

헥사데칸에 의해 안정된 폴리(비닐 아세테이트) 나노입자의 미니유화 중합

박수진[†] · 김기석

한국화학연구원 화학소재연구부

(2003년 8월 22일 접수, 2003년 11월 20일 채택)

Miniemulsion Polymerization of Poly(vinyl acetate) Nanoparticles Stabilized by Hexadecane

Soo-Jin Park[†] and Ki-Seok Kim

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P. O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

[†]e-mail : psjin@kriict.re.kr

(Received August 22, 2003; accepted November 20, 2003)

초록 : 폴리(비닐 아세테이트) (PVAc) 나노입자는 공유화제로 헥사데칸을 사용한 수중유형 미니유화 중합법을 이용하여 제조하였고, 제조 조건에 따른 나노입자는 약물 전달체로서의 가능성을 고찰하였다. 제조된 나노입자의 형태를 SEM으로 관찰하였고, 평균 입자크기와 입자의 분포는 입도 분석기로 측정하였다. 또한 항생제와 함께 제조된 PVAc 나노입자에 대한 항생제의 함입은 FT-IR의 CHO, C=O 그리고 OH 피크로서 확인하였다. 실험 결과, 단량체 입자의 크기는 균일화 속도 및 유화제와 공유화제의 양에 의하여 조절할 수 있었고, 제조된 고분자 라텍스의 입자크기는 80~300 nm의 분포를 나타내었다. 또한 공유화제를 사용한 미니유화 중합방법은 전통적인 에멀전 제조 방법과 비교하여 균일하고 안정한 단량체 입자가 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 헥사데칸을 공유화제로 사용함으로써 단량체 입자간의 오스트발트 숙성과 유착을 방지 또는 지연시키기 때문인 것으로 판단된다.

ABSTRACT : Poly(vinyl acetate) (PVAc) nanoparticles were synthesized in oil/water miniemulsion polymerization in the presence of low amount of hexadecane as a cosurfactant. The nanoparticles were tested to apply as a drug carrier. The shape of nanoparticles was observed by scanning electron microscopy, and the average particle size and size distribution were examined by particle size analyzer. Inclusion of antibiotic drugs into the nanoparticles was confirmed by CHO, C=O, and OH peak of FT-IR. Size of the nanoparticles were adjusted between 80~300 nm by changing the homogenization rate and amount of cosurfactant and surfactant. The monomer droplets prepared by miniemulsion method using a cosurfactant were homogeneous and stable compared with those prepared by conventional emulsion polymerization. This might be occurred due to the prevention of Ostwald ripening and coalescence between droplets by using hexadecane as a cosurfactant.

Keywords : miniemulsion polymerization, vinyl acetate, cosurfactant, homogenization, Ostwald ripening.

1. 서론

고분자 라텍스의 합성을 위한 에멀전 중합은 물을 사용함으로써 환경 친화적이고 매우 안전한 시스템으로, 생성된 고분자 라텍스는 종이, 도료, 음식, 화장품 그리고 생체의약 등의 다양한 산업분야에서 널리 사용되어져 왔다.¹⁻³

일반적으로 에멀전 중합은 거대에멀전 중합이라고도

불리우며, 다소 커다란 (0.1~1 μm) 단량체 입자를 생성하고, 열역학적으로 불안정한 특성을 나타낸다. 반면에 마이크로에멀전은 매우 작은 (약 0.01~0.1 μm) 입자 크기를 나타내며 열역학적으로 안정하다. 그러나 이 시스템은 많은 양의 유화제를 필요로 하며, 최적화된 마이크로에멀전의 시스템을 위한 단량체와 유화제의 비율은 매우 제한적이다.^{4,5} Harkins-Smith-Ewart⁶ 이론에서 고분자 라텍스 입자는 마이셀에 의한 라디칼의 포획에 의해

발생된다고 제안되었으나 유화된 단량체 입자의 크기가 충분히 작다면, 단량체 입자와 물의 커다란 계면적으로서 단량체 입자는 생성된 라디칼의 흡착에 의하여 마이셀과 함께 효과적인 중합 장소가 된다고 알려져 있다.⁷

1980년대 초, 소수의 연구자들은 새로운 종류의 에멀전으로써 오일, 물, 유화제 그리고 공유화제로 구성된 0.1~0.5 μm의 입자크기를 갖는 상대적으로 안정한 에멀전 시스템으로서 미니유화 중합에 관심을 가져 왔다.^{2,8} 이렇게 매우 작은 단량체 입자는 매우 큰 비표면적을 갖고 있음으로 전통적인 에멀전 중합과 달리 입자의 핵 형성은 단량체 입자 내에서 이루어지게 된다. 또한 미니유화 중합에서는 단량체 입자를 분해시키고 반응 시스템의 계면 자유에너지를 최소화시켜 작고 안정한 단량체 입자를 생성하기 위하여, 높은 전단력에 의해 에멀전을 균일화시키고 핵사데칸과 같은 공유화제를 첨가한다.^{9,11} 비록 미니에멀전과 마이크로에멀전 중합으로 생성된 고분자 라텍스들은 서로 비슷한 물성을 나타내지만, 중합 기구의 차이로서 평균 입자크기 및 입자크기 분포와 표면 특성에서 차이를 나타내며, 마이크로에멀전과 비교하여 미니에멀전이 더 우수한 전단 안정성을 나타낸다. 또한 응집과 퇴적/침강에 대해 안정하여 실용적인 측면에서 기존의 에멀전보다 뛰어난 물성을 보이며, 이러한 안정한 미니에멀전을 위하여 Sagitani는¹² 투명성과 점성의 액정상, 그리고 유백색의 젤 상태를 통한 에멀전화가 필요하다고 강조하였다.²

