

Polar Oil계 Emulsion의 상거동과 안정성에 관한 연구

박 은 희 · 정 흥 호 · 김 종 규* · 김 형 일 · 노 재 성

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과, *한국조폐공사 기술연구소 생산연구실
(1997년 3월 5일 접수, 1997년 4월 28일 채택)

A Study on the Phase Behavior and Stability of the Polar Oil Emulsion System

Eun-Hee Park, Hung-Ho Chung, Jong-Gyu Kim*, Hyung-Il Kim, and Jae-Seong Rho

Dept. of Fine Chemicals Engineering and Chemistry, College of Engineering, Chungnam National University

*Korea Security Printing and Minting Corporation Technical Research Institute

(Received March 5, 1997, Accepted April 28, 1997)

요 약 : Cetyl alcohol과 polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate를 혼합한 유화제와 양친매성 resin을 용매에 용해시킨 분산상에 분산매인 물을 첨가하여 O/W 에멀전을 제조하여 HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance) 값과 온도변화에 따른 상변화를 관찰하였다. 양친매성 resin을 함유한 에멀전은 이를 함유하지 않는 에멀전보다 온도변화에 따른 상안정성이 좋다는 것을 알 수 있었다. 또한 양친매성 resin이 에멀전 안정성에 미치는 영향을 파악하기 위해 양친매성 resin에 함유되어 있는 작용기중 하나의 작용기를 갖는 resin을 model compound로 하여 HLB값과 온도변화에 따른 에멀전 상거동을 관찰한 결과, Poly(acrylic acid) < poly(acryl amide) < poly(ethyl methacrylate) 순으로 안정성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Abstract : O/W emulsions were prepared by adding water to the solution containing amphiphilic resin and the mixed emulsifier of cetyl alcohol and polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate. Phase behavior of these emulsions was studied at various HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance) values and temperatures. The polar oil emulsion containing the amphiphilic resin showed improved phase stability at various temperatures. Model compounds which contain one of the functional groups in the amphiphilic resin were used in the polar oil phase in order to study the effect of interaction between the functional group and the emulsifier on the phase stability of emulsion. These model compound emulsions showed the phase stability order of poly(acrylic acid) < poly(acryl amide) < poly(ethyl methacrylate).

1. 서 론

에멀전에 관한 많은 연구결과는 범용 화학제품의 응용뿐만 아니라 화장품, 생활용품, 의료용품, 식품공업, 섬유공업 및 전자공업 등 정밀화학제품의 응용에 관련되어 널리 이용되고 있다[1-3]. 특히, 안정한 에멀전 제조를 위해 유화제의 계면 화학적 성질을 중심으로 많은 노력을 기울이고 있다[4-5].

에멀전 제조방법은 유화제 첨가방법에 따라 1) agent-in-oil법, 2) agent-in-water법, 3) 비누생성법, 4) 교호첨가법 등으로 분류될 수 있다. 이 중 agent-in-oil법은 유

화제를 용매에 용해시킨 후 서서히 물을 첨가하면서 교반하여 분산매를 기름에서 물로 역전시키는 유화법으로 안정하고 미세한 O/W(Oil/Water)형 에멀전을 제조하는데 널리 이용되고 있다[5-6]. 그리고 여러 가지 고분자물질이 HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance)와 상전이 온도(Phase Inversion Temperature)에 영향을 미쳐 에멀전의 안정성을 향상시킨다는 연구보고도 있다[7-8].

본 연구에서는 여러 가지 작용기를 포함한 기능성 고분자 물질을 포함한 polar oil을 사용하여 agent-in-oil법으로 O/W형 에멀전을 형성할 때, 고분자 물질중의 작용기가 에멀전의 상안정성에 미치는 영향을 model com-

pound를 사용하여 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

양친매성 resin으로는 Octylacrylamide-Acrylate-Butylamino ethyl methacrylate Copolymer(이하 AMP)를 선정하였다. resin을 용해시키는 유기용매로는 시약급 benzyl alcohol(이하 BA)과 methyl benzoate(이하 MB)를 단독으로 사용하거나 이들의 혼합용매(이하 BA/MB)상태를 사용하였고, 분산매로서는 2번 증류한 이온교환수를 사용하였다.

