

〈研究論文(學術)〉

## In-situ 중합에 의한 향료와 항균제의 마이크로 캡슐화에 관한 연구(I)

박차철 · 정영진\* · 박찬영\*\* · 민성기\*\*

동서대학교 응용공학부 화학공학전공

\*밀양산업대학교 견섬유학과

\*\*부경대학교 공과대학 고분자공학과

(1997년 10월 14일 접수)

### A Study on Microencapsulation of Perfume and Antibiotics by In-situ Polymerization(I)

C. C. Park, Y. J. Jung\*, C. C. Park\*\*, S. G. Min\*\*

*Dept. of Chemical Eng., Dongseo Univ., Pusan, 616-012, Korea*

*\*Dept. of Silk and Textile Eng., Milyang Univ., Kyungnam, 627-150, Korea*

*\*\*Dept. of Polymer Eng., Bukyung Univ., Pusan, 608-739, Korea*

(Received October 14, 1997)

**Abstract**— Urea/formaldehyde(UF) and melamine/formaldehyde(MF) microcapsules containing perfume and 2,4,4'-trichloro-2-hydroxydiphenyl ether(DP) were prepared by the in-situ polymerization using urea and formaldehyde. Effects of dispersing agent, accelerating agent, formaldehyde, agitation speed on the mean diameter of microcapsules were investigated. The diameter of microcapsule was decreased with increasing dispersing agent concentration. A slight increase in the diameter was observed when the concentration of film forming material was increased. The diameter of microcapsule was decreased with increasing agitation speed up to 8,000rpm. The mean diameters of UF microcapsule prepared at 8,000rpm are about 3 $\mu$ m. A slight decrease in the diameter was observed when the concentration of resorcinol was increased.

### 1. 서 론

마이크로캡슐이란 직경이 수 $\mu$ m에서 수백  $\mu$ m 정도의 크기의 고분자로된 용기에 어떤 물질을 넣어 놓은 것을 말한다<sup>1)</sup>. 고분자 물질로 구성된 용기벽은 내부 물질을 보호 저장하는 역할을 할 뿐만 아니라, 특정 조건하에서 내부 물질의 외부로의 방출 시기 및 속도 등을 조절하는 중요한 기능을 지닌다<sup>2)</sup>. 즉,

감광색소, 반응성 물질 등을 내부 충전물로 하는 경우에는 내부 충전물의 완전한 격리 보호가 중요한 기능이 된다<sup>3~6)</sup>. 그리고 내부 충전물이 의약품, 농약 또는 향료 등인 경우 마이크로캡슐화에 의하여 방출 속도를 조절하여 이들 물질의 작용이 장시간 유지 되도록 한다<sup>7~13)</sup>. 최근에는 섬유에 고부가 가치화를 위해 각종 기능성 물질을 함유한 마이크로캡슐을 섬유에 처리하고 있으며, 이 경우 마이크로 캡슐의

입자 크기는 평균 10 $\mu$ m 이하의 아주 미세한 입자가 요구 된다.

마이크로캡슐화는 작은 고체 입자나 액체 방울을 막으로 완전히 감싸는 공정으로서 이러한 캡슐 제조 방법으로는 분무 건조법<sup>14)</sup>, 계면 중합법<sup>1)</sup>, 공침전법<sup>5)</sup>, in-situ 중합법<sup>6)</sup> 등이 있다. 이들 중 계면중합에 의하여 마이크로 캡슐을 제조하는 방법이 가장 많이 이용되며, 이 방법은 수용액 상과 유기용매인 클로로포름 상과 같은 2상계에 각각의 상에만 용해되는 두 단량체를 가하여 계면에서 일어나는 축합 중합 반응을 이용하여 마이크로캡슐을 제조하는 것이다<sup>15~18)</sup>. 일반적으로 계면중합에 의해 마이크로캡슐을 제조할 경우 두 상 사이에 액적을 형성시키기 위하여 분산제를 사용하며<sup>19)</sup>, 액적상과 연속상과의 부피비는 대개 1 : 5~1 : 20 정도이다.

