Journal of the Korea Society of Dyers and Finishers
Vol. 7, No. 4, pp. 97~104(1995. 12)

〈研究論文(學術)〉

감성물질의 마이크로캡슐화에 의한 감성기능 섬유의 개발(I)

- 감광변색 기능섬유 -

김문식, 박선주*, 박수민

부산대학교 공과대학 섬유공학과
*(주) 창신섬유 개발부

(1995년 10월 27일 접수)

Development of Susceptible Functional Fibers using Microcapsule of Susceptible Materials(I)

- Photochromic functional fibers -

Moon Sik Kim, Sun Ju Park*, and Soo Min Park

Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan, Korea
**Chang Shin Textile Co. Ltd, Pusan, Korea*

(Received October 27, 1995)

Abstract—The photochromic dyes(spiroxazine) as a susceptible material were synthesized by condensing 1-nitroso-β-naphthol with piperidine. The melting point of the synthesized spiroxazine dye was 245℃. Irradiation with ultraviolet light had effect on reversible coloration reaction. The photochromic dye microcapsules were produced by interfacial precipitation method using polyvinylalcohol and ethylcellulose. The average diameter of microcapsules was 5.4μm. The dyeability and fastness of dyeings of the microcapsule fibers were increased by pretreatment of the cationic agent.

1. 서 론

최근 소비자들의 생활 수준의 향상에 따라 섬유제품에도 감성, 감정, 쾌적성에의 요구가 높아지고 있다. 이러한 요구에 대하여 톤(tone), 태(hand), 촉감(touch), 건강(health)에 대한 기능을 향상시키기 위한 목적으로 신합섬, 신세대 wool, new silky, new rayon 등의 새로운 감성소재군 및 나아가 감성기능을 가진 기능성 물질을 합성 또는 추출하여 마이크로캡슐에 봉입하여 섬유에 처리하는 후가공법으로 개발되고 있다. 감성기능 소재는 사람의 오감에 호소하는 것으로 눈(색, 무늬, 실루엣), 신체·피부(따뜻함, 시원함, 가벼움, 무거움, 촉감, 피부에 부드러움), 코(냄새, 향기), 귀(소리), 입(맛) 등의 외부의 자극을 받아들여서 신체의 감각 및 반응을 유발시키는 소재이다[1].

이러한 기능성 물질의 마이크로캡슐화에 관한 연구는 의약, 의료분야 등에 특히 많은 연구가 진행되고 있고, 수산 분야, 농약 분야, 화장품 분야는 물론 섬유산업 분야에도 용도가 확대되고 있다.

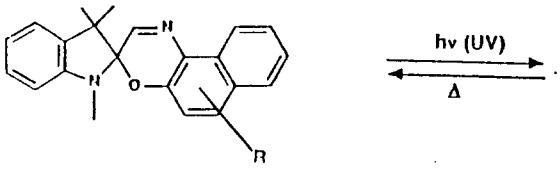
우선 감성, 쾌적기능 재료로 신기능 섬유재료에 이용되는 것에는 색의 변화를 즐기는 신소재로서 외부로부터의 급격한 변화에 의하여 가역적으로 색상이 변화하는 chromism현상을 이용한 소재로,

열적 자극에 의한 thermochromic 소재[2]와 자외선 등의 일정파장의 빛에 의하여 변색되는 photochromic소재[3]가 있다.

향기에 관한 소재로서 향료를 섬유에 응용하는 경우에 제조 과정중 변화하지 않고 장기간 지속적으로 향기도를 발휘할 수 있도록 하기 위하여 천연 꽃으로부터의 방향 성분을 멜라민 및 요소계의 수지를 이용하여 마이크로캡슐에 봉입하여 섬유에 부착시킨[4] 방향 소재는 착용시 마찰에 의하여 마이크로캡슐이 서서히 파괴되어 향을 발산하는 소재와 마이크로캡슐 공극 사이로 향이 서서히 발산하는 소재가 있다. 건강에의 요구에 대응하는 마이크로캡슐 소재로서 식물체내에서 생합성된 물질인 테루펜-삼림욕에서 느낄 수 있는 나무의 독특한 향기를 이용하여 피부와의 접촉에 의하여 인체에 흡수되어 피로를 풀어주고 마음을 안정시키는 효과를 나타낼 수 있게 하는 소재[5]가 생산되고 있다.

