

변성 실리케이트계 방오성 코팅재의 유기성 피착 오염물질 세정성능 평가

Detergency Performance Evaluation of Organic Adherent Pollutant by Modified Silicate-Based Antifouling Coating Material

채 우 병* 성 동 연** 김 천 수*** 서 상 교****

Chae, Woo-Byung Seong, Dong-Yun Kim, Cheun-Soo Seo, Sang-Kyo

Abstract

This study try to finding the self-detergency performance of adherent pollutant on the mortar surface by using the developed silicate based antifouling coating material. Developed coating material coated on the surface of mortar test piece and after 30 minutes, over layed already coated mortar surface. After 7 days, the surface is polluted with crayons and oily magic marker. After 24 hours, contaminated area was wiped out the water. From the result of self-detergency performance test, it is concluded the developed material could be used as a detergent the contaminated concrete surface.

키 워 드 : 변성 실리케이트계, 자기세정, 방오성 코팅재

Keywords : modified silicate-based, self-detergency, antifouling coating material

1. 서 론

1.1 연구의 배경

콘크리트 구조물은 태양열, 자외선, CO₂, 염해, 산성비, 바람, 강우, 강설 등 다양한 환경적 요인에 직접 노출되고 있기 때문에 내구성을 장기간 확보하기 위하여 많은 기술적 대응이 필요하다. 예를 들자면 콘크리트 표면에 도로, 타일, 석재등의 외장재로 표면을 보호하고 있으며 이는 외장적인 기능뿐 아니라 각종 열화 인자들의 차단성능을 가지고 있기 때문에 구체를 보호하는 효과를 발휘하게 된다.

그러나, 유기용제를 필수적으로 사용하여야 하는 고분자 수지계의 수밀성 피복재는 높은 산소투과저항성과 방염성(Salt tolerance)등의 장점이 있는 반면에 피복재와 구조체 계면에 수분이 정체되어 피복 마감재가 탈락하거나 철근부식의 촉진, 자외선등에 의한 황변현상 발생으로 미관상에서 문제를 발생시킨다. 또한 타일이나 석재 이음새의 줄눈 모르타르 부위는 배기가스 중에 포함된 질소산화물(NO₂)과 이황산가스(SO₂)에 용해되면 초산이나 황산을 생성하여 강한 산성수로 변화됨에 따

라 모르타르나 석재가 열화되는 부작용이 발생하게 된다.

환경적인 부분에서 볼 때, 유기용제를 사용하는 고분자 수지계 재료는 광화학 스모그를 유발시키는 휘발성 유기화합물(VOCs:Volatile Organic Compounds)등이 방출된다. 일반적으로 VOCs는 상온에서 쉽게 휘발하는 특성이 있어 기체상태로 존재하게 될 때 대기환경중에 자연적으로 발산되어 대기오염의 중요한 원인이 되며, 고유한 생체독성과 화학 반응성을 내재하여 인간의 건강을 해치고 있다는 다양한 형태의 문제를 유발할 수 있다. 이에 따라 OECD 가입국을 중심으로 국제적인 규제 법안이 곧 제정될 예정이며, 유럽 등에서는 VOCs를 근본적으로 규제하기 위한 관련법이 제정되었고, 국내에서는 2003년 5월에 『다중이용시설등의 실내공기질 관리법』이 제정되었으며, 2003년 12월31일에 『수도권 대기환경개선에 관한 특별법』이 제정되었다.

상기와 같이 급격한 대내·외적 환경변화에 따라 건설구조물 내·외장재 분야에서는 새로운 환경 친화적인 기술의 개발이 절대적으로 요구되고 있다. 해외에서는 고분자 수지계 재료(유성 재료)들을 수성화(水性化)하거나 나노 기술을 접목한 무기계 재료 등의 환경친화적인 콘크리트 표면 피복재를 개발하여 많은 부분이 상업화 단계에 이르고 있는 상황에 있으며, 국내에서도 이와 같은 시대적 배경에 따라 다양한 연구가 진행되고 있다.

* 충북대학교 대학원 건축공학과 박사과정

** 플러스 원 대표

*** 충북대학교 건축공학과 교수, 공학박사
이 연구는 2012년도 충북대학교 건축재료연구실과 플러스 원의 연구비 지원에 의한 결과의 일부임

1.2 연구의 목적

대기 중의 수많은 미세먼지와 각종 오염 부유물질들이 콘크리트 표면이나 마감재에 피착될 경우에는 미관상으로 좋지 않을 뿐만 아니라, 콘크리트 구조체나 마감재에 손상을 유발할 우려가 있으며, 특히 피착된 오염물질을 제거하는데 막대한 사회적 비용이 지출되고 있어 막대한 경제적인 손실이 발생하고 있는 실정이다.

