

유화 안정성

조완구

(LG 화학 기술원 화장품 연구소)

Emulsion Stability

Wan-Goo Cho

(LG Cosmetics Research Institute, 84, Jang-Dong, Yusong-Gu, Taejon, 305-343, Korea)

1. 서론

에멀전은 중요한 화장품의 기재이며 이의 안정성을 확보하는 것은 처방 연구자의 주요한 과제이다. 흔히 논의되는 유화 안정성은 운동학적인 개념으로서 안정한 유화는 경시에 따라 에멀전 입자의 숫자, 분포 그리고 공간적인 배열의 변화가 관찰되지 않는 유화이다. 경시라 하는 것은 수 초에서 수 년까지의 개념으로 상대적으로 할 수 있다. 에멀전의 불안정성은 여러 불안정화 기작들이 조건에 따라 함께 또는 연속적으로 일어난다. 여기서 기작들은 크리밍, 응집, 합일 그리고 오스트왈드 라이퍼닝의 네 가지로 구분할 수 있다. 본 글에서는 대략 최근 10년간의 유화 안정성 실험에 대해 논의 해보기로 한다.

2. 크리밍(creaming)

O/W 에멀전에서 크리밍은 중력 또는 원심력 하에서 에멀전 입자의 상층부의 이동에 의한 현상이다. 초기에는 입자의 농도 차이가 수직적으로 나타나는데 종종 상층부의 농축된 영역과 하층부의 희박한 영역의 경계면이 형성된다. W/O 에멀전은 같은 현상을 침전(sedimentation)이라 한다. 크리밍 현상은 입자의 비중이 연속상의 비중보다 낮기 때문에 일어나는 현상이고 가볍게 흔들어 주면 원래의

균일한 에멜전을 얻을 수 있다. 에멜전 입자의 숫자가 매우 적은 희박한 에멜전에서는 크리밍 속도, v 는 반경이 a 인 구형 입자의 비중이 ρ_0 이고 Newtonian 점도, η_0 인 용매하에서 Stock 식으로 다음과 같이 나타낼 수 있다(1).

$$v = a^2(\rho_0 - \rho)g/9\eta_0 \quad [1]$$

여기서 g 는 중력 가속도이고 ρ 는 분산매의 비중이다. 응집 현상이 없다면 크리밍은 식 [1]에서 입자의 반경을 줄이고 비중 차이를 작게 하고 연속상의 점도를 높게 하여 줄일 수 있다. 마이크론 단위 이하의 에멜전 제조는 고압 유화 장치(2)나 체트 유화 장치(3)로 제조가 가능해졌다. 설탕이나 에탄올을 물에 첨가하여 연속상과 분산상의 비중을 일치시키거나 중수를 이용하는 방법으로 $\Delta\rho$ 을 낮추는 방법이 있다. 식 [1]을 적용하는데 어려움이 생기지만 점증제를 사용하여 연속상의 점도를 높이는 방법도 있다.

엄격하게 말하면 식 [1]은 무한대로 희석했을 때 응집 현상이 없는 에멜전에 적용이 가능하다. 실제의 에멜전은 단일 크기의 입자 에멜전 제조가 어렵기 때문에 식 [1]의 a^2 를 다음식으로 대체해야 된다.

$$\langle a^2 \rangle = \sum n_i a_i^5 / \sum n_i a_i^3 \quad [2]$$

여기서 n_i 는 반경이 a_i 인 입자의 개수이다. 내상의 부피 분율(ϕ)이 0.05 이상이면 평균 크리밍 속도, $\langle v \rangle$ 는 ϕ 의 양에 따라 Stock의 값보다 작게 된다. Batchelor의 결과에 의하면 $\langle v \rangle / v_s = 1 - 6.55\phi$ 정도가 된다(4). 내상이 수 % 내외이면 크리밍과 침전 이론은 실제 에멜전과 잘 일치하는데(5,6) Barnea와 Mizrahi(7)는 반 실험식 [3]이 실험에 비교적 잘 일치함을 보고하였다.

$$\langle v \rangle = v(1 - \phi)/(1 + \phi^{1/3})\exp[5\phi/3(1 - \phi)] \quad [3]$$

내상의 분율이 적은 에멜전의 전통적인 크리밍 현상 연구는 에멜전이 들어 있는 유리관의 농축된 층을 육안이나 빛의 산란 방법에 의해서 관찰하는 것이었다.

여러 높이의 층을 직접 정기적으로 샘플링하여 입자의 분율을 측정할 수 있는데 이 방법은 에멀전의 크리밍을 방해할 수 있다. 최근의 방법으로는 전기 전도도, 자기 공명 이미징(magnetic resonance imaging, MRI) 및 초음파 법이 도입되고 있다. Bury 등(8)은 다상 전극 전기 전도도 셀을 이용하여 각각 다른 높이에서 에멀전의 전기 전도도를 측정하였다. 이와 같은 방법은 비이온 또는 이온성 계면활성제를 이용한 O/W 에멀전의 크리밍 과정을 아주 정확하게 관찰할 수 있다. MRI 방법을 이용한 연구는 Tween-80 으로 안정화한 에멀전의 크리밍을 유상의 분율과 계면활성제의 농도 변화에 따라 관찰한 것이 있다(9). 그러나 크리밍 현상의 AOT(sodium 2-ethylhexyl sulphosuccinate)로 안정화 한 헵탄 에멀전의 실험 결과(10)는 계에 따라 육안 관찰에 의한 방법도 사용될 수 있음을 보여 준다.

초음파를 이용한 방법은 오일 분율의 변화를 크리밍 되는 에멀전 높이의 함수로서 측정할 수 있다(11). 이 방법의 장점은 육안으로는 분간이 어려운 크리밍 현상을 관찰할 수 있으며 또한 에멀전의 결정화나 용해 현상도 측정이 가능하다(12). 에멀전의 입자가 초음파의 파장보다 작으면 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$U = (\beta\rho)^{-1/2} \quad [4]$$

$$\beta = \phi\beta_1 + (1 - \phi)\beta_0 \quad [5]$$

$$\rho = \phi\rho_1 + (1 - \phi)\rho_0 \quad [6]$$

식[4]-[6]은 Urick 식(13)으로 알려져 있는데 여기서 ρ 와 β 는 각각 에멀전 입자의 비중과 단열 압축도 이다. 따라서 초음파 속도는 분산상의 부피 분율과 직접 관련이 있고 입자 크기에는 무관하다. 이는 물론 입자에 의한 초음파의 산란을 무시할 때이다. McClements(14)의 논문에 초음파 법의 이론과 실험이 잘 설명되어 있다.

Robins 등(10,15,16)은 Brij 35 로 안정화된 20 vol %의 알칸/W 에멀전의 크리밍을 계면에 흡착하지 않는 하이드록시에칠셀룰로스(HEC)을 연속상에 첨가하여 관찰하였다(그림 1). 초음파와 육안 관찰로부터 0.02 wt %의 HEC 농도에서는 크리밍 현상이 개개 입자의 이동과 일치하였으나 0.04 wt % 이상에서는 크리밍이 매우 빨라졌다. 이러한 거동은 폴리머 분자가 에멀전 입자의 주위에서는 배제되는 현상에 의한 2 차 에너지 최소에서 생기는 depletion 응집의 거동과 일치한다(17). 다당류

인 산탄 검이나 텍스트란을 함유하고 Tween-20 이나 sodium dodecylsulphate(SDS)로 안정화 시킨 에멀전의 크리밍 현상과 유변학에 대해서는 Dickinson 에 의해 많이 연구되었다(18,19). 크리밍 은 낮은 폴리머 농도에서는 depletion 응집에 의해서 촉진되었고 높은 농도에서는 점성화나 겔화에 의해서 감소 되었다. 그림 2 에 18 vol %의 미네랄 오일을 함유하고 2 wt %의 Tween-20 으로 안정화된 에멀전의 거동을 나타냈다. 관찰된 거동은 제조 된지 19 시간 후의 거동이며 초기 에멀전 입자는 $0.65 \mu\text{m}$ 이었다. 산탄 검을 첨가하지 않은 경우 오일 분울의 분포도는 크리밍에 대한 안정성이 좋은 에멀전과 일치하는 양상을 보여 준다. 수상에 0.017 wt %의 산탄 검을 첨가하면 시험관의 30 mm 위에서 상 경계면이 생긴다. 0.035 %에서는 확연하게 크리밍 속도가 증가함을 보인다. 70 mm 위에서 확실한 경계면이 생기고 위 층에는 농축된 입자의 상이 존재하게 된다. 더 높은 0.069 %에서는 더 빠른 크리밍이 관찰되나 0.173 %에서는 오히려 다시 에멀전이 안정화 되고 따라서 이 결과는 에멀전의 안정성에 계면활성제-폴리머의 작용이 중요함을 보여준다.

