

자가치료개념을 적용한 폴리머 복합재 차체의 손상보수기법 연구

Damage Repair for Polymeric Composite Carbody Using Self-Healing Concept

윤성호* 소진호**
Yoon, Sung-Ho So, Jin-Ho

ABSTRACT

This study focused on the introduction of damage repair for polymeric composite carbody, called self-healing technique, using microcapsules loaded with the healing agent. The manufacturing process for microcapsules with the healing agent was introduced and the characteristics of microcapsules manufactured by varying with various manufacturing process variables were evaluated. The DCPD was used for the healing agent and microcapsules were made of urea-formaldehyde resin. The magnitude and the size distribution of microcapsules were measured by a particle size analyzer using laser diffraction technique. 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.

1. 서론

폴리머 복합재를 일차 구조재로 응용하기 위해 많은 연구가 수행되어 왔으며 복합재 구조재의 설계/해석에 필요한 데이터베이스의 확보를 통해 항공우주산업, 자동차, 고속철도차량, 고속함정, 스포츠용품 등에 적용하려는 많은 노력이 행해져 왔다. 폴리머 복합재는 기존의 금속재에 비해 비강성과 비강도가 높고 내부식성과 피로특성이 우수하지만 외부에서 가해질 수 있는 저에너지 및 저속 충격 등에 의해 복합재 구조재 특히 수지 자체, 강화섬유와 수지와의 경계면, 적층 경계면 등에 육안으로 식별하기 어려운 손상이 유발될 수 있는 취약성을 가지고 있다. 이와 같이 폴리머 복합재의 내부에 발생하는 손상은 강성 및 강도 등의 기계적 특성을 저하시키는 현상을 초래하기 때문에 설계요구조건에 부합되는 외부하중을 받게 되는 경우에서도 구조재로서의 역할을 하지 못하고 구조물 전체의 기능에 악영향을 미치게 된다. 따라서 일차 구조재에 폴리머 복합재를 적용하기 위해서는 외부하중에 의해 발생된 손상을 탐지하고 효율적으로 보수하기 위한 기법이 필수적으로 확보되어야 한다.

기존의 행해진 대부분의 연구들은 외부하중을 받는 복합재 구조재의 손상허용평가, 외부하중에 의해 유발된 복합재 구조재에서의 손상탐지, 그리고 손상이 발생된 복합재 구조재에서의 손상보수 등으로서 이들 연구들은 서로 연계성을 갖기보다는 별개의 주제로서 행하여져 왔지만 최근에는 외부하중으로 인해 복합재 구조재에 손상이 발생한 경우 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 이용하여 손상을 보수하려는 시도가 행해지고 있다[1-6].

* 금오공과대학교 기계공학부 교수, 정회원

** 금오공과대학교 기계공학부 대학원생, 정회원

자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 이용한 손상보수기법은 복합재 구조재를 제작할 때 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐과 촉매를 각각 미리 분산시켜 둔 다음, 외부하중으로 인해 복합재 구조재에 손상이 발생하게 되면 마이크로캡슐 자체가 스스로 손상을 인지하고 내부에 저장된 자가치료제를 스스로 방출하여 주위에 분산된 촉매와 반응하여 손상을 치료하게 하는 개념으로서 복합재 구조재에서의 손상탐지 및 손상보수의 양면성을 모두 얻을 수 있다는 장점이 있다. 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 이용한 복합재 구조재의 손상보수를 위해서는 일차적으로 복합재에 손상이 발생한 경우에만 자가치료제가 복합재 내부에 분산된 촉매와 반응되어야 하며 이를 위해서는 자가치료제를 안정적으로 저장할 수 있는 마이크로캡슐의 제작이 필요하다.

본 연구에서는 자가치료제를 저장할 수 있는 마이크로캡슐을 제조하기 위한 공정절차를 제시하고 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 제조하였다. 이때 자가치료제는 DCPD, 마이크로캡슐은 요소-포름알데히드 수지로 구성되어 있다. 제조된 마이크로캡슐은 습식입도분석기를 통해 크기와 입도분포를 측정하였으며 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐에 대해서는 TGA를 통해 연속적인 온도증가 및 일정한 온도조건 하에서의 열안정성을 평가하였다.

