

<研究論文(學術)>

비수계 염색용 마이크로캡슐의 제조 및 성질

¹최창남 · 박원규 · 변수진 · 이기영

전남대학교 응용화학공학부
(2003. 9. 15. 접수/2003. 10. 13. 채택)

Preparation and Characterization of Microcapsule for non-aqueous dyeing

¹Chang Nam Choi, Won Kyu Park, Su Jin Byun, and Ki Young Lee

Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwangju, Korea
(Received September 15, 2003/Accepted October 13, 2003)

Abstract—In this study, the polyurethane microcapsules for non-aqueous dyeing containing iron oxide and disperse dyes were prepared by in-situ polymerization method using hexamethylene diisocyanate(HDI) with ethylene glycol(EG). And the size, shape, and particle size distribution of microcapsules prepared were investigated.

The size and shape of microcapsule were observed by optical microscope and scanning electron microscope. The particle size distribution was analyzed by particle size analyzer.

The microcapsule size and its distribution were largely effected by the existance of surface active agent in the system. When a surfactant did not exist in the system, the size distribution of microcapsules prepared was much uneven. By adding a surfactant, this phenomenon was disappeared. And the size of microcapsule was also effected by the hydrophobicity of core material(disperse dye). It was considered due to the difference of dispersity of core materials. And the size of microcapsule prepared was inversely proportional to the stirring speed.

Keywords : microcapsule, non-aqueous dyeing, iron oxide, disperse dye, surface active agent

1. 서 론

마이크로캡슐란 벽재인 고분자 매트릭스(polymer matrix)와 심물질인 활성물질로 이루어진 직경이 $1\mu\text{m}$ 에서 $1,000\mu\text{m}$ 사이의 매우 작은 용기를 말하며, 마이크로캡슐화(microencapsulation)는 미세한 고체입자나 액체방울을 연속적인 고분자 물질의 막으로 둘러싸거나 코팅하는 과정을 뜻한다. 마이크로캡슐은 심물질을 외부환경으로부터 보호하는 기능을 가지고 있으며, 또한 심물질을 외부로 방출하는 속도를 조절하는 기능도 가지고 있다. 마이크로캡슐의 이와 같은 기능 때문에 1950년대에 마이크

로캡슐을 이용한 감압복사지가 상업화된 후로 많은 연구개발이 이루어져 화장품, 의약, 농업, 식품 가공 등 다양한 분야에 응용되고 있다.

섬유산업에 있어서도 마이크로캡슐은 염색 및 날염에의 응용을 시작으로 하여 색의 변화를 줄기는 감광변색소재, 감온변색소재, 소취소재, 방향소재 등 여러 가지 기능성 소재의 개발에 활발한 응용이 이루어지고 있다. 이러한 마이크로캡슐을 제조하는 방법으로는 화학반응을 이용한 화학적 방법, 물리화학적 변화를 이용하는 물리화학적 방법, 기계적 조작을 이용하는 물리적·기계적 방법으로 분류할 수 있다¹⁻⁸⁾.

고체를 마이크로캡슐화 하는 방법으로는 in-situ 중합법이 가장 많이 응용되는 것으로 알려져 있다. In-situ 중합법은 서로 혼합하지 않는 2상의 어

¹Corresponding author. Tel. : +82-62-530-1772 ; Fax. : +82-62-530-1779 ; e-mail : cnchoi@chonnam.ac.kr

느 쪽이든지 한쪽 상에 단량체와 촉매를 용해하여 두면 단량체는 계면에서 중합 반응을 일으키고, 심지 물질의 표면에 균일한 막을 형성시킬 수 있는 성질을 이용하여 제조하는 방법이다. 이 방법은 친수성 단량체 또는 소수성 단량체의 어느쪽이든지 한쪽, 또는 그들의 프리폴리머를 이용하여 마이크로캡슐막을 중합하므로 심지 물질은 액체에 국한되지 않고 고체나 기체인 것도 가능하다^{9,10}.

최근 환경오염에 대한 관심이 고조되고 있다. 염색에 있어서 과량의 물을 사용함으로써 수질의 오염을 초래하거나, 폐수의 정화비용도 염색산업에 있어서 무시할 수 없는 비용이다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 비수염색법(非水染色法)이 고려되고 있다. 비수염색법에는 여러 가지의 방법이 있으나 자성물질과 염료를 동시에 함유하는 마이크로캡슐을 이용하여 염색하는 방법도 제안되어 있다. 그러나 이 경우에 심물질이 고체이므로 제조되는 마이크로캡슐의 크기 및 분포를 균일하게 하는데 많은 문제점이 있다¹¹.

