

Epoxy 반응사출성형의 환상공동내 충전과 경화공정에 대한 수치모사 연구

정호갑* · 박현진 · 이기준

서울대학교 공과대학 화학공학과
(1985년 11월 5일 접수, 1987년 3월 6일 채택)

Numerical Simulation of Annular Cavity Filling and Curing in an Epoxy RIM Process

Ho Gap Chung, Hern Jin Park and Ki-Jun Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received 5 November 1985; accepted 6 March)

요 약

고분자물질의 RIM 공정에서 epoxy를 동심환상금형내에 주입하는 충전공정과 경화공정에 대한 수치모사를 통해 각 조작조건들이 공정에 미치는 영향을 조사하였다.

충전공정의 해석을 위해 1차원 흐름을 보이는 main flow 영역과 2차원 흐름을 보이는 front 영역으로 나누어 수치모사를 진행하였고, Upwind differencing 법에 의한 유한차분화로 수치해를 구함으로써 조작조건들의 변화가 금형내의 온도 및 전환율에 미치는 효과를 비교 검토하였다.

주입반응물질의 온도증가는 반응속도를 증가시켜 금형내에서 상당한 온도상승을 초래하므로 중합된 epoxy가 열분해 되어버리는 경우가 발생하게 되어 온도증가에 한계가 있다.

금형벽의 온도증가도 주입반응물질의 온도를 증가시켰을 때와 비슷한 효과를 보여 주는데 금형벽의 온도는 물질의 주입온도와 함께 공정에 지배적인 영향을 미친다.

충전시간의 변화에 따른 금형입구에서의 압력변화를 살펴보면서 충전에 필요한 최대주입압력과 충전시간과의 관계식을 얻었다.

Abstract—Annular cavity filling and curing in an epoxy RIM process is simulated numerically for the various operating conditions. For the analysis of the filling step, the flow field is divided into two subdomains: the main flow region where the materials have one dimensional flow, and the front region where the materials have two dimensional flow. The effect of the operating conditions on the temperature and conversion rate inside the mold is analyzed numerically by the upwind differencing scheme.

When the temperature of the material to be injected becomes higher, the reaction rate increases rapidly and brings about the corresponding temperature increase in the mold. The excessive high temperature may cause the polymerized epoxy to be thermally degraded. Thus the temperature increase of the inlet material has to be limited.

The temperature increase at the mold wall shows the similar effect. The temperatures at the mold wall and of the inlet material are the important factors of the process. A relation between the fill time and the maximum inlet pressure is also deduced.

* 현주소 : 호남에틸렌(주)

1. 서 론

반응사출성형(RIM) 공정은 일반적인 사출성형과는 달리 낮은 점도의 반응물질을 금형내에 주입하여 종합과 동시에 성형시키는 고분자 가공방식이다.

RIM 공정은 1970년대에 처음으로 개발된 이래 BASF, Monsanto 등의 회사에서 상업적으로 이용하고 있는데 대부분 혼합에 의해 활성화되는 Polyurethane, Nylon 6 등을 대상으로 하고 있다. 반면에 Manzion과 Osinski[1]는 열전달에 의해 활성화되는 epoxy 수지에 대한 수치모사를 통하여 Moldability Diagram을 구하고 실험과 비교하였다.

본 연구에서는 기존의 연구가 단순한 금형형태인 평판금형을 대상으로 한데 감안하여 실제공정에 흔히 쓰이는 동심환상금형(Concentric Annular Mold)내에서 충전과 경화공정을 수치모사하였다. 이에 사용되는 물질로는 epoxy 수지(DGEBA: Diglycidyl Ether of Bisphenol A)를 이용하였고 경화제로는 AEP(Amino Ethyl Piperazine)를 사용하였다. 반응물 주입온도, 순환유체의 온도 등 여리가지 조업조건에 따른 수치모사를 통하여 금형내의 온도 및 전환율의 변화를 살펴보로서 실제공정에 이용하고자 한다.

2. 이론전개

수치모사실험에 사용될 모델로는 Fig. 1에서와 같이 길이에 비해 매우 얇은 gap을 갖는 동심환상금형이다. 금형외부에 순환유체를 순환시키므로서 충전초기에는 금형내의 반응물질을 가열하고 시간이 경과되어 금형내의 온도가 높아지면 반응물질을 냉각시키게 된다. 반응물질이 금형내에 주입되는 동안 유체는 곧은 유선(pathline)을 따라 흘러가다가 front 근처에서 금형벽

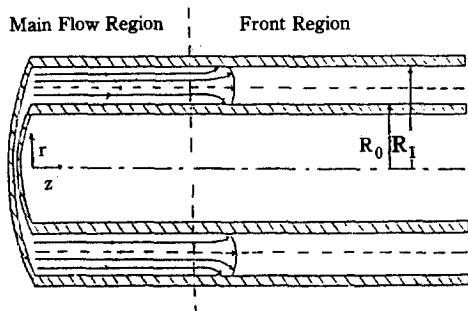


Fig. 1. Concentric annular filling mold.

쪽으로 진행하는 fountain effect를 보이게 된다.

본 연구에서는 충전공정을 해석하기 위하여 곧은 유선을 따라 흘러가는 main flow 영역과 fountain effect를 보이는 front 영역으로 나누었다.

2-1. 반응속도식과 점도모델

Epoxy 수지는 높은 반응열로 인하여 반응하는 동안 온도변화폭이 넓어서 간단한 반응속도식으로 표현하기 어렵다.

본 연구에서는 Osinski[2]가 실험을 통해 구한 반응속도식과 점도모델을 사용하고자 한다.

반응속도식,

$$-\frac{dC}{dt} = A_1 C^{2.4} + A_2 C^2$$

$$A_1 = 2.704 \exp\left(\frac{-7991}{T}\right)$$

$$A_2 = 0.05405 \exp\left(\frac{-4640}{T}\right)$$

점도모델식,

$$\eta = \eta_\infty \exp\left(\frac{E^*}{RT}\right) \left[\frac{X_{sel}}{X_{sel} - X} \right]$$

$$\frac{E^*}{R} = 6960 + 2.754 \times 10^6 \exp\left(\frac{-2400}{T}\right) X$$

$$\eta_\infty = 7.309 \times 10^{-10} [\text{Pa} \cdot \text{sec}]$$

여기서 X는 전환율(fractional conversion)이다.

