

혼합비이온계면활성제의 조성에 따른 O/W 에멀전의 유동특성 및 안정성

1. 반전유화법을 이용한 O/W 에멀전의 상거동 및 유동특성

이 호 식 · 김 점 식

한양대학교 공과대학 공업화학과
(1993년 1월 21일 접수, 1993년 2월 8일 채택)

The Flow Properties and Stability of O/W Emulsion Composed of Various Mixed Nonionic Surfactants

1. The Phase Behavior and Flow Properties of O/W Emulsion Prepared with the Inversion Emulsification Method

Ho-Sik Lee and Jum-Sik Kim

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering,
Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received January 21, 1993, Accepted February 8, 1993)

요 약 : Glycerin monostearate, polyoxyethylene(100) monostearate, polyoxyethylene(20) sorbitan monostearate를 혼합한 유화제를 분산상인 liquid paraffin, beeswax 혼합물에 용해한 후 연속상인 propylene glycol 수용액을 첨가하는 방법인 agent-in-oil법을 적용한 반전유화법에 의해 O/W 에멀전을 제조하였고, 제조과정에서 나타나는 상거동 및 점성거동을 관찰하였다. 연속상을 추가함에 따라 액정 영역과 백타겔 영역이 존재하는 유화제 조성(HLB 10.1~12.3)에서만 미세하고 균일한 에멀전이 형성되었으며, 유상→액정상→겔상→O/W 에멀전으로 상변화가 일어남을 알 수 있었다. 제조된 에멀전의 전단속도에 따른 전단응력곡선으로부터 항복치가 존재함에 따라 에멀전 입자간의 내부구조가 형성됨을 알 수 있었고, 전단력에 의한 내부구조의 파괴가 겔보기상으로는 완전히 비가역적으로 진행되며, 구조 파괴의 척도인 hysteresis loop의 면적은 유화제의 HLB값이 작을수록 큰 것을 알 수 있었다. 시간에 따른 전단응력 변화곡선에서 소성점성도의 시간존재성이 큰 것을 확인하였고, 시간유동화현상에 따른 완화시간(λ)으로부터 HLB값이 작을수록 상대적 안정성이 큼을 알 수 있었으며, homomixer로 제조한 에멀전에 비해 반전유화법에 의해 제조한 에멀전이 더 안정함을 알 수 있었다.

Abstract: Emulsions were prepared with the inversion emulsification method which adopted the agent-in-oil method—dissolving the mixed surfactants composed of the glycerin monostearate, polyoxyethylene(100) monostearate, and polyoxyethylene (20) sorbitan monostearate into mixtures of liquid paraffin and beeswax, and adding the aqueous solution of propylene glycol, gradually—and then their phases and viscosities behaviors in the emulsifying process were investigated. The fine and homogeneous o/w emulsions were formed in the HLB region (HLB 10.1~12.3), showing liquid crystalline phase and white gel phase in the emulsifying process. The phase inversion steps in the emulsifying process appeared as follows, i.e., oil continuous phase→liquid crystalline phase→white gel phase→o/w emulsion. Shear rate-shear stress curves of the prepared emulsions had the yield values which pointed out the existence of inner structure between

emulsion particles, and the hysteresis loop which showed that the inner structure was broken irreversibly by the shear. The area of hysteresis loop, an index of breakdown of inner structure, was increased with the decreasing of the HLB value of emulsifier. Shear time-shear stress curves showed the time dependence of plastic viscosity, and the relaxation time in time thinning behavior(λ) indicated that the stability of emulsions prepared with the inversion emulsification method was decreased with the increasing of HLB values of emulsifier and was higher than that of emulsions prepared by homomixer.

1. 서 론

화장품, 의약품, 도료, 식품 등의 분야에 널리 이용되고 있는 O/W 에멀전은 제조방법, 유화제의 종류, 원료의 조성 등에 따라 상태 및 물성이 다양하게 변화된다고 알려져 있으며, 특히 에멀전 제조시 2종류 혹은 그 이상의 유화제를 혼합사용하는 것이 각각을 단독으로 사용하는 경우보다 안정한 에멀전이 얻어진다고 보고된 바 있다[1-3]. 따라서, 에멀전을 사용하거나 응용하고 있는 분야에서는 각각의 응용에 적절한 제조방법, 유화제의 조성 및 혼합비율 등을 확립하기 위한 연구가 진행되고 있다.

