

## Grubbs' Catalyst의 열안정성 및 자가치료제와의 반응성 평가

윤성호\*<sup>†</sup> · Ya Long Shi\*\* · Jun Feng\*\* · 장세용\*\*\*

### Thermal Stability of Grubbs' Catalyst and Its Reactivity with Self-healing Agents

Sung Ho Yoon\*<sup>†</sup>, Ya Long Shi\*\*, Jun Feng\*\*, Se Yong Jang\*\*\*

**ABSTRACT:** This study investigated the thermal stability of Grubbs' catalyst and its reactivity with self-healing agents for self-healing damage repair. Four types of Grubbs' catalyst supplied by manufacturers were considered and each catalyst was tested in as-received and grinded conditions. Four types of self-healing agents were prepared by varying the mixing ratio of dicyclopentadiene (DCPD) and 5-ethylidene-2-norbornene (ENB). Heat flows as a function of temperature were measured through a differential scanning calorimetry (DSC) to determine the thermal stability of catalysts. Reaction heats of self-healing agents with the catalyst were measured to evaluate the reactivity of the catalyst. For this evaluation, Fluka Chemika Grubbs' catalyst was used based on the maximum temperature and the time to reach the maximum temperature. According to the results, catalysts had different shapes depending on the manufacturer and the results showed that the smaller the size of the catalyst the higher the reactivity with self-healing agents. As the ENB ratio in self-healing agents increased, the maximum temperature increased, and the time to reach the maximum temperature decreased. As the amount of the catalyst increased, the maximum temperature increased, and the time to reach the maximum temperature decreased. Considering the thermal stability of the catalyst and its reactivity with the self-healing agent, combination of 0.5 wt% catalyst and the D3E1 self-healing agent was optimal for self-healing damage repair. Finally, as the thermal decomposition may occur depending on the environmental temperature, the catalyst must not be exposed to temperature higher than that is necessary to maintain the thermal stability of the catalyst.

**초 록:** 본 연구에서는 자가손상보수에 적용되는 Grubbs' catalyst의 열안정성과 자가치료제와의 반응성을 조사하였다. 이를 위해 제조사에서 공급된 4종류를 고려하였으며 제조사에서 공급받은 상태와 기계적으로 분쇄시킨 상태로 시험하였다. 자가치료제는 Dicyclopentadiene (DCPD)과 5-ethylidene-2-norbornene (ENB)을 적절한 비율로 혼합한 4종류를 고려하였다. 촉매의 열안정성을 조사하기 위해 시차주사 열량측정장치를 통해 온도에 따른 열흐름 변화를 측정하였다. 자가치료제와의 반응성을 평가하기 위해 촉매와 혼합된 자가치료제의 반응열을 측정하였다. 이때 촉매는 자가치료제와 반응할 때의 최대온도와 최대온도 도달시간을 고려하여 Fluka Chemika Grubbs' catalyst를 적용하였다. 연구결과에 따르면 촉매는 제조사에 따라 다른 형상을 나타내며 입자의 크기가 작은 촉매가 자가치료제와 높은 반응성을 나타내었다. ENB의 혼합비가 높은 자가치료제가 촉매와 혼합되면 최대온도는 증가하고 최대온도 도달시간은 빨라졌다. 또한 촉매의 양이 많을수록 최대온도는 높아지고 최대온도 도달시간은 빨라졌다. 촉매의 열안정성과 자가치료제와의 반응성을 고려할 때 0.5 wt% 촉매와 D3E1 자가치료제가 자가손상보수를 위한 최적 조건임을 알 수 있었다. 마지막으로 노출된 분위기 온도에 따라 촉매에 열분해가 발생할 수 있기 때문에 촉매가 열안정성을 갖는 온도보다 높은 온도에 노출되지 않도록 하여야 한다.

**Key Words:** 자가손상보수(Self-healing damage repair), 촉매(Catalyst), 자가치료제(Self-healing agent), 열안정성(Thermal stability), 반응열(Reaction heat)

Received 27 November 2015, received in revised form 26 December 2015, accepted 27 December 2015

\*<sup>†</sup>Department of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Korea, Corresponding author (E-mail: shyoon@kumoh.ac.kr)

\*\*Department of Mechanical Engineering, Graduate School, Kumoh National Institute of Technology, Korea

\*\*\*The 7th R&D Institute-2, Agency for Defense Development, Korea

## 1. 서 론

섬유강화 복합재는 비강성과 비강도가 높고 내부식성이 우수하여 항공우주, 자동차, 자동차, 조선 등 다양한 분야의 구조재로 적용되고 있다. 이러한 복합재 구조재가 과도한 하중으로 손상이 발생하여 균열이 진전되면 급작스런 파손이 초래될 수 있다. 일반적으로 복합재 구조재의 내부에 발생한 손상은 육안으로 확인하기 어려우며 내부에 발생한 손상을 탐지하더라도 보수하기가 용이하지 않다.

