

〈研究論文(學術)〉

고분자구조제어에 의한 microcapsule의 감성기능발현(I) — polyurethane microcapsule의 제조와 그 특성 —

홍기정 · 박수민

부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1997년 8월 14일 접수)

Revelation of the Susceptibility of Microcapsule by the Control of Polymer Structure (I) — preparation of polyurethane microcapsules —

Ki Jeong Hong and Soo Min Park

*Department of Textile Engineering, Pusan National University,
Pusan 609-735, Korea
(Received August 14, 1997)*

Abstract— Abstract Polyurethanes have been designed and fabricated into membranes with unique separation properties. Moreover, polyurethane microcapsules also have been reported actively as controlled release materials for their excellent blood compatibility, tensile strength and permeability. In this study, polyurethane microcapsules were synthesized by interfacial polymerization in an aqueous poly(ethylene glycol) dispersion of toluene diisocyanate in perfume oil using poly(vinyl alcohol) as the stabilizing agent. The effect of a few important process conditions on the average particle size and distributions, morphologies, and thermal properties to design microcapsules for the sustained release system was investigated.

1. 서 론

폴리우레탄은 생체물질로서 널리 사용되어온 고분자의 하나로서, 폴리우레탄 탄성체는 그 우수한 생체적합성과 인장강도로 인해 생체의료기구분야에서 상당한 진보를 보여왔다¹⁻³⁾. 최근에는 다양한 종류의 폴리우레탄이 제조되어 DDS(약물제어전달 시스템)를 위한 매트릭스로서 사용되고 있다⁴⁻⁶⁾. 거기에 앞서 서술된 마이크로스피어 제조기술과 폴

리우레탄계 고분자재료와의 접목을 이용한 다양한 방면으로의 연구가 개발되기 시작했다. DDS를 비롯한 감열 및 감압형 메모리시스템을 위한 자극응답성 용기로서도 조사되고 있으며⁷⁻⁹⁾, 복사용 기억 재료(팩시밀리)와 의학용 이미지기억재료에도 쓰이고 있다^{10,11)}. 또한 농약의 마이크로캡슐화가 이루어지면서 Fuyama 등은 상품명 Sumithion 등의 농약을 폴리우레탄막을 사용하여 계면중합에 의해 마이크로캡슐화함으로써 위생해충용의 새로운 제제를 개

발하기도 하였으며, 그의 다수의 연구를 행하여 왔다^{12~14)}. 한편 최근에는 고부가가치 상품의 요구에 부응한 향장품 분야에도 마이크로캡슐화기술을 적용하고 있는데, 기초화장품, 메이크업화장품, 두발용 화장품, 향수제품, 세정 및 청정용 제품, 특수화장품 등이 그 예이다. 향장품 관계의 마이크로캡슐은 수용액으로부터의 상분리법, 유기용액계로부터의 상분리법, 계면중합법^{15,16)}, 스프레이드라이빙법 등으로 제조된다.

이들 폴리우레탄계 마이크로캡슐에 관하여는 심물질의 방출특성¹⁷⁾, 물리화학적 특성⁷⁾, 동적역학특성¹⁸⁾, 및 제조시 계면활성제의 역할^{19,20)} 등 다수 보고되어왔다. 그러나 결과적으로 마이크로캡슐의 투과성을 좌우하게 되는, 마이크로캡슐의 제조상의 여러 가지 제조조건 변화에 따른 입도분포, 표면형태 및 열적특성에 관해서는 거의 보고된 바 없다.

대부분의 폴리우레탄계 마이크로캡슐은 양말단에 과량의 NCO기를 가지는 폴리우레탄 프리폴리머의 중합에 의한 것으로서, 이어서 수용액상에서쇄연장제의 첨가에 의해 계면에서 완전한 폴리우레탄막을 중합하는 방법을 취하고 있다. 그러나 이러한 프리폴리머법에 의한 마이크로캡슐의 형성은 여러 가지 제조상의 문제점을 지니고 있다. Vanzo 등이 10 μ m이하의 작은 입자를 얻기 위해서는 비교적 고농도의 분산제와 높은 교반속도를 사용할 필요가 있었으며, 또한 그 입자크기분포의 제어가 어려웠다²¹⁾.

입자크기와 분포의 제어는 우수한 고분자 마이크로스피어를 얻는데 필수적인 것으로서²²⁾, 이에 관한 개선을 위해 많은 노력이 행해졌으나 Shantha 등의 연구에 의하면 제조된 입자들간에는 유착이 일어나게 되며, 특히 toluene diisocyanate(TDI)로부터 제조된 것보다 methylene diphenyl diisocyanate(MDI)로부터의 그것이 훨씬 유착이 심하였다고 보고하고 있다²³⁾. 이렇게 제조된 유착성 벽막을 통과하면 함유된 기능성 물질의 투과성의 제어가 어려워질 뿐만 아니라 우수한 서방성을 나타낼 수 없게 된다.

따라서 저자 등은 그 형태에 있어서 매우 규칙적이고 좁은 크기분포 및 비유착성의 폴리우레탄계 마이크로캡슐을 제조하기 위하여 소프트세그먼트로서는 poly(ethylene glycol), 하드세그먼트로서는

toluene diisocyanate와 1,4-butane diol로 구성되는 유화된 모노머상의 계면중합을 행하였다. 유화상태의 모노머상 계면중합은 1차 유화속도가 그다지 높을 필요가 없어 생에너지의 측면에서 우수하며, 비유착의 서방조절 가능한 마이크로캡슐의 제조가 가능할 것으로 여겨진다.

