

콘크리트 보호코팅재의 자기치유 기능의 시각화

김동민¹, 최주영¹, 진승원¹, 남경남¹, 박형주¹, 정찬문^{2*}
¹연세대학교 화학과 학생, ²연세대학교 화학 및 의화학과 교수

Visualization of Self-Healing Function of Protective Coating for Concrete

Dong-Min Kim¹, Ju-Young Choi¹, Seung-Won Jin¹, Kyeong-Nam Nam¹, Hyeong-Joo Park¹,
Chan-Moon Chung^{2*}

¹Student, Department of Chemistry, Yonsei University

²Professor, Department of Chemistry and Medical Chemistry, Yonsei University

요약 치유 물질인 아마인유에 형광 물질을 소량 혼합한 혼합물을 코어 성분으로 하여 마이크로캡슐을 제조하였다. 이 마이크로캡슐을 코팅재 조성물에 균일하게 분산시켜 모르타르 표면에 도포함으로써 자기치유 보호코팅재를 제작하였다. 이 코팅재에 약 100 μ m 폭의 스크래치 또는 균열 손상을 발생시킨 후 자외선을 조사하면서 관찰한 결과, 캡슐 함량이 증가할수록 형광 발광의 범위가 증가하였고, 20wt% 이상의 캡슐을 함유한 코팅재에서는 손상 부위가 치유물질로 거의 채워진 모습을 나타내었다. 물흡수도 시험 결과 20wt% 이상의 캡슐을 함유한 코팅재는 약 85%의 치유효율을 보였다. 손상 부위에서 나타나는 형광은 3m의 거리에서도 용이하게 식별되었다. 본 연구결과는 콘크리트 보호를 위한 마이크로캡슐형 자기치유 코팅재의 치유기능을 육안으로 용이하게 확인하는데 도움을 줄 것으로 기대된다.

주제어 : 시각화, 형광, 마이크로캡슐, 자기치유형 보호코팅재, 콘크리트

Abstract Microcapsules were prepared by using a mixture of linseed oil and a small amount of fluorescent fluid as a core material. Self-healing protective coatings were prepared by applying coating formulations containing varying amounts of microcapsules on mortar surface. After scratch or crack was generated in the coating, when the damaged region was exposed to ultraviolet light ($\lambda = 365$ nm), it was observed that fluorescence emission area increased with increasing microcapsule loading. In the cases of the self-healing coatings having 20wt% or more microcapsule loading, the damaged region was almost filled with the healing agent. In water sorptivity test, the self-healing coating having 20wt% or more microcapsule loading showed a healing efficiency of about 85%. The fluorescence emission from the damaged region was easily observed at a distance of 3 m. The self-healing protective coating is expected to be useful to confirm its self-healing function with the eye.

Key Words : Visualization, Fluorescence, Microcapsule, Self-healing protective coating, Concrete

*This research was supported by a grant(19SCIP-B112346-05) from Construction Technology Research Program funded by Ministry of Land, Infrastructure and Transport of Korean government.

*Corresponding Author : Chan-Moon Chung(cmchung@yonsei.ac.kr)

Received August 28, 2019

Revised September 19, 2019

Accepted October 20, 2019

Published October 28, 2019

1. 서론

자기치유 소재는 균열이나 스크래치 등의 손상이 발생하면 이 손상을 감지하고 스스로 치유하는 소재를 의미한다 [1,2]. 자기치유 소재는 교량, 터널, 건물, 운송수단 등의 공공 안전성을 향상시키고 유지보수 비용을 절감할 수 있으며 소재의 수명이 증가하기 때문에 폐기물이 감소하여 친환경적이다. 최근 관심이 집중되고 있는 마이크로캡슐형 자기치유 소재는, 액체 치유물질을 코어 성분으로 함유한 마이크로캡슐이 분산되어 있는 소재로서, 소재에 손상이 발생하면 손상 부위에 존재하는 마이크로캡슐이 깨지면서 치유물질이 흘러나와 손상 부위를 채운 후 화학반응을 일으켜 치유된다 [1,2].

