

Diels-Alder 반응 기반의 자가치유기능이 있는 고분자 물질을 함유한 마이크로 캡슐의 제조 및 이의 자가치유 특성

이하영[#] · 김효진^{*#} · 차상호[†] · 이경진^{*†}

경기대학교 화학공학과, *충남대학교 응용화학공학과

(2018년 4월 16일 접수, 2018년 4월 24일 수정, 2018년 4월 24일 채택)

Preparation and Characterization of Microcapsules Containing Diels-Alder Reaction-based Self-healable Polymeric Materials and Their Self-healing Property

Ha-Young Lee[#], Hyojin Kim^{*#}, Sang-Ho Cha[†], and Kyung Jin Lee^{*†}

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu,
Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

*Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University,
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received April 16, 2018; Revised April 24, 2018; Accepted April 24, 2018)

초록: 본 연구에서는 Diels-Alder 반응 기반의 자가치유능을 가지는 물질을 포함하는 마이크로 캡슐 제조와 이의 자가치유 특성에 관하여 체계적인 분석을 진행하였다. 자가치유 물질을 포함하는 마이크로 캡슐이 고분자 복합체에 적용되었을 때 자가치유 효과를 발현할 수 있도록 푸란계 고분자 합성과정에서 poly(ethylene glycol) 사슬을 도입하여 유동성을 가질 수 있도록 하였다. 마이크로 캡슐 내부에 합성된 푸란계 고분자와 비스말레이미드를 각각 도입하였으며, 해당물질들이 캡슐 내부에 성공적으로 도입되었는지 확인하였다. 또한 합성조건과 마이크로 캡슐의 기계적 물성과의 상관관계를 규명하였으며, 마이크로 캡슐이 분산된 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 기반의 고분자 복합체에 균열을 발생시킨 후, 마이크로 캡슐에서 유출된 물질에 의한 자가치유능을 확인하였다. 이는 마이크로 캡슐 내에 포함된 푸란계 고분자가 가지고 있는 유동성에 의한 결과이며, 이러한 결과를 바탕으로 본 연구에서 제조된 푸란계 고분자가 함유된 마이크로 캡슐은 자가치유 특성을 가지고 있음을 확인하였다.

Abstract: In this study, the microcapsules containing self-healable polymeric materials based on the Diels-Alder reaction were prepared and the systematic studies about the self-healing property of the microcapsules were performed. Poly(ethylene glycol) chains were applied in the polymerization of furan-polymer to increase the mobility of self-healable materials. The furan-polymer and bismaleimide were introduced into the core of microcapsule, respectively, and these were successfully confirmed using dye modified materials. The relationship between the synthetic conditions and mechanical properties of microcapsules was clarified by measurement of capsule strength, and the self-healing ability of macrocapsules in the PMMA-based polymeric composite was confirmed by the release of core materials by OM, SEM and FTIR. These were considered to be originated from the mobility of furan-polymer in the core of microcapsules. Based on these results, it was confirmed that the microcapsules containing the self-healable furan-polymer in this study have the self-healing properties.

Keywords: self-healing, microcapsule, polyurethane, Diels-Alder reaction, mobility.

서 론

최근 고분자를 이용한 제품들이 일상생활에 다수 이용되고

있으며, 플라스틱 소재의 도포, 코팅, 복합체 제품 등 다양한 분야로 적용됨에 따라, 고분자 소재의 자가치유능력 도입에 대한 연구가 꾸준히 수행되고 있다.¹⁻⁷ 고분자 소재가 외력에 의해 발생한 크랙 형성, 파손, 스크래치 등을 자가치유할 수 있는 능력을 가지고 있다면, 고분자 소재의 사용 수명 등 경제적 효과가 증대될 뿐 아니라, 절연소재 등에 적용 시 일상생활의 안전성 향상에도 크게 기여할 수 있다.^{8,9} 이외에도 최근 전자 재료로의 적용 등 최근 다양한 연구가 활발하게 진

[#]These two authors contributed equally to this research.

[†]To whom correspondence should be addressed.

sanghocha@kyonggi.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-6066-3859

kjlee@cnu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-6709-3235

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

행되고 있다.¹⁰

자가치유 고분자 물질의 개발은 20여년 전부터 기존 물질에 자가치유 관능기의 도입, 자가치유 관능기를 갖는 고분자의 합성, 자가치유능을 도입하기 위한 고분자 가공 공정 등에 대한 연구가 진행되어 왔다.¹¹⁻¹³ 특별히 자가치유능을 도입할 수 있는 공정에 대해서는, 2001년 White 교수가 제안한 마이크로 캡슐을 이용한 자기회복 능력에 대한 연구가 상대적으로 각광받고 있으며,¹⁴ 최근까지도 이를 이용한 자가치유능 구현에 관한 연구가 진행 중에 있다.¹⁵⁻¹⁸

본 연구에서는 자가치유용 물질을 함유하고 있는 폴리우레탄계 마이크로 캡슐을 제조하고 및 이를 이용한 복합체 형성을 통한 자가치유능 도입을 확인하였다. 외부의 자극에 의한 파손 정도를 조절하기 위하여 다양한 합성조건을 적용하여 마이크로 캡슐의 강도를 조절하였으며, 캡슐 강도를 측정하기 위한 프로토펙을 제시하였다. 본 연구에서는 푸란계 비스말레이미드의 Diels-Alder 반응을 이용하여 자가치유 특성을 구현하고자 하였으며,¹⁹ 이를 위해 푸란이 포함된 마이크로 캡슐과 비스말레이미드가 포함된 마이크로 캡슐을 각각 복합체 제조 시에 활용하였다. 코어-셸 형태의 캡슐 및 캡슐 파손 시 코어 고분자(자가치유능 고분자)의 유동성을 가시적으로 확인하기 위하여, 염료가 함유된 고분자를 별도로 합성하였다. 제조된 캡슐이 도입된 PMMA 기반 복합체를 형성하였고, 이의 스크래치 형성 후 자가치유능을 확인하였다.

실 험

재료. 본 실험에서 사용한 폴리우레탄 전구체는 BASF사에서 원료를 받아 사용하였다. 비스말레이미드(1,1'-(methylenedi-4,1-phenylene)bismaleimide, BM), 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate Mn500(PEGMA) 그리고 fluorescein *O*-methacrylate(dye-MMA)는 Sigma-Aldrich사에서 구매하여 추가적인 정제 과정 없이 사용하였다. 2-Furoyl chloride(FC)는 Tokyo Chemical Industry(TCI)에서 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. Azobisisobutyronitrile(AIBN)은 Junsei에서 구매하였으며, 에탄올을 이용하여 재결정 후 사용하였다. 테트라하이드로퓨란(THF), 메틸렌클로라이드(MC), 에탄올 그리고 *n*-헥산(*n*-hexane)은 모두 대정화금에서 구매하여 사용하였다.

