

일반논문

유화-확산법에 의해 얻어진 폴리(비닐 아세테이트) 나노 방향 입자의 특성 및 방출 거동

손성옥 · 이소민 · 김윤미 · 김한도[†]

경북대학교 섬유시스템공학과

(2006년 10월 25일 접수, 2007년 5월 10일 채택)

Characteristics and Release Behaviors of Aromatic Poly(vinyl acetate) Nanoparticles Prepared by Emulsification-Diffusion Technique

Sung Ok Sohn, So Min Lee, Yun Mi Kim, and Han Do Ghim[†]

Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University,

1370 Sangyeokdong, Bukgu, Daegu 702-701, Korea

(Received October 25, 2006; accepted May 10, 2007)

초록 : 본 연구에서는 라벤더 오일을 심물질로 이용하여 나노크기의 폴리(비닐 아세테이트) (poly(vinyl acetate), PVAc) 방향 입자를 유화-확산법으로 제조하였다. 방향 물질의 방출 시기와 속도 조절로 방향 캡슐의 지속성과 내구성을 얻기 위하여 제조 조건에 따른 나노 방향 입자의 특성과 방출 거동을 주사 전자 현미경, 전기 영동 광산란 분광 분석기, 자외선-가시광선 분광 분석기 및 고성능 액체 크로마토그래피를 이용하여 고찰하였다. 제조된 방향 입자는 실험 조건을 조절함에 따라 평균 입자 크기가 224 nm인 구상 나노 입자로 제조하는 것이 가능하였으며, 170시간 동안의 방출 거동을 비교·평가한 결과 PVA로 코팅한 방향 입자가 더 지속적이고 안정적인 초기 방출 거동을 보임을 확인할 수 있었다. 본 연구의 PVAc 나노 방향 입자는 직물 및 피혁제품 등에 대한 내구성 방향가공에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract : In this study, nano-sized poly(vinyl acetate) (PVAc) particles containing lavender oil as a core material were prepared by using emulsification-diffusion method. Effects of experimental parameters on the characteristics and the release behavior were examined with a field emission-scanning electron microscope, an electrophoretic light scattering spectrophotometer, a visible spectrophotometer, and a high performance liquid chromatography. The resulting aromatic particles could be prepared in nano-sized globular shapes with the mean particle size of 224 nm by controlling the experimental conditions. From the evaluation of release properties of aromatic PVAc nanoparticles with or without PVA coating, it was found that the aromatic particles coated with PVA show more sustaining and stable release behaviors. Our research on aromatic PVAc nanoparticles could be applied for durable fragrant finishing for textiles, leather products and so on.

Keywords : aromatic PVAc nanoparticle, emulsification-diffusion method, hydrophilic barrier.

서론

생활 수준의 향상에 따라 웰빙(well-being)에 대한 관심이 증가하면서 감정이나 느낌, 쾌적, 건강에 대한 욕구가 부각되고 있다. 그 중에서 후각에 관련된 소재들은 아로마 요법의 도입과 함께 그 중요성 및 사용빈도가 증가하고 있다. 예로부터 향기는 향 오일 원액 혹은 희석액을 의복 등에 직접 뿌리는 습관으로 이어져 왔으나 근래 들어서는 마이크로캡슐에 방향 물질을 봉입하여, 캡슐 자체의

서방성(sustained release behavior)과 착용 시의 압력과 마찰에 의한 캡슐의 손상으로 향기를 휘산시키는 방법을¹ 주로 이용하고 있다. 방향 물질을 섬유에 부착시키는 방법으로는 후처리에 의한 방법, 섬유의 방사 공정에 혼합시키는 방법, 마이크로캡슐화하여 바인더를 이용하여 섬유에 부착시키는 방법 등이 있다. 이들 중 후처리법은 가장 간단하지만 내구성이 없어 실용화되지 못하였고, 섬유의 방사 공정에 혼합법은 내구성은 현저히 증가되었으나, 사용할 수 있는 섬유의 종류 및 방향 물질의 종류와 농도 등이 제한되어 있어 그 응용 범위가 적은 결점을 가지고 있다. 그리고 기존의 마이크로캡슐화한 후 이를 접착제를 이용하여 섬유 표면에 고착시키거나 섬

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hdghim@knu.ac.kr

유 내부로 혼입하는 방법이 이용되고 있으나 마이크로캡슐은 그 크기가 접착제 층보다 큰 것이 일반적이므로, 사용시 빈번한 마찰력에 의하여 마이크로캡슐이 파괴되고 이로 인해 내구성과 사용연한이 짧은 단점이 있다.²

