Journal of the Korea Society of Dyers and Finishers
Vol. 7, No. 3, pp. 73~86(1995. 9)

〈染色加工技術〉

마이크로캡슐을 이용한 감성기능 섬유신소재의 진보(Ⅰ)

김문식 · 박선주 · 홍기정 · 박수민
부산대학교 섬유공학과

1. 서 론

마이크로캡슐(microcapsule)은 50nm~2mm의 크기의 벽재의 polymer matrix와 심물질인 활성 물질로 이루어진 입자라고 정의할 수 있다. 마이크로캡슐과 비슷한 용어로 microsphere가 있는데 이것은 일반적으로 속이 빈 마이크로캡슐을 나타내고, nanometer 크기의 마이크로캡슐을 나노캡슐이라 하는데 대체로 거의 구분없이 마이크로캡슐이라는 용어로 사용하고 있다. 마이크로캡슐은 심물질 또는 핵물질을 외부환경으로부터 보호하는 기능을 가지고 있지만 그 외에도 심물질을 외부에 방출하는 속도를 조절하는 기능도 가지고 있다. 마이크로캡슐은 이들 기능을 가지고 있기 때문에 여러 분야에서 널리 이용되고 있다.

마이크로캡슐의 이상적인 형태는 그림1과 같다.

마이크로캡슐을 이용한 최초의 제품은 1950년대에 Green과 Schleicher[2,3]가 carbonless copying paper를 생산하기 위하여 마이크로캡슐화한 염료를 제조하여 글자를 새기는 압력으로 발색하는 복사지, 즉 감압(感壓)형복사지로 심물질을 사용할 때까지 외부환경으로부터 보호하는 마이크로캡슐의 기능을 이용하고 있다. 그 이후로 70년대 중반부터 제약, 일상용품 등에의 인기가 높아짐에 따라서 많은 생산품과 제조방법 등이 소개되었다.

마이크로캡슐의 제조 원리는 통상의 캡슐을 제조한 후 내용물을 충진하는 방법과는 달리 심물질을 미립자상으로 적절한 매질 중에 분산하고, 미립자 각각에 막을 입혀서 피복한다. 전자의 과정은 분산과정의 일종이고, 후자의 과정은 코팅 조작의 일종이다. 마이크로캡슐화 방법은 화학반응을 이용하는 화학적 방법, 물리 화학적 변화를 이용하는 물리 화학적 방법 및 물리적 내지 기계적 조작을 주로 이용하는 물리적 · 기계적 방법으로 분류가능하다.

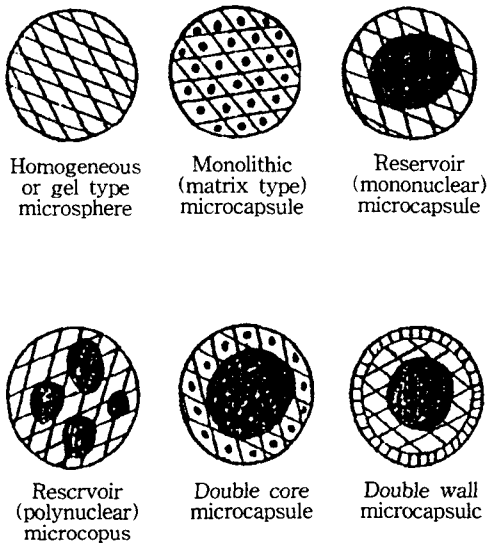

그림 1. 마이크로캡슐의 형태[1].

심물질 입자/분산매체 면에서 고분자를 합성하고 동시에 피복용 재료로서 이용하는 계면중합법은 화학적 방법의 일종이고, 심물질 입자를 분산시킨 고분자 용액 중에서 상변화에 의하여 생성한 코아세르베이션(coacervation)방울을 심물질 입자 표면에 침착시키는 코아세르베이션법은 물리 화학적 방법의 하나이며, 미세고체입자를 코팅법으로 이용하는 스프레이드라이(spray dry)법은 물리적 기계적 방법의 일종이다.

마이크로캡슐은 합성 방법과 마이크로캡슐화 공정에 따라서 광범위한 모노머와 폴리머 물질로부터 제조가 가능하다. 실제로 광범위한 조성과 구조적 특성을 가지는 마이크로캡슐의 제조를 위하여 출발물질의 적당한 조성과 제조 방법을 선택한다. 한 예로서 두 가지 다른 제조방법에 의하여 실제적으로 비슷한 마이크로캡슐 물질의 제조가 가능하다.

두개 이상의 구조 형태로부터 만들어질 수도 있다. 그리고 단독 제조 과정의 공정 수정에 의해서도 가능하다. 더 일반적인 것은 생산공정기술의 선택에 이용되고 있는 고분자 물질의 성질에 크게 좌우된다. 예를 들어 나일론(폴리아마이드) 마이크로캡슐은 대부분 계면중합에 의해서 만들어지고, 폴리(알킬시아노아크릴레이트) 입자는 유화 중합에 의해서 만들어지는 것과 같다. 또 비슷한 경우로 알부민 입자는 대부분 현탁 가교 중합에 의해서 만들어지고, 폴리락테이트는 솔벤트의 제거에 의해서 만들어진다.

현존하는 입자는 합성 고분자에 의해서 만들어지거나 거대 분자로부터 마이크로 캡슐과 마이크로스피어로 준비되는 공정과 다양한 과정으로 실행되어 진다. 이상 언급한 최근의 세 가지 마이크로캡슐화 방법 중에 코아세르베이션(또는 상분리법)은 보다 오래된 발전 역사를 가지고 있다. 그러나 공정 방법상에서는 현탁 가교의 실행 요소들은 다른 마이크로캡슐화 방법보다 더 이해하기 쉽다. 두상의 현탁에서 액적의 형성과 같은 현탁 가교의 중요한 특징은 솔벤트제거법이나 코아세르베이션에서도 주요한 요소이다.

마이크로캡슐의 주요한 기능은 심물질을 외부환경으로 부터 보호하는 것과 심물질을 외부환경으로 방출하는 속도를 조정하는 것이므로 마이크로캡슐의 벽막을 물질 투과의 장벽으로 이용하고 있기 때문에 외부환경으로 부터 산소, 유기화합물, 증기 등의 유입속도가 매우 작고, 외부환경으로의 심물질 용출용으로 가해진 용액에서 용해된 심물질 분자의 외부에로의 확산속도가 용액 중에서의 확산속도보다 훨씬 적다. 따라서 벽막 재료의 종류, 마이크로캡슐화의 조건 및 방법, 마이크로캡슐의 크기 등에 의하여 이들의 성질이 다르기 때문에 이 요인들을 변화시키면 마이크로캡슐의 안정성이나 외부에의 방출 속도를 조절 가능하다. 마이크로캡슐화에 의한 주요한 기능을 표 1에 나타내었다.

