

〈研究論文(學術)〉

감성물질의 마이크로캡슐화에 의한 감성기능 섬유의 개발(II) -감광변색 기능섬유-

김문식* · 박선주** · 이신희 · 박수민

*한국견직연구원
**(주)창신섬유 개발부
부산대학교 섬유공학과
(1996년 1월 29일 접수)

Development of Susceptible Functional Fibers using the Microcapsule of Susceptible Materials(II) - Photochromic functional fibers -

Moon Sik Kim*, Sun Ju Park**, Shin Hee Lee, and Soo Min Park

*Korea Silk Research Institute, Chinju, Korea
**Chang Shin Textile Co. Ltd, Pusan, Korea
Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan, Korea
(Received January 29, 1996)

Abstract—The photochromic dye(spiroxazine, Blue) as a susceptible material was synthesized by condensing 1-nitroso- β -naphthol with indoline. The melting point of the synthesized spiroxazine dye was 254°C. Irradiation with ultraviolet light had effect on reversible coloration reaction. The photochromic dye microcapsules were produced by *in situ* polymerization using urea-formaldehyde pre-polymer. The average diameter of the microcapsule was 2.94 μ m. The dyeability and washing fastness of the photochromic microcapsule fibers were increased by the pretreatment of cationic agent.

1. 서 론

마이크로캡슐은 직경 50nm~2mm 크기의 벽재인 polymer matrix와 심물질로 이루어진 입자이다. 마이크로캡슐은 심물질을 외부 환경으로 부터 보호하는 기능과 심물질을 외부로 방출하는 기능을 가지고 있기 때문에 이 특성을 이용하여 여러 분야에서 널리 이용되고 있다. 마이크로캡슐은 1950년대 carbonless copying paper을 생산하기 위하여 마이크로캡슐화한 염료를 제조하여 글자를 압력으로 발색하는 감압형 복사지¹⁾로 사용한 것을 시작으로 외부환경으로 부터 심물질을 보호하는 기

능을 이용하여 발전되어 왔다.

마이크로캡슐의 제조원리는 심물질을 미립자상으로 적절히 분산하고, 미립자 각각에 막으로 피복하는 것이다. 제조방법으로는 화학반응을 이용하는 화학적제법, 물리화학적 변화를 이용하는 물리화학적 방법, 기계적 조작을 이용하는 물리적·기계적 방법으로 분류할 수 있다²⁾.

마이크로캡슐은 합성 방법과 제조공정에 따라서 광범위한 모노머와 폴리머 물질로 부터 제조가능하다. 출발 물질의 적당한 조성과 제조 방법을 선택하면 다른 방법을 선택하여도 실제적으로 비슷한 물질의 제조가 가능하다. 목적하는 심물질에

따라서 기록재료, 인공장기, 접착재, 향료, 화장품, 농약, 식품 등에의 응용이 가능하다.

섬유공업에 있어서 마이크로캡슐의 응용은 색의 변화를 즐기는 소재로서 감광변색소재³⁾, 감온변색소재⁴⁾ 등이 있고, 방향성에 관한 소재로 소취 소재, 산림욕 소재⁵⁾, 부향소재⁶⁾ 등이 있다. 색의 변화를 즐기는 소재는 외부 환경의 급격한 변화에 의하여 색이 가역적으로 변화하는 현상을 이용하는 소재이다. 감온 변색 소재는 주위의 온도 변화에 의하여 색상이 변화하는 소재로 이전에는 금속착염화합물 또는 액정화합물이 사용되었으나 안정성이 떨어지고, 온도변화가 불분명한 단점이 있어 최근에는 유기계소재가 주로 이용되고 있다. 이러한 유기계 소재로는 산현색성 색소, 유기용매, 산성 물질의 공존계로 이루어져 있다. 색상의 변화 원리는 산현색성 색소와 산성물질의 전자 교환에 의하여 색을 띠게 되고, 제 3의 성분인 유기 용매에 의하여 색상은 현저하게 변하게 된다. 이는 온도에 따라 용해제로 사용한 용매에 대한 용해도의 차이 때문이다. 변색을 하기 위해서는 세성분이 항상 균형을 유지하고 있어야 하는데 이러한 상태를 가장 잘 유지할 수 있는 방법이 마이크로캡슐화이다.

감광 변색 소재는 외부의 물질에 일정 과량의 빛을 조사하면 색을 발하고, 암소에서는 다시 무색으로 되는 특성을 가진 소재로 19세기 후반부터 많이 연구되어왔다. 이러한 특성을 가진 소재로는 할로겐화 은과 같은 무기화합물, dithione 수은과 같은 유기금속계가 이용되어 왔으나 최근에는 색 농도차가 크고, 색채가 선명한 유기계색소를 실용적인 면에서 많이 사용하고 있다. 유기계 색소중 대표적인 것으로 spiropyran, spiroxazine, chromene 등이 있으나 내구성이나 내세탁성 등에서 spiroxazine 류가 우수하다. 이 색소는 그 자체로는 발색하지 않고, 고분자나 유기용매와 같은 매개체 속에서만 발색하고 물에 난용인 특성이 있다.

