

가교도가 제어된 콜로이드 마이크로젤의 유변학적 물성 분석

한사라*¹ · 신성규¹ · 오승주¹ · 조성우¹ · 정나슬¹ · 강부경² · 정재현^{†1}

¹승실대학교 화학공학과, ²달린코스메틱
(2019년 6월 7일 접수: 2019년 6월 28일 수정: 2019년 6월 28일 채택)

Tuning the rheological properties of colloidal microgel controlled with degree of cross-links

Sa Ra Han*¹ · Sung Gyu Shin¹ · Seung Joo Oh¹ · Sung Woo Cho¹ · Naseul Jung¹
Bu Kyeong Kang² · Jae Hyun Jeong^{†1}

¹Department of Chemical Engineering, Soongsil University, 511, Sangdo-dong, Dongjak-gu, Seoul 06978, Republic of Korea

²Dalin cosmetic, 645 Munjeong-dong, Songpa-gu, Seoul

(Received June 7, 2019; Revised June 28, 2019; Accepted June 28, 2019)

요약 : 본 연구에서는 강도를 조절한 마이크로젤을 사용하여 다양한 점탄성을 갖는 콜로이드 마이크로젤을 제조하였다. 하이드로젤의 화학적 가교제의 함량이 증가할수록 팽윤비는 $2.0 \times 10^4\%$ 에서 $6.0 \times 10^3\%$ 까지 감소하였고, 강도는 22.2 kPa에서 99.7 kPa까지 증가하였다. 이를 100 μm 크기로 분쇄하여 마이크로젤을 제작하였고 이온성 가교결합을 유도하는 분산액과 혼합하여 콜로이드 마이크로젤을 제작하였다. 그 결과, 가교제의 가교도와 분산액에 따라 10^{-1}rad/s 의 진동수에서 1.679 kPa.s에서 86.485 kPa.s까지 점도를 세밀하게 조절할 수 있었다. 본 연구에서는 콜로이드 마이크로젤의 물성을 제어하기 위해 하이드로젤의 가교도를 조절 또는 분산액의 종류와 함량을 조절하여 다양한 유변학적 거동을 갖는 콜로이드 마이크로젤을 제조하였다. 물성을 제어할 수 있는 콜로이드 마이크로젤을 사용하여 향후 콜로이드 현탁액 및 유화를 제조하는 화장품, 제약, 페인트 및 식품 산업에서 목적에 따라 적합한 물성을 갖는 콜로이드 마이크로젤을 제조할 수 있다.

주제어 : 콜로이드 마이크로젤, 탄성률, 팽윤비, 점탄성, 물리적가교

Abstract : In this study, colloidal microgel with viscoelasticity were prepared by using dispersion containing physical crosslinking agents and microgels with various strengths depending on the degree of cross-links. As the chemical crosslinking agent PEGDA400 content increased, hydrogels have various physical properties the swelling ratio decreased from $2.0 \times 10^4\%$ to $6.0 \times 10^3\%$ and increased viscosity by about 60%. The colloidal microgel was prepared with micro hydrogel grinded to 100 μm size and the rheological behavior was confirmed with physical cross linking agent. A

[†]Corresponding author
(E-mail: nfejhh@ssu.ac.kr)

colloidal microgel having various viscosities was prepared by controlling starch and alginate based on micro-hydrogel containing 0.75% (w/v) of PEGDA400. In conclusion, these results would be highly useful for applying as a product that can give various physical properties to the colloidal suspensions, cosmetics, paint, and food industry.

Keywords : colloidal microgel, elastic modulus, swelling ratio, viscoelastic, physical crosslinks

1. 서론

콜로이드 현탁액(colloidal suspensions), 유화(emulsions), 거품(forms), 겔(gels)과 같이 입자로 구성된 물질들은 항복 응력(yield stress)으로 알려진 일계 전단 응력(shear stress)을 초과하면 비가역적으로 흐르는 유동적인 특성을 갖는다[1-3]. 대표적으로 carbopol은 상업용 중합체 제품군으로 농축, 현탁, 분산 및 안정제로 화장품, 제약, 페인트 및 식품 산업에서 자주 사용되고 있다[2]. 이는 친수성 고분자이며 가교결합된(crosslinked) 폴리 아크릴산(poly(acrylic acid)) 중합체로서 물을 흡수 및 팽창(swelling)하여 물리적인 3차원 고분자 네트워크 구조를 갖는 하이드로겔이라 할 수 있다.

하이드로겔의 점탄성 메커니즘 중 하나인 공유결합을 이용한 화학적 가교결합(chemical crosslinking)은 겔의 기계적 강도 및 안정성을 효과적으로 증대시킬 수 있으나, 가교가 증가할수록 겔의 유연성(flexibility)이 크게 감소할 수 있다[4]. 이에 반해, 이온결합이나 수소결합을 이용한 물리적 가교결합(physical crosslinking)은 겔의 유연성을 크게 감소시키지 않으면서 기계적 강도를 증대시킬 수 있는 특성이 있다[4-6]. 즉, 화학적 가교결합으로 하이드로겔의 네트워크 안정성을 획득함과 동시에 물리적 가교결합을 조절함으로써 특징적인 기능성 약물에 따라 조절 가능한 가역적인 하이드로겔을 제작할 수 있다.

일반적으로 carbopol 분산액을 수산화 나트륨(NaOH)과 같은 염기로 중화시켜 산성 중합체를 염으로 전환하여 하이드로겔(hydrogel)을 형성한다. 중합체는 중화되면서 물을 흡수하고 보유하는 특성을 가지며 이를 통해 유체의 물성을 조절할 수 있고 이온화를 통해 분자간 가교를 유도하여 이온성 결합구조를 갖는 유연학적 네트워크를 형성할 수 있다[2]. 화학적 가교 결합으로 연결된 고분자 사슬의 이온성 분자는 수화되면서 정전기

적 반발력으로 인해 부분적으로 펼쳐지고(uncoiling) 비가역적인 응집체를 형성한다[7]. 또한 항복응력(yield stress)을 유도하기 위해 가교도를 조절함으로써 낮은 전단 응력(shear stress)에서 유동을 방지하는 하이드로겔을 형성할 수 있다[8].