폴리우레탄 캡슐의 제조. 삼구 플라스크에 30 mL 증류수에 계면활성제로 Gum Arabic 4.5 g을 상온에서 3시간 교반하면서 수용액을 제조하였다. 다른 비이커에서 68 °C에서 2.9 g의 폴리우레탄 전구체를 4 g chlorobenzene(CIB)에 넣고 전구체가 완전히 녹으면 organic core liquid인 isophorone diisocyanate(IPDI) 9.5 g(8.95 mL)을 넣어 오일 부분의 용액을 준비하였다. 전구체 용액과 IPDI 혼합 후, 이 오일 부분 용액

을 800 rpm으로 교반 속도를 높인 수용액에 넣는다. 70 °C까지 oil bath를 승온시키면서 50 °C에서 사슬연장제인 다양한 알코올을 천천히 넣고, 70 °C에서 45분간 유지하여 반응시킨다. 제조된 마이크로 캡슐을 감압 여과하면서 증류수로 세척한 후 공기 중에서 24시간 동안 건조시킨다.

푸란계 단량체의 합성(FEEMA). 푸란계 단량체는 본 연구진이 과거에 발표한 논문에서 제시한 합성 방법과 동일한 과정을 통해 합성하였다.²⁰ 먼저 고분자를 중합하기 전, 단량체의 합성을 위해 MC에 HEMA와 pyridine이 용해된 용액과 FC를 용해시킨 용액을 각각 준비하였다. 그리고 HEMA와 pyridine이 포함된 용액은 등근 바닥 플라스크에, FC가 포함된 용액은 적하 깔때기에 넣어 준비하였다. 반응은 FC가 용해된 용액을 천천히 적하한 후, 상온에서 24시간 동안 진행되었다. 반응 완료 후, 생성된 염은 필터를 이용해 제거하고, 회전농축기를 통해 용매의 70% 정도를 제거하였다. 그리고 증류수를 이용한 추출과정을 수 회 진행한 후, 황산마그네슘을 이용하여 용매에 잔류되어 있는 수분을 제거하였다. 회전농축기로 용매를 완전히 제거하여 최종 생성물인 푸란계 단량체를 얻었다.

푸란계 고분자의 중합 Poly(FEEMA). 단량체와 동일하게 고분자의 중합법 역시 이전에 발표한 논문의 방법과 동일하게 진행하였다.²⁰ 먼저 푸란계 단량체, PEGMA 그리고 AIBN을 THF에 용해시킨 후, 환류냉각기를 이용해 4-5시간 동안 환류 공정을 실시하였다. 염료가 포함된 고분자의 경우 이 과정에서 dye-MMA의 양을 다른 단량체의 질량 대비 1%로 계량하여 함께 용해시켜 중합하였다. 4.5시간의 중합시간 완료 후, *n*-hexane에 침전 과정을 2번 진행 후 완전히 건조시켜 중합된 푸란계 고분자를 얻었다.

코어/셸 마이크로 입자의 제조. 코어/셸 마이크로 입자의 제조는 기본적으로 마이크로 캡슐의 제조 공정과 동일하며, oil part 용매 도입 시, 전구체 혹은 BM이 IPDI와 CIB에 녹아있는 용매를 사용한다. 이후의 과정은 위와 동일하다.

마이크로 캡슐을 함유하는 PMMA 기반 복합체의 제조 및 자가치유 실험. 마이크로 입자를 함유하는 poly(methyl methacrylate)(PMMA) 기반 복합체를 제조하고 외력을 가해 스크래치 도입 시, 캡슐이 파쇄되어 내부의 자가치유능 코어 물질이 실제로 스크래치를 치유할 수 있는지 확인하고자 실험을 진행하였다. 먼저 푸란계 고분자가 들어있는 마이크로 캡슐, BM이 들어있는 마이크로 캡슐 각각 혹은 합쳐서 전체 PMMA양의 20 wt%의 비율로 PMMA 용액에 분산시킨다. 이후 마이크로 캡슐을 함유한 PMMA 용액을 슬라이드 글라스 위에서 필름 성형을 한다. 면도칼을 이용해서 슬라이드 글라스 위의 PMMA 필름에 스크래치를 가해 자가치유 거동을 관찰하였다.

분석. 푸란계 고분자 구조분석을 위해 사용한 핵자기공명기기(¹H NMR)는 클로로포름-d를 용매로 하여, Bruker사의

Avance-400 MHz를 이용하였다. 본 실험에서 사용된 주사전자현미경(SEM) HITACHI S-4800이며, 공초점 레이저 형광현미경(CLSM)은 ZEISS LSM5 LIVE를 사용하였다. 푸리에변환 적외선 분광기(FTIR)는 Bio-Rad 사의 FTS-175C를 사용하였다.

결과 및 토론

마이크로 캡슐 제조 조건 확립. 본 연구는 자가치유 기능을 갖는 물질을 함유하는 마이크로 캡슐을 제조하는 것을 최종 목적으로 하며, 이를 위해 Diels-Alder 반응을 위한 푸란계 고분자와 BM을 각각 코어물질로 하고, 계면 중합으로 쉽게 중합이 가능한 폴리우레탄이 셸 물질로 이루어진 마이크로 캡슐을 제조하였다. 먼저 계면중합을 통한 폴리우레탄 셸 제조 및 이의 강도 조절을 위한 실험을 진행하였다. Figure 1은 폴리우레탄 마이크로 캡슐을 제조하기 위한 실험 방법을 나타낸 도식도이다. Oil in water 에멀전 방법을 형성하고, oil과 water의 계면 상에서의 중합을 통하여 폴리우레탄 마이크

로 캡슐을 형성하였다. 이후 코어/셸 마이크로 입자를 만들기 위하여, 코어용매에 폴리우레탄 전구체가 IPDI 및 클로로벤젠에 용해되어 있는 oil 상을 도입하였다. Water 상에서는 사슬연장제 및 경화제로 다이올과 트리올과 같은 알코올을 도입하였다.

