Polymer (Korea) Vol. 26, No. 3, pp 400~409 (2002)

기능성 오일을 함유하는 폴리우레탄 마이크로캡슐의 제조 및 분석

김인회† · 서재범 · 김영준

성균관대학교 응용화학부 텍스타일시스템공학전공

(2002년 2월 8일 접수, 2002년 4월 22일 채택)

Preparation and Characterization of Polyurethane Microcapsules Containing Functional Oil

In Hoi Kim †, Jae Bum Seo, and Young Jun Kim

College of Applied Chemistry, Dep. of Textile System Engineering, SungKyunKwan University, 300 Chunchun-Dong, Jangan-gu, Suwon, Kyunggi-do 440-746, Korea

†e-mail: ihkim316@yurim.skku.ac.kr

(Received February 8, 2002; accepted April 22, 2002)

요 약 : 기능성 오일 (citronella oil)을 함유하는 폴리우레탄 마이크로 캡슐을 계면중합을 이용하여 tolulene 2,4-diisocyanate (TDI)와 ethylene glycol (EG)로부터 제조하였으며, 제조된 마이크로캡슐을 적외선분광분석, 자외선분광분석, 입도분석기, 열중량측정기, 주사전자현미경을 이용하여 분석하였다. 마이크로캡슐의 제조시 이용된 분산제의 농도 및 교반속도와 같은 변수가 제조된 마이크로캡슐의 입자크기 및 분포에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 적외선분광분석을 통해 citronella 오일이 성공적으로 캡슐화되었음을 알 수 있었고 열중량측정으로 마이크로캡슐은 약 220 ℃ 정도까지 안정함을 알 수 있었다. 마이크로캡슐을 메탄올 용매에 넣어 캡슐 속의 citronella 오일의 방출거동을 자외선분광분석을 통해 조사하였다. Citronella 오일의 방출양은 캡슐 제조 시 적용된 교반속도 및 분산제의 농도를 증가시킴에 따라 증가하였다. Citronella 오일을 함유하는 마이크로캡슐은 우수한 방충효과를 나타내었다.

ABSTRACT : Polyurethane microcapsules containing functional oil (citronella oil) were successfully prepared by conventional interfacial polymerization of tolulene 2,4-diisocyanate (TDI) and ethylene glycol (EG) and charaterized by Fourier transform (FT-IR) spectroscopy, Ultraviolet spectroscopy, particle size analysis, thermogravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscopy (SEM). The effects of polymerization variables, such as surfactant concentration and agitation speed, on the particle size and particle size distribution were investigated. FT-IR spectroscopic data showed that citronella oil was successfully encapsulated in the microcapsule. Thermogravimetric analysis data showed that the microcapsule was thermally stable up to 220 ℃. The controlled release of the citronella oil present in the microcapsule core in a methanol medium was demonstrated by ultraviolet spectroscopy, showing that the amount of released citronella oil was increased with increasing time. It was observed that the amount of released citronella oil was increased with increasing stirring speed and emulsifier concentration in the microcapsule preparation step. Polyurethane microcapsules containing citronella oil showed excellent anti-moth property.

Keywords : *polyurethane microcapsule, functional microcapsule, tolulene 2,4-diisocyanate, ethylene glycol, citronella oil.*

서 론

최근 건강과 쾌적, 안정성 등에 관한 관심이 높아지면서 천연기능물질을 이용한 고기능, 고부가가치 상품개발은 여러 산업분야에서 일반화되어 있는 필수과제이다. 원하는 기능을 발휘할 수 있는 기능성 물질을 다양한 방법으로 여러가지 제품에 부여함으로써 기능성상품을 제조할 수 있으며 기능성 물질들은 불안정하거나 섬유와 같은 물질에 친화성이 부족한 경우가 많기 때문에 내구성 있게 제품에 부착시키기 어려운 문제점을 갖고 있다. 마이크로캡슐화법은 이러한 문제점을 극복하기 위한 대표적인 방법으로서 휘발성 액체나 반응성 물질들의 보호, 냄새, 촉감차폐 및 내부물질의 외부로의 방출시기, 장소, 속도 등을 조절할 수 있는 장점을 갖고 있다.[1-9]

마이크로캡슐이란 일반적으로 직경이 1-2000 μm 사이의 매우 작은 용기를 말하며 microencapsulation은 고체, 액체, 기체상의 미소한 심(core)물질을 연속적인 고분자물질의 막인 벽물질로 둘러싸거나 코팅하여 마이크로캡슐화 하는 과정을 의미하고 최근에는 직경이 0.1-1 μm 정도의 소위 나노미터 단위의 나노캡슐이라 불리워지는 것까지 마이크로캡슐에 포함하게 되었다.[10,11] 심물질로는 원하는 기능을 가진 어떠한 액체나 고체라도 원칙적으로 사용 가능하며 벽물질은 심물질 위에 흡착되어야 하기 때문에 필름형성능이 있으며 심물질과 화학반응을 일으키지 않는 천연 및 합성고분자 중에서 선택된다.[12,13] 폴리우레탄은 생체물질로써 널리 사용되어온 고분자의 하나로서 우수한 생체적합성과 인장강도로 인해 생체의료기구 분야에서 상당한 진보를 보여왔다.[14-16] 최근에는 다양한 종류의 폴리우레탄이 제조되어 약물제어전달시스템 (DDS: drug delivery system)용 매트릭스로 사용되고 있고[17,18] 농약의 마이크로캡슐화가 이루어지면서 위생해충용의 새로운 제재를 개발하기도 하였다.[19]

