

## 복합상분리법에 의한 마이크로캡슐 제조 -젤리강도 및 경화제에 따른 특성변화-

김혜림 · 송화순

숙명여자대학교 의류학과

### The influence of Jelly strength and Hardening agent on microcapsules by complex coacervation

Hye Rim Kim · Wha Soon Song

Dept. of Clothing & Textiles Sookmyung Women's University  
(2003. 6. 3. 접수)

#### Abstract

Microcapsules were prepared by complex coacervation between gelatin and gum arabic. The object of this work is evaluation of the effect of jelly strength, hardening agent on the particle size distribution, surface morphology and DSC. It was found that the 300bloom jelly strength caused microcapsules' size larger. When the amount of hardening agent increased, the particle mean diameter was larger. The amount of hardening agent was determined to be 10ml for getting suitable size to finish the fabric.

**Key words:** complex coacervation, jelly strength, hardening agent, particle mean diameter; 복합상분리법, 젤리강도, 경화제, 평균입자크기

#### I. 서 론

마이크로캡슐 제조 방법 중 복합 상분리법(complex coacervation)은 서로 반대전하를 띠고 있는 소수성 콜로이드를 사용하는 것으로, 정유나 고체를 마이크로캡슐화 하는 데 효과적인 방법으로 제안되고 있다(이주영, 1999; 마이크로캡슐, 1991). 벽물질로 사용되는 수용성 고분자로서는 젤라틴이 가장 많이 이용되고 있으며, 젤라틴과 복합 상분리를 일으키는, 음전하를 띠는 콜로이드는 아라비아고무, 알긴산 나트륨 등이 이용되고 있다(마이크로캡슐, 1987). 젤라틴은 무해하고 우수한 피막 형성능을 가진 수용성 단백질로, 활

용범위가 큰 장점을 가지고 있다(마이크로캡슐, 1991). 젤라틴의 특성 중 젤리강도(Jelly Strength)는 온도, pH에 의하여 영향을 받는 것으로 알려져 있으나(Gelatech. Co., Ltd, 2000) 이에 대한 연구는 미비한 실정으로, 젤리강도 변화에 따른 캡슐의 특성변화에 대한 연구가 필요하다.

젤라틴과 아라비아고무를 이용하여 복합 상분리법으로 마이크로캡슐을 제조하는 공정은 미경화 캡슐의 형성과 경화처리의 두가지 과정으로 대별된다. 미경화 캡슐의 형성과정은 양전하를 띠는 젤라틴 수용액에 음전하를 띠는 아라비아고무 수용액을 분산시켜, pH를 젤라틴의 등전점 이하로 조절하여, 코아서베이트(Coacervate)를 형성시킨 후 젤라틴과 아라비아고무가 피막을 만들면서, 마이크로캡슐은 원형을 나타나게 된다. 또한 복합 상분리법에 의하여 제조된 캡슐은 습기에 민감하여 70% 이상의 습기나 수증에 방치되

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R04-2001-000-00091(2002)) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

면, 캡슐벽이 녹고, 내부물질이 방출된다. 그러므로 습기에 대한 민감함이 둔화되도록 마이크로캡슐은 경화 과정을 반드시 거쳐야 한다(마이크로캡슐, 1991; Microencapsulation, 1996).

따라서, 이러한 경화처리는 복합 상분리법에 의한 마이크로캡슐 제조시 주요한 공정 중 하나로, 경화제 종류 및 양 등 경화조건의 변화에 의하여 특성변화가 일어날 수 있으므로, 이에 대한 연구를 통하여 의류 소재에 적용가능한 마이크로캡슐 제조 방법을 제안할 필요가 있다.

이에 본 연구에서는 젤라틴의 젤리강도와 경화제 종류 및 양을 변화시켜, 마이크로캡슐을 제조하였다. 심물질은 유칼립투스(Eucalyptus) 정유를 사용하고, 이를 통하여 의류소재로의 응용이 가능한 특성을 가진 마이크로캡슐 제조법을 제시하고자 한다.

