

폴리옥시에틸렌 도데실 에테르 유체로된

유화계의 안정도에 관한 연구

이 충 남

太平洋化學(株) 기술연구소

요약 : 폴리옥시에틸렌 도데실 에테르 유도체로 안정화된 핵산-물의 유화계에서 소량의 장쇄알칸 및 장쇄알칸올이 유화안정도에 미치는 효과를 비교 검토하였다. 장쇄알칸의 계면장력 및 원심분리에 의한 유화안정도에 거의 영향을 주지 않았으나 장쇄알칸올은 계면장력을 현저히 저하시켰으며, 원심분리시 coalescence에 의한 유화파괴 방지에 효과적이었다. 그러나 시간 경과에 따른 유화안정도는 장쇄알칸이 장쇄알칸올 보다 더욱 효과적이었고 또 탄화수소쇄 길이가 길어질수록 더욱 효과적이었다. 이러한 것은 유화제를 변경시켰을 경우에도 마찬가지였다. 이것은 장쇄알칸을 첨가함으로써 분산상의 소수결합력을 증대시켜 물에 대한 용해도가 감소되어 분자확산에 의한 유화파괴가 어려워지기 때문이다. 즉 이러한 유화계에서 유화파괴는 coalescence보다는 분자확산에 의해 지배됨을 알 수 있다.

1. 서 론

유화의 안정화에 관하여는 많은 연구가 이루어졌다. 일반적으로 유화의 안정도는 분산상과 연속상의 비, 유화제의 종류 및 양, 점도, 계면막과 분산상의 성질, 제조공정 등에 영향을 받으며, 유화의 파괴는 flocculation, creaming, coagulation 등의 단계를 거쳐 coalescence 과정으로 진행된다고 알려져 있다¹⁻³.

계면활성제의 계면흡착능은 유화안정도에 중요한 요소가 되며, 계면활성제 구조에 따른 임계미셀농도(cmc), 계면흡착 등에 의한 계면거동을 고찰한 보고는 많으며⁴⁻¹³, 또 소금이나 요소 등이 이들에 미치는 영향에 관하여도 보고되어 있다¹⁴⁻¹⁹.

Hallworth, Carless²⁰⁻²², Davis와 공동인

구자는²³⁻²⁴ 음이온 계면활성제인 SDS(sodium dodecyl sulfate)로 안정화된 유화계에서 소량의 장쇄알칸이 유화안정도에 미치는 효과에 관해 보고했다. Kahlweit²⁵⁻²⁶는 분자확산에 관계되는 Ostwald ripening effect를 설명하였으며, Higuchi²⁴ 등은 분자확산이 유화파괴에 중대한 영향이 있음을 보고했다.

원심분리에 의한 유화안정도 측정은 Vold 등²⁸⁻³⁰, Rehfeld³¹, Smith와 Mitchell³²에 의해 많은 연구가 보고되어 있다.

그러나 비이온 계면활성제로 안정화된 유화계에서 분산상에 첨가된 소량성분에 의해, 분산상이 연속상으로의 분자확산의 영향에 의한 유화안정도에 미치는 영향에 관한 연구는 거의 없었다.

본 연구에서는 비이온 계면활성제인 poly-

oxyethylene (n) dodecyl ethers로 안정화된 핵산-물의 수중유형 유화계에서 소량의 장쇄알칸(옥탄, 데칸, 도데칸, 헥사데칸) 및 장쇄알칸올(옥탄올, 데칸올, 도데칸올, 헥사데칸올)이 유화안정도에 미치는 효과를 원심분리 및 시간경과에 따른 평균유화입자 크기를 측정하여 비교 검토하였다. 그리고 계면장력을 측정하여 cmc , 계면흡착, 단위분자당 계면면적, 계면압 등을 구하여 계면활성제 및 첨가제의 계면거동을 검토하였다.

또 소금이나 요소 첨가 및 계면활성제의 에틸렌옥사이드 몰수를 변화시켰을 때, 소량의 장쇄알칸 및 장쇄알칸올이 유화안정도에 미치는 효과도 검토하였다. 이로부터 유화 파괴 메카니즘에 대한 이론적 고찰을 하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

본 실험에 사용한 분산상인 핵산은 일본 순정화화학제 시약특급을 소량 첨가제인 옥탄, 데칸, 도데칸, 헥사데칸, 옥탄올, 데칸올, 도데칸올 및 헥사데칸올은 일본 동경화성제 시약특급을 사용하였다. 유화제인 $C_{12}E_n$ (polyoxyethylene dodecyl ethers, n =ethylene oxide mol수)로 $C_{12}E_9$ 는 일본 일광화학제 Nikkol BL-9EX를 $C_{12}E_{20}$ 및 $C_{12}E_{30}$ 은 일본 일본유지제 Nissan K-220 및 Nissan K-230을 $C_{12}E_{23}$ 은 일본 순정화화학제 Brij-35를 사용하였다. 그리고 소금은 일본 부전제약제 시약1급을 요소는 일본 국산화화학제 시약1급을 사용하였고, 연속상인 물은 이온교환수를 1회 증류하여 사용하였다.

2-2. 계면장력 및 표면장력 측정

계면장력 및 표면장력은 시료를 제조한 후 $25^{\circ}C$ 에서 1일간 정치한 다음 Fisher Autotensiomat (Model215)를 이용하여 $25^{\circ}C$ 에서 고리법으로 측정하였다.

2-3. 원심분리

분산상을 40%v/v로 하여 Silverson Lab.

Mixer Emulsifier로 $25^{\circ}C$ 에서 $6,000 \pm 500$ rpm으로 3분간 유화시킨 후 즉시 원심분리관에 나누어 담고 $25^{\circ}C$ 에서 1일간 정치한 후 원심분리기 (Hitachi Ultra Centrifugator 20PR-52D)를 이용하여 $7,000 \sim 18,000$ rpm에서 각각 1시간동안 원심분리하여 상층에 분리된 유리기름양을 측정하였다.

