

# Winsor계에서 제조된 O/W 에멀전의 안정성 연구 - 1

조 완 구

LG 화학 화장품 연구소

(1997년 12월 8일 접수, 1998년 2월 5일 채택)

## Stability of O/W Emulsions Prepared from Winsor Systems - 1

Wan-Goo Cho

LG Cosmetics R&D Institute, Taejon 305-343, Korea

(Received December 8, 1997, Accepted February 5, 1998)

**요 약 :** 본 논문에서는 Winsor systems으로부터 제조된 AOT 에멀전의 안정성을 염화나트륨의 농도 변화에 따라 관찰하였다. 에멀전은 헵탄 + 염화나트륨 수용액 + AOT로 구성하였다. 염화나트륨 농도의 증가에 따라 안정성은 증가를 보이다가 일정 농도 이후에는 안정성이 급격히 감소하였다. 저 농도 염화나트륨에서는 크리밍 현상이 주로 유상과 수상의 비중 차이에 의한 단일 입자의 상승에 기인하였다. 시간 경과에 따른 크리밍 현상의 모델을 개발하여 적용한 결과 저 농도의 염화나트륨에서는 실험 결과와 잘 일치하였으나 고 농도의 염화나트륨에서는 에멀전 입자가 작아지면서 (입자의 부력이 감소) 입자 사이의 반발력이 감소하고 오히려 인력이 증가하면서 안정성이 감소하였다.

**Abstract :** We have investigated the stability of macroemulsions of AOT prepared from Winsor systems. The emulsion system was prepared from heptane + aqueous NaCl + AOT. As the concentration of NaCl increases, the stability of the emulsion increases, reaches a maximum, and then decreases. At low salt concentration the creaming occurred due to density difference of oil and aqueous phases. We developed a model for the creaming. Behavior of the emulsions containing low salt could be described very well by the model, however, at high salt concentration the electrostatic repulsion decreased due to screening and droplets started to attract each other and the stability of the emulsion decreased.

### 1. 서 론

에멀전은 산업적으로 중요하게 쓰여 수십 년간 많은 연구가 되어왔다[1-3]. 에멀전은 열역학적으로 불안정하지만 운동학적으로는 안정화할 수 있고 불안정화 기작(mechanism)은 여러 과정이 복합적으로 일어난다. 에멀전 입자의 크리밍 또는 침전(sedimentation) 현상은 비중 차이에 의해 일어나며 입자의 응집으로 가속된다. 입자는 연속적으로 브라운(Brown) 운동으로 충돌하며 중력 및 전기적인 영향을 받는다. 합일(coalescence) 현상은 접근하는 입자 사이에서 형성되는 얇은 막이 막 파열 임계 거리(critical rupture thickness)까지 접근되어야 한다. 막 파열 임계 거리는 막 표면간의 힘으로 이해할 수 있으며 계면활성제의 집합체(마이셀 또는 마이크로에멀전 입자) 등의 존재에도 영향을 받는다. 에멀전의 안정성은 또한 계면활성제 + 오일 + 물의 평형 상 거동에도 관련되어 있다[4, 5]. 집합체가 수상에 존재하는 계면활성제에 의해 안정화된 에멀전은 O/W 형태이고 반대로 계면활성제의 집합체가 오일상에 생기는 경우를 W/O라 한다.

Winsor계에서 제조된 에멀전을 염화나트륨 농도에 따라 관찰하면 흔히 Winsor계를 유화시켜 생성된 유화 타입들(O/W, W/O 또는 중간체)은 평형 마이크로에멀전과 같은 타입이 생성된다[6]. 또한 이들 에멀전은 NaCl 농도에 따라 전상(phase transition)이 일어난다[7].

AOT와 같은 음이온 계면활성제는 염화나트륨 수용액 + 알칸 계의 낮은 염화나트륨 농도에서는 cmc이상의 과잉 계면활성제가 O/W 마이크로에멀전 입자를 형성하는데 참여하여 수상에 존재하게 된다. 이 마이크로에멀전을 함유한 상은 과잉의 유상과 평형을

이루게 되고 이 계를 Winsor I이라 칭한다. 염화나트륨 농도가 증가함에 따라 제3의 계면활성제 농축의 상이 형성되고 이는 과잉의 유상과 평형을 이룬다(Winsor III). 염화나트륨 농도가 더 증가함에 따라 계면활성제는 유상으로 이동하고 W/O 마이크로에멀전이 과잉의 수상과 공존하게 된다(Winsor II).

본 논문에서는 Winsor계에서 제조된 sodium bis-(2-ethylhexyl) sulphosuccinate(AOT) 에멀전의 안정성을 관찰하였다. 에멀전은 헵탄 + 염화나트륨 수용액 + AOT로 구성하였으며, 이들 에멀전 안정성 중에서 크리밍 현상에 대해서 논의하고 에멀전 크리밍 현상 모델과 결과를 비교하고자 한다. Winsor 계로부터 제조된 에멀전 안정성 이외에 헵탄 + 염화나트륨 수용액 + AOT의 Winsor 영역도 결정하고자 한다.

### 2. 실험

#### 2.1. 시 약

유화제는 sodium bis-(2-ethylhexyl)sulphosuccinate(AOT, Sigma), 오일은 n-Heptane(Fisons Spectrograde, 99%)을 사용하였으며 염화나트륨은 Prolabo의 시약급을 사용하였다. n-Heptane은 상업적으로 얻어진 것을 크로마토그래픽 알루미나옥사이드(B.D.H)을 2회 통과시켜 정제 후 사용하였으며 물은 Milli-Q 장치를 역삼투압 방식으로 정제 후 사용하였다.

#### 2.2. 기 기

에멀전 제조는 혼합기로써 Homogeniser(Ultra-Turrax, T-25)를 사용하였고 유화 안정성 평가는 입도 분포 측정장치(Malvern 2600c

laser diffractometer)와 육안 관찰 방법을 이용하였다.