Figure 2(a)는 위와 같이 제조된 마이크로 캡슐의 SEM 사진을 나타낸다. Figure 2(a)에서 나타난 바와 같이, 상대적으로 고른 사이즈의 직경이 수 μm 인 마이크로 캡슐을 얻을 수 있었다. Figure 2(a)에서 보여주는 마이크로 캡슐은 2.9g의 전구체에 BD가 4.84 mL 도입된 조건에서 제조된 캡슐로, 코어에 고분자가 도입되지 않았으므로 IPDI나 CIB와 같은 용매가 코어에 존재할 것으로 예측할 수 있다. Figure 2(b)는 상기 마이크로 캡슐의 광학현미경 이미지이다. 광학현미경 이미지로부터 안쪽이 액체 등으로 채워져 있는 것을 확인할 수 있다. 광학현미경 관찰을 하며 동시에 외력을 가해 마이크로 캡슐을 파쇄하면, Figure 2(c)에서 보이는 바와 같이 내부의 액체(IPDI로 추정)가 마이크로 캡슐 바깥쪽으로 흘러나오는 것을 확인할 수 있다.

제조된 마이크로 캡슐은 향후 고분자와 복합체를 형성한 후 외력이 가해지면 파손되어, 코어의 물질을 방출하기 위한 목적으로 제조되었다. 따라서 마이크로 캡슐의 셸은 복합체 제조 공정 시에는 그 형상을 유지하고, 특정 강도 이상의 외력에 의해서만 파손되어야 하는 등 셸 부분의 기계적 강도 조절이 필수적이다. 셸 강도는 폴리우레탄 전구체의 경화도 및 셸 두께와 밀접한 연관이 있으며, 이는 전구체의 분자량 및 사슬연장제의 조성 조절 등으로 변화가 가능하다. 본 연구에서는 상용화된 전구체를 사용하였으므로, 사슬연장제의 조절에 따른 셸 강도에 분석을 시행하였다. 본 실험을 진행할 때 사슬연장제의 종류로 다이올로는 1,4-butanediol(BD), 트리올로는 glycerol(GC)를 이용하였다. 본 실험에서 사용한 사슬연장제의 종류 및 비율, 그리고 각 비율에 따른 샘플 명을 Table 1에 요약하였다. BD와 GC간의 부피 비에 따라 캡슐을 제조하였고, 사슬연장제의 종류와 조성 외에 전구체의 양 및 batch의 크기 등의 다른 실험 방법이나 사용된 시약은 동일한 조건하에서 마이크로 캡슐을 제조하였다. Figure 3은

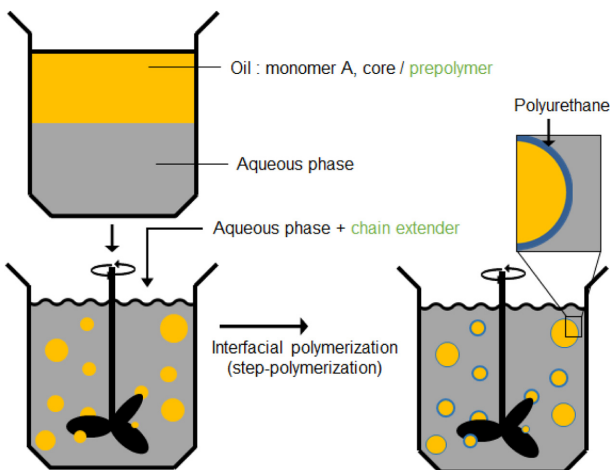


Figure 1. Schematic diagram of fabrication procedure for polyurethane microcapsule using O/W emulsion mediated interfacial polymerization.

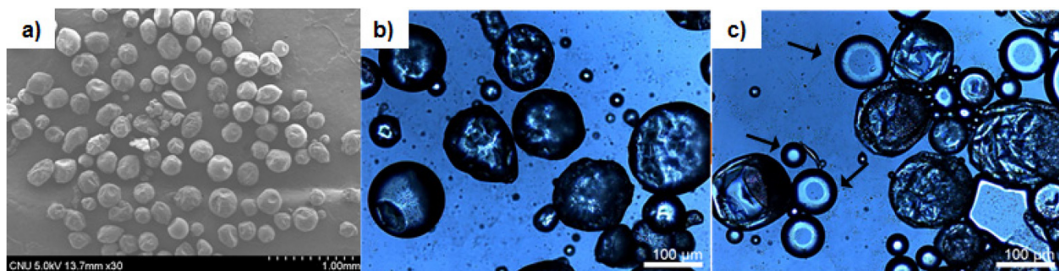


Figure 2. (a) SEM image of polyurethane microcapsule using emulsion based interfacial polymerization; OM image of polyurethane microcapsule (b) before; (c) after microcapsule break.

Table 1. Composition of Chain Extender for Each Microcapsule

Sample number	Chain extender
BD1	BD : 2.14 mL
BD2	BD : 4.28 mL
BD3GC1	BD : 3.21 mL + GC : 1.07 mL
BD2GC1	BD : 2.85 mL + GC : 1.43 mL
BD1GC1	BD : 2.14 mL + GC : 2.14 mL
BD1GC2	BD : 1.43 mL + GC : 2.85 mL
BD1GC3	BD : 1.07 mL + GC : 3.21 mL
GC2	GC : 4.28 mL

각각의 샘플을 OM을 이용한 분석 및 마이크로 톨을 이용하여 얻은 마이크로 캡슐의 단면을 SEM을 이용하여 분석한 결과를 보여준다. 각 마이크로 캡슐의 크기는 직경 70~100, 150~200 μm 로 비슷했으나, 셀의 두께에서 제조 조건에 따라 차이를 보였다. BD1(Figure 3(a))의 캡슐 셀 두께는 21~60 μm 정도로 측정되었다. BD2, BD3GC1, BD2GC1, BD1GC1의 경우 셀 두께는 6~7 μm 부터 10~12 μm 정도의 두께를 가지는 반면에, GC의 비율이 BD보다 큰 마이크로 캡슐의 경우 2~5 μm 정도로 상대적으로 얇은 셀 두께를 가지는 것으로 분석되었다.

