

Ethylidene Norbornene/*endo*-Dicyclopentadiene 블렌드의 경화 거동 및 인장 특성

정종기 · 최정화 · 양 광 · 박종문 · 김동학 · 김성길 · 이종근 · 오명훈* · 김봉석** · 방대석†
금오공과대학교 에너지융합소재공학부, *금오공과대학교 신소재시스템공학부, **씽크루트
(2015년 1월 28일 접수, 2015년 2월 10일 수정, 2015년 2월 10일 채택)

Cure Behavior and Tensile Properties of Ethylidene Norbornene/*endo*-Dicyclopentadiene Blends

Jong Ki Jung, Jung Hwa Choi, Guang Yang, Jongmoon Park, Donghak Kim, Seonggil Kim,
Jong Keun Lee, Myung-Hoon Oh*, Bongsuk Kim**, and Daesuk Bang†

School of Energy and Integrated Materials Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
61 Daehak-ro, Gumi 730-701, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
61 Daehak-ro, Gumi 730-701, Korea

**Thinker Route Co., LTD, Gumi Electronics & Information Technology Research Institute,
Cheomdangieop 1-ro 17, Sandong-myeon, Gumi 730-853, Korea

(Received January 28, 2015; Revised February 10, 2015; Accepted February 10, 2015)

초록: Ethylidene norbornene(ENB)과 *endo*-dicyclopentadiene(*endo*-DCPD) 블렌드를 1st generation과 2nd generation Grubbs 촉매 하에서 ring-opening metathesis polymerization(ROMP)으로 제조하였다. ROMP 과정을 이해하기 위하여 시차주사열분석기(DSC)로 동적 발열거동을 분석하였으며, 반응 후 만능시험기(UTM)로 인장특성을 조사하였다. 반응속도는 *endo*-DCPD의 양이 적을수록 그리고 2nd generation 촉매 하에서 더 빨라졌다. 또한 *endo*-DCPD를 첨가할수록 그리고 1st generation 촉매 시스템에서 인장탄성률과 강도는 더 높은 값을 보였으나 강인성은 감소하였다. 이와 같은 인장특성의 변화를 젤 분율 측정과 파단면 관찰을 통하여 자세히 설명하였다.

Abstract: Ethylidene norbornene (ENB) and its blends with *endo*-dicyclopentadiene (*endo*-DCPD) were prepared and reacted via the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) reaction with the 1st and 2nd generation Grubbs' catalysts. Dynamic exothermic behaviors during ROMP and tensile properties after ROMP were evaluated using a differential scanning calorimeter (DSC) and a universal testing machine (UTM) for the samples, respectively. It revealed that the ROMP rate was accelerated with the less contents of *endo*-DCPD and under the 2nd generation catalyst. Also, the addition of *endo*-DCPD and the 1st generation catalyst resulted in higher tensile modulus and strength but lower toughness. Gel fraction measurement and fracture surface observation were made to understand the tensile properties.

Keywords: ethylidene norbornene, *endo*-dicyclopentadiene, blend, DSC, UTM.

서 론

개환복분해중합(ROMP, ring opening metathesis polymerization)은 고리 알켄(cyclic alkene)류 단량체로부터 다양한 고분자 물질을 합성할 수 있는 매우 효과적인 반응으로 알려져 있다.¹⁻³ 이 ROMP 반응은 낮은 점도와 높은 반응성이 필요한

수지충전성형(RTM, resin transfer molding)과 반응사출성형(RIM, reaction injection molding)에 많이 적용되고 있으며,^{4,5} 최근에는 소재가 손상을 입었을 때 외부의 도움 없이 스스로 물성을 회복할 수 있게 하는 자가치료(self-healing) 기법에서 치료 물질로의 적용에 대한 연구가 진행되고 있다.⁶

대표적으로 ROMP 반응에 의해 높은 탄성률, 우수한 강인성, 낮은 유전율, 낮은 수분흡수율 등의 우수한 열적·기계적 특성을 나타내는 *endo*-dicyclopentadiene(*endo*-DCPD)은 분자 내에 노르보넨(norbornene)과 사이클로펜텐(cyclopentene)의 결합 구조를 가지는 열경화성 수지로 산업 전반에 활용되

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dsbang@kumoh.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

고 있다.⁷⁻⁹ *Endo*-DCPD는 촉매 하에서 노르보넨 그룹과 사이클로펜텐 그룹의 ROMP 반응으로 선형 구조 또는 네트워크 구조를 가지게 된다.¹⁰⁻¹² 네트워크 구조의 형성은 노르보넨 부분의 이중결합이 열리면서 분자량이 지속적으로 증가하게 되고 그 다음, 사이클로펜텐 부분의 이중결합이 열리면서 가교가 형성되어 네트워크 구조를 가지된다. 사이클로펜텐 부분의 이중결합이 열리지 않고 노르보넨 부분의 이중결합만이 열리면서 연결되면 선형 구조를 형성하게 된다.

일반적으로 ROMP 반응으로 형성된 경화물의 특성은 사용한 촉매시스템에 의해 결정된다.⁷ *Endo*-DCPD의 ROMP 반응에 사용되는 촉매의 종류는 루테늄(RU)을¹³ 비롯하여 텅스텐(W),¹⁴ 몰리브덴(MO)^{14,15} 등의 금속을 기반으로 한 착물(complex)이 알려져 있다. 루테늄 기반 촉매는 대기 중에서 *endo*-DCPD의 중합이 가능하며 몰리브덴 기반 촉매보다 물성이 향상되지만 가격이 매우 비싸다는 단점이 있다. 텅스텐 기반 촉매의 경우는 열적·기계적 물성이 우수하지만, 단독으로 사용될 때 극성기를 가지는 단량체가 촉매의 활성을 저하시키므로 중합에 어려움이 있다. 또한 몰리브덴 기반 촉매는 이러한 활성의 저하를 극복하기 위하여 개발되었으나 가격이 비싸고 물성이 다소 감소하는 경향을 보인다.