최근에는 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 적용하여 복합재 구조재의 내부에 발생한 손상을 보수하기 위한 연구가 행해져 왔다[1-5]. 이는 촉매와 접촉하였을 때 개환 중합반응(Ring opening metathesis polymerization)이 유발되는 자가치료제를 촉매와 분리된 상태로 복합재 구조재의 내부에 미리 분산시켜 놓고 내부에 손상이 발생하면 마이크로캡슐이 이를 감지하여 손상 부위로 자가치료제를 스스로 방출하고 방출된 자가치료제가 주위에 분산된 촉매와 접촉하여 손상을 보수하게 하는 방법이다. 이때 Dicyclopentadiene(DCPD)과 5-ethylidene-2-norbornene (ENB)가 자가치료제로 적용되고 촉매로는 Benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)dichlororuthenium인 Grubbs' catalyst가 적용된다[6-9]. 그러나 Grubbs' catalyst는 제조사에 따라 촉매의 결정구조와 형상이 다르기 때문에 자가치료제와의 중합반응도 달라질 수 있다. 또한 자가치료제인 DCPD는 어는점이 15°C로 분위기 온도가 낮은 환경에서는 고체 상태로 되어 자가치료제로 적용하기에는 한계가 있다. ENB는 촉매와 접촉하는 경우 중합반응이 너무 빠르고 높은 반응열이 발생하여 촉매의 열안정성에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있다. 따라서 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 적용하여 복합재 구조재의 손상을 보수하기 위해서는 복합재의 성형조건이 고려된 열안정성이 우수한 촉매가 선정되어야 하며 치료효율을 극대화할 수 있는 적절한 자가치료제가 제시되어야 한다.

Jones 등은 자가손상보수에 적용되는 Grubbs' catalyst의 표면 형태와 용해 반응을 조사하였다. 이들에 따르면 균열면을 보수하기 위해서는 자가치료제가 균열면으로 충분히 방출되어 주위의 촉매와 반응되어야 하며 촉매 양이 부족한 경우 부분적인 중합반응이 발생하여 치료효율이 저하된다고 하였다. 또한 촉매의 용해 속도와 자가치료제와의 반응성에 의해 촉매의 유용성을 결정할 수 있으며 빠른 용해성을 갖는 촉매가 우수한 치료효율을 나타낸다고 하였다[10]. Oh 등은 시차주사열량시험, 반응열시험, 접촉전단 시험 등을 통해 DCPD와 ENB의 혼합비를 달리한 자가치료제의 열분석 특성과 접착 특성을 평가하였다. 이들에 따르면 DCPD의 경우 촉매 양이 많을수록 빠른 중합반응과 높은 안정화된 접착강도를 얻을 수 있지만 많은 양의 촉매가 필요하다고 하였다. ENB의 경우 촉매와의 반응성은 우

수하여 적은 양의 촉매로 빠른 중합반응을 얻을 수 있지만 반응열은 높아짐을 보였다[11].

본 연구에서는 각 제조사에서 공급된 4종류의 Grubbs' catalyst에 대해 촉매의 열안정성을 평가하고 자가손상보수를 위한 최적의 촉매와 자가치료제를 제시하고자 하였다. 이때 촉매는 제조사에서 공급받은 상태와 기계적으로 분쇄시킨 상태의 2가지 경우를 고려하였으며 시차주사열량 시험을 통해 온도에 따른 열흐름 변화를 측정하였다. 또한 자가치료제는 Dicyclopentadiene(DCPD)과 5-ethylidene-2-norbornene(ENB)을 적절한 비율로 혼합하여 제조하였으며 다양한 경우의 자가치료제에 대해 반응열을 측정하여 촉매와의 반응성을 평가하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 사용재료

자가치료제는 Dicyclopentadiene(DCPD) 95% stabilized with 100-200 ppm 4-tert-Butylcatechol(Acros, USA)과 5-ethylidene-2-norbornene(ENB) (Aldrich Chemistry, Belgium)을 적절한 비율로 혼합한 4종류를 고려하였다. 이때 ENB가 혼합되지 않은 DCPD 경우는 D1E0, DCPD와 ENB를 3:1로 혼합한 경우는 D3E1, DCPD와 ENB를 1:1로 혼합한 경우는 D1E1, DCPD와 ENB를 1:3으로 혼합한 경우는 D1E3으로 구분하였다.

촉매는 총 네 종류를 사용하였으며 이들 중 Strem Chemicals Grubbs' catalyst, Fluka Chemika Grubbs' catalyst, Sigma Aldrich Grubbs' catalyst 1st generation은 Benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)dichlororuthenium ( $C_{43}H_{72}Cl_2P_2Ru$ )이며 나머지 한 종류인 Sigma Aldrich Grubbs' catalyst 2nd generation은 Benzylidene-bis([1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolindinylidene]dichloro(tricyclohexylphosphine)ruthenium( $C_{46}H_{65}Cl_2N_2PRu$ )이다. 이들 촉매의 형상을 조사하기 위해 촉매의 표면을 백금으로 증착하여 박막 처리한 다음 FE-SEM(6500F, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

