

총 설

자기치유 공학재료: I. 유기 재료

최은지, 왕 징, 윤지환, 심상은[†], 유주호[‡], 김 일*

부산대학교 고분자공학과
609-735 부산광역시 금정구 장전동 산20

[†]인하대학교 화학공학과
402-751 인천광역시 남구 용현동 253

[‡]자동차부품연구원
330-912 충청남도 천안시 동남구 풍세면 용중리

(2010년 11월 2일 접수; 2010년 12월 10일 수정본 접수; 2010년 12월 10일 채택)

Self-healing Engineering Materials: I. Organic Materials

Eun Ji Choi, Jing Wang, Ji Hwan Yoon, Sang Eun Shim[†], Ju Ho Yun[‡] and Il Kim*

The WCU Center for Synthetic Polymer Bioconjugate Hybrid Materials, Department of Polymer Science and Engineering,
Pusan National University, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Republic of Korea

[†]Department of Chemical Engineering, Inha University, 253 Yonghyundong, Namgu, Incheon 402-751, Korea

[‡]Environmental Materials & Components R&D Center, Korea Automotive Technology Institute,
74 Youngjung-Ri, Pungse-Myun, Dongnam-Gu, Chonan-Si, Chungnam 330-912, Korea

(Received for review November 2, 2010; Revision received December 10, 2010; Accepted December 10, 2010)

요 약

과학자와 공학자들은 끊임없이 금속, 합금, 고분자, 세라믹 등의 공학재료의 성질을 계속해서 변화하는 사회의 요구에 부응하는 방향으로 개선하여 왔다. 인조 공학재료는 일반적으로 기계적 성질이 우수하여, 자연 재료의 기계적 성질보다 우수한 경우가 많다. 그러나, 이와 같은 공학 재료는 자연계에서 흔히 볼 수 있는 자기치유능력, 즉 고의적인 인간의 접촉을 거치지 않고도 미세 균열을 제거하는 능력이 부족하다. 자연에서 관측할 수 있는 손상관리 패러다임은 여러 가지 종류의 공학재료의 고유 성질을 잘 고려하면 인조 공학재료에서도 성공적으로 재현할 수 있다. 특히 적절한 화학반응과 분자간력을 응용하면 고분자, 아이오노머, 복합체와 같은 유기재료에 적용할 수 있는 다양한 자기치유 방법을 개발할 수 있다.

주제어 : 유기재료, 고분자, 복합재료, 탄성체, 자기치유재료

Abstract : Scientists and engineers have altered the properties of materials such as metals, alloys, polymers, ceramics, and so on, to suit the ever changing needs of our society. Man-made engineering materials generally demonstrate excellent mechanical properties, which often far exceed those of natural materials. However, all such engineering materials lack the ability of self-healing, i.e. the ability to remove or neutralize microcracks without intentional human interaction. The damage management paradigm observed in nature can be reproduced successfully in man-made engineering materials, provided the intrinsic character of the various types of engineering materials is taken into account. Various self-healing protocols that can be applied for the organic materials such as polymers, ionomers and composites can be developed by utilizing suitable chemical reactions and physical intermolecular interactions.

Keywords : Composites, Elastomers, Organic materials, Polymers, Self-healing materials

1. 서 론

구조재료로 사용되는 고분자, 세라믹, 복합재료, 금속 등의 공학재료를 생각하여 보자. 공학재료의 종류에 상관없이 그 재

료를 생산하는 과정에서 막대한 양의 에너지를 사용하며 이산화탄소를 배출하였을 것이다. 수명이 다해 이 공학재료를 파괴하고 새로운 재료로 대체하기 위해서는 또 다시 같은 양의 에너지 소비와 이산화탄소 배출이 예상되며, 그 구조물의 유지, 관리비도 크게 소요된다. 자연에서 흔히 볼 수 있는 것처럼 공학재료에 손상이 발생하였을 때 스스로 치유되는 능력

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ilkim@pusan.ac.kr

을 탑재할 수 있다면 구조 공학재료의 수명을 크게 늘릴 수 있게 될 것이다. 따라서 에너지 소비와 이산화탄소 양을 크게 줄일 수 있고, 구조물의 관리비용을 줄이며, 안전성도 크게 향상시킬 수 있을 것이다. 따라서, 자기치유재료는 미래형 청정소재부품기술의 중심으로 부각될 것으로 예상된다.

공학재료는 가장 오래된 인조 재료이다. 대개 강도, 경도 등의 기계적 성질을 향상시키는 목적으로 발전되어왔고, 지금도 같은 목적으로 발전이 거듭되고 있다. 이와 같은 재료의 성질은 이들이 속한 재료의 분류에 따라 다르다. 금속은 철이나 알루미늄 등과 같은 금속원소들이 규칙적으로 배열하여 결정상태의 구조를 이루고 있는 무기물질이다. 금속의 특징은 높은 열전도도와 전기전도도에 있다. 금속은 불투명하고 매우 광택이 나게 연마할 수 있다. 예외도 있지만 비교적 무겁고 변형이 가능하다. 대부분의 금속이 상온에서 상대적으로 강하고 연성이 있으며, 많은 금속이 고온에서도 좋은 강도를 유지한다.

세라믹은 주기율표상의 비금속원소(예를 들면 산소, 질소, 붕소, 탄소, 규소 등)만으로 이루어져 있거나, 또는 비금속원소와 금속원소로 이루어져 있는 물질을 말한다. 세라믹재료의 특징은 가볍고, 높은 경도와 고온 강도를 가지나, 기계적으로 취성이 있다. 우주왕복선이 대기권으로 재돌입하는 경우 마찰에 의한 왕복선 표면의 온도는 약 1,600 °C 정도이다. 이러한 상황과 같이 고온 구조용 세라믹으로 현재 질화규소, 산화알루미늄, 탄화규소 등의 세라믹이 주목 받고 있다.

고분자는 플라스틱과 같이 주로 탄소와 수소로 결합된 긴 분자사슬들로 이루어진 탄화수소 물질이며, 대개는 비결정성이다. 외력을 가하면 자유자재로 그 형상을 변화시킬 수 있는 성질(열경화성수지와 열가소성수지)을 지니며, 낮은 밀도와 전기 및 열에 대한 절연체로 주목을 받고 있다(예, 회로판과 그 연결단자). 빛을 잘 반사하지 않고 투명하거나 반 투명하다. 기계적 성질, 내열성 등은 금속재료보다 떨어지나 비중이 작고 탄성, 소성, 전기절연특성, 가공성 등은 금속재료보다 우수하다.

고체물질을 크게 유기물질과 무기물질 두 가지로 구분하는 경우도 있다. 재료를 크게 무기재료와 유기재료로 분류하는 경우에는 금속 및 세라믹은 무기재료에, 고분자는 유기재료에 해당하게 된다. 복합재료는 성질이 다른 두 가지 이상의 물질이 거시적으로 결합되어 있는 혼합체로서 혼합된 각각의 독특한 기계적, 물리적, 화학적 성질이 서로 보완적으로 작용함으로써 보다 우수한 특성을 나타내는 재료이다. 구성물질은 기지(matrix) 재료와 강화(reinforcing) 재료로 나뉘며, 기지재료는 강화재를 서로 결합시키고 외부환경으로부터 보호할 뿐만 아니라 복합재료의 기본 형태를 유지하는 기능을 한다. 강화재는 복합재료 내에서 많은 부분의 하중을 전달하고 더욱 향상된 기계적 특성을 갖는 구조로 입자, 위스커(whisker) 또는 연속섬유 형태의 재료가 쓰이며, 기계, 우주항공기, 자동차, 스포츠용품, 전기전자제품, 고층건물, 군수용품 등에 널리 사용된다.

이와 같은 차이에도 불구하고 공학재료는 공통된 하나의 패러다임 즉, ‘손상방지원리(damage prevention principle)’를

따라 개발되어왔다[1]. 각 종류의 재료에서 손상을 효과적으로 늦추도록 하기 위해 적절한 미세 구조가 발전된 것이다. 적절한 설계에 의해 손상을 방지함으로써 수명을 연장시키거나 최소한 일정하도록 하는 목표를 갖고 공학재료는 계속 발전하고 있다. 이는 생물재료의 배경 설계 개념, 즉 ‘손상관리원리(damage management principle)’와 큰 대조를 이룬다. 생물재료에서는 손상이 큰 문제가 되지 않을 수도 있다. 손상이 일어나더라도 후에 자동적으로 손상이 없어지거나 치유가 될 수 있기 때문이다.

