

<총설>

에멀전 변환과 에멀전 전이

임경희

중앙대학교 화학공학과
(2004년 11월 9일 접수 ; 2004년 12월 2일 채택)

Emulsion Inversion and Emulsion Transition

Kyung-Hee Lim

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea
e-mail : khlim@cau.ac.kr

(Received November 9, 2004 ; Accepted December 2, 2004)

초록 : 에멀전 구조가 변하는 에멀전 변환은 이미 40년 전에 알려졌다. 에멀전 변환에서는 O/W 에멀전이 W/O 에멀전으로, 또는 이와 반대로 구조가 변하므로 연속상과 분산상이 서로 바뀌게 된다. 그러나 3상 에멀전에서는 이와 같은 에멀전 변환뿐만 아니라 어떤 특정한 온도에서 연속상은 변하지 않고 분산상의 구조가 바뀌는 현상이 관찰되었다. 이 현상을 에멀전 전이라고 불렀으며 에멀전 전이가 일어나는 온도를 에멀전 전이 온도라고 하였다. 에멀전 전이는 이론적인 고찰의 결과이었으며 양친매성 분자/기름/물의 두 3성분계에 대해서 실험적으로 관찰하였다. 이는 이제까지 보고되지 않았던 새로운 현상이다. 본 논문에서는 에멀전 전이와 에멀전 전이를 비교 분석하였다.

Abstract: It has been 40 years since emulsion inversion was observed. Emulsion inversion is a phenomenon in which O/W emulsion inverts to W/O emulsion or vice versa. In other words, the dispersed and continuous phase of an emulsion is reversed after emulsion inversion takes place. For three-phase emulsions, not only emulsion inversion but also emulsion transition has been observed. In emulsion transition the continuous phase of an emulsion remains unchanged, but the dispersed emulsion drops, which is basically a two-phase emulsion, experience emulsion inversion at a certain temperature. Such temperature is called the emulsion transition temperature. Emulsion transition was a product of theoretical speculation and was experimentally observed for a couple of ternary amphiphile/oil/water systems. This phenomenon is a novel one, which has been unreported to date. In this article emulsion inversion and emulsion transition are compared and discussed.

1. 서론

분산계는 어떤 상의 입자가 성분과 상태가 다른 제 2의 상(연속상)에 분산되어 있는 계이다. 에멀전은 이와 같은 분산계의 일종으로서 “액상 입자나 액정이 다른 액상에 분산되어 있는 계”[1]를 말한다. 에멀전은 용매 추출, 수질 오염, 고분자 중합, 정밀 화학, 식품, 화장품, 의약품, 에너지, 액막 분리 공정 등 여러 분야에서 연구와 공정에 이용되고 있다. 그런데 이와 같은 연구나 공정에서는 에멀전의 구조(morphology)에 대한 이해가 매우 중요하다. 에멀전의 구조에 따라 물성과 기능이 달라지기 때문에 이에 대한 이해가 충분하지 않고서는 에멀전을 이용한 새로운 제품이나 공정의 효과적인 개발은 어려운 일이 아닐 수 없다.

일반적으로 에멀전의 구조는 다성분계 혼합물의 평형상과 관련지어 논의한다. 평형상이 2개이며 이들이 유상(oil-rich phase 또는 oleic phase)과 수상(water-rich phase 또는 aqueous phase)이라면 유상이 수상에 분산되어 있는 구조를 갖는 에멀전을 oil-in-water 또는 O/W 에멀전이라 하고 이와는 반대로 수상이 유상에 분산되어 있는 구조를 water-in-oil 또는 W/O 에멀전이라고 한다. 에멀전 구조를 O/W와 W/O로 표기할 때 “O”와 “W”는 성분 즉 기름과 물을 가리키는 것이 아니라 평형상 즉 유상과 수상을 나타내는 것임을 유념하여야 한다. 일반적으로 혼합물은 용해도의 차이 때문에 성분비(component ratio)와 상비(phase ratio)가 다르므로 에멀전 구조를 에멀전을 이루는 혼합물의 성분에 근거하여 논의하는 것은 혼란을 야기시킨다. O/W, W/O와 같은 단순한 구조를 갖는 단순 에멀전(simple emulsion) 뿐만 아니라 O/W/O, W/O/W, W/O/W/O 등과 같은 복잡한 구조를 갖는 다중 에멀전(multiple emulsion)도 오래 전부터 알려져 왔다