2-4. 평균유화입자 측정

분산상을 21% v/v로 하여 Silverson Lab. Mixer Emulsifier로 $25^{\circ}C$ 또는 $30^{\circ}C$ 에서 $6,000 \pm 500$ rpm으로 3분간 유화시킨 후 즉시 뚜껑달린 시험관에 나누어 담고 creaming 현상을 방지하기 위하여 Invertor (자가제작, 3rpm)에 넣어 $25^{\circ}C$ 또는 $30^{\circ}C$ 에 보관하였다. 시험관에서 일정량의 시료를 취해 80% w/w 글리세린 수용액으로 희석시킨 다음 현미경 (American Optical AO 20Microscope)으로 촬영하여 시간경과에 따른 평균유화입자 크기변화를 측정하였다. 이때 한번 사용된 시료는 재사용이 되지 않았다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 계면장력 및 표면장력 변화

3-1-1. 장쇄알칸 및 장쇄알칸올의 영향

핵산 - $C_{12}E_{23}$ 수용액계에 장쇄알칸이나 알칸올을 첨가하면 이들이 계면거동에 영향을 줄 것으로 예측된다. Fig.1은 소량의 장쇄알칸이나 알칸올을 첨가하였을 때의 계면장력 변화를 나타낸 것으로 장쇄알칸을 첨가하면 핵산 단독의 경우와 거의 같은 계면장력값을 나타내거나 약간 증가 되었으나, 장쇄알칸올의 경우는 계면장력이 현저히 감소하였다. 따라서 장쇄알칸은 계면에 거의 흡착되지 않으며, 장쇄알칸올은 보다 쉽게 계면에 흡착됨을 알 수 있다.

계면흡착량이 증가되면 계면압도 증가된다. 즉 계면압의 증가는 계면에 흡착된 계면활성제 및 장쇄알칸올의 혼합단분자층이 보다 견고한 계면막을 형성하기 때문이며, 계면압 (π)는 아래와 같이 정의된다.

$$\pi = \gamma_{ow} - \gamma_i$$

Fig. 2는 소량의 장쇄알칸 및 알칸올을 첨가했을 때 계면활성제 농도 대 계면압을 나타낸 것으로 장쇄알칸은 탄화수소쇄 길이에 관계없이 계면압도 헥산단독의 경우와 거의 차이가 없었지만 장쇄알칸올은 계면압을 현저히 증가시켰다.

Table 1은 헥산 - C₁₂E₂₃ 수용액에 소량의 헥사데칸 및 헥사데칸올을 첨가했을 때의 cmc, 계면압, 계면흡량(Γ), 단위분자당 계면면적(1/N) 값을 나타낸 것이다. 이때 cmc는 C₁₂E₂₃의 대수농도 대 계면장력 값에서 기울기가 예리하게 변하는 농도 부근에서 외삽법으로 구하였고, 계면 흡착량과, 단위분자당 계면면적은 cmc 이전의 근접부분에 대한 기울기 값으로 Gibbs 등온흡착방정식을 이용하여 계산했다.

$$\Gamma = -1/RT (d\gamma/d\ln c) T$$

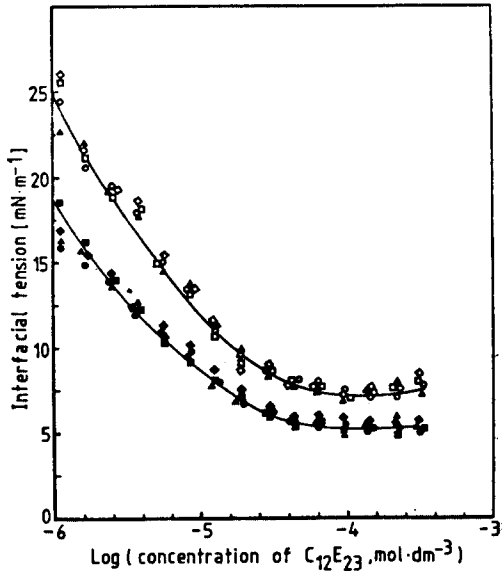


Fig. 1. Effects of long chain alkanes or alkanols on the interfacial tension at hexane-water interface with C₁₂E₂₃.

- : hexane alone △ : hexane+decane
 □ : hexane+dodecane ◇ : hexane+hexadecane
 ● : hexane+octanol ▲ : hexane+decanol
 ■ : hexane+dodecanol ◆ : hexane+hexadecanol
 additives : 0.04 [mol·dm⁻³]

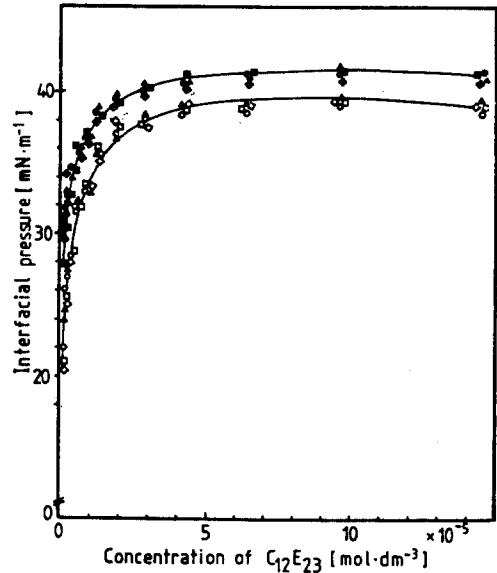


Fig. 2. Variation of interfacial pressure with the addition of long chain alkanes or alkanols at hexane-water interface with C₁₂E₂₃.

