

〈研究論文(學術)〉

감성기능 섬유신소재의 개발(I) - 방향성 멜라민 마이크로캡슐의 제조와 응용 -

홍기정 · 박수민

부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1996년 10월 18일 접수)

Development of New Fibers Related Sensitivity and Comfortability -Preparation of Melamine Microcapsules Containing Fragrant oil and the Their Application-

Ki Jeong Hong, Soo Min Park

Department of Textile Engineering, Pusan National University,
Pusan 609-735, Korea

(Received October 18, 1996)

Abstract—Fragrant microcapsules were prepared by *in situ* polymerization using urea-formaldehyde prepolymer. Lemon oil and migrin oil as susceptible materials were used.

The diameter and distribution of the microcapsule were controlled by several factors, such as wall material, core material content, emulsion agent and stirring speed, respectively.

Susceptible cotton fabrics with fragrant release functionality were successfully produced by using microcapsule containing fragrant materials.

1. 서 론

최근 소비자들의 생활수준이 더욱 향상됨에 따라 이전까지의 양적인 만족만으로는 얻을 수 없었던 질적인 만족을 얻고자 하는 경향이 급증해오고 있다. 섬유산업에서도 이러한 경향은 뚜렷해지고 있어 보다 안락하고 편안하면서도 또한 건강에 도움을 줄 수 있는 기능성 섬유^{1~3)}로의 요구가 크게 대두되어 연구가 진행되고 있는 실정이다.

그 예로서 다음과 같은 것이 있다. 빛에 의해서 또는 열에 의해서 변색되는 물질을 섬유에 처리하여 해당되는 시점에서 변색이 일어나 기능성을 나타내는 변색성 섬유^{4~6)}가 있으며, 테르펜 등을 주성분

으로 하는 물질을 섬유에 처리하여 직접 숲속을 거닐지 않더라도 산림에서 느낄 수 있는 안락함과 상쾌함을 가져오게 하는 산림욕 섬유^{7~8)}가 연구되고 있다. 또한 향기를 가진 물질을 섬유에 처리하여 은은한 향이 섬유로부터 배어나오게 하여 유쾌한 느낌을 갖게 하는 방향성 섬유^{9~11)}가 있으며, 이외에 소취성이 있는 물질을 처리하여 악취성분을 제거하게 하는 소취성 섬유^{12~14)}에 대한 연구도 행해지고 있다. 또한 항균성 섬유^{15~17)} 등도 널리 개발되어져 기능성 섬유로서 실용화 단계에 이르고 있다.

특히 본 연구에서는 스트레스 등으로 인해 피로가 누적되기 쉬운 현대사회에 은은한 향을 내는 방향성 섬유를 개발하기 위해 금번의 실험을 행하

였다. 우선 향기성분의 지속성을 위해서 마이크로캡슐화를 행하였다. 심물질을 봉입할 수 있는 마이크로캡슐의 벽재로서는 흔히 나일론, 우레탄 등 여러 가지 고분자들¹⁸⁻²¹⁾이 사용되어져 오고 있는 실정인데, 금번의 연구에서는 멜라민계 수지를 벽재로 선택하여 마이크로캡슐화를 행하였다. 멜라민 수지²²⁾의 경우, 열에 대한 내구성이 우수하여 내열성 벽재로의 제조가 가능할 것으로 여겨진다. 또한 캡슐표면의 공극률이 낮아서 상온에서는 미세공극에 의해서만 서방이 일어나며 물리적인 힘에 의해 캡슐이 파괴될 때에만 다량의 방향성분이 휘산되어, 섬유·착용시 캡슐파괴에 의해 특히 그 효과를 나타낼 수 있으므로 미사용시의 휘산을 제어할 수 있는 내구성이 우수한 벽재라 할 수 있다. 한편 제조된 마이크로캡슐의 입경 및 입도분포에 영향을 미칠 것으로 예상되는 5가지 파라메타를 통하여 그들과의 상관관계 또한 조사하였다. 나아가 이렇게 제조된 방향성 마이크로캡슐을 면섬유에 처리하여 방향성 섬유를 제조하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

방향오일 함유한 마이크로캡슐의 제조에 있어 lemon oil, migrin oil, melamine, formalin, sodium lauryl sulphate, acetic acid, sodium carbonate anhydrous를 사용하였다. 이들은 모두 1급시약 또는 특급시약으로 더 이상의 정제없이 사용하였다. 또한 섬유 복합화 가공을 위해 면편직물을 사용하였다.