### 2.2 촉매의 열안정성 시험

촉매의 열안정성을 평가하기 위해 각 제조사에서 공급

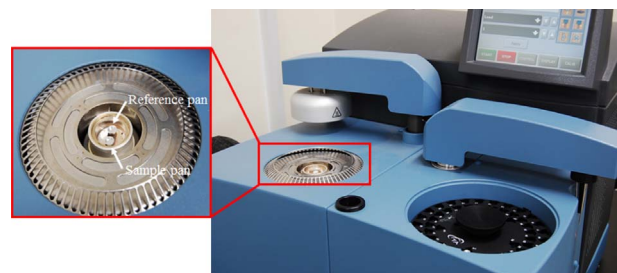
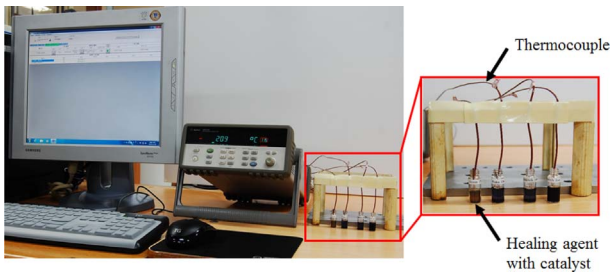


Fig. 1. DSC equipment and its sample



**Fig. 2.** Measurement of reaction temperatures for healing agent with catalyst

받은 촉매에 대해 Fig. 1에 나타난 시차주사 열량측정장치 (DSC Q2000, TA Instruments, USA)를 이용하여 온도에 따른 열흐름 변화를 조사하였다. 시차주사 열량측정장치는 시료 팬과 빈 기준 팬 사이에 발생하는 시간 당 열흐름 차이를 시간과 온도의 함수로 측정하는 장치이다. 본 연구에서는 시료 팬에 1 mg 내외의 촉매를 담고 2°C/min의 승온 속도로 공기 환경에서 상온부터 220°C까지 시험하였다.

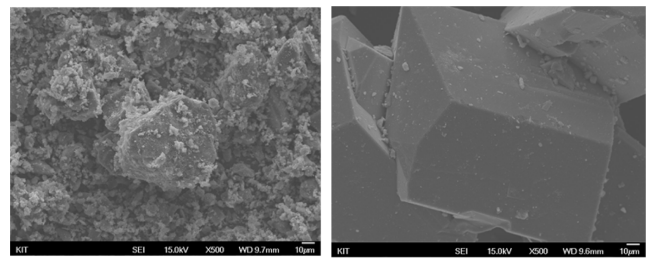
### 2.3 자가치료제와의 반응성 시험

촉매에 대한 자가치료제와의 반응성을 조사하기 위해 촉매가 혼합된 자가치료제의 반응열을 측정하였다. 이를 위해 Fig. 2와 같은 T-type thermocouple과 Data acquisition switch unit(Agilent 34970A, Agilent Technologies, USA)를 이용하여 T-type thermocouple에서 나오는 전기적 신호를 1200초까지 초당 1개씩 수집하였다. 이때 촉매와 자가치료제는 투명한 바이알병(직경: 12 mm, 높이: 35 mm, 용량: 2 ml)에 넣고 손으로 흔들어 혼합시켰다.

## 3. 결과 및 고찰

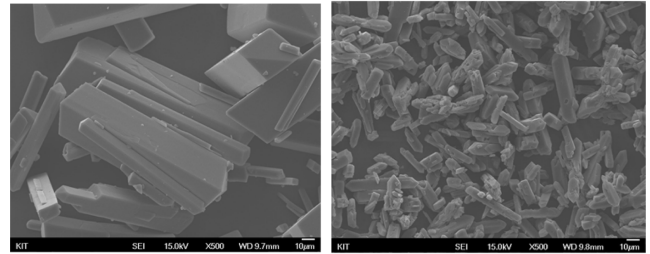
Fig. 3에는 각 제조사에서 공급받은 4종류의 촉매를 FE-SEM으로 관찰한 사진들이 나타나 있다. (a)는 Strem Chemicals Grubbs' catalyst로서 20~60  $\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 입자 주위에 많은 분말들이 분산되어 있는 형태로 되어 있다. (b)는 Fluka Chemika Grubbs' catalyst로서 단면이  $90 \times 90 \mu\text{m}$ 이고 길이가 120  $\mu\text{m}$ 인 비교적 큰 입자 형태로 되어 있다. (c)는 Sigma Aldrich Grubbs' catalyst 1st generation 으로서 단면이  $10 \times 10 \mu\text{m}$ 에서  $30 \times 30 \mu\text{m}$ 이고 길이가 140  $\mu\text{m}$ 인 막대 형상의 큰 입자 형태로 되어 있다. (d)는 Sigma Aldrich Grubbs' catalyst 2nd generation 으로서 단면이  $5 \times 5 \mu\text{m}$ 에서  $10 \times 10 \mu\text{m}$ 이고 길이가 50  $\mu\text{m}$ 인 입자 형태로 되어 있다. 일반적으로 촉매는 결정화 온도에 따라 결정구조와 형상이 달라지며 이는 촉매의 열안정성과 자가치료제와의 반응성에 영향을 미친다.