- : hexane alone △ : hexane+decane
 □ : hexane+dodecane ◇ : hexane+hexadecane
 ● : hexane+octanol ▲ : hexane+decanol
 ■ : hexane+dodecanol ◆ : hexane+hexadecanol
 additives : 0.04 [mol·dm⁻³]

Table 1. Effects of Additives on Critical Micelle Concentration, Interfacial Pressure, Adsorption, Molecule Area: at Hexane-Water Interface with C₁₂E₂₃.

| | $cmc \times 10^4$ [mol·dm ⁻³] | π_{cmc} [mN·m ⁻¹] | $\Gamma_{cmc} \times 10^4$ [mol·cm ⁻²] | $\frac{1}{\Gamma_{cmc} \cdot N}$ [Å ²] |
|-------------------------------------|--|--------------------------------------|---|---|
| hexane | 7.18 | 39.4 | 1.072 | 154.95 |
| hexane+ hexadecane ^a | 7.38 | 39.4 | 0.919 | 180.6 |
| hexane+ hexadecanol ^a | 3.27 | 40.7 | 1.273 | 130.43 |

a : additives=0.04 [mol·dm⁻³]

3 - 1 - 2. 계면활성제 구조에 의한 영향

계면의 성질은 계면활성제의 구조에 따라 크게 영향을 받는다. 일반적으로 비이온 계

면활성제에 의한 계면의 성질은 계면활성제의 친수성기보다는 탄화수소쇄의 소수성기에 더욱 영향을 받지만, 친수성기인 에틸렌옥사이드쇄도 계면성질에 중요한 역할을 한다.

Fig. 3은 $C_{12}E_n$ ($n=9, 20, 23, 30$)의 대수농도 대 표면장력을 나타낸 것으로 n 이 증가할수록 cmc 는 높아지며 계면흡착량은 감소됨을 보여준다. 이것은 n 이 증가함에 따라 친수성질이 증가하기 때문이다.

Table 2는 $C_{12}E_n$ 의 n 의 변화에 따른 cmc ,

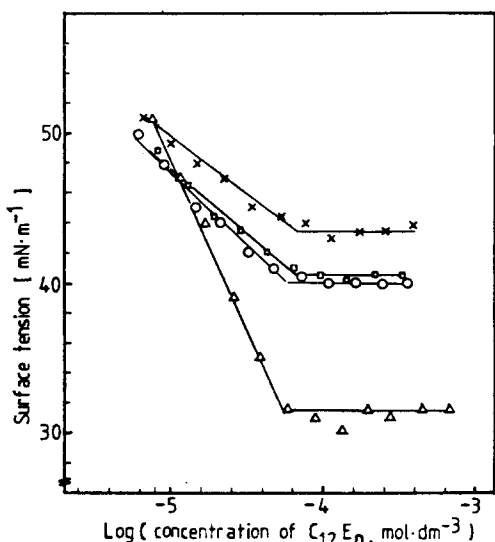


Fig. 3. Variation of surface tension at the air-water interface with $C_{12}E_n$.

△ : $n=9$ ○ : $n=20$
 □ : $n=23$ × : $n=30$

Table 2. Changes of Various Measured Properties according to Ethylene Oxide Chain Length at 25°C

| | $\Gamma cmc \times 10^5$ [mol·dm ⁻³] | γcmc [mN·m ⁻¹] | $\Gamma cmc \times 10^{10}$ [mol·cm ⁻²] | $\frac{1}{\Gamma cmc \cdot N}$ [Å ²] |
|----------------|---|---------------------------------------|--|---|
| $C_{12}E_9$ | 5.78 | 31.5 | 3.95 | 42.0 |
| $C_{12}E_{20}$ | 6.223 | 40.0 | 1.66 | 100.1 |
| $C_{12}E_{23}$ | 6.457 | 40.5 | 1.541 | 107.7 |
| $C_{12}E_{30}$ | 6.823 | 43.5 | 1.354 | 122.6 |

계면흡착량, 단위분자당 계면면적의 측정값을 요약한 것으로 n 이 증가할수록 단위분자당 계면면적이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 4는 $C_{12}E_n$ 의 에틸렌옥사이드의 몰수대 대수임계미셀농도를 나타낸 것으로 이들은 거의 직선상에 있으며 아래와 같은 실험식이 얻어진다.

$$\log cmc = 0.0034n - 4.27$$

3-1-3. 소금 및 요소의 영향

소금이나 요소 등을 계면활성제 수용액에 첨가하면 계면활성제의 물리적 성질이 달라진다.

Fig. 5는 $C_{12}E_{23}$ 수용액에 소금 및 요소를 1% w/w 첨가했을 때 $C_{12}E_{23}$ 의 대수농도 변화 대 표면장력을 나타낸 것이다. 소금을 첨가할 때 cmc 가 낮아짐은 $C_{12}E_{23}$ 의 친수기인 에틸렌옥사이드쇄가 탈수적 메카니즘으로 염석됨에도 영향이 있지만 소수기인 탄화수소쇄의 염석에 더욱 좌우되며 요소를 첨가할 때 cmc 가 증가됨은 요소가 물의 구조를 변화시켜 에틸렌옥사이드의 수화를 증가시켜 micellization을 방해하기 때문인 것으로 알려져 있다¹⁾.

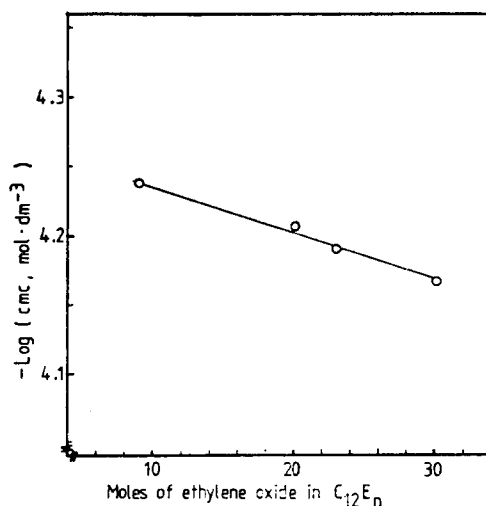


Fig. 4. Variation of critical micelle concentration with mole change of ethylene oxide in $C_{12}E_n$.

3 - 2. 원심분리

$C_{12}E_{23}$ 유화제를 원심분리하면 물층, 유화입자들이 creaming된 유화층 및 유리기름층으로 분리된다. 이때 유화층과 유리기름층 사이에는 유화입자들이 매우 밀집된 매우 얇은 수용액막으로 둘러싸인 다면체의 기름입자들로 구성된 투명 겔층이 존재하는데, 이것은 유화파괴에 의한 분리형태로 볼 수 없고 일종의 농축 응집된 상태로 물에 분산시키면 곧 재분산된다. 이 투명 겔층은 원심력을 더욱 증가시키면 파괴되어 유리기름으로 된다. 그리고 이 겔층을 취하여 Karl Fisher Aqua meter (Beckmann KF4B)로 측정 한 결과 수분함량은 0.1%w/w이었다.