ROMP 반응을 위한 여러 가지 종류의 촉매 중 루테늄 기반의 Grubbs 촉매는 중성 리간드의 특성에 따라 두 종류로 나누어진다. 처음으로 개발된 L2X2Ru=CHR 착물(여기서 L은 포스핀 리간드)의 1st generation과 (L)(L')X2Ru=CHR 착물(여기서 L은 포스핀 리간드이며 L'은 포화 헤테로 고리 카르벤 혹은 NHC 리간드)의 2nd generation이 알려져 있다. 1st generation Grubbs 촉매는 다양한 작용기에 대한 우수한 저항성과 효과적인 반응 촉진 특성을 가지고 있다.¹⁶ 그러나 acetonitrile, dimethyl sulfoxide, dimethyl formamide와 같은 용매와 1차 아민기 등에 의한 촉매 활성의 저하로 적용에 한계를 보인다. 2nd generation Grubbs 촉매는 1st generation에 비해 더욱 다양한 작용기, 용매 등에 대한 저항성 뿐만 아니라 반응 활성이 매우 우수하며 취급이 용이한 것으로 알려져 있다.¹⁷

Endo-DCPD의 경우 루테늄을 기반으로 한 Grubbs 촉매 하에서 ROMP 반응에 의해 네트워크 구조를 형성하며 열적·기계적 성질이 우수한 poly-DCPD를 형성하는 것으로 알려져 있다.¹⁸ 그러나 *endo*-DCPD는 10~15 °C의 구간에서 용융되며, Grubbs 촉매 하에서 느린 반응속도로 인해 많은 함량의 촉매를 필요로 하는 단점이 있어 개선이 필요하다. 현재 많은 연구가 진행되고 있는 ROMP 반응 단량체로 ethylidene norbornene(ENB)를 들 수 있다. 이 물질은 -80 °C의 매우 낮은 용융 온도를 가지고 있으며, 소량의 촉매에서도 *endo*-DCPD보다 훨씬 더 빠른 ROMP 반응이 진행되고 노르보넨 그룹의 ROMP 반응에 의해 선형고분자가 형성되는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁻²² 그러나 ENB는 반응속도가 빠른 반면 ROMP

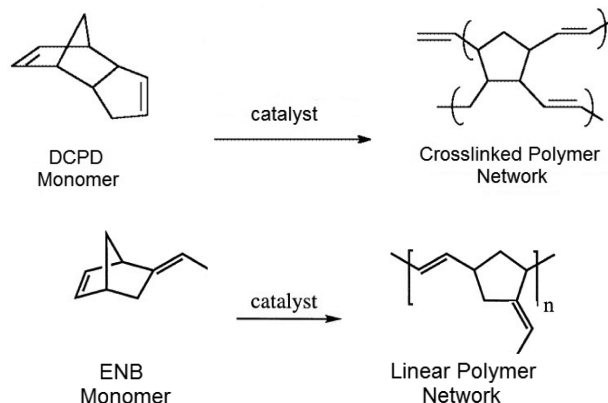


Figure 1. ROMP schemes of *endo*-dicyclopentadiene (*endo*-DCPD) and 5-ethylidene-2-norbornene (ENB).

를 통해 얻어진 poly-ENB는 poly-DCPD보다 낮은 열적·기계적 특성 및 유리전이온도를 나타내는 것으로 알려져 있으며, 따라서 *endo*-DCPD에 ENB를 블렌딩한 자가치료용 물질에 대한 연구가 수행되고 있다.²⁰⁻²²

본 연구에서는 ENB에 *endo*-DCPD를 블렌딩하여 두 가지 다른 종류의 Grubbs 촉매(1st generation, 2nd generation) 하에서 진행되는 ROMP 거동 및 경화 후 기계적 특성을 조사하였다. 이를 통하여 경화 반응거동과 기계적 특성에 미치는 *endo*-DCPD의 첨가 효과와 촉매의 효과를 분석하였다. 경화 거동은 DSC를 이용하여 조사하였으며, 경화 후에는 인장 특성을 분석하였다. 또한 젤 함량 측정과 파단면을 FE-SEM으로 관찰하여 인장 특성을 이해하고자 하였다. Figure 1에는 Grubbs 촉매 하에 *endo*-DCPD와 ENB의 ROMP 반응을 나타내었다.

실 험

시료. 본 실험에서는 5-ethylidene-2-norbornene(ENB, 99%, Sigma-Aldrich, USA)과 *endo*-dicyclopentadiene(*endo*-DCPD, 95%, Acros Organics, Belgium)의 블렌드에 Grubbs 촉매(1st 및 2nd generation, Sigma-Aldrich, USA)를 첨가하여 경화거동과 경화 후 기계적 특성을 알아보았다. Grubbs 촉매는 dichloromethane에 용해시킨 후 질소 분위기 하에서 재결정시켜 사용하였으며, 이 방법은 as-received 촉매보다 용매에 용해가 더 잘 되어 반응이 효과적으로 일어나도록 한다.^{23,24} Table 1에는 본 연구에서 사용한 촉매의 화학구조와 재결정 전과 후의 형태 변화를 나타내었다. FE-SEM으로 관찰한 재결정 전후의 촉매의 형태를 보면 재결정 후 입자가 훨씬 작은 것을 관찰할 수 있으며, 이는 단량체 내에서 촉매의 용해를 용이하게 한다. 첨가한 촉매의 함량은 ENB의 경우 0.05 phr, *endo*-DCPD를 블렌딩한 E3D1(ENB:*endo*-DCPD=3:1)은 0.1 phr을 그리고 E1D1(ENB:*endo*-DCPD=1:1)은 0.15 phr로 증가

Table 1. Morphologies of (a) As-received and (b) Recrystallized Grubbs' Catalysts and (c) Their Chemical Structures

