

## 전도성 물질 서스펜션을 함유한 마이크로캡슐

임대우<sup>†</sup> · 권원호

호서대학교 화학공학과

(2014년 9월 23일 접수, 2014년 10월 20일 심사, 2014년 12월 24일 채택)

### Preparation and Characterization of Functional Microcapsules Containing Suspensions of Conducting Materials

DaeWoo Ihm<sup>†</sup> and Won Ho Kwon

Department of Chemical Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

(Received September 23, 2014; Revised October 20, 2014; Accepted December 24, 2014)

#### 초 록

카본나노튜브(CNT)와 폴리아닐린(PANI)과 같은 도전성물질의 서스펜션을 함유한 마이크로캡슐이 멜라민과 포름알데히드의 *in situ* 중합법에 의해 제조되었다. 평균직경 10-20  $\mu\text{m}$ 의 안정된 마이크로캡슐이 관찰되었으며, 이 마이크로캡슐의 표면 모폴로지와 화학구조, 열적특성을 광학현미경, 주사전자현미경(SEM), 적외선 분광분석(FT-IR), 열중량분석(TGA) 등으로 측정하였다. 테트라클로로에틸렌과 아이소파 G (isopar-G) 및 CNT나 PANI로 구성된 도전성물질 서스펜션을 함유한 마이크로캡슐의 전기전도도를 캡슐벽을 깨뜨린 후 측정하였다. 마이크로캡슐의 심물질인 CNT나 PANI의 양이 증가할수록 측정된 전류는 증가하였다. 분쇄된 캡슐의 심물질의 전도도를 측정한 결과는 CNT나 PANI가 캡슐이 깨졌을 때, 빠져나온 심물질인 전도성 물질이 단락된 서킷을 연결해 줄 수 있는, 자기치유형 전자재료 시스템에 폴리 멜라민 포름알데히드 베이스의 코어 셸(core shell) 마이크로캡슐이 적용 가능한 것을 보여준다.

#### Abstract

Microcapsules containing the suspension of conducting materials such as carbon nanotube (CNT) or polyaniline (PANI) were prepared by *in-situ* polymerization of melamine and formaldehyde. Stable microcapsules were prepared and the mean diameter of the observed microcapsules was in the range of 10-20  $\mu\text{m}$ . The surface morphology and chemical structure of microcapsules were investigated using optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The thermal properties of samples were investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The conductivity of ruptured microcapsule containing the suspension of CNTs or PANIs in tetrachloroethylene and Isopar-G was measured. As the amount of CNTs and PANIs in the core of microcapsules increased, the measured current increased. Conductivity measurement results suggest that poly (melamine-formaldehyde) based core-shell microcapsules could be applied to self-healing electronic materials systems, where CNTs or PANIs bridge a broken circuit upon release.

**Keywords:** polyaniline, carbon nanotube, poly(melamine-formaldehyde), microcapsules, self-healing

## 1. 서 론

마이크로캡슐이란 내용물질(심물질)이 일정막(벽물질)으로 둘러싸인 수  $\mu\text{m}$ 에서 수백  $\mu\text{m}$  크기의 구형물질이다. 즉 유효성분(심물질)을 고분자, 세라믹 또는 유기 복합체로 둘러싸거나, 코팅하는 기술이 마이크로캡슐의 기본기술이다. 마이크로인캡슐레이션 개념은 원래 무카본종이(carbonless copy paper)의 잉크 포플레이션에 사용되었으나 접착제, 화장품, 살충제, 의약품 바이오메디칼을 포함한 다양한 분야에 성공적으로 적용되어 왔다[1-3]. 장기 효율성 증대, 환경 열화로부터

안정화, 액상 코어물질의 고체화를 통한 취급의 용이성 등을 개선하기 위해 다양한 심물질들이 캡슐화되고 있다.

마이크로캡슐화의 방법은 여러 가지가 있으나 크게 분류하면 화학적 방법, 물리·화학적 방법 및 물리적·기계적 방법의 3가지로 나눌 수 있다. 어떤 방법을 실제로 사용할 것인가 하는 문제는 심물질과 벽물질의 선택이나 마이크로캡슐의 사용 목적 등을 고려하여 결정한다. 화학적인 방법으로는 에멀전, 서스펜션, 침전, 디스퍼션 중합과 계면중합 등[4]이 물리·화학적 방법으로는 coacervation[5]법 등이, 물리·기계적 방법으로는 스프레이 건조법, 액상 베드(fluid-bed)코팅법 등이 사용되고 있다. 화학적인 방법에서는 멜라민-포름알데히드(MF)나 우레아-포름알데히드(UF) 벽물질(shell)을 사용하는 *in-situ* 중합(*in-situ* polymerization)방법이 많이 사용되고 있다[6]. 서스펜드된 에멀전 드롭의 계면에서 UF 고분자의 중합과 흡착에 의해 마이크로캡슐이 형성된다.