이번 실험에서는 소프트세그먼트로서 poly(ethylene glycol), 하드세그먼트로서는 toluene diisocyanate와 1,4-butane diol의 구조를 가지는 폴리우레탄계 마이크로캡슐의 입도분포, 형태 및 열적특성에 미칠 것으로 예상되는 주요한 제조조건에 영향을 검토하고 서방성 마이크로캡슐로서의 가능성을 모색하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시약급의 poly(ethylene glycol)(Mn, 1000)(Junsei Chem., Japan)은 진공하에서 3시간 건조시킨 후 사용하였다. 2,4-toluene diisocyanate, 1,4-butane diol, dibutyltin dilaurate, methyl alcohol(Junsei Chem., Japan) 등은 시약급을 사용하였다. poly(vinyl alcohol)(Mw, 1500), 방향성 migrin oil(Seil Perfume Co., Korea) 등을 정제없이 그대로 사용하였다.

2.2 마이크로스피어의 제조

2,4-toluene diisocyanate와 migrin oil을 적정비율로 블렌드하여 유상액을 제조하였다. 유화안정제로서 poly(vinyl alcohol)을 사용한 수용액을 제조한 후 25°C에서 강하게 교반시켜 O/W 유화액을 제조하였다. 95°C로 승온하면서 소량의 dibutyltin dilaurate을 포함한 poly(ethylene glycol) 유성용액을 서서히 첨가하였다. 동일한 수용액을 더욱 첨가한 후 계속 교반하였다. 95°C에 도달한 후 1,4-butane diol을 소량 첨가하고 이어서 60분간 더욱 교반하여 계면중합에 의한 폴리우레탄마이크로캡슐을 형성시켰다. 제조된 마이크로캡슐 슬러리는 증류수로 여러번 수세하고 여과한 후 진공하에서 40°C, 48시간 건조하였다.

2.3 분석 및 측정

2.3.1 적외선 분광분석

컴퓨터 연결된 Nicolet Impact 400D FT-IR 분광계를 사용하여 분석하였다. 제조된 마이크로캡슐 파우더를 KBr법에 의해 측정하였다.

2.3.2 마이크로캡슐 형태분석

주사전자현미경 JSM-5400(JEOL Co. Ltd., Japan)을 이용하여 마이크로캡슐의 표면 및 형태를 관찰하였다.

2.3.3 입도 분석

마이크로캡슐의 평균입径 및 입도분포는 Image analyser Galai CIS-100(Galai Production Ltd., Israel)을 사용하여 측정하였다. 수 크래의 건조된 미

이크로스피어 입자를 초음파장치로 3분간 불속에 분산한 후 그 현탁액을 취하여 측정하였다.

2.3.4 시차주사열량 분석

DSC 측정은 DSC 200C(Seiko Instruments Inc., Japan)를 사용하여 측정하였다. 5.4mg의 캡슐입자를 10C/min의 승온속도로 20-400C 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 마이크로캡슐의 구조분석

Fig. 1에는 반응에 따른 마이크로캡슐의 생성을 위한 IR 스펙트럼을 나타내고 있다. Fig. 1(a)는

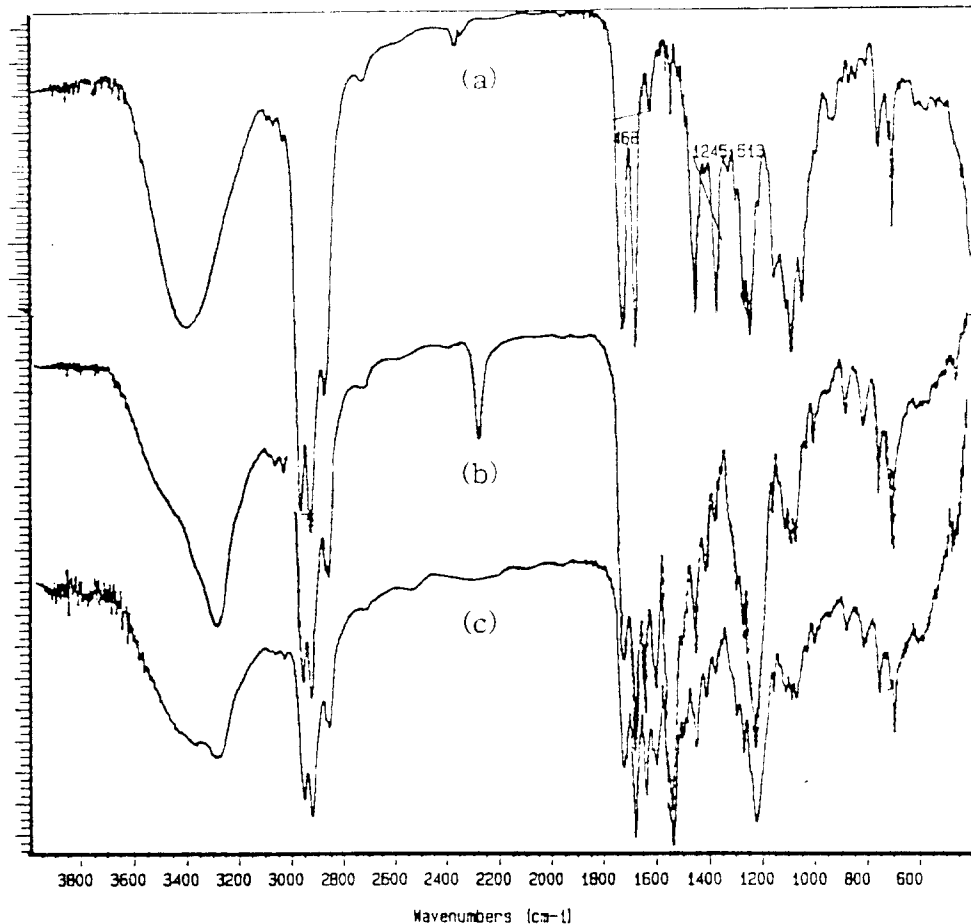


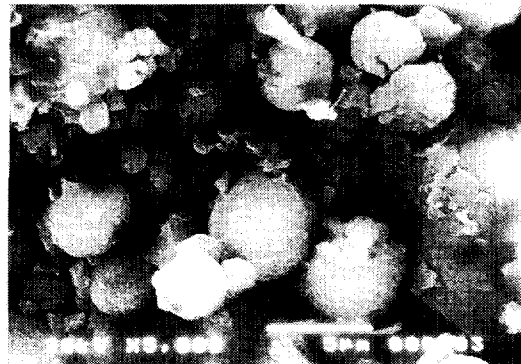
Fig. 1 FT-IR spectra of (A) mingrin oil, (B) polyurethane microcapsules(before capping with methanol), and (C) polyurethane microcapsules(after capping with methanol)

