

“Emulsion Stability에 대한 一般的 개념”

徐 忠 錫

(太平洋化學(株)技師)

유화계의 안정도에 관한 理論을 說明한다는 것은 마치 文學에 관한 概要를 창조할 때처럼 곧장 통찰하기 어려운 理論의 다양성에 직면하게 된다.

특히 화장품화학자의 경우에 제품에 使用되는 物質이 복잡다난, 광범위하고 자연적, 인위적 조건하에서 쉽게 분산 배열상태가 變形 좌우될 수 있는 유화라는 과정을 수반하기 때문에 더욱 더 독단적인 관점에서 어떤 理論的 통찰은 피해야 할 것이다. 그러나 화장품화학자 입장에서 어떤 제품의 안정도 즉 emulsion stability에 관해 論할때 物理化學的 토대위에서 이론적 고찰과 실험이 실시되어야 함이 마땅하다. 따라서 一般의 개념에 입각해 emulsion stability에 미치는 요인과 여기에 해당되는 用語를 說明함으로서 흔히 유화계의 性質을 표현할 때 생기는 부당 및 부적절한 용어의 시정과 불안정도에 대한 근본적 요인을 論하려 한다.

Emulsion Stability에 대한 정의

아마도 유화라는 용어가 시작된 것은 2世紀 希臘의 물리학자 Galen이었을 때 일 것이다. emulsion에 대한 역사가 이렇게 오래되었음에도 불구하고 1910年 Wo. Ostwald가 o/w형과 w/o형의 차이점을 理論적으로 區別 했다는 것은 물론 그 당시 그 중요성을 느끼지 못한 탓도 있겠지만 그 학문이 직관하기 어려운 理論의 다양성 때문일 것이다. emulsion이란 뒤섞이지 않는 불균일한 system으로서 대략 직경이 $0.2\mu\sim 50\mu$ 정도의 입자들이 다른 한상에 分散된 形態로서 그 입자 크기가 가시광선 파장보다 크므로 현탁하게 보인다.

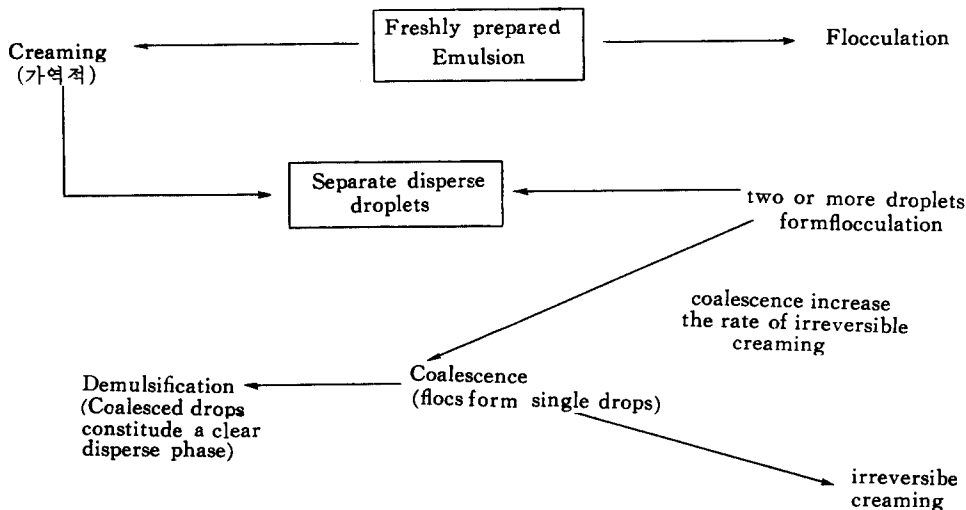
만약 입자크기가 0.05μ 이하라면 가시광선의 파장보다 작으므로 투명하게 보일 것이다. 따라서 유화입자의 크기는 emulsion 성질에 중요한 역할을 한다. H. Bennett는 유화입자의 크기정도는 emulsion의 重要的 性質이며 외관과 안정도에 큰 영향을 미친다고 말했으며, W. C. Griffin은 emulsion의 정상 및 외관은 입자크기의 function 이라고 表現했다.