Fig. 6은 $C_{12}E_{23}$ 유화제에 소량의 장쇄알칸 및 알칸올의 첨가에 따른 분리정도를 원심분리 각 속도 자승의 역수(w^{-2}) 대 유리기름 분율을 나타낸 것으로, 소량의 데칸 및 헥사데칸을 첨가했을 때는 원심분리에 의한 유화안정도에 거의 효과가 없었으나, 소량의 장쇄알칸올을 첨가했을 때는 분리된 유리기름량이 감소했다. 이것은 장쇄알칸의 경우는 계면에 흡착될 수 없으므로 유화입자끼리의 coalescence에 의한 유화파괴를 지연시키는데 거의 효과가없는 반면 알칸올의 경우는 유화입자의 계면에 흡착되어 계면막을 견고하게 하므로 coalescence에 의한 유화파괴를 지연시키기 때문이다.

3 - 3. 평균유화입자 크기의 변화

3 - 3 - 1 장쇄알칸 및 장쇄알칸올의 첨가에 의한 영향

유화제는 열역학적으로 불안정하므로 유화입자들은 시간이 경과함에 따라 점점 커져 결국 유화가 파괴되어 분리되려고 한다. 그러므로 유화의 안정도는 시간 경과에 따른 유화입자 크기변화를 측정함으로써 추정할 수 있다.

Fig. 7과 Fig. 8은 $C_{12}E_{23}$ 유화제에 소량의 장쇄알칸 및 알칸올을 첨가했을 때 시간 경과에 따른 평균유화입자의 부피 변화의 나타

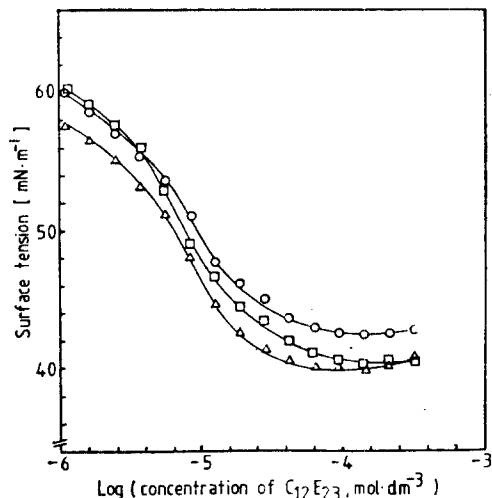


Fig. 5. Effect of NaCl, Urea on the surface tension of aqueous $C_{12}E_{23}$.
 □ : without additives △ : NaCl 1% W/W
 ○ : Urea 1% W/W

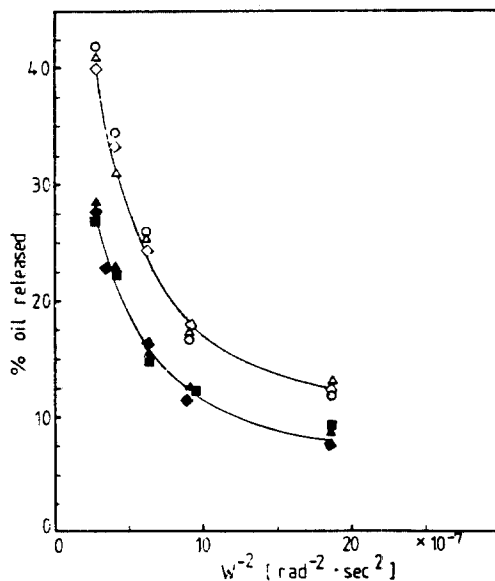


Fig. 6. Variation of oil fraction released by reciprocal square centrifuge velocity in $C_{12}E_{23}$ emulsion with 40% V/V oil.
 ○ : hexane alone △ : hexane+decane
 ◇ : hexane+hexadecane ▲ : hexane+decanol
 ■ : hexane+dodecanol ◆ : hexane+hexadecanol
 additives : 0.1 [mol.dm⁻³]
 $C_{12}E_{23}$: 4.0×10^{-4} [mol.dm⁻³]

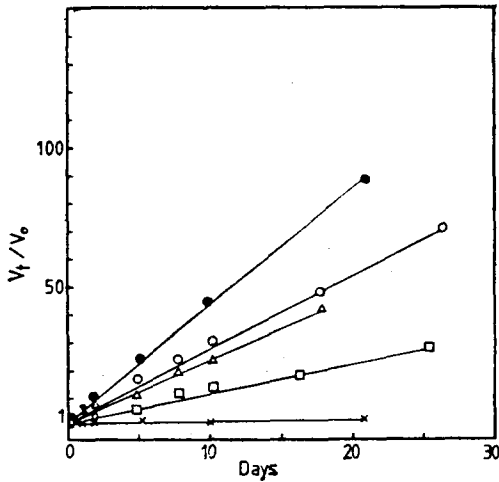


Fig. 7. Effects of long chain alkanes on mean droplet volume with time in emulsion stabilized by $C_{12}E_{23}$ at $25^{\circ}C$.

● : hexane alone ○ : hexane+octane
 △ : hexane+decane □ : hexane+dodecane
 × : hexane+hexadecane
 additives : $0.027 \text{ [mol.dm}^{-3}\text{]}$
 $C_{12}E_{23}$: $4.92 \times 10^{-3} \text{ [mol.dm}^{-3}\text{]}$

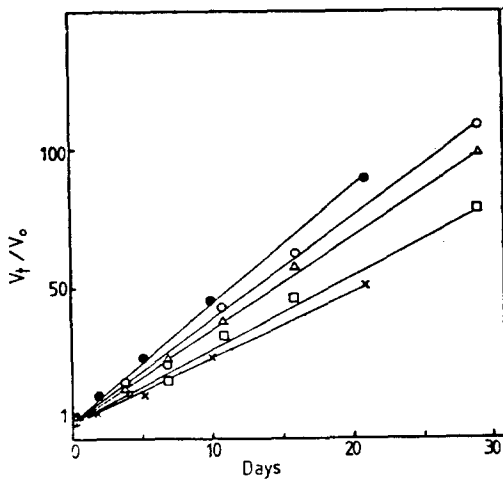


Fig. 8. Effects of long chain alkanols on mean droplet volume with time in emulsion stabilized by $C_{12}E_{23}$ at $25^{\circ}C$.

