

플라스틱의 Annealing

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

1. 정의

플라스틱의 어닐링(annealing)이란, 2차 가공과정으로 성형품을 적당한 매질 내에서 제품 소재의 용융점(T_m)과 유리전이온도(T_g) 사이의 온도 범위에서 일정한 온도로 만든 후 그 온도에서 일정 시간 동안 유지시키고 실온으로 천천히 냉각시키는 과정입니다. 가열을 위한 매질로는 액체(물, 오일, 에틸렌글리콜 등)나 공기가 사용됩니다.

플라스틱의 어닐링은 성형방법(사출, 압출성형 등)에 따라 조건이 다르며, 그 목적과 따라 적합한 조건을 선정하여야 합니다.

2. 효과

(1) 후수축(post-molding shrinkage) 가속화를 통한 치수안정성 향상

POM, PA, PBT 등과 같은 결정성 플라스틱은 용융상태에서 고화될 때 분자들이 규칙적으로 배향되어 비결정성 플라스틱과 달리 체적 변화가 크게 발생합니다. 결정성 플라스틱은 고화된 성형품에서 결정성 영역과 비결정성 영역으로 나누어지며, 이중 비결정성 영역이 높은 온도 하에서 결정화될 때 체적 감소가 일어나게 됩니다. 이와 같은 현상을 후수축이라고 합니다. 후수축의 정도는 금형온도, 사출온도 등의 성형조건에 따라 달라지게 되며, 성형품의 두께에 따라서도 변하게 됩니다. 금형온도가 낮을수록 후수축이 크게 발생합니다.

[치수안정성을 높이는 방법]

① 사출성형 시 금형온도를 높게 유지

사출성형 시 금형온도를 높게 유지하게 되면 성형품의 결정화가 가속화되어 후수축이 감소하게 됩니다. 일반적으로 성형 시 금형온도가 사용온도보다 높을 경우에는 어닐링이 필요하지 않은 경우가 많습니다.

