

치료효율 극대화를 위한 자가치료제의 열적/기계적 특성 연구

허광수*(금오공대원), 오진오(금오공대), 윤성호(금오공대교수)

Experimental investigation of thermal/mechanical characteristics
to the maximal efficiency for self-healing technique

Kwang Su Heo(School of Mech. Eng., Kumoh Nat. Inst. of Tech.), Oh Jin Oh (School of Mech. Eng.,
Kumoh Nat. Inst. of Tech.), Sung Ho Yoon(School of Mech. Eng., Kumoh Nat. Inst. of Tech.)

ABSTRACT

Recently, the self-healing technique is being investigated to repair the damaged polymeric composites by the use of microcapsules with the healing agent. This technique can obtain both the damage detection and the damage repair simultaneously over the conventional repairing techniques. In this study, the effects of the catalyst ratio to the healing agent and thermal characteristics to the mixtures of healing agent are investigated through single lap shear tests and DSC. The Healing agents such as DCPD, ENB, and their mixtures are considered and Grubbs' catalyst is used as a catalyst.

Key Words : healing agent (자가치료제), microcapsules (마이크로캡슐), bond strength (접착강도),
single-lap shear test (single-lap 전단시험)

1. 서론

고성능 섬유강화 복합재는 비강도, 비강성이 높고 우수한 내식성 및 내열 특성을 지니고 있는 재료로서 기차나 선박 및 항공기 등의 재료로 널리 쓰이고 있다. 그러나 외부의 하중이나 충격은 복합재 내부의 미세 손상을 유발시켜 계면이나 층간분리 등의 물성저하를 야기시킨다. 최근 마이크로캡슐을 이용하여 복합재 내부의 손상을 스스로 탐지하고 보수 할 수 있는 기법에 대한 연구가 진행되고 있다[1-4]. 이러한 자가치료 기법은 복합재 내부에 자가치료제를 저장한 마이크로캡슐과 촉매를 고루 분산시켜, 손상발생시 마이크로캡슐의 파괴와 동시에 손상면을 따라 흘러나온 자가치료제와 촉매의 중합반응으로 신속하게 손상부위를 보수할 수 있는 방법이다. 이때 마이크로캡슐은 외력에 대한 적절한 박막강도를 가지고 있어야 하고, 자가치료제는 손상면으로 신속히 침투하기 위해 낮은 점성을 가지고 있어야 한다. 또한 촉매와 신속한 중합

반응이 일어나야 하고, 경화 후 수축이 적고, 미세 균열 사이의 강한 접착력을 유지하고 있어야 한다.

접착강도 특성을 평가하기 위해 사용된 자가치료제는 DCPD (Dicyclopentadiene)와 ENB (5-Ethylidene-2-norbornene), 촉매는 Grubbs' catalyst (Benzylidene-bis-tricyclohexylphosphine-dichlororuthenium)가 적용된다. DCPD는 15°C 부근에서는 고상으로 존재하여 낮은 기온의 환경에서는 자가치료제의 성능이 저하되지만 ENB는 -40°C에서도 액상을 유지하기 때문에 자가치료제의 성능을 충분히 발휘할 수 있다. 또한 DCPD와 ENB는 서로 다른 열적 거동을 나타내기 때문에 온도변화에 대한 DSC 분석을 통해 열적 특성을 분석할 필요성이 있다.

본 연구에서는 single-lap 전단시험을 적용하여 자가치료제의 혼합비율과 혼합된 촉매의 양에 따른 접착강도 특성을 고찰하였다. 이때 자가치료제는 순수 DCPD와 순수 ENB, 혼합비율에 따라 DCPD와 ENB가 1:1로 혼합된 경우 D1E1, DCPD와 ENB

가 3:1로 혼합된 경우 D3E1, 촉매의 혼합비율은 0.1wt%, 0.5wt%, 1.0wt%, 1.5wt%인 경우를 적용하였다. 접착제의 경화시간은 15분에서 12시간의 6단계를 적용하였고, 필요에 따라 몇 가지 경화시간을 추가적으로 수행하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작

그림 1에는 ASTM D1002에 근거하여 제작한 시편의 형상이 나타나 있다. 사용된 모재 (adherend)는 aluminum alloys 6061로서 길이는 114mm, 폭은 25mm이고 접착부 길이는 25mm이며 single-lap 특성상 하중 작용시 접착부위에 굽힘모멘트를 유발하기 때문에 시편의 양단에 접착부재와 동일한 두께를 가진 블록을 부착하여 굽힘모멘트가 최소화 되도록 하였다.

