



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월12일

(11) 등록번호 10-2164194

(24) 등록일자 2020년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D01D 5/34 (2006.01) D01D 5/00 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01) D01F 8/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D01D 5/34 (2013.01)

D01D 5/003 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0094629

(22) 출원일자 2020년07월29일

심사청구일자 2020년07월29일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020170035417 A

KR1020090087700 A

JP2009074233 A

KR1020200063812 A

(73) 특허권자

창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)

(72) 발명자

송정일

경상남도 창원시 성산구 창원대로1209번길 22

치트쿠르 나가 쿠마르

경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20, 85802(사림동, 창원대학교)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인남춘

전체 청구항 수 : 총 16 항

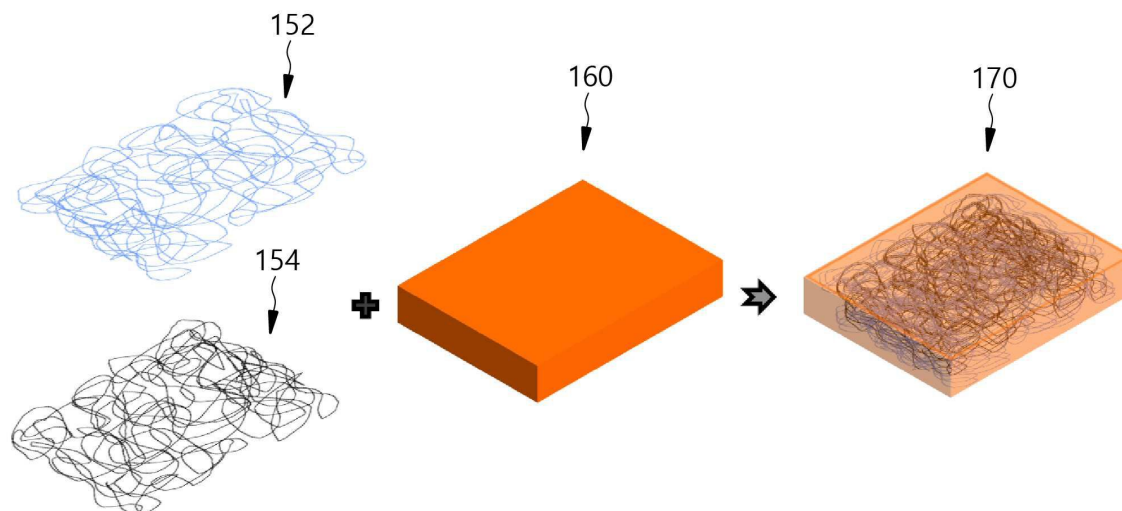
심사관 : 박영민

(54) 발명의 명칭 자가 회복용 코어-셀 구조의 복수 종의 나노 섬유들을 포함하는 자가 회복 가능한 복합재료 및 이의 제조 방법

(57) 요약

자가 회복 가능한 복합재료가 제공된다. 이 자가 회복 가능한 복합재료는 치유제를 포함하는 치유제 코어 및 치유제 코어를 둘러싸는 치유용 셀로 구성되는 치유용 나노 섬유, 경화제를 포함하는 경화제 코어 및 경화제 코어를 둘러싸는 경화용 셀을 포함하는 경화용 나노 섬유, 및 치유용 나노 섬유 및 경화용 나노 섬유를 함유하는 복합체를 포함한다. 치유용 셀 및 경화용 셀은 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 물질을 포함한다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

D01F 1/10 (2013.01)

D01F 8/18 (2013.01)

D10B 2401/063 (2013.01)

D10B 2401/12 (2013.01)

(72) 발명자

무추코타 나렌드라 프라바카

경상남도 창원시 의창구 창원대학교로 20, 85802(사림동, 창원대학교)

이동우

경상남도 창원시 의창구 창원대학교로 20, 53-105(사림동, 창원대학교)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345315504
과제번호	2018R1A6A1A03024509
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야 대학중점연구소 지원사업(이공공학학술연구기반구축(R&D))
연구과제명	친환경 난연 하이브리드 복합재 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	창원대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711112362
과제번호	2019R1A2B5B03004980
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견후속연구(개인기초연구(과기정통부))(R&D))
연구과제명	천연섬유와 코어-셸 섬유를 보강한 고기능 자가회복 복합재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	창원대학교
연구기간	2020.01.01 ~ 2021.02.28

