

## 論文

## 제조공정변수에 따른 자가치료용 마이크로캡슐의 특성 고찰

윤성호<sup>\*+</sup>Effects of Manufacturing Process Variables  
on Characteristics of Microcapsules with Self-Healing AgentSungho Yoon<sup>\*+</sup>

## ABSTRACT

In this study, manufacturing process for microcapsules with the self-healing agent was introduced and the characteristics of microcapsules manufactured by varying with various manufacturing process variables were evaluated through a particle size analyzer, an optical microscope, and a TGA. Urea-formaldehyde resin was used for the thin wall of microcapsules and DCPD (dicyclopentadiene) was used for the self-healing agent. The various manufacturing process variables, such as (1) 24hr, 40hr, 48hr, 60hr of the solution time of the EMA copolymer, (2) pH3.5, pH4.0, pH4.5 of the hydrogen ion concentration of the emulsified solution, (3) 400rpm, 500rpm, 600rpm, 1000rpm of the agitation speed of the emulsified solution, (4) 50°C, 55°C, 60°C of the reaction temperature of the emulsified solution, were considered. According to the results, the particle size distribution of microcapsules was affected on the agitation speed, and the thermal stability of microcapsules was influenced by the solution time of the EMA copolymer, the hydrogen ion concentration, and the reaction temperature of the emulsified solution. Therefore, suitable manufacturing process variables should be applied to obtain thermally stable microcapsules capable of containing the healing agent capable until the thin wall of microcapsules were to be burned.

## 초 록

본 연구에서는 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐의 제조공법을 소개하였으며 제조공정변수를 달리하여 제조된 마이크로캡슐의 특성을 입도분석기, 광학현미경, TGA 등을 통해 평가하였다. 이때 자가치료용 마이크로캡슐은 요소-포름알데히드 수지로 구성된 박막으로 되어 있으며 마이크로캡슐의 내부에는 자가치료제인 DCPD가 충전되어 있는 경우를 고려하였다. 마이크로캡슐의 제조공정변수로는 (1) 24시간, 40시간, 48시간, 60시간의 EMA copolymer 용해시간, (2) pH3.5, pH4.0, pH4.5의 수소이온농도, (3) 400rpm, 500rpm, 600rpm, 1000rpm의 교반속도, (4) 50°C, 55°C, 60°C의 반응온도 등을 고려하였다. 연구결과에 따르면 마이크로캡슐의 입도분포는 교반속도에 따라 달라지며, EMA copolymer의 용해시간, 수용액에서의 수소이온농도 및 반응온도 등은 마이크로캡슐의 열안정성에 큰 영향을 미친다. 따라서 마이크로캡슐의 내부에 저장된 자가치료제의 증발을 억제할 수 있는 우수한 열안정성을 갖는 마이크로캡슐을 제조하기 위해서는 적절한 제조공정변수가 적용되어야 한다.

**Key Words:** 마이크로캡슐(Microcapsule), 자가치료제(Self-Healing Agent), 요소-포름알데히드 수지(Urea-Formaldehyde Resin), 제조공정변수(Manufacturing Process Variables)

\*+ 금오공과대학교 기계공학부, 교신저자(E-mail:shyoon@kumoh.ac.kr)

### 1. 서 론

고성능 섬유강화 복합재를 일차 구조재로 응용하기 위해 많은 연구가 수행되었고 복합재 구조재의 설계/해석에 필요한 데이터베이스의 확보를 통해 항공우주산업, 자동차, 고속철도차량, 고속함정, 스포츠 용품 등에 적용하려는 많은 노력이 행해져 왔으며 이로 인해 최근에는 일차 구조재로의 적용비율도 상대적으로 높아지고 있다. 고성능 섬유강화 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 고성능 섬유강화 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 고성능 섬유강화 복합재를 적용하기 위해서는 외부하중에 의해 발생된 손상을 탐지하고 효율적으로 보수하기 위한 기법이 필수적으로 확보되어야 한다.