보호코팅재(protective coating)는 콘크리트나 금속 구조재의 표면에 도포되어 수분, 염소 이온, 이산화탄소 등의 열화 인자로부터 구조재를 보호한다. 그런데 이 보호코팅재에 손상이 발생하면 손상 부위를 통하여 열화 인자가 침투하여 내부의 구조물을 부식시킬 수 있다. 마이크로캡슐형 자기치유 보호코팅재는 손상이 발생할 경우 위에서 기술한 마이크로캡슐의 작용으로 자기치유되어 원래의 보호 기능이 회복될 수 있다[3-5].

아마인유(linseed oil)는 건성유(drying oil)로서, 공기 노출되면 경화 반응을 일으킨다. 아마인유는 우수한 필름 형성능, 친환경성, 저렴한 가격 때문에 마이크로캡슐형 자기치유 코팅재의 치유물질로서 관심의 대상이 되고 있다. 현재까지 아마인유 치유물질을 기반으로 한 마이크로캡슐형 자기치유 보호코팅재가 주로 금속 구조재의 보호 목적으로 연구되어 왔다[6-8]. 본 연구진은 최근 아마인유를 치유물질로 사용한 콘크리트 보호용 마이크로캡슐형 자기치유 코팅재를 보고한 바 있다[9].

일반적으로 자기치유 코팅재에 발생한 손상에 대하여 자기치유가 정상적으로 일어났는지를 확인하는 방법에는 주사식전자현미경(SEM) 관찰, 광학현미경 관찰, 전기화학 시험, 부식 시험, 물흡수도 시험 등이 있다[9,10]. 그러나 이들 시험은 자기치유 성능 평가용으로 제작한 소규모 시편에 대해서만 가능하고, 자기치유 코팅재를 실제 구조물에 적용했을 경우에는 자기치유가 일어났는지의 여부를 상기와 같은 방법으로 확인하기는 어렵다. 본 연구에서는 콘크리트 보호를 목적으로, 아마인유를 치유물질로 사용한 마이크로캡슐형 자기치유 코팅재에 대하여 자기치유 기능이 정상적으로 작용하는지 여부를 육안으로 용이하게 관찰할 수 있는 방법을 개발하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기

우레아, 포름알데히드 수용액(37%), 리소시놀, poly(ethylene-co-maleic anhydride) (EMA), 1-옥탄올, 암모늄클로라이드는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 아마인유는 Shinhan Art Materials에서 구입하였다. 아크릴계 하도재와 상도재는 Samjoong Construction Chemical Co에서 제공받았다. 모르타르 시편은 시멘트:모래:물의 비율을 2:6:1로 하여 KSF2476 표준방법에 따라 제작하였다 (40mm × 40mm × 120mm). 형광 염료(OIL-GLO 44-P)는 Spectonics에서 구입하였고, perylene계와 naphthalimide계 염료를 함유한다. 이 형광 염료를 *n*-hexane을 용매로 하여 50 ppm의 농도로 희석한 후 LS-55 Luminescence spectrometer (Perkin-Elmer)를 사용하여 형광 분광분석을 실시하였다. 광학현미경(BX-51, Olympus)과 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, SU-70)를 사용하여 마이크로캡슐을 관찰하였다. 마이크로캡슐의 직경 분포 및 평균직경 분석은 광학현미경에 장착된 CCD camera (HK6U3Cool)와 이미지분석 소프트웨어(HKBasic)를 사용하여 수행하였다. 자외선 조사(파장 365nm)는 자외선 램프(B-100 A, San Gabriel)를 사용하여 수행하였다.

2.2. 마이크로캡슐화

마이크로캡슐은 oil-in-water상에서 in-situ 중합에 의하여 제조하였다. 100mL 비이커에, 실온에서 2.5wt% EMA 수용액 5mL와 증류수 20mL를 넣어 용해시켰다. 이 비이커를 항온 수조에 넣고 기계식 교반기(NZ-1000, Eyela)를 사용하여 300rpm으로 교반하면서 우레아 0.503g, 암모늄클로라이드 0.050g, 리소시놀 0.050g을 넣어 용해시켰다. NaOH 수용액과 HCl 수용액을 사용하여 용액의 pH를 3.5로 조절하였다. 교반 중 발생하는 거품을 제거하기 위하여 소포제로서 1-octanol을 몇 방울 첨가하였다. 이 수용액에 아마인유와 형광 물질 혼합액(중량비 9:1) 8mL를 천천히 가하고, 교반 속도를 2000rpm까지 올린 후에 15분간 그 상태를 유지하여 에멀전을 형성시켰다. 여기에 포름알데히드 수용액 1.456g을 넣고 항온 수조의 온도를 60℃로 올린 후 교반하였고, 승온 시작 시점부터 총 4.5시간 동안 캡슐막 형성 반응을 진행하였다. 실온으로 냉각한 후 여과하고 물과 에탄올로 세척하여 마이크로캡슐을 얻었다.

