

〈研究論文(學術)〉

고분자구조제어에 의한 microcapsule의 감성기능발현(II)

— 화학구조에 따른 polyurethane microcapsule의 특성 —

홍기정 · 박수민

부산대학교 공과대학 섬유공학과

(1997년 9월 1일 접수)

Revelation of the Susceptibility of Microcapsule by the Control of Polymer Structure (II)

— Preparation of polyurethane microcapsules with different chemical structures —

Ki Jeong Hong and Soo Min Park

Department of Textile Engineering, Pusan National University,

Pusan 609-735, Korea

(Received September 1, 1997)

Abstract—Polyurethane microcapsules were synthesized by interfacial polymerization in an aqueous poly(ethylene glycol) dispersion with ethylenediamine as chain extender of toluene diisocyanate in perfume oil using poly(vinyl alcohol) as the stabilizing agent. The effect of chemical structure on the average particle size and distributions, morphologies, and thermal properties to design microcapsules for the sustained release system was investigated. It came to be known that polyurethane microcapsules with ethylene diamine as chain extender had a rounder, more permeable and controlled release membranes. And the release test of polyurethane microcapsules with different soft segment content was done to certify the effect of long methylene chain. According to the higher molecular weight of polyether polyol, the release rate of microencapsulated disperse dye molecular was faster.

1. 서 론

마이크로캡슐은 특수 기능성의 심물질이 평균직경 수 μm 의 미소한 고분자막으로 둘러싸여 있는 담체를 말한다. 이러한 마이크로캡슐의 주요한 기능은 크게 두가지로 나뉘는데, 심물질을 외부환경으로부터 보호하는 것과 심물질을 외부환경으로 방출하는 속도

를 조절하는 것이다. 어떠한 기능이든 상관없이 마이크로캡슐의 벽막은 기능성물질의 투과에 있어 장애로 작용하기 때문에, 외부로부터의 산소, 유기화합물, 증기 등의 유입속도가 매우 작게 되고, 또한 외부환경으로부터 심물질 용출용으로 투입된 용매 쪽으로 용출되는 기능성 심물질 분자의 외부로의 확산속도가 용매중의 자유확산속도에 비해 훨씬 느

리게 된다. 결국, 이들 마이크로캡슐의 벽막은 투과 장애물이 되는 매트릭스부분과 내부 심물질의 투과가 가능해지는 미세공극부분으로 이루어져 있으며, 양자의 비율은 벽막재료의 종류, 마이크로캡슐의 제법과 그 제반조건, 이들에 의해 생성된 마이크로캡슐의 평균입자크기 등에 따라 달라진다. 이로 인해 매트릭스부분에 대한 미세공극부분의 비율의 대소에 따라 그 기능이 결정되는데, 그 비가 매우 작을 때의 마이크로캡슐은 심물질의 투과를 거의 억제하여 외부환경으로부터 심물질을 보호하는 기능을 하게 되며, 반면 공극율이 높아 외부로의 확산속도가 큰 마이크로캡슐은 보다 투과성이 높아서 시간에 따른 방출이 일어나게 되는 서방형 마이크로캡슐로 사용될 수 있다. 그러므로 매트릭스부분과 미세공극부분의 비율을 변화시킬 수 있다면, 심물질의 외부환경에 대한 안정성을 유지시키는 한편, 외부환경으로의 심물질의 방출속도를 자유로이 조절할 수 있게 된다. 저자 등은 미세공극율이 낮은 고분자 마이크로캡슐을 사용하여, 심물질의 보호와 동시에 의도적인 파괴에 의한 심물질의 급속한 방출을 가져오는 실험을 행하여 왔다.¹²⁾

본 연구에서 벽막형성성 고분자 재료로 사용한 폴리우레탄은 제조시의 분자조성에 의해 매우 광범위한 특성을 나타낼 수 있는 흥미로운 고분자이다³⁻⁵⁾. 특히 폴리에테르 폴리우레탄은 우수한 불성, 감염에 대한 우수한 저항성, 그리고 뛰어난 혈액 및 생체 적합성 등으로 인해 많은 연구가 되어져 왔다⁶⁻¹⁰⁾. 폴리우레탄 내의 하드 및 소프트 세그먼트는 그들 간의 열역학적 비상용성 때문에 폴리우레탄의 상분리가 일어난다는 것은 잘 알려진 사실이며, 이것으로부터 우수한 탄성적 성질이 나타난다. 즉, 하드세그먼트는 디이소시아네이트와 디아민의 반응생성물로서, 외부응력에 의한 사슬간의 미끄러짐을 방지하고 폴리우레탄의 고온거동과 물리적 강도를 좌우하는 한편, 폴리에테르 폴리올의 소프트세그먼트는 저온의 유리 전이온도를 가짐으로 인해 저온환경에서도 우수한 탄성적 성질을 나타내게 된다. 폴리우레탄 구조내에 하드세그먼트의 함량을 증가시킬수록 보다 고탄성율의 고분자가 제조될 수 있으며, 소프트세그먼트의 분자량이나 서로 다른 화학구조에 의해서, 그리고 쇠연장제의 구조차이에 의해서도 개

질된 성질의 폴리우레탄을 제조할 수 있다^{11,12)}. 이와 같이 서로 다른 분자조성에 의해 중합된 폴리우레탄 블록 공중합체에 대해 많은 보고가 되어져 왔다¹³⁻¹⁹⁾.

한편, 최근에는 고분자 및 약학의 분야에서 시약 전달체계(DDS)로서의 폴리우레탄 매트릭스에 관한 연구가 활발히 행해지고 있는데²⁰⁻²²⁾, 그 중에서도 가교된 폴리에테르 디올은 서방성 DDS에 있어서 상당히 흥미롭고 유용한 폴리머로서 여겨진다^{23,24)}. 이러한 폴리우레탄 마이크로캡슐의 방출특성, 물리화학적 특성, 동역학적 특성 및 제조시 계면활성제의 영향 등에 관한 연구도 보고되고 있다²⁵⁻²⁹⁾. 그런데 실제로 DDS에 있어서는 세그먼트 폴리우레탄에서 관찰가능한 우수한 기계적 강도와 고탄성율은 필요하지 않으며, 오히려 DDS용의 폴리우레탄 마이크로캡슐은 저탄성율일 것이 요구된다. 이것은 저탄성율의 쪽이 보다 서방성에 유효하기 때문이다. 또한 이러한 마이크로캡슐은 그 형태가 구상이며 좁은 크기분포 및 비유착성을 나타낼 것으로 여겨진다.