자연계의 생물 재료는 오랜 시간을 두고 진화, 복합체의 조성과 가교밀도를 변화시켜 구조와 물폴리지를 변화시켜 유연성, 경도, 강인성 등의 필요한 성질을 발현한다. 또한 자연은 외부의 자극에 자동적으로 감응할 수 있도록 구조는 고도화되고, 적응력은 향상되는 방향으로 진화되고 있다. 예로서 뼈의 구조는 현재 스트레스 상태를 감응할 수 있는 세포를 함유하고 있다. 이 세포는 뼈가 비정상적으로 커지면 파괴될 수도 있다. 더욱이 세포는 지나친 스트레스가 가해져 미세 균열이 형성되는 경우 뼈 구조를 재생할 수도 있다. 따라서, 뼈에는 필요한 곳에 가해지는 국부 스트레스에 대응하여 재료의 형성과 파괴 사이에 평형이 존재한다고 볼 수 있다. 유사하게 피

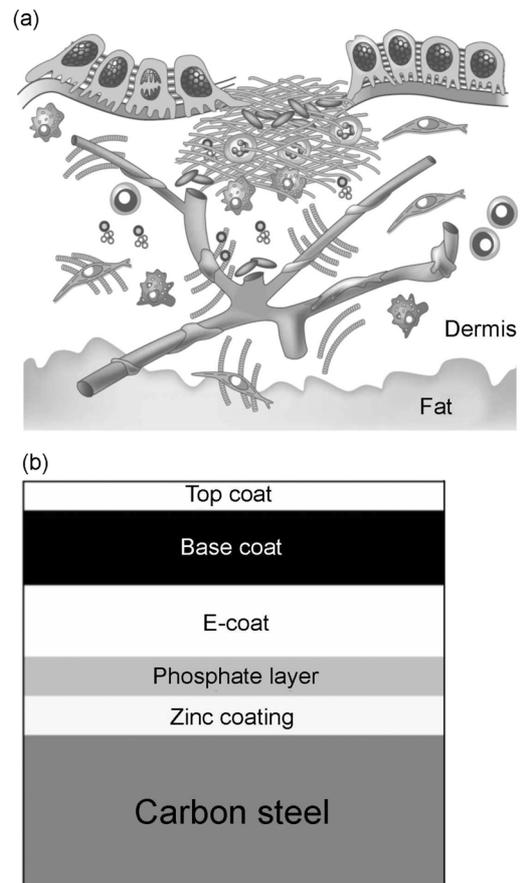


Figure 1. Schematic representation of a cross-section of (a) human skin and (b) an commercial automotive coating showing the difference in morphology and level of complexity in the structure of the material.

부도 용도와 손상에 적절히 대응할 수 있는 구조로 되어 있다. 피부는 여러 조직 층과 세포로 구성되어 있으며, 혈관에 의해 엮여진 망상 구조이다. 복잡한 구조체에서 각 성분의 기능은 잘 조절되어 피부가 접촉에 의해 손상되더라도 지나친 혈액의 유출이나 감염이 일어나지 않도록 빠르게 자기치유 된다.

반면에 인조 공학재료는 일반적으로 생물 재료보다 훨씬 우수한 기계적 성질을 보이지만 환경 변화에 대응하는 능력이 부족하다. 비교를 위해 복잡한 인간 피부의 구조와 일반적인 자동차 코팅 구조를 Figure 1에 나타냈다.

자기치유란 손상된 재료를 어떤 외부의 간섭 없이도 자동적으로 및 자율적으로 치유(회복/수선)하는 능력으로 정의할 수 있다. 자기치유, 자율치유, 자율 수선 등과 같은 다양한 용어를 사용할 수도 있다. 인공 재료에 자기치유 능력을 탑재하더라도 외부의 자극이 가해지지 않으면 자기치유가 일어나지 않는 경우도 있다. 따라서 자기치유는 외부의 자극이 필요 없는 자율 치유법과 외부의 인위적 자극이 가해져야 하는 비자율 치유법이 있다. 본 총설에서는 두 가지 모두를 소개한다. 현재 자기치유는 균열치유를 통해 기계적 강도가 회복되는 것으로 간주하고 있다. 그러나, 균열뿐만 아니라 작은 공극도 치유함으로써 성능을 회복시킬 수 있다. 이를 위해서 적용되는 방법은 각 공학재료의 특성에 따라 달라진다.

모든 치유재료는 파괴형성의 속도가 치유 단계에서 음의 속도를 갖는 공통점이 있다. 대개 치유단계는 손상단계에 가해진 것보다 훨씬 온화한 조건에서 일어난다. 그렇다면 자기치유재료로 가능성을 갖기 위해서 원자수준에서 갖추어야 할 조건을 생각해 보자. 우선, 다른 구조재료와 마찬가지로 합리적인 기계적 성질을 지녀야 한다. 따라서 자기치유재료에서 가장 먼저 고려해야 할 점이 원하는 용도에 적합한 기계적 성질을 갖도록 설계되어야 한다는 점이다. 결과적으로 자기치유재료는 손상방지 원리에 따라 전래의 재료와 비슷하게 설계된다. 예를 들어 자기치유재료 그레이드는 겔보기에 기존의 콘크리트 그레이드와 다를 것이 없으며, 유사한 거동을 보인다. 다만 자기치유재료를 제조하기 위해서는 손상된 부분이 빠르게 없어질 수 있도록 설계되어야 한다. 손상된 부분은 새로운 물질로 채워지며, 이렇게 치유된 부분은 손상 전의 거시적 성질이 유지되어야 의미가 있을 것이다. 따라서 현재의 공학재료와는 달리 자기치유재료에서는 재료를 구성하고 있는 전체 원자의 일부분이 움직일 수 있어야 한다. 이 움직일 수 있는 성분, 즉 치유제는 손상된 부분으로 이동할 수 있어야 하고, 일단 도착하면 손상된 두 면을 함께 접합시키는 역할을 하고 움직이는 성질을 잃어야 한다.

플라스틱/고분자, 도료/코팅, 금속/합금, 세라믹/콘크리트와 같은 서로 다른 재료는 서로 다른 자기치유 메커니즘을 갖고 있다. 자기치유 재료를 설계하는데 적용되는 전략은 다음과 같다[2].

- 치유제의 방출
- 가역적 가교
- 기타 기술: 전기 전도성 유체역학(electrohydrodynamics), 전도성, 형상기억 효과, 나노입자 이송, 동시전착(同時電

着) 등.

본 총설에서는 인공의 공학재료가 자기치유 능력을 갖도록 할 수 있는 위와 같은 방법을 살펴보고자 한다. 각 예에서 기초 재료의 자연적 특징이 바람직한 자기치유 능력을 갖도록 하는 메커니즘을 결정함을 알게 될 것이다.

2. 열경화성 고분자

자기치유를 목적으로 개발된 재료 중 첫 번째 공학재료는 열경화성 고분자이다. 즉, 일리노이대 White et al.[3]의 학제간 연구에 의해 에폭시를 함침시킨 액상 접착제를 사용한 것이 최초이다. 열경화성 에폭시가 기지 재료로 사용되는 이유로 두 가지가 있다. 첫째는 에폭시 고분자는 기계적 성질과 화학적 성질이 우수한 공학용 고분자이고, 둘째는 이 고분자는 점성이 낮은 두 가지 단량체를 혼합, 상온에서 가교시켜 제조할 수 있다. 낮은 가교온도와 원료의 저 점성은 자기치유 재료로 사용하기 적합하다. 액체는 그 자체로 유동성이 있어, 자기치유재료로서 필요한 중요한 조건을 만족시킴을 감지하고, White et al.[3]은 액상 에폭시 고분자 전구체를 깨지기 쉬운 박벽 poly (urea-formaldehyde) 캡슐에 함침시켰다(Figure 2). 손상이 발생하면 이 액상 치유제가 표면장력에 의해 손상 표면으로 흘러 들어 에폭시 전구체와 함께 함침시켜 두었던 촉매와 접촉, 가교가 진행되게 된다(Figure 3). 촉매는 치유를 위한 가교 반응을 활성화시키며, 흘러 든 액상 치유제의 양이 파손된 두 면을 메우기에 충분한 양이라면 원래 재료가 보였던 기계적 성질과 유사한 거동을 보일 수 있도록 치유되게 된다.

일리노이대의 Brown et al.[4-8]은 이 분야에서 가장 활발히 연구한 일리노이대의 연구팀이며, 일회 파손이 일어난 경우 치유 효율이 90%에 이르도록 개선하였고, 치유 후 피로 부하가 가해졌을 때 수명이 크게 개선되었다. 요소수지(urea-formaldehyde) 미세캡슐에 다이사이클로펜타디엔(dicyclopentadiene; DCPD)과 Grubbs의 루테늄 촉매(Figure 4)를 함침시킨 후 기지 에폭시에 도입, 자기치유 고분자 복합체를 제조하였

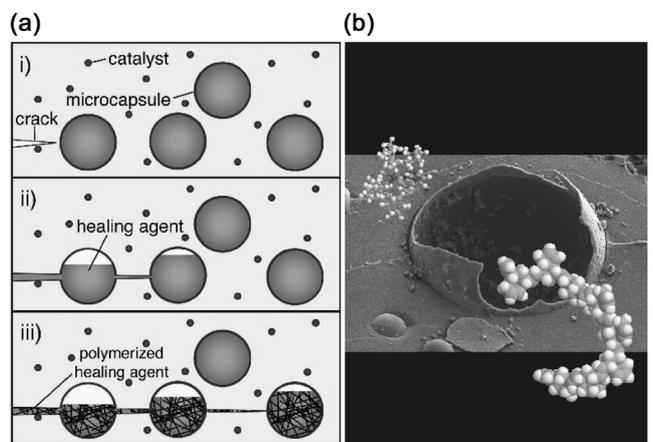


Figure 2. Schematic representation of self-healing methodology. (a) Basic method of the microcapsule approach, (b) cartoon showing ruptured microcapsule.

