한국정밀공학회지 제 18 권 제 4 호 (2001 년 4 월)
Journal of the Korean Society of Precision Engineering, Vol. 18, No. 4, April 2001.

복합재료의 자가 치료용 캡슐 제작시 공정 변수들의 영향

윤영기*, 윤희석**

The Effect of Processing Parameters to Manufacture Self-healing Microcapsules for Composite Materials

YoungKi Yoon*, and HiSeak Yoon**

ABSTRACT

An experimental study to find the effect of processing parameters for self-healing microcapsules is performed. These microcapsules can be applied to accomplish the healing of delamination damage in woven E-glass/epoxy composites. This paper introduces the self-healing concept and presents a method for solving the microcapsule size and shape. Additionally, processing parameters are varied during the formation of microcapsules and these capsules are observed through optical microscope. To obtain thermogravimetric (TG) curve for the manufactured microcapsules, TGA tests are executed. From these results, the best processing conditions for the formation of capsules are found as follows: (1) temperature of solution 50℃, (2) potential of hydrogen (pH) 3.5ppm, and (3) agitation 500~600 rpm.

Key Words : Self-healing (자가 손상 치료), composite (복합재료), microcapsule (마이크로 캡슐), crack (균열), catalyst (촉매제), healing agent (치료 매체), TGA (열 중량 분석), ROMP (개환 상호 중합)

기호설명

w_T = 캡슐의 총중량
w_s = 캡슐 껍질 두께의 중량
w_i = 캡슐 내부 영역의 중량
Θ = 내부의 중량비 (core weight fraction)
D_o = 캡슐의 지름
ρ_i = 내적물 밀도
ρ_s = 껍질 밀도
R_o, R_i = 캡슐 외부, 내부 반지름
T_s = 캡슐의 껍질 두께 $(= R_o - R_i)$

1. 서론

최근 각종 분야에서 사용되어지는 재료 중 폴리머류의 복합재료는 기존의 등방성 재료에 비해 비강성 (강성대 밀도비)과 비강도 (강도대 밀도비)가 매우 높고 충격특성, 피로특성 및 내부식성 등이 매우 우수하여 항공기뿐 아니라 자동차, 쾌속선, 스포츠용품 등에 이용되고 있다. 그러나, 재 활용의 문제와 재료 내의 손상 발생시 대처가 미흡한 실태이다.

더불어 모든 공학자들은 자신들이 만들었거나 운용중인 재료나 제품들이 추가적인 조치 없이도

* 전남대 기계공학과 대학원
** 전남대 기계공학과

영구히 유지되기를 바란다. 그러한 희망 중의 하나가 "자가 손상 치료(self-healing)"이다. 그러나, 인간의 신체나 도마뱀의 절단된 꼬리에서 볼 수 있는 생물체에서의 일부분적인 현상을 무생물체에 요구한다는 것은 다소 억측으로 보일지 모른다. 하지만, Scott R. White[1]와 Carolyn Dry[2] 는 복합재료에서의 자가 손상 치료 가능성에 대해서 제안하였으며, Carolyn Dry[3] 와 Victor C. Li[4] 는 콘크리트 구조물에서의 자가 손상 치료 가능성을 제안하였다. 특히, 복합재료에서의 자가 손상 치료를 위해 우선적으로 해결되어야 할 것 중에 한가지는 재료 내에 균열이 발생하였을 때 이러한 손상을 치료해줄 수 있는 매체를 만들어 삽입시키는 것이다. 이를 위한 매체로써 화학적 조성을 통하여 마이크로 캡슐화 된 입자를 적용하는 시도가 이루어져오고 있다. 이것은 이러한 캡슐들의 크기, 벽의 두께 와 종류, 핵의 양에 따라 수 많은 용도로 사용 가능하기 때문이다.

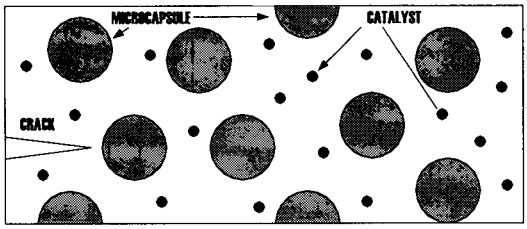
Michael R. Kessler [5] 등 은 일정한 조건에서 캡슐 형태의 매체를 만들어 복합재료 내에 삽입한 후 실험한 결과 초기 크랙이 진전하여 캡슐을 깨뜨림을 확인할 수 있었으며, 그 결과로써 동일 시편에 대한 재 시험을 통하여 자가 손상 치료 효과는 약 51 ~ 67 % 정도임을 보여 주었다.