마이크로캡슐은 다양한 방법에 의하여 제조가 가능하며 편의상 크게 두 개의 범주로 나눌 수 있다. 캡슐의 제조와 분리에 보통 액체를 매개로 하여 이루어지는 화학적 방법과 캡슐의 형성과 분리에 물리적 변화를 수반하며 특수한 기계장치가 요구되는 기계적 방법으로 대별된다. 현재 캡슐의 크기와 물성을 광범위하게 조절할 수 있는 화학적 방법의 일종인 계면중합법[20,21] 및 *in-situ* 중합법이[9] 가장 많이 사용되고 있다. 계면중합법은 서로 상용성이 없는 두 액체의 emulsion을 이용하여 두개상의 한쪽에만 반응물질을 공급하여 마이크로캡슐을 제조하는 방법으로서 분산매체와 그중에 분산시킨 심물질의 양쪽에 서로 다른 종류의 단량체를 함유시켜 양자의 계면에서 고분자의 캡슐막이 형성되며 일반적으로 계면중합법에 의하여 마이크로캡슐을 제조하는 경우 두 개의 상 사이에 액적을 만들어주기 위하여 분산제를 사용하고 있다.[22] *in-situ* 중합법은 심물질의 내부 및 외부에서 prepolymer와 같은 반응물질을 공급하여 마이크로캡슐을 형성시키는 방법이다. 마이크로캡슐 내부에 함유되어 있는 심물질의 방출성, 제품에 대한 응용성 및 캡슐의 내구성 등은 마이크로캡슐의 품질을 좌우하는 중요한 요소로서 일반적으로 마이크로캡슐의 입자크기와 크기의 균일성에 영향을 받는다.[23]

기능성 물질의 마이크로캡슐화에 관한 연구는 의약, 의료분야 등에 특히 많은 연구가 진행되고 있고 수산분야, 농약분야, 화장품 분야는 물론 섬유산업 분야에도 용도가 확대되고 있다.[11,24,25] 본 연구에서는 인체에 무해하고 안정성이 높은 천연 기능성물질 중 곤충기피제로서 방충효과가 있는 citronella 오일을 심물질로 선택하였다. Citronella 오일은 Java-type citronella와 Ceylon-type citronella가 있으며, 화본과식물인 시트로넬라그래스의 잎을 증류하여 수율 0.7%로 얻어지는 정유이다. 정유성분은 d-시트로넬랄(30~40%), 게라니올과 시트로넬롤(35~45%), 피넨, 리모넨 등이다. 시트로넬라유는 정유 중에서는 테레핀유 · 파인유 다음의 생산량을 나타내며, 향료 부문에서의 중요성은 매우 크다. 이 정유는 곤충기피제로 이용될 수 있어 무더운 여름철에 해충을 방지하기 위한 스프레이, 방향 확산기로서의 응용가능성이 크다.

본 연구에서는 이러한 방충특성을 갖는 citronella 오일을 심물질로 하고 polyurethane을 벽물질로 선정하여 계면중합법에 의하여 마이크로캡슐을 제조하고 유화제의 함량, 교반속도 등이 입자크기와 분포에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 마이크로캡슐의 열적 성질 및 심물질의 방출거동을 조사하였으며 방충시험을 통하여 제조된 마이크로캡슐의 기능성 및 이용가능성을 검토하였다.

실 험

시료 및 시약. Ethylene glycol (EG, 약리화학공업, 시약 제1급), cyclohexanone (대정화금, 시약 1급)은 소량의 calcium hydride (Aldrich Chem. Co. Inc.)를 첨가하여 24시간 교반 후, 증류하여 정제한 후 사용하였고, tolulene 2,4-diisocyanate (TDI, Junsei Chem., Japan, 시약 제 1급)와 Gum Arabic, citronella 오일은 정제하지 않고 사용하였다. Citronella 오일 (Prochimika Co. Italy, 순도 99%)의 성분은 citronellal, citronellol, geraniol의 혼합물로 구성되어 있으며 이들의 화학구조식을 Figure 1에 나타내었다.

Polyurethane Prepolymer의 합성. 반응용기에 TDI 7.2 mL와 cyclohexanone 100 mL를 넣고 질소기류하에 30분간 방치한 후, EG 1.8 mL를 서서히 가하여 80 ℃에서 약 2시간 반응시켜 이소시아네이트 말단기를 갖는 prepolymer를 합성하였다. 반응 후 rotary evaporator를 사용하여 미반응 단량체와 cyclohexanone을 제거하였다.

마이크로캡슐화. 제조된 prepolymer 4 g과 citronella 오일 4 mL, 증류수 100 mL의 혼합용액을 소정농도 (예, 1%, 2%, 3%)의 분산제가 함유된 수용액에 부가하여 homogenizer로 고속 교반시켜 유화액을 제조한 후 약 800 rpm으로 교반하면서 EG 3 mL를 첨가하고 60 ℃에서 2시간 사슬연장반응을 시켜 polyurethane 마이크로캡슐을 제조하였다. 제조된 마이크로캡슐 slurry는 증류수를 사용하여 aspirator로 감압여과한 후 상온에서 건조하였다. Figure 2에 prepolymer 및 마이크로캡슐의 합성반응을 나타내었다.

적외선 분광분석. 제조된 마이크로캡슐 분말로부터 KBr pellet을 제조한 후 적외선분광분석기 (Spectrum

Citronellal

$(CH_3)_2C=CHCH_2CH(CH_3)CH_2CHO$

Citronellol

$(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2OH$

Geraniol

$(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_2OH$

Figure 1. Chemical structures of citronella oil components.

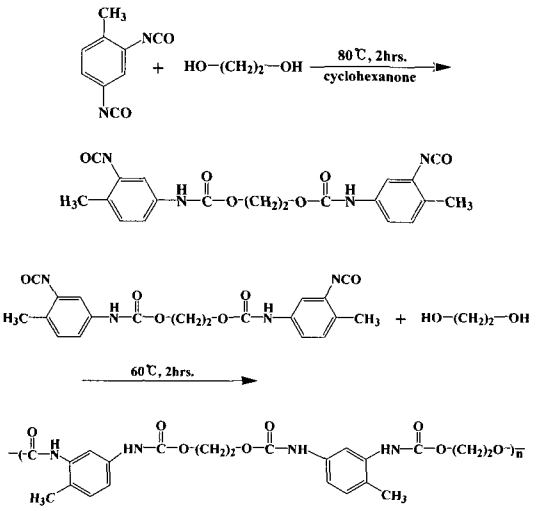

Figure 2. Preparation of NCO-terminated polyurethane prepolymer and its chain extension.

