

고분자수지의 미세구조와 잔류응력에 미치는 사출성형조건의 영향

김현석 · 김정곤 · 이재욱

서강대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 2월 17일 접수)

Effect of Processing Conditions on Microstructure and Residual Stress of Injection Molded Polymer Products

Hyun Seog Kim, Jung Gon Kim and Jae Wook Lee

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea
(Received February 17, 1996)

요 약

고분자 가공에서 가장 널리 사용되고 있는 사출공정은 비등온의 싸이클 공정이므로 사출조건에 따라 성형품은 다양한 형태의 열이력과 변형이력을 받게 되고, 그 결과 최종성형품의 기계적 물성이 현저히 달라지게 된다. 그러므로 우수한 물성을 갖는 성형품을 얻기 위해서는 열이력과 변형이력에 연관되어 나타나는 미세구조의 변화와 잔류응력을 최소화할 수 있는 최적 성형조건의 선정이 대단히 중요하게 된다. 본 연구에서는 수치모사실험을 기초로 설정한 성형조건의 범위에서 다양한 사출성형실험을 수행하여 얻은 시편을 대상으로 미세구조의 변화와 잔류응력에 미치는 성형조건의 영향을 조사함으로써 최적성형조건을 선정하기 위한 방안을 찾고자 하였다. 편광현미경을 사용하여 관찰한 결정성 고분자수지 시편의 내부구조는 전형적인 skin-core 구조를 보일 뿐만 아니라 충전속도, 사출온도, 금형온도 및 gate로부터의 위치 변화에 따라 미세구조가 현저히 변함을 알 수 있었으며, 광탄성법과 layer removal method를 이용하여 조사한 무정형 고분자수지 시편의 잔류응력은 금형온도와 사출압에 가장 영향을 많이 받으며 두께 방향으로 parabola한 분포를 가짐을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 사출조건의 변화에 따라 잔류응력과 내부구조가 현저히 변하게 되며, 이는 성형품의 물성에 직접적인 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

Abstract—The injection molding process, one of the most widely used processes in the polymer processing field, needs a method to minimize the change in the microstructure and residual stress of the final product in order to optimize the mechanical properties of the products because they experience so various forms of thermal and deformation history, by which their properties are affected significantly. In this study, we investigated the effect of processing conditions on the microstructure and residual stress of injection molded specimens. The microstructure of semicrystalline polymer observed by polarized microscope shows a typical skin-core morphology, which is significantly changed with processing conditions and position from the gate. The layer removal method and photoelastic investigation is performed to examine the residual stress of the injection molded specimens of amorphous polymer, and we find that the residual stress is highly dependent on mold temperature and packing pressure. In conclusion it is confirmed that the changes of the microstructure and residual stress due to changes of injection conditions are drastically affected on the mechanical properties of the final products.

Keyword: Injection Molding, Microstructure, Residual Stress, Layer Removal Method, Photoelasticity and Birefringence, Mechanical Properties

1. 서 론

사출성형공정은 펠렛이나 분말상의 고분자 수지를 용융시킨 다음 가압하여 금형 내로 주입하고 냉각시킴으로써 원하는 형상의 제품을 얻는 비등온의 싸이클 공정이다. 그러므로, 사출성형품은 성형과정 중에 다양한 형태의 열이력과 변형이력을 받게 되고 그 결과 성형품 내부의 구조적인 양상이 위치에 따라 현저히 변하며 잔류응력이 존재하게 된다. 이와 같이 성형품 내부에 미세구조의 변화나 잔류응력이 존재하게 되면 비등방성의 거동으로 인해 성형품의 기계적 물성이 현저히 저하될 뿐만 아니라 warpage나 수축현상 등으로 인해 치수안정성 문제를 야기하는 등 불량 요인으로 작용하게 된다. 따라서 우수한 물성을 갖는 사출성형품을 얻기 위해서는 미세구조의 변화와 잔류응력을 최소화할 수 있는 방안을 마련하는 것이 대단히 중요하다.

잔류응력은 유동에 의해 유발되는 미시잔류응력과 불균일한 냉각으로 인한 거시잔류응력으로 크게 분류할 수 있다. 사출성형과정에서는 용융 고분자수지가 냉각되면서 보이는 완화시간의 급격한 증가로 충전단계 및 보압단계에서 부가된 높은 전단속도로 유발되는 전단응력, 제 1차 및 2차 수직응력차 및 신장응력들이 완전히 완화되기 전에 성형품의 고화가 일어나게 된다. 이와 같이 유동에 의한 잔류응력은 응력이 미처 완화되지 못하고 성형품 내에 잔류하여 형성되기 때문에 분자배향에 직접적인 영향을 받게 되며, 비등방성 거동에 의존하는 모듈러스와 같은 성형품의 기계적 특성 저하와 복굴절 현상을 초래하게 된다. 한편 열 잔류응력은 낮은 열전도도를 갖는 고분자물질의 특성상 냉각단계에서 두께 방향으로 보이는 현저한 온도 차이에 의한 불균일한 냉각에 기인하므로, 유리전이온도를 지나면서 보이는 비등방성의 점탄성 특성, 비평형의 밀도차 및 결정화도 차이 등에 따라 현저히 달라지고 성형품의 피로거동 특성에 영향을 미치게 된다.

또 열 잔류응력은 두께 방향으로 표면에서는 압축응력을 내부에서는 인장응력을 받기 때문에 포물선 분포를 보이고 평면 방향으로서는 방향에 무관한 반면, 유동에 의한 잔류응력은 인장응력만을 받게 되므로 방향에 따라 현저히 달라지며 표면에서 최대가 되는 것으로 알려져 있다. 또 결정성 고분자수지가 보이는 결정응력은 서서히 냉각되는 성형품의 중앙부가 표면보다 높은 결정화도

를 갖게 되는 부피변화에 기인하므로 열 잔류응력의 하나로 간주하여 해석되고 있다.

