

## 論文

## 폴리머 복합재의 자가치료용 마이크로캡슐 제조공정 연구

윤성호<sup>+</sup>, 박희원<sup>\*</sup>, 홍순지<sup>\*\*</sup>, 이종근<sup>\*\*</sup>, M. R. Kessler<sup>\*\*\*</sup>, S. R. White<sup>\*\*\*</sup>

## Manufacturing Process of Microcapsules for Autonomic Damage Repair of Polymeric Composites

Sungho Yoon<sup>+</sup>, Heewon Park<sup>\*</sup>, Sunji Hong<sup>\*\*</sup>, Jongkeun Lee<sup>\*\*</sup>, M. R. Kessler<sup>\*\*\*</sup>, S. R. White<sup>\*\*\*</sup>

## ABSTRACT

This study focused on the introduction of processing procedure for microcapsules loaded with the healing agent and then microcapsules with the healing agent were manufactured by experiments. The DCPD (dicyclopentadiene) was used for the healing agent and the shell of microcapsules was consisted of urea-formaldehyde resin. The magnitude and the size distribution of microcapsules were measured by a particle size analyzer using laser diffraction technique. Thermal analysis was conducted by using a DSC for the healing agent, microcapsules without the healing agent, and microcapsules with the healing agent. Also thermal stability was investigated by using a TGA under continuous and isothermal heating conditions for the healing agent, microcapsules without the healing agent, microcapsules with the healing agent. According to the results, microcapsules with the healing agent were verified to be so thermally stable that the healing agent could not evaporate until the shell of microcapsules were burned.

## 초 록

본 연구에서는 자가치료제를 저장할 수 있는 마이크로캡슐을 제조하기 위한 공정절차를 제시하고 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 제조하였다. 이때 자가치료제는 DCPD(dicyclopentadiene), 마이크로캡슐은 요소-포름알데히드 수지로 구성되어 있으며 레이저 회절법을 이용한 입도분석기를 통해 마이크로캡슐의 크기와 입도분포를 측정하였다. 또한 DSC를 통해 자가치료제, 마이크로캡슐 박막을 형성하는 요소-포름알데히드의 수지, 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 등에 대한 열분석을 수행하였으며 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐에 대해 TGA를 통해 연속적인 온도증가 및 일정한 온도 조건 하에서의 열안정성을 평가하였다. 연구결과에 따르면 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐은 마이크로캡슐의 박막이 연소되기 전까지는 박막 자체가 자가치료제의 증발을 막아 주어 자가치료제를 안정적으로 저장할 수 있음을 알 수 있었다.

## 1. 서 론

기존의 구조물에 적용되고 있는 폴리머 복합재는 외부에서 과도한 하중이 작용되면 손상이 발생하고 이로 인해 기계적 특성 저하와 구조적인 취약성이 나타난다. 이러한 손

상은 대개 육안으로 관찰하기 어려우며 설령 육안으로 손상을 감지하여도 이를 보수하기 쉽지 않은 경우가 대부분이다. 따라서 손상된 폴리머 복합재를 보수하거나 보강하기 위한 방안은 복합재의 실용화 측면에서 많은 연구자에게 주요한 관심사 중의 하나로 되어 왔다[1-4].

<sup>+</sup> 금오공과대학교 기계공학부, 교신저자(E-mail:shyoon@knut.kumoh.ac.kr)

<sup>\*</sup> 금오공과대학교 기계공학부

<sup>\*\*</sup> 금오공과대학교 고분자공학과

<sup>\*\*\*</sup> Dept. of Aero. & Astro. Eng., Univ. of Illinois at Urbana-Champaign

