

기능성 마이크로스피어의 개발

EVA를 함유한 폴리우레탄 마이크로캡슐의 제조

이희선, 김경필, 김혜인, 박수민

부산대학교 섬유공학과

1. 서론

일반적으로 폴리우레탄계 마이크로캡슐은 양말단에 과량의 NCO기를 가지는 폴리우레탄 프리폴리머의 중합에 의한 것으로서, 이어서 수용액상에서 쇠연장제의 첨가에 의해 계면에서 완전한 폴리우레탄막을 중합하는 방법을 취하고 있다. 그러나 이러한 프리폴리머법에 의한 마이크로캡슐의 형성은 여러 가지 제조상의 문제점을 지니고 있다. Vanzo 등이 $10\mu\text{m}$ 이하의 작은 입자를 얻기 위해서는 비교적 고농도의 분산제와 높은 교반속도를 사용할 필요가 있었으며, 또한 그 입자크기분포의 제어가 어려웠다. 입자크기와 분포의 제어는 우수한 고분자 마이크로스피어를 얻는데 필수적인 것으로서, 이에 관한 개선을 위해 많은 노력이 행해졌으나 Shantha 등의 연구에 의하면 제조된 입자들간에는 유착이 일어나게 되며, 특히 toluene diisocyanate(TDI)로부터 제조된 것보다 methylene diphenyl diisocyanate(MDI)로부터의 그것이 훨씬 유착이 심하였다고 보고하고 있다. 이렇게 제조된 유착성 벽막을 통하면 합입된 기능성 물질의 제어가 어려워질 뿐만 아니라 우수한 특성을 나타낼 수 없게 된다.

따라서 본 연구에서는 그 형태에 있어서 매우 규칙적이고 좁은 크기분포 및 비유착성의 폴리우레탄계 마이크로캡슐을 제조하기 위하여 소프트세그먼트로서는 poly(ethylene glycol), 하드세그먼트로서는 toluene diisocyanate와 1,4-butane diol로 구성되는 유화된 모노머상의 계면중합을 행하여 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

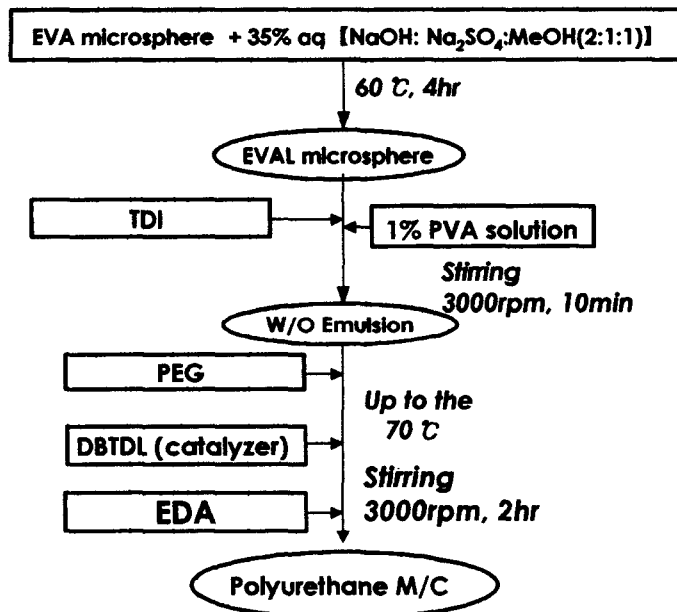
2.1. 시료 및 시약

기능성 심물질에는 EVA microspeare 와 EVAL microsphere 를 제조하여 사용하였으며, 벽재를 형성하기 위한 디이소시아네이트 성분으로 2,4-toluene diisocyanate(TDI)(Junsei

Chem.,Japan), Isophorone diisocyanate (IPDI)를 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 M/C containing EVAL microsphere 의 제조

제조된 EVAL microsphere와 벽제성분인 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 폴리올의 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. Scheme 1 은 제조공정을 모식화 한 것이다.



scheme 1. Preparation of the Polyurethane Microcapsule containing EVAL microsphere

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, Gali 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.

3. 결과 및 고찰

3.1 마이크로캡슐의 구조분석

Fig 1 는 본 실험에서 제조한 EVAL microsphere(microsEVAL)과 이를 함유하고 있는 Polyurethane microcapsule(microcPU)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.