2. 에멀전 변환

O/W 에멀전이 W/O 에멀전으로, 또는 그와 반대로, 갑작스럽게 변하는 현상을 에멀전 변환(emulsion inversion)이라고 한다 (Fig. 1). Fig. 2는 20°C에서 2-butoxyethanol/decane/10 mM 소금물 계의 2상 영역에서의 에멀전 구조를 전

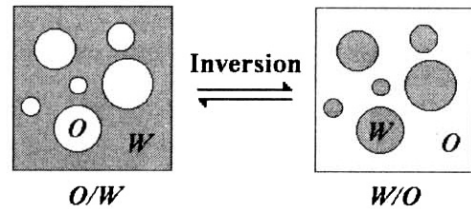


Fig. 1. Emulsion inversion.

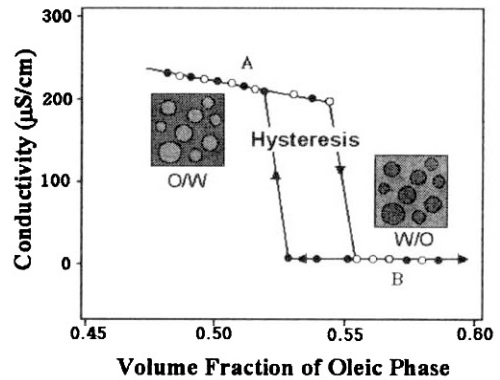


Fig. 2. Emulsion inversion and its hysteresis.

기 전도도법을 사용하여 측정된 결과를 보여주고 있다[2]. 수상에 유상을 가하여 에멀전을 만들어 전기전도도를 측정하면 유상의 농도가 증가함에 따라 전기전도도는 감소하다가 유상의 부피 분율 $\phi=0.55$ 에 이르렀을 때 전기전도도는 급격히 감소하고 이후에는 매우 낮은 전기전도도 값을 유지한다. 이와 같은 급격한 전기전도도의 감소는 O/W 에멀전이 W/O 에멀전으로 구조 변환이 일어났음을 의미한다. 따라서 전기 전도도가 급격히 감소하는 농도(또는 부피 분율)를 에멀전 변환점(emulsion inversion point)이라고 한다. 이번에는 수상을 가하여 유상 또는 분산상의 부피 분율이 줄어들게 하며 에멀전의 전기 전도도를 측정하면 0.53 근방에서 전기전도도가 갑자기 증가한다. 이 결과는 W/O 에멀전이 O/W 에멀전으로 변환됨을 의미하며 유상의 부피 분율 $\phi=0.53$ 은 또 다른 하나의 에멀전 변환점이다. 그런데 O/W 에멀전이 W/O 에멀전으로 바뀌는 에멀전 변환점($\phi=0.55$)과 W/O 에멀전이 O/W 에멀전으로 바뀌는 변환점($\phi=0.53$)이 서로 달라서 히스테리시스를 나타낸다. 에멀전 변환은 히스테리

시스가 있다는 것은 알려져 있으나 [3] Fig. 2에서 보인 것과 같은 에멀전 변환 히스테리시스에 Smith와 Lim이 실험적으로 처음으로 정교하게 측정하였다[2].

에멀전 변환 히스테리시스는 에멀전에서는 보통 관찰되는 일반적인 현상이다. 이 현상은 온도, 유화제의 종류와 양, 계면 장력, 에멀전을 만들기 위한 기계적 교반 조건 등 여러 인자에 의존한다고 생각되었으며[4] 온도에는 특히 민감하다. Fig. 3은 2-butoxyethanol/물 2성분계에서의 에멀전 변환 히스테리시스를 온도의 함수로 나타낸 것이다[5]. (ϕ_c, T_c)로 표시된 임계점에서는 두 상이 동일하므로 에멀전 변환은 일어나지 않으며 따라서 변환 폭도 0이 되어야 할 것이다. 그러나 온도가 증가함에 따라 (T_c 에서 멀어짐에 따라) 에멀전 변환 폭은 증가한다. 또한 에멀전 변환점이 증가하여 이들의 궤적이 곡선을 이룬다.

