계면활성제의 유화작용

태평양 기술연구소

기초연구실장 이 옥섭

1. 서언

서로 섞이지 않는 두 액체가 한 액체가 다른 액체속에 입자 형태로 분산되어 있는 것을 유화 (Emulsion)라 하며 유화기술은 계면활성제의 산업적 응용에 있어 중요한 방법중 하나이다. 유화는 기체가 액체 속에 분산되어 있는 거품 (Foam)과 고체가 액체 속에 분산되어 있는 분산 (Dispersion)의 중간 형태로 보아도 좋을 것이다. 유화기술은 식품,의약품, 화장품, 농약, 절삭유,페인트 공업 등 여러 공업 분야에 널리 응용되고 있는 기술이다.

일반적으로 유화란 두 섞이지 않는 액체가 한 액체가 다른 액체 속에 대략 0.1㎛ 이상의 크기로 분산되어 있는 상태로 계면활성제, 미세고체입자 또는 액정 등에 의하여 일정 기간 이상동안 안정한 상태로 존재하는 것을 말한다. 유화의 종류는 유화 입자의 크기에 따라 일반적으로 유화라고 불리워지는 불투명하게 현탁되어 있는 입자 크기가 약 0.4㎛ 이상인 마크로 에멀젼(Macroemulsion) 과 입자 크기가 0.1㎛ 이하로 최근 인공혈액이나 오일 리커버리(Oil recovery) 연구 등 여러 분야에서 연구되고 있는 투명하게 보이는 마이크로 에멀젼 (Microemulsion) 및 입자 크기가 대략 0.1-0.4㎛사이에 있는 청색-백색을 띤 약간 투명감이 있는 미니에멀젼(Miniemulsion)으로 구분하고 있다.그림1.은 계면활성제 용액과 유화의 대략적인 크기를 보여준 것이다. 그리고 표. 1은 자연상태의 입자의 크기 정도를 예시한 것이다.

유화에 있어 두 섞이지 않는 액체는 보통 물(수성성분)과 오일(유성성분)로 대별되며 오일이 물 속에 입자 상태로 분산될 때 이를 친수형, Oil-in-Water (O/W),또는 수중유형 유화라고 하며 이와 반대인 경우를 친유형, Water-in-Oil(W/O),또는 유중수형 유화라 한다. O/W 유화에 있어 오일상은 비연속상(내상)이라고 불리며 수상은 연속상(외상)이라고 불리워진다.

표1. 입자들의 상대적 크기

Range of Dimensions	Visibility	Description of State	Examples in Nature		Examples in Emulsions and Paints	
				μ		μ
10^{-1} cm ~ 1 mm	Plain visibility with the naked eye		Frog's egg	1000		
		Coarse dispersion	Fine sand	500		
10^{-2} cm			Amoeba	100		
	Limit of visibility with the naked eye (approx. 50μ)		Potato starch	45-110	Mesh of No. 325 screen	44
					Coarse pigments	30
10^{-3} cm		Fine dispersion	Corn starch	15-20	Coarse emulsions	5-25
					Mesh of No. 1,250 screen	10
	Plain visibility with the microscope		Red blood corpuscle	7.5-8.5	Butterfat particles in mild	5-10
			Rice starch	3-7		
10^{-4} cm = 1μ		EMULSIONS			Finest earth colors	2-3
			Average bacteria (typhoid)	1	Butterfat particles in homogenized milk	1-2
	Limit of microscopic resolving power (approx. 0.25μ)				Oil droplets in good emulsion vehicle	0.5-1.5
			Wavelength of visible light	0.4-0.65	Precipitated pigments	0.3-0.8
			Colloid gold particles	0.2	Finest emulsion droplets	0.25
10^{-5} cm			Smallest bacteria	0.1	Lampblack	0.1
				mμ		mμ
		Colloid dispersions				
	Limit of ultramicroscopic resolving power (5-10 mμ)		Filterable virus (probable)	30		
10^{-6} cm					Colloidal carbon black	10-30
			Largest molecules, e.g. protein (probable)	8		
	Field of the electron microscope	Molecular range				
10^{-7} cm = 1 mμ			Palmitic acid (length of chain)	2.4		
	Below any visibility					
10^{-8} cm = 1Å		Atomic range	Methyl group	0.14		
			Hydrogen (H_2)	0.1		