<sup>†</sup> Corresponding Author: Hoseo University,  
Department of Chemical Engineering, Asan 336-795, Korea  
Tel: +82-41-540-5890 e-mail: dwihm@hoseo.edu

최근에는 마이크로캡슐 프로세스가 전자종이[7,8], 자가치유 시스템 [6,9-11] 등과 같은 첨단 프로세스에 적용되고 있으며, 이 프로세스에 적용되는 물질로서 전도성 물질의 마이크로캡슐화 기술에 대한 연구가 활발하게 추진되고 있다. 따라서 본 연구에서는 폴리아닐린 (polyaniline)과 카본나노튜브와 같은 전도성 물질 서스펜션을 함유한 마이크로캡슐을 제조하여, 이들 마이크로캡슐이 자기치유재료(healing agent)로 사용되는 시스템에 적용될 수 있음을 보고자 한다.

마이크로캡슐을 이용하여 미세 균열에 의한 손상을 입었을 때, 생물학적 시스템과 같이 외부의 조작 없이 스스로 치유되는 고분자 복합체와 반복적인 자기치유기법(self-healing system)이 가능한 시스템들은 White 등에 의해서 연구되었다[6,9-11]. 일반적으로 고분자 복합체는 미세한 균열에 의해서도 쉽게 손상된다. 하지만 미세한 균열은 감지가 힘들기 때문에 균열이 발생할 때마다 외부에서 인위적으로 복구하는 것은 거의 불가능하다. 특히, 항공기나 자동차에 사용되는 고분자 복합체의 경우 미세한 균열에 의해 발생하는 기계적 강도 저하는 막대한 인명 손실과 재산 손실을 일으킨다.

자기치유기법은 자가치유재료가 저장된 마이크로캡슐과 촉매를 미리 분산시켜 놓은 다음 외부하중에 의해 폴리머 복합체가 손상되면 마이크로캡슐 자체가 스스로 손상을 인지하고 내부에 저장된 자가치유재료를 방출하여 주위에 분산된 촉매와 반응케 하여 손상을 치료하는 기법이 제시되고 있다. 자기치유재료란 장기간 사용에 의한 기계적 충격에 의해 발생한 손상을 치료할 수 있는 능력을 발휘하도록 구조적, 화학적으로 개질시킨 스마트 재료의 하나이다. 사용 중 손상이 일어난 부위를 본질적으로 치유할 수 있는 재료(고분자, 세라믹, 금속 등)를 사용함으로써 부품의 수명을 길게 할 수 있고, 장기간 사용에 의한 분해로 야기되는 효율의 감소를 막을 수 있으며, 재료의 파괴에 의한 비용지출을 막을 수 있어 여러 산업 공정의 생산단가를 낮출 수 있다[12,13].

단일벽(single-wall) 및 다중벽(multi-wall) 카본 나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 1990년대에 발견[14]된 이래 산업적, 학문적 관심을 받고 있다. 우수한 기계적, 열적, 전기적, 광학적 특성 때문에 CNT는 가까운 장래에 많은 컴포넌트를 교체할 것으로 예상된다. 우수한 기계적 특성, 전기전도성은 나노전자 디바이스, 에너지 저장, 필드이미션(field emission)디스플레이, 화학센서, 생물 센서 및 기타 기술분야에 이용되고 있다[15]. 또한 이러한 CNT의 특성을 이용하여 CNT는 고분자 컴포지트 분야에도 널리 사용되고 있다[16]. 고분자 컴포지트에 CNT를 도입함으로써 고분자가 갖지 않는 광학적, 전자특성을 나타낼 수 있고, 구조 컴포지트는 CNT를 도입함으로써 더 견고하고, 강인한 특성을 나타낼 수 있다. 또한 첨가한 CNT가 damage sensor로서 작용하는 자가치유형 컴포지트에도 응용이 되고 있다[17].

공역계  $\pi$  일렉트론 시스템을 갖는 유기 전도성 고분자는 그 독특한 전자 및 물리적 특성 때문에 과학자들을 매료시켜왔다. 이 고분자 물질은 전자 디스플레이, 배터리 전극, 반도체, 센서, 커패시터, 분자 전자회로재료, 이차전지 등의 잠재적인 용도 때문에 크게 주목을 받고 있다[18-20]. 이와 같은 전도성 고분자 중 폴리아닐린(PANI)은 가장 대표적인 전도성고분자로 알려져 있으며, 5 S/cm의 높은 전도도와 안정성과 함께 중합공정이 비교적 간단하고 저비용이라는 장점을 가지고 있다. 또한 프로톤의 부가, 탈리에 의해 전도성이 크게 변화하는 특이한 성질을 갖는다. 폴리아닐린은 4개의 모노머 단위로 구성되어 있다고 알려져 있다. 주쇄중의 구조 단위의 변화는 산화환원에 의해 로이코 에머랄딘 염기(leucoemeraldine base), 에머랄딘 염기(emeraldine base), 에머랄딘 염(emeraldine salt), 페르니그아닐린 염기(perniguaniline base)의 4

개의 구조를 가지며 이 구조 중에서 에머랄딘 염만이 전도성을 가진다[21]. 에머랄딘 염기의 이민 세그먼트만에 작용하는 프로톤 도핑에 의해 생성되는 바이폴라톤(bipolaron)이 전도성에 큰 역할을 담당하고 있다.