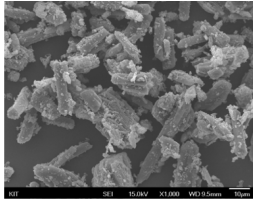

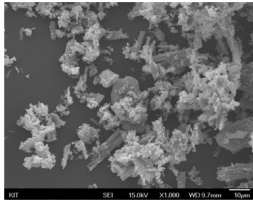
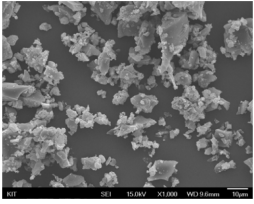
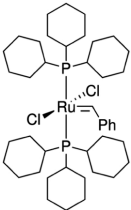
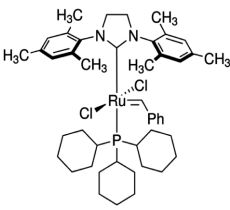
	1 st Generation catalyst	2 nd Generation catalyst
(a)		
(b)		
(c)		

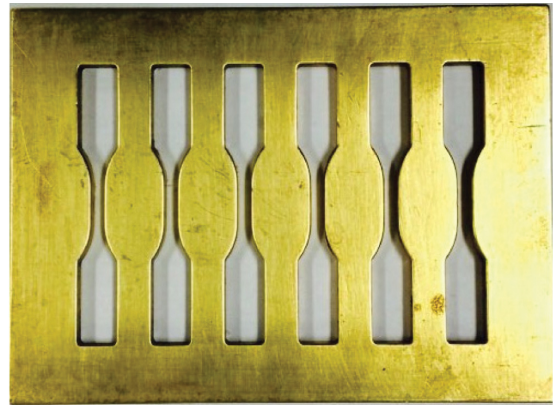
Table 2. Compositions of Samples Used in This Work

Sample	ENB	endo-DCPD	Catalyst (phr)
ENB	100	0	0.05
E3D1	75	25	0.1
E1D1	50	50	0.15

시켰다. *Endo*-DCPD의 양을 증가시키기에 따라 촉매의 양을 증가시킨 이유는 *endo*-DCPD가 반응이 느려 ENB와 동일한 양을 첨가할 경우는 제대로 반응이 진행하지 않았기 때문이다. Table 2에 본 연구에서 사용한 두 성분의 블렌딩 비율과 촉매 함량을 나타내었다.

시료는 다음과 같은 과정으로 제조하였다. 먼저 재결정 Grubbs 촉매를 준비하고, 혼합 시 반응을 방지하기 위하여 얼음물이 든 수조에 넣어 15 °C로 유지한 상태에서 단량체를 재결정 촉매가 담긴 바이알 병에 첨가하였다. 이를 마그네틱 바를 이용하여 1분 30초 동안 150 rpm에서 교반하고, 추가로 30초 동안 100 rpm에서 교반하여 균일한 용액을 준비하였다. 교반 직후에 시료는 반응의 진행을 방지하기 위하여 -80 °C의 냉동고에 급랭시켰다. 그리고 블렌드 시료의 경우는 촉매와 혼합 전 정해진 비율로 10분간 교반한 후 위와 동일한 과정으로 제조하였다.

측정 및 분석. DSC 측정: 온도 상승에 따른 경화거동을

**Figure 2.** Brass mold to produce specimens for tensile test.

알아보기 위하여 differential scanning calorimeter(DSC, DSC200 F3 Maia®, NETZSCH, Germany)를 사용하였다. 6~10 mg의 시료를 알루미늄 팬에 넣고 -50에서 250 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 가열하였다.

인장 특성: 황동으로 제작된 인장시험용 금형(Figure 2)을 Para 필름이 씌어져 있는 유리판 위에 놓고 교반된 미경화 용액을 부은 후, 건조 오븐에서 70 °C에서 2시간, 170 °C에서 1.5시간 동안 경화시켜 시험편을 제작하였다. 제작된 시험편은 표면 산화로부터 잔류물을 제거하기 위해 사포를 이용하여 표면층을 제거하였다.⁹

경화된 시험편의 인장 특성을 알아보기 위하여 만능시험기(UTM, Trapeziumx, Shimadzu, Japan)를 사용하였으며 load cell은 50 kN, cross head speed는 1 mm/min의 조건으로 측정하였다. ASTM D638-V의 규격에 준하여 제작된 동일한 시험편을 5회 이상 측정하여 인장탄성률, 인장강도, 파단신율 및 강인성 값을 산술 평균하였다.

젤 분율: 경화된 시료를 10×5×3 mm³의 사이즈로 절단한 후, 초기 무게(w_i)를 측정하고 상온에서 최대 48시간 동안 톨루엔에 넣어 둔 후, 70 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 용매를 증발시킨 후 무게(w_d)를 측정하였다. 젤 분율은 식 (1)을 이용하였다.

$$\text{Gel fraction(\%)} = \frac{w_d}{w_i} \times 100 \quad (1)$$

형태학적 분석: 인장시험 후 파단된 시험편을 전계방사형 전자주사현미경(FE-SEM(6500F), JEOL, Japan)을 이용하여 표면 모폴로지를 조사하였다. 시험편의 파단면은 SEM 측정 동안 charge dissipation을 위해 금(gold)으로 코팅하였다.

열적 저항 측정: 시료의 열안정성을 측정하기 위하여 열중량 분석기(TGA Q502, TA Instruments, USA)를 이용하여 질소 분위기로 20~600 °C의 온도 구간에서 20 °C/min의 승온 속도로 측정하였다.

결과 및 토론

동적 경화거동 분석. DSC를 이용하여 ENB와 ENB/*endo*-DCPD 블렌드에 대한 동적 경화거동을 조사하였으며 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)의 1st generation Grubbs 촉매를 사용한 시료에 대한 DSC 곡선을 보면 ROMP 반응에 의한 발열피크가 *endo*-DCPD를 첨가함에 따라 전체적으로 높은 온도 쪽으로 이동하며 피크 높이는 감소하였다. 그리고 Figure 3(b)의 2nd generation Grubbs 촉매를 사용한 경우를 보면 Figure 3(a)의 1st generation Grubbs 촉매와 마찬가지로 피크가 높은 온도로 이동하며 피크의 높이는 거의 변화가 없었다. 2nd generation Grubbs 촉매의 경우 모든 시료가 좁은 온도범위에서 반응이 급격히 진행되어 뾰족한 형태의 발열피크로 나타났다.

