

유화안정과 고려인자

(Emulsion stability & factors to be considered)

李 泰 弘

(太平洋化學(株) 연구실 주임기사)

Synopsis

Measure the effect of initial concentration of surfactant (SDS), centrifugal time, temperature, electrolytes on the amount of oil separated from 50% LP-50% water emulsions.

Exponentially increasing, stability with electrolyte concentrations is related with SDS absorption increase and change in absorbed film characteristics.

Two of the important factors to have a stable emulsion are elasticity and viscosity of the interfacial film, as Parkinson and Sherman pointed out.

1. 서 론

Gibbs는 10cm³의 기름을 0.1 μ 크기로 쪼개면 계면면적이 300m²로 증가한다고 보고하였다. 계면면적의 증가와 함께 장력이 증가되는데, 이때 양(+)의 자유 에너지가 필요하다. 안정한 유화에선 입자 크기의 분포변화가 없고 특정한 계면면적의 시간에 따른 변화도 없으며, 유화가 완료된 후에는 높은 계면장력이 요망되는 것이다.

2. 이 론

(1) 유화의 불안정(emulsion instability) 현상
(가) 크리밍(creaming) : 분산상 입자의 上向 편향.

aggregation(응집) : Stoke's law와 van der Waals引力에 의해 다

coalescence

(나) 轉相(inversion)

(다) 相分離(完全한 유화 파괴)

(2) 유화의 안정(emulsion stability) 요소

(가) 계면활성제 첨가에 따른 계면장력의 감소, 강인한 계면막의 형성, 전기적 이중층의 형성

(나) 밀도 차이의 감소

(다) 입자 크기

(라) 막의 두께

(마) 연속상의 점도

(바) 기타

(3) 안정도 실험(stability test)

(가) Thermal stress(온도)

(나) 원심력(r.p.m., 온도)

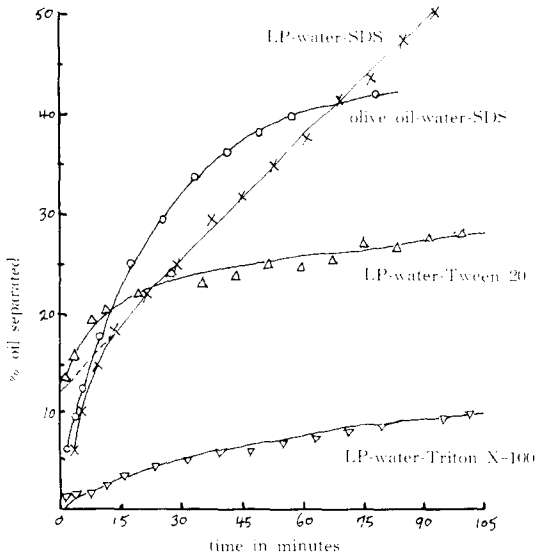
(다) 化學的 方法(전해질, 기타)

(라) 전기 전도도, 유동도

- (마) β -방사선, 마이크로 웨이브
- (바) 현미경에 의한 입자 크기 및 그 분포

3. 본 론

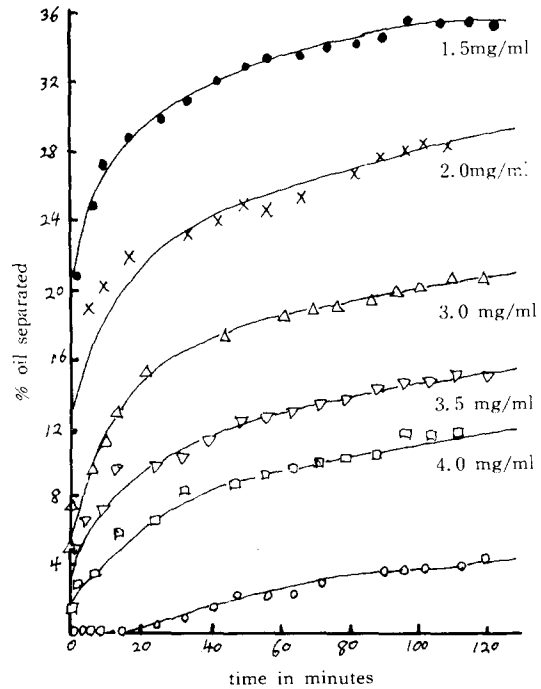
3-1. 초원분심리법은 유화 방법, 유화제 농도, 전해질의 첨가효과 등의 조작변수에 따른 변화를 정량적으로 측정할 수 있어 율속단계 (rate determining step)를 결정지을 수 있다. Vold와 Mittel 등의 실험에 따르면, 유화 안정은 물리적 특성(정도, 계면장력, 입자의 크기 분포 등)보다 계면활성제 분자사이의 화학적 성질 및 기하학적 특징에 영향을 받으며, 이 두가지 인자는 유(油) 분리율의 시간에 따른 변화를 가져오기 때문에 중요하다고 한다.