두 개의 같은 형태의 나사를 조여 마이크로 캡슐에 일정한 압력을 가하는 방법으로 마이크로 캡슐의 상대적인 기계적 물성을 측정하였다. Figure 4(a) 및 4(b)는 마이크로 캡슐의 기계적 물성을 측정하기 위해 사용한 기기 및 측정 방법을 보여준다. 마이크로 캡슐이 파쇄될 때의 스크류 회전 수와 스크류를 조이기 전(H0) 및 후(H)의 유리 기관간의 높이 차이

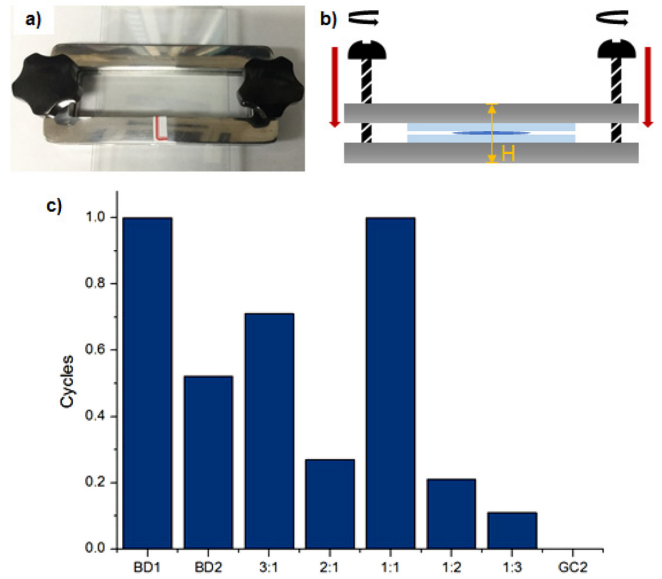


Figure 4. (a) picture; (b) schematic diagram of apparatus for measurement of capsule strength. (c) Relative capsule strength for each microcapsule.

(ΔH)를 이용하여 기계적 물성의 차이를 측정하고자 하였다. 각 사슬연장제 조성이 다른 캡슐들을 물에 분산시켜 위에서와 같은 방법으로 기계적 물성을 상대적으로 측정하였다. Figure 4(c)는 평균 나사 바퀴 수(average screw cycles)를 사슬연장제 비율에 따라 그래프로 나타낸 것이다. BD1과 BD1GC1의 경우 나사를 최대한으로 돌려도 캡슐이 깨지지 않아 측정이 불가하였기 때문에 나사 바퀴 수는 1.0 이상이고 높이 차이의 경우 측정할 수 없었다. 그러나 BD1의 경우

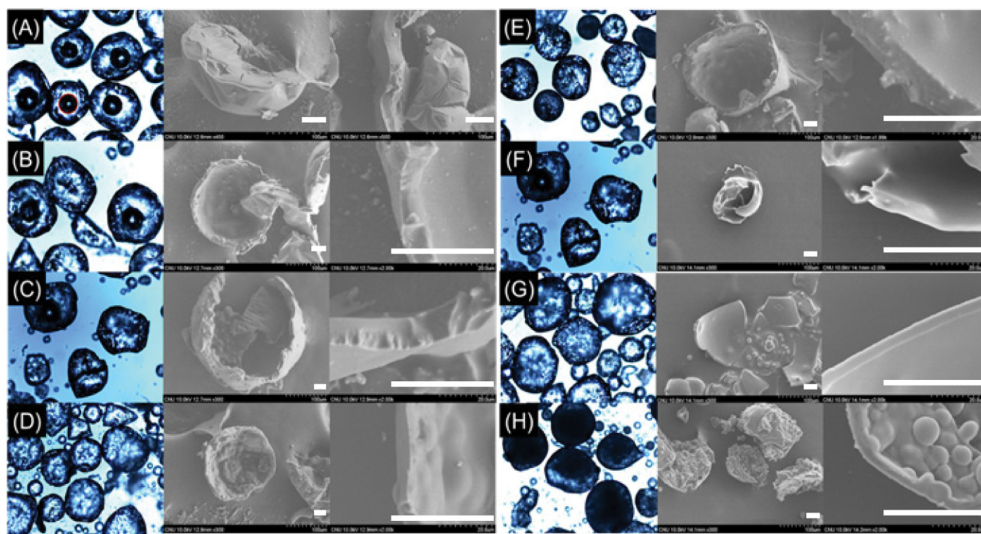


Figure 3. OM image and cross-sectional SEM images of microcapsules with desired ratio of chain extender (A) BD1; (B) BD2; (C) BD3GC1; (D) BD2GC1; (E) BD1GC1; (F) BD1GC2; (G) BD1GC3; (H) GC2; All scale bars indicate 40 μm .

Figure 3에서 확인할 수 있듯이 셀의 두께로 인해 캡슐 내의 공간이 거의 없으므로 이용하기에 적절하지 못하다. 트리올인 GC의 비율이 높아질수록 캡슐 벽의 두께가 얇아지고 기계적 강도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. GC2의 경우 기계적 강도 측정을 위해 샘플에 유리기판을 올리는 즉시 마이크로 캡슐이 파괴되기 때문에 나사 바퀴 수와 높이 차이 측정이 불가능하였다.

이러한 결과를 바탕으로 트리올의 양이 증가할수록 수산화기가 증가하기 때문에 캡슐의 셀 두께가 감소하게 되어 캡슐 셀의 기계적 강도가 상대적으로 감소하는 것으로 추측할 수 있다. 이는 마이크로 캡슐 제조 시 수산화기의 수가 증가할

수록 반응 속도가 증가하여 경화도가 증가하게 되고, 이에 따른 추가적인 사슬연장제가 오일 상과 접촉할 확률이 낮아지기 때문에 설명할 수 있다. 제조한 마이크로 캡슐의 크기가 대체로 비슷하여 캡슐 내의 코어의 부피가 비슷하다고 볼 수 있기 때문에 코어의 부피가 매우 작은 BD1을 제외하고 가장 강도가 좋았던 BD1GC1의 비율을 이용하여 제조한 마이크로 캡슐을 이용하여 이후의 실험을 진행하였다.

푸란계 고분자의 합성. 앞서 제작된 마이크로 캡슐에 도입한 코어물질인 푸란계 고분자와 BM을 Figure 5(a)에 나타내었다. 두 물질은 Figure 5(c)에 도식화되어 있는 것과 같이 저온에서 푸란작용기와 maleimide 작용기의 Diels-Alder 반응

