

방향물질 함유한 마이크로캡슐 제조 The Production of Microcapsules containing Fragrant material

숙명여자대학교 의류학과
김혜림 · 송화순

Dept. of Clothing and Textiles, Sookmyung women's University
Hye Rim Kim · Wha Soon Song

(2001. 11. 29 접수)

Abstract

The microcapsules containing fragrant material as functional compound were produced by in-situ polymerization. The prepolymer was made from urea-formaldehyde(UF) and melamine-formaldehyde(MF) as wall materials of microcapsules. The effects of wall material, dispersing agent and ratio of wall material to core material on the mean diameter variation were investigated. Thermal efficiency and release behavior of microcapsules were measured. The resultant UF and MF microcapsules are capable of preserving fragrant oil for long self-life.

Key words: microcapsules, urea-formaldehyde prepolymer(UF), melamine-formaldehyde prepolymer(MF); 마이크로캡슐, 요소-포름알데히드 프리폴리머(UF), 멜라민-포름알데히드 프리폴리머(MF)

I. 서론

마이크로캡슐이란 고체·액체·기체 상의 심물질을 고분자 물질로 둘러싼 미세한 입자를 의미한다. 마이크로캡슐의 최초 상품화는 1950년대 감압복사지에 사용되면서 시작되었다. 그 후 마이크로캡슐은 기술의 발전에 따라 다양한 제조 방법과 새로운 적용이 시도되어 섬유뿐만 아니라 의약, 농약, 제지공업, 식료품, 화장품 등 다양한 분야에서 응용되고 있다.^{1,2)}

이중 섬유분야에서 마이크로캡슐의 응용은 1970년대 초 분산염료 염색의 날염공정을 시작으로 1990년대 방향·향균가공에 의한 기능성 의류소재의 개발로 이어져 현재, 다기능성을 가진 새로운 방향물질에 대한

요구도 높아지고 있다.²⁾

마이크로캡슐의 제조방법은 계면중합법, in-situ 중합법 등을 포함하는 화학적 방법, 상분리법(coacervation) 등 물리·화학적 방법, 분무건조법(spray drying) 등 물리·기계적 방법의 3가지로 분류되며, 이들 방법에 대한 연구가 다각적으로 이루어지고 있으며, 방향물질을 함유한 마이크로캡슐 제조에는 in-situ 중합법과 계면중합법이 가장 많이 응용되고 있다. 특히, in-situ 중합법은 반응시간의 단축, 마이크로캡슐 크기의 조절 용이, 약품에 대한 안정성, 상온에서는 거의 방출되지 않아 물리적인 힘에 의해 캡슐이 파괴될 때에만 방향물질이 확산되므로, 의복 착용시 캡슐파괴에 의해 그 효과를 볼 수 있는 장점을 갖고있는 제조법이다.³⁾ In-situ 중합법에 의한 마이크로캡슐의 벽물질로는 멜라민-포름알데히드와 요소-포름알데히드를 사용하고 있으나, 벽물질 종류에 따른 마이크로캡슐 제조시 특성변화에 따른 연구는 미비한 실정이다.

* 본 연구는 숙명여자대학교 2001년도 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

따라서 본 연구에서는, *in-situ* 중합법에 의해 심물질은 방향물질로 계피정유를, 벽물질로서 멜라민-포름알데히드와 요소-포름알데히드를 사용하여 마이크로캡슐화 하고자 한다.

연구목적은 마이크로캡슐제조시 벽물질의 종류를 다르게 하여, 심물질과 벽물질의 중량비 변화와 분산제 종류 및 보호콜로이드 첨가에 따른 두 벽물질의 특성을 비교·분석함으로써, *in-situ* 중합법에 의한 방향성 마이크로캡슐 제조의 과학적인 자료를 제시하고자 한다.

II. 실험방법

1. 시약

방향물질은 시판 계피 정유(Cinnamon, Samchun pure chemical Co.)를 사용하였다.

