

〈研究論文(學術)〉

마이크로캡슐의 제조와 그 응용 (폴리락티드 마이크로캡슐)

홍기정 · 박수민

부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1998년 3월 3일 접수)

Preparation of Microcapsules and Their Application (Poly(L-lactide) Microcapsule)

Ki Jeong Hong and Soo Min Park

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received March 3, 1998)

Abstract— Poly(L-lactide) microcapsules containing hydrophilic penetrant were prepared by interfacial precipitation method through solvent evaporation from w/o/w emulsion. Effect of four determinative process parameters on the particle size distributions, morphologies, and release properties of microcapsules coated with poly(L-lactide) was investigated. Moreover, susceptible functional cotton fabrics treated with the mentioned microcapsules were prepared and laundry test up to 15 times were done to determine fastness properties.

As a result, the prepared poly(L-lactide) microcapsules with a more sharp-distributive, rounder, and more permeable membranes could be prepared by means of protective colloid concentration, solution volume and stirring rate.

1. 서 론

최근 지구환경문제에의 관심이 더욱 높아지는 가운데 고기능성 재료로서 생분해성 고분자에 대한 필요성이 주목받고 있다. 생분해성 고분자는 토중의 미생물 등에 의해 자연분해되는 환경에 우수한 고분자이다¹⁾. 현재의 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄 등 화학적으로 매우 안정한 합성 고분자와는 달리 자연계내에서 분해될 수 있기 때문에, 폐기물 처리 문제, 어망등에 의한 해양오염, 소각후의 유독 개스에 의한 대기오염, 산성비의 원인제공 등의 환경전반에 걸친 문제를 야기시키지 않는 장점을 가

지고 있어 향후 환경친화적인 재료로서 다양한 개발과 응용이 이루어질 것으로 기대된다²⁾. 특히 현재 개발 및 연구가 진행되고 있는 생분해성 고분자 중에서, 지방족 폴리에스테르 고분자는 크게 주목을 받고 있는 고분자 재료 중의 하나이다.

생분해성 고분자는 일반적으로 천연고분자계, 미생물생산계, 화학합성계로 대별될 수 있는데, 본 실험에서 사용한 폴리락티드는 화학합성계 재료의 하나로서 포도당이나 설탕 등의 발효에 의해 생성될 수 있는 지방족계 폴리에스테르이다³⁻⁷⁾. 즉 유산균이 만든 유산으로부터 합성된 것이므로 차후 불필요하게 되더라도 미생물에 의해 물과 탄산개스로 분해

되어 버리므로 자연을 오염시키지 않게 된다. 특히 결정성이 매우 높은 poly(L-lactide)는 그 인장강도와 투명성의 우수함으로 인하여 각종 용도에 사용이 가능하다^{8~10)}.

폴리락티드는 생체내에서 흡수가능하면서도 어떠한 독성도 가지지 않는 생분해성이 우수한 물질이기 때문에 오래전부터 봉합사를 비롯한 의료분야재료에 사용되어져 왔으며 최근에는 시약전달매체로서의 연구가 활발히 이루어지고 있다^{11~15)}. 그러나 종래의 보고는 생분해 속도가 매우 빠르고 무결정성의 poly(DL-lactide)(PLA) 또는 poly(lactic-co-glycolic acid)(PLGA)에 관한 연구가 대부분으로서, 고융점을 가지고 결정성이 우수한 폴리락티드로 알려져 있는 poly(L-lactide)에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다^{16,17)}. 특히 이들 고분자를 벽재로 하는 마이크로캡슐의 제조에 있어 제조상의 여러 가지 파라메타에 의한 마이크로캡슐의 특성 제어에 관한 체계적인 실험 역시 거의 행해진 바 없다. 고결정성 폴리락티드 마이크로캡슐의 제조는 상업적으로 그 용도가 매우 다양할 것으로 여겨진다.