명세서

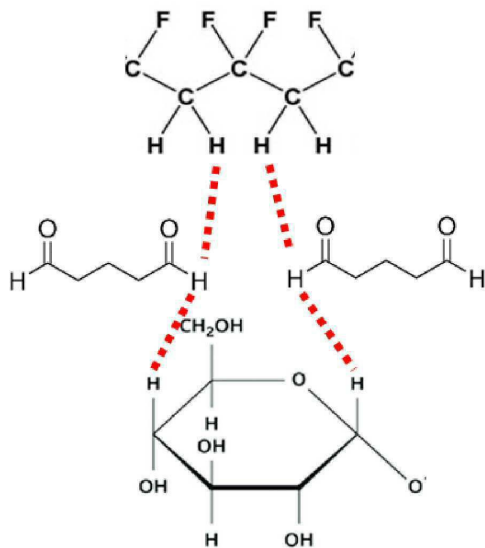
청구범위

청구항 1

치유제를 포함하는 치유제 코어 및 상기 치유제 코어를 둘러싸는 치유용 셸로 구성되는 치유용 나노 섬유;
경화제를 포함하는 경화제 코어 및 상기 경화제 코어를 둘러싸는 경화용 셸을 포함하는 경화용 나노 섬유; 및
상기 치유용 나노 섬유 및 상기 경화용 나노 섬유를 함유하는 복합체를 포함하되,
상기 치유용 셸 및 상기 경화용 셸은 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 물질을 포함하는 자가 회복 가능한 복합재료.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 가교제는 글루타르알데히드이고, 그리고
상기 치유용 셸 및 상기 경화용 셸은 아래의 분자 구조를 갖는 자가 회복 가능한 복합재료.



청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 치유제는 비닐 에스터인 자가 회복 가능한 복합재료.

청구항 4

제 1항에 있어서,
상기 경화제는 메틸 에틸 케톤 페록사이드인 자가 회복 가능한 복합재료.

청구항 5

제 1항에 있어서,
상기 복합체는 비닐 에스터 패닐인 자가 회복 가능한 복합재료.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 복합체는 천연 나노 섬유를 더 함유하는 자가 회복 가능한 복합재료.

청구항 7

폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 용액 상태의 셀 물질을 형성하는 것;

치유제와 상기 셀 물질을 이용하여 코어-셀 구조의 치유용 나노 섬유를 형성하는 것;

경화제와 상기 셀 물질을 이용하여 코어-셀 구조의 경화용 나노 섬유를 형성하는 것;

상기 치유용 나노 섬유로 치유용 매트를 형성하고, 그리고 상기 경화용 나노 섬유로 경화용 매트를 형성하는 것; 및

복합체에 상기 치유용 매트 및 상기 경화용 매트를 함유시키는 것을 포함하는 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 셀 물질을 형성하는 것은:

폴리비닐리덴 플루오라이드 용액을 형성하는 것;

열가소성 전분을 형성하는 것; 및

상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액에 상기 열가소성 전분 및 상기 가교제를 첨가하는 것을 포함하는 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액을 형성하는 것은 아세톤과 디메틸포름아미드 혼합 용액에 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드를 용해하는 것인 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 열가소성 전분을 형성하는 것은 탈이온수, 글리세롤 및 전분을 혼합 및 건조하는 것인 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

청구항 11

제 7항에 있어서,

상기 가교제는 글루타르알데히드인 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

청구항 12

제 7항에 있어서,

상기 치유제는 비닐 에스터인 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

청구항 13

제 7항에 있어서,

상기 경화제는 메틸 에틸 케톤 페록사이드인 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

청구항 14

제 7항에 있어서,

상기 치유용 나노 섬유 및 상기 경화용 나노 섬유를 형성하는 것은 전기 방사법을 이용하는 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

청구항 15

제 7항에 있어서,

상기 복합체는 비닐 에스터 패넬인 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

청구항 16

제 7항에 있어서,

상기 복합체는 천연 나노 섬유를 더 함유하는 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자가 회복 가능한 복합재료 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 더 구체적으로 자가 회복용 코어-셸 구조의 복수 종의 나노 섬유들을 포함하는 자가 회복 가능한 복합재료 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 복합재료는 둘 이상 복수의 이종 재료를 서로 조합하여 형성한 재료로써, 금속재료에 비하여 비강도, 비강성이 우수하여 광범위한 산업 분야에서 널리 사용되고 있다.

[0003] 특히, 자동차 산업과 항공기 산업에서는 연비의 향상을 위해서 금속 부품을 복합재료로 대체하고자 하는 움직임이 활발하지만, 복합재료 특유의 낮은 내충격성, 피로 수명과 높은 인화성이 운송 수단에 적용하여 사용하는 데 대하여 한계로 지적되고 있다.

