

선택적 방향과 향기의 지속성을 갖는 고기능성 마이크로캡슐 한지의 제조

조중연 · 신준섭 · 민춘기 · 이선호 · 류운형
용인송담대학 제지공학과

1. 서 론

최근 우리 전통문화에 대한 관심이 다시 증대되고 있는 가운데 그 동안 문명을 담은 그릇으로서 크나 큰 역할을 해왔던 한지(韓紙)에 대한 새로운 해석과 시도가 일고 있다. 지금까지 우리 나라 한지의 문제점으로 지적되어왔던 제조공정의 복잡함, 시장성의 빈곤, 소비자의식 및 장인정신의 결여 등을 해결하기 위해 제조공정의 자동화, 품질의 고급화 및 한지를 이용한 신소재 개발과 산업화 등이 그 접근 방법의 중심이었다. 이에 관한 내용들을 살펴보면, 대부분의 연구가 다펜 이외의 초지 재료(마닐라 삼, 벗짚펄프, 갈대섬유, 미역점액, 대나무 펄프 등)를 혼합 첨가함에 따라 한지의 물성과 화선지로써의 여러 특성이 향상되었음을 보고하였다.

한편, 문헌에 의하면 임진왜란 직후인 조선 선조(宣祖, 1600년)대에 '아침의 이슬'(朝의露)라는 화장수를 만들어 판매했다는 기록이 있어 우리의 화장수 개발이 일본에 비해 매우 뛰어났음을 추정할 수 있다. 또한 조선 세종은 변계량으로 하여금 전국 각지를 조사, 향료재배와 생산을 장려했으며 성종은 향 식물의 재배관리를 감독하는 전향별감이라는 벼슬을 따로 두고 궁중에서 사용하는 향료를 별도로 관리하는 「향실」이라는 직제를 두었다. 이밖에 우리 조상들은 책을 읽거나, 시를 읊을 때, 잔치, 결혼식 등 생활 속에 멋스러운 향 문화를 즐겼다. 이런 향기를 의학적으로 이용해보려는 움직임들이 일어나면서 최근 「아로마 테라피 (aromatherapy, 향기치료)」라는 대체 의학이 등장하기에 이르렀다. 이렇듯 우리 민족은 한지와 향기를 늘 가까이 해왔으나, 한지의 고유한 질감과 향기를 이용한 복합적 연구는 국내 외적으로 전무한 실정이며 이를 이용한 제품의 제조도 거의 없는 형편이다.

이에 본 연구는, 우리 고유의 문화가 내재된 한지의 계승과 발전을 통해 기존의 한지 제품보다 차별성과 기능성이 향상된 새로운 한지 상품의 개발을 촉진하고, 한지를 통한 전통과 현대의 만남을 시도하여 세계화의 흐름에 대응하고, 국내의 한지 산업 경쟁력 강화는 물론 국가 이미지 제고에도 기여하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 한지

다나무와 화학펄프가 5:5 비율로 섞여 평량 50 g/m², 두께 200 μ m 정도의 합지(合紙)로 제조된 롤(roll) 형태의 화선지용 한지를 구입하여 사용하였다.

2.1.2 향유(essential oil)

향유로는 유자, 라벤더(lavender), 페퍼민트(peppermint), 소나무(pine), 마운틴(mountain) 및 quince향 등 6종류의 원액을 구입하여 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 마이크로 캡슐의 제조

향유를 함유한 마이크로 캡슐은 그림 1에 나타난 방법으로 *insitu reaction*시켜 제조하였다.

