

기능성 섬유 가공제의 마이크로캡슐화(1)

김준호, 이용환, 윤지영
영남대학교 공과대학 섬유학부

1. 서론

일반적으로 가공약제는 생산 단계에서 처리한 직후에는 그 기능을 충분히 발휘하지만 시간이 지남에 따라 그 기능이 약해지게 된다. 따라서 기대되는 수준의 효과를 내기 위해서는 가공 단계에서 많은 양의 약제를 처리해야 한다. 뿐만 아니라 소비자가 제품을 구입 한 후 원하는 만큼 가공의 정도를 조절하고 싶어도 이미 기능이 정해진 제품의 기능을 조절할 수 없다. 기능성 약제의 마이크로캡슐화는 이러한 점들을 보완하여 제품의 부가가치를 높이는데 유용하게 사용될 수 있는 기술로서 의약학, 농업, 화학공업, 식품 가공, 화장품 등에 많이 등에 응용되고 있는 마이크로캡슐은 섬유산업에서는 90년대에 들어서면서 방향, 방충 등의 기능성 부여와 감온변색 기능을 가진 섬유개발 등에 이용되고 있다.¹⁾ 마이크로캡슐이란 직경이 50nm~2mm사이인 벽재의 폴리머 매트릭스와 심물질인 활성물질로 이루어진 입자이다.²⁾ 벽재는 심물질의 외부로의 유출 속도를 조절할 뿐만 아니라 외부로부터 심물질을 보호하며 마이크로캡슐 자체가 가지는 고분자 재료로서의 성질을 나타냄으로써 심물질이 가지고 있는 기능 이외의 특성을 나타내게 한다.³⁾ 실제로 적용되는 마이크로캡슐의 기능은 심물질의 방출에 대한 특성으로 심물질은 종류에 따라 압력, 온도, 시간, 특정 용매 등에 의해 방출되는 양이 조절된다. 압력에 의해 심물질의 방출이 조절되는 경우는 감압 복사지, 압력 측정지, 감압 접착제, 액정 재료 등이 있고 온도에 의해서 방출되는 감온 변색포, 시간이 방출에 영향을 미치는 지속성의약품, 농약 등이 있으며 이 외에도 인공 신장, 인공세포 등에도 적용된다.¹⁾

마이크로캡슐을 만드는 방법에는 여러 가지가 있다. 화학적 방법으로 계면중합법^{4) 6)}, In situ 중합법, 액중 경화피복법⁷⁾, 코아서베이션법⁸⁾ 등이 있으며 물리적인 방법에는 스프레이 건조법⁹⁾, 판코팅법⁷⁾ 등이 지금까지 개발되어 왔다. 이 연구에서는 섬유에 복합적 기능성 부여를 위한 방법을 개발하기 위하여 두 가지 단량체의 빠른 계면 축합 반응을 이용하는 계면중합법으로 벽재를 형성하고, 심물질로 기능성 가공제를 투입한 마이크로캡슐을 제조하여, 벽재의 종류와 마이크로캡슐 제조 조건이 벽재의 특성, 입자의 크기, 심물질의 양 등에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2. 1 마이크로캡슐의 제조

분산질이 될 수용성 단량체인 1,6-hexamethylene diamine 과 Na_2CO_3 을 섞어 녹인 다음 증류수와 심물질을 넣어 diamine수용액을 만들고 분산매가 될 유기상은 chloroform 과 cyclohexane 을 1:4의 비율로 섞어 만들었으며, 소량의 비이온 계면활성제를 넣고 분

산질과 분산매를 섞었다. 이것을 고속분산기를 이용해 500, 1000, 2000, 3000RPM에서 20분간 교반시켜 4가지의 W/O emulsion을 만들었다.

Cyclohexane 에 sebacoyl chloride 를 녹이고 여기에 미리 만들어둔 W/O emulsion을 교반시키면서 서서히 부어주면 emulsion내의 1,6-hexamethylene diamine 과 sebacoyl chloride간에 계면중축합이 일어나 poly(hexamethylene sebacamide)(nylon 6.10) 마이크로캡슐이 된다. 이 때 유용성 단량체로 terephthaloyl chloride 를 쓰면 nylon 6T 마이크로캡슐이 되며 succinyl chloride 를 쓰면 nylon 6.4 마이크로캡슐이 얻어진다. 반응이 완료되면 마이크로캡슐을 여과하고 세척하여 적정량의 물에 분산시켜 슬러리상태로 만들어 보관하였다.