항복 응력 유체(yield stress fluids)인 carbopol 분산액의 유연학적 특성은 분자의 팽창, 가교 유형 및 가교 밀도에 의존하는 것으로 광범위하게 연구되어왔다[9-10]. 이러한 비선형적인 non-Newtonian fluid의 점탄성 안정 상태 거동은 항복 응력(yield stress)과 전단박하(shear-thinning)를 수용하는 Herschel-Bulkley 방정식에 의해 표현된다[11]. 콜로이드 마이크로겔은 낮은 응력(low stress)에서, 상대적으로 유동성은 적지만 변형할 수 있는 잠재성을 갖고 있으며 고체와 같은 탄력적인 특성(elasticity)을 갖는다. 반면, 높은 응력(large stress)에서 콜로이드 마이크로겔은 상대적으로 유동성이 증가하여 액체와 같은 점탄성 거동을 일으킨다[14]. 또한 carbopol을 사용하여 콜로이드 마이크로겔을 제조 시, 일반적으로 물을 용매로 사용하지만 용매에 따라 다양한 특성을 나타낼 수 있다[12]. 사용하는 용매에 따라 고분자와 용매 사이의 수소 및 이온 결합의 특성에 영향을 끼치고 중합체의 팽윤과 점탄성 특성에 영향을 줄 수 있으므로 용매의 선택이 매우 중요하다[12-13]. 이러한 점탄성 특성은 코스메슈티컬(cosmeceutical)제품으로 사용하기 위한 콜로이드 제형에서 물리적인 외형으로써 사용자의 선호도에 영향을 끼칠 수 있으며, 점탄성 메커니즘을 조절함으로써 기능성 물질의 침투 정도를 조절할 수 있다[3].

본 연구에서는 물을 용매로 하여 이온성 가교결합을 할 수 있는 물리적 가교제를 용매에 분산시켜 물리적 가교 정도를 조절하였으며, 하이드로겔의 화학적 가교 정도를 조절하여 탄성을 부여함과 동시에 점탄성 특징을 조절 가능한 콜로이

드 마이크로젤을 제조하였다. 폴리 아크릴산 중합체를 기반으로 가교제로 PEGDA(poly(ethylene glycol) diacrylate)를 사용하여 이의 함량을 조절하여 하이드로젤을 제조하였으며 제조 후, 이를 완전히 건조시켰다. 건조 후에는 micro size로 분쇄하였고 겔의 유연성을 조절하기 위해 물리적 가교 결합을 할 수 있는 전분(starch) 분산액에 하이드로젤을 분산시켰으며, 보다 세밀한 겔의 물성을 제어하기 위해 알지네이트(alginate)를 지정된 함량에 따라 첨가하여 겔의 상호작용을 분석하였다. 따라서 본 연구에서 제조한 화학적 및 물리적 가교결합이 동시에 접목된 콜로이드 마이크로젤은 향후 콜로이드 현탁액 및 유화를 제조하는 화장품, 제약, 페인트 및 식품 산업에서 다양한 물성 특성을 부여 해줄 수 있는 제품으로 응용될 것으로 기대된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 마이크로 하이드로젤 제조

본 실험에서 사용된 하이드로젤은 Sodium acrylate(AAc, Sigma) 단량체와 Poly(ethylene glycol) diacrylate(PEGDA400, Mw~575, Sigma) 가교제를 개시제인 Ammonium persulfate(APS, Sigma)로 중합하여 제조하였다. 먼저, 정제수를 용매로 AAc의 함량은 30% (w/v)로 고정하고 PEGDA400의 함량을 0.15, 0.75, 1.5% (w/v)로 가교도를 조절한 뒤 APS를 1% (w/v)로 혼합하여 겔 용액(pre-gel solution)을 제조하였다. 이 후, N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine (TEMED, Sigma) 0.01% (w/v)를 촉매제로 첨가하여 20분 동안 중합하였다. 중합된 하이드로젤을 0.5에서 1 cm 크기로 분쇄한 뒤 정제수를 사용하여 하이드로젤 내부의 미반응물을 제거하고 24시간 동안 팽윤 시켰다. 팽윤된 하이드로젤을 다시 0.5에서 1 cm 크기로 분쇄한 뒤 60 °C에서 48시간 동안 건조시켰다.

마이크로 하이드로젤을 제조하기 위해 건조시킨 하이드로젤을 분쇄기(MM200, Retsch, Germany)를 사용하여 분쇄하였다. 분쇄기의 설정 값은 분쇄 속도 25 Hz, 분쇄 시간 10 min으로 동일하게 적용하였다. 이 후 체(sieve)를 사용하여 100 μ m 크기의 마이크로 하이드로젤을 최종적으로 제조하였다.

2.2. 하이드로젤의 물성 분석

하이드로젤 용액과 TEMED 용액을 혼합한 뒤 두 개의 유리판 사이에서 1 mm 두께인 spacer를 사용하여 상온에서 20분 동안 중합하여 높이가 1 mm인 하이드로젤을 제조하였다. 이 후 유리판을 제거한 뒤, 직경 8 mm의 펀치(biopsy punch, Miltex, USA)를 사용하여 하이드로젤을 규격화 하였다. 정제수를 사용하여 규격화된 하이드로젤 내부의 미반응물을 제거하고 24시간 동안 팽윤 시킨 뒤 물성을 분석하였다.