오염물질의 자기세정(Self-cleaning)과 관련된 연구로는 광촉매로 널리 알려진 이산화티탄(TiO_2)을 이용한 연구가 진행되었으나, 이산화티탄은 태양광이 없는 그늘이나 야간에는 작용을 하지 않는 단점이 있고, 가격이 고가이기 때문에 콘크리트 구조물에 범용적으로 사용하기에는 경제성부분에서 한계를 지니고 있다.¹⁾²⁾ 한편, 실란과 실리케이트를 사용한 콘크리트 침투성 표면보호제의 자기세정 및 내구성능에 대한 연구보고³⁾⁴⁾가 있으나, 내수성 부분과 자기 세정성의 효과를 지속하기 위한 연구와 공법개발에 대한 확실한 해결방안을 제시하고 있는 보고는 거의 없는 실정이다.

이에 본 연구에서는, 실리케이트계 성분이 콘크리트 내부의 시멘트와 반응하고 있다는 점과 실란 화합물이 각종 매트릭스(Matrix)에서도 화학적으로 안정 상태에 있다던 점에 착안하여, 침투 반응형 콘크리트 표면 피복제의 기능성을 갖고 있는 환경친화적인 무기계 방오성 코팅재의 개발을 시도한다.

따라서 본 연구에서는 콘크리트 구조물에 용이하게 침투되고, 콘크리트 표면의 경도를 강화시키면서도 수밀화 시키고, 표면의 피착오염물질에 대응하여 자기세정 기능을 장기적으로 유지할 수 있는 콘크리트 표면 도포용 방오성 코팅재의 개발을 시도하여 제안하고자 한다.

2. 사용재료와 시험방법

2.1 사용재료

본 연구에서 사용한 주요 재료를 살펴보면, 실리케이트염은 칼륨계, 알콕시실란은 실란 커플링제 및 나노실리카와 증류수 및 기타 첨가제를 사용하여, 소정의 합성 절차를 거친 시료를 제조한다. 시료를 합성하는데 이용한 장치는 온도제어와 교반 속도조절이 가능한 반응조를 사용했다.

1) 실리케이트염

실리케이트염은 Silica 함량 20.0%, K_2O 함량 6.50%, 몰비 4.38, 밀도 1.20 g/cm^3 , 점도 8.5 cps(20℃ 기준)인 칼륨계를 사용했다.

2) 알콕시실란

알콕시실란은 분자량 178.56, 밀도0.899 g/cm^3 인 메틸트리에톡시실란(Methyltrimethoxysilane)을 사용했다.

3)기타

본 연구에서 제시하지 않은 별도의 첨가제들은 실리케이트계 재료에 범용적으로 사용되고 있는 것을 선정했다.

2.2 시료의 합성

본 연구에서 제조한 방오성 코팅재 시료의 합성방식은 다음과 같다. 1단계로는 일정 온도를 유지하면서 알콕시실란에 아민, 첨가제, 증류수를 투입하여 일정시간동안 소정의 속도로 교반하여 반응시킨다. 2단계로는 일정 온도를 유지하면서 별도로 알콕시실란, 암모니아, 증류수를 일정시간동안 소정의 속도로 교반하여 반응시킨 후, 1단계 반응물에 소정의 온도를 유지하며 일정속도로 적하하면서 중합한 중간화합물인 아미노실란 화합물을 준비한다. 3단계로는 1단계와 2단계 과정에서 합성한 아미노실란화합물에 알칼리실리케이트염을 첨가하여 그래프트 중합한다. 4단계로는 그래프트 중합한 화합물을 충분히 교반한 후 소정의 평균 입도 40nm의 나노실리카를 첨가한 후 일정한 온도를 일정시간동안 유지한다. 5단계로는 4단계에서 중합한 화합물을 소정의 온도로 낮추어 유지하면서, 반응성 바이너터를 일정량 가하며 일정시간동안 교반하여 본 시료를 제조한다. 이때, 저장안정성과 내수성 향상을 위하여 합성과정에서 알칼리 실리케이트염과 나노실리카의 함량을 조절하여 몰비(Mole ratio)를 높였다.

2.3 시험방법

1)시험용 밀판

시험용 밀판은 시멘트:표준사=1:2.5(무게비), w/c=45, 201mm*70mm*50mm 크기로 제작하여 28일간 수증양생한 후 표면을 연마하였다.

2)시료도포

시료 도포는 시험용 밀판의 함수율이 표면건조(함수율 8%) 상태에서 시험용 밀판을 3등분으로 구획을 나누었다. 좌측은 무도포, 중간과 우측은 전체 1차 도포후 5시간 경과한 시점에서 우측면에만 2차 도포하였다. 그림 1은 시료 도포 후 상태를 나타낸 것이다.

