

Emulsions

Dong-Myung Shin

Hongik University

Department of Chemical Engineering

Emulsions – Introduction

일반적인 **emulsion**의 **size** 는 수 **microns** 이상의 크기이고 **size distribution**도 **broad** 하다.

대부분 (그러나, **not all**) **sol**은 **dispersed material** 의 **volume fraction** 이 **50%**를 넘는 경우가 거의 없다. **Emulsion** 에서는 이 양이 **10%** 이하인 경우는 거의 없고, 어떤 경우에는 **90%** 까지도 가능하다. **Foam** 에서는 **dispersed phase content**가 더 높다.

FUNDAMENTAL CONCEPTS IN EMULSION SCIENCE AND TECHNOLOGY

액체가 액체 속에 분산되는 것 (**ex.우유**) → 간단한 개념

일반적으로 그 지름이 **0.1 μ m** 보다 큰 **droplet**(작은 물방울)의 형태로 다른 액체에 분산된 적어도 하나의 혼합할 수 없는 액체의 **heterogeneous**한 혼합물

emulsion을 설명할 때에는 **system**에서 혼합할 수 없는 각각의 상들의 역할을 특성화 하는 것이 필요하다.

ex) oil-in-water(O/W), water-in-oil(W/O)

앞에 쓴 것을 분산상 (**dispersed phase**),
뒤에 쓴 것을 연속상 (**continuous phase**)

대부분의 유기 액체의 높은 혼합도는 중요한 한계점이 있다.

emulsion의 중요한 세가지 관심

- ① **emulsion**이 형성될 때 두 상 중에서 어느것이 연속상이고 어느것이 분산상인가.
- ② **system**의 안정성을 결정하는 요인은 무엇인가. **creaming** 또는 분산상의 **sedimentation**(침강), **drop coalescence**, **flocculation**(침전, 응집) 등에 영향을 끼치는 요인은 무엇인가.
- ③ 유상으로 만드는 **system**의 유동학은 무슨 요인이 통제하며, 어떻게 효과적으로 조절할 수 있는가.

EMULSION FORMATION

emulsion의 제조는 **2개의 비혼합성 액체**사이의 **계면 면적의 형성을 필요**로 한다.

예로써 **10 ml oil**이 물 속에서 **0.2 μm** 지름의 **droplet**을 주고 유제화 (**emulsified**)된다면, 그 결과로서 **O/W** 계면 면적은 거의 **10⁶**정도 증가 될 것이다.

$$W = \sigma_i \Delta A \quad (11.1)$$

σ_i 는 두 액상 사이의 계면장력을 나타내고 ΔA 는 계면 면적의 변화이다.

예로서 물과 기름 사이의 계면 장력이 **52 mN/m**라면 분산 과정을 수행하는 데 필요한 가역적인 일은 **2x10⁸ erg**의 차수를 갖는다. **그 때의 일의 양은 potential energy**로서 이 **system**에 남기 때문에 열역학적으로는 불안정하고 계면 면적을 줄이게 된다. 이때 **transformation(변형)**에 의한 **energy**를 줄이는 것이 가능하든 안 하든 빠르게 변화를 받는다.

EMULSION FORMATION

어떤 물질을 첨가하여 σ_i 의 값을 거의 1 mN/m 로 줄이면, W 의 크기는 $3 \times 10^6 \text{ erg}$ 로 줄게 될 것이지만(W 값이 상당히 준 것이다), **system**은 여전히 불안정할 것이다. 계면장력이 **0**일 때만이 안정한 **system**을 얻을 수 있다. 명백하게, 열역학은 **emulsion maker**의 영원한 방해자이다.

다행히 열역학이 **emulsion**의 장기적인 안정성을 결정하는 요인일지라도 **kinetic**은 짧은 기간에서는 중요한 역할을 할 수 있다. **Kinetic pathway**가 유용한 **emulsion**을 만드는데 가장 유용하다.

상 사이에서 계면장력을 낮추는 것이 **emulsion**의 안정화에서 중요한 요인이지만, **emulsion**의 제조와 최종적인 적용에서는 가장 중요한 요인이 되지는 않는다는 것은 명백하다.

실용적인 **emulsion**의 제조와 관련된 분야에서는 이 과정은 거의 ‘과학’이라기보다는 ‘기술’이다. **oil-water system**에서 얻어진 결과는 특성과 사용된 첨가제의 양, 교반 온도, **mixing order**, 그리고 교반기의 표면 특성 등의 분산과정에 의존할 것이다.

emulsion 제조의 방법

- ① **drop rupture**(단절, 결절)에 의한 물리적인 **emulsification**
- ② 상 **inversion**(전도)에 의한 **emulsification**
- ③ 자발적인 **emulsification**

②,③의 경우는 최종 **emulsion**의 성질이 성분의 유동학적이고 화학적인 특성 뿐만이 아니라 **system**의 화학적인 **makeup**에 의해 먼저 통제되는, 화학에 기본을 둔 과정으로서 표현된다.

(**ex.** 첨가제의 화학적 특성, 두 상의 비율, 온도 등)

다른 방법들도 존재하나 실용적이기에는 제한적 요소들이 있다. (표 11.1)

Emulsions – Emulsion Formation

emulsion 제조의 방법

Table 11.1. Some general "mechanical" methods of emulsification.

Method	Energy input ^a	Process ^b	Drop formation ^c
1. Shaking	L	B	T
2. Stirring			
a. Simple	L	B,C	T,V
b. Rotor-stator	M-H	B,C	T,V
c. Vibrator	L	B,C	T,V
d. Scraper	L-M	B,C	V
3. Pipe flow			
a. Laminar	L-M	C	V
b. Turbulent	L-M	C	T
4. Colloid mill	M-H	C	V
5. Ball and roller mill	M	B,C	V
6. Homogenizer	H	B,C	T,V,C
7. Ultrasonic	M-H	B,C	C,T
8. Injection	L	B,C	T,V
9. Electrical	M	B,C	---
10. Condensation	L-M	B,C	---
11. Aerosol to liquid	L - M	B,C	---

^a L = low, M = medium, H = high.

^b B = batch, C = continuous.

^c T = turbulence, V = viscous forces in laminar flow, C = cavitation.

EMULSIONS AND THE LIQUID-LIQUID INTERFACE

대부분의 실질적인 **emulsion**에서 어떤 첨가제(**emulsifier**)는 필요한 **drop**의 크기의 형성과 안정성을 용이하게 하는 것이 필요하다. 일반적으로 적어도 하나의 첨가제는 작은 **droplet**의 형성을 용이하게 하는 특성과 필요한 **emulsion** 형태를 제조하는 특성이 요구되는 물질이다 (**O/W or W/O**).

emulsifier 또는 **stabilizer**라 불리는 첨가제의 두 가지 기본적인 기능

- ① **drop** 형성 에너지를 낮게 하는 기능(**ie**표면 장력을 낮춤)
- ② **bulk** 상을 분리시키는 **drop reversion**의 과정을 지체시키는 기능
이 첨가제는 적당히 기능을 수행하기 위해서 **L-L** 계면에 흡착되어야 한다.

