

자가치료용 마이크로캡슐의 열적 안정성 연구

박희원* · 윤성호* · 홍순지** · 이종근**

Thermal Stability of Autonomic Microcapsules with Healing Agent

Heewon Park, Sungho Yoon, Sunji Hong, Jongkeun Lee

Key Words : Autonomic microcapsules, Healing agent, Damage repair, DSC, TGA, Thermal stability

ABSTRACT

This study dealt with autonomic microcapsules with the healing agent for damage repair of the composite structures. Autonomic microcapsules were made of a urea-formaldehyde resin for shell of microcapsule and a DCPD for the healing agent. Thermal analysis was conducted by using a DSC and a TGA for the healing agent, microcapsules without the healing agent, and microcapsules with the healing agent. According to the results, autonomic microcapsules were verified to be so thermally stable that the healing agent was kept inside the microcapsule until the shell of microcapsules were burned out.

1. 서론

복합재의 손상을 보수하기 위한 방안 중의 하나로 자가치료용 복합재를 개발하기 위한 연구가 진행되고 있다[1-2]. 자가치료용 복합재는 촉매와 접촉하는 경우에만 반응되는 자가치료를 촉매와 접촉하지 않도록 복합재 성형시 미리 분산시켜 둔 다음 외부적인 요인에 의해 복합재가 손상을 받는 경우 자가치료가 손상 부위에 침투하여 주위의 촉매와 반응하여 손상을 치료한다. 자가치료용 복합재는 손상을 보수하기 위해 기존의 보수 기법과는 달리 이차적인 수작업을 필요로 하지 않으며 복합재 자체가 스스로 손상을 인지하고 이를 치료한다는 장점을 가지고 있지만 자가치료제는 복합재에 손상이 발생하지 않은 경우 촉매와 접촉하지 않아야 하고 손상이 발생한 경우에만 촉매와 접촉

하는 방안이 필수적이다. 최근에는 요소-포름알데히드 수지로 된 구형의 마이크로캡슐 내부에 자가치료제인 DCPD 를 저장한 형태인 자가치료용 마이크로캡슐을 제조하기 위한 시도가 행해지고 있다[3-4].

본 연구에서는 자가치료용 마이크로캡슐의 제조공정을 기술하고 제조된 자가치료용 마이크로캡슐에 대해 DSC 를 통해 자가치료제, 마이크로캡슐 박막을 형성하는 요소-포름알데히드 수지, 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 등에 대한 열분석을 수행하였다. 또한 자가치료용 마이크로캡슐에 대해 TGA 를 통해 연속적인 온도증가 및 일정한 온도조건 하에서의 열안정성을 평가하였다.

2. 마이크로캡슐의 제조

그림 1 에는 자가치료용 마이크로캡슐의 자가치료 개념도가 나타나 있다. 여기에서 보면 (i)와 같이 외부 하중에 의해 자가치료용 복합재가 손상되어 균열이 발생한 경우 (ii)와 같이 균열선단에서

* 금오공대 기계공학부

** 금오공대 고분자공학과

의 응력집중으로 인해 마이크로캡슐 박막이 파손되고 내부에 저장된 자가치료제가 손상 부위로 침투하여 주위의 미반응 사슬말단(underminated chain end) 촉매와 반응하게 된다. 이때 (iii)와 같이 균열이 더욱 진전하는 경우에도 자가치료제는 촉매와 반응하여 지속적인 중합반응을 유발시켜 손상을 치료한다.

