



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0035417
(43) 공개일자 2017년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 7/02 (2006.01) C08K 9/10 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08K 7/02 (2013.01)
C08K 9/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0134098

(22) 출원일자 2015년09월22일

심사청구일자 2015년09월22일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

윤석구

서울특별시 강남구 삼성로69길 39-4 (대치동)

이민옥

서울특별시 동대문구 약령시로5길 22-4 402호 (제기동, 해오름)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

홍동우

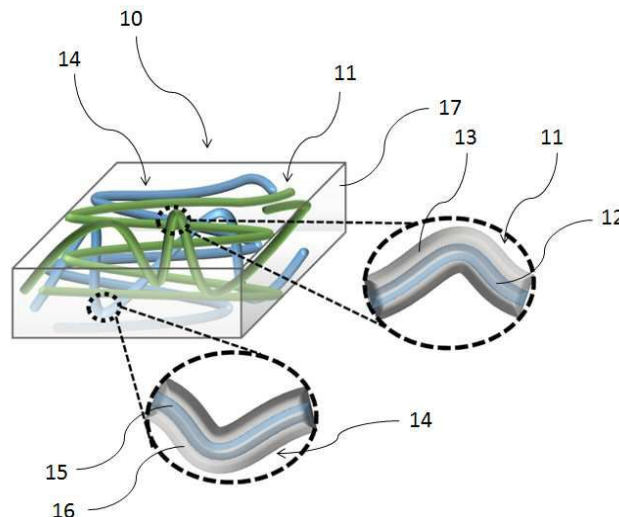
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 자가 치유 복합소재와 그 제조장치 및 제조방법

(57) 요약

본 발명은 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유를 함유하는 자가 치유 복합소재와 그 제조장치 및 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 자가 치유 복합소재는, 고분자 매트릭스와, 고분자 매트릭스 내에 분산되어 배치되며 유동성을 갖는 자가 치유 물질이 고분자 셸로 감싸인 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유를 포함한다. 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유의 자가 치유 물질은 고분자 셸 속에서 액상으로 존재하다가 고분자 셸로부터 흘러나와 경화됨으로써 자가 치유 기능을 발휘한다. 본 발명에 따른 자가 치유 복합소재는 자가 치유 기능을 발휘하는 자가 치유 물질이 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유 구조를 취함으로써, 자가 치유 물질이 캡슐 형태로 이루어지는 종래에 비해 자가 치유 물질이 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분포할 수 있다. 따라서 종래에 비해 자가 치유 효과가 우수하고, 반영구적인 사용이 가능하며, 제조 비용 및 제조 시간을 줄일 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 83/04 (2013.01)

(72) 발명자

안성필

서울특별시 성북구 동소문로26나길 1 401호 (동선
동3가, 엘리시아)

이창민

서울특별시 서대문구 수색로 100, 206동 1301호 (북가좌동,DMC래미안e편한세상)

명세서

청구범위

청구항 1

고분자 매트릭스; 및

상기 고분자 매트릭스 내에 분산되어 배치되며, 유동성을 갖는 자가 치유 물질이 고분자 셀로 감싸인 코어-셀 구조의 자가 치유 나노섬유;를 포함하고,

상기 코어-셀 구조의 자가 치유 나노섬유의 자가 치유 물질은 상기 고분자셀 속에서 액상으로 존재하다가 상기 고분자 셀로부터 흘러나와 경화됨으로써 자가 치유 기능을 발휘하는 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 코어-셀 구조의 자가 치유 나노섬유는, 상기 자가 치유 물질로서 유동성을 갖는 경화제가 상기 고분자 셀로 감싸인 경화제 코어 나노 섬유와, 상기 자가 치유 물질로서 상기 경화제와 반응하여 경화되는 유동성을 갖는 자가 치유 레진이 상기 고분자 셀로 감싸인 레진 코어 나노 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 코어-셀 구조의 자가 치유 나노섬유는, 상기 자가 치유 물질로서 유동성을 갖는 경화제가 상기 고분자 셀로 감싸인 경화제 코어 나노 섬유를 포함하고,

상기 경화제 코어 나노섬유의 경화제와 반응하여 경화되도록 상기 고분자 매트릭스 내에 캡슐 형태로 분산되어 배치되는 자가 치유 레진;을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 코어-셀 구조의 자가 치유 나노섬유는, 상기 자가 치유 물질로서 유동성을 갖는 자가 치유 레진이 상기 고분자 셀로 감싸인 레진 코어 나노 섬유를 포함하고,

상기 레진 코어 나노섬유의 자가 치유 레진과 반응하여 경화되도록 상기 고분자 매트릭스 내에 캡슐 형태로 분산되어 배치되는 경화제;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재.

청구항 5

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 자가 치유 레진과 상기 경화제는 각각 서로 반응하여 상기 고분자 매트릭스와 같은 물질을 합성하는 물질인 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 PDMS(polydimethylsiloxane)인 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재.

청구항 7

(a) 유동성을 갖는 자가 치유 레진과, 상기 자가 치유 레진과 반응하여 경화될 수 있도록 유동성을 갖는 경화제와, 고분자 물질을 함유하는 고분자 셀 용액을 준비하는 단계;

(b) 상기 (a) 단계에서 준비한 상기 자가 치유 레진 및 고분자 셀 용액을 이용하여 상기 자가 치유 레진이 코어를 이루고 상기 고분자 셀 용액의 고분자가 상기 자가 치유 레진의 코어를 감싸는 셀을 이루는 레진 코어 나노섬유를 베이스 상에 형성하는 단계;

(c) 상기 (a) 단계에서 준비한 상기 경화제 및 고분자 셀 용액을 이용하여 상기 경화제가 코어를 이루고 상기 고분자 셀 용액의 고분자가 상기 경화제의 코어를 감싸는 셀을 이루는 경화제 코어 나노섬유를 상기 베이스 상에 상기 (b) 단계에서 형성한 상기 레진 코어 나노섬유와 섞이도록 형성하는 단계; 및

(d) 상기 (b) 단계 및 상기 (c) 단계에서 상기 베이스 상에 형성된 상기 레진 코어 나노섬유 및 경화제 코어 나노섬유 위에 고분자 매트릭스 용액을 도포하고 경화시켜 고분자 매트릭스를 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 (b) 단계는 내측 분사구를 갖는 코어 노즐부 및 그 내측 분사구를 둘러싸는 링 형상의 외측 분사구를 갖는 셀 노즐부를 갖는 이중 노즐을 구비하는 레진 코어 나노섬유 방사유닛을 준비하여, 상기 (a) 단계에서 준비한 상기 자가 치유 레진 및 고분자 셀 용액을 각각 상기 레진 코어 나노섬유 방사유닛의 코어 노즐부 및 셀 노즐부 각각을 통해 상기 고분자 셀 용액이 상기 자가 치유 레진을 감싸는 형태로 분사하여 상기 레진 코어 나노섬유를 형성하고,

상기 (c) 단계는 내측 분사구를 갖는 코어 노즐부 및 그 내측 분사구를 둘러싸는 링 형상의 외측 분사구를 갖는 셀 노즐부를 갖는 이중 노즐을 구비하는 경화제 코어 나노섬유 방사유닛을 준비하여, 상기 (a) 단계에서 준비한 상기 경화제 및 고분자 셀 용액을 각각 상기 경화제 코어 나노섬유 방사유닛의 코어 노즐부 및 셀 노즐부 각각을 통해 상기 고분자 셀 용액이 상기 경화제를 감싸는 형태로 분사하여 상기 경화제 코어 나노섬유를 형성하는 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 (b) 단계는 상기 레진 코어 나노섬유 방사유닛에 고전압을 인가하고 상기 베이스에 접지 전압을 인가하여 상기 레진 코어 나노섬유를 상기 베이스 상에 전기 방사하고,

상기 (c) 단계는 상기 경화제 코어 나노섬유 방사유닛에 고전압을 인가하고 상기 베이스에 접지 전압을 인가하여 상기 경화제 코어 나노섬유를 상기 베이스 상에 전기 방사하는 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 (b) 단계는 상기 베이스를 회전시키면서 상기 레진 코어 나노섬유를 상기 베이스 상에 전기 방사하고,

상기 (c) 단계는 상기 베이스를 회전시키면서 상기 경화제 코어 나노섬유를 상기 베이스 상에 전기 방사하는 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재의 제조방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 레진 코어 나노섬유 방사유닛은 그 코어 노즐부의 끝단이 그 셀 노즐부의 끝단보다 돌출되고,

상기 경화제 코어 나노섬유 방사유닛은 그 코어 노즐부의 끝단이 그 셀 노즐부의 끝단보다 돌출된 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 레진 분사 노즐의 코어 노즐부와 셸 노즐부는 다음의 [식1]의 조건을 만족하고,

상기 경화제 분사 노즐의 코어 노즐부와 셸 노즐부는 다음의 [식2]의 조건을 만족하는 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재의 제조방법.

[식1] $(Do1/Di1)/L1 = 12 \sim 13$

(여기에서, Do1은 레진 코어 나노섬유 방사유닛의 셸 노즐부의 외측 분사구 직경, Di1은 레진 코어 나노섬유 방사유닛의 코어 노즐부의 내측 분사구 직경, L1은 레진 코어 나노섬유 방사유닛의 코어 노즐부 끝단이 셸 노즐부로부터 돌출된 길이)

[식2] $(Do2/Di2)/L2 = 12 \sim 13$

(여기에서, Do2는 경화제 코어 나노섬유 방사유닛의 셸 노즐부의 외측 분사구 직경, Di2는 경화제 코어 나노섬유 방사유닛의 코어 노즐부의 내측 분사구 직경, L2는 경화제 코어 나노섬유 방사유닛의 코어 노즐부 끝단이 셸 노즐부로부터 돌출된 길이)

청구항 13

제 7 항에 있어서,

상기 자가 치유 레진과 상기 경화제는 각각 서로 반응하여 상기 고분자 매트릭스와 같은 물질을 합성하는 물질인 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재의 제조방법.

청구항 14

제 7 항 또는 제 13 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 PDMS(polydimethylsiloxane)인 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재의 제조방법.

청구항 15

제 7 항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 고분자 셸 용액은 PAN(Polyacrylonitrile)이 DMF(Dimethylformamide)에 용해되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재의 제조방법.

청구항 16

(a) 유동성을 갖는 자가 치유 물질과, 고분자 물질을 함유하는 고분자 셸 용액을 준비하는 단계;

(b) 상기 (a) 단계에서 준비한 상기 자가 치유 물질 및 고분자 셸 용액을 이용하여 상기 자가 치유 물질이 코어를 이루고 상기 고분자 셸 용액의 고분자가 상기 자가 치유 레진의 코어를 감싸는 셸을 이루는 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유를 베이스 상에 형성하는 단계;

(c) 상기 (b) 단계에서 상기 베이스 상에 형성된 상기 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유 위에 고분자 매트릭스 용액을 도포하고 경화시켜 고분자 매트릭스를 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재의 제조방법.

청구항 17

(a) 유동성을 갖는 제 1 자가 치유 물질과, 고분자 물질을 함유하는 고분자 셸 용액을 준비하는 단계;

(b) 고분자 매트릭스 용액 속에 상기 제 1 자가 치유 물질과 반응하여 경화되는 제 2 자가 치유 물질이 캡슐 형태로 분산되어 있는 에멀전 용액을 준비하는 단계;

(c) 상기 (a) 단계에서 준비한 상기 제 1 자가 치유 물질 및 고분자 셸 용액을 이용하여 상기 제 1 자가 치유 물질이 코어를 이루고 상기 고분자 셸 용액의 고분자가 상기 제 1 자가 치유 물질의 코어를 감싸는 셸을 이루는 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유를 베이스 상에 형성하는 단계; 및

(d) 상기 (c) 단계에서 상기 베이스 상에 형성된 상기 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유 위에 상기 (b) 단계에서 준비한 상기 에멀전 용액을 도포하고 경화시켜 상기 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유를 감싸는 고분자

매트릭스를 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재의 제조방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 (c) 단계는 내측 분사구를 갖는 코어 노즐부 및 그 내측 분사구를 둘러싸는 링 형상의 외측 분사구를 갖는 셸 노즐부를 갖는 이중 노즐을 준비하여, 상기 (a) 단계에서 준비한 상기 제 1 자가 치유 물질 및 고분자 셸 용액을 각각 상기 이중 노즐의 코어 노즐부 및 셸 노즐부 각각을 통해 상기 고분자 셸 용액이 상기 제 1 자가 치유 물질을 감싸는 형태로 분사하여 상기 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유를 형성하는 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재의 제조방법.