이 마이크로캡슐로부터 액상 물질을 내놓는 자기치유형 개념은 손상된 전자기기에서 전기적 특성을 복원하는 것과 같은 기능성에 적용할 수 있는 일반적인 것이라고 할 수 있다. 전도도의 복원은 자기치유형 재료에 관한 연구에서 상대적으로 새로운 분야이다. 전도도의 자기치유형 연구에 관해서는 현재까지 소수의 보문만이 있는데[22-25], 대표적인 논문으로는 마이크로캡슐화된 charge transfer salt인 tetra-thiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) 시스템으로서 두 파트가 섞였을 때 형성되는 two-capsule 처방이다. 이 시스템에서는 글래스 슬라이드 위에 스퍼터 코팅된 금을 사용하여 형성된 회로에 흠집을 만들고 이를 치유하는 것을 시험하였다. 슬라이드 위에서 캡슐이 분쇄되고 이때 빠져나온 내용물이 한쪽에서 다른 쪽으로 전도되는 통로를 형성한다. 치유된 회로의 저항(resistance)을 측정하고 이 저항값은 시간이 경과함에 따라 서서히 감소함을 보이고 있다. 전도성은 인크를 사용하는 유사한 실험도 보고되고 있다. 또한 Caruso 등은 CNT의 서스펜션을 심물질로 하는 폴리 우레아-포름알데히드 마이크로캡슐을 제조하고, 기계적 파괴에 의해 CNT가 도전성 치유제로서 성공적으로 빠져 나오는 것을 보여주고 있다[25].

본 논문에서는 이 전도성 치유제의 적용 가능성을 확대하기 위해 CNT는 물론 다른 전도성 고분자인 폴리아닐린의 서스펜션을 심물질로 사용하고 폴리 멜라민-포름알데히드 마이크로캡슐을 제조하고, 기계적 파괴에 의해 이들의 도전성 치유제로서의 활용 가능성을 확인하고 그 결과를 보고한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 실험에서 심물질로는 emeraldine 염(MW = 15000)형태의 폴리아닐린과 다중벽 카본나노튜브(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)를 사용하였다. 폴리아닐린은 Aldrich로부터, 카본나노튜브는 일진 나노테크로부터 구입하였다. MWCNTs의 외경과 내경은 각각 10~20 nm, 5~10 nm이다. MWCNTs는 초음파상태로 실온에서 60 min 동안 처리한 PVP (polyvinylpyrrolidone)를 분산제로 사용하여 물에서 분산시켰다. 분산된 MWCNTs 용액이 캡슐화 실험에 사용되었다. 벽체 물질로서는 아미노계 수지인 멜라민-포름알데히드(melamine formaldehyde, MF) 수지를 사용하였으며 유화공정에서 사용된 유화제로서는 styrene maleic anhydride (SMA)를 사용하였다. Suspending fluid로서 aliphatic hydrocarbon인 Isopar-G (Exxon mobil)와 halogenated organic solvent인 tetrachloroethylene (specific gravity = 1.62, 20 °C)를 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

심물질로 PANI를 전도성고분자 저점성 절연유체인 tetrachloroethylene과 Isopar-G와 함께 internal phase를 구성, 멜라민-포름알데히드 수지를 이용하여 *in situ* 중합법에 의하여 자기치유형 전도성 마이크로캡슐을 제조하였다. 마이크로캡슐의 제조를 위해 안정된 에멀전을 얻기 위해 비이온성 계면활성제인 SMA를 PANI 또는 CNT와 tetrachloroethylene 및 Isopar-G으로 구성된 심물질에 첨가하여 혼합하고 이 용액은 다시 호모지나이저를 이용하여 10 min 동안 12,000 rpm에

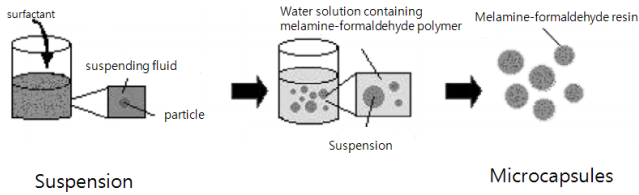


Figure 1. Schematic of the preparation of microcapsules.

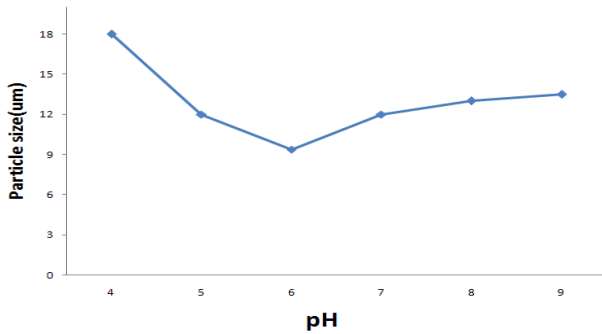


Figure 2. Size distribution of the microcapsules at different pH.

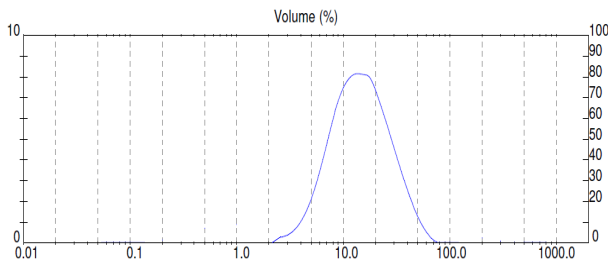


Figure 3. Size distribution of the microcapsules at pH 8.