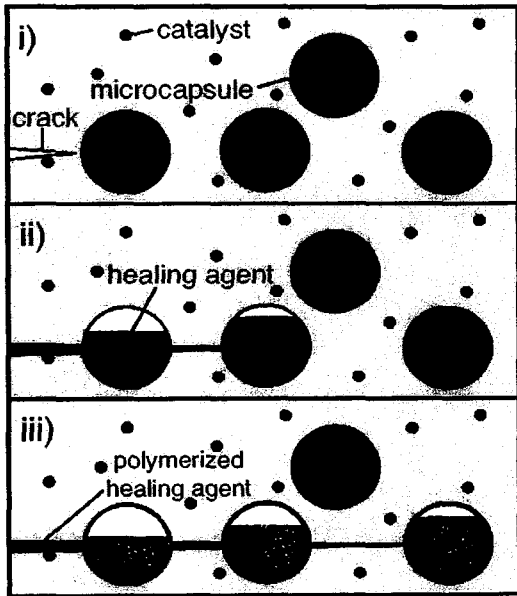


Fig. 1 Autonomic healing concept

자가치료용 마이크로캡슐의 제조공정은 다음과 같다. 첫째, 2.5wt%의 EMA(ethylene-maleic anhydride copolymer)를 증류수에 충분히 용해시킨 다음 urea, resorcinol, ammonium chloride를 섞어 교반시킨다. 이때 50wt% NaOH 용액을 이용하여 수소이온농도는 4.0으로 조절해 준다. 둘째, 자가치료제인 DCPD(dicyclopentadiene)을 넣고 450rpm으로 1분 정도 교반하여 에멀션화 시킨다. 셋째, 에멀션화된 용액에 포름알데히드(formaldehyde)를 첨가시킨 후 55℃까지 온도를 상승시킨다. 넷째, 온도를 유지시킨 상태에서 4시간 정도 다시 교반한다. 다섯째, 생성된 마이크로캡슐을 증류수로 세척한 다음 건조시켜 자가치료용 마이크로캡슐을 얻는다.

3. 실험방법 및 결과

3.1 DSC를 이용한 열분석

DSC는 시료를 담고 있는 팬과 시료를 담고 있

지 않은 기준 팬에 열을 동시에 가하여 이들 팬에서의 상대적인 열흐름 차이를 감지함으로써 시료의 열적 거동을 평가하는 장치이다.

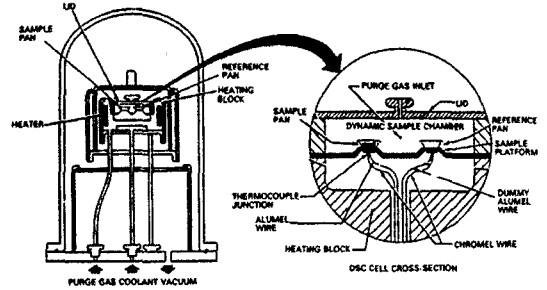


Fig. 2 Schematic diagram for DSC set-up

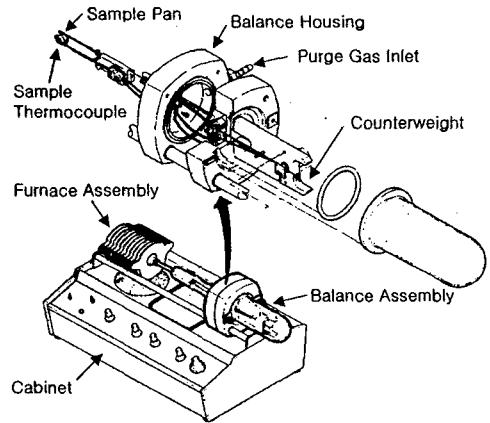


Fig. 3 Schematic diagram for TGA set-up

그림 2에는 자가치료제, 요소-포름알데히드 수지로 된 마이크로캡슐 박막, 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 등의 열분석을 위해 적용한 Dupont 910 DSC 장치가 나타나 있다. 각 시료의 열분석을 수행하기 위해 5-10mg의 시료가 담긴 팬과 기준 팬을 질소 분위기 상태로 되어 있는 챔버에 장착한 다음 -20℃에서 160℃까지 10℃/min로 온도를 상승시킨다. 이때 온도 변화에 따른 시료가 담긴 팬과 기준 팬에서의 상대적인 열흐름 차이를 측정한다. 다음 각 시료에서의 녹는점과 끓는점을 측정한다.

3.2 TGA를 이용한 열 안정성 평가

TGA 는 온도 변화에 따른 시료에서의 무게 변화를 측정함으로써 시료의 열 안정성을 평가하는 장치로서 그림 3 에는 본 연구에 적용된 Dupont 951 TGA 장치가 나타나 있다. 실험을 위해 10mg~30mg 의 시료를 팬에 담아 질소 분위기 상태의 고온로에 넣고 온도를 600℃까지 10℃/min 로 상승시킨다. 이때 온도 변화에 따른 시료의 무게 변화를 TGA 내에 장착된 고정밀 저울을 측정하여 기록한다.