본 연구에서는 지방족인 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 에틸렌 글리콜을 출발물질로 사용하여, 심물질로 산화철과 분산염료가 함유된 폴리우레탄계 마이크로캡슐을 in-situ 중합법으로 제조할 때, 마이크로캡슐의 크기, 형태, 및 분포에 미치는 제조 조건의 영향에 대해 검토하였다

2. 실험

2.1 시약

마이크로캡슐의 제조는 프리폴리머 제조와 마이크로캡슐의 두 공정으로 나누어진다. 프리폴리머 제조에는 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)와 에틸렌글리콜, 사이클로헥사논을 사용하였으며 모두 특급시약을 사용하였다. 심물질로는 산화철[Iron(II, III) oxide]와 분산염료인 Disperse Red 1, Disperse Red 356을 사용하였으며, 유화안정제로는 아라비아 고무를 정제 없이 그대로 사용하였다. 고체 물질인 산화철을 액상에서 잘 분산되도록 하기 위한 분산제로는 양이온계면활성제인 cetyltrimethylammonium과 음이온계면활성제인 sodium lauryl sulfate를 사용하였다.

2.2 프리폴리머의 제조

환류냉각기가 장착된 삼구플라스크에 사이클로헥사논 98g(1몰)과 지방족계인 헥사메틸렌 디이소시아네이트 16.8g(0.1몰)을 첨가하였다. 상온에서

질소 분위기하에 30분간 교반시킨 후에 에틸렌글리콜 15.5g(0.05몰)을 첨가하여 80℃에서 1시간동안 반응시킨 후, 말단이 이소시아네이트기로 될 것으로 예상되는 프리폴리머를 제조하였다.

반응 후에 감압증류하여 용매인 사이클로헥사논을 제거하였다. 용매가 제거된 프리폴리머는 약간의 점성을 가지고 있었고, 반응이 끝난 후에 비이커에 방치하면 시간이 경과함에 따라 공기 중의 수분과 말단의 이소시아네이트기가 반응을 하여 차차 고체로 되므로 이를 방지하기 위하여 곧바로 마이크로캡슐 제조에 사용하였다.

2.3 마이크로캡슐의 제조

프리폴리머 4g에 심물질(산화철 0.2g과 분산염료 0.2g)을 첨가한 용액을 아라비아 고무 수용액(물 90g에 유화안정제로 아라비아 고무 1.5g을 첨가한 용액)에 첨가하여 유화분산시키고, 분산상이 잘 유지되도록 하기 위하여 계면활성제 0.2g을 첨가하였다. 유화분산기(Homogenizer, Dong Yang Science Co., Korea)를 이용하여 1500rpm, 3000rpm 5000rpm으로 10분간 고속 교반하였다. 그 후 에틸렌 글리콜 수용액을 첨가하여 1000rpm의 속도로 60℃에서 2시간 반응시켜 프리폴리머의 사슬 길이를 연장시키면서 폴리우레탄 마이크로캡슐을 제조하였다.

2.4 측정 및 분석

FT-IR 분석 : 프리폴리머의 합성을 확인하기 위하여 FT-IR(Nicolet 520, U.S.A) 분석을 하였으며, 시료는 액체상이므로 KBr pellet에 소량 코팅 처리하여 분석에 사용하였다.

입도분석 : 입도분석기(MS 1002, Malvern Ins.)를 사용하여 마이크로캡슐의 수평균입자 크기 및 크기분포를 측정하였다.

캡슐형태 관찰 : 편광현미경(Nikon, Japan) 및 주사전자현미경(JSM-5400, Japan)으로 마이크로캡슐의 크기 및 형태를 관찰하였다.

