

대기 조건에서 경화가 가능한 텅스텐계 p-DCPD의 개선된 성형 방법

권동준* · 신평수* · 김종현* · 박종만*[†]

An Improved Manufacturing Method of p-Dicyclopentadiene (DCPD) using Tungsten Type Catalyst in Air Condition

Dong-Jun Kwon*, Pyeong-Su Shin*, Jong-Hyun Kim*, Joung-Man Park*[†]

ABSTRACT: Ring-opening metathesis polymerization of p-dicyclopentadiene (DCPD) can be performed using the tungsten type catalyst. This reaction usually progresses in nitrogen condition, because the catalysts are extremely sensitive in air condition. To solve this problem, DCPD resin with tungsten (W) was cured using hot press after stirring of DCPD A and B liquid in air condition. Mechanical properties of DCPD were improved by reducing microvoid occurrence successfully by using hot press method. It might be because hot press could provide sufficient press on DCPD specimen. Addition of catalyst was not effective for the curing of resin in a short time. During polymerization, pressure and temperature had a great influence on the mechanical properties of DCPD.

초 록: 폴리디사이클로펜타디엔 (p-DCPD) 수지를 경화하기 위해 개환반응이 사용된다. 이 반응은 텅스텐계 촉매를 이용한 반응이기 때문에 질소 조건에서 반응이 진행되어야 한다. 왜냐하면, 텅스텐계 수지는 촉매독 현상이 발생할 수 있기 때문에 대기조건에서는 사용이 어려운 것으로 알려져 있다. 이러한 문제를 개선하기 위해 본 연구에서는 대기 조건에서 텅스텐 (W)을 촉매로한 p-DCPD 대해 프레스 성형법을 이용하여 수지를 경화시켰다. 프레스 성형을 통해 p-DCPD (W) 수지를 경화시킬 경우 기계적 강도가 향상되는 결과를 얻었으며, 이는 DCPD 성형 단계에서 발생하는 기체를 압으로 눌러 미세 기공의 발생을 줄였기 때문이다. 촉매 독 현상이 발생하는 것은 반응시간이 길 때에 발생되지만, 짧은 성형을 시도하는 프레스 성형에서는 촉매 자체로 인한 물성 저하가 발생되지 않았다. 궁극적으로 p-DCPD 성형을 위해 대기 조건에서 성형이 가능하였으며, 경화 시간, 압력 변수를 조절할 경우 기계적 물성이 향상을 확인하였다.

Key Words: 디사이클로펜타디엔(Dicyclopentadiene), 프레스 성형(Press molding), 기계적 특성(Mechanical property), 반응사출성형(Reaction injection molding)

1. 서 론

p-DCPD 수지는 내피로성과 내한성이 우수한 열가소성계 소재로 사용되고 있다[1]. p-DCPD는 노보넨 구조를 가지는 디사이클로펜타디엔의 형상을 가지며, 이중결합 부분

에 강한 촉매 반응을 통해 개환반응이 발생되어 경화가 이루어진다[2]. 주로 DCPD 수지는 탄수화물 중에서도 수산화기의 존재여부가 낮기 때문에 내수성, 내환경성, 내화학적성이 우수한 특색을 나타낸다[3]. 수산화기가 적기 때문에 강한 고분자간의 C-C 공유결합에 따른 수지 자체의 기계

Received 24 June 2016, received in revised form 16 August 2016, accepted 19 August 2016

*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Center for Creative Human Resource & Convergence Materials, Gyeongsang National University

[†]Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Center for Creative Human Resource & Convergence Materials, Gyeongsang National University, Corresponding author (E-mail: jmpark@gnu.ac.kr)

적 특성이 우수한 편이다. 일반적으로 p-DCPD는 현재 구조용 재료로 산업에 사용되지만, 학문적으로는 루테튬 촉매와 DCPD간에 경화에 대해서 연구가 되고 있는 중이다[4].

p-DCPD 소재는 성형을 하는 방법으로 일반적인 반응사출 성형 방법을 사용하고 있다. 반응사출성형은 수지가 믹싱헤드로 들어가서 2액 이상의 수지가 수천 rpm 이상의 믹싱 단계를 거친 뒤 금형으로 혼합된 수지가 주입되고 경화시키는 액상 타입의 고분자 수지를 사출 성형하는 방법으로 설명할 수 있다. 이러한 반응사출 성형방법은 p-DCPD 수지와 폴리우레탄 수지에 국한하여 사용되고 있으며, 대면적의 성형품을 빠르게 성형한다는 점에서 강점이 있지만, 액상에 대해서 성형 최적화를 이루어내야만 고품질의 성형품을 제조한다[5].

