

반응사출성형(RIM) 공정의 최근 동향

김경돈*, 김도현*, 이광희*, 김성철*

1. 서 론

반응사출성형(RIM) 공정이란 중합반응과 사출성형이 동시에 행하여지는 고분자 가공공정으로서 최근의 고분자 성형공정중 가장 개발이 활발한 분야이다. RIM은 Reaction Injection Molding의 약자로서 종전에는 HPIM(High Pressure Impingement Mixing), LIM(Liquid Injection Molding), LRIM(Liquid Reaction Injection Molding) 등으로 불리우기도 했다¹⁻². 초기 형태의 RIM성형기는 1965년 미국의 United Shoe Machinery사에서 shoe sole용으로 개발된 것으로 A액과 B액을 혼합하여 사출한 후 혼합 chamber내를 용제로 세척하는 공정이 들어있어 대량 생산에 어려움이 많았다. 이와 유사한 성형기가 서독의 Bayer사에서도 1966년경 개발되어 가구용의 경질 integral skin form을 성형하는데 사용되었다. RIM의 본격적인 개발은 1975년 미국의 GM사에서 자동차에 폴리우레탄 전면판을 채용하면서 시작되었으며 여기에 사용된 RIM성형기는 "self cleaning" 혼합 헤드를 부착하여 초기 형태의 성형 공정중 용제세척공정을 없애고 사출 피스톤의 동작에 의해 혼합 chamber내의 원액을 모두 사출하는 방식을 채택하여 대량 생산이 가능하게 되었다. 폴리우레탄의 RIM성형은 1977년 미국의 Cincinnati Milacron, 서독의 Krauss Maffei사등에서 유리섬유 보강 RIM(RRIM: Reinforced RIM) 성형기를 개발하면서³ 더욱 그 활용이 확대되어 자동차 차체판에의 응용에까지 발전되었다. 폴리우레탄 이외의 재료로서 상업적으로 개발된 재료로는 1981년 미

국의 Monsanto사에서 나일론 블록 공중합물을 기초로한 나일론 RIM이 있으며, 미국 Shell사의 에폭시 수지, 미국 Gloucester Engineering사의 불포화 폴리에스터, 미국 Ashland사의 하이브리드등이 현재 개발단계에 있다.

미국내의 폴리우레탄 RIM시장을 보면 1982년 자동차용으로 18,000톤, 자동차용 이외에 약 6,000톤 사용되었으나 1987년에는 자동차 부문에 약 43,000톤, 비자동차 부문에 약 17,000톤의 수요가 있을 것으로 전망되고 있다⁴.

반응사출성형 공정의 장점은 주입된 원료가 액상의 저점도 단량체이기 때문에 막대한 에너지를 절약할 수 있다는 점이다. 즉 일반적인 사출성형의 경우 수지를 다시 용융시키는데 에너지가 필요하게 되고 또 수지의 용융체가 매우 고점도이기 때문에 높은 사출압이 요구되며 이에 따라 금형의 형체압도 매우 높아지게 된다. 일반 사출성형공정과 금속재료의 에너지 소요량을 원유의 양으로 표시하면 다음 Fig. 1.1과 같이 알루미늄 주형품이 가장 에너지 소요량이 크고 RIM성형품이 가장 낮다. 일반 사출성형, SMC, RIM공정의 금형 형체압을 비교하면 Fig. 1.2와 같다⁵.

RIM성형은 주입되는 원료가 저점도이기 때문에 복잡한 형태의 금형에서도 흐름이 용이하며 첨가제, 충전제 보강섬유와의 혼합도 용이하여 금형내에서의 압력이 보통 3.5기압 정도의 낮은 압력으로 사출되기 때문에 금형 형체압이 낮다. 현대 자동차의 포니2 범퍼의 경우 현재의 PP-EPDM재료를 사출성형하는 경우 약 1,500톤의 형체압이 필요하나 폴리우레탄으로 RIM성형하

* 한국과학기술원 화공과(Kyung Don Kim, Do Hyun Kim, Kwang Hee Lee and Sung Chul Kim, Dept. of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea)

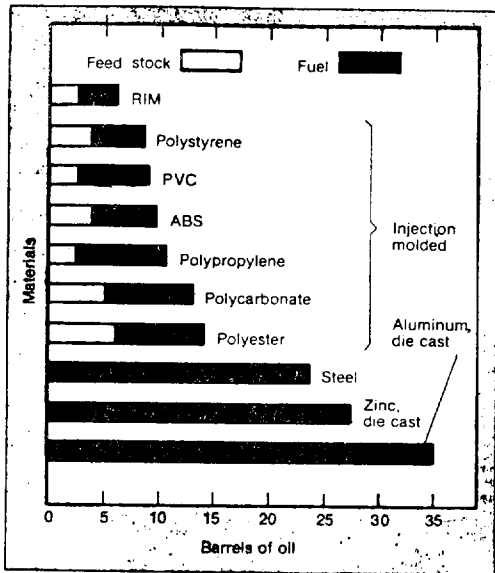


Fig. 1-1. Energy requirement in barrels of oil, including oil feed stock, is relatively low for RIM compared with other process.