표 1. 마이크로캡슐의 주요기능[1]

1. 비적합성 구성 요소의 분리
2. 안정성의 증가
3. 액체물질의 고체물질로의 변환
4. 향기, 활성 등의 제어
5. 인접한 환경으로부터의 보호
6. 활성화합물의 방출 조절

마이크로캡슐 응용은 그 기능에 따라서 다양하지만, 이용되고 있는 기능 면에서 보면 심물질을 외부환경으로 부터 보호하는 기능을 이용한 것은 감압형 복사지, 압력측정시트, 감압형 접착제, 액정 표시재료 등이 있고, 심물질을 외부환경으로 방출하는 속도를 조정하는 기능을 이용한 것에는 특수방출성 의약품, 지속성 농약 등이 있고, 인공세포,

표 2. 마이크로캡슐 제품의 응용 분야

기록재료－노카본지	의약품－서방성재료
감광, 감열 기록지	주사용
인공장기－인공세포	농업재료－농약
인공적혈구	비료
인공간장	종자
공업재료－액정(NCAP)	사료
접착제	식품－인공어란
표시재료－도전성액정	분말유지
열변색재료	고점도 물질의 유동성 증가
향료, 화장품－향료의 서장성(종이, 섬유)	불포화지방산의 산화방지
화장품원료(크림, 화장수,	분말향신료
화운데이션)	분말야채

인공장기 등에 이용하는 마이크로캡슐은 양쪽의 기능을 동시에 가지고 있다고 생각하면 좋을 것이다. 마이크로캡슐의 대표적인 적용범위는 표 2와 같다.

동식물의 세포는 천연의 마이크로캡슐이다. 이 벽막, 즉 세포막과 세포벽은 인공세포막과 비교하면 복잡하고 조직적인 구조를 가지며, 분자인식, 능동수송, 정보전달, 에너지 변환, 화학반응 등의 고차적인 기능을 발현하고 있다. 현재의 인공 마이크로캡슐에도 일부의 천연 마이크로캡슐의 기능을 가지고 있지만 장래에는 이 경향이 커져서 많은 상품에 고도의 기능을 가진 인공 마이크로캡슐이 이용될 것으로 기대한다.

2. 마이크로캡슐의 제법

봉입한 심물질의 물성, 마이크로캡슐화 하는 목적 등에 따라서 여러 가지 마이크로캡슐화 방법이 사용되고 있다. 마이크로캡슐화 방법으로서는 심물질 계면에서 벽재 물질의 침적을 이용하는 물리화학적 방법과 계면에서의 화학반응을 이용하는 화학적 방법이 있다. 표 3은 각 방법에 따른 캡슐화법의 분류를 나타낸 것이다.

표 3. 주요한 마이크로캡슐화 방법의 분류

화학적방법	계면중합법
	in situ 중합법
	액중경화피복법
물리화학적방법	수용액계로부터의 상분리법 －단순코아세르베이션
	복합코아세르베이션
	유기용액계로부터의 상분리법－양용매·빈용매의 조합법
	온도차를 이용하는 방법
	액중건조법
	융해분산냉각법
물리적기계적방법	기중현탁피복법(Wurster법)
	분무건조법
	판코팅법

2.1 화학적 방법

2.1.1 계면중합법

계면중합법은 섞이지 않는 2개의 용매 중에 모노머를 용해하고 양액의 계면에서 고분자를 합성하는 계면중합반응을 이용하여 마이크로캡슐을 제조하는 방법이다. 원리는 그림 2에 나타냈다. 수용성의 모노머를 함유한 용액(수상)을 합쳐지지 않는 용매(유상)중에 미소한 액적으로 분산하고 이 계의 다른 쪽에 유용성의 모노머를 가하면 수상과 유상의 계면에서 중합반응이 일어나서 고분자막이 생기기 때문에 함수 마이크로캡슐이 얻어진다. 여기서 처음에 O/W의 에멀젼을 제조하여 외상에 수용성 모노머를 가하면 함유기상 마이크로캡슐을 제조 가능하다. 표 4에는 2종의 모노머의 조합에 의하여 가능한 고분자의 예를 들었다. 계면중합법에 의한 마이크로캡슐 막의 합성과정은 다음의 3단계로 생각할 수 있다.

1. 고분자중합의 초기과정
2. 액적의 주위에 초기의 고분자 막이 형성되는 과정
3. 고분자막이 성장해서 마이크로캡슐 막으로 되는 과정

이들 과정은 모노머의 농도, 분배계수, 2상의 체적비, 계면활성제, 완충액, 심물질 등의 첨가물의 종류와 농도 등의 첨가물의 종류와 농도, 교반속도, 고분자의 중합도 및 분자량, 온도, 고분자의 화학구조와 결정구조, 2상의 고분자의 용매화의 정도 등의 요인에 지배된다.

고분자 중합의 초기과정은 계면의 유기 용매 측에서 일어나고 있지만 상기의 요인 중에서 초기중합과정에 큰 영향을 미치는 것은 모노머의 농도와 2상 사이의 분배계수이고, 수상중의 모노

머의 유기상에의 분배계수는 유기용매의 종류와 수상중의 가해지는 첨가물의 종류에 따라 영향을 받는다.

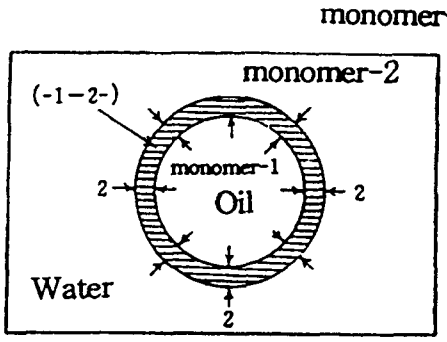

그림 2. 계면중합법의 원리도.

다음에 액적의 주위에 초기의 고분자 막이 형성되는 과정은 폴리머 쇄가 액적의 주위에 침전하여 막의 일부분이 형성되기 시작하는 과정으로 주로 폴리머의 수상, 유기상 양측 용매의 용해도(팽윤도)에 지배된다. 즉, 고분자를 용매화 학 쉬운 용매를 이용하면 두텁고 구멍이 작은 막이 형성된다. 고분자의 용매화의 정도(팽윤도)는 고분자와 용매의 용해도 파라메타의 차에 의존한다. 수상 및 유기상의 용해도 파라메타는 모노머, 계면활성제, 염의 첨가에 의하여 변화한다. 예를 들면, 4급암모니움 염을 첨가하면 고분자의 팽윤도가 상승하여 생성되는 고분자의 분자량이 증가한다고 보고되고 있다[4].

형태는 중합 반응 중에 생긴 고분자의 중합속도에 의존한다. 일반적으로 고분자의 침전속도가 크게 되면 다공질의 투과성이 높고 보다 불균일한 막이 생성된다. 여기서 고분자의 침전속도는 고분자의 중합속도에 의존하기 때문에 모노머 농도, 모노머를 서스펜젼에 가하는 속도 등의 영향을 주는 인자를 제어하면 막의 형태 변화가 가능하다. 그림 3에는 1, 6-헥사메틸렌디아민과 프탈로일클로라이드를 벽재로 계면중합법으로 형성한 마이크로캡슐의 실예를 나타내었다[6].

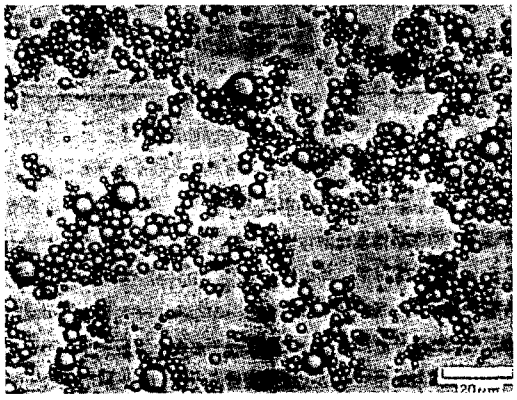

그림 3. 폴리헥사메틸렌프탈아마이드 마이크로캡슐

2.1.2 in situ 중합법

서로 혼화하지 않는 두상의 한쪽에 모노머와 촉매를 용해해 두면, 모노머는 계면에서 중합반응을 일으키고, 심물질의 표면에 균일한 막이 형성된다. 이 성질을 이용하여 마이크로캡슐을 제조하는 것이 in situ 중합법이다. 원리를 그림 4에 나타내었다.

