

항균제 및 향료의 마이크로캡슐을 이용한
항균·방향 섬유에 관한 연구(2)
— 마이크로캡슐의 직물에의 적용 —

김 호 정·박 차 철*·김 한 도

부산대학교 섬유공학과, *동서대학교 화학공학과

A Study of Antibacterial and Aromatic Fibers Using
Microcapsule of Antibiotics and Perfume (2)
— application of microcapsule to fabric —

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

Dept. of Textile Eng., Pusan National University

*Dept. of Chemical Eng., Dongseo University

(1996. 6. 25 접수)

Abstract

Microcapsules containing 2,4,4'-trichloro-2-hydroxydiphenyl ether (DP) and perfumes were prepared by the coacervation using poly (vinyl alcohol) and crosslinking agents. Internal phase content, percent releasing of core materials, antimicrobial activities of microcapsules and fabrics treated with them were investigated. The internal content of microcapsules containing perfumes and DP are increased with increasing perfumes. The internal content of cacharia in the microcapsue was higher than that of lemon and its maimum value was 93 %. The microcapsules containing perfumes and DP did not release cacharia and lomon at room temperature. But the amount of perfumes released from microcapsules were increased with temperature and time of microcapsules containing DP and perfumes showed 100 % reduction percentage of bacteria. The size of obstruction of fabrics treated with microcapsule containing DP and perfumes were increased with DP content in microcapsules.

I. 서 론

생활 수준이 향상됨에 따라 섬유제품에도 항균, 감성, 쾌적성에 대한 요구가 높아지고 있다¹⁾. 이러한 소비자의 욕구를 만족시키기 위하여 섬유 제품에 향미생

물 가공을 행하여 섬유에 항균성을 부여하고, 혹은 감성기능을 가진 물질을 마이크로캡슐에 봉입하여 섬유에 후처리하는 방법이 개발되고 있다^{2~5)}. 감성 기능 소재는 사람의 감각에 의존하는 것으로 눈(색, 무늬), 피부(따뜻함, 시원함 등), 코(향기)가 외부 자극을 받아들여 신체반응을 유발하는 소재이다. 감성기능 섬유의 일

중인 방향성염유는 방향성분을 마이크로캡슐화한 후 섬유에 후 처리하여 장시간 지속적으로 향기를 발생할 수 있도록 제조된 기능성 섬유이다. 방향성염유는 사용할 때 마찰에 의하여 마이크로캡슐이 파괴되어 향기를 발생하는 방법과 마이크로캡슐의 미세한 기공을 통하여 방향성분이 매우 느린 속도로 확산되는 방법이 있다.

기능성 물질을 함유하고 있는 마이크로캡슐은 의약, 농약, 제지공업, 식료품, 화장품 및 섬유분야 등에 이르기까지 다양하게 적용되고 있다⁶⁻¹⁰.

섬유에 적용되고 있는 마이크로캡슐로서는 자외선의 조사량에 따라 색상이 변하는 photochromic 물질 혹은 온도에 따라 색상이 변하는 thermochromic 물질을 요소수지 등으로 마이크로캡슐화한 기능성 소재가 있다. 그리고 피부의 건조를 막고 매끄러운 착용감을 얻기 위하여 화장품이나 의약품 등에 사용되며 피부에 우수한 기능을 지니는 스쿠알렌 등을 마이크로캡슐화한 직물이 생산되고 있다. 향료를 마이크로캡슐화하고 이것을 후 처리하여 특정한 향기를 방출하는 감성 섬유를 제조하기도 한다. 방향 섬유에 사용되는 향으로서는 식물 체내에서 생합성된 물질인 테루펜을 이용하기도 한다. 마이크로캡슐화한 테루펜이 처리된 섬유제품을 착용하면 실내에서도 산림욕에서 느낄 수 있는 나무의 독특한 향기가 지속적으로 인체에 흡수되어 피로를 풀어주고 마음을 안정시키는 효과를 나타낼 수 있다²⁻⁵.

향균제와 향료를 동시에 함유하는 마이크로캡슐을 섬유에 가공처리하면 향미생물성과 방향성을 동시에 지니는 의류용 기능성 섬유를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 전보¹⁷에서 제조한 향균·방향 특성을 지니는 마이크로캡슐의 각 조건에 따른 방출 특성과 향균 특성 그리고 마이크로캡슐이 처리된 섬유의 향균 특성을 조사하였다.