마이크로캡슐 제조에 요소(Duksan pure chemical Co.), 멜라민(Acros Organics Co.), 37% 포름알데히드(Yakuri Pure Chemicals Co.), 아라비아고무(Duksan pure chemical Co., 이하 AG로 함), 트윈 60(Duksan pure chemical Co., 이하 T60로 함), Sodium lauryl sulphate (Junsei Chemical Co., 이하 SLS로 함), Polyvinylalcohol (Junsei Chemical Co., 이하 PVA로 함), 트리에탄올아민(Duksan pure chemical Co.), 구연산(Duksan pure chemical Co.), 탄산나트륨(Duksan pure chemical Co.)을 사용하였다.

2. 실험방법

1) 벽물질 제조

요소-포름알데히드 프리폴리머(이하 UF라 함)는 요소를 37% 포름알데히드에 분산시켜 트리에탄올아민을 사용하여 pH 8로 조정한 후 70°C에서 1시간 반응시켜 제조하였다.

멜라민-포름알데히드 프리폴리머(이하 MF라 함)는 멜라민과 37% 포름알데히드를 증류수에 분산시켜, 10% 탄산나트륨을 사용하여 pH 9로 조정한 후, 80°C에서 30분간 반응시켜 제조하였다.

2) FT-IR 분석

UF, MF 프리폴리머의 중합반응은 퓨리어 적외선

분광기(Perkin Elmer 2000 FT-IR, USA, 이하 FT-IR로 함)를 사용하여 측정하였다.

3) 마이크로캡슐 제조

UF 마이크로캡슐 제조는, 요소-포름알데히드 프리폴리머에 분산제의 종류를 변화시켜 구연산으로 pH 조정 후 계피정유를 첨가하여 저속으로 유화 분산한 후, 50°C에서 5000rpm의 속도로 40분간 반응시켜, 요소와 포름알데히드 벽물질을 가지는 마이크로캡슐을 제조하였다. 제조된 마이크로캡슐은 증류수로 여러번 수세하여 미반응 포름알데히드를 충분히 제거한 후 사용하였다.

MF 마이크로캡슐 제조는, 멜라민-포름알데히드 프리폴리머에 분산제 및 계피정유를 첨가하고, 1차 에멀전을 제조하여, 구연산으로 pH를 조정하였다. O/W 에멀전의 응집을 방지하기 위하여 보호콜로이드로 PVA를 첨가하고, 70°C에서 30분간 4000rpm의 속도로 마이크로캡슐을 제조하였으며, 제조된 마이크로캡슐은 증류수로 여러번 수세하면서 여과하였다.

본 연구에서 UF, MF 마이크로캡슐 제조시의 분산 속도는 본 저자의 선행연구^{4,9)}의 적정조건에 따라 행하였다.

(1) 분산제 종류에 따른 제조

분산제의 종류에 따른 마이크로캡슐의 변화를 살펴보기 위하여, 분산제 농도를 1%로 고정시켜, Sodium lauryl sulphate (이하 SLS로 함), 트윈60 (이하 T60으로 함), 아라비아고무(이하 AG로 함) 3종류를 사용하여 마이크로캡슐을 제조하였다. 또한 보호콜로이드 첨가에 따른 변화를 살펴보기 위하여, 폴리비닐알콜(이하 PVA로 함)을 사용하여 마이크로캡슐을 제조하였다.

(2) 심물질과 벽물질량의 중량비에 따른 제조

마이크로캡슐제조시 심물질과 벽물질의 중량변화에 따른 특성을 살펴보기 위하여, 중량비를 1:1, 1:3, 1:5, 1:7로 변화시켜 마이크로캡슐을 제조하였다.

4) 마이크로캡슐의 크기 및 형태

마이크로캡슐의 입도분포 및 평균 입자 크기 변화는 입도분석기(Malvern Micro-P, U.K)를 사용하여 비교, 분석하였으며, 마이크로캡슐의 형태는 주사전자

현미경 (Jeol JSM -5410, Korea, 이하 SEM으로 함)을 사용하여 관찰하였다.