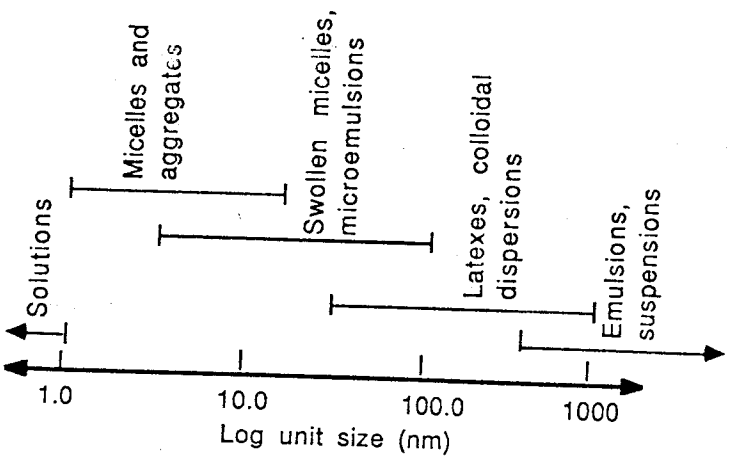


그림1. 계면활성제 집합체의 크기

또 O/W 유화가 다시 오일에 분산된 O/W/O 형이나 이와 반대인 W/O/W 형의 다중유화 (Multiple Emulsion)도 만들어진다. 이러한 다중유화는 다른 성분과 접촉시 안정성 면에서 문제가 있는 약물의 전달 등의 연구로 최근 인지질의 이중막 내에 약물을 내포시켜 약물 전달 수단으로 사용하려는 리포솜 같은 새로운 제형의 한 방편으로 연구되고 있다.

유화가 형성되면 물과 오일 사이의 계면적은 필연적으로 증가하게 된다. 다시 말하면 계 전체의 자유에너지는 증가하게 된다. 이를 바꾸어 말하면 유화계는 열역학적으로 불안정한 상태에 있는 것이며 언제가는 유화는 분리되어 원래의 2층상으로 될 것이다. 결국 유화는 분리되게 마련이므로 유화를 다루는 기술자에게 있어서 유화의 궁극적 목적중 하나는 어떻게 유화 제품을 만들면 원하는 기간동안 안정화 시킬 수 있을 것인가 하는 것이 중요한 것 중의 하나일 것이다. 이러한 관점에서 여기서는 어떻게 안정한 유화를 형성할 것인가 하는 과제를 가지고 유화의 생성 및 이에 관한 기초 개념, 유화의 안정성에 관한 문제, 적절한 유화제의 선택 방법 등 유화에 관한 개략적인 내용을 살펴보고자 한다.

2. 유화의 생성

2-1. 계면활성제의 표면(계면) 흡착

먼저 표면장력에 대하여 살펴보면 액체 내부에 있는 분자와 표면에 있는 분자는 받고 있는 힘이 다르다. 액체 표면의 분자는 액체 내부로 끌리는 힘이 강하며 내부 쪽으로 가려는 경향이 있다. 즉 액체 표면의 분자는 내부의 분자보다 여분의 자유에너지를 가지게되며 이 자유에너지의 과잉량이 표면장력이다. 어떤 계에서 자유에너지가 작아지면 계가 안정하게 되므로 액체는 표면적을 가능한한 적게하려고 하며 최소 표면적을 갖는 모양은 구(球)형이므로 유화에 있어서도 그 모양을 자유롭게 바꿀 수 있는 액체인 경우 그 형태는 구형으로 존재한다.

물에 계면활성제를 가한 경우 계면활성제의 친수기와 물분자간의 친화력은 물분자-물분자간의 친화력보다 적고 또 친유기는 거의 친화력이 없으므로 계면활성제는 표면으로 밀려나 단분자막으로 배향할 것이다. 계면에 배열한 계면활성제는 내부로 끌리는 힘이 용액분자 사이의 인력에 비해 매우 작기 때문에 용액의 표면장력은 감소하게 된다.계면활성제에 의한 표면장력 저하는 계면활성제가 표면에서 포화될 때 까지 일어나게 되고(실제는 이 농도보다 약간 높은 농도 까지) 이 이후의 표면장력 값은 일정한 값을 나타내게 된다.

액체-공기 대신 액체-액체에서 작용하는 힘을 계면장력(Interfacial Tension)이라 부르며 두 액체의 계면장력은 각 액체의 표면장력의 차이와 대략 일치하고 있다. 액체의 표면 또는 계면장력 값은 Du Nouy형 장력계, 모세관법, 적수법 등으로 측정할 수 있다.

2-2. 유화생성과 상태변화

유화의 생성은 두개의 서로 섞이지 않는 액체중 한 액체가 미립자로 쪼개져서 다른 상 속에 분산되는 것이다. 이때 두 섞이지 않는 액체의 계면장력은 항상 0보다 크기 때문에 입자가 쪼개져 분산될 때 계면장력은 엄청나게 증가하게 되고 따라서 계면 자유에너지도 매우 증가하게 된다. 그러므로 순수한 두 섞이지 않는 액체는 유화를 만들 수 없다. 따라서 유화가 이루어지기 위하여 계면활성제가 계면에 흡착 하여야 한다.

