합장치가 가장 중요하며 또 열에 의해서 활성화되는 물질로는 에폭시, 실리콘, 불포화 폴리에스테르 등이 있다. 이들은 일단 혼합이 되어 금형 안에 들어가면 반응열에 의해 열이 축적되어 반응속도를 증가시키기 때문에 혼합에 의해 활성화되는 물질에 비해 초기의 반응속도가 상당히 느리다.

불포화 폴리에스테르를 RIM 공정에 사용하고자 할 때에는 불포화 폴리에스테르에 무게비로 30% 정도의 스티렌 단량체를 넣어 사용하며 한쪽에는 촉진제로서 cobalt naphthenate나 cobalt octoate

를 넣고 다른쪽에는 개시제로서 methyl ethyl ketone peroxide나 benzoyl peroxide 등을 넣어 이 두가지 물질을 혼합시킴으로써 반응을 개시시킨다⁴⁻⁶. 그런데 개시제를 넣은 반응물질은 안정성이 좋지 않기 때문에 스스로 굳어 버리게 되므로 상업적으로 실용화하기 위해서는 많은 문제점이 내포되어 있다⁷. 고로 안정성이 좋지 않은 반응물질들을 RIM 공정에 사용할 때에는 개시제를 섞기 위한 혼합단계를 따로 설정해 두어야 한다.

RIM 공정은 충전하는 동안의 유체의 흐름을 고려해야 할 뿐 아니라 충전하는 동안에 반응이 진행되어 온도 및 전환율, 점도 등이 변하기 때문에 사출성형이나 monomer casting 공정에 비해 상당히 복잡한 문제들을 포함하고 있다. RIM 공정의 공학적 해석에는 물질, 모멘텀, 에너지 수지식이 필요하게 되고 이 밖에도 반응속도식, 점도의 분자량, 온도, 전단 변형율에 따른 변화식들이 얻어져야 한다.

본 연구에서는 불포화 폴리에스테르 수지에 대해 반응속도식과 점도모델을 실험을 통해 구한 후 금형 내에서의 속도, 온도, 전환율 변화를 다루

는 모델을 세워 반응물질이 금형에 충전되기 시작할 때부터 충전 완료 이후 300초까지의 변화를 컴퓨터 모사를 통해 알아 보았고 실험적으로 RIM 장치를 제작하여 충전될 때까지와 그 이후의 온도변화를 측정하여 모델과 비교 검토하였다.

2. 모델 설정

본 모델에 사용된 금형형태는 Fig.1과 같이 길이가 길고 폭에 비해 두께가 매우 얇은 평평한 판자 모양이며 yz 단면 전체에서 반응물이 주입되는 형태이다. 모델설정에 사용된 기본 가정은 다음과 같다.

- ① 유량이 일정하고
- ② 두께방향(y)으로는 중심선($y=0$)에서 대칭이며
- ③ z 방향으로는 균일하며 온도와 전환율 변화가 없고
- ④ 입구($x=0$)에서는 항상 새로운 물질이 들어오며 전환율은 0이며
- ⑤ Laminar flow이고
- ⑥ x 축 방향으로만 전진($v_y \cong 0, v_z \cong 0$)하는 것이다.

불포화 폴리에스터 수지의 경화반응은 불포화 폴리에스터와 스티렌 단량체의 가교반응인데 스티렌 단량체의 중합반응도 함께 일어나는 복잡한 반응이므로 간단히 n 차의 비가역 반응이라 가정하였으며 반응속도가 온도에 대해서는 Arrhenius 형태를 따른다고 가정하였다. 또 개시제에 대해서는 m 차에 비례한다고 가정하여 실험을 통해 다음과 같은 반응속도식을 얻었다.

$$RR = \frac{dc}{dt} = A \exp(-E/RT) [I]_0^m (1-c)^n$$

여기서 c 는 전환율, $[I]_0$ 는 개시제의 초기농도(phr)이며 A, E, m, n 의 값들은 기초실험을 통해 구하였다.

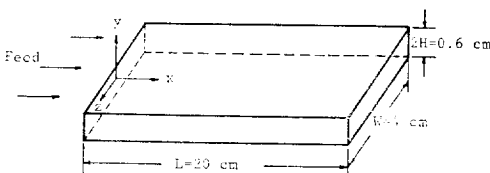


Fig. 1. Mold dimension

분자의 확산을 무시하고⁸ x 축 방향으로만 흐름이 있다는 가정에서 다음과 같은 물질수지식을 세울 수 있다.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v_x \frac{\partial c}{\partial x} + RR$$

윗식을 풀기 위해서는 금형 입구에서의 전환율과 초기의 전환율이 0이라는 조건이 필요하다.

운동방정식에 대해서는 Navier-Stokes 방정식에서 중력과 같은 body force를 무시하고 또 비압축성 유체이며 x 축 방향으로만 흐름이 있다는 가정에 의해 다음과 같이 유도된다.

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

경계조건으로 벽에서의 유체속도가 0인 no-slip 조건과 중심에서의 대칭성 조건을 사용하며 또한 충전단계에서 입구에서의 반응물질이 일정한 조건으로 주입된다는 조건을 사용하였다.

에너지 수지식을 x 방향에 대하여 세우고 가정으로서 금형 충전이 완료될 때까지는 유체흐름방향의 conduction항이 유체흐름방향의 convection항이나 두께방향의 conduction에 비해 작으므로 무시하면 다음과 같이 된다.

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) = k \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right)^2 + RR(-\Delta H)$$

경계조건으로는 중심에서의 대칭조건과 금형벽 경계선에서 금형 안쪽에 있는 반응물질과 금형 바깥쪽에서 일정한 온도(T_w)로 유지되어 있는 열전달 매체 사이에 정상상태의 heat flux가 이루어 진다는 조건을 사용하였다. 즉,

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

여기서 U 는 총괄 열전달 계수이다.

잘 혼합된 반응물질들이 금형의 좁은 폭을 통해 금형내에 주입되는 동안에는 flow front를 제외한 나머지 부분에서는 곧은 path line을 따라 전진한다고 생각할 수 있다. front에서는 복잡한 형태를 보여 주는데 본 모델에서는 fountain flow로 가정하였다^{2,9}. fountain flow란 중심선 근처에서 전진하는 유체가 유체의 front보다 더 빨리 전진하기 때문에 중심선 근처의 유체가 front에

도달하게 되면 유체 진행 방향으로의 속도가 줄어 들고 벽에서의 no-slip조건 때문에 수직 방향의 속도 성분이 생기게 되는 현상을 말한다. fountain flow에 대해서는 여러 사람들이^{2,9,10,11,12} 연구하였는데 특히 Schmidt¹¹는 안료를 사용한 실험을 통해 fountain flow 효과를 보여 주었다. 금형내에서의 stream line을 살펴보면 Fig. 2와 같다^{2,10}.