최근에는 폴리머 복합재의 손상을 보수하기 위한 방안 중의 하나로 자가치료용 복합재를 개발하기 위한 연구가 진행되고 있다[5,6]. 자가치료용 복합재는 촉매와 접촉하는 경우에만 반응되는 자가치료제를 촉매와 접촉하지 않도록 미리 분산시켜 둔 상태에서 성형하고 외부적인 요인에 의해 복합재에 손상이 발생하는 경우 자가치료제가 손상 부위에 침투하여 촉매와 반응되어 손상을 치료하게 한다. 자가치료용 복합재는 기존의 보수 기법과는 달리 이차적인 수작업을 필요로 하지 않고 복합재 자체가 스스로 손상을 인지하고 이를 치료한다는 장점을 가진다. 그러나 자가치료용 복합재를 성공적으로 개발하기 위해서는 손상이 발생하지 않은 경우 자가치료제가 촉매와 접촉하지 않아야 하고 손상이 발생한 경우에만 자가치료제가 촉매와 반응케 하는 방안이 필요하다. 본 연구에서는 자가치료제를 저장할 수 있는 마이크로캡슐을 이용하여 손상이 발생하지 않은 경우에는 자가치료제가 촉매와 접촉하지 않고, 손상이 발생한 경우에만 마이크로캡슐이 손상을 인지하여 자가치료제를 스스로 손상 부위에 방출함으로써 주위에 분산된 촉매와 반응케 하는 방법을 적용하였다. 이때 자가치료제를 저장하고 있는 마이크로캡슐이 기능을 충분히 발휘하기 위해서는 다음의 요구조건을 만족하여야 한다. 첫째, 마이크로캡슐의 박막은 적절한 두께를 가져야 한다. 만약 박막이 너무 두꺼우면 마이크로캡슐에 저장된 자가치료제가 방출되기 어려우며 반면에 박막이 너무 얇으면 성형시 부주의한 취급으로 인해 마이크로캡슐이 손상될 가능성이 있다. 둘째, 마이크로캡슐은 충분한 강성을 가져야 한다. 마이크로캡슐과 캡슐 주위에 있는 수지와의 상대적인 강성은 마이크로캡슐의 파손 양상에 영향을 미친다. 셋째, 마이크로캡슐과 수지와의 계면은 적절한 접착강도를 가져야 한다. 만약 캡슐과 수지와의 접촉상태가 불량한 경우 마이크로캡슐을 관통하지 않고 캡슐과 수지와의 접촉면을 따라 균열이 진전된다.

본 연구에서는 자가치료제를 저장할 수 있는 마이크로캡슐을 제조하기 위한 공정절차를 제시하고 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 제조하였다. 이때 자가치료제는 DCPD(Dicyclopentadiene), 마이크로캡슐은 요소-포름알데히드 수지로 구성되어 있다. 제조된 마이크로캡슐은 습식입도분석기를 통해 크기와 입도분포를 측정하였으며 DSC를 통해 자가치료제, 마이크로캡슐 박막을 형성하는 요소-포름알데히드 수지, 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 등에 대한 열분석을 수행하였다. 또한 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐에 대해서는 TGA를 통해 연속적인 온도증가 및 일정한 온도조건 하에서의 열안정성을 평가하였다.

## 2. 자가치료용 마이크로캡슐

자가치료용 복합재는 자가치료제와 촉매를 가지고 있는 복합재로서 외부적인 요인에 의해 복합재에 손상이 발생하는 경우 자가치료제가 촉매와 결합하여 화학적으로 반응케 함으로써 복합재의 손상을 치료한다. 이때 자가치료제는 복합재가 정상적인 상태인 경우 촉매와 접촉하지 않으며 복합재에 손상이 발생한 경우에만 자가치료제가 촉매와 접촉하여 반응한다. 이러한 자가치료용 복합재가 원하는 기능을 수행하도록 하기 위해서는 자가치료제와 촉매를 초기에 분리시키기 위한 방법이 필요하다. 이를 위해 자가치료제를 얇은 박막을 가진 마이크로캡슐에 저장시키는 방법을 적용하였다.

Fig. 1에는 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐이 외부적인 요인에 의해 발생한 복합재의 손상을 치료하는 개념의 개략도가 나타나 있다. i)과 같이 복합재의 성형시 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 및 촉매를 원하는 부위에 미리 분산시켜 둔 자가치료용 복합재는 외부적인 요인에 의해 손상이 발생하게 되면 손상 부위 및 마이크로캡슐 부위에 응력집중이 유발된다. iii)와 같이 손상 부위에 인접해 있는 마이크로캡슐은 손상을 인지하고 내부에 저장된 자가치료제를 모세관 현상에 의해 손상 부위로 방출된다. 이때 자가치료제는 미리 분산되어 있던 촉매와 접촉하여

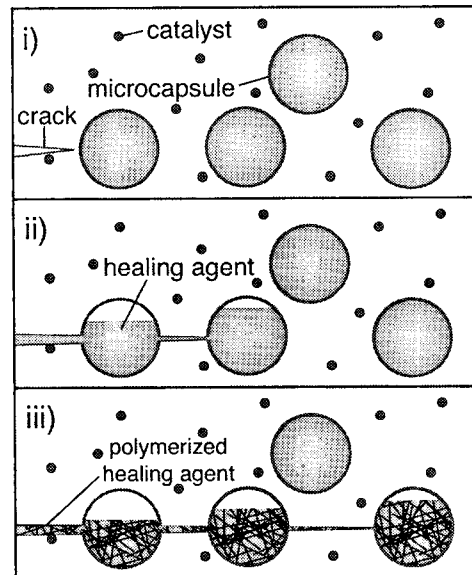


Fig. 1 Autonomic healing concept.

iii)과 같이 반응된다. 만약 손상이 더욱 진전하는 경우에도 촉매에 접촉된 자가치료제에는 지속적으로 중합반응이 발생하여 손상 부위를 치료한다.