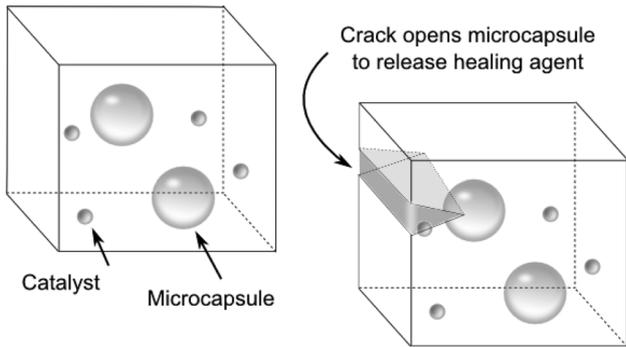


Figure 3. Schematic summary showing the release of healing agent encapsulated in microcapsules.

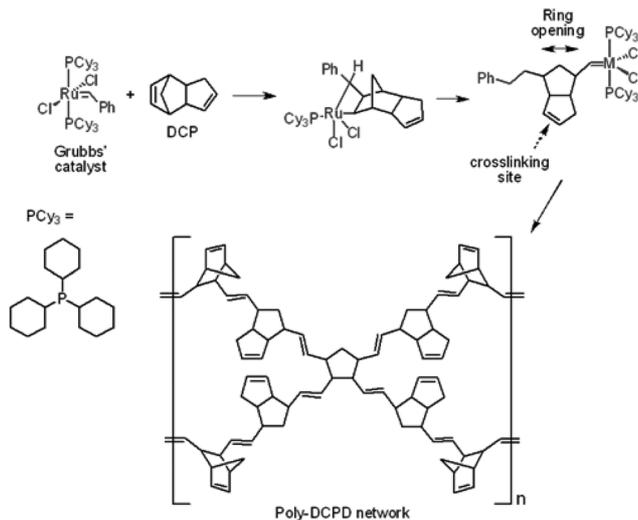


Figure 4. Ring opening metathesis polymerization of DCPD by using Grubbs' Ru catalyst and the resulting poly-DCPD network.

다. 이 복합체의 파괴 인성치와 치유 효과를 조사한 결과 에폭시에 함유된 미세 캡슐의 크기와 농도에 따라 크게 달라짐을 밝혀냈다(Figure 5). 이와 같이 설계된 자기치유 재료는 피로에 의한 균열 성장이 크게 줄어, 피로 수명이 증가하였다. 이는 함침된 미세캡슐과 캡슐이 파괴되어 흘러나온 중합 가능 유체와 촉매(Figure 4)의 유출로 인한 강화 메커니즘에 기인한 것이다.

최근에 Mookhoek et al.[9]은 같은 캡슐화 개념으로 다른 고분자를 사용, 파손된 부위의 박층의 치유를 위해 액체 함유 캡슐이 소비되는 정량적인 증거를 상 대조 이미징 기술의 3 차원 미세단층촬영연구를 통해 수집하였다. 치유된 파단면 주위 층 이미지를 Figure 6에 나타냈다. 이 그림을 통해 몇 가지 중요한 문제점을 지적할 필요가 있다. 치유는 단 한번만 일어나며, 치유제가 유출되어 가교가 일어나면, 그 부위에 치유제 부족 현상이 나타난다. 치유제 함유 캡슐 벽의 특징으로 인하여 장거리의 이동이 불가하여, 미세캡슐의 크기보다 멀리 떨어진 곳으로의 이동할 수 없다. 일리노이대에서 개발한 방법에서 강도와 경도를 유지하는 기지 재료의 기능기와 유

동성 및 반응성을 갖춘 치유제의 기능기는 근본적으로 분리되어있다. 분리되어 있지 않으면 쉽게 반응이 진행되어 가교도가 큰 고경도의 에폭시 고분자를 형성하며, 이 고분자 사슬 혹은 사슬을 포함하는 부분이 먼 거리로 확산되지 못한다.

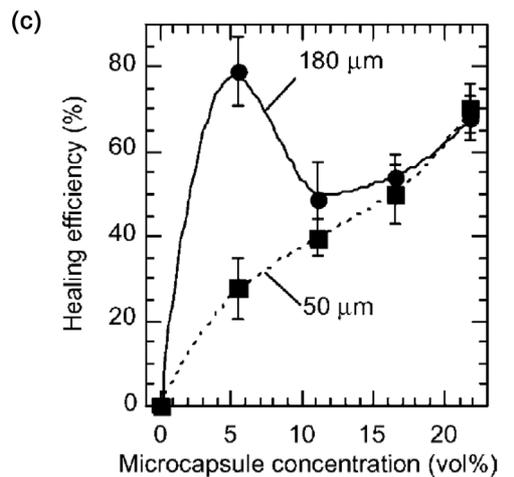
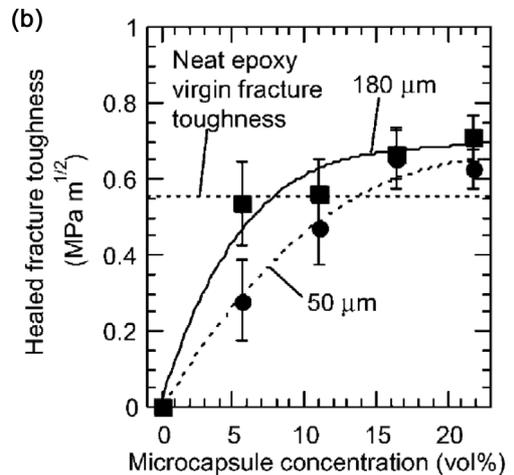
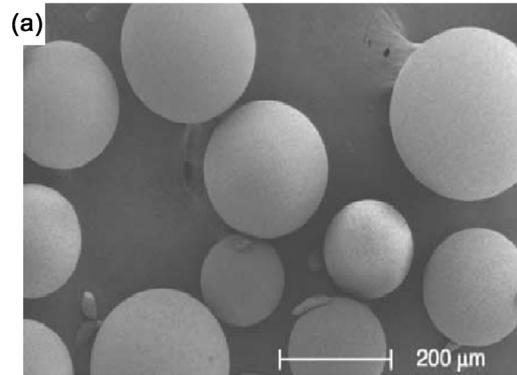


Figure 5. Effect of microcapsule concentration on the healing efficiency: (a) urea-formaldehyde microcapsules containing DCPD prepared by emulsion insitu microencapsulation, and the influence of microcapsule concentration on self-healing behavior; (b) healed fracture toughness; (c) healing efficiency as a function of concentration for 50 and 180 μm diameter microcapsules, measured 24 h after virgin fracture [9].

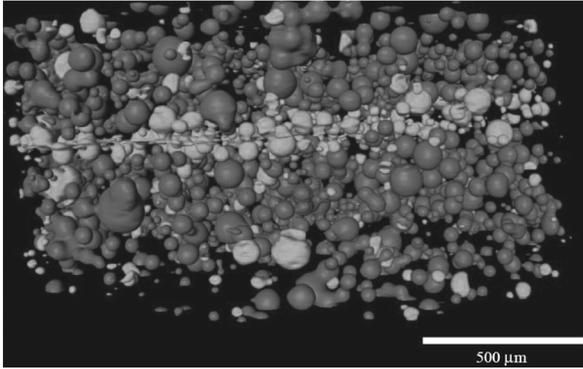


Figure 6. Three-dimensional X-ray microtomographic reconstruction of the depletion of the capsules in the immediate vicinity of the crack. Purple coloured capsules still contain the original liquid healing agent. Green-coloured capsules are depleted [9].

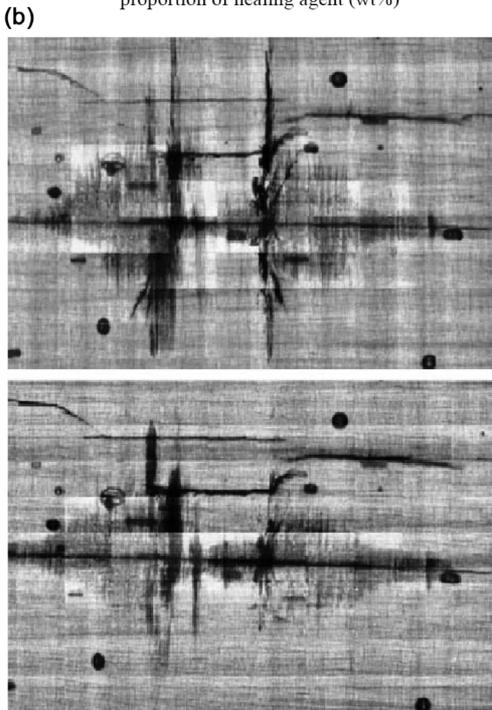
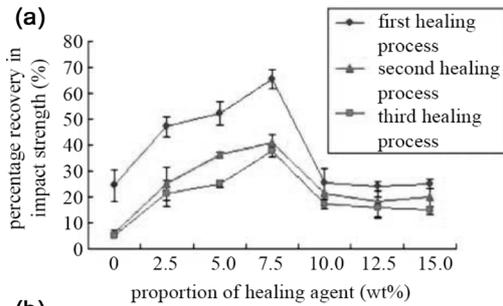


Figure 7. The percentage recovery in Charpy impact strength (RE) as a function of the healing agent concentration from 0 to 15% by weight. Each sample has been subjected to three impact/heal cycles (the healing conditions were 6 h at 130 °C) as shown (a) and optical micrographs of a glass fibre composite subjected to two impact and heal cycles showing the closure of damage in a healable matrix composite (top) non-healed and (bottom) after healing (b) [11].