계면활성제의 계면에 대한 흡착은 두 액체 사이의 계면장력을 낮추어줌으로써 계면적이 늘어 나는데 따른 자유에너지의 증가를 낮추어 주며 또 계면

막을 생성시킴으로서 유화의 입자-입자 사이에 정전기적 또는 기계적 보호막 역할을 하여 입자가 서로 합쳐지는 것을 방지하여 유화가 보다 안정한 상태로 존재할 수 있도록 하여주는 역할 을 한다. 일단 형성된 유화는 시간이 경과함에 따라 그림2와 같은 과정을 통하여 분리(불안정하게)된다.

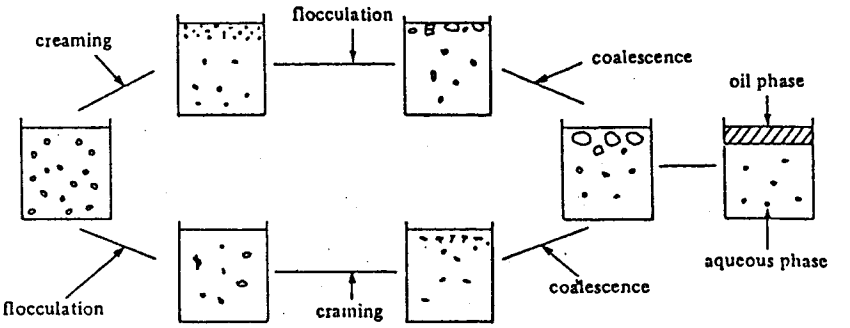


그림2. 유화의 분리과정

여기서 합일(Coalescence)은 입자 - 입자가 서로 결합하여 보다 큰 입자 상태로 되는 것을 의미하며 이는 유화 파괴(Breaking)의 전단계로 생각할 수 있다. 일단 유화의 합일이나 파괴가 일어나게 되면 재 유화하지 않으면 원상태로 만들 수 없다. 그리고 유화 입자간 분산력에 의해 서로 결합하고 있는 상태를 응집(Flocculation)이라 하며 이렇게 응집된 상태가 비중차에 의하여 농도 차가 생겨 있는 상태를 크림화(Creaming)이라 하며 응집이나 크림화가 일어난 상태는 액체 방울 사이의 인력이 약하므로 약간의 힘(교반)만 으로 쉽게 재분산 될 수 있는 상태인 것이다.

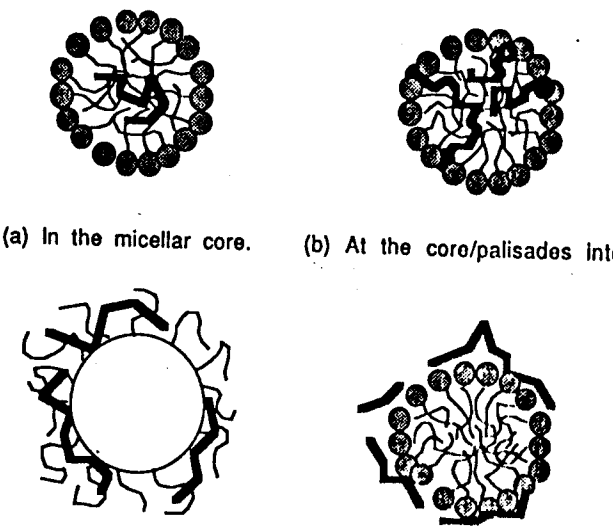
2-3. 유화형의 판정

전술한 바와 같이 유화에는 친유형(W/O)과 친수형(O/W)의 2가지가 있으며 유화가 생성될 때 O/W일 것인가·W/O일것인가는 유화의 조건 즉 유화제의 종류, 두 액상의 조성비, 유화시 기계적 조건 등에 의해 결정 된다. 유화가 O/W인가 W/O인가는 비교적 간단하게 판정할 수 있으며 이러한 방법으로는 전기 전도도에 의한 방법, 색소에 의한 방법, 희석시키는 방법, 감촉 등에 의해 판정 할 수 있다. 즉 O/W형인 경우 연속상이 물이므로 전기 전도도가

W/O형에 비해 상대적으로 훨씬 높으므로 전기 전도도(전기저항의 경우는 반대)에 의해 쉽게 O/W, W/O형을 판정 할 수 있고 또 유화의 전상(Inversion)도 쉽게 알아 볼 수 있다.

2-4. 가용화 현상

물에 대한 용해성이 적은 물질이 계면활성제의 존재에 의해서 용해도 이상으로 용해하고 용액이 투명하게 되는 현상을 가용화현상이라 하며 가용화는 유화와는 달리 열역학적으로 안정한 계이며 계면활성제 용액과 유화의 중간 상태로 생각할 수 있다. 이러한 가용화 현상은 계면활성제의 임계미셀 농도(CMC : Critical Micell Concentration) 이상에서 현저하게 일어나며 그림3은 미셀에 의한 가용화 모델을 나타낸 것이다. 일반적으로 가용화되는 량은 미셀량에 비례하며 각 계면활성제의 분자구조, 이온성, 온도, 전해물질의 종류 등에 의해 미셀의 구조, 임계미셀 농도 등이 크게 달라지며 이와 함께 가용화 되는 정도도 크게 달라진다.