Fig. 4에는 각 제조사에서 공급받은 촉매를 기계적으로 분쇄시킨 다음 FE-SEM으로 관찰한 사진들이 나타나 있



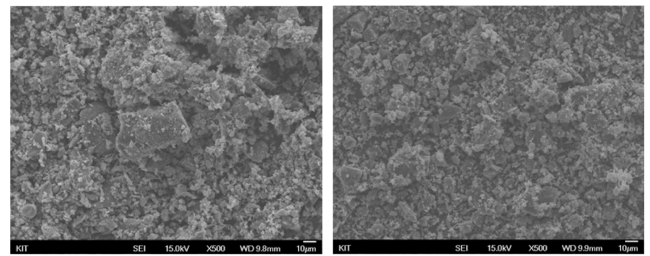
(a) Strem Chemicals

(b) Fluka Chemika



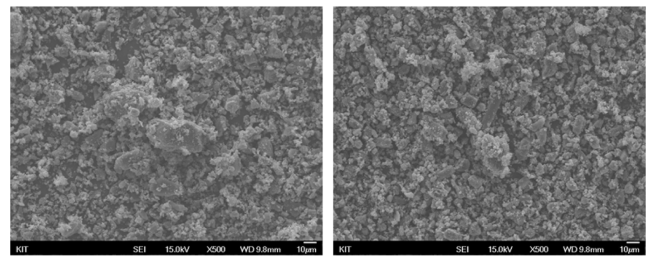
(c) Sigma Aldrich 1st generation (d) Sigma Aldrich 2nd generation

**Fig. 3.** Various types of as-received Grubbs' catalyst



(a) Strem Chemicals

(b) Fluka Chemika



(c) Sigma Aldrich 1st generation (d) Sigma Aldrich 2nd generation

**Fig. 4.** Various types of grinded Grubbs' catalyst

다. Fig. 3에서와 마찬가지로 (a)는 Strem Chemicals Grubbs' catalyst로서 제조사에서 공급받은 상태보다 입자가 작으며 작은 입자 주위에 많은 분말들이 분산되어 있다. (b)는 Fluka Chemika Grubbs' catalyst로서 큰 입자들이 작은 입자로 분쇄되어 있으며 작은 입자들 주위에 많은 분말들이 분산되어 있다. (c)는 Sigma Aldrich Grubbs' catalyst 1st generation 으로서 막대 형상의 큰 입자들이 분쇄되어 매우 작은 입자로 되어 있으며 작은 입자들 주위에 많은 분말들이 분산되어 있다. (d)는 Sigma Aldrich Grubbs' catalyst 2nd generation 으로서 막대 형상의 작은 입자들이 분쇄되어 매우 작은 입자로 되어 있으며 입자들 주위에 많은 분말들이 분산되어 있다. 이와 같이 제조사에서 공급받은 촉매를 기계적으로



분쇄시키면 작은 입자 또는 분말로 만들 수 있다. 이와 같은 작은 크기의 입자는 큰 크기의 입자에 비해 자가치료제에 용해가 잘 되기 때문에 자가치료제와의 반응성이 높아질 것으로 판단된다.

Fig. 5에는 공기 환경 중에서 각 제조사에서 공급받은 촉매에 대해 수행한 DSC 결과가 나타나 있다. 이때 촉매의 양은 Strem Chemicals Grubbs' catalyst의 경우 0.9 mg, Fluka Chemika Grubbs' catalyst의 경우 0.9 mg, Sigma Aldrich Grubbs' catalyst 1st generation의 경우 1.0 mg, Sigma Aldrich Grubbs' catalyst 2nd generation의 경우 1.2 mg이다. 여기에서 보면 특정한 온도에 도달하기 전까지는 온도가 증가하더라도 촉매에는 변화가 생기지 않지만 특정한 온도에 도달하게 되면 촉매에는 산화가 생기기 시작하며 발열 반응 선도가 나타난다. 촉매가 산화되기 시작하는 온도보다 낮은 온도 범위에서는 촉매는 안정하기 때문에 촉매가 산화되기 시작하는 온도를 촉매가 열안정성을 갖는 최대 온도로 간주하였다. 본 연구에 적용한 촉매가 열안정성을 갖는 최대 온도와 열흐름 발생이 최대가 되는 온도는 Strem Chemicals Grubbs' catalyst의 경우 136.3°C와 147.1°C, Fluka Chemika Grubbs' catalyst의 경우 139.1°C와 154.4°C, Sigma Aldrich Grubbs' catalyst 1st generation의 경우 146.1°C와

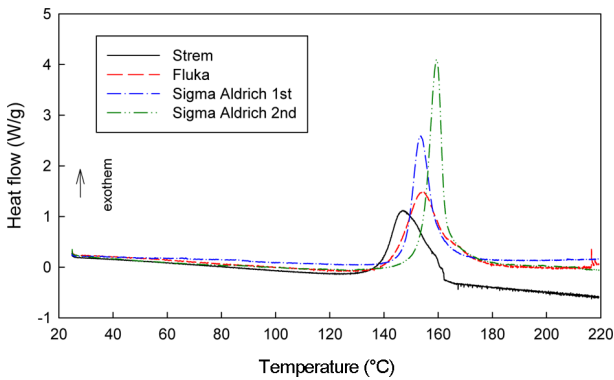


Fig. 5. DSC results of as-received Grubbs' catalysts supplied by various manufacturers

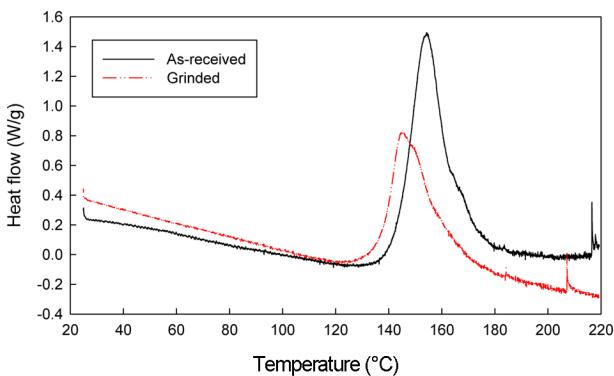


Fig. 6. DSC results of as-received and grinded Fluka Chemika Grubbs' catalysts

153.6°C, Sigma Aldrich Grubbs' catalyst 2nd generation의 경우 152.2°C와 159.4°C로 나타났다.