II. 실험

II-1. 시료

경위사 밀도 95×90 (in²)인 면직물을 물 50 ml (o.w.f)에 발효 효소 diastase (日本純正化學(株)) 0.25 g을 녹인 발효액에 침지하여 50°C에서 12시간 동안 교반하여 호발한 후 시료로 사용하였다.

II-2. 마이크로캡슐화

Lemon향 혹은 chacharia향에 향균제 2, 4, 4'-trichloro-2-hydroxydiphenyl ether (DP)와 가교제 (TDI/TMP, trimethylol propane (TMP)에 toluene-2, 4-diisocyanate (TDI)를 반응시킨 화합물)를 용해시킨 후 소정의 농도의 poly(vinyl alcohol (PVA)가 용해된 수용액 고속으로 교반하여 분산시킨 후 200 rpm으로 교반하면서 60°C에서 반응시켜 향 및 향균제가 내포된 마이크로캡슐을 제조하였다.

II-3. 캡슐 심 물질의 정량

마이크로캡슐 내부 충전물의 함량을 정량적으로 확인하기 위하여 건조된 마이크로캡슐 1g을 tetrahydrofuran (THF) 20 ml로 40°C에서 12시간 추출하고 이를 고성능 액체 크로마토그래피 (Waters, HPLC)를 사용하여 정량하였다. 내부 충전율(%)은 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{충진율}(\%) = \left\{ \frac{\text{추출된 향료의 양(g)}}{\text{마이크로캡슐 무게(g)}} \right\} \times 100(\%)$$

II-4. 마이크로캡슐의 기체 방출 특성

마이크로캡슐의 기체 투과에 의한 방출 특성을 측정하기 위하여 1g의 건조된 마이크로캡슐을 정밀 저울이 부착된 적외선 건조기를 사용하여 소정의 온도에서 시간에 따른 무게손실을 측정하였다. 방출율(%)은 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{방출율}(\%) = \frac{B-A}{B} \times 100(\%)$$

B: 건조 전 마이크로캡슐의 무게(g)

A: 건조 후 마이크로캡슐의 무게(g)

II-5. 마이크로캡슐의 향균성 측정 (shake flask test)

마이크로캡슐의 향균 특성을 측정하기 위하여 *Staphylococcus aureus* 및 *Proteus vulgaris*를 공시균으로 하여 shake flask test를 하였다. 삼각플라스크에 한천배지액과 공시균을 넣고 24시간 사전 배양하고 시료를 넣고 24시간 사전 배양한 다음 시료를 넣은 플라스크와 넣지 않은 플라스크를 37°C에서 24시간 진탕배양한 후, 그 진탕 배양용액을 유리접시에 옮기고 48시

간 다시 배양하였다. 이 때 유리접시에 나타난 세균의 수를 계산하고 다음의 식을 사용하여 균 감소율을 구하였다.

$$\text{균감소율(\%)} = \frac{B-A}{B} \times 100$$

- A: 진탕 후의 삼각플라스크 내의 배양용액 1 ml 당 균수
- B: 진탕 전의 삼각플라스크 내의 배양용액 1 ml 당 균수

II-6. 직물에 마이크로캡슐의 가공

건조된 마이크로캡슐을 중량비 10%로 섬유용 아크릴 바인더에 잘 혼합하여 가공약제를 만들었다. 제조된 가공약제를 소정의 농도로 물에 희석한 후 40°C에서 시료 직물을 10분간 침지한 후 50°C에서 건조하였다. 이때 액비는 20:1로 하였다.

II-7. 항균 시험(halo test)

가공 처리된 면직물의 항균특성을 측정하기 위하여 *Staphylococcus aureus* 및 *Staphylococcus epidermis*를 공시균으로 하여 halo test를 하였다. 공시균을 한천배지 위에 적당량 넣고 24시간 사전 배양한 다음 한천 배지를 유리접시에 붓고 그 위에 직경 6mm 정도의 시료를 놓고 37°C에서 48시간 배양하였다. 시료상에서의 세균의 성장 모습을 관찰하여 halo(시료에 의한 세균 저지대)를 측정하고 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{저지대} = \frac{B-A}{A}$$

- A: 시료의 직경(mm)
- B: halo 직경(mm)

III. 결과 및 고찰

III-1. 마이크로캡슐의 충전율

항 동을 마이크로캡슐화 하는 경우 캡슐 1g 당 내용물이 어느 정도 충전되어 있느냐 하는 충전율이 활용면에서 중요한 인자가 되며 충전율이 낮은 캡슐은 효율이 낮아지게 된다. 따라서 합성된 캡슐의 충전율을 측정함으로써 그 캡슐의 사용 용도에서의 효율을 어느 정도 예측할 수 있다.

