

기능성 마이크로스피어의 개발 - Polyurethane을 이용한 Microsphere 의 개질과 특성 -

이희선, 김경필, 김혜인, 안병한, 박수민
부산대학교 섬유공학과

- Modification and Property of Microsphere Using Polyurethane -

Hee-Sun Lee, Kyung-Pil Kim, Hye-In Kim, Ahn Byung-Han and Soo-Min Park
Department of Textile Engineering, Pusan National University, Busan , Korea

1. 서론

특수 기능성의 심물질이 평균직경 수 마이크로의 미소한 고분자막으로 둘러싸여 있는 담체를 마이크로캡슐이라 한다. 이러한 마이크로 캡슐의 주요한 기능은 크게 두가지로 나뉘는데, 심물질을 외부환경으로부터 보호하는 것과 심물질을 외부환경으로 방출하는 속도를 조절하는 것이다. 폴리에탄은 제조시의 분자조성에 의해 매우 광범위한 특성을 나타낼 수 있는 흥미로운 고분자로 특히, 폴리에테르 폴리에탄은 우수한 물성, 감염에 대한 우수한 저항성, 그리고 뛰어난 혈액 및 생체 적합성 등으로 인해 많은 연구가 되어져 왔다. 폴리에탄 내의 하드 및 소프트 세그먼트는 그들간의 열역학적 비상용성 때문에 폴리에탄의 상분리가 일어난다는 것은 잘 알려진 사실이며, 이것으로부터 우수한 탄성적 성질이 나타난다. 즉, 하드세그먼트는 디이소시아네이트와 디아민의 반응생성물로서, 외부응력에 의한 사슬간의 미끄러짐을 방지하고 폴리에탄의 고온거동과 물리적 강도를 좌우하는 한편, 폴리에테르 폴리올의 소프트세그먼트는 저온의 유리 전이온도를 가짐으로 인해 저온환경에서도 우수한 탄성적 성질을 나타내게 된다.

일반적으로 직물 날염시스템보다 신속성과 효율성이 좋은 제로그래피가 주목받고 있는데, 이러한 제로그래피용의 microsphere 는 종이인쇄에서 발전한 기술로서 직물날염을 위한 microsphere 고분자에 대한 연구는 거의 볼 수 없는 실정이다. 현재 부분적으로 연구되고 있는 경우는 styrene/acrylate , epoxy 수지 등이 있는데 이는 직물에 대한 접착력이 좋지 않을 뿐만 아니라 드라이클리닝 용제에 대한 견뢰도 또한 좋지 않다고 보고되고 있다. 이에따라 현재 여러 가지 고분자를 이용한 날염용 sphere들이 개발되고 있으나, 이들은 제조조건의 변화에 한정된 것으로 각종 섬유와의 결합력, 견뢰도 등의 섬유에 대한 적용성 향상에 관한 연구는 거의 없는 상태이다.

따라서 본 연구에서는 Poly(ethylene-co-vinylacetate)(EVA)를 이용한 Xerography용 microsphere 에 반응자석을 도입하여 섬유에 대한 적용성을 향상시키기 위하여 core/shell(EVA/polyurethane)구조의 EVA microsphere를 함유한 polyurethane microcapsule의 새로운 제조법을 제시하고자 하였다.

2. 실험

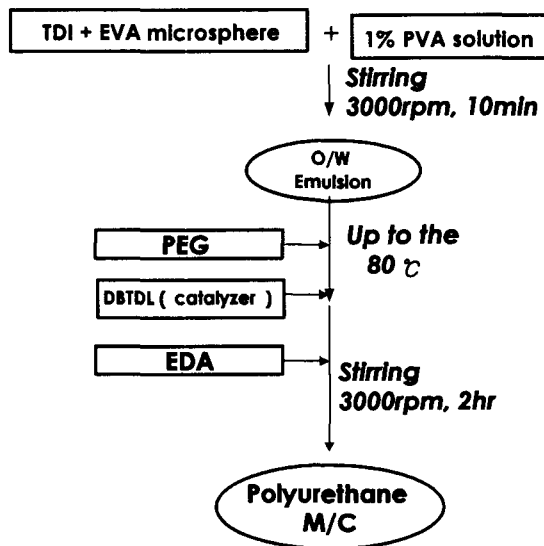
2.1. 시료 및 시약

기능성 심물질에는 EVA microspeare 를 제조하여 사용하였으며, 벽체를 형성하기 위한 디이소시아네이트 성분으로 2,4-toluene diisocyanate(TDI)(Junsei Chem.,Japan), 보호콜로이드에는 poly(vinyl

alcohol)(PVA, Mw : 500)(Junsei Chem., Japan)를 사용하였다. 쇠연장제로 Ethylene diamine(EDA), 촉매로는 Dibutyltin dilaurate(DBTDL)을 사용하였다. EVAL의 제조에는 Sodium Hydroxide(Yakuri chem.,Japan), Sodium Sulfate Anhydrous(Wako Chem., Japan) 및 methyl alcohol 을 사용하였으며 모든 시약은 1급 시약으로 정제 없이 사용하였다.

