

마이크로캡슐이 폴리머 수지의 기계적 특성 및 열안정성에 미치는 영향

윤성호*[†] · 김민식** · 장세용***

Effects of Microcapsules on Mechanical Properties and Thermal Stability of Microcapsule Embedded Polymeric Resins

Sung Ho Yoon*[†], Min Sik Kim** , Se Yong Jang***

ABSTRACT: This study investigated the effects of microcapsules on mechanical properties and thermal stability of the composite material containing self-healing microcapsules. To this end, tensile specimens and flexural specimens containing melamine-urea-formaldehyde (M-U-F) shell walled microcapsules with diameters of 70~130 μm were manufactured. Varying amount of microcapsules in the specimens was considered: 0 wt%, 0.5 wt%, and 1.0 wt%. The tensile and flexural tests were conducted to evaluate mechanical properties of the specimens containing the microcapsules and the thermogravimetric analysis test was performed to evaluate the thermal stability of the specimens containing the microcapsules. The results show that the tensile strength of the specimens was sensitive to the amount of the microcapsules compared to the tensile modulus even though the tensile modulus of the specimens was not significantly affected by the amount of the microcapsules. However, reduction of the tensile strength was not linearly proportional to the amount of microcapsules; similar results were observed in the flexural test. The weight changes of the specimens containing the microcapsules, as a function of temperature, were similar to those specimens without microcapsules. The thermal stability of the specimens was not affected significantly by the microcapsules embedded in the specimens.

초 록: 본 연구에서는 자가치료용 마이크로캡슐이 함유된 복합재의 경우 함유된 마이크로캡슐이 복합재의 기계적 특성과 열안정성에 미치는 영향을 실험적으로 고찰하였다. 이를 위해 melamine-urea-formaldehyde(M-U-F) 박막을 갖는 70~130 μm 직경의 마이크로캡슐들이 함유된 인장시편과 굽힘시편을 에폭시 수지와 폴리에스터 수지로 제작하였다. 이때 마이크로캡슐의 함유량은 0 wt%, 0.5 wt%, 1.0 wt%이다. 인장시험과 굽힘시험을 통해 마이크로캡슐이 함유된 수지시편의 기계적 특성을 평가하였으며 열중량 분석시험을 통해 마이크로캡슐이 함유된 수지시편의 열안정성을 평가하였다. 연구결과에 따르면 인장탄성계수는 마이크로캡슐의 함유에 큰 영향을 받지 않지만 인장강도는 인장탄성계수에 비해 마이크로캡슐의 함유에 민감하게 나타났다. 그러나 인장강도의 저하는 마이크로캡슐의 함유량에 선형적으로 비례하지는 않았으며 굽힘시험의 결과에서도 유사한 양상이 관찰되었다. 또한 온도 변화에 따른 마이크로캡슐이 함유된 수지시편의 무게 변화는 마이크로캡슐이 함유되지 않은 수지시편의 경우와 유사하여 마이크로캡슐을 수지에 함유시키더라도 열안정성에는 큰 영향이 없음을 알 수 있었다.

Key Words: 자가치료용 마이크로캡슐(Self-healing microcapsules), 인장시험(Tensile test), 굽힘시험(Flexural test), 열중량 분석시험(Thermogravimetric analysis test)

Received 3 September 2015, received in revised form 26 October 2015, accepted 27 October 2015

*[†]Department of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Corresponding author (E-mail: shyoon@kumoh.ac.kr)

