J. Korean Soc. Food Nutr.
19(6), 612~616(1990)

한국영양식량학회지

W/O형 에멀젼 중의 O/W/O형 에멀젼 생성

하영득 · 강우원

계명대학교 자연대학 식품가공학과

Formation of W/O/W Emulsions in W/O Emulsions

Young-Duck Ha and Woo-Won Kang

Dept. of Food Science and Technology, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

Abstract

The addition of water into oil phase containing hydrophobic emulsifier while stirring forms W/O emulsions. When dispersed phase increase up to a certain extent, phase inversion into O/W emulsions occurs and just before phase inversion O/W/O emulsions exist in a mixed state with W/O emulsions. Thus this experiment was carried out to examine O/W/O emulsions formation in W/O emulsions. The viscosity of sample emulsions(water phase : H_2O, oil phase : TGCR-containing olive oil) was measured at the shear rate of 1.92 to 384 per second and at temperature of 25±0.1℃, and the development of O/W/O emulsions evaluated from the difference between theoretical and measured values by substituting measured value for Mooney's equation. The formation of O/W/O emulsions tended to be high in sample emulsions just before phase inversion and increase with decreasing TGCR concentrations. This result suggests that high viscosity observed right before phase inversion may also be caused by the formation of O/W/O emulsions.

서 론

에멀젼에는 물에 기름이 분산한 O/W형 에멀젼과 기름에 물이 분산한 W/O형으로 분류할 수 있는데, 이들의 다상형으로 각각 W/O/W형과 O/W/O형 에멀젼이 존재한다고 알려져 있다[1]. 기름입자가 水膜으로 둘러싸여 油中에 분산한 系인 O/W/O형 에멀젼은 2단계 유화법에 의해 인위적으로 조제 가능하다. 그런데 2단계 유화법으로 조제한 O/W/O형과 점도를 비교하기 위하여 친유성 유화제가 함유된 油相에 물만을 첨가하여 만든 대조시료인 W/O형 에멀젼에 O/W/O형 에멀젼이 混在하는 것이 관찰되었다[2]. 따라서 본 논문은 W/O형 분산중의 O/W/O형 에멀젼 생성률의 평가를 그 목적으로 하였다. 비교적 고농도의 친유성 유화제를 함유한 油相을 친수성 유화제 수용액과 혼합 교반하는 것 만으로도 W/O/W형 에멀젼이 생성된다는 것은 松本[3]등에 의해 이미 밝혀져 있다. 이 형태의 에멀젼은 유막으로 구축된 소포체구조로 내외수상 간의 삼투압 구배하에서의 점도 변화로부터 단위체적 중 시료의 유막면적을 계산하여 생성률을 정량적으로 평가할 수 있다. 그러나 단순 교반에 의한 O/W/O형 에멀젼은 삼투압구배를 준다든지 maker를 이용할 수 없기 때문에, 점도와 분산상의 체적분률과의 관계식인 Mooney식을 사용하여 O/W/O형 에멀젼 생성의 평가를 시도해 보았다.

분산계의 레올로지적 성질은 일반적으로 분산

상의 농도와 함께 현저히 변화한다. 그런데 분산계의 정상류 점도(뉴톤 유동)와 분산상 농도와의 관계에 대하여 극히 보편적인 개념으로 주어지는 것은 Einstein의 강체구 suspension에 대한 점도식이다.

$$\eta = \eta_{\circ}(1+a\phi) \qquad (1)$$

여기에서 η 및 $\eta_{\circ}$는 suspension 및 분산매의 뉴톤 점도이며, ϕ는 분산상의 체적분률, a는 분산입자의 형에 의해 결정되는 상수로 剛體球에 대해서 2.5라는 값이 이론적으로 주어진다. 이 값은 일정한 전단속도 구배하에 있는 매질중에서 剛體球가 회전운동을 함으로 매질의 흐름에 어떠한 영향을 미치는가를 유체역학적으로 계산한 결과이다. 그러나 (1)식이 실제계에 대해서 성립하는 것은 ϕ가 극히 낮은 범위 내에서 이고, ϕ의 증가와 함께 η는 지수함수적으로 증가하기 때문에 (1)식을 일반화한 (2)식이 사용된다.