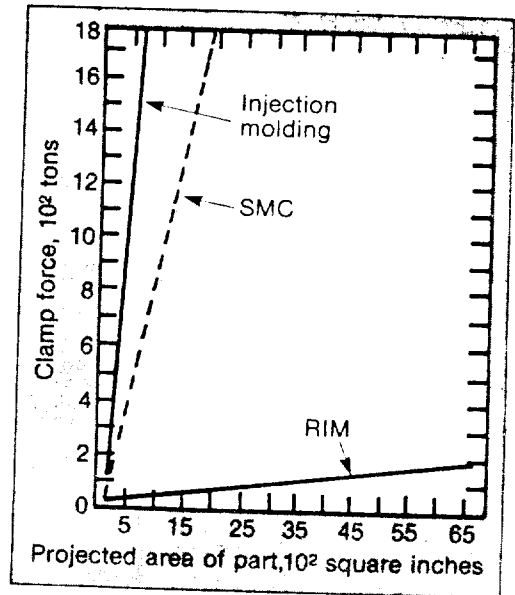
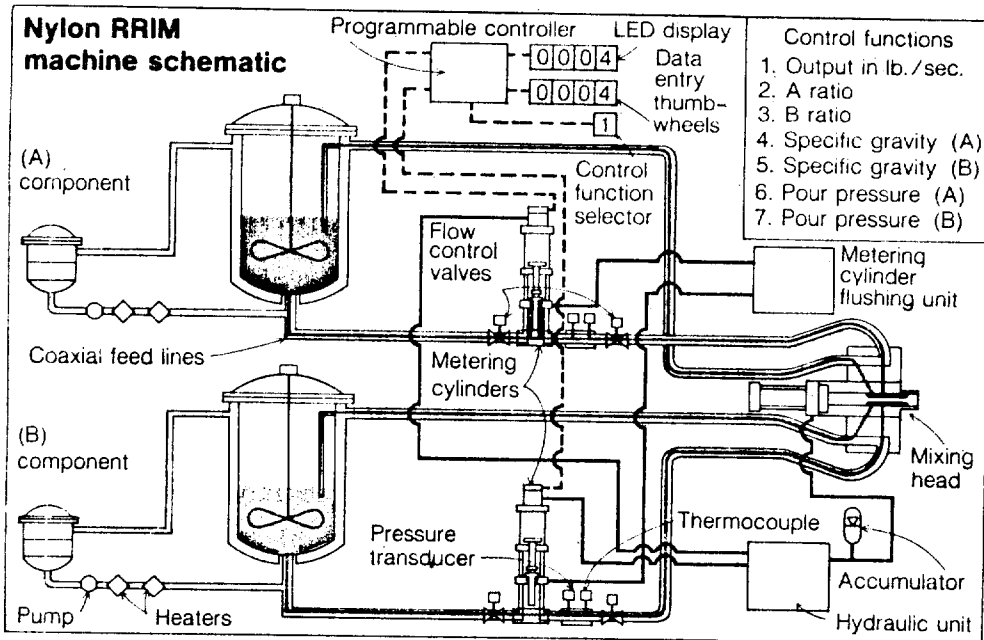


Fig. 1-2. Clamping force for RIM is low compared with injection molding and SMC.



With independent control of oil heating systems, A-side temperatures of nylon RRIM machine can be increased. Five heat zones per component side are monitored by thermocouples.

Fig. 1-3. Nylon RRIM machine schematic.

는 경우에는 약 15~20톤의 압력으로 충분하다.
RIM성형품의 응용분야는 아직까지 자동차 부

문이 주종을 이루고 있으며 현재 범퍼, 조향핸들, 전면판 및 후면판, 스포일러등에 활용되고 있고 첼더, 트렁크 뚜껑, 후드, 천정판, 토아측

판등은 개발중이다. 최근에는 자동차의 골격을 고강도 강재로 구성하여 구조역학적인 모든 힘을 지탱하게 하고 여기에 프라스틱 차체판을 조립하는 개념도 검토하고 있어 차차 차체판에의 활용도 커질 전망이다.

자동차 부문 이외의 용도로는 주로 단면적이 큰 성형품에 RIM공정이 활용되고 있으며 컴퓨터나 타자기등 사무용 기기의 하우징, 전자기기나 분석기기의 하우징, 스키등의 스포츠 용품, 가구, shoe sole등에 활용되고 있다.

RIM 성형기틀 보면 그 구성이 다음 Fig.1-3과 같이 원료저장, 순환탱크와 정량펌프, 혼합헤드로 되어 있다. Fig.1-3은 나일론 RIM과 같이 고온에서 원료를 순환시키는 경우를 나타내는데 이때에는 탱크와 순환라인에 자켓을 통해 고온의 오일을 순환시켜 온도를 유지한다. 정량펌프는 주로 Lance displacement pump를 사용하고 있다⁶.

혼합헤드는⁷ 두가지 반응액이 노즐을 통하여 서로 부딪치며 섞이는 impingement mixing형식으로 되어 있으며 Fig.1-4와 같이 순환위치에 피스톤이 있을 때에는 A액과 B액이 각각 저장탱크로 순환되고 있다가 피스톤이 후진하여 혼합위치에 오게되면 A액과 B액이 섞여 금형내

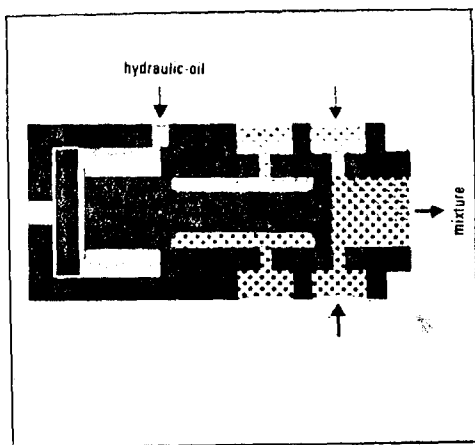
로 주입되게 되고, 주입이 끝난 후 다시 순환 위치가 될 때 피스톤이 전진하여 혼합 chamber내의 혼합물을 사출시키는 "self cleaning" 방식이 채택되고 있다. 혼합헤드에는 A액, B액의 두가지 원액 이외에 착색을 위한 제3의 순환라인이 부착되어 있어 사실상 삼성분의 혼합이 이루어진다. 혼합을 돕기 위하여 static mixer를 금형에 붙이기도 한다.

RIM 성형기의 금형은 성형품의 단면이 대개 크기 때문에 프레스 형태의 형체방식을 택하고 있으며 금형내부의 기포를 제거하기 위하여 굽형을 기울이기도 한다.

본 원고에서는 RIM의 최근 동향을 살펴보고 주로 비 우레탄계 RIM에 대해 기술하고자 한다.

