

<研究論文(學術)>

감성기능 섬유신소재의 개발(II)

—수용성 기능성물질 함유 폴리스티렌 마이크로캡슐의 제조와 섬유에의 응용—

홍기정 · 박수민

부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1997년 5월 7일 접수)

Development of New Fibers Related Sensitivity and Comfortability —Preparation of Polystyrene microcapsules containing Aqueous material and their Application—

Ki Jeong Hong, Soo Min Park

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

(Received May 7, 1997)

Abstract—Polystyrene microcapsules were prepared by microencapsulation technique of solvent-evaporation. These microcapsules were characterized by Infrared spectroscopy, thermal analysis, scanning electron microscopy, and shape analysis. Fragrant water was used as a core material. Thermal and pH stabilities of polystyrene microcapsules were relatively excellent. And functional finishing on cotton fabric with microcapsules was applied.

1. 서 론

마이크로캡슐은 지름이 μm 영역내에 있는 미소 용기로 함입하고자 하는 심물질(心物質)과 친연 및 합성고분자로 이루어진 벽재로 구성되어 있다. 마이크로캡슐의 기능에는 크게 2가지가 있는데 첫째, 심물질을 외부환경으로부터 보호하는 것으로 감압형 복사지¹⁾, 압력측정시트, 감압형 접착제²⁾, 액정표시제 등이 그 대표적인 예이다. 둘째, 심물질을 외부환경으로 방출하는 속도를 조절하는 기능을 가지고 있어 지속방출성 의약품³⁾, 지효성 농약⁴⁾ 등이 그 예이다.

마이크로캡슐의 제법은 심물질을 미립자상으로 하여 적절한 용매중에 분산하는 분산과정과, 다음에 미립자의 각각의 막을 피복하는 microencapsulation

과정으로 이루어진다. 이러한 마이크로캡슐의 제법을 크게 분류하면 계면침전형과 계면반응형으로 나눌 수 있다. 계면침전 형에는 상분리법⁵⁾, 액중건조법⁶⁾, 용해분산냉각법⁷⁾, 스프레이드라이빙법^{8,9)}, 판코팅법¹⁰⁾, 기중현탁피복법¹¹⁾, 분상법¹²⁾ 등이 있다. 계면반응형으로는 계면중합법¹³⁾, in situ 중합법¹⁴⁾, 액중경화피복법¹⁵⁾, 계면반응법 등이 있다. 이들 마이크로캡슐은 그 제법, 조건, 마이크로캡슐의 직경 등에 따라 기능이 달라지므로 이들의 요인을 변화시키면 심물질의 외부환경에 대한 안정성 또는 심물질의 외부환경에로의 방출속도를 임의로 조절할 수 있다^{16~18)}.

섬유산업에서도 마이크로캡슐화를 이용하여 각종 기능성 물질을 함입시키는 가공기술이 이루어지고 있다. 기능성 물질의 장기간 보존 및 서방을 목적

으로 주로 감성기능성 가공에 쓰여지는 것으로서 광변색성 섬유¹⁹⁾, 방향성 및 산림욕 섬유^{20,21)}, 소취성 섬유²²⁾, 항균성 섬유²³⁾ 등이 개발되고 있다.

한편, 이 실험에 사용된 폴리스티렌에 의한 마이크로캡슐화는 액중건조법의 대표적인 예로서 이에 대한 연구가 다수 행해져 오고 있다^{24~28)}.

폴리스티렌 마이크로캡슐은 합입하고자 하는 기능성 물질이 수성타입을 취할 때 유효한 벽재로서 사용되어질 수 있으며, 심물질의 서방을 주목적으로 하는 벽재와는 달리 파괴에 의한 기능성 물질의 방출을 목적으로 하고 있다. 따라서 이 실험에서는 각종 파라메타에 따른 마이크로캡슐을 제조하고 그 특성을 조사하였다. 또한 제조된 마이크로캡슐의 안정성을 조사하고 섬유에의 부착실험도 행하여 기능성 섬유로의 가능성을 모색하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

마이크로캡슐의 벽재제조를 위해서는 polystyrene, dichloromethane을, 심물질로는 5% 합성향료 수용액 및 10% NaCl 수용액을, 유화제로는 gelatine, sodium lauryl sulphate 등을 사용하였다. 그외에 pH 조정용 시약을 사용하였다.

2.2 폴리스티렌 마이크로캡슐의 제조

2.2.1 마이크로캡슐의 제조

4g의 폴리스티렌을 40ml의 CH_2Cl_2 에 용해시킨 후 2.5%의 유화안정제를 첨가하였다. 이 용액에 5% 합성향료수용액 12ml를 첨가하여 5분간 강하게 유화하였다. 이후 과량의 물을 첨가하여 10분간 계속 교반하고 40°C까지 승온시켜 다시 120분간 교반하여 용매를 제거하였다. 제조된 현탁액을 여과, 충분히 세척하여 유화안정제를 제거한 후 건조하여 방향성 수용액을 함유한 폴리스티렌 마이크로캡슐을 제조하였다.

