

## 에폭시 수지를 이용한 인계 난연제의 마이크로캡슐화 및 열적 특성 연구

백경현 · 이준영\* · 홍상현\*\* · 김중현\*†

연세대학교 나노과학기술협동과정, \*연세대학교 화학공학과, \*\*제일모직 케미컬연구소  
(2003년 8월 5일 접수, 2004년 9월 9일 채택)

### Thermal Properties and Microencapsulation of a Phosphate Flame Retardant with a Epoxy Resin

Kyung-Hyun Baek, Jun-Young Lee\*, Sang-Hyun Hong\*\*, and Jung-Hyun Kim\*†

Graduate Program in Nano Science and Technology, Yonsei University,

134 shinchon-dong, seodaemun-ku, Seoul 120-749, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Yonsei University,

134 shinchon-dong, seodaemun-ku, Seoul 120-749, Korea

\*\*Samsung Cheil Industries Chemical R&D Center,

332-2, Gocheon-dong, Uiwang-si, Gyeonggi-do 437-010, Korea

†e-mail : jayhkim@yonsei.ac.kr

(Received August 5, 2003; accepted September 9, 2004)

**초록 :** 인계 난연제인 트리페닐 포스페이트 (TPP)와 열적, 기계적 성질이 우수하고 네트워크 구조를 형성하는 노블락 형의 에폭시 수지를 이용하여 마이크로캡슐을 제조하였다. 유용성 인계 난연제인 TPP는 고분자 압출 공정 가공 시 고분자 수지에서 기화 및 방출로 인하여 난연제의 손실과 고분자 복합체의 젖음성 문제들을 야기시킨다. 이를 해결하기 위해 TPP를 마이크로캡슐화하였다. 즉, 본 공정은 캡슐의 심물질인 TPP와 벽막 물질인 노블락 형의 에폭시 레진을 혼합된 유화제와 함께 수중유형 (O/W) 상태로 역상유화시키고 제조된 유화액을 인시츄 중합법으로 가교반응을 진행하였다. 혼합된 유화제의 비율과 양 그리고 TPP 함량에 따른 실험을 진행하였으며 마이크로캡슐의 형성 및 열적 특성의 확인을 위해 DSC와 TGA에 의해 분석하였다. 또한 캡슐 입자의 형태학적 고찰을 위해 SEM과 TEM을 이용하여 캡슐의 크기 및 모폴로지 등을 분석하였다. 혼합된 유화제의 비율이 플로닉 F127과 소디움 도데실벤젠 설포네이트 (SDBS)가 1 : 1 일 때, 그리고 유화제의 도입량이 증가할수록 캡슐의 입자가 구형이며 좀 더 균일한 입자 형태를 보였다.

**ABSTRACT :** The microcapsules containing triphenyl phosphate (TPP), a flame retardant, were prepared by phase-inversion emulsification technique using the epoxy resin (Novolac type) with excellent physical properties and network structure. This microencapsulation process was adopted for the protection of TPP evaporation and wetting of polymer composite during the polymer blend processing. The TPP, epoxy resin and mixed surfactants were emulsified to oil in water (O/W) by the phase inversion technology and then conducted on the crosslinking of epoxy resin by *in-situ* polymerization. The capsule size and size distribution of TPP capsules was controlled by mixed surfactant ratio, concentration and TPP contents. The formation and thermal property of TPP capsules were measured by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The morphology and size of TPP capsules were also investigated by scanning and transmission electron microscopies. As the surfactant concentration increased, the TPP capsules were more spherical and mono-dispersed at the same weight ratio of mixed surfactants (F127 : SDBS).

**Keywords :** microcapsule, phosphate flame retardant, *in-situ* polymerization.

#### 1. 서론

난연제는 연소하기 쉬운 성질을 가진 고분자 재료에

난연성을 부여하여 발화를 늦추고 연소의 확대를 막아 주는 물질로서 사용되어지고 있다.<sup>1</sup> 특히, 환경 친화적인 인계 난연제는 저독성, 난연 효과의 고성능과 화재발생

시 연기에 대한 안정성이 큰 편이며 그 활용방안은 증가하고 있는 추세이다.<sup>2</sup> 그러나 인계 난연제와 고분자 수지의 컴파운딩 시 200 °C 이상의 높은 열가공 온도는 난연제의 용융 현상을 발생시키며 이로 인해 난연제의 액상화 및 고분자 복합체에 있어서 표면의 젖음성 문제들이 야기되고 있다. 또한 고분자 매트릭스에서 난연제가 떨어져 나가는 탈리현상 및 고온에서 외력에 의해 고분자 컴파운드가 쉽게 변형되는 가소화의 문제가 발생되고 있어 상용성을 증가시키기 위하여 어려운 점들이 있다. 이러한 경우 인계 난연제를 열적 특성이 우수한 물질로 마이크로캡슐화함으로써 해결할 수 있는데 즉, 마이크로캡슐화는 심물질을 외부 환경으로부터 보호할 수 있으며 고분자 컴파운딩 가공 시 열가공 온도에 대한 내열성 향상과 심물질의 방출속도를 조절하여 지속방출 특성과 고분자 수지에서의 가소화에 의한 탈리현상을 방지하는 기능을 기대할 수 있다.<sup>3,5</sup>

