

MGF 표면처리에 따른 p-DCPD 복합재료의 계면 및 기계적 특성 연구

권동준* · 신평수** · 김종현** · 하중찬*** · 박종만**†

Interfacial and Mechanical Properties of MGF Reinforced p-DCPD Composites with Surface Treatments

Dong-Jun Kwon*, Pyeong-Su Shin**, Jong-Hyun Kim**, Jung-Chan Ha***, Joung-Man Park**†

ABSTRACT: p-DCPD (poly dicyclopentadiene) is the resin that the versatile mechanical properties can be changeable via the control of inner monomer and catalysts. In this work, to improve the strength of composites, surface treated MGF (milled glass fiber) was used as a reinforcement in p-DCPD by molybdenum (Mo) catalyst matrix. The optimum concentration of surface treatment was obtained and the cohesion of MGF themselves increased with concentration. In case of 0.2 wt% silane concentration, the maximized mechanical properties of MGF/p-DCPD composite exhibited because of minimized MGF cohesion. When butyl silane showing minimizing cohesion was used as the optimized alkyl length, high tensile and flexure strength exhibited due to the steric hindrance effect among MGFs. Mechanical and their fractured surfaces of MGF/p-DCPD composites was compared for 4 different chemical functional groups. Norbornene functional groups containing similar chemical structure to DCPD matrix exhibited higher interfacial adhesion between MGFs and DCPD matrix.

초 록: p-DCPD 수지는 내부 모노머와 촉매의 조절을 통해 다양한 기계적 특성 변화가 가능한 수지이다. 본 연구에서는 몰리브덴(Mo) 촉매를 사용한 p-DCPD 기지에 여러 가지로 표면처리된 MGF(milled glass fiber)를 강화제로 제조된 MGF/p-DCPD의 기계적 물성 변화를 조사하였다. 최적의 표면처리 농도를 확인하였으며, 표면처리 농도가 증가할수록 MGF의 응집은 커졌다. 0.2 wt% 사일렌 농도를 사용할 경우 MGF의 응집을 최소화하고 최대의 MGF/p-DCPD 복합재료 강도를 나타내었다. 또한, MGF간 입체장애 효과로 응집을 최소화하는 최적 길이인 부틸 알킬체인 사일렌을 사용했을 경우, 큰 인장 및 굽힘강도를 나타내었다. 4가지 화학적 작용기의 차이에 따른 MGF/p-DCPD의 기계적 물성 및 그 파단면을 비교하였다. 노보넨기의 경우, 기지인 DCPD 수지와 화학적 구조가 유사하여, DCPD 수지와 MGF 강화제 간의 계면 물성을 증대시켰다.

Key Words: 폴리디사이클로펜타디엔(p-DCPD), 유리섬유(Glass fiber), 표면처리(Surface treatment), 계면(Interface)

Received 4 July 2016, received in revised form 18 October 2016, accepted 21 October 2016

*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, 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

**†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)

***Composite R&D Center, Dong-Sung TCS

1. 서 론

p-DCPD는 촉매를 이용한 수지 경화를 시도하는 수지이며[1], DCPD 수지 내에 다른 모노머를 혼합시킬 경우 p-DCPD의 전체 특성을 선택적으로 조절이 가능하다[2]. 일반적으로 디사이클로펜타디엔과 유사한 구조를 가지는 모노머를 이용하는 것이 가장 효과적이며[3], 액상고무를 혼합하거나 스티렌이나 부타디엔 종류의 모노머를 이용하는 것이 일반적이다[4]. 또한 노보넨과 같은 구조를 가지는 모노머를 이용하는 것이 수지의 특성을 변화시킬 수 있다[5]. p-DCPD는 일반적으로 40도 이후가 녹는점이기 때문에 상온에서는 겔 상태와 같이 유지하며, 적절한 온도조절에 따른 수지 흐름성이 존재하게 된다. 이러한 수지의 단점을 개선시키기 위해서 화학적 모노머가 필요하다[6].