산화철 함량 측정 : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(System Six, Noram)를 사용하여 마이크로캡슐내부에 있는 산화철 함량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 프리폴리머의 제조

Fig. 1에 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 제조한 프리폴리머(HDI/EG 몰비=2/1)의 FT-IR 스펙트

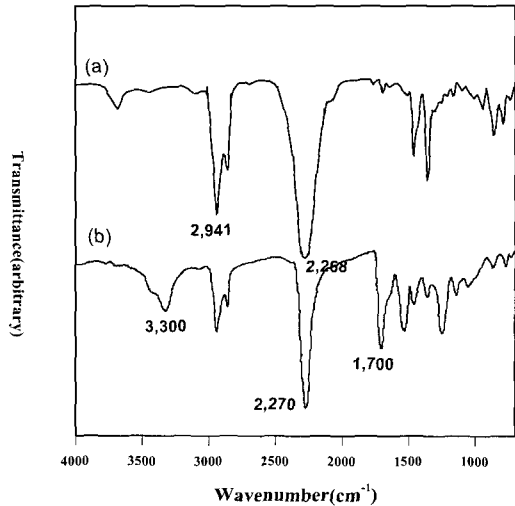


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) HDI and (b) prepolymer(HDI/EG molar ratio=2/1).

럼을 나타내었다. 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 스펙트럼에서는 2941cm⁻¹에서 지방족의 CH 신축진동에 의한 흡수대를 관찰할 수 있으며 2268cm⁻¹에서 이소시아네이트기(NCO)의 특성 흡수대를 관찰할 수 있다. 제조한 프리폴리머의 스펙트럼에서는 2941cm⁻¹에서 지방족의 CH 신축진동에 의한 흡수대를 역시 관찰할 수 있으며 2270cm⁻¹에서 NCO의 특성 흡수대를 관찰할 수 있고, 3300cm⁻¹ 및 1700cm⁻¹에서 우레탄 결합(NHCOO)의 NH 및 C=O의 특성 흡수대를 보여주고 있다.

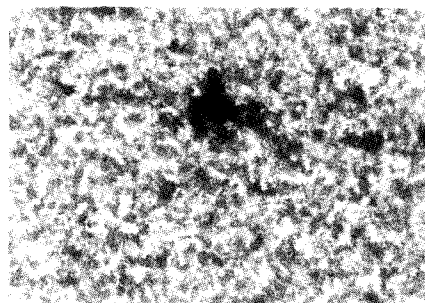
따라서 Fig. 1의 흡수대를 종합하여 볼 때, 디이소시아네이트와 에틸렌 글리콜이 중부가반응을 하여 주쇄에 우레탄 결합을 형성하면서, 과잉으로 사용된 디이소시아네이트의 일부가 반응하지 않은 채로 말단에 이소시아네이트기가 남아 있는 프리

폴리머가 잘 합성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

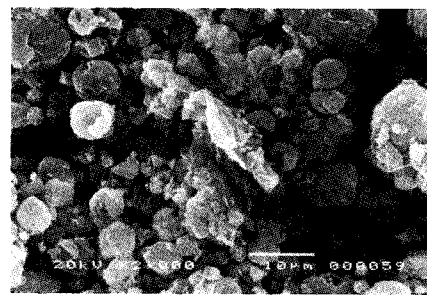
3.2 마이크로캡슐의 제조

산화철과 분산염료인 Disperse Red 1을 물에 분산시키고, 전술한 방법으로 3,000rpm으로 유화분산시키면서 제조한 마이크로캡슐의 광학현미경 사진을 Fig. 2의 (a)에 나타내었다. 배율을 200배로 하여 관찰하였는데, 마이크로캡슐화가 잘 이루어진 것을 확인하기 어려웠다. 이에 주사전자현미경으로 2000배율로 하여 관찰해 보았으며, Fig. 2의 (b)에 나타내었다. 이를 보면 입자의 크기가 작은 것 뿐만 아니라 큰 것까지 혼재해 있는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 마이크로캡슐의 입도분포를 Fig. 3에 나타내었다. 평균입자 크기는 106.80 μ m를 나타내었으며, 입도 분포가 균일하지 않고 입자 크기가 작은 군과 입자 크기가 큰 군으로 나누어져 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 염료입자는 입자대로 캡슐화되고 산화철 입자는 그대로 입자화되는 것으로 생각되었다. 이를 확인하기 위하여 산화철 및 Disperse Red 1의 입자 크기를 측정하여 보았다. Fig. 4의 (a)는 산화철의 입도분석 결과로서 평균 입자크기는 4.76 μ m를 나타내었으며, (b)는 Disperse Red 1의 입도분석 결과로서 평균 입자크기는 0.64 μ m를 나타내었다.