그러므로 본 연구에서는 상기의 문제점들을 해결하고 인계 난연제의 상용성을 증가시키기 위하여 기계적 강도가 좋고 내열성이 우수한 에폭시 수지를 벽막 물질로 이용한 마이크로캡슐화 및 그 특성분석을 연구하고자 하였다. 마이크로캡슐화 방법으로는 계면 축중합,<sup>6,7</sup> 액중 건조법,<sup>8</sup> 미니에멀전<sup>9-15</sup> 방법 등이 있으며, 인계 난연제 마이크로캡슐화는 에폭시 수지의 역상유화와 에폭시 수지의 경화반응을 *in-situ* 중합법으로 진행시켰다.<sup>16-22</sup>

역상유화 과정에서 유화제의 유형과 농도는 역상과정 조절 및 수분산된 입자의 구조적 특성에 중요한 역할을 한다.<sup>17,18</sup> 본 실험에서 선택된 유화제는 서로 다른 성질의 유화제인 비이온성 유화제와 음이온성 유화제를 혼합하여 사용하였다. 혼합된 유화제는 각각의 유화 부여 능력에 있어서 단독으로 사용되어진 유화제 보다 향상된 surface activity, spreading, forming 등의 유화작용을 수행할 수 있다.<sup>23,26</sup> 또한, *in-situ* 중합법은 높은 수율 및 고농도의 캡슐화가 가능하여 제조비용이 저렴하고 캡슐화 단계를 쉽게 조절할 수 있는 장점을 지니고 있다.<sup>23,24</sup>

따라서 본 연구에서는 역상유화와 *in-situ* 중합이 일어나는 과정에서 사용되는 비이온성 유화제와 음이온성 유화제의 비율과 양에 따른 인계 난연제 캡슐의 형성 및 모폴로지의 관찰 및 난연제 캡슐의 열적 특성을 알아보았다. 또한 인계 난연제의 함량에 따른 난연제 캡슐의 형성 및 입자의 크기 및 모폴로지를 관찰하였다.

## 2. 실험

**재료.** 마이크로캡슐의 벽막 물질로 사용하는 에폭시 수지는 연화점이 85~95 °C인 크레졸 노블락 형태의 YDCN-

500-90P (Kukdo Chem., Korea)을, 심물질로서는 녹는점이 47~49 °C인 인계 난연제인 triphenyl phosphate (TPP)을 제일모직(주)에서 받아 사용하였다. 특히, YDCN-500-90 P는 고점도의 에폭시 수지로서 150 °C에서 3000~4500 cps 점성을 가지고 있다. 유화제는 상온에서 고상이며 propylene oxide 와 ethylene oxide의 블록 공중합체 형태의 비이온성 유화제인 Pluronic F127 (BASF, Germany)와 상온에서 paste 타입인 음이온성 유화제인 sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS, Junsei co., Japan)을 혼합하여 사용하였다. 유화제 Pluronic F127과 SDBS의 HLB 값은 각각 22와 40으로서 친수성이 높은 유화제를 사용하였다. 경화제는 상온성 경화제인 2-piperazinoethylamine (AEP, Sigma-Aldrich Co., U.S.A.)을 정제 없이 사용하였다. 고품분 함량의 조절과 역상유화를 진행시키기 위해 D.D.I. water를 사용하였다.

**실험 방법.** 역상유화와 *in-situ* 중합법을 이용한 인계 난연제의 마이크로캡슐 제조 방법은 다음과 같다. 에폭시 수지 (YDCN-500-90P), 인계 난연제 (TPP), 유화제 (F127, SDBS)을 1시간 동안 120 °C의 건조오븐 속에서 함께 녹인다. 녹인 용액을 70~80 °C로 냉각 후 경화제 AEP를 에폭시 질량대비 10 wt%로 첨가하여 혼합시킨다. 그 후 역상유화를 진행시키기 위해 50 °C 이상의 D.D.I. water를 고품분 함량이 25%가 되도록 첨가한 후 균질화기 (Omni, U.S.A)에서 12000 rpm의 교반속도로 5분간 강제 유화시킨다. 유화된 용액을 이중자켓 반응기 안에서 에폭시 수지의 경화를 위해 반응온도 80 °C에서 500 rpm의 교반속도로 2시간 동안 유지시켜 캡슐화 반응을 진행시킨다. 제조된 인계 난연제 캡슐은 유기용매 (methyl alcohol)를 이용하여 3회에 걸친 세척작업 후 60 °C인 건조오븐 속에서 건조시켰다.

유화과정에서 유화제는 비이온성 유화제 Pluronic F127과 음이온성 유화제인 SDBS를 혼합하여 사용하였다. 비이온성 유화제는 입자들의 입체적 안정성 (steric stabilization)을 부여하고 음이온성 유화제의 경우 정전기적 안정성 (electrostatic stabilization)을 부여한다.<sup>23,24</sup> 이 두 가지 타입의 유화제가 동시에 혼합되어 사용되면 계면장력과 표면자유에너지를 낮춤으로써 단독으로 사용되어진 유화제보다 유화 효과를 극대화할 수 있다.<sup>25</sup> 따라서 선택된 두 유화제의 혼합비율이 인계 난연제 캡슐화에 미치는 영향과 혼합된 유화제의 양이 인계 난연제 캡슐화에 미치는 영향을 알아보았다.

