

Oil in Water 에멀전에서 오일 입자 크기가 분산 안정성에 미치는 영향

황 보 선^{1),2)} · 추 민 철²⁾ · 문 창 권^{1)*}

¹⁾부경대학교 재료공학과, ²⁾한국표준과학연구원 신기능재료표준센터

(2017년 7월 10일 투고, 2017년 9월 1일 수정, 2017년 9월 6일 게재확정)

Effect of oil particle size on dispersion stability in oil in water emulsion

Sunae Hwangbo^{1),2)}, Minchul Chu²⁾, Changkwan Moon^{1)*}

¹⁾*Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University*

²⁾*Korea Research Institute of Standards and Science*

(Received 10 July 2017; Revised 1 September 2017; Accepted 6 September 2017)

Abstract

In this paper, we proposed an emulsification method without using an emulsifier and investigated the effects of particle size distribution in fluids on dispersion stability. Surfactant-free oil in water emulsion was prepared with 1 % (w/w) of olive oil by using high speed agitation, high pressure and ultrasonic dispersion methods. The particle size, microscopic observation, and dispersion stability of each sample were evaluated and dispersion stability according to various dispersion methods was compared. As a result, the emulsion dispersed by the ultrasonic dispersion method showed the smallest particle size and uniform distribution of 0.07 ~ 0.3 μm and was the most stable in a 7 days stability evaluation. In the above experiment, four olive oil emulsions having different particle sizes were prepared using ultrasonic dispersion technology that was capable of producing stable emulsions. The dispersion stability of each samples with oil droplet sizes of (A) 0.1 to 0.5 μm , (B) 0.3 to 4 μm , (C) 1 to 10.5 μm and (D) 2 to 120 μm , was observed for 7 days, and the relationship between the stability and performance was studied. Emulsion (A) with particle size less than 0.5 μm displayed the dispersion stability showing below 5 % change in a 7 days stability evaluation. In the case of (B), (C), and (D) that had larger particle than 0.5 μm , the changes of dispersion stability were 10 %, 13 % and 35 % respectively. From these results, it was proved that dispersion stability of emulsion with uniform particle size of 0.5 μm or less was confirmed to be very stable.

Keywords: Nano-Emulsion, Nano particle, Surfactant Free Nano Emulsion(SFNE), Focused ultrasound wave

* Corresponding author.

Tel : +82-51-629-6356

E-mail : moonck@pknu.ac.kr

1. 서론

융합되지 않는 두 가지의 액체에 계면활성제를 넣어 유체를 만드는 것을 유화라고 한다. 유화 시, 섞이지 않는 두 계면을 융합되도록 하기 위해 유화제(계면활성제)를 사용한다. 유화제는 친수성과 소수성을 모두 가지고 있어 섞이지 않는 유상과 수상을 섞을 수 있는 기능이 있기 때문에 물과 기름을 섞는 유화작업에 많이 사용되고 있다. 화장품, 의약품, 식품 등에서부터 방향제 등 실생활에 밀접하게 관련된 있는 제품까지 다양하게 계면활성제를 사용하여 제품을 생산하고 있다. 하지만 유화제(계면활성제)는 대표적인 화학성분이어서 체내에 흡수되었을 경우, 몸의 약 50%를 차지하는 단백질을 파괴하고 간 기능 저하를 일으키며, 지속적인 흡수가 이루어질 경우에는 발암물질도 유발할 정도로 인체에 아주 해로운 화학물질이다. 그러나 유화제를 사용하지 않고는 물과 기름을 혼합할 수 없기 때문에 유화제의 함량을 줄이거나, 유화보조제 또는 천연 유화제의 개발에 많은 연구가 진행되고 있다.

유화의 대표적인 물질은 물과 기름인데, 유화제 없이 물과 기름을 혼합하면 서로의 비중차이로 인해 시간이 지남에 따라 물과 기름은 상분리가 일어난다. 이런 현상은 크게 2가지의 복합적인 작용으로 인해 발생한다. 큰입자와 작은입자의 합체(Ostwald ripening)와 그로 인해 발생하는 Creaming 현상이 동시에 발생한다. 유화제 없이 물과 기름을 혼합할 경우, 물속에 다양한 크기의 오일입자들이 존재하게 된다. 물속에 입자들이 부유할 경우, 내·외부의 다양한 힘들이 작용한다. 비중에 따라 물 속 부유입자들이 침강하거나 용기하게 되는데, 이때의 입자들의

움직임은 외부에서 작용하는 중력의 영향으로 인해 발생한다. 물의 밀도를 기준으로 물보다 큰 비중을 가지는 입자들은 침강하고 비중이 작은 입자들은 용기(상승)하게 된다. 반면 유체 내 존재하는 입자들은 각각의 고유 운동에너지를 발산하는데 이를 브라운 운동이라 한다. 외부에서 중력의 힘으로 입자의 반경이 바뀌는 동시에 내부의 입자자체의 브라운운동의 힘으로도 입자의 반경에 영향을 주게 된다. 입자의 크기 및 성질에 따라 브라운 운동의 속도 및 반경이 각기 다르다.