### 2.3. O/W 에멀전 제조

헵탄, 염화나트륨 수용액과 AOT (40 mM)를 충분히 혼들어 25도 항온조에서 24시간 보관하고 이 견본을 8000 rpm으로 3분간 혼합기로 유화시킨 후 25도 항온조에서 보관하였다. 유상과 수상의 체적 비율은 1:1로 고정시켰다.

### 2.4. O/W 에멀전의 안정성 평가

O/W 에멀전의 안정성 평가는 두 가지 방법을 사용하였다. 첫째 방법은 유상 및 수상의 분리 정도를 관찰하였고, 둘째는 입도 분포 측정장치에 의해 경시에 따른 입자 크기 및 분포의 변화를 측정하였다. 상 분리는 에멀전 제조 후에 경시에 따른 계면 위치를 측정하였다. 입도 분포의 측정은 농후한(condensed) 에멀전을 cmc 용액으로 1 vol. % 희석하여 측정하였다. 측정 중에 계면 막에서의 계면활성제 이 탈착에 의한 입자 크기의 변화를 방지하기 위해 cmc 용액을 사용하여 희석하였다.

### 2.5. 계면장력 측정

계면장력은 Du Nuoy의 링법으로 백금과 이리듐의 합금 링을 사용하여 25도에서 측정하였다. 본 측정법은 미는 방법과 당기는 방법이 있는데 당기는 방법을 채택하였다. 즉 유상을 먼저 영점 조정한 후 이를 제거하고 수상을 투입한 후 오일 상을 살며시 가해 계면을 형성시킨 후 고리를 당기는 방식으로 하였으며, 보정 인자 및 오차 범위가 자동으로 제어되어 별도의 보정을 하지 않았다. 계면장력 측정기는 내부 전위차계로 보정하여 순수 물의 표면장력은 25도에서  $71.9 \pm 0.1 \text{ mN m}^{-1}$ 로 측정되었다.

### 2.6. 전기 전도도 측정

에멀전의 전기 전도도 측정은 디지털 전기 전도도 측정 장치를 사용하였다(PCM3). 실험은 유상과 수상을 교반기로 혼합하여 온도를 조정후 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Winsor 거동과 유화 타입

그림 1에서는 염화나트륨 대비 에멀전의 전기전도도를 나타내었다. 일치하는 Winsor 영역 또한 그림에 나타냈다. 에멀전들은 낮은 농도의 염화나트륨에서는 강한 전기전도도를 나타냈으며, 이는 유화 타입이 O/W임을 나타내고 있다. W/O 타입으로 전상(phase transition)이 일어나는 염화나트륨 영역은 0.055-0.065 M이었다. Winsor II 영역에서의 전기전도도는 매우 낮았다. 이는 O/W 타입의 에멀전 형태가 변하는 영역으로서 이는 전기전도도의 급격한 변화로도 예측된다. 즉 O/W 에멀전에서는 염화나트륨 농도가 증가함에 따라 전기전도도의 증가를 보이다가 전상(에멀전 타입이 O/W에서 W/O로, 연속상이 수상에서 유상으로)의 영역에서는 연속상의 변화에서 기인되는 것으로 생각된다. 그림 2에서는 서로 다른 상의 구성 성분과 함께 부피 비율을 나타내었다. 높은 전도도에서 낮은 전도도로의 전상(phase transition)은 Winsor II/III 경계 영역에서 관찰되었다. 높은 전도도를 가진 Winsor III 영역에서 제 3의 상이 존재하기 때문에 전상(phase transition)이 O/W에서 W/O 에멀전으로 일어나는지 판단하기가 어려웠다. 전도도가 높은 제 3의 상에서 계면활성제 과잉상의 역할은 잘 알 수가 없었다. Winsor III 영역은 헵탄의 경우 0.055-0.065 M 염화나트륨 영역이다. 제 3의 계면활성제 과잉의 상은 복굴절 현상을 보이고 물과 헵탄이 같은 양으로 녹아있었다[8]. O/W 에멀전 영역에서는 연속상

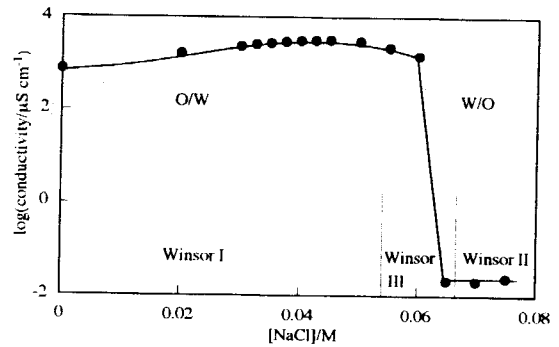


Fig. 1. Emulsion conductivity and Winsor regions versus [NaCl] for heptane emulsions at 25°C (40 mM AOT, volume ratio = 1:1).

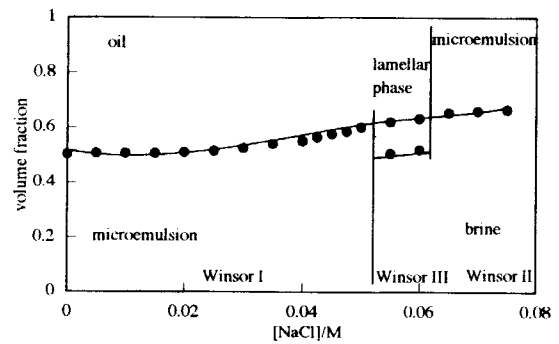


Fig. 2. Volume fraction of equilibrated phases versus [NaCl].

이 수상으로 전해질 농도가 증가하면서 전기 전도도가 증가하는 현상을 보였고 W/O 영역에서는 전해질 농도가 높음에도 연속상이 오일 임으로 전기 전도도의 급격한 감소를 보였다. 이러한 현상은 Shinoda[9]와 Friberg[10] 등의 계면활성제 + 오일 + 물 계에서의 온도 따른 상 전이 결과와 일치함을 보여준다.

### 3.2. 염화나트륨 농도에 따른 유화 안정성

에멀전에 있어서 크리밍 현상의 발현은 입자와 연속상의 비중 차이에 기인한다. 만약 입자의 비중이 연속상보다 높다면 침강 현상이 나타난다.