폴리우레탄의 경우 대기 조건에서도 수지 경화가 발생되어 큰 문제는 없지만, p-DCPD의 경우 대기조건에서 경화를 한다면 어떤 촉매를 이용함에 따라 문제가 발생된다[6]. 텅스텐계 촉매와 몰리브덴 촉매의 경우 대기조건에서 촉매독 현상을 일으키기 때문에 문제가 있으며, 루테튬 촉매를 이용할 경우만 개환반응이 대기조건에서 문제없이 발생될 수 있다는 문헌들이 많다[7]. 따라서 성형을 할 때도 반응사출공정 내부에 p-DCPD 성형을 위해 질소 분위기를 만들어야하며, 최대한 대기 중의 산소와 수지가 접촉하지 않도록 방지하는 실링 작업이 중요하다[8].

본 연구에서는 p-DCPD 수지에 대한 경화조건을 개선하기 위해 대기 조건에서 프레스 성형이 가능한지를 확인한 연구를 진행하였다. 최적의 p-DCPD (W) thwo 성형을 위한 프레스 성형, 교반 과정의 변수에 따른 기계적 강도의 변화를 정리하고 최적의 소재 성형 조건을 연구하였다. 또한 DCPD 수지의 대기 노출 시간에 따른 수지내 촉매독 현상에 대해 확인하여 p-DCPD (W) 수지의 대기 중 성형 가능성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 시편 제작

텅스텐계 p-DCPD (p-DCPD W, 동성 TCS)를 지원받아 연구를 진행하였다. p-DCPD (W) 수지는 2액형으로 구성되어 있으며, 기존에 반응사출성형을 통해 제작했던 동성 TCS의 시편과 본 연구실에서 제작한 핫프레스 성형 법에 따른 차이를 분석하였다. Fig. 1은 성형 모식도를 나타낸 결과이다. 대기 조건에서 수지를 혼합하고, 금형에 수지를 400 g 넣고 가압 성형을 시도하였다. 텅스텐 수지의 경우 국방색의 p-DCPD (W)를 확보하였다. p-DCPD (W)를 경화시키기 위해서는 성형 압력, 수지 혼합을 위한 교반 속도, 시간, 성형 온도, 경화 온도에 따른 성형 시간에 대한 변수가 있어 이에 대한 모든 변수를 정리하여 200 mm × 200 mm × 4 mm의 시편을 제작하였다.

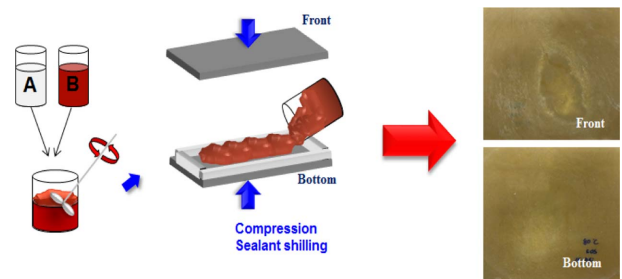


Fig. 1. Schematic of manufacturing for p-DCPD (W) using compression molding

2.2 최적의 성형 조건 분석 방법

최적의 성형 조건에 대해서 확보하며, 텅스텐계 촉매를 이용하기 때문에 발생될 수 있는 촉매독에 의한 영향을 비교 평가하였다.

수지의 교반 조건에 따라 발생하는 겔화 현상에 대해서 육안으로 확인하고, 사진으로 결과를 확보하였다. 또한 일정 시간 간격으로 점도의 변화를 점도계(HBDV II pro, Brookfield Co., Ltd., 미국)로 확인하였다.

우선 촉매독의 발생 여부를 확인하기 위해 2액형 수지 혼합액을 500 rpm에 30초 교반시킨 뒤 상온, 대기 조건에서 수지를 노출시키고, 일정 시간이 지난 뒤 프레스 성형을 통해 200 mm × 200 mm × 4 mm의 시편을 확보한다. 이후 ASTM D 638 기준으로 인장 시편을 제조하고 5개의 실험을 진행시켜 평균값을 이용해 촉매독 발생에 따른 시편의 강도 변화를 관찰하였다.

