

〈研究論文(學術)〉

## 계면중합에 의한 Dibutylphthalate의 마이크로 캡슐화

박차철\* · 김호정 · 김한도

\*동서공과대학교 화학공학과  
부산대학교 섬유공학과  
(1995년 5월 26일 접수)

### Microencapsulation of Dibutylphthalate by Interfacial Polymerization

Cha Cheol Park\*, Ho Jung Kim, and Han Do Kim

\*Dept. of Chemical Eng., Dongseo Univ., Pusan, Korea  
Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan, Korea  
(Received May 26, 1995)

**Abstract**—Polyurethane microcapsules containing dibutylphthalate(DBP) were prepared by the interfacial polymerization using diisocyanates and polyols. Effects of chemical structure of PU, dispersing agent and polymerization time on the mean diameter of microcapsules were investigated. The releasing of DBP from microcapsules depended on the chemical structure of PU and solvents. The diameter decreased with increasing dispersing agent concentration, and it is decreased in the order of the dispersing agents using gelatine > PVA > arabic gum at the same concentration. A slight increase in the diameter was observed when the ratio  $CH_2/OOCNH$  of PU was increased. As the ratio  $CH_2/OOCNH$  of PU was increased, the amount of extracted DBP for hexane using as a extracting solvent was decreased, however, it was not changed for THF.

### 1. 서 론

마이크로 캡슐이란 직경이 수  $\mu m$ 에서 수백  $\mu m$  정도의 크기의 고분자로된 용기에 어떤 물질을 넣어 놓은 것을 말한다<sup>1)</sup>. 고분자 물질로 구성된 용기벽은 내부물질을 보호 저장하는 역할을 할 뿐만 아니라, 특정 조건하에서 내부 물질의 외부로의 방출 시기 및 속도 등을 조절하는 중요한 기능을 지닌다<sup>2)</sup>. 즉, 감광색소, 반응성 물질 등을 내부 충전물로 하는 경우에는 내부 충전물의 완전한 격리 보호가 중요한 기능이 된다<sup>3)</sup>. 그리고 내부 충전물이 의약품, 농약 또는 향료 등인 경우 마이크로 캡슐화에 의하여 방출 속도를 조절하여 이들 물질의 작용이 장시

간 유지되도록 한다<sup>7-13)</sup>. 최근에는 섬유의 고부가 가치화를 위해 각종 기능성 물질을 함유한 마이크로 캡슐을 섬유에 처리하고 있으며, 이 경우 마이크로 캡슐의 입자 크기는 평균 10  $\mu m$  이하의 아주 미세한 입자가 요구 된다.

마이크로 캡슐화는 작은 고체 입자나 액체 방울을 막으로 완전히 감싸는 공정으로서 이러한 캡슐 제조 방법으로는 분무 건조법<sup>14)</sup>, 계면 중합법<sup>1)</sup>, 공침전법<sup>5)</sup>, in-situ 중합법<sup>6)</sup> 등이 있다. 이들 중 계면중합에 의하여 마이크로 캡슐을 제조하는 방법이 가장 많이 이용되며, 이 방법은 수용액 상과 유기용매인 클로로포름 상과 같은 2상계에 각각의 상에만 용해 되는 단량체들을 가하여 계면에서 일어나는 축

합중합 반응을 이용하여 마이크로캡슐을 제조하는 것이다<sup>15-18)</sup>. 일반적으로 계면중합에 의해 마이크로캡슐을 제조할 경우 두 상 사이에 액적을 형성시키기 위하여 분산제를 사용하며<sup>19)</sup>, 액적상과 연속상과의 부피비는 대개 1:5-1:20 정도이다.