(a) In the micellar core. (b) At the core/palisades interface.

(c) In the palisades layer. (d) On the micelle surface.

그림3. 가용화 모델

3. 유화 안정성에 대한 기초이론

3-1. 유화입자의 크기와 운동특성

유화입자의 경우 운동(이동)은 대체로 2가지로 생각할 수 있다. 즉 입자-입자 사이의 충돌에 의해 Coalescence가 일어나지 않는다고 가정할 경우 입자의 Brown운동은 유화의 Creaming 현상이 일어나지 않도록 하므로서 유화를 안정화 시킬 것이다. Brown운동의 입자의 변위는 아래의 식으로 주어진다.

$$\sqrt{\Delta x^2} = \sqrt{\frac{k\theta}{N} \cdot \frac{2}{3\pi\, dp\, \mu}}$$

Δx^2 ; 단위 시간에 있어서의 입자 변위

μ ; 연속상의 점도

dp ; 입자 크기

이와는 달리 어떤 입자가 비중차에 의하여 침강 또는 부유되는 정도는 Stoke 식으로 나타내어 지며 입자의 운동은 아래식으로 나타내어 진다.

$$\mu = \frac{(\rho_p - \rho_c)g}{18\mu}\, dp^2$$

(ρ ; 비중 μ ; 점도 dp ; 입자크기)

유화 입자의 크기와 이동속도와의 상관관계는 그림4에 나타나 있다.

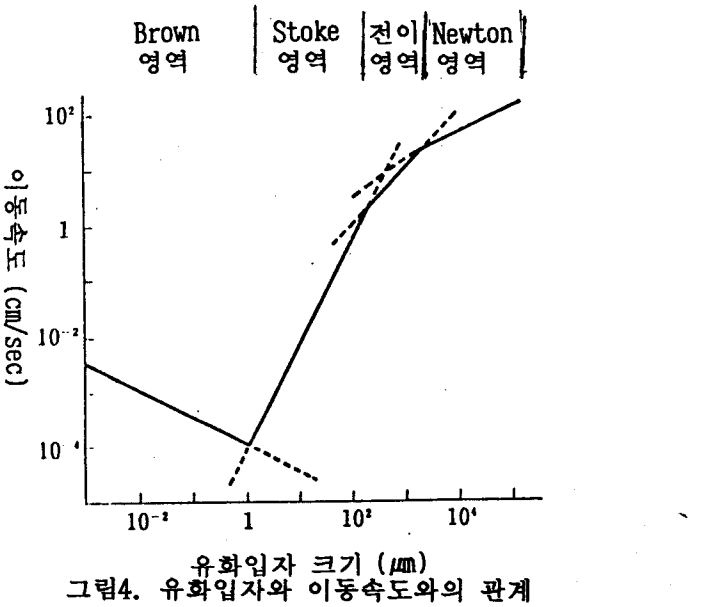


그림4. 유화입자와 이동속도와의 관계

3-2. 유화입자간의 전기적 상호작용

분산상태인 입자에 작용하는 힘은 중력장 외에 전장에 의해서도 일어난다. 유화입자가 전하를 띠는 것은 ① 유화입자 자체가 해리하여 이온으로 되는 경우 ②다른 이온이 유화입자 주위에 흡착되어 있는 경우 ③유화입자와 연속상의 유전율이 큰 차이가 있는 경우 등이 있다.

유화입자 주위의 대전현상은 Stern이 제안한 모델로 그림5에서와 같이 전기 2중층으로 설명되고 있다. 그리고 전기적 상호작용에 관한 이론은 DLVO 이론으로 설명 되고 있다.

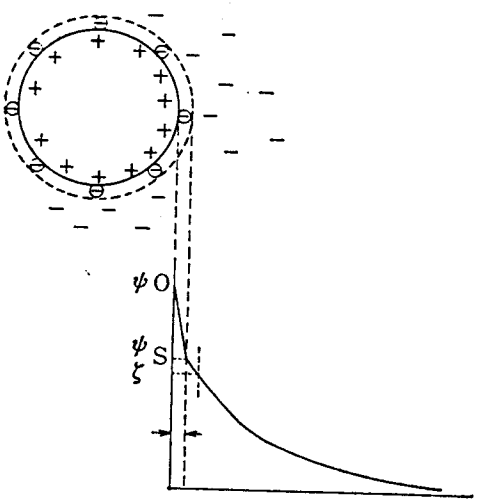


그림5. 계면전기2중층

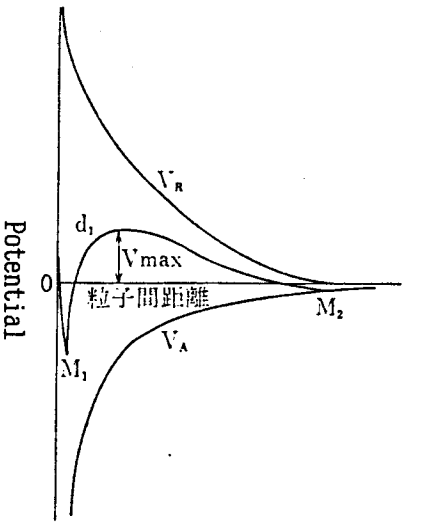


그림6. 유화입자간의 상호작용

수용액 중에서 대전하고 있는 2개의 입자 사이에는 전기2중층에 의한 척력과 분산력에 의한 인력이 작용한다. 그림6은 입자 상호간의 거리에 대한 척력과 인력의 상관관계를 나타낸다.