그러나 사출성형과정에서는 이와 같은 열 잔류응력과 유동에 의한 잔류응력이 동시에 복합적으로 나타나 성형품 내부의 잔류응력분포가 매우 복잡한 양상을 보일 뿐만 아니라 성형품의 물성이 방향과 위치에 따라 현저히 변하게 된다. 따라서 실험적으로는 이들을 분리하여 해석할 수 없는 어려움이 있기 때문에 최근에는 수치모사를 통한 이론적 해석과 실험적 연구를 서로 연관지음으로써 사출성형품의 미세구조의 변화와 잔류응력을 최소화할 수 있는 최적의 사출조건을 발견하기 위한 많은 연구가 시도되고 있다.

Hieber와 Chiang(1)은 PP수지의 사출성형시 결정화 과정에서 발생하는 열량을 비열에 함께 고려함으로써 미세구조의 변화를 조사하고자 시도하였으며, Manzoine(2)은 결정속도의 온도 의존성에 관한 경험식을 제시하고 사출 성형품 내의 결정화도 분포를 예측하고자 하였다. 그러나 이와 같은 방법으로는 성형품 내부에서 일어나는 서로 다른 결정 모폴로지를 고려하기가 어려운 바, Cakmak과 Hsiung(3)은 비등온 결정속도론에 대한 Nakamura식에 전단응력의 영향을 고려하여 비교적 결정화가 느린 PPS 수지를 대상으로 수치모사 실험과 사출성형실험을 수행하여 모폴로지를 비교하였다.

Siegmann 등(10)은 MPPO의 기계적 특성에 미치는 열 잔류응력의 영향을 조사하고 아울러 사출조건이 잔류응력에 미치는 영향을 조사하였으며, Saffell과 Windle(11)은 PMMA와 PC 수지를 대상으로 두께 방향의 복굴절 거동을 조사함으로써 측정된 잔류응력으로부터 탄성응력을 분리할 수 있는 방법을 제시하였다. 또 Takeshima와 Funakoshi(12)는 PC 수지를 사용하여 사출성형한 원형관 내부의 분자 배향을 복굴절과 열 수축 거동 및 편광 Raman 스펙트럼 분석을 통하여 조사한 결과 냉각된 금형과 접촉하는 표면층에서는 분자배향을 전혀 발견할 수 없는 반면 성형품의 내부(core) 영역에서는 분자배향이 완화된 상태를, 또 두 영역 사이의 전단영역에서는 분자배향이 심하게 일어나고 있음을 발견하였다. 한편 Hornberger와 Devris(13)는 PC 수지의 beam형 시편의 압축강도를 조사하였는데 얼음으로 급냉한 시편의 압축강도가 14 MPa인데 반하여 액체질소를 사용하여 급냉한 시편은 이보다 훨씬 큰 31 MPa

의 강도를 보이며, 광탄성의 측정 결과 상온상태에서는 잔류응력이 1년이 지나도 완화되지 않고 지속적으로 존재함을 밝혔다.

한편 사출성형공정의 변수가 워낙 많고 이들이 복합적으로 영향을 미치기 때문에 사출 성형품의 미세구조와 잔류응력에 대한 성형조건의 영향을 아직도 완전히 규명되지 못하고 있어, 실제 공정에서의 성형조건 설정은 주로 경험적인 결과에 의존하여 성형품의 성능 극대화는 물론이고 불량율을 줄이는데에도 많은 문제가 있다. 따라서 본 연구에서는 다양한 성형조건에서 사출성형실험을 수행하여 성형조건의 변화가 성형품의 미세구조 변화와 잔류응력에 미치는 영향을 조사하고, 기계적 물성과 연계하여 해석함으로써 우수한 물성을 갖는 최종 성형품을 얻기 위한 최적 사출조건의 설정 방안을 찾자 하였다.

2. 실 험

2.1 대상수지 및 사출성형실험

미세구조의 변화와 잔류응력에 미치는 사출조건의 영향을 규명하기 위하여 1차적으로 균일계 고분자를 대상으로 사출성형실험을 수행하였다. 결정성 고분자수지로는 MI 30의 폴리프로필렌 수지(PP, 호남석유화학 SJ 170), 무정형 고분자수지로는 MI 15인 폴리카보네이트 수지(PC, Dow Chemical, Calibre 300-15)를 사용하였는데, PC수지는 120°C에서 4시간 이상 진공 건조하였으며 PP수지는 80°C에서 건조한 다음 사출성형실험을 수행하였다.

사출성형실험에는 25 ton, 2.08 ounce의 사출기(Arburg, Model 220M 250-75)를 사용하여 사출압, 보압, 보압시간, 용융온도 및 금형온도, 냉각시간, 유속 등의 성형조건을 다양하게 변화시키면서 시편을 제조하였다. 시편 제조에는 ASTM D 638-76의 Type I에 의거한 dog-bone형의 시편과 Izod impact시험을 위한 사각 bar 및 인장충격과 dart drop에 의한 충격시험 시편들을 동시에 제조할 수 있는 four-cavity 금형(Master Unit Die Products)을 사용하였으며, 금형온도 조절기(Regloplas 150K)를 사용하여 가열한 오일을 금형 내로 순환시키면서 금형의 온도를 조절하였다. 또 시험용 수지를 사용하여 사출기 내부를 완전하게 세정하고 설정된 각 성형조건에서 정상상태에 도달하였음을 확

인한 다음 사출성형을 하였으며, 미세구조와 잔류응력 및 기계적 물성 시험을 위해 15개씩의 시편을 채취하였다. 성형조건의 범위는 MOLDFLOW를 이용한 수치모사의 결과로부터 short shot이 일어나 성형이 불가능한 조건을 배제하고 성형이 가능한 조건들을 찾은 다음 이를 기초로 사출성형실험을 수행하였으며, Table 1에 PP와 PC수지를 대상으로 수행한 성형조건을 요약하여 수록하였다.

