

폴리머 복합재의 손상보수를 위한 자가치료용 마이크로캡슐 제조공정 연구

윤성호*(금오공대 기계공학부), 박희원(금오공대 기계공학부), 소진호(금오공대 기계공학부),
홍순지(금오공대 고분자공학과), 이종근(금오공대 고분자공학과)

Study on Manufacturing Process of Self-Healing Microcapsules for Damage Repair in Polymeric Composites

S. H. Yoon(School of Mech. Eng., Kumoh Nat. Inst. of Tech.), H. W. Park(School of Mech. Eng., Kumoh Nat. Inst. of Tech.), J. H. So(School of Mech. Eng., Kumoh Nat. Inst. of Tech.), S. J. Hong(Dept. of Polymer Sci. and Eng.), and J. K. Lee(Dept. of Polymer Sci. and Eng.)

ABSTRACT

This study dealt with the manufacturing process of self-healing microcapsules for damage repair in polymeric composites. The microcapsule was consisted with a DCPD (dicyclopentadiene) as the healing agent and a urea-formaldehyde resin as the wall section. The size distribution of microcapsules were measured by a particle size analyzer using a laser diffraction technique. Thermal stability of microcapsules was investigated by using a TGA under continuous and isothermal heating conditions. According to the results, these microcapsules were verified to be so thermally stable and have a great potential to be applicable for damage repair in polymeric composites.

Key Words : Self-healing microcapsule (자가치료용 마이크로캡슐), Damage repair (손상보수), Polymeric composites (폴리머 복합재), Particle size analyzer (입도분석장치), Thermal Stability (열안정성)

1. 서론

폴리머 복합재는 외부에서의 과도한 하중에 의해 초래된 손상으로 인해 기계적 특성 저하와 구조적인 취약성을 나타낼 가능성이 있다. 폴리머 복합재에서의 손상은 육안 관찰이 어려우며 설령 육안으로 손상을 감지하여도 보수하기 쉽지 않은 경우가 대부분이다. 폴리머 복합재의 손상탐지 및 손상보수는 많은 연구자에게 주요 관심사로 되어 왔으며 주로 폴리머 복합재의 손상허용평가[1-3], 폴리머 복합재에서의 손상탐지[4], 폴리머 복합재에서의 손상보수[5,6] 등의 분야에서 많은 연구가 진행되어 왔다. 최근에는 폴리머 복합재에 손상이 발생할 경우 자가치료용 마이크로캡슐을 이용하여 손상을 탐지하고 보수하려는 시도가 행해지고 있다[7,8]. 이러한 방법은 폴리머 복합재를 제작할 때 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐과 촉매를 각각 미리 분산시켜 둔 다음

복합재 내부에 손상이 발생되면 마이크로캡슐 자체가 스스로 손상을 인지한 후 자가치료제를 방출하고 주위에 분산된 촉매와 반응함으로써 손상을 보수한다. 자가치료용 마이크로캡슐을 적용한 폴리머 복합재의 손상보수를 위해서는 손상이 발생된 경우에만 자가치료제가 촉매와 반응되어야 하기 때문에 자가치료제를 안정적으로 저장할 수 있는 마이크로캡슐의 제작이 필수적이다.

본 연구에서는 자가치료용 마이크로캡슐의 제조공정을 소개하고 실험장치를 통해 자가치료용 마이크로캡슐을 제조하였다. 또한 입도분석장치를 통해 마이크로캡슐의 입도분포를 측정하고 광학현미경으로 이들의 형상을 관찰하였다. 아울러 TGA를 통해 연속적인 온도증가 및 일정 온도 하에서의 마이크로캡슐에 대한 열안정성을 평가함으로써 향후 폴리머 복합재의 손상보수에의 적용가능성을 조사하였다.

2. 마이크로캡슐의 제조공정

Fig. 1에는 자가치료용 마이크로캡슐을 제조하기 위한 실험장치가 나타나 있다. 실험장치는 3-블레이드 프로펠러, 디지털 교반기, 온도조절장치, 수소이온농도 측정기 등으로 구성되어 있다. 자가치료용 마이크로캡슐은 요소-포름알데히드 수지로 된 얇은 박막을 가진 구형으로 내부에는 자가치료제인 DCPD가 저장되어 있다. 자가치료용 마이크로캡슐의 제조공정절차는 다음과 같다.