기존의 행해진 대부분의 연구들은 외부하중을 받는 복합재 구조재의 손상허용평가[1-4], 외부하중에 의해 유발된 복합재 구조재에서의 손상탐지[5,6], 그리고 손상이 발생된 복합재 구조재에서의 손상보수[7,8] 등으로서 이들 연구들은 서로 연계성을 갖기보다는 별개의 주제로서 행하여져 왔다. 최근에는 외부하중으로 인해 복합재 구조재에 손상이 발생한 경우 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 이용하여 손상을 보수하려는 시도가 행해지고 있다[9-13].

자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 이용한 손상보수 기법은 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 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐을 제조하기 위한 공정절차를 제시하고 마이크로캡슐을 제조할 때 적용되는 공정변수들이 마이크로캡슐의 특성에 미치는

영향을 조사하였다. 이때 마이크로캡슐은 요소-포름알데히드 수지로 되어 있고 자가치료제는 DCPD (Dicyclopentadiene)를 적용하였으며 제조공정변수로는 EMA copolymer 용해시간, 수용액에서의 수소이온농도, DCPD의 안정화 단계 이후 적용되는 교반속도, 포름알데히드가 첨가된 수용액에서의 반응온도 등을 고려하였다. 특히 공정변수를 달리하여 제조된 마이크로캡슐들에 대해서는 입도분석기를 통한 입도분포의 측정, 광학현미경 등을 통한 마이크로캡슐의 형상 관찰, TGA를 통한 연속적인 온도증가 및 일정한 온도조건 하에서의 마이크로캡슐의 열안정성 평가를 수행하였다.

### 2. 마이크로캡슐의 제조공정 및 공정변수

Fig. 1에는 마이크로캡슐을 제조하기 위한 실험장치 및 제조공정 중 수용액에 형성된 마이크로캡슐을 분리해 내기 위한 흡기장치가 나타나 있다. 실험장치는 3-블레이드를 가진 프로펠러, 교반속도의 조절이 가능한 디지털 교반기, 온도감지센서가 장착된 온도조절장치, 수소이온농도를 감지하기 위한 수소이온농도 측정기 등으로 구성되어 있으며 흡기장치는 아스피레이터와 감압플라스크 등으로 구성되어 있다. 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐은 요소-포름알데히드 수지로 된 얇은 박막을 가진 구형으로 내부에는 자가치료제인 DCPD가 저장되어 있다. 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐은 다음의 공정절차에 의해 제조되어진다.

첫째, EMA copolymer 용액이 담겨 있는 비이커에 탈이온수 (Deionized water)를 혼합하고 규정된 양의 요소, 레소시놀, 염화암모늄을 첨가하여 교반기로 잘 혼합시킨 다음, 미소량의 수산화나트륨을 이용하여 적절한 수소이온농도를 갖게 한다. 이때 EMA copolymer는 에멀션화제의 역할을 하고, 요소는 박막을 형성케 하고, 레소시놀과 염화암모늄은 박막에 적절한 강성을 갖게 하며, 수산화나트륨은 박막의 형성에 필요한 수소이온농도를 갖게 한다. 둘째, 자가치료제인 DCPD를 규정된 양만큼 첨가하고 안정화를 시킨 다음 적절한 교반속도를 적용하여 에멀션화된 수용액으로 만든다. 셋째, 에멀션화된 수용액에 포름알데히드 수용액을 첨가한 다음 온도조절장치를 이용하여 1℃/min으로 온도를 상승시켜 규정된 반응온도가 되도록 한다. 이때 포름알데히드 수용액은 요소와 결합하여 자가치료제를 저장하는 박막을 형성한다. 넷째, 규정된 반응온도를 유지한 상태에서 에멀션화된 수용액을 교반시키면 요소-포름알데히드 수지가 에멀션화된 DCPD 입자의 표면에 도포되어 박막을 형성한다. 이때 에멀션화된 수용액에서 물의 증발을 최소화하기 위해 비이커의 윗 부분을 알루미늄 호일로 덮어 주고, 이미 증발된 양은 탈이온수로 보충해 준다. 다섯째, 비이커의 내부에 형성된 다량의 마이크로캡슐들은 흡기장치로 수용액에서 분리시킨 후 탈이온수로 세척하고 오븐에서

