

빨간 색소를 함유한 자가치료제 마이크로캡슐

양 광 · 이종근[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2012년 12월 3일 접수, 2013년 1월 28일 수정, 2013년 1월 31일 채택)

Microcapsules Containing Self-Healing Agent with Red Dye

Yang Guang and Jong Keun Lee[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
#1 Yangho-dong, Gumi-City, Gyungbuk 730-701, Korea

(Received December 3, 2012; Revised January 28, 2013; Accepted January 31, 2013)

초록: 본 연구에서는 5-ethylidene-2-norbornene(ENB)과 가교제가 혼합된 ENB 자가치료제에 melamine-urea-formaldehyde로 둘러싸인 마이크로캡슐을 제조하였다. 이때 자가치료제에는 빨간 색소를 첨가하여 관찰이 용이하도록 하였다. 마이크로캡슐의 열적 저항성과 캡슐의 크기 및 분포 그리고 형상을 관찰한 결과 우수한 캡슐이 제조된 것을 확인하였으며, 자가치료제에 빨간 색소의 첨가가 캡슐의 형성에 영향을 주지 않았다. 또한 마이크로캡슐과 Grubbs 촉매를 에폭시 코팅 층에 분산시킨 다음 이에 손상을 가하여 크랙을 유발하고 그것을 광학현미경으로 관찰한 결과, 크랙에 의해 캡슐이 파손되어 자가치료제가 흘러나와 크랙 면을 채우고 촉매와 반응하는 것을 알 수 있었다.

Abstract: Microcapsules of two different self-healing agents, 5-ethylidene-2-norbornene (ENB) and ENB with a crosslinker, surrounded by a melamine-urea-formaldehyde shell were manufactured. In this work, a red dye was incorporated into the self-healing agents as a tracer for better visual observations. It revealed that the incorporation of a red dye into self-healing agents did not disturb the formation of microcapsules from the examination of thermal resistance, particle size/size distribution and morphology of the resulting microcapsules. Releasing of self-healing liquid into the induced crack from ruptured microcapsules and filling between crack planes were observed using an optical microscope. Also observed was the reaction of filled healing agent with embedded Grubbs' catalyst in an epoxy coating layer.

Keywords: self-healing, microcapsule, red dye, optical microscopic observation, epoxy coating.

서 론

자가치료 기술을 코팅시스템에 적용한 연구들 중에 액상의 자가치료제를 마이크로캡슐화하여 이를 코팅 층에 첨가한 연구가 많이 진행되고 있다.¹⁻⁵ 에폭시에 마이크로캡슐을 분산시킨 코팅의 경우 전통적인 코팅에 비하여 외부/내부 손상에 의한 부식저항성이 증가하는 것으로 보고된 바 있다.^{1,2} 이 연구에서는 캡슐이 첨가된 코팅 층에 손상이 발생되었을 때 코팅 층 내부에 존재하는 마이크로캡슐이 파열되어서 캡슐로부터 액상의 에폭시 자가치료제가 흘러나와 코팅 층을 보호하는 작용을 한다고 하였다. 현재 많은 연구가 진행되고 있는 자가치료제 중의 하나인 dicyclopentadiene(DCPD)의 경우 urea-formaldehyde(UF)와 melamine-formaldehyde(MF)로 캡슐 외벽(shell)을 형성시킨 마이크로캡슐이 자가치료 연구에