본 연구에서는 이러한 특성을 가진 spiroxazine 유도체를 합성하고, urea-formalin 수지를 이용하여 *in situ* 중합법에 의하여 색소 마이크로캡슐을 제조하였다. 제조한 마이크로캡슐을 섬유에 처리하여 감광변색 기능 섬유의 제조에 관하여 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용한 섬유는 면직물을 이용하였다. 실험에 사용한 b-naphthol, Sodium nitrite(NaNO_2), Sulfuric acid, indolin, Fischer's base, formaldehyde(37%) solution, urea, triethanolamine, citric acid, epichlorohydrin, dimethylamine, cartetrachloride, boron trifluoride etherate는 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. PVA, gelatin, acacia, sodium lauryl sulfate(SLS)는 시약용을 그대로 이용하였다. 카치온화제로 polyepichlorohydrin-amine (poly(ECH)-amine)를 이용하였다. NaOH, NaCl을 시약용을 그대로 이용하였다. binder로서 MRV((일)마쯔이)를 이용하였다.

2.2 감광변색색소의 합성

2.2.1 Spiroxazine의 합성

1-nitroso- β -naphthol은 전보⁷⁾와 같은 방법으로 합성하여 사용하였다. 감광변색색소인 spiroxazine은 1-nitroso- β -naphthol을 trichloroethylene에 용해시킨 후에 indolin을 첨가하였다. 온도를 65°C로 승온하여 30분간 반응시킨 후에 Fischer's base를 첨가하고 같은 온도를 유지하면서 3시간 교반하였다. 반응이 끝난 후에 rotary evaporator로 용매를 제거하고, 에탄올로 재결정화 한 후에 여과하였다. 얻어진 색소를 ethylacetate로 재결정화 하고, 활성탄 처리를 행하여 순수한 Blue 색소를 합성하였다⁸⁾.

2.2.2 감광변색색소의 화학구조와 기능성의 평가

감광변색색소 spiroxazine(Blue)의 NMR spectra는 UNITY plus 300 spectrometer을 이용하여 측정하였다.

¹H NMR은 25°C, CDCl_3 solution, frequency 300 MHz, spectral width 4000Hz, No. repetitions 16으로 측정하였다.

¹³C NMR은 25°C, CDCl_3 solution, frequency 75 MHz, spectral width 165000Hz, 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 Spectrophotometer(Shimatsu UV-3100)을 이용하여 자외선 조사 전후의 최대흡수파장을 측정하였다.

2.3 마이크로캡슐의 제조와 물성

2.3.1 Prepolymer의 제조

37% formaldehyde 수용액(포르말린)에 urea을 용해하고, triethanolamine으로 pH를 8로 조정하였다. 포르말린이 휘발하지 않게 밀봉한 후에 70℃에서 약 1시간 동안 반응시켜 prepolymer를 제조하였다.

2.3.2 마이크로캡슐의 제조

Prepolymer용액을 10% citric acid로 pH 5로 조정 한 후에 식용유에 용해시킨 감광색소를 첨가하고 6000rpm으로 교반하면서 원하는 크기의 액적으로 될 때까지 유화분산한다. 이 유화액을 서서히 교반 하면서 20℃로 냉각한다. 냉각 후 10% citric acid로 pH를 3.5로 조정하고, 천천히 교반을 계속한다. 위와 같은 방법으로 제조한 유화액을 50℃에서 6000 rpm으로 교반하면서 반응시키면 반응 말기에 액의 점도가 급격히 증가하므로, 50cc의 온수를 가하고 3시간 동안 반응을 계속하여 감광성 색소 urea-formaline 수지벽을 가지는 마이크로캡슐을 제조하였다.

2.3.3 마이크로캡슐의 크기와 물성

마이크로캡슐의 크기와 형태는 입도분석기(Galai CIS-100 image analyzer)와 SEM을 이용하여 결정하였고, 시료는 증류수로 희석하여 사용하였다. Urea-formaldehyde polymer의 중합을 확인하기 위하여 FTIR(Nicolet Impact 400)을 이용하여 측정하였다. 마이크로캡슐의 열적 특성을 측정하기 위하여 DSC(thermal science PL-STA)를 이용하였다.

2.4 마이크로캡슐에 의한 복합화 가공

2.4.1 카치온화제의 합성 및 시료의 전처리

면직물에 반응성 4급암모늄기를 가지는 화합물로

처리하여 카치온화를 행하였다. 카치온화제로는 poly(ECH)-amine은 전보와 동일한 방법으로 합성⁹⁾ 하였다. 카치온화제의 전처리 방법은 poly(ECH)-amine(2g/l), sodium hydroxide(1g/l), 욕비 1 : 20으로 50℃에서 30분간 처리 후 110℃에서 2분간 열처리하였다. 처리된 직물은 수세 후 건조하였다.