2.3 자기치유 보호코팅제 제작

마이크로캡슐을 아크릴계 코팅제 조성물(하도재)에 5, 10, 20 또는 30wt% 비율로 분산시켜 하도재 조성물을 제조하였다. 제조된 하도재 조성물을 모르타르 표면에 도포하고 3시간 동안 건조 후, 아크릴계 상도재 조성물을 그 위에 도포하고 추가로 한 번 더 도포하여 건조함으로써 자기치유 코팅제를 제작하였다. 마이크로캡슐을 포함하지 않은 하도재와 상도재를 사용하여 비교용(control) 코팅제를 제작하였다.

2.4 보호코팅제에 손상 발생

모르타르에 도포된 자기치유 보호코팅제와 비교용 보호코팅제의 표면에 스크래치 발생 기구를 이용하여 약 100 μ m 폭의 스크래치를 발생시켰다. 또한, UTM (Universal Test Machine)을 이용하여, 3점굽힘 시험(3-point bending test)의 방식으로 코팅면의 반대쪽 면을 누름으로써 보호코팅제에 약 100 μ m 폭의 균열을 발생시켰다.

2.5 자기치유 보호코팅제의 치유 성능 평가

손상을 발생시킨 보호코팅제를 실온에서 대기 중에 48시간 동안 보관하여 치유반응을 유도한 후 물흡수도 시험(water sorptivity test)을 수행하였다. 코팅면에 인접한 4개의 면을 에폭시 코팅으로 방수처리한 후, 코팅제 면을 물에 48시간 동안 침지시켰다. 침지 후 코팅면을 통하여 모르타르가 흡수한 물의 양을 측정하여 아래의 식(1)을 토대로 치유효율(healing efficiency)를 계산하였다. 여기서 $U_{self-healing}$ 및 $U_{control}$ 은 각각 자기치유 코팅제 및 비교용 코팅제의 물흡수량(g 단위)를 의미한다[9].

$$\text{치유 효율 (\%)} = \left(1 - \frac{U_{self-healing}}{U_{control}}\right) \times 100 \quad (1)$$

2.6 자기치유 기능 시각화 시험

모르타르에 자기치유 코팅제를 도포하고 2.4절에 기술한 방법으로 손상을 발생시킨 후 365nm 파장의 자외선을 조사하여 손상 부위에서의 형광 발광을 관찰하였다. 코팅제로부터의 거리를 1m, 3m, 또는 5m로 조절하면서 육안 관찰이 가능한 거리를 확인하였다.

3. 실험 결과 및 분석

3.1 자기치유 개념 시각화의 개념

본 연구의 자기치유 기능 시각화의 개념을 Fig 1에 나타내었다. 아마인유 치유 물질과 소량의 형광 염료의 혼합물을 마이크로캡슐화하여 코팅제에 분산시키고 이 코팅제 조성물을 콘크리트에 도포한다. 코팅에 스크래치, 균열 등의 손상이 발생하면 손상이 지나가는 위치의 캡슐이 깨지면서 코어 물질이 흘러나와 손상 부위를 채워주고, 손상 부위에 자외선을 조사하면 형광 물질이 발광함으로써 손상 부위가 치유물질로 채워졌음을 육안으로 확인할 수 있다.

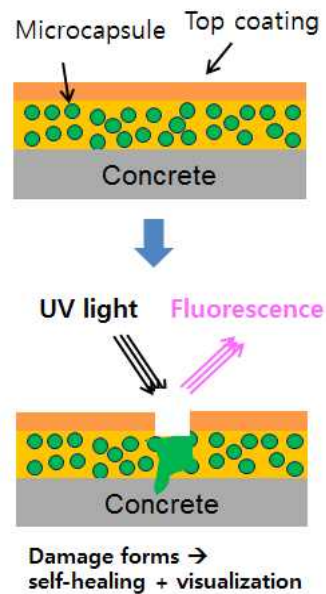


Fig. 1. The concept of visualization of self-healing function.