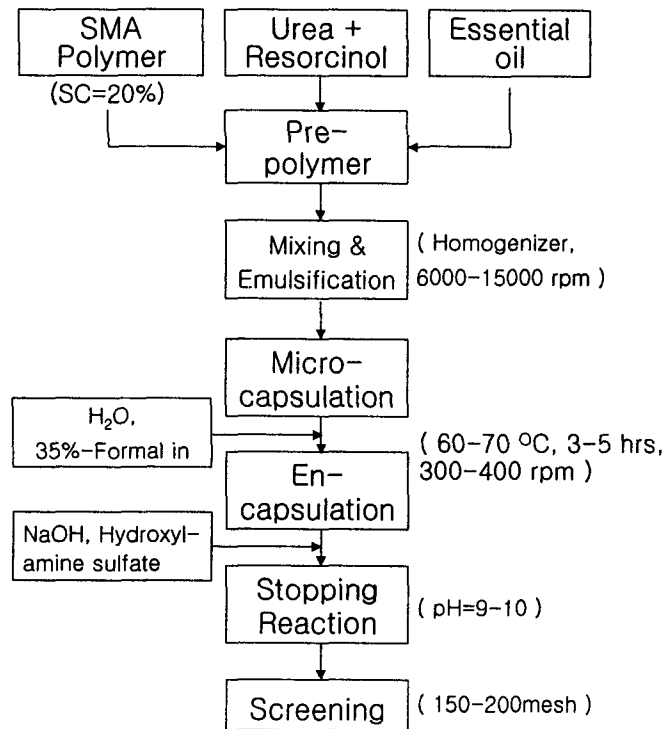


Fig. 1. Flowchart of microcapsulation process.

표1에 나타난 바와 같이 에멀션화제(emulsifier)로써 고형분 함량(solid content) 20%인 액상의 SMA polymer를 사용하였으며, 여기에 요소수지와 향유(essential oil)를 순차적으로 첨가하여 유화제 혼합액(prepolymer)을 조제하였는데, 이 때 향유와 SMA polymer의 비율이 10:1~15:1사이가 되도록 첨가하였다. 이 혼합액을 상온에서 교반한 후, 분당 회전수(rpm) 조절이 가능한 Homogenizer를 이용하여 6000~15000rpm 사이에서 유화시켰다.

Table. 1. Mixing ratio of material components utilized for emulsion

Item	Solid content, %	Total amounts, g	Remark
Emulsifier	10	50	
Water	-	110	
Urea resin	10	10	
Resorcinol resin	1.5	1.5	
Essential oil	147	147	
35%-Formalin	9.2	26.3	
Water	-	10.9	
30%-HAS	9	30	
20%-NaOH	6.9	34.5	
Total Sum	193.6	450.2	SC=43%(emulsion)

일차적으로 얻어진 마이크로 캡슐의 입도를 확인한 후 막화조로 이송하여 H₂O와 경화제를 동시에 첨가하였는데, 이 때 사용한 경화제는 35%-Formalin이었다. 막화조의 온도가 60~70℃ 정도를 유지되도록 조절하고, 300~400rpm의 저속에서 3~5시간동안 교반하면서 막화반응을 시켰다. 반응 종료후 NaOH와 황산 수산화 아민(hydroxyl amine sulfate)를 첨가하여 고분자의 중화 및 정지반응이 일어나도록 하였으며, 최종 pH는 9~10 사이였다.

얻어진 유화액을 150~200mesh의 체를 이용하여 여과한 후 여과된 최종 제품에 대해 또 다시 입도 분포를 확인하였다.

2.2.2 마이크로 캡슐의 특성 측정

2.2.1항에서 제조된 마이크로 캡슐의 특성을 살펴보기 위해, 신호제지(주) 연구소의 입도 분석기로 마이크로 캡슐의 분포를, 서울대 NICEM의 공초점 레이저 주사 현미경(Conforcal Laser Scanning Microscope, CLSM)과 LG화학 테크니컬 센터 소유의 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 캡슐의 형태와 크기, 종이 위의 마이크로 캡슐 형태를 각각 측정하였다. 한편, 마이크로 캡슐 입자의 전기화학적 특성은 비표면전하 및 제타전위로 평가하였다.

2.2.3 마이크로 캡슐이 첨가된 그라비아 인쇄용 잉크의 제조

Cyan, Magenta, Yellow, Red 등 네 종류의 그라비아 인쇄용 수성잉크(용제는 메탄올)를 구입한 후 각각의 잉크에 향유를 함유하고 있는 마이크로 캡슐을 소량 첨가, 혼합하여 잉크를 조제하였다.

2.2.4 그라비아 인쇄

먼저 인쇄를 위해 컴퓨터를 이용 그림2와 같이 디자인한 후, 원색분해하고 제판하여 롤 형태의 한지에 4도 컬러 인쇄를 실시하였다. 인쇄용 건조기는 전기 히터식을 사용하였다.

2.2.5 시제품의 제조

전항에서 언급한 공정에 따라 제조된 마이크로 캡슐과 도안된 유자 디자인, 인쇄공정을 이용하여 그림3과 같은 크기와 모양의 족자를 시제품으로 제조하였다.