In-situ polymerization에 의한 유기물질의 마이크로캡슐을 형성하는 기구는 다음과 같다. 물에 섞이지 않는 유기용매를 유화제가 첨가된 수용액상에 부가한 후 용액을 분산시킨다. 이때 6,000rpm 이상의 회전속도로 용액을 교반시켜 균일하고 미세한 유화용액을 만든다. 이 유화용액상에 요소와 formaldehyde를 부가한 후 60 $^{\circ}$ C에서 서서히 교반시키면 수용액상에서 중합이 개시되고, 생성된 고분자는 유기용매/물 계면에 위치하게 된다. 반응이 진행됨에 따라 이 계면에 위치한 고분자의 분자량은 점점 증가하게 되고, 이 고분자가 고 가교물이 될 때까지 반응은 계속진행 된다.

최근에는 한가지 이상의 기능을 동시에 갖는 고기능성 섬유 가공에 관한 연구가 진행되고 있다. 전보<sup>20,21)</sup>에서는 향료 및 향균제를 동시에 함유하는 PVA계 마이크로캡슐을 coacervation법에 의하여 합성하고 각종 조건이 마이크로캡슐 합성에 미치는 영향 및 이들 마이크로캡슐을 섬유에 적용한 경우 향균 특성 등에 관하여 고찰하였다. 본 연구에서는 향료 및 향균제를 함유하면서 섬유 가공에 적용 가능한 미세 크기의 요소/포름알데히드(UF계) 및 멜라민/포름알데히드(MF계) 마이크로캡슐(평균 직경 10 $\mu$ m 이하)을 In-situ polymerization에 의하여 제조하고, 이때 분산제의 농도, 캡슐형성 물질의 농도, 반응속도, 교반 속도 등이 마이크로캡슐의 크기에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

요소, 멜라민, 포름알데히드, hexane, methylalcohol, methylethylketone(MEK) 2,4,4'-trichloro-2-hydroxydiphenyl ether(DP) 등의 시약은 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. Lemon향, citron향 및 chacharia향은 공업용 향료 원액을 그대로 사용하였다. 분산제로 사용한 acrylic acid(46)/ methacrylic acid(54) 공중합체( $\eta_{inh}=0.31$ )는 실험실에서 합성하여 사용하였다.

### 2.2 마이크로캡슐화

공중합체 5g, 요소 6g, resorcinol 0.7g을 물 95g에 용해한 후 20% NaOH 수용액으로 용액의 pH를 4.0으로 맞추었다. 수용액에 DP 5g이 용해된 향료 90g을 부가한 후 8,000rpm으로 교반하여 향료를 유화 분산시킨다. 향료/DP 용액이 물에 균일하게 분산된 후 200rpm으로 교반하면서 37% 포름알데히드 16g을 수용액을 부가시켜 60 $^{\circ}$ C에서 3시간 반응시켜 향료/DP가 내포된 우레아수지(UF)계 마이크로캡슐을 제조하였다.

### 2.3 캡슐 입자크기 측정

마이크로캡슐의 입자 크기는 입도 분석기(Elzone, Particle Analyzer)을 이용하여 결정하였으며, 시료는 0.45 milipore-membrane filter로 여과한 1% NaCl 수용액을 사용하여 희석하여 사용하였다.

### 2.4 캡슐건조

중합된 마이크로캡슐 슬러리를 Spray dryer(Buch 130, 독일)를 사용하여 마이크로캡슐 파우더 형태로 건조하였다.

### 2.5 방출특성

건조된 마이크로캡슐 1g을 메탄올 혹은 hexan을 추출용매로하여 60 $^{\circ}$ C에서 소정 시간 추출하였으며,

추출용액을 HPLC를 사용하여 정량하였다.

## 2.6 전자현미경

캡슐 파우더를 주사전자현미경(JSM6100, Jeol, 일본)을 사용하여 캡슐의 형태를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 분산제의 영향

