

SPG 유화법을 사용하여 현탁중합한 코어-셸 구조를 갖는 열팽창 마이크로캡슐 제조: 가교제 및 안정제의 영향

부지현 · 김영선 · 하진욱* · 심상은†

인하대학교 화학공학과, *자동차부품연구원

(2014년 5월 26일 접수, 2014년 7월 2일 수정, 2014년 7월 14일 채택)

Suspension Polymerization of Thermally Expandable Microcapsules with Core-Shell Structure Using the SPG Emulsification Technique: Influence of Crosslinking Agents and Stabilizers

Ji Hyun Bu, Yeongseon Kim, Jin Uk Ha*, and Sang Eun Shim†

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Environmental Materials & Components R&D Center, Korea Automotive Technology Institute, Chungnam 330-912, Korea

(Received May 26, 2014; Revised July 2, 2014; Accepted July 14, 2014)

초록: 30-50 μm 의 입도를 갖는 마이크로캡슐을 목표로 poly(acrylonitrile-co-methyl methacrylate)를 셸로, *n*-octane을 코어로 하는 코어-셸 구조의 열팽창 마이크로캡슐을 합성하였다. SPG 멤브레인 유화 후 현탁 중합하여 기존의 현탁 중합대비 균일한 입자를 합성하였다. 또한 네 가지 안정제 및 다섯 가지 가교제의 종류와 함량에 따른 캡슐의 합성을 진행하였다. Poly(vinyl alcohol)을 안정제로 하여 합성한 캡슐의 표면이 매끈하면서도 균일한 형태를 보였으며, 액체 탄화수소가 코어에 캡슐화된 양 또한 우수하였다. 또한 가교제로 1,4-butnaediol methacrylate (BDDMA)를 첨가했을 때 평균입경 36.8 μm 의 입자가 균일하게 합성되었다. 또한 BDDMA를 0.05 mol% 함량으로 합성한 입자의 캡슐화 정도가 가장 우수하였다.

Abstract: With aiming to prepare microcapsules having a particle size of 30-50 μm , thermally expandable capsules with relatively uniform particle sizes consisting of a *n*-octane/poly(acrylonitrile-co-methyl methacrylate) core/shell structure were synthesized using SPG membrane emulsification and suspension polymerization. Four steric stabilizers and five crosslinking agents were employed. When poly(vinyl alcohol) as a stabilizer was used, the prepared capsules showed a smooth and regular morphology and the liquid hydrocarbon (*n*-octane) was well encapsulated in the core. When 1,4-butnaediol methacrylate (BDDMA) was used as a crosslinker, the uniform capsules with the average diameter of 36.8 μm were synthesized. The capsules prepared with 0.05 mol% BDDMA showed the best encapsulation efficiency.

Keywords: SPG emulsification, suspension polymerization, microcapsule, crosslinking agent, stabilizer.

서 론

발포제로써 액체탄화수소를 감싸고 있는 코어-셸(core-shell) 구조의 열팽창 마이크로캡슐은 경량화용 충전제로 산업에 널리 사용되고 있다.¹ 셸 물질은 폴리아마이드, 폴리아크릴, 폴리에스테르 등의 합성 고분자이다.² 열팽창 마이크로캡슐은 액체탄화수소를 3-7 μm 두께의 셸에 감싸져 있는 형태의 코어-셸 구조의 약 5-50 μm 의 평균 입도를 갖는 고분자 입자로써,^{3,4} 가열 시 일어나는 부피의 팽창이 독특한 특징을 갖고

있다.³ 가열 시, 열가소성 고분자 셸이 유리전이온도에 이르면서 연화되고, 액체탄화수소가 기화되면서 셸이 팽창되어 원래 부피 대비 50-100배 더 큰 부피가 되면서 마이크로 벌룬(microballoon)을 형성한다.^{4,5} 열팽창 마이크로캡슐의 부피 팽창으로 인해, 밀도가 약 1100에서 30 kg/m³까지 밀도감소가 일어난다.⁶

1954년 마이크로캡슐 기술을 이용한 감압복사지(no-carbon paper)가 미국 National Cash Register사에 의해 처음으로 상품화된 이후,² 발포제, 경량화용 충전제 등의 다양한 산업 분야에 매우 실용적으로 쓰인다.^{1,5} 자동차 차체 하부 코팅, 타이어, 접합부, 실란트, 갭 필러(gap filler), 접착제 디본딩, 방음용 충전제 등 자동차 산업에도 적용되고 있다.⁵ 또한 벽지

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: seshim@inha.ac.kr.

및 섬유의 표면 텍스처를 향상시키기 위해 프린팅 잉크산업에도 사용된다.¹

1990년대, 새로운 유화방법인 Shirasu porous glass (SPG) 멤브레인 유화법 (SPG membrane emulsification)이 개발되었다.⁷ SPG 멤브레인을 사용하여 에멀전(emulsion)을 형성하는 새로운 방법은 고분자 입자를 제조하는 종래의 유화법의 대체 방법으로 사용될 수 있다.^{8,9} 이 방법은 단일 공정 중합반응을 통해 1-80 μm 범위의 에멀전 액적 크기 및 크기 분포를 조절 및 제어할 수 있도록 개발되었다.^{7,9} 오일-인-워터(oil in water) (O/W) 에멀전을 제조하기 위해서는, 분산 상을 정밀하게 임계압력을 제어하여 SPG 멤브레인의 기공을 통해 연속상에 침투시킨다.¹⁰ 단량체 뿐만 아니라 가교제, 개시제 또한 불용성 올리고머(oligomer) 등을 함유한 분산 상이 이러한 미세 기공을 통해 침투함으로써 단량체 액적이 형성되며,⁹ 안정제, 염 등이 녹아있는 연속상에 분산된다. 형성된 에멀전이 반응기로 옮겨지고, 중합된다.¹¹ 이 방법을 이용하여 각종 균일한 고분자 마이크로캡슐이 제조되어져 왔다.⁷

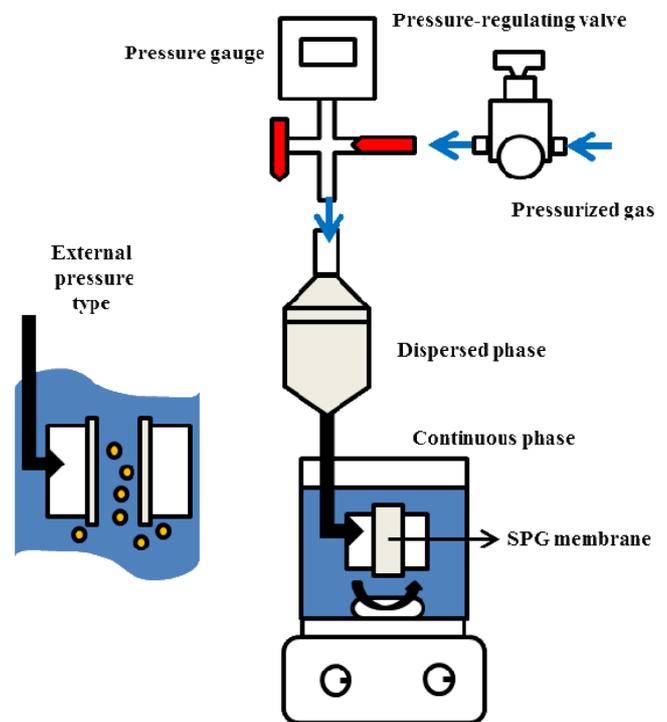
본 연구에서는 SPG 멤브레인 유화 및 후속 현탁중합을 이용하여 다양한 열팽창 캡슐을 합성하였다. 우수한 밀도 감소 특성을 보이는 공중합체 셀로 이루어진 열팽창 마이크로캡슐의 열 안정성은 매우 중요한 요소이다.¹² 따라서 우수한 물성의 열팽창 마이크로캡슐을 합성하기 위하여 셀과 코어의 재료 선택은 매우 중요하다. 우수한 물성 발현을 위하여 셀 중합체의 용융 점도 및 분자 구조, 그리고 코어에 들어갈 액체 탄화수소의 비점은 매우 중요한 요소이다.¹³ 기체투과 특성을 갖는 공중합체를 합성할 수 있는 acrylonitrile은 일반적으로 열팽창 마이크로캡슐의 핵심 단량체로 사용된다.¹³ 본 연구는 열팽창 마이크로캡슐의 셀을 구성하는 주 단량체로는 acrylonitrile과 methyl methacrylate로 사용하였으며, 가교제의 종류와 농도에 따른 영향과 콜로이드(colloid)를 안정화하는 안정제의 종류에 따른 마이크로캡슐의 열적 안정성과 형태를 연구하였다. 가교제로 1,4-butanediol dimethacrylate(BDDMA), 1,4-butanediol divinyl ether(BDDVE), divinylbenzene(DVB), diallyl carbonate(DAC) 그리고 ally methacrylate(AMA)를 사용하였으며, 안정제는 poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(methyl vinyl ether-co-maleic anhydride) (PVM/MA), methyl cellulose (MC) 그리고 polyvinylpyrrolidone(PVP)를 사용하여 이들의 종류 및 양에 의한 캡슐의 형태 및 캡슐화 정도를 연구하였다.