[0004] 더욱이, 복합재료의 미시적인 손상은 안전 계수를 떨어뜨리는 원인이 되지만, 발견이 어렵고 수리의 한계가 존재한다. 이로 인해 부품의 잦은 교체가 요구되어, 운용 비용의 상승이 초래되었다.

[0005] 이에 따라, 종래에는 복합재료 내부의 미시적인 미세 균열을 자체적으로 수리하여 사용 수명을 연장하고자 하는 다양한 기술이 제공되고 있다. 특히, 디사이클로펜타디엔(DiCycloPentaDiene : DCPD)과 같은 접착 물질이 내장된 마이크로(micro) 크기의 캡슐(capsule)들을 해당 복합재료에 함께 함유하여 제조함으로써, 균열과 같은 미시적인 손상이 발생하였을 때, 접착 물질을 포함하는 캡슐들이 파괴되면서, 그 내부에 내장된 치유제(접착 물질)가 해당 균열 부위로 스며들어 경화되도록 하여 자가 회복되도록 한 다양한 기술들이 제시되고 있다. 이에 대하여는 국내공개특허 제10-2008-0035511호, 국내등록특허 제10-1786108호, 국내등록특허 제10-0963467호, 미국등록특허 US 6,158,330 등에 제시되고 있는 바와 같다.

[0006] 하지만, 전술된 캡슐 방식의 자가 회복 기술은 캡슐이 복합재료의 전체 부위에 균일하게 분포되지 않고 어느 한 부위에만 집중적으로 모여 있거나, 혹은 일부 부위에는 캡슐이 존재하지 않는 현상 등이 발생하여, 자가 회복의 효과에 대한 신뢰성이 낮다는 단점이 있었다.

[0007] 특히, 표피 측 부위의 균열과 같이 상대적으로 손상에 따른 피해가 약한 부위가 아니라 제품 내부의 중요 부위에 대한 균열이나 손상이 발생하였을 때, 이의 회복이 이루어지지 않을 경우에는 해당 제품의 파손 우려가 발생할 수 있다.

[0008] 또한, 전술된 종래 캡슐 방식의 자가 회복 기술은 크랙(crack)에 의한 캡슐의 파괴가 이루어져 이 캡슐 내의 치유제가 흘러나온다 하더라도, 캡슐이 마이크로 크기임을 고려할 때, 그 내부의 치유제가 크랙의 전체를 회복할 정도로 충분한 양이 아닌 극미량이기 때문에 충분한 회복 성능을 얻기가 어렵다는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 국내공개특허 제10-2008-0035511호
- (특허문헌 0002) 국내등록특허 제10-1786108호
- (특허문헌 0003) 국내등록특허 제10-0963467호
- (특허문헌 0004) 미국등록특허 US 6,158,330

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 복합체에 손상이 발생할 경우, 이를 스스로 회복할 수 있도록 함과 동시에 손상 부위에 대한 자가 회복이 원활히 이루어질 수 있도록 하는 새로운 형태를 갖는 자가 회복 가능한 복합재료를 제공하는 데 있다.
- [0011] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 복합체에 손상이 발생할 경우, 이를 스스로 회복할 수 있도록 함과 동시에 손상 부위에 대한 자가 회복이 원활히 이루어질 수 있도록 하는 새로운 형태를 갖는 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0012] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에 언급한 과제들에 제한되지 않으며, 언급되지 않는 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기한 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 자가 회복 가능한 복합재료를 제공한다. 이 자가 회복 가능한 복합재료는 치유제를 포함하는 치유제 코어 및 치유제 코어를 둘러싸는 치유용 셸로 구성되는 치유용 나노 섬유, 경화제를 포함하는 경화제 코어 및 경화제 코어를 둘러싸는 경화용 셸을 포함하는 경화용 나노 섬유, 및 치유용 나노 섬유 및 경화용 나노 섬유를 함유하는 복합체를 포함할 수 있다. 치유용 셸 및 경화용 셸은 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 물질을 포함할 수 있다.
- [0014] 가교제는 글루타르알데히드일 수 있다.
- [0015] 치유제는 비닐 에스터일 수 있다.
- [0016] 경화제는 메틸 에틸 케톤 페록사이드일 수 있다.
- [0017] 복합체는 비닐 에스터 패닐일 수 있다. 복합체는 천연 나노 섬유를 더 함유할 수 있다.
- [0018] 또한, 상기한 다른 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 용액 상태의 셸 물질을 형성하는 것, 치유제와 셸 물질을 이용하여 코어-셸 구조의 치유용 나노 섬유를 형성하는 것, 경화제와 셸 물질을 이용하여 코어-셸 구조의 경화용 나노 섬유를 형성하는 것, 치유용 나노 섬유로 치유용 매트를 형성하고, 그리고 경화용 나노 섬유로 경화용 매트를 형성하는 것, 및 복합체에 치유용 매트 및 경화용 매트를 함유시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0019] 셸 물질을 형성하는 것은 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액을 형성하는 것, 열가소성 전분을 형성하는 것 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액에 열가소성 전분 및 가교제를 첨가하는 것을 포함할 수 있다.
- [0020] 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액을 형성하는 것은 아세톤과 디메틸포름아미드 혼합 용액에 폴리비닐리덴 플루오라이드를 용해하는 것일 수 있다. 열가소성 전분을 형성하는 것은 탈이온수, 글리세롤 및 전분을 혼합 및 건조하는 것일 수 있다.
- [0021] 가교제는 글루타르알데히드일 수 있다.
- [0022] 치유제는 비닐 에스터일 수 있다.
- [0023] 경화제는 메틸 에틸 케톤 페록사이드일 수 있다.