적용되고 있다.⁶⁻⁹ 이와 같은 자가치료 시스템에서는 통상 DCPD 치료가 저장된 마이크로캡슐과 치료제의 반응을 유도하는 Grubbs 촉매가 매트릭스 수지에 분포되어 있으며, 이때 Grubbs 촉매는 손상 후 캡슐에서 흘러나온 DCPD와 개환 복분해중합(ROMP, ring opening metathesis polymerization)에 의해 경화반응을 유도하여 손상된 부분을 치료하게 된다. 그런데, DCPD는 반응속도가 느리고 경화 반응을 유도하기 위해 가격이 비싼 촉매를 많이 사용해야 하는 단점이 있으며, 빙점이 약 15 °C로 저온에서 액상이 유지되면서 자가치료의 기능을 발휘하는데 한계가 있다.¹⁰ 또한 UF 캡슐의 경우는 캡슐 외벽의 두께가 약 300 nm 정도로 너무 얇고 견고하지 않아 캡슐을 수지와 혼합할 때 혹은 취급 시 캡슐자체가 파손이 되는 단점을 가지고 있다.⁶ 따라서 본 연구실에서는 작은 촉매 함량에서도 빠르게 반응이 진행되는 새로운 자가치료제의 후보 물질로 5-ethylidene-2-norbornene(ENB)와 ENB/DCPD 블렌드에 대해 melamine-urea-formaldehyde(MUF)를 외벽 물질로 사용하여 마이크로캡슐을 제조하였으며 이전 연구에서

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jklee@kumoh.ac.kr

많이 사용된 UF 마이크로캡슐의 단점을 극복하였다.^{11,12} MUF 캡슐의 경우 UF 캡슐에 비해 열적 저항성이 크게 증가하고, 외벽의 두께도 약 600~900 nm로 더 두껍고 견고하여 취급이 용이하다.

이와 같이 마이크로캡슐을 기반으로 하는 자가치료 방법은 공통적으로 외부의 자극에 의하여 캡슐이 깨어지고 캡슐 내부에 존재하는 액상의 자가치료제가 크랙면 사이로 흘러 그 틈을 채우는 과정이 필요하다. 이 과정은 자가치료의 효율을 결정하는 데 매우 중요한 단계이며 이것을 직접 관찰하기 위한 방법으로 X-ray dye를 첨가하는 방법,¹³ UV 형광물질을 첨가하는 방법,¹⁴ 빨간색의 염료를 첨가하는 방법¹ 등이 제안되었다. 이들 중 빨간색소를 첨가하여 제조한 마이크로캡슐을 사용하면 광학현미경으로도 손쉽게 자가치료 과정을 관찰할 수 있으므로 매우 편리한 장점이 있다.

마이크로캡슐의 형성 여부는 자가치료제의 종류, 캡슐 벽으로 사용되는 물질의 종류 그리고 첨가제의 종류 등에 민감하며 미세한 배합의 변화, 반응온도 반응시간의 변화에 의해서도 원하는 캡슐이 얻어지지 않을 수 있다.¹¹ 본 연구에서는 자가치료 코팅시스템으로 MUF를 외벽 물질로 하고 5-ethylidene-2-norbornene(ENB)와 ENB에 실험실에서 합성된 가교제(CL, crosslinker)에¹⁵ 빨간색의 색소를 첨가한 자가치료제에 대하여 본 연구실에서 개발된 마이크로캡슐 제조법을 적용하였다. 여기서 가교제는 ENB가 반응 후 선형 고분자를 형성하므로 열적/기계적 특성을 향상시키기 위하여 개발된 것이다. 그리고 제조된 캡슐에 대하여 열중량분석기(TGA)로 열분해 성질을 그리고 입도분석기로 캡슐의 입도와 분포를 조사하였고, 광학현미경을 이용하여 제조된 캡슐을 관찰하여 캡슐 형성 여부를 조사하였다. 그리고 제조된 마이크로캡슐을 분산시킨 에폭시 수지를 강판 위에 코팅하여 광학현미경(optical microscope, OM)으로 코팅 층에 손상을 가하여 크랙을 발생시켜 크랙 발생 전과 후의 이미지를 관찰하여 자가치료 과정을 조사하였다.