3.2 형광 염료

자기치유 기능의 시각화를 위해서는 염료가 치유물질과 함께 캡슐로부터 흘러나와 손상부위를 채운 후 색깔을 통하여 육안관찰이 가능할 필요가 있다. 염료 자체의 색깔로 관찰하는 방식은 손상 폭이 미세할 경우 식별이 어려울 수 있다. 따라서 본 연구에서는 자외선 조사에 의해 강한 형광을 발광하는 형광염료를 사용하였다. Fig. 2에 나타내었듯이, 형광 염료에 대하여 365nm의 파장의 자외선을 조사하면 430-650nm의 가시광선이 방출되는 것을 확인하였다.

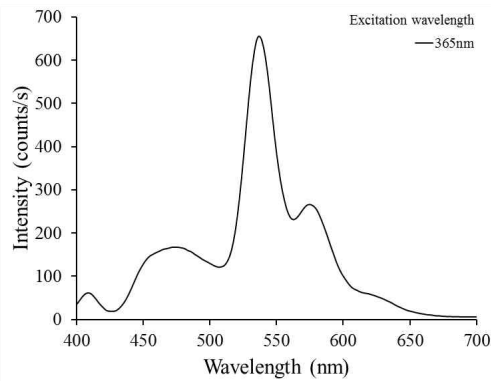


Fig. 2. Emission spectrum of the fluorescent dye fluid excited at 365nm.

3.3 마이크로캡슐 제조 및 특성 분석

치유물질인 아미노유에 형광물질을 혼합(아미노유:형광물질 = 9:1 (중량비))하여 코어물질을 제조하였다. 아미노유와 형광 물질은 상분리를 일으키지 않고 균일하게 혼합되었다. 이 코어 물질의 에멀전이 계면활성제에 의하여 안정화된 상태에서 에멀전 방울 표면이 캡슐막으로 덮이게 된다. 캡슐막의 성분으로는 우레아와 포름알데히드를 사용하였다. 캡슐막의 생성 과정에서는 먼저 우레아와 포름알데히드가 반응하여 methylol 화합물이 생성되고, methylol간의 축합반응에 의하여 우레아-포름알데히드 레진이 생성되어 캡슐막이 이루어진다[3].

광학 현미경 관찰(Fig. 3a)과 SEM 관찰(Fig. 3b)을 통해서 마이크로캡슐은 구형을 띠며 표면 형상은 비교적 매끈한 것을 확인하였다. 마이크로캡슐의 직경 분포도는 Fig. 3c에 나타내었으며, 마이크로캡슐의 평균 직경은 약 37 μ m이었다. 마이크로캡슐의 직경이 하도재 층의 두께인 50 μ m보다 작도록 조절하였다.

3.4 자기치유 코팅재의 치유 성능 평가

마이크로캡슐을 포함하지 않은 비교용 코팅재와 마이크로캡슐이 분산된 자기치유 코팅재의 치유 성능을 평가하기 위하여 물흡수도 시험을 수행하였다. 시판 하도재 조성물에 마이크로캡슐을 5, 10, 20 또는 30wt%의 비율로 분산시킨 자기치유 코팅재 조성물을 모르타르 시편의 한 면에 도포하고 그 위에 상도재 조성물을 도포하여 자기치유 코팅재를 제작하였다. 마이크로캡슐을 함유하지 않은 코팅재도 같은 방식으로 제작하였다. 하도재 층의 두께는 약 50 μ m, 상도재 층의 두께는 약 200 μ m로 측정되었다.