심물질인 미그린유, (b)는 제조된 마이크로캡슐, (c)는 잔여의 디이소시아네이트기를 캡핑하기 위해 methanol로 여러번 처리한 후에 생성된 최종 마이크로캡슐을 각각 나타낸다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 (a)의 미그린유의 특수피크가 (b) 및 (c)에도 그대로 나타나고 있어 생성된 마이크로캡슐내에 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한 마이크로캡슐의 경우, 전형적인 폴리우레탄계 특수피크를 나타내고 있다. 즉, $3450-3300\text{cm}^{-1}$ 에서 N-H stretching이 보여지고, $1740-1690\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O stretching 영역이 나타나고 있다. 또한 $1740-1700\text{cm}^{-1}$ 에서는 우레탄의 C=O stretching이 확인되며 우레탄우레아 형성에 있어서 $1690-1650\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수띠가 나타나고 있다. 한편, Fig. 1(b)에 있어 Fig. 1(a)의 이소시아네이트와 폴리올 사이의 반응이후에도 2270cm^{-1} 에서의 NCO 흡수대가 남아있는데 이것은 계면중합시 디이소시아네이트 성분을 미소과량으로 첨가하였기 때문으로, 메탄올에 의해 처리에 의해 그 흡수대가 사라짐을 알 수 있다(Fig. 1(c)). 그 외에도 1600cm^{-1} 에서 페닐렌 코리나의 C-C stretching, 2850cm^{-1} 에서 C-H stretching, 1100cm^{-1} 에서 C-O-C stretching, $880-750\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H bending 또한 관찰되어진다. 따라서 제조된 마이크로캡슐의 심물질과 벽재는 각각 미그린유와 폴리우레탄인 것으로 확인된다.

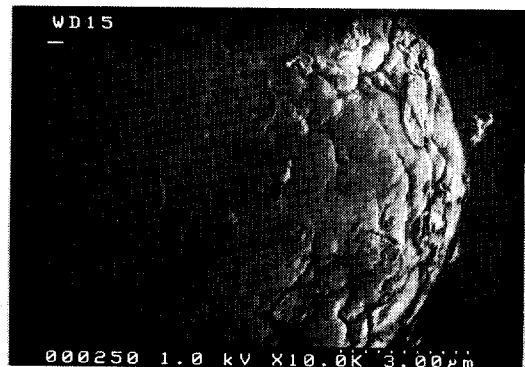
3.2 마이크로캡슐의 형태

계면중합법에 의해 생성된 폴리우레탄 마이크로캡슐의 표면형태를 Fig. 2에 나타내었다. 저배율의 경우, 비교적 구상형태를 취하고 있는 듯하며 입자간의 유착이 일어나기 어려운 형태를 보이고 있다. 그러나 고배율의 관찰에서 볼 수 있듯이 구상을 하고 있으나, 실제로는 매우 다공성의 표면을 가지고 있음을 알 수 있다. 즉, PEG와 TDI와의 혼합상이 분산내에 액적으로 첨가되고 그 용매내에 분산제의 존재로 인해 표면에서 가교가 일어난 것이다. 폴리우레탄의 생성은 각각의 액적 내부에서 발생한 것으로 여겨지며 규칙적인 구상의 형태를 보이고 우수한 역학적 특성을 가져오게 된다. 일반적으로 마이크로캡슐의 형태와 그 공극율에 대해 확실하게 알기

위해서는 캡슐의 단면을 조사할 필요가 있으나 폴리우레탄의 다소 점성적인 성질 때문에 마이크로토크 등을 이용한 박편절단은 실제로 매우 어려운 일이다. 그러나 그림에서도 보여주는 바와 같이 서방가능한 형태의 다공성 표면을 하고 있음으로 인해 투과성 제어의 가능성을 실현할 수 있는 벽재로 여겨진다.



(a)



(b)

Fig. 2 Scanning electron micrographs of polyurethane microcapsules (a) low magnification (b) high magnification

3.3 마이크로캡슐의 입도분석 결과

3.3.1 심물질의 영향

마이크로캡슐의 제조에 있어서 적정량의 심물질을 선택하는 것은 중요한 인자로서, 벽재에 대한 심재량의 증가에 따라 생성되는 마이크로캡슐의 평균입자크기 및 분포가 변화할 것으로 여겨진다. Fig. 3

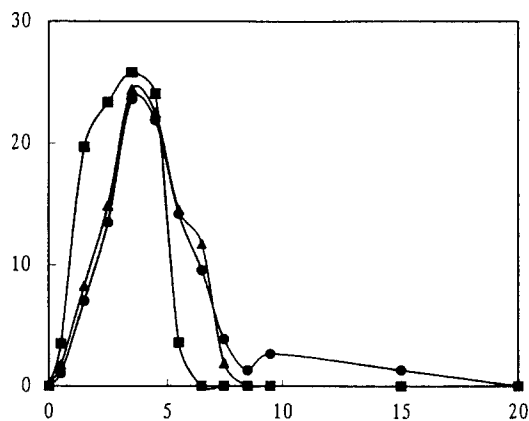


Fig. 3 Particle size distribution of polyurethane microcapsules by different core/shell ratios ; ■ 1.0, ▲ 2.0, ● 3.0