점도의 증가는 반응사출성형 공정에서 매우 중요하다. 반응물질들이 섞여지면 곧 반응이 시작되어 점도가 증가하기 시작한다. 처음에는 천천히 증가하다가 곧 점도의 증가속도가 빨라져 점도가 무한대로 되어 겔을 형성하게 된다. 일단 겔이 형성되면 금형내에 반응물질의 주입이 불가능하게 되므로 반응점도와 온도에 따른 점도변화가 RIM 공정에서는 매우 중요한 변수이다. 일반적으로 점도는 전환율, 온도, 전단 변형율의 함수이나 Lipshitz와 Macosko에 의하면 점도가 적어도 1000poise까지는 전단 변형율에 무관하다는 사실을 실험으로 보여 주었으므로 본 연구에서도 점도가 금형충전단계에서 10poise 이하이므로 전환율과 온도에 의해서만 변한다고 가정하여 실험적으로 점도함수를 구하였다.

금형충전이 완료되면 유체의 흐름이 없어지므로 모멘텀수지식은 필요없고 물질수지식과 에너지수지식만 남는다. 즉,

$$\frac{\partial C}{\partial t_c} = RR$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t_c} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + RR(-\Delta H)$$

경계조건으로서 중심선에서의 대칭성 조건과 금형입구에서의 단열조건, 그리고 금형벽에서의 열전달 조건을 사용하였다.

컴퓨터 모사에서는 금형을 x축 방향으로 11

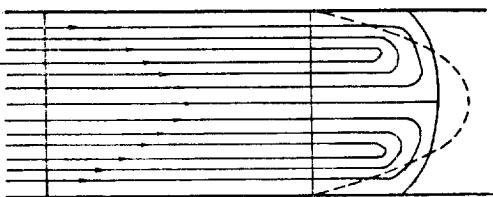


Fig. 2. Streamlines in the front region characteristic of the fountain flow

grid, y축 방향으로 31grid를 나누었으며 컴퓨터 모사에 사용된 flow chart는 Fig. 3과 같다. 즉, 충전단계에서는 x축 방향의 첫번째 grid부터 시작하여 $t=t$ 에서의 전환율, 온도, 속도분포로부터 물질수지식, 에너지수지식, 모멘텀수지식을 사용하여 $t=t+\Delta t$ 에서의 전환율, 온도, 속도분포를 차례대로 구한 후 일정한 유량을 유지시킬 수 있도록 압력구배를 변화시켜 새로운 속도분포를 구하였다. flow chart에서의 K는 편미분 방정식의 nonlinear term을 해결하는 방법에 사용된 것으로 두 단계를 거쳐서 nonlinear term을 해결하였다¹³. 이와같은 방법을 반복하여 front까지 계산하였으며 front를 전진시키기 위해 fountain flow를 계산할 때는 한 grid를 네 단계로 나누어 front를 전진시킴으로써 fountain flow에서의 volume element들의 크기를 줄여 오차를 줄였다. 충전이 완료되면 속도를 모두 0으로 두고 금형충전 이후의 물질수지식, 에너지수지식을 사용하여 전환율분포, 온도분포를 구하였다. 비선형 방정식을 해결하는 데에는 대표적인 방법으로 Asymmetric Finite Difference Method를 이용하거나 Modified Crank Nicolson 방법을 이용하는데 본 연구에서의 금형충전 단계에서는 Modified Crank Nicolson 방법을 사용하였으며 금

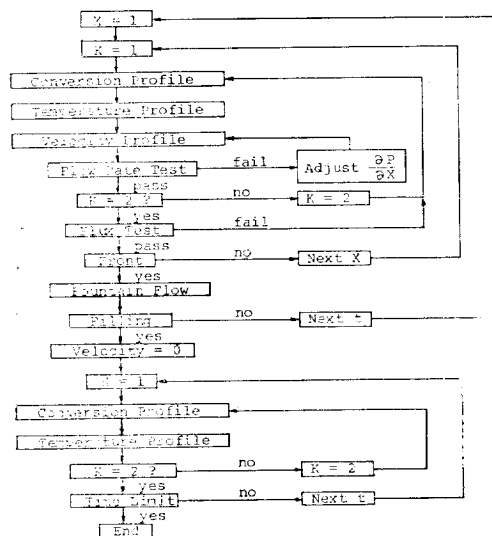


Fig. 3. Flow chart of the computer simulation

형충전 이후에 대해서는 Alternating Direction Implicit Method를 사용하였다¹⁴⁻¹⁶.

3. 컴퓨터 모사 결과 및 고찰

반응사출성형 공정을 통해 불포화 폴리에스터 수지를 가공하고자 할 때 금형충전 이전의 충전 단계와 금형충전 이후의 경화단계에 미치는 변수들 각각의 효과와 복합효과를 컴퓨터 모사를 통해 알아 보았다. 컴퓨터 모사에 사용된 기본조건은 Table 1과 같다. 불포화 폴리에스터 수지의 밀도와 반응열은 실험을 통해 구하였으며 열전도도와 총괄 열전달 계수는 문헌을 통해 구하였다^{17,18}. 반응속도식과 점도에 관한 함수는 기초실험을 통해 얻은 값들을 기본조건으로 사용하였다. Table 1의 기본조건중 충전시간만 10, 20, 30, 40초로

Table 1. Base Condition for the Computer Simulation

Parameter	Value	Units
Density(ρ)	1.12	gr/cm ³
Heat of Reaction($-\Delta H$)	85	cal/gr
Thermal Conductivity(K)	0.00047	cal/cm-sec-°K
Overall Heat Transfer Coefficient(U)	0.001	cal/cm ² -sec-°K
Frequency factor(A)	4.167E+6	sec ⁻¹
Activation Energy(E)	14.09	kcal/gr
dependence of rxn rate on the initial initiator concentration(m)	0.5	
Reaction order(n)	1.5	
Initial initiator concentration($[I]_0$)	0.72	phr
Mold Lenth(L)	20	cm
Mold Thickness(H)	0.6	cm
Mold Width(W)	4	cm
Feed Temperature(T_s)	60	°C
Heat Transfer Fluid Temperature(T_w)	60	°C
Fill Time(t_f)	20	sec