열경화성 고분자의 치유를 위해 순수한 고상법이 Hayes et al.[10,11]에 의해 개발되었다. 이 방법에서는 열경화성 에폭시에 선형 고분자를 용해시켰다. 에폭시와 비슷한 용해도 인자를 보이는 선형고분자를 세심하게 선택하면 이 고분자는 reptation 메커니즘(reptation mechanism)에 의해 이동하며, 두 파단면이 접촉되면 계면에서 분자적 접착이 진행되게 되어 성질이 회복된다. 이 치유과정에서는 선형 고분자의 유동성을 증가시켜, 의미가 있는 시간 내에 치유를 진행시키기 위해서는 가열이 필요한 단점이 있다. 또한 파단 표면이 거칠면 파단면을 충분히 가깝게 유지하기 위해서는 직각방면으로의 힘이 가해져야 한다. 비스페놀 A의 다이글리시딜에테르(diglycidyl ether)를 지지 고분자로, 선형의 에피클로로히드린-비스페놀 A 공중합체(epichlorohydrin-co-bisphenol A) 7.5 wt%를 확산제로 사용, 140 °C로 가열 치유하면, 치유 후 원재료가 갖는 초기 변형에너지의 65%가 회복된다. 액상 치유제 캡슐화 방법에 비해 치유 주기 당 회복 정도가 낮으나, 동일 부위에 반복해서 치유과정이 진행되는 장점이 있다(Figure 7).

수산기로 말단 치환된 폴리디메틸실록산(HOPDMS)과 폴리디에톡시실록산(PDES)을 주석 촉매 하에서 중축합하여 제조한 고분자에 기초한 새로운 자기치유 고분자도 최근 발표되었다[12]. 고분자 복합체의 치유효율을 알아보기 위해 신 고분자와 자기치유 고분자의 파괴인성치를 조성과 치유온도에 따라 조사하였다. 폴리디메틸실록산 미세캡슐과 촉매로 구성

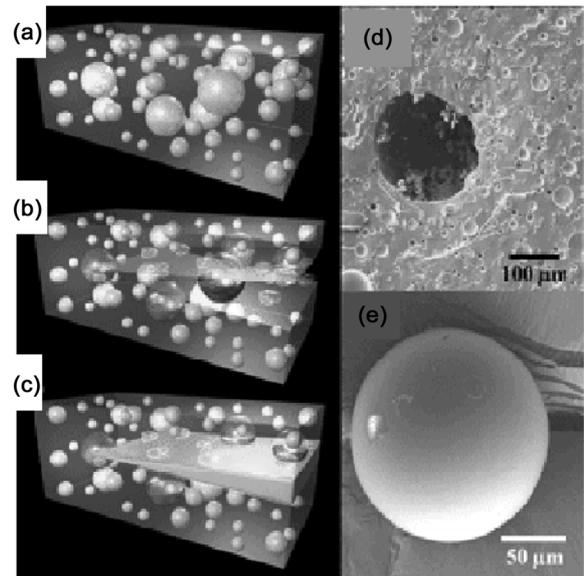


Figure 8. Schematic of self-healing process: (a) self-healing composite consisting of microencapsulated catalyst (yellow) and phase-separated healing-agent droplets (white) dispersed in a matrix (green); (b) crack propagating into the matrix releasing catalyst and healing agent into the crack plane; (c) a crack healed by polymerized PDMS (crack width exaggerated). Scanning electron microscopy (SEM) images of (d) the fracture surface, showing an empty microcapsule and voids left by the phase-separated healing agent, and (e) a representative microcapsule showing its smooth, uniform surface [12].

된 미세캡슐 치유제를 함침시킴으로써 낮은 온도에서도 우수한 치유 효율을 보였다. 이 계는 종래의 치유법에 비해 여러 가지 장점을 보였다(Figure 8). (1) 치유에 관여하는 화학이 습기 하에서도 안정하고, (2) 100 °C 이상의 고온에서도 화학이 안정하여, 고온 열경화성 계에도 적용할 수 있으며, (3) 계에 사용하는 화합물은 현재 널리 사용되는 것들로 싸게 구입할 수 있고, (4) 치유제를 기지 고분자와 단순히 혼합하는 치유제의 상분리 개념 도입으로 공정이 단순하다. 이와 같은 성과는 자기치유를 고분자 복합체는 물론 악조건에서 사용되는 코팅 및 필름 등에 적용할 수 있는 길을 열었다 할 수 있다.

3. 열가소성 고분자

열가소성 고분자의 경우 유리전이온도와 용융점 사이의 온도에서 자기치유재료가 어느 정도의 유동성을 보이기 때문에 유리한 면이 있다. 그러나, 분자적 유동성으로 인하여 원치 않은 강도, 경도 등 기계적 성질의 손실을 피할 수 없고, 제품의 치수가 변하는 것을 막을 수 없다. 현재까지 개발된 방법은 크게 4가지로 분류할 수 있다. 첫 번째 방법은 Mookhoek et al.[13]이 개발한 방법으로 용매 캡슐화법이다. 이 방법은 앞서 설명한 일리노이대학에서 개발한 방법과 유사하게 파손이 일어나면 비반응성 용매가 세어 나와 판단 표면에 흘러든다. 증기압이 낮은 용매를 사용할 경우 용매는 증발되지 않고 고분자 속으로 흘러들어 고분자를 국부적으로 팽윤 시킨다(Figure 9). 이 과정이 판단 양면에서 일어나기 때문에 두 면을 기계적으로 접촉시키면 파손된 부분이 치유된다. 용매와 접촉되면 유리전이온도가 현격하게 낮아져, 약간 팽윤된 층에 있는 고분자는 온도를 가하지 않아도 유동성을 가지게 된다. 고분자

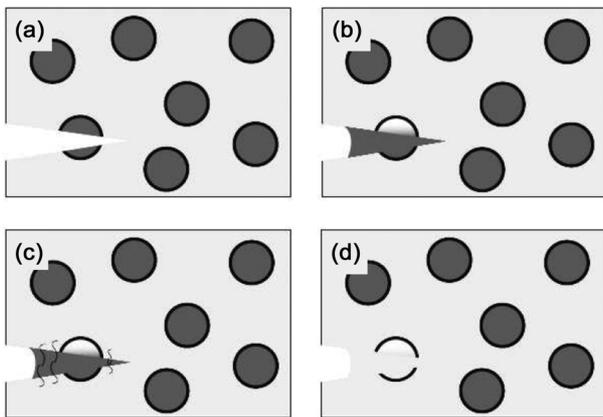


Figure 9. Schematic illustration of the healing procedure of thermoplastic polymers: (a) when fracture or cracking of the matrix occurs, some of the embedded capsules inside the system will rupture; (b) upon rupture of the capsules their liquid content flows into the crack area; (c) the deployed solvent will slowly dissolve/swell the (uncross-linked) surrounding matrix material which it has come in contact with; (d) the mobilised polymer chains then bridge the two interfaces and reentangle and heal the inside of the crack with non-foreign material when the solvent is removed [13].

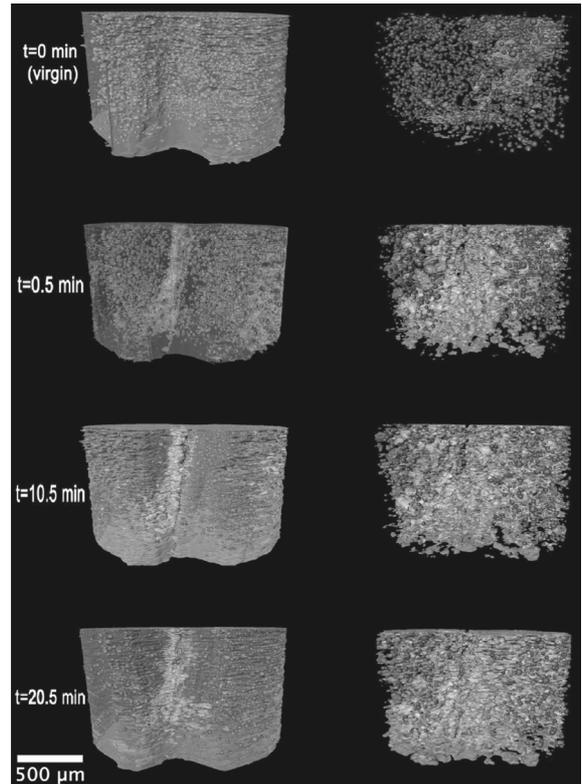


Figure 10. Evolution of the matrix solvent absorption after crack introduction for a 15 wt% ca. 45 μm bromobenzene encapsulated in urea-formaldehyde microcapsule [UF(BB)] PMMA-PS system [13].

랩테이션(reputation)에 의해 판단된 계면을 가로질러 많은 수의 분자에서 시간을 두고 재얽힘(re-entanglement)이 일어나 판단면이 회복되게 된다(Figure 10).

