

현장 중합을 통한 열가소성 수지(PLCL(Poly L-Lactide co ϵ -Caprolactone)) 기반 Macro Fiber Composite Sensor 제작

김선주^a, 이시맥^b, 권태준^b, 강병수^c, 박재현^{c,*}, 유형민^{a,*}

Fabrication of Thermoplastic Resin (PLCL (Poly L-Lactide co ϵ -Caprolactone)) Based Macro Fiber Composite Sensors Through In-Situ Polymerization

Seon-Ju Kim^a, Simaek Lee^b, Taejoon Kwon^b, Byungsoo Kang^c, Jaehyun Park^{c,*}, Hyeongmin Yoo^{a,*}^a Department of Mechanical Engineering, Korea University of Education and Technology (KOREATECH)^b Development Team, Rina Solution Corporation^c Industrial Transformation Technology Department, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH)

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 September 2024
Revised 27 September 2024
Accepted 2 October 2024

Keywords:

MFC(Macro Fiber Composite)
In-Situ polymerization
PLCL(Poly L-Lactide co ϵ -Caprolactone)
VA-RTM(Vacuum Assistant-Resin Transfer Molding)

ABSTRACT

In this study, a vacuum-assisted resin transfer molding system was designed to enhance the conventional fabrication process of macro-fiber composites (MFC) by replacing non-recyclable epoxy with the biodegradable and eco-friendly thermoplastic resin, Poly L-Lactide co ϵ -Caprolactone (PLCL). The polymerized PLCL was analyzed for thermal properties using differential scanning calorimetry; the results indicated a crystallinity of 7.51%. The morphology of the polymer-impregnated macro-fibers was examined through scanning electron microscopy, confirming uniform fiber impregnation without the presence of voids. To assess sensor performance, a 5 V voltage was applied through a signal generator, and an oscilloscope was used for measurement. The sensitivity of the half-cut PZT MFC was observed to be greater compared to that of the thru-cut PZT MFC. Additionally, vibration tests verified that the fabricated MFC effectively functioned as a sensor.

1. 서론

PZT(lead zirconate titanate)는 높은 압전 효과를 가지는 재료로, 에너지 하베스팅, 진동 제어, 음향 방출(acoustic emission, AE) 기술을 활용한 구조물의 안전성 평가, 가스 리크 감지와 같은 비파괴 검사에 사용되는 스마트 재료 중 하나이다^[1-5]. 하지만 PZT는 취성 특성을 가져 잘 깨지고, 낮은 유연성 등으로 곡면과 같은

부분에 사용하기 힘들다^[6]. 이를 극복하기 위해 여러 연구가 진행되었으며, 1999년 NASA의 랭글리 연구 센터에서 전극이 프린트된 PI 필름 사이에 PZT Macro-Fiber와 폴리머로 구성된 복합 재료가 들어있는 샌드위치 구조의 MFC(Macro Fiber Composite)를 개발하였다^[7]. 이는 현재 산업군에서 액추에이터, 센서 등으로 사용되고 있다.

Macro-Fiber 사이에 채워지는 폴리머는 주로 에폭시 수지를

* These authors contributed equally to this work.

^{a,*} Corresponding author. Tel.: +82-41-560-1255

E-mail address: yhm2010@koreatech.ac.kr (Hyeongmin Yoo).

^{c,*} Corresponding author. Tel.: +82-41-589-8286

E-mail address: jh8145@kitech.re.kr (Jaehyun Park).