5) 마이크로캡슐의 열적특성

마이크로캡슐의 열적성질은 시차주사열량계(TA instrument Ltd, U.S.A. 이하 DSC로 함)를 사용하여 측정하였다.

6) 마이크로캡슐의 방출거동 측정

마이크로캡슐의 방출거동은, 건조된 마이크로캡슐 1g을 열풍건조기(Sanyo MOV -212, Japan)를 사용하여, 온도 및 시간변화에 따른 무게 감소를 측정한 후 다음식에 의하여 방출율(%)을 계산하였다.

$$\text{방출율(\%)} = \frac{A-B}{A} \times 100$$

A: 건조 전 마이크로캡슐의 무게 (g)

B: 건조 후 마이크로캡슐의 무게 (g)

III. 결과 및 고찰

1) 프리폴리머 중합체의 확인

Fig. 1은 UF 프리폴리머의 FT-IR spectrum으로,

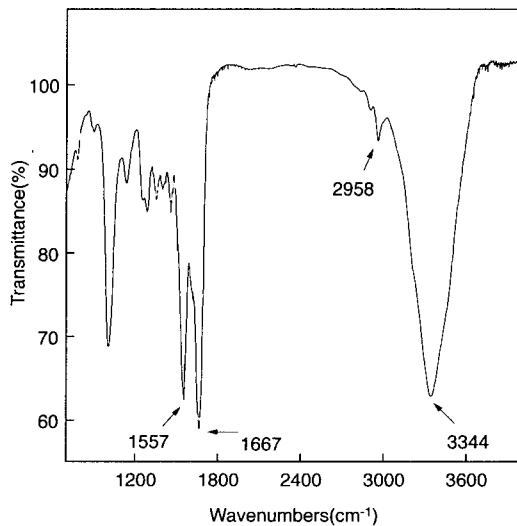


Fig. 1. FT-IR spectrum of UF prepolymer

3344cm⁻¹에서 NH 피크, 1667cm⁻¹에서 -C=O의 신축진동 피크, 2958cm⁻¹에서 CH 신축진동에 의한 피크가 나타났다. 그리고 1557cm⁻¹에서 -NH-CO-NH-의 반복단위에 의한 피크가 나타나는 것으로 보아 요소와 포름알데히드의 중합체임을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 MF 프리폴리머의 FT-IR spectrum으로, 3300cm⁻¹ 부근에서 O-H피크, 1500cm⁻¹ 부근에서 N-H 피크, 1300cm⁻¹ 부근에서 C-N 피크, 1000cm⁻¹ 부근에서 C-O피크가 나타나는 것으로 보아 멜라민과 포름알데히드의 중합체임을 확인할 수 있다.

2) 분산제 종류에 따른 입도분포 및 크기

Fig. 3은 UF 마이크로캡슐제조시 분산제를 SLS, T60, AG로 변화시켜 제조한 마이크로캡슐의 입도분포도이다. 그림에 나타난 바와 같이 SLS < AG < T60 순으로 입도분포축이 오른쪽으로 이동하면서 입자크기가 커지는 것을 확인할 수 있다. 또한 SLS의 경우 입도분포의 폭이 좁게 나타나, 캡슐의 크기가 균일하게 제조된 것을 알 수 있다. 또한 평균입자크기는 분산제 SLS에서 10.12μm, T60에서 12.52μm, AG에서 12.76μm로 나타나, 분산제 종류변화에 따라 입자 크기가 다소 차이를 나타내고 있다.