2.2.2 마이크로캡슐의 형태 및 성질

폴리스티렌 마이크로캡슐의 생성을 확인하기 위해 IR(Nicolet Impact 400)을 이용하여 측정하였다.

또한 마이크로캡슐의 형태 및 표면은 SEM(JSM-5400, JEOL)을 통해 관찰하였다. 입도의 크기 및 분포는 입도분석기(Galai CIS-100 Image analyser)를 사용하여 조사하였다. 캡슐과우더는 초음파 세척하여 그 현탁액을 취하여 측정하였다. 마이크로캡슐의 열적 특성을 조사하기 위해 시차주사열량계(DSC Mettler Model TA-3000)를 사용하였다. 약 6mg의 캡슐과우더를 준비하고 승온속도 10°C로 20~400°C 범위에서 측정하였다. 마이크로캡슐내의 심물질 함량을 알아보기 위해 열중량측정기(DSC Mettler Model TA-3000)를 이용하여 조사하였다.

2.2.3 폴리스티렌 마이크로캡슐의 pH 안정성

이 실험에서 제조된 폴리스티렌 마이크로캡슐을 각 3g을 취해 pH 4, pH 7 및 pH 11의 수용액 60ml에 첨가한 후 25°C에서 120시간 교반하여 SEM을 통해 형태변화를 조사하였다.

2.2.4 폴리스티렌 마이크로캡슐의 고온안정성

폴리스티렌 마이크로캡슐 3g을 취해 온도 80°C의 60ml 수용액내에서 120시간 교반하여 SEM을 통해 형태변화를 조사하였다.

2.3 폴리스티렌 마이크로캡슐의 섬유부착

마이크로캡슐 농도 10% (o.w.f.), 바인더 농도 5% (o.w.f.), 욕비 20 : 1로 하여 정련된 면직물을 첨가한 후, 상온에서 10분간 침지하고나서 70°C에서 20분간 교반하였다. 이것을 수세, 건조하여 폴리스티렌 마이크로캡슐이 부착된 면직물을 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폴리스티렌 마이크로캡슐의 구조와 성질

3.1.1 마이크로캡슐의 구조

위에서 서술한 방법으로 생성된 폴리스티렌 마이크로캡슐에 대한 FT-IR spectra를 Fig. 1에 나타내었다. (A)는 5% 합성향료수용액, (B)는 폴리스티렌, (C)는 상기 두 물질을 이용하여 제조한 폴리스티렌 마이크로캡슐의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서도 볼 수 있는 바와 같이 3350 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} 에서 (A)의 용매피크가 있으며, (B)의 경우 750 cm^{-1} 와

690cm⁻¹ 부근의 강한 밴드와, 3100cm⁻¹와 3000cm⁻¹ 사이에 C-H 신축진동이 나타난다. 또한 생성된 마이크로캡슐 (C)에 있어서는 (A), (B)의 특성피크가 모두 나타나는 것으로부터 수성물질을 함유한 폴리스티렌 마이크로캡슐이 제조되었음을 알 수 있다.

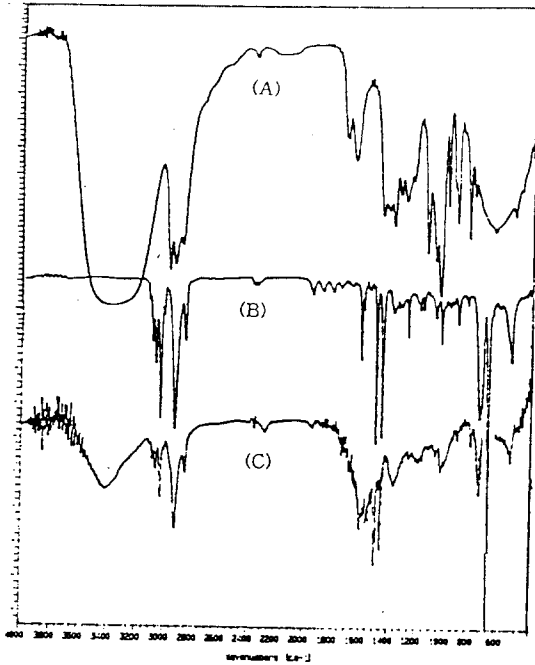


Fig. 1 FT-IR spectra of (A) tree-arom aqueous solution, (B) polystyrene, and (C) solution-containing polystyrene microcapsules