3) 오염유도

그림 2는 제조한 시료를 시험용 밀판에 도포한 후 재령 7일 경과한 시점에서 상부면은 붉은색 크레파스로, 하부면은 유성 매직으로 각 구획선 표면에 오염을 유도한 후 상온에서 24시간 정치시킨 장면을 나타낸 것이다.



(a) 1차 도포



(b) 左:무도포 中:1차도포 右:2차 도포

그림 1. 시료 도포 진행 상태



(上) 붉은색 : 크레파스 / (下) 검정색 : 유성매직

그림 2. 오염유도

3. 시험결과 및 고찰

3.1 세정성능 시험

그림 3은 시료 도포 후 재령 7일 경과한 시점에서 사전에 구획된 표면에 크레파스와 유성매직으로 표면을 오염시킨 후, 24시간 경과한 시점에서 물을 이용하여 오염부위의 세정실험 진행과정을 순차별로 나타낸 것이다. 사진 3에서 나타낸 바와 같이 경계면 좌측의 무도포면에 크레파스와 유성매직으로 오염을 유발한 부위는 물을 이용한 세정 시험 결과 오염부위가 거의 제거되지 않았다. 반면에 본 연구를 통하여 개발을 시도한 시료를 도포한 표면의 오염된 부분은 1차 도포부위와 2차 도포부위에서 잉여성분(2차 도포 부위)이 내 오염성을 증가시키는 유의할 만한 큰 차이가 없이 모두 제거되는 것을 확인하였다.

일반적으로 볼 때, 유기화합물등의 기름성분은 표면 에너지가 낮기 때문에 그림 3 (a)의 좌측 무도포면에서 나타낸 것과 같이 물 세정으로 오염부위가 제거되지 않은 것으로 판단된다.

이와 반면에 방오성 시료를 도포한 부위에서는 하이드록실기(-OH), 카르복시기(-COOH)에 의한⁴⁾ 친수성기(Hydrophilic group)와 소수성기(Oleophobic group) 성질이 동시에 발현되는 표면 개질로 유기성 오염물질이 제거된 것으로 판단된다.



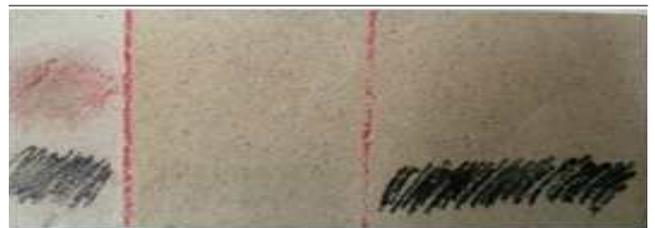
(a) 좌측 : 무도포면 물세정 작업 결과 잔재



(b) 1차 도포면 크레파스 오염부위 물 세정 시험 후



(c) 1차 도포면 유성매직 오염부위 물 세정 시험 후



(d) 2차 도포면 크레파스 오염부위 물 세정 시험 후



(e) 2차 도포면 유성매직 오염부위 물 세정 시험 후

그림 3. 세정시험 진행 장면

3.2 흡수성과 접촉각 시험

그림 4는 시료를 도포하지 않은 부위와 도포한 부위에 물을 낙하시켜, 시험용 밀판 표면에서 시간 경과에 따른 물의 흡수성과 물의 접촉각 변화 과정을 나타낸 것이다.

표면의 물리적 성질 변화를 측정하는 유용한 방법 중 하나는 접촉각(Contact Angle)으로서 접촉각은 표면의 친수성과 소수성(Hydrophobic)을 비교할 수 있는 물리적 양의 의미로 해석하며⁵⁾, 친수성을 나타내는 접촉각은 30° 이하이고, 100° 이상은 소수성이라 평가한다.⁴⁾

시험결과, 구획 경계선 좌측의 무도포면은 물을 떨어 뜨린 즉시 표면에서 물을 흡수하였으며, 시료의 도포면 부위에서는

표면에 약간의 발수현상을 나타내며 흡수되지 않는 것을 확인했다. 한편, 동일 시험체를 표준온도 조건에서 30분간 정치한 후 표면상태의 변화를 확인한 결과, 그림 4에서 나타난 것과 같이 무도포 부위에서는 표면이 거의 건조된 반면에 시료를 도포한 부위는 표면에 약간의 물이 흡수된 자국을 보이면서 접촉 각이 다소 낮아진 것을 확인할 수 있었다.

이 결과는 시료를 도포한 표면은 친수성과 미세한 표면 요철에 의한 로터스 효과(Lotus effect)에 의하여 소수성 성질을 동시에 나타내고 있는 것으로 사료된다.