Fig. 2에는 미반응 사슬말단(Unterminated Chain End)을 가진 촉매가 자가치료제와 접촉되는 경우 발생하는 개환복분해 중합반응(Ring Opening Metathesis Polymerization)이 나타나 있다.

### 3. 마이크로캡슐의 제조공정

자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 제조하기 위해 에멀션화제, 캡슐의 박막을 형성할 수 있는 원료, 소수성의 자가치료제 등을 물에 교반시킴으로써 소수성의 자가치료제를 에멀션화된 작은 입자로 만든 다음 이들의 표면에 얇은 박막을 형성케 한다. 이를 위해서는 요소(Urea), 포름알데히드(Formaldehyde), 레소시놀(Resorcinol), 염화암모늄(Ammonium Chloride), EMA copolymer, 수산화나트륨(NaOH), 자가치료제(Dicyclopentadiene) 등이 필요하다. 특히 요소와 포름알데히드는 서로 결합되어 마이크로캡슐의 박막을 형성하고, 레소시놀과 염화암모늄은 박막에 강성을 갖게 하고, 수산화나트륨은 박막의 형성시 필요한 수소의 이온농도의 조절하고, EMA copolymer는 에멀션화제의 역할을 한다.

Fig. 3에는 마이크로캡슐을 제조하기 위한 블레이드가 장착된 교반기, 열원과 온도감지센서를 가진 온도조절장치, 항온조, 수소의 이온농도를 감지하기 위한 pH 측정기 등으로 구성된 실험장치가 나타나 있다. 이때 마이크로캡슐을 제

조하기 위한 공정절차는 다음과 같다.

첫째, 증류수와 2.5wt% EMA copolymer 용액이 혼합된 수용액에 0.11mol 요소 5.0g, 레소시놀 0.5g, 염화암모늄 0.5g을 첨가하여 교반시킨다. 둘째, 자가치료제인 DCPD를 50wt% 수산화나트륨 용액에 넣고 450rpm으로 10분 동안 교반하여 에멀션화시킨다. 셋째, 포름알데히드를 에멀션화된 수용액에 첨가한 다음 1°C/min의 온도상승율로 온도를 55°C까지 상승시킨다. 넷째, 마이크로캡슐에 박막을 형성시키기 위해 55°C의 온도를 유지한 상태에서 4시간 정도 교반시킨다. 이때 수용액에서 물이 증발하는 경우 적당한 양의 증류수를 보충하여 준다. 이러한 단계를 거치면 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐이 생성됨을 관찰할 수 있다. 다섯째, 마이크로캡슐은 수용액에서 분리시키기 위해 증류수로 희석한 다음 수용액에서 분리시키고 증류수로 다시 세척한 후 진공오븐에서 건조시킨다. 이러한 공정절차를 거치면 Fig. 4에서와 같은 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 얻을 수 있다.

Fig. 5에는 마이크로캡슐의 박막을 형성하는 요소-포름알데히드 수지의 반응식이 나타나 있다[7]. 여기에서 보면 (a)에 나타난 요소와 포름알데이드는 서로 반응하는 경우 (b)와 같은 메틸올 유도체를 생성하고 이는 물과 결합하면 (c)와 같은 양자화된 형태로 변한다. 또한 다시 축합반응이 진행되면 (d)와 같은 환형 중간체를 형성한다. 이때 지속적인 반응이 일어나면 (e)와 같은 삼량체를 형성하고 연속적인 축합반응이 더욱 진행되면 (f)와 같은 분자 구조를 가진 마이크로캡슐 박막이 형성된다.

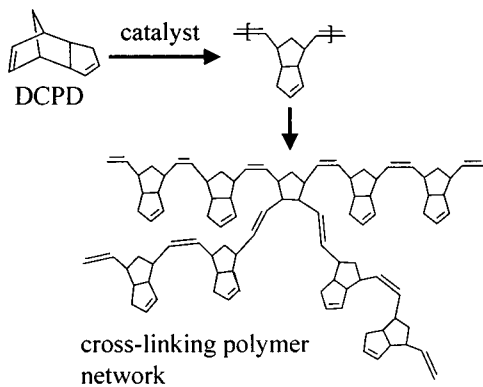


Fig. 2 Ring opening metathesis polymerization of healing agent with catalyst.

