

## 스타이렌 모노머를 이용한 색소 담지 마이크로캡슐의 제조

## Study of Dye Encapsulated Microcapsule Polymerization Using Styrene Monomer

**\*Corresponding author**Jeong Hyun Yeum  
jhyeum@knu.ac.kr김지연, 우지윤<sup>1</sup>, 민문홍<sup>1</sup>, 윤석한<sup>1</sup>, 여지애<sup>2</sup>, 김한도<sup>2</sup>, 염정현\*경북대학교 기능물질공학과, <sup>1</sup>DYETEC연구원, <sup>2</sup>경북대학교 섬유시스템공학과**Ji Yeon Kim, Ji Yun Woo<sup>1</sup>, Mun Hong Min<sup>1</sup>, Seok Han Yoon<sup>1</sup>, Ji Ae Yeo<sup>2</sup>, Han Do Ghim<sup>2</sup> and Jeong Hyun Yeum\****Department of Advanced Organic Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea*<sup>1</sup>*Korea Dyeing and Finishing Technology Institute, Daegu, Korea*<sup>2</sup>*Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea*Received\_July 13, 2016  
Revised\_August 04, 2016  
Accepted\_September 09, 2016**Textile Coloration and Finishing**  
TCF 28-3/2016-9/164-174  
©2016 The Korean Society of  
Dyers and Finishers**Abstract** In this study, dye-encapsulated microcapsules were produced by emulsion polymerization using styrene monomer. The study showed that the average size of microcapsules were 2~5 $\mu\text{m}$  in normal distribution. These microcapsules induced pale yellow(A12) and reddish yellow(B24) color by thermochromic fluoran yellow(dye A) and red(dye B). These microcapsules were changed to dark yellow(A12) and scarlet(B24) color depending on temperature change. The weight of microcapsules decreased by 7% to 11% during the heating ranges from 320°C to 350°C implying that the styrene microcapsules had thermal stability upto 300°C.**Keywords** *microcapsule, styrene, dye encapsulated, particle size, heat resistance*

## 1. 서 론

섬유에 적용하기 위한 색소 담지 캡슐의 연구는 2000년대에 멜라민, 폴리우레탄, 폴리스타이렌 등의 벽체물질을 사용한 연구가 활발하였으나 대량 생산 체계에 적합하고 제조 과정이 상대적으로 간단한 멜라민 벽체물질 기반의 캡슐만이 상용화되고 있는 실정이다. 그러나 최근 들어 멜라민 기반의 물질에 대한 소비자의 거부감과 섬유제품 인증마크인 KC 검사항목에서 멜라민 물질에서 기인되는 포름알데히드가 기본 유해물질 대상으로 지정됨에 따라 최근 멜라민계 색소담지 캡슐은 인체에 직접 착용하는 의복보다는 팬시제품으로 한정되어 판매되고 있다. 따라서 색소를 비멜라민계 벽체물질로 담지한 캡슐을 제조하고자 하였다. 이전 연구에서는 프리폴리머법을 이용한 폴리우레탄 벽체 재질의

마이크로캡슐을 제조하여 색소 담지 가능성을 확인하였다<sup>1)</sup>.

본 연구에서는 비멜라민계 벽체물질로 스타이렌을 선정하여 가교제인 디닐벤젠과 함께 색소를 담지하는 마이크로캡슐을 제조하고자 하였다. 스타이렌은 비닐기를 가지고 있는 반응형 모노머로서 다양한 스타이렌 플라스틱으로 활용되고 있다<sup>2)</sup>. 지금까지 스타이렌 기반의 캡슐은 나노급으로 제조하여 약물이나 진단용 형광색소 등을 서서히 방출하는 연구가 활발하였으나<sup>3)</sup>, 본 연구에서는 의복용 색소를 최대한 담지하기 위하여 마이크로급의 크기를 사용하였고 약물과는 상이한 극성도를 가진 일반 색소를 담지할 수 있는 스타이렌 마이크로캡슐을 제조하기 위한 최적 조건을 도출하고 캡슐의 형태, 크기와 색소 담지 여부 등을 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1 실험재료

스타이렌 폴리머를 제조하기 위하여 Styrene(Daejung Chem., Korea, 1급) 시약의 중합금지제를 제거한 다음 단량체 상태로 사용하였다. 스타이렌과 함께 벽체물질을 구성하기 위해서 DVB(Divinylbenzene, Sigma-Aldrich, USA, 특급)를 함께 사용하였다.

심물질 색소는 엠도흐멘코리아에서 합성하여 제공한 flouran계 yellow색소(이하 색소 A) 및 red 색소(이하 색소 B)를 사용하였으며 화학구조식을 Figure 1에 나타내었다. 유화분산제로는 SDS(Sodium dodecyl sulfate, Daejung Chem., Korea, 1급)를 정제하지 않고 사용하였다. 또한 공유화제로 n-Hexadecane (Alfa Aesar, UK, 특급)과 개시제로 AIBN(N, N'-azo-bisisobutyronitrile, Junsei Chem., Japan, 1급)을 이용하였다.

### 2.2 스타이렌 마이크로캡슐의 제조

#### 2.2.1 프리에멀전 용액 제조

스타이렌 캡슐 제조는 에멀전 중합법을 기본으로 하여 2단계로 진행하였다. 첫 번째 단계에서 SDS를 증류수(80g)에 투입하고 60℃에서 300rpm으로 1시간 교반시키면서 유화제가 녹아있는 수용액(water phase)을 제조하였다. 이와 별도로 색소를 스타이렌 단량체에 투입하고 여기에 계면장력을 낮춰 oil에 용이하게 유화

되도록 하는 공유화제 n-Hexadecane과 가교제인 DVB를 함께 투입하여 상온에서 300rpm으로 1시간 교반시키면서 oil phase를 제조하였다<sup>5,6)</sup>.

#### 2.2.2 에멀전 용액 제조 및 중합을 통한 마이크로캡슐의 제조

Water phase 용액에 oil phase 용액을 투입한 다음, 유화분산기(T25, IKA, Germany)의 교반속도를 17000~22000rpm으로 하여 상온에서 10분간 고속 교반하였다. 이 과정을 통해 미세한 micelle이 분산되어 있는 에멀전 용액을 제조하였다.

