

RIM 시작공정을 위한 경화 모니터링

권재욱*(한국과학기술원 대학원 기계공학과), 이대길(한국과학기술원 기계공학과)

Cure Monitoring for Prototyping of Reaction Injection Molding

J. W. Kwon (Mechanical Eng. Dept. KAIST), D. G. Lee (Mechanical Eng. Dept., KAIST)

ABSTRACT

Recently, reaction injection molding has been used broadly for rapid prototyping, because of its convenience and versatility. Since the properties of molded products are dependent on the process variables and the production is very short (less than 2 minutes), the control of process variables is important. Generally, the two significant process variables are degree of cure and temperature of the reactants. In this paper, the relation between the degree of cure and the temperature of reactants was investigated to find the optimal curing condition of reaction injection molding for rapid prototyping. The degree of cure during reaction injection molding was measured by the Lacomtech sensor and dielectrometry equipment employing Wheatstone bridge type circuit.

Key Words · reaction injection molding (반응 사출 성형), dielectrometry (유전 기법), degree of cure (경화도)

1. 서론

기존의 제작 방법으로 주조용 금형을 제작하려면 시작 금형으로부터 제품을 생산하기까지 복잡한 장비와 많은 부가 공정이 필요하다. 시작 금형 제작 시간을 단축하기 위하여 최근여더 가지 쾌속 시작 기술이 도입되고 있다. 이 중에서 RIM (reaction injection molding) 공정은 최근 많은 관심을 끌고 있다. 일반적으로 RIM 은 아이소시아네이트 (isocyanate)와 폴리올 (polyol)을 혼합한 뒤 반응 경화시켜 폴리우레탄 (polyurethane)을 성형하는 공정이다. RIM 은 약 1~2 분 정도의 짧은 시간 내에 성형이 이루어지고, 금형 내 압력이 약 0.1MPa 정도이기 때문에 일반적인 사출공법보다 사출기와 금형 장치를 매우 간략화할 수 있으며 금형의 재질과 금형 제작 공법을 다양하게 사용할 수 있다. 또한, 성형 시 점도가 10 Pa.s 이내이므로, 복잡한 형상의 제품을 만들 수 있는 장점이 있다. 그리고 폼 (foam) 제작 및 보강재 삽입이 용이해 다양한 물성을 지닌 제품을 생산할 수 있다.

RIM 으로 제작된 제품은 공정에 따라 다양한 물성을 갖기 때문에 제품을 성형하는 동안 온도 및

압력 등의 공정 변수를 적절히 제어해야 원하는 품질의 제품을 얻을 수 있다. RIM 공정의 제품 품질 향상 및 관리와 성형 시간 단축을 위하여 제품의 경화과정 모니터링이 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 RIM 공정에서 짧은 시간 내에 신뢰성 있는 제품을 생산하기 위하여 제조 시에 복잡한 기계적, 화학적 변환 과정을 수반하는 RIM 용 폴리우레탄을 경화시키면서 재료의 소산계수, 온도 등의 경화 과정 변수를 금형 내 위치에 따라서 온라인으로 관찰하였다.

2. RIM 경화 모니터링 기법

일반적으로 폴리우레탄과 같은 열경화성 고분자 재료의 경화 과정은 단량체 간의 가교결합에 따른 발열 반응 때문에 복잡한 경향을 나타낸다. 또한 고분자 재료의 열전도계수는 금속재료에 비해 상대적으로 낮기 때문에 성형된 제품의 경우 내부의 큰 온도 차이가 발생하게 된다. 따라서 열경화성 고분자 재료의 품질은 경화 과정에 따라 좌우되고 경화 과정에 대한 정확한 이해와 측정은 매우 중요하다.

Cure state	Behavior of Dipoles & ions	+ Dipoles		- ions	
		+	-	+	-
Uncured	Fully oriented				
Curing	Partially oriented				
Fully cured	Random				

Fig 1 Behavior of dipoles and ions w.r.t. the cure state of the polyurethane RIM product.