2.2 방향성 마이크로캡슐의 제조

2.2.1 마이크로캡슐의 제조

멜라민과 포르말린을 물에 분산하여 pH를 알칼리성으로 조정하였다. 이것을 70°C, 10분간 교반하여 멜라민 프리폴리머를 제조하였다. 이때 1차 유화제로서 sodium lauryl sulphate(이하 SLS)를 첨가한 방향오일과 물의 1차 에멀전을 제조하였다. O/W 에멀전을 멜라민 프리폴리머에 첨가하여 70°C, 30분간 강력히 교반하였다. 교반이 끝나면 상온으로 식힌 후 중성이 될 때까지 여러번 물로 수세하면서 여과 하였다. 이것을 건조하여 방향물질을 함유한

멜라민 마이크로캡슐을 제조하였다.

2.2.2 마이크로캡슐의 형태 및 성질

제조된 마이크로캡슐의 형태 및 표면은 OEM, SEM(JSM-5400, JEOL)을, 입경 및 입도분포는 입도분석기(Galai CIS-100 Image analyser)를 사용하여 측정하였다. 캡슐파우더는 초음파세척하여 그 현탁액을 취하여 측정하였다. DSC(DSC Mettler Model TA-3000)를 이용하여 마이크로캡슐의 열적 성질을 조사하고, TGA(DSC Mettler Model TA-3000)를 이용, 마이크로캡슐내 심물질의 함량을 조사하였다.

2.2.3 방출특성 시험

제조된 마이크로캡슐 파우더를 25°C, 60°C의 항온항습조건하에서 각 2g씩 놓아두고 60일동안의 방출시험후의 잔존율(%)을 조사하였다. 또한 심물질의 방출이후의 표면형태를 SEM을 통해 관찰하였다.

2.3 방향성 섬유의 제조

면니트를 10% NaOH로 전처리하여 수세한 것을 시료로 하였다. 방향성 마이크로캡슐에 의한 감성기능성 섬유의 제조는 마이크로캡슐 농도 10% o.w.f, 바인더 농도(카치온계 Fix-P) 5% o.w.f, 욱비 20 : 1으로하여 상온에서 10분간 침지한 후 70°C에서 20분간 교반하여 이것을 수세, 건조하여 방향성 면직물을 제조하였다. 한편 제조된 방향섬유에 대한 세탁견뢰도 시험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 마이크로캡슐의 구조와 성질

3.1.1 마이크로캡슐의 구조

Fig. 1은 멜라민-포르말린 prepolymer의 생성여부를 확인하기 위한 FT-IR spectrum을 나타낸 것이다. 3300cm⁻¹ 부근에서 N-H 피크, 3000cm⁻¹ 부근에서 C-H 피크, 1300cm⁻¹ 부근에서 C-N 피크, 1100cm⁻¹ 부근에서 C-O 피크가 나타나는 것으로 보아 멜라민계 prepolymer가 생성되었음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 실험시 사용된 여러 가지 물질들의 FT-IR spectra이다. 그림에서 볼 수 있듯이 심물질인 방향오일 (A)와 벽재로 사용한 멜라민 프리폴리머 (B)의 특성피크가 제조된 마이크로캡슐 (C)에 그대로 나타나는 것으로 보아 방향오일을 함유한 멜라민 마이크로캡슐이 제조되었음을 나타내고 있다.