제조된 하이드로젤의 팽윤 정도를 확인하기 위해 팽윤비(swelling ratio, Q_m)를 분석하였다. 팽윤된 하이드로젤의 무게(W_s)와 건조된 하이드로젤의 무게(W_d)를 이용하여 다음의 식을 이용하여 계산할 수 있다[15-16].

$$Q_m = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100(\%)$$

PEGDA400의 함량으로 가교도가 제어된 하이드로젤의 기계적 특성은 만능재료시험기(universal testing machine, UTM, DrTech)를 이용하여 수행하였다. 압축 강도 측정을 위한 하이드로젤은 직경 8 mm, 높이 1 mm로 규격화하였으며, 각각 PEGDA400의 함량별로 7개씩의 샘플을 취하여 측정하였다. 만능재료시험기의 설정 값은 측정거리 시험비율 12%, 시험 속도 0.1 mm/min, 하중 범위 1.0 kg로 동일하게 적용하였다[15, 17-18].

$$E \equiv \frac{\sigma(\epsilon)}{\epsilon} = \frac{F/A}{\Delta L/L_0}$$

기계적 강도(Young's modulus, E)는 응력(σ)과 변형률(ϵ)의 비로 정의되며, 이는 위의 식으로 계산할 수 있다. 여기서 F 는 시험체에 수직으로 가해지는 힘, A 는 힘이 수직으로 닿는 면적, ΔL 은 시험체 높이의 변화량, L_0 는 초기 높이를 의미한다.

2.3. 콜로이드 마이크로젤 제조

100 μ m 이하 크기의 마이크로 하이드로젤 7.5% (w/v)와 물리적 가교제로서 전분(Samchun) 및 알지네이트를 지정된 함량에 따라 정제수에 용해시킨 분산액 2.5% (w/v)를 혼합하여 팽윤시켰다. 마이크로 하이드로젤은 화학적 가

교를 기반으로 물리적 가교제와 물의 상호작용으로 인해 유연학적 거동을 가지며 콜로이드 마이크로겔을 구성하였다.

2.4. 하이드로겔의 유연학적 거동 측정

마이크로겔의 유연학적 거동을 확인하기 위해 TA instruments사(USA)의 회전형 레오미터(Discovery HR-2)를 이용하여 분석하였다. 마이크로겔 sample은 지정된 함량에 따라 2 ml씩 제조하여 25 mm의 parallel plate를 사용하여 측정하였고 모든 샘플의 linear viscoelastic(LVE) 범위를 확인하기 위해 25 °C 에서 Oscillation-strain sweep 모드를 이용하여 0.1 rad/s와 100 rad/s에서 strain 1%까지 안정한 것을 확인하였다. 최종적으로 유연학적 거동을 분석하기 위해 준비된 마이크로겔 sample을 Oscillation-frequency sweep 모드로 0.1 rad/s부터 100 rad/s, strain 1% 조건으로 25 °C에서 측정하였다.

3. 결과

3.1. 콜로이드 마이크로 하이드로겔 물성 분석

본 연구에서는 AAc 단량체와 PEGDA400 가교제를 사용하여 하이드로겔을 중합하였고(Fig. 1(a)) 이를 건조 및 분쇄하여 100 μ m 크기의 마이크로 하이드로겔로 제조하였다(Fig. 1(b-c)). 건조된 마이크로 하이드로겔에 전분과 알지네이트를 물리적 가교제로 혼합하고 PEGDA400 가교제와 물리적 가교제의 함량에 따른 기계적 물성을 분석하였다(Fig. 1(d-f)). 본 연구에서는 마이크로 하이드로겔의 가교제 함량을 0.15, 0.75, 1.5% (w/v)로 조절하였으며(Fig. 2(a)), 이를 각각 CoM-1, CoM-2, CoM-3으로 명명하였다.

PEGDA400 가교제의 함량에 따른 하이드로겔의 물성을 분석하기 위해 직경 8 mm 및 높이 1 mm의 크기로 규격화하였고 만능재료시험기를 통하여 기계적 물성을 분석하였다. Fig. 3(a)는 PEGDA400 가교제가 도입된 하이드로겔의 변형

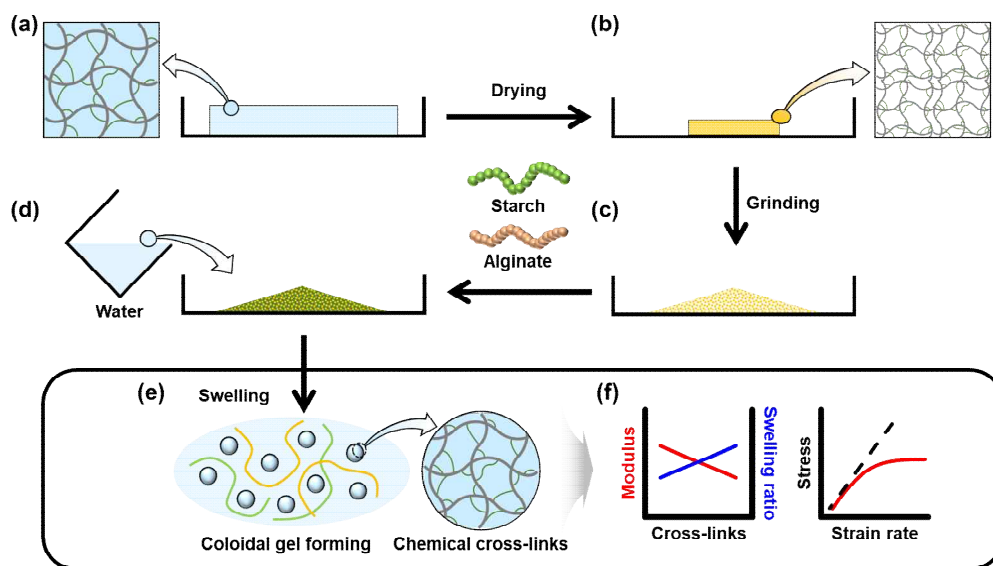


Fig. 1. The overall scheme of colloidal microgel, (a) Hydrogel was cross linked AAc with PEGDA400, (b, c) Microgel was prepared by milling dried hydrogel, (d, e) Microgel combined with starch or alginate was swelled to forming colloidal microgel, (f) Colloidal microgel was analysis mechanical properties.

