



마이크로캡슐이 내재된 자기치유 아스팔트에 관한 연구

권영진 · 홍영근*

수원대학교 신소재공학과

접수일(2013년 7월 19일), 수정일(2013년 7월 24일), 게재확정일(2013년 8월 12일)

Study on Self-Healing Asphalt Containing Microcapsule

Young-Jin Kwon and Young-Keun Hong*

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, Suwon 440-600, Korea

(Received July 19, 2013, Revised July 24, 2013, Accepted August 12, 2013)

요약 : 자기치유형 아스팔트를 구현하기 위하여 치유제로 디메틸페놀을 사용하여 내부층을 이루고 바깥층이 멜라민 수지로 이루어진 마이크로캡슐을 제조하였다. 마이크로캡슐이 내재된 아스팔트는 일반 아스팔트에 비해 높은 기계적 성질을 나타내었다. 그대로 길어질수록 마이크로캡슐이 함유된 아스팔트는 함유되지 않은 아스팔트보다 더 높은 충격 강도를 나타내었으며 15일의 휴식기간에 최초의 물성을 회복하였다. 이는 X-선 사진에서 보듯이, 깨어진 아스팔트 경계면에 있던 마이크로캡슐이 아스팔트와 동시에 깨지면서 캡슐 안에 있던 단량체인 디메틸페놀이 흘러나와 외부의 반응촉매 투입 없이 아스팔트 자체의 금속촉매와 아민촉매 및 공기 중의 산소분자에 의하여 열가소성 고강성 플라스틱 고분자인 폴리페닐렌옥사이드가 자율적으로 중합되면서 깨어진 아스팔트의 경계면을 매우면서 최초의 물성으로 복구된 것이다. 이는 마이크로캡슐을 함유한 아스팔트는 자가복구능을 갖고 있음을 의미한다.

ABSTRACT : Microcapsules having healing agent were prepared in which 2,6-dimethylphenol (DMP) as a healing agent forms the core and melamine/formaldehyde resin forms the shell. Microcapsule-contained asphalts showed better mechanical properties than non-contained ones. And as the rest time passed the impact strength of microcapsule-contained asphalt was getting higher than that of asphalt without the microcapsule. As the rest time of 15 days passed, the original strength was restored. This tells that microcapsule-contained asphalt had the ability of self-healing. X-ray photos proved that DMP on asphalt fracture surface, which were burst out of the microcapsules when cracks occurred on asphalt, were polymerized to polyphenyleneoxide and this PPO covered the crack and healed the damage.

Keywords : microcapsule, healing agent, 2,6-dimethylphenol, melamine/formaldehyde resin, healing efficiency

I. 서론

요사이 ‘힐링’이라는 단어가 사회에서 유행하고 있다. 주로 정신적인 치유를 뜻하는 것으로 보인다. 과학분야에서는 얼마 전 세계경제포럼에서 2013년에 떠오르는 유망 기술 10가지 중에 우리나라 고유 기술인 KAIST의 온라인전기차 그리고 자기치유(또는 자가복구) 재료가 선정되었다.¹

살아있는 유기체를 정의할 수 있는 특성 중의 하나는 자기에게 가해진 물리적 상처를 치유할 수 있는 타고난 고유의 능력이다. 이 생체모방은 생명이 없는 구조물에서도 작은 금이 생겼을 시에 치유하는 능력을 갖게 됨에 이르렀다. 외부 인간의 간섭없이 흠집을 치유할 수 있는 자기치유 재료는 제조된 상품의 수명을 늘릴 수 있고 원료 수요를 줄일 수 있으며, 또한 토목 또는 비행체에 사용되는 구조재료의 내재적 안정성

을 향상시킬 수 있다.²

아스팔트는 일반적으로 저온 또는 상온(20℃ 근처)에서는 균열이 발생하기 쉽고 고온(60℃ 근처)에서는 소성변형(rutting)이 발생하기 쉽다. 아스팔트를 개질한다는 것은 아스팔트의 물성을 강화시켜; (1) 소성변형이 60℃보다 더욱 높은 온도에서 일어나게 하고, (2) 저온 또는 상온에서 균열이 잘 발생되지 않도록 하는 것이다.³⁻⁶

즉, 개질 아스팔트(modified asphalt)는 4계절의 온도변화가 뚜렷한 도로 상황에서도 내구성이 충분히 유지되고, 초기 포장비용을 줄일 수 있고, 나아가 도로의 수명을 연장하여 도로 유지 비용을 낮출 수 있게 된다.⁷⁻¹⁰

그러나 개질아스팔트가 순수아스팔트(straight asphalt)보다 내구성이 강하다 하여도 수년이 지나면 어쩔 수 없이 수명을 다하게 된다. 특히 발생된 미세균열은 점점 커져 대개 pothole을 형성한다. 이에 평편한 도로포장 상태를 계속 유지할 수 있고 그에 따라 도로포장의 수명을 늘릴 수 있는 자기치유형

* Corresponding Author. E-mail: ykhong@suwon.ac.kr

아스팔트가 제안된다. 즉, 아스팔트 표면에 발생된 균열을 초기에 막아보자는 것이다. 따라서 아스팔트포장 수명을 연장시킬 수 있다.

자기치유 물질이란 스마트 재료의 한 부류로서 오랜 사용 중에 나타나는 손상을 치유하여 원 상태로 복구시킬 수 있는 능력 체계를 갖춘 물질을 말한다.² 이 구상은 생물들은 상처를 입었을 경우 이를 자체적으로 치유한다는 데서 얻어졌다. 물질에 균열이나 다른 형태의 손상이 일어나면 여러 물질이 바뀌고 종국엔 물질 파괴를 일으킨다. 보통 균열이 발생하면 사람의 손으로 수리되거나 미세균열은 작아서 탐지가 어렵다. 물질이 사용 중에 일어나는 작은 손상을 치유할 수 있는 능력을 구조적으로 가지고 있다면 손상 수리비용과 함께 사용기간이 연장되어 생산비용도 크게 줄일 수 있을 것이며, 결과적으로 CO₂ 발생량을 줄일 수 있을 것이다.

현재까지 진행된 자기치유 체계를 크게 세 가지로 나누면 작동 원리에 따라 기계적 작동 체계, 열적 작동 체계, 그리고

화학적 작동 체계이다.

(1) 물리적 작동 체계

여기에는 크게 두 가지가 있다. 첫 번째는 montmorillonite 같은 나노 분말을 열가소성 재료에 함유시켜 재료에 파열이나 균열이 발생하였을 시, 나노 입자들이 고분자우도 고갈입자 상호작용(polymer-induced depletion particle attraction)¹¹⁻¹³에 의해 균열이 일어난 부분에 매체가 고갈되어 나노입자들이 서로 잡아당기며 그 곳으로 몰림으로 인해 빈 곳을 채우는 방식^{14,16}이며, 두 번째는 치유제를 함유한 마이크로캡슐이나 유리관을 재료에 함유시켜 균열이 발생하였을 시, 캡슐이나 유리관이 터짐으로써 치유제가 흘러나와 빈 곳을 메우는 방식^{17,24}이다.

