

In-situ 중합법에 의한 마이크로캡슐의 제조 및 특성분석

백남중, 박연흠, 김영준

성균관대학교 섬유공학과

Preparation and characterization of melamine resin microcapsules by in-situ polymerization.

Nam Joong Baek, Yun Heum Park and Young Jun Kim

Department of Textile Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

1. 서 론

기능성 섬유는 원하는 기능을 발휘할 수 있는 기능성 물질을 섬유 또는 직물상에 물리적 혹은 화학적으로 처리함으로써 제조할 수 있다. 그러나 이러한 기능성 물질들이 물리적 혹은 화학적으로 불안정하거나 섬유에 대한 친화력이 약할 경우에는 기능성 물질들의 내구성이 저하되는 문제점이 발생한다. 이러한 문제점을 마이크로캡슐을 이용한 가공기술로 극복하려는 노력이 있었다. 이 방법은 마이크로캡슐이라는 매우 작은 용기내에 원하는 기능성 물질을 넣고 이 마이크로캡슐을 섬유 또는 직물상에 부착시킴으로써 앞서의 내구성 저하 문제를 개선하고자 하는 시도이다.

마이크로캡슐이란 일반적으로 직경이 수 μm 에서 수백 μm 크기의 고분자로 된 용기에 심물질을 넣어 놓은 것을 의미하나 입자크기를 강조하기 위하여 나노미터 크기의 캡슐을 나노캡슐이라고 언급하기도 한다. 마이크로캡슐의 기능은 심물질을 외부환경으로부터 보호, 저장하는 기능 및 심물질의 방출시기와 속도를 조절하는 것이다.

마이크로캡슐의 제조방법은 매우 다양하다. 일반적으로 크게 화학반응을 이용하는 화학적 방법, 물리 화학적 변화를 이용하는 물리화학적 방법 그리고 물리적 또는 기계적 조작을 주로 이용하는 물리적 기계적 방법으로 분류할 수 있다. 이 중에서 화학적 방법중의 하나인 In-situ 중합법은 심물질의 내부 또는 외부로부터 어느 한쪽에서 반응물질(단량체, 전구체, 촉매 등)을 공급해서 심물질 주변에 고분자막을 형성시켜 마이크로 캡슐을 제조하는 방법이며 서로 상용성이 없는 두상의 한쪽에만 반응물질을 공급하는 점에서 계면중합법과는 구별되어 진다.

본 연구에서는 열적성질이 우수하고 각종 유기용제에 대한 저항성이 뛰어나며 무독성인 멜라민 수지를 벽물질로하고 박하유를 심물질로하는 기능성 마이크로캡슐의 제조에 관한 연구를 수행 하고자 한다. 즉 유화제의 종류, 보호콜로이드의 영향, 유화제의 농도, 교반속도, 교반시간 등을 변화시켜 적절한 입자크기와 분포를 갖는 우수한 고분자 마이크로캡슐을 얻기 위한 최적의 제조조건을 찾고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

단량체인 melamine과 formaldehyde(37 %수용액)는 1급시약(Aldrich Co.)을 그대로 사용하였다. 촉매로 sodium carbonate와 acetic acid도 1급시약 그대로 정제하지 않고 사용하였고 유화제는 Cytel사에서 제공받은 음이온계면활성제인 MA80-1과 (주)일칠화학에서 제공받은 Tween 20, Sigma사의 sodium lauryl sulfate(SLS)를 사용하였다. 보호콜로이드로는 Yakuri Pure Chemicals사의 poly(vinyl alcohol) (중합도 1500)을 사용하였고 심물질로는 (주)보락에서 판매하는 박하유를 사용하였다.

2.2. 마이크로캡슐의 제조

melamine 12.612 g (0.1 mol)과 37 % formaldehyde 수용액 24.348 g(0.3 mol)을 100 ml 증류수에 혼합한 후 1 % Na_2CO_3 수용액으로 pH 8.5~9 정도로 조절하여 70 °C에서 1시간 동안 교반하여 전구체를 제조하였다.

유화제가 포함된 수용액에 일정량의 향오일을 넣은 후 고속으로 교반하여 O/W 에멀전을 제조하였다. 제조된 에멀전을 수용액상태의 전구체에 부가한 후 제조된 oil droplet의 응집을 방지하기 위하여 poly(vinyl alcohol) 수용액을 보호 콜로이드로 첨가하고 이 용액에 acetic acid 5 ml를 넣어 pH 4~5 상태에서 50 °C에서 1시간 동안 일정한 속도로 교반하여 마이크로캡슐을 제조하였다.