EMULSIONS AND THE LIQUID-LIQUID INTERFACE

두 번째 기능에서 첨가제는 **film**이나 **barrier**를 형성해야 한다. (전기적으로 안정하거나 **steric**한 또는 **liquid crystalline**의 단분자 형태로)

droplet flocculation과 **coalescence**를 방해하거나 저지시키는 새로운 **L-L** 계면의 **barrier**의 형성 또는 흡착과정은 **drop coalescence**의 속도 또는 **coarse emulsion**에 관련하여 빨라야 한다.

더 많은 계면의 형성은 **emulsifier**의 흡착의 양이 동반하여 증가하기 때문에 **bulk**에서의 농도가 고갈 될 수가 있다. 따라서 **emulsifier**로서의 질 뿐만 아니라 최종적으로 필요한 물질의 양에 유의하여야 한다.

emulsion의 형성에서 **emulsifier**의 역할이 완전하게 이해된 것은 아니지만, **emulsifier**의 존재는 성공적인 **emulsion**의 형성과 안정도에 매우 중요하다.

Classification of Emulsifiers and Stabilizers

고유한 환경아래서 **emulsion**에 대한 **emulsifier** 또는 **stabilizer**로서 사용할 수 있는 물질은 일반적으로 4가지가 있다. 이들 각각은 주어진 역할과 효능, 그리고 운동 형태에서 다양성을 보여준다.

① 이온 물질

흡착된 이온들(**non-surface-active**(비계면활성인))은 어떤 경우에 증가하는 것을 제외하고는 계면장력에 거의 영향을 주지 않는다. 그렇기 때문에 **emulsification**을 거의 촉진시키지 않는다. 고유한 환경에서 근접한 **drop** 사이에 전기적으로 안정한 얇은 **barrier**를 생성하여 **system**을 안정화하는 데 도움을 준다. 또한, 이들의 거동에 의해서 **system**의 안정도에도 영향을 끼친다.

예를 들어 계면에 근접한 용매 분자의 배향이나 비록 작은 효과지만 안정화에 효과를 주는 어떤 국부적인 물리적 특성(**dielectric constant, viscosity, density** 등)을 변화시키기도 한다.

Classification of Emulsifiers and Stabilizers

② Colloidal solid

작은 콜로이드 물질(**Sol**)이, 계면장력에 영향을 주지 않는 경우에, **drop** 사이의 물리적 **barrier**를 곤두서게(**erect**)하여 **emulsion**을 안정화할 수 있다. 이들이 **drop coalescence**를 저지하거나 방지한다. 그러한 물질의 거동은 몇 가지 요인에 의존하는데 가장 중요한 것은 입자의 크기와 **system**을 구성하는 두 액체사이와 고체 표면에서 발생하는 **specific interface interaction** 이다.

③ Polymer

고분자 첨가제는 표면 거동 특성으로서 **emulsion** 형성에 도움을 주지만 **stabilizer**로서 더 중요하다. 이들의 거동은 **steric effect**, 전기적으로 안정한 상호작용, 구체적으로 계면의 점도 또는 탄성도의 변화들, **system**의 **bulk** 점도에서의 변화들로부터 일어난 것이다.

대부분 (모두 그런 것은 아니지만) 고분자 안정제의 기능은 몇 가지 거동의 조합이다.

Classification of Emulsifiers and Stabilizers

④ Surfactant

일반적인 단분자 계면활성제는 계면장력을 감소시키고 **system**의 안정도를 위해 첨가한다. **surfactant**의 형태와 양(**quantity**)은 액상의 고유 특성에 의해 결정된다. **emulsion**의 유형과 사용 환경 등에 의해 대부분의 **emulsifier**는 두 액상 사이의 계면 장력을 낮추는 데 효과적인 실질적인 **surfactant**를 고려하는 것이다.

Polymer와 **colloid**같은 첨가제는 **emulsifier**로서라기보다는 **stabilizer**로서의 기본적인 기능을 수행한다. 대부분의 **polymer**는 언급했듯이 거동하는 계면장력을 낮추는 데는 충분히 효과적이진 않다. 또한 일반적으로 그들의 분자 크기 때문에 **polymer**에 대한 흡착과정에서 **emulsification** 과정의 **scale**은 시간적으로 매우 느리다. 계면에 그들의 위치를 용이하게 하는 두 액상에 의한 입자의 **wetting**이 필요한 **colloid**에도 같은 것이 적용된다. **Emulsion**에서 **polymer**와 **sol**의 기본적인 기능은 **droplet flocculation**과 **coalescence**를 방지하는 것이다.

Classification of Emulsifiers and Stabilizers

Emulsion 안정도의 이러한 관계에 있어서 **flocculation**과 **coalescence**의 과정은 다음 절에서 다룰 것이다. 이 점에서 **emulsion**의 최종 본질의 결정에서 그들의 역할을 지적하는 것은 유용하다 **emulsion** 형성을 이끄는 과정은 흔히 아마도 두 액상의 예비적인 **drop**의 형성에서 시작된다. 연속적인 상은 많은 요인에 의해 결정된다. 어떤 경우에는 그 상의 **droplet**은 **flocculation**과 **coalescence**를 통하여 그 과정동안 빠르게 사라져야 한다. 한편으로는 최종의 분산상은 그 과정 동안과 그 과정 이후에도 **droplet** 크기는 유지(환원)되어야 한다.

Classification of Emulsifiers and Stabilizers

Emulsification 과정은 너무 동적이고 복잡해서 정확한 **model**과 이론적인 처리는 거의 불가능하다. 어떤 한계점에서는 **droplet**의 형성 속도와 계면활성제의 수송, 흡착속도와 같은 단계를 측정하는 것은 가능하다. 그러나, 이는 거의 실용적인 경우에서 문제점이 되지 않는다. **flocculation**과 **coagulation**(응고, 응집) 속도는 동적인 과정과 흐름의 **turbidity**(탁도) 때문에 분석하는 것은 더 어렵다. **collision**(충돌) 속도 이론은 'quiet'한 **emulsion**에서 **emulsion flocculation**과 이상적인 **turbulent system**에서 어떤 범위에 **coalescence**의 분석에서는 유용하다. 사실상 이런 경우는 **emulsion** 제조 과정의 범위를 벗어난다. 단순하고 너무 많은 것들이 동시에 잇달아 일어난다.