계면중합에 의하여 마이크로캡슐을 형성하는 기구는 다음과 같다. 첫째 초기액적이 형성되어 2상 계면에서 초기 축합중합이 일어나는 과정이다. 이때 2상 사이의 단량체의 분배계수는 초기 축합이 일어나는 위치를 결정하게 되며, 폴리우레탄 마이크로캡슐의 경우 초기 축합은 유기상에서 일어나는 것으로 알려져 있다. 둘째, 액적 주위에 초기 막을 형성하는 과정으로서 이 과정은 매질의 용매력(팽윤력)에 크게 좌우된다. 즉 수용액과 유기용매의 용해력에 좌우되며, 중합체에 대한 매질의 용매화능력이 우수하면 보다 투과성이 낮은 막이 형성된다. 막의 형태에 영향을 미치는 다른 인자로서는 축합중합 초기에 고분자 쇄의 침전 속도이다. 초기 중합에서 침전 속도는 축합중합 속도에 비례하며, 일반적으로 고분자의 침전 속도가 빠르면 다공성의 투과막(more porous, more permeable)이 형성되기 쉽다. 셋째, 최종적으로 캡슐 벽을 형성하는 과정이다. 각 두 단량체는 초기 막에 의해 서로 분리되지만 한 단량체가 막을 투과하여 들어와 축합중합이 계속 진행되므로 막의 두께는 점점 두꺼워진다. 따라서, 용매, 유화제, 축합중합반응 조건 및 고분자의 화학구조가 캡슐의 특성에 영향을 미치는 것으로 나타나 있다.

본 연구에서는 섬유 가공에 적용 가능한 미세 크기의 PU계 마이크로캡슐(평균 직경 10  $\mu\text{m}$  이하)을 계면 중합법에 의하여 제조하고, 이때 분산제의 종류 및 농도, 단량체의 화학구조 및 조성이 마이크로캡슐의 크기에 미치는 영향을 조사하였으며, 마이크로캡슐의 벽면을 구성하는 고분자의 화학구조(polyol 및 prepolymer)가 캡슐의 투과(방출) 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시 약

Toluene-2,4-diisocyanate(TDI), ethylene glycol

(EG), propylene glyco(PG), cyclohexane, hexane diol(HD), butane diol(BD), heptane diol, polyvinylalcohol(PVA), arabic gum, gelatine, dibutylphthalate(DBP) 등의 시약은 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다.

### 2.2 Prepolymer 합성

4구 플라스크에 cyclohexanone과 TDI를 넣고 질소 기류하에서 30분간 방치한 후 polyol을 서서히 첨가하여 60°C에서 약 2시간 반응시켜 isocyanate 말단기를 지닌 prepolymer를 얻는다. 반응 후 감압하에서 미반응 TDI와 cyclohexanone을 제거한다.

### 2.3 마이크로캡슐화

Prepolymer의 DBP 용액을 소정 농도의 분산제 함유된 수용액에 부가하여 6000rpm으로 교반하여 분산시킨다. DBP 용액이 물에 균일하게 분산된 후 200 rpm으로 교반하면서 소정 농도의 polyol 수용액을 첨가시켜 60°C에서 polyol의 hydroxyl기와 prepolymer의 isocyanate기를 반응시켜 DBP가 내포된 PU계 마이크로캡슐을 제조하였다.

### 2.4 중합의 확인

중합체 및 prepolymer는 FTIR(Nicolet 710, USA)을 사용하여 확인하였다. 반응이 완결된 PU 마이크로캡슐에서는 prepolymer에서 볼 수 있었던 2270 $\text{cm}^{-1}$  부근의 NCO 특성 피크가 나타나지 않은 것으로 부터 중합반응을 확인하였으며, NH 및 CO 신축진동 피크가 3300 $\text{cm}^{-1}$  및 1700 $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것으로 PU 중합체임을 확인할 수 있었다.

### 2.5 캡슐 입자크기 측정

마이크로캡슐의 입자가 크기는 입도 분석기(EI-zone, Particle Analyzer)을 이용하여 결정하였으며, 시료는 0.45 milipore-membrane filter로 여과한 1% NaCl 수용액을 사용하여 희석하여 사용하였다.

