

항균제 및 향료의 마이크로캡슐을 이용한
항균·방향섬유에 관한 연구(1)
— 항균제/향료의 마이크로캡슐화 —

김 호 정·박 차 철*·김 한 도

부산대학교 섬유공학과, *동서대학교 화학공학과

**A Study of Antibacterial and Aromatic
Fibers Using Microencapsulation of
Antibiotics and Perfume (1)**

— Microencapsulation of Antibiotics/Perfume —

Ho Jung Kim · Cha Cheol Park* · Han Do Kim

Dept. of Textile Eng., Pusan National University

*Dept. of Chemical Eng., Dongseo University

(1996. 2. 9 접수)

Abstract

Microcapsules containing 2,4,4'-trichloro-2-hydroxydiphenyl ether and perfumes were prepared by the coacervation using poly (vinyl alcohol) and crosslinking agents. Effects of dispersing agents, core materials, agitating speed and crosslinking agents on microcapsule size were investigated. The mean and deviation of microcapsule diameters decreased with increasing agitation speed. The diameters of microcapsules decreased with increasing dispersing agent concentration at 6,000 rpm of agitation speed, but it was not changed at 10,000 rpm. The dispersing effect of PVA is better than that of gum arabic. The slight increase in the diameter of microcapsule was observed when the amount of core material was increased. As the amount of crosslinking agent was increased, the diameter of microcapsule was decreased.

I. 서 론

마이크로캡슐화란 직경이 수 μm 에서 수백 μm 정도
의 크기의 고분자로된 용기에 어떤 물질을 넣어 놓은

것을 말한다¹⁾. 고분자 물질로 구성된 용기벽은 내부 물
질을 보호 저장하는 역할을 할 뿐만 아니라, 특정 조건
하에서 내부 물질의 외부로의 방출 시기 및 속도 등을
조절하는 중요한 기능을 지닌다²⁾. 즉, 감광색소, 반응
성 물질 등을 내부 충전물로 하는 경우에는 내부 충전

물의 완전한 격리 보호가 중요한 기능이 된다³⁻⁶⁾. 그리고 내부 충전물이 의약품, 농약 또는 향료 등인 경우 마이크로캡슐화에 의하여 방출 속도를 조절하여 이들 물질의 작용이 장시간 유지되도록 한다⁷⁻¹³⁾. 최근에는 섬유의 고부가 가치화를 위해 각종 기능성 물질을 함유한 마이크로캡슐을 섬유에 처리하고 있으며, 이 경우 마이크로캡슐의 입자 크기는 평균 10 μm 이하의 아주 미세한 입자가 요구된다.

마이크로캡슐화는 작은 고체 입자나 액체 방울을 막으로 완전히 감싸는 공정으로서 이러한 캡슐 제조 방법으로는 분무 건조법¹⁴⁾, 계면 중합법¹⁾, 상분리법⁵⁾, in-situ 중합법⁶⁾ 등이 있다. 이들 중 계면중합에 의하여 마이크로캡슐을 제조하는 방법이 가장 많이 이용된다¹⁵⁻¹⁶⁾. 일반적으로 계면중합에 의해 마이크로캡슐을 제조할 경우 두 상 사이에 액적을 형성시키기 위하여 분산제를 사용하며¹⁰⁾, 액적상과 연속상과의 부피비는 대개 1:5~1:20 정도이다.

Coacervation 법(상분리법)에 의하여 마이크로캡슐을 제조하는 방법은 Green 등⁶⁾에 의해 1957년에 제안되었다. 즉 coacervation에 의해 심물질의 적(滴)을 아라비아고무로 액체상태의 벽을 형성하고, 이것을 포르말린 등으로 처리하여 경화시키는 방법이다. coacervate droplet은 물과 섞이지 않는 심물질을 감싸고 있고 실온으로 냉각시킴에 따라 고체화되어 심물질을 고분자물질로 감싸는 형태가 된다. 캡슐벽면을 형성하고 있는 고분자물질을 경화시키면 마이크로캡슐화된 액체 서스펜전을 얻을 수 있으며, 건조시키면 마이크로캡슐벽은 투명해진다. 이러한 형태로 제조된 마이크로캡슐은 감압복사지에 많이 적용되고, 또한 방향제, 접착제, 반응성시약, 색소, 의약품, 농약, 비료 등에 걸쳐 다양하게 응용되고 있다³⁻⁶⁾.