사용하고 있다. 이는 상온에서 액상 상태이고, 낮은 점도를 가지고 있으며 접착력도 우수하여, 에폭시로 복잡한 구조를 가지는 Macro-Fiber 사이에 폴리머를 채우는 것이 용이하다는 장점이 있다. 하지만 에폭시와 같은 열경화성 수지는 가교 결합으로 인해 재활용이 불가능하여 친환경적이지 못하고, MFC의 복잡한 구조와 노동집약적인 제작 과정으로 인해 MFC 제작은 수작업에 의존하고 있어 독성을 가진 에폭시는 작업자에게 좋지 않은 영향을 끼친다는 단점이 있다^[8,9]. 이에 대한 대체제로 생분해가 가능한 PLLA(Poly L-Lactide)와 PCL(Poly ε-Caprolactone)가 있지만, 열가소성 수지는 상온에서 고형 상태이며 고온에서도 높은 점도를 가져 폴리머를 채우기 위해서는 고온·고압의 환경이 필요하다^[10]. 또한, PLLA는 PI 필름과 접착력이 없고 잘 깨지는 취성 재료라 유연한 센서에 사용하기 어렵고 PCL은 낮은 열적 특성을 가지고 있다는 단점이 있다^[11,12].

위와 같은 단점을 해결하기 위해 본 연구에서는 VA-RTM (Vacuum Assistance-Resin Transfer Molding) 시스템을 구축하여, 높은 녹는점을 가지는 PLLA와 PI 필름과 접착력을 가지며 유연성을 가진 PCL을 모노머 상태로 열가소성 수지로 PZT Macro-Fiber에 이송한 후, 공중합체로 중합하는 현장 중합법을 이용해 MFC를 제작하였다. 제작된 폴리머의 열 거동 분석과 Macro-Fiber 표면을 분석하고, 가진 시험을 통해 센서 성능을 시험하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 재료

현장 중합에 사용되는 폴리머의 원료로 L-Lactide(순도 98%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., 일본)와 ε-Caprolactone (purity 99%, Thermo Fisher Scientific Inc., 미국)을 사용하였다. 촉매로는 옥토산 주석(purity 92.0% - 100.0%, Merck, 독일)을, 개시제로는 Dodecanol(purity 98%, Merck, 독일)을 사용하여 중합을 하였다. PZT 5H로 제작된 Macro-Fiber(D231, 동일기연, 한국)와 회로기판이 식각된 PI 필름을 사용하여 액추에이터 센서를 제작하였다. VA-RTM(Vacuum Assistant-Resin Transfer Molding) 시스템 구성을 위해 배킹 필름(WL7400, Airtech, 미국), 실란트 테이프(AT-200Y, Airtech, 미국), 플래시 브레이커 테이프(Flashbreaker, Airtech, 미국)를 사용하였다.