에멀전의 제조 방법에는 유화제의 계면화학적 성질을 이용한 방법과 homomixer, colloid mill 등의 기계력에 의하여 유화하는 물리적 방법이 있으며, 이 두 가지 방법을 병용하는 경우도 있다. 기계적인 방법은 연속제조가 가능하고, 대량 생산이 용이하다는 장점이 있으나, 1 μ m 이하의 미세한 에멀전을 제조하는 경우에는 계면화학적 성질을 이용하는 것이 더 유용한 것으로 알려져 있다.

Becher는 유화제의 첨가방법에 따라 1) agent-in-oil법, 2) agent-in-water법, 3) 비누 생성법, 4) 교호 첨가법 등으로 분류하였다[4]. Agent-in-oil법으로 O/W 에멀전을 제조하는 경우 유화제를 기름중에 용해시킨 후 서서히 물을 첨가하면서 교반하여 연속상을 기름에서 물로 역전시키는 반전유화법이 널리 이용되고 있다[5]. O/W 에멀전을 안정화하는 유화제의 HLB는 친수성이므로 유화제를 물에 용해하는 것이 더 유효하다는 것이 일반적인 생각이었으나, 실제로는 agent-in-oil법이 더 미세한 에멀전을 만들 수 있다는 것이 Lin 등의 실험을 통하여 확인되었다[6, 7].

본 연구에서는 agent-in-oil법을 이용한 반전유화법에 의해 O/W 에멀전을 제조함에 있어, 혼합계면활성제의 조성, 즉 HLB에 따른 영향을 검토하기 위

하여 제조과정에서 나타나는 상거동 및 점성거동을 측정하였다. 또한 제조된 에멀전의 입자크기와 유동특성을 관찰하여 혼합유화제의 HLB와 안정성과의 관계를 검토하였다. 또한 기계적인 방법을 통하여 제조한 O/W 에멀전의 입자크기와 유동특성을 측정하여 반전유화법과 비교 검토하였다.

2. 실 험

2.1. 시약

분산상으로 liquid paraffin (LP70#, WIT Co.)과 beeswax(정남유화)를, 연속상으로 2회 증류한 이온교환수, propylene glycol (Dow Co.)을 각각 혼합하여 사용하였다.

유화제로는 polyoxyethylene(100) monosterarate (Mirj 59, ICI Co.), glycerin monostearate(KM105, Kwangil Chem. Co.), polyoxyethylene(20) sorbitan monostearate(Tween60, ICI Co.)를 사용하였으며, 보조유화제로는 cetostearyl alcohol(Lanette O, Henkel KGa A)을 사용하였다.

2.2 O/W 에멀전의 제조

혼합비이온계면활성제와 cetostearyl alcohol을 함유하는 연속상을 300ml 비이커에 투입하여 70°C까지 승온시켜 용해시킨 후 mechanical stirrer(제일과학, C-S)을 이용하여 400rpm으로 교반하면서 70°C로 유지된 연속상을 3단계로 나누어 첨가하였다. 1단계는 liquid crystalline phase가 형성될때까지 서서히 첨가하였으며, 2단계로 white gel phase가 형성되도록 적량의 연속상을 일시에 첨가하였다. 3단계는 white gell phase에 나머지 연속상을 서서히 첨가하였다. 연속상의 첨가가 끝난 후 1000rpm으로 10분간 교반시켜 주었으며, 20°C의 수조에서 100rpm으로 교반시켜주면서 30°C까지 냉각시켜 최종 에멀전을 제조하였다.

Table 1. The Composition of O/W Emulsion

		wt%
Continuous Phase	Deionized water	67
	Propylene glycol	7
Dispersed Phase	Liquid paraffine	18.5
	Beeswax	1.5
Emulsifier	GMS ¹⁾	3.5 ⁴⁾
	MYRJ 59 ²⁾	
	TWEEN 60 ³⁾	0.5
Cosurfactant	Cetostearyl alcohol	2.0

1) Glycerin monostearate

2) POE(100) monostearate

3) POE(20) sorbitan monostearate

4) amount of the mixture of GMS/MYRJ 59

혼합계면활성제의 조성에 따른 영향을 관찰하기 위하여 Table 1과 같은 조성의 에멀전을 제조하였다. 혼합계면활성제의 HLB값은 GMS/MYRJ 59의 혼합비를 변화시켜 조절하였다.

