

## 난연기능 nano 및 microcapsule의 개발 및 응용(I)

김혜인 · 홍요한 · 박수민<sup>†</sup>

부산대학교 유기소재시스템공학과

### Development and Applications of Flame Retardant Nano and Microcapsule

Hea-in Kim, Yo-han Hong and Soo-min Park<sup>†</sup>

Dept. of Organic Material Science and Engineering., Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea

(Received: June 26, 2008/Revised: August 5, 2008/Accepted: August 19, 2008)

**Abstract**— Tricreyl phosphate(TCP)-containing polyurea microcapsules were prepared by interfacial polymerization using aromatic 2,4-toluene diisocyanate(TDI) and ethylenediamine(EDA) as wall forming materials. The effects of the protective colloids of polyvinylalcohol(PVA) and gelatin were investigated through experimentation. The mean size of prepared polyurea microcapsules was smaller and the surface morphology of the microcapsule prepared by the PVA as protective colloid was much smoother than the gelatin. As the concentration of protective colloid increased, the wall membrane of the polyurea microcapsules became more stable, the thermal stability of the wall membrane increased, the mean particle size became smaller, and the particle distribution was more uniform. PET containg microTCPs have a higher activation energy of decomposition, higher char content and lower heat of combustion.

**Keywords:** tricreyl phosphate, microcapsule, polyurea, PVA, gelatin, TGA, LOI

### 1. 서 론

국내의 대형 화재에 의한 인명 및 재산 피해가 사회 이슈화되면서, 현재 난연성 섬유소재와 관련한 특별법령으로서 소방법 및 소방법 시행령 제11조에 준하여 소방법 강화 및 방염, 방화 시설에 대한 규제를 강화하여, 특히 난연성소재에 의해 제조된 방염제품의 경우 방염성능 기준(KOFEIS 1001)의 성능시험기술기준을 제시하여 이에 준하도록 하고 있다. 특히 산업용 내장재, 또 공공의 다중이 사용하는 장소에 설치된 실내 인테리어 제품인 카펫류, 커튼류, 벽지류, 외장 시트류에 대하여는 보다 높은 난연성이 요구되고 있다.

난연성 고분자물의 난연화에는 새로운 난연성 중합물의 개발과 방사단계에 난연물질을 혼합하여 복합방사에 의한 방법이 있는데 난연성 중합물(예, Kevlar, Nomex 등)의 개발은 세계적으로 많이 이뤄지고 있으나 용도에 제한이 있고(극한 상황에서 응용) 또한 제조과정이 복잡하고 제조경비

가 매우 고가이다. 반면에 섬유 형성물, 즉 고분자에 난연제를 혼합하여 방사하는 복합방사에 의한 방법은 특허에 많이 발표되어 있으나 실제 공업적으로는 많이 이용되지 못하고 있는데, 이는 대부분의 용융방사되는 섬유에서 혼합된 난연제의 열안정성이 문제가 되는 경우가 많으며 또한 첨가한 난연제의 균일 분산이 문제가 되어 작업성 등이 낮아지는 경우가 많기 때문<sup>1)</sup>이다.

특히 난연성 섬유소재는 염소나 브롬 같은 할로겐 화합물을 이용하여 난연성을 지닌 고분자물의 난연화, 제조된 섬유에 대한 후가공법으로 발전하여 왔으나 화재 시 이러한 할로겐 화합물에서 비롯되는 각종 환경오염 및 인체위해성 문제(dioxin, furan 등의 생성)로 인하여 기존 난연제에 대한 각종 규제가 강화되고 있으며 이에 환경친화적인 비할로겐 계열의 난연제에 대한 요구가 확대<sup>1-3)</sup>되고 있다.

그러나 비할로겐계 난연제는 친환경적이기는 하지만 난연성이 떨어지고 난연제 부착방법도 쉽지가 않다.

<sup>†</sup>Corresponding author. Tel.: +82-51-510-2412; Fax.: +82-51-512-8175; e-mail: soominpark@pusan.ac.kr

특히 인계 난연제를 고분자물질에 컴파운드하는 과정에 200°C를 넘는 높은 가공온도는 난연제의 부분적 용융과 함께 고분자 복합체의 표면에 대한 젖음성, 고분자 매트릭스로부터 가스화에 의한 난연제의 탈리현상, 고온에서 외력에 의한 고분자 복합체의 변형 등 고분자와 난연제와의 상용성 문제점들이 산재해 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 한 방법이 난연물질의 마이크로캡슐화이다. 즉, 난연제의 마이크로캡슐화는 심물질을 외부환경으로부터 보호하거나 사용자가 목적에 따라 서방성을 제어할 수 있으므로 고분자 컴파운드 가공시 가공온도에 대한 내열성의 향상과 심물질 방출제어에 의한 지속방출특성과 함께 매트릭스 고분자와 상용성이 높은 유기물을 벽물질로 이용하므로 수지로부터의 가스화에 의한 탈리현상의 방지도 가능하다.

한편 마이크로캡슐화 방법은 물리적인 방법과 화학적인 방법이 있는데 물리적 방법에는 spray 건조법, 유동층 건조법 등이 있고, 화학적인 방법에는 coacervation법, 계면중합법, in-situ법 등이 있다. 이 중에서 화학적방법의 하나인 계면중합법은 유기상인 분산상과 수상인 연속상(분산매)에 각각 용해되어 있는 단량체들이 각각의 계면에서 반응하여 벽을 형성하는 방법으로 비교적 제조법이 간단하고 저온에서도 쉽게 벽을 형성하므로 불안정한 심물질의 마이크로캡슐화에 많이 응용<sup>1,3,4)</sup>되는 방법이다.

계면중합법에 의한 마이크로 캡슐화 중 diisocyanate와 diamine의 반응을 이용하는 폴리우레아는 반응이 용이하고 부분적 극성구조로 인하여 형성된 벽이 용매, 열 및 화학적 안정성이 우수하여 다양한 용도로 마이크로캡슐의 벽 형성물질로 많이 이용되고 있다. 이러한 계면중합법에 의한 마이크로캡슐의 제조 과정을 보면, 수상인 연속상(분산매)중에 유기상인 분산상을 고속교반하여 목적으로 하는 마이크로캡슐크기를 지닌 O/W 에멀전을 형성하고 촉매와 온도를 제어하여 O/W 에멀전의 계면에서 계면중합으로 캡슐벽을 형성하는데 벽형성의 과정에 이미 형성된 O/W 에멀전의 입자 안정성이 최종 캡슐크기와 형태제어에서 가장 중요한 요인이다. 일반적으로 캡슐형성과정에 에멀전의 안정성을 목적으로 상안정제나 계면활성제를 첨가한다.