본 연구에서는 물리적 서방성을 유지하면서 외부 마찰에 의한 파괴를 배제할 수 있는 방법으로 나노크기의 방향 입자를 제조하고자 하였다. 나노크기의 방향 입자는 접착제 층에 돌출되지 않고 그 내부에 함침되므로 외부 마찰에 의한 파괴가 최소화될 수 있으며, 물리적 서방성에 의한 방출을 통해서만 향이 휘산(emission)되므로 향의 지속성과 내구성을 향상시킬 수 있을 것으로 예상되었다. 나노 방향 입자를 제어하기 위한 방법으로는 유화-확산법(emulsion-diffusion method)^{3,4} 적용되었다. 유화-확산법에 의해 나노 방향 입자를 제조하기 위해서는 유기 용매에 벽물질인 지용성 고분자와 지용성 방향 오일(심물질)을 녹여 놓은 유기상(organic phase)과 분산제가 녹아 있는 수용액상(aqueous phase)을 o/w 콜로이드 상태의 미셀로 형성화하여 안정화시킨다. 일단 안정한 상태로 제조된 미셀은 내부의 유기상과 외부의 수용액상이 계면에서 서로 열역학적으로 평형 상태이지만 물의 첨가로 인해 상평형이 깨어져 미셀 내부의 유기 용매가 상평형을 재구성하기 위하여 미셀 밖으로 빠져 나오므로써 나노 크기의 미립자로 얻어진다. 본 연구에서는 나노 크기의 폴리(비닐 아세테이트) (poly(vinyl acetate), PVAc) 방향 입자를 제조하기 위하여 폴리(비닐 알콜) (poly(vinyl alcohol), PVA)과 라벤더 오일을 각각 분산제와 방향 물질로 사용한 방향 입자를 제조하고 그 입자의 크기 및 분포와 방출 거동을 평가하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에 사용된 시약들은 다음과 같다. PVAc 메탄올 용액(41.4 wt%, 수평균 중합도 3200)과 방향 물질인 라벤더 오일은 각각 (주)동양제철화학과 (주)한빛향료에서 구입하였다. 계면활성제인 PVA(수평균 중합도 1700)는 Kuraray Co.의 제품을 이용하였다. 전 실험 과정에서 물은 3번 정제한 탈이온수를 사용하였으며, 유기용매를 포함한 그 밖의 시약은 특급 혹은 일급의 시판품을 정제 없이 그대로 사용하였다.

PVAc 방향 입자 제조. 메탄올 용액의 형태로 얻어지는 PVAc는 헥산과 벤젠에 침전과 용해를 3차례 반복하여 정제한 다음, 1일간 40 °C에서 진공건조하여 고상 분말로 제조하였다. 얻어진 PVAc는 유기용매인 에틸아세테이트(ethylacetate, EA)에 2 wt%가 되도록 용해시킨 후 일정량의 라벤더 오일을 첨가하여 유기상을 준비하였으며, 분산제인 PVA는 증류수에 녹여 미리 정해진 농도의 수용액상으로 만든 다음, 당량의 수용액상을 앞서 준비한 유기상에 천천히 첨가하여 두 계가 상평형을 이루도록 방지하였다. 두 계가 서로 평형 상태에 도달한 후 균질화기(T25 Basic, IKA-WERKE)로 13500 rpm에서 15분간 교반하여 미셀을 형성한 다음, 일정량의 증류수를 첨가하고 천천히 교반함으로써 삼투에 의해 EA가 미셀 내부로부터 빠져 나오게 하였으며,⁴ 그 결과 미셀 내부의 파괴에 의한 침전 발생에 의해 PVAc 나노 방향 입자가 제조되었다. 유기용매가 미셀로부터 빠져 나오는 삼투 과정은 비교를 위하여 1 내지 3일간 시행하였다. 생성된 PVAc 나노 방향 입자는 원심 분리

Table 1. Experimental Conditions for the Preparation of Aromatic PVAc Nanoparticles

Parameters	Conditions
Emulsifier conc. (wt%)	0.5~3
Conc. of lavender oil (v/v%) ^a	5~25
Added water amount (mL)	40~2000
Diffusion time (day)	1~4
Emulsification speed (rpm)	13500
PVAc conc. (wt%)	2
Temperature (°C)	25

^av/v% to solvent.

기(VL-2400, Vision Scientific Co.)로 분리한 후 증류수로 3번 세척하여 정제하였으며, 1일간 동결 건조기(Free Zone 2.5, Labconco Co.)를 통해 건조하여 분말상으로 제조하였다. 방향 입자를 PVA로 코팅하기 위하여 2 wt%의 PVA 수용액 240 mL를 원심 분리하기 전에 첨가하여 균질화기로 13500 rpm에서 10분간 교반한 후 분리하여 동결 건조하였다. 분산제 농도, 라벤더 오일의 함량 및 물의 첨가량을 각각 2 wt%, 5 v/v% 및 200 mL로 고정된 경우를 본 연구의 표준 조건으로 하였으며, 자세한 실험 조건은 Table 1에서 보는 바와 같다.

특성 해석. 라벤더 오일의 특성 피크와 방출 거동 확인을 위하여 먼저 자외선-가시광선 분광 분석기(UV-1700, Shimadzu Co.)를 이용하여 특성 피크를 결정하고, 고성능 액체 크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC) (Acme 9000 HPLC, 영린기기)를 이용하여 분리한 시료에 대한 특성 피크에서의 응답을 통해 정량 분석하였다. PVAc 나노 방향 입자의 크기와 분포를 살펴보기 위하여 전기 영동 광산란 분광 분석기(ELS-8000, Otsuka Electronics Co.)를 이용한 입도분석을 시행하였으며, 제조된 PVAc 나노 방향 입자의 외관은 전계 방출-주사전자 현미경(field emission-scanning electron microscope, FE-SEM) (S-4300, Hitachi Co.)을 이용하여 관찰하였다. PVAc 나노 방향 입자의 방출 거동을 정량적으로 평가하기 위하여 각 조건 별로 0.25 g의 PVAc 나노 방향 입자를 25 mL의 에탄올에 분산하여 1일에서 7일 동안 상온에서 서서히 교반하면서 정해진 시간 간격으로 0.5 mL씩 채취하여 10000 rpm에서 10분 동안 원심 분리한 후 위의 상층액을 채취하였다. 채취된 방출액은 HPLC를 사용하여 자외선-가시광선 분광 분석을 통해 얻은 라벤더 오일의 특성 피크에서 나타난 흡수 피크의 비를 작성된 검량선과 비교하여 방향 물질의 방출량으로 결정하였다.