3.1.2 마이크로캡슐의 성질

Fig. 2는, 마이크로캡슐의 열적 성질을 알아보기 위한 DSC 결과를 나타낸 것이다. (A)는 벽재로 사용한 폴리스티렌, (B)는 수성액 함유 폴리스티렌 마이크로캡슐로서, (A)의 경우 약 260°C 부근에서 나타나던 T_m이 (B)의 마이크로캡슐화 이후에는 190°C 부근으로 감소하였음을 알 수 있다. 이것은 일반적으로 마이크로캡슐화에 있어서 심물질의 벽재에 대한 중량비가 1이상인 경우가 대부분이므로, 이 실험에 사용한 폴리스티렌 고분자벽재에 대한 저분자인 심물질의 가소화 현상이 크게 작용한 것으로 여겨진다. 또한, Fig. 3은 TGA를 사용하여 온

도에 따른 마이크로캡슐의 중량감소를 조사한 것이다. (A)는 동일조건으로 제조된 폴리스티렌 마이크로캡슐을 파괴, 건조시켜 심물질인 수성액을 제거한 이후의 TGA 측정결과이며 (B)는 심물질 함유 폴리스티렌 마이크로캡슐의 결과를 나타낸 것이다. 채취된 시료 자체의 함유율 차이도 있을 수 있으나 두 시료의 최종 중량차는 약 30%를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

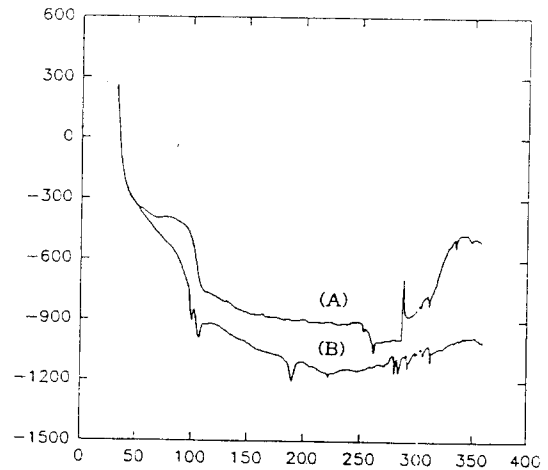


Fig. 2 DSC thermograms of polystyrene (A) and polystyrene microcapsules (B)

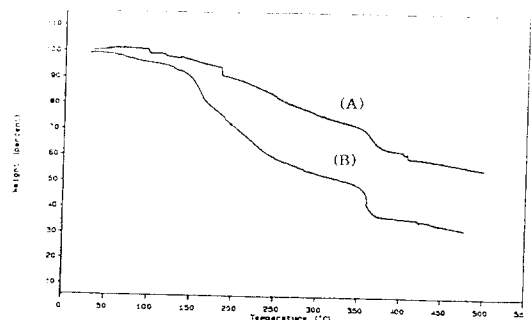


Fig. 3 TGA thermograms of polystyrene microspheres (A) and polystyrene microcapsules (B)

3.2 마이크로캡슐의 제조특성

3.2.1 마이크로캡슐의 형태와 입도분포

상기 제조방법에 의해 생성된 수성물질 함유 폴

리스티렌 마이크로캡슐의 입도분포 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 수평균 입경은 1.03 μ m를 보이고 있어 섬유를 비롯한 각종 기질에의 부착 및 후가공이 용이할 것으로 여겨진다. 폴리스티렌은 공극률이 매우 낮은 막을 형성하는 것으로 알려져 있으므로, 그 형태를 SEM을 통해 조사하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 공극률이 매우 낮은 편평한 표면을 나타내고 있다. 이것은 용매의 휘발제거에 의해 공극률 15~20%를 가지는 에틸셀룰로오스계 마이크로캡슐의 그것과는 전혀 다른 표면을 보이고 있다. 결국 이러한 막은 기능성 물질의 보존에 특히 유리한 것으로, 외계와의 차단용기로 사용될 수 있음을 시사하고 있다.