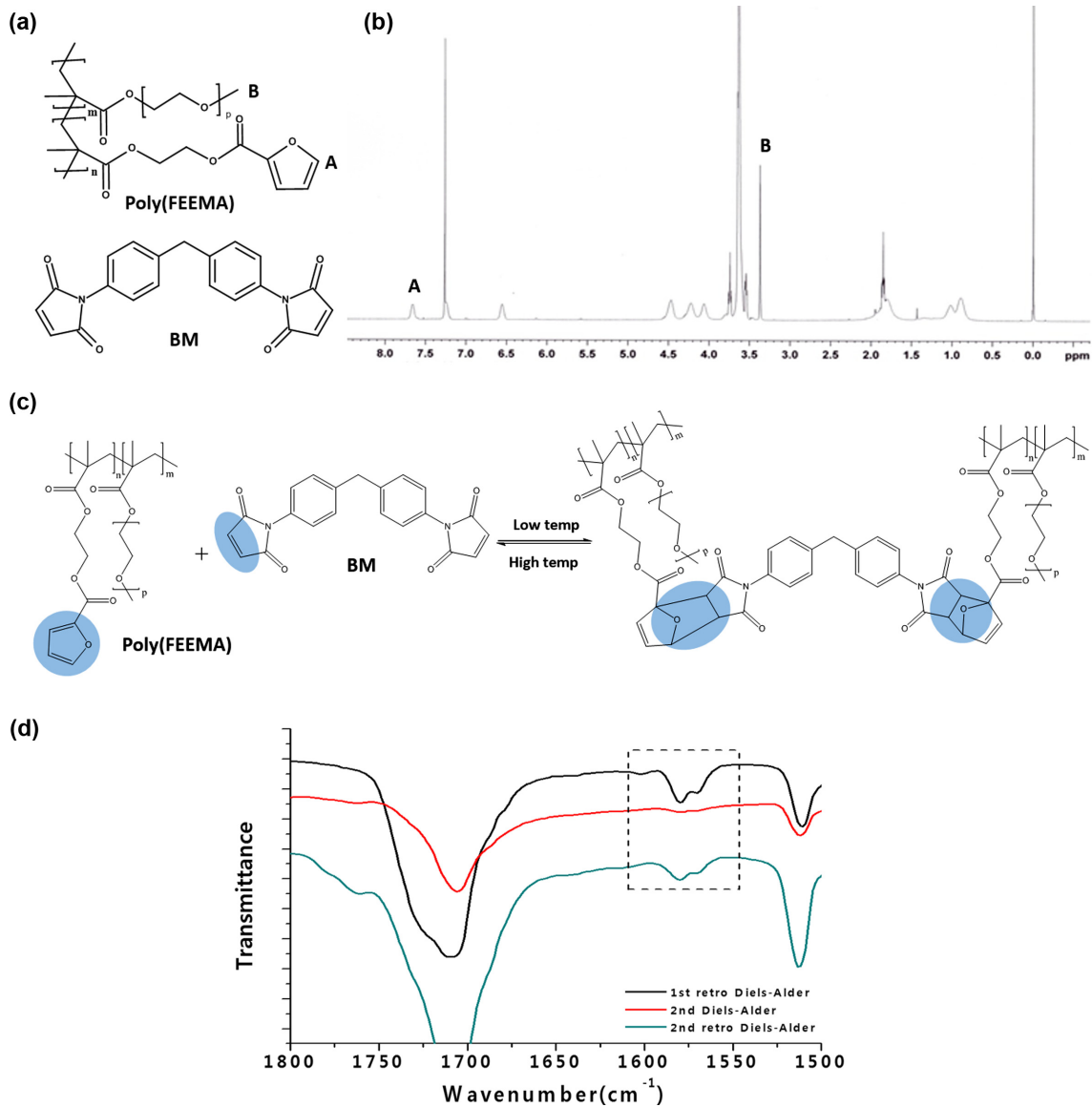


Figure 5. (a) chemical structure of furan-polymer with mobility; (b) their ¹H NMR spectra; (c) mechanism of self-healing by Diels-Alder reaction; (d) FTIR spectra indicating reversibility of Diels-Alder reaction.

을 통해 가교된 형태의 고분자를 형성한다. 그리고 고온에서 (약 120-130 °C)는 retro Diels-Alder 반응으로 인해 생성되어 있던 가교 결합을 해제할 수 있다. 이러한 특징은 반복적인 자가치유가 가능하게 하기 때문에 Diels-Alder 반응은 자가치유 고분자에 적용되는 반응으로 각광받고 있다. Figure 5(d)는 Figure 5(c)에 도식한 Diels-Alder 반응을 보여주는 적외선 분광 스펙트럼이다. 화살표에 나타난 바와 같이, 가역적인 Diels-Alder 반응이 성공적으로 일어남을 알 수 있다.

마이크로 캡슐을 이용한 자가치유 복합체의 경우에서 자가치유 효율에 영향을 주는 중요한 요인 중의 하나는 치유물질의 유동성이다. 마이크로 캡슐이 고분자 매트릭스에 분산되어 복합체를 이루고 있는 상태에서 균열이 발생하였을 때, 내부에 존재하는 코어 물질이 유동성을 갖고 있어야 생성된 균열을 원활하게 채우고 화학적인 반응을 통해 본래의 기계적 물성을 회복할 수 있다. 따라서 유동성을 갖는 푸란계 고분자를 합성하기 위해 푸란계 단량체 외에도 poly(ethylene glycol) 사슬을 곁사슬에 도입할 수 있는 PEGMA를 이용하여 공중합체를 중합하였다. 푸란계 고분자의 성공적인 중합은 Figure 5(b)에 나타난 ¹H NMR 결과로 확인하였다.²⁰ 또한 마이크로 캡슐에 도입하였을 시, 성공적인 도입 여부를 판단할 수 있도록 dye 물질도 함께 공중합한 고분자도 중합하였다(Figure 6(b)). 이 과정에서는 dye-MMA 단량체가 사용되었다.

자가치유 물질을 포함하는 마이크로 캡슐의 제조. 위에서 중합된 푸란계 고분자와 BM을 각각 코어로 함유하는 마이크로 캡슐의 제조를 시도하였다. 기본적으로는 위에서 제조한 폴리우레탄 마이크로 캡슐과 동일한 공정을 사용하되, 코어에 도입되는 oil 상에 푸란계 고분자와 BM을 각각 도입하였다. Figure 6(a)는 푸란계 고분자가 캡슐 안에 성공적으로 도입된 것을 확인하기 위하여 새로 합성된 염료가 도입된 푸란계 고분자(Figure 6(b))를 도입해 제조한 마이크로 캡슐의 SEM 이미지이며, 추가적으로 CLSM으로 성공적인 제조를 확인하였다(Figure 6(c)). SEM 분석에서 확인할 수 있듯이 50 μm 수준의 상대적으로 균일한 마이크로 캡슐을 제조하였다. Figure 6(c)는 마이크로 캡슐의 성공적인 제조를 확인하기 위하여 염료가 포함된 푸란계 고분자를 코어물질로 적용하여 마이크로 캡슐을 제조 후, 캡슐의 겉면에 적색염료인 Rhodamine B를 물리적으로 흡착시킨 후 분석한 CLSM 결과이다. Figure 6(c)에서 보이는 바와 같이, 녹색염료(dye-MMA)를 포함하는 푸란계 고분자가 코어에 성공적으로 도입되었음을 확인할 수 있었다. 더불어 적색염료인 Rhodamine B는 셀에 선택적으로 흡착된 것을 확인할 수 있었다. 본 결과로부터 푸란계 고분자를 코어 물질로 한 마이크로 캡슐이 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었다. 특별히 물리적으로 흡착된 Rhodamine B가 셀에만 선택적으로 흡착되어 있음은 계면중합을 통하여 경화된 폴리우레탄 셀이 캡슐의 내부와 외