최적의 성형 조건에 대해 가압에 따른 정도를 다르게 하며 p-DCPD (W) 소재의 강도 변화를 인장, 굴곡으로 확인하였다. 교반 조건에 따른 영향, 경화 시간 및 온도에 따른 영향을 두고 인장, 굴곡 시편을 ASTM 규격에 맞게 절단하여 성형 조건에 따른 강도 변화를 확인하였다[9]. (굴곡 강도: ASTM D 790, 인장 강도 : ASTM D 638)

3. 결과 및 고찰

3.1 교반 조건에 따른 p-DCPD (W) 소재의 특성 변화 관찰

Fig. 2은 교반 속도를 다르게 하였을 경우 확인되는 p-DCPD (W) 수지에 대한 겔화 발생 시간과 액상에서 고상으로 수지의 상태가 변이되는 경화시간을 초시계로 측정하여 확인한 결과이다. 교반 시간은 20초로 동일하게 진행시켰다. 교반 속도가 빠를수록 수지가 겔 상태로 변화되는 조건이 빠르게 발생되었으며, 겔화 이후에 발생하는 대기조건에서 자체적으로 고체화로 수지의 상태가 변화되는 시간을 측정해볼 때 빠르게 경화가 진행되었다. 이러한 결과를 통해 수지의 교반을 빠르게 할수록 수지가 대기 조건에서도 쉽게 반응이 이루어질 수 있음을 확인하였다.