(그림 1) 50% 油, 50% 水, 0.2% 유화제 함유系에서 원심分離 39,460rpm 後 油의 分離率

3-2 유화제 초기 농도의 영향

유화時 계면제의 초기 농도가 증가하면 평균 입자경은 C.M.C.가 될 때까지 감소한다.

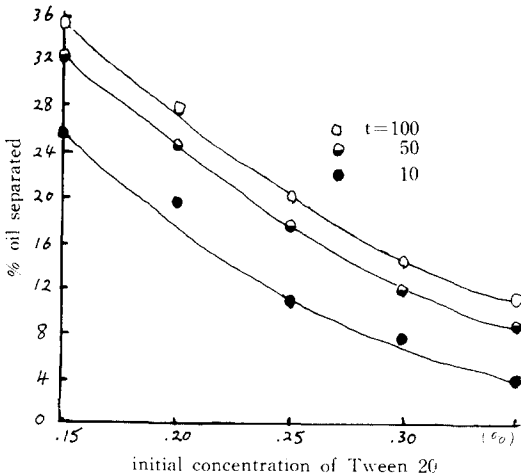
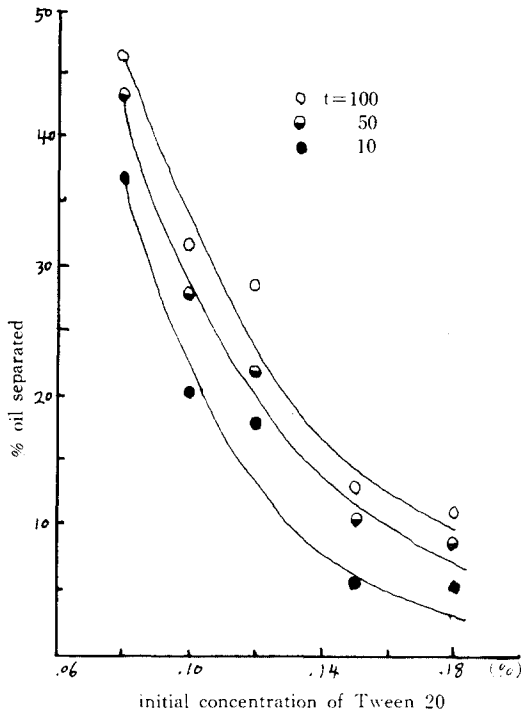


(그림 2) 50% LP+50% 水 유화에서 Tween 20 초기 농도에 따른 油 分離의 시간 변화의 영향

Tween 20에서의 안정도는 C.M.C.보다 훨씬 큰 농도에서도 농도의 증가에 따라 서서히 계속 증가되며 油의 분리율은 시간에 따라 감소한다. 올리브油에서의 분리율은 Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) 농도의 증가에 따라 직선적으로 감소하여 C.M.C. 이상의 SDS 농도에선 제로 (zero)가 되어 이때의 SDS 흡착은 포화능력의 半 정도에 불과하다. 따라서 최적 처방 조건의 예상에 적정 유화제 농도가 중요하며, 극성, 비극성油의 분리는 원심력의 증가에 따라 극성이 감소되나 유화제 농도에 따른 정량적 변화는 없는 것이다.