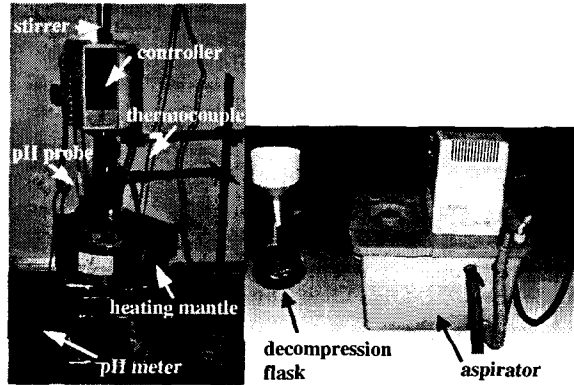


Fig. 1 Photograph of TGA set-up.

상을 건조시킨다. 이러한 제조공정절차에 의해 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐들을 얻을 수 있다.

자가치료제가 저장된 마이크로캡슐의 성능은 마이크로캡슐을 형성하는 박막의 특성에 민감한 영향을 받는다. 특히 마이크로캡슐의 박막 특성은 EMA copolymer 수용액으로 만들기 위한 분말 형태의 EMA copolymer 용해 시간, EMA copolymer, 요소, 포름알데히드, 레소시놀, 염화암모늄 등이 혼합되어 있는 수용액에서의 수소이온농도, DCPD의 안정화 단계 이후 적용되는 교반속도, 포름알데히드가 첨가된 수용액에서의 반응온도 등과 같은 제조공정변수에 따라 달라진다.

본 연구에서 고려한 제조공정변수는 (1) EMA copolymer 용해시간, (2) 각 시료들이 혼합된 수용액에서의 수소이온농도, (3) DCPD의 안정화 단계 이후 적용되는 교반속도, (4) 포름알데히드가 첨가된 수용액에서의 반응온도 등으로서 특히 분말 형태의 EMA copolymer 용해시간의 경우 24시간, 40시간, 48시간, 60시간, 시료들이 혼합된 수용액에서의 수소이온농도의 경우 3.5, 4.0, 4.5, DCPD의 안정화 단계 이후 적용되는 교반속도의 경우 400rpm, 500rpm, 600rpm, 1000rpm, 포름알데히드가 첨가된 수용액에서의 반응온도의 경우 50℃, 55℃, 60℃를 각각 고려하였다.

### 3. 실험장치 및 실험방법

공정변수를 달리하여 제조된 마이크로캡슐의 특성을 조사하기 위해 입도분석기를 적용하여 이들의 입도분포를 측정하고 광학현미경 등을 통해 마이크로캡슐의 형상을 관찰하였으며 TGA를 적용하여 열안정성을 평가하였다.

Fig. 2에는 마이크로캡슐의 입도분포를 측정하기 위한 적용된 입도분석기 (Microtrac S3000)가 나타나 있다. 입도분석기는 레이저 회절법을 이용하여 측정하고자 하는 시료

를 팬에 의해 송풍되는 챔버 내에 주입시켜 잘 분산시킨 후 마이크로캡슐에 주사되는 레이저 광의 회절각을 측정함으로써 마이크로캡슐의 크기와 입도분포를 결정하게 되며 기존의 방법에 비해 분석시간이 비교적 짧고 안정된 단일 파장의 레이저 광원을 사용함으로써 산란광의 정밀 측정이 가능하여 입자크기 및 입도분포를 정확하게 평가할 수 있다.

Fig. 3에는 공정변수를 달리하여 제조된 마이크로캡슐의 열안정성을 조사하기 위한 TGA (Dupont 951)로서 온도의 변화에 따른 시료에서의 무게 변화를 정밀하게 측정하여 시료의 열안정성을 평가하는 장치이다. 제조된 마이크로캡슐의 열안정성을 평가하기 위해 시료에 가해지는 온도조건은 (1) 규정된 온도까지 연속적으로 증가시키는 경우, (2) 일정 온도에서 일정 시간 동안 등온을 유지한 다음 규정된 온도까지 다시 증가시키는 경우를 고려하였으며 다음의 절차를 통해 마이크로캡슐의 열안정성을 평가하였다. 첫째, 10-30mg의 시료를 팬에 담아 질소 분위기 상태의 챔버에 넣는다. 둘째, 규정된 온도까지 연속적으로 온도를 증가시키는 (1)의 경우에는 상온에서 600℃까지 10℃/min의 온도 상승률을 적용하여 연속적으로 증가시키며, 일정 온도에서 일정 시간 동안 등온을 유지한 다음 규정된 온도까지 증가시키는 (2)의 경우에는 10℃/min로 150℃까지 온도를 상승