또 피부에 우수한 소재로서 화장품이나 의약품 등에 사용되고 있는 스쿠알렌과 콜라겐을 수지가공과 마이크로캡슐화에 의하여 섬유에 결합시켜 피부의 건조를 막고 매끄러운 착용감이 얻어지는 소재의 연구가 진행되고 있다[6].

본 연구는 감성 소재의 하나인 감광변색 색소에 관한 것이다. 이러한 소재에 사용하는 색소로는 할로겐화 은과 같은 무기화합물, dithione 수은과 같은 유기금속에서부터 많은 유기화합물이 제안되고 있으나 무기계에 비하여 발색 농도가 크고, 색채가 선명한 유기계의 photochromic 색소가 활발히 연구되고 있다. 유기계 색소중 대표적인 것은 spiropyran, spiroxazine, chromene 등이 있다. 이중에서 내구성이나 내세탁성 등의 면에서 spiroxazine류가 우수하고, 발색의 메카니즘은 다음과 같다[7].



colorless colored

이러한 광변색 특성을 가지는 spiroxazine 유도체를 합성하고, 색소 마이크로캡슐을 제조하여 한층 견고한 감광변색 기능 섬유의 제조에 관하여 검토하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용한 섬유는 면편직물을 사용하였다. 실험에 사용한 epichlorohydrin, dimethylamine, carbontetrachloride, boron trifluoride etherate, Sodium hydroxide(NaOH), sodium sulfate(Na_2SO_4), Sodium nitrite($NaNO_2$), piperidine, Fischer's base, polyvinylalcohol(PVA), ethylcellulose, sulfuric acid, trichloroethylene, ethylacetate는 특급 시약으로 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2 광변색 색소의 합성

2.2.1 1-nitroso-β-naphthol의 합성[8]

알칼리 용액에 β-naphthol을 첨가하고, 60℃로 승온 시킨 상태에서 30분간 교반하여 용해한다. 그리고, 용액을 0~5℃로 유지하면서 $NaNO_2$을 첨가하여 30분간 교반시키고, 41% 황산을 첨가하여 90분간 교반 후 반응을 완료시킨다. 이때 생성된 고체를 여과한 후에 중성이 될 때까지 수세하고 건조시켰다.

2.2.2 Spiroxazine의 합성[9,10]

감광변색 색소인 spiroxazine은 1-nitroso-β-naphthol을 trichloroethylene에 용해시킨 후에 piperidine을 첨가하여 65℃에서 30분간 반응시킨 후에 Fischer's base를 첨가하고 같은 온도를 유지하면서 3시간 교반하였다. 반응이 끝난 후에 rotary evapo-

rator로 용매를 제거하고, 에탄올로 결정화시킨 후 여과한다. 얻어진 색소를 ethylacetate로 재결정하고, 활성탄 처리를 행하여 순수한 Violet 색소를 합성하였다.

2.2.3 감광변색색소의 화학구조와 기능성의 평가

감광변색 색소 spiroxazine(violet)의 NMR spectra는 UNITY plus 300 spectrometer을 이용하여 측정하였다.

^{1}H NMR은 25℃, $CDCl_3$ solution, frequency 300 MHz, spectral width 4000Hz, No. repetitions 16으로 측정하였다.

^{13}C NMR은 25℃, $CDCl_3$ solution, frequency 75 MHz, spectral width 16500Hz, No. repetitions 928로 측정하였다.

질량분석은 EI mode, IS temp. 250, DI temp. 245, scan speed 9로 측정하였다.

합성된 감광변색색소의 변색 기능을 조사하기 위하여 UV/Vis Spectrophotometer를 이용하여 자외선 조사 전후의 최대 흡수 파장을 측정하였다.