## II. 실험방법

### 1. 시약

방향물질은 시판 유칼립투스 정유(Scntpia Co., Ltd)를 사용하였다. 벽물질 제조에는 젤라틴(Type B, Sigma Chemical Co.)과 아라비아고무(Duksan Pure Chemical Co.), 경화제로는 포름알데히드(Yakuri Pure Chemicals Co.), 글루타알데히드(Yakuri Pure Chemicals Co.)를 사용하였다. pH 조절에는 초산(Duksan pure chemical Co.), 수세는 메탄올(Duksan pure chemical Co.), 이소프로필알콜(Duksan pure chemical Co.)을 사용하였다.

### 2. 실험방법

#### 1) 마이크로캡슐 제조

마이크로캡슐 제조는 전보(김혜림, 송화순, 2002)의 방법으로 행하였으며, 젤라틴의 젤리강도를 75 Bloom, 300Bloom으로 변화시켜 50°C에서 10분간 교반하여 pH 조절 후, 온도를 5°C로 낮추고 경화제를 첨가하였다. 경화제는 포름알데히드, 글루타알데히드를 사용하였으며, 경화제 양은 10, 20, 30, 40ml로 변화시켜 경화처리 하였다. 이렇게 제조된 마이크로캡슐 조건은 Table 1과 같다.

제조된 마이크로캡슐은 증류수, 메탄올, 이소프로필알콜로 수세하여 자연 건조 후, 건조된 캡슐의 수율을 초기 고형분에 대하여 백분율로 나타내었다(Brown et al., 1998 ; 이주영, 1999).

#### 2) 마이크로캡슐의 크기 및 형태

마이크로캡슐 제조시 젤리강도, 경화제 종류 및 양에 따른 입도분포와 평균입자크기변화는 입도분석기(Malvern Micro-P, UK)를 사용하여 비교·분석하였으며, 마이크로캡슐의 표면형태는 주사전자현미경(Jeol JSM-5410, Japan, 이하 SEM으로 함)을 사용하여 관찰하였다.

#### 3) 마이크로캡슐의 열적특성

마이크로캡슐의 열적성질은 시차주사열량계(TA Instrument Ltd., USA. 이하 DSC로 함)를 사용하여 40~250°C 범위에서 10°C/min의 승온속도로 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 젤라틴의 젤리강도변화에 따른 입도분포 및 형태

Fig. 1과 2는 동일한 제조 조건하에서 젤라틴의 젤

Table 1. The condition of coacervation

Sample Name	GelatinType	Bloom	Hardening Agent	Hardening Agent's Amount (ml)
75BF	B	75	formaldehyde	10
				20
				30
				40
75BG	B	75	glutaraldehyde	10
				20
				30
				40
300BF	B	300	formaldehyde	10
300BG	B	300	glutaraldehyde	10

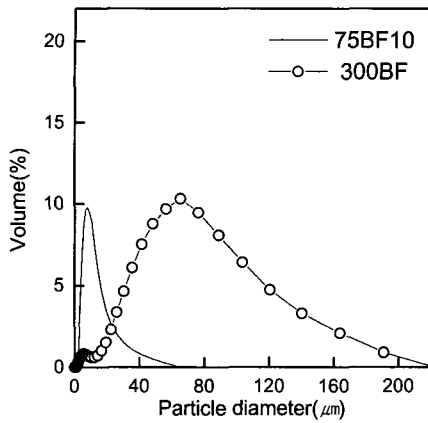


Fig. 1. Effect of jelly strength on particle distribution (Hardening agent-Formaldehyde).

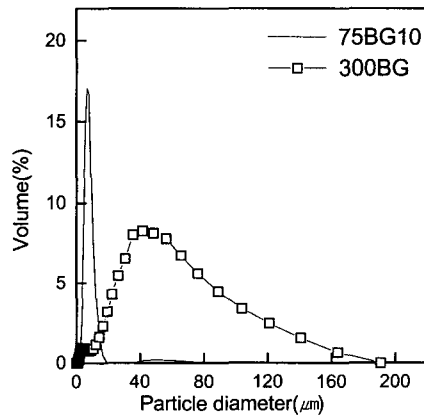


Fig. 2. Effect of jelly strength on particle distribution (Hardening agent-Glutaraldehyde).