세계적으로 환경에 대한 많은 관심과 함께, 기존의 고분자 분해를 위하여 열분해 방법이 주로 사용되어 왔다. 하지만 이러한 방법은 열분해를 위한 많은 열에너지가 소비되어 최근에는 에너지 소비가 적고 쉬운 조건 하에서 분해가 가능한 생체적 처리 방법이 연구되어 왔다. 본 연구에서 제조한 폴리(비닐 아세테이트) (PVAc)는 라텍스 페인트, 접착제, 종이 그리고 종이 판의 코팅제 등의 제조에서 널리 사용된다. 또한 PVAc는 에스테르기를 함유하므로 lipase 및 carboxylesterase에 의하여 빠르게 가수 분해되어 우수한 분해능을 갖는다.¹³⁻¹⁶

따라서, 본 연구에서는 미니유화 중합을 이용하여 PVAc를 제조하였고, 중합 반응 조건에 따른 나노입자의 크기 변화 및 입자크기 분포를 살펴 보았다. 또한 안정하며 효율적인 항생제로 알려진 erythromycin estolate를 함유한 PVAc를 제조하여 약물 전달 시스템의 전달체로의 적용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험

재료. 본 연구에서는 단량체로서 비닐 아세테이트

(VAc ; Aldrich, M_w : 86.09)를 사용하였고, macrolide계 항생제인 erythromycin estolate를 신봉제약에서 제공받아 사용하였다. 에멀전 중합을 위해 사용된 유화제는 비이온성 유화제인 sodium dodecyl sulfate (SDS ; Sigma, M_w : 288.4)를 사용하였고, 공유화제와 개시제로는 hexadecane (HD ; Aldrich, M_w : 226.45)과 potassium persulfate (KPS ; Sigma Co., M_w : 270.3)를 각각 사용하였다. 또한 미니에멀전의 균일화를 위하여 homogenizer (Ika Works Sdn. Bhd. ; 11000~24000 rpm)를 이용하였으며, 실험에 사용된 항생제의 구조를 Figure 1에 나타내었다.

미니유화 중합. 단량체 VAc에 존재하는 소량의 중합 금지제를 제거한 후 실험에 사용하였다. 단량체와 동일한 양의 2% NaOH 수용액을 이용하여 중합 금지제를 제거하였으며, 증류수를 이용하여 세척한 후 CaCl₂를 사용하여 미량의 수분을 제거하고, 여과한 후 실험에 사용하였다.

단량체 VAc와 공유화제를 유화제 용액을 첨가한 후 homogenizer를 이용하여 120초 동안 격렬하게 교반하여 균일화하였다. 반응 용액을 삼구 플라스크에 옮기고 환류냉각기를 연결하였다. 반응기내의 산소를 제거하기 위하여 반응전 질소 가스를 10분 동안 주입시켰다. 질소 가스 주입 후 개시제 수용액을 서서히 첨가하며 반응을 시작하였고, 반응은 4시간 동안 60 °C로 유지하여 실행하였다.

미네에멀전의 형태. 각각의 에멀전 중합에 의해 제조된 고분자 라텍스는 동결 건조기를 이용하여 건조시킨 후 주사 전자현미경 (SEM ; JSM-840A, JEOL. Co.)을 이용하여 생성된 나노입자의 형태를 관찰하였다. 중합 조건에 따른 고분자 라텍스의 평균 입자크기 및 입자크기의 분포를 측정하기 위하여 입도 분석기 (Microtrac-S3000 ;

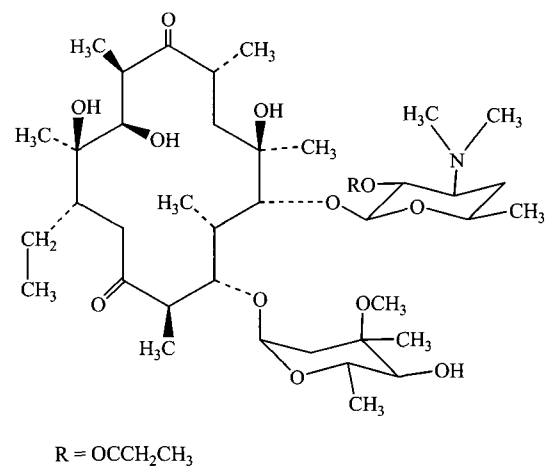


Figure 1. Structure of erythromycin estolate.