**Department of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology

***The 7th R&D Institute, Agency for Defense Development

1. 서론

섬유강화 복합재는 기존의 금속재에 비해 비강성과 비강도가 높고 내부식성과 열안정성이 우수하여 다양한 분야에 적용되고 있지만 설계하중 이상의 과도한 외부 하중을 받게 되면 손상이 발생하게 된다. 이러한 손상은 초기에는 미세한 균열 형태로 존재하지만 시간이 경과됨에 따라 균열이 진전되어 복합재 구조물에 급작스런 파손을 초래하기도 한다. 섬유강화 복합재의 내부에 발생하는 손상은 육안으로 확인하기 어렵기 때문에 손상의 유무를 판단하기 위해서는 초음파 탐상과 같은 특정한 손상감지기법을 적용하고 있다. 그러나 섬유강화 복합재의 내부에 발생한 손상을 탐지하여도 손상을 보수하기 위해서는 부품을 교체하거나 손상 부위를 보강하는 제한적인 보수방법이 적용되고 있으며 많은 시간과 비용이 요구된다. 최근에는 섬유강화 복합재의 내부에 발생한 손상을 스스로 치료하게 하는 자가손상보수기법이 제시되어 연구가 진행되고 있다[1-7]. 자가손상보수기법 중의 한 가지 방법인 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 적용한 자가손상보수기법의 개념은 다음과 같다. (1) 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 복합재의 성형 시에 촉매와 함께 분산시켜 놓는다. (2) 과도한 외부 하중이 작용되면 복합재 내부에 발생한 균열에 의해 마이크로캡슐이 파손된다. (3) 마이크로캡슐의 내부에 저장된 자가치료제가 모세관 현상에 의해 균열면으로 방출된다. (4) 균열면으로 방출된 자가치료제가 주위에 분산되어 있는 촉매와 접촉하면 중합반응이 발생하여 손상을 치료한다. 그러나 복합재의 손상보수를 위해 복합재의 내부에 분산시켜 놓은 마이크로캡슐이 오히려 복합재의 기계적 특성을 저하시키는 요인으로 작용될 수 있기 때문에 이에 대한 조사가 필요하다.

본 연구에서는 마이크로캡슐이 복합재의 기계적 특성 및 열안정성에 미치는 영향을 조사하기 위해 마이크로캡슐이 함유된 수지시편을 제작하였다. 이때 수지는 복합재 제작에 널리 사용되는 에폭시 수지와 폴리에스터 수지를 사용하였으며 70~130 μm 의 직경을 갖는 마이크로캡슐을 적용하였다. 마이크로캡슐이 함유된 수지시편의 기계적 특성을 평가하기 위해 ASTM D638[8]에 근거한 인장시편과 ASTM D790[9]에 근거한 굽힘시편을 제작하여 인장시험과 굽힘시험을 수행하였다. 또한 마이크로캡슐이 함유된 수지시편의 열안정성을 조사하기 위해 열중량 분석시험도 수행하였다.