리강도 변화에 따른 마이크로캡슐의 입도분포 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 경화제 종류에 관계없이 젤리강도가 75Bloom(이하 75B로 함)에서 300 Bloom(이하 300B로 함)로 변화됨에 따라, 입도분포의 폭이 현저히 넓어지고 그 중심축도 오른쪽으로 크게 이동하는 것을 볼 수 있다. 즉, 젤라틴의 젤리강도가 증가되면, 캡슐의 입자크기가 증가하며, 크기분포도 불균일하게 됨을 알 수 있다. 건조 캡슐의 수율은 75BF10은 77.5%, 75BG10은 76.5%로 나타났으며, 300BF는 18.8%, 300BG는 34.8%로, 300B의 경우 건조 캡슐의 수율이 현저하게 감소되는 것으로 나타났다. 이러한 캡슐입자크기의 현저한 증가 및 건조수율 저하때문에, 젤리강도가 증가되면 캡슐 제조 조건이 변화되어야 함을 알 수 있다. 따라서, 젤라틴의 젤리

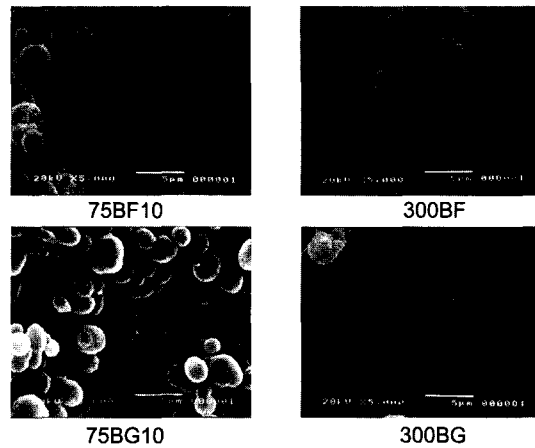


Fig. 3. SEM of microcapsules according to jelly strength.

강도는 입자크기 및 건조수율에 주요한 영향을 미치는 요인임을 알 수 있다.

Fig. 3은 젤리강도 변화에 따른 SEM 관찰결과로, 모든 조건에서 구형의 마이크로캡슐이 제조되었음을 확인할 수 있다. 300B의 경우는 75B에 비하여 현저하게 입자크기가 증가된 것을 관찰할 수 있으며, 이는 입도분석의 결과와 일치하는 결과이다.

따라서 입도분석 및 SEM 결과에 나타난 바와 같이, 젤리강도의 변화는 마이크로캡슐의 크기에 영향을 미치는 주요한 요인 중의 하나임을 알 수 있다.

2. 경화제의 양에 따른 입도분포 및 크기

Fig. 4, 5는 경화제 양의 변화에 따른 입도분포를 나

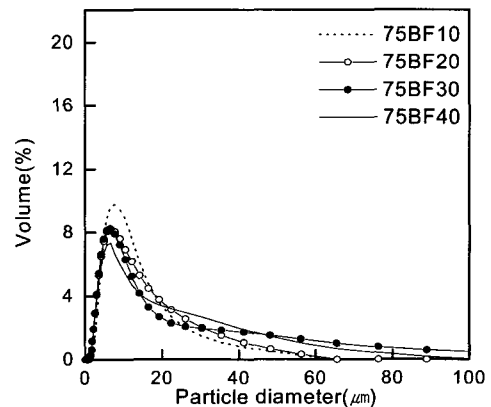


Fig. 4. Effect of formaldehyde's amount on particle distribution.

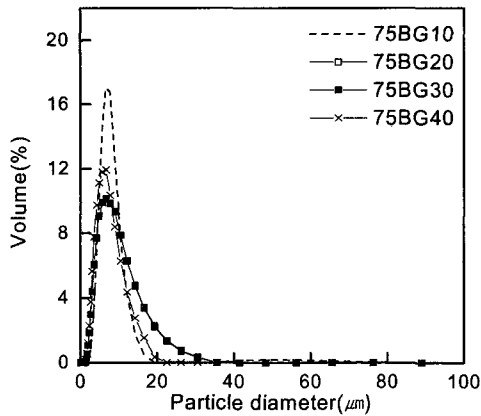


Fig. 5. Effect of glutaraldehyde's amount on particle distribution.