Range 0.021 ~ 1408 μm)를 사용하였다.

FT-IR 분석. 미니유화 중합법에 의하여 항생제를 함유한 PVAc 나노입자를 제조하였고, PVAc의 입자 내에 항생제의 함입여부를 확인하기 위하여 KBr법을 이용한 FT-IR (Digital FRS-80, Bio-Rad scan range: 1000~4200 cm⁻¹)을 이용하였다.

3. 결과 및 토론

미니에멀전의 형성. 일반적으로 미니에멀전은 마크로에멀전, 마이크로에멀전과 같은 기존의 에멀전과 매우 비슷한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 일반적인 에멀전 중합에서 입자의 핵 생성은 마이셀에 의한 단량체 라디칼의 포획에 의해 이루어지는 반면에, 미니에멀전에서 유화된 단량체 입자는 매우 작은 입자 특성에 의하여 마이셀과 같은 역할을 하여 입자의 핵 형성을 위한 탁월한 장소가 된다.¹⁷ 이러한 부피당 단량체 입자의 평균 크기는 단량체 입자에 흡착된 유화제의 양으로 정의되는 단량체 입자의 총 표면적 (A_t)을 이용하여 아래 식 (1)과 같이 구할 수 있다.¹⁸

$$d_{dvs} = \frac{6V_t}{A_t} \tag{1}$$

여기서, V_t 는 단량체 입자의 총 부피를 나타낸다.

중합 방법에 따른 에멀전의 특성을 비교하기 위하여 단량체, 물 그리고 유화제로 구성된 일반적인 에멀전 (EM) 중합법과 일반적인 에멀전의 균일화에 의한 에멀전 (EM-2) 중합 및 공유화제의 첨가와 균일화에 의한 미니에멀전 (M-EM) 중합법을 이용하여 고분자 라텍스를 제조하였다. 그리고 각각의 방법에 의해 제조된 나노입자의 특성을 비교하기 위하여, SEM으로 관찰된 나노입자의 형태와 입도분석기에 의한 평균 입자크기 및 입자크기 분포를 Figures 2와 3에 각각 나타내었다.

일반적으로 에멀전의 안정성은 단량체 입자의 분산성에 의존하며, 상대적으로 작은 입자에 의한 에멀전 시스템은 단량체 입자간의 유착이 잘 일어나는 경향이 있다고 알려져 왔다.¹⁹ 또한 물과 같은 연속상에서 분산된 단량체의 용해성은 단량체 입자크기 (d)의 감소와 함께 증가되며, 이것은 Kelvin에 의하여 제안된 아래 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.²⁰

$$C(d) = C(\infty)\exp[4\sigma V_m / (RTd)] \tag{2}$$

여기서, $C(d)$ 와 $C(\infty)$ 는 각각 단량체의 입자 크기가 d

일 때 물에서 단량체의 용해도와 커다란 단량체의 용해도를 나타내며, σ 은 단량체-물간의 계면 장력, V_m 은 단량체 입자 내의 물질의 부피 분율, R 은 기체 상수, 그리고 T 는 절대 온도를 나타낸다. 이러한 물리화학적 포텐셜 효과에 의하여 단량체 입자는 오스트발드 숙성과 같은 확산적 분해로 인하여 커다란 입자를 나타내게 된다.²¹

Figure 2에서 보는 바와 같이 M-EM의 입자는 EM과

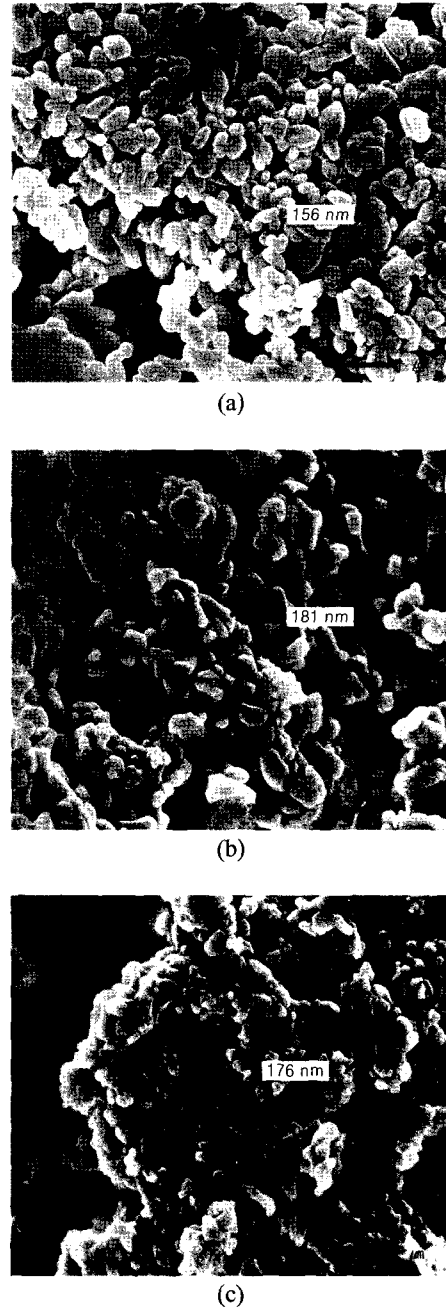


Figure 2. SEM photographs of nanoparticles prepared by different polymerization methods; (a) EM, (b) EM-2, and (c) M-EM.

