

〈研究論文(學術)〉

폴리우레탄계 마이크로캡슐의 제조 및 그의 파괴 거동

박형인 · 김애경 · 이웅의* · 최창남

전남대학교 섬유공학과, *전남대학교 공업기술연구소
(1998년 3월 31일 접수)

The Preparation of Polyurethane Microcapsule and Its Breaking Behavior

Hyung In Park, Ae Kyoung Kim, Woong Eui Lee*, and Chang Nam Choi

Dept. of Textile Engineering, Chonnam National University, Kwangju, Korea

**Engineering Research Institute, Chonnam National University, Kwangju, Korea*

(Received March 31, 1998)

Abstract—In this study, the polyurethane microcapsules containing disperse dye were prepared by in-situ polymerization method using hexamethylene diisocyanate (HDI, aliphatic type) and *m*-xylene diisocyanate(XDI, aromatic type) with ethylene glycol (EG). And the size, shape, particle size distribution, and breaking behavior of microcapsules prepared were investigated.

The size and shape of microcapsule were observed by scanning electron microscope (SEM). The particle size distribution was analyzed by image analyzer. The breaking behavior of microcapsule was checked by measuring the optical density of solution that the disperse dye was dissolved after the microcapsule was broken by constant pressure.

The particle size was inversely proportional to the stirring speed, and the size of microcapsule prepared from HDI and EG was smaller than that of microcapsule prepared from XDI and EG. Aliphatic type microcapsule was broken easily, compared with aromatic type one. It was considered due to the difference of reactivity between HDI and XDI. And the microcapsule prepared by stirring strongly was broken easily.

1. 서 론

마이크로캡슐(microcapsule)이란 직경이 마이크로미터 영역인 심(core)물질을 함유하고 있는 매우 작은 용기를 말하며, 제법이 원리적으로 같다면 직경이 밀리미터 혹은 나노미터 영역인 것도 마이크로캡슐로 불린다¹⁻⁶⁾. 마이크로캡슐화(microencap-

sulation)는 미세한 고체입자나 액체방울을 연속적인 고분자 물질의 막으로 둘러싸거나 코팅하는 과정을 말한다. 마이크로캡슐의 내용물은 심물질 혹은 내부상으로 불리워지고, 둘러싸는 얇은 고분자 필름은 벽물질 또는 외부상이라 불려진다.

마이크로캡슐의 주요 기능은 심물질을 외부 환경으로부터 보호하는 기능과 외부 환경으로 방출되는

시기, 장소 또는 방출속도 등을 조절하는 기능이 있다. 이는 벽물질의 종류, 마이크로캡슐의 제법과 조건 등에 따라 다르므로, 이들 요인을 변화시키면 심물질의 외부 환경에 대한 안정성과 방출속도를 임의로 조절할 수 있다^{1,2,4)}.

마이크로캡슐의 형태와 구조는 아주 다양하며 일반적으로 심물질에 따라 결정된다. 심물질이 고체나 결정이면 얻어지는 캡슐은 불규칙한 모양을 갖게 되고, 액체방울이면 캡슐은 한 방울의 액체만이 포함된 구형으로 형성되며, 예멸전 상태일 때에는 여러 개의 심물질이 동시에 한 벽물질 안에 존재하게 되고, 작고 미세한 심물질이 사용된다면 마이크로입자라고 불리는 매트릭스(matrix) 입자가 만들어지며, 하나의 심물질이 다수의 벽물질로 싸여 있는 다중 벽의 마이크로캡슐도 있다⁹⁾.

마이크로캡슐을 이용한 최초의 상품은 1954년에 미국 NCR사(National cash register co.)의 B. K. Green과 L. Schleicher 등에 의해 개발된 감압복사지인 NCR Paper(no carbon-required paper)이다⁴⁾. 그 후 마이크로캡슐화에 대한 기술은 많은 연구개발이 이루어져 농약이나 비료 등의 농업분야^{6,7)}, 화운레이션과 같은 화장품¹⁻²⁾, 서방성 재료의 의약품분야⁸⁾, 식품가공⁹⁾ 등 다양한 분야에 응용되고 있다.