2.2. Polyurethane Microcapsule 의 제조

열유도 상분리에 의해 microsphere를 제조한 다음, EVAmicrosphere의 표면층을 (35% NaOH: Na₂SO₄ : MeOH)(2:1:1) 수용액으로 검화반응하여 EVAL화 하였다. 제조된 EVAL microsphere와 벽제 성분인 디이소시아네이트를 적정비율로 혼합하여 유기용액을 제조하였다. 유화안정제로서 poly(vinyl alcohol)을 사용한 수용액을 제조한 후 상온에서 강하게 교반시켜 O/W 유화액을 제조하였다. 80℃로 승온하면서 소량의 dibutyltin dilaurate을 포함한 폴리에테르 홀리올의 유성용액을 서서히 첨가하였다. 10분간 고속교반 시킨 후 계면활성제와 소포제, EDA를 소량 첨가하고 이어서 2시간동안 교반하여 폴리우레탄 마이크로캡슐을 형성시켰다. 제조된 마이크로캡슐 슬러리는 메탄올과 증류수로 여러번 수세하고 여과한 후 건조하였다. 제조공정은 Sheme 1 과 같다.



scheme 1. Preparation of the Polyurethane Microcapsule

2.3. 분석 및 측정

2.3.1 적외선 분광분석

제조된 마이크로캡슐의 화학적 구조 분석에는 FT-IF(Computerized Nicolet Impact 400D Fourier transform infrared spectrophotometer)를 사용하였다. 제조된 마이크로캡슐 파우더를 KBr법에 의해 측정하였다.

2.3.2 입도분석

마이크로캡슐의 평균 입도의 크기 및 분포는 입도분석기(Galai CIS-1 particle size analyser, Galai Production Ltd., Israel)를 이용하여 측정하였다. 먼저 제조된 마이크로캡슐 분말을 분산제를 사용하여

1% 현탁액으로 제조한 다음, 초음파 장치로 10분 동안 분산한 후 그 현탁액을 취하여 측정하였다.

2.3.3 표면분석

형태 및 표면 분석은 SEM(Hitachi S-4200, Hitachi Co., Japan)을 이용하여 관찰하였다. 마이크로 캡슐은 증류수에 여러번 수세하여 필터링한 다음 진공 건조시킨 분말을 백금으로 코팅하여 microscope로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 마이크로캡슐의 구조분석

Fig 1 는 EVA microsphere 와 본 실험에서 제조된 EVA를 함유한 urethane microcapsule(urethane microcapsule containing EVA)의 FT-IR spectra를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 2250cm^{-1} 에서 free-NCO에 의한 흡수피크는 캡슐의 제조과정에 벽재로서 첨가된 TDI의 잔류 미반응물에 의한 것으로 생각된다. 또한 1710cm^{-1} 에서 우레탄 결합에 의한 C=O 신축진동의 흡수피크와 1610cm^{-1} 에서 벤젠환에 의한 흡수피크 및 3300cm^{-1} 에서 우레탄 결합에 의한 NH 신축 진동의 흡수피크를 확인할 수 있었다. 이들 피크로부터 목적으로 한 우레탄 결합에 의한 EVA를 함유한 urethane microcapsule의 형성을 확인하였다.