Fig. 3은 2액형 p-DCPD (W)에 대해서 혼합하는 과정에서

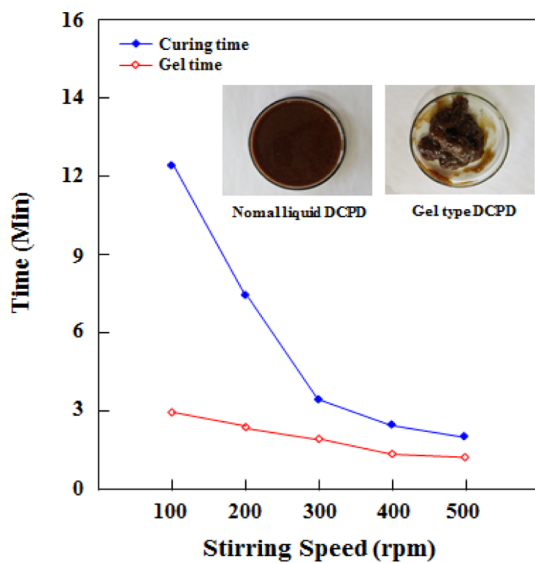


Fig. 2. Curing and gel time of p-DCPD (W) with different stir speed

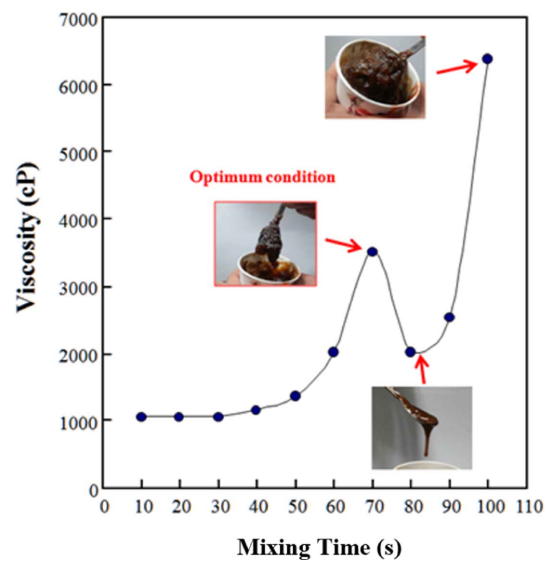


Fig. 4. Viscosity of p-DCPD (W) during stirring at 500 rpm condition

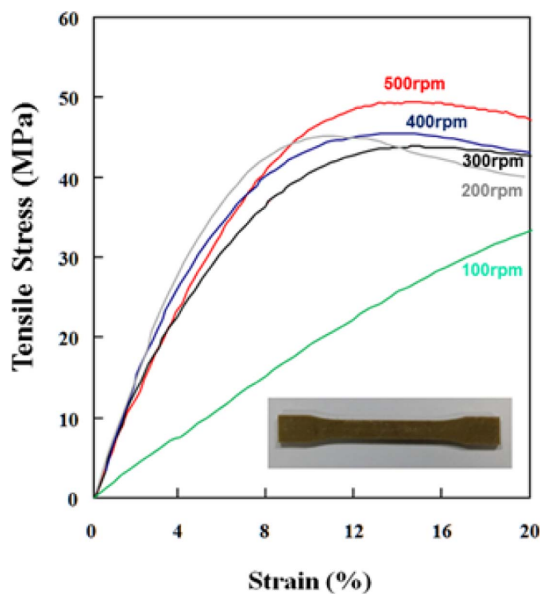


Fig. 3. Tensile results of p-DCPD (W) with different stir speed

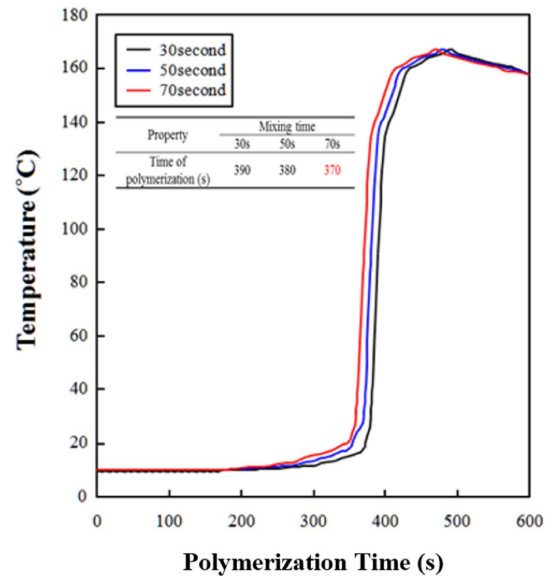


Fig. 5. Temperature for reaction of p-DCPD (W) during stirring at 500 rpm condition with different stirring time

교반 속도를 다르게 하였을 때 확인되는 시편의 인장강도를 분석한 결과이다. 시편을 성형하는 조건은 80도 조건에 1분의 경화 시간을 가지며, 프레스 압력은 15 psi로 프레스 성형을 시도한 결과이다. 교반 속도가 100 rpm의 조건에서는 경화가 제대로 이루어지지 않았으며, 시편의 상태가 매우 고무 상을 나타내었다. 하지만, 교반 속도가 300 rpm 이상으로 될 경우 인장강도가 급격하게 증가되었으며, 최소한 300 rpm 이상의 조건으로 교반을 해야 2액형 수지의 혼합 정도가 개선됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 500 rpm 조건에서 수지의 점도 변화를 관찰한 결과이다. DCPD A액과 B액을 교반시키기 위해 80 g의 수지

를 사용했으며, 교반시키면서 변화되는 점도의 변화를 관찰하였다. 1분 20초의 시간 뒤에 수지는 겔화를 발생시켰으며, 이후 단계에서는 다시 수지의 점도가 떨어지는 경향을 나타내었다. p-DCPD (W)는 1분 20초 이후부터 경화를 진행하기 위한 단계가 끝났음을 의미하며, 매우 느린 경화 반응이 진행되고 있었다. 이후 점도는 소폭 감소하게 되는데 이 과정에서는 고분자 수지의 배열이 형성되기 때문에 진행되는 과정으로 해석할 수 있었다. 이후 단계에서는 고화가 진행되어 급격한 수지 경화가 진행되었다.

Fig. 5는 500 rpm 조건에서 교반 시간을 다르게 하였을 경우 수지의 경화가 발생하는 시간과 반응열을 관찰한 결과

이다. 그림과 같이 교반 시간이 짧을수록 수지의 경화 시간은 단축됨을 확인할 수 있었으며, 반응열의 차이는 거의 존재하지 않았다. 따라서 교반 시간에 따라 경화 시간의 단축을 예상해 볼 수 있었으며, 반응사출성형을 고려하여 수지 경화 시간을 계산한다면 50초 조건의 교반 시간을 500 rpm 조건으로 p-DCPD (W) 수지를 경화시키는 것이 최적의 2액형 수지 혼합 조건이었다.

3.2 프레스 성형 시 가압, 가열 온도에 따른 p-DCPD (W)의 물성 비교 평가

Fig. 6은 p-DCPD (W) 수지를 경화시킬 때 사용하는 프레스의 압을 증가시킴에 따라 발생하는 시편의 차이를 분석한 결과이다. 가압되는 압력의 정도가 증가됨에 따라 수지의 인장강도는 증가되는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 수지에 대한 반응 안정성에 의한 영향 보다는 수지 내부에 발생하는 기공의 수를 줄임으로써 발생하는 고분자 밀도의 향상 결과로 예상할 수 있다.