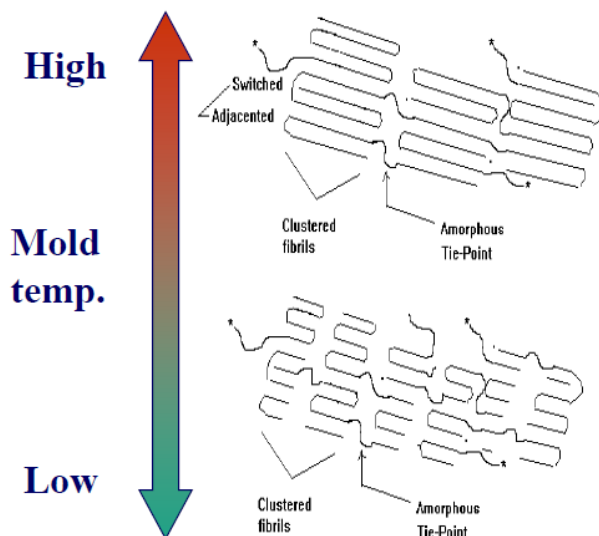


그림 1. 금형온도에 따른 결정구조

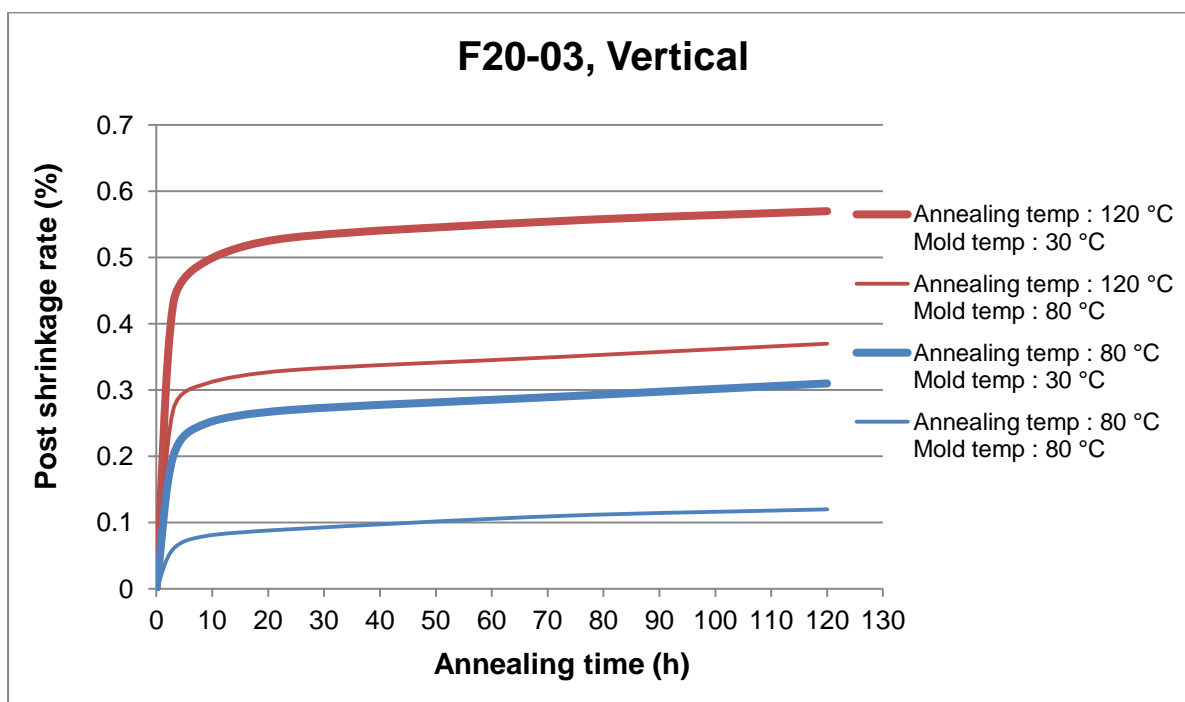
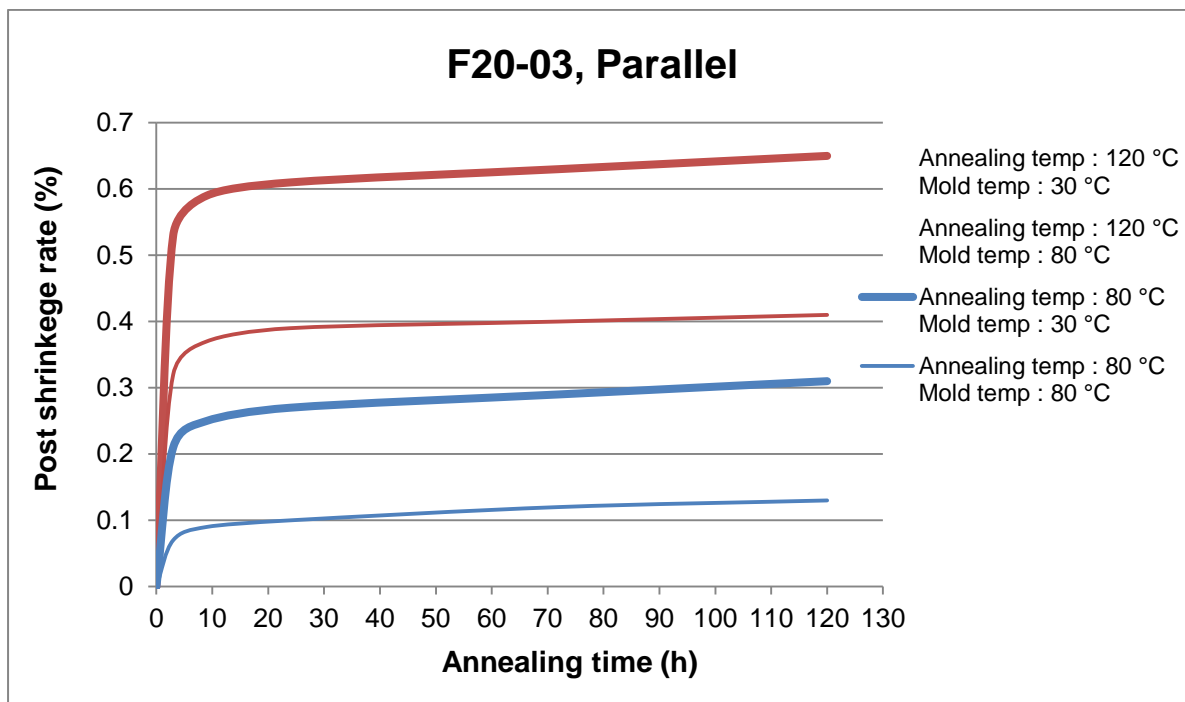