본 실험에서는 생분해성 poly(L-lactide)를 벽재로 하여 기능성 물질을 함유하는 마이크로캡슐의 제조 가능성을 모색하고, 제조된 마이크로캡슐의 구조적, 열적 및 형태적 특성에 영향을 미칠 것으로 예상되는 여러 가지 화학적 및 물리적 제조 파라메타에 관해 조사하였다. 또한 투과종으로서 5% NaCl을 함유시켜 마이크로캡슐로부터의 방출특성을 조사하고 나아가 방향성 면직물의 제조를 행하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

벽막형성성 물질로서 분자량 800,000의 폴리락티드를 일본 Shimazu사로부터 구입하였고, 유화안정제로서 Sorbitan monooleate(이하 Span 80), 보호콜로이드로서 폴리비닐알콜(PVA, Mw. 1500), 용매로서 디클로로메탄, 심물질로서 증류수 및 투과종으로서 NaCl을 일본 순정화학으로부터 각각 구입하여 정제없이 사용하였다. 또한 방향성 날염물의 제조를 위하여 면직물을 사용하였다.

2.2 마이크로캡슐의 제조

투과종으로서 5% NaCl을 함유하는 수용액을 제조하였다. 유상용액으로서 2% 폴리락티드를 디클로로메탄에 용해시킨 후, 유화안정제로서 Span 80 1g과, 앞의 수용액을 적정 비율로 첨가하여 강하게 교반시켜 W/O 유화액을 제조하였다. 이어서 2% PVA 수용액 200ml 첨가하여 40°C로 승온하면서 15분간 교반하고나서 다시 2% PVA 수용액 200ml를 더욱 첨가하여 60분간 교반을 행하였다. 용매인 디클로로메탄을 증발시킨 후 마이크로캡슐 슬러리를 여과, 세정, 감압건조하여 폴리락티드 마이크로캡슐을 제조하였다.

2.3 분석 및 측정

2.3.1 적외선 분광분석

컴퓨터로 연결된 Nicolet Impact 400D FT-IR 분광계를 사용하여 분석하였다. 제조된 마이크로캡슐 분말은 KBr법에 의하여 측정하였다.

2.3.2 열분석

시차주사열량시험 및 열중량분석은 DSC Mettler Model TA-3000를 사용하여 측정하였다. 6mg의 마이크로캡슐 분말을 10°C/min의 승온속도로 20~550°C 범위에서 측정하였다.

2.3.3 입도 분석

마이크로캡슐의 평균입경 및 입도분포는 Image analyzer Galai CIS-100을 사용하여 측정하였다.

2.3.4 표면형태 분석

주사전자현미경 JSM-5400(JEOL Co. Ltd., Japan)을 이용하여 마이크로캡슐의 표면 및 형태를 관찰하였다.

2.3.5 서방실험

제조된 5% NaCl 함유 마이크로캡슐 2g을 100ml의 증류수에 첨가하여 저속교반하면서 시간에 따라 방출되는 전해질의 농도를 전기전도계(4020 Conductivity meter, JENWAY, USA)로 간접측정하였다.

2.4 방향성 직물의 제조

5% 폴리락티드 마이크로캡슐, 25% 아크릴계 바인더, 유화제 및 산성염료, 45% 물을 첨가하여 날

염액을 제조하여 먼지물체의 날염처리를 행하였다. 처리된 날염물을 상온에서 건조시켜 염료 및 마이크로캡슐을 고착시켰다. 건조된 날염물을 0회, 10회 및 15회 세탁하여 세탁견뢰도를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 마이크로캡슐의 구조 분석

Fig. 1에는 5% NaCl을 함유하는 폴리락티드 마이크로캡슐의 IR 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 2950cm⁻¹와 2900cm⁻¹에서 지방족 C-H 신축진동 흡수밴드가 보이며, 1750cm⁻¹ 부근에서 에스테르의 -C=O의 존재를 확인할 수 있으며, 또한 1375cm⁻¹에서 C-CH₃ 흡수밴드를 확인할 수 있다. 한편, 3300cm⁻¹에서 심물질의 O-H가 존재하고 있는 것으로 보아 폴리락티드 마이크로캡슐이 생성된 것으로 생각된다.