[0024] 치유용 나노 섬유 및 경화용 나노 섬유를 형성하는 것은 전기 방사법을 이용할 수 있다.

[0025] 복합체는 비닐 에스터 패닐일 수 있다. 복합체는 천연 나노 섬유를 더 함유할 수 있다.

발명의 효과

[0026] 상술한 바와 같이, 본 발명의 과제의 해결 수단에 따르면 자가 회복 가능한 복합재료는 자가 회복용 코어(core)-셸(shell) 구조의 복수 종인 치유용 나노 섬유 및 경화용 나노 섬유를 포함함으로써, 복합재료에 크랙 뿐만 아니라 파손을 야기할 수 있을 정도의 충격이 발생하는 경우에도, 이를 스스로 회복할 수 있다. 이에 따라, 우수한 자가 회복 능력을 유지할 수 있는 동시에 강도가 향상될 수 있는 자가 회복 가능한 복합재료가 제공될 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 과제의 해결 수단에 따르면 자가 회복 가능한 복합재료는 자가 회복용 코어-셸 구조의 복수 종인 치유용 나노 섬유 및 경화용 나노 섬유를 포함하도록 제조됨으로써, 복합재료에 크랙 뿐만 아니라 파손을 야기할 수 있을 정도의 충격이 발생하는 경우에도, 이를 스스로 회복할 수 있다. 이에 따라, 우수한 자가 회복 능력을 유지할 수 있는 동시에 강도가 향상될 수 있는 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[0028] 이에 더하여, 본 발명의 과제의 해결 수단에 따르면 자가 회복 가능한 복합재료는 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 분자 구조를 갖는 치유용 나노 섬유 및 경화용 나노 섬유의 셸을 포함함으로써, 우수한 기계적 특성을 가지고, 생분해 가능하고, 친환경적이며, 제조 비용이 싸고, 사실상 소수성을 가지고, 그리고 자가 회복 가능한 나노 섬유들에 요구되는 결정성을 가질 수 있다. 이에 따라, 우수한 자가 회복 능력을 유지할 수 있는 동시에 강도가 향상되며, 생분해 가능하며, 친환경적이며, 제조 비용이 싸며, 그리고 소수성을 가질 수 있는 자가 회복 가능한 복합재료 및 이의 제조 방법이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법을 설명하기 위한 블록 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료에 사용되는 셸 물질의 분자 구조도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료에 사용되는 코어-셸 구조의 나노 섬유를 형성하는 전기 방사 장치를 설명하기 위한 구성도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료에 사용되는 코어-셸 구조의 나노 섬유를 형성하는 전기 방사 장치의 일부 구성을 설명하기 위한 구성도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료에 사용되는 코어-셸 구조의 나노 섬유에 대한 주사 전자 현미경 사진이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법의 일부를 설명하기 위한 입체도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면들과 함께 상세하게 후술 되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0031] 명세서 전문에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다. 따라서, 동일한 참조 부호 또는 유사한 참조 부호들은 해당 도면에서 언급 또는 설명되지 않았더라도, 다른 도면을 참조하여 설명될 수 있다. 또한, 참조 부호가 표시되지 않았더라도, 다른 도면들을 참조하여 설명될 수 있다.