청구항 19

베이스; 및

유동성을 갖는 자가 치유 물질을 분사할 수 있는 내측 분사구를 갖는 코어 노즐부 및 유동성을 갖는 고분자 셸 용액을 분사할 수 있도록 상기 내측 분사구를 둘러싸는 링 형상의 외측 분사구를 갖는 셸 노즐부를 구비하는 이중 노즐;을 포함하고,

상기 이중 노즐을 통해 상기 자가 치유 물질과 상기 고분자 셸 용액을 상기 고분자 셸 용액이 상기 자가 치유 물질을 감싸는 형태로 분사하여 상기 베이스 상에 상기 자가 치유 물질이 코어를 이루고 상기 고분자 셸 용액의 고분자가 상기 자가 치유 물질의 코어를 감싸는 셸을 이루는 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유를 형성하는 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재의 제조장치.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 이중 노즐로부터 상기 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유가 전기 방사되도록 상기 이중 노즐에 고전압을 인가하는 고전압 발생기;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자가 치유 복합소재의 제조장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자가 치유 복합소재에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유를 함유하는 자가 치유 복합소재와 그 제조장치 및 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자가 치유 소재란 장기간 사용에 의한 기계적 충격에 의해 발생한 손상을 치료할 수 있는 능력을 발휘하도록 구조적, 화학적으로 개질시킨 스마트 재료의 하나이다. 자가 치유 소재는 외부의 간섭이 없이 환경적 자극에 비선형적으로 감응하여 파손된 부분을 치유시킬 수 있어 매우 다양한 분야에서 활용될 수 있다.

[0003] 이러한 자가 치유 소재를 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. 최근의 자가 치유 고분자 연구에 의하면 자가 치유 소재를 사용하면 부품의 피로 수명을 획기적으로 늘릴 수 있고, 기계적 손상부위를 성공적으로 치유할 수 있음이 입증되었다

[0004] 자가 치유 소재에 대한 기술이 대한민국 등록특허공보 제1168038호(2012. 07. 27), 대한민국 공개특허공보 제2013-0051127호(2013. 05. 20), 대한민국 공개특허공보 제2013-0103004호(2013. 09. 23) 등에 개시된 바 있다.

[0005] 대한민국 등록특허공보 제1168038호에 개시된 캡슐 분산형 자가 치유 코팅제는, 매트릭스 물질 형성용 성분의 경화 생성물과, 경화 생성물 내에 분산되어 있는 마이크로 캡슐을 포함하고, 마이크로 캡슐이 자가 치유 물질과 형광 물질을 포함하는 코어부와 코어부를 둘러싼 고분자 함유 캡슐막으로 구성된다.

[0006] 대한민국 공개특허공보 제2013-0051127호에 개시된 자가 치유 소재는, 고분자 매트릭스의 내부에 집착 물질을 함유하는 하나 이상의 마이크로 캡슐 및 촉매를 포함하고, 마이크로 캡슐이 둘 이상의 나노 캡슐을 둘러싸고 있는 구조로 이루어진다.

[0007] 대한민국 공개특허공보 제2013-0103004호에 개시된 자가 치유 마이크로 캡슐은 자가 치유제로 된 코어와, 펠라민-우레아-포름알데히드(M-U-F)를 포함하는 고분자 셸 구조를 갖는다.

[0008] 그런데 상술한 것과 같은 종래의 캡슐형 자가 치유 소재는 여러 가지 문제점이 있다. 즉, 복잡한 화학 공정을 통한 캡슐 제조로 인해 제조 비용 및 제조 시간이 증가한다. 그리고 매트릭스 내 자가 치유 캡슐의 분산이 용이하지 못하고, 반영구적인 사용이 어렵다. 또한 캡슐의 물성 조절이 어렵고, 쉽게 깨기 어려우며, 자가 치유 물질을 캡슐에 넣기도 어려울 뿐만 아니라 보존하기도 어렵다. 또한 매트릭스 내에서 캡슐의 풀림 현상 심하고 캡슐의 분포가 불균일하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제1168038호(2012. 07. 27)
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제2013-0051127호(2013. 05. 20)
(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허공보 제2013-0103004호(2013. 09. 23)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상술한 것과 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 제조 공정이 간단하고 비용이 적게 소요되며, 자가 치유 물질이 균일하게 분포하는 자가 치유 복합소재와 그 제조장치 및 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상술한 바와 같은 목적을 해결하기 위하여 본 발명의 자가 치유 복합소재는, 고분자 매트릭스, 상기 고분자 매트릭스 내에 분산되어 배치되며 유동성을 갖는 자가 치유 물질이 고분자 셸로 감싸인 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유를 포함하고, 상기 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유의 자가 치유 물질은 상기 고분자셸 속에서 액상으로 존재하다가 상기 고분자 셸로부터 흘러나와 경화됨으로써 자가 치유 기능을 발휘한다.
- [0012] 상기 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유는, 상기 자가 치유 물질로서 유동성을 갖는 경화제가 상기 고분자 셸로 감싸인 경화제 코어 나노 섬유와, 상기 자가 치유 물질로서 상기 경화제와 반응하여 경화되는 유동성을 갖는 자가 치유 레진이 상기 고분자 셸로 감싸인 레진 코어 나노 섬유를 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유는, 상기 자가 치유 물질로서 유동성을 갖는 경화제가 상기 고분자 셸로 감싸인 경화제 코어 나노 섬유를 포함하고, 본 발명의 자가 치유 복합소재는, 상기 경화제 코어 나노섬유의 경화제와 반응하여 경화되도록 상기 고분자 매트릭스 내에 캡슐 형태로 분산되어 배치되는 자가 치유 레진을 더 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유는, 상기 자가 치유 물질로서 유동성을 갖는 자가 치유 레진이 상기 고분자 셸로 감싸인 레진 코어 나노 섬유를 포함하고, 본 발명의 자가 치유 복합소재는, 상기 레진 코어 나노섬유의 자가 치유 레진과 반응하여 경화되도록 상기 고분자 매트릭스 내에 캡슐 형태로 분산되어 배치되는 경화제를 더 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 자가 치유 레진과 상기 경화제는 각각 서로 반응하여 상기 고분자 매트릭스와 같은 물질을 합성하는 물질일 수 있다.
- [0016] 상기 고분자 매트릭스는 PDMS(polydimethylsiloxane)일 수 있다.
- [0017] 한편, 상술한 바와 같은 목적을 해결하기 위하여 본 발명의 일측면에 따른 자가 치유 복합소재의 제조방법은, (a) 유동성을 갖는 자가 치유 레진과, 상기 자가 치유 레진과 반응하여 경화될 수 있도록 유동성을 갖는 경화제와, 고분자 물질을 함유하는 고분자 셸 용액을 준비하는 단계와, (b) 상기 (a) 단계에서 준비한 자가 치유 레진 및 고분자 셸 용액을 이용하여 상기 자가 치유 레진이 코어를 이루고 상기 고분자 셸 용액의 고분자가 상

기 자가 치유 레진의 코어를 감싸는 셸을 이루는 레진 코어 나노섬유를 베이스 상에 형성하는 단계와, (c) 상기 (a) 단계에서 준비한 상기 경화제 및 고분자 셸 용액을 이용하여 상기 경화제가 코어를 이루고 상기 고분자 셸 용액의 고분자가 상기 경화제의 코어를 감싸는 셸을 이루는 경화제 코어 나노섬유를 상기 베이스 상에 상기 (b) 단계에서 형성한 상기 레진 코어 나노섬유와 섞이도록 형성하는 단계와, (d) 상기 (b) 단계 및 상기 (c) 단계에서 상기 베이스 상에 형성된 상기 레진 코어 나노섬유 및 경화제 코어 나노섬유 위에 고분자 매트릭스 용액을 도포하고 경화시켜 고분자 매트릭스를 형성하는 단계를 포함한다.

[0018] 상기 (b) 단계는 내측 분사구를 갖는 코어 노즐부 및 그 내측 분사구를 둘러싸는 링 형상의 외측 분사구를 갖는 셸 노즐부를 갖는 이중 노즐을 구비하는 레진 코어 나노섬유 방사유닛을 준비하여, 상기 (a) 단계에서 준비한 상기 자가 치유 레진 및 고분자 셸 용액을 각각 상기 레진 코어 나노섬유 방사유닛의 코어 노즐부 및 셸 노즐부 각각을 통해 상기 고분자 셸 용액이 상기 자가 치유 레진을 감싸는 형태로 분사하여 상기 레진 코어 나노섬유를 형성하고, 상기 (c) 단계는 내측 분사구를 갖는 코어 노즐부 및 그 내측 분사구를 둘러싸는 링 형상의 외측 분사구를 갖는 셸 노즐부를 갖는 이중 노즐을 구비하는 경화제 코어 나노섬유 방사유닛을 준비하여, 상기 (a) 단계에서 준비한 상기 경화제 및 고분자 셸 용액을 각각 상기 경화제 코어 나노섬유 방사유닛의 코어 노즐부 및 셸 노즐부 각각을 통해 상기 고분자 셸 용액이 상기 경화제를 감싸는 형태로 분사하여 상기 경화제 코어 나노섬유를 형성할 수 있다.

[0019] 상기 (b) 단계는 상기 레진 코어 나노섬유 방사유닛에 고전압을 인가하고 상기 베이스에 접지 전압을 인가하여 상기 레진 코어 나노섬유를 상기 베이스 상에 전기 방사하고, 상기 (c) 단계는 상기 경화제 코어 나노섬유 방사유닛에 고전압을 인가하고 상기 베이스에 접지 전압을 인가하여 상기 경화제 코어 나노섬유를 상기 베이스 상에 전기 방사할 수 있다.

[0020] 상기 (b) 단계는 상기 베이스를 회전시키면서 상기 레진 코어 나노섬유를 상기 베이스 상에 전기 방사하고, 상기 (c) 단계는 상기 베이스를 회전시키면서 상기 경화제 코어 나노섬유를 상기 베이스 상에 전기 방사할 수 있다.

[0021] 상기 레진 코어 나노섬유 방사유닛은 그 코어 노즐부의 끝단이 그 셸 노즐부의 끝단보다 돌출되고, 상기 경화제 코어 나노섬유 방사유닛은 그 코어 노즐부의 끝단이 그 셸 노즐부의 끝단보다 돌출될 수 있다.

[0022] 상기 레진 분사 노즐의 코어 노즐부와 셸 노즐부는 다음의 [식1]의 조건을 만족하고, 상기 경화제 분사 노즐의 코어 노즐부와 셸 노즐부는 다음의 [식2]의 조건을 만족할 수 있다.

[0023] [식1] $(Do1/Di1)/L1 = 12 \sim 13$

[0024] (여기에서, Do1은 레진 코어 나노섬유 방사유닛의 셸 노즐부의 외측 분사구 직경, Di1은 레진 코어 나노섬유 방사유닛의 코어 노즐부의 내측 분사구 직경, L1은 레진 코어 나노섬유 방사유닛의 코어 노즐부 끝단이 셸 노즐부로부터 돌출된 길이)

[0025] [식2] $(Do2/Di2)/L2 = 12 \sim 13$

[0026] (여기에서, Do2는 경화제 코어 나노섬유 방사유닛의 셸 노즐부의 외측 분사구 직경, Di2는 경화제 코어 나노섬유 방사유닛의 코어 노즐부의 내측 분사구 직경, L2는 경화제 코어 나노섬유 방사유닛의 코어 노즐부 끝단이 셸 노즐부로부터 돌출된 길이)

[0027] 상기 자가 치유 레진과 상기 경화제는 각각 서로 반응하여 상기 고분자 매트릭스와 같은 물질을 합성하는 물질일 수 있다.

[0028] 상기 고분자 매트릭스는 PDMS(polydimethylsiloxane)일 수 있다.

[0029] 상기 (a) 단계에서 상기 고분자 셸 용액은 PAN(Polyacrylonitrile)이 DMF(Dimethylformamide)에 용해되어 이루어지는 것일 수 있다.

[0030] 상술한 바와 같은 목적을 해결하기 위하여 본 발명의 다른 측면에 따른 자가 치유 복합소재의 제조방법은, (a) 유동성을 갖는 자가 치유 물질과, 고분자 물질을 함유하는 고분자 셸 용액을 준비하는 단계와, (b) 상기 (a) 단계에서 준비한 상기 자가 치유 물질 및 고분자 셸 용액을 이용하여 상기 자가 치유 물질이 코어를 이루고 상기 고분자 셸 용액의 고분자가 상기 자가 치유 레진의 코어를 감싸는 셸을 이루는 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유를 베이스 상에 형성하는 단계와, (c) 상기 (b) 단계에서 상기 베이스 상에 형성된 상기 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유 위에 고분자 매트릭스 용액을 도포하고 경화시켜 고분자 매트릭스를 형성하는 단계를 포함한다.