에는 벽재에 대한 심물질의 비를 각각 1.0, 2.0, 및 3.0으로 하여 제조한 마이크로캡슐의 입도분포도를 나타내었다. 심/벽재량의 비의 증가에 따른 입자크기의 예상에 있어서는 두가지 요인이 작용할 것으로 여겨진다. 하나는 1차 유화시의 점도의 상승이다. 심물질의 증가에 따라 점도는 상승하게 되고 이것은 동일한 교반속도라 할지라도 유화입자크기를 증가시킬 수 있다. 다른 하나는 에멀전 입자수의 증대이다. 동일한 교반속도에 있어서 생성되는 유화입자의 크기는 거의 일정하다고 예상한다면, 심재량의 증가에 따라 많은 수의 입자가 생성되어질 것이다. 그러나 벽재량은 증가하지 않았으므로 상대적으로 증가한 에멀전 입자를 피복하기에는 부족하게 된다. 따라서 생성된 마이크로캡슐의 입자의 막후는 얇아질 것이다. 심/벽재의 비의 증가에 따라 생성된 마이크로캡슐의 평균입자크기는 각각 4.06, 4.42, 및 3.07m이다. 심/벽재의 비가 1.0인 경우, 생성된 모든 입자는 10m내의 크기로서 매우 좁고, 비교적 대칭형의 입도분포를 보이고 있다. 그러나 심/벽재의 비가 2.0인 경우에는 보다 큰 입자들이 많이 생성되어 우측으로 이동한 것을 볼 수 있는데, 그 결과 입도분포에 있어서 우측에 또 하나의 작은 분포가 나타나고 있다. 이것은 과량의 심재량으로 인한 상대적인 벽재량 감소로 인해, 1차 유화시 생성된 입자들이 불안정해지면서 입자간에 다소 합일이 일어난 것

으로 여겨진다. 그런데, 더욱 과량의 심재량을 사용한 경우에 있어서는 오히려 매우 작은 평균입자크기를 보이고 있다. 실제로 수율도 매우 낮게 나타났다. 이것은 과량의 심재량으로 인해 에멀전의 불안정성이 더욱 심해지면서, 매우 작은 입자들을 제외하고는 비교적 큰 입자들은 계면중합에 의한 안정된 폴리우레탄막을 형성하지 못하고 파괴되어 버린 것에 기인한다고 할 수 있겠다.

3.3.2 유화제의 영향

마이크로캡슐의 입자크기와 벽막두께는 조제에 따라 크게 영향을 받기 때문에 선택된 조제의 타입과 그 농도는 특정의 마이크로캡슐을 제조하는데 있어 중요하게 된다. 그러나 마이크로캡슐의 입자크기에 미치는 조제의 영향에 대해서는 그다지 많은 연구가 되어지지 않았다. 일반적으로 수용액계내에서 소수와 친수의 성질 모두를 나타내는 계면활성제는 물과 수소결합을 형성할 수 있다. 따라서 계면중합에 의한 폴리우레탄의 형성에 있어서도, 비경계의 물과의 수많은 수소결합의 형성으로 인해 계면에서의 폴리우레탄을 형성시키기 위한 TDI와 반응할 수 있는 비경계의 물의 양을 상대적으로 감소시킬 것이다. 게다가 유화안정제의 농도가 증가할수록 회합체 간의 상호작용이 강해질 수 있다. Fig. 4는 유화안정제로서 사용한 PVA의 농도를 달리하여 제조한 마이크로캡슐의 입도분포를 나타낸 것이다. 1.0% PVA 및 2.5%로 제조된 마이크로캡슐의 평균입자는 각각 4.12 및 4.06m이다. 이것은 유화안정제의 농도가 증가할수록 물과의 수소결합을 더욱 형성되고, 한편으로는 미셀-미셀간의 상호작용에 의해 마이크로캡슐의 평균입자크기를 더욱 작게 만든 것으로 여겨진다. 결국 이들 유화안정제는 미셀들간의 강력한 정전기적 상호작용에 의해 TDI와 PEG 간의 중합을 다소 더디게 하였을 것이다. 그런데 과량의 유화제인 5.0%의 PVA를 사용하여 제조한 경우, 결과에서도 알 수 있듯이 평균입자크기는 5.72 m이며 두 개의 입도분포를 나타내고 있다. 이것은 과량의 PVA의 첨가로 인한 용액의 점도상승에 의한 것으로 여겨지는데, 점도의 과다상승으로 인해 오히려 분산의 역효과를 일으켜 생성된 입자간의 유착이 다량 일어난 것으로 여겨진다.

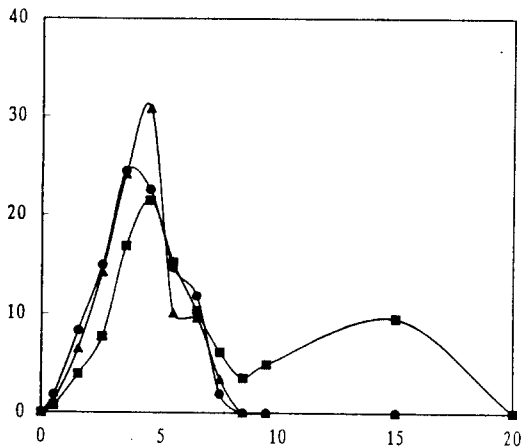


Fig. 4 Particle size distribution of polyurethane microcapsules by different PVA concentration : ● 1.0%, ▲ 2.5%, ■ 5.0%