3. 응집 (flocculation)

응집은 계면에서 입자가 안정화된 막의 파괴 없이 모이는 과정이며 이는 일정 거리에서 작용 자유 에너지가 음의 값을 갖는다. 작용 에너지가 약하면 가역적이지만 강하면 비 가역적이 된다. 응집은 보통 크리밍을 가속화 시키는데 이는 응집된 입자들은 단일 입자보다 큰 영향력을 주는 반경을 갖기 때문이다. 서로 다른 크기 입자로 분산(polydispersity)된 에멀전은 단일 입자 크기(monodispersity)로 분산된 에멀전에 비해 크리밍이 쉽게 일어난다. 응집 속도는 빈도 수(frequency factor)와 확률 수(probability factor)의 곱으로 나타낼 수 있는데 전자는 Brownian 이동(perokinetic 응집) 또는 Shear 흐름(orthokinetic 응집)으로 후자는 상호 작용 에너지 즉 입자를 무한대에서 일정 거리까지의 이동 에너지에 의존 한다. 입자 간 거리에 대한 상호 작용 에너지는 보통 세가지 항목으로 나타낼 수 있는데 반데르 발스 인력, 정전기적 반발력 및 입체 장애 반발력으로 나타낼 수 있다. 다음 절에서는 여기에 추가해서 depletion 에 의한 인력도 논의해 보기로 한다.

여러 에멀전의 실험적 응집에 대한 실험 결과가 보고 되어 있다(20-22). 응집

현상을 연구하는데 사용되는 장치로서는 보통 Photon Correlation Spectroscopy(PCS), Turbidimetry 및 Coulter counter 등이 사용된다. 이온성 계면활성제로 안정화하여 희석된 O/W 에멀전에서 계면활성제 농도가 cmc 에 이를 때까지 ζ -포텐셜이 증가되므로 크리밍의 속도가 감소한다. Jansson 등(21)은 테트라알킬암모늄 이온을 함유한 유기 전해질은 sodium dodecanoate 로 안정화된 에멀전에서 이가의 무기 전해질에 비해 10 배의 낮은 농도에서도 응집을 유발하는 것을 보고 하였다. 불안정화 현상의 원인은 정전기적인 반발력의 감소에 의해서 만은 아니고 액정 형성 저해에도 관련이 있는 것으로 생각된다.

아마도 가장 흥미 있는 실험적 발견은 계면활성제의 농도에 따른 에멀전 안정성 연구이다. Cmc 이상의 계면활성제 농도에서 “free(유화에 참여 하지 않은) 계면활성제에 의해 유발 되는 응집 현상이다. 즉 비이온(23) 또는 이온성 계면활성제(24) 및 미셀등(25)에 의한 O/W 에멀전의 응집, W/O 마이크로 에멀전(26)에 의한 W/O 에멀전의 응집 등이다. 이에 대한 정확한 기작은 알려져 있지 않지만 많은 연구자들의 부피 배제에 의한 depletion 응집으로 생각한다. 이 과정은 입자의 크기, 폴리머 분자가 흡착된 층의 두께 등에 관련이 있다.

그림 3 에 free 계면활성제에 의한 영향의 실험 결과를 나타냈다(27). 안정성은 일정한 시간이 경과한 후 시험관의 일정 높이에서 에멀전을 샘플링하여 오일의 함량을 분석하였다. 이 결과를 전체 오일 함량에서 상실된 오일의 %로 나타냈다. 1 %의 계면활성제 미만에서는 입자가 미세하고 독립적으로 이동하는 것이 현미경으로 관찰되었으나 1 % 이상의 농도에서는 응집된 현상이 관찰되고 응집된 입자들이 함께 움직였다.

이러한 계를 설명할 수 있는 모델은 1 μm 정도의 변형되지 않는 입자이고 연속상에 5 nm 정도의 구형의 계면활성제 응집체를 가진 에멀전으로 논의하였다(28). 에멀전 입자가 충분히 접근하여 입자 사이에 미셀의 크기보다 얇은 막을 형성하게 되면 미셀은 이 막 속으로 접근할 수 없게 된다. 따라서 입자 사이에 있는 용매와 그 밖의 용매 사이에 희석을 위한 추진력이 생긴다. 이는 삼투압 차이로 나타낼 수 있다. 만약 입자들이 제 2 차 에너지 최소에서 응집이 일어난다고 가정하면 이러한 추진력은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G_{osm} = \int \Pi[(a+r+\delta)^2 - (a+0.5h)^2]dh \quad [7]$$

여기서 Π 는 배제된 미셀에서 기인되는 삼투압이고, a 는 에멜전 입자의 반경, r 은 미셀의 반경, h 는 에멜전 입자 사이의 거리이다. 묽은 용액에서는 삼투압이 미셀의 농도 C 와 다음과 같은 관계식을 갖는다.

$$\Pi = (CRT/M)(1 + 2C/\rho) \quad [8]$$

여기서 M 은 미셀의 분자량, ρ 는 미셀의 비중이다. 식 [7]을 적분하면 여러 가지 a 와 C 에서 ΔG_{osm} 을 계산할 수 있다. 일반적으로 $-1 \sim -10$ kT 범위의 값을 갖게 되는데 C 가 증가하고 a 가 감소함에 따라 참고문헌 (28)의 실험과 일치하는 결과를 보였다. Depletion 힘은 마이카 표면에서 직접적으로 측정되었는데(29) 최근에는 Depletion 힘은 아니지만 에멜전 입자 사이의 힘도 측정되었다(30).

Bibette 등(31,32)은 SDS로 안정화한 실리콘 에멜전에서 유사한 효과를 관찰했다. 이들은 가속된 크리밍을 depletion 인력에 의한 고체-액체 전이의 관점에서 설명하였다. 여러 가지 크기로 제조된 일반적인 에멜전을 오일 입자가 응집된 층과 그 밖의 층으로 SDS를 첨가하여 분리하였다. 상층부를 제거하고 계면활성제를 추가로 첨가하여 희박한 층에서 응집을 가속화 시켰다. 다시 크리밍된 층을 제거하고 같은 조작을 반복하면 균일한 단일 입자 크기의 에멜전을 얻을 수 있다. 이는 큰 입자는 크리밍화 된 층에 모이고 작은 입자는 계속 남는다는데 근거한 것이다. 위상차 현미경을 사용하면 그림 4와 같이 다른 입자 크기를 가진 계면활성제 농도-오일 부피 분율 상을 결정할 수 있다. 실험에서 얻은 점들은 액상(free-오일 입자)과 고상(응집된 입자와 free-입자가 공존)을 구분 한다. 단일 크기의 입자 에멜전을 얻는 또 하나의 방법은 shirasu-다공성 필터 방법으로 Kandori 등(33)은 W/O 에멜전을 얻었고 Obey 등(34)은 염기-촉매성 가수분해와 dimethyldiethoxysilane의 중합을 이용하여 O/W 실리콘의 에멜전을 얻었다.