다.

[0031] 상술한 바와 같은 목적을 해결하기 위하여 본 발명의 또 다른 측면에 따른 자가 치유 복합소재의 제조방법은, (a) 유동성을 갖는 제 1 자가 치유 물질과, 고분자 물질을 함유하는 고분자 셸 용액을 준비하는 단계와, (b) 고분자 매트릭스 용액 속에 상기 제 1 자가 치유 물질과 반응하여 경화되는 제 2 자가 치유 물질이 캡슐 형태로 분산되어 있는 에멀전 용액을 준비하는 단계와, (c) 상기 (a) 단계에서 준비한 상기 제 1 자가 치유 물질 및 고분자 셸 용액을 이용하여 상기 제 1 자가 치유 물질이 코어를 이루고 상기 고분자 셸 용액의 고분자가 상기 제 1 자가 치유 물질의 코어를 감싸는 셸을 이루는 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유를 베이스 상에 형성하는 단계와, (d) 상기 (c) 단계에서 상기 베이스 상에 형성된 상기 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유 위에 상기 (b) 단계에서 준비한 상기 에멀전 용액을 도포하고 경화시켜 상기 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유를 감싸는 고분자 매트릭스를 형성하는 단계를 포함한다.

[0032] 상기 (c) 단계는 내측 분사구를 갖는 코어 노즐부 및 그 내측 분사구를 둘러싸는 링 형상의 외측 분사구를 갖는 셸 노즐부를 갖는 이중 노즐을 준비하여, 상기 (a) 단계에서 준비한 상기 제 1 자가 치유 물질 및 고분자 셸 용액을 각각 상기 이중 노즐의 코어 노즐부 및 셸 노즐부 각각을 통해 상기 고분자 셸 용액이 상기 제 1 자가 치유 물질을 감싸는 형태로 분사하여 상기 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유를 형성할 수 있다.

[0033] 한편, 상술한 바와 같은 목적을 해결하기 위하여 본 발명에 따른 자가 치유 복합소재의 제조장치는, 베이스와, 유동성을 갖는 자가 치유 물질을 분사할 수 있는 내측 분사구를 갖는 코어 노즐부 및 유동성을 갖는 고분자 셸 용액을 분사할 수 있도록 상기 내측 분사구를 둘러싸는 링 형상의 외측 분사구를 갖는 셸 노즐부를 구비하는 이중 노즐을 포함하고, 상기 이중 노즐을 통해 상기 자가 치유 물질과 상기 고분자 셸 용액을 상기 고분자 셸 용액이 상기 자가 치유 물질을 감싸는 형태로 분사하여 상기 베이스 상에 상기 자가 치유 물질이 코어를 이루고 상기 고분자 셸 용액의 고분자가 상기 자가 치유 물질의 코어를 감싸는 셸을 이루는 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유를 형성한다.

[0034] 본 발명에 따른 자가 치유 복합소재의 제조장치는, 상기 이중 노즐로부터 상기 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유가 전기 방사되도록 상기 이중 노즐에 고전압을 인가하는 고전압 발생기를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0035] 상기한 바와 같은 구성을 갖는 본 발명에 따른 자가 치유 복합소재는 자가 치유 기능을 발휘하는 자가 치유 물질이 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유 구조를 취함으로써, 자가 치유 물질이 캡슐 형태로 이루어지는 종래에 비해 자가 치유 물질이 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분포할 수 있다. 따라서 종래에 비해 자가 치유 효과가 우수하고, 반영구적인 사용이 가능하며, 제조 비용 및 제조 시간을 줄일 수 있다.

[0036] 또한 본 발명에 따른 자가 치유 복합소재의 제조장치 및 제조방법은 상처치료용 봉대, 인대보강 및 대체재, 방탄 조끼, 전신복, 초강력 초경량 직물, 자동차 에어백, 낙하산, 비행기, 우주선, 안테나, 위성 등 다양한 제품에 현실적으로 적용 가능한 대면적의 자가 치유 복합소재를 효과적으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 치유 복합소재를 개략적으로 나타낸 것이다.
 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 자가 치유 복합소재를 제조하는 방법을단계별로 나타낸 것이다.
 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 치유 복합소재의 광투과도 특성을 설명하기 위한 것이다.
 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 자가 치유 복합소재 제조장치를 이용하여 자가 치유 복합소재를 제조하는 방법을 설명하기 위한 것이다.
 도 5는 도 4에 나타난 자가 치유 복합소재 제조장치의 레진 전기 방사 유닛을 개략적으로 나타낸 것이다.
 도 6은 도 5에 나타난 이중 노즐을 간략화하여 나타낸 것이다.
 도 7은 도 6에 나타난 이중 노즐을 이용하여 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유를 형성하는 과정을 나타낸 것이다.
 도 8은 본 발명의 다른 실시예에 따른 자가 치유 복합소재 제조장치를 이용하여 자가 치유 복합소재를 제조하는 방법을 설명하기 위한 것이다.

도 9는 본 발명의 자가 치유 복합소재의 제조방법의 실험예를 통해 제조한 레진 코어 나노섬유 및 경화제 코어 나노섬유를 나타낸 SEM(Scanning electron microscope) 이미지이다.

도 10은 본 발명의 자가 치유 복합소재의 제조방법의 실험예를 통해 제조한 레진 코어 나노섬유 및 경화제 코어 나노섬유를 각각 확대하여 나타낸 TEM(Transmission electron microscope) 이미지이다.

도 11은 본 발명의 자가 치유 복합소재의 제조방법의 실험예를 통해 제조한 레진 코어 나노섬유 및 경화제 코어 나노섬유에 대한 TGA(Thermogravimetric analysis) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 자가 치유 복합소재의 제조방법의 실험예를 통해 제조한 레진 코어 나노섬유 및 경화제 코어 나노섬유에 대한 DTG(Derivative thermogravimetry) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명의 자가 치유 복합소재의 실험예에서 자가 치유 나노섬유의 방사 시간에 따른 자가 치유 복합소재의 투과도 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 14는 본 발명의 자가 치유 복합소재의 실험예에서 자가 치유 나노섬유의 방사 시간에 따른 부식 테스트 결과를 나타낸 것이다.

도 15는 본 발명의 다른 실시예에 따른 자가 치유 복합소재를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 16은 본 발명의 다른 실시예에 따른 자가 치유 복합소재의 제조에 이용되는 에멀전 용액을 나타낸 광학현미경(Optical microscope) 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하에서는 본 발명에 따른 자가 치유 복합소재와 그 제조장치 및 제조방법에 대하여 도면을 참조하여 설명하기로 한다.
- [0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 치유 복합소재를 개략적으로 나타낸 것이다.
- [0040] 도 1에 나타난 것과 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 자가 치유 복합소재(10)는 레진 코어 나노섬유(11)와, 경화제 코어 나노섬유(14)와, 고분자 매트릭스(17)를 포함한다. 이러한 자가 치유 복합소재(10)는 다양한 제품의 표면에 코팅되어 제품의 표면이 파손되는 경우, 레진 코어 나노섬유(11)의 코어를 구성하는 액상의 자가 치유 물질과 경화제 코어 나노섬유(14)의 코어를 구성하는 액상의 자가 치유 물질이 흘러나와 경화됨으로써 자가 치유 기능을 발휘하게 된다.
- [0041] 레진 코어 나노섬유(11)는 자가 치유 레진(12)이 고분자 쉘(13)로 감싸인 이중 나노섬유 구조로 이루어져 코어-쉘 구조의 자가 치유 나노섬유를 형성한다. 자가 치유 레진(12)은 유동성이 있는 액상의 자가 치유 물질로 고분자 쉘(13)에 의해 보호된다.
- [0042] 자가 치유 레진(12)으로는 자가 치유 기능을 갖는 다양한 물질이 이용될 수 있다. 예컨대, 자가 치유 레진(12)으로 경화제(15)와 반응하여 경화됨으로써 고분자 매트릭스(17)를 구성하는 물질(예컨대, PDMS)을 합성할 수 있는 물질 등이 이용될 수 있다.
- [0043] 고분자 쉘(13)은 유동성 있는 자가 치유 레진(12)을 감싸서 보호하면서 충격을 받으면 파괴되어 자가 치유 레진(12)의 밖으로 배출될 수 있도록 한다. 고분자 쉘(13)로는 자가 치유 레진(12)과 반응하지 않으면서 자가 치유 레진(12)을 감쌀 수 있는 다양한 고분자가 이용될 수 있다. 예컨대, 고분자 쉘(13)로 PAN(Polyacrylonitrile)이 이용될 수 있다. PAN은 DMF(Dimethylformamide) 등의 용제와 함께 사용되어 고분자 쉘(13)을 형성할 수 있다.
- [0044] 경화제 코어 나노섬유(14)는 경화제(15)가 고분자 쉘(16)로 감싸인 이중 나노섬유 구조로 이루어져 또 다른 코어-쉘 구조의 자가 치유 나노섬유를 형성한다. 경화제(15)는 유동성이 있는 액상의 자가 치유 물질로 고분자 쉘(16)에 의해 보호된다.
- [0045] 경화제(15)로는 레진 코어 나노섬유(11)의 자가 치유 레진(12)과 함께 자가 치유 기능을 발휘할 수 있는 다양한 물질이 이용될 수 있다. 예컨대, 경화제(15)로 자가 치유 레진(12)과 반응하여 경화됨으로써 고분자 매트릭스(17)를 구성하는 물질(예컨대, PDMS)을 합성하는 물질이 이용될 수 있다.
- [0046] 경화제 코어 나노섬유(14)의 고분자 쉘(16)은 유동성 있는 경화제(15)를 감싸서 보호하면서 충격을 받으면 파괴되어 경화제(15)가 밖으로 배출될 수 있도록 한다. 고분자 쉘(16)로는 경화제(15)와 반응하지 않으면서 경화제(15)를 감쌀 수 있는 다양한 고분자가 이용될 수 있다. 예컨대, 고분자 쉘(16)로 레진 코어 나노섬유(11)의 고

분자 셀(16)과 같이 PAN(Polyacrylonitrile)이 이용될 수 있다.

