

안정화제에 따른 멜라민-포름알데히드 마이크로캡슐의 제조

오성대¹ · 최성호^{1,*} · 이세희² · 이광필² · 김상호³

¹한남대학교 자연과학부 화학과, ²경북대학교 대학원 화학과, ³경북대학교 기초과학연구소
(2004. 9. 8 접수, 2004. 11. 24 승인)

Preparation of melamine-formaldehyde microcapsule by surfactants

Seong-Dae Oh¹, Seong-Ho Choi^{1,*}, Se-Hee Lee², Kwang-Pill Lee² and Sang-Ho Kim³

¹Department of Chemistry, Hannam University, 133 Ojung-Dong, Daeduck-Gu, Daejeon 306-791, Korea,

²Department of Chemistry Graduate School, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea,

³Institute of Basic Sciences, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received Sep. 8, 2004, Accepted Nov. 24, 2004)

요 약 : Wall-material을 멜라민-포름알데히드 수지, core-material은 솔향오일, 그리고 5종류의 계면활성제, Laurylbenzenesulfonic acid sodium salt (SDS), Polyvinylpyrrolidone (PVP), Polyvinyl alcohol (PVA), Span-80 및 2-Acrylamido-2-methyl-1-1 propanesulfonic acid (AMP)을 사용하여 섬유제품용 향기 나는 마이크로캡슐을 제조하였다. 향기 나는 마이크로캡슐의 모양 및 형태는 계면활성제의 종류에 따라 다르다는 사실을 알았다. 더 나아가 향균성 및 향기 나는 마이크로캡슐을 제조하기 위하여 방사선법으로 은 나노콜로이드를 제조하고, 이 콜로이드 용액에서 마이크로캡슐의 제조도 시도하였다.

Abstract : The various size and morphology microcapsules were prepared to produce smell sweet by heating condensation reaction of melamine and formaldehyde using 5-types of surfactants such as the laurylbenzenesulfonic acid sodium salt (SDS), polyvinylpyrrolidone (PVP), polyvinyl alcohol (PVA), Span-80 and 2-acrylamido-2-methyl-1-1 propanesulfonic acid (AMP). As result it was found that the size and morphology of microcapsule is intimately associated with a kind of surfactants. In order to prepare microcapsule with antibacterial, the silver nanoparticle was prepared by gamma-irradiation. microcapsule with silver nanoparticle was prepared.

Key words : Microcapsule, Melamine-formaldehyde resin, Surfactant, Laurylbenzenesulfonic acid sodium salt (SDS), Polyvinylpyrrolidone (PVP), Polyvinyl alcohol (PVA), Span-80, 2-Acrylamido-2-methyl-1-1 propanesulfonic acid (AMP), Microcapsule with fragrance, Microcapsule with antibacterial

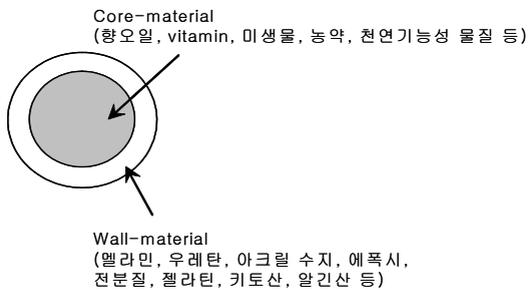
1. 서 론

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)42-629-7467 Fax : +82+(0)42-629-7469
E-mail : shchoi@chem.hannam.ac.kr

생활용품, 위생용품, 속옷, 골프웨어 등의 스포츠웨어를 착용하였을 때 땀, 오염 등의 분비물에 의해 발

산하는 악취를 제거하여 기분을 상쾌하게 유지하기 위한 한 방법으로 향료에 의한 마스킹 방법이 이용되고 있다. 그러나 이러한 방법은 향료가 대부분 액체이기 때문에 빠르게 휘발하여 악취가 발생하는 시점에는 실제로 만족할 만한 효과를 얻기 어려울 뿐만 아니라, 반복하여 세탁하였을 경우 그 효과가 오래가지 못하는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하여 향균, 소취, 방향, 및 방충성을 오랜 시간동안 지닌 마이크로캡슐을 제조하는 다양한 방법이 연구되고 있다.¹⁻⁴