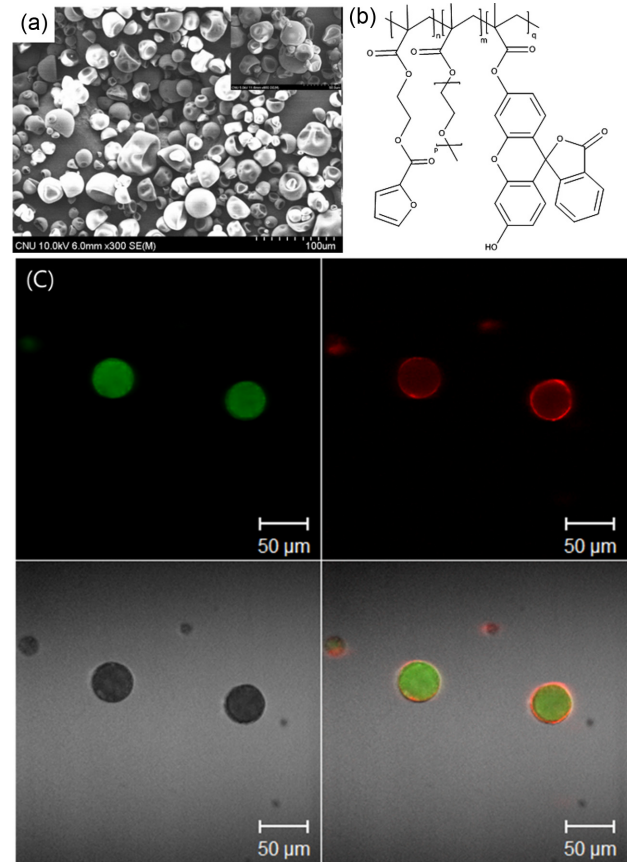


Figure 6. (a) SEM image of microcapsules containing furan-polymer with organic dyes; (b) chemical structure of furan-polymer having green dye moiety in side chain; (c) CLSM image of microcapsules (core: furan-polymer with organic dye, shell: physical adsorption of Rhodamine B).

부의 공간을 물리/화학적으로 완벽히 분리시키고 있음을 의미한다.

더불어, 본 마이크로 캡슐 제조 방법의 core liquid인 IPDI에 푸란계 고분자와 Diels-Alder 반응을 할 수 있는 BM 분말을 IPDI에 용해시켜 마이크로 캡슐 내에 도입하고자 하였다. 실험 방법은 기본적으로 동일하며, 푸란계 고분자 대신 BM을 코어로 도입될 오일 상에 도입하였다. Figure 7(a)에서 보이는 바와 같이 약간의 크기의 차이는 있으나, 130~200 μm 직경의 이전 결과와 비슷한 모양을 갖는 마이크로 캡슐을 성공적으로 제조할 수 있었다. Figure 7(b)는 제조한 BM 캡슐과 압력을 가해 파괴한 결과이다. 앞서 폴리우레탄 마이크로 캡슐과 동일하게, 내부에 함유된 IPDI 용매가 외부로 유출되는 모습을 관측할 수 있었다.

BM powder의 마이크로 캡슐 내의 성공적인 도입 여부를 확인하기 위하여 FTIR 분석을 이용하였다. 마이크로 캡슐의 제조 후, 코어에 도입되어 있을 것으로 생각되는 BM과 IPDI를 모두 용해시킬 수 있는 *n*-헥산을 이용하여 코어 물질을 추

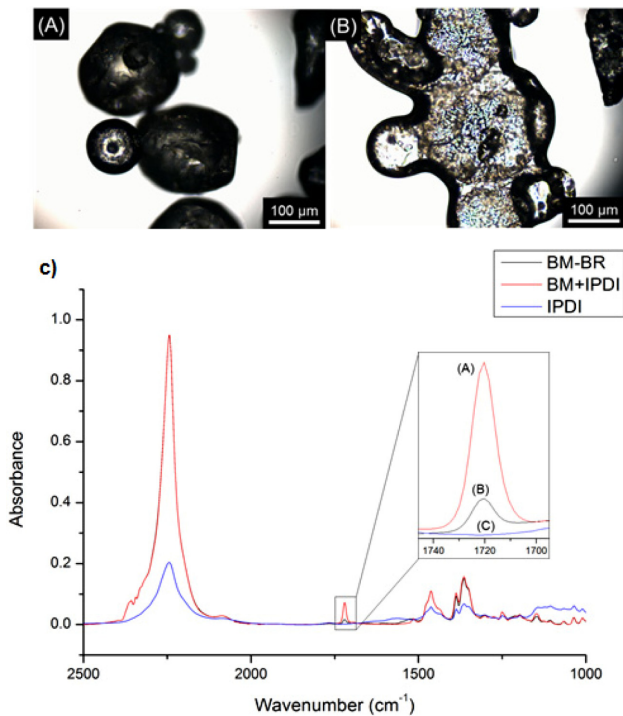


Figure 7. (a) OM image of microcapsules containing BM in core; (b) OM image of microcapsules after physical break; (c) FTIR spectra of BM-BR (core-solution of microcapsules extracted by *n*-hexane after capsule break), BM+IPDI (positive control), and IPDI only (negative control).