이론적으로 응집은 통계 열역학(35)과 운동학(36)적 모델을 이용하여 접근할 수 있다. 미리 미터 크기의 입자가 충돌하면 항상 두 입자 사이에 평편한 막이 형

성된다(37). 최근 마이크론 크기의 입자에서도 변형이 일어남이 보고되었다(38). 단지 입자의 변형에 의한 응집의 연구(39)는 자세히 연구되어 있지 않다. Denkov 등(40,41)은 입자의 변형의 역할에 대해 연구하였다. 입자 사이의 상호 작용 에너지(반데르 발스, 정전기적, 입체 장애, 표면 증가)를 계산하였고 이는 두 입자 사이에 인력으로 인하여 평편한 막이 형성됨을 보여 주었다. 이러한 변형은 특히 높은 전해질과 낮은 계면장력의 계에서 중요하다. 미셀의 존재는 강한 인력(depletion 효과)을 유발하고 더욱이 입자를 변형 시킨다.

4. 합일 (coalescence)

합일은 두 개 이상의 입자가 합쳐져 단일의 입자를 형성하는 과정이며 비가역적이다. 합일이 일어나기 위해서는 입자 사이에 힘이 작용하여 충분히 얇은 막이 두 입자 사이에 형성되어야 하며 이때 막의 파열 가능성이 생긴다. 입자 사이의 막이 얇아 지는 것은 막 흐름의 수력학적 성질과 힘에 좌우되며 막 파열은 막 두께의 파동과 막의 기계적인 성질에 따른다. 미리 미터 정도의 입자가 접근하여 1 μm 미만 정도의 거리를 유지하면 서로 작용하여 변형한다. 변형의 여러 단계를 Ivanov 와 Dimitrov 는 논의했다(42). 마지막 단계에서 평형한 막이 형성되는데 이 막의 얇아 지는 속도와 안정성이 전체적인 에멀전 안정성의 중요한 인자이다. 얇은 막의 안정성에 대해서는 참고 문헌 (42-44)에서 심도 깊게 모델로서 논의 되었는데 실험 결과와 잘 일치하였다.

Danov 등(45)은 고체 입자에 관한 Smoluchowski 의 식을 에멀전 입자에 응용하였는데 입자가 변형되기 시작하는 거리(h_d), 힘 및 합일 속도를 계산하였다. 또한 표면 전하, 입자 크기 및 하마커 상수 등의 영향을 연구했다. 입자 사이의 인력은 h_d 을 증가 시켰고 반발력은 그 반대였다. 정전기적인 반발력이 없다면 속도 결정 단계는 입자가 변형되기 전까지 입자가 접근하는 시간이었다. 다른 관점에서 Ruckenstein 과 Sharma(46)는 막의 얇아짐에 대한 막의 파동의 영향을 연구하였다. 이 연구를 한 이유는 다음과 같다. Reynolds(47)는 단단한 두 판이 접근할 때의 외부 압력에 대한 식을 유도하였는데 이 식은 막의 배수에 있어서 측면으로 유동성이 없다고 가정하면 매우 유용하다. 그러나 실험 결과(48)에 의하면 막 표면에서

는 파동의 현상이 관찰 되었으며 이 파동의 진폭은 막 반경이 증가하면 증가하였다. 더욱이 Reynold 식에 의해서 계산된 결과는 실험 결과 보다 몇 백배 작았다. 이런 관점에서 Ruckenstein 과 Shama 는 막이 서로 평편하지 않다는 전제 조건에서 식을 개량했다. 표면의 파동은 확인되지 않은 수력학적 불안정성 인자이고 분자들의 열 운동에 의한 작은 진폭을 가진 파동이다. 막의 중심에서 바깥 쪽으로 진행되는 파도는 펌프 구실을 해서 얇아지는 속도를 증가 시킨다.

지지 되지 않은 두 입자의 합일 현상을 관찰 하는 것은 쉽지 않다. 그 대신 입자들이 평편한 막에서 합일 되는 동안의 시간 등을 관찰하는 것은 가능하다(49). Aveyard 등(50)은 오일과 물 입자의 합일이 일어 나기까지의 시간과 에멜전 타입의 관계에 대하여 연구하였는데 낮은 전해질 농도에서는 오일 입자가 물 입자 보다 안정하였고 높은 농도에서는 그 반대였다. 흥미로운 것은 O/W 에서 W/O 로의 전상이 전해질의 증가에 의해 일어나는데 아마도 둘 사이에 관계가 있을 것으로 생각된다. Nakache 등(51)은 비이온 계면활성제로 안정화된 에멜전의 안정성과 합일 까지 시간을 측정하였다. 이런 종류의 연구는 하나의 변수를 변화시키면 다른 변수(계면장력을 변화 시키면 에멜전 입자의 크기가 달라짐)가 변하기 때문에 실험에 어려움이 있다. 에멜전의 연구는 기포의 연구 보다 적게 연구가 되어 있는데 막의 표면을 통한 물질의 질량 전이에 대한 연구는 매우 흥미롭다(49). 오일 입자 사이의 수용성 막에 관한 연구로서 Velev 등(52)은 두 상 사이의 계면활성제의 재배치에 의해 일어나는 반복 주름 형성(cyclic dimpling)의 관찰은 더욱 흥미롭다. 비이온 계면활성제인 Tween-80 이나 Tween-20 을 수상에 녹여서 직경이 $-300 \mu\text{m}$ 정도의 막을 형성한다. 막이 얇아져서 평형의 두께인 $-150 \mu\text{m}$ 에 이르면 렌즈 모양의 dimple 이 물의 빠져나감에 의해 연속적으로 형성된다. 어떤 일정한 크기에 이르면 dimple 은 원주 쪽으로 통로를 형성하고 평편한 막을 남겨두고 물이 빠져 나간다. 새로운 dimple 이 다시 막의 중심에서 형성되고 이 과정을 반복하게 된다. 여기서 이러한 과정의 추진력은 계면활성제의 물에서 오일상으로의 이동인데 따라서 평형에 이르기 전에는 dimple 이 형성되지 않는다. 참고문헌 (49)에서 보면 48 시간 동안이나 이러한 현상이 반복되는 것이 관찰되었다.

내상의 비율이 높은 에멜전에 있어서 입자 사이의 힘은 합일에 특히 중요하다.

최근 Bibette(53)은 삼투압을 이용한 방법으로 단일 크기의 에멜전에서 합일 현상을 연구하였다. 내상의 분율이 0.5 이상인 SDS로 안정화 시킨 에멜전을 제조하여 투석을 위한 주머니에 넣고 이 주머니를 계면활성제와 텍스트란 폴리머를 함유한 물에 넣어 두었다. 이 주머니는 물과 계면활성제는 투과하지만 오일 입자와 폴리머는 투과되지 못한다. 텍스트란이 선택된 것은 삼투압 Π 와 화학 포텐셜 μ_s 가 각각 폴리머 농도와 계면활성제 농도 변화에 의해 조절이 가능하기 때문이다. 적용한 삼투압에 의해 물이 빠져 나가서 오일 입자가 변형되고 입자 사이에 편평한 막이 형성된다. 이때 에멜전의 합일을 현미경으로 관찰할 수 있다. 에멜전 입자 크기를 $1.6 \mu\text{m}$ 로 하고 Π 와 μ_s 를 변화 시켜 관찰한 에멜전 안정성을 그림 5에 나타냈다. 에멜전은 투석한지 15일 동안에 합일이 일어나지 않으면 안정한 것으로 하였다. 합일의 속도는 점진적으로 변하지 않고 급격히 변하였다. cmc의 삼분의 정도의 SDS 농도에서는 에멜전은 항상 불안정 하였다. 이 이상의 농도에서는 Π 을 Π^* 이상으로 증가 시킬 때만 불안정하였다. Π^* 는 cmc 이상에서는 SDS 농도에 무관 하였다. SDS의 낮은 농도에서의 불안정성은 오일-물 계면에 계면활성제의 불충분한 흡착에 기인 하였으며 높은 농도에서는 계면이 계면활성제에 의해 포화되어서 삼투압에 의해 안정성이 좌우 되었다. 서로 다른 크기의 에멜전을 사용하여 실험한 결과 Π^* 는 입자 크기가 $-0.3 \mu\text{m}$ 일때 -0.04 atm 에서 $-3.3 \mu\text{m}$ 일때 -0.9 atm 으로 증가 하였다. 이때 오일 분율은 각각 0.6과 0.96이었다. 합일은 불 규칙하게 배치된 작은 입자의 성장에 의했다. 이들의 큰 입자가 주위의 작은 입자와 합일을 하고 이는 같은 크기의 입자를 만날 때까지 계속되었다. 그러나 놀랍게도 더 이상의 합일이 일어나지 않았다. 이 이유는 경시에 따라 입자의 평균 크기의 증가는 그 에멜전을 안정화 시키는 삼투압 보다 낮은 에멜전이 생성되기 때문이다. 그러나 합일은 Π 을 더욱 증가 시키면 일어난다. Bibette 등은 이 삼투압이 막의 disjoining pressure와 일치 한다고 제안하였다. Disjoining pressure Π_d 는 막 표면에 작용하는 단위 면적 당 힘이며 연속 상과 막 속의 삼투압 일종이다. 양의 값의 Π_d 는 막이 얇아짐에 대한 힘이다. 일반적으로 Π_d 는 막 두께 h 의 단순 함수는 아니며 h 가 감소함에 따라 초기에는 이중 층의 반발에 의해 증가하다가 최고값(Π_{max})에 이른 후 반데르 발스 인력에 의해 감소한다. 오직 Π_{max} 이하에서만 준 안정성

