Journal of Korea TAPPI
Vol. 44. No. 6, 2012, 28-35p
ISSN(print) : 0253-3200
Printed in Korea
http://dx.doi.org/10.7584/ktappi.2012.44.6.028

생분해성 고분자를 이용한 발수 에멀션의 제조 (I)

- PLA 및 PBS 에멀션의 제조 -

이민형 · 김강재 · 엄태진†

접수일(2012년 11월 19일), 수정일(2012년 12월 17일), 채택일(2012년 12월 18일)

Preparation of Emulsion from Biodegradable Polymer (I)

- Preparation of PLA and PBS Emulsions -

Min-Hyung Lee, Kang-Jae Kim and Tae-Jin Eom†

Received November 19, 2012; Received in revised form December 17, 2012; Accepted December 18, 2012

ABSTRACT

Water-in-oil emulsion (W/O) and oil-in-water emulsion (O/W) types biodegradable polymer emulsions prepared to PLA and PBS. The optimal mixing ratio of polymer : solvent : OA : TEA : water was found be 10 : 40 : 4 : 6 : 30(g) when preparing emulsions. Biodegradability was most retained after preparation of polymer emulsions. Particle size of PLA and PBS emulsions were 2-3 ㎛ and 3-4 ㎛, respectively. Molecular weight of PLA and PBS emulsions were 108,000 and 92,000, respectively. And molecular weight of PLA and PBS emulsions became slightly lower than those of pellets.

Keywords: *Emulsion, PLA, PBS, biodegradable polymer, micro-particle*

1. 서 론

콜로이드입자가 분산하고 있는 것을 분산질, 그것을 둘러싸고 있는 것을 분산매라고 한다. 콜로이드에는 여러 종류가 있으나 분산질과 분산매의 종류에 따라 나누어진다. 또한 일반적으로 액체 중에 액체가 분산해 있는 것을 에멀션, 액체 중에 고체가 분산해 있는 것을 서스펜션이라 하며, 어느 경우나 분산해 있는 입자가 콜로이드 차원이면 콜로이드라고 할 수 있고, 전자를 에멀션 콜로이드, 후자를 서스펜션 콜로이드라고 한다.[1)]

에멀션의 종류로는 단순 에멀션인 O/W 에멀션 (oil-in-water emulsion), W/O 에멀션 (water-in-oil emulsion), O/O 에멀션 (oil-in-oil emulsion) 및 다중

• 경북대학교 농업생명과학대학 임산공학과(Dept. of Wood Science and Technology, College of Agriculture and Life Science, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea)
† 교신저자(Corresponding author): E-mail; tjeom@knu.ac.kr

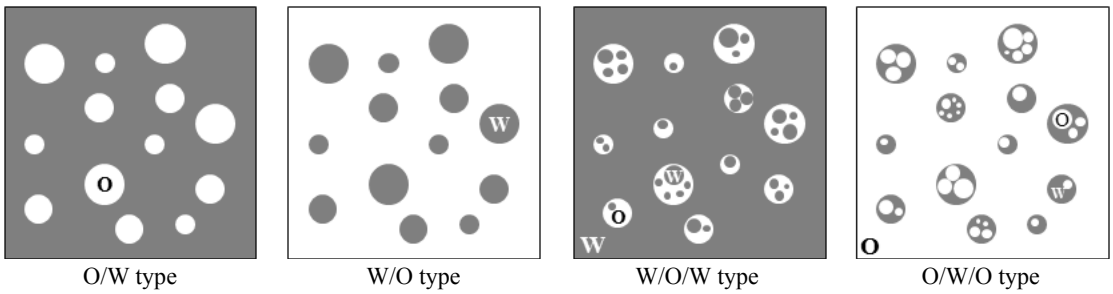


Fig. 1. Types of emulsion by preparation method.