타낸 것으로, 경화제 양이 10ml에서 40ml로 증가됨에 따라 입도분포의 폭이 서서히 넓어지므로 캡슐의 크기가 불균일해짐을 알 수 있다. Table 2는 평균 입자크기 및 건조캡슐의 수율을 나타낸 것으로, 경화제의 양이 증가되면, 평균입자크기가 증가되는 것으로 나타났다. 따라서, 섬유에 적용가능한 마이크로캡슐의 크기가 10 μm 내외임을 감안할 때, 경화제의 종류 및 양을 조정하여 사용해야 함을 알 수 있다. 또한 건조 캡슐의 수율은 그 차이는 적으나 경화제 양이 증가됨에 따라 감소하는 경향을 나타내므로, 경화제 양 변화는 캡슐 입자크기에 영향을 미치는 요인임을 알 수 있다.

Table 2. Particle mean diameter and coacervate yield of microcapsules

SAMPLE	Particle mean diameter (μm)	Coacervate yield (%)
75BF10	11.3	77.5
75BF20	11.4	76.6
75BF30	14.86	74.5
75BF40	15.38	71.1
75BG10	7.96	76.5
75BG20	8.55	76.1
75BG30	8.6	73.5
75BG40	11.46	73.1

Fig. 6은 포름알데히드 양의 변화에 따른 SEM 관찰결과로, 75BF10과 75BF20에서 포름알데히드의 양이 10ml에서 20ml로 증가됨에 따라, 캡슐의 모양이 길쭉하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 경화제의 양이 증가됨에 의하여 구형의 캡슐이 응집되기 때문

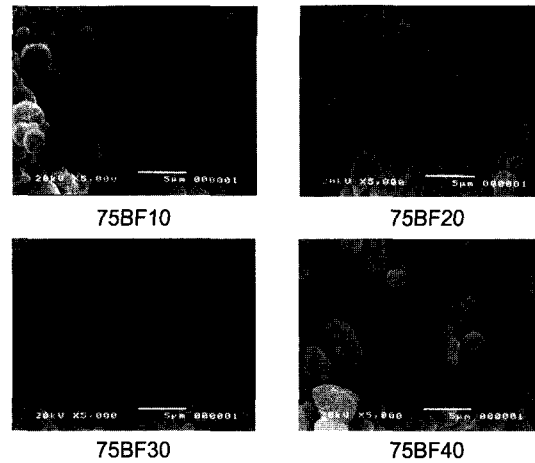


Fig. 6. SEM of microcapsules according to amount of formaldehyde.

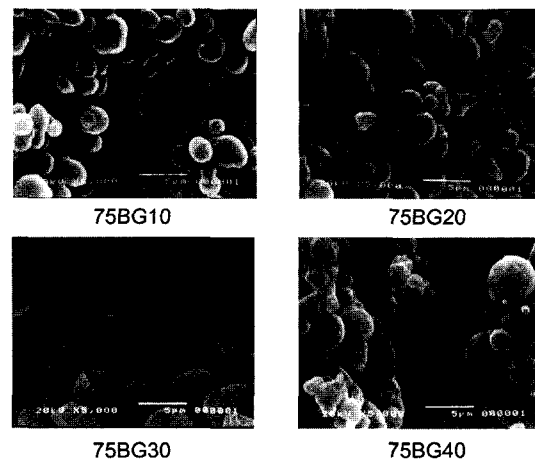


Fig. 7. SEM of microcapsules according to amount of glutaraldehyde.

으로, 경화제 양이 30ml로 증가된 75BF30에서는 구형의 캡슐이 뭉쳐 마디가 있는 길쭉한 형태의 것으로 관찰된다. 결과적으로 포름알데히드 40 ml를 사용한 75BF40은 캡슐형태가 완전히 타원형으로 완성됨에 따라, 캡슐의 크기가 증가되고, 크기분포도 불균일해진 것을 볼 수 있다.

