


노르보넨 기반 수지 시스템에서 접착촉진제가 경화속도론과 에폭시와의 접착성에 미치는 영향

최정화 · 조동환 · 이종근[†] 

금오공과대학교 고분자공학과

(2018년 3월 27일 접수, 2018년 5월 8일 수정, 2018년 5월 10일 채택)

Effect of Adhesion Promoters on Curing Kinetics and Adhesion to Epoxy in a Norbornene-Based Resin System

Jung Hwa Choi, Donghwan Cho, and Jong Keun Lee[†] 

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyeongbuk 39177, Korea
(Received March 27, 2018; Revised May 8, 2018; Accepted May 10, 2018)

초록: 본 연구에서는 *endo*-dicyclopentadiene(*endo*-DCPD)의 경화반응 속도 및 에폭시수지와 접착강도를 조사하였다. *Endo*-DCPD와 에폭시 사이의 접착강도를 높이기 위해 노르보넨 카복실산(NCA)과 노르보넨 메탄올(NM)을 접착촉진제로 각각 사용하였다. 여러 가지 함량의 NCA 및 NM 접착촉진제를 첨가한 *endo*-DCPD 공단량체에 1 세대 및 2 세대 Grubbs 촉매를 사용하여 개환복분해중합(ROMP)을 통해 반응시켰으며, 이때 발생하는 승온 경화거동을 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 분석하였다. DSC 분석법과 model free isoconversion 법을 이용하여 *endo*-DCPD의 경화속도에 미치는 Grubbs 촉매와 접착촉진제의 영향을 연구하였다. 접착촉진제 사용으로 *endo*-DCPD와 에폭시 수지 사이의 결합강도가 증가하였으며, 이는 에폭시수지와 접착촉진제 사이의 수소결합 형성에 기인한 것으로 조사되었다.

Abstract: The cure kinetics of *endo*-dicyclopentadiene (*endo*-DCPD) and the bonding strength to epoxy were investigated in this study. To increase the bonding strength, norbornene carboxylic acid (NCA) and norbornene methanol (NM) were used as adhesion promoters. The *endo*-DCPD monomer containing various contents of NCA or NM adhesion promoters was reacted with the 1st generation and the 2nd generation Grubbs catalysts via a ring-opening metathesis polymerization (ROMP), and the dynamic cure behavior was measured using differential scanning calorimetry (DSC). The effects of Grubbs catalysts and adhesion promoters on the curing kinetics of *endo*-DCPD were characterized using the dynamic DSC analysis and the model-free isoconversion method. From the result of the adhesion test for epoxy resins with *endo*-DCPD, the bonding strength was increased by the adhesion promoters, which is ascribed to the hydrogen bond formation between the epoxy resin and the adhesion promoters.

Keywords: *endo*-dicyclopentadiene, adhesion promoter, cure kinetics, epoxy, bonding strength.

서 론

Endo-dicyclopentadiene(*endo*-DCPD)는 원유에서 추출하는 열분해(cracking)의 산물로 낮은 분자량을 가진 값싼 단량체이며, 낮은 점성의 무색 액체로 가연성을 띠며 분자구조 내에 노르보넨(norbornene)과 싸이클로펜텐(cyclopentene)의 결합 구조를 가지고 있다. *Endo*-DCPD 단량체는 Grubbs 촉매를 첨

가하였을 때 개환복분해중합(ROMP, ring-opening metathesis polymerization)이 일어나고, 이를 통해 가교된 구조인 poly-DCPD가 형성되며, 경화 후에는 강인성과 열적, 기계적 특성이 매우 우수하고 화학적 수축이 적어 수지 주입 성형 및 반응 사출 성형에 이용되고 있다. 이러한 특성으로 인해 poly-DCPD는 내충격성이 요구되는 자동차, 농업 기계 등의 외장 재료로 사용된다. 또한 산이나 알칼리에 대한 내약품성이 우수하고 내한성이 우수하여 영하 40 °C에서도 유리섬유 강화 플라스틱 소재보다 우수한 기계적 물성을 나타내어 FRP(fiber-reinforced plastics) 또는 SMC(sheet molding compound)를 대체할 가능성이 있는 소재로 관심을 받고 있다. 아울러, 이

[†]To whom correspondence should be addressed.
jklee@kumoh.ac.kr

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

수지는 도료와의 부착성이 우수하여 코팅재로 적용이 가능하며 소각 시 무해하고 잔유물이 남지 않아 친환경적이다.¹

Endo-DCPD 수지는 ROMP 반응을 통해 중합반응이 이루어진다.¹⁻⁵ 먼저 *endo-DCPD*의 노르보넨 이중결합이 촉매에 의해 개환반응이 발생하여 분자량이 증가하고, 사이클로펜텐의 이중결합이 열리면서 가교반응과 함께 가교구조를 형성하게 된다. *Endo-DCPD* 단량체의 ROMP 중합에 사용되는 촉매로는 텅스텐(W)⁶, 몰리브데늄(Mo)⁷, 루테늄(Ru)⁴, 티타늄(Ti), 크롬(Cr) 등이 알려져 있다. 텅스텐계 촉매는 열적, 기계적 물성이 좋은 반면, 단독으로 사용될 경우 극성기를 가지는 단량체가 촉매의 활성을 저하시켜 중합에 어려움이 따른다. 몰리브데늄계 촉매는 이러한 활성의 저하를 극복하기 위해 개발된 것이나 가격이 비싸고 물성을 감소시키는 경향을 보인다. 일반적으로 Grubbs 촉매라고 불리는 루테늄계 촉매는 대기 중에서 *endo-DCPD*의 중합이 가능하며 몰리브데늄계 촉매보다 물성은 향상되지만 가격이 매우 비싸다는 단점이 있다.¹ 하지만, Grubbs 촉매는 높은 복분해 활성을 나타내며, 물, 산소 뿐만 아니라 다양한 관능기 존재 하에도 촉매의 활성을 거의 잃지 않는다.⁸

일반적으로 섬유강화 플라스틱(FRP)은 비강도가 뛰어나고 내부식성이 우수하여 항공우주, 자동차, 스포츠, 전자산업 등 다양한 분야에서 금속재료를 대체하여 사용되고 있다. 그러나 FRP 내에 마이크로크랙(micro-crack)이 발생하면 물성이 급격히 감소하고, 크랙이 전파되면서 FRP를 구성하고 있는 섬유와 매트릭스 사이의 계면이 떨어져 재료는 결국 파단에 이르게 된다. 표면에 생성된 크랙과 달리 재료 내부에서 발생하는 크랙은 발견이 어렵고 복구에도 많은 어려움이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 자가 치료(self-healing) 시스템이 개발되었다. 이 방법은 다른 외부의 도움 없이 재료 스스로 크랙을 치료하여 물성을 회복하는 능력을 가지게 하는 것이다. 자가 치료 시스템은 크게 소재 자체가 손상 부위를 치유할 수 있는 intrinsic 유형과 치료제를 함유한 특별한 용기를 매트릭스에 분산시킨 형태로 이루어져 있는 extrinsic 유형으로 나눌 수 있다.⁹ 고분자 및 고분자복합재료에는 자가 치료 기능을 실현하기 위한 extrinsic 유형의 방법으로 대표적인 용기는 마이크로캡슐, 중공섬유, 관다발 등이 있다. 이러한 용기들은 내부에 자가 치료제(self-healing agent)를 담고 있으며 소재 내에 고르게 분포한 상태에서 손상을 입어 크랙이 전파되면 치료제를 함유한 용기가 깨지게 되면서 치료제가 흘러나와 손상된 곳을 채워줌으로써 기능을 발휘하게 된다. 중공섬유 또는 관다발을 사용한 치료시스템의 경우 비교적 많은 양의 치료 물질을 함유할 수 있다는 장점이 있으나 제작방법이 어렵고 비용이 많이 든다는 단점이 있다.¹⁰⁻¹² 하지만, 마이크로캡슐의 경우 제작이 용이하며 다양한 매트릭스 소재와 함께 사용할 수 있기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다.

