

Poly(urea-formaldehyde)에 의한 페닐아세테이트의 미세캡슐화

조예현 · 송영규 · 유환철 · 조성열 · S. Vijay Kumar · 유병철* · 정찬문†

연세대학교 화학과, *한국건설생활환경시험연구원
(2010년 10월 4일 접수, 2010년 10월 25일 수정, 2010년 10월 27일 채택)

Microencapsulation of Phenyl Acetate with Poly(urea-formaldehyde)

Ye-Hyun Jo, Young-Kyu Song, Hwan-Chul Yu, Sung-Youl Cho,
S. Vijay Kumar, Byung-Cheol Ryu*, and Chan-Moon Chung†

Department of Chemistry, Yonsei University, Wonju, Kangwon-do 220-710, Korea

*Korea Conformity Laboratories, Gangseo-gu, Busan 618-230, Korea

(Received October 4, 2010; Revised October 25, 2010; Accepted October 27, 2010)

초록: 본 연구에서는 페닐아세테이트를 core 물질로 하고 poly(urea-formaldehyde)를 캡슐막 구성물질로 하는 미세캡슐의 제조에 있어서, 교반속도, core/shell 질량비, 계면활성제 농도, 반응시간 등의 공정변수가 캡슐의 크기, 막두께, 표면형태 등의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. FTIR 및 TGA에 의하여 원하는 미세캡슐이 제조되었음을 확인하였다. 캡슐의 특성은 광학현미경과 FE-SEM을 사용하여 분석하였다. 교반속도의 증가에 따라 캡슐의 크기와 막두께가 감소하는 것으로 나타났다. 캡슐막 구성물질 질량의 증가는 캡슐막의 두께와 막표면에 부착되는 나노입자의 양을 증가시키는 것으로 나타났다. 계면활성제 농도의 증가에 의하여 캡슐크기와 캡슐막 두께가 감소하는 것으로 확인되었다. 반응시간을 증가시키면 캡슐의 수율과 막두께가 증가하는 것이 관찰되었다.

Abstract: We have performed microencapsulation of phenyl acetate using poly(urea-formaldehyde) as a shell material, and studied the effect of agitation rate, core/shell mass ratio, surfactant concentration, and reaction time on capsule characteristics such as size, shell thickness, and surface morphology. The formation of microcapsules was confirmed by FTIR and TGA, and capsule characteristics were studied by optical microscopy and FE-SEM. Capsule size and shell thickness reduced with increasing agitation rate. As the mass of shell material was increased, shell thickness and nanoparticles on capsule surface increased. Capsule size and shell thickness decreased with increasing the concentration of a surfactant. Increasing reaction time caused increased capsule yield and shell thickness.

Keywords: microencapsulation, phenyl acetate, poly(urea-formaldehyde).

서 론

최근, 재료 내부에 발생한 크랙을 스스로 치유하는 자기 치유성(self-healing) 기능을 가진 재료의 개발이 많은 관심의 대상이 되고 있다.¹⁻³ 일반적으로 미세 크랙의 형성 및 전파에 의하여 재료의 기계적 물성의 저하 또는 급격한 파손이 수반되므로, 자기 치유 기능을 재료에 부여하는 것은 안전성(safety) 향상의 측면에서 매우 중요하다. 또한 재료가 스스로 크랙을 치유한다면 재료의 수명이 획기적으로 증가하여 경제성이 크게 향상됨은 물론 폐기물이 감소하여 환경문제 개선에 유용할 것이다.

자기 치유성을 재료에 부여하는 대표적인 방법의 하나는, core 물질로서 중합성 단량체를 내부에 함유한 미세캡슐을 제조하여 재료 내부에 분산시켜 놓는 방법이 알려져 있다. 캡슐을 함유한 재료의 내부에서 크랙이 형성되고 전파될 때, 크랙이 전파되는 위치에 있는 캡슐이

파괴되어 단량체가 크랙면 사이로 흘러나오게 되고, 크랙에 스며든 단량체(촉매에 의한)가 중합 반응을 일으켜 크랙이 치유되는 예가 다수 보고되어 있다.⁴⁻⁹