고분자 재료의 경화과정을 모니터링하는 방법에는 DSC (differential scanning calorimetry), IRS (infrared spectroscopy), 광학기법 (optical technique), 유전기법 (dielectrometry) 등이 있다 [1 - 3] 이 중에서 유전기법 (dielectrometry)은 측정장치로 2 개의 전극을 사용하는데, 성형하기 전 수지 (resin) 내부에 2 개의 전극을 삽입한 후 교류 전기장을 가하면 수지는 유전 (dielectric) 재료이므로 전극과 수지의 배열은 축전기를 형성한다. 수지 내의 쌍극자 (dipole)들과 이온 (ion)들은 교류 전기장에 응답하여 Fig. 1 처럼 운동하기 시작한다.

이러한 쌍극자들의 회전정도와 이온들의 이동정도는 수지의 점도와 경화도에 관련이 있다. 수지가 경화하기 전에는 쌍극자들과 이온들이 교류 전기장에 따라 정렬하여 운동하는 것이 용이하지만, 경화가 진행됨에 따라 전기장에 정렬하기 어려워지고 운동이 작아진다.

여기서, 쌍극자들에 인가된 에너지에 대한 쌍극자들의 운동 시 소비되는 에너지의 비를 소산계수 (dissipation factor)라 하고, 수지에 삽입된 2 개의 전극으로 이루어진 유전 센서를 Fig 2 와 같이 저항 R_m 과 축전기 C_m 가 병렬로 연결된 등가 회로로 모델링 하여, 쌍극자들의 운동을 표현하고 경화 정도를 나타낼 수 있다. 작용하는 전압 V_m 이 R_m 과 C_m 에 대하여 일정하므로, 소산계수를 교류 인가 전압의 주파수 ω 와 R_m 과 C_m 으로 표현하면 식 (1)와 같이 표현된다

[1, 4, 5]

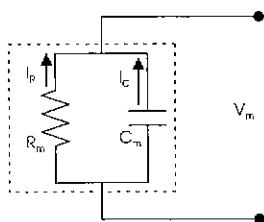


Fig. 2 Equivalent circuit of the polyurethane RIM product.

$$D = \frac{|I_R V_m|}{|I_C V_m|} = \frac{|I_R|}{|I_C|} = \frac{|Z_C|}{|Z_R|} = \frac{1}{\omega R_m C_m} \quad (1)$$

따라서, 유전 센서의 등가 저항 및 등가 콘덴서와 회로에 인가되는 교류 전압의 주파수를 측정하여야 한다. 유전 센서의 신호를 받기 위하여 Fig. 3 와 같이 휘트스톤 브릿지 (Wheatstone bridge) 형태의 회로를 사용하였다.

휘트스톤 브릿지는 출력 신호가 0 에 가까울 경우, 신호의 증폭과 정밀한 측정이 가능한 장점을 가지고 있다. 따라서 기존의 회로보다 정밀한 경화 모니터링 센서 및 회로를 구성할 수 있다. ω 는 인가한 교류 전압으로부터 측정하였다. 교류 인가 전압 V_i 과 출력 전압 V_o 의 관계는 다음과 같다.

$$\frac{V_o}{V_i} = \frac{Z_m}{Z_m + Z_1} - \frac{1}{2} \quad (2)$$

식 (2)를 Z_m 에 관하여 정리하면 식 (3)과 같다.

$$Z_m = \frac{-Z_1 \left(2 \frac{V_o}{V_i} + 1 \right)}{2 \frac{V_o}{V_i} - 1} \quad (3)$$

여기서 R_m, C_m 과 Z_m 의 관계는 식 (4)와 같다.

$$R_m = \frac{|Z_m|^2}{\text{Re}[Z_m]} \quad C_m = -\frac{\text{Im}[Z_m]}{\omega |Z_m|^2} \quad (4)$$