염화나트륨 농도에 따른 유화 안정성 실험과 함께 크리밍 현상에 대한 에멀전 입자 영향을 피하기 위해 stock 에멀전을 이용한 실험도 진행하였다.

#### 3.2.1. 염화나트륨 농도에 의한 영향

오일-O/W 마이크로에멀전 계면장력은 염화나트륨 농도가 증가함에 따라 매우 낮아 지고[11] 이것으로 제조된 에멀전의 입자도 작아진다[12]. 그림 3에는 초기 에멀전 입자 크기가 염화나트륨 농도에 따라 오일-수상의 계면장력이 낮아 짐에 따라 작아지는 것을 보여주고 있다. 그림 4에는 염화나트륨 농도에 따른 에멀전에서 분리된 수상의 부피를 보여주고 있다. 염화나트륨 농도가 0-0.02 M 범위에서는 분리가 빠르게 나타나고 0.02-0.04 M에서는 장시간(20-45시간) 안정성이 유지되었다. 이 농도에서 크리밍율은 가장 낮았다 그러나 0.04 M의 높은 농도에서는 다시 급격하게 증가하는 현상을 보였다. 0.035 M에서는 가장 오래 안정성이 유지되어 분리된 수상을 발견할 수 없었다. 크리밍율은 염화나트륨 농도가 증가함에 따라 초기에는 감소하다가 Winsor I/III 영역에 접근함에

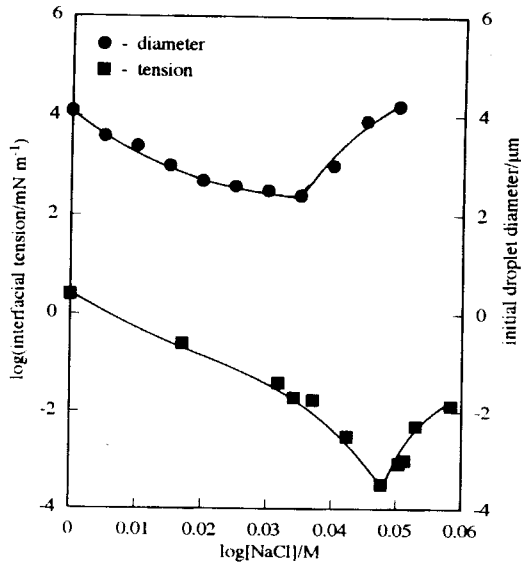


Fig. 3. Plot of initial volume average droplet diameter of heptane emulsions(oil : 40 mM AOT aqueous phase = 1 : 1) and interfacial tension between heptane and 40 mM AOT aqueous solutions as a function of [NaCl] at 25°C.

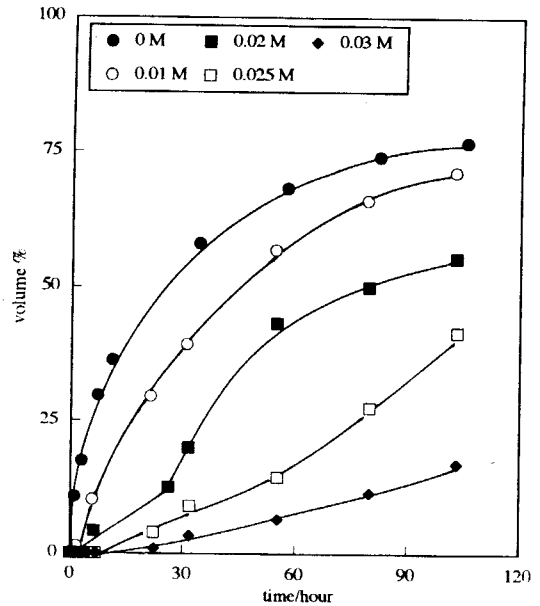
따라 다시 증가 하였다.

그림 5는 경시에 따른 체적 평균 입자 크기의 변화를 보여주는 데 염화나트륨 농도가 증가함에 따라 감소하다가 0.035 M에서는 변화가 없었다. 입자 크기 변화는 크리밍율과 같은 양상을 보였다.

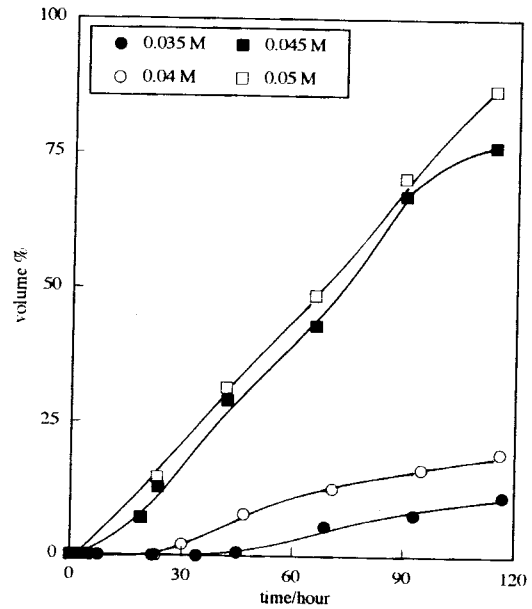
3.2.2. Stock emulsion에 첨가된 염화나트륨의 영향

본 절에서는 염화나트륨의 농도가 stock 에멀전에 어떤 영향을 미치는 가에 대한 것으로 단지 염화나트륨의 영향을 보고자 한다. Stock 에멀전은 헵탄과 40 mM AOT 수용액으로 제조되었는데 염화나트륨의 농도는 0.005 M 또는 0.02 M으로 하였다(부피 비율 = 5 : 4). 65 ml의 헵탄과 52 ml의 AOT 수용액을 시험관에 넣고(시험관 직경 = 40 mm) 10회 살며시 흔들어 24시간 25도 항온조에 보관한다. 이 평형 상태의 혼합물을 유화시켜 1 ml의 계면활성제 용액이 cmc와 같은 농도로(stock 에멀전과 같은 염화나트륨 함유) 들어 있는 눈금이 표시된 시험관에 9 ml씩 첨가한다. 따라서 최종 체적 비는 1 : 1이 된다. 각 염화나트륨에 cmc용액을 첨가 하는 것은 에멀전이 첨가될 때 에멀전 입자로부터 계면활성제의 탈착을 예방하기 위한 것이다.