p-DCPD 수지의 내부 조성을 변화시키면 수지의 기계적 변화가 발생되지만, p-DCPD는 촉매의 종류에 의해서도 영향을 받기 때문에 선택적 물성 조절에 제한이 있다[7]. 텅스텐 촉매를 이용한 p-DCPD 수지의 경우 부타디엔과 친화도가 높은 편이지만, 폴리브덴 촉매의 경우 스티렌계열의 모노머와 화학적 안정성이 높다. 따라서 p-DCPD를 경화하기 위해 사용되는 촉매에 따라 수지의 특성이 변화된다고 설명이 가능하다[8]. 궁극적으로 이러한 촉매에 따른 제한 요소를 해결하기 위해 루테늄 촉매를 이용하기도 하지만, 경제적 문제가 있다. 하지만 수지에 대한 모노머 선정에 제한이 없어지고, 경화시간을 선택적으로 100도 조건에서 최소 1분, 최대 3시간 정도로 조율이 가능하기 때문에 매우 효과적인 촉매와 수지 조성으로 사용된다[9,10].

p-DCPD 수지는 일반적으로 공유결합이 매우 조밀하게 형성되기 때문에 수지의 내충격성이나 내화학성이 우수한 편이다[11]. 하지만 기지 내부에 수산화기의 존재가 매우 적기 때문에 강화제를 삽입할 경우 p-DCPD와 강화제 간의 계면친화도가 불안정한 상태이다[12].

갈린 유리섬유(MGF: Milled glass fiber)는 주로 고분자 수지 내에 점도나 기계적 물성, 탄성모듈러스를 높이기 위해 강화제로 사용된다. 섬유의 길이가 300 μm 수준이기 때문에 형상비는 낮지만, 가격이 저렴하고 고분자 수지에 혼합이 잘되기 때문에 사용을 많이 한다. 특히 반응사출성형과 같이 수지의 흐름성이 중요한 성형공정에 사용되는 고분자 수지와 같이 이용한다.

본 연구에서는 p-DCPD에 MGF를 혼합시킨 복합재료에 대한 연구를 실행하였고, 표면처리된 MGF의 종류에 따른 p-DCPD 복합재료에 대한 기계적 특성 변화를 관찰하였다. MGF는 파우더의 형태로 존재하기 때문에 고농도 사일렌 표면처리 기법을 이용했으며, 표면처리액의 농도에 따른 복합재료의 기계적 강도 변화와 시편 성형성을 분석하였다. 궁극적으로 화학적 표면처리액의 종류를 다르게 하여 MGF를 제조하고 화학적 작용기에 의한 MGF/p-DCPD의

기계적 특성 변화를 분석하였다. 궁극적으로 최적의 MGF 표면처리 조성을 확인하고 p-DCPD 복합재료의 강도 개선에 대한 연구를 실시하였다.

2. 실 험

2.1 MGF 표면처리

MGF(300-GE, 아사히글라스, 일본)를 사용하여 표면처리를 시도하였다. MGF는 300 μm 의 길이를 가지며, 직경이 16 μm 인 유리섬유 강화제이다. 표면처리를 시도하기 위해 여러 종류의 사일렌을 사용하였다. 표면처리액의 농도에 따른 영향을 분석하기 위해 트리에톡시 부틸 사일렌을 사용하였다. 사일렌 농도에 따른 영향을 분석하기 위해 고농도 사일렌 희석법을 이용하였다. 일단 사일렌을 50 wt%로 하였을 때 에탄올을 40 wt%로, 물과 아세트에시드를 10 wt%로 설정하여 총 100 wt%의 고농도 사일렌 희석액을 확보하였다. 이후 강화제 대비 사일렌을 100:0.1, 100:0.2, 100:0.5, 100:1 비율로 혼합시켜 표면처리된 MGF를 확보하였다. 2000 rpm으로 MGF를 교반시키는 중에 고농도 사일렌을 떨어뜨려 표면처리를 시도시키고, 140도 오븐에 3시간 건조를 시켜 표면처리된 MGF를 확보하였다.