2. 시편제작

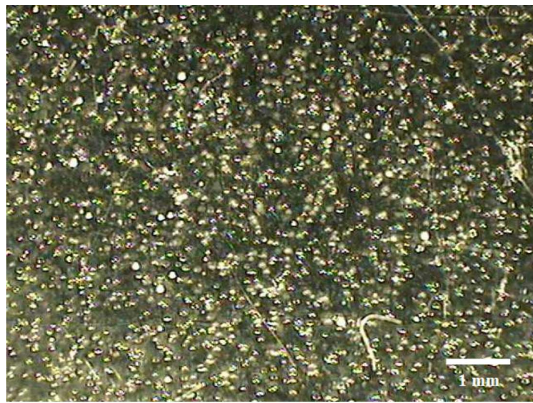
2.1 마이크로캡슐 제작

마이크로캡슐은 PVA 수용액, SDS 수용액, M-F(Melamine-Formaldehyde) 수용액, Urea 수용액으로 만들어진 막박이

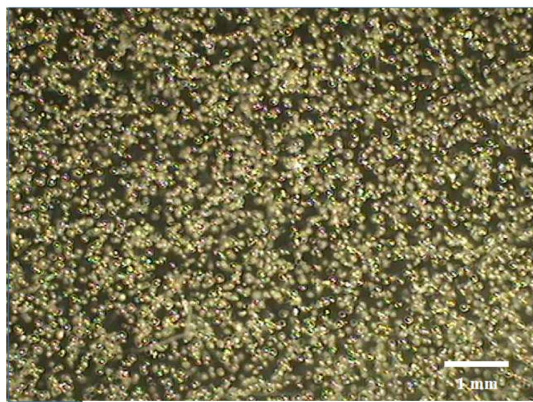
자가치료제를 감싼 형태로 되어 있다. 마이크로캡슐을 제작하는 절차는 다음과 같다. 첫째, 규정된 양의 PVA를 증류수에 넣고 교반기로 80°C에서 2시간 동안 교반하여 PVA 수용액을 만든다. 둘째, 규정된 양의 SDS를 증류수에 넣고 교반기로 80°C에서 20분 동안 교반하여 SDS 수용액을 만든다. 셋째, 규정된 양의 Melamine과 Formaldehyde를 증류수에 넣고 교반기로 70°C에서 25분 동안 교반하여 투명한 M-F 수용액을 만든다. 넷째, 규정된 양의 Urea를 증류수에 넣고 30°C의 항온 수조에서 5분 동안 교반하여 Urea 수용액을 만든다. 다섯째, Urea 수용액에 M-F 수용액을 넣어 10분 동안 교반하고, SDS 수용액을 넣어 5분 동안 교반하고, PVA 수용액을 넣어 5분 동안 교반한다. 여섯째, 혼합액에 규정된 양의 자가치료제를 넣고 HCl 또는 NaOH를 이용하여 규정된 수소이온농도로 맞춘 다음 86°C까지 승온시키며 교반기로 320분 동안 교반한다. 일곱째, 마이크로캡슐들이 형성되어 있는 혼합액은 상온 냉각시킨 후 아스피레이터에 놓인 거름종이(Mesh: 6 μm , 직경: 110 mm, 두께: 0.17 mm)에 붓고 증류수로 3-4회 반복해 세척한 다음 마이크로캡슐들을 걸러 내어 상온에서 건조시킨다.

2.2 수지시편 제작

마이크로캡슐이 함유된 수지시편은 에폭시 수지와 폴리에스터 수지로 제작하였다. 이때 마이크로캡슐 함유량은 0.5 wt%와 1.0 wt%를 적용하였다. 마이크로캡슐이 함유된 수지시편을 제작하는 절차는 다음과 같다. 첫째, 에폭시 수지(YD-128, Kukdo Chemical, Korea)와 경화제(IPDA, Kukdo Chemical, Korea)의 혼합액 또는 폴리에스터 수지(KF-100, Aekyung Chemical, Korea)와 경화제(DDM, Aekyung Chemical, Korea)의 혼합액에 규정된 양의 마이크로캡슐을 넣고 교반기로 교반하여 수지 내에 마이크로캡슐을 균일하게 분산시킨다. 이때 에폭시 수지의 경우 35°C의 진공오븐에서 20분 동안 기포를 제거하고 폴리에스터 수지의 경우 상온의 진공오븐에서 5분 동안 기포를 제거한다. 둘째, 사각 평판 제작용 아크릴 몰드(210 mm × 210 mm)에 마이크로캡슐이 분산된 에폭시 수지 또는 폴리에스터 수지를 붓는다. 셋째, 에폭시 수지의 경우 80°C에서 18시간 동안 경화시키고 폴리에스터 수지의 경우 80°C에서 2시간, 120°C에서 2시간 동안 경화시킨다. 넷째, 경화가 완료되면 아크릴 몰드에서 경화된 사각 평판(180 mm × 180 mm × 2 mm)을 분리한다. 다섯째, 워터젯(OMAX 80X JetMachining Center, OMAX, USA) 또는 다이아몬드 휠을 이용하여 사각 평판에서 규정된 형상의 수지시편을 채취한다. 이때 워터젯을 이용하는 경우 연마재는 80 mesh, 분사압력은 36 bar, 노즐직경은 1.02 mm를 적용한다. Fig. 1에는 마이크로캡슐이 0.5 wt%와 1.0 wt% 함유된 수지시편을 면내 방향으로 관찰한 사진이 나타나 있다. 여기에서 보면 수지시편 내에 마이크로캡슐들이 면내 방향으로 비교적 균일하게 분포되어



(a) Microcapsule distribution for 0.5 wt%



(b) Microcapsule distribution for 1.0 wt%

Fig. 1. Distribution of microcapsules in the specimen

있음을 알 수 있다.