3.3.3 교반속도의 영향

마이크로캡슐의 제조에 있어 교반속도는 1차 유화시의 에멀전 입자크기를 좌우하는 주요인자로 알려져 있다. 특히 계면중합법에 의한 폴리우레탄막의 형성에 있어서 교반속도는 입자의 크기 뿐만 아니라 막의 두께에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다. Fig. 5에는 1차 유화시 교반속도 및 폴리를 첨가 이후의 교반속도를 모두 일정하게 각각 2000, 2500, 3260rpm으로 제조한 마이크로캡슐의 입도분포도를 나타내었다. 생성된 평균입자크기는 각각 5.37, 5.03, 및 4.06 μm 인 것으로 나타났다. 입도분포에 있어서도 교반속도가 증가할수록 최대입자크기 및 중앙값이 좌측으로 이동하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 결과에 대한 가장 좋은 고찰법은 마이크로캡슐의 절단에 의한 벽막의 두께의 확인이다. 그러나 실제로 마이크로토크에 의한 마이크로캡슐의 절단은 그 점성적 성질로 인해 어려움이 따르고 있다. 따라서 그 원인으로서는 2가지의 가정이 있을 수 있다. 하나는 교반속도의 감소에 따라, 보다 큰 에멀전이 생성되는 것에 기인하는 것이고, 또 하나는 생성된 에멀전의 경계면에서의 TDI와 PEG와의 계면중합이 보다 쉽게 일어날 수 있는 조건으로 작용하기 때문이다.

그러나 Fig. 5의 실험에 있어서는 1차 및 2차 교반속도가 모두 고속으로 일정하며 실제로 생성된 입자들의 평균입자크기에는 그다지 큰 차이점이 보이지 않는다.

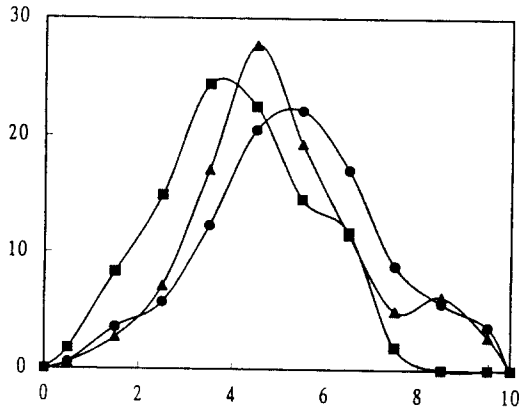


Fig. 5 Particle size distribution of polyurethane microcapsules by different string rate : ● 2000rpm, ▲ 2500rpm, ■ 3300rpm

한편, 동일한 실험에서의 교반속도의 변화는 제조된 마이크로캡슐의 평균입자크기 및 벽막두께에 영향을 미칠 것으로 여겨진다. Fig. 6은 1차 및 2차 유화시의 교반속도를 달리하여 제조한 마이크로캡슐의 입도분포를 나타낸 것이다. Fig. 6(a)와 (b)는 1차 교반속도를 2000rpm, PEG 첨가이후의 교반속도를 각각 2000, 및 800rpm으로 하여 제조한 것이다. 생성된 평균입자크기는 각각 5.37과 7.24 μm 이다. 결국 1차 교반속도가 일정할 때 생성된 에멀전의 크기는 (a)와 (b) 시료 모두 일정한 데 대해서, 2차 교반속도를 감소시킴으로써 생성된 에멀전의 경계면에서의 TDI와 PEG와의 계면중합반응이 빠르게 진행되면서 벽막이 두꺼워졌음을 알 수 있다. 또한 Fig. 6(c)는 5%의 유화안정제를 사용한 예로서 생성된 평균입자크기는 12.56 μm 로서 보다 크게 나타났는데, 이것은 과량의 PVA의 첨가로 인한 점도상승이 교반속도의 감소효과를 가속화시켰기 때문으로 생각되어진다.

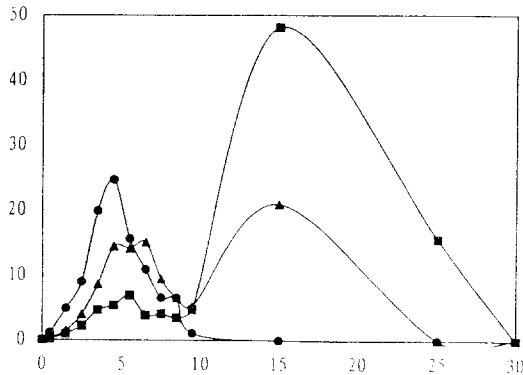
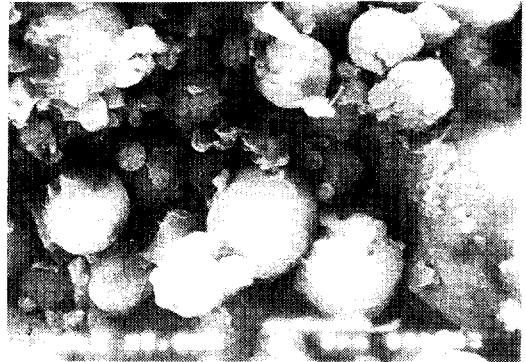


Fig. 6 Particle size distribution of polyurethane microcapsules by different stirring rate ; ● 2000/2000rpm, PVA 2.5%, ▲ 2000/800rpm, PVA 2.5%, ■ 2000/800rpm, PVA 5.0%