실 험

시약. 본 연구에서는 자가치료제 단량체로 5-ethylidene-2-norbornene(ENB, Sigma-Aldrich, USA)와 norbornene기를 가진 가교제(CL, crosslinker, *exo,endo*-isomer와 *endo,endo*-isomer의 혼합물¹⁵)를 사용하였다. 그리고 이들의 경화반응을 유도하기 위하여 Grubbs 촉매(first generation: bis(tricyclohexylphosphine) benzyllidene ruthenium(IV) dichloride, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다. 또한 마이크로캡슐의 제조를 위하여 melamine과 urea(Sigma-Aldrich, USA) 그리고 formaldehyde solution(37 wt% in H₂O, Sigma-Aldrich, USA)의 중합을 통해 자가치료제의 캡슐의 외벽물질이 생성되게 하였다. 이때 sodium lauryl sulfate(SLS, Junsei, Japan)를 유화제로,

poly(vinyl alcohol) (PVA, degree of polymerization=1500, degree of hydrolysis=99.0 mol%, Junsei, Japan)을 안정제로 사용하였다. 그리고 자가치료제에는 빨간 색소(Oil-Red-O, Red 27, Sigma-Aldrich, USA)를 소량(1 wt%) 첨가하였다.

마이크로캡슐 제조 및 특성 분석. 본 실험에서는 마이크로캡슐을 제조하기 위하여 오일과 물이 섞이지 않는 성질을 이용하여 계면에서 중합을 유도하는 oil-in-water(O/W) 방법을 기본으로 한 *in-situ* 중합법을 이용하였다.¹¹ 마이크로캡슐화 공정은 다음의 4개 단계에 의하여 진행되었다. ① SLS와 PVA 수용액 준비, ② melamine와 formaldehyde solution의 prepolymer 준비, ③ 빨간 색소가 첨가된 자가치료제 용액 준비, ④ oil-in-water(O/W) 방법으로 urea 수용액에 치료제를 떨어뜨려 분산시켜 에멀전화 하였다. 이 과정 동안 방울 형태로 분산된 치료제와 증류수의 계면 주변에서 중합이 진행되고 고분자 물질의 외벽이 생성되어 MUF 마이크로캡슐이 만들어진다. 마이크로캡슐의 구체적인 제조과정은 Figure 1에 나타내었다. 여기서 자가치료제는 순수 ENB와 ENB에 10 wt%의 CL이 블렌딩된 것을 사용하였다.

제조된 마이크로캡슐은 열중량분석기(TGA, Auto-TGA Q500, TA instruments, USA)를 사용하여 열안정성을 조사하였다. 이를 위하여 마이크로캡슐을 약 15 mg 취하여 10 °C/min로 질소분위기 하에 상온에서 500 °C까지 가열하여 측정하였다. 또한 마이크로캡슐의 크기 및 분포를 조사하기 위해 레이저 회절기법을 이용한 입도분석기(PSA, Mastersizer 2000, Malvern, England)를 사용하였다.

자가치료 코팅시스템 제조 및 손상 관찰. 자가치료제에 빨간색소를 첨가하여 제조된 마이크로캡슐을 다음과 같은 방법으로 코팅에 적용하였다. 코팅층의 매트릭스 에폭시 수지로는 diglycidyl ether of bisphenol-A(DGBEA, YD-128, equivalent weight=188 g eq⁻¹, Kukdo Chem., Korea)와 경화제로 diethylene triamine(DETA, equivalent weight=19 g eq⁻¹, Kukdo Chem., Korea)를 사용하였다. 에폭시와 경화제를 당량비로 혼합한 후 마이크로캡슐 5 wt%를 첨가하여 150 rpm에서 10분 동안 교반하여 분산시켰다. 이를 강판 위에 코팅하여 상온에서 24시간 동안 경화시켰다. 그리고 에폭시에 Grubbs 촉매를 5 wt% 첨가하고 500 rpm 하에서 10분 동안 기계적 교반으로 분산시킨 후 DETA를 당량비로 넣고 10분 동안 더 교반시켰다. 이 교반된 용액을 진공오븐 내에서 10분 동안 기포를 제거한 후 캡슐을 분산시킨 코팅층 위에 다시 코팅하여 추가로 상온에서 24시간 동안 유지하여 코팅 시편을 제조하였다. 경화 후 코팅 층의 두께는 약 250±10 µm로 측정되었다. Table 1에 본 연구에서 사용한 모든 시약의 화학구조를 나타내었다.