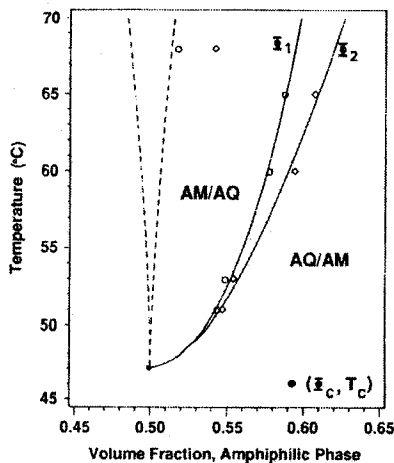


Fig. 3. Emulsion inversion cusp for the binary amphiphile 2-butoxyethanol/water system. Symbols are the measurements, and solid and broken lines are the fits by critical scaling and catastrophe theories.

에멀전 변환의 실험 자료를 파국 이론(catastrophe theory)과 임계 축척 이론(critical scaling theory)으로 맞춘 결과도 Fig. 3이 보여주고 있다. 파국 이론은 변환 히스테리시스의

폭은 정확히 예측하였으나 굽은 모양은 설명하지 못함을 알 수 있다. 이와는 달리 임계 축척 이론은 변환 히스테리시스의 폭 뿐만 아니라 굽은 모양(curvature)도 잘 예측하였다. 이 결과는 파국 이론은 에멀전 변환에 대한 동역학을 설명해 줄 수 있으나 정량적인 해석은 제공해 주지 못하며 임계 축척 이론은 정량적인 해석은 제공하나 정성적인 해석을 가능하게 하지 않음으로 에멀전 변환을 연구하는 데에는 이 두 이론을 함께 사용하는 것이 유의할 수 있음을 제시하고 있다.

3. 3상 에멀전의 구조

3성분계 양친매성 분자/기름/물의 상 거동을 일반적으로 프리즘 도해로 나타낸다. 이 때 삼각형의 각 꼭지점은 세 성분율, 기동 축은 온도를 나타낸다. 비교적 단순한 상 거동을 보이는 경우에 대하여 온도가 일정할 때의 상 거동 즉 프리즘 도해를 온도 축에 직각으로 짜른 단면을 2상 및 3상 영역에서의 에멀전 구조와 함께 Fig. 4에 나타내었다.

$T < T_{lc}$ 에서는 단일상과 2상 영역만 등장하며 2상 영역에서의 에멀전 구조와 변환 히스테리시스는 Fig. 4의 왼쪽에 보인 바와 같은데 3성분계 2상 에멀전의 변환 히스테리시스는 2성분계 2상 에멀전에서와 같이 cusp 형태이다. $T > T_{uc}$ 에서는 $T < T_{lc}$ 일 때와 유사하며 cusp과 대응 연결선(tie line)의 방향이 마치 거울에 비친 것처럼 반대로 나타나는 점이 다르다.

$T_{lc} < T < T_{uc}$ 에서는 단일상 영역과 더불어 3개의 2상 영역 및 삼각형으로 표현되는 3상 영역이 나타난다. 2-상 영역에서의 에멀전에 대해서는 $T > T_{uc}$ 또는 $T < T_{lc}$ 일 때의 2상 에멀전과 거동이 유사하다[6].

3상 영역에서의 세 평형상을 T (top phase, 윗 상), M (middle phase microemulsion), B (bottom phase, 아랫 상)로 표시할 수 있다. 이 영역에서의 에멀전 구조는 2상 에멀전과는 달리 여러 구조가 나타나며 T, M, B 상이 한 번씩만 나타나는 구조만 하더라도 25가지가 된다. 이들의 예를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5a와 Fig. 6b는 두 종류의 분산 입자가 부분적으로 함입되어 있는 (partially engulfing) 에멀전 구조이

