

실리카의 표면 처리와 교반 속도가 폴리카프로락톤 마이크로캡슐의 향유 방출 거동에 미치는 영향

박수진[†] · 양영준 · 이재락 · 서동학*

한국화학연구원 화학소재연구부, *한양대학교 화학공학과
(2003년 6월 5일 접수, 2003년 9월 8일 채택)

Influence of Surface Treatment of SiO₂ and Stirring Rate on Fragrant Oil Release Behavior of Poly(ϵ -caprolactone) Microcapsules

Soo-Jin Park[†], Young-Jun Yang, Jae-Rock Lee, and Dong-Hack Suh*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology
P.O. BOX 107, Jangdong, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University,
17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

[†]e-mail : psjin@kriict.re.kr

(Received June 5, 2003; accepted September 8, 2003)

초록 : 실리카의 표면 처리가 마이크로캡슐의 향유 방출 거동에 미치는 영향에 대하여 고찰해 보았다. 표면 산-염기 처리 용액으로서 30 wt%, 20 wt% 그리고 10 wt%의 HCl과 NaOH 용액을 사용하였다. 실리카의 표면 산도 및 표면 염기도를 Boehm의 선택 중화법을 이용하여 측정하였으며, 그 흡착 표면적과 총 기공 부피는 BET법을 이용한 N₂ 기체의 흡착을 통해 알아보았다. 액중건조법을 사용하여 향유가 흡착된 실리카를 심물질로 하는 PCL 마이크로캡슐을 제조하였으며, 다공성의 실리카에 향유를 흡착시키기 위하여 초음파를 이용하였다. 제조된 마이크로캡슐의 입도는 광학 현미경을 이용하여 관찰하였으며, FT-IR 측정을 통하여 심물질이 함유되었음을 확인하였다. 또한 마이크로캡슐의 향유 방출 거동을 살펴보기 위해 UV/vis. 흡광광도법으로 흡광도를 측정하여 용출된 향유의 양을 정량하였다. 실험 결과, 교반 속도가 증가함에 따라 평균입자 크기가 35 μm 에서 21 μm 로 감소하였으며, 실리카의 산처리를 통해 비표면적이 78.1에서 121.1 m²/g으로 증가함에 따라 향유의 흡착량이 약 20% 증가하고 염기처리를 통해 실리카의 염기도가 78에서 134 meq./g으로 증가하여 향유와 실리카의 산-염기 상호작용의 증가로 인해 향유의 시간에 따른 방출 속도가 감소함을 알 수 있었다.

ABSTRACT : In this work, the fragrant oil release behavior of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) microcapsules containing SiO₂ was investigated. The SiO₂ was chemically treated in 10, 20, and 30 wt% hydrochloric acid and sodium hydroxide. The acid and base values were determined by Boehm's titration technique and N₂/77 K adsorption isotherm characteristics, the specific surface area and total pore volume were studied by BET. The PCL microcapsules containing SiO₂ and fragrant oil were prepared by oil-in-water (o/w) emulsion solvent evaporation method. The shape and surface of PCL microcapsules were observed using image analyzer and scanning electron microscope (SEM). The fragrant oil release behavior of PCL microcapsules was characterized using UV/vis. spectra. The average diameters of PCL microcapsules were decreased from 35 to 21 μm with increasing stirring rate. It was found that in the case of acidic treatment the fragrant oil adsorption capacity and release rate were increased due to the increase of specific surface area and acid value. In the case of basic treatment, the fragrant oil adsorption capacity and release rate were decreased due to the decrease of specific surface area and the increase of acid-base interactions between SiO₂-NaOH and fragrant oil with increasing base value of SiO₂.

Keywords : microcapsule, fragrant oil, poly(ϵ -caprolactone), surface treatment, release behavior.