이렇게 미립자로 分散, 배열에 의해 形成된 emulsion system은 分子間的 化學반응에 의해 생긴 system이 아니므로 emulsion이 形成된 후 혼란이 일어나게 마련이다. 이러한 혼란의 요인을 열역학적 측면에서 생각해본다면 emulsion이 形成될때 分散相(internal phase)의 입자들이 대략 0.1μ 以上 정도 미세한입자로 세분되기 때문에 총계면적은 굉장히 증가되어 그 system은 상당히 높은 positive free energy를 갖게되어 열역학적으로 불안정해진다. 따라서 불안정 상태에 있는 emulsion system은 自然현상에 의해 기저상태(ground state)로 돌아가기 위해 총계면적 감소를 수반시켜 界面 free energy를 감소하여 열역학적으로 안정한 상태로 도달하려 한다. 결국 열역학적으로 가장 안정한 상태가 유화되기전 상태 즉 유화가 파괴된 상태일 것이다.

실제 경험적 관찰에 의해서 emulsion의 총계면적은 시간증가에 따라 감소한다. 따라서 안정도는 계면적의 變化속도를 측정함으로써 알 수 있지만 단 안정도는 emulsion의 입자크기에 관계되지 않음을 실험적으로 알 수 있다. 가장 근본적인 문제는 열역학적으로 안정한지 그 여부가 문제이다. 만약 열역학적으로 안정하다면, 계면적

은 시간에 따라 감소하는 경향이 없을 것이다. 理論적으로 어떤 parameter變化가 없다면 즉 分散相의 입자수, 입자 크기의 distribution, 총계면적, 입자의 평균크기, 함유성분의 화학조성, oxidation, hydrolysis, molecular rearrangement 등 관계되는 요인들이 變化없이 一定하고 교란되지 않게 그대로 방치한다면 정상 조건하에서 안정할 것이다. 그러나 理論적으로 실현시킬 수 없다. 따라서 以上과 같은 정의를 종합한다면 위대한 物理化學者인 Willard Gibbs의 “emulsion이 오직 안정하려면 완전히 파괴된 상태일 때이다”라는 말로서 줄일 수 있다. 물론 Gibbs가 意味하는 뜻은 emulsion이 形成될 때 굉장히 증가되는 총계면적때문에 그 system은 굉장히 높은 positive free energy를 갖게 되어 열역학적으로 불안정하다는 것을 表現한 말이라 할 수 있겠다. 하여튼 화학공학자에게는 Willard Gibbs의 말이나 加熱 또는 동결, 기타조건 여하에 따라서 쉽게 분리 될 수 있다는 emulsion정의에 자가당착하여 자위할 수 없는 문제이다. 보다더 안정한 제품을 만들기 위해서는 emulsion이 形成된 후 혼란을 일으켜 분리되는 과정을 세밀히 검토하여야 하겠다. 위에서 언급한 바와같이 emulsion system이 안정하기 위해서 총계면적을 감소시켜 줌으로써 막대히 증가된 positive free

(table II) Emulsion system에서 전체적 안정도 관계



energy를 감소시켜 열역적으로 안정하려 한다. 계면적이 감소하는 단계를 2단계로 나눌 수 있다. 첫 단계로서 分散相의 입자들이 그들의 同一性を 잃음없이 집합체를 이루는 단계로서 이러한 입자들의 집합체로 인하여 생기는 밀도차로 creaming 현상을 가속화 시키는 flocculation현상과, 두번째 단계로서 집합체를 이룬 입자들이 서로 결합해 그들의 同一성을 잃은 하나의 새로운 큰 입자로 變化하면서 이러한 현상을 계속 지속시켜 점점 큰 입자로 變化하여 드디어 emulsion breaking 혹은 demulsification 되는 비가역적 과정으로 나눌 수 있다. Dean R.B는 emulsion은 상당히 큰계면적과 여기에 비례되는 界面 energy를 가지고 있어 불안정하고 이 system은 안정하게 되기 위해서 총 energy가 감소하려는 變化가 일어나며 유화입자들이 합침으로서 총계면적이 감소할 수 있을 뿐 아니라 이와같이 界面活性劑가 유화안정도를 촉진시키는 것은 그 system의 total surface free energy를 감소시키기 때문이라 했다.

