

# 첨가제가 O/W 에멀전의 안정도에 미치는 영향에 관한 연구

## 신 인 목

太平洋化學(株) 기술연구소

### 1. 서 론

에멀전(Emulsion)은 서로 혼합되지 않는 두 액상중 한 액상이 다른 액상으로 분산(disperse)되어 있는 상태<sup>1</sup>. 이며 화장품, 의약품, 식품 및 도료공업 등 여러 공업분야에서 에멀전화가 광범위 하게 이용되고 있다.

에멀전은 본질적으로 불안정한 불균일 계<sup>2</sup>.로서, 에멀전이 생성되면 두 액상간의 계면면적이 증가하여 계 전체의 자유에너지가 증가되어 열역학적으로 불안정하게 된다.

일반적으로 에멀전의 안정도는 분산상과 연속상의 성질 및 그 비율, 두 액상간의 비중차, 사용된 계면활성제의 종류 및 농도, 계면막의 성질, 점탄성적인 특성, 제조공정 등에 영향을 받는다고 알려져 있다<sup>2-3</sup>.

그리고 에멀전은 액체가 분열되어 입자로 형성되려는 과정과 액체입자들이 재결합하여 에멀전 이전의 상태로 되돌아가려는 과정이 경쟁적으로 균형을 이루나, 결국 시간이 경과함에 따라 계의 균형이 깨어져 파괴되어 분리된 상태로 된다<sup>4</sup>.

일반적으로 에멀전의 파괴는 크림화(Creaming), 응집(Flocculation) 등을 거쳐 응결(Coagulation)을 일으키는 합체(Coalescence) 과정으로 진행된다고 알려져 있다<sup>5-7</sup>. 이러한 과정은 에멀전 입자들의 직접적인 접

촉에 의하여 일어나며 결국 계면막의 성질이 에멀전의 안정도에 중요한 인자가 된다.

그러나 분산상이 연속상에 대한 용해도가 클 경우에는 분산상의 분자확산(Molecular diffusion)이 에멀전 파괴에 중요한 영향을 미침을 Higuchi등<sup>8</sup>. 이 보고한 바 있으며 이에 관해 Kahlweit<sup>9-10</sup>.는 분산확산에 관계되는 Ostwald ripening effect를 설명하였다.

Davis등<sup>11</sup>.은 음이온 계면활성제인 SDDS(Sodium dodecyl sulfate)로 안정화된 에멀전계에서 분산상의 성질이 에멀전의 안정도에 미치는 효과에 관한 연구에서 분자확산이 안정도에 중대한 영향을 주고 있음을 밝힌 바 있다.

그러나 연속상에 대한 분산상의 용해도가 적은 경우에는 에멀전의 파괴가 분자확산보다는 합체에 의해 일어난다고 Hallworth등<sup>12-14</sup>.에 의해 발표된 바 있다.

특히 Buscall등<sup>5</sup>.은 SDDS로 안정화된 핵산-물의 에멀전계에서 소량의 장쇄알칸을 첨가하면 훨씬 안정된 에멀전이 생성되며 계면장력, 원심분리, 시간경과에 따른 평균 입자크기의 변화 등을 측정하여 분산상의 성질이 에멀전의 안정도에 중대한 영향을 미침을 보고한 바 있다.

계면활성제의 구조에 따른 계면거동에 따

른 계면거동에 관하여는 많은 연구가 이루어졌으며<sup>16-25</sup>. 또한 소금 등 전해질이나 요소 등의 첨가가 이들에 미치는 영향에 관하여도 보고된 바 있다<sup>26-31</sup>.

그러나 비이온 계면활성제로 안정화된 분산상이 연속상에 대해 용해도가 큰 에멀전계에서 용해도가 적은 제3성분을 분산상에 첨가하였을때 분산상의 성질변화가 에멀전의 안정도에 미치는 영향에 관하여는 거의 연구되지 않았다.

본 연구에서는 계면활성제의 구조 및 분산상의 성질이 에멀전의 안정도에 미치는 영향을 비교 검토하였다. 연속상에 첨가한 비이온 계면활성제인 Polyoxyethylene nonylphenyl ethers의 구조와 분산상인 옥탄에소량의 장쇄알칸(도데칸, 헥사데칸) 또는 장쇄알칸올(도데칸올, 헥사데칸올)의 첨가에 의한 표면장력 및 계면장력 변화를 측정하여 임계미셀농도(Critical micelle concentration, cmc), 계면압, 계면흡착량, 단위분자당 계면면적을 구하여 계면거동을 검토하였다.

그리고 옥탄-물의 O/W에멀전계에서 이들이 에멀전의 안정도에 미치는 영향을 비교 검토하였으며, 이러한 결과들로부터 에멀전 파괴 메카니즘에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험장치 및 실험방법

### 2-1. 시료 및 시약

본 실험에 사용한 옥탄은 일본 동경화성제 시약1급을, 도데칸, 헥사데칸, 도데칸올, 헥사데칸올은 시약특급을 사용하였으며 에멀전화제는 polyoxyethylene nonylphenyl ethers(이하 NP라함)로 Ethylene Oxide(이하 EO라함) 부가물수가 각각 10, 15, 20, 30인 미국 GAF사제를 정제하지 않고 사용하였고 그 조성은 Table-1과 같다. 물은 이온 교환수를 1회 증류하여 30°C에서 표면장력  $71 \pm 0.5 \text{ mN m}^{-1}$ 인 것을 사용하였다.