표 4. 계면중합법에 의한 마이크로캡슐화의 소재와 생성고분자

수용성 모노머	유용성 모노머	생성고분자
1. polyamine	다염기산 halaide	polyamide
1,6-hexamethylene diamine	cebacoilchloride	nylon 6,10
piperadine	terephthaloylchloride	polyterephthaloylchloride
L-lidine	terephthaloylchloride	poly(terephthaloyl L-lidine)
2. polyphenol	다염기산 halaide	polyester
2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-propan	cebacoilchloride	polyphenylester
3. polyamine	bischloropormate	polyurethane
1,6-hexamethylene diamine	2,2-dichloroether	polyurethane

젤라틴은 폴리아마이드의 좋은 팽윤제이기 때문에 젤라틴 용액의 주위에 생성된 폴리아마이드 막은 표면이 균일하고 두껍다. 한편, 술폰산 칼슘은 침전제로서 이용된다[5]. 수상의 주위에 생긴 박의

in situ중합법에 의한 캡슐화 방법은 심물질의 내부로부터 또는 심물질의 외부로부터의 어느 한 쪽에서 모노머 또는 프레폴리머의 반응물을 고급하고 심물질의 주위에 폴리머 벽을 형성하는 방법이다. 반응물은 친수성 모노머 또는 소수성 모노머의 어느 한쪽, 또는 2종 이상을 조합시켜 이용하거나 프레폴리머를 이용하여 마이크로캡슐 막을 중합하기 때문에 심물질은 액체에 제한되지 않고 고체나 기체도 가능하다. in situ는 위치의 의미를 가진다. 즉 심물질의 주위에 반응물과 중합 촉매를 이동시키면 표면에서 중합이 진행되어 심물질을 포입하는 마이크로캡슐화 방법이다.

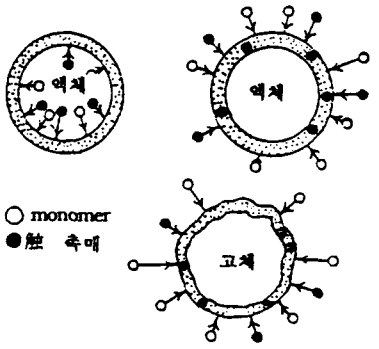

그림 4. in situ중합법의 원리도.

심물질 내부로부터의 중합법은 심물질과 벽재를 미리 혼합시켜두고 폴리머 벽을 형성시켜서 심물질을 캡슐화 하는 방법으로 벽재의 종류가 많고 반응을 조절하기 때문에 소수성 용액의 캡슐화에 특히 유리하다. 폴리머 벽의 형성 반응에는 중부가 반응, 중축합반응, 라디칼중합, 이온중합이 주로이용된다. 캡슐화 촉매로서는 물을 사용한다. 그림 5에는 캡슐화 공정을 모식적으로 나타내었다.

캡슐화 방법으로는

1) 벽막형성 물질과 심물질을 혼합하는 공정

2) 보호콜로이드 수용액 중에 1) 을 유화하고 입자 크기를 조절하는 공정

3) 중합반응을 진행하여 폴리머 벽막을 형성시켜 캡슐화 하는 공정의 3가지로 나눌 수 있다.

이중에 특히 벽재의 선택은 벽막의 성질, 반응성에 중요한 인자이다. 벽재의 반응성을 촉진하기 위하여 촉매[7,8]를 사용하는 경우가 많지만 반응성이 큰 경우에는 촉매는 사용하지 않는다. 또 벽재는 심물질에 용해해야 하지만, 용해성이 낮은 경우에는 보조용제[9]를 이용한 캡슐화도 가능하다. 유화 공정 중에서 보호콜로이드 수용액 중에 벽재를 포함하는 심물질 용액을 첨가하고 O/W에멀젼을 형성시켜서 물로 희석한 후 승온에 의하여 벽막을 형성시켜서 심물질을 캡슐화 하는 방법이다.

또 심물질 외부로부터의 중합법에는 유화 또는 분산시킨 액체 중에 반응물을 가하고 중합반응을 진행시켜서 폴리머 벽을 심물질의 주위에 형성시켜서 심물질을 캡슐화 하는 방법으로 소수성 물질의 캡슐화에 유리하고, 액체 고체의 캡슐화도 가능하다. 캡슐화의 촉매로서는 물이 이용되는 경우가 많다. 심물질 내부로부터의 캡슐형성 방법에 비하여 반응물과 심물질간의 부반응이 일어나기 어렵고, 심물질이 반응물을 용해할 필요도 없다. 이 방법으로는 왁스, 무기안료, 금속분체 등의 고체물질의 캡슐화도 가능하다. 그림 6에는 캡슐화 공정을 나타내었다.

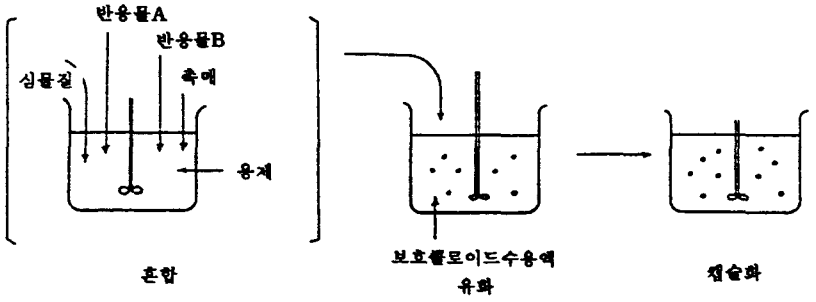

그림 5. 심물질 내부로부터의 캡슐화 방법.

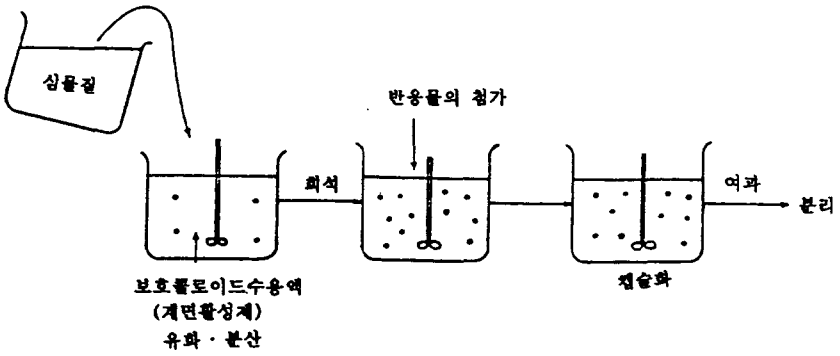

그림 6. 심물질 외부로부터의 캡슐화 방법.

심물질 외부로부터의 캡슐화는

1) 심물질을 보호콜로이드 용액 중에 유화, 또는 분산하는 공정.

2) 유화물 또는 분산물을 물로 희석하고 반응물을 가하는 공정

3) 촉매를 가하는 공정

4) 승온 등에 의하여 중합반응을 진행시켜 폴리머 벽막을 형성시키는 공정의 4단계로 나눌 수 있고, 이 때 사용하는 보호콜로이드로는 젤라틴, 아라비아고무, 카제인, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산 등의 천연 또는 합성의 고분자 물질이 이용된다. 계면활성제로는 알킬벤젠술폰산염, 폴리옥시에틸렌황산염 등이 이용된다. 캡슐화에 이용되는 소재를 표 5에 나타내었다.