2-2. 충전공정

2-2-1. Main flow 영역

Main flow 영역을 지배하는 조건들로는 밀도가 일정하고 일정 속도의 축방향흐름만 있는 Laminar flow로 주어진다. 또한 분자의 확산은 무시했는데, 이는 Broyer와 Macosko[3]가 Stokes-Einstein 방정식을 이용하여 확산계수를 구한 결과 그 값이 $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 정도로 작다는 사실에 근거한다.

이러한 조건들을 사용한 지배방정식은 다음과 같이 쓰여진다.

연속식 :

$$Q^* = \int_{R_0}^{R_1} U_z^* \cdot 2\pi r^* dr^* \quad (1)$$

운동식 :

$$\rho \frac{\partial U_z^*}{\partial t^*} = - \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)^* + \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(\eta^* r^* \frac{\partial U_z^*}{\partial r^*} \right) \quad (2)$$

물질수지식 :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t^*} + U_z^* \frac{\partial C_A}{\partial z^*} = - (A_1^* C_A^{2,0} + A_2^* C_A^0) \quad (3)$$

에너지식 :

$$\rho C_p^* \left(\frac{\partial T^*}{\partial t^*} + U_z^* \frac{\partial T^*}{\partial z^*} \right) = \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} (K^* r^* \frac{\partial T^*}{\partial r^*}) \\ + (A_1^* C_A^{2,0} + A_2^* C_A^0) (-H_r) \quad (4)$$

수치해석을 용이하게 하기 위하여 다음과 같은 무차원변수와 상수를 도입한다.

$$z = \frac{z^*}{L} \quad r = \frac{r^* - R_o}{H}$$

$$t = \frac{t^*}{t_s} \quad \eta = \frac{\eta^*}{\eta_o}$$

$$x = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad T = \frac{T^*}{T_s}$$

$$U_z = \frac{U_z^*}{(U_z)} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right) = \frac{H^2}{\eta_o U_z} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)^*$$

$$A_1 = \frac{A_1^*}{A_{10}} \quad A_2 = \frac{A_2^*}{A_{20}}$$

$$K = \frac{K^*}{K_o} \quad \delta = \frac{R_o}{H}$$

$$\beta_1 = A_{10} C_{A0}^{1,0} t_s \quad \beta_2 = A_{20} C_{A0} t_s$$

$$\beta_3 = \frac{\alpha t_s}{H_s} \quad \beta_4 = \frac{A_{10} C_{A0}^{2,0} t_s}{\rho C_{P0} T_s} (-H_r)$$

$$\beta_5 = \frac{A_{20} C_{A0}^{2,0} t_s}{\rho G_o T_s} (-H_r) \quad z_s = \frac{z_s' - z^*}{H}$$

$$Re = (H \bar{U}_z \rho) / \eta_o$$

지배방정식에 무차원변수를 도입하면 연속식과 운동식은 (5)식과 (6)식이 된다.

$$Q = \int_0^1 U_z(r + \delta) dr \quad (5)$$

$$\frac{H \cdot Re}{L} \left(\frac{\partial U_z}{\partial t} \right) = - \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right) + \frac{1}{r + \delta} \frac{\partial}{\partial r} \left[\eta (r + \delta) \frac{\partial U_z}{\partial r} \right] \quad (6)$$

여기서 $\frac{H Re}{L} << 1$ 이므로 (6)식은,

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{1}{r + \delta} \frac{\partial U_z}{\partial r} \left[\eta (r + \delta) \frac{\partial U_z}{\partial r} \right] \quad (7)$$

이 되며 이 식을 풀기 위한 경계조건은 다음과 같다.

$$\textcircled{1} \quad U_z = 0 \quad \text{at } r = 0$$

$$\textcircled{2} \quad U_z = 0 \quad \text{at } r = 1$$

$$\textcircled{3} \quad \frac{\partial U_z}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = r_\lambda = \frac{R_r - R_o}{H}$$

첫번째와 두번째 경계조건은 금형벽에서의 No-Slip 조건이고 세번째 조건은 Shear Stress가 영(零)인 $r = r_\lambda$ 위치에서의 경계조건이다.

경계조건 ①③을 사용하여 (7)식을 적분하면,

$$U_z = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right) \int_0^r \frac{1}{\eta} \left[(r + \delta) - \frac{H}{r + \delta} \right] dr \quad (8)$$

이 되고, 또 경계조건 ②③을 사용하여 (7)식을 적분하면,

$$U_z = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right) \int_1^r \frac{1}{\eta} \left[(r + \delta) - \frac{H}{r + \delta} \right] dr \quad (9)$$

이 되는데 $r = r_\lambda$ 에서 (8)식과 (9)식은 같아야 되므로

$$\left(\frac{R_\lambda}{H} \right)^2 = \frac{\int_0^1 \frac{r + \delta}{\eta} dr}{\int_0^1 \frac{1}{\eta (r + \delta)} dr} \quad (10)$$

(10)식이 구해진다.

한편, 연속식인 (5)식을 부분적분하면 다음과 같다.

$$Q = - \int_0^1 \frac{\partial U_z}{\partial r} \left[\frac{r^2}{2} + \delta r \right] dr \quad (11)$$

그리고 경계조건 ③을 사용하여 (7)식을 적분하여 $\frac{\partial U_z}{\partial r}$ 를 구하고 이를 (11)식에 대입하여 정리하면 다음과 같은 압력구배를 구할 수 있다.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial z} \right) = \frac{-4Q}{\int_0^1 \frac{1}{\eta} \left[(r + \delta) - \frac{H}{r + \delta} \right] [r^2 + 2\delta r] dr} \quad (12)$$

이 식을 (8)식에 대입하면 최종적으로 다음과 같은 적분형태로 속도를 구하게 된다.

$$(U_z) = \frac{-2Q \int_0^r \frac{1}{\eta} \left[(r + \delta) - \frac{H}{r + \delta} \right] dr}{\int_0^1 \frac{1}{\eta} \left[(r + \delta) - \frac{H}{r + \delta} \right] [r^2 + 2\delta r] dr} \quad (13)$$

