

## 계면중합에 의한 Polyurea 마이크로캡슐의 합성 및 분석

이동선, 조창기

한양대학교 섬유고분자공학과, 기능성 고분자 신소재 연구센터

### Synthesis and Charaterization of Polyurea microcapsule by Interfacial Polymerization

Dong Sun Lee and Chang Gi Cho

Department of Fiber and Polymer Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

Center for Advanced Functional Polymers, Teajon, Korea

#### 1. 서론

Microcapsule이란 고분자막으로 이루어진 shell안에 활성을 띠는 core물질이 함유되어 있는 미세한 입자를 말하며, 이러한 microcapsule의 제조기술은 의료, 농업, 화장품, 섬유가공 등의 여러 분야에 적용되고 있다.

Microcapsule 제조시, 사용되는 단량체의 농도, 유화제의 양, 분산 속도, 반응 온도 등 여러 가지 조건들이 마이크로캡슐 형성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 특히, microcapsule은 shell의 특성에 따라 그 안에 들어있는 core물질의 방출특성 및 성질 발현이 조절되기 때문에, 결과적으로 microcapsule의 특성과 기능은 shell형성 물질에 크게 영향을 받는다고 볼 수 있다.

본 연구에서는, 단량체의 구조를 달리하였을 때 생성되는 microcapsule의 특성에 대해 알아보았다. 유용성 단량체로 di- or polyisocyanates와 수용성 단량체로 tri- or tetramine을 사용하여 interfacial polycondensation 방법으로 microcapsule을 제조하였으며, 반응에 사용한 각각의 단량체의 종류와 조성비에 따른 특성을 분석하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 시약

유용성 단량체로 사용된 2,4-Tolylene diisocyanate (TDI)와 Poly[(phenylisocyanate)-co-formaldehyde] (PIIF), 4,4'-Methylenebis(phenylisocyanate) (MDI), 수용성 단량체로 사용된 Diethylenetriamine (DETA)과 Triethylenetetramine (TETA)을 Aldrich사로부터 구입하여 정제하지 않고 사용하였고, 비이온계 유화제인 NP-10은 Sigma사로부터 구입하여 사용하였다.

##### 2.2 Microcapsule의 제조

심물질로 사용된 Toluene에 유용성 단량체인 TDI를 PIIF 또는 MDI와 각각 다른

몰비(1: 0, 0.67: 0.33, 0.33: 0.67, 0:1)로 넣어 만든 유기상을 일정량의 유화제, NP-10을 넣어 유화시킨 수용액상에 첨가한 후 교반하여 oil in water (O/W) 형태의 emulsion을 형성하였다. 각각의 경우에 DETA나 TETA 수용액을 부가하고 heating한 후, 일정 시간동안 반응시켜 polyurea microcapsule을 제조하였다. 제조된 microcapsule은 filtering한 후, 증류수로 수세하여 미반응 amine을 제거하였고, 증류수에 분산시켜 보관하였다.

### 2.3 분석

제조된 microcapsule을 진공오븐에서 가열하며 건조시킨 후, polyurea shell의 형성을 확인하기 위하여 FT-IR(Nicolet Magna-IR 760)분석을 행하였으며, microcapsule의 크기와 입도 분포는 입도 분석기(MALVERN mastersizer)를 사용하여 측정하였다. 또한, microcapsule의 외형은 주사전자현미경(CAPCON sm-300)으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Scheme 1은 isocyanate와 amine이 반응하여 polyurea가 형성되는 과정을 나타낸 그림이다. 반응은 크게 두가지 형태로 진행되는데, (a)와 같이 isocyanate기가 물에 의해 amine을 형성하고, 이것이 다시 다른 isocyanate기와 만나서 urea를 형성하기도 하고, (b)와 같이 feed된 amine과 직접 반응하여 빠른 속도로 urea를 형성하게 된다.

### 3.1 Shell형성 확인

Fig. 1은 toluene을 함유한 microcapsule의 FT-IR 스펙트럼을 각각의 feed monomer의 경우에 대해 나타낸 것이다.