따라서 본 연구에서는 폴리우레탄내의 하드 및 소프트 세그먼트의 구성성분 및 분자량을 다양하게 변화시킴으로써, 폴리머 매트릭스 내에서의 확산성을 제어하여 포함된 기능성 물질의 방출특성의 조절가능성을 모색하였다. 또한 앞서 언급한 바와 같이 기능성 물질의 투과성 제어에 유용한 폴리우레탄 마이크로캡슐을 제조하기 위하여, 소프트세그먼트로서 고분자량의 폴리올($M_w > 1000$)의 사용 이외에도 저분자량의 폴리올($M_w < 100$)을 사용하여 하드 세그먼트의 함량을 매우 높임으로써 제조된 마이크로캡슐의 형태 및 방출특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

디이소시아네이트 성분으로서, 2,4-tolylene diisocyanate(TDI)(Junsei Chem., Japan), Isophorone diisocyanate(IPDI)(Fluka), 고분자량의 폴리올로서 poly(ethylene glycol)(Mn, 400, 600, 1000, 2000), poly(propylene glycol)(Mn, 1000), 및 poly(tetramethylene glycol)(Mn, 1000)을, 저분자량 폴리올로서는 ethylene glycol(EG), 1,4-butane diol(BD),

및 1,6-heptane diol을, 색연장제로서는 ethylene diamine(EDA)을 사용하였다. 사용한 시약들은 일본의 Junsei Chem.로부터 구입한 것으로 시약급을 더 이상 정제하지 않았으며 진공하에서 3시간 건조시킨 후 사용하였다. 그 외에 Dibutyltin dilaurate (DBTDL), poly(vinyl alcohol)(Mw, 1500), 분산염료인 1,4-diamino anthraquinone(Fluka Chem.), 미그린유(migrin oil, Seil Perfume Co., Korea) 및 methyl alcohol 등은 정제없이 그대로 사용하였다.

2.2 마이크로캡슐의 제조

다이소시아네이트 성분과 심물질로서 방향성 미그린유 및 서방기동을 조사하기 위한 분산염료, 1,4-diamino anthraquinone을 적정비율로 혼합하여 유기용액을 제조하였다. 유화안정제로서 poly(vinyl alcohol)을 사용한 수용액을 제조한 후 상온에서 강하게 교반시켜 O/W 유화액을 제조하였다. 95°C로 승온하면서 소량의 dibutyltin dilaurate을 포함한 고분자량 또는 저분자량의 폴리에테르 폴리올의 유기용액을 서서히 첨가하였다. 동일량의 수용액을 더욱 첨가한 후 계속 교반하였다. 95°C에 도달한 후 EDA를 소량 첨가하고 이어서 60분간 더욱 교반하여 계면중합에 의한 폴리우레탄 마이크로캡슐을 형성시켰다. 제조된 마이크로캡슐 슬러리는 증류수로 여러번 수세하고 여과한 후 진공하에서 48시간 건조하였다.

2.3 분석 및 측정

2.3.1 적외선 분광분석

컴퓨터 연결된 Nicolet Impact 400D FT-IR 분광계를 사용하여 분석하였다. 제조된 마이크로캡슐 파우더를 KBr법에 의해 측정하였다.

2.3.2 표면형태 분석

주사전자현미경 JSM-5400(JEOL Co. Ltd., Japan)을 이용하여 마이크로캡슐의 표면 및 형태를 관찰하였다.

2.3.3 입도 분석

마이크로스코피어의 평균입경 및 입도분포는 Image analyser Galai CIS-100(Galai Production Ltd., Is-

rael)를 사용하여 측정하였다. 수 그래프의 건조된 마이크로스코피어 입자를 초음파장치로 3분간 물속에 분산한 후 그 현탁액을 취하여 측정하였다.

2.3.4 서방실험

감압건조한 미그린유 및 염료함유 폴리우레탄 마이크로캡슐 0.1g을 100cc의 methanol에 첨가하여 계속 교반하면서, 시간에 따라 방출되는 염료의 농도를 분광광도계로 측정하여 투과도(%T)를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 마이크로캡슐의 구조분석

Fig. 1에는 반응에 따른 마이크로캡슐의 생성을 확인한 IR 스펙트럼을 나타내고 있다. Fig. 1(a)는 심물질인 미그린유, (b)는 제조된 마이크로캡슐, (c)는 잔여의 다이소시아네이트기를 캡핑하기 위해 methanol로 여러번 처리한 후에 생성된 최종 마이크로캡슐을 각각 나타낸다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 (a)의 미그린유의 특수피크가 (b) 및 (c)에도 그대로 나타나고 있어 생성된 마이크로캡슐내에 심물질로서 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한 마이크로캡슐의 경우, 전형적인 폴리우레탄 특수피크를 나타내고 있다. 즉, $3450-3300\text{cm}^{-1}$ 에서 N-H stretching이 보여지고, $1740-1690\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O stretching 영역이 나타나고 있다. 또한 $1740-1700\text{cm}^{-1}$ 에서는 우레탄의 C=O stretching이 확인되며 $1690-1650\text{cm}^{-1}$ 에서 우레탄-우레아 결합의 흡수대가 나타나고 있다.

한편, Fig. 1(b)에 있어 Fig. 1(a)의 이소시아네이트와 폴리올 사이의 반응이후에도 2270cm^{-1} 에서의 NCO 흡수대가 남아있는데 이것은 계면중합시 다이소시아네이트 성분을 미소과량으로 첨가하였기 때문으로, 메탄올 처리에 의해 그 흡수대가 사라짐을 알 수 있다(Fig. 1(c)). 그 외에도 1600cm^{-1} 에서 페닐렌 고리내의 C-C stretching, 2850cm^{-1} 에서 =C-H stretching, 1100cm^{-1} 에서 C-O-C stretching, $880-750\text{cm}^{-1}$ 에서 =C-H bending 또한 관찰되어진다. 따라서 제조된 마이크로캡슐의 심물질과 벽제는 각각 미그린유와 폴리우레탄인 것으로