2.3 마이크로캡슐의 제조와 물성

2.3.1 마이크로캡슐의 제조

마이크로캡슐은 색소와 ethylcellulose를 dichloromethane에 용해하고, PVA를 물에 용해한다. 이렇게 제조한 ethylcellulose용액에 PVA수용액을 첨가하고, 1000rpm으로 교반하여 1차 유화시켜서 W/O 에멀젼을 제조한다. 과량의 PVA 수용액을 4000rpm으로 교반하면서 1차 유화시킨 W/O에멀젼을 첨가하여, 2차 유화시키고 두상의 계면에서 침전시키는 계면침전법을 이용하여 spiroxazine 색소를 함유하는 마이크로캡슐을 형성시켰다. 교반을 약 10분간 계속하여 dichloromethane을 완전히 제거한 후에 수중에서 2~3일간 경화시켜 마이크로캡슐을 제조하였다.

2.3.2 마이크로캡슐의 크기와 물성

마이크로캡슐의 크기와 형태는 SEM, 입도분석기(Galai CIS-100 Image analyzer)를 이용하여 측정하였고, 시료는 증류수로 희석하여 사용하였다. 열적 성질을 조사하기 위하여 DSC(Shimatsu PL-STA)를 이용하였다.

2.4 마이크로캡슐에 의한 복합화 가공

2.4.1 카치온화제의 합성 및 시료의 전처리

면직물에 반응성 4급 암모늄기를 가지는 화합물로 섬유 표면처리하여 카치온화를 행하였다. 카치온화제의 합성과 시료의 전처리는 전보[11]와 동일한 방법으로 행하였다.

2.4.2 마이크로캡슐에 의한 복합화 가공

마이크로캡슐화한 감광변색색소의 섬유복합화 가공은 마이크로캡슐농도 5%(o.w.f), 바인더농도 5%(o.w.f), 욕비 20 : 1로 상온에서 10분간 침지 후에 70℃에서 염색을 행하고 수세 후 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 감광변색색소의 구조분석

Spiroxazine 유도체들은 spiropyran의 환상에 탄소원자 대신에 질소원자를 포함하는 화합물이며, 일반적으로 폐환, 무색상태가 안정하며 자외선의 조사에 의하여 개환 되어 가시부에 흡수를 가지는 준안정상태로 된다. 준안정상태는 열 또는 광에 의하여 폐환되어 안정상태로 된다[12]. 이러한 가역적인 색상의 변화는 spiro 탄소와 산소간(C_{spiro}-O)의 결합의 절단-재결합에 기인한다.

감광변색색소(Violet)의 ^{1}H NMR spectra는 1.34, 1.35ppm에서 CH_3 peak가, 1.61ppm에서 piperidine의 para위치, 1.75~1.83 ppm에서 meta위치, 2.98ppm에서 ortho위치의 proton의 chemical shift가 나타나고, 2.74 ppm에서 N-CH_3가, 6.56~7.61 ppm에서 방향환의 proton의 chemical shift가 나타났다(Fig. 1).

감광변색색소(violet)의 ^{13}C NMR spectra는 전체 27개의 carbon이 보여진다. aromatic carbon의 chemical shift는 107~154 ppm에서 17개가 보여지고, 이중 intensity가 큰 것은 CH carbon을, intensity가 작은 7개의 peak는 quarternary carbon을 나타낸다. aliphtic carbon의 chemical shift는 8개가 보여지고,

이중 intensity가 작은 2개의 peak(98.69, 51.5)는 quarternary carbon을, 20.7~54.5 ppm에서 보여지는 peak 중 intensity가 작은 것은 CH_3, 큰 것은 CH_2 carbon의 chemical shift가 나타났다(Fig. 2).