입자크기 분포로부터 볼 때 산화철 및 분산염료 입자의 크기는 마이크로캡슐의 입자크기보다 대단히 적었으며, 벽막의 두께까지 고려한다고 해도 생성된 마이크로캡슐의 크기가 너무 크게 나타났다. 따라서 이는 마이크로캡슐이 제조될 때 염료 입자 및 산화철입자가 잘 분산된 상태로 벽막이 형성되어 마이크로캡슐화 되는 것이 아니라고 생각되었다. 마이크로캡슐 제조시에 입자크기 별로 두 군으로 나누어지는 것은 산화철이나 분산염료



(a) ×200



(b) ×2000

Fig. 2. Optical microscope (a) and scanning electron microscope photographs (b) of microcapsules containing Iron oxide and Disperse Red 1 prepared without surfactant.

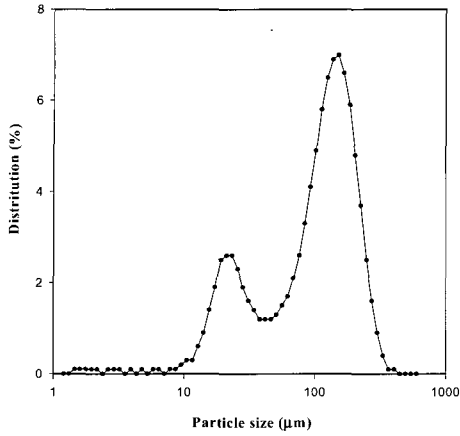
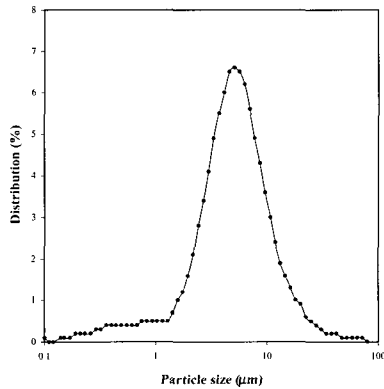


Fig. 3. Particle size distribution curve of microcapsules containing Iron oxide and Disperse Red 1 prepared without surfactant.

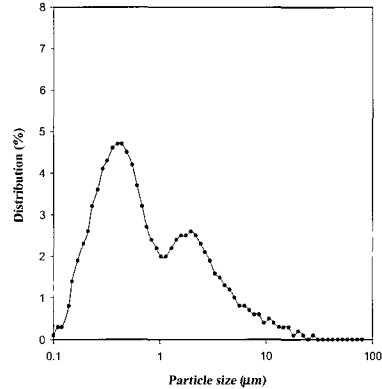
가 물 속에서 고르게 분산되지 못하고, 작은 회합체 또는 큰 회합체의 형태로 존재하다가 고분자 벽막이 형성되어 마이크로캡슐화 되는 것으로 생각되었다.

계면활성제가 계 내에 존재하면 심물질들의 분산상태가 양호할 것으로 생각되었다. 이에 산화철과 분산염료의 계에 음이온 또는 양이온 계면활성제를 $8 \times 10^{-5} M$ 의 농도로 첨가하여 마이크로캡슐을 제조해 보았으며, 제조된 마이크로캡슐의 크기 분포를 Fig. 5에 나타내었다.

계면활성제를 첨가하지 않았을 때와 비교하여 보면 어느 경우이거나 크기분포가 균일한 상태를 나타내었으며, 양이온계면활성제를 이용하여 제조된 마이크로캡슐의 평균크기는 약 $7.79 \mu m$, 음이온계면활성제를 이용하여 제조된 마이크로캡슐의 평균크기는 약 $10.41 \mu m$ 를 나타내었다. 따라서 계면

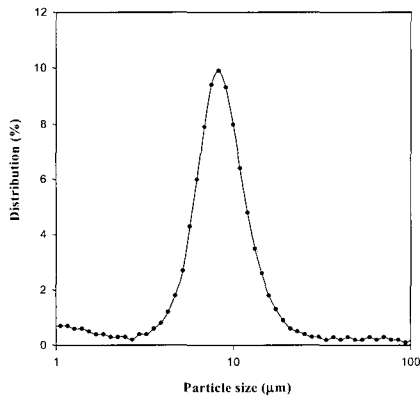


(a)

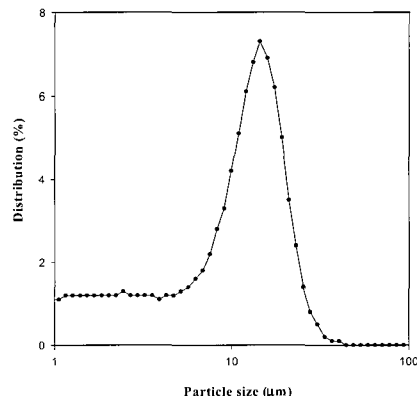


(b)

Fig. 4. Particle size distribution curve of Iron(II, III) oxide(a) and Disperse Red 1(b).