### 2.6 방출거동

마이크로캡슐의 충전물인 DBP의 방출 특성

시험은 THF, MEK, hexane을 추출매질로 사용하여 60°C에서 4시간 추출하였으며, HPLC(Waters, USA)를 사용하여 방출량을 결정 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 분산제의 영향

유기상인 DBP/prepolymer용액을 수용액상에 분산시키고 유기상에 용해된 prepolymer의 diisocyanate와 수용액 상에 용해된 diol과의 계면 축합 중합에 의하여 PU계 마이크로 캡슐이 형성된다. 계면중합에 의한 마이크로 캡슐의 제조 공정에서는 일반적으로 유기상을 효과적으로 분산시키고, 분산된 입자의 안정성을 부여하기 위하여 분산제를 사용하게 된다. 이때 사용되는 분산제는 연속상인 수용액 상의 점도를 높혀 분산능력을 증대시키고, 입자 표면에 분산제의 분자 층을 형성시켜 이층의 상호 반발 작용으로 입자의 유착을 막아 준다<sup>11)</sup>. 이때 유기상과 수용액 계면의 안정성은 분산제의 종류, 농도, 온도 및 교반속도에 크게 의존하게 된다. 교반속도 600rpm, 반응온도 60°C에서 분산제의 종류 및 농도가 PU계 마이크로 캡슐 입자 크기에 미치는 영향을 Fig. 1에 나타내었다. 전반적으로 마이크로 캡슐의 평균 직경은 10 $\mu$ m 미만의 작은 크기였으며, 분산제 농도가 증가함에 따라 입자 크기는 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 각 농도에서 마이크로 캡슐 입자의 크기는 아라비아 고무 > PVA > 젤라틴 순으로 적게 나타났다. 이 순서는 대체적으로 분산제의 소수성이 증가하는 순서와 일치한다. 따라서 캡슐의 입자크기는 분산제의 HLB에 크게 영향을 받을 것을 알 수 있다.

#### 3.2 중합시간의 영향

계면 축합중합에 의하여 마이크로 캡슐을 제조하는 경우 반응 시간을 캡슐벽을 형성하는 중합체의 분자량과 밀접한 관계를 갖고 있다. 즉 중합 초기에는 저분자량의 우레탄이 생성되고 반응 시간이 경과함에 따라 분자량이 증가하여 고분자량의 PU가 형성된다. Fig. 2에 반응시간이 캡슐의 크기에 미치는 영향을 나타내었다. 반응 초기에는 반응 시간에

따라 캡슐 크기가 급격히 증가하였으나, 일정시간이 경과후 평형상태에 도달함을 알 수 있다. 반응 초기에 마이크로 캡슐의 크기가 증가하는 현상은 중합 반응에 따라 약 40분까지는 축합중합이 계속 진행됨에 따라 PU막의 두께가 증가함에 기인되고, 중합시간 약 40분 이상에서는 막의 성장이 정지한 것으로 이해할 수 있다.

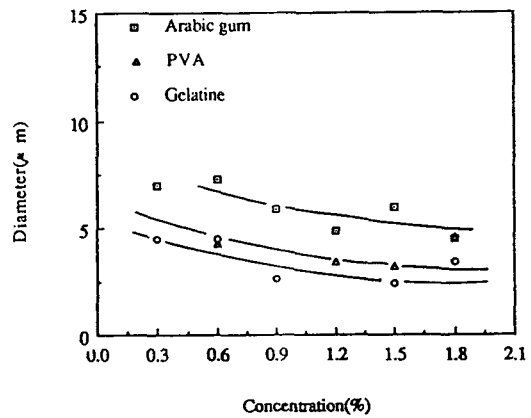


Fig. 1. Effect of dispersing agent concentration on the mean diameter of PU microcapsule for arabic gum, PVA and gelatine. (water phase : H<sub>2</sub>O/EG, organic phase : prepolymer(TDI/HD)/DBP).