p-DCPD와 최적의 계면특성을 가지지 위한 MGF 표면처리를 시도했다. 일차적으로 표면처리 작용기의 길이가 p-DCPD에 영향을 주는지 확인하기 위해 트리에톡시 메틸 사일렌(TMS), 트리에톡시 부틸 사일렌(TBS), 트리에톡시 옥틸 사일렌(TOS)와 트리에톡시 도데실 사일렌(TDS)으로 MGF를 표면처리 시켰다.

사일렌의 화학적 작용기의 영향으로 p-DCPD에 미치는 영향을 분석하기 위해 4종류의 사일렌을 사용했다. 트리에톡시 부틸 사일렌(TBS), 트리에톡시 노보넨 사일렌(TNS), 트리에톡시 사이클로헥실 사일렌(TCS)과 트리에톡시 펄플루오로데실 사일렌(TFS)을 사용하였다. 표면처리 조건은 다른 MGF를 처리했을 때와 동일한 조건으로 처리하였다. 사일렌은 gelest사의 제품을 사용하였다.

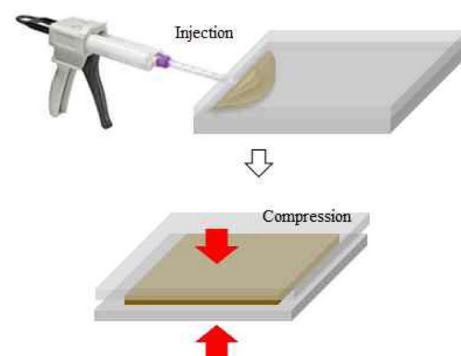


Fig. 1. Schematic model of manufacture method for MGF/p-DCPD

2.2 MGF/p-DCPD의 성형 및 기계적 강도 평가

MGF/p-DCPD를 성형하기 위해 p-DCPD(Mo p-DCPD, 동성TCS)에 MGF를 혼합하는 과정을 가졌다. 물리브덴계 p-DCPD 수지는 3액형으로 이루어져 있으며, A액에 주촉매와 DCPD, B액에 부촉매와 DCPD, P액에 DCPD와 ENB가 혼합된 상태로 구성이 되어 있다. 점도가 낮은 P액에 MGF를 전체 수지 용량 대비 10 wt%로 분산과정을 가졌다. 10,000 rpm 조건으로 호모게나이저를 이용하여 5분간 교반과정을 가졌다. MGF/P액이 확보된 다음 3액형 믹스진에 1:1:1의 중량으로 수지를 삽입한다. 이후 3 kgf/cm² 압으로 금형에 MGF/p-DCPD 수지를 주입하여 복합재료 시편을 제조한다. 성형 온도는 80도이며, 가압조건은 15 psi, 성형시간은 300초로 설정하였다. 성형된 MGF/p-DCPD는 ASTM D638과 D790 조건에 맞춰 시편을 제작하고 각각 5개의 시편을 제작해서 UTM을 이용한 기계적 평가를 실시하였다. 인장실험을 통해 생성된 시편의 파단면을 FE-SEM를 통해 확인하여 MGF와 p-DCPD간의 계면 친화도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고농도 표면처리 희석액 농도에 따른 MGF 상태 분석

Fig. 2는 고농도로 희석된 표면처리액의 농도에 따른 MGF 표면처리 후 상태 사진이다. 그림과 같이 표면처리 희석액의 농도에 따라 MGF 입자의 응집이 크게 차이남을 확인하였다. 100:0.1과 100:0.2 정도의 표면처리 농도 조건에서는 MGF의 응집이 소량 존재하지만, 이후의 비율에서는 MGF가 돌과 같이 응집되는 결과를 확인하였다. 고농도 표면처리 희석액이 MGF 표면에 흡착되고도 자체적으로 사일렌끼리 반응을 진행시켰기 때문이다. 사일렌끼리의 자체 반응으로 MGF간의 응집이 크게 형성되고 이러한 문제 때문에

최적의 MGF 표면처리 농도가 중요하였다.