Fig. 6에는 공기 환경 중에서 제조사에서 공급받은 Fluka Chemika Grubbs' catalyst와 기계적으로 분쇄시킨 Fluka Chemika Grubbs' catalyst에 대해 수행한 DSC 결과가 나타나 있다. 이때 촉매의 양은 제조사에서 공급받은 경우 0.9 mg, 기계적으로 분쇄시킨 경우 0.7 mg이다. 여기에서 보면 열안정성을 갖는 온도와 최대 열흐름 발생 온도는 제조사에서 공급받은 경우 139.1°C와 154.4°C, 기계적으로 분쇄시킨 경우 132.0°C와 144.3°C로 나타났다. 이로 미루어 보면 기계적으로 분쇄시킨 촉매의 경우가 제조사에서 공급받은 촉매의 경우에 비해 열안정성 갖는 온도는 약간 낮게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 7에는 각 제조사에서 공급받은 촉매를 D3E1과 혼합시킨 경우에 대한 시간에 따른 반응온도가 나타나 있다. 이때 D3E1의 양은 1 ml이고 촉매의 양은 0.5 wt%이다. 여기에서 보면 Strem Chemicals Grubbs' catalyst는 D3E1과 빠르게 반응하며 최대온도가 63°C이고 최대온도 도달시간이 290 초로 나타났다. 다른 제조사의 촉매들은 D3E1과 반응성이 낮으며 20분이 경과되어도 반응이 되지 않았다. 그러나 장시간 경과되면 D3E1과 서서히 반응하여 경화가 진행됨은 확인할 수 있었다. 이들 결과로 미루어 보면 Strem Chemicals Grubbs' catalyst는 제조사에서 공급된 형태로 사용할 수 있지만 다른 제조사의 촉매는 제조사에서 공급된 형태로 사용하기에 적절하지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 8에는 각 제조사에서 공급받은 촉매를 기계적으로 분쇄시킨 후 D3E1과 혼합시킨 경우에 대한 시간에 따른 반응온도가 나타나 있다. 이때 D3E1의 양은 1 ml이고 촉매의 양은 0.5 wt%이다. 여기에서 보면 Sigma Aldrich Grubbs' catalyst 2nd generation은 D3E1과 반응하지 않지만 다른 촉매들은 D3E1과 빠르게 반응하였다. 최대온도와 최대온도

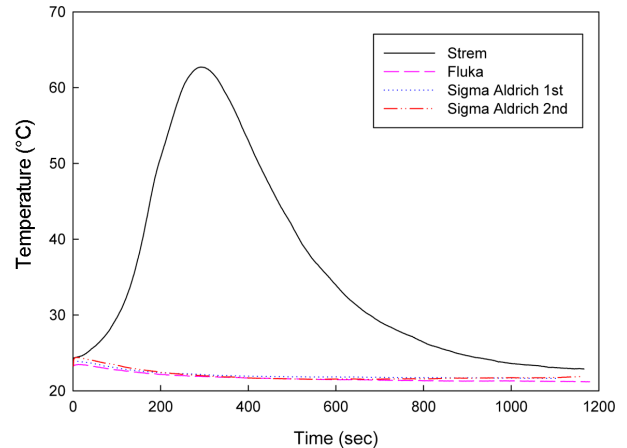
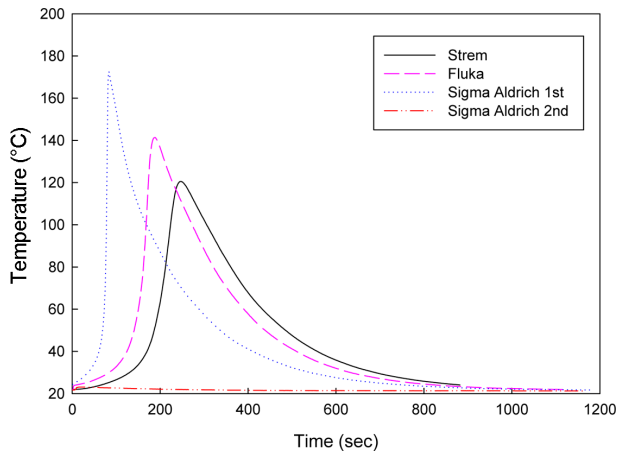


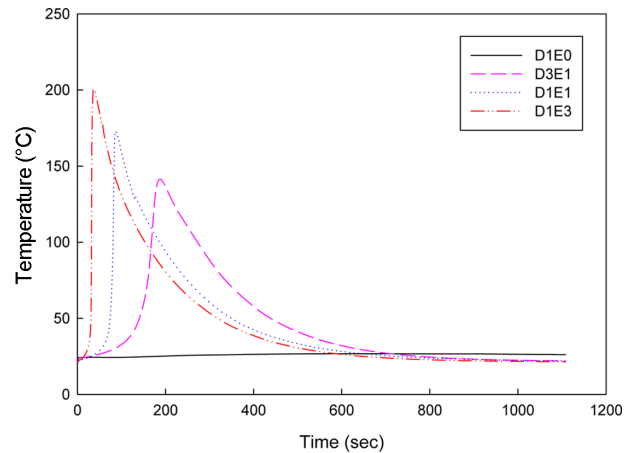
Fig. 7. Change in reaction temperature with time by varying the types of as-received Grubbs' catalyst for the mixture of 1 ml D3E1 and 0.5 wt% catalyst