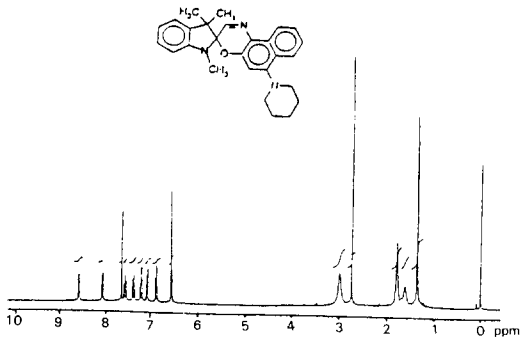


Fig. 1. ^1H NMR spectra of photochromic dye(Violet).

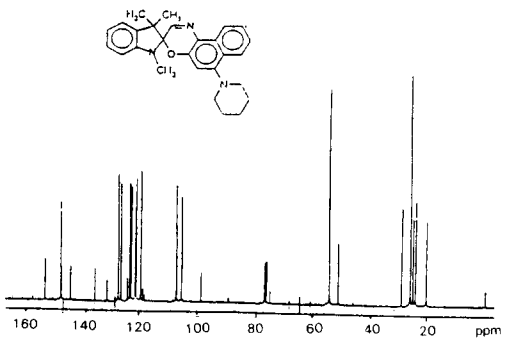


Fig. 2. ^{13}C NMR spectra of photochromic dye(Violet).

Fig. 3은 감광변색색소(violet)의 질량분석 Data를 나타낸 것으로 앞에서 추정한 구조와 일치함을 보이고 있다.

자외선에 대한 변색 기능을 확인하기 위하여 UV/Vis Spectrophotometer를 이용하여 최대흡수 파장을 조사하였다. 대부분의 spiroxazine 색소는 용매의 영향을 거의 받지 않으나, 실온에서의 소색 속도가 빠르기 때문에 온도를 -60℃를 유지하면서 발색시킨 다음 UV 흡수spectra를 측정하였다[10]. 감광변색색소(Violet)의 경우 자외선 조사 전에는 254nm에서 자외선 조사 후에는 568nm에서 최대 흡수 peak를 보였다(Fig. 4).

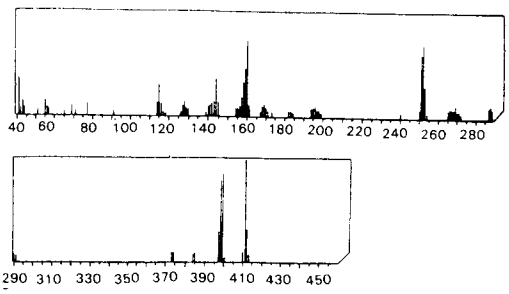


Fig. 3. Mass spectra of photochromic dye (Violet).

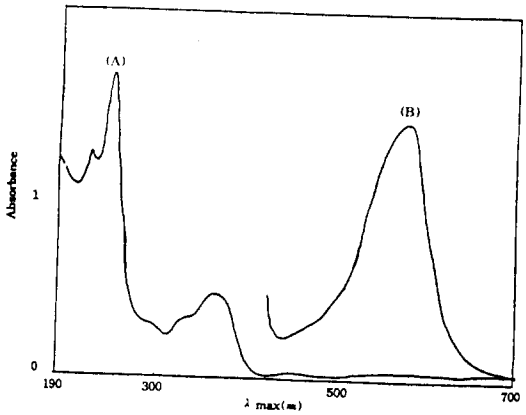


Fig. 4. Absorption spectra of spiroxazine dye (Violet) in CH_2Cl_2 solution.
(A) before irradiating UV light
(B) after irradiating UV light

3.2 마이크로캡슐의 제조와 물성

3.2.1 온도의 영향

계면침전법으로 캡슐을 제조하는 경우[13]에는 격렬한 반응, 급격한 pH의 변화, 건조 조건의 변화, 온도 등의 환경 변화에 대하여 용해도에 민감한 반응을 보이는 물질을 이용한다. 그러므로 캡슐의 제조공정에서 온도는 초기에 석출하는 고분자의 양과 분산 효과에 큰 영향을 준다. 이때 유기상과 계면의 안정성은 분산제, 고분자 상의 농도와 온도, 교반속도에 크게 의존하게 된다[14].