- [0047] 레진 코어 나노섬유(11)와 경화제 코어 나노섬유(14)는 각각 고분자 매트릭스(17) 내에 분산되어 배치된다. 고분자 매트릭스(17)로는 레진 코어 나노섬유(11)와 경화제 코어 나노섬유(14)로 구성되는 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 그 형상이 유지되도록 감싸서 보호할 수 있는 다양한 고분자가 이용될 수 있다. 예컨대, 고분자 매트릭스(17)로 PDMS(Polydimethylsiloxane)가 이용될 수 있다. PDMS로 고분자 매트릭스(17)를 형성하면 자가 치유 복합소재(10)의 투과도를 높일 수 있는 효과를 얻을 수 있다.
- [0048] 이러한 본 실시예에 따른 자가 치유 복합소재(10)는 상처치료용 붕대, 인대보강 및 대체재, 방탄 조끼, 전신복, 초강력 초경량 직물, 자동차 에어백, 낙하산, 비행기, 우주선, 안테나, 위성 등 다양한 제품의 표면에 코팅될 수 있다. 그리고 제품의 표면이 파손될 때 레진 코어 나노섬유(11) 및 경화제 코어 나노섬유(14) 각각의 고분자 셀(13)(16)이 파괴되어 레진 코어 나노섬유(11)의 자가 치유 레진(12)과 경화제 코어 나노섬유(14)의 경화제(15)가 만나게 된다. 이때, 자가 치유 레진(12)과 경화제(15)가 반응하여 경화됨으로써 파손된 제품의 표면을 메워 치유하게 된다.
- [0049] 이하에서는, 상술한 것과 같은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 치유 복합소재(10)의 제조방법에 대하여 설명한다.
- [0050] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 자가 치유 복합소재를 제조하는 방법을 단계별로 나타낸 것이고, 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 치유 복합소재의 광투과도 특성을 설명하기 위한 것이다.
- [0051] 도 2를 참조하면 본 발명의 일실시예에 따른 자가 치유 복합소재의 제조방법은 베이스(20)를 준비하고(도 2의 (a)), 준비된 베이스(20) 상에 레진 코어 나노섬유(11)와 경화제 코어 나노섬유(14)로 이루어진 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 형성하는 단계(도 2의 (b))와, 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 감싸도록 고분자 매트릭스(17)를 형성하는 단계(도 2의 (c))를 포함한다. 베이스(20)로는 그 위에 레진 코어 나노섬유(11)와 경화제 코어 나노섬유(14)가 적층될 수 있는 다양한 소재의 것이 이용될 수 있다.
- [0052] 먼저, 베이스(20)를 준비하고, 베이스(20) 위에 레진 코어 나노섬유(11)와 경화제 코어 나노섬유(14)를 적층함으로써 레진 코어 나노섬유(11)가 경화제 코어 나노섬유(14)가 균일하게 섞인 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 형성한다. 레진 코어 나노섬유(11)는 도 1에 나타난 것과 같이, 유동성을 갖는 자가 치유 레진(12)이 고분자 셀(13)로 감싸인 이중 나노섬유 구조로 이루어진다. 경화제 코어 나노섬유(14) 역시 유동성을 갖는 경화제(15)가 고분자 셀(16)로 감싸인 이중 나노섬유 구조로 이루어진다.
- [0053] 레진 코어 나노섬유(11)의 자가 치유 레진(12)과 경화제 코어 나노섬유(14)의 경화제(15)는 각각 서로 반응하여 경화될 수 있는 다양한 물질이 이용될 수 있다. 예컨대, 자가 치유 레진(12)과 경화제(15)는 각각 서로 만나 반응함으로써 고분자 매트릭스(17)를 형성하는 물질로 이루어질 수 있다. 고분자 매트릭스(17)가 PDMS로 이루어지는 경우, 자가 치유 레진(12)과 경화제(15)는 각각 서로 반응하여 PDMS를 형성하는 물질로 이루어질 수 있다.
- [0054] 레진 코어 나노섬유(11)와 경화제 코어 나노섬유(14) 각각의 고분자 셀(13)(16)은 유동성 있는 자가 치유 물질(자가 치유 레진(12) 또는 경화제(15))을 감싸서 보호하면서 충격을 받으면 파괴되어 자가 치유 물질(자가 치유 레진(12) 또는 경화제(15))을 밖으로 배출될 수 있도록 하는 다양한 물질이 이용될 수 있다. 예컨대, 고분자 셀(13)(16)로 PAN(Polyacrylonitrile)이 이용될 수 있다. PAN은 DMF(Dimethylformamide) 등의 용제에 용해된 상태로 사용되어 레진 코어 나노섬유(11) 및 경화제 코어 나노섬유(14) 각각의 고분자 셀(13)(16)을 형성할 수 있다.
- [0055] 베이스(20) 상에 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 형성한 후, 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 감싸도록 고분자 매트릭스(17)를 형성한다. 고분자 매트릭스(17)로는 액상에서 경화되면 고체화될 수 있는 다양한 고분자가 이용될 수 있다. 고분자 매트릭스(17)를 형성할 수 있는 액상의 고분자 매트릭스 용액을 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 덮도록 도포한 후, 고분자 매트릭스 용액을 경화시킴으로써 고분자 매트릭스(17)를 형성할 수 있다. 고분자 매트릭스 용액을 도포할 때 고분자 매트릭스 용액이 자가 치유 나노섬유 매트(18) 내측의 공간으로 충분히 스며들고 자가 치유 나노섬유 매트(18)의 외부면을 완전히 덮도록 한다.
- [0056] 이렇게 고분자 매트릭스 용액을 베이스(20) 상에 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 덮도록 도포한 후 경화시킴으로써, 레진 코어 나노섬유(11) 및 경화제 코어 나노섬유(14)가 자가 치유 나노섬유 매트(18) 내부에 균일하게 분산되어 있는 자가 치유 복합소재(10)를 형성할 수 있다. 고분자 매트릭스 용액으로 액상의 PDMS(Polydimethylsiloxane)를 이용하면, 투명한 고분자 매트릭스(17)를 형성할 수 있다. 이렇게 투명한 고분자

매트릭스(17)를 갖는 자가 치유 복합소재(10)는 우수한 투과도 특성을 갖게 된다.

- [0057] 즉, 도 3의 (a)에 나타난 것과 같이, 베이스(20) 상에 레진 코어 나노섬유(11) 및 경화제 코어 나노섬유(14)로 이루어진 자가 치유 나노섬유 매트(18)만 있을 경우, 거친(rough) 표면에 의해 빛이 여러 방향으로 반사 혹은 산란되어 투과도가 감소한다. 반면, 도 3의 (b)에 나타난 것과 같이, 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 PDMS로 이루어진 고분자 매트릭스(17)로 덮을 경우 표면이 평평(flat)하여 표면에서 빛의 흡수가 잘되고 고분자 매트릭스(17) 내측의 레진 코어 나노섬유(11) 또는 경화제 코어 나노섬유(14)에 의해 일어나는 빛의 산란 현상에 의해 빛이 지나가는 방향으로 투과가 더욱 잘된다. 따라서 자가 치유 복합소재(10)의 투과도 특성이 향상된다.
- [0058] 본 발명의 일실시예에 따른 자가 치유 복합소재의 제조방법은 전기 방사법과 스핀코팅법이 혼합된 방법(이하, '전기 방사-스핀코팅법'이라 한다)이 이용될 수 있다. 전기 방사-스핀코팅법에는 도 4 내지 도 7에 나타난 자가 치유 복합소재 제조장치가 이용될 수 있다.
- [0059] 도 4 내지 도 7에 나타난 자가 치유 복합소재 제조장치(100)는, 회전 디스크(110)와, 멀티 노즐 시스템(120)을 포함한다. 회전 디스크(110)는 상면에 평평한 베이스(111)가 마련된 디스크 구조로 이루어지며, 회전장치(미도시)에 의해 회전한다. 멀티 노즐 시스템(120)은 복수의 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과, 복수의 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)과, 고분자 매트릭스 용액 도포유닛(123)을 포함한다. 복수의 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과 복수의 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122) 및 고분자 매트릭스 용액 도포유닛(123)은 지지체(124)에 결합되어 회전 디스크(110)의 상측에 위치한다.
- [0060] 복수의 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과 복수의 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)은 회전 디스크(110) 위에 고르게 분포하도록 지지체(124)에 상호 이격되어 결합된다. 복수의 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과 복수의 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)은 베이스(111)를 향해 레진 코어 나노섬유 방사액 또는 경화제 코어 나노섬유 방사액을 고전압을 통해 섬유화하여 토출하도록 구성된다. 즉, 도 5에 나타난 것과 같이, 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)은 이중 노즐(130)과, 코어 시린지 펌프(140)와, 쉘 시린지 펌프(150)와, 고전압 발생기(160)를 포함하는 동일한 구조로 이루어진다. 그리고 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)의 구성은 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)의 구성과 같다.
- [0061] 이중 노즐(130)은 코어 노즐부(131)와 쉘 노즐부(133)를 포함한다. 쉘 노즐부(133)는 코어 노즐부(131)를 둘러싸는 형태로 배치된다. 코어 노즐부(131)는 액체를 분사할 수 있는 내측 분사구(132)를 구비하고, 쉘 노즐부(133)는 액체를 분사할 수 있도록 코어 노즐부(131)의 내측 분사구(132)를 둘러싸는 링 형상의 외측 분사구(134)를 갖는다. 도 6에 나타난 것과 같이, 이중 노즐(130)의 코어 노즐부(131) 끝단은 쉘 노즐부(133)의 끝단보다 돌출된다. 이렇게 코어 노즐부(131) 끝단을 쉘 노즐부(133)의 끝단보다 돌출되도록 하면 전기 방사시 더욱 안정적으로 코어-쉘 구조의 자가 치유 나노섬유를 형성할 수 있다. 여기에서, 코어-쉘 구조의 자가 치유 나노섬유는 자가 치유 레진(12) 또는 경화제(15)가 고분자 쉘(13)(16)로 감싸인 레진 코어 나노섬유(11) 또는 경화제 코어 나노섬유(14)를 나타낸다. 이러한 이중 노즐(130)을 이용함으로써 레진 코어 나노섬유(11) 또는 경화제 코어 나노섬유(14)를 효과적으로 형성할 수 있다.
- [0062] 레진 코어 나노섬유(11)를 형성하기 위한 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)의 이중 노즐(130)은 그 코어 노즐부(131)와 쉘 노즐부(133)가 다음의 [식1]의 조건을 만족하는 구조로 이루어지는 것이 바람직하다. 이러한 구조의 이중 노즐(130)을 이용하면 전기 방사시 더욱 안정적으로 코어-쉘 구조의 레진 코어 나노섬유(11)를 형성할 수 있다.
- [0063] [식1] $(Do1/Di1)/L1 = 12 \sim 13$
- [0064] (여기에서, Do1은 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)의 쉘 노즐부(133)의 외측 분사구(134) 직경, Di1은 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)의 코어 노즐부(131)의 내측 분사구(132) 직경, L1은 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)의 코어 노즐부(131) 끝단이 쉘 노즐부(133)로부터 돌출된 길이)
- [0065] 또한 경화제 코어 나노섬유(14)를 형성하기 위한 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)의 이중 노즐(130)은 그 코어 노즐부(131)와 쉘 노즐부(133)가 다음의 [식2]의 조건을 만족하는 구조로 이루어지는 것이 바람직하다. 이러한 구조의 이중 노즐(130)을 이용하면 전기 방사시 더욱 안정적으로 코어-쉘 구조의 경화제 코어 나노섬유(14)를 형성할 수 있다.
- [0066] [식2] $(Do2/Di2)/L2 = 12 \sim 13$
- [0067] (여기에서, Do2는 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)의 쉘 노즐부(133)의 외측 분사구(134) 직경, Di2는 경화

제 코어 나노섬유 방사유닛(122)의 코어 노즐부(131)의 내측 분사구(132) 직경, L2는 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)의 코어 노즐부(131) 끝단이 셀 노즐부(133)로부터 돌출된 길이)