ADSORPTION AT LIQUID—LIQUID INTERFACES

oil-water 계면에서 분자의 흡착과 계면장력과의 관계는 중요하다. 두 번째 상을 가진 계면에 흡착하는 비이온성 용질을 포함하는 하나의 상으로 구성된 **system**에 대한 **Gibb's eqn**은 다음과 같다.

$$\Delta G_i = -1/RT(\partial\sigma_i/\partial\ln a)_T \quad (11.2)$$

이 식은 **Liquid-Vapor**에서처럼 **Liquid-Liquid**에서도 적용된다. 흡착된 **surfactant**의 양은 $\ln a$ 에 대한 σ_i 곡선의 기울기를 통해 결정할 수 있다. 묽은 **surfactant system**에서 농도 c (mol/L)는 정확하게 활동도로 대체할 수 있다. **Gibb's eqn**의 단순한 관계는 **emulsion**의 제조에서 특히, **emulsion drop**의 크기와 전제 **surfactant**의 농도사이의 관계에 있어서 중요하고 실용적으로 적용할 수 있다. 11.2 식을 이용하여 계면에서 표면활성 분자의 흡착은 계면장력의 측정으로부터 계산할 수 있다. 이온 물질을 포함한다면 **counter-ion**의 존재와 흡착이 진행될 때 증가하는 표면 전위에 의해 수명은 복잡하게 된다.

ADSORPTION AT LIQUID—LIQUID INTERFACES

흡착된 단분자 **film**에 의해 단독으로 안정화된 **emulsion**의 안정화에 계면 활성제의 흡착 특성을 연관시키는 것은 매우 흥미로운 일이다. 주어진 계면 영역에 흡착될 수 있는 분자의 총수는 주로 효과적으로 흡착하는 쪽의 '**area/molecular**'에 의해 정해진다. 계면의 제한된 공간에 얼마나 많은 분자들이 들어 갈 수 있을까? 대부분의 보통 **surfactant** 쪽에 대하여 **area/molecular**는 **hydrophilic group**과 **hydration** 층에 의해 결정된다. 두 상안에 **surfactant**의 용해도는 결과에 영향을 주지만 그 요인은 측정하기 어렵고, 자주 무시된다. **oil=water**계면에서 몇 가지 대표적인 분자면적은 표 11.2에 주어졌다.

11.2의 자료로부터 **sulfate**와 **carboxylate group**가 차지한 '실험적'인 면적은 분자 **model**로부터 계산된 '계획된' 면적과 크게 비교된다. (**0.45 vs. 0.25 nm² for carboxyl and 0.48 vs. 0.28 nm² for sulfate**) 또한 효과적인 **area/molecular**는 7~17개의 탄소원자를 가진 **hydrocarbon oil**에 대해 약 6%에 의해서만 변화하게 된다. **Benzen**, 불포화 그리고 비탄화수소 용액이 존재하는 경우 **head group**의 크기는 35% 이상까지 증가된다.

ADSORPTION AT LIQUID—LIQUID INTERFACES

Table 11.2. Typical molecular areas of common surfactants at aqueous--oil interfaces and saturation adsorption.

Surfactant and oil phase	Area (nm ²)
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SO ₄ Na -- <i>n</i> -hexane	0.45
" -- <i>n</i> -octane	0.48
" -- <i>n</i> -decane	0.49
" -- <i>n</i> -heptadecane	0.51
" --benzene	0.65
" --carbon tetrachloride	0.53
" --1-hexene	0.57
Na diisocetyl-sulfo- succinate -- <i>n</i> -heptane	1.11
Na lauroyl taurate -- "	0.57
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ SO ₃ Na --benzene	0.57
Na laurate-- <i>n</i> -heptane	0.45

ADSORPTION AT LIQUID—LIQUID INTERFACES

이런 현상에 대한 몇 가지 설명이 제안되었다.

2개의 head group의 크기는 거의 확실히 전하 사이의 전기적으로 안정한 반발력(**repulsion**) 때문에 어떤 범위에서는 용매화가 포함된다고 해도 증가한다. 용액의 이온결합력이 증가될 때, 효과적인 분자면적은 전하의 **screening**과 계면에서 더 단단하게 결합되기 시작하는 **counter ion**으로 변하게 되는 용매화 때문에 감소하게 된다.

2번째 경우에서 보통 **hydrocarbon oil**은 (물론 제한된 **chain** 길이는 고려치 않고) 흡착된 분자 상호작용의 측면에서 본질적으로 같은 거동이 기대된다. 그러나 **benzene**, 불포화된 화합물, 또는 비탄화수소 용액을 사용할 때에는, π -전자 또는 크고 분극할 수 있는 원자를 포함한 **oil**과 **hydrophilic head group** 사이의 상호작용이 더 많은 가능성을 존재한다.

ADSORPTION AT LIQUID—LIQUID INTERFACES

그러한 방향족 분자와 극성 족 사이의 상호작용은 20°C에서 **benzene-water (35 mN/m) vs. octane-water (50.8 mN/m)**의 계면장력에서 더 성립된다. **sulfosuccinate**와 **taurate**와 같은 **bulk**한 **hydrophobic tail** 또는 ‘**kink**’를 가진 **surfactant**에 대해 계면에서의 **packing** 밀도는 국부적으로 크기가 증가되도록 이끄는 것이 줄어든다. 대부분의 비이온성 **surfactant**는 크고 고-용매화된 **polyoxyethylene head group**를 가졌기 때문에 주어진 분자가 차지하는 계면 면적을 관련짓는 것은 더 어렵다. 그러한 **surfactant system**이 단분자 형태로 구성되어 있지 않고 오히려 다양한 조성과 분자질량의 **homologous series**로 되어있다는 사실에 의해 이러한 문제점들은 더 악화된다.

GENERAL CONSIDERATIONS OF EMULSION FORMATION AND STABILITY

Emulsion 안정화의 문제는 이미 **emulsion** 제조에서 다뤘다. 그러나 제조과정은 매우 동적이고 분석하기 어려운 많은 복잡한 사건의 조합이다. 일단 만들어지고 나면, 각각의 **droplet**의 운명은 결정되고, 이들이 운명은 쉽게 결정될 수 있고, 이에 대한 해석도 쉽게 내려질 수 있다. 그렇다고 해서, 이런 것들에 대한 일반적이고 모든 상황에 적용될 수 있는 이론이 있다는 것은 아니다.

비록 수천년간 **emulsion**이 사용되어 왔으나, 실용적으로 쓸 수 있을 정도만큼 이들에 대한 안정성이나 형성에 대하여 설명하거나, 예측할 수 있는 범용적인 이론은 존재하지 않는다. 매우 제한적이고 전문적인 분야에서 **droplet size, size distribution, stability**에 대한 것을 정확히 예측할 수는 있으나, 과학이라기 보다는 예술에 가깝다.

Definition of Emulsion Stability

emulsion system의 **stability**를 연구할 때, 성분의 물리적 환경과 술어적인 고찰이 중요하다. 안정도에 관련된 **emulsion science**와 **technology**는 다음 4가지 **term**과 관련이 있다.

① **coalescence**(유착) 그림 11.a

더 작은 표면적에서 더 큰 부피의 하나의 **drop**을 형성하는 2개 이상의 **drop**의 결합.