마이크로캡슐을 이용한 자기치유형 재료는 아래 그림과 같은 치유제가 안에 포함된 마이크로캡슐을 만들고 이를 재료와 혼합한다. 마이크로캡슐을 이용한 자기치유 메카니즘은 아래 그림과 같다. 아스팔트에 균열이 생기면 균열성장로(crack propagation path)에 있던 마이크로캡슐이 함께 파괴되면서 캡슐 안의 치유제가 흘러나와 균열 간극을 메우는 것이다. 즉, 몸체의 균열과 동시에 파괴된 마이크로캡슐에서 모노머가 흘러나오고 균열지역에 존재하는 촉매에 의하여 중합이 이루어져, 이 형성된 고분자가 균열부분을 메우게 되어 몸체는 원래의 모양으로 돌아가는 것인데 파열강도로 보면 보통 80% 정도까지 복원되었다. White 등¹⁷은 치유제로는 dicyclopentadiene을, 촉매로는 bis(tricyclohexylphosphine)benzylidene ruthenium dichloride(소위 Grubbs 촉매)를 사용, ring-opening metathesis 중합을 시행하여 열경화성 재료의 균열을 자가치유시켰다.

마이크로캡슐을 이용한 다른 부류의 자기치유 재료는 Cho 등에 의하여 이루어졌다.²¹ 여기서 치유제는 말단에 수산기를 가진 polydimethylsiloxane과 polydiethoxysiloxane 혼합물이고 촉매는 di-n-butyltin dilaurate으로써 축중합을 시행하여 Figure 2와 같이 금속 표면에 생긴 미세균열을 거의 치유하였다.

Figure 2에서, 표면에 금을 그어놓고(c) 놓아두었더니 표면에 녹이 슬었고(a), 내부에 있던 치유제가 금 틈으로 흘러나와 금이 메워져(d) 녹이 슬지 않았다(b).

(2) 열적 작동 체계

Diels-Alder 반응을 이용한 화합물 또는 탄소섬유 같은 전도성 물질이 함유되어 열을 주면 치유된다.²⁵⁻³⁰ Figure 3은 이중결합을 가진 분자(furan)들이 열(80°C)을 받으면 Diels-Alder 반응을 거쳐 서로 공유결합으로 이어지면서 망상 고분자를 형성하는, 즉 자기치유성 고분자를 만들어내는 과정을 보여주고 있다.²⁵

(3) 화학적 작동 체계

내부 화합물들의 2차 전자력(secondary valency force), 즉 분자간 결합력(쌍극자결합, 수소결합, 이온결합 등)에 의해 파열

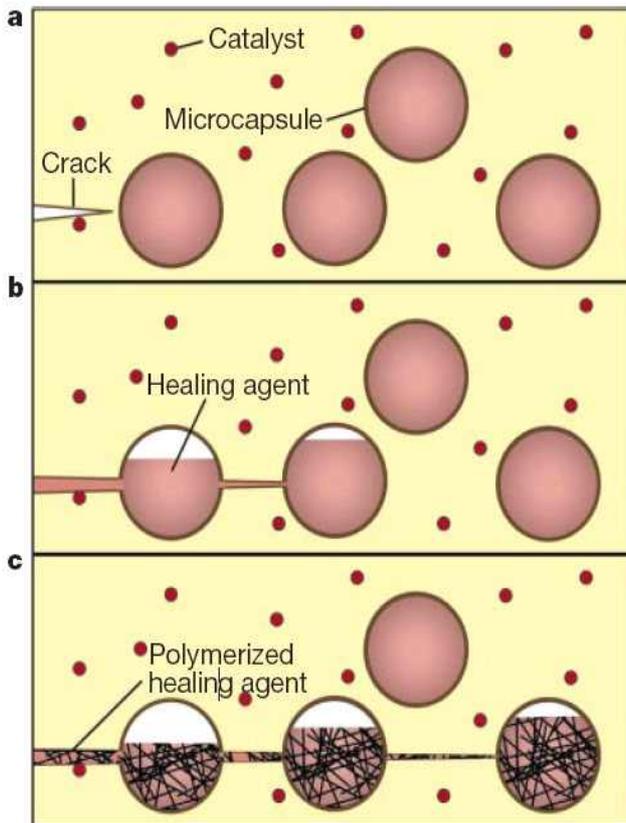


Figure 1. The autonomic healing concept.¹⁷ A microencapsulated healing agent is embedded in a structural composite matrix containing a catalyst capable of polymerizing the healing agent: a) Cracks form in the matrix wherever damage occurs, b) the crack ruptures the microcapsules, releasing the healing agent into the crack plane through capillary action, and c) the healing agent contacts the catalyst, triggering polymerization that bonds the crack faces closed.