Table 1은 입자의 입경에 따른 입자의 변위를 나타낸다. 20℃ 물에 존재하는 입자들의 크기에 따른 침강변위(속도)와 입자 고유의 브라운운동변위(속도)를 비교하였다. 평균입자의 크기가 0.5 μm일 경우, 침강속도와 브라운운동의 속도가 등가를 나타낼 수 있다. 이것의 의미는, 물속에 존재하는 입자의 평균입경이 0.5 μm로 균일하게 존재한다면 침강 변위와 브라운운동에 의한 변위가 일치하므로 입자가 침강하는 속도가 브라운운동 속도의 영향으로 현저히 줄 것으로 추측할 수 있다는 의미로 해석할 수 있다. 또한 입자의 크기가 0.1 μm로 균일하게 존재한다면 중력에 의한 입자의 침강변위보다 브라운운동에 의한 변위가 200배 이상 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 침강변위보다 브라운운동 변위가 월등히 크기 때문에 입자는 아주 오랫동안 브라운운동을 하며 침강하지 않고 물속에서 부유하며 존재할 가능성이 매우 높다는 결론을 낼 수 있다. 따라서, 입자의 크기를 0.5 μm 이내로 균일하게 유지할 수 있다면, 계면활성제를 사용하지 않고도 오랜 시간 입자침전 및 상분리를 막을 수 있으며 에멀전 고유의 상태를 오랫동안 유지할 수 있게 된다. 하지만

Table 1. Particle Average Displacement by Particle Size (Hidetaka Iwai, 2016)

Particle Average Displacement (20 °C, under water, ρ=0.9 g/cm ³)		Particle Average Displacement by Brownian motion (20 °C, under water)	
Particle Size (μm)	Displacement after 1second (μm)	Particle Size (μm)	Displacement after 1second (μm)
0.01	4.36 x 10 ⁻⁴	< 0.01	6.56
0.1	4.36 x 10 ⁻²	< 0.1	2.07
0.5	9.58 x 10 ⁻¹	= 0.5	9.58 x 10 ⁻¹
1	4.36	> 1	6.56 x 10 ⁻¹

지금까지 나노크기의 균일한 입도분포를 가지는 나노에멀전을 제조할 수 있는 분산기술이 존재하지 않았다.

분산은 크게 접촉식과 비접촉식으로 나뉘는데, 접촉식은 볼밀과 제트밀 등과 같이 아주 작은 볼을 사용하여 볼 간의 마찰력을 통해 입자를 분산하는 방식으로 볼이 마찰할 때 갈려나오는 입자들로 인해 분산물질이 오염되는 경우가 종종 발생한다. 비접촉식에는 대표적으로 초음파 분산을 많이 사용하는데 일반적으로 bath, horn type을 사용한다. 이 초음파 분산장비들은 전기에너지를 음향에너지를 전환하는 압전세라믹을 사용하는데 분산액 전체에 균일한 에너지를 전달하는데 있어 한계가 있어 0.5 μm 이내 균일한 입자로 분산하는데 한계가 있고, 장비 자체의 열을 제어하지못해 1시간 이상 연속 사용이 불가능하여 나노스케일의 분산이 불가능하다.