향균제와 향료를 함유하는 마이크로캡슐을 이용하여 섬유에 가공하면 향미생물성과 방향성을 동시에 지니는 우수한 의류용 기능성섬유를 제조할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 향균제와 향료를 동시에 함유하면서 섬유 가공에 적용 가능한 미세 크기의 마이크로캡슐(평균 직경 2 μm 이하)을 coacervation법에 의하여 제조할 때, 분산제의 종류 및 농도, 가교제 화학구조 및 조성 이 마이크로캡슐의 평균 입자크기, 입도분포 및 형태에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험

1. 시 약

Toluene-2,4-diisocyanate (TDI), trimethylol propane, poly (vinyl alcohol) (PVA), 2,4,4'-trichloro-2-hydroxydiphenyl ether (DP), 4,4'-diisocyanato-dicyclohexyl methane (HMDI) 및 아라비아고무 등의 시약은 특급시약을 정제없이 그대로 사용하였다. lemon향, citron향 및 chacharia향은 공업용 향료 원액을 그대로 사용하였다.

2. 가교제 합성

4 구 플라스크에 cyclohexanone과 TDI를 넣고 질소 기류하에서 30분간 방치한 후 trimethylol propane을 서서히 첨가하여 60°C에서 약 2시간 반응시켜 isocyanate 말단기를 지닌 가교제(TMP)를 얻었다. 반응 후 감압하에서 미반응 TDI와 cyclohexanone을 제거했다.

3. 마이크로캡슐화

Lemon향 혹은 chacharia향에 DP와 혹은 가교제(TDI 혹은 TMP)를 용해시킨 후 소정의 농도의 PVA가 용해된 수용액 100 ml에 부가하여 고속으로 교반하여 분산시킨 후 200 rpm으로 교반하면서 60°C에서 PVA와 가교제를 반응시켜 향 및 향균제가 내포된 마이크로캡슐을 제조하였다. 합성된 마이크로캡슐 분산액은 spray dryer(Buchi, Buchi 190)를 사용하여 80°C에서 건조하여 마이크로캡슐 파우더를 얻었다.

4. 반응의 확인

FTIR(Nicolet 710, USA)을 사용하여 반응을 확인하였다. 반응이 완결된 마이크로캡슐에서는 TDI에서 볼 수 있었던 2270 cm^{-1} 부근의 -NCO 특성 피크가 나타나지 않은 것으로부터 반응을 확인하였으며, -NH 및 -CO 신축진동 피크가 3300 cm^{-1} 및 1700 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 가교되었음을 확인할 수 있었다.

5. 캡슐 입자크기 측정

마이크로캡슐의 입자 크기는 입도 분석기(Elzone,

Particle Analyzer)을 이용하였으며, 시료는 0.45 millipore-membrane filter로 여과한 1% NaCl 수용액을 사용하여 희석하여 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 교반속도의 영향

항균제/향료 용액을 수용액에 분산시키는 경우 분산제 뿐만 아니라 교반 속도도 큰 영향을 미치게 된다. PVA를 분산제로 사용하여 DP/lemon향 용액을 수용액에 분산시켜 마이크로캡슐을 제조할 경우 교반속도가 캡슐의 크기에 미치는 영향을 Fig. 1에 나타내었다. PVA 농도가 4%인 경우 실험 전 범위에 걸쳐 교반속도가 증가함에 따라 마이크로캡슐의 크기가 감소하였다. 그러나 PVA의 농도가 8%인 경우 교반속도가 5000 rpm 이상에서는 교반속도에 따른 캡슐입자크기의 변화는 미소하였다. 특히 교반속도가 10,000 rpm에서는 마이크로캡슐의 크기는 PVA의 농도에 무관하게 거의 일정한 값을 나타내었다. 이러한 현상은 교반속도 10,000 rpm에서는 분산제의 분산능력 보다 교반에 의한 기계적인 분산능력이 우선하기 때문에 나타나는 것으로 이해할 수 있다. Fig. 2에 PVA 10% 수용액에서 DP/lemon향 용액을 마이크로캡슐화 하는 경우 교반속도가 캡슐의 크기분포에 미치는 영향을 나타내었다. 교