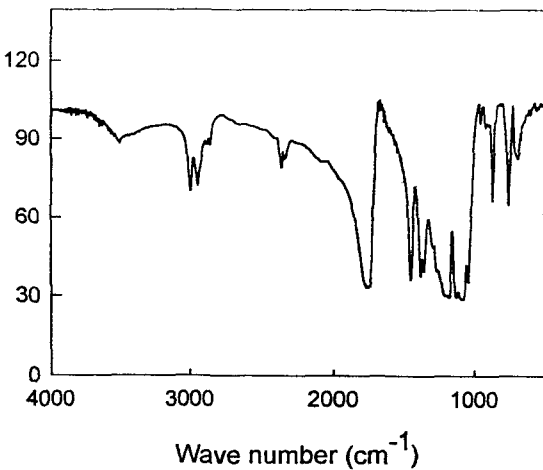


Fig. 1 FT-IR spectrum of poly(L-lactide) microcapsules containing 5% NaCl aqueous solution.

3.2 마이크로캡슐의 열적 특성

제조된 폴리락티드 마이크로캡슐의 열적 특성을 조사하기 위하여 열중량분석과 시차주사열량분석을 행하여 Fig. 2에 그 결과를 나타내었다. 폴리락티드 벽재의 융점은 약 175°C이며 DSC의 뚜렷한 피크형

태로 보아 결정성이 매우 우수한 고분자임을 알 수 있다. 또한 TG 및 DSC 결과 모두에서 볼 수 있듯이 280°C 부근에서 급격한 변화를 나타내고 있는데, 즉 TG 피크의 경우 이 온도 부근에서 약 60%의 무게감소가 일어나고 그 후 더 이상의 감량은 일어나지 않으며, DSC 피크의 경우 급격한 흡열피크를 보이는 것으로부터 그 온도부근이 폴리락티드 벽막의 분해 온도인 것으로 생각되어진다.

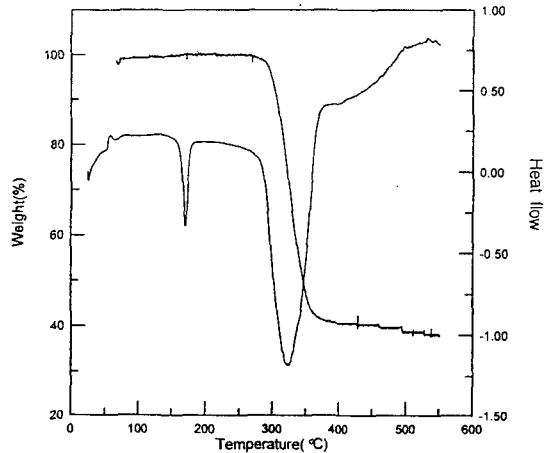


Fig. 2 TGA(upper) and DSC(lower) thermograms of poly(L-lactide) microcapsules containing 5% NaCl aqueous solution.

3.3 평균입경 및 입도분포

다음은 2차 유화시 첨가되는 보호콜로이드인 PVA의 농도의 영향을 살펴본 것이다. Fig. 3은 제조시 투입되는 다량의 용액내의 보호콜로이드 농도를 서로 달리하여 제조한 마이크로캡슐의 입도분포를 나타낸 것이다. 1% 및 2% PVA를 첨가하여 제조한 마이크로캡슐의 평균입도는 각각 13.0 μm과 5.2μm로서 벽막의 두께에 관여하는 용액내의 보호콜로이드의 역할이 매우 중요함을 시사하고 있다. 즉 1차 유화시 생성된 유화입자의 크기는 동일할 것임에도 불구하고 PVA의 농도가 낮을수록 매우 넓은 입도분포를 나타내어 불균일한 입자생성을 보여주고 있다. 따라서 생성된 1차 유화입자들의 합일을 방지하기 위해서는 적정농도의 보호콜로이드

가 최종 입자의 크기에 지배적인 역할을 하게 됨을 알 수 있다. 더욱 고농도의 PVA를 사용함으로써 유화입자간의 응집이 방해되어 다량의 단분산 마이크로캡슐의 생성이 가능하게 된 것으로 생각되어진다.