또한, 심물질인 인계 난연제의 도입량이 증가함에 따라 유화액의 점도와 벽막 물질인 에폭시 수지와와의 함량비율 변화가 일어난다. 이에 인계 난연제의 도입량에 따른 마이크로캡슐의 크기, 모폴로지 및 크기분포를 비

**Table 1. The Characteristics and Recipes for Preparation of the TPP Microcapsules**

sample	TPP contents <sup>a</sup> (wt%)	F127 : SDBS	mixed surfactant contents <sup>a</sup> (wt%)	capsule formation	capsule size (μm)
A-1		1 : 0		×	-
A-2		1 : 2		○	-
A-3	33	1 : 1	10	○	17~20
A-4		2 : 1		○	-
A-5		0 : 1		×	-
B-1			5	×	-
B-2	33	1 : 1	12	○	14~19
B-3			15	○	12~15
B-4			20	○	3~7
C-1	25	1 : 1	12	×	-
C-2	40			○	12~17

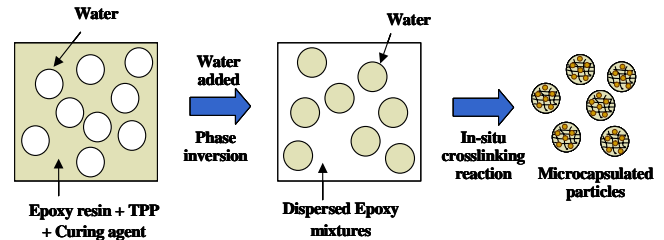
<sup>a</sup>based on the TPP+epoxy resin.

교 분석하였다. Table 1에 인계 난연제 (TPP)의 마이크로캡슐 입자 제조를 위한 처방 및 특성을 보여주었다.

**분석.** 인계 난연제 캡슐의 경화열, 시료의 조성, 열안정성 등의 열적 특성을 분석하기 위하여 100 mL/min 속도의 질소분위기 하에서 인계 난연제 캡슐 분말을 시차 주사 열량계 (DSC, TA Instrument 2920, U.S.A.)와 열중량 분석계 (TGA, TA Instrument 2050, U.S.A.)를 이용하여 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였고 캡슐 입자의 형태학적 관찰을 위해 주사전자 현미경 (SEM, Hitachi s-4200, Japan)과 투과전자 현미경 (TEM, JEOL JEM-2000 EXII, Japan)을 사용하여 마이크로캡슐의 모폴로지 및 크기 등을 분석하였다. 특히 TEM 측정은 TPP 마이크로캡슐 분말을 diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA) 형태의 에폭시 수지에 혼합 및 경화시킨 후 마이크로톰 작업을 거쳐 TPP 마이크로캡슐의 단면을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

**마이크로캡슐의 제조.** 에폭시 수지를 이용하는 역상유화 기술은 수 마이크로 크기의 수분산되어진 입자 형태로 성공적으로 제조되어질 수 있다. 이때 심물질로서 인계 난연제를 도입하여 마이크로캡슐을 제조할 수 있는 모델을 제시하였으며, Figure 1은 인계 난연제 (TPP)의 마이크로캡슐화에 대한 모식도를 보여주고 있다. Figure 1에 나타난 바와 같이 상전이가 일어나는 시점, 즉 역상점 (phase-inversion point) 이전에 인계 난연제를 포함하는 에폭시 수지 혼합물은 연속상을 이루고 있으며 액상은 유화제에 의하여 안정화된 물 입자를 형성하고 있다. 이때 물 입자 사이에 인력은 수소결합에 의하여 매



**Figure 1.** Schematic diagram of phosphate flame retardant microencapsulation via phase inversion and *in-situ* crosslinking reaction.

우 강력하게 작용하는데,<sup>21</sup> 본 시스템에 계속적으로 물을 추가하게 되면 물 입자들 사이에 응집현상은 뚜렷하게 나타나며 역상점을 지나면 물은 연속상으로, 에폭시 수지 혼합물은 분산상으로 상전이가 일어나게 된다. 이러한 현상은 본 시스템에 물을 계속적으로 추가하는 동안 점도가 증가하여 역상점 부근에서 가장 높은 점도를 보여주며 역상점 이후에 상전이가 일어난 후 저점도로 바뀌는 것으로부터 쉽게 알 수 있다.<sup>17</sup> 분산상인 에폭시 수지 혼합물 액적은 에폭시 수지와 인계 난연제 (TPP) 그리고 상온경화제 AEP가 단일 상으로 존재하는데, 열에 의한 *in-situ* 경화반응이 진행함에 따라 에폭시 수지는 네트워크 구조를 형성하게 되며 인계 난연제는 액적 내에서 상분리가 일어나 다중코어 형태로 액적내에 분산상을 이루게 된다. 이로써 열적, 기계적 성질이 우수한 다중코어 형태의 에폭시 마이크로캡슐이 형성된다.

**마이크로캡슐의 확인 및 열적 특성.** 에폭시 수지를 이용하여 역상유화와 *in-situ* 중합법으로 제조한 TPP 인계 난연제의 마이크로캡슐은 DSC와 TGA, 그리고 TEM을 통해 캡슐 입자의 형성을 확인하였다. Figure 2(a)는 혼합된 유화제의 비율 (F127 : SDBS)과 함량이 각각 1 : 1 과 12 wt%에 의해 제조되어진 TPP 마이크로캡슐 (시료 B-2)을 온도 함수에 따라 물질의 흡열 및 발열 전이를 측정하여 물질의 용융온도를 알 수 있는 DSC 곡선을 보여주고 있다. Figure 2(a)에서 순수한 에폭시 고분자에서 나타나지 않는 용융점을 TPP 마이크로캡슐은 약 50 °C 부근에서 용융점을 보여주고 있다. 이로써 47~49 °C의 녹는점을 갖는 TPP의 특성은 마이크로캡슐화된 이후에도 단적으로 보여지고 있으므로 TPP 마이크로캡슐의 제조는 성공적으로 이루어졌음을 간접적으로 알 수 있다. 또한 혼합된 유화제의 비율 (F127 : SDBS)이 1 : 1이고 20 wt% 유화제의 함량에 의해 제조되어진 마이크로캡슐 (시료 B-4)을 온도 함수에 따라 시료의 중량변화를 측정 한 TGA 곡선을 Figure 2(b)에 나타내었다. 순수한 TPP는 190~300 °C 영역내에서 100 wt% 중량감소가 이루어지

