

성형해석용 소재 물성과 평가방법

한국폴리아세탈(주)

KOREA POLYACETAL CO., LTD.

KPAC

서울시 중구 소공로 94, 14층 (소공동, OCI빌딩)
14th Floor, OCI BLDG., 94, Sogong-ro, Jung-gu, Seoul, 04532, Republic of Korea
Tel +82-2-728-7400 Fax 82-2-714-9235 www.gpac-kpac.com

Garbage in, garbage out (쓰레기를 넣으면 쓰레기가 나온다.). 정확한 해석을 위해서는 정확한 model과 소재 물성이 필요하며 잘못된 model 및 물성은 결국 잘못된 해석 결과를 가져온다.

성형해석의 정확도에 영향을 미치는 인자는 수 없이 많다. 즉, Modeling 방법(Midplane, Fusion, 3D), mesh 품질(mesh 크기, aspect ratio, mesh match ratio, reciprocal ratio 등), 성형 조건 입력 방법, 냉각 및 fiber 배향 고려 여부, 소재 물성의 정확도 등이 있으며 이외에도 많은 인자들이 해석 결과에 영향을 미친다. 본 고에서는 이중 성형해석에 필요한 물성 설명 및 측정법, 각각의 물성이 해석결과에 미치는 영향에 대해 설명하고자 한다.

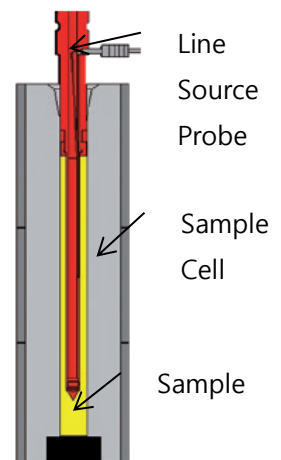
성형해석용 소재의 주요 물성은 우측 표와 같다. 이중 tensile modulus, Poisson ratio는 기계적 물성으로 향후 구조해석용 물성 측정에서 자세히 다루겠다. 또한 수축률은 Moldflow의 경험에 기반한 측정법으로 본 고에서는 논외로 하겠다.

열전도도는 물체 내부의 등온면을 통해 단위시간에 단위면적당 흐르는 열량과 이 방향의 온도구배와의 비를 말하며 물질에 대한 정수이고 온도와 압력에 따라 변한다. 열전도도는 열을 전도할 수 있는 능력을 나타내는 물성으로 성형해석에서는 고온의 용융 상태에서 저온의 금형으로 전달되는 열량, 두께 방향으로 전달되는 열량 등을 계산하여 금형 및 성형품의 온도를 예측하는데 사용된다. 열전도도가 높은 소재는 단위 온도 차에 대해 전달되는 열량이 크므로 금형에 빼앗기는 열량이 크다. 따라서 충전 중 온도편차가 커지고 사출압도 높아진다. 열전도도는 온도구배 상태에서 플라스틱을 통해 열이 통과하는 양을 측정하여 하기 계산식을 이용하여 열전도도를 계산한다.

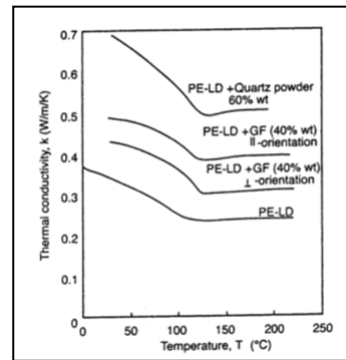
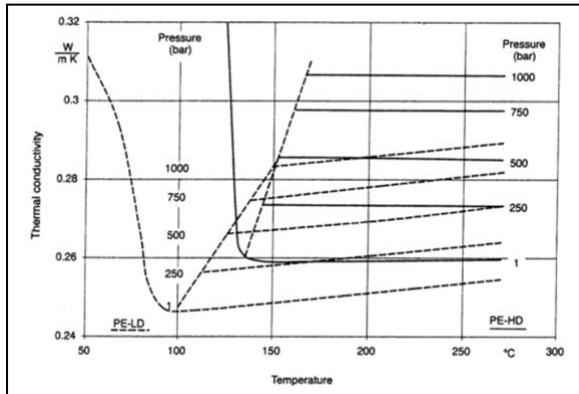
$$\left(\frac{dQ}{dt} \right) = -kA \left(\frac{dT}{dx} \right)$$

열전도도 측정법에는 열선법(hot wire method)¹⁾, 열유속법(heat flow method), 레이저플래시법(laser flash method) 등이 있다. Moldflow와 Moldex3D는 모두 열선법으로 열전도도를 측정하고 있다.