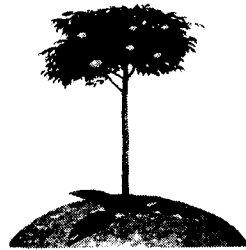


Fig. 2. Computer-aided design of Yuja.

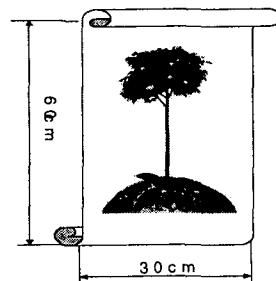


Fig. 3. A experimental product used highly functional Korean paper.

3. 결과 및 고찰

3.1 방향성(芳香性) 마이크로 캡슐의 특성

3.1.1 색도(Color)

반응에 의해 제조된 유화액(emulsion)의 색깔을 육안으로 살펴본 결과, 유자와 모과 및 파인 향의 경우 대체로 유백색(乳白色)이었으나 라벤더 향의 경우는 약간의 연분홍색을 띤 유백색이었다. 이는 연분홍색의 색깔을 갖고 있는 라벤더 향유(lavender essential oil)에서 기인하는 것으로 생각된다.

3.1.2 경시안정성(stability)

제조된 마이크로 캡슐의 경시 안정성을 살펴보기 위해, 캡슐제조 후 플라스틱용기에 담아 밀폐한 후 상온에서 석 달 동안 방치하면서 일 주일 마다 안정성을 평가하였다.

그 결과 유자, 모과 및 페퍼민트 향의 마이크로 캡슐은 응집물이 전혀 생성되지 않아 안정성이 우수함을 확인할 수 있었으나 파인 향의 경우 약 두 달 정도가 지난 다음부터 약간의 응집 생성물이 발생하여 다른 향에 비해 경시안정성은 다소 떨어졌다.

3.1.3 향기(Odor)

마이크로 캡슐을 제조한 후 곧 바로 향기를 맡아본 바, 모든 캡슐에서 제조한 후에도 약간의 향기가 났다.

그 이유로는 첫째, 마이크로 캡슐 제조시 첨가된 향유가 캡슐 안으로 완전히 들어가지 못하고 막 표면에 약간(약 20%정도) 남아 있을 가능성과 둘째로, 제조공정 동안 캡슐 안으로 들어갔던 향유가 제조 후 곧 바로 막을 통해서 약간씩 스며 나올 가능성 등을 생각해 볼 수 있다.

3.1.4 입도(Particle size distribution)

2.2.1항의 방법으로 제조한 유자, 라벤더, 파인 및 페퍼민트 향유를 함유하고 있는 마이크로 캡슐의 입도 분석을 입도 분석기로 측정한 결과는 그림4와 같다.

그림4에서 알 수 있는 바와 같이 마이크로 캡슐의 입도는 대체로 약 2~3 μm 사이에 분포하고 있으며, 유자향 캡슐(a)의 경우 평균 입경이 2.9 μm 이며, 라벤더향 캡슐(b)은 2.1 μm 이었다. 한편, 파인향 캡슐(c)과 페퍼민트향 캡슐(d)의 평균 입경은 각각 1.88 μm 및 1.22 μm 이었다.