두 번째로 정전기적 인력과 온도를 조합하여 고분자를 치유하는 방법이 있다. 이 방법은 Surlyn 8920과 같은 특정 아이오노머에 탄도 충격이 가해지는 경우 유효하다. 듀폰에서 생산되는 Surlyn® 8920 열가소성 수지(E-0.054MAA-0.6Na)는 첨단 ethylene/methacrylic acid (E/MAA) 공중합체로 MAA 산기가 나트륨이온으로 일부 중화되어 있는 구조이다(Figure 11). 아이오노머는 중합 과정에서 산을 일부 중화시켜 20~30 mol%의 이온을 함유하는 열가소성 고분자이며, 고분자 내에 함유되어 있다. 아이오노머는 고분자 기지에서 이온성 집합체를 형성하기 때문에 여러 가지 재미있는 기계적 성질을 나타낸다. 이온성 집합체는 고분자에 있는 카르복시 음이온과 중성화 양이온의 정전기적 인력으로 인하여 형성되며, 이 이온 집합체는 고분자 주쇄에 있어 고분자 사슬 사이에서 가역적 가교 역할을 한다.

유동성과 기계적 성질은 양이온의 양, 크기, 전하에 따라 크게 달라지며, 노화에 의해서도 크게 달라진다. 5.4 mol%의 MAA를 함유하는 Surlyn® 8920이 상온 노화시간에 따라 구조가 어떻게 변하며, 이것이 상온 이상의 온도에서 점탄성에 미치는 영향이 어떤가를 Figure 12를 살펴보면 알 수 있다. 30일 동안 상온 노화시킨 시료의 시차주사열량분석(DSC) 곡선은

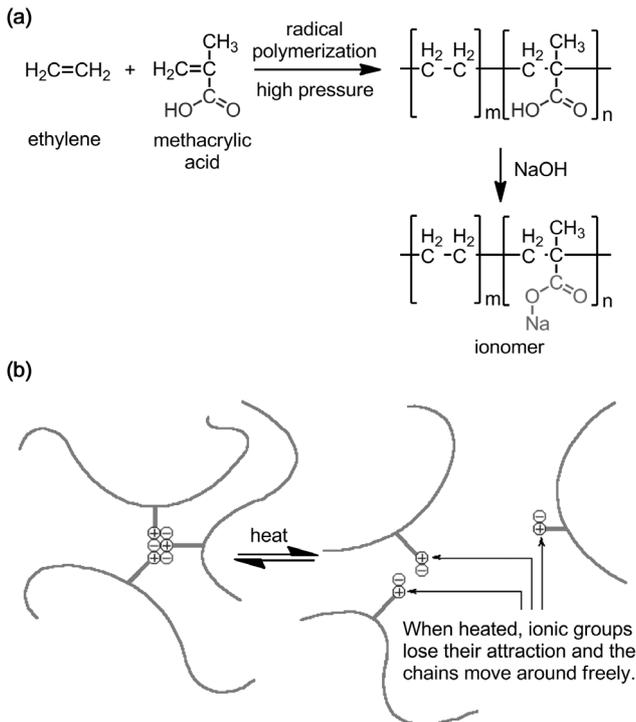


Figure 11. Preparation of ethylene/methacrylic acid ionomer (a) and its thermally reversible behavior (b).

T_{m1} 이 85 °C에서 나타나며, 일차 결정의 용융에 의한 것이고, T_{m2} 가 85 °C에서 나타나는데, 이는 이차 결정의 용융에 의한 것이다[14]. T_{m2} 는 용융물을 냉각시킨 후 바로 측정한 시료에서는 나타나지 않는다. Figure 12(b)의 냉각 과정에서 측정된 결정화 곡선에서 보이는 50 °C의 피크는 일차 결정 형성의 증거이다. 일차 결정의 증거는 두 번째 승온 사이클에서 나타나는 용융온도(T_{m1})로도 확인할 수 있다. Surlyn® 8920은 본질적으로 불균일 구조로 되어 있다[14]. 용융물을 냉각시키면 두꺼운 일차 결정이 형성되며($T_{m1} = 85$ °C), 아이오노머의 벌크(bulk) 탄성율을 결정한다. 고분자의 비정질 영역에서 MMA 중화물은 이온성 집합체로 된 이온이 풍부한 영역을 형성한다. 이 부분은 고온에서도 안정하며, 고분자 이온이 없는 비정질 영역에 있는 고분자 사슬에 비교하면 사슬의 유동성이 크게 떨어진다. 이온성 집합체는 일차 결정이 형성되는 과정에서 폴리에틸렌 부분의 유동을 방해한다. 결과적으로 폴리에틸렌이 있는 일부 부분은 일차 결정이 형성된 후에도 비정질로 남게 되며, 상온에서 오랫동안 노화시키면 이 비정질 영역이 결정화되어 얇은 2차 결정을 형성하게 된다(Figure 13). 이 이차 결정은 아이오노머의 구조적 이완에서 중요한 역할을 하며, 비정질 영역의 탄성을 향상시킨다. 따라서, 아이오노머의 불균일 구조는 일차 결정, 이차 결정, 유동성이 제한된 부분으로 둘러싸인 이온성 집합체, 이온이 없는 비정질 등 4가지로 구성되어 있다고 할 수 있다. 이와 같은 특징을 갖는 4 mm 두께의 아이오노머 재료에 초음속 충알을 이용 9 mm까지의 구멍을 낼 수 있다(Figure 14). 비슷한 물성을 갖는 일반 고분자에도 유사 실험을 행한 결과 같은 크기의 구멍을

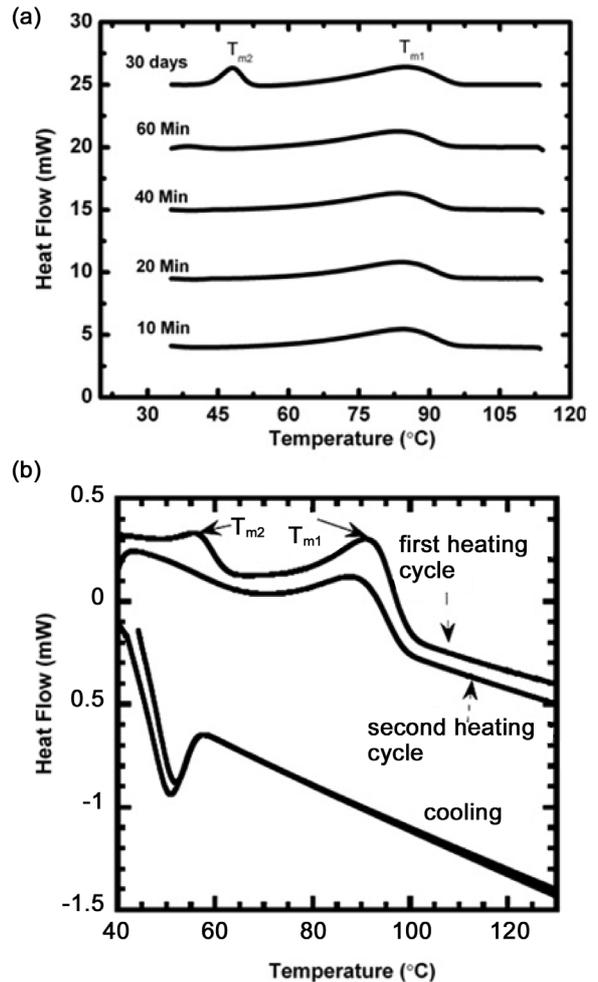


Figure 12. DSC spectra of Surlyn as a function of relaxation (aging) time (a) and the first scan corresponds to the sample aged for 30 days at room temperature (b). Others were run after cooling from the melt and after waiting at room temperature for certain time, as indicated in the figure, DSC spectra of Surlyn: heating and cooling cycle (b). The first heating cycle corresponds to a fully relaxed sample at room temperature. The second cycle is followed immediately after the first cycle [13].

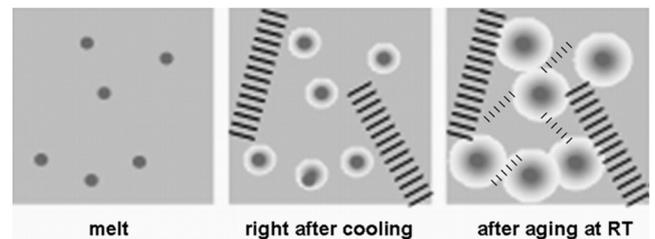


Figure 13. Illustration of structural changes in the ionomer as a function of aging at RT after cooling from the melt. In the melt, the ionic aggregates are present. Right after cooling from the melt, primary crystals are present and the region with restricted mobility around the ionic aggregate is small. The effective size of such restricted mobility region grows after short aging time at RT. Secondary crystals will form after aging at RT.