- [0068] 코어 시린지 펌프(140)는 액상의 자가 치유 물질(자가 치유 레진(12) 또는 경화제(15))을 이중 노즐(130)의 코어 노즐부(131)에 공급할 수 있도록 코어 노즐부(131)와 연결된다. 코어 시린지 펌프(140)는 액상의 자가 치유 물질(자가 치유 레진(12) 또는 경화제(15))을 저장하고 있다가 코어 노즐부(131)에 마련된 유로를 통해 코어 노즐부(131)의 내측 분사구(132) 쪽으로 공급한다.
- [0069] 셀 시린지 펌프(150)는 액체(고분자 셀 용액)를 이중 노즐(130)의 셀 노즐부(133)에 공급할 수 있도록 셀 노즐부(133)와 연결된다. 셀 시린지 펌프(150)는 액체(고분자 셀 용액)를 저장하고 있다가 셀 노즐부(133)에 마련된 유로를 통해 셀 노즐부(133)의 외측 분사구(134) 쪽으로 공급한다.
- [0070] 고전압 발생기(160)는 이중 노즐(130)의 끝단에 배치되어 이중 노즐(130)을 통해 코어-셀 구조의 자가 치유 나노섬유가 전기방사될 수 있도록 코어 노즐부(131)의 끝단 및 셀 노즐부(133)의 끝단에 고전압을 인가한다.
- [0071] 고분자 매트릭스 용액 도포유닛(123)은 지지체(124)의 중간에 결합되는 고분자 매트릭스 용액 노즐(170)을 구비한다. 고분자 매트릭스 용액 노즐(170)은 액상의 고분자 매트릭스 용액을 도포할 수 있는 구조로 이루어진다.
- [0072] 이하에서는, 이러한 자가 치유 복합소재 제조장치(100)를 이용한 자가 치유 복합소재의 제조방법에 대하여 설명한다.
- [0073] 먼저, 도 4의 (a)에 나타난 것과 같이, 복수의 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)을 이용하여 회전 디스크(110)의 베이스(111) 상에 레진 코어 나노섬유(11)를 형성함과 동시에, 복수의 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)을 이용하여 회전 디스크(110)의 베이스(111) 상에 경화제 코어 나노섬유(14)를 형성한다. 복수의 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과, 복수의 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)을 이용하여 레진 코어 나노섬유(11)와 경화제 코어 나노섬유(14)를 형성할 때, 회전 디스크(110)를 회전시키면서 회전 디스크(110)에 접지 전압을 인가하여 복수의 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과 복수의 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)으로부터 각각 레진 코어 나노섬유(11)와 경화제 코어 나노섬유(14)가 전기 방사되도록 한다.
- [0074] 구체적으로, 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)의 코어 시린지 펌프(140)로 이중 노즐(130)의 코어 노즐부(131)에 자가 치유 레진(12)을 공급하고 셀 시린지 펌프(150)로 이중 노즐(130)의 셀 노즐부(133)에 고분자 셀 용액을 공급하면서 고전압 발생기(160)로 이중 노즐(130)에 고전압을 인가하면, 자가 치유 레진(12)과 고분자 셀 용액이 이중 노즐(130)을 통해 토출되는 과정에서 섬유화된다. 즉, 이중 노즐(130)에서 토출되는 자가 치유 레진(12)과 고분자 셀 용액은 고전압 발생기(160)로부터 고전압을 인가받아 전하를 띤 상태로 토출되므로, 접지 전압에 의한 회전 디스크(110)와 이중 노즐(130) 사이에 형성되는 전기장에 의해 수평 정전기력을 받으며 회전 디스크(110)를 향해 흘러가도록 유도된다. 이때, 도 7에 나타난 것과 같이, 이중 노즐(130)로부터 고분자 셀 용액이 자가 치유 레진(12)을 감싸는 형태로 토출되면서 회전 디스크(110)의 베이스(111) 상에는 자가 치유 레진(12)이 코어를 형성하고 고분자 셀이 코어를 감싸는 형태의 레진 코어 나노섬유(11)가 형성된다.
- [0075] 또한 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)의 코어 시린지 펌프(140)로 이중 노즐(130)의 코어 노즐부(131)에 경화제(15)를 공급하고 셀 시린지 펌프(150)로 이중 노즐(130)의 셀 노즐부(133)에 고분자 셀 용액을 공급하면서 고전압 발생기(160)로 이중 노즐(130)에 고전압을 인가하면, 경화제(15)와 고분자 셀 용액이 이중 노즐(130)을 통해 토출되는 과정에서 섬유화된다. 즉, 이중 노즐(130)에서 토출되는 경화제(15)와 고분자 셀 용액은 고전압 발생기(160)로부터 고전압을 인가받아 전하를 띤 상태로 토출되므로, 접지 전압에 의한 회전 디스크(110)와 이중 노즐(130) 사이에 형성되는 전기장에 의해 수평 정전기력을 받으며 회전 디스크(110)를 향해 흘러가도록 유도된다. 이때, 도 7에 나타난 것과 같이, 이중 노즐(130)로부터 고분자 셀 용액이 경화제(15)를 감싸는 형태로 토출되면서 회전 디스크(110)의 베이스(111) 상에는 경화제(15)가 코어를 형성하고 고분자 셀이 코어를 감싸는 형태의 경화제 코어 나노섬유(14)가 형성된다.
- [0076] 이와 같이, 회전 디스크(110)를 회전시키면서 복수의 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과 복수의 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)으로 레진 코어 나노섬유(11)와 경화제 코어 나노섬유(14)를 전기 방사함으로써, 회전 디스크(110)의 베이스(111) 상에 레진 코어 나노섬유(11)와 경화제 코어 나노섬유(14)가 고르게 섞인 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 형성할 수 있다.
- [0077] 다음으로, 도 4의 (b)에 나타난 것과 같이, 회전 디스크(110)를 회전시키면서 멀티 노즐 시스템(120)의 고분자 매트릭스 용액 도포유닛(123)을 이용하여 자가 치유 나노섬유 매트(18) 위에 고분자 매트릭스 용액을 도포한다. 이때, 고분자 매트릭스 용액이 자가 치유 나노섬유 매트(18) 속으로 스며들고 동시에 자가 치유 나노섬유 매트

(18)를 덮는다. 이렇게 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 덮는 고분자 매트릭스 용액은 경화됨으로써 고분자 매트릭스(17)를 형성하며, 고분자 매트릭스(17) 내측에 레진 코어 나노섬유(11)와 경화제 코어 나노섬유(14)가 고르게 분포하는 자가 치유 복합소재(10)를 완성할 수 있다. 회전 디스크(110) 상에 만들어진 자가 치유 복합소재(10)는 회전 디스크(110)로부터 분리된 후 다양한 제품의 표면에 코팅될 수 있다.

[0078] 도면에는 본 실시예에 따른 자가 치유 복합소재 제조장치(100)가 복수의 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과 복수의 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122) 및 고분자 매트릭스 용액 도포유닛(123)이 지지체(124)에 결합되어 회전 디스크(110)의 상측에 배치된 것으로 나타냈으나, 자가 치유 복합소재 제조장치는 다양한 다른 구조로 변경될 수 있다. 예컨대, 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)의 개수는 하나 이상의 다양한 개수로 변경될 수 있다. 다른 예로, 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122) 및 고분자 매트릭스 용액 도포유닛(123)이 베이스(111) 상에서 움직이도록 설치되거나, 회전 디스크(110)가 회전 및 병진 운동할 수 있는 구조를 취할 수 있다. 또한 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122) 각각의 구체적인 구조나, 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)에 구비되는 이중 노즐(130)의 구체적인 구조도 도시된 것으로 한정되지 않고 다양하게 변경될 수 있다.

[0079] 한편, 도 8은 본 발명의 다른 실시예에 따른 자가 치유 복합소재 제조장치를 이용하여 자가 치유 복합소재를 제조하는 방법을 설명하기 위한 것이다.

[0080] 도 8에 나타난 자가 치유 복합소재 제조장치(200)는 회전 드럼(210)과, 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과, 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)과, 고분자 매트릭스 용액 도포유닛(미도시)을 포함한다. 여기에서, 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)은 각각 이중 노즐(130)을 구비하는 것으로 상술한 것과 같다. 고분자 매트릭스 용액 도포유닛은 레진 코어 나노섬유(11) 및 경화제 코어 나노섬유(14)로 구성되는 자가 치유 나노섬유 매트(18)에 고분자 매트릭스 용액을 분사할 수 있는 다양한 구조로 이루어질 수 있다. 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)은 각각 이중 노즐(130)이 회전 드럼(210)의 표면을 향하도록 회전 드럼(210)의 상측에 배치된다. 회전 드럼(210)의 표면에는 자가 치유 나노섬유 매트(18)가 형성되는 베이스(211)가 마련된다. 회전 드럼(210)은 접지 전원(220)을 통해 접지 전압을 인가 받는다.

[0081] 이러한 자가 치유 복합소재 제조장치(200)를 이용한 자가 치유 복합소재의 제조방법은 다음과 같다.

[0082] 먼저, 회전 드럼(210)을 회전시키면서 회전 드럼(210)에 접지 전압을 인가한 상태에서 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)으로 회전 드럼(210)의 베이스(211) 상에 레진 코어 나노섬유(11)와 경화제 코어 나노섬유(14)를 각각 전기 방사한다. 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)을 이용한 레진 코어 나노섬유(11) 및 경화제 코어 나노섬유(14)의 전기 방사방법은 상술한 것과 같다. 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122)에서 각각 전기 방사되는 레진 코어 나노섬유(11) 및 경화제 코어 나노섬유(14)는 회전하는 회전 드럼(210)의 베이스(211) 상에 고르게 섞이면서 적층되어 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 형성하게 된다.

[0083] 회전 드럼(210)의 베이스(211) 상에 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 형성한 후, 고분자 매트릭스 용액 도포유닛으로 자가 치유 나노섬유 매트(18) 위에 고분자 매트릭스 용액을 도포하고 경화시켜 고분자 매트릭스(17) 속에 자가 치유 나노섬유 매트(18)가 내장된 자가 치유 복합소재를 완성할 수 있다. 자가 치유 나노섬유 매트(18)에 고분자 매트릭스 용액을 도포하는 공정은 자가 치유 나노섬유 매트(18)가 회전 드럼(210) 상에 형성된 상태에서 수행될 수도 있고, 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 회전 드럼(210)에서 분리한 후에 수행될 수도 있다.

[0084] 본 실시예에 따른 자가 치유 복합소재 제조장치(200)는 회전 드럼(210)을 회전시키면서 레진 코어 나노섬유(11) 및 경화제 코어 나노섬유(14)를 권취하는 방식으로 회전 드럼(210) 상에 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 형성함으로써, 대면적의 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 형성하는데 유리하다. 또한 회전 드럼(210)의 속도 조절을 통해 자가 치유 나노섬유 매트(18) 형성 속도를 조절할 수 있어 더욱 균일하고 양질의 자가 치유 나노섬유 매트(18)를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 자가 치유 나노섬유 매트(18)의 특성을 다양하게 조절할 수 있다.

[0085] 본 실시예에 따른 자가 치유 복합소재 제조장치(200)는 도시된 구조로 한정되는 것은 아니며, 다양한 다른 구조로 변경될 수 있다. 예를 들어, 회전 드럼(210)의 둘레에 레진 코어 나노섬유 방사유닛(121)과 경화제 코어 나노섬유 방사유닛(122) 각각 복수로 배치될 수도 있다. 또한, 회전 드럼(210)이 이송장치에 의해 그 회전축 방향으로 이동할 수 있는 구조를 취할 수도 있다.

- [0087] <실험예>
- [0088] 도 9는 도 8에 나타낸 것과 같은 자가 치유 복합소재 제조장치(200)를 이용한 자가 치유 복합소재의 제조방법을 통해 실험적으로 제조한 레진 코어 나노섬유 및 경화제 코어 나노섬유를 나타낸 SEM 이미지이고, 도 10은 본 발명의 자가 치유 복합소재의 제조방법의 실험예를 통해 제조한 레진 코어 나노섬유 및 경화제 코어 나노섬유를 각각 확대하여 나타낸 TEM 이미지이다.
- [0089] 본 실험예에서, 레진 코어 나노섬유를 전기 방사하기 위해 PAN(Polyacrylonitrile)을 DMF(Dimethylformamide)에 녹여 8 wt% PAN 용액을 준비하고, 레진(dimethylvinyl-terminated dimethyl siloxane)을 헥산(Hexane, 농도 95%)과 1:1 비율로 혼합하여 레진 혼합물을 준비하였다.
- [0090] 그리고 레진 혼합물을 분사하기 위한 코어 노즐부의 내측 분사구 직경이 0.61mm이고, 8 wt% PAN 용액을 분사하기 위한 쉘 노즐부의 외측 분사구 직경이 1.54mm이며, 코어 노즐부 끝단이 쉘 노즐부로부터 돌출된 길이가 0.2mm인 이중 노즐을 이용하여 레진 코어 나노섬유를 전기 방사하였다.
- [0091] 또한 경화제 코어 나노섬유를 전기 방사하기 위해 상술한 것과 같은 방법으로 8 wt% PAN 용액을 준비하고, 경화제(methylhydrogen dimethyl siloxane) 용액을 준비하였다.
- [0092] 그리고 경화제 용액을 분사하기 위한 코어 노즐부의 내측 분사구 직경이 0.61mm이고, 8 wt% PAN 용액을 분사하기 위한 쉘 노즐부의 외측 분사구 직경이 1.54mm이며, 코어 노즐부 끝단이 쉘 노즐부로부터 돌출된 길이가 0.2mm인 이중 노즐을 이용하여 경화제 코어 나노섬유를 전기 방사하였다.
- [0093] 레진 코어 나노섬유와 경화제 코어 나노섬유를 각각 전기 방사할 때, 노즐과 회전 드럼 사이의 거리는 9cm로 하였고, 이중 노즐의 코어 노즐부 유량은 70 μ l/h, 쉘 노즐부 유량은 900 μ l/h, 가해진 전압은 13 kV로 하였다.
- [0094] 도 9의 a와 도 10의 a를 보면 경화제로 이루어진 코어가 PAN 쉘에 의해 감싸진 이중 구조의 경화제 코어 나노섬유가 안정적으로 형성되었음을 확인할 수 있다. 그리고 도 9의 c와 도 10의 b를 보면 레진 코어가 PAN 쉘에 의해 감싸진 이중 구조의 레진 코어 나노섬유가 안정적으로 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한 도 9의 b를 보면, 형성된 경화제 코어 나노섬유의 PAN 쉘을 파손시킬 때 PAN 쉘에 감싸인 액상의 경화제가 PAN 쉘로부터 흘러나온 모습을 확인할 수 있다. 그리고 도 9의 d를 보면, 형성된 레진 코어 나노섬유의 PAN 쉘을 파손시킬 때 PAN 쉘에 감싸인 액상의 레진이 PAN 쉘로부터 흘러나온 모습을 확인할 수 있다.
- [0095] 도 11은 본 실험예를 통해 제조한 레진 코어 나노섬유 및 경화제 코어 나노섬유에 대한 TGA(Thermogravimetric analysis) 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0096] 도 11의 그래프를 보면, 경화제 코어 나노섬유(C-PAN)의 경우 전체 나노섬유 대비 경화제 코어의 양이 24% 차지하고 있음을 알 수 있다. 레진 코어 나노섬유(R-PAN)의 경우 전체 나노섬유 대비 레진 코어의 양이 8% 차지하고 있음을 알 수 있다. 경화제 코어 나노섬유(C-PAN)와 레진 코어 나노섬유(R-PAN)의 전기 방사시 이중 노즐의 코어 노즐부 유량은 동일하지만, 레진은 헥산과 혼합된 상태로 방사되었으므로 상대적으로 양이 적게 나타난 것이다.
- [0097] 도 12는 본 실험예를 통해 제조한 레진 코어 나노섬유 및 경화제 코어 나노섬유에 대한 DTG(Derivative thermogravimetry) 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0098] 도 12의 그래프와 같이, TGA곡선을 미분하여 중량 변화가 급격히 일어나는 부분의 온도를 시각적으로 확연히 확인할 수 있다. CR-PAN(경화제 코어 나노섬유(C-PAN)와 레진 코어 나노섬유(R-PAN)가 동시 코팅) 샘플에서 PAN과 레진, 경화제의 모든 peak들이 겹치는 것으로 보아 코팅이 잘 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0099] 도 13은 본 발명의 자가 치유 복합소재의 실험예에서 자가 치유 나노섬유의 방사 시간에 따른 자가 치유 복합소재의 투과도 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0100] 도 13을 보면, 자가 치유 나노섬유의 방사 시간에 따라 자가 치유 복합소재의 투과도가 달라지는 것을 확인할 수 있다. 즉, 자가 치유 나노섬유를 전기 방사하는 시간이 길어질수록 투과도가 떨어지게 되며, 이는 자가 치유 나노섬유의 방사 시간이 길어지면 자가 치유 나노섬유가 더욱 두껍게 쌓인다는 것을 의미한다.
- [0101] 한편, 도 14는 본 발명의 자가 치유 복합소재의 실험예에서 자가 치유 나노섬유의 방사 시간에 따른 부식 테스트 결과를 나타낸 것이다. 구체적으로, 스테인레스 기판 위에 레진 코어 나노섬유 및 경화제 코어 나노섬유로