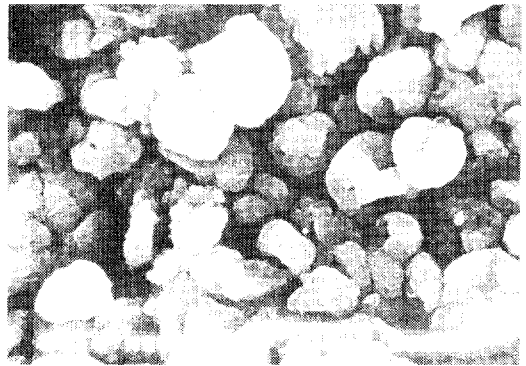
3.4 마이크로캡슐의 형태변화

3.4.1 심물질의 영향

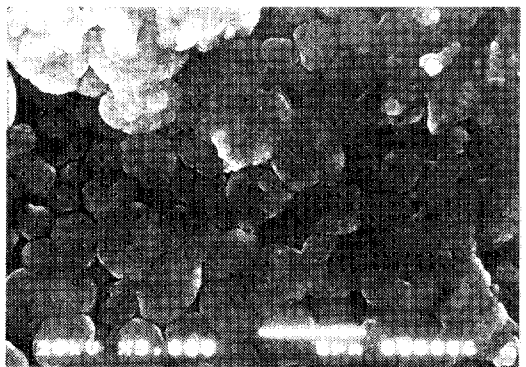
계면증합에 의한 마이크로캡슐의 제조에 있어서, 유상의 벽막형성물질인 TDI와 심물질인 미그린유가 함께 첨가되어져 미그린유의 양이 일정치에 도달 때까지는 벽재 매트릭스의 내에 존재하지만, 그 이상에서는 심물질은 매트릭스의 외부 즉, 마이크로캡슐의 중심으로 모이게 되어 심물질을 형성하게 된다. 심/벽재의 비가 0.5 이상이 될 때 마이크로캡슐은 코어(core)와 셸(shell) 구조를 형성한다고 보고되고 있다¹⁴⁾. Fig. 7은 벽재에 대한 심재량의 비를 달리하여 제조한 마이크로캡슐의 형태를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 심물질량의 비가 증가할수록 생성되는 마이크로캡슐 간의 유착이 심해지고, 그 형태 또한 구상에서 벗어난 듯하다. 이번 실험에서의 심/벽재의 비는 1.0, 2.0, 및 3.0으로서 그 값이 큰 것으로부터 보아, 심재인 미그린유가 벽재 매트릭스내에 혼합되어 있는 것이 아니라, 내부에 함입되어 있는 코어와 셸의 구조를 형성하였을 것으로 여겨진다. 그러나 쉽게 내부구조를 형성할 수 있는 심재량의 최대임계치를 벗어난 듯한 Fig. 7(b)는 매트릭스 내부 및 캡슐의 중심부 모두에 미그린유가 혼합되어있을 것으로 예상되며, 더욱 과량의 Fig. 7(c)의 경우에는 경계면에서의 폴리우레탄 벽



(a)

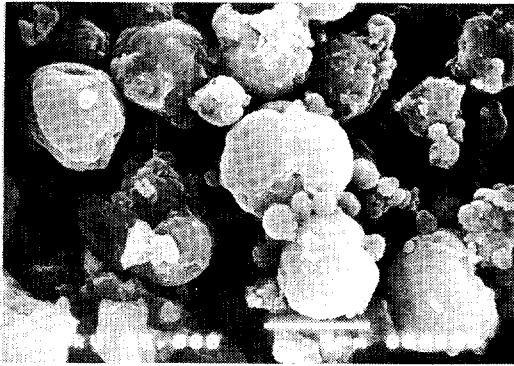


(b)

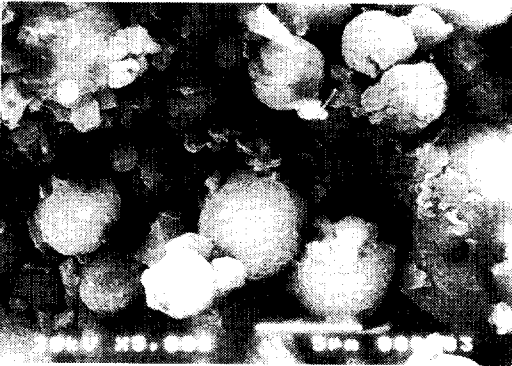


(c)

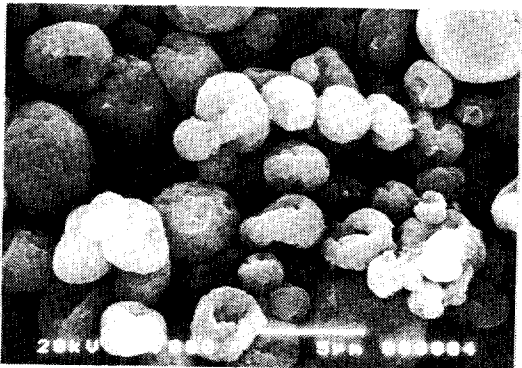
Fig. 7 Scanning electron micrographs of polyurethane microcapsules by different core/shell ratio ; (a) 1.0, (b) 2.0, (c) 3.0



(A)



(B)



(C)

Fig. 8 Scanning electron micrographs of polyurethane microcapsules by different PVA concentration : (a) 1.0%, (b) 2.5%, (c) 5.0%

막의 형성이 계속되지 못하고 파괴되어 버리며 그 결과, 입자간의 융착이 더욱 심해지는 것으로 생각되어진다.

3.4.2 유화제의 영향

Fig. 8은 유화안정제, PVA의 농도를 달리하여 제조한 마이크로캡슐의 표면형태를 관찰한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 유화제의 농도가 2.5%인 경우 생성된 입자는 보다 매끈한 표면을 가지게 되는데, 이것은 유화안정제가 미셀-미셀간의 상호작용에 의해 TDI와 PEG 간의 중합을 다소 더디게 하고, 따라서 생성된 입자는 보다 작고 매끈해진 것으로 생각되어진다. 그러나 과량의 5% PVA의 사용은 점도의 과다상승으로 인해, 분산성의 역효과를 나타내어 입자간 융착이 일어나 매우 불균일한 구상 형성한 것으로 여겨진다.