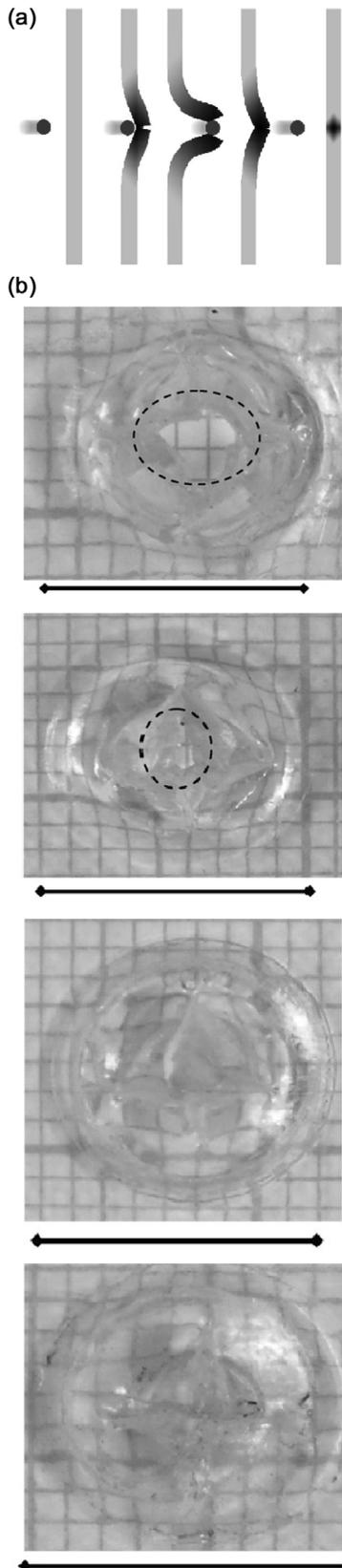


Figure 14. Schematic representation of the self-healing process during high-energy impact (a) and impacted ionomer samples showing the effect of the disk after impact at 1 m/min disk at increasing disk temperature (b). The hole closure is clearly apparent as temperature increases from 47 to 142 °C [15].

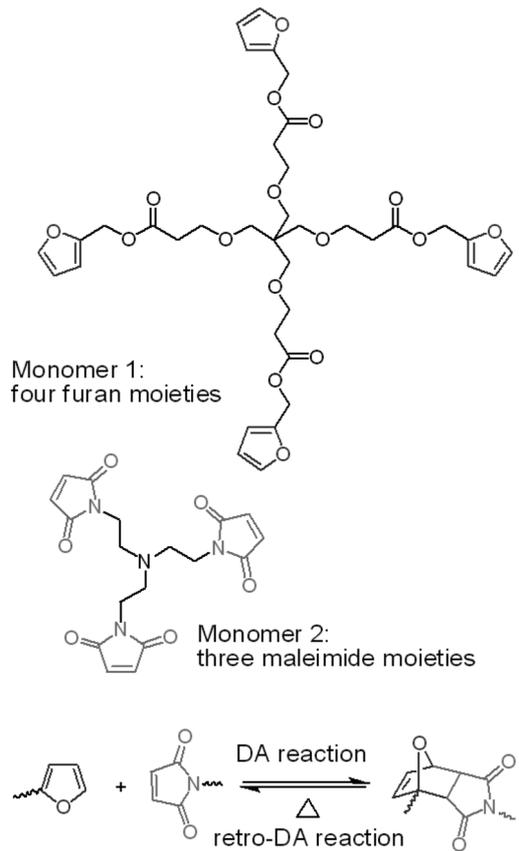


Figure 15. A thermally reversible DA cycloaddition of a multi-diene (multi-furan, F) and multidienophile (multi-maleimide, M) for the preparation of a polymeric material.

만들 수 있었다. 연속된 수차례의 quasi-static pull-through 연구를 여러 온도에서 행한 결과 아이오노머 고분자에서 일어나는 자기치유과정을 확인할 수 있었다[15,16].

세 번째 방법으로 열가소성 고분자에 자기치유성을 부가하는 보다 화학적인 방법이 있는데, 열적 가역성을 갖는 가교기를 고분자 주사슬이나 가지에 결합시키는 방법이다. 이와 같은 열가역성 가교는 고분자에 기계적 하중을 가하면 깨지지만, 온도를 올리면 다시 회복된다. 두 가지 종류의 가역성 화학 가교방법이 특히 유효한데, Diels-Alder (DA) 및 역 Diels-Alder (RDA) 반응에 기초한 고분자와 네다리 수소결합을 가진 고분자가 그것이다(Figure 15).

Wudl et al.[17,18]은 DA-RDA 전략을 이용 처음으로 열적 자기치유능력을 갖는 고분자를 설계하였다. 다가 퓨린과 말레이미드 기초 단량체를 이용, 가교도가 큰 고분자 네트워크를 만들었다. 이 고분자에 가열/냉각을 반복하여 구조적 변화를 고상 ¹³C NMR 분광분석기를 이용하여 파악한 결과 RDA 반응이 약 120 °C에서 일어남을 알아냈다(Figure 16). 고분자 시료에 스트레스를 주어 파단이 일어나게 한 후 90~120 °C로 가열한 후 냉각시키면 치유가 일어남을 알아냈다. 치유된 고분자는 원래 고분자 강도의 57%를 유지하였으나, 후에 고분자를 더욱 세련되게 변성시켜 치유 효율과 치유된 부분의 성질을 개선시킬 수 있었다. 따라서, DA-RDA 원리는 자기치유고분

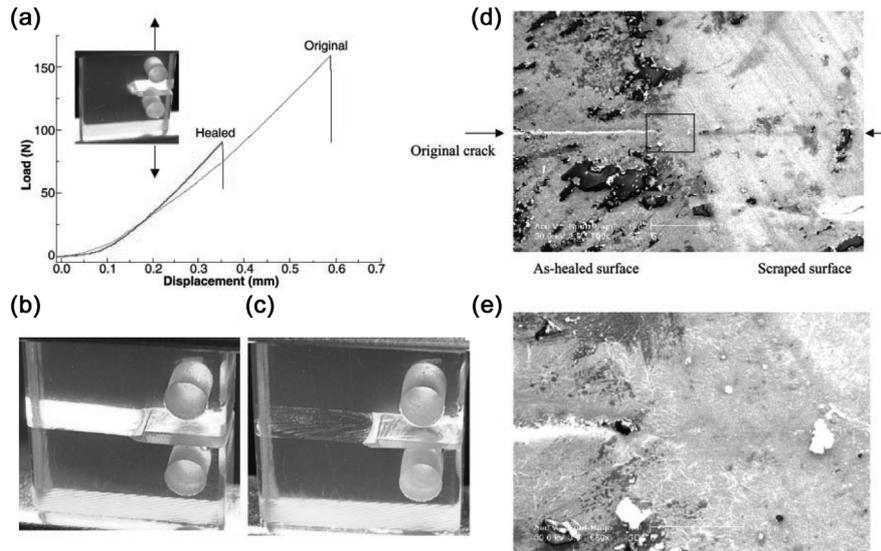


Figure 16. Mending efficiency of polymer in Figure 15. (a) Mending efficiency obtained by fracture toughness testing of compact tension test specimens. Values for the original and healed fracture toughness were determined by the propagation of the starter crack along the middle plane of the specimen at the critical load. (b) Image of a broken specimen before thermal treatment. (c) Image of the specimen after thermal treatment. (d) SEM image of the surface of a healed sample: the left side is the as-healed surface and the right side is the scraped surface. (e) Enlarged image of the boxed area in (d) [17].

자를 제조하기 위한 간단하면서도 효율적인 방법임이 입증되었다. 이 방법의 단점은 많은 용도에서 너무 낮은(120 °C 이하) 재료의 작업 온도이며, 단량체의 합성을 위해 비용과 시간이 많이 소요되어 대량생산에는 문제가 있다는 점이다.

네 번째 방법으로 초분자 고분자를 이용하는 방법이 있다. Meijer et al.[19]은 네자리 수소결합 단위의 방향성과 협력효과를 잘 조합시켜 기계적 강도를 유지하면서도 자기치유성을 가미한 초분자 고분자를 소개했다. 즉, 2-ureido-4-pyrimidone (UPy) 말단기를 사용하여 고분자를 제조하였다(Figure 17). UPy는 자기보완 DDAA(공여체-공여체-수용체-수용체) 수소결합에 의해 함께 붙들어 매는 이량체를 형성한다. 두 개 혹은 세 개의 접합점을 함유하는 고분자는 각각 선형과 가교 고분자를 형성한다. 이량화반응 속도 상수가 크기 때문에 중

합도도 높다. 이와 같이 형성된 네트워크는 약 90 °C 이상에서 해리되고, 용융되어, 열가소성 탄성체처럼 거동한다. 최근 Cordier et al.[20]은 이와 같은 방법에 의해 자기치유 고무를 개발하기도 하였다.

4. 복합재료

강화섬유 복합재료는 섬유와 고분자 기지가 적절한 함량으로 되어 있어 자기치유재료로서 특히 가능성이 있다. 중공 장섬유는 액상 치유제를 장거리 이동시키거나, 많은 양의 치유제를 손상 부위에 전달하는데 훌륭한 기회를 제공할 수도 있다. 따라서, 강화섬유 복합재료는 합성 자기치유재료로서는 드물게 관다발 조직을 갖는 생물 재료와 가장 가까운 유사성을 보인다고 할 수 있다. 이 개념은 Dry[21-23]에 의해 처음으로 소개되었으며 중공 유리 섬유에 에폭시 수지를 채워 콘크리트와 복합재료를 만들었다(Figure 18).