한편, 물질수지식과 에너지수지식을 무차원식으로 바꾸면 (14)식과 (15)식이 된다.

$$\frac{\partial X}{\partial t} + U_z \frac{\partial X}{\partial z} = \beta_1 A_1 (1-X)^{2.8} + \beta_2 A_2 (1-X)^2 \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} + U_z \frac{\partial T}{\partial z} &= \beta_3 \frac{1}{C_p(r+\delta)} \frac{\partial}{\partial r} [K(r+\delta) \frac{\partial T}{\partial r}] \\ &+ \beta_4 \frac{A_1}{C_p} (1-X)^{2.8} + \beta_5 \frac{A_2}{C_p} (1-X)^2 \end{aligned} \quad (15)$$

이 두 식을 풀기 위한 초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} X = 0, \quad T = T_o = T_o^*/T_m &\quad \text{at } t = 0 \\ X = 0, \quad T = T_o &\quad \text{at } z = 0 \\ U_z = 0 &\quad \text{at } r = 0 \quad \text{and } r = 1 \\ T = C_1 (T_w - T_p) + T_p &\quad \text{at } r = 0 \\ T = C_2 (T_w - T_p) + T_p &\quad \text{at } r = 1 \end{aligned}$$

여기서

$$C_1 = \frac{\frac{1}{R_o h_p}}{\frac{1}{R_o h_p} + \frac{1}{K_s} \ln(\frac{R_o}{R_o - D}) + \frac{1}{(R_o - D) h_w}}$$

$$C_2 = \frac{\frac{1}{R_i h_p}}{\frac{1}{R_i h_p} - \frac{1}{K_s} \ln(\frac{R_i}{R_i + D}) + \frac{1}{(R_i + D) h_w}}$$

2-2-2. Front 영역

Front 영역을 지배하는 조건들은 의사정상상태이고 관성력은 무시되겠으며 금형벽에서는 No-Slip 조건 그리고 front에서의 자유표면은 평평하다고 보았다[4].

Main flow 영역을 통해 전진하는 유체는 front에 가까워짐에 따라 중심선부근의 유체가 금형벽 쪽으로 진행하는 흐름이 생긴다[5]. 이러한 fountain effect를 보이는 영역에 대하여 Fig. 2에서 보는 것처럼 front에서 흐름의 역방향으로 gap의 길이 만큼을 front의 영역으로 설정하였다.

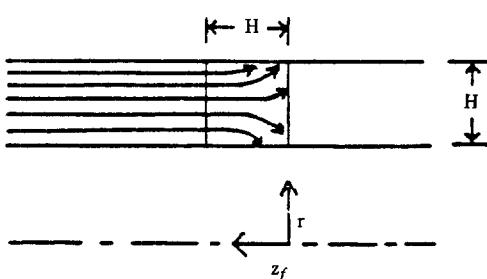


Fig. 2. Front region of the filling system.

해석을 용이하게 하기 위하여 좌표축을 front로 이동했으며 front 영역에서는 유체의 흐름은 정지해 있고 대신 금형벽이 흐름의 반대방향으로 진행한다는 moving coordinate의 해석방법[5, 6]을 도입하였다.

이러한 조건들을 사용한 지배방정식은
연속식 :

$$\frac{\partial U_z}{\partial z_f} + \frac{1}{r+\delta} \frac{\partial}{\partial r} [(r+\delta) U_r] = 0 \quad (16)$$

운동식 :

$$0 = \left(-\frac{\partial P}{\partial z_f} \right) + \eta \left[\frac{\partial^2 U_z}{\partial z_f^2} + \frac{1}{r+\delta} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ (r+\delta) \frac{\partial U_z}{\partial r} \right\} \right] \quad (17)$$

$$0 = \left(-\frac{\partial P}{\partial r} \right) + \eta \left[\frac{\partial^2 U_r}{\partial z_f^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{1}{r+\delta} \frac{\partial}{\partial r} \right\} \right. \\ \left. ((r+\delta) U_r) \right] \quad (18)$$

이 되고 해석의 편리를 위해
Stream function,

$$U_z = \frac{1}{r+\delta} \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (19)$$

$$U_r = -\frac{1}{r+\delta} \frac{\partial \psi}{\partial z_f} \quad (20)$$

및 Vorticity,

$$\xi = \frac{\partial U_r}{\partial z_f} - \frac{\partial U_z}{\partial r} \quad (21)$$

를 도입하면 운동식은 (22), (23)식이 된다.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z_f^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{1}{r+\delta} \frac{\partial \psi}{\partial r} = -(r+\delta) \xi \quad (22)$$

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial z_f^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\xi}{r+\delta} \right) = 0 \quad (23)$$

운동식에 대한 경계조건은 다음과 같다.

$$\frac{\partial \psi}{\partial z_f} = 0 \quad \text{and} \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = \delta \quad \text{at } r = 0$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial z_f} = 0 \quad \text{and} \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 1+\delta \quad \text{at } r = 1$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z_f^2} = 0 \quad \text{and} \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0 \quad \text{at } z_f = 0$$

여기서 첫번째와 두번째 조건은 금형벽에서의 No-Slip 조건이며 세번째 조건은 자유표면에서 Shear Stress가 영(零)이라는 조건이다.

물질수지식과 에너지수지식은 (24), (25)식으로 되며,

$$\frac{\partial X_f}{\partial t'} - U_z \frac{\partial X_f}{\partial z} + U_r \frac{\partial X_f}{\partial r} = \beta_1 \frac{H}{L} A_1 (1 - X_f)^{2.8} + \beta_2 \frac{H}{L} A_2 (1 - X_f)^2 \quad (24)$$

$$\frac{\partial T_f}{\partial t'} - U_z \frac{\partial T_f}{\partial z} + U_r \frac{\partial T_f}{\partial r} = \beta_3 \frac{H}{L} \frac{1}{C_p(r+\delta)} \frac{\partial}{\partial r} [K(r+\delta) \frac{\partial T_f}{\partial r}] + \beta_4 \frac{H}{L} \frac{A_1}{C_p} (1 - X_f)^{2.8} + \beta_5 \frac{H}{L} \frac{A_2}{C_p} (1 - X_f)^2 \quad (25)$$

경계조건은 다음과 같이 주어진다.

$$X_f = X \text{ and } T_f = T \quad \text{at } z_f = 1$$

$$T_f = C_1 (T_w - T_p) + T_p \quad \text{at } r = 0$$

$$T_f = C_2 (T_w - T_p) + T_p \quad \text{at } r = 1$$

2-3. 경화공정

충전이 완료된 이후 계속해서 반응이 진행되는 경화공정을 거쳐 원하는 금형제품을 생산하게 되는데 이러한 경화공정을 지배하는 지배방정식은 흐름이 없기 때문에 물질수지식과 에너지수지식만이 남게 된다.

