

아미노수지를 벽막으로 갖는 마이크로캡슐의 잔류포름알데히드 저감방법

임대우 · 권만호*

호서대학교 첨단기술과 · *(주)마이크로캡

1. 서 론

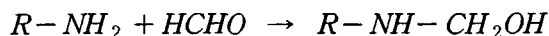
마이크로캡슐화 기술은 심물질, 캡슐의 벽재재료 및 후가공과 관련한 응용기술로 구성되어 있으며¹⁾, 심물질로서는 다양한 종류의 기능성 물질을 적용할 수 있다. 벽막재료 또한 목적하는 마이크로캡슐의 용도에 따라서 고분자 물질이나 무기재료 등 적합한 재료를 쓸 수 있다. 이러한 기술을 통하여 심물질 자체의 단점들 예를 들면 열안정성, 광안정성, 분산성, 등을 대폭 개선할 수 있고, 또한 이 심물질의 응용시 가공방법의 한계 등을 보완할 수 있으며²⁾, 특히 서방성을 목적으로하는 경우에 적당한 가공방법이라고 할 수 있다. 즉 방향성 물질들의 휘발성을 컨트롤 할 수 있는 기술이라고 볼 수 있다. 이러한 서방성을 목적으로하는 마이크로캡슐은 현재 제초제, 살충제, 의약, 향료, 풍미제 등에 사용되고 있다³⁾.

국내 마이크로캡슐용 벽재로서 가장 많이 쓰이고 있는 아미노수지는 특유의 내열성 및 내습성을 가지고 있으며 마이크로캡슐의 입도분포 또한 균일하게 제조되는 장점을 가지고 있다. 그러나 아미노수지 특유의 자극적인 포름알데히드 가스로 눈이나 호흡기관의 점막 및 피부를 강하게 자극하고 불쾌감을 주는 것으로 전 세계적으로 이에 대한 환경적인 관심이 고조되고 있으며, 각 국의 규제강화로 그 방출이 제한되고 있다. 이로 인한 과잉의 잔류포름알데히드를 제거시킬 공정이 필요해 진다.

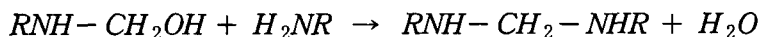
본 연구에서는 아미노수지 특유의 자극적인 잔류포름알데히드의 저감에 관하여 아미노수지 제조상 관계되는 pH와 잔류포름알데히드 저감제를 첨가함으로써 저감 시켰으며, 잔류포름알데히드의 농도는 KS K 0611 및 KS K 0230법으로서 분석하여 알아보았다.

II 이론적 배경

아미노화합물과 포름알데히드의 반응은 2가지 반응으로 나타낼 수 있다. 첫 번째는 포름알데히드의 첨가로서 Hydroxymethyl group을 형성하는 것이다⁴⁾. 이 반응은 Methylation 또는 Hydroxymethylation이라고 알려져 있으며 다음과 같다.



2번째 반응은 축합반응이다.(Condensation Polymerization) 이 축합반응에서 각각의 Monomer unit들이 결합하여 물을 생성하며 Dimer가 형성된다.



광범위하게 아미노수지는 위의 두 가지 반응으로서 조절할 수 있다. 다시 말하면, Methylol Compound는 중성 또는 염기상태에서 안정성을 보이나, 축합반응에서는 산 상태에서 안정성을 보인다. 그러므로 아미노 수지의 잔류포름알데히드의 농도는 축합반응에서의 pH 조절로서 절감이 가능하다고 볼 수 있다⁵⁾. 또한 아미노수지를 벽막으로 갖는 마이크로캡슐을 제조 후 포름알데히드와 반응할 수 있는 알코올 및 아민 반응기를 갖는 저감제를 사용하여 잔류포름알데히드의 양을 효과적으로 줄이 수 있게 된다.

III 실험

마이크로캡슐을 제조하기 위한 유화공정으로서 비이온성 계면활성제 수용액에 심물질인 천연 레몬오일을 첨가하여 50℃에서 40분동안 교반한후 Homogenizer를 이용하여 3~5분 동안 6,000 rpm에서 강하게 교반하여 분산된 안정한 에멀전을 제조하게 된다⁶⁾. 벽재물질인 멜라민-포름알데히드 수지는 멜라민과 포름알데히드를 증류수에 분산시켜 반응기에 넣고 60℃에서 30~60분 동안 반응시켜 제조한다. 제조된 멜라민-포름알데히드 수지에 에멀전을 첨가하여 3시간, 65℃, 500 rpm으로 교반하여 마이크로캡슐 슬러리를 제조하였다. 잔류포름알데히드 농도는 벽재물질인 멜라민-포름알데히드 수지의 pH에 따라 측정하였으며 또한 알코올 및 아민기를 가지는 저감제를 사용하여 잔류포름알데히드 농도를 저감시켰다.

