

감성물질의 마이크로캡슐화에 의한 감성기능 섬유 개발(II)

- 감광변색 기능섬유 -

김문식*, 최지욱, 박선주**, 박수민

*한국건설연구원

** (주)창신섬유 개발부

부산대학교 섬유공학과

1. 서론

마이크로캡슐은 직경 50nm~2mm 크기의 벽재인 polymer matrix와 심물질인 목적물질로 이루어진 입자이다. 마이크로캡슐은 심물질을 외부 환경으로 부터 보호하는 기능과 심물질을 외부로 방출하는 기능을 가지고 있기 때문에 여러 분야에서 널리 이용되고 있다. 섬유공업에 있어서 마이크로캡슐의 응용은 색의 변화를 즐기는 소재로서 감광변색소재, 감온변색소재 등이 있고, 향기에 관한 소재로 소취 소재, 산림욕 소재, 부향소재 등이 있다.

본 연구에서는 감광 변색 특성을 가진 특성을 가진 spiroxazine 유도체를 합성하고, 요소-formalin 수지를 이용하여 in situ중합법에 의하여 색소 마이크로캡슐을 제조하였다. 제조한 마이크로캡슐을 섬유에 처리하여 감광변색 기능 섬유의 제조에 관하여 검토하였다.

2. 실험

2-1 감광 색소의 제조

1-nitroso- β -naphthol은 전보와 같은 방법으로 합성하여 사용하였다. 감광변색색소인 spiroxazine은 1-nitroso- β -naphthol을 trichloroethylene에 용해시킨 후에 indolin을 첨가하였다. 온도를 65℃로 승온하여 30분간 반응시킨 후에 Fischer's base를 첨가하고 같은 온도를 유지하면서 3시간 교반하였다. 반응이 끝난 후에 rotary evaporator로 용매를 제거하고, 에탄올로 재결정화 한 후에 여과하였다. 얻어진 색소를 ethylacetate로 재결정화 하고, 활성탄 처리를 행하여 순수한 Blue 색소를 합성하였다.

2-2. Microcapsule의 제조

Microcapsule은 urea(1mol)를 formalin(3mol)에 용해하여 70°C에서 1시간 반응시켜 urea-formaldehyde prepolymer를 제조하였다. 제조한 prepolymer solution을 trimethanolamine을 이용하여 pH를 9로 조정 한 후에 6000rpm으로 교반하면서 식용유에 용해한 감광색소를 첨가하고, 원하는 액적으로 될 때까지 교반하였다. 교반을 계속하면서 citric acid로 pH를 4로 조정하고, 40~50°C에서 생성된 microcapsule이 경화될 때 까지 반응시킨다. 반응 종료 후 미반응 formalin을 제거하기 위하여 물로 충분히 수세하고, 과량의 물에 2~3일간 방치한 후에 여과하여 polyurea계 microcapsule을 제조하였다.

2-3. 섬유복합화 가공

면섬유의 표면을 4급 암모늄 화합물을 이용하여 카치온성으로 표면 개질을 행한 후 제조한 microcapsule 5%(o.w.f.), 바인더 5%(o.w.f.), 액비 1 : 20으로 실온에서 10분간 침지후에 70°C에서 20분간 처리후 수세 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 감광변색색소의 제조와 물성

감광 변색 색소의 구조를 분석하기 위하여 NMR, IR, DSC, Mass 등을 이용하였고, 제조된 색소의 융점은 254°C로 나타났다. 그림 1에는 색소의 UV/Vis spectra이다. 발색전에는 233nm에서, 발색후에는 586nm에서 최대 흡수 파장이 나타났다.

3-2 마이크로캡슐의 제조와 물성

제조된 prepolymer의 IR spectra를 그림 2에 나타내었다. 1640cm⁻¹에서 -NH-CO-NH-C-dialkylurea의 -C=O 신축진동이, 2967cm⁻¹에서 CH stretching이 나타나고, 1554cm⁻¹에서 -NH-CO-의 병각 진동이 나타나는 것으로 보아 urea와 포르말린의 중합을 확인하였다.