따라서, 식 (3)에서 구한 Z_m 을 식 (4)에 대입하여 R_m 과 C_m 을 얻을 수 있고, 또한 식 (1)에 대입하여 소산계수를 구할 수 있다. Fig. 4 처럼 측정장치와 센서 사이의 거리가 밀 경우, 리드선의 부유 용

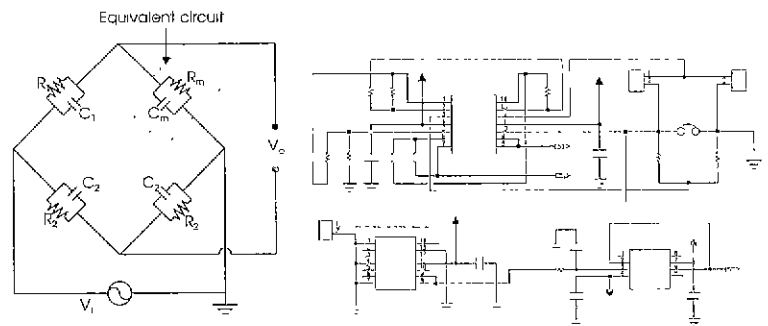


Fig. 3 Electric circuit using resistance and capacitance Wheatstone bridge type for measuring the dissipation factor of polyurethane RIM products.

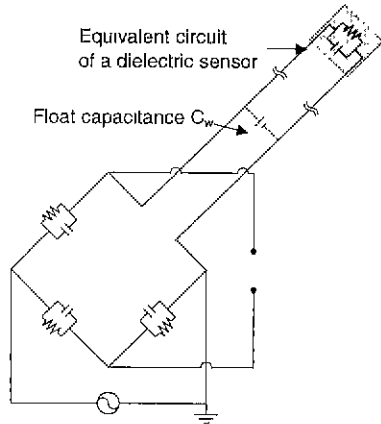


Fig. 4 Electric circuit employing long lead wire for measuring the dissipation factor.

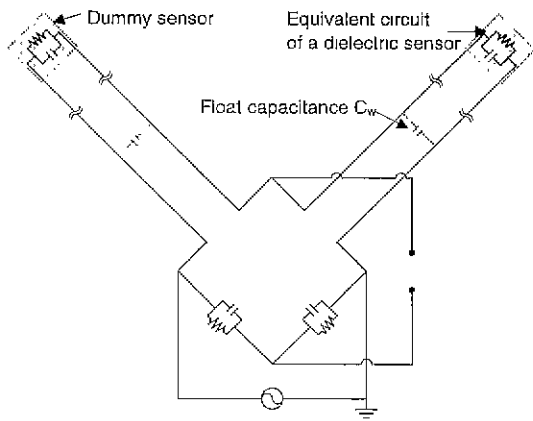


Fig. 5 Electric circuit employing dummy sensor for measuring the dissipation factor.

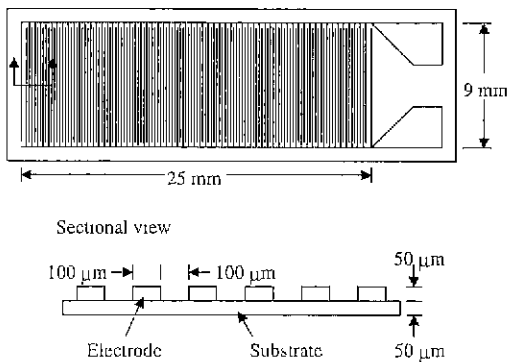


Fig. 6 Shape of the dielectrometric sensor.