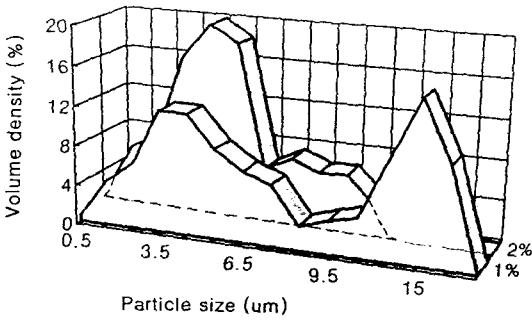


Fig. 3 Particle size distribution of poly(L-lactide) microcapsules with different concentration of protective colloid.

다음은 마이크로캡슐 제조시 사용되는 용매량의 영향에 대해 조사하였다. Fig. 4는 제조시 첨가되는 다량의 용매량을 변화시키기에 따라 생성된 폴리락티드 마이크로캡슐의 입도분포를 나타낸 것이다. 보호콜로이드를 함유한 용매량을 각각 200ml-200ml, 200ml-100ml으로 첨가하여 제조함에 있어서, 후반 용매량이 감소할수록 입도분포는 넓어지고 평균입경 역시 우측으로 상당히 이동하는 것을 볼 수 있다. 본 실험에서 초기의 용매량을 일정하게 한 경우에는 생성된 1차 유화입자의 크기가 동일할 것으로 생각되지만, 2차 첨가용매량은 생성된 유화입자간의 충돌빈도에 관계하는 것으로 용매량이 적을수록 입자간의 잦은 충돌에 의해 미경화된 불안정한 유화입자간의 응집가능성이 높아지게 된다. 이것은 특히 비점부근의 용매의 증발에 의한 유화입자의 표면형태에 상당히 영향을 줄 것으로 생각된다.

다음은 마이크로캡슐 제조시에 매우 중요한 인자라고 여겨지는 교반시간의 영향을 살펴본 것으로, Fig. 5에는 교반시간의 조합에 따른 생성 캡슐의 입도분포를 나타내었다. 즉 초기유화시간은 일정하게 한 후 전반용매 및 후반용매 첨가후의 교반시간을 각각 5분/70분, 15분/60분 및 30분/45분으로 달리 하여 실험을 행한 것이다. 그 결과 생성된 캡슐의

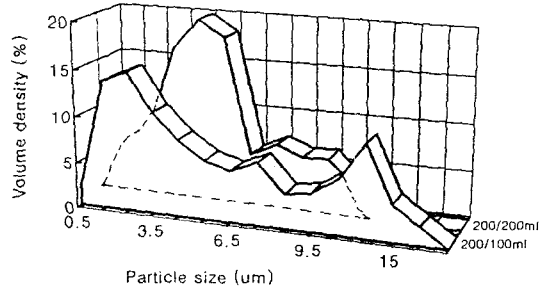


Fig. 4 Particle size distribution of poly(L-lactide) microcapsules with different volume of solution.

평균입도는 각각 6.3 μm , 5.2 μm 및 11.4 μm 였으며 전자의 두 시료의 입도분포는 거의 비슷한 형태를 가지고 있다. 그러나 전반용매 첨가이후의 교반시간이 5분으로 짧은 경우나, 30분으로 너무 길어질 경우에 생성된 마이크로캡슐의 입경은 커졌는데, 전자는 유화액의 안정화 시간이 다소 불충분한 듯 하며 후자는 단위체적당 입자간 충돌빈도가 증가하기 때문에, 이로 인해 합일 등의 단분산 입자로서의 벽막형성에 장애를 받은 것으로 생각된다.