액상의 치료제를 마이크로캡슐화시킨 다음 순수한 에폭시 재료를 치료하는 연구는 Illinois 대학 연구팀에 의해서 처음으로 발표되었다.¹³ 이 연구에서는 액상의 치료제를 마이크로캡슐화시킨 다음 순수한 에폭시 재료를 치료하는 것으로, 액상 치료제로 *endo-DCPD*를 사용하였고 용기물질로 urea-formaldehyde를 사용하여 마이크로캡슐을 제조하였다. 마이크로캡슐과 Grubbs 촉매를 함께 에폭시 매트릭스 안에 분산시켜 마이크로크랙의 전파로 인해 마이크로캡슐이 깨지면서 흘러나온 치료제와 매트릭스 내에 분산된 촉매가 반응하여 경화함으로써 외부의 도움 없이 치료가 가능하게 된다.¹⁴ 자가 치료에 관한 연구에서 액상 치료제를 사용하는 마이크로캡슐 기법을 적용하기 위해서는 다음과 같은 요소들이 고려되어야 한다. 첫째, 마이크로크랙에 의해 캡슐이 파단될 때까지 캡슐 내에서 액상으로 긴 시간 동안 저장되어 있어야 한다. 둘째, 낮은 점도를 지니고 있어 크랙이 발생할 시 효과적으로 크랙면으로 흘러야 하며 촉매를 빨리 용해시킬 수 있어야 한다. 셋째, 적절한 반응성을 가져야 한다. 반응이 너무 빠를 경우 크랙면을 모두 채우기 이전에 치료 물질이 중합될 것이고, 너무 느릴 경우 단량체가 반응되기 전에 휘발될 가능성이 있다. 따라서 촉매와 적절한 반응속도를 나타내는 단량체를 사용해야 한다. 넷째, 매트릭스 물질과의 계면접착력이 우수해야 한다. 계면 사이의 접착력이 약할 경우 치료제의 반응이 끝난 후 이차 파단 발생률이 높아져 자가 치료 효율이 떨어지기 때문에 계면과의 접착력이 중요하다. 매트릭스 물질과 치료제와의 계면 접착력을 향상시키기 위해 수소결합을 할 수 있는 접착 촉진제를 이용한 연구결과가 발표된 바 있다. 대표적인 예로 Wilson 등은¹⁵ *endo-DCPD*에 접착 촉진제로 dimethylnorbornene ester(DNE)를 이용하여 공단량체(co-monomer)로 사용된 DNE와 매트릭스로 사용된 에폭시수지 사이에 수소결합이 형성됨으로써 자가 치료 효율이 증가될 수 있다고 발표하였다. 또한 Cho 등은¹⁶ polydimethylsiloxane 기반 자가치료 시스템에 methylacryloxypropyl triethoxysilane을 접착 촉진제로 이용하여 acrylic 작용기와 매트릭스의 vinyl ester 그룹이 화학적으로 결합함으로써 매트릭스와의 접착력이 향상되어 자가 치료 효율이 크게 증가하였다고 보고하였다.

*Endo-DCPD*는 코팅제나 접착제 등 산업 전반에 널리 사용되고 있는 에폭시수지에 대한 자가 치료제로 많이 사용되고 있다. 자가 치료 후 추가적인 파단을 최소화하기 위해서는 자가 치료제가 경화된 후 매트릭스수지와와의 강한 접착력이 필요하다. 따라서 본 연구의 목적은 노르보넨에 기반한 극성 관능기를 가진 단량체로 norbornene carboxylic acid(NCA)와 norbornene methanol(NM)을 각각 *endo-DCPD*에 첨가한 시스템에 1st와 2nd generation Grubbs 촉매를 이용하여 반응시킬 때 발생하는 노르보넨 기반 수지 시스템의 경화거동과 경화속도의 변화를 시차주사열량분석법(differential scanning calorimetry: DSC)을 이용하여 조사하는 것이다. 또한 비극성

의 poly-DCPD에 극성 관능기를 도입하여 극성기를 가지는 에폭시수지와와의 접착력을 향상시키는 것이다. 이를 위하여 *endo*-DCPD에 NCA와 NM을 첨가한 시료와 에폭시/아민 수지 사이의 접착강도를 single lap shear 접착시험을 통해 평가하였다.

경화속도 분석. Kinetics의 개념: Kinetic parameter를 구하는 다양한 방법들을 사용한 연구결과에 의하면, 단일 승온속도 시스템을 도입한 경우보다 다양한 승온속도를 이용하여 kinetics를 분석하는 방법이 더 신뢰성 있는 데이터를 얻을 수 있다고 보고하고 있다.¹⁷ 열적 분석법은 열로 인하여 진행되는 반응 즉, 온도를 가할 경우 반응이 시작되는 과정과 관련이 있다. 대부분의 kinetics 분석 방법은 온도와 전환율에 대한 식 (1)을 이용하여 나타낼 수 있다.

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

여기서, $k(T)$ 는 온도에 대한 반응 의존성 그리고 $f(\alpha)$ 는 반응 모델의 전환율에 대한 의존성을 나타낸다. 식 (1)은 single step process의 속도를 나타낸 것으로 전환율(α)는 전체 과정에서 물성의 전반적인 변화의 분율로서 실험적으로 결정된다. 반응속도의 온도에 대한 의존성은 Arrhenius식을 통해 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$k(T) = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

여기서, A 는 pre-exponential factor, E 는 활성화 에너지, 그리고 R 은 이상기체 상수를 나타낸다. 단, 핵생성(nucleation)과 같은 용융 결정화속도의 경우에는 반응속도의 온도 의존성은 Arrhenius식을 따르지 않는 것으로 알려져 있다.¹⁸

Model-free Isoconversion 방법. Isoconversion 방법은 일정한 전환율에서 반응속도는 온도의 함수에만 의존한다는 원칙을 따른다. 이것은 식 (3)에서 나타낸 것처럼 식 (1)에 로그(log)를 취한 후 미분하여 얻어진다.

$$[\partial \ln(d\alpha/dt)/\partial T^{-1}]_{\alpha} = [\partial \ln k(T)/\partial T^{-1}]_{\alpha} + [\partial \ln f(\alpha)/\partial T^{-1}]_{\alpha} \quad (3)$$

여기서, 괄호 밖의 α 는 isoconversion 값이며 주어진 전환율과 관련이 있다. α 는 일정하기 때문에 $f(\alpha)$ 는 상수가 된다. 따라서, $[\partial \ln f(\alpha)/\partial T^{-1}]_{\alpha}$ 는 0이 되고 식 (3)은 식 (4)로 정리된다.

$$[\partial \ln(d\alpha/dt)/\partial T^{-1}]_{\alpha} = -E_{\alpha}/R \quad (4)$$

식 (4)로부터 isoconversion rate의 온도 의존성은 특정 모델을 따로 정하지 않아도 활성화 에너지 값을 계산할 수 있다. 이러한 이유로 인하여 isoconversion 방법을 Model-free 방법이라 부르기도 한다. Isoconversion 방법에는 크게

differential 방법과 integral 방법이 있다. 대표적으로 사용되는 differential isoconversion 방법으로 Friedman 방법이¹⁹ 있으며 그 식은 다음과 같이 표현된다.

$$\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha)A_{\alpha}] - E_{\alpha}/RT_{\alpha,i} \quad (5)$$

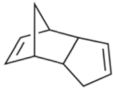
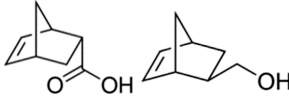
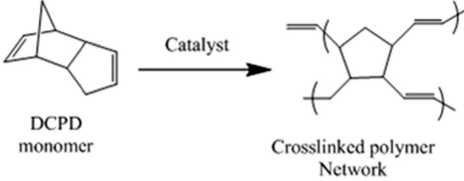
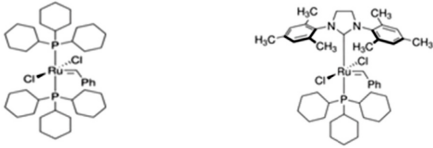
특정 α 에서 $1/T_{\alpha,i}$ 에 대한 $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$ 의 그래프의 기울기로부터 $E_{\alpha,i}$ 를 구할 수 있다. 여기서, i 는 실험에 사용된 승온속도를 의미한다. 여러 가지 승온속도를 이용하여 실험을 진행한 경우 식 (6)과 같이 표현된다.

$$\ln[\beta_i(d\alpha/dt)_{\alpha,i}] = \ln[f(\alpha)A_{\alpha}] - E_{\alpha}/RT_{\alpha,i} \quad (6)$$

실 험

시료. 본 실험에서는 자가 치료제의 기본 수지로 *endo*-dicyclopentadiene(*endo*-DCPD, 95%, Acros Organics, Belgium)을 사용하였으며, 여기에 에폭시수지와와의 접착력을 향상시키기 위한 접착향상제(adhesion promoter)로 노르보넨에 기반한 공단량체인 5-norbornene-2-carboxylic acid(NCA, 98%, Sigma

Table 1. Chemical Structures of Self-healing Agent and Adhesion Promoters and Grubbs Catalysts Initiating the Ring-opening Metathesis Polymerization of *endo*-DCPD Monomer and Leading to Crosslinked Poly-DCPD

Material	Chemical structure
Self-healing agent	 <i>endo</i> -DCPD
Adhesion promoters	 NCA NM
Grubbs catalysts	 DCPD monomer → Crosslinked polymer Network
	 1st generation 2nd generation

Aldrich, USA) 또는 5-norbornene-2-methanol(NM, 98%, Sigma Aldrich, USA)을 첨가하였다. *Endo*-DCPD에 NCA 또는 NM을 혼합한 수지에 두 종류의 Grubbs 촉매(1st generation, 2nd generation catalyst, Sigma Aldrich, USA)를 각각 0.3 phr 씩 첨가하였으며 NCA와 NM의 함량을 각각 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 wt%로 변화시켰다. Grubbs 촉매를 dichloromethane에 용해시킨 후 질소 분위기에서 재결정하여 사용하였으며 재결정한 Grubbs 촉매는 ‘as-received’ 촉매에 비해 입자 크기가 줄어들어 반응을 효과적으로 진행시키는 것으로 알려져 있다.^{20,21} Table 1에 본 연구에 사용한 *endo*-DCPD, NCA, NM 그리고 *endo*-DCPD 단량체의 개환복분해중합을 개시하고 가교된 poly-DCPD 구조로 이끄는 역할을 하는 Grubbs 촉매의 화학 구조를 나타내었다.