유화제로는 polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate(이하 Tween 80)와 보조유화제로 cetyl alcohol을 Table 1과 같이 혼합하여 사용하였다.

Model compound로는 시약급인 poly(acrylic acid)(이하 PAA), poly(acryl amide)(이하 PAM), poly(ethyl methacrylate)(이하 PEMA), PAA와 PAM을 1:1의 비율로 혼합한 resin(이하 mixed resin)을 사용하였다.

2.2. O/W 에멀전의 제조

Table 1의 HLB값에 해당하는 유화제들(Tween 80, cetyl alcohol)과 소정 비율의 용매(benzyl alcohol, methyl benzoate)를 적당한 비율로 혼합하여 약 50 °C 정도로 가열하면서 resin을 서서히 투입하여 용해시킨 후, homomixer(IKA-Ultra-Turra T25)를 사용하여 7200 rpm으로 교반하면서 이온교환수를 일정량 첨가하여 O/W형태의 에멀전을 형성한 후 상온까지 냉각시켜 최종 에멀전을 제조하였다.

그러나 model compound로 사용한 resin중 PAA와 PAM은 용매에 용해되지 않고 물에 용해되기 때문에, 이온 교환수에 resin을 용해시킨 수용액을 용매와 혼합유화제를 용해시킨 용액에 첨가하여 O/W형태의 에멀전을 제조하였다. 결과적으로 AMP와 PEMA의 경우는 고분자 물질이 oil상에 존재하는 반면에 PAA와 PAM의 경우는 고분자 물질이 water상에 존재하는 것이다.

2.3. 온도에 따른 상변화 관측

온도 변화에 따른 에멀전의 상안정성을 확인하기 위해 제조된 에멀전을 30 °C~100 °C 범위의 여러 온도 영역에서 5시간씩 정치시킨 후 상변화를 관찰하였다.

2.4. Zeta-potential 측정

고분자 물질과 계면활성제간의 상호작용에 의한 에멀

Table 1. Compositions of Emulsifiers and the Corresponding HLB

HLB	Tween 80 (W _A)	Cetyl alcohol (W _B)
1.3	0.0	6.0
3	0.7	5.3
5	1.6	4.4
7	2.0	4.0
9	3.4	2.6
11	4.3	1.7
13	5.1	0.9
15	6.0	0.0

전의 분산 입자간 반발력의 영향을 확인하기 위하여 Zetasizer-3(MALVERN)을 이용하여 상온에서 Zeta-potential값을 측정하였다. 이때 보다 정확한 측정을 위해 에멀전을 10배의 증류수로 희석하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 에멀전 형성 조건

Polar oil을 함유한 에멀전을 안정하게 형성하기 위한 최적조건을 확인하였다. 그 결과 화학적인 방법으로는 HLB값이 높은 친수성 유화제와 HLB값이 낮은 친유성 유화제를 다음 식으로 추정하여 혼합유화제 상태로 사용하였다.

$$HLB = \frac{(W_A \times HLB_A) + (W_B \times HLB_B)}{W_A + W_B}$$

W_A : 친수기의 무게비

W_B : 소수기의 무게비

그리고 물리적인 조건으로는 homomixer의 혼합 시간을 20분으로 선정하였다.

에멀전 안정성에 대한 분산매의 영향을 확인하기 위해 물의 양을 변화시키면서 45 °C에서 에멀전 안정성을 측정하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 물의 양이 일정 수준 이상으로 증가할수록 안정성에 불리한 결과를 나타내었고 물의 양이 적을 때는 점도가 증가함을 관찰할 수 있었다. 이는 에멀전이 W/O형에서 O/W형으로 전상(Phase Inversion)되지 못해 W/O형 에멀전으로 존재하기 때문인 것으로 판단하였다.

