Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 23, No. 1 pp. 538-547, 2022

https://doi.org/10.5762/KAIS.2022.23.1.538
ISSN 1975-4701 / eISSN 2288-4688

PLA 미립자 생산 공정 최적화

심재린[1], 황정연[1], 박종순[2], 정영미[1*]
[1]한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부, [2](주)글로원

Process optimization of PLA microbead production

Jae-Rin Shim[1], Jung-Yeon Hwang[1], Jong-Soon Park[2], Young-Mi Chung[1*]
[1]School of Energy, Material and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education
[2]Gloone Co. LTD

요 약 본 연구는 생분해성 PLA (폴리유산) 미립자 생산에 있어서 영향을 미치는 변수들, 즉 분산제의 농도, PLA의 농도, 분산속도 등에 의한 PLA 미립자 생산 수율 및 사이즈 분포에 대해 조사하였다. 미립자 제조를 위해 기존의 현탁가교법 및 반전 유화법 두 기법의 장점을 취하여 공정시간을 단축하였다. 분산제인 PVA(폴리비닐알코올)의 효과적인 분산을 위해 먼저 물에 녹인 후 두 가지 타입의 호모믹서를 사용하여 고속 회전하여 분산제를 분산하였고 이렇게 준비한 수상(aqueous phase)을 PLA와 개시제가 용해된 오일상 (oil phase)에 믹싱하여 가교반응을 진행하고 두 상간의 상반전 (phase inversion)을 유도하여 미립자 생성을 유도하였다. 본 연구를 통해 알아낸 점은 수상 분산시 Re (레이놀즈수) 〈 22,000의 운전조건에서 미립자 사이즈의 안정성을 기대할 수 있다는 점과 높은 수율을 얻기 위해서는 Re 〈 22,000의 운전조건에 추가로 높은 펌핑유량 (pumping capacity)이 동반되어야 한다는 것이다. PLA 농도 또한 미립자의 사이즈와 수율에 영향을 미치지만 레이놀즈수와 펌핑유량으로 대표되는 유동성에 비해 그 영향성이 미미하였다.

Abstract This study investigated the effects of various process parameters on the productivity of biodegradable PLA microbeads manufacturing process and the size of biodegradable PLA microbeads. The process parameters considered are surfactant concentration, PLA concentration, and homomixer rotation speed in the water phase. A new process for preparing the PLA microbeads was adopted in this study. This process shortens the processing time by combining the key features of suspension cross-linking and phase inversion emulsification techniques. First, the water phase dissolved with PVA was homogenized at a high rotor rotation speed for the efficient dispersion of PVA surfactant. Next, this homogenized water phase was brought to the oil phase, already dissolved with PLA and initiator. These two phases were instantly mixed and underwent phase inversion and cross-linking simultaneously. This work showed that Re 〈 22,000 is crucial for phase inversion stability. In addition to this phase inversion stability, the high pumping capacity of the homomixer was proven to be crucial for the high yield of microbeads. The effect of PLA concentration on microbead size and yield was also investigated but was proved to be less significant than the flowability properties like Reynolds number and pumping capacity.

Keywords : PLA, PVA, Micelle, Phase Inversion, Microbead, Reynolds Number, Characteristic Flow Rate

본 논문은 한국기술교육대학교 2020년도 교수교육연구진흥과제 및 공용장비센터 지원에 의해 연구되었음.
*Corresponding Author : Young Mi Chung(Korea University of Technology and Education)
email: quebecoise@koreatech.ac.kr
Received November 23, 2021 Revised December 15, 2021
Accepted January 7, 2022 Published January 31, 2022

1. 서론

기술의 발전과 인간의 편의를 위하여 플라스틱의 사용은 불가피하게 되었고 해양으로 유입되는 쓰레기의 60~80%를 차지하며 플라스틱의 사용량은 점차 증가하는 추세를 보이고 있다[1]. 바다로 유입되는 일반 플라스틱보다 환경에 치명적인 문제를 일으키는 것은 5mm 이하의 크기를 가지는 '미세플라스틱'이다. 매년 바다로 유입되는 약 950만 톤의 플라스틱 중 15~31%를 차지하는 미세플라스틱은 매우 작은 크기로 인하여 하수처리가 어려우며 해양 생물들이 먹이로 오인하여 섭취할 가능성이 크다[2]. 이는 결과적으로 해양생태계의 건강성과 생산성을 낮추며 해산물 섭취를 통해 인간의 건강에도 영향을 준다.

미립자 (microbeads)는 화장품, 제약, 농업, 도료, 직물산업등에서 광범위하게 사용되는 입자들로 보편적으로 마이크론 단위의 직경을 가진다. 이들 미립자는 화장품, 제약, 페인트 및 섬유 산업과 같이 활용 분야가 매우 다양하고 core-shell 구조이기 때문에 가운데 빈 공간을 통해 활성 물질을 보호하고 운반하는 기능을 수행할 수 있다[3]. 이러한 microbeads는 주로 Polyehtylene (PE), Polystyrene (PS), Polypropylene (PP), Polymethyl methacrylate (PMMA), nylone과 같은 석유 기반의 합성 중합체를 이용하여 생산할 수 있으며, 이처럼 합성 중합체로 형성하는 microbeads가 경제적으로 저렴하고 경화 거동이나 형성되는 입자 크기와 같은 생산과정에 대하여 예측하기 쉽기 때문에 더 많은 공정에 사용된다. 미립자의 주요 사용처인 화장품 업계에서도 이러한 장점으로 인해 기존의 천연 스크럽 제품을 플라스틱 스크럽 제품으로 상당수 대체하였다[4]. 문제는 이렇게 일상생활에서 광범위하게 사용되는 미립자는 그 직경이 0.332~1.015mm로 매우 작은 크기이기 때문에 하수처리장에서 걸러지지 못하고 수로에 축적되거나 하천과 바다로 방류된다[5]. 이렇게 바다로 방류된 미립자들은 독성 물질을 흡수 및 농축시킬 수 있고 이는 수생생물들에게 섭취되어 치명적인 영향을 미칠 수 있다[6].