1. 서론

마이크로캡슐이란 중심부 (core)와 벽 (shell)으로 이루어진 작은 입자 (1~1000 μm)로서 마이크로캡슐의 외벽은 중심부 물질을 외부와 격리시키고 환경적인 분해와 다른 물질과의 상호작용으로부터 중심부 물질을 보호한다. 다양한 유기 및 무기물질이 외벽 물질로 사용되고 벽은 필요한 양만큼 조절하여 중심부 물질을 방출하도록 설계되는데,^{1,2} 방출 거동 조절 시스템에서 마이크로캡슐은 효율적이고 안정한 방법들 중의 하나로 알려져 있다. 얇은 합성 고분자 막이나 천연 고분자 막으로 이루어진 마이크로캡슐의 벽은 심물질의 방출 속도를 조절할 수 있으며 마이크로캡슐의 벽으로부터 심물질의 방출 속도는 캡슐벽의 화학적인 구조, 두께 그리고 마이크로캡슐의 입자 크기에 따라 조절될 수 있다.^{3,5}

심물질로는 원하는 기능을 가진 어떠한 액체나 고체라도 원칙적으로 사용 가능하며 벽물질은 심물질 위에 흡착되어야 하기 때문에 필름 형성능이 있으며 심물질과 화학반응을 일으키지 않는 천연 및 합성 고분자 중에서 선택된다.^{6,9} 기능성 물질의 마이크로캡슐화에 관한 연구는 의약, 의료분야 등에 특히 많은 연구가 진행되고 있고 수산, 농약, 의약, 화장품, 섬유산업 분야 등으로 용도가 확대되고 있다.¹⁰⁻¹²

생분해성 고분자는 외과 수술용 재료와 약물방출 조절을 위한 약물 전달체로서 폭넓게 사용되고 있는데, 현재까지 알려진 대표적인 생분해성 고분자로는 지방족 폴리에스터, 폴리(비닐 알코올), 폴리(에틸렌 글리콜) 등이 있으며, 이들은 토양이나 물속에 존재하는 자연계의 미생물에 의해 분해, 자화되거나 또는 효소에 의해 분해되는 것으로 알려져 있다. 이러한 생분해성 고분자 중에서 ε-caprolactone의 개환 중합에 의해 생성되는 폴리에스터의 일종인 PCL은 보철재료, 봉합사 및 방출 조절성 의약제조 분야에 많은 연구가 진행되고 있으며, 시간에 따라 가수분해와 효소분해에 의하여 고분자가 저분자로 분해가 된다는 것은 많은 응용분야 중에서도 가장 중요한 특징이다.^{13,14} 또한, PCL은 수평균 분자량 50000 이상에서 약 40~50% 정도의 결정도를 갖고 있으며 기계적인 강도가 우수하므로 과립상 뿐 아니라 필름 등 여러가지 형태로 제조되어 사용될 수 있지만, 유리 전이 온도가 낮고 녹는점이 낮기 때문에 잠재적인 용도 개발에 많은 제한을 받고 있다. 최근에는 PCL의 단일 중합체 뿐만 아니라 PCL이 여러 고분자와의 친화력이 우수하기 때문에 PCL의 공중합체에 대해서도 많은 연구가 진행되고 있으며, 그 결과 여러 가지의 물성을 향상시킨다고 보고되고 있다.¹⁵⁻¹⁷

천연자원인 실리카는 무미, 무취, 무해한 고체로서 대부분 결정성을 가진 구형상의 입자인데 반하여 제조된 합성 실리카의 경우 보통 무정형으로 제조되며 흡착제, 건조제, 충전제 등 여러 산업분야에서 사용되고 있다. 실리카의 물성은 실리카의 종류내지는 제조에 따라 결정되는데 표면물성에 중요한 인자로는 결정화도, pH, 수분함량, 실라놀기 함량 등이 있다.^{18,19} 실리카는 자연상태에서 비활성, 비극성 물질로 안정하게 존재하지만 하이드록실기와 결합하게 되면 극성을 띠면서 높은 흡착성을 갖게 된다.²⁰

일반적으로 흡착제의 흡착성능은 흡착제의 기공구조, 비표면적, 표면의 극성 및 표면의 산소화합물 등에 의해 결정된다고 알려져 있다. 흡착제에 대한 표면 처리는 표면 관능기적 성질의 변화와 고기능성 및 선택성 등을 부여하는 것으로서, 일반적으로 알려진 화학적인 표면 처리 방법은 응용범위가 제한되어 있지만, 부대설비 없이 간단히 표면 성질을 변화시킬 수 있는 장점이 있다고 알려져 있다.^{21,22}