따라서 본 연구에서는 diisocyanate와 diamine을 이용한 계면중합으로 인계난연제인 tricrecyl phosphate (TCP)를 함유한 polyurea 마이크로캡슐(microTCP)을 제조하는 과정에 상안정제의 종류 즉, PVA와 gelatine를 상안정화제로 이용하여 형성된 에멀전 입

자의 형태와 상안정성이 결과적으로 제조된 캡슐크기 및 입자형태에 미치는 영향을 알아보고, 또한 제조된 캡슐의 난연특성을 DSC, TGA 및 LOI치 등의 특성치로서 조사함으로써 난연제의 캡슐화 가능성과 효과적인 제조조건에 대하여 알아보고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

인계난연제인 TCP(Aldrich chemical, USA)를 심물질로 사용하였으며, 벽재 형성물질은 먼저 디이소시아네이트 성분으로 2,4-toluene diisocyanate (TDI)와 ethylene diamine (EDA)을 이용하였고 보호콜로이드에는 poly vinyl alcohol (PVA, DP= 500, Junsei Chemical, Japan)과 gelatine (Junsei Chemical, Japan)을 사용하였다. 또한 촉매로는 dibutyltin dilaurate (DBTDL)을 사용하였으며 모든 시약은 chemical pure 등급을 정제없이 그대로 사용하였다.

### 2.2 microTCP의 제조

microTCP는 유상물질인 TDI와 수상물질인 EDA를 함유한 상안정제나 계면활성제 수용액에 의하여 형성된 O/W emulsion에서 계면중합법으로 제조되었다.

먼저 난연제인 TCP를 TDI와 혼합하여 유상 혼합물을 준비하였다. 다음으로 Table 1에 제시한 농도의 수상 수용액에 이미 준비된 유상 혼합물을 서서히 첨가하면서 강력히 교반하여 O/W 에멀전을 제조하였다. 이때 교반속도는 4000rpm으로 하고 교반시간은 5분으로 고정하였으며 교반기는 호모게나이저를 사용하였다. 이후 EDA를 서서히 첨가하였으며 10분간 교반한 다음, 소량의 촉매와 소포제를 첨가하였다. 이후 70°C로 승온하여 2-3시간 반응시켜 microTCP를 형성하였다. 제조된 microTCP 슬러리는 메탄올과 증류수로 수세하고 여과한 후 건조하였으며 Fig. 1은 이상의 microTCP의 제조공정을 모식화한 것이다.

### 2.3 microTCP의 특성분석

#### 2.3.1 PM의 구조확인

제조된 microTCP분말을 KBr분말에 섞어 미세한 분말로 분쇄한 후 press에서 디스크 형태의 pellet을 만들어 FT-IR(Computerized Nicolet impact 400D Fourier transform infrared spectrophotometer, Japan)을 사용하여 폴리우레아 microTCP의 구조를 확인하였다.

Table 1. Composition and viscosity of water phase

O/W emulsion*1	CP/DP*2 (%)	Protective colloid (wt%)		Viscosity(cP)
		GL1	PVA	
GE1	30	0.2		0.6
GE2	30	0.5		0.7
GE3	30	1		0.9
GE4	30	2		1.1
GE5	30	4		2.4
PE1	30		0.2	0.7
PE2	30		0.5	0.7
PE3	30		1	0.9
PE4	30		2	1.0
PE5	30		4	1.5

\*1 GE; gelatine emulsion, PE; PVA emulsion

\*2 CP/DP(Continuous phase/Dispersed phase)

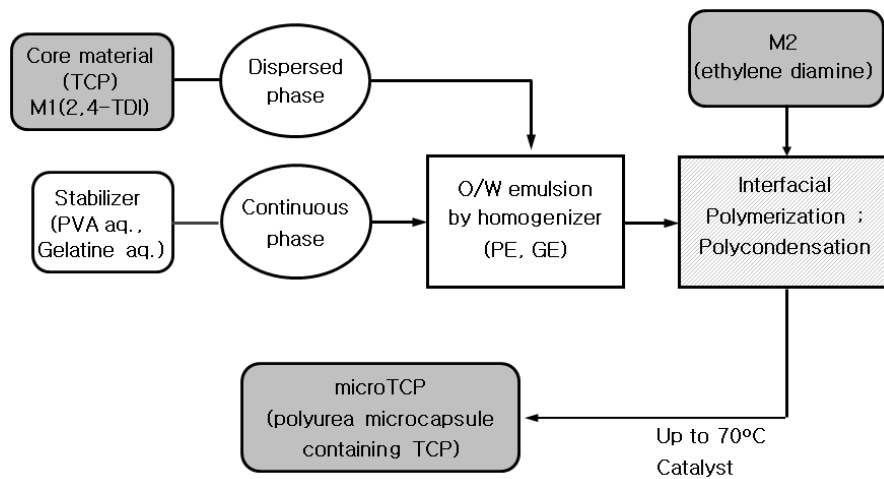


Fig. 1. Preparation process of microTCP by interfacial polymerization.

### 2.3.2 에멀전의 형태와 안정성

Table 1의 성분비에 따라 제조된 GE와 PE의 O/W 에멀전의 형태는 광학현미경을 이용하여 관찰하였고, 또한 상안정성은 Turbiscan Lab(Fomulation, France)에 의하여 캡슐제조과정에 에멀전 형성조건인 20°C에서 비교하였다.

### 2.3.3 microTCP의 입자크기와 형태

제조된 microTCP 분말을 분산매를 사용하여 1% 현탁액으로 제조한 다음, 초음파 장치로 5분 동안 분산시켜 입도분석기(Gali CIS-1 particle size analyzer, Gali Production Ltd. Israel)에 의하여, microTCP의 평균입자 크기 및 분포를 측정하였으며, 주사전자현미경(Hitachi S-4200, Hitachi Co. Japan)을 이용하여 microTCP의 형태를 관찰하였다.

### 2.3.4 microTCP의 난연특성

제조된 microTCP의 열적특성은 시차주사열량계(DSC, SSS/5200, MII, Seiko)를 이용하여 질소분위

기 하에서 -10°C에서 70°C까지 10°C/min로 승온하고 다시 10°C/min로 온도를 낮추면서 측정하였고, 또한 열중량분석계(TGA, TA instrument)를 이용하여 10°C/min의 속도로 30°C에서 500°C까지 승온시키면서 PM의 분해온도와 잔류량을 측정하였다.

또한 PET 분말을 제조한 다음, microTCP와 일정 비율로 혼합하여 필름을 제조하여 ASTM D 2863-70에 준하여 LOI를 측정하여 난연특성을 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 microTCP의 제조 확인

Fig. 2는 심물질로 사용된 TCP(a), 벽형성물질인 TDI(b) 및 합성된 microDMMA(c)의 FT-IR 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다.

폴리우레아 microTCP의 흡수피크(c)를 심물질인 TCP의 흡수피크(a) 및 벽물질인 TDI의 흡수피크(b)와 비교해 보면, 먼저 TDI의 흡수피크(b)에서 볼 수

있는  $2200\text{cm}^{-1}$  부근의 free-NCO기에 의한 흡수 피크가 microTCP의 흡수피크(c)에서는 사라지고,  $3300\text{cm}^{-1}$  부근에서 NH에 의한 흡수피크와  $1720\text{cm}^{-1}$  부근에서 C=O에 의한 흡수피크 형성으로부터 벽물질인 폴리우레아가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 심물질인 TCP의 흡수피크(a)에서 볼 수 있는  $1076\text{cm}^{-1}$  부근의 C=O 진동에 의한 흡수피크와  $1240\text{cm}^{-1}$  부근의 P=O에 의한 흡수피크가 microTCP의 흡수피크(c)에도 나타나는 것으로부터 목적으로 한 심물질로서 친환경의 인계난연제인 TCP를 함유한 폴리우레아 microTCP의 제조를 확인할 수 있었다.

microTCP의 제조에 사용된 수용성 모노머인 EDA의 수상 혼합물은 알칼리성이므로 계면중합에 의한 캡슐벽 형성반응은 수상측의 pH측정에 의한 EDA 감소로도 예측이 가능하다. Fig. 3은 microTCP 제조과정(PVA4)에 O/W 에멀전의 pH변화를 측정된 결과를 나타낸 것이다.