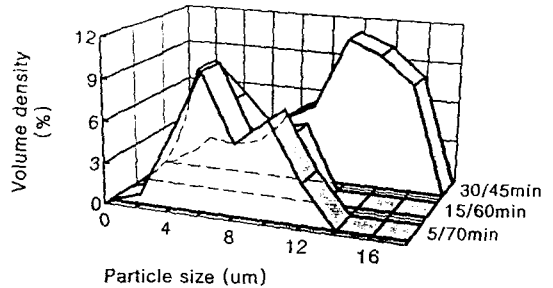


Fig. 5 Particle size distribution of poly(L-lactide) microcapsules with different stirring time.

3.4 표면 Morphology

Fig. 6은 서로 다른 PVA 농도로부터 제조된 마이크로캡슐의 표면형태를 나타낸 것이다. 결과에서 나타내듯이 1% PVA 첨가에 의한 마이크로캡슐의 표면이 2%의 그것에 의한 것보다 더욱 많은 crack을 가지는 것을 알 수 있으며 형태에 있어서도 뚜렷한 구상에서 벗어나고 있다. 이것은 생성된 불안정한

유화입자간의 응집에 의해 다량의 불균일한 입자가 생성되어 캡슐의 벽막이 매우 두터워진 것으로 생각되어진다. 따라서 이러한 서로 다른 벽막두께를 가질 것으로 보이는 시료들에 대한 서방거동 및 알칼리 분해에 의한 pH 변화거동은 상당히 다를 것으로 예상된다.

수 있다. 결국 1차 유화시 생성된 유화입자간에 용매량의 부족으로 미경화 입자간의 충돌빈도가 커져 입자간 합일이 상당수 발생하였고, 이에 따라 벽막은 매우 두꺼워졌을 것으로 예상되며 그 형태에 있어서도 벽막이 매끄럽지 못하고 몇 개의 층이 겹친듯한 거친 표면을 형성한 것으로 생각된다.

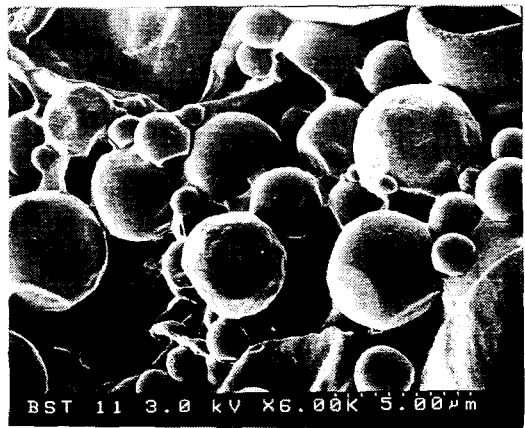
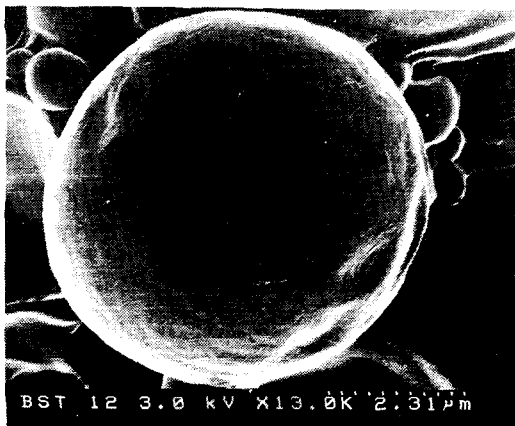
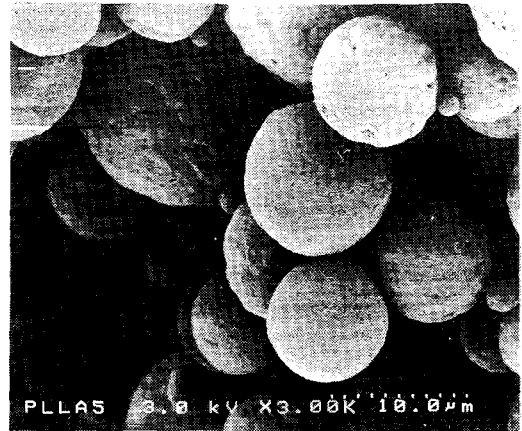
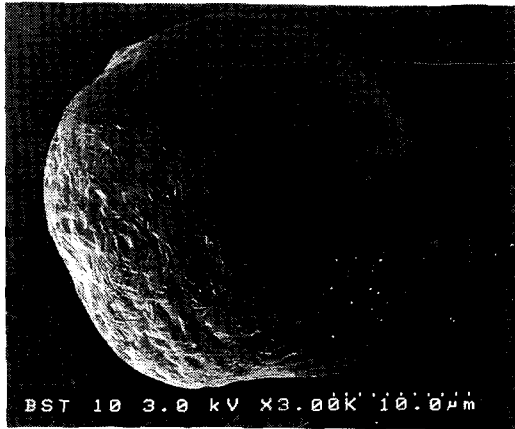