2000 FT-IR Spectrometer, Perkin Elmer, U.S.A)를 이용하여 polyurethane 중합체의 구조를 확인하였다. 심물질의 경우에는 KBr salt plate상에 심물질을 얇게 발라 적외선분광스펙트럼을 얻었다.

입도분석. 마이크로캡슐의 평균입자크기 및 입도분포는 입도분석기 (ELZONE 280PC, Particle Data, U.S.A)를 이용하여 측정하였다.

형태분석. 마이크로캡슐의 형태 및 섬유처리 후의 부착상태는 주사전자현미경 (JSM 5410LV, Japan)을 이용하여 조사하였다.

열분석. 제조된 마이크로캡슐의 열적 특성을 조사하기 위하여 시차주사열량분석은 시차주사열량계 (DSC 910, TA Instrument Co.)를 사용하여 질소기류 하에서 (70 mL/min) 분당 10 ℃의 승온속도로 측정하였으며, 열중량 분석기 (TGA 2950, TA Instrument Co.)를 이용하여 5.0 mg의 마이크로캡슐 시료를 분당 20 ℃의 승온속도로 500 ℃까지 가열하여 마이크로캡슐의 시간에 따른 중량감소율을 측정하였다.

심물질의 방출거동 조사. 마이크로캡슐내의 citronella 오일의 방출거동은 마이크로캡슐을 메탄올 용매에 넣은 후 UV/visible spectrometer를 이용하여 citronella 오일의 최대흡수파장에서 (λ_{max}=200 nm) 시간에 따른 투과율의 변화를 측정하여 조사하였다.

방충시험.[26] 약 60×60×60 cm 크기의 모기 사육

용 우리에 공시모기 30마리를 넣고 25±2 ℃, 습도 70~80%의 조건 하에서 관측자의 팔뚝에 마이크로캡슐을 가공시킨 면직물 시료를 부착시켜 사육우리 중에 2분간 노출시킨 후 시료에 정지한 모기의 수(정지수)를 측정하여 다음과 같은 식에 의하여 정지율을 산출하고, 또한 미가공포에서의 정지수와 가공포의 정지수를 비교하여 기피율을 산출하였다.

$$\text{정지율}(\%) = \text{정지모기수}/\text{공시모기수} \quad (1)$$

$$\text{기피율}(\%) = (\text{미가공포의 모기수} - \text{가공포의 모기수})/\text{미가공포의 모기수} \quad (2)$$

결과 및 고찰

마이크로캡슐의 적외선 분광분석. 기능성 마이크로캡슐을 제조하기 위하여 사용된 심물질 및 계면중합법에 의하여 제조된 마이크로캡슐의 구조를 알아보고 마이크로캡슐 내에 심물질로 사용된 citronella 오일의 함유여부를 확인하기 위하여 적외선 분광분석을 실시하였다.

Figure 3에는 심물질로 사용된 citronella 오일(a), polyurethane prepolymer (b) 및 분산제 3 wt% 농도에서 9000 rpm의 교반속도로 제조한 마이크로캡슐 (c)의 적외선 흡수스펙트럼을 나타내었다. (a)Citronella 오일의 스펙트럼을 보면 3400 cm^{-1} 부근에서의 OH 신축진동에 의한 흡수대 및 2920 cm^{-1} 부근에서 CH_3 신축진동에 의한 강한 흡수대를 관찰할 수 있으며, 2750 cm^{-1} 부근에서의 CH 신축진동에 의한 흡수대를 관찰할 수 있고 1725 cm^{-1} 부근에서 C=O의 특성흡수대를 보여주고 있어 citronella 오일은 Figure 1에서 제시된 바와 같이 alcohol과 aldehyde의 혼합물임을 알 수 있다. (b)Polyurethane prepolymer의 스펙트럼에서는 2950 cm^{-1} 부근에서 지방족의 CH 신축진동에 의한 약한 흡수대를 볼 수 있으며 2270 cm^{-1}에서 이소시아네이트기(NCO)에 의한 강한 특성흡수대를 관찰할 수 있고 3300 cm^{-1} 부근에서의 NH에 의한 특성흡수대 및 1725 cm^{-1}에서 C=O에 의한 특성흡수대를 보여주고 있어 prepolymer는 이소시아네이트기와 우레탄결합을 함유하고 있음을 알 수 있다. (c) 계면중합에 의하여 반응이 완결된 citronella 오일을 함유하고 있는 폴리우레탄 마이크로캡슐의 스펙트럼에서는 prepolymer에서 보이던 2270 cm^{-1} 부근에서의 이소시아네이트기의 흡수피크가 거의 사라지고 3300 cm^{-1} 부근의 NH에 의한 흡수피크 및 1725 cm^{-1} 부근의 C=O 흡수피크로부터 prepolymer에 포함되어 있는 이소시아네이트기와 중합반응에 첨가된 수산기의 반응에 의하여 우레탄결합을 함유하는 마이크로캡슐이 제조되었음을 확인할 수 있었다. 또한 심물질로 사용된 citronella 오일의 적외선 분광분석에서 강하게 나타나는 2920 cm^{-1} 부근의 CH_3 특성피크 및 3400 cm^{-1} 부근의 OH 특성피크가 마이크로캡슐의 스펙트럼에서 강하게 나타나는 결과로부터 마이크로캡슐이 citronella 오일을 함유하고 있음을 예상할 수 있다.