경화속도 분석용 시료 준비. 20 mL 바이알에 *endo*-DCPD와 NCA 또는 NM을 계획한 함량대로 넣은 후 상온에서 15분간 200 rpm으로 교반하여 균일한 용액을 제조하였다. 이후 100 mL 비커에 재결정시킨 Grubbs 촉매 0.3 phr과 수지를 200 rpm에서 1분 30초간 추가로 교반한 직후 불필요한 반응을 방지하기 위해 시료를 -80 °C의 냉동고에서 급랭시켜 보관하였다.

Lap Shear 접착시험용 시편 준비. 본 실험에서는 lap shear 접착시험을 위해 ASTM D3163에 의거하여 single lap shear joint를 제작하였으며, Figure 1에 시편의 모식도를 나타내었다. 두께가 3 mm인 고강도 알루미늄(#6061) 판의 한 쪽 끝을 길이 25 mm, 너비 25 mm, 깊이 0.5 mm로 Figure 1(a)에 보이는 바와 같이 홈을 만들었다. 그 홈에 diglycidyl ether of bisphenol-A(YD128, equivalent weight=188 g/eq, Kukdo Chem. Co., Korea) 에폭시수지와 diethylenetriamine(DETA, equivalent weight=21 g/eq, Sigma Aldrich, USA) 경화제를 당량비로 혼합한 용액을 채우고 경화시켜 Figure 1(b)에 보이는 바와 같이 에폭시 층을 형성하였다. 에폭시와의 접착시험을 위한 *endo*-DCPD/NCA 혹은 *endo*-DCPD/NM은 경화속도 분석을 위한 시료와 동일한 방법으로 제조하였다.

접착시험 시 알루미늄과 에폭시수지 사이의 접착이 유지되도록 하기 위하여 알루미늄을 80 °C에서 10% NaOH 수용액으로 60초간 에칭(etching)하였다. YD128과 DETA의 혼합은 상온에서 15분간 기계식으로 교반하였으며, 기포를 제거하기 위해 5분간 40 °C의 진공오븐에서 처리하였다. 혼합된 에폭시수지를 알루미늄 홈에 채우고 미리 이형제를 도포한 슬라이드 글라스를 그 위에 올려 상온에서 12 시간, 70 °C에서 3 시간, 그리고 120 °C에서 2시간 동안 단계적으로 경화시켰다. 이후 *endo*-DCPD/NM 또는 *endo*-DCPD/NCA 혼합 시료를 경화된 에폭시수지 위에 떨어뜨리고 에폭시수지 층을 경화시킨 또 하나의 알루미늄 판을 샌드위치 형태로 놓고 접착면을 클램프로 고정시켰다(Figures 1(b)와 1(c)). 그 후 60 °C에서 4 시간 동안 오븐 내에서 가열하였다.

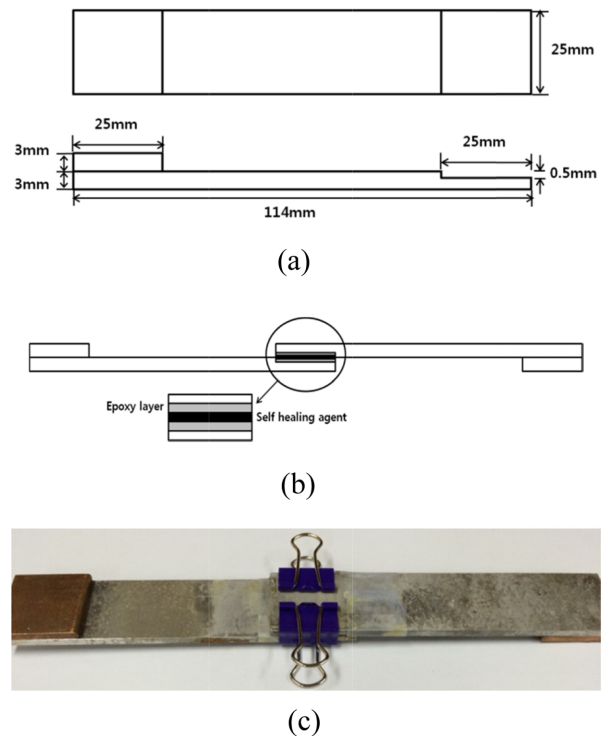


Figure 1. (a) Specimen dimensions; (b) schematic; (c) visual appearance of the joint geometry for single lap shear testing.

DSC 분석. 승온속도에 따른 경화 거동을 알아보기 위해 differential scanning calorimeter(DSC, DSC200 F3 Maia®, NETZSCH, Germany)를 사용하였다. 알루미늄 팬에 6~10 mg의 시료를 넣고 -50 °C에서 250 °C까지 각각 5, 10, 15, 20 °C/min로 승온속도를 변화시켰다. 본 연구에서 얻어진 데이터를 토대로 model fitting 방법과 model-free isoconversion 방법을 사용하여 경화 거동을 분석하였다. Model fitting 방법으로 다양한 반응 모델 중 *endo*-DCPD 기반 시스템에 적합하다고 알려져 있는 nth order와 Prout-Tompkins Autocatalysis 두 가지 모델을 적용하여 분석하였다.²² Model-free isoconversion 방법으로는 Friedman 식과 linear regression을 통해 각 전환율에 해당하는 활성화 에너지와 ln[Af(α)]를 얻었다. 또한, 이렇게 얻은 활성화 에너지, ln[Af(α)], 그리고 아래 식 (7)을 이용하여 다양한 승온속도에 해당하는 반응속도를 계산할 수 있다. 이로부터 실제 실험 결과에 fitting하여 경화 시스템의 거동을 예측할 수 있다.

$$d\alpha/dT = (A/\beta) \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(\alpha) \tag{7}$$

접착강도 시험. 시편의 접착강도는 ASTM D3163에 의거하여 universal testing machine(UTM, Trapeziumx, Shimadzu, Japan)을 이용하여 single lap shear 접착시험 방법으로 측정하였다. Load cell은 50 kN, crosshead speed는 0.5 mm/min

의 조건에서 수행하였으며, 각 시료에 대하여 5회씩 측정하였다. 경화된 자가 치료제의 평균 두께는 0.17 ± 0.03 mm 였다. 에폭시수지와 자가 치료제 사이의 접착강도(bonding strength)는 식 (8)을 통해서 계산하였다.

$$\text{접착강도} = P/A \quad (8)$$

이 식에서 P 는 시편에 가해진 최대 하중이고, A 는 자가 치료제의 접착 면적이다.

결과 및 토론

Endo-DCPD/NCA 시스템의 경화 거동 분석. 동적 경화 거동: Endo-DCPD에 NCA를 2.5, 5, 7.5, 10 wt%를 넣어 혼합한 뒤 0.3 phr의 1st generation과 2nd generation 촉매를 첨가한 시료에 대해 5, 10, 15, 20 °C/min로 승온속도를 달리한 동적 경화 거동을 DSC를 이용하여 측정하였다. Figure 2(a)와 2(b)에 각각 endo-DCPD/NCA이 9:1 비율로 함유된 것에 1st generation 및 2nd generation 촉매를 첨가한 시료에 대해 측정된 DSC 곡선을 나타내었다. 먼저 1st generation 촉매를 사용한 경우인 Figure 2(a)를 보면, 0 °C 부근에 작은 흡열 피크가 나타나는데, 이는 시료 제조 시 외부로부터 흡착된 수분에 기인한다. 이후 약 20 °C 부근부터 endo-DCPD의 ROMP에 의한 발열 반응이 시작되고 발열 피크의 정점이 53.7 °C에서 관찰되었다. 그 이후 약 100 °C부터 흡열 거동이 나타나고 167.8 °C에서 흡열 반응에 의한 피크가 나타났다. 이는 endo-DCPD의 끓는점(B.P.=170 °C)에 해당하는 것으로 반응에 참여하지 못한 endo-DCPD가 기화되어 나타난 것이다. 이는 1st generation 촉매의 경우 NCA를 첨가하면 ROMP 반응이 원활하게 일어나지 못하였음을 의미한다. Figure 2(b)에서 2nd generation 촉매의 경우를 보면, 1st generation 촉매와 마찬가지로 수분의 응축에 의해 나타난 피크 이후 발열 반응이 진행되어 61.2 °C에서 정점이 관찰되었으며, 1st generation 촉매에 비해 반응이 급격히 진행되어 매우 뾰족한 형태의 피크가 나타났다. 이 경우에는 1st generation 촉매와 달리 흡열 피크가 나타나지 않았으며, 이것은 endo-DCPD/NCA 시스템에서 2nd generation 촉매를 사용하였을 때 효과적으로 ROMP 반응이 이루어졌다는 것을 의미한다.