그러한 과정은 작더라도 **positive**한 계면장력이 존재하는 모든 경우에서 명백하고 적용된다.

② **breaking**(균열) 그림 11.b

emulsion의 **breaking**은 두 상의 성장분리가 존재하는 과정.

그 과정은 **drop coalescence**의 미시적 과정의 거시적인 개념이다. 그러한 **event**에서 개별적인 **drop**의 본질성은 손실된다. **emulsion**의 물리적, 화학적 특성과 함께 그러한 과정은 명확히 **emulsion**의 안정도에서 실질적인 손실을 나타낸다.

Definition of Emulsion Stability

③ flocculation(침전, 응집) 그림11.c

각각의 본질성이 **coalescence**의 거동과는 다른 조건으로 유지되는 입자의 조합들이 느슨해지거나 **flocs**를 형성하는 개별적인 **emulsion drop**의 공통적인 부착물.

flocculation은 가역적인 과정을 비롯한 많은 경우에서 원래의 **emulsification** 과정에서 요구되는 것보다는 훨씬 적은 **energy**의 공급에 의해 극복된다.

④ creaming(부유) 그림 11.d

개별적인 **drop**의 특성들의 손실없이 발생하는 **flocculation**과 관련된 과정이다.

creaming은 두 상의 밀도가 다른 모든 **emulsion system**에서 오랜 시간이 지나면 발생할 것이다. **creaming** 속도는 **system**의 물리적 특성에 의존하는 데 특히, 연속 상의 점도에 의존한다. 그것은 **system**의 분산상태에서 변화를 필수적으로 나타내진 않지만 최소의 에너지 공급에 의해 변환될 수 있다. 분산상이 두 상의 더 조밀하게 되면, 그때의 분리과정은 **sedimentation**(침강)이라 한다.

Definition of Emulsion Stability

flocculation과 **creaming** 둘 다 **drop**이 접촉하는 환경에서 나타나지만 더 큰 부피 단위를 형성하여 결합하는 것이 아니라 더 작은 표면적을 형성하여 결합하는 것이다. **emulsion**의 안정도에 대한 이해의 주된 관점은 **flocculation**과 **coalescence** 과정을 분리하는 선상에 의존하는 것이다.

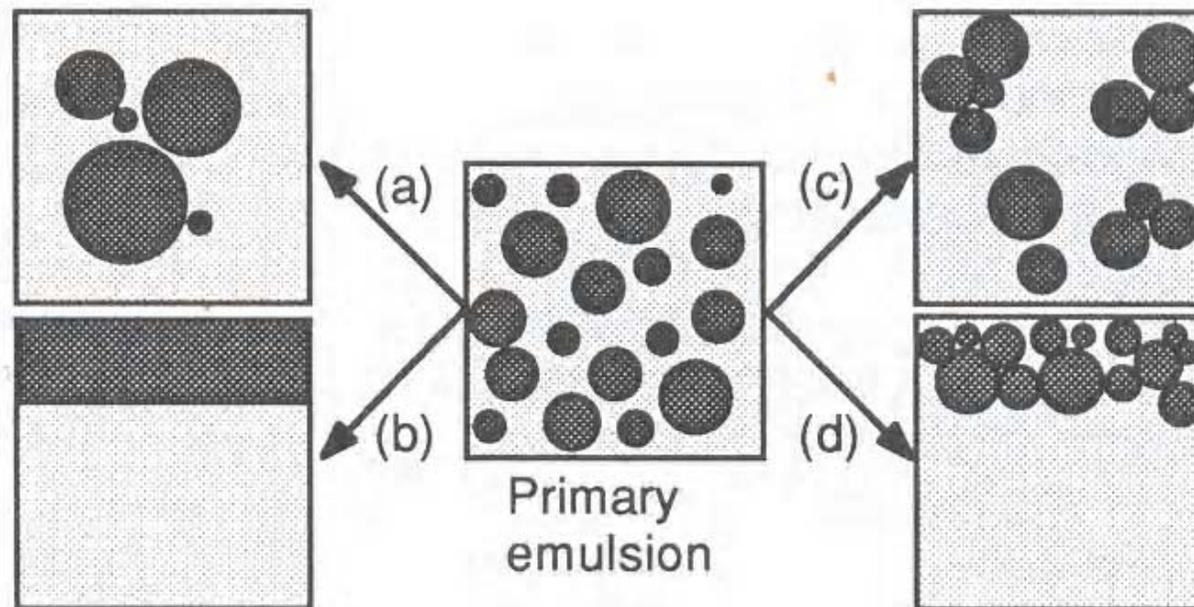


Figure 11.1. Illustration of the "fates" of emulsions: (a) coalescence; (b) breaking; (c) flocculation; (d) creaming.

SOME MECHANISTIC DETAILS OF STABILIZATION

Emulsion technology 가 태동하던 시대에도, 유용한 **emulsion**을 얻기 위해서는, 제3의 물질을 넣어주어야 한다는 것을 알았다. 그 것이 무기 전해질 일 수도도 있고, **natural resins**이나 다른 형태의 고분자 물질 일 수도 있었다. 이들이 두 종류의 서로 다른 물질의 **interface** 에 자리를 잡고 있게 된다. 이들이 안정화하는 데에는 둘 이상의 **mechanism** 이 작용하게 된다.

SOME MECHANISTIC DETAILS OF STABILIZATION

(1) Polymeric Emulsifiers and Stabilizers

자연상의 물질로 고분자 **emulsifier**와 **stabilizer**는 **emulsion**의 제조와 안정화에 중요한 역할을 한다.

- 단백질, **gum**, **cellulosic**

- **polyvinyl alcohol**, **polyacrylic acid**, **polyvinylpyrrolidone**

화학조성의 알맞은 선택에 의해 연속상과 분산상 사이의 계면에 강하게 흡착하도록 할 수 있다. 이들의 존재에 의해 **drop** 사이에 계면장력을 줄이고 **barrier**를 형성할 수 있다.

SOME MECHANISTIC DETAILS OF STABILIZATION

Polymeric emulsifier와 stabilizer의 용매화 특성

- 흡착층의 두께를 증가시킨다.
- 계면의 점도를 증가시킨다.
- **system** 안정화를 촉진하는 데 기여함.

계면장력을 줄이는 고분자 물질의 효과는 제한적이지만 그들의 기능에서 더 중요한 것은 계면에서 기계적, 열역학적으로 견고한 **barrier**를 형성할 수 있다는 사실이다.

물질의 고분자적 특성이라는 것은 각각의 분자가 계면의 많은 부분에서 강하게 흡착될 수 있음을 의미하며, 결과로서 탈착의 기회는 급격히 감소하거나 제거되고 계면 층은 단분자 물질로는 얻을 수 없는 강도와 견고함을 갖게된다.

고분자 물질의 존재는 연속상의 점도를 증가시켜 **coalescence**를 하는 **droplet**의 접근 속도를 느리게 하여 **creaming**을 지연할 수 있다.

