

루테늄촉매 활성화정도에 따른 유리섬유/폴리다이사이클로펜타다이엔 복합재료의 기계 및 계면물성 변화

신평수 · 김중현 · 백영민 · 박하승 · 권동준 · 박종만^{1†}

경상대학교 나노신소재융합공학과, 그린에너지융합연구소
(2018년 1월 15일 접수, 2018년 3월 8일 수정, 2018년 3월 14일 채택)

The Change in Interfacial and Mechanical Properties for Glass Fiber/*p*-DCPD Composites with Degree of Ruthenium Catalyst Activation

Pyeong-Su Shin · Jong-Hyun Kim · Yeong-Min Baek · Ha-Seung Park · Dong-Jun Kwon and Joung-Man Park^{1†}

Department of Materials Engineering and Convergence Technology,
Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea
(Received January 15, 2018; Revised March 8, 2018; Accepted March 14, 2018)

요약: 루테늄촉매는 대기중에 노출되었을 때, 촉매활성정도가 떨어지게 된다. 루테늄 촉매의 촉매 활성변화를 대기노출 일수에 따라 표면장력방법을 이용하여 정량적으로 확인하였다. 각 대기노출일수에 따른 루테늄 촉매를 이용하여 DCPD 중합 후 기계 및 계면물성변화를 확인하였다. 희석제와 10:1로 섞인 루테늄 촉매를 대기 중에 노출 시킨 후 각 일수에 따라 색깔 관찰하였다. 윌헬리 및 PTFE를 이용하여 표면장력을 구하고 이를 촉매활성 정도와 연관시켰다. 각 촉매를 이용하여 DCPD를 중합시키는 데 발열량을 실시간으로 측정하였다. 경화 후 *p*-DCPD에 대하여 인장강도를 측정하여 물성감소 정도를 확인하였다. 또한, 유리섬유 간 마이크로드롭렛 풀 아웃 실험을 통하여 계면물성 또한 파악하였다. 표면장력방법을 통하여 촉매활성 정도를 확인하였을 때, 4일까지는 33 dyne/cm로 안정적이었지만, 6일 이후로 표면장력이 34 dyne/cm 이상 증가하는 것을 확인하였고, 이는 촉매의 산화와 연관시킬 수 있었다. 기계적 물성 확인하였을 때, 인장강도 및 계면강도 또한 6일 (인장강도: 38 MPa. 계면전단강도: 26 MPa) 까지는 안정적이었지만 10일 (인장강도: 15 MP. 계면전단강도: 3 MPa) 이후로 물성이 급격하게 감소하는 것을 확인하였다.

Abstract: At ruthenium (Ru) catalyst was exposed from the atmosphere, the degree of catalyst activation decreased. The change of catalyst activity with the number of days of exposure to air for the Ru catalyst was confirmed using the surface tension method quantitatively. Mechanical properties and surfactant change after polymerization by DCPD using Ru catalyst for each air exposure day was evaluated. The Ru catalyst mixed with a dilution agent was exposed in the air and color was monitored for each day. Surface tension was measured using Wilhelmy and PTFE and associated with different catalyst activities. Heat was measured in real time during polymerizing DCPD with Ru catalyst. After polymerization, tensile strength was measured for *p*-DCPD and the change of material property was measured. Interfacial properties were also evaluated via microdroplet pull-out tests between glass fiber and *p*-DCPD. The surface tension was stable until the 4 days (33 dyne/cm) whereas the surface energy increased at the 10 days (34 dyne/cm), which could be correlated with oxidation of the catalyst. Tensile property and interfacial shear strength (IFSS) was also stable until the 4 days (tensile strength: 38 MPa and IFSS: 26 MPa) whereas the mechanical property decrease at 10 days (tensile strength: 15 MPa and IFSS: 3 MPa) dramatically.