그러나, 보다 높은 자가 손상 치료 효과를 얻기 위한 캡슐 제작은 아직 미흡한 실태이다. 더구나, 이러한 캡슐을 제작하기 위한 명확한 조건이 아직 제시되지 못하고 있다. 특히, 캡슐 제작 과정에서의 공정 조건에 대한 영향 평가가 미흡한 실태이다. 예를 들면, 제작시의 화학 조성비, 용액 온도 및 교반 (agitation) 속도 등에 대한 영향 평가가 많이 이루어지지 않고 있다.

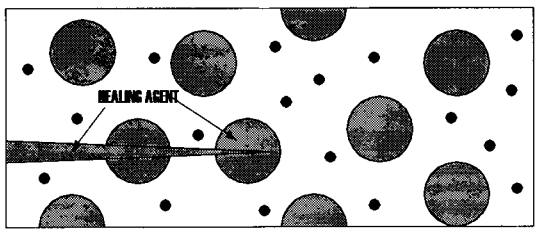
본 논문에서는 손상된 직조형 (woven) 복합재료의 자가 손상 치료를 위한 최적의 캡슐인 DCPD (Dicyclopentadiene)을 내용물로 가지고 있으며, 크기가 200μ 이하인 캡슐을 제작하는데 목적을 두고 다양한 조건에서 캡슐 제작을 시도해보았다. 캡슐의 크기는 균열 진전시 균열에 쉽게 깨짐으로써 치료효과가 크나, 크기가 너무 클 경우에는 재료 내에 결함이 될 수 있을 뿐 아니라 관리 중 쉽게 깨질 수가 있으므로 매우 중요한 요소중의 하나이다.

2. 자가 손상 치료의 개념

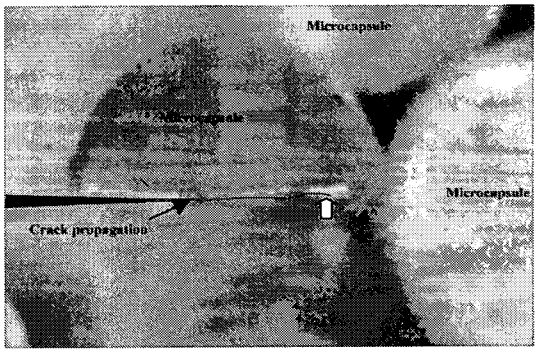
자가 손상 치료의 현상은 우리의 신체에서 쉽게 경험하기 때문에 생소한 개념만은 아니다. 하지만, 신체에서 일어나는 현상을 자연의 무생물에 적용한다는 것에 대해서는 개념을 세우기 어렵다. 따라서, 본 절에서는 본 연구의 궁극적인 목적인 자가 손상 치료의 개념을 설명한다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 1 The self - healing concept. (a) Crack front ahead of capsules. (b) The crack ruptures the microcapsules and the healing agent move into the crack plane through capillary action. (c) The real shape when the crack ruptures a capsule.

Fig.1 은 재료내의 자가 손상 치료 개념을 잘 보여주고 있다. 초기에 복합재료 내에서 균열이 발생하고 그 균열이 재료 내부로 계속 진전해 갈 때 균열의 진행 상에 존재하는 마이크로 캡슐에 접하게 된다(a). 이 균열은 캡슐을 터트리게 되고 캡슐내의 내용물 (healing agent)은 재료내에 내재되어있는 작용물 (catalyst)과 반응하여 균열을 통해 모세관 현상처럼 스며들게 된다(b). 스며든 작용물은 균열 부위을 도포(塗布)하게 되고 일정한 시간이 지나면 손상 부위를 치료하는 효과를 보이게 된다. 이러한 현상을 개환 상호 중합 (ROMP: Ring Opening Meththesis Polymerization)반응 이라 하며 이러한 반응은 고분자들을 화학적으로 가교화 (crosslink) 시키는 작용을 하게 된다. 따라서, 자가 치료에 사용되어지는 작용물의 선택은 재료의 종류 및 마이크로 캡슐내의 내용물에 따라 신중하게 선택되어져야 한다. Fig. 1 의 (c)는 크랙이 캡슐을 깨뜨렸을 때의 실제 모습을 보여주고 있다.