### 2-2. 에멀전의 제조

에멀전은 회분식으로 분산상을 30% (v/v)로 하여  $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  NP 수용액에 가만히 첨가한 뒤 30°C수조에서 일본 특수기기사제 T·K Homomixer (Model M)로 8000  $\pm 500 \text{ rpm}$ 으로 3분간 에멀전화시켜 제조하였다.

### 2-3. 표면장력 및 계면장력 측정

표면장력은 NP-10, 15, 20, 30 수용액을 농도별로 시료로 제조한 뒤 30°C항온조에서 1일간 정지시킨 후 미국 Fisher Scientific 사제 Autotensiomat (model 215)를 사용하여 30°C에서 고리법 (Ring method)으로 측정하였다.

NP-20수용액과 분산상으로 이용한 오일과의 계면장력은 수용액에 오일을(수용액 : 오일=2: 1)가만히 첨가하여 시료로 제조한 뒤 30°C에서 1일간 정지시킨 후 30°C에서 고리법으로 측정하였다.

### 2-4. 원심분리 측정

에멀전 제조 즉시 원심분리관(Hitachi 15 corex glass tube)에 나누어 담고 밀봉하여 30°C에서 1일간 정지한 다음 일본 Hitachi사제 Ultra centrifugator (model 20 PR-52D)를 이용하여 7,000, 10,000, 12,000, 15,000, 18,000, rpm으로 30°C에서 각각 1시간 동안 원심분리하여 상층에 분리된 유리 오일량의 무게를 측정하였다.

### 2-5. 에멀전 평균 입자크기 측정

에멀전 제조 즉시 뚜껑 달린 시험관에 각각 나누어 담고 Creaming현상을 방지하기 위하여 rotating inverter (자체작, 3rpm)에 넣어 30°C에서 보관하였다.

측정시 시험관에서 일정량의 시료를 취해 80% (W/W)글리세린 수용액에 희석시킨 후 미국 American optical사제 Microscope (model AO-20)를 이용하여 40×5배로 촬영(K-

Table-1 Compositions of NP

Trade Name	Abbreviation	Chemical Composition	EO in NP (wt. %)	HLB* (-)
Igepal CO-660	NP - 10	E010 Nonylphenyl ether	66	13.2
Igepal CO-730	NP - 15	E015 Nonylphenyl ether	75	15.0
Igepal CO-850	NP - 20	E020 Nonylphenyl ether	80	16.0
Igepal CO-880	NP - 30	E030 Nonylphenyl ether	86	17.2

\* Hydrophilic-lipophilic balance: 
$$HLB = \frac{\text{wt. \% of EO}}{5} \quad (2)$$

Table-2 Properties at Air/Water-NP Surface at 30°C

Property Surfactant	cmc mol dm <sup>-3</sup>	Surface tension (cmc) mNm <sup>-1</sup>	Amount of Adsorption (cmc) mol cm <sup>-2</sup>	Molecular Area (10 <sup>16</sup> /cmc N <sub>A</sub> ) Å <sup>2</sup>
NP - 10	5.8695 x 10 <sup>-5</sup>	32.0	3.130 x 10 <sup>-10</sup>	52.2145
NP - 15	6.3636 x 10 <sup>-5</sup>	34.5	2.921 x 10 <sup>-10</sup>	56.8484
NP - 20	6.6711 x 10 <sup>-5</sup>	36.0	2.50 x 10 <sup>-10</sup>	66.3893
NP - 00	7.7037 x 10 <sup>-5</sup>	39.5	1.924 x 10 <sup>-10</sup>	86.3061

odak Film, ASA 400) 한 후 4배로 인화하여 시간경과에 따른 에멀전 평균 입자크기를 측정하였다. 이때 한번 사용한 시료는 재사용되지 않았다.

린 50ml 비색관에 나누어 담고 25°C에서 정치하여 시간경과에 따라 하층에 분리되어 투명하게 되는 수상의 양을 측정하여 에멀전 분리속도를 측정하였다.

## 2 - 6. 에멀전 분리속도 측정

에멀전 제조 즉시 눈금이 그려진 뚜껑 달

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 표면장력 및 계면장력 변화

##### 3-1-1. 계면활성제 구조에 의한 영향

Fig. 1은 EO부가몰수가 서로 다른 NP 수용액의 농도대 표면장력 값을 나타낸 것이다. 여기서 NP수용액의 농도가 증가하면 일정농도까지 거의 직선적으로 표면장력은 감소하나 일정농도 이상에서는 거의 변화가 없었으며, 이 농도가 임계미셀농도이다. 그리고 EO부가몰수가 증가하면 임계미셀농도는 높아졌고 표면장력 감소비율은 적어졌다. 이것은 EO부가몰수가 증가할수록 친수성질이 커지고 상대적으로 소수성이 감소하여 표면흡착량이 적어지기 때문으로 생각된다.

Table 2는 NP수용액의 표면장력 값으로부터 임계미셀농도(cmc), 계면흡착량( $\Gamma$ ) 및 단위분자당 계면면적(A) 값을 구하여 나타낸 것이다. 이 때 임계미셀농도는 NP 수용액의 농도 대 표면장력을 그려 기울기가 크게 변하는 농도의 교차점을 작도하여 구하였고 계면흡착량과 계면활성제가 차지하는 단위분자당 면적은 Gibbs등온흡착식을 이용하여 구하였다. 여기서 EO부가몰수가 증가할수록 계면흡착량은 감소하고 단위분자당 계면면적과 임계미셀농도는 증가함을 보여주었다. 이는 POE Stearyl ethres 수용액에 대해 측정된 Elworthy등<sup>23</sup>의 실험결과와 잘 일치하고 있으며, 임계미셀농도는 이들이 측정한 값인 EO부가몰수가  $n=9$ 일 때  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $n=15$ 일때  $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $n=21$ 일때  $3.8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 보다 약간 높은 값을 나타내고 있으나 이것은 알킬기의 차이에 기인한 것으로 볼 수 있다.

