

계면중합에 의한 상전이 물질 함유 폴리우레아 마이크로캡슐의 합성 및 분석

김필수, 최상민, 조창기

한양대학교 섬유고분자공학과, 기능성 고분자 신소재 연구센터

Synthesis and Characterization of Microcapsules Containing Phase Change Materials by Interfacial Polymerization

Pil-Soo Kim, Sang-Min Choi, Chang-Gi Cho

*Centers for Advanced Functional Polymers, Department of Textile & Polymer Engineering,
Hanyang University, Seoul, Korea*

1. 서론

마이크로 캡슐에 관한 연구는 벽 혹은 내부 물질의 성질, 캡슐화의 방법, 내부 구성 물질의 내구성과 안정성 그리고, 확산, 투과, 부식, 용해등에 의한 유출현상등을 중심으로 진행되어 왔으며¹⁻², 1980년대 후반부터 섬유의 열적 성능을 개선하고자 캡슐화된 상전이 물질을 이용한 연구들이 시작 되었다³⁻⁴. 본 연구에서는 온도 조절 기능을 가지는 온도 감응형 섬유로의 적용을 위하여 상전이 물질(phase change materials; PCMs)을 함유하는 마이크로 캡슐을 제조하여 그 특성을 분석하고자 하였다. 우선 octadecane을 함유한 마이크로캡슐을 제조하여 그 특성을 분석한 결과 마이크로 캡슐의 용매에 대한 안정성이 낮아, 직물에 coating하는 과정에서 사용되는 용매에 의해 내부물질의 유출 현상이 관찰되었다⁵. 결국 이러한 문제점으로 인해 섬유에 적용된 상전이 마이크로 캡슐은 원하는 효과를 발현하지 못하였다. 따라서, 이러한 내부 물질의 유출문제를 해결하여 안정한 마이크로 캡슐을 제조하기 위해 내부 물질로 octadecane 과 함께 고분자 상전이 물질인 poly(stearyl methacrylate)를 함유한 마이크로 캡슐을 제조하고자 하였다. poly(stearyl methacrylate)는 겔가지 결정화 거동을 보이는 고분자⁶로, 이는 octadecane에 비해 열량은 작지만 상대적으로 점도가 낮다. 때문에 이를 octadecane과 함께 사용한다면, 서로 혼합된 상태로 결정화되면서 octadecane의 유동성이 크게 감소 될 것이고, 캡슐막을 통해 외부로 유출되는 현상을 크게 줄일 수 있을 것이다. 결국 octadecane이 가지는 높은 열량을 그대로 유지하면서 내구성과 용매에 대한 안정성이 우수한 마이크로 캡슐이 될 수 있을 것으로 예상하였으며, 이렇게 제조된 마이크로 캡슐의 열적, 형태학적 특성을 비교, 분석하였다.

2. 실험

2.1. 계면중합에 의한 마이크로캡슐의 합성

온도 감응형 섬유로의 적용을 위해 상전이 물질을 함유한 polyurea 마이크로캡슐을 계면중합법을 이용하여 Table 1에 나타낸 것과 같이 octadecane과 stearyl methacrylate의 함량을 달리하여 합성하였다

2.2. Poly(stearyl methacrylate) 단일 중합체의 합성

캡슐 내부에서 중합된 poly(stearyl methacrylate)의 열적 거동을 예측하기 위해 AIBN을 개시제로 stearyl methacrylate를 중합하여 poly(stearyl methacrylate) 단일 중합체를 합성하고자 하였다.

2.3. Octadecane/Poly(stearyl methacrylate) 용융 블렌드

벌크 상태의 octadecane/poly(stearyl methacrylate) 혼합물의 상전이 거동을 비교, 분석하기 위하여 Table 2에 나타낸 것과 같이 octadecane과 poly(stearyl methacrylate)의 함량을 달리하여 혼합한 후 60°C에서 1시간 80°C에서 40분간 가열하여 용융한 후 공기중에서 급냉각하여 octadecane/poly(stearyl methacrylate) 블렌드를 제조하였다.

