특 집

고분자 성형가공과 CAE 응용

류민영

1. 서론

현재 고분자의 생산량은 한국, 일본은 물론 세계적으로 철강의 생산량보다 많다. 인류가 지구상에 자리 잡은 후 시대를 분류할 때 그 당시 사용하던 소재로 분류 (신석기, 구석기, 청동기, 철기 시대)하는 것을 보면 먼 훗날 지금의 시대를 고분자 시대라 부르지 않을까 하는 상상을 하게 한다. 이렇게 고분자의 쓰임이 증가함에 따라 고분자 제품을 성형하는 방법 또한 중요한 역할을 하고 있다. 고분자 성형에서의 주안점은 경쟁력 있는 가격으로 품질의 만족을 꾀할 수 있도록 하기 위한 소재의 선택과 제품설계, 금형설계 그리고 성형기계의 운전이라고 할 수 있다.[1,2] 여기서 품질의 만족은 표면의 상태나 치수가 요구에 만족할 뿐만 아니라 기계적 물성, 분자의 배향, 최소의 잔류응력 그리고 소재의 내부에서 적절한 구조를 갖는 것이라 말할 수 있다. 고분자 제품을 성형하기 위한 수지의 선택 시 유변학적 성질 이외에도 수지가 결정성인지, 비결정성인지 그리고 최대 결정화도가 얼마인지도 역시 중요하다. 이것은 성형작업을 통해 성형된 제품의 물성에 큰 영향을 주기 때문이다. 고분자 제품의 설계는 성형공정과 소재에 부합하도록 해야 하기 때문에 고분자 성형법을 충분히 이해하는 것은 최적의 제품을 설계하는데 필수적이라 하겠다. 금형은 고분자 성형에 있어서 요구하는 모양을 형성하기 위해 쓰이는 기본적인 도구로써 제품의 형상에 직접적인 영향을 주며 이 금형설계의 어려움 때문에 제품설계에 많은 제약을 받기도 한다.[3] 제품설계, 금형설계 그리고 성형의 일관적인 작업에 있어서 시행착오를 줄이며 효과적으로 성형작업을 하기 위해 CAE를 많이 응용하고 있다. 컴퓨터의 급속한 발전과 다양한 공정에 맞는 CAE 상용코드의 출현 및 정확성의 증대로 CAE의 응용은 급속히 발전하고 있다.[4]

고분자 성형 방법은 매우 다양하나 대략 열거하면 사출성형 (injection molding), 압축성형 (compression molding), 트랜스퍼성형 (resin transfer molding), 열 성형 (thermoforming), 블로우성형 (blow molding), 필름 블로잉 (film blowing), 압출성형 (profile extrusion), 카렌더링 (calendering) 그리고 파이버 스피닝 (fiber spinning) 등 수없이 많다. 사출성형, 압축성형 그리고 트랜스퍼성형은 성형품을 성형하기 위해 막혀있는 금형, 즉 두 금형이 닫혀있는 사이에 형성된 공간 내에 고분자 재료를 밀어 넣어 성형하는 방법이다. 열성형과 블로우성형은 주로 두

류민영

1983~1987 한양대학교 기계설계학과 (학사)
1987~1989 KAIST 기계공학과 (석사)
1989~1992 LG 생산기술연구원 CAE팀 주임연구원
1992~1997 The Univ. of Akron, Polymer Engineering Dept. (박사)
1997~2002 삼양사 중앙연구소 고분자가공 수석연구원
2002~현재 서울산업대학교, 정밀기계기술연구소, 금형설계학과 조교수

Polymer Shaping Processes and Applications of CAE

서울산업대학교 금형설계학과 (Min-Young Lyu, Department of Die and Mould Design, Seoul National University of Technology, 172 Gongneung 2-dong, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea)
e-mail: mylyu@snut.ac.kr

께가 얇은 제품에 한정되며 성형품이 금형의 한쪽 면에만 접촉되면서 최종형상이 결정되는 공정인데 열성형은 상하 금형을 이용하는 경우도 있다. 필름 블로잉은 압출 다이에서 나오는 튜브 모양의 고분자 용융물을 튜브 안쪽에서 공기를 주입하여 공기 중에서 풍선 모양으로 만들면서 냉각한 후 압착시켜 봉지 등을 만드는 공정으로 최종 성형품은 금형을 사용하지 않는다. 압출성형은 프로파일 다이를 이용하여 연속적으로 제품을 뽑아내며 냉각수 안이나 공기 중에서 냉각을 시키고, 어떤 경우는 다이 이후에 롤러를 이용하여 제품을 냉각시키며 제품의 최종 형상을 결정짓는다. 카렌더링은 용융 고분자가 여러 개의 롤러를 지나면서 일정한 두께의 연속적인 판재모양을 만드는 공정이며, 파이버 스피닝은 스피너렛 (spinneret)이라 불리는 수많은 구멍이 있는 다이에서 용융 고분자가 빠져 나올 때 흐름 방향으로 연신을 시키면서 파이버나 가는 실을 뽑아내는 공정이다.

본 고찰에서는 고분자 성형법 중에서 가장 활용빈도가 높은 공정인 사출성형, 블로우성형 그리고 압출성형에 대해서 그의 개요를 설명하고 연구동향을 언급하고자 한다. 그리고 그의 성형공정 중 CAE가 어떻게 응용되고 있는지 알아보고자 한다.

2. 본론

2.1 사출성형 (Injection Molding)

사출성형기는 사출장치 (injection unit)와 형체장치 (clamp unit)로 구분되어 있다. 사출장치에는 실린더가 있고 거기서 스크류 또는 플런저를 이용하여 고체 고분자 (powder, granule, pellet)를 녹이며 실린더 앞쪽으로 이송시키고, 이송이 끝나면 앞으로 이송된 고분자 용융물을 높은 압력으로 노즐을 통과시켜 결국 금형 안으로 들어가게 한다. 사출장치에서 고분자를 녹이는 방법은 크게 두 가지가 있는데, 하나는 스크류의 회전에 의한 마찰열과 외부의 가열장치에 의해 고분자를 녹이는 방법인데, 녹은 고분자는 스크류의 채널을 따라 앞으로 이송되고 이송이 끝나면 스크류의 회전이 정지하고 스크류가 플런저 역할을 하여 앞에 모인 용융 고분자를 높은 압력으로 노즐 쪽으로 밀어낸다. 사출장치에서 플라스틱을 녹이는 다른 하나는 순전히 외부의 열을 이용하여 실린더 안에서 고분자를 녹이고 플런저를 이용하여 녹은 고분자를 노즐 쪽으로 밀어내면서 사출을 한다. 형체장치는 상하 두 금형을 열고 닫는 역할을 하며 사출 시 캐비티에 높은 압력이 작용될 때 금형이 열리지 않도록 큰 힘으로 두 금형을 밀착시키는 역할을 한다. 금형을 밀착시키는 방법은 유압식과 기계식 (토글식)이 있다.