실 험

재료. 열팽창 마이크로캡슐의 고분자 셀을 구성하기 위해 단량체로는 Junsei Chemical(Japan)의 methyl methacrylate (MMA)와 Aldrich(USA)사에서 공급받은 acrylonitrile(AN)을 사용하였으며, 가교제로써 Aldrich(USA)의 1,4-butanediol dimethacrylate(BDDMA), 1,4-butanediol divinyl ether(BDDVE),

ally methacrylate(AMA), diallyl carbonate(DAC)와 Junsei Chemical의 divinylbenzene(DVB; *m*- and *p*-mixture)를 사용하였다. 또한 중합 개시제로써 Junsei Chemical의 α - α' -azobis(isobutyronitrile)(AIBN)을 사용하였다. 연속상을 구성하는 안정제로써 polyvinylpyrrolidone(PVP; K-30, Junsei Chemical)과 Aldrich사의 poly(methyl vinyl ether-co-maleic anhydride) (PVM/MA, average molecular weight: 216000 g/mol), poly(vinyl alcohol)(PVA; average molecular weight: 89000-98000, 99+% hydrolyzed) 그리고 TCI (Japan)사의 methyl cellulose(MC, 3500-5600 mPas, 2% in water at 20 °C)을 사용하였다. 분산상에 녹이는 염으로써 덕산화학(South Korea)의 sodium chloride와 대정화학(South Korea)의 sodium nitrite가 사용되었다. 열팽창 마이크로캡슐의 코어에 들어가는 액체 탄화수소로써 Kanto Chemical(Japan)사의 *n*-octane을 사용하였다.

SPG 멤브레인 유화. 에멀전 내의 액적의 크기를 제어하는 것은 에멀전의 안정성 유지 및 에멀전에 새로운 기능적 역할을 주는 것에 있어서 매우 중요하다.¹⁴ 유화는 SPG membrane emulsification kit(MC Tech Co., Ltd., S. Korea)를 사용하여 진행하였다. SPG 멤브레인 유화법은 분산상이 멤브레인의 미세기공을 통과할 수 있는 특정 압력인 임계압력을 가해줌으로써, 다공성 막의 표면화학을 이용하여 분산상이 무수히 많은 미세 다공을 통과하면서 연속상으로 분산



Scheme 1. Illustration of the experimental setup using Shirasu porous glass (SPG) membrane emulsification apparatus.

시커 에멀전을 형성하는 것이다.⁹⁻¹⁴ Scheme 1은 SPG 멤브레인 유화 시스템의 모식도이다. 기공의 크기가 8.1 μm 의 멤브레인을 사용하였다. 단량체와 가교제 및 개시제를 포함하는 분산상을 내압 실린더 용기에 넣고 임계압력 3 kPa을 가하여 격렬하게 교반되고 있는 안정제와 염을 포함하는 연속상에 분산상 액적을 분산시켰다. SPG 멤브레인 유화가 일어나는 동안 교반 속도는 800 rpm으로 유지하였다. 유화 후, 교반 속도를 1000 rpm으로 유지하여 상이 분리되지 않도록 1시간 동안 교반하여 유화한다. 유화용액을 150 mL의 가압 반응기로 옮겨 중합하였다.

가압반응기를 이용한 현탁중합. 마이크로캡슐은 현탁중합법에 의해 제조되었다. 분산상을 연속상 대비 20 wt%, 증류수 대비 0.2 wt%의 염 그리고 5 wt%의 안정제를 넣은 에멀전을 150 mL의 부피를 갖는 금속 가압 반응기로 옮기고 일정한 압력, 온도 및 교반 속도를 주어 중합하였다. 유화된 에멀전을 가압반응기로 옮기고 3 bar의 압력과 60 °C의 비교적 낮은 온도 그리고 900 rpm의 격렬한 교반 조건에서 8시간 동안 질소 분위기 하에서 중합하였다. 원심 분리방법을 이용하여 합성된 캡슐을 증류수로 2-3차례 세척한 후 60 °C 오븐에서 10시간 건조시켰다.

일반 현탁중합법을 이용한 캡슐 합성. 증류수 100 g에 NaCl과 NaNO₂ 0.5 g, PVA 5 g을 넣어 400 rpm, 80 °C에서 연속상을 만들고 PVA가 증류수에 모두 녹으면 온도를 낮춘 뒤 염산으로 pH를 3까지 낮춘다. AN 13.9 g, MMA 5.9 g, AIBN 0.2 g, BDDMA 0.04 g, *n*-octane 8 g을 상온에서 200 rpm의 교반 속도로 분산상을 만들어 가압 반응기에 넣고 60 °C, 900 rpm, 그리고 3 bar의 압력에서 질소 분위기에서 중합하였다. 원심 분리방법을 이용하여 합성된 캡슐을 증류수로 2-3차례 세척한 후 60 °C 오븐에서 10시간 건조시켰다.

시험 분석. 열팽창 마이크로캡슐의 형태는 전자주사현미경(FE-SEM, Hitachi S-4300)과 비디오광학현미경(Video microscope system, EGM-35B)에 의해 분석하였다. 주사전자현미경으로 분석하기 전에 분석할 샘플을 진공증착방식으로 백금 코팅한다. 마이크로캡슐의 입도 분포는 입도분석기(Beckman Coulter, LS230®, USA)를 사용하여 분석하였다. 열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA)는 EXSTAR 6000(Perkin Elmer, USA)을 사용하여 질소 분위기에서 10 °C/min의 가열 속도로 분석하였다.