4. 유화 안정도의 요인

유화 안정도를 따질 때는 때때로 합일에 의해 유화가 파괴되는 경우에 안정도가 나쁘다고 하며 응집이나 크리밍현상은 고려하지 않는 경우도 있다. 그러나 실제 산업적인 응용에서는 응집에 의한 크리밍 현상이 더욱 문제가 되는 경우가 많다. 입자의 합일을 측정하는 방법으로는 단위 부피당

입자의 갯수의 측정, 광산란법, 탁도법 등이 사용된다. 그리고 실제 산업적으로는 온도의 변화(대개 고온), 원심분리, Cycling(고온-냉온), Freezing-Thaw법 등에 의해 유화 파괴를 촉진시켜 단시간 내에 유화의 안정성을 추정하는 방법 등이 사용 된다. 일반적으로 유화의 안정성에 관계된 요인으로는 ①계면막의 물리적 성질 ②입자들 사이에 전기적, 기계적 방어막의 존재여부 ③연속상의 점성 ④입자 크기의 분포 ⑤연속상과 분산상의 비율 ⑥온도 등이 있다.

4-1. 계면막의 물리적 성질

유화입자는 계속적으로 움직이고 있으며 결과적으로 입자들은 서로 충돌하게 된다. 이렇게 충돌할 때 합일이 일어나지 않게 하기 위하여는 계면막의 기계적 강도가 안정도를 결정짓는 중요한 요인이 됨은 자명한 사실이다. 어떤 유화계에서 계면막의 기계적 강도를 크게 하기 위하여는 계면에 흡착된 계면활성제가 촘촘히 있어야 한다.

일반적으로 순수한 계면활성제는 계면에 흡착이 촘촘하지 못하므로 대개 산업적으로는 친수성, 친유성 계면활성제 2종류 이상이 혼합되어 사용 되고 있다. 그리고 계면에 액정(Liquid Crystal)이 형성되면 유화는 극히 안정되며 이것은 입자 주위에 대단히 점성이 높은 부분이 존재 함으로서 입자가 합일 되는 것을 막아주기 때문이다. 그림7은 2 계면활성제에 의해 유화가 안정화 되는 모델을 보여 준 것이다. 이것은 2 계면활성제가 유화입자 계면에 경쟁적으로 흡착되어 보다 촘촘한 계면막을 형성하여 안정한 유화가 형성됨을 설명하고 있다.

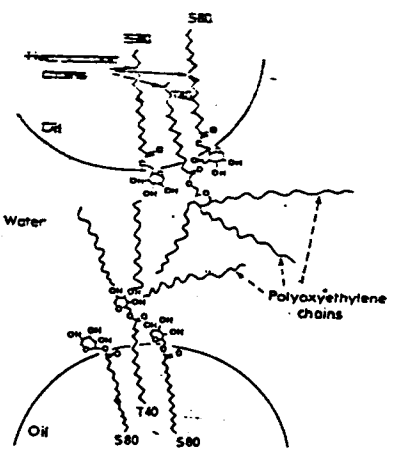


그림7. 유화제 복합에 의한 안정화

4-2. 전기적, 기계적 방어막 형성

O/W 유화의 경우 유화 입자 표면에 전하를 띨 경우 각 입자 간은 전기적으로 서로 반발하게 될 것이며 이것은 유화 안정도에 크게 기여할 것이다. 계면에 고분자 물질들이 흡착될 경우 입자와 입자 사이의 충돌을 저해함으로서 유화 안정도에 기여하게 될 것이다.

4-3. 연속상의 점도

앞서 Stoke 법칙에서 본 바와 같이 연속상의 점도가 크게 되면 침강에 의한 크리밍 현상은 감소하게 될 것이다. 그리고 유화입자의 운동도 감소하게 되어 각 입자간 충돌 횟수도 감소하게 되어 유화는 안정화 될 것이다.

4-4. 연속상과 분산상의 비율

일반적으로 분산상의 비율이 증가하게 되면 계면적은 점점 증가할 것이고 유화계는 불안해 질 것이다. 그리고 분산상이 극단으로 증가하게 되면 결국 유화는 전상이 일어나게 된다.