그림 6는 경시에 따른 염화나트륨 농도 변화에 대한 분리된 수상을 그림 7에는 입자 분포의 변화를 각각 보여 주고있다. 그림 4에서와 같이 수상의 분리 형태는 같음을 볼 수 있다. 낮은 염화나트륨 농도에서는 크리밍 속도는 빠르고 0.025-0.04 M에서는 긴 안정화 시간을 갖는다. 크리밍 속도는 역시 같은 농도에서 최저를 보이고 있다. 그러나 Winsor I/III 영역에 접근하면서 다시 증가하였다. 최대 안정성은 0.035 M에서 보였으며 이 농도에서의 입자 크기의 변화는 없었다. 그러나 induction time(하층에 물 분리가 나타날 때까지의 시간)은 non-stock 에멀전보다 짧았다. 이것은 non-stock 에멀전과 stock 에멀전의 초기 입자 크기로 설명될 수 있다. stock 에멀전의 초기 입자 크기는 3.3 μm(그림 7) 인데 반해 non-stock 에멀전은 2.5 μm이다(그림 5). 이 차이가 induction time과 크리밍 속도에 영향을 미친다. 0.005 M 농도의 stock 에멀전 실험에서도 같은 양상을 보였다. 이 경우 전반적인 수상 분리 속도는 빨랐다. 0.005 M의 stock 에멀전의 초기 입자가 5.3 μm인데 이는 계면 장력



(a) ≤ 0.032 M NaCl



(b) ≤ 0.035 M NaCl

Fig. 4. Percentage resolution of water phase versus time for emulsions of different [NaCl]. (40 mM AOT, 25°C, heptane : aqueous phase = 1 : 1).

에 기인된다.

0-0.05 M 염화나트륨 농도에서 염화나트륨 농도의 증가에 따라 계면장력이 급격히 감소함에도 stock 에멀전에서 초기 입자 크기는 같았다. 이는 실험에서 염화나트륨 고유의 영향을 나타내며, 이 요인이 안정도를 지배하는 것으로 보이며 결론적으로 염화나트륨 농도에 대한 전반적인 크리밍의 영향은 염화나트륨 농도와 초기 입자 크기에 모두 관계하며 만약 초기 입자 크기가 같다면 안정성은 전적으로 염화나트륨 농도에 기인한다.

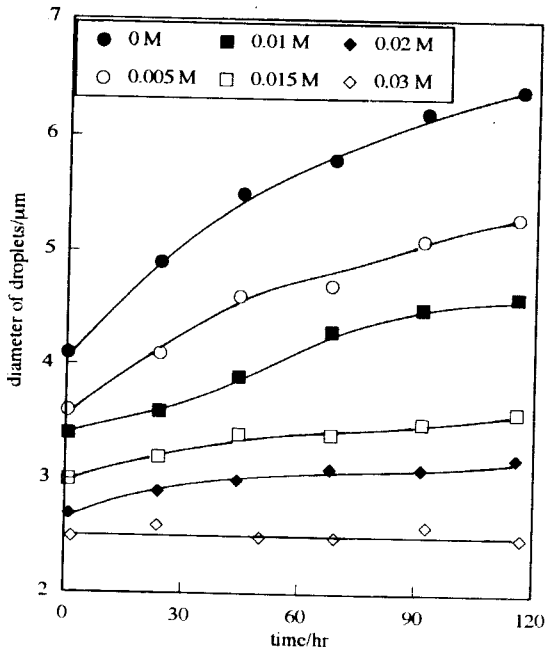


Fig. 5. Change of volume average diameter of heptane emulsion droplets versus time for various [NaCl] at 25°C.

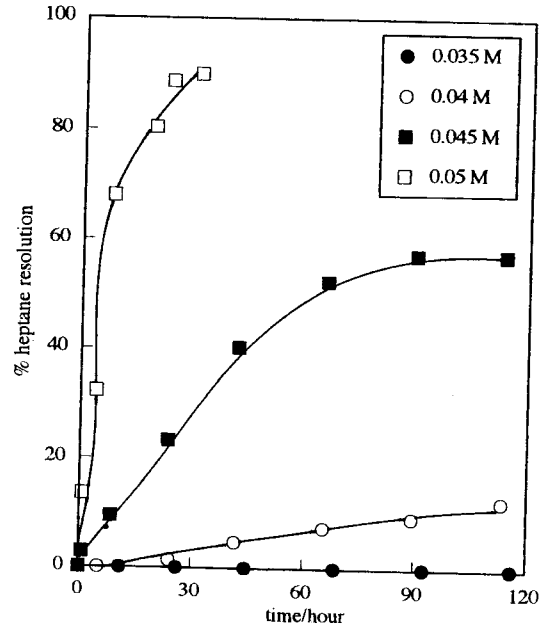


Fig. 7. Effect of adding salt on the average diameter of emulsion drops of heptane upon aging at 25°C.(stock emulsion: heptane/40mM AOT aqueous solution + 0.02 M NaCl = 5:4, final volume ratio = 1:1).

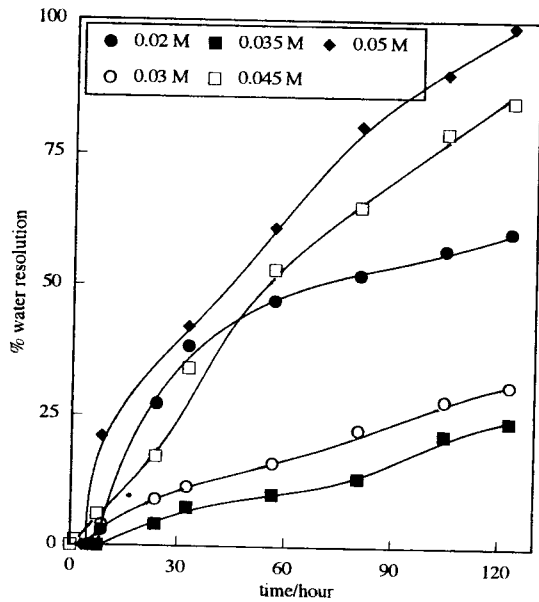


Fig. 6. Effect of adding salt on emulsion stability at 25°C.(stock emulsion: heptane/40mM AOT + 0.02 M NaCl aqueous solution, volume ratio = 5:4, final ratio = 1:1).