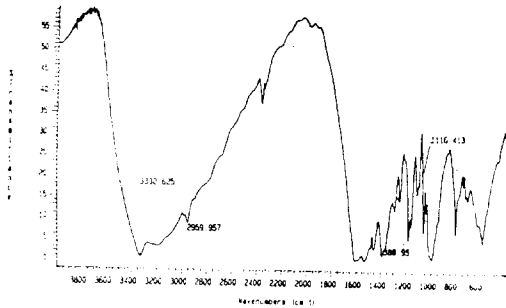


Fig. 1 IR spectrum of melamine prepolymer

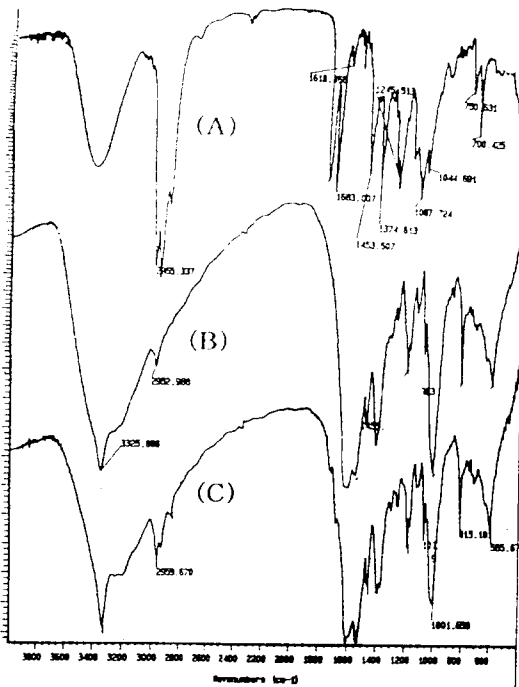


Fig. 2 IR spectra of (A) migrin oil, (B) melamine prepolymer, and (C) oil containing melamine microcapsules

3.1.2 마이크로캡슐의 성질

제조된 모든 마이크로캡슐들은 광학현미경을 통

하여 그 형태를 알아보았다. Fig. 3은 온도 70℃, 교반속도 2000rpm, 교반시간 30분의 조건으로 제조된 마이크로캡슐의 형태를 나타내고 있다. 유화 제량에 따른 마이크로캡슐의 크기 차이는 보여지나 생성된 마이크로캡슐의 형태는 모두 구상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 위와 같이 제조된 마이크로캡슐의 SEM사진을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서도 알 수 있듯이 멜라민계 마이크로캡슐의 표면형태는 공극율이 매우 낮은 매끈한 모습을 보이고 있다. 이것은 용매의 휘발제거에 의해 공극율이 15~20%로 제조된 에틸셀룰로오스계 마이크로캡슐과는 매우 다른 표면을 나타내고 있다. 결국 캡슐표면의 낮은 공극율로 인해 캡슐내의 심물질 방출에 있어 제어가 가능하다. 특히 실용화의 측면에 있어서는 의복착용시에 캡슐의 파괴에 의해 서 그 휘산작용이 더욱 증가하여 오래동안 지속성을 나타낼 것이므로 내구성이 있는 방향성 벽재로 사용될 수 있을 것으로 예상된다.

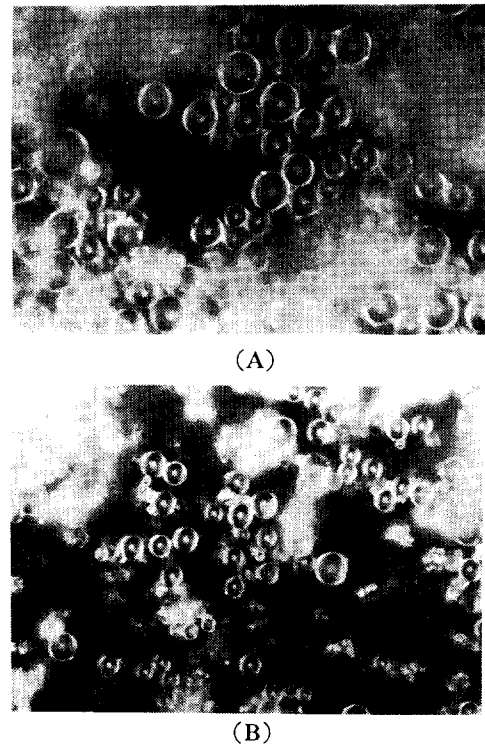


Fig. 3 Optical photographs of melamine microcapsules with lemon oil [(A) SLS 3g, (B) SLS 5g]

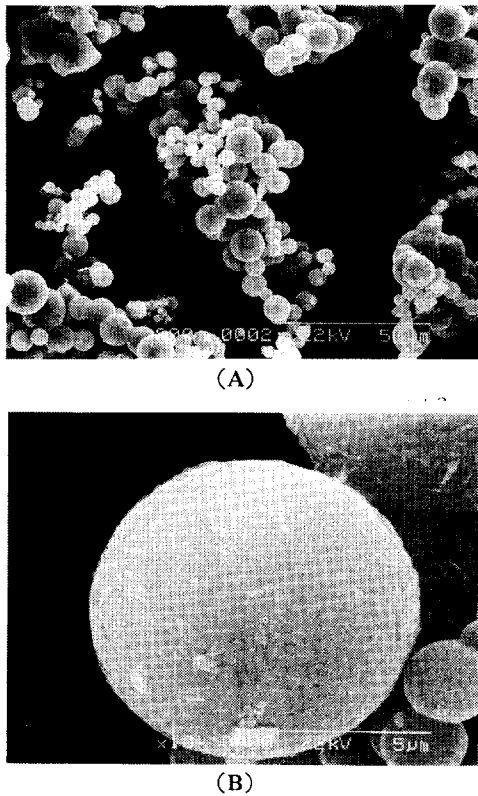


Fig. 4 SEM photographs of melamine microcapsules with lemon oil [(A)×800, (B)×10000]