섬유산업에서 마이크로캡슐의 활용은 이태리의 Eurand사에서 코아세르베이션 기법을 통해 Lavender유나 Pine유와 같은 방향성분을 아라비아 고무 및 젤라틴 등으로 캡슐화하고, 이것을 섬유에 처리하여 리본, 손수건, 스카프, 타이, 커튼 등에 활용하였다. 일본의 Kanebo사에서는 Esprit de Fleurs란 이름으로 직경이 5~10 μm 인 방향성 마이크로캡슐을 스타킹 및 타이츠에 활용하고 있으며, 요소-포름알데히드나 멜라민-포름알데히드를 벽재로 사용하여 중량으로 90% 정도의 향수를 함유하는 평균직경이 10~12 μm 인 마이크로캡슐을 개발하였다¹⁰⁾. Akzo사는 일본 Kanebo사에서 개발한 zeolite계의 유효 성분과 향미생물성을 지닌 금속이온을 함께 폴리에스테르 섬유 내에 캡슐화 하여 100회의 세탁 후에도 박테리아 제거 속도가 70% 이상을 나타내는 Diolen Bacteciller란 상품을 유럽에서 제조, 판매하고 있다. 김 등¹¹⁾은 요소-포름알데히드를 벽재로 in-situ 중합법으로 감광변색색소인 spiroxazine(Blue)를 심

물질로 하는 평균직경이 2.94 μm 인 마이크로캡슐을 제조하여, 카치온화제로 처리된 면직물에 수지 바인더(MRY)를 이용하여 15회까지의 세탁내구성을 가지는 광변색성 섬유를 제조하였다. 이밖에도 여러 가지 기능성물질을 함유하는 마이크로캡슐을 제조하여 섬유에 이용하였고, 섬유가공분야로서 열승화성 염료와 강자성(強磁性) 분말을 알칼리계 수지를 이용하여 마이크로캡슐화하고 기존의 자성(磁性) 응용 염색법을 더욱 발전시킨 비수(非水)염색법에도 응용하였다¹²⁾.

방향성 물질을 함유하고 있는 마이크로캡슐 및 발색현상과 관계된 마이크로캡슐 등에서는 캡슐이 파괴되어 심물질이 밖으로 유출되어 나오게 됨으로써 마이크로캡슐의 기능이 발휘되는 경우가 많이 있다. 이 경우에 마이크로캡슐의 파괴거동은 매우 중요하며, 이는 캡슐의 제조 조건 및 벽물질의 종류에 따라 다르다고 알려져 있다¹⁾. 본 연구에서는 폴리우레탄계 마이크로캡슐의 파괴거동에 미치는 디이소시아네이트의 종류에 따른 영향을 고찰하고자 한다. 방향족계로 *m*-자일렌 디이소시아네이트(*m*-xylylene diisocyanate, XDI)와 지방족계로 헥사메틸렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate, HDI)를 선정하여, 여러 가지 조건을 변경하면서 in-situ 중합법에 의해 마이크로캡슐을 제조하고, 이들의 여러 가지 성질 및 파괴 거동을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시약

헥사메틸렌 디이소시아네이트, *m*-자일렌 디이소시아네이트, 시클로헥산, 에틸렌 글리콜은 특급 시약을 그대로 사용하였다. 심물질로 사용된 분산 염료는 Sumikaron Yell. Brown S-2RL를 정제하지 않고 시판된 시약을 그대로 사용하였고, 분산제로 사용되는 아라비아고무는 시판된 실험용 시약을 사용하였다. 마이크로캡슐의 파괴거동 측정에서 세정 용액으로 사용된 에탄올은 시판 특급 시약을 사용하였다.

2.2 마이크로캡슐의 제조

2.2.1 프리폴리머 제조

환류냉각기가 장착된 삼구플라스크에 0.1몰 또는

0.2몰의 *m*-자일렌 디이소시아네이트(또는 헥사메틸렌 디이소시아네이트)를 시클로헥산은 1몰에 첨가하고, 상온에서 질소 기류 하에서 30분간 환류시키면서 반응시켰다. 그후 에틸렌 글리콜 0.05몰을 첨가하여 80°C에서 2시간 동안 반응시킨 후, 80°C에서 회전식 증발기를 사용해서 감압증류하여, 말단이 이소시아네이트기로 될 것으로 예상되는 4종류의 프리폴리머(XDI/EG 몰비=2/1, 4/1; HDI/EG 몰비=2/1, 4/1)를 제조하였다¹³⁻¹⁴⁾.