Fig. 2는 NP의 EO부수몰수 대 임계미셀농도를 나타낸 것으로 이들은 거의 직선관계를 나타내고 있으며 이것으로 부터 다음과 같은 실험식을 얻었다.

$$\log \text{cmc} = 5.9 \times 10^{-3}n - 4.29 \quad (1)$$

( $n$ =number of EO moles in NP)

##### 3-1-2. 장쇄알칸 및 장쇄알칸올의 첨가에 의한 영향

Fig. 3은 옥탄/NP-20 수용액계에 장쇄알칸(도데칸, 헥사데칸,) 또는 장쇄알칸올(도데칸올, 헥사데칸올)을  $0.03 \text{ mol dm}^{-3}$  첨가했을 때의 계면장력을 NP-20 농도별로 나타낸 것이다.

장쇄알칸을 옥탄에 첨가하였을 때는 각 농도에서 옥탄 단독인 경우와 거의 같은 계면장력이 나타내나 장쇄알칸올을 첨가했을 때는 계면장력이 현저히 저하되었다. 이것은 장쇄알칸은 계면에 거의 흡착되지 않으나 장쇄알칸올은 쉽게 계면에 흡착되어 계면장력을 저하 시키는 것으로 생각된다. 즉 장쇄알칸올을 첨가하면 계면의 흡착량이 증가되어 이들이 계면활성제와 함께 보다 단단한 계면막을 형성할 수 있을 것이다.

옥탄/NP-20수용액의 계면장력 값으로부터 구한 임계미셀농도, 계면장력, 계면압 및 계면흡착량은 Table 3과 같다.

여기에서 장쇄알칸을 첨가했을 때는 옥탄 단독인 경우와 거의 근사한 값들을 나타내지만 장쇄알칸올의 경우 임계미셀농도가 감소하고 계면압과 계면흡착량은 증가됨을 보여주었다. Table 3에서의 계면흡착량을 비교해 보면, 장쇄알칸인 도데칸, 헥사데칸을 옥탄에 첨가한 경우 계면흡착량이 각각  $1.702 \times 10^{-10}$ ,  $1.646 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ 로서 첨가하지 않았을 때의 계면흡착량  $1.706 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ 과 근사한 값을 나타내고 있으나 장쇄알칸올인 도데칸올, 헥사데칸올을 첨가하면 각각  $1.938 \times 10^{-10}$ ,  $1.925 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ 로 계면흡착량이 현저하게 증가됨을 알 수 있다.

따라서 에멀전 제조시 장쇄알칸올을 첨가하면 계면에 흡착되는 양이 증가되어 계면막

을 보다 견고하게 형성함으로써 에멀전을 보다 안정화시킬 것으로 추측된다.

### 3 - 2. 원심분리에 의한 영향

에멀전을 원심분리하면 물층, 에멀전층, 투명겔층 및 유리오일층으로 분리된다. 이때 투명겔층은 에멀전 입자들이 밀집된 매우 얇은 수용액막으로 둘러싸인 오일입자로 되어있다. 이것은 에멀전의 파괴에 의한 분리상태로 볼 수 없으며 일종의 농축 응집된 상태로서 물에 분산시키면 곧 재분산 되기 때문에 원심분리에 의한 에멀전 파괴정도는 유리오일층의 양으로 비교될 수 있다.

Fig. 4는 NP-20으로 안정화된 옥탄-물의 에멀전계에  $0.03 \text{ mol dm}^{-3}$ 의 장쇄알칸 또는 장쇄알칸올의 첨가에 따른 원심분리 각 속도 자승의 역수 ( $w^{-2}$ ) 대 유리오일의 중량 백분율을 나타낸 것으로, 여기서 장쇄알칸

을 첨가하여 원심분리했을 때는 거의 영향이 없었으나 장쇄알칸올을 첨가한 경우는 유리오일량이 현저하게 감소하였다. 이것은 장쇄알칸은 계면에 거의 흡착되지 않으므로 원심분리에 의한 에멀전 파괴를 억제시키는데 거의 영향이 없는 반면, 장쇄알칸올은 계면에 쉽게 흡착되어 계면흡착량을 증가시키므로 계면막을 보다 단단하게 형성하여 에멀전 입자끼리 합체에 의해 에멀전이 파괴되는 것을 억제시킴으로써 에멀전이 안정화되는 것으로 볼 수 있다.