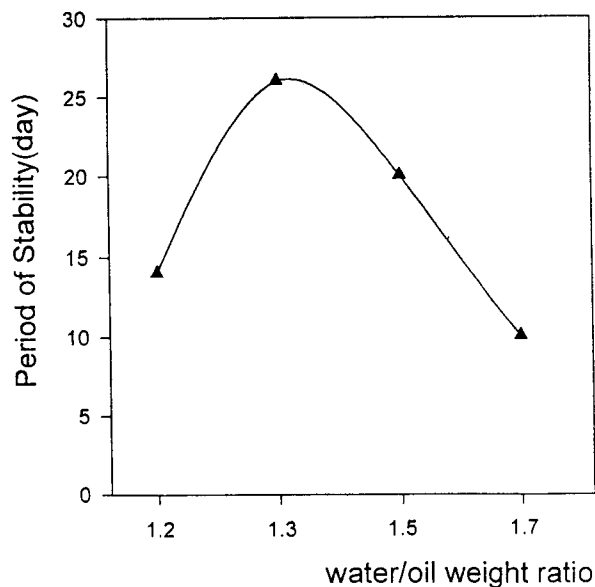


Fig. 1. Emulsion stability depending on water/oil weight ratio.

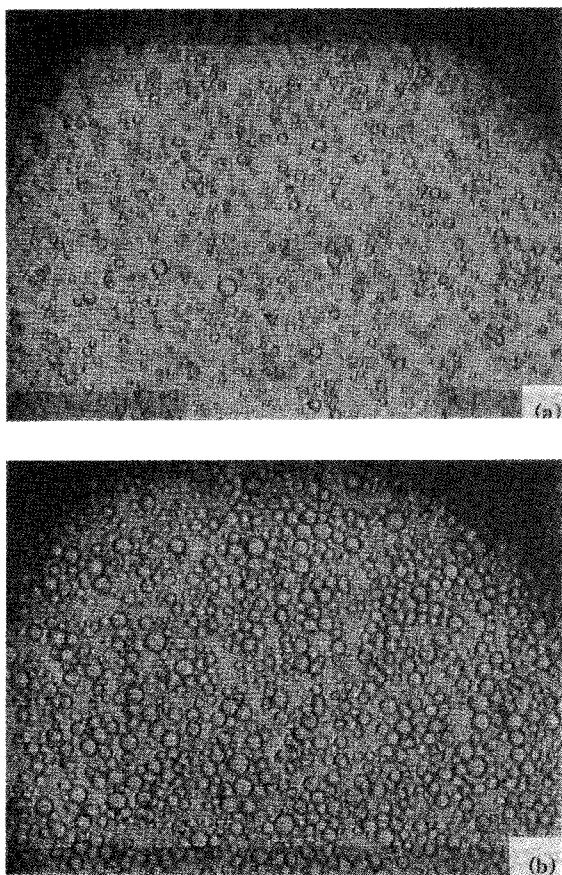
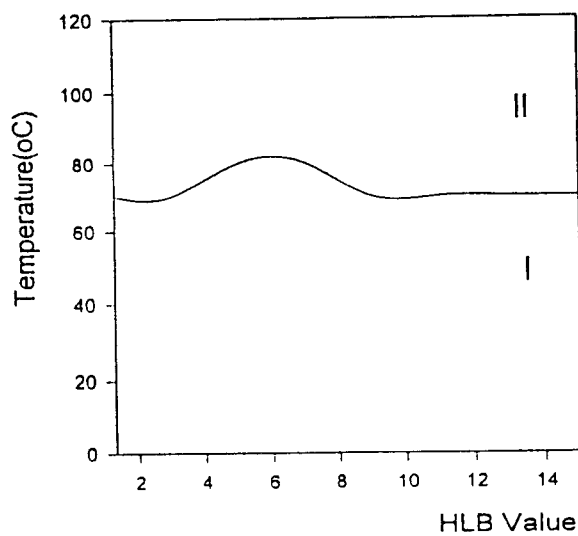
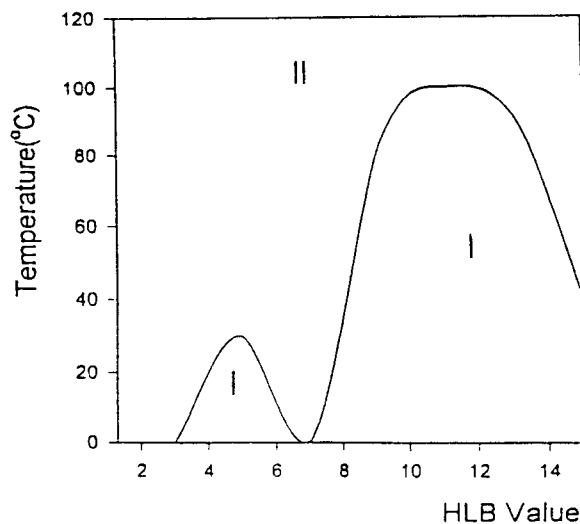


