

반응성형가공의 개요와 기술개발동향

김 병 철

머 리 말

1960년대초부터 plastic의 용도가 급격히 신장되면서 plastic재료의 고성능화에 대한 관심이 고조되었다. 이를 성취하기 위하여 분자설계에 의한 새로운 고분자의 합성, 기존 고분자의 물리화학적 개질 및 blending, 복합재료의 제조등에 대한 연구가 활발히 이루어져왔다. 그러나 최근에는 경제성이나 공정상의 장점이 큰 반응가공(reactive processing)에 대한 연구도 다양하게 수행되어 일부 상업적 성공도 거두고 있다. 특히, 가공기기의 설계 제작 기술과 재질의 향상, 그리고 새로운 process monitoring방법의 고안과 정교해진 control system의 개발이 반응 가공 기술 향상에 크게 기여하고 있다.

반응가공공정의 장점으로는 공정의 단순화에 의한 설비비 절감과 중합열과 전단열의 효율적인 이용과 원료물질의 저점도로 인한 에너지절약을 들 수 있다. 그밖에도 반응압출(reactive extrusion)의 경우 용매를 거의 사용하지 않아 회수공정이 생략될 수 있어 공해방지의 효과도 기대할 수 있으며 반응사출(reaction injection molding; RIM)의 경우 복잡한 모양의 대형구조물을 낮은 clamp force와 짧은 cycle time으로 제조할 수 있는 장점도 있다.

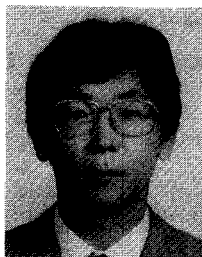
본고에서는 반응가공의 주요 공정인 반응압출, 반응사출, 반응방사(reactive spinning), pultrusion, SMC(sheet molding compound), BMC(bulk mol-

ding compound), 그리고 TMC(thick molding compound)에 대한 개요와 기술개발동향을 기술한다.

반응가공기술의 개발동향

반응압출성형공정

반응압출성형은 압출기를 화학반응기로 겸용하여 고분자물질의 합성이나 개질과 이의 성형을 동시에 완료시키는 공정으로 1920년대의 고무중합이 그 효시이다. 그러나 plastic 전반에 걸친 본격적인 연구가 이루어지기 시작한 것은 1960년대 후반부터이다. 1968년에 Gouinlock등¹은 Welding Engineers사의 역회전2축압출기를 사용하여 terephthaloyl chloride와 bisphenol, neopentyl glycol로부터 copolyester를 제조하였다. 그러나 제조된 copolyester는 chain branching 때문에 용융점도가 높고 내충격강도가 불량하였다. 이듬해 Illing²은 Werner and Pfeleiderer



김 병 철

1978 서울대 섬유공학과
(공학사)

1985 서울대 섬유공학과
(공학박사)

1989 미국 University of Akron
방문과학자

1981~ 한국과학기술연구원
현재 섬유고분자연구실
선임연구원

An Introduction and Recent Advances of Reactive Processing

한국과학기술연구원 섬유고분자연구실(Byoung Chul Kim, Korea Institute of Science and Technology, Fiber Science Lab., P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

사의 공회전2축압출기를 사용하여 lactam의 연속중합에 성공하였다. 이공정의 장점은 adjustable valve를 이용하여 용융점도와 평균분자량을 조절할 수 있어서 제조된 나일론6의 인장 및 내충격강도가 우수하다는 것이다. 1977년 Szamborski³는 압축비가 크고 metering구간의 flight깊이가 얇고 L/D비가 큰 vent가 가능한 단축압출기를 사용하여 nylon 6를 acrylic polymer로 개질하는 데 성공하였다. 이 개질시키는 용융 및 내충격강도가 향상되어 blow molding에 이용되었다. Lambla등⁴은 Haake plastograph를 사용하여 maleic anhydride를 가진 공중합체에 수산기를 가진 분자를 용융상태에서 축합시켰고, Siadat등⁵은 Brabender 단축압출기를 사용하여 sulfonated EPDM을 연속용융압출공정으로 제조하였다.

1981년 Lambla와 Druz⁶은 RMS(Rheometrics Mechanical Spectrometer)를 사용하여 압출기내에서의 고밀도 polyethylene(PE)의 가공공정과 styrene-maleic anhydride 공중합체에 반응성 oligomer를 graft시키는 공정의 유변학적 특성을 연구하였다. Stuber와 Tirrel⁷은 Leistritz사의 역회전2축압출기를 사용하여 methyl methacrylate의 연속중합시 가공조건이 분자량분포와 압출기내의 체류시간분포에 미치는 영향을 연구하였고, Dey와 Biesemberger⁸는 methyl methacrylate의 비등온중합공정을 연구하였다. Fritz와 Stohrer⁹는 이축압출기를 사용하여 과산화물을 이용한 polypropylene(PP)의 제어된 분해(controlled degradation) 과정을 연구하였다. Pabedinskas등¹⁰은 단축압출기를 사용하여 과산화물을 이용한 PP의 제어분해과정의 control scheme을 연구하였고, Tzoganakis등^{11, 12~17}은 0.01~0.6%의 과산화물과 유변학적 특성조절로 요구되는 분자량과 분자량 분포를 갖는 PP의 제조에 성공하였다.

1990년에는 Cheung등¹⁸이 Koch 및 Kenics static mixer 2개를 부착시킨 단축압출기의 feedport에 개시제인 2,5-dimethyl-2,5-bis-(t-butyl-peroxy) hexyne-3을 주사시킨 후 온도를 조절하여 대부분의 반응이 static mixer내에서 완료하게 하여 저밀도 PE와 PP의 상용성을 증가시켰다. Van Ballegooie와 Ru-

din¹⁹은 DAVO역회전2축압출기를 사용하여 PVC와 PE에 coupling agent인 dibenzoyl peroxide와 triallyl isocyanurate를 첨가하여 반응 압출시킴으로서 상용성을 증가시켜 인장강도와 동적탄성율이 향상된 blend의 제조에 성공하였다. 반응압출공정에 대한 최근의 주요 특허를 Table 1에 년도순으로 정리하였다.

반응압출공정에서는 유동하는 용융체가 화학반응을 동반하기 때문에 이의 유변학적 특성이 연속적으로 변한다. 따라서, 반응압출공정에 사용되는 압출기는 화학조성이나 온도의 불균일성에 의한 물성저하를 방지하기 위하여 기계의 길이 방향의 혼합이 우수하도록 특수하게 설계되어야 한다. 또한 미반응 단량체나 휘발성 부산물을 제거하기 위한 vent system도 필요하며 유체가 체류할 수 있는 dead region의 없어야 한다. 특히, 역류혼합(back mixing)이 일어나면 압출기내의 체류시간분포(residence time distribution ; RTD)가 변하여 분자량분포에 나쁜 영향을 미치므로 reverse flight나 shallow screw flight segment를 사용하여 melt seal을 형성시켜 이를 방지하는 것이 좋다.²⁰ 반응압출기의 전형적인 공정도가 Fig. 1에 나타나 있고, 공정중의 복잡한 상호작용이 Fig. 2에 도시되어 있다.