아래의 그림은 일반적인 마이크로캡슐의 구성을 나타내고 있다. 외부물질은 향오일, 비타민, 미생물, 농약, 기능성 물질 등이 사용되고 있고, 내부 물질의 표면 막은 합성고분자 및 천연고분자가 사용된다. 그 대표적인 예는 멜라민, 우레탄, 아크릴 수지, 에폭시, 전분질, 젤라틴, 키토산, 알긴산 등이 있다.⁵⁻⁸



한편, 합성 및 천연고분자를 이용하여 내부 물질의 표면 막을 형성시키기 위해서는 내부물질을 미세 에멀전 입자로 제조해야 하는데, 일반적으로 계면활성제가 사용된다. 계면활성제의 종류에 따라 미세 에멀전 입자의 크기 및 형태가 다르며, 이러한 미세 에멀전 입자의 특징을 이용하여 다양한 형태의 마이크로캡슐을 제조 할 수 있다.

본 연구에서는 5종류의 계면활성제, Laurylbenzenesulfonic acid sodium salt (SDS), Polyvinylpyrrolidone (PVP), Polyvinyl alcohol (PVA), Span-80, 및 2-Acrylamido-2-methyl-1-1 propanesulfonic acid (AMP) 를 사용하여, 마이크로캡슐 형태의 변화에 대하여 검토하였다. 특히 내부물질은 섬유제품에 응용하기 위해서 Wall-material은 멜라민-포름알데히드 수지를 사용하였고, 솔향 오일을 사용하여 향기 나는 마이크로캡슐을 제조하였으며, 더 나아가 향균성을 갖는 마이크로캡슐의 제조도 시도하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에서는 소수성을 지닌 Core-material은 솔향 오일(Seil Perfume사)을 사용하였고, 계면활성제는 Dodecylbenzenesulfonic acid sodium salt (SDS, Aldrich사), Polyvinylpyrrolidone (PVP, Mw=10,000, Tokyo Kasei사), Polyvinyl alcohol (PVA, Mw=1500, Aldrich사), Span-80 (Aldrich사), 및 2-Acrylamido-2-methyl-1-1 propanesulfonic acid (AMP, Aldrich사)을 구입하여 사용하였으며, Wall-material를 만들기 위하여 멜라민 (Dongyang사)과 포름알데히드 (Dongyang사) 제품을 구입하여 사용하였다. 또한 향균성을 갖는 은 나노입자를 제조하기 위하여 AgNO₃ (Kojima사)를 사용하였다.

2.2. 향기 나는 마이크로캡슐의 제조

반응 1은 멜라민 수지의 제조 방법으로 반응용기에 증류수 (56.0 mL), 멜라민 (23.0 g)과 포름알데히드 (62.0 g)을 넣은 후, 온도를 65 °C로 유지하면서, pH를 7.0~8.0사이로 유지시킨다. 반응 2은 미세 에멀전 입자의 제조 방법으로 반응용기에 증류수 (525 g), 계면활성제 (10.5 g)과 솔향 (35.0 g)을 첨가한 후, 상온에서 7,600 rpm으로 10분간 강하게 교반 시킨다. 반응 3은 마이크로캡슐의 제조방법으로 반응 1의 멜라민 수지에 반응 2의 미세 에멀전 입자 용액을 첨가한 후, 온도를 60 °C로 유지하여 120분간 반응 시킨다.

2.3. 나노은 콜로이드의 제조 및 향균 및 향기 나는 마이크로캡슐의 제조

향균성을 갖는 은 나노 입자를 제조하기 위하여, 반응용기에 1.0×10⁻² M AgNO₃과 콜로이드 안정화제인 PVP를 혼합 한 후, 이 용액을 질소 치환하여, 코발트 선원-60이 나오는 감마선을 조사하였다. 방사선 조사 후 수용액은 검은 갈색으로 변화하여 나노미터 크기의 은 입자가 형성됨을 육안으로 확인 할 수 있었다.