Fig. 6 SEM photographs of poly(L-lactide) microcapsules with different concentration of protective colloid ; 1% PVA (upper), 2% PVA (lower).

Fig. 7 SEM photographs of poly(L-lactide) microcapsules with different volume of solution ; 200/100ml (upper), 200/200 ml (lower).

Fig. 7에는 서로 다른 첨가용매량에 의해 제조된 마이크로캡슐의 표면형태를 나타내었다. 사진에서도 볼 수 있는 바와 같이 동일한 크기의 유화입자를 가질 것으로 예상되는 두 시료에 있어서, 후반용매량이 적은 경우 생성된 마이크로캡슐의 최종 입도는 매우 크며, 특히 캡슐의 표면이 매우 거친 것을 확인할

Fig. 8은 서로 다른 교반시간에 의해 제조된 마이크로캡슐의 표면형태를 나타낸 것으로 15분/60분의 교반시간에서 가장 균일한 입자를 생성하였고, 5분/75분은 그 평균입도는 작은 편이나 불균일한 캡슐이 다소 생성되었고, 30분/45분의 교반은 더욱



Fig. 8 SEM photographs of poly(L-lactide) microcapsules with different stirring time ; 5/70min (upper), 15/60min (middle), 30/45min (lower).

큰 입자들이 생성되고 형태도 우수하지 못하다. 결국, 초기 교반시간이 매우 짧은 경우 불충분한 유화여

건으로 인해 이후의 용매첨가에 의해 불안정한 입자간의 합일이 발생한 것으로 여겨진다. 또한 초기 교반시간이 너무 긴 경우는 소량용액내에서의 과도한 입자충돌로 오히려 유화입자의 파괴와 합일이 일어난 것으로 생각할 수 있다. 따라서 적정량의 용매량과 교반시간의 조합으로 우수한 입도를 가지는 캡슐의 제조가 가능할 것으로 여겨진다.

3.5 서방거동

보호콜로이드의 농도차이에 따른 마이크로캡슐 벽막의 특성을 조사한 것으로, Fig. 9에는 서로 다른 PVA 농도로부터 제조된 마이크로캡슐로부터의 전해질의 방출거동을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 상당히 큰 차이를 나타내고 있는데, 우선 전해질의 방출거동을 보면 1%의 PVA를 보호콜로이드로서 사용한 경우, 시간에 따른 NaCl의 방출속도가 현저히 낮음을 알 수 있다. 이것은 벽막 두께의 영향을 나타내는 것으로서 벽막이 두껍고 치밀할수록 심물질의 투과속도는 현저히 낮아지며, 또한 이러한 제조된 마이크로캡슐은 불투과성막으로 사용될 수 있을 것으로 생각된다. 결국 입자간의 합일에 의해 표면의 층이 두터워진 것에 기인하는 것으로 여겨진다.