2.2 물성 시험 및 PVT거동

실험에 사용한 고분자 수지의 유변학적 특성은 지름이 25 mm인 plate-plate 레오미터(Rheometrics, RMS 800)와 지름이 0.153 cm, L/D가 30 및 60인 두 개의 capillary를 동시에 사용할 수 있는 capillary 레오미터(Rosand, RH7-2)를 사용하여 측정하고, capillary 레오미터의 결과로부터 점도 계산에는 Rabinowitch 보정식과 Bagley 보정식을 사용하였다.

미분 주사 열량계(Dupont, DSC 910)를 사용하여 질소 분위기 하에서 고분자 수지의 용융열, 비열 등 열적 특성을 조사하였으며, 열분석은 표준 시료인 인듐으로 온도와 열량을 보정하였다. 또 고분자 수지의 PVT 특성 및 열전도도는 직접법에 의한 PVT 측정장치(SWO Polymertechnik, PVT 100)를 사용하여 측정하였다. 직접법에 의해 PVT 특성을 측정할 경우 leakage를 방지하기 위하여 피스톤과 barrel 사이를 밀폐시켰으므로 시료를 주입하지 않은 상태에서 마찰에 의한 효과를 조사하여 이를 보정하였다.

2.3 잔류응력 측정 및 미세구조 조사

성형품 내부에 존재하는 잔류응력 분포를 측정할 수 있는 실험적 방법으로는 hole-drilling법, 응력완화법(stress relaxation method), 광탄성법(photoelasticity), layer removal method등과 같이 직접적으로 잔류응력분포를 구하는 방법과 분자배향이나 비등방성의 기계적 물성을 조사함으로써 상대적으로 잔류응력분포를 구하는 방법들이 있는데, 본 연구에서는 가장 널리 이용되고 있는 layer removal method와 복굴절 측정법을 이용하여 잔류응력을 측정하였다.

Layer removal method에 의한 잔류응력의 측정은 12.7×1.278×0.318 cm의 치수를 갖는 사각 bar를 양면 테이프를 사용하여 동일한 치수를 갖는 알루미늄 지

그에 접착시킨 다음 절삭기에 부착하고, 1.588 cm의 크기를 갖는 end mill cutter를 사용하여 면을 제거하였다. 면 제거를 위한 절삭 조건은 1.905 cm/min의 이동속도를 갖도록 하고 cutter의 회전속도는 1000 rpm으로 하였으며, 절삭과정 중에 발생할 수 있는 열에 의한 변형을 방지하기 위하여 압축공기로 냉각시키면서 절삭하였다. 또 같은 조건에서 절삭된 서로 다른 시험편의 곡률을 비교함으로써 절삭과정의 재현성을 조사하였다.

고분자 물질은 점탄성 특성을 보이기 때문에 면을 제거하게 되면 creep에 의하여 시험편의 곡률이 평형에 도달할 때까지 시간에 따라 증가하게 되고 stress relaxation에 의하여 모듈러스 변화를 보이게 된다. 따라서 면을 제거한 시험편의 휨(bending)이 완전하게 일어날 수 있도록 상온상태에서 4일 이상 방치한 다음 실험을 수행하였다.

이와 같이 면을 제거한 시험편의 곡률 분포는 x-y type의 micro moving stage가 부착된 현미경(Nikon, Optiphot2-pol)을 사용하여 길이에 따른 시험편 표면까지의 초점거리를 측정함으로써 결정하였다. 초점거리의 정확도는 2 μm이고 moving stage의 정확도는 0.01 mm이며, 시험편의 길이가 moving stage의 이동길이보다 길기 때문에 시험편의 중앙을 기준으로 하여 이동하여 측정하였으며, 3차원 형상 측정기를 사용하여 이를 검정하였다.

한편 광탄성법에 의한 잔류응력의 측정에는 polarizer와 analyzer를 사용하여 시험편 전체의 isochromatic pattern과 isoclinic pattern을 조사하여 거시적인 관점에서 시험편 내에 존재하는 $n_{11}-n_{33}$ 방향의 잔류응력분포를 정성적으로 조사하였다.

3. 이 론

3.1 시험편의 곡률분포

면을 제거한 시험편의 곡률 분포는 x-y type의 micro moving stage가 부착된 현미경으로 측정된 길이에 따른 시험편 표면까지의 초점거리를 3 및 4승 지수형태의 멱함수로 fitting하고, 이로 부터 길이에 따른 곡률을

$$\phi(z) = 8z / (L^2 + x^2) \quad (1)$$

를 이용하여 계산하였다. 여기서 L은 현의 길이, x는 현의 중심점에서 현으로 부터 호에 이르는 거리를 의미한다.

3.2 곡률과 잔류응력의 상관식

잔류응력은 외부에서 작용하는 힘이 배제된 상태에서 물질 내에 존재하는 응력으로 정의되며, 잔류응력이 존재하는 시험편의 한 단면을 일정한 두께로 계속하여 절편하게 되면 내부에 존재하고 있는 응력들이 새로운 평형상태를 유지하기 위하여 bending을 일으키게 된다. 따라서 성형품 내의 잔류응력은 면을 절편한 시험편의 곡률로부터 Treuting과 Read[15] 및 Isayev[16,17]가 시트상의 이축 방향 응력(biaxial stress)에 대해 유도한 곡률과 잔류응력에 관한 상관식

$$\sigma_{xx}(h) = \frac{E_0}{6(1-\nu^2)} \left\{ (h_0 + h_1)^2 \left(\frac{d\phi_x(h_1)}{dh_1} + \frac{\nu d\phi_y(h_1)}{dh_1} \right) + 4(h_0 + h_1)(\phi_x(h_1) + \nu\phi_y(h_1)) - 2 \int_{h_0}^{h_1} (\phi_x(h) + \nu\phi_y(h)) dh \right\} \quad (2)$$

을 사용하여 계산할 수가 있다. 여기서 σ_{xx} 는 길이 방향의 잔류응력, h_0 와 h_1 은 각각 초기 시험편의 중심부로부터 초기 두께와 절편한 시험편의 두께, ν 는 Poisson ratio($\nu = 0.401$ for Polycarbonate), E_0 는 Young's modulus, ϕ_x 와 ϕ_y 는 일정한 두께로 계속적으로 절편하였을 때의 길이 방향과 폭 방향의 곡률을 의미한다.