3. 캡슐 크기 및 형태 계산

제작된 미세한 캡슐의 셀 두께를 측정하는 데에는 많은 어려움이 있다. 전자 현미경을 통한 캡슐의 두께를 측정하는 것이 가능하지만 많은 어려움이 내재되어 있다. 따라서, 본 절에서는 캡슐의 두께를 측정에 관한 개념과 계산식을 제시하는데 목적이 있다.

자가 치료에 있어서 캡슐에 포함되어 있는 손상 치료 매개체의 양은 물론 캡슐의 두께 또한 중요하게 고려되어야 할 사항이다. 이들 두 물성치는 상반되는 관계를 갖는다. 즉, 매개체가 많다는 것은 캡슐의 크기가 크거나 캡슐의 두께가 얇다는 것을 의미한다. 캡슐이 큰 경우에는 재료 내에 삽입되어 있을 때 결함으로 작용할 수 있으며, 캡슐의 두께가 두꺼울 경우에는 크랙이 진전하여 캡슐에 다다랐을 경우 캡슐을 깰 수가 없어 캡슐내의 치료 매개체가 균열 부위로 전파되지 못할 수가 있다. Fig. 2 는 제작된 캡슐의 형태를 나타내고 있다.

캡슐의 껍질 두께 T_s 는 캡슐 내부의 중량비 Θ ,껍질 지름 D_o 와 내적물 및 껍질 밀도 ρ_i, ρ_s 와 관계가 있는데, 다음과 같이 표현 할 수 있다.

$$T_s = D_o/2\{1-1/(1/\Theta-1)(\rho_i/\rho_s)+1]^{1/3}\} \quad (1)$$

만약 ρ_i 가 ρ_s 와 같다고 가정하면, 식 (1)는 아래와 같이 표현 할 수 있다.

$$T_s = D_o/2[1-1/(1/\Theta)^{1/3}] \quad (2)$$

여기서, Θ 은 아래 식과 같이 표현할 수 있다.

$$\Theta = w_i/w_T = w_i/(w_s+w_i) \quad (3)$$

이 식을 이용하여 실재 캡슐에서 Θ 의 값은 실험적으로 구할 수 있으며, 이로부터 캡슐 껍질의 두께를 측정할 수 있을 것이다.

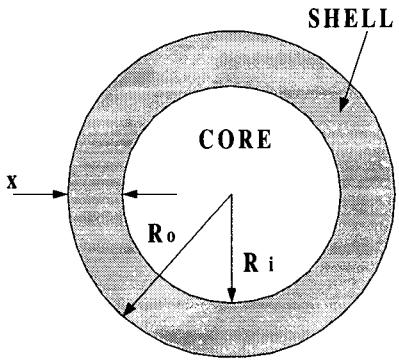


Fig. 2 Idealized microcapsule core/shell structure used in the mass transport analysis.

4. 실험

이러한 연구에서 만들어지는 healing agent system 은 복합재료에의 적용에 앞서서 가장 중요한 세 가지의 목표가 있다. 첫째는 신뢰할 수 있는 수준까지의 치료 효과가 있다는 것을 증명하여야 한다. 이를 위해 최근의 연구 방법으로 박리(delamination)가 있는 복합재료 내에 catalyzed healing agent 를 수작업으로 주입시킨 후 실험을 실시하여 증명하고 있다. 둘째는 삽입된 촉매(catalyst)가 복합재료의 성형 후에도 여전히 촉매 기능이 가능한 형태로 남아 있어야 한다는

것이다. 일반적으로 제작된 캡슐의 경우 직조형 복합재료 내부에 삽입하여 시편을 제작시 핫 프레스에서 가해지는 압력에는 비교적 큰 영향을 받지 않으나, 가열 온도에 대해서는 매우 큰 영향을 받아 쉽게 파손되어짐을 실험적 경험을 통하여 알 수 있었다. [1),(5)] 셋째는 박리로 인한 균열 진전 시 복합재료 내부에 삽입되어있는 캡슐은 균열에 의해 파열되어야 한다는 것이다.

Michael R. Kessler [(5)] 등은 일반적으로 자가 손상 치료를 위한 최적의 캡슐 크기는 150~200 μm 라고 제안하였다. 따라서, 본 연구에서는 200μm 의 캡슐을 제작하기 위한 조건을 찾는데 목적을 두었다.