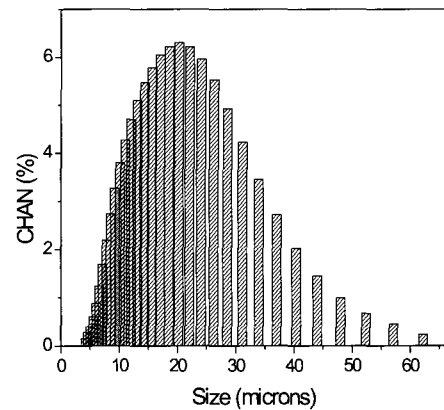
M-2의 입자보다 매우 작게 형성된 것을 확인할 수 있었고, 반면에 다른 두 에멀전 방법과 비교하여 생성된 고분자 입자는 상호 유착으로 인하여 입자들이 뭉쳐있는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 단량체로 사용된 물에서의 용해성이 좋은 VAc는 일반적인 에멀전보다 작은 단량체 입자를 형성함으로써 물에 대한 용해성의 증가와 균일화에 의한 매우 작은 입자들의 높은 충돌성 때문인 것으로 판단된다.¹⁹

일반적인 에멀전 중합에 있어서, 작은 단량체 입자에서 커다란 단량체 입자로의 확산에 의한 오스트발트 숙성 또는 입자간의 충돌에 의하여 에멀전은 매우 불안정한 상태를 나타낸다. Figure 2에서 볼 수 있듯이 EM에서 상호간의 유착은 적지만 입자의 크기는 매우 불규칙한 것을 확인할 수 있었다. 반면에 균일화와 공유화제의 첨가로써 생성된 M-EM는 입자 간의 상호 유착이 존재하지만 각각의 입자 크기는 균일하게 나타내는 것을 관찰할 수 있었고, 이는 미니유화 중합시 첨가되는 표면 활성 시약으로서의 역할을 하는 공유화제와 유화제의 첨가는 단량체 입자의 부반응에 의한 확산적 분해를 방지 또는 지연시켜 매우 안정한 에멀전을 생성하기 때문인 것으로 판단된다.¹⁷

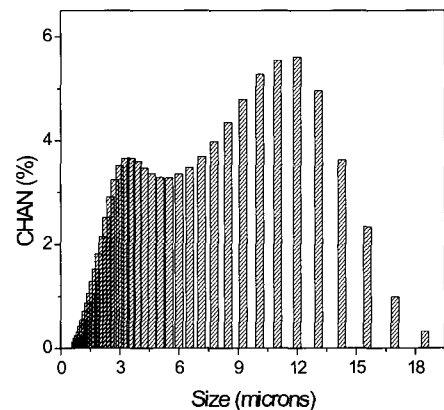
Figure 3은 제조된 고분자 라텍스의 입도 분석 결과로서, 생성된 EM, EM-2 그리고 M-EM 입자의 평균 입자는 각각 19, 6 μm , 그리고 274 nm 임을 확인할 수 있었다. 또한, EM과 M-EM의 입자의 분포는 균일하게 분포된 것을 관찰할 수 있었으며, 균일화와 함께 중합된 EM-2는 EM과 비교하여 작은 평균 입자크기를 나타내었지만 다분산성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 공유화제의 첨가 없이 균일화된 EM-2 입자들의 오스트발트 숙성 효과에 의한 것으로 판단된다.¹⁹

미니에멀전의 균일화. 작은 단량체 입자와 함께 안정한 미니에멀전의 형성에 의한 나노 크기의 입자를 제조하기 위하여 미니유화 중합시에는 일반 에멀전과 달리 별도의 처리가 필요하다.²² 본 연구에서는 일반적인 에멀전 입자로부터 매우 작은 단량체 입자를 얻기 위한 고전단력 장치로 rotor-stator mechanical homogenizer를 실험에 사용하였다.

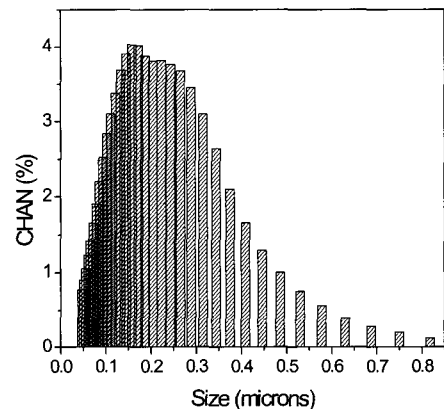
Homogenizer에 의한 에멀전의 균일화는 기계적 전단력과 이로 인한 진공현상에 의해 초미세 단량체 입자를 형성하게 된다. Rotor-stator mechanical homogenizer는 rotor의 매우 빠른 속도의 회전에 의한 전단력과 rotor와 stator의 좁은 입구를 통하여 초미세 입자를 형성시킨다.^{23,24} 이러한 단량체 입자는 균일화 초기에는 다분산성을 갖지만, 에멀전을 균일화하는 동안 입자 상호간의 지속적인 융합과 분열로써 결국 안정한 미니에멀전에 도달하는 것



(a)



(b)



(c)

Figure 3. Influence of the polymerization methods on the average particle size and particle size distribution of PVAc nanoparticles;(a) EM, (b) EM-2, and (c) M-EM.