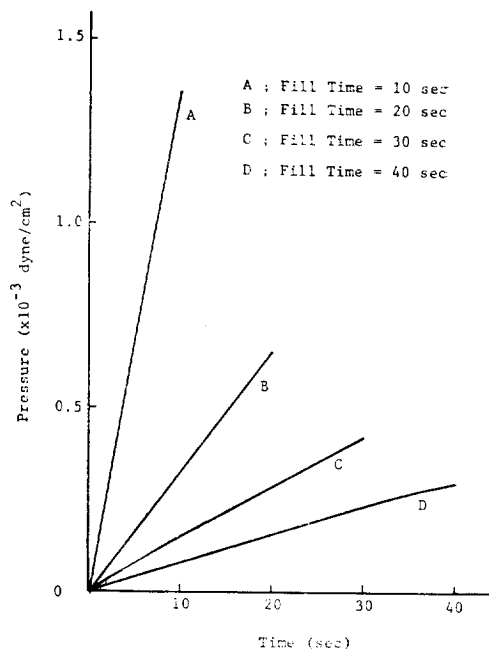


Fig. 4. Pressure rise during mold filling at different fill times

바꾸어 충전시간이 압력에 미치는 효과를 살펴 보았다. Fig. 4는 금형입구에서의 압력변화를 살펴본 그림이다. 충전시간이 40초가 되어도 폴리우레탄의 경우처럼¹³ 금형충전 완료 근처에서 압력이 크게 증가하는 현상은 나타나지 않고 압력이 시간에 비례하여 증가하는 사실을 알 수 있었다. 이는 불포화 폴리에스터 수지가 폴리우레탄처럼 혼합에 의해 활성화되는 물질이 아니라 열에 의해 활성화되는 물질이기 때문에 초기의 반응성이 낮아 충전시간이 40초일 때에도 점도가 크게 증가하지 않기 때문이다. Fig. 5는 충전시간에 따른 금형내에서의 최대압력을 나타낸 그림이다. 충전시간이 20초보다 적어지면 금형내의 최대압력이 매우 커지는 것을 알 수 있었다. 컴퓨터 모사 결과 충전시간과 금형내의 최대압력과 관계를 다음과 같이 유도하였다.

$$P_{max} = 17,337/(t_f)^{1.1}$$

Table 1의 기본조건중 개시제의 초기농도($[I]_0$)만을 0.18, 0.72, 1.63, 2.89phr로 바꾸어 개시제의 초기농도가 금형내에 미치는 영향을 살펴

았다. Fig. 6은 개시제 초기농도가 0.18, 2.89phr 인 경우의 금형충전완료 시점에서의 온도등고선

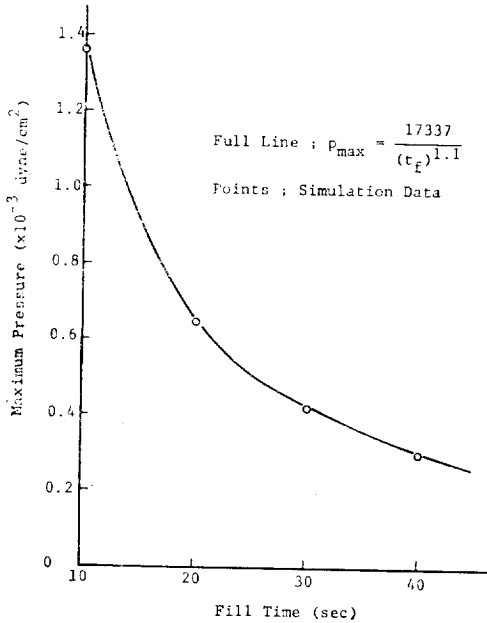


Fig. 5. Maximum pressure vs. fill time

을 비교한 그림이다. 이 그림은 금형의 x 축과 y 축을 normalize한 것으로 실제로는 x 축으로 길고 (20cm), y 축으로 얇은 (0.3cm) 금형을 뜻한다. 개시제의 초기농도를 변화시키면 온도등고선의 형태와 최대온도가 나타나는 위치는 변화가 없으나 개시제 초기농도가 커짐에 따라 금형충전완료 시점에서의 최대온도가 63.2°C 에서 78.4°C 로 크게 증가하는 사실을 알 수 있었다. 전환율도 0.0233에서 0.132로 증가함을 Fig. 7에서 알 수 있었다. Fig. 8과 Fig. 9는 개시제의 초기농도를 바꾸었을때 금형입구로부터 2cm 거리에 있고 두께 방향으로 중심부분($y=0\text{cm}$)의 온도변화와 전환율 변화를 금형충전 시작부터 300초까지 계산하여 비교한 그림이다. 개시제의 초기농도가 커짐에 따라 최대온도가 크게 증가하며 최대온도에 도달하는 시간이 상당히 짧아지는 것을 알 수 있었다. 개시제 초기농도가 커지면 cycle time이 짧아져서 높은 생산성을 얻을 수 있으나 최대온도가 너무 높아지면 반응속도가 빨라져 생성물에 금이 생기는 등 물성이 떨어지므로 적절한 개시제의 양이 존재한다는 사실을 알 수 있었다.

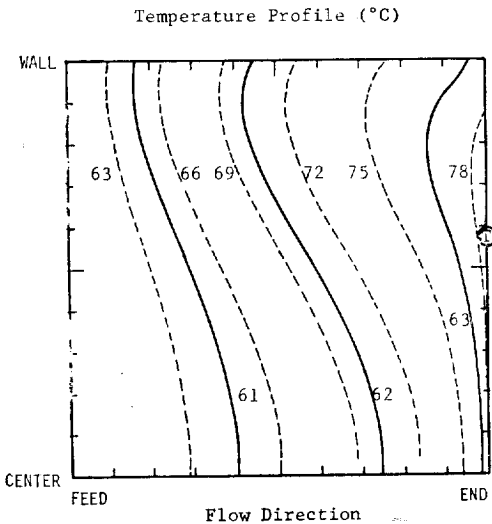


Fig. 6. Temperature contours at fill time with different initiator concentration

— ; $[I]_0 = 0.18\text{phr}$
 ; $[I]_0 = 2.89\text{phr}$
 ⊕ = $T_{f\max} = 63.218$
 ⊙ = $T_{f\max} = 78.4$

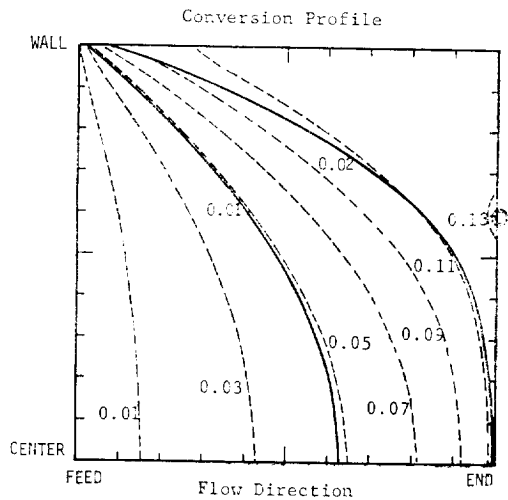


Fig. 7. Temperature contours at fill time with different initiator concentration

— ; $[I]_0 = 0.18\text{phr}$
 ; $[I]_0 = 2.89\text{phr}$
 ⊕ = $C_{f\max} = 0.0233$
 ⊙ = $C_{f\max} = 0.132$