Core 물질은 크랙의 전파에 의해 캡슐이 파괴될 때 원활하게 흘러나와야 하기 때문에 점도가 비교적 낮은 액체가 일반적으로 유리하다. 따라서 치유성 단량체의 점도가 높은 경우 유기용매 등을 첨가하여 점도를 낮춰야 한다. 이러한 용도의 용매로서 클로로벤젠, 페닐아세테이트, 에틸페닐아세테이트 등이 사용되고 있다. 이중 페닐아세테이트는 친환경적인 용매로서 관심을 받고 있다.⁸ 그러나 아직까지 페닐아세테이트의 용액을 core 물질로 하는 미세캡슐화에 대하여 체계적인 연구가 보고된 적이 없다. 따라서 본 연구에서는 페닐아세테이트를 core 물질로 하는 미세캡슐화에 대하여 연구함으로써, 향후 페닐아세테이트 용액을 core 물질로 하는 연구의 토대를 만들고자 하였다. 미세캡슐화에 있어서 다양한 공정변수(교반속도, 반응시간, core/shell 질량비, 계면활성제 농도)가 캡슐의 크기, 막두께, 표면형태 등의 캡슐의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 캡슐막 구성물질로서는 poly

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cmchung@yonsei.ac.kr

(urea-formaldehyde) (UF)를 사용하였다.^{10,11}

실 험

우레아, 포름알데히드 수용액(37 wt%), resorcinol, poly(ethyl-ene-maleic anhydride) (EMA)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 암모늄클로라이드는 Duksan Pharmaceutical Co.에서, 페닐아세테이트는 Samchun Pure Chemical Co에서 구입하였다.

미세캡슐은 oil-in-water상에서 *in-situ* 중합에 의하여 제조하였다. 본 연구에서 미세캡슐화에 사용한 공정을 Figure 1에 나타내었고 상세한 방법을 아래에 기술하였다(Run no. 4의 경우임). 100 mL 비이커 중, 실온에서 2.5 wt% EMA 수용액 5 mL와 증류수 20 mL를 혼합하였다. 이 비이커를 hot plate 위에 올려 놓고 디지털 믹서(NZ-1000, Eyela)를 사용하여 1200 rpm으로 교반하면서 다음의 공정을 수행하였다. 우레아 0.50 g, 암모늄클로라이드 0.050 g, resorcinol 0.050 g을 넣어 용해시켰다. NaOH 수용액과 HCl 수용액을 사용하여 용액의 pH를 3.5로 조절하였다. 수용액에 거품이 존재하는 경우에는 소포제로서 1-octanol을 몇방울 첨가하여 거품을 제거하였다. 이 수용액에 페닐아세테이트 12 mL를 천천히 가하고, 형성된 에멀션의 안정화를 위하여 약 10분간 그 상태를 유지하였다. 여기에 37 wt% 포름알데히드 수용액 1.27 g을 넣어 포름알데히드 : 우레아의 몰비가 1:1.9가 되도록 하였다. 이 수용액의 온도를 55 °C로 약 30분에 걸쳐서 천천히 올린 후 그 온도에서 교반하였고, 승온 시작 시점부터 총 4.5시간 동안 캡슐막 형성 반응을 진행하였다. 실온으로 냉각한 후 여과하고 물과 아세톤으로 세척하여 캡슐을 얻었다. 캡슐을 12시간 이상 자연건조한 후 진공하에서 3시간 건조하여 미세캡슐을 얻었다.

캡슐의 적외선 분석은 Genesis Fourier transform infrared (FTIR) spectrophotometer를 사용하여 수행하였다. 캡슐의 열적 특성은 Shimadzu TGA-50을 사용하여 분석하였다. 핵자기공명 분석에는 Bruker 400 MHz NMR을 사용하였다. 캡슐 형태의 분석에는 BX-51 광학현미경(Olympus)을 사용하였고, 캡슐의 평균 직경 및 분포의 조사에는 광학현미경의 image analyzer 기능을 사용하여 시료당 250개의 캡슐을 분석하였다. 캡슐의 형태, 표면형태 및 막두께의 분석에는 field emi-

ssion scanning electron microscope (FE-SEM) (SU-70, Hitachi, Japan)을 사용하였다. 막두께 측정을 위하여 일부 캡슐을 뚫은 바늘로 깨뜨렸다.