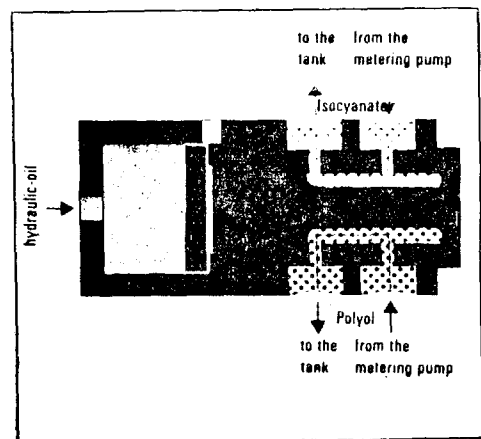
2. 최근 동향

폴리우레탄 RIM의 최근 동향중 가장 괄목할 만한 진전은 차체판을 폴리우레탄 RIM으로 성형한 미국 GM사의 Pontac Fiero 1984년 모델이다⁸. 여기에는 Bayer사의 Bayflex 110-80이 사용되었는데 유리섬유 대신에 유리 후레이크(flake)를 사용한 점이 특징이다. 유리섬유는 성형 방향으로 배향이 일어나기 때문에 방향성이 있으나, 차체 표면에서 방향성 없이 균일한 열팽



Schematic diagram of the Krauss-Maffei mixing-head technology-mixing-head in the re-circulating position.

Fig. 1-4. Schematic diagram of mixing head.



Schematic diagram of the Krauss-Maffei mixing-head technology-mixing-head in the mixing position.

창, 수축을 갖게 하기 위하여 후레이크를 사용한 것이다.

굴곡탄성율이 높으면서 충격강도가 높은 폴리우레탄 RIM재료가 개발되고 있으며 Bayer의 Baydur 726은 사무용 기기의 하우징용으로 개발한 것으로 1/4인치 두께의 성형품인 경우 탈형시간이 1분이내이고 난연성도 있어 UL-94-V-0급이다. Upjohn사에서 굴곡 탄성률이 200,000psi 이상이면 Izod notch충격강도가 15ft-lb/in인 grade를 개발 곧 시판할 예정이다. Union Carbide사에서는 RIM 210을 시판하고 있으며 이는 굴곡탄성률이 210,000psi로서 Rintec International사에서 evaporative cooler의 하우징에 사용하고 있다.

폴리우레탄의 RIM성형기술중 최근 개발되고 있는 것은 내부이형제의 개발이다. 아직 완벽한 시스템이 개발되지는 않았으나 Dow Corning사에서 Q2-7119란 상품명으로 실리콘 이형제를 제 3의 stream으로 주입하는 방식이 개발되어 있으며 현재는 2액형에 적용될 이형시스템을 개발하고 있다⁸.

폴리우레탄 RIM성형에서 insert를 넣는 방식이 많이 활용되고 있으며 경질의 RIM성형품을 다시 insert로 삽입하거나, 혹은 발전소의 냉각수 흡입구 스크린을 성형할 때와 같이 철망을 insert로 하여 폴리우레탄 frame을 RIM성형하기도 한다. 이외에도 안테나 밀판이나 의자의 팔걸이, 다리부분에도 insert성형방식이 활용되고 있다.

폴리우레탄 RIM을 이용한 가구부분은 미국의 Herman Miller사를 중심으로 계속 확장되고 있으며 매년 약 50%의 성장이 예측되고 있다. 폴리우레탄 RIM용의 새로운 촉매로서 American Cyanamide사의 hydroxy propyl melamine polyol이 시판되고 있으며⁹, 불포화 폴리에스터-폴리우레탄, 에폭시-폴리우레탄의 IPN을 이용한 RIM성형기술이 활발히 개발되고 있다¹⁰.

나이론 RIM의 경우에는 conveyor의 bucket부품이나 용접용 와이어 dispenser의 하우징, snow-mobile의 전면 하측판, Pontiac Fiero의 quarter panel에 활용되고 있어 곧 그 활용영역이 넓

어질 전망이다. 최근에는 유리섬유의 첨가와 배합의 개선으로 그동안 문제점으로 지적되던 흡수율도 많이 개선되었다. 일본의 우베흥산에서도 독자적인 나이론 RIM성형기술을 개발완료하고 일본의 닛산자동차 회사와 그 활용가능성을 검토중이며 미국의 Allied Chemical사와 기술제휴하여 미국에서 금년상반에 새로운 RIM재료를 선보일 예정이다.

에폭시 RIM의 경우는 Shell사에서 수년간 시판하고 있으나 큰 진전이 없이 담보상태이며 General Electric사에서는 1액형 에폭시 RIM 재료를 개발중이다¹¹.

불포화 폴리에스터 RIM은 Gloucester Engineering사에서 최초의 상업적인 성형기를 개발하여 Whitney사에 기술을 제공하였으며 현재 배관용 부품, 전기용 코넥타, 전자기기 하우징등에 활용을 검토중이다.

미국의 Ashland Chemical사에서는 하이브리드 RIM을 개발하여 V110-2의 상품명으로 시판중이며 이는 수산기를 함유한 불포화 폴리에스터계인 것으로 알려져 있다.

또한 미국의 Hercules사에서는 저온 내충격성이 강한 Poly(dicyclopentadiene) RIM재료를 개발하고 있다.

RIM성형기의 최근 동향을 보면⁸ 서독의 Krauss Maffei사에서는 40%이상의 barium sulfate를 충전시킬 수 있는 성형기를 개발하여 자동차용 방음바닥판의 성형에 활용하고 있으며 15~30g의 소형부품을 성형할 수 있는 KK-10, KK-20의 성형기, 나이론, 불포화 폴리에스터등 고온성형을 위한 KKH 성형기를 개발하였다. 특히 고온 성형기의 경우 그 혼합헤드를 새로 설계하여 A,B의 두 액이 각각 다른 온도에서 순환될 수 있도록 혼합 헤드부분이 단열된 시스템을 채용하고 있다.

미국의 Cincinnati Milacron사에서는 Fiero차 제판에 쓰인 후레이크상의 유리보강재의 순환제통을 새로 개발하여 RIMM 90 성형기에 보완하였으며 이 내마모성이 향상된 순환시스템은 TF 1000R로 불리운다.