[0032] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 장치는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 장치의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다. 또한, 바람직한 실시예에 따른 것

이기 때문에, 설명의 순서에 따라 제시되는 참조 부호는 그 순서에 반드시 한정되지는 않는다. 이에 더하여, 본 명세서에서, 어떤 막이 다른 막 또는 기판 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 막 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 막이 개재될 수도 있다는 것을 의미한다.

[0033] 하나의 구성 요소(element)가 다른 구성 요소와 '접속된(connected to)' 또는 '결합한(coupled to)'이라고 지칭되는 것은, 다른 구성 요소와 직접적으로 연결된 또는 결합한 경우, 또는 중간에 다른 구성 요소를 개재한 경우를 모두 포함한다. 반면, 하나의 구성 요소가 다른 구성 요소와 '직접적으로 접속된(directly connected to)' 또는 '직접적으로 결합한(directly coupled to)'으로 지칭되는 것은 중간에 다른 구성 요소를 개재하지 않은 것을 나타낸다. '및/또는'은 언급된 아이템(item)들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0034] 공간적으로 상대적인 용어인 '아래(below)', '밑(beneath)', '하부(lower)', '위(above)', '상부(upper)' 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 장치 또는 구성 요소들과 다른 장치 또는 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작 시 장치의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 장치를 뒤집을 경우, 다른 장치의 '아래(below)' 또는 '밑(beneath)'으로 기술된 장치는 다른 장치의 '위(above)'에 놓일 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 '아래'는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 장치는 다른 방향으로도 배향될 수 있고, 이에 따라 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.

[0035] 또한, 본 명세서에서 기술하는 실시예들은 본 발명의 이상적인 예시도인 단면도 및/또는 평면도들을 참고하여 설명될 것이다. 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다. 따라서, 제조 기술 및/또는 허용 오차 등에 의해 예시도의 형태가 변형될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예들은 도시된 특정 형태로 제한되는 것이 아니라 제조 공정에 따라 생성되는 형태의 변화도 포함하는 것이다. 예를 들면, 직각으로 도시된 식각 영역은 라운드지거나(rounded) 소정 곡률을 가지는 형태일 수 있다. 따라서, 도면에서 예시된 영역들은 개략적인 속성을 가지며, 도면에서 예시된 영역들의 모양은 장치의 영역의 특정 형태를 예시하기 위한 것이며 발명의 범주를 제한하기 위한 것이 아니다.

[0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법을 설명하기 위한 블록 순서도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료에 사용되는 셀 물질의 분자 구조도이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료에 사용되는 코어-셀 구조의 나노 섬유를 형성하는 전기 방사 장치를 설명하기 위한 구성도이고, 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료에 사용되는 코어-셀 구조의 나노 섬유를 형성하는 전기 방사 장치의 일부 구성을 설명하기 위한 구성도이고, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료에 사용되는 코어-셀 구조의 나노 섬유에 대한 주사 전자 현미경 사진이고, 그리고 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료의 제조 방법의 일부를 설명하기 위한 입체도이다.

[0037] 도 1 내지 도 6을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료(170)의 제조 방법은 폴리비닐리덴 플루오라이드(PolyVinylidene Fluoride : PVDF)와 열가소성 전분(ThermoPlastic Starch : TPS)이 가교제에 의해 결합된 용액 상태의 셀 물질을 형성(S110)하는 것, 치유제와 셀 물질을 이용하여 코어-셀 구조의 치유용 나노 섬유를 형성(S120)하는 것, 경화제와 셀 물질을 이용하여 코어-셀 구조의 경화용 나노 섬유를 형성(S130)하는 것, 치유용 나노 섬유로 치유용 매트(152)를 형성하고, 그리고 경화용 나노 섬유로 경화용 매트(154)를 형성하는 것, 및 복합체(160)에 치유용 매트 및 경화용 매트를 함유시켜 자가 회복 가능한 복합재료(170)를 형성(S140)하는 것을 포함할 수 있다.

[0038] 셀 물질을 형성(S110)하는 것은 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액을 형성하는 것, 열가소성 전분을 형성하는 것 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액에 열가소성 전분 및 가교제를 첨가하는 것을 포함할 수 있다.

[0039] 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액을 형성하는 것은 폴리비닐리덴 플루오라이드의 용매로 1 : 4 중량비의 아세톤(acetone)과 디메틸포름아미드(DeMethylFormamide : DMF) 혼합 용액에 폴리비닐리덴 플루오라이드를 용해하는 것일 수 있다. 아세톤과 디메틸포름아미드 혼합 용액에 폴리비닐리덴 플루오라이드를 용해하는 것은 아세톤과 디메틸포름아미드 혼합 용액에 폴리비닐리덴 플루오라이드를 첨가한 후, 90℃에서 6시간 동안 교반하는 것일 수 있다. 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액은 18wt%의 폴리비닐리덴 플루오라이드 농도를 가질 수 있다.

