

# Polyurea 마이크로캡슐의 제조 및 그 특성

이용민, 홍기정\*, 박수민

부산대학교 공과대학 섬유공학과, \*NIMCR, Japan

## 1. 서론

활성이 있는 물질을 심물질로하여 그 외부를 고분자의 매트릭스로 감싸는 코팅기술로 벽체를 형성한 작은 입자를 마이크로캡슐이라 한다. 마이크로미터 영역의 직경을 가지는 것을 마이크로캡슐이라고 부르고 있으며 그 직경이 1000 $\mu$ m 이상일 경우는 매크로캡슐, 그리고 1 $\mu$ m 이하 즉, nm단위의 직경을 가진 입자의 경우 나노캡슐이라는 명칭을 사용하고 있으나 통상은 마이크로캡슐이라는 용어를 사용하는 것이 보통이다.<sup>1)</sup> 이러한 마이크로캡슐화에 사용되는 심물질은 다양하다. 접착제, 농약, 살충제, 세포, 활성효소, 방향물질, 향수, 약제, 잉크등 다양한 물질을 현재 심물질로 하여 사용되고 있는 실정이며, 외부 벽체로는 대부분의 마이크로캡슐에서 유기 고분자를 사용하고 있다.

마이크로캡슐화를 통하여 얻을 수 있는 기능에는 다음과 같은 것들이 있다.

비적합적 구성요소의 분리, 활성물질의 안정성의 증가, 액체물질의 고체물질로의 변화, 향기 및 활성의 제어, 인접한 환경으로부터의 심물질의 보호, 활성물질의 방출제어 등과 같은 기능을 얻을 수 있고, 이러한 기능들은 마이크로캡슐의 물리적 화학적 특성 차이에 의하여 크게 변할 수 있다.<sup>2)-4)</sup>

살충제의 경우에 있어서도 그 활성의 제어라든지, 방출특성을 마이크로캡슐화를 통하여 목적하는 기능을 얻을 수 있다.

따라서 본 실험에서는 마이크로캡슐화 방법 중 두가지 비상용성의 용매에 각각의 모노머를 용해시키고 그 계면에서 중합을 일으키도록 하는 전형적인 계면중합법을 이용하여 살충제 성분인 cypermethrin을 함유하는 polyurea의 벽체를 갖는 마이크로캡슐을 형성하고 제조 공정중의 각각의 parameter에 따른 특성을 살펴보았다.<sup>5)</sup>

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

계면중합을 이용한 polyurea 마이크로캡슐의 제조를 위하여 사용한 시약은 다음과 같다.

먼저, 벽재의 형성물질인 polyurea의 벽막을 형성시키기 위해서 isocyanate 성분과 amine 성분을 사용하였는데, 유상의 모노머로는 toluen-2,4-diisocyanate(Junsei Chemical Co., Ltd, Japan)를 사용하였으며, 수상의 모노머로는 ethylenediamine(Junsei Chemical Co., Ltd, Japan)을 사용하였다. 내부에 함입된 활성물질로는 살충제 성분인 cypermethrin(LG Chem, Korea)을 사용하였으며 그 용매로써 cyclohexane(Junsei Chemical Co., Ltd, Japan)을 사용하였다.

보호콜로이드로는 gelatin 수용액을 그리고, 유화제로써는 nonylphenylpolyoxyethyleneether (Junsei Chemical Co., Ltd, Japan)를 소량 사용하였다.

모든 시약은 여분의 정제 없이 사용하였다.

## 2.2. 마이크로캡슐의 제조

본 실험에서 사용한 마이크로캡슐화의 방법은 전형적인 계면중합법을 사용하였다. 즉, 섞이지 않는 두 용매에 각각의 모노머를 용해시키고 그 계면에서의 중합을 통하여 마이크로캡슐을 형성하였다.

먼저, 수상 및 유상의 혼합물을 준비하였다. 수상의 혼합물로는 0.5M의 ethylenediamine를 0.1% gelatin수용액에 가하여 준비하였으며, 유상의 혼합물로는 활성물질로 사용된 살충제 성분 cypermethrin과 그 용매로 cyclohexane, 그리고, 0.5M toluene-2,4-diisocyanate를 혼합하여 유상의 혼합물을 준비하였다. 그런 다음, 1000ml 비커에 gelatin 수용액을 가하고 소량의 NP를 유화제로 첨가한 후 강력히 교반한다. 교반과 동시에 유상의 혼합물을 서서히 가함으로써 O/W 에멀전을 형성한다. 5분간 강력히 교반함으로써 O/W 에멀전을 형성시킬 수 있었다. 이렇게 형성된 에멀전액에 수상의 혼합물을 가하고, 온도를 50℃에서 3시간 동안 반응시킴으로써 polyurea 마이크로캡슐을 형성시킬 수 있었다.

## 2.3. 특성분석

계면중합을 통하여 제조된 polyurea 마이크로캡슐의 물리적, 화학적 특성을 다음과 같은 방법을 통하여 살펴보았다.