결과 및 토론

PVAc 나노 방향 입자의 제조. 본 연구에서는 유화-확산법을 이용하여 PVAc 나노 방향 입자를 제조하였다. 고분자 물질로 구성된 벽물질은 내부 물질을 보호하는 저장 역할 뿐만 아니라, 특정 조건 하에서 심물질의 외부로의 방출 시기 및 속도 등을 조절하는 중요한 기능을 가져야 한다.⁵⁻⁷ 이를 위하여 방향 물질의 방출성을 일정하게 유지하기 위해 PVAc 고분자를 벽물질로 하여 제조한 방향 입자의 크기와 분포에 미치는 유화-확산법의 인자들의 영향을 살펴

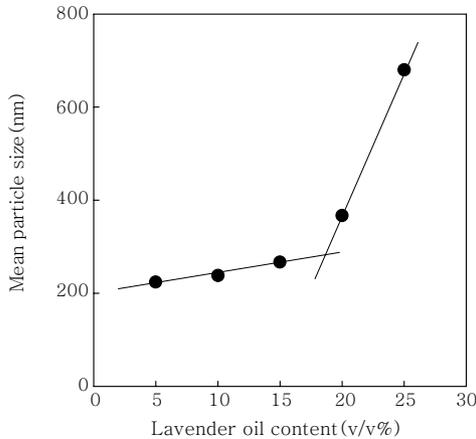


Figure 1. Effects of the amount of applied lavender oil on mean particle size of aromatic PVAc particles.

보았다. 유화-확산법은 고분자 및 분산제의 농도, 삼투를 유발하기 위해 첨가하는 물의 양, 확산 시간, 확산 온도 및 교반 속도 등 다양한 변수에 의해 특성이 달라지는데, 본 연구에서는 분산제의 농도, 물의 첨가량 및 확산 시간을 조절하면서 그 영향을 고찰하였다. 또한 나노 방향 입자의 제조를 위해 사용된 표준 방향 오일인 라벤더 오일의 함량이 미치는 영향도 고찰하였다.

Figure 1은 라벤더 오일의 함량에 따른 PVAc 방향 나노 입자의 평균 입경을 보인 것이다. 라벤더 오일의 함량을 제외한 모든 조건은 Table 1의 표준 조건을 이용하였다. 방향 오일의 함량이 15 wt% 까지 증가하는 동안에는 PVAc 나노 방향 입자의 평균 입경의 증가가 크지 않으나, 20 wt% 이상의 방향 오일이 첨가되는 경우 입경이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 현상의 한 가지 이유는 벽체를 형성하는 고분자인 PVAc의 상대적인 농도 감소에 의해 미셀의 형성이 충분히 이루어지지 않았기 때문으로 생각되었다. 또 한 가지의 가능성은 라벤더 오일의 분산매에 PVAc가 부분 용해될 수 있다는 것이었다. 이를 확인하기 위하여 PVAc를 라벤더 오일에 넣어 용해도를 확인하였다. 라벤더 오일에 대해 1 wt%의 농도까지는 상온에서 PVAc의 완전 용해가 발생하는 것을 확인하였으며, 라벤더 오일도 PVAc의 용매로서 작용하여 나노 방향 입자의 특성에 영향을 미치는 것으로 추정하였다. 그러나 라벤더 오일의 주 분산매인 에탄올은 EA에 비해 물과 더 높은 친화도를 가지고 있으므로 확산 단계에서 삼투에 의해 미셀 바깥으로 빠져나올 가능성이 EA에 비해 훨씬 더 크므로 PVAc 나노 방향 입자의 크기를 결정하는 주요 원인은 아닌 것으로 생각된다. 다만, 방출된 에탄올 등의 분산액에 의해 PVAc의 상대 농도가 더욱 희석되는 효과가 더 큰 것으로 판단하였다. PVAc 나노 방향 입자의 형태에 미치는 라벤더 오일의 영향을 확인하기 위하여 건조된 나노 방향 입자에 현미경 관찰을 시행하였으며, 그 결과는 Figure 2에서 볼 수 있다. 분산제인 PVA는 물에 대해 2 wt%의 농도로 고정하였으며, 교반 속도 및 기타 조건은 표준 조건을 따랐다. 미셀이 형성된 다음, 200 mL의 물을 추가한 후 3일간 확산시켰으며, 동결 건조하여 분말상의 시료를 제조하였다. Figure 2(a)에 보인 것처럼, 5 v/v%의 라벤더 오일이 사용된 PVAc 나노 방향 입자는 전체적으로 비

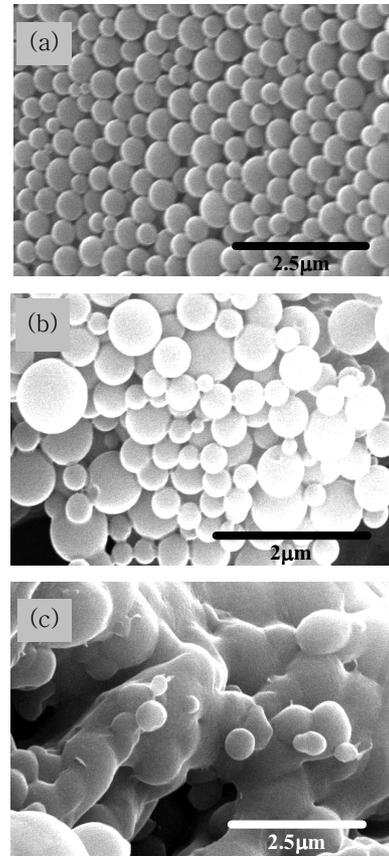


Figure 2. SEM photographs of aromatic PVAc particles prepared at (a) 5, (b) 15, and (c) 24 v/v% of lavender oil concentrations with standard condition.