이러한 문제점들의 대안으로 떠오른 것이 바로 생분해성 천연 중합체를 이용한 미립자 제조이며 전분, polyester, 단백질, 지방 등이 그것이다[7]. 이와 같은 천연 중합체를 통해 미립자를 제조하면 자연상태에서 생분해가 가능해지므로 위의 열거한 문제점들을 해소할 수 있다. 천연 중합체 polyester 계열 중에서도 가장 널리 쓰이고 연구가 많이 되어온 것은 폴리유산 (PLA)로 옥수수, 사탕수수 등의 100% 재생 가능한 원료로부터 생산된다[8]. PLA는 우수한 기계적 강도, 생체적합도, 생분해성, 무독성 등으로 인해 의료, 화장품, 패키징, 직물 등의 산업에 광범위하게 사용되는 소재이다[9].

미립자의 제조 방법은 다양한데, 크게 기계적 방법인 spray drying와 같은 기계적 방법, coacervation 기법과 같은 물리화학적 방법으로 나뉜다[10]. 이중 물리화학적 방법은 비교적 공정예측이 쉽고 미립자의 분포가 균일하여 화장품, 식품 및 제약산업에서 광범위하게 사용되고 있다[11]. 이 방법은 먼저 수상 (aqueous phase) 내에 오일 상 (oil phase)을 분산시켜 액적들을 만들고 이를 cross-linking 하여 고형 미립자를 완성하는 방법이다. 이러한 coacervation 기법은 현탁가교법 (suspension crosslinking)과 반전유화법 (phase inversion emulsification, PIE) 등을 포함한다[3]. 두 기법 모두 수상내에 오일상을 분산시켜 미립자를 만들어내는 과정은 동일하나 현탁가교 기법은 수상과 오일상을 믹싱한뒤 호모믹서등으로 고회전 분산 뒤 오일 상 액적을 생성시켜 미립자를 만들어내지만, 반전유화법은 오일상에 수상을 천천히 방울방울 첨가하면서 수상의 비중이 높이면서 오일상이 분산상으로 반전되는 방법으로 미립자를 제작하는 방법이다. 반전유화법은 크게 두가지로 스탭으로 나뉘어 지는데, water-in-oil (W/O), oil-in-water (O/W) 의 두가지 에멀전 형태이다. 첫 번째 W/O 층은 주된층이 오일층으로 물층이 에멀전 상태로 오일층 내에 분산되어 있는 형태이다. 이때 형성된 micelle 들은 물층을 감싸고 있어서 소수성 꼬리부분은 바깥쪽, 친수성 머리부분은 안쪽을 향하고 있다. 이 상태에서 물층을 첨가하여 물층의 비중을 늘리면 점차 O/W 상태로 바뀐다. 즉 분산된 에멀전의 micelle 은 오일층을 감싸고 있으며, W/O에서 O/W으로 전환되는 과정에서 micelle 이 뒤집혀 최종적으로 경계를 이루는 surfactant 의 소수성 꼬리는 안쪽, 친수성 머리는 바깥쪽을 향하게 된다[12]. 반응이 모두 끝난 후 분리 과정에서 물층을 기화시키고 나면 미립자가 hollow 형태의 구형으로 남게 된다. 일반적으로 반전 유화법이 저비용에 에너지 효율이 높으며 좁은 PSD (particle size distribution)의 미립자를 생산한다고 알려졌지만[13], 수상을 천천히 첨가해야만 작은 입자 분포를 유도할 수 있어서[14,15] 공정시간이 오래 걸린다는 단점이 있다.

본 연구에서는 생분해성 고분자인 폴리유산을 이용하여 현탁 가교법과 반전 유화법을 접목하여 두 공정의 단점을 보완하는 방법으로 미립자를 제작하여 수율, 미립

자 사이즈 등에 미치는 공정변수의 영향성을 비교분석 하였다. 즉, 현탁 가교법과 같이 고속으로 분산하여 액적을 만들되, 두 상의 믹싱전 수상만 분산하고, 믹싱 후는 반전 유화법과 같이 두 상의 반전을 유도하여 미립자를 생성하였다. 즉, 반전 유화법에서 수상을 천천히 첨가하는데 소요되는 공정시간을 미리 수상의 분산제를 분산함으로서 절약하였다. 또한 본 공정은 공정시간의 단축 뿐 아니라, 오일상에 녹일 에센스 오일, 소수성 식품이나 약품 등을 전단응력 및 고열에 노출시키지 않아도 되기 때문에 유효성분의 변성을 최소화 할 수 있다는 장점이 있다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

본 실험에서는 천연 중합체 중 Poly (L-lactic acid)를 유기 용매인 염화메틸렌 (Methylene chloride)에 녹여 미립자를 유기상 (organic phase)를 제조하였다. 이때 PLLA는 열에 강하고 분자량이 높은 LX575 (Total-Corbion) 를, 염화메틸렌은 덕산 시약 (특급)로부터 공급받아 사용하였다. 중합 개시제로는 BPO (Benzoyl peroxide, 대정화금 1급)를 사용하였고, 반전 유화 시 계면활성제로는 PVA (Poly vinyl alcohol 1500, 대정화금 CP 등급)를 사용하였다.

