

Isophorone Diisocyanate 함유 마이크로캡슐의 제조와 자기치유형 보호코팅재에의 응용

임예지 · 송영규 · 김동민 · 정찬문[†]

연세대학교 화학과

(2014년 5월 16일 접수, 2014년 7월 15일 수정, 2014년 7월 17일 채택)

Preparation of Isophorone Diisocyanate-loaded Microcapsules and Their Application to Self-healing Protective Coating

Ye-Ji Lim, Young-Kyu Song, Dong-Min Kim, and Chan-Moon Chung[†]

Department of Chemistry, Yonsei University, Wonju, Gangwon-do 220-710, Korea

(Received May 16, 2014; Revised July 15, 2014; Accepted July 17, 2014)

초록: 본 연구의 목적은 다이이소시아네이트 화합물을 함유하는 마이크로캡슐을 제조하고 자기치유형 보호코팅재에 적용하여 공기 중 수분에 의한 자기치유 기능을 평가하는 것이다. 다이이소시아네이트 화합물의 공기 중 수분과의 반응 거동을 조사함으로써 치유 물질로서의 가능성을 확인하였다. 폴리우레탄을 캡슐막으로 하여 이소포론 다이이소시아네이트(isophorone diisocyanate, IPDI)의 마이크로캡슐화를 계면중합법에 의해 수행하였다. 마이크로캡슐의 생성여부는 FTIR 및 NMR으로 확인하였고, 마이크로캡슐의 직경 및 크기 분포, 표면 형상과 캡슐막의 두께는 광학현미경과 FE-SEM을 통하여 관찰하였다. 교반속도 및 다이올 구조 변화에 따른 마이크로캡슐의 특성 변화를 조사하였다. 자기치유형 보호코팅재를 제조하여 스크래치를 형성시킨 후 광학현미경으로 관찰한 결과, 스크래치 형성 직후 스크래치가 지나가는 자리에 위치하는 마이크로캡슐이 깨지면서 심물질이 흘러나와 스크래치를 메워주는 것을 확인하였다. 또한 CRC 보드에 마이크로캡슐을 함유한 자기치유 코팅재를 제조하여 스크래치 형성 후 상대습도 68~89%의 공기 중에 48시간 동안 방치한 후 SEM 분석 및 내투수 테스트를 진행한 결과, 스크래치가 자기치유된 것이 확인되었다.

Abstract: The object of this study is to prepare microcapsules containing a diisocyanate compound, apply them to self-healing protective coating, and evaluate the self-healing capability of the coating by atmospheric moisture. Isophorone diisocyanate (IPDI) polymerized under humid atmosphere, indicating that IPDI can be used as a healing agent. Microencapsulations of IPDI were conducted via interfacial polymerization of a polyurethane prepolymer with diol compounds. The formation of microcapsules was confirmed by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. The mean diameter, size distribution, morphology and shell wall thickness of microcapsules were investigated by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The properties of microcapsules were studied by varying agitation rates and diol structure. The self-healing coatings were prepared on test pieces of CRC board. When scratch was generated in the coatings, the core material flew out of the microcapsules and filled the scratch. The self-healing coatings were damaged and healed under atmosphere with 68~89% relative humidity for 48 h, and SEM and impermeability test for the specimens showed that the scratch could be healed by atmospheric moisture.

Keywords: microencapsulation, isophorone diisocyanate, self-healing by atmospheric moisture.

서 론

자기치유 소재(self-healing materials)는 생체(living body)에 생긴 상처가 스스로 치유되는 기능을 모방한 일종의 생체 모방 소재로서 최근 큰 관심의 대상이 되고 있다.¹⁻⁸ 일반적으로 미세균열의 형성 및 전파에 의해서 재료의 기계적 물성 저하

또는 급격한 파손이 수반되므로, 재료에 자기치유 기능을 도입하면 관리자가 인지하지 못하는 상황에서 재료 손상이 진행되는 것을 방지할 수 있어 안전성을 확보할 수 있다. 또한 재료가 손상을 스스로 복구할 수 있기 때문에 재료의 수명이 증가하여 경제성이 향상되고 폐기물이 감소하여 친환경적이다.⁹

자기치유 소재의 치유방식은 크게 intrinsic 방식과 extrinsic 방식으로 분류된다.² Intrinsic 방식은 소재에 손상이 생겼을 때 소재를 이루고 있는 화학구조가 공유결합¹⁰ 또는 수소결합¹¹ 형성 등에 의해 치유 기능을 갖는 것이다. 이에 비하

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

여 extrinsic 방식은 치유물질(healing agent)을 함유한 마이크로캡슐이 재료 내에 분산되어 있는 형태로, 소재에 균열이 발생하면 균열이 전파되며 지나가는 위치에 존재하는 마이크로캡슐이 깨지게 되고, 치유물질이 흘러나와 재료의 균열을 메워주며 치유되는 방식이다. Extrinsic 방식의 장점은 intrinsic 방식에 비해 폭이 큰 균열의 경우에도 치유가 가능하고, 다양한 종류의 소재에 적용할 수 있다.²

Extrinsic 방식 자기치유 소재의 전형적인 예로서는 치유물질을 함유한 마이크로캡슐이 촉매와 함께 매트릭스에 분산되어 있는 소재로서, 균열 발생 시 마이크로캡슐로부터 치유물질이 흘러나와 균열의 틈을 메운 상태에서 매트릭스 중에 있는 존재하는 촉매와 접촉하여 중합 반응을 일으킨다.^{8,12-16} 그 대표적인 예는 치유물질인 endo-dicyclopentadiene(endo-DCPD)을 함유한 캡슐과 고체 상태의 Grubbs' 촉매를 에폭시 매트릭스 중에 분산시켜 놓은 시스템으로, 촉매와 치유물질이 반응하여 치유가 이루어진다.⁸ 필요에 따라서는 촉매를 함유한 마이크로캡슐을 합성하여 치유물질을 함유한 마이크로캡슐과 함께 재료 내부에 분산시키는 방법도 있다.^{13,17,18} 이처럼 촉매를 사용한 방식은 몇 가지 단점을 가지는데, 촉매의 가격이 비싸고 환경독성을 가지며 시간경과에 따라 활성이 저하될 수 있다는 것이다.¹³ 이러한 문제를 해결하기 위하여 촉매를 사용하지 않고 수분,^{19,20} 산소,^{21,22} 햇빛에^{23,24} 의해 치유되는 extrinsic 방식 자기치유 소재가 개발되었다.