4-5. 온도

온도가 상승하게 되면 유화계의 점성, 유화제의 친수-친유 정도의 변화 및 유화입자의 운동성 증가 등으로 때로는 유화의 안정도에 결정적인 영향을 가져오게 된다.

5. 유화제의 선택 방법

5-1. HLB값 법

주어진 유화계에 대하여 최적의 유화제를 선정하는 것은 대단히 중요하다. 유화제의 특성을 파악하는 중요한 요소로서 Griffin이 제창한 유화제의 친수성과 친유성 균형을 HLB(Hydrophilic-Lipophilic Balance)로 나타

내었다. HLB값은 비이온성 유화제인 경우 친유를 0, 친수를 20으로 하여 수치가 높을 수록 친수성 성질이 큰것으로 하였다. 표2는 계면활성제의 HLB값과 용도와의 관계를 개략적으로 보여준 것이다.

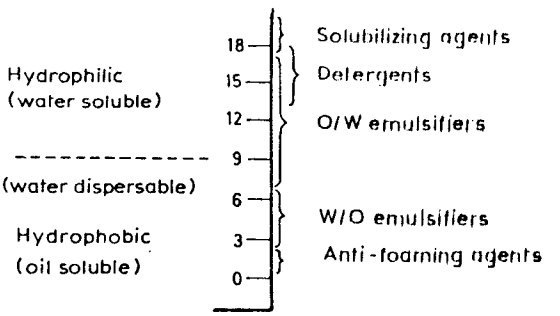


표2. HLB값과 용도

HLB값을 구하는 방법으로는 다가 알코올 지방산 에스터인 경우

$$HLB = 20\left(1 - \frac{S}{A}\right)$$

S ; 에스터화 값　　A ; 지방산의 중화 값

로 구하고 검화가가 얻어지지 않는 지방산 에스터인 경우는

$$HLB = \frac{E + P}{5}$$

E ; Oxyethylene의 중량 분율

P ; Alcohol기의 중량 분율

의 식을 사용하여 HLB 값을 구한다.

그리고 천상씨는 조성을 알고 있는 비이온 계면활성제인 경우 아래식을 제안 하였다.

$$HLB = 7 + 11.7 \log\frac{M_w}{M_o}$$

M_w ; 친수기의 분자량

M_o ; 친유기의 분자량

그리고 Davis는 계면활성제의 친수기와 친유기의 수를 구하여 HLB값을 구하였다.

$$HLB = 7 + \Sigma(\text{친수기의 수}) - \Sigma(\text{친유기의 수})$$

표3은 대표적인 친수기와 친유기의 수를 나타낸 것이다.

그리고 각 오일을 유화 시킬때 가장 안정한 유화가 형성되는 유화제의 HLB값을 그 오일의 Required HLB라 하며 표4.는 몇몇 Oil의 Required HLB값을 보여준 것이다. 표5는 대표적인 비이온 계면화성제의 HLB값은 나타낸 것이다.

Hydrophilic groups	Group number	Lipophilic groups	Group number	Derived groups	Group number
$-SO_4-Na^+$	+38.7	—CH—	−0.475	$-(OCH_2CH_2)-$	+0.33
$-COO-K^+$	+21.1	$-CH_2-$	−0.475	$-(OCH_2CH_2CH_2)-$	−0.15
$-COO-Na^+$	+19.1	$-CH_3$	−0.475		
$-SO_3-Na^+$	+11.0	=CH—	−0.475		
N (tertiary amine)	+ 9.4	$-CF_2-$	−0.870		
Ester (sorbitan ring)	+ 6.8	$-CF_3$	−0.870		
Ester (free)	+ 2.4				
—COOH	+ 2.1				
—OH (free)	+ 1.9				
—O— (ether group)	+ 1.3				
—OH (sorbitan ring)	+ 0.5				

표3. 대표적인 친수기와 친유기

Oil phase	Required HLB number		Oil phase	Required HLB number	
	Emulsion W/O	O/W		Emulsion W/O	O/W
Kerosene	6-9*	(12.5)	Cottonseed oil	–	7.5
					12-14*
60 spindle oil	–	12-14*	Soybean oil, olive oil	–	
Machine oil	–	10-13*	Rapeseed oil, coconut oil	–	
Liquid paraffin	6-9*	12-14*	Palm oil, castor oil	–	7-9*
Solid paraffin	–	11-13*	Tallow		
			Lanolin	8	15
					14-16*
Vaseline	–	10-13*			
Mineral oil (light)	4	10	Coconut rosion	–	
		10-12*	Fatty acid ester	–	11-13*
Mineral oil (heavy)	4	10.5	Castor oil fatty acid Methyl ester	–	
Mineral oil	–	10.5			
Petrolatum	4	10.5	Dimethylphthalate	–	(15)
Petroleum	–	10.5**		–	
Creosote oil (No. 1)	–	12-14*	Carbon disulfide	–	
			Trichlene	–	16-18*
Asphalt	–		Carbon tetrachloride	–	
Beeswax	5	10-16	o-Phenyl phenol	–	15.5
Candelilla wax	–	(145)	o-Dichlorobenzene	–	[13]
		(14.5)			
Carnauba wax	–	14-16*	Benzene	–	
Paraffin	4	9	Camphor oil	–	14-16*
Japan wax	–	12-14*	Xylene	–	
Stearic acid	–	17	Naphtha	–	13
Oleic acid	7-11*	16-18*	Benzene	–	13
Oleyl alcohol	6-7*		Chlorinated paraffin	–	14-13* 12-14*
Cetyl alcohol	–	13			
Silicone	–	10.5**			

