

# Self-healing Technique을 적용한 폴리머 복합재의 손상 보수 연구

윤성호\*·윤영기\*\*·M.R. Kessler\*\*\*·S.R. White\*\*\*

## Study on Damage Repair of Polymer Composites Using Self-Healing Technique

S.H. Yoon, Y.K. Yoon, M.R. Kessler, S.R. White

**Key Words:** Self-healing Technique, Damage Repair, Polymer Composites

### Abstract

Structural polymer composites are susceptible to damage in the form of cracks, which form deep within the structure where detection is difficult and repair is almost impossible. A recent methodology for the damage repair of polymer composites using the self-healing technique is reported. The polymerization of the healing agent is triggered by contact with an embedded catalyst, being necessary to damage repair of polymer composites. For this purpose, the self-healing concept is introduced and the manufacturing process of microcapsule with the healing agent is briefly described. The polymerization between the healing agent and the catalyst is verified by the use of ESEM and IR spectroscopy. Finally the efficiency of the self-healing technique is investigated by measuring the critical load of TDCB specimen.

### 1. 서 론

폴리머 복합재는 외부에서 작용된 과도한 하중에 의해 발생된 손상이나 자연적인 물성 저하로 인한 구조적인 취약성을 가진다는 단점을 가지고 있다. 또한 외부에서 작용된 하중에 의해 유발된 손상은 육안으로 감지하기가 어려우며 설령 손상을 발견하였다하더라도 이를 보수하기가 거의 불가능한 경우가 많다. 따라서 기존의 구조물에 적용된 폴리머 복합재를 보수하거나 보강하기 위한 방안의 연구가 많은 연구자에게 주요한 관심사로 되어 왔다[1,2].

최근에는 폴리머 복합재의 손상을 보수하기 위한 새로운 방법인 self-healing 기법에 대한 연구가 진행되어 왔다[3]. 이러한 손상 보수 기법은 폴리머 복합재에 손상이 발생한 경우 복합재 스스로가 손상을 감지하고 또한 손상을 보수하는 방법이다. 이는 단독으로 중합되지 않는 healing agent를 가진 마이크로 캡슐과 catalyst를 폴리머 복합재를 성형할 때 각각 복합재 내부에 분포시켜 둔 형태로서 운용 중 외부적인 요인에 의해 복합재 내부에 손상이 발생하는 경우 healing agent를 담고 있는 마이크로 캡슐이 손상을 인지한 다음 healing agent와 catalyst가 서로 반응토록 하여 healing agent에 중합이 생기도록 한다.

본 연구에서는 self-healing에 의한 폴리머 복합재의 손상을 보수하기 위한 방안을 소개하였다. 이를 위해 우선 self-healing의 개념을 간단히 제시하고 healing agent를 담고 있는 마이크로

\* 금오공과대학교 기계공학부

\*\* 전남대학교 기계공학과

\*\*\* Department of Aeronautical and Astronautical  
Eng., Univ. of Illinois at Urbana-Champaign

캡슐의 제작방법을 기술하였다. 아울러 폴리머 복합재의 손상 보수를 위해 필수적인 healing agent와 catalyst의 중합 여부를 ESEM과 IR spectroscopy를 적용하여 조사하였다. 또한 TDCB 시편을 이용한 임계하중의 측정을 통해 self-healing의 타당성 및 효율성을 조사하였다.