Table 3에는 Figure 3(a)와 (b)의 DSC 곡선으로부터 결정된 반응 시작온도(T_{onset}), 피크온도(T_p) 그리고 피크 아래의 면적으로부터 구한 발열엔탈피(ΔH)를 나타내었다. 순수 ENB를 보면 반응이 시작되는 시점인 T_{onset} 값이 1st generation 촉매의 -9.8°C 에 비해 2nd generation 촉매에서는 34.9°C 로 반응이 훨씬 높은 온도에서 나타난다. 이와 같은 현상은 *endo*-

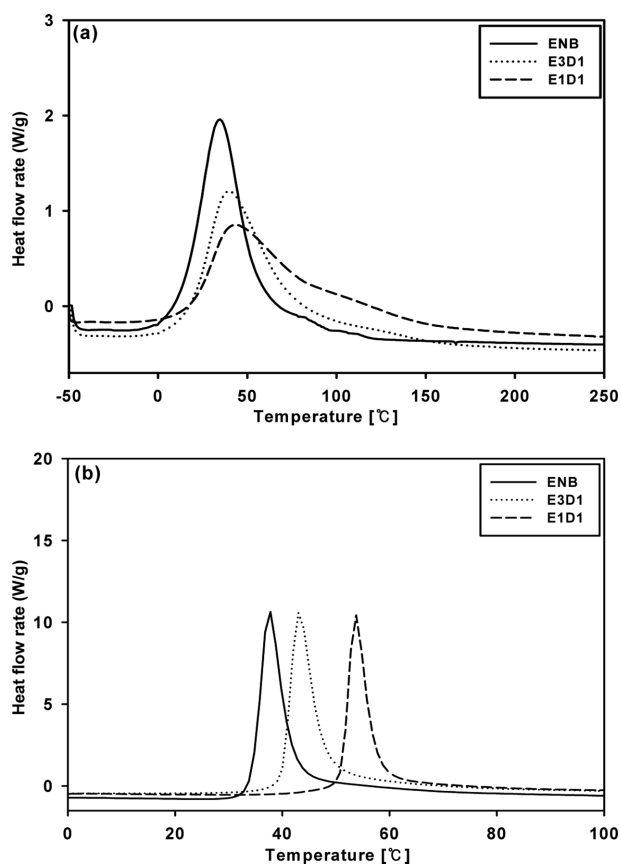


Figure 3. DSC curves for cured samples initiated by (a) the 1st; (b) 2nd generation catalysts.

Table 3. Onset (T_{onset}) and Peak Temperature of Cure (T_p) and Total Exothermic Heat of Reaction (ΔH) for Samples under Different Catalysts

Sample	T_{onset} ($^\circ\text{C}$)		T_p ($^\circ\text{C}$)		ΔH (J/g)	
	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd
ENB	-9.8	29.8	34.9	37.8	461	499
E3D1	0.8	36.6	39.7	43.0	475	482
E1D1	10.1	49.0	42.7	53.8	407	452

DCPD와의 블렌드인 E3D1과 E1D1에서도 관찰할 수 있는데 이것은 2nd generation의 경우 ROMP 반응이 본격적으로 진행되기 전에 개시(initiation) 단계가 필요한 것에 기인한다.²⁵ 또한 두 종류의 Grubbs 촉매 모두 ENB에 *endo*-DCPD를 첨가함에 따라 T_{onset} , T_p 값이 증가하였다. 이는 두 Grubbs 촉매 모두에서 *endo*-DCPD를 첨가함에 따라 ROMP 반응이 지체되는 것을 의미하며 *endo*-DCPD의 느린 반응속도 때문이다. 또한 반응발열량인 ΔH 의 경우는 1st generation 촉매에 비해 2nd generation 촉매가 더 높은 값을 보였으며, 두 촉매 모두 *endo*-DCPD를 첨가함에 따라 감소하였다.

인장특성. Figure 4(a)와 (b)는 각각 1st와 2nd generation 촉

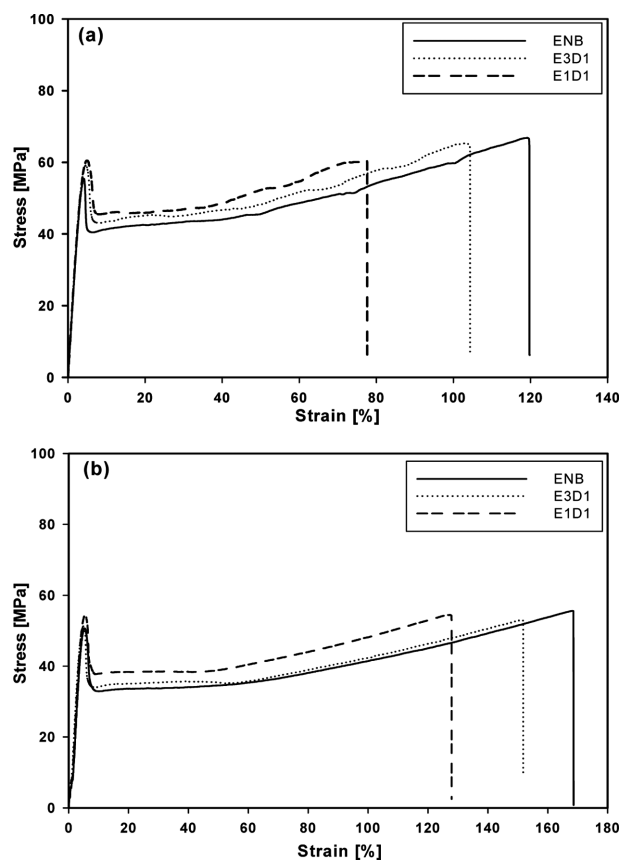


Figure 4. Stress-strain curves for cured samples initiated by (a) the 1st; (b) 2nd generation catalysts.