Emulsion Instability 分類하면

1. chemical instability.
2. physical instability
 - A) Reversible instability
 - creaming sedimentation

- flocculation
 - B) Irreversible instability
 - coalescence • demulsification
 - or breaking • Inversion.
- 으로 나눌 수 있다.

(I) Creaming & Sedimentation

creaming 현상은 불안정도를 명확히 제시하는 것이 아니며 分散相과 분산매의 밀도차에 의하여 중력의 영향을 받아 원래의 유화상태와 같이 균일하게 입자들이 分散되어 있지 못하고 분산상의 입자들이 어느 한쪽으로 치우치거나, 회박해지는 현상을 말한다, 分散相(Internal phase)의 입자들이 아래로 치우칠때 즉 밑에 가라앉는 경우에 이 현상을 downward creaming이라 한다, Creaming현상에 의해 생기는 불안정도는 쉽게 흔들어 주거나 저어줌으로서 다시 원상태로 회복시킬 수 있다. 따라서 Creaming 현상은 불안정도를 명확히 제시하는 것이 아니며 입자들이 서로 접근하여 demulsification을 유도경향을 지닌 가역적불안정도(reversible instability)를 뜻한다 이와같은 creaming현상은 화장품 화학자에게 달갑지 않은 것이지만 예로부터 milk에서 cream을 분리할때 사용해온 유용한 방법이기도 하다. Stokes'law을 적용하여 원심분리기로 Creaming현상을 가속시켜 emulsion stability를 검토하는 것도 편리한 방법중의 하나이다.

$$u = \frac{2\omega^2 Rr^2(d_1 - d_2)}{9\eta}$$

- u.....sedimentation의 속도
- ωthe angle velocity of centrifuge
- R.....the distance of the droplets from the center of rotation
- r.....分散相 입자의 반경
- d_2分散매 입자밀도
- d_1分散相 밀도
- η분산매점도

거의 대부분의 emulsion system에서 Creaming 현상이 어느정도 다 일어난다. 하지만 Sedimentation현상을 정확히 안다면 기술적인 제조방법

과 함유성분의 처방에 의해 무시할 정도로 줄일 수 있다.

Creaming현상의 중요특성

1. Creamed emulsion에서 입자들은 그들의 동—性を 잃지 않는다.
2. Creaming현상은 분산매와 분산상의 밀도를 동일치 않으므로서 얻어진다.
3. Creaming현상은 불안정성을 명확히 제시하는 것이 아니며 서로 강한 상호작용에 의해서 불안정성을 形成하는 것이며 입자들이 서로 접근하여 demulsification을 유도하려는 경향을 가진다.
4. flocculation되면 분산매와 floccules 사이에 밀도차가 증가되어 Creaming현상을 촉진시키나 원상태로 회복될 수 있는 reversible Creaming이 된다.
5. Coalescence는 Creaming속도를 촉진시키나 원 emulsion상태로 돌이킬 수 없는 비가역적 creaming을 이룬다.

(II) Flocculation대한 Stability.

Flocculation이란? 라틴어 flocculare에서 온 것이며 floc을 意味한다. 즉 "a tuft of wool or high fibrous structure" 단어 뜻대로 분산입자들이 두개이상 서로 접근하여 모인상태이다. 이러한 입자들은 서로 모여 결합상태를 이루되 그들의 동일성을 잃지 않고 원상태로 회복될 수 있는 단계를 이룬다. 즉 가역적 불안정도(reversible instability)를 나타낸다. 이 현상을 쉽게 表現한다면 internal phase의 입자들이 자연적 현상과 기타요인에 의해서 서로 모여 Coagulation현상을 돕는 중간과정이라 말할 수 있다.