Figure 3(a)에 2nd generation 촉매를 첨가한 endo-DCPD/NCA 시료에서 NCA 함량을 변화시키며 10 °C/min의 승온속도로 측정된 DSC 결과를 나타내었다. 이 결과에서 볼 수 있듯이, 2nd generation 촉매를 첨가한 경우 모든 시료에서 약 60 °C 부근에 뾰족한 형태의 발열 피크가 나타나고, 이후 80~170 °C 사이에서 어깨(shoulder) 형태의 곡선이 관찰되었다. Figure 3(a) 그래프 내부에 순수한 endo-DCPD와 NCA를 10 wt% 첨가한 시료에 대해 어깨 부분을 확대하여 나타내었

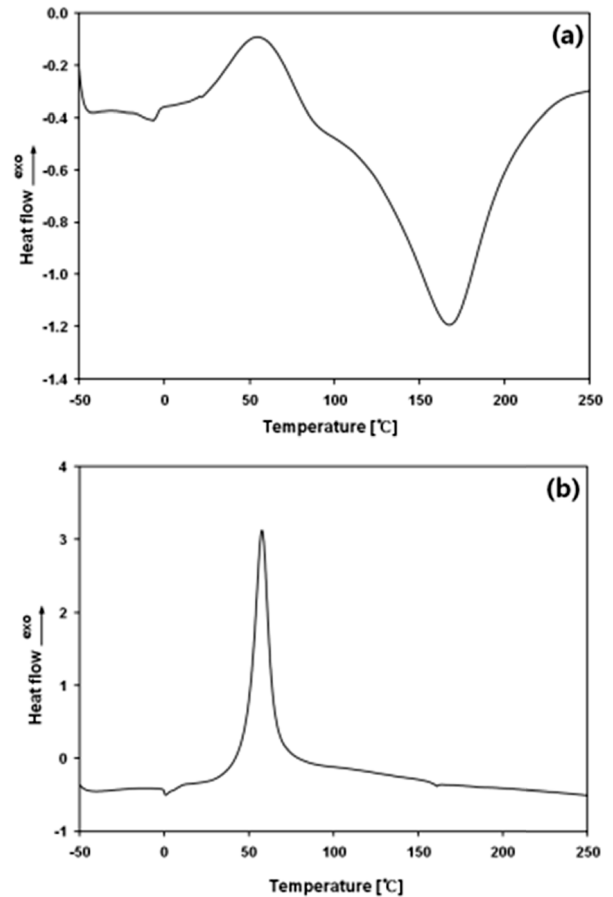


Figure 2. DSC thermograms of endo-DCPD/NCA samples with (a) the 1st generation; (b) the 2nd generation Grubbs' catalysts at the heating rate of 10 °C/min.

다. 이러한 어깨는 2nd generation 촉매를 첨가한 시료에 대해서 일반적으로 관찰되는 현상이며, 이는 사이클로펜텐이나 노르보넨 그룹의 ROMP 반응 후 전환율이 높은 구간에서 ROMP 이외에 하나 또는 그 이상의 반응이 일어나기 때문에 나타나는 현상으로 보고된 바 있다.²³ Figure 3(b)는 Figure 3(a)의 DSC 곡선에서 -10~25 °C 구간을 확대하여 나타낸 것이다. 앞서 언급한 바와 같이, 0 °C에 나타난 피크는 DSC 시료 제조 시 수분 응축에 의해 나타난 피크이며, 이후 나타나는 흡열 피크는 endo-DCPD의 녹는점에 해당한다. 순수한 endo-DCPD의 경우 흡열 피크의 정점에서 결정된 녹는점이 약 15 °C이며 NCA 첨가에 따라 피크가 낮은 온도 쪽으로 이동하면서 어깨 형태로 바뀐다. NCA 첨가에 따라 endo-DCPD의 용점이 낮아지는 것은 NCA에 의해 용점을 나타내는 endo-DCPD의 결정 형성의 방해에 의한 것으로 여겨진다. 자가 치료 기법에서 자가 치료제에 대한 연구가 많이 수행된 순수한 endo-DCPD를 그대로 적용하는데 있어 나타나는 한계 중 하나는 용점 이하의 저온에서 고체 상태이므로 손상이 발생되

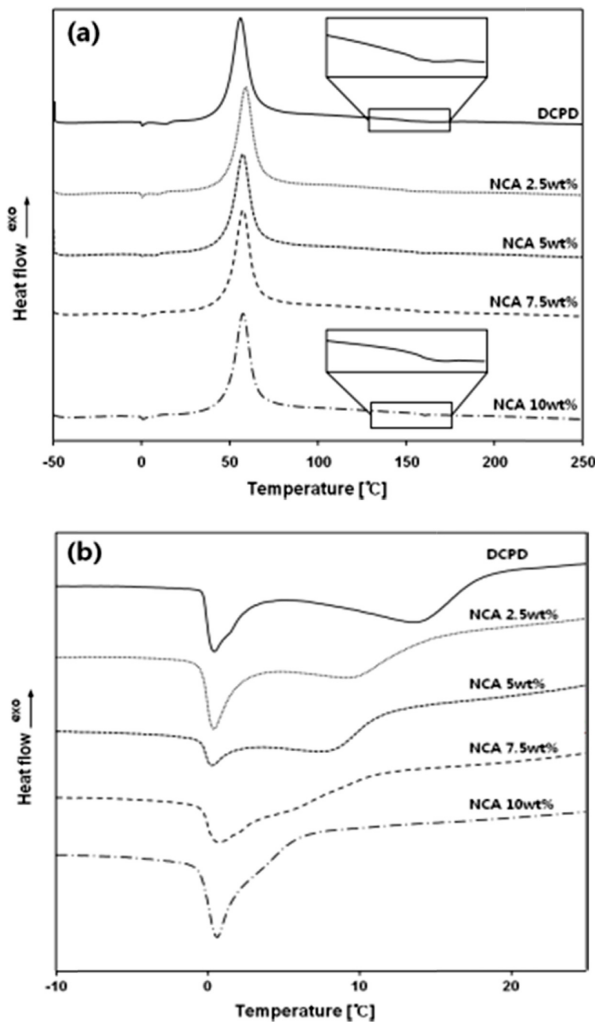


Figure 3. DSC thermograms of (a) *endo*-DCPD/NCA samples containing different NCA contents with the 2nd generation Grubbs' catalysts at the heating rate of 10 °C/min; (b) the enlarged curves in the range of -10 to 25 °C.

있을 때 크랙면 사이로 자가 치료제가 흘러 들어가 채우는 기능에 한계가 있다는 점이다. 본 연구에 적용한 *endo*-DCPD/NCA 시료의 경우에는 용융온도가 낮아지므로 더 낮은 온도에서도 액상으로 존재하여 자가 치료제로 사용할 때 유리한 점이 있다.

Table 2는 Figure 3 결과로부터 얻은 T_{onset} , T_{peak} , ΔH_R 의 값을 나타낸 것이다. NCA의 함량이 증가함에 따라 경화 반응이 시작되는 온도인 T_{onset} 은 순수한 *endo*-DCPD에서 20.9 °C이며 10 wt%의 NCA를 첨가하였을 때 8.5 °C로 감소하였다. NCA를 첨가함에 따라 T_{peak} 는 약간의 증가를 보이며 ΔH_R 은 감소하였다. 여기서 T_{onset} 값은 *endo*-DCPD의 용융 피크 후 heat flow 값이 증가하기 시작하는 온도로부터 결정하였다. 경화가 시작하는 온도는 감소하는 것에 비해 T_{peak} 가 높은 곳

Table 2. Onset Temperature (T_{onset}), Peak Temperature (T_{peak}), and Total Enthalpy (ΔH_R) for Different *endo*-DCPD/NCA Samples at the Heating Rate of 10 °C/min

NCA content (wt%)	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C)	ΔH_R (J/g)
0	20.9	56.5	372.8
2.5	19.1	59.1	369.4
5.0	15.4	57.5	366.2
7.5	12.8	57.6	349.1
10.0	8.5	61.2	348.2

*Note that different mixing conditions from other samples were used.

에서 일어나는 결과로부터 비추어 볼 때 NCA 첨가에 따라 경화반응 속도가 지연되는 것을 알 수 있었다.

Model-free Isoconversion Kinetics 분석. 본 연구에서는 앞서 제시한 동적 경화 분석 방법과 더불어 model-free isoconversion kinetics 분석을 통해 전체 경화 과정에서 각 전환율에 해당하는 활성화 에너지와 pre-exponential factor를 구하여 전환율에 따른 변화를 조사하여 반응 메커니즘을 분석하였다.