을 가진 막이 존재하며 Π_{max} 이상에서는 연속적으로 막이 얇아져서 Black film 을 형성하거나 막이 파열된다. Petsev 와 Bibette(54)는 DLVO 와 얇은 막 이론에서 Π_{max} 를 계산하였다. Disjoining pressure 는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있는데(55)

$$\Pi_d = -A_H/6\pi h^3 + 64 \times 10^3 c_{el} N_A k T \tanh^2(e\psi_0/4kT) \exp(-\kappa h) \quad [9]$$

여기서 A_H 는 하마커 상수, c_{el} 은 전해질의 몰 농도, N_A 는 아보가도르 상수, kT 는 열 에너지, ψ_0 는 입자의 표면 전하 그리고 κ 는 Debye length 이다. Π_{max} 는 식 [9]의 $\partial \Pi_d / \partial h = 0$ 의 조건에서 계산할 수 있다. 식 [12]의 알고 있는 변수의 값에서 Π_{max} 을 계산하면 1.206 atm 을 얻을 수 있는데 이는 실험에서 얻은 값과 유사하다. Π_{max} 는 ψ_0 이 감소함에 따라 감소하여 표면 전하가 -18mV 이면 영이 된다. 이는 이온성 계면활성제를 비이온성 계면활성제로 대체하면 적용한 압력이 영이 될 때 합일 현상이 일어나는 것으로 설명할 수 있다.

5. 오스트왈드 라이퍼닝 (Ostwald ripening)

오스트왈드 라이퍼닝은 에멜전에 포함되어 있는 오일 입자 크기가 서로 다름에 의한 오일의 용해도 차이에 기인된다. 입자가 작아 지면 증가하는 오일의 용해도에 대한 Kelvin 식(56)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$c(r) = c(e) \exp(2\gamma V_m / rRT) \quad [10]$$

여기서 $c(r)$ 은 반경이 r 인 오일 입자의 수상의 용해도($m^3 m^{-3}$), $c(e)$ 는 평편한 계면을 가질 때의 용해도, γ 는 두상의 계면 장력, V_m 은 오일의 몰랄 부피($m^3 mol^{-1}$)이다. 용해도가 증가함에 따라 작은 입자는 녹아 수상을 통하여 확산되어 큰 입자에 응축된다. 이것이 입자가 커지는 원인이 된다. 이론적으로는 모든 입자가 하나의 입자로 되어야 하나 실제적으로는 평균 입자 크기가 증가함에 따라 오스트왈드 라이퍼닝의 속도가 크게 감소하여 잘 일어나지 않는다. 오스트왈드 라이퍼닝의 이론은 잘 발달되어 있는 것에 비해 실험은 비교적 최근부터 진행되었다. 현재의 형태는

Lifshitz 와 Slezov(LS)(57) 그리고 Wagner(W)(58)에 의해서 확산은 연속상을 통하여 일어나고 입자가 구형이라는 가정하에 오스트왈드 라이퍼닝의 속도(ω)를 다음과 같이 나타내졌다.

$$\omega = dr_c^3/dt = 8c(e)\gamma V_m D/9RT \quad [11]$$

여기서 D 는 오일의 확산 계수($m^2 s^{-1}$), r_c 는 주어진 시간에서의 입자 반경이다. r_c 는 경시에 따라 변화하는데 $r > r_c$ 이면 입자는 커진다. r_c 는 에멀전 입자의 숫자 평균으로 대체할 수 있다. 식 [11]의 오른쪽에 내상의 분율, ϕ 에 따른 보정 인자를 도입해야 하는데 ϕ 가 영이면 1 이고 $\phi = 0.3$ 이면 2.5 을 택했다(59). LSW 이론의 중요한 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

(1)경시에 따라 입자 반경의 세제곱은 직선적으로 증가한다. 단위 부피 당 입자의 갯수(n)은 내상의 부피 분율(ϕ)과 반경으로 $n = 3\phi/4\pi r_c^3$ 의 관계를 가지고 따라서 식 [11]은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-dn/dt = 4\pi\omega n^2/3\phi \quad [12]$$

(2)입자의 분포도는 경시에 관계 없이 다음의 형태 $g(u)$ 로 나타낼 수 있다.

$$g(u) = cu^2(3+u)^{-7/3}(1.5-u)^{-11/3}\exp(-u/1.5-u) \quad 0 < u < 1.5$$

$$g(u) = 0 \quad u > 1.5 \quad [13]$$

여기서 u 는 보편화한 입자의 반경, $u = r/r_c$ 이다.

식 [11]과 [13]을 변형하기 위한 연구가 진행되었다. Kabalnov 등(60-62)은 SDS로 안정화한 계에서 오스트왈드 라이퍼닝 실험을 하였다. 내상의 분율이 0.1 이고 0.1 M 계면활성제를 사용한 계(입자 직경 50-200 nm)에서 실험적인 라이퍼닝 속도는 6.8×10^{-25} 에서 $8.7 \times 10^{-29} m^3 s^{-1}$ 으로 nonane에서 hexadecane으로 오일을 변경함에 따라 지속적으로 감소하였다(60). 두개의 CH_2 그룹의 증가에 10 배 정도 감소되었

는데 이는 오일의 용해도 감소의 이론 값과 잘 일치하였다(63). 이와 같은 일치는 다른 실험에서도 보고되어(61, 64) 있는데 최근 Kabalnov는 미셀의 농도 영향을 연구하였다(62). 미셀은 에멀전에서 오일을 용해 시키고 기본적으로는 라이퍼닝 속도를 증가 시키는 역할을 해야 한다. 그림 6에 미셀 농도에 따른 ω 를 나타냈는데 즉 SDS 농도가 30 배 증가하고 오일의 용해도가 100 배 증가해도 ω 는 영향을 받지 않았다. Kabalnov는 정전기적인 반발력에 의해 오일이 에멀전 입자에서 SDS 미셀로 흡착이 불가능 하다고 하였는데 이는 비이온 계면활성제를 사용한 경우 O/W 마이크로 에멀전 형성으로 오일 용해 능력이 현저히 증가함으로 가능성이 있다고 볼 수 있겠다.