이밖에도 미국의 Cannon사등에서는 RIM성형

기의 자동제어, monitoring 시스템의 개발이 활발히 진행되고 있다¹².

3. 나일론 RIM

나일론 RIM은 1981년 Monsanto사에서 개발되어 "Nyrim"이란 상품명으로 시판되고 있다^{13,14}.

나일론 RIM은 나일론 6과 에테르의 공중합체로서 NBC(Nylon Block Copolymer) RIM이라 부르는데 공중합체내의 나일론 블록과 에테르 블록이 비상응성을 나타내어 각 상들이 서로 고유의 물성을 나타낸다. 즉 결정성을 가지는 나일론 상은 용점을 높이고(210°C), 강도와 강직성을 크게하며 고무상인 폴리에테르 상은 강인성과 충격저항과 낮은 온도에서의 충격강도를 향상시킨다¹⁵.

우레탄 RIM에 비해 NBC RIM은 탄성체에서 단단한 물질까지의 넓은 범위의 물성을 가지며, 같은 modulus에서 NBC RIM이 우레탄 RIM에 비해 매우 큰 충격강도를 가진다. 또한 높은 용점을 가져 자동차 도장 온도에서도 우레탄 RIM과 달리 처짐 현상이 없다. NBC RIM과 우레탄 RIM의 물성 비교는 Table 3-1과 같다.

Monsanto사에서는 에테르의 함유량이 10~60% 범위의 NBC RIM의 연구가 진행중이며 20%와 30%의 에테르를 함유한 제품이 시판 중이다¹³.

3-1. 나일론 RIM의 화학반응

나일론 6 블록 공중합체는 bis-acyl lactam을 개시제로 사용하여 만든 polymeric polyol에 카프로락탐을 음이온 중합하여 합성한다(Fig.3.1)^{16,17}.

중합체는 두단계로 합성되는데 첫단계에서는 polyol이 개시제인 bis-acyl latam과 반응하여 polyesteramide pre-polymer를 만든다. 이때 acyl lactam-terminated pre-polymer가 되도록 과량의 개시제를 사용한다. acyl lactam과 polyol의 비는 pre-polymer의 분자량을 결정하여 결과적으로 블록공중합체의 분자량을 변화시킨다. pre-polymer의 acyl lactam 말단기는 다음 단계에서 카프로락탐 음이온 중합시 반응활성제 역할을

Table 3-1. Properties of High-Modulus NBC-RIM

Material	Nylon	Urethane	
	NBC 20% ^a	RIM 125 ^b	RIM 200 ^b
Shore D Hardness	70	70	80
Tensile Strength, psi	5100	4100-4500	4500
Elongation, %	270	100-120	50
Tear Strength, Die C, psi	990	750-850	1000
Flexural Modulus, psi×10 ⁸			
@ -20F	250	220-260	380
@ 72F	115	125	200
@ 158F	62	37-45	60
Heat Sag, in. @ 325F, 1hr	0.06	0.3-0.6 ^c	0.5 ^c
*Impact Strength			
Notched Izod, ft-lb/in	13	5	2
Gardner @ -20F, in.-lb	>160	<20	—
Specific Gravity	1.1	1.0	1.0
^a Contains 20% propylene glycol.			
^b Products of Union Carbide Corp., Danbury, Conn.			
; ^c Heat sag @ 250F.			
Material	Urethane RIM 125 ^a	NBC 20% Polyol	
Reinforcement	None	16% Glass	None 25% Glass
Flexural Modulus, psi×10 ⁸	125	212	115 275
Gardner Impact, in.-lb	80	16	160 140
Growth on Water Immersion, %	—	—	2-2.7 1.5
Coefficient of Thermal Expansion, in./in./°F ×10 ⁻⁵	60	34	70 29
^a Product of Union Carbide Corp., Danbury, Conn.			

할을 한다.

대부분의 글리콜과 폴리올(PPG, PTMG, PEG, Polybutadien diol)은 반응 물질로 사용될 수 있다. 중합에 사용하는 촉매는 카프로락탐과 Grignard시약(ethyl magnesium bromide)을 반응시킨 caprolactam magnesium bromide이다.

모든 반응 물질은 수분을 제거한 후 불활성 기체(N₂, Ar)로 반응기를 충전시켜 수분의 흡수를 막는다.

3-2. NBC RIM의 공정

NBC RIM의 장치 모형도는 Fig.3-2와 같다¹⁸. 카프로락탐은 상온에서 고체상태(m.p. 69°C)이므로 승온하에 반응물질을 유지시켜야 하기 때

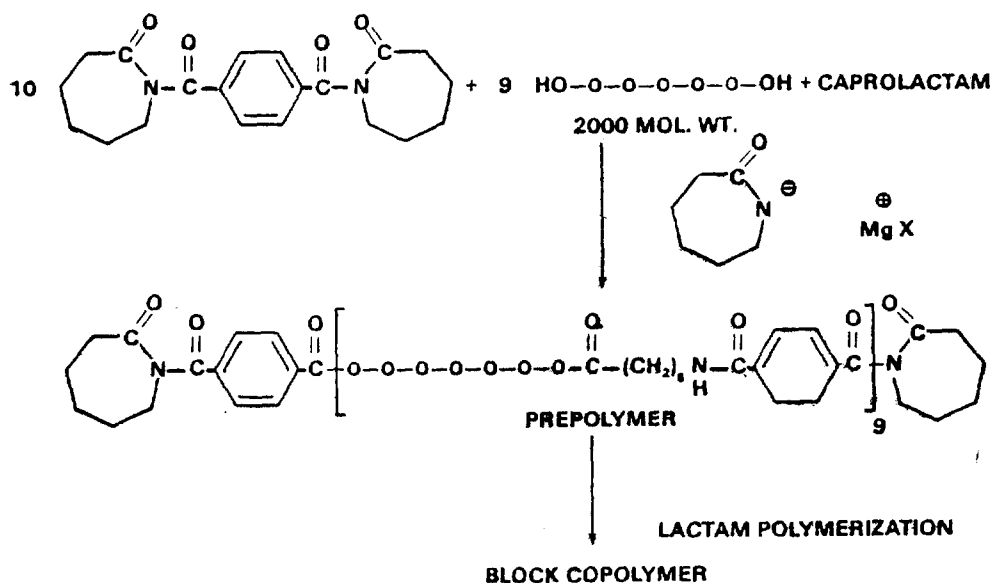


Fig. 3-1. Representative reactions of a Nylon block copolymer.