한편 방향물질을 함유한 마이크로캡슐내의 오일 함량을 조사하기 위해 TGA를, 멜라민 마이크로캡슐의 열적 성질을 알아보기 위해 DSC를 각각 측정하였다. 우선 TGA는 온도에 따른 물질의 질량감소를 나타내는데 Fig. 5(a)에서 알 수 있는 바와 같이 온도에 따라 마이크로캡슐의 무게가 감소하고 있으며 본 실험에서 제조된 마이크로캡슐내의 방향물질의 함량은 각 실험조건에 따른 약간의 차이는 있으나 평균적으로 전체무게의 약 50% 정도에 달하였다. Fig. 5(a)에 의하면 초기의 감량은 대부분이 방향물질의 휘산에 의한 것으로 여겨지며 이후 서서히 감량이 일어나다가 약 420°C부근에서 급격한 감량이 일어나고 있으며, 그 후에는 더 이상의 감량은 일어나지 않고 있다. 또한 Fig. 5(b)는 마이크로캡슐의 DSC 곡선을 나타낸 것으로서 저온에서는 마이크로

캡슐에는 거의 변화가 없다가 약 420°C 부근에서 흡열피크를 보이고 있다. 이것으로부터도 알 수 있듯이 제조된 멜라민 마이크로캡슐은 열에 대한 내구성이 우수한 벽재로서 내열성 벽재의 제조가 가능하다.

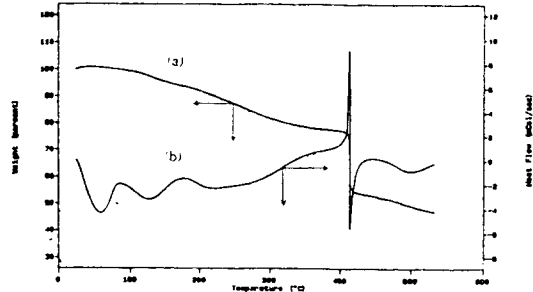


Fig. 5 TGA(a) and DSC(b) thermogram of melamine microcapsule

3.2 마이크로캡슐의 특성

3.2.1 심물질량의 영향

마이크로캡슐의 제조에 있어 일정 벽재량에 대한 심물질량의 사용여부는 중요한 파라메타로서 Fig. 6는 교반속도 2000rpm, 교반온도 70°C, 교반시간 30분으로 하여 제조한 마이크로캡슐의 입도분포를 나타낸 것이다. 그림에서도 알 수 있듯이 생성된 입경 및 그 분포가 섬유에 처리가능한 범위를 보이고 있다. Fig. 7은 심물질량을 달리하여 제조한 멜라민 마이크로캡슐의 평균입경을 나타낸 것이다. 심물질량을 증가시킬수록 생성된 캡슐의 평균 직경은 작아짐을 알 수 있는데, 이것은 일정한 교반속도에 있어 심물질량이 증가할수록 1차 유화시 생성되는 에멀전 입자수가 증대하게 되고, 동시에 벽재량은 일정하기 때문에 1차 에멀전에 피복할 수 있는 벽재량이 상대적으로 부족하게 된다. 따라서 생성캡슐의 막후는 얇아지는 것에 기인하는 것으로 여겨진다.

3.2.2 벽재량의 영향

Fig. 8은 일정 심물질량에 대해 벽재량을 달리하여 제조한 마이크로캡슐의 평균입경을 나타낸 것이다. 벽재량을 증가시킬수록 입경은 거의 직선적으로 커

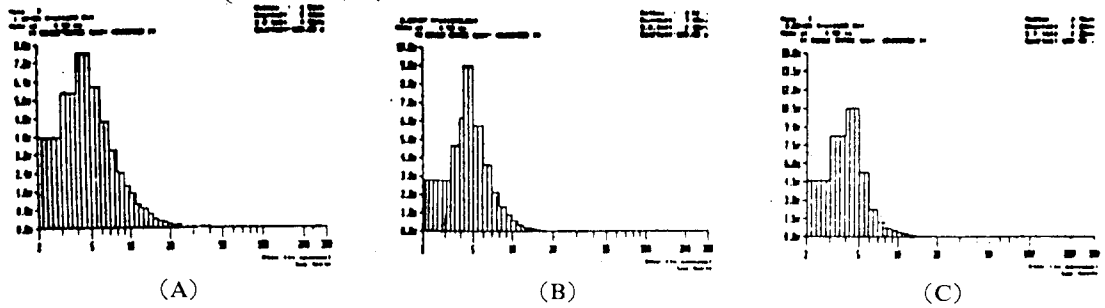


Fig. 6 Particle size distribution of melamine microcapsules(2000rpm, 70°C, 30min)