서 강하게 교반하여 완전히 분산된 안정한 에멀전을 제조하게 된다. 멜라민과 포름알데히드 용액을 이용하여 prepolymer를 제조하여 마이크로캡슐의 벽재물질(wall material)로 이용하였다. 제조된 프리폴리머 수지에 에멀전을 첨가하여 60 °C에서 250 rpm으로 3 h 동안 교반하여 *in situ* 중합법으로 마이크로캡슐을 제조하였다.

위와 동일한 방법으로 심물질로 CNT를 사용하여 추가실험을 수행하였다. Figure 1은 마이크로캡슐의 형성을 도식으로 보여주고 있다. 계면활성제와 suspending fluid, 심물질로 구성된 내부상 물질을, 멜라민-포름알데히드 prepolymer-용액에 투입하고 *in situ* 중합반응을 거쳐, 벽재물질이 MF수지로 이루어진 마이크로캡슐이 생성된다.

### 2.3. 마이크로캡슐의 특성분석

#### 2.3.1. 멜라민-포름알데히드 수지의 pH변화에 따른 마이크로캡슐 형성

아미노 수지의 일종인 멜라민-포름알데히드 수지는 pH에 따라서 반응속도가 달라지므로 벽재물질인 MF수지의 pH를 다르게 하여 마이크로캡슐을 제조하였다.

#### 2.3.2. 마이크로캡슐 입경 및 입도분포 분석

제조된 마이크로캡슐의 입도분포와 입경은 입도분석기(Malvern, Mastersizer S)를 사용하여 측정하였다.

#### 2.3.3. 마이크로캡슐의 표면 관찰

Scanning electron microscope (FE-quanta 200)와 광학현미경(Nikon eclipse ME 600)을 사용하여 마이크로캡슐이 생성되었는지를 확인하였다. 마이크로캡슐은 백금 코팅처리(current 60 A, 100 s) 후 표면을 측정하였다.

#### 2.3.4. 마이크로캡슐의 구조분석

FT-IR (Perkin Elmer-spectrum GX)을 이용하여 마이크로캡슐의 형성여부를 알아보았다. 최종물질인 마이크로캡슐의 FT-IR분석에서 MF수지의 특징이 나타나는지를 확인하였다.

#### 2.3.5. 마이크로캡슐의 열중량 분석

제조된 마이크로캡슐의 열무게 변화는 Thermogravimetric Analysis (TGA) 장치를 이용하여, 중량손실 curve로부터 캡슐의 열안정성을 확인하였다. 캡슐에 열을 가하며 무게 변화를 기록하고 순수 core만을 사용한 control 샘플과 비교하였다.

#### 2.3.6. 마이크로캡슐의 전기전도성 분석

분쇄된(ruptured) 마이크로캡슐의 전기적 성질은 Potentiostat/Galvanostat (ModuLab-solartron analytical)와 자체 제작한 manipulator를 장착한 probe-station을 활용, two-point measurement technique을 사용하여 측정하였다. 두 개의 텅스텐 probe tip을 유리 슬라이드 위에 놓인 분쇄된 마이크로캡슐의 서스펜션에 담그고, 각 샘플에 대해 -10~+10 V까지 11번 전압을 변화시키며 전류-전압특성(I-V특성)을 측정하였다. 이때 probe tip간의 간격은 25 mm였다. 심물질의 종류와 농도를 변경하며 전기적 특성을 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 멜라민-포름알데히드 수지의 pH변화에 따른 마이크로캡슐 형성

Figures 2, 3은 pH에 따른 마이크로캡슐의 입도분포 및 크기를 보여 주고 있는데 pH 7~8에서 안정된 마이크로캡슐이 형성됨을 알 수 있었다. pH가 산에 가까워질수록 마이크로캡슐의 평균크기는 커지는 경향을 보였으며, 이는 MF수지가 산분위기에서는 축합반응 속도가 빨라져 두꺼운 벽막을 가지게 되며, MF수지끼리 반응하여 전체적으로 큰 마이크로캡슐이 형성되기 때문이라고 할 수 있다. 그러나 pH 7~8에서는 이러한 MF축합반응이 서서히 이루어져, 안정된 마이크로캡슐을 얻을 수 있었다. Figure 3은 pH 8일 때의 입도분포를 보여주고 있는데 평균 크기 13 µm의 입도 분포를 가진 마이크로캡슐을 얻을 수 있었다.

### 3.2. 마이크로캡슐의 모폴로지 관찰

마이크로캡슐의 모폴로지는 SEM과 광학현미경을 이용하여 관찰하였다(Figures 4~6). Figure 4는 심물질로 PANI를 사용한 멜라민 포름알데히드 마이크로캡슐의 SEM 사진이고, Figure 5는 심물질로 CNT를 사용한 SEM 사진이다. 대체적으로 구형의 캡슐을 형성하고 있음을 알 수 있다. Figure 6은 심물질로 PANI를 사용한 마이크로캡슐의 광학현미경사진이다. 교반속도 변경에 의해 사이즈가 큰(20~30 µ 수준) 캡슐을 제작했을 때 얻어진 사진으로서 심물질을 함유하고 있는 구형의 캡슐의 형성을 볼 수 있다.

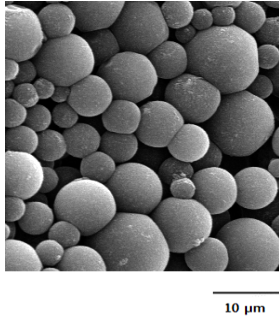


Figure 4. SEM image of PANI-microcapsule.