본 연구에서는 이러한 단점들을 보완하여 비접촉식 집속초음파 분산기를 개발하였으며, 초음파 에너지를 중앙으로 집속하여 강력한 에너지로 분산하는 장비이다. 이 집속초음파 분산기를 사용하여 무계면활성제 나노에멀전을 제조하였다. 제조된 에멀전을 통해 입자의 크기에 따른 분산안정성 변화를 관찰하였고, 입자의 크기와 분산 안정성의 상관관계에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 집속초음파 분산기술은 전기에너지를 원통형 압전세라믹을 통해 음파에너지로 바꿔 분산물에 전달하는 분산방식이다(Kim et al, 2012). 원통형 압전세라믹을 사용함으로써 음향에너지가 중앙에 집속되고, 나노입자까지 분산 할 수 있는 강한 에너지를 형성한다. 또한 일반적으로 사용되는 bath type의 초음파 장비는 파장이 균일하지 못해 에너지가 분산되므로 나노스케일까지의 분산이 어렵다. 하지만 집속초음파 분산장치는 발생하는 초음파 에너지를 장치 중앙으로 집속하는 방식으로, 분산되지않은 집속된 강한 에너지를 이용하여 나노스케일까지 분산이 가능하며, 이 기술을 이용하여 나노에멀전 제조가 가능하다. Fig. 1은 집속초음파 분산장치 모식도이다. 외부에서 전파되는 에너지가 압전세라믹을 거쳐 전달이 되는데, 이때 전달 매질

은 물을 사용한다. 또한 물은 압전세라믹 구동 시 발생하는 열을 식히는 냉각수 역할을 하게 된다. 일반적인 초음파 장비의 경우, 장비 구동 시 발생하는 자체열로 인해 장시간 구동이 어려운 반면 본 논문에서 제안하는 초음파 장비는 장비내에 냉각수를 순환함으로써 자체적으로 장비열을 제어할 수 있어 오랜시간 분산작업이 가능하여 상용화도 가능한 분산장치이다.

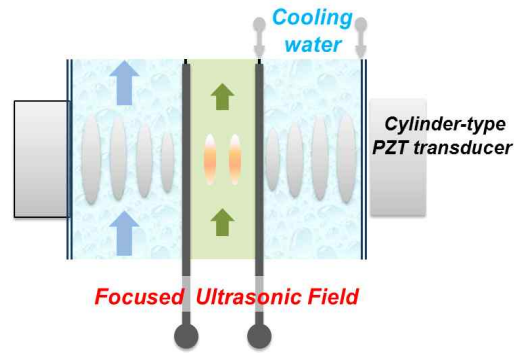


Fig. 1. 3D focused ultrasound dispersion technique

본 논문에서는 입자의 크기에 따른 분산안정성을 비교하기 위하여 3가지 분산 방법으로 에멀전을 제조하였다. 사용된 분산방법은 고속교반분산(2000 rpm, COAD. 1118 Dispermat), 고압분산(800 bar), 집속초음파 분산이며, 분산한 시료는 올리브오일을 사용하였고, 용매는 정제수를 사용하여 올리브오일 유화액을 제조하였다. 각각의 분산방법으로 제조된 유화액은 유화제 및 계면활성제를 사용하지 않고 순수한 올리브오일 에멀전이다. Table 2는 실험에 사용된 재료의 밀도와 유화액의 농도를 나타낸다.

Table 2. Materials

Material	Specific Gravity	Concentration
Water	1	99 wt%
Olive Oil	0.915	1 wt%

고속교반분산방법은 일반적으로 널리 사용하는 방법으로 2000rpm의 속도로 분산을 하였다. 두번째 방법은 상용분산장비인 고압분산장비를 사용하여 분산하였는데, 분산하고자 하는 물질을 얇은 관을 통과하는데 그 관의 굵기가 약 40 μm 이며, 얇은 노

즐을 고압으로 통과하여 순간적인 물리적 에너지를 가하여 분산하는 방식이다. 마지막으로 자체개발한 집속초음파 분산장치를 이용하여 분산 하였다. 각 실험의 분산시간은 1시간으로 제한하였다.

각각의 3가지 방법으로 분산한 결과들에 대해 입도측정 및 현미경관찰을 통해 입자의 크기를 분석하였고, 분산안정성평가 장비를 이용하여 입자크기에 따른 안정성 변화를 관찰하였다. 입도분석장비는 HORIBA(LA-960)을 사용하여 분석하였고, 현미경의 배율은 1000x(Nikon 50i)를 사용하여 실제 입자의 크기를 조금 더 정확하게 분석하였다. 분산안정성평가는 Turbiscan(Turbiscan, Formulacrition)을 사용하여 관찰하였는데, Turbiscan은 일정기간동안 분산안정성을 측정하는 장비이다. 측정원리는 에멀전을 담은 유리시료병을 아래에서 위로 일정한 시간간격으로 스캔하는데 스캔 시 빛의 투과율을 통해 에멀전의 변화를 분석하는 장비이다. 본 논문에서는 상온에서 3시간마다 1회씩 측정하여 총 7일간 측정한 데이터를 통해 분산안정성을 평가 및 분석하였다