이루어진 자가 치유 나노섬유 매트릭스를 코팅하고, 이를PDMS로 덮어 투명한 자가 치유 복합소재를 만들고, 여기에 흠집을 내어 부식 테스트를 진행하였다.

- [0102] 도 14의 a는 자가 치유 복합소재가 코팅되지 않은 스테인레스 기판이고, b는 자가 치유 복합소재 코팅 시간이 2분인 스테인레스 기판이고, c는 자가 치유 복합소재 코팅 시간이 5분인 스테인레스 기판이며, d는 자가 치유 복합소재 코팅 시간이 10분인 스테인레스 기판이다. 도 14를 보면, 자가 치유 복합소재 코팅 시간이 길수록 부식 방지 효과가 큰 것을 확인할 수 있다. 즉, 자가 치유 복합소재 코팅 시간이 길면 자가 치유 나노섬유가 많이 전기 방사되므로 코팅 시간이 길수록 부식방지 효과가 높아진다.
- [0103] 한편, 도 15는 본 발명의 다른 실시예에 따른 자가 치유 복합소재를 개략적으로 나타낸 것이다.
- [0104] 도 15에 나타낸 것과 같이, 본 발명의 다른 실시예에 따른 자가 치유 복합소재(30)는 자가 치유 레진(12)과, 경화제 코어 나노섬유(14)와, 고분자 매트릭스(17)를 포함한다.
- [0105] 자가 치유 레진(12)은 유동성이 있는 액상으로 캡슐 형태로 이루어져 고분자 매트릭스(17)의 내측에 고르게 분산되어 분포한다. 자가 치유 레진(12)은 경화제 코어 나노섬유(14)의 경화제(15)와 반응하여 경화될 수 있는 자가 치유 물질로 이루어진다.
- [0106] 경화제 코어 나노섬유(14)는 앞서 설명한 것과 같은 것으로, 경화제(15)가 고분자 셸(16)로 감싸인 이중 나노섬유 구조로 이루어진다. 경화제(15)는 유동성이 있는 액상으로 고분자 셸(16)에 의해 보호된다. 경화제(15)로는 자가 치유 레진(12)과 반응하여 경화될 수 있는 다양한 물질이 이용될 수 있다. 예컨대, 경화제(15)로 자가 치유 레진(12)과 반응하여 고분자 매트릭스(17)를 구성하는 물질(예컨대, PDMS)을 합성하는 물질이 이용될 수 있다.
- [0107] 고분자 매트릭스(17)는 앞서 설명한 것과 같은 것으로 다양한 고분자가 이용될 수 있다. 예컨대, 고분자 매트릭스(17)로 PDMS(Polydimethylsiloxane)가 이용될 수 있다.
- [0108] 본 실시예의 자가 치유 복합소재(30)를 구성하는 경화제 코어 나노섬유(14)는 앞서 설명한 것과 같은 방법으로 형성될 수 있다. 그리고 자가 치유 레진(12)은 고분자 매트릭스(17)를 구성하는 고분자 매트릭스 용액에 함유된 상태로 고분자 매트릭스 용액과 함께 분사될 수 있다.
- [0109] 예를 들어, 액상의 PDMS에 자가 치유 레진의 비율을 5 wt%가 되도록 PDMS에 자가 치유 레진을 섞어 에멀전 용액을 만들고, 이를 매트릭스 형태로 만든 경화제 코어 나노섬유(14) 위에 도포하고 경화함으로써, 고분자 매트릭스(17) 내에 캡슐 형태의 자가 치유 레진(12)과 경화제 코어 나노섬유(14)가 고르게 분포된 자가 치유 복합소재(30)를 만들 수 있다.
- [0110] 도 16은 액상의 PDMS에 자가 치유 레진의 비율을 5 wt%가 되도록 PDMS에 자가 치유 레진을 섞고 이를 초음파분쇄기(sonicator)를 이용하여 2분간 분쇄시킨 에멀전 용액을 나타낸 광학현미경 이미지이다. 도 16을 보면, 액상의 PDMS 속에 원형의 자가 치유 레진이 캡슐 형태로 고르게 분포하는 것을 확인할 수 있다.
- [0111] 이 밖에, 본 발명에 따른 자가 치유 복합소재는 도 15에 나타낸 자가 치유 복합소재(30)에서 자가 치유 레진과 경화제가 바뀐 형태로 이루어질 수 있다. 즉, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 자가 치유 복합소재는 캡슐 형태의 경화제와 이중 나노섬유 구조의 레진 코어 나노섬유가 고분자 매트릭스 내측에 고르게 분산되어 분포하는 구조를 취할 수 있다.
- [0112] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 자가 치유 복합소재와 그 제조장치 및 제조방법은 유동성을 갖는 자가 치유 물질이 고분자 셸로 감싸인 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유 구조를 취하여 고분자 매트릭스 내에 분포하는 구조를 이루는 범위에서 다양한 구성이 가능하다.
- [0113] 예컨대, 앞서서는 서로 반응하여 고분자 매트릭스와 같은 물질을 합성하는자가 치유 레진과 경화제가 자가 치유 복합소재의 자가 치유 물질로 이용되는 것으로 설명하였으나, 본 발명의 자가 치유 복합소재는 서로 반응하여 자가 치유 기능을 발휘하는 다양한 종류의 제 1 자가 치유 물질과 제 2 자가 치유 물질을 포함하여 구성될 수 있다. 여기에서, 제 1 자가 치유 물질로는 diglycidyl ether of bisphenol A(EPON 828)나, dimethylvinyl-terminated dimethyl siloxane 등 자가 치유 기능을 갖는 다양한 고분자 물질이 될 수 있고, 제 2 자가 치유 물질로는 boron trifluoride etherate나, methylhydrogen dimethyl siloxane 등의 제 1 자가 치유 물질의 경화를 돕는 경화제 또는 촉매제 등이 될 수 있다.
- [0114] 또한 도면에는 본 발명에 따른 자가 치유 복합소재 제조장치(100)(200)가 이중 노즐(130)을 이용하여 코어-셸

구조의 자가 치유 나노섬유(레진 코어 나노섬유(11) 또는 경화제 코어 나노섬유(14))를 전기 방사하는 것으로 나타냈으나, 자가 치유 복합소재 제조장치는 이중 노즐(130)을 이용하는 다른 방사법으로 코어-셸 구조의 자가 치유 나노섬유를 방사하는 다른 구조를 취할 수 있다.

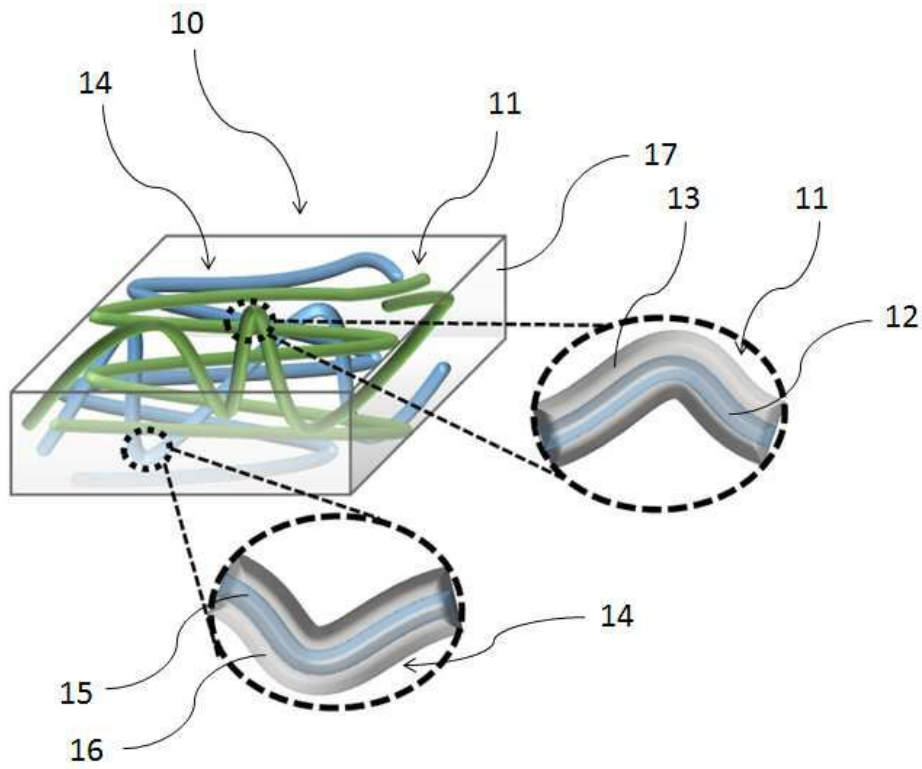
[0115] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에
서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가
능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하
기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호
범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의
권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

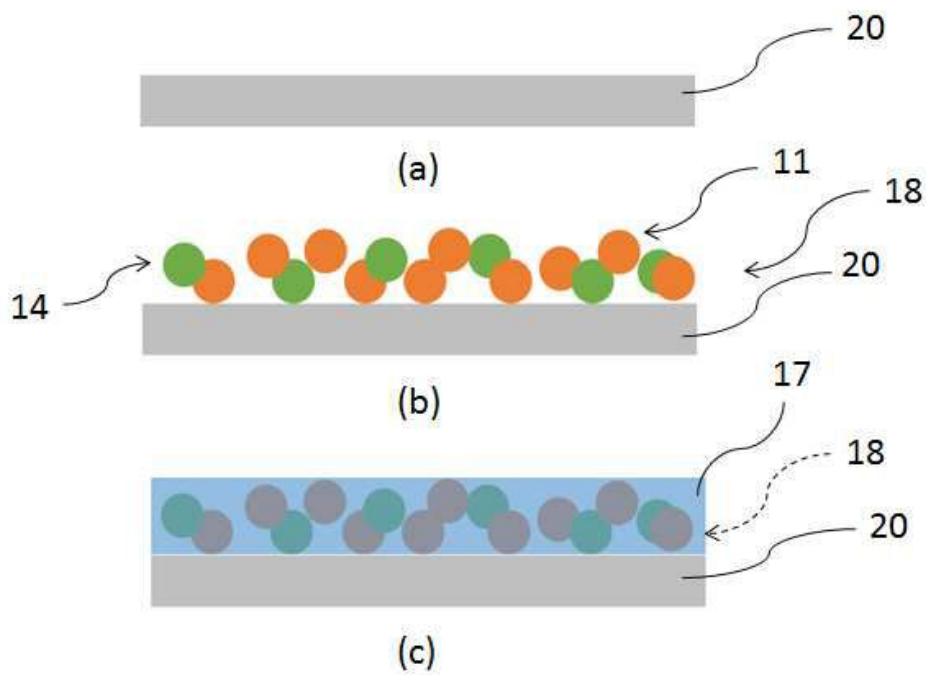
[0116] 10, 30...자가 치유 복합소재 11...레진 코어 나노섬유
12...자가 치유 레진 13, 16...고분자 셸
14...경화제 코어 나노섬유 15...경화제
18...자가 치유 나노섬유 매트 20, 111, 211...베이스
100, 200...자가 치유 복합소재 제조장치
110...회전 디스크 120...멀티 노즐 시스템
121...레진 코어 나노섬유 방사유닛
122...경화제 코어 나노섬유 방사유닛
123...고분자 매트릭스 용액 도포유닛
124...지지체 130...이중 노즐
131...코어 노즐부 132...내측 분사구
133...셸 노즐부 134...외측 분사구
140...코어 시린지 펌프 150...셸 시린지 펌프
160...고전압 발생기 170...고분자 매트릭스 용액 노즐
210...회전 드럼 220...접지 전원