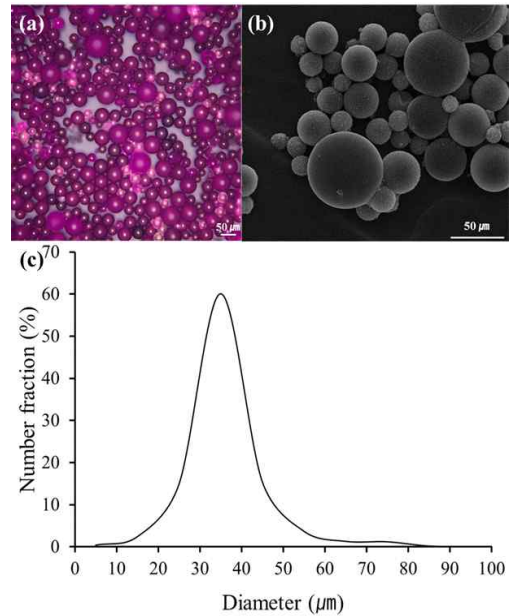


Fig. 3. (a) Optical microscopy image, (b) SEM image and (c) size distribution of the microcapsules.

모르타르에 도포된 비교용 코팅재 및 자기치유 코팅재에 손상(스크래치 또는 균열)을 발생시킨 후, 48시간동안 실온에서 보관하여 치유반응을 유도하였다. 손상이 존재하는 코팅면을 48시간 동안 물에 침지하여, 손상 부위를 통하여 시편에 흡수된 물의 양을 측정하여 치유효율을 계산하였다.

Fig. 4에 나타내었듯이 마이크로캡슐의 함량이 높을수록 흡수되는 물의 양은 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 이것은 마이크로캡슐 함량이 높을수록 손상 발생 시 더 많은 양의 치유물질이 흘러나와 손상 부위를 채워줄 수 있기 때문으로 판단된다. 그러나 마이크로캡슐의 함량이 20wt% 이상에서는 물흡수량의 차이가 크지 않은 것으로 확인되었다. 물흡수량을 토대로 치유효율을 계산하면 마이크로캡슐 함량 20wt%에서 82~85%에 도달하고 그 이상에서는 큰 증가가 없는 것으로 확인되었다. 이러한 경향은 손상의 종류가 스크래치(Fig. 4a) 또는 균열(Fig. 4b)일 경우 유사하게 나타났다. 이상의 결과를 토대로, 폭 100 μ m 정도의 스크래치 또는 균열 손상이 효과적으로 자기치유되는 것이 확인되었고, 최적의 마이크로캡슐의 함량은 20wt% 임을 알 수 있다.

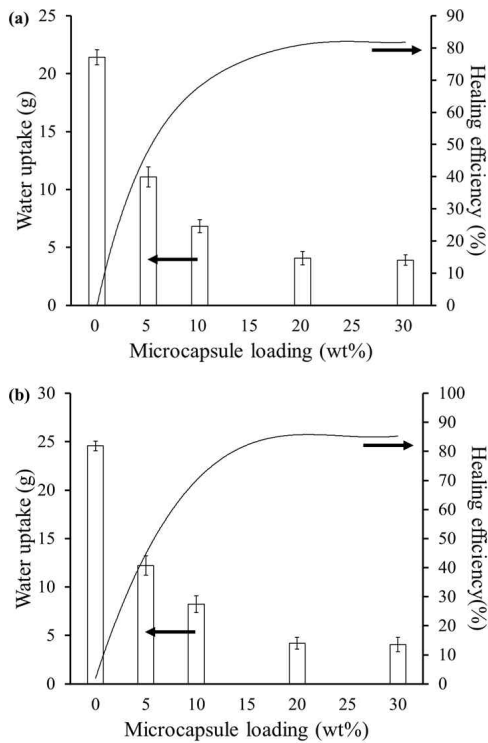


Fig. 4. Water uptake and healing efficiency versus capsule loading upon immersion of the (a) scratched and (b) cracked mortar surface in water for 48h.