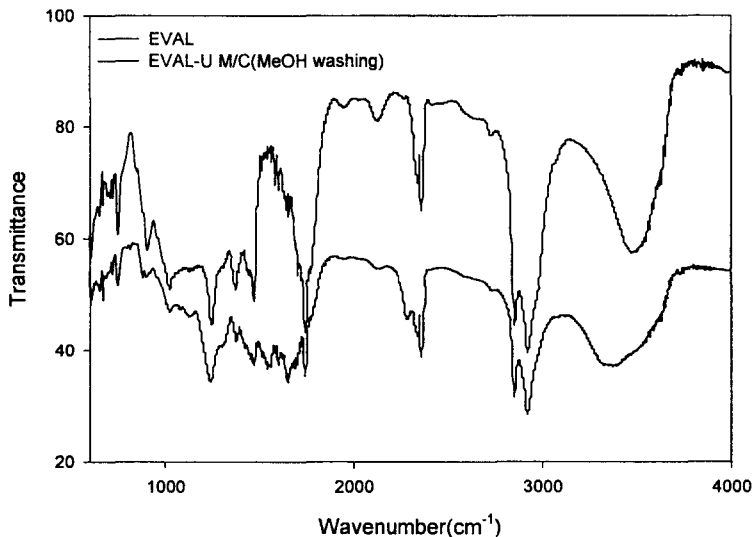


Fig 1. FT-IR spectra of EVAL microsphere and urethane microcapsule containing EVAL

3.2 표면 Morpholog

Fig 2 는 EVAL microsphere의 EVAL microsphere 의 외부에 PU가 형성됨으로써 입

자가 커지고 이 과정에 입자간의 엉김이 증대된 것을 확인할 수 있다. 또한 확대된 SEM 을 비교하였을 때, polyurethane microcapsule 의 경우 매끄러운 입자의 표면이 거칠어졌으며 다공성인 PU캡슐의 특성을 나타내는 것을 알수 있다.

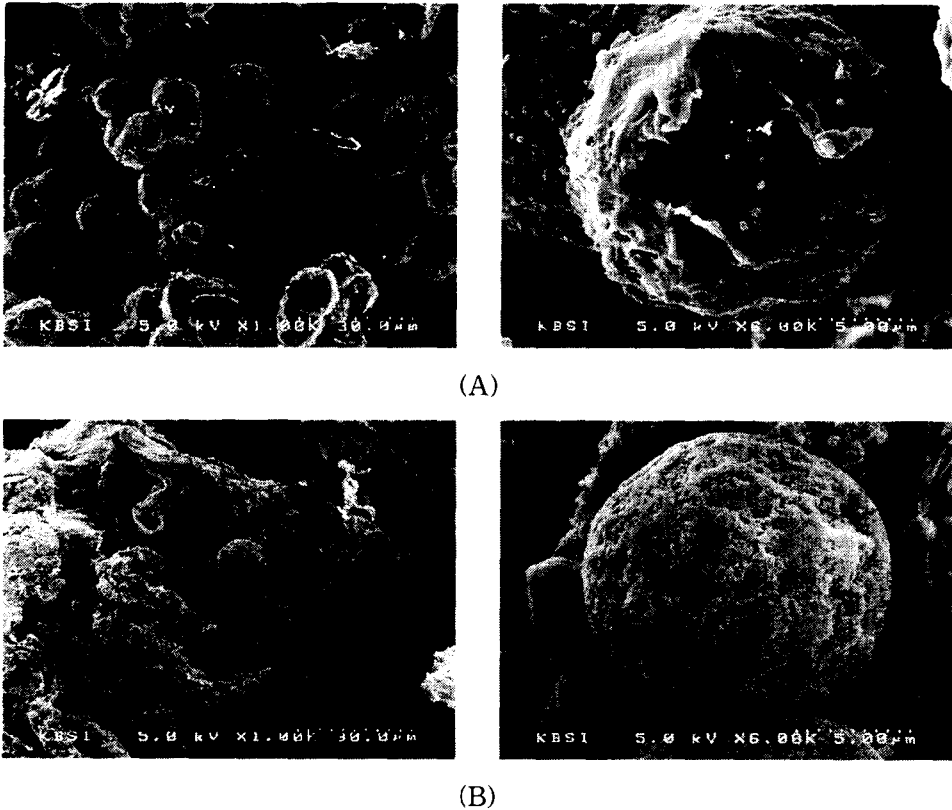


Fig 2. SEM of EVAL microsphere and Polyurethane microcapsule containing EVAL sphere
(A) EVAL microsphere ($\times 1000$, $\times 6000$) (B) Polyurethane microcapsule ($\times 1000$, $\times 6000$)

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. C. Thies in 'Micoencapsulation Methods and Industrial Application'(S. Bedita Ed.), pp1-19, Marcel Dekker, Inc., New York · Basel · hongkong. 1996
4. S. D. Kim, The chemical Fiber (korea), 95, 24(1992)