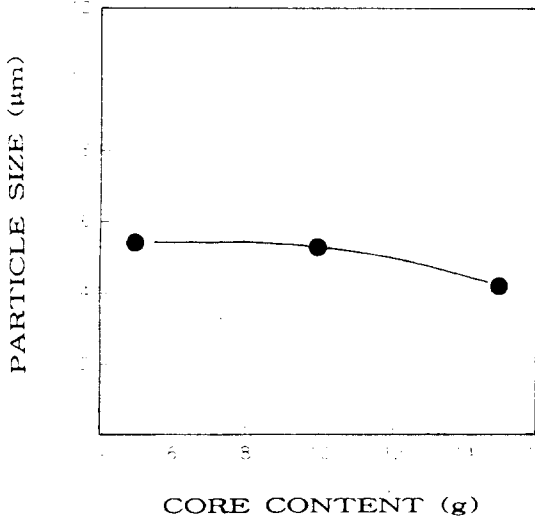


Fig. 7 Particle size distribution of melamine microcapsules prepared with various core content (A : 5g, B : 10g, C : 15g)

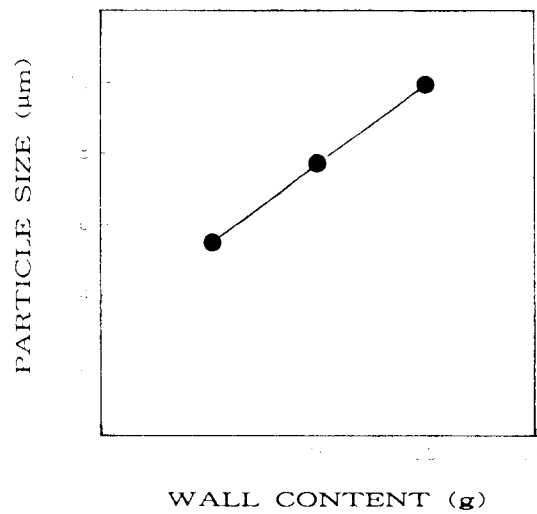


Fig. 8 Particle size distribution of melamine microcapsules prepared with various wall content (A : 10g, B : 20g)

지고 있다. 이것은 일정 심물질량에 의해 생긴 1차 에멀전의 크기 및 수는 일정한데 대해 피복할 수 있는 벽재량이 과다해짐에 따라 막후가 두꺼워지기 때문으로 여겨진다.

3.2.3 유화제량의 영향

1차 에멀전의 생성을 위해 SLS를 유화제로서 사용하였다. Fig. 9는 SLS의 양을 달리하여 제조한 마이크로캡슐의 평균입경을 나타낸 것이다. 그림에서도 알 수 있듯이 유화제의 양을 증가시키기에 따라 캡슐입경은 크게 감소하고 있다. 본 실험에서 사용한 SLS는 정전기적 안정제²³⁾로서 입자간의 척력에 의해, 1차 유화시 생성된 에멀전입자들의 회합을 억제하는 효과를 가져왔다.

3.2.4 교반시간의 영향

Fig. 10은 최종 교반시간을 달리하여 제조한 마이크로캡슐의 평균입경을 나타낸 것이다. 교반시간이 길어질수록 캡슐의 평균입경은 작아짐을 볼 수 있다. 이것은 1차 유화제로 사용한 SLS에 의해 회합이 억제될 수 있는 시간이 단시간보다는 장시간의 쪽이 더욱 견고하고 단일분산된 효과를 나타내는 입자를 생성시킬 수 있기 때문이라 여겨진다. 결국 교반초기에 에멀전 입자들의 회합이 장시간의 교반으로 방지될 수 있음을 알 수 있었다.