$$\eta = \eta_{\circ}(1+a\phi+b\phi^2+c\phi^3+\cdots\cdots) \qquad (2)$$

여기서 b와 c는 분산 입자간의 상호작용에 관한 상수이다. 한편, 에멀젼의 분산입자는 분산매와의 표면장력 때문에 주어진 체적으로 최소의 표면적을 유지하려는 경향이 있기 때문에 특수한 예를 제외하고는 거의 완전한 球이지만 액체이기 때문에 Einstein의 이론에 대한 보정이 필요하다. 그래서 실측된 에멀젼의 점도와 분산상 농도와의 관계를 정리하는 경우 다음과 같은 Mooney식을 이용할 수 있다.

$$\eta_{rel} = \eta/\eta_{\circ} \equiv \exp[a\phi/(1-\lambda\phi)] \qquad (3)$$

여기서 λ는 crowding factor라고 하고 식(2)의 고차항의 계수 b, c에 대응하는 상수이고, η_{rel}은 상대점도를 나타낸다. (3)식은 상수 a와 λ를 구하기 위해 (4)식으로 고쳐 쓸 수 있다.

$$\phi/\log \eta_{rel} = 2.303/a - 2.303\lambda/a \cdot \phi \qquad (4)$$

식(4)의 좌변을 분산상의 체적분률 ϕ에 대해 plot 했을때 직선이 되면 이 식을 이용하여 직선을 $\phi=0$에 외삽한 절편의 값으로 부터 정수 a를, 직선의 기울기로 부터 λ를 계산하여 (3)식에 대입하면 점도와 분산상의 관계를 얻을 수 있다.

재료 및 방법

실험재료

물-올리브유 혼합계를 본실험의 시료로 하고 유화제로서 유상중에 tetraglyceryl condensed ricinoleate(이하 TGCR)만을 사용했다. TGCR은 테트라그리세린 1몰에 평균 4몰이 축합한 리시노레산이 2분자 에스텔 결합한 화합물로 최근 일본에서 개발한 친유성 식품유화제이다.

에멀젼의 조제

일정량의 TGCR을 함유한 올리브유 30mℓ를 믹소그래프의 알미늄 용기에 취해서 88rpm으로 교반하면서 peristaltic pump를 사용해서 탈이온수를 분당 5mℓ의 속도로 첨가하여 에멀젼 시료를 얻었다.

점도 측정

시료 1mℓ를 취하여 원추 평판형 회전점도계(東京計器 ELD형)를 사용하여 $1.92-384sec^{-1}$의 전단속도 범위와 온도 25±0.1℃에서 점도를 측정하였다.

O/W/O형 에멀젼 생성의 평가

W/O형 에멀젼과 섞여 O/W/O형 에멀젼이 생성되면 분산상의 체적이 증가된다. 이 분산상의 체적증가가 시료의 점도에 미치는 영향은 상당히 클 것으로 예상된다. 그래서 각 체적분률에서의 점도값을 (4)식에 대입하여 a와 λ를 구하고 완성된 Mooney식으로 부터 실측의 분산상 체적분률을 구하고, 이것과 유상에 첨가한 물의 체적분률과의 차만큼 O/W/O형 에멀젼이 생성 되었다고 가정해서 다음과 같이 생성률을 구하였다.