그림 3에는 교반속도 6000rpm 으로 제조한 microcapsule의 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 나타난 것과 같이 구형이고, 표면이 균일한 microcapsule이 제조되었다. 그림 4에는 제조된 microcapsule의 image analyzer로 분석한 직경 분포를 나타내었다. 직경은 0 ~ 5μm 범위에 전체의 95% 이상이 분포하고 있고, 평균직경은 2.94μm로 나타났다. Microcapsule은

크기가 작고 분포 상태가 균일할수록 섬유에의 부착 상태가 좋고, 세탁에 대한 내구성도 증가하므로, 제조된 microcapsule은 섬유상에 응용하는 경우에 이전까지 제조된 microcapsule에 비하여 향상된 내구성을 가질 것으로 예측된다. 또 SEM에서 보이는 것 같이 건조시에는 서로 회합되는 형태를 가지지만, 섬유에 복합가공을 할 경우에는 회합의 형태는 내구성을 저하시키므로 제조된 microcapsule은 여러번 수세하여 포르말린을 제거한 후에 수상에 보관하는 것이 효과적이다.

그림 5에는 제조된 마이크로캡슐의 TG, DSC thermogram을 나타내었다. TG 그래프에서 247 ~ 356°C까지 약 18% 정도의 중량이 감소하였고 이것은 247°C에서의 색소의 용해와 벽재의 분자 운동이 활발해지면서부터 용매로 사용한 식용유의 휘발과 분해에 관련된 것으로 보여지고 356 ~ 442°C 부근에서의 중량 감소는 색소와 벽재의 탄화에 의한 것으로 생각된다. DSC 그래프에서는 251°C에서 흡열 peak가 나타나고, 이 온도 부근에서 캡슐의 중량이 감소하기 시작하는 것으로 보아 캡슐의 용점으로 생각된다. 419°C 부근의 polyurea의 탄화점으로 보이는 흡열 peak가 보여진다. 이것으로 보아 이러한 방법으로 제조한 마이크로캡슐은 약 70% 정도의 심물질을 포함하고 있는 것으로 여겨진다.

3-3. 섬유복합화 가공

그림 6에는 제조된 감광색소 microcapsule을 면섬유에 복합 가공을 행한 경우의 SEM 사진을 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 카치온화에 의하여 캡슐의 부착성은 향상되었으며 내구성도 증가하였다.

4. 결론

면섬유에 광변색 기능을 부여하기 위하여 1-nitroso- β -naphthol과 indolin을 이용하여 감광 변색 색소(Blue)를 합성하였다. 이 색소를 polyurea를 벽재로서 in situ중합법을 이용하여 microcapsule로 제조하였다. 면직물을 카치온화제로 표면처리를 행하고 감광 변색색소 microcapsule을 이용하여 복합염색가공을 행하여 광변색성 섬유를 제조하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

합성된 감광 변색색소(Blue)의 용점은 254°C였다. 색소의 UV/Vis spectra는 발색전에는 233nm에서, 발색후에는 586nm에서 최대 흡수 파장이 나타났다. 제조된 마이크로캡슐의 평균 직경은 2.94 μ m였다. 카치온화제 처리후 microcapsule을 복합 가공을 행했을 때 UV 조사에 의한 발색과 소색의 차가 분명한 감광 섬유를 얻을 수 있었다.

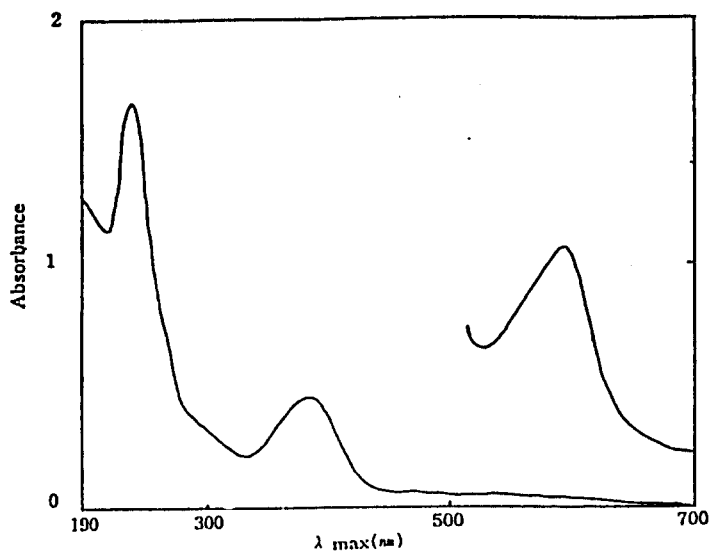


Fig.1 UV/Vis Absorption spectra of photochromic dye(Blue) in CH_2Cl_2 solution
 (A) before irradiating UV light
 (B) after irradiating UV light