유기상인 향료를 수용액상에 분산시키고 수용액상에 용해된 요소와 포름알데히드의 in-situ 중합에 의하여 마이크로캡슐이 형성된다. 마이크로캡슐의 제조 공정에서는 일반적으로 유기상을 효과적으로 분산시키고, 분산된 입자의 안정성을 부여하기 위하여 분산제를 사용하게 된다. 이때 사용되는 분산제는 연속상인 수용액 상의 점도를 높히 분산능력을 증대시키고, 입자 표면에 분산제의 분자 층을 형성시켜 이 층의 상호 반발 작용으로 입자의 유착을 막아 준다<sup>11)</sup>. 이때 유기상과 수용액 계면의 안정성은 분산제의 종류, 농도, 온도 및 교반속도에 크게 의존하게 된다. 충전제로 Lemon향/DP를 사용하고, 교반속도 8,000rpm, 반응온도 60°C에서 분산제로 사용된 공중합체의 농도가 마이크로캡슐 입자 크기에 미치는 영향을 Fig. 1에 나타내었다. 실험에서 얻어진 마이크로캡슐의 평균 직경은 2~8 $\mu$ m 정도의 작은 크기였으며, 분산제 농도가 증가함에 따라 입자 크기는 감소하는 경향을 나타내었다. UF 마이크로캡슐의 경우 분산제 농도가 8%인 경우 마이크로캡슐의 평균 직경은 3 $\mu$ m 정도로서 섬유 후가공 처리에 가능한 크기를 지니고 있었다. MF 마이크로캡슐의 경우 분산제 농도 10%에서 평균 직경은 2 $\mu$ m 정도로서 UF계 보다 적게 나타났다.

### 3.2 교반속도의 영향

기름/물 혼합용액을 고속으로 교반하여 유화시켜 마이크로캡슐을 제조하는 경우 유화된 에멀션 입자의 크기는 생성된 마이크로캡슐 크기에 직접적인 영향을 미치게 된다. 일반적으로 기름상을 수용액에 분산시키는 경우 후 분산된 유화입자의 크기는 분

산제 뿐만 아니라 교반 속도 및 교반기 형태에 크게 영향을 받게 된다. 교반기로 homomixer를 사용하여 Lemon향/DP 용액을 수용액에 분산시켜 마이크로캡슐을 제조할 경우 교반속도가 캡슐의 크기에 미

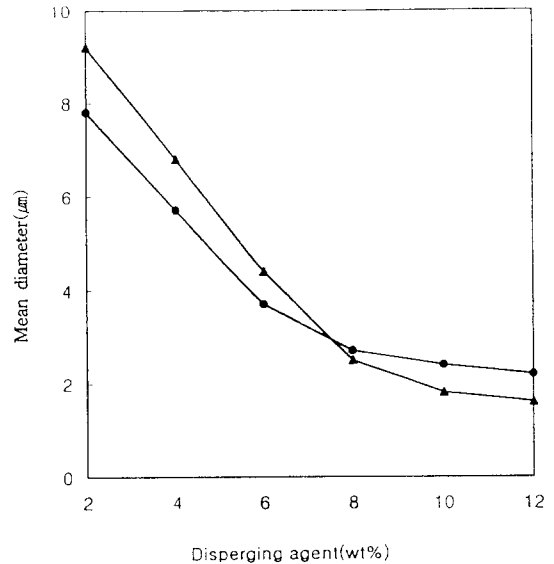


Fig. 1 Effect of dispersing agent concentration on the mean diameter of MF(▲) and UF(●) microcapsule containing perfume/DP.

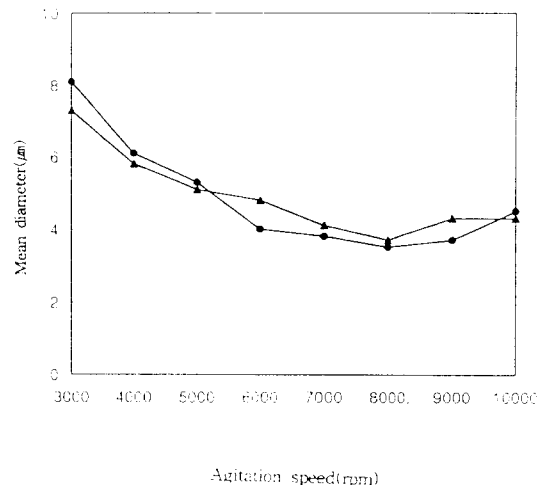


Fig. 2 Effect of agitation speed on the mean diameter of MF(▲) and UF(●) microcapsule containing perfume/DP.