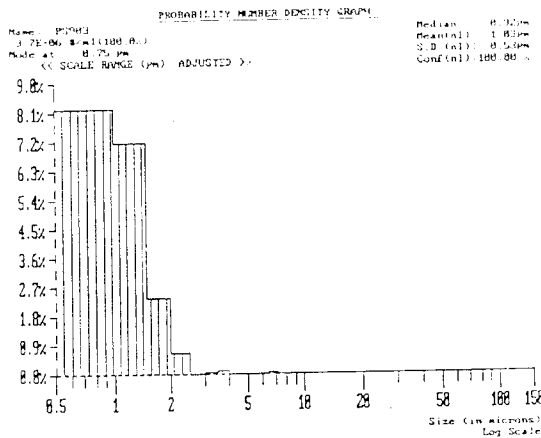
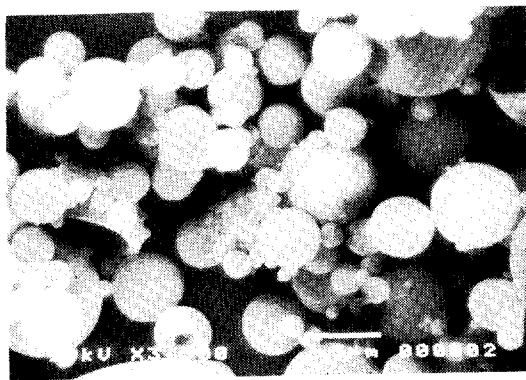
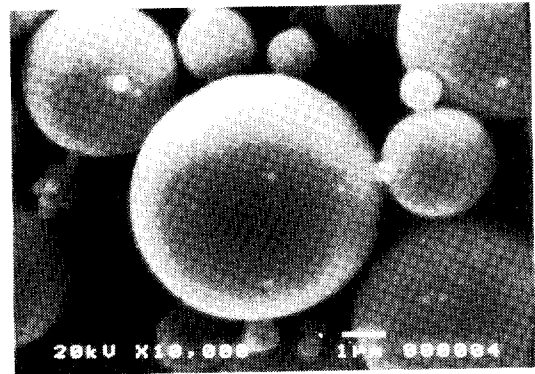


Fig. 4 Particle size distribution of polystyrene microcapsules



(A)



(B)

Fig. 5 SEM photographs of polystyrene microcapsules[(A) \times 3,500 (B) \times 10,000]

3.2.2 교반시간에 따른 영향

상기 제조방법 중 교반시간을 달리하여 제조한 폴리스티렌 마이크로캡슐의 입도분석을 행한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 교반시간을 60분, 120분, 240분으로 하여 제조된 마이크로캡슐들의 수평균 입경은 각각 1.14, 1.18, 1.22 μ m를 보이고 있다. 교반시간의 증가에 따라 입경의 점차적인 증가를 볼 수 있었는데, 이것은 폴리스티렌 벽재가 교반이 진행됨에 따라 두께안정성을 가질 수 있는 막으로 형성되어가기 때문으로 생각된다. 그러나 대부분의 경우 1차 에멀전의 크기에 의해 생성입자의 최종입경이 결정되므로 시간의 증가에도 큰 차이는 나타나지 않음을 알 수 있다.

3.2.3 유화안정제 종류에 따른 영향

마이크로캡슐의 제조에 있어 1차 유화시 안정제로서 2.5% 젤라틴과 2.5% sodium lauryl sulphate (이하 SLS라함)를 각각 사용한 경우의 입도 분포를 조사하였다. Fig. 7에서와 같이 젤라틴을 안정제로 사용한 경우 그 입경은 1.58 μ m로서 SLS로의 1.03 μ m보다 큰 것을 알 수 있다.

또한, 젤라틴 안정제는 생성된 마이크로캡슐의 입도분포가 매우 넓고 불균일하여 고른 입경을 가진 캡슐의 제조가 용이하지 않았다. 이것은, 입체적 안정제로 사용되는 젤라틴과는 달리 정전기적 척력¹⁹⁾에 의해 유화작용을 일으키는 SLS의 사용이 더욱 균일한 마이크로캡슐 제조를 가능하게 하는 것으로 여겨진다.

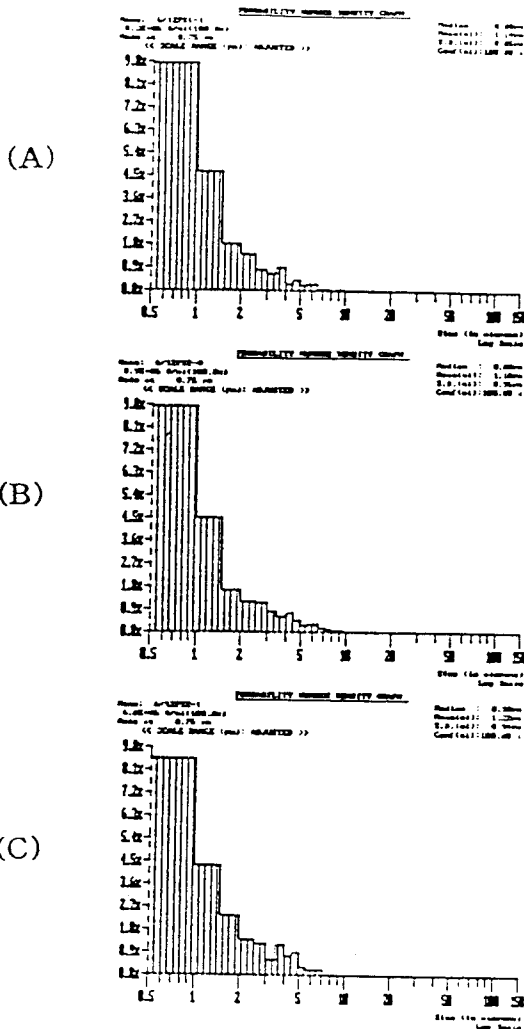


Fig. 6 Particle size distribution of microcapsules prepared with various stirring time [(A) 60min, (B) 120min, (C) 240min]