이중, 수분에 의한 자기치유 시스템의 경우 이소시아네이트 화합물이 치유물질로 사용된다. 이소시아네이트 화합물은 물과 반응하여 carbamic acid를 생성하고, 이 carbamic acid는 이산화탄소를 방출하면서 아민 화합물로 전환된다. 생성된 아민 화합물과 이소시아네이트 화합물이 반응하여 우레아 화합물을 생성한다. 다이이소시아네이트 화합물은 이러한 반응을 통하여 폴리우레아로 전환될 수 있기 때문에 수분에 의하여 치유되는 자기치유 소재에 치유물질로 사용될 수 있다. 현재까지 hexamethylene diisocyanate(HDI) 또는 IPDI 함유 마이크로캡슐을 사용한 자기치유가 보고되어 있다.^{19,25} 그러나 이들 보고는 자기치유 코팅에 스크래치를 형성시킨 후 물에 담가 다이이소시아네이트의 치유반응을 유도한 것으로써 아직 공기 중 수분에 의한 자기치유의 예는 보고되어 있지 않다. 또한 IPDI 및 HDI의 캡슐화에 대한 보고는 있지만, 모두 1,4-butanediol(BD)을 사용하여 캡슐화를 하였고,^{19,20,25} 다이이소시아네이트를 치유물질로 한 자기치유의 적용이 금속의 보호코팅에만 한정되어 있으므로 보다 체계적이고 다양한 적용에 대한 연구가 필요하다.

만약, IPDI 화합물을 함유한 마이크로캡슐을 사용하여 콘크리트 보호코팅의 자기치유를 실현한다면, 콘크리트의 수분 침투 및 기타 환경적인 요인에 의한 열화를 막을 수 있을 것이다. 마이크로캡슐화의 경우 다양한 다이올을 사용한 연구가 진행되어 진다면 다이올 종류에 따른 캡슐의 다양한 특성

을 관찰할 수 있을 것이다. 또한 치유반응이 물속에서 중합하는 방식이 아닌 공기 중 수분에 의한 치유가 가능하다면 보다 넓은 범위로의 적용이 가능할 것으로 판단된다. 그로 인하여 콘크리트 구조물의 수명 증가 및 경제적 효과를 기대할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 콘크리트 표면 보호를 위한 자기치유 코팅재를 개발하고 콘크리트와 유사한 CRC 보드를 사용하여 보호코팅의 자기치유능력을 확인하는데 그 목적이 있다. 본 연구의 목적을 달성하고자 다음의 세 가지 연구를 수행하였다. 첫째, 다양한 다이올을 사용하여 치유물질인 다이이소시아네이트의 마이크로캡슐화를 체계적으로 수행하였다. 둘째, 다이이소시아네이트 화합물의 공기 중 수분에 의한 반응 거동을 조사하였다. 셋째, 다이이소시아네이트 함유 마이크로캡슐을 콘크리트 보호코팅재에 분산시킨 자기치유형 코팅재를 제조하고 자기치유 특성 평가를 수행하였다.

실 험

시약 및 재료. Toluene 2,4-diisocyanate(TDI)는 Tokyo Chemical Industry(TCI)에서 구입하였다. IPDI, 1,4-butanediol(BD), ethylene glycol(EG), 1,6-hexanediol(HD), poly(ethylene glycol) $\overline{M}_n$ 200 g/mol(PEG 200), poly(ethylene glycol) $\overline{M}_n$ 400 g/mol(PEG 400)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 클로로벤젠과 사이클로헥산온(Sigma-Aldrich)은 calcium sulfate를 건조제로 하여 진공증류 후 사용하였다. Gum arabic(Sigma-Aldrich)을 탈이온수에 분산시켜 유화제로 사용하였다. 자기치유 실험을 위한 에폭시 페인트 및 cellulose fiber reinforced cement(CRC) 보드는 삼중씨엠텍에서 제공하였다.

기구. 마이크로캡슐화 시 교반 장치로 EYELA의 NZ-1000을 사용하였고, 온도조절을 위하여 Fisher Scientific의 Fisher Water Bath를 사용하였다. 핵자기 공명분석(¹H NMR)은 Bruker AVANCE II 400(400 MHz)를 사용하였고, 분석 용매로는 클로로포름-*d*(CDCl₃)를 사용하였다. 적외선 흡수 분광분석(FTIR)은 PerkinElmer Co.의 Spectrum one B FTIR Spectrometer를 사용하였으며, KBr 펠렛 및 KBr 디스크 혹은 폴리스티렌 필름을 이용하여 시료를 측정하였다. 캡슐의 형태 분석에는 Olympus BX51 형광현미경을 사용하였고, 캡슐의 직경 측정 및 분포 조사는 Olympus의 analySIS TS 소프트웨어를 사용하여 수행하였다. 캡슐의 표면형태 및 막 두께의 분석에는 FE-SEM(field emission scanning electron microscope) (SU-70, Hitachi, Japan and Quanta 250 FEG, FEI)을 사용하였다.

프리폴리머의 합성. 프리폴리머의 합성을 위하여 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 TDI 11.497 g을 사이클로헥산온 70 mL에 용해시킨 후 질소 분위기에서 교반하며 80 °C로 승온하였다. 승온 중 반응물의 온도가 55 °C일 때, BD 2.704 g을 적가

한 후 24시간 동안 교반하였다. 반응종결 후 용매를 감압하에 제거하여 주황색을 띤 투명한 반고체 형태의 프리폴리머 ($\overline{M}_n$ 1450 g/mol, 다분산도 1.06)를 얻었다.

마이크로캡슐화. 100 mL 비이커에 증류수 20 mL를 넣은 후 gum arabic 3.06 g을 첨가하여 용액 A를 제조하였다. 한편, 프리폴리머 2.00 g을 용매인 클로로벤젠 2.76 g에 넣어 약 80 °C에서 완전히 녹인 후, IPDI 4.22 g을 첨가하여 용액 B를 제조하였다. 용액 A의 교반속도를 600~1400 rpm으로 조정 한 후 용액 B를 상온에서 천천히 가하였다. 50 °C에서 BD 2.14 g을 서서히 가하고 70 °C 도달 후 반응을 종결시켰다. 반응물을 상온에서 약 20분 동안 식힌 후 감압여과 하여 증류수로 세척한 마이크로캡슐을 데시케이터 안에서 건조 및 보관하였다. 다른 다이올을 사용한 마이크로캡슐화도 유사한 방식으로 수행되었다.