PVA 수용액을 유기상인 색소/ethylcellulose-dichloromethane용액에 분산시키면, PVA가 농후한 상으로 상분리된다. 이때 심물질인 색소의 표면에 PVA상이 석출되어서 색소 주위에 피막을 형성시키고, 과량의 PVA 수용액 중에서 고분자의 석출을 균일하게 형성시킨다.

교반속도는 4000rpm에서 마이크로캡슐 입자 크기에 미치는 온도의 영향을 Fig. 5에 나타내었다.

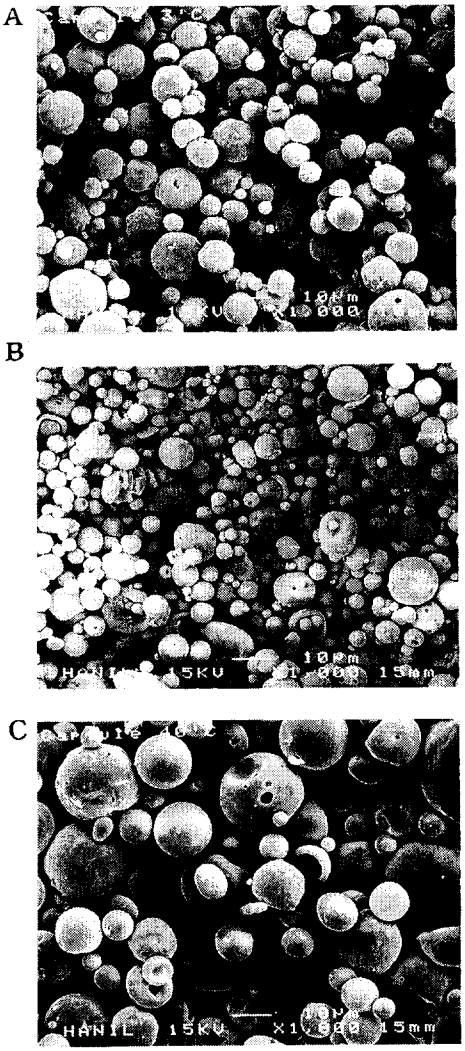


Fig. 5. SEM pictures of photochromic microcapsule prepared at 4000rpm.
(A) 3℃ (B) 20℃ (C) 40℃

20℃에서의 캡슐의 크기는 대체로 균일하게 나타났고, 특히 20℃에서는 입자 크기와 표면상태가 균일한 분포상태를 나타내고 있으나, 저온(3℃)에서의 캡슐의 표면상태는 균일하지 못하다. 이것은 저온에서 휘발하지 못한 dichloromethane이 경화할 때에 유출하여 생긴 영향이라고 생각된다. 그러나 40℃에서는 입자의 크기가 크고, 분포 상태도 불균일하였다. 이것은 dichloromethane의 급격한 휘발에 따라 유기상에서의 고분자의 침전속도가 비정상적으로 빨라짐에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 교반 속도 4000rpm, 온도 20℃에서의 마이크로캡슐의 입자의 직경 분포를 나타내고 있다. 입자의 크기는 대체로 균일하고 평균직경은 5.4 μm로 나타났다.

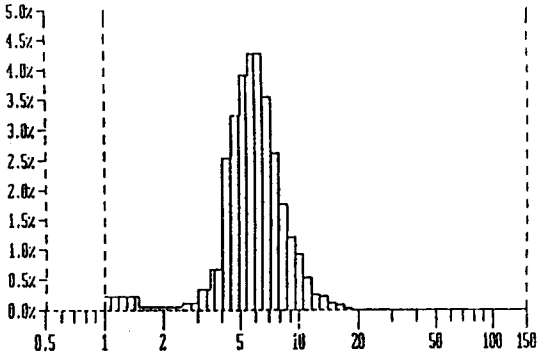


Fig. 6. Distribution and probability of photochromic microcapsule at 20℃ and 4000rpm.