우선 형성된 마이크로캡슐의 입도분석을 위하여 입도분석기(CIS-1 particle size analyser, Israel)를 이용하여 형성된 마이크로캡슐 입자의 평균입경 및 분포를 살펴보았으며 열적 특성을 TGA(SETARAM, French)로써 온도에 따른 중량감소를 통하여 살펴보았다. 화학적 구조분석을 위하여 FT-IR(Nicolet impact 400D, Japan)을 이용하여 형성된 마이크로캡슐의

화학적 구조를 살펴보았으며 형태 및 표면특성을 살펴보기 위하여 SEM(HITACH S-4200, Japan)을 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 마이크로캡슐의 화학구조

형성된 마이크로캡슐의 FT-IR spectra를 다음 Figure에 나타내었다.  $2200\text{cm}^{-1}$ 부근에서 나타나는 모노머의 특성 peak인 NCO기가 나타나지 않는 것을 확인함으로써 반응이 종결된 것을 알 수 있었다. 또한, cypermethrin에서 볼 수 없었던  $3400\text{cm}^{-1}$ 부근의 알킬기에 붙은 아미드의 특성 peak가 보여지며,  $1650 - 1870\text{cm}^{-1}$ 에서의 CO의 특성 peak가 나타남을 확인할 수 있었다. 또한,  $2900\text{cm}^{-1}$ 부근에서 나타나는 메틸렌쇄의 peak가 나타나는 것을 확인하였다. 따라서 위와 같은 결과로부터 polyurea 벽막을 갖는 마이크로캡슐이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

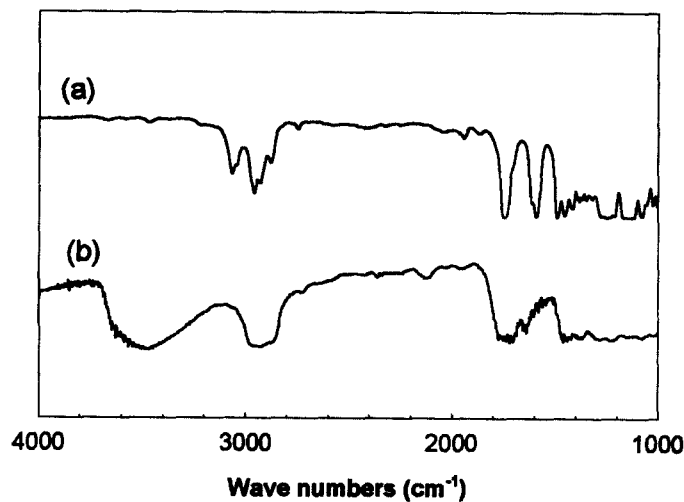


Figure. FT-IR spectra of (a)cypermethrin and (b)polyurea microcapsules

#### 3.2. 입도분석

다음은 형성된 polyurea 마이크로캡슐의 입도분석결과를 나타낸 그래프이다.

입도분석은 형성된 마이크로캡슐 현탁액을 5분간 초음파 처리한 후 입도분석기를 통하여 분석하였다. 유화제로써 NP-7을 투입하였을 때와 유화제를 투입하지 않았을 때 각각의 입도를 분석하여 volume density로써 아래 Figure에 나타내었다. 유화제를 투입하지 않았을 경우의 평균입경은  $5.71\mu\text{m}$ 로 나타났으며 유화제로써 NP-7을 투입했을 경우 평균입경이  $2.41$

μm를 나타내었다. 즉 유화제를 투입하였을 경우 같은 교반속도에서 훨씬 작은 입자의 형성이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 유화제를 투입한 쪽이 더욱 균일한 입자를 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

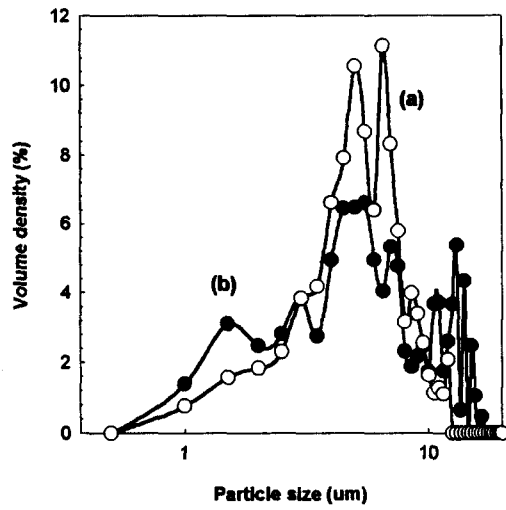


Figure. Particle size distribution of polyurea microcapsules containing cypermethrin.(a)adding emulsifier, (b)not adding emulsifier

### 3.3. 열적 특성

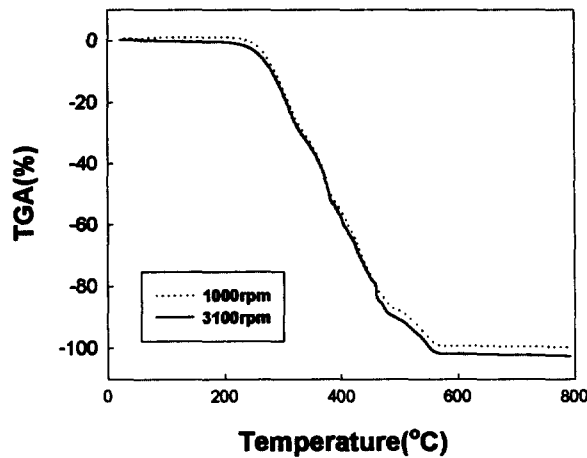


Figure. TGA diagram of polyurea microcapsules containing cypermethrin prepared by different stirring rates.

