

당류를 친수기로 한 비이온성 계면활성제계의 상거동(제2보) - 슈크로오스 팔미테이트/알칸올/물 계에서의 상거동 -

이 향 우* · 이 진 희 · 남 기 대

충북대학교 공과대학 공업화학과, *(주)LG화학 화장품연구소
(1996년 11월 11일 접수, 1997년 3월 17일 채택)

The Phase Behavior of Nonionic Surfactants having Sucrose as Hydrophilic Group(II) - The Phase Behavior of Sucrose Monopalmitate/Alkanol/Water System -

Hyang-Woo Lee*, Jin-Hee Lee, and Ki-Dae Nam

Dept. of Ind. & Eng. Chem. Chung-Buk Nat'l Univ., Cheong-Ju 361-763, Korea

*LG Chem. Ltd. Research Park

(Received November 11, 1996, Accepted March 17, 1997)

요 약 : 당류를 친수기로 한 슈크로오스 모노팔미테이트에 대한 3성분계 즉, 슈크로오스모노팔미테이트/알칸올/물계에서의 상거동을 각 조성예 따라 조사하였다. 미셀영역에서 여러 액정영역에 이르기까지 각 성분의 조성을 변화시키면서 정온 및 변온하에 여러 상의 구조를 온도조절기와 카메라가 부착된 편광현미경으로 비교관찰하였다. 극성물질인 알칸올의 탄소수 증가에 따른 3성분계에서의 상거동을 관찰한 결과, 헥산올<옥탄올<데칸올 순으로 비교적 넓은 영역에서 비등방성의 여러 액정상이 존재하였으며, 이를 토대로 에멀전이나 가용화계의 포물레이션에 적용할 수 있다.

Abstract : The phase behavior of sucrose monopalmitate/alkanol/water ternary system was investigated. According to compositions of three components ranging from micellar(or inverse micellar) solution up to various lyotropic liquid crystalline(LC) phase, each texture of the separated phases was identified by crossed polarizers equipped with a camera whose stage was connected to a thermostatic circulator. As the carbon atom number in alkanol of the polar oily substance increases, patterns of the various LC phases were also observed hexanol<octanol<decanol in order, and thus could be also applied to formulation of the emulsified or solubilized systems.

1. 서 론

슈크로오스 지방산에스테르(이하 슈크로오스 에스테르라 약함) 화합물은 금세기 초부터 식품학자들의 관심속에 많은 연구가 계속되었으나, 미국의 Sugar Research Foundation이 설립되므로써 본격적인 발전의 기초가 되었다. Snell법[1]을 시작으로 여러 합성방법[2-6]이 개발되어 왔으나, 최근 대두되고 있는 환경오염 및 인체에

대한 독성 등에 관한 문제로 인해 점차 생물공학적인 합성방법[7, 8]으로 전환되는 추세에 있다.

슈크로오스 에스테르의 응용성은 에스테르화도가 높은 화합물(폴리에스테르)로서 지방과 같이 비흡습성 제품으로 사용될 수 있으나, 널리 이용되고 있는 것은 낮은 에스테르화도(세 개 이하)를 갖는 화합물이다. 이들은 유화성, 유화 안정성, 무독성 등으로 인해 일찌기 식품첨가물로 사용되어 왔으며, 식품 세정에 위생적일 뿐

Table 1. The Formulation of SMP/Alkanol/Water Ternary Systems

Formulation*	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11
SMP	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
alkanol**	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
water***	1~90	1~90	1~90	1~90	1~90	1~90	1~90	1~90	1~90	1~90	1~90

* ; 시료의 개수 : 11개의 SMP/alkanol formulation에 water의 함량 증가에 따라 각각 10개씩. (단위 : g)

** ; alkanol ; hexanol, octanol, and decanol, respectively.

*** ; 1~90은 SMP와 각 alkanol과의 혼합물에 대해 물의 함량을 1g부터 90g까지 소량씩 서서히 가함을 의미하며 외관상 특이한 것은 편광현미경 관찰을 하였음.

만 아니라 환경공해를 일으킬 염려가 거의 없다[9]. 그의 화장품공업, 의약품산업 등에 이용되고 있으며[10], 정제된 막단백질의 분산제나 가용화제로서 그 응용성을 갖는다[11]. 슈크로오스 에스테르 수용액의 계면화학적 특성에 관한 기초적 연구는 Osipow 등[12, 13]에 의해 용해도 특성, 표면거동, 계면활성 등이 상세히 검토되었다. 그러나, 주로 3성분이나 4성분계의 이온성 계면활성제계에 국한되어 있고[14], 3성분계 이상의 다성분계의 비이온성 계면활성제계에 관한 문헌[15]은 비교적 적은 실정이다.

