

# 셀룰로오스 나노섬유 혼합 방오코팅제가 도포된 콘크리트의 소수성능과 내구성능 평가

장낙섭<sup>1</sup>, 노치훈<sup>2</sup>, 오홍섭<sup>3\*</sup>

## Evaluation of Hydrophobic Performance and Durability of Concrete Coated with Cellulose Nanofiber Mixed Antifouling Coating Agent

Nak Sup Jang<sup>1</sup>, Chi Hoon Nho<sup>2</sup>, Hongseob Oh<sup>3\*</sup>

**Abstract:** Marine and hydraulic structures are subject to durability damage not only due to the penetration of sea water but also due to the attachment of marine organisms. Therefore, in this study, we tried to develop an antifouling coating agent with self-cleaning function for marine concrete. It was confirmed that the antifouling coating agent mixed with AKD, cellulose nanofibers and BADGE had sufficient antifouling performance at a well hydrophobicity of around  $140^\circ$  in contact angle and an inclination angle of  $15^\circ$ . In the abrasion resistance test of the surface, only a maximum loss of 0.015 g occurred. In the durability test, as a result of the chloride ion permeation test, almost no chloride ion permeation occurred in the variable where the coating agent was applied, and carbonation and freeze-thaw damage also rarely occurred, so it was analyzed that it was effective in securing durability of concrete.

**Keywords:** Antifouling, Concrete, Durability, Hydrophobic, Self-cleaning

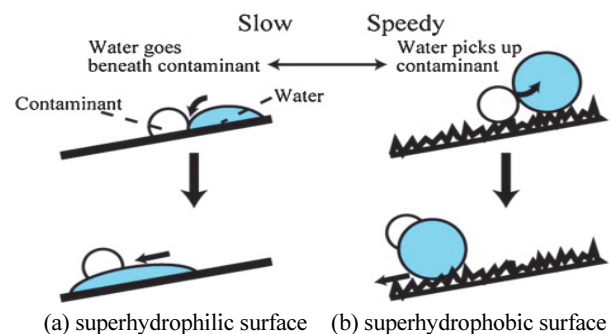
### 1. 서 론

지난 수십년간 탄산화, 염해 등에 의한 콘크리트의 내구손상 메카니즘 규명과 수명 예측을 위한 연구가 진행되어 왔으나, 내구성을 확보하기 위한 방법으로 물-바인더비와 콘크리트 강도 정도만이 설계에 반영되고 있다.

특히 해저터널과 해상교량들이 다수 시공, 공용되고 있는 현실을 고려하면 콘크리트의 수밀성을 높여 내구성을 확보하고자 하는 현재의 접근방법으로 구조체의 손상을 제어하는 것은 분명히 한계가 있다. 또한 수리시설과 해양시설의 콘크리트의 내구성은 다양한 조류(algae) 및 해양미생물의 부착에 의해서도 복합적인 성능저하가 발생하게 된다(Almeida et al., 2007; Hong and Lee, 2013). 따라서 내구손상과 오염에 의한 성능저하를 제어하기 위한 방법으로서 친수성(hydrophilic) 콘크리트 표면을 소수성(hydrophobic)으로 개질시킴으로서 내구성능을 확보하고자 하는 연구들이 진행되고 있다 (Flores-Vivian et al., 2013; Kim and Oh, 2021(a); Kim and Oh,

2021(b); Oh, 2018). 본 연구에서는 지금까지 강재에 주로 적용되고 있는 자가세척기능 및 방오성능을 콘크리트 표면에 부여하기 위해 소수성 코팅제를 개발하고자 하였으며(Cho et al., 2013; Hong and Lee, 2013), 코팅제가 도포된 콘크리트의 소수성능과 내구성 정도를 실험적으로 비교, 분석하고자 하였다.

임의 표면의 자가세척성능은 Fig. 1에 나타난 것과 같이 물과 함께 오염물질이 표면으로부터 제거되는 방식이며, 개념적으로 친수성 표면과 소수성 표면에서 모두 가능하다. 그러나 소수성 표면에서는 보다 빠른시간내에 능동적으로 오염물질을 제거할 수 있고, 수분이 내부로 침투하지 않기 때문에 수리 및 해양의 강재 구조물에 대한 연구가 많이 진행되고 있다 (Almeida et al., 2007; Cho et al., 2013; Hong and Lee, 2013).



**Fig. 1** Schematic representation of self-cleaning processes (reproduced of Nishimoto and Bhushan, 2013)

<sup>1</sup>정회원, 경상국립대학교 건설시스템공학과 박사과정

<sup>2</sup>정회원, 경상국립대학교 건설시스템공학과 석사과정

<sup>3</sup>중신회원, 경상국립대학교 건설시스템공학과 교수, 교신저자

\*Corresponding author: opera69@chol.com

Department of Civil and Infrastructure Engineering, Gyeongsang National University, Jinju, 52725, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2023년 11월 30일까지 학회로 보내주시면 2023년 12월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

현재까지 자가세척을 위한 소수성 코팅방법은 폴리테트라플루오로에틸렌(Poly tetrafluoroethylene, PTFE) 수지나 폴리메틸하이드로실록산(Polymethyl Hydro Siloxane, PMHS) 등의 실란계 화합물과 모재의 표면 조도를 높일 수 있는 단섬유 및 실리카 등의 보조재료를 혼합제조 후 모재에 도포하는 것이 일반적이다(Flores-Vivian et al., 2013; Jang et al., 2021). 이렇게 제작된 소수성 코팅제는 ASTM D 5946-17(Standard Test Method for Corona-Treated Polymer Films Using Water Contact Angle Measurements)에 따라 모재 표면에 물방울을 자유낙하시킨 후 물방울과 모재의 접촉각(Contact angle, CA)을 측정하거나 자유낙하된 물방울이 Fig. 1(b)와 같이 모재에서 흘러내리는 기울기(sliding angle, SA)를 측정함으로써 소수성과 자가세척성능을 평가하게 된다(Chindaprasirt and Rattanasak, 2020; Cho et al., 2013).