매를 첨가하여 ROMP 반응으로 경화된 시험편의 응력-변형률 곡선을 나타낸 그래프이다. 모든 시험편에서 유사하게 약 4~5%의 변형률에서 뚜렷한 넥킹(necking)과 함께 항복(yield)이 일어나며 그 후 넥킹 영역이 계속 확장되다가 넓은 범위에 걸쳐 변형 경화(strain hardening)가 된 후에 파단에 이르게 된다.

Figure 5(a)~(d)에는 Figure 4의 응력/변형률 곡선으로부터 결정된 인장탄성률(tensile modulus), 인장강도(tensile strength), 파단신율(elongation at break) 및 응력-변형률 곡선의 아래 면적으로부터 계산된 강인성(toughness)을 나타내었다. 두 촉매 시스템 모두에서 *endo*-DCPD의 함량이 증가함에 따라 인장탄성률과 인장강도는 소폭 증가하는 경향을 나타내었다. 열경화성 수지에서 인장탄성률과 인장강도는 주로 유리상의 packing density에 비례하는 것으로 알려져 있다.²⁶ 블렌드 시료의 경우 *endo*-DCPD의 함량의 증가로 인하여 블렌드 내에 사이클로펜텐에 의한 가교 반응으로 가교밀도가 증가하게 된다. 그로 인해 packing density가 증가하고 따라서 인장탄성률과 인장강도가 증가한 것으로 생각된다.

또한 Figure 5(c)와 (d)를 보면 두 촉매 시스템에서 *endo*-DCPD를 첨가함에 따라 파단신율과 강인성이 감소하고, 2nd generation이 1st generation에 비해 더 높은 값을 가진다. 앞서 언급한 *endo*-DCPD 첨가에 따른 가교밀도의 증가는 파단신

율 및 강인성을 감소시키는 요인이 된다. 그리고 2nd generation의 경우가 1st generation에 비해 더 높은 파단신율과 강인성을 나타내는 것은 선형 고분자가 우선적으로 형성되어 가교 밀도가 감소하여 나타난 현상으로 생각된다. 1st generation의 경우 반응성이 높은 노르보넨 반응이 먼저 일어난 후 사이클로펜텐 반응이 진행되어 가교 구조의 형성에 유리하지만, 2nd generation은 반응 초기부터 노르보넨과 사이클로펜텐 반응이 동시에 진행되어 선형 혹은 가지 고분자가 주로 형성하게 된다.²⁴

본 연구에서는 시험편의 젤 함량을 측정하여 1st와 2nd generation 촉매와 *endo*-DCPD의 첨가가 가교 및 선형/가지 고분자 형성에 미치는 영향을 조사하였다.

젤 분율: 가교 고분자 물질은 용매와 접촉하면 용매 분자가 내부로 침투하여 부피가 늘어나는 팽윤 현상을 보이지만 용해되지는 않고, 선형/가지 고분자는 어느 정도 팽윤이 된 후 용해되는 특성을 가지고 있다. 본 연구에서는 순수 ENB와 ENB/*endo*-DCPD 블렌드를 상온에서 일정시간 동안 용매에 넣어 유지한 후 용해되지 않고 남아 있는 젤 함량을 측정하였다. Figure 6의 (a)와 (b)는 각각 1st generation과 2nd generation 촉매를 사용하였을 때 용매 속에 유지한 시간에 따른 젤 분율의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 용매에 의해 녹지 않는 부분에 해당하는 젤 함

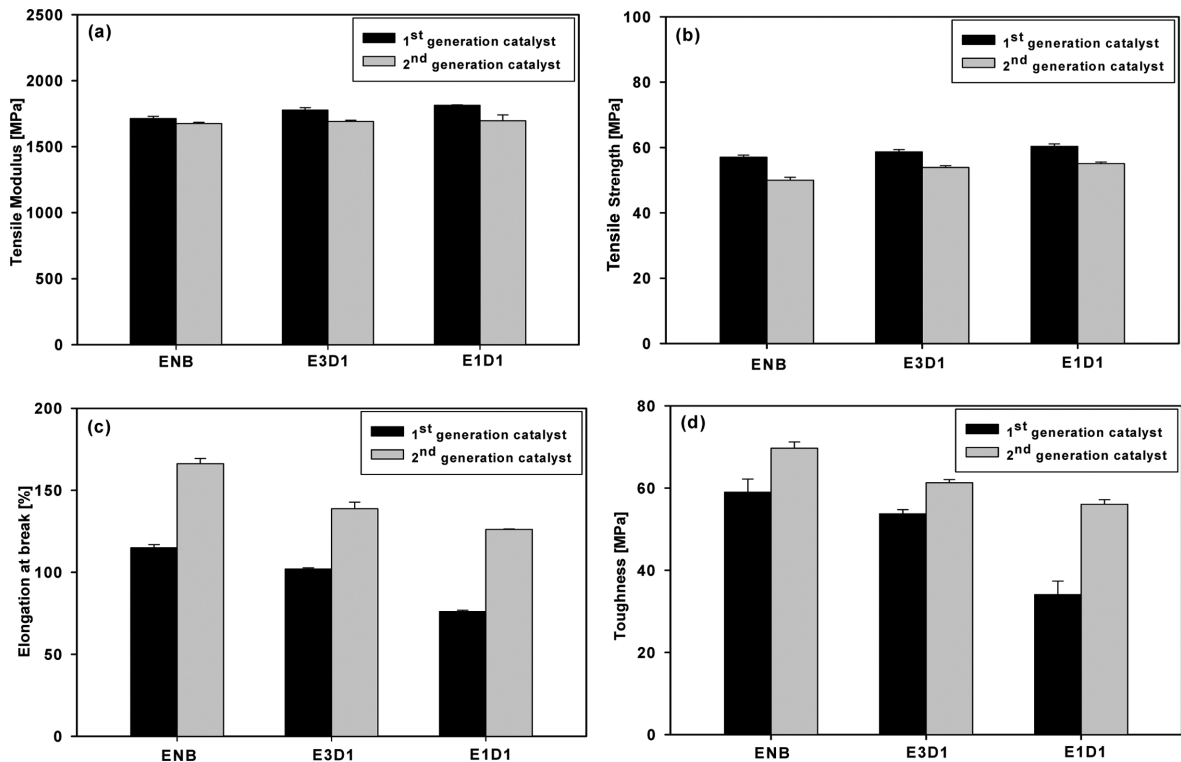


Figure 5. Comparison of (a) tensile modulus; (b) tensile strength; (c) elongation at break; (d) toughness from stress-strain curves for cured samples initiated by the 1st and 2nd generation catalysts.