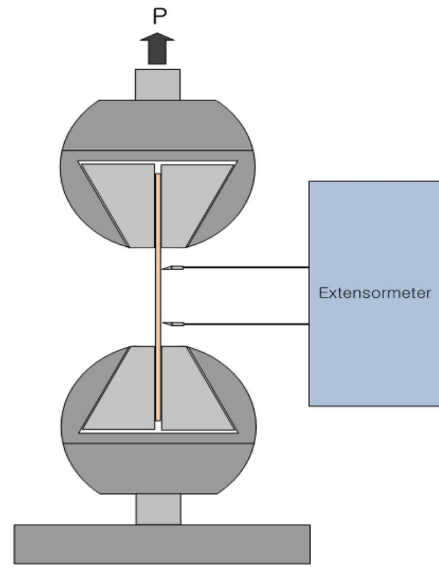
3. 실험방법

3.1 인장시험

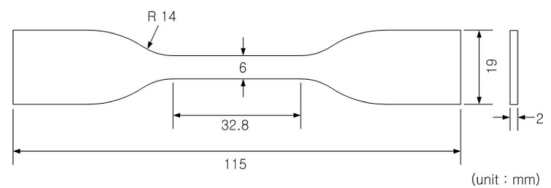
Fig. 2에는 수지시편의 인장특성을 평가하기 위한 시험 장치와 인장시편의 형상이 나타나 있다. 인장시험은 ASTM D638에 근거하여 진행하였다. 하중은 2 mm/min의 변위제어 상태로 하중시험장치(Z100, Zwick, Germany)를 이용하여 시편에 가하였다. 시편의 게이지 부위에 발생한 변형률은 자동 변형률 측정장치(BTC-EXMULTI.010, Zwick/Roell, Germany)를 이용하여 측정하였다.

3.2 굽힘시험

Fig. 3에는 수지시편의 굽힘특성을 평가하기 위한 시험 장치와 굽힘시편의 형상이 나타나 있다. 굽힘시험은 ASTM D790에 근거하여 진행하였다. 하중은 4 mm/min의 변위제어 상태로 하중시험장치를 이용하여 시편에 가하였다. 시편중앙부에 발생한 변형률은 자동 변형률 측정장치(BTC-EXMULTI.032, Zwick/Roell, Germany)를 이용하여 측정하였다.