강제는 표면이 균질하고, 일정수준의 소수성을 갖고 있어 코팅제의 효과를 높이는 것이 상대적으로 용이하기 때문에 자가세척기능의 초소수성표면(superhydrophobic surface)의 기준을 보통 접촉각(CA) 150°이상, 미끄러짐각(SA) 10°내외로 정의하는 것이 일반적이다(Hong and Lee, 2013; Wang et al., 2011). 이와 같은 초소수성 표면을 만들기 위해서는 Fig. 1과 같이 대상표면이 낮은 표면에너지를 갖을 수 있도록 요철을 만들거나 낮은 표면에너지를 갖는 물질로 표면을 개질시키는 방법이 효과적이다(Cho et al., 2013; Goo et al., 2018). 이를 위한 방법으로 기계적 인장, 에칭, 리소그래피, 졸-겔법, 전기방사 등의 방법이 있다(Bae et al., 2019; Lee and Park, 2009). 이중 콘크리트 및 강재와 같이 면적이 넓고, 제조과정 중 다른 공정을 추가하기 어려운 재료에서는 졸-겔법에 의해 제조된 소수성 개질재료를 대상표면에 도포하는 것이 효과적이다.

미세 공극이 표면에 불규칙하게 분포하는 콘크리트는 접촉각이 20°~50° 이내인 대표적인 친수성 표면으로 강재와 달리 소수성으로 개질하는 것이 상대적으로 어렵다(Jang et al., 2021; Oh, 2018). 본 연구에서는 콘크리트 표면의 소수성을 확보하면서 친환성성을 높이기 위해 AKD(Alkyl Ketene Dimer)와 셀룰로오스 나노섬유(Cellulose Nanofiber, CNF)를 배합하여 방오 코팅제를 개발하고자 하였다(Chen et al., 2019; Goo et al., 2019; Khalil et al., 2012; Kim et al., 2020, Kumar et al., 2016). 그리고 표면 조도를 높여 표면에너지를 낮추기 위하여 폐유리를 코팅제 제조시 변수로 활용하였으며, 콘크리트와의 표면 접촉성과 강도를 높이기 위하여 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(Bisphenol A diglycidyl ether, BADGE)를 같이 사용하였다.

**Table 1** Mixing ratio of developed cellulose antifouling coating agent

	CNF	AKD	Distilled water	BADGE	WGP
G1	0.10	0.10	0.10	0.70	-
G2	0.10	0.05	0.15	0.70	-
G3	0.10	0.15	0.05	0.70	-
G4	0.10	0.10	0.05	0.70	0.05
G5	0.10	0.05	0.10	0.70	0.05
G6	0.10	0.15	0.00	0.70	0.05

## 2. 방오코팅제 배합 및 시험체 제작

### 2.1 코팅제 배합

제작된 코팅제는 Table 1과 같이 CNF, AKD, BADGE, 폐유리 미분말(Waste glass powder, WGP)을 변수로 하여 교반, 제작하였다. CNF와 AKD만으로 코팅제를 교반할 경우, 접착성능과 내구성이 떨어지기 때문에 콘크리트 및 강재 도포시 장기성능을 확보하기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 이를 개선하기 위하여 에폭시수지에 사용되는 BADGE를 추가하였다.

유기화합물인 BADGE는 비스페놀 A(Bisphenol A, BPA)와 에피클로로히드린(Epichlorohydrin)의 축합반응을 통해 얻은 에폭시 수지 단량체이며, 도료에 사용하는 경우 경화반응시 수축이 매우 작고, 휘발물질이 발생하지 않아 친환경적인 장점이 있다. 또한 화학구조가 안정적이고 접착력과 내식성이 우수한 특징이 있다.

코팅제 교반은 고속 교반기를 사용하여 CNF와 증류수를 먼저 1,000 rpm으로 교반을 실시한 후 AKD를 혼입하면서 호모게나이저로 3,000 rpm의 속도로 교반하였다. 이때 코팅시 표면 조도를 높이기 위하여 폐유리 변수를 추가하였다. 마지막으로 BADGE는 1,000 rpm으로 교반하여 코팅제를 제조하였다.

### 2.2 재료 특성

CNF, AKD, BADGE와 WGP의 재료적 특성은 Table 2에 정리하였으며, 개발된 셀룰로오스 방오 코팅제에 사용된 재료의 TGA, XRD 및 FT-IR 분석결과를 정리하였다. CNF는 1% 액상형일 경우의 특성을 정리한 것이며, CNF는 중성인 반면, AKD는 강산성에 접도가 거의 없으며, 밀도는 모든 재료가 거의 유사하였다. WGP는 국산 갈색과 녹색 유리병을 Micron-Mater Jet Mill에 투입하여 폐유리 입자간의 고속충돌을 유도하였으며, 이로부터 발생하는 입경 1.0~10 $\mu$ m의 폐유리 미분말을 사용하였다.