- 물질수지식 :

$$\frac{\partial X_c}{\partial t_c} = \beta_1 A_1 (1 - X_c)^{2.8} + \beta_2 A_2 (1 - X_c)^2 \quad (26)$$

- 에너지식 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_c}{\partial t_c} &= \frac{\beta_3}{C_p} \left[\frac{1}{r+\delta} \frac{\partial}{\partial r} \{ K(r+\delta) \frac{\partial T_c}{\partial r} \} + \frac{\partial}{\partial z} (K \frac{\partial T_c}{\partial z}) \right] \\ &+ \beta_4 \frac{A_1}{C_p} (1 - X_c)^{2.8} + \beta_5 \frac{A_2}{C_p} (1 - X_c)^2 \end{aligned} \quad (27)$$

초기조건과 경계조건은 다음과 같이 주어지는데 여기서 두 번째 조건은 금형입구와 축방향의 끝에서 단열태를 유지한다는 경계조건이다.

$$X_c = X_{co}, \quad T_c = T_{co} \quad \text{at } t_c = 0$$

$$\frac{\partial T_c}{\partial z} = 0 \quad \text{at } z = 0, \quad z = 1$$

$$T_c = C_1 (T_w - T_p) + T_p \quad \text{at } r = 0$$

$$T_c = C_2 (T_w - T_p) + T_p \quad \text{at } r = 1$$

3. 수치모사 실험

3-1. 유한차분화

유도된 지배방정식을 격자계를 도입하여 유한차분화하였고 이렇게 하여 구한 유한차분식의 해를 구하기 위하여 다음과 같은 수치방법들을 이용하였다.

첫째 front 영역에서 속도장은 SUR(Successive Under Relaxation) 법을 사용하여 구하였다. 여기서 Relaxation parameter는 0.5를 사용하였다.

둘째로 front 영역과 main flow 영역에서의 전환율 및 온도분포를 구하기 위하여 First Upwind 법을 이용하였다. 일반적으로 자유표면을 갖는 계에 대해서는 자유표면에서 전환율 및 온도 등에 대한 경계조건을 정하기가 어려운데 반하여 Upwind 법은 유체가 흘러 들어오는 방향의 값만을 사용하기 때문에 이 문제를 쉽게 해결할 수 있었다. 세째로 경화공정에서의 물질수지식과 에너지수지식의 해석에는 ADI(Alternating Direction Implicit) 법을 사용하였다.

3-2. 계산 순서

본 연구에서는 금형을 z 축방향으로 18격자, r 축방향으로 21격자로 나누었다. Front 영역에서는 흐름의 변화가 심하기 때문에 z 축방향의 각 격자를 다시 3격자로 나누어 한 격자씩 front를 전진시키면서 fountain effect를 해석하였다.

Fig. 3은 수치모사순서를 나타낸 그림이다. 반응물이 금형내로 충전되기 시작하면 먼저 front 영역이 형성되는데 이때 front 영역에서의 속도장은 (22), (23)식을 이용하여 구하고 이러한 속도장하에서의 전환율과 온도분포는 물질수지식, 에너지수지식인 (24), (25)식을 해석함으로서 구하게 된다. 속도장, 전환율 및 온도분포가 구해지면 한 격자씩 전진시키면서 front 영역을 해석한다. 이와 같이 하여 네 격자가 진행되었을 때는 앞의 세 격자를 제외한 금형입구에서의 첫번째 격자에서 main flow 영역에서의 운동식, 물질수지식 및 에너지식인 (13), (14), (15)식을 해석하여 속도장, 전환율 및 온도분포를 구한다. 유체의 흐름이 진행됨에 따라 front 영역을 나타내는 세 격자는 전진하게 되고 main flow 영역의 격자수는 증가하게 되는데 이 격자수가 6의 배수일 때마다 각 한 개의 격자에 해당하는 새로운 격자계로 바꾼다. 이와 같이 격자계를 바꾸는 이유는 main flow 영역에서는 front 영역에 비하여 값의 변화가 심하지 않기 때문이다. 이런 방법으로 유체의

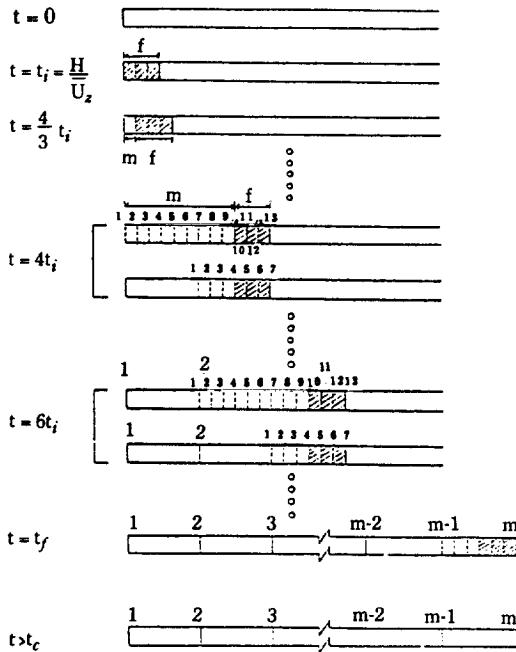


Fig. 3. Schematic representation of the flow front advancement (f = front region, m = main flow region).

흐름을 진행시켜서 충전공정이 완료되면 이 값을 초기 조건으로 하여, 유체의 흐름이 없는 경화공정의 물질수지식과 에너지수지식인 (26)식과 (27)식을 풀어 전환율과 온도변화를 구한다.