충진물을 DP/lemon향과 DP/cacharia향을 사용하

여 캡슐화한 경우 충전물의 종류 및 가교제의 함량이 캡슐의 충전율에 미치는 영향을 Fig. 1에 나타내었다. 충전물이 DP/cacharia향인 경우 내부에 충전되어 있는 충전율이 약 65% 정도이나 DP/lemon향의 경우 충전율이 약 40% 정도로 낮게 나타났다. 이와 같이 충전물의 종류에 따라 충전율이 다르게 나타나는 현상은 충전물의 종류에 따라 캡슐화 초기의 액체 상태에서의 분산 효과가 서로 다르기 때문으로 추정된다. Cacharia를 사용한 경우 가교제의 함량에 따른 충전율은 큰 변

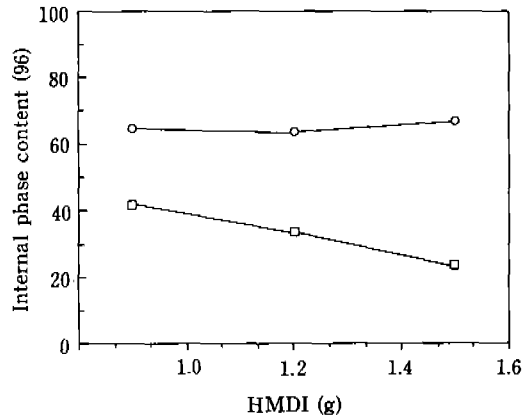


Fig. 1. Effect of H-MDI amount on internal phase content of microcapsule containing DP (1 g) and different core material; (□) lemon perfume; (○) cacharia perfume.

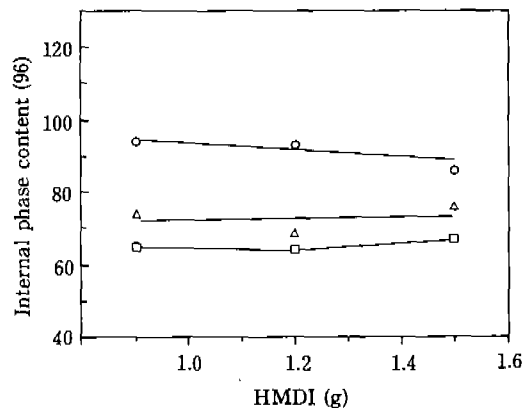


Fig. 2. Effect of H-MDI amount on internal phase content of microcapsule containing DP (1 g) and various amount of cacharia perfume; (□) 10 g; (△) 20 g; (○) 30 g.

화를 나타내지 않았으나 lemon향을 사용한 경우 충전율이 조금 감소하는 경향을 나타내었다. DP/cacharia향을 충전물로 사용한 경우 충전물의 함량이 마이크로캡슐의 충전율에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. DP(1g)/cacharia(10g)을 마이크로캡슐화 한 경우 충전율이 약 65%, DP(2g)/cacharia(20g)인 경우 약 72% 정도로 나타내었으며, DP(3g)/cacharia(30g)로 충전물의 함량이 클 경우에는 약 93% 정도의 높은 충전율을 나타내었다. 마이크로캡슐 제조시 충전물의 양이 증가할수록 충전율이 증가하는 것은, 소수성인 DP/cacharia향을 PVA를 사용하여 물에 분산시킬 때 DP/cacharia향이 물에 용해되어 손실되는 양이나 혹은 캡슐화되는 과정에서 증발에 따른 손실량은 어느 정도 일정하다고 볼 수 있으므로 반응시 충전제의 공급량이 증가함에 따라 공급량에 대한 손실량이 상대적으로 감소하기 때문인 것으로 이해할 수 있다.