이와 같이 두 개의 층으로 형성된 코팅 층에 외부 압력을 가하여 손상을 발생시킨 후 크랙 면을 관찰하였다. 본 연구에서는 광학현미경(OM, SV35, Lee-technology, Korea)을 사

Table 1. Chemical Structures of Reactants

Thermosetting system (matrix)	Matrix Resin		DGEBA
	Curing Agent		DETA
Microcapsule	Healing Agent		Red dye
	Shell		
Catalyst			Grubbs' catalyst

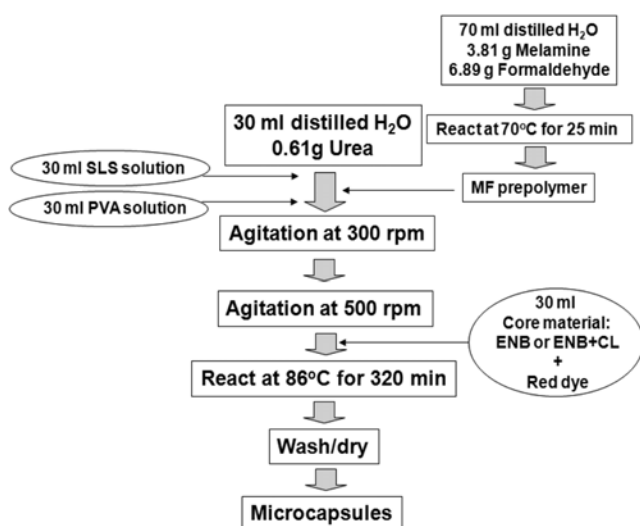


Figure 1. Procedure to synthesize the melamine-urea-formaldehyde (MUF) microcapsules containing self-healing agent with red dye.

용하여 제조된 마이크로캡슐의 형상, 코팅 층에 존재하는 촉매, 그리고 마이크로캡슐 손상 전과 후를 관찰하였다.

결과 및 토론

열중량 분석. 색소물질이 혼합된 ENB와 ENB+CL(crosslinker) 자가치료제에 MUF를 외벽 물질로 제조된 마이크로캡슐(ENB Capsule, ENB+CL Capsule)의 내열성을 조사하기 위하여 상온에서 500 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 스캔한 TGA 결과를 Figure 2에 나타내었다. 이 그림에는 본 연구에서 제조

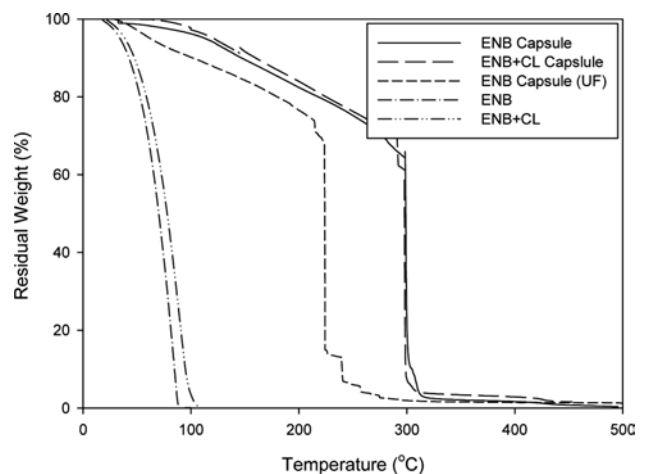


Figure 2. Weight loss behavior of different microcapsules and core healing agents.