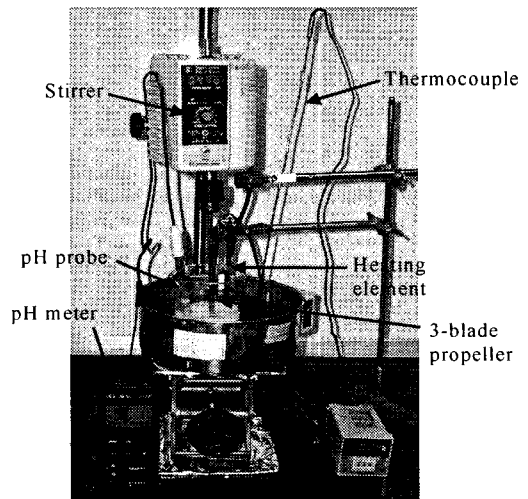


Fig. 3 Manufacturing set-up for microcapsules.

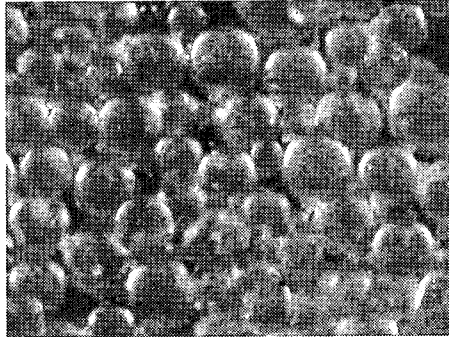


Fig. 4 Photographs of microcapsule formation.

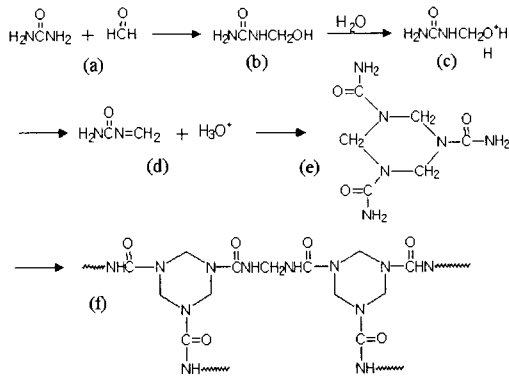


Fig. 5 Urea-formaldehyde reaction schemes for formation of microcapsule shell.

## 4. 실험방법

### 4.1 습식입도분석기를 이용한 입도분포 측정

자가치료제가 저장된 마이크로캡슐은 에멀션화 단계에서 적용되는 교반속도에 민감한 영향을 받는다. 만약 블레이드의 회전속도를 낮게 적용할 경우 직경이 큰 마이크로캡슐이 얻어지며, 반면에 높은 회전속도를 적용할 경우 직경이 작은 마이크로캡슐이 지배적으로 얻어진다. 마이크로캡슐은 공정조건에 따라 지배적인 크기가 결정되지만 이들의 입도분포는 비교적 넓게 분산된다. 따라서 원하는 마이크로캡슐의 크기를 얻기 위해서는 최적의 공정절차의 확보가 필요하며 이는 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 제조하기 위한 필수적인 요건이다.

일반적으로 입자들의 크기와 입도분포를 측정하기 위해

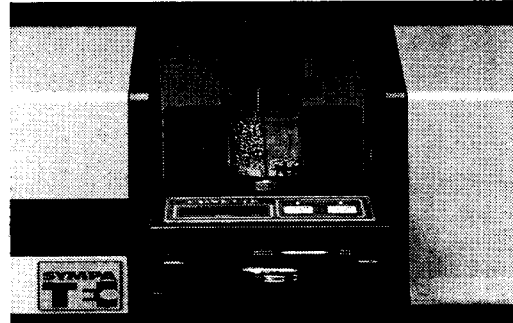


Fig. 6 Experimental apparatus for particle size analyzer on laser diffraction technique.

시는 영상분석법, 침강법 등이 널리 적용되고 있지만 응집, 용해, 엉김 등의 화학적 및 물리적 현상에 의해 정확한 측정이 어렵다. 본 연구에서는 마이크로캡슐의 크기와 입도분포를 측정하기 위해 Fig. 6과 같은 레이저 회절기법을 적용한 습식입도분석기(CURETTE, 50ML/US, Sympatec GmbH)를 적용하였다. 이는 분석시간이 비교적 짧고 안정된 단일파장의 레이저 광원을 사용하기 때문에 산란광을 정밀하게 측정할 수 있다.

### 4.2 DSC를 적용한 열분석

Fig. 7에는 자가치료제, 마이크로캡슐 박막을 형성하는 요소-포름알데히드 수지, 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 등에 대한 열분석을 수행하기 위해 적용한 Dupont 910 DSC 장치가 나타나 있다. 이는 시료를 담고 있는 팬과 시료를 담고 있지 않는 기준 팬에 열을 동시에 가하여 이들 팬에서의 상대적인 열흐름 차이를 통해 시료의 열적 거동을 평가한다. 각 시료에 대한 열분석을 수행하기 위한 절차는 다음과 같다.