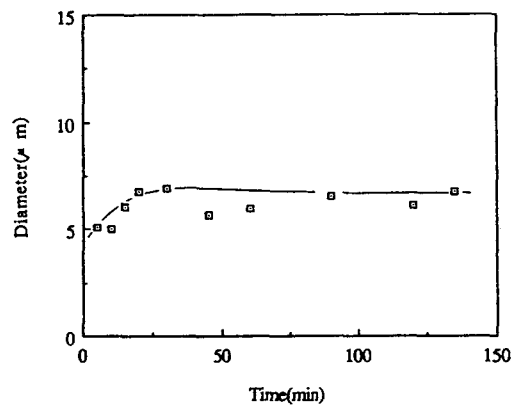


Fig. 2. Effect of polymerization time on the mean diameter of PU microcapsules. (prepolymer(EG/TDI)/polyol(EG)).

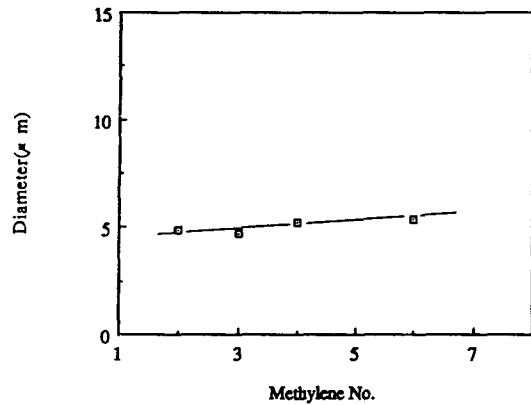


Fig. 3. Effect of methylene No for polyol on the mean diameter of PU microcapsules (prepolymer(TDI/EG)/polyol( $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ )).

### 3.3 Polyol과 prepolymer의 영향

DBP에 용해된 prepolymer(TDI/EG)와 수용액에 용해된 polyols(EG, PG, BD, 및 HD)를 사용하여 제조한 PU계 마이크로 캡슐에 있어 polyol내의 methylene 길이가 캡슐입자의 크기에 미치는 영향 및 전자현미경 사진을 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다. Polyol의 methylene기가 증가하여도 마이크로캡슐의 크기는 거의 변하지 않는 것으로 부터 본 연구에서 사용된 polyol의 종류는 마이크로캡슐의 입자 크기에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다.