2. 폴리머 복합재의 손상보수를 위한 자가치료 개념

폴리머 복합재의 손상보수를 위한 자가치료 개념은 복합재의 내부에 자가치료제와 촉매를 넣어 주어 외부적인 요인에 의해 복합재가 손상되는 경우 자가치료제가 촉매와의 결합을 통해 화학적으로 반응하게 하여 복합재에서의 손상을 치료하는 기법이다. 이때 자가치료제는 복합재가 정상적인 상태인 경우 촉매와 접촉하지 않으며 복합재에 손상이 발생한 경우에만 자가치료제가 촉매와 접촉하여 반응하여야 한다. 본 연구에서는 자가치료제와 촉매를 초기에 분리시켜 놓기 위해 자가치료제를 얇은 박막을 가진 마이크로캡슐에 저장시키는 방법을 적용한다. 외부적인 요인에 의해 손상을 받은 폴리머 복합재를 보수하기 위한 개략적인 절차는 다음과 같다. (1) 복합재의 성형시 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 및 촉매를 원하는 부위에 미리 분산시켜 놓은 폴리머 복합재는 외부적인 요인에 의해 손상이 발생하게 되면 손상 부위 및 마이크로캡슐 부위에 응력집중이 유발된다. (2) 손상 부위에 인접해 있는 마이크로캡슐은 손상을 인지하고 내부에 저장된 자가치료제를 모세관 현상에 의해 손상 부위로 방출되고 자가치료제는 미리 분산되어 있던 촉매와 접촉하여 반응이 진행된다. (3) 손상이 더욱 진전하는 경우에도 촉매에 접촉된 자가치료제에는 지속적으로 중합반응이 발생하여 손상 부위를 치료한다.

3. 마이크로캡슐의 제조방법

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, 포름알데히드, 레소시놀, 염화암모늄, EMA copolymer, 수산화나트륨, 자가치료제 등이 필요하다. 특히 요소와 포름알데히드는 서로 결합되어 마이크로캡슐의 박막을 형성하고, 레소시놀과 염화암모늄은 박막에 강성을 갖게 하고, 수산화나트륨은 박막의 형성시 필요한 수소이온농도의 조절하고, EMA copolymer는 에멀션화제의 역할을 한다.

Fig. 1에는 마이크로캡슐을 제조하기 위한 블레이드가 장착된 교반기, 열원과 온도감지센서를 가진 온도조절장치, 항온조, 수소이온농도를 감지하기 위한 pH 측정기 등으로 구성된 실험장치가 나타나 있으며 Fig. 2에는 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐이 나타나 있다.

마이크로캡슐을 제조하기 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 DCPD와 50wt% 수산화나트륨 용액을 넣고 450rpm으로 10분 동안 교반하여 에멀

산화시킨다. 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 건조시키면 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 얻을 수 있다.

4. 자가치료용 마이크로캡슐의 특성 평가

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 공정 조건에 따라 크기와 입도분포가 달라진다. 따라서 원하는 마이크로캡슐을 얻기 위해서는 최적의 공정 절차가 확보되어야 한다. 본 연구에서는 제조된 마이크로캡슐의 크기와 입도분포를 측정하기 위해 분석시간이 비교적 짧고 안정된 단일과장의 레이저 광원을 사용하기 때문에 산란광을 정밀하게 측정할 수 있는 레이저 회절기법을 적용한 습식입도분석기(CUVETTE, 50ML/US, Sympatec GmbH)를 적용하였다. 또한 자가치료제, 마이크로캡슐 박막을 형성하는 요소-포름알데히드 수지, 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 등에 대한 열안정성을 평가하였다. 이는 시료에 가해지는 온도를 증가시켜 온도 또는 시간에 따른 시료에서의 질량 변화를 측정함으로써 시료의 열안정성을 평가하는 방법으로 Dupont 951 TGA 장치를 사용하였다. 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 온도상승율로 600°C까지 온도를 증가시킨다. 셋째, 온도 변화에 따른 시료에서의 무게 변화를 TGA 내부에 있는 고정밀 전자저울을 통해 측정한다.

