

S-RIM을 이용한 Glass Fiber Chopped Strand Mat 강화 p-DCPD 복합재료 제작 및 수치해석을 통한 공정 시간 예측

유형민¹ · 엄문광¹ · 최성웅^{2†}

¹재료연구소 복합재료연구본부, ²경상대학교 기계시스템공학과

Manufacturing and Numerical Analysis of Glass Fiber Chopped Strand Mat Reinforced p-DCPD Composites Processed by S-RIM

HYEONGMIN YOO¹, MOONKWANG UM¹, SUNGWOONG CHOI^{2†}

¹Composites Research Division, Korea Institute of Materials Science (KIMS), 797 Changwon-daero, Seongsan-gu, Changwon 51508, Korea

²Department of Mechanical System Engineering, Gyeongsang National University, 38 Cheondaegukchi-gil, Tongyeong 53064, Korea

† Corresponding author :
younhulje@gnu.ac.kr

Received 11 October, 2019
Revised 10 November, 2019
Accepted 30 December, 2019

Abstract >> Dicyclopentadiene is a low viscosity resin which forms a poly-dicyclopentadiene rapidly through ring opening metathesis polymerization (ROMP). This poly-dicyclopentadiene has outstanding properties of low-temperature, water and impact resistances. Due to these advantages, military and offshore structures try to apply the DCPD composites by using liquid composite molding process. In this study, 14%, 38% volume fraction fiber glass strand mat reinforced p-DCPD composites processed by structural reaction injection molding (S-RIM) which has resin-catalyst mixing head and glass fiber preform in the mold. Additionally, S-RIM numerical analysis was conducted to predict the process time depending on fiber volume fraction and mold temperature. The process time is shorter when it has the lower fiber volume fraction or the higher mold temperature. At higher mold temperature, it is necessary to set the maximum mold temperature considering the resin curing time.

Key words : Liquid composite molding(복합재료 액상성형), Darcy's law(달시 법칙), Polymer resin flow(고분자 수지 유동)

1. 서 론

산업이 다양하게 세분화되고 고도화됨에 따라 분야별 요구하는 규제조건들이 까다로워지고 세분화된

규제를 충족시키기 위한 움직임이 계속되고 있다. 그중 소재 부품산업은 소재 경량화를 추구하고면서 에너지 절약과 환경문제를 해결할 수 있는 적극적인 방안으로 떠오르고 있다. 그리고 자원의 고갈로 인한

에너지 절약과 환경문제에 관한 규제 등은 환경 친화적인 소재의 개발로 이어지고 있다. 특히 운송수단인 항공, 철도, 선박, 자동차산업 분야에서 경량화를 포함한 환경문제에 대응하기 위한 신규 소재개발의 요구가 많아지고 있다. 관련 요구의 요지는 비용대비 고성능 제품에 대한 연구개발의 필요성을 넘어서 에너지소비 및 환경문제를 아우르는 산업 환경 변화적 소재개발을 요구하고 있다는 점이다. 이러한 움직임에 부합되는 연구개발이 복합재료 분야에서 다양하게 이루어지고 있다. 특히 고강도, 경량화가 필요한 민·군수 분야에 고분자 수지를 이용한 복합재료를 적용함으로써 관련된 요구에 부합하려는 노력이 계속되고 있다.

복합재료 제조 공정 중 액상성형공정(liquid composite molding, LCM)은 몰드 내에 섬유를 프리폼(preform)하고 수지를 주입하여 제품을 성형하는 방법으로 복잡한 형상의 제품을 효율적으로 만들 수 있는 공정이다. 액상성형공정은 생산비용의 강점이 우수하여 관련 공정을 통한 다양한 복합재료 제조 공정연구가 광범위하게 진행되고 있다¹⁻³⁾.

복합재료 액상성형공정에서 열경화성 수지 중 하나인 디사이클로펜타디엔(dicyclopentadiene, DCPD) 수지는 낮은 점도의 모노머 상태로 몰드에 주입될 수 있고, 루테늄계 촉매와 반응하여 개환 복분해 중합반응(ring opening metathesis polymerization, ROMP)을 거쳐 그물 구조의 폴리디사이클로펜타디엔(p-DCPD)을 형성하는데, 이렇게 형성된 p-DCPD는 내한성, 내충격성이 뛰어나 이를 이용하여 제작된 복합재료가 자동차 범퍼, 중장비 바디 등에 활용되고 있다^{4,6)}. 일반적인 공정에서 수지는 반응이 일어나기 전 몰드 내 섬유에 함침이 완료되지만 경화가 일어나기 전 모노머 상태에서도 DCPD 수지는 온도에 따라 점도가 변한다. 이러한 점도 변화는 공정시간에 영향을 미치게 되고, 프리폼 섬유 부피분율 등의 공정변수 또한 수지 유동 속도에 영향을 미쳐 서로 다른 공정 결과를 보이게 된다⁷⁾. 따라서 DCPD 수지 분석과 유동해석을 통해 복합재료를 효율적으로 제작할 수 있는 액상성형공정 최적화 연구가 필요하다.