그림 2. 어닐링 시간에 따른 후수축률 변화
[KEPITAL F20-03, t = 2mm]

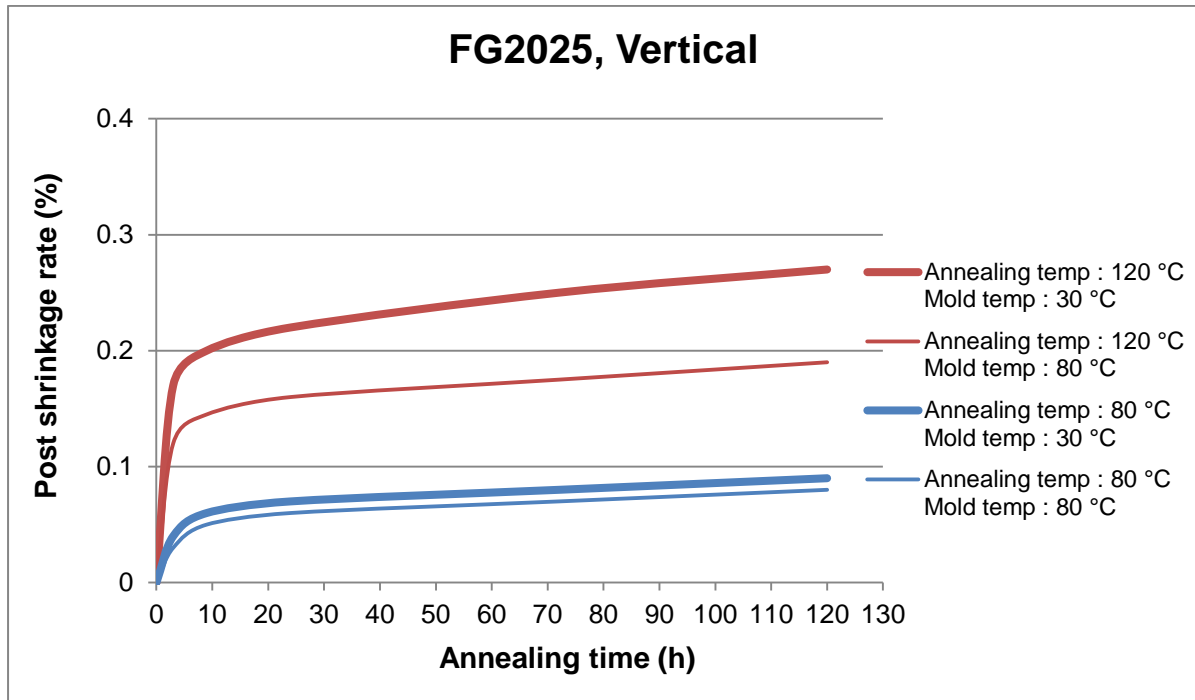


그림 3. 어닐링 시간에 따른 후수축률 변화
[KEPITAL FG2025(G/F 25% 강화품, t = 2mm)]