그림 2에는 접착부에서의 표면처리를 위한 장치가 나타나 있다. ASTM D2651을 근거로 접착표면을 80°C의 10wt% NaOH 수용액에 30초간 etching 하였다.

자가치료제의 혼합비율과 촉매의 혼합비율에 따른 접착강도 특성을 평가하기 위해, 순수 DCPD, 순수 ENB, 혼합비율에 따라 D1E1, D3E1를 적용하고, 촉매의 혼합비율은 0.1wt%, 0.5wt%, 1.0wt%, 1.5wt%를 적용하였다. 자가치료제와 촉매를 정밀저울 (Mettler AE240, USA)을 이용하여 혼합비율에 따른 정확한 양을 계량하여 바이알 병에 넣고 충분히 섞은 다음 마이크로 피펫 (Volac R680A, USA)을 사용하여 혼합액을 시편 접착부위에 40 μ l씩 주입하였다. 경화시간은 15분, 30분, 1시간, 2시간, 6시간, 12시간의 6단계를 적용하고, D1E1과 D3E1의 경우 20분, 25분, 30분, 45분, 1시간 30분을 추가적으로 수행하였다.

그림 3에는 접착강도를 측정하기 위한 실험장치가 나타나 있다. 시험치구에 장착된 single-lap 전단시편에는 하중을 0.5mm/min의 하중제어상태로 가하였다. 이때 접착강도는 식(1)에서 임계하중에 대한 시편의 단면적을 고려하여 평가하였다.

$$\tau = \frac{P_c}{A} \quad (1)$$

여기에서 P_c 는 접착부위에서 임계하중, A 는 접착부의 단면적을 나타낸다.

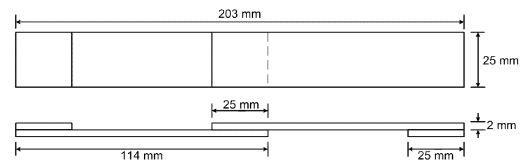


Fig. 1 Scheme of modified single lap specimen

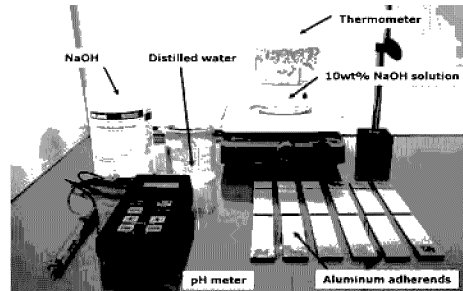


Fig. 2 Experimental apparatus for etching of aluminum specimens

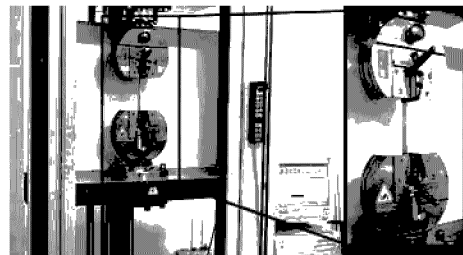


Fig. 3 Experimental set-up for modified single lap shear test

2.2 DSC 분석

그림 4에는 자가치료제의 혼합비율에 따른 열적 거동을 분석하기 위한 DSC (Dupont 910, USA)이며, DSC pan에 2mg~4mg의 시료를 담고, -40°C에서 250°C까지 10°C/min 승온조건을 적용하였다. 순수 DCPD, 순수 ENB, D1E3, D1E1, D3E1의 5가지 자가치료제의 열분석을 수행하였다.