본 연구에서는 복합재료 액상성형공정 중의 하나인 structural reaction injection molding (S-RIM) 공정을 이용하여 glass fiber chopped strand mat 강화 DCPD 수지 복합재료를 제작하였고, 수치해석을 통해 몰드 온도, 섬유 체적률에 따른 공정 시간을 예측하고자 하였다.

2. 기본 이론

2.1 다공성 매질에서의 유동

섬유가 프리폼 되어있는 부분을 다공성 매질이라고 볼 수 있고, 일반적으로 다공성 매질 유동에 적용되는 Darcy's law는 아래와 같다.

$$Q = -\frac{K}{\mu} A \frac{\Delta p}{L} \quad (1)$$

$$v = \frac{Q}{A} = -\frac{K}{\mu} \frac{\Delta p}{L} \quad (2)$$

식 (1), (2)에서 Q , v 는 유체의 유량과 속도를 나타내고, A 는 유동이 통과하는 수직방향 단면적, L , Δp , μ , K 는 각각 두 지점 사이의 거리, 압력편차, 점도, 투과성 계수를 나타낸다.

2.2 기타 지배방정식

비압축성 유체의 유동은 아래와 같이 연속 방정식(continuity equation)과 나비에-스토크스 방정식(navier-stokes equation)으로 나타낼 수 있다.

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (3)$$

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -\nabla p + \rho g + \mu \nabla^2 u \quad (4)$$

식 (3), (4)에서 ρ , μ 는 유체의 밀도와 점도, p 는 압력, u , g 는 각각 속도 벡터와 중력가속도 벡터를 나타낸다. 몰드 온도에 따른 유체의 온도 변화를 모

사하기 위하여 에너지 보존 식(energy equation)을 사용하였으며, 그 식은 아래와 같다.

$$(5) \rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (k \nabla T) + \Phi$$

식 (5)에서 C_p 는 정압비열, T 는 온도, k 와 Φ 는 각각 열전도도, 점성소실 함수를 나타낸다.

3. 실험 및 해석

3.1 실험 재료

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 사용된 Glass fiber chopped strand mat은 오웬스 코닝사의 M723 (L: 50 mm, W: 450 g/m²)이 사용되었고, DCPD 수지는 Sigma-Aldrich Korea 사의 454338 (contains BHT) 제품이 사용되었다. 또한 DCPD 수지 중합반응을 위해 Sigma-Aldrich Korea 사의 루테튬계 촉매인 Grubbs 2nd catalyst를 사용하였다. Grubbs 2nd catalyst는 갈색 파우더 형태로, 반응성이 좋고 대기 중에서 안정적이라고 알려져 있어 실험실 스케일에서 많이 사용되는 촉매이다⁸⁾.

3.2 실험 방법

섬유를 미리 몰드(150 mm×120 mm×3 mm) 내에



Fig. 1. Glass strand mat (left), DCPD resin and Grubbs 2nd catalyst (right)

프리폼 한 후 수지와 촉매를 주입하여 제품을 성형하는 S-RIM 공정을 이용해 GF/p-DCPD 복합재료를 제작하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 수지와 촉매는 가운데 용기에서 만나 섞이게 되고 몰드 내로 주입되어 성형된다. 혼합되는 용기는 heating tape으로 둘러 쌓여있고, 이를 통해 용기는 DCPD 수지의 녹는 점(33°C) 이상으로 유지된다. 수지와 촉매가 이동하는 관에도 heating tape으로 온도를 유지하였으며 몰드 또한 heater를 삽입하고 온도 컨트롤러에 연결하여 40-150°C까지 제어가 가능하도록 설계하였다. 수지와 촉매의 반응 안정성을 위해 각 용기의 공기를 제거하고 질소를 충전하여 질소 분위기 하에 실험을 진행하였으며, 몰드는 진공펌프를 이용하여 진공상태로 유지하였다. 질소 탱크를 이용하여 수지 주입 압력을 조절하였고, 본 실험에서는 수지와 촉매를 1 bar의 압력으로 수지 녹는점(33°C) 이상의 온도로 설정된 몰드에 주입하였다. Glass fiber Chopped strand mat 양을 조절하여 부피분율 14%와 38% 경우에 대해 각각 시편을 제작하였다.