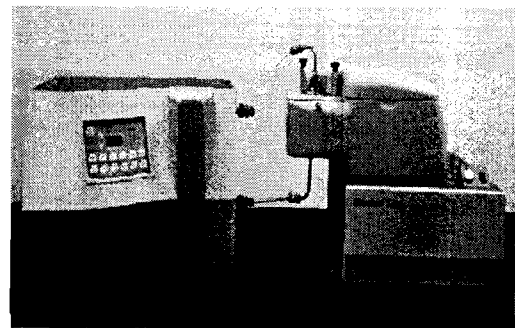


Fig. 2 Particle size analyzer on laser diffraction technique.

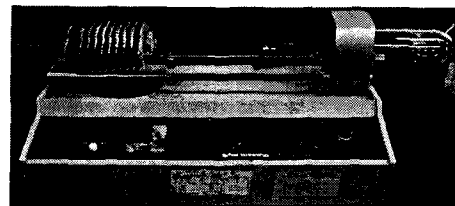


Fig. 3 Photograph of TGA set-up.

시킨 후 2시간을 유지한 다음 10℃/min로 600℃까지 증가시킨다. 셋째, 온도의 변화에 따른 시료에서의 무게 변화를 실험장치의 내부에 장착된 고정밀 전자저울을 통해 측정한다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1 마이크로캡슐의 입도분석

Fig. 4에는 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℃의 공정변수를 적용하였다. 여기에서 보면 각 교반속도에서의 입도분포는 비교적 넓은 범위에 걸쳐 분포되어 있으며 최대입도분포의 50%에 해당하는 크기로 입자크기를 정의하는 경우 400rpm에서는 320~450 $\mu$ m, 500rpm에서는 195~330 $\mu$ m, 600rpm에서는 175~210 $\mu$ m, 1000rpm에서는 75~175 $\mu$ m이 지배적이다. 특히 400rpm과 500rpm의 교반속도를 적용한 경우에는 Fig. 5에서와 같이 상대적으로 작은 50~150 $\mu$ m의 입자크기가 관찰되는데 이는 마이크로캡슐의 제조공정 중 형성된 요소-포름알데히드 수지의 찌꺼기(Debris)로서 이들은 흡기장치에 적절한 크기의 필터를 적용하여 분리하면 쉽게 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

##### 4.2 EMA copolymer 용해시간 변화

Fig. 6에는 EMA copolymer 수용액을 만들기 위해 분말 형태의 EMA copolymer 용해시간을 24시간, 40시간, 48시간, 60시간으로 변화시킨 경우의 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐에 대한 TGA 결과가 나타나 있다. 이를 위해 수용액에서의 수소이온농도는 3.5, DCPD의 안정화 단계

이후 적용된 교반속도는 500rpm, 수용액에서의 반응온도는 55℃인 공정변수를 적용하였으며 시료에 가해진 온도는 상온에서 10℃/min을 적용하여 600℃까지 연속적으로 상승시키는 경우를 고려하였다. 여기에서 보면 EMA copolymer를 40시간 이상 용해시킨 경우에는 마이크로캡슐에 가해지는 온도를 점차 높이면 박막에 함유된 수분과 이물질 등의 증발로 인해 무게가 감소하기 시작하지만 박막이 연소되는 220℃ 부위에 도달할 때까지는 박막 자체가 내부에 저장된 자가치료제의 증발을 막아 무게감소율은 크지 않다. 그러나 박막이 연소되는 220℃ 부위에 도달하게 되면 박막의 연소로 인해 내부에 저장된 자가치료제가 증발하여 급격한 무게감소가 발생한다. 그러나 EMA copolymer를 24시간 용해시킨 경우에는 마이크로캡슐의 박막이 자가치료제를 저장할 수 있는 충분한 특성을 갖지 못하여 온도가 증가되면 자가치료제의 급격한 증발로 인해 무게감소율이 높아진다. 따라서 자가치료제를 안정적으로 저장할 수 있는 마이크로