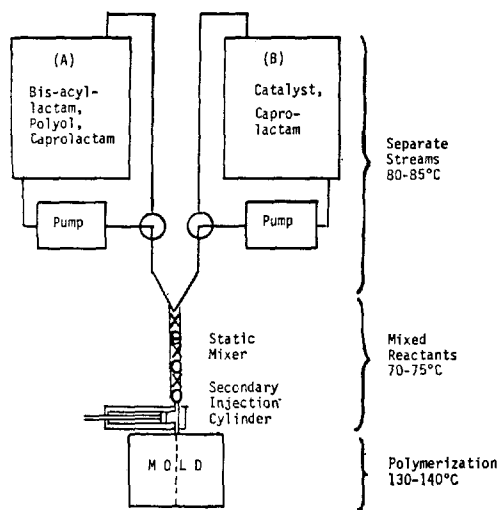


Fig. 3-2. Schematic diagram of experimental WBC-RIM equipment.

문에 일반적으로 반응기는 유체를 순환시켜 가열하고 환류관은 전열테이프나 오븐을 이용하여 가열한다.

반응액은 용융 카프로락탐에 폴리올과 bis-caprolactam이 용해된 A액과 촉매가 용해된 B액

으로 구성되며 두 액들은 80~85°C를 유지시킨다. 반응액들은 static mixer나 저압용 impingement mixer(100psi stream pressure이하)를 사용하여 혼합시키며 혼합관의 온도는 조기 gelling을 막기 위해 70~75°C로 한다.

A액과 B액의 부피비는 9:1까지 가능하나 1:1의 부피비가 일반적이다. 중합은 130~140°C의 금형내에서 2분 정도에 완결되며 후경화공정은 필요하지 않다.

3-3. NBC RIM의 물성

NBC RIM의 물성은 폴리에테르의 함량, 사용하는 폴리올의 종류와 분자량, 개시제와 폴리올의 비 및 개시제의 구조등에 따라 넓은 범위로 변화하며 분자량이 2,000인 PPG 사용시 NBC RIM의 물성은 Table 3-2와 같다¹⁹.

폴리에테르의 함량이 증가하면 인열강도, 인장강도, 굴곡, 탄성률은 감소하고 연신율과 충격강도는 증가한다. 대체로 폴리에테르의 함량이 20% 이상에서 충격강도와 강직성이 적당한 균형을 이룬다.

3-4. High Modulus의 NBC-RIM

공중합체에 무기물을 충전시키면 높은 탄성률

과 낮은 열팽창 계수를 갖는 NBC를 얻을 수 있다. 충전제는 열팽창 효과, 강직성과 충격강도의 영향 및 반응액의 점도 영향등의 다양한 성질을 고려하여 선택해야 한다. 대표적인 충전제에 따른 NBC의 물성 변화는 Table 3-3과 같다²⁰. 이중 milled fiber가 높은 굴곡강도와 충격강도, 낮은 열팽창 계수와 낮은 slurry 점도등의 장점때문에 충전제로 많이 사용되고 있다.

NBC-RIM에서는 폴리올과 촉매가 카프로락탐에 용해되어 있어 A액이 95cps, B액이 60cps 정도의 낮은 점도를 가진다. 따라서, milled glass fiber와 같은 충전제의 high-loading이 가능하다. Table 3-4는 1/16" milled glass fiber를 충전제로 사용할 때의 점도 증가를 나타낸 것으로 30% glass loading까지는 A, B 두 반응 stream의 점

도가 RIM에 사용하는 폴리올의 점도보다 낮은 것을 보여준다. 또한 milled glass fiber대신 fiber glass mat를 충전시켜 NBC의 열팽창 계수를 알루미늄 수준까지 도달시킬 수도 있다¹⁸.

4. 에폭시계 반응사출성형(RIM)

에폭시 RIM은 주로 미국의 Shell사에서 개발되어 왔으며, 몇가지 배합이 시험시판되기도 했으나 아직 크게 활용되고 있지는 못하고 있다. 에폭시 RIM에 대해 관심을 갖고 있는 또 다른 회사로는 신시내티 milacron, 그리고 General motors사등이 있다.

반응사출성형으로 많이 개발되어온 폴리우레탄 수지와 비교해보면 우레탄은 두 성분을 혼합함으로써 반응의 활성화가 일어나는데 비해, 에폭시 수지는 경화제와 혼합한후 온도를 높여야만 반응이 활성화된다²¹.

폴리우레탄에 대한 에폭시 수지의 물성비교가 Table 4-1에 보여지는데²² 여기서 플러스 부호는 폴리우레탄보다 에폭시 수지쪽이 더 좋은 물성이 있음을 나타낸다. 에폭시 수지는 일반적 특성으로 강도가 크고 내약품성이 좋으며, 혼합비에 비교적 민감하지 않고, 열변형 온도가 우레탄에 비해 높은 특징이 있다.

4-1. 에폭시 RIM의 화학반응

에폭시 RIM은 bisphenol A와 epichlorohydrin 과의 반응생성물인 DGEBA(diglycidyl ether of

Table 3-2. Effect of Polyether Content on NBC

	Percent Polyether			
	0	10	20	40
Shore D Hardness	84	83	78	62
Tear Strength K N/M (PLI)	319 (1820)		228 (1300)	140 (800)
Tensile Strength M Pa (KPSI)	74.4 (10.8)	53.7 (7.8)	44.1 (6.4)	36.5 (5.3)
Tensile Elongation %	30	35	285	490
Flexural Modulus M Pa(KPSI)	2689 (390)	1931 (280)	1517 (220)	214 (31)
Notched Izod Impact J/m(ft-lb/in)	32 (0.6)	85 (1.6)	998 (5.7)	N.B.