예를 들면 in situ 축중합법을 이용하여 멜라민 수지를 막물질로 하는 마이크로캡슐을 제조하는 경우 캡슐막의 형성은 심물질의 외측으로부터 폴리머가 침전하는 방법이 행해지고 있다. 멜라민 수지가 열경화성인 것을 이용하여 캡슐로 형성시키는 방법은 캡슐화의 소재로서 요소 또는 멜라민/포르말린 을 알카리성 수용액(pH 8~10) 중에서 가열(50~80℃)함에 의하여 모노메칠올멜라민부터 헥사메틸올멜라민 까지 혼합물의 prepolymer 수용액이 얻어진다. 이 용액을 약산성 O/W 에멀젼에 가하여 약산성 영역(pH 3~6)/에서 가열, 교반하면 O/W 계면에 고분자가 침적하여 마이크로캡슐이 얻어진다[10].

그림 7에는 in situ 중합법으로 제조한 폴리우

표 5. in situ 중합법 캡슐화에 사용되는 재료

	소 재
심물질 내부로부터의 벽형성	아크릴산에스테르
	메타크릴산에스테르
	초산비닐
	스티렌－디비닐벤젠
	폴리이소시아네이트－폴리올
	폴리이소시아네이트－폴리아민
	산클로라이드－폴리올
심물질 외부로부터의 벽형성	유기아민－산아마이드－수용성에폭시화합물
	요소－포름알데하이드프레폴리머
	요소－포름알데하이드－폴리아크릴산
	아미노프라스트수지프레폴리머－계면활성제
	멜라민－포름알데하이드프레폴리머

레단벽을 가지는 마이크로캡슐의 SEM사진이다.

그림 7. in situ 중합법에 의한 폴리우레탄 벽을 캡슐의 SEM 사진(×3000).

2.1.3 액중경화피복법

마이크로캡슐화 하려는 물질을 미리 고분자 용액에 분산해 두고 이 용액을 희망하는 형으로 조정해서 고분자를 경화해서 피막을 형성시키는 방법이다. 이 방법으로는 막물질로 처음에 완성한 고분자를 이용하여 이것을 불용화 시키는 것이기 때문에 막형성은 빠른 속도로 진행된다. 따라서 캡슐화는 심물질을 포함한 고분자 용액은 미리 정형해두어야 한다. 정형하기 위하여 오리피스가 사용되기 때문에 오리피스법 이라고도 불리우고 오리피스 기구에 의하여 마이크로캡슐화의 효율이 좌우된다. 고분자는 수용성이나 유용성이 모두 가능하지만, 실제로는 수용성 고분자가 많이 이용된다. 이것은 고분자의 경화에 열에 의한 변성, 냉각에 의한 변화, 무기전해질에 의한 겔화, 알데하이드, 이소시아네이트, 고분자 전해질 이온화에 의한 경화 등이 관계된다.

무기전해질 이온 수용액에 고분자 용액을 적하하여 표면을 겔화하여 마이크로캡슐을 제조하는 방법은 캡슐화 조건이 온화하기 때문에 세포의 마이크로캡슐화에 이용되고 있다[11].

그림 8은 동심2중올리피스에 의한 방출 장치의 예를 보여주고 있다[12].

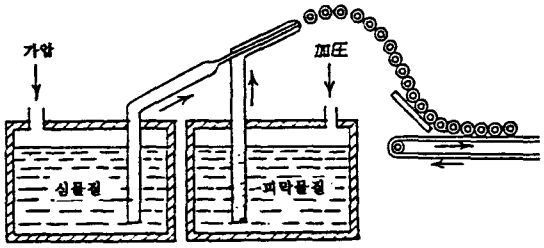

그림 8. 2 액 칼럼을 이용한 캡슐화.

2.1.3 계면반응법에 의한 무기질벽 마이크로캡슐의 제조

무기질벽 마이크로캡슐의 제조법은 크게 나누면 부착을 이용하는 방법과 침전 반응을 이용하는 방법이 있다. 부착을 이용하는 방법에는 분상법, 토포캐미칼반응 또는 메카노캐미칼 반응 등이 있고, 침전반응을 이용하는 방법에는 표면침적법, 표면반응법 등이 있다.

분상법은 소수성매체, 예를 들면 스테아린산칼슘 등이 건조상태로 있을 때에 이것에 수적을 떨어뜨리면 수적의 표면이 분체로 둘러싸이는 기구를 이용하고 있다. 토포캐미칼반응 또는 메카노캐미칼반응은 심물질과 벽재로 되는 무기분체를 볼밀로 교반혼합하면 입자간의 마찰대전효과에 의하여 심물질의 표면에 무기분체가 단입자 또는 응집체의 형태로 부착하는 현상을 이용하고 있다.

이들 방법에 의하여 조제한 마이크로캡슐 벽을 관찰하면 부착을 이용한 경우와 표면표면침적법에 의하여 얻은 마이크로캡슐에서는 미립자가 표면에 부착해서 막을 형성하고 있지만 표면반응법에서는 무기물질이 연속한 막을 형성하고 있다.

계면반응법에 의한 무기질 구형입자의 제조는 2개의 무기화합물 A, B가 수용액 중에서 A+B →C+D로 되는 반응을 일으키고 C로 되는 수불용성 화합물이 생성해서 침전하는 반응을 이용하고 있다.

A, B의 화합물의 어느 쪽이 한편의 수용액을 계면활성제를 함유하는 유기용매와 혼합하고, W/O에멀젼을 제조한 후 이 W/O 에멀젼을 다른 쪽의 화합물 수용액에 주입하면 두 수용액의 계면에서 반응이 일어나서 C가 생긴다. 반응의 진행에 수

반해서 C는 침전하게 되고, 중심부에 부생성물 D의 용액이 생긴다. 따라서 물, 메탄올에서 세정하면 C만 구형입자로 남는다.

따라서 A, B로서는 수용성의 무기염, 무기산, 무기염기를 이용하고, 유기용매는 상온에서 액상으로 반응에 관여하지 않고 물과 혼화하지 않는 것이 필요하다. 이와 같이 제조한 구형입자의 성상은 유화제의 종류, 농도, 수상과 유상의 혼합비, 유화방법 등에 영향을 받는다.

2.2 물리화학적 방법

2.2.1 코아세르베이션

고분지 용액은 환경을 변화시키면 어떤 농도에서 농도가 짙은 분산상과 희박한 연속상과의 분리가 일어나는 현상을 코아세르베이션이라 하고 이때 생기는 액적을 코아세르베이트라 하는데 이 코아세르베이트를 심물질을 포함하는 막으로 이용한 것이 NCR사의 no carbon paper이다. 상분리는 열역학적 평형상태이고 상분리를 일으키는 물질의 첨가에 의하여 단일한 분자로 안정하게 존재하는 물질이 불안정하게 되고 회합에 의하여 계의 자유에너지가 저하하여 상분리가 일어난다. 상분리법은 한 종류의 고분자 상분리를 이용하는 단순코아세르베이션과 두종류 이사의 고분자를 이용하는 복합코아세르베이션이 있다. 이용되는 고분자로는 전자로서는 수용액 계에서 상분리를 일으키는 젤라틴, 유기 용액계로부터 에틸셀룰로오스가 있다. 후자로는 젤라틴과 아라비아 고무와의 정전기적 상호작용을 이용한 연구가 진행되고 있다. 그림 9, 10에는 no carbon paper에 사용되는 젤라틴마이크로캡슐의 조제법과 no carbon paper 표면의 전자현미경 사진이다.