### 3.4 방출거동

일반적으로 마이크로 캡슐의 방출 거동은 캡슐

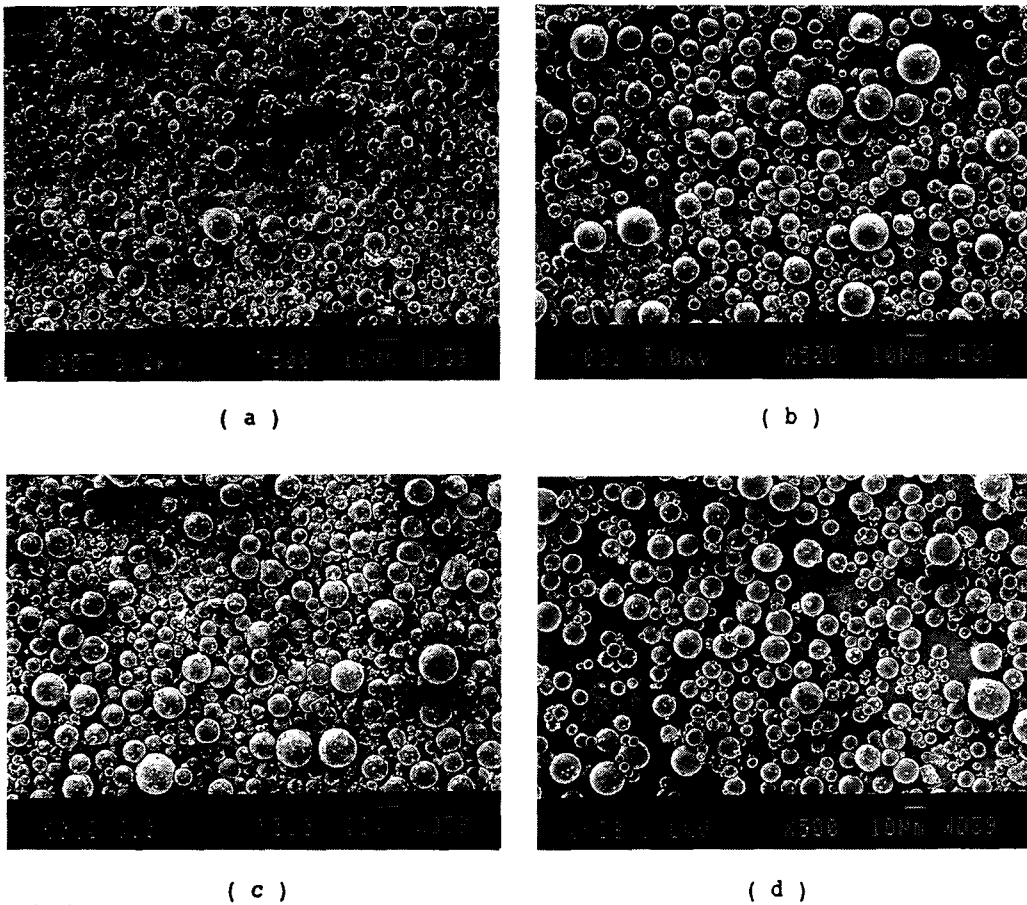


Fig. 4. Scanning electron micrographs of PU microcapsule . prepolymer(TDI/EG)/polyol( $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ ) ; (a) EG ; (b) PG ; (c) BD ; (d) HD.

벽을 구성하는 있는 물질의 화학구조 및 morphology에 크게 좌우된다. Urea 수지 및 melamine 수지 등으로 캡슐 벽이 형성된 경우 투과성이 낮은 캡슐 벽이 형성되기 때문에 투과에 의한 방출보다는 캡슐 벽 파괴에 의해 내부 충전물이 방출되는 경우가 많으며, 이 캡슐은 각종 용제에 대한 내구성이 우수하다. 마이크로 캡슐 벽을 구성하고 있는 물질이 PU인 경우 투과성이 있는 막을 형성하기 때문에 캡슐 내부 충전물이 투과에 의해 방출되는 경우가 많다. PU계 마이크로캡슐인 경우 polyol 및 prepolymer의 화학구조가 캡슐의 투과, 방출 거동에 큰 영향을 미치게 될 것이다.

DBP를 내포한 prepolymer(TD/HD)/polyol(HD) 마이크로 캡슐의 추출 매질에 따른 DBP의 방출거동을 확인하기 위하여 캡슐 막에 대하여 양용매인 THF, 비용매인 MEK, 비용매인 hexane을 사용하여 추출된 DBP 량을 Fig. 5에 나타내었다.

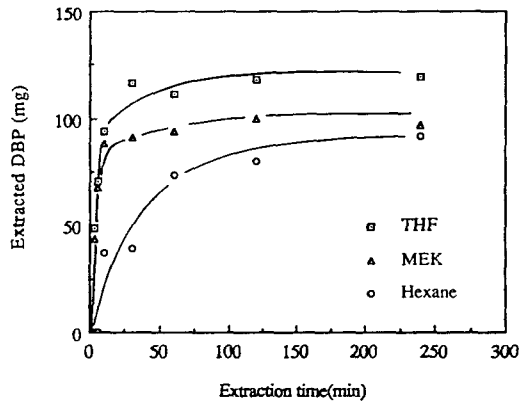


Fig. 5. Effect of extraction time on the release behavior of PU microcapsule (prepolymer(TDI/HD)/polyol(HD)) with various extracting medium at 60°C.

초기에는 추출 시간에 따라 추출량이 급격히 증가하나 2시간 이후에는 평형상태에 도달하고 있으며, 양용매인 THF를 사용한 경우가 MEK 및 비용매인 hexane을 사용한 경우 보다 방출되는 양이 많았다. 방출량은 hexane < MEK < THF의 순서로 나타났으며, 이것은 이들 추출 매질에 대한 캡슐벽을

형성하고 있는 PU막의 용해도가 증가되는 순서와 거의 일치한다. 이러한 현상은 추출 매질이 캡슐 벽에 대하여 양용매인 경우 캡슐 벽을 이루고 있는 고분자가 효과적으로 용매화되고, 따라서 캡슐벽을 형성하고 있는 고분자쇄의 mobility가 증가되므로 내부 충전물인 DBP의 방출 속도가 빨라지고 방출량이 많아지는 것으로 이해할 수 있다.