결과 및 토론

일반 현탁중합법과 SPG 멤브레인 유화법의 비교. 기존의 일반적인 현탁중합법과 SPG 멤브레인 유화법을 사용하여 합성한 마이크로캡슐을 비교하기 위하여 기존의 현탁중합법으로 마이크로캡슐을 합성하였다. 합성한 캡슐은 주사전자현미경 분석을 시행하였으며(Figure 1), 액체 콜로이드 상태로 입

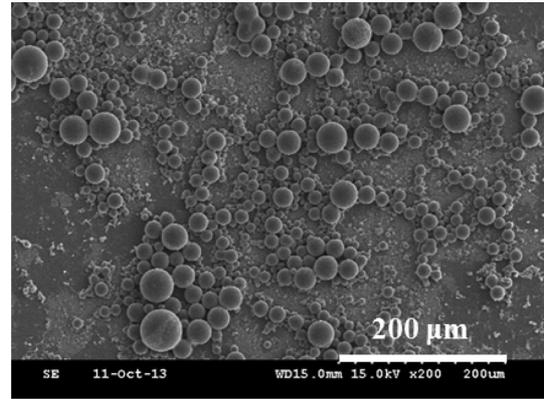


Figure 1. SEM micrograph of expandable microcapsules prepared with conventional suspension polymerization method.

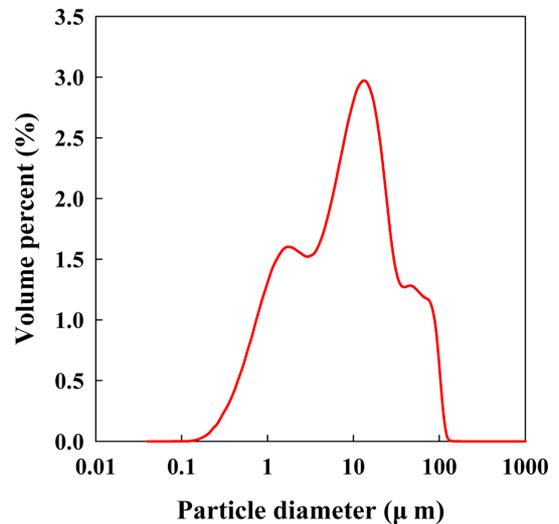


Figure 2. Particle size distribution of microcapsules prepared by conventional suspension polymerization method.

Table 1. Average Particle Diameter (D_{50}) and Size Distribution (C.V.) of Microcapsules Prepared Using Different Crosslinking Agent

Crosslinking agent	D_{50} (μm) ^a	C.V. (%) ^b
BDDMA	36.8	66.8
BDDVE	6.51	39.5
DVB	86.6	81.8
DAC	0.124	13.0
AMA	26.4	59.1

^{a,b}Determined by particle size analyzer (Beckman Coulter, LS230®).

도 분석기를 통해 분석한 결과(Figure 2), 입도균일도(coefficient of variation, C.V.) 값과 D_{50} 평균입경 값이 각각 128.6%와 9.13 μm 이다. Figure 2의 입도분포도를 통하여 약

0.1에서 100 μm 에 이르는 넓은 입자직경 분포를 이루고 있었다. 이는 높은 C.V. 값인 128.6%의 수치와 상응되는 결과이다. Table 1에 나타낸 동일한 함량의 BDDMA를 첨가하여 SPG 멤브레인 유화법 후 중합한 방식으로 합성한 캡슐의 C.V. 값인 66.8%과 비교하면 두 배 이상의 수치이며, 가장 낮은 C.V. 값인 13.0의 약 10배 수치이다. 따라서 기존 현탁중합에 비교해 보았을 때, SPG 멤브레인 유화법은 훨씬 균일한 입자를 합성할 수 있는 방법임을 확인하였다.

안정제 종류에 따른 열팽창 마이크로캡슐의 형태 비교. 연속상에서 안정제의 역할과 열팽창 마이크로캡슐의 형태 형성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 Figure 3에 나타낸 네 가지 종류의 안정제를 각각 증류수 대비 5 wt% 농도로 첨가하여 중합하였다. Figure 4에는 동일 함량의 각 안정제로 합성된 캡슐의 표면 형상을 나타내었다. PVM/MA를 안정제로 사용하여 중합한 열팽창캡슐의 경우 약 35-45 μm 입도를 갖고 있어 본 연구에서 목적으로 하는 구형의 입자가 형성이 된 것을 확인하였으나, 직경이 약 1 μm 이하의 작은 입자들이 뭉치는 응집(agglomeration) 현상이 일어나 입자들 표면에 붙어있었다. 약 1 μm 이하의 입자들의 경우 액체 탄화수소를 캡슐화하기에 큰 어려움이 있으므로 PVM/MA를 안정제로써 사용하여 합성한 캡슐의 표면에 달라 붙어있는 입자들은 열팽창캡슐의 성능을 저하시킬 수 있다. PVP를 안정제로 사용한 경우, 약 5에서 10 μm 의 입자와 5 μm 이하에서 1 μm 이하의 크고 작은 입자가 균일하지 못하게 생성된 것을 알 수

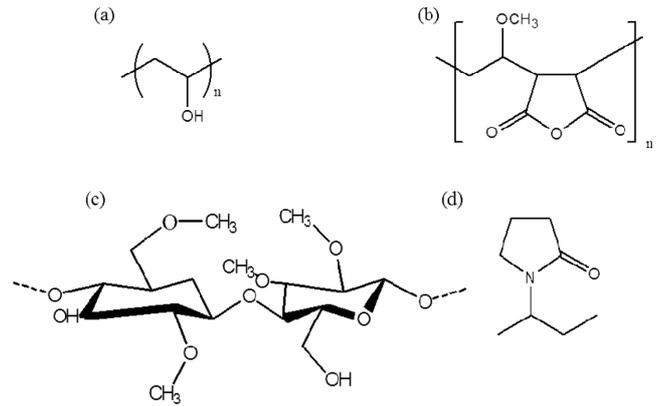


Figure 3. Structures of various stabilizers used in this study: (a) polyvinyl alcohol (PVA); (b) poly(methyl vinyl ether-co-maleic anhydride) (PVM/MA); (c) methyl cellulose (MC); (d) polyvinylpyrrolidone (PVP).

있었다. PVA를 안정제로 사용하여 합성한 캡슐의 결과와는 다르게 매우 불균일한 캡슐의 형태를 볼 수 있었다. MC를 안정제로 사용한 경우, 캡슐이 구형을 이루지 못한 형태와 캡슐의 셸이 깨져버린 형태 그리고 캡슐의 표면에 기공이 생겨 코어의 액체 탄화수소가 캡슐화될 수 없는 형태를 알 수 있었다. MC는 물에 녹으면서 젤(gel)을 형성하며, 열적 가역반응이 일어날 수 있는 용액을 형성한다.¹⁵ MC는 증류수에 녹는 과정에서 젤을 형성하면서 에멀전의 점도를 매우 증가시