Taylor와 Ottewill(65)은 O/W 마이크로 에멀전을 희석하여 내상의 분율이 0.004 이하이고 반경이 100 nm 정도인 미니 에멀전을 제조하였다. 이 계는 SDS, pentanol과 dodecane으로 구성 되었다. cmc까지는 ω 가 직선적으로 감소하다가 그 이상에서는 약간 증가 하였다. 수상의 용해도를 이용하면 이론과 실험 값이 잘 일치 하였다. 그들은 다음과 같은 결론을 내렸다. dodecane이 수상을 통하여 미셀을 매체로 하여 이동한다고 해도 속도 결정 단계는 용해되지 않은 형태로 수상을 통한 이동이라고 했다. 연속된 논문에서 SDS와 decane으로 구성된 에멀전의 ω 를 측정 하였다. ω 는 cmc 이상에서는 3 배 정도로 증가 하였으나 0.1 M SDS에서는 더 이상 증가하지 않았다. 위에서 시사하는 것은 decane이 단지 미셀을 통해서만 일어나는 기작보다 크지 않다는 것이다. Higuchi와 Misra(66)는 처음으로 분산상 중에 전혀 녹지 않는 물질이 있다면 이는 오스트왈드 라이퍼닝을 정지 시킬 수 있다고 보고 하였다. 이 이유는 다음과 같다. 이 성분 계의 분산상에서 Laplace pressure에 의한 작은 입자에서 큰 입자로의 좀더 녹기 쉬운 물질의 이동은 입자의 구성 성분에 따라 달라진다. 즉 녹기 어려운 물질의 구성 성분이 작은 입자에서는 증가하고 큰 입자에서는 감소한다. 이것은 Raoult의 법칙에 따르면 capillary pressure에 의해서 기인되는 좀더 잘 녹는 성분의 화학 포텐셜의 차이의 보상이라는 관점에서 볼 수도 있다. Capillary와 농도의 영향이 완전히 보상된다면 물질의 이동은 끝나고 입자들은 평형 상태에 이른다. Kabalnov는 두 가지 경우로 설명 했는데

- (1) 연속상에서 제 이 성분의 용해도가 영인 경우

제 이 성분의 초기 몰 분율이 높다면 평형에 이르는 동안 초기 분포 함수 약간 변한다. 제 이 성분의 초기 몰 분율이 낮다면 평형에 도달하지 않는다.

(2) 연속상에서 제 이 성분의 용해도가 영이 아닌 경우

전반적인 ω 는 하기와 같이 주어진다.

$$\omega = (\phi_1/\omega_1 + \phi_2/\omega_2)^{-1} \quad [14]$$

여기서 ω_1 과 ω_2 는 각각 성분 1과 2의 오스트왈드 라이퍼닝 속도이다. 만약 $\phi_2 \ll \omega_2/\omega_1$ 이면 주요 성분이 속도를 결정하여 ω 는 ω_1 이 된다. 만약 $\phi_2 \gg \omega_2/\omega_1$ 이면 제 이 성분이 속도를 결정하여 $\omega = \omega_2\phi_2$ 가 된다.

6. 결론

에멀전의 안정성은 과거 수십 년간 활발히 연구 되어 왔고 학문이나 산업상 모두 흥미의 대상이 되어왔다. 이는 직접적으로 에멀전의 안정성과 다양한 변수에 의해서 안정성이 어떻게 영향을 받는지 하는데 연관 되어 있다. 여전히 낮은 전해 질 농도의 수용액에서 기포의 안정화 현상의 원인은 밝혀져 있지 않다. 발전이 있었지만 이 현상은 아직도 잘 이해되지 않는 long-range hydrophobic force 에 관련이 있는 것처럼 보이고 이 부분은 미래에 많은 연구가 기대된다. 최근 실제 에멀전 크기의 에멀전 막 사이의 disjoining pressure isotherm 이 측정되었고 에멀전 계에서는 입자의 상호 작용에 의해 변형이 일어난다는 것도 보고되었다. 콜로이드 입자를 함유하고 있는 얇은 막의 증화 현상을 유도하는 힘에 대한 이론적인 설명도 가능해졌다. 다양한 방법의 에멀전 안정성 연구는 지속적으로 시행될 것이며 특히 disjoining pressure 측정, 계면막의 유동도 등의 연구는 많은 연구가 기대된다.

참고문헌

1. G.G. Stokes, Philos. Mag., 337, 1 (1851).
2. L.W. Phipps, J. Phys. D, 448, 8 (1975).

3. I. Burgard, E. Dickinson and P.V. Nelson, *Int. J. Food Sci. Technol.*, 25, 39 (1990).
4. G.K. Batchelor, *J. Fluid Mech.*, 52, 245 (1972).
5. G.C. Barker and M.J. Grimson, *Colloids Surf.*, 43, 55 (1990).
6. Y. Zimmels, *Powder Technol.*, 70, 109 (1992).
7. E. Barnea and J. Mizrahi, *Chem. Eng. J.*, 5, 171 (1973).
8. M. Bury, J. Gerhards, W. Erni and A. Stamm, *Int. J. Pharm.*, 24, 183 (1995).
9. G.M. Pihofier, M.J. McCarthy, R.J. Kauten and J.B. German, *J. Food Eng.*, 20, 369 (1993).
10. W-G. Cho, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, submitted .
11. D.J. Wedlock, I.J. Fabris and J. Grimsey, *Colloids Surf.*, 43, 67 (1990).
12. D.J. McClements, E. Dickinson, S.R. Dungan, J.E. Kinsella, J.G. Ma and M.J.W. Povey, *J. Colloid Interface Sci.*, 160, 293 (1993).
13. R.J. Urick, *J. Appl. Phys.*, 18, 983 (1947).
14. D.J. McClements, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 37, 33 (1991).
15. D.J. Hibberd, A.M. Howe and M.M. Robins, *Colloids Surf.*, 31, 347 (1988).
16. A.J. Fillery-Travis, P.A. Gunning, D.J. Hibberd and M.M. Robins, *J. Colloid Interface Sci.*, 159, 189 (1993).
17. D.H. Napper, 'Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions', Academic Press, London, 1983.
18. E. Dickinson, J. Ma and M.J.W. Povey, *Food Hydrocolloids*, 8, 481 (1994).
19. E. Dickinson, M.I. Goller and D.J. Wedlock, *J. Colloid Interface Sci.*, 172, 192 (1995).
20. G. Stalidis, A. Avranas and D. Jannakoudakis, *J. Colloid Interface Sci.*, 135, 313 (1990).
21. M. Jansson, L. Eriksson and P. Skagerlind, *Colloids Surf.*, 53, 157 (1991).
22. C.B. Oleksiak, S.S. Habif and H.L. Rosano, *Colloids Surf. A*, 84, 71 (1994).
23. D.J. McClements, *Colloids Surf. A*, 90, 25 (1994).
24. F. Leal Calderon, J. Biais and J. Bibette, *Colloids Surf. A*, 74, 303 (1993).
25. M-P. Krafft, J-P. Rolland and J.G. Riess, *J. Phys. Chem.*, 95, 5673 (1991).
26. B.P. Binks, O.D.I. Fletcher and D.I. Horsup, *Colloids Surf.*, 291, 61 (1991).
27. M.P. Aronson, *Colloids Surf.*, 58, 195 (1991).
28. M.P. Aronson, *Langmuir*, 58, 195 (1989).
29. P.R. Sperry, *J. Colloid Interface Sci.*, 87, 375 (1982).