결과 및 토론

미세캡슐화의 전체 과정은, 우선 core 물질인 페닐아세테이트의 에멀션이 교반에 의해 형성되고, 이 에멀션이 계면활성제에 의하여 안정된 상태에서 에멀션 표면이 캡슐막으로 덮이게 된다. 본 연구에서는 캡슐막 구성 성분으로서 우레아와 포름알데히드를 *in-situ* 중합시켜 페닐아세테이트를 함유한 미세캡슐을 제조하였다. 캡슐막의 생성 과정에서는 먼저 우레아와 포름알데히드가 반응하여 메틸을 화합물이 생성되고, 메틸올간의 축합반응에 의하여 UF가 생성되어 캡슐막을 이루는 것으로 알려져 있다.¹¹

본 연구의 미세캡슐화 실험 조건을 Table 1에 정리하였다. 교반속도, 반응시간, core/shell 질량비, 계면활성제 농도 등을 변화시키면서 미세캡슐화를 수행하여 이들 실험조건이 캡슐의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 미세캡슐은 수율 61~78%의 범위로 얻어졌으며, 얻어진 미세캡슐의 형태를 FE-SEM을 사용하여 분석하였다. 본 연구에서 사용한 대부분의 실험조건에서 구형의 미세캡슐이 얻어짐이 확인되었고, 대표적인 결과를 Figure 2에 나타내었다(Run no. 1-5).

UF resin, 미세캡슐, 페닐아세테이트의 IR 스펙트럼을 Figure 3 (top)에 나타내었다. (a)의 UF resin의 스펙트럼에서는 3730~3030 cm^{-1} 에서 N-H 및 O-H의 신축진동 피크가, 1642 cm^{-1} 에서 C=O 신축진동 피크가, 1559 cm^{-1} 에서 C-N 신축진동 피크가 관찰되었다. (c)의 페닐아세테이트의 스펙트럼에서는 3065, 3045 cm^{-1} 에서 방향족 C-H 신축진동 피크가, 1766 cm^{-1} 에서 C=O 신축진동 피크가, 1594, 1494 cm^{-1} 에서 방향족환에 의한 피크가 관찰되었다. (b)의 미세캡슐의 스펙트럼에서는 (a) 및 (c)의 주요 피크가 모두 관찰됨으로써 페닐아세테이트의 미세캡슐화가 성공적으로 진행되었음이 확인되었다.

또한 Figure 3(bottom)의 TGA 열분석도에서는 (c)의 페닐아세테이트의 질량감소가 80 °C 부근에서 시작되어 142 °C에서 완료됨이 확

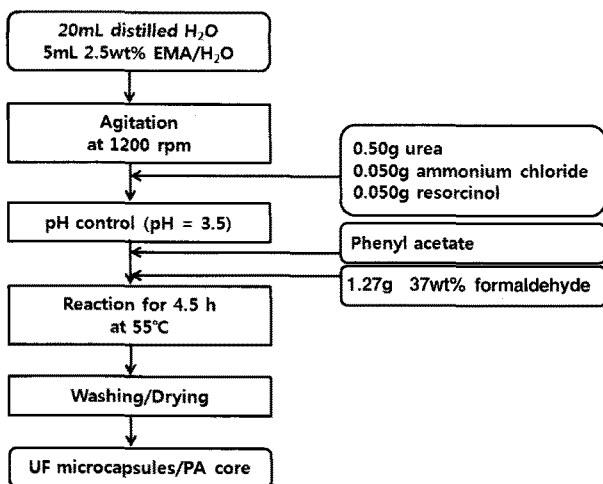


Figure 1. Microencapsulation process used in this work.