단축압출기는 viscous drag에 의해 용융체가 운송되므로 혼합이 효과적이지 못할 뿐만아니라 마찰열의 발생이 심하여 용융체내의 온도물매가 커 특수설계되지 않는 한 반응압출기로는 적당하지 못하다. 반면에 2축압출기는 혼합성능이 우수하고 온도조절이 용이하며 온도물매도 작다. 또한 자기 청소기능에 의해 dead region이 제거될 수 있고 자유로운 building block 원리의 적용으로 venting(또는 degassing) 및 첨가제의 투입이 용이하여 반응압출기로 널리 이용되고 있다. 2축압출기의 screw는 kneading block, mixing gear, 그리고 conveying screw로 구성되어 있다. Kneading block은 부분적으로 용융된 고분자입자와 고상첨가제 또는 반응시제를 용융체에 분산시키는 역할을 하며, mixing gear는 미세입자를 분배분산시키고 여러개의 feed stream을 균질화시켜

Table 1. Chronology of Recent Patents on Reactive Extrusion, Selected

Year	Patent No.	Subject
1977	U. S. 4,001,172	Polymers with improved properties and process thereof
1977	U. S. 4,011,198	Method for making polyetherimides
1977	U. S. 4,058,654	Process for the bulk polymerization of α -olefins
1978	U. S. 4,067,861	Anionic polymerization of lactams in an extruder with controlled output rate
1978	U. S. 4,073,773	Melt polymerization method for making polyetherimides
1981	U. S. 4,245,081	Process for the production of thermoplastic polyurethane elastomers
1981	EPA 0,028,914	Manufacture of rubber-modified copolymers in an extruder type reactor
1984	U. S. 4,443,592	Method for making polyetherimide
1984	U. S. 4,463,137	Process for the preparation of rubber-modified thermoplastic resins
1984	U. S. 4,486,575	Process for the manufacture of halogenated elastomers
1984	EPA* 0,124,279	Improved process for the manufacture of halogenated polymers
1984	EPA 0,117,395	Liquid monomer feed pipe for continuous extrusion polymerization
1985	EPA 0,160,394	Continuous free radical polymerization in a wiped surface reactor
1985	U. S. 4,501,859	Process for the manufacture of halogenated polymers
1985	U. S. 4,508,874	Impact-resistant polymeric compositions containing maleic anhydride adducts of hydrogenated polymers and graft copolymers thereof
1985	U. S. 4,532,310	Contacting arylene sulfide polymer with oxygen in extruder by continuous processing
1986	U. S. 4,563,506	Extrusion process for preparing improved brominated butyl rubber
1986	EPA 0,174,225	Reactive composition based on polyamide oligomers and epoxy resins
1987	PCT Int. 8,701,377	Radical polymerization of amido sulfonic acid-containing monomers in twin-blade extruder
1989	U. S. 4,835,021	Extrusion coating process of reactive urethane components on thin webs
1989	Jpn. Kokai 89-210,413	Extrusion of polyurethanes

*EPA : Eur. Pat. Appl.

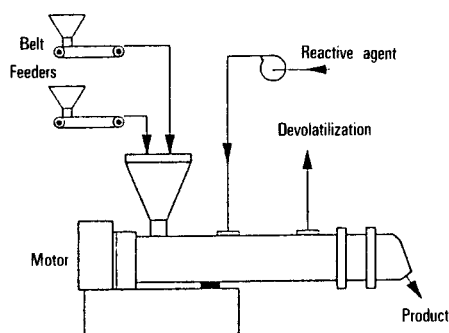


Fig. 1. Schematic representation of reactive extrusion process.

등온성을 유지시키는 역할을 한다. 현재까지 전단력이 크고 생산성이 높은 공회전겹침형(corotating intermeshing) 2축압출기가 주로 사용되고 있으나 bu-

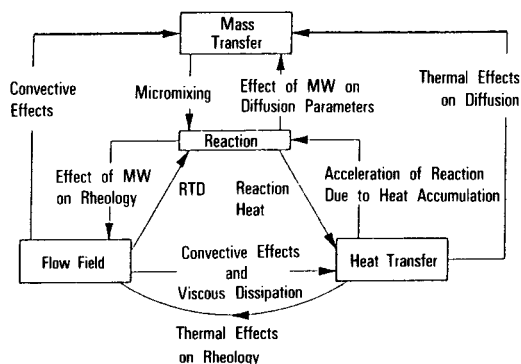


Fig. 2. Transport interactions in reactive extrusion.

tyl rubber의 halogen화 등에는 역회전비겹침형(counterrotating nonintermeshing) 2축압출기도 사용되고 있다.²¹

반응압출공정의 주요응용예로는 Table 2에 수록된 것과 같이 현장중합(in-situ polymerization), 제어된 분해(controlled degradation), graft반응, 기존 고분자의 기능화(functionalization)등을 들 수 있다.

현장중합: 단량체나 oligomer를 radical중합, 음이온중합, 양이온중합, 축합중합 또는 배위중합시켜 고분자량의 고분자를 제조하는 것으로 통상 체류시간이 5분이내인 것이 경제적이다. 이렇게 얻어진 고분자는 용매를 포함하고 있지 않아 즉석사용이 가능한 장점이 있다. Fig. 3에 현장중합용반응압출기가 예시되어 있다.¹¹ 축합중합공정은 정확한 화학당량비의 유지가 필수적이므로 단량체나 첨가제를 용융상태로 주입시키는 것이 유리하다.^{22,23} 통상 개환중합을 제외하고는 반응부산물을 제거하기위한 vent가

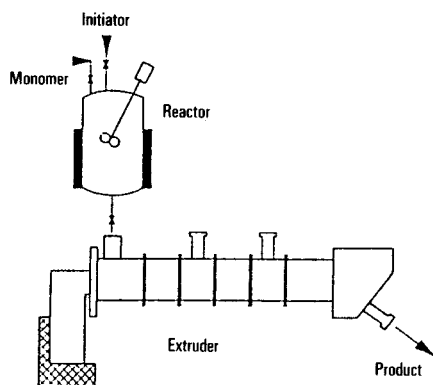


Fig. 3. Completion of polymerization reaction in an extruder.