( ) Tentative number
[ ] Small amount (3-5%) of pine oil and iso-propanol added.
* Takehara, The Chemical Daily (Japan), No. 5631
** Kawakami, Yukagaku, 7, 437, (1957)

표4. 오일의 Required HLB

Surfactant	Commercial Name	HLB
Sorbitan trioleate	SPAN 85	1.8
Sorbitan tristearate	SPAN 65	2.1
Propylene glycol monostearate	"PURE"	3.4
Glycerol monostearate	ATMUL 67	3.8
Sorbitan monooleate	SPAN 80	4.3
Sorbitan monostearate	SPAN 60	4.7
Diethylene glycol monolaurate	GLAURIN	6.1
Sorbitan monolaurate	SPAN 20	8.6
Glycerol monostearate	ALDO 28	11
Polyoxyethylene(2) cetyl ether	BRIJ 52	5.3
Polyoxyethylene(10) cetyl ether	BRIJ 56	12.9
Polyoxyethylene(20) cetyl ether	BRIJ 58	15.7
Polyoxyethylene(6) tridecyl ether	RENEX 36	11.4
Polyoxyethylene(12) tridecyl ether	RENEX 30	14.5
Polyoxyethylene(15) tridecyl ether	RENEX 31	15.4

표5. 비이온 계면활성제의 HLB값

5-2. PIT법

물, 오일, 비이온계면활성제 3성분계에 있어서 비이온 계면활성제는 온도가 상승함에 따라 친수기인 에칠렌옥사이드와 물과의 수소결합이 감소하여 친수성성질이 줄어들게 된다. 물, 오일, 비이온 계면활성제 3성분계에 있어서 어떤온도 이하에서는 O/W, 이상에서는 W/O형 유화가 형성 된다. 이 전상 온도를 PIT(Phase Inversion Temperature)라 부른다. 즉 PIT는 유화계에 있어서 친수-친유성이 평형을 이루고 있는 온도이다. 그리고 동일한 유화제인 경우에도 오일의 종류에 따라 계면활성제와 오일의 상호작용이 다르기 때문에 PIT는 달라진다. 일반적으로 안정한 O/W 유화를 형성하기 위하여는 실제 보관 온도보다 PIT 가 30-40°C 정도 높은 계면활성제를 선정하는 것이 좋다.

5-3. 기타 유화제 선정법

HLB값이나 PIT를 이용하여 어떤 계에서 적절한 유화제를 대략적으로 선정할 수 있을 것이다. 그러나 계가 복잡해지면 HLB값을 적용하는 데도 많은 한계가 있다. 그래서 제안된 방법으로는 가용화법(Solubilization

Method), EIP(Emulsion Inversion Point)측정법, 유기무기 개념도 이용법 등이 제안되고 있다. 그러나 이러한 방법들도 실제 유화의 초기단계에서 어떠한 유화제를 선정하는 것이 효과적일까 하는 추측은 할 수 있겠으나 실제 복잡한 유화계에 있어서는 가장 적절한 유화제의 선정 및 그양의 결정은 결국 시행착오 방법에 의하여 결정되어지고 있다.

5-3-1. 가용화방법

오일성분에 계면활성제를 가하고 여기에 물을 소량씩 첨가할 때 물은 계면활성제의 역 미셀에 의하여 가용화되어 투명하게 된다. 사용된 계면활성제의 HLB값을 바꾸면서 가용화 될 수 있는 물의 양을 적정할 때 가용화되는 물의 양이 가장 많은 HLB값이 그 유화계의 가장 적절한 HLB값이다.

5-3-2. EIP법

오일 계면활성제 용액에 물을 소량씩 가하면 처음에 물이 가용화 되었다가 점차 W/O 유화 상태로 된다. 여기에 점차 물을 첨가하게 되면 O/W로 전상 된다. 계면활성제의 종류를 바꾸어 가면서 물로 적정할 때 최소의 물로 전상되는 계면활성제의 조성이 가장 안정한 O/W로 만들 수 있는 점이다.