● : hexane alone ○ : hexane+octanol
 △ : hexane+decanol □ : hexane+dodecanol
 × : hexane+hexadecanol
 additives : $0.027 \text{ [mol.dm}^{-3}\text{]}$
 $C_{12}E_{23}$: $4.92 \times 10^{-3} \text{ [mol.dm}^{-3}\text{]}$

낸 것이다. 여기서 장쇄알칸 및 알칸올을 첨가한 경우가 헥산 단독인 경우보다 유화안정도가 증가하였으나 또 이들의 탄화수소쇄 길이가 길어질수록 유화안정도 증가에 보다 효과적이었고, 탄화수소쇄 길이가 같으면 장쇄알칸이 장쇄알칸올 보다 유화안정도에 효과적임을 알 수 있었다. 장쇄알칸올은 유화면에 흡착되어 coalescence에 대한 저항력이 커지기 때문에 유화가 안정된다고²⁰⁻²³ 알려져 있으나, 장쇄알칸은 헥산의 물에 대한 용해도를 감소시켜 헥산이 연속상 중으로 분자 확산이 일어나기가 더욱 어려워져 유화가 보다 안정화 됨을 알 수 있다. 그리고 탄화수소쇄가 길어질수록 유화가 더욱 안정화되는 것은 탄화수소쇄가 길수록 소수성질이 증가하고 물에 대한 용해도가 낮아지므로 분자 확산이 더욱 어려워진다는 사실과 잘 일치된다. 또 탄화수소쇄 길이가 같으면 장쇄알칸이 장쇄알칸올보다 더욱 안정한 유화를 형성함은 $C_{12}E_{23}$ 유화계에서의 유화파괴는 coalescence에 의해서보다는 분자확산에 의해 지배됨을 나타낸다.

3 - 3 - 2. 계면활성제의 구조에 따른 영향

Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11은 헥산만으로 만들어진 유화계와 여기에 소량의 도데칸 및 도데칸올을 첨가한 유화계에서 $C_{12}E_n$ 의 에틸렌옥사이드의 몰수 (n) 변화에 따른 유화안정화 효과를 비교한 것이다. 여기서 $C_{12}E_n$ 의 n 의 감소 또는 소량의 도데칸이나 도데칸올의 첨가에 따라 더욱 안정한 유화가 형성되었으며, 도데칸은 도데칸올에 비해 안정화 효과가 훨씬 더 증가하였다. 이것은 전항의 실험결과와 잘 일치하며 안정한 유화계를 만들기 위하여는 적절한 계면활성제를 선택해야 하지만 분산상인 기름의 화학적 구조가 유화안정도에 더욱 중요한 영향을 미침을 알 수 있다.

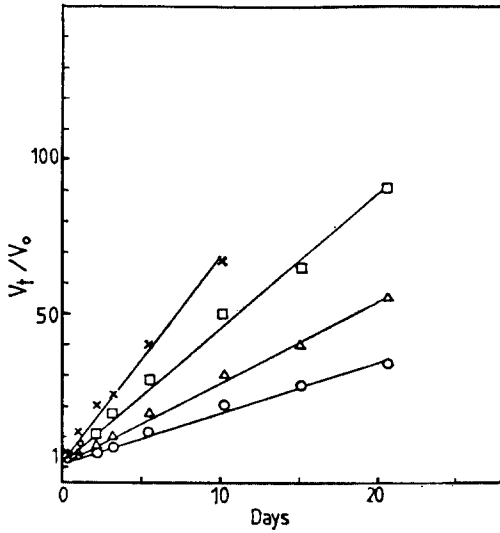


Fig. 9. Effects of ethylene oxide moles on mean droplet volume with time in hexane- $C_{12}E_n$ emulsions at 30°C .
 \bigcirc : $C_{12}E_9$ \triangle : $C_{12}E_{20}$
 \square : $C_{12}E_{22}$ \times : $C_{12}E_{30}$
 $C_{12}E_n$: 4.92×10^{-3} [mol.dm $^{-3}$]

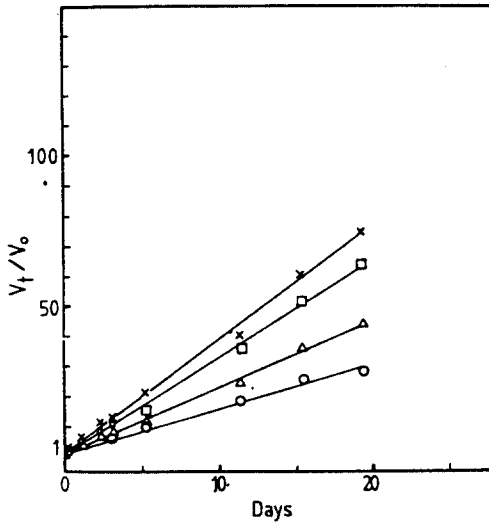


Fig. 10. Effects of ethylene oxide moles on mean droplet volume with time in hexane+dodecanol- $C_{12}E_n$ emulsions at 30°C .
 \bigcirc : $C_{12}E_9$ \triangle : $C_{12}E_{20}$
 \square : $C_{12}E_{22}$ \times : $C_{12}E_{30}$
 $C_{12}E_n$: 4.92×10^{-3} [mol.dm $^{-3}$]
dodecanol : 0.027 [mol.dm $^{-3}$]