다음으로 에멀전 용액에 1시간 동안 질소 충전하여 degassing한 다음, 온도를 서서히 올리면서 개시제인 AIBN을 투입하고 60℃에서 300rpm으로 5시간 동안 교반하면서 중합을 실시하였다.

완성된 중합물은 스타이렌을 벽체물질로 하는 색소 담지 마이크로캡슐이 분산된 용액으로, 메탄올 용액 중에 침전시켜 여과지를 통과시킨 다음 40℃에서 8시간 동안 방치하여 분말상의 마이크로캡슐을 획득하였다.

#### 2.2.3 중합조건별 분류

상기 제조조건을 기반으로 하여 스타이렌, SDS, DVB, 색소의 농도와 중합속도를 Table 1, 2와 같이 조절하면서 반응물의 안정성을 육안으로 판별하고 캡슐 형성 여부를 주사전자현미경(FE-SEM)으로 확인하여 색소 A와 B 각각의 최적 합성조건을 도출하였다.

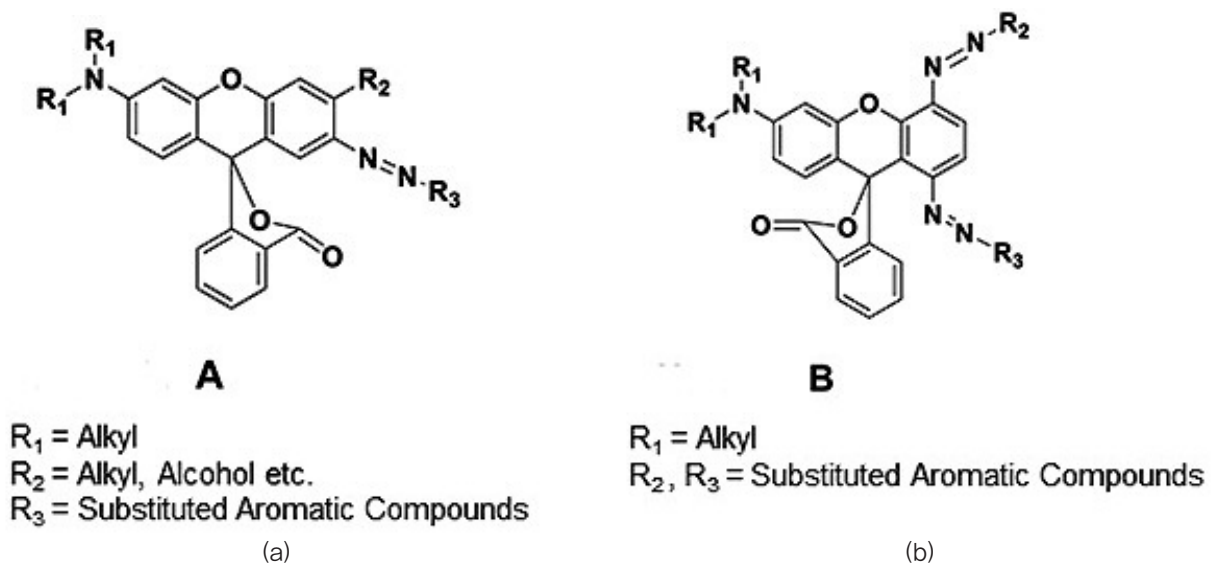


Figure 1. Synthetic scheme of fluoran dyes (a) A and (b) B produced by M. Dohmen Korea<sup>4)</sup>.

**Table 1.** Polymerization conditions of dye A-containing microcapsule using styrene as main component

Group	Styrene		SDS		DVB		AIBN		n-Hexadecane		Dye (g)	RPM
	mol	g	mol	g	mol	g	mol	g	mol	g		
A1	0.192	19.973	$1.0 \times 10^{-3}$	0.29	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	0.000	0.000	0.10	19000
A2	0.192	19.973	$1.0 \times 10^{-3}$	0.29	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	0.000	0.000	0.05	19000
A5	0.173	17.997	$1.0 \times 10^{-3}$	0.29	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	0.000	0.000	0.05	17000
A6	0.173	17.997	$1.0 \times 10^{-3}$	0.29	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	0.000	0.000	0.08	17000
A7	0.173	17.997	$0.8 \times 10^{-4}$	0.23	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	0.000	0.000	0.05	17000
A9	0.173	17.997	$1.0 \times 10^{-3}$	0.29	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	$2.0 \times 10^{-3}$	0.453	0.05	19000
A10	0.173	17.997	$1.2 \times 10^{-3}$	0.35	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	0.000	0.000	0.05	19000
A11	0.173	17.997	$2.0 \times 10^{-3}$	0.58	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	$2.0 \times 10^{-3}$	0.453	0.05	19000
A12	0.173	17.997	$1.0 \times 10^{-3}$	0.29	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	$2.0 \times 10^{-3}$	0.453	0.05	22000
A13	0.173	17.997	$1.0 \times 10^{-3}$	0.29	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	$2.0 \times 10^{-3}$	0.453	0.10	19000
A14	0.173	17.997	$2.0 \times 10^{-3}$	0.58	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	$2.0 \times 10^{-3}$	0.453	0.10	19000

## 2.3 특성분석

### 2.3.1 전계방사형 전자현미경 관찰

마이크로캡슐 분말을 백금 코팅하여 전계방사형 전자현미경(SU8220, Hitachi, Japan)으로 캡슐의 형상을 관찰하였다.

### 2.3.2 FT-IR 스펙트럼 측정

생성된 캡슐의 스타이렌 벽체 합성을 확인하기 위하여 색소, 스타이렌 단량체와 함께 FT-IR(Spectrum GX, Perkin Elmer, USA)장비를 통해 ATR법으로 측정하였다.

### 2.3.3 색소담지여부 관찰

제조한 마이크로캡슐과 색소를 수분산시켜 가시자외선 분광분석기(CARY 5G, Varian, USA)를 이용하여 300~800nm 파장범위에서의 흡광도를 측정한 다음, 가장 높은 흡광도를 나타내는 파장을 최대흡수파장( $\lambda_{max}$ )으로 나타내었다.

### 2.3.4 온도별 변색여부 관찰

제조한 마이크로캡슐 분말을 PET필름 사이에 넣어 시편을 만든 다음 측정장비(400, Datacolor, USA)를 이용하여 D65광원, 400~800nm 파장범위에서 10nm

단위로  $\Delta L$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta E$ 값과  $\lambda_{max}$ 을 측정하였다. 이 때 온도별 변색여부를 알아보기 위하여 상온을 기준으로 하고, 열처리기(LTE, Mathis, Swiss)를 이용하여 60, 80, 130, 160, 180°C 조건에서 1분간 시편을 방치 후 측정하여 수치의 변화를 나타내었다.