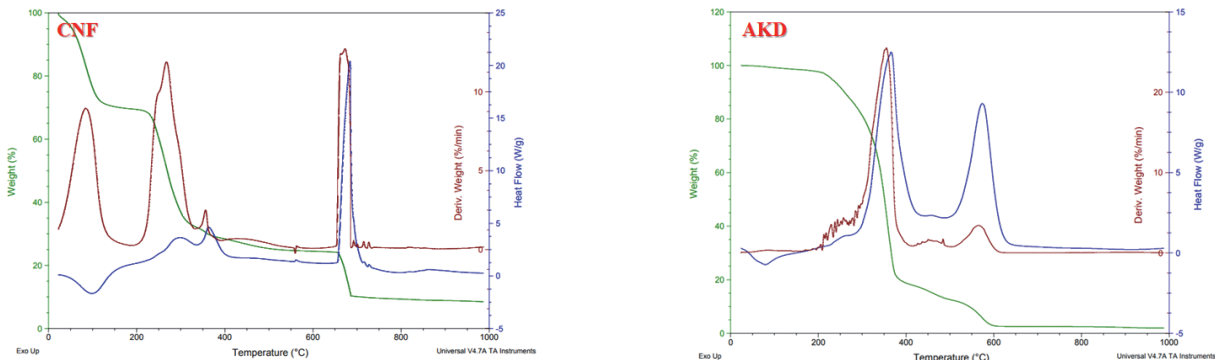
소수성능을 발현하는 CNF와 AKD에 대한 열적 특성 평가를 위해 고분자를 포함한 유기물질 및 무기물질의 무게변화를 측정하는 TGA 분석결과는 Fig. 2에 정리하였다.

**Table 2** Material properties of CNF, AKD and BADGE

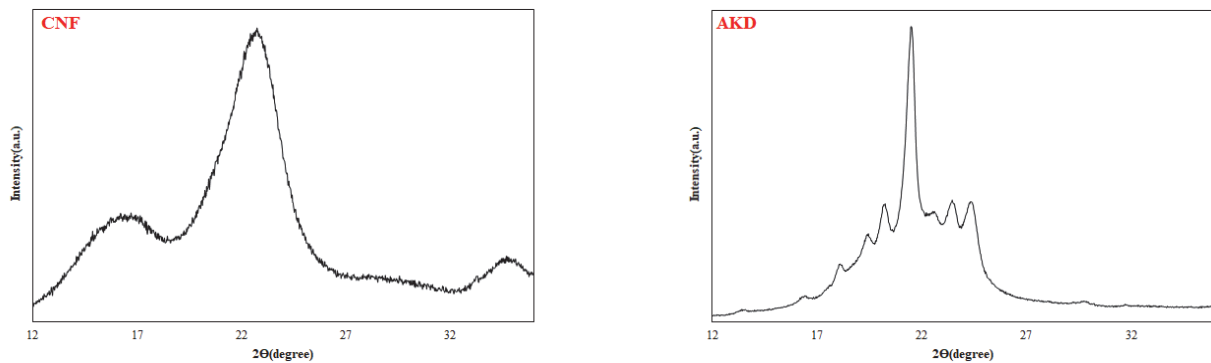
	Specification	Cellulose nanofiber
CNF(1%)	pH	7.45
	Carboxylate Contents	1.7 mmol/g
	Density	1.0020 g/cm <sup>3</sup>
	Viscosity	1,000~1,500 CPs
	Fiber Width	2-9 nm
	Crystallinity	61 %
AKD	Solid Content	20.2 %
	pH	3.2
	Density	1.006 g/cm <sup>3</sup>
	Viscosity	5.5 cps
BADGE	Melting point	40 ~ 44 °C
	Boiling point	210 °C/1 mmHg
	Density	1.0020 g/cm <sup>3</sup>
	Viscosity	4,000 ~ 6,000 CPs
WGP	Average diameter	4.97 µm
	Density	2.56 g/cm <sup>3</sup>

TGA 분석 결과, CNF는 40 °C에서 110 °C 사이에서 1차 수분 감소와 710 °C에서 770 °C 사이에서 2차 수분 감소가 발생하였다. 이와 함께 Fig. 3에는 CNF와 AKD의 분자 및 결정구조를 분석한 XRD(X-ray Diffraction) 결과를 정리하였다. CNF의 경우 결정질 부분은 22.74°에서 피크, 비결정질 부분은 18.60°에서 피크가 나타났으며, 결정화 지수는 59.65%로 산정되었다(Cho et al., 2021). AKD의 최고 피크점은 21.52°로 확인되었으며, 18.16°, 19.48°, 20.26°, 21.52°, 23.54°, 24.42°의 넓은 범위에서 확인되는 피크중 Esmaeili et al.(2020)에 따르면 AKD의 23.54° 및 24.42° 피크는 안정 피크점으로 분석되고 있다.

CNF, AKD, BADGE에 대한 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR) 분석결과는 Fig. 4에 정리하였다. CNF의 FT-IR 스펙트럼의 경우, 3,500 및 3,200 cm<sup>-1</sup> 영역에서 수산기의 자유 O-H 신축 진동이 나타나며, O-H 굽힘 진동과 관련된 1,645 cm<sup>-1</sup>에서 강한 밴드를 갖고 있다. AKD는 CNF의 스펙트럼과 유사하나, 1,131 및 1,086 cm<sup>-1</sup>의 밴드는 각각 결정상 및 비결정상을 의미하고 있다. AKD의 특징으로 2,850~2,950 cm<sup>-1</sup> 범위의 고강도 피크는 C-H 스트레칭 진동으로 인한 것으로 분석된다. BADGE의 스펙트럼은 1,605, 1,508 및 826 cm<sup>-1</sup>에서 전형적인 방향족 밴드를 확인할 수 있으며, 1,508 및 827 cm<sup>-1</sup>의 피크는 BADGE의 C-H 변형 진동으로 분석되었다. 또한



