

추출 방향성 물질을 함유한 마이크로 캡슐의 제조와 한지에의 적용

조중연[†] · 신준섭 · 민춘기 · 류운형 · 이선호

Microcapsulations of Aromatic Essential Oils and Their Application to Korean Traditional Hanji(paper)

Jung-Yeon Jo[†], Jun-Seop Shin, Choon-Ki Min, Woon-Hyeong Ryu, and Sun-Ho Lee

ABSTRACT

This study was carried out to manufacture microcapsules from natural aromatic essential oils by polymeric emulsification and to evaluate their properties using microscopical and electro-chemical analysis techniques.

It was shown that aromatic essential oils (yuja, lavender, and peppermint) could be microcapsulated and their emulsion had a good stability and storage characteristics.

1. 서론

최근 우리 전통문화에 대한 관심이 다시 증대되고 있는 가운데 그 동안 문명을 담는 그릇으로서 크나큰 역할을 해 왔던 한지(韓紙)에 대한 새로운 해석과 시도가 일고 있다.

지금까지 우리 나라 한지의 문제점으로 지적되어 왔던 제조공정의 복잡함, 시장성의 빈곤, 소비자 의식 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 닥나무 이외의 초지 재료(마닐라 삼, 벗짚펄프, 갈대섬유, 미역점액, 대나무 펄프 등)를 혼합 첨가함에 따라

한지의 물성과 화선지로서의 여러 특성이 향상되었음을 보고하였다.¹⁻⁶⁾

한편, 우리 한지만이 지나는 강인함과 독특한 물성을 바탕으로 고급제품을 개발하고 이러한 개발품을 소비자의 구미에 맞게 변환하여 우리의 생활 속에 남아 있는 문화가 되도록 하는 연구도 시도되었는데 원적의 선이 나오는 장판지, 벽지나 의상, 카드, 이색적인 풍취를 내는 책자, 그림용지, 장식품 등을 그 예로 들 수 있다.

국의 연구동향을 살펴보면, 일본에서는 한지 고유의 물성을 이용 반도체 절연지를 생산하여 전세계 반도체 절연지 시장의 80%를 점유하고 있으며, 지금도 대부분의 지방 자치단체에 종이 박물관과 전문 연구기관을 설치하여 화지(和紙, 일본 전통종이로 우리 나라 한지

• 본 연구는 교육부 2000 전문대학 재정지원사업(특성화 II 영역)의 일환으로 용인송담대학 연구지원금에 의해 수행되었음.

• 용인송담대학 제지·패키징시스템과(Dept. of Paper & Packaging System, Yong-In Songdam College, Mapyoung-Dong 571-1, Yongin-Si, Kyoungki-Do 449-710, Korea).

† 주저자(Corresponding author) : e-mail: jjy@dragon.ysc.ac.kr

에 해당)에 대한 연구를 계속하고 있는 등 국가적으로 뒷받침을 하고 있다.⁷⁾

중국의 경우 우리 나라 한지와 같은 격인 선지(宣紙)를 표준화된 규격으로 제조하고 있으며 국가적 검사기관이 따로 지정되어 있어 선지의 특성을 평가하는 등 전통 고유기술을 보존하고 있다. 또한 전통지의 판매가격을 개량지에 비해 차별적으로 높게 책정하여 생산업자에게 자부심과 의욕을 북돋아 주는 정책을 개발, 시행하는 등 활발하게 연구 및 생산을 하고 있다.⁸⁾

한편, 향기를 이용한 산업도 국내외적으로 많은 관심을 끌며 다양한 연구가 시도되고 있다. 대체의학으로 언급되고 있는 향기요법(aromatherapy)은 물론이고, 피부미용(skin care), 향기 다이어트 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

일본문학에 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.⁹⁾

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. 이 밖에 우리 조상들은 책을 읽거나, 시를 읊을 때, 잔치, 결혼식 등 생활 속에 멋스러운 향 문화를 즐겼다.

이렇듯 우리 민족은 한지와 향기를 늘 가까이 해 왔

으나, 한지의 고유한 질감과 향기를 이용한 복합적 연구는 국내외적으로 전무한 실정이며 이를 이용한 제품의 제조도 거의 없는 형편이다.