젤라틴의 분자량(30,000~60,000), 매질의 pH (2~12), 상분리제(메탄올, 에탄올, 테트라부탄올,

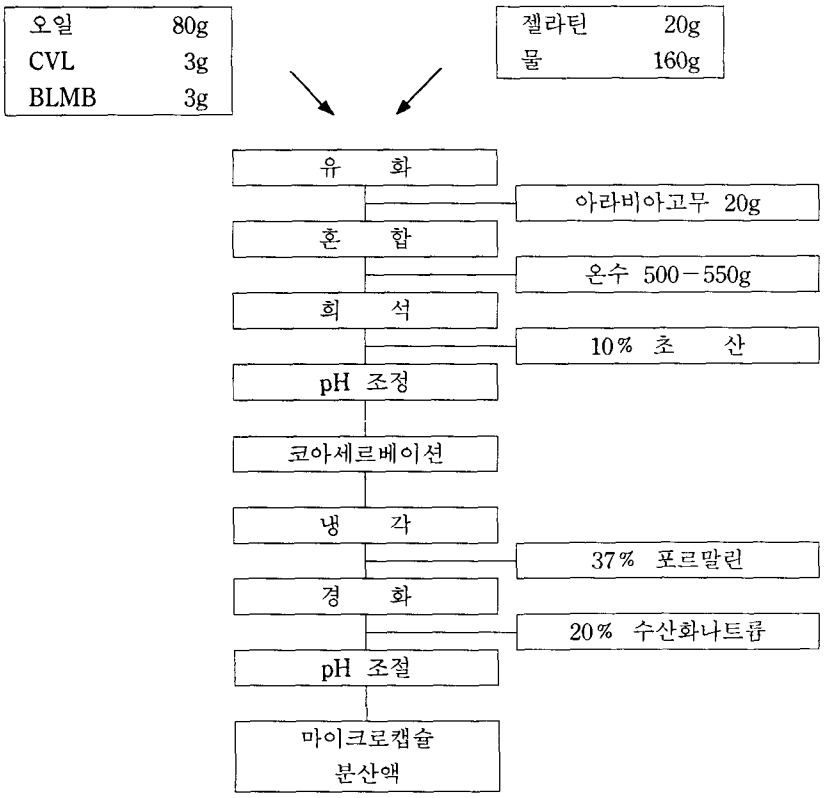

그림 9. 코아세르베이션에 의한 젤라틴벽을 가지는 마이크로캡슐의 제조공정[2].

다이옥산, Na2SO4, 심물질의 종류에 따른 캡슐화의 여부를 검토한 보고는 있지만 분자량이 낮은 젤라틴 쪽이 코아세르베이트를 형성하기 쉽고, 다이옥산, 황산나트륨에서는 매질의 pH에 영향을 미치지 않지만 알코올의 경우에는 알코올 쇄의 길이에 영향을 받는다. 또 젤라틴과의 친화성이 높은 심물질 쪽이 캡슐화가 용이하다고 보고되고 있다[13].

그림 10. 코아세르베이션에 의한 젤라틴벽을 가지는 마이크로캡슐을 도포한 no carbon paper의 SEM 사진(×3000).

2종 이상의 고분자가 정전기적 상호작용, 수소결합 등에 의하여 회합해서 분리되는 현상을 이용한 것이 복합코아세르베이션이다. 단백질－다당류, 단백질－단백질, 단백질－핵산, 다당류－핵산 등이 조합되어 이용되고 있다. 이중에서 가장 많이 사용되는 젤라틴－아라비아고무의 제조예를 그림 11에 나타내었다[14]. 폴리아민산인 젤라틴은 등전점을 가지고 용액의 pH에 의하여 전하의 부호가 변한다. 한편, 다당의 강산성 해리기를 가진 아라비아고무는 넓은 pH영역에서 부호는 (－)이다. 따라서, 두 용액 혼합 후에 용액의 pH를 산성 측에서는 폴리머 사이의 정전기적 인력에 의하여 농도가 짙은 폴리머 코아세르베이트가 생성된다. 이 코아세르베이트 생성영역은 폴리머 농도가 매우 작은 경우이기 때문에 온수를 가해서 희석할 필요가 있다. 또 코아세르베이션은 평형계이고 온도와 농도 변화에 의하여 쉽게 코아세르베이트가 소실되기 때문에 캡슐을 수거하기 위하여 경화를 시켜야 한다.

2.2.2 액중건조법

벽재로 되는 고분자를 용해시킨 용매 중에 심물질로 되는 용액 또는 고체를 분산시키고, 점차

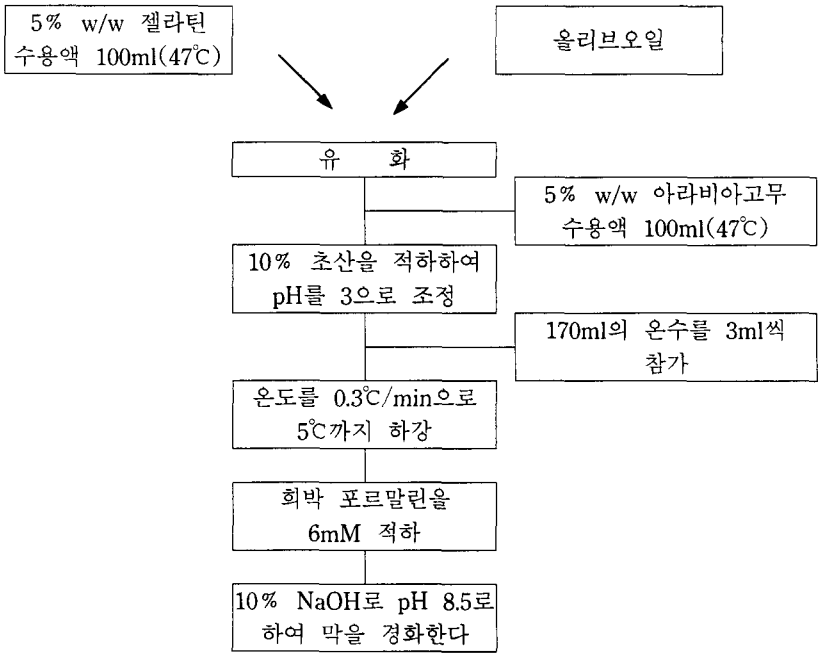

그림 11. 젤라틴－아라비아고무에 의한 마이크로캡슐의 제조예.

이 용매와 섞이지 않는 용매에 분산시킨다. 그리고 최초의 용매를 제거하여 고분자를 심물질의 계면에 석출시키는 방법이다. 그림 12에는 이 방법의 모식도를 표시하였다. 1차 분산액인 에멀젼 또는 서스펜젼의 안정성이 캡슐의 크기에 영향을 주고, 안정성이 나쁘면 생성율이 저하한다. 일반적으로 단핵의 캡슐의 생성은 어렵지만, 대개의 고분자가 이용가능하고 제조도 비교적 용이하기 때문에 응용예가 많다[15-17].