시험항목	시험방법	측정 장비
열전도도(Thermal Conductivity)	ASTM D5930	Line-source apparatus
비열(Specific Heat)	ASTM E1269 ASTM D3417	DSC with Sapphire
전이온도(Transition Temp.) 이형온도(Ejection Temp.)	ASTM D3418	DSC
전단점도(Shear Viscosity)	ASTM D5422	Capillary Rheometer
pvT(Pressure-Volume-Temperature)	직접법 간접법	Dilatometry
선팽창계수(Linear thermal expansion coefficients)	D696	Dilatometer
Tensile modulus Poisson ratio	D638	UTM with Extensionmeter
Shrinkage	Moldflow method	



무정형 수지는 T_g 온도까지는 온도가 증가하면서 열전도도도 증가하나 T_g 이상에서는 열전도도가 감소한다. 일반적으로 결정성 수지가 무정형 수지보다 열전도도가 높으며 결정성 수지는 고화되면서 밀도가 증가하기 때문에 용융상태보다 고화상태에서 열전도도가 높다. 결정성 수지와 무정형 수지 모두 압력 증가에 따라 열전도도 또한 증가한다²⁾. 또한 고분자 chain의 배향과 강화재에 따라 열전도도는 영향 받는다. 즉 배향된 수지는 고분자 chain의 배향으로 열전도도가 높으며 열전도도가 높은 무기 filler의 첨가로 열전도도를 증가시킬 수 있다. 마지막으로 T_m 에서 열전도도의 급격한 감소 현상이 발견된다³⁾.



pVT는 온도와 압력에 따른 비체적(specific volume)의 상관 관계를 나타내는 물성이다. 충전 단계에서는 수지의 압축과 열팽창 계산에 이용되고 보압 단계에서는 부피수축률 계산에 사용된다. 또한 충전 중 사출압, 온도 분포 등의 계산에 필수적인 data이다.

pVT 측정법은 측정기기에 따라 piston-die method(직접법)과 mercury high pressure dilatometer method(간접법)이 있다⁴⁾. 직접법은 실린더 축의 한 방향으로 압력을 가하면서 비체적을 측정하는 방법이며 간접법은 수은을 사용하여 시료의 전 방향으로 압력을 전달하여 비체적을 측정하는 방법이다. 간접법이 정확도는 높으나 수은을 사용하여 조작에 어려움이 많다. 직접법은 정압(靜壓) 유지가 어렵고 고상에서 cylinder 벽면과의 마찰 및 기포 유입 시 data 정확도가 떨어지는 단점이 있으나 상대적으로 간편한 조작이 가능하다. 두 측정법간 측정값 차이는 평균 2.5%이며 최대 5%를 넘지 않는다.

측정된 pVT data는 Tait equation으로 표현하여 material data에 입력된다.

$$V(T, P) = V_0(T) \left(1 - C \ln \left[1 + \frac{P}{B(T)} \right] \right) + V_1(T, P)$$

$$T < b_5 + b_{6P},$$

$$V_0 = b_{1s} + b_{2s}(T - b_5),$$

$$B(T) = b_{3s} \exp[-b_{4s}(T - b_5)],$$

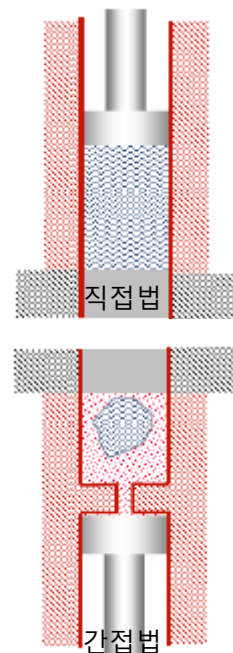
$$V_1 = b_7 \exp[b_8(T - b_5) - b_9P],$$