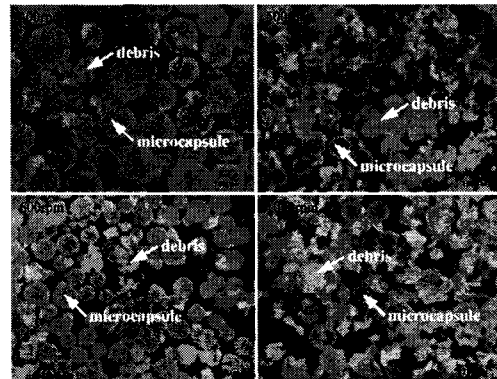


Fig. 5 Microphotographs of microcapsules with debris manufactured by various agitation speeds.

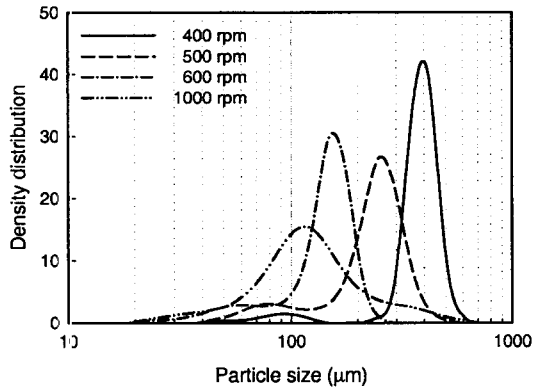


Fig. 4 Particle size distribution of microcapsules.

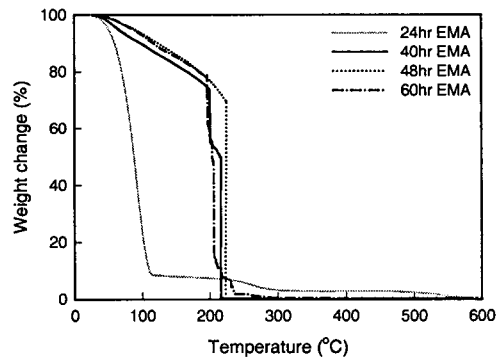


Fig. 6 TGA results of microcapsule constituents under heating up to 600℃ (continuous heating).

캡슐의 박막을 얻기 위한 EMA copolymer의 용해시간은 40시간 이상을 적용하는 것이 바람직하다.

Fig. 7에는 EMA copolymer 용해시간을 변화시키며 제조된 마이크로캡슐에 등은 조건을 적용한 TGA 결과가 나타나 있다. 이를 위해 수용액에서의 수소이온농도는 3.5, DCPD의 안정화 단계 이후 적용된 교반속도는 500rpm, 수용액에서의 반응온도 55℃의 공정조건을 적용하였으며 시료에 가해진 온도는 상온에서 10℃/min으로 150℃까지 상승시켜 2시간을 유지한 후 동일한 온도상승율로 600℃까지 상승시키는 등은 조건을 고려하였다. 특히 2시간 동안 유지한 등은 조건인 150℃는 자가치료제가 증발되는 온도인 130℃를 고려하여 결정하였다. 여기에서 보면 40시간 이상 EMA copolymer를 용해시킨 자가치료제가 저장된 마이크로캡슐은 연속적으로 온도를 상승시킨 경우에서와 마찬가지로 150℃에 도달할 때까지는 수분과 미반응물의 증발로 인해 비교적 완만한 무게감소가 나타난다. 그러나 온도가 더욱 증가하여 220℃ 부위에 도달하게 되면 박막을 형성하는 요소-포름알데히드 수지가 연소를 시작하고 내부에 저장된 자가치료제는 증발하여 급격한 무게감소가 나타난다. EMA copolymer 용해시간을 48시간 적용한 경우에는 40시간 적용한 경우에 비해 그리고 60시간 적용한 경우에는 40시간이나 48시간 적용한 경우에 비해 무게감소는 작아진다. 이로 미루어 판단하면 EMA copolymer 용해시간은 자가치료제를 안정적으로 저장할 수 있는 마이크로캡슐의 박막 형성에 밀접한 영향을 미침을 알 수 있다.