에멀션인 W/O/W, O/W/O 에멀션 등이 있다. 먼저 O/W 에멀션은 연속상이 물, 분산상이 oil인 에멀션이고, W/O 에멀션은 연속상이 oil, 분산상이 물인 에멀션이다. O/O 에멀션은 비극성 탄화수소에 극성기름, 예를 들어 에틸렌글리콜이 분산된 에멀션을 말하며, 마지막으로 다중 에멀션은 2상 또는 3상 이상의 다중적인 에멀션이다.[1-4)]

한편, PLA(폴리유산, poly lactic acid)는 녹말 발효법으로 얻는 L-유산을 원료로 하여 화학 중합법으로 합성되므로 미생물계와 화학 합성계의 중간적인 존재이다. 옥수수로부터 유산 발효를 경유하여 PLA가 합성될 때 각 단계에서의 이론수율은 옥수수 5 g으로부터 PLA 약 2 g이 만들어져 약 40%가 된다. 전 세계의 옥수수 생산량이 5.5억 톤이란 사실을 감안하면, 폐기되는 옥수수 일부를 PLA 생산에 돌리기만 하여도 충분한 양을 확보할 수 있다.[5-7)]

PBS(폴리 숙신산 부틸렌, poly butylene succinate)는 디카르본산과 디올의 조합으로 구성되는 지방족 폴리에스테르 중에서 숙신산(succinic acid)과 부탄디올(butanediol)로부터 얻어지는 것으로 비교적 높은 녹는점을 가지며 우수한 물성을 가지고 있다.[8,9)]

Liu 등(2005)은 메틸렌 클로라이드와 톨루엔을 용매로 하여 W/O/W 타입의 에멀션을 제조하여 PLA microcapsule의 크기 및 그것의 조절에 관한 연구를 실시하였다. 이 때 사용된 용매와 PLA의 최적 비율은 20 : 1이었으며, PLA microcapsule의 크기는 에멀션 제조시 물의 양, 유화제로 쓰인 PVA의 농도에 따라 변화하고 이를 조절하여 다양한 크기의 W/O/W PLA 에멀션 제조가 가능하다고 보고하였으며,[10)] Zambaux 등(1998)은 메틸렌 클로라이드로 PLA를 용해시키면서 유화제로 실리콘 오일을 이용하여 W/O 타입의 에멀젼을 제조한 후 다시 물을 투입시킨 후 상온에서 교반을 시키며 용제를 휘발시켰고 최종적으로 W/OW 타입의 PLA 에멀젼을 제조하였다.[11)] 또한, Uchida 등(1997)은 W/O/W 타입의 PLA 에멀션을 제조하여 소 인슐린에 사용하고자 연구한 결과, 에멀션 제조 후 PLA microcapsule 내에 80% 정도의 인슐린이 잔존해 있어 약리 효과가 있다는 것을 증명하였다.[12)]

최근에는 사과나 배와 같은 주요 과실의 재배에 과일봉지가 사용되고 있으며 과일봉지와 마찬가지로 농산물의 포장을 위하여 사용되는 종이제품은 고도의 발수성이 필요한 경우가 많다. 이때 사용되는 발수제는 수성과 유성으로 구분하는데 수성 발수제는 파라핀계 에멀션 등이 있으나 발수성이 떨어지는 단점이 있고 유성발수제는 합성수지나 실리콘을 원료로 제조되어 성능은 우수하나 난분해성 등으로 인하여 친환경적이지 못하다. 최근 친환경소재로서 생분해성 고분자수지가 개발되어 여러 산업분야에 사용되고 있는바 생분해성 고분자로부터 에멀션을 제조하고 이를 과일봉지 및 농산물 포장용지의 친환경발수제로서의 사용 가능성을 평가하는 것은 매우 중요한 일라고 할 수 있다.

따라서 종래의 과일봉지 혹은 농산물 포장용지에 발수성을 부여하기 위하여 사용되는 합성발수제를 대체하는 생분해성의 친환경 발수 에멀션을 제조하고 제조된 에멀션의 생분해도, 안정성, 입도분포를 비교·분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구의 에멀션 제조에 사용된 생분해성 고분자는

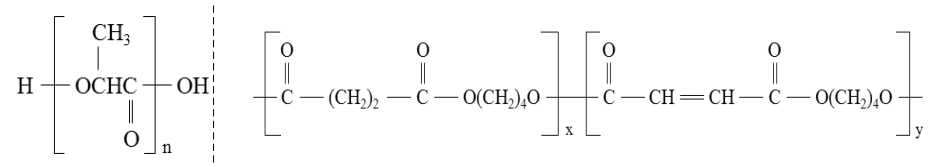


Fig. 2. Chemical structures of two type biodegradable polymer.