Fig. 7은 글루타알데히드 양 변화에 따른 SEM 관찰결과로, 글루타알데히드 사용시도, 포름알데히드의 경우와 유사하게 경화제 양이 증가됨에 따라 캡슐이 응집되면서 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다.

이는 복합상분리법에 의한 마이크로캡슐 제조시 경화제 양이 일정량 이상 증가되면, 캡슐간의 재응집

에 의하여 캡슐의 입자크기 증가 및 형태가 변화되는 것을 알 수 있다. 따라서, 경화제의 사용량은 10ml가 적절한 것으로 나타났다.

3. 마이크로캡슐의 열적특성

Fig. 8은 경화제의 종류 및 젤리강도 변화에 따른 DSC 측정결과로, 75BF10은 118°C 부근에서 1차 피크, 226°C부근에서 2차피크(이하 118°C, 226°C로 함)를 나타냈다. 75BG10은 118°C, 225°C, 300BF는 118°C, 224°C, 300BG는 119°C, 224°C부근에서 피크를 나타냈다. 1차피크는 캡슐 벽면의 파괴에 의하여 심물질의 방출에 의한 것이며, 2차피크는 캡슐 벽면

의 단백질이 분해되면서 나타나는 것으로 생각된다. 조건 변화에 관계 없이 피크 온도는 유사하게 나타났으며, 2차피크에서 형태의 차이는 있으나, 온도가 유사하게 나타났다. 이는 캡슐벽면을 구성하는 두 젤라틴의 타입이 동일한 B 타입(From Bovine skin)이므로, 온도차이가 거의 나타나지 않은 것으로 생각된다.

Fig. 9는 경화제 양의 증가에 따른 DSC 측정결과로, 75BF10은 118°C, 226°C, 75BF20은 130°C, 222°C, 75BF30은 134°C, 229°C, 75BF40은 136°C, 230°C로 나타났다. 경화제 양이 증가됨에 따라 1, 2차 피크 온도는 크게 차이는 나지 않으나, 1, 2차 피크의 열량값이 증가되는 것을 볼 수 있다. 이는 경화제 양이 과량 투입됨에 따라 캡슐의 재응집 및 캡슐표면의 두께 증가에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 10은 글루타알데히드 양 증가에 따른 DSC 측정 결과로, 75BG10은 118°C, 225°C, 75BG20은 118°C, 225°C, 75BG30은 120°C, 224°C, 75BG40은 119°C, 225°C로 나타나, 경화제 양 변화에 의한 피크 온도 변화는 거의 미비하나, 포름알데히드의 경우와 유사하게 피크의 열량은 크게 증가되는 것을 볼 수 있다.

따라서, 포름알데히드, 글루타알데히드의 DSC 분석 결과, 75BF10, 75BG10은 모두 약 118°C부근에서 1차 피크가 나타났으며, 글루타알데히드의 경우는 각 피크의 차이는 미비하게 나타났다. 이는 본 연구에서 사용된 심물질을 유칼립투스도 동일하게 사용하였기 때문이다. 또한 글루타알데히드 사용시보다 포름알데히드 사용시 열량값이 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서, 유칼립투스를 심물질로 복합상분리법에 의해 제조된 캡슐을 패드, 드라이, 큐어법으로 섀

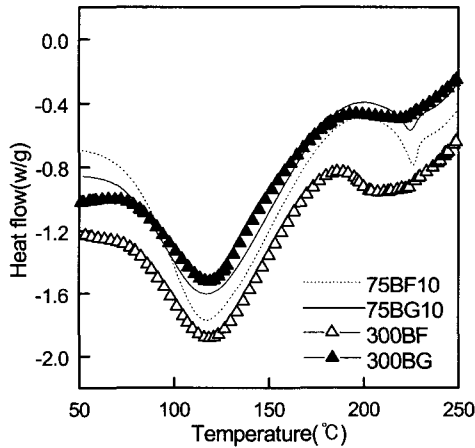


Fig. 8. DSC thermograms of microcapsules according to variation condition.