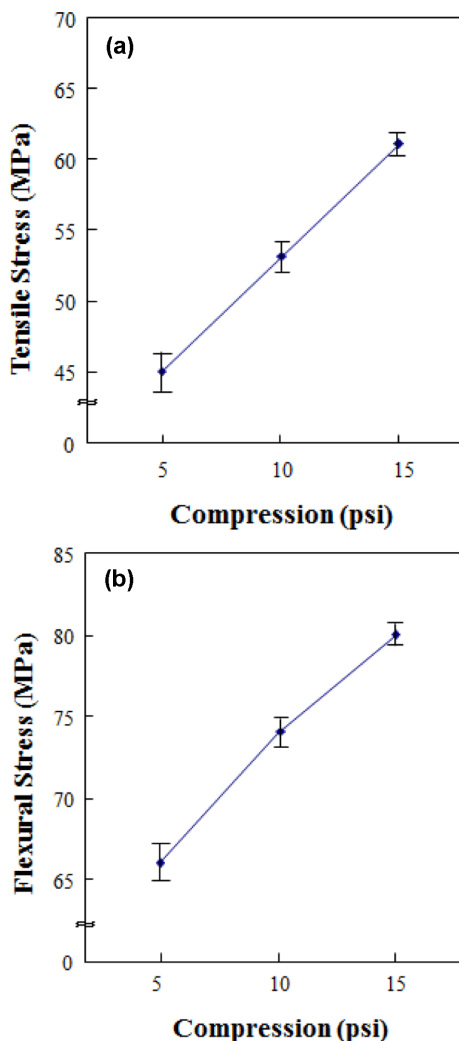


Fig. 6. Mechanical results of p-DCPD (W) with different compression: (a) tensile results; and (b) flexural results

Fig. 7은 가압 조건을 달리하여 시편을 제조하였을 경우 발생하는 시편의 색상 변화와 밀도 변화를 나타낸 결과이다. 그림과 같이 시편의 표면 색상이 변화되었다. Fig. 7(a)의 결과를 보면 시편은 국방색을 나타내며, 시편의 중앙부에 다른 구간보다 밝은 황색을 나타내는 구간이 확인된다. 이는 미세 기공의 발생 또는 p-DCPD (W)의 구간별 경화 상태가 균일하지 않음을 의미한다.

하지만 Fig. 7(b)와 (c)의 결과를 보면 색상이 국방색에서 황색으로 변화된 것을 관찰할 수 있으며, 이러한 차이를 통해 경화된 p-DCPD (W)의 경화 균일성이 높아졌음을 의미한다. 수지가 가지고 있는 밀도의 차이를 관찰해 볼 경우 일반적으로 5 psi 조건의 경우 0.84 g/cm^3 의 밀도 수준을 나타내지만, 15 psi 조건으로 가압하여 성형했을 경우 1.01 g/cm^3 수준으로 확보되기 때문에 가압 성형이 p-DCPD (W) 수지를 경화시킬 때 매우 중요한 조건임을 확인해 볼 수 있었다.

Fig. 8은 가압 조건과 성형 조건이 다른 상태에 대해 p-DCPD (W) 소재의 파단면을 관찰한 결과이다. 가압 되는 조건이 강할수록 가해지는 내부 기공 발생이 감소되는 결과를 확인할 수 있었으며, p-DCPD의 파단면에 매끈해 지는 결과를 확인해 볼 수 있었다. p-DCPD (W)는 강인성이 높은 소재로써 인장에 의한 파단 형상은 시편에 벅킹이 발

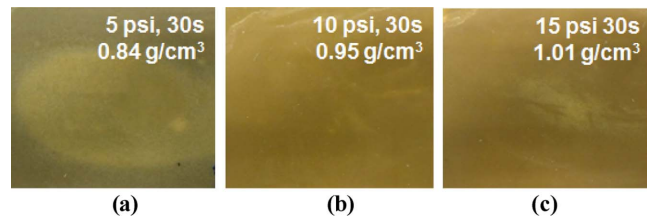


Fig. 7. Specimens quality and density of p-DCPD (W) with different compression: (a) 5 psi; (b) 10 psi; and (c) 15 psi