교반속도에 따른 마이크로캡슐의 직경 측정 및 형태 관찰. 마이크로캡슐의 직경을 측정하기 위하여 Olympus BX51을 사용하여 마이크로캡슐의 현미경 사진을 촬영하고, 이미지 분석 프로그램인 Olympus SIS의 analySIS TS를 사용하여 마이크로캡슐 300개의 직경을 측정하였다. 각 캡슐마다의 수치를 이용하여 평균 직경을 구하였으며, 각 마이크로캡슐 직경의 분포도를 그래프로 얻었다. FE-SEM을 이용하여 마이크로캡슐의 막 두께 및 표면 형태를 관찰하였다. 마이크로캡슐을 탄소 테이프를 이용하여 고정시킨 후 오스뮴 코팅으로 전처리하였다. 배율을 조절하면서 마이크로캡슐의 직경 및 표면 형태에 대한 데이터를 얻었으며, 마이크로캡슐의 막 두께를 측정하기 위하여 주사기 바늘을 이용하여 마이크로캡슐을 터뜨려 찢은 후에 위와 같은 전처리 과정을 거쳐 막 두께를 측정하였다.

치유물질의 반응거동 확인. 형성된 마이크로캡슐의 심물질의 반응거동을 확인하기 위하여 마이크로캡슐에서 추출한 심물질을 유리판에 코팅한 후 습도챔버에 넣어 48시간 동안 반응을 진행하였다. 생성된 고체가 함유된 KBr 펠렛을 제조하여 적외선 흡수 스펙트럼을 얻었다. 반응 전 심물질은 KBr 디스크에 문힌 후 스펙트럼을 얻었다. 반응 전과 반응 후 스펙트럼의 N=C=O와 C-H 흡수띠의 면적을 구한 후 식 (1)을 이용하여 중합 전환율을 계산하였다.

전환율(%)=

$$\left(1 - \frac{(NCO\text{흡수띠의 면적}/CH\text{흡수띠의 면적})_{\text{반응전}}}{(NCO\text{흡수띠의 면적}/CH\text{흡수띠의 면적})_{\text{반응후}}}\right) \times 100 \quad (1)$$

자기치유코팅 및 자기치유 확인. Gum arabic과 증류수를 1/10(wt/wt)로 혼합하여 Gum arabic 용액을 제조하고, 삼중씨 엠텍(주)의 에폭시 코팅용액을 gum arabic 용액과 1/2(wt/wt) 비율로 혼합하여 코팅재 용액을 제조하였다. 마이크로캡슐과 위에서 제조한 코팅재 용액을 1/7.5(wt/wt) 비율로 혼합하여 최종 자기치유 코팅재 조성물을 제조하였다. 이 조성물을

CRC 보드에 스프레이 코팅하고 건조하여 자기치유코팅을 얻었다. 이 코팅을 광학현미경으로 관찰한 결과 마이크로캡슐이 균일하게 분산된 것을 확인하였다. 이 코팅재에 스크래치를 형성시킨 후, 상대습도 68~89%인 챔버 안에서 하루 동안 방치한 다음 SEM을 이용해 표면을 관찰하였고, 내투수 성능을 확인하였다.

결과 및 토론

마이크로캡슐화의 증명. 마이크로캡슐의 합성을 확인하기 위해 IPDI, 프리폴리머, 심물질, 캡슐막 및 마이크로캡슐의 FTIR 분석을 수행하였다(Figure 1).

IPDI(Figure 1(a))의 IR 스펙트럼에서는 C-H 및 N=C=O의 흡수띠가 2957 및 2260 cm⁻¹에서 관찰되었다. 프리폴리머(Figure 1(b))와 캡슐막(Figure 1(e))의 IR 스펙트럼을 비교하

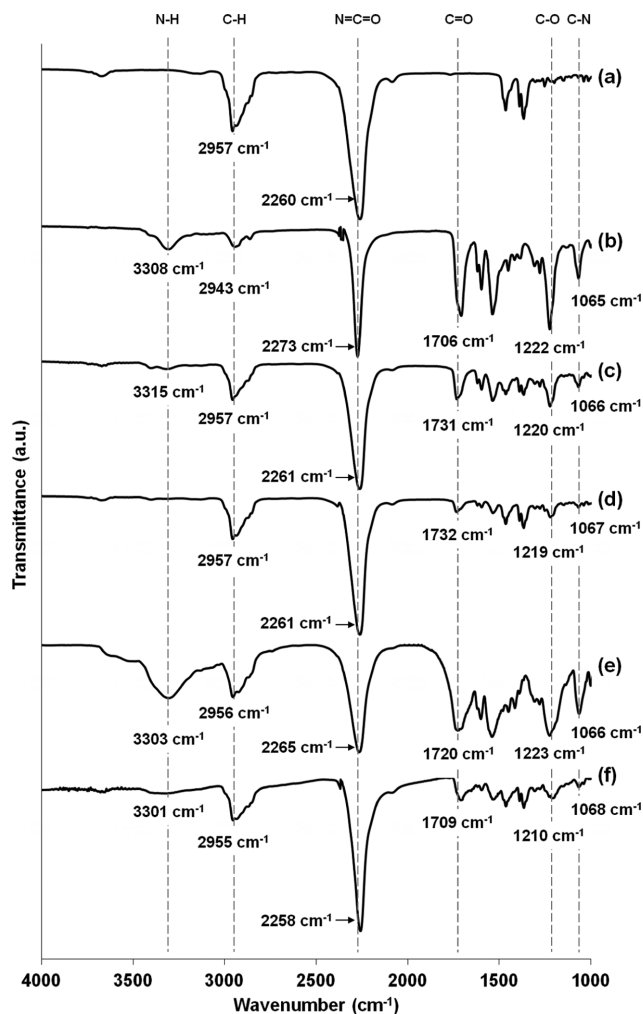


Figure 1. Infrared spectra of (a) IPDI; (b) prepolymer; (c) core material before encapsulation; (d) core material obtained by crushing microcapsules; (e) shell; (f) microcapsules.