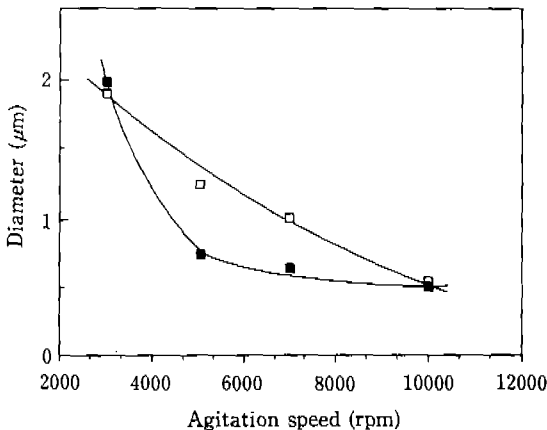


Fig. 1. Mean diameter vs. agitation speed for microcapsule filled with DP (1 g)/lemon (10 g); PVA 4% (□); PVA 8% (■).

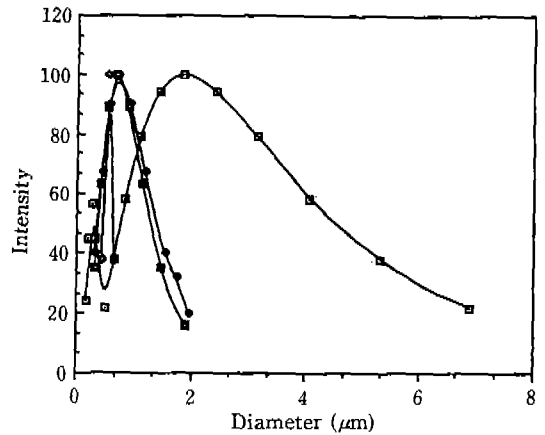


Fig. 2. Effect of agitaionsed ponsze istributonof icrocapsle cntaning DP (1 g)/lemon (10 g) (dispersng get concentraton: PVA 10%) rpm 3, 000 (□); rpm 5,000 (◆); rpm 7,000 (■); rpm 10,000 (◇).

반속도 3000 rpm에서는 캡슐의 평균입자 크기도 크게 나타나고 입자크기의 분포 역시 넓게 나타나고 있으나, 교반속도 5000 rpm 이상에서는 캡슐크기 및 분포가 거의 일정하게 나타났다.

2. 분산제 농도의 영향

가교제/항균제/향료 용액을 PVA 수용액에 분산시키고 coacervation 시키면 향료에 용해된 가교제와 PVA가 가교 반응에 의하여 마이크로캡슐이 형성된다. 일반적으로 유기상물질 효과적으로 분산시키고, 분산된 입자의 안정성을 부여하기 위하여 분산제를 사용하게 되며, 계면증합에 의한 마이크로캡슐의 제조 공정에서는 안정한 분산액을 만드는 것이 필수적이다. 이 때 사용되는 분산제는 연속상인 수용액의 점도를 높혀 분산능력을 증대시키고, 입자 표면에 분산제의 분자 층을 형성시켜 이 층의 상호 반발 작용으로 입자의 유착을 막아준다¹⁴⁾. 이 때 유기물질과 수용액 계면의 안정성은 분산제의 농도, 온도 및 교반속도에 크게 의존하게 된다. 심물질로 DP 및 lemon향을 사용한 경우 분산제인 PVA의 농도가 마이크로캡슐 입자크기 및 분포에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 분산제 농도가 증가함에 따라 입자 크기는 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 가교제인 TDI를 0.6 g 첨가하여 제조한 마이크로

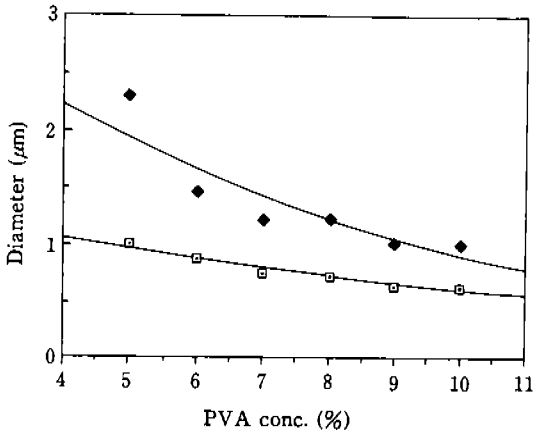


Fig. 3. Effect of dispersing agent concentration on mean diameter of microcapsule containing DP (1 g)/lemon (10 g); TDI 0.6 g (◆); TDI 1.2 g (■).