복합체 라미네이트에 함입된 공극 유리섬유를 사용하는 계는 Bleay et al.[24]이 선구적 역할을 하였다. 이들은 상업 공극 섬유(Figure 19(a))를 라미네이트에 함침시켜 복합체 라미네이트를 제조함으로써, 이 공극 섬유가 자기치유재료의 역할을 한다. 공극 섬유를 사용한 자기치유 개념은 섬유가 주위의 강화섬유의 배향과 어울리게 위치할 수 있다는 것이 가장 중요한 장점이다. 프와송비 효과를 최소화 할 수 있기 때문이다. 섬유를 쌓는 과정에서 어느 부분에도 위치시킬 수 있어 특정 파단 위협으로부터 대처할 수 있으며(Figure 19(b)-(d)), 해당 재료가 사용되는 환경, 복합재료의 제조공정에 따라 서로 다른 종류의 치유용 수지를 사용할 수 있다. 따라서 서로 다른 치유 활성화 방법을 사용할 수 있으며, 무엇보다도 많은 양의 치유제를 탑재할 수 있다.

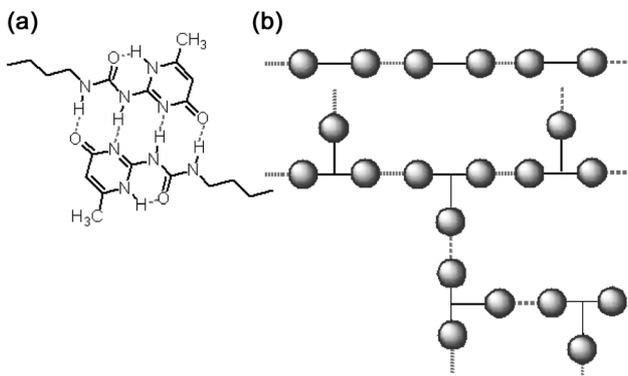


Figure 17. Structure of 2-butylureido-6-methyl pyrimidone (a) and schematic representation of reversible polymer architectures obtained from bifunctional and trifunctional pyrimidone derivatives, respectively (b) [19].

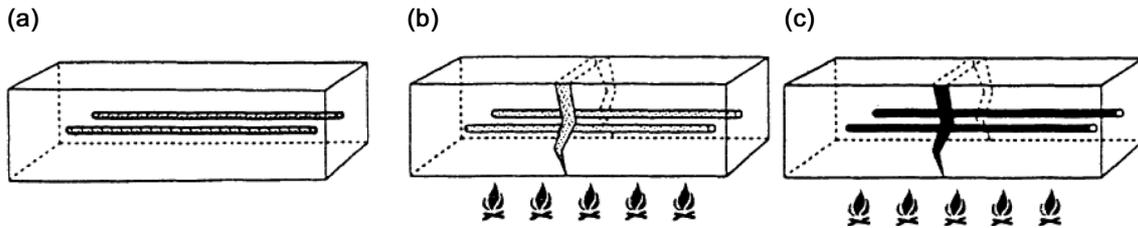


Figure 18. Design for timed release of polymerizable chemicals to repair cracks and fill pores by melting of the coating on porous fibers. a. Fibers coated with wax and filled with MMA; b. wax coating melted with heating MMA released from fibers into crack; c. MMA polymerized during second heating, closing previous cracks.

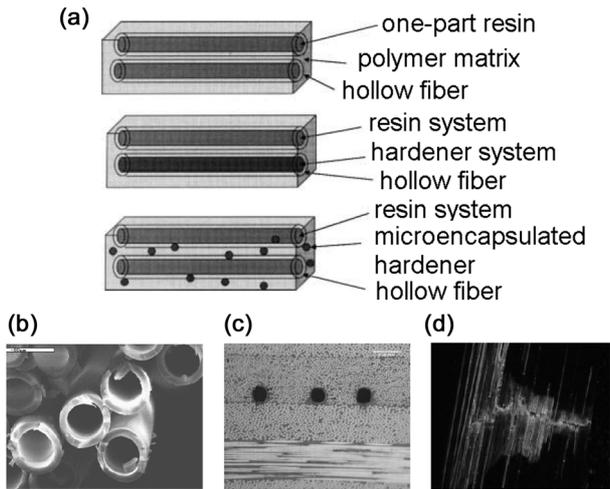


Figure 19. Schematic of different hollow fibre self-healing approaches (a); hollow glass fibres (b); hollow glass fibres embedded in carbon fibre reinforced composite laminate (c); damage visual enhancement in composite laminate by the bleeding action of a fluorescent dye from hollow glass fibres (d) [24].

Dry와 Bleay가 도입한 개념은 Trask et al.[25-27]에 의해 더욱 개선되어 고성능 탄소섬유-에폭시 복합체를 제조하였다. 직경이 10 mm인 탄소 섬유 일부의 외경이 60 mm인 중공 유리 섬유로 대체하였다(Figure 20). 유리섬유의 공극률은 약 50%이다. 프리프레그(수지침투 가공재) 제조과정에서 유리섬유를 탄소섬유와 혼합하였다. 탄소섬유로만 이루어진 프리프레그와 탄소섬유-유리섬유 프리프레그를 잘 조합하여 458개 내부 격자로 이루어진 유리섬유가 있는 유사등방성 라미네이트를 제조하여, 내충격성을 시험하기 위해 볼 자국을 내는 방법을 이용, 측면 부하를 가하는 시험을 행하였다. 볼 자국이 가해

지기 전후의 굴곡강도를 측정하고, 치유가 된 후의 값과 비교하였다(Table 1). 탄소섬유로만 이루어진 복합체의 결과를 대조군으로 하여 비교하면 Table 2에 나타난 값은 자기치유 공학재료가 보이는 전형적인 몇가지 특징을 보임을 알 수 있다. (i) 자기치유재료의 초기 강도는 일반 그레이드에 비해 낮다. 이는 재료의 일부를 강도에 기여를 할 수 없는 액상의 자기치유재료로 치환하였기 때문에 예상할 수 있는 결과라 할 수 있다. van der Zwaag et al.[28]이 지적하였듯이 이와 같은 강도의 저하가 안전성을 해치는 범위가 아니라면 별로 문제될 것이 없으나, 재료의 설계 과정에서 이 점을 감안하여야 할 것이다. (ii) 충격이 가해진 후 치유된 재료와 원래 재료와의 강도와는 차이가 있다(Figure 21). 이와 같은 경향도 함침된 취약 상이 손상 부위를 메우거나 연결시키기 위해 이동된 결과이므로 놀랄 일이 아니다. (iii) 치유제 함유 그레이드와 일반 그레이드를 비교하면 파손이 일어난 후 기계적 강도에서 큰 차이를 보인다. 물론 전자가 훨씬 높은 상대적 강도를 보인다.

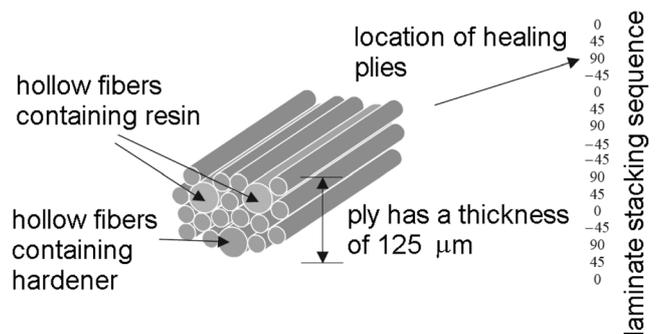


Figure 20. Location of resin and hardener self-healing filaments intermingled within an E-glass ply in the 16-ply stacking sequence of the composite laminate.

Table 1. Summary of flexural strength and healing efficacy for glass fibre reinforced plastics

| Specimen description | Flexural strength (MPa) | Percentage of retained strength |
|---|-------------------------|---------------------------------|
| Control laminate: no damage | 668 | 100 |
| Self-healing laminate: no damage | 559 | 84 |
| Control laminate: damaged (2500 N peak load) | 479 | 72 |
| Self-healing laminate: damaged, no repair | 494 | 74 |
| Self-healing laminate: damaged C2 hours at 100 °C | 578 | 87 |

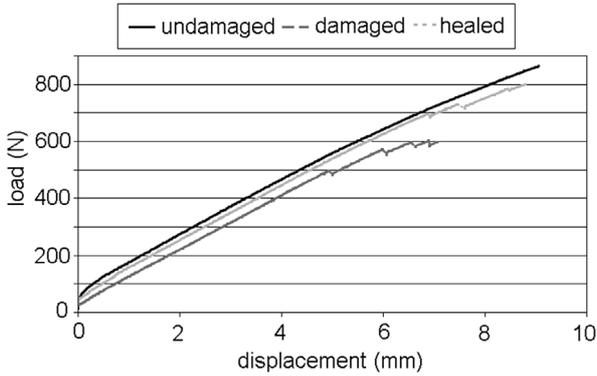


Figure 21. Comparative load-displacement curves under four-point bend for undamaged, damaged and healed for 70 m spaced hollow glass fiber [27].

자기치유 복합체 분야는 이제 걸음마 단계에 있다고 해도 과언은 아니지만 치유제 함침법을 더욱 개선하면 다른 공학 재료보다 부가가치가 훨씬 큰 재료를 탄생시킬 수 있음을 감안하면 상업적인 의미를 갖는 다양한 자기치유 복합재료의 탄생도 멀지 않아 보인다.