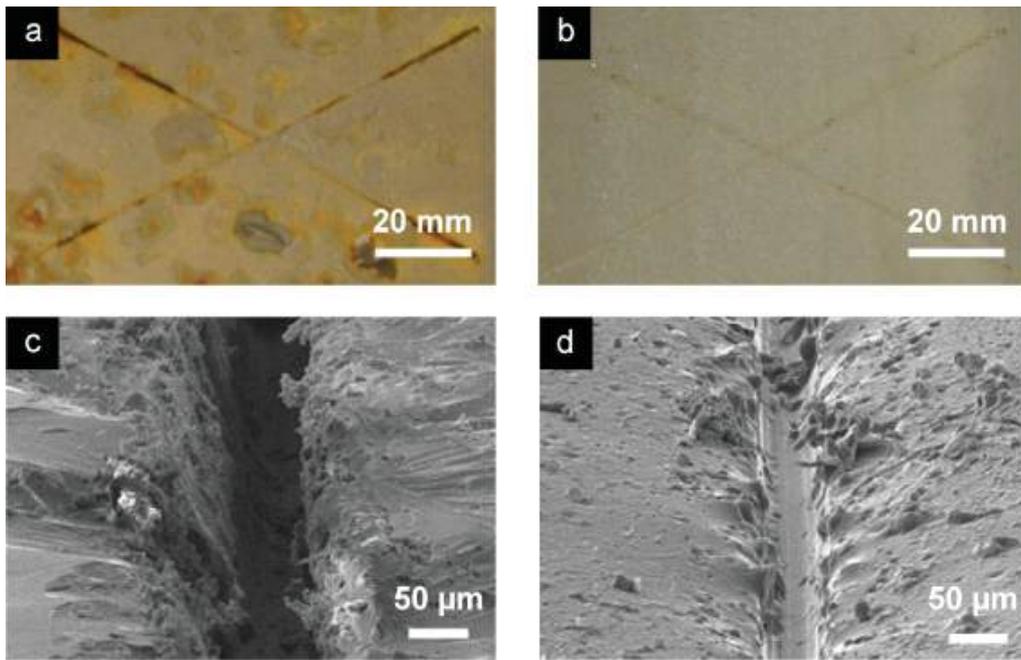


Figure 2. Procedure of covering the crack on metal.²¹

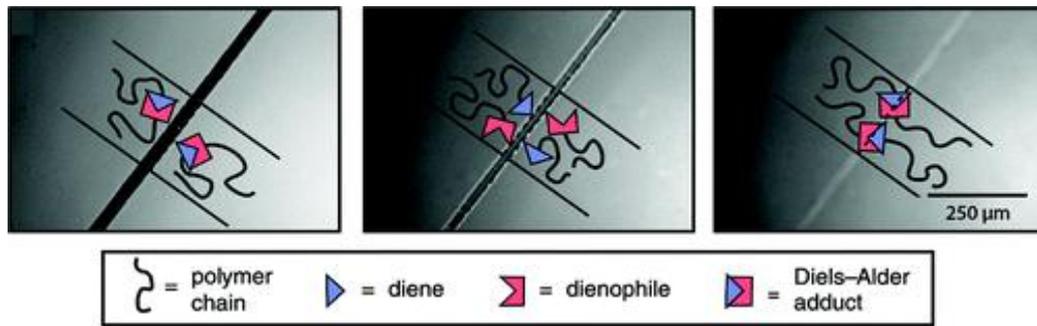


Figure 3. Self-healing system using Diels-Alder reaction.²⁵

계면이 서로 잡아당겨져 균열이 봉합된다.³¹⁻³⁴

Leibler 등³¹은 초분자(supermolecule)를 이용해 자가치유 고무를 개발했다. 식물성 기름에서 추출한 작은 분자들이 수소결합에 의해 3차원의 초분자 구조를 이루고 있다(Figure 4). 이 결합에서는 수소가 원자사이에 접착제 역할을 한다. 고무가 잘리면 절단면에 짝을 짓지 못한 수소결합 분자들이 노출된다. 이때 절단면을 맞춰주면 10여분 만에 다시 수소결합이 연결되면서 자가치유가 되는 것이다. 자가치유 후 고무는 예전처럼 원래길이의 4배까지 늘어난다. 잘렸다가 다시 불기를 여러 차례 반복해도 고무의 성질을 계속 유지한다. 이때 끊어진 지 12시간 이내에만 연결하면 스스로 달라붙게 된다.

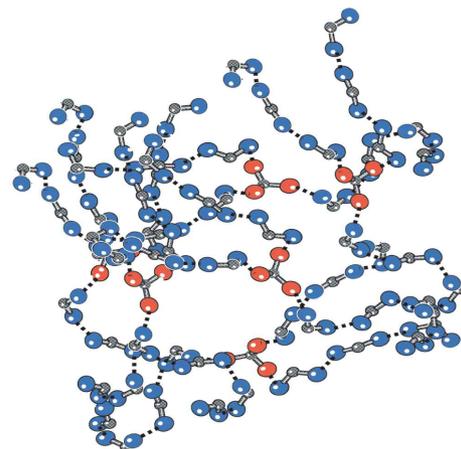


Figure 4. Supramolecular network.³¹ Schematic view of a reversible network formed by mixtures of diamide(blue) and triamide(red) molecules associating by hydrogen bonds(represented by dotted lines).

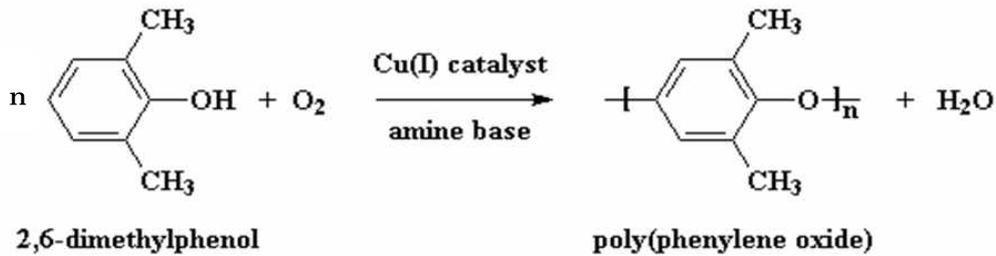


Figure 5. Polymerization of poly(phenylene oxide) from 2,6-dimethylphenol.

2,6-디메틸페놀(DMP)은 주로 구리 또는 염화구리를 주촉매로 하고 피리딘 또는 테트라메틸에틸렌디아민을 부촉매로 하여 산소분자에 의해 산화반응하여 중합하면서 공업용 플라스틱 고분자 폴리페닐렌옥사이드(PPO)를 형성한다. 1972년 미국의 General Electric 회사에서 Figure 5와 같이 DMP에 구리이온 촉매와 아민염을 첨가하여 최초로 PPO를 합성하였다.³⁵ 본 연구는 단량체 2,6-dimethylphenol(DMP)과 SBS(styrene-butadiene-styrene triblock copolymer) 고무를 치유제로 삼고 이들을 내용물(core)로 하여 마이크로캡슐을 제조하고, 이를 아스팔트 균열 부분에 도입하여 아스팔트 자가치유에 대해 알아보았다. 여기서 DMP는 아스팔트 내에 있는 금속과 아민화합물, 그리고 공기 중의 산소분자에 의해 polyphenyleneoxide(PPO)로 중합되면서 아스팔트 균열 부분을 봉합, 치유할 수 있을 것으로 보고, 본 연구에서 이를 확인하고자 하였다.

II. 실험

1. 실험재료 및 시약

실험에 사용된 마이크로캡슐을 제조하기 위하여 껍질(shell)을 이루는 멜라민 수지의 원재료 멜라민(99%), 포름알데히드 수용액(35%)은 삼전순약에서 구입하였고, 이들은 정제과정 없이 그대로 사용되었다. 속(core) 물질로 사용된 2,6-dimethylphenol(99%)는 Aldrich에서, SBS(linear type)는 금호석유화학에서 구입하여 사용하였다. 아스팔트는 국내 SK정유회사의 아스팔트(AP-5, 침입도 60 ~ 70)를 사용하였다.