사출성형에 쓰이는 금형은 **그림 1**에 나타난 바와 같이 형체장치의 고정판에 부착되는 고정측 금형과 형체장치의 이동판에 부착되는 가동측 금형으로 나뉘어져 있다. 이 두 금형에는 형상이 새겨져 있어 서로 결합하면 제품의 형상을 갖는 공간 (캐비티)을 이루고 여기에 용융 고분자가 채워지고, 낮은 금형의 온도에 의해 재료가 굳으면서 제품을 만든다. 금형은 단순히 두 개의 형판으로 이루어져 있는 2단 금형과 세 개의 형판으로 이루어져 있는 3단 금형이 있다. 이러한 금형은 표준화가 되어 있는 몰드 베이스에 코어나 캐비티의 형상을 파거나 삽입하여 금형을 완성한다. 용융 고분자가 캐비티에 들어가는 경로는 사출 장치의 노즐에서 금형의 스프루, 런너 그리고 게이트를 통하여 캐비티로 들어간다. **그림 2**에 스프루, 런너, 게이트 그리고 캐비티의 연결 상태가 나타나 있고, **그림 3**에는 게이트의 종류가 나타나 있다. 게이트의 설계에 따라 젯팅 (jetting)이나 플로우 마크 (flow mark) 등 성형불량이 발생되므로 캐비티 현상, 사용수지와 사출공정에 알맞는 게이트의 크기가 결정되어야 한다.[5] 캐비티 내에서 고분자가 굳으면 성형품을 빼내기

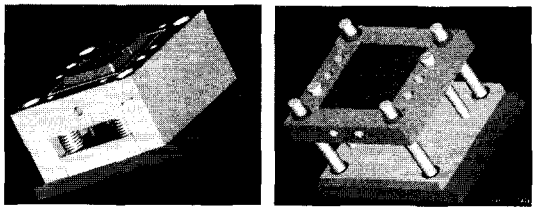
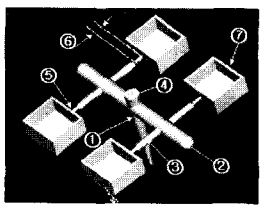


그림 1. Stationary (left) and moving (right) plates for injection molding.



① 스프루 (Sprue)
② 런너 (Runner)
③ 보조런너
④ 콜드슬러그 (Cold slug)
⑤ 게이트 (Gate)
⑥ 게이트 랜드 (Gate land)
⑦ 성형제품

그림 2. Connection of sprue, runner, gate and product.

위해 금형이 열리고 가동측 금형에 붙어있는 성형품은 이젝터 핀 (ejector pin)이나 스트리퍼 플레이트 (stripper plate) 등에 의해 금형으로부터 취출이 된다. 사출성형의 사이클은 사출, 보압, 냉각 그리고 취출의 순으로 이루어지며 이중 냉각은 전체 사이클의 80% 내외를 차지하기 때문에 사이클 타임의 단축을 위해서는 이의 조절이 중요하다. 사출성형에서 스프루와 런너 부분을 성형 사이클 중 냉각을 시키지 않고 용융상태로 유지되도록 하는 런너리스 (runnerless) 금형이 있는데 이것은 핫 런너 (hot runner)가 대표적이다. **그림 4**에 핫 런너 형식의 금형이 나타나 있다. 이 방식은 고속 및 저압사출을 가능하게 하고 성형 사이클을 단축시키는 특징을 갖고 있다. 특히 박육성형 (thin walled molding)에서는 고분자 수지가 굳기 전에 빠른 속도로 캐비티에 채워야 하기 때문에 핫 런너 방식으로 고속사출을 하고 있다. 이러한 고속사출에서는 캐비티에 있던 공기가 잘 빠져나가야 하기 때문에 벤팅 (venting)이 매우 중요하다. 핫 런너 중 벨브 게이트 (valve gate)를 사용하는 방식이 있는데 이는 여러 게이트에서 수지가 주입되는 시간 차이를 두어 흐름의 균형 (balance)을 조절한다.

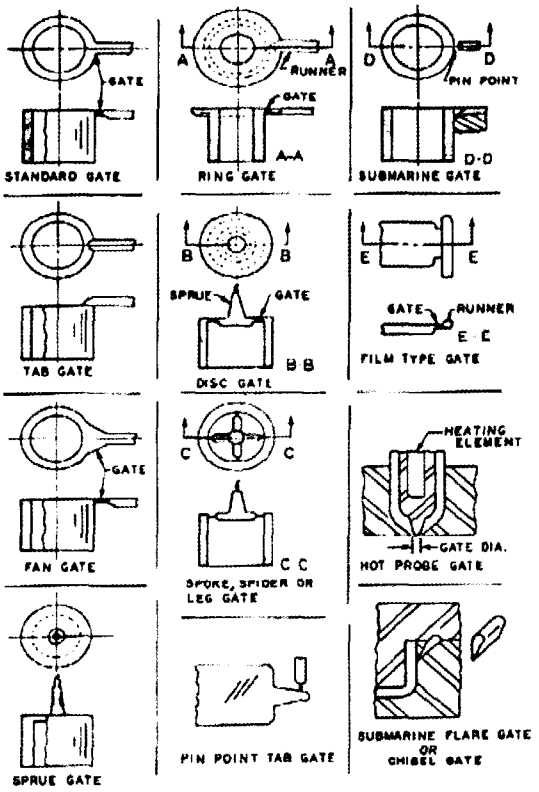


그림 3. Class of gate.

일반적인 사출성형 외에도 가스 사출성형방법 (GIM, gas injection molding 또는 gas assisted injection molding)이 있다. 일반적인 사출성형에서 성형품의 두께가 두꺼울 경우 싱크마크나 기공 등의 성형결함이 생기는데 이러한 결함을 극복하기 위해서 가스 사출성형법이 쓰인다.[6-10] 이 방법은 두께가 두꺼운 부분의 중심에 가스를 주입하여 부분적으로 중공부를 만들며 성형을 하는 방법이다. 이는 재료의 절감 및 굽힘 관성 모멘트를 크게 하는 장점이 있으며 재료의 일부분만을 사출하고 가스를 주입하기 때문에 낮은 사출압으로 사출할 수 있고, 제품이 가벼워지는 이점도 있다. 가스 사출성형법은 이제 특수한 사출성형이 아닌 일반사출성형으로 간주되고 있다. **그림 5**에 일반적인 사출과 가스사출에서 요구되는 사출압의 차이를 보여주고 있다. 가스사출 금형의 제작에서 중요한 것이 가스 통로의 배치인데 가스 주입은 노즐을 통하여 주입하는 방법과 런너나 캐비티를 통하여 주입하는 방법으로 나뉘어 진다. **그림 6**에 가스주입위치에 따른 차이를 나타낸 것이다. 이 가스사출에 의한 제품은 수지의 양이 작아 수축이 작기 때문에 일반사출에 비해 금

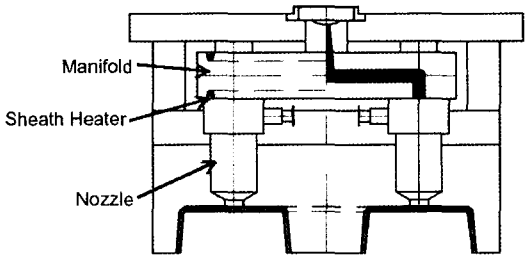


그림 4. Mold with hot runner.

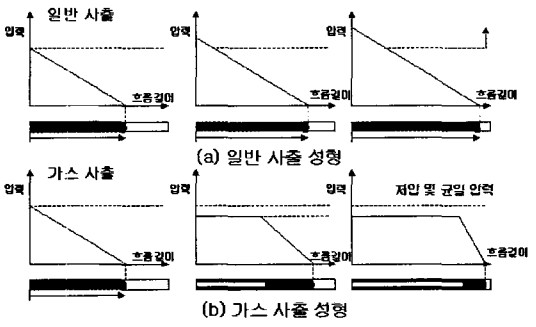


그림 5. Comparision of injection pressures for conventional and gas injection molding.

형의 치수에 일치하는 제품을 얻을 수 있다.