2.3. 마이크로캡슐의 특성분석

적외선 분광기(Perkin Elmer System 2000)를 이용하여 벽물질로 사용된 멜라민 수지의 합성여부를 KBr법을 이용하여 확인하였고 마이크로캡슐의 심물질 함유여부를 확인하기 위하여 먼저 심물질로 사용된 순수한 박하유를 적외선 분광분석한 후 벽물질로 사용된 멜라민수지를 KBr법으로 분석하였고 마지막으로 제조된 마이크로캡슐을 상온에서 건조하여 KBr법을 이용하여 적외선 분광분석을 실시하였다. 적외선분광분석에 이용된 마이크로캡슐은 마이크로 캡슐 주위에 잔존해 있을 가능성이 있는 박하유를 제거하기 위해 물과 에탄올로 여러번 세척하였다. 제조조건 변화에 따른 마이크로캡슐의 평균입자크기의 변화와 모폴로지를 측정하기 위하여 입도분석기와 주사전자현미경(PHILIPS XL-30 ESEM)을 이용하여 입자의 크기와 분포, 마이크로캡슐의 모폴로지를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마이크로캡슐의 적외선 분광분석

제조된 마이크로캡슐이 심물질로 사용된 박하유를 제대로 함유하고 있는지를 확인하기 위하여 적외선 분광분석을 실시하였다. Fig. 1은 심물질로 사용된 박하유 (a), 벽물질로 사용된 멜라민수지 (b) 및 유화제(MA80-1) 1 % 농도에서 5000 rpm의 교반 속도로 제조한 마이크로캡슐 (c)의 적외선 흡수스펙트럼이다.

Fig. 1. (a)를 보면 박하유의 주성분인 menthol, menthone의 특성 피크가 나타남을 알 수 있다. 3400 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} 에서 menthol의 OH 피크, 2920 cm^{-1} , 1454 cm^{-1} , 1373 cm^{-1} 부근에서 $-\text{CH}_3$ 에 의한 피크, 1700 cm^{-1} 부근에서 menthone의 C=O 피크가 관찰된다. 벽물질로 사용된 멜라민수지의 스펙트럼 (b)의 경우 3370 cm^{-1} 부근의 O-H 신축 진동과 2950 cm^{-1} 부근의 C-H 신축진동 1500 cm^{-1} 부근의 N-H 굽힘진동 그리고 1340 cm^{-1} 부근의 C-N 흡수대와 1160 cm^{-1} 부근의 C-O 신축진동 피크가 나타나는 것으로 보아 벽물질로 사용된 멜라민 수지가 제대로 합성되었음을 알 수 있다. 마지막으로 박하유를 함유한 마이크로캡슐의 스펙트럼 (c)의 경우 벽물질인 멜라민 수지의 특성 피크가 모두 나타나고 심물질인 박하유의 특성피크인 2950 cm^{-1} 부근의 $-\text{CH}_3$, 1700 cm^{-1} 부근의 C=O 피크가 동시에 나타나는 것으로 보아 마이크로캡슐이 박하유를 함유하고 있음을 알 수 있다.

3.2. 제조조건이 마이크로캡슐의 입자크기 및 분포에 미치는 영향

유화제 종류에 따른 마이크로캡슐의 변화를 관찰하기 위하여 음이온계면활성제인 MA80-1과 SLS 그리고 비이온계면활성제인 Tween 20을 각각 1.0 % 농도와 5000 rpm의 교반속도로 마이크로캡슐을 제조하여 입도분석과 모폴로지 분석을 실시하였다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 제조된 마이크로캡슐의 평균입자크기는 MA80-1은 $10.2\ \mu\text{m}$ 이었고 SLS는 $27.3\ \mu\text{m}$ 그리고 Tween 20은 $3.5\ \mu\text{m}$ 로 나타났다. Tween 20의 경우 입자의 평균크기가 $3.5\ \mu\text{m}$ 로 가장 작았지만 입자의 크기가 너무 작아서 가공성 및 서방성 등에 문제점이 있을 것이고 SLS의 경우 입자의 크기가 너무 크고 입자의 분포가 균일하지 못하여서 가공성에 문제점이 있을뿐만 아니라 섬유에 부착된 후 섬유표면의 질감, 표면특성 등을 저하시키는 문제점이 발생할 것으로 판단된다. 반면에 MA80-1의 경우 입자의 크기가 $10.2\ \mu\text{m}$ 로써 가장 적절한 입자크기를 나타내고 입자의 분포면에서도 매우 균일한 분포를 나타내고 있다. 이러한 사실은 Fig. 3의 SEM사진으로도 잘 나타나고 있는데 예상했던 대로 Tween 20의 경우 입자의 크기가 매우 작았으며 SLS의 경우는 입자의 크기가 크고 입자의 분포도 큰 것에서 작은 것까지 불균일한 것을 알 수 있었다. 따라서 멜라민수지를 벽물질로하는 마이크로캡슐의 제조에 있어서는 음이온성계면활성제인 MA80-1이 입자의 크기 및 분포면에서 가장 적합한 유화제인 실험결과를 얻었다.