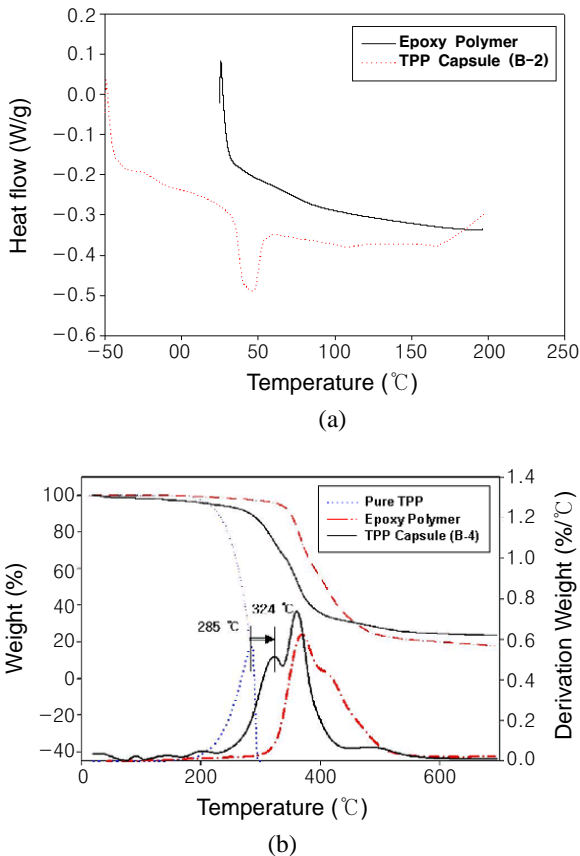


Figure 2. Thermal properties of epoxy microcapsules including phosphate flame retardant; (a) DSC curves and (b) TGA curves.

며, 순수한 에폭시 고분자는 330~470 °C 영역에서 80 wt% 가량 중량감소가 이루어졌다. 이와 비교하여 TPP 마이크로캡슐 (시료 B-4)은 난연제인 TPP의 영향으로 320 °C 부근에서 1차적인 중량감소가 시작되었고, 캡슐 막 소재인 에폭시 고분자는 약 380 °C 부근에서 2차적인 중량감소가 발생됨을 알 수 있다. 또한 순수한 TPP의 중량감소 온도 (285 °C)와 비교하여 마이크로캡슐화에 의한 TPP의 중량감소 온도는 285 °C에서 324 °C로 크게 상승하였음을 알 수 있다. 이와 같은 TPP 마이크로캡슐은 기계적 강도와 내열성이 강한 에폭시가 심물질인 인계 난연제 (TPP)를 외부 환경으로부터 보호해 주는 역할을 한다. 즉, 캡슐 막 소재인 에폭시로 인해 심물질 TPP의 방출 온도는 증가됨을 알 수 있다. 이 결과에 의해 TPP 마이크로캡슐은 고분자 수지와의 컴파운딩시 200 °C 이상의 가공 온도를 견딜 수 있는 내열성을 가질 수 있으며 인계 난연제의 증발 및 탈리현상을 억제시킬 수 있을 것으로 사료된다.