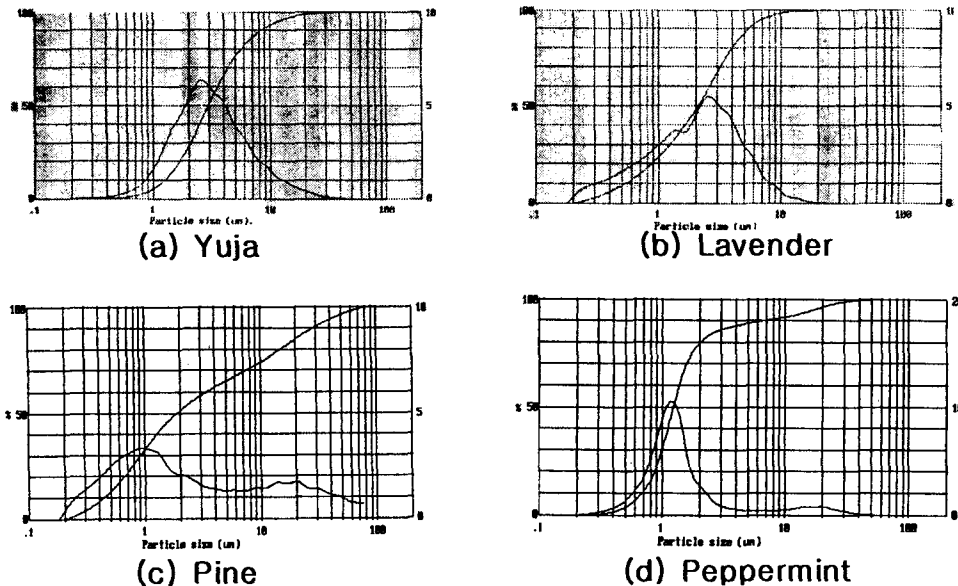


Fig. 4. Particle size distribution curves of microcapsules included aromatic essential oil.

3.1.5 전기화학적 특성(electro-chemical properties)

제조한 여러 캡슐의 전기화학적 성질을 측정된 결과가 표2에 나와 있다. 표2에서 알 수 있는 바와 같이 비전도도(specific conductance)는 라벤더 향 캡슐이 가장 높게, 유자향 캡슐이 가장 낮게 나왔다. 보통 비전도도는 액중 무기이온의 양을 의미하며 이에 따라 라벤더 향 유화액의 무기이온 함량이 다른 향에 비해 비교적 많음을 알 수 있다. 이러한 무기이온은 사용한 향유 또는 약품의 잔사에서 기인하는 것으로 생각한다.

Table. 2. Electro-chemical properties of various microcapsules

Item	Yuja	Lavender	Pine	Peppermint
Specific conductance, $\mu\text{hos/cm}$	24.70	36.54	28.48	29.48
Zeta potential, mV	-57.72	-39.51	-35.22	-45.10

한편, 제타전위(zeta potential)는 모두 (-)값을 보였다. 일반적으로 제타전위는 수용액중에서의 보호콜로이드 생성 정도를 나타내는 척도로서 사용되는데 이 값의 (-) 정도가 클수록 안정함을 의미한다. 따라서 본 연구에서 제조한 모든 향의 캡슐은 안정성이 좋으며 앞에서 언급한 경시안정성과 깊은 연관이 있다고 생각된다.

3.1.6 현미경적 특성 분석(Microscopical analysis)

마이크로 캡슐의 원형을 유지하면서 그 형태를 살펴보기 위해서는 특수한 연구 기법이 필요하다. 본 연구에서는 2.2.2항에서 언급한 CLSM을 사용하여 배율을 달리하며 분석한 바 그림5 및 그림6과 같은 결과 얻어졌다.

이 그림에서 그림5의 유자향 및 그림6의 라벤더향 마이크로 캡슐은 거의 원형을 유지하고 있으며, 서로 응집되거나 회합하지 않은 것으로 미루어보아 캡슐의 안정성이 좋음을 알 수 있다.

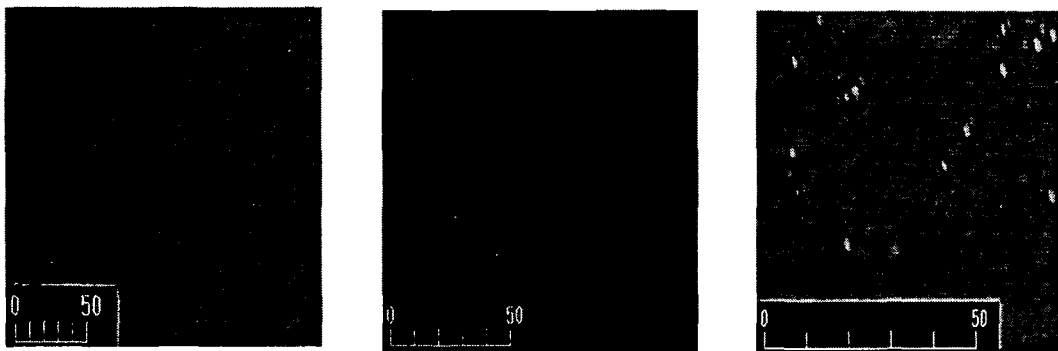


Fig. 5. Photographs of Yuja microcapsules by CLSM.
(Capsule consistency = 40%)