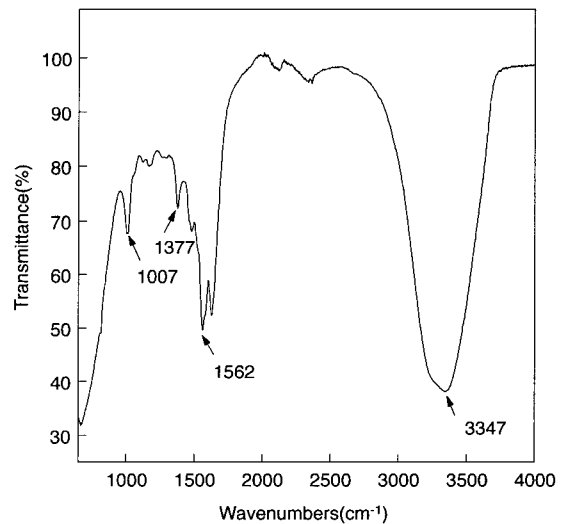


Fig. 2. FT-IR spectrum of MF prepolymer

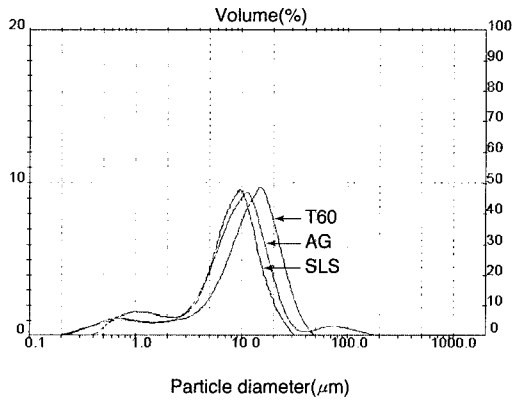


Fig. 3. Effect of dispersing agent on particle distribution of UF microcapsules (dispersing agent 1%, 5000rpm)

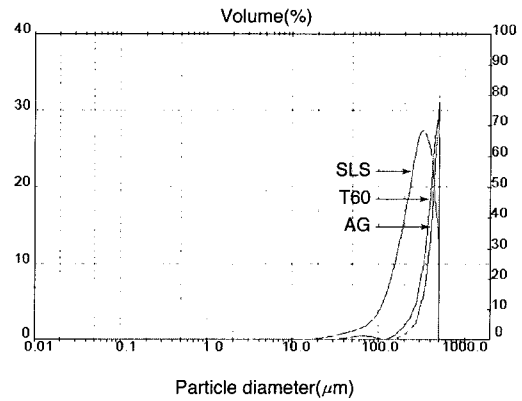


Fig. 4. Effect of dispersing agent on particle distribution of UF microcapsules with PVA(dispersing agent 1%, 5000rpm)

따라서, 입도분포와 평균입자크기변화를 통해, UF 마이크로캡슐 제조시 분산제로서 SLS를 사용한 경우 안정적으로 마이크로캡슐이 제조됨을 알 수 있다. 이는 본 실험에 사용된 SLS는 정전기적 안정제로서 캡슐 입자들의 회합을 억제하는 효과를 나타내기 때문이라는 선행연구와 일치하는 결과이다.³⁶⁾

Fig. 4는 UF 마이크로캡슐 제조과정에서 보호콜로이드로서 PVA 첨가한 경우의 입도분포도이다. 전체적으로 입도분포축의 폭이 매우 좁게 나타나, 제조된 마이크로캡슐의 크기는 균일하나, 입도분포의 중심축이 오른쪽으로 크게 이동해 있어, 크기가 적합하지 않을 것을 알 수 있다. 평균입자크기는 분산제로서는 SLS, 보호콜로이드로서는 PVA를 사용한 경우 276.68 μ m, T60(PVA)에서 389.11 μ m, AG(PVA)에서 431.73 μ m로 나타나, UF 마이크로캡슐 제조시 PVA의 첨가는 적합하지 않은 것으로 나타났다.