에멀전 제조과정시에 나타나는 상변화를 관찰하기 위하여 Brookfield Rheoset(RVRH cylinder type, spindle : ULA)을 사용하여 연속상의 첨가량 변화에 따른 점성도변화를 측정하였으며, 측정조건은 shear rate 122.3 sec⁻¹, 온도 70 ± 0.5°C로 유지하였다. 또한 70°C에서 편광현미경과 광학현미경(NIKON, OPTIPHOT-POL, HFX-IIA)으로 관찰하여 상거동의 변화를 관찰하였다.

2.3 에멀전의 입자크기 측정

제조된 에멀전의 입자분포와 크기를 관찰하기 위하여 광학현미경으로 사진을 촬영하였다. 이때 에멀전 입자들의 응집으로 인하여 정확한 관찰이 곤란하였기 때문에 증류수로 5배 희석하였으며, 현미경의 배율은 400배와 1000배로 하였다.

2.4 유동특성 측정

제조된 에멀전의 유동특성은 Brookfield Rheoset (DV-III cone/plate type, spindle : CP52)을 이용하여 30°C에서 측정하였다. 전단응력과 전단속도와의 관계를 측정하기 위하여 전단속도 5~500sec⁻¹의 범위에서 20초 간격으로 5sec⁻¹씩 증가시킨 후 같은 간격으로 감소시키면서 전단속도의 증가에 따른 전단응력 변화를 측정하여 유동이력곡선(hysteresis loop)을 얻었다. 또한 전단응력과 시간과의 관계를 측정하기 위하여 전단속도를 122.3sec⁻¹로 고정하고 10초 간격

으로 전단응력의 경시변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 O/W 에멀전의 제조

일반적으로 에멀전의 파괴는 크리밍, 응집, 합일의 순서로 진행되며, 크리밍 속도는 Stokes식으로 표현된다. 크리밍이 일어나지 않도록 하기 위해서는 1) 분산상으로서의 유화입자와 연속상의 비중차가 작도록 하거나, 2) 연속상의 점성도를 높게 하거나, 3) 유화입자를 작게 할 필요가 있다. 그러나 소정의 유화성분으로 구성된 에멀전의 안정화를 위해서는 1), 2)의 조건 변화가 불가능하므로 유화입자가 미세하고 균일하게 에멀전을 제조해야 할 것이다[8].

미세한 에멀전을 제조하는 방법으로는 기계적인 힘을 이용한 물리적인 방법과 유화제의 계면화학적 성질을 이용하는 방법이다. 또한 계면화학적 성질을 이용하는 방법 중 agent-in-oil법을 이용한 반전유화법은 유화제를 함유한 분산상에 연속상을 첨가하는 속도, 유화제의 조성 등에 따라 에멀전의 물성이 크게 변화함이 알려져 있다.

반전유화법에 의한 O/W 에멀전의 제조과정 중 연속상의 첨가량 변화에 따른 계의 점성도 변화를 Fig. 1

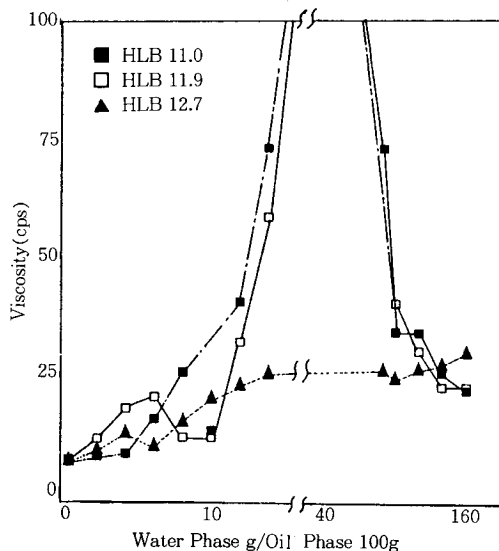


Fig. 1. Effect of water contents and HLB number on apparent viscosity of liquid paraffin+beeswax(77wt%)/GMS+MYRJ 59+TWEEN 60+cetostearyl alcohol(23wt%) at 70°C, shear rate 122.3 sec⁻¹.