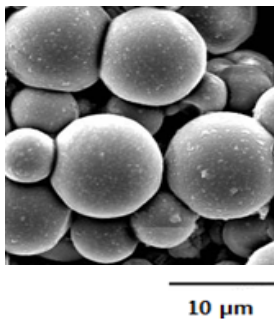


Figure 5. SEM image of CNT-microcapsule.

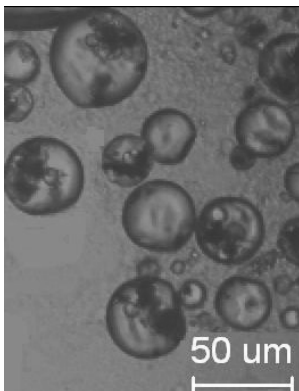


Figure 6. Optical microscopy image of PANI-microcapsule.

3.3. 마이크로캡슐의 구조 분석

65 °C에서 멜라민과 포름알데히드사이의 반응은 tri-와 hexa-methylolmelamine을 생성하며 이 기구는 Figure 7에 보여진다. 추가 가열은 methylolmelamine을 축합시키며 이 수지를 침전시킨다. 이 반응에서 methylol condensation과 methylene bridge의 형성은 다음과 같이 2 단계 반응으로 이루어진다[26].

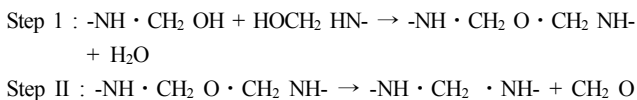


Figure 8은 전도성고분자 마이크로캡슐(PANI-microcapsule, CNT-microcapsule)의 FT-IR spectra를 보여주고 있다. Figure 8(a)의 PANI-microcapsule 은 3292 cm<sup>-1</sup>에서 N-H, 1557 cm<sup>-1</sup>에서 -CH<sub>2</sub>-, 그리고 1158 cm<sup>-1</sup>에서 C-N 피크가 나타남을 알 수 있다.

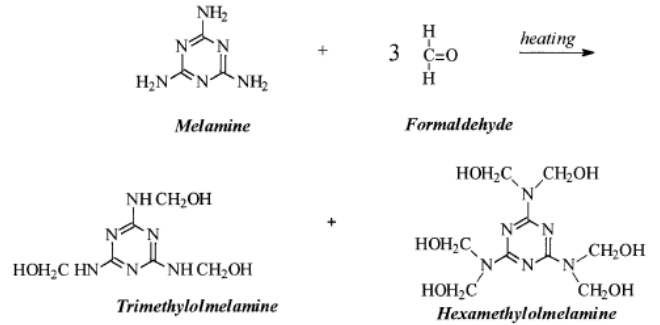


Figure 7. Mechanism for polymerization of melamine-formaldehyde resin.

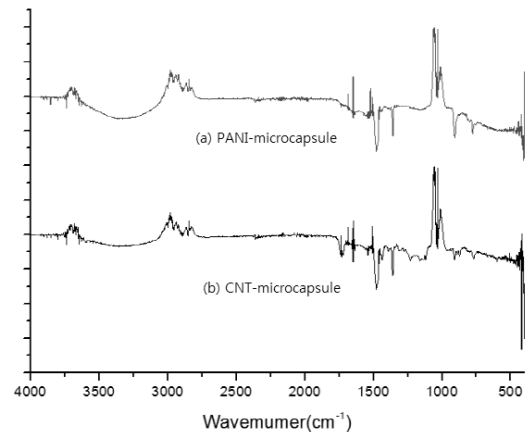


Figure 8. FT-IR spectra of (a) PANI-microcapsule, (b) CNT-microcapsule.

Figure 8(b)의 CNT-microcapsule은 3280 cm<sup>-1</sup>에서 N-H, 1451 cm<sup>-1</sup>에서 -CH<sub>2</sub>-, 그리고 1363 cm<sup>-1</sup>에서 C-N 피크가 나타나는 것으로 보아 마이크로캡슐이 MF 수지를 사용하여 성공적으로 합성된 것을 알 수 있다.

3.4. 전도성고분자 마이크로캡슐의 TGA 분석결과

Figures 9, 10은 전도성고분자(PANI)와 전도성고분자 마이크로캡슐(PANI-microcapsule, MCPA)의 TGA 분석결과를 나타내고 있다. Figure 9의 PANI thermogram을 살펴보면, doped PANI의 열안정성이 280 °C까지 유지되는 것을 알 수 있었으며, doped PANI의 분해는 dopant의 손실과 backbone 분해의 2단계 과정이라고 볼 수 있다[27]. 한편 MCPA의 중량감소는 PANI에 비해 분해시작 온도가 70 °C 정도 증가된 350 °C 부근을 나타내고 있는데 이는 encapsulation에 의하여 MF resin이 PANI를 감싸고 있어 PANI의 직접적인 열전달을 방해하기 때문이라고 볼 수 있다. 일반적으로 PANI-microcapsule의 중량감소는 미경화된 MF 수지에 기인하며 특히 멜라민 환의 산화 열화에 의한 분해온도는 350~400 °C이며 450 °C에서 잔여 부분의 열화가 일어나는 것으로 알려져 있는데[26], Figure 10에 이 결과를 보여주고 있다. 또한 Figure 11은 CNT-microcapsule의 열안정성이 300 °C까지 유지되는 것을 보여주고 있다.