이 은 나노입자 콜로이드에 솔향과 계면활성제를 첨가 한 후, 미세 에멀전 입자를 제조하고, 반응 1에 첨가하여 향균 및 향기 나는 마이크로캡슐을 제조하였다.

2.4. 제조 및 측정기기

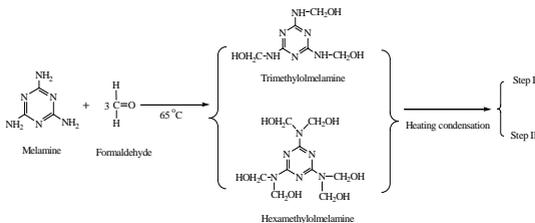
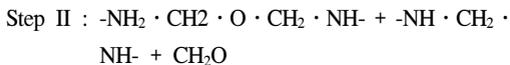
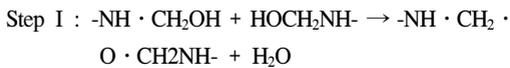
마이크로캡슐의 제조에 이용된 기기는 에멀전너 (Ultra-TLLAX[®]T50, IKA[®]WERKE사)와 mechanical

stirrer를 사용하였고 분석용 기기는 FT-IR (Bio-RAD 사), 현미경은 Axioskop (ZEISS사)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 향기 나는 마이크로캡슐의 제조

Scheme 1은 멜라민-포름알데히드 수지의 중합과정을 나타내고 있다. 멜라민(melamine)과 포름알데히드(formaldehyde)는 65 °C에서 반응시키면, Scheme-1에서 나타나는 바와 같이 Trimethylolmelamine과 Hexamethylolmelamine이 되며, Methylolmelamine은 열 축합반응에 의해 수지가 침전하게 된다. 이 반응에서 methylol 축합과 methylene 가교가 아래와 같은 반응으로 생성된다.



Scheme 1. Polymerization of melamine-formaldehyde resin by heating condensation reaction.

멜라민 수지의 FT-IR 선은 1480, 1550, 3300, 1363 및 1660 cm^{-1} 파장영역에서 피이크가 나타나는데, 이는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{NH}$, C-N, 그리고 C=N 피이크 임을 의미한다. 이러한 파장 영역으로부터 멜라민-포름알데히드 수지가 성공적으로 제조됨을 확인할 수 있었다. 한편, 824 및 1144, 1309 cm^{-1} (aromatic C-H), 1490 cm^{-1} (aromatic amine), 1586 cm^{-1} (aromatic C-C stretching vibration) 파장영역에서 피이크가 확인되어 이는 호모 폴리머인 Poly(aniline)라고 사료된다.⁹

Fig. 1은 각 계면활성제에 따른 마이크로캡슐의 현미경 사진이다. (a)는 SDS를 사용하여 제조한 마이크로캡슐의 현미경사진이고, (b)는 PVP를 사용하여 제조한 마이크로캡슐의 현미경사진이다. SDS의 경우 나노미터크기의 캡슐이 생성되는 반면 PVP를 사용한 경