IV 결과 및 고찰

1. 멜라민-포름알데히드 수지의 pH변화에 따른 영향

멜라민-포름알데히드 수지의 pH에 따라 축합반응속도가 달라지므로 이를 조절함으로써 마이크로캡슐의 잔류포름알데히드 농도를 줄이 수 있게 된다. Table 1과 같이 벽재의 축합 반응시 pH를 달리하여 실험을 하였으며, pH가 산분위기로 갈수록 반응속도가 빨라져 잔류포름알데히드의 농도는 감소하지만 마이크로캡슐의 입경 또한 증가됨을 알 수 있었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 PMC-2가 마이크로캡슐의 입도면으로 볼 때 가장 적합하다고 할 수 있다.

Table 1. Formaldehyde content of microcapsules according to pH on condensation

reaction

Sample code	PMC-1	PMC-2	PMC-3
Core material	Natural lemon oil	Natural lemon oil	Natural lemon oil
Shell material	M/F resin ^a	M/F resin	M/F resin
pH on condensation reaction	4.5	7.5	10.5
Microencapsulation time (hr)	3	3	3
Formaldehyde content(%)	0.8	1.2	2.1
microcapsule particle size(μm)	52.7	2.57	10.3

a M/f resin : Melamine-Formaldehyde resin

2. 포름알데히드 저감제 첨가에 따른 영향

아미노수지를 벽재로 갖는 마이크로캡슐제조에서 PMC-2가 잔류포름알데히드농도 및 마이크로캡슐의 입경면에서 볼 때 가장 적합하다고 볼 수 있어, PMC-2를 제조 후 포름알데히드 저감제를 첨가하여 잔류포름알데히드 농도를 분석하였다.

Table 2. Formaldehyde content of microcapsules according to low formadehyde agent having water-soluble amine functions

Sample code	AMC-1	AMC-2
Microcapsule type	PMC-2	PMC-2
Low formaldehyde agent	Ammonia	Triethanolamine
Formaldehyde content(%)	0.5	0.6

Table 2에서는 아민기를 갖는 잔류포름알데히드 저감제를 사용하여 포름알데히드 농도를 측정하였다. 암모니아가 약간 나은 결과를 얻을 수 있었지만 암모니아 특유의 냄새로 인하여 제품으로서 마이크로캡슐을 사용하기에는 부적절하였다.

Table 3. Formaldehyde content of microcapsules according to low formadehyde agent having water-soluble alcohol functions

Sample code	AMC-1	AMC-2
Microcapsule type	PMC-2	PMC-2
Low formaldehyde agent	Propanol	Glucose
Formaldehyde content(%)	0.9	0.5

Table 3에서는 알코올기를 갖는 잔류포름알데히드 저감제를 사용하여 포름알데히드 농도를 측정하였다. 알코올기의 가수가 증가할수록 잔류포름알데히드농도가 감소함을

알 수 있었다.

V 결론

아미노수지를 벽재로 갖는 마이크로캡슐의 제조시 아미노수지 제조공정상 pH의 조절로서 어느 정도 잔류포름알데히드농도를 저감시킬 수 있었으며 또한 알데히드기와 반응하는 저감제를 사용하여 최고 0.5%까지 줄일 수 있었다.

- 1) pH의 조절로서 잔류포름알데히드농도를 줄이 때에는 중성으로 조정하는 것이 마이크로캡슐 제조상 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. pH가 산성 분위기로 갈수록 잔류포름알데히드 농도는 감소하지만 큰 입경을 갖는 마이크로캡슐이 제조되는 됴을 알 수 있었다.
- 2) 포름알데히드 저감제로서는 아민 및 알코올 반응기를 갖는 물질이 적당하였으며, 마이크로캡슐의 물성이 변하지 않으면서 잔류포름알데히드 농도를 줄이는 것으로 Triethanolamine이 가장 적당하였다.

참고문헌

1. S. Benita, "Microencapsulation: Methods and Industrial Application", pp.1-33, Marcel Dekker Inc., NY, 1996.
2. J. E. Vandegaer, "Microencapsulation: Processes and Applications", pp.1-20, Plenum Press, NY, 1974.
3. M. H. Gutcho, "Microcapsules and other capsules", pp.1-30, Noyes Data Corp., NJ, 1979.
4. C. Thies, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 1, pp.752-786, Wiley-Interscience, NY, 1989.
5. E. S. Wilks, "Industrial Polymers Handbook", Vol. 2, pp.1053-1093, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
6. P. Sherman, "Emulsion Science", pp.1-75 & 131-153, Academic Press Inc., NY, 1969.