된 마이크로캡슐과 함께 ENB와 ENB+CL 자가치료제와 기존에 많이 사용되고 있는 캡슐 외벽 물질인 urea-formaldehyde (UF)를 ENB에 적용하여 제조된 마이크로캡슐의 중량 감소 거동(ENB capsule(UF))을 동시에 나타내었다. 이 그림을 보면 ENB와 ENB+CL로 채워진 MUF 마이크로캡슐은 상온에서 약 300 °C까지 거의 유사하게 약 30%의 무게감소를 보이며, 그 후 마이크로캡슐은 초기 무게의 약 10%까지 급격히 무게가 감소하는데 이는 이전의 연구와¹¹ 동일한 결과이다. 그러나 UF 마이크로캡슐의 경우는 약 220 °C에서 급격한 무게감소를 나타낸다. 이와 같이 특정 온도에서 급격한 무게 감소를 보이는 것은 마이크로캡슐의 외벽이 온도가 증가함에 따라 약해지고 내부 자가치료제의 증발에 의한 압력이 점차

증가하며, 임계수준을 넘으면 갑작스럽게 파단하여 자가치료제가 빠르게 방출되어 사라지기 때문이다. 또한 급격한 무게 감소가 일어나기 전에 온도가 상승함에 따라 무게가 감소하는 것은 캡슐 외벽을 통과하는 자가치료제의 확산과 캡슐 자체의 미반응 물질의 증발 때문인 것으로 보인다. 이와 같이 본 연구에서 제조한 MUF 마이크로캡슐이 UF 보다 높은 온도에서 급격한 무게 감소를 보이는 것은 MUF 캡슐의 외벽이 UF 캡슐보다 더 두껍고 강직하다는 것을 의미한다. 참고로 ENB와 ENB+CL 자가치료제 자체는 약 100°C 이하에서 완전히 휘발되었다.

입도분석기 분석. Figure 3은 입도분석기(PSA)를 이용하여 마이크로캡슐의 평균 직경 및 그 분포를 정량적으로 측정된 것이다. 이 그림에서 나타낸 바와 같이 평균직경은 ENB와 ENB+CL 마이크로캡슐 둘 다 비슷하게 약 100 μm 로 나타났다. 캡슐의 직경은 동일한 조건에서 에멀전화 하는 액체의 점도가 높을수록 더 큰 방울이 형성되기 때문에 결국 이를 캡슐화 하는 경우 더 큰 직경의 캡슐이 얻어 진다. 이러한 캡슐의 입도는 분산시 프로펠러의 rpm으로 쉽게 조절할 수 있다.

이전 연구에 의하면 UF 마이크로캡슐을 사용한 자가치료 코팅시스템에서 ~300 μm 두께로 스프레이 코팅하였을 때, 캡슐의 사이즈가 약 60 μm 보다 작은 것은 깨어지기 쉬우며 자가치료제가 쉽게 휘발해서 캡슐에 저장되는 시간이 짧고, 사이즈가 150 μm 이상의 캡슐은 파열되는 확률은 낮지만 표면의 편평도가 좋지 않다는 단점이 있으므로 적절한 캡슐의 크기는 60~150 μm 라고 하였다.¹

광학현미경 관찰. Figure 4(a)와 (b)에는 본 연구에서 제조한 빨간 색소가 혼합된 ENB 자가치료제 마이크로캡슐에 대하여 광학현미경으로 관찰된 사진과 Grubbs 촉매의 SEM 사진을¹⁶ 각각 나타내었다. 제조된 마이크로캡슐은 깨끗한 구형의 모양을 가지고 있으며 이는 이전 연구에서 제조한 것과

동일하다.¹¹ 따라서 본 실험에서 사용한 제조 방법은 색소를 포함한 자가치료제의 경우도 양질의 마이크로캡슐을 만들 수 있는 것이 확인되었다. SEM으로 확인한 촉매는 막대 형태를 주로 가진다.