제조된 프리폴리머는 약간의 점성을 가지고 있었고, 시간이 경과함에 따라 점도가 증가하여 고체상태로 변하였기 때문에 곧 바로 마이크로캡슐 제조에 사용하였다.

2.2.2 마이크로캡슐의 제조

제조된 각각의 프리폴리머용액에 심물질로 분산염료를 첨가하고, 분산제로서 아라비아 고무 수용액을 첨가하였다. 유화분산기(homogenizer)의 교반속도를 3,000, 6,000, 8,000rpm로 변경시키면서 상온에서 10분간 교반하여 유화분산 시킨 후, 에틸렌 글리콜 수용액을 첨가하여 800rpm으로 60°C에서 2시간 정도 교반을 계속하여 마이크로캡슐 막의 사슬을 연장시키면서 폴리우레탄계 마이크로캡슐을 제조하였다. 제조된 마이크로캡슐은 증류수로 여러번 세정한 후, 물 속에 보관하여 사용하였다.

2.3 FT-IR 분광분석

프리폴리머 중합을 확인하기 위하여 FT-IR(Nicolet 520, U. S. A.)분석을 하였다. 시료는 KBr pellet에 코팅 처리를 하여 분석하였다.

2.4 주사전자현미경 관찰

마이크로캡슐의 크기 및 형태는 주사전자현미경(JSM-5400, Japan)을 사용하여 시료에 백금을 진공증착한 후 5,000배로 확대하여 관찰하였다.

2.5 입도분석기 분석

마이크로캡슐의 크기 분포는 입도분석기(Image analyzer, Luzex Model 500)를 사용하여 분석하였다.

2.6 파괴거동 측정

수용액 상태로 보관된 마이크로캡슐을 상온에서 건조하였다. 건조된 마이크로캡슐을 에탄올로 세정하여, 세정된 용액의 농도를 가시-자의 분광광도계(UV-Vis Spectrophotometer : UV-2101 PC, Shimadzu, Japan)로 측정하였다. 이때 심물질로 사용된 분산염료 용액의 최대흡수파장(λ_{max})인 415nm에서 흡광도 값이 0.08이하로 나올 때까지 세정한 후, 상온에서 다시 건조시켰다. 건조된 마이크로캡슐 0.1g을 일정 압력(60kgf/cm²)으로 20분 정도 가하여 파괴시킨 후, 에탄올 30ml에 10분간 일정 속도로 교반하여 용해된 용액의 농도를 가시-자의 분광광도계를 이용하여 최대흡수파장의 흡광도 값을 측정하였다. 파괴거동은 일정 압력을 가하기 전과 가한 후의 흡광도값 차이로서 비교 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 프리폴리머 중합의 확인¹⁵⁾

Fig. 1에는 (a) 에틸렌 글리콜, (b) 헥사메틸렌 디이소시아네이트 그리고 (c) 제조한 프리폴리머(HDI/EG 몰비=2/1)의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. (a) 에틸렌 글리콜의 스펙트럼을 보면 3372cm⁻¹에서 글리콜의 OH 신축진동에 의한 흡수대를 관찰할 수 있으며 2941cm⁻¹에서 지방족의 CH 신축진동에 의한 흡수대를 관찰할 수 있다. (b) 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 스펙트럼에서는 2941cm⁻¹에서 지방족의 CH 신축진동에 의한 흡수대를 관찰할 수 있으며 2268cm⁻¹에서 이소시아네이트기(NCO)의 특성 흡수대를 관찰할 수 있다. (c) 제조한 프리폴리머(HDI/EG 몰비=2/1)의 스펙트럼에서는 2941cm⁻¹에서 지방족의 CH 신축진동에 의한 흡수대를 관찰할 수 있으며 2270cm⁻¹에서 NCO의 특성 흡수대를 관찰할 수 있고, 3300cm⁻¹ 및 1700 cm⁻¹에서 우레탄 결합(NHCOO)의 NH 및 C=O의 특성 흡수대를 보여 주고 있다. 이들 흡수대로부터 프리폴리머(HDI/EG 몰비=2/1)는 주쇄가 우레탄 결합으로 되어 있으며, 말단이 이소시아네이트로 된 중합물이라는 것을 확인할 수 있었다.