2.2 제작 과정

2.2.1 Polymerization

PLCL의 중합 메커니즘을 Fig.1에 나타 내었다. PLCL 중합을

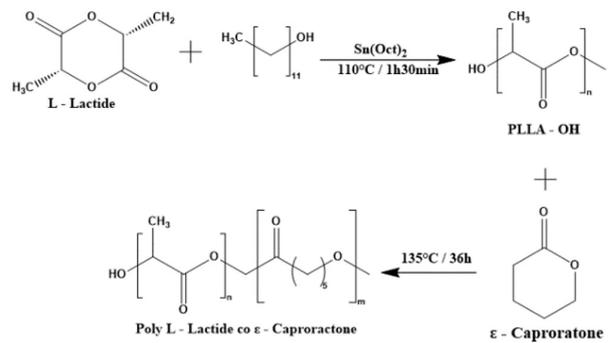


Fig. 1 Chemical structure of PLCL and polymerization

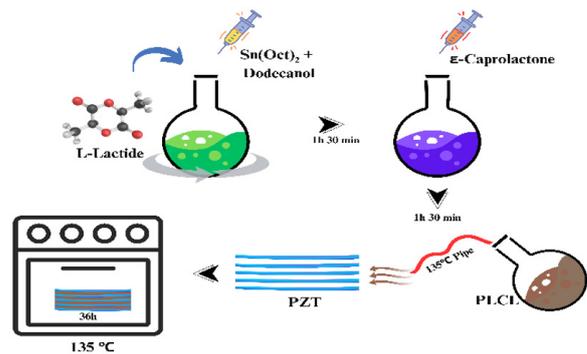


Fig. 2 Experimental schematic diagram

위해 촉매와 개시제를 0.72:1 비율로 계량한 후, 1500 rpm의 속도로 10분간 교반하여 촉매 솔루션을 만들었다. 이후 110°C의 질소 분위기에서 녹은 L-Lactide에 솔루션을 넣은 후 1시간 30분 동안 교반하여 올리고머를 만들었다. L-Lactide 올리고머에 ε-Caprolactone을 1:9(ε-Caprolactone)^[13] 비율로 첨가한 후, 1시간 30분 동안 추가로 교반하였다^[14-16].

2.2.2 VA - RTM System

PZT 액추에이터를 전극이 프린팅된 PI 필름 위에 Flash Breaker로 고정하였다. 고정된 액추에이터와 PI 필름을 이형 필름 위에 올린 후, Sealant Tape과 진공 Bagging Film, PTFE 파이프를 사용하여 시스템을 구성하였다. 135°C의 컨벡션 오븐에서 진공 펌프를 연결한 채 10분간 방치하였다. 진공 펌프를 끈 후에도 진공 상태가 유지되는 것을 확인되면 이송 시스템이 구성된 것으로 판단하였다. Fig. 2와 같이 히팅 테이프를 135°C로 유지된 PTFE 파이프를 통해 이송한 후 36시간 동안 컨벡션 오븐에서 방치하였다. 36시간이 지난 후 플라스크와 PTFE 호스에 있는 폴리머가 중합되면, Macro-Fiber의 PLCL도 중합된 것으로 판단하였다. 하단의 PI 필름과 부착된 PZT Macro-Fiber 위에 상단 PI 필름을 고정한 뒤, Bagging을 다시 잡아 135°C의 컨벡션 오븐에서 10분간 방치하여 상단의 PI 필름과 접착시켜 Fig. 3과 같이 두 종류의 센서를 제작하였다.

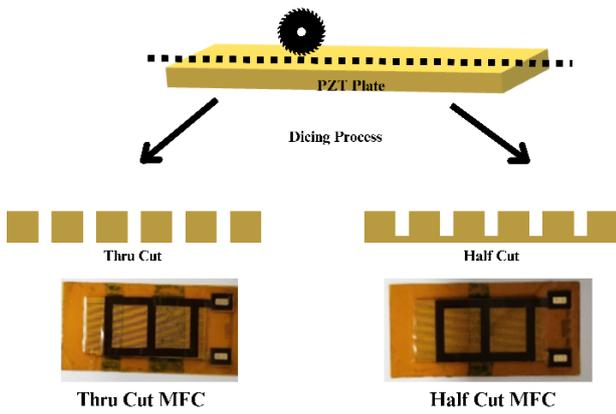


Fig. 3 Schematic illustration of thru cut and half cut PZT sample

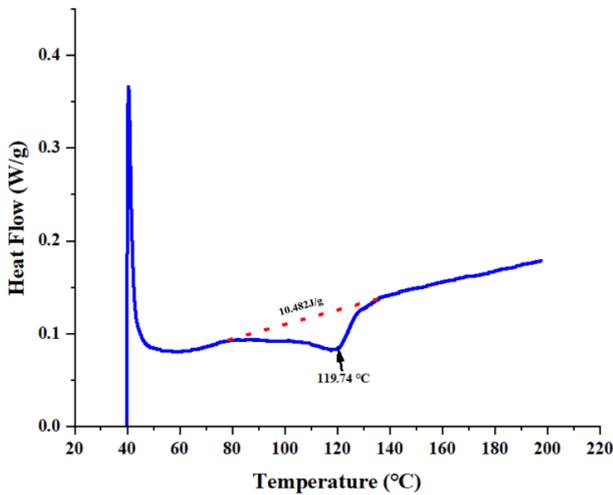


Fig. 4 DSC result of PLCL

2.3 분석과정

중합된 폴리머의 열적 특성은 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimeter, TA Instruments, TA25, 미국)를 사용하여 분석하였다. 결정화도는 문헌을 참고하여 PLCL의 $\Delta H_{100\% \text{ Crystalline}}$ 를 139 J/g으로 가정하고, 식 (1)을 통해 계산하였다^[17]. Macro-Fiber 사이 폴리머의 함침 정도는 전자 주사 현미경(Scanning Electron Microscope, Coxem, EM-30N, 한국)을 사용하여 확인하였다. 가진 실험을 통해 센서의 성능을 분석하였다.