3.5 자기치유 시각화

손상이 발생한 자기치유 코팅재에 대하여, 치유물질이 캡슐로부터 흘러나와 손상 부위를 잘 채워주고 있는지의 여부를 형광을 이용하여 확인하였다. Fig. 5에 손상이 발생한 자기치유 코팅재의 형광 현미경 사진을 보였다. 캡슐 함량이 5wt%인 경우 손상 부위의 일부분에서만 형광이 관찰되었다. 캡슐 함량이 10wt%로 증가한 경우에는 손상 부위를 따라 형광이 좀 더 넓게 관찰되기는 하지만 형광의 폭이 매우 가늘거나 끊어져 있는 부분도 존재했다. 이것은, 캡슐 함량이 5 또는 10wt%인 경우 치유물질이 손상 부위를 완전히 채워주고 있지 못함을 의미하고, Fig. 4에 나타난 치유효율의 경향과 일치한다. 반면, 캡슐 함량이 20wt% 이상인 경우 Fig. 5c 및 5d에 나타난 것처럼 형광이 손상 부위를 따라 넓게 관찰되어 치유물질이 손상 부위를 충분히 채워주고 있음을 나타내었다. 이 결과도 Fig. 4의 경향과 잘 일치한다. 이들 결과는 손상 부위에서의 형광 발광을 관찰함으로써 치유의 정도를 정성적으로 파악할 수 있음을 의미한다.

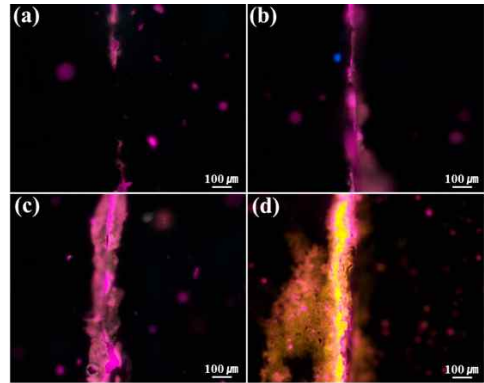


Fig. 5. Fluorescence microscopy images of damaged region of self-healing coatings with (a) 5wt%, (b) 10wt%, (c) 20wt%, and (d) 30wt% microcapsule loading.

손상이 발생한 코팅재(캡슐 함량: 20wt%)에 대하여 1m 거리에서 365nm 파장의 자외선을 조사하면서 일정 거리별로 형광을 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 시편으로부터 1m와 3m의 거리에서는 육안으로 잘 식별된다는 것을 확인하였다.(Fig. 6a 및 6b) 그리고 5m의 거리에서 모르타르 시료를 관찰하였을 때에는 희미하지만 형광이 식별되었다. 따라서 자기치유 기능의 효과적인 시각화에 의해 3m의 거리에서도 육안으로 용이하게 자기치유 기능의 작용을 확인할 수 있었다.

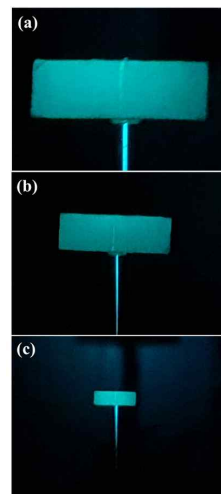


Fig. 6. Photographs of a damaged region formed in the self-healing coating on a surface of mortar specimen at distances of (a) 1m, (b) 3m and (c) 5m while the mortar specimens was exposed to 365nm light at a distance of 1m.

4. 결론

형광 염료를 치유 물질에 소량 혼합한 것을 코어 성분으로 하여 마이크로캡슐을 합성한 후, 마이크로캡슐을 코팅재에 분산시켜 모르타르 시편에 도포하였다. 스크래치 또는 균열 손상을 발생시킨 후 365nm 자외선 조사에 의해 손상된 부위에서 발광하는 형광을 관찰하였다. 그 결과 손상 발생에 따라 깨진 마이크로캡슐에서 흘러나온 코어 물질이 손상 부위를 채워주는 것이 확인되었다. 마이크로캡슐 함량에 따른 형광 발광의 경향은 물흡수도 시험을 통한 실제 치유 효율의 경향과 잘 일치하였다. 발생된 손상에 대해서 3m 떨어진 거리에서도 육안으로 형광 관찰이 가능하였다.

performance of a self-healing epoxy-based coating containing linseed oil-filled microcapsules via electrochemical impedance spectroscopy. *Prog. Org. Coatings* 105, 212-224.

- [9] D. M. Kim, I. H. Song, J. Y. Choi, S. W. Jin, K. N. Nam & C. M. Chung. (2018). Self-healing coatings based on linseed-oil-loaded microcapsules for protection of cementitious materials. *Coatings* 8, 404.
- [10] H. I. Yang, D. M. Kim, H. C. Yu & C. M. Chung. (2016). Microcapsule-type organogel-based self-healing system having secondary damage preventing capability. *ACS Appl. Mater. & Interfaces* 8, 11070-11075.