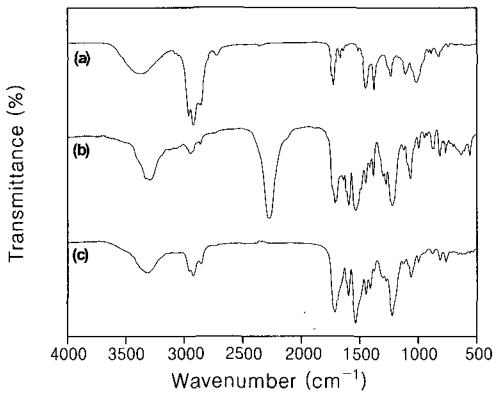

Figure 3. FT-IR spectra of (a) citronella oil, (b) polyurethane prepolymer, and (c) microcapsule.

마이크로캡슐의 형태분석. 마이크로캡슐의 표면형태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 이용하였으며 분산제로서 아라비아고무를 사용하여 분산제농도를 3%로 고정하고 교반속도를 1000, 5000, 9000 rpm으로 변화시켜 제조한 마이크로캡슐의 형태를 조사한 결과를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에서와 같이 교반속도를 달리하여 제조한 마이크로캡슐의 전자현미경 측정결과를 보면 일정한 분산제 농도에서 교반속도가 증가함에 따라 마이크로캡슐 입자크기가 감소하고 있으며 입자크기가 균일하게 생성됨을 알 수 있다. 1000 rpm 같은 낮은 교반속도의 경우에는 상당히 큰 입자들이 주로 생성되고 입자크기가 불균일함을 볼 수 있다. 이것은 교반속도가 낮으면 동일한 분산제의 농도하에서 유화액의 분산성이 저하되어 단분산 입자로서의 벽막형성이 어렵

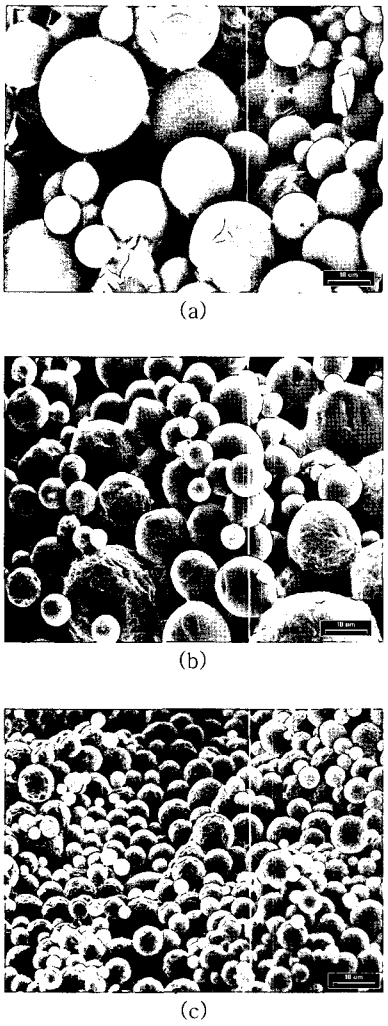

Figure 4. Scanning electron micrographs (×1500) of polyurethane microcapsules prepared at different agitation speed of (a) 1000 rpm, (b) 5000 rpm, and (c) 9000 rpm.

기 때문에 입자크기가 커지고 불균일한 크기의 마이크로캡슐이 생성된다고 생각된다. 또한 교반속도에 관계없이 마이크로캡슐 모두 구형을 유지하고 있음을 볼 수 있다. 일반적으로 마이크로캡슐의 형태는 사용되는 심물질에 영향을 받으며 심물질이 고체나 결정상인 경우에는 뚜렷한 구형의 형태를 갖추기 어렵고 심물질이 액체상인 경우에는 용이하게 구형의 마이크로캡슐이 형성된다고 알려져 있다.[10] 본 실험에서는 액체상의 심물질을 사용하였으며 또한 우레탄 마이크

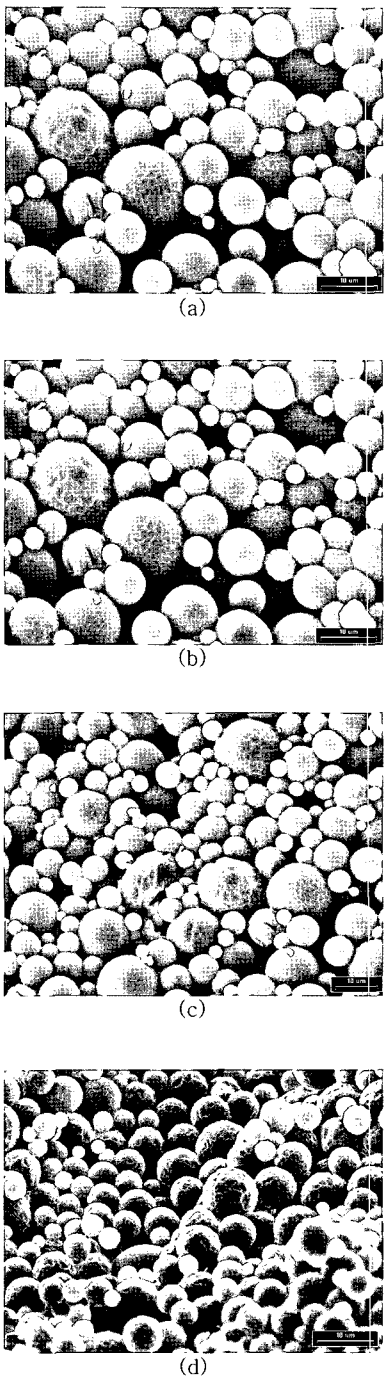

Figure 5. Scanning electron micrographs (×2000) of polyurethane microcapsules prepared at different emulsifier concentration (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, and (d) 3%.

로캡슐을 형성시키기 위하여 첨가한 이소시아네이트 화합물인 TDI의 높은 반응성에 의한 EG와의 사슬연장반응의 용이성에 의하여 교반속도에 상관없이 구형의 마이크로캡슐이 형성된다고 예상된다.