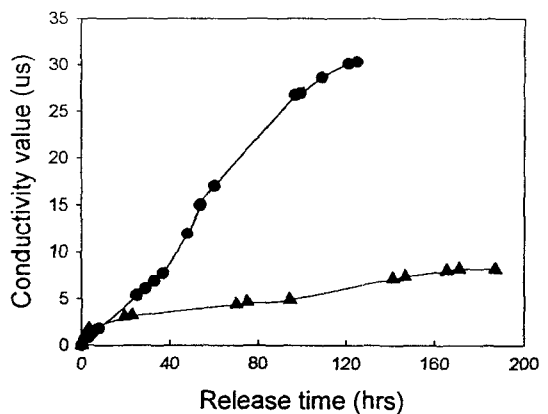


Fig. 9 Conductivity value of NaCl through poly(L-lactide) microcapsules with different concentration of protective colloid ; 1% PVA (▲), 2% PVA (●).

Fig. 10은 서로 다른 용매량으로 제조된 마이크로캡슐로부터의 심물질인 NaCl의 방출거동을 조사한 것으로 용매량의 감소에 따라 마이크로캡슐의 막투과속도는 현저히 낮아지며, 방출시간이 길어져도 투과량은 거의 달라지지 않았다. 초기 전도도값의 증가는 벽막층간내의 전해질의 투과에 의한 것일 뿐 거의 불투과성의 막이 형성된 것으로 생각된다. 결국 앞서 검토한 바와 같이 입자간의 충돌빈도에 미치는 용매량의 효과로 인해, 용매량이 부족한 경우 불안정한 유화입자간의 합일은 보다 쉬워져 막두께는 두꺼워지고 심물질의 방출이 어려워지게 된 것이다.

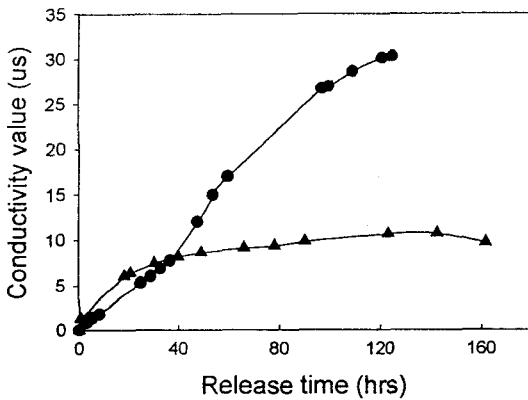


Fig. 10 Conductivity value of NaCl through poly(L-lactide) microcapsules with different volume of solution ; 200/100 ml (▲), 200/200ml (●).

Fig. 11에는 서로 다른 교반시간에 의해 생성된 마이크로캡슐로부터의 NaCl의 방출거동을 나타내었다. SEM 사진에서도 확인하였듯이 가장 매끈한 표면형태를 가지는 15분/60분의 시료의 방출속도가 가장 빨랐으며, 다음으로 5분/75분과 30분/45분의 시료순으로 나타났다. 예상한 바대로 30분/45분의 교반의 경우는 거의 전해질의 투과는 일어나지 않아 불투과성의 폴리락티드 벽막이 형성되었음을 알 수 있다. 결국 이 벽막의 경우 매우 치밀하고 그 층이 두꺼움을 시사하고 있어 벽막투과성에 대한 제조조건 영향을 확인케 하는 결과로 여겨진다.

3.6 방향성 날염물의 제조와 세탁견뢰도

이들 폴리락티드 마이크로캡슐을 산성염료 및 아크릴계 바인더와 함께 제조한 날염액으로 면직물에

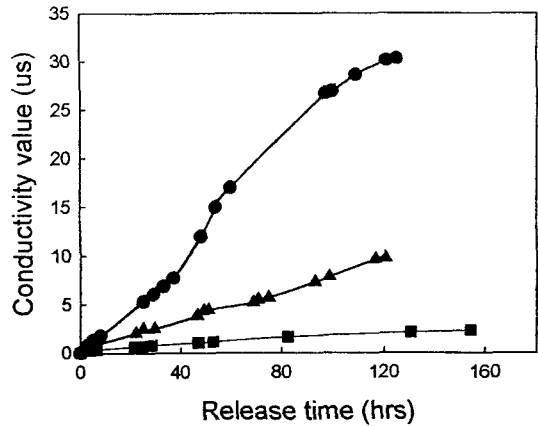


Fig. 11 Conductivity value of NaCl through poly(L-lactide) microcapsules with different stirring time ; 5/70min (▲), 15/60min (●), 30/45min (■).