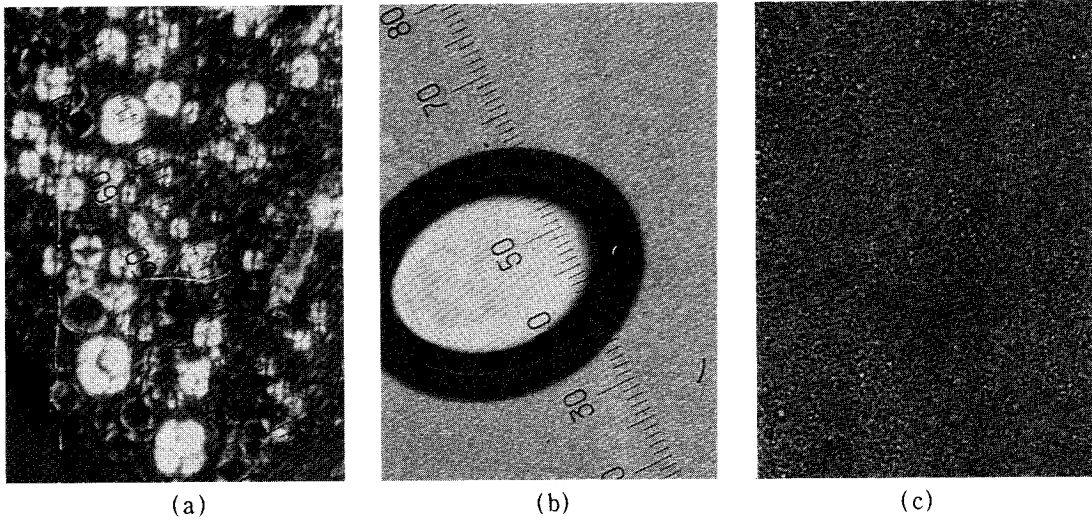


Fig. 2. Polarizing microphotograph of the liquid crystal phase, the white gel phase and the fine emulsion.
 a. liquid crystalline phase b. white gel phase c. fine emulsion

에 나타내었다. HLB 11.0, HLB 11.9의 경우 연속상의 첨가량이 분산상의 4~8wt% 영역에서 점성도가 약간 증가하였으며, 14~18wt% 영역에서 점성도가 급격히 증가하였다. HLB 12.7의 경우 4~8wt% 영역에서만 점성도가 증가하였다. 점성도가 상승하는 영역의 시료를 편광현미경으로 관찰한 결과, 4~8wt% 영역은 lamella형의 liquid crystalline phase[9], 14~18wt% 영역은 white gel phase임을 확인하였으며, white gel phase를 거치면서 O/W type에서 O/W type으로의 전상이 일어나는 것으로 추정된다(Fig. 2).

Fig. 3에 유화제의 HLB값 변화에 따른 에멀전의 입자크기 변화를, Fig. 4에 광학현미경 사진을 각각 나타내었다. Liquid crystalline phase와 white gel phase를 거치는 HLB 10.1~12.3 영역의 혼합유화제를 이용하여 제조한 에멀전의 입자가 미세하고 균일함을 알 수 있었다.

반전유화법에 의해 제조한 에멀전과 다른 유화방법에 의해 제조한 에멀전의 입자크기를 비교하기 위하여 Fig. 5에 광학현미경 사진을 나타내었다. 에멀전 A는 반전유화법에 의해 제조한 것으로 입자가 미세하고 균일한 에멀전이 얻어졌다. B는 같은 agent-in-oil법이나 연속상을 단계적으로 첨가하지 않고 일정속도로 연속적으로 첨가하여 얻은 것으로 입자가 크고 불균일하였다. C는 연속상을 일시에 가한 후