Table 1. Experimental Conditions and Results of Microencapsulation

Run no.	Agitation rate (rpm)	Time (h)	Core/Shell ratio ^a	EMA (%) ^b	Yield (%) ^c	Size (μm) ^d
1	600	4.5	12.6:1	2.5	77	257
2	800	4.5	12.6:1	2.5	77	154
3	1000	4.5	12.6:1	2.5	69	121
4	1200	4.5	12.6:1	2.5	61	103
5	1400	4.5	12.6:1	2.5	77	100
6	1200	4.5	10.9:1	2.5	71	95
7	1200	4.5	9.7:1	2.5	70	108
8	1200	4.5	8.7:1	2.5	70	109
9	1200	4.5	12.6:1	1.5	70	116
10	1200	4.5	12.6:1	3.5	78	100
11	1200	4.5	12.6:1	4.5	76	95
12	1200	5.5	12.6:1	2.5	66	95

^aMass ratio of core/shell materials. ^bEMA concentration in its aqueous solution. ^cRatio of the mass of recovered microcapsules to the total mass of core and shell constituents. ^dMean diameter of the capsules obtained.

인되었다. 반면 (a)의 UF resin은 210~280 °C 부근에서 급격한 질량감소를 보였다. (b)의 미세캡슐의 열분석도에서는 (a)와 (c)의 특징을 모두 나타내는 2단계 질량감소가 관찰되어, IR 분석에서의 결론을 뒷받침하였다.

또한 NMR 분석에서도, 미세캡슐을 NMR용 아세톤에 넣어 30분간 교반한 후 여과하여 미세캡슐을 제거하고 ¹H NMR을 측정할 결과 피크가 전혀 나타나지 않았다. 아울러, 미세캡슐을 눌러 썬 후 NMR용 아세톤에 넣어 추출한 후 여과하여 캡슐막을 제거하고 ¹H NMR을 측정할 결과 페닐아세테이트의 피크가 관찰되었다. 이것은 캡슐막 외부에 페닐아세테이트가 붙어 있지 않고, 페닐아세테이트가 캡슐막의 내부에 들

어있다는 증거가 된다.

Table 1 및 Figure 4에 나타난 것과 같이 평균 캡슐 직경은 교반속도가 높을수록 작아지는 경향을 보였다(Run no. 1-5). 교반속도가 증가할수록 유기상 방울이 더 잘 깨져, 보다 작은 페닐아세테이트의 에멀션이 생성되기 때문에 캡슐 크기가 작아지는 것으로 이해된다. 한편, 교반속도가 증가할수록 캡슐막 두께도 감소하는 것으로 나타났다(Run no. 1, 2, 3, 4, 5 각각 188, 149, 102, 93, 77 nm). 이것은 교반속도 증가

