

## 자기치유성 마이크로캡슐 합성 공정에서의 포름알데히드 잔류량 연구

# A Study on Remaining Formaldehyde Concentration in the Synthesis of Self-Healing Microcapsules

김동민<sup>1</sup> · 이준서<sup>1</sup> · 유병철<sup>2</sup> · 정찬문<sup>3\*</sup>

Dong-Min Kim<sup>1</sup> · Jun-Seo Lee<sup>1</sup> · Byung-Cheol Ryu<sup>2</sup> · Chan-Moon Chung<sup>3\*</sup>

(Received February 13, 2020 / Revised March 11, 2020 / Accepted March 13, 2020)

The concentration of remaining formaldehyde contained in waste liquid emitted from the process of urea-formaldehyde microcapsule synthesis was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Three factors that can affect on the reaction of formaldehyde were selected including pH, ammonium chloride input and temperature. The effect of these factors on the concentration of remaining formaldehyde was studied. When ammonium chloride input was 0.025g, microcapsules could not be obtained or core substance leaked out because of weak shell, and therefore this reaction condition would be inadequate. It was confirmed that the concentration of remaining formaldehyde could be minimized when the microencapsulation was conducted at 70°C and pH 2.5 by using a ammonium chloride input of 0.050g. This study can make contribution to UF microencapsulation in safer working environment.

**키워드** : 마이크로캡슐 합성, 잔류 포름알데히드, 자기치유, 가스크로마토그래피-질량 분석

**Keywords** : Microcapsule synthesis, Remaining formaldehyde, Self-healing, Gas chromatography-mass spectrometry

## 1. 서론

자기치유 소재(self-healing materials)는 스크래치, 구멍, 균열 등의 손상이 발생하면 스스로 치유하는 소재를 의미한다(Blaiszik et al. 2010; Hia et al. 2016). 교량, 터널, 건물, 운송수단 등을 구성하는 소재에 자기치유 기능을 부여하면, 점검자가 인지하기 어려운 정도의 미세한 손상부터 자기치유가 가능하기 때문에 공공 안전성을 향상시키고, 유지보수 비용이 절감되며, 소재의 수명 증가가 폐기물 감소로 이어지기 때문에 친환경적이다.

자기치유 기능을 소재에 부여하는 대표적인 방법 중 하나는 치유 물질을 함유한 마이크로캡슐을 소재 내에 분산시키는 것이다. 예를 들어, 마이크로캡슐을 콘크리트용 보호코팅재에 분산시켜 두면, 콘크리트 구조물을 수분, 염소 이온, 이산화탄소 등의 열화 인자로부터 지속적이며 효과적으로 보호할 수 있다. 이 보호코팅재에 손상이 발생하면 손상 부위에 존재하는 마이크로캡슐이 깨지면서 치유물

질이 흘러나와 손상 부위를 채운 후 화학반응을 일으켜 치유될 수 있다(Fig. 1) (Samadzadeh et al. 2010; Song et al. 2013).

마이크로캡슐은 내부에 함유되어 있는 코어(core) 물질과, 코어 물질을 둘러싸서 보호하는 캡슐막(shell)으로 구성된다. 코어 물질은 캡슐이 깨질 때 흘러나와 손상 부위를 채우고 반응함으로써 치유현상을 일으키는 역할을 하며, 캡슐막은 코어 물질을 공정과정과 코팅재 매트릭스 내에서 보호하고 기계적 자극이 가해졌을 때 깨져서 치유물질을 방출하는 역할을 한다. 캡슐막으로서 가장 보편적으로 사용되는 물질 중의 하나는 우레아-포름알데히드(UF(Urea-formaldehyde)) 고분자이다.

UF 캡슐막이 형성되는 화학반응식을 Fig. 2에 나타내었다. 우레아와 포름알데히드가 반응하여 메틸올 화합물이 생성되며(Fig. 2a), 이어지는 축합반응에 의하여 UF 가교 고분자가 생성되어 캡슐막을 형성한다(Fig. 2b) (Rochmadi and Hasokowati 2010).