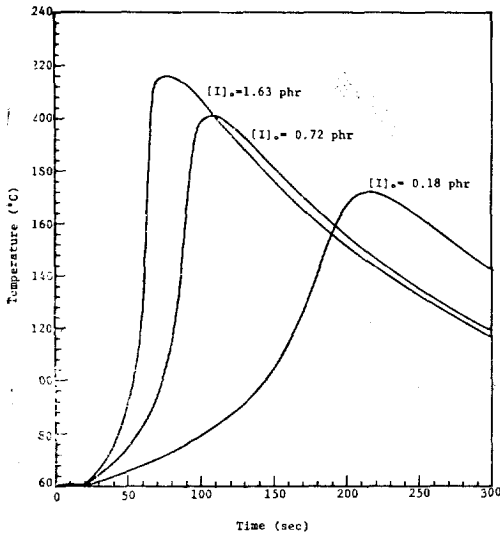


Fig. 8. Temperature profiles at an inlet position ($x=2\text{cm}$, $y=0\text{cm}$) with different initiator concentration

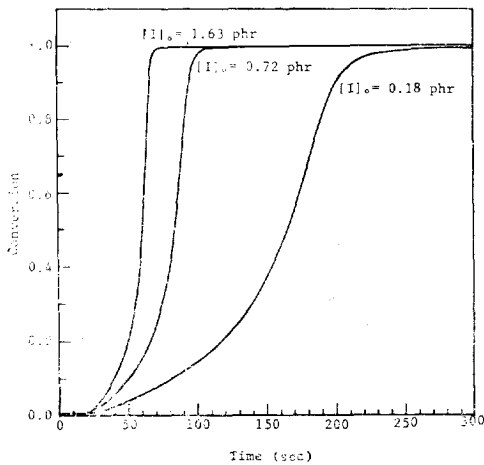


Fig. 9. Conversion profiles at an inlet position ($x=2\text{cm}$, $y=0\text{cm}$) with different initiator concentration

개시제 초기농도와 금형충전시간이 금형충전완료 시점에서의 최대전환율 최대온도 최대속도에 미치는 영향을 Table 2에 표시하였다. Table 2를 살펴보면 충전시간과 $[I]_0^{0.5}$ 의 곱이 같은 값이면 금형충전 완료시점에서의 최대전환율과 최대온도가 거의 같은 것을 알 수 있었다. 이러한 사실로부터 충전시간과 개시제 초기농도가 같은 크기로

Table 2. Combined Effects of Initial Initiator Concentration and Fill Time

Fill Time (sec)	20	10	4	20	40
$[I]_0^{0.5}$	0.424	0.848	2.12	0.848	3.424
C_{fmax}	0.0233	0.0233	0.0234	0.0514	0.0513
$T_{fmax}(^{\circ}\text{C})$	63.218	63.248	63.305	67.108	67.089
$V_{fmax}(\text{cm/s})$	1.5124	3.2047	7.5618	1.5124	0.0571
$P_{max}(\text{dyne/cm}^2)$	679.1	1361	3464	652.7	330.5

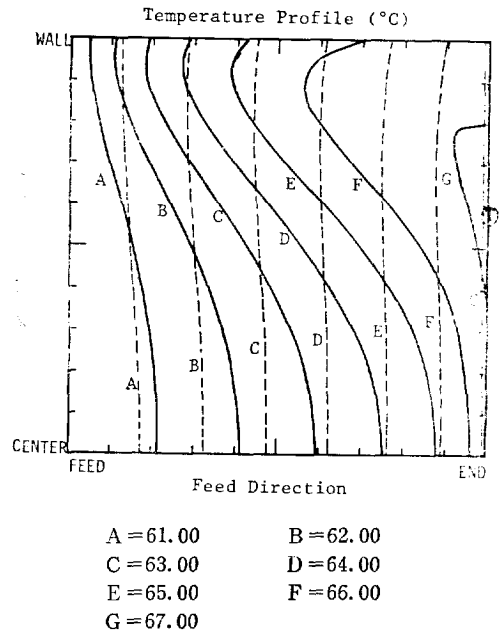


Fig. 10. Temperature contours at fill time with different thickness

— ; Thickness=1.0cm
 ; Thickness=0.2cm

① = $T_{fmax}=67,222$

② = $T_{fmax}=67,127$

전환율 및 온도에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

기본조건중 금형의 두께를 변화시켜 그 영향을 살펴보았다. Fig. 10은 금형두께가 0.2cm와 1.0cm일 때의 온도분포를 비교한 그림이다. 금형의 두께가 얇아지면 conduction에 의한 열전달이 잘 되어 중심부분과 벽쪽의 온도차이가 거의 없어짐을 알 수 있었다. Fig. 11과 Fig. 12는 두께에 따른 금형내의 온도변화와 전환율변화를 나타낸

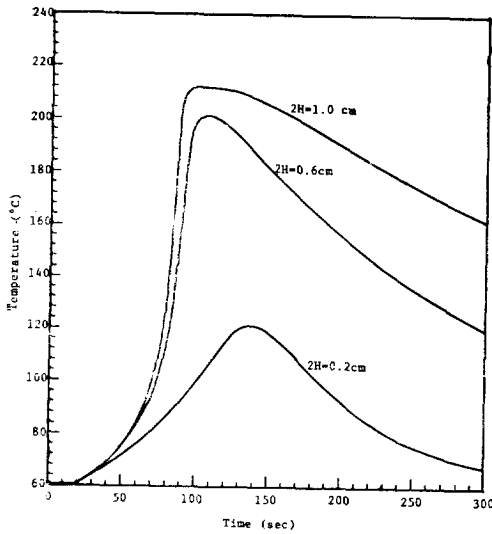


Fig. 11. Temperature profiles at an inlet position ($x=2\text{cm}$, $y=0\text{cm}$) with different mold thickness

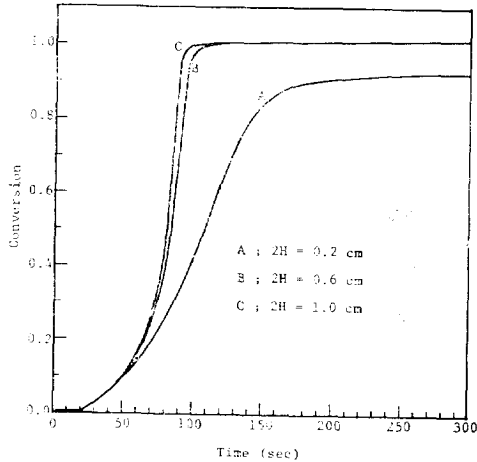
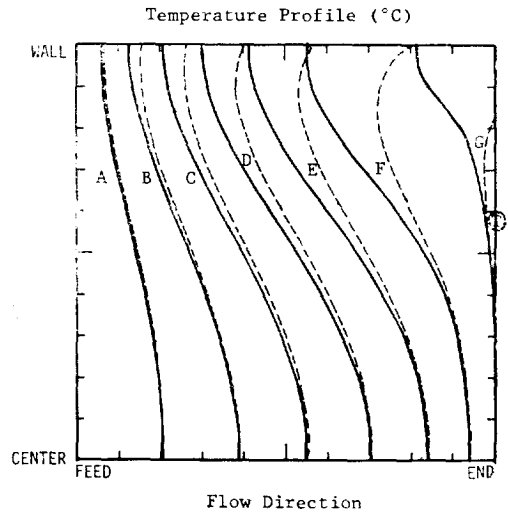


Fig. 12. Conversion profiles at an inlet position ($x=2\text{cm}$, $y=0\text{cm}$) with different mold thickness

다. 두께가 두꺼워지면 열전달이 잘 안되어 개시제의 양을 증가시킨 것과 같은 결과를 보여주며 두께가 너무 얇아지면 열손실이 많아 300초가 지나도 전환율이 0.9정도이므로 금형에서 제품을 꺼낸 후 경화단계가 필요하다는 사실을 알 수 있었다.