Fig. 3과 같이 MGF/p-DCPD를 제작해 보았다. 고농도 표면처리 희석액의 농도에 따라 MGF/p-DCPD 시편을 제작할 경우 복합재료 내부에 존재하는 응집정도에 대한 차이가 존재하였다. 고농도 표면처리 희석액의 농도를 높여 MGF를 표면처리할 경우 우선 기지 내에서 강화재의 분산이 큰 문제가 되었다. Fig. 3(d)와 같이 MGF의 응집체를 육안으로도 확인이 가능하며, 이러한 MGF 응집구간은 응력집중 구간을 복합재료 내에서 형성시키기 때문에 문제가 되었다. 100:0.1과 100:0.2의 표면처리 농도 조건에서는 일반 p-DCPD

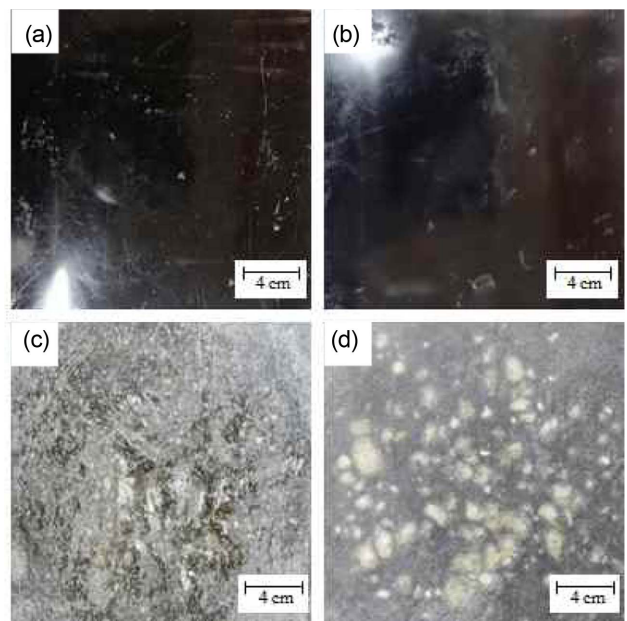


Fig. 3. Photo of surface treated MGF/p-DCPD composites with different diluted silane concentration: (a) 100:0.1, (b) 100:0.2, (c) 100:0.5, and (d) 100:1

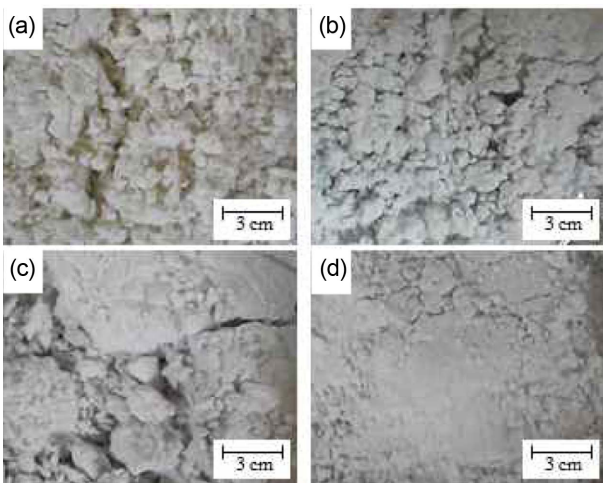


Fig. 2. Photo of surface treated MGF with different diluted silane concentration:(a) 100:0.1, (b) 100:0.2, (c) 100:0.5, and (d) 100:1