3-3. 온도-안정성

원심분리의 온도 변수에 따른 유화의 안정성은 비교적 높은 온도에서 불안하다. 그것이 점도의 변화에 근본적인 기인이 되진 않는다. Cetyl Pyridinium Chloride (CPC), Tween 20,



(그림 3) 50% LP+50% 水 유화에서 Tween 20의 초기 농도에 따른 油分離率

Triton X-100에서의 油 분리율은 간단한 반응식이 되질 않는다. 유화 안정의 에너지 장벽은 충돌 빈도가 중요하며 그 활성화 에너지는 입자의 전하 밀도 계면간에서의 표면 점도, 연속상의 정도가 인자가 되며 분리 상태는 油 함유 foam과 유사하다.

3-4. 실험

(가) 조작

150ml의 L.P. 60과 0.2% SDS 120ml를 5분간 5,000rpm으로 Brookfield Counter-rating mixer로 혼합 후 4단 Cenco hand homogenizer를 거친 뒤 20시간 방치, 그 중 45ml를 취해 0.2% SDS 용액을 5ml 단위로 SDS의 농도를 증가시켜 유화의 系列을 만들어 실험했으며, LP 60과 물은 항상 同量比를 유지시켜 약 3 μ (직경)의 비슷한 입자 크기 분포로 만들어 진행했다.

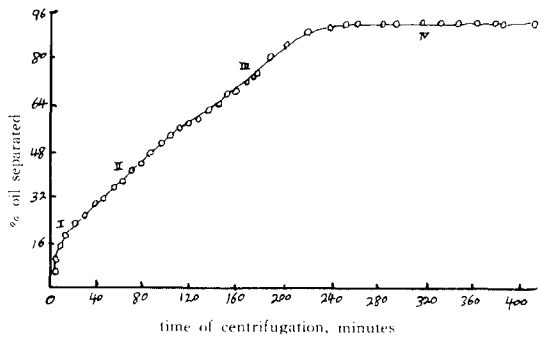
(나) 원심분리 시간에 따른 분리율의 변화(그림 4)

0.2% SDS, 39,460rpm, 25°C(7시간內) 보통 다음과 같이 表現되는 式은

$$\frac{t}{\%(\text{油분리})} = \frac{1}{b. \%(\text{油최대})} + \frac{t}{\%(\text{油최대})}$$

이며 III-A부분이 적용된다.

油, 계면 활성제의 本質의 特性 혹은 높은 농도의 유화제 使用 等과 V같은 안정한 系에선 원



(그림 4) 50%LP-50% 水-0.2% SDS 유화의 油分離

I 油의 급속 초기 分離

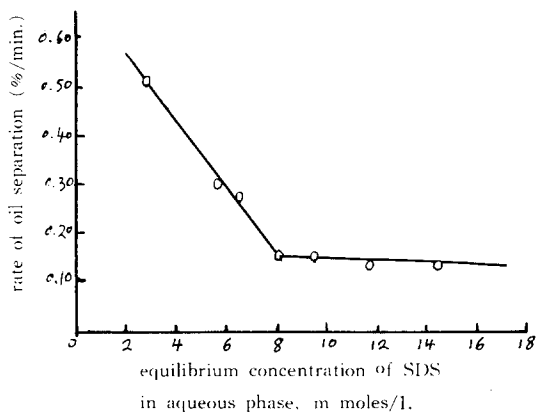
II 時間에 무관한 油分離率

III 시간에 따라 감소되는 油分離率

IV 시간에 무관한 油分離率

침 분리 後 5~20分의 유도 기간 (induction period)이 가끔 일어 나고 그때 곡선은 I, III-B, IV만이 적용된다.

(다) 초기 농도의 변화에 따른 분리율의 변화
SDS의 초기 농도를 水相에서 0.2, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.6%로 조정했다.