UF 캡슐막을 가지는 마이크로캡슐의 합성공정에서 배출되는 반

\* Corresponding author E-mail: cmchung@yonsei.ac.kr

<sup>1</sup>연세대학교 화학과 대학원생 (Department of Chemistry, Yonsei University, Gangwon-do, 26493, Republic of Korea)

<sup>2</sup>(재)한국건설생활환경시험연구원 책임연구원 (Korea Conformity Laboratories, Seoul, 08503, Republic of Korea)

<sup>3</sup>연세대학교 화학과 교수 (Department of Chemistry, Yonsei University, Gangwon-do, 26493, Republic of Korea)

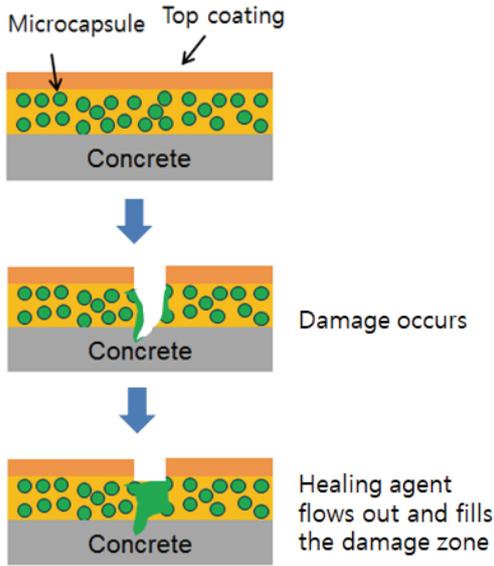
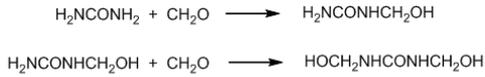
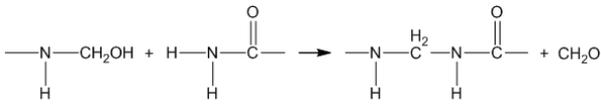


Fig. 1. The concept of self-healing in protective coating for concrete



(a) Addition reaction of urea and formaldehyde



(b) Condensation reaction to form UF resin

Fig. 2. Reaction scheme of the formation of UF shell

응 폐액에는 포름알데히드가 일부 미반응 상태로 잔류할 수 있다. 인체가 높은 농도의 포름알데히드에 노출되면 인체에 흡수된 포름알데히드가 산화되어 개미산(formic acid)으로 변하면서 산성혈증(acidosis)을 일으키거나 독성폐기종을 일으키는 등 인체에 유해하기 때문에 주의를 기울일 필요가 있다. 그러나 현재까지 UF 마이크로캡슐 합성에서 발생하는 폐액에서의 미반응 포름알데히드의 잔류량을 연구한 사례가 없다. 따라서 본 연구에서는 UF 마이크로캡슐 합성의 공정조건에 따른 포름알데히드의 잔류량을 연구함으로써, 포름알데히드 잔류량이 최소화되는 좀 더 안전한 마이크로캡슐 합성 공정 조건을 탐색하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 기기

우레아, 포름알데히드 수용액(37%), 리소시놀, poly(ethylene-co-maleic anhydride) (EMA), 1-옥탄올, 암모늄클로라이드는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 아마인유(linseed oil)는 Shinhan Art Materials에서 구입하였다. 광학현미경(BX-51, Olympus)을 사용하여 마이크로캡슐을 관찰하였다. 포름알데히드 농도는 gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) 분석장비(Agilent, 7890B)를 사용하여 분석하였다. 컬럼에는 가교된 6%의 사이아노프로필페놀과 94%의 다이메틸폴리사일록세인으로 구성된 재질이 사용되었으며, 운반기체는 헬륨(유속: 1.0mL/min), 분할비는 1/10, 주입구 온도는 200°C, 연결관 온도는 220°C, 오븐 의 최종 온도는 210°C의 조건이 사용되었다. 표 1에 헤드스페이스 장치 실험조건을 정리하였다.

Table 1. Headspace conditions

Needle temperature	120°C
Pressurization time	1min
Transfer line temperature	180°C
Pressure of helium	30 psi
Thermostatic temperature	80°C
Thermostatic time	40min
Injection time	0.08min