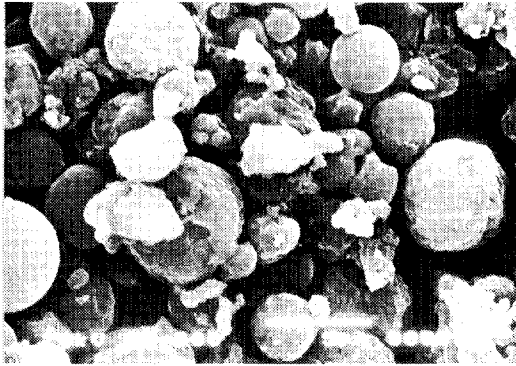
3.4.3 교반속도의 영향

계면중합법에 의한 폴리우레탄막의 형성에 있어서 교반속도는 입자의 크기뿐만 아니라 생성되는 막표면에도 영향을 미칠 것으로 예상된다. Fig. 9에는 교반속도를 달리하여 제조한 마이크로캡슐의 표면형태를 나타내었다. 그 결과, 3260rpm과 2500rpm으로 제조한 경우, 거의 유사한 표면형태를 보이고 있으나 2000rpm으로 제조한 시료는 그 형태가 매우 불규칙적이고 거칠어 보인다. 이것은 교반속도의 감소로 인해, 계면에서의 중합반응이 보다 쉽게 일어날 수 있으며 따라서 생성된 예비전의 입자크기에 크게 영향을 준 것으로 생각되어진다. Shantha 등은 TDI에 의한 것보다 MDI에 의해 제조된 폴리우레탄에 있어서 입자간의 융착이 심하였다고 보고하였는데, 제조조건에 따른 융착의 정도나 구상 캡슐의 유지가능성 등은 기능성 물질의 투과에 크게 영향을 주며 우수한 서방성 고분자재료로서의 가능성을 짐작케 해준다. 따라서 계면중합법에 의한 마이크로캡슐은 교반속도의 증가에 따라, 보다 서방성이 우수한 재료로 제조되어진다고 할 수 있다.

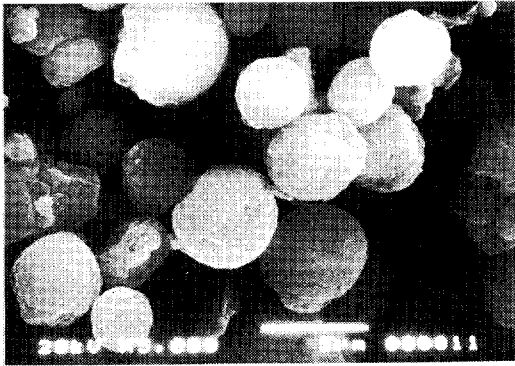
3.5 마이크로캡슐의 열적 특성

3.5.1 심물질의 영향

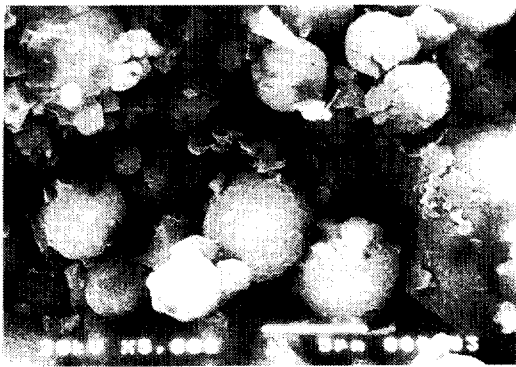
시차주사열량계(DSC)는 고분자 마이크로캡슐의



(A)



(B)



(C)

Fig. 9 Scanning electron micrographs of polyurethane microcapsules by different stirring rate : (a) 2000rpm, (b) 2500rpm, (c) 3300rpm

용융거동의 분석과 소프트 세그먼트의 유리전이온도에서의 열용적의 변화를 측정함으로써 추가적인 정보도 제공해줄 수 있다. 여러 가지 제조요인 중, 심물질량의 증가는 생성된 고분자벽막의 열적 특성에 영향을 줄 것으로 예상되어진다. Fig. 10은 심/벽재의 비를 1.0, 2.0, 및 3.0으로 하여 제조한 폴리우레탄 마이크로캡슐의 용점피크 및 열용적을 플랫폼한 것이다. 용점피크는 각각 322.9, 316.5 및 314.3°C이며, 열용적 또한 160.8, 73.3, 및 53.0J/g으로 심/벽재의 비가 증가할수록 모두 감소하고 있다. 이러한 용점피크는 하드도메인의 용점피크로서, 심물질량의 증가에 따라 그 온도는 감소하고 있다. 이것은 과량의 심재량으로 인해 에멀전이 보다 불안정해지면서, 계면중합에 의한 안정된 폴리우레탄 막을 형성되지 못하고 그 캡슐막 또한 더욱 박막으로 되었음을 나타내는 것으로 여겨진다. 이것은 SEM의 결과와도 일치하는 것으로 형성된 마이크로캡슐 입자간의 용착으로 인해 우수한 폴리머의 제조가 어려워짐을 나타낸다.

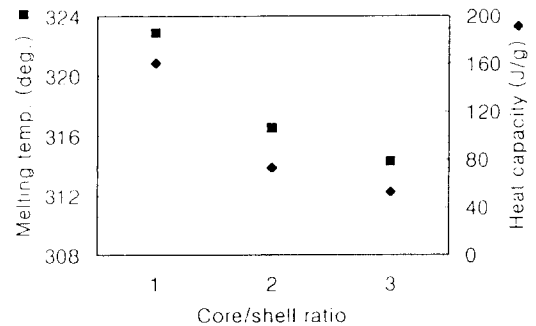


Fig. 10 Changes of melting temperature and heat capacity according to core/shell ratio

3.5.2 유화제의 영향

Fig. 11에는 유화안정제, PVA의 농도를 달리하여 제조한 폴리우레탄 마이크로캡슐의 DSC 결과를 나타낸 것이다. 그림에서도 알 수 있듯이 PVA의 농도를 증가시키에 따라 제조된 마이크로캡슐의 하드도메인의 용융온도는 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 일용적치는 5.0% PVA에 있어서 오히려 낮은 값을 보이고 있다. 이것은 앞서의 입도분포와 SEM의 결

과에서도 알 수 있듯이 과량의 유화안정제는 용액의 점도상승을 수반하여 오히려 분산성의 역효과를 가지고 오며, 따라서 생성된 입자간의 불균일과 유착에 기인한 것으로 생각된다.