Figure 4는 *endo*-DCPD에 NCA를 각각 0, 5, 10 wt% 혼합한 시료에 2nd generation 촉매를 0.3 phr 첨가하였을 때 온도에 따른 전환율(α)을 나타낸 것이다. 이 결과에서 NCA를 첨가함에 따라 온도에 따른 경화도 곡선이 높은 온도 쪽으로 이동하여 더 높은 온도에서 반응이 일어나는 것을 알 수 있었다. Model-free 분석법에서 활성화 에너지를 구하기 위해서는 모든 승온속도 데이터를 식 (6)을 사용하여 로그 형태의 속도방정식으로 나타낸 Friedman plot을 먼저 얻었으며, Figure 5에 *endo*-DCPD/NCA 10 wt% 시료에 대한 friedman

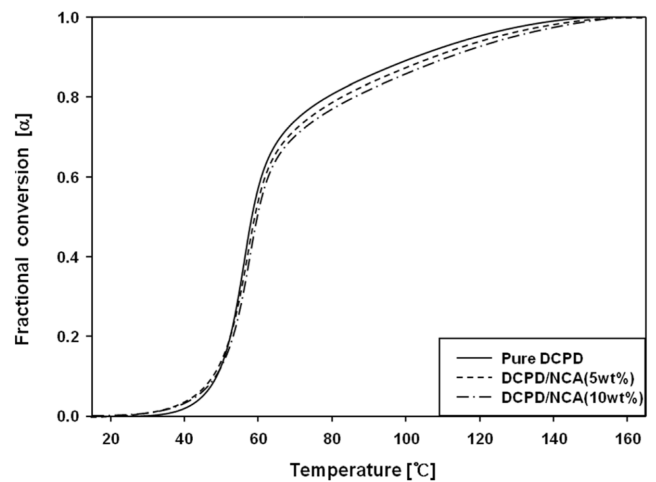


Figure 4. Fractional conversion versus temperature for pure *endo*-DCPD and *endo*-DCPD/NCA samples (5 and 10 wt%) with the 2nd generation Grubbs' catalyst.

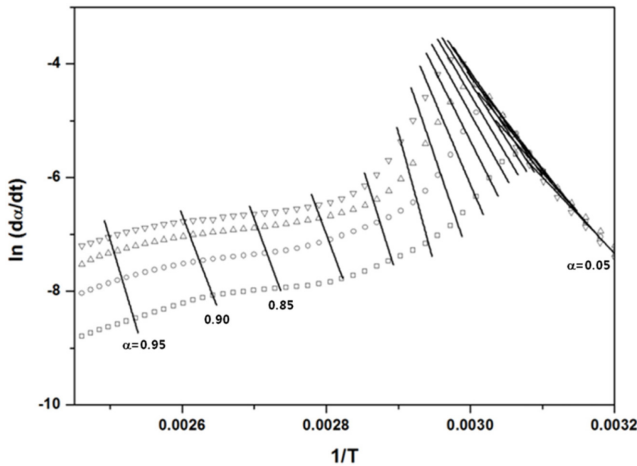


Figure 5. Friedman plots for *endo*-DCPD/NCA 10 wt% sample.

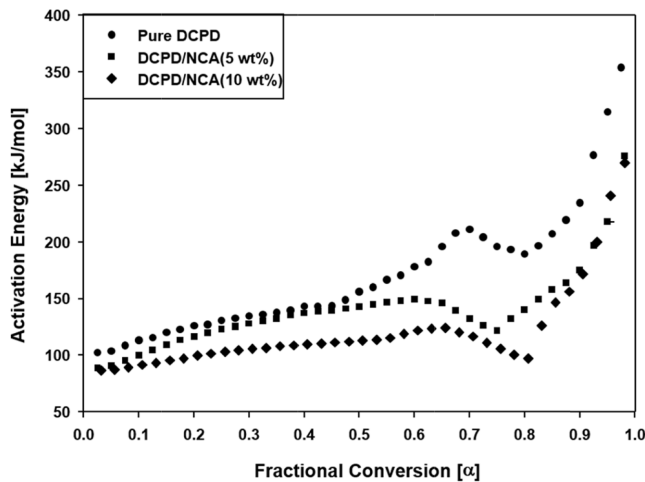


Figure 6. Activation energy versus fractional conversion for pure DCPD and *endo*-DCPD/NCA samples (5 and 10 wt%) with the 2nd generation Grubbs' catalyst.

plot을 나타내었다. 특정 전환율에서의 활성화 에너지는 linear regression을 통해 계산된 직선의 기울기를 통해 얻을 수 있다. Figure 5에 나타난 직선은 α 값이 0.05부터 0.95에 해당하는 구간에 대하여 linear fitting을 통해 얻어진 결과를 나타낸 것이다. Friedman plot을 통해 얻은 데이터를 이용하여 구한 전환율에 따른 활성화 에너지의 변화를 Figure 6에 나타내었다. 순수한 *endo*-DCPD의 경우를 보면 $\alpha=0.45$ 까지 활성화 에너지가 조금씩 증가하였다. 또한 NCA를 5와 10 wt% 첨가한 경우에는 각각 α 값은 0.6과 0.65로 활성화 에너지가 완만히 증가하였다. 이는 온도가 상승함에 따라 반응성이 높은 노르보넨 그룹의 반응에 의해 분자량이 증가하여 점도가 상승하면서 반응기의 움직임이 제한되었기 때문에 일어나는 현상으로 판단된다.^{24,25} 순수한 *endo*-DCPD의 경우 α 값이 0.5~0.7인 범위에서 활성화 에너지가 급격히 증가하였다. 이

는 *endo*-DCPD 내에 반응성이 높은 노르보넨 그룹이 거의 다 소모된 후 반응성이 낮은 사이클로펜텐이 반응하면서 가교구조가 형성되어 반응이 급격히 힘들어지면서 나타나는 현상으로 보여진다. 그리고 α 값이 0.7~0.8인 구간에서 활성화 에너지 값이 갑자기 감소하는데, 이것은 동적 경화 시 DSC 곡선의 발열 피크 이후에 관찰되는 어깨 부분에서 일어나는 반응과 연관성이 있는 것으로 여겨진다. α 값의 갑작스런 감소 이후에 다시 활성화 에너지가 증가한 것은 추가적으로 일어나는 반응으로 가교밀도가 증가하여 반응이 더욱 어려워지면서 나타나는 현상으로 보인다. 또한 전체 전환율에 걸쳐 NCA를 첨가함에 따라 활성화 에너지가 낮아지는 경향을 보였다. 이는 반응성이 높은 노르보넨과 낮은 사이클로펜텐 그룹을 가진 *endo*-DCPD에 반응성이 높은 노르보넨 그룹만 가진 NCA를 첨가할수록 상대적으로 시료의 반응성이 높아지기 때문이다.

Endo-DCPD/NM 시스템의 경화 거동 분석. 동적 경화 거동: *Endo*-DCPD에 NM을 각각 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10 wt%를 넣은 혼합 용액에 1st 또는 2nd generation Grubbs 촉매를 NCA 경우와 동일하게 0.3 phr을 첨가한 시료에 대해 각각 5, 10, 15, 20 °C/min로 승온속도를 달리하여 *endo*-DCPD/NM 시스템의 경화 거동을 조사하였다. Figure 7(a)와 7(b)에 *endo*-DCPD/NM이 9:1 비율로 함유된 시료에 각각 1st generation과 2nd generation 촉매를 첨가한 시료의 DSC 곡선을 나타내었다. Figure 7(a)의 1st generation의 경우에는 NCA를 첨가한 경우와 달리, ROMP 반응에 의한 발열 피크 후 나타나는 흡열 피크는 관찰되지 않았다. 이는 *endo*-DCPD/NM 시스템의 경우, 1st generation 촉매를 사용하였을 때 ROMP 반응이 효과적으로 일어난다는 것을 의미한다. Figure 7(b)에서 2nd generation 촉매를 사용한 경우에도 ROMP 반응이 효과적으로 나타나며, NCA 경우와 마찬가지로 발열 피크가 1st generation에 비해 낮은 온도에서 훨씬 뾰족한 형태로 나타났고 발열 피크 후 어깨 형태의 곡선도 관찰되었다.