3500~3100  $\text{cm}^{-1}$ 에서 N-H stretching에 의한 피크가 나타나며 1680~1660  $\text{cm}^{-1}$ 부근에서 urea의 C=O에 의한 피크가 나타나 polyurea microcapsule이 형성되었음을 확인하였다. 또한, (b)의 경우 2285~2250  $\text{cm}^{-1}$ 부근에서 미반응 -N=C=O의 피크가 관찰되었다.

### 3.2 Particle size와 particle size distribution

Fig. 2는 TDI와 PPIF의 함량을 각각 1: 0, 0.67: 0.33, 0.33: 0.67, 0: 1의 몰비로 하여 제조한 microcapsule의 입자 크기 분포를 나타낸 그림이다. 각각의 조성비에서 입자의 평균 크기는 0.22  $\mu\text{m}$ , 0.31  $\mu\text{m}$ , 0.3  $\mu\text{m}$ , 0.37  $\mu\text{m}$ 였으며, 결과적으로는 PPIF를 사용하였을 때가 TDI를 사용하여 제조하였을 때보다 입자의 크기가 증가함을 알 수 있었다.

또한, 입자 크기의 분포는 TDI를 사용하였을 때와 PPIF를 사용하였을 때가 거의 차이가 없음을 알 수 있었다.

### 3.3 Particle의 morphology

Fig. 3은 TDI와 PPIF를 달리하여 제조한 microcapsule의 주사전자현미경 사진이다. TDI만을 사용하여 제조한 microcapsule은 구형으로 비교적 smooth한 표면을 갖

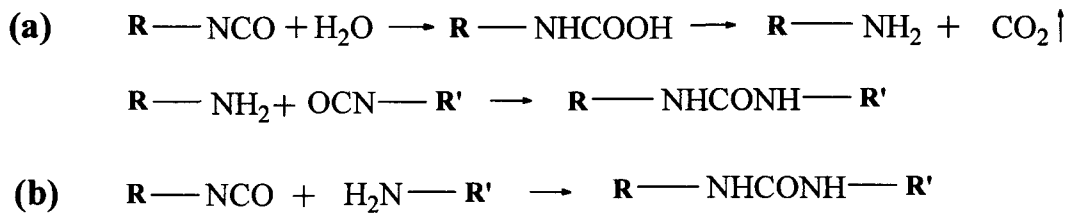
는 것으로 보이며(a), PPIF 함량이 많아질수록 microcapsule의 모양이 약간 일그러지고, 비교적 rough한 표면을 갖는 것으로 보인다(b).

#### 4. 결론

Di- or polyisocyanate와 tri- or tetramine의 계면중합을 통해 polyurea계 microcapsule을 제조하였으며, feed monomer의 종류와 조성이 달라짐에 따라 microcapsule의 크기와 모양, 표면 형태등이 달라짐을 관찰하였다. TDI에 비해 PPIF의 함량이 증가할수록, 크기는 평균 입자 크기는 0.22  $\mu\text{m}$ 에서 0.37  $\mu\text{m}$ 까지 증가함을 알 수 있었고, 모양은 원형에서 다소 일그러지며, 표면은 rough한 상태를 갖는 microcapsule이 제조되었다.

#### 참고문헌

- 1) Herbert B. Scher, Marius Rodson and Kuo-Shin Lee, Pestic. Sci., 54, 394~ (1998)
- 2) N.Yan, P.Ni and M.Zhang, J. Microencapsulation, 10, 375~ (1993)
- 3) Jan Lukaszczyk, Pawel Ubas, Reactive & Functional Polymers, 33, 233~ (1997)
- 4) Peihong Ni, Mingzu Zhang and Nianxi Yan, Journal of Membrane Science, 103, 51~ (1995)
- 5) K. Hong, S. Park, Materials Science and Engineering, A272, 418~ (1999)