5. 맺음말

과학자와 공학자들은 끊임없이 금속, 합금, 고분자, 세라믹 등의 공학재료의 성질을 계속해서 변화하는 사회의 요구에 부응하는 방향으로 개선하여 왔다. 특히 21세기에 접어들면서 균열이 발생되지 않고 오랫동안 사용할 수 있는 첨단재료

에 대한 중요성이 크게 강조되고 있다. 안전성이 높고, 수명이 길며, 사후 관리가 필요 없거나 관리비가 극히 적은 재료를 개발하는 것은 재료과학자가 해결하여야 하는 중요한 과제이다. 한 눈에 보기에도 자기치유재료는 가장 훌륭한 대안이 될 수 있음을 알 수 있다.

자연이 보여주는 미세 구조는 매우 다양하며, 이 미세구조체는 다양한 고유의 자기치유 메커니즘을 보인다. 인조 공학 재료에서 이 메커니즘을 직접적 방법으로 복제하는 것은 현명하지 않은 생각이다. 재료에 관계없이 공학재료에서는 손상이 발생했을 때 재료에 함침된 치유제를 얼마나 빠르고 효과적으로 손상부분에 이송, 치유를 진행시킬 수 있는지가 가장 중요한 문제이다. Table 2에 마이크로캡슐에 기초한 자기치유재료가 그 성능을 발휘, 상업적 가치가 있기 위한 조건을 정리하였다. 이와 같은 조건은 특히 고분자를 중심으로 하는 유기계 자기치유재료에 중요하다. 이 외에도 본 총설에서 설명하였듯이 공학 재료는 고유의 특성이 있으며, 이와 같은 재료에서 자기치유 거동을 설계하는 데 있어서 고유의 성질을 세심하게 고려하여야 한다. 자기치유 능력을 갖는 공학재료에 대한 연구가 10여 년에 불과하다는 점을 감안하면 놀랍게도 광범위한 계들이 확인된 셈이다. 과학적, 기술적, 경제적 중요성을 감안하면 향후 새로운 계들이 속속 등장할 것이며, 상업적으로 사용 가능하게 될 날도 머지않아 보인다.

감사

이 연구는 지식경제부 지원 소재원천기술개발사업(10037176)

Table 2. Important factors for developing microencapsule-based self-healing materials

| Parameters | Influencing factors |
|----------------|--|
| Microcapsule | Healing agent must be inert to the polymer shell |
| | Longer self life of the capsules |
| | Compatibility with the dispersion polymer medium |
| | Weak shell wall to enhance rupture |
| | Proximity to catalyst |
| Monomer | Strong interfacial attraction between polymer matrix and capsule shell wall to promote shell rupture |
| | Low viscous monomer to flow to the crack upon capillary action |
| | Less volatility to allow sufficient time for polymerization |
| Polymerization | Should be fast |
| | Stress relaxation and no cure induced shrinkage |
| | Room temperature polymerization |
| Catalysts | Dissolve in monomer |
| | No agglomeration with the matrix polymer |
| Coatings | Incorporation of microcapsules should have very less influence on physicomechanical properties of the matrix |
| | Coating thickness must be larger than the microcapsule size |
| | No clustering of catalysts or microcapsules in the matrix polymer |
| Healing | Less expensive manufacturing process |
| | Must be faster |
| | Multiple |

과 세계적 연구중심대학 육성사업(No. R32-2008-000-10174-0)의 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참고문헌

- Martin D. Hager, M. D., Greil, P., Leyens, C., van der Zwaag, S., and Schubert, U. S., "Self Healing Materials," *Adv. Mater.*, Article first published online: 13 SEP 2010, DOI: 10.1002/adma.201003036.
- Ghosh, S. K., "Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications," Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- White, S. R., Sottos, N. R., Geubell, P. H., Moore, J. S., Kessler, M. R., Sriram, S. R., Brown, E. N., and Viswanathan, S., "Autonomous Healing of Polymer Composites," *Nature*, **409**, 794-797 (2001).
- Brown, E. N., Sottos, N. R., and White, S. R., "Fracture Testing of a Self-healing Polymer Composite," *Exp. Mech.*, **42**, 372-379 (2002).
- Brown, E. N., Sottos, N. R., and White, S. R., "Microcapsule Induced Toughening in a Self-healing Polymer Composite," *J. Mater. Sci.*, **39**, 1703-1710 (2004).
- Brown, E. N., White, S. R., and Sottos, N. R., "Retardation and Repair of Fatigue Cracks in a Microcapsule Toughened Epoxy Composite—Part I: Manual Infiltration," *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 2466-2473 (2005).
- Brown, E. N., White, S. R., and Sottos, N. R., "Retardation and Repair of Fatigue Cracks in a Microcapsule Toughened Epoxy Composite—Part II: In Situ Self-healing," *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 2474-2480 (2005).
- Brown, E. N., Sottos, N. R., and White, S. R., "Fatigue Crack Propagation in Microcapsule Toughened Epoxy," *J. Mater. Sci.*, **41**, 6266-6273 (2006).
- Mookhoek, S. D., Blaiszik, B.J., Fischer, H.R., Sottos, N.R., White, S.R., and van der Zwaag, S., "Peripherally Decorated Binary Microcapsules Containing Two Liquids," *J. Mater. Chem.*, **18**, 5390-5394 (2008).
- Hayes, S. A., Jones, F. R., Marshiya, K., and Zhang, W., "A Self-healing Thermosetting Composite Material," *Compos. Part A*, **38**, 1116-1121 (2007).
- Hayes, S. A., Zhang, W., Branthwaite, M., and Jones, F. R., "Self-healing of Damage in Fibre-reinforced Polymer-matrix Composites," *J. R. Soc. Interface*, **4**, 381-387 (2007).
- Cho, S. H., Andersson, H. M., White, S. R., Sottos, N. R., and Braun, P. V., "Polydimethylsiloxane-based Self-healing Materials," *Adv. Mater.*, **18**, 997-1000 (2006).
- Mookhoek, S. D., Mayo, S. C., Hughes, A. E., Fischer, H. R., and Zwaag, v. d. S., "Applying SEM-Based X-ray Microtomography to Observe Self-healing in Solvent Encapsulated Thermoplastic Materials," *Adv. Eng. Mater.*, **12**, 228-234 (2010).
- Wakabayashi, K., and Register, R. A., "Morphological Origin of the Multistep Relaxation Behavior in Semicrystalline Ethylene/Methacrylic Acid Ionomers," *Macromolecules*, **39**, 1079-1086 (2006).
- Varley, R. J., and van der Zwaag, S., "The Development of a Quasi-static Test Method to Investigate the Origin of Self Healing in Ionomers under Ballistic Conditions," *Polym. Test.*, **27**, 11-19 (2008).
- Varley, R. J., and van der Zwaag, S., "Towards an Understanding of Thermally Activated Self-healing of an Ionomer System During Ballistic Penetration," *Acta Mater.*, **56**, 5737-5750 (2008).
- Chen, X., Dam, M. A., Ono, K., Mal, A. K., Shen, H., Nutt, S. R., and Wudl, F., "A Thermally Remendable Crosslinked Polymeric Material," *Science*, **295**, 1698-1702 (2002).
- Chen, X., Wudl, F., Mal, A. K., Shen, H., and Nutt, S. R., "New Thermally Remendable Highly Crosslinked Polymeric Materials," *Macromolecules*, **36**, 1802-1807 (2003).
- Sijbesma, R. P., Beijer, F. H., Brunsveld, L., Folmer, B. J. B., Hirschberg, J. H. K., Lange, R. F. M., Lowe, J. K. L., and Meijer, E. W., "Reversible Polymers Formed from Self-complementary Monomers Using Quadruple Hydrogen Bonding," *Science*, **278**, 1601-1604 (1997).
- Cordier, P., Tournhilac, F., Soulie-Ziakovic, C., and Leibler, L., "Self-healing in a Thermoreversible Rubber from Supramolecular Assembly," *Nature*, **451**, 977-980 (2008).
- Dry, C., "Matrix Cracking Repair and Filling Using Active and Passive Modes for Smart Timed Release of Chemicals from Fibres into Cement Matrices," *Smart Mater. Struct.*, **3**, 118-123 (1994).
- Dry, C., "Procedure Developed for Self-repair of Polymer Matrix Composite Materials," *Compos. Struct.*, **35**, 263-269 (1996).
- Dry, C., "Three Designs for the Internal Release of Reagents, Adhesives and Waterproofing Chemicals into Concrete," *Cement. Concrete. Res.*, **30**, 1969-1977 (2000).
- Bleay, S. M., Loader, C. B., Hawyes, V. J., Humberstone, L., and Curtis, P. T., "A Smart Repair System for Polymer Matrix Composites," *Composites A*, **32**, 1767-1776 (2001).
- Trask, R. S., and Bond, I. P., "Biomimetic Self-healing of Advanced Composite Structures Using Hollow Glass Fibres," *Smart Mater. Struct.*, **15**, 704-710 (2006).
- Trask, R. S., Williams, G. J., and Bond, I. P., "Bioinspired Self-healing of Advanced Composite Structures Using Hollow Glass Fibres," *J. R. Soc. Interface*, **4**, 363-371 (2007).
- Trask, R. S., Williams, H., and Bond, I. P., "Self-healing Polymer Composites: Mimicking Nature to Enhance Performance," *Bioinspir. Biomim.*, **2**, 1-9 (2007).
- van der Zwaag, S., "Self Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science," vol. 100, Springer Series in Materials Science, Dordrecht, The Netherlands, Springer, 2007.