2.2 실험 방법

미립자를 제조하는 실험은 반응조, 가열용 맨틀 (Heating mantle), 고속분산기, magnetic bar, 감압여과장치 등으로 일련의 과정을 구성하였다. 반응조는 1L 용량의 3구 둥근바닥플라스크를 사용하였으며 반응이 진행되는 동안 가열용 맨틀을 이용해 지속적인 교반과 일정한 온도를 유지하였다. 주어진 실험조건에 따라 유기 중합체인 PLA와 계면활성제인 PVA의 양을 계산하여 측량한 뒤 PLLA는 1L의 반응조에 용매인 143 mL의 염화메틸렌에 용해시키고 여기에 개시제인 BPO를 0.15 % 되도록 첨가하였다. 수상은 PVA를 분산을 위해 증류수 100 mL가 담긴 비커에 용해하여 준비하였다. PVA가 증류수에 완전히 용해한 뒤, 2종의 호모게나이저(고속분산기, DAIHAN, HG-15A-set A, Silverson L4RT-A)를 사용하여 각기 다른 조건 하에서 PVA 용액을 실험조건에 해당하는 회전속도로 1분간 격렬히 교반시켜 분산된 액상 입자를 형성시켰다. 2종의 호모게나이저의 회전자 (rotor) 직경은 제품 카탈로그에서 표시된 값, 각각 1.28 cm (DAIHAN, HG-15A-set A), 3 cm (Silverson L4RT-A)를 모델식에 사용하였다. 본 논문에서는 편의상 각각의 호모게나이저를 이후 A-type, B-type으로 명명한다. 분산된 PVA 용액은 염화메틸렌에 용해된 PLLA 용액이 담긴 반응조에 천천히 부어 가열 맨틀에서 반응을 실시하였다. 이때 반응 중 교반 속도는 100 rpm, 반응 온도는 30도로 고정하여 2시간 동안 유지하였다. Fig. 1은 이런 실험의 일련의 과정을 도식화하였다. 미립자의 형성이 완료된 후 이를 분별깔때기에 옮겨 생성물과 잔여 증류수 및 유기 용매를 분리시켰다. 생성물 용액은 약 45~60도의 감압 증류장치에서 증류하여 잔류하는 유기 용매를 제거하고, 이후 3L 이상의 증류수로 washing 하여 잔류 유기 용매와 계면활성제를 제거한 후 감압 여과시켰다. 여과된 입자는 약 80도의 건조기에 건조하여 PLA 마이크로 입자를 얻었다.

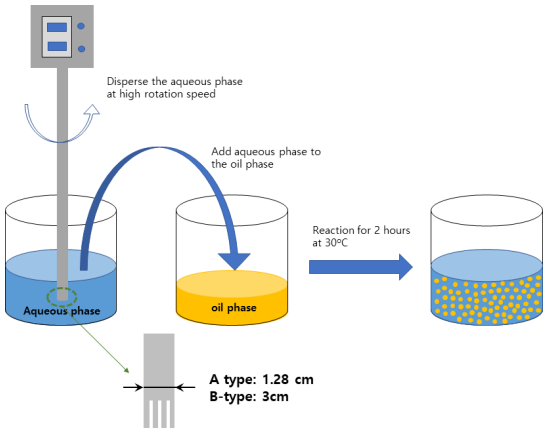


Fig. 1. Illustration of experimental steps

2.3 실험 조건

실험의 조건은 Table 1~4 같이 수상을 분산시키는 호모믹서의 분산속도, PLA의 유기상에서의 농도, PVA의 수상에서의 농도로 나뉘며 이에 따른 microbeads 입자 크기 변화를 관찰하였다. 이때, PLA의 농도 (w/w)는 염화메틸렌 143 mL를 기준으로, PVA의 농도 (w/w)는 증류수 약 100 mL를 기준으로 계산하여 설정하였다. rotor 회전속도는 Table 1~3까지는 A-type 호모믹서의 회전속도 (rpm)을 나타내고, Table 4는 B-type 호모믹서의 회전속도 (rpm)을 나타낸다.

2.4 분석 방법

유기상과 수상의 농도는 점도를 측정함으로써 객관적인 값을 얻고자 하였으며 이를 위하여 Ostwald 점도계를 사용하였다. Ostwald 점도계는 일정 부피의 액체가 중력에 의하여 모세관을 통해 흘러내리는 데 소요하는 시간을 측정하는 방식으로 25도에서 각 농도 당 3번의 측정을 진행하였다. 단 상대적인 점도를 측정하기 위한 기준이 되는 순수한 염화메틸렌 용매와 증류수는 5번의 측정을 통해 더욱 정확한 값을 얻고자 하였다. 이렇게 얻어진 상대 점도는 각각 물과 염화메틸렌의 점도 값을 곱하여 절대점도 값을 산출해내었다. 제조된 입자의 평균 입도는 Laser light scattering을 원리로 0.01~3,500 mm까지 분석 가능한 마이크로 입도분석기(PSA, Malvern Instruments LTD, MS 3000)로 측정하였다. 또한, 입자의 형태와 크기를 주사전자현미경(SEM, JEOL-6510)을 이용해 500배율로 관측하였으며 광학현미경을 통해 입자 내부의 동공과 크기 분포를 확인하였다.

Table 1. Process condition at different PLA concentration

실험조건 \ samples	#1	#2	#3	#4	#5
PLA 농도	1%	3%	5%	7%	9%
PVA 농도	1%				
RPM (A-type)	13,500				

Table 2. Process condition at different PVA concentration

실험조건 \ samples	#6	#7	#8	#9	#10
PLA 농도	5%				
PVA 농도	0.5%	0.75 %	1%	1.25 %	1.5%
RPM (A-type)	13,500				

Table 3. Process condition at different rotor rotation speed

실험조건 \ samples	#11	#12	#13	#14	#15
PLA 농도	5%				
PVA 농도	1%				
RPM (A-type)	8100	10800	13500	16200	18900

Table 4. Process condition at different rotor rotation speed

실험조건 \ samples	#16	#17	#18	#19	#20	#21
PLA 농도	5%					
PVA 농도	1%					
RPM (B-type)	1600	2000	2700	3200	3500	4000

3. 결과 및 고찰

3.1 입도 분포

Fig. 2는 공정조건별 미립자 직경의 변화를 나타낸다. sample #1 ~ #5는 PLLA 농도에 따른 입도 변화를 보여주는데, PLLA 농도가 높아질수록 입자의 크기가 증가함을 볼 수 있다. 이는 PLLA 함량이 올라가 오일상의 점도가 높아질수록 오일 상을 분산 상으로 전환되는데 소요되는 열역학적 에너지가 상대적으로 높아지기 때문에 입도 사이즈가 커지는 것으로 보인다.