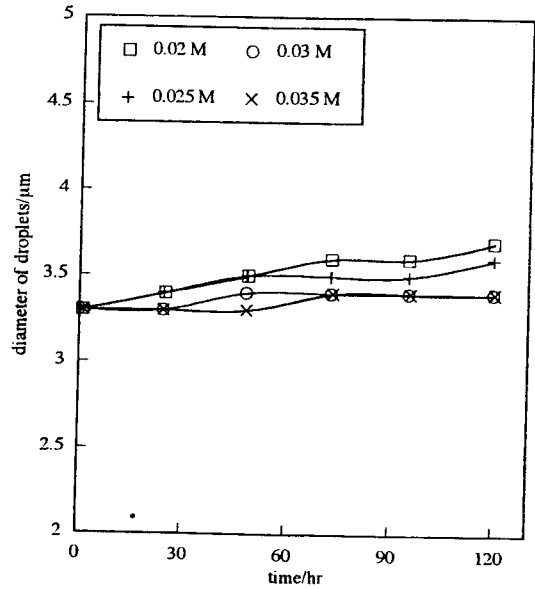


Fig. 8. Percentage resolution of oil phase versus time for various [NaCl] at 40 mM AOT and 25°C(heptane: aqueous phase = 1:1).

3.2.3. O/W 에멀전의 합일 현상

에멀전 입자의 합일은 두 입자가 근접함에 따라 입자 사이의 얇은 막이 제거됨에 기인한다. 본 절에서는 고농도의 염화나트륨 농도에서의 합일 현상에 대해 논의하고자 한다. 오일 분리에 대한 NaCl 농도의 영향은 0.035 M 이상에서 논의하였다. 이는 0.035 M 이하에서는 오일 분리 현상이 관찰 되지 않았다. 그림 8에는 분리된 헵탄의 vol.%를 보여주고 있다. Winsor 영역에 접근 함에 따라 분리된 헵탄의 양은 급격히 증가 하였다. 0.045 M 이상에서는 induction time이 없었다. 그림 9에는 세가지 농도의 경시에 따른

입자 변화를 보여주고 있다. 0.04 M에서는 입자 크기가 증가하였고 0.045 M에서는 7.0 μm까지 증가하다가 감소되는 현상을 보였다. 90 시간 후에는 현저한 합일 현상 때문에 입자 크기를 측정할 수 없었다. 0.05 M에서는 입자 크기가 11 μm까지 증가하다가 역시 감소하였다. 이는 큰 입자의 합일이 일어나 오일이 분리됨을 보여준다. 따라서 일정 시간 후에는 오히려 입자 크기가 감소되는 원인이 된다. 증가되는 입자 크기의 변화율은 NaCl 농도에 따라 증가하였으며 0.045 M 이상에서는 100%의 오일이 분리되었다.

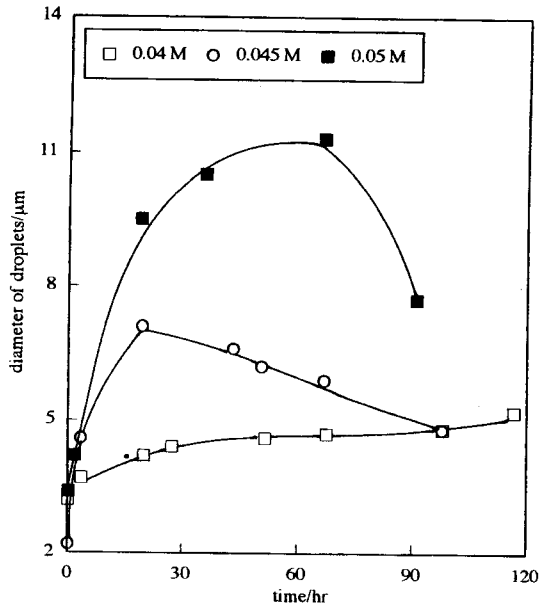


Fig. 9. Volume average diameter of droplets versus time for emulsions of different [NaCl] at 25°C (heptane: 40 mM AOT aqueous phase = 1 : 1).

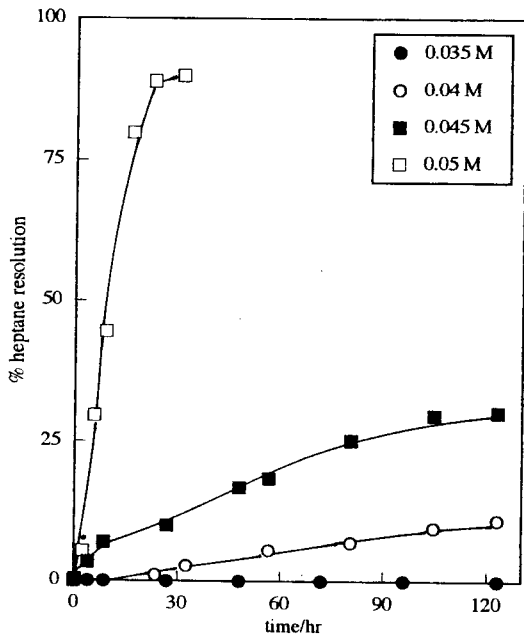


Fig. 10. Effect of adding salt on emulsion stability at 25°C. (stock emulsion: heptane/40 mM AOT + 0.02 M NaCl aqueous solution, volume ratio = 5 : 4, final ratio = 1 : 1).