[0040] 열가소성 전분을 형성하는 것은 탈이온수(DeIonized water : DI water), 글리세롤(glycerol) 및 전분을 혼합 및 건조하는 것일 수 있다. 탈이온수, 글리세롤 및 전분을 혼합 및 건조하는 것은 탈이온수에 글리세롤 및 전분을 첨가한 후, 80℃에서 10분 동안 교반하고, 이를 건조하는 것일 수 있다. 이에 따라, 열가소성 전분 분말이

얻어질 수 있다.

- [0041] 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액에 열가소성 전분 및 가교제를 첨가하는 것은 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액에 열가소성 전분 및 가교제를 첨가한 후, 60℃에서 6시간 동안 교반하는 것일 수 있다. 이에 따라, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 용액 상태의 셸 물질이 형성(S110)될 수 있다. 가교제는 글루타르알데히드(glutaraldehyde)일 수 있다.
- [0042] 치유제와 셸 물질을 이용하여 코어-셸 구조의 치유용 나노 섬유를 형성(S120)하는 것은 전기 방사(electrospinning)법을 이용할 수 있다. 치유제는 비닐 에스터(Vinyl Ester : VE)일 수 있다.
- [0043] 경화제와 셸 물질을 이용하여 코어-셸 구조의 경화용 나노 섬유를 형성(S130)하는 것은 전기 방사법을 이용할 수 있다. 경화제는 메틸 에틸 케톤 페록사이드(Methyl Ethyl Ketone Peroxide : MEKP)일 수 있다.
- [0044] 전기 방사법을 이용하는 전기 방사 장치는 코어 물질 주입부(110), 셸 물질 주입부(120), 전기 방사부(130) 및 수집부(140)로 구성될 수 있다.
- [0045] 코어 물질 주입부(110)는 치유용 나노 섬유 또는 경화용 나노 섬유의 코어(150C)를 각각 형성하는 물질인 비닐 에스터 또는 메틸 에틸 케톤 페록사이드를 전기 방사부(130)로 공급할 수 있다.
- [0046] 셸 물질 주입부(120)는 치유용 나노 섬유 또는 경화용 나노 섬유의 셸(150S)을 형성하는 물질인 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 용액을 전기 방사부(130)로 공급할 수 있다.
- [0047] 전기 방사부(130)는 동축 노즐(co-axial nozzle)을 포함할 수 있다. 동축 노즐은 코어(150C)-셸(150S) 구조의 나노 섬유(150)를 방사하는 역할을 수행할 수 있다.
- [0048] 수집부(140)는 드럼(drum) 형태를 가질 수 있다. 수집부(140)는 전기 방사부(130)에서 형성된 코어(150C)-셸(150S) 구조의 나노 섬유(150)를 수집하는 역할을 수행할 수 있다.
- [0049] 전기 방사부(130)와 접지된 수집부(140) 사이에 전압(V)이 인가되면, 치유제 또는 경화제인 코어 물질 및 폴리비닐리덴 플루오라이드와 열가소성 전분이 가교제에 의해 결합된 용액인 셸 물질이 대전되어 수집부(140)의 드럼 상으로 전기 방사부(130)의 동축 노즐을 통해 코어(150C)-셸(150S) 구조의 나노 섬유(150)로 방사될 수 있다. 도 5는 전기 방사 장치에 의해 형성된 코어(150C)-셸(150S) 구조의 나노 섬유(150)에 대한 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope : SEM) 사진이다.
- [0050] 이에 따라, 치유제 코어 및 치유제 코어를 둘러싸는 치유용 셸로 구성되는 치유용 나노 섬유 및 경화제 코어 및 경화제 코어를 둘러싸는 경화용 셸로 구성되는 경화용 나노 섬유들이 형성될 수 있다.
- [0051] 치유용 나노 섬유로 치유용 매트(mat)(152)를 형성하는 것은 전기 방사 장치에 의해 형성된 치유용 나노 섬유를 매트 형태로 만드는 것일 수 있다. 그리고 경화용 나노 섬유로 경화용 매트(154)를 형성하는 것은 전기 방사 장치에 의해 형성된 치유용 나노 섬유를 매트 형태로 만드는 것일 수 있다.
- [0052] 복합체(160)에 치유용 매트(152) 및 경화용 매트(154)를 함유시켜 자가 회복 가능한 복합재료(170)를 형성(S140)하는 것은 복합체(160)를 구성하는 물질 내에 치유용 매트(152) 및 경화용 매트(154)를 넣고 굳히는 것일 수 있다. 이에 따라, 치유용 매트(152) 및 경화용 매트(154)를 함유하는 자가 회복 가능한 복합재료(170)가 제조될 수 있다. 복합체(160)는 비닐 에스터 패널(panel)일 수 있다. 이에 따라, 자가 회복용 코어(150C)-셸(150S) 구조의 복수 종의 나노 섬유들(150)을 포함하는 자가 회복 가능한 복합재료(170)가 제공될 수 있다.
- [0053] 복합체(160)는 천연 나노 섬유를 더 함유할 수 있다. 이는 자가 회복 가능한 복합재료(170)의 강도를 높이기 위한 것일 수 있다. 하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 복합체(160)는 자가 회복 가능한 복합재료(170)의 강도를 높이기 위한 다른 물질을 더 함유할 수도 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 회복 가능한 복합재료는 자가 회복용 코어-셸 구조의 복수 종인 치유용 나노 섬유 및 경화용 나노 섬유를 포함하도록 제조됨으로써, 복합재료에 크랙 뿐만 아니라 파손을 야기할 수 있을 정도의 충격이 발생하는 경우에도, 이를 스스로 회복할 수 있다. 이에 따라, 우수한 자가 회복 능력을 유지할 수 있는 동시에 강도가 향상될 수 있는 자가 회복 가능한 복합재료 및 이의 제조 방법이 제공될 수 있다.
- [0055] 이상, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들에는 모든 면에서 예시적인 것이