캡슐이 TDI를 1.2 g 사용하여 합성한 경우보다 마이크로캡슐의 평균입자가 크게 나타났다. 이러한 이유는 TDI의 양이 많은 경우 분산상의 계면에서 반응이 많이 일어남으로 인하여 캡슐 벽면이 보다 치밀해졌기 때문으로 추정된다. 그리고 분산제의 농도가 높아짐에 따라 입자분포의 폭이 좁아져 보다 균일한 크기의 마이크로캡슐을 합성할 수 있음을 나타내고 있다.

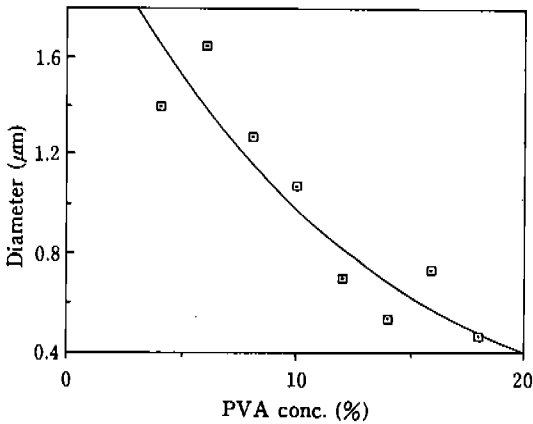


Fig. 4. Effect of dispersing agent concentration on mean diameter of microcapsule containing DP (1 g)/citron (10 g) (crosslinking agent: TDI 0.6 g).

심물질로 DP 및 citron향을 사용한 경우 분산제인 PVA의 농도가 마이크로캡슐 입자크기에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 분산제 농도가 증가함에 따라 입자 크기는 감소하는 경향을 나타내었다. 향료 10 g에 DP 1 g 및 TDI 0.6 g을 첨가하여 제조한 마이크로캡슐에서 심물질이 lemon 향인 경우 평균 입도는 약 0.6~2 μm 정도였으나, 충전물이 citron향인 경우 평균 입도는 0.5~1.6 μm 정도로 나타났다. 이러한 현상은 충전물인 향의 종류에 따라 분산능력이 달라지기 때문인 것으로 추정되나 향의 정확한 조성 및 분자구조를 알 수 없기 때문에 확인할 수는 없었다.

일반적인 마이크로캡슐 제조법에서는 아라비아고무를 많이 사용하며 PVA도 일부 사용한다. 본 연구에서의 항균제와 향료를 마이크로캡슐화하는 경우 분산제의 종류에 따른 효과를 검토하기 위하여 두 가지 분산제 (PVA와 아라비아고무)를 중량비를 다르게 하여 마이크로캡슐을 제조하였다. 이 때 전체 분산제의 농도는 중량비 10% 수용액을 사용하였으며, 분산제의 조성이 마이크로캡슐의 크기에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 전반적으로 PVA의 농도가 높아짐에 따라 마이크로캡슐의 크기가 감소하는 경향을 나타내었다. 본 연구에서 사용한 항균제/향 용액을 마이크로캡슐화하는 과정에서는 PVA가 아라비아고무보다 분산효과가 우수

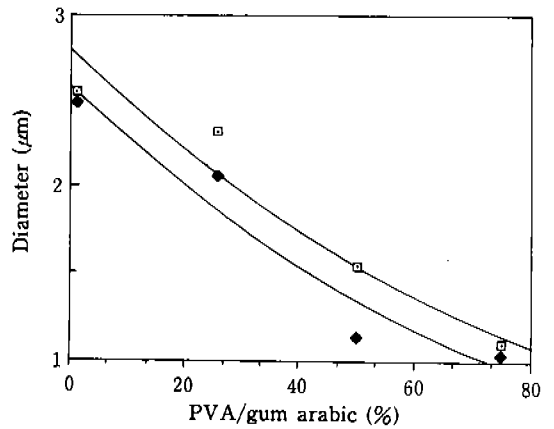


Fig. 5. Effect of composition (PVA/Gum Arabic) of dispersing solution (10 wt%) on mean diameter of microcapsule containing DP (1 g)/lemon (10 g): crosslinking agent; TDI 0.9 g (■); TDI 1.2 g (◆).