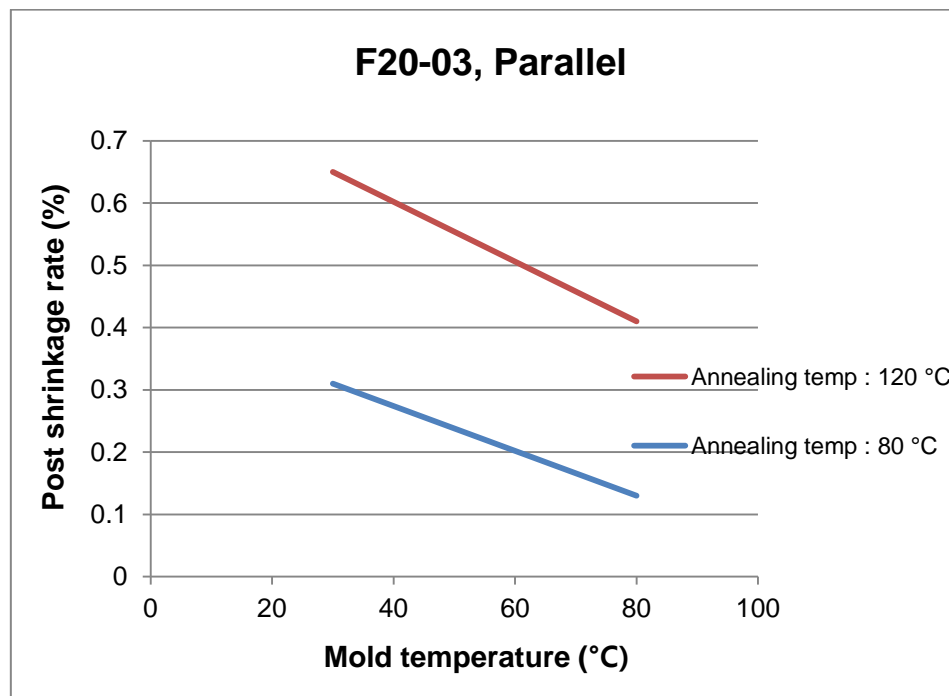


그림 4. 금형온도에 따른 후수축률 변화
[KEPITAL F20-03, t = 2mm]

② 어닐링

이 방법은 성형품 사용 전에 결정화를 가속시키기 위해서 어느 일정 기간 동안 고온 환경에 노출시키는 것을 의미합니다. 이를 통해 사용기간 중 더 이상의 수축이 발생되지 않게 해주는 기능을 수행하게 됩니다.

(2) 크랙에 대한 저항성 향상[제품의 내부 응력(internal stress) 완화]

사출성형이나 압출성형 시에는 여러 가지 이유로 성형품에 잔류응력이 생기게 됩니다. 즉, 용융수지가 사출 금형의 캐비티(cavity)나 압출 성형용 사이징 다이에 흐를 때 흐름 방향에 따른 분자 배향에 의해서 생기는 응력이나 수지가 냉각될 때 각 부분의 온도 차에 의한 불 균일한 냉각, 표면과 내부의 냉각속도의 차이(표면의 냉각속도가 더 빠릅니다.) 등에 기인되어 생기는 수축이나 밀도, 결정화도 차 등에 의하여 성형품이 균일한 상태에서 벗어나서 스트레스(stress)를 가지게 됩니다. 또한 후가공 공정(cutting, drilling, sewing 등)이나 용착, 접착 부위에도 이러한 스트레스가 발생합니다.

이렇게 되면 수지가 가지는 본연의 물성을 내지 못하고 스트레스를 가지는 부분에서 균열이나 깨짐, 휨 등이 발생하게 됩니다. 물론 시간이 지나면서 자연적으로 잔류응력이 풀려가지만 상대적으로 오랜 시간이 소요되므로 인위적으로 성형품 전체에 균일한 열을 가하여 과정을 단축시킬 수 있습니다.

(3) 물성의 향상

일반적으로 플라스틱 어닐링 시 플라스틱의 결정구조, 결정화도 등의 변화로 성형품의 밀도, 인장강도, 굴곡강도, 유리전이온도는 증가하고 충격강도, 신율은 감소되는 경향을 나타냅니다.

