

자가치료용 마이크로캡슐 특성에 영향을 미치는 제작공정 연구

윤성호*·박희원*·소진호*·홍순지**·이종근**

Study on Manufacturing Process Variables affecting on Characteristics of Autonomic Microcapsules

S.H. Yoon, H.W. Park, J.H. So, S.J. Hong, and J.K. Lee

Key Words: Autonomic Microcapsules, Manufacturing Process Variables, Particle Size Analyzer, Optical Microscope, TGA

Abstract

Manufacturing process for autonomic microcapsules was introduced and autonomic microcapsules were manufactured by varying with various manufacturing process variables. Urea-formaldehyde resin was used for the wall of microcapsules and DCPD (dicyclopentadiene) was used for the self-healing agent. The characteristics of these microcapsules was evaluated through a particle size analyzer, an optical microscope, and a TGA. The various manufacturing process variables, such as pH and agitation speed of the emulsified solution, were considered to focus in this study. According to the results, the particle size distributions were affected on the agitation speed of the emulsified solution, and the thermal stability was influenced by pH of the emulsified solution.

1. 서 론

고성능 섬유강화 복합재는 기존의 금속재에 비해 비강성과 비강도가 높고 내부식성과 피로특성이 우수하지만 외부 하중에 의해 복합재 구조재 특히 수지 자체, 강화섬유와 수지와의 경계면, 적층 경계면 등에 육안으로 식별하기 어려운 손상을 유발시킬 수 있는 취약성을 가지고 있다. 일차 구조재에 고성능 섬유강화 복합재를 적용하기 위해서는 외부하중에 의해 발생된 손상을 탐지하고 효율적으로 보수하기 위한 기법이 필수적이다.

이와 관련된 기존의 연구들을 살펴 보면 외부하중을 받는 복합재 구조재에서의 손상허용평가, 외부하중에

의해 유발된 복합재 구조재에서의 손상탐지, 그리고 손상이 발생된 복합재 구조재에서의 손상보수 등이 제시되어 있지만 이들 연구들은 서로 연계성을 갖기 보다는 별개의 주제로서 수행되어 온 실정이다. 최근에는 외부하중으로 인해 복합재 구조재에 손상이 발생된 경우 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 적용하여 손상을 탐지하고 보수하려는 시도가 행해지고 있다 [1-4].

본 연구에서는 자가치료용 마이크로캡슐의 제조공정을 간단히 소개하고 제조공정변수들이 마이크로캡슐의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구에서는 자가치료제인 DCPD (Dicyclopentadiene)가 요소-포름알데히드 수지의 박막을 가진 마이크로캡슐에 저장된 경우에 국한하였으며 특히 제조공정변수로는 수용액에서의 수소이온농도와 교반속도를 고려하였다. 또한 제작공정변수가 마이크로캡슐의 특성에 미치는 영향을 평가하기 위해 입도분석기를 통한 입도분포 측정, 광학현미경 등을 통한 마이크로캡슐의 형상 관찰, TGA를

* 금오공과대학교 기계공학부

** 금오공과대학교 고분자공학부

통한 연속적인 온도증가 및 일정한 온도조건 하에서의 마이크로캡슐의 열안정성 평가를 수행하였다.

2. 제조공정 및 공정변수

그림 1에는 마이크로캡슐을 제조하기 위한 실험장치가 나타나 있다. 실험장치는 3-블레이드를 가진 프로펠러, 교반속도의 조절이 가능한 디지털 교반기, 온도 감지센서가 장착된 온도조절장치, 수소이온농도를 감지하기 위한 수소이온농도 측정기, 아스피레이터와 감압플라스크 등의 흡기장치로 구성되어 있다.