### 2.3.5 입도분포 분석

제조한 마이크로캡슐의 크기와 분포를 알아보기 위하여 건조 전 캡슐용액을 증류수에 희석한 다음 초음파 분산시킨 시료를 입도분석기(MS2000, Malvern, UK)로 측정하여 평균 입도를 알아보았다.

### 2.3.6 마이크로캡슐의 열적 안정성 측정

마이크로캡슐의 열적 안정성을 알아보기 위하여 열중량분석계(이하 TGA)(Q500, TA Instruments, USA)를 이용하여 상온에서부터 10°C/min의 속도로 승온시키면서 600°C까지의 중량 변화를 관찰함으로써 마이크로캡슐의 분해온도를 알아보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 중합조건별 마이크로캡슐의 생성 및 형상 확인

Figure 2는 Table 1에서 나타낸 색소 A의 중합조건

**Table 2.** Polymerization conditions of dye B-containing microcapsule using styrene as main component

Group	Styrene		SDS		DVB		AIBN		n-Hexadecane		Dye (g)	RPM
	mol	g	mol	g	mol	g	mol	g	mol	g		
B14	0.173	17.997	$1.2 \times 10^{-3}$	0.35	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	0.000	0.000	0.10	17000
B15	0.173	17.997	$1.2 \times 10^{-3}$	0.35	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	$2.0 \times 10^{-3}$	0.453	0.10	19000
B16	0.173	17.997	$1.2 \times 10^{-3}$	0.35	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	$2.0 \times 10^{-3}$	0.453	0.50	19000
B21	0.173	17.997	$1.2 \times 10^{-3}$	0.35	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	0.000	0.000	0.10	17200
B22	0.173	17.997	$1.2 \times 10^{-3}$	0.35	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	0.000	0.000	0.10	19000
B23	0.173	17.997	$2.0 \times 10^{-3}$	0.58	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	$2.0 \times 10^{-3}$	0.453	0.05	19000
B24	0.173	17.997	$2.0 \times 10^{-3}$	0.58	$2.0 \times 10^{-3}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	0.332	$2.0 \times 10^{-3}$	0.453	0.10	19000

별 반응물을 전자현미경으로 측정된 사진을 나타낸 것이다. 하지만, A1과 A2 조건에서는 색소가 완전히 분산되지 않아 반응을 중단하였다. A4 조건에서는 색소 간 응집이 다량 발생되었고 A5 조건에서는 캡슐의 표면이 매끈하지 않았으며, A6, A7 조건에서는 다량의 응집과 표면 거침이 발견되었다. 캡슐 표면이 매끄럽지 못한 경우는 미반응 단량체가 잔존하기 때문으로 생각된다. A10, A11, A13 조건에서는 나노 단위급 캡슐이 응집되었으며 A14 조건에서는 캡슐의 크기가 불균일하게 나타났다. 따라서 A9와 A12 조건에서 캡슐의 형상이 우수하였으나, A9는 캡슐 크기의 불균일과 표면 상태 관점에서 A12에 비해 상대적으로 열악하였다. A12의 형상은 Figure 4에 별도로 나타내었으며 이 조건을 색소 A의 최적중합조건으로 도출하였다.

다음으로 색소 B의 중합조건인 Table 2에 따른 반응물의 전자현미경 측정사진을 Figure 3에 나타내었다. B22 조건을 제외하고는 캡슐의 구형이나 표면 상태가 양호하였으나, 층 분리가 없으면서 색소를 최대 담지할 수 있는 B24를 최종 중합조건으로 도출하였고 해당 사진을 Figure 5에 별도로 나타내었다.

상기의 결과를 정리하면 Table 1과 Table 2의 중합 조건 중에서 A1~A7, A10, B14, B21~B22는 n-Hexadecane을 사용하지 않은 일반 유화중합 방식인 반면에, n-Hexadecane을 투입한 경우에는 공유화제 역할을 수행함으로써 미니 에멀전 중합이 가능하여 캡슐의 크기가  $2\mu\text{m}$  이하로 작게 나타난 것으로 생각되며 유화분산 시 응집되지 않도록 주의가 필요하다.

이를 종합하면 색소 A와 B는 스타이렌과 가교제인

DVB를 기본 벽체물질로 하고 미세 micelle 형성을 쉽게 하기 위해 공유화제인 n-Hexadecane을 이용하며, 가교제로는 AIBN을 사용하였다. 이상의 약제들은 색소 종류에 상관없이 동일하게 투입되었으나 캡슐에 색소를 최대한 많이 담지시키되 응집성이나 층 분리 등과 같은 반응성을 동시에 고려하여 최적 조건을 도출한 결과, 색소 A의 투입량은 0.05g, 색소 B의 투입량은 0.10g이었으며 이에 따라 유화제인 SDS의 양도 동일 배율로 증감하였고 유화분산 속도도 A는 rpm 22,000, B는 rpm 19,000으로 상이하였다.