$$T > b_5 + b_{6P}$$

$$V_0 = b_{1m} + b_{2m}(T - b_5)$$

$$B(T) = b_{3m} \exp[-b_{4m}(T - b_5)]$$

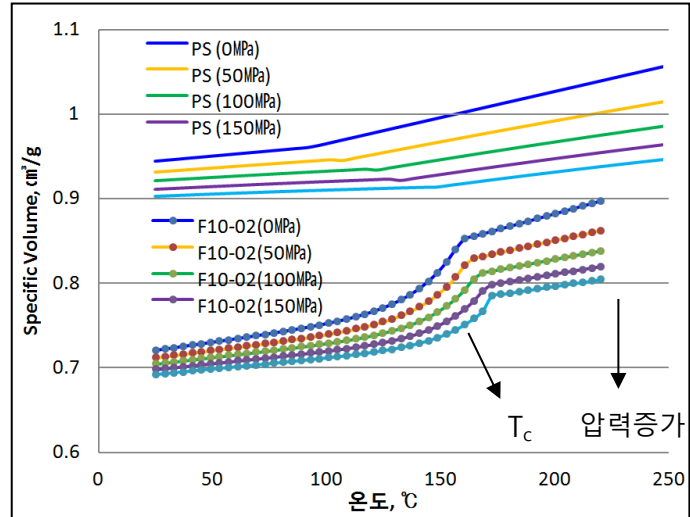
$$V_1 = 0$$



측정 방법에 따라서는 isobaric과 isothermal 방법이 있다. Isothermal의 경우 결정화가 충분히 이루어져 graph의 기울기가 가파르다. 즉, 급격한 부피 변화가 일어나며 결정화 개시 또한 일찍 시작된다.

결정성 수지의 경우 결정화로 인해 결정화온도(T_c)에서 비체적이 급격히 감소하며 압력이 높아지면 그림과 같이 결정화온도도 높아지는 것을 볼 수 있다. 무정형 수지의 비체적 변화는 결정성 수지보다 적으며 이는 두 소재간 수축률 차이를 설명한다.

pVT data에서 압력에 따른 curve간 간격이 큰 소재는 압력의 크고 작음에 의해 부피변화가 커서 모든 부분에 압력이 골고루 분포하도록 압력 설정이 중요하다.



점도는 응력과 전단속도간의 비례계수로서 유체가 흐를 때 에너지를 손실하게 되는데 이 때 에너지가 손실되는 정도를 의미한다. 즉, 흐름에 대한 저항력으로 이해하면 된다. 고체의 경우 Hooke's law에 의해 응력과 변형률의 비례상수가 탄성계수이고 유체는 응력과 변형률(전단속도)간의 비례상수가 점도이다. 성형해석에서 온도 및 속도 변화에 따른 유동특성을 계산하는데 점도 Data가 필요하다.

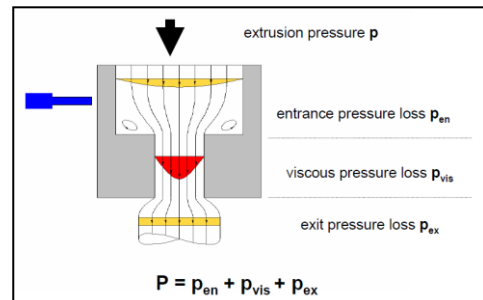
뉴턴유체의 점도는 온도에 따라 변하는 상수이나 비뉴턴유체(점탄성유체)는 온도 뿐만 아니라 전단속도에 따라 변한다. 즉, low shear rate에서는 전단속도에 무관하나 high shear rate에서는 고분자 사슬의 entanglement 풀림 속도가 엉키는 속도보다 빨라져 shear thinning(전단속도가 증가하면 점도는 감소) 효과가 발생하여 흐름에 대한 저항력이 감소한다. 온도가 높아지면 고분자 chain의 움직임이 활발해지며 분자간 결합력이 약해져 분자간 거리가 멀어지고 자유공간이 늘어나 흐름에 대한 저항이 줄어들어 점도가 낮아진다.