### 3 - 3. 에멀전 평균 입자크기 변화

#### 3 - 3 - 1. 계면활성제 구조에 의한 영향

열역학적으로 불안정한 에멀전계는 시간이 경과함에 따라 에멀전 입자들이 점차적으로 커져서 결국 파괴되어 분리된다고 알

Table 3 Properties at Octane/Water-NP-20 Interface at 30°C

Property	cmc	Interfacial tension	Interfacial pressure	Amount of adsorption
System	$\text{mol dm}^{-3}$	( cmc) $\text{mNm}^{-1}$	( cmc) $\text{mNm}^{-1}$	( cmc) $\text{mol cm}^{-2}$
Octane alone	$7.656 \times 10^{-5}$	5.0	45.7	$1.706 \times 10^{-10}$
Octane + dodecane a)	$8.035 \times 10^{-5}$	5.2	45.5	$1.702 \times 10^{-10}$
Octane + hexadecane a)	$8.851 \times 10^{-5}$	5.0	45.7	$1.646 \times 10^{-10}$
Octane + dodecanol a)	$5.470 \times 10^{-5}$	3.83	46.85	$1.938 \times 10^{-10}$
Octane + hexadecanol a)	$5.542 \times 10^{-5}$	4.05	46.65	$1.925 \times 10^{-10}$

a) : Additives ( $0.03 \text{ mol dm}^{-3}$  long chain alkanes or alkanols)

려져 있다. 그러므로 에멀전의 안정도는 시간 경과에 따른 입자크기의 변화로써 추정할 수 있다.

분산상이 옥탄 단독인 에멀전계에서 NP의 EO부가물수에 의한 안정화효과를 비교하기 위하여 시간경과에 따른 에멀전 평균 입자크기의 변화를 측정한 결과 Fig. 5와 같이 나타났다.

여기서 에멀전 입자는 시간 경과에 따라 직선적으로 커지며, EO부가물수가 증가할수록 에멀전 입자크기가 신속하게 커짐을 나타내고 있다. 이것은 EO부가물수가 증가할

수록 친수성질이 커져 계면에 흡착되는 양이 감소되기 때문에 에멀전의 안정도는 나빠지는 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 5로부터 옥탄/NP에멀전계의 파괴속도는 1차식으로 나타낼 수 있으며 경과시간(t)과 평균 입자 체적비( $\bar{V}_t/\bar{V}_0$ )와 관계는 다음과 실험식과 같다.

$$\bar{V}_t/\bar{V}_0 = K_D t + 1 \dots\dots\dots(2)$$

이식으로 부터 구한 에멀전 파괴속도 정수 ( $K_D$ ) 값과 15일후의 평균 입자 직경비 ( $\bar{D}_t/\bar{D}_0$ )를 Table-4에 나타내었다.

Table 4. Properties of Octane/NP Emulsion Systems

Property	Demulsification rate constant	Ratio of mean droplet diameter	Separation rate constant	Degree of separation
Surfactant	$K_D$ day <sup>-1</sup>	$D_t/D_0$ at 15 days	$K_s$ hr <sup>-1</sup>	$H_d$ at 48 hrs
NP - 10 a)	1.118	2.610	0.257	9.985
NP - 15 a)	1.774	3.022	0.374	14.517
NP - 20 a)	2.960	3.367	0.498	18.289
NP - 30 a)	4.492	4.089	0.559	23.681

### 3 - 3 - 2. 장쇄알칸 및 장쇄알칸올의 첨가에 의한 영향

Fig. 6. 은 NP-20으로 안정화된 옥탄-물의 에멀전계에 0.03mol dm<sup>-3</sup>의 장쇄알칸 또는 장쇄알칸올을 첨가했을 때 시간경과에 따른 에멀전 평균 입자크기 변화를 나타낸 것이다. 여기서 장쇄알칸 또는 장쇄알칸올을 첨가하였을 때 첨가하지 않은 경우 보다 입자크기의 변화가 적었으며 탄화수소쇄 길이가 길수록 입자크기의 변화가 적었다. 또한 탄화수소쇄 길이가 같을 경우 장쇄알칸의 첨가가 장쇄알칸올 보다 입자크기의 변화

가 적어서 에멀전을 안정화 시키는데 훨씬 효과적이었다.

장쇄알칸올은 에멀전 계면에 쉽게 흡착되어 계면막을 견고하게 하여 합체에 대한 저항력을 크게 하기 때문에 에멀전이 보다 안정화되나, 장쇄알칸은 계면막에 미치는 영향이 없었는데도 장쇄알칸올 보다 안정한 에멀전을 형성하였다. 이것은 장쇄알칸이 분산상인 옥탄에 첨가되면 분산상의 물에 대한 용해도를 감소시킴으로써 에멀전 입자가 연속상으로 분자화되어 에멀전 입자가 파괴됨을 억제하기 때문으로 생각되며, 탄화수소쇄가 길어질수록 안정화되는 것도 탄화수

소쇄가 길어질수록 소수성질이 증가되고 물에 대한 용해도가 감소되므로 분자확산이 더욱 어려워진다는 사실<sup>11</sup>과 잘 일치하고 있다.

따라서 장쇄알칸의 첨가가 장쇄알칸을 보다 더욱 안정한 에멀전을 형성함은 옥탄/NP-20 에멀전계에서의 에멀전 파괴가 합체보다는 분자확산에 의해 더 영향을 받는 것으로 생각된다.

Fig. 6 으로부터 에멀전의 경과시간 대 평균입자 체적비와의 관계는 식(12)와 동일하게 나타낼 수 있으며, 이 식 으로부터 구한 에멀전 파괴속도 정수 ( $K_D$ ) 값과 15일 후의 평균입자 직경비를 Table 5에 나타내었다.

### 3 - 4. 에멀전 분리속도 변화

#### 3 - 4 - 1. 계면활성제 구조에 의한 영향

분산상이 옥탄 단독인 에멀전계에서 NP의 EO부가몰수에 의한 안정화 효과를 비교하기 위하여 EO부가몰수가 서로 다른 NP로 안정화된 에멀전의 정치시간에 따른 수상의 분리속도를 측정 한 결과 Fig. 7 과 같이 나타났다.