3 - 3 - 3. 소금 및 요소가 유화안정도에 미치는 영향

Fig. 12는 $C_{12}E_{23}$ 유화계에 1%w/w의 소금 및 요소를 첨가했을 때 이들이 유화안정도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 여기서도 헥산 단독으로 된 유화계보다 소량의 헥사데칸을 첨가한 유화계가 훨씬 더 안정함을 보여 주었다. 그리고 $C_{12}E_n$ 유화계에 소금이나 요소와 같은 물질을 첨가하면 이들이 유화입자의 계면 근접 부근에 작용하는 힘, 즉 수소결합, 수화 등에 영향을 미쳐 계면의 구조에 변화를 줄 것이지만 본 실험결과 소금이나 요소가 유화안정도에 직접적인 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

3 - 4. 유화파괴 메카니즘

본 실험에서 계면장력, 원심분리 측정 결과로부터 소량의 장쇄알칸올을 첨가한 경우가 안정한 유화를 형성하리라 예측되었지만,

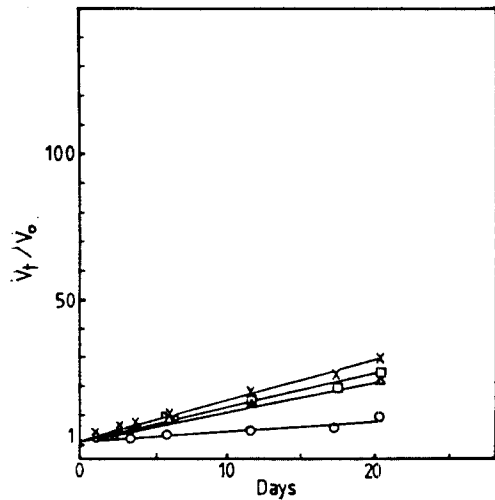


Fig. 11. Effects of ethylene oxide moles on mean droplet volume with time in hexane+dodecane- $C_{12}E_n$ emulsions at 30°C .
 \bigcirc : $C_{12}E_9$ \triangle : $C_{12}E_{20}$
 \square : $C_{12}E_{22}$ \times : $C_{12}E_{30}$
 $C_{12}E_n$: 4.92×10^{-3} [mol.dm $^{-3}$]
dodecane : 0.027 [mol.dm $^{-3}$]

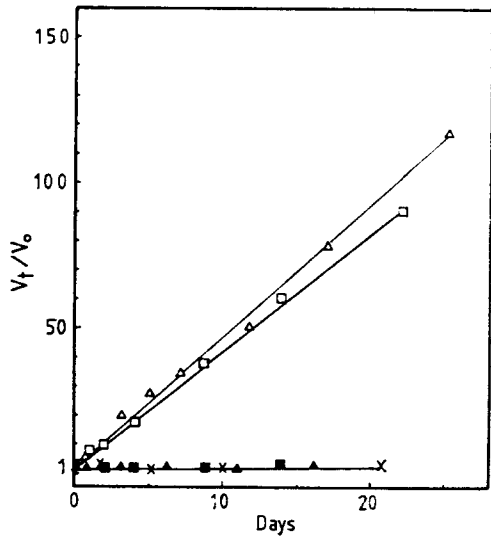


Fig. 12. Effects of NaCl or Urea on mean droplet volume with time in emulsion stabilized by $C_{12}E_{23}$ at $25^{\circ}C$.

- △ : hexane-NaCl 1% W/W
- : hexane-Urea 1% W/W,
- × : hexane+hexadecane
- ▲ : hexane+hexadecane-NaCl 1% W/W
- : hexane+hexadecane-Urea 1% W/W
- additives : $0.027 \text{ [mol.dm}^{-3}\text{]}$
- $C_{12}E_{23}$: $4.92 \times 10^{-3} \text{ [mol.dm}^{-3}\text{]}$

시간경과에 따른 유화입자변화 결과로 부터 장쇄알칸의 첨가가 더욱 안정한 유화를 형성함을 알 수 있었다. 이것은 장쇄알칸올에 의한 유화안정화 효과는 알칸올이 유화제면에 흡착되어 coalescence에 대한 저항력을 크게 하기 때문이지만, 장쇄알칸의 경우는 분자확산을 어렵게 하기 때문임을 알 수 있으며, 헥산-C₁₂E_n 유화계에서의 유화과괴는 coalescence 보다는 분자확산에 의해 더욱 지배됨을 나타낸다. 이것은 이들의 탄화수소쇄 길이가 증가할수록 더욱 안정한 유화를 형성 한다는 사실과도 잘 일치하며, coalescence와 molecular diffusion에 의한 유화과괴 메카니즘을 Fig. 13에 나타내었다.

Fig. 7과 Fig. 8에 나타난 바와 같이 유화과괴속도는 2 차과정으로 아래와 같은 2 차속도 방정식으로 나타낼 수 있다.

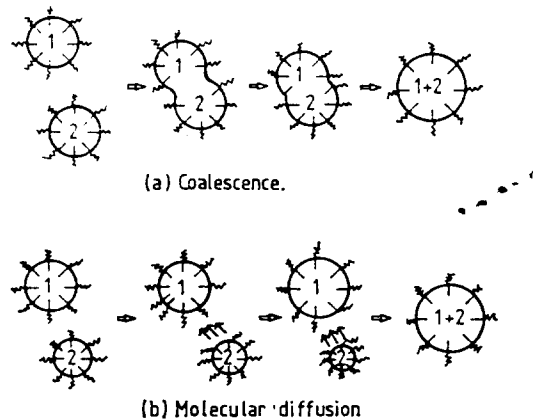


Fig. 13. Illustration of emulsion via coalescence (a) and via molecular diffusion (b).

$$1/Nt - 1/No = Rt \dots \dots \dots (1)$$

이 식을 평균 유화입자 부피 변화 방정식으로 나타내면

$$Vt/Vo = Kt + 1 \dots \dots \dots (2)$$

여기서 유화과괴속도상수 K 는 $t=0$ 에서의 평균유화입자의 직경 \bar{D}_0 와 연속상에 대한 분산상의 부피분율 (ϕ)에 의존한다.

Table 3은 장쇄알칸 및 알칸올을 첨가했을 때의 유화과괴속도상수 K , 유화입자직경 변화, 원심분리에 따른 유리기름 분률, 장쇄알칸의 물에 대한 용해도를 나타낸 것이다.