액중건조법의 기본 원리는 step1에서 고분자 재료 용액을 제조하고, 용매로서 물, 에탄올, 아세톤, 염화메틸렌, 클로로포름, 초산에틸 등을 사용한다. 고분자 용액의 농도가 높아져 과잉으로 하면 점성이 큰 용액으로 되고, 분산매의 분산성이 저하하기 때문에 분산 입자의 응집이 생겨 수율이 저하한다. 반대로 다량의 용매를 이용하여 저 농도의 고분자 용액을 제조하면 용매의 회수에 시간이 많이 걸린다. 보통 5-20 w/v % 농도를 이용하면 좋다.

step2는 심물질을 용해 또는 분산시키는 과정이다. 심물질은 일반적으로 고체 물질을 이용하지만 미리 정제하여 사용하면 좋다. 이 공정에서는 공기의 유입을 방지하기 위하여 결렬한 교반을 하지 않는 것이 좋다.

step3에서는 얻어진 고분자용액 또는 분산액을 미리 동일온도에 보관한 분산매 중에 투입하고, 완전하게 분산시킨다. 이 경우 사용하는 분산매의 양은 고분자를 용해하는데 사용한 양의 4-20배가 적당하다.

step4에서는 얻어진 복합분산계를 가온, 감압,

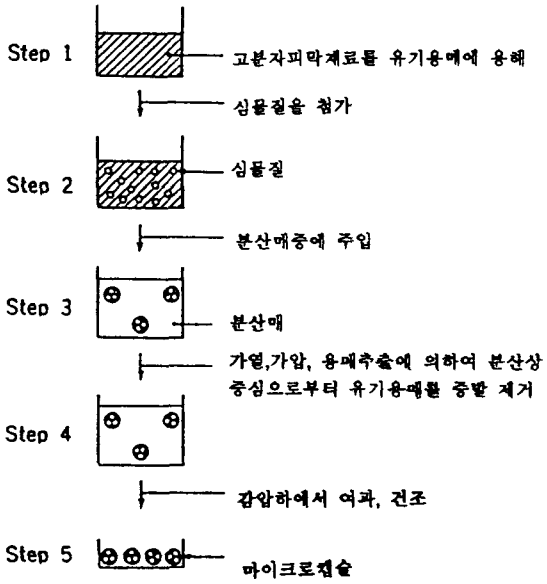

그림 12. 액중건조법에 의한 마이크로캡슐의 제조공정의 모식도.

또는 용매추출한다. step5는 얻어진 마이크로캡슐을 원심분리 또는 여과하여 분리한다. 비용매로 충분히 세정한 후 데시케이트에서 감압건조하거나 통풍건조기를 이용하여 저온에서 건조하여 최종 마이크로캡슐을 제조한다.

표 6에는 액중건조법에 사용하는 마이크로캡슐화 소재를 나타내었고, 그림 13에서는 액중건조법으로 형성되는 마이크로캡슐의 형태에 관하여 나타내었다. 그림 14는 액중건조법을 이용한 에틸셀룰로오스 벽을 가지는 마이크로캡슐의 전자현미경 사진이다.

표 6. 액중건조법에 의한 마이크로캡슐화 소재

	수 중 건 조 법	유 중 건 조 법
벽막폴리머의 용해물질	아세톤, 벤젠, 사이클로헥산, 초산에틸, 사염화탄소, 메틸에틸케톤, 할로겐화에틸렌, 에탄올, 프로판올	물
벽막폴리머	폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리초산비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리글리콜산에스테르, 폴리에스테르, 페놀수지, 에틸셀룰로오스, 초산셀룰로오스, 실리콘수지	젤라틴, 아라비아고무, 메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 하이드록시에틸셀룰로오스
부산매체	젤라틴, 전분, 아라비아고무, 폴리비닐알코올, CMC 등의 수용액	유동파라핀, 실리콘, 동물류, 식물류

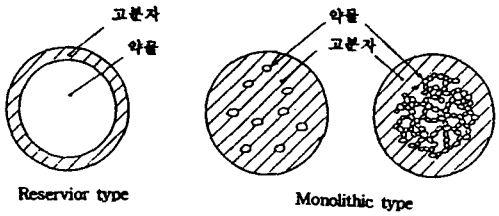

그림 13. 얻어지는 마이크로캡슐의 형태.

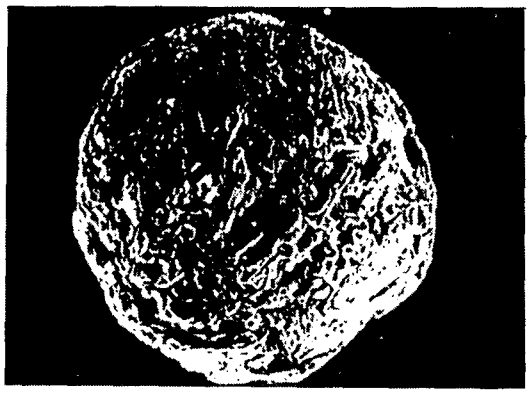

그림 14. 액중건조법에 의한 에틸셀룰로오스 벽을 가지는 마이크로캡슐의 SEM 사진.

2.2.3 융해분산냉각법

이 방법은 고체왁스, 지방세포, 폴리에틸렌과 같은 물질인 상온에서는 고체이고, 가열에 의하여 액화하는 물질을 벽재로 하는 캡슐화 방법이다. 그림 15에는 분산매체의 쓰임이 다른 A, B의 캡슐화 공정을 나타내고 있다. A는 캡슐화 매체로서 벽재에 대한 용해성이 작고, 가열에 안정한 불활성인 분산매체를 이용한다. 분산매체를 미리 벽재의 융점이상으로 가열해두고, 여기에 벽재를 융해한 후, 심물질을 분산, 교반하면서 냉각해서 캡슐화 하는 방법이다[18]. B는 벽재를 가열 융해한 후, 심물질을 분산하고 이것을 수중에 분산해서 냉각하여 캡슐화 하는 방법이다.

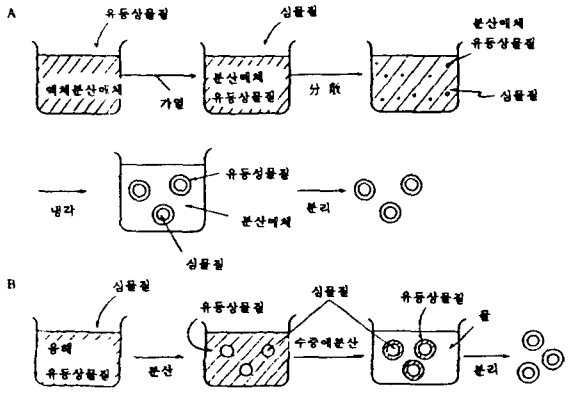

그림 15. 융해분산냉각법 캡슐화 모식도.

캡슐은 여과 등의 조작에 의하여 분리한다.