3.5. 전도성물질 서스펜션을 함유한 마이크로캡슐의 전기전도성 분석

전도성 고분자가 캡슐화가 된 것을 확인하기 위한 간접적인 방법으

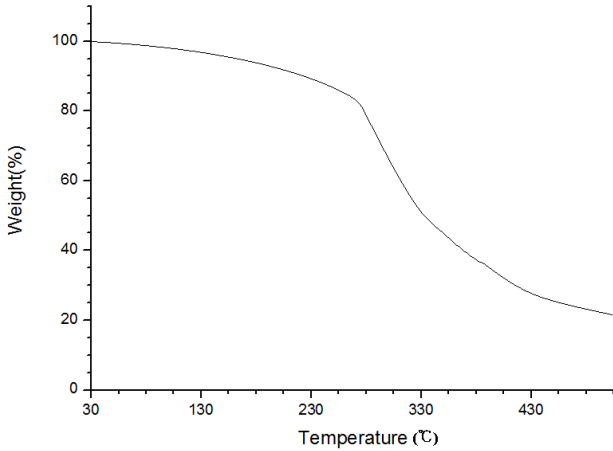


Figure 9. TGA diagram of PANI.

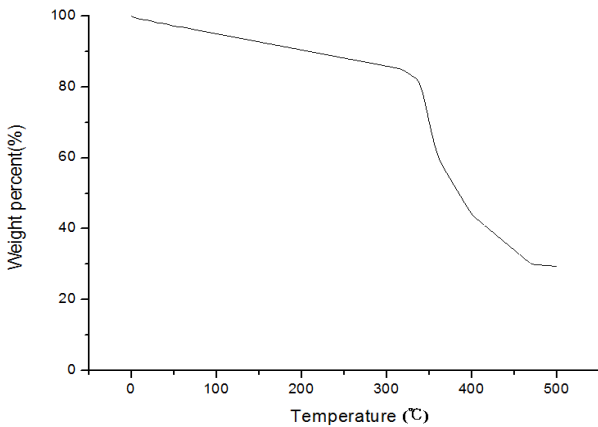


Figure 10. TGA diagram of PANI-microcapsule.

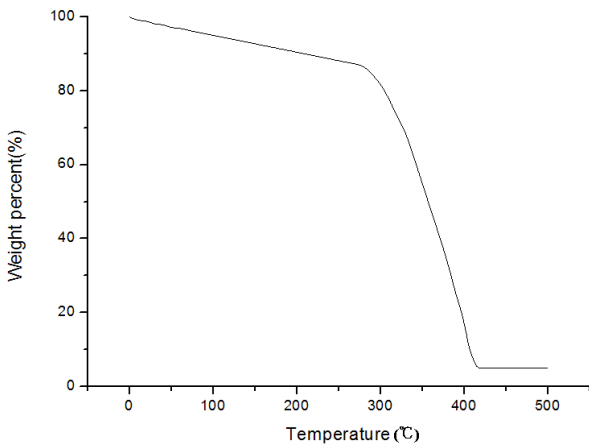


Figure 11. TGA diagram of CNT-microcapsule.

로, 제조된 마이크로캡슐에 기계적 손상을 가해 심물질이 빠져 나오도록 하였다. 마그네틱바를 이용하여 캡슐화된 전도성고분자 서스펜션을 강하게 30 min 동안 교반 시켜 캡슐을 파괴시킨 후, 캡슐이 파괴된 것을 SEM이미지로 확인하였다. Figure 12는 분쇄된 마이크로캡슐의 SEM 사진을 보여준다. 캡슐이 분쇄되며 심물질이 흘러나온 형태를 보여준다.

분쇄된 마이크로캡슐의 전기적 성질은 two-point measurement tech-

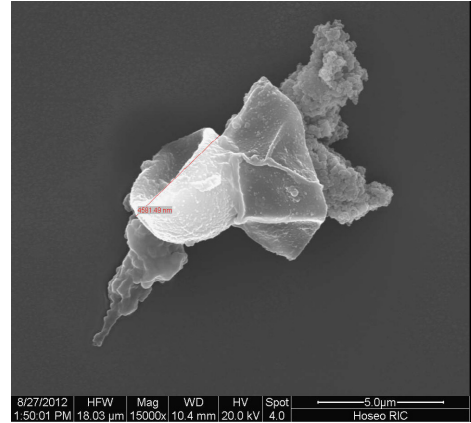


Figure 12. SEM image of crushed microcapsule.



Figure 13. (a) Experimental setup for conductivity measurements. (b) Photograph of probe-station setup showing crushed microcapsules on a glass substrate.

nique을 사용하여 측정하였다. 두 개의 텅스텐 probe tip을 유리 슬라이드 위에 놓인 분쇄된 마이크로캡슐 서스펜션에 담그고, 각 샘플에 대해 -10~+10 V까지 11번 전압을 변화(sweep)시키며 current-voltage (I-V)특성을 측정하였다(충분한 농도의 CNT나 PANI가 probe tip 사이에 다수의 가교를 생성하여, 충분한 전류치를 나타내기 위해 다수의 sweep가 필요했음).