Fig. 2. Variation of particle size depending on the water /oil weight ratio. (a) water/oil = 1.3, (b) water /oil = 1.7.



(a)



(b)

Fig. 3. Phase separation temperature of polar oil emulsion having BA/MB = 1 (a) with AMP (b) without AMP in the oil phase, respectively.

Fig. 2는 Fig. 1에 나타난 에멀전을 Image Analyzer ($\times 800$)로 관찰한 결과이다.

물의 양이 증가할수록 입자 크기가 증가하는 경향을 나타내 에멀전 안정성에 영향을 미칠 수 있음을 예측할 수 있었다.

3.2. AMP에 의한 에멀전 안정성

에멀전의 안정성에 영향을 미치는 고분자물질의 역할을 확인하기 위해 oil 상중에 존재하는 AMP 및 HLB값의 변화에 따른 안정성 결과를 Fig. 3에 나타내었다 [11-13].

AMP를 함유하지 않는 에멀전은 HLB값이 클수록 안정한 에멀전을 형성하는 경향을 보이거나 AMP를 함유한 에멀전은 훨씬 넓은 HLB값 범위에서 안정한 에멀전 상태를 유지하였다. 이는 본 실험에서 사용된 AMP가 친수기와 친유기를 동시에 함유하고 있는 양친매성 resin이기 때문에 에멀전의 계면에서 계면활성제와의 상호작용에 의해 배향되어 에멀전 안정성에 영향을 주는 것으로 판단하였다.

AMP를 함유한 에멀전의 용매 조성에 따른 상거동의 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

Benzyl alcohol만을 용매로 사용한 에멀전은 고온에서 불안정하지만 methyl benzoate의 양이 증가할수록 고온에서의 안정성이 향상되었다. 이는 비교적 AMP에 대해 용해성이 적은 용매인 methyl benzoate가 oil상에 존재함에 따라 AMP가 계면에서 계면활성제와 상호작용을 일으켜 배향하기에 용이한 상태를 취할 수 있으나, AMP에 대해 용해성이 큰 용매인 benzyl alcohol만을 사용하는 경우는 oil상 속에서 용매와 AMP와의 상호작용이 보다 우세하기 때문에 계면에서 계면활성제와 상호작용을 충분히 일으키지 못해 안정한 에멀전을 형성할 수 없는 것으로 판단하였다.

Fig. 5에 BA/MB = 1과 HLB = 9인 에멀전에 있어서 oil상 내의 AMP의 함량에 따른 zeta-potential값의 변화를 나타내었다.

AMP 함량이 증가할수록 zeta-potential의 절대값이 증가하였다. 이는 AMP와 계면활성제의 상호작용으로 계면에 배향된 AMP가 존재하기 때문으로 판단되며, 이로 인해 분산상 사이의 반발력이 증가되어 에멀전의 상 안정성이 향상된 것으로 판단하였다.

3.3. Model compound 에멀전의 안정성 변화

AMP의 구성작용기 중 어떤 작용기와 유화제가 배향에 관련되어 주된 상호작용을 일으키는지를 파악하기 위하여 AMP의 구성작용기와 구조가 유사한 PAA, PAM, PEMA를 model compound로 사용하였다[14-15].