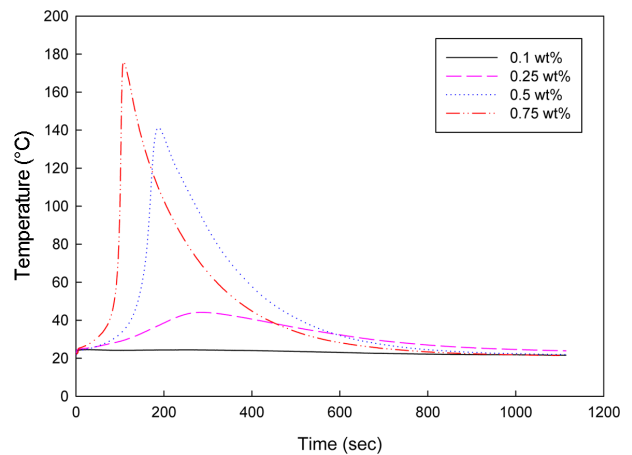
**Fig. 8.** Change in reaction temperature with time by varying the types of grinded Grubbs' catalyst for the mixture of 1 ml D3E1 and 0.5 wt% catalyst

도달시간은 Sigma Aldrich Grubbs' catalyst 1st generation 경우 173°C와 83초, Fluka Chemika Grubbs' catalyst 경우 141°C와 188초, Strem Chemicals Grubbs' catalyst 경우 121°C와 247초로 각 제조사의 촉매는 자가치료제와 다른 반응성을 나타내었다. 특히 Sigma Aldrich Grubbs' catalyst 1st generation은 반응이 빨라 자가치료제로 적용하는 경우 자가치료제가 모세관 현상에 의해 균열면으로 충분히 주입되지 않은 상태에서 분산된 촉매와 반응될 수 있으며 최대온도도 높아 촉매와의 반응성이 저하될 수 있다. Strem Chemicals Grubbs' catalyst는 Sigma Aldrich Grubbs' catalyst 1st generation의 경우에 비해 최대온도는 높지 않지만 균열면으로 주입되는 자가치료제와 반응이 비교적 늦게 나타났다. Fluka Chemika Grubbs' catalyst는 Sigma Aldrich Grubbs' catalyst 1st generation에 비해 최대온도가 낮고 Strem Chemicals Grubbs' catalyst에 비해 자가치료제와의 반응이 빨라 기계적으로 분쇄시킨 Fluka Chemika Grubbs' catalyst가 가장 적절한 촉매로 판단된다. 본 연구에서는 기계적으로 분쇄시킨 Fluka Chemika Grubbs' catalyst를 촉매로 선정하여 다양한 시험에 적용하였다.

Fig. 9에는 기계적으로 분쇄시킨 Fluka Chemika Grubbs' catalyst를 다양한 자가치료제와 혼합시킨 경우에 대한 시간에 따른 반응온도가 나타나 있다. 이때 자가치료제는 D1E0, D3E1, D1E1, D1E3이고 자가치료제의 양은 1 ml이며 촉매의 양은 0.5 wt%이다. 여기에서 보면 D1E0는 촉매와 반응하지 않지만 다른 자가치료제는 촉매와 빠르게 반응하였다. 촉매가 자가치료제와 반응할 때 최대온도와 최대온도 도달시간은 D1E3인 경우 200°C와 37초, D1E1인 경우 173°C와 87초, D3E1인 경우 141°C와 188초로 DCPD에 대한 ENB의 혼합비가 높을수록 최대온도 도달시간은 빨라지고 최대온도는 높아졌다. 이때 최대온도는 촉매의 열안정성과 관련이 있으며 최대온도 도달시간은 자가치료제가 균열면



**Fig. 9.** Change in reaction temperature with time by varying the types of healing agent for the mixture of 1 ml healing agent and 0.5 wt% grinded Fluka Chemika Grubbs' catalyst



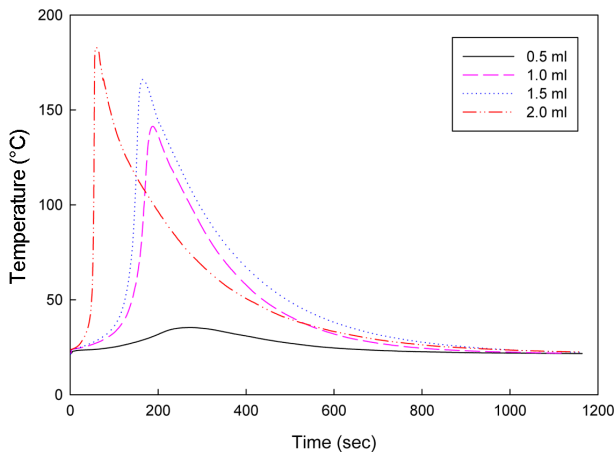
**Fig. 10.** Change in reaction temperature with time by varying the catalyst amount for the mixture of 1 ml D3E1 and the grinded Fluka Chemika Grubbs' catalyst

으로 충분히 주입될 수 있는 반응속도와 관련이 있기 때문에 자가치료제는 촉매와 반응할 때의 최대온도와 최대온도 도달시간을 고려하여 적절하게 선정되어야 한다. 본 연구에서는 최대온도가 비교적 낮고 최대온도 도달시간이 비교적 빠른 D3E1을 자가치료제로 선정하여 다양한 시험에 적용하였다.