따라서, 본 연구에서는 생분해성 고분자인 PCL을 벽재로 하고 향유가 흡착된 실리카를 심물질로 함유하는 마이크로캡슐을 제조하였으며, 산-염기를 이용하여 실리카를 화학적으로 표면 처리하고, 이에 따른 실리카의 비표면적, 기공 부피 등의 변화 및 화학적 특성의 변화를 고찰해 보았으며, 최종적으로 실리카의 구조 및 화학적 특성의 변화와 마이크로캡슐의 입자 크기의 변화에 따른 마이크로캡슐의 향유 방출 거동의 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험

재료. Polycaprolactone (PCL) (M_n 80000)은 Aldrich사 제품을 사용하였고 유화제로는 Kanto사의 폴리비닐알코올 (PVA) #500을 사용하였다 또한 심물질로는 향유와 Rhodia Silica Korea Co.에서 구입한 실리카를 사용하였으며, 메틸렌클로라이드를 용매로 사용하였다.

실리카의 표면 처리. 먼저 처리하지 않은 실리카를 증류수에서 2~3차례 세척한 후 약 80 °C oven에서 24시간 이상 건조하여 준비하였다. 실리카를 각각 10, 20, 그리고 30 wt%의 HCl과 NaOH 용액에 침적시켜 실온에서 화학적 표면 처리를 하였으며, 증류수로 3회 이상 세척 여과한 후 완전 건조시켜 사용하였다. ASTM D3838에 준하여 건조된 실리카 0.5 g에 증류수 20 mL를 가하여 준비한 샘플을 12시간 이상 진탕한 후 용액을 여과하여 pH를 측정하였다. 표면 처리한 시료의 표면 산도 및 염기도를 Boehm의²³ 선택 중화법으로 측정하였다.

각각의 시료 1 g을 플라스크에 넣고 0.1 N NaOH 수용액 100 mL를 취한 후, 공기 중 산소와의 반응으로 인한 자동 산화를 방지하기 위해 밀봉하여 48시간 동안 진탕하고 여과시킨 후, 상등액 20 mL를 취하여 0.1 N HCl 수용액으로 적정하였으며, 지시약은 페놀프탈레인 용액을 이용하여 표면 산도를 측정하였다. 또한 표면 염기도는 수용액을 역적정하여 측정하였다.

실리카의 기공 구조. 미처리 또는 산-염기 처리한 실리카를 573 K에서 잔류 압력 10^{-3} torr 이하로 유지한 상태로 약 5~6시간 동안 탈기시킨 후, ASAP 2010 (Micromeritics)을 이용하여 77 K에서 상대압력 (P/P_0)에 따른 N_2 기체의 흡착량을 측정하였다. BET 식을²⁴ 이용하여 비표면적 (S_{BET}), 총 기공 부피 (V_T) 및 기공 크기 (R_p)를 구하였다.

캡슐 제조 및 분석. 증류수에 유화제인 PVA와 향유를 흡착한 미처리 또는 산-염기 처리한 실리카를 넣고 교반하여 충분히 분산시킨 후에 벽재 물질인 PCL을 메틸렌클로라이드에 녹인 것을 혼합하면서 계속 교반시켰다. 용매로 사용한 메틸렌클로라이드가 완전히 제거될 때까지 약 5시간 동안 교반한 후에 여과 건조하여 마이크로캡슐을 제조하였으며, 제조된 마이크로캡슐은 광학 현미경 (BMI Plus, Bum Mi Universe Co.)을 이용하여 마이크로캡슐의 입도를 측정하였다. 수 그램의 건조된 마이크로캡슐을 초음파 장치로 약 1분간 증류수에 분산시킨 후 그 현탁액을 취하여 마이크로캡슐의 입도를 관찰하였으며, 주사전자현미경 JSM-840A (JEOL. Co. Japan)을 사용하여 제조된 마이크로캡슐의 형태를 관찰하였다. 또한, 마이크로캡슐에 심물질의 함유 여부를 알아보기 위하여 PCL, 향유, 실리카 그리고 제조한 마이크로캡슐을 KBr법으로 FT-IR (Digital FRS-80, Bio-Rad, scan range : $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$)을 이용하여 비교 분석하였다.