분산제의 농도가 마이크로캡슐의 형태에 미치는 영향을 알아보기 위하여 교반속도를 9000 rpm으로 고정하고 분산제 미첨가 및 분산제로서 사용한 아라비아고무의 농도를 1, 2, 3%로 변화시켜 제조한 마이크로캡슐의 형태를 조사한 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5에서와 같이 분산제를 첨가하지 않은 경우에는 상당히 큰 입자가 생성되며 입자간에 응집되어 있는 형태를 볼 수 있으며 분산제의 농도가 증가할수록 마이크로캡슐의 크기가 감소하고 입자크기가 균일하게 생성됨을 알 수 있다. 일반적으로 유화액에 분산제를 첨가하면 입자들이 효과적으로 분산되고 입자표면에 분산제의 층이 형성되어 분산제간의 상호반발작용에 의하여 분산된 입자의 안정성이 증가하게 된다.[6] 따라서 분산제를 첨가하지 않은 경우에는 마이크로캡슐이 형성은 되었지만 입자들간의 회합에 의하여 캡슐의 크기가 증가하였으며 캡슐이 응집되어 있는 것을 볼 수 있고 분산제의 농도가 증가할수록 입자의 분산성이 증가하여 캡슐의 크기가 작아지고 분산제의 농도에 관계없이 구형의 균일한 캡슐이 형성되는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 교반속도와 함께 분산제가 형성되는 캡슐 입자의 형태에 커다란 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

마이크로캡슐의 크기분포. 교반속도에 따른 마이크로캡슐 입자의 크기를 정확히 분석하기 위하여 분산제의 농도를 3%로 고정하고 교반속도를 1000, 5000, 9000 rpm으로 변화시켜 제조한 polyurethane 마이크로캡슐의 입도분석 결과를 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6에서 같이 동일한 분산제의 농도 하에서 교반속도가 증가할수록 캡슐의 평균 입자크기가 점차 작아지고 입자 크기분포도 점점 좁아지는 것을 알 수 있다. 일반적으로 액체를 심물질로 하여 캡슐을 제조하는 경우 생성되는 마이크로캡슐의 크기는 유화단계에서 형성된 에멀젼의 크기와 밀접한 관계가 있다고 알려져 있다.[10] 1000 rpm으로 제조한 경우 캡슐의 평균입자 크기는 26.30 μm로서 상당히 큰 입자들이 형성되고 입자크기의 분포 역시 0-80 μm의 넓은 범위에 걸쳐 나타나고 있어 낮은 교반속도에서는 불균일한 입자들이 형성됨을 알 수 있다. 5000 rpm의 경우 캡슐의 평균입자 크기가 1000 rpm에 비하여 대략 반으로 감소하였으며 입자크기의 분포도 0-30 μm 범위로 좁아짐을 알 수 있고 9000 rpm으로 제조한 경우는 입자가 0-10 μm 범위의 상당히 균일한 크기 분포를 보여주고 있으며 평균입자 크기도 7.21 μm로서 아주 작은 크기의 캡슐이 형성되고 있음을 알 수 있다. 이것은 마이크로캡슐의 전자현미경 분석결과와 동일하게 형성되는 마이크로캡슐의 크기와 분포가 교반속도에 영향을 받고 있음을 의미하며 교반속도가 커질수록 기계적인 분산능력이 증가하여 분산되는 입자의 크기가 작아지게 되기 때문에 일정한 분산제의 농도 하에서 교반속도에 비례하여 마이크로캡슐의 입자크기가 작아지고 균일한 크기의 캡슐이 생성된다고 생각된다. 또한 심물질의 방출성, 내구력, 가공성 등이 캡슐의 크기 및 균일성에 의해 영향을 받을 것으로 예상할 수 있기 때문에 마이크로캡슐의 입자크기와 분포의 제어가 중요하리라 여겨지며 입도분석 결과에서와 같이 본 연구에서는 교반속도의 제어에 의하여 응용성이 우수한 마이크로캡슐의 제조가 가능함을 알 수 있다.

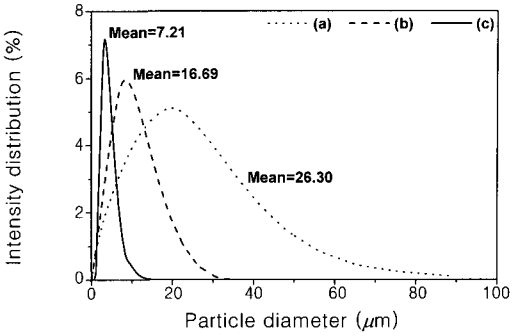

Figure 6. Particle size distribution of polyurethane microcapsules prepared at different agitation speed of (a) 1000 rpm, (b) 5000 rpm, and (c) 9000 rpm.

분산제의 농도가 마이크로캡슐의 크기와 분포에 미치는 영향을 조사하기 위하여 교반속도를 9000 rpm으로 고정하고 분산제 미첨가 및 분산제의 농도를 1, 2, 3%로 변화시켜 제조된 마이크로캡슐의 입도분석 결과를 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7에서와 같이 분산제를 사용하지 않은 경

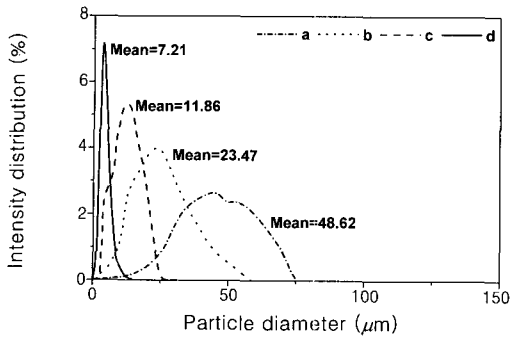

Figure 7. Particle size distribution of polyurethane microcapsules prepared at different conc. of emulsifier (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, and (d) 3%.