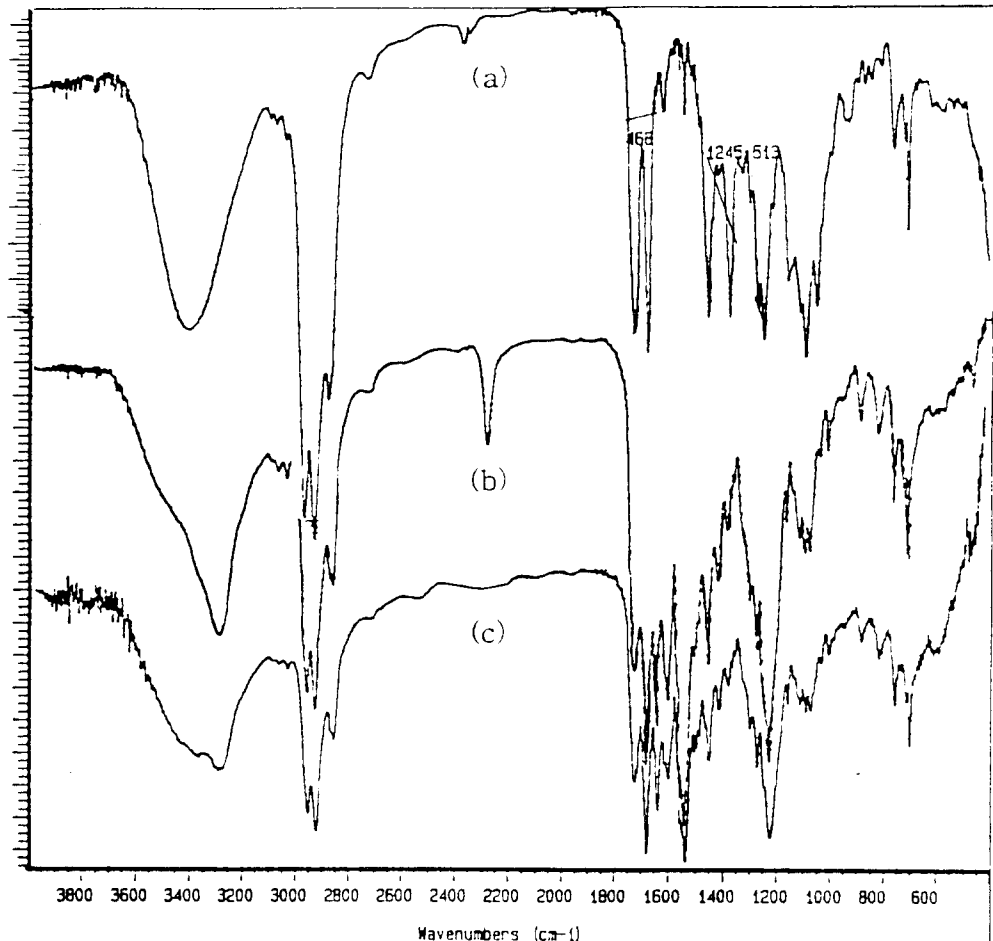


Fig. 1 FT-IR spectra of (A) mingrin oil, (B) polyurethane microcapsules (before treatment with methanol), and (C) polyurethane microcapsules (after treatment with methanol)

확인된다.

3.2 디이소시아네이트의 영향

3.2.1 입도분석 결과

본 연구에서 계면활성제에 의해 제조된 폴리우레탄 마이크로캡슐은 전보에서 언급한 동일한 제조법으로 제조조건도 거의 유사하였다. 그러나 채연상제로서 EDA를 사용하였는데 이것은 1,4-BD보다 반응성이 우수하여, urethane기 대신에 수소결합형 성능이 우수한 urea기를 생성하여 막후가 두터워질 것이다. 예상한 바와 같이 TDI, PEG, 및 EDA로부터의 폴리우레탄 마이크로캡슐의 평균입자크기는

9.27 μ m으로 전보의 1,4-BD으로부터의 4.06 μ m에 비해 상당히 큼을 알 수 있는데, 이것은 채연상제의 반응성 차이에 따라 EDA로부터의 폴리우레탄 마이크로캡슐의 1차 에틸렌망에서의 반응이 활발히 일어나 막후가 상당히 두터워졌기 때문으로 생각할 수 있다.

한편, Fig. 2에는 서로 다른 하드세그먼트를 구성하는 방향족 TDI 및 지방족 IPDI로부터 생성된 폴리우레탄 마이크로캡슐의 입도분포를 나타내었다. 채연상제와 함께 하드세그먼트의 구성성분인 디이소시아네이트는 그 화학구조에 따라 생성되는 하드도메인의 성질, 크기, 수, 형태 등의 변화가 일어나게

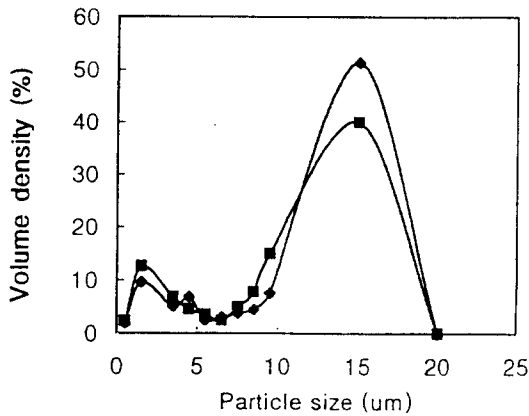


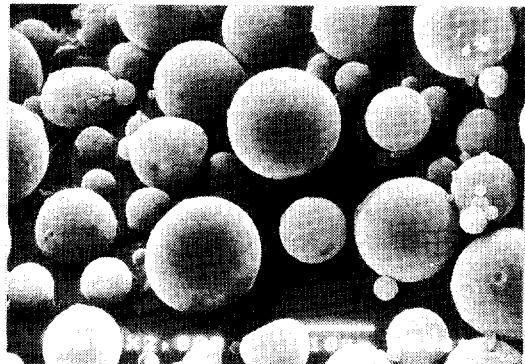
Fig. 2 Particle size distribution of polyurethane microcapsules prepared with different diisocyanate : ◆ TDI ■ IPDI

된다. 입도분석결과에 의하면 IPDI로부터 생성된 마이크로캡슐보다 TDI로부터의 그것의 분포가 좁은 것을 알 수 있으며, 평균입자크기도 각각 9.22 μ m와 7.86 μ m이다. 이것은 지방족 디이소시아네이트인 IPDI보다 방향족 디이소시아네이트인 TDI의 반응성이 높은 것에 기인하는 것으로 여겨지며, 이어서 생성될 수 있는 biuret, allophanate와 같은 2차 결합 등이 활발히 이루어져 하드세그먼트 함량을 더욱 높일 것으로 예상되며 또한 이것은 친유성 심물질의 방출거동에 영향을 줄 것으로 생각되어진다.