2.4. 분석

합성된 마이크로캡슐의 형태 및 크기를 분석하기 위하여 광학현미경(Optical Microscopy, Optiphot-2, Nikon)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, Jeol JSM 35-CF, Japan)을 사용하여 표면을 관찰하였고, 상전이 물질을 함유한 마이크로캡슐의 상전이 거동과 잠열량을 조사하기 위하여 시차주사열량계(DSC-7, Perkin Elmer)를 이용하여 그 거동을 관찰하였으며, 마이크로캡슐 및 내부 상전이 물질의 열 안정성을 관찰하기 위하여 열중량분석계(DSC-TGA SDT 2960, TA instruments)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 계면중합법에 의한 마이크로캡슐의 합성

계면반응에 의해 제조된 polyurea 마이크로캡슐의 내부물질 함량에 따른 수율을 Table 1에 나타내었다. 내부에 octadecane만 함유한 마이크로캡슐의 경우 가장 적은 수율을 가지는 것으로 나타났지만 poly(stearyl methacrylate)가 함께 함유된 마이크로캡슐과 큰 차이는 없는 것으로 나타났다.

3.2 상전이 물질을 함유한 polyurea 마이크로캡슐의 입자크기, 입자크기 분포 및 모폴로지

본 연구에서 제조된 마이크로캡슐을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 Figure 1의

(a)에서처럼 평균적으로 약 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 정도의 구형의 입자가 얻어진 것을 확인할 수 있었다. 하지만 전체적으로 상당수의 캡슐들이 응집되어 있는 현상이 관찰되었는데, 이렇게 뭉쳐져 있는 입자들을 ultrasonic을 이용하여 분리한 다음 입도 분석기로 확인한 결과 Figure 1의 (c)에서처럼, 평균 입자 크기가 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ (수평균) 혹은 $20\sim 26\mu\text{m}$ (부피평균) 정도의 비교적 좁은 크기분포를 가지는 것으로 나타났다. 또한 Figure 1의 (b)에서처럼 광학 현미경으로 관찰한 결과도 동일한 결과를 나타내었다.

3.3 상전이 물질을 함유한 polyurea 마이크로 캡슐의 상전이 거동

Table 3 계면중합법을 이용하여 제조한 마이크로캡슐화된 상전이 물질의 열적 거동을 DSC로 관찰하여 용융 및 결정화 온도와 이에 따른 열량의 변화를 종합하여 나타내었다.

3.4 Octadecane/poly(stearyl methacrylate) 용융 블렌드의 상전이 거동

Table 4에 octadecane과 poly(stearyl methacrylate)를 60°C 에서 1시간 80°C 에서 40분 동안 용융하여 얻어진 블렌드의 열적거동을 DSC로 관찰하여 용융 및 결정화 온도와 이에 따른 열량의 변화를 종합하여 나타내었다.

3.5 상전이 물질을 함유한 polyurea 마이크로 캡슐의 열 안정성

Figure 2에 나타낸바와 같이 poly(stearyl methacrylate) 함유 마이크로캡슐의 분해곡선과 상전이 물질을 함유 하지 않은 polyurea 마이크로캡슐의 분해곡선을 비교하여 보면 서로 비슷한 온도에서 분해가 된다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과들을 토대로 octadecane을 함유한 마이크로캡슐의 경우와 poly(stearyl methacrylate)와 octadecane이 함께 함유된 경우를 비교하여 보면, 우선 octadecane이 분해되기 시작하는 온도가 약 10°C 정도 증가하였고, 전체적인 분해거동을 관찰하여도 일정 분율의 octadecane이 분해되기 위한 온도가 다소 높아진 것을 확인할 수 있었다. 따라서 상대적으로 열안정성이 높은 poly(stearyl methacrylate)의 첨가로 인해 octadecane의 열 안전성이 다소 향상 되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

별크상태의 octadecane/poly(stearyl methacrylate) 블렌드와 캡슐화된 octadecane/poly(stearyl methacrylate) 혼합물의 상전이 거동을 관찰해 본 결과 거의 유사한 경향을 가지는 것으로 결론 내릴 수 있었다. 즉, 내부 물질인 octadecane의 함량이 일정 농도 이상 높아지게 되면 상분리 현상이 관찰되며, 이러한 원인으로 인해 octadecane/poly(stearyl methacrylate)는 완전히 결정 영역을 형성하지 못하며, 산술평균적으로 계산된 열량 보다 조금 낮은 열량을 가지는 것으로 나타났다. 또한, 열중량분석계를 통해 상전이 마이크로캡슐의 분해에 따른 캡슐의 무게 증감을 비교, 분석하여 열 안정성을 조사한 결과 poly(stearyl methacrylate)의 첨가에 따라 캡슐의 열 안정성을 다소 향상시킬 수 있는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. R. Arshady, "Microspheres Microcapsules & Liposomes", Citus Books, London, 1999.
2. S. Benita, "Microencapsulation: Methods and Industrial Applications", Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
3. K. J. Hong and S. M. Park, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, 9(5), 52-62, 1997.
4. S. J. Park, Y. S. Shin, Y. T. Hong, J. R. Lee and P. K. Pak, *Journal of the Korean Fiber Society*, 37(12), 696-705, 2000.
5. J. S. Cho, A. Kwon, and C. G. Cho, *Colloid and Polymer Science*, in press, 2001
6. M. Milerzwa and G. Floudas, *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation*, 8(3), 359-364, 2001.