에멀전의 분리는 시간경과에 따라 직선적으로 일어났으며 EO부가몰수가 증가할수록 분리도는 커졌다. 에멀전의 분리도가 커짐은 상대적으로 에멀전의 안정도가 나빠짐을

Table 5. Properties of O/W Emulsion Systems with Additives

Property System	Demulsification rate constant $K_D$ day <sup>-1</sup> b)	Ratio of mean droplet diameter $d_t/D_o$ at 15 <sup>o</sup> days b)	Separation rate constant $K_s$ hr <sup>-1</sup> b)	Degree of separation $H_d$ at 48 hrs b)	Solubility in water mol dm <sup>-3</sup> c)
Octane	2.960	3.567	0.498	18.289	$5.8 \times 10^{-6}$
Dodecane	-	-	-	-	$4.7 \times 10^{-8}$
Hexadecane	-	-	-	-	$2.6 \times 10^{-8}$
Octane + a) dodecane	0.735	2.291	0.367	13.955	-
Octane + a) hexadecane	0.025	1.110	0.114	5.010	-
Octane + a) dodecanol	2.141	3.211	0.461	17.580	-
Octane + a) hexadecanol	1.595	2.921	0.388	15.535	-

- a) : Additives ( $0.03 \text{ mol dm}^{-3}$  long chain alkanes or alkanols)
- b) : Concentration of NP-20 in water ( $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ )
- c) : From reference (33).

나타내며, 이것은 시간경과에 따른 에멀전 평균 입자크기 변화로부터 추정된 안정도 결과와 잘 일치하고 있다. 에멀전의 분리는 시간경과에 따라 직선적으로 변화하므로 1차 분리속도식으로 표시할 수 있으며 Fig. 7.로부터 정치시간(t)과 분리도(Hd)와의 관계를 다음의 실험식과 같이 나타낼 수 있다.

$$Hd = Ks \cdot t + b \dots \dots \dots (3)$$

$$b = \text{constant}$$

이 식으로부터 구한 분리속도 정수(Ks) 값과 48시간 경과후의 에멀전 분리도(Hd) 값은 Table-4에 에멀전 파괴속도와 비교하여 나타내었다.

여기서 NP-10과 NP-30으로 안정화된 에멀전계를 비교해 보면 EO부가몰수가 3배 증가할 때 파괴속도는 4.0배, 분리속도는 2.2배로 빨라짐을 알 수 있다. 즉 EO부가몰수가 증가함에 따라서 에멀전의 안정도는 나빠지며 이것은 계면흡착량이 감소됨에 따라 에멀전의 파괴가 빨라지는 것으로 볼 수 있다.

### 3-4-2. 장쇄알칸 및 장쇄알칸올의 첨가에 의한 영향

Fig. 8은 NP-20으로 안정화된 옥탄 분산상인 에멀전계에 0.03mol dm<sup>-3</sup>의 장쇄알칸 또는 장쇄알칸올을 첨가했을 때의 정치시간대 수상의 분리도를 나타낸 것이다.

여기서도 시간경과에 따른 에멀전 평균 입자크기 변화에서의 안정도 결과와 같이 장쇄알칸 또는 장쇄알칸올을 첨가했을 때가 첨가하지 않은 경우보다 안정하였으며 탄화수소쇄가 길어질수록 에멀전이 더욱 안정하였다.

또한 탄화수소쇄 길이가 같을 경우 장쇄알칸올 보다 장쇄알칸이 보다 안정한 에멀전을 형성하였다.

에멀전의 분리속도는 Fig. 8으로부터 식(3)과 동일하게 나타낼 수 있으며 이 식으로부터 구한 분리속도 정수(Ks) 값과 48시간 경과후의 분리도를 Table 5에 비교하여 나타내었다.

여기에서 장쇄알칸 또는 장쇄알칸올을 첨가하였을 때 파괴속도 및 분리속도가 감소되었고 탄화수소쇄가 길어질수록 파괴속도 및 분리속도는 더욱 감소됨을 알 수 있다. 또한 장쇄알칸의 첨가가 장쇄알칸올 보다 안정화 효과가 큼을 나타내고 있다.

이상에서와 같이 장쇄알칸올은 계면에 쉽게 흡착되어 계면막을 단단히 해 줌으로써 에멀전을 안정화시킬 수 있음을 알 수 있었으며 이것은 원심분리측정에 의한 에멀전 안정도에서도 장쇄알칸올을 첨가하였을 때 훨씬 안정하다는 사실과 일치하고 있다. 이는 원심분리에 의한 에멀전의 분리가 크림화를 거쳐 합체과정으로 에멀전이 파괴되어 일어나며 이 과정은 계면막이 단단한 정도와 반비례할 것이기 때문으로 볼 수 있다.

시간경과에 따른 에멀전 평균 입자크기 변화와 분리속도 변화에서 장쇄알칸을 첨가했을 때 장쇄알칸올의 경우보다 더욱 안정한 것은 용해도가 낮은 장쇄알칸의 첨가가 에멀전의 분자확산을 어렵게 하기때문에 안정한 에멀전을 형성하는 것으로 볼 수 있다.