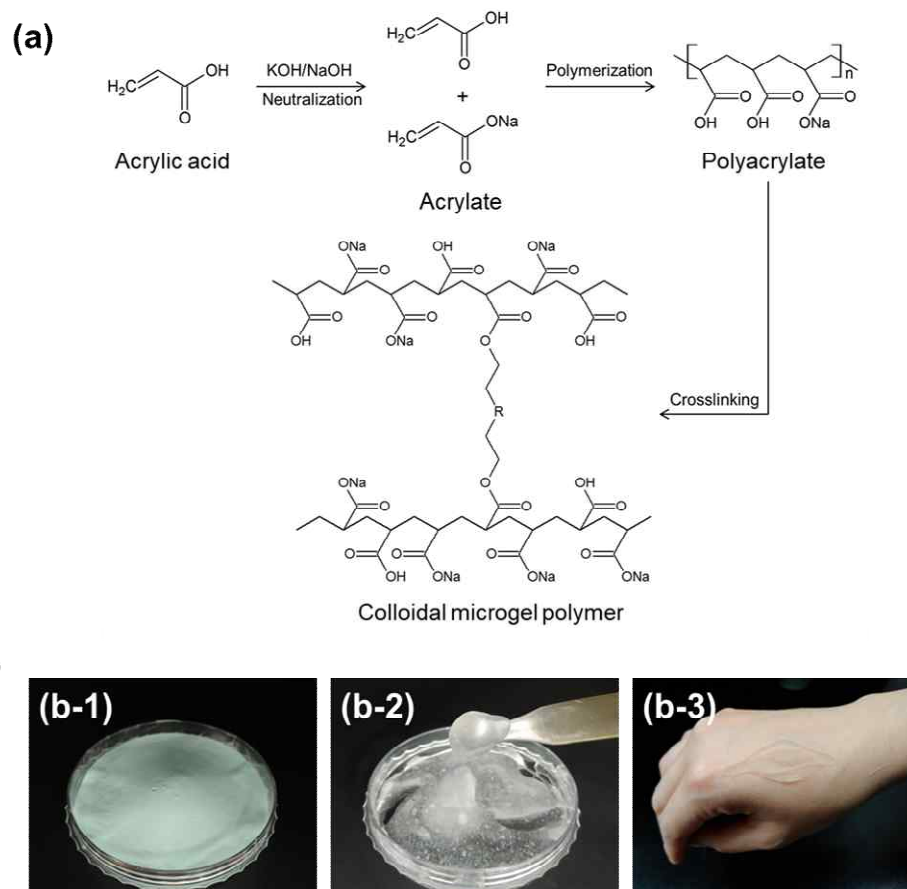


Fig. 2. (a) The overall synthetic scheme of colloidal microgel polymer, (b-1) Micro-milled powder after polymer synthesis, (b-2) Colloidal microgel combined with starch dispersion, (b-3) colloidal microgel applied to the skin.

Table 1. Component of colloidal microgels

Sample	AAc [w/v%]	PEGDA400 [w/v%]	Elastic modulus [kPa]	Swelling ratio [%]	Size [μm]
CoM-1	30	0.15	22.2	20×10^3	100 ± 5
CoM-2	30	0.75	70.3	8.5×10^3	100 ± 5
CoM-3	30	1.5	99.7	6.0×10^3	100 ± 5

률(compressive strain, %)에 대한 응력(compressive stress, N)을 측정된 결과이다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이, 하이드로젤의 PEGDA400 함량이 0.15, 0.75, 1.5% (w/v)로 증가할수록 응력-변형률 그래프의 기울기가 증가

하였다. 하이드로젤의 영 탄성률(elastic modulus, E)은 변형률에 대한 응력의 비로 계산할 수 있으며, PEGDA400 함량에 따른 하이드로젤의 측정 평균값을 Fig. 3(b)에 도시하였다. 본 시험은 하이드로젤이 점탄성 거동(affined network model)

을 가지는 변형률 10% 이하 범위에서 측정하였다[18]. Fig. 3(b)에서 보는 바와 같이 PEGDA400의 함량에 따라 CoM-1의 22.2 ± 3.61 kPa에서 CoM-3의 99.7 ± 11.4 kPa까지 비례적으로 증가함을 확인할 수 있었다. 하이드로겔의 팽윤비는 일반적으로 가교제의 함량이 증가함에 따라 반비례적인 감소하는 경향을 가진다. Fig. 3(b)에서 보는 바와 같이, 하이드로겔의 팽윤비는 가교제의 함량에 따라 CoM-1의 $19,170 \pm 522.8\%$ 에서 CoM-3의 $6,043 \pm 385.4\%$ 까지 감소하였다. 본 연구에서 하이드로겔의 가교제 함량을 조절함으로써 영 탄성률과 팽윤비를 제어할 수 있었으며, 콜로이드성 점탄성 거동 모델로 분석 및 응용할 수 있었다.

3.2. 콜로이드 마이크로겔의 유변학적 거동 분석

AAc를 이용하여 콜로이드 마이크로겔 제조 시, 사용되는 용매에 따라 중합체의 팽윤 정도 및 점탄성 특성을 변형시킬 수 있다. 분산된 용매에 따라 고분자와 용매 사이의 수소 및 이온 결합에 영향을 줄 수 있기 때문에 최종적으로 사용되는 겔의 목적에 따라 용매 선택이 매우 중요하다. 본 연구에서는 PEGDA400의 함량에 따라 하이드로겔의 화학적 가교도를 조절하였고 물리적 가교결합을 유도하는 전분을 정제수에 2.5% (w/v) 고정하여 분산액으로 사용하였다. 따라서 물리적 가교 결합을 유도하는 전분 분산액을 사용하여 콜로이드 마이크로겔을 제조함으로써 정제수에 분산하여 콜로이드 마이크로겔을 제조한 것보다 탄성이 증가함을 알 수 있었다. Fig. 4(b)는 정제수에 분산하여 제조한 콜로이드 마이크로겔인 CoM-2와 전분 분산액을 사용해 제조한 콜로이드 마이크로겔인 CoM-2(in starch)의 $\tan \delta$ 결과 값을 보여준다. $\tan \delta$ 값은 저장탄성계수 (G')에 대한 손실탄성계수(G'')의 비를 나타낸 것으로(Fig. 4(a)), 식(1)에 의해 표현하며 결과 값이 증가할수록 겔의 구조가 유체 거동을 나타냄을 의미한다[5].