Table 3-3. Reinforcement for NBC-20% Polyol Polymer Matrix

Reinforcement		Flex Modulus M Pa (KPSI)	Impact Strength		Thermal Expansion cm/cm/°C×10 ⁻⁶ (1°F×10 ⁻⁶)
			Izod J/M (ft-lb/in.)	Gardner J (in-lb)	
Material	%				
Unreinforced	0	965 (140)	801 (15)	>17.8 (>160)	122 (68)
Process Mineral Fiber	25	2331 (338)	117 (2.2)		63 (35)
Wollastonite-G	25	2179 (316)	181 (3.4)	3.9 (35)	81 (45)
P-117B 1/16" Milled Glass	25	2344 (340)	214 (4.0)	3.9 (35)	47 (26)
Chopped 1/16" Glass	8	1758 (255)	267 (5.8)	3.3 (30)	43 (24)

Table 3-4. 20% Polyol NBC-Glass Slurry Viscosities

Wt. % (1/16" milled glass fiber)	Viscosity-Centipoises*	
	Polyol	Catalyst
0	96	60
10	212	
20	378	268
25	499	3/5
30	669	626
35	1074	
40	1954	2074

Table 4-1. Relative Performance of Epoxy vs. PU and other RIM Materials

	Epoxy
Modulus	++
Tensile	+
Service temperature(HDT)	++
Heat Sag(SAE)	+
Toughness(impact)	-
Chemical resistance	++
Creep & fatigue	+
Coeff. of linear thermal expansion	+
Reaction time	-t ₀ +
Postcure	+
Sensitivity to stoichiometry	++

bisphenol A)와 경화제인 폴리아민, 폴리아미드 또는 산무수물의 반응을 이용한 것이다. 폴리아민은 에폭시 수지와 직접 반응하여 가교가 일어난다. 반면에 산무수물은 촉매로 쓰이는 삼차아민에 의해 개환이 되어 비로소 수지와 반응하여 가교가 일어난다.

경화제로 쓰는 물질로는 폴리아민으로 DETA(Diethylene triamine), TETA(Triethylene tetramine), AEP(N-aminoethyl piperazine)등이 있으며, 산무수물은 NMA(nadic methyl anhydride)와 MTHPA(Methyl tetrahydrophthalic anhydride)등이 삼차아민으로는 BDMA(Benzyl dimethyl amine) 또는 DMP-10(Dimethyl aminomethyl phenol)등이 있다²³.

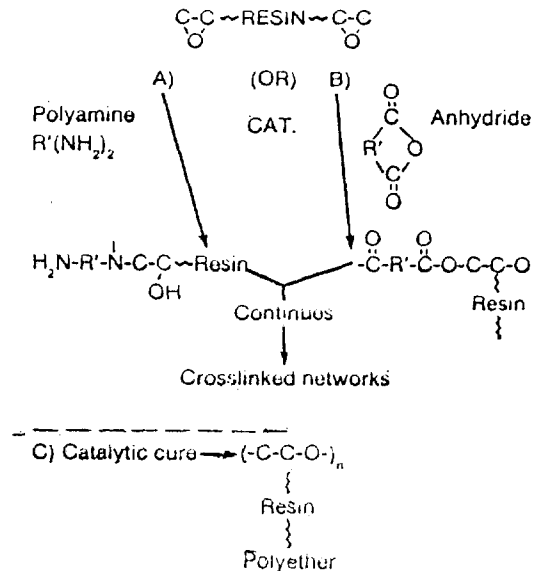


Fig. 4-1. Epoxy chemistry-curative path ways.

4-2. 에폭시 RIM의 공정

에폭시 RIM성형은 DGEBA인 주제와 폴리아민이나 폴리아미드등의 경화제를 두 성분으로 나누어 40~70°C 범위에서 순환시키다 혼합, 성형하는데 성형시의 금형온도는 100~150°C 범위로 한다. 에폭시 수지의 온도에 따른 점도변화는 Fig.4-2와 같으며, 40~75°C로 수지를 가열하면 반응사출성형에 적당한 점도(100~900cps)를 나타낼 수 있다.

다른 RIM공정에서와 같이 에폭시 RIM공정도, 혼합은 혼합헤드에서 impingement mixing하는데 혼합물은 수 초내에 금형내로 채워진다. 이러한 성형공정은 Fig.4-3에서 나타나 있는데²⁴ 이것은 한 성분에 대해서만 보여진 것이다.

금형내로 채워진후 경화되어 탈형될때까지의 시간은 대체로 1~3분 내이다. 탈형시간은 경화제, 조업조건, 혼합비등에 따라 변하는데 에폭시 수지의 경우 혼합비에 민감치 않으므로 탈형시간 등은 경화제의 선택과 조업조건으로 조절한다²². 일반적으로 지방족 폴리아민계 경화제는 온도가 100~120°C일때 1~3분, 산무수물계 경화제는 150°C하에서 3분내로 경화되어 탈형된다.

4-3. 에폭시 RIM의 물성

반응사출성형으로 형성된 것의 물성은 에폭시

수지와 경화제의 선택, 두 성분의 혼합비, 촉매의 량, 충전제 그리고 조업조건등에 따라 물성이 변하게 된다. 비강화 에폭시 RIM의 전형적인 물성들은 Table 4-2에 나타나 있다²⁴.