또 Matsuoka[14]의 결과에 의하면 Tg가 165°C인 PC 수지와 같이 실험온도 조건이 Tg보다 훨씬 낮은 조건에서는 stress relaxation modulus E(t)는 시간에 따라

$$E(t) = E_0^* (t/t_0)^{-n} \quad (3)$$

과 같이 변하게 된다. 여기서 E_0^* , t_0 는 상수이고 n은 약 0.02의 값을 갖게 되므로 충분한 시간이 경과하더라도 모듈러스는 거의 변화를 보이지 않게 되어 그 변화를 무시할 수 있다고 가정하였다.

한편 식 (2)를 이용하여 이축 방향의 잔류응력을 계산하기 위해서는 길이 방향과 폭 방향의 곡률을 동시에 측정하여야 하는데, 이 경우 대단히 많은 실험량을 필요로

할 뿐만 아니라 본 실험에서 시편으로 사용하는 사각 bar의 경우 폭이 길이에 비하여 상대적으로 매우 작기 때문에 폭 방향의 곡률의 변화가 매우 작아 거의 무시할 만 하므로 식 (2)를 간단히 한

$$\sigma_{xx}(h) = \frac{E_o}{6(1-\nu)} \left\{ (h_o + h_1)^2 \frac{d\phi_x(h_1)}{dh_1} + 4(h_o + h_1) \phi_x(h_1) - 2 \int_{h_o}^{h_1} \phi_x(h) dh \right\} \quad (4)$$

을 사용하여 잔류응력을 계산하였다.

4. 결과 및 검토

4.1 유변학적 특성 및 PVT 거동

Fig. 1에는 PP와 PC수지의 전단속도에 대한 점도 거동을 온도에 따라 도시하였는데, Carreau model식

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_o}{[1 + (\eta_o \dot{\gamma} / \tau^*)^2]^{(1-m)/2}}, \quad \eta_o(T) = B \exp\left(\frac{T_b}{T}\right) \quad (5)$$

을 사용하여 curve fitting한 결과 실험 결과와 잘 부합함을 알 수 있었다.

또 PP와 PC수지의 PVT 거동을 Fig. 2에 도시하였는데, 무정형 PC수지의 비유적은 온도에 따라 선형적으로 변하는 두 영역이 존재하는데 비하여 결정성 PP수지는 선형적으로 변하는 두 영역 사이에 전이영역이 존재하고 있다. 사출성형공정의 보압단계에 대한 수치모사 해석에는 전 영역에서의 PVT 거동에 대한 열역학적 상태방정식을 필요로 하는 바, 선형적인 거동을 보이는 영역에서는 Spencer와 Gilmore식

$$(P + \pi)(1/\rho - 1/\rho^*) = RT \quad (6)$$

을, 결정성 고분자수지가 보이는 전이영역에서는 Hieber와 Chiang[1]이 제시한 식

$$\begin{aligned} \rho_1 &= 0 && \text{if } T > T_i \\ \rho_1 &= 1/\{b_7 \exp(b_8 T^* - b_9 P)\} && \text{if } T < T_i \end{aligned} \quad (7)$$

$T_i = b_5 + b_6 P, \quad T^* = T - b_5$

을 사용하여 curve fitting을 수행한 결과 실험 결과와

잘 부합함을 알 수 있었으며, PP와 PC 수지의 유변학적 특성식 및 PVT 거동식의 매개 변수들을 Table 2와 3에 수록하였다.

한편 상업화 개발되어 있는 MOLDFLOW package에 이들 모델식과 매개변수들을 적용하여 사출성형공정의 충전 및 보압단계에 대한 수치모사 해석을 수행하였으며, 그 결과를 기초로 short shot이 발생하는 성형 불량조건을 배제하고 일차적으로 성형 가능한 조건의 범위를 선정한 다음 성형조건을 다양하게 변화시키면서 사출성형 실험을 수행하였다.

4.2 PP 수지의 거시구조와 미세구조

Figs. 3과 4에는 사출성형한 PP수지의 충격시험 시편

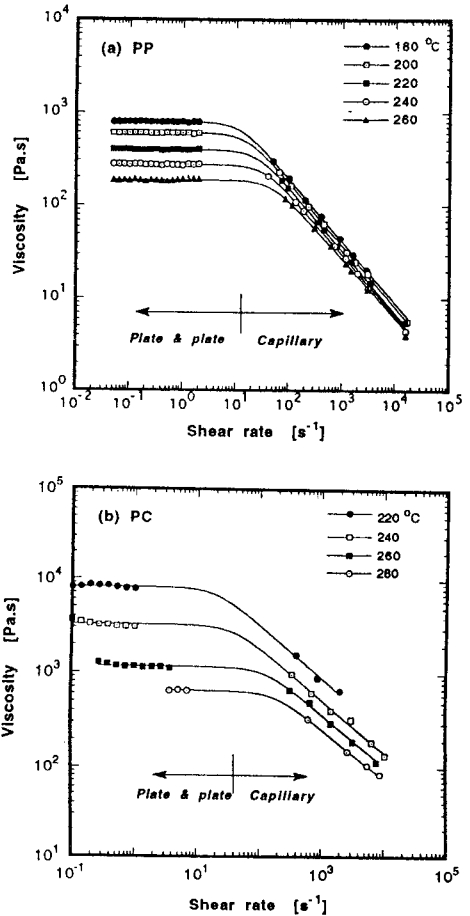


Fig. 1. Steady shear viscosity of resins as a function of shear rate at different temperatures: (a) PP, (b) PC.