SOME MECHANISTIC DETAILS OF STABILIZATION

(2) Solid particle

2nd class로 유용한 **emulsifying agent**이고 **stabilizer**로 아주 잘게 나누어진 고체 입자를 들 수 있다.

수용액과 유기용매에 의해 부분적으로 적셔진 **colloid** 차원의 입자(100 nm보다 작은)로 안정화시키거나 박막을 형성하거나 **O/W**와 **W/O emulsion**을 제조할 수 있다.

고체입자에 의한 **emulsion**안정화는 강하고 견고한 **barrier**를 입자를 이용하여 형성함으로써 **drop**들이 **coalescence** 하는 것을 방지하게 된다. 또한 부부적으로는 정전기적 **repulsion**(반발력)을 갖게하여 전체적인 안정화에 기여하게 된다.

SOME MECHANISTIC DETAILS OF STABILIZATION

emulsion stabilizer로서의 고체 입자 사용시 중요한 세 가지 요소

- ① 입자크기
- ② 입자의 분산상태
- ③ emulsion system 각 액체 성분에 대한 상대적인 입자의 wettability

고체입자는 초기의 flocculation 상태에서 emulsion drop보다 더 작다.

고체입자는 액체에서 둘 다 제한된 (limited) colloidal 안정도를 가져야만 한다. 그렇지 않으면 oil-water 계면에 위치하는 이들의 경향이 충분하지 않아서, 원하는 안정제의 역할을 달성하기에 미흡할 수 있다. 3번째 조건에서 고체는 삼상(oil-water-solid)이 접하는 선에서 상당히 큰 접촉각을 나타내야 한다. 최고의 효율을 얻기 위해서는 연속상에 의해 적셔져야 하며 고체 입자가 너무 적셔져도 안된다. pH 조절이나 입자안으로 흡수되는 물질의 첨가, 그리고 계면 특성을 첨가하는 등의 조절이 필요하다.

SOME MECHANISTIC DETAILS OF STABILIZATION

(3) surfactant

계면에 흡착하는 **monomeric surfactant**

계면장력을 더 낮게 하고 **emulsion drop**간의 **barrier**를 생성시킨다. 가장 많이 연구되었으며 실험적이나 이론적인 분석 모두 잘 따르므로 **polymer**나 **sol**보다 더 세부적으로 연구되었다.

계면장력을 낮춰주는 효과 때문에 대부분의 **system**에서 매우 중요.

최소 힘의 공급으로 작은 **droplet**의 형성을 촉진시킨다.

계면 안팎에서의 유동성 때문에 계면활성제 만 이용하였을 경우 **stabilizer**로서의 효과는 좋지않을 수도 있다.

Surfactant Structure and Emulsion Performance

emulsion formulation의 복잡한 특성(기름상의 특성, 액상 첨가제, 특수한 **surfactant**의 상호작용 등)은 **surfactant**의 구조와 **emulsification** 과정에서의 특징과 상호 관련되어 있다.

Surfactant의 선택방법

먼저 **surfactant**는 **oil-water** 계면에서 중요한 흡착을 지키는 충분한 **표면 활동도**를 나타내야 한다. 그 활동도는 사용 분위기와 관련되어 있다.

전해질과 **polymer**같은 물질의 존재는 형성된 **emulsion** 형태를 조절하며 **emulsion**을 안정화하는 **surfactant**의 역할을 바꿀 수 있다.

emulsion formulation에서 **surfactant**는 가능한 한 강한 계면 박막을 형성해야 한다. 분자 레벨에서 **surfactant**의 선택은 필요한 **emulsion** 형태와 **oil** 상의 특성을 고려해야 한다. 일반적으로 수용성 **surfactant**는 **O/W system**을, 지용성 **surfactant**는 **W/O emulsion**을 형성한다. 서로 다른 용해도 특성을 가진 **surfactant**의 혼합은 안정성이 증가된 **emulsion**을 형성한다.

Liquid Crystals and Emulsion Stability

emulsion을 안정화하는 표면 막의 기계적 강도는 **system**의 전체 안정성에 중요한 영향을 끼칠 수 있다. **liquid crystalline** 상은 농도가 높은 용액에서 결정이 생기는 진한 **system**으로 갈 때 생성한다. **Rigidity** 증가, 더 큰 구조 단위, 조성의 변화 적어서 안정성 증가. **O/W** 계면에 존재한다면 안정성을 높이는 것이 기대된다(그림 11.2). 실용적으로도 가능

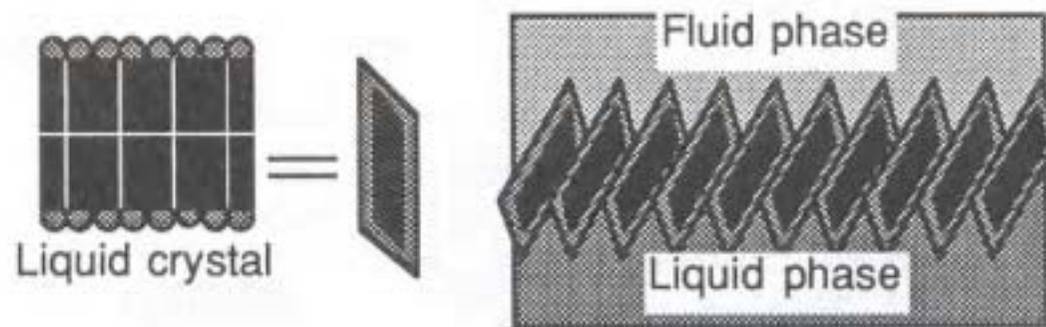


Figure 11.2. Schematic illustration of the probable mechanism by which liquid crystals stabilize liquid--fluid interfaces (ie, emulsions and foams) by the formation of relatively rigid interfacial barriers that retard or prevent interactions leading to coalescence or breaking.

Mixed Surfactant systems and Interfacial Complexes

수용성 및 지용성 **surfactant** 족의 존재는 **emulsion system**의 안정성을 향상시킨다. 그 효과는 매우 낮은 계면 장력과 **surfactant** 복합체의 형성과 관련된다.

interfacial complexes 각 **bulk** 상에는 존재하지 않지만 계면에서 두 개 이상의 표면 활성인 분자의 조합(그림11.3).