2. 마이크로캡슐 제조

마이크로캡슐의 제조는 유화제로서 PVA 2.2 g과 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate 0.5 g를 증류수 200 ml이 담긴 반응기에 80°C에서 용해시켜 에멀전을 준비하였다. 마이크로캡슐의 shell를 형성할 melamine (0.09 mol)와 formaldehyde (0.03 mol)를 70°C에서 1시간 교반시켜 prepolymer를 제조하였다. Core로 사용될 DMP와 SBS는 용액이 되어야 하므로 먼저, DMP만이 내용물일 경우에는 DMP 5 g을 triethylenetetramine

2 g으로 용해시켜 놓고, DMP와 SBS가 내용물일 경우에는 DMP 2.5 g을 triethylenetetramine 1 g으로 용해시킨 후 이 용액으로 SBS 2.5 g을 용해시켰다.

에멀전이 담긴 반응기를 70°C가 유지되는 항온조에 설치하고 core 물질을 먼저 첨가하여 30 분 동안 분산시켜주고, prepolymer를 첨가하여 pH 3 을 유지시키면서 450 rpm으로 3 시간 동안 반응시켰다. 반응된 용액은 10%의 methyl alcohol 수용액으로 세척한 뒤 진공오븐을 이용하여 5 시간 동안 건조시켜 마이크로캡슐을 얻었다.

3. 마이크로캡슐을 이용한 아스팔트 개질

아스팔트의 양을 보통 200 g으로 하고 여기에 위에서 제조된 마이크로캡슐을 무게비 10% 첨가하고 150°C에서 homo-mixer를 사용하여 1 시간 동안 1500 rpm의 속도로 교반시켜 아스팔트를 개질 하였다.

4. 시편 제조 및 강도 시험

강도 시험으로는 취성과파괴(brittle fracture) 파단면을 관찰하기 위하여 아이조드(Izod) 충격 시험을 행하였다. 시험 시료는 ASTM D256에 따라 Figure 6과 같이 제조하였다. Tinius-Olsen사의 충격강도시험기를 사용하여 파단이 노치 부분에서 일어나도록 하고 10°C의 온도에서 시험하였다. 노치는 아스팔트가 연성이라 기계로 깎기 어려워 날카로운 문방구 칼로 찍어 만들었다. 제조된 시료는 아스팔트의 물러짐을 방지하기 위하여 10°C에서 보관하여 사용하였다.

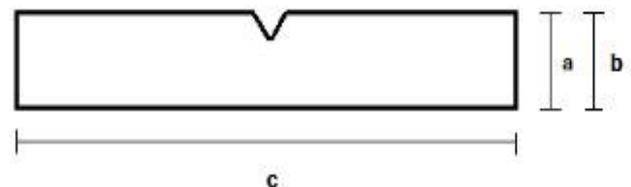


Figure 6. Dimension of impact strength test specimen; (a)height : 10mm, (b)width : 10mm, (c)length : 50mm.

자기복구력을 알아보기 위한 실험에서는 Figure 7과 같이, 위에서 만들어진 충격강도 시편(a)을 강도 시험하고 난 두 쪽(b)을 모아 이 두 쪽을 원래모양으로 손으로 붙이고(c) 난 후 10°C에서 보관하였다가 휴식기간(치유기간)이 1일, 3일, 7일, 15일 지난 후 10°C의 온도에서 다시 시험하였다.

5. 충격시험시료 관찰

충격강도 시험 후의 시편의 파단면을 전자현미경(JEOL)으로 관찰하였다. 파괴된 마이크로캡슐에서 DMP가 흘러나와 시간이 경과함에 따라 공기 중의 산소와 반응하여 중합이 이루어졌는지 확인하기 위하여 XRD의 측정이 이루어졌다. 사용한 XRD의 기기는 $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$)을 적용하는 XRD9D/MAX 2C (Rigaku 사)를 사용하여 회절각 2θ 를 $1 \sim 60^\circ$ 범위에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

먼저 아스팔트 내부에서 DMP가 PPO로 중합되는 지를 알아 보았다. Table 1과 같이, DMP로 개질된 아스팔트의 인장강도와 티네시티(work-done)가 증가한 것으로 보아 아스팔트 내부에서 PPO가 생성됨을 확인하였다. 이는 아스팔트 내부에 금속화합물과 아민화합물이 존재하고³⁶ 이들이 촉매로 작용하였음을 말해준다.³⁷

Table 1. Tensile Properties of Asphalt with DMP

Kinds	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (MPa)	Tensile Elongation (%)	Tensile Toughness (N/m)
Pure Asphalt	0.66	22.7	17	29
Asphalt + DMP1%	1.08	52.8	16	53
Asphalt + DMP5%	1.58	59.6	21	87
Asphalt + DMP10%	1.69	67.4	21	102