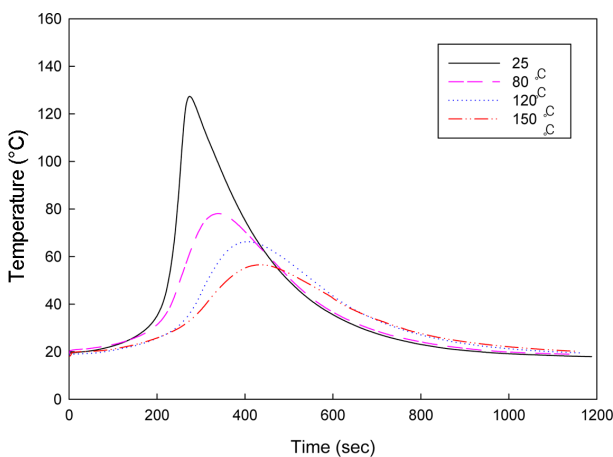
Fig. 10에는 기계적으로 분쇄시킨 Fluka Chemika Grubbs' catalyst의 양을 달리하여 D3E1과 반응시킨 경우 시간에 따른 반응온도가 나타나 있다. 이때 D3E1의 양은 1 ml이고 촉매의 양은 0.1 wt%, 0.25 wt%, 0.5 wt%, 0.75 wt%이다. 여기에서 보면 D3E1이 0.1 wt% 촉매와 반응하지 않지만 촉매의 양이 많아지면 D3E1과 빠르게 반응함을 알 수 있다. 최대온도와 최대온도 도달시간은 촉매의 양이 0.25 wt%인 경우 44°C와 283초, 0.5 wt%인 경우 141°C와 188초, 0.75 wt%인

경우 176°C와 109초로 기계적으로 분쇄시킨 Fluka chemika Grubbs' catalyst가 D3E1과 반응할 때 촉매의 양이 많을수록 최대온도는 높게 나타나고 최대온도 도달시간은 빨라졌다. 촉매의 양을 0.75 wt% 적용하면 D3E1과의 반응이 촉진되어 최대온도 도달시간은 빨라지지만 최대온도는 너무 높아지기 때문에 촉매의 열안정성이 저하될 우려가 있다. 촉매의 양을 0.25 wt% 적용하면 D3E1과의 반응이 서서히 발생하여 최대온도는 낮아지지만 최대온도 도달시간은 늦게 나타났다. 촉매의 양이 0.5 wt%인 경우 최대온도는 촉매의 반응성을 저하시키지 않는 온도 범위에 있으며 최대온도 도달시간은 비교적 빨라 최적의 촉매 양이라 판단된다. 본 연구에서는 기계적으로 분쇄시킨 Fluka Chemika Grubbs' catalyst의 양을 0.5 wt%로 적용하여 다양한 시험에 적용하였다.

Fig. 11에는 기계적으로 분쇄시킨 Fluka Chemika Grubbs'



**Fig. 11.** Change in reaction temperature with time by varying the amount of healing agent for the mixture of the D3E1 and 0.5 wt% grinded Fluka Chemika Grubbs' catalyst



**Fig. 12.** Change in reaction temperature with time by varying the environmental temperature exposed to the grinded catalyst for the mixture of 1 ml D3E1 and 0.5 wt% Fluka Chemika Grubbs' catalyst

catalyst와 혼합된 D3E1의 양을 변화시킨 경우 시간에 따른 반응온도가 나타나 있다. 이때 촉매의 양은 0.5 wt%이고 D3E1의 양은 0.5 ml, 1.0 ml, 1.5 ml, 2.0 ml이다. 여기에서 보면 최대온도와 최대온도 도달시간은 D3E1이 0.5 ml인 경우 35°C와 270초, 1.0 ml인 경우 144°C와 188초, 1.5 ml인 경우 166°C와 165초, 2.0 ml인 경우 183°C와 59초로 동일한 비율로 촉매가 혼합된 D3E1의 양이 많을수록 최대온도는 높게 나타나고 최대온도 도달시간은 빨라짐을 알 수 있다. 5 wt% 촉매를 혼합시킨 1.0 ml D3E1은 최대온도가 촉매의 반응성을 저하시키지 않는 온도 범위에 있으며 최대온도 도달시간은 비교적 빠르게 나타났다.