30. W-G. Cho and P.D.I. Fletcher, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93(7), 1389 (1997); R. Aveyard, B.P. Binks, W-G. Cho, L.R. Fisher, P.D.I. Fletcher and F. Klinkhammer, 12, 6561 (1996).
31. J. Bibette, *J. Colloid Interface Sci.*, 147, 474 (1991).
32. J. Bibette, D. Roux and B. Pouligny, *J. Phys. II France*, 2, 401 (1992); J. Bibette, T.G. Mason, H. Gang and D.A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 69, 981 (1992).
33. K. Kandori, K. Kishi and T. Ishikawa, *Colloids Surf.*, 55, 73 (1991).
34. T.M. Obey and B. Vincent, *J. Colloid Interface Sci.*, 163, 454 (1994).
35. F.A.M. Leermakers, Y.S. Sdranis, J. Lyklema and R.D. Groot, *Colloids Surf. A*, 85, 135 (1994).
36. K.D. Danov, I.B. Ivanov, T.D. Gurkov and R.P. Borwankar, *J. Colloid Interface Sci.*, 167, 8 (1994)
37. I.B. Ivanov, *Pure Appl. Chem.*, 52, 1241 (1980).
38. W-G. Cho, PhD Thesis, University of Hull, 1997.
39. J.A.M.H. Hofman and H.N. Stein, *J. Colloid Interface Sci.*, 147, 508 (1991).
40. D.N. Petsev, N.D. Denkov and P.A. Kralchevsky, *J. Colloid Interface Sci.*, 176, 201 (1995).
41. N.D. Denkov, D.N. Petsev and K.D. Danov, *J. Colloid Interface Sci.*, 98, 18 (1995).
42. I.B. Ivanov and D.S. Dimitrov, in *Thin Liquid Films*, Ed., I.B. Ivanov, Macel Dekker, New York, 1988.
43. V.G. Babak, *Colloids Surf.*, 30, 307 (1988).
44. A. Bhakta and E. Ruckenstein, *Langmuir*, 11, 4642 (1995).
45. K.D. Danov, N.D. Denkov, D.N. Petsev, I.B. Ivanov and R. Borwankar, *Langmuir*, 9, 1731 (1993).
46. E. Ruckenstein and A. Sharma, *J. Colloid Interface Sci.*, 119, 1 (1987).
47. O. Reynolds, *Philos. Trans Roy. Soc. (London)*, A177, 57 (1886).
48. B. Radoev, A. Scheludko and E. Manev, *J. Colloid Interface Sci.*, 95, 254 (1983).
49. O.D. Velev, T.D. Gurkov, I.B. Ivanov and R.P. Borwankar, *Phys. Rev. Lett.*, 75, 264 (1995).
50. R. Aveyard, B.P. Binks, P.D.I. Fletcher and X. Ye, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 89, 114 (1992).

51. E. Nakache, P-Y. Longaive and S. Aiello, *Colloid Surf, A*, 96, 69 (1995).
52. O.D. Velev, T.D. Gurkov and R.P. Borwankar, *J. Colloid Interface Sci.*, 159, 597 (1993).
53. J. Bibette, D.C. Morse, T.A. Witten and D.A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 69, 2439 (1992).
54. D.N. Petsev and J. Bibette, *Langmuir*, 11, 1075 (1995).
55. B.V. Derjaguin, in *Theory of Stability of Colloids and Thin Liquid Films*, Plenum Press, New York, 1989.
56. W. Thomson (Lord Kelvin), *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, 7, 63 (1871).
57. I.M. Lifshitz and V.V. Slezov, *J. Phys. Chem. Solids*, 19, 35 (1961).
58. C. Wagner, *Zeit. Elektrochem*, 65, 581 (1961).
59. P.W. Voorhees, *J. Stat. Phys.*, 38, 231 (1985).
60. A.S. Kabalnov, K.N. Makarov, A.V. Pertzov and E.D. Shchukin, *J. Colloid Interface Sci.*, 138, 98 (1990).
61. A.S. Kabalnov, K.N. Makarov and E.D. Shchukin, *Colloid Surf*, 62, 101 (1992).
62. A.S. Kabalnov, *Langmuir*, 10, 680 (1994).
63. C. McAuliffe, *J. Phys. Chem.*, 70, 1267 (1966).
64. A.S. Kabalnov, L.D. Gervits and K.N. Makarov, *Colloid J. USSR*, 52, 915 (1990).
65. P. Taylor and R.H. Ottewill, *Colloids Surf. A*, 88, 303 (1994).
66. W.I. Higuchi and J. Misra, *J. Pharm. Sci.*, 51, 459 (1962).

Figure Legends

그림 1.

0.04 wt % HEC 가 첨가된 20 vol % 헵탄+헥사데칸(9:1)/물 에멀전의 크리밍 프로파일(20 °C, 0.28 wt %의 Brij 35 로 안정화된 에멀전, 참고문헌 15).

그림 2.

18 vol % 미네랄 오일/물 에멀전의 산탄검 농도에 따른 크리밍 프로파일(20 °C, 2 wt %의 Tween 20 으로 안정화된 에멀전, 참고문헌 18).

그림 3.

25 wt % 알칸/물 에멀전의 계면활성제 농도에 따른 크리밍 프로파일(25 °C, C_nE_m 의 비이온 계면활성제로 안정화된 에멀전, 참고문헌 27).

그림 4.

실리콘 오일/물 에멀전의 상 분계도(SDS 로 안정화된 에멀전, 입경: ■ 0.60 μm . ▲ 0.46 μm , ◆ 0.93 μm , 참고문헌 32).

그림 5.

실리콘/물 에멀전의 SDS 농도에 따른 삼투압 (내상 분율 = 0.5, 입경 = 1.6 μm , 참고문헌 53).

그림 6.

수상의 SDS 농도 변화에 따른 운데칸(10 vol %)/물 에멀전의 경시에 따른 입경 변화(20 °C, 오스트왈드 라이퍼닝에 따른 변화),(참고문헌 62).

그림 1.

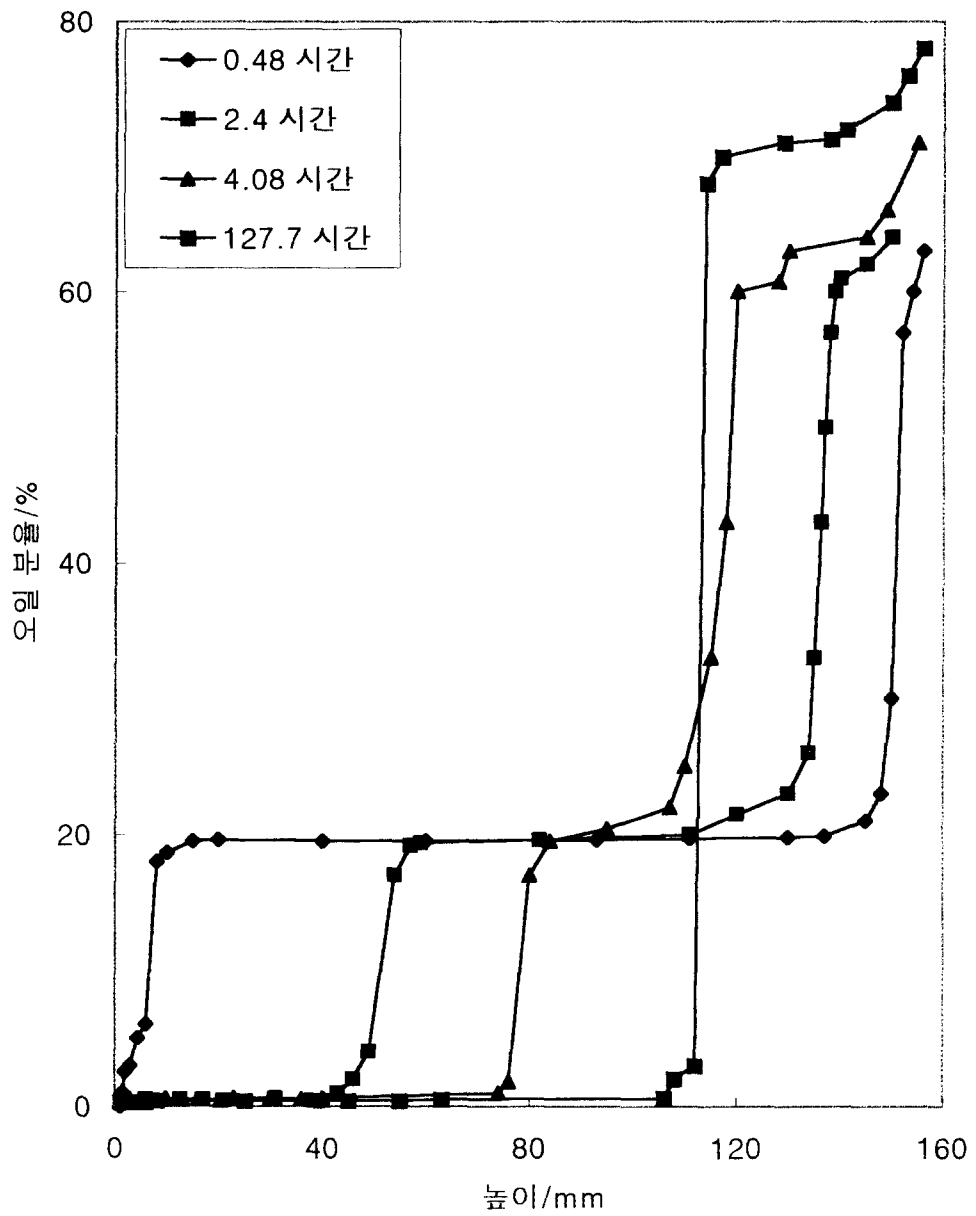


그림 2.