첫째, DSC를 수행하기 위해서는 우선 5-10mg의 시료가 담긴 팬과 기준 팬을 질소 분위기 상태로 되어 있는 챔버에 장착한다. 둘째, -20℃에서 10℃/min의 온도상승율로 160℃까지 온도를 증가시킨다. 셋째, 시료가 담긴 팬과 기준 팬에서의 상대적인 열흐름 차이를 측정하고 이를 온도 변화에 따라 도시하여 각 시료에서의 녹는점과 끓는점을 측정한다.

### 4.3 TGA를 적용한 열안정성 평가

Fig. 8에는 자가치료제, 마이크로캡슐 박막을 형성하는 요소-포름알데히드 수지, 자가치료제가 저장된 마이크로캡

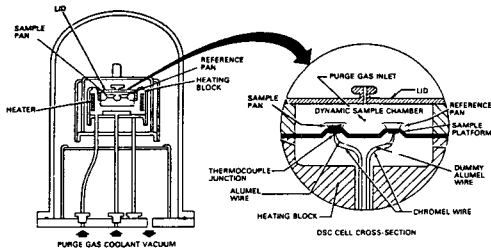


Fig. 7 Schematic diagram for DSC set-up.

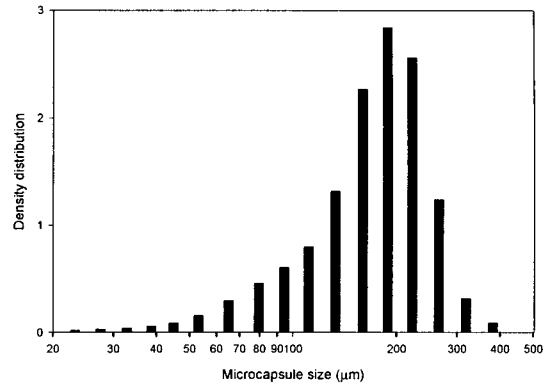


Fig. 9 Diameter distribution of microcapsules.

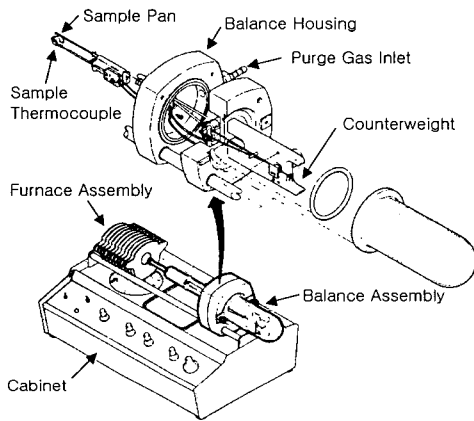


Fig. 8 Schematic diagram for TGA set-up.

술 등에 대한 열안정성을 평가하기 위해 적용한 Dupont 951 TGA 장치가 나타나 있다. 이는 시료에 가해지는 온도를 증가시켜 온도 또는 시간에 따른 시료에서의 질량 변화를 측정함으로써 시료의 열안정성을 평가한다. 각 시료에 대한 열안정성을 평가하기 위한 절차는 다음과 같다.

첫째, 10-30mg의 시료를 팬에 담아 질소 분위기 상태의 고온로에 넣는다. 둘째, 온도를 상온에서 10 C/min의 온도 상승율로 600 C까지 온도를 증가시킨다. 셋째, 온도 변화에 따른 시료에서의 무게 변화를 TGA 내부에 있는 고정밀 전자저울을 통해 측정한다.

### 5. 결과 및 고찰

Fig. 9에는 레이저 회절기법을 도입한 습식입도분석기를 이용하여 마이크로캡슐의 크기와 입도분포를 조사한 결과

가 나타나 있다. 이때 마이크로캡슐은 450rpm의 블레이드 회전속도를 적용하여 제조한 경우로서 규정된 공정절차를 통해 제조된 마이크로캡슐은 50~400μm 범위의 입도분포를 나타내지만 150~220μm 범위의 마이크로캡슐이 지배적임을 알 수 있다.