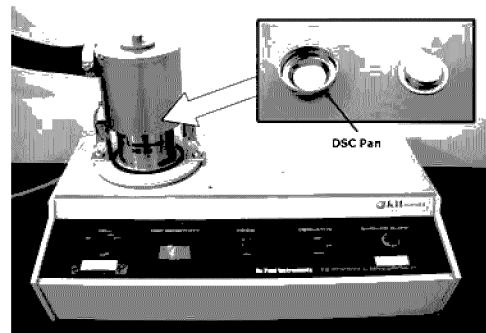


Fig. 4 Test set-up for DSC

3. 결과 및 고찰

4. 결론

3.1 자가치료제와 촉매의 혼합비율에 따른 기계적 특성

3.1.1 순수 DCPD의 경우

그림 5에는 순수 DCPD에 대한 촉매의 혼합비율과 경화시간에 따른 접착강도 변화가 나타나 있다. 여기에서 보면 촉매의 혼합비율이 0.5wt%인 경우 2시간이 경과되면 접착강도의 변화가 거의 없으며 이때의 접착강도는 1.04MPa이다. 촉매의 혼합비율이 1.0wt%인 경우에는 1.12MPa, 1.5wt%인 경우에는 1.22MPa로 나타난다. 따라서 촉매의 혼합비율이 높아질수록 접착강도가 증가하며 촉매의 혼합비율을 증가시키면 접착강도를 향상시킬 수 있다.

3.1.2 D3E1의 경우

그림 6에는 DCPD와 ENB의 혼합비율이 3:1인 D3E1에 대한 촉매의 혼합비율이 0.5wt%, 1.0wt%, 1.5wt%인 경우의 경화시간에 따른 접착강도 변화가 나타나 있다. 여기에서 보면 경화시간에 따라 접착강도는 일정 시간이 경과되면 최대가 되며 시간이 더욱 경과되면 접착강도는 점차 안정화된다. 또한 혼합한 촉매의 양을 증가시키면 경화가 신속하게 진행되고 안정된 접착강도를 나타낸다.

3.2 자가치료제의 혼합비율에 따른 열적특성

자가치료제의 온도에 따른 재료의 열적 특성을 DSC를 통해 조사하였다. DCPD는 어는점이 15°C이므로 저온에서는 고상을 유지하여 자가치료제로서의 성능이 저하되는 단점이 있지만 ENB는 -40°C까지의 온도에서도 액상이 유지된다. 자가치료제로서 DCPD는 접착성능이 좋고, ENB는 반응성이 좋은 특성을 가지고 있다. 그림 7에는 DSC를 통해 조사한 자가치료제의 혼합비율에 따른 열적 특성이 나타나 있다. DCPD는 15°C 부근에서 상변화가 관찰되는 반면 ENB는 -40°C까지도 상변화가 관찰되지 않는다. DCPD와 ENB의 혼합액도 저온에서 안정된 상을 유지하고 있는 것을 알 수 있다.

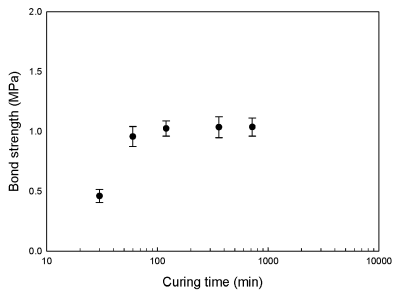
Single-lap 전단시험과 DSC 분석을 통하여 자가치료제의 혼합비율에 따른 기계적/열적 특성을 평가하였다. 자가치료제로서 순수 DCPD는 다량의 촉매를 투여하면 경화시간 단축과 접착강도 향상을 얻을 수 있으나, ENB에 비해 많은 양의 촉매와 완전경화까지 오랜 시간이 요구되었다. 또한 DSC 실험에서는 저온에서 DCPD가 고상으로 존재하나 ENB는 안전된 액상으로 유지됨이 확인되었다. 따라서 DCPD에 ENB를 혼합하는 경우 저온에서도 사용 가능하고, 소량의 촉매로 효율적인 자가치료 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