그림에서 보면 반응이 진행됨에 따라 45분까지는 급격히 감소하다가 이후에는 완만한 감소를 나타내고 있다. 이러한 반응경과에 따른 pH의 감소는 수상 모노머인 EDA내 아미노기가 중합에 의해 우레아기를 형성함으로써 그 염기성이 감소하기 때문으로 생각된다. 본 실험에 이용된 TDI는 하나의 벤젠고리의 ortho- 및 para- 위치에 -NCO를 지닌 구조이므로 -NCO가 EDA의 아민과 반응과정에 우레아결합의 위치가 가까워 가교를 형성하는 반복단위의 거리가 가까운 구조, 즉 가교밀도가 높은 구조일 것으로 생각된다. 이에 따라 생성된 고분자막을 통한 모노머의 확산이 제약을 받을 것이다. 따라서 Fig. 3에 나타난 바와 같이 중합초기 pH의 급격한 감소로부터 수상-유상의 계면에서 폴리우레아막 형성은 반응의 초기단계에 급격하게 이뤄지는 것으로 생각된다. 이상의 결과로부터 전체 반응의 70-80%는 반응 시작 45분 이내에 완료됨을 확인할 수 있고 또한 본 결과에는 제시하지 않았지만 이들 결과는 교반속도와는 무관하다는 것을 알 수 있었다.

### 3.2 GE 및 PE의 안정성 및 형태

선행 연구결과<sup>5,6)</sup>를 바탕으로 분산상/연속상은 캡슐화 효율이 높은 1/30으로 심물질:벽물질의 비는 심물질의 함량이 높은 1:1로 각각 고정하여, 본 연구에서는 상안정제의 종류와 농도에 따른 에멀전 입자의 안정성이 캡슐의 형성과정에 미치는 영향을 조사하였다. 따라서 캡슐제조 과정과 동일한 Table 1의 조건으로 안정화제의 농도를 변화시켜 에멀전

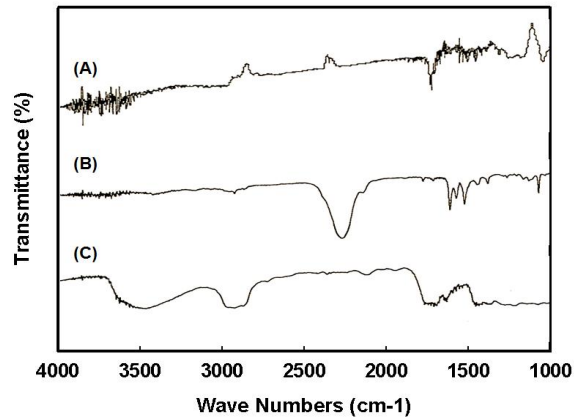


Fig. 2. FT-IR spectra of TCP(a), TDI(b) and microTCP(c).

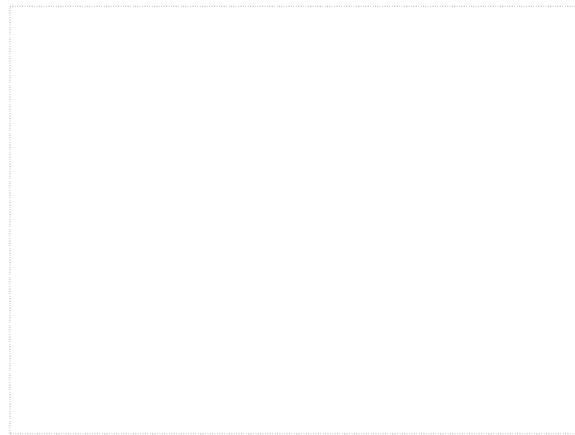


Fig. 3. pH changes during microencapsulation process.

을 형성하였으며 각 조건에서 만들어진 GE와 PE를 교반하지 않고 방치하면서 안정성의 변화와 형태의 변화를 15분간 조사하였다.

#### 3.2.1 에멀전의 안정성

Fig. 4는 Turbiscan으로 측정된 PE의 셀높이에 따른 delta BS(Backscattering)의 변화를 나타낸 것이다. 안정화제의 농도가 상대적으로 낮은 0.2%, 0.5%인 PE1, PE2 및 높은 1%, 2%, 4%인 PE3, PE4, PE5에서 전체적으로 다른 delta BS 변화를 나타내고 있다.

먼저 PE1과 PE2를 보면 각각 맨위층인 38mm와 32mm 이상의 변화는 에멀전 형성의 과정에 만들어진 foam의 안정성 변화이고 그 이하 층의 변화가 에멀전의 변화이다. 에멀전층의 변화를 보면, Fig. 4의 (a), (b)인 PE1과 PE2는 심물질인 분산상과 연속상의 밀도차에 의한 emulsion 입자의 migration에 의한 creaming이 나타났다. 또한 아래의 clarification층에서 size variation이 나타나는데 이들 변화는 에멀전 입자의 특성상 형성된 에멀전 입자의 응집에 의한 coalescence로 생각된다. PE3, PE4, PE5는 각각 27mm,