을 각 부위에서 유동 방향과 이에 수직인 방향으로 절편하고 광학 현미경을 사용하여 측정된 두께 방향 단면의 거시적인 구조 변화를 성형조건에 따라 비교하였는데, skin-core 모폴로지를 보이고 있을 뿐만 아니라 사출온도, 금형온도 등의 성형조건 변화와 동일한 성형조건 하에서도 gate로 부터의 위치에 따라 성형품의 내부구조가

현저하게 변하고 있음을 관찰할 수 있었다. PP수지의 skin층은 일반적으로 금형 내에서 용융 수지가 냉각되는 동안 일어나는 분자 배향과 사출 완화거동의 결과로 점차적으로 나타나는 frozen-in orientation과 결부되어 있으므로, skin층의 두께를 알면 거시적인 관점에서 성형품의 분자 배향 정도를 알 수 있게 된다. skin층의 두께는 주어진 금형온도에서는 사출온도가 증가할수록, 사출온도가 일정할 경우에는 금형온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이와 같이 skin층의 두께가 얇아지는 것은 금형 벽면 가까운 지점의 수지 온도가 결정화 온도 이하로 떨어지는 시간이 증가하기 때문으로 해석된다. 또 gate로부터 멀어질수록 skin층의 두께가 감소하는 경향을 보이며 성형품의 끝 부분에서는 두께 방향의 열전달 뿐만 아니라 반경 방향의 열전달의 결과로 거의 skin층을 발견할 수가 없음에 미루

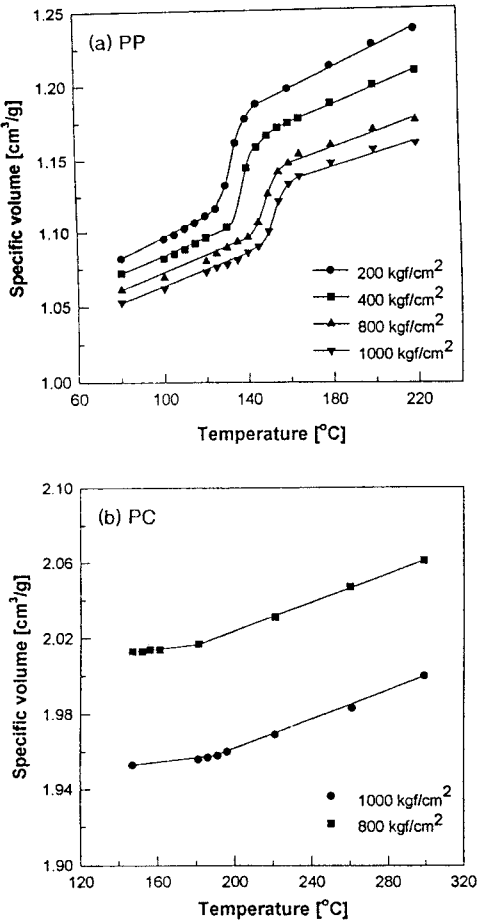


Fig. 2. PVT diagrams of resins: (a) PP, (b) PC.

Table 1. Injection molding conditions in preparing testing samples of PC and PP resin

Injection molding machine:	Arburg 220M 250-75	
Mold type:	Four Cavity Mold	
	PP	PC
Melt temperature	180, 220, 240°C	320°C
Mold temperature	40-85°C	70-90°C
Injection speed	30 cc/sec	40, 45, 50 cc/sec
Hold pressure	700/600/500 bar	800/700/600 bar
Cycle time	20 sec	25 sec
Injection pressure	800 bar	800 bar

Table 2. Parameters of rheological equation for PP and PC resins

	PP	PC
B [Pa.s]	0.0478	2.19×10^{-9}
$E = T_b R [J/mol]$	18542	50174.1
$\tau^* [Pa]$	9359.1	14387.3
m	0.338	0.450

Table 3. Parameters of PVT relations of PP and PC resins

		π (atm)	ρ^* (g/cm³)	b_5 (K)	b_6 (K/Pa)	b_7 (cm³/g)	b_8 (K⁻¹)	b_9 (Pa⁻¹)
PP	zone 1	3469.1	1.0584	414.17	$2.23e-7$	$8.65e-14$	273.5	$1.26e-7$
	zone 2							
	zone 3	3024.8	1.1480					
PC	zone 1	4328.0	0.5517					
	zone 2	4079.7	0.5665					

+ Hieber - Chiang Equation.

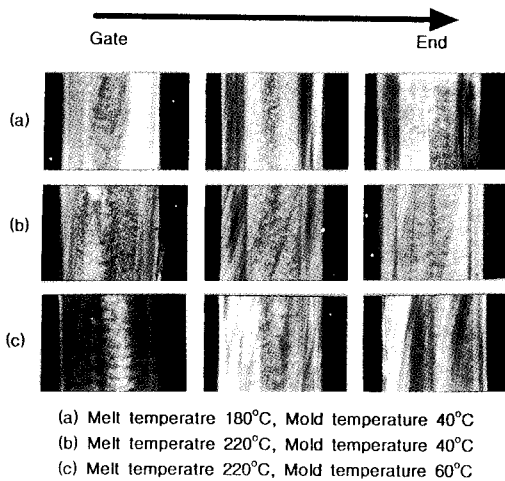


Fig. 3. Cross-section morphology of injection molded PP at flow direction.

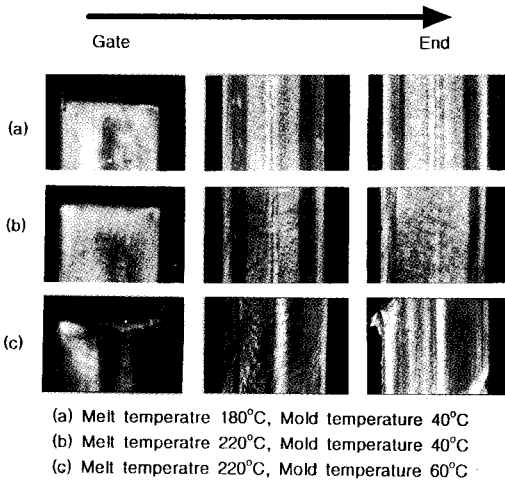


Fig. 4. Cross-section morphology of injection molded PP at transverse direction.