향유 방출 거동. 향유를 흡착한 미처리 또는 산-염기 처리한 실리카를 이용하여 제조한 마이크로캡슐의 향유 방출 거동을 알아보기 위하여 15 mL 에틸알코올에 0.1 g의 마이크로캡슐을 넣고 37 °C로 조절된 항온조에 정치하였다. 시간에 따라 용액을 채취하여 UV/Vis. (Scin Co. UV S2100) 흡광도법으로 향유의 발색 피크인 356 nm에서 흡광도를 측정하여 용출된 향유의 양을 정량하여 향유 방출 특성을 시험하였다.

3. 결과 및 토론

실리카의 표면특성. 일반적으로 흡착제의 기공 크기, 비표면적, 세공도 등 구조적 특성과 함께 흡착제 표면의

화학적 성질 또한 흡착 성질에 있어 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.²⁵⁻²⁷ NaOH 용액에 의해 중화된 값을 실리카 표면 관능기의 산도로 나타낼 수 있으며, 표면 염기도는 HCl 용액에 의해 중화된 값을 실리카 표면 관능기의 염기도로 나타낼 수 있다.

Table 1은 화학적 표면 처리 후 실리카 표면의 pH와 산-염기도의 변화를 나타낸 것이다. Table 1에서 보는 바와 같이 처리하지 않은 실리카의 경우 pH는 6.4로써 약 산성을 나타내었으며, 표면 관능기는 염기도 보다는 산도가 더 지배적인 것을 알 수 있었다. 이러한 실리카를 HCl로 표면 처리한 경우 HCl의 농도가 증가함에 따라 실리카의 표면 산도는 증가하고 표면 염기도는 감소하였으며, pH는 4.1까지 감소하였다. 반면 NaOH로 표면 처리한 경우에는 NaOH의 농도가 증가함에 따라 표면 염기도가 크게 증가하고 표면 산도는 감소하였으며, pH는 10.7까지 증가함을 확인할 수 있었다. 그러나 산성 관능기가 지배적인 약산성의 실리카를 HCl로 표면 처리할 경우 실리카 표면에 산성 관능기를 발달시켜 표면 산도가 증가하지만, 그 영향은 NaOH로 표면 처리하였을 때 실리카 표면 염기도의 증가에 비해 상대적으로 적은 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

화학적으로 표면 처리한 실리카의 기공 구조의 변화를 살펴보기 위해 $10^{-6}\sim 1$ torr의 상대 압력에서 N_2 흡착량을 측정하여 비표면적 (S_{BET}), 총 기공 부피 (V_T) 및 기공 크기 (R_p)를 구하였다. Figure 1에 나타낸 바와 같이 흡착 등온 곡선은 IUPAC에서 정한 분류 형태 중 전형적인 Type II 형태를 이루고 있다.²⁴ Type II 형태는 거의 세공이 없는(nonporous) 흡착제나 미세공보다 훨씬 더 큰 세공경을 갖는 흡착제에서 나타난다. Figure 1에서 볼 수 있듯이 실리카를 산처리한 경우 HCl의 농도가 증가함에 따라 낮은 상대 압력에서 흡착량이 증가하고 염기처리한 경우 NaOH의 농도가 증가함에 따라 중기공이 크게 감소하면서 흡착량 또한 감소함을 알 수 있다. Figure 1을 이용하여 화학적 표면 처리한 실리카의 S_{BET} ,

Table 1. pH and Acid-base Values of SiO_2 before and after Chemical Treatments

	pH	acid value [meq./g]	base value [meq./g]
SiO_2 -as received	6.4	96	78
SiO_2 -HCl (10 wt%)	5.6	103	69
SiO_2 -HCl (20 wt%)	4.5	114	58
SiO_2 -HCl (30 wt%)	4.1	120	51
SiO_2 -NaOH (10 wt%)	7.5	90	95
SiO_2 -NaOH (20 wt%)	8.7	84	115
SiO_2 -NaOH (30 wt%)	10.3	79	134