약 80여 공정을 거쳐 제조되는 한지는 그 예술적 및 전통적 가치가 뛰어남에도 불구하고 공정의 비효율성과 단순함 때문에 우리의 생활에서 멀어져, 한지의 경쟁력 제고를 위한 제조공정의 자동화와 제품의 고부가가치화에 대한 연구가 요구되었다. 이에 많은 연구자들이 다양한 연구를 통해 많은 대안들을 제시하고 있으나, 아직도 우리 한지는 수입지(중국의 宣紙, 일본의 和紙)와 양지(洋紙)에 밀리고 있는 실정이다.

이에 따라, 우리 전통문화에 깊숙이 스며든 향과 한지를 아울러, 민족 정서와 문화가 반영된 주체성 있는 한지 상품의 개발을 시도하고자 독특한 향의 향료를 이용하여 마이크로 캡슐을 제조하고 각각 그 특성을 파악하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 한지

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

Table 1. Mixing ratio of emulsion components

Item	Solid content, %	Total amounts, g	Remark
Emulsifier	10	50	
Water	-	110	
Urea resin	10	10	
Resorcinol resin	1.5	1.5	
(Sub Sum)	21.5	171.5	
Essential oil	147	147	
(Sub Sum)	168.5	318.5	
35%-Formalin	9.2	26.3	
Water	-	10.9	
(Sub Sum)	177.7	385.7	
30%-HAS	9	30	
20%-NaOH	6.9	34.5	
Total Sum	193.6	450.2	SC = 43% (emulsion)

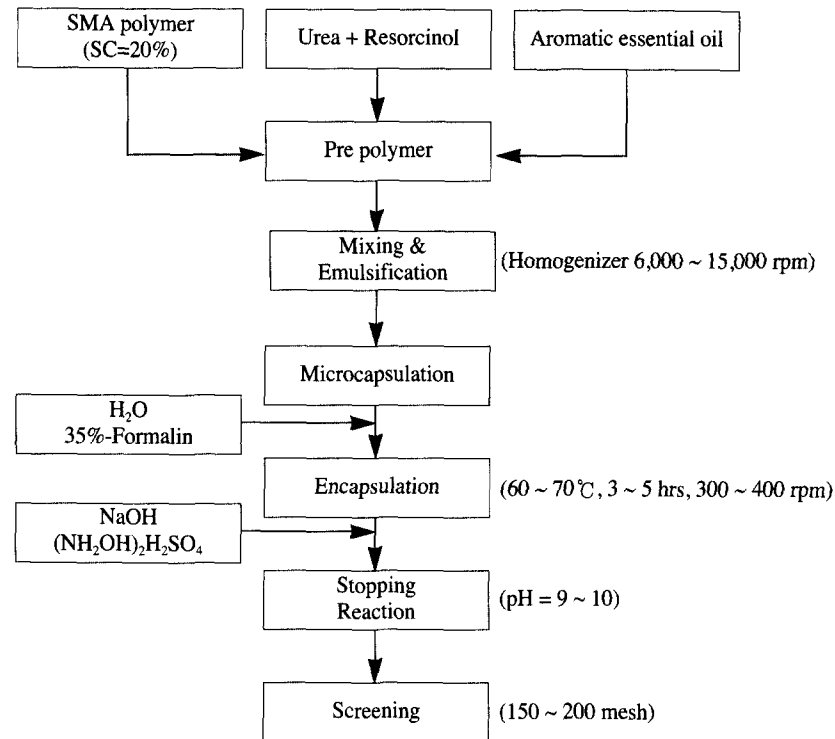


Fig. 1. Flowchart of microcapsulation process.

2.1.2 방향성 물질

방향성 물질로는 유자(yuja), 라벤더(lavender) 및 페퍼민트(peppermint)향 등 3종류의 추출 방향성 물질 원액(aromatic essential oil)을 구입하여 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 마이크로 캡슐의 제조

방향성 물질을 함유한 마이크로 캡슐은 Fig. 1에 나타낸 방법으로 *insitu* reaction시켜 제조하였다.