Keywords: ruthenium(Ru) catalyst, *p*-DCPD, interfacial shear strength, surface tension

[†] Corresponding author: Joung-Man Park (jmpark@gnu.ac.kr)

1. 서론

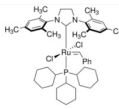
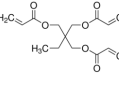
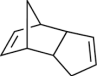
p-DCPD 수지는 내충격성 및 내한성이 우수한 열경화성 소재로 사용되고 있다. *p*-DCPD 는 노보넨 구조를 가지는 디사이클로펜타다이엔 형상을 가지며, 이중결합 부분에 강한 촉매반응을 통해 개환반응이 발생되어 경화가 이루어진다 [1]. 최근에는 *p*-DCPD 에 세라믹 섬유를 적용하여 고강성을 향상시킨 복합재료로 사용되고 있다 [2].

p-DCPD 수지의 내부 조성을 변화시키면 수지의 기계적 변화가 발생되지만, *p*-DCPD 는 촉매의 종류에 의해서도 영향을 받기 때문에 선택적 물성 조절에 제한이 있다 [3]. 텅스텐 촉매를 이용한 *p*-DCPD 수지의 경우 부타디엔과 친화도가 높은 편이지만, 몰리브덴 촉매의 경우 스티렌계열의 모노머와 화학적 안정성이 높다. 따라서 *p*-DCPD 를 경화하기 위해 사용되는 촉매에 따라 수지의 특성이 변화된다고 할 수 있다 [4]. 이러한 촉매에 따른 제한 요소를 해결하기 위해 루테늄 촉매를 이용하기도 한다. 수지에 대한 모노머 선정에 제한이 없어지고, 경화시간 조절이 가능하기 때문에 매우 효과적인 촉매와 수지 조성으로 사용된다 [5,6].

텅스텐계 촉매와 몰리브덴 촉매의 경우 대기조건에서 촉매독 현상을 일으키기 때문에 문제가 있다. 따라서 성형을 할 때도 반응사출공정 내부에 *p*-DCPD 성형을 위해 질소 분위기를 만들어야 하며, 최대한 대기 중의 산소와 수지가 접촉하지 않도록 방지하는 실링 작업이 중요하다 [7]. 이를 해결하기 위하여 루테늄 촉매가 사용되고 있다. 루테늄 촉매를 이용할 경우는 개환반응이 대기조건에서 문제없이 경화시킬 수 있다 [8]. 그러나, 루테늄 촉매 또한 반응성이 크기 때문에 과도한 대기조건 노출에 따른 촉매 활성 저하는 피할 수 없다.

본 연구는 루테늄 촉매의 대기노출 일수에 따른 촉매 활성변화를 표면장력방법으로 확인하였고, 각 대기노출일수에 따른 루테늄 촉매를 이용하여 DCPD 중합 후 기계 및 계면물성변화를 확인하였다. 희석제와 10:1로 섞인 루테늄 촉매를 대기 중에 노출 시킨 후 각 일수에 따라 색깔을 관찰하였다. 월헬리 및 PTFE 를 이용하여 표면장력을 구하고 이를 촉매 활성 정도와 연관시켰다. 각 촉매를 이용하여 DCPD 를 중합시키는 데 발열량을 실시간으로 측정하였다. 경화 후 *p*-DCPD 에 대하여 인장강도를 측정하여 물성 감소 정도를 확인하였다. 또한, 유리섬유 계면물성 또한 파악하였다. 표면장력을 통하여 촉매 활성 정도를 확인하였을 때, 4 일까지는 안정적이었지만, 6 일 이후로 표면장력이 증가하는 것을 확인하였고, 이는 촉매의 산화와 연관시킬 수 있었다. 기계적 물성 확인하였을 때, 인장강도 및 계면강도 또한 6 일 이후로 물성이 급격하게 감소하는 것을 확인하였다.