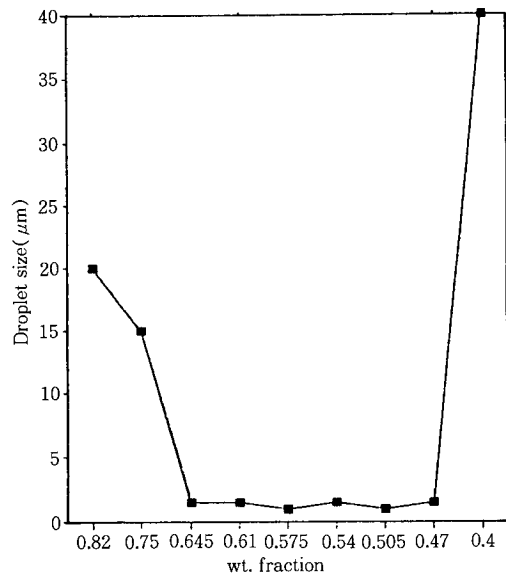


Fig. 3 The relationship between HLB number and droplet size emulsified by combination of glycerine monostearate and POE(100) monostearate. The emulsion system is emulsifier/cosurfactant/liquid paraffin+beeswax/water+propylene glycol(3.5 : 2 : 20 : 74wt).

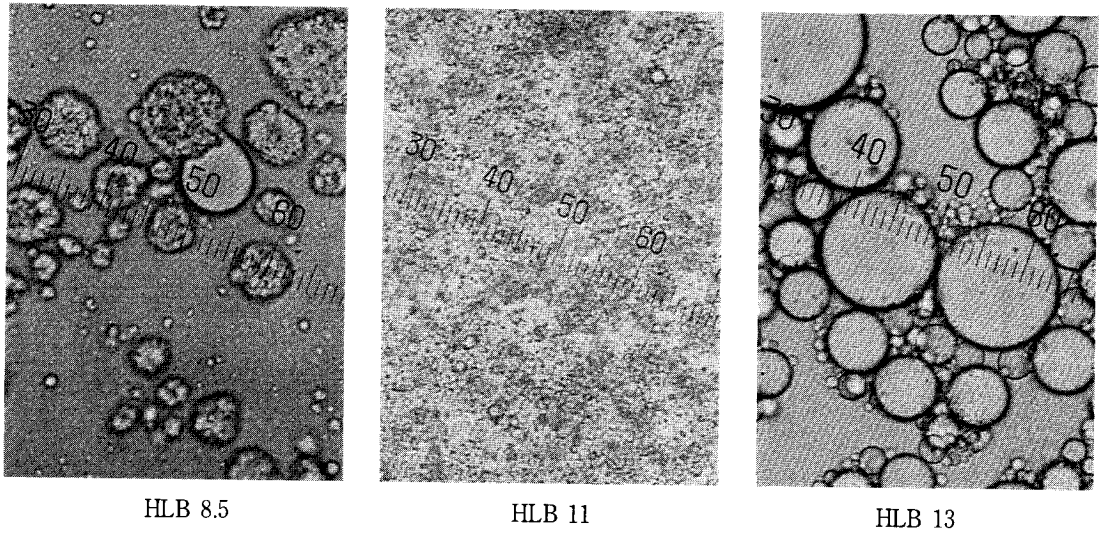


Fig. 4. Effect of HLB value on the droplet size of O/W emulsions prepared by the inversion emulsification method.