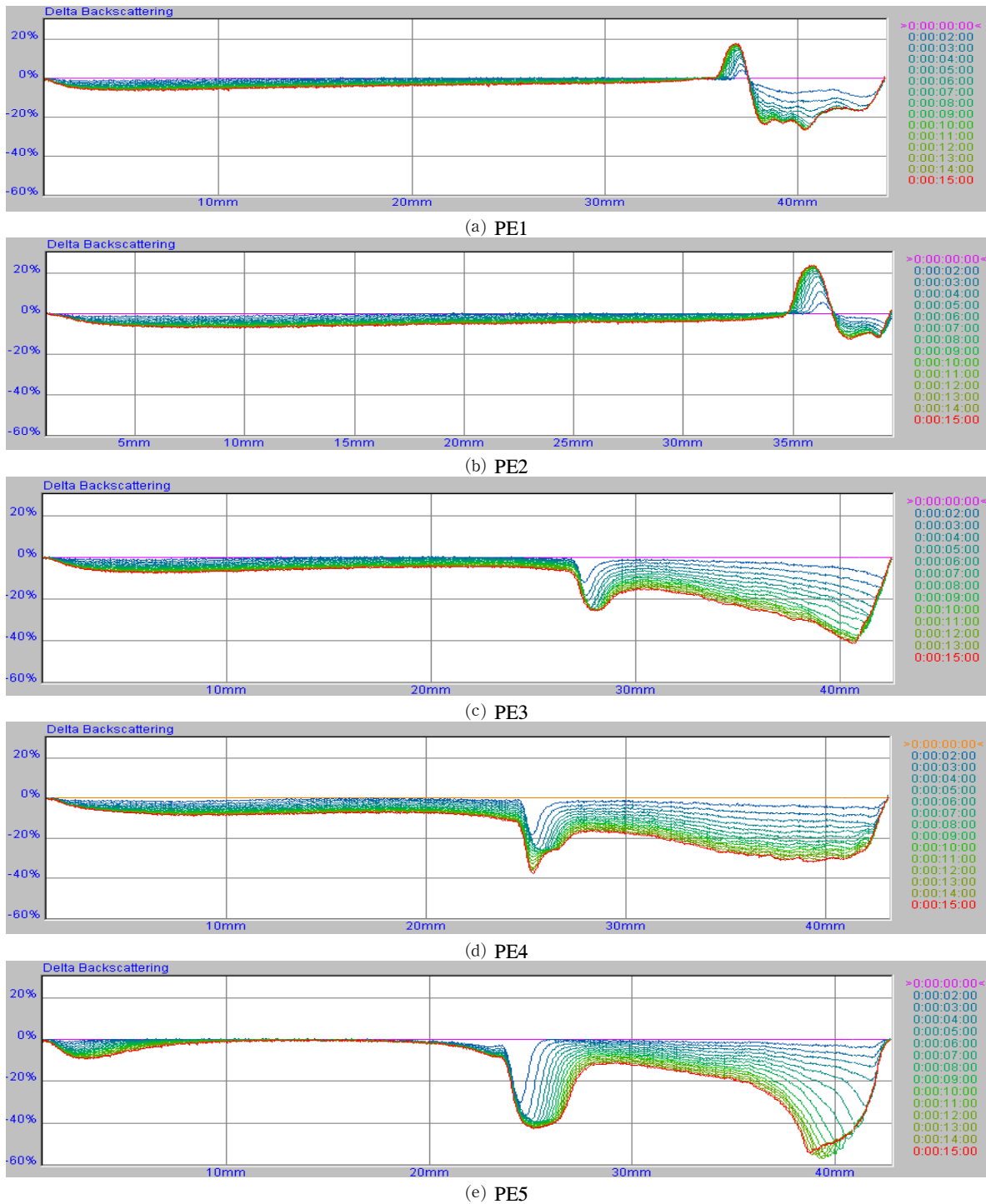


Fig. 4. Delta BS of PE1, PE2, PE3, PE4 and PE5.

24.5mm, 23.5mm 이상의 상층부에 에멀전 형성의 과정에 만들어진 foam의 안정성 변화이고 그 이하 층의 변화가 에멀전의 변화이다. PE3과 PE4는 에멀전 입자간의 응집에 의한 size variation이 나타났고 상대적으로 안정화제의 농도가 높은 4%의 PE5는 바닥

층에서 약간의 에멀전 입자간의 응집에 의한 coalescence가 나타났으나 에멀전층의 안정성이 상대적으로 높게 나타났다.

Fig. 5는 Turbiscan으로 측정된 GE의 셀높이에 따른 delta BS 변화를 나타낸 것이다. 안정화제의 농도

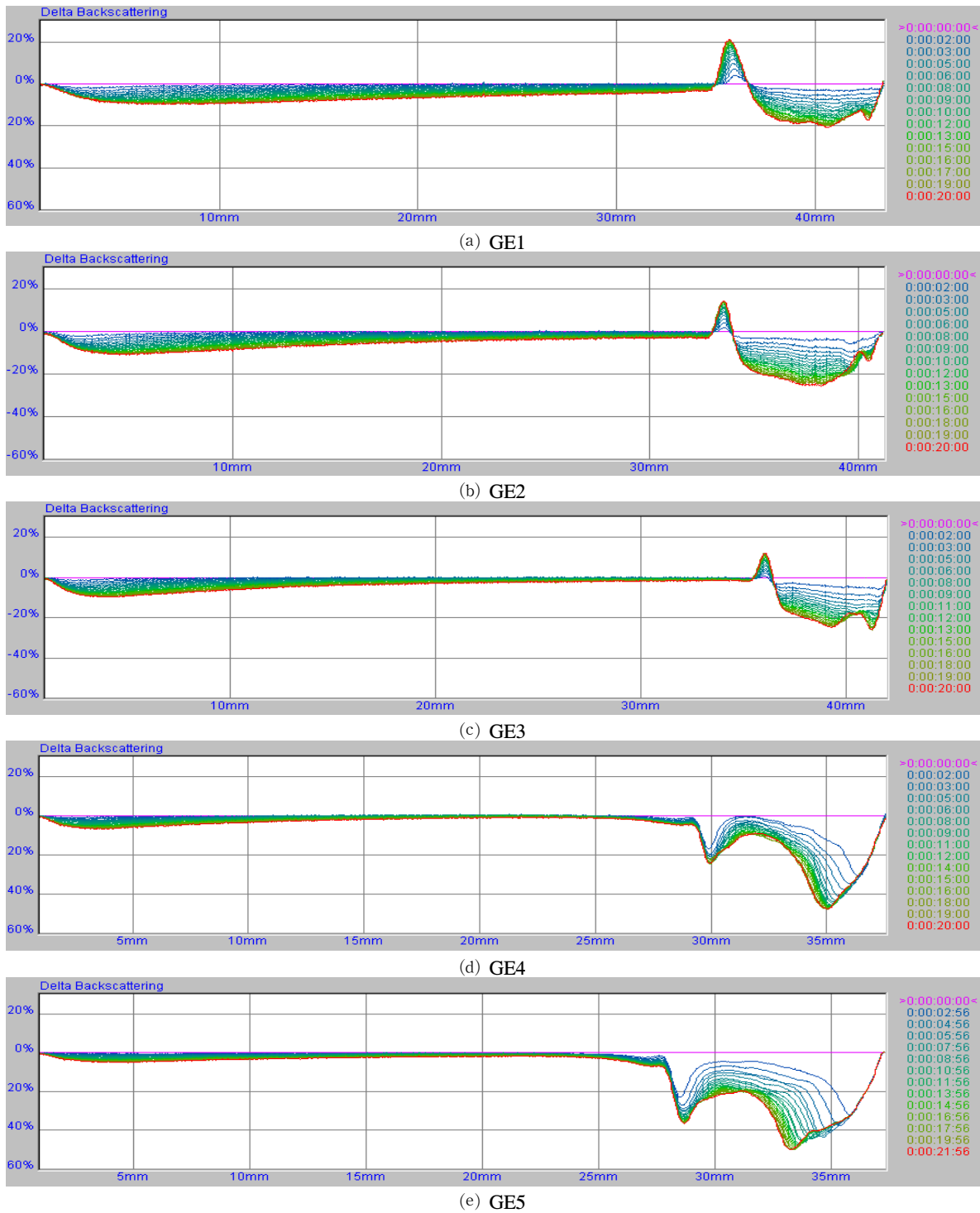


Fig. 5. Delta BS of GE1, GE2, GE3, GE4 and GE5.

가 상대적으로 낮은 0.2%, 0.5%, 1%인 GE1, GE2, GE3 및 높은 2%, 4%인 GE4, GE5에서 전체적으로 다른 delta BS 변화를 나타내고 있다.

GE1, GE2, GE3에서 각각 맨 위층의 36.5mm, 33.5mm, 37mm 이상의 변화와 GE4, GE5 각각의 29mm,

28mm의 변화는 에멀전 형성의 과정에 만들어진 foam의 변화이다. GE1, GE2, GE3은 coalescence에 의한 size variation과 함께 creaming이 나타나고 상대적으로 높은 농도의 PE4와 PE5는 coalescence에 의한 size variation이 나타났으나 PE4와 PE5는 GE1,

GE2, GE3에 비해 안정하였다.