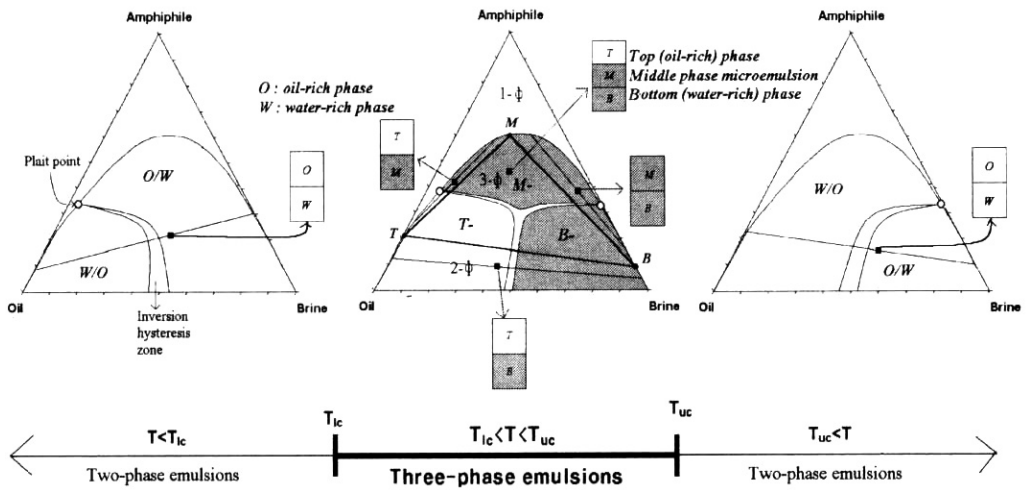


Fig. 4. Phase and emulsion behavior for a ternary amphiphile/oil/water system. The three-phase tie triangle appears between T_{lc} (lower critical endpoint temperature) and T_{uc} (upper critical endpoint temperature). In the tie-triangle, M-, T-, and B- denote emulsion morphologies where the continuous phase is middle phase microemulsion, top (oleic) phase, and bottom (aqueous) phase, respectively.

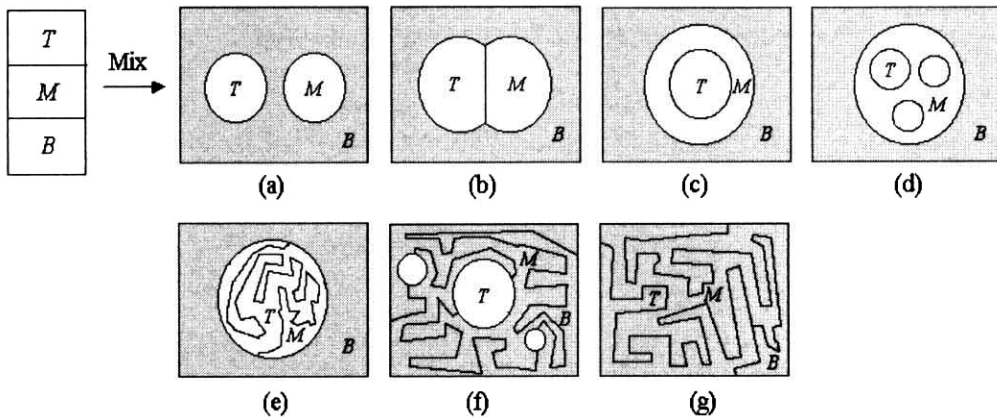


Fig. 5. Emulsion morphologies that may be formed from three-equilibrium phases T , M , and B theoretically when the phase B is continuous; (a) nonengulfing [denoted as $(T+M)/B$ or $T/B+M/B$], (b) partial engulfing [$(TM)/B$], (c) complete engulfing with a core in a shell [$T^c/M/B$], (d) complete engulfing with multi-core in a shell [$T^m/M/B$], (e) bicontinuously-dispersed [$(T-M)/B$], (f) bicontinuously-continuous [$T/(M-B)$ or $T/M+T/B$], and (g) tricontinuous morphologies [$T-M-B$]. The number of morphologies are (a) 3, (b) 3, (c) 6, (d) 6, (e) 3, (f) 3, and (g) 1, respectively, and therefore the total number is 25.

며 $T/B+M/B$ [또는 $(T+M)/B$]와 $(TM)/B$ 로 나타낸다. Fig. 5c와 Fig. 5d는 한 상이 다른 상에 완전히 함입되어 있는 (completely engulfing) 분산 입자를 가진 에멀전 구조이다. 이들 중에서 전자는 core-and shell 형태이며 $T^m/M/B$ 로 나타내고 후자는 Maxwell 형태라고 부르며 $T^m/M/B$ 로 나타낸다. 여기에서 s 와 m 은 에멀전 입자가 하나의 core (single core)와 여러 개의 core (multicores)로 되어 있음을 의미한다. Fig. 5e와 Fig. 5f는 에멀전 입자나 연속상이 bicontinuous 구조를 갖는 경우를 말하며 각각 $(T-M)/B$ 와 $T/(M-B)$ 로 나타낸다. Fig. 5g는 세 평형상이 서로 연속상을 이루는 (tricontinuous) 구조를 가지고 있는 에멀전을 말하며 $T-M-B$ 로 나타낸다. Fig. 5는 연속상이 B 인 경우에 대한 것이지만 연속상이 T 와 M 인 경우도 동일하게 나타낼 수 있다. 그러므로 (a) 3 가지, (b) 3 가지, (c) 6 가지, (d) 6 가지, (e) 3 가지, (f) 3 가지, (g) 1 가지 모두 합하여 25 가지 3상 에멀전 구조를 얻을 수 있다.