Fig. 12에는 기계적으로 분쇄시킨 Fluka Chemika Grubbs' catalyst를 다양한 분위기 온도에 노출시킨 후 D3E1과 반응시킨 경우 시간에 따른 반응온도가 나타나 있다. 이때 분위기 온도는 25°C, 80°C, 120°C, 150°C이며 각 분위기 온도에 3분 노출된 촉매 0.5 wt%를 1 ml D3E1과 혼합시켰다. 여기에서 보면 최대온도와 최대온도 도달시간은 분위기 온도가 25°C인 경우 127°C와 274초, 80°C인 경우 78°C와 340초, 120°C인 경우 66°C와 406초, 150°C인 경우 57°C와 438초로 나타났다. 이로 미루어 보면 분위기 온도 150°C는 DSC 시험을 통해 확인된 열안정성을 갖는 온도 범위에 있기 때문에 촉매가 150°C에 노출되더라도 D3E1과 반응함을 알 수 있다. 그러나 촉매에 가해지는 분위기 온도가 높아질수록 D3E1과의 반응성은 떨어지기 때문에 최대온도는 낮아지고 최대온도 도달시간은 늦게 나타났다. 촉매가 150°C 이상의 분위기 온도에 노출되면 촉매는 산화되어 열분해가 발생하며 D3E1과 반응되지 않음도 확인할 수 있었다.

## 5. 결론

본 연구에서는 자가손상보수에 적용되는 촉매의 열안정성을 조사하고 자가치료제와의 반응성을 평가하였으며 이를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 촉매는 결정화 온도에 따라 결정구조와 형상이 달라지며 촉매의 열안정성과 자가치료제와의 반응성에 영향을 미친다. 촉매의 입자 크기가 작을수록 자가치료제에 빨리 용해되어 자가치료제와의 반응성을 높여졌다.

2) 촉매는 DCPD에 대한 ENB의 혼합비가 높은 자가치료제와 빨리 반응하지만 촉매의 열안정성에 영향을 미치는 최대온도는 높아진다. 촉매가 자가치료제와 반응할 때의 최대온도와 최대온도 도달시간을 고려하면 D3E1의 경우가 최적의 자가치료제임을 알 수 있었다.

3) 촉매의 양이 많을수록 자가치료제와의 반응성이 높아 최대온도는 높아지고 최대온도 도달시간은 빨라졌다. 촉매의 열안정성과 자가치료제와의 반응성을 고려할 때 최적의 촉매 양은 0.5 wt%임을 알 수 있었다.

4) 촉매의 열안정성을 갖는 온도보다 높은 분위기 온도

에 촉매가 노출되면 촉매에 열분해가 발생하여 촉매로서의 역할을 하지 못하기 때문에 촉매는 열안정성을 갖는 온도보다 높은 온도에 노출되지 않도록 하여야 한다.

## 후 기

본 연구는 국방과학연구소 장기 개별기초 연구사업 (복합재 구조 자가 손상보수 연구, UD130040JD)의 연구비로 수행되었음.

## REFERENCES

- White, S.R., Sottos, N.R., Geubelle, P.H., Moore, J.S., Kessler, M.R., Sriram, S.R., and Brown, E.N., "Autonomic Healing of Polymer Composites," *Nature*, Vol. 409, 2001, pp. 794-797.
- Kessler, M.R., Sottos, N.R., and White, S.R., "Self-Healing Structural Composite Materials," *Composites Part A*, Vol. 34, No. 8, 2003, pp. 743-753.
- Kessler, M.R., "Self-healing: A New Paradigm in Materials Design," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, Vol. 221, No. 4, 2007, pp. 479-495.
- Yin, T., Rong, M.Z., Zhang, M.Q., and Yang, G.C., "Self-Healing Epoxy Composites - Preparation and Effect of the Healant Consisting of Microencapsulated Epoxy and Latent Curing Agent," *Composites Science and Technology*, Vol. 67, No. 2, 2007, pp. 201-212.
- Murphy, E.B. and Wudl, F., "The World of Smart Healable Materials," *Progress in Polymer Science*, Vol. 35, No. 1-2, 2010, pp. 223-251.
- Schwab, P., France, M.B., Ziller, J.W., and Grubbs, R.H., "A Series of Well-Defined Metathesis Catalysts - Synthesis of  $\text{RuCl}_2(=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2$  and Its Reaction," *Angewandte Chemie International Edition in English*, Vol. 34, No. 18, 1995, pp. 2039-2041.
- Kessler, M.R. and White, S.R., "Cure Kinetics of the Ring-Opening Metathesis Polymerization of Dicyclopentadiene," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, 2002, pp. 2373-2383.
- Larin, G.E., Kessler, M.R., Bernklau, N., and DeCesare, J.C., "Rheokinetics of Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene Based Monomers Intended for Self-Healing Applications," *Polymer Engineering & Science*, Vol. 46, No. 12, 2006, pp. 1804-1811.
- Lee, J.K., Hong, S.J., Liu, X., and Yoon, S.H., "Characterization of Dicyclopentadiene and 5-Ethylidene-2-Norbornene as Self-Healing Agents for Polymer Composite and Its Microcapsules," *Macromolecular Research*, Vol. 12, No. 5, 2004, pp. 478-483.
- Jones, A.S., Rule, J.D., Moore, J.S., White, S.R., and Sottos, N.R., "Catalyst Morphology and Dissolution Kinetics of Self-Healing Polymers," *Chemistry of Materials*, Vol. 18, 2006, pp. 1312-1317.
- Oh, J.O., Yoon, S.H., and Jang, S.Y., "Polymerization of Behavior of Self-healing Agents for Damage Repair in Composite Materials," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 18, No. 5, 2014, pp. 35-42.