TPP 마이크로캡슐의 형성 확인을 위한 또 한가지의 방

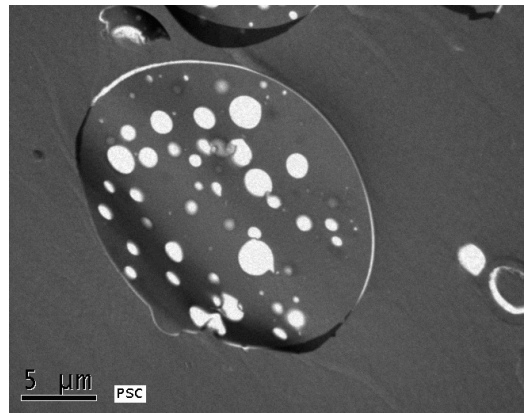
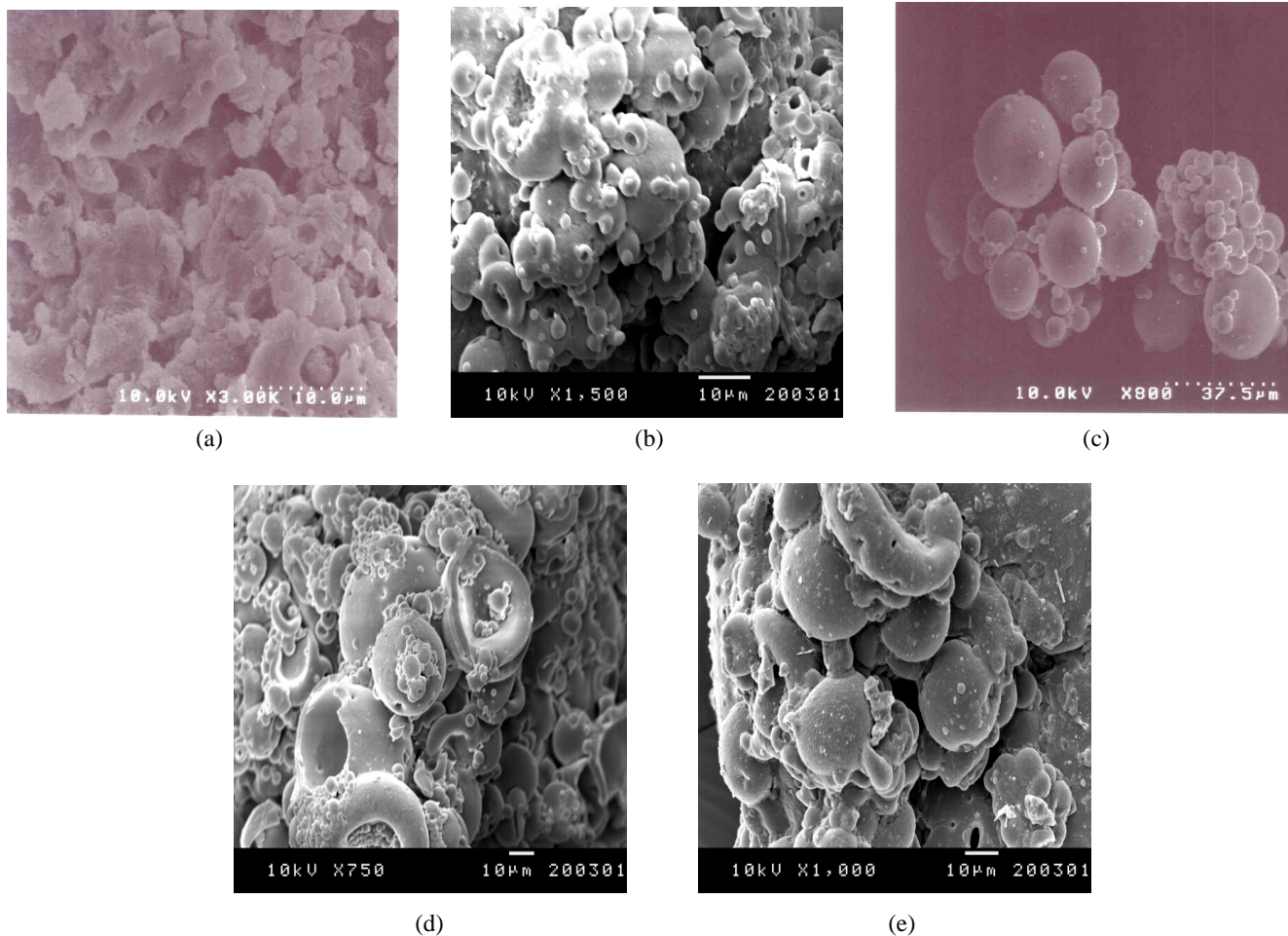


Figure 3. TEM image of TPP microcapsule (B-2) with the multi-core structure containing 33 wt% of TPP contents based on the TPP + epoxy resin.

법으로 TEM을 이용하였다. 우선 제조된 마이크로캡슐 입자 (B-2)를 분말 상태로 DGEBA 형태의 범용 에폭시 수지에 혼합 및 경화시켜 주었으며 마이크로토크에 의해 TEM 측정용 박편을 제작하였다. Figure 3은 상기의 과정을 거친 후 TEM에 의해 측정된 시료 B-2의 사진을 보여주고 있다. 마이크로캡슐의 크기는 약 15 μm 정도이며 캡슐 입자 속에 인계 난연제인 TPP가 다중코어 형태로 함유되어 있음을 확인할 수 있다. 위의 분석결과들로 인해 역상유화 및 *in-situ* 중합법을 이용한 인계 난연제 캡슐형성을 확인하였다.

**유화제 혼합 비율의 영향.** 에폭시 수지를 이용하는 TPP 인계 난연제의 마이크로캡슐화는 역상유화 과정에서 입체적 안정성을 부여하는 비이온성 유화제 (F127)와 정전기적 안정성을 부여하는 음이온성 유화제 (SDBS)를 혼합하여 사용하였다. 에폭시와 그 혼합 비율이 TPP 마이크로캡슐의 형성, 크기 및 모폴로지에 미치는 영향을 SEM 분석을 통해 알 수 있었다. Figure 4는 혼합된 유화제의 비율 변화 (a~e, F127 : SDBS = 1:0, 1:2, 1:1, 2:1, 0:1)에 따라 제조된 TPP 마이크로캡슐 입자의 SEM 사진이다. 그림에서 보듯이 비이온성 유화제 (F127)와 음이온성 유화제 (SDBS)가 동일 비율에 의해 제조된 마이크로캡슐 시료 (Figure 4(c), A-3)는 17~20 μm 크기의 구형 입자가 형성됨을 알 수 있었다. 비이온성 유화제 (F127)와 음이온성 유화제 (SDBS)를 단독 사용하여 제조된 시료 (Figure 4(a), A-1)와 (Figure 4(e), A-5)는 캡슐을 형성하지 못하였고, 혼합된 유화제의 비율 (F127 : SDBS)이 1:2인 시료 (Figure 4(b), A-2)와 2:1인 (Figure 4(d), A-4)는 각각 마이크로캡슐의 제조시 분산 안정성이 낮으며 또한 입자와 입자간에 약간의 응집현상을 발생시킨다. 위의 결과를





**Figure 4.** SEM images of TPP microcapsules prepared by varying ratio of mixed surfactants; F127 : SDBS = (a) 1 : 0 (A-1), (b) 1 : 2 (A-2), (c) 1 : 1 (A-3), (d) 2 : 1 (A-4), and (e) 0 : 1 (A-5).