4.1 재료

Dicyclopentadiene (DCPD) monomer 와 100 ~ 200 ppm 의 p-tert-butylcatechol (미국 Acros Organics 사)을 섞어 healing agent 을 만들었으며, 2.5%wt 의 EMA (Ethylene Maleic Anhydride copolymer)와 물을 이용하여 solution 을 만들었다. Urea (H_2NCONH_2 FW60.06 – EM Science)와 NH_4Cl (Ammonium Chloride) 및 resorcinol ($C_6H_4(OH)_2$)을 사용하였으며, 더불어, HCHO (Formaldehyde)를 사용하였다.

4.2 마이크로 캡슐 준비 및 제작

200ml 물과 2.5% wt. EMA (ETHYLENE MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER)를 이용해 용액을 만든 후 Urea, NH_4Cl 와 Resorcinol 을 넣은 후 교반기를 이용해 혼합하였다. 혼합된 용액을 NaOH (Sodium hydroxide)와 HCl (Hydrogen chloride)을 이용해 pH 를 3.5ppm 으로 맞추었다. 이어서, 55ml 의 DCPD (DICYCLOPENTADIENE)를 다양한 교반 속도 (300 ~700 rpm)로 상온에서 15 분 정도 유지하였다. 12.65mg 의 HCHO 를 넣고 55°C 에서 2 시간 정도 동일 교반 속도로 섞고 100ml 의 물을 추가한 후 상온에서 12 시간 정도 동일 교반 속도로 섞어 캡슐을 제작하였다.

4.3 마이크로 캡슐 관찰 및 TGA (Thermal Gravimetric Analyzer)

각 제작 조건에 따른 캡슐의 형태와 크기를 파악하기 위해 제작된 캡슐에 대해 현미경 관찰을 하였으며, 제작된 캡슐의 열 중량 분석을 위해 TGA 실험을 수행하였다.

4.3.1 마이크로 캡슐 현미경 관찰

현미경 관찰은 Nikon㈜ 광학현미경을 이용해 배율 50 에서 관찰 되었다. 현미경 관찰 시 캡슐이 깨지지 않고 관찰을 용이하게 하기 위해 캡슐을 물과 섞어 물위에 띄운 상태에서 관찰하였다

4.3.2 TGA 실험

ASTM D 3850-84[(6)]에 의해 제작된 TGA (Mettler Toledo 사 TGA/SDTA 851^e 모델) 를 이용해, 제작된 캡슐의 열에 대한 중량 변화를 측정하였다. 열 중량 실험은 규정된 가열 속도 및 특정 온도를 유지하면서 온도와 캡슐의 중량 손실 관계를 측정하였으며, 이 결과는 TG 커브로 나타내었다.

가열시 노(furnace)의 온도는 25°C 에서 시작하여 최고 900°C 까지 올라가도록 하였으며, 온도 증가율은 10°C/min 으로 하여 노 속의 재료가 완전히 소멸 될 때 까지 작동 시켰다.

5. 마이크로 캡슐 제작 결과 및 관찰

5.1 마이크로 캡슐 제작 조건에 따른 결과

5.1.1 캡슐 생성에 대한 온도 영향

캡슐 생성에 있어서 온도는 매우 중요한 공정 조건중의 하나이다. Fig. 3 에서 보는 바와 같이 일정 온도를 기준으로 캡슐 생성에 매우 큰 영향을 미친다. 대체적으로 캡슐 생성에 있어서 최적의 온도는 40~50°C 을 권하고 있다.[(5)] Fig. 3 의 (a)처럼 일정한 온도보다 높은 조건에서는 캡슐 껍질이 깨지거나 약해져 덩어리 형태로 되어 버리는 경우가 많다. 본 연구를 통해서 캡슐 생성에 있어서 최적의 온도 조건은 50°C 임을 알 수 있었다.

5.1.2 캡슐 생성에 대한 pH 영향

캡슐 제작에 있어서 중요한 화학적 요소중의 하나는 용액의 pH 를 적정하게 해주는데 있다. 높은 pH 는 캡슐 생성시 화학적 반응으로 인하여 캡슐 껍질을 약하게 하여 쉽게 깨지게 만들며, 너무 낮은 pH 는 캡슐 생성을 더디게 함으로써 완벽한 캡슐을 만드는데 바람직 하지 못한 영향을 미침을 알 수 있었다. Fig. 4 는 마이크로 캡슐 생성시 수소 이온 농도 지수의 영향을 보여주고

있으며, 수소 이온 농도 지수가 높은 (a)의 경우 용액내의 알카리도 (alkalinity)가 높아짐으로써 캡슐이 쉽게 덩어리 (⇨)져 있음을 알 수 있었다.