4. 결과 및 고찰

에폭시 반응사출 성형 공정에 대해 조작조건들을 변화시켜 수치모사를 함으로서 충전공정과 경화공정에 미치는 인자들의 효과를 살펴 보았다.

4-1. 속도장, 전환율 및 온도분포

수치모사에 사용된 기본조건은 Table 1과 같다. 에폭시수지에 대한 물성계수들은 Osinski[2]가 실험을 통해 구한 결과를 사용하였다.

Fig. 4는 Table 1의 기본조건일 때 front 영역에서의 속도장을 CALCOMP 960 graphic system에 의하여 그린 그림이다. Main flow 영역에서 흘러 들어온 유체는 중심선부근의 front 근처에서 금형벽쪽으로 진행하는 fountain effect를 잘 나타내 주고 있다.

Fig. 5와 Fig. 6은 Table 1의 기본조건에서 충전이

Table 1. The base condition for computer simulation.

Parameter	Value, Equation	Unit
Mold Length (L)	0.18	m
Gap Width (H)	0.0048	m
Outside Radius (R_1)	0.025	m
Inside Radius (R_o)	0.0202	m
Feed Temperature (T_o)	70	°C
Circulation Fluid Temperature (T_w)	125	°C
Fill Time (t_f)	12	sec
Density (ρ)	1090	Kg/m ³
Heat of Reaction (- H_r)	129,000	J/equiv.
Heat Capacity (C_p)	$-524 + 6.29T + 0.00068T^2$	J/Kg. °K
Heat Transfer Coefficient of Reaction Material (h_p)	$1243.36 + 2.09(T_w - T)^2$	J/m ² .sec. °K
Heat Transfer Coefficient of Circulation Fluid (h_w)	5020.8	J/m ² .sec. °K
Thermal Conductivity of Reaction Material (K)	$0.16736 + 1.255 \times 10^{-8}(T - 273)^3$	J/m.sec. °K
Thermal Conductivity of Mold Material (K _s)	41.84	J/m.sec. °K
Initial Concentration of Reaction Material (C_{AO})	4682	equiv./m ³

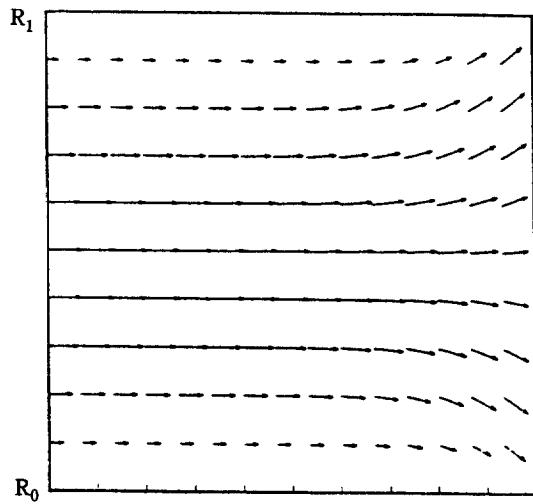


Fig. 4. Velocity vector field at the front region.

완료된 직후의 전환율분포와 온도분포를 각각 나타낸 그림이다. 금형입구에서부터 축방향을 따라 금형끝으로 가면서 중심선부근에서는 전환율과 온도가 점점 증가하고 있음을 알 수 있고 금형벽부근에서는 점점 증가하다가 축방향의 끝에서는 오히려 감소함을 알 수 있다. 이는 fountain effect에 기인한 것으로 축방향의 금형끝부분에서 중심선부근의 낮은 전환율과 낮은 온도의 유체가 금형벽쪽으로 진행되었기 때문이다.

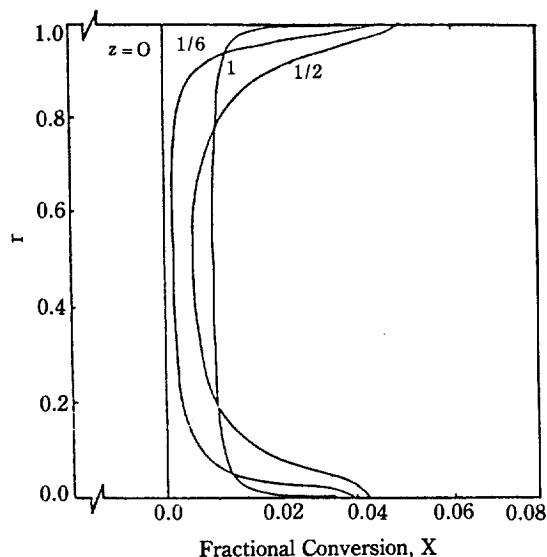


Fig. 5. Fractional conversion distribution at the end of filling.

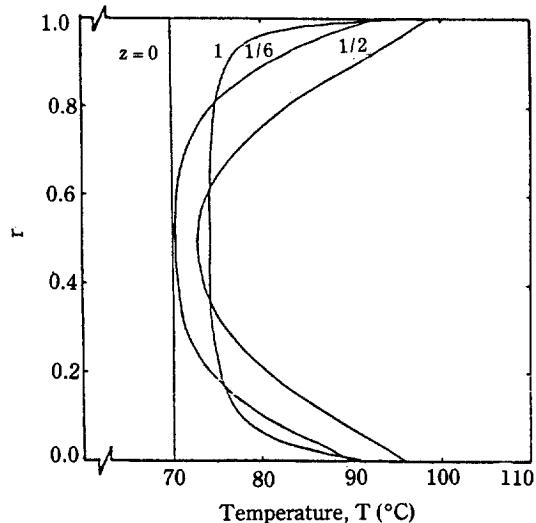


Fig. 6. Temperature distribution at the end of filling.

4-2. 충전시간의 변화에 따른 효과

Fig. 7은 충전시간의 변화에 따른 금형입구에서의 압력변화를 시간의 진행에 따라 그린 그림이다. 주입압력은 시간에 비례하여 일정하게 증가하고 있는데 이는 에폭시가 열에 의해 활성화되는 물질이므로 초기 반응속도가 낮아 충전하는 동안 점도가 크게 증가하지 않기 때문이다.