일반적인 사출성형이나 가스사출성형은 열가소성 수지를 이용하는데 열경화성 수지를 사출하기 위해서는 반응 사출성형법 (RIM, reaction injection molding)이 쓰인다. 열경화성 수지는 수지가 한번 만들어지면 다시 용융할 수 없기 때문이다. 이 방법은 반응하여 고분자가 되는 화학 물질들을 따로 공급하며 금형에 들어가기 직전에 믹싱 헤드에서 서로 섞이도록 한 후 플런저를 이용하여 금형에 들어가게 한다. 이렇게 함으로써 점도가 매우 낮은 용액이 금형의 캐비티에 낮은 압력으로 채워지며 금형 안에서 반응이 완성되어 열경화성 수지의 제품을 얻는다. 고분자 수지의 고화는 일반사출성형에서는 온도가 낮아짐으로써 이루어지나 반응사출성형에서는 반응이 끝남으로써 이루어진다. **그림 7**에 반응사출성형을 이용한 성형품 내부에 폼 (foam)을 갖는 제품을 성형하는 과정을 보여주고 있다.

하나의 제품에 두 가지 이상의 고분자재료 또는 두 가지 이상의 색을 갖는 고분자를 사출성형할 때는 동시 사출성형 (co-injection molding, 또는 sandwich injection molding) 또는 다색 사출성형을 이용한다.[11-13] **그림 8**에 이러한 예가 나타나 있다. 그 외에도 분말사출 (PIM, powder injection molding) 또는 금속사출성형 (MIM, metal injection molding) 그리고 씩소몰딩 (thixomolding, 마그네슘 소재의 사출)도 있다.[14-21] 이러한 방법들은 고분자 수지 이외의 금속분말이나 금속소재를 사출성형하는 방법이다. 성형 후 소결 (sintering)과정에서 많은 수축이 있어 이의 조절이 정밀도를 좌우한다. 사출성형품의 결함을 없애기 위해서 라이브 피드 사출성형 (live-feed injection molding)과 풀 푸시 사출성형 (pull-push injection molding) 방법도 있다. 사출과 압축의 두 공정이 결합된 사출압축성형방법이 **그림 9**에 나타나 있는데 이는 사출품의 밀도를 높고 균일하게 해주고, 잔류응력 또한 낮고 균일하게 해 준다. 따라서 이 공정은 성형품의 치수 안정성을 좋게 해주고 투명한 플라스틱의 경우는 복굴절 양을 줄여 광학적 특성을 좋게 해주는 장점을 갖고 있어 CD나 DVD 등과 같은 광 저장 장치의 성형에 응용된다.[22-24]

사출성형과 관련된 연구는 앞에서 언급한 연구 외에도 실험 및 해석적 연구를 포함하여 크게 성형공정[25-35] 및 CAE,[36-45] 웰드라인 강도,[46-52] 성형수축,[57-58] 표면결함,[59-64] 그리고 잔류응력 및 분자배향 등으로[65-77] 고분자성형공정 중 가장 많은 연구가 이루어지고 있다.

컴퓨터 성능의 증대와 상용 CAE 코드의 발전으로 위에서 설명한 모든 사출성형공정들은 컴퓨터 모사 (computer simulation)를 하고 있으며 이를 통하여 제품설계, 금형설계 그리고 최적의 공정조건을 찾는데 응용되고 있다. CAE를 응용함으로써 경험에 의존되는 것들을 과학적인 방법으로 접근하여 시행착오를 줄이며 생산 공정에서 납기와 코스트를 낮춤은 물론 물성의 예측과 품질의 척도를 조절할

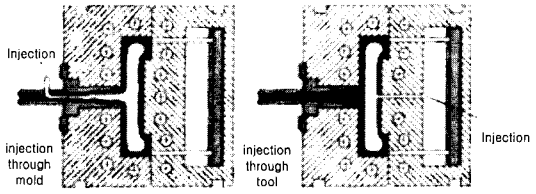


그림 6. Locations of gas channel in gas injection molding.

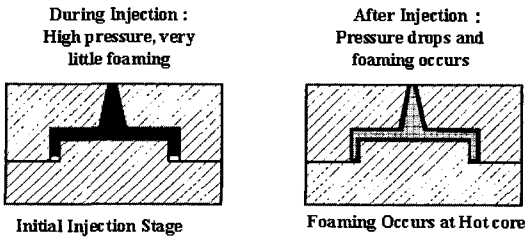


그림 7. Reaction injection molding for foamed structure.

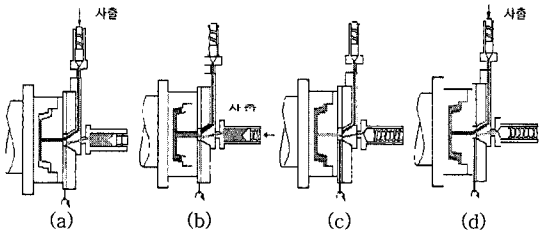


그림 8. Sandwich Injection Molding.

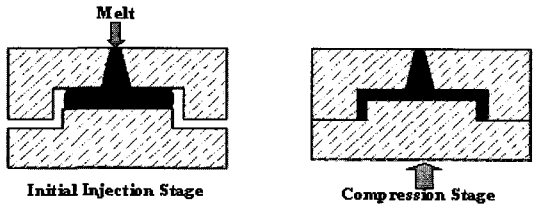


그림 9. Injection compression molding.

수 있다. 사출성형에 관한 상용 프로그램은 Moldflow (Moldflow와 C-Mold가 합병됨, Moldflow사 개발, Moldflow Korea 판매), Moldex (Coretech System사 개발, ETS-Soft사 판매), Timon (Toray사 개발, CAEPro사 판매), PIMflow (powder injection molding용, Bestner사 개발), PLANETS (Plamedia Research사 개발, 테마엔지니어링 판매), PAM-RTM(resin transfer molding용, ESI사 개발, 한국ESI사 판매) 등이 있으며 국내의 제품으로는 CAPA (VM Tech사 개발, 한국시뮬레이기션기술 판매)가 있다. 사출성형의 흐름해석에서는 Euler 방식의 접근으로 유한요소법 (finite element method)으로 해석하고 있으며 금형의 냉각에서는 금형의 체적이 크기 때문에 주로 경계 요소법 (boundary element method)을 채택하여 해석하고 있다. 경계 요소법에서 요소 수가 많아지면 계산시간이 급속도로 길어지기 때문에 Timon 같은 경우는 금형의 냉각에도 유한요소법을 채택하기도 한다. 2차원 흐름해석에서는 두께방향의 흐름을 무시한 FAN (flow analysis network) 방법을 사용하고 있으며 현재는 3차원해석 모듈을 모두 갖추고 있다. 아주 작은 성형품은 길이에 비해 두께가 얇지 않기 때문에 3차원해석이 효과적이라 하겠다. CAD의 발전으로 모든 제품설계가 3차원으로 이루어지고 있기 때문에 CAD의 3차원 데이터를 그대로 이용하여 3차원으로 해석할 수 있도록 한 것이다. 이는 해석 시간은 길어지지만 모델링 하는데 시간이 절감되는 장점을 갖고 있다. 사출성형의 해석은 흐름해석, 보압해석과 냉각해석을 기본으로 하여 변형해석, 잔류응력해석, 분자배향과 파이버 배향의 예측, 결정화도의 예측 등 많은 정보를 제공하고 있다. **그림 10, 11** 그리고 **12**는 사출성형의 CAE 해석을 통해 얻은 결과를 보여주고 있다. CAE 해석에서는 사용하는 고분자의 물성이 정확해야 그에 맞는 해답을 주기 때문에 물성의 데이터베이스가 중요하다 하겠다. 그러나 고분자 수지의 그레이드는 매우 빠른 속도로 개발되고 발전될 뿐만 아니라 라이프 사이클도 짧아지고 있기 때문에 데이터베이스가 이를 따라가기란 힘들어 보인다. 상용 CAE해석 결과를 분석하고 이용할 때 그것이 정답 (exact solution)이 아니라 가이드하는 범위 또는 해답의 방향이라고 인지한다면 CAE 응용은 더욱 효과를 발휘할 것으로 생각된다.