### 2.2 마이크로캡슐화

마이크로캡슐은 oil-in-water상에서 in-situ 중합에 의하여 제조하였다(Fig. 3). 100mL 비이커에, 실온에서 2.5wt% EMA 수용액 5mL와 증류수 20mL를 넣어 용해시켰다. 이 비이커를 항온 수조에 넣고 기계식 교반기(NZ-1000, Eylea)를 사용하여 300rpm으로 교반하면서 우레아 0.503g, 암모늄클로라이드(0.025, 0.050 또는 0.075g), 리소시놀 0.050g을 넣어 용해시켰다. NaOH 수용액과 HCl 수용액을 사용하여 용액의 pH를 조절하였다(pH = 2.5, 3.5 또는 4.5). 교반 중 발생하는 거품을 제거하기 위하여 소포제로서 1-octanol을 몇 방울 첨가하였다. 이 수용액에 아마인유 8mL를 천천히 가하고, 교반 속도를 1000rpm까지 올린 후에 15분간 그 상태를 유지하여 에멀션을 형성시켰다. 여기에 포름알데히드 수용액 1.456g을 넣고 항온 수조의 온도를 올린 후(50, 60 또는 70°C) 교반하였고, 승온 시작 시점부터 총 4.5시간 동안 캡슐막 형성 반응을 진행하였다. 반응 폐액에서 일정량의 폐액 시료를 채취하였다. 실온

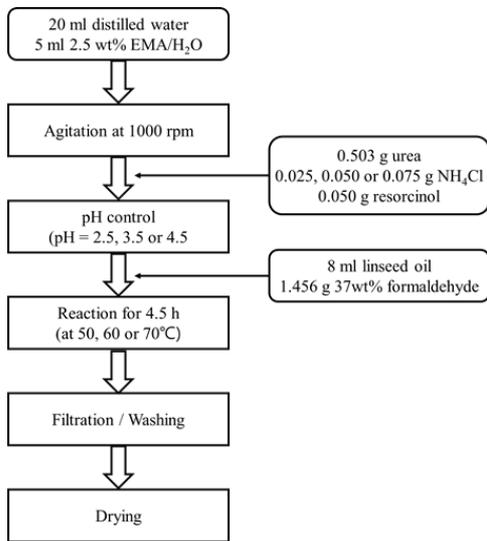


Fig. 3. Microencapsulation process

으로 냉각한 후 여과하고 물과 에탄올로 세척하여 마이크로캡슐을 얻었다. 각 공정조건에서 합성 실험을 2~4회 실시한 후 폐액에 포함된 포름알데히드 농도를 측정하여 평균값을 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

마이크로캡슐화의 전체 과정은, 우선 코어 물질인 아미닌유의 미세한 방울이 교반에 의해 형성되고, 다음으로 이 에멀션이 계면활성제에 의하여 안정된 상태에서 에멀션 방울의 표면이 캡슐막으로 덮이게 된다. 캡슐막의 생성 과정에서는 먼저 우레아와 포름알데히드가 반응하여 메틸올 화합물이 생성되며, 메틸올간의 축합반응에 의하여 UF가 생성되어 캡슐막을 이루는 것으로 알려져 있다(Fig. 2). 본 연구에서는 우레아와 포름알데히드를 in-situ 중합시켜 캡슐막을 생성함으로써 아미닌유를 코어 물질로 함유한 마이크로캡슐을 제조하였다(Fig. 4). 직경 100~500µm인 구형의 마이크로캡슐이 85% 이상의 수율로 합성되었다.

마이크로캡슐화 반응에서 포름알데히드가 주로 소모되는 과정은 첫째, 포름알데히드와 우레아가 부가 반응을 일으켜 mono-, di-, trimethylolurea를 생성하는 반응이다(Fig. 5) (Sun et al. 2014). 이 반응은 4 이하의 낮은 pH 또는 9 이상의 높은 pH에서 촉진되는 것으로 알려져 있다. 실험적인 검출은 어렵지만 소량의 tetramethylolurea도 생성될 가능성이 있다. 둘째, 암모늄클로라이드와 포름알데히드가 반응하여 hexamethylenetetramine이 생성되는 반응이다(Fig. 6) (Fan et al. 2013). 이 반응은 pH 증가에 따라 더 활성화될 것으로 예상된다.