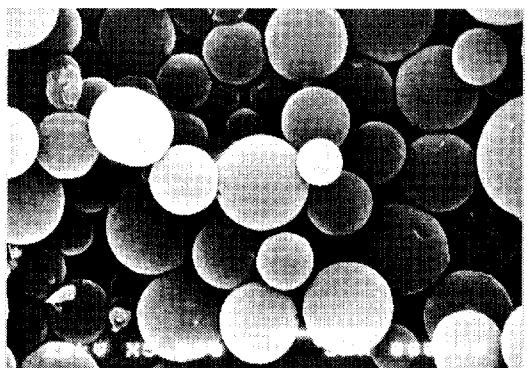
3.2.2 표면 Morphology

이번 연구에서는 2,4-TDI, poly(ethylene glycol) (Mw, 1000), EDA를 사용하여 모노머상의 계면중합에 의해 제조하였다. 제조된 폴리우레탄 마이크로캡슐은 구상을 취하고 있으며 입자간의 접촉이 거의 없는 단분자상으로 존재하고 있음을 알 수 있다. 캡슐 입자간의 접촉이 거의 보이지 않는 것은 일반적인 프리폴리머법에 의한 캡슐의 제조와는 달리 과량의 디이소시아네이트를 사용한 데 기인하는 것으로, 하드세그먼트의 함량이 높아 고탄성율의 폴리우레탄막이 제조되었기 때문이다. Fig. 3에는 폴리우레탄 마이크로캡슐의 표면형태에 미치는 디이소시아네이트의 영향을 조사하기 위해 NCO 성분으로서 서로 다른 화학구조를 가지는 2,4-TDI와 IPDI를 사용하여 제조한 마이크로캡슐의 형태를

나타내었다. Shantha 등은 서로 다른 화학구조를 가진 방향족 디이소시아네이트 성분인 2,4-TDI와 methylene diphenyl diisocyanate(MDI)로부터 제조된 폴리우레탄의 시약방출거동에 관한 보고에서, 보다 고분자량의 MDI로부터의 벽막이 평균입자크기도 훨씬 크며 전자현미경 관찰에 의해서도 공극율이 높고 입자간의 점착도 매우 심하였음을 나타내었다. 따라서 MDI로부터의 마이크로캡슐 벽막으로부터의 시약방출속도가 더욱 빨라졌음을 보고하였다. 한편 본 연구에서 사용한 TDI는 방향족 디이소시아네이트이고 IPDI는 지방족 디이소시아네이트로서 분자량도 약간 높다. 앞서 언급한 연구에 미루어 보면 다소 고분자인 IPDI로부터의 벽막이



(A)



(B)

Fig. 3 SEM of polyurethane microcapsules prepared with different diisocyanate ; (A) TDI (B) IPDI

보다 다공성으로 표면이 거칠 것으로 예상되지만, 실제로는 결과에서도 볼 수 있듯이 TDI로부터의 캡슐보다 IPDI로부터 제조된 그것의 표면이 보다 매끈하고 뚜렷한 구상을 취하고 있으며, 게다가 입자간의 접촉도 전혀 보여지지 않는다. 이것은 지방족 디이소시아네이트의 낮은 반응성에 기인하는 것으로, 따라서 화학구조가 다른 두가지 시료에 대한 서방거동도 상이할 것으로 예상된다.

3.2.3 서방거동

본 연구에서는 함유된 심물질의 초기농도와 시간에 따른 물질의 서방거동을 검토하기 위해 심물질인 분산염료의 용출이 가능한 methanol 용액내로 일정량의 마이크로캡슐을 첨가하였다. 사용한 용매 methanol은 벽재 비용매이면서, 심물질 용출성 용매이다. Fig. 4는 서로 다른 디이소시아네이트로부터 제조된 분산염료 함유 마이크로캡슐의 심물질 방출 거동을 나타낸 것이다. 결과에서도 알 수 있듯이 초기에 방출된 염료농도는 거의 비슷함을 보이고 있어, 생성된 캡슐막내의 심물질 함량은 두 시료 모두에 있어 거의 동일량임을 확인할 수 있다. 한편,

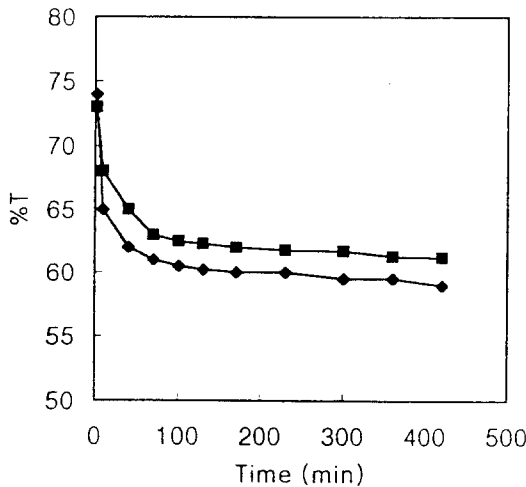


Fig. 4 Transmittance(%T) of polyurethane microcapsules prepared with different diisocyanate ; ◆ TDI ■ IPDI

용매내로의 시간에 따른 염료농도의 측정으로 생성된 막의 투과정도를 추정할 수 있으며, 이것은 캡슐의

다공성 정도를 제시하는 것이라 하겠다. 결과에 의하면, IPDI로부터의 마이크로캡슐이 TDI로부터의 그것보다 용매로의 방출속도가 느리며, 이것은 표면형태에서도 확인한 바와 같이 방향족 TDI보다 낮은 반응성을 가지는 지방족 IPDI로부터의 마이크로캡슐의 표면이 보다 매끈한 것으로부터 예상할 수 있었듯이, 투과성이 낮은 캡슐막이 제조되었음을 나타내는 것이라 할 수 있다.

3.3 고분자량 폴리올의 영향

3.3.1 입도분석 결과

소프트세그먼트를 이루는 폴리올은 그것의 종류, 화학구조, 분자량 등에 따라 제조된 폴리우레탄 고분자의 성질에 영향을 주게 되며, 특히 마이크로캡슐의 벽막형성성 고분자로서의 특성에 영향을 줄 것으로 예상된다. Fig. 5에는 동일분자량의 화학구조가 다른 폴리올로서 poly(ethylene glycol)(PEG), poly(propylene glycol)(PPG) 및 poly(tetramethylene glycol)(PTMG)로부터의 폴리우레탄 마이크로캡슐의 입도분포를 나타내었다. 친수성의 정도가 서로 다른 이들 폴리올로부터 제조된 평균입자크기는 각각 9.22, 9.94, 및 10.12 μm 인 것으로 나타났다. 소프트세그먼트의 성분을 변화시킴에 있어서 반복

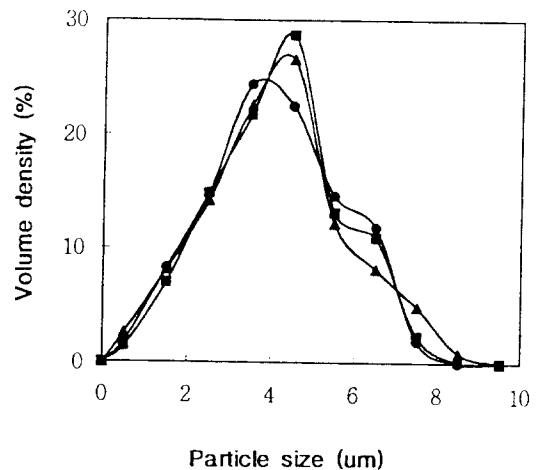


Fig. 5 Particle size distribution of polyurethane microcapsules prepared with different polyol ; ● PEG ▲ PPG ■ PTMG

메틸렌쇄가 점차 증가할수록 친수성은 감소하게 되며 이로부터 생성된 마이크로캡슐의 서방거동에 영향을 줄 것으로 예상된다. 그림에서도 알 수 있듯이 소프트세그먼트의 친수성이 감소할수록 제조된 폴리우레탄 마이크로캡슐의 평균입자크기는 약간씩 증가하였고, 입도분포는 거의 비슷한 형태를 하고 있다.