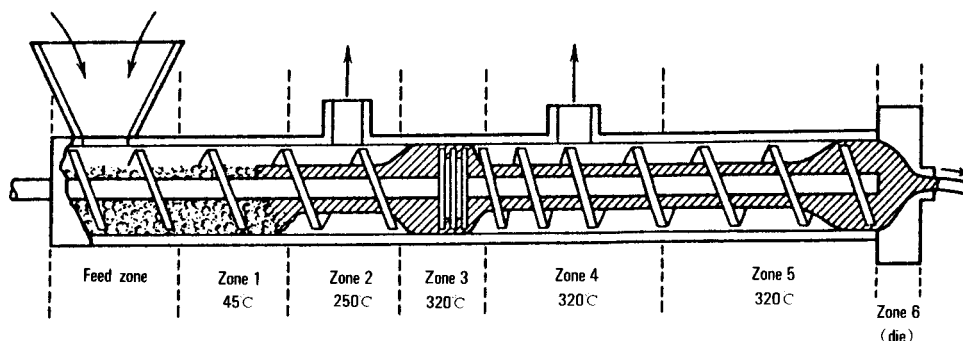


Fig. 4. Twin-screw extruder reactor for polyetherimide synthesis.

필요하다.

Polyetherimide 반응중합기가 Fig. 4에 도시되어 있다.²⁰ 이 반응기는 공회전접침형2축압출기로 zone 3은 melt sealing을 촉진시키기 위한 left-handed screw element를 포함하고 있다. Polyester도 이 방법으로 제조될 수 있다.^{24,25} 부가중합공정에서는 효율적인 냉각을 위해 휘발성의 비활성물질을 첨가할 때도 있다. Polyurethane은 gel형성에 의한 비균질화

Table 2. Typical Reactive Extrusion Applications

Reaction Type	Reactants	Products
Polyaddition	Polyol + diisocyanate + aromatic diamine	Polyurethane
Polycondensation	Bis(hydroxybutyl) terephthalate	Poly(ethylene terephthalate)
Polycondensation	Precondensate	Polyamide
Free radical copolymerization	Styrene + acrylonitrile prepolymer	SAN
Grafting	Polystyrene + maleic anhydride	Polystyrene maleic anhydride adduct
Ionic polymerization	Caprolactam	Nylon 6
Anionic copolymerization	1,3-diene + aromatic vinyl compound	Block copolymers of 1,3-diene and aromatic vinyl compounds
Hydrolysis	Polyurethane scrap	Polyol, amines

를 방지하기 위하여 2~3개의 kneading block이 필요하며 lactam으로부터 음이온중합에 의해 nylon6을 제조할 때는 Fig. 5에 나타나 있는 것과 같이 진공 vent가 필요하다.^{21, 26, 27} Table 3에 예시된 alkene계 고분자는 얇은 층상으로 중합되며 feedport와 진공 vent가 필요하다.^{28~36}

Graft반응 : Graft반응은 주로 고분자의 물성개질에 이용되며 radical이나 ionization radiation에 의해 개시된다. 이 반응은 열가소성수지에 분산되어 있는 고무상고분자를 제어분해시켜 반응점을 생성시킨 후 matrix고분자와 반응 blending시키거나, 고분자에 반응점을 생성시킨 후 단량체나 첨가제를 반응시키는 2단계공정으로 이루어진다. 주요 예로는 polyole-

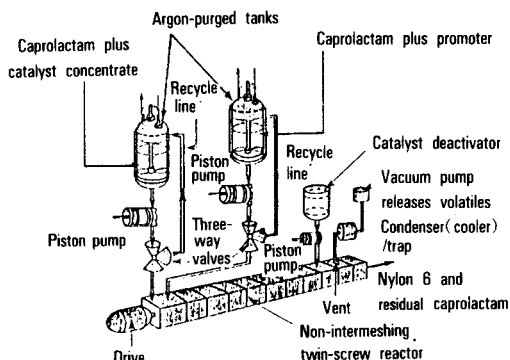


Fig. 5. Schematic diagram of the process of anionic polymerization of caprolactam.

Table 3. Bulk Polymerizations of Alkenes Performed in Extruder Reactors

Monomers	Initiator
styrene-acrylonitrile, styrene-methyl methacrylate, styrene-acrylamide	free radical
methyl methacrylate-acrylonitrile, ABS	free radical
acrylate ester mixtures	free radical
ethyl acrylate-methacrylic acid and mixtures with other monomers	free radical
methyl methacrylate	free radical
styrene-butadiene, styrene-isoprene, 1-butene	alkyllithium
propylene, ethylene-propylene	TiCl ₃ /alkylaluminum

fin에 개시제를 이용하여 maleic anhydride나 vinylsilane을 graft시키거나, 고분자에 acrylic acid나 acrylate ester를 graft시키는 것등이 있다.^{41, 42} 이 개질방법은 batch의 다양성 때문에 대량생산이 비경제적인 특수고분자의 주문생산에 적합하다.

제어된 분해(Controlled Degradation) : Polyolefin이나 olefin공중합체를 radical 개시제를 사용하여 제어분해시켜 분자량 및 분자량분포를 조정하거나 반응점의 농도를 증가시켜 graft중합에 이용한다.⁴³ PET를 제어분해시켜 섬유제조에 사용하기도 한다.⁴⁴

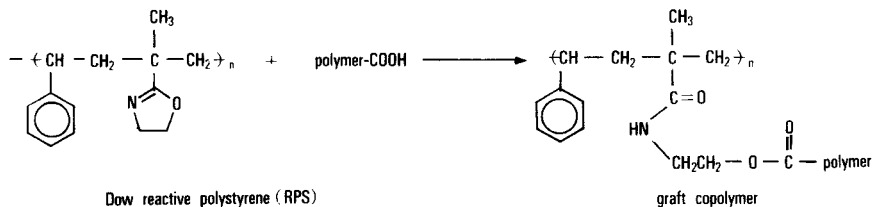
분자간 공중합체형성 : 반응성기를 갖는 2가지 이상의 고분자를 단순히 용융혼합함으로써 조합시켜 분자간 공중합체를 형성시킬 수 있다.^{45~47} 대표적인 예로는 Dow Chemical사의 반응성 polystyrene (RPS)이 있다.⁴⁸ RPS는 반응성 oxazoline기를 갖는 polystyrene(PS)으로 amine, mercaptan, hydroxy, epoxy, anhydride, carboxylic acid 등의 반응기를 갖는 고분자와 쉽게 반응한다(Table 4). 이외에도 PS에 EPDM을 graft시킨 것이나 nylon 66과 PET의 말단기를 반응시켜 제조한 block 공중합체등이 있다.^{50~52} 이와 비슷한 예로서 nylon이나 PET등을 축합제나 다기능성 coupling agent를 사용하여 분자쇄를 확장시키거나 분지화시키는 coupling reaction도 있다.^{53~55}