어 냉각되고 있는 금형 내로 용융수지의 충전이 일어나면서 동시에 금형의 온도 변화가 유발되고 있는 것으로 해석된다.

한편 core층의 중앙에는 결정 밀도가 낮고 중앙부로부터 멀어질수록 결정 밀도가 증가하며, 유동 방향과 이에 수직하는 방향으로의 거시 구조를 비교하면 skin층의 두께는 같지만 core층은 유동에 수직한 방향이 유동 방향에 비하여 결정의 크기가 작음을 볼 수 있다. 방향에 따라 결정 크기가 다르게 나타나는 현상은 충전단계

에서 유동 방향으로의 전단장이 부가되는 반면 이에 수직한 방향으로의 fountain flow에 의한 전단장이 부가되어 분자 배향이 증가하기 때문에 결정화가 빨리 일어남에 기인하는 것으로 설명할 수 있고, core층의 중앙에서 결정 밀도가 낮은 것은 전단속도가 거의 0에 가까워 shear-induced crystallization이 거의 일어나지 않았기 때문인 것으로 해석된다. 또 금형온도가 증가하면 skin층이 매우 얇아지고 거의 전 영역에 걸쳐 무수히 많은 아주 작은 크기의 결정들이 생성됨을 관찰할 수 있었다.

4.3 광탄성법에 의한 잔류응력 해석

성형품 내부의 잔류응력 형성에 대한 성형조건에 영향을 거시적인 관점에서 조사하기 위하여, PC수지의 충격 시험 시편을 대상으로 금형온도, 사출속도 및 사출압의 변화에 따른 isochromatic pattern을 관찰한 결과를 Figs. 5와 6에 수록하였다. 일반적으로 isochromatic pattern의 색상이 검정, 회색, 노랑, 빨강, 청색, 초록, 노랑, 빨강, 초록의 순으로 잔류응력은 증가하는 경향을 보이며, 검정이나 회색 영역은 매우 낮은 응력분포를, 다시 나타나는 빨강이나 초록 색상의 밴드는 매우 높은 응력이 집중되어 있음을 의미하고 있다. 충전 초기 단계에서는 두께 방향과 반경 방향으로 동시에 냉각이 일어나 과냉각이 일어나기 쉬운 부위에서만 분자가 배향된 상태로 냉각되기 때문에 잔류응력이 존재하게 되지만, 충전이 진행될수록 전단장 및 신단장에 의한 배향이 현저하게 일어나는 부위 즉, gate로부터 유동방향의 길이의 약 1/4되는 지점에 보다 큰 잔류응력이 존재함을 알 수 있었다.

한편 금형온도가 낮아질수록 isochromatic pattern의 초록색 밴드의 크기가 증가하고 다시 빨간색 밴드가 나타남에 미루어 보다 큰 잔류응력이 존재하게 됨을 알 수 있으나 거시적인 측면에서 볼 때 성형품 내부의 잔류응력은 금형온도에는 크게 영향을 받지 않으며, 오히려 사출압의 변화에 가장 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있었다.

한편 각각 금형으로부터 eject된 시편을 140°C의 항온으로 유지되고 있는 오븐에 넣고 시간에 따라 잔류응력의 완화거동을 관찰한 결과 약 240분 정도 경과하면 거의 완화되어 성형품 내부에 존재하던 잔류응력이 사라지는 것을 알 수 있었다.

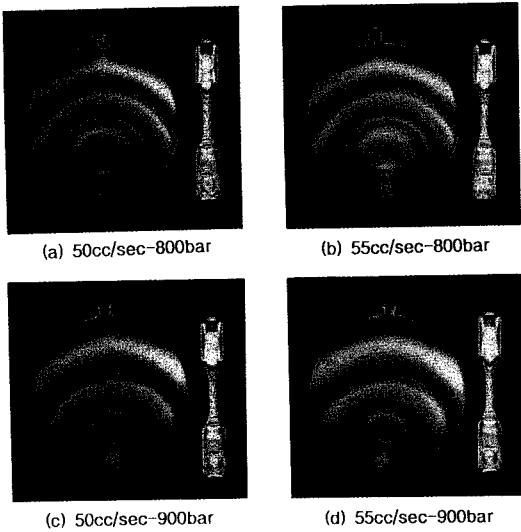


Fig. 5. Photoelastic stress profile of injection molded PC at various filling speeds and holding pressures.

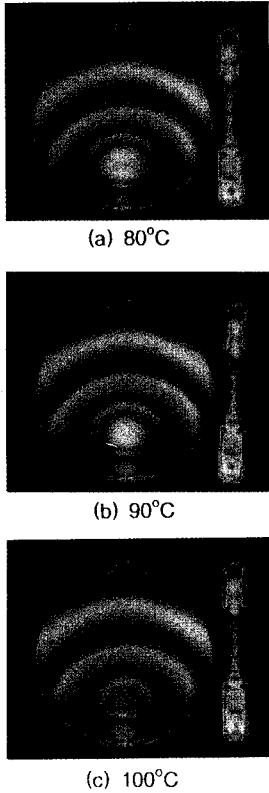


Fig. 6. Photoelastic stress profile of injection molded PC at various mold temperatures.

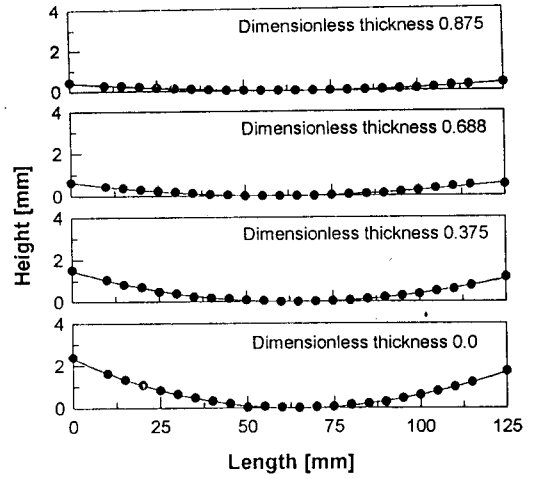


Fig. 7. Deflection profile of shaved injection molded PC at various thickness.