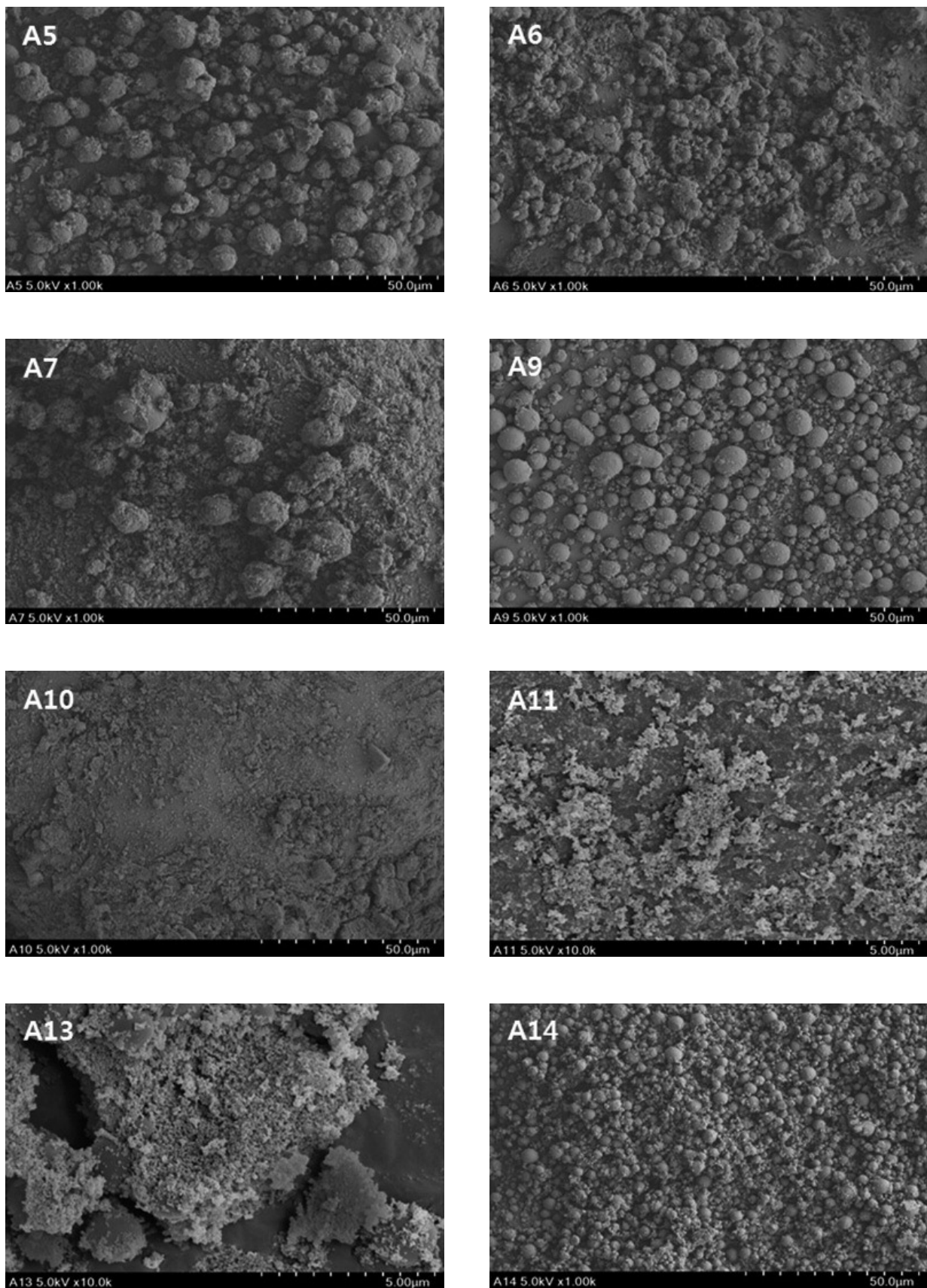
### 3.2 마이크로캡슐의 FT-IR 스펙트럼 측정

Figure 6은 합성된 마이크로캡슐 (a) A12와 (b) B24, 합성되기 전의 색소 A(c)와 B(d), 벽체물질 원료인 스타이렌 단량체(e)의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 결과이다.

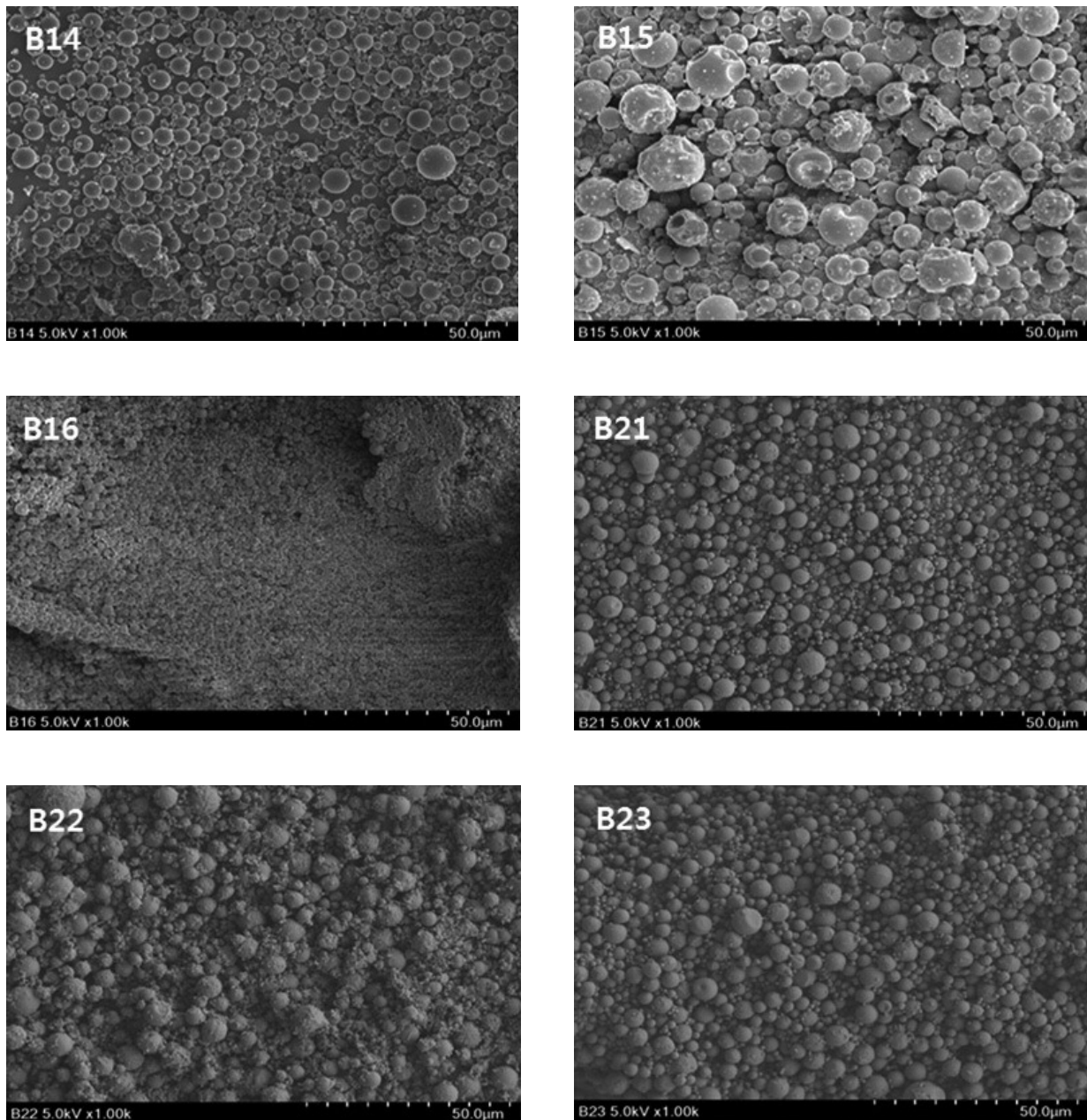
먼저 스타이렌(e)은  $3060\text{cm}^{-1}$  부근에서 =C-H와 =CH<sub>2</sub>의 stretch에서 기인하는 sharp한 피크,  $1500\sim 1620\text{cm}^{-1}$  부근에서 벤젠 링의 진동피크를 가짐을 확인하였다<sup>2,9)</sup>.