REFERENCES

- [1] B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos & S. R. White (2010). Self-Healing Polymers and Composites. *Annu. Rev. Mater. Res.* 40, 179-211. 35, 263-269. DOI : 10.1016/0263-8223(96)00033-5
- [2] L. L. Hia, V. Vahedi & P. (2016). Pasbakhsh, Self-Healing Polymer Composites: Prospects, Challenges, and Applications. *Polym. Rev.* 56, 225-261.
- [3] M. Samadzadeh, S. H. Boura, M. Peikan, S. M. Kasirha & Ashraf., (2010). A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. *Prog. Org. Coat.* 68, 159-164.
- [4] H. Wei, Y. Wang, J. Guo, N. Z. Shen, D. Jiang, X. Zhang, X. Yan, J. Zhu, Q. Wang, L. Shao, H. Lin, S. Wei & Z. Guo. (2015). Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings. *J. Mater. Chem. A* 3, 469-480.
- [5] D. G. Shchukin, (2013). Container-based multifunctional self-healing polymer coatings. *Polym. Chem.* 4, 4871-4877.
- [6] M. Hasanzadeh, M. Shahidi & M. Kazemipour, (2015). Application of EIS and EN techniques to investigate the self-healing ability of coatings based on microcapsules filled with linseed oil and CeO₂ nanoparticles. *Prog. Org. Coatings* 80, 106-119.
- [7] S. Lang & Q. Zhou. (2017). Synthesis and characterization of poly (urea-formaldehyde) microcapsules containing linseed oil for self-healing coating development. *Prog. Org. Coatings* 105, 99-110.
- [8] M. Behzadnasab, S. M. Mirabedini, M. Esfandeh, & R. R. Farnood. (2017). Evaluation of corrosion

김 동 민(Dong-Min Kim)

[정회원]



- 2013년 8월 : 연세대학교 화학및의화학과 (이학사)
- 2013년 9월 ~ 현재 : 연세대학교 일반대학원 (석박통합과정)
- 관심분야 : 고분자합성, 고분자가공, 기능성 고분자
- E-Mail : dmkimr@yonsei.ac.kr

정 찬문(Chan-Moon Chung)

[정회원]



- 1984년 2월 : 연세대학교 화학공학과 (공학사)
- 1986년 2월 : 연세대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1991년 3월 : 동경대학교 합성화학과 (공학박사)

- 1997년 3월 ~ 현재 : 연세대학교 화학및의화학과 교수
- 관심분야 : 자기치유 고분자, 전자소재용 고분자
- E-Mail : cmchung@yonsei.ac.kr

최 주 영(Ju-Young Choi)

[정회원]



- 2012년 2월 : 연세대학교 화학및의화학과 (이학사)
- 2015년 3월 ~ 현재 : 연세대학교 일반대학원 (석박통합과정)
- 관심분야 : 고분자합성, 고분자가공, 기능성 고분자
- E-Mail : cjoy0510@yonsei.ac.kr

진 승 원(Seung-Won Jin)

[정회원]



- 2017년 2월 : 연세대학교 화학및의화학과 (이학사)
- 2017년 3월 ~ 현재 : 연세대학교 일반대학원 (석박통합과정)
- 관심분야 : 고분자합성, 고분자가공, 기능성 고분자
- E-Mail : jinsw0906@yonsei.ac.kr

남 경 남(Kyeong-Nam Nam)

[정회원]



- 2018년 2월 : 연세대학교 화학및의화학과 (이학사)
- 2018년 3월 ~ 현재 : 연세대학교 일반대학원 (석사과정)
- 관심분야 : 고분자합성, 고분자가공, 기능성 고분자
- E-Mail : nkn001@yonsei.ac.kr

박 형 주(Hyeong-Ju Park)

[정회원]



- 2019년 2월 : 연세대학교 화학및의화학과 (이학사)
- 2019년 3월 ~ 현재 : 연세대학교 일반대학원 (석사과정)
- 관심분야 : 고분자합성, 고분자가공, 기능성 고분자
- E-mail : hyeongjoo1016@yonsei.ac.kr