(4) 내열성 향상

일반적으로 어닐링 시 결정화도가 증가하여 내열성이 향상될 수 있습니다.

3. 처리 기구

어닐링에 사용되는 기구는 이론적으로 적용 플라스틱의 유리전이온도(Tg) 이상이 되어야 하며 이 온도에서 스트레스 이완(stress relaxation)이 매우 빠르게 일어납니다. 그러나 이 온도는 또한 휨과 비틀림의 원인이 되므로 어닐링은 스트레스 이완에 의한 치수변화의 최대 한도 내에서 신속히 끝내야 합니다.

이때 최적의 어닐링 온도는 성형품의 두께, 모양, 크기, 열가공 이력, geometry 등에 의존하게 되는데 실험적으로 최적조건을 결정하게 됩니다. 실험방법은 열풍 오븐이나 bath에 성형품을 넣고 3 ~ 5 °C 간격으로 온도를 승온시키면서 최대 허용치에 도달하는 변형이 언제 일어나는지 측정한 후 이 온도보다 5°C 낮은 온도를 어닐링 온도로 설정하는 것이 좋습니다.

그러나 현실적으로 적용하기에는 어려움이 있으므로 폴리아미드의 경우에는 80°C 정

도를 어닐링 온도로 추천합니다. 이 온도 이하에서는 어닐링의 효과가 없고 이 이상에서는 물이 증발하고 또 온도가 지나치게 높아질 위험성이 있으므로 80°C가 적절한 온도입니다.

어닐링에 필요한 시간은 성형품의 두께와 모양, 어닐링 매체 등에 의해 결정되는데 최적 조건은 실험적으로 결정하는 것이 좋습니다. 냉각속도는 두께에 따라 다른데 외부와 내부의 냉각속도가 균일하게 유지되어야 합니다.

일반적으로 성형품의 두께가 얇은 것은 냉각속도가 빨라야 하고 두꺼운 것은 냉각속도가 느려야 합니다. 그러나 냉각속도가 지나치게 빠르거나 느릴 경우 외부와 내부의 냉각속도 차이에 의해서 다시 잔류 응력이 생기게 되므로 주의하여야 합니다.

4. 어닐링 매체

어닐링 시 사용하는 매체도 어닐링에 영향을 미치는데 액체는 공기보다 열 전달이 빠르므로 비교적 짧은 시간에 가능합니다. 그러나 액체의 열적 성질에 따라 영향을 받기 때문에 이를 고려하여야 합니다. 뜨거운 공기는 매우 광범위하게 사용되지만 나일론에 적용하면 산화가 발생되므로 나일론의 경우에는 반드시 액체를 사용해야 합니다.

물이 가장 좋은 어닐링 매체지만 끓는 점이 너무 낮으므로 성형품 표면에 물이 잘 스며들고 끓는점을 높일 목적으로 소량의 계면활성제를 사용하기도 합니다.

특히 나일론 수지는 사출 성형품을 70 ~ 90°C의 열수에서 약 20 ~ 40분간 침적 처리하는 경우가 많습니다. 이는 흡습 효과에 의한 물성이나 치수의 변형을 방지하고 어닐링 효과에 의하여 성형품의 강인성 등의 물성을 향상시키는 방법입니다.

5. 사출성형품의 어닐링 방법

사출품의 어닐링 온도는 성형품이 사용되는 온도 환경에 따라 조정되어야 합니다. 일반적으로 사용 온도보다 10 ~ 20°C 높게 설정합니다. 즉, 사출 성형품이 사용되는 온도가 80°C 라면 통상적인 어닐링 온도는 90 ~ 100°C가 적절합니다. 사출 성형품이 사용되는 온도보다 20°C 이상에서 어닐링 시에도 큰 문제는 발생되지 않습지만, 너무 고온일 경우, 변색과 같은 문제들이 발생될 수 있으므로 주의하여야 합니다.

사출품의 어닐링 시간은 통상적으로 3시간 정도를 추천합니다만, 성형품이 얇고 금형 온도가 높은 곳에서 성형된 제품은 이 보다 짧게 하여도 무관합니다. 가장 좋은 방법은 실험을 통해 각 성형품에 적합한 시간을 찾는 것이 가장 바람직합니다.