2.4.2 마이크로캡슐에 의한 복합화 가공

마이크로캡슐화한 감광변색색소의 섬유 복합화 가공은 마이크로캡슐(5% o.w.f), 바인더(MRY, 5% o.w.f), 욕비 20 : 1로 상온에서 10분간 침지 후에 70℃에서 20분간 염색을 행하고 수세 후 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 감광변색색소의 구조분석

Spiroxazine 유도체들은 spiropyran의 환상에 탄소원자 대신에 질소 원자를 포함하는 화합물로 폐환으로 된 상태에서 무색으로 안정하며, 자외선을 조사하면 가시부에 흡수를 가지는 준안정 상태로 된다¹⁰⁾. 이러한 가역적인 색상 변화는 C_{spiro-O}의 결합의 절단과 재결합에 기인한다.

감광 변색 색소(Blue)의 ¹H NMR spectra는 1.34, 1.35ppm에서 CH₃ peak가, 1.5ppm에서 indoline ring 2, 3위치의 수소에 대한 peak, 2.74ppm에서는 N-CH₃에 대한 peak가 나타난다. 또 6.56~7.61 ppm에서 방향환의 proton의 chemical shift가 나타났다(Fig. 1).

감광 변색 색소(Blue)의 ¹³C NMR spectra는 20~60ppm에서 aliphatic carbon에 해당하는 7개의 chemical shift가, 90~140ppm에서 23개의 aromatic carbon에 대한 chemical shift가 나타났다(Fig. 2).

Mass spectra에서 분자량은 분자구조식과 일치하는 445에서 peak가 나타났다(Fig. 3) 자외선에 대한 변색기능을 확인하기 위하여 UV/VIS spectra의 측정은 전보와 같은 방법으로 행하였다⁷⁾. 감광 변색 색소(Blue)은 자외선 조사전에는 233nm에서, 자외선 조사 후에는 568nm에서 각각 최대흡수파장이 나타났다(Fig. 4).

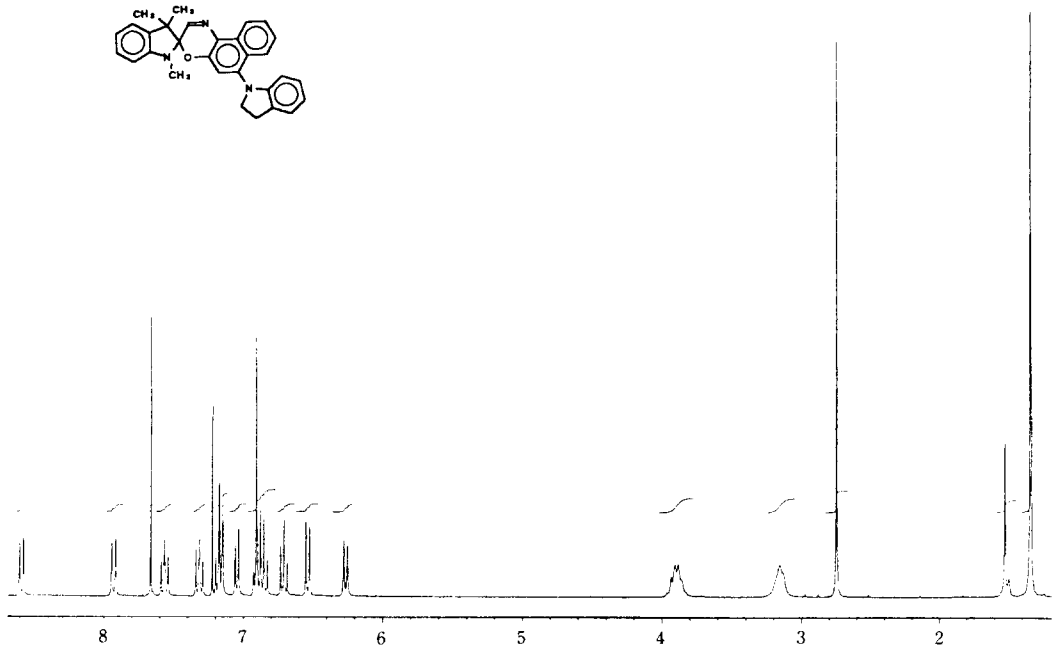


Fig. 1. ¹H NMR spectra of photochromic dye(spiroxazine, Blue).