자가치료용 마이크로캡슐의 제조공정절차는 다음과 같다. 첫째, EMA copolymer 용액에 요소, 레소시놀, 염화암모늄을 첨가하여 교반기로 잘 혼합시킨다. 둘째, 자가치료제를 첨가하고 적절한 교반속도를 적용하여 에멀션화된 수용액으로 만든다. 셋째, 에멀션화된 수용액에 포르말데히드 수용액을 첨가한 다음 온도조절장치를 이용하여 규정된 반응온도가 되도록 한다. 넷째, 규정된 반응온도를 유지한 상태에서 에멀션화된 수용액을 교반시키면 DCPD 입자 표면에 요소-포르말데히드 수지가 도포된 마이크로캡슐이 형성된다. 다섯째, 흡기장치로 수용액에서 마이크로캡슐들을 분리시킨 후 탈이온수로 세척하고 오븐에서 상온 건조시키면 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐들이 얻어진다.

자가치료용 마이크로캡슐의 특성은 EMA copolymer, 요소, 포르말데히드, 레소시놀, 염화암모늄 등이 혼합되어 있는 수용액에서의 수소이온농도와 교반속도 등에 영향을 받기 때문에 이들 제조공정변수의 영향을 조사하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 수용액에서의 수소이온농도는 3.5, 4.0, 4.5, 그리고 수용액에서의 교반속도는 400rpm, 500rpm, 600rpm, 1000rpm인 경우를 고려하였다.

3. 실험장치

제조공정변수에 따른 자가치료용 마이크로캡슐의 특성을 조사하기 위해 입도분석기를 적용하여 이들의 입도분포를 측정하고 광학현미경 등을 통해 마이크로캡슐의 형상을 관찰하였으며 TGA를 적용하여 열안정성을 평가하였다.

입도분석기는 레이저 광원을 사용함으로써 입자크기 및 입도분포를 정확하게 평가할 수 있으며 TGA는 온도 변화에 따른 무게 변화를 정밀하게 측정함으로써 시료에서의 열안정성을 평가하는 장치이다.

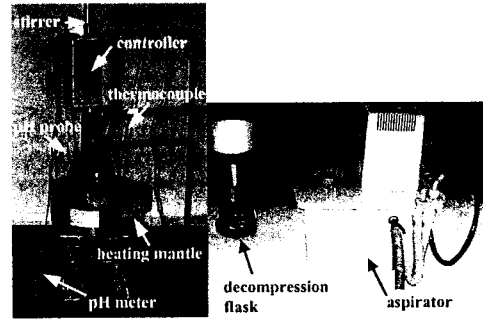


Fig. 1 Photograph of TGA set-up.

4. 실험결과 및 고찰

그림 2에는 입도분석기를 통해 측정된 수용액에서의 교반속도 변화에 따른 마이크로캡슐의 입도분포가 나타나 있다. 이때 수용액에서의 수소이온농도는 4.0, 반응온도는 55°C로 고정하였다. 여기에서 보면 입도분포는 비교적 넓은 범위에 걸쳐 분포되어 있으며 최대 입도분포의 50%에 해당하는 크기로 입자크기를 정의하는 경우 400rpm에서는 320~450 μ m, 500rpm에서는 195~330 μ m, 600rpm에서는 175~210 μ m, 1000rpm에서는 75~175 μ m를 지배적으로 얻어진다. 특히 그림 3에서와 같이 400rpm과 500rpm를 적용한 경우 관찰되는 50~150 μ m 크기의 입자는 제조공정 중 형성된 요소-포르말데히드 수지의 찌꺼기로서 적절한 크기의 필터를 적용하는 경우 제거가 가능하다.

그림 4에는 수용액에서의 수소이온농도에 따른 마이크로캡슐의 연속적인 온도상승 하의 TGA 결과가 나타나 있다. 이때 수용액의 교반속도는 500rpm, 반응온도는 55°C의 공정조건을 적용하였다. 또한 시료에 가해

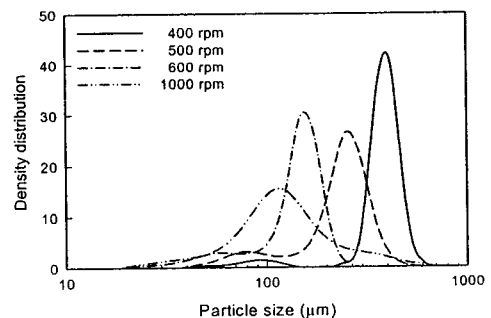


Fig. 2 Diameter distribution of microcapsules.