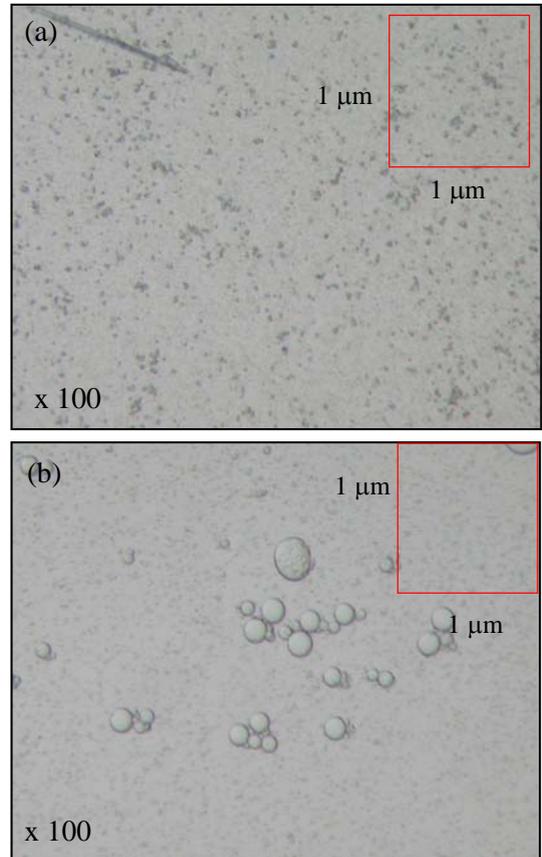


Fig. 1. Micrograph of the microcapsule with melamine-formaldehyde resin as wall material prepared by (a) SDS and (b) PVP as surfactant.

우, 0.2 μm 이하의 마이크로캡슐이 생성됨을 확인할 수 있었다. 이러한 사실로 SDS의 경우, 주쇄사슬 길이가 작아서 캡슐의 크기가 작게 만들어지고, PVP의 경우 주쇄사슬 길이가 길어서 마이크로캡슐의 크기가 커진다고 사료된다.

Wall의 두께는 향을 배출하는데 매우 중요한 역할을 한다. Fig. 2는 Wall의 두께를 측정하기 위하여 현미경사진의 배율을 높여서 측정한 사진이다. PVP를 사용하여 제조한 마이크로캡슐 (X400)의 Wall의 두께는 대략 20 nm 정도임을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 계면활성제를 PVA (a)와 Span-80 (b)을 사용하여 제조한 마이크로캡슐의 현미경 사진이다. 이 경우 사용된 Wall-material은 멜라민-포름알데히드 수지이다. PVA의 경우, 마이크로캡슐의 크기가 Span-80 계면활성제를 사용하는 것 보다 큼을 확인할 수 있었다.

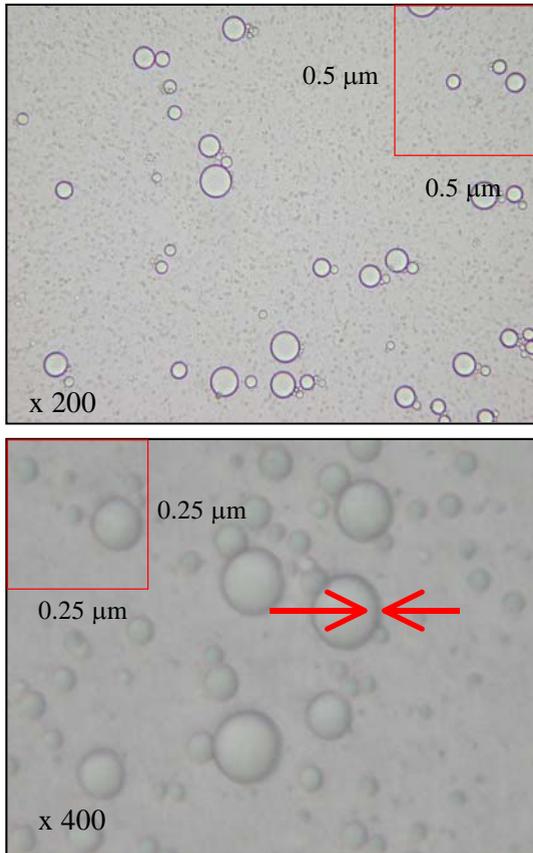


Fig. 2. Micrograph of the microcapsule with melamine-formaldehyde resin as wall material prepared by PVP as surfactant.