6. 마이크로 에멀젼과 미니 에멀젼

마이크로 에멀젼을 응용한 제품이 1930년대에 이미 만들어 졌으나 마이크로 에멀젼의 성질에 관한 연구의 상당 부분은 최근 10년간에 이루어 졌다고 할 수 있다. 이것은 극히 낮은 계면장력을 이용하여 암반에서의 원유의 채취와 산소를 용해하는 성질이 큰 불화탄소의 마이크로 에멀젼화로 인공혈액을 제조하고자하는 연구 등으로 이루어졌다. 마이크로 에멀젼은 마크로 에멀젼과 마찬가지로 O/W형과 W/O형이 존재하며 열역학적으로는 안정한 상태로 볼 수 있다. 아직도 마이크로 에멀젼에 관하여 여러 연구자 사이에는 이것이 아주 입자가 미세한 유화 상태로 보아야 할 것인지 또는 부푸른 미셀 (Swollen Micelle) 용액인가 하는 논란은 계속되고 있다. 일반적으로 마이크로 에멀젼을 만들기 위하여는 보통의 유화보다 사용되는 유

화제의 양이 많으며 (대략 15 - 20 %) 여기에 Hexanol, Oleyl Alcohol 같은 보조 유화제 (Cosurfactant) 및 염 (Salt)을 적절히 혼합하여 만들어진다. 이 때 사용되는 오일에 따라 적절한 유화제 및 보조 유화제의 조합이 필요하며 여기에 따라 그림8에서 나타난 바와 같이 Winsor I,II,III,또는 IV 형태가 생긴다.

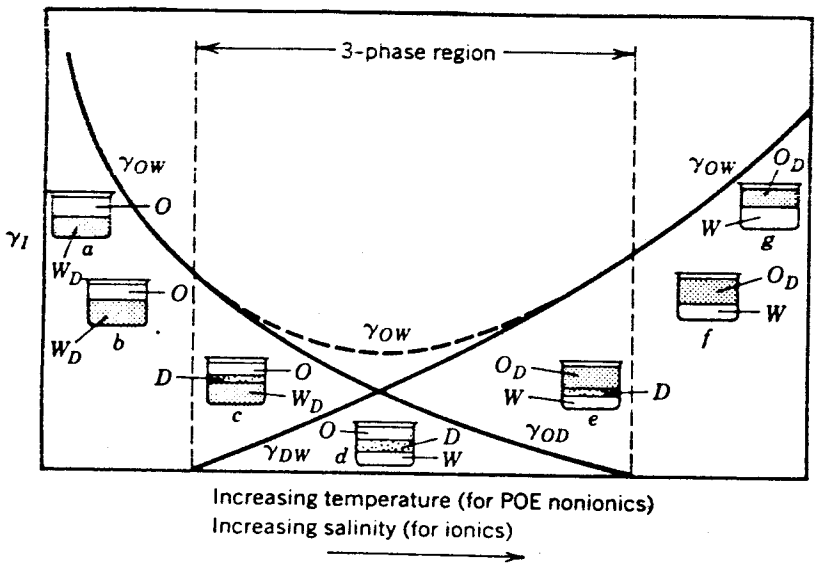


그림8. 조건변화에 따른 상변화

이와는 달리 미니 에멀젼은 대개 유화제가 1 - 3 % 정도 사용되며 여기에 보조 유화제로 고급 지방 알코올이 사용된다. 미니 에멀젼의 생성 은 부푸른 미셀 상태에서 깨어져 미세한 입자가 형성된 것으로 설명하고 있으며 이것은 유화제와 고급지방 알코올에 의한 액정 형성에 의하여 미니 에멀젼이 안정화 된다고 설명되고 있다.

7. 결언

이상으로 유화에 대한 기본적인 개념과 어떤 계에서 적절한 유화제의 선정 방법 등에 관하여 개략적으로 살펴 보았다. 유화 기술은 계면활성제의 여러 공업 분야의 응용기술 중 한 예에 속하며 아직도 유화시 재현성 문제 등으로 이론적으로 확립되지 않은 부분이 많은 분야중 하나이다. 계면활성제는 우리의 생활에 있어 더욱 더 필수 불가결한 물질이 될 것이며 앞으

로도 계면활성제 미셀 촉매, 특수효과를 갖는 계면활성제 등 많은 연구가 진행될 것으로 생각된다. 산업적으로도 계면활성제 촉매등 앞으로 응용범위가 넓어질 것으로 예측된다. 끝으로 유화에 관한 참고한 문헌으로는 아래와 같다.

Referance

1) P. Becher "Emulsions;Theory and practice", Robert E, Krieger Publishing Company,Huntington, New York, 1977

2) M.J.Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", Willey Interscience, New York, 1978

3) Drew Myers, " Surfactant Science and Technology", VCH Publisher, Weinheim, W.Germany, 1988

4) Kao Co., "Surfactants", Tokyo, Japan

5) D. Attwood & A.T.Florence "Surfactant System", Chapman and Hall, NY, USA, 1983

6) D.O.Shah "Marco & Microemulsions", ACS Co. Washington DC, USA, 1985

7) P. Becher "Encyclopedia of Emulsion Technology", Marcel Dekker, INC, NY, USA 1983