Fig. 6에 HLB값의 변화에 따른 model compound 에멀전의 상분리 온도 결과를 나타내었다.

PAA는 대부분의 조건에서 불안정한 상을 나타내었고, PAM과 PEMA는 HLB값이 증가할수록 안정한 상으로 존재하였다. 그리고 PAA와 PAM을 1:1의 비율로 혼합한 mixed resin의 경우는 PAM과 유사하게 안정성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 PAA의 -COOH 부분이 유화제의 ether group과 강한 상호작용을 하여 입자의 응집을 방해하기에 충분한 계면활성제 분자 배향을

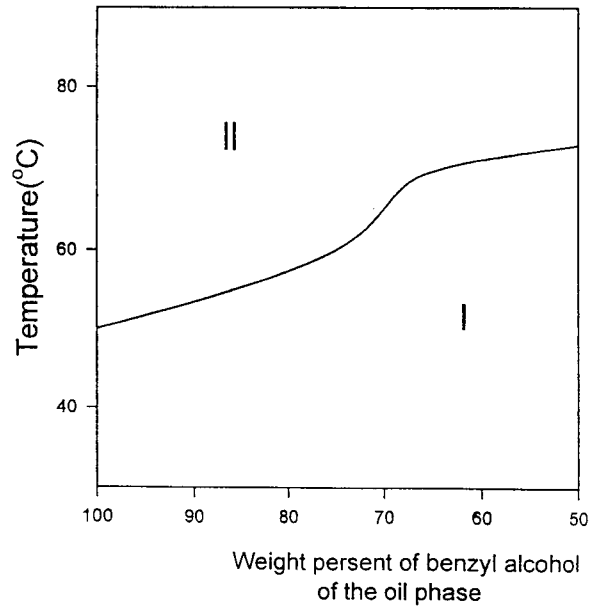


Fig. 4. Variation of phase separation temperature of emulsion having AMP and HLB = 9 with the composition of the oil phase.