$$X_c = \frac{\Delta H_{\text{measured}}}{\Delta H_{100\% \text{ Crystalline}}} \times 100(\%) \quad (1)$$

3. Result and Conclusion

3.1 DSC Results

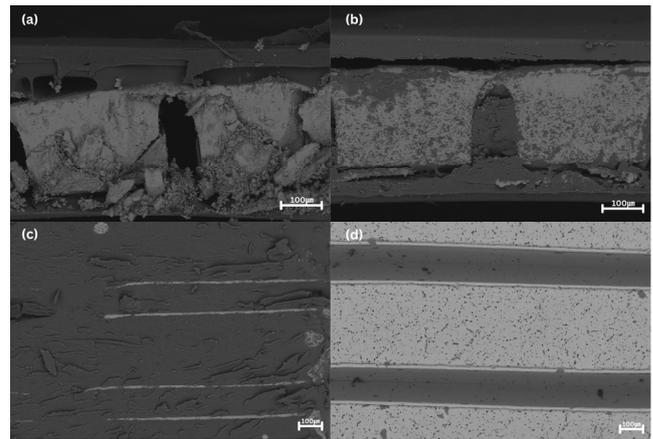


Fig. 5 SEM results : (a) before resin filling, (b) after resin filling (cross-section), (c) before resin filling, (d) after resin filling (surface)

PLCL의 열적 특성을 분석하기 위해 40°C에서 200°C까지 5°C/min의 승온 속도로 스캔한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. PLCL의 용융 온도(T_m)는 119.73°C에서 피크가 관찰되었다. PLCL의 $\Delta H_{\text{measured}}$ 는 10.482 J/g이며, 결정화도는 7.51%로 확인되었다. 공중합체가 형성되면서 PCL의 T_m 인 60°C와 PLLA의 T_m 인 170°C 사이에서 T_m 이 관찰되었다^[12,18]. 열적 특성이 낮은 PCL이 높은 열적 특성을 가진 PLLA와 공중합체가 되면서 상호보완된 것을 확인할 수 있다.

3.2 SEM Results

Fig. 5는 전자 주사 현미경을 통해 섬유 사이 PLCL의 함침 정도를 분석하였다. Fig. 5(a)와 Fig. 5(b)는 수지 주입 전후의 단면을 나타내었다. Fig. 5(a)에서는 PZT 레이어 사이에 빈 공간이 있거나 Fig. 5(b)에서는 기공과 빈 공간 없이 수지가 잘 함침된 것을 확인할 수 있다. Fig. 5(c)와 Fig. 5(d)에서는 주입 전후의 표면 상태를 나타내었다. Fig. 5(d)에서도 수지가 기공 없이 잘 함침되었고 PLCL 수지가 PZT 표면에 코팅된 것을 확인할 수 있다. 수지가 Macro-Fiber 사이를 채우면서 표면에 코팅되어 PI 필름과 접착제의 역할을 한 것을 확인할 수 있다.