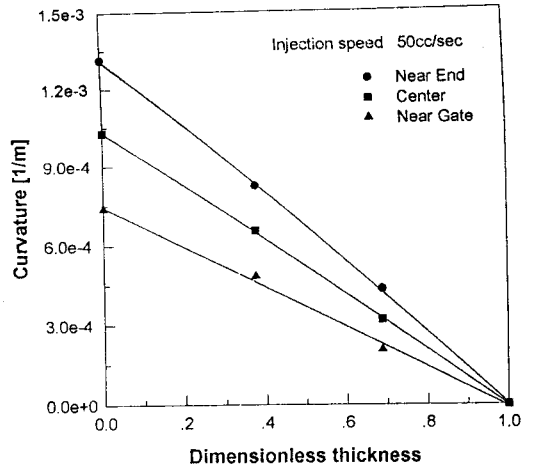


Fig. 8. Curvature vs. dimensionless thickness of injection molded PC at various positions.

4.4 Layer Removal 법에 의한 잔류응력 해석

Fig. 7에는 사각 bar의 단면층을 제거한 다음 현미경을 사용하여 각 두께에서의 측정된 초점 거리를 도시하였다. 실험의 정확성을 높이기 위하여 동일한 조건에서 성형한 시편을 3개 선정하고 layer removal 실험을 수행한 결과 오차의 범위가 5% 이내일 정도로 실험에 재현성이 있음을 알 수 있었다. Fig. 7의 결과를 이용하여 gate 부근, 길이 방향으로의 성형품 중심부, 성형품의 말단에서의 곡률을 계산하고 이를 성형품 두께의 절반에

대한 절삭전 높이와 절삭후 남아있는 높이의 비로 표현되는 무차원 두께에 대한 함수로 도시하면 Fig. 8와 같은 곡물에 대한 자료를 얻게 된다. 따라서 이 곡물 곡선으로 부터 각 부위별 잔류응력을 계산하여 사각 bar 시편의 길이 방향으로 존재하는 잔류응력을 무차원 두께의 함수로 Fig. 9에 도시하였는데, 잔류응력의 분포는 열적으로 급냉시켰을 때 보이는 parabola한 형상을 보이고 있음을 알 수 있다. 또 성형품의 부위별 잔류응력은 두께 방향의 중앙에서는 말단부 부위는 인장응력을 길이 방향으로 중심부에서 gate에 이르는 영역은 압축을 받고 있으며, 표면에서는 모든 부위에서 압축응력을 받고 있음을 알 수 있었다.

4.5 사출조건에 따른 기계적 특성 변화

Figs. 10과 11에는 사출조건에 따른 PP수지의 인장 모듈리스 변화를 도시하였는데, 인장 모듈리스는 사출온도가 증가함에 따라 감소하는 반면 금형온도가 증가하면 증가하여 일정 값에 수렴하는 경향을 보이고 보압에는 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 금형온도가 감소하거나 사출온도가 증가하면 금형 벽면을 통한 열전달의 온도구배가 증가함을 의미하며, 그 결과 성형품 내의 결정화도가 감소하게 되어 모듈리스가 감소하는 경향을 보이는 것으로 해석된다.

Fig. 12에는 사출성형된 PC수지 시편을 대상으로 인장 모듈리스에 미치는 성형조건을 영향을 도시하였는데,

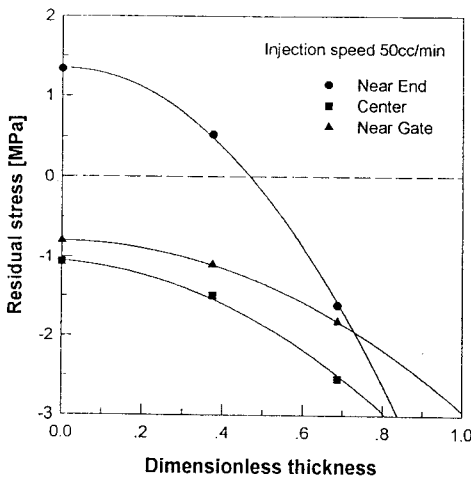


Fig. 9. Residual stress vs. dimensionless thickness of injection molded PC at various positions.

PC수지의 모듈리스는 PP수지와는 달리 금형온도에는 거의 영향을 받지 않고 사출속도에 많은 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 사출속도가 증가함에 따라 인장모듈리스는 거의 선형적으로 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이는 사출속도의 증가에 기인한 분자 배향의 결과로 해석할 수 있다.

5. 결 론

이상의 사출성형 실험과 일련의 분석을 통하여 얻어진

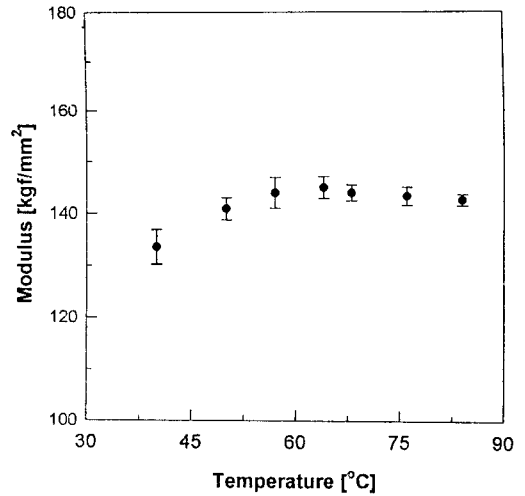


Fig. 10. Modulus vs. injection mold temperature of PP.