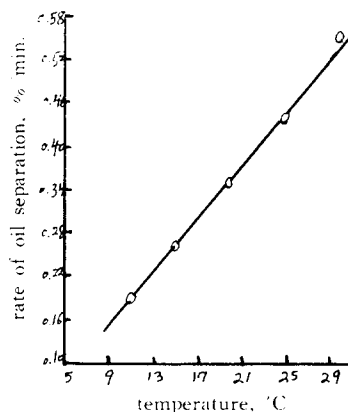
(그림 5) 50%LP-50% 水 유화에서 39,460rpm 원심력으로 油分離率에 미치는 SDS 농도의 영향

SDS의 평형 농도가 0.008moles/liter (=0.40%)가 될 때까지 油 분리율은 감소되어 안정도가 증가되었으나 그 후엔 SDS 농도의 증가에도 불구하고 一定했다. 이 농도가 SDS의 C.M.C.와 一致한다는 것은 의미있는 것이다. SDS의 추가 주입은 micelle의 수를 증가시켜 줄 뿐이며 單分子(monomer) 이온의 농도는 거의 一定하게 된다. 따라서 안정성의 기인은 콜로이드 성분 보다는 유화제 單분자 이온의 흡착에 있게 된다.

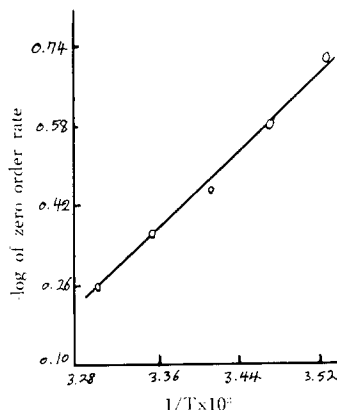
(라) 온도에 따른 원심 분리 안정성

0.2% SDS 유화액의 온도 효과는 그림 6과 같다.

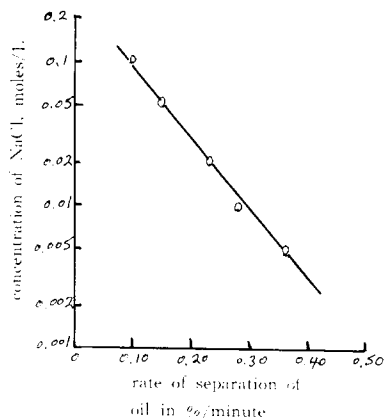
11~30°C, 39,460rpm, 1~2일 후 Beckman Model E 초원심분리기를 使用했다. Zero order 이어서 이 結果를 절대 온도의 역수, 油分離率의 對數를 取해 Arrhenius 방정식에 적용할 수 있어 油分離時의 活性化에너지, $E_a = 9.0$ Kcal가 됨을 측정했다.



(그림 6) 50% LP-50% 水-0.2% SDS 유화에서 원심 분리 안정도에 미치는 온도의 영향



(그림 7) 50% LP-50% 水-0.2% SDS 유화에서 油分離率에 미치는 온도의 영향에 대한 Arrhenius 方程式의 plot



(그림 8) 50% LP-50% 水-0.2% SDS 유화에서 油分離率에 미치는 NaCl의 영향 (39,460r.p.m.)

(마) 전해질의 영향

전해질 농도가 0.005M 일때 분리율이 약 2/3 이하로 되며 0.1M이면 0.095%이하가 된다. 염 함유액 약 6%의 油 분리가 몇 분만에 일어나나 그 後엔 一定置가 되고, 염을 함유치 않았을 때 초기의 급속한 분리가 없다.

(表 1) 39,460rpm에서 초원심분리 안정도 및 SDS의 界面 흡착에 미치는 NaCl의 영향 (50% LP-50% 水 -0.2% SDS 유화系)

NaCl 농도 (Moles/liter)	油 分 離 率 (%/分)	흡착 SDS當 차지 면적(Å ²)
0.0	0.51	78.9
0.005	0.36	71.0
0.01	0.28	68.8
0.02	0.23	...
0.03	...	63.1
0.05	0.15	60.6
0.1	0.095	57.4

이것은 실제 서로 다른 여러가지 유화제의 혼합 使用時 불순물로써 많은 전해질이 함유되기에 유화 상태의 변화를 설명하기 위해선 상당히 중요하다.