Figure 13(a), (b)는 본 실험에 사용한 측정장치와 CNT를 함유한 마이크로캡슐 용액에 함침된 두 개의 probe tip을 각각 보여주고 있다.

Figures 14, 15는 PANI와 CNT를 포함하는 분쇄된 캡슐 용액으로부터 PANI와 CNT농도를 변화시키며 측정된 I-V 결과를 각각 보여주고 있다. PANI와 CNT농도를 증가시킬수록 전류가 증가함을 보여준다. 전압을 -10~+10 V까지 변화시킬 때 PANI나 CNT 번들이 probe tip으로 이동하여 충분한 양이 모여져 팁과 팁사이에 가교가 형성된 것으로 보인다. 외부전압을 가할 때 유기용매에 분산된 CNT가 이동하는 현상은 Kamat 등[28] 및 타 그룹에서[29,30] 보고된바 있는데, 특히 Caruso 등은 본 실험과 유사한 측정장치를 사용하여 -50~+50 V까지 전압을 변화시킬 때 CNT bundle이 probe tip에 이동하는 현상과, +50 V의 전압을 가했을 때 SWNT를 포함한 캡슐이 분쇄 후 40 μA를 나타내는 것으로 보고하고 있다.

본 연구에서는 1 wt% MWCNT 심물질을 포함한 캡슐을 분쇄 후, 그 용액에 +10 V의 전압을 가했을 때 400 μA의 전류치가 측정되었다. Caruso 등의 측정치보다 높은 전류치 결과로 볼 때, 팁과 사이에 충분한 가교가 이루어진 것으로 추정된다.

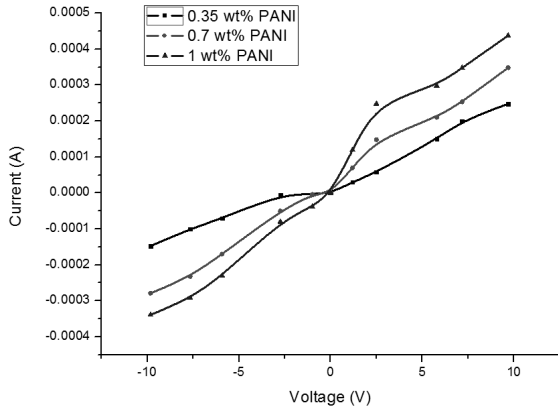


Figure 14. I-V Measurements of crushed PANI-microcapsule.

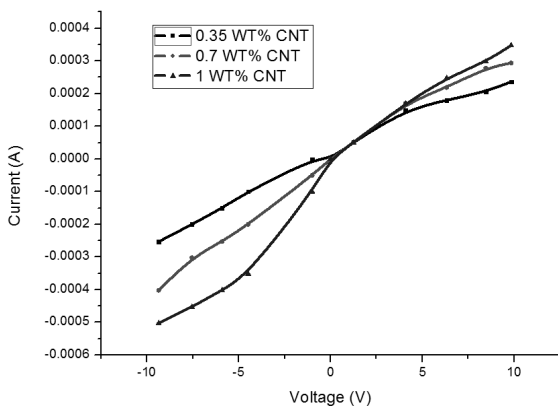


Figure 15. I-V Measurements of crushed CNT-microcapsule.

### 4. 결 론

본 연구에서는 심물질로 전도성 고분자인 PANI 또는 CNT를 사용하여 자기치유형시스템에 적용할 수 있는 마이크로캡슐을 제조하였다. 유화제의 종류, 교반속도 및 온도 등의 oil/water 에멀전 제조공정과 반응시간, 온도, pH, 교반속도 등의 encapsulation 반응조건의 적정 조합에 의해, 평균입경 10~20 μm 수준의 마이크로캡슐이 제조되었다. 제조된 마이크로캡슐의 마이크로구조(microstructure), 모폴로지, 열안정성 등은 광학 및 주사전자현미경(SEM), 열중량분석(TGA)을 통해 관찰하였고, 마이크로캡슐의 자기 손상치료특성은 파쇄된 마이크로캡슐의 전기전도도를 측정하여 평가하였다. 마이크로캡슐에 기계적인 손상을 가했을 때 CNT 또는 PANI가 방출되어 전기전도도를 회복시켜주는 특성은, 전도성물질 서스펜션을 함유한 마이크로캡슐이 자기치유제로 사용되는 시스템에 적용될 수 있음을 보여준다.

### 감 사

이 논문은 2013년도 호서대학교의 재원(과제번호 2013-0024)으로 학술연구비 지원을 받아 수행된 연구임.