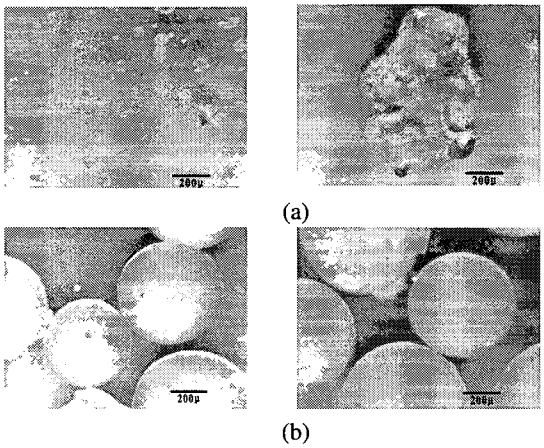


Fig. 3 The effect of temperature in microcapsule manufacture; (a) Soak temperature 55℃, agitation 300 rpm (b) Soak temperature 50℃, agitation 200 rpm.

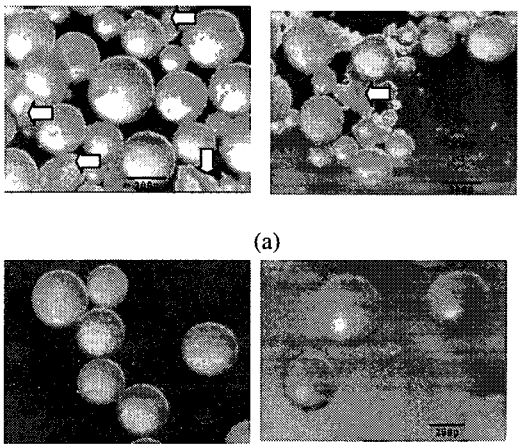


Fig. 4 The effect of potential of hydrogen (pH) in microcapsule manufacture with soak temperature 50℃, agitation 500 rpm; (a) pH 3.6ppm and (b) pH 3.5ppm.

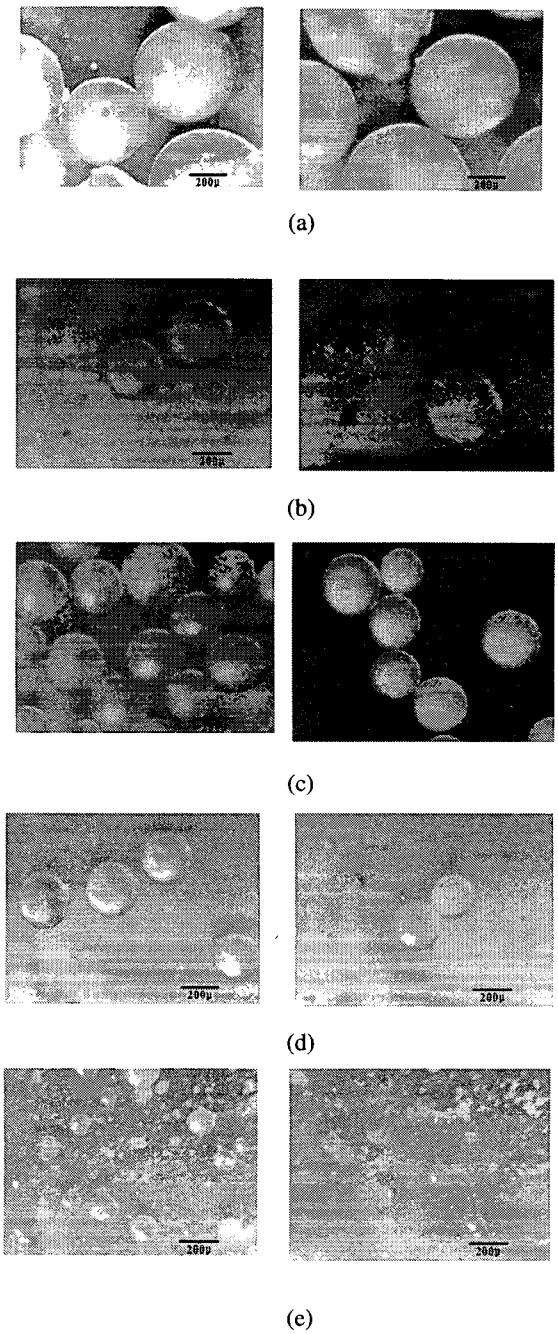


Fig. 5 The effect of agitation in microcapsule manufacture at soak temperature 50℃; (a) 200 rpm, (b) 450 rpm, (c) 500 rpm, (d) 600 rpm, and (e) 700 rpm.