고분자 기능성화(Functionalization) : 일반적으로 고분자의 말단기를 기능성화시키면 화학적 또는 열적안정성이 향상되며, 여타 기능성화반응에 의해 기계적 또는 광학적 특성이 향상되고 물질의 morphology도 바뀔 수 있다. 공업적 응용으로는 역회전비 겹침형2축압출기를 사용하여 amine을 ethylene-acrylic acid ionomer에 반응시켜 기계적 및 광학적 특성이 향상된 두꺼운 압출sheet의 제조가 있다. 이외에도 polyolefin의 halogenation, polyester 말단기의 carboxylic acid capping, EVA 공중합체의 pendant 기검화, PE에의 과산화화기도입등이 있다.^{56~62}

상기한 반응압출은 기존의 batch식에 비하여 온도 조절에 의한 반응개시점의 임의선정이 가능하고 반

Table 4. Commercial Importance of Dow RPS⁴⁹

Supplier	Polymer trade name	Cofunctional base polymer	Cofunctional modifier	Properties gain
Dow	Primacor	LDPE(EAA)	Acid	Thermoformability, higher heat, tensile strength.
	Vamac	Acrylic rubber	Acid	More strength, processibility.
Du Pont	Surlyn	EMA ionomer	Acid	Thermoformability, higher heat, higher tensile strength.
	CXA	EPDM	Anhydride	Reactive tie layers.
	Elvax	EVA	Acid	Thermoformability, reactive tie layers, higher heat, tensile strength.
	Zytel	Nylon/Surlyn	Acid	Thermoformability, higher tensile strength.
Hercules	Profax	PP	Anhydride	Distortion temperature under load, lower creep.
Reichhold	Polybond	LDPE, HDPE, PP, EDPM, EVA, LLDPE	Acid	Better performance in glass-reinforcement bonding, better coating adhesion, higher paint-oven temperatures.
Chemplex	Plexar	HDPE, PP	Anhydride	Reactive tie layers.
Mitsui	Admer	HDPE, PP	Anhydride	Reactive tie layers.
Mitsubishi	Modic	PP	Anhydride	Reactive tie layers.
Monsanto	Cadon	PS(SMA)	Anhydride	Three-component "alloys" with PC and other engineering polymers.
Arco	Dylark	PS(SMA)	Anhydride	Three-component "alloys" with PC and other engineering polymers.
Shell	Various	Rubber SBS	Anhydride	More strength, processibility.
General Electric	Noryl	Modified PPO	None	Additional reactivity for postallying with another thermoplastic.
Exxon	Vistalan	Ethylene/propylene rubbers	Anhydride	Three-component alloys with PP.
Goodyear	Vitel	PET	Acid	Lower-"profile" SMC and BMC compounds.



응에 요구되는 체류시간이 짧아 고분자의 손상이 적은 잇점도 있다.

반응사출성형공정

반응사출성형은 사출금형을 화학반응기로 겸용하여 고분자물질의 합성과 성형을 동시에 완료시키는 공정으로 1965년 United Shoe Machinery사에서 shoe sole의 제조공정에 처음으로 이용되었다.^{63,64} 반응사출의 대표적인 예로는 urethane RIM을 들 수

있는데 General Motors사는 1975년에 자기 청소기능을 갖는 mixhead를 개발하여 반응사출공정의 용제세척공정을 제거시켜 urethane RIM의 대량생산이 기틀을 마련하였다.^{65~74} 1977년에는 Cincinnati Milacron사와 Klaus Maffei사에서 유리섬유를 보강한 urethane 반응사출성형(RRIM: reinforced reaction injection molding)공정이 개발되어 고성능 urethane RIM의 장을 열었다.^{75~79} Bayer사는 유리

섬유를 보강한 RRIM제품의 유리섬유 배향에 의한 물성의 이방성을 없애기 위해 유리 flake를 보강한 Bayflex[®] 110-80을 개발하여 시판하고 있다.⁷⁷ 또한 Bayer사는 굴곡탄성율과 내충격성이 우수한 Baydur[®] 726도 개발하였으며 Union Carbide사는 굴곡탄성율이 큰 RIM[®] 210을 개발하였다.⁷⁶ 근래에는 polyurethane RIM용 내부이형체와 새로운 촉매계가 활발히 개발되고 있다.^{76, 80~86} Polyurethane의 반응성, 경도, 내환경안정성을 개선시키기 위해 사용되는 1,4-butane diol이나 diethyltoluenediamine같은 2관능성방향족 amine등과 같은 chain extender와 isocyanate로부터 polyurethane-polyurea RIM도 개발되었다.^{87~94} 또한, polyether amine과 diethyltoluenediamine으로부터 제조되는 polyurea RIM제품은 polyurethane이나 polyurethane-polyurea RIM 제품보다 열변형온도가 높고 cycle time이 짧아 자동차 계기판등에 이용될 수 있다.^{95~99}

Caprolactam을 촉매와 개시제의 존재하에서 음이온 중합시키는 nylon RIM공정은 1981년 Monsanto사에서 개발되어 Nyrin[®]이라는 상품명으로 시판되고 있다.^{81, 82} Nylon RIM제품의 특징은 높은 열변형온도와 강인성(toughness)이다.^{100~104} Nylon 6과 ether를 공중합시키는 nylon 공중합체 RIM제품은 조성의 조절로 타제품에서는 얻기 어려운 탄성율과 내충격강도를 얻을 수 있다.^{101, 105} Cyclic olefin polymerization을 RIM 공정에 응용한 상업적인 예로는 Hercules사의 poly(dicyclopentadiene) RIM이 있는데 이것은 가열없이도 고탄성율의 중합체를 형성하나 내용제성이 나쁘다.^{106~108} Shell사, Cincinatti Milacron사, General Motors사등에 의해 개발되고 있는 epoxy RIM은 강도와 내약품성이 좋고 열변형온도가 양호하다.^{109, 110} 불량한 내충격강도를 개선시키기 위해 유리섬유를 보강하거나 Hycar[®]와 같은 액체고무와 blending, 또는 polyurethane과 상호침투계고분자(interpenetrating polymer network; IPN)를 형성시키기도 한다.^{111, 112}

이외에도 General Electric사가 개발한 polyester RIM, Ashland Chemical사의 hybrid RIM, epoxy와

polyurethane 또는 불포화 polyester간의 IPN RIM, polyether-polyamine RIM 등이 있다.^{113, 114} 최근에 발표된 반응사출 성형공정에 대한 주요특허를 Table 5에 정리하였다.