Table 1. Chemical structure of materials.

| Type | Name | Chemical structure | Manufacturer Etc. |
|----------|---|---|-------------------|
| Catalyst | Grubbs Catalyst, 2 nd Generation |  | Sigma Aldrich |
| Solvent | Trimethylolpropane trimethacrylate |  | Sigma Aldrich |
| Matrix | Di-cyclopentadiene |  | Sigma Aldrich |

2. 실험

2.1. 재료 및 시편

루테늄 촉매가 DCPD 를 중합하는데 촉매로 사용하였다. 고체인 루테늄 촉매를 녹이기 위하여 희석제인 트리메틸로프로판 트리메타크릴레이트와 10:1로 희석시켰다. 각 일수에 따른 촉매활성을 관찰하기 위해 희석된 루테늄 촉매를 25 °C 대기중에서 0, 1, 4, 6, 그리고 10 일 보관하였다. 각 일수에 따라 경화 후 *p*-DCPD 와 계면물성을 파악하기 위하여 오웬스코닝사의 SE-1500 을 사용하였다. 사용한 재료의 화학적 조성 및 제조사를 Table 1 에 정리하였다.

2.2. 희석된 루테늄 촉매의 표면장력계산

Figure 1.은 월헬리 실험방법 및 PTFE 실험방법을 나타낸 그림이다. 백금으로 구성된 월헬리 판을 이용하였다. 월헬리 방식을 이용하여 희석된 루테늄 촉매의 전체의 표면장력을 구할 수 있다. 표면장력의 식은:

$$\gamma = \frac{F}{L \cos \theta} \quad (1)$$

여기서 감마는 총 표면장력이고, F는 힘, L은 월헬리 판의 둘레 그리고 θ 는 월헬리 판과 희석된 루테늄 촉매 간 접촉각을 나타낸다.

Figure 1. (b)는 PTFE 판을 이용하여 희석된 루테늄 촉매의 극성조성 및 비극성조성 값을 구하는 그림 모식도이다.

Owens-Wendt 식과 PTFE 의 극성조성($\gamma_p=0$)값과 비극성조성 ($\gamma_d=18$)을 이용하여 다음과 같은 수식을 얻을 수 있다.

$$\gamma_l^d = (\gamma_l^2/72)(\cos \theta + 1)^2 \quad (2)$$

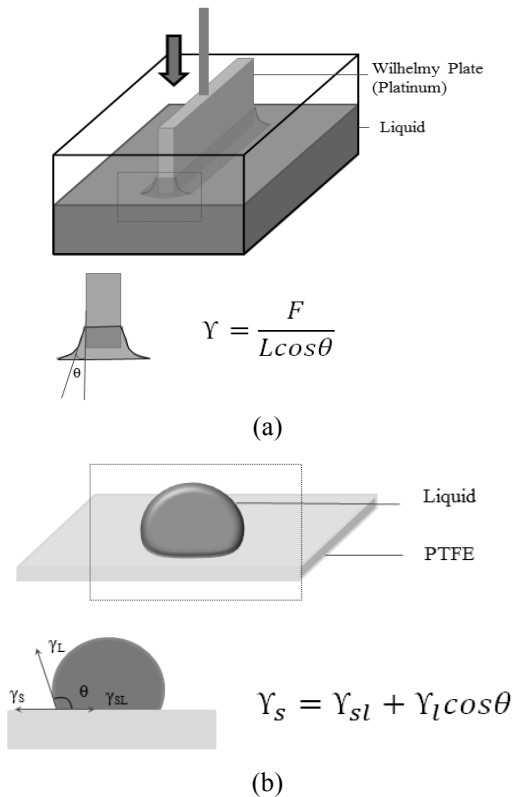


Figure 1. Schematic plot of measurement of surface tension: (a) wilhelmy test, (b) PTFE method.

γ_i^d 는 희석된 루테늄 촉매의 비극성조성 값이고, γ_l 은 총 표면장력을 나타낸다. 위 식을 이용하여 희석된 루테늄 촉매의 극성조성 및 비극성조성 값을 구할 수 있다.

2.3. p-DCPD의 기계 및 계면물성

인장강도를 구하기 위하여 ASTM D638 규격을 근거하여 실험하였다. 실험을 위하여 만능시험기 (HIKS, Lloyd, U.K.)가 사용되었으며, 인장속도는 1 mm/min으로 설정하였다.