교적 균일한 구형의 입자로 얻어지는 것을 확인할 수 있으며, 라벤더 오일의 함량이 15 v/v%(Figure 2(b)) 및 25 v/v%(Figure 2(c))로 증가함에 따라 입경 분포가 넓어지는 것을 알 수 있었다. 특히, 25 v/v%의 라벤더 오일이 사용된 경우에는 대부분의 PVAc가 스폰지 형태의 시료로 얻어졌으며, 극히 소량만이 입자형태로 분리될 수 있었다. 또한 입자상으로 얻어진 PVAc 나노 방향 입자의 외관도 다른 조건에 비해 입자간 회합이 심하게 발생하는 것을 알 수 있었다. 이는 고분자의 농도가 극히 낮은 경우에 주로 나타나는 현상으로, 이로부터 라벤더 오일 함량의 증가에 따른 희석효과와 이에 따른 라벤더 오일에 대한 PVAc의 용해도가 커지는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

Figure 3은 수분산 상태의 PVAc 나노 방향 입자의 입도 분포에 미치는 라벤더 오일의 함량의 영향을 보인 것이다. 라벤더 오일의 함량이 5 v/v%에서 20 v/v%로 증가하는 과정에서는 전체적인 입자의 크기 분포가 순차적으로 커지며, 20 v/v%에서 상대적으로 큰 폭의 증가를 보인다. 또한 분산도의 폭을 기준으로 할 때, 오일의 함량이 증가함에 따라 입자의 크기 분포가 넓어지는 것도 확인할 수 있다. 모든 분산액은 광산란 측정 이전에 초음파 파쇄를 거친 후 3분 이내에 측정된 것이지만, 라벤더 오일의 함량이 25 v/v%인 경우 500 내지 1000 nm 범위의 입자의 비율이 커지는 것으로부터 입자간 회합이 빠르게 진행된다는 것을 알 수 있다. 특히, 나노 크기

의 입자가 거의 소실되는 것으로 미루어 작은 크기의 미셀은 확산 단계에서 붕괴되거나 스폰지 형태의 슬러리로 전환되며, 이는 미셀 외부 수계에 존재하는 에탄올 양의 증가에 따른 용해 현상 때문으로 생각된다.

미셀이 형성된 다음, 미셀 내부의 유기 용매를 확산시키기 위해 추가되는 물의 양이 PVAc 나노 방향 입자의 특성에 미치는 영향을 Figure 4에 나타내었다. 물을 첨가하기 전 전체 계의 부피는 40 mL로 고정되었으며, 라벤더 오일의 양을 5 v/v%로 고정하는 것과 함께 그 밖의 실험 조건은 표준 조건을 이용하였다. 물의 양을 500 mL까지 증가시키는 동안에는 PVAc 나노 방향 입자의 크기가 지속적으로 감소하여 효과적인 확산이 이루어지는 것을 확인할 수 있으나, 2 L의 물이 첨가되었을 경우에는 오히려 PVAc 나노 방향 입자의 크기가 커지는 것을 볼 수 있는데, 첨가된 물의 양이 많아지면 미셀 내부의 유기 용매의 배출 속도가 증가하며, 이로 인해 나노 캡슐의 바깥 부분이 함몰되어 구멍이 형성되거나 캡슐 벽면이 얇아짐에 따라 캡슐 내부의 충전물이 벽체를 통하여 빈번히 빠져

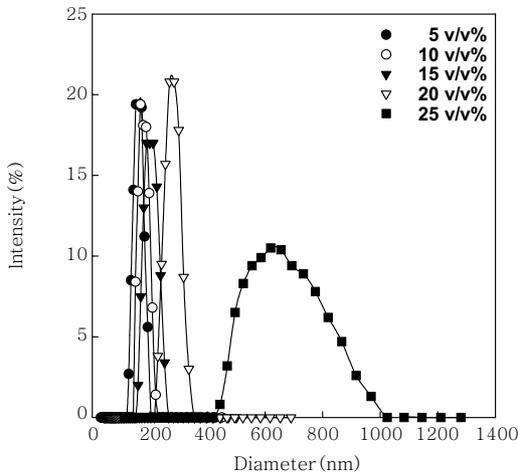


Figure 3. Effects of the amount of incorporated lavender oil on the particle size distribution of aromatic PVAc particles.