Fig. 5는 MF 마이크로캡슐 제조시 보호콜로이드로서 PVA를 첨가하고 분산제의 종류 변화에 따른 입도분포도 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 SLS(PVA) < T60(PVA) < AG(PVA) 순으로, AG의 경우 입도분포 중심축이 오른쪽으로 크게 이동하였으며, 입도분포의 폭도 다소 넓게 나타났다. SLS(PVA)의 경우는 입도분포의 범위 및 분포축의 폭이 비교적 좁게 나타나, 캡슐의 크기가 균일하게 제조되었음을 알 수 있다. 평균입자크기는 SLS(PVA)에서 12.25 μ m, T60(PVA)에서 13.04

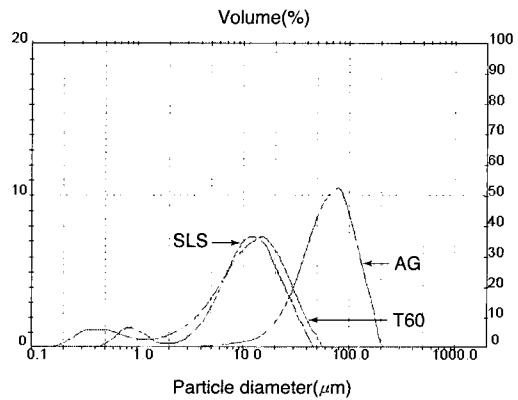


Fig. 5. Effect of dispersing agent on particle distribution of MF microcapsules with PVA (dispersing agent 1%, 4000rpm)

μ m, AG(PVA)에서 71.01 μ m로 나타나, MF 마이크로캡슐 제조시, 분산제로서 AG의 사용은 부적합한 것으로 생각된다.

따라서 MF 마이크로캡슐 제조시 분산제로서 SLS를 사용하고, 보호콜로이드를 첨가한 경우가 캡슐의 분포 및 크기가 가장 적합한 것을 알 수 있다.

3) 심물질과 벽물질의 중량비에 따른 입도분포 및 크기

마이크로캡슐 제조 있어서 벽물질량의 변화여부는

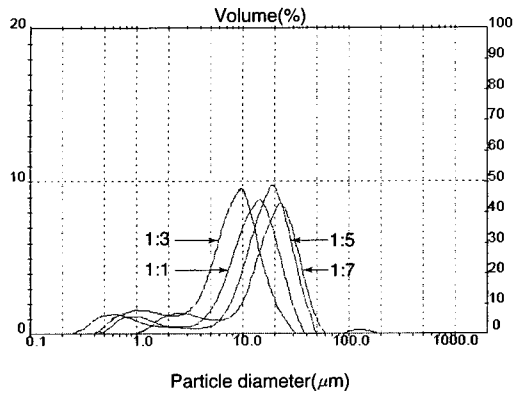


Fig. 6. Effect of the ratio of UF to cinnamon on particle size distribution (dispersing agent 1%, 5000rpm)

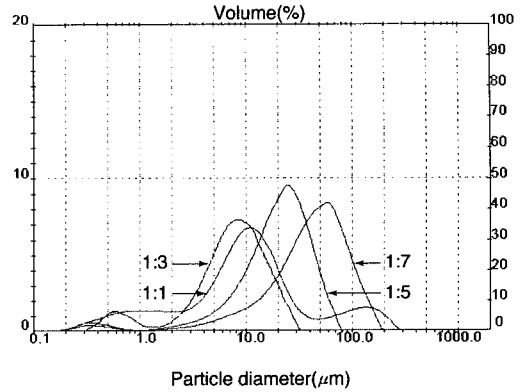


Fig. 7. Effect of the ratio of MF to cinnamon on particle size distribution (dispersing agent 1%, 4000rpm)

중요한 요인의 하나이다.