색소 A(c)와 B(d) 모두  $1650\text{cm}^{-1}$  주변에서 CO 이중결합 또는 NH<sub>2</sub> bending 피크가 관찰되었으며, 색소 A는  $3600\text{cm}^{-1}$  주변에서 약한 NH<sub>2</sub> stretch,  $2500\text{cm}^{-1}$  주변에서 CN 삼중결합, 색소 B는  $3300\text{cm}^{-1}$  부근에서 OH기를 가짐을 알 수 있었다.

마이크로캡슐 (a) A12와 (b) B24의 피크를 살펴보면  $3400\text{cm}^{-1}$ 에서 OH stretch,  $1650\text{cm}^{-1}$  부근에서는 CO 이중결합이 확인되었다. 이를 종합하면 캡슐화 되



**Figure 2.** Microscope images of dye A-encapsulated microcapsules depending on various polymerization conditions.



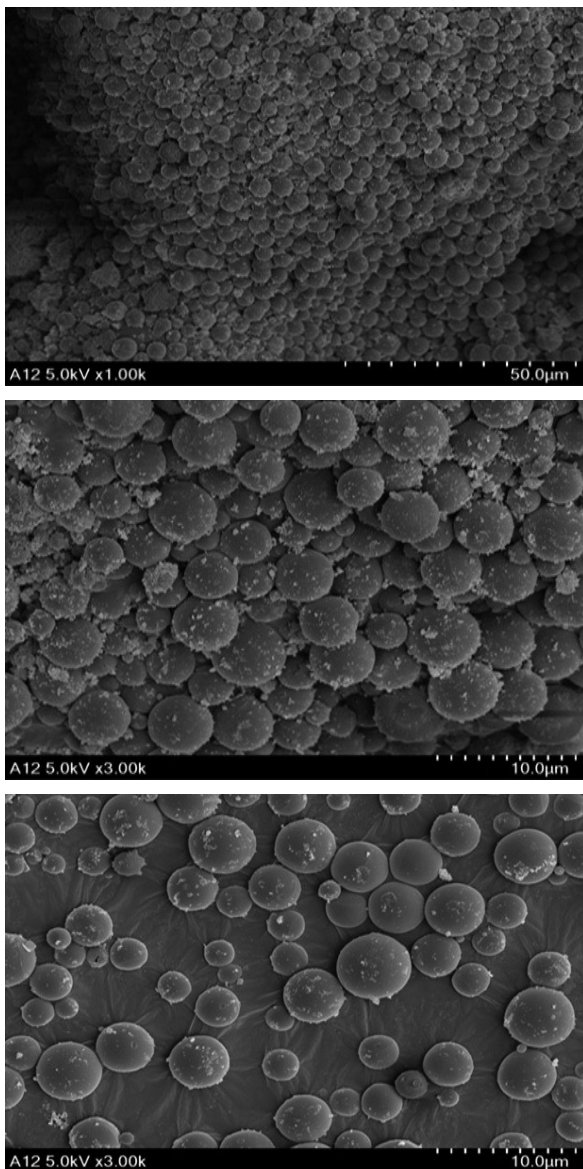
**Figure 3.** Microscope images of dye B-encapsulated microcapsules on depending on various polymerization conditions.

기 전의 색소 A와 색소 B는 서로 다른 피크를 나타내는데, 합성 후 캡슐 A12와 B24는 전 파장에 걸쳐 동일한 경향을 나타냄으로써 벽체물질에 의해 동일한 구조의 화합물이 생성되었음을 유추할 수 있었다.

### 3.3 마이크로캡슐의 색소담지여부

Figure 7은 제조한 색소담지 마이크로캡슐과 색소 자체의 분광 스펙트럼을 나타낸 것으로 캡슐화 후에도

최대흡수파장을 나타내어 색소를 담지하고 있음을 알 수 있었다. 최대흡수파장이 363nm인 색소 A는 캡슐화 후에는 357nm로 나타나 캡슐상태에서도 동일한 색상을 나타냄을 확인하였다. 최대흡수파장 361nm인 색소 B는 캡슐화 후에는 387nm로 이동하여 reddish yellow 색상으로 변화됨을 알 수 있었다<sup>11)</sup>. 그리고 전체적으로 캡슐화 후에는 최대흡수파장 이외의 파장에서도 흡광도가 나타나는데 이것은 스타이렌이 중합되면서

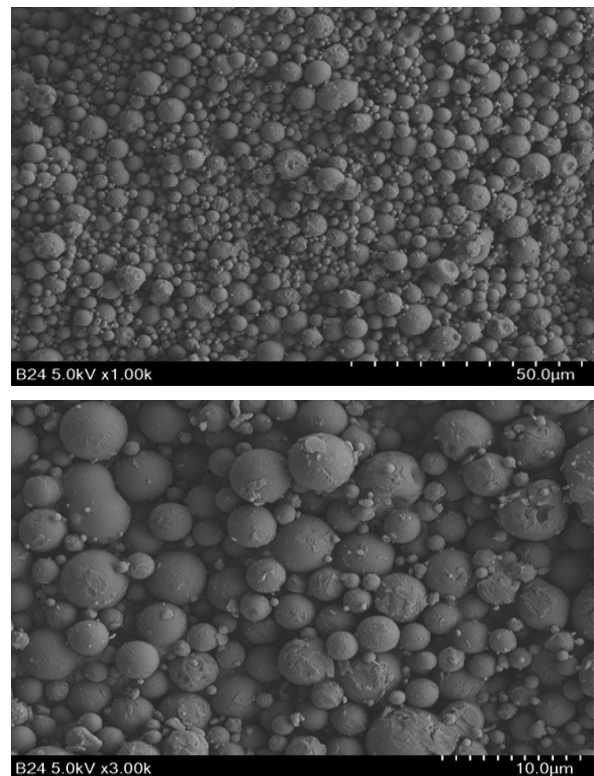


**Figure 4.** Microscope images of dye A-encapsulated microcapsule(A12).

발현되는 자체 색상과 탁도의 영향 때문으로 생각된다.