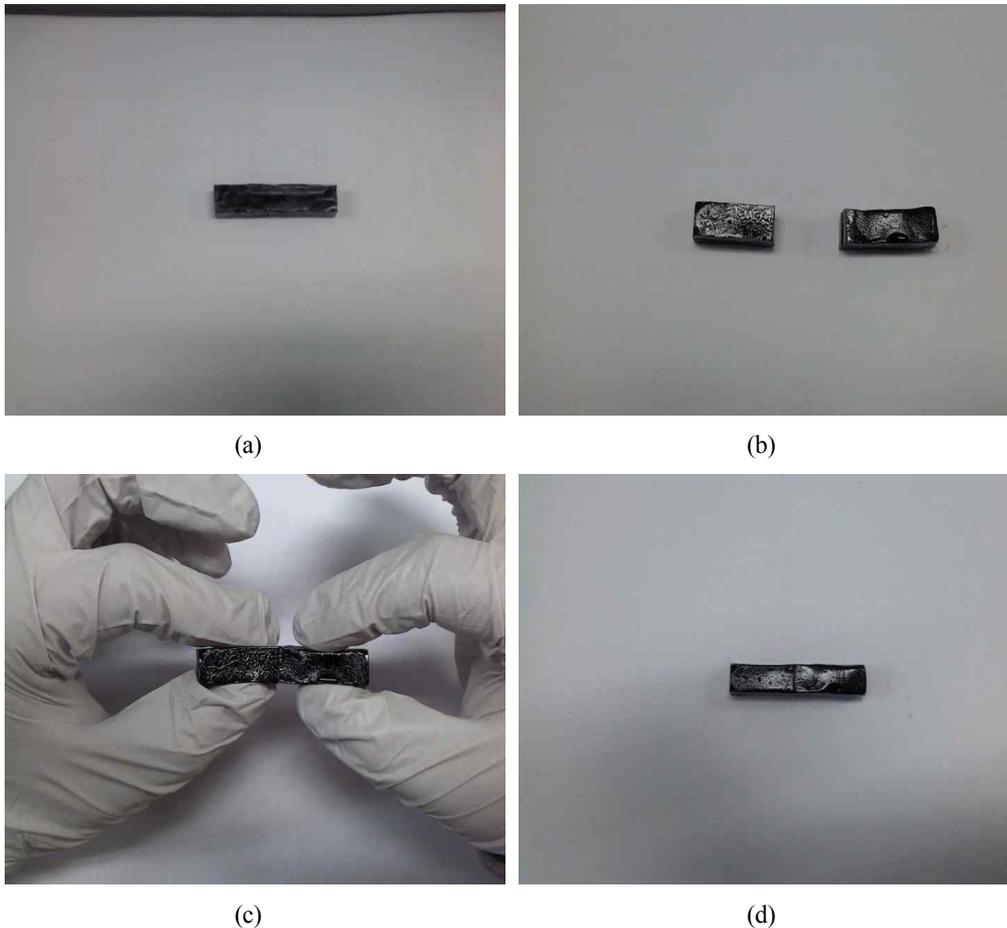


Figure 7. Procedure(a→b→c→d) of preparing impact test specimen for self-healing test: (a) original, (b) cut, (c) joining, (d) resting.

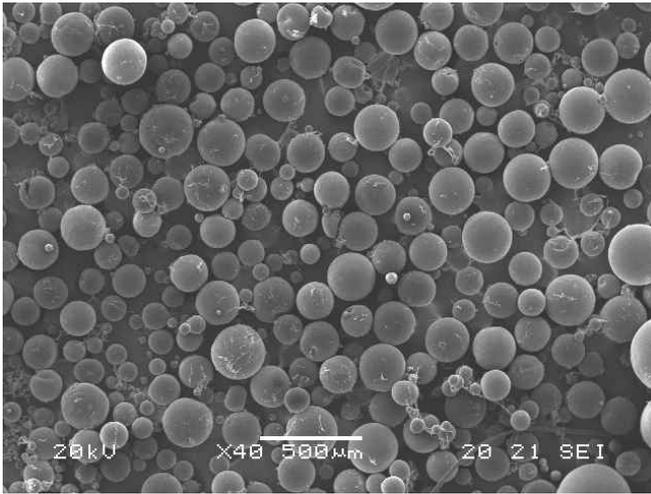


Figure 8. SEM photo of obtained microcapsules(SBS+DMP).

합성하여 수거된 마이크로캡슐의 모양이 Figure 8에 나타나 있다. DMP가 내용물인 마이크로캡슐 그리고 DMP와 SBS가 내용물인 마이크로캡슐 둘 다 껍질(shell)이 멜라민 수지로 형성되어 모양이 똑 같았다. 모두 평균직경은 160 µm이었다. 교반속도가 증가할수록 마이크로캡슐의 크기가 작아지는 경향을 보였다. 제조된 마이크로캡슐의 수율은 43%로 나타났다. 수율은 아래의 식에서 구하였다.

$$\gamma_{\text{microcapsule}} = W_m / W_t \times 100 (\%)$$

$\gamma_{\text{microcapsule}}$ 는 마이크로캡슐의 수율을 나타내고 W_m 은 건조 후 마이크로캡슐의 무게, W_t 는 shell과 core 형성 반응에 참여한 물질의 총 무게를 나타낸다.

Figure 9는 순수아스팔트, DMP가 내용물인 마이크로캡슐을 함유한 아스팔트 그리고 DMP와 SBS가 내용물인 마이크로캡슐을 함유한 아스팔트의 충격강도를 비교하였다. 일반적으로 순수아스팔트의 충격강도는 2.2 J/m이나 여기서는 3.91 J/m으로 나타났다. 보통 20°C에서 측정하나 여기서의 측정온도는 10°C이었기 때문일 것이다. DMP가 내용물인 마이크로캡슐을 함유한 아스팔트 그리고 DMP와 SBS가 내용물인 마이크로캡슐을 함유한 아스팔트의 충격강도가 순수아스팔트의 강도보다 더 높게 나왔다. 이로써 껍질(shell)이 멜라민 수지로 형성된 마이크로캡슐이 아스팔트 내에서 보강재 역할을 하는 것으로 보인다.

다음은 휴식기간(치유기간)에 따른 충격강도 수치를 가지고 아스팔트의 자기치유능을 알아 보았다. DMP가 내용물인 마이크로캡슐을 함유한 아스팔트(Figure 10, a)는 1일 후 87.6%가 회복되었고 15일째에 원래의 강도로 회복(102%)되었다, 즉, 15일이 지나야 완전 치유되었다. DMP와 SBS가 내용물인 마이크로캡슐을 함유한 아스팔트(Figure 10, b) 또한 1일 후 92.1%가 회복되었고 15일째에 원래의 강도로 회복(104%)되

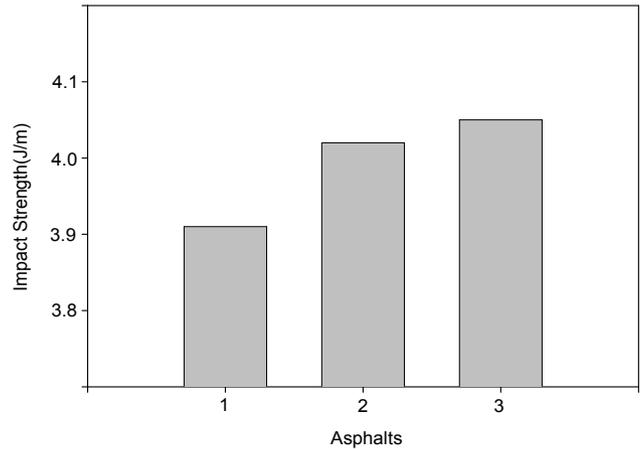


Figure 9. Impact strength of asphalts;

- 1). straight asphalt,
- 2). microcapsules(DMP)-contained asphalt,
- 3). microcapsules(SBS+DMP)-contained asphalt.

었다. 자기치유능은 DMP와 SBS가 내용물인 마이크로캡슐을 함유한 아스팔트가 조금 나아 보인다. 그 이유는 SBS의 고유한 탄성과 접착성에 기인할 것이다. 두 아스팔트의 자기치유성향은 거의 비슷하나 15일째의 절대 수치에는 차이가 있었다. DMP만이 내용물인 마이크로캡슐을 함유한 아스팔트는 4.09 J/m의 충격강도를 나타내었고 DMP와 SBS가 내용물인 마이크로캡슐을 함유한 아스팔트는 그보다 조금 높은 4.21 J/m을 나타내었다. 그 이유는 SBS가 탄성을 지녀 충격에 더 강하여 더 높은 충격강도를 나타내었을 것이다.