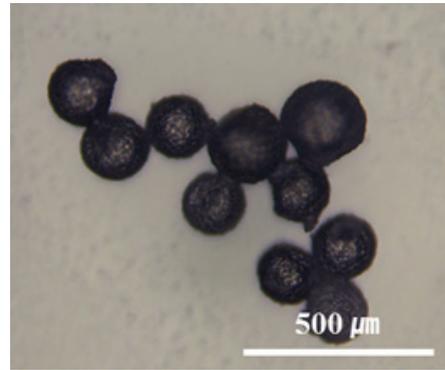


Fig. 4. Optical photograph of the synthesized microcapsules

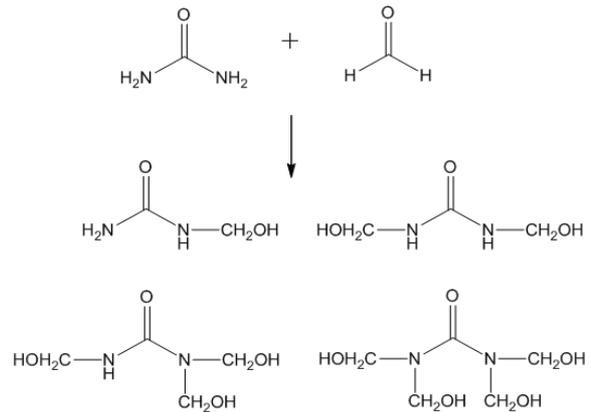


Fig. 5. Formation of mono-, di-, tri- and tetramethylolurea by the addition of formaldehyde to urea



Fig. 6. Reaction scheme of ammonium chloride and formaldehyde

본 연구에서는 포름알데히드의 반응에 영향을 주는 주된 인자로서 pH, 암모늄클로라이드 투입량, 온도의 3가지를 선정하여, 이 인자들이 반응 폐액 중의 포름알데히드 농도에 미치는 영향을 조사하였다. pH는 2.5, 3.5, 4.5로, 암모늄클로라이드 투입량은 0.025g, 0.050g, 0.075g으로, 온도는 50°C, 60°C, 70°C로 변화시켰다.

실험에서는 마이크로캡슐화 반응에 의하여 발생한 반응 폐액을 일부 채취하여 폐액에 포함된 포름알데히드의 잔류량을 GC-MS 장비로 분석하였다. 분석 결과를 Fig. 7~9에 나타내었다.

Fig. 7은 마이크로캡슐화 실험을 50°C에서 수행하고 암모늄클로라이드 투입량과 pH를 변화시켰을 때 폐액에 포함된 포름알데히드 농도이다. 암모늄클로라이드 투입량이 0.025g일 때(Fig. 7a), pH가 증가함에 따라 포름알데히드 잔류량이 증가하였다. 암모늄클로라이드 투입량이 0.050g일 때는 포름알데히드 잔류량이 pH에 관계없

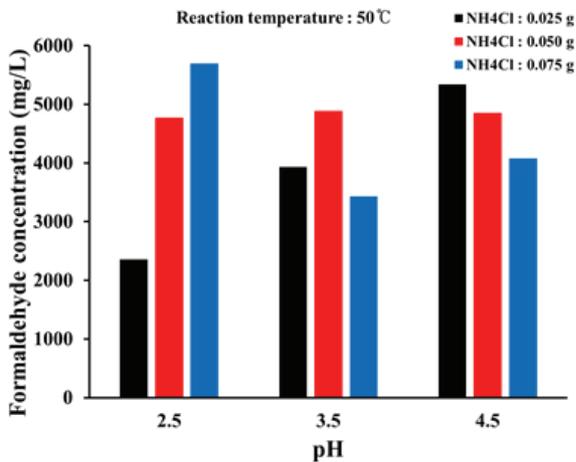


Fig. 7. Concentration of remaining formaldehyde contained in waste liquid. Microencapsulation was carried out at 50°C by using different amounts of NH<sub>4</sub>Cl

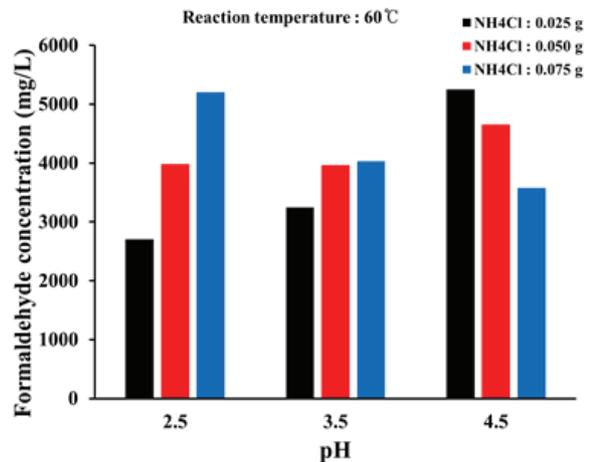


Fig. 8. Concentration of remaining formaldehyde contained in waste liquid. Microencapsulation was carried out at 60°C by using different amounts of NH<sub>4</sub>Cl

이 유지되었으며(Fig. 7b), 암모늄클로라이드 투입량이 0.075g일 때는 포름알데히드 잔류량이 pH 증가에 따라 감소하였다(Fig. 7c).