(a)



(b)

Fig. 5. Particle size distribution curve of microcapsules containing Iron oxide and Disperse Red 1 prepared with cationic surfactant (a) and anionic surfactant (b).

활성제를 첨가하면 산화철 및 염료 입자의 분산성이 향상되므로 제조된 마이크로캡슐이 균일한 크기분포를 가지게 되는 것을 확인할 수 있었으며, 산화철 및 분산염료의 분산성에 계면활성제의 이온성에 따른 변화는 크지 않다고 생각되었다.

한편, 계면활성제의 농도가 입자크기에 미치는 영향을 알아보기 위하여 음이온계면활성제의 농도를 증가시켜 2배의 농도인 $16 \times 10^{-5} M$ 로 하여 마이크로캡슐을 제조해 보았으며, 이들의 입도분포를 Fig. 6에 나타내었다. 입도분포는 크기가 작은 입자의 분포가 줄어들어 더욱 균일해지는 것을 확인할 수 있었다. 평균 입자의 크기는 $12.85 \mu m$ 로 농도가 적을 때에 비하여 약간 증가하였으나, 큰 차이는 없었다.

유화액의 분산상태는 유화속도에도 의존한다. Fig. 7에 산화철과 Disperse Red 1을 포함한 계에 음이온계면활성제를 $8 \times 10^{-5} M$ 농도로 첨가하여 제조

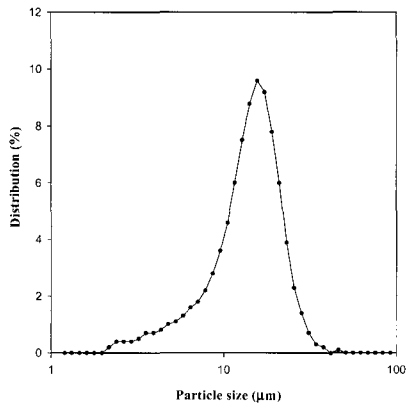
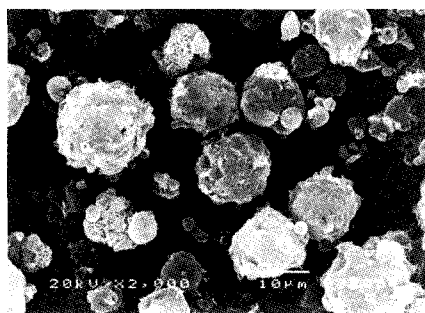


Fig. 6. Particle size distribution curve of microcapsules prepared with $16 \times 10^{-5} M$ anionic surfactants concentration.

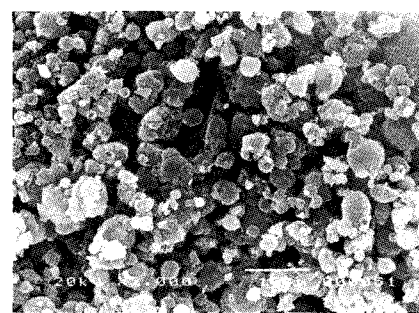
하여 마이크로캡슐을 제조할 때 유화속도를 3000rpm과 5000rpm으로 다르게 하여 제조한 마이크로캡슐을 2000배율로 하여 관찰한 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 주사전자현미경으로 관찰하였을 때 Disperse Red 1을 포함한 마이크로캡슐을 3000rpm으로 제조한 마이크로캡슐의 크기는 약 $10 \mu m$ 이었으며, 5000rpm으로 제조한 마이크로캡슐의 크기는 약 $5 \mu m$ 의 크기를 나타내었다. 전술한 바와같이 산화철의 평균입도는 $4.76 \mu m$ 이므로 유화속도를 5000rpm 이상으로 하면 생성된 유화액의 크기가 작아서 산화철이 내부에 적게 함유된 마이크로캡슐이 제조될 것으로 생각되었다. 이에 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy로 마이크로캡슐 내부에 함유되어 있는 산화철 성분의 비율을 측정하여 비교하여 보았다. 3000rpm으로 제조한 마이크로캡슐의 경우에는 무게비로 7.62%, 5000rpm으로 제조한 마이크로캡슐의 경우에는 3.45%의 산화철이 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 산화철과 분산염료를 동시에 마이크로캡슐내에 포함시키기 위해서는 유화속도도 함께 고려해야 한다는 것을 확인할 수 있었다.