계면물성을 측정하기 위하여, 마이크로드롭렛 풀아웃 실험을 적용하였다. 각 일수에 따라 만들어진 크기가 각기 다른 마이크로드롭렛 약 8개 샘플을 제작하였고, 전단힘을 가하여 각각에 대한 힘을 측정하였다. 마이크로드롭렛 풀아웃 실험을 통하여 계면전단강도를 구하는 수식은 다음과 같다.

$$\tau = \frac{F}{\pi D_f L} \quad (3)$$

여기서 γ 는 계면전단강도, F는 가해진 힘, D_f 및 L은 유리섬유의 직경 및 섬유와 맞닿는 수지의 함침 길이를 나타낸다.

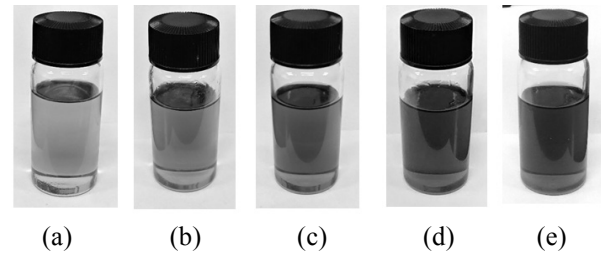


Figure 2. Observation of Ru solutions after different air conditions: (a) neat; (b) 1 day; (c) 4 days; (d) 6 days; and (e) 10 days.

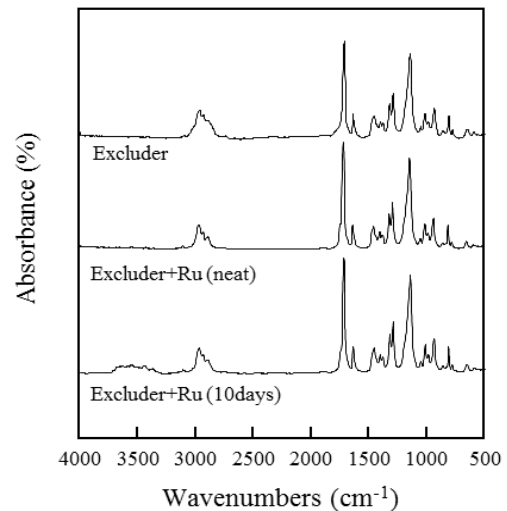


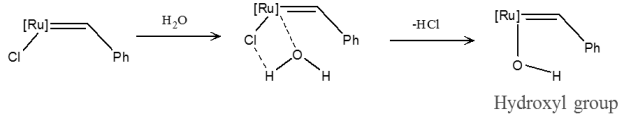
Figure 3. FT-IR test of Ru catalyst solution with different air condition.

3. 결과 및 토의

3.1. 대기노출일수 따른 촉매 변화

Figure 2.는 희석된 루테늄 촉매를 대기 중에 노출시킨 후 색깔의 변화를 나타내었다. 초기 조건에서는 희석된 루테늄 촉매의 색깔이 연한 녹색을 띠는 것을 확인하였다. 4 일까지는 녹색을 띠는 것을 확인하였지만, 4 일 이후로 대기 중에 노출된 일수가 많을수록 진한 갈색으로 변하는 것을 확인하였다.

Figure 3.은 희석된 루테늄 촉매의 화학적 조성을 확인하기 위하여 적외선 분광 결과 그래프이다. 기존상태와 비교하기 위하여 촉매를 넣지 않은 희석제에 대한 적외선 분광 또한 측정하였다. 초기 상태의 희석된 루테늄 촉매와 희석제 간 화학적 조성이 비슷한 것을 확인하였다. 그러나, 10 일 이후 노출된 희석된 루테늄 촉매의 경우 -OH 기인 3500cm^{-1} 부근에서 피크가 생기는 것을 확인하였다. 이는, 대기중의 수분이 루테늄 촉매와 반응하게 되고, 하이드록시기를 만들어 산화되었다고 할 수 있다.



Scheme 1. Chemical reaction of Ru catalyst with water in the air.