였을 때, 서로 유사한 스펙트럼이 얻어졌다. 프리폴리머의 스펙트럼의 경우 N-H, C-H, N=C=O, C=O, C-O 및 C-N의 흡수띠가 각각 3308, 2943, 2273, 1706, 1222 및 1065 cm^{-1} 에서 관찰되었으며, 캡슐막의 스펙트럼의 경우 유사한 위치에서 N-H(3303 cm^{-1}), C-H(2956 cm^{-1}), N=C=O(2265 cm^{-1}), C=O(1720 cm^{-1}), C-O(1223 cm^{-1}) 및 C-N(1066 cm^{-1})의 흡수띠가 관찰되었다. 따라서 캡슐막은 프리폴리머가 BD와 반응하여 중합한 성분으로만 구성되어진 것으로 판단된다.

캡슐화 전 심물질(Figure 1(c))의 스펙트럼의 경우 프리폴리머의 N-H(3315 cm^{-1}), C-O(1220 cm^{-1}) 및 C-N(1066 cm^{-1})의 흡수띠 및 IPDI의 흡수띠가 관찰되었으며, 마이크로캡슐의 스펙트럼의 경우 유사 위치에서 N-H(3301 cm^{-1}), C-O(1210 cm^{-1}), C-N(1068 cm^{-1}) 및 IPDI의 흡수띠가 관찰되었다. 따라서 마이크로캡슐은 심물질이 대부분을 차지하는 것으로 판단되었다.

캡슐화 전 심물질(Figure 1(c))과 캡슐화한 후 심물질(Figure 1(d))의 IR 스펙트럼을 비교한 결과, 서로 유사한 스펙트럼이 얻어졌다. 캡슐화 전 심물질의 스펙트럼의 경우, 프리폴리머의 C-O와 C-N의 흡수띠가 각각 1220, 1066 cm^{-1} 에서 관찰되었으며, 캡슐화한 후 캡슐로부터 추출된 심물질의 스펙트럼의 경우, 유사한 위치에서 C-O(1219 cm^{-1})와 C-N(1067 cm^{-1})의 흡수띠가 관찰되었다. 따라서 캡슐화된 심물질 성분 중 프리폴리머의 일부는 BD와의 중합에 의해 막을 생성하며, 일부는 심물질에 남아 있는 것을 확인하였다.

형성된 마이크로캡슐 내 심물질의 존재 여부 및 성분을 파악하기 위해 ^1H NMR 스펙트럼을 확인하였다(Figure 2). 클

로포름- d (CDCl_3)에 마이크로캡슐을 넣고 20분간 교반한 후 여과로 캡슐을 제거하여 얻은 용액의 ^1H NMR을 측정된 결과 어떠한 유기 성분의 피크도 관찰되지 않았다(Figure 2(d)). CDCl_3 로 세척된 마이크로캡슐을 눌러 갠 후 CDCl_3 에 넣어 추출한 후 여과하여 캡슐막을 제거하고 ^1H NMR을 측정된 결과 심물질 구성 물질의 피크와 일치하였다(Figure 2(c) 및 2(e)). 이 결과로부터 치유물질이 캡슐막 표면에 묻어있는 것이 아니라 캡슐막 내부에 심물질로서 존재한다는 증거가 되었으며, 캡슐화된 심물질에는 IPDI(Figure 2(a))와 프리폴리머(Figure 2(b))가 동시에 존재하는 것이 확인되었다(Figure 2(e)).

교반속도에 따른 마이크로캡슐의 직경 및 형태변화. 마이크로캡슐 합성 시 교반속도에 따른 캡슐의 평균 직경과 분포를 확인하였다(Table 1 및 Figure 3). 마이크로캡슐화 공정에서 BD 혹은 HD와 프리폴리머를 반응시켜 캡슐막을 형성시켰다. BD 및 HD를 사용한 경우 모두 교반속도가 증가할수록 캡슐의 평균 직경은 감소하는 것으로 나타났고, 캡슐 크기의 분포가 좁아졌다. BD를 사용하여 진행한 실험(Run no. 1~5)에서 교반속도를 600, 800, 1000, 1200 및 1400 rpm으로 증가시켰을 때, 캡슐의 평균 직경은 505.5, 302.1, 119.6, 114.0 및 85.7 μm 로 감소하였다. HD를 사용한 실험(Run no. 7~11) 역시 교반속도를 600, 800, 1000, 1200 및 1400 rpm으로 증가시키기에 따라 캡슐의 평균 직경이 334.6, 234.4, 147.0, 105.3 및 99.7 μm 로 감소하였다(Figure 3). 이들 결과는, 교반속도가 증가할수록 유기상 방울이 작게 나뉘어 에멀전이 작은 크

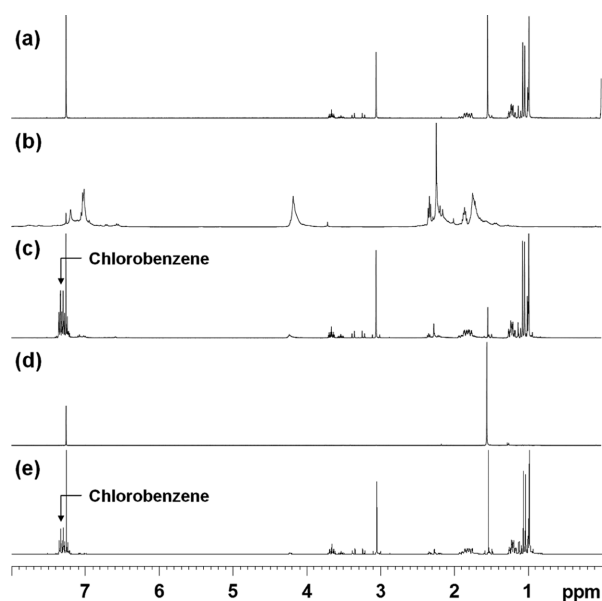


Figure 2. ^1H NMR spectra of (a) IPDI; (b) prepolymer; (c) core material before encapsulation; (d) extract from microcapsules before crushing; (e) extract from microcapsules after crushing.