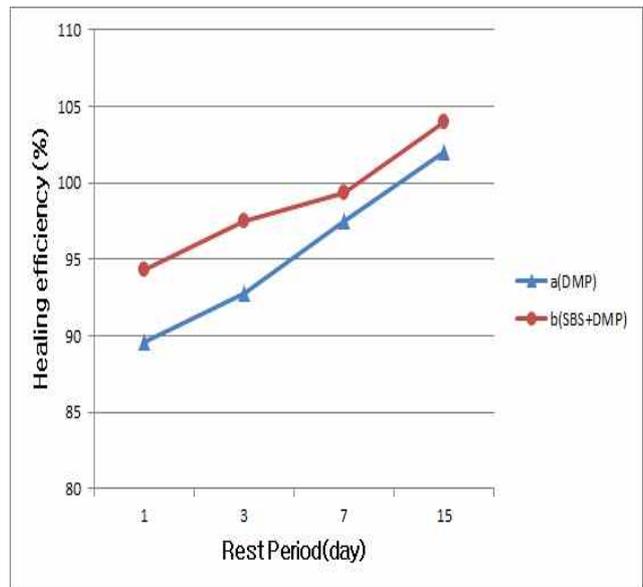
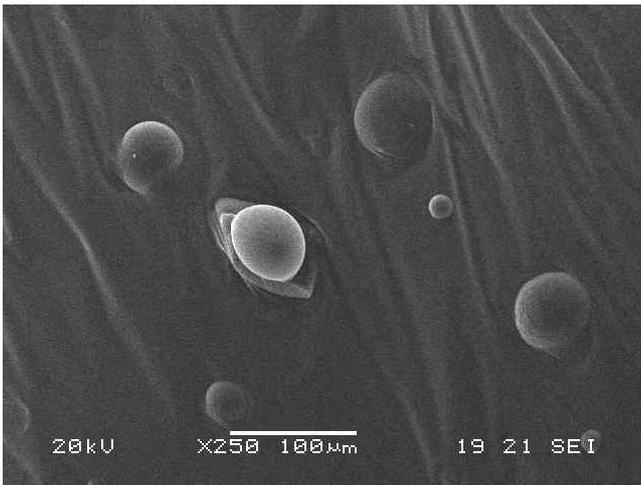
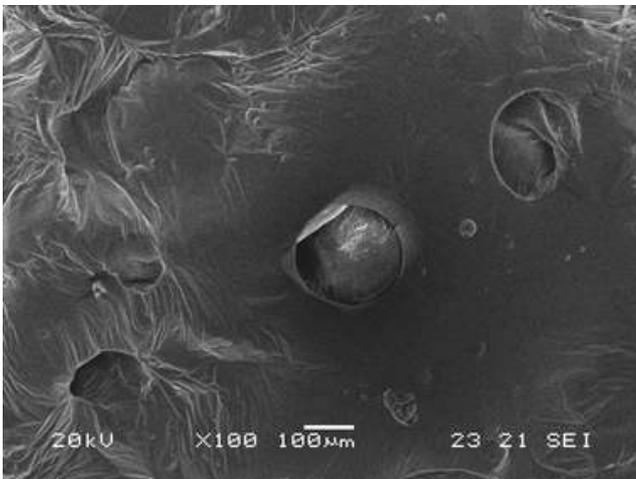


Figure 10. Healing propensity of asphalt with microcapsules upon the rest period: a=microcapsule(DMP) contained asphalt, b=microcapsule(SBS+DMP) contained asphalt.



(a)

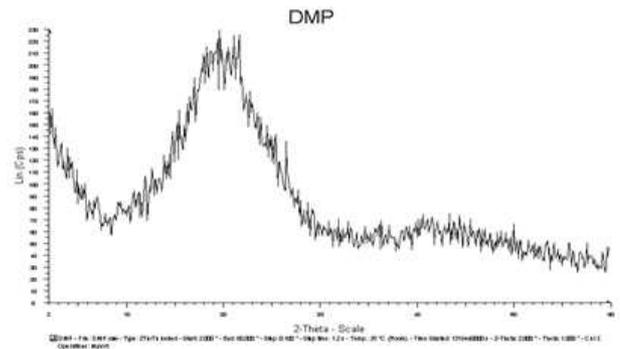


(b)

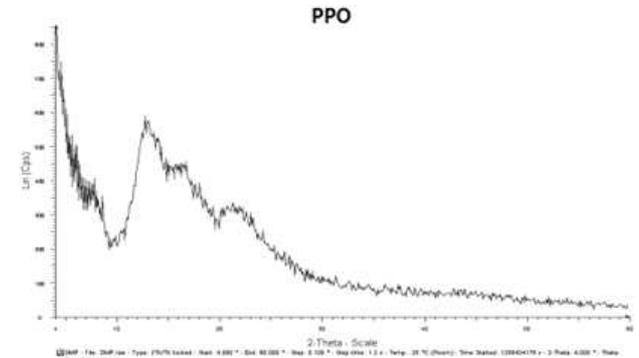
Figure 11. Fracture surface of asphalt with microcapsules(DMP) made by impact test; (a) with relatively small ones, (b) with relatively large ones.

Figure 11은 충격강도 시험을 거쳐 얻어진 마이크로캡슐 함유 아스팔트의 파단면을 보여주고 있다. 사진(a)에서 보면 비교적 크기가 작은 마이크로캡슐(50 μm 또는 그 이하)은 그냥 한쪽 면에 박혀있고, 사진(b)에서 보면 맨 왼쪽에 위치했던 마이크로캡슐은 깨어지던지 아니면 통 체로 다른 쪽 파단면으로 이동했고 중간과 오른쪽에 있던 캡슐은 아스팔트 파단과 동시에 깨어져 그 안에 있던 내용물이 흘러나왔음을 보여주고 있다.