한편, 동일 분자량의 서로 다른 친수성도를 가지는 폴리올은 전체 NCO/OH의 비를 변화시키지 않는데 비해서, 동일한 분자구조를 가지는 서로 다른 분자량의 폴리올은 하드 세그먼트의 함량을 크게 감소시키게 되므로 분자량에 따른 입도에의 영향은 클 것으로 예상된다. Fig. 6은 폴리올로서 PEG 분자량 400, 600, 1000, 및 2000으로 제조한 폴리우레탄 캡슐의 입도분포를 나타낸 것이다. 생성된 마이크로캡슐의 평균입자크기는 각각 6.09, 6.95, 9.27 및 11.95이며 분자량의 증가에 따라 입자가 커짐을 알 수 있다. 이러한 서로 다른 분자량을 가진 PEG의 사용은 전체 NCO/활성OH의 비를 일정하게 하더라도 생성된 폴리우레탄 시료의 하드세그먼트 함량은 분자량 증가에 따라 감소하게 된다. 이에 따라 유화된 입자는 커지며, 따라서 Fig. 6의 결과에서와 같이 생성된 캡슐의 평균입경은 증가하게 된다.

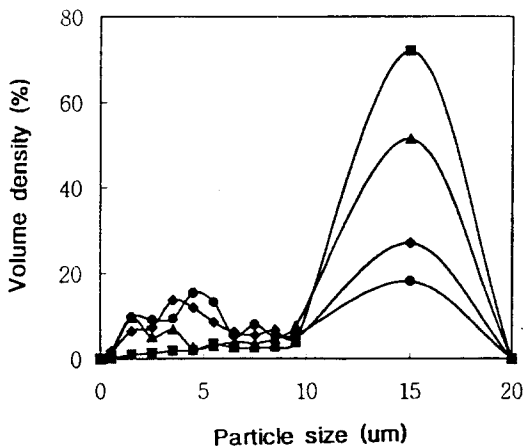
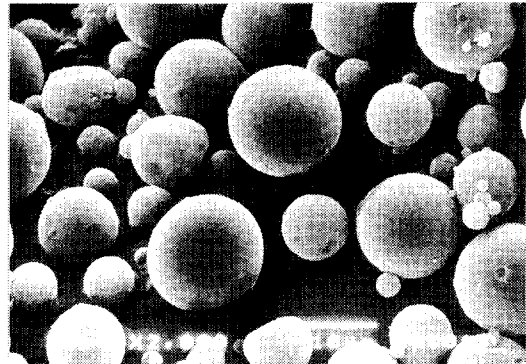


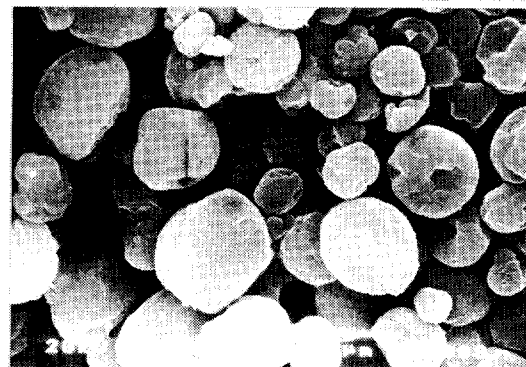
Fig. 6 Particle size distribution of polyurethane microcapsules prepared with different polyol of higher Mw ; ● PEG400 ◆ PEG600 ▲ PEG1000 ■ PEG2000

3.3.2 표면 Morphology

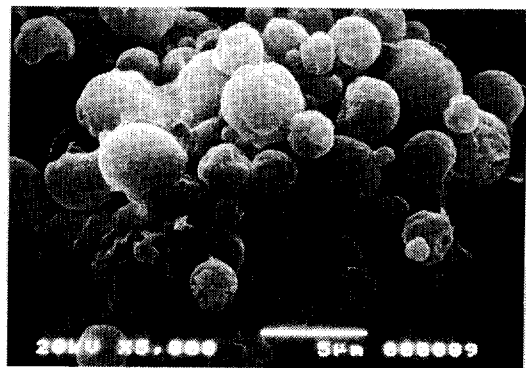
다음은 서로 다른 친수성도를 가지는 동일분자량



(A)



(B)



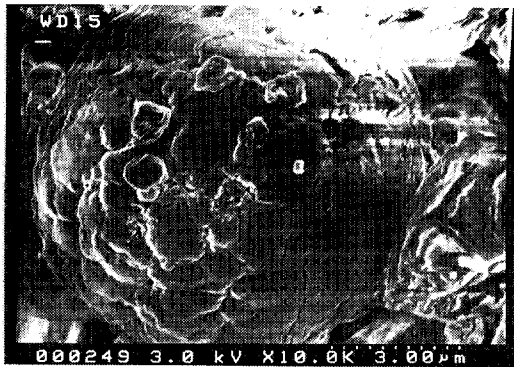
(C)

Fig. 7 SEM of polyurethane microcapsules prepared with different polyol ; (A) PEG (B) PPG (C) PTMG

의 폴리올로부터 제조된 폴리우레탄 마이크로캡슐의 표면형태를 조사하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 폴리올 분자내의 친수성도가 감소할수록 생성입자의 표면은 입자간 점착이 일어나기 쉬운 형태를 취하고 있음을 알 수 있다. 이것은 동일분자량이라 할지라도 메틸렌쇄의 증가로 전체 소프트세그먼트의 함량은 다소 증가하여 점착가능성이 높아졌기 때문이며, 따라서 완벽한 구상을 취하지 않는 것으로 생각되어진다. 결국 이러한 친수성도의 감소는 친유성 심물질의 투과속도의 장애요인으로 작용할 것이다.