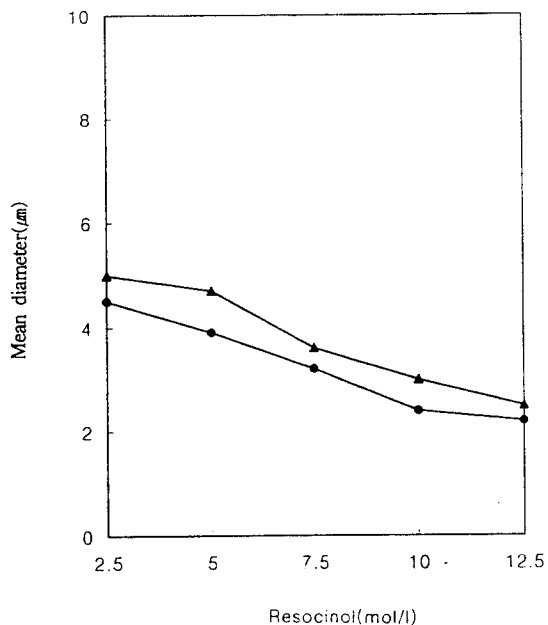


Fig. 3 Effect of resorcinol concentration on the mean diameter of MF(▲) and UF(●) microcapsule containing perfume/DP.

치는 영향을 Fig. 2 및 3에 나타내었다. 전반적으로 8,000rpm 까지는 교반속도가 증가함에 따라 마이크로캡슐의 크기가 감소하였다. 그러나 교반속도가 8,000rpm 이상에서는 교반속도가 증가됨에 따라 캡슐의 평균 직경이 미소하나마 증가되는 현상을 나타내었다. 이것은 교반속도 8,000 rpm이하에서는 교반속도가 증가함에 따라 향료/향균제 용액이 물에 보다 적은 크기의 에멀전 상태로 분산되었기 때문으로 이해할 수 있다. 그리고 8,000rpm 이상에서 마이크로캡슐의 직경이 오히려 증가하는 현상은 교반속도가 너무 고속인 경우 생성된 에멀전이 파괴되고 따라서 에멀전의 안정성이 낮아져 캡슐의 크기가 증가하는 것으로 이해할 수 있다.

### 3.3. Resorcinol 영향

향료 및 향균제를 함유하는 마이크로캡슐 합성에 있어 반응 촉진제로 사용된 resorcinol의 농도가 생성된 캡슐의 크기에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. MF계 마이크로캡슐의 경우 실험범위내에서

resorcinol의 농도가 증가됨에 따라 생성된 마이크로캡슐의 평균 직경은 5μm에서 3μm으로 감소하였으며, UF계 마이크로캡슐의 경우 4.5μm에서 2.5μm으로 감소하는 경향을 나타내었다.

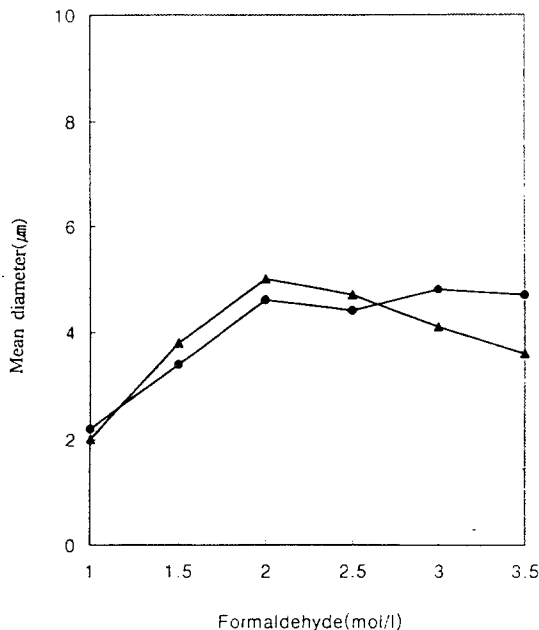
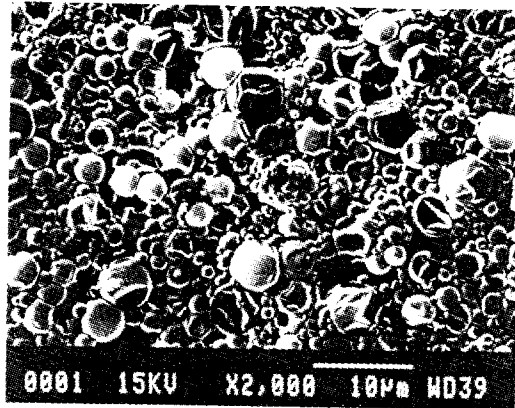


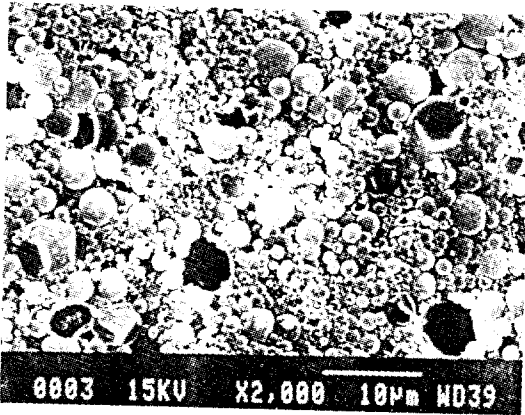
Fig. 4 Effect of formaldehyde concentration on the mean diameter of MF(▲) and UF(●) microcapsule containing perfume/DP.