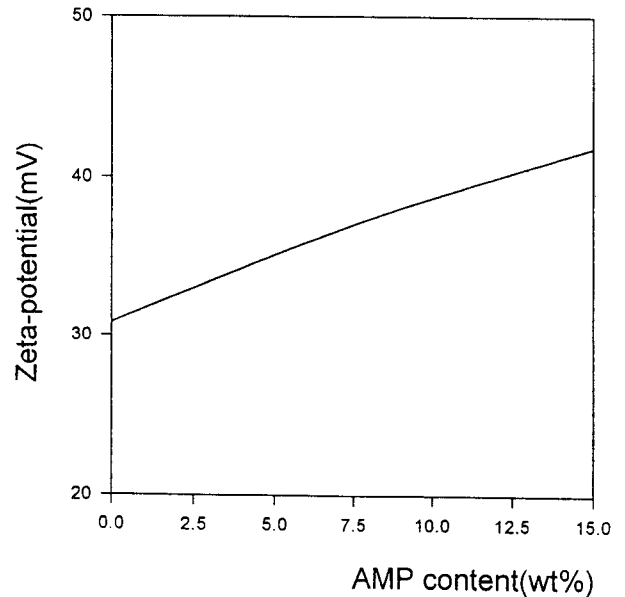
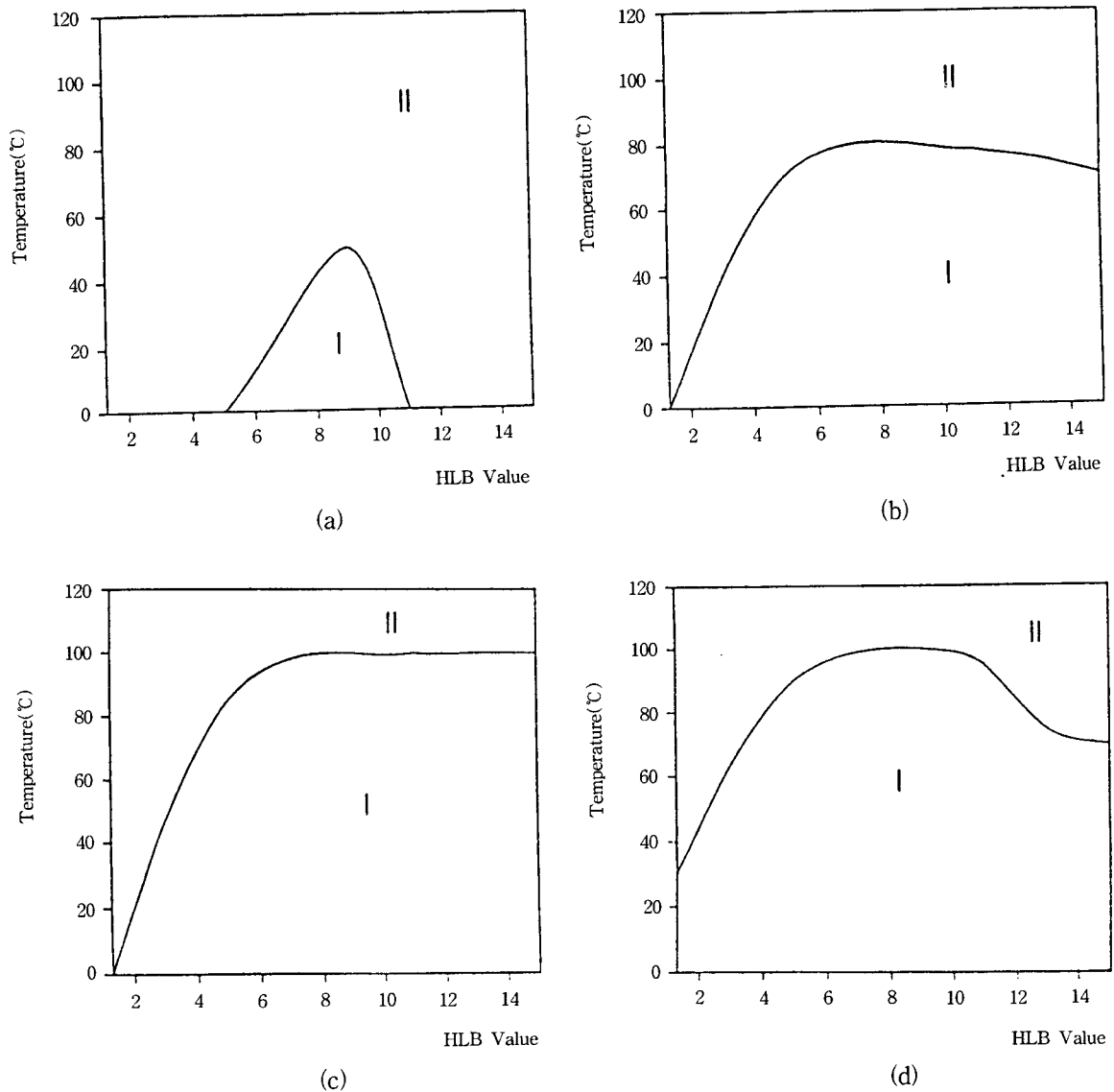


Fig. 5. Variation of zeta-potential of polar oil emulsion having BA/MB = 1 and HLB = 9 with AMP content in the oil phase.

계면에서 형성하지 못했기 때문으로 판단하였다. 반면에 PAM은 -CONH₂와 유화제간의 상호작용으로 계면에 barrier층을 만들어 입자간의 반발력이 증가되어 보다 안정한 에멀전을 형성할 수 있었던 것으로 판단하였다.