3상 에멀전만 하더라도 25 가지의 구조가 생기므로 다상 에멀전의 구조는 훨씬 복잡할 수 있다. 그러므로 에멀전 연구에서 이들의 구조를 명확하게 결정할 수 있는 방법이 확립되어야 한다. 3상 에멀전에 대해서는 Lim 등이 전기 전도도 모델을 제시하였으며 이를 사용하여 구조를 결정한 바 있다[7].

4. 에멀전 전이와 에멀전 전이 온도

3상 에멀전에서는 에멀전 입자가 2상 에멀전으로 되어 있다. 그런데 3상 에멀전의 구조에서 연속상은 변하지 않으나 분산상의 구조가 달라지기도 한다. 다시 말하면 Fig. 6에서와 같이 세 평형상 α, β, γ 로 이루어진 $\alpha/\beta/\gamma$ 에멀전이 어

떤 온도에서 연속상 γ 는 변하지 않은 채 에멀전 입자가 α/β 에서 β/α 로 변함으로써 결과적으로 3상 에멀전의 구조가 $\beta/\alpha/\gamma$ 로 된다. 본 저자는 이를 에멀전 전이(emulsion transition)라고 불렀으며 이 때의 온도를 에멀전 전이 온도(emulsion transition temperature, ETT)라고 하였다 [8].



α, β, γ : Three equilibrium phases

Fig. 6. Emulsion transition of $T^m/B/M$ to $B^m/T/M$.

에멀전 전이는 에멀전 구조에 대한 이론적 고찰로부터 얻어졌으며 이 결과는 계면 장력 균형 모델 (interfacial tension balance model)로 확립될 예정이다. 이 모델에 의하면 에멀전 전이 온도에서는 세 개의 계면 장력 중 두 개의 계면 장력이 동일하여야 하며 에멀전은 부분적으로 함입된 구조를 가져야 한다. 그러므로 예를 들어 $T^m/B/M$ 구조의 $B^m/T/M$ 으로의 전이는 $(T+B)/M$ 을 통하여 일어난다 (Fig. 7) 다시 말하면 $T < ETT_M$ 에서 $T^m/B/M$ 구조를 갖는 3상 에멀전은 ETT_M 에서는 $(T+B)/M$ 이 되고 $T > ETT_M$ 에서는 $B^m/T/M$ 이 된다. 이와 같은 현상은 연속상이 T 와 B 일 때에도 관찰될 것이므로 ETT_T 와 ETT_B 가 존재한다.

에멀전 전이는 3성분계 C_4E_1 /decane/water와 C_6E_2 /tetradecane/water에 대하여 실험적으로

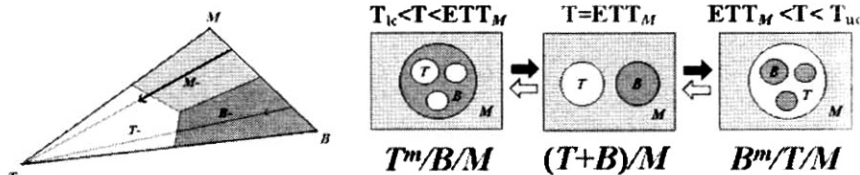


Fig. 7. Emulsion transition of $T^m/B/M$ to $B^m/T/M$ should occur via $(T+B)/M$.

관찰되었다. 여기에서 C_4E_1 과 C_6E_2 는 각각 2-butoxyethanol과 2-(2-hexyloxyethoxy) ethanol을 가리킨다. Fig. 8은 Maxwell 형태의 3상 에멀전 $T^m/B/M$ 이 29°C에서 $B^m/T/M$ 으로 에멀전 전이가 일어남을 보여주고 있다. 그러므로 이 때의 온도 29°C는 에멀전 전이 온도이다. 이 결과는 계면장력 균형 모델에 의하여 제시된 에멀전 전이는 실제로 존재하는 현상임을 입증하고 있다.