따라서 NP-20으로 안정화된 옥탄-물의 에멀전계에서는 에멀전의 파괴가 합체(coalescence)보다 분자확산(molecular diffusion)에 의해 지배적으로 일어남이 추측되며, 이는 에멀전계의 분자확산에 관한 Higuchi 등의 이론적 고찰 및 정량적 해석 결과와 일치한다.

## 4. 결 론

비이온 계면활성제인 NP로 안정화된 옥탄-물의 O/W 에멀전계에 0.03mol dm<sup>-3</sup>의 장쇄알칸(도데칸, 헥사데칸) 또는 장쇄알칸올(도데칸올, 헥사데칸올)의 첨가가 에멀전의 안정도에 미치는 영향을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) NP에의 EO부가몰수가 증가함에 따라 임계미셀농도가 높아졌으며 EO부가몰수와 의 관계는 다음의 실험식과 같다.



$$\log \text{cmc} = 5.9 \times 10^{-3}n - 4.29$$

(n=number of EO moles in NP)

2) 옥탄/NP-20 수용액에 장쇄알칸을 첨가했을 때는 계면장력에 아무런 영향을 미치지 않았으나 장쇄알칸올의 경우는 계면장력을 현저히 저하시켰고 에멀전을 원심분리시켰을 때에도 오일량이 적게 유리되었다.

3) 옥탄/NP 에멀전계에서 NP의 EO 가 가물수가 증가하면 에멀전의 안정도는 나빠졌으며, 특히 EO부가물수가 3 배 증가할

때 파괴속도는 4.0배, 분리속도가 2.2배 빨라졌다.

4) NP-20으로 안정화된 옥탄-물의 O/W 에멀전계에 장쇄알칸 또는 장쇄알칸올을 첨가하였을 때 첨가하지 않은 경우보다 안정한 에멀전을 형성하였고 탄화수소쇄가 길어질수록 에멀전은 더욱 안정화 되었다. 또한 장쇄알칸의 첨가가 장쇄알칸올 보다 안정화 효과가 더 컸었다.

## REFERENCE

1. Suthem, G.M.: Emulsion Technology 2nd ed., Chemical Publishing Co., (1946).
2. Becher, P.: Emulsions—Theory and Practice 2nd ed., Reinhold (1965) P.2.
3. Garrett, E.R.: J. Pharm, Sci, 51, 459 (1965).
4. Sherman, P.: Emulsion Science, Academic Press, (1968).
5. Quack, J.M., Reng, A.K. and Skrypzak, W.: Cosmetics and Toiletries, 91, 21 (1976).
6. Kitchener, J.A. and Mussell White, P.R.: Emulsion Science ed. Sherman, P., Academic Press, 1968).
7. Sonntag, H. and Streng, K.: Coagulation and Stability of Disperse Systems, Halsted Press, (1972).
8. Higuchi, W.I. and Misra, J.: J. Pharm, Sci., 51 459 (1962).
9. Kahlweit, M.: Advan. Colloid and Interface Sci., 5, 1 (1975).
10. Kahlweit, M.: Z. Phys. Chem., 36, 292 (1963).
11. Davis, S.S. and Smith, A': Theory and Practice of Emulsion Technology ed. Smith, A.L., Academic Press, 1976) P. 271.
12. Hall Worth, G.W. and Carless, J.E.: Theory and Practice of Emulsion Technology ed. Smith, A.L., Academic Press, (1976) P. 305.
13. Hall Worth, G.W. and Carless, J.E.: J. PHarm. Pharmac., 24 (Supp), 71 (1972).
14. Hall Worth, G.W. and Carless, J.E.: J. Pharm. Pharmac., 25, (Supp), 87 (1973).
15. Buscall, R., Davis, S.S. and Potts, D.C.: Colloid and Polymer Sci., 257, 636 (1979).
16. Mukerjee, P.: Advan. Colloid and Interface Sci., 1, 241 (1967).
17. Rehfeld, S.J.: J. Phys. Chem., 71, 738 (1967).
18. Gillap, W.R., Weiner, N.D. and Gibadi, M.: J. Colloid Interface Sci., 26, 232 (1960).

19. Becher, P.: Nonionic Surfactants ed. Schick, M.J., Dekker Inc., (1960).
20. Rosen, M.J.: Surfactants and Interfacial Phenomena, Wiley-Interscience, (1978).
21. Carless, J.E. Challis, R.A. and Mulley, B.A.: J. Colloid Sci., 19, 201 (1964).
22. Elworthy, P.H. and Macfarlane C.B.: J. Pharm. Pharmacol., 14, 12 (Supp), (1962).
23. Van Voorst Vader, F.: Trans. Faraday Soc., 56, 1067 (1960).
24. Ibid, 1078 (1960).
25. Schick, M.J.: J. Colloid Sci., 17, 801 (1962).
26. Shinoda, K., Yamaguchi, T. and Hori, R.: Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 237 (1961).
27. Schick, M.J. and Gibert, A.H.: J. Colloid Sci., 20, 467 (1965).
28. Schwager, M.J.: Kolloid, Z.Z. Polym., 232, 775 (1969).
29. Schick, M.J.: J. Phys. Chem., 68, 3585 (1964).
30. Schott, H. and Royce, A.E.: J. Pharm. Sci., 72, 1472 (1983).
31. Becher, P., Trifilette, S.E. and Machida, Y.: Theory and practice of Emulsion Technology ed. Smith, A.L., Academic Press, (1976) p. 271.
32. Adamson, W.: Physical Chemistry of Surface, John Wiley & Sons, (1982).
33. McAuliffe, C.: J. Phys. Chem., 70, 1267 (1966)

## ABSTRACT

The effects of additives on the stability of O/W emulsions

In Mok Shin

Pacific Chemical Ind. Co., Ltd., R & D Center

This study was carried out to study the effects of additives and structure of nonionic surfactants on the stability of O/W emulsions which are composed of octane, water and polyoxyethylene nonylphenyl ethers (NP). Their effects on the interfacial behavior was also considered. Octane alone or octane + additives were used as the dispersed phase in O/W emulsions and  $0.03 \text{ mol dm}^{-3}$  of long chain alkanes (Dodecane, Hexadecane) or long chain alkanols (Dodecanol, Hexadecanol) were used as additives.