$$100\times(M-T)/T = \text{생성률}(\%)$$

여기서 T는 유상에 첨가한 물의 양, M은 시료의

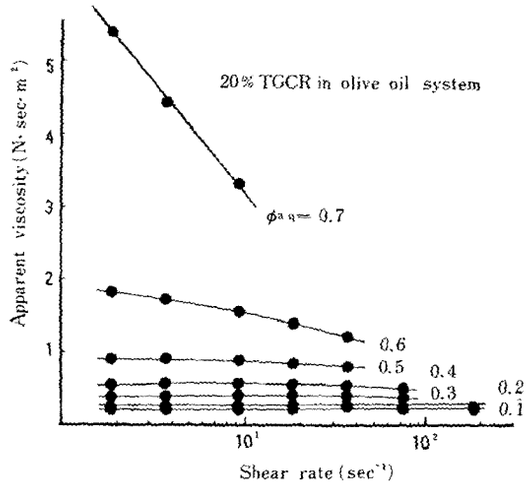

Fig. 1. Dependences of shear rate on O/W emulsion viscosity.

점도로 부터 계산된 분산상의 양을 나타낸다.

현미경 관찰

시료 에멀젼의 일부를 20% TGCR을 함유하는 올리브유로 희석한 후 이 일부를 중앙에 둥근 홈이 파인(깊이 0.05cm 직경 1.0cm)스라이드 글라스에 취해 커버 글라스를 하여 고정시킨 후 위상차 현미경(일본광학공업, 도립형)으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

시료 에멀젼의 Mooney식 적용의 적합성

분산상의 체적분률을 바꾸어 가며 점도를 측정하여 구한 $\phi/\log\eta_{rel}$를 분산상 체적분률에 대하여 plot한 것이 Fig. 2로, (a)는 10% TGCR系, (b)는 20% TGCR系, (c)는 30% TGCR系를 나타낸다. 이들 系에서는 측정치가 직선상에 있기 때문에 Mooney식을 적용할 수 있었다. 그러나 40% TGCR系에서는 측정치가 직선을 이루지 않았기 때문에 식의 적용이 곤란하였다. 한편, Fig. 2의 외삽한 절편과 기울기로 부터 a와 λ를 계산한 결과, 10% TGCR系에서는 a=1.9, λ=1.8, 20% TGCR계에서는 a=2.1, λ=1.3, 30% TGCR系에서

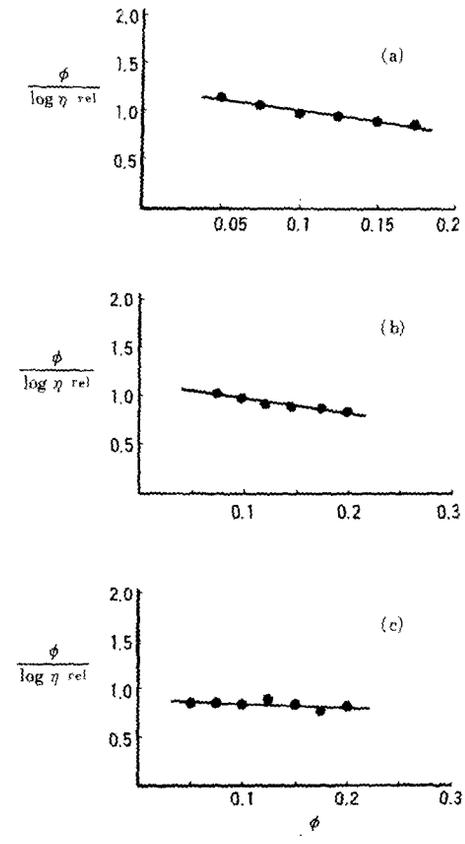

Fig. 2. Plot of $\frac{\phi}{\log\eta_{rel}}$ against volume fraction of aqueous phase.

는 a=2.4, λ=0.7이 되어 유화제인 TGCR의 농도가 증가하면 a는 증가하고, crowding factor λ는 감소하는 경향이 관찰되었다.