본 연구에서는 슈크로오스 고급지방산 에스테르계가 미셀영역에서 lyotropic 액정구조가 나타나는 영역까지 슈크로오스모노팔미테이트/알칸올/물계를 각각 조제하여 평형상태에서 각각의 상거동을 관찰하였다. 3성분계에서는 알칸올의 알킬기의 사슬길이에 따라 상구조에 미치는 영향 등을 비교검토하여 슈크로오스모노팔미테이트를 이용한 에멀전 및 가용화계의 메커니즘과 그 안정성에 관한 기초적인 자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

슈크로오스 에스테르 중 알킬기의 탄소수 길이가 16인 슈크로오스모노팔미테이트(이하 SMP라 함)는 Mitsubishi Kasei Corp.(Tokyo, Japan)에서 제조한 슈크로오스 팔미테이트를 구입하여, Ohtake의 분리방법[16]을 이용하여 순수한 SMP를 얻었다. 분리정제된 SMP는 Kaufman의 방법[17]에 의해 정량(98.8%)한 후 시료로 사용하였다. 3종의 알칸올류는 hexanol, octanol 및 decanol(Fluka AG, Swiss)의 특급시약(순도 : 99.5%)으로서 정제없이 사용하였다. 그리고, 물은 과망간산칼륨을 과량

가하여 약 2시간 정도 끓인 다음 재증류하고, 이온 교환수지를 통과시킨 것을 사용하였다.

2.2. SMP/알칸올/물계의 조제

SMP/알칸올/물의 3성분계는 Table 1과 같이 먼저, SMP와 알칸올, 즉 hexanol, octanol 및 decanol을 formulation #1부터 #11까지 비이커(150mL, 110개)에서 magnetic stirrer로 충분히 교반하고, 랩으로 밀폐시킨 다음 약 40℃에서 3일 동안 Incubator에서 교반하였다. 이 때 각 시료의 교반 중 수시로 상의 상태를 주의 깊게 관찰하고, 상평형에 이른 각각의 SMP/알칸올 혼합용액이 담겨져 있는 비이커를 꺼내어 여기에 정제수를 약 1mL/min 정도의 주입속도로 서서히 가하면서 잘 교반시킨 다음 항온조에 정치시켜 외관을 관찰하였다. 그리고 각 조성의 시료들을 Ultrasonicator로 5분씩 교반시킨 후 다시 랩으로 완전히 밀폐시켜 45℃ 항온조에 3주간 보관하였다.

2.3. 상구조의 관찰 실험

2.2에서 조제한 슈크로오스 에스테르 용액의 각 조성에 따른 상거동을 조사하기 위해 온도조절 순환기 및 전열판이 설치되어 있는 슬라이드 위에 시료를 넣고 카메라가 부착된 Leitz Metallux 3형 편광현미경(독)으로 관찰하였다. 관찰 과정중 용매의 증발에 의한 측정오차를 방지하기 위해 유리판 가장자리를 바셀린으로 완전히 밀봉시킨 후 측정하였다. 비등방성 구조를 갖는 여러 액정상의 구조는 기존 문헌[18]과 비교하면서 확인하였다. 이때 투명 혹은 반투명의 단일상의 시료는 그대로 관찰하였지만, 2상이나 3상은 Ultracentrifuge로 40℃, 4000rpm에서 30분간 분리시킨 후 정치시킨 다음 분리된 각 시료에 대해 30℃→60℃→90℃로 승온시키면서 상을



(a) SMP/hexanol/water



(b) SMP/octanol/water



(c) SMP/decanol/water

Fig. 1. Behavior of oily-streaks texture of SMP/alkanol/water system(7:3:9, w/w) in crossed polarizers at 60°C, ×160.