반응사출은 Fig. 6에 개요적으로 도시한 바와 같이 저분자량의 반응성성분을 mixing chamber에 정량주입시킨 뒤 완전히 혼합하여 mold cavity로 신속히 사출시켜 성형시키는 공정이다. 반응사출공정은 높은 사출압력과 clamping force를 요구하지 않으므로 기기투자비가 작고, 복잡한 대형성형품을 저렴하고 빠르게 제조할 수 있는 장점이 있다. 기기설계에 있어서는 공기나 휘발성 반응부산물을 제거하기 위한 vent system과 신속한 반응물 주입을 위한 flash gate가 필수적이며, 금형은 크기 때문에 가벼운 재질을 사용해야하고 냉각과 가열이 효율적일도록 고려되어야 한다. Metering unit는 반응물을 2~3초내에 금형으로 주입시킬 수 있는 고압용 pump를 사용한다. 특히, 이때의 유동이 점도나 유동저항에 영향을 받으면 좋지 못하므로 gear pump, piston pump, positive displacement cylinder, 및 diaphragm pump등을 사용하는데, Lance displacement pump가 가장 많이 사용된다.^{115, 116}

Mixhead는 RIM공정에서 가장 중요한 부분으로 nozzle을 통해 주입된 점도, 유속, 충전제 함량등이 상이한 두가지 또는 그 이상의 성분을 순간적으로 완벽하게 섞을 수 있게 설계되어야 한다. 통상 성분간의 충돌에 의해 혼합되는 impingement mixer를 많이 사용한다(Fig. 7).¹¹⁷ Mixing Chamber의 용량은 1~6cm³ 정도이며 pump의 재순환 작용에 의해 스스로 청소될 수 있도록 설계되어야 하며, 고분자의 불균일성을 유발시키는 lead-lag현상은 single-pin design을 이용하여 제거시키는 것이 좋다. 금형압력은 50~70psi정도로 충분하므로 Table 6에 제시된 것과 같은 여러가지 재료로 만들 수 있으나 높은 생산성을 위해서는 표면가공 또는 니켈도금한 금형을 사용하는 것이 더 바람직하다.

RIM 성형품의 주된 용도는 계기판(fascia), 범퍼, 조향핸들, fender, 팔걸이 exterior trim, window

Table 5. Chronology of Recent Patents on RIM, Selected

Year	Patent No.	Subject
1985	U. S. 4,497,945	Tough epoxy polymers formable by RIM
1986	U. S. 4,581,386	Internal mold release agent for use in RIM
1987	Jpn. Kokai 87-263,223	Lactam compositions for RIM
1988	U. S. 4,794,129	RIM compositions of polyurea-polyurethanes
1988	Jpn. Kokai 88-17,932	Nylon RIM compositions
1988	EPA 0,255,371	Polyureas prepared from a mixture of polyamides and a polyisocyanate by RIM
1988	Jpn. Kokai 88-132,921	Polyisocyanate-poly(ether amine)-aromatic polyamine compositions for RIM
1988	Jpn. Kokai 88-112,615	Stable acrylic-polyurethane compositions for RIM
1988	Jpn. Kokai 88-135,413	Polyether-polyamine compositions for RIM
1988	EPA 0,294,768	Improved method for making mat-molded RIM Parts
1988	EPA 0,288,067	Manufacture of urethane rubbers by RIM
1989	U. S. 4,806,616	Manufacture of polyurethane and polyurea elastomers by RIM using di-substituted phenylenediamines
1989	Jpn. Kokai 89-65,115	RIM of polyurea-polyurethane elastomers containing aromatic diamines
1989	Jpn. Kokai 89-135,825	Manufacture of wear-resistant polyurethane foam by RIM
1989	Jpn. Kokai 89-135,826	Manufacture of heat-resistant urethane rubber by RIM
1989	U. S. 4,855,386	RIM thermosetting resin compositions
1989	U. S. 4,886,838	Internal mold release agent for use in RIM
1989	Jpn. Kokai 89-252,612	Acrylate compositions for RIM
1990	Jpn. Kokai 90-84,463	RRIM* materials containing fibrous calcium carbonate
1990	Jpn. Kokai 90-29,416	RIM of polyurethanes
1990	Jpn. Kokai 90-67,311	Manufacture of high-density polyurea elastomer moldings by RIM

*RRIM : reinforced reaction injection molding

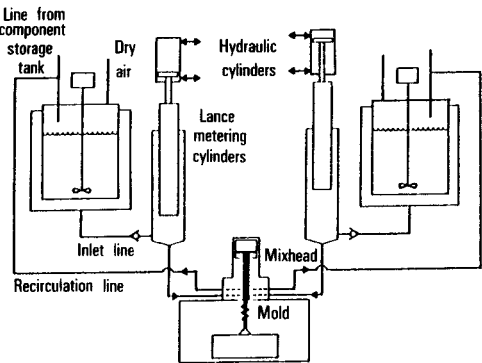


Fig. 6. Schematic diagram of RIM process.

gaskets, spoiler 등과 같은 자동차 부품이나 computer, 타자기와 같은 사무용기구나 전자기기의 housing, ski boots, golf cart, snowmobile등과 같은 스포츠용품, 가구등에도 이용되고 있다. RIM제품의 최종물성은 원료물질의 조성과 조합, 경화제의 선정

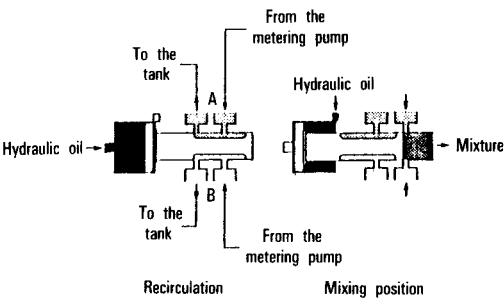


Fig. 7. Standard mixhead configuration.

과 경화방법, 성형방법등에 따라 크게 변한다. 따라서, 현재의 원료물질, 경화제, 및 성형기술의 급속한 진보를 고려하면 물성향상에 의한 더욱 다양한 용도 개발이 이루어질 것으로 기대된다.

비강화 RIM제품의 전형적인 물성이 Table 7에 예시되었다.

Table 6. Tooling Options in RIM

Type	Production volume ^a	Cost factor ^b		Application
		Mold ^c	Part	
cast epoxy	10-100	30	100	prototyping
cast aluminum-filled epoxy sprayed metal surface	10-1000	35	85	low production volume, prototyping
cast metal	20,000	50	75	nonappearance parts
machined aluminum	100,000	90	65	appearance parts, medium volume
machined steel	200,000	100	65	appearance parts, high volume

^a Number of parts.

^b Approximate.

^c Includes cost of model for cast tooling.