$$\tan \delta = G''/G' \quad (1)$$

전분 분산액에 겔을 제조하였을 때, $\tan \delta$ 값은 정제수에 겔을 제조하였을 때보다 값이 감소함을 보여주는데, 이는 겔의 구조가 점성 유체 거동이 감소하고 탄성(elasticity)이 증가하고 있음을 나타낸다. 따라서 전분 분산액을 사용함에 따

라 콜로이드 마이크로겔의 물리적 가교가 발생하여 겔의 탄성이 증가함을 알 수 있다. 이에 반해, 정제수에 분산한 콜로이드 마이크로겔의 구조에서는 하이드로겔의 화학적 가교로만 형성된 구조인 겔의 탄성을 나타내기 때문에 전분 분산액을 사용한 겔의 탄성에 비해 낮은 값을 나타낸다. Fig. 4(c) 그래프에서는 물리적 가교 유무에 따른 콜로이드 마이크로겔의 $\tan \delta$ 값 비율을 비교할 수 있으며 정제수에 분산한 CoM-2와 전분에 분산한 CoM-2의 $\tan \delta$ 비율의 차이는 탄성률의 차이로 볼 수 있다. 겔의 구조에 응력을 가하기 시작할 때 정제수에 분산한 CoM-2의 $\tan \delta$ 값을 100%로 가정했을 때 전분 분산액을 사용한 CoM-2의 $\tan \delta$ 비율은 88%를 나타냄으로써 전분 분산액에서 제조한 겔의 탄성이 현저하게 증가함을 알 수 있었고, angular frequency가 증가함에 따라 탄성이 감소하여 정제수에 제조한 겔보다 오히려 더 낮은 탄성을 보여준다. 이는 낮은 응력에서는 상대적으로 더 높은 탄성을 나타내고 응력이 증가할수록 더 높은 유동성을 나타내는 비선형적인 non-Newtonian fluid의 점탄성 안정 상태 거동이라 설명할 수 있다. 또한 화학적 가교 결합 이외에 전분 분산액을 사용하여 물리적 가교 결합을 더해 물성을 조절함으로써 보다 유연성(flexibility)을 부여하며 탄성을 증가시킬 수 있음을 보여준다. 따라서 본 연구에서는 콜로이드 마이크로겔을 제조하기 위해 분산액을 전분으로 고정하였으며, 이에 따라 하이드로겔을 제조할 때 PEGDA400의 함량을 변화시켜 겔의 가교도를 조절하였다. CoM-1(in starch), CoM-2(in starch) 및 CoM-3(in starch)은 하이드로겔의 가교도를 각각 0.15%, 0.75%, 1.5% (w/v)로 다양하게 조절한 것을 나타내며, Fig. 5(a)는 가교도에 따라 전분 분산액에 제조한 콜로이드 마이크로겔의 유변학적 거동의 차이를 보여준다. CoM-3(in starch)의 점도(viscosity)가 가장 높고 CoM-1(in starch)의 점도가 가장 낮은 값을 갖는 것으로 보아 가교도가 증가할수록 겔의 점도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 3(b)에 나타난 하이드로겔의 영 탄성률에 영향을 받는데, 겔의 가교도가 감소할수록 겔의 영 탄성률이 감소하여 콜로이드 마이크로겔의 점도가 감소한다. 즉, 겔의 화학적 가교가 증가할수록 높은 영 탄성률을 나타내며 이에 따라 겔의 점도가 증가할 수 있다. 이 결과는 겔의 화학적

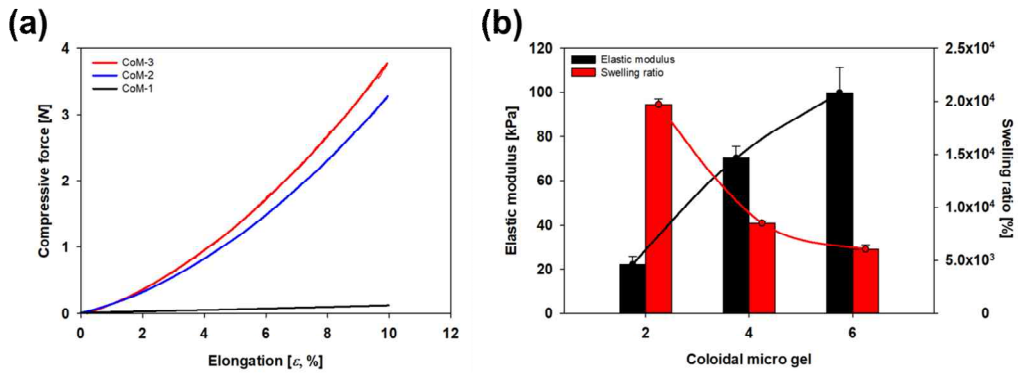


Fig. 3. (a) The stress–strain curve of hydrogel. (b) Elastic modulus and swelling ratio of each hydrogel.