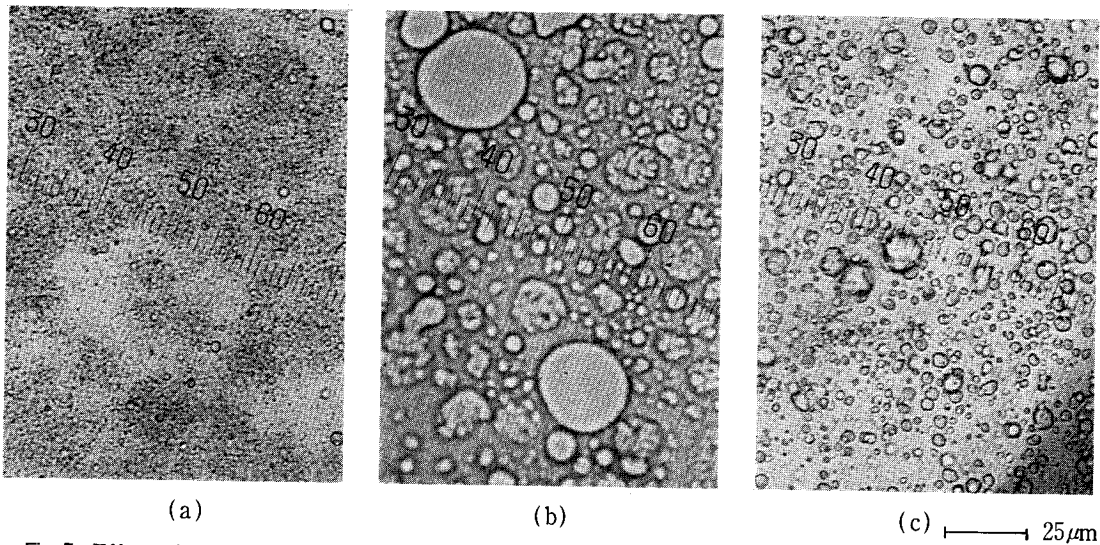


Fig. 5. Effect of emulsification methods on the droplet size of O/W emulsions. ; GMS/MYRJ 59, 3.5(wt%) ; TWEEN 60, 0.5 ; cetostearyl alcohol, 2.0 ; liquid parffin, 18.5 ; beeswax, 1.5 ; water, 67 ; propylene glycol, 7.

- A. water was added gradually(emulsified by the inversion emulsification method)
- B. water was added slowly
- C. water was added quickly(emulsified by homomixer with 7000 rpm for 30 min)

homomixer (Northfield Electric Motor Co.)를 이용하여 7000rpm으로 30분간 교반하여 얻은 에멀전으로 B보다는 미세하나, A에 미치지지는 못하였다. 이를 통

하여 유화제의 계면화학적 성질을 적절히 이용하면, 우수한 유화장치를 사용하지 않더라도 균일하고 미세한 에멀전을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

3.2 에멀전의 유동특성

3.2.1 전단속도변화에 따른 유동특성

Fig. 6에 여러가지 HLB값을 갖는 혼합 계면활성제로 제조한 에멀전의 유동곡선을 나타내었다. 전단속도의 증가에 따라 전단응력은 증가하여 항복치가 존재하는 위로 볼록한 형태의 의소성유동곡선을 나타내었으며, 전단속도가 감소하는 경우는 거의 직선적으로 전단응력이 감소하였으며 역시 항복치가 존재하였다. 항복치가 존재한다는 것은 에멀전 입자간에 내부구조를 형성한다는 것을 의미하며, 전단속도 변화율이 충분히 작은 경우는 내부구조의 파괴와 회복이 적절하게 동적 평형을 유지하여 상승곡선과 하강곡선이 일치할 것이나, 본 실험에서는 상승곡선과 하강곡선이 일치하지 않는 hysteresis loop을 형성하며 관측시간척도에 비해 내부구조회복시간이 매우 긴 시간을 필요로 하므로, 겉보기상으로는 완전히 비가역적으로 내부구조의 파괴가 진행되는 것으로 생각된다[10]. 즉 에멀전에 전단력이 가해지면 분산상의 응집구조가 파괴되어 연속 상내에 완전히 재분산됨에 따라 분산상은 거의 등거리를 유지하게 되는 것이다[11]. 전단 cycle중에 일어나는 구조파괴의 척도가 되는 hysteresis loop의 면적 [12]은 혼합 유화제의 HLB값이 증가할수록 감소하였다. 또한 전단속도 증가초기에 전단응력이 강하게 증가하였다가 전단속도의 증가에도 불구하고 오히려 감소하는 현상이 나타나고 있는데 이는 보조유화제인