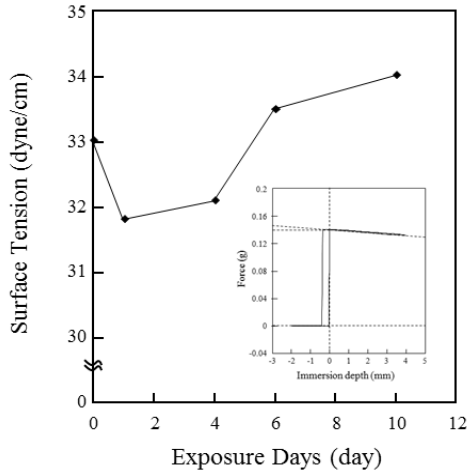


Figure 4. Surface tension of Ru solution with different air condition.

화학반응식 1 은 루테늄 촉매가 수분을 만났을 때 나타나는 화학적 반응을 나타낸 화학반응식이다. 물은 루테늄 촉매 내에 있는 벤질리덴 그룹과 쉽게 반응 하여 알코올을 형성한다. 이는 촉매활성 저하를 유발시키는데 영향을 미친다 [9].

3.2. 대기노출일수에 따른 촉매의 표면장력

Figure 4.는 윌헬미 판 방식을 이용하여 루테늄 촉매의 대기 노출시간에 따른 표면장력을 나타낸 그래프이다. 초기 조건에서는 표면장력이 33 dyne/cm 이었고, 4 일까지는 표면장력이 31.9 dyne/cm 까지 감소하는 것을 확인하였지만, 6 일 이후로 표면장력이 급격하게 증가 되고 10 일에는 표면장력이 33.9 dyne/cm 인 것을 확인하였다.

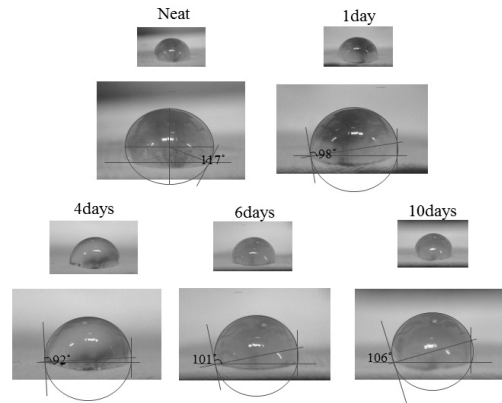
Figure 5.는 PTFE 판 위에 희석된 루테늄 촉매의 마이크로드롭렛을 떨어뜨린 후 접촉각을 측정하였고, 이를 계산하여 극성조성 및 비극성조성에 대한 표면장력을 구한 그래프이다.

Figure 5. (a) 사진에서 접촉각의 경우, 초기 조건에서 117° 로 가장 큰 것을 확인하였다. 4 일까지는 접촉각이 감소하여 92° 인 것을 확인하였고, 다시 증가하여 10 일에는 106° 인 것을 확인하였다.

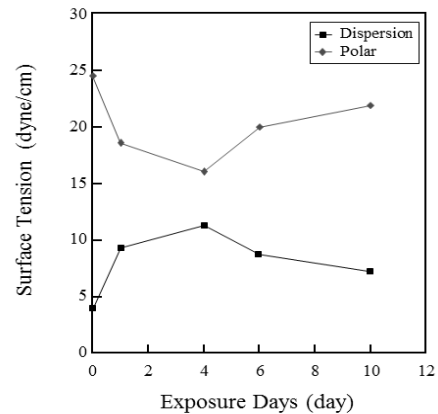
Figure 5. (a)의 그림과 Figure 4. 를 이용하여 극성조성 및 비극성조성에 대한 표면장력을 Figure 5. (b) 그

Table 2. Work of adhesion based upon polar and dispersive components of the surface energy (mJ/m²).

| Treatment day | Static contact angle (°) | γ_{tot} (dyne/cm) | γ_p (dyne/cm) | γ_d (dyne/cm) |
|---------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 117 | 33.0 | 28.5 | 4.5 |
| 1 | 98 | 32.4 | 21.6 | 10.8 |
| 4 | 92 | 31.9 | 18.7 | 13.2 |
| 6 | 101 | 33.5 | 23.3 | 10.2 |
| 10 | 106 | 33.9 | 25.5 | 8.4 |



(a)



(b)

Figure 5. Surface tension of Ru solution with different air condition: (a) static contact angle on PTFE; (b) surface tension with polar and dispersive parameter.