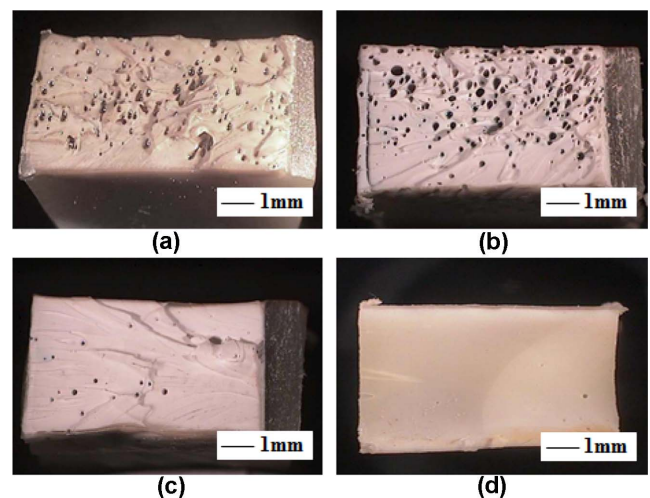


Fig. 8. Fracture surface of p-DCPD (W) with different compression: (a) RIM fabrication; (b) 5 psi; (c) 10 psi; and (d) 15 psi

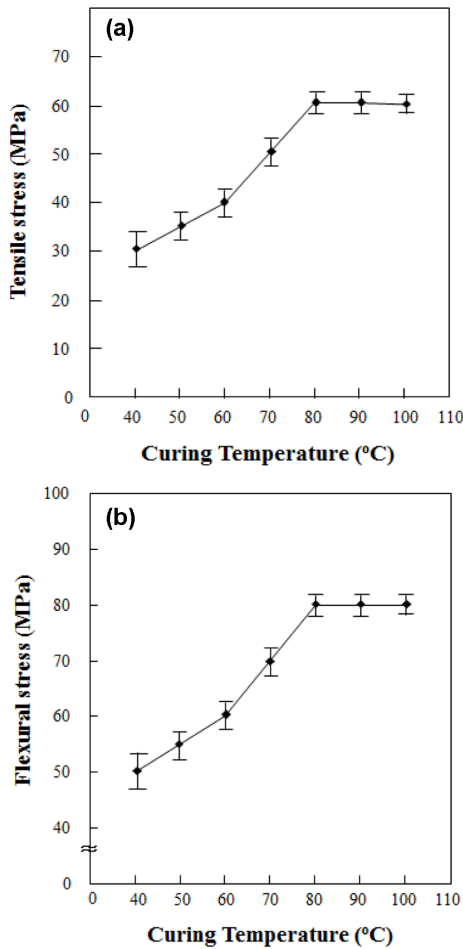


Fig. 9. Mechanical results of p-DCPD (W) with different compression: (a) Tensile results; and (b) Flexural results

생되면서 파단이 발생된다[10]. 가압 성형에서, 높은 압력에 의해 고분자 밀도가 향상되며 이때 p-DCPD (W)의 강한 인장강도와 과 굴곡강도 특성을 확인하였다. Fig. 9는 프레스 성형 단계에서 확인하는 마지막 조건으로 시편을 경화시키는 온도에 따른 p-DCPD (W)의 물성 변화를 정리한 결과이다. p-DCPD (W)를 경화시키기 위해 사용되는 최적의 온도는 위 결과를 통해 확인할 수 있듯이 80도 부근으로 확인된다.

실제로 수지에 가해주는 온도가 40도만 되어도 시편은 겔화가 급격하게 발생되지만 시편의 상태는 불안정한 고무상태를 나타낸다. 80도 이상의 온도에서 시편을 경화시켜도 대략 1 MPa 정도가 올라갈 뿐 특별한 소재의 기계적 물성 변화에 미치는 영향이 적었다. 즉 경화 온도는 최적의 조건이 존재함을 의미하며, 그 온도가 80도임을 확인할 수 있었다.

Fig. 10의 결과와 같이 p-DCPD (W) 수지에 가해주는 온도에 따라 용액상태의 수지가 고체화가 되는 시간이 급격하게 감소되는 결과를 확인할 수 있었다. 500 rpm의 회전