크리밍 실험에서와 같이 stock 에멀전을 이용하여 합일 현상을 관찰하였다. Stock 에멀전은 헵탄과 40 mM AOT(체적 비율 = 5 : 4) 수용액을 사용하여 0 M과 0.02 M의 NaCl 농도로 각각 제조하였다. 그림 10와 11에는 각각 오일의 분리와 입자 크기의 변화를 보여 주고 있다. 분리 현상과 입자 크기의 변화 형태는 non-stock 에멀전과 같은 양상을 보여 주고 있다. 빠른 크리밍 현상이 합일을 촉진하고 이는 그림 11의 0.05 M에서 평균 입자 크기가 non-stock 에멀전보다 더 큰 것으로 보아 합일이 명백함을 보여 준다.

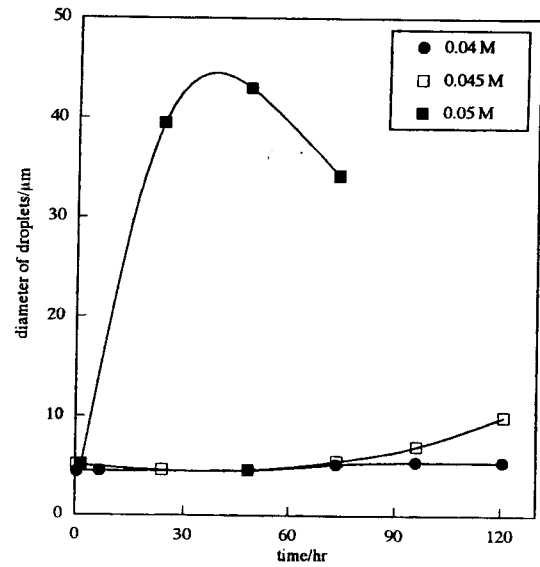


Fig. 11. Effect of adding salt on the change of emulsion droplet diameter (in the volume average distribution of heptane emulsions) upon aging at 25°C. (stock emulsion: heptane/40 mM AOT aqueous solution + 0.02 M NaCl = 5 : 4, final volume ratio = 1 : 1).

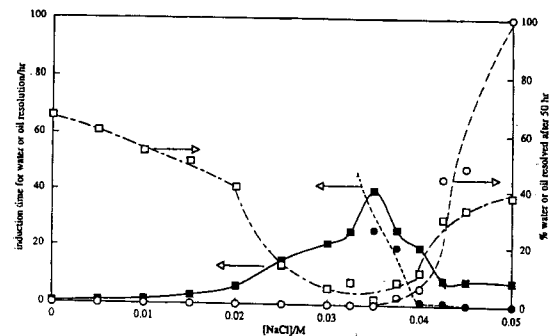
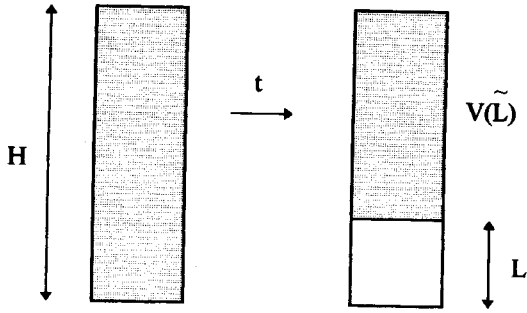


Fig. 12. Summary of stability of heptane-in-water emulsions (heptane: 40 mM AOT aqueous phase = 1 : 1): (—■—) induction time for water resolution; (—●—) induction time for oil resolution; (—○—) % of oil resolved after 50 hr; (—□—) % of water resolved after 50 hr.

그림 12에 염화나트륨 농도에 따른 에멀전 안정성을 요약하였다. 염화나트륨 농도가 증가함에 따라 물 분리에 대한 induction time은 증가하다가 0.035 M 부근에서 최대인 후 감소하였다. 헵탄 분리에 대한 induction time은 염화나트륨이 증가함에 따라 감소하였고 0.035 M 이하에서는 헵탄의 분리는 없었다. 50시간 후의 물 분리는 염화나트륨이 증가함에 따라 감소하였으나 0.035 M부터는 증가하였다. 50시간 후의 헵탄 분리는 0.04 M에서부터는 급격한 증가를 보였다. 이 결과로부터 크리밍화율은 0.035 M에서 최소를 나타내고 이는 에멀전의 겉보기 안정성과 일치한다. 0.035 M 이하에서는 합일 현상(헵탄 분리)은 없었고 단지 오일 입자의 크리밍 현상만 관찰되었다. 0.035 M 이상에서는 합일 현상이 일어나기 시작하고 오일이 에멀전 상층부에 분리되었다. 분리된 오일의 양은 대략적으로 물 분리 정도와 일치하고 따라서 0.035 M 이상에서는 합일 현상과 크리밍이 에멀전 안정성을 지배하였다.



Initial volume of emulsion =  $V_0$ .

Fig. 13. Schematic representation of the creaming experiments.  $H$  is the total height of the mixture and is constant with time  $t$ .  $L$  is the height of the resolved water and increases with time due to creaming.

3.3. 염화나트륨 농도에 따른 에멀전 안정성 이론

크리밍 현상에 대한 모델을 설정하면서 정전기적 반발에 따른 응집 현상과 합일은 억제된다고 가정한다. 다른 가정은 분리된 에멀전의 표면에서 에멀전 입자의 농도는 일정하다고 생각한다. 운동학적 측면에서의 크리밍 현상은 에멀전 입자의 상승에 기인하며 이는 유상과 수상의 비중 차이에 기인한다(그림 13). 따라서 크리밍 속도,  $v$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있는데[13, 14]

$$v = \frac{a_v^2 \Delta \rho g}{3\eta\phi(\phi)} \tag{1}$$

여기서  $a_v$ 는 입자의 반경,  $\Delta\rho$ 는 오일과 물의 비중차,  $g$ 는 중력가속도,  $\eta$ 는 점도,  $\phi$ 는 유상의 부피 분율 그리고  $\phi(\phi)$ 는 입자들의 수력학적 상호 작용을 나타낸다. 에멀전에서의 입자 농도가 일정하다면 단일 입자의 속도는 물과 에멀전 계면의 속도와 일치한다. 따라서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$v = H \frac{d\tilde{L}}{dt} = \frac{a_v^2 \Delta \rho g}{3\rho\phi(\phi(\tilde{L}))} \tag{2}$$