통해 TPP 인계 난연제를 포함하는 에폭시 수지의 역상 유화는 유화 안정성 측면에서 입체적 안정성과 정전기적 안정성을 같은 비율로 부여하였을 경우 가장 안정성이 우수하였으며, 이 경우 마이크로캡슐의 입자 크기 및 모폴로지가 최적의 상태에 있음을 보여주고 있다.

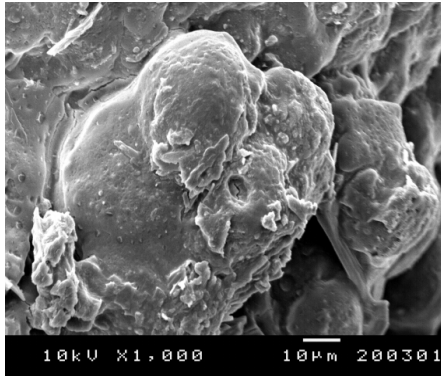
**유화제 도입량의 영향.** TPP 마이크로캡슐의 제조시 도입되는 유화제의 양에 따른 캡슐 입자의 크기 및 모폴로지를 관찰하였다. 이에 상기에서 언급하였듯이 비이온성 유화제와 음이온성 유화제를 동일 비율 (F127 : SDBS = 1 : 1)로 혼합하여 사용하였으며 사용된 양은 전체 고형분 대비 5 wt%부터 20 wt%까지 조절하였다. Figure 5는 도입된 유화제의 양 (a~d, 5, 12, 15, 20 wt%)에 따라 제조된 TPP 마이크로캡슐의 SEM 사진이며, 유화제의 도입량이 10 wt%로 제조된 마이크로캡슐의 SEM 사진은 Figure 4(c)에서 보여주었다. 그림에서 보듯이 혼합된 유화제의 도입량이 5 wt%에 의해 제조된 시료 (Figure 5(a),

B-1)는 마이크로캡슐을 형성하지 못하며 적어도 혼합된 유화제가 10 wt% (시료 A-3) 이상 되어야만 구형의 마이크로캡슐을 형성함을 알 수 있다. 또한 본 실험 영역에서 혼합된 유화제의 도입량을 증가시킬 경우 TPP 마이크로캡슐 입자는 크기가 감소하고 좀 더 균일하며 구형의 모폴로지를 보이고 있음을 알 수 있다. 즉, TPP 인계 난연제 마이크로캡슐의 제조시 사용되는 유화제의 양은 일반적인 유화중합과 같이 분산상의 안정성에 커다란 영향을 미치며 곧 캡슐 입자 모폴로지에 관여한다는 것을 알 수 있다. 마이크로캡슐 입자 크기 범위는 3~19  $\mu\text{m}$ 을 보이고 있으며 캡슐 형성과 캡슐 입자 크기 범위는 Table 1에 자세하게 표시하였다.

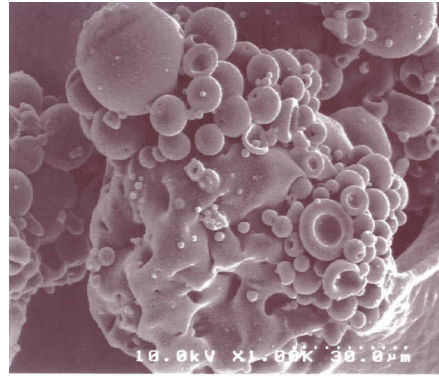
**인계 난연제 도입량의 영향.** 상기에서는 인계 난연제 도입량을 33 wt%로 고정하여 마이크로캡슐을 제조하였으나 본 장에서는 도입되어지는 인계 난연제의 양에 따라 TPP 마이크로캡슐 입자에 미치는 영향을 관찰하기 위

하여 실험을 진행하였다. 혼합된 유화제의 비율과 도입 양의 조건은 각각 F127 : SDBS = 1 : 1과 12 wt%로 고정하고 TPP 함량을 25 wt% (Figure 6(a), C-1)에서 40 wt% (Figure 6(b), C-2)로 조절하여 마이크로캡슐을 제조하였으며 SEM 측정에 의해 캡슐 입자의 크기 및 모폴로지를

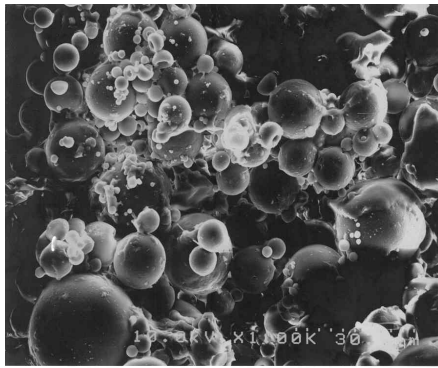
분석하였다. 이때 TPP 함량이 33 wt%로 도입되어진 시료 (Figure 5(b), B-2)와 비교되어졌다. 그림에서 보듯이 TPP 함량을 25 wt% (Figure 6(a), C-1)로 도입되어진 시료는 마이크로캡슐을 형성하지 못하였다. 이는 도입된 인계 난연제 양보다 상대적으로 고점도의 에폭시 수지