지방족 폴리에스테르계 고분자인 poly(lactic acid)와 poly(butylene succinate) 2종을 사용하였으며 Fig. 2에 각 고분자의 화학구조를 나타내었다.

2.2 에멀션 제조 시약

본 연구에서 에멀션 제조에 사용된 시약은 시중에 유통되고 있는 약품으로써 올레인산(OA), 다이에틸아민(DEA) 또는 트리에탄올아민(TEA)으로 총 3종을 사용하였다. 이들 에멀션 제조용 유화제 중 OA는 일반적으로 친유성이 강한 시약이며 나머지 DEA와 TEA는 친수성이 강한 시약이다. 이들 유화제의 제반특성은 Table 1에 나타내었다.

2.3 에멀션 제조

생분해성 고분자 에멀션을 제조하기 위해 먼저 생분해성 고분자를 용제에 용해를 시킨다. 사전 실험을 통해 PLA와 PBS를 가장 잘 용해시키는 용제를 선별하여 본 연구에 사용하였으며 그 용제는 각각 메틸렌 클로라이드와 클로로포름이다. 이상의 두 용제는 독성의 시약이나 Liu 등(2005)[10], Zambaux 등(1998)[11], Uchida 등(1997)[12]의 연구 결과와 같이 충분한 휘발 과정을 거치기 때문에 인체에 유해하지 않으며 추후 과일봉지에 적용 시험에서도 적합하다고 판단하였다.

용제를 이용하여 고분자를 100% 용해시킨 후, Fig.

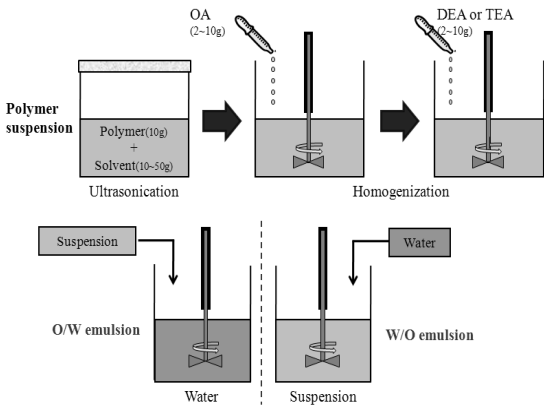


Fig. 3. Preparation process of water-repellent emulsions with biodegradable polymer.

Table 1. Properties of emulsification regents

Chemicals	Grade	Molecular weight	Assay, %
Oleic acid	Extra Pure	282.46	95
Diethylamine	Extra Pure	73.14	98
Triethanolamine	Extra Pure	149.19	99

Table 2. Preparation of emulsion with chemicals condition

(unit : g)

Polymer	Solvent	OA	DEA or TEA	Water
10	10	2	2	10
	20	**4**	4	20
	30	**6**	**6**	**30**
	40	**8**	8	40
	50	**10**	10	50

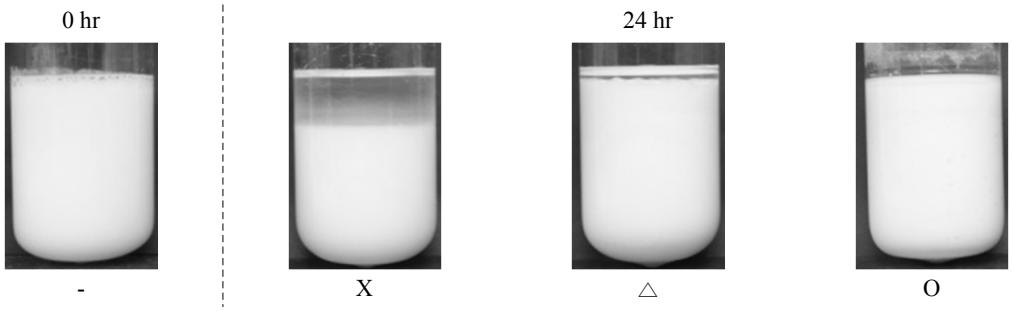


Fig. 4. Stability standard of emulsions.