Table 1에 나타난 바와 같이 에멀션화제(emulsifier)로서 고형분 함량 20%인 액상의 SMA(succinic maleic anhydride) polymer를 사용하였으며, 여기에 요소수지와 방향성 물질 원액을 순차적으로 첨가하여 유화제 혼합액(prepolymer)을 조제하였는데, 이때 방향성 물질 원액과 SMA polymer의 비율이 10:1

~15:1 사이가 되도록 첨가하였다. 이 혼합액을 상온에서 교반한 후, 분당 회전수(rpm) 조절이 가능한 homogenizer를 이용하여 6,000~15,000 rpm 사이에서 유화시켰다.

일차적으로 얻어진 마이크로 캡슐의 입도를 확인한 후 막화조로 이송하여 H₂O와 경화제를 동시에 첨가하였는데, 이때 사용한 경화제는 35%-formalin이었다. 막화조의 온도가 60~70℃ 정도를 유지되도록 조절하고, 300~400 rpm의 저속에서 3~5시간 동안 교반하면서 막화반응을 시켰다. 반응 종료후 NaOH와 황산 수산화아민(hydroxylamine sulfate)을 첨가하여 고분자의 중화 및 정지반응이 일어나도록 하였으며, 최종 pH는 9~10 사이였다. 얻어진 유화액을 150~200 mesh의 체를 이용하여 여과한 후 여과된 최종 제품에 대해 또다시 입도 분포를 확인하였다.

2.2.2 마이크로 캡슐의 특성 측정

2.2.1항에서 제조된 마이크로 캡슐의 특성을 살펴

보기 위해, 영국의 Malvern사가 제작한 입도분석기로 마이크로 캡슐의 분포를, 공초점 레이저 주사현미경(Conforcal Laser Scanning Microscope, CLSM)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용하여 캡슐의 형태와 크기, 종이 위의 마이크로 캡슐 형태를 각각 측정하였다. 한편, 마이크로 캡슐 입자의 전기화학적 특성은 비표면전하 및 제타전위로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 방향성(芳香性) 물질을 함유한 마이크로 캡슐의 특성

3.1.1 색도(color)

반응에 의해 제조된 유화액(emulsion)의 색깔을 육안으로 살펴본 결과, 유자와 페퍼민트향의 경우 대체로 유백색(乳白色)이었으나 라벤더향의 경우는 약간의 연분홍색을 띤 유백색이었다. 이는 연분홍색의 색깔을 갖고 있는 라벤더향 추출물 원액(lavender essential oil)에서 기인하는 것으로 생각된다.

3.1.2 경시 안정성(stability)

제조된 마이크로 캡슐의 경시 안정성을 살펴보기 위해, 각각의 캡슐을 제조한 후 플라스틱 용기에 담아 밀폐한 후 상온에서 한 달 동안 방치하면서 매일 안정성을 평가하였다.

그 결과 유자와 라벤더향의 마이크로 캡슐은 응집물이 전혀 생성되지 않아 안정성이 우수함을 확인할 수 있었으나 페퍼민트향의 경우 3일 정도 지난 다음부터 약간의 응집 생성물이 발생하였고, 이후 그 경향이 점

점 커지는 결과를 보였다. 즉 다른 향에 비해 경시 안정성이 크게 떨어짐을 알 수 있었다.

그 이유로는 페퍼민트향 추출물 원액의 화학적 조성이 다른 향의 원액과는 다소 차이가 있기 때문으로 추정되며, 원액 조성 차이에 따른 유화제 및 유화방법 선택을 계면화학적으로 검토해야 할 것으로 생각된다.

3.1.3 향기(odor)

마이크로 캡슐을 제조한 후 곧바로 향기를 맡아 본바, 모든 캡슐에서 제조한 후에도 약간의 향기가 났다.