Fig. 4는 계면활성제 2-Acrylamido-2-methyl-1-propan-sulfonic acid를 사용하여 제조한 마이크로캡슐의 현미경사진이다. 이 경우 마이크로캡슐의 크기는 대략 0.1~0.5 μm사이의 마이크로캡슐임을 확인 할 수 있었다. 현미경 배율을 확대한 결과, 멜라민-포름알데히드 수지의 두께는 대략 20 nm 이하임을 확인할 수 있었으나, wall-material의 두께는 언제나 일정한 사실을 알 수 있었다.

3.2. 항균성 및 향기 나는 마이크로캡슐의 제조

나노은 콜로이드가 항균성을 갖는 사실은 이미 여러 문헌에서 보고되었다.¹⁰⁻¹² 따라서, 항균성을 갖는 나노은 콜로이드는 방사선법으로 제조하였다.

Fig. 5는 방사선법으로 제조한 나노은 콜로이드의 TEM 사진 및 UV-Vis 스펙트럼을 나타내고 있다. 반응

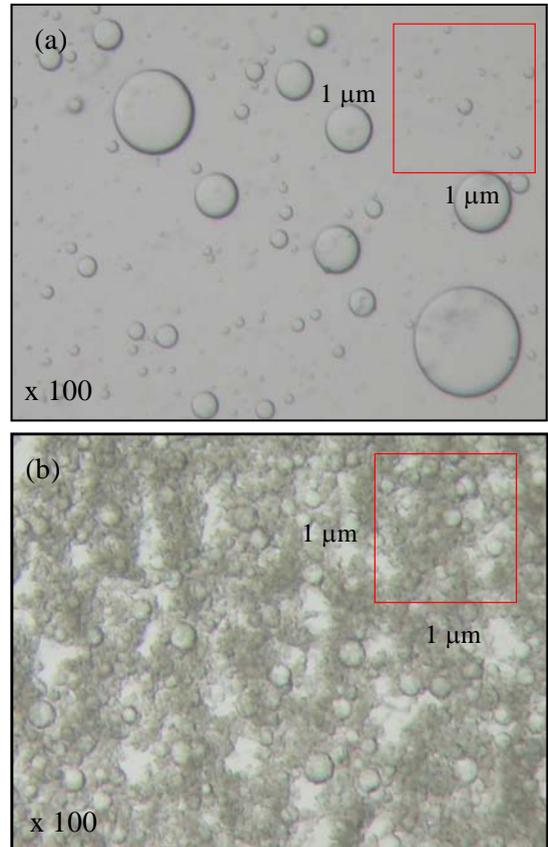
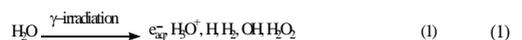


Fig. 3. Micrograph of the microcapsule with melamine-formaldehyde resin as wall material prepared by (a) PVA and (b) Span-80 as surfactant.

기구를 살펴보면 다음과 같다. 먼저, 수용액상에서 방사선을 조사하면 수화라디칼 및 다양한 화학종이 생성된다(1). 그 중 수화라디칼이 산화된 은 이온을 환원시킨다. 이 환원된 금속은 부피/질량비가 너무 커서 응집 (aggregation)되어 나노입자가 생성되는 것이다. 이 경우 나노은 입자가 더 크게 생성되지 않게 하기위해서 계면활성제를 사용하여 안정화 시킨다(2),(3),(4).