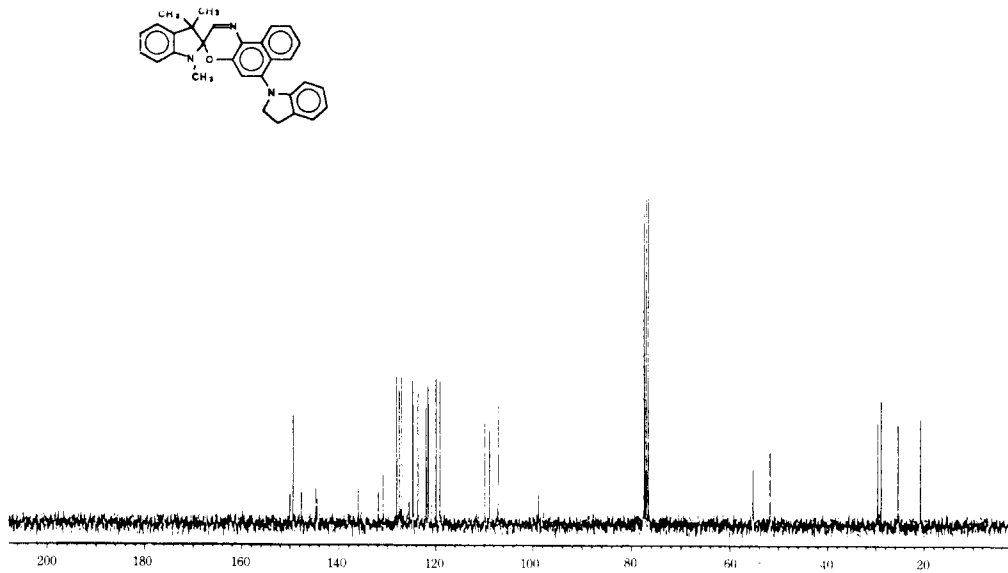


Fig. 2. ¹³C NMR spectra of photochromic dye(spiroxazine, Blue).

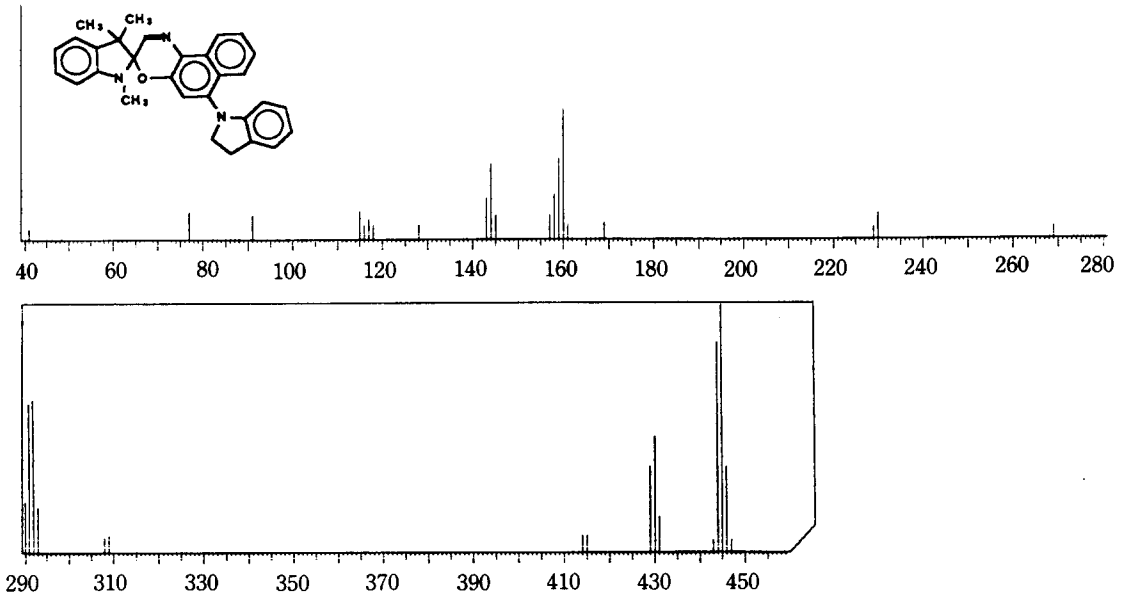


Fig. 3. Mass spectra of photochromic dye(spiroxazine, Blue).