한편 Fig. 2에는 (a) *m*-자일렌 디이소시아네이트,

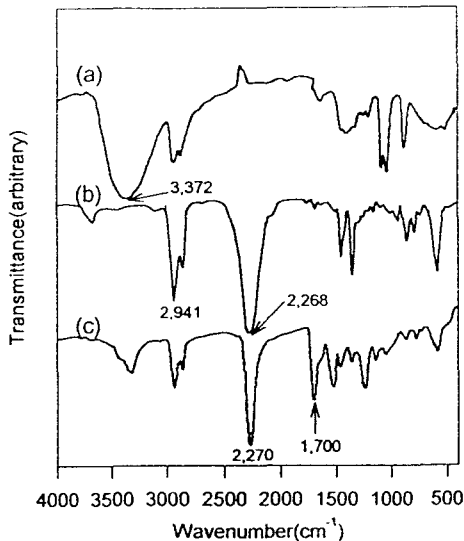


Fig. 1 FT-IR spectra of (a) EG, (b) HDI and (c) prepolymer(HDI/EG molar ratio = 2/1).

(b) 제조한 프리폴리머 (XDI/EG 몰비=2/1)의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. (a) *m*-자일렌 디이소시아네이트의 스펙트럼을 보면 3030cm^{-1} 부근에서 방향족의 CH 신축진동에 의한 흡수대를 관찰할 수 있으며 2262cm^{-1} 에서 이소시아네이트기(NCO)의 특성 흡수대를 관찰할 수 있다. (b) 제조한 프리폴리머 (XDI/EG 몰비=2/1) 스펙트럼을 보면 2262cm^{-1} 에서 이소시아네이트기(NCO)의 특성 흡수대를 관찰할 수 있으며, 3302cm^{-1} 및 1705cm^{-1} 에서 우레탄 결합(NHCOO)의 NH 및 C=O의 특성 흡수대를 관찰할 수 있다. 이들 흡수대로부터 프리폴리머(XDI/EG 몰비=2/1)도 주쇄에 우레탄 결합이 있으며, 말단이 이소시아네이트로 된 중합물인 것을 확인하였다.

3.2 제조 조건에 따른 마이크로캡슐의 형태와 크기 분포

3.2.1. 마이크로캡슐의 크기 및 형태

Fig. 3의 (a), (b), (c)는 *m*-자일렌 디이소시아네이트와 에틸렌 글리콜의 몰비를 2 : 1로 합성한 프리폴리머를 이용하여 교반속도를 3,000, 6,000, 8,000rpm으로 제조한 마이크로캡슐의 주사전자현미경 사진이고, (d)는 헥사메틸렌 디이소시아네이트

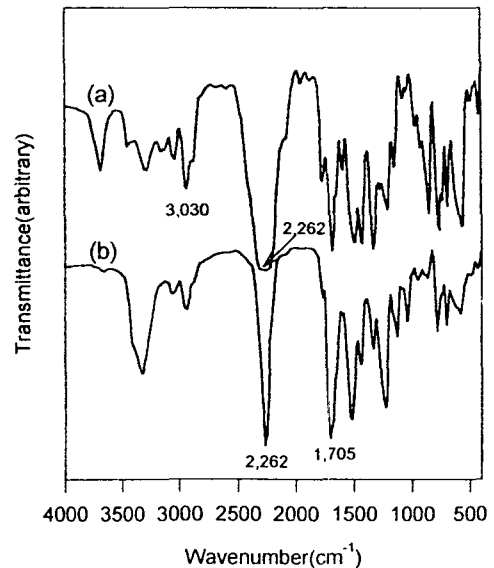


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) XDI, (b) prepolymer(XDI/EG molar ratio = 2/1).

트와 에틸렌 글리콜의 몰비를 2 : 1로 합성한 프리폴리머를 이용하여 교반속도를 $6,000\text{rpm}$ 으로 제조한 마이크로캡슐의 주사전자현미경 사진이다.