Fig. 6, 7은 UF 및 MF 마이크로캡슐 제조시 일정 심물 질량에 대해 벽물질량을 변화시키면서 제조된 마이크로캡슐의 입도분포도이다. 그림에 나타난 바와 같이 심물질, 벽물질의 중량비 변화에 따라 입도분포축은 1:3<1:1<1:5<1:7의 순서로 오른쪽으로 이동한 것으로 나타났다. 이는 1:1의 경우 벽물질량이 심물량에 비하여 상대적으로 적어서 캡슐이 제대로 형성되지 않았기 때문으로 생각된다. 1:3의 비율에서는 마이크로캡슐의 입도분포가 가장 적합하게 나타났으며, 1:5 이상에서는 벽물질량이 적정량 이상 첨가되어, 캡슐 벽두께가 두꺼워짐에 따라 캡슐크기가 커지기 때문이라는 선행연구와 일치하는 결과를 알 수 있다.^{6,7} 특히 MF 마이크로캡슐에서는 1:5 이상에서 마이크로캡슐의 분포가 넓게 퍼져, 크기가 불균일하게 제조된 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 UF, MF 마이크로캡슐의 평균입자크기변화를 나타낸 결과이다. UF 마이크로캡슐은 심물질과 벽물질의 비가 1:1인 경우 18.28 μ m, 1:3에서 10.12 μ m, 1:5에서 16.61 μ m, 1:7에서 20.93 μ m를 나타내고 있다. MF 마이크로캡슐의 경우는 1:1에서 24.62 μ m, 1:3에서 12.25 μ m, 1:5에서 22.85 μ m, 1:7에서 49.56 μ m로 나타나, UF, MF 모두 심물질과 벽물질의 비가 1:3의 경우가 가장 적합한 것을 알 수 있다. 특히 MF 마이크로캡슐은 벽물질량 변화에 따라 분포 및 크기가 현저하게 달라지므로, 심물

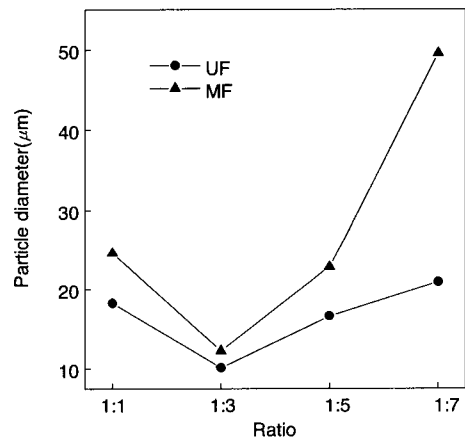
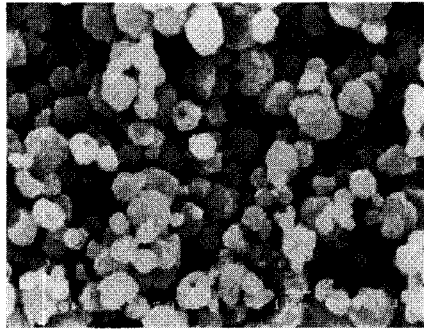


Fig. 8. Effect of the ratio of wall material to cinnamon on mean diameter

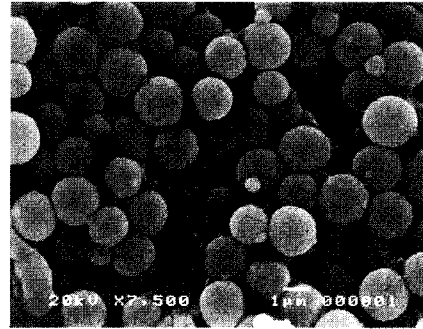
질과 벽물질량의 중량비 조절에 주의해야 할 것으로 생각된다.