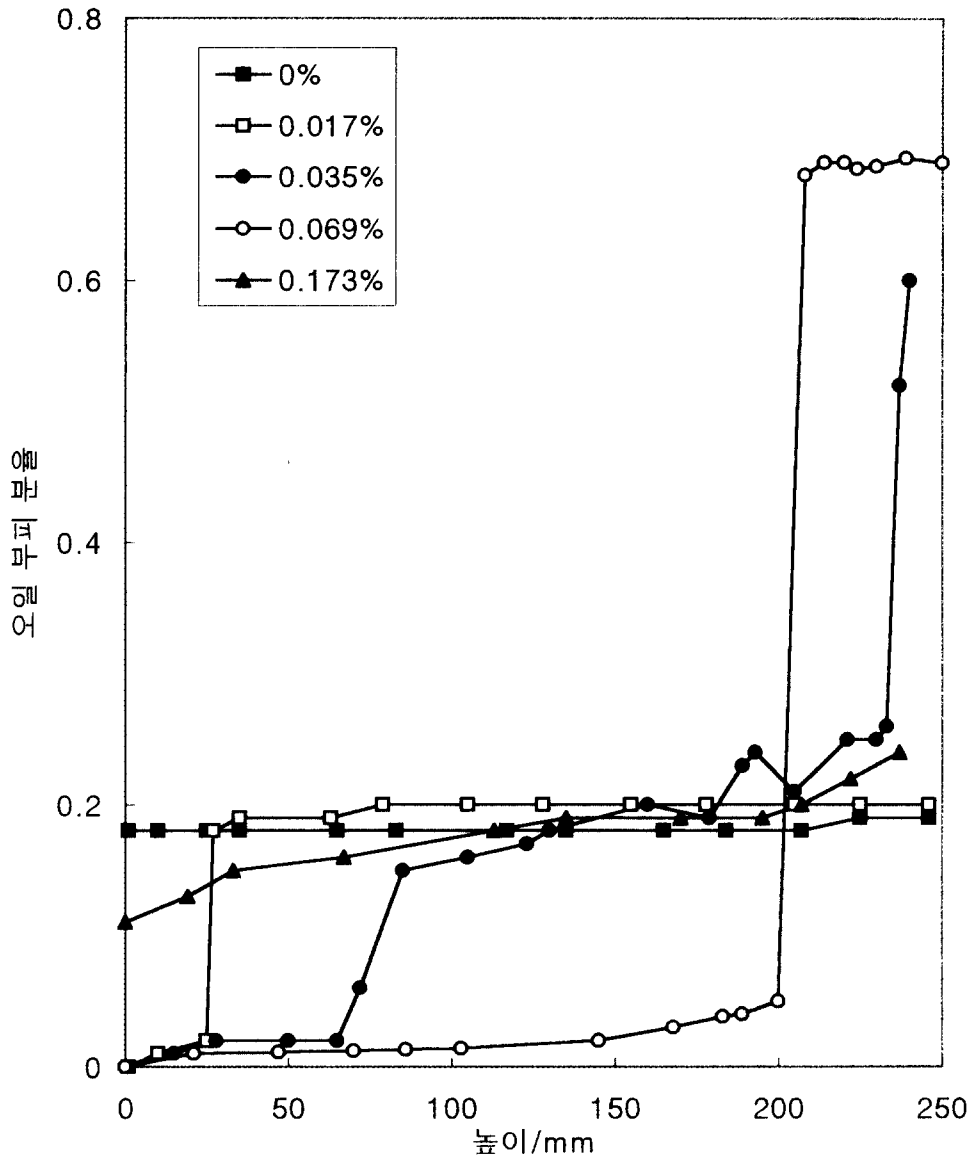


그림 3.

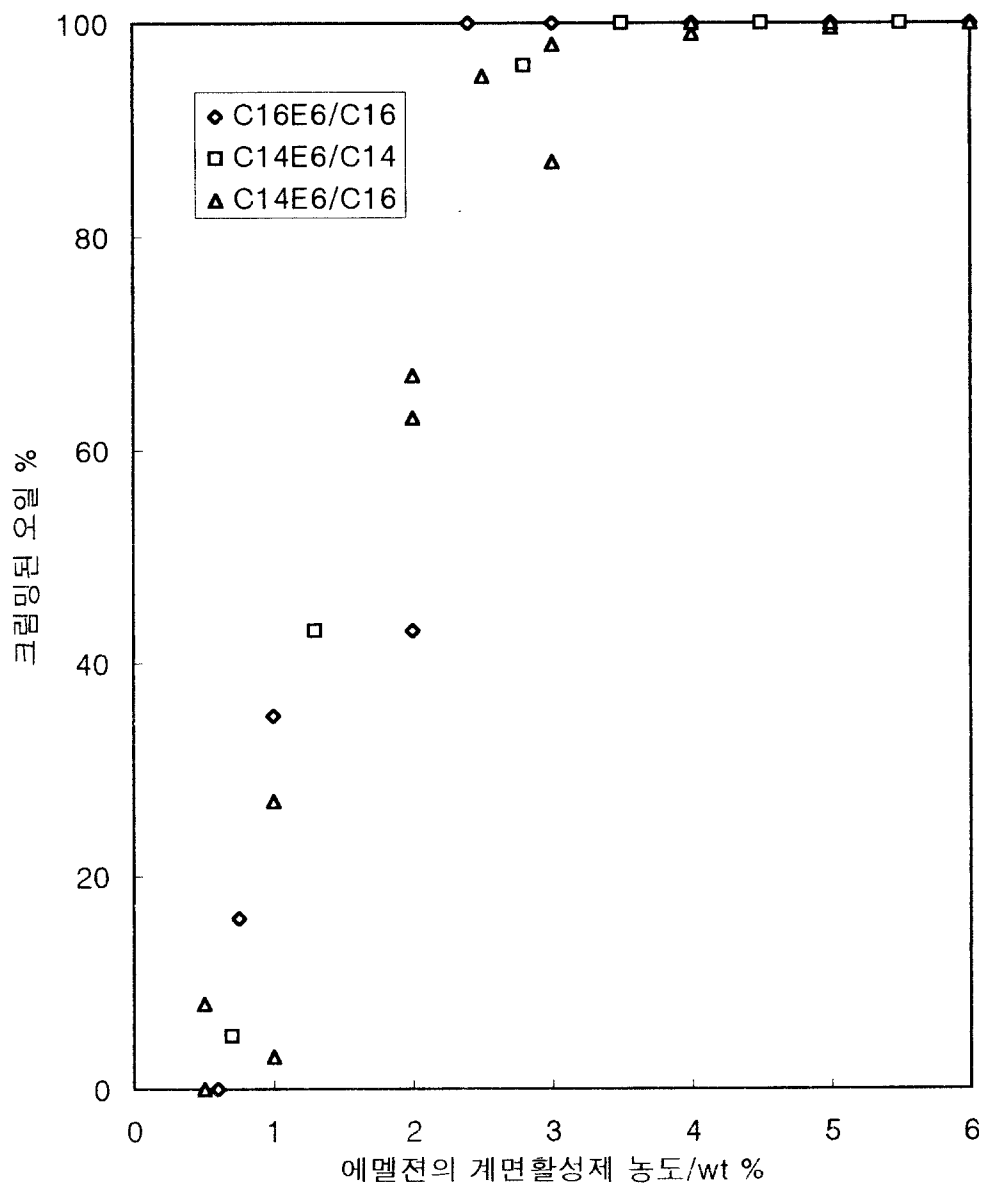


그림 4.