Fig. 6은 PE와 GE의 delta BS(t)를 나타낸 것이다. 먼저 PE의 delta BS(t)를 보면 PE3, PE4, PE2, PE1, PE5의 순으로 변화량이 적게 나타났다. GE는 GE1, GE2, GE3, GE5, GE4의 순으로 변화량이 적었다.

### 3.2.2 에멀전의 형태

Fig. 7은 Table 1에 따라 제조된 GE와 PE를 현미경하에서 측정한 입경을 나타낸 것이다. 연속상의 점도가 상대적으로 적은 PE의 경우가 GE보다 큰 에멀전 입자가 형성되었으며 또한 안정화제의 종류에

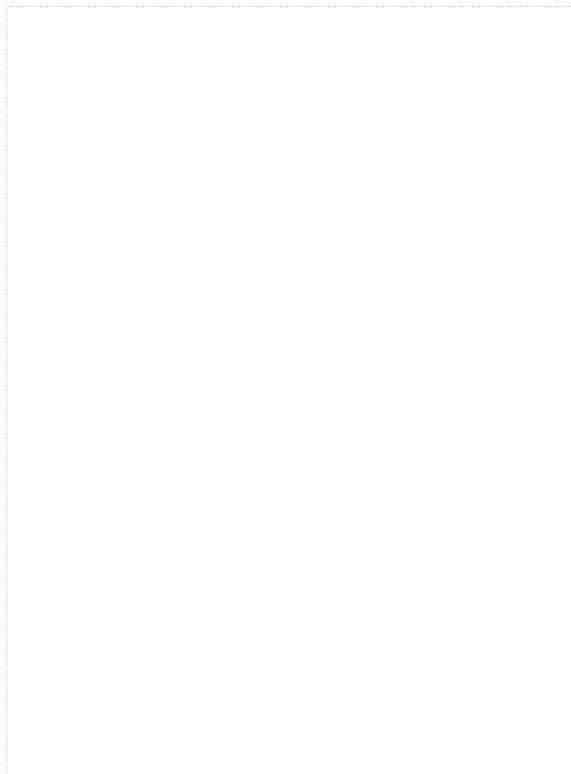


Fig. 6. Delta BS(t) of PEs and GEs.

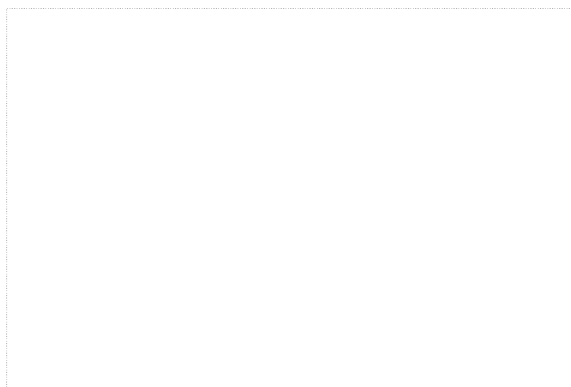


Fig. 7. Emulsion sizes of PEs and GEs.

관계없이 E1에서 E4까지는 안정화제의 농도증가에 따라 형성된 에멀전 입자의 크기가 감소하였으며 연속상의 점도가 상대적으로 높은 4%의 경우, 즉 PE5, GE5는 큰 입자가 형성되었다.

본 실험에서 제조된 연속상인 상안정화제의 점도를 보면(Table 1), 상안정화제의 점도는 농도증가와 함께 증가하는데 반하여 입자의 크기는 2%까지는 감소하다가 이후 증가하였다. 이러한 입자의 감소는 연속상 점도의 증가에 따른 것으로 O/W 에멀전 형성과정에 형성된 입자의 안정성이 커서 분쇄된 분산상이 유지되기 때문으로 생각된다. 반면에 4%로 안정화제의 농도가 높은 경우는 연속상의 점도가 너무 커서 에멀전 형성과정에 미세분쇄가 어렵기 때문이라고 생각된다.

Fig. 8은 0.2, 0.5, 1, 2, 4% PVA 수용액을 상안정화제로 이용하여 제조된 에멀전 즉, PE1, PE2, PE3, PE4, PE5의 0, 5, 15분 방치 후 에멀전의 광학현미경 사진을 나타낸 것이다.

특히 PE로 형성된 에멀전은 안정화제 농도 2%인 PE4가 가장 균일하고 적음을 알 수 있다. 안정화제의 농도에 관계없이 방치시간이 길어짐에 따라 입자크기의 증대를 볼 수 있으며 또한 안정화제의 농도증가에 따른 연속상의 점도가 증가함에 따라 방치시간에 따른 PE의 size variation이 상대적으로 감소하여 PE4, 특히 PE5의 경우는 방치시간에 따라 입자크기의 변화가 상대적으로 적음을 볼 수 있다.

Fig. 9는 0.2, 0.5, 1, 2, 4% gelatine 수용액을 상안정화제로 이용하여 제조된 에멀전 즉, GE1, GE2, GE3, GE4, GE5의 0, 5, 15분 방치 후 에멀전의 광학현미경사진을 나타낸 것이다.

입자형성 직후, 0분에 형성된 GE입자의 크기를 보면 2%가 작고 균일하였으며 연속상 점도의 증가와 함께 형성입자의 크기가 작고 균일해짐을 볼 수 있고, 상대적으로 높은 4%인 GE5는 2%에 비하여 크고 불균일한 입자가 형성되었다. 방치시간의 증가에 따라서는 연속상의 농도와 관계없이 에멀전 입자크기가 증가되었다.

상안정화제로서 PVA와 gelatine을 사용한 경우인 Fig. 8과 Fig. 9를 비교해보면, 연속상으로 PVA를 사용한 PE의 경우가 GE보다 에멀전의 경계가 뚜렷하여 GE에 비하여 PE가 두터운 벽이 형성되는 것으로 생각된다. 또한 상대적으로 높은 점도의 GE보다 PE의 안정성이 높게 나타났다.

이상의 결과로부터 연속상의 안정화제로서 gelatine을 사용한 경우보다 PVA를 사용하는 것이 두텁고

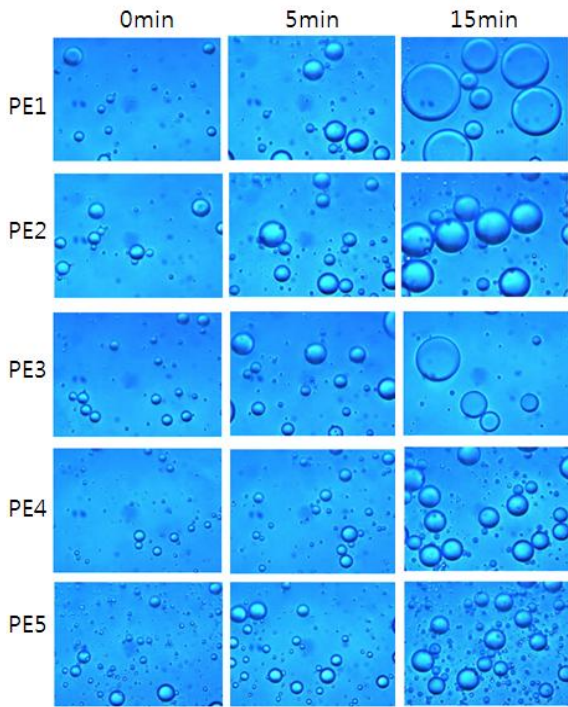


Fig. 8. Optical microscopic photographs of PEs ( $\times 400$ ).