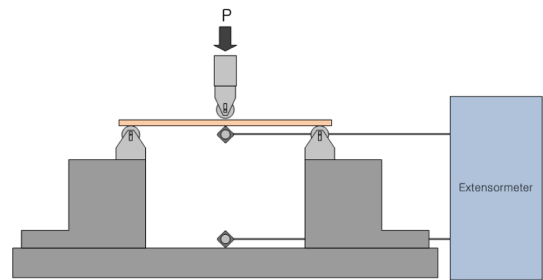


(a) Overview of tensile test

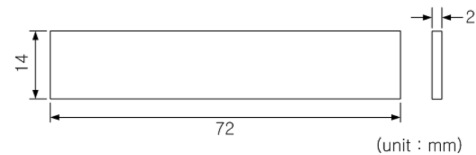


(b) Configuration of tensile specimen

Fig. 2. Tensile test equipment and its specimen



(a) Overview of flexural test



(b) Configuration of flexural specimen

Fig. 3. Flexural test equipment and its specimen

3.3 열안정성 시험

마이크로캡슐이 함유된 수지시편의 열안정성을 평가하기 위해 Fig. 4와 같은 열중량 분석기(TGA Q50, TA

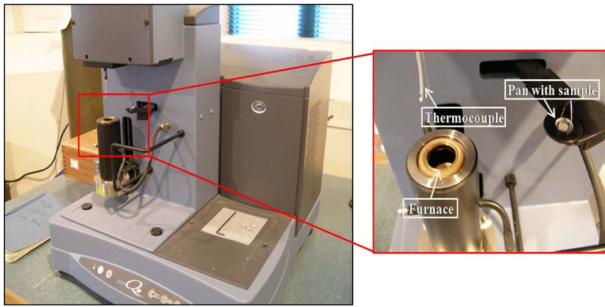


Fig. 4. Thermogravimetric analysis equipment and its sample

Instruments, USA)를 이용하여 마이크로캡슐이 함유된 수지시편의 분위기 온도에 따른 무게 변화를 조사하였다. 이때 열중량 분석기는 분위기 온도에 따른 시료의 무게 변화를 측정하는 장비이며 본 연구에서는 백금 팬에 10 mg 정도의 시료를 올려 놓고 10°C/min의 승온 속도로 상온에서 600°C까지 온도를 상승시키며 시료의 무게 변화를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 인장특성 평가

Fig. 5와 Fig. 6에는 마이크로캡슐의 함유량에 따른 에폭시 수지시편과 폴리에스터 수지시편의 인장탄성계수 변화와 인장강도 변화가 각각 나타나 있다. 이때 에폭시 수지시편과 폴리에스터 수지시편은 각 조건에 대해 10개씩 시험하였으며 이들 결과를 이용하여 각 조건에서의 인장탄성계수와 인장강도의 평균과 분산을 각각 구하였다. 여기에서 보면 마이크로캡슐이 함유되지 않은 에폭시 수지시편에 비해 마이크로캡슐이 0.5 wt% 함유된 에폭시 수지시편은 인장탄성계수가 2.2%, 인장강도가 9.2% 감소하며 마이크로캡슐이 1.0 wt% 함유된 에폭시 수지시편은 인장탄성계수가 2.8%, 인장강도가 8.1% 감소하였다. 또한 마이크로캡슐이 함유되지 않은 폴리에스터 수지시편에 비해 마이

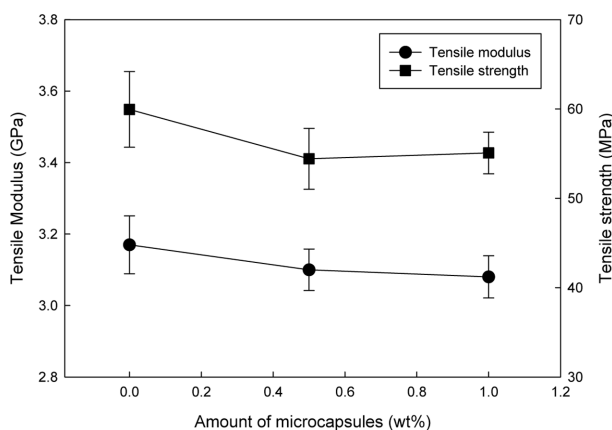


Fig. 5. Tensile properties of epoxy specimens by varying amount of microcapsules

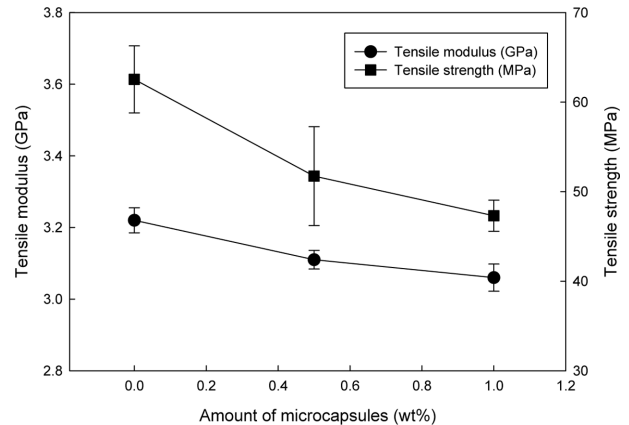


Fig. 6. Tensile properties of polyester specimens by varying amount of microcapsules