의 가공을 행하고 건조된 날염물의 세탁견뢰도 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 결과에서도 알 수 있듯이 날염이후의 캡슐입자가 직물의 표면 및 내부 깊숙이 침투하여 있으며, 표면부착된 입자의 약간의 탈락이 있을 뿐 15회의 세탁 이후에도 거의 탈락되지 않고 있어 세탁견뢰도가 우수함을 확인하였다. 결국 이러한 기능성 직물의 제조에 의해 수용액으로 존재할 수 있는 천연 및 합성의 방향물질이나 향균제 등의 서방가능성을 보여주고 있다.

4. 결 론

수용성 기능물질을 함유하는 폴리락티드 마이크로캡슐을 용매증발법에 의해 제조하고, 제조된 마이크로캡슐의 특성에 영향을 줄 것으로 예상되는 여러 가지 제조인자에 관해 조사하고 이들로부터의 심물질의 방출거동과 면직물에의 세탁견뢰도를 검토하였다.

1. (W/O)/W 유화를 이용한 용매증발법에 의해 제조된 수성물질 함유 폴리락티드 마이크로캡슐의 융점은 약 175°C이며 그 뚜렷한 형태로 보아 결정성이 매우 우수한 고분자임을 알 수 있었으며, 분해온도 이전까지 약 60%의 감량을 나타내었다.
2. 용액내의 보호콜로이드 농도가 감소할수록 입자간 응집에 의해 마이크로캡슐의 입도는 매우 넓어지고 그 표면 또한 매우 거칠며 불투과성



Fig. 12 SEM photographs of cotton fabrics treated with poly(L-lactide) microcapsules after laundry tests ; control (upper), 10 times (middle), 15times (lower).

의 방출거동을 나타내었다.

3. 전체용매량이 감소할수록 생성된 입자는 매우

불균일하며 표면이 거칠어지고 불투과성의 방출특성을 나타내었다.

4. 전반용매 첨가후의 교반시간이 매우 긴 경우에 생성된 입자들간의 응집이 일어나 입도는 넓어지고 거친 표면과 불투과성의 방출거동을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 기성회재원 학술연구조성비에 의하여 수행되었음

참고문헌

1. 土肥 義治, "生分解性高分子材料", pp. 11-15 (1990).
2. 小關 英一, 島津評論, 53, 61 (1996).
3. S. Sosnowski, et al., *Macromolecules*, 29, 4556 (1996).
4. D. K. Gilding and A. M. Reed, *Polymer*, 20, 1459 (1979).
5. X. D. Feng, et al., *J. Polymer Science : Polymer Letters Ed.*, 21, 593 (1983).
6. R. A. Kenley, et al., *Macromolecules*, 20, 2398 (1987).
7. G. Perego and T. Vercellio, *Makromol. Chem.*, 194, 2463 (1993).
8. J. W. Leenslag and A. J. Pennings, *Makromol. Chem.*, 188, 1809 (1987).
9. D. W. Grijpma and A. J. Pennings, *Makromol. Chem.*, 195, 1633 (1994).
10. 土肥 義治, "生分解性高分子材料", 工業調査會, pp. 296-345 (1990).
11. B. Conti, et al., *J. Microencapsulation*, 9, 153 (1992).
12. M. Iwata and J. W. McGinity, *J. Microencapsulation*, 9, 201 (1992).
13. H. K. Sah et al., *J. Microencapsulation*, 12, 59 (1995).
14. F. Castelli et al., *J. Controlled Release*, 40, 277 (1996).
15. R. C. Mehta et al., *J. Controlled Release*, 41, 249 (1996).
16. B. V. Parikh, et al., *J. Microencapsulation*, 10, 141 (1993).
17. B. Wichert and P. Rohdewald, *J. Microencapsulation*, 10, 195 (1993).