Fig. 8은 금형입구에서 충전에 필요한 최대주입압력과 충전시간과의 관계를 표현한 그림인데 충전시간이 증가함에 따라 최대주입압력은 감소함을 보여주고 있다. 이를 수식으로 표시하면 다음과 같은 충전시간과

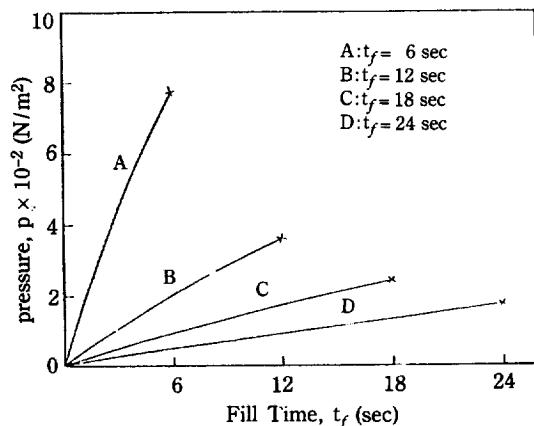


Fig. 7. Pressure rise at the inlet during filling.

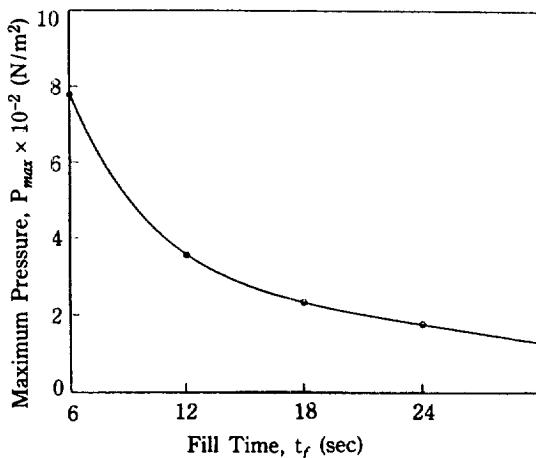


Fig. 8. Maximum pressure change with fill time at inlet.

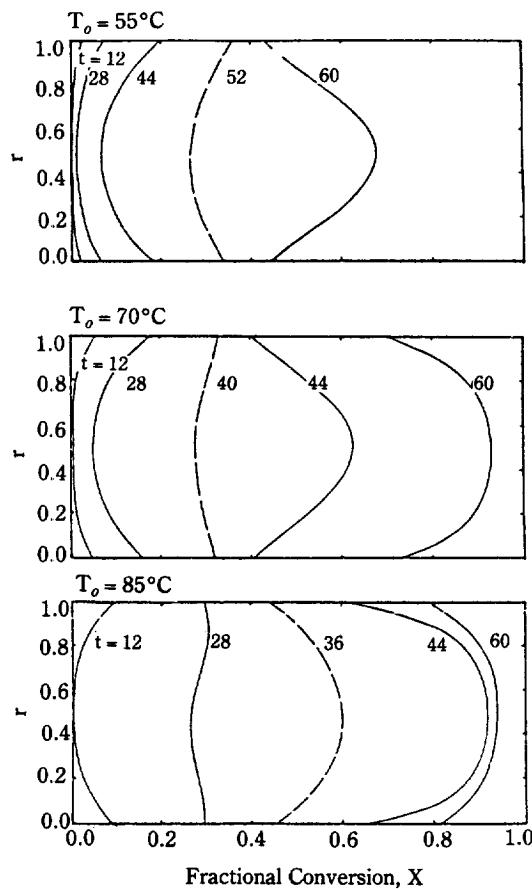


Fig. 9. Effect of inlet temperature on fractional conversion with time at $z = 0.5$.
($T_W = 125^\circ\text{C}$, $R_1 = 2.5\text{cm}$, $H = 0.48\text{cm}$)

최대주입압력과의 관계식이 된다.

$$P_{max} = 1.77 \times 10^3 - 2.27 \times 10^2 t_f + 11.5 t_f^2 - 0.2 t_f^3 \quad [\text{N/m}^2]$$

4-3. 주입반응물질의 온도변화에 따른 효과

Table 1의 기본조건중 주입반응물질의 온도만을 55, 70, 85°C로 바꾸었을 때 금형내의 전환율 및 온도변화의 효과를 살펴보았다. Fig. 9와 Fig. 10은 금형의 축방향중간위치에서 시간에 따른 금형내의 전환율변화와 온도변화를 나타낸 그림이다. 주입반응물질의 온도가 증가함에 따라 금형내의 전환율과 온도는 증가함을 보여주고 있다. 이는 에폭시가 열에 의해 활성화되는 물질이므로 주입반응물질의 온도가 높으면 반응이 촉진되기 때문이다.

Fig. 11은 시간에 따른 금형내의 최대온도를 나타낸 그림으로 조작조건들의 변화가 공정에 미치는 영향을 잘 나타내주는 지표가 된다. 그림에서 점선은 에폭시시지의 열분해온도인 265°C를 나타내 주고 있는데 이 온도를 넘게되는 경우는 중합된 고분자가 다시 분해되어

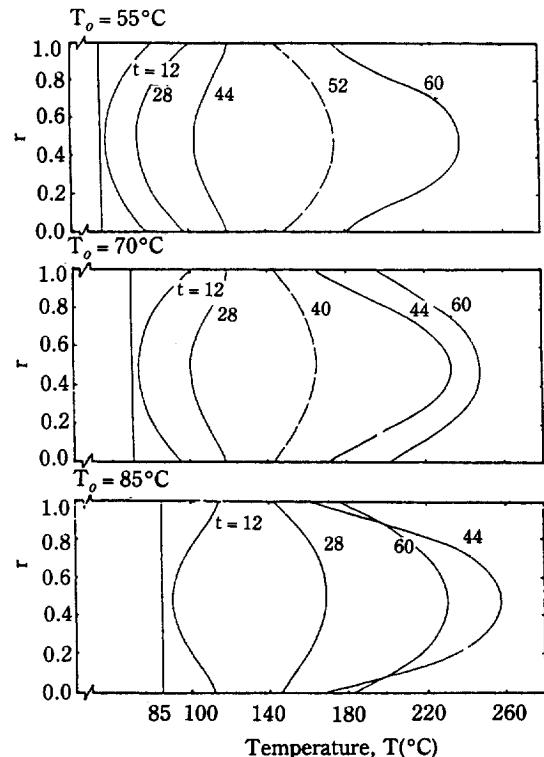


Fig. 10. Effect of inlet temperature on temperature profile with time at $z = 0.5$.
($T_W = 125^\circ\text{C}$, $R_1 = 2.5\text{cm}$, $H = 0.48\text{cm}$)