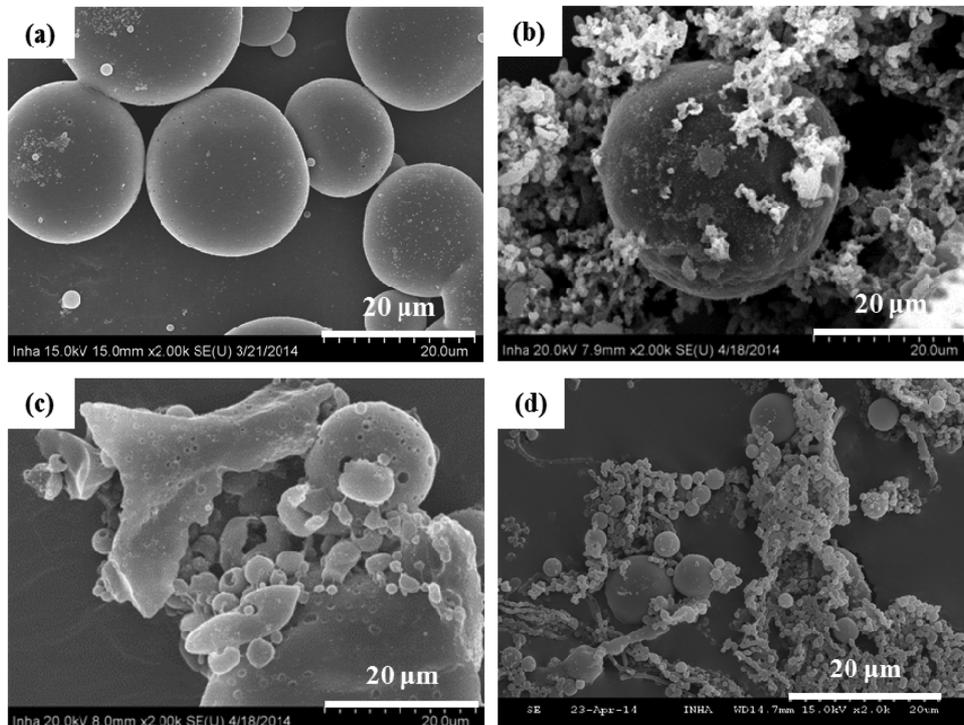


Figure 4. SEM micrographs of expandable microcapsules prepared with different stabilizers: (a) PVA; (b) PVM/MA; (c) MC; (d) PVP.

키기 때문에 분산상의 연속상으로의 라디칼 확산속도를 줄여, 작은 입자가 생성되지 않는 역할을 할 수는 있지만,¹⁶ 단점으로 젤 형성으로 인한 높은 점도 때문에 중합 시 입자의 형성 및 입자의 직경에 직접적으로 영향을 끼치는 교반에 의한 힘이 예멸전에 균등하게 전달되지 않아 예멸전 입자간의 파괴(break-up)와 응집(coalescence)의 균형이 깨져 안정적 입자가 형성되지 않은 것으로 판단된다. PVA를 안정제로 사용하여 중합한 열팽창캡슐의 SEM micrograph와 Figure 4(b)-(d)를 비교해 보면 확연한 차이를 알 수 있다. PVA를 안정제로 사용한 경우, 약 20-30 μm 의 매끈한 표면을 갖는 매우 균일한 열팽창캡슐이 제조되었다. 따라서 PVA가 최적 안정제임을 알 수 있었다.

안정제 종류에 따른 열팽창 마이크로캡슐의 열 중량 분석 및 열팽창 실험. 안정제의 종류에 따라 다르게 합성된 열팽창 마이크로캡슐에 일정 승온 속도를 갖는 열을 가할 때의 무게 감소 거동을 보기 위하여 열중량 분석을 시행하였다 (Figure 5). 열중량 분석을 통하여, SEM micrograph (Figure 4)를 통하여 확인한 결과와 상응하는 결과를 알 수 있었다. 코어에 사용된 액체 탄화수소 *n*-octane의 비점 126 °C 부근에서 네 종류의 안정제를 사용하여 합성한 캡슐 모두 코어에 존재하는 *n*-octane의 기화(gasification)로 인한 무게감소를 보였다. 캡슐 내 코어에 함유된 액체 탄화수소의 양은 MC < PVP < PVA < PVM/MA 순으로 많았고, 각각 그 양은 약 3, 8, 10, 16 wt%이다. MC를 안정제로 사용하여 중합한 캡슐은 Figure 4에서도 볼 수 있듯이 구형을 이루지 못하고 셀이 깨지거나 셀에 기공이 생긴 캡슐이 대다수이기 때문에 가장 적은 양의 액체 탄화수소가 캡슐화(encapsulation)되었다고 판단된다. PVP의 경우, 대다수 생성된 5 μm 이하에서 1 μm 이하

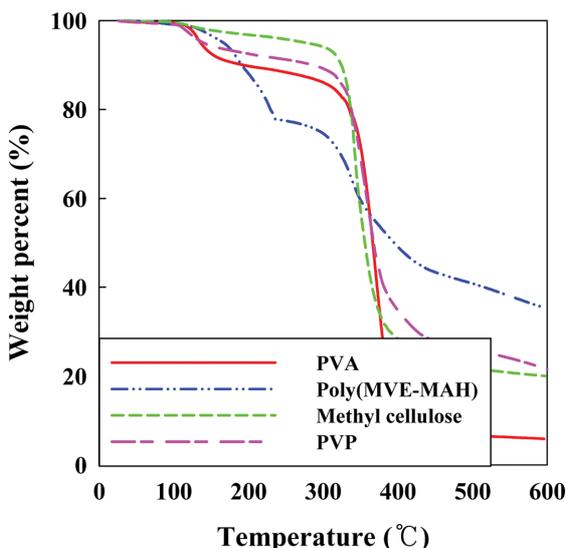


Figure 5. TGA thermograms of expandable microcapsules prepared with different stabilizers.

의 매우 작은 입자의 코어로 액체 탄화수소가 캡슐화되기 매우 어렵기 때문에 methyl cellulose 다음으로 적은 양의 액체 탄화수소가 캡슐화된 것으로 판단된다. PVA와 PVM/MA를 비교해 보면, 캡슐화되는 양은 PVM/MA를 안정제로써 사용하여 합성한 캡슐이 약 6% 더 많지만, PVA가 훨씬 균일하면서도 매끈한 표면을 갖는 캡슐을 형성하므로 가장 우수한 안정제는 PVA로 판단되었다(Figure 4).

PVA를 안정제로 사용하여 합성한 캡슐을 실리콘오일로 중탕하여 약 200 °C에서 10분간 캡슐에 열을 가하여 팽창실험 후 주사전자현미경을 사용하여 캡슐의 형태를 확인하였다 (Figure 6). 가열 전의 캡슐의 형태와 비교해 보았을 때 (Figure 4(a)), 캡슐의 셀이 파괴되지 않고 AN과 MMA의 단량체로 중합된 공중합체이기 때문에 셀이 열에 충분히 견디지 못하고 깨져버린 것을 알 수 있었다. 가교제를 사용하지 않아 팽창 초기에는 유연하게 우수한 팽창이 일어났으나, 고온에서 코어의 액체 탄화수소가 기화될 때 발생하는 증기압을 셀이 견디지 못하고 깨져버린 것으로 판단된다. 캡슐의 셀이 전체적으로 깨진 모습과 열을 받아 팽창하는 도중 증기압을 견디지 못하고 국소적으로 셀의 한 부분이 깨진 모습을 통하여 가교제를 첨가하지 않고 단량체로만 합성한 캡슐의 한계점을

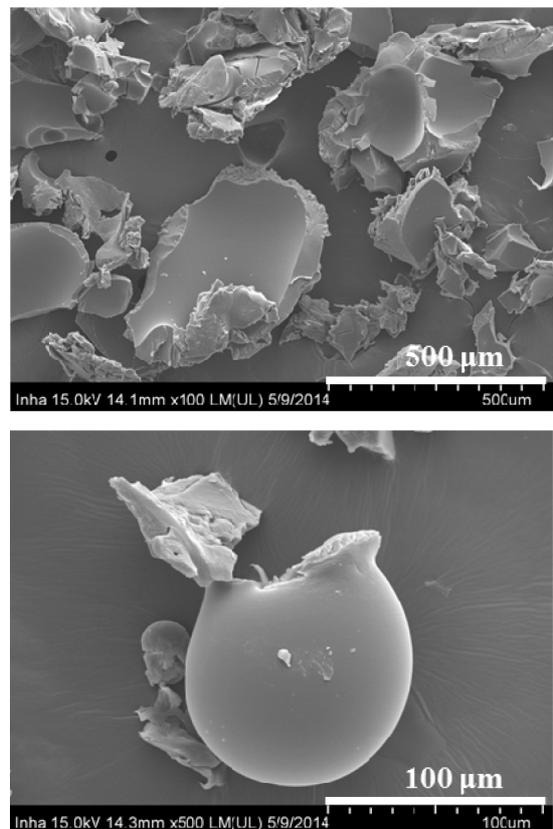


Figure 6. SEM micrographs of heat-treated microcapsules prepared with PVA.