3.3 실험결과

그림 4 에는 자가치료제, 요소-포름알데히드 수지로 된 마이크로캡슐 박막, 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 등에 대한 DSC 선도가 나타나 있다. 여기에서 보면 (a)는 자가치료제에 대한 결과로서 온도를 증가시키면 비교적 넓게 분포된 정점을 가진 두 개의 곡선이 나타난다. 통상적으로 복합적인 성분들이 결합된 경우 녹는점은 온도 범위로 정의되며 이 경우 녹는점은 0~15℃의 범위를 갖는다. 그러나 본 연구에서는 현상적인 설명의 편의를 위해 정점에서의 값으로 녹는점을 취하였다. 따라서 DCPD 의 녹는점은 첫 번째 선도에서의 정점인 15℃로 정의하고 끓는점은 두 번째 선도에서의 정점 128℃로 정의하였다. (b)는 요소-포름알데히드 수지로 된 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 3 개의 정점이 생긴다. 첫 번째 정점인 12℃는 자가치료제의 녹는점이고, 두 번째 정점인 65℃는 캡슐 박막에서의 미반응물에 발생하는 반응하는 온도이며, 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 이물질로 인해 녹는점이 낮아졌기 때문으로 판단된다. 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.

그림 5 에는 자가치료제, 마이크로캡슐 박막을 형성하는 요소-포름알데히드 수지, 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 등에 대한 온도에 따른 TGA 결과가 나타나 있다. 각각의 시료에는 상온에서 600℃까지 10℃/min 로 온도를 연속적으로 상승시

켰다. 여기에서 보면 자가치료제의 경우 온도가 상승함에 따라 자가치료제의 증발로 인해 급격히 무게가 감소되고 130℃ 부위에서 완전히 증발되는 양상이 나타난다. 요소-포름알데히드 수지로 된 마이크로캡슐 박막은 마찬가지로 온도가 상승함에 따라 박막에 함유된 수분과 미반응물이 증발하여 100℃까지는 급격히 무게가 감소되며 220℃ 부위에서는 요소-포름알데히드 수지가 연소하여 급격한 무게감소를 나타낸다. 온도가 더욱 상승되면 점차 무게가 감소되는 양상이 나타난다. 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐은 온도가 상승하면 박막에 함유된 수분과 이물질 등이 증발하여 무게가 감소하기 시작하지만 마이크로캡슐 박막이 연소되기 시작하는 220℃ 부위에 도달할 때까지는 마이크로캡슐 박막이 자가치료제의 증발을 막기 때문에 무게감소는 크지 않다. 그러나 220℃ 부위에 도달하면 마이크로캡슐 박막이 연소되기 시작하여 내부에 저장된 자가치료제가 증발하여 급격한 무게감소가 나타난다. 이로 미루어 볼 때 제작된 마이크로캡슐은 220℃까지 자가치료제를 안정적으로 저장함을 알 수 있다.

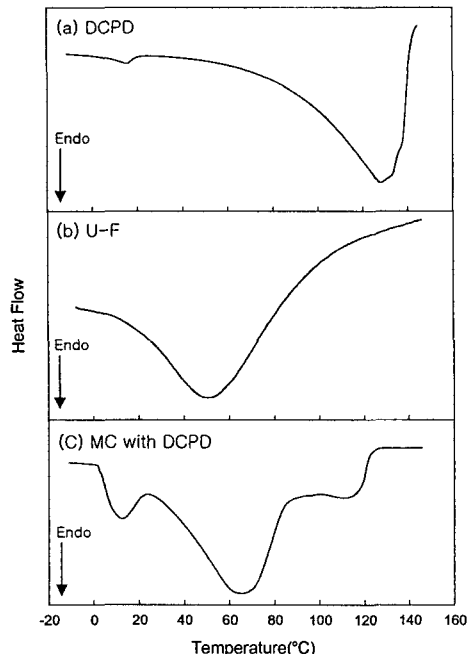


Fig. 4 DSC results of microcapsule constituents

그림 6 에는 자가치료제, 요소-포름알데히드 수지로 된 마이크로캡슐 박막, 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 등에 대해 일정 시간동안 등온 상태