마이크로캡슐의 크기는 유화 분산시 교반속도의 영향이 크고, 속도가 증가할수록 작아진다고 알려져 있다¹⁴⁾. Fig. 3에서 보는 바와 같이 교반속도가 증가할수록 마이크로캡슐의 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 마이크로캡슐의 형태는 심물 질이 고체나 결정이면 얻어지는 캡슐은 불규칙한 모양을 갖게 되고, 하나의 액체방울이면 캡슐은 구형으로 된다고 알려져 있다¹⁾. 본 실험에서는 심물 질을 분산염료의 고체 상으로 첨가하여 캡슐을 제조하였지만, Fig. 3에서 보는 바와 같이 각각의 캡슐들은 구의 형태를 나타내고 있다. 이것은 심물질로 사용되는 고체상의 분산염료가 마이크로캡슐화 되는 과정에서 용해된 상태로 존재하여 캡슐화 되었기 때문으로 생각된다. 한편, Fig. 3의 (b)와 (d)를 비교하면 지방족계인 헥사메틸렌 디이소시아네이트로 제조한 마이크로캡슐보다 방향족계인 *m*-자일렌 디이소시아네이트로 제조한 마이크로캡슐의 경우가 보다 더 구형의 형태를 나타내었다. 이는 방향족계인 *m*-자일렌 디이소시아네이트가 지방족계인 헥사메틸렌 디이소시아네이트 보다 반응성이 더 좋기 때

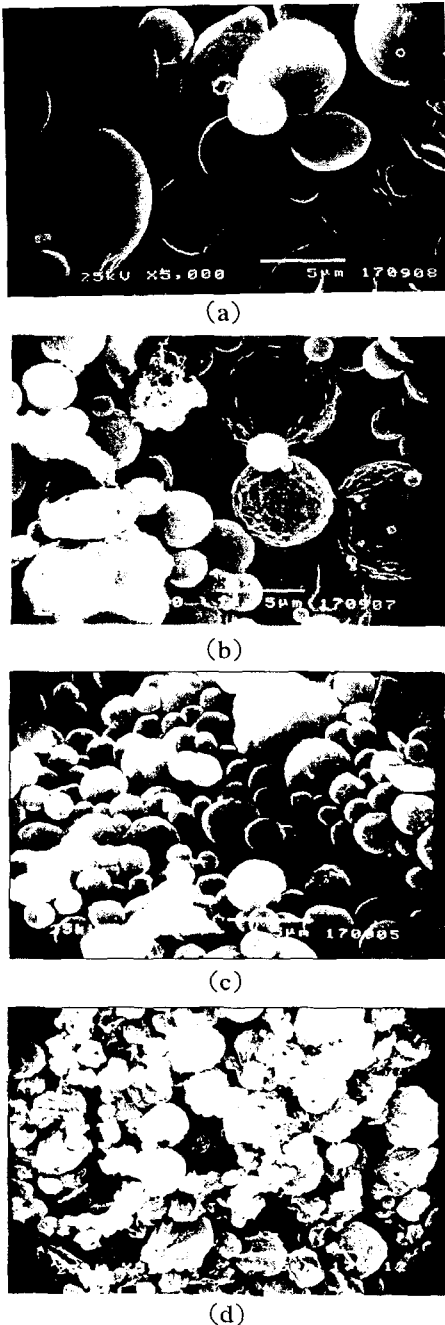


Fig. 3 SEM photographs of microcapsule containing disperse dye.
 (a) XDI/EG=2/1, 3,000rpm
 (b) XDI/EG=2/1, 6,000rpm
 (c) XDI/EG=2/1, 8,000rpm
 (d) HDI/EG=2/1, 6,000rpm

문에, 에틸렌 글리콜과의 쇄연장 반응 및 디이소시아네이트가 몰과의 반응으로 형성된 아민기와의 쇄연장 반응 또는 allophanate 가교결합 반응 등이 빠르게 진행되어, 유화 분산된 구형의 형태가 그대로 유지되면서 마이크로캡슐이 만들어졌기 때문으로 생각된다.

3.2.2. 마이크로캡슐의 크기 분포

생성되는 마이크로캡슐의 크기는 교반속도 영향이 크고, 특히 분산시의 교반속도에 큰 영향을 받는다^{14,16,17}. 분산시에 교반속도가 느리면 분산되는 입자의 크기가 커지고, 마이크로캡슐의 평균 입자경도 증가한다. 교반속도가 증가하면 분산된 입자의 크기가 작아지고, 생성되는 마이크로캡슐의 크기도 작아진다고 알려져 있다. 광학현미경과 주사전자현미경으로는 마이크로캡슐의 크기 분포를 정확히 알 수 없어서 입도분석기를 사용하여 측정하였다.