확인할 수 있었다. 팽창하는 도중 깨진 캡슐의 직경은 약 107.12 μm , 팽창하기 전 캡슐의 입경은 약 25 μm 이다. 고온에서 캡슐이 깨지기 전, 직경으로 약 4배 정도의 팽창이 일어났음을 알 수 있다.

가교제 종류 및 함량에 따른 열팽창 마이크로캡슐의 형태와 입도 비교. 앞서 행한 네 가지 안정제 종류별 연구를 통한 캡슐의 형태 및 열중량 분석을 통하여 PVA가 가장 우수한 캡슐의 합성을 돕는다는 것을 확인하였다. 캡슐의 열팽창 시 우수한 성능을 갖도록 셸을 가교시켜 강도를 증대시키기 위하여, 가교제 종류 및 함량별 연구를 통해 가장 최적의 가교제 종류와 함량을 연구하였다. 실험에 사용된 다섯 가지 가교제의 두 비닐기의 사이의 사슬길이(chain length)를 비교해보면(Figure 7),¹⁷ $\text{AMA} < \text{DAC} < \text{BDDVE} < \text{BDDMA}$ 그리고 DVB는 두 비닐기 사이에 방향족 고리를 가지고 있다. 구조적으로 보면, DVB는 방향족 고리를 가지고 있고 나머지 네 가지 가교제는 선형의 구조이다. BDDVE의 경우 가지 없는 가장 선형의 구조를 갖고 있다. 사슬길이와 구조가 다른 다섯 가지 가교제를 사용함으로써 합성한 입자의 특성이 다를 것으로 예상하였다. 각각 단량체 대비 0.03 mol% 농도로 첨가하여 중합하였다. 각 가교제를 첨가하여 열팽창 마이크로캡슐을 합성하여 형태를 관찰한 결과, SPG 멤브레인의 기공을 통하여 균일한 예멸전 액적이 형성되어 균일한 입자가 만들어졌으며, 각 가교제의 종류에 따라 입자의 입도가 상이하였다(Figure 8). 각 가교제별 입도 분석 그래프를 보면(Figure 9), DVB를 사용한 입자가 가장 크며, DAC가 가장 작은 크기의 입자를 형성하였다. 양 끝 비닐기 사이의 사슬 길이가 가장 긴 BDDMA가 DVB 다음으로 큰 입자를 형성하였다. 또한 AMA와 BDDVE의 경우 사슬 길이는 BDDVE가 더 길지만, 구조적으로 곁가지를 가지고 있는 AMA를 첨가하여 합성한 열팽창캡슐의 크기가 더 큰 것으로 사료된다. 이 결과는 또한 Figure 8의 광학현미경의 결과와 상응하였다. Table 1은 각 가교제별 합성된 캡슐의 평균입경 및 균일도를 나타내었다. C.V. 값을 비교해 보면, 캡슐의 D_{50} 평균입경 순으로

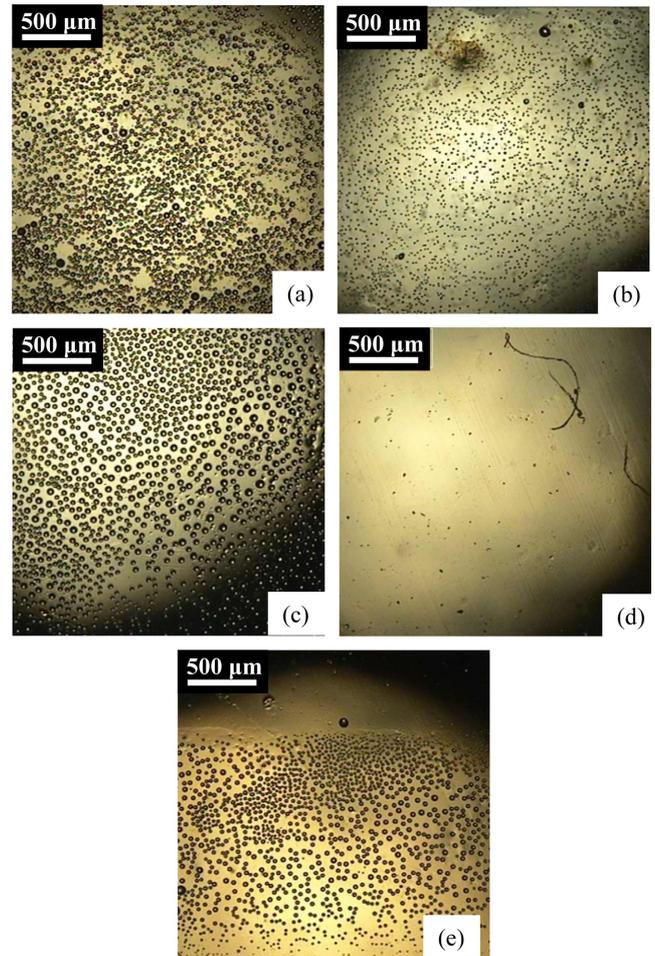


Figure 8. Optical micrograph particle morphologies prepared with different types of crosslinking agents: (a) BDDMA; (b) BDDVE; (c) DVB; (d) DAC; (e) AMA.

C.V. 값이 작아진다. 따라서 $\text{DVB} > \text{BDDMA} > \text{AMA} > \text{BDDVE} > \text{DAC}$ 순으로 C.V. 값이 작아지는 것을 알 수 있다. Table 1의 D_{50} 값을 통하여 본 연구에서 목표로 하는 30-50 μm 의 범

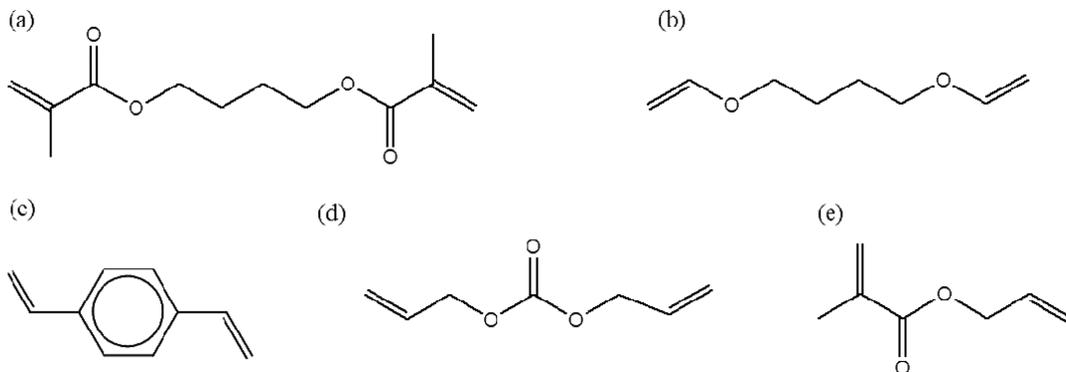


Figure 7. Structures of various crosslinking agents used in this study: (a) 1,4-butanediol dimethacrylate (BDDMA); (b) 1,4-butanediol divinyl ether (BDDVE); (c) divinyl benzene (DVB); (d) diallyl carbonate (DAC); (e) allyl methacrylate (AMA).