3.2.5 교반속도의 영향

마이크로캡슐의 제조에 있어 실험시 사용하는 고속교반기의 속도여부에 따라 입경이 크게 좌우된다

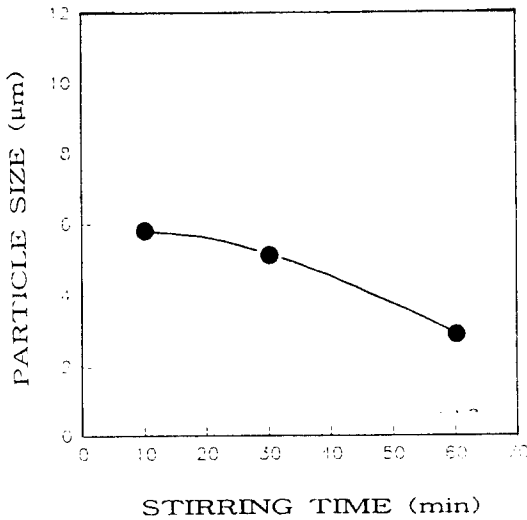


Fig. 9 Particle size distribution of melamine microcapsules prepared with various stabilizer content (A : 1g, B : 3g, C : 5g)

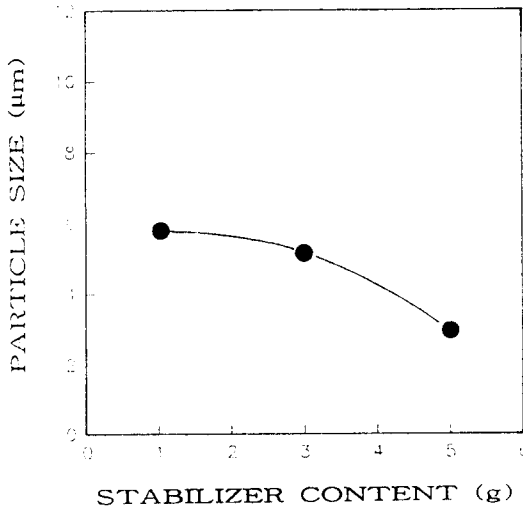


Fig. 10 Particle size distribution of melamine microcapsules prepared with various stirring time (A : 10, B : 30, C : 60min)

고 알려져 있다. 이에 초점을 두어 균일한 입경의 캡슐을 생산할 수 있는 교반기 제작에 관한 연구²⁴⁾ 또한 행해지고 있는 실정이다. Fig. 11은 1차 교반 속도를 2000rpm으로 일정하게 한 후 최종교반속도를 1130, 2000, 3260rpm으로 달리하여 제조한 마이크로캡슐의 평균입경을 나타내고 있다. 교반속도

를 크게 할수록 입경은 크게 감소하는 것이 일반적이나, 그림에서도 알 수 있듯이 1차 교반속도를 일정하게 하였을 때 생성된 입경사이에는 그다지 큰 차이를 보이지 않고 있음을 알 수 있다. 이것으로부터 보아 최종생성되는 마이크로캡슐의 평균입경을 결정하는 주요속도인자는 최종 교반속도가 아니라 1차 유효속도임을 알 수 있다.

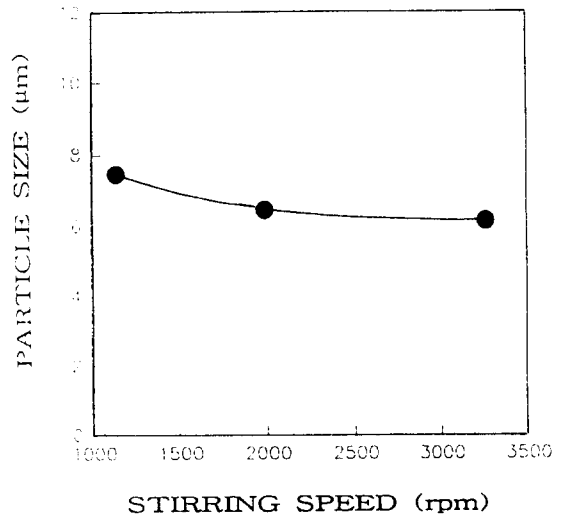


Fig. 11 Particle size distribution of melamine microcapsules prepared with various stirring speed (A : 1130, B : 2000, C : 3260rpm)

