

Blocked Isocyanate를 이용한 Polyurea Microcapsule의 제조와 분석

고성욱, 김영준, 박연홍

성균관대학교 섬유공학과

1. 서 론

심물질과 벽막으로 되어 있는 마이크로미터 정도의 크기를 갖는 작은 용기인 마이크로캡슐의 기능은 심물질을 외부환경으로부터 보호, 저장하며 이의 방출속도를 조절하는 것이다. 섬유 및 고분자산업에서 마이크로캡슐화 기술을 응용할 수 있는 가장 적절한 분야는 염색과 날염과 특수 기능성 부여 가공공정인데 캡슐이 섬유나 고분자에 견고하게 부착되어 내구성을 갖는 문제와 원하는 기능을 수행할 수 있게끔 조절을 할 수 있는 문제를 해결한다면 고부가가치 제품을 생산할 수 있을 것이다. 이와 같은 특징 때문에 마이크로 캡슐은 이미 오래 전부터 서방성 약물의 제조에 주로 이용되어 왔으며 그 다양한 제조 방법도 잘 알려져 있다. 하지만 섬유산업에 있어 마이크로캡슐의 이용기술은 아직 초보단계로 몇몇 기능성 섬유제조에만 이용되고 있다. 특히 마이크로캡슐을 이용한 기능성 섬유의 개발은 마이크로캡슐을 섬유에 견고하게 부착시켜 세탁내구성을 높일 수 있는 기술이 개발되어 있지않아 상업적으로 성공한 예가 많지 않다.

따라서 본 연구에서는 마이크로캡슐을 섬유에 단단히 부착시키는 연구를 수행 하고자한다. 이를 위해 각종의 가공물질 중 방향제를 심물질로 하고 이러한 심물질의 서방성을 조절할 수 있는 반응성 벽막으로 구성된 마이크로캡슐을 제조한 후 벽막에 존재하는 반응성 작용기와 섬유 표면에 존재하는 작용기와의 화학 반응을 유도하여 캡슐을 섬유에 견고하게 부착시키는 기술을 확보 하고자한다.

2. 실험

2-1. dimer 합성

두 이소시아네이트 그룹간의 반응성의 차이로 쉽게 dimer로 만들어질 수 있고 반응성이 높은 방향족 이소시아네이트기가 형성되어 열분해 후 용이하게 화학결합을 유도할 수 있는 2,4-TDI(2,4-tolylene diisocyanate)로 dimer를 합성하였다. 먼저 2,4-TDI 를 여과한 후 수분이 완전히 제거된 플라스크에 넣는다. dry pyridine을 소량 투입하고 상온에서 수시간 교반하며 방치하면 흰색의 2,4-TDI dimer가 합성된다.

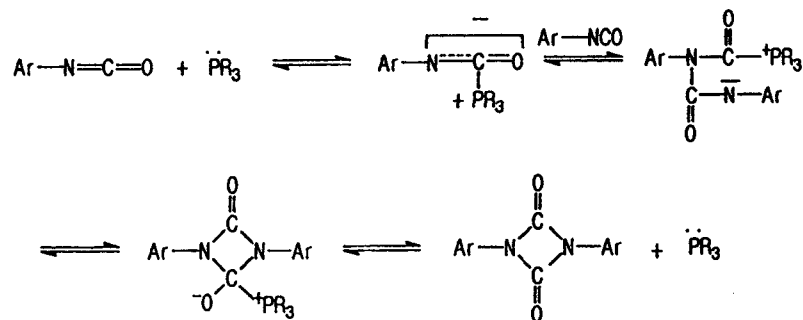


Fig. 1. Mechanism of the isocyanate dimerization

2-2. Polyurea microcapsule 제조

폴리우레아 마이크로캡슐의 제조를 위해 2,4-tolylene diisocyanate(2,4-TDI) dimer와 EDA(ethylene diamine)를 원료물질로 사용하였다. 합성된 di-2,4-TDI (2,4-TDI dimer)와 박하유를 toluene에 용해시킨후 계면활성제가 투입된 수용액 상에 분산시키고 EDA를 넣어 폴리우레아 마이크로캡슐을 제조하였다. 분산제의 농도와 교반속도를 변화시키면서 가장 적당한 캡슐 제조 조건을 찾았다.

2-3. Capsule 분석

마이크로캡슐을 제조한 후 벽물질의 모폴로지, 열적성질, 화학적 구조를 다음의 방법으로 조사했다. DSC, 적외선 분광분석기를 이용하여 전이온도, 화학적 구조에 관해 조사했고 유화제 종류 및 양, 교반 속도 등의 변화에 따른 마이크로캡슐의 입자 크기, 입자분포 및 형태를 입도분석기 및 주사전자현미경을 이용하여 조사했다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. dimer 합성

2,4-TDI dimer가 제대로 합성됐는지 확인하기 위해 Dupont Instruments 910 DSC와 spectrum 2000 FT-IR을 이용하였다.

DSC를 사용할 때는 질소 기류하에서(50ml.min) 분당 10℃의 속도로 승온하였다. Fig. 2를 보면 156℃ 부근에서 흡열 peak가 나타나고 190℃ 부근에서 uretidione의 분해 peak가 나타남을 알 수 있다. 이 수치는 기존의 dimer인 Desmodur-TT의 수치와 일치한다. 따라서 2,4-TDI dimer가 제대로 합성됐음을 알 수 있다.

Fig. 3의 적외선 흡수 스펙트럼의 경우도 2280cm⁻¹ 부근에서 NCO peak, 1765cm⁻¹ 부근에서 uretidione의 C=O peak, 1390cm⁻¹ 부근에서 Uretidione ring에 의한 peak가 나타나는 것으로 보아 dimer가 제대로 합성됐음을 알 수 있다.