界面活性劑가 뒤 섞이지않는 相을 가진 emulsion system에서 어떻게 安定化 역할을 하는가에 대해서 생각한다면,

1. 계면장력 감소
2. 견고한 계면막 형성
3. 정전기적 2중 층 형성

일찍이 이 분야의 연구자들은 emulsion의 안정도를 界面張力の 감소로서만 說明하려하였다. 그러나 약 20年前 Schulman과 Cockbain은 界

面活性劑가 계면장력을 감소시킨다는 사실을 접어두고 emulsion을 안정화 시키는 방법은 interfacial film을 견고히 함으로서 즉 큰 농도의 계면활성제가 존재함으로서 두껍이지않는 층 사이에 견고한 film을 形成하게 되어 유화입자들의 coalescence 및 flocculation에 대해 Mechanical bar의 役活을 하며, 정전기說을 도입하여 electrical double layer形成으로서 flocculation 및 Coagulation방지를 설명했다.

과거로부터 electrical effect가 emulsion stability에 중요한 役活을 한다고 생각되어 왔지만 실제 최근에 이르러 이론적 설명이 가능해졌다. 따라서 유화입자들의 하전이 안정도에 미치는 효과를 고려하는 것이 필요한 문제이다. 이러한 Mechanism을 알기전에 Charge의 발생원천과 특성을 아는 것이 必要하다.

Alexander Johnson은 Colloidal界에서 입자들의 하전은 여러가지 mechanism에 의해 얻어진다고 설명했다.

1. Ionization
2. Adsorption
3. Friction, Contact.

그러나 emulsion system에서는 ionization과 adsorption사이의 차가 불명료하다. oil in water (o/w)을 고려할때 Surface charge원천은 수용성 group에 의한 ionization부터 발생한 것이다. 예컨대 Soap으로 안정화된 o/w형 emulsion은 Carboxylic head가 界面을 통해 water phase로 뻗어 나온다. 따라서 실제 입자표면에 形成되는 group은 COO^- 일것이다. 이 입자들은 음하전으로 coating되 효과적으로 둘러쌓여져 있다. 그러나 비이온계 面活性劑 혹은 w/o형 emulsion일 경우에 Mechanism을 상상하기 어렵다 그러나 Amber rod를 비단천에 문지를때 일어나는 정전기적 현상을 Suspension Medium과 입자사이의 충돌로 일어나는 하전의 存在와 同一하다고 생각한다면 이해할 수 있다. friction, contact에 의한 방법에서 發生하는 하전의 관계는 그렇게 간단하지 않지만 Cochn의 경험적 법칙에 의해 높은 dielectric Constant를 가진 物質

이 낮은 物質과 접촉되었을때 positive charge를 띤다. 따라서 물은 유화제에서 다른것보다 dielectric constant가 크기 때문에 o/w형일때 oil은 negative charge를 갖고 w/o 형일 경우 물은 positive charge를 가질 것이다.

위에서 언급한 Mechanism에 의해 발생된 입자들 주위의 하전들은 어떤하전을 가진 이온들이 이들주위에 가까이올때 반대이온들이 그들과 나란히 평형을 이룬다. 이것은 두개의 농축된 구적질形成과 같다. 그러나 이 크기는 분자거리보다 짧으나 flocculation과 Coagulation현상을 방지시킬 수 있는 능력이 있다. 이것을 가리켜 Helmholtz double layer라 한다. 그러나 w/o형일 경우 double layer 存在에 의해 안정화할 수 없고 오직 견고한 interfacial film을 形成시킴으로서 얻어질 수 있다.

o/w형의 경우 flocculation현상을 이해하기 쉬우나 w/o형일 경우 理解하기 어렵다. 따라서 w/o형 emulsion에 관해 생각해 보기로 하자.