3.3 마이크로캡슐의 방출특성

제조된 마이크로캡슐내의 방향오일의 방출특성을 조사한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 각각 25°C와 60°C에서 각각 60일간 방출시험을 행한 것으로, 원시료의 무게에 대한 방출후 마이크로캡슐의 무게를 잔존율로 나타내었다. 60°C에서 심물질인 방향오일의 감량이 크게 일어나는 것에 비해 25°C에서는 그다지 큰 감량을 보이지 않고 있다. 이때 방출 평형상태에서 방향성분의 함량은 70%였다. Fig. 13은 60°C에서의 방출이후 마이크로캡슐의 형태를 나타낸 것으로 온도, 시간에 따른 캡슐끼리의 회합이 약간 보여지기도 하나, 그 형태에 있어서는 원시료(Fig. 4)와의 변화는 보여지지 않는다. 결국 멜라민계 마이크로캡슐은 공극율이 비교적 낮은 벽재로서 미세세공에 의한

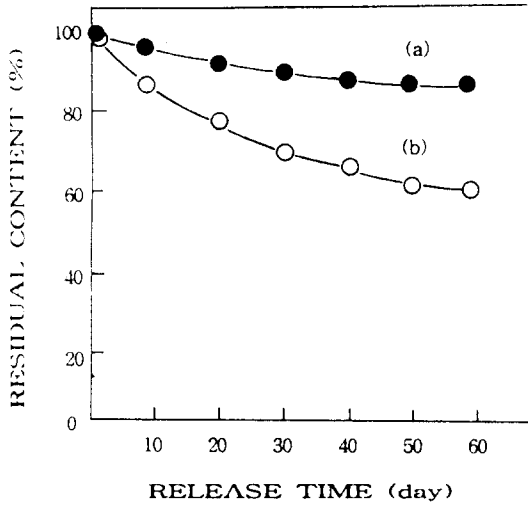


Fig. 12 Residual content of melamine microcapsules after release test [(a) 25°C, 60days (b) 60°C, 60days]

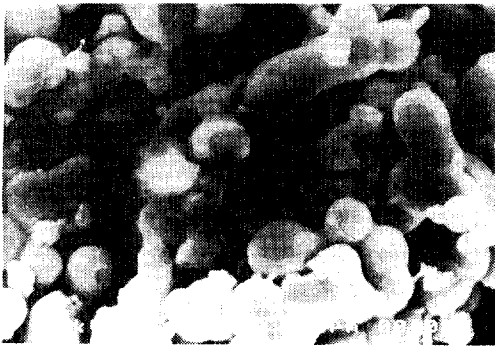
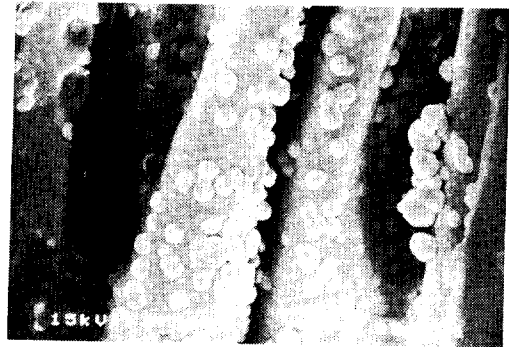


Fig. 13 SEM photographs of microcapsule after release test (60°C, 60days)

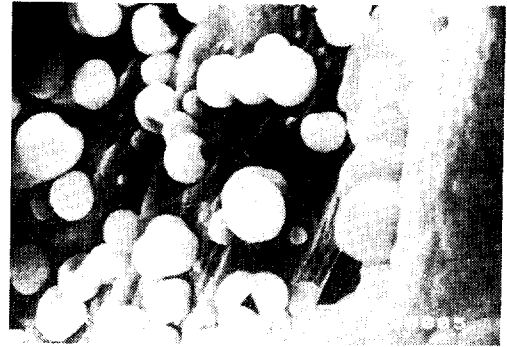
서방이 아주 느리게 일어나는 내구성을 가진 벽재임을 알 수 있다.

3.4 마이크로캡슐에 의한 방향성 섬유의 제조

앞에서 제조된 방향물질을 함유한 멜라민 마이크로캡슐을 실재 면니트에 부착시켜 방향성 섬유를 제조하였다. Fig. 14는 방향성 섬유의 SEM사진을 나타낸 것으로서 마이크로캡슐이 섬유표면에 비교적 골고루 부착되어 있으며, 이들의 입경 또한 거의 균일함을 알 수 있다. 또한 SEM 사진에서도 알 수 있듯이 7μm이하의 캡슐만이 섬유에 부착되기 쉬운



(A)



(B)

Fig. 14 SEM photographs of Cotton fabrics treated with fragrant microcapsules [(A)×3500, (B)×10000]



Fig. 15 SEM photographs of fragrant fabrics after color fastness test to washing

크기임을 보이고 있다. 한편 제조된 방향성 섬유에 대해 10회 세탁시험을 실시한 후의 섬유의 SEM 사진을 Fig. 15에 나타내었다. 10회 세탁후에도 장

시간 마이크로캡슐 입자가 섬유표면에 부착되어 있음을 확인할 수 있으며, 특히 미세입자일수록 그 부착상태가 양호하여 내구성을 유지해줄 수 있을 것으로 여겨진다.