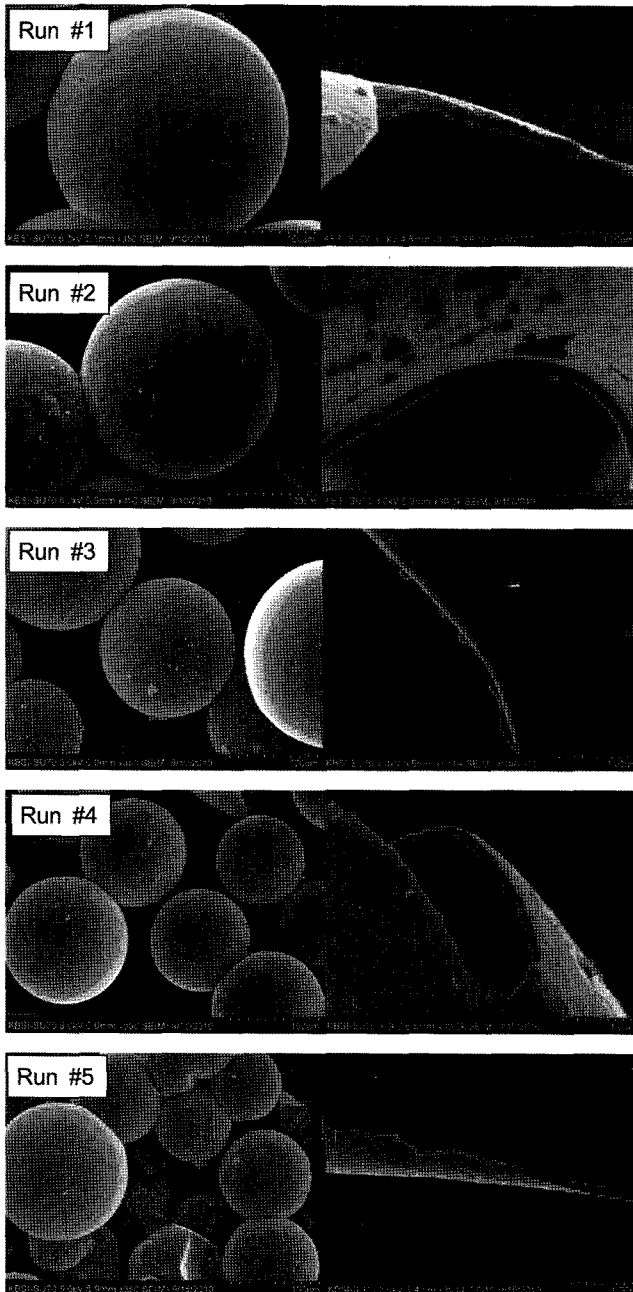


Figure 2. Surface and shell morphology of microcapsules obtained at various agitation rates.

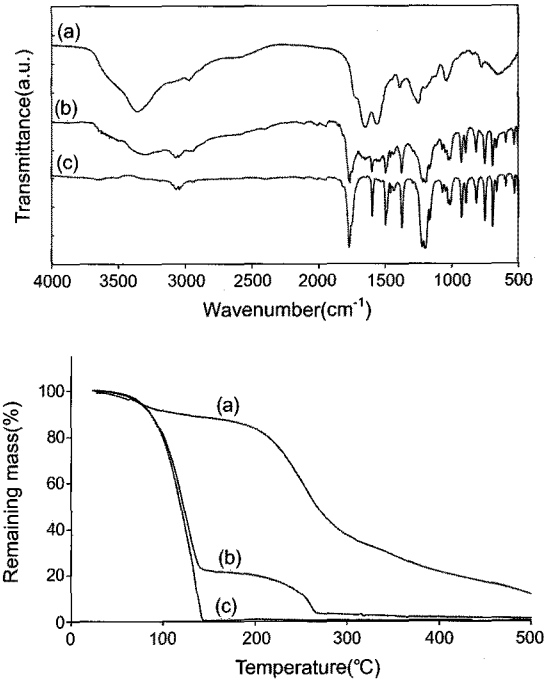


Figure 3. Infrared spectra (top) and TGA thermograms (bottom) of (a) UF resin; (b) microcapsules; (c) phenyl acetate.

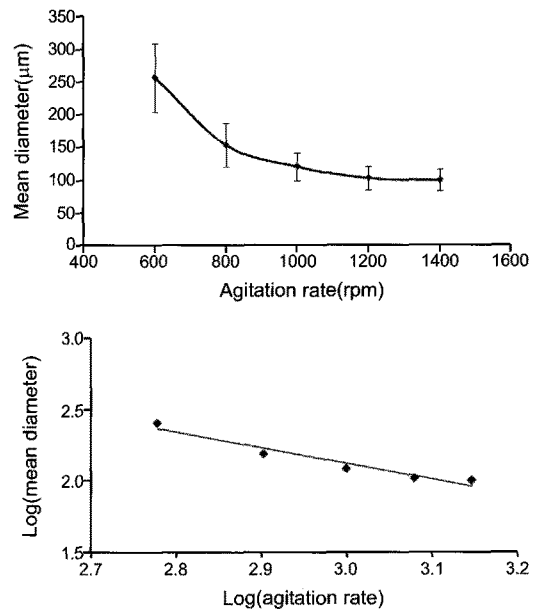


Figure 4. Relationship between mean diameter of microcapsules and agitation rate.