또한, 경화가 일어나기 전 DCPD 수지의 온도에 따른 점도변화를 알아보기 위해 vibrating type 점도계를 사용하였고, 35°C부터 75°C까지 측정하여 나타내었다.

3.3 해석 방법

Fig. 3과 같이 실제 몰드 형상과 크기에 맞추어 S-RIM 해석 모델링을 진행하였다. 형상에서 glass fi-

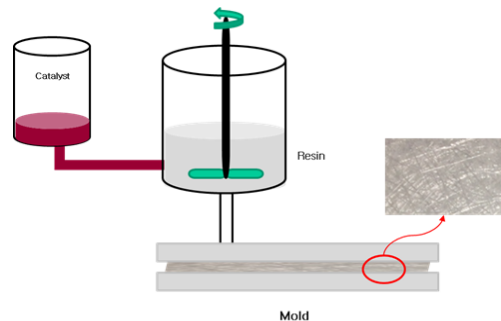


Fig. 2. Schematic of S-RIM process

ber chopped strand mat이 프리폼 되는 부분은 porous zone으로 나타내고 다공성 매질을 모사하여 식 (2)를 적용하였다. 수지의 온도에 따른 점도는 exponential 함수^{9,10)}를 사용하여 실험값을 curve fitting한 결과를 사용하였다. 부피분율에 따른 glass fiber chopped strand mat의 투과성 계수는 문헌값¹¹⁾을 사용하였고, 실험에서와 동일하게 섬유 부피분율 14%, 38% 두 가지 경우에 대하여 해석을 수행하였다. 또한 몰드 온도에 따른 S-RIM 공정 시간 변화를 알아보기 위해 모델 벽면 온도를 일정하게 유지시키고 해석을 수행하였고, 50°C, 70°C, 100°C 세 가지 몰드 온도에 대하여 각각 해석을 진행하였다. 해석 후처리 작업에서는 수지가 격자에 70% 이상 존재할 때 붉은색으로 표시하여 수지 유동 양상을 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1 수지 점도

DCPD 수지의 점도를 35°C부터 75°C까지 5°C 간격으로 측정하여 그 값을 Fig. 4에 나타내었다. 경화 반응이 일어나기 전 DCPD 수지는 온도가 증가할수록 점도가 낮아지는 경향을 보였고, 실험값을 exponential 함수로 curve fitting 하여 계수들을 구하였다. 구해진 점도 식을 실험값 위에 나타내보면 실험값과 잘 일치하는 것을 알 수 있었고, 이 식을 해석에 적용하여 온도에 따른 수지 점도변화를 모사하였다.

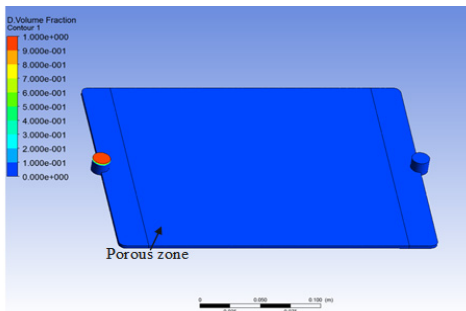


Fig. 3. Numerical simulation of DCPD resin flow with porous zone

4.2 섬유 부피분율

유리섬유 부피분율 14%, 38%에 대한 실험 및 해석 결과를 Figs. 5, 6에 나타내었다. S-RIM 실험에서 섬유 부피분율 14%, 38% 두 가지 경우 모두 DCPD 수지가 섬유에 잘 함침되어 시편이 제작되었고 각 공정시간은 해석 결과와 함께 Fig. 7에 나타내었다. 해석 결과, 수지가 98% 이상 몰드에 채워지는 시간은 각각 9초, 19초로 섬유 부피분율이 높을수록 공정 시간이 길어짐을 알 수 있었고, 이는 육안으로 관찰한 실제 공정시간 7초, 18초와 비교하였을 때도 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

4.3 몰드 온도

몰드 온도 50°C, 70°C, 100°C 3가지 경우에 대해서 각각 해석을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 8에 나타내