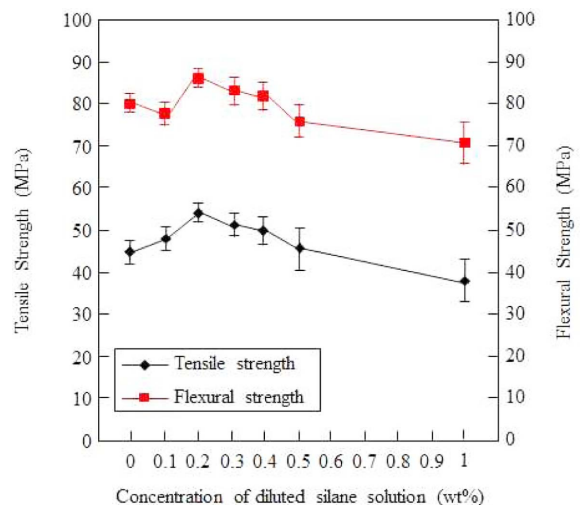


Fig. 4. Mechanical property of MGF/p-DCPD with different concentration of diluted silane solution

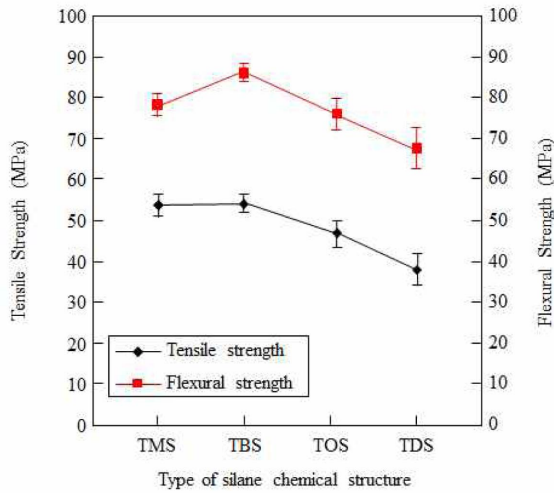


Fig. 5. Mechanical property of MGF/p-DCPD with different alkyl chain length

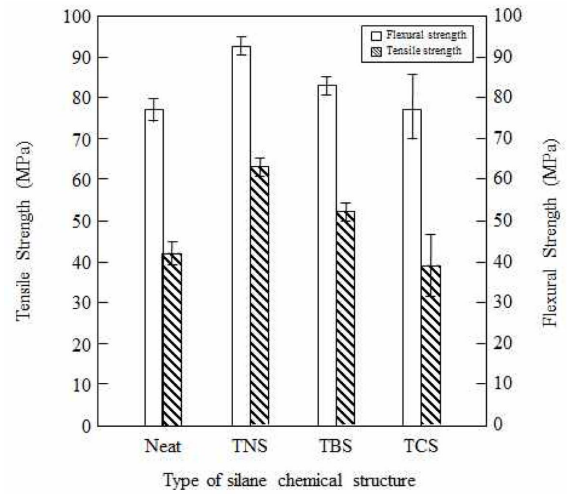


Fig. 6. Mechanical property of MGF/p-DCPD with different silane condition

수지의 상태와 유사한 성형 상태를 나타내었다. 즉 MGF 표면처리를 시도할 경우 고농도 표면처리 희석액의 농도에 따라 복합재료 내 MGF의 분산도에 영향을 주었다. 최적의 MGF 표면처리 농도 조건은 강화제와 고농도 표면처리 희석액 간에 100:0.2 조건이 적합하였다.