Scheme 1. Polyurea microcapsule의 shell형성 반응

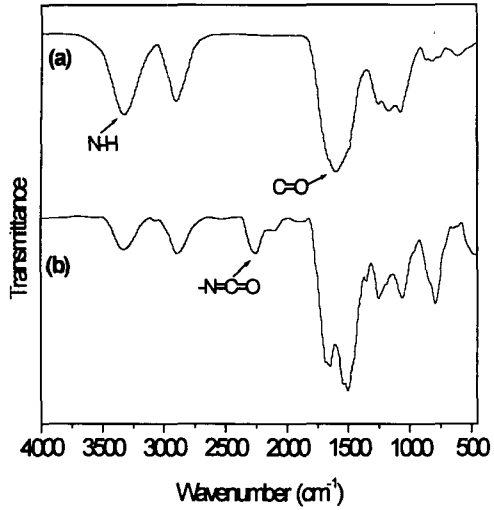


Fig. 1 TDI 와 PPIF로부터 제조한 polyurea microcapsule의 FT-IR

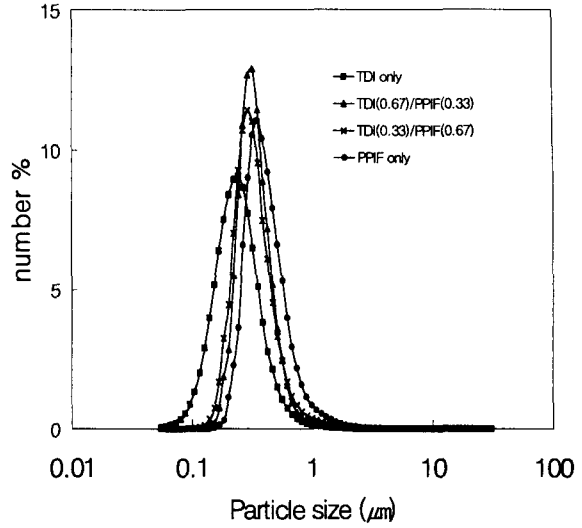
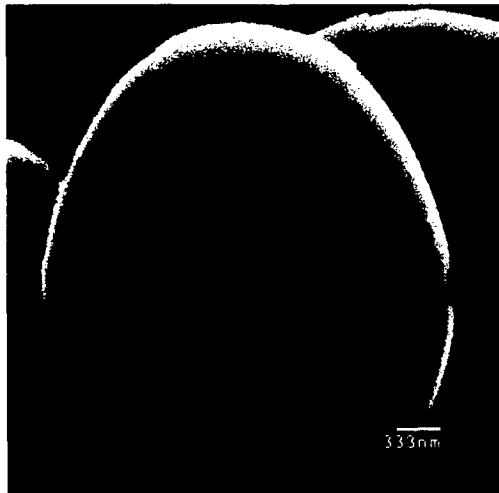
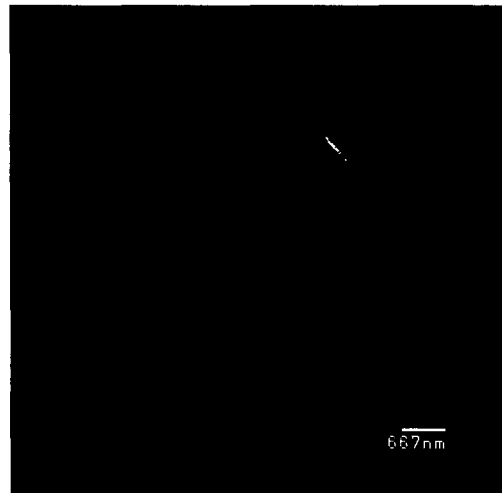


Fig. 2 TDI와 PPIF를 다른 몰비(1:0, 0.67:0.33, 0.33:0.67, 0:1)로 반응하여 제조한 microcapsule의 particle size distribution



(a) TDI / DETA



(b) PPIF / DETA

Fig. 3 Polyurea microcapsule의 주사전자현미경