Prepolymer(TDI/EG)/polyol(HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH) 마이크로 캡슐에 있어 polyols(EG, PG, BD, HD, heptane diol)의 화학 구조가 내부충진물인 DBP의 방출 거동에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 추출 매질이 THF인 경우 polyol의 화학 구조와 무관하게 일정한 추출량을 나타내었다. 그러나 추출 매질이 hexane인 경우 polyol내의 methylene 수 5까지는 DBP의 방출량이 거의 일정한 값을 나타내었으나 methylene 수가 6인 경우 방출량이 감소하는 경향을 나타내었다.

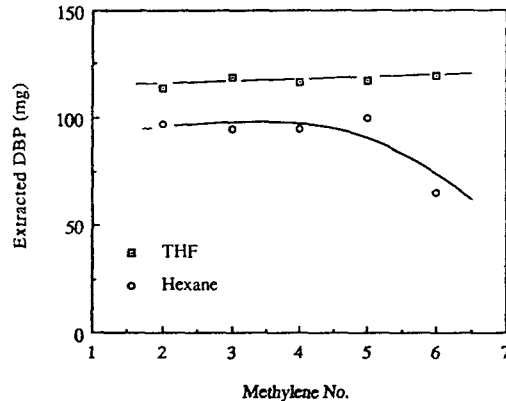


Fig. 6. Effect of methylene No for diol on the extracted DBP from PU microcapsule (prepolymer(TDI/EG)/polyol(HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH)). DBP was extracted with THF or hexane at 60°C for 4 hrs.

Prepolymer(TDI/HD)/polyol(HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH) 마이크로 캡슐에 있어 polyol(EG, PG, BD, heptane diol, HD)의 화학 구조가 내부 충전물인 DBP의 방출거동에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. PU의 양용매인 THF를 사용한 경우에는 methylene

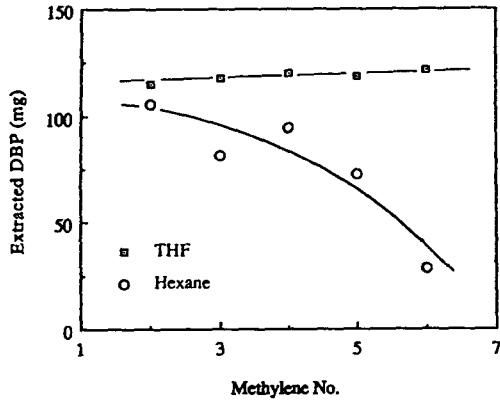


Fig. 7. Effect of methylene No for diol on the ttracted DBP from PU microcapsule (prepolymer(TDI/HD)/polyol (HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH)). DBP was extracted with THF or hexane at 60°C for 4 hrs.

기의 수에 무관하게 DBP의 방출량은 낮게 나타났으나, 추출 매질이 소수성의 비용매인 hexane인 경우 polyol내의 methylene 길이가 증가함에 따라 내부 충전물인 DBP의 방출량이 현저히 감소되는 현상을 나타내었다. 이러한 현상은 polyol내의 methylene 길이가 짧은 경우는 중합 초기에 생성된 저분자량 PU가 DBP에 용해되지 못하고 DBP와 수용액과의 계면에 빠른 속도로 침적되어 보다 투과도가 높은 캡슐막이 형성되므로 DBP추출량이 다소 낮게 나타난 반면, polyol 내의 methylene 길이 긴 경우에는 DBP에 대한 용해도가 증가되기 때문에 계면 축합중합 초기에 생성된 저분자량 PU는 DBP에 용해되어 반응이 진행됨에 따라 분자량이 증가된 PU의 DBP에 대한 용해도가 저하되면서 DBP와 수용액 계면에 느린 속도로 침적되어 투과도가 낮은 치밀한 구조의 캡슐 막을 형성하므로 DBP의 추출량이 감소하는 것으로 생각된다. 동일한 polyol을 사용한 경우 prepolymer 내의 methylene 길이가 긴 prepolymer (HD/TDI)를 사용한 마이크로캡슐이 methylene 길이가 짧은 prepolymer (EG/TDI)를 사용한 경우 보다 훨씬 적은 방출량을 나타내는 것도 이와 유사한 경향으로 이해할 수 있다. 따라서 polyol 내의 methylene의 길이와 pre-