6. 압출성형품의 어닐링 방법

Rod, Plate와 같은 두께나 직경이 두꺼운 압출 성형품은 어닐링 조건이 사출성형품과 다릅니다. 이는 Rod나 Plate의 중심부까지 동일한 온도에 도달하는 시간과 열 손실이 크기 때문입니다. 일반적으로 Rod와 Plate는 사출성형품 대비 고온에서 장시간 어닐링하여야 합니다.

6.1. 오일 어닐링

(1) 사용 설비 : Electric Heating Bath

(2) 사용 오일

1) 아세탈 수지 : 파라핀 계열의 정제된 어닐링 오일

2) 나일론 수지

① Hydrocarbon계 오일 혹은 왁스류 (성형품에 이물이 남아도 문제가 안될 경우)

② 고융점 불활성 미네랄 오일

(3) 어닐링 방법(아세탈 코폴리머의 Rod 어닐링 조건 예)

1) 80°C에서 오일 예비 가열

2) Bath에 압출성형품

3) 145°C 또는 150°C까지 가열

4) 145°C 또는 150°C까지 일정시간 유지

5) 80°C까지 천천히 냉각

6) 압출 성형품 취출

7) 압출성형품을 trichloroethylene으로 세정

(4) 어닐링 시간 : 압출성형품의 두께 또는 직경에 따라 달라집니다.

6.2. 에어 어닐링

(1) 사용설비 : 공기 순환식 오븐(질소를 충전할 수 있으면 더욱 좋습니다.)

(2) 적용 소재

1) 에어 어닐링 방법은 변색이 유발되어 나일론에는 적합하지 않습니다.

2) 에어 어닐링 방법은 PE, PP, POM(아세탈수지)과 같은 수지에 주로 적용되는 방식입니다.

(3) 어닐링 방법

[표 1] 아세탈 코폴리머의 Rod 어닐링 조건 예

구분	온도	소요시간 (직경 100 mm 미만)	소요시간 (대구경 기준)
Heating the loaded oven	상온 -> 145°C	3 h 20 min	24 h
Annealing	145°C	1000 min (16 h 40min)	48~72 h
Cooling the oven to 40 ~ 50°C	145°C -> 상온	6 h	36 h
합 계		26 h	108 ~ 132 h

7. 주의사항

성형품의 어닐링이 항상 필요한 것은 아닙니다. 간혹 불필요한 어닐링은 제품의 수축률을 크게 하여 치수상의 문제를 일으킬 수도 있습니다. 또한, 어닐링이 항상 응력 완화

의 해결책은 아닙니다. 양질의 제품을 얻기 위해서는 정확한 설계, 적절한 소재의 선택 및 성형기술이 필요하며 이를 통해 성형상의 오차를 줄이는 것이 필요하며, 가능한 한 후공정으로의 어닐링은 피하는 것이 좋습니다.

(1) G/F 강화제품의 이방성 주의

유리섬유강화 제품의 경우, 이방성(anisotropy)이 나타날 수 있습니다. 이것은 또한 성형품의 두께, gate의 위치 및 형태에 따라서 영향을 받습니다.

(2) 금속 인서트 제품은 어닐링 금지

금속 인서트 된 제품의 경우 인서트 주변의 플라스틱에 가해지는 응력이 실제 사용온도에서 장기간 사용을 위한 필요 응력 이상 올라가게 되어 동시에 제품의 크기도 작아지게 되어 인서트 주변에서 크랙(특히 weld-line 주변)이 발생할 수도 있습니다.



(3) 과도한 어닐링 주의

기본적으로 온도나 시간에 있어서 과도한 어닐링은 변색, 분해, 표면의 blistering과 같은 문제를 야기 시킬 수 있으므로 바람직하지 않습니다. 실제 성형품의 치수 측정을 통해 어닐링 조건을 찾는 것이 좋습니다.

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.