PAM 및 PAA이 유화제와 비교적 큰 상호작용을 하



[I : One-phase, II : Multi-phase]

Fig. 6. Variation of phase separation temperature of model compound emulsion having BA/MB=1 with HLB values. (a) PAA, (b) PAM, (c) PEMA, (d) mixed resin

는 것과 달리, PEMA의 경우는 -COO-가 유화제와 비교적 약한 상호작용을 하게 되어 계면에서의 유화제층의 거동에 큰 영향을 주지 않기 때문에 유화제자체의 역할에 따라 안정한 에멀전을 형성하게 되는 것으로 판단하였다.

Fig. 7에 model compound 에멀전의 zeta-potential값을 측정한 결과를 나타내었다.

PAA와 PAM은 HLB값이 증가할수록 zeta-potential의 절대값은 감소하지만, PEMA와 mixed resin의 경우는 HLB값이 증가함에 따라 zeta-potential값이 증가하다

가 감소하는 경향을 보였다. 이는 PAA와 PAM을 단독으로 사용한 에멀전보다 각각의 작용기가 혼재된 에멀전이 이들 작용기 사이의 상호작용으로 계면에 배향된 구조가 형성되어 계면활성제 역할을 하게 됨으로써 보다 안정한 에멀전을 형성한 것이라고 판단하였다.