Fig. 2의 sample #6 ~ #10 에서 보듯이 입자직경은 PVA 농도가 커질수록 작아지는 경향을 보이지만, sample #8 이상에서는 사이즈가 감소가 미미함을 볼 수 있다. 이는 용액의 점도와 연관되어 있고 관련하여 section 3.3 modeling 부분에서 더 자세히 논의하겠다.

Fig. 2의 sample #11 ~ #15, sample #16 ~ #21를 보면, 각 type의 호모 믹서 회전속도로 인한 입자 직경의

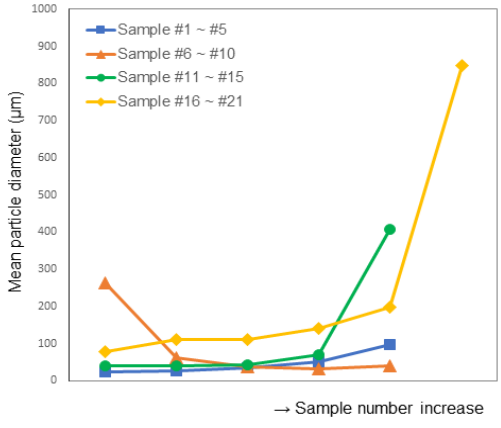


Fig. 2. Mean diameter of PLLA microbeads produced from different process conditions

차이가 뚜렷하지 않은 것으로 보이나 회전속도가 매우 높은 구간에서는 (sample #15, #21) 입자 직경이 급격히 커짐을 볼 수 있다. 이렇게 입자가 커지는 데는 두 가지 요인을 예상할 수 있는데, 즉 입자 자체의 사이즈가 커지는 경우와 작은 입자들의 뭉침, 즉 입자 형성을 위한 상의 반전 시 분산제의 분포가 불안정한 경우의 두 가지가 있다. 이를 자세히 알아보기 위해서는 SEM 이미지를 통해 morphology를 들여다볼 필요가 있으며, 이는 다음 3.2 section에서 논의하도록 한다.

3.2 Morphology

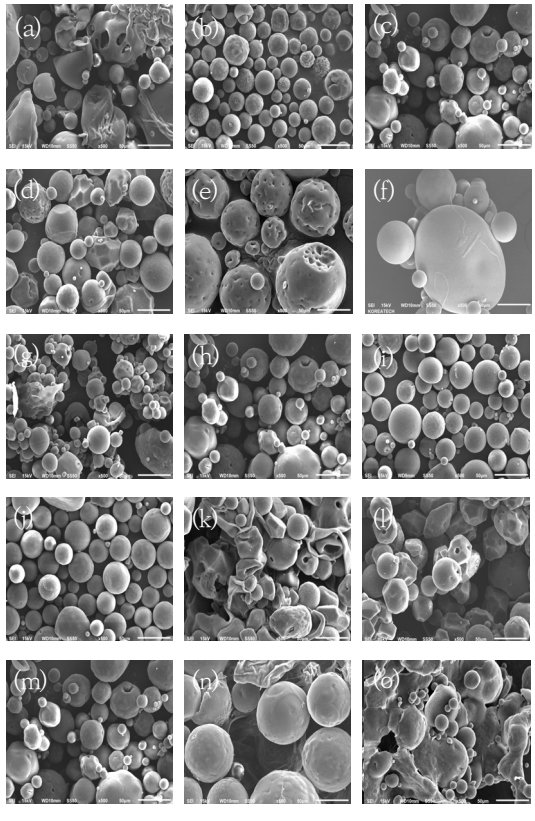
Fig. 3는 sample #1 ~ #21의 전체 샘플의 SEM 이미지를 보여준다. 전반적으로 3.2. section에서의 입도 분포와 Fig. 3의 이미지에서의 입자 사이즈 경향성이 일치함을 볼 수 있다.

Fig. 3(a)에서 보듯이 저농도의 PLLA에서는 평균 입자 직경이 가장 낮은 값을 보여주기는 하지만 입자들의 응집이 보이며, 전반적으로 입자들 형상의 안정성이 떨어짐을 볼 수 있다. 반면 Fig. 3(b)~(e)에서 보듯이 PLLA 가 고농도로 올라갈수록 입자들의 퀄리티가 좋아지고 사이즈가 증가함을 관찰할 수 있다. 이는 저농도의 PLLA에서 입자의 분산에 문제가 생기는 것으로 보인다. PLLA 1 %는 PVA를 포함하는 수상과의 점도차이가 가장 낮은 샘플로서 micelle 형성에 있어서 점도의 차이가 어느 정도 부여되어야 입자의 분산이 용이한 것을 추정할 수 있다.

앞서 입도 분포 결과에서도 보았듯이, 저농도의 PVA에서 입자 사이즈가 급격히 상승하는 결과를 보았다. Fig. 3(f)와 Fig. 3(g)~(j)를 비교해 보면 이러한 경향성과 일치하는데, PVA 0.5%에 해당되는 Fig. 3(f) 에서 입자 사이즈가 급격히 커짐을 볼 수 있다. 반면 Fig. 3(g)~(j)에서 보듯이, PVA 함량이 높아질수록 입자들의 분포가 점차로 균일해지며 분산상태가 양호함을 볼 수 있다. 입자 사이즈는 앞서 입도분포 결과에서도 보았듯이, PVA 1.0 %로부터 비슷해지는 경향을 보인다. 이로써 특정 수치 이상의 분산제의 농도에서 입자 사이즈는 비교적 균일해짐을 알 수 있다.

Fig. 3(k)~(o)는 호모믹서 회전속도에 따른 입자의 이미지를 비교한다. 이들 이미지에서 보듯이 낮은 분산속도의 경우 입자 사이즈에서 큰 차이를 볼 수 없지만, 최저 회전속도인 Fig. 3(k)인 경우 입자들의 상태가 불량하고, 구형이 아닌 찌그러지고 터진 상태가 많아 바람직한 운전조건으로 보이지 않는다. 이렇게 입자가 구형이 아닌 경우 입도분석에서는 타 샘플과 비슷한 입자 사이즈로 보여도, 실제 수율에 영향을 미칠 수 있다. 불량에 가까운 입자들이 많을수록 수율이 낮아질 것으로 예상되는데, 수율에 관련해서는 section 3.5에서 자세히 논의한다.