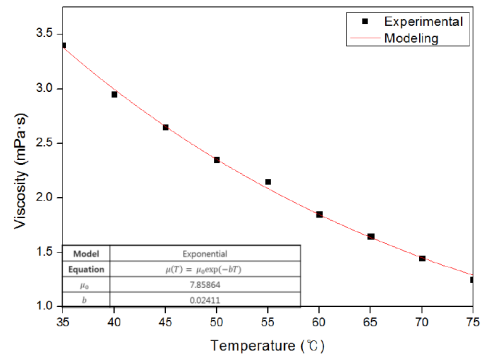


Fig. 4. Viscosity change of DCPD resin according to the temperature

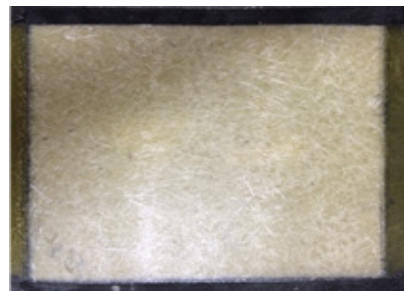


Fig. 5. Fully impregnated GF/p-DCPD composites specimen

었다. 온도에 따른 공정 시간 비교를 목적으로 해석 시간을 줄이기 위하여 몰드 측면 형상의 2차원 해석을 수행하였으며, 동일 시간에서 몰드 내 수지 이동 양상을 나타내었다. 해석 결과, 몰드 온도가 높아질수록 몰드 내 DCPD 수지의 접도가 낮아져 공정시간이 줄어드는 것을 알 수 있다. 또한, S-RIM에서 수지의 온도는 경화반응이 시작되기 전까지의 시간을 결정짓는 변수이므로 수지가 몰드 끝단에 도달하였을 때 즉, 주입이 완료되었을 때의 수지 온도를 Fig. 9에 나타내었고, 몰드 끝단에 가까울수록, 몰드 온도가 높아질수록 수지 온도가 높게 형성됨을 알 수 있다.

5. 결론

강화재 분산도, 생산속도 측면에서 장점을 가지고

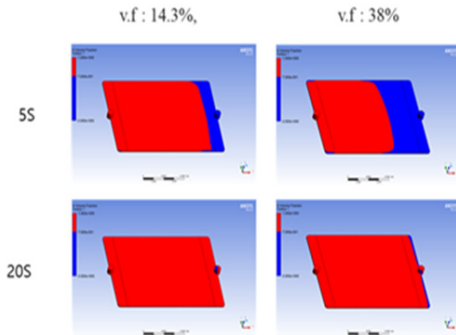


Fig. 6. Numerical simulation of DCPD resin flow for different fiber volume fraction