도면

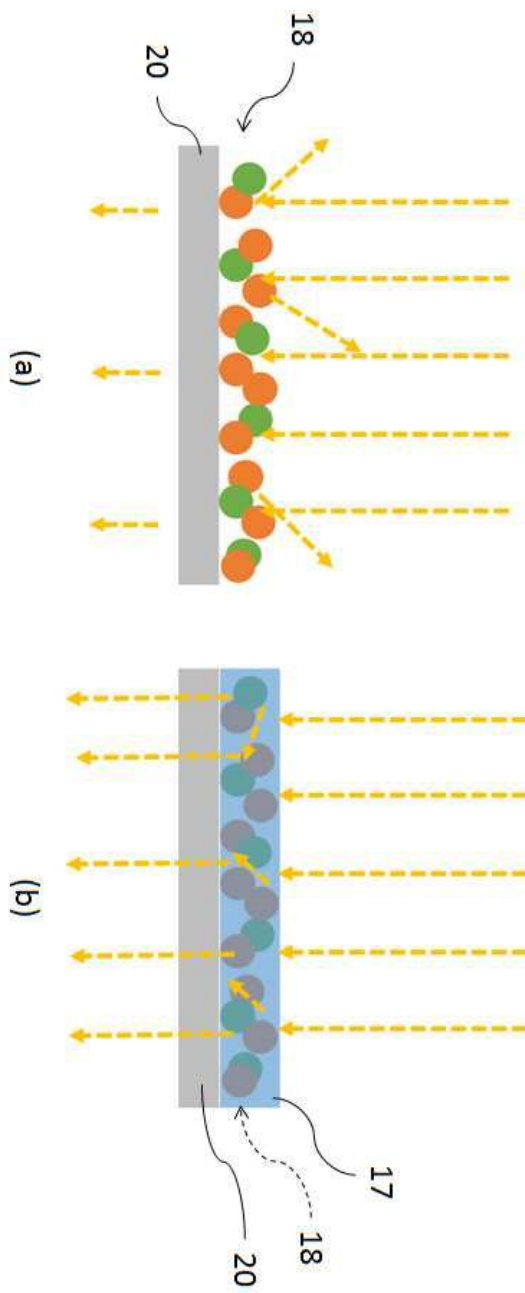
도면1



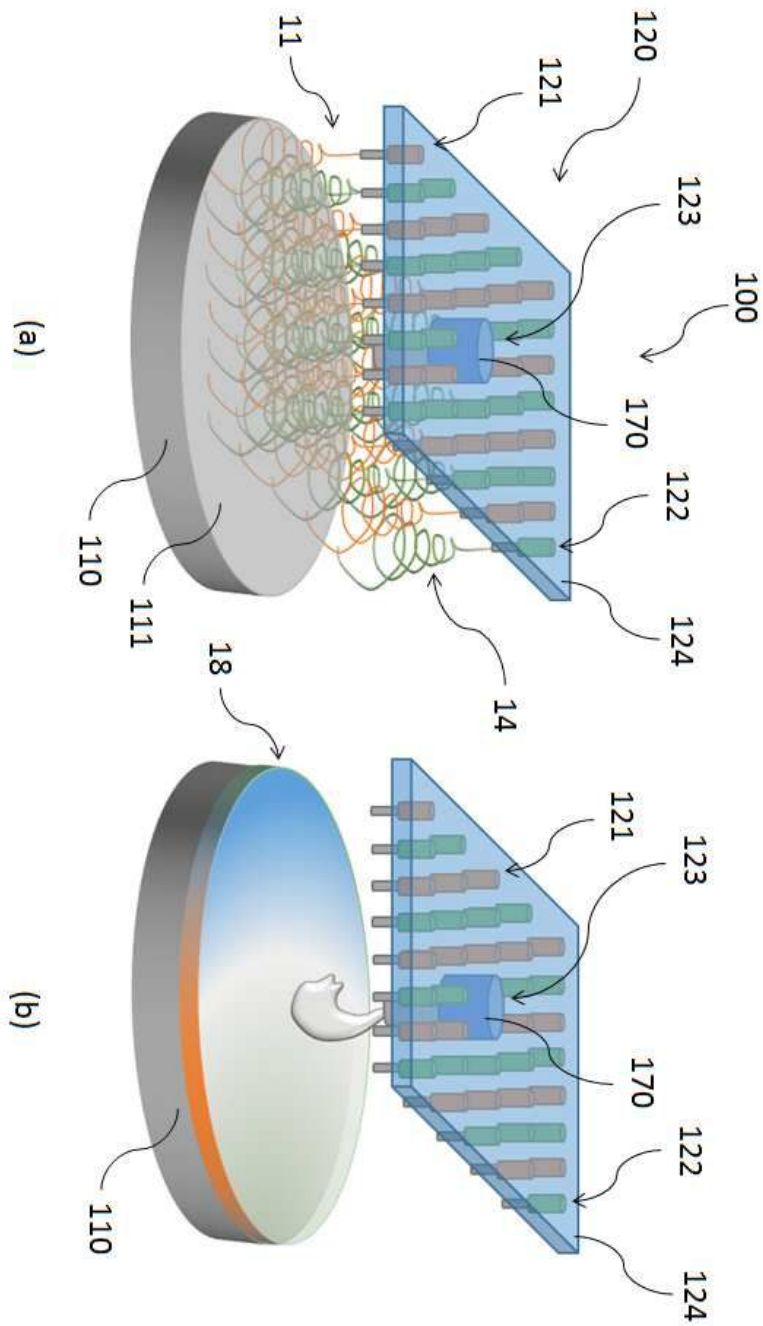
도면2



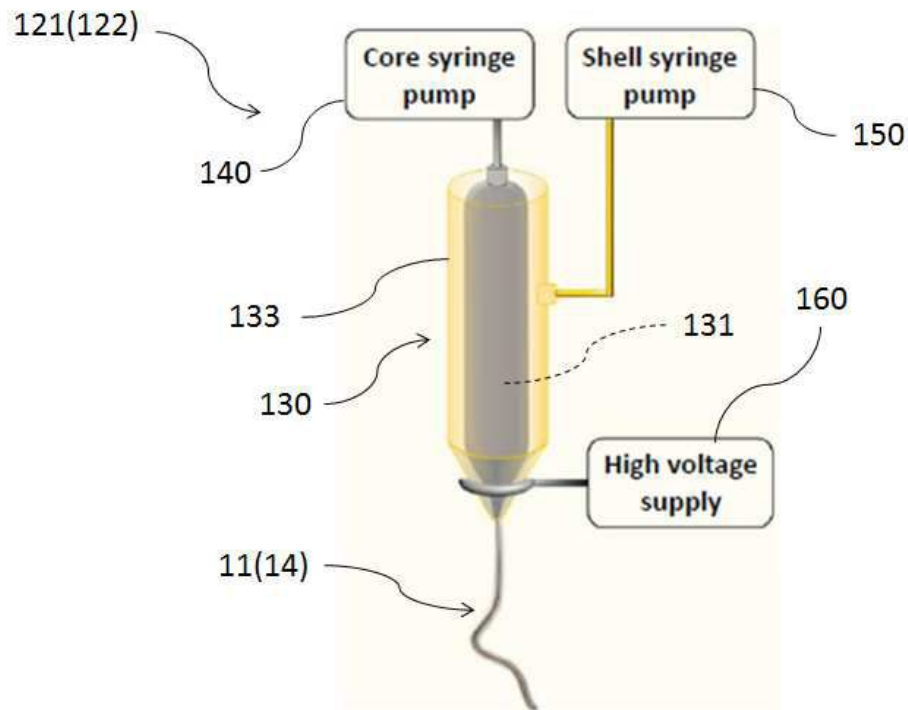
도면3



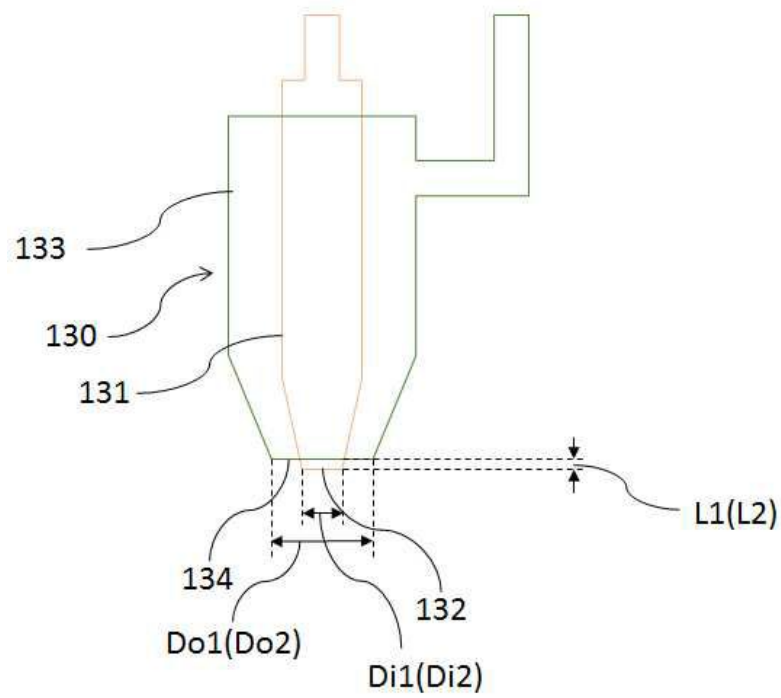
도면4



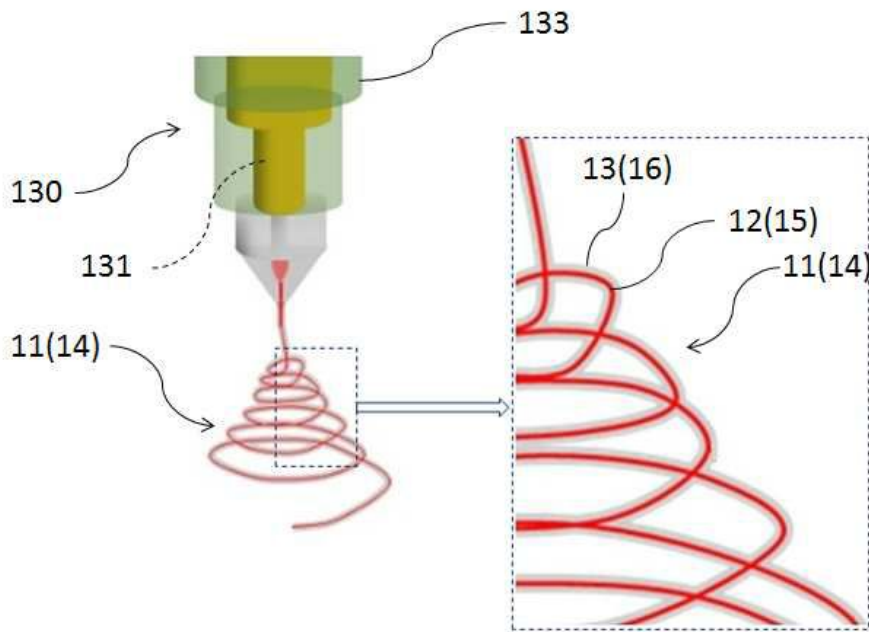
도면5



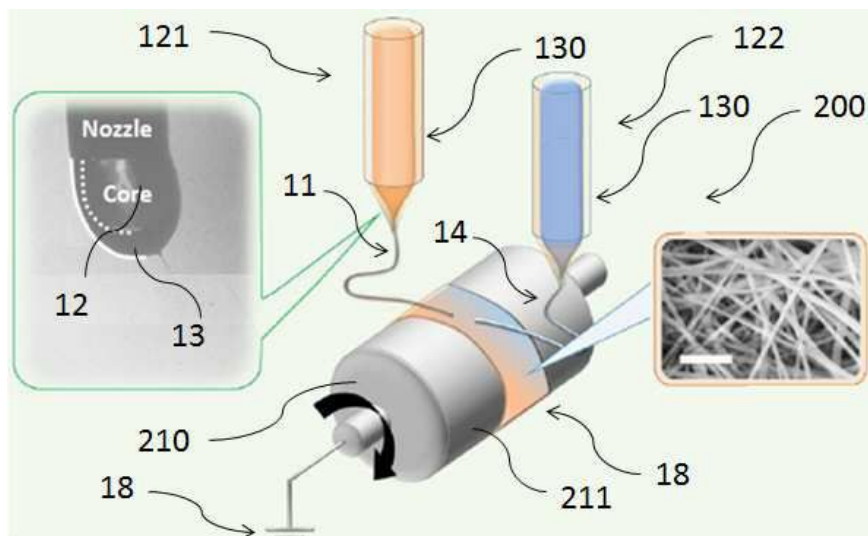
도면6



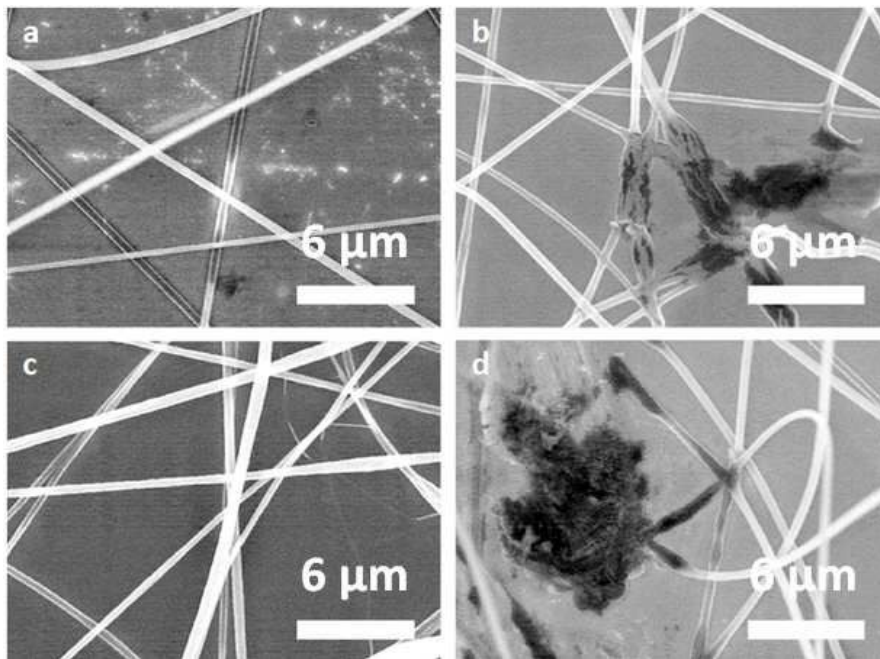