래프와 같이 제시할 수 있었다. 극성조성 값이 4 일까지는 감소하는데 반해, 6 일 이후로 급격하게 증가하는 것을 확인하였고, 극성조성 값과비극성조성 값이 반비례하는 것을 확인하였다. 대기중의 수분이 루테늄 촉매를 만나게 되고, 일수가 증가함에 따라 산화되는 정도가 크게 된다. 이를 나타내는 파라미터인 극성조성 값이 증가하게 됨을 확인할 수 있었다. 이 결과에 대한 데이터를 Table 2 에 정리하였다.

3.3. 대기노출일수에 따른 루테늄 촉매를 이용한 DCPD의 경화열 및 기계/계면물성

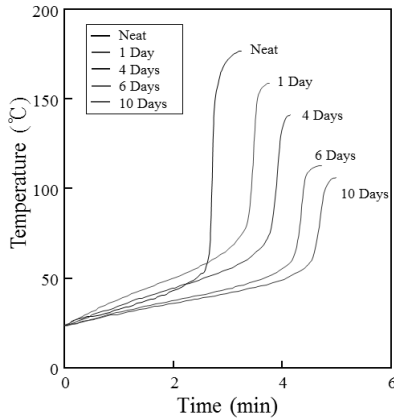


Figure 6. Curing temperature of DCPD with different Ru catalyst.

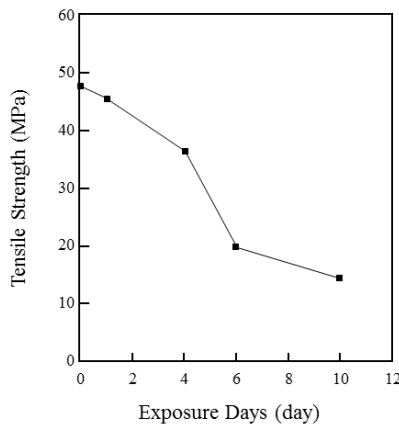


Figure 7. Tensile strength of *p*-DCPD with different Ru catalyst.

Figure 6.은 각 대기중 노출일수가 다른 루테늄 촉매를 이용하여 DCPD를 경화시켰을 때, 경화열을 측정 한 그래프이다. 경화가 많이 일어나면 경화열 또한 크지만, 경화가 많이 일어나지 않으면 경화열 또한 작아 지게 된다. 초기조건인 경우는 경화열이 175 °C로 가장 높음을 확인하였고, 대기 중 노출일수가 증가할수록 경화열이 감소하는 것을 확인하였다. 이를 통하여, 대기 중 노출일수가 커질수록 촉매활성이 작아지게 되고, 이는 경화정도 또한 감소하게 됨을 확인할 수 있었다.

Figure 7.은 각 대기중 노출일수가 다른 루테늄 촉매를 이용한 *p*-DCPD의 인장강도를 나타낸 그래프이다. 초기 조건에서의 인장강도는 약 47 MPa로 가장 높는데 반해, 노출일수가 커질수록 인장강도가 떨어지게 되고 10일 후에 대한 *p*-DCPD의 인장강도는 약 15

Table 3. IFSS between *p*-DCPD and glass fiber.

| | Neat | 4 days | 10 days |
|------------|-------------|------------|-----------|
| IFSS (MPa) | 24.5 (2.5)* | 26.7 (2.5) | 3.3 (1.0) |

*Standard Deviation (S.D.) for IFSS

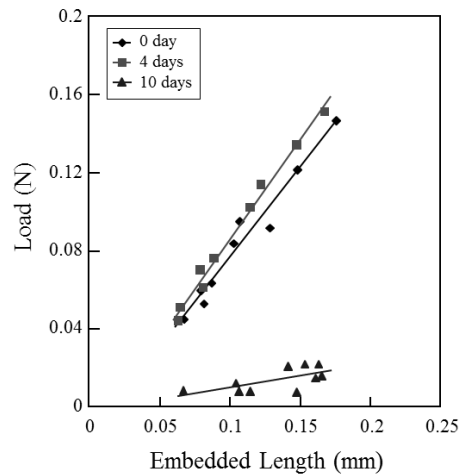


Figure 8. Interfacial test of *p*-DCPD with different Ru catalyst.