Table 1. Experimental Conditions and Yields of the Microencapsulation

Run no.	Agitation rate (rpm)	Polyol ^a	Yield (%) ^b
1	600	BD	76
2	800	BD	75
3	1000	BD	81
4	1200	BD	76
5	1400	BD	72
6	1000	EG	80
7	600	HD	69
8	800	HD	68
9	1000	HD	75
10	1200	HD	72
11	1400	HD	70
12	1000	PEG 200	73
13	1000	PEG 400	49

^aBD: 1,4-butanediol; EG: ethylene glycol; HD: 1,6-hexanediol; PEG: poly(ethylene glycol). ^bRatio of the mass of recovered microcapsule to the total mass core and shell constituents.

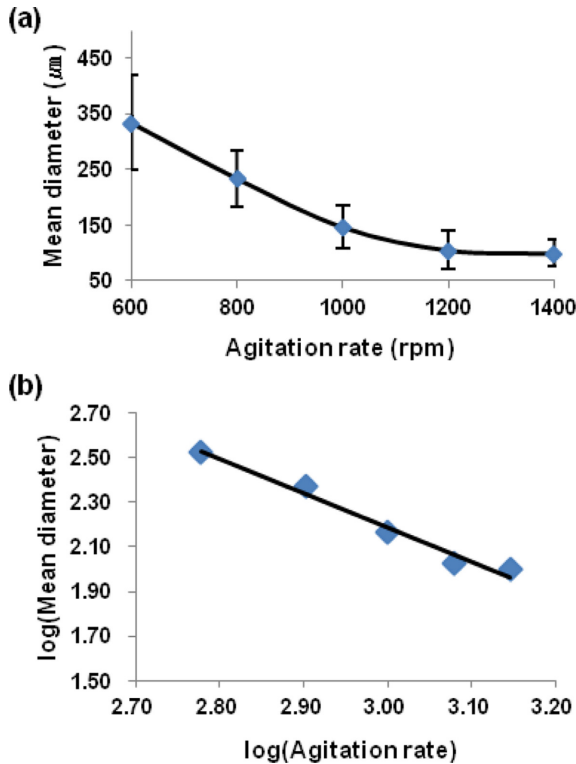


Figure 3. (a) Average microcapsule diameter as a function of agitation rate (Run no. 7~11). (b) Average microcapsule diameter as a function of agitation rate shown in log-log scale (Run no. 7~11).

기로 형성되기 때문인 것으로 판단된다.

또한 BD를 사용한 실험(Run no. 1~5)에서 교반속도를 600, 800, 1000, 1200 및 1400 rpm으로 증가시키기에 따라 캡슐막의 두께가 17, 13, 7, 4 및 3 μm로 감소하는 것으로 확인되었다. 이는 에멀전이 작게 형성될수록 코어 방울의 표면적이 증가하는데 비하여 캡슐막의 구성 물질의 총량은 정해져 있기 때문에 막 두께가 감소하는 것으로 판단된다.

또한 교반속도가 증가할수록 캡슐의 형태가 찌그러진 것을 확인하였는데 이는 빠른 교반속도로 인한 shear force가 더 크게 작용하여 구형을 유지하지 못하기 때문인 것으로 판단된다(Figure 4).

다이올 종류에 따른 마이크로캡슐의 수율 및 형상. 다이올의 종류에 따른 수율의 변화 추이를 확인하기 위하여, BD보다 분자량이 더 크거나 작은 다이올 화합물을 사용하여 마이크로캡슐화를 수행하였다. 교반속도는 1000 rpm으로 고정하고 실험을 진행하였다. 다이올 화합물로서는 EG, HD, PEG 200 및 PEG 400을 사용하였다. Table 2에 다이올 단량체의 사용에 따른 수율의 변화를 나타내었다. EG, BD의 경우 유사한 수율을 나타내었으며, HD와 PEG 200의 경우 감소한 수율을 나타내었다. 분자량이 가장 큰 PEG 400을 사용한 경우에는 수율이 현저하게 감소하는 것으로 나타났다. 계면중

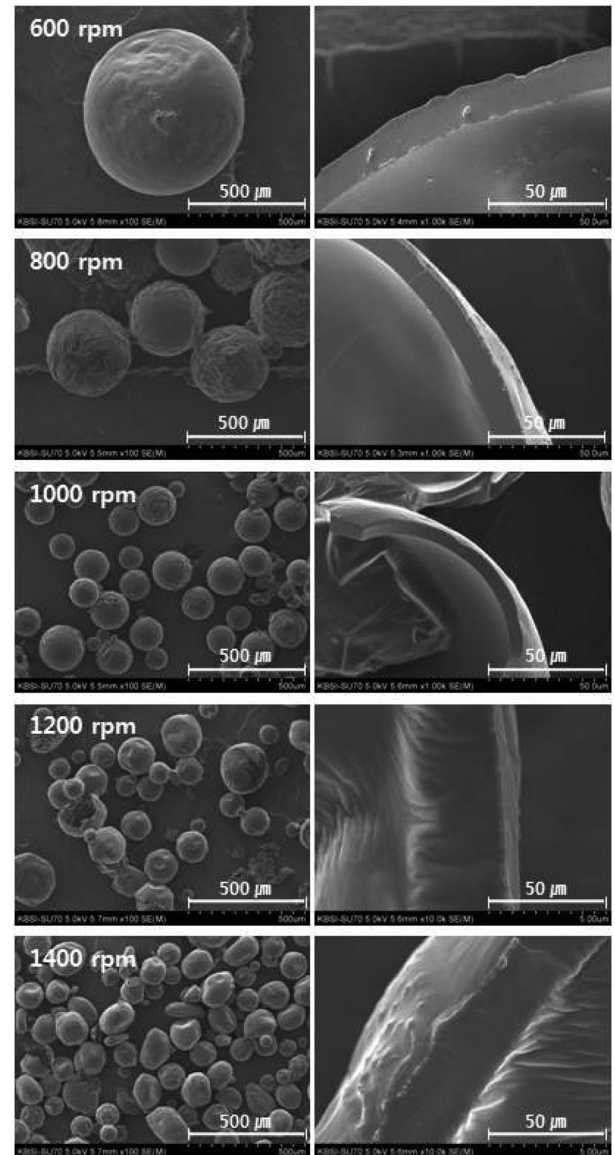


Figure 4. Surface and shell morphology of microcapsules obtained at various agitation rates (Run no. 1~5).