4. 결 론

여러 가지의 작용기를 포함한 양친매성 resin의 존재에 따른 에멀전 안정성의 변화와 이에 대한 작용기의

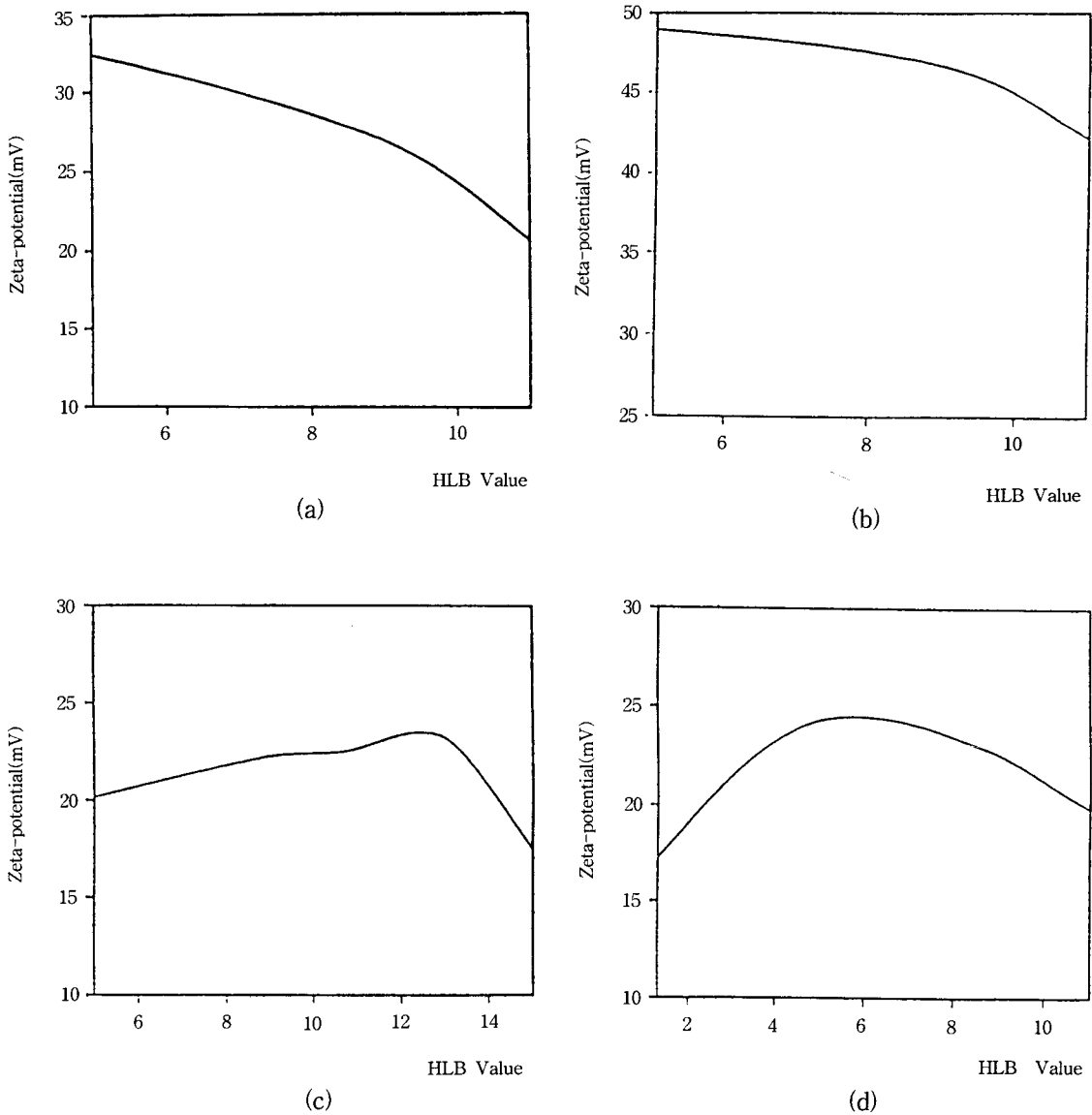


Fig. 7. Variation of zeta-potential of emulsion having BA/MB = 1 with HLB.

(a) PAA, (b) PAM, (c) PEMA, (d) mixed resin

영향을 파악하기 위해 model compound를 이용하여 에멀전의 안정성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 용매로는 benzyl alcohol과 methyl benzoate를 1:1로 혼합하고 혼합시간은 20분으로 하고 분산상과 분산매의 비율을 water/oil = 1.3으로 하였을때 oil상에 양친매성 resin을 포함한 polar oil의 안정한 에멀전이 형성되었다.

2) AMP를 함유한 것이 그렇지 않는 것보다 더 안정한 에멀전을 형성하게 되는데 이는 AMP와 유화제의 상호작용으로 형성된 분자배향이 계면에서 입자간 반발력

을 증가시켜서 안정한 에멀전을 형성시키는 것으로 판단되었다.

3) Model compound로부터 생성된 에멀전의 안정성은 PAA < PAM < PEMA 순으로 나타났고, 이러한 경향은 계면에서 계면활성제의 배향 정도와 관련있는 것으로 판단되었다. PAA와 PAM을 혼합한 mixed resin의 경우 계면에서 작용기간의 상호작용으로 형성된 배향구조가 분산입자간의 응집을 방해하여 보다 안정한 에멀전을 형성하는 것이라고 판단하였다.

참 고 문 헌

1. 김창규외 7인, "화장품과 화학", 화학 세계, **35**, 25 (1995).
2. Robert Y. Lochhead, *Cosmatic & Toiletries*, **109**, May, 93(1994).
3. 中村幹雄, 油化學, **35**, 554(1986).
4. 이호식, 김점식, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, March, 196(1993).
5. 森田正道, 片田順規, 油化學, **40**, 58(1991).
6. H. Sagitani, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 738(1981).
7. Hironobu Kunieda, Akiko Miyajima, *J. of Colloid & Interface Science*, **128**, 605(1989).
8. 임종주, 후유히코 모리, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **5**, 274(1994).
9. 春澤文則, 油化學, **35**, 50(1986).
10. Kenneth Klein, *Cosmatic & Toiletries*, **99**, 121(1984).
11. 이현국, "계면활성제와 고분자 물질의 상호작용", 제 1 회 정밀화학 심포지움 - 계면활성제 -, 95(1991).
12. 박덕민, 손정인, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **6**, 510(1995).
13. Hiroo Katayama, Toru Tagawa, Hironobu Kunieda, *J. of Colloid & Interface Science*, **153**, 429(1992).
14. F. Schambil, F. Jost, M. J. Schwuger, *Progress in Colloid & Polymer Science*, **73**, 37(1987).
15. Samasundaran, P. P. and Moudgil, B. M., "Effect of Polymer Surfactant Interactions on Polymer Solution Properties", ed. by Segmour, R. B., Stahl, G. A., perbamon press, (1982).