3.2.4 유화제 농도에 따른 영향

Fig. 7의 결과로부터, 이 실험에서는 마이크로캡슐 제조에 있어 유화안정제로 SLS를 사용하였으며, Fig. 8에는 유화제 농도에 따른 입도분포를 조사하였다. 그림에서 알 수 있듯이 SLS의 농도를 각각 2.5, 5.0 그리고 7.5%로 하여 제조하였을 때의 평균입경은 각각 1.03, 0.76 그리고 0.75 μ m을 나타내고 있다. 즉 유화제 농도를 증가시킬수록 생성된 마이크로캡슐의 입경은 감소한다. 그러나, 5.0%와 7.5%로 제조된

마이크로캡슐의 입경에는 그다지 큰 차이를 보이지 않고 있다. 이것은 유화제 농도상승에 따른 입경감소에의 한계치를 나타내는 결과로서 제조조건에서의 또다른 변화(예를 들어 교반속도, 용매량 등)가 없다면 그 크기는 더 이상 감소하지 않는다는 것을 예측할 수 있게 한다.

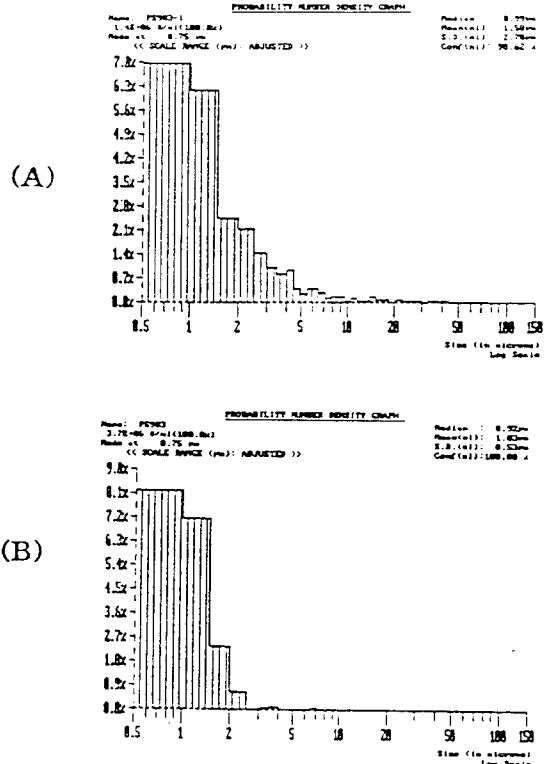


Fig. 7 Particle size distribution of microcapsules prepared with various stabilizers [(A) gelatin, (B) SLS]

3.2.5 폴리스티렌 분자량에 따른 영향

캡슐제조시 벽재로서 사용된 폴리스티렌의 분자량에 따른 마이크로캡슐의 입도분포를 조사하였다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이, 3종류의 폴리스티렌의 M_w 은 (A)160,000, (B)180,000, (C)220,000으로서 제조된 마이크로캡슐의 평균입경은 각각 1.79, 1.39, 1.03 μ m를 나타내고 있다. 즉, 가장 고분자인 (C)의 경우 그 입경이 가장 작으며, 또한 생성된 캡슐의 입도분포에 있어서도 보다 저분자량인 (A), (B)의

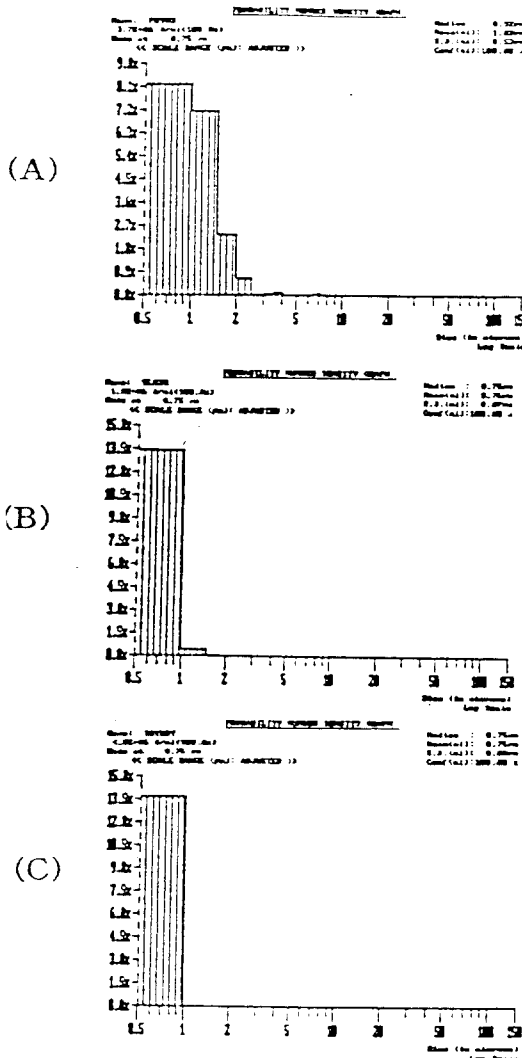


Fig. 8 Particle size distribution of microcapsules prepared with various concentrations of stabilizer
 [(A) 2.5%, (B) 5.0%, (C) 7.5%]