안정한 벽이 형성됨을 알 수 있다. 이러한 방치시간에 따른 정적인 입자크기의 변화는 실제 낮은 속도로 교반하는 동적인 캡슐형성 조건에서는 교반에 의한 입자간의 충돌에 대한 벽 안정성과 함께 큰 영향을 미칠것으로 생각된다.

### 3.3 microTCP의 입도분포

일반적으로 계면중합에 의한 캡슐화의 과정에 각 상, 연속상(수상) 또는 분산상(유상)의 모노머는 유상-수상의 계면에 확산되어 유상액적 주변에서 고분자를 형성하기 위해 서로 반응한다. 대개의 수가용성 모노머는 수상과 유상 두 상에 있을 수 있는 반면에 유상의 모노머는 단지 유상에만 용해될 수 있다. 따라서 막의 두께는 벽형성의 초기에는 유상 쪽으로 성장한다. 초기 막이 형성될때 수가용성의 모노머는 막을 두껍고 강하게 형성하고 또한 유가용성의 모노머와 반응하기 위하여 유상쪽으로 막을 통과하여 확산해간다. 이와같이 막두께의 증가는 모노머의 확산과 모노머 사이의 반응에 의존하게 된다. 만약 초기 형성막이 충분히 강하지 않으면 막은 벽두께의 증가과정에 깨질 것이다. 이들 캡슐제조 과정에 O/W 에멀전 형성이후, 상안정화제는 형성된 계면에 흡착하여 벽의 형성이 완료될 때까지 개개의 유상액적을 보호(이에 protective colloid 라고 함)하여 O/W 에멀전계 전체를 안정화(stabilizing

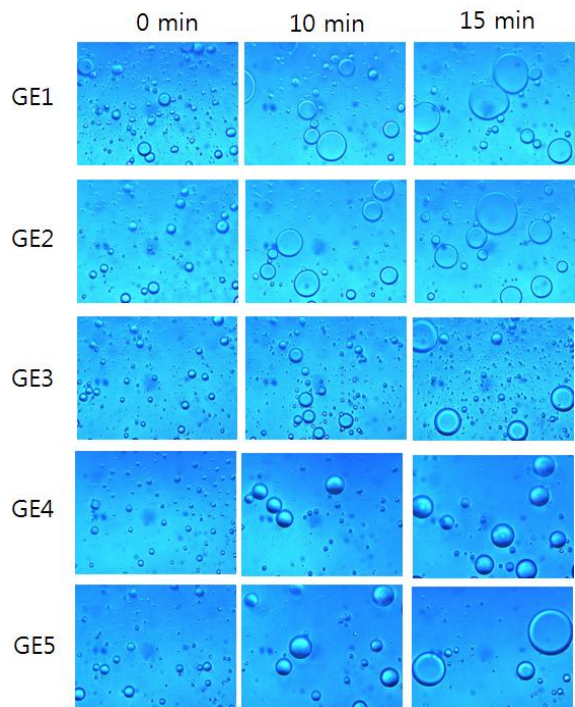


Fig. 9. Optical microscopic photographs of GEs ( $\times 400$ ).

agents)한다<sup>7-10</sup>).

Fig. 10은 안정화제(stabilizing agents)로서 다양한 농도의 PVA 수용액을 이용하여 제조된 microTCP의 평균입경변화를 나타낸 것이다. 안정화제로 이용된 PVA 수용액의 농도가 0.2, 0.5, 2, 4 wt%로 증가함에 따라 2 wt%까지는 microTCP의 평균입경은 2.88, 2.81, 2.53 $\mu\text{m}$ 로 감소하다가 4 wt%는 2.56 $\mu\text{m}$ 로 약간 증가되었다. PVA는 연속상의 H<sub>2</sub>O와 상호작용 가능 기인 하이드록시기를 많이 지녀서 반응초기 연속상의 H<sub>2</sub>O와 분산상의 NCO 및 연속상의 H<sub>2</sub>O와 연속상의 NH<sub>2</sub> 사이의 상호작용을 감소시켜 NCO와 NH<sub>2</sub> 사이의 급속한 우레아결합을 형성할 것이다. 따라서 안정화제인 PVA의 농도 0.2 wt% 또는 0.5 wt%에는 안정화제가 모자라서 벽형성 과정에 유상액적을 제대로 보호하지 못하여 입자간의 coalescence가 발생하여 캡슐크기가 큰 것으로 생각된다. 그러나 PVA 2 wt% 이후는 안정화제의 농도가 충분하여 형성된 입자가 균일하고 작으며 캡슐의 초기막이 더 안정하고 강하여 형성된 캡슐입자가 작고 균일한 것으로 생각된다. 이것은 초기 고속교반에 의한 O/W 에멀전 형성과정에 형성되는 유상액적은 본 캡슐화의 특성상 연속상 점도가 PVA 0.2, 0.5, 2wt%까지는 증가함에 따라 균일하고 작은 입자가 형성되어 Table 1에 제시한 바와 같이 연속상의 높은 점도로 인하여 나타난 결과라고 생각된다.

또한 PVA 4 wt%는 유상액적 안정화제가 과량이어서 안정화효과보다는 초기 액적 형성 과정에 연속상의 점도가 너무 커서 상대적으로 큰 입자가 형성되기 때문으로 생각된다.

Fig. 11은 안정화제로서 다양한 농도의 gelatine 수용액을 이용하여 제조된 microTCP의 평균입경변화를 나타낸 것이다. gelatine 수용액의 농도가 0.2, 0.5, 2, 4 wt%로 증가함에 따라 0.5 wt%까지는 microTCP의 평균입경은 3.41, 3.12 $\mu\text{m}$ 로 감소하다가 2 wt% 이후는 3.13, 4.14 $\mu\text{m}$ 로 다시 증가되었다. Table 1에 제시한 바와같이 gelatine의 경우는 PVA보다 동일농도에서 점도가 크기 때문에 형성되는 입자는 작고 균일한 액적이 형성되는 결과와 반대의 결과이다. 이것은 gelatine이 PVA보다는 안정화제로서의 기능을 제대로 하지 못하기 때문으로 생각된다. 이러한 결과는 다양한 작용기를 지닌 gelatine이 유상액적상에서 형성된 초기 막의 안정성이 낮기 때문<sup>8,11)</sup>이라고 생각된다. 또한 벽형성의 과정에도 안정화제의 작용

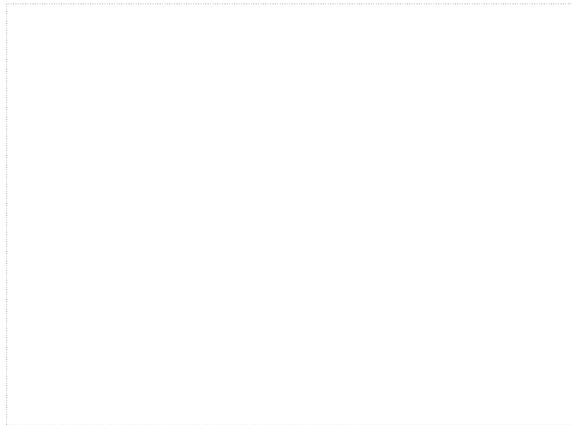


Fig. 10. Mean particle size of microTCP prepared with various PVA concentrations as stabilizing agent.