Fig. 4와 5에는 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 에틸렌 글리콜의 몰비를 2:1 또는 4:1로하여 합성한 프리폴리머를 사용하여 여러 가지 교반속도(3,000, 6,000, 8,000rpm)로 제조한 마이크로캡슐의 크기 분포를 나타내었고, Fig. 6과 7에는 *m*-자일렌 디이소시아네이트와 에틸렌 글리콜의 몰비를 2:1 또는 4:1로 하여 합성한 프리폴리머를 사용하여 여러 가지 교반속도로 제조한 마이크로캡슐의 크기 분포를 나타내었다. 또한 Table 1에 입도분석기로 분석한 각 캡슐의 크기 분포와 평균 크기(medium size)를 정리하여 나타내었다.

일반적으로 액체를 심물질로 하여 캡슐로 제조하는 경우 교반속도가 증가할수록 크기 분포도 좁아진다고 한다¹⁾. 본 계에서도 Fig. 5는 예외이지만, Fig. 4, 6, 7을 보면 교반속도가 증가할수록 마이크로캡슐의 크기 분포는 더 좁아지는 것을 나타내었다. 또한 Table 1을 보면 지방족계 마이크로캡슐과 방향족계 마이크로캡슐 모두 교반속도가 증가할수록 마이크로캡슐의 평균직경은 감소하였으며, 지방족계 마이크로캡슐이 방향족계 마이크로캡슐의 경우보다 평균직경이 더 작아졌음을 알 수 있었다. Arshady 등^{16~17)}은 프리폴리머의 분자량과 마이크로캡슐의 크기와의 연관성을 고찰하고, 프리폴리머의 분자량이 클수록 점성이 크므로 평균직경이 더 큰 마이크로

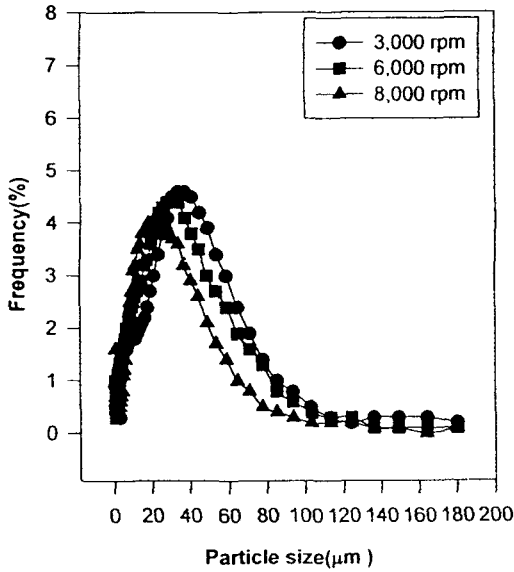


Fig. 4 Particle size distribution of microcapsule containing disperse dye(HDI/EG molar ratio=2/1).

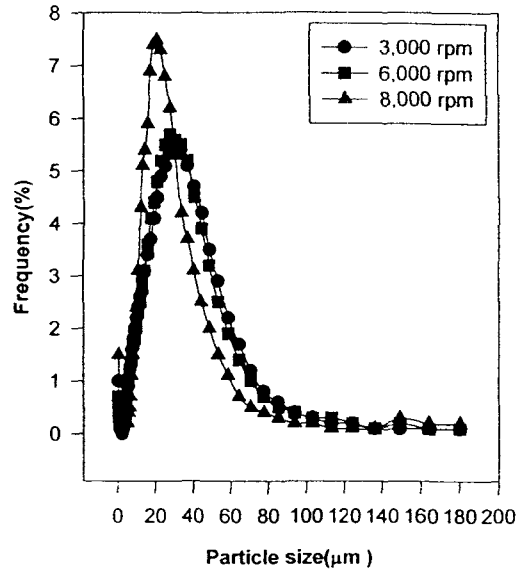


Fig. 6 Particle size distribution of microcapsule containing disperse dye(XDI/EG molar ratio=2/1).

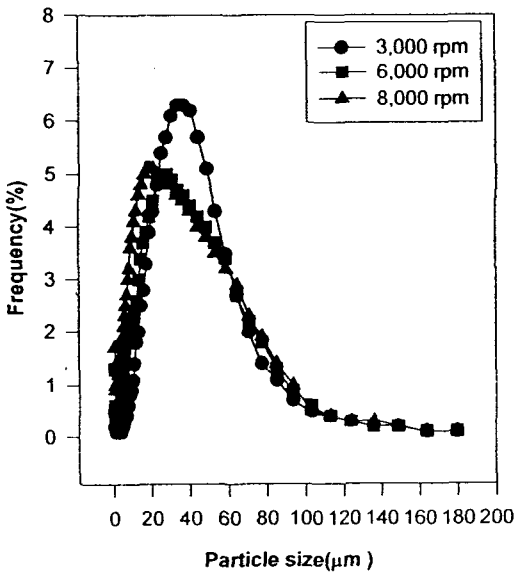


Fig. 5 Particle size distribution of microcapsule containing disperse dye(HDI/EG molar ratio=4/1).