w/o형 emulsion의 Flocculation

이 문제에 관해서 Alberr와 Overbeek가 flocculation과 double layer potential사이의 관계에 대해서 w/o형 emulsion에서 미약하나마 확실히 Zetapotential이 存在하나 안정도에는 효과를 미칠수 없다고 제시했다. oil continuous system(w/o)에서 double layer확산두께는 대략 수 micron정도이다. 즉 Concentrated emulsion에서 입자들이 분리되어 있는 정도의 거리다. 이것은 두개의 근접 입자들이 무한히 먼거리로 떨어져 있는 상태에서 자기 potential energy를 가지고 있는 것과 같음을 意味한다. 따라서 이입자들 사이의 potential energy의 장벽은 상당히 낮다. 어떤 환경하에있는 모든 입자들의 효과를 고려해 본다면,

반경 R_1 인 球안에 그중심으로부터 p거리에 있는 반경a인 어떤 입자를 가상하고 그 입자와 球 Surface에 가장 인접한 12개의 입자사이의 repulsive potential은

$$V_R = 6\epsilon\psi_0^2 a^2 e^{-\kappa a} \left(\frac{e^{-\kappa R_1}}{\kappa R_1} \right) \frac{e^{\kappa p} - e^{-\kappa p}}{q} \dots\dots [1]$$

ϵthe electric constant of the medium.

ψ_0the surface potential of the drop.

[1]式은 12개의 인접된 입자들의 위치가變動이 없다는 가정하에 유도하여 얻어진 식이다. 그러나 flocculation 결과로 충돌이 일어난다면 최소한 12개의 입자중 어느하나가 중심에 있는 입자와 거이 맞닿을 정도로 접근 될 것이다. 따라서

$$V_R = \epsilon \psi_0^2 a^2 e^{2ka} \left[\frac{e^{-k(R_1 - q)}}{R_1 - q} + \frac{6}{\kappa R_1 q} \right] \dots [2]$$

[2]式에서 그 중심입자로 부터 떨어져있는 입자들에 대해 모든 거리에 걸쳐 적분하며

$$V_R = \epsilon \psi_0^2 a^2 e^{2ka} \left[8.88 \frac{1.3 \kappa R_1 + 1}{\kappa^3 R_1^3} e^{-1.3 \kappa R_1} \frac{e^{kq} - e^{kq}}{q} + \frac{e^{k(R_1 - q)}}{R_1 - q} - \frac{6}{\kappa R_1 q} \right] \dots [3]$$

[3]式중에서 밑줄친 부분이 flocculation 중에 있는 그 입자 와 인접입자들 사이의引力에 해당되는 중요한 식이 된다.

(그림 1)

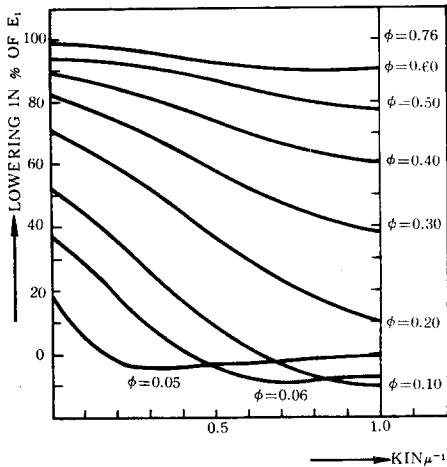


그림 (1)은 농축된 w/o emulsion에서 일어나는 flocculation 대한 에너지 장벽의 저하를 무한히 묽은 emulsion에서 에너지 장벽을 퍼센트로 나타낸 것이다.

함수 ψphase volume. Kelectrical double layer 두께의 역수. 입자크기...1 μ

그림 (1)에서 알수있는 바와 같이,

Albers와 Overbeek는 o/w形 Concentrated

emulsion에 있어서 한입자가 다른입자를 억누름으로서 일어나는 즉 중력의 효과는 double layer의 반발력을 극복할 수 있어 충분히 flocculation에 기여할 수 있다는 것을 역시 증명했다.