**Fig. 2** TGA plot of the mass loss of CNF and AKD



**Fig. 3** XRD plot of the mass loss of CNF and AKD

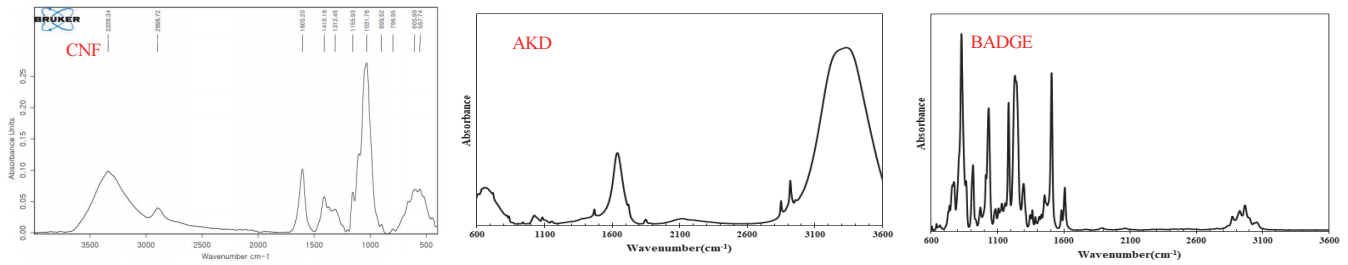


Fig. 4 FT-IR Plot of CNF, AKD and BADGE

916  $\text{cm}^{-1}$ 에서 옥시란 고리의 특징을 확인할 수 있으며, 1,508 및 1,605  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 C-C 신축 진동과 1,034 및 1,235  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 방향족 에테르  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_2$ 의 C-진동에 해당된다.

### 2.3 콘크리트 시험체 제작

방오 코팅제를 도포한 콘크리트의 염소 이온 침투 저항, 탄산화 저항 및 동결융해 저항성을 평가하기 위하여 Table 3의 배합으로 원주형 및 각주형 콘크리트 공시체를 제작하였다.  $\phi 100 \times 200 \text{ mm}$  원주형 공시체는 KS F 2403(콘크리트의 강도 시험용 공시체 제작 방법)에 따라 제작하였으며, 각주형 공시체는  $100 \times 100 \times 400 \text{ mm}$  크기로 제작하였다. 배합시 굵은 골재 최대치수 25 mm 쇄석골재를 사용하여 설계압축강도 30 MPa으로 제작하였으며, 공기량은 2.5 %, 슬럼프는 100 mm로 측정되었다.

재령 3일, 7일, 28일에서 공시체 3개의 콘크리트 평균압축 강도는 각 13.4 MPa, 21.0 MPa, 31.6 MPa로 측정되었고, 할렬 인장강도는 각 6.5 MPa, 8.6 MPa, 13.8 MPa로 평가되어 설계 강도를 만족하였다.

## 3. 코팅제 특성

### 3.1 접촉각(Contact angle, CA) 및 미끄러짐(Sliding) 특성

시멘트 페이스트 표면 물방울의 접촉각은 ASTM D 5946-17(Standard Test Method for Corona-Treated Polymer Films Using Water Contact Angle Measurements)의 방법에 따라 Fig. 5와 같은 실험 장치에서 물방울을 자유낙하시킨 후 물방울 이미지를 분석하여 시멘트 페이스트 표면의 접선과 물방울의 표면 접촉각( $\theta$ )을 좌우측에서 각각 측정한 후 평균

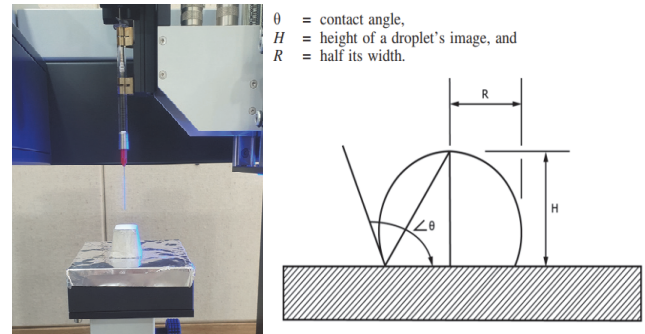


Fig. 5 Contact angle and test apparatus

(CA(mean))을 Table 4에 정리하였다.

$$\theta = 2 \cdot \arctan(H/R) \quad (1)$$

여기서,  $\theta$  : 접촉각, H : 떨어진 물방울의 높이, R : 물방울의 반지름

Oh et al.(2023)의 연구에서 CNF와 AKD 혼합 코팅제를 콘크리트 표면에 도포한 경우 AKD의 변화에 따라 140° 내외의 접촉각을 갖는 것으로 확인하였기 때문에 본 배합에서는