5. 결과 및 고찰

Fig. 3에는 입도분석기를 통해 DCPD의 안정화 단계 이후 적용된 교반속도의 변화에 따른 마이크로캡슐의 입도분포가 나타나 있다. 이를 위해 EMA copolymer 용해시간은 48시간, 수용액에서의 수소이온농도는 4.0, 반응온도는 55°C의 공정변수를 적용하였다. 여기에서 보면 각 교반속도에서의 입도분포는 비교적 넓은 범위에 걸쳐 분포되어 있으며 최대입도분포의 50%에 해당하는 크기로 입자크기를 정의하는 경우 400rpm에서는 320~450 μ m, 500rpm에서는 195~330 μ m, 600rpm에서는 175~210 μ m, 1000rpm에서는 75~175 μ m이 지배적이다. 특히 400rpm과 500rpm의 교반속도를 적용한 경우에는 상대적으로 작은 50~150 μ m의 입자크기가 관찰되는데 이는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 마이크로캡슐의 제조공정 중 형성된 요소-포름알데히드 수지의 찌꺼기(Debris)로 추정되며 이들은 흡기장치에 적절한 크기의 필터를 적용하여 분리하면 쉽게 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 5에는 마이크로캡슐 내부에서 방출된 자가치료제를 광학현미경으로 관찰한 사진이 나타나 있다. 이때 적용된 마이크로캡슐은 교반속도 400rpm, 교반온도 55°C로 제조하였으며 수용액의 수소이온농도는 4.0을 적용하였다. 여기에서 보면 마이크로캡슐의 측면에 슬라이드 글라스를 이용하여 인위적인 압력을 가하게 되면 마이크로캡슐에 변형이 유발되고 압력을 더욱 증가시키면 마이크로캡슐 내부에 저장된 자가치료제가 방출됨을 관찰할 수 있다. 이로 미루어 볼 때 제시된 공정절차에 의해 제조된 마이크로캡슐은 자가치료제를 충분하게 저장하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6에는 EMA copolymer, 요소, 포름알데히드, 레소시놀 등의 시료들이 혼합된 수용액에서의 수소이온농도에 따른 마이크로캡슐의 TGA 결과가 나타나 있다. 이를 위해 EMA copolymer 용해시간은 48시간, DCPD의 안정화 단계이후 적용된 교반속도는 500rpm, 수용액에서의 반응온도는 55°C의 공정조건을 적용하였으며 시료에 가해진 온도는 10°C/min으로 상온에서 600°C까지 연속적으로 상승

시킨 경우를 고려하였다. 여기에서 보면 수소이온농도가 3.5 또는 4.0인 경우에는 온도가 상승되면 박막에 함유된 수분과 이물질 등의 증발로 인해 어느 정도 무게감소가 나타나지만 박막의 연소온도인 220℃ 부위에 도달할 때까지는 박막이 마이크로캡슐의 내부에 저장된 자가치료제의 증발을 억제시킬 수 있다. 그러나 수소이온농도가 4.5인 경우에는 온도가 증가하면 마찬가지로 수분과 이물질 등이 증발할 뿐 아니라 형성된 박막도 내부에 저장된 자가치료제의 증발을 억제시키지 못하여 수소이온농도가 3.5 또는 4.0인 경우에 비해 무게감소가 심하게 나타난다. 박막이 연소하는 220℃ 부위에 도달하면 수소이온농도의 변화와 무관하게 박막의 연소로 인해 내부에 저장된 자가치료제는 급격히 증발한다. 이로 미루어 판단하면 자가치료제를 안정적으로 저장할 수 있는 마이크로캡슐의 박막을 얻기 위해서는 수소이온농도는 4.0 이하로 적용하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

Fig. 7에는 각 시료들이 혼합된 수용액에서의 수소이온농도를 변화시키며 제조된 마이크로캡슐의 TGA 결과가 나타나 있다. 이를 위해 EMA copolymer 용해시간은 48시간, 교반속도는 500rpm, 반응온도는 55℃의 공정변수를 적용하였으며 시료에 가해진 온도는 상온에서 10℃/min으로 150℃까지 상승시켜 2시간을 유지한 다음 동일한 온도상승율로 600℃까지 상승시켰다. 여기에서 보면 수소이온농도가 4.0인 경우에는 수소이온농도가 3.5 또는 4.5인 경우에 비해 시료에 가해진 온도증가에 따라 무게감소가 비교적 완만하며 박막이 연소되기 시작하는 온도인 220℃ 부위에 도달할 때까지 마이크로캡슐의 박막은 자가치료제의 증발을 억제시켜 준다.

Fig. 8에는 DCPD를 에멀션화 시키기 위한 교반속도의 변화에 따른 제조된 마이크로캡슐의 TGA 결과가 나타나 있다. 이를 위해 EMA copolymer 용해시간은 48시간, 수소이온농도는 4.0, 반응온도는 55℃의 공정조건을 적용하였으며 시료에 가해진 온도는 상온에서 10℃/min으로 600℃까지 연속적으로 증가시킨 경우를 고려하였다. 에멀션화를 위한 교반속도는 마이크로캡슐의 입자크기 및 입도분포에 영향을 미치는 공정변수 중의 하나로서 통상적으로 교반속도를 높이면 마이크로캡슐의 입자크기는 작아지고 교반속도를 낮추면 입자크기는 커진다. 그러나 제조된 마이크로캡슐의 자가치료제를 저장하는 성능은 교반속도에 무관하게 박막이 연소되기 시작하는 온도인 220℃까지 비교적 안정적으로 나타난다. 이로 미루어 판단하면 교반속도는 마이크로캡슐의 입자크기에만 영향을 미침을 알 수 있다.