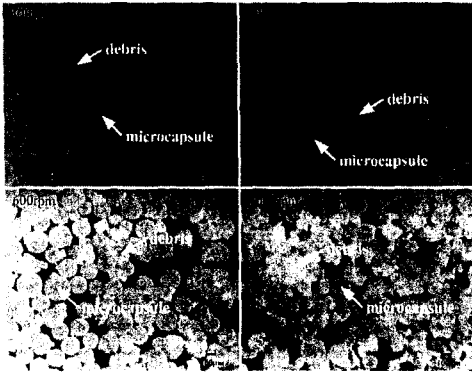


Fig. 3 Microcapsules with debris manufactured by various agitation speeds.

진 온도는 10°C/min으로 상온에서 600°C까지 연속적으로 상승시켰다. 여기에서 보면 수소이온농도가 3.5 또는 4.0인 경우에는 온도가 상승되면 박막에 함유된 수분과 이물질 등의 증발로 인해 어느 정도 무게가 감소하지만 박막의 연소온도인 220°C 부위에 도달할 때까지는 박막이 마이크로캡슐의 내부에 저장된 자가치료제의 증발을 억제시킨다. 그러나 수소이온농도가 4.5인 경우에는 온도가 증가하면 마찬가지로 수분과 이물질 등이 증발할 뿐 아니라 형성된 박막도 내부에 저장된 자가치료제의 증발을 억제시키지 못하여 수소이온농도가 3.5 또는 4.0인 경우에 비해 무게감소가 심하게 나타난다. 이로 미루어 판단하면 자가치료제를 안정적으로 저장할 수 있는 마이크로캡슐의 박막을 얻기 위해서는 수소이온농도는 4.0 이하로 적용하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

그림 5에는 수용액에서의 수소이온농도에 따른 마이크로캡슐의 등온조건 하의 TGA 결과가 나타나 있다. 이때 수용액의 교반속도는 500rpm, 반응온도는 55°C의 공정변수를 적용하였다. 또한 시료에 가해진 온도는 상온에서 10°C/min으로 150°C까지 상승시켜 2시간을 유지한 다음 동일한 온도상승율로 600°C까지 상승시켰다. 여기에서 보면 수소이온농도가 4.0인 경우에는 수소이온농도가 3.5 또는 4.5인 경우에 비해 시료에 가해진 온도증가에 따라 무게감소가 비교적 완만하며 박막이 연소되기 시작하는 220°C 부위에 도달할 때까지 마이크로캡슐의 박막은 자가치료제의 증발을 억제시켜 준다.

그림 6에는 수용액에서의 교반속도 변화에 따른 마이크로캡슐의 연속적인 온도상승 하의 TGA 결과가 나타나 있다. 이때 수용액의 수소이온농도는 4.0, 반응온

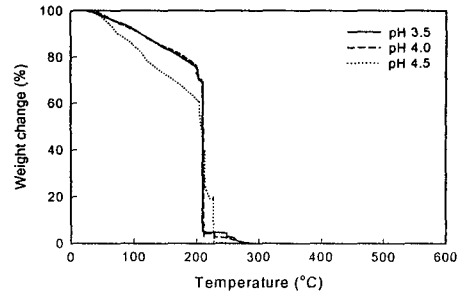


Fig. 4 TGA results of microcapsule constituents under heating up to 600°C (continuous heating).

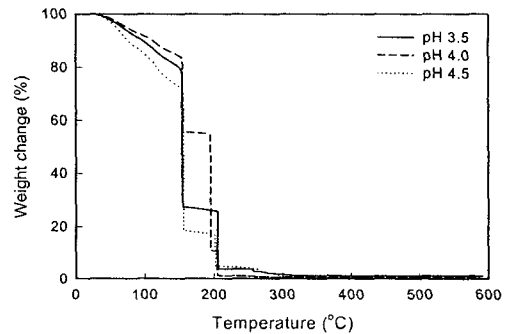


Fig. 5 TGA results of microcapsule constituents under heating up to 600°C (isothermal of 150°C for 2 hours).