3.3 Vibration Test Results

가진 테스트를 통하여 센서 성능을 평가하였다. Signal Generator에서 일정 전압 발생시키고 여기에 Actuator를 연결하여 진동을 발생시켰다. 센서에는 진동을 증폭시키는 프리 앰프와 오실로스코프를 연결하여 신호를 측정하였다. 본 연구에서는 5V의 전압을 가하여 진동을 발생시키고, 40 dB의 프리 앰프를 연결하여 진동을 100배 증폭시켜 신호를 측정하였다. 측정된 신호는 Fig. 6에 나타내었다. Fig 6(a)는 Half Cut 센서의 노이즈, 신호 성능에 대한

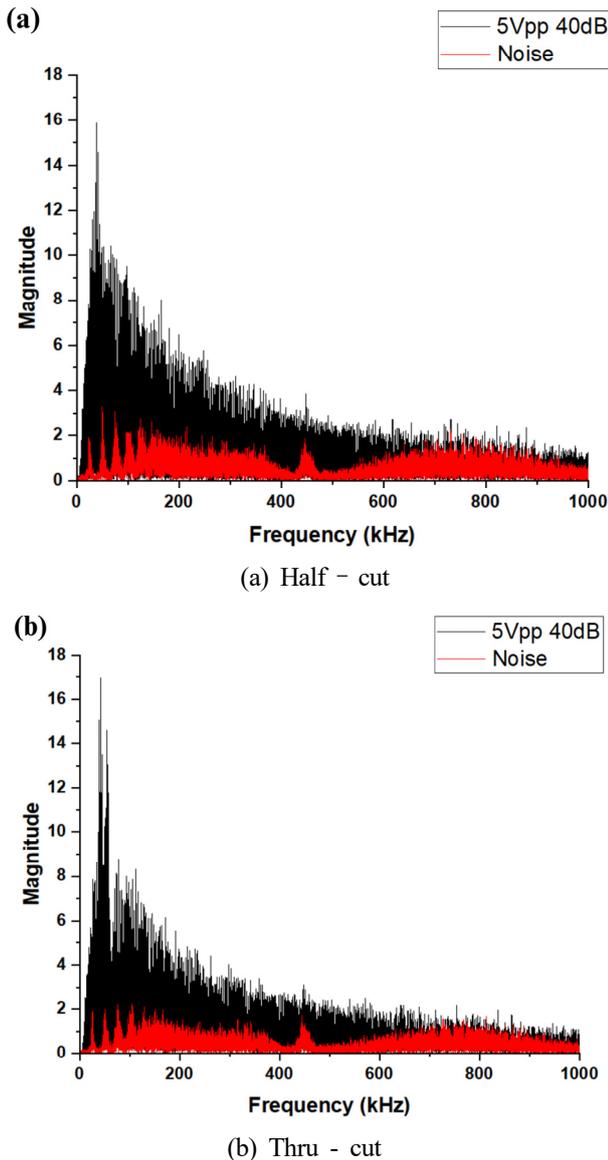


Fig. 6 Vibration test results

FFT이고 Fig. 6(b)는 Thru Cut 센서의 노이즈, 신호성능에 대한 FFT이다. Signal Generator에서 5V의 전압을 가하였을 때 FFT이다. Thru Cut과 Half Cut 둘 다 약 700 kHz까지의 신호는 잘 감지하는 것을 확인 할 수 있다. 700 kHz 이후의 영역에서는 신호가 노이즈와 비슷한 양상을 띄며 신호 감지 민감도가 떨어져 감지를 잘 하지 못하는 양상을 보였다. Thru Cut MFC와 Half Cut MFC를 비교하였을 때 Half Cut MFC의 민감도가 더 높은 양상을 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 기존 MFC 제작 시 사용하던 에폭시를 열가소성