량이 사용한 촉매에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 1st generation 촉매를 사용한 Figure 6(a)를 보면 E3D1과 E1D1의 경우 48시간까지 100% 이하로 내려가지 않아 무게가 감소하지 않았다. 이는 시료 내에 가교 구조가 잘 형성되어 있다는 것을 의미한다. 여기서 100% 이상으로 무게가 증가하는 양상을 보이는데 이는 일정시간 동안 용매에 넣어 두었을 때 침투한 용매 분자가 70 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켰음에도 불구하고 완전히 증발되지 않아서 나타난 현상으로 생각된다. 그러나 ENB를 보면 초기부터 무게가 감소하여 48시간 후에는 약 90% 정도의 무게감소를 보인다. 이는 ENB의 경우 노르보넨의 ROMP 반응으로 선형 사슬이 형성되어 용매에 의해 용해되었기 때문이다.

2nd generation 촉매를 사용한 시료의 젤 함량 측정 결과인 Figure 6(b)를 보면 Figure 6(a)의 1st generation 촉매를 사용한 경우와 달리 ENB와 E3D1과 E1D1 모두에서 시간이 증가함에 따라 무게가 감소하였다. 특히 순수 ENB를 보면 약 10시간 이후에 무게가 95% 이상 감소하여 1st generation에 비해 무게 감소가 훨씬 급격하게 일어났다. 또한 *endo*-DCPD를 첨가하였을 때는 무게가 완만하게 감소한다. 따라서 본 연

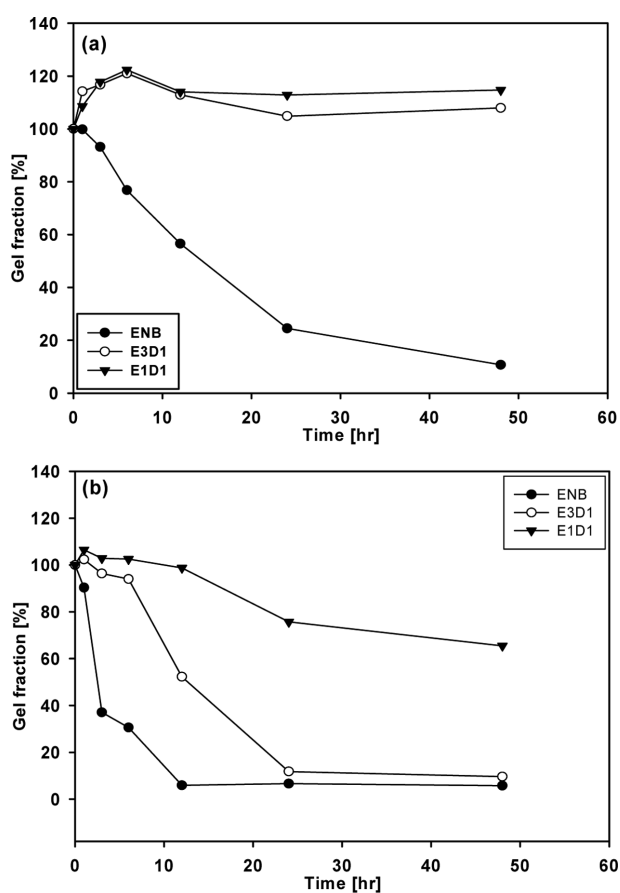


Figure 6. Gel fraction vs. time for cured samples initiated by (a) the 1st generation; (b) 2nd generation catalysts.

구에서 사용한 두 종류의 Grubbs 촉매의 경우 ROMP 후 분자 사슬구조에 크게 영향을 미치는 것으로 보인다. 선형 고분자 사슬로 이루어진 경화된 순수 ENB에서 1st generation을 사용하였을 때가 2nd generation에 비해 젤 함량이 완만히 감소하는데 이것은 1st generation 촉매를 사용하였을 때가 2nd generation을 사용했을 때보다 더 높은 분자량의 선형 고분자가 형성되어 물리적 가교(physical entanglement)가 발생되어 나타난 결과로 보인다.¹⁹ 또한 이 그림의 2nd generation 시료에서 ENB에 *endo*-DCPD를 첨가할수록 무게가 완만히 감소하는 것은 *endo*-DCPD의 첨가에 따라 사이클로펜텐의 ROMP 반응으로 가교 반응이 일어났기 때문이다.

이와 같은 결과는 사용하는 촉매의 종류에 따라 중합 후 사슬의 구조가 달라짐을 의미하며 이는 본 연구에서 조사한 기계적 성질 뿐만 아니라 다양한 물리적/화학적 특성에 영향을 줄 수 있다는 것을 의미한다.

파단면 관찰: Figure 7(a)와 (b)는 각각 1st generation과 2nd generation Grubbs 촉매를 사용하여 경화된 시험편의 인장시험 후 파단면을 FE-SEM을 이용하여 표면 모폴로지를 조사한 결과이다. Figure 7(a)의 1st generation 촉매에 의해 경화된 시험편의 파단면과 Figure 7(b)의 2nd generation 촉매를 사용한 시험편의 파단면의 거칠기를 비교했을 때 2nd generation 촉매를 사용한 것이 상대적으로 더 거칠다. 그리고 두 촉매