Table 2. Experimental Conditions and Yields of the Microencapsulation

Run no.	Diol ^a	Molecular weight (g/mol)	Yield (%) ^b
6	EG	62	80
3	BD	90	81
9	HD	118	75
12	PEG 200	200	73
13	PEG 400	400	49

^aBD: 1,4-butanediol; EG: ethylene glycol; HD: 1,6-hexanediol; PEG: poly(ethylene glycol). ^bRatio of the mass of recovered microcapsules to the total mass of core and shell constituents.

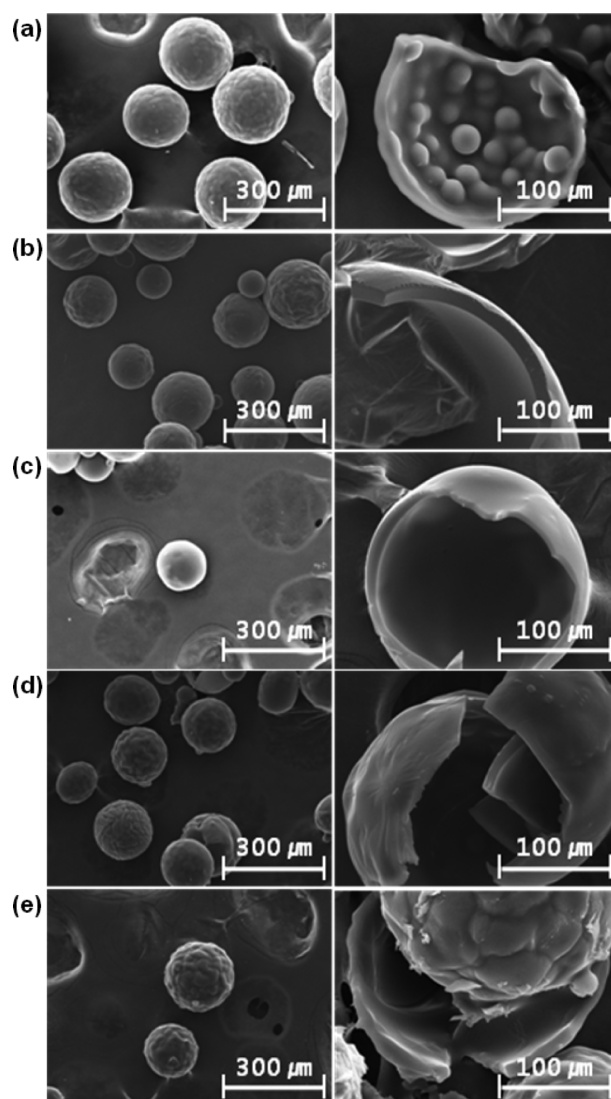
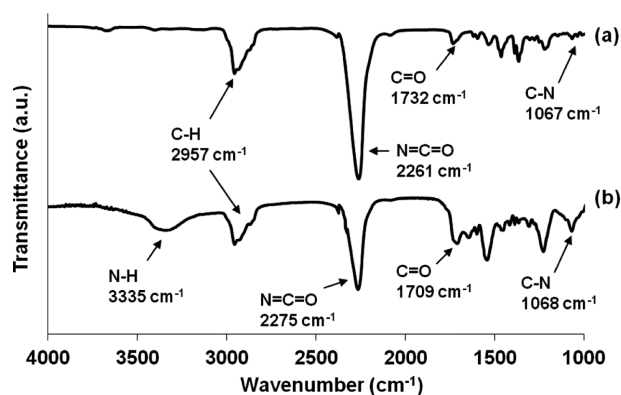
Table 3. Properties of Poly(ethylene glycol)

	PEG 200	PEG 400
Average molecular weight (g/mol)	200	400
HLB value	9.3	13.0
Solubility in water	Completely soluble	Completely soluble

함에 의한 마이크로캡슐화에서는 일단 얇은 캡슐막이 형성된 후 외부에서 단량체가 막을 통하여 확산되어 캡슐 내부로 들어가면서 캡슐막이 안쪽으로 두꺼워지는 것으로 알려져 있다.²⁶ 막을 통한 확산속도는 분자량이 클수록 낮아지는 것으로 알려져 있는데, EG 및 BD 정도의 분자량까지는 확산속도가 유사하지만 HD 이상의 분자량에서는 확산속도가 느려지는 것으로 판단된다. 캡슐막을 통한 다이올 단량체의 확산속도가 느린 경우 캡슐막의 두께가 빨리 두꺼워지지 못하고 얇은 상태로 유지되면서 교반에 의해 캡슐막이 쉽게 깨져 수율이 낮아지는 것으로 판단된다. 또한 PEG 200과 PEG 400의 성질을 비교해 보았을 때, 두 물질의 hydrophile-lipophilic balance(HLB) 값의 차이가 있는 것을 확인하였다(Table 3). HLB 값이 높을수록 친수성이 크고, 낮을수록 소수성이 크다. PEG 400의 경우 HLB 값이 PEG 200보다 크기 때문에(즉, 친수성이 더 크기 때문에), PEG 400이 상대적으로 캡슐막을 통해 확산되려는 성질보다 수용액상에 녹아있으려는 성질이 더 크게 작용할 것으로 판단된다. 결과적으로 분자량 및 HLB 특성이 복합적으로 작용하여 PEG 400 캡슐의 경우 49%의 매우 낮은 수율을 나타내었다.

FE-SEM을 이용하여 마이크로캡슐의 형상을 관찰한 결과 모든 다이올로부터 구형의 캡슐이 합성되었음을 확인하였다(Figure 5). 광학현미경을 사용하여 다이올 구조에 따른 마이크로캡슐의 직경 분포 및 평균 직경을 분석한 결과 특별한 경향성은 나타나지 않았다. 이것은, 같은 교반속도(1000 rpm)에 의해 생성된 에멀전의 유기상 방울의 평균 직경은 유사할 것으로 추정되며, 다이올들이 캡슐막 내부로 확산되면서 반응하므로 마이크로캡슐의 직경 분포 및 평균 직경에는 큰 영향을 미치지 않기 때문인 것으로 판단된다.