5.1.3 캡슐 생성에 대한 교반 속도의 영향

Fig. 5 는 교반기의 분당 회전수 (rpm)을 달리 하였을 때의 캡슐 모양을 광학 현미경을 이용하여 50 배로 확대 후 보여주고 있다. 교반기의 회전수가 클수록 캡슐의 크기가 작아짐을 알 수 있었다. 그러나, 너무 큰 회전수 (600rpm 이상)의 경우 캡슐 생성시 캡슐에 손상을 줄 뿐 아니라 캡슐의 표면을 거칠게 함을 알 수 있었다. 본 실험 결과 교반기의 회전수는 500~600rpm 이 가장 적당함을 알 수 있었다. 이러한 범위내에서의 교반 속도는 캡슐의 크기를 일정하게 할 뿐 아니라 캡슐의 원형도 (roundness)를 좋게 함을 알 수 있었다.

5.2 열에 대한 중량 감소 결과

Fig. 6 과 7 은 제작된 캡슐내에 있는 DCPD 의 열 중량 감소 및 캡슐의 껍질을 구성하고 있는 요소 프름알데히드 (Urea formaldehyde) 만의 TGA 실험 결과를 보여주고 있다. TGA 실험을 위해 사용된 캡슐은 온도 50°C 와 pH 3.5 에서 교반 조건을 달리하여 캡슐의 크기가 다른 500rpm 과 700rpm 의 조건에서 제작된 마이크로 캡슐에 대한 TGA 실험 결과를 보여주고 있다.

5.2.1 연속 가열시의 중량감소

Fig. 6 은 제작된 캡슐을 상온에서 900°C 까지 분당 10°C 씩 증가 시켰을 때의 TGA 실험 결과를 보여주고 있다. 캡슐의 껍질을 구성하고 있는 요소 프름알데히드의 연소 온도는 250°C 정도임을 알 수 있다. 100°C 에서의 첫번째 비율 감소 (★)는 껍질이 포함하고 있는 수분 성분의 증발을 의미하며, 250°C 에서의 두번째 변곡 (☆)은 요소 프름알데히드가 연소되는 것을 보여주고 있다. 용액 상태의 DCPD 의 경우 150°C 에서 완전 연소되며, 요소 프름알데히드 및 마이크로 캡슐은 모두 550°C 이상에서 완전 연소됨을 알 수 있었다.

또한, DCPD 를 함유하고 있는 실제 캡슐의 경우 200~250°C 사이에서 급격한 중량 감소를 보여주며, 크기가 작을수록((d) < (c)) 열 중량 감소률이 작아짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 캡슐의 크기가 작을수록 열에 대한 영향이 작음을 보여주고 있다 또한, 캡슐의 크기가 클수록 주위의 수분과 결합하는 경향이 있어서 크기가 작은 캡슐과 달리 수분의 1 차 연소로 인한 예비 변곡 (⇨) 현상이 있음을 알 수 있었다.

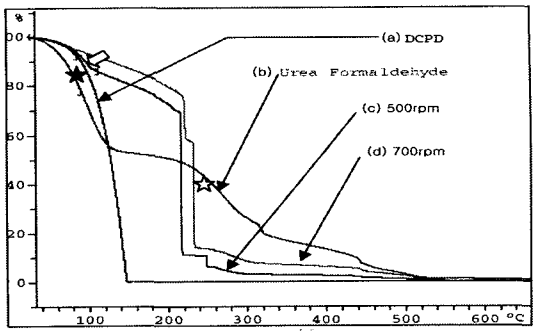


Fig. 6 TGA results of DCPD, Urea Formaldehyde, and microcapsules under the heating at 10 deg/min.