Fig. 13은 총괄 열전달 계수를 바꾸었을 때 금형중전 완료시점에서의 온도등고선을 비교한 그



A = 61.00	B = 62.00
C = 63.00	D = 64.00
E = 65.00	F = 66.00
G = 67.00	

Fig. 13. Temperature contours at the time of the mold filling with different heat transfer coefficient

— ; $U=0.00001\text{cal/cm}^2\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{K}$

..... ; $U=0.001\text{cal/cm}^2\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{K}$

① = $T_{fmax}=67, 121$

② = $T_{fma}=67, 108$

림이다. 총괄 열전달 계수의 변화는 중심선쪽 유체의 온도에는 거의 영향을 미치지 않고 벽쪽의 유체에만 영향을 미친다는 사실을 알 수 있었다. Fig. 14와 Fig. 15는 총괄 열전달 계수를 바꾸었을 때 온도변화와 전환율 변화를 살펴 본 그림이다. 총괄 열전달 계수가 $0.0001\text{cal/cm}^2\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{K}$ 보다 작아지면 단열과 유사한 상태가 됨을 알 수 있었다. 또 총괄 열전달 계수가 $0.01\text{cal/cm}^2\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{K}$ 가 되면 벽쪽에서의 열손실이 너무 많아 300초가 지나도 전환율이 0.57 정도로 너무 낮기 때문에 RIM 공정에 불포화 폴리에스테르를 사용할 때에는 금형재질의 선택이 매우 중요하다는 사실을 알 수 있었다.

4. 실험

본 연구에 사용된 반응물질은 불포화 폴리에스테르와 스티렌 단량체를 무게비로 65 : 35의 비율로

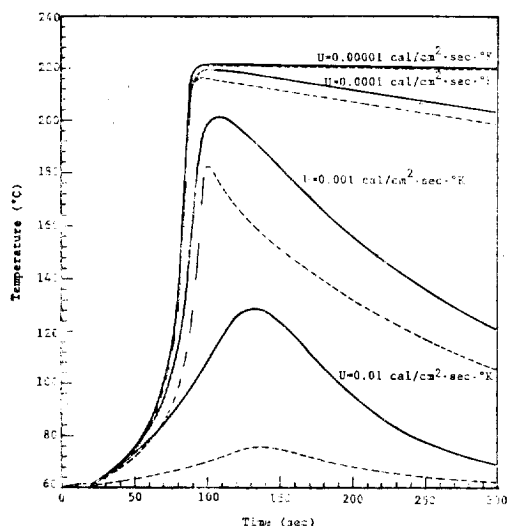


Fig. 14. Temperature profiles at two inlet positions with different heat transfer coefficient

— ; center($x=2\text{cm}$, $y=0\text{cm}$)
 ; wall($x=2\text{cm}$, $y=0.3\text{cm}$)

취어 사용하였으며 불포화 폴리에스터는 phthalic anhydride, propylene glycol, fumaric acid를 1 : 2.16 : 1의 몰비율로 중합시켜 만들어진 것이며 중합방지제로서 hydroquinone을 55ppm 첨가시킨 제품이었다. 개시제로는 methyl ethyl ketone peroxide를 촉진제로는 cobalt naphthenate를 상온상태에서 보관, 사용하였다.

불포화 폴리에스터 수지의 반응속도식은 단열 상태에서 반응에 따른 온도의 상승을 측정함으로써¹⁰ 구하였으며 개시제와 촉진제의 양을 증가시켜 그 영향을 살펴보았다.

점도의 측정은 반응도중 hydroquinone을 넣어 반응을 정지시킨 후 온도를 변화시키면서 brookfield viscometer로 점도를 측정하여 온도에 따른 점도변화를 살펴보았으며 위 실험을 반복하여 전환율에 따른 점도변화도 살펴보았다.

RIM 장치는 syringe pump(Sage Instrument, U.S.A.)를 반응물질의 metering 공급에 이용하였고 mixing 장치는 아크릴로 만들었으며 교반기는 회전수를 조절하기 위하여 Servodyne(Core Parmer Ins. Co.)을 사용하였다. 금형은 아크릴

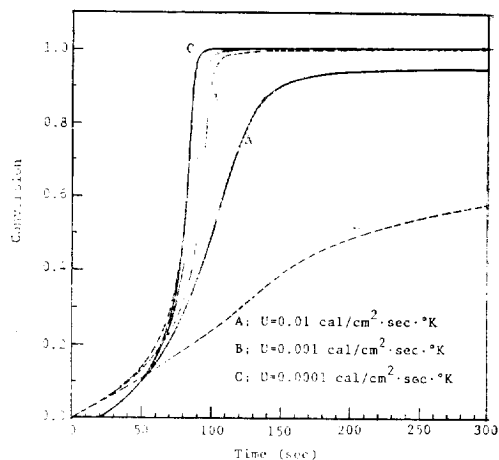


Fig. 15. Conversion profiles at two inlet positions with different heat transfer coefficient

— ; center($x=2\text{cm}$, $y=0\text{cm}$)
 ; wall($x=2\text{cm}$, $y=0.3\text{cm}$)

로 제작하였으며 입구부분은 삼각형 형태로 만들어 유체가 develop되는 지역을 만듦으로써 z방향으로의 유체흐름을 없애 주었다. 또한 금형의 위 아래에 아크릴로 공간을 만들어 일정한 온도의 물을 순환시킴으로써 금형벽의 온도를 일정하게 유지시켜 주었다. 실험장치는 Fig. 16에 표시하였다.