3과 같이 OA와 DEA 혹은 TEA를 첨가하여 서스펜션을 만들고 이 서스펜션을 물에 첨가하여 O/W type 에멀션을 제조하였다. 그리고 물을 서스펜션에 넣어 W/O type 에멀션을 제조하였다.[13)]

에멀션 제조에 사용된 용제와 유화제의 함량비는 Table 2와 같다. 에멀션 조건을 탐색하기 위하여 용제, 유상과 잘 반응하는 OA, 수상과 잘 반응하는 DEA, TEA 그리고 물의 양을 차례로 변화시켰다. 이때, 생분해성 고분자의 양은 10 g으로 고정시킨 후에 에멀션을 제조하였다.

2.4 생분해도 시험

일반적으로 지방족 폴리에스테르를 선택적으로 잘 용해시킨다고 알려진 리파아제(Pseudomonas sp.에서 추출)를 본 실험의 효소로 사용하였다. 리파아제는 40～65℃, pH 5.0～10.0에서 최적 활성을 나타낸다. 본 실험은 실험 전 후의 중량감소를 이용하여 생분해도를 측정하였다. Phosphate buffer(pH 7.0), 고분자, 효소를 첨가하여 전체 부피가 10 mL가 되도록 하였다. 이 때, 리파아제의 투입량은 30 mg/L이 되도록 하였다. 이 반응물을 37℃, 180 rpm의 rotary shaking incubator에서 반응시킨 후 여과지로 걸러 상온에서 24시간동안 건조 후 중량감소를 측정하였다.[14,15)]

2.5 거시안정성 및 점도

고분자를 이용하여 제조된 에멀션의 안정성은 에멀션 제조 후 24시간 후, 육안으로 층 분리가 되는 정도에 따라 관찰하였다 Fig. 4는 육안 관찰 시 안정성의 기준을 나타낸 것이다.

한편, 제조된 생분해성 고분자 발수 에멀션의 점도는 Brookfield 점도계(RVDV-Ⅱ Pro, USA)를 이용하여 측정하였다.

2.6 입도 분포

실체현미경(SDC-411, Samsung, Korea)으로 고분자 에멀션을 촬영하고, 이를 보정하여 image analysis software인 i-solution을 이용하여 입도를 측정하여 그 분포를 나타내었다.

2.7 분자량 분포

에멀션 제조에 따른 고분자의 분자량 변화를 측정하기 위하여 클로로포름에 생분해성 고분자를 용해시킨 후 여과하여 지용성 GPC(gel permeation chromatography)로 측정하였으며 GPC 분석 조건은 Table 3과 같다.

Table 3. The operating condition for GPC analysis

	Operating condition
System	Alliance GPCV 2000 (USA)
Solvent	Chloroform (Merck)
Column	- Waters Styragel HR4E - Waters Styragel HR5E
Temperature	35℃
Flow rate	1 mL/min
Standard	Polystyrene 1060, 2950, 6690, 10800, 17800, 39200, 114000, 182000, 475000, 860000, 1270000, 3530000, 4290000

2.8 제조된 에멀션의 morphology

FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, S-4300, Hitachi, Japan)을 이용하여 고분자 에멀션을 코팅한 시료의 표면을 5,000배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 최적의 생분해성 고분자 발수 에멀션 제조

2. 3의 Table 3은 용제, 제조 시약 및 물의 첨가량에 따른 에멀션 제조를 나타낸 것이다. 용제의 첨가량을 달리할 경우, 용제가 20 g 이하일 때는 고분자가 완벽히 용해가 되지 않아 에멀션 제조가 불가능하였다. 용제의 양이 30 g에서는 에멀션 제조는 가능하였으나 안정성이 나타나지 않았으며 40 g 이상에서는 안정한 에멀션 제조가 가능하였다.