함을 알 수 있다.

3. 가교제의 영향

항균제/향료 용액을 PVA 수용액에 분산시켜 제조한 마이크로캡슐은 수용성이기 때문에 섬유처리용으로 사용할 수 없다. 따라서 마이크로캡슐에 안정성을 부여하기 위하여 가교제를 사용하여 마이크로캡슐 벽면을 가교시켜 벽면을 불용성의 수지로 만든다. 충전물이

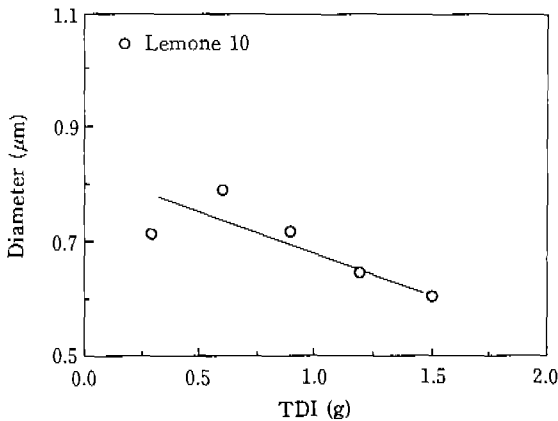


Fig. 6. Effect of TDI amount on mean diameter of microcapsule containing DP (1g)/lemon (10g) (dispersing agent concentration: PVA 10%).

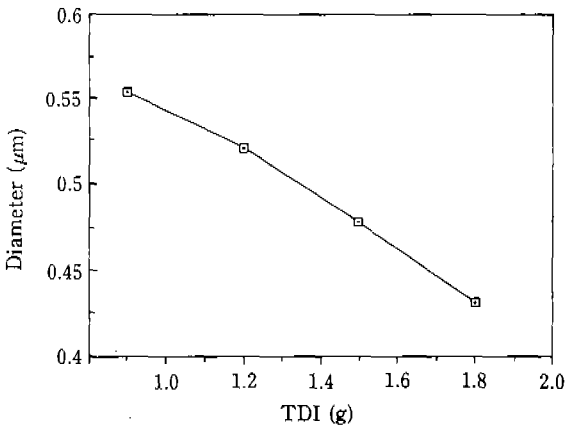


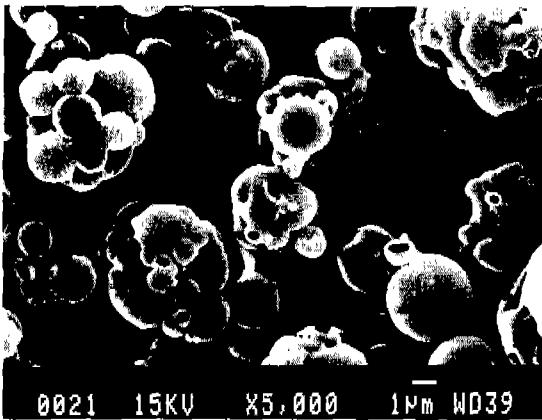
Fig. 7. Effect of TDI amount on mean diameter of microcapsule containing DP (1g)/citron (10g) (dispersing agent concentration: PVA 5%).

lemon향인 경우 가교제의 양이 마이크로캡슐의 크기에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 가교제인 TDI의 함량이 증가함에 따라 마이크로캡슐의 크기는 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 7에 내부 충전물로 citron향을 사용한 경우 가교제의 함량이 마이크로캡슐의 크기에 미치는 영향을 나타내었다. 역시 가교제의 함량이 증가함에 따라 마이크로캡슐의 평균 크기는 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 가교제의 함량이 많아짐에 따라 마이크로캡슐 벽면에서의 가교밀도가 높아지고 따라서 벽면의 조직이 보다 치밀하게 되어 마이크로캡슐의 크기가 감소하는 것으로 추정된다.