첫째, EMA copolymer 용액이 담겨 있는 비이커에 탈이온수를 혼합하고 규정된 양의 요소, 레소시놀, 염화암모늄을 첨가하여 교반기로 잘 혼합시킨다. 둘째, 자가치료제인 DCPD를 규정된 양만큼 첨가하고 안정화를 시킨 다음 적절한 교반속도로 에멀션화된 수용액을 만든 다음 수산화나트륨을 이용하여 적절한 수소이온농도를 갖게 한다. 셋째, 에멀션화된 수용액에 포름알데히드 수용액을 첨가한 다음 온도조절장치를 이용하여 규정된 반응온도가 되도록 한다. 넷째, 규정된 반응온도를 유지한 상태에서 에멀션화된 수용액을 교반시키면 요소-포름알데히드 수지가 DCPD 입자에 도포되어 박막을 형성한다. 다섯째, 비이커의 내부에 형성된 다량의 마이크로캡슐들은 흡기장치를 이용하여 수용액에서 분리시킨 후 탈이온수로 세척하고 오븐에서 상온 건조시킨다. 이와 같은 공정절차를 적용하면 Fig. 2와 같은 자가치료용 마이크로캡슐을 얻을 수 있다.

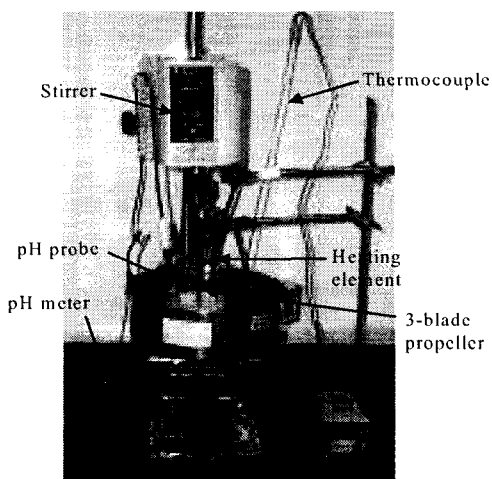


Fig. 1 Set-up for manufacturing microcapsules.

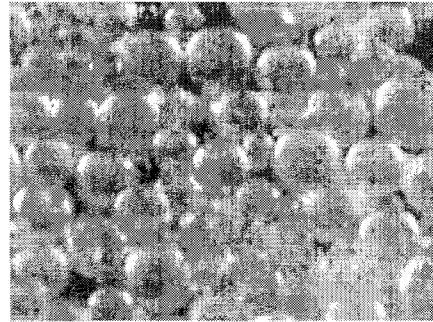


Fig. 2 Photographs of microcapsules.

3. 실험방법

Fig. 3에는 마이크로캡슐의 입도분포를 측정하기 위한 입도분석장치 (Microtrac S3000)가 나타나 있다. 입도분석기는 측정하고자 하는 시료를 챔버 내에 주입시켜 잘 분산시킨 후 주사되는 레이저 광의 회절각을 측정하면 마이크로캡슐의 입도분포를 정량적으로 구할 수 있다.

Fig. 4에는 마이크로캡슐의 열안정성을 조사하기 위한 TGA (Dupont 951)가 나타나 있다. 마이크로캡슐의 열안정성 평가에 적용한 온도조건은 (1) 규정된 온도까지 연속적으로 증가시키는 경우, (2) 일정 온도에서 일정 시간 동안 등온을 유지한 다음 규정된 온도까지 온도를 증가시키는 경우를 고려하였다. 마이크로캡슐의 열안정성은 다음의 절차에 의해 평가하였다.

첫째, 10-30mg의 시료를 펜에 담아 질소 분위기 상태의 챔버에 넣는다. 둘째, 규정된 온도까지 연속적으로 온도를 증가시키는 (1)의 경우에는 상온에서 600℃까지 10℃/min의 온도상승률을 적용하여 연속적으로 증가시키며, 일정 시간 동안 등온을 유지한 다음 규정된 온도까지 증가시키는 (2)의 경우에는 10℃/min로 150℃까지 온도를 상승시켜 2시간을 유지한 다음 10℃/min로 600℃까지 증가시킨다. 셋째, 온도 변화에 따른 시료무게 변화를 실험장치의 내부에 장착된 전자저울을 통해 측정한다.