Table 7. Typical Properties of RIM Polymers

Property	Method	PU* ¹	Nylon	DCP* ²	Epoxy
Tensile Strength MPa	D638	28	44	34	69
Elongation, %	D638	120	200	70	6
Izod impact J/m	D256	240	300	430	24
Heat Distortion Temperature, °C	D648	80	175	95	118
Thermal Expansion m/m°C × 10 ⁶	D696	150	122	54	56
Specific Gravity		1.00	1.13	1.04	

*¹: High modulus polyurethane, *²: Poly(dicyclo pentadiene)

반응방사공정

Pultrusion은 섬유가 보강된 적층물을 연속적으로 제조하는 공정으로 1950년대에 개발되었다.^{118, 119} Pultrusion공정의 개략도와 제조된 제품의 구조가 Fig. 8과 9에 각각 나타나 있다. 사용되는 수지의 90%는 불포화 polyester이나 epoxy수지도 사용되고 있으며 내부식성과 내열성이 요구되는 경우는 vinyl ester도 사용된다. 보강제로는 연속상의 E-glass roving이나 E-glass mat가 사용되나 우수한 표면가공 특성과 내산성이 요구될 때는 A-glass가 유리하다. 이외에도 탄소섬유, polyacrylonitrile섬유, aramid 섬유, S-2 glass fiber등도 사용되며 최근에는 고성능 열가소성 engineering fiber도 검토되고 있다. 무기

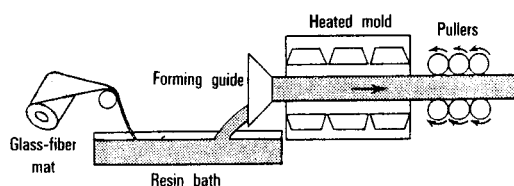


Fig. 8. Schematic diagram of pultrusion process.

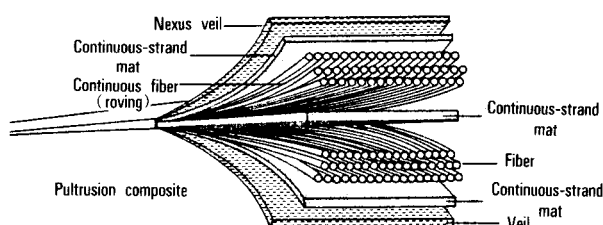


Fig. 9. Typical construction of pultrusion product.

충진제로는 calcium carbonate, kaolin, aluminum trihydroxide등이 사용되며 내부이형제로서 지방산이나 stearate soap가 사용된다.

주요 용도로는 전기절연, 부식방지, 열의 차단, 복잡한 부품의 통합제조 등이 있다.

반응방사공정

반응방사는 비교적 저분자량의 prepolymer를 이것과 빠르게 반응할 수 있는 시제를 함유한 응고욕으로 압출시켜 고분자화시키는 공정으로 용매를 거의 사용하지 않을 뿐만 아니라 triamine을 사용하면 가교된 섬유의 제조도 가능하다는 장점이 있다. 현재까지 주로 segmented polyurethane elastomeric

fiber의 제조에 이용되고 있으며, 상업적 응용으로는 Globe Manufacturing사의 Glospan[®]이나 Courtaulds사의 Spanzelle[®] 등이 있다.¹²⁰ 이들 polyurethane섬유의 제조 방법은 분자량이 50~3,000정도인 macroglycol을 2,6-toluenediisocyanate와 같은 과량의 방향족 diisocyanate와 반응시켜 말단기가 isocyanate인 prepolymer를 제조한 후 glycol이나 diamine을 함유한 응고욕으로 압출시키는 것이다.¹²¹

Molding Compound 성형공정

BMC : DMC(dough molding compound)라고도 불리며 수지, 경화제, 촉매 착색제, 내부이형제, 충전제등의 premix에 증점제를 첨가하여 점도를 증가시킨 후 유리섬유를 분산함침시킨 배합이다. 1956년에 개발되었으나 본격적인 응용은 1971년 Durplastic Prod사가 BMC를 transfer molding에 성공하면서 부터이다. 현재까지 batch식 제조공정이 지배적이거나 최근에는 연속식에 대한 관심이 높아지고 있다(Fig. 10). BMC공정의 단점은 sigma blade mixer등에 의해 혼합될 때 유리섬유의 손상이 심하게 일어나 물성이 저하될 수 있다는 것이다.

주된 용도는 자동차의 의장품, 전기 및 전자제품의 housing, headlamp vessel등이다.

SMC : U.S. Rubber사가 magnesium oxide에 의한 금속가교결합을 이용하여 유동성을 조절하므로써 BMC의 단점을 보완한 것으로 1960년대초에 Farbenfabriken Bayer사에 의해 본격적으로 실용화되기 시작하였다. 1975년 이후 년 30% 정도의 성장율을

보이고 있으며, BMC와는 달리 대형성형이 용이하여 자동차 구조물, 전기 및 전자기기 housing, 사무기기 등에 용도가 확장되고 있다.

SMC의 제조공정이 Fig. 11에 나타나 있다. Propylene glycol, phthalic anhydride 및 maleic anhydride로 얻어진 불포화 polyester수지, PMMA, PVAc, poly(butadiene-styrene) 공중합체등과 같은 low profile agent, 충전제(calcium carbonate), 속성제(magnesium oxide), 윤활제(zinc stearate) 등을 혼합하여 정도가 5~80Pa·s 정도인 paste를 제조하여 carrier film(PE) 위에 feeding시킨 후 요구되는 길이로 절단한 유리섬유를 혼합한다. 이 적층을 일련의 roll로 kneading시켜 섬유가 수지에 완전히 함침되게 한 후 점도가 200kPa·s 정도가 되게 숙성시킨다.¹²² 이것을 압축성형, transfer molding, 열경화성 사출성형등의 기술을 이용하여 경화시켜 최종 제품을 생산한다.

SMC는 생산성이 높고 비교적 장섬유의 보강이 가능하며 복잡한 대형성형부품을 제조할 수 있는 장점이 있는 반면, 기공생성, 파형무늬, sink mark 등과 같은 표면결점이 쉽게 나타나고 기계적 성질의 편차가 크며 cycle time이 긴 단점이 있다. 최근에는 새로운 압축방법을 이용하여 물성의 편차를 줄이고 cycle time을 감소시켜 생산성을 높히는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{123~125}

TMC[®] : 1976년 U.S. Steel사는 새로운 배합기를 개발하여 유리섬유의 분쇄가 극소화된 고충진 성형 배합물을 제조하여 TMC[®]라 명명하였다. Fig. 12

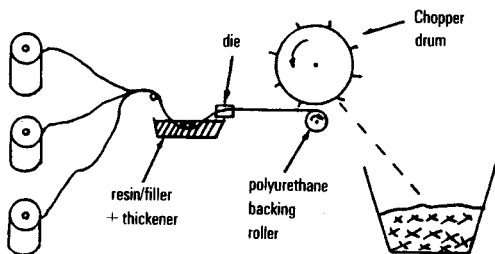


Fig. 10. Sterling machine for manufacture of long-fiber BMC.