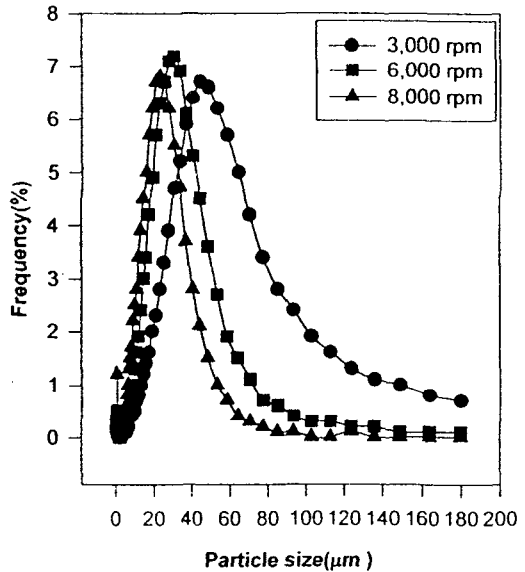


Fig. 7 Particle size distribution of microcapsule containing disperse dye(XDI/EG molar ratio=4/1).

로캡슐을 얻을 수 있다고 하였다. 본 실험에서도 방향족계인 *m*-자일렌 디이소시아네이트의 반응성이 좋으므로 프리폴리머의 분자량이 보다 클 것으로 생각되며, 그 결과 점성이 더 크므로 유화 분산시에 입자 직경이 커질 것이고, 따라서 평균직경이 더 큰 마이크로캡슐이 얻어졌다고 생각된다.

Table 1. Size and distribution of microcapsule prepared at various conditions.

Microcapsule	Stirring speed (rpm)	*Span	Medium size (μm)
H(1 : 2)	3,000	3.03	24.42
	6,000	2.61	21.83
	8,000	2.65	15.43
H(1 : 4)	3,000	1.63	29.19
	6,000	2.38	24.68
	8,000	3.22	15.70
m(1 : 2)	3,000	1.91	23.93
	6,000	1.86	22.55
	8,000	1.32	19.14
m(1 : 4)	3,000	1.76	41.17
	6,000	1.56	25.60
	8,000	1.50	19.00

*span : Measures the width of the distribution.

3.3. 마이크로캡슐의 파괴거동

제조된 마이크로캡슐의 파괴거동을 알아보았다. 이를 위하여 마이크로캡슐에 일정 압력(60kgf/cm²)을 가하고 에탄올로 용해한 용액과 압력을 가하지 않은 마이크로캡슐을 에탄올로 용해한 용액의 농도를 가시-자의 분광 광도계로 측정하여, 최대흡수파장에서 흡광도 값의 차이로 파괴거동을 비교하였다.

Table 2에 각각의 마이크로캡슐에 압력을 가하기 전과 후의 흡광도값과 그 차이를 나타내었다. 흡광도 값의 차이가 크다는 것은 마이크로캡슐의 파괴가 더 쉽게 일어난다는 것을 의미한다.

각 캡슐의 교반속도에 따른 영향을 보면 전반적으로 교반속도가 증가할수록 흡광도 값의 차가 더 커지고 있음을 알 수 있었다. 이것은 교반속도가 증가할수록 캡슐의 평균직경은 작아지고, 더불어

막두께도 작아지므로 보다 쉽게 파괴되었기 때문으로 생각된다. 또한 같은 동족계의 이소시아네이트에서 프리폴리머 제조시의 몰비가 다를 경우에, 몰비가 클수록 흡광도 값의 차이가 그다지 크지 않았다. 이는 프리폴리머 제조시에 이소시아네이트가 많을수록 가교구조인 allophanate 결합이 형성될 가능성이 많고, 초기 단계에서 형성된 가교구조로 인하여 마이크로캡슐이 더욱 견고해졌기 때문으로 생각된다. 한편 지방족계 마이크로캡슐과 방향족계 마이크로캡슐의 경우를 비교해 보면 지방족계의 경우에 흡광도 값이 큰 차이를 보이고 있어 더 쉽게 파괴됨을 알 수 있었다. 이것은 헥사메틸렌 디이소시아네이트가 *m*-자일렌 디이소시아네이트에 비해 반응성이 더 낮아, 주사전자현미경 사진에서 볼 수 있듯이 캡슐이 불규칙한 형태로 이루어지고 막이 제대로 형성되지 않았기 때문으로 생각된다.