Fig. 10에는 마이크로캡슐 내에 저장된 자가치료제의 존재를 확인하기 위해 광학현미경을 통해 마이크로캡슐에서 방출되는 자가치료제를 관찰한 사진이 나타나 있다. 여기서 보면 (a)에는 제시된 공정절차에 의해 제조된 자가치료제를 가진 마이크로캡슐이 나타나 있다. 이때 마이크로캡슐에 균일한 압력을 가하게 되면 (b)에서와 같이 마이크로캡슐이 파손되어 내부에 저장되어 있던 자가치료제가 서서히 방출되기 시작한다. 시간이 점차 경과하면 (c)에서와 같이 마이크로캡슐의 내부에 저장되어 있던 자가치료제가 서서히 캡슐에서 방출됨을 관찰할 수 있다. 이로 미루어 볼 때 제시된 공정절차에 의해 제조된 마이크로캡슐은 자가치료제를 충분히 저장하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 11에는 DSC를 이용하여 자가치료제, 요소와 포름알데히드의 결합으로 이루어진 마이크로캡슐 박막, 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 등에 대한 온도에 따른 열흐름 차이를 측정하는 선도가 나타나 있다. 여기서 보면 (a)는 자가치료제에 대한 결과로서 온도를 증가시키면 비교적 넓게 분포된 정점을 가진 두 개의 곡선이 나타난다. 통상적으로 단일 성분으로 된 시료의 경우 발열반응 선도에서의 정점은 녹는점으로 정의되지만 복합적인 성분들이 결합된 자가치료제의 경우 단일 정점에 의해 녹는점을 결정하기보다는 녹는점의 범위로 정의하는 것이 바람직하다. 이때 자가치료제의 녹는점은 첫 번째 곡선에서 0~15 C의 범위를

가짐을 알 수 있다. 그러나 본 연구에서는 현상적인 설명의 편의를 위해 정점에서의 값으로 녹는점과 끓는점을 취하였으며 이 경우 녹는점은 첫 번째 선도에서의 정점인 15℃로 정의하고 끓는점은 두 번째 선도에서의 정점인 128℃로 정의하였다. (b)는 요소와 포름알데히드로 구성된 마이크로캡슐 박막에 대한 결과로서 52℃에서 정점이 생기는데 이는 캡슐의 박막에 존재하는 미반응물들이 서로 반응하기 때문으로 판단된다. (c)는 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐에 대한 결과로서 온도가 상승함에 따라 3개의 정점이 생긴다. 첫 번째 정점인 12℃는 자가치료제의 녹는점이고, 두 번째 정점인 65℃는 캡슐 박막에서의 미반응물에 발생하는 반응 때문이며, 세 번째 정점인 115℃는 캡슐에 저장된 자가치료제의 끓는점이다. 이때 자가치료제의 특성을 나타내는 (c)의 첫 번째 정점온도는 (a)의 첫 번째 정점온도보다 낮게 나타나는데 이는 자가치료제에 함유된 이물질이 녹는점을 강하시키기 때문이다. 또한 박막에 존재하는 미반응물에서의 반응을 나타내는 (c)의 두 번째 정점온도는 (b)에 나타난 정점온도에 비해 상대적으로 높게 나타나고, 캡슐에 저장된 자가치료제의 끓는점을 나타내는 (c)의 세 번째 정점온도는 (a)에 나타난 두 번째 정점온도보다 낮게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 12에는 자가치료제, 마이크로캡슐 박막을 형성하는 요소-포름알데히드 수지, 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 등에 대한 온도에 따른 TGA 결과가 나타나 있다. 각각의 시료에는 상온에서 600℃까지 10℃/min로 온도를 연속적으로 상승시키며 각 시료에서의 온도에 따른 무게변화를 측정하였다. 여기에서 보면 자가치료제의 경우 온도가 상승함에 따라 자가치료제가 증발하기 시작하여 급격한 무게 감소가 나타나고 130℃ 부위에서 완전히 증발되는 양상이 나타난다. 마이크로캡슐 박막을 형성하는 요소-포름알데히드 수지는 마이크로캡슐을 제조할 때 자가치료제를 첨가하지 않고 마이크로캡슐 박막 자체를 제조한 경우로서 마찬가지로 온도가 상승함에 따라 박막에 함유된 수분과 미반응물이 증발하여 100℃까지는 무게가 급격하게 감소되며 220℃ 부위에 도달하면 요소-포름알데히드 수지가 연소되기 시작하여 급격한 무게감소를 나타낸다. 온도가 더욱 상승되면 무게가 점차적으로 감소되는 양상이 나타난다. 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐의 경우 온도가 상승하면 박막에 함유된 수분과 이물질 등이 증발하여 무게가 감소하기 시작하지만 마이크로캡슐 박막이 연소되는 220℃ 부위에 도달할 때까지는 마이크로캡슐 박막이 저장된 자가치료제의 증발을 막기 때문에 무게감소는 크지 않다. 그러나 220℃ 부위에 도달하면 마이크로캡슐 박막이 연소되기 시

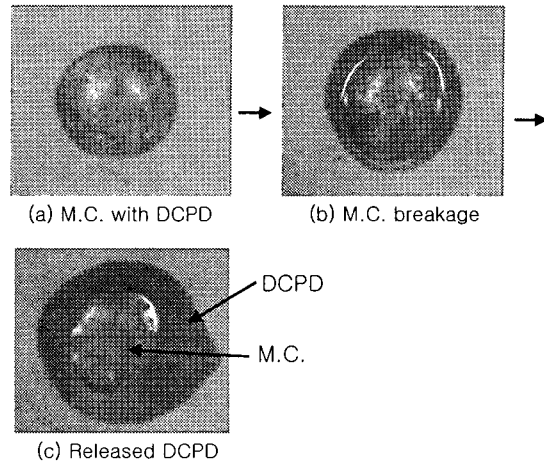


Fig. 10 Release of healing agent from microcapsule.