분자확산에 의한 유화과괴의 이론적 고찰로는 곡률반경과 증기압을 관계지우는 William Thomson's equation (Lord Kelvin)로부터

$$RT \ln(P/P^{\infty}) = 2M\gamma/\rho r \dots \dots \dots (3)$$

이 식을 Henry 법칙이 성립하는, 용해도가 낮은 기름 방울이 수중에 분산되어 있는 계에 대하여는 아래식으로 표시할 수 있다.

$$RT \ln(Cr/C^{\infty}) = 2V\gamma/r \dots \dots \dots (4)$$

이 식은 분산상의 입자크기가 작을수록 큰 입자에 비해 열역학적으로 더욱 불안정하며 물에 대한 용해도가 커짐을 나타낸다. 즉 작은 입자들은 물에 용해되어 소멸하려는 경향이 있고, 큰 입자들은 이들의 소멸로 더욱 커지게 될 것이다.

Table-3. Summary of the Measured Properties of Hydrocarbon Oils and Effect of Additives

| | $K^{a,c}$ [Day ⁻¹] | \bar{D}_1/\bar{D}_0 at 5 Days | Released oil frac- tion ^d 10,000 rpm | Water soly. ^b [mol. dm ⁻³] |
|----------------------|--|--|---|--|
| $C_{12}E_{23}$ Conc. | 4.92×10^{-3} [mol. dm ⁻³] | 4.92×10^{-3} [mol. dm ⁻³] | 4.0×10^{-4} [mol. dm ⁻³] | — |
| hexane | 4.25 | 2.8 | 0.26 | 1.1×10^{-4} |
| octane | — | — | — | 5.8×10^{-4} |
| decane | — | — | — | 3.9×10^{-4} |
| dodecane | — | — | — | 4.7×10^{-4} |
| hexadecane | — | — | — | 2.6×10^{-4} |
| hexane+ | 2.65 | 2.4 | — | — |
| octane | | | | |
| hexane+ | 2.29 | 2.3 | 0.254 | — |
| decane | | | | |
| hexane+ | 1.08 | 1.8 | — | — |
| dodecane | | | | |
| hexane+ | 0.031 | 1.0 | 0.241 | — |
| hexadecane | | | | |
| hexane+ | 3.7 | 2.7 | — | — |
| octanol | | | | |
| hexane+ | 3.36 | 2.6 | 0.154 | — |
| decanol | | | | |
| hexane+ | 2.66 | 2.4 | 0.150 | — |
| dodecanol | | | | |
| hexane+ | 2.39 | 3.3 | 0.161 | — |
| hexadecanol | | | | |

a : demulsification rate constant
 b : from reference (30)
 c : additives : 0.027 [mol.dm⁻³]
 d : additives : 0.1 [mol.dm⁻³]

(4)식을 다시 쓰면

$$Cr = C^\infty \exp[2\gamma V/rRT] \dots \dots \dots (5)$$

입자의 성장 또는 감소속도 G 는 분산상의 확산속도와 관계되므로 아래와 같이 표시된다.

$$G = 4\pi Dr(C_s - C_o) \dots \dots \dots (6)$$

(5)식을 (6)식에 대입하면

$$G = 4\pi Dr[C^\infty \exp(2\gamma v/r \cdot RT) - C_o] \dots \dots \dots (7)$$

여기서 입자의 반경이 r_1, r_2 이고 입자수가 n_1, n_2 인 계에서 입자의 성장 또는 감소속도는 위 식으로부터 아래와 같이 표시된다.

$$dr_1/dt = 2DC^\infty \gamma v/r_1^2 RT \{n_2(r_2 - r_1)/n_1 r_1 + n_2 r_2\} \dots \dots \dots (8)$$

(8)식은 2종의 유화입자 크기로 이루어진 계에 대한 매우 간단한 경우를 나타낸 것이지만, 여러가지의 크기가 다른 입자로 이루어진 복잡한 계에 대해서도 유화입자의 파괴속도를 예측해하고 있다.

그리고 분산상의 물에 대한 용해도가 아주 낮아도 분자확산에 의해 유화입자가 성장 또는 감소할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

1) 헥산- $C_{12}E_{23}$ 수용액에 소량의 장쇄알칸 및 알칸올을 첨가할 때 장쇄알칸은 계면장력에 거의 영향을 주지 않았지만 장쇄알칸올은 계면에 흡착되어 계면장력을 현저히 저하시켰다.

2) 헥산- $C_{12}E_{23}$ 유화계에 소량의 장쇄알칸 및 알칸올을 첨가하여 원심분리할 때 장쇄알칸은 거의 효과가 없었으나 장쇄알칸올은 coalescence에 의한 유화파괴를 지연시켜 유리기름량이 적었다.

3) 헥산- $C_{12}E_{23}$ 유화계에 소량의 장쇄알칸이나 알칸올을 첨가하면 유화가 안정화되었고 이때 알칸이 알칸올보다 더욱 효과적이었다. 또 탄화수소쇄 길이가 증가할수록 더욱 효과적이었다. 또 탄화수소쇄 길이가 증가할수록 더욱 유화가 안정화되었다.

4) $C_{12}E_n$ 의 n 수에 관계없이 장쇄알칸을 첨가하면 유화안정도는 증가되며 또 같은 계에서는 n 이 적을수록 더 안정한 유화가 되었다.

5) $C_{12}E_{23}$ 유화계에서 소금이나 요소는 유화안정도에 거의 영향을 주지 않았으며 이 계에서도 장쇄알칸을 첨가하면 유화가 더욱 안정화되었다.

6) $C_{12}E_n$ 유화계에서 장쇄알칸올은 계면에 미치는 영향이 컸지만 유화안정도는 장쇄알칸을 첨가했을 경우 더욱 향상되었다.

이는 장쇄알칸을 첨가하면 분자확산에 의

한 유화과괴가 어려워지기 때문이다. 이상과 같이 핵산-C₁₂En 유화계의 유화과괴는 coalescence 보다는 분자핵산에 의해 더 지배됨을 알 수 있었다.