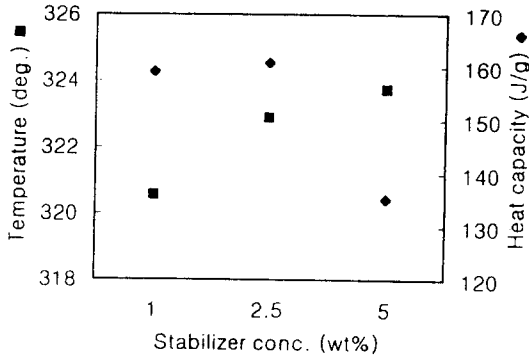


Fig. 11 Changes of melting temperature and heat capacity according to PVA concentration

3.5.3 교반속도의 영향

교반속도를 달리하여 제조한 마이크로캡슐의 DSC 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 교반속도의 상승에 따라 하드도메인의 용융온도가 상승하고, 열용적 또한 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉 교반속도의 상승은 계면중합에 의해 생성되는 폴리우레탄 고분자의 배향성에 영향을 주는 것으로 생각되어진다. 그러나 실제로 용융온도의 변화량이 그다지 크지 않은

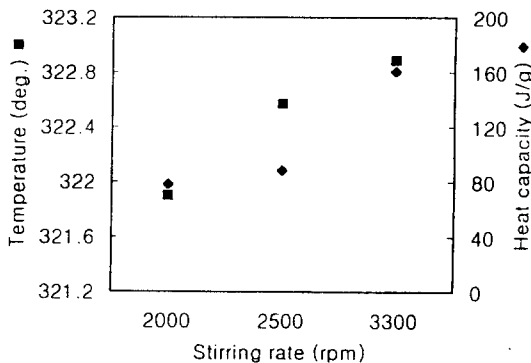


Fig. 12 Changes of melting temperature and heat capacity according to stirring rate

것으로 보아, 교반속도는 폴리우레탄 고분자의 제조에 주요인자로는 작용하지 않는다고 할 수 있다.

4. 결 론

형태에 있어서 매우 규칙적이고 좁은 크기분포를 가지는 비유착성의 폴리우레탄계 마이크로캡슐을 제조하기 위하여 유화된 모노머상의 계면중합에 의해 폴리우레탄계 마이크로캡슐을 제조하였다. 폴리우레탄계 마이크로캡슐의 입도분포, 형태 및 열적 특성에 미칠 것으로 예상되는 주요한 제조조건에 영향을 조사하고 서방성 마이크로캡슐의 가능성을 모색하였다.

1. 계면중합에 의한 폴리우레탄 마이크로캡슐의 제조에 있어서, 심/벽재의 비가 작을수록, 유화제 농도가 높을수록, 그리고 교반속도가 증가할수록 평균입자크기는 감소하고 더욱 대칭적이고 좁은 분포를 보였다. 이것은 에멀전의 안정성, 점도상승 등에 크게 의존하는 것으로서 임계치가 존재하여 특이한 거동을 보이는 조건도 확인할 수 있었다.
2. 생성된 마이크로캡슐의 표면형태는 심/벽재의 비, 유화제 농도, 그리고 교반속도에 따라 달라졌으며, 표면의 다공성 대소에 따라 이것으로부터 투과성이 서로 다른 벽재가 제조될 것으로 예상된다.
3. 폴리우레탄계 마이크로캡슐의 하드도메인의 용융온도와 열용적은 제조조건에 따라 변화하였다. 심/벽재의 비가 작을수록, 유화제 농도가 높을수록, 그리고 교반속도가 증가할수록 용융온도는 높아졌으며, 열용적도 커짐을 알 수 있었다.

감사의 말씀

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단 공모 과제연구비에 의하여 연구되었음.

이에 동재단에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. M. D. Lelah, et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, **20**, 433(1986).
2. J. W. Boretos, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 1851 (1980).
3. M. Szycher and V. L. Poirier, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 588(1983).
4. S. Kohjiya, et al., *Reactive polymer*, **15**, 165 (1991).
5. N. Yui, et al., *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **7**, 197(1988).
6. K. Sharma, et al., *J. Controlled Rel.*, **7**, 197 (1988).
7. T. Kondo, in *surface and Colloid Science*, **10**, E. Matijevic, Ed., Plenum Press, New York (1978).
8. J. R. Nixon, *Microencapsulation*, Marcel Dekker, New York (1976).
9. S. Yoshida and S. Tatsuta, *Reports on Progress in Polymer Physics in Japan*, **15** (1987).
10. S. Yoshida and S. Tatsuta, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **30**, 225(1987).
11. T. Usami and A. Shimomura, *J. Imag. Tech.*, **16**, 234(1990).
12. H. Fuyama, et al., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 55-38325(1980).
13. H. Fuyama, et al., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 55-6415(1980).
14. H. Fuyama, et al., *J. Pesticide Sci. (Japan)* **9**, 511-516(1984).
15. P. W. Morgan, *Chemtech*, **9**, 316 (1979).
16. P. W. Morgan, *J. Macromol. Sci., Macromol. Chem.*, **A15**, 683(1981).
17. K. Ichikawa and K. Nakamura, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **32**, 321(1989).
18. K. Ichikawa, *Journal of Applied Polymer Science*, **54**, 1321-1327(1994).
19. D. Y. Chao, *J. Appl. Polym. Sci.* **47**, 645(1993).
20. N. Yan, et al., *J. Microencapsulation*, **10**, 375 (1993).
21. E. Vanzo, *J. Polym. Sci.* **16**, 1867(1972).
22. M. Kamiyama et al., *Journal of Applied Polymer Science*, **50**, 107(1993).
23. K. L. Shantha and K. Panduranga Rao, *Journal of Applied Polymer Science*, **50**, 1863 (1993).