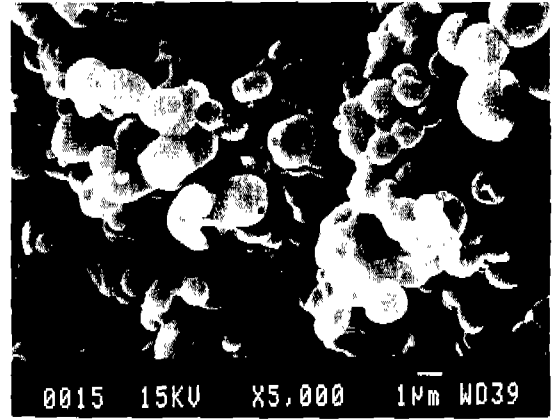
가교제의 종류에 따라 제조된 마이크로캡슐의 특성이 다르게 나타난다. 가교제의 종류가 캡슐의 특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 DP 및 lemon향을 함유하는 마이크로캡슐을 여러 가지 가교제(TDI, TMP, HMDI)를 사용하여 제조하였으며, 가교제의 종류가 마이크로캡슐의 형태에 미치는 영향을 Fig. 8에 나타내었다. 가교제로 TMP를 사용한 경우에는 완전한 구형의 캡슐 형태를 나타내고 있으나, TDI 또는 HMDI를 사용한 경우 마이크로캡슐의 형태가 찌그러져 있는 형태로 나타났다. 이러한 현상은 TDI나 HMDI는 한 분자내에 두 개의 isocyanate기를 가지고 있지만 TMP는 3개의 isocyanate기를 지니고 있어 가교효과가 우수하다. 따라서 TMP를 첨가하여 제조한 캡슐은 벽면이 견고하지만 TDI나 HMDI를 첨가하여 제조한 캡슐의 벽면은 견고하지 못하여 전자현미경 촬영을 위하여 진공 상태에서 금 도금을 할 때 캡슐 내부 충전물이 방출되면서 캡슐 형태가 변형되어 나타난 것으로 추정할 수 있다.

4. 내부 충전물의 양의 영향

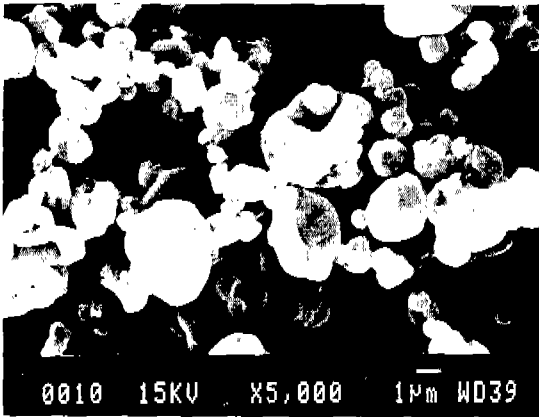
마이크로캡슐이 감성 기능재료로 사용되기 위해서는 가능하면 캡슐 내부에 함유하고 있는 충전물의 함량이 많을수록 좋다. 마이크로캡슐을 제조할 때 내부충전물의 양이 캡슐의 특성에 영향을 미치게 된다. 분산제로 PVA, 가교제로 TDI/TMP를 사용하여 DP/lemon향을 마이크로캡슐화하는 경우 내부 충전물의 함량이 캡슐의 특성에 미치는 영향을 Fig. 9에 나타내었다. 충전물의 함량이 14g까지는 캡슐의 형태가 정상적으로 나타났으나, 충전물의 함량이 18g인 경우 캡슐이 찌그러진 모양으로 나타났다. 이러한 현상은 충전물의 함량이



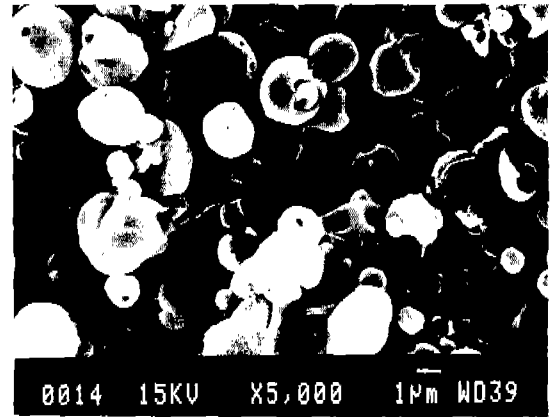
a)