후기

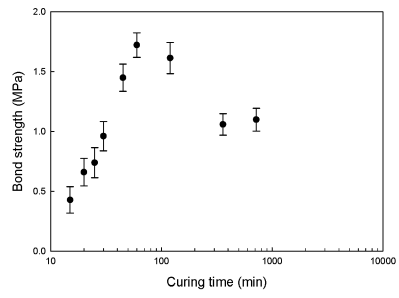
본 연구는 한국과학재단 기초목적연구(R01-2002-000-00522-0) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

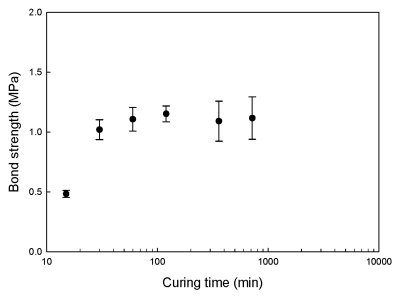
1. White, S. R., et, al., "Autonomic Healing of Polymer Composite Materials," Nature, Vol, 409, pp. 794-797, 2001.
2. Kessler, M. R. and White, S. R., "Self-Activated Healing of Delamination Damage in Woven Composites," Composites : Part A, Vol. 32, pp.683-699, 2001.
3. Brown, E. N. and Sottos, N. R., "Fracture Testing of a Self-healing Composite," Experimental Mechanics, Vol. 42, pp. 372-379, 2002.
4. Yoon, S. H., Park, H. W., Hong, S. J., Lee, H. K., Kessler, M. R., and White, S. R., "Manufacturing Process of Microcapsule for Autonomic Damage Repair of Polymeric Composites," Journal of the Korean Society for Composite Materials, Vol. 4, No. 15, pp. 32-39, 2002.



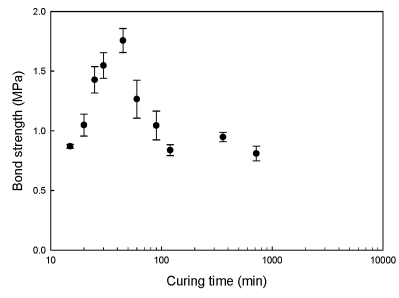
(a) in case of D1E0_0.5wt%



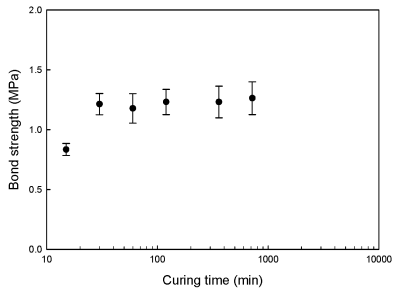
(a) in case of D3E1_0.5wt%



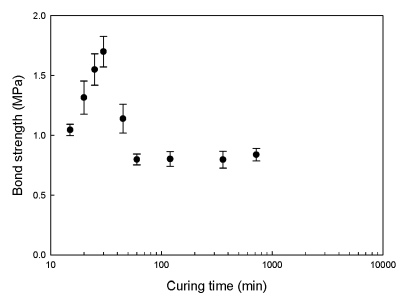
(b) in case of D1E0_1.0wt%



(b) in case of D3E1_1.0wt%



(c) in case of D1E0_1.5wt%



(c) in case of D3E1_1.5wt%

Fig. 5 Variations of bond strength by varying curing time for DCPD only

Fig. 6 Variations of bond strength by varying curing time for D3E1

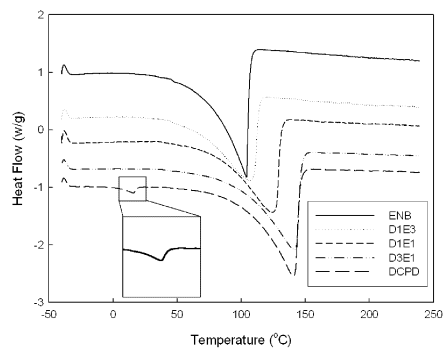


Fig. 7 DSC thermogram of healing agents form -40°C to 250°C