OA는 2 g을 투입하였을 경우, 결정이 생기고 층이 분리되는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 에멀션 제조 시에 각각의 상이 제대로 혼합이 되지 않았을 때 나타나는 현상으로 에멀션 제조가 불가능한 것으로 보인다. 반면에 OA의 첨가량이 4 g 이상일 경우, 안정성이 우수하여 에멀션 제조가 가능하였다.

유화제로 DEA와 TEA의 첨가량을 달리하여 에멀션을 제조하였을 때 첨가량이 4 g 이하일 때에는 에멀션 제조가 용이하지 않았으며 10 g을 첨가하였을 때에는 TEA가 물과 빠르게 혼합이 되어 층이 분리되는 것을 관찰 할 수 있었다. 하지만 TEA 6 g, 8 g과 DEA 8 g을 첨가하였을 경우에는 안정적인 에멀션 제조가 가능하였다. 이하의 에멀션 제조에서는 경제적인 것을 고려하여 DEA 8 g보다는 TEA 6 g을 고정하여 에멀션을 제조하였다.

마지막으로 물의 양에 따른 에멀션 제조 시 30 g 미만일 경우에는 서스펜션상태에서 굳어버려 에멀션 제조가 불가능하였다. 그러나 물 첨가량이 30 g 이상일 경우에는 에멀션 제조가 가능하였다. 특히, 40 g 이상 첨가했을 경우, 초기에는 에멀션이 제조되었지만 24시간 이후 과량의 물로 인해 물과 서스펜션 사이에 층분리가 일어난 것을 관찰하였다. 따라서 물의 첨가량은 30 g으로 고정하였다.

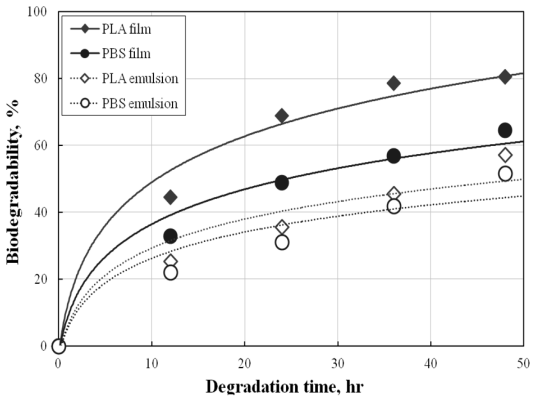


Fig. 5. Biodegradability of polymer and W/O type polymer emulsion.

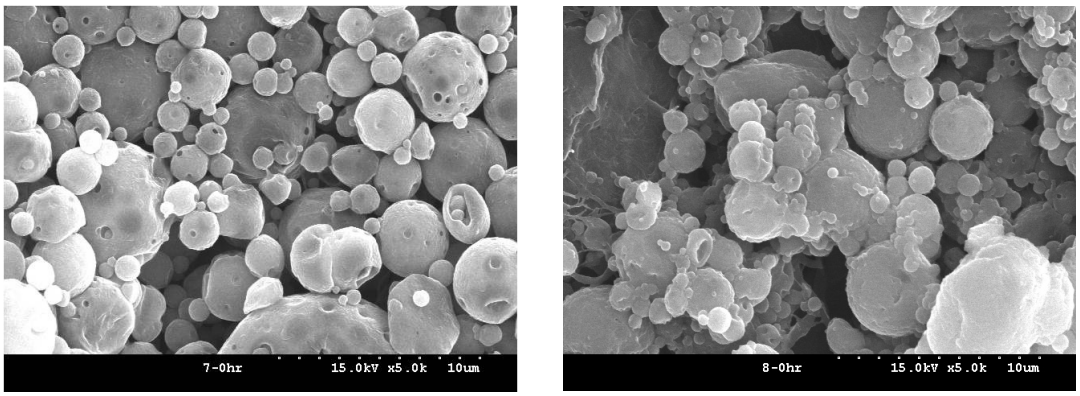
따라서 이상의 조건을 종합하면, 고분자 : 용제 : OA : TEA : 물의 최적 비율은 10 : 40 : 4 : 6 : 30(g)이었으며 이하의 실험에서는 최적의 비율로 제조된 생분해성 고분자의 다양한 특성을 분석하였다.