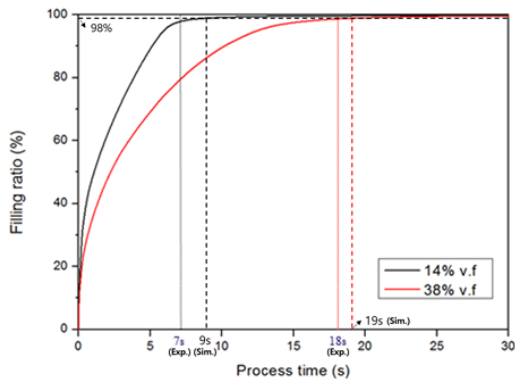


Fig. 7. Filling ratio for different fiber volume fraction

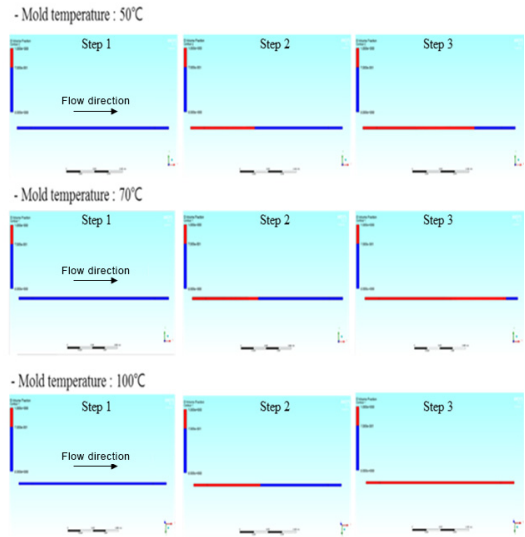


Fig. 8. Numerical simulation S-RIM process with different mold temperature

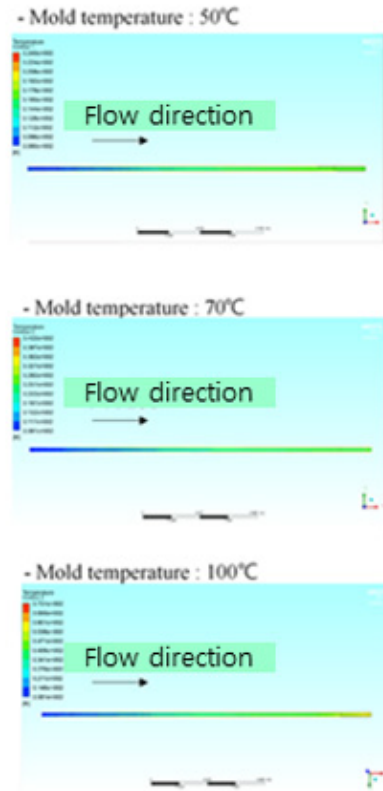


Fig. 9. Temperature distribution of DCPD resin with different mold temperature

있는 S-RIM 공정을 이용하여 서로 다른 부피분율의 Glass fiber chopped strand mat 강화 DCPD 복합재료를 제작하고, 이를 모델링하여 공정 해석을 수행하였다. DCPD 수지의 낮은 점성 특성으로 두 가지 부피분율 모두 20초 내에 공정을 완료할 수 있었고, 섬유분율이 높을수록 porous zone의 투과성계수가 커져 공정시간이 길어졌으며 이는 해석 결과와도 일치하였다.

공정 최적화를 위하여 몰드 온도에 따른 S-RIM 공정시간을 예측해 보았고 몰드 온도가 높아질수록 몰드 내 수지 점도가 낮아져 공정시간이 짧아지는 것을 알 수 있었다. 그러나 DCPD 수지는 80°C 이상에서 10초 내에 경화가 진행되는 것으로 알려져 있어^{1,2)} 해석 결과에서 알 수 있듯이 높은 몰드 온도(>100°C)에서는 목표 공정이 끝나기 전에 몰드 끝단에서 수지가 경화되는 문제가 발생한다. 따라서 이러한 복합재료 액상성형공정에서 DCPD 수지의 경화 특성을 고려하여 몰드 최적온도의 설정이 필요할 것으로 보인다.

후 기

본 논문은 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 사회맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업의 연구결과이며 관련 지원으로 수행되었습니다.

References

1. H. M. Yoo, D. J. Kwon, J. M. Park, S. H. Yum, and W. I. Lee, "Mechanical properties of norbornene-based silane treated glass fiber reinforced polydicyclopentadiene composites manufactured by the S-RIM process", *e-Polymers*, Vol. 17, No. 2, 2017, pp. 159-166, doi: <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0257>.
2. M. R. Kessler, and S. R. White, "Cure kinetics of the ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, No. 14, 2002, pp. 2373-2383, doi: <https://doi.org/10.1002/pola.10317>.
3. H. Li, Z. Wang, and B. "He, Ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene by tungsten catalysts supported on polystyrene", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 147, No. 1-2, 1999, pp. 83-88, doi: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00131-4).
4. W. Jeong, and M. R. Kessler. "Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites", *Chemistry of Materials*, Vol. 20, No. 22, 2003, pp. 7060-7068, doi: <https://doi.org/10.1021/cm8020947>.
5. C. W. Macosko. "RIM, fundamentals of reaction injection molding", Oxford University Press, USA, 1989.
6. L. J. Lee, J. M. Ottino, W. E. Ranz, and C. W. Macosko, "Impingement mixing in reaction injection molding", *Polymer Engineering & Science*, Vol. 20, No. 13, 1930, pp. 868-874, doi: <https://doi.org/10.1002/pen.760201306>.
7. H. M. Yoo, J. H. Jeon, M. X. Li, W. I. Lee, and S. W. Choi, "Analysis of curing behavior of endo-dicyclopentadiene using different amounts of decelerator solution", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 161, 2019, pp. 439-454, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.068>.
8. X. Liu, X. Sheng, J. K. Lee, M. R. Kessler, and J. S. Kim, "Rheokinetic evaluation of self-healing agents polymerized by Grubbs catalyst embedded in various thermosetting systems", *Composites Science and Technology*, Vol. 69, No. 13, 2009, pp. 2102-2107, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.08.024>.
9. R.S Spencer and R.E Dillon. "The viscous flow of molten polystyrene", *Journal of colloid science*, Vol. 3, No. 2, 1948, pp. 163-180, doi: [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(48\)90066-X](https://doi.org/10.1016/0095-8522(48)90066-X).
10. D. Nichetti, and I. Manas-Zloczower, "Viscosity model for polydisperse polymer melts", *Journal of rheology*, Vol. 42, No. 4, 1998, pp. 951-969, doi: <https://doi.org/10.1122/1.550908>.
11. E. Rodriguez, F. Giacomelli, and A. Vazquez, "Permeability-Porosity Relationship in RTM for Different Fiberglass and Natural Reinforcements", *Journal of Composite Materials*, Vol. 38, No. 3, 2004, pp. 259-268, doi: <https://doi.org/10.1177/0021998304039269>.