Table 4 Contact angle by droplet test on the cement paste

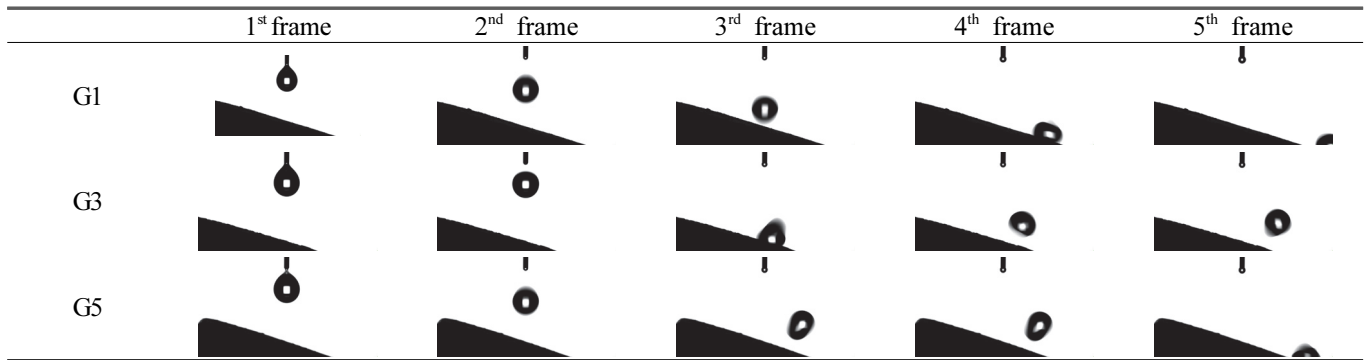
Test No.	CA(left)[°]	CA(right)[°]	CA(mean)[°]	Droplet image	
G1	1	138.85	139.11	138.98	
	2	135.28	135.35	135.32	
	3	138.66	138.76	138.71	
	ave.	137.60	137.74	137.67	
G3	1	133.72	133.82	133.77	
	2	130.24	130.46	130.35	
	3	126.18	126.28	126.23	
	ave.	130.05	130.19	130.12	
G5	1	132.18	132.18	132.18	
	2	133.42	133.56	133.49	
	3	135.17	135.12	135.15	
	ave.	133.59	133.62	133.61	

Table 3 Concrete mix proportion for durability test

W/B(%)	S/a(%)	C( $\text{kg/m}^3$ )	W( $\text{kg/m}^3$ )	S( $\text{kg/m}^3$ )	G( $\text{kg/m}^3$ )	AE( $\text{kg/m}^3$ )
41.0	49.4	405	166	857	877	4.05

where, W: water, B: Binder, S : Sand, C: Cement, a: aggregate, G: Gravel, AE, Air entrain admixture

**Table 5** Sliding test results by water droplet on cement paste



AKD 혼입량이 많은 G1, G3과 페유리가 혼입된 G5에 대해서 접촉각과 미끄러짐 시험(sliding test)을 실시하였다.

접촉각 시험은 20 mm×25 mm×20 mm(W×L×H)의 시멘트 페이스트 표면 위에 물방울을 떨어뜨린 후 측정하였으며, 시멘트 페이스트 내부로 액체가 흡수되면, 접촉각이 변화할 수 있기 때문에 3초동안 1초 간격으로 3회 반복 측정하였다.

대표변수에 대한 접촉각은 최대 139.11°, 최소 126.18°으로 측정되었고, 평균 137.67°, 130.12°, 133.61°로 일반적으로 다양한 문헌에서 나타내는 초소수성(superhydrophobic)의 지표인 150°에 근접한 접촉각을 확보하였다(Bae et al., 2019; Flores-Vivian et al., 2013; Goo et al., 2018).

도포에 의한 시멘트 표면의 내오염성 또는 자가세척기능을 확인하기 위해 Table 5와 같이 표면의 흐름성을 ASTM D 5946에 준하여 평가하였다. 개발 셀룰로오스 방오 코팅제의 미끄러짐 시험은 20 mm×25 mm×20 mm(W×L×H) 크기의 시멘트 페이스트 표면을 기울기 15° 상태에서 물방울을 낙하시킨 후 물방울의 흐름을 연속 촬영하였다. 낙하후 페이스트 표면에 흡수되지 않고 튕겨나가는 것을 확인하였다.

### 3.2 내마모성

방오 코팅제의 표면 내마모성을 측정하기 위해 도료에 대한 마모 기준인 ASTM D 4060-19에 따라 테이버(TABER) 마

모 시험을 실시하였으며, 시험에 사용된 테이버 마모 마모륜은 거칠기가 있는 탄성 종류의 CS-17을 사용하였다. 시험 시편은 Fig. 6에 도시한 것과 같이 100 mm×100 mm×5 mm (W×L×H)의 아크릴 시험편 위에 방오 코팅제를 3회 도포 후 시험을 진행하였으며, 접착강도를 높이기 위하여 프라이머를 도포하지는 않았다. 시험시 속도는 100 rpm으로 250 g의 추를 활용하여 100회 시험후 시험 전·후에 대한 무게와 변화율로 결과를 측정하였으며, 결과는 Table 6에 정리하였다. G1 변수에서 최소 4.7 mg과 G5변수에서 최대 29.3 mg의 마모가 발생하였으며, 이는 초기목표인 60 mg의 조건은 만족하는 것으로 확인되었다. 코팅제의 마모도는 ASTM D 4060-19에서 제시하는 식 (2)의 마모지수(Wear Index)로 표현되며, 표준화된 마모기준은 제시하고 있지 않다. 강판에 에폭시 나노복합체를 도포한 Atta et al.(2020)의 연구에서는 25~85 (mg)/1000 cycles으로 제시하고 있으며, 강판에 무기계/에폭시 복합체를 도포한 Wahby et al.(2021)의 연구에서는 7±1.85~56±4.85 mg/2000 cycles으로 분석하였다. 표면이 균질한 강판에 비하여 접착강도가 낮을 수 있고, 프라이머를 도포하지 않은 상태임을 고려하면 일정수준의 내마모성은 확보한 것으로 판단된다. Flores-Vivian et al.(2013) 등의 연구에 의하면 초소수성 단면을 확보하기 위해 실리카 또는 카올린을 혼합하게 되면 표면의 미세조도가 높아지는 것을 확인할 수 있으며, Jang et



**Fig. 6** Taber abrasion test on antifouling coating agent

**Table 6** Test results of taber abrasion amount of antifouling coating agent on plastic surface

	Weight change(mg)	Abrasion ratio(%)	Wear index
G1	4.7	0.0147	47
G2	3.5	0.0115	35
G3	9.3	0.0295	93
G4	15.0	0.0475	150
G5	29.3	0.0895	293
G6	18.5	0.0580	185

al.(2021)의 연구의 표면 SEM에서도 표면의 불규칙성을 확인할 수 있으며, 이와 같이 폐유리 분말 혼입 변수의 마모도가 낮은 것으로 관찰되었다.