으로 알려져 있다.¹⁹

고분자 라텍스의 제조시, 균일화 속도에 의한 고분자 라텍스의 입자 특성의 한 변화를 비교하기 위하여 균일화 속도를 각각 16000, 19000, 22000 그리고 24000 rpm

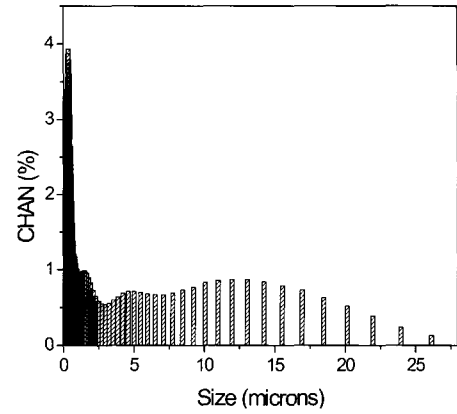
으로 변화시켜 고분자 라텍스를 제조하였고, Figure 4에 균일화 속도의 변화에 따라 생성된 고분자 라텍스의 평균 입자크기를 나타내었다.

입도 분석에 의한 각각의 고분자 라텍스의 평균 입자크기는 242, 112, 107 그리고 243 nm로서 균일화 속도의 증가와 함께 고분자 라텍스의 평균 입자크기는 감소하였지만, 24000 rpm에서의 균일화에 의한 고분자 라텍스의 평균 입자크기는 다시 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 균일화 속도의 증가에 의하여 미니 에멀전을 형성하기 위한 더 많은 미세한 입자들이 형성되고, 이러한 미세한 입자들은 유화제와 공유화제에 의하여 매우 작고 안정한 입자를 생성하는 것으로 판단된다.²³ 하지만 22000 rpm 이상의 속도로서 에멀전의 균일화 과정에서는 높은 전단력에 의해 발생하는 높은 열에 의한 입자간의 융합으로 인하여 고분자 라텍스의 평균 입자크기가 증가하는 것으로 판단된다.²³

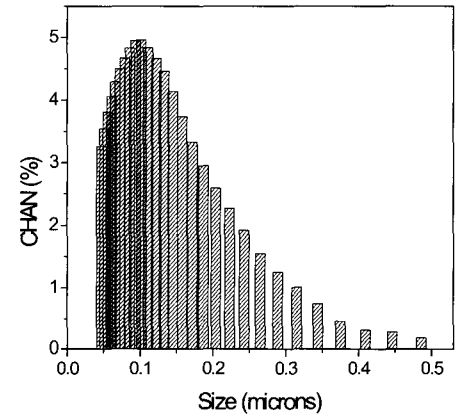
공유화제에 의한 영향. 일반적으로 안정한 미니에멀전의 생성을 위한 표면 활성 시약으로서 긴 사슬의 알칸 또는 알코올 등과 같은 공유화제가 사용되며,²⁵ 본 연구에서는 물에 대한 용해성이 낮고 단량체에 용해되는 헥사데칸을 공유화제로 실험에 사용하였다. 미니유화 중합시 헥사데칸의 함량이 미니유화 중합에 의한 PVAc 라텍스에 미치는 영향을 알아보기 위하여 유화제의 양과 균일화 속도 (22000 rpm)를 고정하고 헥사데칸의 함량을 0.05, 0.1 그리고 0.2 g으로 변화시켜 실험하였고, 생성된 고분자 라텍스의 입도 분석에 의한 나노입자의 특성을 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5의 (a)는 공유화제가 0.05 g으로 매우 작은 양이 첨가된 경우의 고분자 라텍스의 입도 분석을 나타낸 것으로, 생성된 고분자 라텍스의 평균 입자크기는 2.0

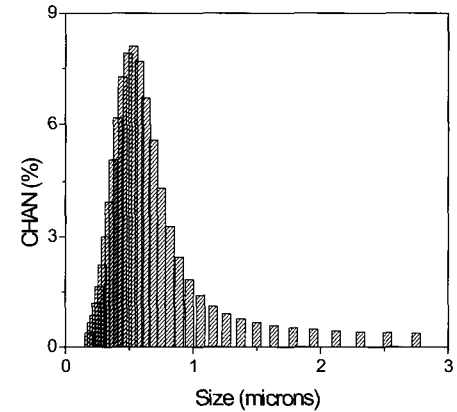
μm를 나타내었고 입자의 분포는 수십 나노에서 26 μm로서 매우 다분산성을 갖는 고분자 라텍스가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 미니유화 중합에 의해 생성되는 입자들은 균일화에 의하여 매우 작은 단량체 입자를