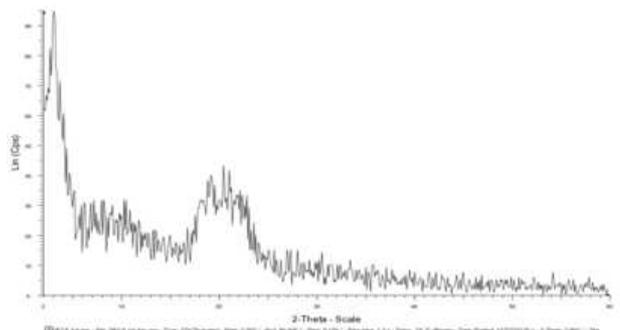
Figure 12는 파괴된 마이크로캡슐에서 나온 DMP가 PPO로 중합이 이루어졌는가를 알아보기 위하여 DMP, PPO 및 마이크로캡슐(DMP)을 함유한 아스팔트 시료의 시험 파괴면을 곧장 또는 15일 놔두었다가 XRD를 측정된 결과이다. 순수 DMP 및 순수 PPO의 그림(a 및 b)을 보면, DMP의 특징적 2θ는



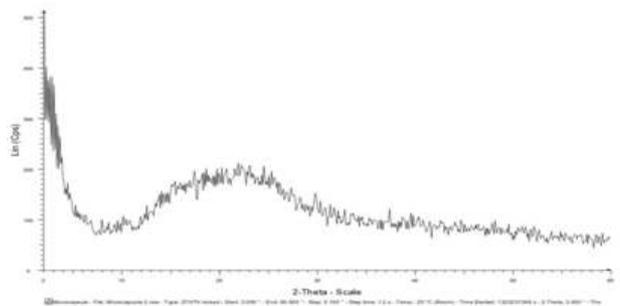
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 12. XRD curve of (a) DMP, (b) PPO, (c) microcapsule (DMP)-contained asphalt(as made), (d) microcapsule(DMP)-contained asphalt(15 days aged)

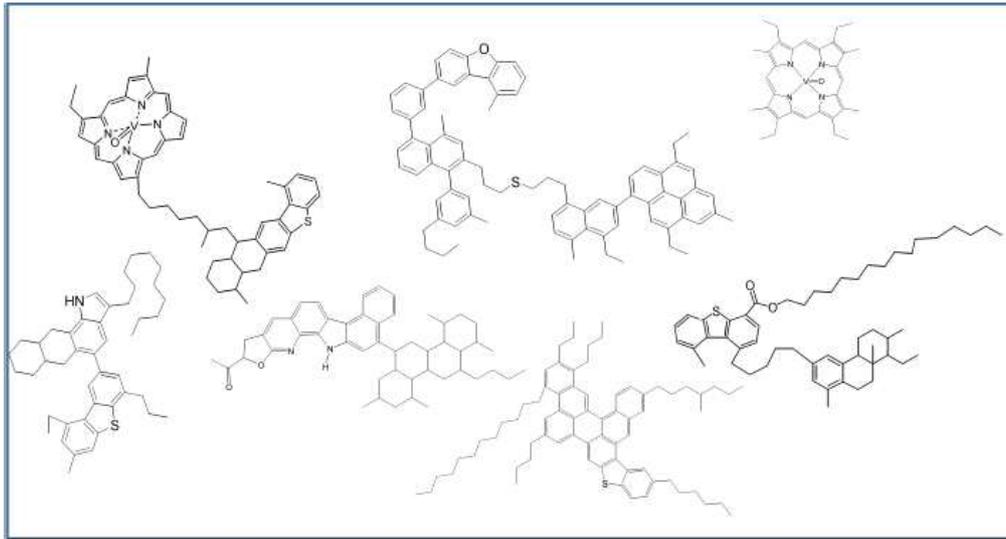


Figure 13. 아스팔텐의 분자 구조³⁶

20° 이고 PPO의 2θ 는 15°임을 알 수 있다. PPO는 보통 비결정성이나 간혹 결정성도 있다.³⁸ 이 거동은 냉각과는 상관이 없이 단지 아스팔트 안에서 수시간동안 진행된 가열에 의한 열유도결정화³⁹라고 여겨진다. 휴식기간에 따른 파괴면의 그림(c 및 d)을 비교해 보면, 처음에는 아직 그냥 DMP일 것임으로 2θ 가 20° 이고, 파괴되고 15일째에는 DMP가 PPO로 중합될 것임으로 $2\theta=15^\circ$ 피크가 점점 커지고 있는 것으로 보아 DMP의 반 정도가 PPO로 변한 것으로 사료된다. 이는 마이크로캡슐이 파괴되어 흘러나온 DMP가 아스팔트에 내재된 금속 및 아민화합물 그리고 공기 중의 산소로 인하여 PPO로의 중합이 이루어졌음을 가리킨다.

아스팔트는 크게 비극성 부분인 말텐과 극성 부분인 아스팔텐으로 구성되어 있다. 말텐은 대부분 짧은 알칸 사슬로 형성된다. 아스팔텐은 아스팔트의 약 20%를 차지하고 있으며 기능을 갖고 있어 대부분의 아스팔트 화학 반응은 이곳에서 이루어진다. DMP가 PPO로 중합되었는가를 알아보기 위한 IR 분석은 매우 어렵다. 왜냐하면 PPO의 분자구조 특징은 벤젠 그리고 벤젠끼리의 에테르 결합인데 Figure 13에 보이는 것처럼 아스팔텐에서도 그 구조가 보이고, 그 이유로 IR 스펙트럼에 겹쳐 나오든지 약하게 나타나기 때문이다.

IV. 결론

본 연구에서, DMP 또는 DMP/SBS를 내용물(core)로 하고 멜라민/포름알데히드 수지를 표피(shell)로 하는 마이크로캡슐을 만들고 이를 아스팔트에 적용함으로써 아스팔트의 자기치유능을 검토하였다.

마이크로캡슐을 함유한 아스팔트의 충격강도 시험을 통해

시간이 지남에 따른 충격강도 값은 증가추세를 보였다. 이로써 마이크로캡슐을 내장한 아스팔트가 자가복구력을 가짐을 알 수 있었다. 자가치유능은 DMP와 SBS가 내용물인 마이크로캡슐을 함유한 아스팔트가 조금 나왔다. 그 이유는 SBS의 고유한 탄성과 접착성에 기인한 것으로 보인다. 치유능은 15일 째에 100%를 넘어 15일이 지나면 아스팔트 표면의 파손은 완전복구 됨을 알 수 있었다.

시험편들의 XRD 측정 결과를 통해 파괴된 마이크로캡슐에서 흘러나온 DMP가 시간이 지남에 따라 아스팔트에 내재된 금속과 아민화합물 그리고 공기 중의 산소에 의하여 PPO로 중합이 이루어졌음을 알 수 있었다.

마이크로캡슐(DMP)이 내장된 아스팔트의 자기치유능은 DMP로부터 얻어진 PPO가 치유제 역할을 하면서 유도된 것으로 보인다.