순수한 *endo*-DCPD의 경우 1st generation 촉매를 첨가하였을 때, 촉매가 완전히 용해되기까지 걸리는 시간이 1분 30초 정도인 반면, NM을 첨가한 경우 촉매가 완전히 용해되는데 약 15분 가량이 소요되었다. Figure 8(a)는 시료 제조 과정이 다른 순수한 *endo*-DCPD를 제외한 *endo*-DCPD/NM 혼합 수지에 1st generation 촉매를 첨가한 시료에 대한 DSC 결과 중 승온속도 10 °C/min에서 측정한 결과를 보여준다. Figure 8(b)는 *endo*-DCPD/NM에 2nd generation 촉매를 첨가한 시료에 대하여 10 °C/min의 승온속도에서 측정한 결과를 나타낸 것이다. 2nd generation 촉매를 첨가한 경우, 1st generation 촉매에 비해 훨씬 뾰족한 형태의 발열 피크가 나타났으며 NM의 함량이 크게 의존하지 않았다. 또한 모든 조성에서 70~170 °C 사이의 구간에서 어깨 곡선이 관찰되었다. 이는 앞서 언급했듯이, ROMP 반응 이외의 반응이 진행되면서 나타나는 현상

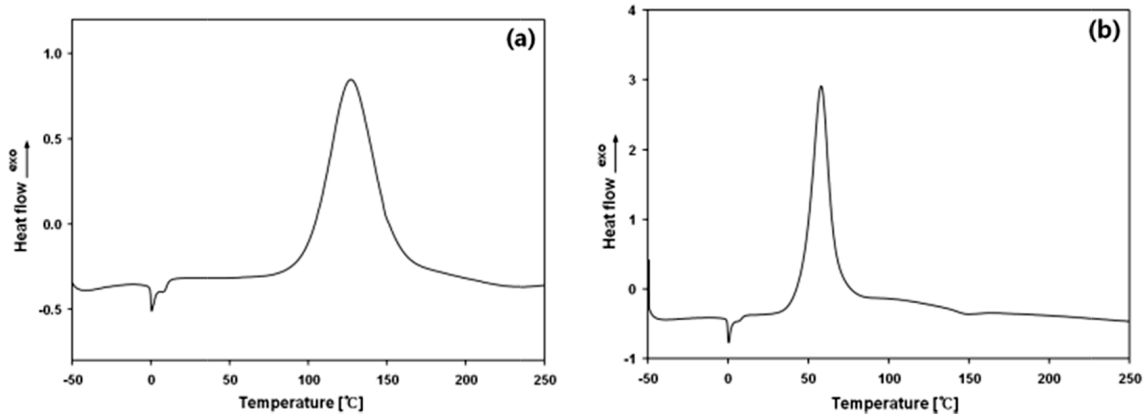


Figure 7. DSC thermograms of *endo*-DCPD/NM 10 wt% samples with (a) the 1st generation; (b) the 2nd generation Grubbs' catalysts at the heating rate of 10 °C/min.

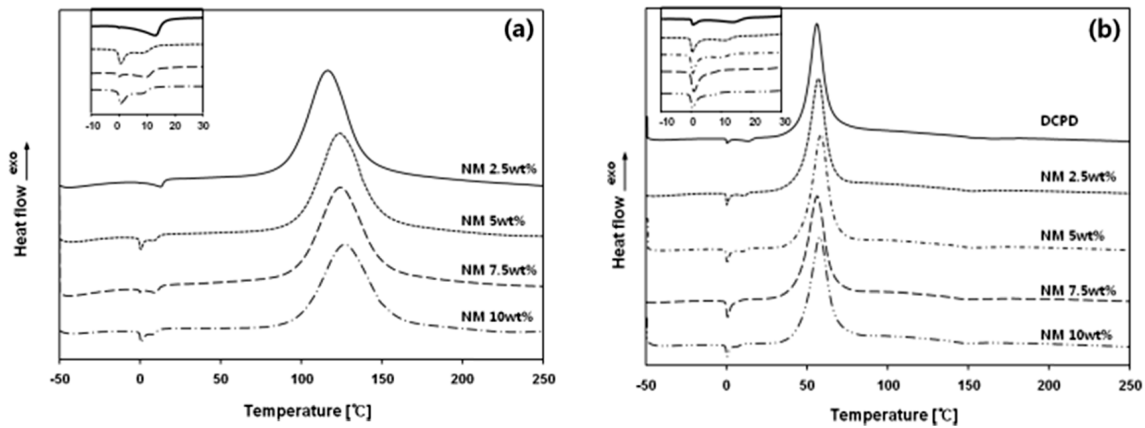


Figure 8. DSC thermograms of *endo*-DCPD/NM samples containing different NM contents with (a) the 1st generation; (b) the 2nd generation Grubbs' catalysts at the heating rate of 10 °C/min.

Table 3. Onset Temperature (T_{onset}), Peak Temperature (T_{peak}), and Total Enthalpy (ΔH_R) for Different *endo*-DCPD/NM Samples with the 1st and the 2nd Generation Grubbs' Catalysts at the Heating Rate of 10 °C/min

NM content (wt%)	T_{onset} (°C)		T_{peak} (°C)		ΔH_R (J/g)	
	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd
0	20.2*	20.9	71.2*	56.5	362.4*	372.8
2.5	21.2	18.3	116.4	57.0	363.7	374.2
5.0	19.8	16.8	123.0	57.5	333.9	373.0
7.5	16.3	14.9	124.6	56.4	326.7	367.7
10.0	13.4	12.3	127.0	58.1	290.4	361.9

으로 알려져 있다.²³

Table 3에 Figure 8(a)와 8(b)의 DSC 곡선으로부터 얻어진 T_{onset} , T_{peak} , ΔH_R 의 값을 나타내었다. 1st generation 촉매의 경우 2.5 wt% NM을 첨가한 시료에서 T_{onset} 값은 21.2 °C이며, NM이 10 wt%로 증가하면 T_{onset} 값은 13.4 °C로 감소하였다. 그러나 동일한 함량에서 T_{peak} 값은 116.4 °C에서 127.0 °C로

증가하였으며, ΔH_R 값은 363.7 J/g에서 290.4 J/g으로 감소하였다. 2nd generation 촉매에서 NM의 첨가에 따른 T_{onset} 와 ΔH_R 의 변화 경향은 1st generation 촉매와 동일하며 T_{peak} 값은 NM 첨가에 크게 영향을 받지 않았다. 그러나 2nd generation 경우에는 1st generation 경우에 비해 훨씬 낮은 온도인 56.5~58.1 °C 사이에서 T_{peak} 가 나타났다.

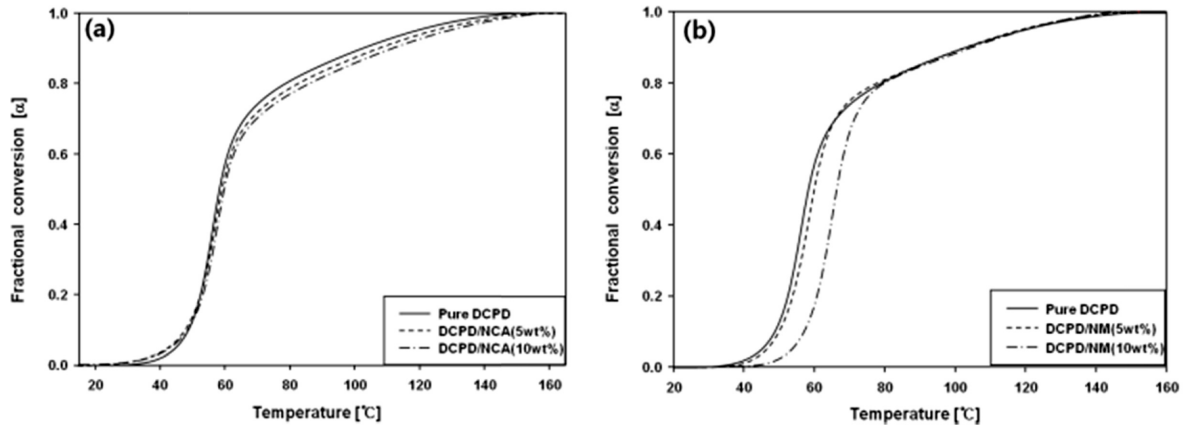


Figure 9. Fractional conversion versus temperature for *endo*-DCPD/NM samples with (a) the 1st generation; (b) the 2nd generation Grubbs' catalysts.

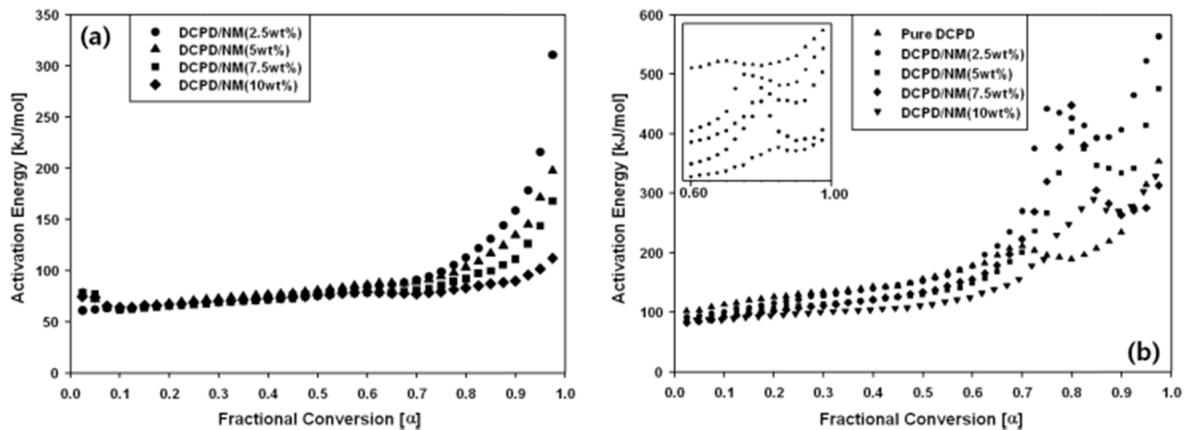


Figure 10. Activation energy versus fractional conversion for *endo*-DCPD/NM samples with (a) the 1st generation; (b) the 2nd generation Grubbs' catalysts.