4. 참고 문헌

1. G. Nelson, *Rev. Prog. coloration*, **21**, 72(1991).
2. J. R. Bartlett and C. Shinner, BP, 1,480,328(1997).
3. C. Thies, "Encyclopedia of Polymer and Engineering", Wiley-interscience, New York, Vol. 9, pp.724-737(1989).
4. R. Arshady, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1746(1989).
5. R. Arshady and Maurice H. Gorge, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 865(1993).

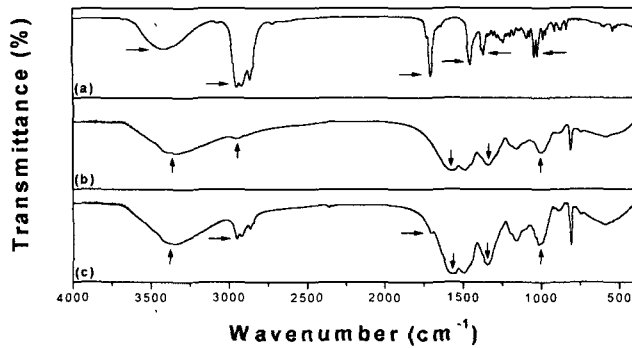


Fig. 1. FT-IR spectrum of melamine-formaldehyde microcapsule encapsulating peppermint oil: (a) core material: peppermint oil; (b) wall material: melamine formaldehyde resin; (c) melamine-formaldehyde resin microcapsule encapsulating peppermint oil

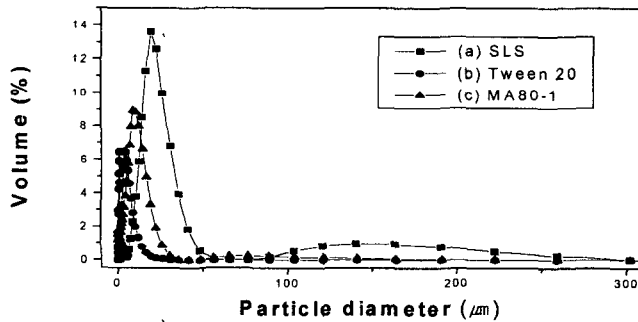


Fig. 2. The effect of the kind of surfactants on the particle size and particle size distribution of melamine-formaldehyde microcapsules using: (a) SLS; (b) Tween 20; (c) MA80-1.

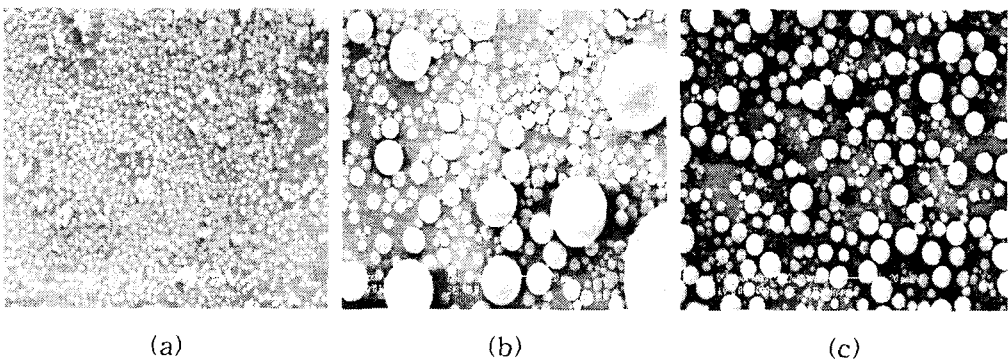


Fig. 3. SEM photographs of microcapsules prepared using different surfactants: (a) Tween 20; (b) SLS; (c) MA80-1.