polymer 내의 alkyl기의 길이를 조절함으로써 PU계 마이크로캡슐이 방출거동을 조절할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

PU계 마이크로 캡슐에서 분산제의 농도가 증가할수록 마이크로 캡슐의 크기는 감소하였으며, 마이크로 입자 크기는 젤라틴 > PVA > 아라비아 고무 순서로 감소하였다. Polyol의 종류는 캡슐의 입자 크기에 큰 영향을 미치지 않았다. 추출 매질이 마이크로 캡슐의 벽면을 형성하고 있는 고분자에 대하여 양요매인 경우 내부 충전물의 방출량이 증가하였으며 추출량은 THF > MEK > hexane 순으로 나타났다. PU계 마이크로캡슐에서 polyol 및 prepolymer 내의 methylene 길이가 길어질수록 내부 충전물인 DBP의 방출량은 감소하였다. 따라서 polyol 및 prepolymer 내의 alkyl기의 길이를 조절함으로써 PU 마이크로캡슐의 방출거동을 조절할 수 있다.

#### 참 고 문 헌

1. C. Thies, "Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering", Wiley-interscience, New York, Vol. 9, p. 724(1989).
2. R. Sparks, "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 15, Dekker Inc., New York, pp. 472 - 493(1981).
3. L. A. Lazzi in J. R. Nixon, ed., "Microencapsulation", Marcel Dekker, Inc., New York, p. 193 (1976).
4. T. W. Redding, A. V. Schally, T. R. Tice and W. E. Meyers, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **81**, 5845(1984).
5. T. Kato in S. D. Bruck, ed., "Clinical Applications", Vol. II of Controlled Drug Delivery, CRC Press, Inc., Boca. Raton, Fla., p. 189 (1983).
6. *J. Pat.*, 01, 189, 345.
7. C. L. Mccromick, K. W. Anderson, and B.

- H. Hutchinson, *JMS-REV Micromol. Chem. Phys.*, **C22**, 57(1982).
8. R. Langer, *JMS-REV Macromol. Chem. Phys.*, **C23**(1), 61(1983).
9. W. M. Doane, B. S. Shasha and C. Rusell. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **53**, 74(1970).
10. H. Fuyama, G. Shinjo and K. Tsuji, *J. Pesticide Sci.*, **9**, 511(1984).
11. R. Langer, *Chem. Eng. Canmun*, **6**, 1(1980).
12. S. D. Braun, N. F. Olson, and R. C. Lindsay, *J. Food Sci.*, **47**, 1803(1982).
13. M. Rosenberg, I. J. Kopelman, and Y Talmon *J. Agric. Food Chem.* **38**, 1288(1990).
14. J. A. Duffie and W. R. Marshall Jr., *Chem. Eng. Prog.*, **49**, 480(1953).
15. P. W. Morgan and S. L. Kwolek, *J. Polym. Sci.*, **40**, 299(1959).
16. P. W. Morgam and E. L. Wittbecker, *J. Poly. Sci.*, **40**, 289(1959).
17. P. W. Morgan, *Chemtech*, **9**, 316(1979).
18. P. W. Morgan, *J. Macromol. Sci., Macromol. Chem.*, **A15**, 683(1981).
19. R. Arshady, *J. Microencapsulation*, **5**, 101 (1988).