쪽의 분포가 훨씬 넓은을 알 수 있다. 이것은 1차 유화에 의해 생성된 폴리스티렌/디클로로메탄 막에 있어서, 분자량이 보다 낮은 경우에는 일단 생성된 막이라 할지라도 비용매에 의한 막균형과정에서 막 후안정성을 유지하지 못하고 회합이 일어난 것으로 여겨진다. 이로 인해 보다 불규칙한 넓은 분포를 가지는 캡슐입자들이 생성된 것으로 추측할 수 있다.

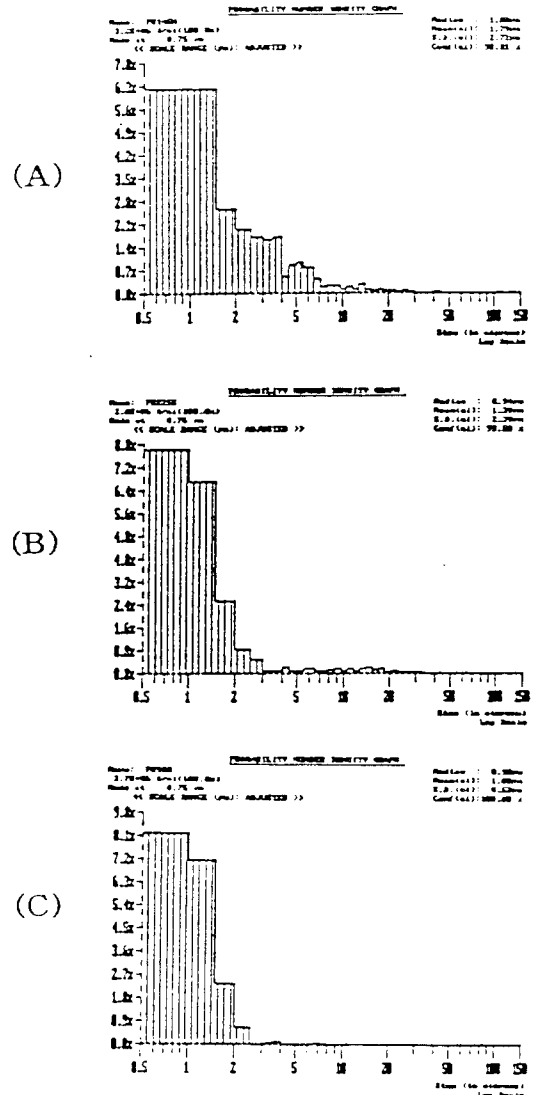


Fig. 9 Particle size distribution of microcapsules prepared with various molecular weight of polystyrene
 [(A) 160K, (B) 180K, (C) 220K]

3.3 마이크로캡슐의 안정성

3.3.1 마이크로캡슐의 pH 안정성

상기 제조조건에서, 교반속도를 1000rpm으로 하여 제조한 폴리스티렌 마이크로캡슐의 pH안정성을 조사하였다. 제조된 마이크로캡슐을 각 3g 취하여