치유물질의 반응 거동 확인. 다이이소시아네이트 화합물 함유 마이크로캡슐을 사용한 자기치유의 원리는 균열 또는 스크래치가 생겼을 때 손상부위에 존재하는 캡슐이 깨지면서 심물질이 흘러나와 손상부위의 틈을 메운 후 공기 중 수분에 의해 중합이 일어나는 것이다. 심물질의 공기 중 수분에 의한 중합 거동을 확인하기 위해 적외선 흡수 분광분석을 실시하였다(Figure 6). 마이크로캡슐로부터 추출된 심물질의 IR 스펙트럼에서 N=C=O의 흡수띠는 2261 cm⁻¹, C-H 흡수띠는 2957 cm⁻¹, C=O의 흡수띠는 1732 cm⁻¹, C-N의 흡수띠는 1067 cm⁻¹에서 관찰되었다(Figure 6(a)). 습도챔버 안에서 반응을 진행한 심물질의 IR 스펙트럼은 N=C=O 흡수띠

**Figure 5.** Surface and shell morphology of microcapsules obtained with (a) EG; (b) BD; (c) HD; (d) PEG 200; (e) PEG 400.**Figure 6.** Infrared spectra of core material extracted from crushed microcapsules: (a) before reaction; (b) after reaction for 2 days under 68~89% relative humidity.

(2275 cm^{-1})의 경우 반응 전에 비하여 면적이 줄어든 것으로 관찰되었고(Figure 6(b)), C-H 흡수띠(2957 cm^{-1}) 면적을 기준으로 N=C=O 흡수띠(2275 cm^{-1}) 면적의 감소를 측정된 결과 이소시아네이트기의 전환율은 24%로 나타났다. 위의 결과로부터 다이이소시아네이트 화합물이 공기 중 습기에 의하여 중합반응을 일으켜 폴리우레아로 전환된 것으로 판단된다. 아울러, 심물질은 48시간의 반응에 의하여 흐름성이 없어지는 것이 확인되었다.

심물질의 흐름성 평가. 캡슐형 자기치유 소재에 균열 또는 스크래치가 형성되면 그 위치의 캡슐이 깨져 심물질이 흘러나와 손상부위를 잘 메워주어야 효과적인 치유가 가능하다. 본 연구에서 사용한 심물질이 스크래치 발생시 마이크로캡슐로부터 원활하게 흘러나오는지를 광학현미경으로 관찰하였다(Figure 7). 슬라이드 글라스 위에 자기치유 코팅재를 제조하고 커터칼로 스크래치를 형성시킨 후 현미경 사진을 연속적으로 찍었을 때, 캡슐의 심물질이 흘러나와 손상부위를 잘 메워주는 것으로 확인되었다.

자기치유 증명. IPDI 마이크로캡슐을 콘크리트 보호용 코팅재 용액에 분산시켜 자기치유형 코팅재 조성물을 제조하였

다(Table 4). CRC 보드 표면에 코팅재 조성물을 도포한 후 실온에서 경화시켜 자기치유형 코팅재를 제조하였다. 비교를 위하여 마이크로캡슐이 포함되지 않은 코팅재도 제조하였다. 이 코팅재에 스크래치를 형성시킨 후, 상대습도 68~89%로 고정된 챔버 안에서 48시간 동안 방치한 다음 SEM 이미지를 얻어 코팅의 자기치유를 확인하였다(Figure 8). 마이크로캡슐이 포함된 자기치유 코팅의 경우 스크래치 발생시 캡슐의 심물질이 흘러나와 손상부위를 메우고 고화됨으로써 치유된 것이 확인되었다(Figure 8(a)). 반면, 마이크로캡슐이 포함되지 않은 코팅의 경우, 스크래치 틈새가 메워진 흔적이 관찰되지 않았다(Figure 8(b)).

또한 내투수 성능평가를 통하여 코팅의 자기치유 기능을 확인하였다. 마이크로캡슐을 함유하지 않은 코팅재의 경우 스크래치 형성 후 투수량이 크게 증가하는 것에 반하여, 마이크로캡슐을 포함한 자기치유 코팅재의 경우는 스크래치 형성-치유반응 후 투수량이 매우 낮은 것으로 확인되었다(Figure 9). SEM 이미지 및 내투수 성능평가의 결과로부터, 자기치유

Table 4. Preparation of Self-Healing Coating Formulation

Component	Content
Gum arabic solution	Gum arabic/water = 1/10 (wt/wt)
Formulation for coating matrix	Samjoongenc Co. coating solution/ Gum arabic solution = 1/2 (wt/wt)
Formulation for self-healing coating	Formulation for coating matrix/ IPDI capsule = 7.5/1 (wt/wt)

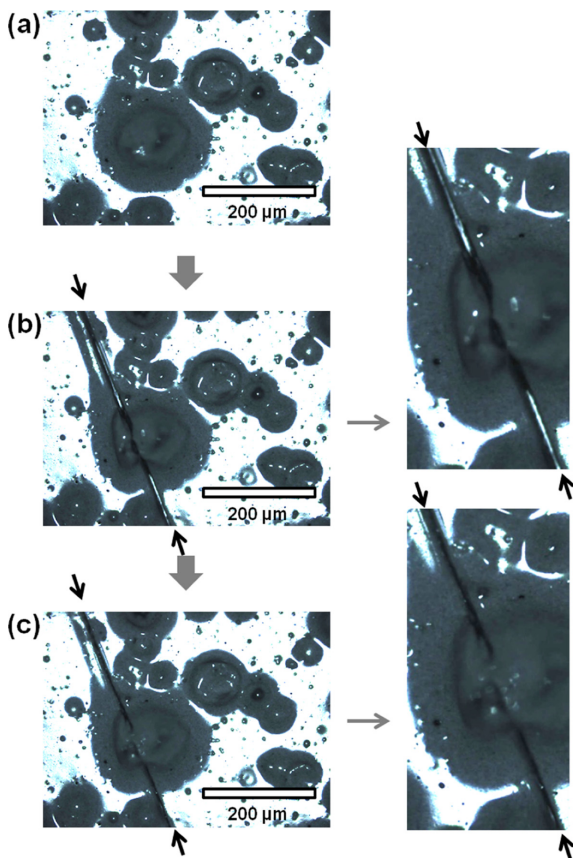


Figure 7. Optical microscopy shows that a core material flows out of the capsules and fills a scribe: (a) before scribing; (b) and (c) after scribing.