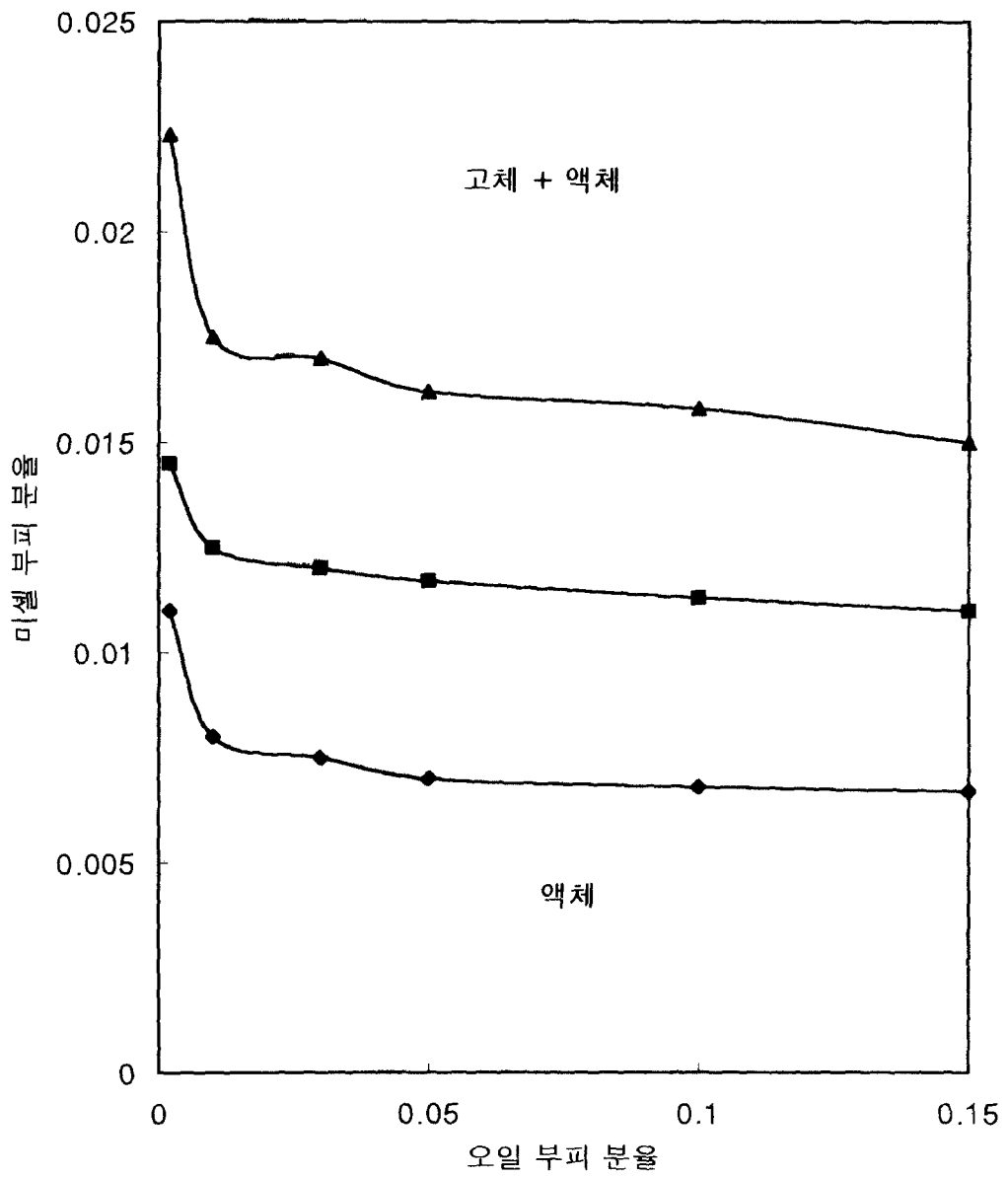


그림 5.

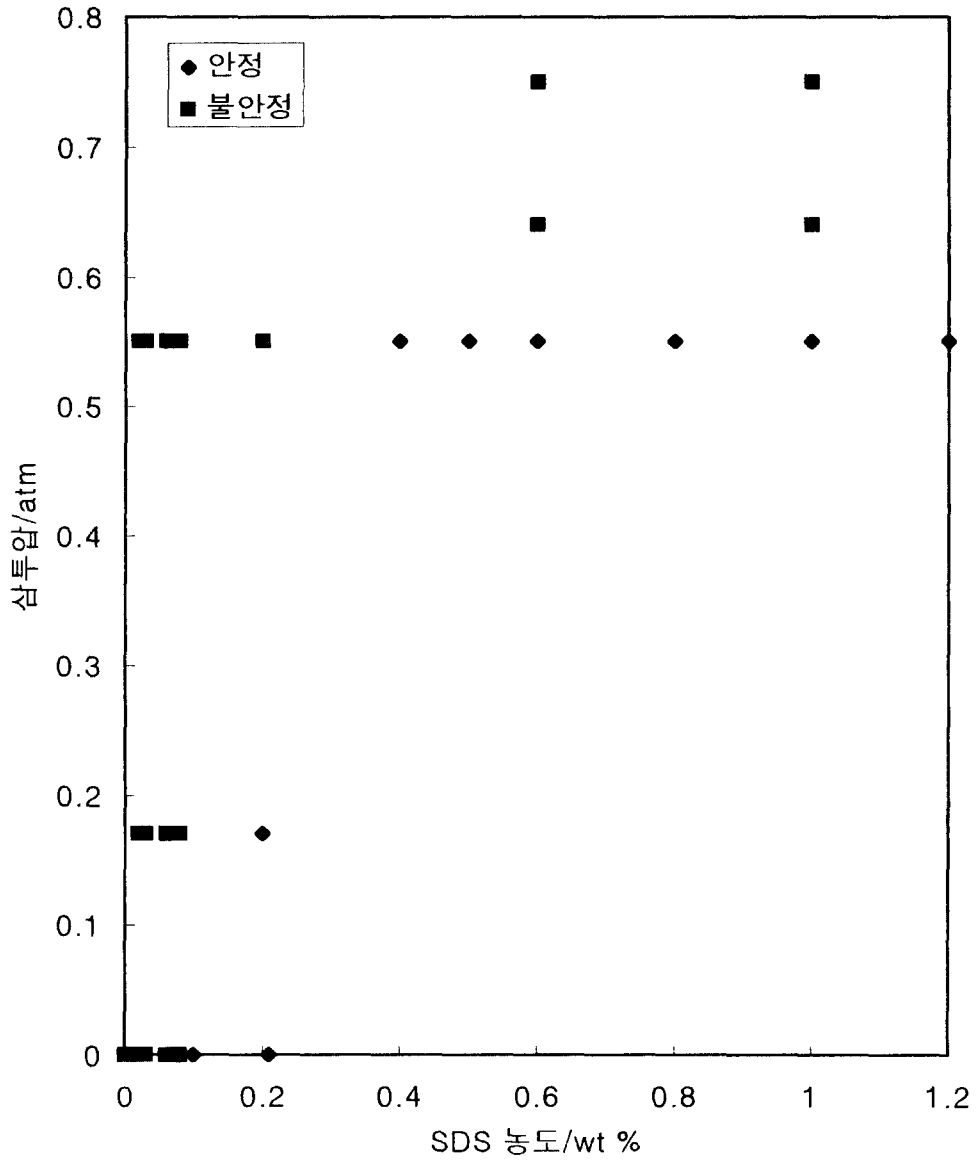


그림 6.