그 이유로는 첫째, 마이크로 캡슐 제조시 첨가된 방향성 원액이 캡슐 안으로 완전히 들어가지 못하고 막 표면에 약간(약 20% 정도) 남아 있을 가능성이며, 둘째로는 제조과정 동안 캡슐 안으로 들어갔던 원액이 제조 후 곧바로 막의 미세한 구멍을 통해서 약간씩 스며 나올 가능성 등을 생각해 볼 수 있다.

3.1.4 입도(particle size distribution)

2.2.1항의 방법으로 제조한 유자, 라벤더 및 페퍼민트향 원액을 함유하고 있는 마이크로 캡슐의 입도 분석을 입도 분석기로 측정한 결과는 Fig.2와 같다.

Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 마이크로 캡슐의 입도는 대체로 약 1.5~3 μm 사이에 분포하고 있으며, 유자향 캡슐(a)의 경우 평균 입경이 2.9 μm 이며, 라벤더 향 캡슐(b)은 2.1 μm , 페퍼민트향 캡슐(c)의 평균 입경은 2.36 μm 이었다.

3.1.5 전기화학적 특성(electro-chemical properties)

제조한 여러 캡슐의 전기화학적 성질에 대해 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 알 수 있

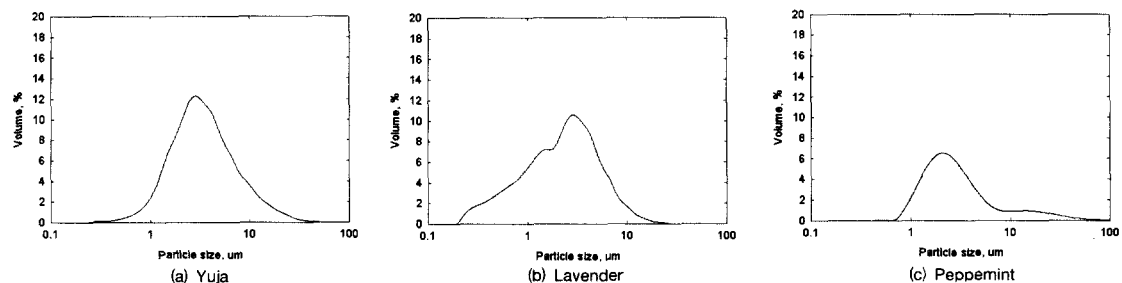


Fig. 2. Particle size distribution curves of microcapsules included aromatic essential oil.

Table 2. Electro-chemical properties of various microcapsules

Item	Yuja	Lavender	Peppermint
Specific conductance, $\mu\text{hos/cm}$	22.80	34.34	32.70
Zeta potential, mV	-58.40	-42.70	-35.25

는 바와 같이 비전도도(specific conductance)는 라벤더향 캡슐이 가장 높게, 유자향 캡슐이 가장 낮게 나왔다. 보통 비전도도는 액중 무기이온의 양을 의미하며 이에 따라 라벤더향 유화액의 무기이온 함량이 다른 향에 비해 비교적 많음을 알 수 있다. 이러한 무기이온은 원액 추출시 사용한 약품의 잔사와 원액 자체의 조성에서 기인하는 것으로 생각한다.

한편, 제타전위(zeta potential)는 모두 (-)값을 보였다. (-)전하를 띠는 이유는 본 연구에서 사용한 유화제로 음이온성 계면활성제(anionic surfactant)를 사용했기 때문이다. 일반적으로 제타전위는 수용액 중에서의 보호 콜로이드 생성 정도를 나타내는 척도로서 사용되는데 이 값의 (-) 정도가 클수록 보호 콜로이드가 많이 생성되므로 액 중에서의 안정성을 의미한다.

본 연구에서 제조한 입자의 안정성을 비교하기 위해 시판의 도공용 S/B(styrene-butadiene) latex를 구입하여 제타전위와 비전도도를 측정한 결과, 각각 -54.8 mV와 13.97 $\mu\text{hos/cm}$ 로 비슷한 결과가 얻어졌다.

이와 같은 결과로 미루어 보아 3.1.2항에서 페퍼민

트 향 원액 함유 마이크로 캡슐의 안정성이 낮은 것은 제타전위가 다른 향 원액 함유 캡슐에 비해 상당히 낮은 것과 밀접한 연관이 있는 것으로 판단되며, 결국 방향성 원액을 함유한 마이크로 캡슐의 안정성 및 저장성은 마이크로 캡슐의 전기적 성질과 깊은 상관관계가 있음을 알 수 있다.