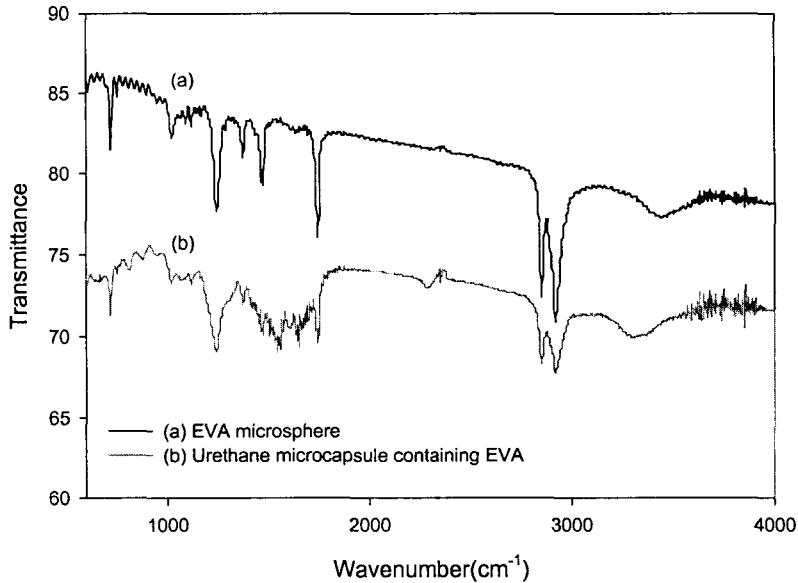


Fig 1. FT-IR spectra of EVA microsphere and urethane microcapsule containing EVA

3.2 표면 Morpholog

Fig 2 는 EVA microsphere(microEVA) 및 microEVA를 함유한 polyurethane microcapsule(microcPU)의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서도 알 수 있듯이 microEVA의 검화 반응 통하여 -OH를 도입(EVAL)하고 TDI를 처리하여 microEVA 표면에서 microcPU를 제조하면,

microsEVA의 외부에 PU가 형성됨으로써 입자가 커지고 이 과정에 입자간의 엉김이 증대된 것을 확인할 수 있다. 또한 확대된 (B)와 (D)를 비교하였을 때, microcPU의 경우 매끄러운 입자의 표면이 거칠어졌으며 다공성인 PU캡슐의 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

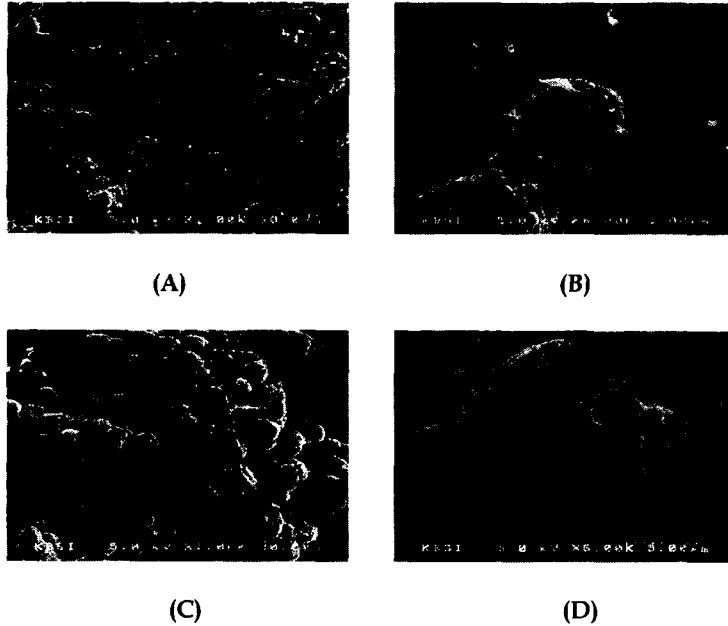


Fig 2. SEM of polyurethane microcapsule(microcPU) containg EVA microsphere and EVA microsphere (microsEVA) (A) microsEVA ($\times 1000$) (B) microsEVA ($\times 6000$) (C) microCPU($\times 1000$) (D) microCPU($\times 6000$)

참고문헌

1. K. J. Hong and S. M. Park, ' Revelation of the Susceptibility of Microcapsule by the Control of Polymer Structure(I)', J of the Korea Soc. of Dyers and finishers, vol8, (1996)
2. K. J. Hong and S. M. Park, ' Revelation of the Susceptibility of Microcapsule by the Control of Polymer Structure(II)', J of the Korea Soc. of Dyers and finishers, vol9(5), pp.63~74(1997)
3. M. D. Lelah, et al., J. Biomed. Mater. Res., 20, 433(1986)
4. J. W. Boretos, Pure Appl. Chem., 52, 1851(1980)
5. K.Hayashi, et al., J. Biomed. Mater. Res., 19, 197(1985)
6. W. Nierzwicki, J. Appl. Polym. Sci., 41, 907(1990)
7. M. Shibayama, et al., Polymer Journal, 18, 719(1986)