출한 후 FTIR 분석을 수행하였다(Figure 7(c)). 비교를 위해 BM을 IPDI에 녹인 *n*-헥산 용액(positive control)과 IPDI만을 *n*-헥산에 녹인 샘플을 사용하였다(각각 Figure 7(c)의

IPDI+BM, IPDI로 표시됨). Figure 7(c)의 BM-BR로 표시된 spectrum의 경우 먼저 마이크로 캡슐을 파쇄한 후에 *n*-hexane을 넣어, 캡슐의 셸을 원심 분리하여 제거하였으며, 따라서 Figure 7(c)의 BM-BR의 경우 코어에 존재하는 물질들(BM과 IPDI)이 FTIR에서 측정될 것이다. 각 용액들을 오븐에 넣어 가열하면, *n*-hexane은 모두 증발하여 제거되고, 상대적으로 끓는점이 높은 IPDI 및 BM의 경우 증발하지 않고 FTIR 분석에서 측정될 것이다. 특별히 BM-BR 샘플의 경우, *n*-hexane으로 추출된 코어 물질이 측정된다. Figure 7(c)는 *n*-hexane을 모두 증발시킨 후의 각 샘플에 남은 용액을 각각 FTIR 측정해 비교한 결과이다. 2242 cm⁻¹의 피크는 IPDI의 N=C=O 관능기와 연관되어 있고, 1720 cm⁻¹를 통해 BM의 카보닐기가 존재함을 알 수 있다. Figure 7(c)에 보이는 바와 같이, 코어에서 추출된 용매에 BM이 존재함을 확인할 수 있다. 이를 통해 제조한 마이크로 캡슐 내에 BM이 성공적으로 도입되었음을 확인하였다.

마이크로 캡슐의 자가치유능. 제조된 마이크로 캡슐을 고분자 매트릭스에 분산하고 균열 유도 시 마이크로 캡슐이 파쇄되어 방출된 코어 물질이 균열을 보강하는 자가치유에 적용하고자 하였다. 본 목적을 달성하기 위하여 캡슐의 코어에 있는 물질의 유동성이 중요하며, 복합체 내에서 캡슐 파쇄 시 실제로 코어의 물질이 유동성이 있는지 확인할 필요가 있다. Figure 8(a)는 PMMA(MW 130000) 20 wt% 용액 내에 Figure 6(b)의 염료가 포함된 푸란계 고분자에 Rhodamine B를 흡착시킨 마이크로 캡슐을 분산시켜 투명한 PMMA 매트릭스를 제조한 후 그 매트릭스를 CLSM으로 확인한 이미지이다. Figure 8(a)에서 보이는 바와 같이 복합체 제조 시에는 코어-셸 구조가 완벽하게 유지되어 있음을 확인하였으며, 이는 설

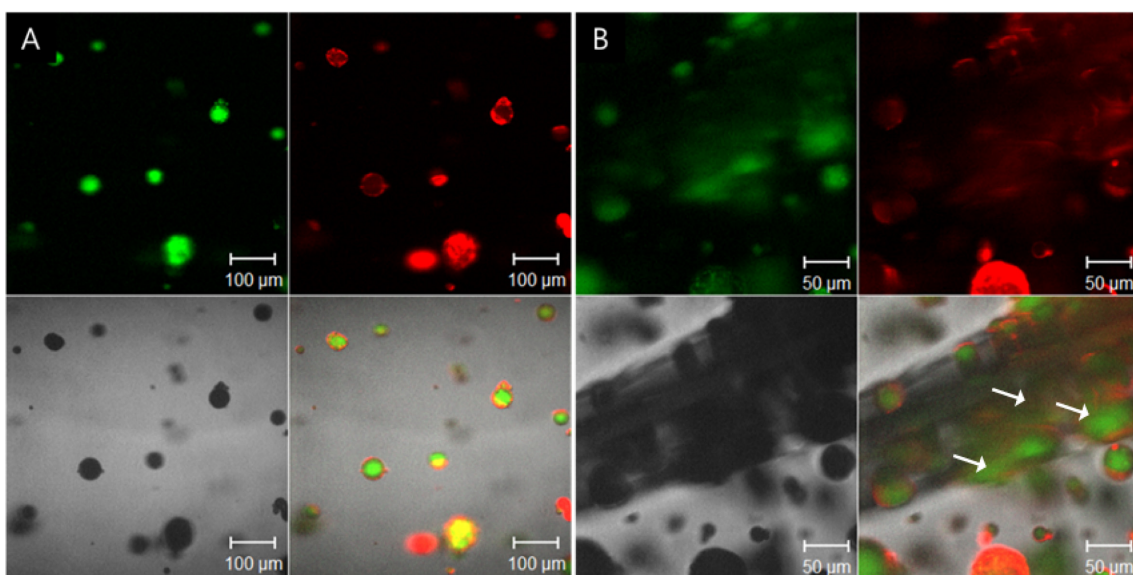


Figure 8. CLSM image of PMMA composite containing self-healing microcapsules (a) before scratch; (b) after scratch of PMMA composites.

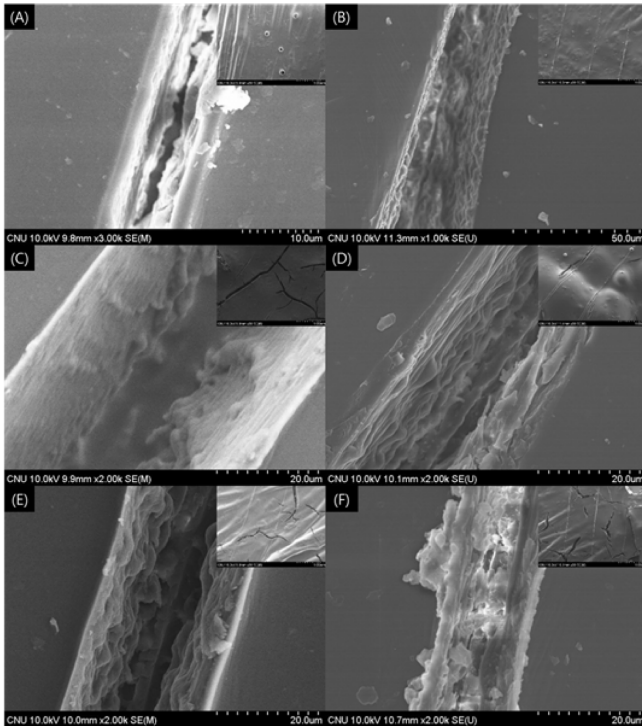


Figure 9. SEM image of scratched PMMA composite containing (a) microcapsule with furan-polymer; (c) microcapsule with BM; (e) both microcapsules. (b), (d), (f) SEM images of self-healing procedure at 80 °C for 24 hrs.