## 2. Self-healing 기법

### 2.1 Self-healing의 개념

Self-healing 기법은 외부의 과도한 하중에 의해 폴리머 복합재 내에 손상이 발생한 경우 이차적인 수작업을 통하지 않고 폴리머 복합재가 스스로 손상을 인지하여 손상을 보수하는 방법이다. 이러한 기법을 적용하기 위해서는 그림 1과 같이 우선 healing agent를 담고 있는 마이크로 캡슐들과 healing agent를 경화시키기 위한 catalyst들을 폴리머 복합재의 성형시 수지에 균일하게 분산시켜 두거나 또는 구조적으로 취약한 부위에 분산시켜 둔다[4]. 외부에서 작용된 과도한 하중에 의해 폴리머 복합재 내에 균열이 발생하면 healing agent를 담고 있는 균열 부위의 마이크로 캡슐들은 균열선단의 응력집중에 의해 균열을 감지하고 균열이 진전하여 마이크로 캡슐에 일정 이상의 응력이 형성된다. 이때 일정 이상의 응력에 의해 마이크로 캡슐이 깨어지게 되면 마이크로 캡슐 내의 healing agent는 모세관 현상에 의해 균열면 내로 주입된다. 주입된 healing agent는 catalyst와 접촉하여 중합이 발생하여 손상을 보수하게 된다. 특히 unteminated chain end를 가진 catalyst를 사용하면 healing agent가 접촉될 때마다 언제든지 중합이 가능하여 폴리머 복합재의 손상을 반복적으로 보수할 수 있다.

### 2.2 마이크로 캡슐의 기능

Healing agent를 담고 있는 마이크로 캡슐이 원래의 역할을 충분히 하기 위해서는 다음의 조건을 만족하여야 한다.

첫째, 마이크로 캡슐은 적절한 두께를 가져야 한다. 만약 캡슐이 너무 두꺼우면 캡슐 내의 healing agent가 상대적으로 적게 들어 있게 되며 균열이 접근하여도 쉽게 깨어지지 않는다. 반

면에 캡슐이 너무 얇으면 캡슐 내의 healing agent는 상대적으로 많이 들어 있으나 취급 부주의로 인해 캡슐이 쉽게 손상되는 경우가 발생한다.

둘째, 마이크로 캡슐은 충분한 인성과 강성을 가져야 하며 캡슐과 수지와 의 계면은 적절한 접착 강도를 유지하여야 한다. 특히 마이크로 캡슐의 상대적인 강성은 균열선단과 마이크로 캡슐 부위에 형성되는 응력에 큰 영향을 미치게 된다. 일반적으로 마이크로 캡슐의 강성이 수지에 비해 상대적으로 높은 경우 균열선단 부위의 응력은 균열이 마이크로 캡슐에서 멀어지는 방향으로 발생한다. 반면에 마이크로 캡슐의 강성이 상대적으로 낮은 경우 균열은 마이크로 캡슐을 향하는 방향으로 진전하여 캡슐이 잘 깨어지게 하는 역할을 한다.

### 2.2 마이크로 캡슐의 제작

150ml의 물에 0.11mol의 urea 7g를 넣어 녹인 후 resorcinol 0.5g과 ammonium chloride 0.5g을 차례로 첨가하고 교반기를 이용하여 잘 혼합시킨다. 혼합된 용액에는 100ml의 5wt.% ethylene maleic anhydride copolymer를 첨가한다. 10% NaOH 용액을 이용하여 수소이온농도를 3.5로 조절한 다음 dicyclopentadiene 60ml를 더 첨가한다. 준비된 용액은 상온에서 450rpm으로 15분 정도 교반기를 이용하여 잘 섞어 준다. 그 다음 18.91g의 formaldehyde를 첨가한 후 혼합된 용액을 50℃로 2시간 정도 유지시킨다. 2시간이 경과하면 물 200ml를 붓고 4시간 후 상온 상태의 혼합된 용액을 교반한다. 이와 같은 과정을 거치면 healing agent가 담긴 마이크로 캡슐이 만들어진다. 마이크로 캡슐을 분리시키기 위해 200ml의 물을 이용하여 희석시킨 다음 분리된 마이크로 캡슐들은 1500ml 정도의 물로 깨끗이 씻고 진공 오븐에서 건조시킨다. 이와 같은 방법을 적용하여 제작된 마이크로 캡슐들이 그림 2에 나타나 있다. 이때 마이크로 캡슐은 200~250 $\mu$ m 정도의 직경을 갖는다.

## 3. 타당성 검증 및 고찰

Self-healing의 타당성을 입증하기 위해 healing

agent가 마이크로 캡슐에서 흘러 나가는 양상과 파단이 발생한 후의 마이크로 캡슐을 관찰하였다. 그림 3(a)에는 비디오 카메라를 이용하여 균열에 의해 마이크로 캡슐이 깨어진 경우 내부에 담겨 있는 healing agent의 흐름을 관찰한 사진이 나타나 있다. 그림 3(b)에는 전자현미경을 이용하여 관찰한 마이크로 캡슐의 파단 후 형상이 나타나 있다.