3.2 생분해성 고분자와 그 에멀션의 생분해도

Fig. 5는 PLA와 PBS가 에멀션으로 제조한 후에도 생분해성을 유지하는 지를 알아보기 위해 리파아제를 이용한 생분해도를 비교한 그래프이다. 효소(리파아제)에 의한 생분해성 평가의 가장 큰 장점은 다른 방법에 비해 짧은 시간에 행할 수 있다는 것이다. 에멀션 제조 후의 생분해도 기존 고분자에 비해서 약간 떨어졌으나 PLA와 PBS 에멀션은 각각 59.7%, 53.6%로 생분해도를 보였다. 기존 PLA와 PBS 펠릿에 비해 생분해도가 다소 감소한 것이 관찰되었다. 이것은 에멀션에 투입된 PLA 혹은 PBS의 함량이 낮고 지방산 ester계의 올레인산이 함유되어 있어 리파아제로 실험한 생분해도에서는 생분해성 고분자의 생분해도가 낮게 나타나는 것으로 보인다. 하지만 이것은 PLA나 PBS는 확실히

Table 4. Properties of W/O and O/W type emulsions

Emulsion		Micro-particle size(㎛)	Viscosity(cPs)	Stability
PLA	W/O type	2.3	646.7	O
	O/W type	2.6	236.7	△
PBS	W/O type	3.4	510.0	O
	O/W type	3.5	363.3	△



PLA emulsion PBS emulsion

Fig. 6. The micro-particles in W/O type PLA and PBS emulsion.

생분해시키기 때문에 에멀션 제조 후에도 생분해가 충분히 일어날 것으로 판단된다.

3.3 생분해성 고분자 에멀션의 입도 분포 및 안정성

Table 4는 각각 종류별로 제조한 에멀션의 입도, 점도 및 거시 안정성을 측정한 것이다. 두 고분자의 경우 모두 W/O 타입의 에멀션에서 안정성이 우수하였으며 이때의 평균 입도는 PLA 에멀션의 경우는 2.3 ㎛, PBS 에멀션의 경우에는 3.4 ㎛로 일반적인 에멀션의 입도인 1~5 ㎛ 사이인 입자 크기가 관찰되었다. 점도의 경우에는 각각 646.7 cPs, 510 cPs로 나타났다. PBS 에멀션의 점도가 PLA 에멀션의 점도보다 낮은 이유는 에멀젼의 입도가 더욱 크기 때문으로 보인다.

Fig. 6과 Fig. 7은 각각 PLA와 PBS를 이용하여 제조한 에멀션의 입자와 입도 분포를 나타낸 것이다. PLA 에멀션과 PBS 에멀션의 입자들은 모두 구형을 보이고 있으며 입도는 2 ~ 4 ㎛ 사이에 가장 많이 분포하였다. 이는 일반적인 에멀션의 입도가 1 ~ 5 ㎛인 것과 비교하여 보았을 때 본 연구의 생분해성 고분자 에멀션은 그 형태를 갖추고 있으며 입도 또한 에멀션의 기준에 부합한다는 것을 의미한다. PBS 에멀션의 경우, PLA 에멀션에 비해 에멀션 제조가 제대로 되지 않았다. 이는 PBS의 특성상 PLA에 비해 경도가 높고, 용제에 대한 용해도도 떨어지기 때문에 나타난 현상이라 판단된다. PLA와 PBS 에멀션을 동일한 조건과 시간으로 제조하였음에도 PBS 에멀션의 제조가 어려웠다. 이로 보아, PBS 에멀션의 제조에 더 많은 시간을 투입하여 유화제와의 충분한 반응이 일어나도록 하여야 할 것으로 판단된다.