앞서 PVA 분산을 위한 호모믹서 회전속도가 높은 구간에서 입자가 커지는 요인을 두 가지 가능성으로 나누어 논의했는데, Fig. 3(o)과 Fig. 3(u)을 보면 둘 중 어떤 경우인지 추측 가능하다. 입자 자체가 커지는 것이 아닌 입자들의 뭉침으로 인해 입도분석 결과에서 평균 입자 직경이 커진 것으로 보인다. 이는 고속의 분산속도에서 표면장력을 극복할 정도의 높은 전단응력으로 인해 PVA micelle이 순간적으로 깨져버린 이유로 설명할 수도 있지만, 고속회전을 멈춘 후 두 상이 만난 후에 micelle 구조가 재배치될 것이므로 열역학적으로 설득력이 부족하다. 오히려 PVA micelle이 매우 작게 분산된 상태에서 두 상이 섞이면서 가교 반응 시작될 시, 부분적으로 생성되던 액적들이 뭉치면서 이러한 현상이 관찰되는 것으로 보는 것이 타당하다고 본다. 이에 대한 메커니즘은 3.3 Modeling section에서 중점적으로 다루도록 한다.



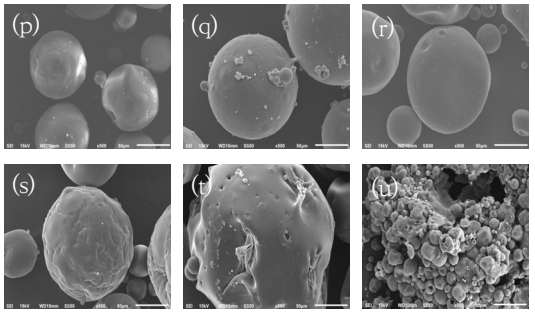


Fig. 3. SEM images (×500) of (a) sample #1 (b) sample #2 (c) sample #3 (d) sample #4 (e) sample #5 (f) sample #6 (g) sample #7 (h) sample #8 (i) sample #9 (j) sample #10 (k) sample #11 (l) sample #12 (m) sample #13 (n) sample #14 (o) sample #15 (p) sample #16 (q) sample #17 (r) sample #18 (s) sample #19 (t) sample #20 (u) sample #21

3.3 Modeling

본 논문에서는 앞서 서술한 가설을 바탕으로 입자 사이즈와 유체 거동의 상관관계를 나타낼 모델을 제시하려 한다. PVA가 용해된 수상 (aqueous phase)만을 호모믹서로 분산시킬 때 초기 교반으로 인한 레이놀즈수는 Eq.(1)과 같이 표현할 수 있다.

$$Re = \frac{\rho N D^2}{\mu} \quad (1)$$

여기서 ρ는 PVA 수용액의 밀도 (kg/m^3), N은 호모믹서 회전속도 (s^{-1}), D는 특성길이, 즉 회전자의 직경 (m), μ는 PVA 수용액의 점도 (Pa·s)를 의미한다. 여기서 수용액의 밀도는 상온에서 PVA의 밀도 (1.2~1.3 g/cm^3)와 물의 밀도(1.0 g/cm^3)가 비슷하고 PVA 첨가량이 1.5 % 이하로 미미하므로 물의 밀도로 어림하였다. 점도는 Table 5에 리스트된 결과를 대입하여 *Re* 값을 계산해 내었다. 여기서 *Re* 계산에 있어서 중요한 수상의 점도산출에 있어서 shear thinning effect를 고려하지 않아도 되는지 의문을 가질 수 있다. Gao et al[16]은 PVA 수용액의 유변학적 거동을 연구했는데, 그들이 테스트한 PVA 수용액 샘플중 가장 낮은 농도가 10 % 였으며 이 농도에서 조차도 1 rad/s, 즉 9.6 rpm에 해당되는 shear rate에서부터 Newtonian 거동을 보일 정도로 shear thinning의 영향은 미미하였다. 본 연구에서 적용한 회전속도는 최소 1600 rpm 이상이며, 첨가한 PVA 농도도 훨씬 낮으므로 shear thinning 효과를 무시해도 될 수준으로 판단된다. 또한, 높은 rpm에서 shear thinning 효과를 측정하는 것 자체가 불가능하므로, 본지에서는 편의를 위해 호모믹서 작동 초기의 *Re* 값을 기준으로 삼았다.

Table 5. Viscosity of aqueous and oil phase for each concentration.

sample#	#1	#2	#3	#4	#5
aqueous phase viscosity (cP)	1.0	5.5	21.8	61.0	155.3
sample#	#6	#7	#8	#9	#10
oil phase viscosity (cP)	1.4	1.7	2.1	2.5	3.4

Equation (1)에서 표현된 레이놀즈 수는 용액의 점성에 대항하는 흐름성을 나타내는 무차원수이다. 즉 레이놀즈 수가 커질수록 회전자 주변의 난류 및 소용돌이 형성이 증강되어 상대적으로 PVA의 분산정도가 좋아지고, Fig. 4에서 제시하는 PVA micelle 이 더 작게 형성될 것으로 예상할 수 있다. Fig. 4(a)는 수용액 상에서 PVA의 micelle 형성을 도식화한 것이다. 마치 세포막 구조처럼 PVA의 –OH 작용기 부분인 친수성 부위가 바깥쪽으로 향하는 이중막 구조로 micelle들이 형성될 것이다. 물론 PVA는 고분자 분산제이므로 실제 구조는 Fig. 4에 도식화된 형상보다 훨씬 더 복잡한 구조로 얽혀 있을 것이지만, 본지에서는 간략화하여 설명하도록 한다.