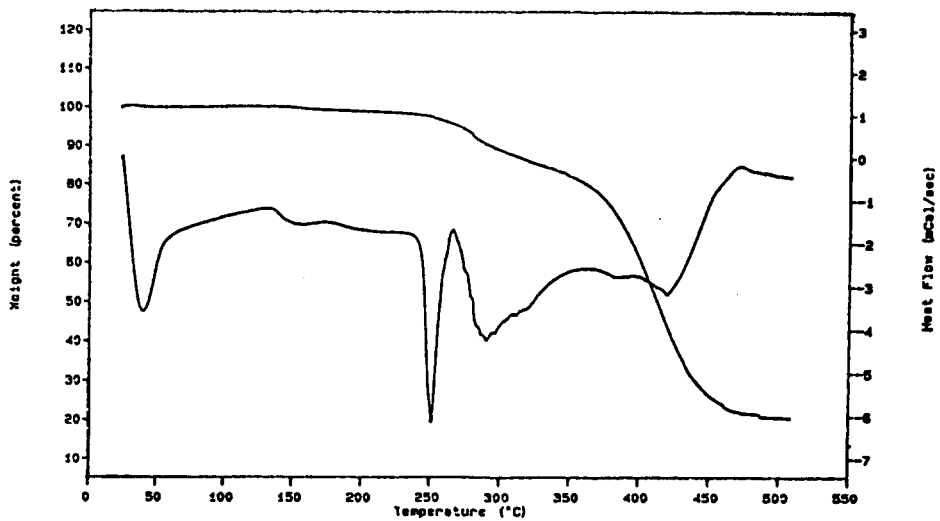


Fig.2 IR spectra of the prepared prepolymer

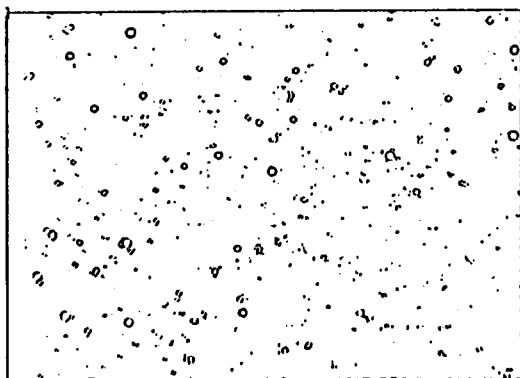


Fig.3 Optical photograph of the prepared urea microcapsules

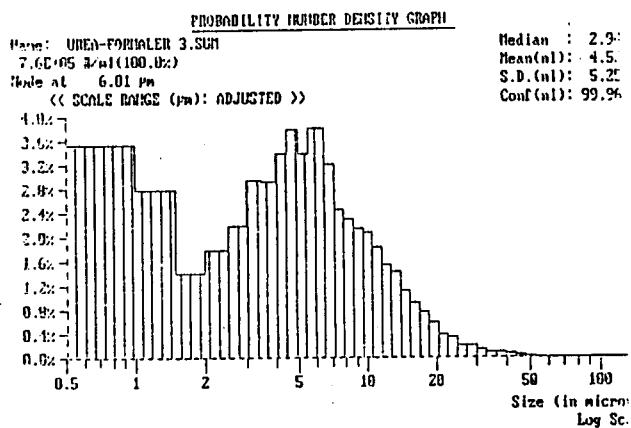


Fig.4 Particle size distribution of urea microcapsules

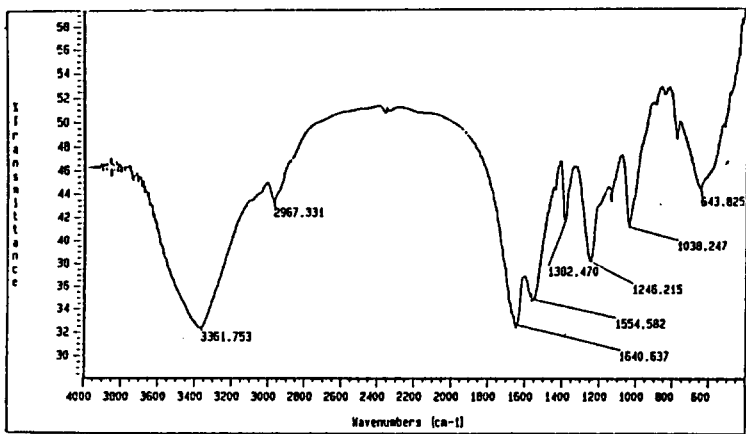


Fig.5 DSC & TGA thermogram of urea microcapsule