수지로 대체하여 재활용 가능성은 물론, 열가소성 수지가 가지는 고인성 특성을 이용해 유연성이 향상된 PLCL 기반 MFC를 제작하였다. 이를 위해 수작업에 의존하던 기존의 제작 과정 대신 VA-RTM 시스템을 구축하였고, 현장 중합을 통해 MFC를 제작하였다. MFC를 제작하기 전에 PLCL 중합 공정 조건을 확립하고, DSC를 통해 폴리머의 열적 거동 특성을 분석하였다. 이를 통해 PCL이 PLLA의 접착력과 유연성을 보완해주었으며, PLLA가 PCL의 낮은 용융 온도를 보완해 주었음을 확인할 수 있었다. SEM을 통해 합침이 잘 되었음을 확인하였고, 폴리머가 표면을 코팅하며 필름과 Macro-Fiber가 더 강한 접착을 할 수 있음을 확인하였다. 가진 테스트를 통해 본 시스템으로 제작된 MFC가 센서로서 사용이 가능하다는 것을 확인하였다. 구축된 시스템의 보안을 통해 높은 주파수에서도 감지가 가능한 열가소성 수지 기반 MFC 센서 제작이 가능할 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 천안과학산업진흥원의 지원(2023년도 실현기술개발 사업, 유연 음향방출 센서를 활용한 가스 누출 스마트 감지 기술 사업화)과 2024년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업(2021RIS-004)의 결과물입니다.

References

- [1] Zhang, S. Q., Li, Y. X., Schmidt, R., 2015, Modeling and Simulation of Macro-fiber Composite Layered Smart Structures, *Compos. Struct.*, 126 89-100, <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.02.051>.
- [2] Park, J. H., Lee, S. M., Lee, B. J., Kim, S. J., Yoo, H. M., 2023, Acoustic Emission (AE) Technology-based Leak Detection System Using Macro-fiber Composite (MFC) Sensor, *Composites Research*, 36:6, 429-434.
- [3] Sodano, H. A., Park, G., Inman, D. J., 2004, An Investigation into the Performance of Macro-fiber Composites for Sensing and Structural Vibration Applications, *Mech. Syst. Signal Proc.*, 18:3 683-697, [https://doi.org/10.1016/S0888-3270\(03\)00081-5](https://doi.org/10.1016/S0888-3270(03)00081-5).
- [4] Song, H. J., Choi, Y. T., Wereley, N. M., Purekar, A. S., 2010, Energy Harvesting Devices using Macro-fiber Composite Materials, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, 21:6 647-658, <https://doi.org/10.1177/1045389X10361633>.
- [5] Williams, R. B., Grimsley, B. W., Inman, D. J., Wilkie, W. K.,