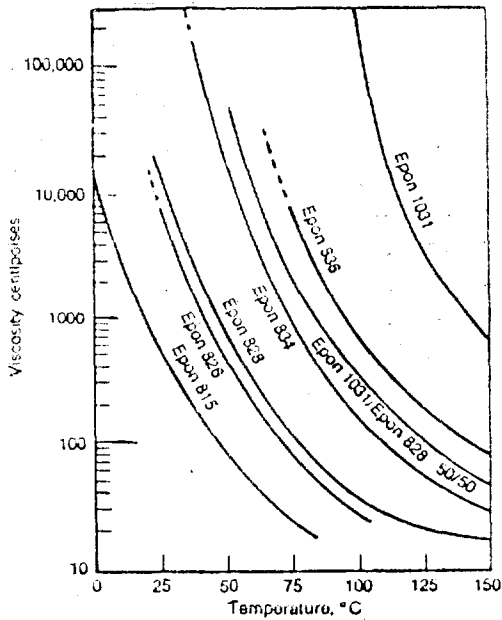


Fig. 4-2. Viscosity-Temperature profiles for Epon resins.

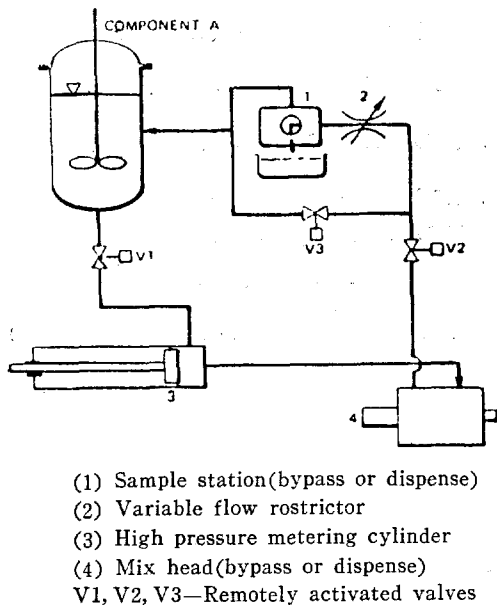


Fig. 4-3. Schematic of one reactant side of RIM machine.

Table 4-2. Epoxy RIM Material Target Properties

Flexural modulus	1725-3450MPa (2.5-5.0×10 ⁴ psi)
Tensile strength	34-69MPa (5-10×10 ³ psi)
Service temperature (HDT/264 psi)	100°-150°C
Toughness(notched izod)	27-54J/m (0.5-1 ft lb/in)
Coeff. of thermal expans	35×10 ⁻⁶ in/in°F
Chemical resistance (acetone or H ₂ O boil)	-1% weight gain

일반적으로 경화제의 양이 이론적으로 계산된 량으로 혼합하였을때 최적의 물성을 얻을 수 있지만, 큰 부피로 성형할 때와 같은 경우에는 이론량보다 75%까지도 적게 경화제를 혼합하여 반응열을 줄이기도 한다²⁵. 왜냐하면 열전달이 안되거나 반응열이 많아져서 온도가 높아 올라가면 수지등이 분해가 일어나기 때문이다.

폴리아민과 폴리아미드로 경화시킨 RIM생성물들의 기계적 성질은 Table 4-3에 보여진다²⁴.

경화된 에폭시 수지는 인장 강도나 탄성율은 상당히 크지만, 충격강도가 1ft-lb/in내로 작아 쉽게 깨지는 단점이 있다. 이러한 충격강도를 개선하기 위해서 섬유형태로 충전제를 보강하여 쓰는데, 유리섬유를 충전제로 사용했을때의 물성은 Table 4-4에서 볼 수 있다. 특히 환형 지방족 에폭시 수지는 유리섬유로 강화시킬때 물성이 훨씬 많이 개선됨을 알 수 있다¹¹.

유리섬유 이외의 충격강도 개선책으로는 B.F. Goodrich사의 Hycar액체고무와 에폭시를 블랜드하거나^{26,27}, 에폭시 수지와 폴리우레탄을 IPN으로 만드는 경우등이 있다¹⁰. 충전제를 보강시키는 경우 RRIM이라 하는데 여기에는 액성분이 첨도가 높아지고, 충전제에 의해서 장치가 마모되며 충전제의 불안정한 서스펜션등으로 RIM장치나 공정등에 어려운 점이 많은등의 단점이 생기게 된다. 따라서 IPN RIM과 같이 충전제를 사용하지 않고 충격강도등의 물성을 개선하는 것이 유리하다.

에폭시 RIM은 여러가지 좋은 물성에도 불구하고 내충격성등의 개선점때문에 수년간 상업화에

Table 4-3. Mechanical Properties of Epoxy Resins Cured with Poly Amine and Polyamide

Resin A	Shell Epon*	Resin A	Shell Epon*
Curative B	Polyamine	Curative B	Polyamide
Mix ratio(A.B)	3.3 : 1w/w	Mix Ratio(A.B)	1.85 : 1 w/w
Mold temp	131°C	Mold Temp	122°C
Tons. str.(MPa)	69 (10.0×10 ^a psi)	Tens. str.(MPa)	49 (7.1×10 ^a psi)
Tens. modulus(MPa)	2966 (4.30×10 ^b psi)	Tens. modulus(MPa)	2690 (3.90×10 ^b psi)
Elongation(%)	6	Elongation(%)	8
Flox str.(MPa)	99 (14.0×10 ^a psi)	Flex str.(MPa)	79 (11.4×10 ^a psi)
Flex mod.(MPa)	2745 (3.98×10 ^b psi)	Flex mod.(MPa)	2248 (3.26×10 ^b psi)
% Mod. reteniton(120°/30°)	54	% Mod. retention(80°/30°)	40
N.I. Impact(J/m)	24 (0.44ft lb/in)	N.I. ^a Impact(J/m)	30 (0.55ft lb/in)
Inst. impact(J)	4.4-2.9 ^a (~39(26) ^a in lb)	Inst. Impact(J)	2.3 (~20 in lb)
HDT(°C, 264psi)	118(121) ^a	HDT(°C, 264psi)	72(67) ^b
Heat Sag(in), 1hr/250°F	(0.05) ^a	Heat sag(in), 1hr/250°F	0.19
+1hr/325°F	(0.36) ^a	+1hr/325°F	0.25
CLTE(in/in/°F)	31×10 ⁻⁸		
*Molded at 152°C		^a Notched Izod ^b Molded at 134°C	