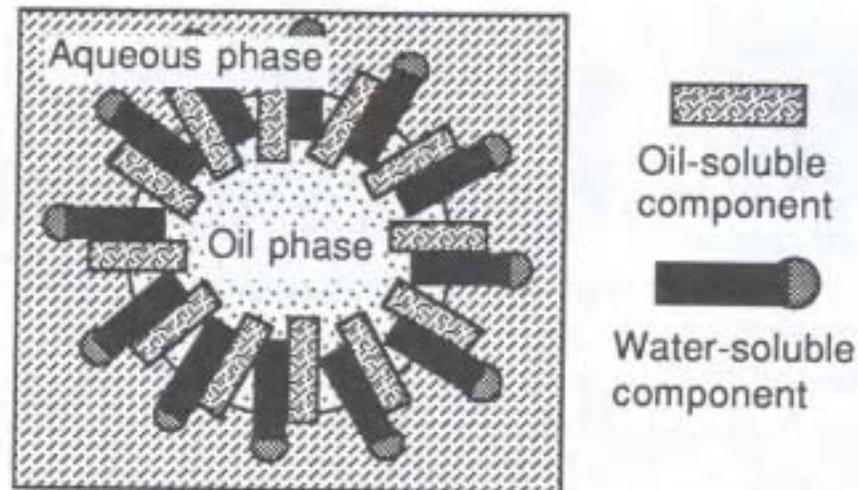


Figure 11.3. Schematic illustration of the formation of interfacial complexes between water- and oil-soluble surfactants, which may produce a greater degree of emulsion stability.

각각의 **bulk** 상은 적어도 복합체의 한 성분을 포함하여야 한다. 물론 두 성분이 어느 한쪽의 상에나 다 있다는 것을 제외하지 않는다. **Le Chatelier's principle**에 따르면, **interfacial complex**를 만드는 것은 **Gibbs interfacial excess**, Γ_i , 를 증가하게 되고 이는 계면장력을 낮추는 요인으로 작용한다. 즉, 어느 한 성분의 농도를 증가시키게 되면 **system**의 계면장력은 더 빠르게 감소하게 된다.

interfacial complexes의 존재는 지용성과 수용성 **surfactant**의 단순한 공동흡착 상황에 따라 구별된다. 공동 흡착의 경우에는 각각의 성분은 계면 영역에서 유용한 공간을 차지하기 위해 서로 경쟁한다. 복합체의 효과는 **synergistic**(상조적)이고 표면 활성을 향상시키는 데 있어서 그러한 구조들은 단순히 혼합된 계면 층보다는 더 큰 기계적 강도를 갖고 있다. 조밀하게 쌓이면서 생기는 높은 밀도와 **hydrophobic chains** 사이의 상호작용이 더 크다는 것은 계면에서 분자 운동성의 감소와 **drop coalescence** 속도를 감소시키는 결과를 보여준다.

Emulsion Type

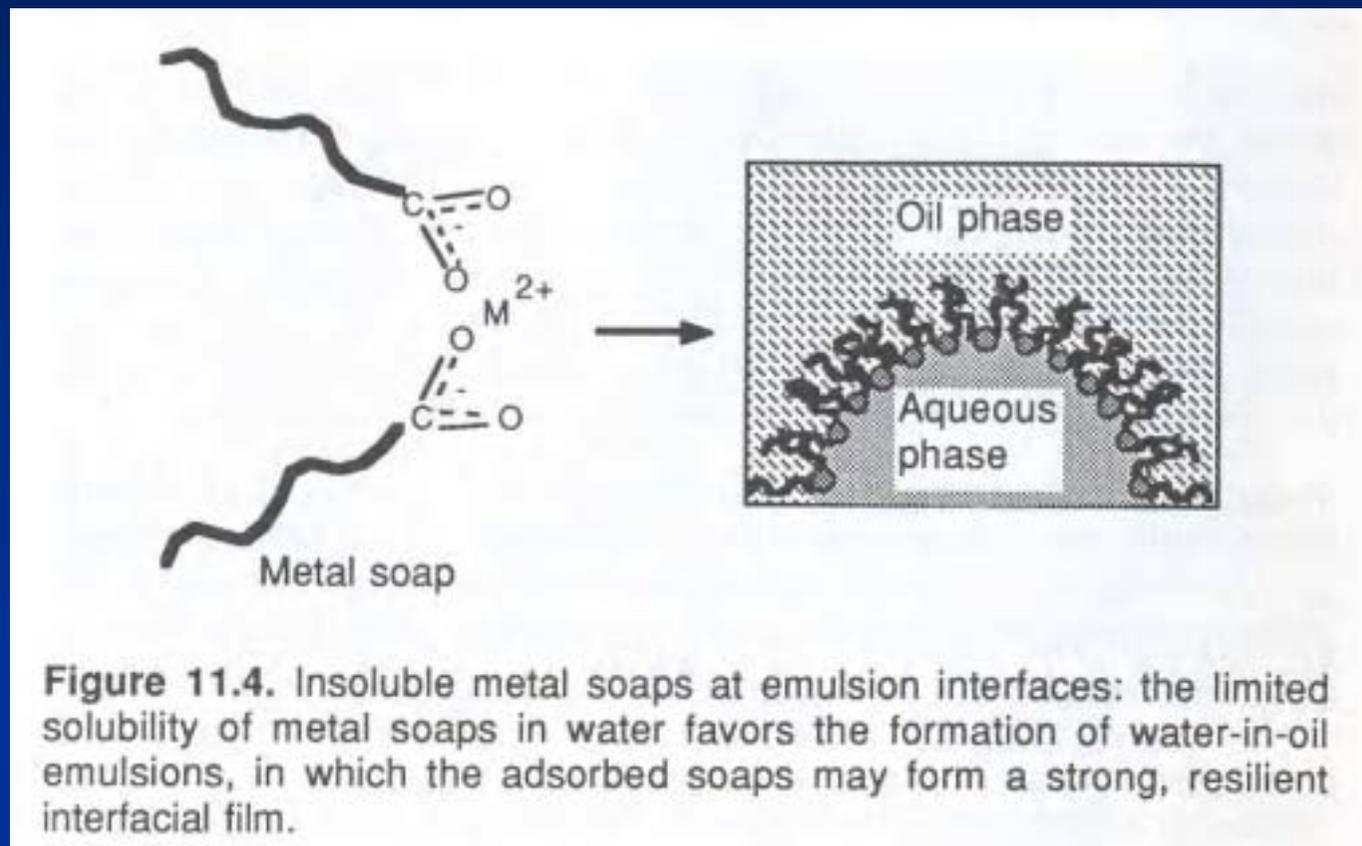
Oil – water에서 계면활성제의 배향이 일정한 방향으로 이루어진다는 것은 단분자 **film**의 안정성을 잘 설명해 줄 뿐만 아니고, 계면활성제 분자의 종류에 따라서 생성되는 **emulsion type**이 다르다는 것을 설명할 수 있다.

예: **fatty acid soap**의 **alkali metal salt**는 **O/W system** 형성
di- or trivalent soap은 **W/O system** 형성. (모두 특정 조건 하에서)
왜 이럴까?

Interface에서의 **close packing type**에 의하여 결정된다. 흡착된 분자들의 기하학적 구조가 결정적으로 작용한다. 그림 11.4에서 보는 바와 같이 **polyvalent soap**으로 형성된 **W/O system** 을 보면 알 수 있다

Emulsion Type

Interface에서의 **close packing type**에 의하여 결정된다. 흡착된 분자들의 기하학적 구조가 결정적으로 작용한다. 그림 11.4에서 보는 바와 같이 **polyvalent soap**으로 형성된 **W/O system** 을 보면 알 수 있다



Emulsion Type

Surfactant의 **steric** 요구조건은 역사적으로 계면활성제의 “**oriented wedge**”란 이름으로 불려져왔다. **Hydrophilic group**이 **tail**에 비하여 더 큰 계면활성제는 **O/W emulsion**을 형성한다. 반대의 경우에는 **W/O**을 형성한다.