III-2. 마이크로캡슐의 방출 특성

방향 마이크로캡슐은 사용 중이나 보관 중에 캡슐화된 향이 일정시간 이상 보존되어야 하기 때문에 특정 온도에서 기체 투과에 의한 방출 특성이 중요한 인자 중의 하나가 된다. 충전제로 DP(1g)/Lemon(10g), 분산제로 PVA 10%, 가교제로 TDI(0.6g)/TMP

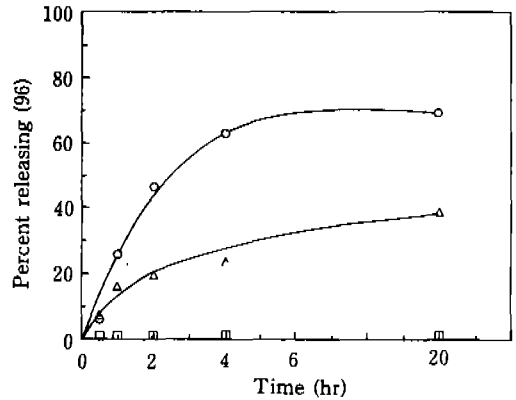


Fig. 3. Releasing behavior of microcapsule containing DP (1 g) and lemon (10 g) at various temperature; (□) 40°C; (△) 80°C; (○) 120°C.

(0.6g)를 사용하여 제조한 마이크로캡슐 1g을 소정 온도에서의 방출 특성을 Fig. 3에 나타내었다. 40°C 적외선 건조기내에서 20시간 처리하여도 마이크로캡슐의 무게 감소는 나타내지 않았으나, 80°C에서 처리한 경우에는 2시간 처리에 약 2% 정도의 무게 감소를 나타내었으며 20시간 처리시 약 30% 정도의 무게 감소를 나타내었다. 그러나 120°C에서 처리한 경우에는 2시간 처

Table 1. The antimicrobial activity of microcapsules containing DP/lemon perfume

Samples	DP (g)/Lemon (g)	Number of bacterium* per 1 ml of cultivation solution (Before/After)	Reduction percentage of bacteria (%)
A	0/10	7.20×10 ⁶ /7.4×10 ⁷	10
B	1/10	7.20×10 ⁶ /0	100
C	2/10	7.20×10 ⁶ /0	100
D	3/10	7.20×10 ⁶ /0	100

*Test bacterium: staphylococcus aureus and proteus vulgaris

Table 2. The antimicrobial activity of microcapsules containing DP/cacharia perfume

Samples	DP (g)/Chacharia (g)	Number of bacterium* per 1 ml of cultivation solution (Before/After)	Reduction percentage of bacteria (%)
A	0/10	7.20×10 ⁶ /6.0×10 ⁷	12
B	1/10	7.20×10 ⁶ /0	100
C	2/10	7.20×10 ⁶ /0	100
D	3/10	7.20×10 ⁶ /0	100

*Test bacterium: staphylococcus aureus and proteus vulgaris

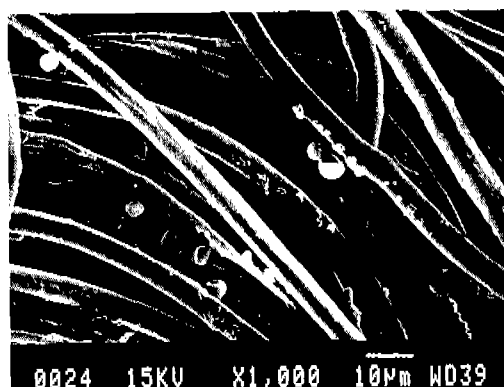
리에도 약 50%의 무게감소를 나타내었으며, 20시간 처리에는 70% 정도의 무게 감소를 나타내었다. 따라서 본 연구에서 합성된 향균 방향 마이크로캡슐은 상온에서 보존하거나 사용시에는 기체 투과에 의한 증진물의 방출은 작을 것으로 추정할 수 있다.