Fig. 4는 표면처리 농도를 다르게 한 MGF를 이용하여 MGF/p-DCPD 복합재료에 대한 인장, 굽곡 실험을 진행한 결과이다. 100:0.2로 MGF 표면처리를 한 것이 가장 효과적이었으며, 사일렌 농도가 높을수록 기계적 강도는 떨어졌다. 이러한 이유는 사일렌의 농도가 커질수록 MGF 표면에 사일렌 층이 두껍게 형성되어 계면결합력을 높이기 위한 작용기의 역할 보다 강도가 약한 사일렌 층이 MGF와 기지 사이에 형성되면서 불안정한 상태를 나타내었기 때문이다. 또한 Fig. 3에서 확인했듯이 MGF가 응집되는 문제가 있었기 때문에 100:0.2 조건이 최적의 표면처리 농도이었다.

3.2 알킬 길이에 따른 표면처리 조성이 MGF/p-DCPD 복합재료의 강도에 미치는 영향

MGF 표면처리를 시도하는데 있어서 사일렌의 화학적 조성이 복합재료의 특성에 미치는 영향을 분석하기 위해 TMS, TBS, TOS와 TDS 4종류로 표면처리한 MGF를 확보하였다. 사일렌의 화학구조의 길이변화에 따른 MGF/p-DCPD 복합재료의 영향을 분석하였다.

Fig. 5는 사일렌의 화학 작용기 차이에 따른 MGF/p-DCPD 복합재료의 인장과 굽힘강도를 측정된 결과이다. 그림에서 처럼 표면처리를 위해 적용한 사일렌의 종류에 따른 복합재료의 강도변화가 확인되었다. 사일렌의 구조가 부틸기 이상으로 증가될 경우 기지와 MGF간 계면이 불안정해지기 때문에 복합재료의 강도가 저하되는 결과를 나타내었다. 또한 TBS와 TMS의 표면처리 조건에서는 복합재료의

강도가 일반 p-DCPD에 비해 10% 정도 개선되기 때문에 표면처리의 효과라고 설명할 수 있다. 하지만 표면처리를 시도하기 위해 사용되는 화학적 구조가 크거나, 길이가 길어질 경우 표면처리 효과는 낮았으며, 기지와 강화제간의 계면 불안정 상태를 나타내었다. MGF와 같은 마이크로 단위의 강화제 일 경우도 입자간의 적절한 간격이 유지되어야 최적의 강화효과를 나타냄을 확인하였다.

3.3 표면처리제의 종류에 따른 MGF/p-DCPD 복합재료의 특성 정리

Fig. 6은 MGF 표면의 화학적 조성을 다르게 하였을 경우 확인되는 MGF/p-DCPD의 복합재료 강도 변화를 정리한 결과이다. MGF를 강화제로 사용한 MGF/p-DCPD 복합재료에 모든 조성에 비해 노보넨 표면처리 조건이 가장 최적의 강도를 나타내었다.

이중결합이 존재하는 사이클로hex산의 형태를 가지는 TCS의 경우 물성에 대한 저하가 확인되었다. 초기의 실험 구성을 할 때 기지재료의 촉매 반응과 개환중합에 의해 MGF의 표면에서 TCS는 기지와 강한 결합력을 유도할 것으로 예상하였다. 하지만 MGF/p-DCPD를 제작하여 강도 평가를 하였을 경우 가장 낮은 강도 특성과 불안정한 강도 편차를 확인하였다. 이는 p-DCPD와 사이클로hex산의 반응이 이루어지지 못하고 새로운 결합을 유도하지 못했기 때문이라고 설명할 수 있다. 또한 MGF의 응집이 크게 발생되었다는 점에서 MGF 표면에 사일렌 화학적 작용기가 자가 반응을 시도하여 기지재료와 새로운 계면을 형성시키지 않고, 독자적으로 사일렌 층간의 반응을 형성시켰다고 예상할 수 있었다.