작하여 내부에 저장된 자가치료제가 증발하여 급격한 무게 감소가 나타난다. 이로 미루어 볼 때 자가치료제는 온도가 증가함에 따라 쉽게 증발되는 특성을 갖기 때문에 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐이 원하는 기능을 수행하기 위해서는 온도가 증가하여도 자가치료제를 안정적으로 저장할 수 있는 마이크로캡슐의 제조가 필수적이며 본 연구에서 고려된 마이크로캡슐은 220℃까지 자가치료제를 안정적으로 저장할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 13에는 자가치료제, 마이크로캡슐 박막을 형성하는 요소-포름알데히드 수지, 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 등에 대해 일정 시간동안 등온 상태를 적용하여 수행한 온도에 따른 TGA 결과가 나타나 있다. 이때 온도는 상온에서 150℃로 상승시켜 2시간 동안 등온 조건을 유지한 다음 10℃/min의 온도상승율을 적용하여 600℃까지 연속적으로 상승시키는 경우를 고려하였다. 특히 등온 조건은 자가치료제가 완전히 증발하는 온도인 130℃를 고려하여 150℃로 설정하였다. 여기에서 보면 마이크로캡슐 박막을 형성하는 요소-포름알데히드 수지는 상온에서 온도가 상승하여 150℃의 등온상태에 도달할 때까지는 수분과 미반응물의 영향으로 비교적 완만한 무게감소가 나타나며 150℃의 등온조건을 2시간 적용한 경우에도 마이크로캡슐에 저장된 자가치료제는 완전히 증발되지 않고 상당한 양의 자가치료제가 마이크로캡슐에 저장되어 있음을 알 수 있다. 온도가 더욱 증가하여 마이크로캡슐 박막을 형성하는 요소-포름알데히드 수지가 연소하기 시작하는 220℃ 부위에 도달하면 캡슐에 저장된 자가치료제는 완전히 증발하여 급격한 무게

감소가 나타난다. 이 경우에도 Fig. 12에서와 마찬가지로 마이크로캡슐 박막은 온도변화에 매우 안정적으로 내부에 저장된 자가치료제를 저장할 수 있음을 확인할 수 있다.

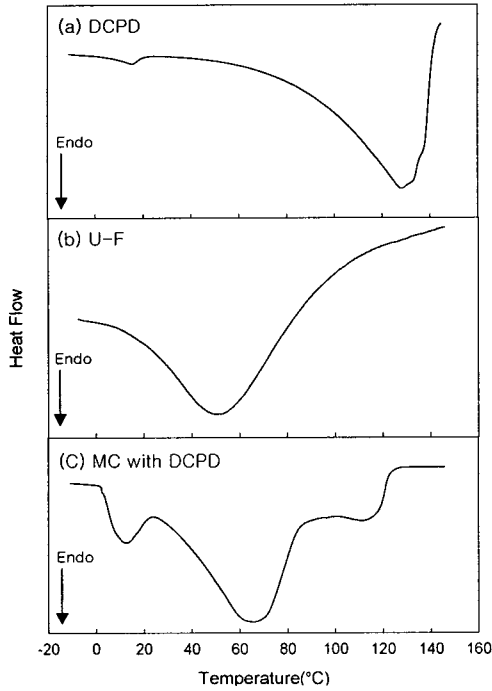


Fig. 11 DSC results of microcapsule constituents.

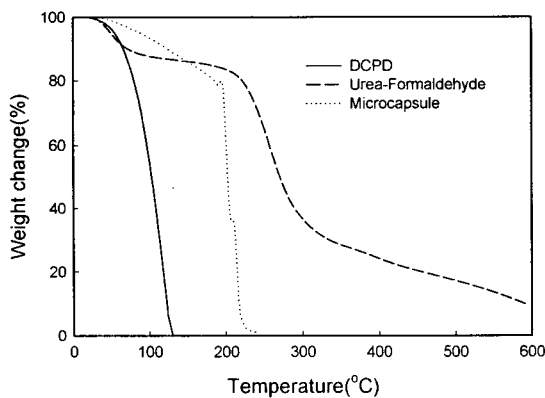


Fig. 12 TGA results of microcapsule constituents under heating up to 600°C (continuous heating).