MPa인 것을 확인하였다. 특히, 인장강도 감소 정도가, 4일에서 6일로 넘어갔을 때, 급격하게 감소하는 것을 확인하였다.

Figure 8. 및 Table 3. 은 각 대기 중 노출일수가 다른 루테늄 촉매를 이용하여 *p*-DCPD와 유리섬유 간 마이크로드롭렛 풀 아웃 실험 후 결과그래프 및 계면전단 강도를 나타낸 표이다. 계면물성을 확인하였을 때, 초기조건 및 4일 후 조건의 계면전단강도가 24.5 및 26.7 MPa인 것을 확인하여 계면물성 변화에는 미미한 것을 확인하였다. 그러나 10일 이후에 대한 계면전단강도의 경우 3.3 MPa로 계면물성이 급격하게 감소하는 것을 확인하였다. 유리섬유에는 수 많은 하이드록시기를 함유하게 되는데, 촉매와 만나게 되었을 때, 촉매의 산화 정도를 유발하게 되고 이는 촉매활성을 떨어뜨리게 되어, 촉매 활성 저하가 더 감소하게 되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구는 본 연구는 루테늄 촉매의 대기노출 일수에 따른 촉매활성변화를 표면장력방법으로 확인하였고, 각 대기노출일수에 따른 루테늄 촉매를 이용하여 DCPD 중합 후 기계 및 계면물성변화를 확인하였다. 희석된 촉매의 대기노출일수가 커질수록 대기중에 있

는 수분 등에 의하여 산화가 됨을 적외선분광 및 표면 장력 변화를 통하여 확인하였다. 이에 따라, 희석된 촉매의 색깔 또한 연한 초록색에서 진한 갈색으로 변하는 것을 확인하였다. 산화가 될수록 촉매활성이 떨어지는 것을 확인하였고, 4 일 이후로 변화가 급격하게 일어나는 것을 확인하였다. 촉매일수에 따라 경화열이 감소하는 것을 확인하였고, 경화 정도가 떨어짐에 따라 기계 및 계면물성 또한 떨어지는 것을 확인하였다.

감사의 글

This work was supported by Civil Military Technology Development Project, by Civil Military Technology Cooperation Center (No. 13-DUMP-17).

References

1. D. J. Kwon, Z. J. Wang, J. J. Kim, K. W. Jang and J. M. Park, *Journal of Adhesion and Interface*, **14**, 75 (2013).
2. D. J. Kwon, P. S. Shin, J. H. Kim, H. S. Park, Y. M. Baek, K. L. DeVries, and J. M. Park, *Composites Part B*, **123**, 74 (2017).
3. L. Guadagno, P. Longo, M. Raimondo, C. Naddeo, A. Mariconda, V. Vittoria, G. Iannuzzo, and S. Russo, *Composites Parts: B*, **42**, 296 (2011).
4. D. B. Knorr, K. A. Masser, R. M. Elder, T. W. Sirk, M. D. Hindenlang, J. H. Yu, A. D. Richardson, S. E. Boyd, W. A. Spurgeon, and J. L. Lenhart, *Composites Science and Technology*, **114**, 17 (2015).
5. K. A. M. Vallons, R. Drozdak, M. Charret, and S. V. Lomov, *20th International Conference on Composite Materials*, Copenhagen, (2015).
6. S. Xia, K. L. Jong, and R. K. Michael, *Journal of Composites Materials*, **48**, 2023 (2013).
7. B. Pan, Y. Zhao, Y. Zhang, and Y. Zhang, *2nd International Conference on Mechanical, Industrial, and Manufacturing Engineering*, (2012).
8. C. H. Hong, S. W. Song, B. U. Nam, B. J. Cha, and B. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **30**, 311 (2006).
9. M. B. Dinger and J. C. Mol, *Organometallics*, **22**, 1089 (2003).