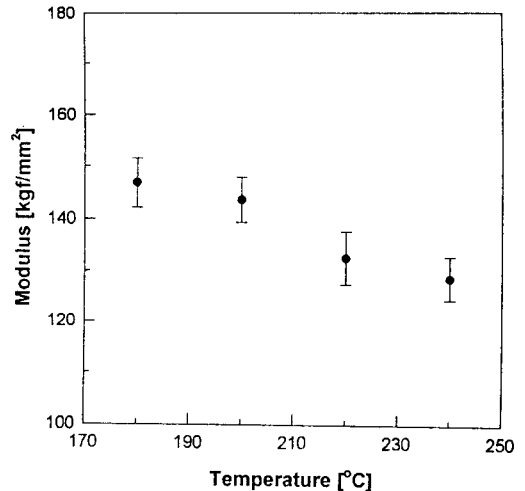


Fig. 11. Modulus vs. injection melt temperature of PP.

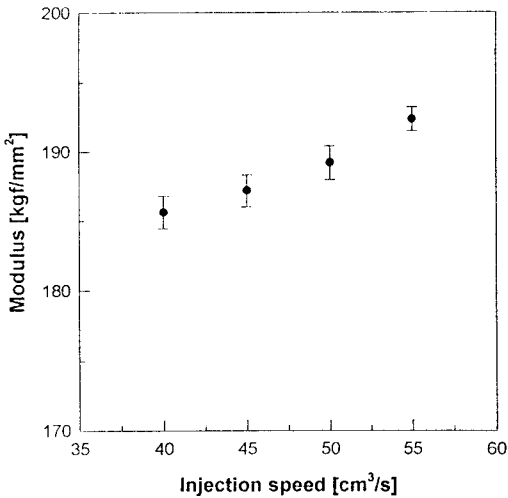


Fig. 12. Modulus vs. injection speed of PC.

결론은 다음과 같다.

사출 성형시 사출온도, 금형온도 등 성형조건의 변화 뿐만 아니라 gate로부터의 위치에 따라라도 잔류 응력과 내부 미세구조가 현저히 변함을 알 수 있었다.

결정성 수지 사출성형품의 미세구조는 전형적인 skin-core 모폴로지를 보이며, 일정 금형온도에서는 사출온도가 증가할수록 또 일정 사출온도에서는 금형온도가 증가할수록 수지 온도가 결정화 온도 이하로 떨어지는 시간이 증가하기 때문에 skin층의 두께가 감소하는 경향을 보임을 알 수 있었다. 또 core층 중앙부의 결정 밀도가 낮은 것은 이 영역에서의 전단속도가 0에 가까워 shear-induced crystallization이 거의 일어나지 않기 때문인 것으로 해석되었다.

무정형 수지의 사출성형품 내 잔류응력은 충전 초기단계에서는 과냉각이 쉽게 일어나는 부위에서만 잔류응력이 존재하지만 충전이 진행될수록 gate로부터 유동방향의 길이의 약 1/4되는 지점에 보다 가장 큰 잔류응력이 존재하며, 금형온도보다 사출압이 잔류응력에 더 큰 영향을 미치게 됨을 알 수 있었다.

layer removal법에 의한 잔류응력의 해석 결과, 성형품의 부위별 잔류응력은 두께 방향으로 중앙에서는 gate에서 center 부근까지는 압축응력을 받고 있지만, 말단부 부근에서는 인장응력을 받고 있으며, 표면에서는 길이 방향의 위치에 관계없이 모든 부위에서 압축응력을 받고 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 지원(94-0502-04-01-3)에 의한 것으로 관계기관에 감사드립니다.

기 호

- B : Arrhenius constant of temperature dependent viscosity
- b : constant of Hieber-Chiang's PVT equation
- E : stress relaxation modulus
- E_0 : Young's modulus
- h : thickness from the centerline of the sample
- h_0 : initial thickness of the sample
- h_1 : thickness of layer removed sample
- L : arc length
- m : flow behavior index
- P : pressure
- R : gas constant
- T : temperature
- T_g : glass transition temperature
- t : time
- x : distance from chord to arc in the mid-point of the chord

그리스 문자

- $\dot{\gamma}$: shear rate
- η : viscosity
- η_0 : zero shear rate viscosity
- ν : Poisson ratio(0.401 for Polycarbonate)
- π : internal pressure
- σ_{xx} : residual stress in length direction
- τ^* : relaxation stress of Carreau Model
- ρ : density
- ρ^* : parametric density of Spencer-Gilmore Eqn.
- ϕ, ϕ_x, ϕ_y : curvature in length direction and width direction

참고문헌

1. Hieber, C. A. and Chiang, H. H., *Polym. Eng.*

- Sci.*, **31**, 2 (1991).
2. Manzione, L. T., SPE ANTEC, **33**, 285 (1987).
 3. Hsiung, C. M. and Cakmak, M., *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1372 (1991).
 4. Lagasse, R. R. and Maxwell, B., *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 189 (1976).
 5. Titomanlio, G. and Brucato, V., Proceed. of 10th Annual Meeting of PPS, 93 (1994).
 6. Ulrich, R. D. and Price, F. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 401 (1976).
 7. Eder, G., Janeschitz-Kriegl, H. and Liedauer, S., *Progr. Polym. Sci.*, **15**, 629 (1989).
 8. Moitzi, J. and Skalicky, P., *Polymer* **34**, 3168 (1993).
 9. Wolkowicz, M. D., *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, **63**, 365 (1978).
 10. Siegmann, A., Buchman, A. and Kenig, S., *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 40 (1982).
 11. Saffel, J. R. and Windle, A. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1117 (1980).
 12. Takeshima, M. and Funakoshi, N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3457 (1986).
 13. Hornberger, L.E. and Devries, K. L., *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 473 (1987).
 14. Matsuoka, S., *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 907 (1981).
 15. Treuting, R. G. and Reed Jr., W. R., *J. Appl. Phys.*, **22**(2) 130 (1951).
 16. Isayev, A. I., "Injection and Compression Molding Fundamentals", Isayev, A. I., ed., Dekker, N. Y., (1987).
 17. Isayev, A. I., *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **22**, 177 (1984).