그 동안은 이론적인 근거가 부족하여, 몇몇만 이용해 왔었고 예외의 경우가 종종 있어왔다. 이 것들이 이론적 바탕이 마련되면서 아래와 같이 정리되어가고 있다.

Surfactant구조와 **emulsion type**에 관계된 “**rule**”은 **surfactant**가 두 용액에 어느 정도 녹는가(**solubility**)에 관계가 있다. **Surfactant**가 잘 녹는 용액이 **continuous phase**가 된다. 즉, **surfactant**가 **oil phase**에 잘 녹으면, **W/O emulsion**이 된다. 물에 잘 녹으면, **O/W emulsion**이 된다.

Emulsion Type

이런 개념들은 이론적으로 다음과 같은 가정 하에서 출발해 볼 수 있다.
계면에 흡착되어 형성된 **film**은 두개의 **interfacial tensions**을 갖게 된다.

One at the oil—monolayer interface

One at the water—monolayer interface.

둘 사이의 장력이 다르다 (아주 특수한 경우를 제외하고는)
따라서, 장력차이에 의하여 **interface layer**가 자발적으로 휘어지게 된다.
당연히, 장력이 큰 쪽으로 휘어지게 된다.

그러므로, 이 **phase**가 **dispersed phase**가 된다.

많은 예외가 있다.

이런 생각들은 그러나 아주 유용할 수 있다. (이론적으로도)

Emulsion Type

이런 첨가제의 화학적 구조뿐만 아니라, 두 **phase**의 상대적인 양도 중요하다.

Emulsion이 같은 크기의 단단한 구형 **droplet**로 구성되어 있다면: **dispersed phase**의 **maximum** 부피 분율은 **74.02%**이다. 즉 이보다 많은 양을 넣게 되면 **phase**가 **inversion** 된다는 것이다.

그러나, 이보다 많은 넣어도 **system**이 유지가 될 수 있다.

왜?

1. **Mono dispersed** 되어 있지 않기 때문이다. 다음장의 그림에서 처럼 작은 **droplet**이 큰 **drop** 사이에 존재할 수 있다는 것이다. 이렇게 되면 **total potential packing density**가 증가한다.
2. 구형이 아닐 수 있다는 것이다. 늘어나 형태 다면체 등 여러 가지가 가능하다. 물론 이런 형태들이 열역학 적으로 불안하여 **coalescence**를 일으키겠지만, 어느 정도 유지될 수도 있다.

Emulsion Type

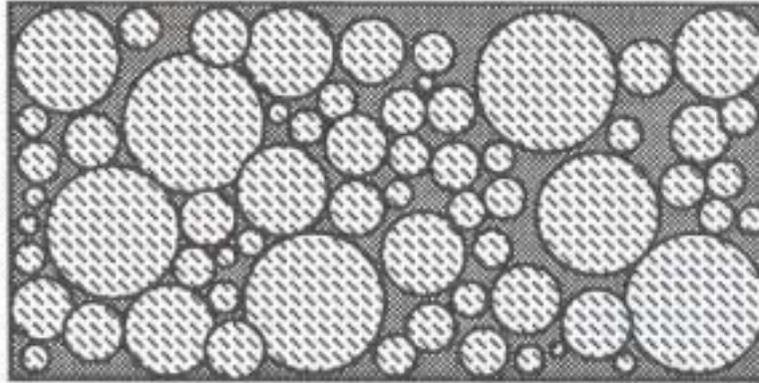


Figure 11.5. Because of the polydispersity of most emulsions, it is possible to obtain a packing density of the dispersed phase greater than that theoretically possible for monodisperse systems. The situation may be further helped by distortion of the drops into polygonal shapes, provided that the interfacial film is sufficiently strong to protect the increased interfacial area.

실용적으로 쓸 수 있는 이론이 **hydrophile-lipophile balance (HLB) number**이다.

Hydrophile-Lipophile Balance (HLB)

화학적 구조와 **surface activity**를 정량적으로 연관 지을 수 있는 방법들이 오랜 기간 동안 연구되어 졌다. 이런 선상에서 **emulsion** 분야에서 가장 좋은 성과가 이루어졌다. **Griffin**에 의하여 **hydrophile-lipophile Balance (HLB) system**이 어느 정도 성공적으로 시도되어 졌다.

Griffin은 정량적으로 주어진 **emulsion**을 안정화 시킬 수 있는 최적의 **non-ionic surfactant**를 고르는 시도를 하였다. 화학적 구조로부터 **HLB number**를 계산하고, 이 수와 분산되어지는 **oil phase**의 **HLB**와 맞춘다. 이 **system**은 실험 공식으로 부터 **0** 부터 **20** 까지 임의의 **scale**을 이용하여 분자 구조에 해당하는 **HLB** 수를 계산한다.

Hydrophile-Lipophile Balance (HLB)

8~18 : 물에 대한 용해도가 높은 **hydrophilic surfactant**.

수용액에 잘 용해되는 물질, **detergent**(세제), **O/W emulsion**에 대한 **stabilizer**로서 작용.

3~6 **W/O**의 **solubilizer**로서 작용하는 **surfactant**

W/O emulsion stabilizer로서 좋다.

이 수치가 중간쯤 되는 물질들은 계면장력을 낮추는 데 있어서 매우 표면활성인 물질이지만, **emulsion** 안정제로서는 거의 사용하지 않는다.

특별한 **emulsion system**을 안정화하는 데 있어서 **surfactant**의 효과는 : **surfactant**의 **HLB**와 **oil** 상 사이의 균형에 의존한다.

Hydrophile-Lipophile Balance (HLB)

polyoxyethylene(POE) solubilizing group을 가진 비이온성 **surfactant**에 대한 **HLB**는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\text{HLB} = (\text{mol \% hydrophilic group})/5 \quad (11.3)$$

이 계산으로 치환되지 않은 **polyoxyethylene glycol**의 **HLB = 20**. 표11.3 **glycerol monostearate** 같은 **polyhydric alcohol fatty acid ester**에 근거한 **surfactant**는 다음의 관계이다.

$$\text{HLB} = 20(1 - S/A) \quad (11.4)$$

S : saponification(가수분해) number of ester

A : acid number of acid

예: Tween 20 (polyoxyethylene-20-sorbitan monolaurate) with **S=45.5** and **A=276** 이면 **HLB=16.7**

Hydrophile-Lipophile Balance (HLB)

Table 11.3. HLB values for typical nonionic surfactant structures.