4. 실험결과

Fig. 5와 Fig. 6에는 입도분석장치를 통해 교반속도 변화에 따른 입도분포와 광학현미경을 통해 관찰한 마이크로캡슐의 형상이 나타나 있다. 여기에서 보면 마이크로캡슐의 입도분포는 교반속도에 따라 비교적 넓은 범위에 걸쳐 분산됨을 알 수 있다. 최대입도분포의 50%에 해당하는 크기를 마이



Fig. 3 Particle size analyzer.

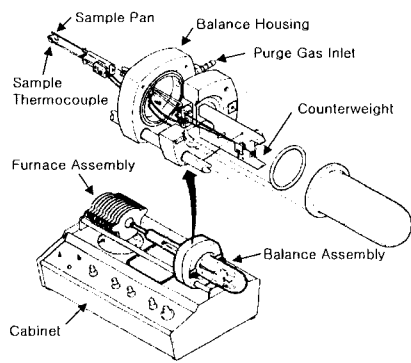


Fig. 4 Schematic diagram for TGA set-up.

크로캡슐의 크기로 정의하면 400rpm에서는 320 ~ 450 μ m, 500rpm에서는 195 ~ 330 μ m, 600rpm에서는 175 ~ 210 μ m, 1000rpm에서는 75 ~ 175 μ m를 지배적으로 얻을 수 있다.

Fig. 7에는 마이크로캡슐 내에 저장된 자가치료제의 존재를 확인하기 위해 광학현미경을 통해 방출되는 자가치료제를 관찰한 사진이 나타나 있다. 여기에서 보면 (a)는 마이크로캡슐이 균일한 압력을 받게 되면 (b)와 같이 마이크로캡슐이 파손되어 내부에 저장된 자가치료제가 방출되기 시작한다. 시간이 점차 경과하면 (c)와 같이 마이크로캡슐의 내

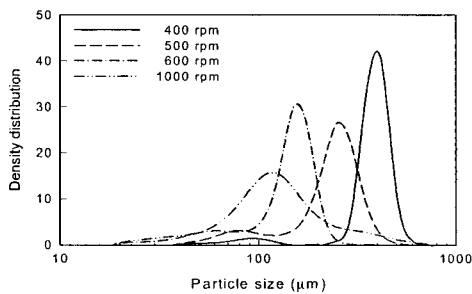


Fig. 5 Size distribution of microcapsules.

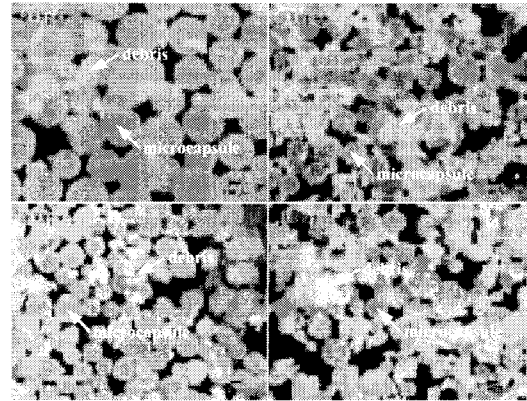


Fig. 6 Photographs of microcapsules manufactured by various agitation speeds.

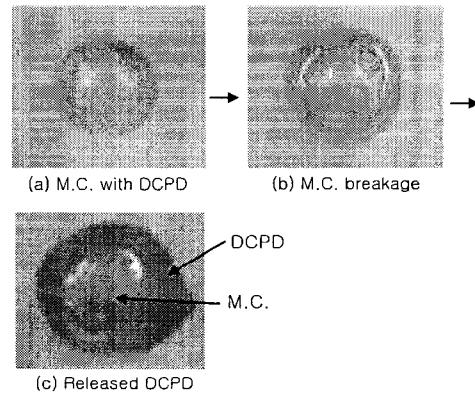


Fig. 7 Release of healing agent.

부에 저장된 자가치료제가 마이크로캡슐에서 서서히 방출된다.

Fig. 8에는 교반속도의 변화에 따른 마이크로캡슐의 연속적인 온도 변화에 대한 TGA 결과가 나타나 있다. 온도조건은 상온에서 10 $^{\circ}$ C/min으로 600 $^{\circ}$ C까지 연속적으로 증가시킨 경우를 적용하였다. 교반속도는 마이크로캡슐의 입자크기 및 입도분포에 영향을 미치는 공정변수 중의 하나로서 교반속도를 높이면 마이크로캡슐의 입자크기는 작아지고 교반속도를 낮추면 입자크기는 커진다. 결과에 따르면 교반속도에 무관하게 박막이 연소되기 시작하는 온도인 220 $^{\circ}$ C까지 마이크로캡슐은 자가치료제를 안정적으로 저장하는 능력을 가진다.