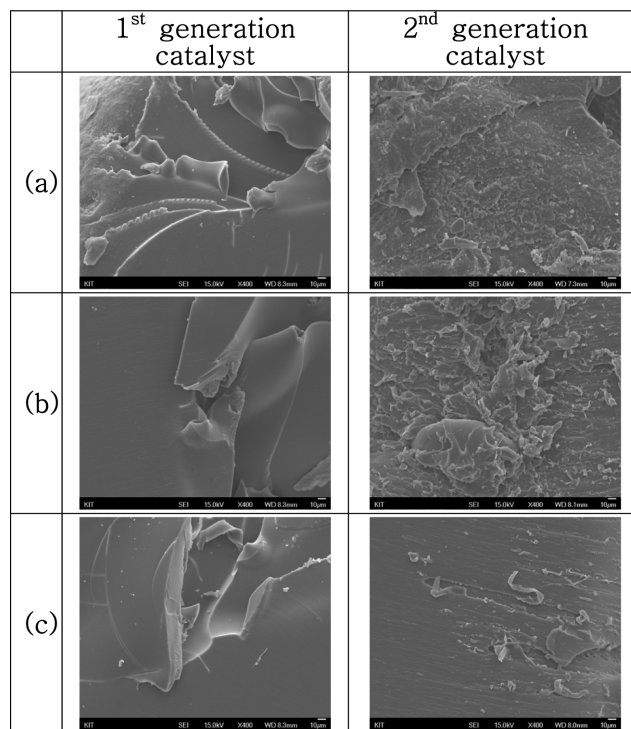


Figure 7. FE-SEM images of the fractured surfaces for cured (a) ENB; (b) E3D1; (c) E1D1 initiated by the 1st and 2nd generation Grubbs' catalysts (Magnification: $\times 400$).

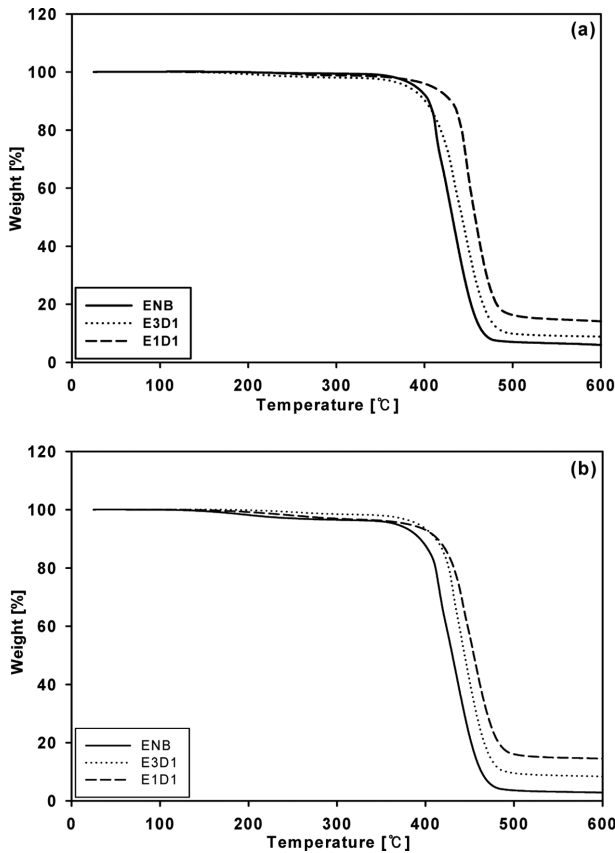


Figure 8. TGA thermographs of cured samples initiated by (a) the 1st; (b) 2nd generation Grubbs' catalysts.

모두 *endo*-DCPD 함량의 증가에 따라 파단면이 매끄러워지는 것을 알 수 있다. 파단면이 거칠수록 외부에서의 에너지를 흡수하는 양이 많아지고 더 강한 거동을 나타내게 된다. 이 결과는 인장시험에서 얻어진 결과 즉 *endo*-DCPD의 함량의 증가와 2nd generation 촉매를 사용하였을 때 나타난 강인성의 증가를 입증할 수 있는 결과이다.

열 안정성: Figure 8의 (a)와 (b)는 각각 질소분위기 하에서 1st generation 촉매와 2nd generation 촉매에 의해 경화된 시료들의 온도 변화에 따른 무게 변화를 보여 주는 TGA 결과이다. 두 촉매 모두에서 *endo*-DCPD를 첨가하면 약 150 °C 이상에서 소량의 무게 감소가 발생하고 약 380 °C 이상에서 급격한 무게 감소가 나타난다. 급격한 무게 감소는 시료의 열 분해에 의한 것으로 *endo*-DCPD의 함량이 증가할수록 높은 온도에서 나타나 열적 안정성이 증가하였다. 또한 Figure 9에는 Figure 8의 TGA 결과에 대한 DTG(Derivative TG) 곡선을 나타내었다. *Endo*-DCPD의 함량의 증가와 1st generation 촉매에 의한 경화시스템에서 피크가 높은 온도 구간으로 이동하였다. 그리고 모든 시료에서 이중 피크 혹은 어깨 형태가 결합된 단일 피크의 형태가 나타나며 이는 다른 연구에서도 관찰된 바 있다.²⁷

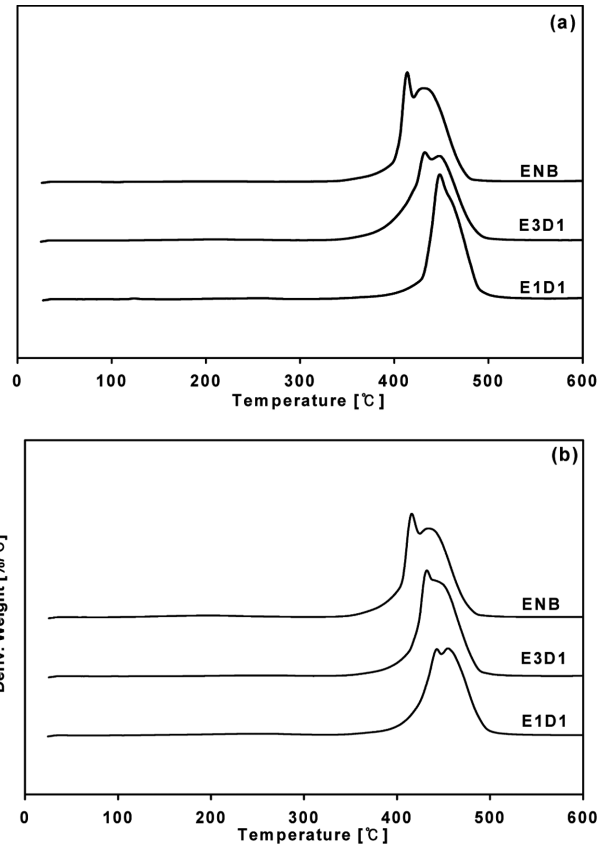


Figure 9. DTG curves of cured samples initiated by (a) the 1st; (b) the 2nd generation Grubbs' catalysts.