(a)



(b)



(c)

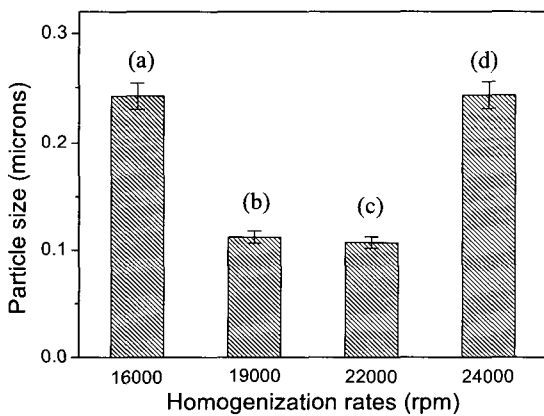


Figure 4. Influence of the homogenization rates on the average particle size and particle size distribution of PVAc nanoparticles; (a) 16000, (b) 19000, (c) 22000, and (d) 24000 rpm.

Figure 5. Influence of the cosurfactant ratio on the average particle size and particle size distribution of PVAc nanoparticles; (a) 0.05, (b) 0.1, and (c) 0.2 g.

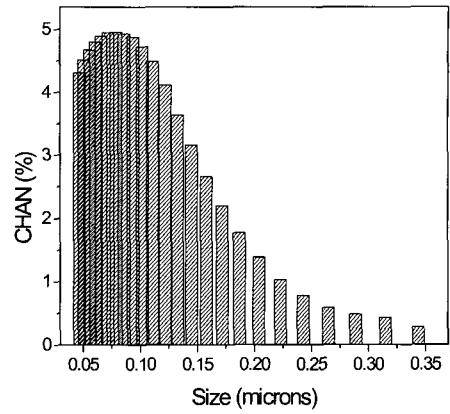
성하고 공유화제의 첨가와 함께 매우 안정한 상태를 유지하며, 중합 후에도 처음 형성된 입자와 같은 크기를 갖는 라텍스 입자를 형성한다.¹⁹ 그러나 단량체에 대하여 상대적으로 적은 양의 공유화제가 첨가된 경우, 공유화제는 모든 고분자 단량체 입자와의 상호작용이 불가능하여 부분적인 오스트발트 숙성과 같은 부반응으로 인하여 생성된 입자들은 다분산성과 커다란 평균 입자크기를 나타내는 것으로 판단된다. 반면에 단량체에 대하여 0.1과 0.2 g의 공유화제가 첨가된 경우에는 각각 106과 918 nm의 평균 입자크기를 나타내었고, 매우 적은 양의 공유화제가 첨가된 경우와 비교하여 상대적으로 단분산성을 나타내었다. 특히 단량체에 대하여 공유화제가 0.1 g으로 첨가된 경우 가장 작은 평균 입자크기와 단분산성을 나타내어 가장 안정한 고분자 라텍스가 생성되었으며, 이는 단량체에 대하여 적절한 양의 공유화제의 첨가는 단량체 입자와의 상호작용에 의하여 단량체 입자간의 유착과 충돌을 억제시키는 것으로 관찰된다. 또한, 소수성을 띠며 물에 대하여 낮은 용해성을 갖는 공유화제의 첨가에 의해 생성된 단량체 입자 사이의 삼투압 효과는 균일화와 함께 작아진 단량체 입자의 커다란 입자로의 확산을 지연 및 방지하며, 이는 공유화제의 낮은 Gibbs 자유에너지에 의한 입자들의 확산을 위한 구동력의 감소에 의한 것으로 판단된다.²⁶⁻²⁸

유화제에 의한 영향. 수중유형 에멀전은 유화제를 포함한 균일한 액상의 기계적 교반에 의하여 형성되며 유화제가 단량체 입자의 충분한 안정성을 제공할 때, 단량체 입자의 안정성은 보통 사용된 유화제의 유형과 양에 의존한다고 알려져 있다.²⁴ 본 연구에서는 미니유화 중합시 유화제가 고분자 라텍스의 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 균일화 속도(22000 rpm)와 공유화제의 양(0.1 g)을 고정하고 유화제의 양을 0.15, 0.30, 그리고 0.5 g으로 변화시켜 고분자 라텍스를 제조하였다. 그리고 제조된 고분자 라텍스의 특성은 입도 분석기를 이용하여 조사하였고, 이를 Figure 6에 나타내었다.