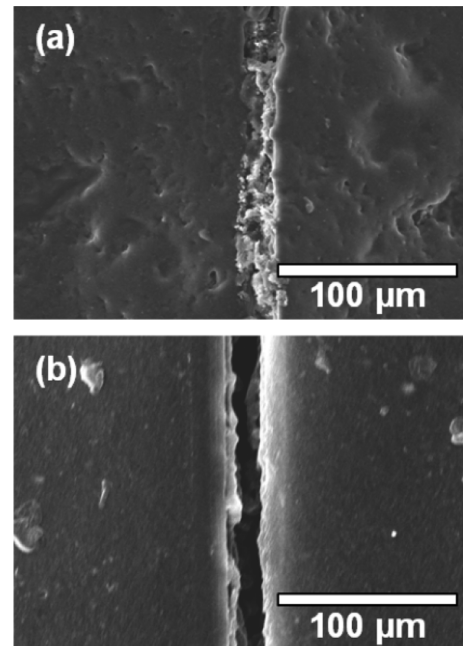


Figure 8. SEM images of scribe regions of (a) a self-healing coating after healing for 48 h under 68~89% relative humidity; (b) a control coating without microcapsule.

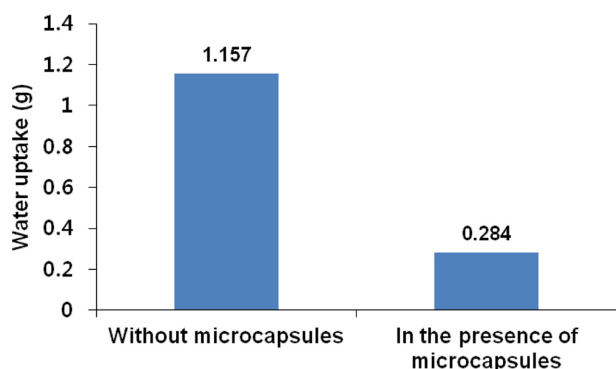


Figure 9. Results of impermeability test.

코팅제가 손상을 입으면 치유물질이 흘러나와 손상부위를 채우고, 공기 중 수분에 의하여 경화되어 보호코팅제에 발생한 손상이 자기치유될 수 있음을 확인하였다.

결론

IPDI를 주된 구성성분으로 한 심물질에 다양한 다이올을 적용시켜 폴리우레탄 마이크로캡슐을 제조하였고, 캡슐화 수율이 다이올의 분자량 및 HLB 값의 영향을 받는 것을 확인하였다. IPDI는 공기 중 수분과의 반응에 의해 경화되어 자기치유 물질로 사용할 수 있다는 가능성이 FTIR 분석에 의해 확인되었다. 마이크로캡슐이 포함된 고분자 코팅을 콘크리트 유사체인 CRC 보드에 적용시켜 스크래치를 발생시킨 후 SEM 분석 및 내투수 성능평가를 수행한 결과, 자기치유 기능이 발현하는 것을 입증하였다. 특히, 이 치유반응은 공기 중 수분에 의한 것으로써 본 연구의 자기치유 코팅은 보다 다양한 환경 및 분야에서 적용될 것으로 기대된다.

감사의 글: 이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(NRF-2013R1A1A2065172).

참고 문헌

1. M. Q. Zhang and M. Z. Rong, *Self-healing Polymers and Polymer Composites*, Wiley, New Jersey, 2011.
2. B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos, and S. R. White, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **40**, 179 (2010).
3. M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. v. d. Zwaag, and U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, **22**, 5424 (2010).
4. E. B. Murphy and F. Wudl, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 223 (2010).
5. M. R. Kessler, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part G*, **221**, 479 (2007).
6. D. Y. Wu, S. Meure, and D. Solomon, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 479 (2008).
7. S. D. Bergman and F. Wudl, *J. Mater. Chem.*, **18**, 41 (2008).
8. S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, and S. Viswanathan, *Nature*, **409**, 794 (2001).
9. Y. H. Jo, Y. K. Song, H. C. Yu, S. Y. Cho, S. V. Kumar, B. C. Ryu, and C. M. Chung, *Polymer(Korea)*, **35**, 152 (2011).
10. Y. L. Liu, C. Y. Hsieh, and Y. W. Chen, *Polymer*, **47**, 2581 (2006).
11. P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic, and L. Leibler, *Nature*, **451**, 977 (2008).
12. D. S. Xiao, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, *Polymer*, **50**, 2967 (2009).
13. M. W. Keller, S. R. White, and N. R. Sottos, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2399 (2007).
14. T. S. Coope, U. F. J. Mayer, D. F. Wass, R. S. Trask, and I. P. Bond, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 4624 (2011).
15. J. D. Rule, E. N. Brown, N. R. Sottos, S. R. White, and J. S. Moore, *Adv. Mater.*, **17**, 205 (2005).
16. G. Yang and J. K. Lee, *Polymer(Korea)*, **37**, 356 (2013).
17. S. H. Cho, S. R. White, and P. V. Braun, *Adv. Mater.*, **21**, 645 (2009).
18. B. A. Beiermann, M. W. Keller, and N. R. Sottos, *Smart Mater. Struct.*, **18**, 1 (2009).
19. M. Huang and J. Yang, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11123 (2011).
20. W. Wang, L. Xu, X. Li, Y. Yang, and E. An, *Corros. Sci.*, **80**, 528 (2014).
21. C. Suryanarayana, K. C. Rao, and D. Kumar, *Prog. Org. Coat.*, **63**, 72 (2008).
22. R. S. Jadhav, D. G. Hundiware, and P. P. Mahulikar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2911 (2011).
23. Y. K. Song, Y. H. Jo, Y. J. Lim, S. Y. Cho, H. C. Yu, B. C. Ryu, S. I. Lee, and C. M. Chung, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 1378 (2013).
24. Y. K. Song and C. M. Chung, *Polym. Chem.*, **4**, 4940 (2013).
25. J. Yang, M. W. Keller, J. S. Moore, S. R. White, and N. R. Sottos, *Macromolecules*, **41**, 9650 (2008).
26. H. B. Scher, M. Rodson, and K. S. Kee, *Pestic. Sci.*, **54**, 394 (1998).