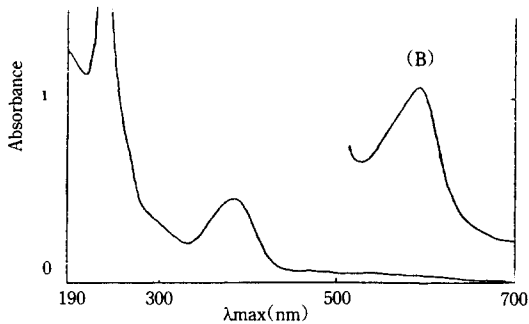


Fig. 4. UV/Vis absorption spectra of photochromic dye(spiroxazine, Blue) in CH_2Cl_2 solution. (A) before irradiating UV light (B) after irradiating UV light

3. 2 마이크로캡슐의 제조와 물성

3. 2. 1 Prepolymer의 제조

Urea와 formaldehyde solution을 이용하여 prepolymer를 제조하여 마이크로캡슐의 벽재로 이용하였다. 포르말린은 인체에 유해한 물질로 현재 섬유에는 사용규제중인 물질이므로 제조된 prepolymer

중에서 잔존하는 미반응 포르말린을 제거하기 위하여 제조된 prepolymer를 과량의 물로서 희석하였다. 제조된 prepolymer의 IR spectra를 Fig. 5에 나타내었다. $1640cm^{-1}$ 에서 $-NH-CO-NH-C-$ dialkylurea의 $-C=O$ 신축진동이, $2967cm^{-1}$ 에서 CH stretching이 나타나고, $1554cm^{-1}$ 에서 $-NH-CO-$ 의 병각 진동이 나타나는 것으로 보아 urea와 formaldehyde의 중합을 확인하였다.

3. 2. 2 온도의 영향

제조한 prepolymer와 citric acid를 이용하여 *in situ* 중합법에 의하여 마이크로캡슐을 제조하였다. *In situ* 중합법으로 microcapsule을 제조하는 경우에는 부반응이 일어나지 않고, 심물질에 대한 반응물의 용해성은 큰 영향을 없다. 이 경우 벽재의 선택은 벽막의 성질, 반응성에 따라 캡슐 제조에 큰 영향을 미친다. 벽재의 반응성을 촉진하기 위하여 촉매를 사용하거나 용해성이 낮은 경우에는 보조 용제를 사용해야 한다. Urea-formaldehyde prepolymer를 벽재로 이용하는 경우는 벽막의 반응성이 높기 때문에 촉매를 사용할 필요는 없으나, 캡슐의 경화를 촉진하기 위하여 $40\sim 45^\circ C$ 에서 microcap-

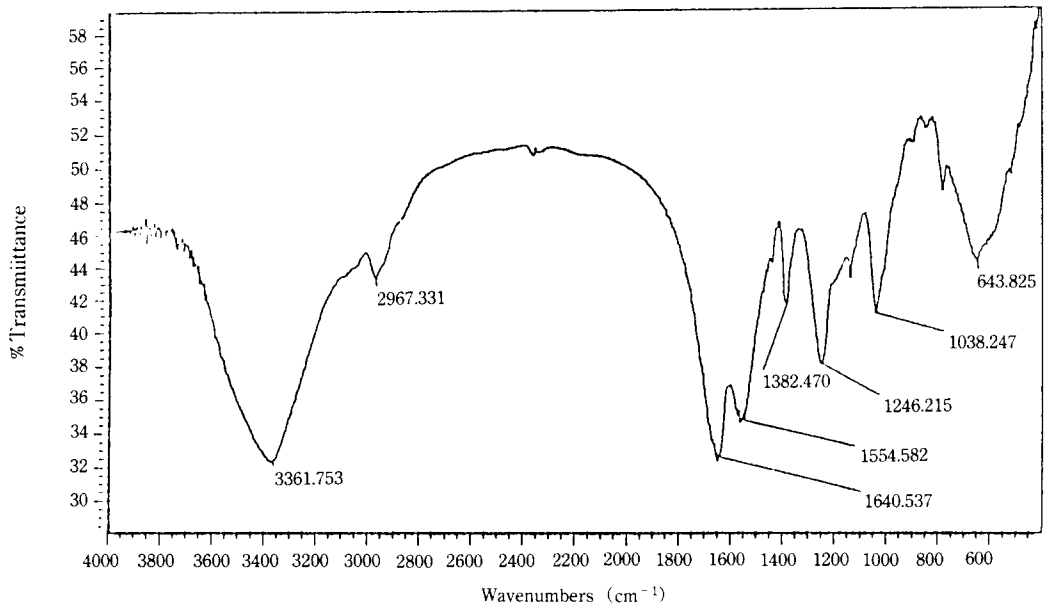


Fig. 5. FT-IR spectra of urea-formaldehyde prepolymer.

sule을 제조하였다. 상온에서 microcapsule을 제조하는 경우에는 형성되는 벽막이 약하여 압력에 의하여 파괴되기 쉽고, 캡슐 상호간의 회합이 쉽게 일어나므로 교반속도(500~1000rpm)으로 2~3일 정도 반응시켜 캡슐의 강도를 향상시키고, 잘 분산된 microcapsule을 제조하였다.