### 3.4 마이크로캡슐의 변색여부

Table 3은 마이크로캡슐 2종의 온도별 측색결과를 정리한 것으로, A12는 온도가 높아질수록 reddish, yellowish, dark해지다가 180℃에서는 변색의 정도가 낮아지는 양상을 나타내었으나 수치변화의 정도가 미미하여 yellow 컬러가 진해지는 것으로 해석할 수 있다. B24는 온도가 올라갈수록 A12에 비해 상대적으로 더 크게 dark reddish로 변화함을 알 수 있었다. 이것은 A12의 최대흡수파장은 변화가 없는 반면에, B24의



**Figure 5.** Microscope images of dye B-encapsulated microcapsule(B24).

최대흡수파장은 60℃에서 400nm, 80℃에서 440nm, 130 및 160℃에서 470nm 부근으로 점차 reddish하게 이동하는 것으로 확인할 수 있다. 단, 측색장비를 이용한 최대흡수파장은 최소 400nm부터 10nm 간격 단위로 측정가능하므로 해당 수치는 대역(band)을 의미한다<sup>7)</sup>.

Figure 8은 상온에서의 캡슐 분말과 180℃처리 후 캡슐을 함께 나타낸 사진으로, A12는 상온에서 pale yellow 컬러를 띠다가 가열 후 dark yellow 컬러로 변화하였고 B24는 상온에서 reddish yellow 컬러에서 가열 후 scarlet 색상으로 변화함을 육안으로 확인할 수 있었다.

### 3.5 마이크로캡슐의 크기 및 분포

Figure 9는 입도분석기를 이용하여 측정한 마이크로캡슐의 평균 크기 및 크기별 분포도를 나타낸 것이다. 제조한 마이크로캡슐은 물에 불용성이므로 초음파 주사를 통해 침전을 방지하면서 측정하였다.

측정결과, 색소 A(a)의 평균 크기는 1.719µm, 색소 B(a)의 평균 크기는 4.249µm이었다. 이상의 결과를 통

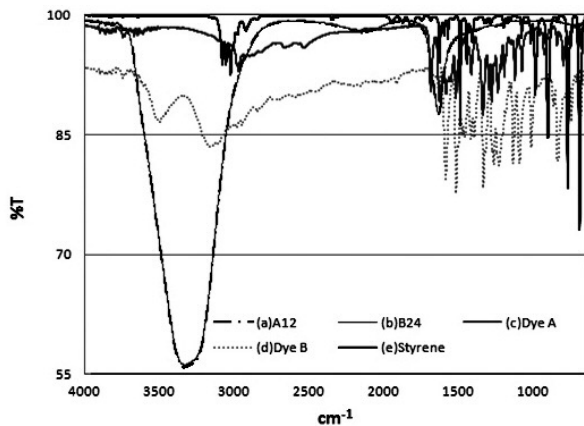


Figure 6. FT-IR spectra of microcapsule A12, microcapsule B24, dye A, dye B and styrene monomer.

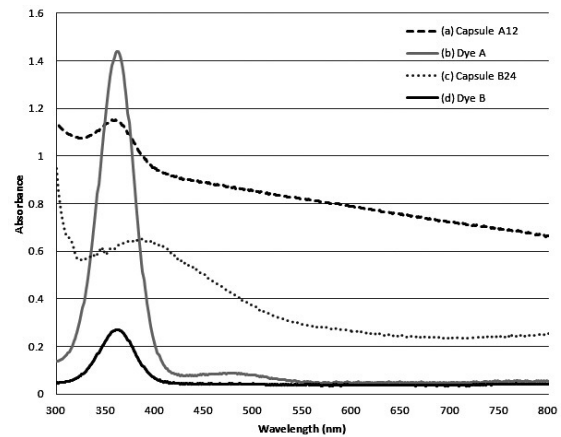


Figure 7. UV-visible spectra of dye-encapsulated microcapsules and dyes.

해, 제조한 마이크로캡슐의 크기가 색소별로 상이하였으며 평균 입도 2~5 $\mu$ m 범위임을 알 수 있었다.

### 3.6 마이크로캡슐의 열적 안정성 측정

Figure 10의 (a)는 마이크로캡슐 A12의 TGA분석곡선을 나타낸 것으로 약 320 $^{\circ}$ C까지는 7% 정도의 미미한 무게감소로 안정적이다가 320 $^{\circ}$ C 부근에서 분해가 시작되어 전체 중량의 93%가 소실되는 것으로 나타났다. (b)는 마이크로캡슐 B24의 TGA분석곡선으로 약 350 $^{\circ}$ C까지 11% 정도로 A12대비 상대적으로 약간의 무게감소가 더 진행되었으나 본격적인 무게감소는 350 $^{\circ}$ C부터 전체 중량의 89%가 소실되는 것으로 나타

나 A12와 유사하지만 무게감소 온도와 비율에 일부 차이가 발생하였다. 이는 담지한 색소가 서로 상이하기 때문으로 생각되며, 두 가지 캡슐 모두 섬유가공 공정에서 주로 사용하는 160~200 $^{\circ}$ C 부근의 온도에서는 열분해가 일어나지 않고 안정함을 알 수 있었다<sup>8,10</sup>.