Model-free Isoconversion Kinetics 분석. Figure 9(a)와 9(b)는 *endo*-DCPD/NM 시료에 각각 1st generation과 2nd generation 촉매를 첨가한 시료에 대한 isoconversion kinetics 분석으로부터 얻어진 온도에 따른 수지의 전환율을 나타낸 것이다. 두 촉매 모두 NM 함량이 증가함에 따라 온도에 따른 전환율 그래프가 높은 온도 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. Figure 10(a)와 10(b)에 Friedman plot을 이용하여 분석한 전환율에 따른 활성화 에너지의 변화를 나타내었다. 이 결과에서 보여주듯이, 1st generation과 2nd generation 촉매의 종류에 따라 활성화 에너지의 변화 양상이 다르다는 것을 가리키며, 이는 사용한 촉매에 따라 반응 메커니즘이 달라진다는 것을 의미한다. Figure 10(a)를 보면 모든 시료 조성에 대해 α 값 0.7까지 활성화 에너지가 전환율의 증가에 따라 완만하게 증가하였다. α 값 0.7 이전의 완만한 증가는 반응성이 좋은 노르보넨 그룹의 반응에 의한 점도 증가에 따라 반응 그룹의 움직임이 제한되어 나타나는 현상이며, 0.7 이후에는 상

대적으로 반응성이 낮은 사이클로펜텐의 반응에 의한 가교구조의 형성으로 활성화 에너지가 높아진다. Figure 10(b)에서는 2nd generation 촉매를 첨가한 *endo*-DCPD/NM 시료의 전환율에 따른 활성화 에너지의 변화를 보여준다. 초기 활성화 에너지의 변화는 1st generation 촉매를 사용한 시료의 활성화 에너지 변화 양상과 비슷하지만, 모든 시료의 α 값은 0.7~0.85 사이에서 감소하고 이후에는 증가하는 경향이 관찰되었다. 이러한 현상은 앞서 보여준 *endo*-DCPD/NCA 시스템에서도 유사하게 관찰되었으며, 그 이유도 동일하게 설명할 수 있다. NM 함량이 증가함에 따라 활성화 에너지가 감소하는 것을 관찰할 수 있는데, NCA를 첨가한 경우와 마찬가지로 반응성이 높은 노르보넨의 함량이 상대적으로 증가하였기 때문이라 판단된다.

Figure 11(a)와 11(b)는 1st generation 촉매를 첨가한 *endo*-DCPD/NM 5, 10 wt% 시료의 model-free prediction 결과와 실험결과를 비교한 것이다. Model-free prediction은 isoconversion

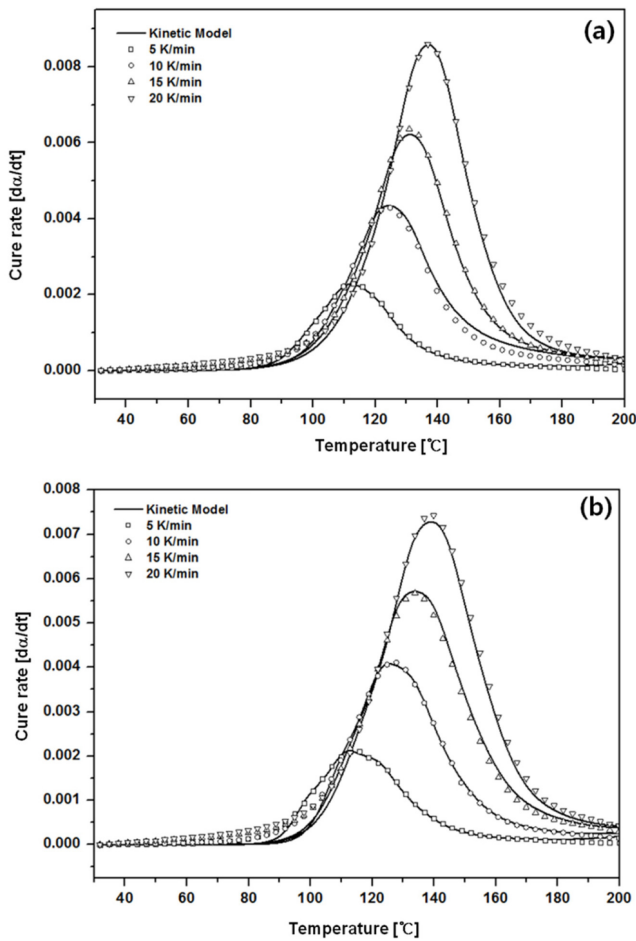


Figure 11. Model-free prediction and experimental results for (a) NM 5 wt%; (b) NM 10 wt% samples with the 1st generation Grubbs' catalyst.

kinetics의 분석 결과로부터 구한 특정 전환율의 활성화 에너지와 $\ln[Af(\alpha)]$ 와 식 (7)을 사용하여 전체 전환율에 대해 경화속도를 계산하여 실제 실험데이터와 비교하는 방법이다. *Endo*-DCPD/NM 5, 10 wt% 시료는 모두 8th order polynomial을 사용하여 fitting하였을 때 가장 실험데이터에 근접한 값을 얻을 수 있었으며, model fitting 방법에 비해 전체 온도구간에서 fitting이 잘 일치하였다.

접착강도. 본 연구에서는 자가 치료제로 *endo*-DCPD를 사용할 때, 에폭시수지와 자가 치료제 사이 접착력을 향상시키기 위해 비극성 *endo*-DCPD에 극성을 도입할 수 있는 방법으로 극성기를 가진 NCA 및 NM을 함유한 에폭시수지에 대한 접착강도를 single lap shear 시험을 통해 측정하였다. Figure 12는 순수한 *endo*-DCPD, *endo*-DCPD/NCA, 그리고 *endo*-DCPD/NM에 대한 접착강도 결과를 비교한 것이다. 여기서 접착강도는 접착시험 시 가해진 최대 하중을 각 시편의 단면적으로 나눈 값을 가리킨다. *Endo*-DCPD/NM 시편은 *endo*-DCPD에 NM 5 wt%와 1st generation 촉매를 첨가한 시

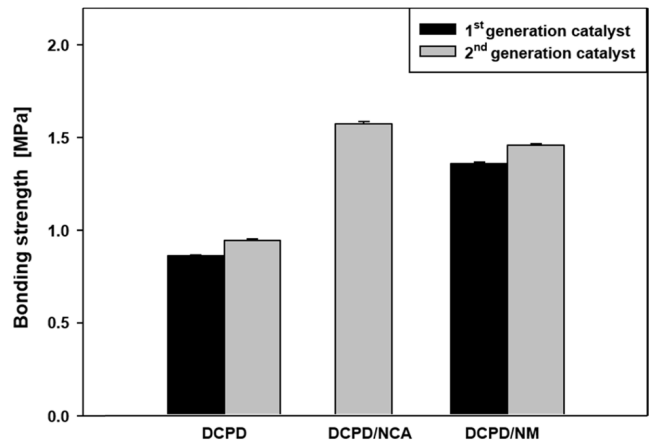


Figure 12. A comparison of bonding strengths of pure *endo*-DCPD, *endo*-DCPD/NCA, and *endo*-DCPD/NM.

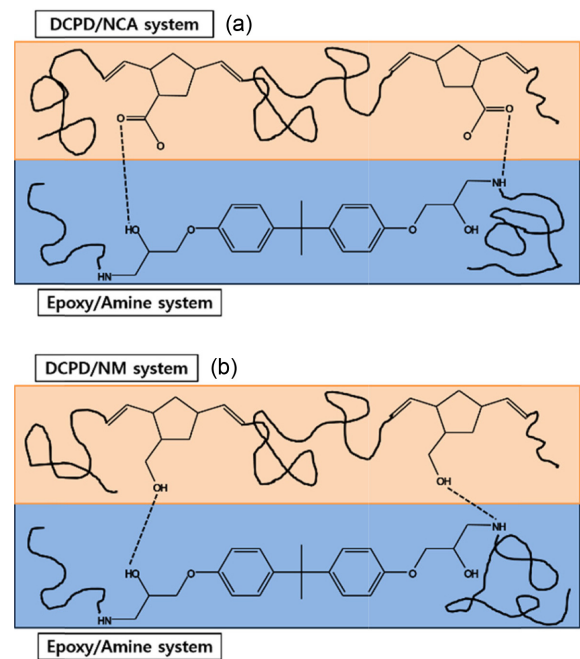


Figure 13. Schematic reaction shows the formation of possible hydrogen bonding between the oxygen containing groups and the epoxy resin in a self-healing system: (a) *endo*-DCPD/NCA; (b) *endo*-DCPD/NM.