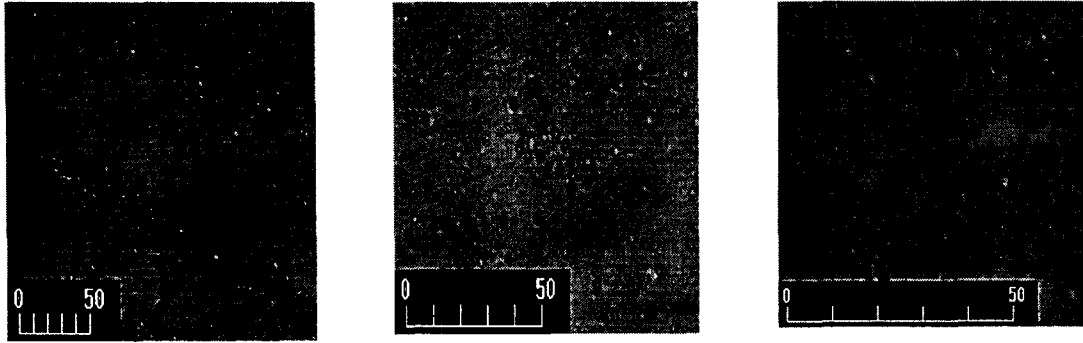


Fig. 6. Photographs of Lavender microcapsules by CLSM.
(Capsule consistency = 25%)

3.3 마이크로 캡슐을 함유한 방향성 한지의 분석

인쇄 잉크중에 방향성 마이크로 캡슐을 첨가, 혼합한 후 한지에 동양화를 그라비아 인쇄 하였으며, 향기에 관한 테스트는 10명의 실험자를 임의로 추출하여 실시하였다.

인쇄 직후 방향성 한지로부터 약간의 향기가 났는데, 이는 인쇄공정중 마이크로 캡슐중의 파괴에 의한 것이 아니라 유화 공정중 캡슐 안으로 들어가지 못하고 막 표면에 잔류하고 있는 향유의 일부분(첨가한 향유의 약 20%정도로 추정)이 확산되어 생기는 것으로 생각된다. 일반적으로, 유화시 유화 하고자하는 고분자 물질의 극성 및 분자량, HLB No에 따라 막화 되는 정도가 달라지며 완전 막화는 불가능하다고 여겨지고 있으나, 향후 향유의 막 표면에서의 잔류를 낮추는 방법에 대한 노력이 필요하다고 생각된다.

약간의 시간이 경과한 후, 실험자들에게 그림의 해당 부위를 손으로 눌러 향기에 관한 테스트를 한 결과, 모든 향에 있어서 방향성(芳香性)이 인정되어 향기 치료(aromatherapy)의 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결론

선택적 방향과 향기의 지속성을 갖는 고기능성 마이크로 캡슐을 제조하고 한지에 처리함으로써 한지의 상품성을 제고하여 사라져가는 한지의 명맥을 잇고 더 나아가서 우리나라 한지산업의 활성화를 도모하고자 여러 가지 실험을 통해 얻어진 결과는 다음과 같다.

여러 가지 향유 원액을 이용한 마이크로 캡슐의 제조가 가능하며 제조한 유자, 라벤더, 소나무, 그리고 페퍼민트향 캡슐 모두 우수한 안정성과 저장성이 있었다.

기능성 마이크로 캡슐을 첨가한 그라비아 4도 인쇄실험을 통해 메탄올을 용매로 한 수용성 잉크가 바람직하며 선택적 방향 및 향기 지속성이 있는 제품 생산이 가능하였다.

한지 수초지시 마이크로 캡슐을 직접 습지필에 처리함으로써 인쇄공정 이외의 다른 방법으로 캡슐을 정착시킬 수 있음을 보였다.

이상의 결론으로부터 향유를 함유하고 있는 마이크로 캡슐 제조가 가능하므로 이 기술을 응용하여 여러 향유에 대하여 적용해보고 더 나아가서 다양한 시제품을 생산하는 것이 가능할 것으로 여겨진다.

향후 마이크로 캡슐의 입도 분포와 유화제의 종류에 따른 방향성(芳香性) 및 향기 지속성의 차이와 일부 향유 원액의 마이크로 캡슐화 불가능의 원인 및 안정성의 결여 등에 대한 자세한 연구가 필요하며, 인쇄공정에서 첨가하는 마이크로 캡슐의 적정 농도를 구하는 등 많은 실험을 통해 기능성과 상품성이 향상된 다양한 제품 생산과 판로의 개척이 요구된다.