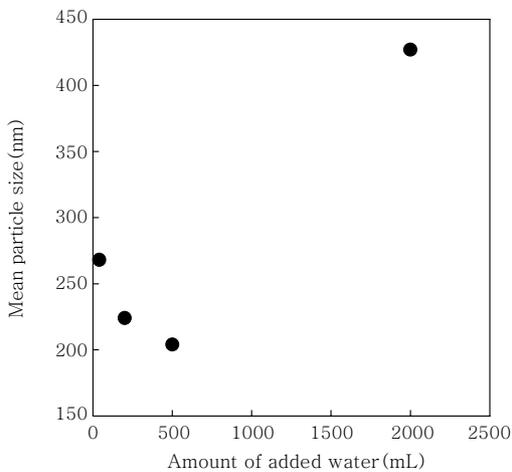


Figure 4. Effects of the amount of added water on the mean particle size of aromatic PVAc particles.

나가게 되어 이러한 형태가 발현되는 것으로 생각된다. 또, 한 가지 원인으로는 분산제인 PVA가 미셀 외부에 존재하는 과량의 물에 용해되기 때문으로 생각되었다. 즉, 일반적으로 물은 PVA에 대해 빈 용매로 작용하는데, 과량의 물이 첨가되어 물에 대한 PVA의 상대적인 농도가 낮아짐에 따라 분산제로서 작용하기 보다는 첨가되는 물로 재용해되는 현상이 발생한 것으로 보인다. 이는 확산을 위해 첨가되는 물의 함량에 따른 PVAc 나노 방향 입자의 외관을 보인 Figure 5에서도 확인할 수 있는데, Figure 5(a)에서 보인 물 40 mL가 추가된 경우에 비해 Figure 2(a)의 200 mL가 추가된 경우의 PVAc 나노 방향 입자가 더욱 균일한 것을 확인할 수 있으며, 과량의 물이 첨가된 Figure 5(b)의 경우에는 미셀의 형태가 붕괴된 것을 알 수 있다. 특히 PVA의 용해는 매우 느리게 일어나는 반응이므로 입자의 전체적인 붕괴에 의한 슬러리의 형성보다는 내부가 비어 있는 함몰된 형태의 입자가 빈번하게 나타났으며, 이로써 용매의 확산이 이루어져 PVAc 나노 방향 입자의 표면이 고화되는 도중에 미셀의 형태 붕괴가 일어났을 것이라는 것을 예상할 수 있었다. Figure 6은 첨가된 물의 양에 따른 PVAc 나노 방향 입자의 입도 분포를 보인 것인데, 첨가된 물의 양이 200 mL인 경우 입자의 회합이 가장 효과적으로 제어되어 마이크로 단위의 거대 입자가 전혀 나타나지 않았으며, 물의 양이 적거나 많은 경우에는 PVAc 나노 방향 입자의 회합에 의한 거대 입자가 나타남을 알 수 있다. 물의 양이 많은 경우의 회합은 앞서 설명한 바와 같이 분산제의 재용해에 따른 것으로 생각되며, 40 mL로 물의 양이 적게 첨가되었을 때의 회합은 미셀 내부로부터 유기용매가 충분히 확산되지 않았고, 이로 인해 미셀 내부의 과포화 및 고화 단계가 진행되지 않아 건조 단계에서의 회합이 나타나기 때문으로 생각된다. Figures 3과 6에서 보인 것처럼, 실험 조건의 제어가 잘 이루어지지 않은 경우의 입자의 크기 분포는 크게 두 영역으로 나뉘어짐을 알 수 있다. 입자의 응집 현상은 심물질인 방향 오일의 농도가 과량인 관계로 방향 오일이 외부로 빠져 나와 서로 회합하기 때문으로 생각되며, 입자의 크

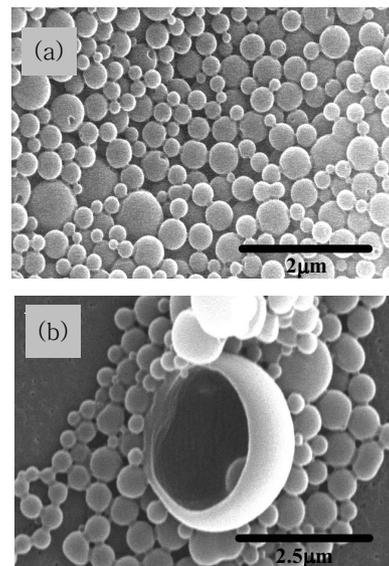


Figure 5. SEM photographs of aromatic PVAc particles prepared by diffusion with (a) 40 mL and (b) 2 L of water.

기가 상대적으로 커지는 것은 과잉의 물이 첨가되어 농도 차가 발생함에 따른 확산 거동에서⁸ 미셀 내부로의 물의 침투 속도가 빨라지고 그 결과 많은 양의 물이 들어온 미셀이 팽창하였다가 비용제의 증가와 용매의 감소에 따라 급속하게 응고되기 때문으로 여겨진다.