결론지우면, flocculation은 다음과같은 3가지 mechanism에 일어나며 그속도는 그것에 의존한다.

1. Zeta-potential 감소와 electrostatic 혹은 Ionic flocculation
2. Adsorption bridge
3. Chemical bridge

(III) Coagulation에 대한 Stability

Coalescence는 입자들이 서로접근하여 뒤섞여질 가능성이 생기는 flocculation과정을 거쳐 단일입자로變化하는 것을 뜻한다. Coalescence는 라틴어 Coalesce에서 유래된것으로 "to unite by growing together or Mix"를 意味한다. 그러나 emulsion breaking을 뜻하는것이 아니고 Coalesced drop이 점점 커져서 demulsification 혹은 breaking과정으로 불고가는 현상이라 말할수 있다. 물론 이 현상이 도중에 중단되어 더이상 진행되지 않는 경우도 있다.

위에서 언급한 Creaming, Sedimentation, flocculation보다 Coalescence가 안정도에 가장 중요한 효과를 미친다. 쉽게 표현해서 Coalescence는 각기 원상태의 同一性을 가진 입자들이 그들의 동일성을 잃어버린 보다 큰입자로 커져가는 과정이므로 비가역적 불안정도를 나타낸다. 따라서 입자와 입자가 서로합쳐 단일입자로 커져가는 현상을 방지시킴으로서 안정화된 emulsion system을 얻을 수 있다. 주어진 어떤 유화제를 생각할때, 기름, 물, 유화제도 크게 3성분으로 區分할 수 있다.

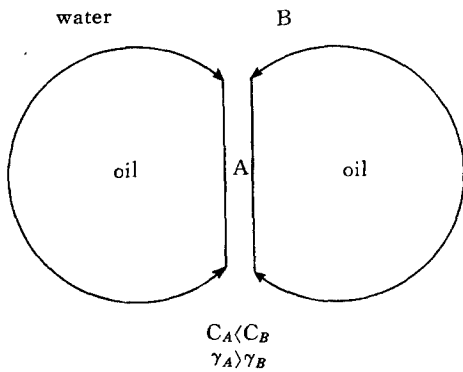
Wo. Ostwald의 phase volume theory를 어느 정도 참작하여 o/w 혹은 w/o形中 어떤 type emulsion이 形成되는지 여부는 물론 유화제 선택에 달렸으며, 유화제없이 안정화된 emulsion을 얻을 수 없다. 만약 유화제가 없다면 물방울이나 기름방울 일때처럼 아주 빠르게 흩어져 버려서 두유체는 곧 분리되어 버린다. 따라서 유

화제는 기름-물의 경계면에 달라붙는 물질로서 경계면에 풍부히 존재하면 명백히 Coagulation을 저해하는 필수적인 작용조건이 될 수 있음을 알 수 있다. 대략 100°A밖에 안되는 매우 얇은 입자들의 界面막의 강도에 따라 안정도에 결정적인 영향을 미친다.

이러한 입자들사이의 얇은막(thin film)의 성질을 지배하는 요인들로서,

1. Interfacial film으로부터 solvent吸水에 기인된 곡률반경의 變化
2. 정전기적 압력
3. Van der Waals引力
4. Interfacial film에 영향을 미치는 steric factor

(그림 2) Marangoni effect



MARANGONI-EFFECT

C.....tensid concentration
 γ..... 경계면 장력

以上 4가지 요인은 두유화입자가 서로 접근하여 coagulation현상을 일으키려는 靜力學的 환경에서 안정도를 좌우할 수 있는 결정적인 역할을 한다.

지금 물에 의해 둘러싸인 기름방울(o/w) 중 아주 가까이 접근된 두기름방울을 동적인 단계에서 관찰해 보자.