5. 실험 결과 및 고찰

○ 반응속도 및 점도합수

단열상태에서의 온도변화를 측정하여 반응속도식을 multiple linear regression method로 구하면 다음과 같았다.

$$RR = \frac{dc}{dt} = A \exp(-E/RT) [I]_0^m (1-c)^n$$

여기서 $A = 4.167 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$

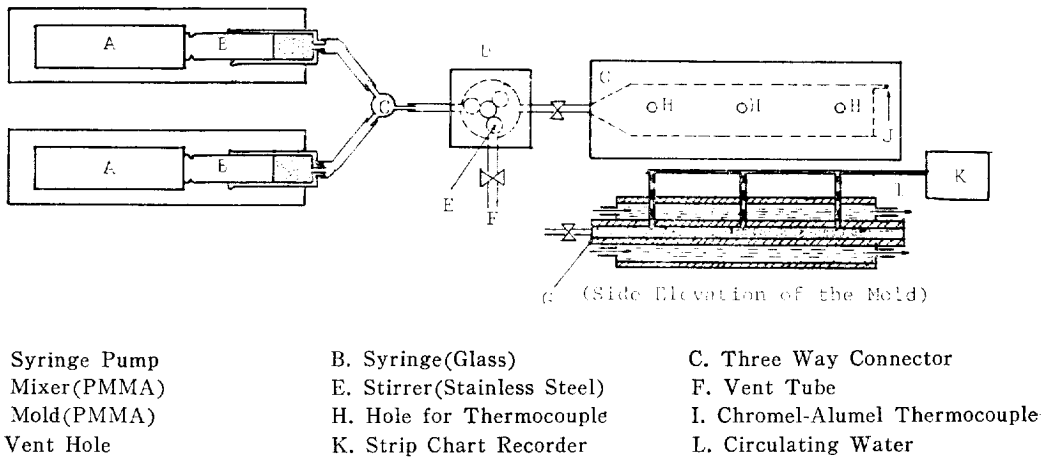
$E = 14.09 \text{ Kcal/gr}$

$m = 0.5$

$n = 1.5$

촉진제의 양을 0.5, 1.0, 2.0 phr로 변화시켜 보았으나 이에 대한 영향은 나타나지 않았기 때문에 무시하였으며 개시제의 농도는 phr(per hun-

불포화 폴리에스테르의 반응사출성형(RIW) 공정에 관한 연구



dred resin)을 사용하였다. 위 식에 나타낸 값들을 컴퓨터 모사의 기초자료로 사용하였으며 이 반응속도식에 대한 모델과 실험치를 Fig. 17에 비교하여 보았다.

점도함수에 대해서는 점도 활성화 에너지가 전 환율에 비례한다는 사실을 알아내어 다음과 같은

함수를 유도하였다²⁰.

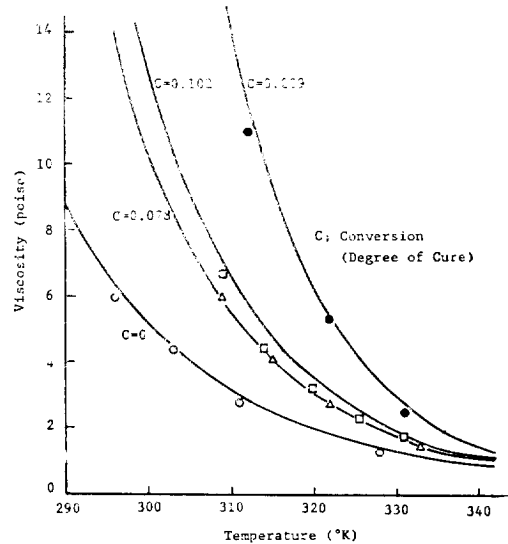
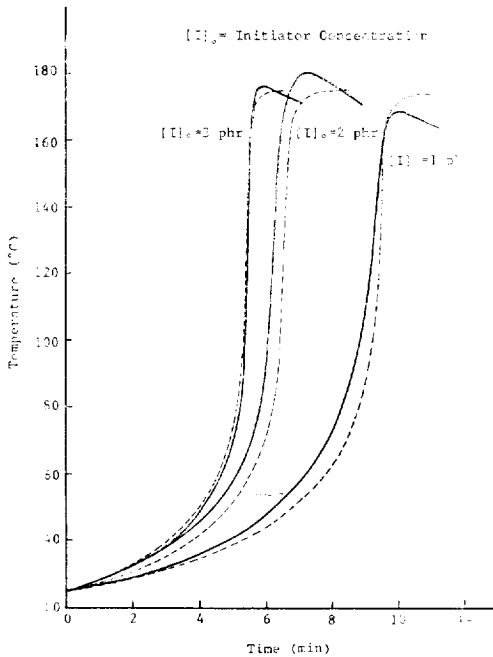
$$\eta = \eta_0 \exp \{ [E\eta(C)/RT] + f(C) \}$$

여기서 $\eta_0 = 1.32 \times 10^{-6} \text{poise}$

$$E\eta(C)/R = 4,560 + 16,000 C$$

$$f(C) = -44.5 C$$

위 식에서 $f(C)$ 는 전환율에 대한 일종의 correction factor로 사용하였다. 위에서 구한 점도함



수와 실험치를 Fig. 18에 비교하여 보았다.

○ 컴퓨터 모사와 RIM 실험결과의 비교

RIM 실험은 Table 3과 같이 네가지 경우에 대해 실시하였다. Table 3에서 T_0 는 주입하는 반응물질의 온도로서 각 실험마다 측정한 값이며 T_w 는 순환시켜주는 물의 온도이다. fill time(충전시간)은 금형안에 반응 물질이 주입되기 시작하는 시간부터 vent되기까지의 시간이며 $[I]_0$ 는 methyl ethyl ketone peroxide의 초기농도(phr)를 나타내며 2·H는 금형의 두께를 뜻한다.

본 실험에서 사용한 아크릴 금형벽의 총괄 열전달 계수(U)를 구하기 위하여 U 를 제외한 나머지 변수들은 실험 1의 조건으로 고정시키고 U 값을 여러가지로 바꾸어 실험 1의 결과와 컴퓨터 모사 결과를 비교하여 보았으나 적절한 U 값을 구할 수가 없었다. 이는 RIM장치를 실험실용으로 만들었기 때문에 생기는 오차이다. 그래서

Table 3. Summary of Experimental Condition

Experiment No.	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4
Fill Time(sec)	20	20	20	40
T_0 (°C)	59	59	58	59
T_w (°C)	60	60	60	60
$[I]_0$ (phr)	1	2	1	1
2·H (cm)	0.6	0.6	0.9	0.6

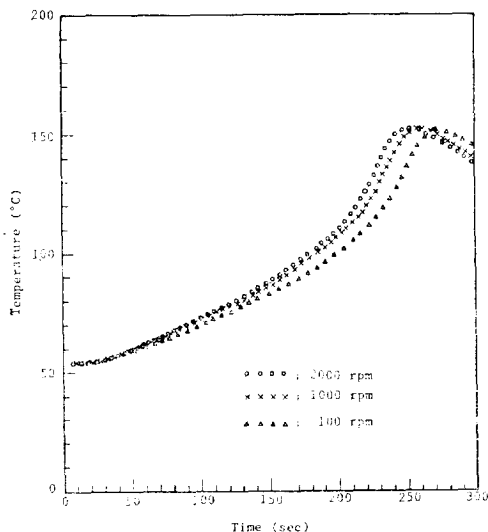


Fig. 19. Effect of mixing speed on RIM experiment

다음과 같이 모든 조건을 일정하게 고정시키고 혼합용기내의 교반기의 회전속도를 바꾸어 Fig. 19와 같은 결과를 얻었다. Fig. 19를 살펴보면 교반기의 회전속도가 빨라지면 혼합이 잘 되어 반응속도가 빨라진 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 이러한 오차들을 감안하여 반응속도식에