여기서  $\tilde{L} = L/H$

식 (2)에서  $\phi(\phi(\tilde{L}))$ 은 Kozeny-Carman 모델에서 구할 수 있다. 이 모델은 하기와 같이 나타낼 수 있다[14].

$$\phi(\phi) = \frac{15\phi^3}{(1-\phi)^3} \tag{3}$$

입자 부피 분율은 분리된 물위에서 크리밍에 따라 증가한다(그림 3). 유상의 부피는 일정하지만 에멀전에 포함된 부피는 감소한다. 따라서 다음과 같이 관계가 성립한다.

$$\phi(\tilde{L}) = \frac{nV_d}{V(\tilde{L})} \tag{4}$$

여기서  $n$ 과  $V_d$ 는 각각 입자의 수와 부피를 나타낸다.  $V(\tilde{L})$ 은 분리된 물위에 있는 입자를 포함하는 공간의 부피로 나타낼 수 있다. 이것은 시간에 따라 감소하고  $\tilde{L}$ 가 증가함으로 하기와 같이 나타낼 수 있다.

$$V(\tilde{L}) = V_0(1 - \tilde{L}) \tag{5}$$

여기서  $V_0$ 는 초기 에멀전의 부피이다. 따라서

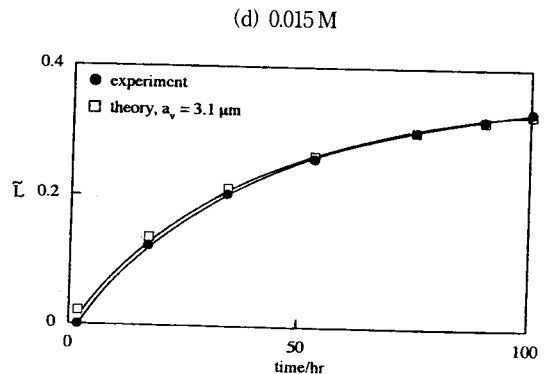
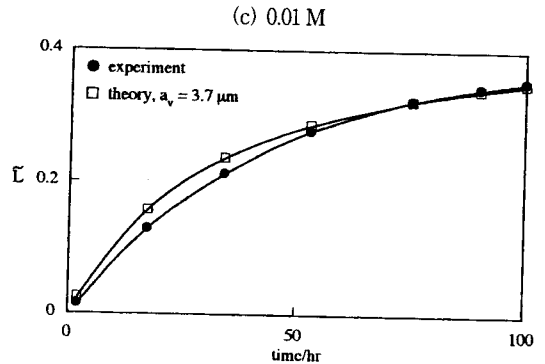
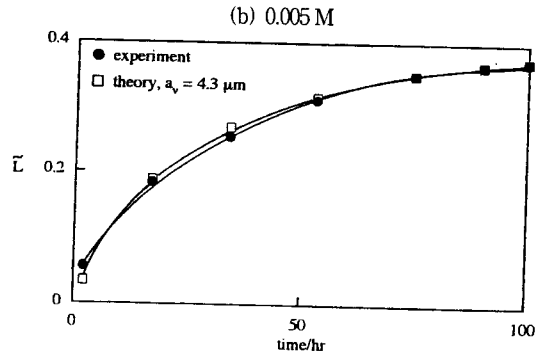
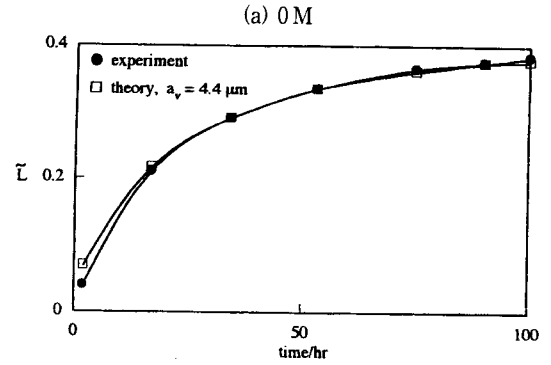


Fig. 14. Water resolution  $\tilde{L}$  versus time depending on  $[NaCl]$  where the droplet radius is an adjustable parameter.

$$\phi[\phi(\tilde{L})] = 15 \left[ \frac{\phi_0(1 - \tilde{L})^2}{(1 - \tilde{L} - \phi_0)^3} \right] \tag{6}$$

여기서,  $\phi_0 (= 0.5)$ 는 초기 부피 분율이다. 식 (6)을 식 (2)에 대입하여 적분을 취하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$15\phi_0 \int_0^L \frac{(1-\tilde{L})^2}{(1-\tilde{L}-\phi_0)^3} d\tilde{L} = \frac{a_v^2 \Delta \rho g}{3\eta H} \int_0^t at \quad (7)$$

초기 조건,  $t=0$ 에서는 수상의 분리가 없으므로 이에 따라 적분하면

$$15\phi_0 \left[ \ln \frac{(1-\phi_0)}{(1-\tilde{L}-\phi_0)} + \frac{4\phi_0(1-\tilde{L}-\phi_0) + \phi_0^2}{2(1-\tilde{L}-\phi_0)^2} - \frac{4\phi_0(1-\phi_0) + \phi_0^2}{2(1-\phi_0)^2} \right] = \frac{a_v^2 \Delta \rho g}{3\eta H} t \quad (8)$$