$$\text{Wear Index } I = \frac{(A - B) \times 1000}{C} \quad (2)$$

여기서, A : 마모시험전 시험편의 무게(mg), B : 마모시험후 시험편의 무게(mg), C : 시험횟수

## 4. 내구성능

### 4.1 염소이온 침투저항성

코팅제 도포에 의한 염소이온 침투저항성을 평가하기 위해 KS F 2711(전기전도도에 의한 콘크리트의 염소이온 침투 저항성 시험방법)에 의하여 제작된 공시체 옆면에 방오 코팅제를 3회 반복하여 총 1 mm로 도포한 후 공시체를 50±3 mm 두께로 절단하고, 개발 코팅제를 절단된 공시체의 상하면에 약 1 mm 두께로 도포하였다. 시험전 시험편은 증류수에 침지하여 진공 펌프를 가동하여 18시간 동안 침지한 후 시험하였으며, 시험셀 들어가는 전해질 용액은 음(-)극에는 3.0%의 NaCl 용액을 채우고 양(+)극에 0.3 N의 NaOH 용액을 채워서 시험을 진행하였다.

염소 이온 침투 저항성 시험은 60±1 V의 직류를 안정적으로 공급한 상태에서 최소 30분 간격으로 6시간 동안 전류를 측정하고, 측정된 전류값을 식 (3) 과 같이 부분적분법을 이용하여 통과전하량을 계산한다. 시험중 온도는 20~25 °C를 유지해야 한다.

$$Q = 900(I_0 + 2I_{30} + 2I_{60} + \dots + 2I_{300} + 2I_{330} + 2I_{360}) \quad (3)$$

여기서, Q : 통과전하량, I<sub>0</sub> : 전압이 공급될 때 초기 전류값 (A), I<sub>t</sub> : 전압 공급

KS F 2711에는 통과전하량 2,000~4,000 C 범위를 보토의 염소이온 침투성을 갖는 것으로 정의하고 있으며, 100~1,000 C는 매우 낮음으로, 100 C 이하는 무시할 수준으로 제시하고

**Table 7** Chloride ion penetrability of antifouling coated concrete based on the charge passed

	OPC	G1	G2	G3	G4	G5	G6
Passed Charge (C)	2,976	10	5	7	9	-	-
Permeability	M	N	N	N	N	N	N

where, M: Moderate, N: Negligible

있다. 방오 코팅제 도포 전후의 콘크리트 염소 이온 침투 저항 시험 결과는 Table 7에 나타내었으며, OPC가 약 3,000 C의 전하량을 갖는데 비해 개발된 방오 코팅제를 도포한 시험변수의 전하통과량은 모두 10 C이하인 것을 확인할 수 있다. 방오 코팅제에 의한 염소 이온 침투 저항성이 크게 향상된 것을 확인할 수 있으며, 폐유리의 존재 유무에 관계없이 거의 동일한 성능을 발휘하였다.

### 4.2 탄산화저항성

방오코팅제에 의한 탄산화 저항성의 향상 정도를 평가하기 위하여 KS F 2584(콘크리트의 촉진 탄산화 시험방법)를 준용하여 탄산화 정도를 평가하였다. 시험체는 염소 이온 침투 시험체와 동일하게 제작하였으며, 공시체를 50 mm 두께로 절단한 후 절단면에 개발 셀룰로오스 방오 코팅제를 3회 도포하여 약 1 mm 두께가 되도록 하였다.

촉진 탄산화 시험은 온도 20±2 °C, 상대습도 60±5 %, 이산화탄소 5±0.2 %로 유지되는 챔버에서 콘크리트 시험체는 28 일 동안 노출시킨 후 탄산화 깊이를 평가하였다. 탄산화 깊이는 KS F 2596(콘크리트 탄산화 깊이 측정방법)에 따라 페놀 프탈레인 용액을 사용하여 측정하였으며, 깊이 측정 결과는 Table 8과 Fig. 7에 정리하였다. 방오 코팅제가 도포되지 않은 OPC 시험체의 탄산화 깊이는 평균 12.55 mm로 Hong et al.(2014)에서 보고하고 있는 콘크리트 강도 35 MPa 침투 깊이와 유사한 결과를 나타내었다. 이에 반하여 셀룰로오스 코팅제를 도포한 콘크리트 공시체의 탄산화 깊이는 G3변수에서 최소 0.12 mm이었으며, G5변수는 최대 1.5 mm로 측정되어 OPC 대비 1/10 수준의 탄산화만이 발생한 것으로 분석되었으며, 폐유리가 포함되지 않은 G2와 G3변수의 탄산화가 가장 작게 발생한 것으로 나타났다.

**Table 8** The depth of carbonation of concrete specimens coated with and without developed antifouling coating(unit : mm)

	OPC	G1	G2	G3	G4	G5	G6
1	13.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	10.58	0.00	0.00	0.00	0.00	2.23	2.23
3	10.58	2.06	0.00	0.00	0.00	2.69	0.97
4	9.23	2.88	0.00	0.00	2.27	1.72	0.00
5	12.34	0.00	1.83	0.00	2.27	2.66	1.24
6	12.77	1.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.92
7	11.24	0.00	0.00	1.22	0.00	1.10	0.00
8	12.96	0.00	0.00	0.00	0.00	1.30	1.10
9	14.58	0.00	0.00	0.00	0.00	3.45	0.00
10	17.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.10
Ave.	12.55	0.65	0.18	0.12	0.45	1.52	0.86