마이크로 캡슐 내의 healing agent가 원래의 역할을 충분히 하기 위해서는 catalyst와 접촉하여 중합이 일어나야 한다. 그림 4에는 healing agent의 중합을 조사하기 위해 ESEM과 IR spectroscopy를 이용하여 행한 실험결과들이 나타나 있다. 특히 ESEM을 통해서 파단면에 얇은 폴리머 필름이 형성되어 있음을 관찰할 수 있었다. 또한 중합이 되지 않은 healing agent 그리고 catalyst와 중합된 healing agent에 대해 IR spectroscopy를 적용한 결과들을 서로 비교해 보면 파장이  $965\text{cm}^{-1}$  근처에서 스펙트럼 상에 큰 차이를 보이고 있다. 특히 catalyst와 반응하지 않은 healing agent에서 나타나는  $965\text{cm}^{-1}$  영역에서의 파장은 파단면에 존재하는 폴리머 필름의 경우 흡수되어 나타나지 않았다. 이로 미루어 판단하면 healing agent는 catalyst와 접촉하여 중합이 발생한 상태임을 알 수 있었다.

폴리머 복합재에서의 self-healing 효율을 평가하기 위해 파괴인성을 평가하기 위한 실험을 수행하였다. 이때 적용한 시편은 네 종류로서 (a) 순수한 에폭시 시편, (b) catalyst만을 포함한 에폭시 시편, (c) healing agent가 담긴 마이크로 캡슐만을 포함한 에폭시 시편, (d) catalyst와 healing agent가 담긴 마이크로 캡슐을 모두 포함한 에폭시 시편을 고려하였다. TDCB 시편은 미리 가공되어 있는 성형용 몰드에 수지를 부은 다음 규정된 경화조건을 적용하여 제작하였다. 특히 균열은 시험 전에 얇은 면도날을 이용하여 자연 균열로 만들어 주었다.

그림 5에는 TDCB 시편을 통해 얻은 하중-변위 선도들이 나타나 있다. 이때 시편은 핀을 통해 시험치구에 장착하였으며 초기 균열에 수직인 방향으로 모두 I 하중을 작용시켰다. TDCB 시편의 파괴인성은 균열진전이 발생할 때의 임계하중을 이용하여 평가하였다. Self-healing의 효율을 평가하기 위해, 특히 시편 (d)의 경우에는 균열이

진전된 후의 시편에 작용된 하중을 제거한 다음 상온에서 48시간 놓아 둔 후 동일한 시험을 반복적으로 수행하였다. 여기에서 보면 균열이 진전한 경우의 임계하중은 수작업을 통해 healing agent와 catalyst가 혼합된 액을 균열면에 주입시킨 경우와 유사하게 나타남을 알 수 있었다. 그러나 시편 (a)-(c)의 경우에는 재시험을 수행하여도 하중지지능력을 갖지 않음으로 미루어 healing의 영향은 나타나지 않음을 알 수 있었다. 또한 self-healing이 생긴 경우 임계하중은 self-healing이 되지 않은 경우에 비해 70% 정도 높게 나타났다.

#### 4. 결론

폴리머 복합재에 발생한 손상을 치료하기 위한 보수 방안은 폴리머 복합재를 구조재로 활용하기 위해서는 필수적이다. 본 연구에서 제시된 폴리머 복합재의 손상을 보수하기 위한 방안은 외부에서 작용된 과도한 하중에 의해 폴리머 복합재의 내부에 육안으로 관찰하기 어려운 균열이 발생한 경우 healing agent를 가진 마이크로 캡슐 자체가 손상을 감지하여 주위에 분산된 catalyst와 반응하여 스스로 치료를 하게 된다. 이와 같은 방법은 폴리머 복합재의 수명을 연장시켜 줄 뿐 아니라 보수에 드는 비용도 최소화할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나 self-healing 기법을 보다 효율적으로 폴리머 복합재의 구조물에 적용하기 위해서는 healing agent를 담고 있는 마이크로 캡슐의 형상을 최적화하는 연구뿐 만 아니라 외부의 환경요인에 대한 healing agent와 catalyst의 안정성에 대한 연구가 체계적으로 수행되어야 한다.