3.2.2 유화제의 영향

계면침전법에 의한 마이크로캡슐의 제조공정에서는 유화제로 Span 80의 영향은 양이 증가하면 (W/O)/W 에멀젼 상의 생성율이 증가하는 것으로 알려져 있다. 또 Span 80의 농도가 30% 이상이 되면 에멀젼의 생성율이 90%를 초과한다[14].

유화제는 일반적으로 유기상을 효과적으로 분산시키고, 분산된 입자의 안정성을 부여하기 위하여 사용한다. Fig. 7은 유화제로서 Span 80의 첨가량이 마이크로캡슐 입자 크기에 미치는 영향에 대하여 나타낸 것이다. 유화제로서 Span 80을 10%(w/w)를 첨가한 경우(Fig. 7(A))에 캡슐은 형성되었지만

캡슐의 크기가 10μm 이상으로 커졌고, 캡슐의 형성 상태도 나쁘게 나타났다. 유화제 농도 20%(w/w) 까지는 캡슐 입자의 형성에 이용된 것으로 보여지나 그 이상의 농도(Fig. 7(B, C))에서는 캡슐 입자의 주위에 유화제가 붕쳐 있다. 유화제 첨가에 의하여 1차 에멀젼의 상태는 안정하게 되나, 2차 에멀젼 형성시에 유기 용매인 dichloromethane의 휘발에

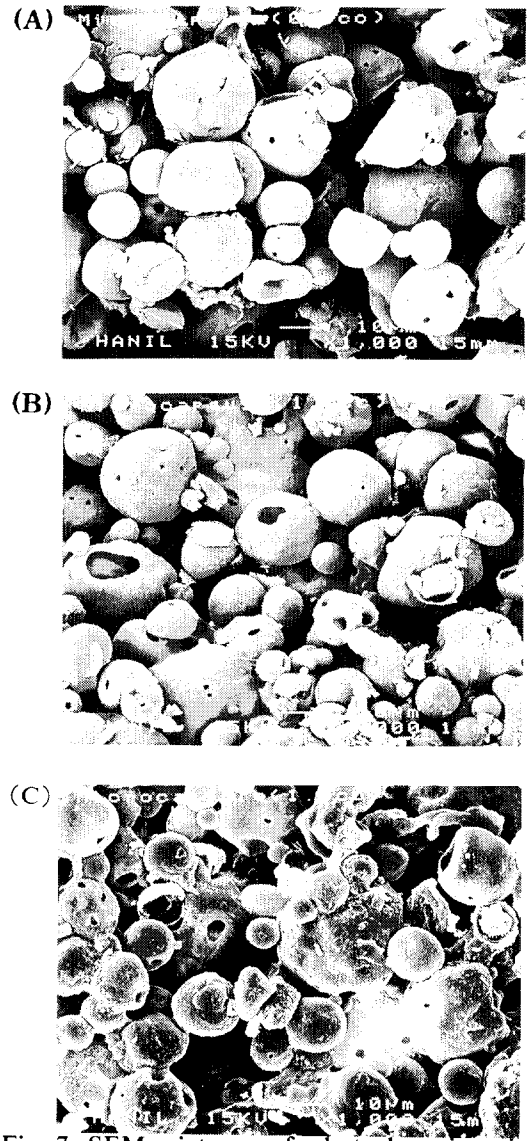


Fig. 7. SEM pictures of photochromic microcapsule prepared with span 80 at 20℃, 4000rpm (A) 10%(w/w) (B) 20%(w/w) (C) 30%(w/w).

영향을 주어 캡슐의 형성 상태가 나빠진 것으로 생각된다.

3.2.3 열적 특성

제조된 마이크로캡슐의 열적 거동은 온도에 따라서 PVA와 ethylcellulose의 함량에 영향을 주어 열적 특성이 변화할 것으로 생각된다. Fig. 8은 20℃ 및 4000rpm의 조건으로 제조한 경우의 마이크로캡슐의 DSC thermogram이다.