4) 주사전자현미경에 의한 표면형태

Fig. 9는 제조된 UF, MF 마이크로캡슐의 표면형태의 모습이다. 그림에 나타난 바와 같이 UF, MF 마이크로캡슐 모두 구상으로, 균일하게 제조되었음을 확인 할 수 있다. UF 마이크로캡슐이 MF에 비하여 다소 불규칙해 보이는 것은, 시료 건조시 캡슐이 뭉쳐졌기 때문으로, 실제 보관 및 섬유처리시에는 증류수에 분산된 상



UF microcapsules (SLS 1%, 5000rpm)



MF microcapsules (SLS 1%, 4000rpm)

Fig. 9. SEM of UF, MF microcapsules

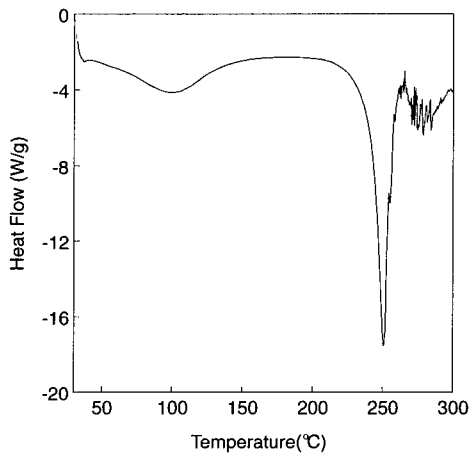


Fig. 10. DSC thermograms of UF microcapsules

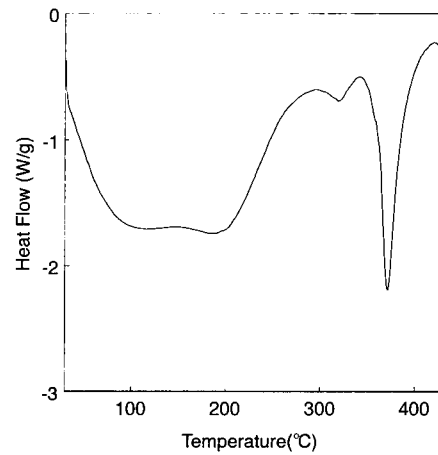


Fig. 11. DSC thermograms of MF microcapsules

태이므로, 사용에는 문제가 없는 것으로 알려져 있다.⁸⁾

5) 마이크로캡슐의 열적성질

Fig. 10, 11은 제조된 마이크로캡슐의 열적특성을 알아보기 위해 DSC를 측정한 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 UF 마이크로캡슐은 251°C 부근에서, MF 마이크로캡슐은 371°C 부근에서 캡슐의 파괴에 의한 흡열피크가 나타나, 제조된 UF, MF 마이크로캡슐 모두 열에 대한 내구성이 우수함을 확인할 수 있다.

6) 마이크로캡슐의 방출거동

Fig. 12는 제조된 마이크로캡슐이 파괴에 의해 방출되는지, 서방성인지 확인하기 위한 방출거동을 측정

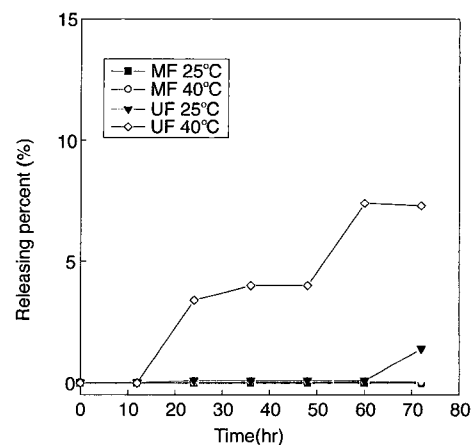


Fig. 12. Releasing behavior of microcapsules at various temperature & time

한 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 온도 및 시간변화에 따른 방출거동은, UF 마이크로캡슐은 25°C에서 72시간까지 1% 미만, 40°C에서 7% 미만으로 나타났고, MF 마이크로캡슐은 25°C, 40°C 모두 72시간까지의 방출량이 1% 미만의 방출량을 보였다. 따라서 UF, MF 마이크로캡슐은 상온에서의 사용 및 보관이 가능하며, 40°C에서도 방출량이 미비한 것으로 보아, 의복으로 착용하였을 경우에도 방출되지 않을 것으로 생각된다.