검경에 의한 O/W/O형 에멀젼 생성의 확인

생성직후의 시료를 검경한 결과 물의 막에 둘러싸인 올리브유의 입자가 올리브유중에 분산하고 있는 상황을 확인했다. Fig. 3의 (a)는 2단계 유화법으로, Fig. 3의 (b)는 단순교반법(본 실험의 시료에멀젼)으로 조제한 O/W/O형 시료의 현미경 사진이다. Fig. 3 (a)의 O/W/O형 분산입자는 얇은 수막에 둘러싸인 한개의 올리브유 입자가 한개의 소포체를 형성하여 단순한 물입

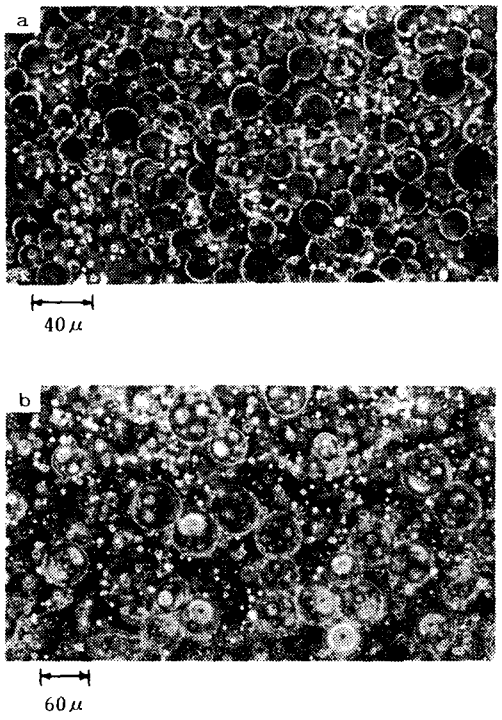

Fig. 3. Microscopic examinations on the development of O/W/O-type dispersion.
Oil phase : 20% TGCR in olive oil
(a) : Two-step procedure of emulsification
(b) : Simple agitation of oil-water mixtures

자와 혼재하고 있는 반면, 단순각박에 의해 생성된 O/W/O형 분산입자는 한개의 입자가 몇 개의 작은 입자로 부터 생성된 소포체로 되어 있었다.

O/W/O형 에멀젼의 생성

Table 1은 W/O형 에멀젼 중에 생성된 O/W/O형 에멀젼의 분산 생성을 평가한 것으로 유화제인 TGCR의 농도에 관계없이 분산상의 체적분률이 커질수록 이론치(유상에 첨가한 물의 체적분률)와 측정치(시료의 점도로 부터 계산된 분산상의 체적분률)의 차가 커, O/W/O형 에멀젼의 생성률은 증가하는 경향이 있었다. 특히 전상(phase inversion) 바로 직전의 시료에 높은 생성률을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 유상에 첨가하는

Table 1. Formation of O/W/O emulsions in W/O emulsions depending on TGCR concentration and volume fraction of dispersed phase.

TGCR conc. (%)	Volume fraction Theoretical	Measured	O/W/O emulsions formed(%)
10	0.780	0.820	28.9
	0.700	0.720	10.2
	0.625	0.648	10.5
	0.500	0.520	8.7
	0.400	0.408	3.4
	0.333	0.342	3.9
20	0.697	0.745	27.0
	0.625	0.644	8.5
	0.500	0.521	8.8
	0.400	0.420	8.6
	0.333	0.340	3.0
30	0.625	0.660	16.5
	0.571	0.571	0.0
	0.500	0.510	4.1
	0.400	0.401	0.4

친유성 유화제인 TGCR의 농도가 낮아질수록 높은 O/W/O형 에멀젼 생성률을 나타내며, 높은 W/O/W형 에멀젼 생성률을 얻기 위해서는 친수성 유화제가 친유성 유화제 양의 2배이상 필요하다는 松本[4]등의 보고와 비교해 볼 때 이 두 다상에멀젼의 생성조건은 반대의 경향이 있다고 할 수 있다.