1. Formation of hydrated electron by γ-irradiation.



2. Reduction of metal ions by hydrated electron.



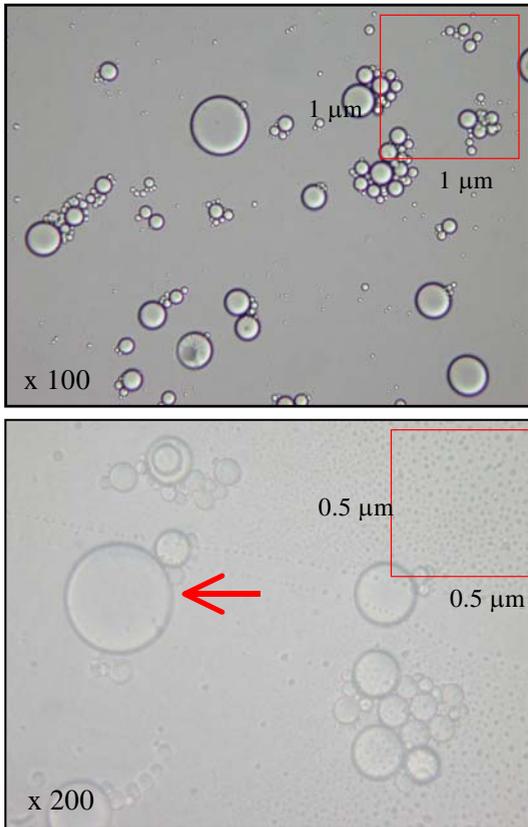


Fig. 4. Micrograph of the microcapsule with melamine-formaldehyde resin as wall material prepared by 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMP).

TEM 사진에서 나타나듯이, 방사선법으로 제조된 나노은 콜로이드의 경우 단일분포를 가지고 있으며, 크기는 20 nm 이하임을 확인할 수 있었다. UV 스펙트럼에서 402 nm에서 quantum band로 사료 되는 흡수 피크가 나타나므로 나노은 콜로이드가 성공적으로 제조됨을 확인 할 수 있었다.^{13,14}

항균 및 향기 나는 마이크로캡슐을 제조하기 위하여, 방사선법으로 제조된 나노콜로이드 용액에 PVP와 술향을 넣고 미세 에멀전을 제조한 후, 마이크로캡슐을 제조하였다. Fig. 6은 나노콜로이드가 첨가된 마이크로캡슐의 전자현미경 분석결과를 나타내고 있다. 현미경 사진에서 나타나듯이, 마이크로캡슐에 은 나노입자가 전혀 부착되지 않고 용액 전체에 고르게 분산되는 사실을 알 수 있었다. 이것은 은 나노입자가 친수성을 띄고 있어 용액에 잘 분산되는 것으로 사료된다.

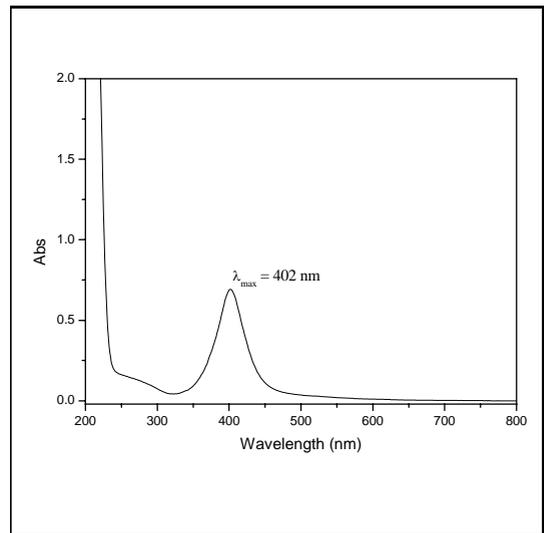
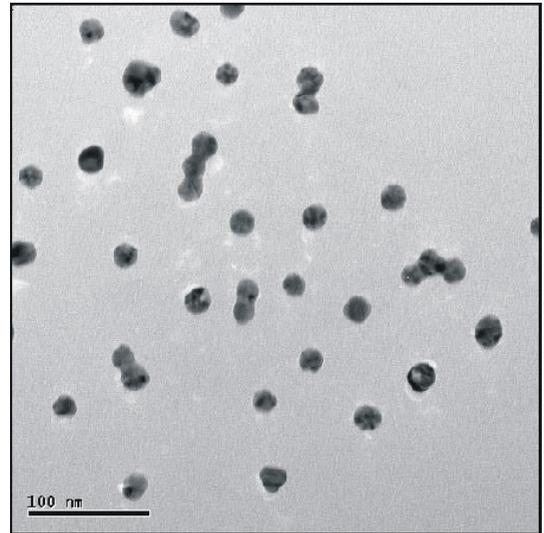


Fig. 5. TEM images and UV spectra of PVP-protected Ag nanoparticles prepared by g-irradiation.