Fig. 8에는 동일한 화학구조의 서로 다른 분자량의 폴리올로부터 제조된 폴리우레탄 마이크로캡슐의 표면형태를 관찰한 것이다. 결과에서 알 수 있듯이 소프트세그먼트 성분인 폴리올의 분자량이 증가할

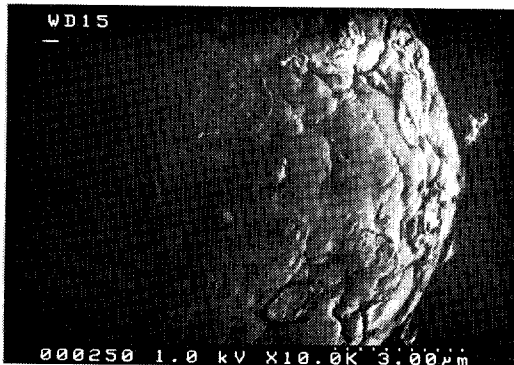
에 따라 생성된 마이크로캡슐 입자의 표면은 더욱 매끈해지고 있다. 가장 저분자량의 PEG 400의 경우, 그 형태가 매우 거칠며 다공성의 표면으로 보여지는 반면, 고분자량의 PEG 2000의 경우에는, 표면의 조악함이 거의 사라지고 내부의 기능성 심물질의 투과가 매우 어려운 표면을 형성하고 있다. 분자량 증가에 따른 이러한 표면형태의 변화는 Y. Chao²⁸⁾ 등의 보고와 일치하는 것으로서, 소프트세그먼트의 함량이 증가할수록 생성된 폴리우레탄 film의 표면 관찰에서 하드세그먼트 도메인은 소프트세그먼트 매트릭스내에서 확연히 구별되어 라멜라 구조를 띠게 되지만, 소프트세그먼트 함량의 감소, 즉 하드세그먼트 함량의 증가는 보다 밀집한 회합을 나타내고 구상 구조를 띤다고 보고하였다. 마이크로캡슐 제



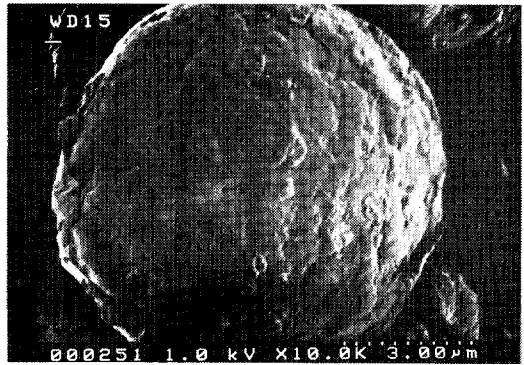
(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 8 SEM of polyurethane microcapsules prepared with different polyol of higher Mw ; (A) PEG 400 (B) PEG 600 (C) PEG 1000 (D) PEG 2000

조를 위한 계면중합형 폴리우레탄에서도 같은 현상이 나타남을 알 수 있다. 이러한 하드세그먼트 함량에 의한 표면형태의 변화는 막외부로의 기능성 물질의 투과속도를 제어할 수 있음을 시사하고 있다.

3.3.3 서방거동

서로 다른 화학구조를 가지는 폴리우레탄 막은 내부의 심물질의 방출속도에 영향을 줄 것으로 예상된다. 특히 하드세그먼트와 소프트세그먼트의 비에 따라 크게 좌우될 것이다. Fig. 9는 고분자량 폴리올인 서로 다른 PEG 분자량으로부터 제조된 분산염료 함유 마이크로캡슐의 염료방출거동을 나타낸 것이다. 결과에서 알 수 있듯이 분자량의 증가에 따라 제조된 폴리우레탄 마이크로캡슐내의 초기방출 염료농도는 PEG2000 > PEG1000 > PEG600 > PEG400으로 나타났다. 이것은 두가지 원인에 의한 것으로 생각되는데, 우선 더욱 고분자량의 PEG를 사용할수록 1차 유효액의 점도는 상승하고 이에 따라 보다 큰 입자의 형성으로 심물질인 염료의 함입이 높아졌을 것이다.

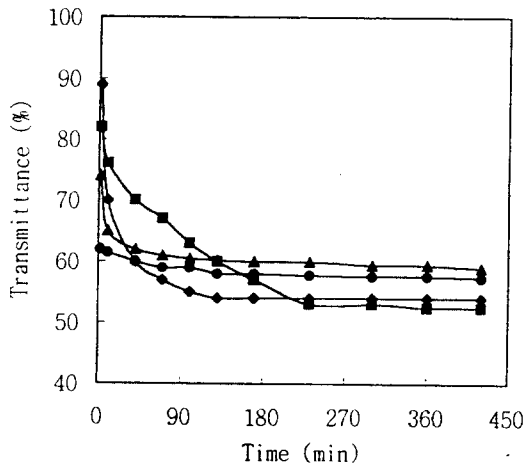


Fig. 9 Transmittance(%) of polyurethane microcapsules prepared with different polyol of higher Mw ; ◆ PEG 400
■ PEG 600 ▲ PEG 1000 ● PEG 2000

따라서 가장 작은 유효입자를 형성할 수 있는 PEG 400으로부터의 마이크로캡슐은 내부의 염료함입효율이 낮을 것으로 예상할 수 있다. 게다가 강한 교

반에 의한 캡슐내의 염료소실이 추정된다. 즉 중합의 경과에 따라 폴리우레탄 막은 생성, 안정화되지만, 강한 교반에 의해 마이크로캡슐막은 충돌횟수가 빈번해지게 되며, 결국 제조과정중에 함입된 친유성 미그린유와 염료분자의 일부가 다시 막외부로 재방출되어 버릴 것이다. 결국 중합 이후 형성된 폴리우레탄 마이크로캡슐은 사용한 소프트세그먼트의 분자량의 증가에 따라 심물질 함유도는 높아지게 된다. 이렇게 함입된 염료의 시간에 따른 방출도를 보면, PEG400의 경우, 단시간의 용출에 있어 급속한 염료의 방출을 나타내고 있으며 약 170분 이후에는 더 이상의 방출은 일어나지 않음을 알 수 있다. 이와는 반대로 PEG2000의 경우 초기의 함입량은 매우 높는데 대해, 막외부로의 물질의 투과속도는 매우 느리며 시간이 경과해도 그다지 투과가 일어나지 않는 것으로보아 심물질 불투과성의 막이 제조되었음을 확인할 수 있다. 마이크로캡슐내의 심물질의 서방거동은 내부의 용질과 그것을 둘러싸고 있는 막의 구성성분, 그리고 외부의 용매와의 관계에 따라 결정되는 것으로서, 소수성 용매하에서는 폴리우레탄내의 폴리올의 분자량의 증가, 즉 친수성 소프트세그먼트의 양이 증가할수록 소수성 심물질은 외부상으로 투과되기 어려워지는데, 이것은 소수성 하드세그먼트의 양이 상대적으로 감소하고 친수성 성분이 더욱 증가하여 소수성 물질의 투과장애요인으로 작용하기 때문으로 생각된다. 따라서 폴리올의 분자량을 조절로써 하드 및 소프트세그먼트비를 변화시켜 내부 심물질의 서방특성을 제어할 수 있음을 시사하고 있다.