### 3.4. 막형성 물질 농도 영향

마이크로캡슐 형성시 캡슐을 구성하는 막형성 물질이 농도가 캡슐의 특성에 영향을 미치게 된다. 일반적으로 막형성 물질의 농도가 높으면 캡슐 벽면의 두께가 두꺼워지고 캡슐 크기가 커지게 된다. 향료/DP를 함유하는 마이크로캡슐 제조에 있어 캡슐 벽면을 형성하는 수지의 원료인 포름알데히드의 농도가 캡슐 크기에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 의하면 MF계의 경우 포름알데히드 농도 2mol/l에서 캡슐의 평균 직경이 최대로 나타났으나 UF계의 경우 큰 변화를 나타내지 않았다. 캡슐 벽면을 형성하는 수지의 원료인 포름알데히드의 농도에 따른 MF캡슐의 전자현미경 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Formaldehyde의 농도가 2.5M에



(a)



(b)

Fig. 5 Scanning electron micrographs of MF microcapsule containing perfume/DP prepared with 1M(a) and 2.5M(b) formaldehyde.

서 합성한 마이크로캡슐(b)에서는 전반적으로 캡슐의 형태가 균일한 상태를 나타내고 있다. 그러나 formaldehyde 농도 1M에서 합성된 마이크로캡슐의 전자현미경 사진(a)에서는 캡슐의 형태가 많이 찌그러져 있는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 마이크로캡슐을 전자현미경 촬영을 위하여 진공증착 과정에서 캡슐내부 충전물이 캡슐벽을 투과하여 방출되었기 때문으로 볼 수 있다. 즉 formaldehyde 농도 2.5M에서 합성한 마이크로캡슐의 경우 캡슐 벽면이 상대적으로 두껍거나 치밀하기 때문에 진공증착 과정에서 캡슐 내부 충전물이 캡슐 외부로 방출되는

것을 방지하지만, 캡슐 벽 형성 물질의 농도가 낮은 경우에는 캡슐 벽면이 상대적으로 얇거나 치밀하지 못하여 캡슐의 방출 특성이 증가되는 것으로 이해할 수 있다.

### 3.5. 방출 거동

침유 가공용 마이크로캡슐의 경우 가공 공정에서 캡슐 내부 충전물이 방출되지 않아야 한다. 따라서 마이크로캡슐의 용제에 대한 내부 충전물의 방출 거동이 마이크로캡슐의 적용성에 있어 캡슐의 크기와 더불어 중요한 특성으로 고려되고 있다. 일반적으로 마이크로캡슐의 용제에 대한 방출 특성은 캡슐을 구성하고 있는 벽면 물질의 특성에 크게 좌우되며, 요소수지 및 멜라민 수지 캡슐인 경우 캡슐의 투과성이 낮은 것으로 알려져 있다.

1g의 UF 및 MF 마이크로캡슐을 60°C MEK에 4시간 침지한 후 내부 충전물의 방출 거동을 Fig. 6에 나타내었다. MEK로서 60°C에서 4시간 동안 추출하였으나 캡슐 1g당 방출된 내용물의 양은 10mg이하로서 용제에 대하여 대단히 안정한 경향을 나타내었다. 그리고 UF계 마이크로캡슐 보다 MF계 마이크로캡슐의 경우가 방출량이 더욱 적어 5mg정도의 미소한 방출을 나타내어 용제에 대하여 보다 안정

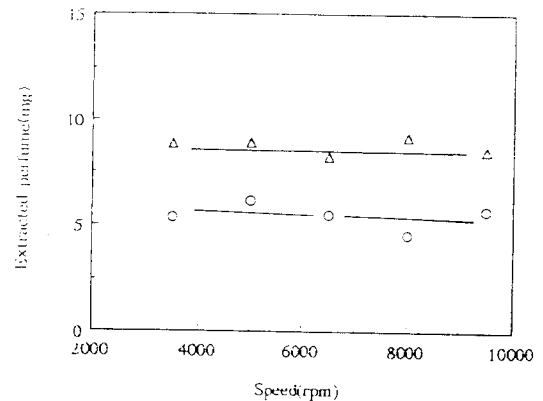


Fig. 6 Effect of agitation speed on the release behavior of MF(○) and UF(△) microcapsule containing perfume/DP. Perfume was extracted with MEK at 60°C for 4hrs.