Figure 5(a)에는 캡슐을 코팅 층에 혼합하여 외력에 의해 크랙을 발생시킨 후 관찰한 것으로 사진에서 가로로 발생된 선이 크랙에 해당하며 그곳이 빨간색으로 채색이 되어 있는 것을 볼 수 있다. 이는 빨간색을 띠는 마이크로캡슐 내의 자가치료제가 크랙면을 따라 흘러간 것을 의미한다. 특히 높은 배율에서 관찰한 사진 (b)를 보면 크랙에 의해 파손된 캡슐에서 자가치료제가 흘러가 크랙면을 채운 것을 확실히 관찰할

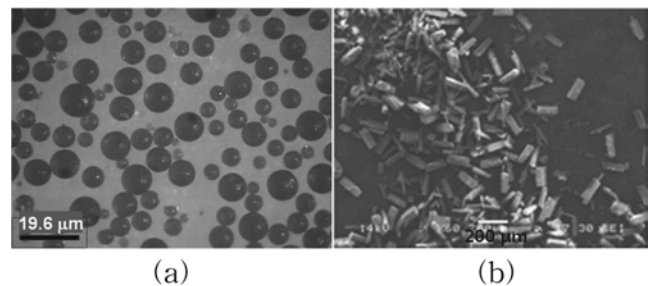


Figure 4. Microcapsules produced in this work (a); Grubbs' catalyst taken by SEM (b).

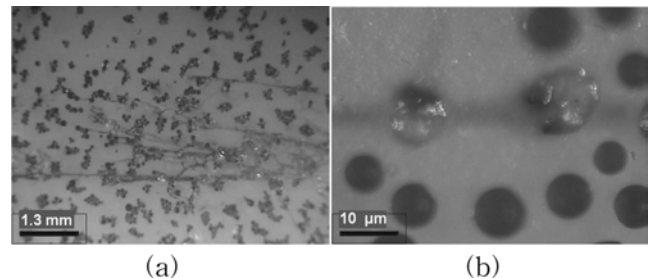


Figure 5. Damaged epoxy matrix coating dispersed with microcapsules showing the release of healing agent between crack planes at a lower magnification (a); a higher magnification (b).

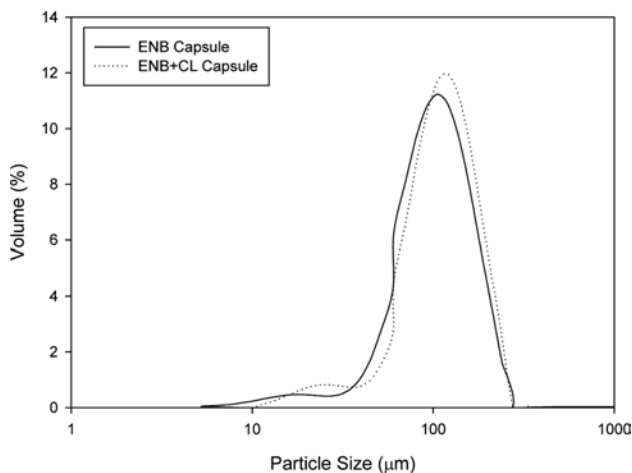


Figure 3. Particle size analysis of MUF-ENB and MUF-ENB-CL microcapsules.

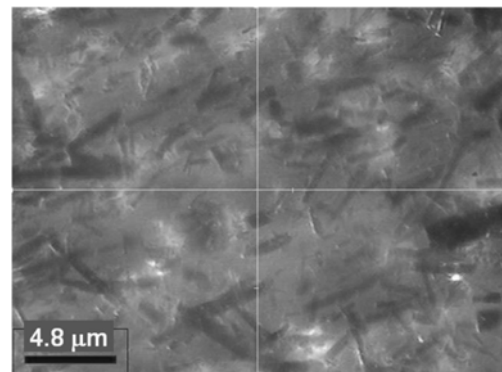


Figure 6. Epoxy matrix coating dispersed with microcapsules and Grubbs's catalyst.