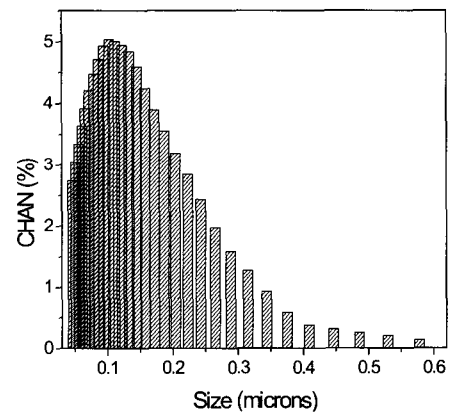
Figure 6에서 보는 바와 같이, 유화제의 양이 0.15와 0.30 g으로 첨가된 경우 고분자 라텍스의 평균 입자크기는 각각 82와 117 nm로 단분산성을 나타내며 작은 평균 입자크기를 나타내는 균일한 고분자 라텍스가 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 충분한 양의 유화제의 첨가에 의해 입자간의 유착이 저하되며, 적당한 양의 유화제의 첨가에 의한 유화제 분자는 균일화와 함께 생성된 단량체 입자의 표면을 안정화시킬 수 있기 때문으로 판단된다.^{7,29,30} 반면에 단량체에 대하여 0.5 g으로 많은 양의 유화제가 첨가된 경우에는 고분자 라텍스의 평균 입자크기는 1.45 μm 를 나타내었고,

다분산성을 나타내며 불균일한 고분자 라텍스가 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 이는 에멀전의 형성 과정에서 일어나는 유화제의 분산성의 역효과에 의한 것으로 판단된다.

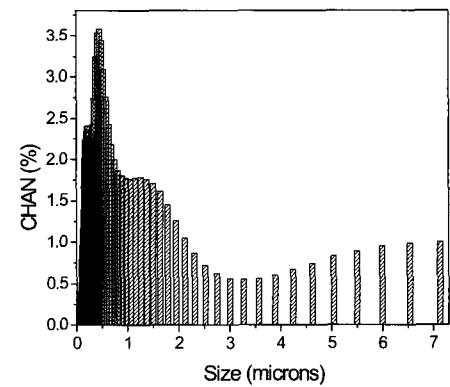
항생제가 함유된 나노입자. 미니유화 중합법을 이용



(a)



(b)



(c)

Figure 6. Influence of the surfactant ratios on the average particle size and particle size distribution of PVAc nanoparticles; (a) 0.15, (b) 0.28, and (c) 0.5 g.

한 고분자 약물 전달 시스템 (DDS)의 전달체로서 PVAc의 응용을 위하여 균일화 과정에서 항생제를 첨가하여 항생제를 함유하는 고분자 라텍스를 제조하였고, 동결 건조된 PVAc 입자의 SEM 사진과 입도 분석에 의한 고분자 라텍스의 입자특성을 Figures 7과 8에 각각 나타내었다. 또한 제조된 PVAc 나노입자 내에 항생제의 함유 여부를 확인하기 위하여 FT-IR을 사용하였고, PVAc, 항생제, 그리고 항생제를 함유하는 PVAc의 FT-IR 분석 결과를 Figure 9에 나타내었다.

Figure 7에서 볼 수 있듯이 항생제의 첨가와 함께 나노크기의 고분자 입자가 생성되었으며, 항생제가 포함되지 않은 경우와 같이 입자들은 상호 유착으로 인하여 뭉쳐있는 것을 관찰할 수 있었다. Figure 8은 미니유화 중합으로 생성된 고분자 라텍스의 입도 분석 결과로 입자들은 200 nm~4 μm로 다분산성을 나타내었으며 평균 입자크기는 825 nm로, 항생제가 포함되지 않은 PVAc 입자와 비교하여 평균 입자크기가 증가된 것을 확인할 수 있었다. 또한, Figure 9에서 보는 바와 같이, PVAc와



Figure 7. SEM photograph of PVAc nanoparticles containing erythromycin.

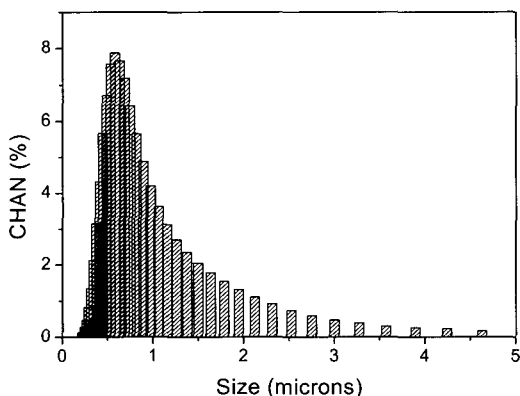


Figure 8. Average particle size and particle size distribution of PVAc nanoparticles containing erythromycin.

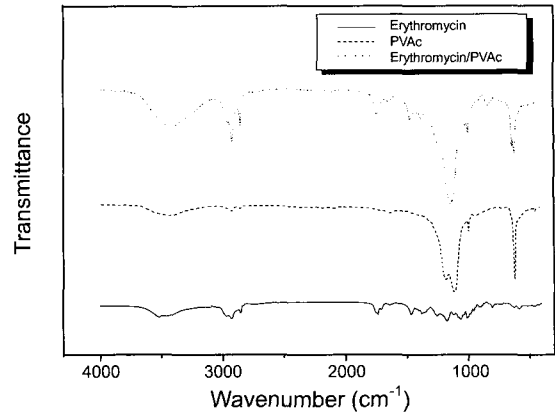


Figure 9. FT-IR spectra of erythromycin, PVAc, and PVAc containing erythromycin.