식 (8)은 분리된 수상의 높이, ( $\tilde{L}$ )와 시간과의 관계를 보여준다. 이 모델을 저농도의 염화나트륨에서 적용하여 보았다. 헵탄과 물의 비중 차이는  $\Delta \rho = 0.318 \text{ g cm}^{-3}$ (25도)이다. 0, 0.005, 0.010과 0.015 M의 염화나트륨을 포함한 에멀전에 대해 (8)의 식을 적용하기 위해 입자의 반경,  $a_v$ 를 변수로 사용하였다. 식 (8)을 실험 결과에 적용한 결과를 그림 14에 나타냈다. 변수로부터 얻어진 값은 입도 분포 측정 장치 결과에 근접하는 값을 택했다. 이 값은 염화나트륨 농도에 따라 달라진다. 여기서 변수로부터 얻어진 반경은 에멀전 입자의 상승 장동에 기인된 것인 반면에, 입도 분포 측정 장치에 의해서 얻어진 반경은 광범위하게 분포된 입자의 부피 평균으로 얻어진 값이란 것을 상기할 필요가 있다. 따라서 두 반경이 서로 정확히 일치 하지 않게 된다. 경시에 따른 입자 크기의 증가는 덜 중요하다. 실제로는 단지 시간 의존도가 크리밍을 지배한다면 일반적인 경향은 좀 달라야 한다. 상승 속도가  $a_v^2$ 에 의존하므로 크리밍 속도는 실험에서 제시된 결과에서 나온 결과보다 급격히 증가하게 된다.

그림 3의 0.02 M 이상의 농도에서는 식 (8)로 설명할 수 없었다. 이들 그래프의 모양은 크리밍 기작(mechanism)이 저 농도에서 작용한 것과는 다름을 보여준다. 0.02 M에서는 20시간까지는 상당히 지연되다가 20시간 후에는 크리밍 속도가 급격히 증가하였다. 이러한 현상은 0.025 M 이상에서는 더욱 현저 하였고 0.035 M에서 정점을 이룬 후 다시 감소하였다. 이러한 거동에 대한 가능한 설명은 수상에 존재하는 염의 농도가 증가함에 따라 정전기적인 반발력이 감소하여 입자 사이의 인력이 작용하게 되는 것으로 보여진다. 이들 인력은 응집 현상을 유발하고 겔 구조를 이루게 된다. 겔 형성은 입자 체적 비율이 0.1 미만인 경우도 보고 되어 있어[15, 16]  $\phi$ 가 0.5 이상인 본 실험에서는 놀랄만한 현상이 아니다. 그러나 겔화된 에멀전에서는 입자 상승에 대한 점성 저항은 응집된 입자 사이의 얇은 계면 막 사이의 에너지 분산에 주로 기인한다. 따라서 응집되지 않은 입자 존재하에서는 이 저항이 더 강할 것이다. 이는 induction time 동안 겔 속에서 서서히 재배치되어 입자군이 더욱 견고하게 되는 것으로 생각된다. 일정한 시간 후에 이 견고한 구조를 가진 입자군이 급격하게 상승하는데 충분하도록 커지는 것으로 생각된다. 더욱더 입자 사이의 인력이 커지면 입자의 합일이 일어나고 이는 0.035 M의 NaCl 농도 이상에서는 분리된 오일이 증가하는 것으로 확인되어 진다.

## 4. 결 론

Winsor 계로부터 제조된 AOT 에멀전의 안정성을 염화나트륨의 농도 변화에 따라 관찰하였다. 염화나트륨 농도의 증가에 따라 안정성이 증가하다가 일정 농도 이후에는 안정성이 급격히 감소하였다. 일반적으로 비이온 계면활성제로 안정화된 에멀전에 염화나트륨을 첨가하면 정전기적인 반발력을 약화시켜 안정성을 저하시키나 본 계에서는 일정 농도까지 염화나트륨의 증가는 크리밍 현상이 일어나는 것을 저해하여 오히려 안정성을 증가시켰다. 낮은 농도의 염화나트륨에서는 크리밍 현상이 주로 유상과 수상의 비중 차이로 인한 단일 입자의 상승에 기인하였다. 시간 경과에 따른 크리밍 현상의 모델을 개발하여 적용한 결과 저 농도의 염화나트륨에서는 실험 결과와 잘 일치하였으나 높은 농도의 염화나트륨에서는 에멀전 입자가 작아지면서(입자의 부력이 감소) 입자 사이의 반발력이 감소하고 오히려 인력이 급격히 증가하면서 안정성이 감소하였다. 높은 염화나트륨 농도의 에멀전에서 입자 상호간 인력에 기인되는 안정성 감소의 이론적 설명은 추후에 보고할 예정이다.

## 참 고 문 헌

1. Encyclopedia of Emulsion Technology, P. Becher, Ed., vol 4, Macel Dekker, New York, 1996.
2. R. Aveyard, B. P. Binks, W-G. Cho, L. R. Fisher, P. D. I. Fletcher and F. Klinkhammer, *Langmuir*, **12**, 6551(1996).
3. W-G. Cho and P. D. I. Fletcher, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 1389(1997).
4. R. Aveyard, B.P. Binks, S. Clark and J. Mead, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 125(1986).
5. R. Aveyard, B. P. Binks and J. Mead, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 1775(1986).
6. R. Aveyard, B.P. Binks T.A. Lawless and J. Mead, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 2155(1985).
7. B. P. Binks, *Chemistry & Industry*, **14**, 537(1993).
8. H. Kellay, Y. Hendrikx, J. Meunier, B. P. Binks and L. T. Lee, *J. Phys. II France*, **3**, 1747(1993).
9. K. Shinoda and FS. Friberg, *Emulsion and Solubilization*, Wiley, New York, 1986.
10. S. Friberg and C. Solans, *Langmuir*, **2**, 121(1986).
11. B. P. Binks, H. Kelly and J. Meunier, *Europhys. Lett*, **16**, 53(1991).
12. K. Shinoda and H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 258(1969).
13. J. Happei and H. Brenner, *Low Reynolds Number Hydrodynamics*, chapter 3, Prentice Hall, New York, 1965.
14. D. N. Petsev, V. M. Starov and I. V. Ivanov, *Colloids and Surfaces*, **81**, 65(1993).
15. J. Bibette, T. G. Mason, H. Gang and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 681(1992).
16. J. Bibette, T. G. Mason, H. Gang and D. A. Weitz, *Langmuir*, **9**, 3352(1993).