3. 2. 3 교반속도의 영향

생성되는 마이크로캡슐의 크기는 교반속도의 영향이 크고, 특히 유화시의 교반속도에 큰 영향을 받는다. 유화시에는 교반속도가 느리면 분산되는 입자의 크기가 커지고, microcapsule의 평균입자경도 증가한다. 교반속도가 증가하면 분산된 입자의 크기가 작아지고, 생성되는 microcapsule의 크기도 작아지나, 교반속도가 증가할수록 생성된 microcapsule의 파괴도 빨라지게 되어 교반속도가 너무 빠르면 microcapsule의 생성 효율이 많이 감소하게 된다. Fig. 6에는 교반속도 6000rpm으로 제조한 microcapsule 광학사진을 나타내었다. 그림에서 나타난 것과 같이 구형의 표면이 균일한 microcapsule이 제조되었다. Fig. 7에는 제조된 마이크로캡슐의 image analyzer로 분석한 직경 분포를 나타내었다. 직경은 0.5~5 μ m, 범위에 전체의 95%

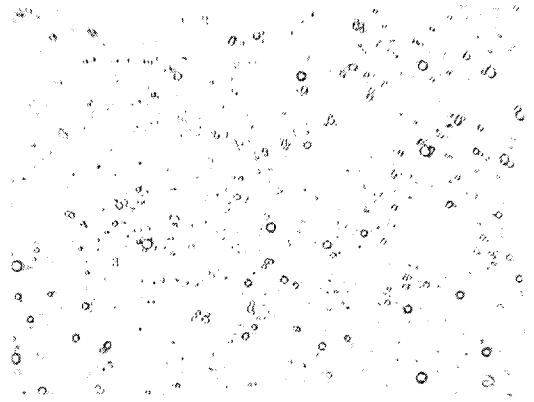


Fig. 6. Optical photograph of polyurea microcapsule.

이상이 분포하고 있고, 평균직경은 2.94 μ m로 나타났다. Microcapsule은 크기가 작고 분포 상태가 균일할수록 섬유에의 부착 상태가 좋고, 세탁에 대한 내구성도 증가하므로, 제조된 microcapsule은 섬유상에 응용하는 경우에 이전까지 제조된 microcapsule에 비하여 향상된 내구성을 가질 것으로 예측된다. 또 광학사진에서 나타난 바와 같이 액중에서는 서로 분산된 형태를 가지지만, 섬유에 복합가공을 할 경우에는 회합의 형태는 내구성을

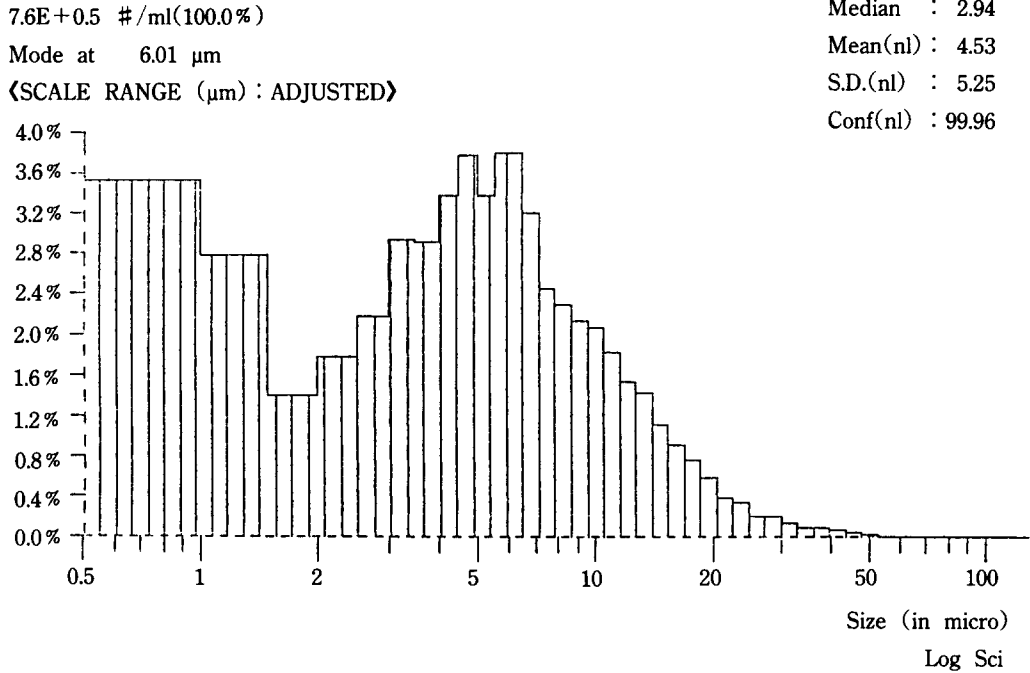


Fig. 7. Partial size distribution of polyurea microcapsule.

저하시킴으로 제조된 microcapsule은 여러번 수세하여 포르말린을 제거한 후에 수상에 보관하는 것이 효과적이었다.