도는 55°C의 공정조건을 적용하였다. 또한 시료에 가해진 온도는 상온에서 10°C/min으로 600°C까지 연속적으로 증가시켰다. 수용액에서의 교반속도는 마이크로캡슐의 입자크기 및 입도분포에 영향을 미치는 공정변수 중의 하나로서 통상적으로 교반속도를 높이면 마이크로캡슐의 입자크기는 작아지고 교반속도를 낮추면 입자크기는 커진다. 그러나 제조된 마이크로캡슐의 자가치료제를 저장할 수 있는 성능은 교반속도에 무관하게 박막이 연소되기 시작하는 220°C까지 비교적 안정적으로 나타난다. 이로 미루어 판단하면 교반속도는 마이크로캡슐의 입자크기에만 영향을 미치는 인자임을 알 수 있다.

5. 결론

본 연구에서는 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐의

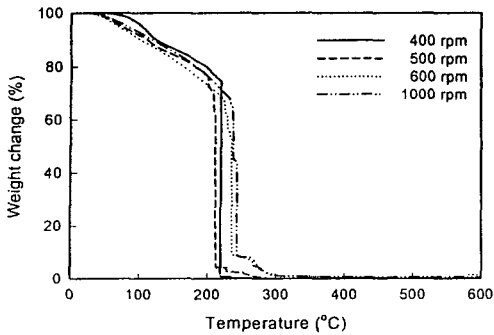


Fig. 6 TGA results of microcapsule constituents under heating up to 600°C (continuous heating).

제조공정절차를 소개하고 수용액에서의 수소이온농도와 교반속도 등의 제조공정변수가 마이크로캡슐 박막의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위해 공정변수를 달리한 마이크로캡슐에 대해 입도분석기를 통해 입도분포를 측정하고 광학현미경을 통해 마이크로캡슐의 형상을 관찰하였으며 TGA를 통해 연속적인 온도 상승 및 일정 온도 하에서의 마이크로캡슐의 열안정성을 평가하였다. 본 연구의 수행을 통해 얻은 결론을 다음과 같다.

(1) 수용액에서의 수소이온농도는 4.0의 경우가 3.5 또는 4.5인 경우에 비해 무게감소가 비교적 완만하고 마이크로캡슐의 박막이 연소되기 시작하는 220°C 부위에 도달할 때까지 자가치료제의 증발을 억제시킬 수 있기 때문에 수소이온농도는 4.0으로 적용하는 것이 바람직하다.

(2) 교반속도에 따른 최대입도분포의 50%에 해당하는 입자크기는 400rpm의 경우 150~220 μ m, 500rpm의 경우 195~330 μ m, 600rpm의 경우 175~210 μ m, 1000rpm의 경우 75~175 μ m으로 교반속도를 달리하면 마이크로캡슐의 입자크기 조절이 가능하다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 (과제번호 R01-2002-000-00522-0) 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- 1) Wool, R.P. and O'Conner, K.M., "A Theory of Crack Healing in Polymers," *Journal of Applied Physics*, Vol. 52, 1982, pp. 5953-5963.
- 2) Dry, C., "Procedures Developed for Self-Repair of Polymeric Matrix Composite Materials," *Composite Structures*, Vol. 35, 1996, pp. 263-269.
- 3) White, S.R., et. al., "Autonomic Healing of Polymer Composite Materials," *Nature*, Vol. 409, 2001, pp.794-797.
- 4) Yoon, S.H., Park, H.W., Hong, S.J., Lee, J.K., Kessler, M.R., and White, S.R., "Manufacturing Process of Microcapsules for Autonomic Damage Repair of Polymeric Composites," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 4, No. 15, 2002, pp. 32-39.