이 방법에서는 분산매체, 벽재, 심물질의 3가지 성분은 서로 혼화하지 않고 열에 안정해야 한다. 또 캡슐의 형성을 기체 중에서 행하는 방법[19]과 오리피스를 이용하는 방법도 있다[20,21]. 기체 중에서 행하는 방법은 가열경화한 벽재와 심물질을 분산한 것을 분무하여 심물질의 주위에 벽재를 부착, 고화하여 캡슐화 하는 방법이다. 오리피스를 이용하는 방법은 심물질과 가열경화한 벽재를 오리피스를 통해서 공기 중으로 방출하고, 냉각층 중에서 벽재를 고화하여 캡슐화 하는 방법이다. 이 방법은 공정상 약간 큰 크기의 (1.0mm－수 mm)의 캡슐을 얻기 쉽다. 또 입경의 균일화, 심물질의 주위에 벽재를 효율적으로 침적시키기 위하여 계면활성제를 병용

표 7. 벽재와 액체분산매체 재료

벽 재	액체 분산매체
폴리에틸렌, 파라핀, 경화우지, 지방, 장쇄알코올	물, 메틸실리콘유, 페닐실리콘유, 불화트리부틸아민, 유동파라핀

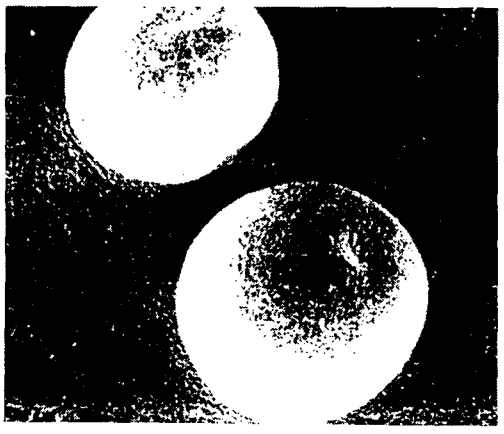

그림 16. 융해분산냉각법에 의한 경화우지벽 캡슐[23] (×50).

하면 효과적이다[22]. 벽재와 액체분산매체로 사용하는 재료는 표 7과 같고, 그림 16은 이 방법을 이용하여 경화우지벽으로 캡슐화한 경우의 현미경 사진이다.

3.1 물리적 · 기계적 방법

3.1.1 분무건조법

액적을 잘게 분산해서 열풍 중으로 불어넣는 중에 건조하는 방법이다. 이 세분화에 의하여 비표면적이 증대하여 용매가 증발하기 쉽게 되는 것이 분무건조법(스프레이드라이법)의 원리이고, 벽재용액중의 심물질 서스펜젼을 스프레이드라이에 의하여 벽재를 침지 시켜 캡슐화 하는 것으로 액중건조법과 유사하고 기중건조법이라 불리기도 한다. 이 기술은 가루분유와 합성세제 등의 건조에 광범위하게 사용되고 있고 직접 캡슐화에 이용하는 경우 외에 상분리법과 계면중합법에 의해서 제조한 캡슐 슬러리에 이용되고 있다. 고온의 열풍이 불기 때문에 원칙적으로는 열에 불안정한 물질의 캡슐화는 잘 행해지지 않지만 접촉시간이 수초의 범위로 짧고 용매의 증발에 의한 냉각효과 등에 의하여 산소 등의 캡슐화도 가능하다는 보고가 있다. 또 급속히 용매를 증발시키기 때문에 생긴 피막은 상당히 포러스하다고 알려져 있다.

건조속도는 여러 인자에 영향이 있고, 액적을 부는 속도, 액적의 크기, 분포, 온도, 습도, 열풍의 속도 등을 조절할 필요가 있지만 캡슐화 효율은 대부분이 사용하는 장치에 의존한다. 그림 13에는 전형적인 장치도를 나타내고 있다. 상부의 원심식 어토마이저로부터 가압 공기에 의하여 캡슐화 원액이 챔브 내에 불어넣어지고, 가열시킨 공기와

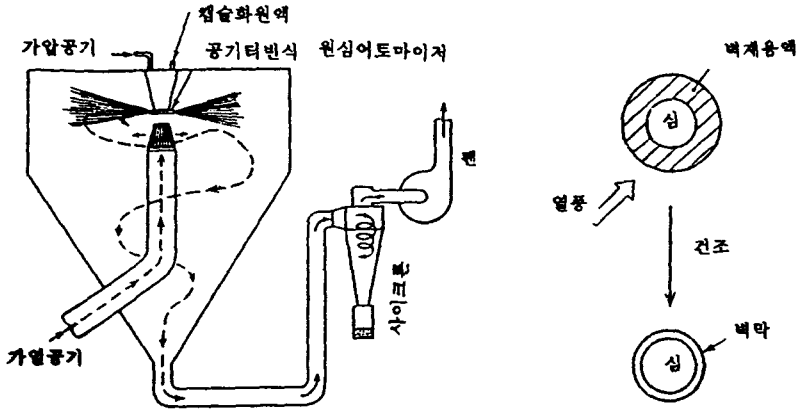

그림 17. 분무건조기의 장치도.

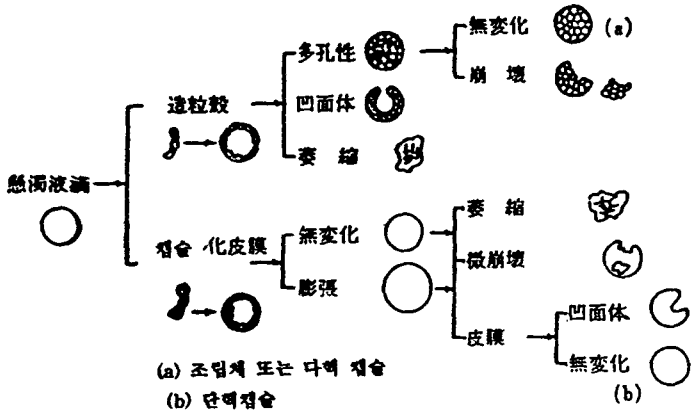

그림 18. 분무액적의 건조변화 과정.

접촉해서 순간적으로 건조시켜서 사이크론 중에 포집한다. 의약품을 셀룰로오스아세테이트프탈레이트로 피복한 예와 승화성이 높은 니코틴산을 비드왁스·파라핀으로 캡슐화 한 예, 글리아딘에 의하여 불포화 지방산을 캡슐화 한 예가 있다[24,26]. 그림 17, 18에는 분무건조기의 장치와 현탁액적의 건조에 의한 분류를 나타내었고, 그림 19에는 이 방법을 사용한 캡슐의 전자현미경사진을 나타내었다.

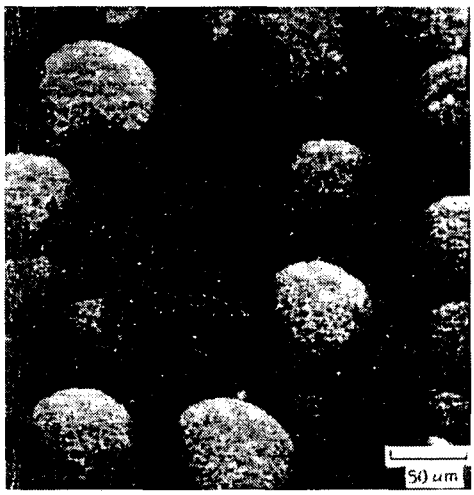

그림 19. 분무건조법에 의하여 제조된 마이크로캡슐.

3.1.2 판코팅법

판코팅법은 기중현탁피복법, 분상법의 원리는 극히 단순하고 심물질의 표면에 벽재를 물리적으로 흡착시켜서 캡슐화 하는 방법이다. 흡착을 시키는 쪽, 이용하는 장치의 차이에 의하여 분류되고, 원리적으로는 큰 차이가 없다.

판코팅법은 장치(그림 20)가 비교적 단순하고 값이 싸며, 대개의 제약회사에서 정제의 코팅용에 장치를 소지하고 있기 때문에 주로 의약품의 마이크로캡슐에 응용되고 있다. 판의 회전에 의하여 입자가 혼합되어 내부의 입자도 표면으로 나오지만 회전하면서 상부에서 벽재 물질을 분무하면 입자 주위에 균질하게 벽재물질이 도포되고 이것을 건조하면 캡슐이 완료된다.