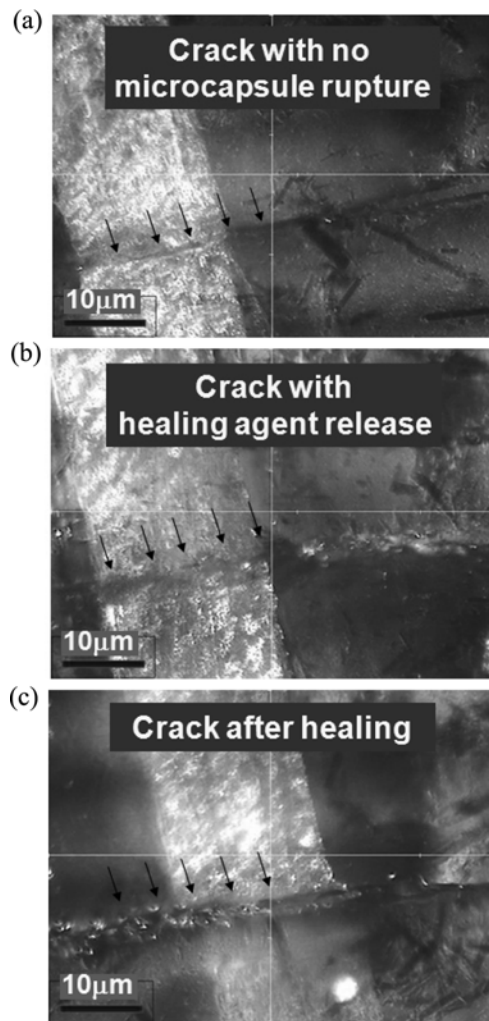


Figure 7. Observation of crack after damage showing no release (a); right after release (b); after healing (c) of self-healing agent.

수 있으며, 또한 자가치료제로 채워져 있던 구형의 캡슐이 파손되어 형태가 일그러져 있고 빨간 색상도 사라져 비어있는 것도 볼 수 있다. Figure 6에는 마이크로캡슐과 촉매를 혼합하여 얻어진 코팅 층을 광학현미경으로 관찰한 사진이다. 이 사진을 보면 구형의 마이크로캡슐과 막대모양의 촉매를 관찰할 수 있다.

Figure 7에는 Figure 6의 캡슐과 촉매가 분산된 코팅 층에 크랙을 발생시키기 전과 후의 광학현미경 사진을 나타내었다. 이 사진에 보이는 흰색의 띠는 코팅 층을 경화시킬 때 덮개로 사용한 테프론 테이프로 감은 유리판을 코팅 층에서 분리할 때 남은 테프론의 잔류물이다. 이는 현미경 관찰 시 색상의 대조로 크랙을 관찰하는데 용이하여 이곳을 중심으로 크랙면과 자가치료 여부를 조사하였다. Figure 7(a)의 경우는 손상으로 인하여 크랙이 발생된 부분을 촬영한 것으로 크랙 부분의 색상으로 보아 자가치료제가 내부로 흘러 들어가지는