(表 2) Effect of Concentration of SDS on the Ultracentrifugal Stability at 39,460r.p.m. of 50 LP-50 water Emulsions, and on the Saturation of the Interface with Adsorbed SDS*

Initial Conc. of SDS in the Aqueous Phase, %	Rate of Oil Sepn., %/min.	Equilibrium Conc. of SDS		Fraction of Langmuir Saturation Adsorption
		Moles × 10 ³ /l. in aq. Phase	Moles × 10 ⁶ Absorbed per ml. Oil	
0.2	0.51	2.89	4.08	0.65
0.3	0.31	5.66	4.76	0.75
0.35	0.28	6.59	5.57	0.86
0.4	0.16	8.15	5.74	0.91
0.45	0.16	9.66	5.97	0.93
0.5	0.14	11.76	5.61	0.89
0.6	0.14

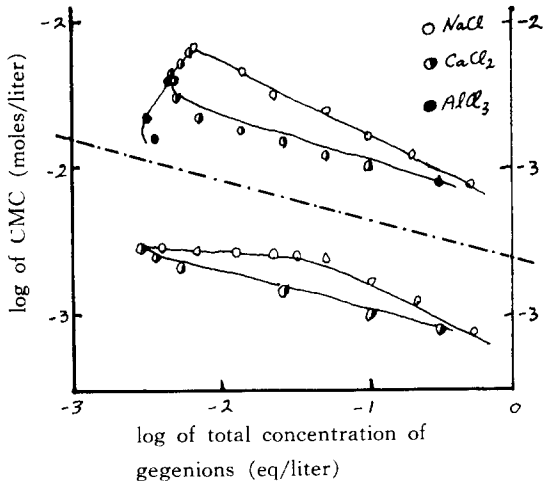
*The values reported here are average of data obtained on emulsions with specific interfacial areas of 1.85 to 1.92 × 10⁶ cm²/ml. oil as determined from adsorption data.

그림 5와 表 2에서와 같이 SDS의 농도 증가

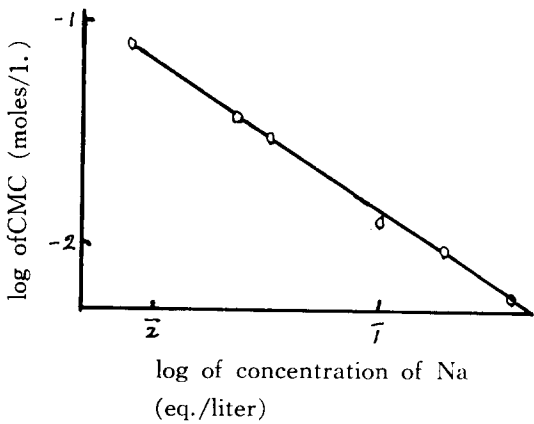
에 따른 油 분리율의 限界는 0.41%이며, 이는 0.2% SDS 농도 유화액에서의 1/3정도이다. 이런 일정치는 계면에 흡착된 SDS 포화와 관계된다. 表 2에서처럼 부분別 포화의 변화가 없는 SDS의 거의 일정한 表面 흡착이 되면 油 분리가 감소된다. Gibbs式의 수치는 밀집된 單分子의 종료時 存在하는 量에 의해 결정된 限界吸착을 예상한 Langmuir SDS式과 定量的으로 상승함을 암시한다. SDS농도나 NaCl의 증가에 따른 초원심분리적 안정성은 계면內의 SDS 분자수의 증가와 관계되어 표면 점도가 표면 yield value의 증가를 가져온다. 表 1에서 처럼 0.1M NaCl은 분리율을 1/5이하로 내려준다. 表 3은 SDS의 농도 증가에 따라 흡착이 늘어 分子當 면적이 감소, 59Å²까지 되어, 계면 사이의 分子의 밀집도를 보여준다. 이것이 포화 한계이고 SDS가 CMC 일때 이루어진다. 同時에 SDS의 농도 증가에도 불구하고 油 分離率은 0.14%로 일정하게 된다. 表 1에서 보는 바와 같이 염의 첨가는 SDS의 흡착을 증가시켜 表 3과 表 1의 비교가 된다. 이는 첨가된 염이 계면사이의 Zeta potential을 감소시켜 음(-)계면으로의 dodecyl sulfate 음이온의 운반에 요구되는 전기력을 낮추어 준다. 또한 NaCl에 의해 계면내에서 dodecyl sulfate 群과 Na양이온의 접근된 協同이 이루어져 有效 음전하를 감소시켜주며 따라서 膜內 잔존하는 SDS의 기밀한 밀집을 만들어 준다. 57.4Å², 58.9Å²로써 흡착면적이 비슷한데도 분리율이 각각 0.095%, 0.016%인 것이 이를 잘 증명해 준다. 염의 중요한 효과는 dodecyl sulfate 群 위의 전하를 방어하여 chain 사