3. 결과 및 고찰

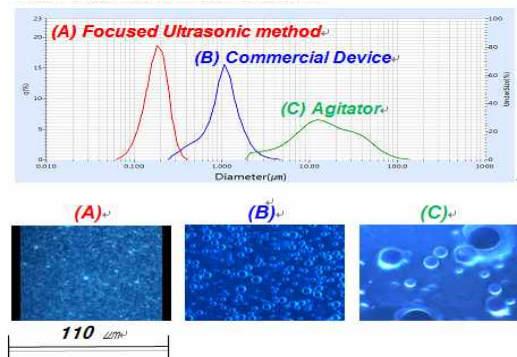


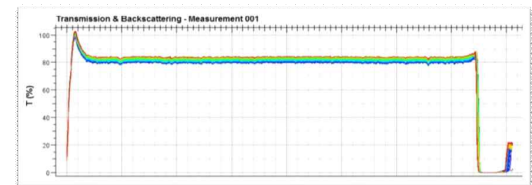
Fig. 2. Results of size distribution by three dispersion methods

각기 다른 3가지의 방식으로 제조한 에멀전은 입도측정을 통해 입자의 분포가 아주 다른 것을 확인하였다. Fig. 2에서, 위 그림은 각각의 분산방법으로 제조한 에멀전의 입도측정 결과이며, 아래 그림은 현미경 관찰 사진이다. 2가지의 결과를 비교분석하여 에멀전의 입도분포를 평가하였다. (A)는 자체 개

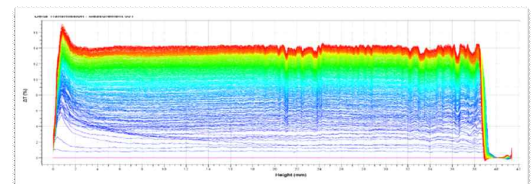
발한 집속초음파 분산장치를 이용해 제조한 에멀전의 입도분포이며, (B)는 고압분산장치를 사용하였고, (C)는 고속교반기를 사용하였다.

집속초음파 분산기술을 사용한 (A)는 입도분포가 약 0.07~0.3 μm (Peak:0.19 μm)를 나타내며 (B),(C)의 결과에 비해 분포가 매우 균일한 상태이다. 고압분산기를 사용한 (B)는 입도가 0.2~8 μm(Peak:1 μm)의 분포를 나타내며 (A) 에멀전보다 불균일한 분포를 가진다. 고속교반 방법을 이용한 (C)는 3가지 결과 중 가장 큰 입자를 나타내며 분포 또한 매우 광범위한 것을 알 수 있다. 입도측정 결과 아래의 사진은 3가지 방법으로 분산한 시료의 현미경 관찰 사진이다. 사진에서 표시된 입도크기분포를 확인하면 입도 측정결과와 현미경사진의 입도가 유사한 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 각각의 3가지 방식으로 제조한 에멀전 중 입자의 크기가 약 0.07~0.3 μm 수준인 (A)시료와 0.2~8 μm인 (B)시료에 대해 안정성 평가를 한 결과이다. (A)는 (A)시료의 안정성을 평가한 결과이며, 7일간 3시간 간격으로 측정된 결과이다. 그래프를 통해 알 수 있듯이 변화의 폭이 좁고 안정적인 그래프의 상태를 나타냄으로 에멀전의 분산안정성이 매우 뛰어남을 알 수 있다. (B)는 (B)시료의 안정성 평가 결과이며, (A)와 마찬가지로 7일간 3시간 간격으로 측정하였는데, 측정기간 내 그래프에 상당한 변화가 있으며 이를 통해 에멀전이 상분리 및 합체 현상이 급격히 일어나 불안정한 상태임을 알 수 있다.



(A) : Dispersion Stability of Emulsion (A)



(B) : Dispersion Stability of Emulsion (B)

Fig. 3. Results of dispersion stability evaluation

Fig. 4는 Fig. 3에서 안정성 평가를 한 에멀전(A)와 (B)의 실제 사진이다. 분산실험 후 상온에서 30개월간 보관하였고, Fig. 4에서 확인할 수 있듯이 입도의 분포가 0.2~8 μm 인 (B)시료는 물과 기름이 상분리된 상태인 것을 확인할 수 있다. 반면에, 입도 분포가 0.07~0.3 μm 인 (A)시료는 30개월이 경과 한 후에도 물과 기름이 상분리가 일어나지 않고 유화상태를 온전히 유지하고 있는 것을 확인하였다.