결론

본 연구에서는 두 종류의 Grubbs 촉매 즉 1st generation과 2nd generation 촉매를 첨가한 ENB/*endo*-DCPD 블렌드 시스템에 대하여 동적 경화거동과 경화 후 물성을 알아보았다. DSC 분석을 통하여 얻어진 동적 경화거동 결과를 보면 두 종류의 촉매 모두 ENB에 *endo*-DCPD의 함량을 증가시킴에 따라 DSC 곡선상의 발열피크의 위치가 높은 온도구간으로 이동되어 *endo*-DCPD의 함량의 증가에 의해 반응속도가 느려짐을 알 수 있었다. 그리고 모든 시료에서 1st generation에 비해 2nd generation 촉매가 좁은 온도 범위에서 반응이 완료되며 피크 정점이 낮아져 2nd generation 촉매에 의한 반응속도가 훨씬 더 빠른 것을 알 수 있었다.

인장시험 결과를 보면 *endo*-DCPD의 함량이 증가함에 따라 인장탄성률 및 인장강도가 증가하였으나, 파단신율과 강인성은 감소하였다. 이는 *endo*-DCPD의 사이클로펜텐에 의한 가교 반응이 진행되어 *endo*-DCPD를 첨가함에 따른 가교 밀도의 증가에 기인한다. 그리고 2nd generation 촉매를 사용한 경우가 1st generation 촉매에 비해 모든 시료에서 더 높은 강인성을 가졌다.

경화된 시료의 젤 분율을 조사한 결과 본 연구에서 사용한 두 촉매에 의해 크게 영향을 받았다. 1st generation의 경우 시간이 증가함에 따라 ENB는 젤 분율이 감소하였으나 블렌드 시료는 감소하지 않았다. 반면에, 2nd generation을 사용한 경우는 모든 시료에서 젤 분율이 감소하였다. 이는 1st generation이 2nd generation에 비해 가교구조 형성에 효과적이라는 것을 의미한다. 따라서 2nd generation 촉매를 사용하였을 때 선형 고분자의 형성과 함께 가교 밀도가 감소하여 인장시험에서 강인성이 증가하는 것으로 생각된다.

인장시험 후 파단면을 FE-SEM으로 관찰한 결과 *endo*-DCPD 함량의 증가에 따라 두 촉매 시스템에서 모두 표면이 더 거칠어지고, 2nd generation이 1st generation 촉매에 비해 더욱 거친 파단면을 나타내어 인장시험에서 얻어진 강인성 증가를 입증할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임(2012H1B8A 2026258).

참 고 문 헌

- M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.*, **100**, 1565 (2000).
- M. Weck, J. J. Jackiw, R. R. Rossi, P. S. Weiss, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4088 (1999).
- T. M. Trnka and R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 18 (2001).
- L. Matejka, C. Houtoman, and C. W. Macosko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2787 (1985).
- H. Ng, I. Manas-Zloczower, and M. Shmorhun, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 921 (1994).
- S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, and S. Viswanathan, *Nature*, **409**, 794 (2001).
- T. A. Davidson and K. B. Wagener, *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **133**, 67 (1998).
- V. Dragutan, A. T. Balaban, and M. Dimonie, *Olefin Metathesis and Ring Opening Polymerization of Cyclo-olefins*, Wiley-Interscience, New York, 1985.
- D. R. Kelsey, H. H. Chuah, R. H. Ellison, D. L. Handlin Jr, and B. M. Scardino, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 3049 (1997).
- P. R. Khoury, J. D. Goddard, and W. Tam, *Tetrahedron*, **60**, 8103 (2004).
- A. Bell, *Catalysis in Polymer Synthesis*, ACS Symp. Ser., American Chemical Society, Washington DC, 1992.
- R. A. Fisher and R. H. Grubbs, *Makromol. Chem.-Macromol. Symp.*, **63**, 271 (1992).
- K. J. Ivin and J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, CA, 1997.
- S. Hayano, H. Kurakata, Y. Tsunogae, Y. Nakayama, Y. Sato, and H. Yasuda, *Macromolecules*, **36**, 7422 (2003).
- J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, and R. R. Schrock, *J. Organometal. Chem.*, **459**, 185 (1993).
- Y. Schrodi and R. L. Pederson, *Aldrichim. Acta*, **40**, 45 (2007).
- G. O. Wilson, K. A. Porter, H. Weissman, S. R. White, N. R. Sottos, and J. S. Moore, *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 1817 (2009).
- P. Schwab, R. H. Grubbs, and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 100 (1996).
- X. Sheng, J. K. Lee, and M. R. Kessler, *Polymer*, **50**, 1264 (2009).
- X. Liu, J. K. Lee, S. H. Yoon, and M. R. Kessler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 1266 (2006).
- J. K. Lee, X. Liu, S. H. Yoon, and M. R. Kessler, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **45**, 1771 (2007).
- G. C. Huang, J. K. Lee, and M. R. Kessler, *Macromol. Mater. Eng.*, **296**, 965 (2011).
- A. S. Jones, J. D. Rule, J. S. Moore, S. R. White, and N. R. Sottos, *Chem. Mater.*, **18**, 1312 (2006).
- G. O. Wilson, M. M. Caruso, N. T. Reimer, S. R. White, N. R. Sottos, and J. S. Moore, *Chem. Mater.*, **20**, 3288 (2008).
- Y. Guang and J. K. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 3001 (2014).
- E. F. Oleinik, *Adv. Polym. Sci.*, **80**, 49 (1986).
- W. Jeong and M. R. Kessler, *Carbon*, **47**, 2406 (2009).