크로캡슐이 0.5 wt% 함유된 폴리에스터 수지시편은 인장탄성계수가 3.4%, 인장강도가 17.3% 감소하며 마이크로캡슐이 1.0 wt% 함유된 폴리에스터 수지시편은 인장탄성계수가 5.0%, 인장강도가 22.4% 감소하였다. 이와 같이 마이크로캡슐이 1% 함유되면 인장탄성계수와 인장강도는 마이크로캡슐이 함유되지 않은 경우에 비해 에폭시 수지시편은 각각 2.8%와 9.2%, 폴리에스터 수지시편은 각각 5.0%와 22.4% 저하되었다. 이로 미루어 볼 때 인장탄성계수는 마이크로캡슐의 함유에 큰 영향을 받지 않지만 인장강도는 인장탄성계수에 비해 마이크로캡슐의 함유에 민감하게 나타났다. 그러나 인장강도의 저하 정도는 마이크로캡슐의 함유량에 선형적으로 비례하지는 않음을 알 수 있었다.

4.2 굽힘특성 평가

Fig. 7과 Fig. 8에는 마이크로캡슐의 함유량에 따른 에폭시 수지시편과 폴리에스터 수지시편의 굽힘탄성계수 변화와 굽힘강도 변화가 각각 나타나 있다. 이때 에폭시 수지시편과 폴리에스터 수지시편은 각 조건에 대해 10개씩 시험

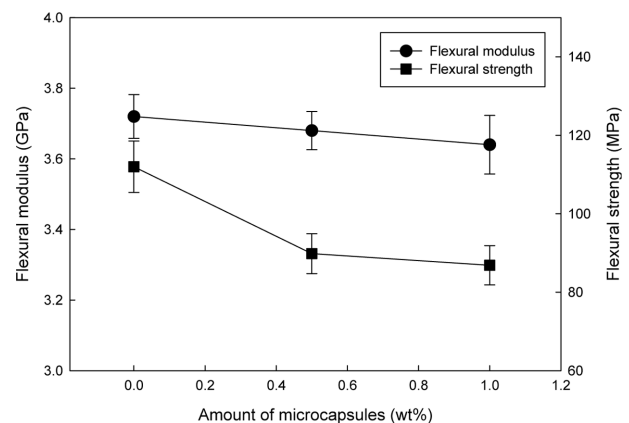


Fig. 7. Flexural properties of epoxy specimens by varying amount of microcapsules

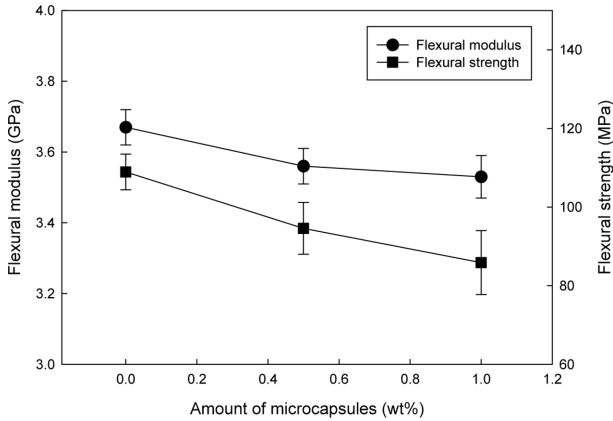


Fig. 8. Flexural properties of polyester specimens by varying amount of microcapsules