3.4 저분자량 폴리올의 영향

3.4.1 입도분석 결과

일반적인 폴리우레탄은 분자량 1000이상의 소프트세그먼트 부분과 저분자량의 디이소시아네이트와 보다 저분자량의 쇠연장제로 구성된 하드세그먼트 부분으로 이루어진다. 일반적인 폴리우레탄 고분자의 하드세그먼트 함량은 20~50%의 범위에서 제조되어지고 있다. 그러나 마이크로캡슐용 고분자의 제조에 있어서는 보통의 폴리우레탄에서 요구되어지는 우수한 탄성적 성질은 그다지 중요하지 않으며, 오히려 캡슐 입자간의 점착을 방지하고 단분산 입

자로서 존재하기 위해서는 고탄성율을 가질 것이 요구된다. 따라서 저자 등은 고탄성율의 주요인자인 하드세그먼트의 함량을 극도로 높이기 위해 저분자량($M_n < 100$) 폴리올을 사용하여 폴리우레탄 마이크로캡슐을 제조하였다. Fig. 10에는 저분자량 폴리올로서 EG, 1,4-BD, 및 1,6-HD로부터 제조한 마이크로캡슐의 입도분포를 나타내었다. 생성된 마이크로캡슐의 평균입자크기는 각각 9.55, 9.27, 및 9.04 μm 이었다. 폴리올의 분자량이 매우 작아 점도의 영향을 크게 받지 않았을 것임에도 불구하고 생성된 입경은 Fig. 5에서의 입경보다 크게 감소하지 않으며 EG로부터의 캡슐의 입경은 오히려 커짐을 알 수 있는데, 이것은 하드세그먼트의 함량이 상당히 증가하였기 때문에 과량의 디이소시아네이트로 인해 2차 화학적 가교에 해당하는 biuret과 allophanate 가교가 더욱 형성되어 더욱 균일한 네트워크를 형성하였기 때문으로 여겨진다. 거기에 수계 계면층 흡착에서 일어날 수 있는 물분자와 과량의 NCO와의 반응에 의해 urea 결합이 더욱 생성되고 이어서쇄연장이 이루어지면, 하드세그먼트의 체인은 더욱 복잡해지게 된다. 또한 저분자량 폴리올에 있어서도 분자량의 증가에 따라서 오히려 입경이 감소하고 있음도 확인할 수 있다.

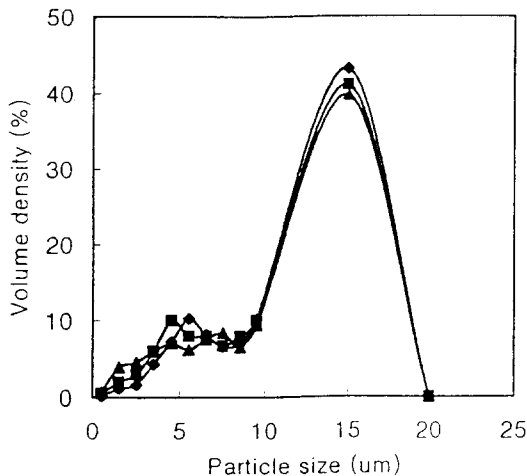
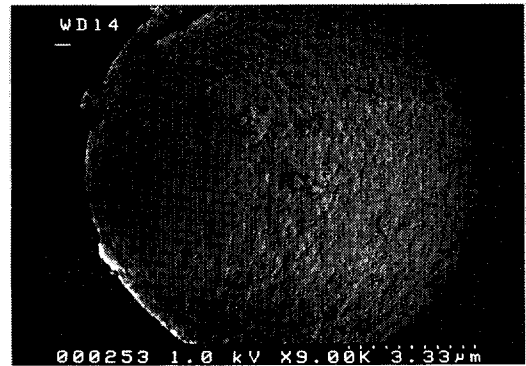


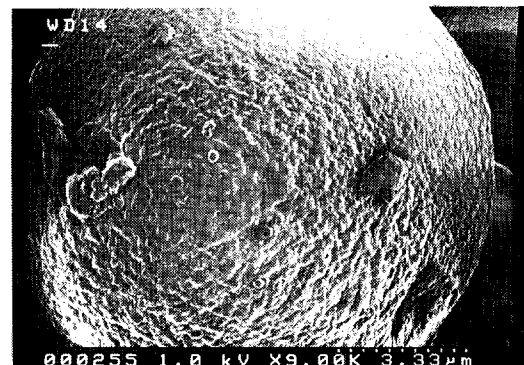
Fig. 10 Particle size distribution of polyurethane microcapsules prepared with different polyol of lower Mw ; ★ EG ■ 1,4-BD ◆ 1,6-HD

3.4.2 표면 Morphology

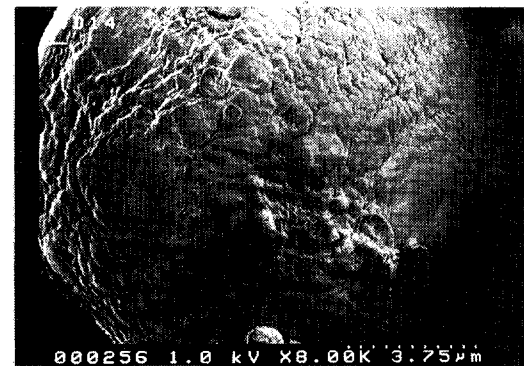
고탄성율의 폴리우레탄 마이크로캡슐을 얻기 위해 저분자량의 폴리올을 사용하여 제조한 캡슐의 표면



(A)



(B)



(C)

Fig. 11 SEM of polyurethane microcapsules prepared with different polyol of lower Mw ; (A)EG (B)1,4-BD (C)1,6-HD

형태를 Fig. 11에 나타내었다. 하드세그먼트의 함량을 최대로 높이기 위해 사용한 저분자량의 EG, 1,4-BD, 및 1,6-HD로부터 제조된 폴리우레탄 캡슐의 표면은 고분자량 폴리올(Fig. 8)에 비교하여 매우 우수한 다공성을 보이고 있다. 특히 가장 저분자량의 EG로부터의 그것에 있어서는 가장 높은 하드세그먼트 함량으로 인해 2차 화학가교에 의한 biuret, allophanate 등의 생성으로 매우 조밀한 가교 네트워크를 형성하고 있는 것으로 생각된다.