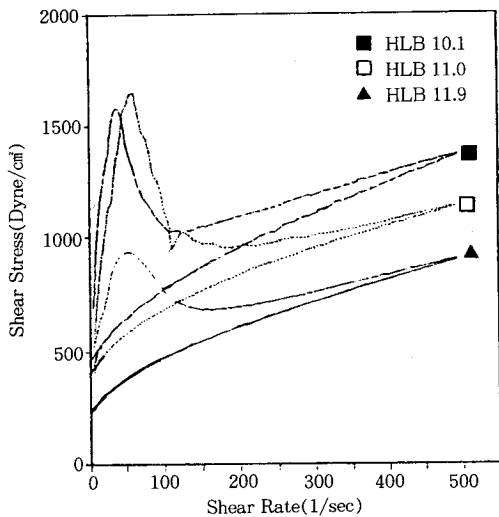


Fig. 6 The hysteresis loop of O/W emulsions prepared with various HLB of GMS/MYRJ 59 mixed surfactants.

cetostearyl alcohol의 self-bodying action에 의하여 형성된 2차입자의 파괴가 일어나기 때문인 것으로 생각된다[13].

3.2.2 전단시간에 따른 유동특성

전단속도를 122.3sec⁻¹로 고정하고 측정된 에멀전의 소성점성도와 시간의 관계를 Fig. 7에 나타내었다. 시간이 경과함에 따라 소성점성도가 급격히 감소하는 현상을 보였으며, 소성점성도의 시간의존성이 크다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8에 소성점성도의 시간의존성을 나타내었다. t 시간에서의 소성점성도를 η_t , 충분히 긴 시간후에 평행에 도달했을 때의 소성점성도를 η_1 로 하여, $\ln(\eta_1 - \eta_t)$ 와 시간과의 관계를 plot하면 모든 시료에 대해서 직선 관계를 얻을 수 있었으며, 이로부터 에멀전의 시간유동화현상에 있어서의 완화시간(λ)을 얻기 위하여 Umstätter가 제창한 점성도의 시간의존식을 적용하였다[14].

$$\eta_t = \eta_1 + (\eta_0 - \eta_1)e^{-t/\lambda}$$

여기서 η_t 는 t시간 경과후의 점성도, η_0 는 무한시간후의 점성도, η_1 는 초기점성도, λ 는 시간유동화현상에서 완화시간이다. Fig. 8로부터 구한 완화시간(λ)은 Table 2에 나타내었다.

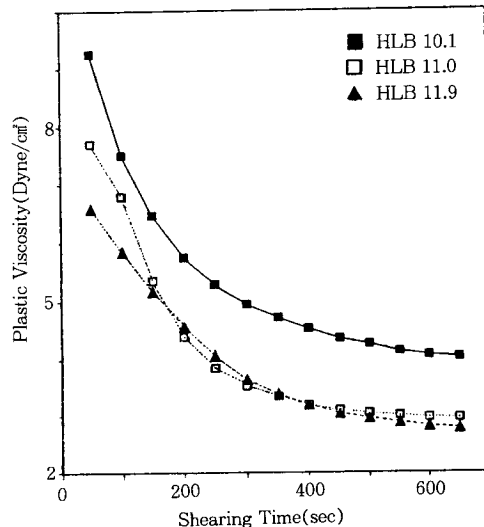


Fig. 7 Time thinning behavior for O/W emulsions prepared with various HLB of GMS/MYRJ 59 mixed surfactants system. (Temp. 30°C, shear rate 122.4 sec⁻¹)

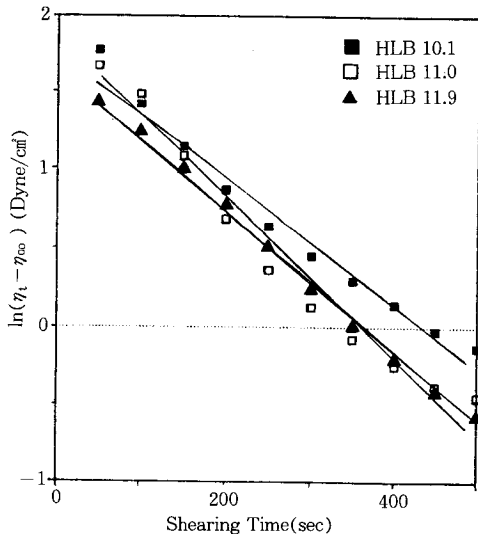


Fig. 8 Time dependence of plastic viscosity of O/W emulsion prepared with various HLB fo GMS/MYRJ 59 mixed surfactants system.