2.2 블로우성형 (Blow Molding)

블로우성형은 중공 플라스틱 제품을 만드는 공정

그림 10. Three dimensional melt flow simulation in injection molding by Moldflow.

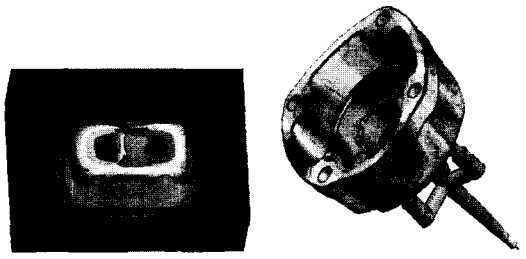


그림 11. Three dimensional Cooling and warpage simulations in injection molding by Moldex.

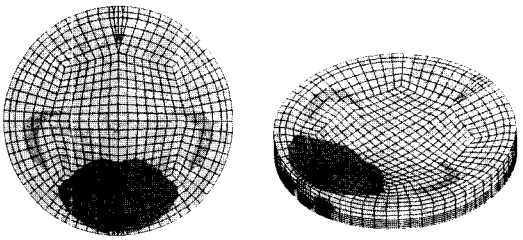


그림 12. Prediction of birefringence in injection molded part by Timon.

인데 크게 세 가지 방법, 즉 압출 블로우 (extrusion blow, 또는 direct blow), 사출 블로우 (injection blow) 그리고 사출 스트레치 블로우성형 (injection stretch blow molding) 등에 의해 행해지고 있다. 압출 블로우성형은 **그림 13**에 보는 것처럼 압출기를 이용하여 고분자를 녹이고 압출기 끝에 중공 파이프 모양의 속이 빈 모양을 형성할 수 있는 다이를 부착하여 패리슨 (parison)을 만든다. 수직으로 내려오는 패리슨을 열려있는 블로우 금형 안으로 들어가게 한 다음 금형을 닫고 패리슨 안에 공기를 불어 넣는다. 패리슨이 팽창하면서 금형에 부착되어 중공 제품이 형성되고, 낮은 금형의 온도에 의해 성형품이 냉각되면 금형을 열고 제품을 빼낸다. 패리슨을 만드는 압출공정에서 패리슨이 중력에 의해 처짐 현상이 발생되어 두께가 변하는 것을 보상하거나, 또는 패리슨의 길이 방향으로 두께를 조절할 때는 압출 다이에 있는 맨드럴 (또는 parison vari-

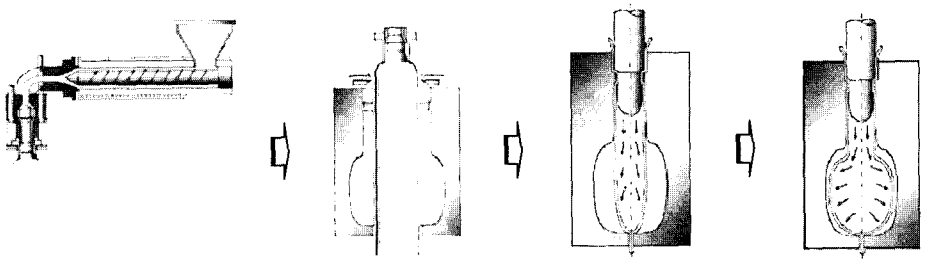


그림 13. Schematic drawing of extrusion blow molding process.

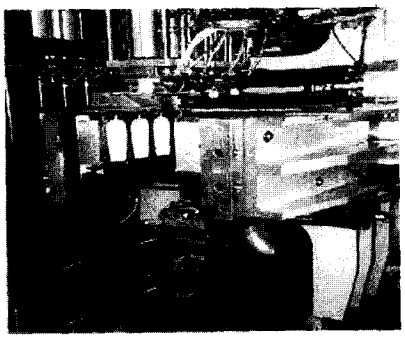


그림 14. Attachment of molds in extrusion blow molding machine.

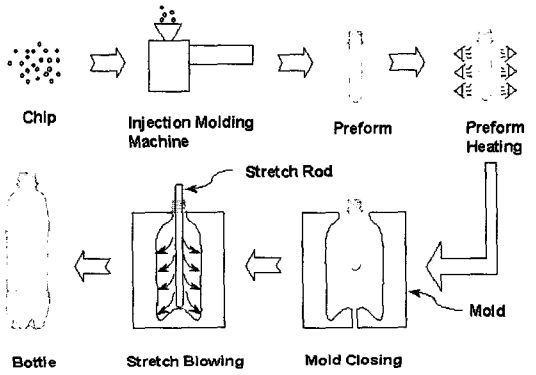


그림 15. Schematic drawing of injection stretch blow molding process.

ator)의 위치를 압출 중에 변화시키며 조절한다. **그림 14**에 압출 블로우성형에서 금형이 장착된 모양을 보여주고 있다. 이 공정에 쓰이는 고분자는 주로 PP, PE, PC 등이 쓰이는데 패리슨이 처지는 현상 (sagging)이 없도록 조절된 그레이드 (grade)가 적절하다. 이는 용융강도 (melt strength)가 큰 소재가 알맞다.[78]

사출 블로우성형은 프리폼 (preform, parison이라 부르기도 하는데 parison은 주로 압출 블로잉에 쓰이는 튜브모양의 형상을 말한다)이라 불리는 중공품을 사출성형에 의해 성형하고 사출금형의 코어에 끼워져 있는 프리폼을 그대로 블로우 금형 속으로 이송하고 공기를 주입하여 블로우 작업을 한다. 사출 스트레치 블로우성형은 사출성형에 의해 프리폼을 성형한다. 그리고 병에 담겨질 내용물의 종류에 따라 병 주입구에 결정화 처리를 한다. 주스나 곡류 음료는 약 90 ℃ 정도로 살균하여 주입되기 때문에 병 주입구의 열적 강도가 중요하며 이를 위해 병 주입구를 결정화 시킨다.[79] 그 후 프리폼의 몸통을 가열하여 블로우 금형 안으로 이송시킨 후 금형을 닫고 블로우 준비를 한다. 블로우 직전에 스트레칭 로드를 사용하여 프리폼을 축 방향으로 스트레치시키면서 블로잉하여 중공 성형품을 만든다 (**그림 15**).[78-90] 이 방법은 비교적 길이가 긴 중공품을 성형할 때 프리폼이 축 방향으로 확실히 연신 되게 하는 효과가 있다. 일반적으로 튜브모양의 프리폼 내에 고압의 공기가 주입되면 길이 방향보다 원주방향 (hoop 방향)으로 연신이 더 크게 일어나기 때문에 스트레치 로드를 이용하여 축 방향으로 연신시킨다.[91,92] 사출 블로우성형이나 사출 스트레치 블로우성형은 프리폼이 사출성형에 의해 제작되기 때문에 프리폼 두께의 분포를 정밀하게 성형할 수 있는 장점을 갖고 있다. 블로우 금형은 중공품의 외곽 모양을 형성하는데 중공품의 두께분포는 정해진 외곽 즉 주어진 블로우 금형 상태에서 프리폼의 두께 분포에 의존된다. 블로잉된 병은 소재의 스트레치에 의해 높은 기계적 물성을 갖는데 블로우성형에서는 두 방향 즉, 축방향과 원주방향으로 물성의 증가가 있다. 그러나 이러한 물성의 증가도 소재가 기본 연신비 (natural draw ratio) 이상으로 연신이 되어야 가능하며 그 이하의 연신에서는 강도의 증가가 없이 두께만 얇아져 구조적 강도가 저하된다.[92] 이렇게 기본 연신비까지 연신시키기 위해서