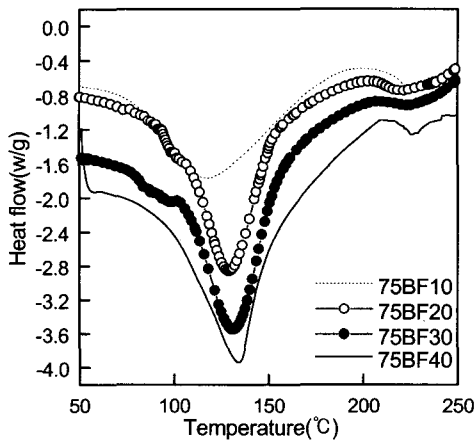


Fig. 9. DSC thermograms of microcapsules according to amount of formaldehyde.

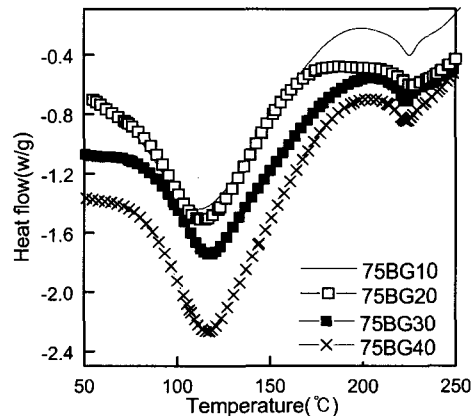


Fig. 10. DSC thermograms of microcapsules according to amount of glutaraldehyd.

유 처리시, 1차 피크 온도를 고려하여, 큐어링 온도를 조절해야 함을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

의류소재에 응용이 가능한 캡슐 제조 방안을 제시하기 위하여, 복합 상분리법으로 젤라틴의 젤리강도, 경화제 종류 및 양을 변화시켜 마이크로캡슐을 제조하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

젤라틴의 젤리강도 변화에 따른 입도분석 결과, 300BF, 300BG가 75BF, 75BG보다 크게 증가하고, 건조캡슐의 수율도 현저하게 감소되므로, 젤라틴의 젤리강도는 캡슐 제조조건을 주요 변수임을 알 수 있다.

경화제 종류에 따른 입도분석 결과, 글루타알데히드 사용시 포름알데히드 사용시보다 평균입자크기가 감소하고, 제조된 캡슐도 고르게 분포하므로, 의류소재에 적용가능한 크기가 10 $\mu$ m이하임을 감안할 때, 75BG10의 경우가 적합한 것으로 나타났다. 경화제 양에 따른 입도분석결과, 포름알데히드, 글루타알데히드 양이 증가하면 입자크기도 증가하므로, 경화제 양은 10ml 사용이 적절한 것으로 나타났다.

DSC 측정 결과, 조건변화에 따른 1, 2차 피크 온도의 차이는 미비하나, 경화제의 사용량이 증가되면 열량값이 증가되는 것으로 나타났다.

#### 참고문헌

- 김혜림, 송화순. (2002). 복합상분리법에 의한 유칼립투스 마이크로캡슐 제조. *한국섬유공학회지*, 39(5), 563-567.
- 이주영. (1999). *Coacervation 공정을 이용한 향기성분의 미세캡슐화*, 연세대학교 대학원 석사학위 논문.
- 젤라틴이란? (2000, 1. 1). *Gelatech.Co., Ltd.* 자료검색일 2002, 8. 30, 자료 출처 <http://www.geltech.co.kr>
- 日本規格協會. (1991). *マイクロカプセル その機能と應用*. 平文社.
- 近藤保, 小石眞純. (1987). *マイクロカプセル その製法, 性質, 應用*. 三共出版株式會社.
- Brown, K. E., Leong, K., Huang, D.-H., Dalal, R., Green, G. D., Haimes, H. B., Jimenez, P. A., & Bathon, J. (1998). Gelatin/chondroitin 6-sulfate microspheres for the delivery of therapeutic proteins to the joint. *Arthritis and rheumatism*, 41(12), 2185-2195.
- Simon, B. (1996). *Microencapsulation*. Marcel Dekker.