Fig. 4. Image of Emulsion A (left) and Emulsion B (right) after 30 months

위의 결과들을 통해 유체 내 입도분포를 작고 균일하게 유지한다면, 오랫동안 상분리가 일어나지 않는 안정적인 에멀전 상태를 유지할 수 있음을 확인하였다. 그렇다면 상분리가 일어나지 않는 입도분포의 경계를 알기 위하여 0.3~120 μm 사이에서 4단계의 입도분포로 올리브오일 1%의 에멀전을 제조하고, 그에 따른 안정성 평가를 진행하였다.

위 실험에서 나노에멀전 제조가 가능한 집속초음파 분산장치를 이용하여 각각 다른 입도분포를 가지는 무계면활성제 올리브오일 에멀전을 제조하였다. (A)는 입자의 크기가 0.1~0.5 μm 의 분포를 나타내며, (B)는 0.3~4 μm , (C)는 1~10.5 μm , (D)는 2~120 μm 의 분포를 나타낸다. Fig. 5는 에멀전(A)의 입도분포와 분산안정성평가 결과이며, Figure 6는 에멀전(B), Fig. 7은 에멀전(C), Fig. 8은 에멀전(D)의 입도분포와 분산안정성평가 결과를 나타낸다. 분산안정성 평가는 7일간 3시간 간격으로 측정하였다. Turbiscan의 그래프는 가장 왼쪽이 에멀전을 담은 유리병의 가장 아랫부분의 빛 투과율을 나타내며, 그래프가 오른쪽으로 갈수록 측정유리병의 위쪽 빛 투과율을 나타낸다.

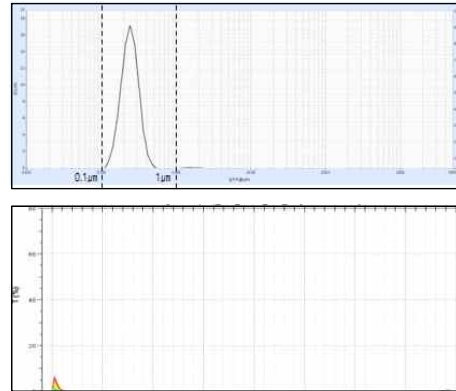


Fig. 5. Particle Size Distribution and Dispersion Stability of Olive Oil Emulsion (A)

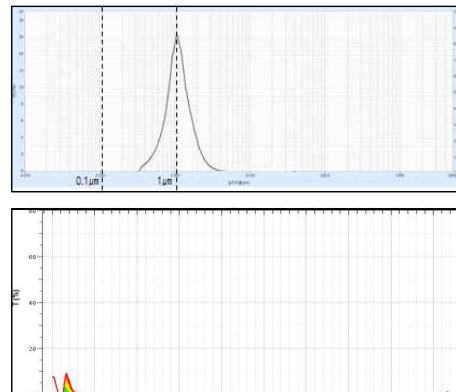


Fig. 6. Particle Size Distribution and Dispersion Stability of Olive Oil Emulsion (B)

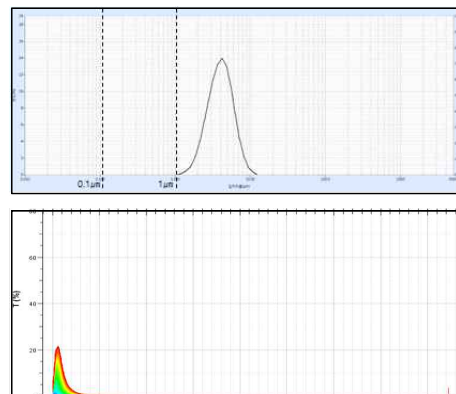


Fig. 7. Particle Size Distribution and Dispersion Stability of Olive Oil Emulsion (C)

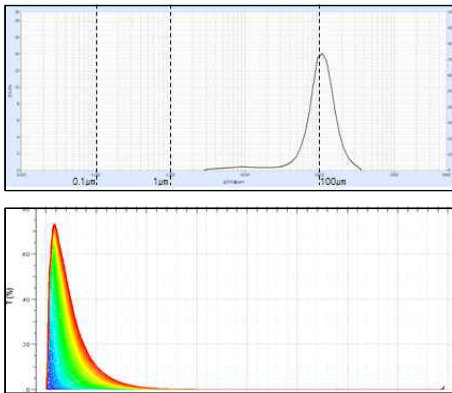


Fig. 8. Particle Size Distribution and Dispersion Stability of Olive Oil Emulsion (D)