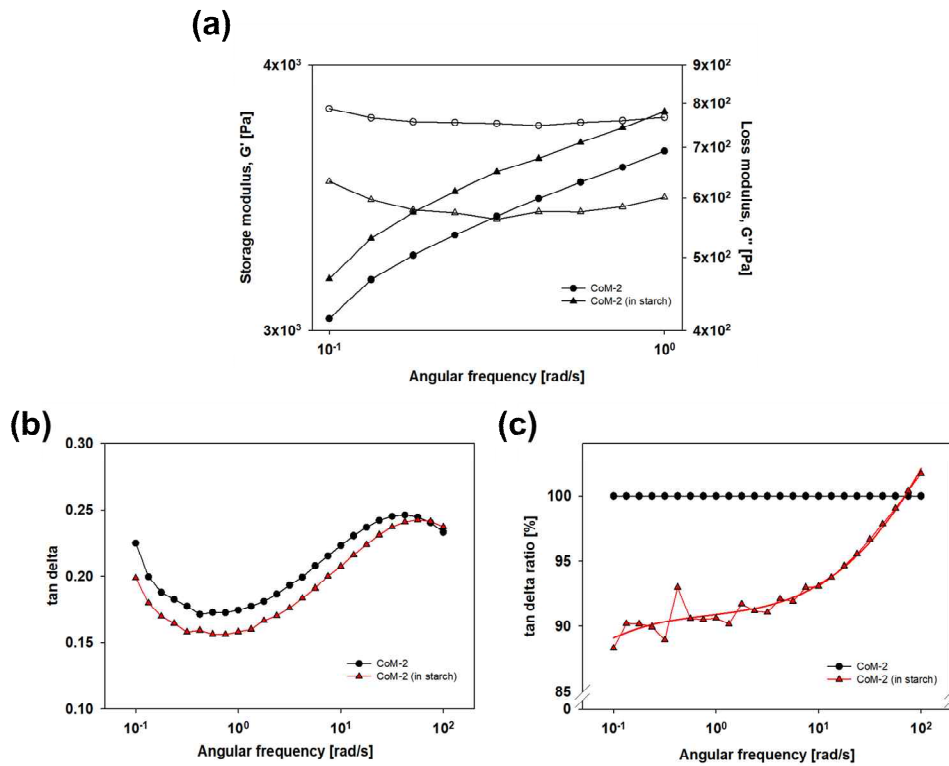


Fig. 4. (a) Double logarithmic plot of storage modulus (filled symbol) and loss modulus (unfilled symbol) against frequency of CoM-2 dispersed in distilled water and starch dispersion, (b) Semilogarithmic plot of tan delta against frequency of CoM-2 dispersed in distilled water and starch dispersion, (c) Semilogarithmic plot of tan delta ratio against frequency of CoM-2 dispersed in distilled water and starch dispersion.

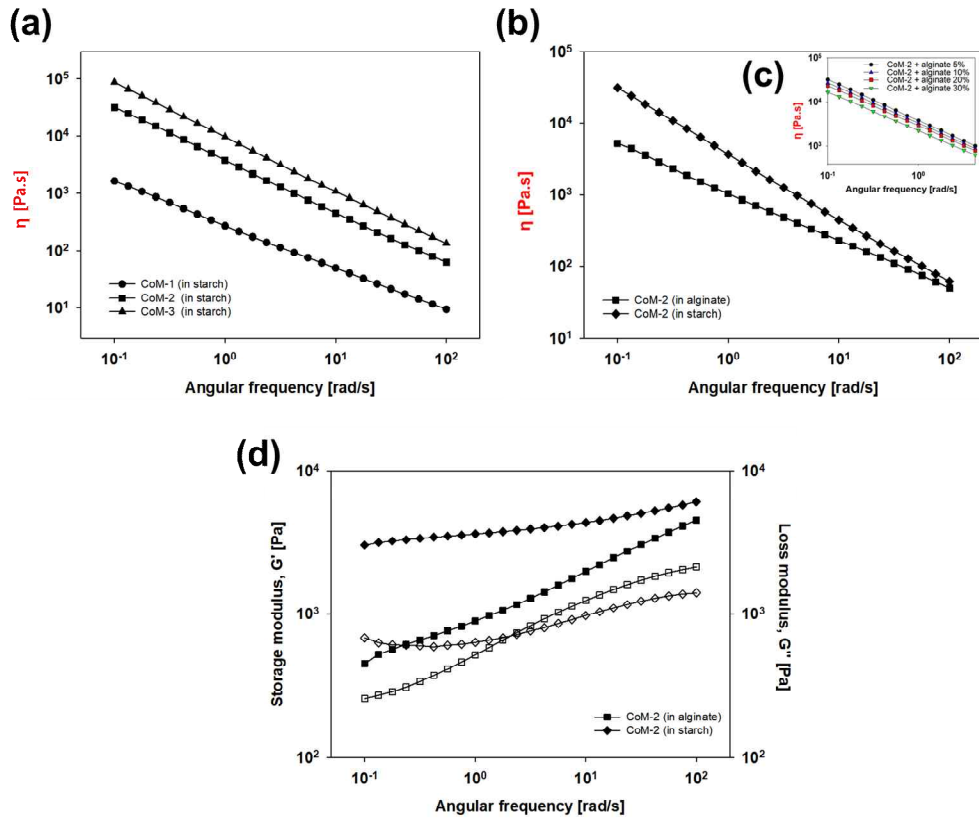


Fig. 5. (a) Double logarithmic plot of viscosity against frequency of CoM-1,2,3 combined with starch dispersion, (b) Double logarithmic plot of viscosity against frequency of CoM-2 combined with starch and alginate dispersion, (c) Double logarithmic plot of viscosity against frequency of CoM-2 combined with starch dispersion containing varied concentrations of alginate, (d) Double logarithmic plot of storage modulus (filled symbol) and loss modulus (unfilled symbol) against frequency of CoM-2 combined with alginate and starch dispersion.

가교를 다양하게 변화시킴으로써 콜로이드 마이크로겔의 영 탄성률 차이에 따라 점도를 조절할 수 있는 중요한 결과라 할 수 있으며, 사용하고 자 하는 목적에 따라 원하는 물성을 갖는 콜로이드 마이크로겔을 제조할 수 있음을 나타낸다.