3.1.6 현미경적 특성 분석(microscopical analysis)

마이크로 캡슐의 원형을 유지하면서 그 형태를 살펴 보기 위해서 특수한 측정 기법을 이용하였다. 본 연구에서는 2.2.2항에서 언급한 CLSM을 사용하여 배율을 달리하며 분석한 바 Fig. 3 및 4와 같은 결과가 얻어졌다.

Fig. 3의 유자향 및 Fig. 4의 라벤더향 마이크로 캡슐 모두 원형에 가까운 형태를 유지하고 있으며, 서로 응집되거나 회합하지 않는 것으로 미루어보아 캡슐의 안정성이 좋다는 앞에서의 결과와 일치함을 알 수 있다.

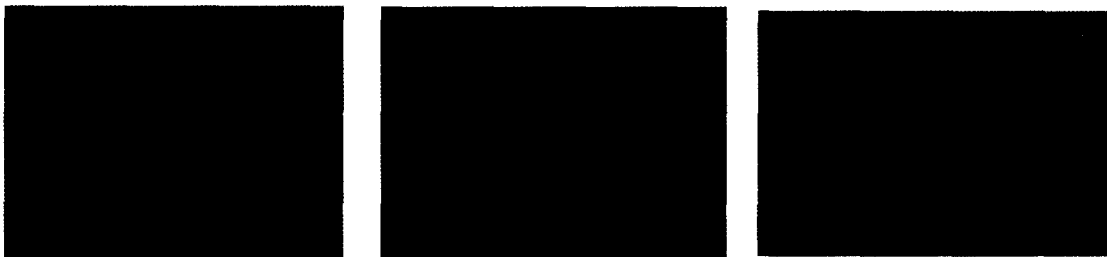


Fig. 3. Photographs of yuja microcapsules by CLSM (Capsule consistency = 40%).

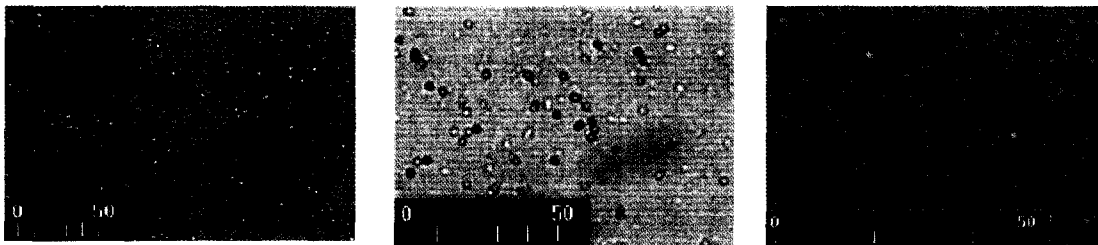


Fig. 4. Photographs of lavender microcapsules by CLSM (Capsule consistency = 25%).

3.2 종이에 처리된 마이크로 캡슐의 분석

3.2.1 종이위의 캡슐의 분포

종이상에 부착되어 그 형태와 기능을 유지하는지 알아보기 위해 방향성 원액을 함유하고 있는 마이크로 캡슐 에멀션을 8배로 희석하고 스프레이로 분사한 종이 표면에 대해 주사전자현미경을 이용하여 분석하였다.

그 결과 Fig. 5, 6 및 7에서 알 수 있는 바와 같이 모든 캡슐의 모양을 확인할 수 있었으며, 그 형태적 안정성도 우수한 것을 알 수 있었다.