(表 3) 50% LP~50% 水 유화內 계면을 덮고 있는 흡착 SDS에 미치는 SDS 농도 效果

水相內 SDS의 초기 농도(%)	Langmuir 포화 흡착 分率	흡착 SDS當 차지면적(Å ²)
0.20	0.64	78.8
0.30	0.74	66.9
0.35	0.80	62.9
0.40	0.86	58.7
0.45	0.85	58.9



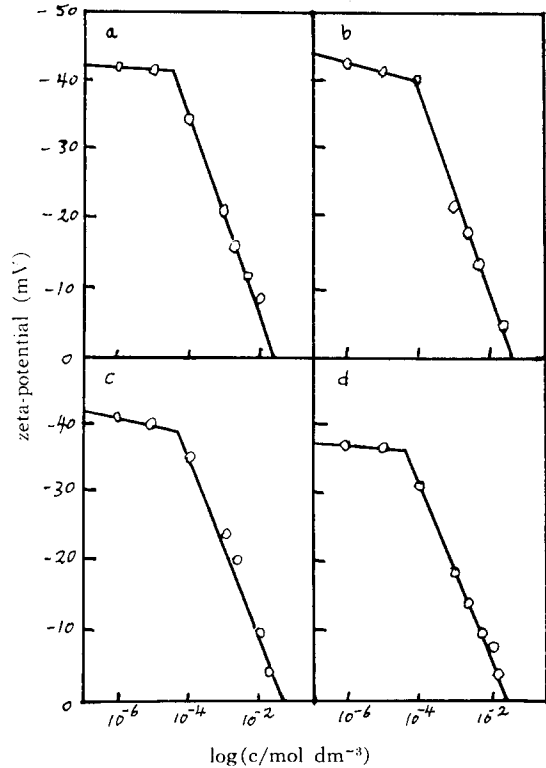
(그림 9) 70°C에서 SDS 및 CDS의 CMC에 미치는 첨가 NaCl, CaCl₂ 및 AlCl₃의 효과



(그림 10) 25°C에서 SDS의 CMC 지수와 반대이온 농도 지수와의 상관관계

이의 반발력을 감소시켜 안정하게 흡착된 膜의 상호引力(cohesiveness)의 증가에 있다. 따라서 油 입자를 감싸는 보호막이 쉽게 파괴되지 않고 응집 시간을 지연시켜 준다. 참고로 各種 염의 첨가와 CMC와의 관계는 그림 9와 그림 10과 같다.

CMC가 낮아지게 되어 表面에서의 계면제 proportion을 증가 시킨다. 매우 낮은 농도의 전해질은 거의 효과가 없으나 상당한 characteristic break 농도에선 zeta potential이 농도에 따라 거의 zero에 가깝게 지수적으로 감소한다.