3.2.4 열적 특성

Fig. 8에는 제조된 마이크로캡슐의 TG 및 DSC thermogram을 나타내었다. TG 그래프에서 247~356℃까지 약 18% 정도의 중량이 감소하였고 이것은 247℃에서의 색소의 용해와 벽재의 분자 운동이 활발해지면서부터 용매로 사용한 식용유의 휘발과 분해에 관련된 것으로 보이고, 356~442℃ 부근에서의 중량 감소는 색소와 벽재의 탄화에 의한 것으로 생각된다. DSC 그래프에서는 251℃에서 흡열 peak가 나타나고, 이 온도 부근에서 캡슐의 중량이 감소하기 시작하는 것으로 보아 캡슐의 용점으로 생각된다. 419℃ 부근의 수지의 탄화점으로 보이는 흡열 peak가 보인다. 이것으로 보아 이러한 방법으로 제조한 마이크로캡슐은 약 70% 정도의 심물질을 포함하고 있는 것으로 생각된다.

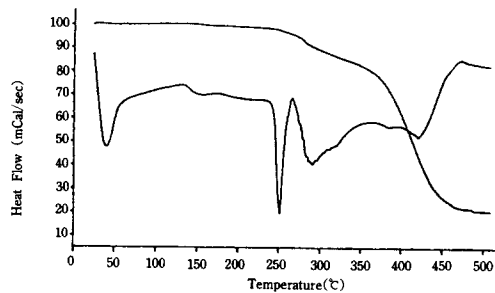


Fig. 8. DSC & TG thermogram of polyurea microcapsule prepared at 40℃ and 6,000 rpm.

3.3 마이크로캡슐에 의한 섬유복합화 가공

제조된 마이크로캡슐은 색소 자체로는 변색하지 않고 고분자나 유기 용매와 같은 매체 속에서만 발색하고, 물에 난용인 특징이 있다. 이러한 단점을 해결하고 날염, 침염 등으로 섬유상에의 용도를 확대하기 위하여 감광성 색소를 마이크로캡슐화하

었다. 마이크로캡슐화로 제조된 감광성 색소는 일반적인 염색에 사용하는 염료에 비하여 섬유 표면의 흡착력이 낮고, 고착효율이 많이 저하되었다. 섬유상에서의 흡착율과 고착율을 증가 시키기 위하여 섬유 표면을 4급암모늄 화합물로 카치온성으로 표면 개질을 행하였다. 또 고착율을 증가 시키기 위하여 합성수지 바인더로 섬유상에 고착 처리를 행하여 광변색 기능을 가진 염색물을 얻을 수 있었다¹¹⁾.



(a)



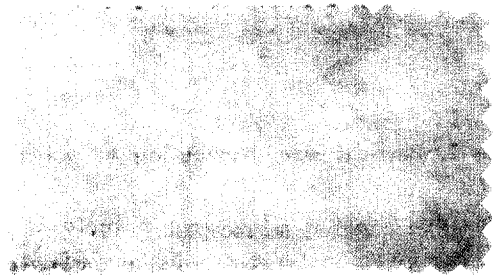
(b)

Fig. 9. SEM of cotton fabric treated with microencapsulated photochromic dye, Blue.($\times 100$).
(a) untreated fabric (b) treated with poly(ECH) amine.

Polyurea로 제조된 마이크로 캡슐에 대하여 면 섬유에 반응성4급암모늄기를 가지는 P(ECH)-amine으로 표면 처리를 행하고 염색을 행한 후의 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 카치온화에 의하여 캡슐의 부착량이 증가하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 10에는 면섬유에 부착한 캡슐의 세탁 내구성을 조사하기 위하여 세탁 회수에 따른 마이크로 캡슐의 부착상태를 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 세탁 15회 까지도 마이크로캡슐의 부착을 확인할 수 있었다. 이러한 것으로 미루어 보아 세탁에 대한 우수한 내구성을 가짐을 알 수 있었다.

Fig. 11에는 UV 조사 전후의 색상 변화를 보이고 있다. 섬유에 처리된 감광 변색 마이크로캡슐이 UV를 조사한 경우에 가역반복 발색함을 확인할 수 있었다.