그에 반해 화학적 구조가 기지재료와 동일한 노보넨 작용기가 표면에 형성되어 있을 경우 초기의 실험 구성과 동

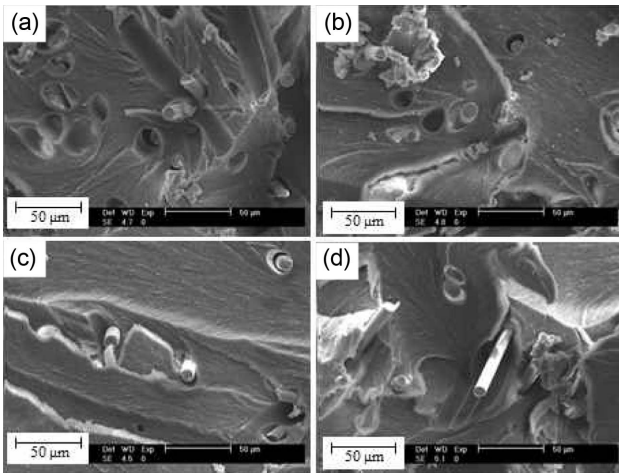


Fig. 7. Fracture surface of MGF/p-DCPD composites with different silane condition: (a) Neat MGF/p-DCPD, (b) TCS treated MGF/p-DCPD, (c) TOS treated MGF/p-DCPD, and (d) TNS treated MGF/p-DCPD

일하게 p-DCPD와 MGF 표면의 TNS와 반응이 일어났기 때문에 복합재료의 강도 개선의 특성을 나타내었다. 디사이클로펜타디엔이 보유하고 있는 노보넨기와 첨가제로 함유된 ENB(5-Ethylidene-2-norbornene)의 구조가 TNS의 작용기 모습과 유사하다. 또한 화학적으로 개환반응이 이루어져서 새로운 결합을 이루어내기 용이한 구조를 가진다. 따라서 복합재료의 강도가 증가되었다고 설명할 수 있다.

Fig. 7은 인장실험을 통해 확인한 MGF/p-DCPD의 파단면을 FE-SEM으로 확인한 결과이다. MGF가 파단면에서 존재하고 있는 평가를 통해서 섬유와 수지간 계면 상태를 예측해 볼 수 있다. 우선 아무런 처리를 하지 않은 MGF를 넣은 경우 Fig. 7(a)와 같이 섬유가 뿔뿔히 흔적이 다수 보이며, 섬유와 수지간의 결합 부위에서 대부분 빈공간이 형성됨을 확인할 수 있었다. 이러한 점을 통해 일반적으로 MGF와 p-DCPD간에 계면친화도가 떨어지는 조합임을 확인하였다. Fig. 7(b)와 (c)의 경우 시편의 파단이 되어도 섬유와 수지가 결합을 유지하고 있는 형상이었다. TCS를 처리한 경우가 아무런 표면처리를 하지 않은 MGF와 유사한 결과를 나타내었고 TOS가 표면처리된 조건에서 기지재료가 섬유를 잡고 있는 형상을 확인할 수 있었다. Fig. 7(d)의 결과 같이 노보넨으로 표면처리가 된 조성에서는 섬유와 기지가 강하게 잡고 있는 모습을 관찰할 수 있었다. 또한 섬유와 수지간의 계면 박리가 발생되지 않고 유지하고 있는 점에서 섬유 표면처리의 효과가 존재함을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 MGF/p-DCPD를 제조할 경우 MGF 표면 개질에 따른 복합재료의 강도변화를 관찰하였다. MGF 표

면처리 농도에 따른 변수가 복합재료의 강도에 미치는 영향을 확인하였다. 최적의 표면처리 농도 조성은 복합재료의 강도 결과를 통해 100:0.2 비율임을 확인하였다. 표면처리의 작용기의 길이가 복합재료 강도에 미치는 영향을 비교하였다. 부틸기 이하의 조건에서 최적의 MGF/p-DCPD 복합재료 강도를 확인하였다. 표면처리액의 화학적 조성에 따른 MGF/p-DCPD 복합재료의 강도 변화를 관찰하였다. 최적의 표면처리 조성은 p-DCPD와 유사한 화학적 조성을 나타내는 노보넨 타입이었다. p-DCPD 수지 내에 노보넨을 보유하고 있는 디사이클로펜타디엔과 ENB를 가지기 때문에 TNS 표면처리 조건에서 기지와 섬유간의 계면이 강화되어 복합재료의 강도가 향상되는 결과를 확인하였다.