### 4.3 수용액에서의 수소이온농도 변화

Fig. 8에는 EMA copolymer, 요소, 포름알데히드, 레소시놀 등의 시료들이 혼합된 수용액에서의 수소이온농도에 따른 마이크로캡슐의 TGA 결과가 나타나 있다. 이를 위해 EMA copolymer 용해시간은 48시간, DCPD의 안정화 단계

이후 적용된 교반속도는 500rpm, 수용액에서의 반응온도는 55℃의 공정조건을 적용하였으며 시료에 가해진 온도는 10℃/min으로 상온에서 600℃까지 연속적으로 상승시킨 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 억제 시킴을 알 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. 9에는 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.

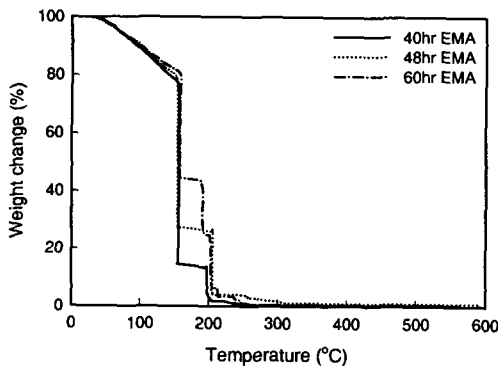


Fig. 7 TGA results of microcapsule constituents under heating up to 600℃ (isothermal of 150℃ for 2 hours).

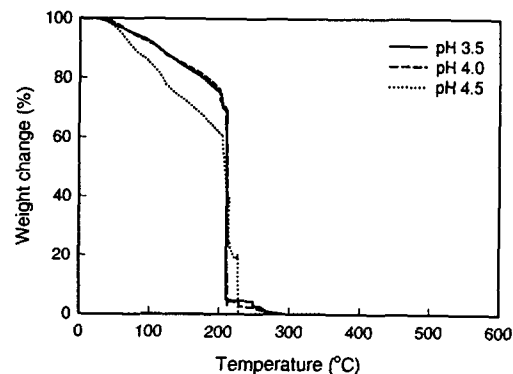


Fig. 8 TGA results of microcapsule constituents under heating up to 600℃ (continuous heating).

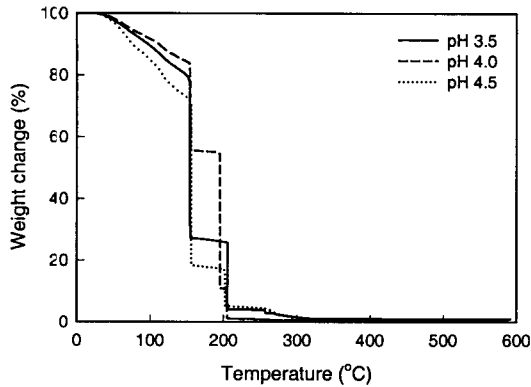


Fig. 9 TGA results of microcapsule constituents under heating up to 600°C (isothermal of 150°C for 2 hours).

4.4 수용액에서의 반응온도 변화

Fig. 10에는 포름알데히드가 첨가된 수용액에서의 반응 온도를 변화시키며 제조한 마이크로캡슐의 TGA 결과가 나타나 있다. 이를 위해 EMA copolymer 용해시간은 48시간, 수소이온농도는 4.0, 교반속도는 500rpm의 공정변수를 적용하였으며 시료에 가해진 온도는 상온에서 10°C/min으로 600°C까지 연속적으로 상승시킨 경우를 고려하였다. 여기에서 보면 반응온도가 55°C인 경우에는 반응온도가 50°C 또는 60°C인 경우에 비해 시료에 가해진 온도의 증가에 따른 무게감소는 비교적 완만하게 나타났으며 박막이 연소되는 220°C 부위에 도달할 때까지 박막은 자가치료제를 비교적 안정적으로 저장함을 알 수 있다.