2. 2 벽재에 대한 FT-IR 분석

마이크로캡슐의 벽재의 화학적 구조의 확인을 위하여 KBr pellet으로 FT-IR (Shimadzu FTIR-8501) 분석을 행하였다.

2. 3 열적 특성 분석

세 종류의 벽재의 열적 특성의 조사를 위하여 시차주사열량계(TA DSC 2010), 열중량 분석계(TA TGA 2050)를 사용하여 온도에 따른 열량 변화와 중량의 변화를 조사했다.

2. 4 입도분포의 분석 및 외형 관찰

제조된 마이크로캡슐의 입도 분포를 알아보기 위하여 입도분석기(Malvern Mastersizer)를 사용하여 측정하였으며, 외형을 조사하기 위하여 마이크로캡슐을 폴리에스테르 직물에 부착시켜 주사전자현미경(Hitachi S4100)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 제조한 마이크로캡슐 중 Poly(hexamethylene succinamide)(nylon 6.4) 마이크로캡슐의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 스펙트럼과 nylon 6.10 및 6T 마이크로캡슐의 스펙트럼에서 모두 아미드결합들의 특성피크들을 확인할 수 있었다.

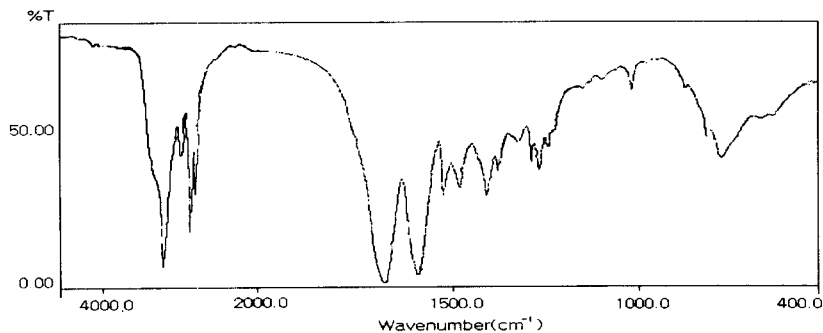


Fig. 1. IR spectrum of wall material of nylon 6.4 microcapsule.

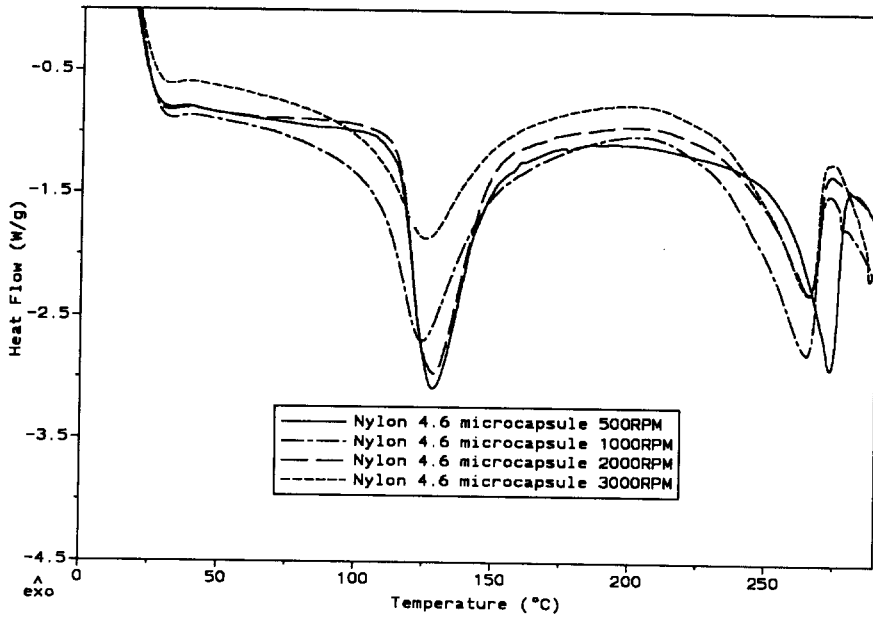


Fig. 2. DSC thermograms of nylon 6.4 microcapsules.

유화액의 분산 속도를 달리하여 제조한 nylon 6.4 마이크로캡슐에 대한 시차주사열량 분석 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 120°C 근처에서 심물질 방출에 따른 흡열 피크를 확인할 수 있고 260~270°C에서 벽재인 Poly(hexamethylene succinamide)의 용융 피크를 볼 수 있다.