전단속도와 점도간 graph에서 기울기 변화가 큰 소재는 사출속도 변화에 따라 점도 변화가 크다. 또한 온도별 점도 graph의 차이가 적은 소재는 온도 증가에 따른 유동성 증가 효과를 기대하기 어렵다.

전단점도를 측정하는 방법으로는 사출기에 pressure transducer와 thermocouple을 설치하여 전단 속도에 따른 전단점도를 측정하는 방법과 capillary rheometer(1,000pa-s 이상 전단영역)와 rotational rheometer(1,000pa-s 이하 전단영역)로부터 얻은 전단점도를 조합하는 방법이 있다.

Capillary rheometer를 이용하여 전단점도를 측정하면

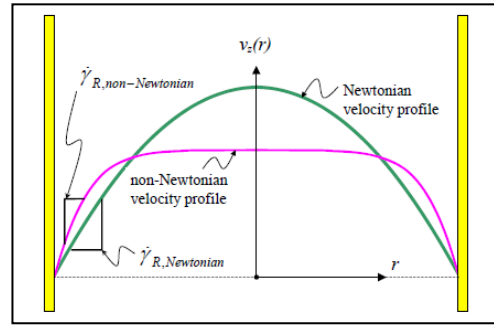
겉보기 점도가 측정된다. 이는 입구와 출구에서의 압력 손실, 벽면에서의 slip, Newtonian 유체와 다른 non-parabolic velocity profile에 기인하며 진점도를 측정하기 위해서는 이에 대해 보정을 실



시해야 한다. 압력 손실을 보정하기 위해 Bagley correction⁵⁾을 벽면에서의 slip 현상을 보정하기 위해서는 Mooney correction, non-parabolic velocity profile을 보정하기 위해 Weissenberg-Rabinowitsch correction⁶⁾을 해야 한다.

측정된 점도 Data는 앞서의 pvT와 마찬가지로 raw data를 직접 사용하지 않고 점도 예측 model에 data를 fitting하고 인수형태로 material DB에 입력하여 사용한

다. 점도 model에는 Newtonian model, second order model, Power law model과 Cross-WLF model 등이 있으며 점도가 전단속도, 온도, 압력의 함수로 표현되는 Cross-WLF model을 주로 사용한다.



$$\eta(\dot{\gamma}, T, P) = \frac{\eta_0(T, P)}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*} \right)^{1-n}}$$

$$\eta_0(T, P) = D_1 \exp \left[-\frac{A_1(T - T^*)}{A_2 + (T - T^*)} \right] \quad T > T^*$$

$$T^*(P) = D_2 + D_3 P$$

$$A_2 = A_3 + D_3 P$$

$$\eta_0(T, P) = \infty \quad T < T^*$$

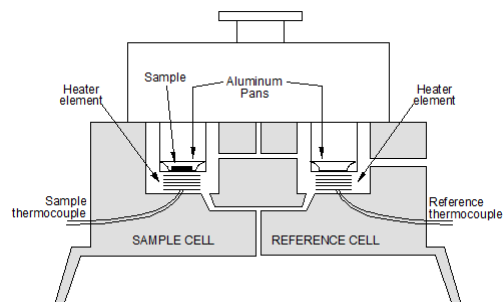
점도는 소재의 분자량, 분자량 분포, chain branch 유무 등에 영향을 받는다. Long chain branch는 저분자량에서 점도의 감소(entanglement 감소), 고분자량에서는 점도의 증가를 야기한다(entanglement 증가). 이는 저분자량의 경우 branch에 의해 분자 크기가 작아져 점도가 감소하는 반면 고분자량의 경우 long chain branch가 entanglement 수를 늘려 점도를 증가시킨다. 또한 분자량 분포가 좁은 경우 low shear rate에서 Newtonian 특성을 보여준다. 분자량 분포가 넓은 경우 상대적으로 분자량이 낮은 분자가 많아 entanglements 수가 감소하며 저분자가 윤활유 역할을 하기 때문에 이로 인해 전단속도가 높아지면 분자량 분포가 좁은 소재보다 점도가 낮다.