하였으며 이들 결과를 이용하여 각 조건에서의 굽힘탄성계수와 굽힘강도의 평균과 분산을 각각 구하였다. 여기에서 보면 마이크로캡슐이 함유되지 않은 에폭시 수지에 비해 마이크로캡슐이 0.5 wt% 함유된 에폭시 수지시편은 굽힘탄성계수가 1.1%, 굽힘강도가 20.0% 감소하며 마이크로캡슐이 1.0 wt% 함유된 에폭시 수지시편은 굽힘탄성계수가 2.2%, 굽힘강도가 26.1% 감소하였다. 또한 마이크로캡슐이 함유되지 않은 폴리에스터 수지시편에 비해 마이크로캡슐이 0.5 wt% 함유된 폴리에스터 수지시편은 굽힘탄성계수가 3.0%, 굽힘강도가 13.2% 감소하며 마이크로캡슐이 1.0 wt% 함유된 에폭시 수지시편은 굽힘탄성계수가 3.8%, 굽힘강도가 21.2% 감소하였다. 이와 같이 마이크로캡슐이 함유되면 굽힘탄성계수와 굽힘강도는 마이크로캡슐이 함유되지 않은 경우에 비해 에폭시 수지시편은 각각 2.2%와 26.1%, 폴리에스터 수지시편은 각각 3.8%와 21.2% 저하되었다. 이로 미루어 볼 때 굽힘탄성계수는 인장탄성계수와 마찬가지로 마이크로캡슐의 함유에 큰 영향을 받지 않지만 굽힘강도는 인장강도와 마찬가지로 마이크로캡슐의 함유에 민감하였다. 그러나 굽힘강도의 저하 정도는 인장강도와 마찬가지로 마이크로캡슐의 함유량에 선형적으로 비례하지 않음을 알 수 있었다. 그러나 에폭시 수지시편의 경우 마이크로캡슐의 함유량에 따른 굽힘강도의 저하가 인장강도의 경우에 비해 크게 나타나는데 이는 두께 방향을 따른 마이크로캡슐의 분산 상태가 영향을 미칠 수도 있기 때문에 이에 대한 조사도 필요할 것으로 판단된다.

4.3 열안정성 평가

Fig. 9에는 마이크로캡슐이 함유되지 않은 에폭시 수지시편과 마이크로캡슐이 각각 0.5 wt%와 1.0 wt%가 함유된 에폭시 수지시편에 대한 열중량 분석 결과가 나타나 있다. 여기에서 보면 0.5% 무게 감소가 생기는 온도는 마이크로캡슐이 함유되지 않은 에폭시 수지시편의 경우 256.0°C, 마이크로캡슐이 0.5 wt% 함유된 수지시편의 경우 192.1°C, 마

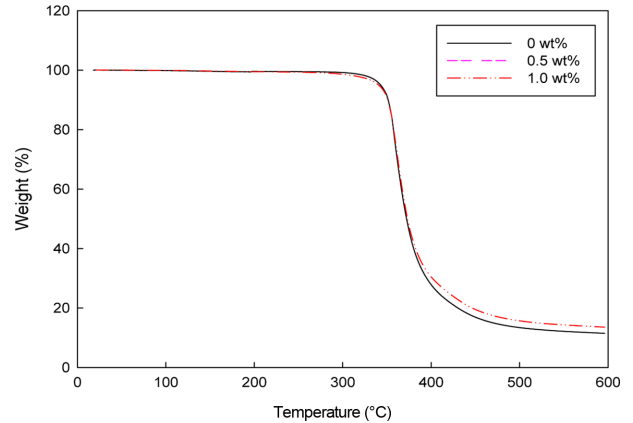


Fig. 9. Thermogravimetric analysis results of epoxy specimens by varying amount of microcapsules

이크로캡슐이 1.0 wt% 함유된 수지시편의 경우 199.3°C로 나타났다. 1% 무게 감소가 생기는 온도는 마이크로캡슐이 함유되지 않은 에폭시 수지시편의 경우 308.6°C, 마이크로캡슐이 0.5 wt% 함유된 수지시편의 경우 287.9°C, 마이크로캡슐이 1.0 wt% 함유된 수지시편의 경우 284.3°C로 나타났다. 또한 무게 감소의 변곡이 발생하는 온도는 마이크로캡슐이 함유되지 않은 에폭시 수지시편의 경우 359.7°C, 마이크로캡슐이 0.5 wt% 함유된 수지시편의 경우 359.7°C, 마이크로캡슐이 1 wt% 함유된 수지시편의 경우 361.4°C로 나타났다. 특히 350°C에서는 마이크로캡슐이 함유되지 않은 에폭시 수지시편의 경우 9.62 wt%, 마이크로캡슐이 0.5 wt% 함유된 수지시편의 경우 9.15 wt%, 마이크로캡슐이 1.0 wt% 함유된 수지시편의 경우 9.14 wt% 무게 감소가 발생하였다. 온도가 500°C에 도달하면 마이크로캡슐이 함유되지 않은 에폭시 수지시편의 경우 86.58 wt%, 마이크로캡슐이 0.5 wt% 함유된 수지시편의 경우 84.04 wt%, 마이크로캡슐이 1.0 wt% 함유된 수지시편의 경우 84.30% 무게 감소가 발생하였다. 이로 미루어 보면 마이크로캡슐이 함유된 수지시편의 온도 변화에 따른 무게 변화는 마이크로캡슐이 함유되지 않은 수지시편의 무게 변화와 매우 유사하여 수지시편에 마이크로캡슐을 함유시키더라도 수지시편의 열안정성에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 마이크로캡슐이 함유된 복합재를 제작할 때 마이크로캡슐이 복합재의 기계적 특성 및 열안정성에 미치는 영향을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 마이크로캡슐이 함유된 수지시편에서 마이크로캡슐들은 면내 방향으로 비교적 균일하게 분포되어 있었다.
- 2) 수지시편의 인장탄성계수는 마이크로캡슐 함유에 큰 영향을 받지 않았다. 그러나 인장강도는 인장탄성계수에