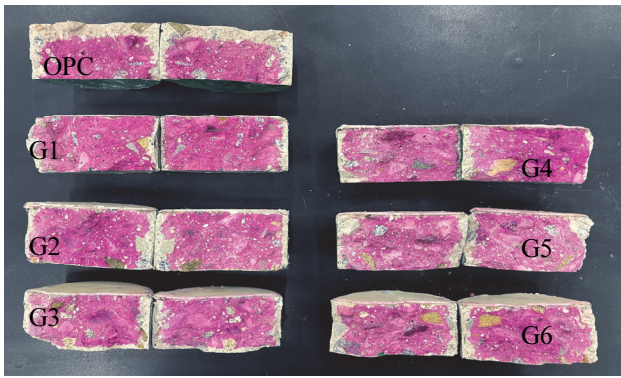


Fig. 7 Carbonation measurement on upper side of coated and uncoated concrete samples

### 4.3 동결융해저항성

동결융해 저항성을 측정하기 위해 KS F 2456(급속 동결 융해에 대한 콘크리트의 저항 시험방법)에 따라 수중 급속 동결 융해를 300회 반복 수행한 후 상대동탄성 계수를 KS F 2731(콘크리트 압축강도 추정을 위한 초음파 펄스 속도 시험방법)에 따라 측정하였다. 사용된 콘크리트 각주형 시험체(100×100×400 mm)는 염소이온 투과 및 탄산화 시험체와 같이 제작하였으며, 28일 표준 양생후 개발된 G3변수의 방오 코팅제를 약 1 mm 두께로 도포한 후 실험을 실시하였다. 동결온도의 변화는 1cycle마다 4 °C에서 -18 °C로 강하후 -18 °C에서 4 °C로 다시 상승하도록 하였으며, 각 사이클에서의 소요 시간은 2 시간 이상, 4시간 이하로 설정하였다. 각 사이클에서 시험체 중심부의 최고 및 최저 온도는 각각 4±2 °C 및 -18±2 °C의 범위 내로 유지될 수 있도록 센서를 통해 측정하였다.

동결융해시험은 염소이온침투저항성과 탄산화 저항성이 상대적으로 높은 페유리가 포함되지 않은 변수중 내마모성에 상대적으로 낮은 G3 변수에 대해 실시하였다. G3 동결융해 시험 결과 300 cycle 종료 시 OPC 콘크리트의 경우에는 상대 동탄성계수가 74.5 %로 감소하였으나, 코팅제를 도포한 G3 시편은 91.9 %로 확인되어 동결융해 저항성이 향상되는 것으로 나타났다.

## 5. 결론

콘크리트 표면의 소수성능과 자가세척기능을 확보하기 위하여 AKD(Alkyl Ketene Dimer)와 셀룰로오스 나노섬유(Cellulose Nanofiber, CNF), 그리고 페유리와 Bisphenol A diglycidyl ether(BADGE)를 혼합하여 코팅제를 개발하였다.

개발된 코팅제는 AKD 10%(±5%), CNF 10%, BADGE 70%, 증류수와 페유리가 각각 10%(±5%), 5% 정도로 배합하였으며, 접착각 측면에서는 페유리가 함유된 경우가 효과적

이었으나, 표면 마모도 등의 저항 성능의 경우에는 페유리가 혼입되지 않은 경우가 저항성이 높은 것으로 분석되었다.

개발된 코팅제를 콘크리트 표면에 도포한 결과 모든 배합조건에서 평균 130°이상의 접촉각을 갖는 것으로 분석되어 충분한 소수성능을 확보하고 있었으며, 15° 기울기에서도 물방울이 흡수되지 않고 튕겨나감으로서 자가세척기능을 갖는 것으로 나타났다. 또한 BADGE를 혼입함으로써 모재와의 접착강도가 증가하여 페유리가 혼입되지 않은 경우와 혼입된 경우의 마모율이 최대 약 0.03과 0.09 %로서 콘크리트 표면임을 고려하면 일정수준의 내마모성을 확보한 것으로 판단된다.

코팅제가 도포된 콘크리트의 내구성능을 평가하기 위하여 염소이온투과, 탄산화, 동결융해저항성 등에 대한 시험을 실시하였으며, 모든 시험에서 보통콘크리트와 비교하여 우수한 저항성능을 확보한 것을 확인하였다.

개발된 코팅제의 경우 실험실 조건에서 충분한 내구성과 효과가 있는 것으로 분석되었으나, 아직 해양환경에서의 장기내구성과 자외선 등에 대한 영향, 그리고 도포면의 손상받지 추가적인 손상과정 등에 대한 연구는 부족한 상태이기 때문에 이에 대한 추가연구가 필요한 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 한국연구재단 이공분야기초연구사업(NRF-2018R1D1A1B07049278)의 지원에 수행되었습니다.

## References

- Almeida, E., Diamantino, T. C., and Sousa, O. (2007), Marine paints: the particular case of antifouling paints, *Progress in Organic Coating*, 59(1), 2-20.
- Atta, A. M., Ahmed, M. A., El-Saeed, A. M., Abo-Elenien, O. M., and El-Sockary, M. A. (2020), Hybrid ZrO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> epoxy nanocomposites as organic coatings for steel, *Coatings*, 10(10), 997.
- Bae, J. W., Park, G. S., Ru, M. L., and Park, G. H. (2019), Antifouling effect of an ultrasonic system operating at different frequencies, *Journal of the Korean Society of Marine Environment & Safety*, 25(5), 609-616 (in Korean).
- Chen, H., Yang, J., Hu, Z., Zheng, B., Sun, J., Wo, Q., and Zhu, R. (2019), Effects of AKD sizing on the morphology and pore distribution properties of OCC fibers, *Journal of Nanomaterials*, 2019, 1-6.
- Chindaprasirt, P., and Rattanasak, U. (2020), Fabrication of self-cleaning fly ash/polytetrafluoroethylene material for cement mortar spray-coating, *Journal of Cleaner Production*, 264, 121748.
- Cho, S. H., Ryu, S. N., Hwang, W. B., and Yoon, B. S. (2013), Anti-fouling property of hydrophobic surfaces in sea water, *Journal of the Korean Society for Marine Environment and Energy*, 16(2), 82-87 (in Korean).