는 최종 병의 형상에 따른 프리폼의 두께분포 설계가 매우 중요하다. 병의 두께는 공정상의 변수, 즉 프리폼 가열온도나 블로잉압력 그리고 스트레칭 로드의 스트레칭 조건에 의해서도 좌우된다.[93]

대부분의 PET병은 사출 스트레치 블로잉법으로 제작되는데 병의 투명도는 성형조건과 밀접하게 관련이 되어 있다. 원래 PET는 결정성 플라스틱이기 때문에 불투명하다. 그래서 사출성형에 의해 프리폼을 성형할 때 급랭시켜 결정화도를 아주 낮게 (약 5% 미만) 하여 투명한 프리폼을 얻는다. 그 후 스트레치 블로잉에 의해 병을 성형할 때 소재에 가해지는 응력에 의해 PET는 결정을 이룬다. 성형된 PET병의 몸통은 실제로 약 50% 정도의 결정을 갖고 있다. 그러나 응력에 의한 결정 (stress induced crystalline)은 그 크기가 빛의 파장보다 작기 때문에 투명하게 보인다. 그러나 성형 중 프리폼의 가열온도 (보통 110 ℃)가 너무 높으면 열에 의한 결정이 진행되어 결정크기가 커져 투명도가 저하된다. **그림 16**에 탄산음료용 사출 스트레치 블로우성형의 금형이 나타나 있다. 탄산음료용 PET 병의 바닥 면은 꽃잎모양 (petaloid)으로 디자인 되어 있는데 이부분에서 응력집중이 심하며 내용물의 온도가 증가되어 병의 압력이 증가하면 크랙이 생기는 문제가 있다. 이를 위해서는 크랙의 원인이 되는 크레이징 (crazing)을 없애기 위해 최대 주응력 (maximum principle stress)이 최소가 되도록 꽃잎모양으로 디자인하고 있다. **그림 17**에는 꽃잎모양의 바닥 면에 집중되고 있는 최대주응력을 보여주고 있다.[94,95]

최근 몇 년 전 부터는 맥주병용 PET병이 유럽과 미국에서 선을 보였으며 이제 한국에서도 이를 도입하고 있다. 맥주병용 PET병의 가장 중요한 점은 가스 차단성 (gas barrier property)이다. 이를 위해

그림 16. Mold for injection stretch blow molding for carbonated soft drinks.

그림 17. Prediction of maximum principle stress in a PET bottle.

서 성형된 PET병에 프라즈마 코팅 (plasma coating)을 하거나 프리폼을 다층 벽으로 사출성형 (co-injection molding)한 후 병을 블로잉하는 방법이 있다. 다층 벽을 세 개의 층으로 하고 중앙 층의 재료를 가스차단성이 높은 재료를 사용하는 방법이 많이 채택되고 있는 추세로 보인다.

블로우성형에 있어서 CAE의 응용은 사출성형에 비해 활용이 작으나 병의 두께 분포를 예측하고 적절한 성형조건을 찾기 위해 응용되고 있다. 좋은 품질의 병은 두께분포가 균일해야 하기 때문에 병의 최종형상에 따른 프리폼이나 패리슨의 두께분포의 설계를 하기위해서 그리고 균일한 두께를 갖는 성형조건을 찾는데 CAE응용이 매우 중요한 역할을 한다. 블로우성형용 상용 CAE 프로그램은 Polyflow (Fluent사 개발, ATES사 판매), SIMBLOW (Plamedia Research 사 개발, 테마엔지니어링 판매) 그리고 B-SIM등이 있다. 사출성형용 CAE 프로그램과 마찬가지로 사용하는 고분자 수지의 물성이 정확히 입력이 되어야 정확한 답을 제공해 줄 것이다. 블로우성형에서는 사출성형에서 보다 점탄성 특성이 더 크게 나타나므로 점탄성 모델을 사용하는 게 바람직하다. **그림 18**과 **19**에 Polyflow를 이용한 압출 블로우성형과 사출 스트레치 블로우성형의 예가 나타나 있다.

2.3 압출성형 (Extrusion Based Shaping)

압출성형은 주로 파이프와 봉 및 필름, 시트 등 동일 단면을 가진 길이가 긴 제품을 연속적으로 성형하는 방법으로 상당히 능률적인 가공법이다. 원리

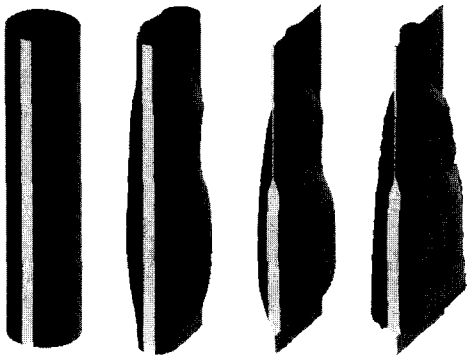


그림 18. Extrusion blow molding simulation by Polyflow.

(a) Thickness distribution (b) Temperature distribution

그림 19. Injection stretch blow molding simulation by Polyflow.

로는 고분자를 스크류가 있는 배럴 (barrel, 또는 실린더 (cylinder)) 안에서 용융시켜 스크류의 압출압으로 배럴 끝에 설치된 다이로 압출한다. 압출된 소재는 물 또는 공기에 의해 냉각 고화되어 원하는 형상 및 치수로 성형된다. 압출기는 배럴 안에 스크류가 한 개만 있는 단축 압출기와 두 개 이상 있는 다축 압출기가 있다. 다축 압출기 중 가장 많이 쓰이는 이축 압출기는 고분자 재료의 믹싱과 컴파운딩 (mixing and compounding)에 주로 쓰인다. 압출성형기에서는 토출량이 일정한 단축 압출기가 주로 쓰이며 스크류 끝에 기어펌프 등을 부착하여 토출량을 더욱 일정하게 하고 있다. **그림 20**은 블로우성형에 쓰이는 파이프 모양의 패리슨을 성형하는 압출기의 구조를 나타내고 있다.

그림 21은 통상 사용되는 단축 스크류 형상을 나타내는데 이것은 고분자 재료를 호퍼로부터 스크류에 이송시키는 공급부 (feed section), 재료를 압축

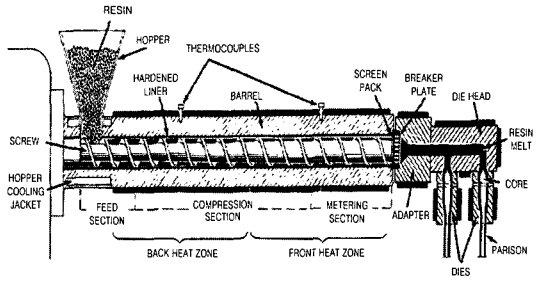


그림 20. Screw extruder for the extrusion of parison.

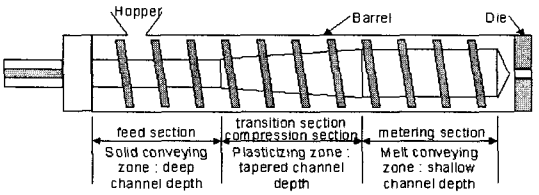


그림 21. Schematic drawing of single screw.