(그림 11) 水 유화에서 LP의 Zeta potential에 미치는 NaCl 효과
 ① HLB=8.0 ② HLB=9.0
 ③ HLB=10.0 ④ HLB=11.0

4. 결 론

초기 농도 변화, 원심분리 시간, 온도, 염의 효과와 油 분리율과의 관계를 측정했다. 염의 농도에 따라 지수적으로 안정도가 증가되는 것은 SDS의 흡착 증가 및 흡착막의 특성 변화에 관계된다. Parkinson과 Sherman의 말대로 계면제의 계면막의 탄성과 점도가 유화 안정성에 중대한 인자이다. 흡착량 측정법도 Radiotracer법에 의한 (Matsuura 등) S³⁵ labeled SDS의 선정된 흡착 측정이 이루어지고 있다. 응집 현상의 가능한 율속단계로서는

(가) 용액의 배액 현상(drainage of solution)

- (나) 油 입자를 싸고 있는 흡착 계면막의 rupture(膜의 yield value, 점도, 탄성에 관계)
- (다) 油·水膜 間에서 계면제의 脫着
- (라) 再吸着
- (마) 수용성 박막層을 통한 脫着 계면제의 응집 위치에서의 확산
- (바) 油 입자 사이의 引力, 반발력에 관계하는 평형 거리, 접근율에 미치는 정전기 的 效果 (zeta potential)
- (사) 커진 油 입자들의 응집 유화層을 통해 눈에 보이는 분리된 油의 形成을 향한 운반 速度等이다.

참 고 문 헌

1. Colloidal surfactants. by Shinoda, Naka Gawa (1963) p. 59,62,181-203.
2. Surface chemistry (theory & application) (2nd Ed.) by J.J. Bikerman (1958) p. 163-168.
3. Theory & Practice of emulsion Technology. by A.C. Smith (1976) p. 271-277.
4. Emulsion Science. by P. Sherman (1968).
5. Emulsions: (theory & practice) by Paul Becher (2nd. Ed.). Reinhold Pub. Co.
6. Roehl, 1972. Research on the emulsion stability and its practical use. S-O-F-W. 18, 568.
7. Vold & Groot, 1963. Parameters of emulsion stability. J.S.C.C. 14, 233.
8. Quack, Reng, & Skrypzak, 1976. Testing the stability of cosmetic emulsions. Cosm. & Toil. Oct. 21.
9. Anonymous,, 1976. Surface potentials in aqueous of surfactants. Colloid J. of USSR. 381,, July. 95.
10. Anonymous, 1976. Kinetics of the absorption of ions on particles with the same charge sign. Colloid J. of USSR.
11. Rehfeld, 1974. Stability of hydrocarbon-in-water emulsions during centrifugation. Influence of dispersed phase composition. J. Colloid Interface Sci. 46, 3, 448.
12. Smith, 1965. Some practical aspects of colloids. Mfg. Chem. Aerosol News. May 54.
13. Riddick & Riddick, 1970. Control of emulsion stability through zeta potential. APC, 85, July 31.
14. Wilkinson, 1962. Stability predictions of emulsions. 2nd docu. ed. of APC. Oct 105.
15. Riegelman, 1962. New data on determining emulsion stability. 2nd docu. ed. of APC. Oct 59.
16. Becher, 1962. Theoretical aspects of emulsification, a background for cosmetic formulation. APC. 77, July 21.
17. Vold & Mittal, 1972. Differences in ultracentrifugal stability of various oil-in-water emulsions. J.S.C.C. 23, 171.
18. Miller, 1967. The relationship between surface effects due to electrolytes and emulsion stability. J.S.C.C. 18, 3, 169.
19. Vold & Mittal, 1973. The effects of temperature on the stability of Nujol-water emulsions. J. Colloid & Interface Sci. 42, 2, 436.
20. Mittal & Vold, 1972. Effect of the initial concentration of emulsifying agents on the ultracentrifugal stability of oil-in-water emulsions. JAOCS. 49, 527.
21. New food industry. 18, 9, 42.
22. Anonymous, 1971. The CMC-decreasing effects of some added alcohols on the aqueous sodium dodecyl sulfate solution. J. Colloid & Interface Sci. 36, 1. 65.