Fig. 9에는 교반속도의 변화에 따른 마이크로캡슐에 일정시간 등온조건을 적용한 경우의 TGA 결과가 나타나 있다. 시료에 가해진 온도는 상온에서 10 $^{\circ}$ C/min으로 150 $^{\circ}$ C까지 상승시켜 2시간을 유지한 다음 동일한 온도상승율로 600 $^{\circ}$ C까지 상승시켰다.

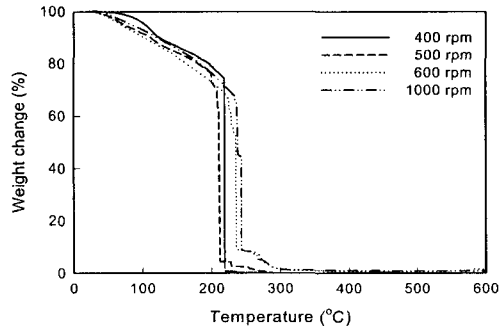


Fig. 8 TGA results of microcapsule under heating up to 600°C (continuous heating).

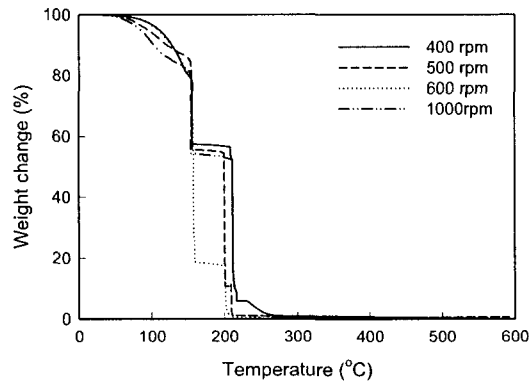


Fig. 9 TGA results of microcapsule under heating up to 600°C (isothermal of 150°C for 2 hours).

연구결과에 따르면 이 경우에도 온도증가에 따른 무게감소가 비교적 완만하게 나타나며 박막이 연소되기 전까지 마이크로캡슐의 박막은 자가치료제를 안정적으로 저장할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 자가치료용 마이크로캡슐에 대해 입도분석장치 및 광학현미경을 통해 입도분포와 형상을 조사하였으며 TGA를 통해 연속적인 온도증가 및 일정한 온도조건 하에서의 자가치료용 마이크로캡슐에 대한 열안정성을 평가하였다. 연구결과에 따르면 자가치료용 마이크로캡슐은 박막이 연소되기 전까지는 자가치료제를 안정적으로 저장할 수 있으며 향후 폴리머 복합체의 손상보수에 적용이 가능함을 확인할 수 있었다.

후기

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

참고문헌

- O'Brien, T. K. and Martin, R. H., "Round Robin Testing for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Composite Materials," *ASTM Journal of Composites Technology and Research*, Vol. 15, 1993, pp. 269-281.
- Maikuma, H., Gillespie, J. W. and Wilkins, D. J., "Mode II Interlaminar Fracture of the Center Notch Flexure Specimen under Impact Loading," *Journal of Composite Materials*, Vol. 24, 1990, pp. 124-149.
- Yoon, S. H. and Hong, C. S., "Interlaminar Fracture Toughness of Graphite/Epoxy Composite under Mixed-Mode Deformations," *Experimental Mechanics*, Vol. 30, 1990, pp. 234-239.
- Hong, C. S., Bang, H. J., Kang, H. K. and Kim, C. G., "Real-Time Damage Detection for Smart Composite Materials Using Optical Fiber Sensors," *Proceedings of the 13th International Conference on Composite Materials*, Beijing, China, 2001.
- Tsoi, K. A., Wang, X., Mai, Y. W. and Galea, S. C., "Life Enhancement and Repair of Structures Using Shape Memory Alloy Composite Patches," *Proceedings of 12th International Conference on Composite Materials*, Palais Des Congres, Paris, 1999.
- 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.
- White, S. R., et al., "Autonomic Healing of Polymer Composite Materials," *Nature*, Vol. 409, 2001, pp. 794-797.
- 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.