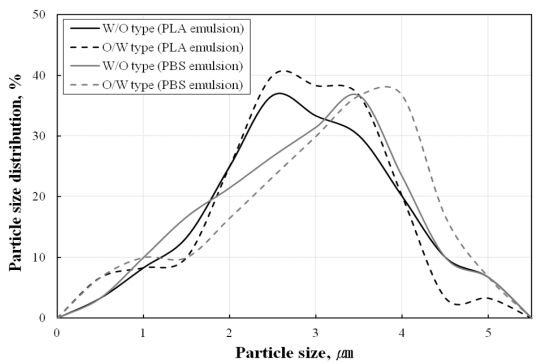


Fig. 7. Particle size distributions of each type PLA and PBS emulsions.

한편, PLA 에멀션과 PBS 에멀션의 입도를 비교하여 보면 PBS 에멀션의 입자가 좀 더 큰 것으로 나타나는데 PLA 에멀션의 평균 입도가 2 ~ 3 ㎛ 사이에 가장 많은 입자가 분포한 것에 비해 PBS 에멀션은 그 보다 조금 더 큰 3 ~ 4 ㎛ 사이에 주로 분포하였다. 일반적으로 PLA는 연질의 고분자이고 PBS는 경질의 고분자인 것으로 알려져 있다. 이 사실로 미루어 에멀션 제조 중 균질화 작업(homogenization)에서 분쇄 시간과 분쇄 속도는 일정하였으나 각 고분자의 상이한 특성에 의해 나타난 차이로 예상되어 진다.

3.4 생분해성 고분자 에멀션의 분자량 분포

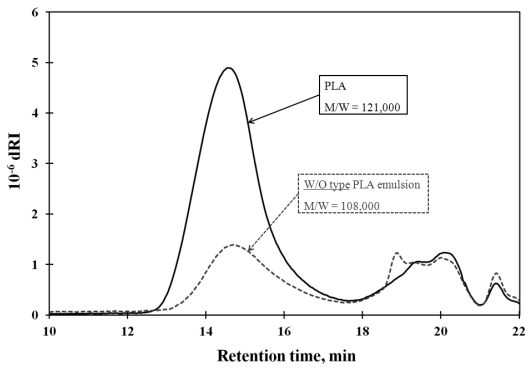


Fig. 8. Molecular weight distributions of PLA and W/O type PLA emulsion.

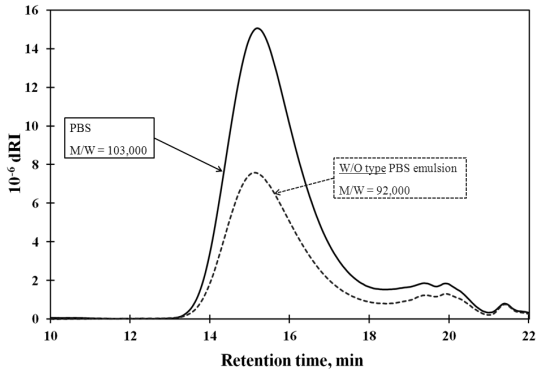


Fig. 9. Molecular weight distributions of PBS and W/O type PBS emulsion.

Fig. 8은 에멀션 제조에 의해 생분해성 고분자의 분자량 변화를 관찰하기 위해 GPC를 이용하여 분자량 분포를 측정한 것이다. 기존 PLA에 비하여 에멀션 제조 후 에는 약간의 저분자화가 일어나 약 121,000에서 108,000으로 줄어들었다. 하지만 분자량의 큰 손실은 나타나지 않아 에멀션 제조 후에도 고분자의 성질을 유지하고 있는 것으로 보인다.

Fig. 9는 기존의 PBS와 W/O 타입의 PBS 에멀션의 분자량 분포를 비교한 것이다. PBS도 PLA와 마찬가지로 에멀션 반응 후에 저분자 부분이 더 많아진 것(103,000 → 92,000)을 관찰하였다. 하지만 극단적인 저분자화는 나타나지 않았으므로 에멀션 제조 후에도 고분자가 그 물성을 나타낼 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 종래의 과일봉지 혹은 농산물 포장용지에 발수성을 부여하기 위하여 사용되는 합성발수제를 대체하는 생분해성의 친환경 발수 에멀션을 제조하고 제조된 에멀션의 특성을 비교하여 그 결과를 아래에 요약하였다.