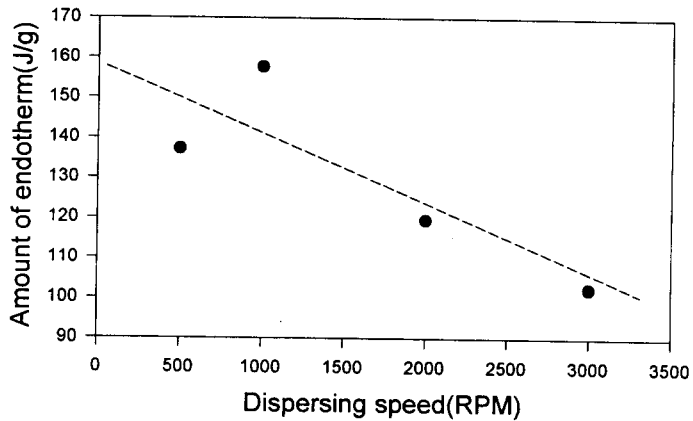


Fig. 3. The relationship between endotherm of core release and dispersing speed of nylon 6.4 microcapsule.

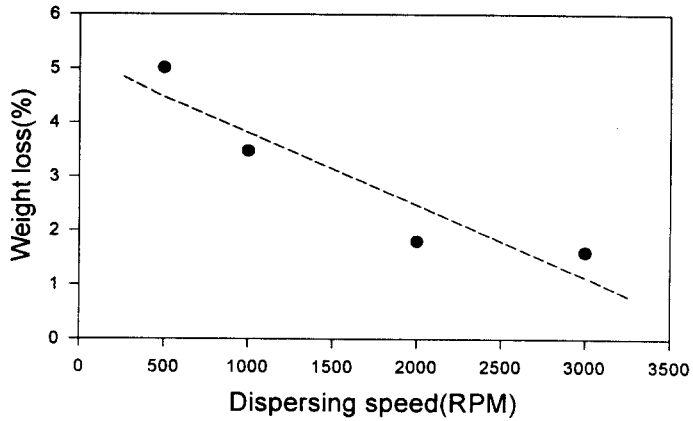


Fig. 4. The plot of weight loss with dispersing speed of nylon 6.4 microcapsule.

Fig. 3은 nylon 6.4 마이크로캡슐을 시차주사열량계로 측정하여 얻어진 흡열량의 변화를 유화액의 분산속도에 따라 플롯한 것이고 Fig. 4는 심물질 방출에 의한 중량손실을 열중량분석계로 측정하여 분산속도에 따라 플롯한 것이다. 이 그림에서 보면, 유화액 제조시 교반속도가 빠를수록 심물질 방출에 따른 흡열량이 감소함을 알 수 있다. 이것은 교반속도의 증가에 따라 마이크로캡슐 내부에 들어가는 심물질의 양이 작아짐을 의미하는 것으로 열중량분석에서의 중량 손실율의 변화에서도 비슷한 경향을 확인할 수 있었으며, 다소 차이는 있으나, nylon 6.4외의 폴리아미드들도 유사한 결과를 보였다.

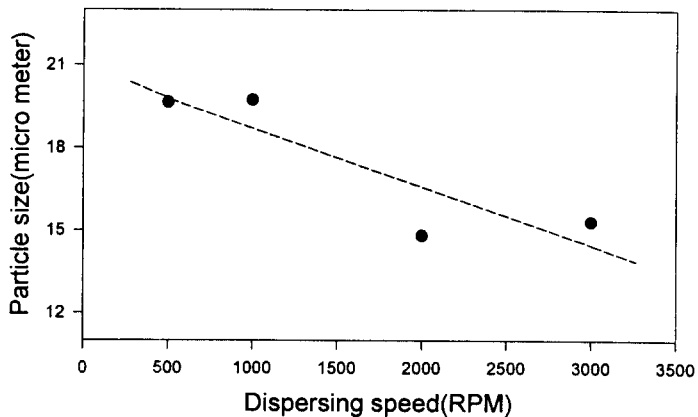


Fig. 5. The relationship between particle size of nylon 6T microcapsule and dispersing speed.

입도분석기로 측정된 마이크로캡슐의 부피평균입도의 변화(Fig. 5)는 교반속도에 의하여 그다지 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타남으로써 유화액 제조시의 교반속도는 상대적으로 벽재량에 비하여 심물질함유량의 감소를 야기하는 것으로 판단된다. Fig. 5의 부피평균입도는 실제 1차 입자의 크기 보다는 응집 입자의 크기를 반영한 것으로 보이지만 전체로서의 경향은 비교할 만 하다고 본다.