마이크로 하이드로겔의 가교도에 따라 콜로이드 마이크로겔의 유체 거동에 변화가 나타남으로써, 본 연구에서는 가교도 0.75%로 고정하여 마이크로 하이드로겔을 제조한 CoM-2를 선정하였다. 기능성 경피 흡수를 목적으로 콜로이드 마이크로겔을 인체에 적용하기 위해서는 피부에 자극을 초래하지 않는 범위 내에서 물성을 조절하는

것이 중요하며, CoM-3는 상대적으로 높은 탄성률과 낮은 팽창률을 갖고 있기 때문에 경피 전달 목적에는 적합하지 않음을 판단하였다. 또한 CoM-1은 상대적으로 높은 팽창률과 유동성을 갖고 있어서 피부에 도포하였을 때 밀착하지 않고 흘러내리는 점도를 보여주기 때문에 마찬가지로 적합하지 않다고 판단하였다. 따라서 본 연구에서는 CoM-2를 기반으로 물성을 조절하고자 하였으며, CoM-1과 CoM-3의 점도 값을 넘지 않는 범위 내에서 다양한 유동성을 갖는 겔을 제조하였다. CoM-2의 물성을 보다 세밀하게 조절하기 위해서 starch 분산액에 알지네이트를 첨가

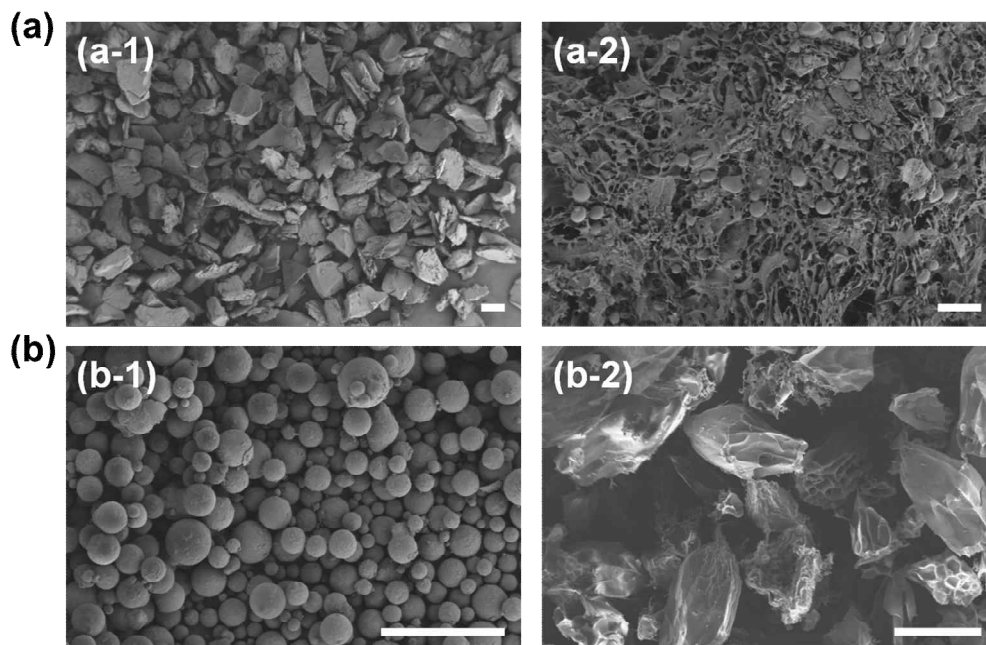


Fig. 6. (a-1) Amorphous microgel prepared about 100 μm particle size, (a-2) Colloidal microgel of (a-1) combined with starch and alginate dispersion, (b-1) Spherical microgel prepared about 10 μm particle size, (b-2) Colloidal microgel of (b-1) dispersed in distilled water (scale bar ; 100 μm).

하였으며, 물리적 가교제의 총 함량은 고정하였다. Fig. 5(b)는 PEGDA400 0.75%로 가교도를 고정하여 제조한 콜로이드 마이크로겔인 CoM-2를 기반으로 하여 이를 알지네이트와 전분 분산액에 분산시켰을 때 유연학적 거동을 나타낸다. 분산액의 전분을 알지네이트로 교체하면 Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 점도가 감소함을 보여주지만, 이 값은 CoM-1의 범위에 미치지 않는다. Fig. 5(b)의 결과에 따른 점탄성 거동은 Fig. 5(d)에 도시하였으며 CoM-2을 알지네이트에 분산시켰을 때에는 전분에 분산시켰을 때보다 낮은 탄성과 높은 점성을 나타낸다. 또한 Fig. 5(c)에 나타난 바와 같이, 화학적 가교도는 고정하고 물리적 가교도를 조절함으로써 보다 유연성을 갖는 다양한 점도의 콜로이드 마이크로겔을 제조할 수 있다.

3.3. 콜로이드 마이크로겔의 네트워크 분석

Fig. 6의 (a)와 (b)는 각각 콜로이드 마이크로겔의 주사현미경 사진이다. 콜로이드 마이크로겔

은 친수성 AAc의 중합과 PEGDA400의 가교로 인해 마이크로겔 내부에 수분을 다량 함유할 수 있는 3차원 네트워크 구조를 갖는다. 건조 후 분쇄 과정을 거치면 Fig. 6(a-1)에서 보는 것과 같이, 무정형의 95~105 μm 크기의 입도를 갖는 것을 확인할 수 있다. 이를 전분 분산액에 분산하여 제조한 콜로이드 마이크로겔의 구조인 Fig. 6(a-2)에서 보는 것과 같이, 팽윤 후 상호간의 물리적 가교를 통해 네트워크 구조를 갖는 것을 볼 수 있다. 또한 하이드로겔의 내부 기공의 형태와 점증제로 첨가한 전분과 알지네이트의 구조를 동시에 가지고 있음을 확인하였다. 콜로이드 마이크로겔의 형태를 무정형이 아닌 둥근 형태로 제조할 수 있음을 Fig. 6(b-1)에 도시하였다. 먼저, 수용성 겔 용액을 오일(oil) 상에 분산시켜 water in oil(W/O) 형태의 에멀전으로 제조한다. 분산된 겔 용액은 화학적으로 중합하여 구형의 마이크로겔로 제조된다. 이후, 메탄올을 사용하여 오일 상을 제거한 후 건조시켜 구형의 마이크로겔 파우더를 최종적으로 제조할 수 있다. Fig.