평균열용량(mean heat capacity), \bar{C} 는 온도변화에 대한 열량의 비로 정의되며 물체의 온도를 1°C 높이는데 필요한 열량이다. 비열용량(specific heat capacity, 이하 비열)은 물질의 단위 질량당 열용량으로 정의된다.

$$\bar{C} = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

비열의 단위는 J/(kg · K)이다. 비열용량은 일정부피 또는 일정압력에서 측정되며 각각은 C_v , C_p 로 표현된다. 일정한 부위에서 시료를 가열할 때 vessel에 과도한 응력이 발생하여 C_p 를 사용하는 것이 일반적이다.

일정 부피 또는 일정 압력 조건에서 온도변화에 따른 열용량 변화를 측정하기 어려워 비열을 이미 알고 있는 표준시료와 함께 온도에 따른 열용량 변화를 측정하고 이로부터 미지 시료의 비열을 계산한다. 표준물질은 주로 sapphire 또는 Sb_2O_3 을 사용하며 측정은 DSC를 이용한다⁷⁾.



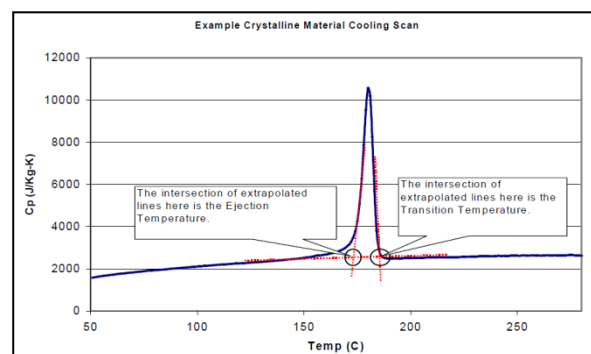
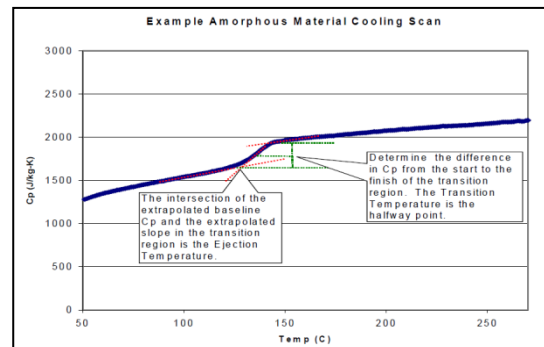
비열은 승온(heating)인지 강온(cooling)인지에 따라 비열이 다르며 승온 또는 강온 속도에 따라 서도 비열이 다르게 측정된다. 성형해석용 비열 Data는 금형에서의 냉각 과정과 가까운 상태에서 비열을 측정하기 위해 20°C/min의 속도로 강온 과정에서 측정한다.

해석과정에서 비열은 material이 용융될 때 필요한 열량을 결정하고 성형 후 제거(냉각) 되어 할 열량을 결정한다. Filling과 packing과정에서 용융수지로부터 금형에 전도되는 열의 양을 계산 하고 그에 따른 온도, 압력 분포 및 수축률, 변형량 계산에 사용되며 cavity로 흘러 들어가는 용융 수지가 전단발열에 의해 상승되는 온도를 계산하는데 또한 사용된다. 열전도도와 달리 비열이 큰 소재는 냉각하는데 큰 열량을 방출해야 하므로 충전 중 온도 편차가 작고 냉각도 더디다.

전이온도(transition temperature)는 수지가 용융상 태에서 고체상태로 전환되는 온도이다. 전이온도는 유동이 멈추는 온도로 두께 방향의 고화층 두께를 계산하고 미성형을 예측하는데 사용된다. 또한 냉각 과정에서 전이온도에 도달했을 때 수축률을 계산한 다.

이형온도(ejection temperature)는 shrinkage 해석

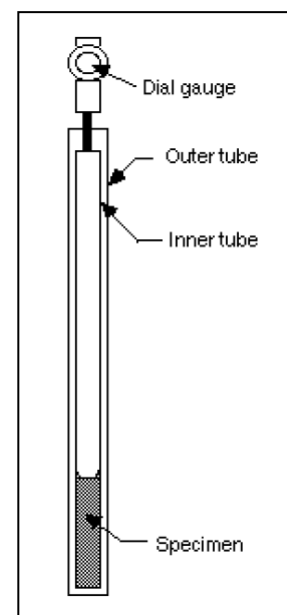
에서 stress relaxation 계산과 유동해석에서 냉각 시간 계산에 이용된다. 이형온도는 전이온도와 마찬가지로 DSC 냉각과정에서 측정된다. Semi-crystalline 소재의 경우 이형온도는 재결정화되 는 온도로 추론한다. 이는 결정화 peak 온도 이 후의 온도이다. 무정형소재의 경우 이형온도는 무정형소재가 glass transition temperature에 도 달할 때의 온도이다^{8), 9)}.