우에는 평균입자 크기가 48.62 μm로서 상당히 커다란 입자들이 형성되고 입자 크기분포도 0-75 μm의 넓은 범위를 나타내고 있으며 분산제의 농도가 증가할수록 평균입자 크기가 작아지고 입자크기의 분포 또한 좁아짐을 알 수 있다. 일반적으로 계면중합법을 이용하여 캡슐을 제조하는 경우에 안정한 분산액을 만드는 것이 중요하기 때문에 분산제가 사용되며[22] 분산제로는 음이온계, 양이온계 및 비이온성 계면활성제가 이용되고 있다. 분산제의 농도가 증가할수록 평균 입자크기가 작아지고 입자 크기분포가 좁아지는 이유는 전자현미경 분석결과에서 설명한 바와 같이 분산제에 의하여 유화액의 계면장력이 저하되어 분산능력이 커지고 입자표면에 분산제의 분자층을 형성하여 이들의 상호 반발에 의하여 입자의 회합이 방지되기 때문이라고 생각된다.

교반속도의 영향을 조사한 Figure 6의 결과와 비교하여 보면 분산제를 3% 첨가하고 교반속도를 1000 rpm으로 낮게한 경우 형성된 캡슐의 평균크기 (26.30 μm)와 분포 (0-80 μm)에 비하여 분산제를 첨가하지 않고 교반속도를 9000 rpm으로 빠르게 한 경우 생성된 평균입자 크기 (48.62 μm)가 크며 크기분포 (0-75 μm)는 유사함을 알 수 있다. 이러한 현상은 교반에 의한 기계적 분산능력보다 분산제에 의한 분산능력이 생성되는 캡슐의 크기에 더욱 영향을 주기 때문에 나타나는 것으로 생각할 수 있다. 이것은 캡슐의 크기와 분포에 관여하는 분산제의 역할이 매우 중요함을 시사하고 있으며 본 연구에서는 분산제의 농도를 3%, 교반속도 9000 rpm의 조건하에서

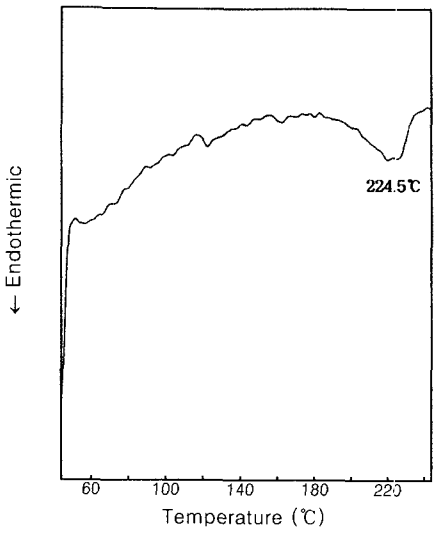

Figure 8. DSC thermogram of polyurethane microcapsule.

캡슐을 제조하였을 경우, 섬유에 캡슐을 응용하기에 적당한 평균입자 크기 10 μm 이하의 균일한 캡슐이 제조되었다.

마이크로캡슐의 열적특성. 제조된 polyurethane 마이크로캡슐의 열적 특성을 조사하기 위하여 분산제의 농도를 3% 사용하고 교반속도를 9000 rpm으로 하여 제조한 마이크로캡슐의 시차주사열량분석 결과를 Figure 8에 나타내었다.

Figure 8에서와 같이 각각 130 ℃와 220 ℃ 부근에서 두 개의 흡열 피크가 나타나는데 130 ℃ 부근의 약한 흡열은 citronella 오일의 비점이 130 ℃ 부근인 점으로부터 온도가 증가함에 따라 캡슐 벽재의 분자운동이 활발해지면서 내부 심물질인 citronella 오일이 방출되어 나타나는 피크로 사료되며, 220 ℃ 부근의 흡열은 캡슐 벽재인 polyurethane의 융점이 대략 220 ℃ 부근인 점으로부터 벽재의 융해에 의해 나타나는 피크로 생각된다. 따라서 제조된 마이크로캡슐은 FT-IR결과와 동일하게 캡슐 내부에 심물질인 citronella 오일이 포함된 polyurethane 마이크로캡슐이 제조되었음을 간접적으로 증명하고 있다.

Figure 9에 분산제의 농도를 3% 사용하고 교반속도를 1000, 5000, 9000 rpm으로 변화시켜 제조한 마이크로캡슐의 열중량분석 결과를 나타내었다.

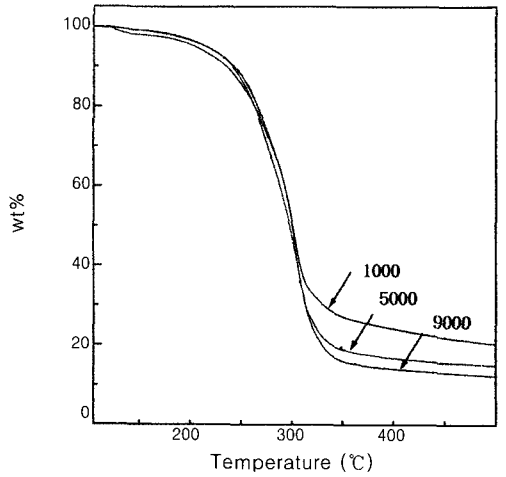

Figure 9. TGA thermograms of polyurethane microcapsules prepared at 1000, 5000, and 9000 rpm, respectively.