6. 결론

폴리머 복합재의 손상보수를 위한 자가치료 개념과 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 제조하기 위한 공정절차를 제시하였다. 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 제조하고 습식입도분석기를 통해 이들의 크기와 입도분포를 측정하였으며 광학현미경을 통해 마이크로캡슐에 저장된 자가치료제의 존재를 관찰하였다. 또한 DSC를 통해 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐 등에 대한 열분석을 수행하였으며 TGA를 통해 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐의 연속적인 온도증가 및 일정 온도 하에서의 열안정성을 평가하였다. 본 연구의 수행을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

교반속도에 따른 입자크기는 400rpm의 경우 150~220 μm , 500rpm의 경우 195~330 μm , 600rpm의 경우 175~210 μm , 1000rpm의 경우 75~175 μm 으로 교반속도에 따라 마이크로캡슐의 입자크기 조절이 가능하였다. 수용액에서의 수소이온농도는 4.0의 경우가 3.5 또는 4.5인 경우에 비해 무게감소가 비교적 완만하고 마이크로캡슐의 박막이 연소되기 시작하는 온도인 220℃ 부위에 도달할 때까지 자가치료제의 증발을 억제시킬 수 있기 때문에 수소이온농도는 4.0으로 적용하는 것이 바람직함을 알 수 있었다. 또한 제조된 마이크로캡슐의 박막이 연소되는 온도인 220℃ 부위에 도달할 때까지 박막은 자가치료제를 비교적 안정적으로 저장할 수 있어 폴리머 복합재의 손상보수에 적용이 가능할 것으로 판단되었다.

7. 후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-000-00522-0)지원으로 수행되었음.

8. 참고문헌

- (1) 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.
- (2) Dry, C., "Procedures Developed for Self-Repair of Polymeric Matrix Composite Materials," *Composite Structures*, Vol. 35, 1996, pp. 263-269.
- (3) White, S. R., et al., "Autonomic Healing of Polymer Composite Materials," *Nature*, Vol. 409, 2001, pp.794-797.
- (4) 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.
- (5) Yoon, S. H., Park, H. W., Hong, S. J., Lee, J. K., Kessler, M. R. and White, S. R., "Manufacturing Process of Microcapsules for Autonomic Damage Repair of Polymeric Composites," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 4, No. 15, 2002, pp. 32-39.
- (6) Yoon, S. H., "Effects of Manufacturing Process Variables on Characteristics of Microcapsules with self-Healing Agent," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 2, No. 16, 2003, pp. 54-61.