비해 마이크로캡슐의 함유에 민감하였지만 마이크로캡슐의 함유량에는 선형적으로 비례하여 감소하지는 않았다.

3) 수지시편의 굽힘탄성계수는 인장탄성계수와 마찬가지로 마이크로캡슐의 함유에 큰 영향을 받지 않았다. 또한 굽힘강도는 인장강도와 마찬가지로 마이크로캡슐의 함유에 민감하게 나타났지만 인장강도와 마찬가지로 마이크로캡슐의 함유량에 선형적으로 비례하여 감소하지는 않았다. 그러나 굽힘강도는 인장강도에 비해 두께 방향을 따른 마이크로캡슐의 분포 상태에 영향을 받을 수 있기 때문에 추후 이에 대한 조사가 수반되어야 할 것으로 판단된다.

4) 마이크로캡슐이 함유된 수지시편의 온도 변화에 따른 무게 변화를 조사하면 수지시편에 마이크로캡슐을 함유시키더라도 수지시편의 열안정성에는 큰 영향을 미치지 않았다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소 장기 개별기초 연구사업(복합재 구조 자가 손상보수 연구, UD130040JD)의 연구비로 수행되었음.

REFERENCES

1. White, S.R., *et al.*, "Automonic Healing of Polymer Composite Materials", *Nature*, Vol. 409, 2001, pp. 794-797.
2. Kessler, M.K., White, S.R., and Sottos, N.R., "Self-healing Structural Composite Material", *Composites, Part A*, Vol. 34, 2003, pp. 743-753.
3. Yoon, S.H., Park, H.W., and Heo, K.S., "Evaluation of Bond Performance of Self-Healing Agents using Single Lap Shear Test", *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 17, No. 4, 2004, pp. 40-46.
4. Toohey, K.S., *et al.*, "Self-healing Materials with Microvascular Networks", *Nature Materials*, Vol. 6, No. 8, 2007, pp. 581-585.
5. Yuan, Y.C., *et al.*, "Study of Factors Related to Performance Improvement of Self Healing Epoxy Based on Dual Encapsulated Healan", *Polymer*, Vol. 50, No. 24, 2009, pp. 5771-5781.
6. Murphy, E.B. and Wudl, F., "The World of Smart Healable Materials", *Progress in Polymer Science*, Vol. 35, No. 1-2, 2010, pp. 223-251.
7. Oh, J.O., Yoon, S.H., and Jang, S.Y., "Polymerization of Behavior of Self-healing Agents for Damage Repair in Composite Materials", *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 18, No. 5, 2014, pp. 35-42.
8. ASTM D638, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics", *Annual Book of ASTM*, Vol. 08.01, 2003.
9. ASTM D790, "Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electric Insulating Materials", *Annual Book of ASTM*, Vol. 08.01, 2003.
10. White, S.R., *et al.*, "Automonic Healing of Polymer Composite Materials", *Nature*, Vol. 409, 2001, pp. 794-797.

1. White, S.R., *et al.*, "Automonic Healing of Polymer Composite