6(b-1)에서 보는 것과 같이, 구형의 마이크로겔은 무정형과 달리 표면이 둥근 형태를 보인다. Fig. 6(b-2)는 구형의 마이크로겔을 팽윤시킨 것으로 팽윤 후 구형의 형태를 유지하기는 어려우나 보다 안정한 표면상태를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 폴리 아크릴산 중합체를 기반으로 PEGDA400을 가교제로 도입하여 하이드로겔을 제작하였다. PEGDA400의 함량에 따라 하이드로겔의 화학적 가교도를 조절하여 가교도에 따라 다양한 탄성을 갖는 하이드로겔을 제조할 수 있었으며, 이를 완전히 건조시키고 150 μm 이하로 분쇄하여 마이크로겔을 제작하였다. 제조된 마이크로겔을 정제수에 분산하여 콜로이드 마이크로겔을 제조하였으며 물리적 가교도를 도입하기 위해 정제수에 전분 및 알지네이트를 함량에 따라 분산시켜 화학적 가교결합을 통한 하이드로겔에 탄성을 부여함과 동시에 물리적 가교를 도입하여 겔에 유연성을 더한 콜로이드 마이크로겔을 제작할 수 있었다. 결과적으로 화학적 가교 고분자를 사용하여 22.2 ± 3.61 kPa에서 99.7 ± 11.4 kPa까지 다양한 강도를 갖는 콜로이드 마이크로겔을 제조 할 수 있었고 점증체를 첨가하여 유변학적 거동을 분석하였고 동시에 다양한 점성을 보다 세밀하게 미세 조정 할 수 있었다. 본 연구에서는 다양한 물성을 갖는 콜로이드 마이크로겔을 제조할 수 있었으며, 이는 향후 콜로이드 현탁액 및 유화를 제조하는 화장품, 제약, 페인트 및 식품 산업에서 다양한 물성 특징을 부여 해줄 수 있는 제품으로 응용될 것으로 기대된다.

Acknowledgements

본 연구는 중소벤처기업부(과제번호: S2576036) 지원을 받아 수행된 연구임으로 이에 감사드립니다.

References

1. H.A. Barnes, K. Walters, "The yield stress myth?", *Rheol. Acta.*, Vol.24, No.4 pp. 323-326 (1985).
2. R. V. Priscilla, M. C. Camila, S. F. Bruno, F. N. Monica, R. Paulo, "Rheological characterization of Carbopol dispersions in water and in water/glycerol solutions", *Fluids*, Vol.4, No.1 pp. 1-20, (2019).
3. G. Astarita, "Letter to the Editor: The engineering reality of the yield stress", *J. Rheol.*, Vol.34, No.2 pp. 275-277, (1990).
4. J.A. Kerres, "Development of ionomer membranes for fuel cells", *J. Membr. Sci.*, Vol.185, No.1 pp. 3-27, (2001).
5. M. Guo, B. Liu, Z. Liu, L. Wang, Z. Jiang, "Novel acid-base molecules-enhanced blends/ copolymers for fuel cell applications", *Journal of Power Sources*, Vol.189, No.2 pp. 894-901, (2009).
6. D.H. Kang, D. Kim, "Modification of nafion membranes by incorporation of cationic polymer for reduction of methanol permeability", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol.24, No.6 pp. 1101-1105, (2007).
7. A. M. Putz, T. I. Burghelca, "The solid-fluid transition in a yield stress shear thinning physical gel", *Rheol. Acta.*, Vol.48, No.6 pp. 673-689, (2009).
8. N. W. Taylor, E. B. Bagley, "Dispersions or solutions? A mechanism for certain thickening agents", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.18, No.9 pp. 2747-2761, (1974).
9. P. Moller, A. Fall, V. Chikkadi, D. Derks, D. Bonn, "An attempt to categorize yield stress fluid behavior", *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Eng. Sci.*, Vol.367, No.1909 pp. 5139-5155, (2009).
10. J. Y. Kim, J. Y. Song, E. J. Lee, S. K. Park, "Rheological properties and microstructures of Carbopol gel network system", *Colloid and Polym. Sci.*, Vol.281, No.7 pp. 614-623, (2003).
11. W. H. Herschel, R. Bulkley, "Konsistenzmessungen von gummi-benzollösungen", *Colloid and Polym. Sci.*, Vol.39, No.4 pp. 291-300, (1926).
12. J. S. Chu, D. M. Yu, G. L. Amidon, N.

- D. Weiner, A. H. Goldberg, "Viscoelastic properties of polyacrylic acid gels in mixed solvents", *Pharm. Res.*, Vol.9, No.12 pp. 1659-1663, (1992).
13. M. T. Islam, N. Rodríguez-Hornedo, S. Ciotti, C. Ackermann, "Rheological characterization of topical carbomer gels neutralized to different pH", *Pharm. Res.*, Vol.21, No.7 pp. 1192-1199, (2004).
 14. R. J. Ketz, R. K. Prud'homme, W. W. Graessley, "Rheology of concentrated microgel solutions", *Rheol. Acta.*, Vol.27, No.5 pp. 531-539, (1988).
 15. H. J. Kim, Y. N. Cho, S. W. Cho, Y. Kim, H. W. Ryu, J. H. Jeong, "Tuning the hydrophobicity of agar hydrogel with substituent effect", *Polym. Korea*, Vol.40, No.2 pp. 321-327, (2016).
 16. S. W. Cho, S. G. Shin, H. J. Kim, S. R. Han, J. H. Jeong, "Self-folding of multi-layered hydrogel designed for biological machine", *Polym. Korea*, Vol.41, No.2 pp. 346-351, (2017).
 17. M. Jung, S. G. Shin, J. W. Lim, S. R. Han, H. Kim, J. H. Jeong, "Tuning the stiffness of dermal fibroblast-encapsulating collagen gel by sequential cross-linking", *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, Vol.44 No.1 pp. 23-29, (2018).
 18. J. Byun, S. G. Shin, S. R. Han, S. W. Cho, J. W. Lim, J. H. Jeong, "Analysis of procollagen biosynthesis of functional peptides utilizing stiffness controlled artificial skin dermis", *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, Vol.44, No.4 pp. 419-425, (2018).