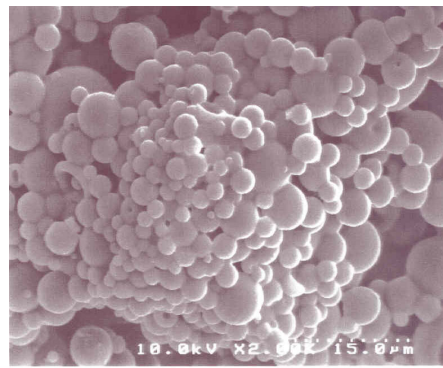
(a)



(b)

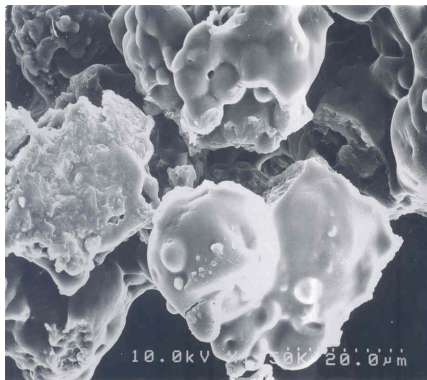


(c)

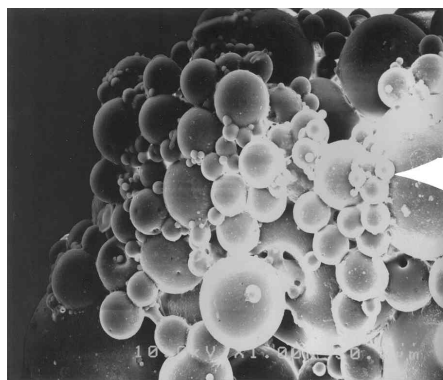


(d)

**Figure 5.** SEM images of TPP microcapsules prepared by varying mixed surfactant concentration based on the TPP + epoxy resin at a constant ratio of mixed surfactant (F127 : SDBS = 1 : 1); (a) 5 wt% (B-1), (b) 12 wt% (B-2), (c) 15 wt% (B-3), and (d) 20 wt% (B-4).



(a)

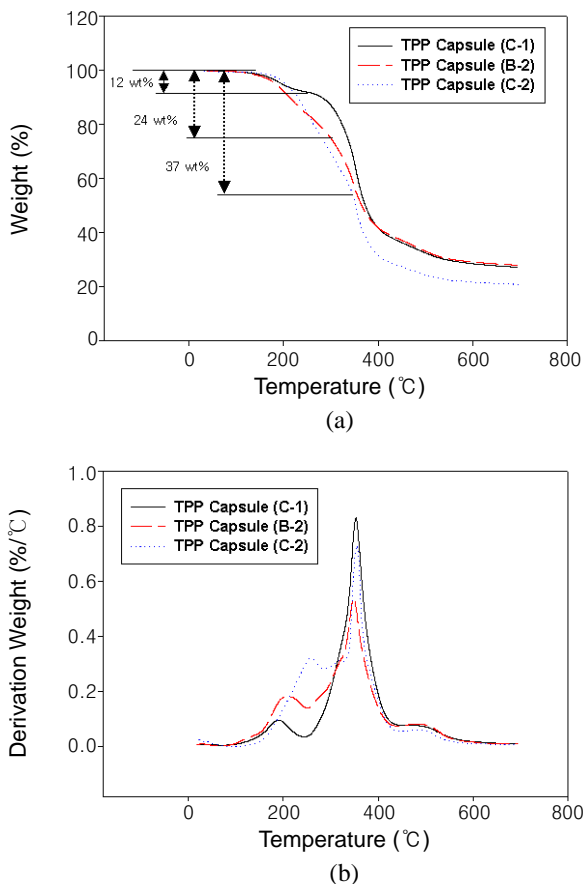


(b)

**Figure 6.** SEM images of microcapsules prepared by varying TPP contents based on the TPP + epoxy resin; (a) 25 wt% (C-1) and (b) 40 wt% (C-2).

의 양이 많으며 이로 인해 난연제를 포함하는 에폭시 수지의 분산상은 점도가 매우 높아져 입자와 입자간에 응집을 지배적으로 발생시킨다. 그러나 TPP 함량이 33 wt% (시료 B-4) 또는 40 wt% (시료 C-2)가 도입될 경우 구형의 마이크로캡슐 입자를 형성시킴을 알 수 있었다. 또한 TPP 함량이 33 wt%에서 40 wt%로 증가되었을 경우 캡슐 입자의 크기가 증가되며 크기 분포가 넓어짐을 알 수 있었다 (Table 1).

TPP 함량의 증가에 따라 제조되어진 마이크로캡슐 (C-1, B-2, C-2)의 TGA 분석 결과는 Figure 7에 보여주었다. Figure 7(a)을 보면 도입되어진 TPP의 함량이 25 wt%에서 40 wt%로 증가될수록 중량감소가 증가되며 이는 에폭시 고분자에 포함되어진 인계 난연제의 함량이 1차적인 중량감소 영역을 결정함을 알 수 있다. 그림에서 보듯이 에폭시 고분자에 함유된 인계 난연제의 양은 25 wt% 도입 (시료 C-1)시 약 12 wt%, 33 wt% 도입 (시료 B-2)시 약 24 wt%, 그리고 40 wt% 도입 (시료 C-2)시 약 37 wt%



**Figure 7.** (a) TGA curves and (b) TGA derivation curves of TPP microcapsules prepared by varying TPP contents based on the TPP + epoxy resin; 25 wt% (C-1), 33 wt% (B-2), 40 wt% (C-2).

wt%가 중량감소가 일어나며 도입되어진 인계 난연제를 100% 캡슐화하지는 못하고 있음을 알 수 있다. 이로써 인계 난연제의 마이크로캡슐화 효율은 각각 48%, 73%, 그리고 93%이며 인계 난연제의 도입량이 40 wt%인 경우 전체 질량 대비 TPP 함유량이 37 wt%로서 가장 높은 캡슐화 효율을 보여주는 것을 알 수 있다. 또한 Figure 7(b)에서 보여주듯이 중량변화 곡선의 미분 (derivation) 그래프를 통해 위의 사실을 쉽게 확인할 수 있다.