량이 발생하기 때문에, Fig. 5 와 같이 3 선 결선법 (3 lead wire)을 적용하였다. 또한, 외부 전자기장과 온도의 영향을 보정하기 위하여 Fig. 5 와 같이 더미

센서 (Dummy sensor)를 사용하였다. 더미 센서는 실제 센서 가까이 놓아 2 개의 센서가 유사한 환경에 노출되도록 하였다. 이 경우, 식 (2)를 다시 쓰면 식 (5)와 같다.

$$\frac{V_o}{V_i} = \frac{(Z_m + \Delta Z_m) + Z_n}{\{(Z_m + \Delta Z_m) + Z_w\} + \{(Z_1 + \Delta Z_1) + Z_n\}} - \frac{1}{2} \quad (5)$$

$$= \frac{(Z_m - Z_1) + (\Delta Z_m - \Delta Z_1)}{2\{(Z_m + \Delta Z_m) + 2Z_n + (Z_1 + \Delta Z_1)\}}$$

여기서 ΔZ_m 와 ΔZ_1 은 Z_m 와 Z_1 이 온도와 외부 전자기장에 의해 받는 영향을 의미한다. 식 (2-18) 은 분자에 $\Delta Z_m - \Delta Z_1$ 을 갖고 있기 때문에 온도와 외부 전자기장에 의한 영향이 완전히 상쇄되지 않는다. 하지만 측정용 유전 센서와 더미 센서의 형상과 재질이 같다면 ΔZ_1 은 거의 같은 값을 지니므로 $\Delta Z_m - \Delta Z_1$ 의 영향을 무시할 수 있다.

3. 실험

사용된 유전 센서의 형상은 Fig. 6 과 같이 한 평면 내에 2 개의 극성이 반대인 전극판들이 서로 엇갈려 배열되어 있는 형상이다. 이러한 센서 형상은 평행판 축적지에 비해 단위 면적 내에 전극 간의 인접 면적을 크게 하여 재료 내의 정전 용량을 증가시키기 때문에 유전 특성을 측정하기 용이하다고 알려져 있다 [4 - 6]. 전극을 고정시키기 위한 센서 면적은 $25 \times 9 \text{ mm}^2$, 전극의 폭이 $100 \mu\text{m}$. 전극 사이의 간격이 $100 \mu\text{m}$ 이고, 구리를 에칭하여 제작하였다. 자기장의 영향을 차폐하기 위하여 니켈을 전극 표면에 코팅하였다.

MDI (diphenylmethane diisocyanate)로 이루어진 아이소시아네이트와 폴리프로필렌 옥사이드 (polypropylene oxide)를 기반으로 하는 폴리올을 질량비 1:1 로 혼합하여 폴리우레탄을 제작하였다. 본 조건은 RIM 공정에서 일반적으로 사용되는 사출 조건이다 [7, 8] 측정에 사용된 폴리우레탄의 일반적인 물성은 Table 1 과 같다.

Table 1 Properties of the polyurethane RIM product.

		Polyol	Isocyanate
Before reaction	Color	Transparent	Dark brown
	Viscosity	1.8 Pa s	0.15 Pa s
	Density	1090 kg/m ³	1200 kg/m ³
After reaction	Density	390 kg/m ³	
	Compressive strength	17 MPa	

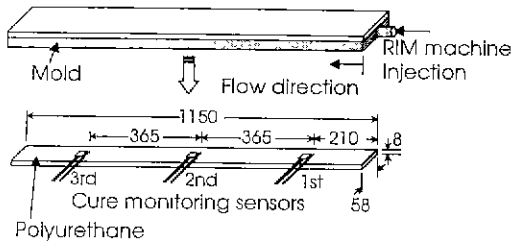
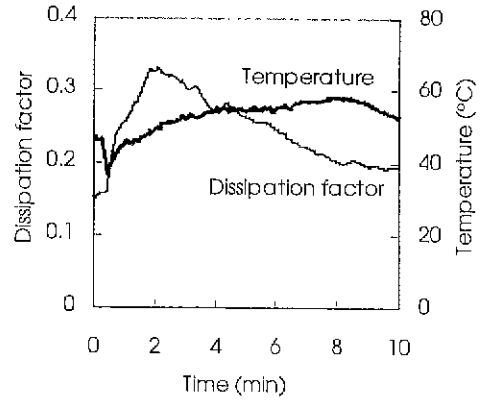