Fig. 8에는 마이크로캡슐화 실험을 60°C에서 수행하고 암모늄클로라이드 투입량과 pH를 변화시켰을 때 폐액에 포함된 포름알데히드 농도를 나타내었다. 암모늄클로라이드 투입량이 0.025g일 때(Fig. 8a), pH가 증가함에 따라 포름알데히드 잔류량이 증가하였다. 암모늄클로라이드 투입량이 0.050g일 때는 포름알데히드 잔류량이 pH에 관계없이 유지되는 경향이 있었으며(Fig. 8b), 암모늄클로라이드 투입량이 0.075g일 때는 포름알데히드 잔류량이 pH 증가에 따라 감소하였다(Fig. 8c).

Fig. 9에는 마이크로캡슐화 실험을 70°C에서 수행한 결과를 나타내었다. 암모늄클로라이드 투입량과 pH를 변화시켰을 때의 포름알데히드 잔류량의 경향이, 실험을 50°C와 60°C에서 수행했을 때와 다름이 확인되었다.

이상 Fig. 7~9에 걸쳐서 pH, 암모늄클로라이드 투입량, 온도의 3가지 공정조건에 따른 포름알데히드 잔류량의 변화를 나타내었다. 포름알데히드 잔류량은 공정 조건에 따라 어느 정도의 경향성을 나타내었지만 부가적인 반응이 존재하여 복합적인 원인에 의해 이러한 경향성을 해석하는데 어려움이 있다. Fig. 5와 Fig. 6에 나타난 반응에 의하여 포름알데히드가 주로 소모되지만 알려지지 않은 다른 부반응도 일어나는 것으로 알려져 있다.

실험 조건 중 암모늄클로라이드를 0.025g 투입한 경우에는 캡슐형성이 안 되거나 또는 캡슐막이 약하여 코어 물질이 새어 나오는 경향이 있었다. 따라서 이 조건은 기본적으로 마이크로캡슐화에 부적절한 것으로 판단된다.

주어진 조건에서 포름알데히드 잔류량이 최소화되는 마이크로

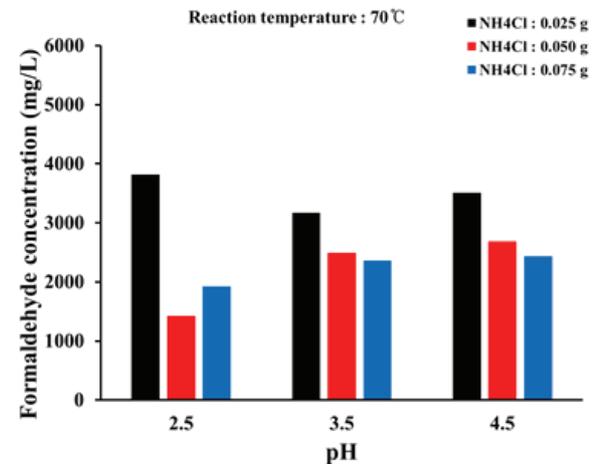


Fig. 9. Concentration of remaining formaldehyde contained in waste liquid. Microencapsulation was carried out at 70°C by using different amounts of NH<sub>4</sub>Cl

캡슐화 조건은 70°C의 온도와 pH 2.5에서 암모늄클로라이드를 0.050g 투입하는 조건이다. 이 조건에서 약 1,420mg/L의 포름알데히드 농도가 확인되었다. 이 농도는 마이크로캡슐화 반응 종료 직후 채취한 시료의 농도로서, 통상적으로는 반응 후 분리 과정에서 다량의 증류수에 의한 희석 및 폐액 보관단계에서의 반응 등에 의해 포름알데히드의 농도는 크게 낮아지게 된다. 본 연구에서는 공정 조건에 따른 포름알데히드 농도의 경향성 분석에 초점을 맞추었다.