과 함께 가소화시키는 압축부 (compression section), 온도를 균일하게 하며 일정량의 용융된 재료가 압출되도록 계량하는 계량부 (metering section)로 구분된다.[96] 스크류 끝과 다이 사이에 스크린 팩 (screen pack)과 브레이커 플레이트 (breaker plate)를 끼워서 불순물을 걸러내며 소재의 'truning memory' 현상을 방지한다. 사용하는 고분자의 녹는 양상에 따라 이에 맞는 스크류의 설계 및 선택이 중요하며 스크류 직경 (D), 스크류의 압축비 (공급부 스크류 채널의 깊이/계량부 스크류 채널의 깊이) 및 길이와 직경의 비 (L/D) 역시 스크류의 디자인에서 중요한 요소이다. 스크류에서 고분자가 녹는 현상이나 3차원 흐름에 관한 컴퓨터 모사가 많이 이루어지고 있다.[98]

파이프의 압출용 다이로는 스트레이트 다이 (straight die), 크로스헤드 다이 (cross head die), 업셋 다이 (upset die)가 있다. 다이로부터 압출된 용융수지는 냉각 조에서 냉각을 수행하기 전에 파이프 직경으로 사이징 (sizing)을 행한다. **그림 22**에 스트레이트 다이의 형상이 나타나 있다. 다이에서 빠져나온 소재는 사이징을 거쳐 최종형상이 결정되는데 사이징 방법은 내부 사이징과 외부 사이징으로 나누워 진다. 내부 사이징은 프로파일의 내측 치수의 정밀도가 요구될 때 사용하고 외부 사이징은 외측치수의 정밀도가 요구될 때 사용된다. 외부 사이징은 공기압과 진공에 의한 방법이 있다.[98]

일반적으로 프로파일 압출 시 사용되는 다이는

고분자 재료가 다이를 빠져 나올 때 보이는 다이 팽윤 (die swell 또는 extrudate swell)을 고려하여 **그림 23**의 점선과 같은 모양으로 설계하여 실선과 같은 형상의 제품을 얻는다.[98-103] 고분자 소재가 다이를 빠져 나오며 팽윤을 하는 현상은 다이 벽에 작용하는 수직응력, 탄성 복원력, 메모리 효과, 고분자 용융물의 엔트로픽 탄성 (entropic elasticity of polymer melt) 등으로 설명되는데 이는 점탄성 소재 (viscoelastic material)가 갖는 탄성특성 (elastic property) 때문이다. 다이 팽윤의 정도는 소재가 갖고 있는 탄성 특성의 크기에 의해 결정되는데 같은 소재라 하더라도 성형조건에 따라 다르게 표출된다. 성형 중에 나타나는 탄성의 정도를 무차원수 (dimensionless number)로 나타내는데 이는 와이젠버그 넘버 (Weissenberg number)와 데보라 넘버 (Deborah number) 인데 이들 값이 크면 성형 중에 소재의 탄성의 성질이 크게 작용함을 의미한다. 주어진 성형공정에서 전단 변형율 (shear rate) 또는 전단 응력 (shear stress)이 클수록, 온도가 낮을수록 그리고 다이에서 소재의 이동 경로가 작을수록 (즉 다이의 길이가 작을수록) 팽윤이 증가되기 때문에 성형조건을 고려한 다이 형상의 설계가 중요하다. 압출성형의 연구는 주로 최적 제품의 프로파일을 예측하기 위한 연구가 주를 이루고 이를 위해 수치해석적인 연구도 많다. 특히 고무재료는 탄성의 성질이 매우 크기 때문에 다이 팽윤이 커서 정확한 형상의 압출을 어렵게 하고 있다.[104,105]

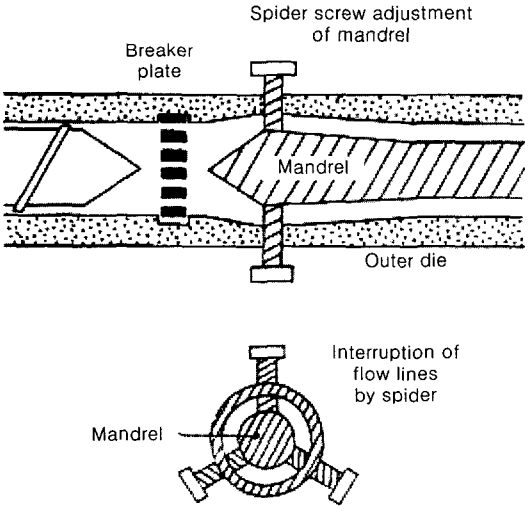


그림 22. Straight die for pipe extrusion.

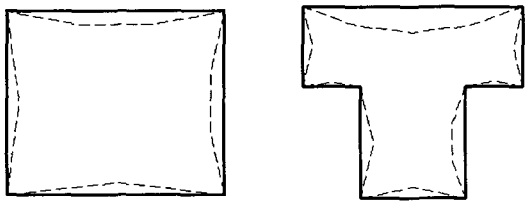


그림 23. Die design for profile extrusion.

압출공정에 의한 필름이나 판재의 제조과정은 압출기에 의해 균일하게 가소화된 고분자 수지를 다이의 슬리브로 압출하고, 압출물 상에서 냉각하고 양 귀를 트림 (trim)하여 소정의 치수로 제작한다. **그림 24**에 다이의 종류가 나타나 있다. 다이의 출구부 (die lip)는 간격 (두께)이 조절되게 되어 있어 하나의 다이로 여러 두께의 판재를 압출할 수 있도록 설계되어 있다. 따라서 판재압출용 다이는 치수 정밀도보다는 다이 내에서 고분자 용융물의 균형있는 흐름에 설계의 주안점이 있다.

압출과 동시에 블로잉 방법에 의한 필름제조공정 (필름 블로잉)은 링 다이를 사용해 용융된 튜브를 압출하고 그 속에 공기를 불어넣어 원하는 치수로 부풀게 하면서 공기 중에서 냉각시키며 접어서 연속적으로 옆 부분이 막힌 두 겹의 필름을 만든다. 이 공정에서 중요한 사항은 필름이 윗쪽으로 불어지면서 수지가 식는 선 (frozen line)의 위치와 성형공정 중에 필름이 터지지 않게 하는 것이다. 이 공정에 사용되는 수지는 분자 구조가 가지구조 (branched structure)를 갖는 수지를 사용하여 용융강도가 높고 인장점도 (extensional viscosity)측면에서는 소재가 tension stiffening이 되는 것이 좋다.

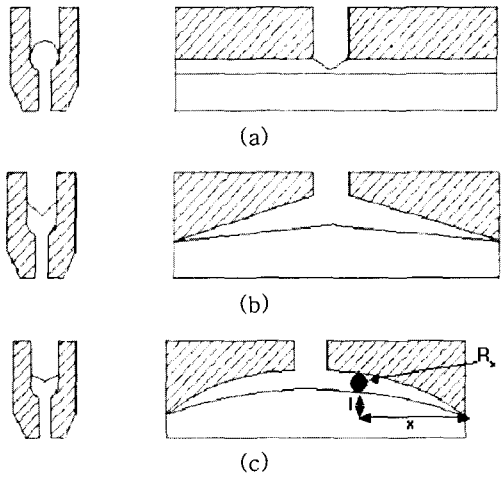


그림 24. Die for film and sheet extrusion.

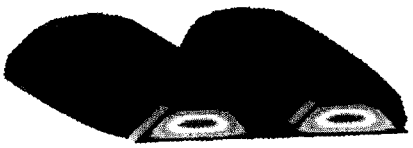


그림 25. Prediction of die swell and velocity distribution by Polyflow.

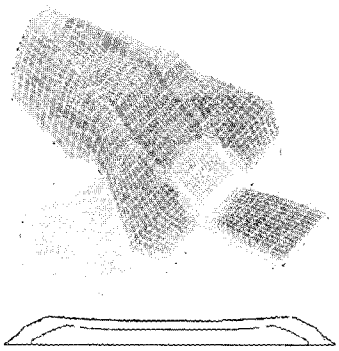


그림 26. Coextrusion simulation by Polyflow.