료를 에폭시 매트릭스에 도포한 후 60 °C에서 4시간 경화시켜 제조한 것으로 순수한 *endo*-DCPD 결과와 비교하고 있다. 또한 *endo*-DCPD/NCA 5 wt%와 *endo*-DCPD/NM 5 wt%에 각각 2nd generation 촉매를 첨가한 시료를 에폭시 매트릭스에 도포한 후 60 °C에서 4시간 경화시켜 제조한 시편에 대한 접착시험 결과도 함께 비교하였다. 1st generation 촉매 시스템에서 순수한 *endo*-DCPD의 접착강도는 약 0.85 MPa인 것에 반해, NM을 5 wt% 첨가한 경우에는 약 1.39 MPa로 약

54% 가량 증가하였다. 1st generation 촉매를 첨가한 경우에는, Figure 2(a)의 DSC 결과에서 알 수 있듯이, *endo*-DCPD/NCA 시료에서는 효과적인 ROMP 반응이 이루어지지 않으므로 접착강도를 측정하지 않았다. 2nd generation 촉매 시스템에서는 순수 *endo*-DCPD의 접착강도는 약 0.94 MPa이었으며, NCA 5 wt% 첨가한 경우에는 1.59 MPa, NM 5 wt%를 첨가한 시료의 경우에는 1.42 MPa로 순수한 *endo*-DCPD에 비하여 각각 48%와 65% 가량의 높은 접착강도를 나타내었다. 결과적으로 극성기를 가지는 NCA와 NM을 첨가하였을 때 두 Grubbs 촉매 모두에서 접착강도가 증가하였다. 이에 대한 이유는 Figure 13에서 제시한 바와 같이, 공단량체의 -COOH(NCA의 경우)와 -OH(NM의 경우)가 에폭시수지와 수소결합을 형성하여 결합강도가 증가한 것으로 설명할 수 있다. 또한 2nd generation 촉매의 경우에는 1st generation 촉매를 사용한 시료에 비해 순수한 *endo*-DCPD와 *endo*-DCPD/NM 혼합 시료 모두에서 다소 높은 접착강도를 나타내었다. 이는 2nd generation 촉매를 사용한 시료가 1st generation 촉매를 사용하였을 때보다 같은 온도조건에서 높은 전환율을 나타내었기 때문으로 해석된다.

결 론

본 연구에서는 1st generation 및 2nd generation Grubbs 촉매 하에서 *endo*-DCPD에 노르보넨 기반 극성 관능기를 가진 공단량체로 NCA 및 NM을 첨가한 수지 시스템에 대한 경화 거동과 경화속도를 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다. *Endo*-DCPD/NCA 혼합 수지에 1st generation 촉매를 사용하였을 경우, 경화반응에 의한 발열 피크가 나타난 후 160 °C 부근에서 반응에 참여하지 못한 단량체로 인한 흡열 피크가 관찰되었다. 반면, 2nd generation 촉매를 사용한 경우에는 미 반응 흡열 피크 없이 수지와 촉매 사이에 ROMP 반응이 효과적으로 일어나는 것으로 조사되었다. 2nd generation 촉매를 사용하여 혼합 수지를 반응시킬 때, NCA 함량이 증가함에 따라 T_{onset} 과 ΔH_R 값은 감소하고 T_{peak} 값은 증가하는 경향을 보였으며, 이는 NCA의 첨가에 따라 경화반응 속도가 느려지는 것을 의미한다. 전체 반응 구간에서 NCA 함량이 증가함에 따라 낮은 활성화 에너지 값을 보였다. NCA 시스템과 달리, *endo*-DCPD/NM 혼합 수지의 경우 1st generation 또는 2nd generation 촉매를 첨가한 시료 모두에서 효과적으로 ROMP 반응이 진행되었다. 1st generation 촉매의 경우, NM 함량이 증가함에 따라 T_{onset} 과 ΔH_R 값은 감소하고, T_{peak} 값은 증가하는 경향을 보였다. 2nd generation 촉매의 경우에는 NM 함량이 증가하여도 T_{peak} 값은 큰 변화 없이 거의 일정한 값을 나타내었으며, T_{onset} 과 ΔH_R 값은 감소하는 경향을 보였다. 이로부터 NM의 경우도 NCA와 유사하게 *endo*-DCPD에 첨가하였을 때 경화반응 속도가 지연되는 것으로 판단되었다.

전환율에 따른 활성화 에너지의 변화 결과에서는 두 가지 촉매 모두 NM 함량이 증가함에 따라 낮은 활성화 에너지를 나타내었다. 2nd generation 촉매를 사용한 경우에는 1st generation 촉매와 달리 α 값 0.7~0.8 사이의 구간에서 활성화 에너지가 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보여주었다.

1st generation 및 2nd generation 촉매에 대하여 순수한 *endo*-DCPD와 *endo*-DCPD/NCA 5 wt%, *endo*-DCPD/NM 5 wt% 시료에 대한 접착시험 결과, 2nd generation 촉매의 경우 1st generation 촉매보다 높은 접착강도를 나타내었다. 두 촉매 시스템 모두에서 NCA와 NM을 첨가한 시료의 접착강도가 약 2배 정도 높게 나타났다. 이는 NCA와 NM이 가지고 있는 -OH, -COOH 그룹과 에폭시수지 사이에 형성된 수소결합이 결합강도 향상에 기여한 것으로 해석되었다.

감사의 글: 본 논문은 금오공과대학교 학술연구비(중점연구과제) 지원을 받아 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. H. Hong, S. W. Song, B. U. Nam, B. J. Cha, and B. J. Kim, *Polym. Korea*, **30**, 311 (2006).
2. J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **213**, 39 (2009).
3. T. A. Davidson and K. B. Wagener, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **133**, 67 (1998).
4. J. D. Rule and J. S. Moore, *Macromolecules*, **35**, 7878 (2002).
5. Y. S. Yang, *Polymer*, **38**, 1121 (1997).
6. S. Hayano, H. Kurakata, Y. Tsunogae, Y. Nakayama, Y. Sato, and H. Yasuda, *Macromolecules*, **36**, 7422 (2003).
7. J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. Mcconville, R. O. Dell, B. J. Lichtenstein, and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **459**, 185 (1993).
8. P. Schwab, R. H. Grubbs, and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 100 (1996).
9. Y. K. Song, D. M. Kim, and C. M. Chung, *Polym. Sci. Technol.*, **25**, 121 (2014).
10. C. Dry, *Smart Mater. Struct.*, **3**, 118 (1994).
11. R. S. Trask and I. P. Bond, *Smart Mater. Struct.*, **15**, 704 (2006).
12. S. van der Zwaag, *Self Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*, Springer Series in Materials Science, Dordrecht, Vol 100, 2007.
13. 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).
14. M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag, and U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, **22**, 5424 (2011).
15. G. O. Wilson, M. M. Caruso, S. R. Schelkopf, N. R. Sottos, S. R. White, and J. S. Moore, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **3**, 3072 (2011).
16. S. H. Cho, H. M. Andersson, S. R. White, N. R. Sottos, and B. V. Braun, *Adv. Mater.*, **18**, 997 (2006).
17. M. E. Brown, M. Maciejewski, S. Vyazovkin, R. Nomen, J.

- Sempere, A. Burnham, J. Opfermann, R. Strey, H. L. Anderson, A. Kemmler, R. Keuleers, J. Janssens, H. O. Desseyn, C.-R. Li, T. B. Tang, B. Roduit, J. Malek, and T. Mitsuhashi, *Thermochim. Acta*, **355**, 125 (2000).
18. S. Vyazovkin, M. E. Brown, and P. K. Gallagher, *Handbook Therm. Anal. Calori.*, **5**, 503 (2008).
19. H. L. Friedman, *J. Polym. Sci., Part C*, **6**, 183 (1964).
20. A. S. Jones, J. D. Rule, J. S. Moore, S. R. White, and N. R. Sottos, *Adv. Mater.*, **18**, 1312 (2006).
21. G. O. Wilson, M. M. Caruso, N. T. Reimer, S. R. White, N. R. Sottos, and J. S. Moore, *Chem. Mater.*, **20**, 3288 (2008).
22. H. Ng and I. Manas-Zloczower, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 921 (1994).
23. T. C. Mauldin and M. R. Kessler, *J. Therm. Anal. Calori.*, **96**, 705 (2009).
24. I. Mondragon, L. Solar, I. B. Recalde, and C. M. Gomez, *Thermochim. Acta*, **417**, 19 (2004).
25. N. Sbirrazzuoli, A. Mititelu-Mija, L. Vincent, and C. Alzina, *Thermochim. Acta*, **447**, 167 (2006).