Figure 7은 분산제인 PVA의 농도가 PVAc 나노 방향 입자의 평균 입자 크기에 미치는 영향을 보인 것이다. 분산제의 함량이 적은 경우에는 충분한 미셀의 형성이 이루어지지 않으므로 PVAc 방향 입자의 크기가 커지게 되며, 1 wt% 이상의 분산제가 사용된 경우에는 평균 입자 크기의 차이는 거의 발생하지 않았다. 이는 PVA를 분산제로 이용하여 poly(D,L-lactide-co-glycolide) (PLGA) 나노 입자를 제조한 Kwon 등의⁴ 결과와 일치하는 것이다. 물을 첨가한 뒤의 확산 시간이 PVAc 나노 방향 입자의 평균 입자 크기와 그 분포에 미치는 영향을 각각 Figures 8과 9에 나타내었다. 확산 시간을 제외한 모든 실험 조건은 표준 조건에 준하였다. 확산 시간이 증가함에 따라 PVAc 나노 방향 입자의 평균 입자 크기는 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 Figure 9에서 보인 바와 같이 확산

시간이 증가함에 따라 전체 입경의 분포는 작은 크기의 영역으로 이동하지만, 그 분포의 폭은 큰 변화가 없으며, 이로부터 일단 미셀이 안정적으로 얻어지고 나면, 모든 미셀이 균일한 속도로 유기 용매를 방출한다는 것을 알 수 있다. 또한, 방향 물질의 농도와 물의 양의 경우와는 달리 시간이 경과해도 앞서의 응집 현상은 보이지 않았다. 이는 초기의 13500 rpm으로 처리한 15분간의 유화 과정과 충분한 물의 확산에 의해 미셀들의 운동에너지가 증가되어 미세 방울(미셀)의 파괴율을 높임으로써 아주 작게 분산되어 안정적인 유화 상태가 얻어졌으며, 이때 사용되는 적정량의 수용성 분산제인 PVA가 연속상인 수용액의 점도를 높여 분산 능력을 증대시켰으며, 미셀 표면에 분산제가 분자층을 형성하여 이 층의 상호 반발 작용으로 입자의 유착을 막아주었기 때문으로 생각된다.^{9,10} 특히, 3일 동안의 확산 시간으로 인하여 미셀에 들어있던 유기 용매가 셀의 외부로 충분히 확산되어 계가 안정화된 것도 중요한 원인으로 생각된다.

PVAc 나노 방향 입자의 방출 거동. HPLC를 이용하여 에탄올로 방출된 라벤더 오일을 정량하기 위하여 먼저 라벤더 오일의 특성 피

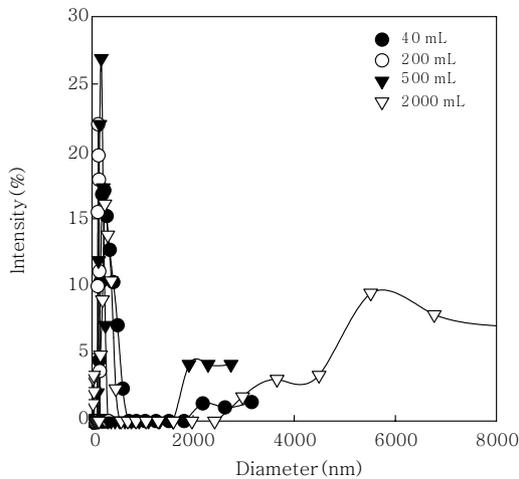


Figure 6. Effects of the amount of added water on particle size distribution of aromatic PVAc particles.

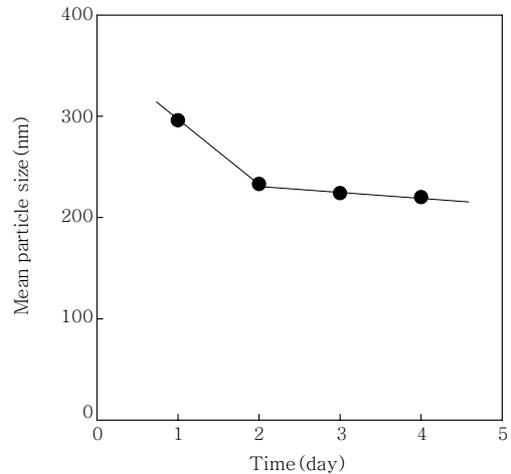


Figure 8. Effects of the diffusion time on mean particle size of aromatic PVAc particles.

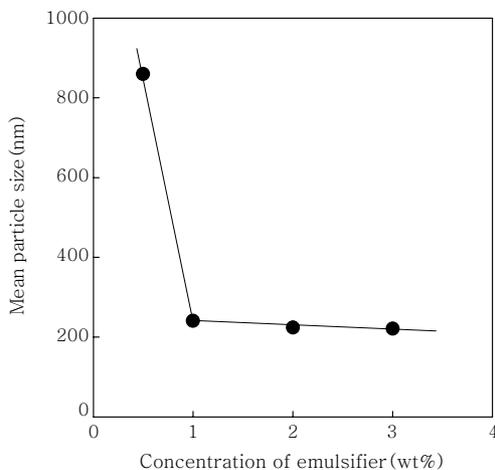


Figure 7. Effects of the concentration of emulsifier on the mean particle size of aromatic PVAc particles.

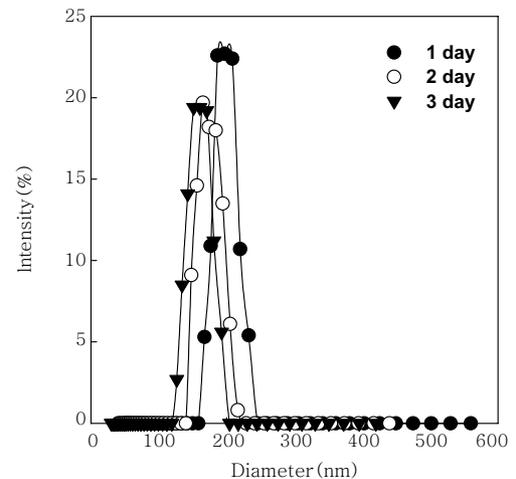


Figure 9. Effects of the diffusion time on particle size distribution of aromatic PVAc particles.