The experimental results, from the measurements of surface tension, variation of mean droplet volume and separation rate of O/W emulsions were shown that the stability decreases with increasing the ethylene oxide (EO) moles in NP and that the (cmc) increases with increasing the EO moles.

From the measurements of interfacial tension and centrifuge for the octane/NP-20 emulsion systems, it was found that the addition of alkanols is more effective than the addition of alkanes to stabilize the emulsion system.

On the other hand, from the measurements of variation of mean droplet

volume and separation rate of octane/NP-20 emulsions, it was found that the addition of alkanes are more effective than the addition of alkanols on the stability of O/W emulsions, and the stabilizing effects were increased with increasing the chain length of the additives.

The results suggest that the main cause of instability in octane/NP-20 emulsion systems may come from molecular diffusion rather than droplet coalescence. The molecular diffusion is dependent on the solubility of the dispersed phase and is, therefore, larger for alkanols and shorter chain alkane.

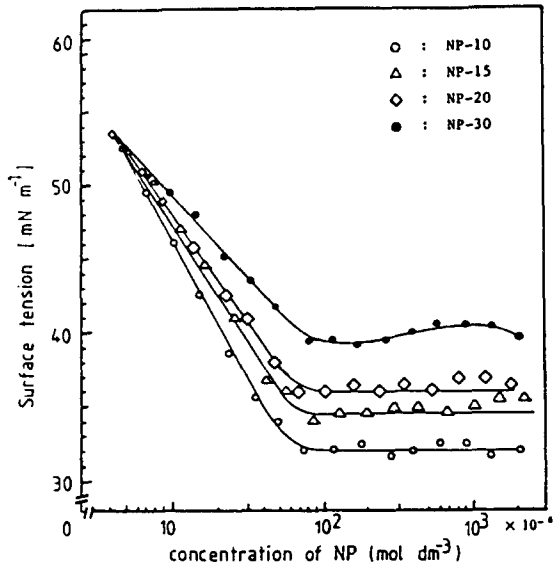


Fig. 1. Change of surface tension with varying the conc. of NP

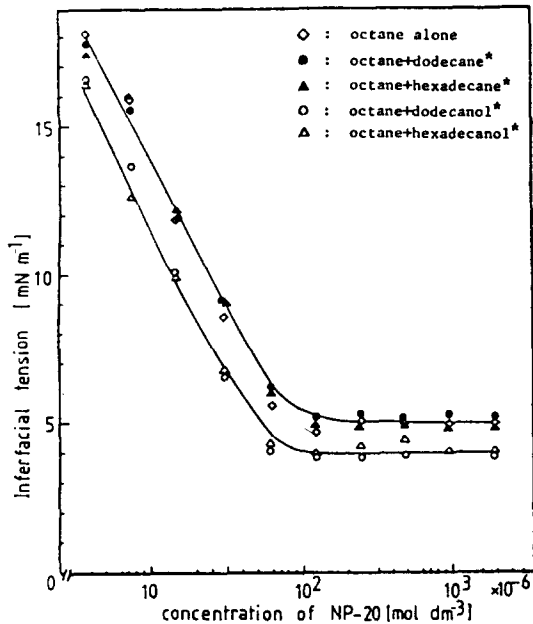


Fig. 3. Change of interfacial tension with varying the conc. of NP-20.

\* additives:  $0.03 \text{ mol dm}^{-3}$  long chain alkanes or alkanols.

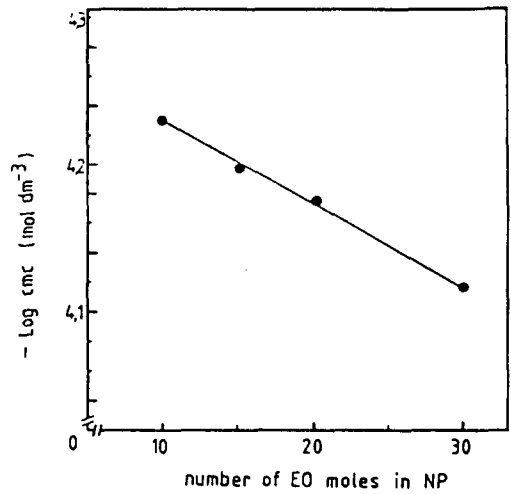


Fig. 2. Relationship between the critical micelle concentration and number of EO moles in NP.