V_T 및 R_p 를 BET 식을 적용하여 얻을 수 있었으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 실리카를 산처리한 경우 S_{BET} 와 V_T 가 증가하고 표면에 형성된 R_p 값은 감소하는 반면, 염기처리한 경우에는 S_{BET} 와 V_T 가 감소하고 표면에 형성된 R_p 값이 증가함을 알 수 있다. 이는 실리카를 산처리한 경우 산과 반응하면서 실리카 표면에 미세기공이 발달하게 되어 S_{BET} 가 증가한 것으로 판단되며, 실리카를 염기처리한 경우에는 중기공이 크게 감소하면서 대기공이 증가되었기 때문에 S_{BET} 가 감소한 것으로 관찰된다.

마이크로캡슐의 형태. Figure 2는 주사전자 현미경을 이용하여 향유를 흡착시킨 실리카를 심물질로 하여 교반 속도를 1000, 2000 그리고 3000 rpm으로 변화시켜 제조한 PCL 마이크로캡슐의 형태와 표면을 관찰한 것으로서 일정한 분산제의 농도에서 1000 rpm과 같이 낮은 교반 속도로 마이크로캡슐을 제조한 경우 마이크로캡슐의 평균 입자크기가 약 35 μm 로서 상당히 큰 입자들이 생성되고 입자의 크기분포 또한 불균일함을 확인할 수 있었으며, 교반 속도가 3000 rpm으로 증가함에

따라 제조된 마이크로캡슐의 평균 입자크기는 약 21 μm 까지 감소하고 입자의 크기분포 또한 균일해짐을 알 수 있었다. 이것은 교반 속도가 낮으면 동일한 분산제의 농도하에서 유화액의 분산성이 저하되어 입자의 크기가 균일한 단분산의 입자를 형성하기 위한 마이크로캡슐의 벽막을 형성하기 어렵기 때문이라 관찰된다. 또한 결정성이 뛰어난 소수성 고분자인 PCL을 벽재로

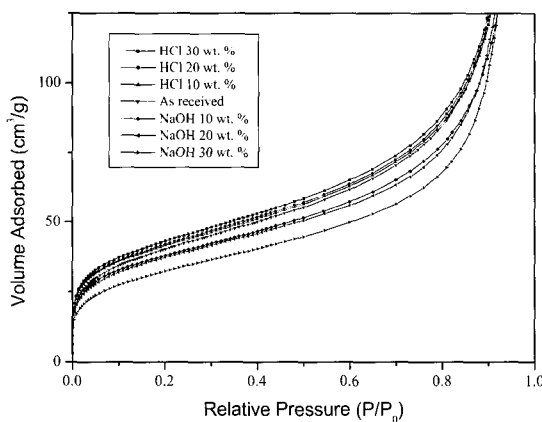


Figure 1. Adsorption isotherms of N₂ at 77 K on SiO₂.

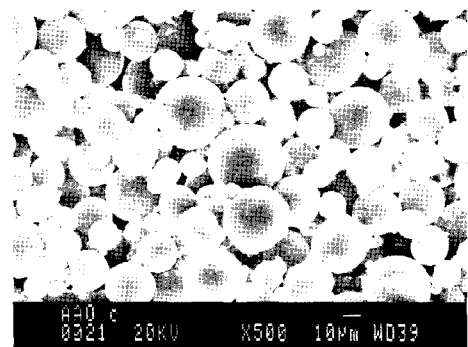
Table 2. N₂/77 K Adsorption Data of the SiO₂ Studied

	S_{BET}^a (m ² /g)	V_T^b (cm ³ /g)	R_p^c (Å)
SiO ₂ -as received	78.1	0.97	199.4
SiO ₂ -HCl (10 wt%)	78.9	1.02	185.4
SiO ₂ -HCl (20 wt%)	96.2	1.07	142.7
SiO ₂ -HCl (30 wt%)	121.1	1.11	109.8
SiO ₂ -NaOH (10 wt%)	65.4	0.82	230.0
SiO ₂ -NaOH (20 wt%)	64.9	0.80	236.6
SiO ₂ -NaOH (30 wt%)	56.7	0.46	285.0

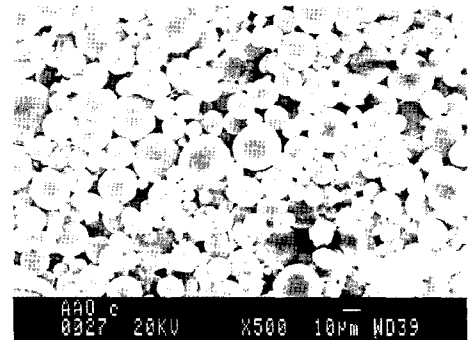
^aSpecific surface area from BET method by N₂/77 K adsorption.