이장치를 사용하여 제조한 캡슐의 효율이 좋게 하려면, 심물질이 구형의 고체고 내마찰성이 있고 입자의 크기가 약 500μm/이상인 것이 바람직하다.

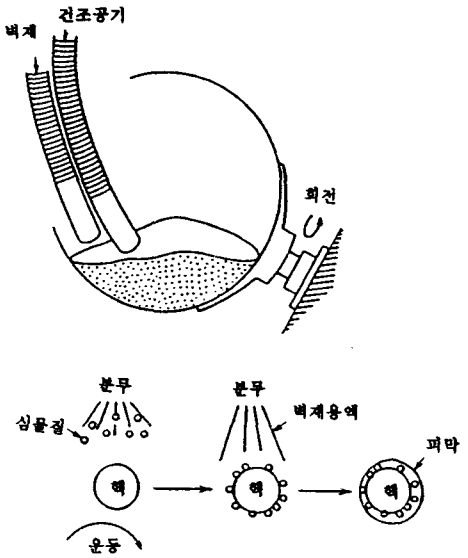

그림 20. 판코팅법의 장치 및 원리도.

4. 마이크로캡슐의 감성기능섬유소재에의 응용

감성기능소재란 외부의 자극을 받아들여 인체의 오감에 의하여 감각이나 반응을 유발시키는 성능을 가진 재료이다. 이들에 대해서는 색조, 광택, 태 등의 향상을 목적으로 신합섬, 신세대 wool, new rayon 등의 감성 소재군이 있으나 여기서는 섬유에 마이크로캡슐을 응용한 감성기능섬유에 대하여 알아본다.

감성기능섬유중 마이크로캡슐을 응용한 소재로는 온도에 의하여 색의 변화를 즐길 수 있는 감온변색소재, 자외선에 의하여 발색하는 광감변색소재 등 시각에 호소하는 감성소재와 보습소재, pH콘트롤소재 등 피부에 우수한 소재, 부향소재, 산림욕소재 등 후각에 호소하는 소재 등을 들 수 있다.

감온변색섬유[27]는 감온가역변색소재를 마이크로캡슐에 봉입하고 수지와 혼합하여 직물에 도포한 재료로 마이크로캡슐중의 색채성분에 의하여 온도가 낮을 때는 검은 색으로 태양광을 흡수하고, 온도가 높아지면 흰색으로 태양광의 흡수를 억제하는 소재가 스키웨어 등의 환경적응 소재로서 응용되고 있다.

광감변색섬유[28]는 자외선에 의하여 발색하고,

자외선제거에 의하여 소색하는 소재로서 이러한 기능을 가진 색소를 마이크로캡슐에 봉입하여 수지를 이용하여 섬유상에 고착시키면 빛에 의하여 색상의 변화를 가지는 섬유에 응용되고 있고, 또 자외선 이외에 블랙라이트에 의하여 색상이 변화하는 소재도 있다.

또 보습소재[29]로는 섬유에 화장품이나 의약품 등에 사용되는 스쿠알렌과 콜라겐을 마이크로캡슐화하고 섬유상에 부착시켜 피부가 건조해지는 것을 방지하고, 좋은 착용감을 가지게 하는 섬유에 응용되고 있다. pH 콘트롤소재[30]로는 산성기와 아민기를 가지는 양성화합물을 마이크로캡슐의 벽재로 하여 섬유상에 부착하면 산과 알카리의 완충작용에 의하여 섬유의 표면을 약산성으로 유지하게 하는 소재로 응용되고 있다.

후각에 호소하는 섬유소재로 부향소재[31-35]는 꽃의 향기 성분을 요소, 멜라민 등의 수지를 이용하여 마이크로캡슐화하고 이들을 섬유에 부착하여 마찰에 의하여 마이크로캡슐이 파괴되어 향기를 발하는 소재와 마이크로캡슐의 공극을 이용하여 서서히 향을 오랫동안 발산하는 서방성의 소재가 섬유제품에 응용되고 있다. 부향에는 향기의 효과에 의하여 수면효과, 식욕촉진, 식욕억제, 항편두통, 항균용 향료 등이 알려져있다. 또 산림욕소재[36]로 삼림중의 산림욕 효과를 나타내는 성분인 피톤티드성분[37,38]을 마이크로캡슐화 하여 수지를 이용하여 섬유상에 부착하면 산림욕 효과를 얻을 수 있는 소재도 제품화되고 있다.

참 고 문 헌

1. R. Arshady, *Polymer Engineering and Science,* **29(4)**, 1746 (1989).
2. B. K. Green, *U.S. Patent* 2,800, 458(1953).
3. B. K. Green and L. Schleicher, *U.S. Patent* 2,800, 457(1953).
4. P. W. Morgan, *J. Polymer Sci. Polymer Symposia* **4**, 1075(1963).
5. J. W. McGinity, A. Martin, G. W. Cuff, and A.B.Combs, *J. Pharm. Sci.,* **70**, 372(1981).
6. M. Koishi, N. Fukuhara, and T. Kondo, *Chem. Pharm. Bull.,* **17**, 804(1969).
7. NCR 特公昭 36－9168.
8. 富士 フィルム 特公昭 49－45113.
9. 富士 フィルム 特公昭 50－22507.
10. 三菱製紙 特開昭. 60－240490.
11. F. Lim and A.M.Sun, *J. Biomedical Materials Res.,* **22**, 1061(1980).
12. R. P. Arens and N. P. Sweeny, *US Patent* 3,423, 489, T.F. Bolles. *US Patent* 3, 653,972.
13. J. Okada, A. Kusai, and S. Ueda, *J. Microencapsulation,* **2**, 163(1985).
14. I. Jalsenjik and T. Kondo. *J. Pharm. Sci.,* **70**, 456(1981).
15. T. Kato, K. Unno, and A. Goto. *Methods Enzymol.,* **112**, 139(1985).
16. R. Zilberhoim, I. J. Kopelman, and Y. Talmon, *J. Food, Sci.,* **51**, 1307(1986).
17. K. Uno, Y. Ohara, M. Arakawa, and T. Kondo, *J. Microencapsulation,* **1**, 3(1984).
18. NCR 特公昭 39－5911.
19. 武田薬品 USP 3389000.
20. 3M US 3423489.
21. Southwest Res. Inst. US 3889194.
22. 3M 特開昭 47－11660.
23. 富士フィルム 特公昭 49－45224.
24. H. Takenaka, Y. Kawashima, and S.Y. Lin, *J. Pharm. Sci.,* **70**, 1256(1981).
25. N. Umeki, K. Terauchi, M. Iso and S. Omi, *材料技術,* **5**, 15(1987).
26. K. Iwami, M. Hattori, T. Yasumi and F. Ibuki, J. Agric. *Food Chem.,* **36**, 160(1988).
27. 토프론섬유, p. 18 (1994. 9).
28. 繊研, 92年 12月 5日號.
29. 富士紡績 パンフレット30. 鐘紡 パンフレット.
31. 特開平 6－158552.
32. 特開平 6－228880.
33. 特開平 4－263645.
34. 特開平 4－263645.
35. 特開平 3－234878.
36. 特開平 4＋263668.
37. 香川陸英, 柳 次郎, 谷田貝光克, *"森林の保健休養機能((株)"* 日本治山治水協會編), p. 50.
38. 神山恵三, B. P. ト-キン, *"植物の不思議力-フィトンチット(講談社)* p. 183.