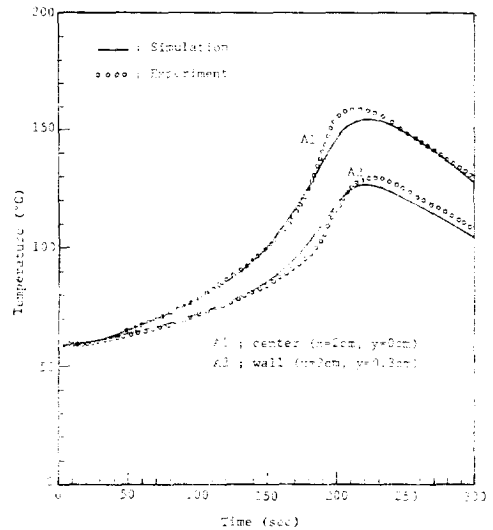


Fig. 20. Comparison of model (full lines) and experiment (dot lines) for experiment 1

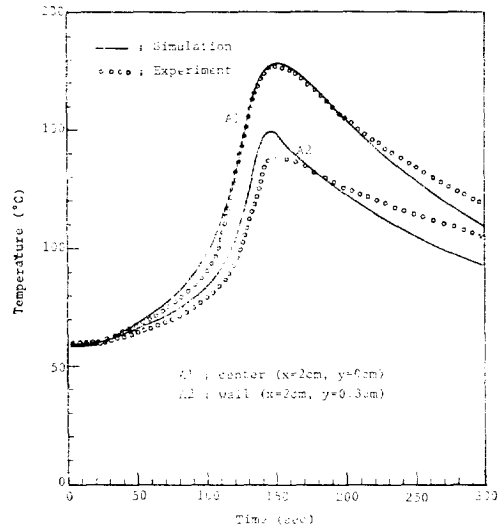


Fig. 21. Comparison of model (full lines) and experiment (dot lines) for experiment 2

correction factor로서 f 를 다음과 같이 첨가하였다.

$$RR = f \cdot A \exp(-E/RT) [I]_0^m (1-C)^n$$

이때 f 와 U 값의 결정은 Trial and Error 방법으로 실험결과와 비교하여 가장 잘 일치할 때의 값으로 결정하였다. 구한 f 값은 0.459이었으며 U 값은 $0.0015 \text{ cal/cm}^2\text{-sec-}^\circ\text{K}$ 이었다. 이때의 실험

결과와 컴퓨터 모사 결과는 Fig. 20에 비교하였다.

Fig 21, Fig. 22, Fig. 23은 Table 3에 있는 실험조건에 대해 컴퓨터 모사 결과와 실험결과를 비교한 그림이다. 컴퓨터 모사에서는 Fig. 20에서 얻은 값, 즉 f 를 0.459, U 를 $0.0015 \text{ cal/cm}^2\text{-sec-}^\circ\text{K}$ 로 고정시키고 얻은 결과이다.

6. 결 론

불포화 폴리에스터 수지의 반응사출성형 공정에 대해 모델을 설정하여 컴퓨터 모사를 행하였으며 이를 통하여 금형내에서의 위치 및 시간에 따른 속도, 온도 및 전환율을 계산하였고 충전 시간, 개시제 초기농도, 두께, 총괄 열전달계수와 같은 변수들의 영향을 살펴 보았다.

불포화 폴리에스터 수지는 35%의 스티렌 단량체가 섞인 것을 사용하였으며 개시제로는 methyl ethyl ketone peroxide를 촉진제로는 cobalt naphthenate를 사용하였다. 단일실험을 통해 반응 속도식을 구하였으며 온도와 전환율에 따른 점도함수를 실험을 통해 설정하였다. 또한 RIM장치를 만들어 금형내에서의 위치에 따른 온도 변화를 측정하여 컴퓨터 모사 결과와 비교하여 보았다. 본 연구의 중요한 결과는 다음과 같았다.

(1) 불포화 폴리에스터 수지에 대해 촉진제로서는 cobalt naphthenate, 개시제로는 methyl ethyl ketone peroxide를 사용하여 경화반응을 시킬 때의 반응속도식을 단일실험을 통해 구하였으며 그 반응식은 다음과 같았다.

$$RR = (4.167 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}) \exp(-14.09/RT) [I]_0^{0.5} (1-c)^{1.5}$$

(2) 불포화 폴리에스터 수지의 점도함수는 온도와 전환율에 의해서만 변화하고 shear rate에 대하여는 큰 변화가 없다고 가정하여 구하였다. 이는 컴퓨터 모사 결과에서 볼 때 금형충전 완료시점에서의 전환율이 0.1 이하이므로 점도가 크게 증가하지 않았기 때문에 위의 가정은 타당하다고 생각되었다. 실험을 통해 얻은 점도함수는 다음과 같았다.

$$\eta = 1.32 \times 10^{-6} \exp \{ (4.560 + 16,000 C) / T - 44.5C \}$$

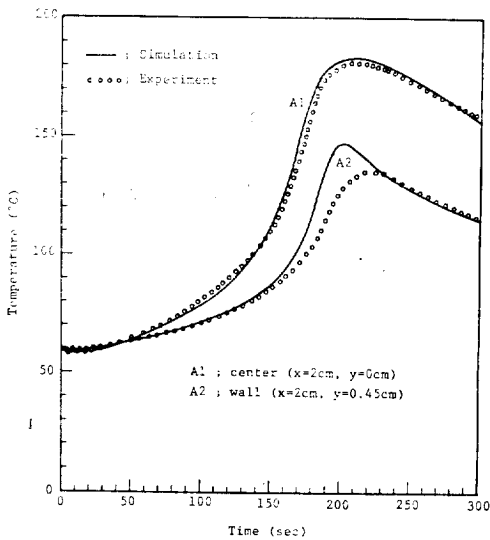


Fig. 22. Comparison of model (full lines) and experiment (dot lines) for experiment 3

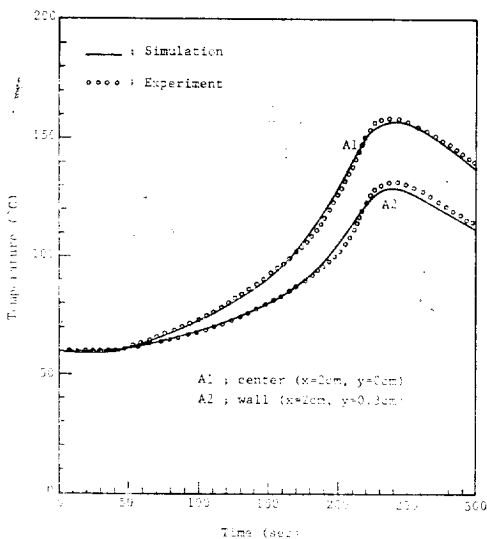


Fig. 23. Comparison of model (full lines) and experiment (dot lines) for experiment 4

(3) 컴퓨터 모사 결과 금형내의 최대압력은 충전시간의 1.1제곱승에 반비례한다는 사실을 알았으며 개시제 초기농도와 충전시간은 같은 크기로 전환율 및 온도에 영향을 미치는 것을 알았다. 두께변화는 충전 시간과 마찬가지로 최대압력에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었으며 또한 금형내에서의 열전달에 직접 관계가 있었으며 충광 열전달 계수의 변화는 금형충전 단계에서 벽쪽의 반응 조건에 직접적인 영향을 미친다는 사실을 확인할 수 있었다.