III-3. 마이크로캡슐의 향균 특성

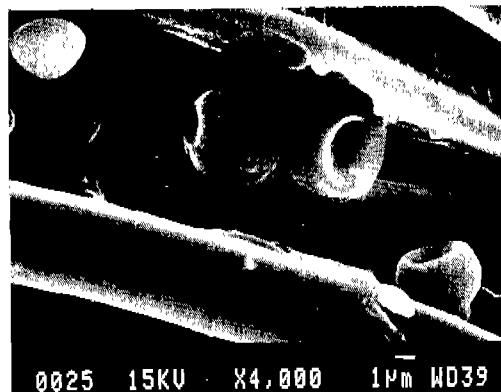
마이크로캡슐 자체의 향균 특성을 측정하기 위하여 내부 증진물로 DP(0~3g)/향(10g), 분산제로 PVA 10%, 가교제로 TDI(0.6g)/TMP(0.6g)를 사용하여 합성한 마이크로캡슐 1g을 shake flask test로 측정된 결과를 Table 1 및 2에 나타내었다. 향균제를 함유하지 않고 레몬향만을 포함하고 있는 마이크로캡슐의 경우 10%, 카사리아향만을 포함하는 경우에는 12% 정도의 균 감소율을 나타내었다. 이와 같이 향균제를 포함하고 있지 않은 마이크로캡슐이 균 감소율을 나타내는 현상은 레몬 및 카사리아향이 미소하지만 향균 효과를 지니고 있기 때문인 것으로 이해할 수 있다. 이에 비하여 향균제인 DP가 포함된 마이크로캡슐의 향균효과는 대단히 우수하며 DP의 농도에 관계없이 100%의 균 감소율을 나타내고 있다. 이처럼 높은 균 감소율을 나타내는 이유로서는 DP가 매우 강력한 향균제라는 점과 또한 shake flask test가 진행되는 동안 시험 용액이 캡슐 벽면에 용매화 작용을 하여 벽면의 조직이 느슨하게 되고 따라서 향균제의 투과가 촉진되어 향균 효과가 더욱 크게 나타나기 때문인 것으로 이해할 수 있다. 본 연구에서 합성된 모든 마이크로캡슐이 우수한 향균 효과를 나타내는 결과로부터 이들을 섬유에 가공처리하였을 때 역시 우수한 향균 효과를 나타낼 것으로 예상할 수 있다.

III-4. 처리포의 표면 관찰

향균 방향 특성을 갖는 마이크로캡슐을 섬유용 아크



(a)



(b)

Fig. 4. Scanning electron micrographs of PET fabric treated with microcapsule containing DP (1g) and lemon perfume (10g). a) 1000X; b) 4000X

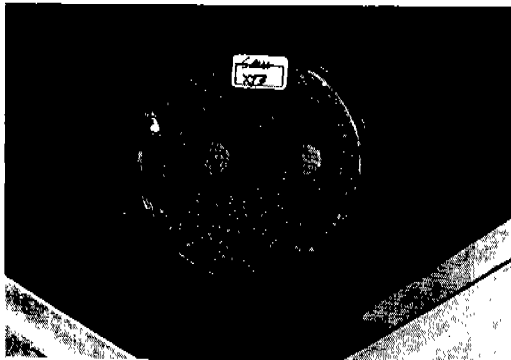
릴 바인더를 사용하여 처리한 폴리에스테르 직물의 전자현미경 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 섬유표면에 마이크로캡슐이 아크릴 바인더에 의해 부착되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

Table 3. The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with microcapsules containing DP/lemon perfume

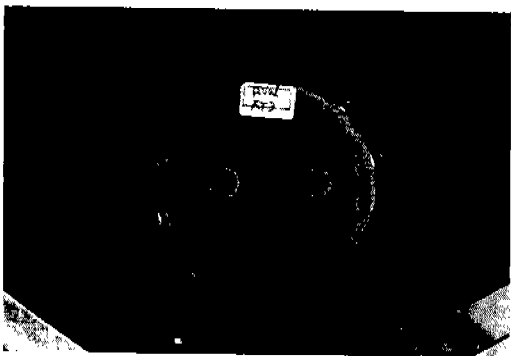
Samples	DP (g)/Lemon (g)	Composition of treating solution H ₂ O/binder/M.C.	size of obstruction	
			S. Aureus	P. vulgaris
untreated		100/20/0	0.0	0.0
cotton A	0/10	100/20/2	0.0	0.0
cotton B	1/10	100/20/2	1.2	0.7
cotton C	3/10	100/20/2	2.1	1.8

III-5. 처리포의 항균 특성

마이크로캡슐이 처리된 면직물의 항균 특성을 확인하기 위하여 황색포도상구균 및 요소분해균을 공시균으로 하여 halo test한 결과를 Table 3에 나타내었으며, 포도상구균 및 요소분해균에 대한 halo 시험 시편의 현미경 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 마이크로캡슐을 처리하지 않은 면직물 및 PET 직물의 경우 저지대가 나타나지 않았다. 그리고 항균제를 함유하지 않고 레몬향만 포함하고 있는 마이크로캡슐을 처리한 직물은 황색포도상구균에 대해서는 비처리 시료와는 다르게 약한 저지대 흔적을 나타내었다. 항균제가 포함되지 않았는데도 황색포도상구균에 대해서 아주 약하지만 저지대를 나타내는 이유는 마이크로캡슐 자체의 항균력 특성에 나타



(a)



(b)

Fig. 5. Photomicrographs of cotton fabric treated with microcapsule containing DP (1 g)/lemon perfume (10 g) (a) or DP (1 g)/lemon perfume (10 g) (b). Test bacteriums are staphylococcus aureus (a) and proteus vulgaris (b).