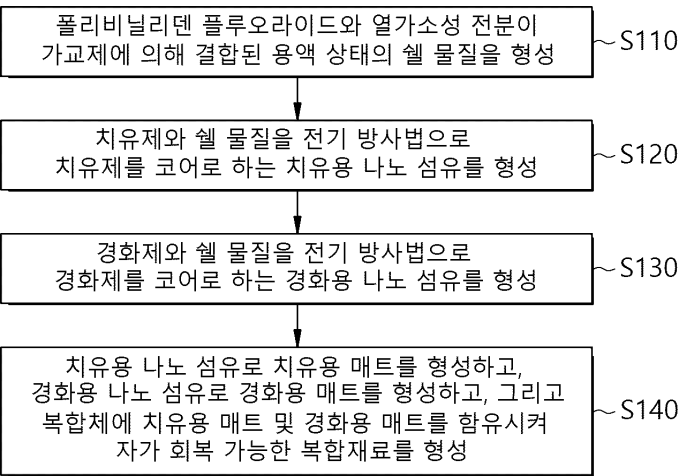
며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

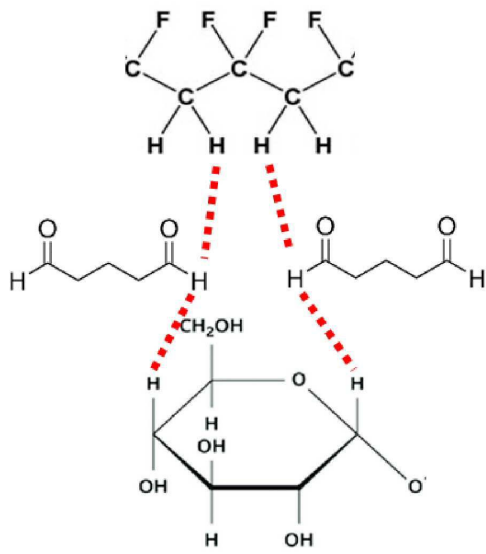
- 110 : 코어 물질 주입부
- 120 : 셸 물질 주입부
- 130 : 전기 방사부
- 140 : 수집부
- 150 : 코어-셸 구조의 나노 섬유
- 150C : 코어
- 150S : 셸
- 152 : 치유용 매트
- 154 : 경화용 매트
- 160 : 복합체
- 170 : 복합재료