ϕ : Volume fraction of the disperse phase to total volume

Nomenclature

C_c : Concentration of material at some distance from the particle large as compared to r
 C_r : Solubility of droplet radius r
 C_s : Solubility of the dissolving or growing phase
 C^∞ : Solubility of the bulk oil
 D : Molecular diffusion coefficient of the disperse phase
 \bar{D}_0 : Mean droplet diameter at time $t=0$
 G : Rate of dissolution (or growth) of a particle
 k : Second-order rate constant
 K : Emulsion degradation rate constant
 : $\sigma\phi K/\pi\bar{D}_0^3$
 M : Molar mass
 N : Avogadro number
 N_0, N_t : Number of particle at time $t=0, t$
 n_1, n_2 : number of particle r_1, r_2
 P : Vapour pressure produced by a small particle of radius r
 P^∞ : Vapour pressure of the same substance of flat surface
 r_1, r_2 : Particles of radius r_1, r_2
 V_0, V_t : Mean droplet volume at time $t=0, t$
 V : Molar volume
 γ : Surface tension
 γ_i : Interfacial tension between oil-water with surface active agent
 $\gamma_{o/w}$: Interfacial tension between oil-water
 ρ : Density

Reference

1. J. M. Quack, A.K. Reng, W. Skrypzak, *Cosmetics and Toiletries*, **91**, 21 (1976).
2. J. A. Kitchener, P. R. Mussell White, "Emulsion Science" Ed. P. Sherman, Academic Press, London, 77 (1968).
3. H. Sonntag and K. Strenge, "Coagulation and Stability of Disperse Systems." HALSTED Press, London, (1972).
4. Pasupati Mukerjee, *Advan. Colloid Interface Sci.*, **1**, 241 (1967).
5. Selwyn J. Rehfeld, *J. Phys. Chem.*, **71**, 738 (1967).
6. W. R. Gillap, N. D. Weiner and M. Gibadi, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 232 (1960).
7. P. Becher, "Nonionic Surfactants" Ed. M. J. Schick, DEKKER Inc, N. Y. 478 (1966).
8. M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena" Willey-Interscience, N.Y. 83 (1978).
9. J. E. Carless, R. A. Challis and B. A. Mulley, *J. Colloid Sci.*, **19**, 201 (1964).
10. P. H. Elworthy and C. B. Macfarlane, *J. Pharm. Pharmacol.*, **14**, 12 (Supp), 100 (1962).
11. F. Van Voorst Vader, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1077 (1960 a).
12. F. Van Voorst Vader, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1078 (1969 b).
13. M. J. Schick, *J. Colloid Sci.*, **17**, 801(1962).
14. K. Shinoda, T. Yamaguchi and R. Hori, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **34**, 237 (1961).
15. M. J. Schick and A. H. Gilbert, *J. Colloid Sci.*, **20**, 467 (1965).
16. M. J. Schwager, *Kolloid. Z. Z. Polym.*, **232**

- 775 (1969).
17. M. J. Schick, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3585 (1964).
 18. H. Schott and A. E. Royce, *J. Pharmaceutical Sci.*, **72**, 1472 (1983).
 19. P. Becher, S.E. Trifilette and Y. Machida, "Theory and Practice of Emulsion Technology". Ed. A. L. Smith, Academic Press, London, 271 (1976).
 20. G. W. Hallworth and J. E. Carless, "Theory and Practice of Emulsion Technology" Ed. A. L. Smith, Academic Press, London, 305 (1967).
 21. G. W. Hallworth and J. E. Carless, *J. Pharm. Pharmac.*, **24**, (Suppl), 71 (1972).
 22. G. W. Hallworth and J. E. Carless, *J. Pharm. Pharmac.*, **25**, (Suppl), 87 (1973).
 23. S. S. Davis and A. Smith, "Theory and Practice of Emulsion Technology." Ed. A. L. Smith, Academic Press, London, 325 (1976).
 24. R. Buscall, S. S. Davis and D. C. Potts, *Colloid and Polymer Sci.*, **257**, 636 (1979).
 25. M. Kahlweit, *Advances in Colloid and Interface Sci.*, **5**, 1 (1975).
 26. M. Kahlweit, *Z. Phys. Chem.*, **36**, 292 (1963).
 27. W. I. Higuchi and Jagdish Misra, *J. Pharm. Sci.*, **51**, 459 (1962).
 28. R. D. Vold and K. L. Mittal, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **23**, 171 (1972).
 29. R. D. Vold and M. C. Acevedo, *J. Amer. Oil. Chem. Soci.*, **54**, 84 (1977).
 30. A. U. Hahn and R. D. Vold, *J. Colloid and Interface Sci.*, **51**, 133 (1975).
 31. S. J. Rehfeld, *J. Colloid and Interface Sci.*, **443** (1974).
 32. A. L. Smith and D. P. Mitchell, "Theory and Practice of Emulsion Technology." Ed. A. L. Smith, Academic Press, London, 61 (1976).
 33. C. McAuliffe, *J. Phys. Chem.* **70**, 1267 (1966).

Study on the Stability of Emulsion Stabilized with Polyoxyethylene Dodecyl Ethers

Choong Nam Lee,
Pacific Chemical Ind. Co., Ltd., R & D Center.

Abstract: The effect of dispersed phase on the stability of emulsion system with polyoxyethylene dodecyl ethers and their variation of ethylene oxide moles was studied by such methods as interfacial tension measurement, centrifugation and droplet size variation with time. The experiments showed that, in interfacial tension measurement, long chain alkanols into dispersed phases are more effectively adsorbed onto interface, while long chain alkanes nearly not, and in centrifugation, dispersed phase with alkanols is less separated than that with alkanes. On the other hand, alkanes help more stabilizing emulsion than alkanols in droplet size variation. And the addition of NaCl or Urea, and variation of E.O. moles have very slight effects on the stability with alkanes than with alkanols. Moreover, the longer carbon chain length is, dispersed phase is more effective on emulsion stability. Supposed from these facts is that more stable emulsion can be made with alkanes which retard molecular diffusion by water solubility decrease rather than alkanols which raise resistance to coalescence by rigid interfacial mixed monolayers formation. In conclusion, the stabilities of these emulsions are proved to be more influenced by molecular diffusion than coalescence.