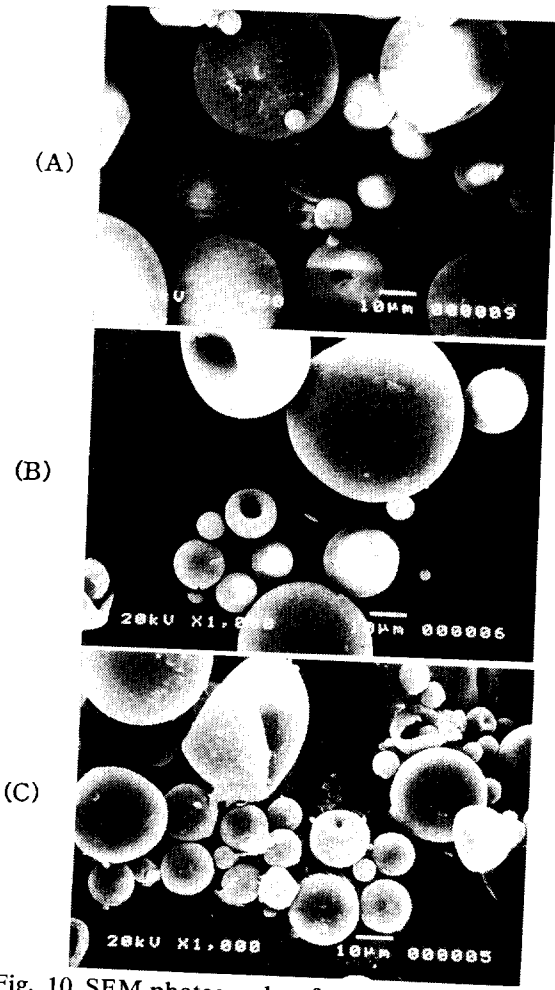


Fig. 10 SEM photographs of polystyrene microcapsules after pH stability test [(A) pH 4, (B) pH 7, (C) pH 11]

pH 4, pH 7 및 pH 11의 수용액 60ml에 첨가한 후 25°C에서 120시간 교반하고 여과, 세정, 건조를 행하여 SEM을 통해 그 형태변화를 관찰하였다. 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그 결과, (B) pH 7에서 처리하였을 때는 표면형태에 아무런 변화가 일어나지 않았으나, (A) pH 4의 산성욕에서 장시간 처리한 경우는 캡슐 표면에 약간의 홀을 볼 수 있다. 이것은 폴리스티렌막 표면중 비교적 약한 부분에서 산에 의한 침투작용이 국부적으로 일어난 것으로 여겨진다. 그러나, 전반적으로 산에 대해 안정된 막형태를 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다. 그런데 (C) pH 11의 알칼리욕에서는 캡슐표면의 변화가 명확히 보

이는데, 전반적으로 알칼리에 의해 캡슐표면이 거칠게 일어났음을 알 수 있으며, 심한 함몰에 의한 큰 홀도 관찰된다. 결국, 장시간의 알칼리 처리로 캡슐의 형태가 용기 또는 함몰을 나타내면서 변화된다는 것을 알 수 있다.

3.3.2 마이크로캡슐의 고온 안정성

교반속도 1000rpm으로 제조된 폴리스티렌 마이크로캡슐의 고온 안정성을 조사하였다. 마이크로캡슐 파우더 3g을 취해 온도 80°C의 60ml 수용액내에서 120시간 교반한 후 여과, 세정, 건조를 행하여 그 형태변화를 관찰하였다. Fig. 11에서 볼 수 있듯이, 마이크로캡슐의 표면에는 큰 변화가 보이지 않는다. 장시간의 교반으로 심물질인 수성액의 막외부로의 이동에 의해 막표면의 미세한 홀이 보여지기는 하나 처리전의 시료(Fig. 5)와 비교하여 그다지 큰 차이는 보여지지 않았다. 이로써 금번 실험에서 제조된 폴리스티렌 마이크로캡슐은 후가공 처리면에서나, 심물질의 외계차단 용기로서 안정됨을 알 수 있다.

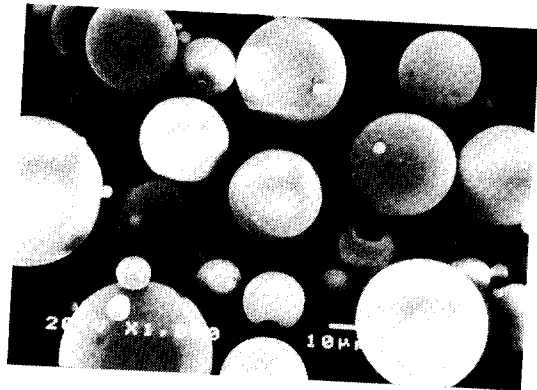


Fig. 11 SEM photograph of polystyrene microcapsules after high-temperature stability test

3.4 수성물질 함유 마이크로캡슐의 섬유가공

수성액을 함유하는 폴리스티렌 마이크로캡슐을 이용하여 섬유에의 부착실험을 행하였다. 폴리스티렌 벽체는 수성타입의 기능성 물질을 보존 및 외계와의 차단용기로서 사용될 수 있으므로, 여러가지 감성기능성 섬유의 제조가 가능할 것으로 생각된다. Fig. 12에는 섬유부착 이후의 SEM 사진을 나타내

었다. 일반적으로, 5 μ m이하의 입경을 가진 마이크로캡슐 입자가 섬유에 부착되어 있음을 볼 수 있다. 이러한 폴리스티렌 마이크로캡슐은 주로 파괴에 의한 심물질의 방출을 일으키는 벽재를 형성하고 있기 때문에, 섬유를 비롯하여 기능성 물질의 함입을 요구하는 다수의 기질에 광범위하게 이용될 수 있을 것으로 여겨진다. 한편, 마이크로캡슐화한 감성기능성 섬유의 제조에 있어 흔히 수지계 바인더에 의한 직물의 태저하를 들 수 있으나, 적당한 바인더의 선택과 그 농도조건을 확립한다면 태저하라는 문제점은 극복될 수 있을 것으로 여겨진다.