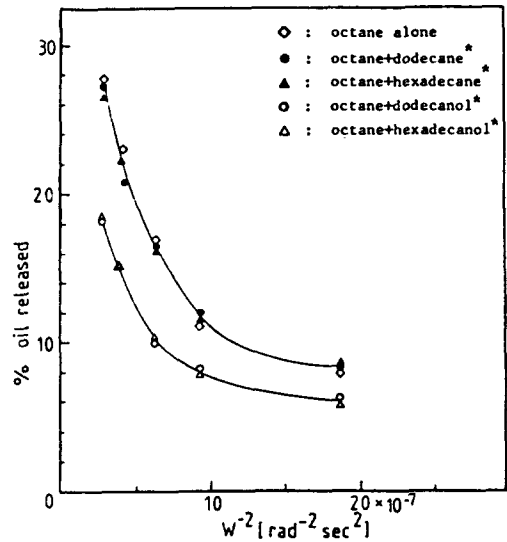


Fig. 4. Variation of fraction of oil released with reciprocal square centrifuge velocity for emulsions stabilized with NP-20.

\* additives:  $0.03 \text{ mol dm}^{-3}$  long chain alkanes or alkanols.  
NP-20 :  $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

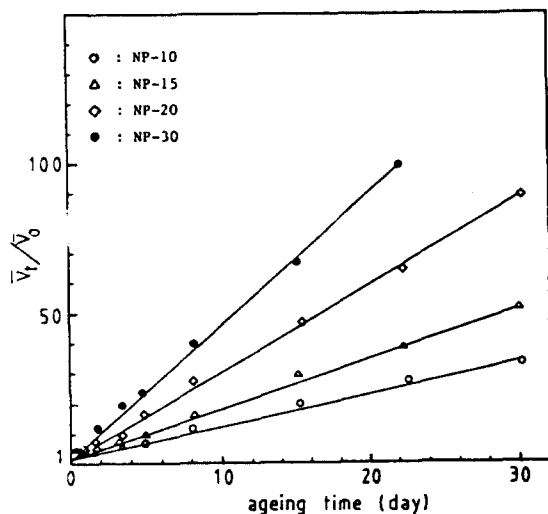


Fig. 5. Variation of Mean droplet volume with ageing time for octane/NP emulsion systems

NP :  $2 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>

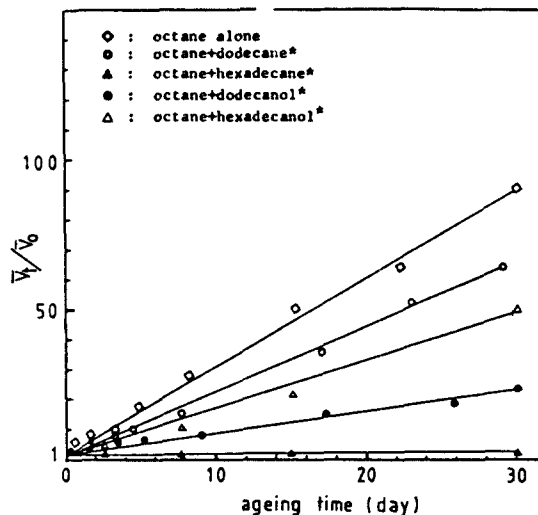


Fig. 6. Variation of Mean droplet volume with ageing time for emulsions stabilized with NP-20.

\* additives:  $0.03$  mol dm<sup>-3</sup> long chain alkanes or alkanols.

NP-20 :  $2 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>

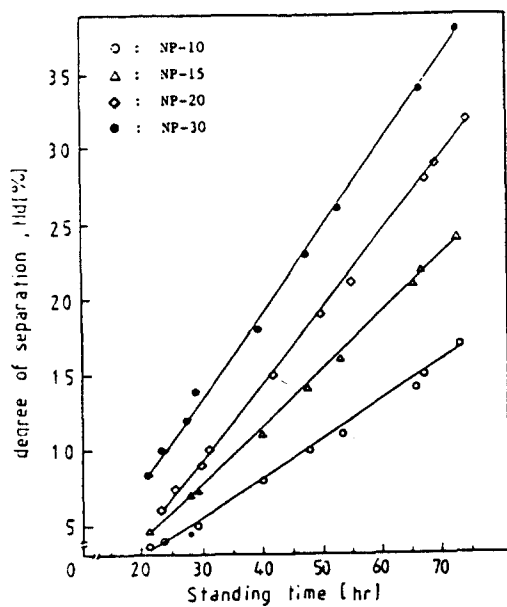


Fig. 7. Variation of degree of separation with standing time for octane/NP emulsion systems.

NP :  $2 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>

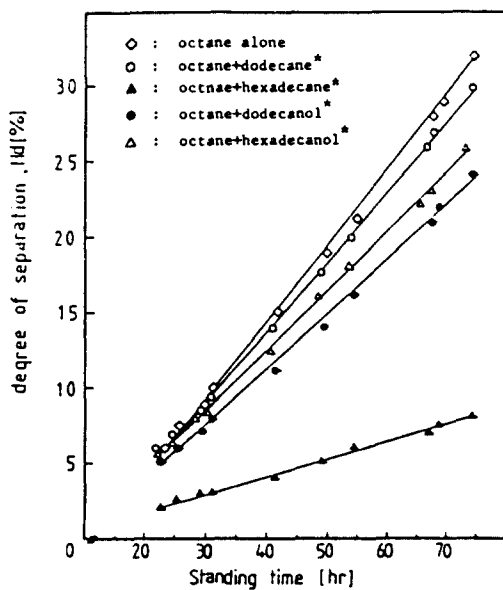


Fig. 8. Variation of degree of separation with standing time for emulsions stabilized with NP-20.

\* additives:  $0.03$  mol dm<sup>-3</sup>

NP-20 :  $2 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>