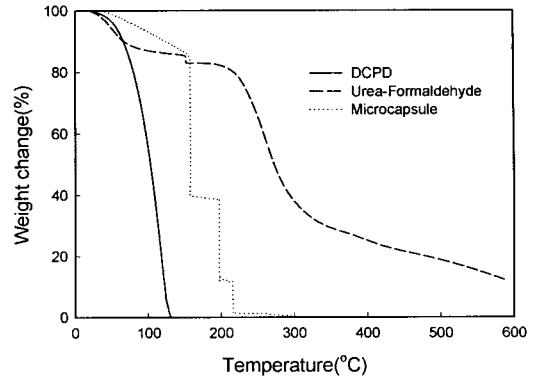


Fig. 13 TGA results of microcapsule constituents under heating up to 600°C (isothermal of 150°C for 2 hours).

## 6. 결 론

본 연구에서는 자가치료용 복합체에 적용되는 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 제조하기 위한 공정절차를 제시하였다. 또한 제시된 공정절차에 의해 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 제조하고 습식입도분석기를 통해 이들의 크기와 입도분포를 측정하였다. 그리고 광학현미경을 통해 마이크로캡슐에 저장된 자가치료제의 존재를 관찰하였으며, DSC를 통해 자가치료제, 마이크로캡슐 박막 자체, 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 등에 대한 열분석을 수행하였다. 마지막으로 TGA를 통해 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐의 연속적인 온도증가 및 일정 온도 하에서의 열안정성을 평가하였다. 본 연구의 수행을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

- (1) 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐은 450rpm의 블레이드 회전속도를 적용하여 제조하였으며 이 경우 50~400 $\mu$ m의 입도분포를 갖는 150~220 $\mu$ m의 마이크로캡슐을 얻을 수 있었다.
- (2) 복합적인 성분으로 구성되어 있는 자가치료제는 녹는점이 15°C, 끓는점이 128°C이며 마이크로캡슐 박막은 미반응물의 영향으로 52°C에서 정점이 나타났다. 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐은 3개의 정점을 가지며 첫 번째 정점은 자가치료제의 녹는점, 두 번째 정점은 박막에 함유된 미반응물의 영향, 세 번째 정점은 마이크로캡슐에 저장된 자가치료제의 끓는점으로 판단된다.
- (3) 연속적인 온도증가에 따른 TGA 결과에서 보면 자가치료제는 온도가 증가함에 따라 무게 감소가 급격하게 나타

나며 130℃ 부위에서 완전히 증발되었다. 그러나 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐은 온도가 증가하면 박막에 함유된 수분과 미반응물의 증발로 인해 무게감소가 시작되지만 박막이 연소되기 전까지는 박막 자체가 자가치료제의 증발을 막아 무게감소는 크지 않았다. 이로 미루어 마이크로캡슐은 박막이 연소되기 전까지는 자가치료제를 안정적으로 저장할 수 있음을 알 수 있었다.

(4) 등온 조건을 적용한 TGA 결과에서 보면 마이크로캡슐 박막은 상온에서 온도가 상승하여 150℃의 등온상태에 도달할 때까지는 수분과 미반응물의 증발로 비교적 완만한 무게감소를 나타내었으며 150℃의 등온조건을 2시간 적용한 경우에도 상당한 양의 자가치료제가 마이크로캡슐에 저장되어 있음을 확인할 수 있었다. 이로 미루어 마이크로캡슐 박막은 온도변화에 매우 안정적으로 자가치료제를 저장할 수 있음을 알 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 2001년도 금오공과대학교학술연구비에 의해 연구된 논문임.

## 참고문헌

- 1) Dry, C., "Procedures Developed for Self-Repair of Polymeric Matrix Composite Materials," *Composite Structures*, Vol. 35, 1996, pp. 263-269.
- 2) 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.
- 3) Wang, E. P., Lee, S., and Harmon, J., "Ethanol-Induced Crack Healing in Poly(methy methacrylate)," *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 32, 1994, pp. 1217-1227.
- 4) White, S. R., et al., "Autonomic Healing of Polymer Composite Materials," *Nature*, Vol. 409, 2001, pp.794-797.
- 5) Kessler, M. R. and White, S. R., "Self-Activated Healing of Delamination Damage in Woven Composites," *Composites: Part A*, Vol. 32, 2001, pp. 683-699.
- 6) Yoon, S. H., Yoon, Y. K., Kessler, M. R., White, S. R., "Study on Damage Repair of Polymer Composites Using Self-Healing Technique," *2001 Proceedings of Spring Conference of Korean Society of Composite Materials*.

Changwon, Korea, 2001, pp. 93-96.

- 7) Stevens, M. P., *Polymer Chemistry: An Introduction Second Edition*, Oxford University Press, Inc., New York, 1990.