^bTotal pore volume.

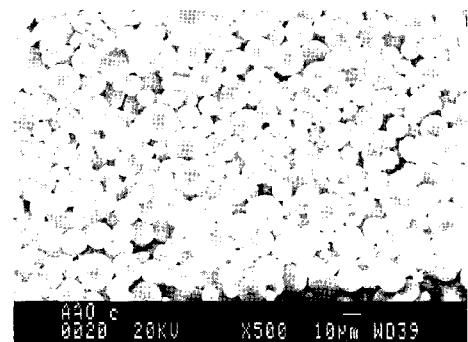
^cAverage pore diameter from empirical equation of $R_p = 4V_T/S_{BET}$.



(a)



(b)



(c)

Figure 2. SEM photographs of PCL microcapsules prepared with different stirring rates. (a) 1000 rpm, (b) 2000 rpm, and (c) 3000 rpm.

사용하여 제조한 마이크로캡슐은 표면이 비교적 매끄럽고 교반 속도에 관계없이 구형의 입자를 형성함을 확인할 수 있었다.

심물질의 함입. Figure 3은 PCL, 향유, 실리카 그리고 향유가 흡착된 실리카를 포함한 PCL 마이크로캡슐의 FT-IR 결과를 나타낸 것으로서, PCL과 제조된 PCL 마이크로캡슐의 1740 cm^{-1} 부분에서 C=O의 신축진동 피이크가 확인되었으며, CH 피이크가 3000~2800 cm^{-1} 영역에서 2개의 피이크로 나타난 것을 확인할 수 있었다. 또한 심물질로 사용한 실리카의 -OH 피이크가 3500 cm^{-1} 부분에서 나타났으며, 향유의 2900, 1720 그리고 3500 cm^{-1} 부분의 특성 피이크가 제조된 PCL 마이크로캡슐의 IR 피이크에서도 관찰되었다. 이를 통하여 향유를 흡착한 실리카를 심물질로 함유한 PCL 마이크로캡슐이 생성된 것으로 관찰된다.

향유 방출 거동. Figure 4는 유화제의 농도를 일정하

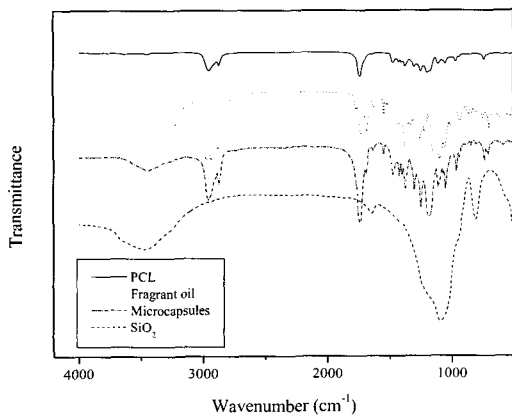


Figure 3. FT-IR spectra of PCL, fragrant oil, SiO_2 , and PCL microcapsules.

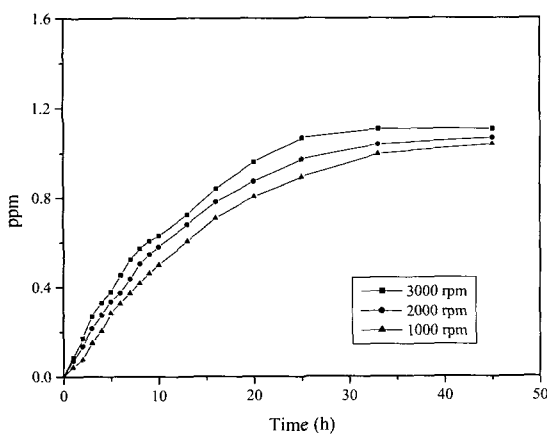


Figure 4. Fragrant oil release rate of PCL microcapsules prepared with different stirring rates.