Fig. 7 Setup of mold and sensors for RIM cure monitoring

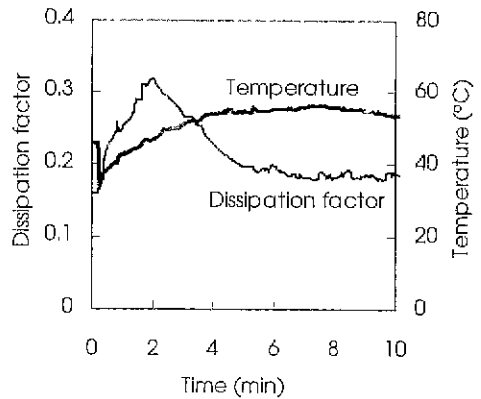
사용된 시험 금형의 형상은 Fig. 7 과 같다. 수지 유동 방향을 따라서 유전 센서와 열전대 3 개를 삽입하였다. 사출 속도는 16 g/sec, 사출 시간은 12 sec 였고, 수지와 금형의 온도는 각각 20, 45°C 였다. 수지가 금형에 처음 주입될 때에는 경화 반응이 일어나지 않고, 수지가 어느 정도 주입된 후 금형으로부터 열이 전달되어 수지가 경화될 수 있도록 금형의 온도를 수지의 온도보다 높게 설정하였다.

Fig. 8 은 폴리우레탄을 주입하고 반응 경화시켰을 때 반응액의 온도와 소산계수를 측정한 결과이다. 수지로 사용된 아이소시아네이트와 폴리올은 공기에 비해 유전율 (dielectric constant)이 높고 교류 전기장에 의한 쌍극자의 운동이 용이하기 때문에 수지가 센서에 도달하면 소산계수가 약 0.07 상승하였다. 소산계수가 높은 값을 나타내면 센서 주변의 물리적, 화학적 반응이 활발함을 의미하고, 0 에 가까운 값을 나타내면 반응이 일어나지 않음을 의미한다. 수지가 금형을 채우는 동시에 경화 반응이 이루어지기 때문에 금형 내 위치에 따라 소산계수의 경향에 차이가 있었다. 주입구에서 가까운 1, 2 번 센서에서는 소산계수의 변화가 컸지만, 주입구에서 가장 먼 3 번 센서에서는 이미 경화 반응이 일부 진행된 수지가 도달하여 소산계수의 변화가 작았다. 따라서, 주입구에서 멀리 떨어진 곳에서는 수지가 일부 경화된 상태로 유동하는 경우 금형이 완전히 채워지지 않을 수 있고, 경화 속도가 부분적으로 다를 경우 성형 후 제품의 뒤틀림이 발생할 수 있다. 초기 폴리우레탄 성형 제품들은 수지 주입구에서 먼 부분이 조금씩 뒤틀리는 현상이 관찰되었지만, 금형 내부 온도를 본 실험과 같이 45 °C 로 설정한 후 뒤틀림을 막을 수 있었다.

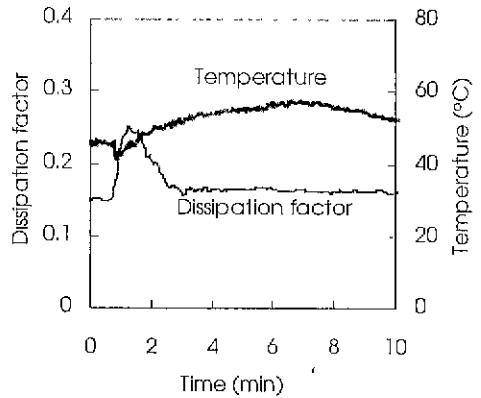
측정 초기에는 온도가 45°C 이지만 10 sec 내외에서 온도가 급격히 떨어지는 현상이 나타났다. 이는 온도가 금형 내 일정한 위치에서 측정되어 처음에는 금형 내부 공기의 온도를 측정하지만 10 sec 경과 후에는 수지가 센서에 도달하여 수지의 온도를 측정하기 때문이다. 수지가 금형에 처음 주입될 때에는 20 °C 였지만, 금형으로부터 열이 전달되어 온도가 상승하였다. 또한 가교결합에 의한 발열 반