7. Cho, S. W., Hwang, S. Y., Park, J. Y., and Oh, D. S. (2021), Nanocellulose and nanochitin-based all-organic biopolymer composites, *Polymer Science and Technology*, 32(1), 15-20 (in Korean).
8. Esmaili, A. R., Mir, N., and Mohammadi, R. (2020), A facile, fast, and low-cost method for fabrication of micro/nano-textured superhydrophobic surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 573, 317-327.
9. Flores-Vivian, I., Hejazi, V., Kozhukhova, M. I., Nosonovsky, M., and Sobolev, K. (2013), Self-assembling particle-siloxane coatings for superhydrophobic concrete, *ACS Applied materials & Interfaces*, 5(24), 13284-13294.
10. Goo, S. I., Park, H. J., Yook, S. Y., Park, S. Y., and Youn, H. J. (2018), Preparation of hydrophobized cellulose nanofibril film with high strength using AKD, *Journal of Korea TAPPI*, 50(6), 34-41 (in Korean).
11. Hong, S. K., and Lee, K. Y. (2013), Superhydrophobic nano patterning techniques for enhanced performance of naval underwater vessels, *Journal of Ocean Engineering and Technology*, 27(2), 114-120 (in Korean).
12. Isogai, A. (2013), Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials, *Journal of Wood Science*, 59(6), 449-459.
13. Jang, N. S., Kim, T. K., and Oh, H. S. (2021), A Basic Study on the Marine Anti-Fouling Coating Using Cellulose Nanofiber, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, 9(4), 469-477.
14. Khalil, H. A., Bhat, A. H., and Yusra, A. I. (2012), Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review, *Carbohydrate Polymers*, 87(2), 963-979.
15. Kim, S. H., Lee, J. Y., Jo, H. M., and Lee, Y. H. (2020), Study on the multilayer barrier coating using cellulose nanofibrils and internal sizing agent, *Journal of Korea TAPPI*, 52(6), 47-55 (in Korean).
16. Kim, Y., and Oh, H. (2021a), Microstructure Analysis of Cement Composite containing PMHS Emulsion to Improve Hydrophobic, *Journal of the Korea institute for structural maintenance and inspection*, 25(1), 25-32. (in Korean).
17. Kim, Y., and Oh, H. (2021b), Microstructure and Strength Characteristic of Hydrophobic Cement Mortar with Silan Admixture, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, 9(2), 127-134.
18. Kumar, S., Chauhan, V. S., and Chakrabarti, S. K. (2016), Separation and analysis techniques for bound and unbound alkyl ketene dimer(AKD) in paper: a review, *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1636-S1642.
19. Lee, M. S., and Park, W. H. (2009), Self-cleaning and Super water repellent processing, *Fiber Technology and Industry*, 13(3), 159-165.
20. Nishimoto, S., and Bhushan, B. (2013), Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity, *Rsc Advances*, 3(3), 671-690.
20. Oh, H. (2018), A study on the fundamental mechanical properties of hydrophobic cementitious mortar using silane admixtures, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, 6(2), 79-86.
21. Wang, S., Li, Y., Fei, X., Sun, M., Zhang, C., Li, Y., Yang, Q., and Hong, X. (2011), Preparation of a durable superhydrophobic membrane by electrospinning poly (vinylidene fluoride)(PVDF) mixed with epoxy-siloxane modified SiO<sub>2</sub> nanoparticles: A possible route to superhydrophobic surfaces with low water sliding angle and high water contact angle, *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(2), 380-388.
22. Wahby, M. H., Atta, A. M., Moustafa, Y. M., Ezzat, A. O., and Hashem, A. I. (2021), Curing of functionalized superhydrophobic inorganic/epoxy nanocomposite and application as coatings for steel, *Coatings*, 11(1), 83.
23. Hong, K. N., Ji, S. Y., Park, J. K., Jung, K. S., and Han, S. H. (2014), Mechanical Properties and Carbonation Resistance of Water-Soluble Sulfur Concrete, *Journal of the Korean Society of Safety*, 29(4), 103-109.

Received : 05/16/2023

Revised : 06/15/2023

Accepted : 08/18/2023

---

**요 지** : 해양 및 수리구조물은 수분침투뿐만 아니라 해양생물의 부착 등에 의해서도 내구손상이 발생하게 된다. 따라서 본 연구에서는 해양 콘크리트 등을 위해 자가세척기능을 갖는 방오 코팅제를 개발하고자 하였다. AKD와 셀룰로오스 나노섬유 및 BADGE를 혼합한 방오코팅제를 접촉각 140°내외의 소수성과 기울임각 15°에서 충분한 방오성능 확보한 것으로 확인하였다. 표면의 내마모성 시험에서는 최대 0.015g의 손실만이 발생하는 것으로 나타났다. 내구성 실험에서도 염소이온투과시험결과 코팅제가 도포된 변수에서는 염소이온의 투가가 거의 발생하지 않았으며, 탄산화와 동결융해 손상 또한 역시 거의 발생하지 않아 콘크리트의 내구성 확보에서도 효과가 있는 것으로 분석되었다.

**핵심용어** : 방오성능, 콘크리트, 내구성, 소수성, 자가세척

---