게 유지하고 교반 속도를 1000, 2000 그리고 3000 rpm으로 변화시키기에 따라 향유를 흡착한 미처리 실리카를 이용하여 제조한 PCL 마이크로캡슐의 향유 방출 거동을 나타낸 것으로서, 교반 속도가 증가함에 따라 제조된 마이크로캡슐의 향유 방출 속도가 증가함을 알 수 있었다. 이는 교반 속도가 증가함에 따라 입자의 크기가 작아지게 되어 에틸알코올과 접하는 표면이 크게 증가하게 되고 또한, 에틸알코올의 침투와 마이크로캡슐 벽을 통한 향유의 확산이 더욱 쉬워졌기 때문으로 관찰된다.

Figure 5는 교반 속도를 3000 rpm으로 유지하고 향유가 흡착된 미처리 또는 산-염기 표면 처리한 실리카를 심물질로 함유하는 PCL 마이크로캡슐을 제조하여 에틸알코올 내에서의 향유 방출 거동을 나타낸 것이다. Figure 5에서 보이는 바와 같이 HCl의 농도 증가에 따라 산처리한 실리카에 향유를 흡착시켜 제조한 마이크로캡슐은 미처리 실리카에 향유를 흡착시켜 제조한 마이크로캡슐과 비교하여 시간에 따른 향유의 방출 속도가 다소 증가하였으며, 특히 향유의 최종 방출량은 HCl의 표면 처리 농도가 증가함에 따라 미처리한 실리카에 향유를 흡착시켜 제조한 마이크로캡슐에 비해 약 20%가 증가함을 확인할 수 있었는데, 이는 앞에서 확인한 바와 같이 실리카를 산처리한 경우 실리카의 비표면적의 증가와 함께 1/1의 증가로 인해 실리카가 더 많은 양의 향유를 흡착하였기 때문이라 관찰된다. 반면, 실리카를 NaOH의 농도에 따라 표면 처리한 실리카에 향유를 흡착시켜 제조한 PCL 마이크로캡슐의 시간에 따른 향유 방출 거동은 표면 처리 용액의 농도가 증가함에 따라 향유의 방출 속도가 감소하면서 시간에 따라 지속적으로 방출됨을 확인하였으며, 최종 방출량이 미

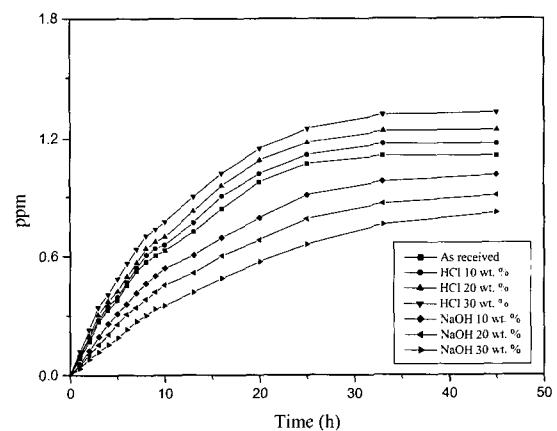


Figure 5. Fragrant oil release rate of PCL microcapsules containing untreated or surface treated SiO_2 .

처리한 실리카를 이용하여 제조한 마이크로캡슐보다 약 26%가 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 염기처리를 통해 실리카의 표면에 생성된 염기성 관능기의 증가로 인하여 약산성을 나타내는 향유와 실리카의 산-염기 상호작용에 따른 분자간의 인력이 증가하여 방출 속도가 감소한 반면, S_{BET}, V_T의 감소로 인하여 실리카의 향유 흡착량은 감소하였기 때문으로 관찰된다.