한 것으로 나타났다. 캡슐 합성시 교반조건 및 이에 따른 캡슐 크기에는 방출 특성은 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. MF계 마이크로캡슐이 UF계 마이크로캡슐보다 용제에 대한 저항성이 크게 나타나는 현상은 캡슐 벽면을 구성하는 멜라민 수지가 우레아 수지보다 구조가 치밀하고 용제에 대한 저항성이 더 크기 때문으로 이해할 수 있다. 따라서 섬유가공용 마이크로캡슐에 있어 내용제성이 요구되는 용도의 경우에는 우레아 수지계 마이크로캡슐 보다 멜라민 수지계 마이크로캡슐이 더욱 효과적인 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

향료 및 향균제(DP)를 함유하는 UF 및 MF계 마이크로캡슐을 in-situ 중합에 의하여 합성하였다. 마이크로캡슐의 크기는 분산제로 사용된 이온성 공중합체의 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 교반속도 8000rpm까지는 교반속도가 증가함에 따라 마이크로캡슐의 크기가 감소하였다. 막형성 물질인 포름알데히드의 농도가 증가함에 따라 마이크로캡슐의 크기는 미세하게 증가하였다. 합성된 마이크로 캡슐은 크기가 3~6 $\mu$ m 정도로서 섬유가공에 적당한 크기를 지녔으며, UF계 마이크로캡슐 보다 MF계 마이크로 캡슐의 경우가 용제에 대한 저항성이 우수하였다.

#### 참고문헌

1. C.Thies, "Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering", Wiley-interscience, New York, Vol.9, p724, (1989).
2. R.Sparks, "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol.15, Dekker Inc., New York, pp472-493, (1981).
3. L.A.Lazzi in J.R.Nixon, ed, "Microencapsulation", Marcel Dekker, Inc., New York, p193, (1976).
4. T.W.Redding, A.V.Schally, T.R.Tice and W.E. Meyers, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **81**, 5845(1984).
5. T.Kato in S.D.Bruck, ed., "Clinical Applications", Vol.II of Controlled Drug Delivery, CRC Press, Inc., Boca. Raton, Fla., p189, (1983).
6. J. Pat., 01,189,345.
7. C.L.Mccromick, K.W.Anderson and B.H.Hutchinson, *JMS-REV Micromol. Chem. Phys.*, **C 22**, 57(1982).
8. R.Langer, *JMS-REV Macromol. Chem. Phys.*, **C23(1)**, 61(1983).
9. W.M.Doane, B.S.Shasha and C.Rusell, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **53**, 74 (1970).
10. H.Fuyama, G.Shinjo and K.Tsuji, *J. Pesticide Sci.*, **9**, 511, (1984).
11. R. Langer, *Chem. Eng. Canmun.* **6**, 1(1980).
12. S.D.Braun, N.F. Olson, and R.C. Lindsay, *J. Food Sci.*, **47**, 1803 (1982).
13. M.Rosenberg, I.J.Kopelman, and Y Talmon *J. Agric. Food Chem.* **38**, 1288(1990).
14. J.A. Duffie and W.R. Marshall Jr., *Chem. Eng. Prog.*, **49**, 480(1953).
15. P.W.Morgan and S.L.Kwolek, *J. Polym. Sci.*, **40**, 299(1959).
16. P.W.Morgam and E.L.Wittbecker, *J. Poly. Sci.*, **40**, 289(1959).
17. P.W.Morgan, *Chemtech*, **9**, 316(1979).
18. P.W.Morgan, *J. Macromol. Sci., Macromol. Chem.*, **A15**, 683(1981).
19. R.Arshady, *J. Microencapsulation*, **5**, 101(1988).
20. H.J.Kim, C.C.Park and H.D.Kim, *J. Kor. Soc. Clothing Textile*, **20**, 870(1996).
21. H.J.Kim, C.C.Park and H.D.Kim, *J. Kor. Soc. Clothing Textile*, **20**, 512(1996).