난 바와 같이 레몬향 자체가 약한 항균 효과를 지니기 때문으로 생각된다. 레몬향만을 함유하는 마이크로캡슐 처리된 직물이 약한 저지대 흔적을 나타내기는 하지만 이것으로는 충분한 항균효과를 얻을 수 없다. 따라서 항균제를 함유하고 있지 않은 마이크로캡슐만을 처리한 직물의 경우에는 항균 효과를 기대하기 어려운 것을 알 수 있다. 그러나 DP를 함유하는 마이크로캡슐이 처리된 직물은 우수한 항균 효과를 나타내었다. 마이크로캡슐 내의 DP 함량이 증가함에 따라 처리된 직물의 항균 저지대가 넓어지는 경향을 나타내었다.

IV. 결 론

항균제와 향료를 동시에 함유하고 있으며 섬유 가공에 적용 가능한 미세 크기의 마이크로캡슐을 합성하여 마이크로캡슐의 충전율, 항균 특성, 방출 특성 및 처리된 직물의 항균 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

카사리아향을 사용하여 제조된 마이크로캡슐의 충전율이 레몬향을 사용한 경우 보다 높게 나타났으며, 최대충진율은 93%로 나타났다. 사용 향료의 양이 많을수록 충전율은 높게 나타났다. 합성된 마이크로캡슐은 상온에서는 내용물의 방출이 거의 없으나 온도가 높아짐에 따라 방출량이 증가하였다. 항균제를 1g 이상 함유하고 있는 마이크로캡슐은 균 감소율이 100%로 나타났다. 항균제를 함유하고 있는 마이크로캡슐이 처리된 직물은 항균제의 함량이 증가함에 따라 균 저지대가 넓어졌다.

참 고 문 헌

- 1) T. Matsumaru, *Sen-I Gakkaishi*, **51**, 322 (1995).
- 2) M. Nishimura, *Sen-I Gakkaishi*, **50**, 485 (1994).
- 3) M. Yamaguchi, *Sen-I Gakkaishi*, **50**, 489 (1994).
- 4) K. Orii, *Sen-I Gakkaishi*, **50**, 492 (1994).
- 5) S. Nanto, *Sen-I Gakkaishi*, **50**, 496 (1994).
- 6) C.L. Mccromick, K.W. Anderson and B.H. Hutchinson, *JMS-REV Micromol. Chem. Phys.*, **C22**, 57 (1982).
- 7) R. Langer, *JMS-REV Macromol. Chem. Phys.*, **C23** (1), 61 (1983).
- 8) W.M. Doane, B.S. Shasha and C. Rusell, *Am. Chem.*

- Soc. Symp. Ser.*, 53, 74 (1970).
- 9) H. Fuyama, G. Shinjo and K.T. Suji, *J. Pesticide Sci.*, 9, 511 (1984).
 - 10) R. Langer, *Chem. Eng. Commun.*, 6, 1 (1980).
 - 11) S.D. Braun, N.F. Olson and R.C. Lindsay, *J. Food Sci.*, 47, 1803 (1982).
 - 12) M. Rosenberg, I.J. Kopelman and Y. Talmon, *J. Agric. Food Chem.*, 38, 1288 (1990).
 - 13) L.A. Lazzi in J.R. Nixon, ed, "Microencapsulation", Marcel Dekker, Inc., New York, p. 193, 1976.
 - 14) T.W. Redding, A.V. Schally, T.R. Tice and W.E. Meyers, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 81, 5845 (1984).
 - 15) T. Kato in S.D. Bruck, ed., "Clinical Applications", Vol. II of Controlled Drug Delivery, CRC Press, Inc., Boca. Raton, Fla, p. 189, 1983.
 - 16) J. Pat., 01,189,345.
 - 17) 김호정, 박차철, 김한도, 한국외류학회지, 20 권 3 호, 512 (1996).