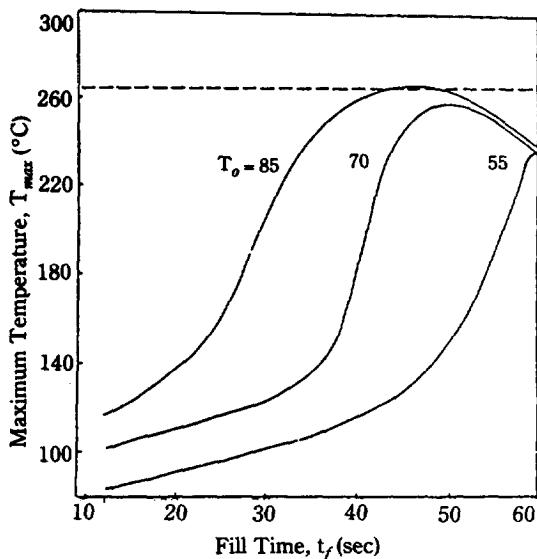


Fig. 11. Maximum temperature change in the mold with time for various inlet temperature.

($T_W = 125^\circ\text{C}$, $R_1 = 2.5\text{cm}$, $H = 0.48\text{cm}$)

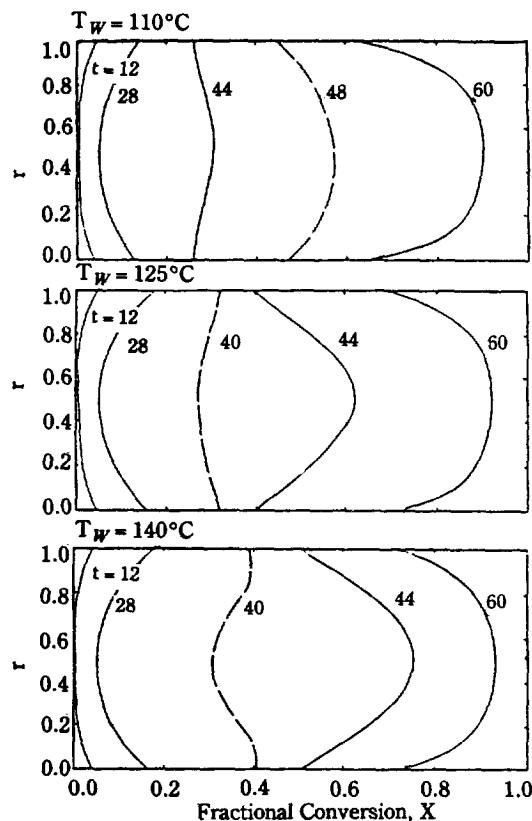


Fig. 12. Effect of wall temperature on fractional conversion rate with time at $z = 0.5$.
($T_o = 70^\circ\text{C}$, $R_1 = 2.5\text{cm}$, $H = 0.48\text{cm}$)

버리므로 부당한 조업조건의 경우가 된다[1]. 주입반응 물질의 온도가 증가함에 따라 전체공정에서 금형내의 최대온도를 나타내는 Peak Point가 점점 증가함을 알 수 있고 85°C인 경우에는 점선을 넘게 되므로 부당한 조업조건임을 보여 준다.

4-4. 순환유체의 온도변화 효과

순환유체의 온도가 금형내의 전환율 및 온도변화에 미치는 효과를 살펴보기 위해 Table 1의 기본조건중 순환유체의 온도만을 110, 125, 140°C로 변화시켰다.

Fig. 12와 Fig. 13은 금형의 축방향 중간위치에서 시간에 따른 금형내의 전환율변화와 온도변화를 나타낸 그림이다. 순환유체의 온도가 증가하면 금형내로 전달되는 열량이 증가되어 반응을 촉진시키므로 전환율과 온도는 높아짐을 알 수 있다.

Fig. 14는 Fig. 11과 같이 시간에 따른 금형내의 최대온도를 나타낸 그림이다. 순환유체의 온도증가는 Peak Point의 증가를 보여주고 있으며 140°C인 경우에는 역시 점선을 넘게되어 부당한 조업조건임을 나타내 주고 있다.

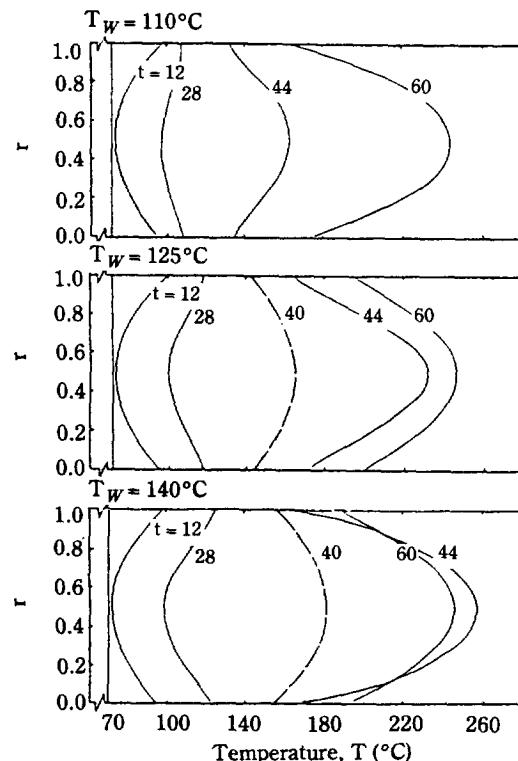


Fig. 13. Effect of wall temperature on temperature profile with time at $z = 0.5$.
($T_o = 70^\circ\text{C}$, $R_1 = 2.5\text{cm}$, $H = 0.48\text{cm}$)