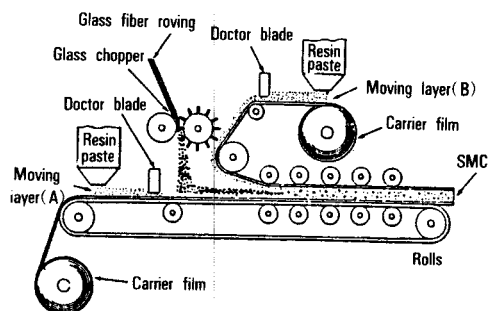


Fig. 11. Schematic diagram of SMC process.

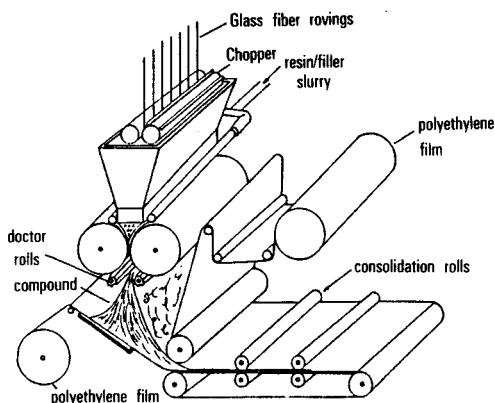


Fig. 12. Schematic diagram of TMC process.

에서 알 수 있듯이 수지, 개시제, low profile agent, 충전제, 점증제, 내부이형제등의 혼합 paste와 요구되는 길이로 절단된 유리섬유가 연속적으로 동시에 roll nib으로 들어가 함침되므로 유리섬유의 파괴가 거의 없다. 이렇게 얻어진 함침배합을 PE film 위에 feeding시켜 consolidation roll의 회전속도로 compound web의 두께를 조정하면서 TMC를 제조한다.

TMC의 물성은 SMC와는 비슷하나 BMC보다는 월등히 우수하다. TMC도 SMC와 마찬가지로 자동차, 항공기, 스포츠, 건축구조물, 전기전자산업등에 사용되고 있다.

맺 음 말

반응성형가공에서는 성형공정중에 화학반응이 동반되므로 분자량, 분자량분포, 가지화반응등과 같은 분자상수가 변하여 유변학적 특성이 불안정하고 연속적으로 변하게 된다. 또한, 반응특성시간이 실험 시간규모보다 크고 실험시간규모가 물질의 이완시간보다 훨씬 크면 화학반응의 동력학적측면과 고분자매체의 유변학적 측면이 동시에 고려되어야 한다.¹²⁶ 최근 Biesenberger등^{127~130}은 rheocalorimeter를 고안하여 점도와 반응속도를 동시에 측정하려는 노력을 계속하고 있으나 만족할 만한 성과는 보고되고 있지 않는 실정이다. 실제 반응가공중에 있어서 계의 점도는 전단속도, 온도, 압력, 분자량, 화학반응의

정도등과 같이 복잡한 변수의 영향을 받으므로 예측이 매우 어렵다. 뿐만아니라 분자상수의 변화에 따른 상분리, 결정화, 경화반응등도 수반되어 이론적 접근을 한층 더 어렵게 한다. 그러나, 최종물성을 극대화시키기 위해서는 가공중의 반응계에 대한 이해가 선행되어야 하므로 이에 대한 연구가 매우 필요한 시점에 있다고 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. E. V. Gouinlock, H. W. Marciniak, M. H. Shatz, E. J. Quinn, and R. R. Hindersinn *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2403 (1968).
2. G. Illing, *Mod. Plast.*, 70 (Aug. 1969).
3. E. C. Szamborski, *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coatings Plast. Chem. Prepr.* **32**(2), 17 (1977).
4. M. Lambla, A. Killis, and H. Magnin, *Eur. Polym. J.*, **15**, 489 (1979).
5. B. Siadat, R. D. Lundberg, and R. W. Lenz, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 530 (1980).
6. M. Lambla and J. Druz, in *Proceedings of the 2nd World Congress of Chemical Engineering*, p. 504, 1981.
7. N. P. Stuber and M. Tirrell *Processing of Polymers*, p. 193, 1984.
8. S. K. Dey and J. A. Biesenberger *Proc. Annu. Tech. Conf. SPE*, 133 (1983).
9. H. G. Fritz and B. Stohrer, *Int. Polym. Proc.*, **1**, 31 (1986).
10. A. Pabedinskas, W. R. Cluett and S. T. Balke, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 993 (1989).
11. C. Tzoganakis, Ph. D. thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, 1988.
12. C. Tzoganakis, J. Vlachopoulos, A. E. Hamielec, and J. J. Godfrey, paper presented at the 2nd Annual Meeting of The Polymer Processing Society, Montreal, Canada, 1986.
13. C. Tzoganakis, J. Vlachopoulos, and A. E. Hamie-

- lec, paper presented at the 36th CSChE Conference, Sarnia, Ontario, Canada, 1986.
14. C. Tzoganakis, J. Vlachopoulos, and A. E. Hamielec, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 170 (1988).
 15. C. Tzoganakis, J. Vlachopoulos, and A. E. Hamielec, *Chem. Eng. Prog.*, 47 (Nov. 1988).
 16. C. Tzoganakis, Y. Tang, J. Vlachopoulos, and A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 681 (1989).
 17. C. Tzoganakis, Y. Tang, J. Vlachopoulos, and A. E. Hamielec, *Polym. Plast. Techn. Eng.*, **28**, 319 (1989).
 18. P. Cheung, D. Suwanda, and S. T. Balke, *Poly. Eng. Sci.*, **30**(17), 1063 (1990).
 19. P. Van Ballegooie and A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2097 (1990).
 20. U. S. Pat., 4,073,773 (1978).
 21. C. S. Tucker and R. J. Nichols, *Plast. Eng.*, 27 (May, 1987).
 22. U. S. Pat., 4,443,592 (1984).
 23. U. S. Pat., 4,511,535 (1985).
 24. E. V. Gouinlock, H. W. Marciniak, M. H. Shatz, E. J. Quinn, and R. R. Hindersinn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2403 (1968).
 25. U. S. Pat., 4,415,721 (1983).
 26. U. S. Pat., 3,963,679 (1976).
 27. Eur. Pat. Appl., 97,899 (1984).
 28. U. S. Pat., 3,536,680 (1970).
 29. U. S. Pat., 4,410,659 (1983).
 30. U. S. Pat., 4,463,137 (1984).
 31. U. S. Pat., 4,487,897 (1984).
 32. Eur. Pat. Appl., 143,894 (1985).
 33. Eur. Pat. Appl., 143,935 (1985).
 34. N. P. Stuber and M. Tirrell, *Polym. Process Eng.*, **3**, 71 (1985).
 35. U. S. Pat., 3,780,139 (1973).
 36. U. S. Pat., 4,058,654 (1977).
 37. D. Munteanu in J. E. Sheats, C. E. Carraher, Jr., and C. U. Pittman, Jr., eds., *Metal-Containing Polymeric Systems*, Plenum Press, New York, p. 479, 1985.
 38. S. Cartasegna, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 722 (1986).
 39. U. S. Pat., 4,136,132 (1979).
 40. U. S. Pat., 4,228,255 (1980).
 41. U. S. Pat., 4,476,283 (1984).
 42. U. S. Pat., 3,862,265 (1975).
 43. U. S. Pat., 3,898,209 (1975).
 44. U. S. Pat., 4,359,557 (1982).
 45. F. Ide and A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974).
 46. U. S. Pat., 4,460,743 (1984).
 47. U. S. Pat., 4,350,794 (1982).
 48. *Mod. Plast.*, **62**, 56 (1985).
 49. Reactive polystyrene, Form No. 171-011-85, Dow Chemical Corp. Midland, Mich.
 50. J. R. Campbell, P. M. Conroy, and R. A. Florence, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **27**(1), 331 (1986).
 51. J. C. Golba, Jr., and G. T. Seeger, *Plast. Eng.*, **43**, 57 (1987).
 52. L. Z. Pillon and L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1300 (1984).
 53. Brit. Pat., 1,092,845 (1967).
 54. S. M. Aharoni, W. B. Hammond, J. S. Szobota, and D. Masilamani, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2567 (1984).
 55. S. M. Aharoni, C. E. Forbes, W. B. Hammond, D. M. Hindenlang, F. Mares, K. O'Brien, and R. D. Sedgwick, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **24**, 1281 (1986).
 56. U. S. Pat., 4,384,072 (1983).
 57. Eur. Pat. Appl., 124,278 (1984).
 58. Eur. Pat. Appl., 124,279 (1984).
 59. Z. Tadmor and C. G. Gogos, *Principles of Polymer Processing*, John Wiley & Sons, Inc., New York p. 209, 1979.