Fig. 4(b)는 호모믹서 분산속도에 따른 PVA micelle 사이즈 변화를 보여준다. 높은 전단응력에의 노출은 micelle을 더 잘게 쪼개지도록 하여 작은 micelle 생성으로 귀결될 것이다. Fig. 4(c)는 수상과 오일상이 섞이며 가교반응이 시작될 때 수상-오일 상의 분산상 반전에 있어서 micelle 사이즈 차이가 어떠한 메커니즘 차이를 가져올지 보여주는 모식도이다. 좌측의 큰 micelle로 오일상이 감싸지는 경우 비교적 표면을 충분히 덮으며 상이 반전될 것으로 기대되나, 호모믹서의 회전속도가 높아지면서 PVA micelle이 작아지면서 오일상이 커짐을 볼 수 있고, 궁극적으로 회전속도가 특정 역치를 상회하여 micelle 이 더 작아지면 제한된 시간에 micelle이 표면을 모두 감싸는 것이 물리적으로 어려워 상 반전이 불안정하게 일어날 것으로 예상된다. Fig. 4(c)의 마지막 모식도가 이러한 현상을 보여주는데, 이렇게 불안전하게 상 반전이 진행되던 오일 상들끼리 뭉쳐 큰 덩어리가 형성되는 것으로 추측된다. 결과적으로 상의 반전 (phase inversion)이 불완전하게 일어나는 불완전 반전 (incomplete phase inversion)으로 인해 입자들의 뭉

침이 일어날 것으로 보이며, 이렇게 형성된 초기 입자들은 이후 PVA의 micelle 이 뒤집히면서 소수성 폴리머 사슬 부분이 오일상을 향하고, -OH 작용기 부분이 수상을 향하면서 상반전이 완료될 것이다.

반면에 기존의 현탁가교법 (suspension cross-linking)의 경우는 수상-오일상 두 개의 상을 믹싱한 후 호모 믹서 등으로 고속 분산하기 때문에 결과는 정반대인 것으로 보고되어 있다. 이 경우 회전속도가 높아질수록 더 작은 미립자를 얻어내는 것으로 알려져 있는데[17], 이때는 수상뿐 아니라 오일 상도 동시에 분산이 되기 때문에 본 논문에서 제시하는 방법과는 전혀 다른 공정 메커니즘이다.

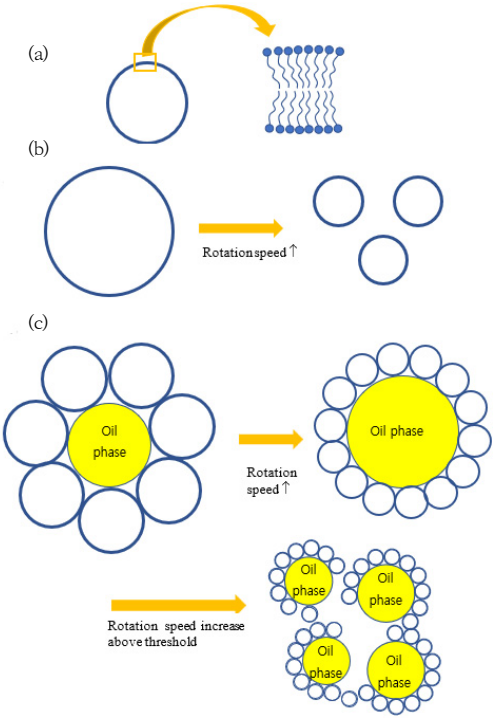


Fig. 4. Illustration of (a) PVA double layer micelle in water phase (b) PVA micelle size transition at high dispersion speed (c) Suggestion of mechanism on how the phase inversion occurs at low rotation speed and at high rotation speed.

Fig. 5는 sample #6~#21 PVA 수용액의 *Re* 값에 따른 평균 입자 직경 값을 plot 한 결과이다. sample #1~#5를 제외한 이유는 이 구간의 샘플들은 오일 상의 점도만 변화하고 PVA 농도 및 회전속도에는 변화가 없어 *Re* 값이 일정하기 때문이다. Fig. 5가 보여주듯 평균 입자 사이즈는 낮은 *Re* 값에는 크게 영향을 받지 않고 일정하게 유지되다가 높은 *Re* 값에서 급격하게 증가함을 볼 수 있다. 이 plot을 통해서 알 수 있는 것은 *Re* 약 22,000 부근의 값 이하에서 운전해야 일정한 입자 사이즈를 얻을 수 있으며, 이 역치값 이상에서는 안정적이지 못한 입자 사이즈와 입자 뭉침을 예상할 수 있다는 점이다. 따라서 최적화된 미립자 생산공정을 위해서는 PVA 수용액 *Re* 〈 22,000 이하에서 운전하기를 권장한다.

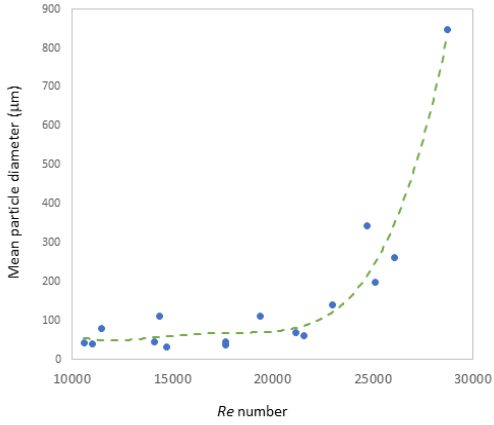


Fig. 5. Mean particle diameter vs. Reynolds number of water phase.

3.4 yield

수율은 실험 초기에 투입한 PLA 질량 대비 수득한 PLA 미립자 질량을 퍼센트 비율로 계산한 결과이다. Fig. 6은 각 샘플의 수율을 비교한다. 데이터를 비교해 보면 수율이 PLA 농도, PVA 농도에 모두 영향을 받으며, PLA의 농도의 경우는 최적의 농도 범위가 있는 것으로 보인다. Sample #1 ~ #5에서는 sample #4, 즉 PLA 7 %에 해당되는 PLA의 농도에서 최고의 수율을 보여준다. PLA 농도에 따른 수율의 차이는 수상과 오일 상 사이의 점도차이에 기인하는 것으로 보인다. PLA를 포함하는 오일 상의 점도가 높아질수록 phase inversion 시 더 많은 에너지가 필요하여 미립자 형성에 불리할 것으로 보이며, 반대로 두 상간의 점도 차이가 거의 없거나 오히려 오일 상의 점도가 더 낮은 경우, 상 분리의 경계를 형성할 driving force가 낮아져 이 또한 phase inversion에 불리하게 작용하는 것으로 보인다. 예컨대 sample #1의 경우는 수상의 점도는 2.49 cP, 오일 상의 점도는 1.00 cP로서 오히려 오일 상의 점도가 더 낮은 경우다. 따라서 sample#1의 수율이 최저치임을 볼 수 있다.