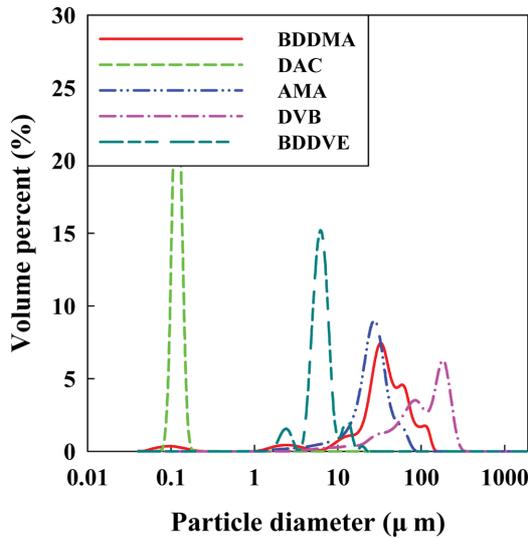


Figure 9. Particle size distributions of microcapsules prepared with different types of crosslinking agents.

위를 만족하는 캡슐에 첨가된 가교제는 $36.8 \mu\text{m}$ 의 평균입경을 갖는 BDDMA이다. 구조적으로 보았을 때에도 두 개의 비닐기를 가지며 선형의 구조를 갖기 때문에 마이크로캡슐이 열팽창이 일어날 때에 캡슐이 깨지지 않고 유연하게 팽창될 것으로 판단되었다.

가교제 종류별 연구를 통하여 BDDMA를 최적 가교제로

선정하였으며, BDDMA의 함량에 따라 변화하는 캡슐의 형태 변화를 확인하기 위하여 단량체 대비 0, 0.03, 0.05, 0.08 mol%의 농도로 합성을 진행하였다(Figure 10). 0과 0.03 그리고 0.05 mol%의 경우 마이크로캡슐의 표면이 매끈하면서 균일한 입자가 형성되었다. 입자의 크기는 0.05 mol% 함량일 때 약 $30\text{-}40 \mu\text{m}$ 범위의 직경을 가지며 가장 컸으며 0.03 mol% 첨가 시 약 $5\text{-}10 \mu\text{m}$ 의 범위의 직경을 갖는 가장 작은 입자가 합성되었다. 그러나 0.08 mol%의 BDDMA를 첨가하여 합성한 마이크로캡슐의 경우 구형의 입자가 형성되지 못한 형태를 지니고 있었다. 이는 가교제가 과량으로 첨가되어 중합 시 젤 포인트에서 상 분리가 일어나게 되어 Figure 10(d)와 같은 형상이 형성된 것으로 판단된다.¹⁸

가교제 함량에 따른 열팽창 마이크로캡슐의 열중량 분석 및 열팽창 실험. 각 함량 별로 가교되어 합성된 마이크로캡슐을 전술한 바와 동일한 방법으로 팽창실험하였다. 팽창 후 입자의 형상을 Figure 11에 나타내었다. 0 mol%의 경우는 캡슐의 셀이 가교되지 않았기 때문에 셀이 열과 압력을 견디지 못하고 깨진 Figure 6에서 보인 모습과 동일하다. 0.03 mol%의 경우, 가교제를 첨가하였으나 팽창하는 과정에서 셀이 코어에 캡슐화되어 있던 액체 탄화수소가 기화될 때의 증기압을 견디지 못하고 깨짐을 알 수 있다. 0.08 mol%를 사용하여 합성한 캡슐의 경우, 과량으로 첨가되어 중합 시 상 분리가 일어나 열을 가하기 전에도 구형의 캡슐을 이루지 못한 상태

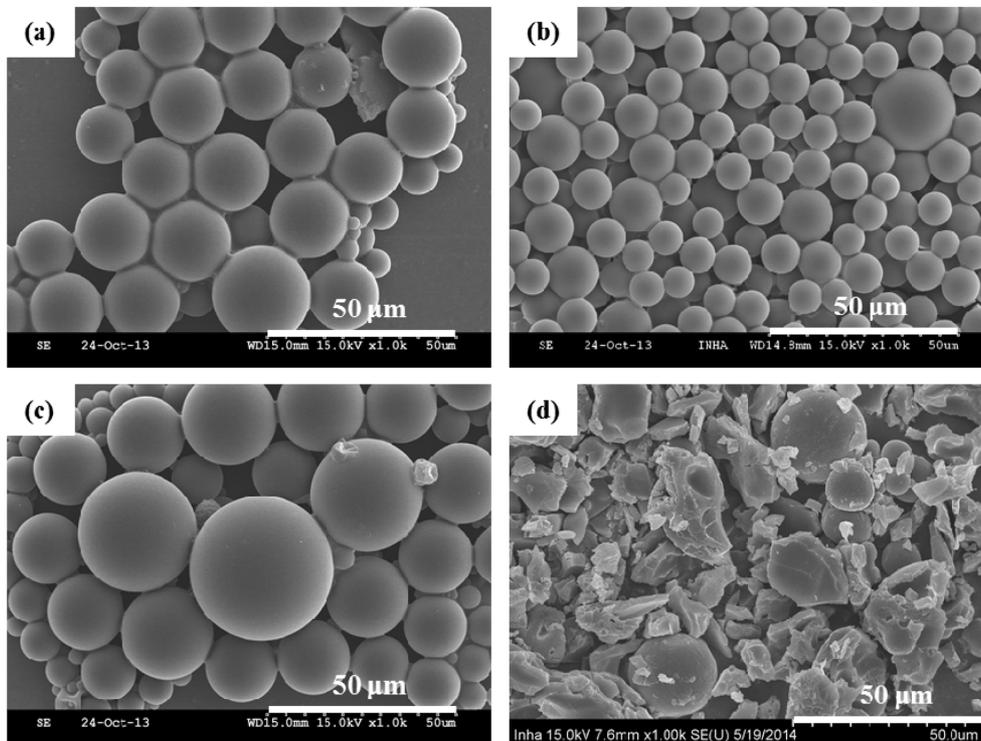


Figure 10. SEM micrographs of expandable microcapsules prepared with different BDDMA contents: (a) 0.00; (b) 0.03; (c) 0.05; (d) 0.08 mol%.

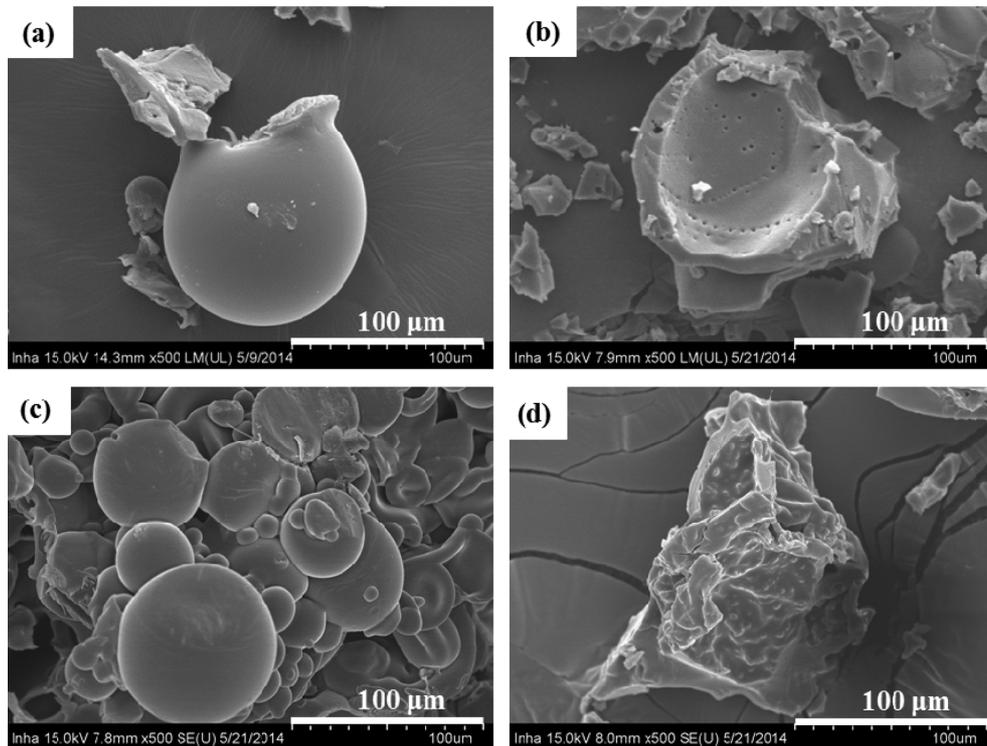


Figure 11. SEM micrographs of heat-treated microspheres prepared with different BDDMA contents: (a) 0.00; (b) 0.03; (c) 0.05; (d) 0.08 mol%.