4. 결 론

방향성이 있는 물질을 멜라민계 수지로 마이크로캡슐화를 행하였다. 이렇게 제조된 마이크로캡슐의 입경 및 분포에 영향을 미칠 것으로 예상되는 5가지 파라메타를 통하여 그들과의 상관관계를 조사하였다. 나아가 방향성 마이크로캡슐에 의한 방향성 면직물을 제조하였다.

마이크로캡슐의 제조에 영향을 미치는 5가지 파라메타와의 상관관계는 다음과 같다.

1. 심물질 농도를 증가시킬수록 생성된 마이크로캡슐의 입경은 감소하였다.
2. 벽재량을 증가시킬수록 생성된 마이크로캡슐의 입경은 증가하였다.
3. 1차 유화제로 사용한 SLS의 양을 증가시킬수록 생성된 마이크로캡슐의 크기는 감소하였다.
4. 교반시간이 증가함에 따라 마이크로캡슐의 평균입경은 감소하였다.
5. 1차 교반속도를 일정하게 한후 2차 교반속도를 변화시켰을 때 캡슐의 입경사이에는 큰 차이를 보이지 않는 것으로 보아 마이크로캡슐의 최종입경 지배속도는 1차 유화속도임을 알 수 있었다.
6. Lemon oil 및 migrin oil을 함유한 마이크로캡슐을 이용하여 내건뢰성이 우수한 감성기능 방향 특성을 가진 면섬유의 제조가 가능하였다.

감사의 말씀 : 본 논문은 1995년도 일주학술문화재단 학술연구비에 의하여 연구되었음. 이에 동재단에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. 山崎義一, 纖維學會誌(日), **50**, 479(1994)
2. 山口宗英, 纖維學會誌(日), **50**, 489(1994)

3. 折居一憲, 纖維學會誌(日), **50**, 492(1994)
4. Shibahashi et al., *U.S.Patent*, 4,681,791(1987)
5. Hwu et al., *U.S.Patent*, 5,213,733(1993)
6. M. S. Kim, S. J. Park and S. M. Park, *J. of the Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **7**, 97(1995)
7. 順賀恭一, 渡 昭次, “香料の科學”, pp.30-96, 講談社, 1983
8. 鐘紡(株), 加工技術(日), **29**, 5(1994)
9. 鎌田 和容, 末福 正三, 星川 隆一, 日本國特許, 平6-93570(1994)
10. 佐野 準治, 宇根 智夫, 日本國特許, 平6-228880 (1994)
11. M. S. Kim, S. J. Park, K. J. Hong and S. M. Park, *J. of Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **7**, 285(1995)
12. 衣笠 順三, 日本國特許, 昭62-15388(1987)
13. 阪上 末治(Ed.), “人にやさしい纖維と加工”, pp. 223-251, 纖維社, 1995
14. 山田 稔, 倉田 誠, 日本國特許, 平1-266275(1989)
15. 岡部 敏弘, 齊藤 幸司, 加工技術(日), **29**, 689 (1994)
16. 三牧 寧, 福井 利一, 加工技術(日), **29**, 670 (1994)
17. (株)東レリサーチセンター, “機能性纖維”, pp.188, 1993
18. R. Arshady, *Polym. Eng. and Sci.*, **30**, 905 (1990)
19. G. G. Encina, S. P. Sanghvi and J. G. Nairn, *Drug Dev. and Ind. Pharm.*, **18**, 561(1992)
20. Y. Naka, I. Kaetsu, Y. Yamamoto and K. Hayashi, *J. of Polym. Sci. : Polym. Chem.*, **29**, 1197 (1991)
21. F. Pavanetto, B. Conti, I. Genta and P. Giunchedi, *Int. J. of Pharm.*, **84**, 151(1992)
22. S. Budavari(Ed.), “The Merck Index”, 11th Ed., pp. 5694, Merck & Co. Inc., 1989
23. Y. Almog, M. Levy, *J. of Polym. Sci. : Polym. Chem.*, **19**, 115(1981)
24. M. Kamiyama, K. Koyama, H. Matsuda and Y. Sano, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **50**, 107(1993)