압출성형과 관련된 상용 CAE 코드는 Polyflow (Fluent사 개발, ATES사 판매) 등이 있다. 소재의 점탄성 특성에 대한 많은 점탄성 모델을 포함하고 있으며 최소한의 실험 데이터를 이용하여 커브 피팅 (curve fitting)을 하도록 되어 있다. 등온 및 비등온 (isothermal and non-isothermal) 해석이 가능하며 다이 팽윤의 정도, 압출에서 최종형상의 예측, 온도와 압력의 분포, 수지가 다이를 빠져 나가는데 걸리는 시간 (resident time), 스트림 라인 (streamline) 등 압출성형 시 필요한 데이터를 제공하고 있어 압출 제품의 디자인과 다이 디자인 그리고 성형조건을 조절하는데 가이드라인을 제공하고 있다. 그리고 리버스 엔지니어링 (reverse engineering)이 가능하여 최종 제품형상을 압출하기 위한 다이의 형상도 컴퓨터 모사를 통해 계산할 수 있다. **그림 25**와 **그림 26**에 CAE 해석의 예가 나타나 있다. SUNDYBASIC (Plamedia Research사 개발, 테마엔지니어링 판매), FLOW2000 (Compuplast사 개발) 등도 압출용 해석 프로그램이다.

3. 결론

고분자 성형 방법 중 대표적인 사출성형, 블로우 성형 그리고 압출성형에 대해서 성형의 원리 및 연구 동향에 관해 살펴보았다. 올바른 성형을 위해서는 성형공정에 맞는 고분자의 선택 그리고 성형기에서 공정변수가 적절히 조절하여야 하겠다. 고분자 재료의 선정 시 용도에 맞는 기계적 및 물리적 성질을 충족하는 재료가 선택이 되어야 하지만 그 중에서도 성형영역 (process window)이 넓은 재료의 선정이 중요하다. 성형영역은 고분자의 유변학적 성질이 가장 중요할 텐데 같은 종류의 고분자에서도 분자구조나 분자량 등에 따라 흐름 특성은 많이 다르게 나타난다. 따라서 충분한 유변학적 물성의 검토가 선행되어야 한다.

선택한 재료로 성형작업을 할 때에는 원하는 모양이 잘 성형되도록 하여야 함은 물론 재료의 물성 감소가 없이 성형되어야 한다. 따라서 성형기의 조작에 있어서는 외관모양이나 치수뿐만 아니라 성형 중에 형성되는 고분자 재료의 내부구조도 물성증가에 도움이 되는 형태로 성형되도록 조작 하여야 한다.

고분자 성형가공에서 CAE의 응용은 매우 큰 역할을 하고 있다. 이를 통해 성형 상 나타나는 현상을 과학적으로 규명하고 이해하게 된다. 이러한 정성적인 이점 외에도 정량적인 이점은 생산 현장에서 더 중요하게 여겨진다. CAE 응용을 통하여 가상적으로 미리 성형작업을 해봄으로써 적절한 재료의 선정을 할 수 있고 성형가공에 필요한 금형의 형상을 디자인할 수 있으며 성형공정의 운전 조건을 가이드 받을 수 있다. 또한 성형 중에 나타나는 문제점을 예측하고 대책을 세울 수 있으며 최종 성형품의 품질을 예측할 수도 있다. 이러한 것들은 궁극적으로 시행착오를 없애며 제품의 라이프 사이클이 갈수록 짧아지는 현실에서 요구되는 개발시간 단축에 효과적이며 성형공정상에 나타나는 현상을 데이터 베이스화 하는데 유리하다 하겠다. CAE를 응용할 때 유의해야 할 점은 고분자 재료의 정확한 물성을 이용하는 것이다. 입력 값이 정확하지 않으면 계산 결과의 정확도는 기대하기 어렵다. 그리고 CAE 해석의 결과를 이해할 수 있는 능력이 있어야 하겠다. 해석 결과는 100% 정확한 답이 아니라 해답의 근처 또는 가이드라인을 나타내기 때문에 해석 결과를 맹신하기 보다는 이를 정확히 이해하여 현장에 적용할 수 있는 능력이 필요하다 하겠다.

참고문헌

1. I. Rubin, "Injection Molding", John Wiley &

Sons, NY, 1972.
2. R. A. Malloy, "Plastic Part Design for Injection Molding", Hanser, NY, 1994.
3. Donald V. Rosato and Dominick V. Rosato, "Injection Molding Handbook", Champman & Hall, NY, 1995.
4. W. Kim and S. -H. Lee, *Polymer Science and Technology*, **14(5)**, 283 (1998).
5. M. -Y. Lyu, H. C. Shin, and Y. Pae, *Polymer(Korea)*, **24**, 545 (2000).
6. H. Potente and M. Hansen, *Intern. Polym. Process.*, **8**, 345 (1993).
7. L. S. Turang, *Adv. Polym. Tech.*, **14**, 1 (1995).
8. H. Potente, E. Moritzer, and C H. Obermann, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2163 (1996).
9. D. M. Gao, K. T. Nguyen, A Garcia-Rejon, and G. Salloum, *Intern. Polym. Process.*, **12**, 267 (1997).
10. S.-C. Chen, S.-Y. Hu, and J.-S. Huang, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1085 (1998).
11. S.-C. Chen, K. F. Hsu, and K. S. Hsu, *ANTEC*, 82 (1993).
12. L. S. Turng, V. W. Wang, and K. K. Wang, *J. Eng. Mater. Tech.*, **115**, 48 (1993).
13. W. F. Zoetelief, G. W. M. Peters, and H. E. H. Meijer, *Intern. Polym. Process.*, **12**, 216 (1997).
14. M. F. Aksit and D. Lee, *Intern. J. of Powder Metallurgy*, **31**, 351 (1995).
15. M. J. Edirisinghe and J. R. G. Evans, *Materials and Design*, **8**, 284 (1987).
16. R. T. Fox and D. Lee, *Intern. J. of Powder Metallurgy*, **30**, 221 (1994).
17. B. Haworth and P. J. James, *Metal Powder Report*, **41**, 146 (1986).
18. H. Miura, T. Baba, S. Andou, and T. Honda, *J. of the Japan Soc. of Powder and Powder Metallurgy*, **41**, 240 (1994).
19. L. A. Najmi and D. Lee, *Intern. J. of Powder Metallurgy*, **30**, 231 (1994).
20. T. Nakagawa, N. Takahashi, H. Noguchi, and R. Cao, *J. of the Japan Soc. of Powder and Powder Metallurgy*, **34**, 383 (1987).
21. C. Wang and T. J. McCabe, *Adv. Materials and Processes*, **151(10)**, 27 (1993).
22. S. Y. Yang and M. Z. Ke, *Adv. Polym. Tech.*, **14**, 15 (1995).
23. S. Y. Yang and L. Nien, *Adv. Polym. Tech.*, **15**, 205 (1996).
24. W. B. Young, *Intern. Polym. Process.*, **15**, 416 (2000).
25 I. Pandelidis and Q. Zou, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 873 (1990).
26. I. Pandelidis and Q. Zou, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 883 (1990).
27. N. Dontula, P. C. Sukanek, H. Devanathan, and G. A. Campbell, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1674 (1991).
28. C. P. Chiu, M. C. Shih, and J. H. Wei, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1417 (1991).
29. C. J. Yu and J. E. Sunderland, *Polym. Eng Sci.*, **32**, 191 (1992).
30. M. Yoshii and H. Kuramoto, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1251 (1993).
31. K. Amellal, C. Tzoganakis. A. Penlidis, and G. L. Rempel, *Adv. Polym. Tech.*, **13**, 315 (1994)
32. M. C. O. Chang, *Intern. Polym. Process.*, **11**, 76 (1996).
33. G. Bateh, *Intern. Polym. Process.*, **12**, 257 (1997).
34. R. Singh, F. Chen, and F. R. Jones, *Polym. Composites*, **19**, 37 (1998).
35. S. L. Wen, C. K. Jen and K. T. Nguyen, *Intern. Polym. Process.*, **14**, 175 (1999).
36. J. L. Berger and C. G. Gogos, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 102 (1973).
37. P. C. Wu, C. F. Huang, and C. G. Gogos, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 223 (1974).
38. M. Gupta and T. H. Kwon, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1420 (1990).
39. H. H. Chiang, C. A. Hieber, and K. K. Wang, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 116 (1991).
40. H. H. Chiang, C. A. Hieber, and K. K. Wang, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 125 (1991).
41. G. Titomanlio, V. Speranza, and V. Brucato, *Intern. Polym. Process.*, **12**, 45 (1997).
42. M. Buchmann, R. Theriault, and T. A. Osswald, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 667 (1997).
43. C. Likakou, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 529 (1997).
44. P. G. Lafleur and M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 92 (1986).
45. R. E. Hayes, H. H. Dannelongue, and P. A. Tanguy, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 842 (1991).
46. S. Y. Hobbs, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 621 (1974).
47. S. C. Malguarnera and A. M. Anisali, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 586 (1981).
48. S.-G. Kim and N. P. Suh, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1200 (1986).
49. K. Tomari and T. Harada, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 996 (1993).
50. S. Fillahi, B. Fisa, and B. D. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1319 (1995).
51. D. H. Ko, S. W. Lee, H. K. Kim, J. H. Mo, and M.-Y. Lyu, *Polymer Abstract*, Polymer Society of Korea, **27(2)**, 54 (2002).
52. D. F. Mielewski, D. R. Bauer, P. J. Schemitz, and H. V. Oene, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 2020 (1998).
53. N. Shah, S. M. Carthy, and D. Colford, *ANTEC*,