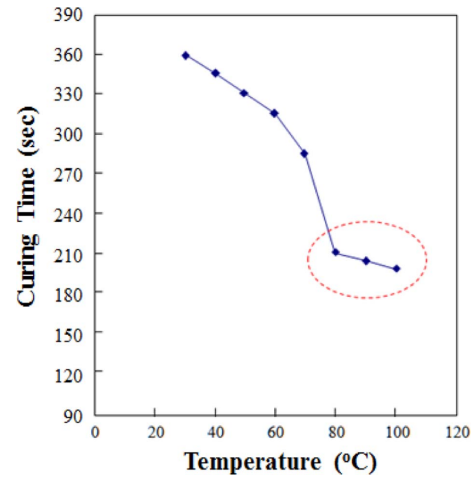


Fig. 10. Curing time of p-DCPD (W) with different curing temperature

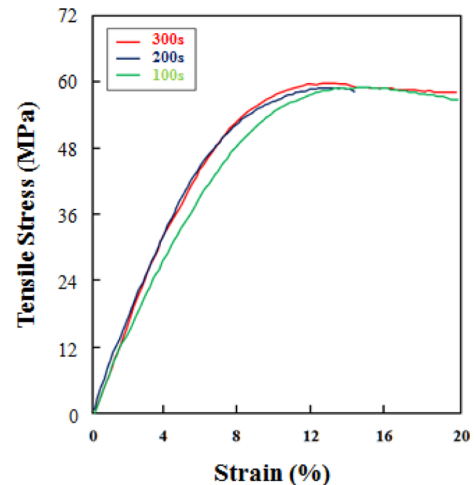


Fig. 11. Tensile results of p-DCPD (W) with different curing time

속도로 50초 교반을 시키는 조건으로 수지의 상태가 고상으로 변화되는 시간을 측정한 결과이다. 수지가 고상으로 변화되는 시간에 있어서 가열 온도 변수는 수지의 반응속도를 조절하는데 매우 중요한 변수로 사용될 수 있었으며, 실제로 수지의 강도 결과와 수지의 경화 시간 결과가 반비례함을 확인할 수 있었다. 수지의 반응속도가 빠를수록 수지의 강도가 높다고 설명할 수 있으며, 80도 이후부터는 경화 속도도 크게 떨어지지 않고 비교적 일정한 시간대에서 경화가 진행됨을 확인할 수 있었다. 즉 80도의 경화 온도가 최적의 온도임을 확인할 수 있었다.

Fig. 11은 경화 시간에 따라 시편의 물성 변화를 확인한 결과이다. 80도 조건의 핫프레스에 15 psi의 압이 가해지는 단계부터 시편의 경화 시간으로 설정하여 시편의 물성 평가를 실시하였다. 경화 시간이 100초로 짧을 경우 완벽한 경화가 부족하였기 때문에 시편의 모듈러스가 낮게 발생되었다. 하지만 200초 이후 단계부터는 p-DCPD (W)의 물

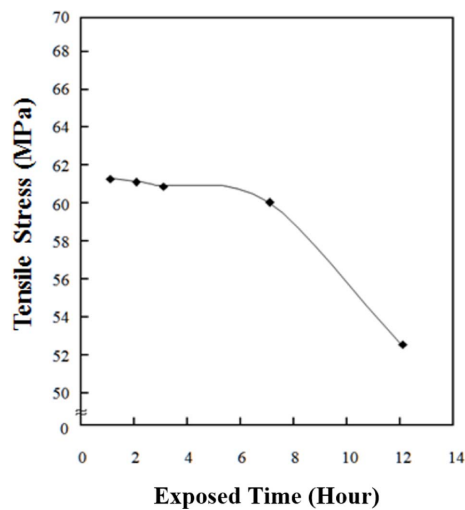


Fig. 12. Curing time of p-DCPD (W) with different curing temperature

성이 균일한 모듈러스 단계로 확인되었다. 즉 경화 시간에 대해서는 200초가 최적이었다.

3.3 대기 노출 시간에 따른 p-DCPD (W)의 물성 변화 관찰

Fig. 12는 DCPD 2가지의 수지를 대기, 상온 조건에 노출을 시킨 뒤 500 rpm 교반 50초 이후 15 psi 압력 기준으로 80도 경화 온도 조건에서 30초 경화를 시킨 시편을 ASTM 인장 규격으로 인장강도를 확인한 결과이다.

수지를 상온, 대기 조건에 노출시키고 시편을 제작해 볼 경우 최대 3시간까지는 수지내의 촉매독 현상이 크게 발생되지 않고 인장강도가 유지됨을 확인할 수 있었다. 하지만 대기 중 수지의 노출 시간이 6시간 이후부터는 오차 범위 1% 이상의 물성 저하가 발생되고 12시간의 노출 시간 이후에 시편을 제작하였을 경우 시편의 물성이 매우 크게 감소되는 점을 확인해 볼 수 있었다. 일반적으로 질소 조건에 보관되었던 p-DCPD (W) 수지를 바로 대기 중에서 성형하여 물성 평가를 진행하면 62 MPa 수준이 나오는데 이에 비해 12시간동안 수지를 대기 중에 노출시켜 평가할 경우 대략 20%의 물성 저하가 발생되기 때문에 촉매독 현상이 발생되었다고 예상할 수 있었다. 즉 p-DCPD (W) 수지를 질소 조건에서 사용하는 것이 일반적으로 알려져 있지만, 최소 1시간, 최대 3시간의 시간 내에서 시편을 제작할 경우 비교적 촉매독 현상이 발생되지 않음을 설명할 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로 p-DCPD (W) 수지에 대한 대기 중 성형이 가능하며 다양한 성형 공정에 수지가 응용 될 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에는 일반적으로 질소 조건에서 반응사출 성형