#### 4. 결론

심물질인 인계 난연제 (TPP)와 캡슐 막 소재인 노블락 타입의 에폭시 수지를 이용한 마이크로캡슐화는 역상유화 및 *in-situ* 중합법에 의해서 진행되었으며 마이크로캡슐 입자를 성공적으로 제조하였다. 이때 연속상과 분산상의 상전이에 의한 역상유화 기술과 *in-situ* 중합법에 의하여 다중코어 구조의 마이크로캡슐의 모델을 제시하였다. 인계 난연제를 포함하는 마이크로캡슐은 DSC와 TGA를 이용하여 캡슐 형성 및 열적 특성을 확인하였으며 특히 캡슐 막 소재인 에폭시 수지에 의해 심물질인 TPP의 방출 온도가 증가되는 것으로 내열성이 향상됨을 알 수 있었다. 또한 마이크로캡슐 입자의 단면을 TEM 분석에 의해 다중코어 구조를 갖는 마이크로캡슐임을 확인하였다. 비이온성 유화제 (F127)와 음이온성 유화제 (SDBS)의 혼합 비율이 1 : 1일 때, 그리고 혼합된 유화제의 양이 증가할수록 제조된 마이크로캡슐은 입자와 입자간에 응집현상이 발생하지 않았으며 구형의 모폴로지를 나타냄을 알 수 있었다. 또한 인계 난연제의 도입량이 40 wt%인 경우 전체 질량 대비 TPP 함유량이 37 wt%로서 가장 높은 캡슐화 효율 (93%)을 얻을 수 있었다.

**감사의 글 :** 본 연구는 한국과학기술평가원의 국가지정연구실사업 (MI-9911-00-0044)과 한국학술진흥재단의 2003년도 두뇌한국21사업 및 (주)제일모직 케미칼 연구소의 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 깊은 감사를 드립니다.

#### References

1. C. S. Park and W. W. Cheong, *Rubber Technology*, **1**, 1 (2000).
2. B. Y. Go, E. S. Kim, and Y. S. Park, *Flame Retardants*, KISTI (2002).
3. J. E. Vandegaer, *Microencapsulation : Processes and Applications*, Plenum Press, New York, 1974.
4. S. Benita, ed., *Microencapsulation : Methods and Industrial*



- Applications*, Marcel Dekker, New York, 1996.
5. E. M. Woo and H. K. Hseih, *Polymer*, **39**, 1 (1998).
  6. K. Y. Choi, K. S. Min, and T. Chang, *Polymer(Korea)*, **15**, 548 (1991).
  7. I. H. Kim, J. B. Seo, and Y. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **26**, 400 (2002).
  8. S. J. Park, S. H. Kim, J. R. Lee, H. B. Lee, and S. K. Hong, *Polymer(Korea)*, **26**, 326 (2002).
  9. R. Arshady, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 717 (1992).
  10. K. Landfester, F. Tiarks, H. Hentze, and M. Antonietti, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1 (2000).
  11. K. Landfester, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 896 (2001).
  12. B. Erdem, E. D. Sudol, B. L. Dimonie, and M. S. El Aasser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 4419 (2000).
  13. B. Erdem, E. D. Sudol, B. L. Dimonie, and M. S. El Aasser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 4431 (2000).
  14. B. Erdem, E. D. Sudol, B. L. Dimonie, and M. S. El Aasser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 4441 (2000).
  15. C. J. McDonald, K. J. Bouck, A. B. Chaput, and C. J. Stevens, *Macromol.*, **33**, 1593 (2000).
  16. H. K. Hsein and E. M. Woo, *Polymer Physics*, **34**, 2591 (1996).
  17. Z. Z. Yang, Y. Z. Xu, D. L. Zhao, and M. Xu, *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 1164 (2000).
  18. Z. Z. Yang, Y. Z. Xu, D. L. Zhao, and M. Xu, *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 1103 (2000).
  19. Z. Z. Yang, Y. Z. Xu, D. L. Zhao, and M. Xu, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 574 (2000).
  20. Z. Z. Yang, Y. Z. Xu, D. Qiu, and H. Bu, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 792 (2001).
  21. Z. Z. Yang and D. Qiu, J. Li, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 479 (2002).
  22. A. Wegmann, *J. Coat. Tech.*, **65**, 827 (1993).
  23. J. H. Sung, D. K. Shin, J. G. Lee, and J. H. Kim, *Appl. Chem.*, **3**, 1 (1999).
  24. E. W. Wittbecker and P. W. Morgon, *J. Polym. Sci.*, **40**, 299 (1959).
  25. J. Falbe ed., *Surfactants in Consumer Products: Theory, Technology and Application*, Springer-Verlag, New York, 1987.
  26. K. Ogino and M. Abe eds., *Mixed Surfactant Systems*, Marcel Dekker, New York, 1993.