- 2002, Manufacturing and Mechanics-Based Characterization of Macro Fiber Composite Actuators, ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, 79-89, <https://doi.org/10.1115/IMECE2002-39005>.
- [6] Yagnamurthy, S., Chasiotis, I., Lambros, J., Polcawich, R. G., Pulskamp, J. S., Dubey, M., 2011, Mechanical and Ferroelectric Behavior of PZT-Based Thin Films, *J. Microelectromech. Syst.*, 20:6 1250-1258, <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2011.2167666>.
- [7] High, J. W., Wilkie, W. K., 2003, Method of Fabricating NASA-Standard Macro-Fiber Composite Piezoelectric Actuators, National Aeronautics and Space Administration (NASA), Langley Research Center, U.S.A.
- [8] Rudawska, A., Sarna-Boś, K., Rudawska, A., Olewnik-Kruszkowska, E., Frigione, M., 2022, Biological Effects and Toxicity of Compounds Based on Cured Epoxy Resins, *Polymers*, 14:22 4915, <https://doi.org/10.3390/polym14224915>.
- [9] Vidil, T., Tournilhac, F., Musso, S., Robisson, A., Leibler, L., 2016, Control of Reactions and Network Structures of Epoxy Thermosets, *Prog. Polym. Sci.*, 62 126-179, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.06.003>.
- [10] Louisy, E., Samyn, F., Bourbigot, S., Fontaine, G., Bonnet, F., 2019, Preparation of Glass Fabric/Poly(l-lactide) Composites by Thermoplastic Resin Transfer Molding, *Polymers*, 11:2 339, <https://doi.org/10.3390/polym11020339>.
- [11] Mashayekhi, F., Bardon, J., Westermann, S., Addiego, F., 2021, Adhesion Optimization between Incompatible Polymers through Interfacial Engineering, *Polymers*, 13:24 4273, <https://doi.org/10.3390/polym13244273>.
- [12] Poddar, D., Majood, M., Singh, A., Mohanty, S., Jain, P., 2021, Chitosan-coated Pore Wall Polycaprolactone Three-dimensional Porous Scaffolds Fabricated by Porogen Leaching Method for Bone Tissue Engineering: A Comparative Study on Blending Technique to Fabricate Scaffolds, *Prog. Biomater.*, 10 281-297, <https://doi.org/10.1007/s40204-021-00172-5>.
- [13] Campos, B. M., Fontaine, G., Bourbigot, S., Stoclet, G., Bonnet, F., 2022, Poly (l-lactide-co-ε-caprolactone) Matrix Composites Produced in One Step by In Situ Polymerization in TP-RTM, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 4:10 6797-6802, <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c01056>.
- [14] Zhang, M., Chang, Z., Wang, X., Li, Q., 2021, Synthesis of Poly (l-lactide-co-ε-caprolactone) Copolymer: Structure, Toughness, and Elasticity, *Polymers*, 13:8 1270, <https://doi.org/10.3390/polym13081270>.
- [15] Park, J. H., Lee, B. K., Park, S. H., Kim, M. G., Lee, J. W., Lee, H. Y., Lee, H. B., Kim, J. H., Kim, M. S., 2017, Preparation of Biodegradable and Elastic Poly(ε-caprolactone-co-lactide) Copolymers and Evaluation as a Localized and Sustained Drug Delivery Carrier, *Int. J. Mol. Sci.*, 18:3 671, <https://doi.org/10.3390/ijms18030671>.
- [16] Stolt, M., Viljanmaa, M., Södergård, A., Törmälä, P., 2004, Blends of Poly(ε-caprolactone-b-lactic acid) and Poly(lactic acid) for Hot-melt Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91:1 196-204, <https://doi.org/10.1002/app.13216>.
- [17] Gupta, B., Geeta, Ray, A. R., 2012, Preparation of Poly(ε-caprolactone)/Poly(ε-caprolactone-co-lactide) (PCL/PLCL) Blend Filament by Melt Spinning, *J. Appl. Polym. Sci.*, 123:4 1944-1950, <https://doi.org/10.1002/app.34728>.
- [18] Pandey, K., Antil, R., Saha, S., Jacob, J., Balavairavan, B., 2019, Poly (lactic acid)/Thermoplastic Polyurethane/Wood Flour Composites: Evaluation of Morphology, Thermal, Mechanical and Biodegradation Properties, *Mater. Res. Express*, 6:12 125306, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5398>.

**Seon-Ju Kim**

Master Course, Department of Mechanical Engineering, Korea University of Technology and Education (KOREATECH).

Her research interest is the Development of Eco-Friendly Liquid Composite Processes.

E-mail: knj0004@koreatech.ac.kr

**Simaek Lee**

Director in the Development Team, Rina Solution Corporation.

His research interest is Piezoelectric Fiber Composite.

E-mail: sm.lee@rinasolution.com

	<p>Taejoon Kwon Researcher in the Development Team, Rina Solution Corporation. His research interest is Signal Processing and Data Science. E-mail: ktjoon99@rinasolution.com</p>
	<p>Byungsoo Kang Technician at Industrial Transformation Technology Department, Korea institute of Industrial Technology (KITECH). His research interest is CFRP Manufacturing. E-mail: bskang0721@kitech.re.kr</p>
	<p>Jaehyun Park Senior Researcher at Industrial Transformation Technology Department, Korea institute of Industrial Technology (KITECH). His research interests include Precision Engineering, Piezo-flexure Stage and Semiconductor Equipment. E-mail : jh8145@kitech.re.kr</p>
	<p>Hyeongmin Yoo Associate Professor at Korea University of Technology and Education (KOREATECH). His research interests include Polymer Processing, Composites Manufacturing and Functional Composite Sensors. E-mail : yhm2010@koreatech.ac.kr</p>