Fig. 6의 sample #6 ~ #10에서 PVA의 경우 농도가 높아질수록 수율이 증가함을 볼 수 있는데, 이는 두 개의 상이 혼합될 때 유기상을 분산 상으로 가둘 micelle 개수가 상대적으로 많아지기 때문으로 보인다. 대신 추후 제거해야 할 불순물이 많아지므로 분리공정 비용 상승 가능성을 고려해야 한다.

Fig. 6의 sample #11 ~ #15, #16 ~ #21은 호모믹서의 회전자 회전속도에 따른 수율의 변화를 보여준다. 이 두 그래프를 통해 특정 구간의 회전속도가 최고의 수율을 유도함을 유추할 수 있다. 즉 수상의 PVA 분산을 위한 호모믹서의 회전자의 회전속도가 특정 속도일 때 가장 높은 수율을 얻을 수 있다는 점이다. 또한, sample #11 ~ #15, #16 ~ #21의 두 그래프를 비교하면, 두 가지 호모믹서 타입 (A-type, B-type)에서 수율의 차이가 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 특히 B-type에서는 90 %를 넘는 수율도 얻어냈는데, 이는 B-type 호모믹서의 펌핑유량 (pumping capacity)이 상대적으로 높기 때문으로 보인다. 펌핑유량을 나타낼 지표인 특성유량 Q (characteristic pumping capacity)는 아래의 Equation (2)와 같이 표현될 수 있다.

$$Q = ND^3 \ (m^3/s) \qquad (2)$$

여기서 N은 회전속도 (s^{-1}), D는 회전하는 rotor의 직경 (m)이다. 즉 특성유량은 특성길이인 rotor 직경 D로 기인한 유량이다. 호모믹서로부터 뿜어져 나오는 유량을 실측하기는 매우 어렵고, 실제 유량은 위의 Equation (2)로 표현되는 특성 유량에 비례할 것이므로 서로 다른 타입의 호모믹서의 유량을 비교하는 지표로 활용될 수 있다. Fig. 7에서 보듯이 Type-B가 type-A보다 훨씬 높은 특성유량 값을 보인다. 단위 시간당 뿜어내는 유량이 많아질수록 PVA의 효과적인 분산을 유도하고 이는 결과적으로 미립자 생성에 유리하므로 높은 수율로 귀결되었다고 보인다. 문제는 수율이 유량 한가지의 변수에 의해 결정되는 것이 아닌 것으로 보이는데, sample #11 ~ #15, #16 ~ #21 각각의 경우를 보았을 때 동일 호모믹서 type에서도 최고치의 수율을 보이는 회전속도가 존재한다는 점이다. 즉, sample #13과 sample #18이 각각의 호모믹서 타입에서 최고치의 수율을 보여주었는데, 이들은 *Re* = 18,000~19,000 조건에서 얻어진 미립자들이다. 즉, 동일한 호모믹서 타입에서도 최적 *Re* 값에서 얻어진 상 반전 (phase inversion) 안정성도 수율에 기여하며, 이들 높은 수율에서 얻어진 입자들이 비교적 매끈한 구형의 균일한 입자 형태를 보여주었다. 결론적으로 미립자의 수율은 유량과 관련한 분산제의 분산정도와 레이놀즈수와 관련한 상 반전 안정성의 두 가지 변수에 복합적으로 의존하는 것으로 추정된다.

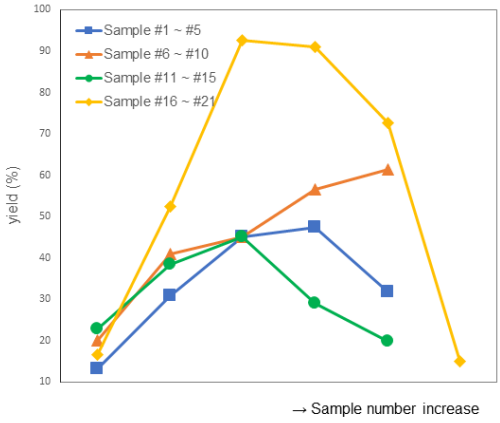


Fig. 6. Yield of PLLA microbeads at different process conditions.

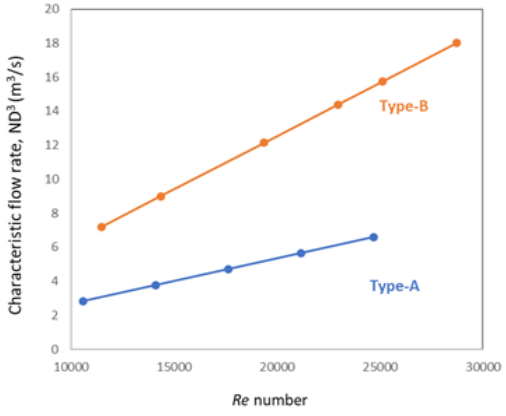


Fig. 7. Comparison of Type-A and Type-B characteristic flow rate.