Figure 1. Micrographs and DSC thermogram of microcapsules (MIC-Octa-100). (a) SEM, (b) TEM, (c) DSC thermogram.

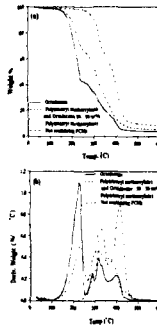


Figure 2. TGA thermograms of microcapsules containing octadecane and poly(stearyl methacrylate). The change of poly(stearyl methacrylate) derivative weight with increasing octadecane content.

Table 1. Synthesis of microcapsules containing octadecane and poly(stearyl methacrylate)

Code	Feed composition			MCA dry weight
	Stearyl methacrylate (g)	Octadecane (g)	AIBN (g)	
MIC-Octa-0	7.77	0	3.20	12.62
MIC-Octa-10	6.22	1.55	3.16	12.76
MIC-Octa-40	4.66	3.11	3.12	12.70
MIC-Octa-50	3.89	3.89	3.10	12.85
MIC-Octa-60	3.11	4.66	3.08	12.72
MIC-Octa-80	1.55	6.22	3.04	12.72
MIC-Octa-100	0	7.77	0	11.90

TDA 3g, DETA 4g, NP-10 2.5g, Water 100ml and Toluene 10ml.
Reaction time: 1 hr at 25°C, 1hr at 60°C and 40 min at 80°C

Table 2. Compositions of octadecane/poly(stearyl methacrylate) melt blends

Code	Poly(stearyl methacrylate) (weight %)	Octadecane (weight %)
Bln-Octa-0	100	0
Bln-Octa-10	90	10
Bln-Octa-20	80	20
Bln-Octa-30	70	30
Bln-Octa-40	60	40
Bln-Octa-50	50	50
Bln-Octa-60	40	60
Bln-Octa-70	30	70
Bln-Octa-80	20	80
Bln-Octa-90	10	90
Bln-Octa-100	0	100

Melt blending: 1hr at 60°C and 40min at 80°C.

Table 3. Fusion and crystallization heat in microcapsules containing octadecane and poly(stearyl methacrylate)

Code	ΔHf (J/g)		ΔHc (J/g)
	1st heating	2nd heating	Cooling
MIC-Octa-0	43.7	35.2	36.2
MIC-Octa-20	34.5	34.2	36.3
MIC-Octa-40	58.2	58.0	60.2
MIC-Octa-50	59.7	58.6	62.1
MIC-Octa-60	70.6	65.6	70.7
MIC-Octa-80	97.3	91.9	96.5
MIC-Octa-100	110.2	109.9	109.2

Reaction time: 1hr at 25°C, 1hr at 60°C and 40 min at 80°C

Table 4. Fusion and crystallization heat in octadecane/poly(stearyl methacrylate) melt blends

Code	ΔHf (J/g)		ΔHc (J/g)
	1st heating	2nd heating	Cooling
Bln-Octa-0	64.6	58.8	56.9
Bln-Octa-10	78.5	69.8	74.7
Bln-Octa-20	92.7	86.3	89.0
Bln-Octa-30	103.2	100.8	101.6
Bln-Octa-40	111.8	108.5	108.7
Bln-Octa-50	134.2	128.2	129.3
Bln-Octa-60	159.3	149.9	151.6
Bln-Octa-70	174.7	162.4	162.8
Bln-Octa-80	202.8	192.0	192.5
Bln-Octa-90	206.0	198.0	199.8
Bln-Octa-100	264.3	265.4	262.5

Melt blending: 1 hr at 60°C and 40 min at 80°C