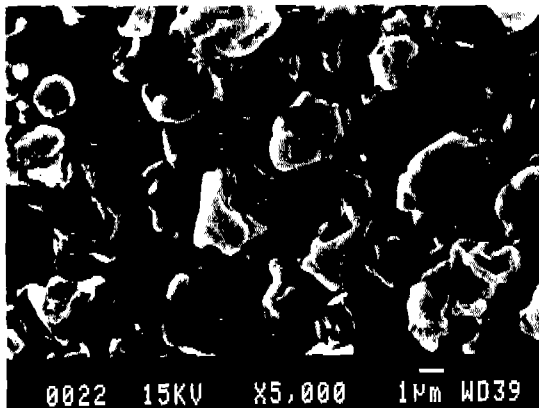
a)



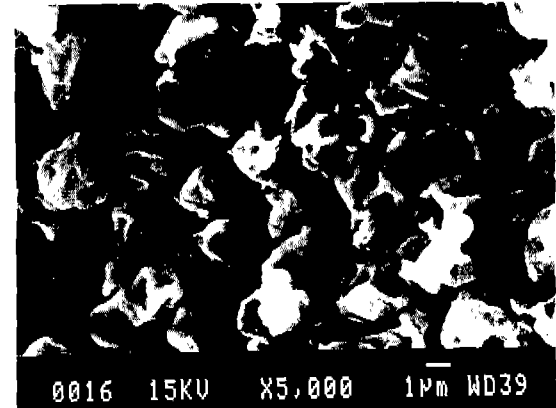
b)



b)



c)



c)

Fig. 8. Scanning electron micrographs of microcapsule containing DP (1 g)/lemon (10 g) (dispersing agent concentration: PVA 5%) a) TMP 1.2 g, b) TDI 1.2 g, c) HMDI 1.2 g.

Fig. 9. Scanning electron micrographs of microcapsule (dispersing agent: PVA 10%, crosslinking agent: TDI 0.7 g/TMP 0.6 g), core material: a) lemon 10 g, b) lemon 14 g, c) lemon 18 g.

많은 경우 캡슐의 벽면이 얇아지게 되어 캡슐 내부의 충전물이 캡슐벽을 통하여 외부로 투과되기 쉬운 상태로 되어 전자현미경 촬영을 위한 진공증착시 캡슐내부 충전물이 외부로 투과되어 캡슐의 형태가 찌그러진 모양으로 나타난 것으로 이해할 수 있다.

IV. 결 론

항균제와 향료를 동시에 함유하고 있으며 섬유 가공에 적용 가능한 미세 크기의 PVA 계 마이크로 캡슐(평균 직경 $2\ \mu\text{m}$ 이하)을 coacervation 법에 의하여 제조하고, 이 때 분산제의 종류 및 농도, 가교제의 화학구조 및 조성이 마이크로캡슐의 평균입자크기, 입도분포 및 형태에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

PVA 농도가 4%인 경우 실험 전 범위에 걸쳐 교반속도가 증가함에 따라 마이크로캡슐의 크기가 감소하였다. 그러나 PVA의 농도가 8%인 경우 5000 rpm 이 이상에서는 큰 변화를 나타내지 않았다. 교반속도 5,000 rpm에서는 분산제 농도가 증가함에 따라 입자 크기는 감소하는 경향을 나타내었으나, 10,000 rpm에서는 마이크로캡슐의 크기는 PVA의 농도에 무관하게 거의 일정한 값을 나타내었다. 본 연구에서 사용한 항균제/향용액을 마이크로캡슐화하는 과정에서는 PVA가 아라비아고무보다 분산효과가 우수함을 알 수 있다. 가교제의 함량이 증가함에 따라 마이크로캡슐의 평균 크기는 감소하였으며, TDI/TMP가 가장 우수한 가교제로 나타났다. 마이크로캡슐 내부 충전물의 함량 및 종류에 따라 마이크로캡슐의 형태와 크기가 다르게 나타났으며, 충전물이 citron향인 경우가 lemon향인 경우보다 캡슐 크기가 적게 나타났다.

참 고 문 헌

- 1) C. Thies, "Encyclopedia 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).