Table 4-4. Comparison of Unreinforced and Reinforced Epoxy Systems

Resin system	DGEBA ^a	DGEBA ^a	Cycloali- phatic ^b	Cycloali- phatic ^b	Cycloali- phatic ^b
% glass ^c	0	21.3 ^d	0	14.7 ^e	27.3 ^f
Flexual strength, 1,000psi (MPa) at 77°F	11.5(79)	16.1(111)	9.8(68)	17.0(117)	22.1(152)
Flexual modulus, 1,000psi (MPa) at 77°F	374(2580)	590(4070)	300(2070)	500(3450)	710(4890)
Tensile strength 1,000psi (MPa) at 77°F	7.3(50)	8.1(56)	5.7(39)	8.6(59)	13.1(90)
Izod impact (notched) ft-lb/in(J/m)	—	6.4(342)	0.47(25)	3.33(178)	8.41(449)
Izod impact (unnotched) ft-lb/in(J/m)	3.35(179)	7.0(374)	—	—	—
Heat defl.temp., °F(°C)	147(63.9)	152(66.7)	138(58.9)	176.5(80.2)	482(250)

a. DGEBA diglycidyl ether of bisphenol A, RIM plaques of DGEBA/MTHPA (methyltetrahydrophthalic anhydride) System were molded in 3-min Cycle at 300 to 305°F.

b. Polyol-flexibilized cycloaliphatic-diepoxy/MTHPA system plaques molded in 3-min cycle at 310 to 315°F.

c. Continuous strand glass mat. d. 3 oz/ft³ e. 2oz/ft³ f. 4 oz/ft³ Data Courtesy of R. Kubiak, Cincinnati Milacron (SPI RP/C Conf., Feb. 1980)

큰 진전이 없었으나 이것은 재료로 쓰이는 물질들의 개선을 통해 해결될 것이다. 현재 Shell사 이외에 General electric사에서 일액형 에폭시 RIM재료와 그 공정등을 개발하는 중으로 알려져 있다¹¹.

5. 기 타

최근 폴리우레탄 나일론 6, 에폭시와 불포화 폴리에스터등 이외의 RIM공정에 유용한 물질들이 새로이 개발되고 있다.

IPN(Interpenetrating Polymer Network)RIM은 충전제의 첨가없이 큰 인장강도와 충격강도를 갖기 때문에 밝은 전망이 예상된다. 우레탄 RIM의 경우 인장강도를 증가시키기 위해 충전제를 첨가하거나 hard segments를 증가시키면 반응액의 점도가 증가하거나 충격강도가 감소하는 단점이 있다. 반면에 적당한 고분자의 IPN체를 RIM에 적용하면 이와같은 문제가 없이 인장강도를 증가시킬 수 있다. 대표적인 IPN체로써 우레탄-에폭시, 우레탄-불포화 폴리에스터등이 있다. 80%우레탄-20%에폭시는 1/16" milled glass를 10% 첨가한 우레탄 RRIM과 비슷한 인장강도를 보여준다.

IPN RIM의 일부는 상업화 되었지만 아직은 많은 연구가 진행중이다. 또한 최근에 에틸렌 공장의 부산물인 dicyclopentadiene(DCP)이 우레탄이나 나일론 RIM에 비해 물성과 공정면에서 여러 장점을 지닌 RIM단량체로 사용할 수 있다는 것이 미국 Hercules사에 의해 알려졌다²⁸. 이 물질은 300,000~400,000 psi의 굴곡 탄성율을 갖고, 낮은 온도에서 좋은 충격강도를 가지며, 또한 취급이 용이하고 착색이 좋으며 탈형하기 쉬운 장점이 있다고 알려지고 있다. 그러나, 상업적으로 이용하려면 앞으로 2~3년 정도의 개발이 필요하다.

참 고 문 헌

1. W. E. Becker, "Reaction Injection Molding", Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
2. F. M. Sweeney, "Introduction to Reaction Injection Molding", Technomic, Westport, 1979.
3. Modern Plastics International, p.28, April, 1983.
4. E. Galli, Plastics Design Forum p.17, Sept./Oct., 1983.
5. J.V. Scrivo, Plastics Engineering, p.67, March, 1984.
6. Modern Plastics International, p.16, Sept., 1981.
7. Modern Plastics International, p.38, May, 1980.
8. Canadian Plastics, p.36, Jan./Feb., 1984.
9. Plastics Technology, p.29, Jan., 1984.
10. Plastics Technology, p.39, April, 1980.
11. R. H. Wehrenberg II, Material Engineering, June, 1980.
12. D. Brownbill, Modern Plastics International, June, 1983.
13. Plastics Technology, p.22, Aug., 1982.
14. Modern Plastics International, p.14, March, 1982.
15. Plastics Technology, p.29, April, 1981.
16. J. D. Gabbert and R. M. Hedrick, AICHE National Summer Meeting, Detroit, Aug. 17, 1981.
17. J. D. Gabbert and R. M. Hedrick, Sitev Symposium, May, 1982.
18. J. D. Gabbert, A. Y. Garner and R. M. Hedrick, SAE Tech. Paper Series, Int'l. Cong. Exp., Detroit, Feb., 1982.
19. Monsanto Data Sheet No. 6537.
20. Monsanto Data Sheet No. 6536.
21. Plastics Engineering, p.55, March, 1980.
22. R. S. Kubiak and R. C. Happer, 3rd Annual Technical Conference, 1980.
23. W. G. Potter, "Epoxide Resins", London Iliffe Books, 1970.
24. H. E. De La Mare et al., SAE Congress & Exp. Detroit, Feb., 1980.
25. H. L. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw Hill, New York, 1967.
26. L. T. Manizone et al., *J. of Appl. Poly. Sci.*, **26**, 889 (1981).
27. L. T. Manzione et. al., *J. of Appl. Poly. Sci.*, **26**, 906 (1981).
28. Plastics Technology, p.11, Oct., 1983.