관찰하였다.

2.4. SMP/알칸올/물계의 상도의 작성

2.3에서 관찰한 각 조성에서 분리된 여러 상들을 30°C에서 각각 헥산올, 옥탄올 및 데칸올의 혼합 3성분계의 3각 상도(triangle phase diagram)를 작도하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SMP/알칸올/물계의 상구조

SMP/알칸올/물계의 동일한 조성에서 각각 헥산올, 옥탄올 및 데칸올을 함유한 따라 형성된 각각의 액정상의 구조를 Fig. 1에 비교하여 나타내었다. 여기서 보는 바와 같이 알칸올의 탄소수가 증가할수록 보다 발달된 구

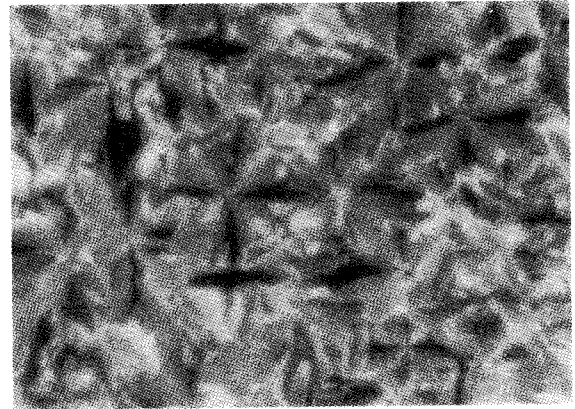


Fig. 2. Fan-like texture of SMP/hexanol/water system (7:3:5, w/w) at 60°C, ×40.



Fig. 3. Fan-like texture of SMP/octanol/water system (7:3:5, w/w) in crossed polarizers at 60°C, ×160.

조가 나타났다. 이것은 탄소수의 소수성효과에 의한 액정형성을 위한 비교적 단단한 복합막(mixed film)의 형성에 기인한다[19]고 볼 수 있으며, 알칸올의 탄소수의 증가에 따라 일정온도에서 네마틱(nematic)상에서 라멜라(lamellar) 액정상 구조로 전이함을 관찰할 수 있었다.

Fig. 2는 SMP/헥산올/물계의 조성(7:3:5)에서 나타난 fan-like 구조를 보여주고 있다. 헥사고날(hexagonal)형에서 라멜라형 액정으로 전이하는 것은 계면활성제/물의 계면에서 계면활성제 분자가 흡착되어 수화력을 감소시킨다고 사료된다.

Fig. 3은 SMP/옥탄올/물계의 Fig. 2와 동일한 조성에서 출현된 angular 구조의 액정상이며, 일정조성하에서의 상거동은 네마틱 액정상에서 점차 라멜라형 액정상 구조로 전이함을 알 수 있는데, 이는 알킬기의 소수성 효과[20]라고 사료된다. 이런 구조는 네마틱 액정

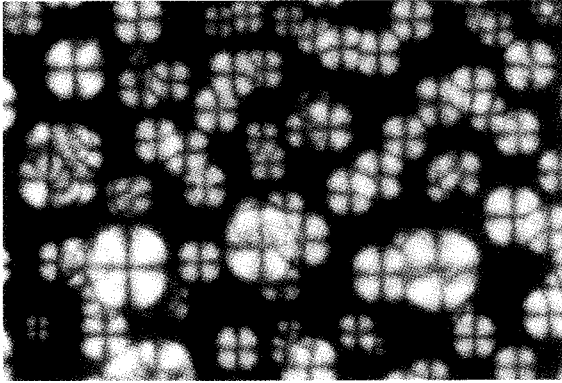


Fig. 4. Coarse mosaic texture of SMP/decanol/water system(7:3:5, w/w) in crossed polarizers at 60°C, ×160.



Fig. 5. Phase behavior of angular texture with temperature for SMP/hexanol/water system(5:5:10, w/w) in crossed polarizers, ×160.

구조 중 하나로서 이중층(bilayer) 구조가 불규칙적으로 배열된 형태로 폴리머 액정(polymer LC)에서 일부 관찰되기도 한다.