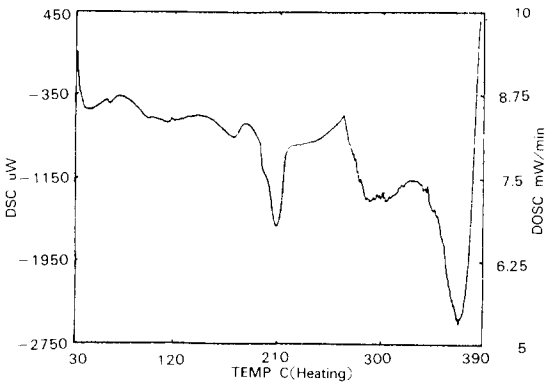


Fig. 8. DSC thermogram of photochromic microcapsule prepared at 20℃ and 4000rpm.

208℃에서 PVA의 융점으로 추정되는 peak가 보여지고, 378℃에서 ethylcellulose의 탄화점으로 추정되는 peak가 보여진다. 이 결과로 보아 반응 생성물인 마이크로캡슐은 PVA의 연속상 중에 색소/ethylcellulose가 분산상으로 존재하는 것으로 생각되고, 복합에멀젼 형태를 가질 것으로 예측된다.

3.3 마이크로캡슐에 의한 복합화 가공

제조된 spiroxazine 색소는 자체로는 변색하지 않고 고분자나 유기 용매와 같은 매체 속에서만 발색을 하고, 물에 난용인 특성이 있다. 이러한 색소를 부착시키는 방법으로 스크린 인쇄에 의한 프린트 또는 전사법을 이용하거나 폴리프로필렌, 폴리에스테르 등의 원사에 복합 방사하는 방법 등이 시도되어 사용되고 있다. 그러나 이러한 부착 방법은 one point밖에 할 수 없는 단점이 있다.

이러한 단점을 해결하고 섬유상에서의 용도를

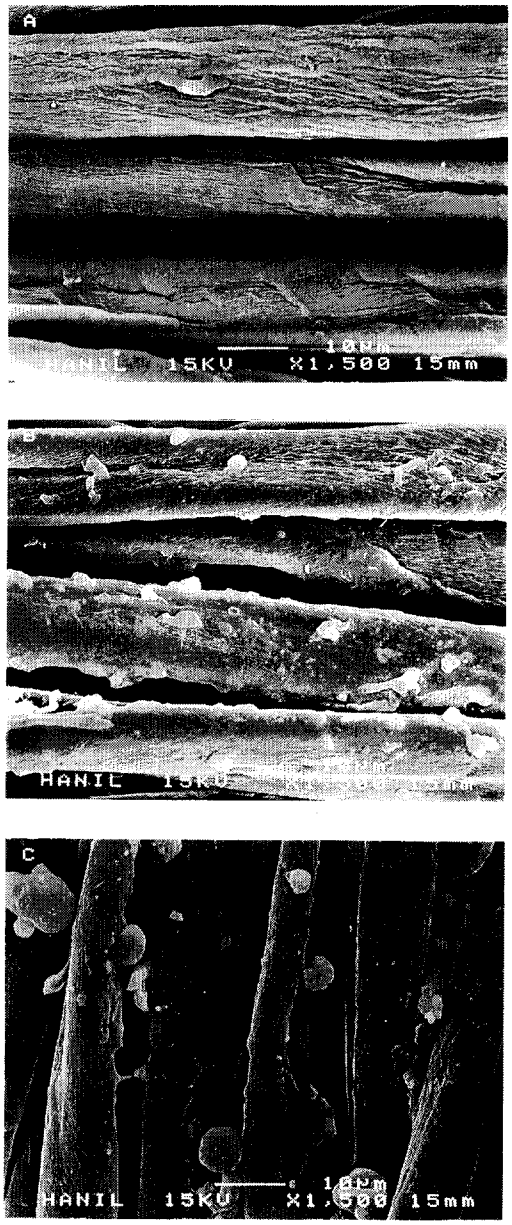


Fig. 9. SEM pictures of cotton fabrics complex-treated with poly(ECH)-amine and microcapsule.
(A) untreated
(B) treated with poly(ECH)-amine
(C) treated with poly(ECH)-amine and microcapsule