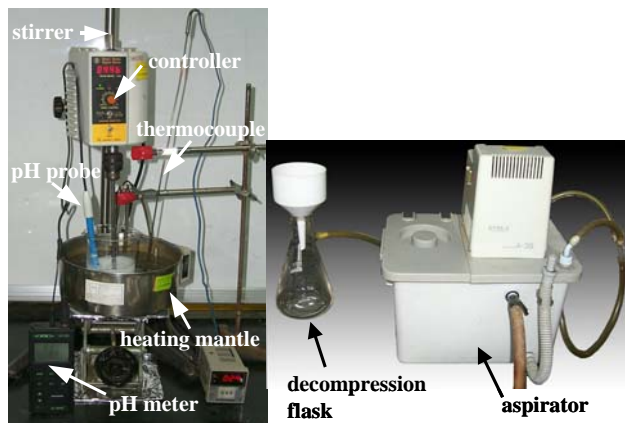


Fig. 1 Set-up for manufacturing microcapsules



Fig. 2 Photograph of microcapsule formation

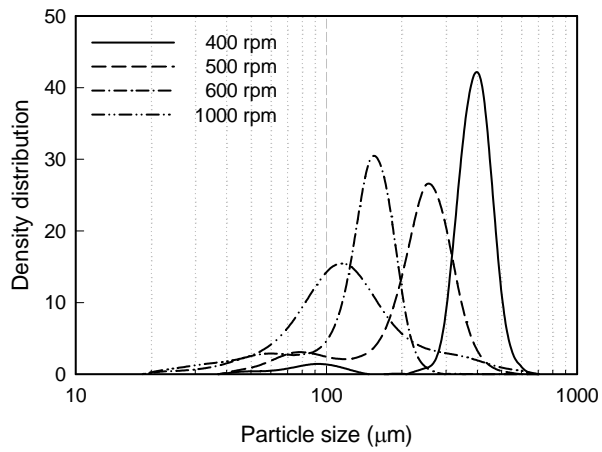


Fig. 3 Particle size distribution of microcapsules

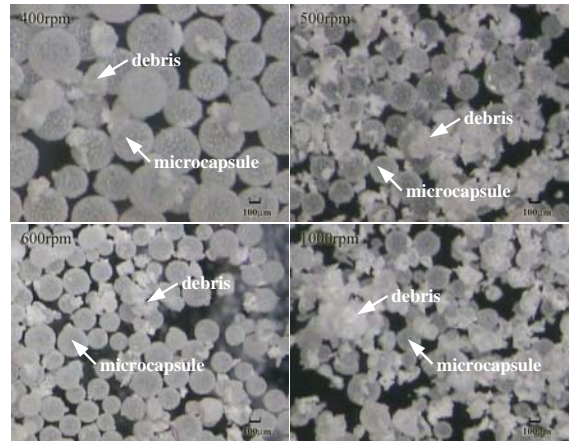


Fig. 4 Photographs of microcapsules with debris

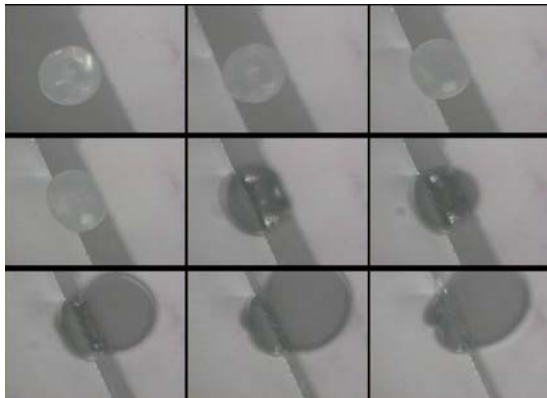


Fig. 5 Release of healing agent

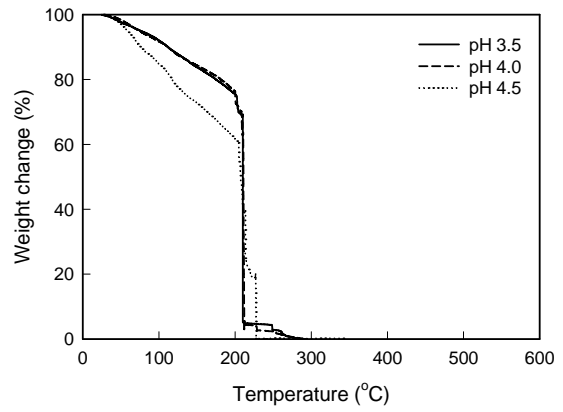


Fig. 6 TGA results of microcapsule under heating up to 600°C (continuous heating)

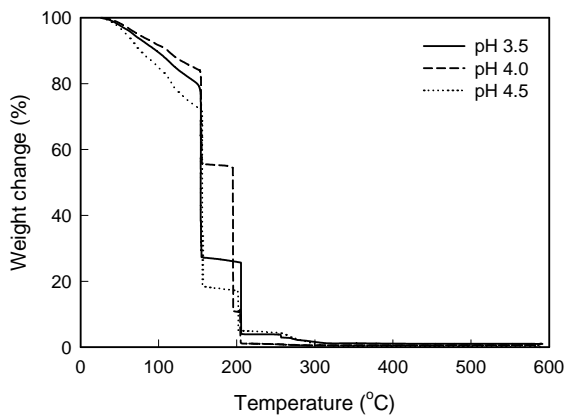


Fig. 7 TGA results of microcapsule under heating up to 600°C (isothermal: 150°C for 2 hr)

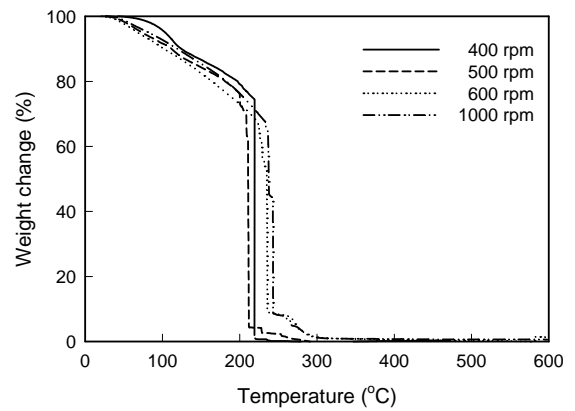


Fig. 8 TGA results of microcapsule under heating up to 600°C (continuous heating)