1599 (1993).
54. W. C. Bushko, V. K. Stokes, and A. J. Poslinski, *ANTEC*, 491 (1996).
55. W. C. Bushko, V. K. Stokes, *ANTEC*, 482 (1996).
56. S. Han and K. K. Wang, *Intern. Polym. Process.*, **12**, 228 (1997).
57. K. M. B. Janses, D. J. van Dijk, and E. V. Burgers, *Intern. Polym. Process.*, **13**, 99 (1998).
58. H. J. Kim, J. H. Kim, H. Y. Kim, J. H. Mo, and M.-Y. Lyu, *Polymer Abstract*, Polymer Society of Korea, **27(2)**, 284 (2002).
59. S.-C. Chen, Y.-C. Chen, H.-S. Peng, and L.-T. Huang, *Adv. Polym. Tech.*, **21**, 177 (2002).
60. H. C. Shin, S. K. Yang, and M.-Y. Lyu, *Polymer Abstract*, Polymer Society of Korea, **24(2)**, 15 (1999).
61. M.-Y. Lyu, *J. of the Korean Society for Technology of Plasticity*, **12**, 3 (2003).
62. J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1081 (1979).
63. H. Hamada and H. Tsunasawa, *ANTEC*, 722 (1995).
64. S. Y. Hobbs, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1489 (1996).
65. R. G. Treuting and W. T. Read, Jr., *J. Appl. Phys.*, **22**, 130 (1950).
66. A. I. Isayev and C. A. Hieber, *Rheol. Acta*, **19**, 168 (1980).
67. A. I. Isayev, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 271 (1983).
68. L. J. Broutman and S. M. Krishnakumar, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 74 (1976).
69. W. Dietz and J. L. White, *Rheol. Acta*, **17**, 676 (1978).
70. J. L. White and A. Agrawal, *Polym. Eng. Rev.*, **1**, 267 (1981).
71. R. K. Mittal and V. Rashmi, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 31 (1986).
72. E. Andreassen and O. J. Myhre, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1715 (1993).
73. H. Wang, K. K. Kabanemi, and G. Salloum, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 826 (2000).
74. T. Matsuoka, J. I. Takabatake, A. Koiwai, Y. Inoue, S. Yamamoto, and H. Takahashi, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1043 (1991).
75. K. M. B. Jansen, D. J. van Dijk, and K. P. Keizer, *Intern. Polym. Process.*, **13**, 417 (1998).
76. E. J. Fahy, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1072 (1998).
77. Y. Gu, H. Li, and C. Shen, *Adv. Polym. Tech.*, **20**, 14 (2001).
78. M.-Y. Lyu, J. S. Lee, and Y. Pae, *J. App. Polym. Sci.*, **80**, 1814 (2001).
79. M. -Y. Lyu and Y. Pae, *Polymer(Korea)*, **27**, 113 (2003).
80. C. Bonnebat, G. Roullet, and A. J. de Vries, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 189 (1981).
81. R. Y. Wu and Z. H. Stachurski, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 472 (1982).
82. L. Brwin, M. A. Pollock, and H. Gonzalez, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 826 (1983).
83. M. Cakmak, J. E. Spruiell, and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1390 (1984).
84. J. Granata, *ANTEC*, 825 (1986).
85. F. P. Gay, *J. Plastic Film & Sheeting*, **4**, 130 (1988).
86. F. Rietsch, *Eur. Polym. J.*, **26**, 1077 (1990).
87. S. A. Jabarin, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1341 (1992).
88. A. Silberman, M. Omer, A. Ophir, and S. Kenig, *ANTEC*, 803 (1998).
89. L. Martin, D. Stracovsky, D. Laroche, A. Bardetti, R. Ben-Yedder, and R. Diraddo, *ANTEC*, 982 (1999).
90. S. Wang, A. Makinouchi, M. okamoto, T. Kotaka, M. Maeshima, N. Ibe, and T. Nakagawa, *Intern. Polym. Process.*, **15**, 166 (2000).
91. S. T. Joo, Y. H. Kim, and M,-Y. Lyu, *J. of the Korean Society for Technology of Plasticity*, **10**, 525 (2001).
92. M.-Y. Lyu, H. C. Kim, and J. S. Lee, *Inter. Polym. Process.*, **16**, 72 (2001).
93. J. H. Kim, C. S. Oh, S. T. Hong, and M.-Y. Lyu, 2002-Fall Abstract, *J. of the Korean Society for Technology of Plasticity*, 11 (2002).
94. M.-Y. Lyu and Y. Pae, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1145 (2003).
95. M.-Y. Lyu and Y. Kim, *Intern. Polym. Process.*, **17**, 279 (2002).
96. C. Rauwendaal, *Polymer Extrusion*, Hanser, NY, 1990.
97. D.-S. Kwak, M.-Y. Lyu, and W.-S. Kim,, *Intern. Polym. Process.*, **17**, 95 (2002).
98. D. H. Morton-Jones, *Polymer Processing*, Chapman and Hall, NY, 1989.
99. W. A. Gifford, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1167 (1998).
100. M. A. Huneault, P. G. Lafleur, and P. J. Carreau, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1544 (1990).
101. W.-S. Lee and H.-Y. Ho, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 1085 (2000).
102. M. A. Huneault, P. G. Lafleur, and P. J. Carreau, *Plastics Engineering*, 39 (1989).
103. B. Yang and L. J. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1088 (1987).
104. J. Vlachopoulos, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 133 (1978).
105. N. Sombatsompop and R. Dangtungee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2525 (2001).
106. N. Sombatsompop, R. Dangtangee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1762 (2002).