#### 참고문헌

- [1] K. Jud and H.H. Kausch, "Load Transfer Through Chain Molecules After Interpenetration at Interfaces," *Polymer Bulletin*, Vol.1, pp.697-707, 1979.
- [2] C. Dry, "Procedures Developed for Self-Repair of Polymer Matrix Composite Materials," *Composite Structure*, Vol.35, pp.263-269, 1996.

[3] S.R. White *et al.*, "Autonomic Healing of Polymer Composites," *Nature*, Vol.409, pp.794-797, 2001.

[4] M.R. Kessler and S.R. White. "Self-Activated Healing of Delamination Damage in Woven Composites," *Composites: Part A*, Vol.32, pp.683-699, 2001.

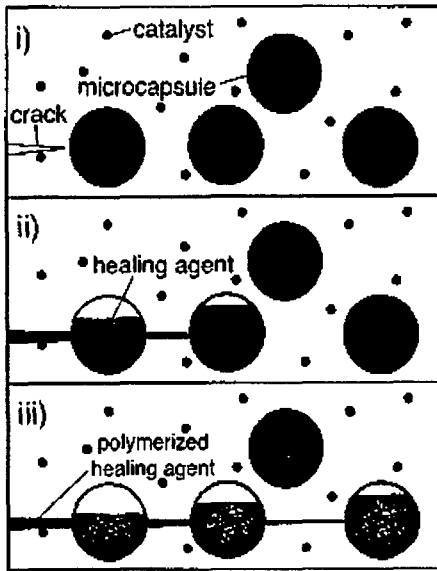


Fig. 1 Schematic diagram for self-healing concept.

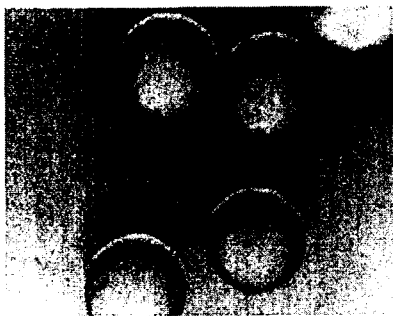


Fig. 2 Photograph of microcapsules.



(a) Mechanism of release of healing agent from microcapsule



(b) Fractography of microcapsule

Fig. 3 Mechanism of release of healing agent and fractography of microcapsule.

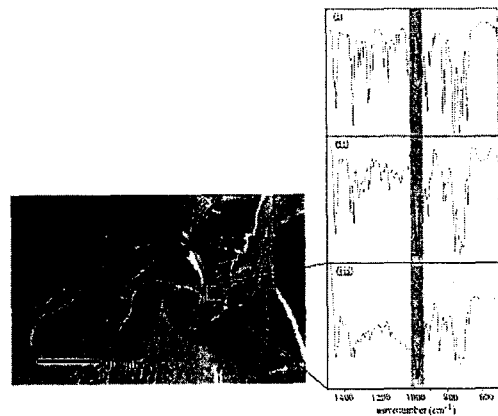


Fig. 4 Results for ESEM and IR analyses.

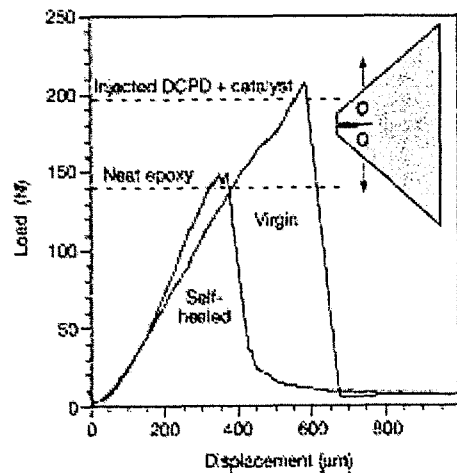


Fig. 5 Evidence of self-healing efficiency.