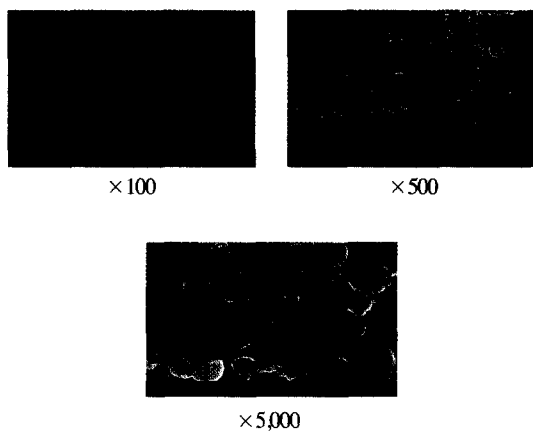


Fig. 5. SEM photographs of yuja microcapsules on paper.

3.3 마이크로 캡슐을 이용한 한지에의 적용 실험

3.3.1 그라비아 인쇄 및 향기 시험

한지상에 방향성 마이크로 캡슐을 이용, 인쇄하기 위해 그라비아 4도 인쇄가 가능한 공장(원창화학, 경기도 화성군 팔탄면 소재)을 이용하였다.

먼저, 본 인쇄실험에서 사용한 잉크는 메탄올을 용제로 한 수성잉크를 사용하였으며, Fig. 8에 나타나 있는 그림을 원색 분해하여 4개의 동판을 제작하였다. 이때 동판의 목수는 $140\text{mesh}/\text{cm}^2$ 이었다.

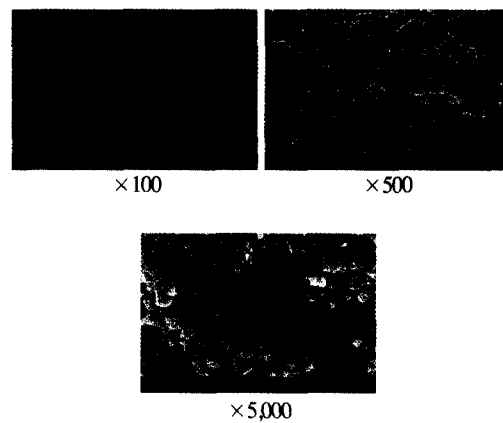


Fig. 6. SEM photographs of lavender microcapsules on paper.

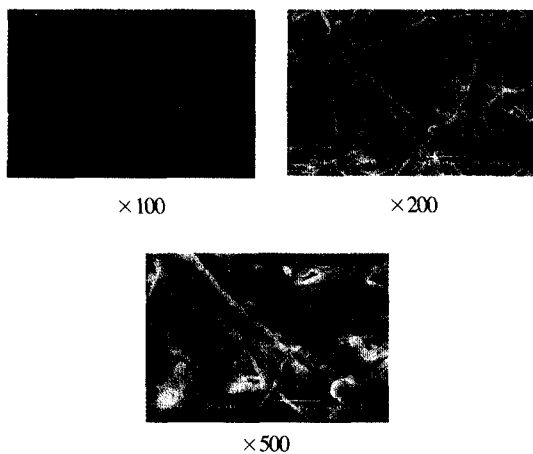


Fig. 7. SEM photographs of peppermint microcapsules on paper.



Fig. 8. Computer-aided original design of yuja.

다음으로 네 가지 잉크중 옐로우 잉크에는 유자향 캡슐을, 시안 잉크에는 페퍼민트향 캡슐을 각각 첨가하고 옐로우, 마젠타, 시안, 그리고 블랙순으로 4도 인쇄하였다.

한편 인쇄 잉크에 방향성 마이크로 캡슐을 첨가, 혼합한 후 한지에 동양화를 그라비아 인쇄하고 향기에 관한 테스트를 위해 10명의 실험자를 임의로 추출하여 실시하였다.

인쇄 직후에도 방향성 한지 인쇄물로부터 이전의 실험과 마찬가지로 약간의 향기가 났는데, 이는 3.1.3항에서 살펴본 바와 같이 유화 공정 중 캡슐 안으로 들어가지 못하고 막 표면에 잔류하고 있는 향유의 일부가 확산되어 생기거나, 인쇄공정 중 발생하는 인압(印壓, printing pressure) 때문에 마이크로 캡슐의 일부가 파괴되었기 때문으로 생각된다.