### References

1. C. Thies, A survey of microencapsulation technology, In: S. Benita (ed.), *Microencapsulation: methods and industrial applications*,

1-19, Marcel Dekker, NY, USA (1996).  
 2. S. K. Ghosh, *Functional coatings by polymer microencapsulation*, 12-25, Wiley-VCH, Hoboken, USA (2006).  
 3. T. Kondo and M. Koish, *Microcapsule*, 112-140, Sankyo, Tokyo, Japan (1987).  
 4. A. Shulkin and H. D. H. Stover, Polymer microcapsules by interfacial polyaddition between styrene-maleic anhydride copolymers and amines, *J. Membr. Sci.*, **209**, 421-432 (2002).  
 5. Y. I. Huang, Y. H. Cheng, C. C. Yu, T. R. Tsai, and T. M. Cham, Microencapsulation of extract containing shikonin using gelatin-acacia coacervation method: A formaldehyde-free approach, *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, **58**, 290-297 (2007).  
 6. E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, and S. R. White, In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene, *J. Microencapsul.*, **20**, 719-730 (2003).  
 7. J. M. Jacobson, P. S. Drazaic, and I. D. Morrison, Electrophoretic displays using nanoparticles, *US Patent*, 6,323,989 (2001).  
 8. J. D. Albert, B. Comiskey, J. M. Jacobson, L. Hang, A. Loxley, R. Feeney, P. S. Drazaic, and I. D. Morrison, A multi-color, encapsulated electrophoretic displays and materials for making the same, *US Patent*, 6,017,584 (2002).  
 9. S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, and S. Viswanathan, Autonomic healing of polymer composites, *Nature*, **409**, 794-797 (2001).  
 10. S. H. Cho, H. M. Andersson, S. R. White, N. R. Sottos, and P. V. Braun, Polydimethylsiloxane-Based Self-Healing Materials, *Adv. Mater.*, **18**, 997-1000 (2006).  
 11. S. R. White, M. M. Caruso, and J. S. Moore, Autonomic Healing of polymers, *MRS Bull.*, **33**, 766-769 (2008).  
 12. C. Dry, Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials, *Composite Structures*, **35**, 263-269 (1996).  
 13. M. R. Kessler and S. R. White, Self-activated healing of delamination damage in woven composites, *Composites: Part A*, **32**, 683-699 (2001).  
 14. S. Ijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354**, 56-58 (1991).  
 15. M. Pumera, Carbon nanotube biosensors based on electrochemical detection, In: K. Balasubramanian and M. Burghard (eds.), *Carbon Nanotubes*, 205-212, Humana Press, NY, USA (2010).  
 16. J. P. Salvetat, G. Desarmot, C. Gauthier, and P. Poulin, J.-P. Salvetat, G. D, Mechanical properties of individual nanotubes and composites, In : A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche J.-P. Salvetat (eds.), *Understanding Carbon Nanotubes*, 459-487, Springer-Verlag, Berlin, Germany (2006).  
 17. E. T. Thostenson and T.-W. Chou, Carbon nanotube networks: Sensing of distributed strain and damage for life prediction and self healing, *Adv. Mater.*, **18**, 2837-2841 (2006).  
 18. Z. Yao, H. W. Ch. Poatma, L. Balents, and C. Dekker, Carbon nanotube intramolecular junctions, *Nature*, **402**, 273-276 (1999).  
 19. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, Nanotube molecular wires as chemical sensors, *Science*, **287**, 622-625 (2000).  
 20. J. Y. Kim, M. H. Kwon, Y. K. Min, S. Kwon, and D. W. Ihm, Self-assembly and crystalline growth of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)nanofilms, *Adv. Mater.*, **19**, 3501-3506 (2007).  
 21. M. Wan, *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*, 16-21, Springer, NY, USA (2008).

22. M. Keller, Encapsulation-based self-healing polymers and composites, In: W.Hayes, and B.W.Greenland (eds.), *Healable Polymer Systems*, 16-57, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (2013).
23. S. A. Odom, M. M. Caruso, A. D. Finke, A. M. Prokup, J. A. Ritchey, J. H. Leonard, S. R. White, N. R. Sottos, and J. S. Moore, Restoration of conductivity with TTF-TCNQ charge-transfer salts, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 1721-1727 (2010).
24. S. A. Odom, S. Chayanupatkul, B. J. Blaiszik, O. Zhao, A. C. Jackson, P. V. Braun, N. R. Sottos, S. R. White, and J. S. Moore, A self-healing conducting ink, *Adv. Mater.*, **24**, 2578-2581 (2012).
25. M. M. Caruso, S. R. Schelkopf, A. C. Jackson, A. M. Landry, P. V. Braun, and J. S. Moore, Microcapsules containing suspensions of carbon nanotubes, *J. Mater. Chem.*, **19**, 6093-6096 (2009).
26. Y. H. Lee, C. A. Kim, W. H. Jang, H. J. Choi, and M. S. Son, Synthesis and electrorheological characteristics of microencapsulated polyaniline particles with melamine-formaldehyde resins, *Polymer*, **42**, 8277-8283 (2001).
27. V. G. Kulkarni, L. D. Campbell, and W. R. Mathew, Thermal stability of polyaniline, *Synth. Met.*, **30**, 321-325 (1989).
28. P. V. Kamat, K. G. Thomas, S. Barazzouk, G. Girishkumar, K. Vinodgopal, and D. Meisel, Self-assembled linear bundles of single wall carbon nanotubes and their alignment and deposition as a film in a dc field, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10757-10762 (2004).
29. M. S. Kumar, S. H. Lee, T. Y. Kim, T. H. Kim, S. M. Song, J. W. Yang, K. S. Nahm, and E. K. Suh, DC electric field assisted alignment of carbon nanotubes on metal electrodes, *Solid-State Electronics*, **47**, 2075-2080 (2003).
30. S. U. S. Choi, Z. G. Zhang, W. Yu, F. E. Lockwood, and E. A. Grulke, Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2252-2254 (2001).