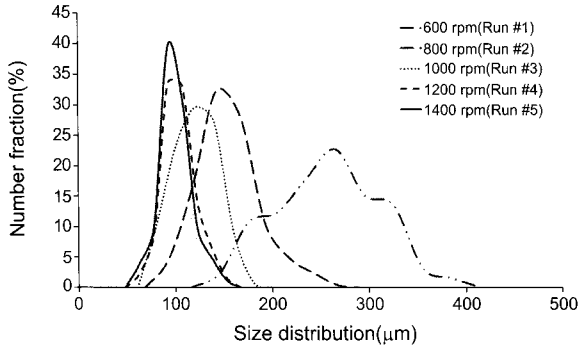


Figure 5. Size distributions of microcapsules prepared at different agitation rates.

에 따라 에멀전의 크기가 감소하면서 에멀션 전체의 표면적이 증가하는 반면, 캡슐막을 형성하는 물질의 양은 일정하므로 막두께가 감소하는 것으로 판단된다.

Figure 5에 보였듯이 캡슐 직경은 분포를 가지며, 교반속도가 클수록 분포가 좁아지는 경향을 나타냈다. 캡슐 직경이 분포를 가지는 이유는, 교반기 프로펠러로부터 먼 위치에서는 큰 소용돌이가 존재하는 반면 프로펠러 부근에서는 작은 소용돌이가 존재하기 때문에, 결과적으로 교반에 의해 형성되는 에멀전의 크기에 분포가 생기기 때문인 것으로 알려져 있다.^{12,13} 또한, 교반속도가 증가할수록 유기상 방울이 더 잘 깨져 보다 작은 에멀션이 형성되기 때문에 캡슐 크기의 분산 정도가 작아지는 것으로 이해된다.

교반속도 1200 rpm, 반응시간 4.5시간, EMA 농도 2.5 wt%, 페닐아세테이트 투입량을 고정시킨 상태에서 core/shell 질량비를 변화시켜 미세캡슐화를 수행하였다(Run no. 4, 6, 7, 8). 실질적으로는 막 구성물질의 양을 증가시키는 방법으로 변화를 주었다. Table 1에 나타난 것과 같이 캡슐 직경은 큰 변화가 없었다. 또한(본 논문에서 데이터를 제시하지는 않았으나) 캡슐 직경의 분포도 유사한 형태를 나타내는 것이 확인되었다. 이것은 교반속도가 동일한데다 core 물질의 양도 동일하여, 형성된 에멀션의 크기 및 분산 정도가 유사하였기 때문으로 이해된다.

한편, 막 구성물질의 양이 증가하면서 막두께가 Run no. 4, 6, 7, 8에서 각각 93, 136, 144, 184 nm로 증가하는 것이 확인되었다. 또한 캡슐막 표면에 붙은 나노입자의 양도 증가하는 것이 관찰되었다(Figure 6). 이것은, 막 구성물질의 양을 증가시키면 수용액 중 메틸올 프리폴리머의 농도가 증가하여 일부는 캡슐막에 부착, 반응하여 막두께를 증가시키고, 일부는 수용액 중에서 분자량이 계속 증가하여 불용성 입자형태로 캡슐막 표면에 침전하였기 때문으로 판단되었다.

교반속도 1200 rpm, 반응시간 4.5시간, core/shell 질량비를 고정시킨 상태에서 계면활성제인 EMA의 농도를 변화시켜 미세캡슐화를 수행하였다(Run no. 4, 9, 10, 11). EMA의 농도가 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 wt%로 증가하면 캡슐 평균 직경이 116, 103, 100, 95 μm로 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 EMA의 농도가 증가할수록 더 작은 에멀션도 안정화될 수 있기 때문으로 판단된다. 또한 EMA의 농도가 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 wt%로 증가하면 캡슐막 두께가 138, 93, 71, 63 nm로 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 EMA 농도 증가에 따라 에멀션의 크기가 감소하면서 에멀션 전체의 표면적이 증가하는 반면, 캡