(A)

(B)

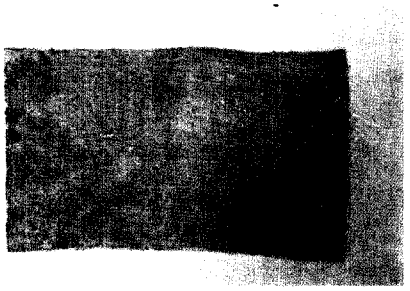


Fig. 10. The photograph of cotton dyed by microencapsulated photochromic dye(Violet).
(A) before irradiating UV light
(B) after irradiating UV light

확대하기 위하여 감광성 색소를 아니온성으로 하전한 마이크로캡슐을 제조하고, 섬유 표면을 4급 암모늄화합물로 카치온성으로 표면 개질을 행하고, 섬유와의 이온결합을 통하여 흡착시키고, 합성 수지(바인더)로 고착 처리하여 광변색기능 섬유의 염색물을 얻을 수 있었다[15].

PVA와 ethylcellulose로 표면에 아니온성을 띠는 마이크로캡슐에 대하여 면섬유에 반응성 4급암모늄기를 가지는 P(ECH)-amine으로 표면 처리를 행하고, 염색을 행한 후의 결과를 Fig. 9에 나타내었다. (A)는 미처리 직물, (B)는 poly(ECH)-amine 처리 직물, (C)는 색소 마이크로캡슐로 염색을 행한 후의 마이크로캡슐이 섬유에 부착된 상태를 보이고 있다.

Fig. 10에는 UV를 조사하기 전후의 색상 변화를 보이고 있다. 섬유에 처리된 감광변색 마이크로캡슐이 UV를 조사한 경우에 발색함을 확인할 수

있었다.

4. 결 론

면섬유에 광변색 기능을 부여하기 위하여 1-nitroso-β-naphthol과 piperidine을 이용하여 감광변색색소(violet)를 합성하고, 이 색소를 ethylcellulose와 PVA를 벽재로서 계면침전법을 이용하여 마이크로캡슐로 제조하였다. 면직물을 카치온화제(poly(ECH)-amine)로 표면처리를 행하고 감광변색 색소 감광변색 마이크로캡슐로 복합 염색가공을 행하여 광변색성 섬유를 제조하고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

합성된 감광변색 색소(Violet)의 융점은 245℃이었다. UV/Vis spectra는 발색전에는 254nm에서, 발색 후에는 568nm에서 최대흡수peak가 나타났다. 제조된 마이크로캡슐의 평균 직경은 5.4μm이었다. 카치온화제 처리 후 마이크로캡슐을 복합염색가공을 행하였을 때 UV 조사에 의한 발색과 소색의 차가 분명한 감광 섬유를 얻을 수 있었다.

감사의 말씀 : 이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음. 이에 동재단에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. 折居一憲, *感性快適性と新素材*, p.107, CMC (1992).
2. 楠藤重次, *纖維學會誌*, **50**, 496(1994).
3. 白井汪芳, *感性快適性と新素材*, p. 96-106, CMC (1992).
4. 特開平 6-228880.
5. 折居一憲, *纖維學會誌*, **50**, 492(1994).
6. (株)高瀨染工場技術部, *加工技術*, **30**, 54(1995).
7. 纖研, 92年 12月 5日號.
8. Organic synthesis, vol.1, p.411.
9. 特開昭 63-25081.
10. 特公昭 45-28892.
11. M. S. Kim, Y. J. Jung, S. M. Park, *J. of Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **7**, 2, 184(1995).
12. G. H. Brown, Ed., *Photochromism*, Wiley Interscience, New York(1971).
13 M. N. Vrancken and D. A. Claeys, US Patent 3,523,906.
14 W. Feinstein and J. J. Sciarra, *J. Pharm. Sci.*, 64, 408(1975).
15 特開平 6-93570.