Fig. 11에는 반응온도를 변화시키며 제조된 마이크로캡슐의 TGA 결과가 나타나 있다. 이를 위해 EMA copolymer

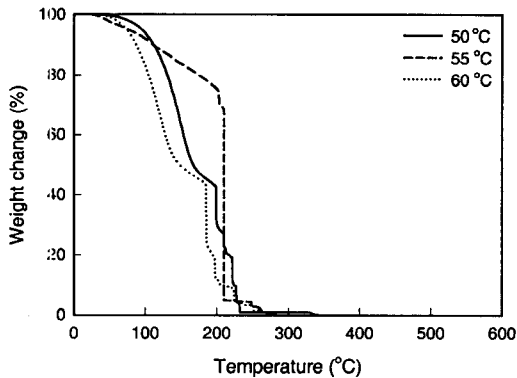


Fig. 10 TGA results of microcapsule constituents under heating up to 600°C (continuous heating).

용해시간은 48시간, 수소이온농도는 4.0, 교반속도는 500rpm의 공정조건을 적용하였으며 시료에 가해진 온도는 상온에서 10°C/min으로 150°C까지 상승시켜 2시간을 유지한 다음 동일한 온도상승율로 600°C까지 상승시켰다. 여기에서 보면 반응온도가 55°C인 경우는 연속적으로 온도를 증가시킨 경우에서와 동일하게 반응온도가 50°C 또는 60°C인 경우에 비해 온도증가에 따른 무게감소가 비교적 완만하게 나타나며 박막이 연소되기 전까지 마이크로캡슐의 박막은 자가치료제를 안정적으로 저장하고 있음을 알 수 있다.

4.5 수용액에서의 교반속도 변화

Fig. 12에는 DCPD를 에멀션화 시키기 위한 교반속도의 변화에 따른 제조된 마이크로캡슐의 TGA 결과가 나타나 있다. 이를 위해 EMA copolymer 용해시간은 48시간, 수소이온농도는 4.0, 반응온도는 55°C의 공정조건을 적용하였으며

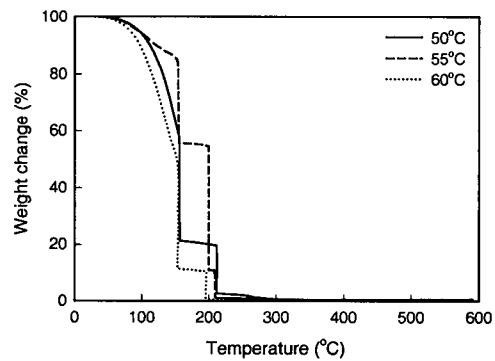


Fig. 11 TGA results of microcapsule constituents under heating up to 600°C (isothermal of 150°C for 2 hours).

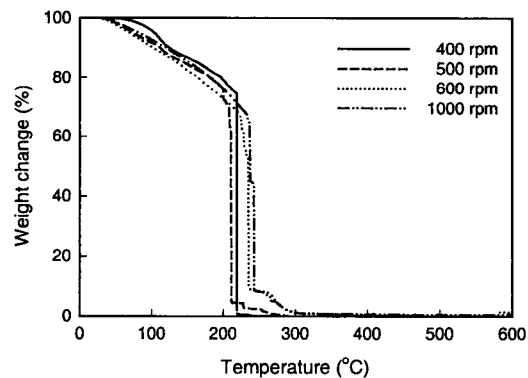


Fig. 12 TGA results of microcapsule constituents under heating up to 600°C (continuous heating).

시료에 가해진 온도는 상온에서 10°C/min으로 600°C까지 연속적으로 증가시킨 경우를 고려하였다. 에멀선화를 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°C까지 비교적 안정적으로 나타난다. 이로 미루어 판단하면 교반속도는 마이크로캡슐의 입자크기에만 영향을 미침을 알 수 있다.

### 5. 결론

자가치료제가 저장된 마이크로캡슐의 제조공정을 소개하고 EMA copolymer 용해시간, 수용액에서의 수소이온농도, DCPD의 안정화 단계 이후 적용되는 교반속도, 포름알데히드가 첨가된 수용액에서의 반응온도 등의 공정변수가 마이크로캡슐 박막의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위해 공정변수를 달리하여 제조된 마이크로캡슐에 대해 입도분석기를 통해 입도분포를 측정하고 광학현미경을 통해 마이크로캡슐의 형상을 관찰하였다. 또한 TGA를 통해 연속적인 온도 증가 및 일정 온도 하에서의 마이크로캡슐에 대한 열안정성을 평가하였다.