였기 때문에 열을 가한 후에도 입자의 형태에는 변화가 없었다. 0.05 mol%의 경우 전체적으로 캡슐이 깨지지 않고 팽창되어 있는 캡슐과 팽창 후 수축된 캡슐이 모두 존재하여 캡슐의 팽창을 알 수 있었다.

Figure 12의 (a)와 (b)는 BDDMA 함량 0.03 mol%, (c)와 (d)는 0.05 mol%을 첨가한 캡슐의 가열 후의 캡슐을 다른 배율에서 분석한 결과이다. BDDMA 0.03 mol%의 경우 캡슐이 전반적으로 파괴되어 있었다. 반면에, 0.05 mol%를 첨가한 캡슐의 경우 (c)와 같이 직경으로 약 두 배 가량의 팽창이 발생하였다. 전체적으로 깨지지 않고 셸의 형태를 유지하는 캡슐 가운데 (d)와 같이 부분적으로 깨진 캡슐이 관찰되었다. 이로써 Figure 10(c)와 비교해 보았을 때 합성된 열팽창 마이크로캡슐이 열을 가했을 때 실제로 팽창이 일어났음을 판단할 수 있다. 깨진 캡슐의 단면을 통해 캡슐 셸의 두께를 측정할 수 있었으며, 이는 2.96 μm 이다.

BDDMA 가교제 함량별 합성된 마이크로캡슐의 열적 거동과 캡슐 내 코어에 캡슐화되어 있는 액체 탄화수소의 양을 열중량 분석을 통하여 분석하였으며(Figure 13), Figure 10, 11, 및 12의 결과와 상응되는 결과이다. 코어에 사용된 액체 탄화수소인 *n*-octane의 비점 126 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 *n*-octane의 기화로 인한 무게감소를 확인할 수 있다. 캡슐 내 코어에 함유된 액체 탄화수소의 양은 $0.08 < 0.03 < 0 < 0.05$ mol% 순으로 많았으며, 그 양은 약 3, 6, 10, 20 wt%이었다. Figure 10의 캡

슐의 형상을 보면, 0.08 mol% 첨가 시에는 상 분리가 일어나 구형의 캡슐이 형성되지 못하여 가장 적은 양의 액체 탄화수소가 캡슐화되었다. 또한 가교제를 첨가하지 않은 캡슐과 0.03 mol% 첨가한 캡슐의 형태를 비교해보면 오히려 첨가하지 않은 캡슐의 직경은 약 20 μm 로써 0.03 mol% 첨가한 캡슐의 약 5 μm 의 직경에 비해 4배이다. 따라서 가교제를 첨가하지 않은 캡슐이 0.03 mol%의 BDDMA를 첨가한 캡슐보다 코어에 액체 탄화수소를 캡슐화하기 더 유리한 크기의 입자를 형성하였기 때문에 더 많은 양의 액체 탄화수소를 캡슐화한 것으로 판단된다. 0.05 mol%의 BDDMA를 첨가하여 합성한 캡슐의 경우에는 가교제를 사용하지 않은 캡슐의 약 두 배 가량의 액체 탄화수소가 캡슐화되었다. 또한 0.00, 0.03, 0.08 mol%의 그래프와 비교했을 때 *n*-octane의 비점 126 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 *n*-octane의 기화로 인한 무게 감소가 일어나는 시점에서의 단위온도당 무게감소율이 다른 함량에서 나타난 것보다 매우 크다. 이는 다른 함량에서 보다 0.05 mol% BDDMA를 첨가한 캡슐에서 코어에 존재하는 액체 탄화수소의 기화가 가장 원활하게 일어난다는 것으로 판단할 수 있다. 이는 캡슐의 팽창과도 밀접한 연관이 있기 때문에 매우 중요한 요소이며, 이는 Figure 13에 보인 바와 같이 열을 가하여 팽창한 후 캡슐의 형태와 상응하는 결과이다. 따라서 열팽창 마이크로캡슐의 팽창이 우수하게 일어날 수 있도록 해주는 BDDMA의 적정 함량은 0.05 mol%임을 알 수 있었다.

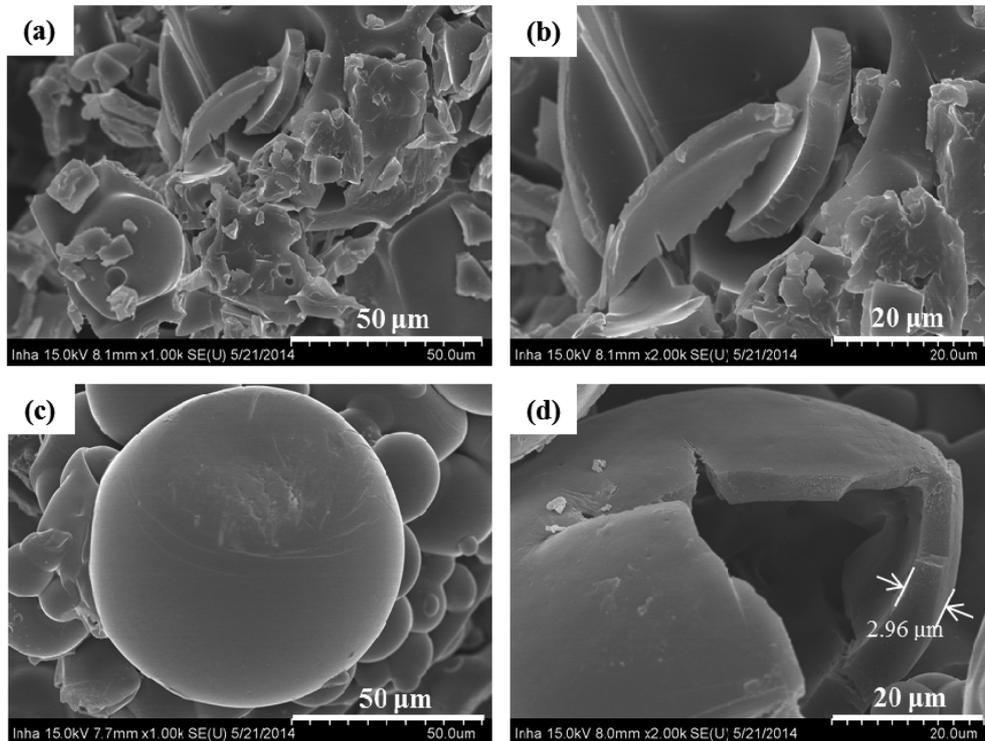


Figure 12. SEM micrographs of heat-treated microspheres prepared with (a, b) 0.03 mol%; (c, d) 0.05 mol% BDDMA at different magnifications.