Reference

1. Top 10 Most Promising Technology Trends 2013, from the World Economic Forum, Google, posted Feb 14, 2013.
2. Self-healing Material, Wikipedia.
3. J. H. Collins and M. G. Bouldin, "Long and Short Term Stability of Straight and Polymer Modified Asphalts", *Rubber World*, **206**, 32 (1992).
4. X. Lu and U. Isacson, "Compatibility and Storage Stability of SBS Copolymer Modified Bitumen", *Mater. Struct.*, **30**, 618 (1997).
5. P. Jew, J. A. Shimizu, M. Svazic and R. T. Woodhams, "Polyethylene-Modified Bitumen for Paving Applications", *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2685 (1986).
6. O. Gonzalez, M. E. Munoz, A. Santamaria, M. Garcia-

- Morales, F. J. Navarro, and P. Partal, "Rheology and Stability of Bitumen/EVA blends", *Eur. Polym. J.*, **40**, 2365 (2004).
7. G. Polacco, S. Berlincioni, D. Biondi, J. Stastna, and L. Zanzotto, "Asphalt Modification with Different Polyethylene-Based Polymers", *Eur. Polym. J.*, **41**, 2831 (2005).
 8. G. Wen, Y. Zhang, Y. Zhang, K. Sun, and Z. Chen, "Vulcanization Characteristics of Asphalt/SBS Blends in the Presence of Sulfur", *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 989 (2001).
 9. J. S. Chen and C. C. Huang, "Fundamental Characterization of SBS-modified Asphalt Mixed with Sulfur", *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 2817 (2007).
 10. A. Adedeji, T. Grunfelder, F. S. Bates, and C. W. Macosko, "Asphalt Modified by SBS Triblock Copolymer: Structures and Properties", *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1707 (1996).
 11. Z. Li and J. Wu, "Potential Distribution Theorem of the Polymer-induced depletion between Colloidal Particles", *J. Chem. Phys.*, **126**, 144904 (2007).
 12. C. Gogelein, G. Nagele, J. Buitenhuis, R. Tuinier, and J. K. G. Dhont, "Polymer Depletion-driven Cluster Aggregation and Initial Phase Separation in Charged Nanosized Colloids", *J. Chem. Phys.*, **130**, 204905 (2009).
 13. S. Ramakrishnan, M. Fuchs, K.S. Schweizer, and C.F. Zukoski, "Entropy-driven Phase Transitions in Colloid-Polymer Suspensions", *J. Chem. Phys.*, **116**, 2201 (2002).
 14. J. Y. Lee, G. A. Buxton, and A. C. Balazs, "Using Nanoparticles to Create Self-healing Composites", *J. Chem. Phys.*, **1121**, 5531 (2004).
 15. S. Tyagi, J. Y. Lee, G. A. Buxton, and A. C. Balazs, "Using Nanocomposite Coating to Heal Surface Defects", *Macromolecules*, **37**, 9160 (2004).
 16. J. Y. Lee, Q. L. Zhang, T. Emrick, and A. J. Crosby, "Nanoparticle Alignment and Repulsion during Failure of Glassy Polymer Nanocomposites", *Macromolecules*, **39**, 7392 (2006).
 17. S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, and S. Viswanathan, "Autonomic Healing of Polymer Composites", *Nature*, **409**, 794 (2001).
 18. E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, and S. R. White, "In-situ Poly(urea-formaldehyde) Microencapsulation of Dicyclopentadiene", *J. Microencapsulation*, **20**, 719 (2003).
 19. E. N. Brown, S. R. White, and N. R. Sottos, "Microcapsule Induced Toughening in a Self-healing Polymer Composite", *J. Mater. Sci.*, **39**, 1703 (2004).
 20. J. D. Rule, E. N. Brown, N. R. Sottos, S. R. White, and J. S. Moore, "Wax-protected Catalyst Microspheres for Efficient Self-healing Materials", *Adv. Mater.*, **17**, 205 (2005).
 21. S. H. Cho, S.R. White, and P.V. Braun, "Self-Healing Polymer Coatings", *Adv. Mater.*, **21**, 645 (2009).
 22. C. M. Dry, "Self-repairing, Reinforced Matrix Materials", USP 7022179 (2006).
 23. J. W. C. Pang and I. P. Bond, "A Hollow Fibre Reinforced Polymer Composite Encompassing Self-healing and Enhanced Damage Visibility", *Compos. Sci Technol.*, **65**, 1791 (2005).
 24. R. S. Trask and I. P. Bond, "Biomimetic Self-healing of Advanced Composite Structures using Hollow Glass Fibres", *Smart Mater. Struct.*, **15**, 704 (2006).
 25. X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, and F. Wudl, "A Thermally Re-mendable Cross-linked Polymeric Material", *Science*, **295**, 1698 (2002).
 26. F. Wudl, X. Chen, USP 2004014933 (2004).
 27. Y. L. Liu and Y. W. Chen, "Thermally Reversible Cross-linked Polyamides with High Toughness and Self-repairing Ability from Maleimide- and Furan- functionalized Aromatic Polyamides", *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 224 (2007).
 28. Y. L. Liu and C. Y. Hsieh, "Crosslinked Epoxy Materials Exhibiting Thermal Remendability and Removability from Multifunctional Maleimide and Furan Compounds", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **44**, 905 (2004).
 29. E. B. Murphy, E. Bolanos, C. S. Hamann, F. Wudl, S. R. Nutt, and M. L. Auad, "Synthesis and Characterization of a Single-component Thermally Remendable Polymer Network", *Macromolecules*, **41**, 5203 (2008).
 30. J. S. Park, K. Takahashi, Z. Guo, Y. Wang, et al., "Towards Development of a Self-healing Composite using a Mendable Polymer and Resistive Heating", *J. Compos. Mater.*, **42**, 2869 (2008).
 31. P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic, and L. Leibler, "Self-healing and Thermoreversible Rubber from Supramolecular Assembly", *Nature*, **451**, 977 (2008).
 32. K. P. Nair, V. Breedveld, and M. Weck, "Complementary Hydrogen-bonded Thermoreversible Polymer Networks with Tunable Properties", *Macromolecules*, **41**, 3429 (2008).
 33. L. L. Freitas and R. Stadler, "Thermoplastic Elastomers by Hydrogen Bonding. 3", *Macromolecules*, **20**, 2478 (1987).
 34. F. R. Kersey, D. M. Loveless, and S. L. Craig, "A Hybrid Polymer Gel with Controlled Rates of Cross-link Rupture and Self-repair", *J. Royal Soc. Interface*, **4**, 373 (2007).
 35. A. S. Hay, "Polymerization by Oxidative Coupling: Discovery and Commercialization of PPO and Noryl Resins", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **36**, 505 (1998).
 36. J. Read and D. Whiteoak, "The Shell Bitumen Handbook", Shell, London (2003).
 37. S. Y. Lee, S. H. Mun, and Y. K. Hong, "Modification of Asphalt by in-situ Polymerization", *Elast. Compos.*, **46**, 257 (2011).
 38. F. E. Karasz and J. M. O'Reilly, "Thermal Properties of Poly(2,6-dimethyl phenylene ether)", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, **3**, 561 (1965).
 39. W. A. Butte, C. C. Price, and R. E. Hughes, "Crystalline Poly(2,6-zyleneol)", *J. Polym. Sci.*, **61**, S28 (1962).