으로만 제조되고 있는 p-DCPD (W) 수지에 대한 성형공정 최적화에 대한 내용이다. p-DCPD (W) 수지는 일반적으로 텅스텐 촉매를 이용하기 때문에 상온에서 촉매독 현상에 의한 수지의 경화가 완벽하게 발생되지 못한다고 알려져 있지만, 본 실험을 통해 확인한 바로는 상온에서 3시간까지 노출된 수지를 사용하여도 기존의 p-DCPD (W) 물성이 확보되었다. 2액형 상태인 DCPD 수지에 대해서 교반 과정은 단순히 수지의 경화 속도를 줄이는 변수로 사용될 수 있음을 확인하였다. 하지만 프레스 성형 단계에서는 가압되는 정도에 따라 수지의 기계적 물성과 밀도 향상과 같은 고분자 결합의 향상 결과를 도출하기 때문에 p-DCPD (W)의 기계적 물성과 연관성이 높음을 확인하였다.

후 기

본 연구는 민군겸용기술개발사업의 후원을 받아 진행한 연구 결과입니다. 연구에 대한 후원에 감사드립니다. 저자 중 신평수, 김종현은 BK-21 플러스지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Yinghui, H., Augustus, W.L., Xiaochen, L., and Steven, R.N., "Hygrothermal Aging Effects on Fatigue of Glass Fiber/polydicyclopentadiene Composites," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 110, 2014, pp. 464-472.
2. Xia, S., Jong, K.L., and Michael, R.K., "Influence of Cross-link Density on the Properties of ROMP Thermosets," *Polymer*, Vol. 50, 2009, pp. 1264-1269.
3. Wonje, J., and Kessler, M.R., "Toughness Enhancement in ROMP Functionalized Carbon Nanotube/polydicyclopentadiene Composites," *Chemical Materials*, Vol. 20, 2008, pp. 7060-7068.
4. Park, J.M., Wang, Z.J., Kwon, D.J., Shin, P.S., Choi, J.Y., Ha, J.C., Jeong, G.S., and DeVries, L., "Improved Manufacturing Method of p-DCPD Using W. Mo or Ru Type Catalysts in Air Condition," *ICCM-20*, 2014.
5. Vallons, K.A.M., Drozdak, R., Charret, M., and Lomov, S.V., "Exploratory Study on the Behaviour of Glass/PDCPD Composites," *ICCM-20*, 2014.
6. Knorr, D.B., Masser, K.A., Elder, R.M., Sirk, T.W., Hindenlang, M.D., Yu, J.H., Richardson, A.D., Boyd, S.E., Spurgeon, W.A., and Lenhart, J.L., "Overcoming the Structural Versus Energy Dissipation Trade-off in Highly Crosslinked Polymer Networks: Ultrahigh Strain Rate Response in Polydicyclopentadiene," *Composite Science and Technology*, Vol. 114, 2015, pp. 17-25.
7. Hong, C.H., Song, S.W., Nam, B.U., Cha, B.J., and Kim, B.J., "Preparation of Poly-DCPD/Silicate Nano Composites and Their Physical and Mechanical Properties," *Polymer(Korea)*, Vol. 30, 2006, pp. 311-317.
8. Pan, B., Zhao, Y., Zhang, Y., and Zhang, Y., "Dry Sliding Behav-

- iors of Polydicyclopentadiene under Elevated Sliding Velocity,” *2012 2nd International Conference on Mechanical, Industrial, and Manufacturing Engineering*, 2012.
9. Wang, Z.J., Kwon, D.J., Gu, G.Y., Kim, H.S., Kim, D.S., Lee, C.S. and Park, J.M., “Evaluation of Mechanical Properties and Damage Sensing of CNT-polypropylene Composites by Electromechanical Techniques,” *Composites Research*, Vol. 26, 2013, pp. 1-6.
 10. Romhany, G., and Szebenyi, G., “Interlaminar Crack Propagation in MWCNT/fiber Reinforced Hybrid Composites,” *eXPRESS Polymer Letter*, Vol. 3, 2009, pp. 145-151.