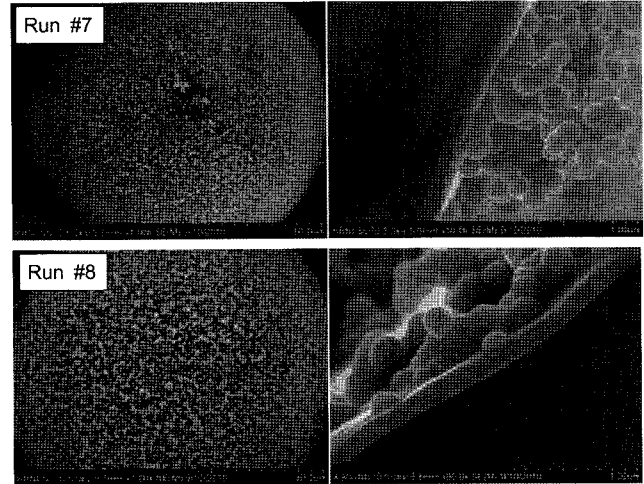


Figure 6. Surface morphology of microcapsules prepared using increased amounts of shell material.

슐막을 형성하는 물질의 양은 일정하므로 막두께가 감소한 것으로 판단된다.

다른 실험조건을 고정시키고 반응시간만 4.5, 5.5시간으로 변화시켜 미세캡슐화를 수행하였다(Run no. 4, 12). 캡슐의 수율은 4.5시간에서 61%, 5.5시간에서 66%로 나타나 약간 증가하는 것으로 확인되었다. 캡슐의 막두께는 4.5시간의 93 nm에서 5.5시간의 157 nm로 크게 증가하는 것으로 관찰되었다. 이것은 반응시간이 길어질수록 수용액에 용해되어 있던 저분자량의 UF 프리폴리머가 캡슐막에 붙어 반응함으로써 막두께를 증가시키고, 결과적으로 수율을 증가시키는 것으로 이해할 수 있다. 단, 전체 core 및 shell 구성물질의 총 질량에서 shell의 질량이 차지하는 비율이 낮기 때문에 막두께의 증가에 비하여 수율의 증가는 크지 않은 것으로 이해된다.

결론

페닐아세테이트를 core 물질로 하고 UF를 캡슐막 구성물질로 하는 미세캡슐의 제조에 있어서, 공정변수가 캡슐의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 교반속도 또는 계면활성제의 증가에 따라 캡슐의 크기와 막두께가 감소하는 것으로 나타났다. 캡슐막 구성물질 질량의 증가는 캡슐막의 두께와 막표면에 부착되는 나노입자의 양을 증가시키는 것으로 나타났다. 반응시간을 증가시키면 캡슐의 수율과 막두께가 증가하는 것이 관찰되었다. 본 연구의 결과는 페닐아세테이트를 치유 물질(healing agents)의 용매로 사용하는 미세캡슐화 연구에 도움이 될 것으로 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 2009년도 국토해양부 건설기술혁신사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. D. Bergman and F. Wudl, *J. Mater. Sci.*, **18**, 41 (2008).
2. D. Y. Wu, S. Meure, and D. Solomon, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 479 (2008).

3. M. R. Kessler, *Proc. IMechE*, **221**, 479 (2007).
4. D. S. Xiao, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, *Polymer*, **50**, 2967 (2009).
5. Y. C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, J. Chen, G. C. Yang, and X. M. Li, *Macromolecules*, **41**, 5197 (2008).
6. M. W. Keller, S. R. White, and N. R. Sottos, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2399 (2007).
7. E. L. Kirkby, V. J. Michaud, J.-A. E. Manson, N. R. Sottos, and S. R. White, *Polymer*, **50**, 5533 (2009).
8. M. M. Caruso, B. J. Blaiszik, S. R. White, N. R. Sottos, and J. S. Moore, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1898 (2008).
9. H. P. Wang, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, *Macromolecules*, **43**, 595 (2010).
10. E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, and S. R. White, *J. Microcapsul.*, **20**, 719 (2003).
11. S. Cosco, V. Ambrogi, P. Musto, and C. Carfagna, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 1400 (2007).
12. L. Yuan, G. Liang, J. Xie, L. Li, and J. Guo, *Polymer*, **47**, 5338 (2006).
13. L. Dobbetti and V. Pantaleo, *J. Microencapsul.*, **19**, 139 (2002).