인쇄 후 롤에서 샘플을 채취하여, 실험자들에게 그림의 해당 부위를 손으로 눌러 향기에 관한 테스트를 한 결과, 압력을 가하기 전과 후의 향기 농도가 달라 사용자가 원하는 향기를 맡고자 할 때 단지 해당 그림 부위를 누름으로써 맡을 수 있는, 즉 On-demand 방식의 향기 음미가 가능한 것으로 나타났다. 따라서, On-demand aromatherapy의 가능성을 확인할 수 있었다.

그러나 페퍼민트의 경우 유자향에 비해 그 효과가 크게 떨어졌다. 즉, 압력 전후의 향기 농도 차가 미미하였다. 아마도 이는 3.1.2항의 저장 안정성과 3.1.5항의 전기화학적 결과에서 보듯이 막의 안정성과 저장성 그리고 제타전위 특성이 떨어져 제조 후에서 인쇄까지의 기간 동안 캡슐막이 많이 깨졌거나, 그라비아 인쇄시의 인압을 견디지 못한 결과로 추정된다.

일반적으로, 유화시 유화하고자 하는 고분자 물질의 극성 및 분자량, HLB값에 따라 막화되는 정도가 달라지며 완전 막화는 불가능하다고 여겨지고 있으나, 향후 향유의 막 표면에 잔류를 낮추는 방법에 대한 노력이 필요하다고 생각된다.

4. 결론

향기의 지속성을 갖는 방향성 마이크로 캡슐을 제조하고 한지에 적용함으로써 한지의 상품성을 제고하여 사라져 가는 한지의 명맥을 잇고 더 나아가서 우리나라 한지산업의 활성화를 도모하고자 여러 가지 실험을 통해 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 여러 가지 향유 원액을 이용한 마이크로 캡슐의 제

조가 가능하며 제조한 캡슐 중 페퍼민트향을 제외한 유자와 라벤더향 캡슐 모두 우수한 안정성과 저장성이 있었다.

2. 방향성 마이크로 캡슐을 이용한 그라비아 4도 인쇄 실험을 통해 캡슐 인쇄 방식은 그라비아에 적당하고, 메탄올을 용매로 한 수용성 잉크가 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다.
3. 페퍼민트향 캡슐에서 알 수 있는 바와 같이 저장 안정성과 인쇄 효과는 큰 상관관계가 있었다. 즉, 저장 안정성이 나쁘면 인쇄 효과도 저하되었다.
4. 한지에의 적용결과 비교적 양호한 방향 효과가 어느 정도 얻어졌으며 향후 다양한 시제품에의 응용이 가능할 것으로 판단된다.

인용 문헌

1. 김봉태, 조옥기, 이범순, 특수 한지 개발에 관한 연구, 국립공업연구소 회보 23, pp. 77-81, 1973.
2. 온두현, 임재빈, 참느릅나무根 粘液를 이용한 抄紙에 關한 研究, 全北大學校 論文集 自然科學論集 25, pp. 273-282, 1983.
3. 온두현, 전병영, 미역점액의 초지성에 관한 연구 (Ⅲ)-미역 점액의 초지성, 펄프 · 종이기술 19(2), pp. 26-36, 1987.
4. 전량, 한지용도에 따른 물성의 표준화 기술개발에 관한 연구(1차년도 중간보고서), 통상산업부, 1988.
5. 전철, 대나무펄프를 이용한 화선지 개발에 관한 연구, 목재공학 20(2), pp. 43-50, 1992.
6. 최태호, 닥나무를 이용한 새로운 전통한지의 제조, 충북대학교 대학원 박사학위논문, 1994.
7. 민춘기, 제조방법 및 가공처리에 따른 전통한지의 물성에 관한 연구, 교육부 특성화 보고서, 1999.
8. 조중연, 민춘기, 중국 전통 수록지의 원류를 찾아서, 펄프 · 종이기술 31(4), pp. 108-112, 1999.
9. Korea Aroma World 홈페이지(<http://koreaaroma.oo.co.kr>).

• 접수 2001년 12월 9일

• 채택 2001년 6월 11일

• Received on December 8, 2000

• Accepted on June 11, 2001