1. 생분해성 고분자 에멀션 제조의 최적 조건은 W/O 타입으로 polymer : solvent : OA : TEA : water = 10 : 40 : 4 : 6 : 30 (g)이다.
2. 생분해성 고분자 에멀션을 제조하여도 기존의 고분자가 가지고 있는 생분해성을 유지하고 있었다.
3. FE-SEM을 통해 생분해성 고분자 에멀션 내 2 ~ 4 ㎛ 이내의 콜로이드 입자를 확인할 수 있었다.
4. GPC 분석 결과, 대체로 저분자 fraction이 늘어났으나 극단적인 저분자화는 일어나지 않았다.

사 사

이 논문은 2012학년도 경북대학교 학술연구비와 (주)농협아그로 연구용역에 의하여 연구되었음.

인용문헌

1. 국윤환, 이정민, 조순채, 여수동, 콜로이드와 계면활성제, 대광서림, pp. 9-14 (1995).
2. Park, H. J. and Kim, S. C., The characteristic control of spherical silica particle using by W/O type emulsion(I); The analysis of particle shape and size distribution of silica as a function mixing speed, J. Korean Oil Chemist' Soc. 23(1):1-11 (2006).
3. Choi, M. J., Lee, Y. M. and Jin, B. S., Studies on the formation of liquid crystal and the stability in W/O emulsion systems using beewax and silicone surfactant, J. Korean Oil Chemist' Soc. 21(4):279-288 (2004).
4. Brooks, B. W. and Richmond, H. N., Dynamics of liquid-liquid phase inversion using nonionic surfactant, Colloids and Surfaces 58:131-148 (1991).
5. Park, C. H. and Hong E. Y., Effects of spinning speed and heat treatment on the mechanical property and biodegradability of polylactic acid fibers, J. Korean Society of Clothing and Textiles 30(4):607-614 (2006).

6. Finkenstadt, V. L. and Tisserat, B., Poly(lactic acid) and osage orange wood fiber composites for agricultural mulch films, Industrial Crops and Products 31:316-320 (2010).
7. 김성훈, 생분해성 폴리락타이드의 블렌드 연구, 전남대학교 신화학소재공학과 석사학위논문, pp. 1-15 (2010).
8. 윤승택, PBS/PVC 및 PBS/PVAc의 블렌드에 관한 연구, 인하대학교 고분자공학과 석사학위논문, pp. 1-9 (2003).
9. Ray, S. S., Okamoto, K. and Okamoto, M., Structure－property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites, Macromolecules 36:2355-2367 (2003).
10. Liu, R., Ma, G. H., Wan, Y. H. and Su, Z. G., Influence of process parameters on the size distribution of PLA microcapsules prepared by combining membrane emulsification technique and double emulsion-solvent evaporation method, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 45(3-4): 144-153 (2005).
11. Zambaux, M. F., Bonneaux, F., Gref, R., Maincent, P., Dellacherie, E., Alonso, M. J., Labrude, P. and Vigneron, C., Influence of experimental parameters on the characteristics of poly(lactic acid) nanoparticles prepared by a double emulsion method, Journal of Controlled Release 50:31-40 (1998).
12. Uchida, T., Nagareya, N., Sakakibara, S., Konishi, Y., Nakai, A., Nishikata, M., Matsuyama, K. and Yoshida, K., Preparation and characterization of polylactic acid microspheres containing bovine insulin by a W/O/W emulsion solvent evaporation method, Chemical & Pharmaceutical Bulletin 45(9):1539-1543 (1997).
13. Kim, K. J., Park, S. B., Eom and T. J., Properties of current fruiting bag and preparation water repelling fruiting bag with wax emulsion, Journal of Korea TAPPI 40(2):23-28 (2008).
14. Kim, Y. C., Jun, H. S., Chang, H. N. and Woo, S. I., Optimal conditions for enzymatic degradation of polycaprolactone, Hwahak Konghak 30(6):718-724 (1992).
15. Cho, K. S., Choi, H. S., Ryu, H. W., Cho, K. H. and Park, S. Y., Characteristics of biodegradable plastics production by fermentation strategies with Alcaligenes latus, J. Korea Society of Environmental Biology 16:47-66 (1998).