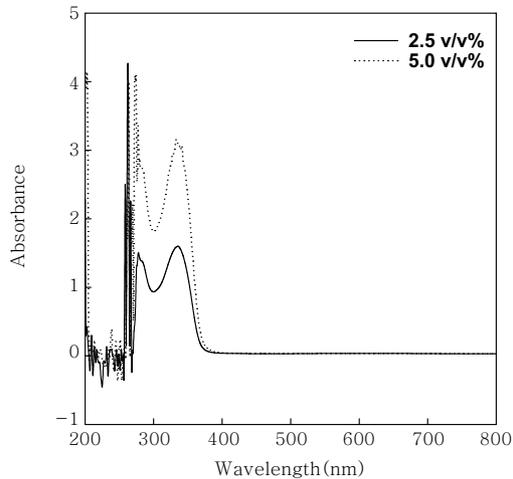


Figure 10. UV-Vis spectra for lavender oil/ethanol solutions with different concentrations.

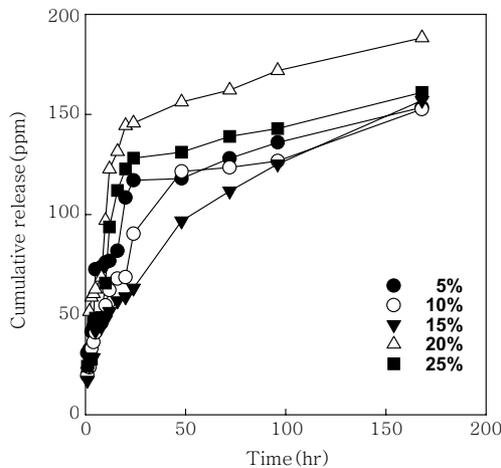


Figure 11. Release behaviors of aromatic PVAc nano-particles prepared at standard condition (Release experiments are conducted at room temperature for 170 hours.).

크를 자외선-가시광선 분광 분석기를 이용하여 확인하는 것이 필요하였다. Figure 10은 라벤더 오일을 에탄올에 2.5 v/v% 및 5.0 v/v%의 농도로 희석한 다음 측정된 자외선-가시광선 분광 분석 결과를 보인 것으로, 심물질인 라벤더 오일의 분석 가능한 최대 흡수 파장 λ_{max} 가 337 nm에서 얻어짐을 확인할 수 있다. 이로부터 HPLC의 측정 파장을 337 nm로 고정된 다음 0.25 g의 분말상 PVAc 나노 방향 입자를 25 mL의 에탄올에 분산시켜 상온에서 교반하면서 미리 선정된 시간 간격으로 0.5 mL를 채취하여 HPLC로 분석하였으며, 미리 작성된 검량선을 기준으로 정량 평가하였다. 이와 같이 평가한 PVAc 나노 방향 입자의 라벤더 오일 함량에 따른 방출성을 Figure 11에 나타내었다. 약 20시간 정도까지의 초기 방출에서는 라벤더 오일의 함량과 상관없이 빠른 초기 방출을 보이고 있는데, 이는 PVAc나노 방향 입자 표면에 고착되어 있던 방향 오일의 방출에 따른 것으로 생각되었으며, 약 20시간 이후로는 균일한 방출 속도를 획득할 수 있음을 알 수 있다. 시간에 따른 누적 방출량을 보면 라벤더 오일의 함량이 증가함에 따라 방출된 총량도

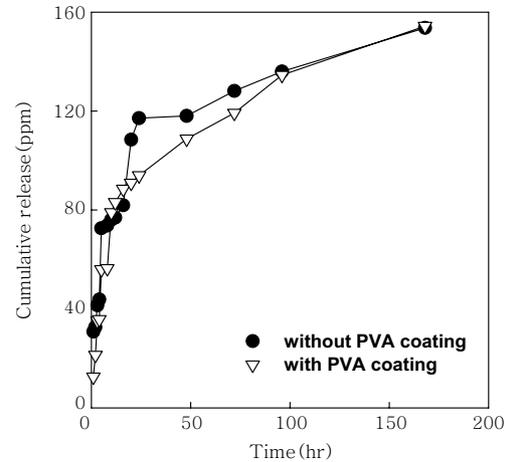


Figure 12. Release behaviors of aromatic PVAc nano-particles with and without PVA coating prepared at standard condition (Release experiments are conducted at room temperature for 170 hours.).