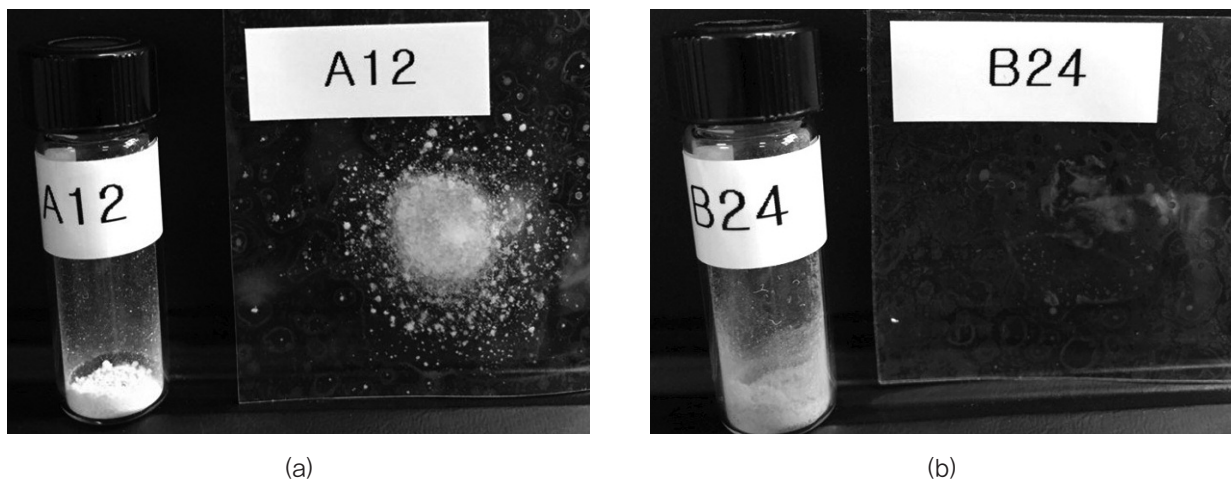
## 4. 결 론

본 연구에서는 스타이렌을 벽체물질로 하는 색소 담지 마이크로캡슐의 제조 가능성을 검토하기 위하여, 감온변색 색소 2종과 스타이렌 단량체 및 가교제를 투입한 oil phase를 SDS가 포함된 water phase에 투입

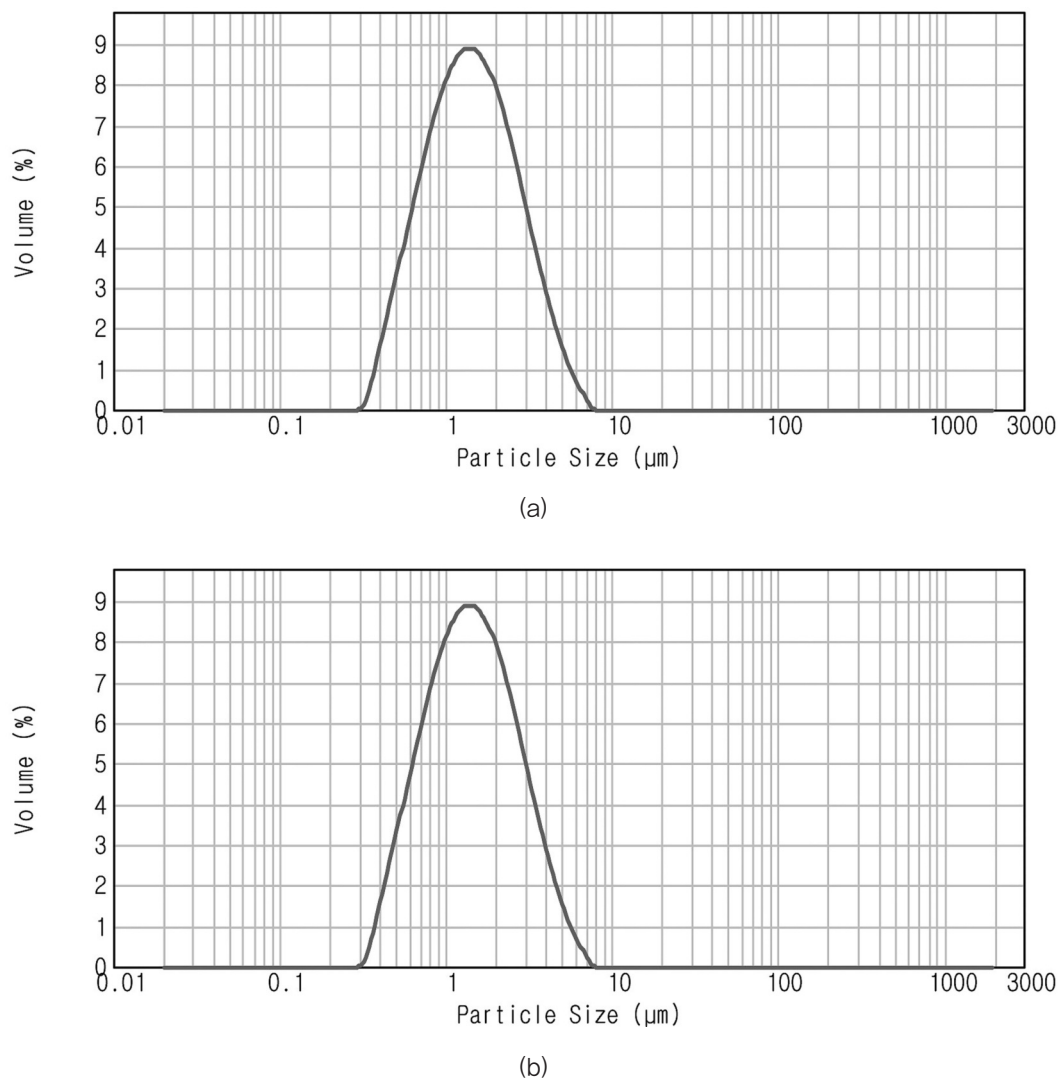
Table 3. Color characteristics of microcapsules on various temperature

Microcapsule	Temperature ( $^{\circ}$ C)	CIE $\Delta$ L	CIE $\Delta$ a	CIE $\Delta$ b	CIE $\Delta$ E	$\lambda$ max (nm)
A12	60	-0.16	-0.03	-0.95	0.97	400
	80	-3.01	0.92	3.87	4.99	400
	130	-9.37	2.90	12.76	16.10	400
	160	-7.65	0.76	14.93	16.79	400
	180	-6.79	-0.99	11.62	13.49	400
B24	60	-2.60	2.68	7.69	8.55	400
	80	-25.85	8.56	-6.94	28.10	440
	130	-24.45	19.96	-2.76	31.69	470
	160	-28.13	20.18	-8.62	35.68	470
	180	-26.55	22.08	-5.82	35.02	400