(a)내 흡수성 시험시작 표면 상태



(b)내 흡수성 시험 30분 경과 후 표면 상태

그림 4. 내흡수성 시험

3.3 고찰

방오성을 나타내기 위한 표면은 친수성과 소수성이 모두 적용되는데, 강한 소수성은 유기화합물에 오염이 되기 쉬우며⁶⁾ 친수성 표면은 유기화합물에 쉽게 손상을 받거나 친수성 기능의 장기 유지성에 제한을 받을 수 있다.⁷⁾ 반면에 상기와 같은 시험결과를 볼 때, 본 연구를 통하여 개발을 시도한 방오성 코팅재는 친수성기에 의해 물이 오염된 부위 하부로 이동하면서 표면의 오염물질을 제거하는 기능과 소수성 기능을 동시에 발휘하면서 효과적으로 오염물질을 제거하는 것으로 사료된다. 이와 같은 현상은 극성 액체에 대해서는 친화적 상호반응을 일으키지만 비극성 액체에는 반응을 하지 않는 친수성과 소수성 거동의 이중특성을 갖는 자극응답성 효과⁸⁾를 나타내고 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

알콕시실란과 실리케이트등을 합성하여 방오성 코팅재 개발을 시도한 시료를 대상으로 세정성능을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 시료를 도포한 경화체 표면에 유성 크레파스와 매직으로

오염을 유발한 후 물을 이용한 세정시험 결과는 친수성 기능과 소수성기능을 동시에 발현하면서 오염물질이 모두 제거되는 것을 확인하였다.

- 2) 시료의 1회 도포와 2회 도포면에서 세정성능에 대한 유의할 만한 차이점이 확인되지 않으므로, 1회 도포만으로도 소기의 목적을 달성할 수 있음을 확인하였다.
- 3) 흡수성 시험에서는 시간 경과한 시점에서 표면이 미세하게 습윤화(Wetting)되며 친수성을 나타냄과 동시에발수성이 유지되는 것을 확인하였다.
- 4) 계면활성제등을 사용하지 않음에도 불구하고 물의 젖음성(wetting) 즉, 수막이 형성되고 유지됨으로서 오염물질이 세정되는 것은 친환경적으로 오염물질의 세정이 가능하다는 것을 의미한다.

결론적으로, 상기와 같이 알콕시실란과 실리케이트염 등을 합성한 콘크리트 표면 도포용 방오성 코팅재를 대상으로 시험한 결과는 본 연구의 목적에 따른 최적 조성비의 기초적 단계가 완성된 것을 의미하며, 향후 콘크리트 표면의 경도 변화, 침투깊이, CO₂와 염분에 의한 중성화 저항성, 수밀성, 내화학성, 내구성의 장기화와 더불어 현장적용성과 관련된 추가적인 연구가 필요하며, 연구개발이 완성되면 오염물질을 제거시키는데 지불되는 비용을 줄일 수 있어 청환경적(淸環境的)인 동시에, 경제적인 효과는 지극히 클 것으로 전망된다.

참 고 문 헌

1. 송 훈, 김영엽, 추용식, 이종규, 자기세정 콘크리트 표면보호재의 탄산화 및 염해 저항성 대한건축학회 춘계 학술발표대회 논문집 제27권 제1호(통권 제51집), pp.523~526, 2007
2. 김노원, 내오염성 나노 여과막의 제조 및 특성, 멤브레인(Membrane Journal), 제17권 제1호, pp.44~53, 2007.
3. 김화중, 전기용, 고효율 광촉매의 제조와 모르타르에의 적용, 대한건축학회 구조계 논문집, 제25권 제6호, pp.73~81, 2009.
4. 손승욱, 전기용, 김화중, 가시광선 반응형 광촉매의 질소산화물(NOX) 제거 성능평가, 대한건축학회 추계학술발표대회 논문집
5. 송 훈, 이종규, 추용식, 김영엽, 자기세정 콘크리트 표면보호재의 적용에 관한 연구 한국콘크리트학회 추계학술발표대회 논문집 제18권 제2호, pp.645~648, 2007
6. 오수진, 김노원, 이용택, 내오염성 향상을 위한 PET/TiO₂-PVT 평막의 제조, 응용화학, 제11권 제1호, pp.5~8, 2007
7. 이준철, 이동범, 김화중, 광촉매 졸을 이용한 자기정화 성능을 지닌 친환경 유리 개발에 관한 연구, 대한건축학회 추계학술발표대회 구조계 제24권 제2호, pp.555~558, 2004
8. John A. Howarter, Jeffrey P. Youngblood, "Self-Cleaning and Next Generation Anti-Fog Surfaces and Coatings", Macromolecular Rapid Communication, Vol.29, No.6, pp.455~466, 2008