항생제를 포함한 PVAc를 비교하면 1364~1465 cm⁻¹ 부분에서 PVAc에서 나타나지 않는 CHO의 작은 피크와 1738 cm⁻¹ 부분에서 C=O 피크가 확인되었으며, PVAc에서 약하게 나타난 2850~3000 cm⁻¹ 사이와 3500 cm⁻¹의 영역에서의 CH와 OH 피크가 항생제가 함유된 PVAc에서는 피크의 강도가 크게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터, 미니유화 중합법에 의하여 심물질로 사용된 항생제는 벽재물질로 에스테르기의 존재에 의해 분해성을 갖는 PVAc에 의하여 캡슐화되었으며, PVAc 입자의 내부에 함유되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 미니유화 중합법을 이용하여 PVAc와 항생제를 함유하는 PVAc 나노입자를 제조하였으며, 일반적인 에멀전과 균일화와 공유화제의 첨가에 의한 미니에멀전과의 특성을 비교하였다. 실험 결과, 미니유화 중합법에 의해 제조된 PVAc는 일반적인 에멀전 중합법에 의해 제조된 PVAc와 비교하여 매우 작은 평균 입자 크기를 갖는 입자를 형성하였고, 균일화 속도와 공유화제 및 유화제의 양을 조절함으로써 80~300 nm의 입자 크기를 갖는 안정한 PVAc 나노입자를 제조할 수 있었다. 이는 공유화제의 첨가로 인하여 오스트발트 숙성 효과와 같은 단량체 입자의 확산적 분해반응을 방지 또는 지연시키기 때문으로 판단된다. 또한 FT-IR을 이용하여 PVAc 입자내에 심물질로 사용된 항생제가 함유되어 PVAc에 의하여 캡슐화되었음을 확인할 수 있었다.

References

1. M. Barrère and K. Landfester, *Polymer*, **44**, 2833 (2003).

2. L. Dai, W. Li, and X. Hou, *Colloids Surf. A*, **125**, 27 (1997).
3. Y. Katsumoto, H. Ushiki, A. Graciaa, and J. Lachaise, *J. Phys.:Condens. Matter.*, **12**, 249 (2000).
4. N. Sosa, R. D. Peralta, R. G. López, L. F. Ramos, I. Katime, C. Cesteros, E. Mendizábal, and J. E. Puig, *Polymer*, **42**, 6923 (2001).
5. X. J. Xu, C. H. Chew, K. S. Siow, M. K. Wong, and M. L. Gan, *Langmuir*, **15**, 8067 (1999).
6. W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428 (1947).
7. C. S. Chern and T. J. Chen, *Colloids Surf. A*, **138**, 65 (1998).
8. K. Landfester, F. Tiarks, H. P. Hentze, and M. Antonietti, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1 (2000).
9. B. Erdem, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, and M. S. El-Aasser, *Macromol. Symp.*, **155**, 181 (2000).
10. P. J. Blythe, B. R. Morrison, K. A. Mathauer, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *Langmuir*, **16**, 898 (2000).
11. I. Aizpurua, J. I. Amalvy, and M. J. Barandiaran, *Colloids Surf. A*, **166**, 59 (2000).
12. H. Sagitani, S. E. Friberg, and B. Lindman, *Organized Solution: Surfactant in Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1992.
13. S. Kobayashi, H. Uyama, and T. Takamoto, *Biomacromolecules*, **1**, 3 (2000).
14. D. A. Robinson, M. S. Bogdanffy, and C. J. Reed, *Toxicology*, **180**, 209 (2002).
15. S. Chattopadhyay, G. Sivalingam, and G. Madras, *Polym. Degrad. Stab.*, in press.
16. S. J. Park, S. H. Kim, J. R. Lee, H. B. Lee, and S. K. Hong, *Polymer (Korea)*, **27**, 449 (2003).
17. M. S. Lim and H. Chen, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **38**, 1818 (2000).
18. J. M. Asua, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1283 (2002).
19. K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, and M. Antonietti, *Macromolecules*, **32**, 5222 (1999).
20. A. S. Kabalnov and E. D. Shchukin, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **38**, 69 (1992).
21. C. S. Chem, T. J. Chen, and Y. C. Liou, *Polymer*, **39**, 3767 (1998).
22. P. L. Tang, E. D. Sudol, M. E. Adams, C. A. Silebi, and M. S. El-Aasser, *Polymer Latexes*, American Chemical Society, Washington, DC, 1992.
23. C. J. Samer and F. J. Schork, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1801 (1999).
24. M. Antonietti and K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 689 (2002).
25. J. W. Gooch, H. Dong, and F. J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 105 (2000).
26. K. Landfester, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 896 (2001).
27. S. J. Park and M. Brendle, *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 336 (1997).
28. F. J. Schork, G. W. Poehlein, S. Wang, J. Reimers, J. Rodrigues, and C. Samer, *Colloids Surf. A*, **153**, 39 (1999).
29. A. Kim, S. J. Park and J. R. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 119 (1998).
30. S. J. Park and J. R. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **219**, 178 (1999).