를 적용하여 수행한 온도에 따른 TGA 결과가 나타나 있다. 이때 온도는 상온에서 150℃로 상승시킨 후 2 시간 동안 등온 조건을 유지한 다음 10℃/min 의 온도상승율을 적용하여 600℃까지 연속적으로 상승시켰다. 특히 등온 조건은 자가치료제가 완전히 증발하는 온도인 130℃를 고려하여 150℃로 설정하였다. 여기에서 보면 요소-포름알데히드 수지로 된 마이크로캡슐 박막은 상온에서 150℃의 등온 상태에 도달할 때까지는 수분과 미반응물의 영향으로 비교적 완만한 무게 감소가 나타나며

경우에도 그림 5 에서와 마찬가지로 마이크로캡슐 박막은 온도 변화에 매우 안정적으로 자가치료제를 저장할 수 있음을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 자가치료용 복합체에 적용되는 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 제조하기 위한 공정절차를 기술하였으며 DSC 및 TGA 를 통해 자가치료제, 마이크로캡슐 박막, 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 등에 대한 열분석과 열 안정성을 수행하였다. 연구결과에 따르면 자가치료용 마이크로캡슐은 온도가 증가하면 박막에 함유된 수분과 미반응물의 증발로 인해 초기 무게감소가 나타나지만 박막이 연소되기 전까지는 박막 자체가 자가치료제의 증발을 막아 자가치료제를 안정적으로 저장함을 알 수 있었다.

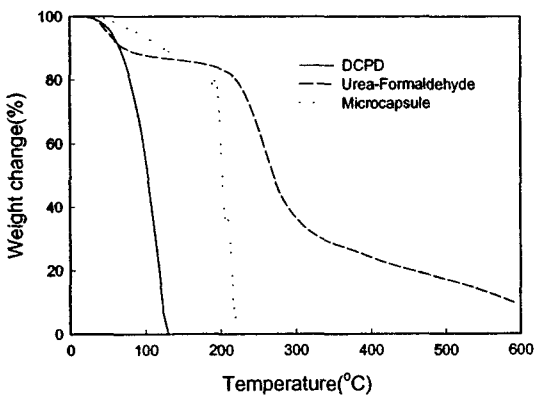


Fig. 5 TGA results of microcapsule constituents under heating up to 600℃(continuous heating)

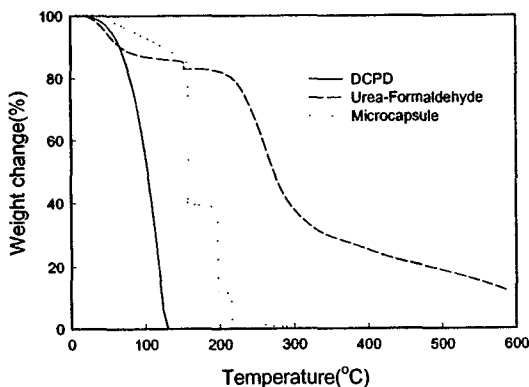


Fig. 6 TGA results of microcapsule constituents under heating up to 600℃(isothermal of 150℃ for 2 hours)

150℃의 등온조건을 2 시간 적용한 경우에도 상당한 양의 자가치료제를 마이크로캡슐에 저장하고 있음을 알 수 있다. 온도가 더욱 증가하여 220℃ 부위에 도달하면 캡슐에 저장된 자가치료제는 완전히 증발하여 급격한 무게감소를 나타낸다. 이

참고문헌

- (1) Dry, C., "Procedures Developed for Self-Repair of Polymeric Matrix Composite Materials," Composite Structures, Vol. 35, 1996, pp 263-269.
- (2) Wang, E. P., Lee, S., and Harmon, J., "Ethanol-Induced Crack Healing in Poly(methyl methacrylate)," Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 32, 1994, pp. 1217-1227.
- (3) White, S. R., et al., "Autonomic Healing of Polymer Composite Materials," Nature, Vol. 409, 2001, pp. 794-797.
- (4) 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.