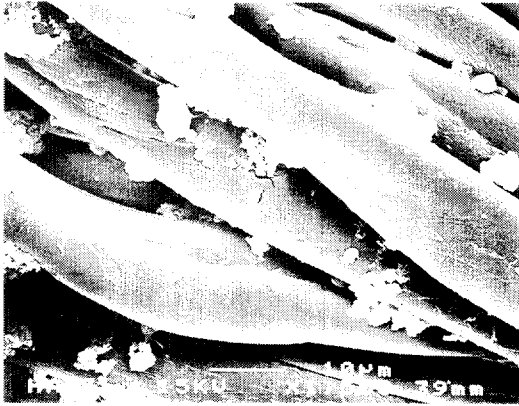


(A)

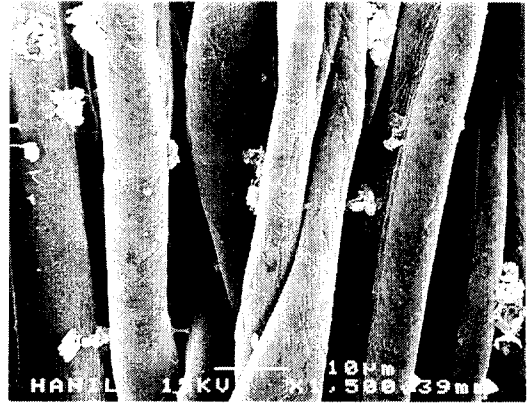


(B)

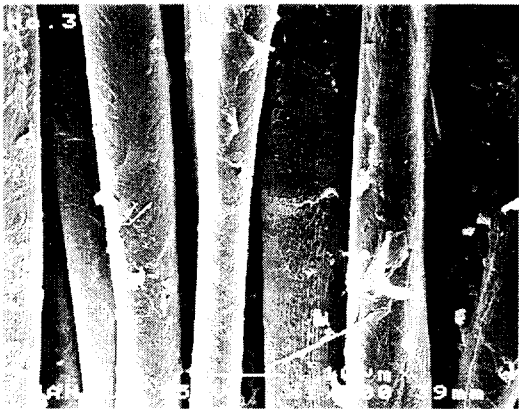
Fig. 11. Photographs of cotton fabric treated by microencapsulated photochromic dye, Blue.
(A) before irradiating UV light (B) after irradiating UV light



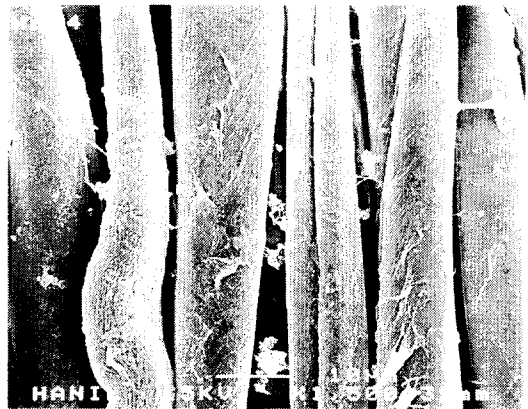
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 10. SEM pictures of fabrics treated with microcapsule after washing.
Washing : (a) No washing (b) 5 times (c) 10 times (d) 15 times

4. 결 론

면섬유에 감광변색성을 부여하기 위하여 합성한 1-nitroso- β -naphthol과 indolin을 이용하여 감광변색색소(Blue)를 합성하였다. 색소를 섬유상에의 용도를 확대하기 위하여 벽재로서 urea-fomaldehyde prepolymer를 이용하여 *in situ*중합법으로 마이크로캡슐을 제조하였다. 캡슐의 섬유에의 흡착성과 고착성을 증가시키기 위하여 면직물을 카치온화제로 표면 처리를 행하고 감광변색색소 마이크로캡슐로 복합 가공을 행하여 광변색성 섬유를 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

합성된 감광변색색소(Blue)의 용점은 254°C이었다. UV/VIS spectra는 발색전에는 233nm에서, 발색후에는 586nm에서 최대흡수 파장이 나타났다. 제조된 마이크로캡슐의 평균 직경은 2.94 μ m였다. 카치온화제 처리에 의하여 염착성이 증가하였고, 바인더 처리에 의하여 고착효율이 증대되어 세탁 15회 까지 높은 내구성을 가진 복합가공제품을 얻었다. 복합 가공된 섬유는 UV조사에 의하여 발색과 소색의 차가 분명한 가역반복변색 섬유를 얻을 수 있었다.

감사의 말씀

이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모

과제 연구비에 의하여 연구되었음. 이에 동 재단에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. B. K. Green and L. Schleicher, US Patents 2, 730, 456(1956).
2. 近藤 保, 小石眞純, “マイクロカプセル”, 共立出版株式會社, p. 1~82(1977).
3. 白井汪芳, “感性・快適性と新素材”, pp. 96-106, CMC(1992).
4. 楠藤中次, (日)纖維學會誌, 50, 496(1994).
5. 析居一憲, (日)纖維學會誌, 50, 492(1994).
6. 特開平 6-228880.
7. M. S. Kim, S. J. Park and S. M. Park, *J. of Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, 7, 397 (1995).
8. 特公昭 45-28892.
9. M. S. Kim, Y. J. Jung and S. M. Park, *J. of Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, 7, 184 (1995).
10. G. H. Brown, Ed., “Photochromism”, Wiley Interscience, New York(1971).
11. 特開平 6-93570.