Table 2. The Relaxation Time in Time Thinning Behavior of O/W Emulsions Prepared with Various HLB of GMS/POE(100)monostearate Mixed Surfactants System

Time Thinning Behavior	HLB of GMS/POE(100)monostearate		
	10.1	11.0	11.9
λ	281.57	254.92	241.85
λ_{homo}^*	83.78	75.45	52.77

* Relaxation time of O/W emulsion prepared by homomixer

유화제의 HLB 값이 클수록 λ 값이 작은 경향을 보였으며, 이는 HLB 값이 클수록 에멀전의 내부구조가 약하여 전단력에 의한 구조파괴가 빠르게 진행됨을 의미한다. 또한 homomixer를 이용하여 제조한 에멀전의 λ 값과 비교하여 보면 반전유화법에 의해 제조된 에멀전이 상대적으로 안정한 내부구조를 형성하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 분산상으로 liquid paraffin과 beeswax, 연속상으로 deionized water와 propylene glycol, 비이온 계면활성제로 polyoxyethylene(100)

monostearate, glycerin monostearate, polyoxyethylene(20) sorbitan monostearate, 보조유화제로 cetostearyl alcohol을 사용하여 반전유화법에 의해 O/W 에멀전을 제조하였으며, 그 상거동 및 유동특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 균일하고 미세한 O/W 에멀전은 다음과 같은 과정을 거쳐야 얻을 수 있었다; oil continuous phase \rightarrow liquid crystalline phase \rightarrow white gel phase \rightarrow O/W emulsion. 균일하고 미세한 O/W 에멀전은 HLB 10.1~12.3의 영역에서 형성되었으며, homomixer를 이용한 유화방법보다는 반전유화법으로 제조된 에멀전의 입자가 작고 균일함을 알 수 있었다.

2. 전단응력과 전단속도의 유동특성곡선에서는 항복치가 존재하여 에멀전 입자간의 내부구조가 형성됨을 알 수 있었으며, 전단력에 의한 구조파괴가 겔보기상으로는 거의 비가역적으로 진행되고, 이때 진행된 구조파괴의 척도가 되는 hysteresis loop의 면적은 HLB값이 작을 수록 큰 것을 알 수 있었다.

3. 전단응력과 시간곡선에서 소성점성도의 시간의존성이 큰 것을 알 수 있었다. 유화제의 조성 및 제조방법에 따른 에멀전의 시간유동화에서의 완화시간(λ)을 비교한 결과, homomixer에 의한 방법보다는 반전유화법에 의해 제조된 O/W 에멀전이 안정하며, 반전유화법이 적용될 수 있는 영역(HLB 10.1~12.3)내의 유화제조성 중에서는 HLB값이 작을 수록 제조된 에멀전이 상대적으로 안정함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. P. Sherman, "Emulsion Science", 131, Academic Press, New York (1965).
2. I. J. Weiss, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 457 (1972).
3. W. Van Nieuwenhuyzn, *ibid*, **53**, 425 (1976).
4. P. Becher, "Emulsion: Theory and Practice", 267, Reinhold Publishing, New York (1965).
5. H. Sagitani, *J. Am Oil Chem. Soc.*, **58**, 738 (1981).
6. T. J. Lin, H. Kurihara and H. Ohta, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **24**, 797 (1973).
7. T. J. Lin, H. Kurihara and H. Ohta, *ibid.*, **26**, 121 (1975).
8. 日高 徹, "食品用乳化劑", 2, 85, 幸書房, 東京 (1991).

9. F. B. Rosevear, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **19**, 581 (1968).
10. 中川鶴太郎, 神戸博太郎, “レオロジー”, 343, 461, みすず書房, 東京 (1959).
11. P. Sherman, “Emulsion Science”, 304, Academic Press, New York (1965).
12. B. W. Barry, G. M. Saunders, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 300 (1970).
13. 北原文雄, 古澤邦夫, “分散・乳化界の化學”, 254, 工學圖書, 東京 (1979).
14. P. Sherman, “Emulsion Science”, 220, Academic Press, New York (1965).