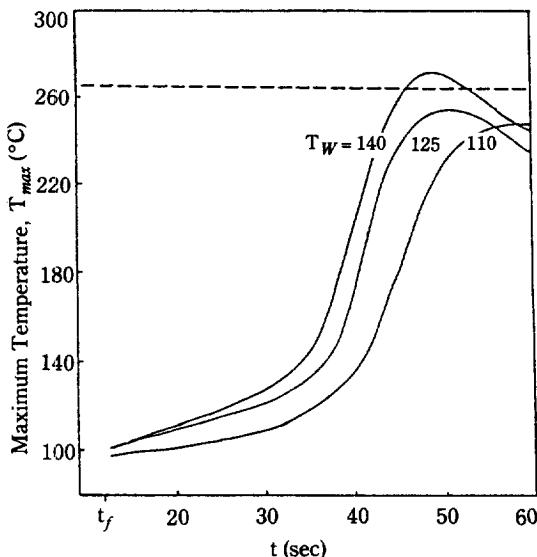


Fig. 14. Maximum temperature change in the mold with time for various wall temperature.
($T_o = 70^\circ\text{C}$, $R_1 = 2.5\text{cm}$, $H = 0.48\text{cm}$)

주입반응물질의 온도변화와 순환유체의 온도변화가 공정에 미치는 영향을 비교하기 위해 Fig. 11과 Fig. 14를 살펴보면 일정 온도변화 15°C 를 주었을 때 순환유체의 온도를 변화시켰을 때가 Peak Point의 증가폭이 큼을 볼 때 순환유체의 온도가 공정에 더 지배적인 영향을 미친다고 판단된다.

5. 결 론

1. 동심환상금형을 사용하여 epoxy 수지를 성형하는 RIM 공정중에서 공동충전공정과 경화공정에 대하여 수치모사하였다. Front 영역에서는 전진하는 자유 표면이 평평하다는 가정과 이동좌표계의 해석방법을 도입한 결과 fountain effect 현상을 해석할 수 있었다.

2. 충전시간의 변화는 충전하는데 필요한 금형입구에 서의 최대압력에 직접적인 영향을 미치는데 수치모사 결과 그 관계식은 다음과 같은 3차식으로 주어진다.

$$P_{max} = 1.77 \times 10^3 - 2.27 \times 10^2 t_r + 11.5 t_r^2 - 0.2 t_r^3 [N/m^2]$$

3. 주입반응물질의 온도증가는 반응속도를 증가시켜서 공정주기를 단축시킬 수 있으나 금형내 온도가 상승하여 중합된 고분자가 다시 열분해되어 버리므로 주입물질의 온도증가에 한계가 있음이 제시되었다.

4. 또한 순환유체의 온도증가는 주입물질온도증가의 경우와 유사한 결과를 가져오며, 주입반응물질의 온도와 더불어 epoxy의 열분해에 큰 영향을 주는 조작조건이다.

감 사

이 연구는 주식회사 유공의 연구비 지원을 받아 이루어졌으므로 이에 감사의 뜻을 표하는 바이다.

NOMENCLATURE

A_1, A_2	: dimensionless reaction rate constant
A_{10}, A_{20}	: dimensionless reaction rate constant at T_M
A_1^*, A_2^*	: reaction rate constant, $\text{m}^{5.4}/\text{equiv.}^{1.8} \text{sec}, \text{m}^3/\text{equiv. sec}$
C_A	: concentration of reaction material, $\text{equiv.}/\text{m}^3$
C_{A0}	: initial concentration of reaction material, $\text{equiv.}/\text{m}^3$
C_p, C_{p0}, C_p^*	: heat capacity at constant pressure, $\text{J/Kg}^\circ\text{K}$
D	: mold wall thickness, m
H	: gap width, m
H_r	: heat of reaction, J/equiv
h_p, h_w	: heat transfer coefficient, $\text{J}/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{K}$
K, K_o, K^*	: thermal conductivity of reacting material, $\text{J}/\text{m, sec.}^\circ\text{K}$
K_s	: thermal conductivity of mold material, $\text{J}/\text{m} \cdot \text{sec.}^\circ\text{K}$
L	: mold length, m.
P, P^*	: pressure, N/m^2
Q, Q^*	: Volumetric flow rate, m^3/Sec
R_o	: inside radius of annular, m
R_1	: outside radius of annular, m
Re	: Reynold number, $\rho \bar{U}_z H / \eta$
r, r^*	: radial direction, m
T, T^*	: temperature of reacting material, $^\circ\text{K}$
T_o	: initial temperature, $^\circ\text{K}$
T_w	: temperature of circulation fluid, $^\circ\text{K}$
T_M	: mean temperature, $(T_o + T_w)/2, ^\circ\text{K}$
T_p	: mean temperature of reacting material, $^\circ\text{K}$
T_c	: temperature during curing process, $^\circ\text{K}$
t, t^*	: time, sec
t_c^*	: time during curing process, sec
t^*	: time in front region, sec
t_f	: filling time, sec
U_r, U_r^*	: radial velocity, m/sec
U_z, U_z^*	: axial velocity, m/sec

\bar{U}_z	: mean velocity, m/sec
X	: fractional conversion
z, z^*	: axial direction, m
z_f'	: front position, m

Greek Letters

α	: thermal diffusivity, m ² /sec
$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$: dimensionless constant
δ	: dimensionless constant
ξ	: vorticity, sec ⁻¹
η, η_o, η^*	: viscosity, pa·sec
ρ	: density, Kg/m ³
ψ	: stream function, sec ⁻¹

REFERENCES

1. Manzion, L.T. and Osinski, J.S.: *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 576 (1983).
2. Osinski, J.S.: *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 756 (1983).
3. Broyer, E. and Macosko, C.W.: *AIChE J.*, **22**, 268 (1976).
4. Broyer, E., Macosko, C.W., Critchfield, F.E. and Lawler, L.F.: *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 82 (1978).
5. Castro, J.M.: Ph. D. Thesis, University of Minnesota (1980).
6. Bhattacharji, S. and Savic, P.: *Proc. Heat Transfer Fluid Mech.*, 248 (1965).