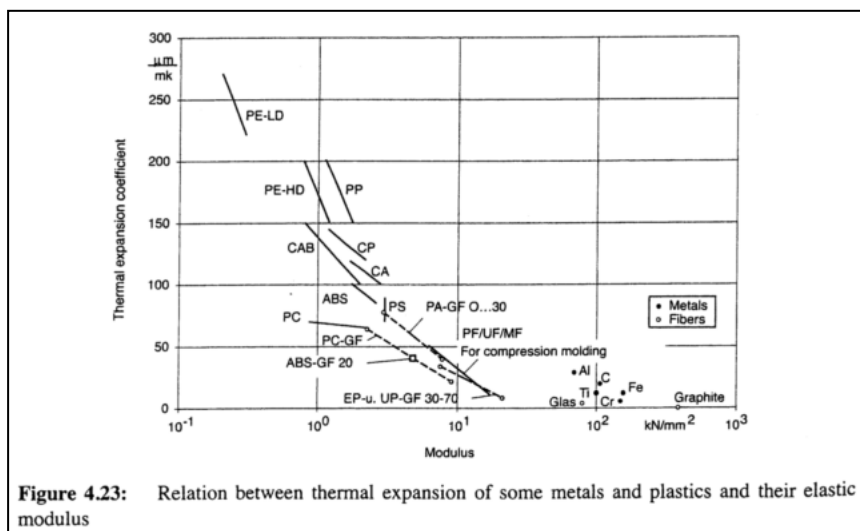
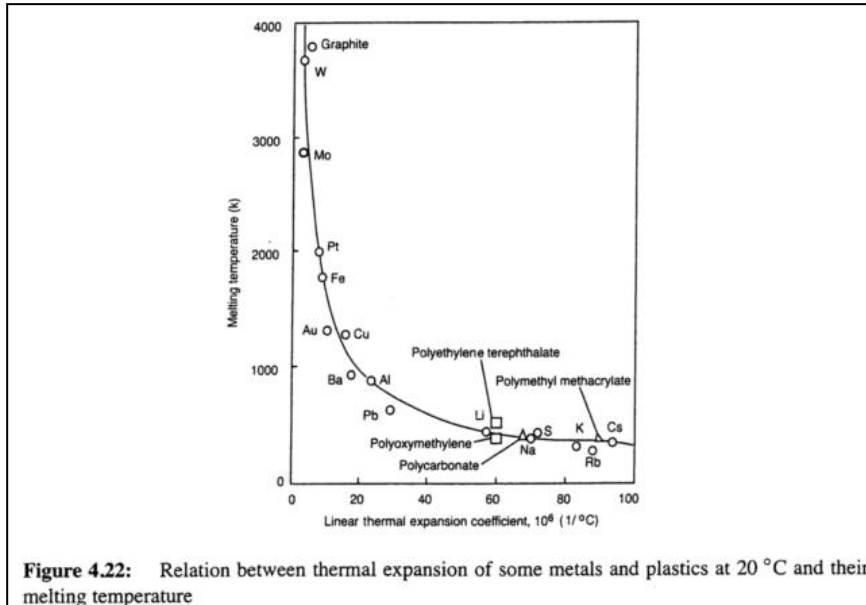


열팽창계수(thermal expansion coefficient)는 단위 온도 변화에 대해 늘 어나거나 줄어든 길이의 변화를 의미한다. 열팽창계수는 우측 그림과 같 은 자기질실리카(vitreous silica) Dilatometer를 이용하여 측정한다¹⁰⁾.