한편, 심물질인 분산염료의 분산상태는 염료 자체의 소수성에도 크게 영향을 받는다. 염료자체의 소수성이 크면 물 속에서 염료들끼리의 회합이 잘 일어나게 될 것이고 제조되는 마이크로캡슐의 크기에도 영향을 줄 것으로 생각되었다. 이에 Disperse Red 1 보다 소수성이 클 것으로 예상되는 Disperse Red 356을 심물질로 하여 마이크로캡슐을 제조해 보았다. Figure 8에 산화철과 Disperse Red 356을 포함한 계에 음이온계면활성제를 $8 \times 10^{-5} M$ 의 농도로 전술의 방법대로 제조한 마이크로캡슐의 입도분포를 나타내었다. 제조된 입자들은 역시 균일한 분포를 나타내었으나, Disperse Red 1의 경



(a) $\times 2000$



(b) $\times 2000$

Fig. 7. Scanning electron microscope photographs of microcapsule containing Iron oxide and Disperse Red 1; (a) 3000rpm (b) 5000rpm.

우와 비교하여 크기 분포가 약간 넓은 것을 확인할 수 있었으며 평균입자 크기도 약간 증가하여 15.82 μm 의 크기를 나타내었다. 이로부터 심물질로 사용되는 분산염료의 소수성도 입자 크기분포에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

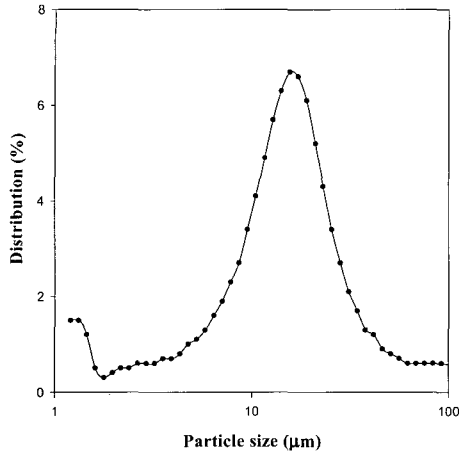


Fig. 8. Particle size distribution curve of microcapsule containing Iron oxide and Disperse Red 356.

4. 결 론

비수염색에 이용하기 위하여 헥사메틸렌 디아민과 에틸렌글리콜을 사용하여 in-situ 중합방법으로 산화철과 분산염료를 함께 마이크로캡슐화할 때 제조 조건에 따르는 마이크로캡슐의 크기 및 크기 분포를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 계면활성제의 존재 여부에 따라 마이크로캡슐의 크기 및 크기 분포가 크게 영향을 받으며, 이 경우에 계면활성제의 종류에 따른 영향은 거의 없다. 또한 계면활성제의 농도를 증가시키면 크기분포가 균일해진다.
- 2) 유화속도를 증가시키면 마이크로캡슐의 크기는 작아진다.

- 3) 산화철 함유량은 마이크로캡슐 크기의 영향을 받는다.
- 4) 분산염료의 소수성이 클수록 마이크로캡슐의 크기는 커진다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. 近藤 保, "マイクロカプセル", pp.1-44, 日本規格協會, 1990.
2. C. Thies in "Microencapsulation Methods and Industrial Applications"(S. Benita Ed.), pp.1-19, Marcel Dekker, Inc., New York · Basel · Hongkong, 1996.
3. S. D. Kim, *The Chemical Fiber(Korea)*, **95**, 24(1992).
4. M. S. Kim, S. J. Park, K. J. Hong, and s. M. Park, *J. of kor, Soc, of Dyers and Finishers*, **7**(3), 73(1995).
5. H. B. Scher in "Pesticide Chemistry-Human Welfare and the Environment"(J. Miyamoto and P. C. Kearny, Eds.), Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, UK, pp.295-300(1983).
6. R. Arshady and M. H. George, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 915(1993).
7. B. K. Green, U. S. Patent, 2,800,458(1953).
8. J. Brenner, *Perfumer and Flavorist*, **8**, 40(1983).
9. T. Ohtsubo, S. Tsuda, and K. Tsuji, *Polymer*, **32**, 2395(1991).
10. J. E. Vandegaer, U. S. Patent, 3,577,515(1971).
11. K. Meguro, S. Tomioka, N. Kawashima, and K. Esumi, *Progr, Colloid and Polymer Sci.* **68**, 97(1983).