Figure 9에서와 같이 온도가 증가함에 따라 220 ℃까지 서서히 중량이 감소하다가 220 ℃ 부근에서 급격히 중량이 감소하고 있는 결과는 시차주사열량분석에서의 벽재의 융해온도와 일치하고 있으며 350 ℃ 부근에서 최대 약 80%의 감소가 일어나고 그후 더 이상의 감량은 일어나지 않음을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 제조된 마이크로캡슐은 일반적인 용도에 응용될 경우 열적 성질에서는 커다란 문제점은 없을 것으로 사료된다. 또한 교반속도가 증가함에 따라 중량감소율이 증가하고 있으며 이러한 현상은 마이크로캡슐의 파괴거동을 조사하여 캡슐 제조시 교반속도를 빠르게 하면 벽두께가 얇아져서 보다 쉽게 파괴된다는 기존의 결과와[27] 동일하게 온도 가열에 의하여 용이하게 분해된다는 사실을 의미하고 있으며 앞부분에서 설명한 교반속도가 입자형성에 미치는 영향을 잘 입증하고 있다. 따라서 교반속도에 따라 분산성이 달라지고 입자간의 회합 정도가 변화하여 다양한 벽두께의 캡슐이 생성되기 때문에 심물질의 방출거동 및 내구성 변화거동 등은 제조 조건에 상당히 영향을 받을 것으로 예상된다.

방출거동. Figure 10과 Figure 11은 교반속도와 분산제의 농도를 변화시켜 제조한 마이크로캡슐에서 citronella 오일의 방출시간에 따른 투과율의 변화를 각각 나타낸 것이다. 심물질로 사용된 citronella 오일은 비수용성을 나타내기 때문에 용매로서 메탄올을 이용하였으며, 마이크로캡슐을 메탄올에 넣은 후 자외선분광장치를 이용하여 최대흡수파장 200 nm (carbonyl 작용기의 $\pi \rightarrow \pi^*$)의 시간변화에 따른 투과율을 측정하였다. Figure 10에서는 1000, 5000, 9000 rpm의 교반속도로 제조된 마이크로캡슐의 방출거동을, Figure 11에서는 분산제의 농도를 1, 2, 3%로 변화시켜 제조된 마이크로캡슐의 방출거동을 보여주고 있는데 모든 시료에 대해 시간이 증가함에 따라 투과율이 감소함을 보여주고 있어 마이크로캡슐 내부의 심물질인 citronella 오일이 메탄올 용매 속으로 방출되고 있음을 보여주고 있다. 또한, 측정된 투과율은 마이크로캡슐 제조시의 교반속도 및 사용된 분산제의 농도에 큰 영향을 받고 있음을 보여주고 있다. 캡슐의 전자현미경 사진 및 입도분석에서 확인하

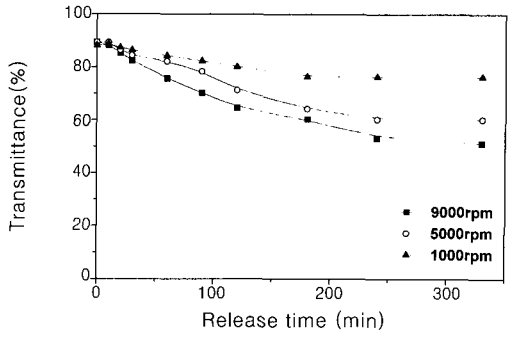

Figure 10. Release behavior of citronella oil through polyurethane microcapsules in methanol as a fuction of stirring speed.

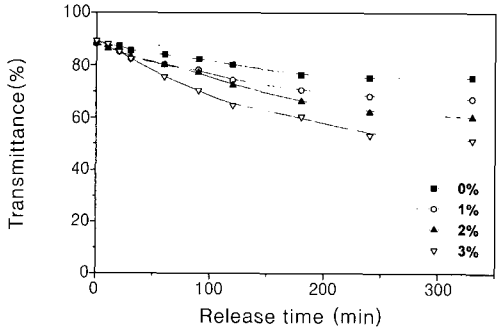

Figure 11. Release behavior of citronella oil through polyurethane microcapsules in methanol as a function of emulsifier concentration.

였듯이 입자크기가 작고 균일한 캡슐의 방출속도가 빠름을 알 수 있으며 방출시간이 길어짐에 따라 투과율의 차이가 커짐을 알 수 있다.

Figure 10 및 Figure 11에서 보는 바와 같이 교반속도 혹은 분산제의 농도가 증가함에 따라 투과율이 더 큰 폭으로 감소하고 있는것은 방출거동에 미치는 벽두께 및 입자크기의 영향을 시사하는 것으로써 일반적으로 벽두께는 교반속도에 영향을 받고[27] 입자크기는 prepolymer의 분자량 및 제조조건에 영향을 받는 것으로 알려져 있으며[28] 전자현미경, 입도분석 및 열중량분석을 통하여 조사한 결과에서와 같이 교반속도 및 분산제의 농도가 증가함에 따라 입자크기가 작아져서 마이크로캡슐의 표면적이 커지고 입자의 분산성이 증가하여 입자간의 회합이 억제되어 벽두께가 얇은 마이크로캡슐이 형성됨으로써 내부의 심물질이 용이하게 방출될 수 있기 때문이라고 생각된다. 앞으로 벽두께와 방출성과의 상관관계 및 캡슐표면의 세공크기의 영향 등을 정량적으로 상세히 연구할 필요성이 있다.

마이크로캡슐의 방충효과. 제조된 마이크로캡슐의 방충효과를 평가하기 위하여 아크릴계 수지바인더를 이용 분산제의 농도 3%, 교반속도 9000 rpm의 조건하에서 제조한 마이크로캡슐을 padding법에 의하여 면직물에 부착한 후 방충시험을 실시하였다. 마이크로캡슐의 섬유표면에서의 부착상태를 주사전자현미경으로 관찰하여 Figure 12에 결과를 나타내었다. 캡슐의 입자표면이 불안정하면 입자들이 응집하여 섬유표면에 균일하게 부착시키기가 어려우리라 예상되며 전자현미경 사진에서와 같이 마이크로캡슐이 면직물에 다량 부착되어 있는 것을 볼 수 있어 제조된 마이크로캡슐의 안정성이 우수함을 확인케 하는 결과로 여겨진다.