도면7



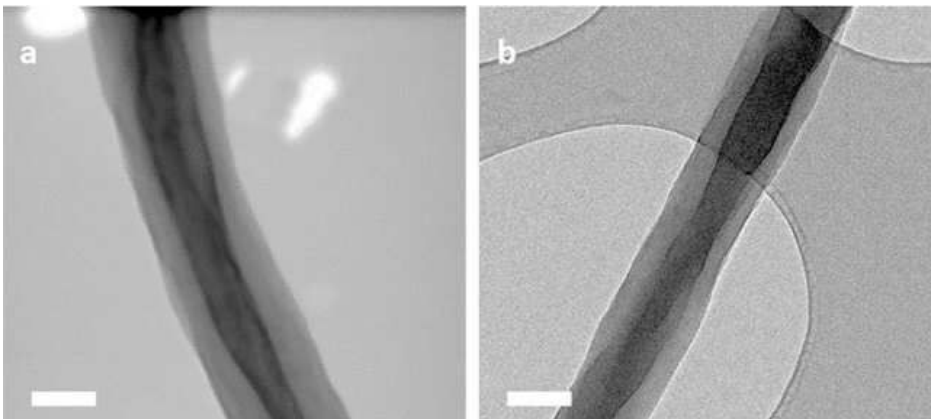
도면8



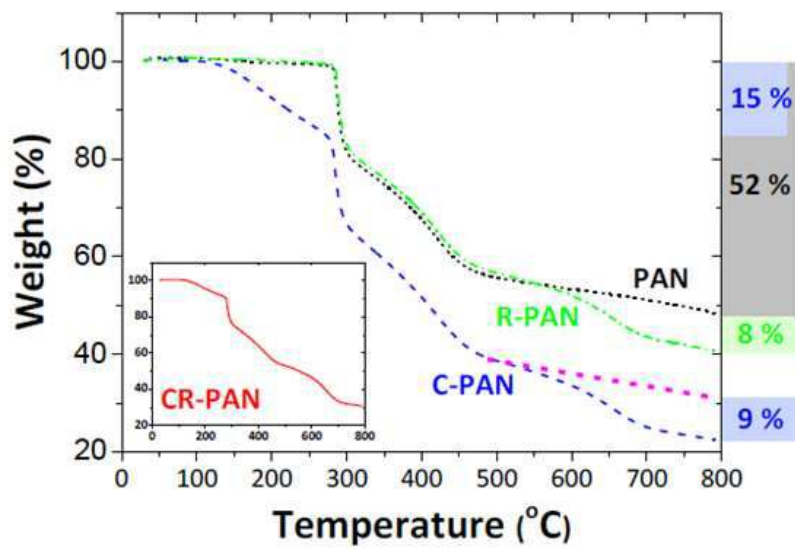
도면9



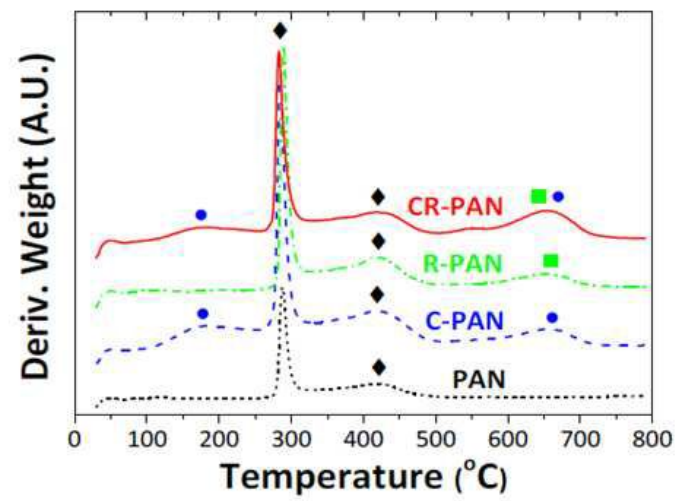
도면10



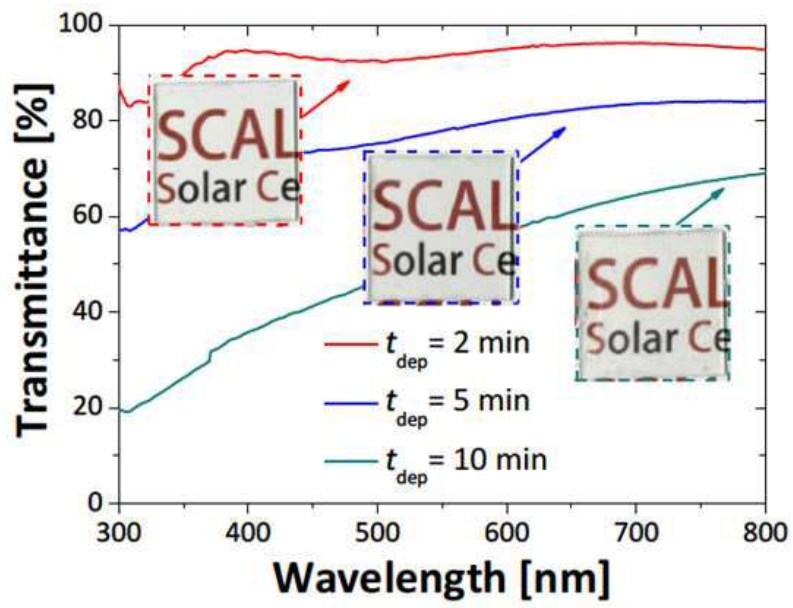
도면11



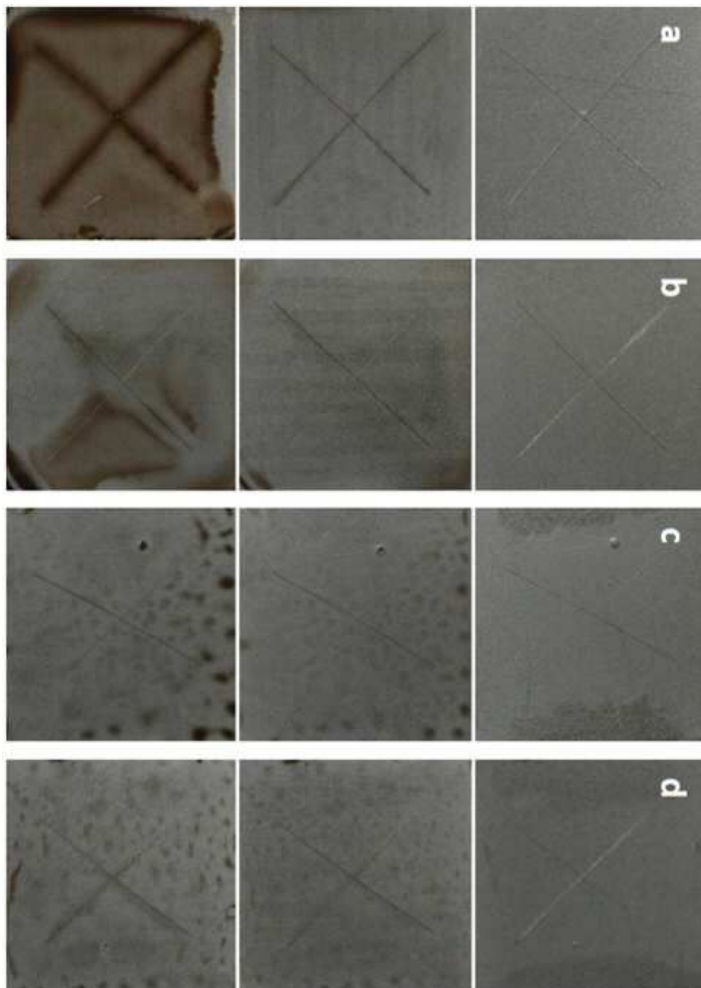
도면12



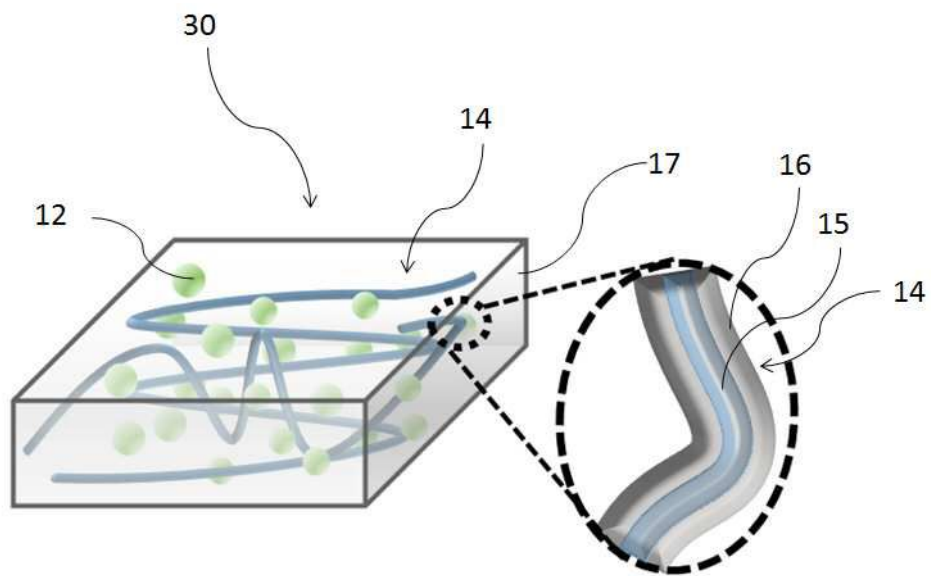
도면13



도면14



도면15



도면16