따라서 마이크로캡슐에 은 나노입자를 코팅처리하기 위하여 다음과 같은 반응을 수행 하였다. 반응용기에 은 나노입자를 유기용매에 분산시켜 은 나노콜로이드를 제조하였다. 다른 반응용기에 술향과 Span-80을 첨가하고 이를 멜라민-포름알데히드 수지에 코팅처리하여 마이크로캡슐을 제조하였다. 마지막으로 유기용매에 분산된 나노은 콜로이드 용액과 수층에 분산된 마이크로캡슐 용액을 반응 시켰다. 이 경우 반응용액은 두 층으로 분리되는데 위층은 유기층이고 아래층은 수층이었다. Fig. 7은 두 층의 마이크로캡슐의 현미경

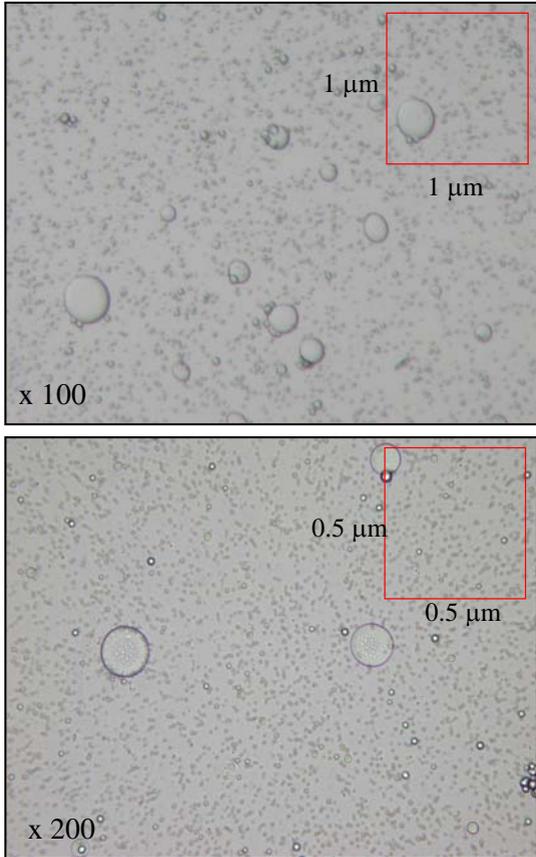


Fig. 6. Micrograph of the microcapsule prepared by PVP as stabilizer in the presence of Ag nanoparticle.

사진을 나타내고 있다. (a)는 위층의 마이크로캡슐이고 (b)의 경우는 아래 층의 마이크로캡슐을 나타내고 있다. (a)의 경우, 은 나노입자가 마이크로캡슐 표면에 코팅처리 된 사실을 확인 할 수 있었다. 반면에 (b)의 경우, 은 나노입자가 마이크로캡슐 표면에 코팅되지 않았다. 크기가 큰 마이크로캡슐의 경우 수층에 가라앉아 친수성이 강한 은 나노입자는 마이크로캡슐에 코팅되기 보다는 물속에 분산되어 있어, 유기층에 분산된 마이크로캡슐의 경우 친수성이 강한 은 나노입자가 마이크로캡슐 벽면에 코팅된다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 섬유제품용 향균성 및 향기 나는 마이크로캡슐을 제조하기 위하여 core-material은 솔향,