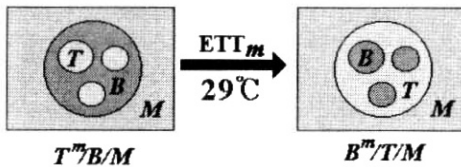


Fig. 8. Emulsion transition at 29°C for C_4E_1 /decane/water와 C_6E_2 /tetradecane/water.

5. 에멀전 변환과 에멀전 전이의 이용

에멀전 변환은 이미 실제 산업에 널리 이용되고 있다. 지하 유전으로부터 원유를 회수하는 방법의 하나인 3차 원유 회수에서는 에멀전 구조를 O/W로 유지하여야 한다. W/O 에멀전은 점도가 높아서 펌핑이 되지 않기 때문이다. 또한 W/O 에멀전으로 된 세안제는 물을 문힘에 따라 O/W 에멀전으로 변환되어야 세척을 쉽게 그리고 효과적으로 할 수 있다. 이와 같은 예를 통하여 우리는 에멀전 변환이 산업에서 얼마나 중요하게 쓰일 수 있는가를 짐작할 수 있다.

에멀전 전이는 이제까지 에멀전 변환이 이용되는 예에 더하여 약물 전달 매체로 잠재력이 매우 높다고 하겠다. 약물은 대체로 물에 불용성이며 기름에는 용해도가 높다. 그러므로 약물 상온에서 예를 들면 $T/B/M$ 구조로 만들어 약물을 제일 안쪽의 유상인 T상에 용해시켰다가 환부에 도달한 후에는 $B/T/M$ 구조로 에멀전 전이가 되도록 하면 약물 방출이 훨씬 효과적으로 일어날 것이다. 이런 응용 분야에서는 에멀전 전이 온도가 체온과 비슷하여야 할 것이다.

에멀전 변환과 에멀전 전이가 새로운 입자를 만드는데 사용될 수 있음은 쉽게 이해될 수 있다.

6. 결론

에멀전 변환과 에멀전 전이를 살펴보았다. 에멀전 전이도 분산된 에멀전 입자의 입장에서 보면 에멀전 변환에 해당한다. 에멀전 변환에서는 연속상과 분산상이 서로 위치를 바꾸므로 에멀전 변환 이전과 이후의 물성이 크게 차이가 나지만 에멀전 전이에서는 연속상이 그대로 있어서 물성에 큰 변화가 관찰되지 않는다. 그러므로 어떤 물성이든지 천천히 변하는 것으로 관측된다.

에멀전 전이는 에멀전 구조 연구에서 새로 발견된 현상이다. 이 현상에 대한 이론적인 해석이 마무리되면 에멀전 과학과 기술 분야에서 상당한 진보를 가져오리라 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 중앙대학교 학술연구비(일반연구비) 지원에 의한 것입니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, *Pure Appl. Chem.*, **31**, 577 (1972).
2. D. H. Smith and K.-H. Lim, Morphology and Inversion of Dispersions of Two Fluids in Systems of Three and Four Thermodynamic Dimensions, *J. Phys. Chem.*, **94**(9), 3746 (1990).
3. P. Becher, Emulsions, Theory and Practice, 2nd ed., Reinhold, New York (1965).
4. J. T. Davies, Proc. Int. Congr. Surface Activity 2nd, Cologne, Vol. 1 (1957).
5. D. H. Smith and K.-H. Lim, An Experimental Test of Catastrophe and Critical Scaling Theories of Emulsion Inversion, *Langmuir*, **6**, 1071 (1990).
6. D. H. Smith, G. L. Covatch, and K.-H. Lim, Morphologies and Inversions of Emulsions of Conjugate Microemulsion

- and Oleic Phases in an Amphiphile/Oil/Water System between Its Critical Endpoint Temperatures, *Langmuir*, **7**, 1585 (1991).
7. J.-M. Lee, H.-J. Shin, and K.-H. Lim, Morphologies of Three-phase Emulsions of the Ternary Nonionic Amphiphile/oil/water Systems and Their Determination by Electrical Method, *J. Colloid Interface Sci.*, **257**, 344 (2003).
8. J.-M. Lee and K.-H. Lim, Predictions of Three-Phase Emulsion Morphologies by Interfacial Tension Balance Model, *3rd World Congress of Emulsion*, September 23-27, Lyon, France (2002).