후 기

본 연구는 민군겸용기술개발사업의 후원을 받아 진행한 연구 결과입니다. 연구에 대한 후원으로 수행했습니다. 저자 중 신평수, 김종현은 BK-21 Plus 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Abadie, M.J., Dimonie, M., Couve, C., and Dragutan, V., "New Catalysts for Linear Polydicyclopentadiene Synthesis," *European Polymer Journal*, Vol. 36, 2000, pp. 1213-1219.
2. Lyapkow, A.A., Gvozdkov, E.L., Tarakanovskat, A.N., Tarnovskaya, O.D., and Yakovleva, Y.S., "Oxidation and Structuring of Polydicyclopentadiene Thin Layers," *XV International Scientific Conference*, 2014, pp. 223-228.
3. Jeong, W., and Kessler, M.R., "Toughness Enhancement in ROMP Functionalized Carbon Nanotube/ Polydicyclopentadiene Composites," *Chemical Materials*, Vol. 20, 2008, pp. 7060-7068.
4. Dacidson, T.A., and Wagener, K.B., "The Polymerization of Dicyclopentadiene: An Investigation of Mechanism," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 133, 1998, pp. 67-74.
5. Hine, P.J., Leejarkpai, T., Khosravi, E., Duckett, R.A., and Feast, W.J., "Structure Property Relationships in Linear and Cross-Linked Poly(imidonorbornenes) Prepared Using Ring Opening Metathesis Polymerisation (ROMP)," *Polymer*, Vol. 42, 2001, pp. 9413-9422.
6. Pan, B., Zhao, J., Zhang, Y., and Zhang, Y., "Dry Sliding Behaviors of Polydicyclopentadiene under Elevated Sliding Velocity," *IERI Procedia*, 2012, pp. 19-24.
7. Guadagno, L., Longo, P., Raimondo, M., Naddeo, C., Mariconda, A., Vittoria, V., Iannuzzo, G., and Russo, S., "Use of Hoveyda-Grubbs' Second Generation Catalyst in Self-Healing Epoxy Mixtures," *Composites Parts: B*, Vol. 42, 2011, pp. 296-301.
8. 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 Net-

- works: Ultrahigh Strain Rate Response in Polydicyclopentadiene,” *Composites Science and Technology*, Vol. 114, 2015, pp. 17-25.
9. Vallons, K.A.M., Drozdak, R., Charret, M., and Lomov, S.V., “Exploratory Study on the Behaviour of Glass/p-DCPD Composites”, 20th International Conference on Composite Materials, Copenhagen, 2015.
 10. Xia, S., Jong, K.L., and Michael, R.K., “Poly-Dicyclopentadiene-Wollastonite Composites Toward Structural Applications,” *Journal of Composites Materials*, Vol. 48, 2013, pp. 2023-2031.
 11. Yang, D., Huang, W., Yu, J., Jiang, J., Zhang, L., and Xie, M., Wang, Z.J., Kong, J., Lee, W.I., Park, J.G., and Park, J.M., “A Novel Shape Memory Polynorbornene Functionalized with Poly(3-caprolactone) Side Chain and Cyano Group Through Ring-Opening Metathesis Polymerization,” *Polymer*, Vol. 51, 2010, pp. 5100-5106.
 12. Hu, Y., Lang, A.W., Li, X., and Nutt, S.R., “Hygrothermal Aging Effects on Fatigue of Glass Fiber/Polydicyclopentadiene Composites,” *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 110, 2014, pp. 464-472.