5.2.2 등온 조건에서의 중량감소

Fig. 7 은 2 시간동안 일정온도 (150°C)을 유지하면서 TGA 분석 결 과를 보여주고 있다. 껍질을 구성하는 요소 프름알데히드의 경우 Fig. 6 과 동일한 양상을 보이나, 마이크로 캡슐의 경우 150°C 부근에서 급격한 중량 감소를 보임을 알 수 있다. 그러나, (a)에 비해 캡슐의 크기가 작은 (b)의 경우 단계적인 증량 감소 현상 (☆)을 보여주고 있다. 이는 중량 감소 후 쉽게 완전 연소에 접근해가는 (a)에 비해 캡슐의 껍질과 내용물이 단계적으로 안전하게 연소됨은 복합재료 내에 마이크로 캡슐을 삽입하여 성형 시 캡슐내의 내용물이 일차적으로 캡슐 껍질에 의해 보호되어 자가 손상 수리 효과를 높임을 볼 때 바람직한 양상이다.

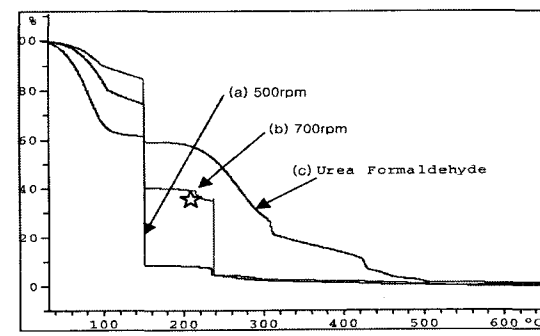


Fig. 7 TGA results of Urea Formaldehyde and microcapsules under isotherm at 150℃ for 2 hours.

6. 결론

본 연구를 통하여 복합재료 자가 손상 치료에 대한 개념을 설명하였으며, 마이크로 캡슐 생성의 최적 조건을 제시하였다. 더불어, 제작된 캡슐에 대한 열 중량 변화를 보기 위하여 TGA 분석을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 자가 손상 치료용 마이크로 캡슐의 경우 용액의 온도, 수소 이온 농도 지수 및 교반 속도의 영향이 큼을 알 수 있었다. 특히, 온도와 수소 이온 농도 지수는 캡슐의 생성에 영향을 미치며, 교반 속도는 캡슐의 크기에 영향을 미침을 알 수 있었다. 또한, 용액의 알카리도는 캡슐의 생성을 위한 화학적 반응시 부적절한 영향을 주어 캡슐의 형태를 저해함을 알 수 있었다.

(2) 마이크로 캡슐 제작을 위한 최적의 조건은 용액 온도 50°C, 수소 이온 농도 지수 3.5ppm 그리고 교반 속도 500~600rpm 이 적당함을 보여주었다.

(3) 열 중량 분석 실험 (TGA) 결과 캡슐의 크기가 작을수록 열에 대한 영향을 적게 받을 뿐 아니라 등온 조건 (2 시간 동안 일정 온도 (150°C))에서도 작은 캡슐의 경우 열에 의한 중량 감소가 단계적으로 진행됨으로써 캡슐에 안전성을 부여함을 알 수 있었다.

후 기

이 연구는 BK21 (Brain Korea21) 사업의 일환으로 미국 University of Illinois at Urbana and Champaign 에서의 연수 기간동안에 이루어졌으며, Prof. Dr. S.R.White 및 Dr. M.Kessler 께 감사 드립니다.

참고문헌

1. White S. R., Sottos N. R., Geubelle P. H., Moore J. S., Kessler M. R., Sriram S. R., Brown E. N. and Viswanathan S., "Self Healing Composite Materials," Science in review.
2. Carolyn Dry, " Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials," Composite Structure 35, pp. 263-269, 1996.
3. Victor C. Li, Yun Mook Lim and Yin-Wen Chan, " Feasibility study of a passive smart self-healing cementitious composite," Int'l J. Composites Engineering, Part B 29B, pp. 819-827, 1999.
4. Carolyn Dry and William McMillan, "Three-part methylmethacrylate adhesive system as an internal delivery system for smart responsive concrete," Smart Mater. Struct. 5, pp. 297-300, 1996.
5. Michael R. Kessler and Scott R. White, "Self-activated healing of delamination damage in woven composites," University of Illinois at Urbana and Champaign, TAM Report No. 947, pp. 1~30, 2000.
6. ASTM D 3850-84, "Standard Test Method for Rapid Thermal Degradation of Solid Electrical Insulating Materials By Thermogravimetric Method," pp. 313-316, 1998.