않은 것으로 보인다. 그러나 Figure 7(b)를 보면 크랙 부분이 빨간색으로 변한 것을 관찰할 수 있으며, 이는 크랙면 사이로 자가치료제가 흘러 들어갔음을 의미하는 것이다. 그리고 Figure 7(c)는 크랙 발생 후 시간이 약 30분 정도 경과한 후의 사진이다. 이 사진을 보면 시간이 경과함에 따라 크랙을 채운 빨간색의 자가치료제가 검붉은 색으로 바뀌는 것을 관찰할 수 있다. 이는 Figure 7(b)와는 달리 매트릭스에 분산된 Grubbs 촉매의 작용으로 크랙으로 흘러간 자가치료제가 반응이 진행되어 고체로 된 것을 의미한다. 따라서 본 연구에서 제조된 빨간색 염료로 채색된 마이크로캡슐을 이용하여 코팅 층 내의 캡슐의 분포 및 모양 그리고 손상 전과 후의 자가치료 양상을 광학현미경으로 관찰하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 코팅시스템에서 손쉽게 자가치료 양상을 관찰하기 위한 방법으로 빨간 색소물질이 함유된 자가치료제(ENB와 ENB에 가교제가 첨가된 것)를 MUF를 외벽물질로 하여 마이크로캡슐을 성공적으로 제조하였다. 광학현미경을 이용하여 제조된 캡슐을 관찰한 결과 깨끗한 구형의 모양을 가지고 있었다. 그리고 열중량분석기(TGA)로 캡슐의 열분해 성질에 대하여 조사한 결과 두 종류의 자가치료제 모두 약 300 °C까지 캡슐의 형태가 유지되는 우수한 열적 저항성을 보였다. 또한 캡슐의 평균입도는 약 100 µm로 얻어졌다. 그리고 마이크로캡슐과 Grubbs 촉매가 분산된 에폭시 수지 코팅 층에 손상을 발생시켜 내부의 캡슐과 크랙을 관찰한 결과, 마이크로캡슐 내의 자가치료제가 크랙 면으로 흘러나와 그 틈을 채우고, 크랙 면에서 경화되어 자가치료가 되는 것을 광학현미경을 통하여 관찰할 수 있었다. 이는 자가치료의 양상을 시각적으로 직접 관찰할 수 있는 손쉬운 방법으로 의미가 있다.

감사의 글: 이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2011-0009150).

참 고 문 헌

1. A. Kumar, L. D. Stephenson, and J. N. Murray, *Prog. Org. Coat.*, **55**, 244 (2006).
2. V. Sauvaut-Moynot, S. Gonzales, and J. Kittel, *Prog. Org. Coat.*, **63**, 307 (2008).
3. S. H. Cho, S. R. White, and P. V. Braun, *Adv. Mater.*, **21**, 645 (2009).
4. S. J. Garcia, H. R. Fischer, and S. van der Zwaag, *Prog. Org. Coat.*, **72**, 211 (2011).

5. M. Samadzadeh, S. Hatami Boura, M. Peikari, S. M. Kasiriha, and A. A. Shrafi, *Prog. Org. Coat.*, **68**, 159 (2010).
6. E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, and S. R. White, *J. Microencapsul.*, **20**, 719 (2003).
7. H. Li, R. Wang, H. Hu, and W. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 1894 (2008).
8. R. Wang, H. Li, H. Hu, X. He, and W. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 1501 (2009).
9. L. Yuan, G-Z. Liang, and J.-Q. Xie, *Colloid Polym. Sci.*, **285**, 781 (2007).
10. J. K. Lee, S. J. Hong, X. Liu, and S. H. Yoon, *Macromol. Res.*, **12**, 478 (2004).
11. X. Liu, X. Sheng, J. K. Lee, and M. R. Kessler, *Macromol. Mater. Eng.*, **294**, 389 (2009).
12. X. Liu, J. K. Lee, and M. R. Kessler, *Macromol. Res.*, **19**, 1056 (2011).
13. S. M. Bleay, C. B. Loader, V. J. Hawyes, L. Humberstone, and P.T. Curtis, *Compos. Part A- Appl. Sci.*, **32**, 1767 (2001).
14. J. W. C. Pang and I. P. Bond, *Compos. Sci. Tech.*, **65**, 1791 (2005).
15. X. Sheng, M. R. Kessler, and J. K. Lee, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **89**, 459 (2007).
16. X. Liu, X. Sheng, J. K. Lee, M. R. Kessler, and J. S. Kim, *Comp. Sci. Tech.*, **69**, 2102 (2009).