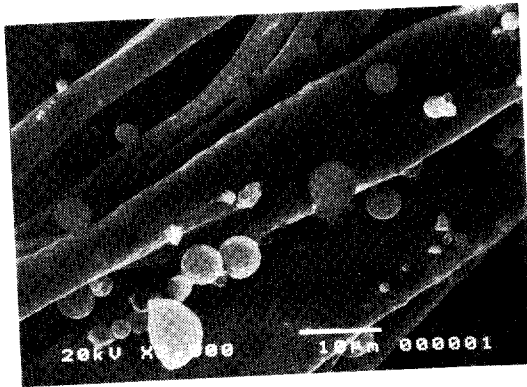


Fig. 12 SEM photograph of cotton fabric applied with polystyrene microcapsules.

4. 결 론

수용성타입의 기능성 심물질을 함입할 수 있는 폴리스티렌 마이크로캡슐을 제조하고 여러 가지 조건에 따른 특성을 조사하였으며 기질에의 후처리를 행한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조된 마이크로캡슐막은 공극률이 매우 낮아 기능성 물질의 보존 및 차단용기로 사용될 수 있다.
2. 유화시 입체적 안정제인 젤라틴보다는 정전기적 안정제인 SLS으로 제조한 캡슐입자가 더욱 균일하고 매끈한 표면을 가지며, 유화 안정제의 농도가 증가할수록 입경이 커진다.
3. 벽재로 사용한 폴리스티렌의 분자량이 낮은 경우에는, 일단 막이 생성된다 해도 비용 매에

의한 막후안정성을 유지하지 못하고 회합이 일어나 불균일한 막을 생성한다.

4. 감성기능 수용성액을 함유하는 폴리스티렌 마이크로캡슐 파우더를 이용하여 섬유에의 부착 실험을 행하여 기능성 섬유로서의 가능성을 띠게 할 수 있다.

5. 참고문헌

1. US Patent 2,730,456.
2. 마이크로캡슐とネジ部固着劑への應用, スリ-ボンドテクニカルニュース, No. 8, p. 2-6 (1983).
3. F. Lim and A. M. Sun, Science, 210(21), 908-910(1980).
4. T. Ohtsubo et al., J. Pesticide Sci., 12, 43-47 (1987).
5. J. R. Nixon and M. R. Maleka, J. Microencapsulation, 1(1), 53-64
6. E. Kokufu et al., Biotechnol., 32(3), 289-294 (1988).
7. E. Mathiowitz and R. Langer, J. Controlled Release, 5(1), 13-22(1987).
8. H. Takenaka et al., J. Pharm. Sci., 70(11), 1256-1260(1981).
9. N. Umeki et al., 材料技術, 5(3), 15-22(1987).
10. P. B. Deasy and M. J. M. O'connell, J. Microencapsulation, 1(3), 217-227(1984).
11. Y. Fukumori et al., Chem. Pharm. Bull., 36(4), 1491-1501(1988).
12. T. Ishizaka et al., J. Pharmacobio-Dyn., 9, s-4 (1986).
13. L. A. Luzzi et al., J. Pharm. Sci., 59, 338-341 (1970).
14. 三菱製紙, 特開昭, 60-240490
15. U. McCarthy et al, Biochem. Soc. Trans., 17(2), 393-394(1989).
16. Y. Jelsenjak et al., Acta Pharm. Jugosl., 38, 297-305(1988).
17. J. R. Nixon and K. T. Wong, International J. of Pharmaceutics, 50, 205-212(1989).

18. E. Mathiowitz and M. D. Cohen, *Journal of Membrane Science*, **40**, 55-65((1989).
19. Hwu et al., *U.S. Patent*, 5,213,733(1993).
20. 鐘紡(株), *加工技術(日)*, **29**, 5(1994).
21. 鎌田 和容, 末福 正三, 星川 隆一, *日本國特許*, 平6-93570(1994).
22. 山田 稔, 倉田 誠, *日本國特許*, 平1-266275(1989).
23. 岡部 敏弘, 齊藤 幸司, *加工技術(日)*, **29**, 689 (1994).
24. Y. Almog and M. Levy, *Journal of Polymer Science : Polymer Chem. Ed.*, **19**, 115-126 (1981).
25. M. Kamiyama et al., *Journal of Applied Polymer Science*, **50**, 107-113(1993).
26. D. Zou et al., *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry*, **28**, 1909-1921(1990).
27. J. W. Goodwin et al., *Brit. Polym. J.*, **5**, 347 (1973).
28. J. W. Goodwin et al., *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 464(1974).