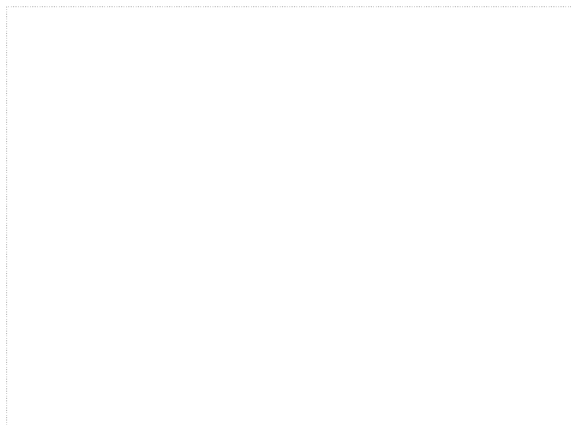
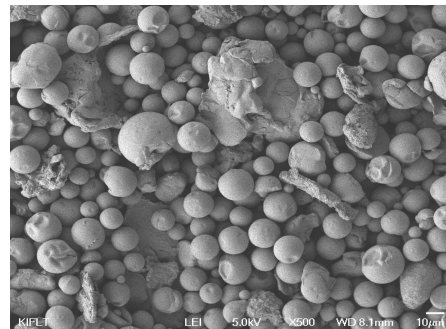


Fig. 11. Mean particle size of microTCP prepared with various gelatine concentrations as stabilizing agent.

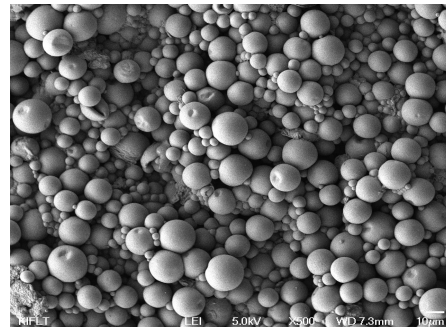
부족으로 초기막이 안정하지 못하여 강력한 교반속도를 이겨내지 못하고 파괴가 발생하거나 액적간 coalescence가 발생하기 때문으로 생각된다.

### 3.4 microTCP의 형태

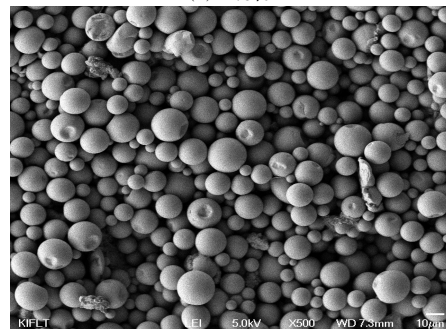
Fig. 12는 안정화제(stabilizing agents)로서 다양한 농도의 PVA 수용액을 이용하여 제조된 microTCP의 SEM사진을 나타낸 것이다. 먼저 고농도에서 제조된 microTCP의 형태는 저농도보다 안정적이고 균일하며 구형이었다. 또한 PVA 저농도에서는 캡슐형태가 불규칙적이며 소량의 파편과 거친 표면을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 4의 입도분석의 결과와 부합하는 것으로 안정화제인 PVA의 농도가 높을수록 연속상의 점도가 높아져 에멀전 상태에서 안정적인 벽형성이 이뤄지기 때문이라고 생각된다.



(a) 0.2%



(b) 2.0%



(c) 4.0%

Fig. 12. SEM photographs ( $\times 500$ ) of microTCP prepared with various PVA concentrations as stabilizing agent.

Fig. 13은 안정화제(stabilizing agents)로서 다양한 농도의 gelatine 수용액을 이용하여 제조된 microTCP의 SEM사진을 나타낸 것이다. 저농도에서는 불안정하고 형태를 제대로 갖춘 입자들이 거의 형성되지 못하는 것을 알 수 있고 또한 고농도에서도 PVA와 비교하여 형태를 제대로 갖춘 캡슐 입자가 상대적으로 적음을 알 수 있다. 이것은 반응초기의 벽막이 안정하지 못하여<sup>12)</sup> 교반과정에 입자들간의 충돌로 나타난 결과로 생각되며 이상의 결과로부터 안정화제의 기능은 PVA가 gelatine 보다 효과적임을 알 수 있다.

### 3.5 microTCP의 난연특성

Fig. 14는 microTCP를 함유한 PP의 TGA curve를 나타낸 것이다.

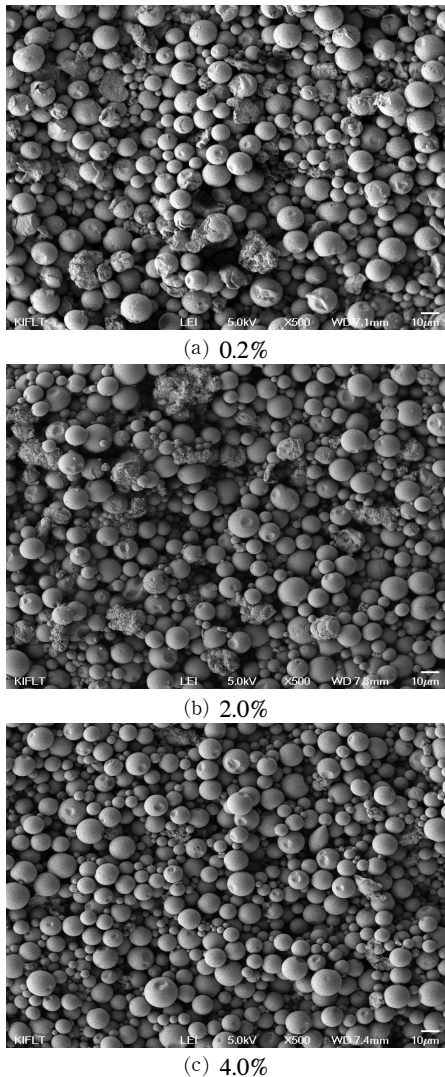


Fig. 13. SEM photographs (×500) of microTCP prepared with various gelatine concentrations as stabilizing agent.

PP의 TGA curve는 353℃에서 열분해가 시작( $T_0$ )되어 600℃에서 분해잔량이 1%이하이었다.

친환경의 인계난연제인 TCP는 고분자의 측쇄 분해가 발생하기 전에 먼저 분해하여 분해과정에 hydroxyl radical을 배출하여 가스상에서의 분해를 지연하고 탈수작용으로 폴리인산화하여 섬유표면에 char를 형성함으로써 산소 및 가연성가스를 차단, 희석하여 난연효과를 발휘한다. 이러한 인계난연제를 함유한 microTCP를 PP에 0.5, 1, 3% blending한 결과, blending량이 증가함에 따라  $T_0$ 가 314, 262, 237℃로 저온으로 이동하였고 분해잔량은 1%에서 3.4%, 3%에서 26%로 증가되어 3% 첨가만으로도 우수한 난연효과를 얻을 수 있었다.