본 연구의 수행을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

- (1) EMA copolymer 수용액을 만들기 위한 EMA copolymer 용해시간은 마이크로캡슐의 박막 특성에 영향을 주기 때문에 자가치료제를 안정적으로 저장할 수 있는 마이크로캡슐의 박막을 얻기 위해서는 용해시간을 40시간 이상 적용하는 것이 바람직하다.
- (2) 수용액에서의 수소이온농도는 4.0의 경우가 3.5 또는 4.5인 경우에 비해 무게감소가 비교적 완만하고 마이크로캡슐의 박막이 연소되기 시작하는 온도인 220°C 부위에 도달할 때까지 자가치료제의 증발을 억제시키기 때문에 수소이온농도는 4.0으로 적용하는 것이 바람직하다.
- (3) 교반속도에 따른 입자크기를 최대입도분포의 50%에 해당하는 입자크기로 정의하면 400rpm의 경우 150~220 $\mu$ m, 500rpm의 경우 195~330 $\mu$ m, 600rpm의 경우 175~210 $\mu$ m, 1000rpm의 경우 75~175 $\mu$ m으로 교반속도에 따라 마이크로캡슐의 입자크기 조절이 가능하다.
- (4) 포름알데히드가 첨가된 수용액의 반응온도가 55°C인 경우에는 반응온도가 50°C 또는 60°C인 경우에 비해 시료에 가해진 온도증가에 따른 무게감소는 비교적 완만하다. 또한 박막이 연소되는 온도인 220°C 부위에 도달할 때까지 박막은 자가치료제를 비교적 안정적으로 저

장할 수 있기 때문에 반응온도를 55°C로 적용하는 것이 바람직하다.

### 후 기

본 연구는 2002년도 금오공과대학교학술연구비에 의해 연구된 논문임.

### 참고문헌

- 1) O'Brien, T. K. and Martin, R. H., "Round Robin Testing for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Composite Materials," *ASTM Journal of Composites Technology and Research*, Vol. 15, 1993, pp. 269-281.
- 2) Maikuma, H., Gillespie, J. W. and Wilkins, D. J., "Mode II Interlaminar Fracture of the Center Notch Flexure Specimen under Impact Loading," *Journal of Composite Materials*, Vol. 24, 1990, pp. 124-149.
- 3) Yoon, S. H. and Hong, C. S., "Interlaminar Fracture Toughness of Graphite/Epoxy Composite under Mixed-Mode Deformations," *Experimental Mechanics*, Vol. 30, 1990, pp. 234-239.
- 4) Robinson, P. and Song, D. Q., "The Development of Improved Mode III Delamination Test for Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 52, 1994, pp. 217-233.
- 5) Chang, F. K., "Composite Structures with Built-in Diagnostics," *Proceedings of 12th International Conference on Composite Materials*, Palais Des Congres, Paris, 1999.
- 6) Hong, C. S., Bang, H. J., Kang, H. K. and Kim, C. G., "Real-Time Damage Detection for Smart Composite Materials Using Optical Fiber Sensors," *Proceedings of the 13th International Conference on Composite Materials*, Beijing, China, 2001.
- 7) Baker, A., "On the Certification of Bonded Composite Repairs to Primary Aircraft Structures," *Proceedings of 11th International Conference on Composite Materials*, Gold Coast, Australia, 1997.
- 8) Tsoi, K. A., Wang, X., Mai, Y. W. and Galea, S. C., "Life Enhancement and Repair of Structures Using Shape Memory Alloy Composite Patches," *Proceedings of 12th International Conference on Composite Materials*, Palais Des Congres, Paris, 1999.
- 9) 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.
- 10) Dry, C., "Procedures Developed for Self-Repair of Polymeric Matrix Composite Materials," *Composite Structures*, Vol. 35, 1996, pp. 263-269.
  - 11) White, S. R., et al., "Autonomic Healing of Polymer Composite Materials," *Nature*, Vol. 409, 2001, pp.794-797.
  - 12) 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.
  - 13) 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.