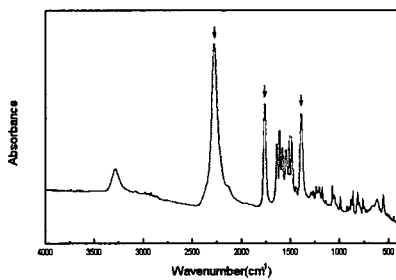


Fig. 2. DSC thermogram of 2,4-TDI dimer

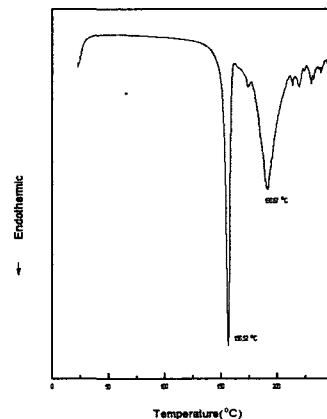


Fig. 3. FT-IR spectrum of 2,4-TDI dimer

dimer의 free isocyanate는 아민과 반응하여 우레아를 형성하고 고온에서나 tertiary 아민과 같은 촉매가 있을 경우 개환된다. 이러한 반응성의 차이 때문에 dimer는 blocked 이소시아네이트와 같이 사용될 수 있다. 합성된 화합물은 양말단에 두 개의 free isocyanate기를 가지고 이와 동시에 blocked isocyanate기를 두 개 가진다. 즉 양말단엔 마이크로캡슐 prepolymer를 만드는데 사용되는 isocyanate기를 가지고 또 같은 구조내에 uretidione기를 가짐으로써 차후 섬유상에 처리할 때 섬유의 -OH기와 반응할 수 있는 것이다.

3. 2 유향제, 교반속도의 변화에 따른 캡슐의 입자크기, 입자분포 및 형태 조사

마이크로캡슐의 형태와 크기를 확인하기 위해서 OLYMPUS BH-2 광학현미경을 사용하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 4000rpm의 교반속도에서 20-30 μ m의 마이크로캡슐이 생성되었음을 알 수 있다.



Fig. 4. Urea microcapsules ($\times 800$)

3. 3 벽물질의 열적성질, 화학적 구조 조사

FT-IR을 이용하여 생성된 마이크로캡슐의 벽물질을 분석하였고 심물질인 박하유를 제대로 포함하고 있는지 조사하였다. Fig. 5를 보면 벽물질의 스펙트럼인 경우 3300cm^{-1} 부근에서 NH peak, 3000cm^{-1} 부근에서 CH_2 신축진동 peak, 1650cm^{-1} 부근에서 CO peak, 1550cm^{-1} 부근에서 NH 신축진동 peak가 나타나는 것으로 보아 벽물질인 urea가 제대로 합성되었음을 알 수 있다. 또 1454cm^{-1} , 1373cm^{-1} , 1026cm^{-1} 부근에서 박하유의 특성 peak가 나타나는 것으로 보아 마이크로캡슐이 박하유를 함유하고 있음을 알 수 있다. 따라서 생성된 마이크로캡슐은 심물질로 박하유를 함유하고 벽물질은 urea인 캡슐임이 확인된다.

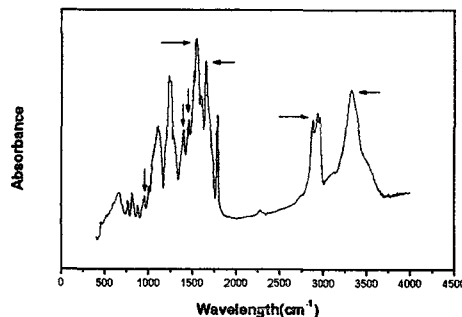


Fig. 5. FT-IR spectrum of urea microcapsule with peppermint oil

3. 4 캡슐벽의 blocked 이소시아네이트 작용기의 활성화 반응 및 활성화된 이소시아 트 작용기와 히드록시 작용기와의 반응조건 연구

IR Heating cell을 이용하여 제조된 폴리우레아 마이크로캡슐을 가열하면서 우렛디온기의 분해 온도를 조사하였다. Fig. 6. (a)에서 볼 수 있는 1783cm^{-1} 부근에서의 우렛디온 특성 peak가 온도를 가열해 줄에 따라 250도 부근에서 사라짐을 (b)에서 볼 수 있다. DSC의 Thermogram과 비교해 볼 때 250도에서 우렛디온기가 분해됨을 확인 할 수 있었다.

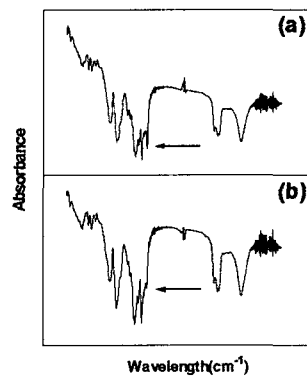


Fig. 6. FT-IR spectrum of urea microcapsule on heating

4. 결론

1. Pyridine을 사용하여 합성된 dimer의 DSC, IR 분광분석으로 제대로 dimer를 합성하였음을 알 수 있었다.
2. 0.5%의 비이온계면활성제와 4000rpm의 교반속도로 약 20-30 μm 정도의 심물질을 함유한 폴리우레아 마이크로캡슐을 합성하였다.
3. DSC와 IR data를 통해 우렛디온기가 약 250부근에서 분해되는 것을 알 수 있었다. 특히 IR heating cell을 사용하여 온도 상승에 따른 우렛디온기 특성 peak의 변화를 관찰할 수 있었다.