실험결과, 입자의 입도분포가 0.1~0.5 μm 의 나노크기로 아주 균일한 분포를 나타낼 때, 에멀전의 분산안정성은 Fig. 5에서 알 수 있듯이 7일 간 거의 변화가 없으며 시료병의 아랫부분의 약 5% 이하 수준에서 약간의 변화를 나타내었다. 0.3~4 μm 의 입도분포를 나타내는 에멀전(B)의 분산안정성을 Fig. 6를 통해 살펴보면 에멀전(A)의 약 2배정도의 변화, 즉, 시료병의 아랫부분의 약 10% 수준에서 약간의 변화를 나타낸 것을 확인할 수 있다. Fig. 7의 에멀전(C)는 1~10.5 μm 의 입도분포를 나타내는데 에멀전의 안정성 변화 높이는 시료(B)와 비슷한 시료병의 아랫부분의 약 13% 수준의 변화를 나타내지만 변화 범위 즉 빛 투과율이 상당히 높아졌음을 알 수 있다. Fig. 8은 입도분포가 가장 넓고 입자의 크기가 가장 큰 에멀전(D)의 안정성평가를 나타내는데, 시료병의 아랫부분 약 35%정도의 변화를 나타내고 빛 투과율 또한 아주 높은 것을 통해 에멀전의 상태가 매우 불안정하며, 상당부분이 합체 또는 크리밍 현상이 일어났음을 짐작할 수 있다. 이 결과를 통해 에멀전의 입도 분포가 0.5 μm 이하일 경우, 에멀전의 분산안정성이 비교적 안정적인 반면, 0.5 μm 이상의 분포를 나타낼 경우 안정성이 떨어짐을 알 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 다양한 분산방법을 통해 다양한 크기의 입도분포를 가지는 올리브오일 에멀전을 제

조하였으며, 그에 따른 분산안정성 평가를 진행하였다. 고속교반 분산방식, 고압분산방식, 집속초음파 분산 방식으로 분산한 결과 입도의 분포가 확연한 차이를 보였으며 집속초음파 분산장치를 이용하여 제조한 올리브오일 에멀전의 입도분포가 약 0.07~0.3 μm 로, 고속교반 및 고압분산방식에 비해 균일한 입도 분포를 나타내었다. 이 3가지 에멀전 중, 고압분산과 집속초음파 분산 방식을 사용하여 제조한 각각의 에멀전의 분산안정성을 7일간 평가한 결과, 약 0.07~0.3 μm 의 분포를 가지는 집속초음파 분산 시료가 0.2~8 μm 의 분포를 가지는 고압 분산 시료에 비해 분산안정성이 매우 뛰어난 것을 확인하였다.

또한 다른 입도분포를 가지는 4가지의 올리브오일 에멀전을 집속초음파 분산기술로 제조하여 각각의 입도분포에 따른 분산안정성 변화를 관찰하였다. 각 에멀전의 입도분포는 (A) 0.1~0.5 μm , (B) 0.3~4 μm , (C) 1~10.5 μm , (D) 2~120 μm 이다. 이 4가지 에멀전의 각각의 분산안정성을 7일간 관찰한 결과, 0.5 μm 이내의 입도 분포를 가지는 (A)의 경우, 7일동안 에멀전의 안정성 변화가 5% 이내로 아주 안정적인 상태를 나타내었다. 0.5 μm 보다 큰 입도분포를 나타내는 (B), (C), (D)의 경우, 입도 분포에 비례하여 안정성 변화가 각각 10%, 13%, 35%로 급격한 변화의 증가함을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 입자의 크기가 0.5 μm 일 때, 침강변위와 브라운운동의 변위의 값이 등가를 이룬다는 것을 입증하였고, 0.5 μm 이하의 균일한 입도분포를 가지는 에멀전을 제조할 경우, 분산안정성이 매우 안정적임을 알 수 있었다.

Reference

- Hidetaka Iwai (2016), Emulsification · Emulsion Introductory, R&D SUPPORT CENTER, 46-48.
- Ho J., Kournikakis B., Gunning A., Fildes J., (1988), Submicron aerosol characterization of water by a differential mobility particle sizer, Journal of Aerosol Science, 19(7), 1425-1428.
- Kim, J.S., Kim, M.J., Chu, M.C.,(2012), Effect of Focused Ultrasound on Residual Particles Size Distribution in Water, Japaneses Journal of Applied Physics, 51(7), 07GB11-1-2.

Toshio Sakai, (2016), Emulsification and Interface, R&D
SUPPORT CENTER, 46-52.