한편 Fig. 4는 Sherman[5]이 W/O형 에멀젼에 있어서 분산상 체적분률(ϕ)과 상대점도와의 관계를 설명한 것으로 유상에 분산한 물의 체적분률이 적을 때는 뉴톤유동을 나타내지만 어느 일정양을 넘으면 비뉴톤 유동을 나타낸다. 즉 분산상의 체적분률이 증가함에 따라 점도는 지수함수적으로 증가한다. 그런데 점도가 제일 높은 전상 바로 직전 부근에서 이론적으로 설명할 수 없는 고점도현상이 일어난다고 했는데, 이와같은 현상은 O/W/O형 에멀젼의 생성에 의해서도 일어날 가능성이 있다고 사료된다.

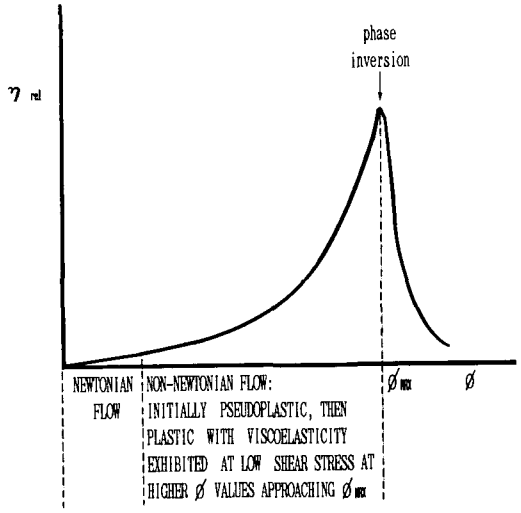

Fig. 4. The influence of volume fraction of aqueous phase on relative viscosity in the W/O emulsion.

요 약

전상이 일어나기 직전의 W/O형 에멀젼에는 W/O형 에멀젼과 섞여 O/W/O형 에멀젼이 생성한다는 것을 알았다. 그래서 W/O형 에멀젼 중에 분산된 O/W/O형 분산의 정도를 평가하기 위한 목적으로 시료 에멀젼(水相 : 물, 유상 : TGCR을 함유한 올리브油)을 원추 평판형 회전 점도계를 사용하여 전단속도 1.92−384sec^{-1}(온도 25±0.1 ℃)에서 점도를 측정하고 이 값을 Mooney의 점도식에 대입하여 이론치와 실측치의 차로부터 O/W/O형 분산의 정도를 평가했다. O/W/O형 에멀젼의 생성은 전상 직전의 시료에서 높았고, 유화제인 TGCR의 농도가 낮을수록 O/W/O형 에멀젼의 생성이 증가되는 경향이 나타났다. 이러한 사실로 부터 W/O형 에멀젼이 전상 직전 부근에서 이론적으로 설명할 수 없는 고점도 현상이 전상 직전의 O/W/O형 에멀젼의 생성에 의해서도 일어날 가능성이 있다고 사료된다.

문 헌

1. Matsumoto, S. and Kang, W. : Formation and applications of multiple emulsions. *J. Disp. Sci. and Technol.*, **10**, 455(1989)
2. Kang, W. and Matsumoto, S. : A comparative study on the formation of O/W/O and W/O/W emulsions. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **38**, 165 (1989)
3. Matsumoto, S., Makino, H. and Ueno, A. : Formation of W/O/W emulsions during the simple agitation of oil-water mixture. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **36**, 320(1987)
4. Matsumoto, S. : W/O/W-type Multiple Emulsion. In "Nonionic Surfactants, Physical Chemistry" Schick, M.(ed.), Marcel Dekker, New York, p. 549(1987)
5. Sherman, P. : Rheological Properties of Emulsions. In "Encyclopedia of Emulsion Technology" Becher, P.(ed.), Marcel Dekker, New York, p. 405(1983)

(1990년 7월 27일 접수)