SMP/데칸올/물계의 일정조성에 있어서 관찰된 액정상은 Fig. 4에 라멜라 액정상의 하나인 모자이크(mosaic) 구조의 액정상이 나타났다.

Fig. 5는 SMP/헥산올/물계의 일정한 조성에서 온도변화에 따른 상구조의 변화를 나타낸 것으로 angular 구조가 점차 감소하고 미셀용액의 영역이 증가함을 볼 수 있다. 즉, 고온으로 증가하면 비교적 그 구조가 파괴되어 많은 부분이 등방성 미셀용액으로 변화함을 알 수 있다.

Fig. 6은 SMP/옥탄올/물계의 동일한 조성에서 형성된 fan-like 액정상의 온도의존성을 나타낸 물결무늬(sin-

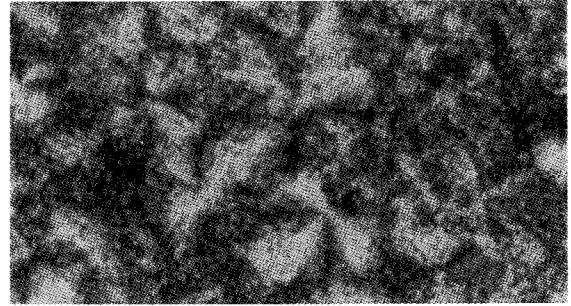


Fig. 6. Phase behavior of fan-like texture with temperature for SMP/octanol/water system(6:4:7, w/w) in crossed polarizers, ×160.

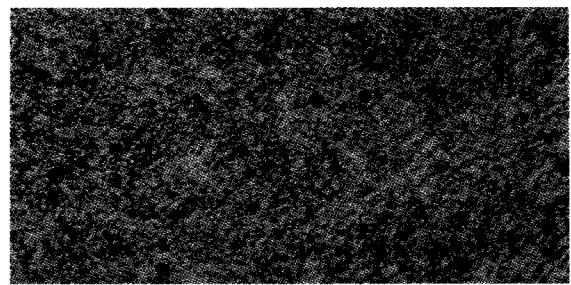


Fig. 7. Texture transition with respect to temperature for SMP/decanol/water system(5:5:10, w/w) in crossed polarizers, ×160.

uous) 구조도 관찰되었다.

SMP/데칸올/물계의 조성(5:5:10)에서 온도 증가에 따라 관찰된 액정상 거동을 Fig. 7에 나타내었다. 이 조성의 SMP/데칸올/물계에서 형성된 모자이크형 액정상이 온도증가에 따라 보다 거대한 모자이크형 구조로 변화함을 알 수 있는데 이는 열에 의한 회합콜로이드의 팽윤(swelling)에 기인[21]된다고 생각된다.

이와 같이 SMP/알칸올/물계의 조성에서 관찰된 액정상은 이른바, cosurfactant인 알칸올의 탄소수 증가에 따라 점차 라멜라형으로 전이되는데 이것은 보다 단단한 복합막 형성에 기인한다고 볼 수 있다. 또한 온도 증가에 따라 알칸올의 탄소수가 증가할수록 비교적 안정한 액정상[22]이 유지되는 것은 이것을 뒷받침하고 있다고 볼 수 있다.

3.2. SMP/알칸올/물계의 상도

SMP/헥산올/물계, SMP/옥탄올/물계, 그리고 SMP/데칸올/물계의 상도를 30°C에서 편광현미경으로 관찰한 것을 종합적으로 비교검토하여 각각 Fig. 8, Fig. 9 및

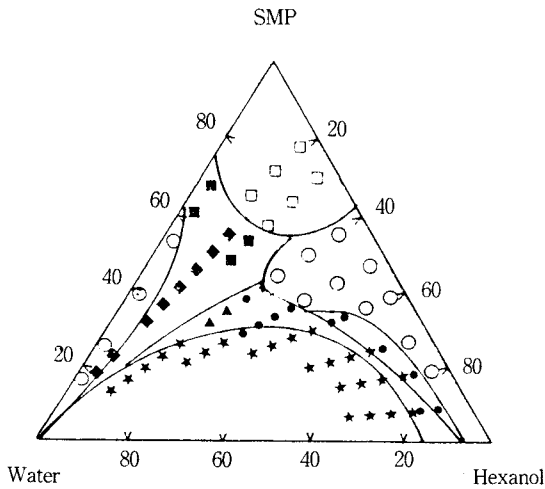


Fig. 8. Phase diagram for the SMP/hexanol/water system at 30°C.