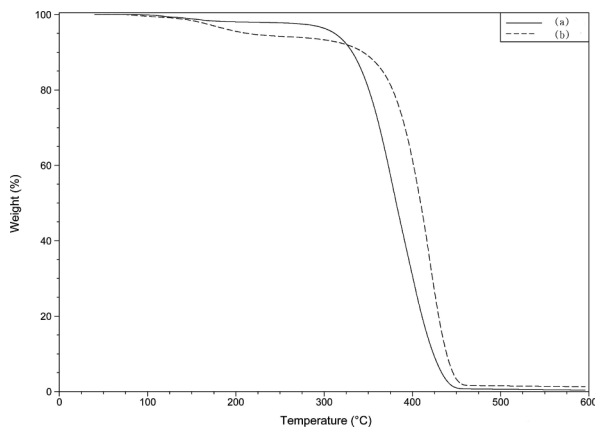




**Figure 8.** Thermochromic behavior of styrene microcapsule; (a) room temperature, (b) 180°C.



**Figure 9.** Particle size and distribution of dye encapsulated styrene microcapsules; (a) A12, (b) B24.



**Figure 10.** TGA curves of styrene microcapsules; (a) A12, (b) B24.

후 고속교반하여 미세 micelle이 형성된 에멀전을 만들고 개시제 AIBN을 추가하여 스타이렌이 중합되면서 색소를 둘러싸는 방법을 적용하였다. 세부조건별로 캡슐의 형상과 크기가 상이하어 색소를 최대한 담지하면서 섬유가공에 적용이 용이한 최적 조건을 도출하였고, 해당 캡슐의 기본 물성을 분석하여 다음과 같이 정리하였다.

1. FE-SEM관찰을 통하여 색소를 가능한 많이 담지 하면서 색소별로 응집 발생이 없고 표면이 거칠지 않은 마이크로캡슐을 수득할 수 있는 조건을 A12, B24로 도출하였으며, 이 때 색소 A의 투입량은 0.05g, 색소 B의 투입량은 0.1g으로 나타났고 유효분산 속도도 A는 rpm 22,000, B는 rpm 19,000으로 상이하였다.
2. FT-IR분석을 통해 상이한 피크를 가지던 색소 A와 B가 마이크로캡슐화 된 후에는 동일한 피크를 나타내어 벽체물질에 의해 동일한 화합물이 형성됨을 확인하였으며, 캡슐에서는 OH와 CO 이중결합, 스타이렌 고유의 피크가 나타났다.
3. 분광 스펙트럼 분석을 통해 색소가 가진 최대흡수파장이 합성한 스타이렌 마이크로캡슐에서도 나타나 색소를 담지함을 유추할 수 있었다. 단, 색소 A는 캡슐화 후에도 최대흡수파장이 363nm로 동일하였으나, 색소 B는 캡슐화 후에 361nm에서 387nm로 이동하여 reddish yellow 색상으로 변화됨을 알 수 있었다.
4. 생성된 마이크로캡슐을 일반적인 섬유가공 온도인

180°C까지 승온하면서 측색하여 색차계에서의 컬러방향 변화를 측정된 결과, A12는 온도가 높아질수록 yellow 컬러가 진행되는 양상이었고, B24는 최대흡수파장이 이동하면서 scarlet 색상으로 컬러 변화가 발생되었다.

5. 생성된 스타이렌 마이크로캡슐의 평균 크기는 색소 별로 상이하나 약 2~5 $\mu$ m 범위임을 알 수 있었다.
6. 생성된 마이크로캡슐의 TGA분석결과 A12는 320°C까지 무게감소 7%, B24는 350°C까지 11% 감소되는 것으로 나타났으며, 일반적인 섬유가공 공정상 온도인 160~200°C 부근의 온도에서는 열 분해가 일어나지 않고 안정함을 알 수 있었다.

## 감사의 글

이 논문은 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2014M3C1A9060740).

## References

1. J. Y. Kim, J. Y. Woo, M. H. Min, S. H. Yoon, and J. H. Yeum, Study of Dye Encapsulated Microcapsule Polymerization Using Polyurethane Prepolymer Synthesis and Textile Finishing, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(3), 184(2015).
2. H. Wang, Y. Yuan, M. Rong, and M. Zhang, Microencapsulation of Styrene with Melamine-Formaldehyde Resin, *Colloid Polym. Sci.*, **287**, 1089(2009).
3. V. Rodriguez, H. Scott, A. Hoffman, P. Stayton, X. Li, and S. Pun, Encapsulation and Stabilization of Indocyanine Green within Poly(Styrene-Alt-Maleic Anhydride) Block-Poly(Styrene) Micelles for Near-Infrared Imaging, *J. of Biomedical Optics*, **13**(1), 10(2008).
4. S. Yun, S. Meiqin, and T. Qiyu, Synthesis of Fluoran Dyes with Improved Properties, *Dyes and Pigments*, **29**(1), 49(1995).
5. H. I. Kim and S. M. Park, Functional Finishing of Microencapsulation and Their Applications, *Fiber Technology and Industry*, **7**(3), 322(2003).
6. H. I. Park, A. K. Kim, W. E. Lee, and C. N. Choi, The

- Preparation of Polyurethane Microcapsule and Its Breaking Behavior, *Textile Coloration and Finishing*, **10**(2), 37(1998).
7. C. F. Zhu and A. B. Wu, Studies on the Synthesis and Thermochromic Properties of Crystal Violet Lactone and Its Reversible Thermochromic Complexes, *Thermochimica Acta*, **425**(1-2), 7(2005).
  8. M. K. Kim and H. D. Ghim, Radical Addition Reaction of Phosphorous Based Flame Retardant with End Groups of PET(1), *Textile Coloration and Finishing*, **24**(1), 33(2012).
  9. G. Xue, Orientation Studies of Poly(Ethylene Terephthalate) Film and Fiber Surfaces Using FT-IR Diffuse Reflectance Optics, *Makromol, Chem. Rapid Commun.*, **6**, 811(1985).
  10. B. N. Jang, I. Jung, and J. Choi, Study of a Novel Halogen-Free Flame Retardant System through TGA and Structure Analysis of Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 2669(2009).
  11. K. Jun, S. Y. Gwon, and S. H. Kim, Relationship between the Molecular Structure and the Absorption Band Shape of Organic Dye, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(4), 270(2015).