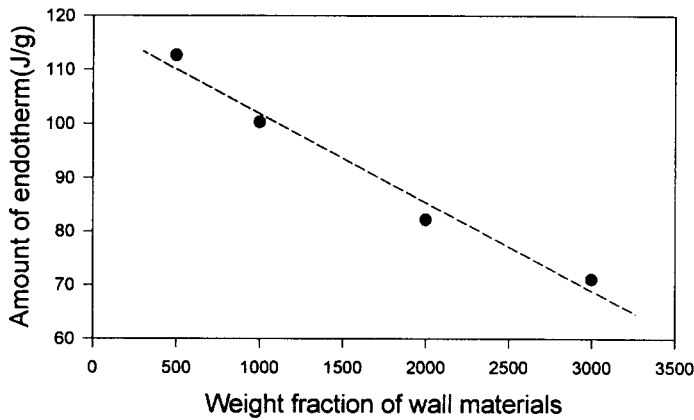


Fig. 6. The relationship between endotherm of core release and weight fraction of wall materials in nylon 6.4 microcapsule.

심물질 방출에 따른 시차주사열량분석에 있어 흡열량의 변화가 실제 심물질 함량의 크기를 비례적으로 반영하는지를 확인하기 위하여 심물질과 벽재의 투입 비를 달리하여 제조한 마이크로캡슐의 흡열량을 분석한 결과, Fig. 6에서 보는 바와 같이 흡열량과 심물질 함량 간에는 매우 뚜렷한 직선적 비례관계가 성립함을 알 수 있었다. 따라서, 시차

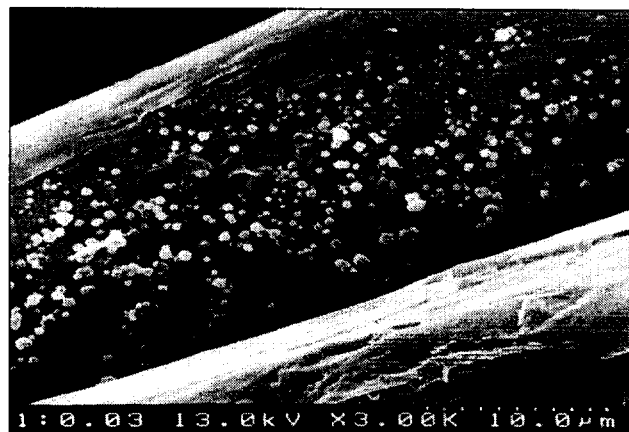


Fig. 7. Photograph of nylon 6.4 microcapsule.

주사열량분석의 흡열량에 의한 심물질 함량의 평가는 상당한 신뢰도를 가진 방법임을 확인 할 수 있었다.

Fig. 7은 교반속도 2000RPM으로 제조한 nylon 6.4 마이크로캡슐을 주사전자현미경을 사용하여 3000배로 확대하여 관찰한 사진으로 마이크로캡슐의 크기는 0.1~1 μ m 전후임을 알 수 있다. 또, 마이크로캡슐의 외형은 대체로 불규칙한 구형임을 확인할 수 있었다.

4. 결론

단량체를 달리하여 계면중합법으로 세가지 종류의 폴리아미드 마이크로캡슐을 임의의 입도로 제조할 수 있었으며, 마이크로캡슐의 입자의 크기는 유화액 제조시의 교반 속도와 투입한 심물질과 벽재량의 비의 조절로 제어할 수 있었다. 심물질 함량을 평가하는 간편한 방법으로써 시차주사열량분석법과 열중량분석법이 이용될 수 있었으며, 특히 시차주사열량분석법에 의한 심물질 방출의 흡열량 분석은 실제 심물질 함량의 변화를 잘 반영하는 방법임을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- 1) 임용진, *섬유기술진흥지*, **6(11)**, 9 (1992).
- 2) M. S. Kim, et al. *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, **8(1)**, 73 (1996).
- 3) G. Y. Choi, et al. *Polymer(Korea)*, **14(4)**, 392 (1990).
- 4) D. Poncelet, *J. Membrane Sci.*, **50**, 249 (1990).
- 5) 小石眞純, "マイクロカプセル", 三共出版株式會社, p.34, 1977.
- 6) C. C. Park, et al. *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, **7(3)**, 227 (1995).
- 7) Patrick B. Deasy, "Microencapsulation and Related Drug Processes", Marcel Dekker, Inc., NewYork, p.2, 1984.
- 8) 小野, *加工技術*, **31(1)**, 76 (1996).
- 9) Simon Benita (ed.), "Microencapsulation", Marcel Dekker, Inc., NewYork, p.2, 1996.