많은 소재에 있어 열팽창은 소재의 용점(melting temperature)이 높고 탄 성률이 높을 수록 열팽창계수가 작아지는 경향이 있다. Base polymer의 열팽창율은 용점과 탄성률로부터 쉽게 예측 가능하나 fiber 또는 충전재 로 보강된 소재의 열팽창율은 예측하기 어렵다. 참고로 fiber와 다른 충 전재 등은 열팽창을 현격히 감소시킨다.

CTE는 온도의 함수이다. 또한 fiber 배향에 따라 흐름방향과 흐름직각 방향의 CTE값의 차이가 있으며 변형량에 큰 영향을 미친다. 즉 결정화가 완료된 직후부터 금형온도까지 성형품은 냉각되면서 선팽창계수에 따라 수축이 된다¹¹⁾.





참고문헌

1. Gottfert사 Rheograph 25/75/120 High Pressure Capillary Rheometer Catalogue, 6P
2. Naranjo, Noriega, Osswald, Roldan-Alzate, Sierra, Plastics Testing and Charcaterization, 77P, 2007
3. Naranjo, Noriega, Osswald, Roldan-Alzate, Sierra, Plastics Testing and Charcaterization, 78P, 2007
4. Webin Liu (Coretech System Co., Ltd.), PVT Measurenet, 3P
5. Gottfert사 "Rheological Testing Equipment"
6. Gottfert사 "Rheological Testing Equipment"
7. Moldflow Material Testing Overview, P3
8. MPL Moldflow Material Testing Overview, P5
9. MPL Moldflow Material Testing Overview, P6
10. MPL Moldflow Material Testing Overview, P15
11. Naranjo, Noriega, Osswald, Roldan-Alzate, Sierra, Plastics Testing and Charcaterization, 92P, 2007

본사

04532, 서울특별시 중구 소공로 94 (OCI빌딩, 14층)
Tel. 02-728-7481 Fax. 02-714-9235

연구소

15850, 경기도 군포시 고산로 166, 104동 201호 (당정동, SK벤티움)
Te Tel. 031-436-1300 Fax. 031-436-1301

Headquarters

14th Floor, OCI BLDG., 94, Sogong-ro, Jung-gu, Seoul, 04532, Republic of Korea
Tel. +82-2-728-7481 Fax. +82-2-714-9235

EU & America Sales

14th Floor, OCI BLDG., 94, Sogong-ro, Jung-gu, Seoul, 04532, Republic of Korea
Tel. +82-2-728-7467 Fax. +82-2-714-9235

Asia Sales

14th Floor, OCI BLDG., 94, Sogong-ro, Jung-gu, Seoul, 04532, Republic of Korea
Tel. +82-2-728-7491 Fax. +82-2-714-9235

China Sales

上海聚醚醚化工贸易有限公司
上海市长宁区天山路1717号SOHO天山广场2幢T2-903C室(200051)
Tel. +86-21-6237-1977 ; E-mail: cpac.sales@gpac-kpac.com

Disclaimer: 1. 상기 자료는 본 제품에 대해 당사의 현재 기술 수준에서 측정된 것이며, 측정 방법 및 조건에 따라 변경될 수 있습니다. 본 제품에 고객에 의해 안료 및 기타 첨가제가 사용된 경우 상기 자료는 적용되지 않습니다. 본 제품은 (치)의학 Implants 용으로는 적합하지 않으며, 고객은 안전 및 보건 기준에 따라 본 제품을 사용해야 합니다. 제품 사용의 결정 및 책임은 고객에게 있으며, 상기 자료는 법적 소송 및 근거자료로 활용될 수 없습니다.

2. 상기 성형수축률은 당사 시험편 금형을 이용하여 특정 사출조건에 한하여 측정된 수치이므로, 측정조건에 따라 다소 변동될 수 있습니다. 귀사에서 제작하고자 하는 금형의 경우 두께, 디자인, 사출기, 사출조건 등이 당사 시험편 금형과 상이하여 상기 수축률과 차이가 있을 수 있으므로, 귀사의 설계조건, 사출성형조건 등을 충분히 검토하신 후 필요 시 보정하여 적용하시기 바랍니다. 제작하고자 하는 금형과의 수축률 차이가 발생할 경우 당사에서는 어떠한 법적 책임도 질 수 없으며, 모든 책임은 귀사에 있음을 분명히 밝혀 드립니다.