4. 결론

본 연구에서는 생분해성 PLA 미립자를 반전 유화법과 현탁 가교법의 장점을 결합하여 생산성을 향상시키고 공정시간을 단축시키는 시도를 하였다. 미립자의 수율과 입자 사이즈에 영향을 줄 수 있는 공정변수인 PLLA 농도, PVA 농도, 수상(aqueous phase) 분산을 위한 호모믹서 회전속도 등을 하나씩 진단하였다. 결과적으로 두 개의 상이 믹싱 되어 가교 반응이 진행될 시 상 반전 (phase inversion)이 원활하게 진행되어야 높은 수율의 양호한 상태의 입자들을 얻을 수 있으며, 유동성의 지표

인 *Re* 값이 약 22,000 이하인 구간에서 비교적 안정적인 상 반전 및 입자 사이즈를 얻을 수 있었다. 높은 수율을 위해서는 호모믹서 회전에 의해 뿜어져 나오는 유체의 유량에 의해 크게 결정되는 것으로 보이나, *Re* 값이 22,000 넘어서는 구간에서는 상 반전이 불안정하여 높은 펌핑 유량에서도 매우 낮은 수율을 얻었다. 따라서 최적의 PLA 미립자 생산을 위해서는 22,000 이하의 *Re*, 높은 펌핑유량 구간에서 운전해야 한다.

References

[1] J. G. B. Derraik, "The pollution of the marine environment by plastic debris: a review", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol.44, No.9, pp.842-852, Sept. 2002.
DOI: https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00220-5

[2] J. Boucher and D. Friot, Primary Microplastics in the Oceans, IUCN, 2017, pp.5.

[3] A. Jamekhorshid, S. M. Sadrameli and M. Farid, "A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.31, pp.531-542, Mar. 2014.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.033

[4] M. J. Rodriguez, Microplastic beads from face scrub clog US waterways and poison fish, Available From: http://inhabitat.com/microplastic-beads-from-face-scrub-clog-uswaterways-and-poison-fish/ (Accessed Oct. 21, 2014)

[5] P. K. Cheung and L. Fok, "Evidence of microbeads from personal care product contaminating the sea", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol.109, No.1, pp.582-585, Aug. 2016.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.046

[6] L. S. Fendall and M. A. Sewell, M. A. "Contributing to marine pollution by washing your face: microplastics in facial cleansers", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol.58, No.8, pp.1225-1228, Aug. 2009.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.04.025

[7] R. Smith, Biodegradable polymer for industrial applications, p. 317, Cambridge, Woodland Publishing, CRC Press., 2005, pp.3
DOI: http://dx.doi.org/10.1201/9781439823699

[8] M. Singhvi and D. Gokhale, "Biomass to biodegradable polymer (PLA)", *RSC Adv.*, Vol.3, pp.13558-13568, June 2013.
DOI: http://dx.doi.org/10.1039/c3ra41592a

[9] D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, and J. Randall, Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. Boca Raton, Taylor & Francis, 2005, pp.527-577.

[10] S. L. Duraikkannu, R. Castro-Munoz and A. Figoli, " A review on phase-inversion technique-based polymer microsphere fabrication", *Colloid Interface Sci. Commun.*, Vol.40, pp.1-11, Jan. 2021.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100329

[11] Z. Xiao, W. Liu, G. Zhu, R. Zhou and Y. Niu, "A review of the preparation and application of flavour and essential oils microcapsules based on complex coacervation technology", *J. Sci. Food Agric.* Vol.94, No.8, pp.1482-1494, Nov. 2013.
DOI: https://doi.org/10.1002/jsfa.6491

[12] C. Solans and I. Sole, "Nano-emulsion: Formation by low-energy methods", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* Vol.17, No.5, pp.246-254, Oct. 2012
DOI: https://doi.org/10.1016/j.cocis.2012.07.003

[13] P. Chaiyasat, M. Z. Islam and A. Chaiyasat, "Preparation of poly(divinylbenzene) microencapsulated octadecane by microsuspension polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification", *RSC Adv.*, Vol.3, No.26, pp.10202-10207, Feb. 2013.
DOI: https://doi.org/10.1039/C3RA40802G

[14] J. Galindo-Alvarez, V. Sadtler, L. Choplin and J.-L. Salager, "Viscous Oil Emulsification by Catastrophic Phase Inversion: Influence of Oil Viscosity and Process Conditions". *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.50, No.9, pp.5575-5583. May 2011.
DOI: https://doi.org/10.1021/ie102224k

[15] R. Márquez, J. Bullón, L. Márquez, A. Cárdenas, M. I. Briceño and A. Forgiarini, "Rheological Changes of Parenteral Emulsions During Phase-Inversion Emulsification", *J. Dispers. Sci. Technol.*, Vol.29, No.4, pp.621-627, Apr. 2008.
DOI: https://doi.org/10.1080/01932690801945998

[16] H-W. Gao, R-J. Yang, J-Y. H and L. Yang, "Rheological behaviors of PVA/H_2O solutions of high-polymer concentration". *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.116, No.3, pp.1459-1466. Jan. 2010.
DOI: https://doi.org/10.1002/app.31677

[17] S. Mane, S. Ponrathnam and N. Chavan, "Effect of chemical cross-linking on properties of polymer microbeads: a review". *Can. Chem. Trans.*, Vol.3, No.4, pp.473-485. Dec. 2015.
DOI: https://doi.org/10.13179/canchemtrans.2015.03.04.0245

심 재 린(Jae-Rin Shim) [준회원]

- 2018년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부 (공학사)

〈관심분야〉
생물공정, 이차전지

황 정 연(Jung-Yeon Hwang) [준회원]

- 2018년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부 (공학사)

〈관심분야〉
생물공정, 반응공정

박 종 순(Jong-Soon Park) [정회원]

- 1986년 8월 : 건국대학교 대학원 화학과 (이학석사)
- 2009년 8월 : 충북대학교 대학원 환경공학과 (공학박사)
- 2011년 9월 ~ 현재 : ㈜글로원 대표이사

〈관심분야〉
생분해성 물질공정

정 영 미(Young-Mi Chung) [정회원]

- 2001년 8월 : McGill University 대학원 (화학공학석사)
- 2006년 8월 : McGill University 대학원 (화학공학박사)
- 2006년 9월 ~ 2013년 1월 : 삼성 SDI (구 제일모직) 책임연구원
- 2015년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학과 교수

〈관심분야〉
화학공정최적화, 생물공정최적화,