증가하는 경향을 보이지만, 25 v/v%의 라벤더 오일을 사용한 경우에는 20 v/v%를 사용한 경우보다 더 적은 수준의 방출량을 보이고 있다. 이는 25 v/v%의 경우 대부분의 PVAc가 슬러리 형태로 얻어졌으며 이 과정에서 상당 부분의 라벤더 오일이 소실되어 실제로 입자에 함유된 방향 오일의 양은 도리어 적어졌기 때문으로 생각된다. Figure 12는 표준 조건으로 제조된 PVAc 나노 방향 입자에 대하여 PVA 코팅을 한 경우의 방출 속도를 코팅이 이루어지지 않은 경우와 비교한 것이다. 비록 분산제로 PVA를 사용하여 입자 표면에는 일부 친수성의 PVA가 잔존할 수도 있지만, 원심분리와 반복되는 세척 단계에서 분산제가 제거된다고 보는 것이 일반적인 견해를 감안할 때, 본 연구에서 얻은 나노 방향 입자의 구조가 지용성 고분자와 지용성 방향 오일로 이루어져 있어서 캡슐의 벽물질과 심물질의 경계층이 뚜렷하지 않아서 이로 인해 적절한 방출 시기와 균일한 방출 거동을 얻기 어렵다고 생각되었다. 따라서 본 연구에서는 수용성 고분자인 PVA로 PVAc 나노 방향 입자를 도포함으로써 서방성을 제어해 보고자 하였다. Figure 12에서 보인 바와 같이 친수성 고분자로 코팅된 나노 방향 입자는 100시간의 방출 거동을 거친 이후의 총 방출량에 있어서는 큰 차이를 보이지 않았으나, 초기의 급격한 방출 거동은 어느 정도 제어할 수 있었다. 이는 Mandal 등이¹¹ 항생제를 함유한 PLGA 마이크로캡슐을 PVA로 코팅한 경우 발현되었던 다공성 표면 구조에 기인한 것으로 생각된다. 즉, 초기에는 친수성 막에 의해 라벤더 오일의 방출이 제한되지만, 일정 시간이 소요되면 많은 공극을 가지고 있는 PVA 코팅막을 통과할 수 있기 때문에 누적 방출량의 차이는 발생하지 않는 것으로 판단하였다.

결론

기능성 방향가공제의 내부에 봉입되어 있는 방향 물질의 지속성을 향상시키기 위하여 내구성을 갖는 나노 방향 입자를 얻고자 유화-확산법을 이용하여 라벤더 오일을 심물질로 하는 PVAc 나노 방향 입자를 제조하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

라벤더 오일의 함량이 증가함에 따라 PVAc 나노 방향 입자의 평

균 입자 크기는 증가하였으며, 그 분포 또한 넓어지는 것을 확인하였고, 특히 이와 같은 현상은 15 v/v% 이상의 라벤더 오일이 사용된 경우에 두드러지는 것으로 나타났다. 확산을 위해 첨가한 물의 양은 투입량이 증가함에 따라 PVAc 나노 방향 입자의 평균 입자 크기는 작아졌으나, 과량의 물이 사용된 경우에는 도리어 입자의 크기가 증가하고 그 분포도 넓어졌다. 분산제로 사용된 PVA의 농도가 1 wt% 이상인 경우, 분산제의 증가에 따라 PVAc 나노 방향 입자의 크기가 작아졌으며, 확산 시간이 증가함에 따라라도 입자의 크기는 작게 조절되었다. 분산제인 PVA의 농도와 방향 물질인 라벤더 오일의 유기 용매에 대한 농도를 각각 2 wt% 및 5 v/v%로 하고 상온에서 13500 rpm으로 15분간 유회시킨 다음, 확산을 위한 물의 첨가량 200 mL로 하여 3일간 서서히 교반하면서 상온에서 확산시켜 얻은 PVAc 나노 방향 입자의 경우, 평균 입경 224 nm의 균일한 PVAc 나노 방향 입자를 제조할 수 있었다. 제조된 입자의 에탄올 안에서의 방출 거동을 확인한 결과, 라벤더 오일의 함량과 무관하게 초기에 빠른 방출 속도를 보였다. 친수성의 PVA로 코팅된 PVAc 나노 방향 입자는 효과적인 초기 방출 억제 효과를 나타내었다. 이상의 결과로 본 실험에서 제조한 PVAc 나노 방향 입자를 접착제를 이용하여 섬유나 피혁제품 등에 도입할 경우, 바인더 층의 상부로 방향 입자가 돌출되지 않기 때문에 마찰에 의해 손상되어 짧은 수명을 가지던 기존의 마이크로캡슐의 단점을 보완함으로써 내구성과 일정한 방출 속도 제어가 가능한 방향가공제로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(과제번호: R01-2006-000-10232-0) 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. H. R. Kim and W. S. Song, *J. Kor. Soc. Cloth. Tex.*, **38**, 569 (2001).
2. H. R. Kim and W. S. Song, *J. Kor. Soc. Cloth. Tex.*, **28**, 1029 (2004).
3. D. Quintanar-Guerrero, E. Allemann, E. Doelker, and H. Fessi, *Pharm. Res.*, **15**, 1056 (1998).
4. H. Kwon, J. Lee, S. Choi, Y. Jang, and J. Kim, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **182**, 123 (2001).
5. F. Lim, *Biomedical Applications of Microencapsulation*, CRC Press Inc., Boca Raton, 1984.
6. A. Bachtisi and C. Kiparissides, *J. Control. Release*, **38**, 49 (1996).
7. J. R. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Clarendon, Oxford, 1987.
8. S. Guinebretiere, S. Briancon, J. Lieto, C. Mayer, and H. Fessi, *Drug Dev. Res.*, **57**, 18, (2002).
9. H. Fuyama, G. Shinjo, and K. Tsuji, *J. Pesticide Sci.*, **9**, 511 (1984).
10. H. J. Kim, C. C. Park, and H. D. Kim, *J. Kor. Soc. Cloth. Tex.*, **20**, 512 (1996).
11. T. K. Mandal, L. A. Bostanian, R. A. Graves, and S. R. Chapman, *Pharm. Res.*, **19**, 1713 (2002).