따라서 제조된 마이크로캡슐은 상온에서는 방출에 의한 방향효과보다는 캡슐벽의 파괴에 의하여 방향효과를 나타내어, 착용시 캡슐파괴에 의해 그 효과를 나타내는 내구성이 우수한 벽재로 생각된다.

IV. 결 론

마이크로캡슐 제조시 벽물질로서 MF, UF 2가지를 사용하여, 심물질과 벽물질의 중량비 변화와 분산제 종류 및 보호콜로이드 첨가에 따른 두 벽물질의 특성을 비교·분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 벽물질로 사용하기 위하여 제조된 UF, MF 프리폴리머는 FT-IR spectrum에서 중합되었음을 확인하였다.

2. 분산제 종류변화에 따른 입도분석 결과, UF 마이크로캡슐은 분산제로서 SLS의 경우 입도분포 범위가 좁게 나타나, 캡슐이 크기가 균일하게 제조되었으며, 평균입자크기도 작게 나타났다. 또한 보호콜로이드로서 PVA 첨가시, 제조된 마이크로캡슐의 평균입자크기가 매우 크므로, UF 마이크로캡슐 제조시 PVA의 첨가는 적합하지 않았다.

MF 마이크로캡슐 제조시 PVA를 첨가하고, 분산제로서 SLS를 사용한 경우, 입도분포의 범위 및 폭이 비교적 좁게 나타나, 캡슐의 크기가 균일하게 제조되었으며, 분산제로서 AG의 사용은 캡슐의 크기가 불균일하고, 평균입자크기도 증가되므로, 적합하지 않은 것으로 나타났다.

3. 심물질과 벽물질의 중량비 변화에 따른 입도분석 결과, UF, MF 마이크로캡슐 모두 1:3의 경우가 가장 적

합하며, 1:5 이상에서는 벽물질량이 적정량 이상 첨가되어, 캡슐의 벽두께가 두꺼워져 평균입자크기가 증가되었으며, 특히 MF 마이크로캡슐은 벽물질량에 따라 입도분포 및 평균입자크기가 현저하게 달라졌다.

4. DSC 측정결과, UF, MF 마이크로캡슐 모두 열에 대한 내구성이 우수하였다.

5. 방출거동은 UF, MF 마이크로캡슐 모두 상온 및 40°C에서 미비한 방출량을 나타내므로, 캡슐벽의 파괴에 의하여 방향효과를 나타냄을 확인하였다.

참 고 문 헌

- Benita, S., *Microencapsulation*, Marcel Dekker, 1, 1996.
- 近藤保, 마이크로캡슐, 日本規格協會, 1, 1991.
- Park, S. J., Shin, Y. S., Hong, Y. T., Lee, J. R., Pak, P. K., "Preparation and characterization of urea-formaldehyde microcapsule containing fragrant oil", *J. Korean Fiber Soc.*, 37(12), 696-705, 2000.
- Kim, H. R., Song, W. S., "The production of microcapsules containing cinnamon and aromatic, antimicrobial finishing(I)", *J. Korean Soc. Clothing and Textile*, 25(3), 569-576, 2001.
- Kim, H. R., Song, W. S., "The production of microcapsules containing herb and aromatic, antimicrobial finishing", *J. Korean Fiber Soc.*, 38(11), 597-603, 2001.
- Hong, K. J., Park, S. M., "Development of new fibers related sensitivity and comfortability", *J. Korean Soc. Dyer Finishers*, 8(5), 76-83, 1996.
- Park, C. C., Jung, Y. J., Park, C. C., Min, S. G., "A study on microencapsulation of perfume and antibiotics by in-situ polymerization(I)", *J. Korean Soc. Dyer Finishers*, 9(6), 68-73, 1997.
- Kim, M. S., Park, S. M., "Development of susceptible functional fibers using microencapsulation of susceptible materials(III)", *J. Korean Soc. Dyer Finishers*, 8(4), 11-18, 1996.