Table 2. Breaking behavior of microcapsule prepared at various conditions.

Microcapsule	Stirring speed (rpm)	Absorbance		
		Before pressure	After pressure (60kgf/cm ²)	Difference
H(1 : 2)	3,000	0.058	0.079	0.021
	6,000	0.060	0.135	0.075
	8,000	0.059	0.307	0.248
H(1 : 4)	3,000	0.040	0.040	0
	6,000	—	—	—
	8,000	0.040	0.189	0.149
m(1 : 2)	3,000	0.071	0.118	0.047
	6,000	0.076	0.146	0.070
	8,000	0.062	0.145	0.083
m(1 : 4)	3,000	0.051	0.094	0.043
	6,000	0.040	0.052	0.012
	8,000	0.059	0.152	0.093

4. 결 론

폴리우레탄계 마이크로캡슐의 형태 및 파괴 거동에 미치는 디이소시아네이트의 종류에 따른 영향을 알아보기 위하여 지방족계로 헥사메틸렌 디이소시

아네이트, 방향족계로 m -자일렌 디이소시아네이트를 선정하고, 제반조건을 변경시키면서 폴리우레탄계 마이크로캡슐을 제조하여, 이의 성질을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 방향족계 이소시아네이트를 사용하여 마이크로캡슐을 제조할 때가 지방족계 이소시아네이트를 사용할 때 보다 마이크로캡슐화가 용이하게 진행되었다.
2. 교반속도가 빠를수록 제조된 마이크로캡슐의 평균직경은 작아졌고, 지방족계 마이크로캡슐이 방향족계 마이크로캡슐에 비해 평균직경이 더 작았다.
3. 지방족계 마이크로캡슐이 방향족계 마이크로캡슐에 비해 보다 쉽게 파괴되었고, 교반 속도를 빠르게 하여 제조한 마이크로캡슐이 보다 쉽게 파괴되었다.

참고문헌

1. 近藤 保, "마이크로캡슐", pp.1-44, 日本規格協會, (1990).
2. C. Thies in "Microencapsulation methods and industrial applications" (S. Benita Ed.), pp.1-19, Marcel Dekker, Inc., New York·Basel·Hongkong, (1996).
3. M. S. Kim, et al., *J. of Kor. Soc. Dyers and Finishers*, 7, 73(1995).
4. R. Arshady, *Polymer Engineering and Science*, 29, 1746(1989).
5. 鷺谷 昭二郎, *加工技術*, 25, 157(1990).
6. T. Ohtsubo, S. Tsuda and K. Tsuji, *Polymer*, 32, 2395(1991).
7. J. G. Jun, *Polymer(Korea)*, 12, 161(1988).
8. F. Puisieux, et al., in "Polymeric Biomaterials" (S. Dumitriu Ed.), pp.749-789, Marcel Dekker, Inc., (1995).
9. R. Zilberhoim, I. J. Kopelman, and Y. Talman, *J. Food Sci.*, 51, 1307(1986).
10. O. Akira, et al., *E. Patent*, 328, 937(1989).
11. M. S. Kim, et al., *J. of Kor. Soc. Dyers and Finishers*, 8, 73(1996).
12. 新保 善正, 澤野井 康成, *加工技術*, 31, 11(1996).
13. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", pp.12-35, 73-83, 92, Gardner Publication, Inc., (1993).
14. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", pp.1-28, 51-72, Elsevier Science Publishers Ltd., (1991).
15. J. B. Lambert, et al., "Introduction to Organic Spectroscopy", pp.168-181, Macmillan Publishing Company, (1987).
16. R. Arshady, *Polymer Engineering and Science*, 30, 905(1990).
17. R. Arshady and M. H. George, *Polymer Engineering and Science*, 33, 915(1993).