방충성 시험은 4개월간의 정지율 (식 (1))과 기피율 (식 (2))을 측정하여 방충성의 변화를 관찰하였으며 Table 1에 그 결과를 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 미가공포에 비하여 마이크로캡슐이 부착된 시료의 경우, 정지율이 감소하고 기피율이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이것은 캡슐내에 citronella 오일이 포함되어 있어 외부로 방출되어서 방충효과를 나타내고 있음을 의미하며 방출거동을 조사한 결과를 입증하고 있음을 반영한다. 또한 오랜 시간 후에도

Figure 12. Scanning electron micrographs of cotton fabrics treated with polyurethane microcapsules (× 1500).

Table 1. Anti-moth Test of Cotton Fabric Treated with Microcapsules

sample	time(month)	rest umber	rest ratio(%)	avoidance ratio(%)
untreated	-	16	53.3	-
microcapsule treated	0	2	6.7	87.5
	1	3	10.0	81.3
	2	3	10.0	81.3
	3	5	16.7	68.8
	4	7	23.3	56.3

방충효과를 나타내고 있어 캡슐 내의 심물질이 지속적으로 방출되고 있음을 의미하고 있으나 시간이 경과함에 따라 정지율은 증가하고 기피율은 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 현상은 시간이 경과함에 따라 방충효과가 감소하고 있음을 의미하지만 기피율의 감소폭이 4개월 후에도 약 20% 정도 차이로 그리 크지 않음을 알 수 있어 citronella 오일을 함유하고 있는 polyurethane 마이크로캡슐은 우수한 방충효과를 나타내고 있는 기능성 캡슐로서 응용이 가능하다고 생각되며 금후 텐트, 스포츠 및 군용분야 등 방충효과를 필요로하는 여러 가지 분야에서 다양한 용도로 사용될 수 있을 것으로 예상된다.

결 론

Citronella 오일을 심물질로 하는 polyurethane 마이크로캡슐을 계면중합에 의하여 TDI와 EG로부터 제조하고 표면형태, 열적 특성 및 방출거동 등을 조사한 결론을 요약하면 다음과 같다.

1. FT-IR 분광분석을 통하여 심물질로 사용된 citronella 오일을 함유하고 있는 polyurethane 마이크로캡슐이 제조되었음을 확인하였다.

2. 교반속도가 빠를수록, 분산제의 농도가 높을수록 형성된 마이크로캡슐의 평균 입자크기가 작아지고 입자크기의 분포가 좁아져 균일한 캡슐이 제조되었다.

3. 제조된 마이크로캡슐은 교반속도 및 분산제의 농도에 관계없이 구형의 캡슐이 제조되었다.

4. 제조된 마이크로캡슐은 220 ℃ 부근에서 급격히 중량이 감소되었으며 빠른 교반속도 하에서 형성된 캡슐일수록 중량이 많이 감소하였다.

5. 마이크로캡슐의 심물질의 방출속도는 교반속도 및 분산제 농도와 같은 캡슐의 제조조건에 영향을 받았으며 입자크기가 작고 균일한 캡슐일수록 citronella 오일의 방출속도가 증가하였다.

6. Citronella 오일을 함유하는 마이크로캡슐은 우수한 방충효과를 나타내었고 시간이 경과함에 따라 방충효과가 다소 감소하였다.

참 고 문 헌

1. G. Nelson, *Rev. Prog. Coloration*, **21**, 72 (1991).
2. C. L. Mccromick, K. W. Anderson, and B. H. Hutchinson, *Macromol. Chem. Phys.*, **22**, 57 (1982).
3. R. Langer, *Macromol. Chem. Phys.*, **23**, 61(1983).
4. W. M. Doane, B. S. Shasha, and C. Rusell, *Am. Chem. Soc. Symp.*, **53**, 74 (1970).
5. H. Fuyama, G. Shinjo, and K. Tsuji, *J. Pesticide Sci.*, **9**, 511 (1984).
6. R. Langer, *Chem. Eng. Commun.*, **6**, 1 (1980).
7. S. D. Braun, N. F. Olson, and R. C. Lindsay, *J. Food Sci.*, **47**, 1803 (1982).
8. M. Rosenberg, I. J. Kopelman, and Y. Talmon, *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1288 (1990).
9. K. Hong and S. Park, *Mat. Chem. Phys.*, **58**, 128 (1999).
10. R. Arshady, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1746 (1989).
11. T. Ohtsubo, S. Tsuda, and K. Tsuji, *Polymer*, **32**, 2395 (1991).
12. M. Iwata, J. W. Mcginity, *J. Microencapsulation*, **9**, 201(1992).
13. B. Wichert and P. Rohdewald, *J. Microencapsulation*, **10**, 195 (1993).
14. M. D. Lelah, T. G Grasel, J. A. Pierce, and L. S. Cooper, *J. Biomed. Mater. Res.*, **20**, 433 (1986).
15. E. L. Wittbecker and D. W. Morgan, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **34**, 521 (1996).
16. R. Arshdy and Maurice H. Gorge, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 865 (1993).
17. S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Takesako, and S. Yamashita, *Reactive Polymer*, **15**, 165 (1991).
18. K. Sharma, K. Knutson, and W. S. Kim, *J. Controlled Rel.*, **7**, 197 (1988).
19. H. Fuyama, G. Sinjo, and K. Tsuji, *J. Pesticide Sci.*, **9**, 511 (1984).
20. P. W. Morgan, *Chemtech.*, **9**, 316 (1979).
21. P. W. Morgan, *J. Macromol. Sci., Macromol. Chem.*, **15**, 683 (1981).
22. R. Arshady, *J. Microencapsulation*, **5**, 101 (1988).
23. M. Kamiyama, *J Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4477 (1982).
24. J. G. Jun, *Polymer(Korea)*, **12**, 161 (1988).
25. R. Zilberhoim, I. J. Kopelman, and Y. Talman, *J. Food Sci.*, **51**, 1307 (1986).
26. T. Kato, "Hitoni Yashashii Senitokako", p. 482, Senisha, Tokyo, 1995.
27. H. I. Park, A. K. Kim, W. E. Lee, and C. N. Choi, *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, **10**, 37 (1998).
28. R. Arshady, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 905 (1990).