(a)



(b)



(c)

Fig. 8 Dissipation factor and temperature of polyurethane RIM product w.r.t. sensor position.

(a) First sensor. (b) Second sensor. (c) Third sensor.

응이 진행되어 사출 후 8 분에는 60°C 까지 온도가 상승하였다. 수지 주입구와 가까운 1 번 센서에서는 온도가 13°C 떨어졌지만 주입구에서 가장 먼 3 번 센서에서는 온도가 5°C 가량 떨어졌다. 이는 수지

가 금형 내부를 지나면서 금형으로부터 받은 열과 수지 자체의 발열 반응 때문에 수지의 온도가 상승하였기 때문이다.

4. 결론

본 연구에서는 유전기법을 이용한 경화과정 모니터링이 RIM 공정에 적용 가능성이 있음을 확인하였다.

짧은 시간동안 금형 내에 사출되는 폴리우레탄의 경화 과정을 모니터링 하였고, 측정 정밀도를 높이기 위하여 휘트스톤 브릿지에 디미센서와 3 선 절선법을 이용하였다. 금형 내 위치에 따라 온도와 소산계수 변화를 측정한 결과, 수지 주입구에서 먼 곳이 가까운 곳보다 먼저 경화 반응이 완료된다는 것을 알 수 있었다. 또한 경화모니터링을 통하여 제품의 뒤틀림 등의 결함을 줄일 수 있었다.

실제 사출 제품에 적용할 경우, 제품의 위치에 따라 경화과정을 관찰하면 금형 온도 조절, 수지 주입구의 위치 등 RIM 의 사출에 필요한 변수들을 결정하여 할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. J. S. Kim and D. G. Lee, "On-Line Cure Monitoring and Viscosity Measurement of Carbon Fiber Epoxy Composite Materials," *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 37, pp. 405-416 (1993).
2. B. Twombly, D. D. Shepard, "Simultaneous Dynamic-Mechanical Analysis and Dielectric Analysis of Polymers (DMA-DEA)," *Instrumentation Science and Technology*, Vol. 22, No. 3, pp. 259-271 (1994)
3. J. Fournier, G. Williams, C. Dutch and G. A. Aldridge, "Changes in Molecular Dynamics during Bulk Polymerization of an Epoxide-Amine System As Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy," *Macromolecules*, Vol. 29, No. 22, (1996)
4. J. S. Kim and D. G. Lee, "Measurement of the Degree of Cure of Carbon Fiber Epoxy Composite Materials," *Journal of Composite Materials*, Vol. 30, No. 13, pp. 1436-1457 (1996).
5. J. S. Kim and D. G. Lee, "Analysis of Dielectric Sensors for the Cure Monitoring of Resin Matrix Composite Materials," *Sensors and Actuators B*, Vol. 30, pp.159-164 (1996).
6. F. Stephan, X. Dutcautre and A. Fit, "In-Process Control of Epoxy Composite by Microdielectric Analysis. Part II: On-Line Real-Time Dielectric Measurements During a Compression Molding Process," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 38, No. 9, pp 1566-1571 (1998).
7. W. E. Beker, *Reaction Injection Molding*, Van Nostrand Reinhold Company, pp. 56-106 (1979)
8. C. W. Macosko, *RIM Fundamentals of Reaction Injection Molding*, Hanser Publisher, pp. 1-8 (1989).