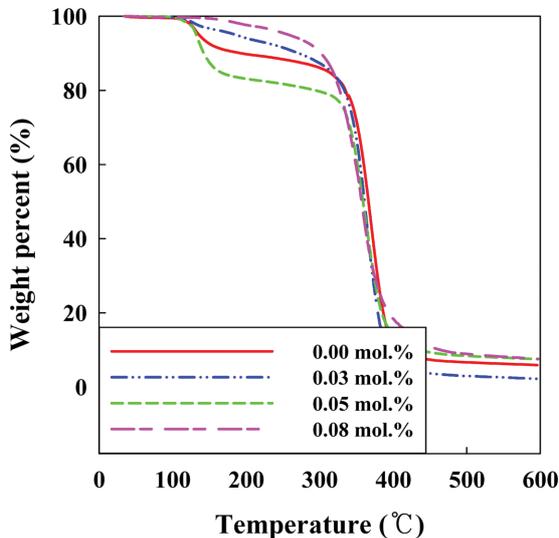


Figure 13. TGA thermograms of expandable microcapsules prepared with different BDDMA contents.

결론

본 연구에서는 4가지 다른 안정제에 의해 합성된 열팽창 마이크로캡슐의 형태와 열 중량 분석을 통하여 최적의 안정제를 선정하고, 팽창 시 캡슐 내 코어에 존재하는 액체 탄화

수소의 증기압을 셸이 견디게 하기에 최적 가교제의 종류와 함량을 선정하였으며, 제조되어진 마이크로캡슐의 형태 및 입도, 캡슐화된 액체 탄화수소의 양 그리고 열이 가해졌을 때 캡슐의 거동을 통해 비교실험을 실시하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중합 시 교반되는 힘에만 의존하여 에멀전의 초기 액적을 형성시키는 현탁중합에 비하여, 본 연구에서 도입한 SPG 멤브레인 유화법을 사용하여 합성한 입자는 상대적으로 매우 균일하며 약 2배의 입도균일성의 증가 효과를 얻었다.

2. 안정제의 종류에 따라 생성되는 캡슐의 형상이 크게 변화하였으며, PVM/MA는 직경이 약 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 입자들이 약 $35\ \mu\text{m}$ 의 입자에 응집되면서 표면에 달라붙은 상태로 제조되었다. MC는 에멀전의 점도를 높여 분산상이 분산되기 불리한 조건을 형성하게 되어 교반 시 받는 힘 또한 균일하게 전달받지 못하게 되어 캡슐이 구형을 이루지 못하여 셸이 깨진 형상의 입자가 생성되었다. PVP의 경우에는 약 $1\ \mu\text{m}$ 미만의 매우 작은 입자들과 약 $5\ \mu\text{m}$ 의 입자들이 같이 형성되어 매우 불균일한 캡슐이 형성되었다. 하지만, PVA를 안정제로 사용한 경우에는 약 $20\ \mu\text{m}$ 의 매우 균일하면서 매끈한 표면을 갖는 캡슐이 합성되어, PVA가 가장 우수한 안정제임을 알 수 있다.

3. 안정제의 종류에 따라 합성한 캡슐의 코어에 함유된 액체 탄화수소의 양은 $\text{MC} < \text{PVP} < \text{PVA} < \text{PVM/MA}$ 순으로 많았

고, 각각 그 양은 약 4, 9, 14, 23 wt%이었다. 전술한 캡슐의 형상을 고려하였을 때, PVA가 캡슐의 우수한 형태를 구현하면서 많은 양의 액체 탄화수소를 캡슐화시킬 수 있어 최적의 안정제로 선택되었다. 하지만, 열팽창 후 셸의 강도 부족으로 인하여 셸이 모두 파괴되었다.

4. 캡슐의 셸의 강도를 강화시키기 위하여 다섯가지의 다른 가교제를 사용한 결과, 구조적으로 더 bulky할수록, 두 비닐기 사이의 사슬길이가 길수록 합성된 입자의 크기가 증가하였다. 가교제 중 BDDMA는 36.8 μm 의 평균입경을 갖는 캡슐이 제조되어 본 연구의 목표치인 30-50 μm 의 범위를 만족하였다.

5. BDDMA의 함량을 증가시키기에 따라 제조되어진 캡슐의 경우, 그 양이 과량일 경우 중합 시 상 분리가 일어나 마이크로캡슐이 구형을 이루지 못하며, 0.05 mol%에서 균일하면서 목표치인 약 30-50 μm 의 캡슐이 합성되었다. 또한 이들 캡슐의 열팽창 후 분석 결과, 0 및 0.03 mol% BDDMA의 함량에서는 가교제 함량이 작아 액체 탄화수소의 기화 시 발생하는 증기압을 견디지 못하여, 셸이 파괴되었으며, 0.05 mol%의 함량일 때 팽창 후에도 캡슐이 깨지지 않고 팽창 후 유지된 캡슐과 수축된 캡슐의 모습을 확인하였다.

6. BDDMA 함량에 따라 합성된 열팽창 마이크로캡슐은 가교제의 함량에 따라 캡슐화된 액체 탄화수소의 양이 3~20% 범위에서 변화하였다. 0.05 mol% BDDMA의 경우 캡슐화된 *n*-octane의 양이 20 wt%로 가장 많았으며, 비점 126 °C 부근에서 *n*-octane의 기화로 인한 무게 감소가 일어나는 시점에서 단위온도당 무게감소율이 가장 빨라 열팽창 성능이 가장 우수함을 관찰하였다.

감사의 글: 이 연구는 산업통상자원부 지원 산업융합원천기술개발사업(10045051)의 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Jonsson, O. Nordin, E. Malmstrom, and C. Hammer, *Polymer*, **47**, 3315, (2006).
2. J. N. Yoo, *Polymer Science and Technology*, **2**, 294, (1991).
3. M. Jonsson, O. Nordin, A. L. Kron, and E. Malmstrom, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 384 (2010).
4. Y. Kawaguchi and T. Oishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 505 (2004).
5. M. Jonsson, D. Nystrom, O. Nordin, and E. Malmstrom, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2374 (2009).
6. M. Jonsson, O. Nordin, A. L. Kron, and E. Malmstrom, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 1219 (2010).
7. L. Chu, R. Xie, J. Zhu, W. Chen, T. Yamaguchi, and S. Nakao, *J. Colloid Interf. Sci.*, **265**, 187 (2003).
8. A. Rahman, M. E. Dickinson, and M. M. Farid, *Mater. Renew. Sustain. Energy*, **1**, 1 (2012).
9. J. Lee, D. R. Hwang, S. E. Shim, and Y. Rhym, *Macromol. Res.*, **18**, 1142 (2010).
10. H. Yuyama, T. Hashimoto, G. Ma, M. Nagai, and S. Omi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1025 (2000).
11. S. Omi, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects*, **109**, 97 (1996).
12. W. Li, G. Song, G. Tang, X. Chu, S. Ma, and C. Liu, *Energy*, **36**, 785 (2011).
13. Y. Kawaguchi, Y. Itamura, K. Onimura, and T. Oishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 1306 (2005).
14. T. Nakashima, M. Shimizu, and M. Kukizaki, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **45**, 47 (2000).
15. L. Li, P. Thangamathesvaran, C. Yue, K. Tam, X. Hu, and Y. Lam, *Langmuir*, **17**, 8062 (2001).
16. P. J. Dowding and B. Vincent, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects*, **161**, 259 (2000).
17. D. Kim, K. Lee, and S. Choe, *Macromol. Res.*, **17**, 250 (2009).
18. O. Okay, *Polymer*, **40**, 4117 (1999).