물의 유체는 용해된 팽창력을 가지고 있다고 추측하고 흡착의 균형이 나타나지 않는한 계속해서 물의 유체로부터 팽창력은 입자의 계면막으로 분산되고 이로인해서 계면막의 장력은 점점 감소져 하된다. 그러나 두입자 사이의 얇은층에서는 용

해된물의 팽창력은 前者보다 부족하다. 따라서 입자계면의 장력은 두입자사이의 영역에서는 자유로운 경계면에서 보다 더 느리게 감소하기 때문에 잠시 경계면의 장력이 더 커진다. 여기서 생긴 경계면장력의 나차는 입자의 界面막에 있어서 인접된 사이의 부근서 접선의 움직임을 일으킨다. 따라서 인접한 두입자의 계면막은 동반되어진다. 이현상을 Marangoni effect라 한다.

(IV) Emulsion Stability에 대한 결론

以上에서 언급한 바와같이 Emulsion이 形成될 때 分散相 (internal phase)이 0.1μ^m以上 정도의 미세한 입자로 세분되어 분산배열 되기 때문에 유화제의 총계면적은 막대히 증가되며 여기에 비례되는 높은 positive free energy를 갖게되어 열역학적으로 불안정해진다. 따라서 Ground State로 돌아가기 위해 界面 free energy 감소 變化가 일어난다. 이 變化는 반드시 유화입자들이 합쳐져서 총계면적이 감소될때 일어날 수 있다. 고로 Emulsion stability에 미치는 여러 현상들이 총계면적에 변화를 주지 못하고 demulsification을 유도하는 경향만 띠올때 가역적 불안정도 (Reversible Instability)를 나타내는 현상이라 할 수 있다. Marangoni effect에 의해 유화입자들이 합쳐서 (Coagulation) 총계면적 변화를 일으키고 Demulsification이나 Breaking으로 물고가는 것을 비가역적 불안정도 (Irreversible instability)을 나타내는 현상이라 할수있다.

以上에서는 理論的인 고찰을 했다. 실제 화장품화학자가 당면한 문제는 다루는 物質들이 복잡다난, 광범위하여 앞서말했듯이, 직관하기 어려운 이론의 다양성에 직면한다. 따라서 실제적으로 필요한 일반적요건을 간추려볼 必要가 있다.

실제 화장품화학에서 emulsion안정도에

미치는 요건들

1. oil과 water phase의 부적당한 비율
2. 유화제의 잘못 선택과 불관계
3. oil, 물, 유화제중에 불순물.
4. 2가지 또는 그이상의 성분사이의 반응이나 container와의 관계

5. over heating
6. 과도한 증발
7. 동결(freezing) 後
8. Mechanical shock와 vibration
9. Improper balancing of densities
10. Mixing 시간 및 속도의 부적당.
11. 기체 혹은 외부 particle의 吸水.
12. 分散相안에 large particle存在.
× × ×

참 고 문 헌

1. Emulsion theory and practice. (Paul Becher).
2. Introduction to colloid chemistry
(K.J. Mysels)
3. Encyclopedia of surface active agents
(Sisley & Wood)
4. Practical Emulsion (Volume I) H. Bennett.
5. "Zur Theorie der stabilitat von Emulsionen"

- (Hermann Lange) J.S.C.C. 1965年.
6. "Geometry of emulsion." (J.S.C.C. 1968年)
 7. "Further studies on emulsion system"
(A.P.C. 1966年)
 8. "Thoretical aspects of emulsification"
(A.P.C. 1962年)
 9. "Stability prediction of emulsion (同上)
 10. "Studies in the electical resistance of
o/w emulsion (A.P.C. 1962年)
 11. "New Data on determining emulsion stability"
(同上)
 12. "Control of emulsion stability through zeta
potential" (1970年 A.P.C)
 13. "Stability emulsion" (A.P.C 1967年)
 14. "Parameter of emulsion stability"
(T.S.C.C. 1963)
 15. Encyclopedia of surface active agents.
Sisley & Wood.