(4) RIM장치에 의한 실험결과 혼합용기내 교반기의 회전속도 등 여러가지 오차 때문에 반응속도식을 다음과 같이 교정하였다.

$$RR=f \cdot A \exp(-E/RT)[I]_0^m(1-c)^n$$

f 값은 0.459이었으며 실험에서 사용한 아크릴금형의 충광 열전달 계수는 $0.0015 \text{ cal/cm}^2, \text{sec}^\circ\text{K}$ 이었다.

Nomenclature

A	Frequency factor, sec^{-1}
C	Conversion
Cf_{max}	Maximum conversion at fill time
C_p	Heat capacity of unsaturated polyester, $\text{cal/gr}^\circ\text{C}$
E	Activation energy of reaction, Kcal/gr
$E\eta(c)$	Viscous activation energy, Kcal/gr
H	Half thickness, cm
$(-\Delta H)$	Heat of reaction, cal/gr
$[I]_0$	Initial initiator concentration, phr
K	time index
k	thermal conductivity of unsaturated polyester, $\text{cal/cm sec}^\circ\text{K}$
m	Dependence of reaction rate on the initial initiator concentration
L	Mold length, cm
n	Reaction order
p	pressure, dyne/cm^2
p_{max}	Maximum pressure, dyne/cm^2
Q	Flow rate, cm^3/sec
R	Gas constant, $\text{Kcal/gr}^\circ\text{K}$

RR	Reaction rate, sec^{-1}
t	Time, sec
tc	time after mold filling, sec
tf	Fill time, sec
T	Temperature, $^\circ\text{C}$
ΔT_{ad}	Adiabatic temperature increase [$=(-\Delta H)/\rho C_p$]
T_{fmax}	Maximum temperature at fill time, $^\circ\text{C}$
T_o	Feed temperature, $^\circ\text{C}$
T_w	Temperature of heat transfer medium, $^\circ\text{C}$
U	Overall heat transfer coefficient, $\text{cal/cm}^2\text{-sec-}^\circ\text{K}$
V_x	Velocity, cm/sec
V_{fmax}	Maximum velocity, cm/sec
W	Mold width, cm
x	Flow direction dimension
y	Transverse direction dimension
$\dot{\gamma}$	Shear rate, sec^{-1}
η	Apparant viscosity, poise
ρ	Density, gr/cm^3

Reference

1. Z. Tadmor & C. G. Gogos, "Principles of Polymer Processing," John Wiley & Sons., Inc. (1979).
2. J. D. Domine, Ph.D. Thesis, "Computer Simulation of the Injection Molding of a Liquid Undergoing Linear Step Polymerization," Stevens Institute of Technology (1976).
3. J. D. Domine & C. G. Gogos, "Simulation of Reaction Injection Molding," *Polym. Eng. & Sci.*, 20(13), p.847 (1980).
4. H. V. Boenig, "Unsaturated Polyesters," Elsevier Pub. Co. (1964).
5. Z. N. Doyl, "The Development and Use of Polyester Products," McGraw-Hill, New York, p.291 (1959).
6. P. F. Bruins, "Unsaturated Polyester Tech-

- nology," Gordon and Breach, New York (1976).
7. R. S. Kubiak & R.C. Harper, "The Development of Non-Urethane Materials for the RIM Process," *Proc. Annu. Cont. Rent. Plast./Compos. Inst., Soc. Plast. Ind.*, 35th., p.1(1980).
8. E. Broyer & C.W. Macosko, "Heat Transfer and Curing in Polymer Reaction Molding," *AIChE J.*, **22**(2), p.268(1976).
9. J. M. Castro & C. W. Macosko, "Studies of Mold Filling and Curing in the Reaction Injection Molding Process," *AIChE J.*, **28**(2), p.250(1982).
10. L.T. Manzione, "Simulation of Cavity Filling and Curing in the Reaction Injection Molding," *Polym. Eng. Sci.*, **21**(18), p.1234 (1981).
11. L. R. Schmidt. "A Special Mold and Tracer Technique for Studying Shear and Extensional Flows in a Mold Cavity During Injection Molding," *Polym. Eng. Sci.*, **14**(11), p.797(1974).
12. J. M. Castro & C. W. Macosko, "Reaction Injection Molding; Filling of a Rectangular Mold," *J. Elastomers and Plastics*, **12**, p.3 (1980).
13. J. M. Kim, MS Thesis, "Engineering Analysis of Reaction Injection Molding(RIM) Process of Polyurethane," KAIST Seoul(1982).
14. W. F. Ames, "Numerical Methods for partial Differential Equations," Barmer & Noble, Inc., p.50(1971).
15. B. Carnahan, H. A. Luther & J. O. Wilkes, "Applied Numerical Method," John Wiley & Sons., Inc., N.Y., p.474 (1969).
16. P. J. Roache, "Computational Fluid Dynamics," Hermosa Publishers, New Maxico (1976).
17. S. Y. Pusatcioglu, A. L. Friche & J. C. Hasler, "Variation of Thermal Conductivity and Specific Heat During Cure of Thermoset Polyester," *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, p.947(1979).
18. J. M. Lee & C. W. Macosko, "Heat Transfer in polymer Reaction Molding," *J. Heat Mass Transfer*, **23**, p.1479(1980).
19. A. J. Rojas, J. Bonajo & R. J. J. Williams, "The Curing of Unsaturated Polyester Resins in Adiabatic Reactor and Heated Molds," *Polym. Eng. Sci.*, **21**(17), p.1122(1981).
20. S. H. Lim, MS Thesis, "A Study of Reaction Injection Molding Process of Unsaturated Polyester," KAIST, Seoul,(1983).

A Study of Reaction Injection Molding Process of Unsaturated Polyester

Soon Ho Lim and Sung Chul Kim

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

(Received September 8, 1983; Accepted October 28, 1983)

Abstract : A model was developed to simulate the Reaction Injection Molding Process of unsaturated polyester resin. The model simultaneously solved the balance equations for chemical species, momentum and energy by a computer simulation. Unsaturated polyester with compositions of phthalic anhydride, propylene glycol and fumaric acid with styrene was used. The reaction of unsaturated polyester resin was initiated by methyl ethyl ketone peroxide and promoted by cobalt naphthenate. The reaction kinetics was studied in a quasi-adiabatic reactor, and an empirical viscosity function was also developed. The effects of initiator concentration, fill time, mold thickness and overall heat transfer coefficient were evaluated through computer simulation. Actual Reaction Injection Molding experiment using acrylic mold was carried out and the experimentally obtained temperature profiles were compared with computer simulation results.