4. 결론

본 실험에서는 향유가 흡착된 미처리 또는 산-염기 처리한 실리카를 심물질로 함유하는 마이크로캡슐을 생분해성 고분자인 PCL을 이용하여 제조하였으며, 실리카의 산-염기 표면 처리가 마이크로캡슐의 향유 방출 거동에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 제조된 마이크로캡슐은 광학 현미경과 SEM을 통하여 교반 속도가 증가함에 따라 입자의 크기와 크기분포가 감소함을 확인하였으며, FT-IR 측정을 통하여 향유를 흡착한 실리카가 캡슐안에 함입되었음을 확인하였다. 실험 결과, 실리카를 산으로 표면 처리한 경우 산성 관능기가 발달하고 비표면적과 총 기공 부피가 증가함에 따라 향유의 시간에 따른 방출 속도와 향유의 최종 방출량이 증가함을 확인하였으며, 염기처리한 경우에는 비표면적과 총 기공 부피의 감소로 인해 향유의 방출량이 감소하고 염기성 관능기가 발달하여 약산성의 향유와 염기성 관능기의 산-염기 상호작용으로 인해 시간에 따른 향유가 지속적으로 방출됨을 확인하였다. 이 결과를 통하여 실리카를 산-염기 표면 처리함으로써 향유의 방출량과 방출 속도를 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

References

1. K. Hong and S. Park, *Mater. Chem. Phys.*, **58**, 128 (1999).
2. H. Zimmermann, M. Hillgartner, B. Manz, P. Feilen, F. Brunnenmeier, U. Leinfelder, M. Webber, H. Cramer, S. Schneider, C. Hendrich, F. Volke, and U. Zimmermann, *Biomaterials*, **24**, 2083 (2003).
3. H. Ichikawa and Y. Fukumori, *J. Control. Release*, **63**, 107 (2000).
4. L. Y. Chu, S. H. Park, T. Yamaguchi, and S. Nakao, *J. Membr. Sci.*, **192**, 27 (2001).

5. M. L. Huguet, A. Groboillot, R. J. Neufeld, D. Poncelet, and E. Dellacherie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1427 (1994).
6. M. Iwata and J. W. McGinity, *J. Microencapsul.*, **9**, 201 (1992).
7. B. Wichert and P. Rohdewald, *J. Microencapsul.*, **10**, 195 (1993).
8. K. P. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **26**, 792 (2002).
9. S. Y. Jeong, J. H. Choi, and Y. D. Ma, *Polymer(Korea)*, **26**, 523 (2002).
10. S. J. Park, Y. S. Shin, and J. R. Lee, *J. Colloid Interf. Sci.*, **241**, 502 (2001).
11. R. Bustos, L. Romo, K. Yanez, G. Diaz, and C. Romo, *J. Food Eng.*, **56**, 289 (2003).
12. D. A. Collins and D. A. Cook, *Crop Prot.*, **17**, 521 (1998).
13. C. Wu, T. F. Jim, Z. Gan, Y. Zhao, and S. Wang, *Polymer*, **41**, 3593 (2000).
14. C. V. Benedict, W. J. Cook, P. Jarrett, J. A. Cameron, S. J. Huang, and J. P. Bell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 327 (1983).
15. M. J. K. Chee, J. Ismail, C. Kummerlowe, and H. W. Kammer, *Polymer*, **43**, 1235 (2002).
16. Q. Guo and G. Groeninckx, *Polymer*, **42**, 8647 (2001).
17. P. Dubois, M. Krishnan, and R. Narayan, *Polymer*, **40**, 3091 (1999).
18. L. Bokobza, L. Ladouce, Y. Bomal, and B. Amram, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1006 (2001).
19. H. Ismail, U. S. Ishiaku, Z. A. M. Ishak, and P. K. Freakley, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1 (1997).
20. L. M. Loewenstein, F. Charpin, and P. W. Mertens, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 719 (1999).
21. R. C. Bansal, J. B. Donnet, and F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1998.
22. Y. Onganer and C. Temur, *J. Colloid Interf. Sci.*, **205**, 241 (1998).
23. H. P. Boehm, *Carbon*, **40**, 145 (2002).
24. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
25. S. J. Park, B. J. Park, and S. K. Ryu, *Carbon*, **37**, 1223 (1999).
26. S. J. Park, *Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications*, J. P. Hus, Editor, chap. 9, Dekker, New York, 1999.
27. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interf. Sci.*, **200**, 46 (1998).