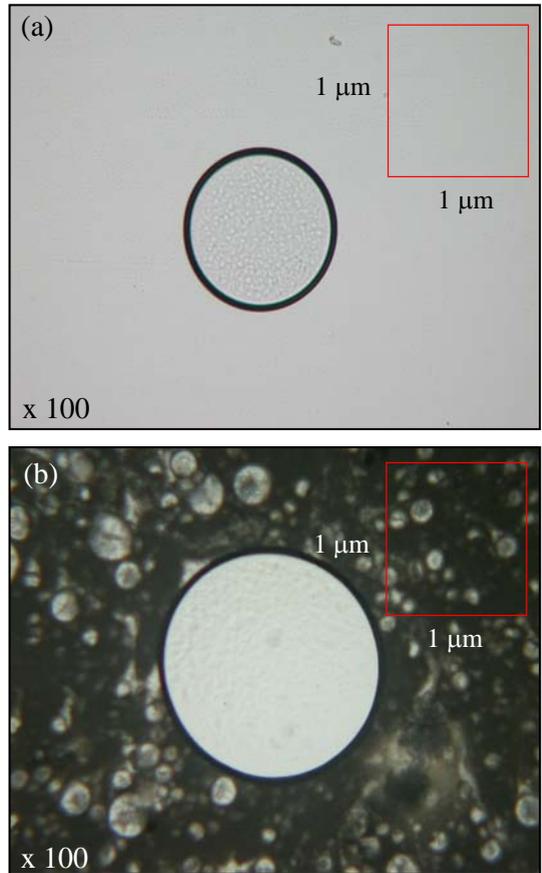


Fig. 7. Micrograph of the microcapsule prepared by Span-80 in the presence of Ag nanoparticle. (a) the upper field and (b) down field.

wall-material은 멜라민-포름알데히드 수지 그리고 5종류의 계면활성제를 사용하여 마이크로캡슐을 제조하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 향기 나는 마이크로캡슐은 계면활성제의 종류에 따라 모양, 형태 wall-material의 두께가 다르다는 사실을 확인할 수 있었다.
- (2) 방사선법으로 나노은 콜로이드를 성공적으로 제조 하였다.
- (3) 나노은 콜로이드 용액을 이용하여 나노은입자가 코팅된 향균성 및 향기 나는 마이크로캡슐도 성공적으로 제조 할 수 있음을 확인하였다.

참고 문헌

1. W. Gindl F. Zargar-Yaghubi and R. Wimmer, *Bioresour. Technol.*, **87**, 325-330(2003).
2. X.-Y. Shi and T.-W. Tand, *Biomaterials*, **23**, 4469-4473(2002).
3. K. Hong and S. Park, *Mater. Chem. Phys.*, **64**, 20-24(2000).
4. K. Mequanint and R. Sanderson, *Polymer*, **44**, 2631-2639(2003).
5. K. Hong and S. Park, *React. Funct. Polym.*, **42**, 193-200(1999).
6. A. Derylo-Marczewska, J. Goworek, R. Kusak, and W. Zgrajka, *Appl. Sur. Sci.*, **195**, 117-125 (2002).
7. C. Li, X. Pan, C. Hua, J. Su, and H. Tian, *Europ. Polym. J.*, **39**, 1091-1097(2003).
8. D. R. Shackle and S. Ala, US patent, No. 4,025,455(1977).
9. Y.H. Lee, C.A. Kim, W.H. Jang, H.J. Choi and M.S. Jhon, *Polymer*, **42**, 8277-8283(2001).
10. H., Kumon, H., Hashimoto, M., Nishimura, K., Monden and N., Ono, *Int. J. Antimicrobial Agents*, **17**, 311-316(2001).
11. L., Stanislawsky, X., Daniau, A., Lautie and M., Goldberg, *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)*, **48**, 277-288(1999).
12. M. A., Wassall, M., Santin, C., Isalberti, M., Cannas and S. P., Denyer, *J. Biomed. Mater. Res.*, **36**, 325-330(1997).
13. S.-H. Choi, S.H. Lee, Y.M. Hwang, K.P. Lee, and H.D. Kang, *Radiati. Phys. Chem.*, **67**, 517-521(2003).
14. S.-H. Choi, K.P. Lee, and S.B. Park, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **146**, 93-96 (2003).