60. U. S. Pat., 3,975,329 (1976).
61. Brit. Pat., 2,116,981 (1983).
62. U. S. Pat., 4,338,405 (1982).
63. L. J. Lee, *Rubber Chem. Technol.* **153**(3), 542 (1980).
64. L. M. Alberino, *Polym. News* **11**, 135 (1985).
65. *Plast. Technol.*, 93 (Mar. 1986).
66. U. S. Pat., 4,736,009 (1988).
67. Jpn. Kokai., 88-230,722 (1988).
68. Eur. Pat. Appl., 288,067 (1988).
69. U. S. Pat., 4,806,616 (1989).
70. Jpn. Kokai., 89-146,921 (1989).
71. Jpn. Kokai., 89-135,826 (1989).
72. Jpn. Kokai., 90-29,416 (1990).
73. Jpn. Kokai., 88-99,618 (1988).
74. Eur. Pat. Appl., 312,365 (1989).
75. Eur. Pat. Appl., 294,168 (1989).
76. *Canadian Plast.*, 36 (Jan/Feb., 1984).
77. *Mod. Plast. Int.*, 28 (Apr. 1983).
78. Jpn. Kokai., 90-84,463 (1990).
79. Jpn. Kokai., 89-252,612 (1989).
80. U. S. Pat., 4,581,386 (1986).
81. Jpn. Kokai., 84-213,716 (1984).
82. Eur. Pat. Appl., 335,619 (1989).
83. Jpn. Kokai., 90-120,011 (1990).
84. U. S. Pat., 4,886,838 (1989).
85. Brit. Pat., 2,222,594 (1990).
86. Brit. Pat., 2,222,593 (1990).
87. U. S. Pat., 4,794,129 (1988).
88. Jpn. Kokai., 85-04,519 (1985).
89. Jpn. Kokai., 88-132,920 (1988).
90. Jpn. Kokai., 88-230,723 (1988).
91. Jpn. Kokai., 89-65,113 (1989).
92. Jpn. Kokai., 89-65,114 (1989).
93. Jpn. Kokai., 89-65,115 (1989).
94. Jpn. Kokai., 89-145,110 (1989).
95. C. Kirkland, *Plast. Technol.*, 83 (Mar. 1986).
96. *PCT. Int. Appl.*, 89-06,251 (1989).
97. *Eur. Pat. Appl.*, 255,371 (1989).
98. Jpn. Kokai., 89-204,921 (1989).
99. Jpn. Kokai., 90-67,311 (1990).
100. *Mod. Plast. Int.*, 14 (Mar. 1982).
101. *Plast. Technol.*, 22 (Aug. 1982).
102. Jpn. Kokai., 87-263,223 (1987).
103. Jpn. Kokai., 88-17,932 (1988).
104. Jpn. Kokai., 88-110,217 (1988).
105. *Plast. Technol.*, 29 (Apr. 1981).
106. Jpn. Kokai., 87-205,161 (1987).
107. L. Matejka, C. Houtman, and C. W. Macosko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2787 (1985).
108. U. S. Pat., 4,400,340 (1983).
109. *Plast. Eng.*, 55 (Mar. 1980).
110. U. S. Pat., 4,497,945 (1985).
111. L. T. Manizone, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 889 (1981).
112. *ibid.*, **26**, 906 (1981).
113. *Plast. Technol.*, 39 (Apr. 1980).
114. Jpn. Kokai., 88-135,413 (1988).
115. W. E. Becker, ed., *Reaction Injection Molding*, Van Nostrand Reinhold Co., Inc., New York, 1979.
116. *Mod. Plast. Int.*, 16 (Sep., 1981).
117. *Mod. Plast. Int.*, 38 (May., 1980).
118. U. S. Pat., 2,571,717 (1951).
119. T. S. McQuarrie, "New Generation Resins for Pultrusions", SPI RP/CI 33rd Meeting, Feb., 7-10, 1978.
120. U. S. Pat., 3,387,071 (1968).
121. U. S. Pat., 2,953,839 (1960).
122. H. T. Kau and E. M. Hagerman, *paper presented at the 57th annual meeting, Society of Rheology, Ann Arbor, Mich., Oct. 14-17, 1985.*
123. U. S. Pat., 4,474,845 (1984).
124. P. Beardmore and C. F. Johnson, *Compos. Sci. Technol.*, **26**(4), 252 (1986).
125. *Plast. Technol.*, **26**(7), 119 (1980).

126. A. Ya. Malkin, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 1035 (1980).
127. J. A. Biesenberger and R. Kumar, in *Proceedings of the 3rd International Conference on Reactive Polymer Processing*, Strasbourg, France, p. 213, 1984.
128. J. A. Biesenberger, R. Garritano and J. M. Starita, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 301 (1985).
129. J. A. Biesenberger and R. Kumar, *Polym. Proc. Eng.*, **4**, 141 (1986).
130. D. Rosendale and J. A. Biesenberger, *Proc. Annu. Tech. Conf. SPE*, 541 (1987).