#### 4. 결론

마이크로캡슐의 반응 공정 조건에서 반응 온도, pH 조건, 암모늄

클로라이드의 양의 변화에 따른 포름알데히드의 잔류량에 대한 연구를 진행하였다. 각각의 공정 조건에 따른 결과를 확인해보았을 때, 온도가 높을수록 포름알데히드의 잔류량이 감소하는 것을 확인하였으며, 암모늄클로라이드의 투입량이 증가할수록 잔류 포름알데히드의 양이 감소하는 경향을 확인하였다. 그리고 pH 조건에 따른 포름알데히드의 잔류량을 확인한 결과 큰 경향성을 확인할 수 없었다. 공정 조건에 따른 마이크로캡슐의 상태를 고려하였을 때, 공정 조건 중 암모늄클로라이드를 0.025g 투입한 경우에는 캡슐막 형성이 안 되거나 캡슐막이 약한 경향이 있어서 기본적으로 이 조건은 마이크로캡슐화에 부적절한 것으로 판단된다. 이러한 결과를 바탕으로 본 연구의 실험 조건에서 70°C의 반응 온도와 pH2.5에서 암모늄클로라이드를 0.050g이 포름알데히드의 잔류량이 최소화 되는 조건임을 확인하였다. 따라서 본 연구의 결과는 보다 안전한 작업환경에서 마이크로캡슐화를 수행하는데 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

## Conflicts of interest

None.

## 감사의 글

본 연구는 국토교통부 건설기술연구사업의 연구비지원(19SCIP-B112346-05)에 의해 수행되었습니다.

## References

- Blaiszik, B.J., Kramer, S.L.B., Olugebefola, S.C., Moore, J.S., Sottos, N.R., White, S.R. (2010). Self-healing polymers and composites, *Annual Review of Materials Research*, **40**, 179-211.
- Fan, C., Tang, J., Zhou, X. (2013). Role of ammonium chloride in preparing poly(urea-formaldehyde) microcapsules using one-step method, *Journal of Applied Polymer Science*, **129(5)**, 2848-2856.
- Hia, L.L., Vahedi, V., Pasbakhsh, P. (2016). Self-healing polymer composites: prospects, challenges, and applications, *Polymer Reviews*, **56(2)**, 225-261.
- Rochmadi, A.P., Hasokowati, W. (2010). Mechanism of microencapsulation with urea-formaldehyde polymer, *American Journal of Applied Sciences*, **7(6)**, 739-745.
- Samadzadeh, M., Boura, S.H., Peikan, M., Kasiriha, S.M. (2010). A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules, *Progress in Organic Coatings*, **68(3)**, 159-164.
- Song, Y.K., Jo, Y.H., Cho, S.Y., Yu, H.C., Ryu, B.C., Lee, S.I., Chung, C.M. (2013). Sunlight-induced self-healing of a microcapsule-type protective coating, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5(4)**, 1378-1384.
- Sun, Q.N., Hse, C.Y., Shupe, T.F. (2014). Effect of different catalysts on urea-formaldehyde resin synthesis, *Journal of Applied Polymer Science*, **131(16)**, 40644.

### 자기치유성 마이크로캡슐 합성 공정에서의 포름알데히드 잔류량 연구

우레아-포름알데히드(UF) 캡슐막의 마이크로캡슐 합성 공정에 있어서 반응 폐액에 포함된 포름알데히드의 잔류량을 GC-MS로 분석하였다. 포름알데히드의 반응에 영향을 주는 주된 인자로서 pH, 암모늄클로라이드 투입량, 온도의 3가지를 선정하고, 이 인자들이 반응 폐액 중의 포름알데히드 농도에 미치는 영향을 조사하였다. 실험 조건 중 암모늄클로라이드를 0.025g 투입한 경우에는 캡슐막 형성이 안 되거나 캡슐막이 약한 경향이 있어서 기본적으로 이 조건은 마이크로캡슐화에 부적절한 것으로 판단된다. 본 연구의 실험 조건에서 포름알데히드 잔류량이 최소화되는 마이크로캡슐화 조건은 70°C의 온도와 2.5의 pH에서 암모늄클로라이드를 0.050g 투입하는 조건임이 확인되었다. 본 연구의 결과는 보다 안전한 작업환경에서 마이크로캡슐화를 수행하는데 기여할 수 있을 것으로 기대된다.