계된 바와 같이, 복합체 제조 시에는 셸의 강도가 유지되는 마이크로 캡슐을 성공적으로 제조하였음을 의미한다. Figure 8(b)는 그 매트릭스를 면도칼을 이용하여 균열을 발생시켜 마이크로 캡슐을 파괴한 후 관찰한 CLSM 이미지이다. Figure 8(b)에 나타난 바와 같이, 코어-셸 구조가 균열 면에서 대부분 파쇄된 것을 관찰하였으며, 특별히 녹색의 염료가 포함된 푸란계 고분자가 균열이 발생한 방향으로 방출된 것을 확인하였다. 이는 예상한 바와 같이, 유동성이 있는 푸란계 고분자가 균열을 성공적으로 보강할 수 있음을 뜻한다. 이를 통해 제조한 매트릭스 내에서 캡슐 내부의 자가치유 물질이 방출되는 것을 확인하였다.

자가치유 거동을 확인하기 위해 Figure 8과 같은 방법으로 마이크로 캡슐을 분산시킨 PMMA 매트릭스를 제조한 후, 면도칼로 균열을 내어, 80 °C에서 1시간 및 24시간 동안 균열에서 나타나는 거동의 차이를 SEM 분석을 통하여 확인하였다. 먼저 캡슐 유무에 따른 비교를 확인하기 위해 PMMA 매트릭스에 균열을 발생시켜 확인하였다. 균열이 발생한 단면이 깨끗하고 층 구조가 보이는 것을 확인하였다. Figure 9는 자가치유능 함유 마이크로 캡슐이 포함된 PMMA 매트릭스의 SEM 분석결과이다. Figure 9(a)와 9(b)의 경우 푸란계 고분자 함유 캡슐(0.3 g)을 포함하는 PMMA 매트릭스에 균열을 발생시킨 후 각각 1시간 및 24시간 후의 모습이며 푸란계

고분자가 방출된 후 용매가 증발된 모습이 관측되었다. Figure 9(c)와 9(d)는 BM 캡슐(0.3 g)을 분산시킨 PMMA 매트릭스로, 분말형태였던 BM의 경우 용매가 증발하고 특별히 다른 거동이 나타나지 않았다. 푸란계 고분자와 BM을 각각 포함하는 마이크로 캡슐을 함께 분산시킨 PMMA 매트릭스의 경우 24시간 후에 균열이 메워지는 거동을 확인할 수 있었으며 (Figure 9(f)), 이는 본 연구에서 제조된 마이크로 캡슐이 자가치유능 고분자 복합체에 성공적으로 적용될 수 있음을 뜻한다.

결론

본 연구에서는 에멀전 계면 중합을 통하여 코어에 Diels-Alder 반응 기반의 자가치유능이 있는 물질을 포함하고 있는 마이크로 캡슐을 제조하고, 이를 이용하여 자가치유능 고분자 복합체를 제조하고자 하였다. 이를 위해 첫 번째 단계로, 여러 물질의 조합으로 마이크로 캡슐을 제조하였고, 그 결과가 가장 적합하다고 판단된 BD1GC1 비율을 이용하여 제조한 마이크로 캡슐을 자가치유능 확인에 적용하였다. 그리고 PEGMA와 합성한 푸란계 단량체의 공중합을 통해 유동성을 가지는 푸란계 고분자를 중합하였다. 중합한 푸란계 고분자와 BM을 마이크로 캡슐 내부에 도입하였으며, 이는 CLSM와 FTIR 분석을 통해 확인하였다. 마이크로 캡슐을 분산시킨 PMMA 기반의 고분자 매트릭스에 균열을 발생시켰을 경우 유동성을 갖는 마이크로 캡슐 내부 물질이 균열을 메우는 거동을 확인하였다. 이를 통해 본 연구에서 제조한 마이크로 캡슐은 고분자 매트릭스에 적용 시 자가치유 물질로의 적용이 가능함을 확인하였다.

감사의 글: 이 연구는 충남대학교 자체연구비 지원사업으로 수행되었다.

참고 문헌

1. J. J. Cash, T. Kubo, A. P. Bapat, and B. S. Sumerlin, *Macromolecules*, **48**, 2098 (2015).
2. K. Imato, A. Takahara, and J. Otsuka, *Macromolecules*, **48**, 5632 (2015).
3. G. Deng, C. Tang, F. Li, H. Jiang, and Y. Chen, *Macromolecules*, **43**, 1191 (2010).
4. Y. S. Ryu, L. W. Oh, and S. H. Kim, *Macromol. Res.*, **24**, 874 (2016).
5. H. Zhou, G. Xu, J. Li, S. Zeng, X. Zhang, Z. Zheng, X. Ding, W. Chen, Q. Wang, and W. Zhang, *Macromol. Res.*, **23**, 1098 (2015).
6. S. R. Zavada, N. R. McHardy, K. L. Gordon, and T. F. Scott, *ACS Macro Lett.*, **4**, 819 (2015).
7. M. Zhang, D. Wu, X. Yan, J. Chen, S. Dong, B. Zheng, and F. Huang, *Angew. Chem.*, **124**, 7117 (2012).

8. Y. Yang and M. W. Urban, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 7446 (2013).
9. N. K. Guimard, K. K. Oehlenschlaeger, J. Zhou, S. Hilf, F. G. Schmidt, and C. B-Kowollik, *Macromol. Chem. Phys.*, **213**, 131 (2012).
10. S. J. Benight, C. Wang, J. B. H. Tok, and Z. Bao, *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1961 (2013).
11. N. Kuhl, R. Geitner, R. K. Bose, S. Bode, B. Dietzek, M. Schmitt, J. Popp, S. J. Garcia, S. van der Zwaag, U. S. Schubert, and M. D. Hager, *Macromol. Chem. Phys.*, **217**, 2541 (2016).
12. J. Canadell, H. Goossens, and B. Klumperman, *Macromolecules*, **44**, 2536 (2011).
13. S. Qiang, K. Chen, Y. Yin, and C. Wang, *Mater. Design*, **116**, 395 (2017).
14. 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).
15. M. W. Keller, S. R. White, and N. R. Sottos, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2399 (2007).
16. K. S. Toohey, C. J. Hansen, J. A. Lewis, S. R. White, and N. R. Sottos, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1399 (2009).
17. S. H. Cho, S. R. White, and P. V. Braun, *Adv. Mater.*, **21**, 645 (2009).
18. R. C. R. Gergely, W. A. Santa Cruz, B. P. Krull, E. L. Pruitt, J. Wang, N. R. Sottos, and S. R. White, *Adv. Funct. Mat.*, **28**, 1704197 (2018).
19. S. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nurr, K. Sheran, and F. Wudl, *Science*, **295**, 1698 (2002).
20. H.-Y. Lee and S.-H. Cha, *Macromol. Res.*, **25**, 640 (2017).