Fig. 15는 인계난연제 microTCP를 함유한 PP의 LOI치를 나타낸 것이다. microTCP 함량 3%에서 LOI치가 25이상인 난연효과를 확인할 수 있었다.

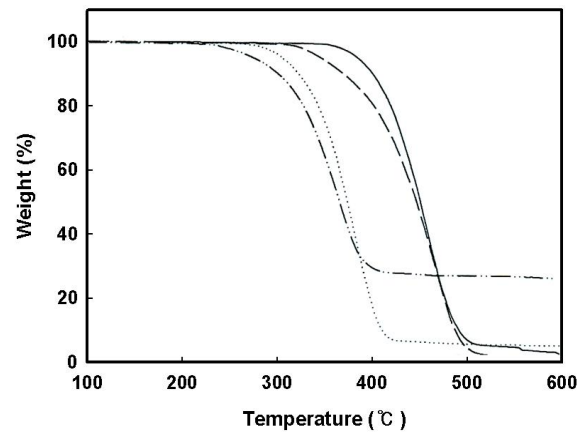


Fig. 14. TGA curves of PP containing microTCPs.

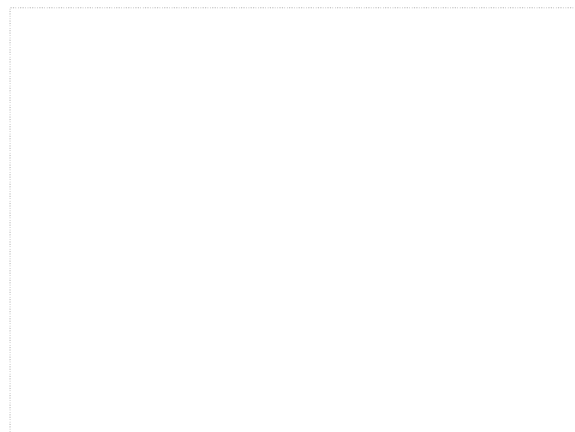


Fig. 15. LOI values of PET containing microTCPs.

## 4. 결 론

본 연구에서는 diisocyanate와 diamine을 이용한 계면중합으로 인계난연제인 tricrecyl phosphate (TCP)를 함유한 polyurea 마이크로캡슐(microTCP)을 제조하는 과정에 안정화제 및 계면활성제의 캡슐크기 및 입자형태에 미치는 영향을 알아보고, 또한 제조된 캡슐의 난연특성을 DSC, TGA 및 LOI치 등의 특성치로서 조사함으로써 난연제의 캡슐화 가능성과 효과적인 제조조건에 대하여 조사한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1. 제조된 microTCP의 FT-IR 흡수스펙트럼으로부터 TCP를 함유한 폴리우레아 microTCP의 형성을 확인 할 수 있었다.
2. 입자크기는 PVA 수용액의 농도가 0.2, 0.5, 2, 4 wt%로 증가함에 따라 2 wt%까지는 microTCP의 평균입경은 2.88, 2.81, 2.53 $\mu$ m로 감소하다가 4 wt%는 2.56 $\mu$ m로 약간 증가되었다. gelatine 수용액의 농도가 0.2, 0.5, 2, 4 wt%로 증가함에 따라 0.5 wt%까지는 microTCP의 평균입경은 3.41, 3.12 $\mu$ m로 감소하다가 2 wt% 이후는 3.13, 4.14 $\mu$ m로 다시 증가되었다.
3. 입자형태는 gelatine 수용액을 이용하여 제조된 microTCP는 불안정하고 형태를 제대로 갖춘 입자들이 거의 형성되지 못하는 것을 알 수 있고 PVA와 비교하여 형태를 제대로 갖춘 캡슐입자가 상대적으로 적음을 알 수 있다. 안정화제의 기능은 PVA가 gelatine보다 효과적임을 알 수 있었다.
4. microTCP의 blending량이 증가함에 따라 T<sub>0</sub>가 저온으로 이동하였고 분해잔량은 1%에서 3.4%, 3%에서 26%로 증가되어 3% 첨가만으로도 우수한 난연효과를 얻을 수 있었다. 또한 microTCP 함량 3%에서 LOI치가 25이상인 우수한 난연효과를 확인할 수 있었다.

## 감사의 글

본 과제(결과물)는 교육과학기술부·지식경제부의 출연금으로 수행한 산학협력중심대학육성사업의 연구결과입니다.

## 참고문헌

1. 西澤仁, これでわかる難燃化技術, 工業調査會, pp.61-158, 2003.

2. Bokgi Son, Taek-sung Hwang, Dong Chul Goo, Fire-Retardation Properties of Polyurethane Nano-composite by Filling Inorganic Nano Flame Retardant, *Polymer(Korea)*, **31**(5), 404-409(2007).
3. Sung-Chul Moon, Jae-Kon Choi, Byung-Wook Cho, Preparation & Properties of the Flame Retarded NBR Foams with Phosphorus/Nitrogen-Containing Flame Retardants, *Elastomer*, **39**(2), 105-120(2004).
4. Byung-Hyun Baek, Jun-Young Lee, Sang-Hyun Hong, Thermal Properties and Microencapsulation of a Phosphate Flame Retardant with a Epoxy Resin, *Polymer(Korea)*, **28**(5), 404-411(2004).
5. Hae-In Kim, Xuan-Zhen Jin, Hae-Wook Choi, Soo-Min Park, Preparation of Polyurea Microcapsules Containing Phase Change Material and their Application on Fiber Composites, *Journal of the Korean Society of Dyes and Finishers*, **19**(1), 37-44(2007).
6. Hae-In Kim, Soo-Min Park, Preparation and Properties of Microcapsule with EVA Core-PU Shell Structure, *JAPS*, **103**, 893-902(2007).
7. Peihong Ni, Mingzu Zhang, Nianxi Yan, Kinetics of styrene minisuspension polymerization using a mixture PVA-SDS as stbilizer, *Polymer*, **47**, 3336-3343(2006).
8. D. Quintanar-Guerrero, H. Fessi, E. Allemanne, E. Doelker, A pilot study of freeze drying of poly(epsilon-caprolactone) nanocapsules stabilized by poly(vinyl alcohol), *International Journal of Pharmaceutics*, **309**, 178-188(2006).
9. Yeong-Jin Chung, Flame Retardant Properties of Polyurethane by the Addition of Phosphorus Compounds, *J. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng.*, **20**(4), 110-115(2006).
10. H. Murakami, M. Kobayashi, H. Takeuchi, Y. Kawashima, Preparation of poly(DL-lactide-co-glycolide) nanoparticles by modified spotaneous emulsification solvent diffusion method, *International Journal of Pharmaceutics*, **187**, 143-152 (1999).
11. H. Murakami, Y. Kawashima, T. Niwa, H. Takeuchi, M. Kobayashi, Influence of the degrees of hydrolyzation and polymeization of poly(vinylalcohol) on the preparation and properties of

- poly(DL-lactide-co-glycolide) nanoparticle, *International Journal of Pharmaceutics*, **149**, 43-49(1997).
12. Dong Sun Lee, Chang Hun Kum, Cang Gi Cho, Preparation of Polyurea Microcapsule by Interfacial Polymerization -Influence of Dispersed Phase Viscosity on the Size of Obtained Microcapsules-, *Textile Science and Engineering*, **39**(5), 525-531 (2002).