도면

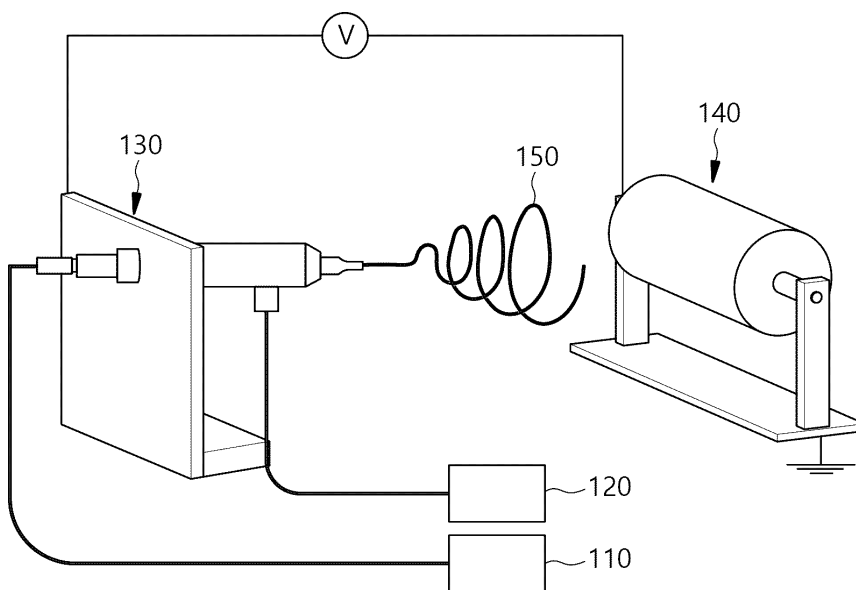
도면1



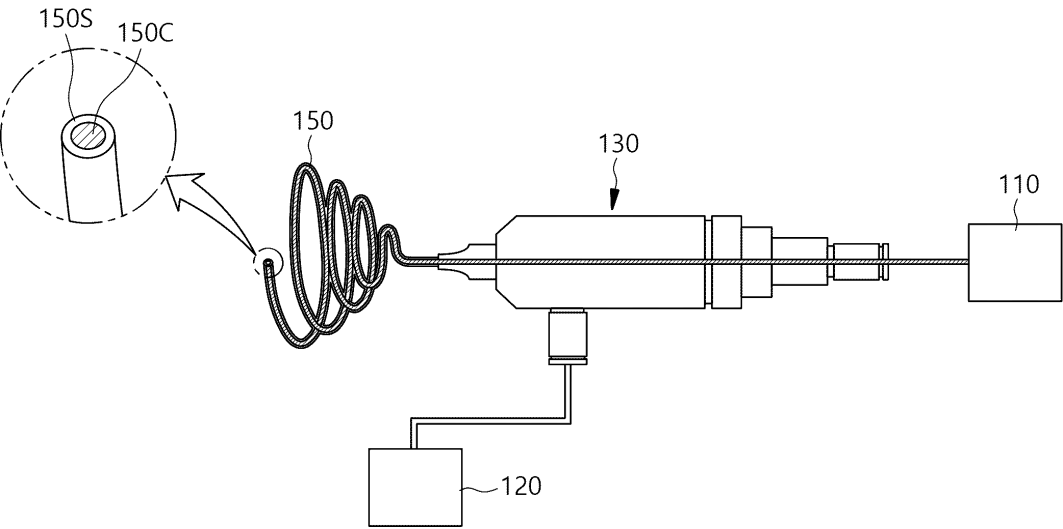
도면2



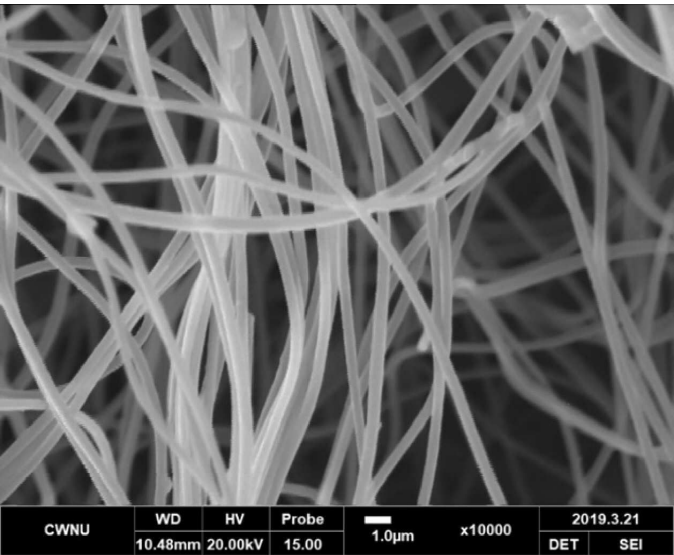
도면3



도면4



도면5



도면6