위의 Figure는 형성된 polyurea 마이크로캡슐의 열적분석 결과를 나타낸 것이다. 분당 1

0℃의 승온 속도로 가열했을 경우 온도에 따른 중량의 감소를 나타낸 것이다. 아래의 TGA diagram은 교반속도를 달리 했을 경우 즉, 3100rpm과 1000rpm 각각의 경우에 있어서의 중량감소를 나타낸 것이다. 미소한 차이를 보이지만 두 경우 모두 열적 안정성이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 즉, 약 300℃부근까지는 질량의 감소를 보이지 않는 것으로 보아 고온에서도 심물질을 안전하게 보호할 수 있을 것이라고 생각된다. 그리고, 300℃에서부터 급격히 질량감소가 일어나는 것을 알 수 있는데 이것은 벽재의 분해로 인한 내부 심물질의 유출에 기인하는 것이라고 사료된다.

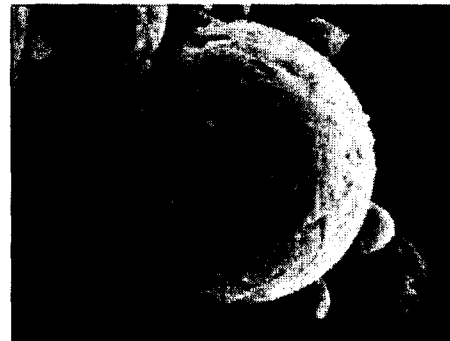
### 3.4. 형태 및 표면특성

형성된 마이크로캡슐의 형태 및 표면의 특성을 살펴보기 위하여 SEM을 이용하여 마이크로캡슐의 분포상태와 외형을 살펴보았다. 마이크로캡슐 현탁액을 여러 차례 증류수로 세척한 다음 filter paper로 진공하에 filtration 한 후 진공건조하여 powder 상태에서 SEM으로 관찰하였다.

형성된 마이크로캡슐은 전체적으로 다분히 구상의 형태를 취하고 있었으며 표면에서 pore는 찾아볼 수 없었다. 즉, 심물질을 안전하게 보호할 수 있을 것으로 생각되어지며, 형성된 마이크로캡슐의 분포상태를 보았을 때 융착이 일어나거나 엉긴 부분은 나타나지 않았다. 따라서 서방성의 효과가 뛰어날 것으로 여겨진다.



(a)



(b)

Figure. SEM photographs of polyurea microcapsules containing cypermethrin  
(a)×2,000 , (b)×10,000

### 4. 결론

활성물질로 살충제 성분인 cypermethrin을 함유하고 있는 polyurea 마이크로캡슐을 계면중합법을 이용하여 형성시키고 그 특성을 살펴보았다. 계면중합에는 ethylenediamine과

toluene-2,4-diisocyanate를 이용하여 벽재물질인 polyurea를 형성시켰으며 보호콜로이드로 gelatin수용액을 사용하였다.

형성된 마이크로캡슐의 특성을 살펴보기 위하여 FT-IR, 입도분석기, TGA, SEM등을 이용하여 화학적 구조 및 물리적 성질을 고찰해 보았다. FT-IR을 통하여 polyurea의 벽막이 형성되었음을 확인하였으며, 입도분석결과 유화제 첨가의 유무에 따라서 최종 형성되는 마이크로캡슐의 입경에 영향을 미치며 그 분포도 달라지는 것을 확인 할 수 있었다. 교반속도 면에서는 교반속도에 따른 마이크로캡슐 벽막의 열적 특성은 크게 달라지지 않는 것으로 모두 우수한 열적 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한 SEM을 통한 표면 관찰에서 형성된 마이크로캡슐은 표면에 pore가 존재하지 않는 것으로 나타나 심물질을 안전하게 보호 할 수 있을 것으로 생각되어진다.

#### 참고문헌

- 1) Simon Benita, Microencapsulation, pp. 1 - 12 (1996)
- 2) Y. Jelsenjak et al., Acta Pharm. Journals., 38, 297-305(1988)
- 3) J. R. Nixon and K. T. Wong, International J. of Pharmaceutics, 50, 205-212(1989)
- 4) E. Mathiowitz and M. D. Cohen, Journal of Membrane Science, 40, 55-65(1989)
- 5) S. K. Yadav, Kartic C. Khilar, and A. K. Suresh, AIChE Journal, 42, 2616-2626(1996)