○; clear liquid, ●; cloudy liquid, □; clear gel
■; translucent gel, ▲; three phase, ★; emulsion

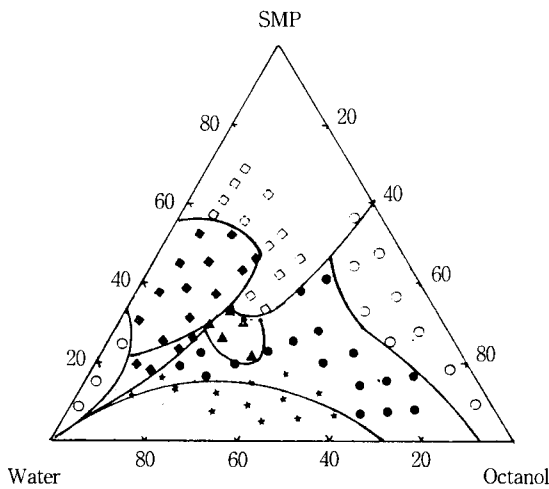


Fig. 9. Phase diagram for the SMP/octanol/water system at 30°C.

○; clear liquid, ●; cloudy liquid, □; clear gel
■; translucent gel, ▲; three phase, ★; emulsion

Fig. 10에 도시하였다. 각 상의 외관은 미셀용액과 같은 단일상, 에멀전, 그리고 3상이 존재하며 이들을 장시간에 걸쳐 그 상변화를 관찰하여 상영역과 상경계를 결정하였다.

Fig. 8~Fig. 10에 나타난 바와 같이 (○)영역은 미셀용액과 역미셀 영역 즉, 각각 물과 알칸올의 가용화 영역을 의미하며, (★)영역은 전형적인 에멀전 영역을 나타내고 있으며, (□)영역과 (■)영역은 각각 투명한 겔상과 반투명의 점조한 겔상으로 구별되며 여기에서 액정

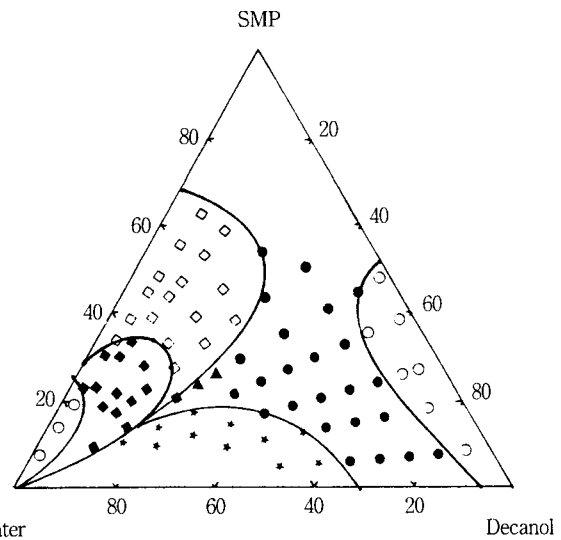


Fig. 10. Phase diagram for the SMP/decanol/water system at 30°C.

○; clear liquid, ●; cloudy liquid, □; clear gel
■; translucent gel, ▲; three phase
★; emulsion

상 구조가 주로 관찰되었다. 비교적 장쇄의 소수부가 알칸올과의 복합막을 형성하여 열역학적으로 안정한 마이크로에멀전상을 형성한다[23]고 생각된다. SMP/옥탄올/물계보다 넓은 영역의 액정상이 관찰되었으며 온도를 상승시키면서 관찰한 액정상은 매우 유동적이었지만, 온도를 다시 상온으로 냉각시켰을 때 액정상은 비교적 잘 발달된 것으로 나타났다.