3.4.3 서방거동

Fig. 12에는 저분자량 폴리올로부터의 폴리우레탄 마이크로캡슐의 염료방출거동을 조사한 결과를 나타내었다. 그림에서도 알 수 있듯이 시료간의 큰 차이는 없으나 메틸렌쇄가 짧을수록 심물질의 방출속도는 약간 더 빨라지고 있으며, 단시간에 모두 용출이 되어 평형에 도달하고 있다. 이것은 Fig. 9의 결과와 비교해 볼 때 더욱 확연한 것으로, 친수성도가 매우 높은 고분자량 폴리올을 사용할수록 시간에 따른 심물질의 용출속도는 보다 느린 것이다. 결국 이러한 사실은 폴리우레탄 분자내의 친수성 소프트세그먼트 부분은 소수성 심물질의 물질투과의 장애요인이자 보호막으로 작용하고 있음을 확인케

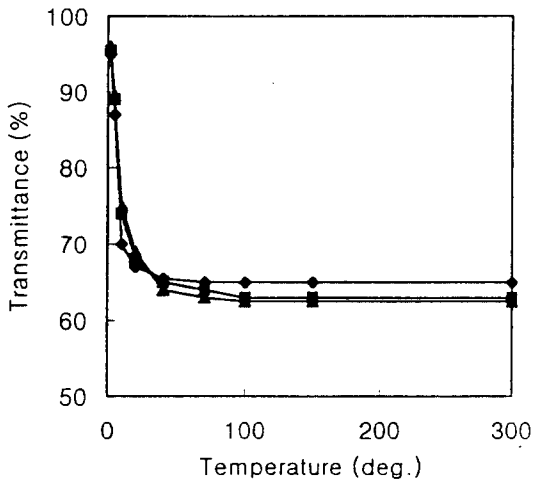


Fig. 12 Transmittance(%) of polyurethane microcapsules prepared with different polyol of lower Mw ; ◆ EG ■ 1,4-butane diol ▲ 1,6-hexane diol

하는 것으로, 심물질 투과가능한 하드세그먼트의 함량의 조절에 따라 기능성 물질의 불투과성 및 투성의 폴리우레탄 막의 제조가 가능함을 시사하고 있다.

4. 결 론

소프트세그먼트 성분으로서 폴리에테르계 폴리올, 지방족 및 방향족 디이소시아네이트 및 쇠연장제로서 EDA을 사용하여, 수계의 계면축중합을 행하여 소수성 미그린유 및 분산염료를 함유하는 폴리우레탄 마이크로캡슐을 제조하였다. 본 연구에서는 벽재의 화학구조를 제어함으로써 그들의 입자크기, 형태 및 서방거동을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 지방족 IPDI로부터의 마이크로캡슐은 방향족 TDI로부터의 그것보다 낮은 반응성으로 인해 평균입경은 감소했으며 형태는 보다 매끈하며, 이로 인해 심물질의 방출속도는 더욱 느렸다.
2. 소프트세그먼트 성분으로서 동일분자량의 서로 다른 화학구조의 폴리올로부터의 마이크로캡슐은 친수성도가 감소할수록 평균입경은 다소 증가했으며, 동일 화학구조의 서로 다른 분자량의 폴리올로부터의 그것도 분자량의 증가에 따라 입경은 증가하였다. 또한 분자량의 감소에 따라 생성된 입자의 표면형태는 보다 다공성으로 변화하였으며, 용매에 의한 심물질의 서방거동에 있어서도 폴리올의 분자량이 증가할수록 방출속도는 느려졌다. 이것은 친수성도의 증가에 기인하는 것으로서, 소프트세그먼트 함량이 증가할수록 막투과의 장애요인으로 작용함을 확인할 수 있었다.
3. 소프트세그먼트 성분으로서 분자량 100이하의 저분자량 폴리올을 사용하여 고탄성율의 마이크로캡슐을 제조하였다. 하드세그먼트만으로 구성된 이들 캡슐막은 고분자량 폴리올로부터의 그것보다 훨씬 빠른 투과를 나타내었는데, 이로부터 소프트 및 하드세그먼트의 비의 조절을 행함으로써 생성되는 폴리우레탄 마이크로캡슐의 서방을 제어할 수 있음을 시사하였다.

감사의 말씀

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음. 이에 동재단에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. K. J. Hong and S. M. Park, *J. of the Korea Soc. of Dyers and Finishers*, **8**, 412(1996).
2. K. J. Hong and S. M. Park, *J. of the Korea Soc. of Dyers and Finishers*, submitted
3. M. D. Lelah, et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, **20**, 433(1986).
4. J. W. Boretos, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 1851 (1980).
5. M. Szycher and V. L. Poirier, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 588(1983).
6. W. Meckel, et al., in *Thermoplastic Elastomers*, N.R. Legge, G. Holden, and H. E. Schroeder, Eds., Hanser, Munich, Chap. 2. (1987).
7. J. W. Boretos and W. S. Pierce, *J. Biomed. Mater. Res.*, **2**, 121(1968).
8. S. Kohjiya and Y. Ikeda, *Nihon Gomu Kyokaiishi*, **62**, 357(1989).
9. S. Kohjiya, et al., *React. Polym.*, **15**, 165(1991).
10. K. Hayashi, et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, **19**, 197(1985).
11. C. S. Paik Sung, et al., *Macromolecules*, **13**, 111 (1980).
12. W. Nierzwicki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 907 (1990).
13. C. M. Brunette, et al., *Macromolecules*, **15**, 71 (1982).
14. C. B. Wang, and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **16**, 775(1983).
15. M. Shibayama, et al., *Polymer Journal*, **18**, 719 (1986).
16. H. S. Lee, et al., *Macromolecules*, **20**, 2089 (1987).
17. H. S. Lee, et al., *Macromolecules*, **21**, 270(1988).
18. T. Yamamoto, et al., *Polymer Journal*, **21**, 895 (1989).
19. T. O. Ahn, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 43-49(1994).
20. N. Yui, et al., *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **7**, 197(1988).
21. N. Yui, et al., *J. Controlled Rel.*, **6**, 329(1987).
22. K. Sharma, et al., *J. Controlled Rel.*, **7**, 197 (1988).
23. N. B. Graham and M. E. McNeill, *Biomaterials*, **5**, 27(1984).
24. B. Grander, et al., *J. Controlled Rel.*, **5**, 271 (1988).
25. K. Ichikawa and K. Nakamura, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **32**, 321(1989).
26. T. Kondo, in *surface and Colloid Science*, Vol. 10, E. Matijevic, Ed., Plenum Press, New York (1978).
27. K. Ichikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **54**, 1321-1327(1994).
28. D. Y. Chao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 645(1993).
29. N. Yan, et al., *J. Microencapsulation*, **10**, 375 (1993).
30. K. L. Shantha and K. Panduranga Rao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1863(1993).