4. 결 론

알킬기 탄화수소의 탄소수 16인 슈크로오스 모노팔미테이트, 알칸올 그리고 물의 3성분계의 조성에 따라 나타나는 여러 상구조를 편광현미경에 의해 관찰하여 형성된 비등방성 lyotropic 액정구조를 문헌과 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 슈크로오스모노팔미테이트/알칸올/물의 3성분계의 상전이성은 조성에 따라 미셀 및 역미셀영역, 네마틱형, 헥사고날형, 그리고 라멜라형의 상구조가 존재하고 있음이 확인되었다.

2) 극성물질인 알칸올의 탄소수에 따라 형성된 액정구조는 헥산올<옥탄올<데칸올 순으로 넓은 영역의 여러 액정상이 존재하고 있으며, 각 조성에 따라 에멀전이나 가용화계의 포블레이션에 적용할 수 있다.

참 고 문 헌

1. L. Osipow, F. D. Snell, D. Marra, and W. C. York, *Ind & Eng Chem.*, **48**, 1459(1956).
2. L. Osipow and W. Rosenblatt, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 307(1967).
3. R. M. Ismail and H. Simonis, *Fet. Saifen Anstrichmittel*, **66**, 307(1967).
4. D. H. Wheeler and H. Witcoff, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 125(1971).
5. F. D. Feuge, H. J. Zerigue, J. J. Weiss, and M. Brown, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 56(1970).
6. K. J. Parker, U.S.P., 3996206(1976).
7. a) J. S. Dordick, *Enzyme Micro. Technol.*, **11**, 1941(1989).
b) K. D. Mukherjee, *Biocatalysis*, **3**, 277(1990).
8. S. C. Kim, "Synthesis and Surface Activity of Polyolic Nonionic Surfactant by Enzyme Reaction", Ph. D. Thesis, Chungbuk National University(1993).
9. a) T. Kosaka and T. Yamada, *ACS Symposium Series*, **41**, 84(1977).
b) N. B. Desai, *Cosmetics and Toiletries*, **105**, 99 (1990).
10. a) Y. Ishigami, and Machida, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 599(1989).
b) P. M. Shenk, P. M. Ausborn, F. Bendas, P. Nuhn, D. Arndt, and H. Meyers, *J. Microcapsulation*, **6**, 95(1989).
11. D. Abran, F. Boucher, T. Hamanaka, K. Hiraki, and Y. Kito, *J. Colloid Interface Sci.*, **128**, 239 (1989).
12. a) L. Osipow, F. D. Snell, D. Marra, and W. C. York, *Ind & Eng Chem.*, **48**, 1462(1956).
b) C. E. Walker, *J. Food Sci.*, **29**, 286(1984).
13. M. Koda, *New Food Ind.*, **6**, 35 (1958)
14. a) P. Ekwall, L. Mandell, and K. Fontell, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 215(1970).
b) K. Fontell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **63**, 59(1981).
15. J. M. Herrington and S. S. Sahi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 1677(1988).
16. S. Ohtake, *工業化學雜誌*, **67**, 809(1964).
17. V. R. Kaufman and N. Garti, *J. Liq. Chromatogr.*, **4**, 1195(1981).
18. a) F. B. Rosevear, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 618 (1954).
b) F. B. Rosevear, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **19**, 581(1968).
c) D. Demis and L. Richer, "Texture of Liquid Crystals", Deuch. Verlag, Leipzig(1978).
d) G. J. T. Tiddy, *Phys. Reports*, **57**, 1(1980).
19. K. Shinoda and H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 70(1968).
20. C. Tanford, "The Hydrophobic Effect", J. Wiley & Sons, New York(1980).
21. F. C. Lache and J. Margnan, *J. Phy Chem.*, **90**, 707(1986).
22. a) S. Friberg and G. Gillberg, *J. Colloid Interface Sci.*, **56**, 19(1976).
b) L. E. Scriven, *Nature*, **263**, 123(1976).
23. a) E. S. Lutton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 1068 (1965).
b) J. H. Schulman, W. Stoeckenius and L. M. Prince, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1677(1959).
c) P. A. Winsor, *Chem. Rev.*, **68**, 1(1968).