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

Hydrophile-Lipophile Balance (HLB)

가수분해될 수 없는 물질에 대해서는 다음 식을 적용한다.

$$\text{HLB} = (E + P) / 5 \quad (11.5)$$

E : oxyethylene chain의 wt%

P : polyhydric alcohol의 wt% (glycerol, sorbitan etc.) in molecule.

Griffin이 제안한 **system**은 **formulation chemists**에게는 매우 유용하다. 그러나 **theoretical** 부분이 너무 부족하다.

Davies and Rideal은 각 **group**의 기여도에 계산하여 **HLB** 수를 얻었다.

$$\text{HLB} = 7 + \sum (\text{hydrophilic group numbers}) - \sum (\text{hydrophobic group numbers}) \quad (11.6)$$

Emulsions – Mechanistic Details of Stabilization

(HLB)

Table 11.4. Group numbers for the calculation of HLB's according to Davies and Rideal.

Group	HLB Number
<u>Hydrophilic</u>	
---SO ₄ Na	38.7
---COOK	21.1
---COONa	19.1
---N (tertiary amine)	9.4
Ester (sorbitan)	6.8
Ester (free)	2.4
---COOH	2.1
---OH (free)	1.9
---O---	1.3
---OH (sorbitan)	0.5
<u>Hydrophobic</u>	
---CH---	-0.475
---CH ₂ ---	-0.475
---CH ₃	-0.475
=CH---	-0.475
---CF ₂ ---	-0.87
---CF ₃	-0.87
<u>Miscellaneous</u>	
---(CH ₂ CH ₂ O)---	0.33
---(CH ₂ CH ₂ CH ₂ O)---	-0.15

Hydrophile-Lipophile Balance (HLB)

특정한 응용을 위한 최적의 **emulsifier system**을 찾는 것은 **HLB** 수의 범위에 들어가는 많은 **surfactant**들의 조합을 이용하여 수많은 실험을 통하여 얻어질 수 있으며, 안정성은 시간에 따라서 **creaming**이 생기는 것을 확인하여 측정한다.

Surfactant mixture는 많은 경우 단일 **surfactant**를 이용하는 것보다 좋은 **emulsion**을 만든다. **Surfactant mixture**에 대한 **HLB**는 산술 평균으로 구한다.

$$\text{HLB} = f_A \times \text{HLB}_A + (1 - f_A) \times \text{HLB}_B \quad (11.7)$$

여기서 f_A 는 혼합물에서 **A**의 **Weight** 분률이다. 이 식에 아주 집착은 하지 말고 어느정도 이런 개념을 이용하여라.

Hydrophile-Lipophile Balance (HLB)

O/W emulsion을 만드는데 간단하게 **surfactant** 를 고르는 것 방법을 아는 것은 매우 먼 길이로, **HLB system**은 주어진 **system**에 대한 확실한 답을 주지 못한다. **HLB system**은 **surfactant** 가 **continuous phase** 에 미치는 영향을 고려하지 않았다. 특히 **rheological** 특성에 대해서는 전혀 고려되지 않았다. 앞서 기술 하였듯이, **continuous phase**의 **viscosity**는 **creaming rate**에 상당히 큰 영향을 미친다. 예상한 것과는 전혀 다른 **HLB** 값을 가지고도 안정된 **emulsion**을 만들 수도 있다.

Cohesive energy density의 개념을 첨가하여, 이론과 실험적인 것을 겸비한 방법들이 개발되어왔다.

The Geometrical Approach

Surfactant의 구조와 **emulsion formulation**을 연관시키는 문제를 접근하는데 있어서 추가적인 접근방법으로 **Israelachvili, Mitchell and Ninham**이 제안한 내용은 구조적인 제한요소 (**geometrical constraints**)가 **aggregates** (예로 **micellization**) 나 계면 상호작용을 조절할 수 있는 계면활성제 분자의 특성이 된다는 것이다.

Aggregate size, shape, curvature 등 **surface active material**의 특성과 분자 구조와의 관계를 저자들은 다음 식의 **geometrical factor, F**, 로 정의한다.

$$F = v/a_o l_c \quad (11.8)$$

여기서 **v** : **molecular volume of the hydrophobic group**

a_o : **head-group area**

l_c : **the critical length of the hydrophobe.**

The Geometrical Approach

F factor를 일종의 **HLB number**로 볼 수 있다. **Hydrophobe**의 **weight fraction** 대신에 **volume fraction**이 들어가고, **hydrophobic chain**의 기하학적 구조에 근거한다.

분자의 기하학적 구조에 근거하기 때문에 일정한 분자 구조를 갖고 있으며, 어떤 종류의 **emulsion**이 형성될 수 있다는 것을 알 수 있다.

$F < 1$; the curvature of the oil– water interface should be concave toward the oil phase leading to an o/W emulsion

$F > 1$; the reverse

$F = 1$: critical condition is expected where phase inversion would occur, or multiple emulsion formation

Phase Inversion Temperature (PIT)

Emulsifier 나 **stabilizer**로 중요한 **surfactant**로서 **nonionic polyoxyethylene (POE) adduct**가 있다. 이런 종류의 물질은 물과 **POE chain**과 **hydrogen bonding**을 통하여 안정화 된다.

Chapter 4에서 이야기 했던 것같이, **H-bonding**은 온도가 올라가면 감소한다. **Non-ionic material**은 따라서 **inverse temperature–solubility relationship**을 갖고 있고, 이 때문에 이런 물질들은 **cloud point**를 갖고 있다.

Surfactant의 **cloud point**는 구조와 연관되어 있기 때문에, **HLB, CMC**등과도 연관지을 수 있다.

이런 물질은 **hydration (or H-bonding)**이 **solubilization**의 중요한 **mechanism**이기 때문에 온도에 민감하고, 이런 성질로 인하여 **emulsifier**나 **stabilizer**로서의 **활성도(activity)**도 온도에 민감하다. 이런 **O/W** 와 **W/O**로 안정화되거나 형성된 것이 갑자기 바뀌는 온도 범위가 매우 좁다. 이 온도에서 **emulsion type**이 바뀌게 된다. 이런 과정을 **phase inversion**이라 하고 이 온도를 **phase inversion temperature (PIT)**라 한다.

Phase Inversion Temperature (PIT)

Shinoda 와 **Arai** 가 이 것을 중요성을 인식하여 **emulsion system**에서 **surfactant** 를 평가하는 정량적인 방법에 **PIT**를 이용하였다.

일반적인 **procedure**로 여러 온도에서 **oil, aqueous phase** 와 약 **5% surfactant** 를 섞어 흔들어 만든 **emulsion**을 만든다. **O/W** 에서 **W/O**로 바뀌는 온도를 그 **system** 의 **PIT**로 정의 한다.

Non-ionic surfactant의 **solubility**에 대한 온도의 영향은 잘 알려져 있으므로, **PIT phenomena**에 대한 물리적인 원리는 바로 알 수 있다.

CMC, micelle size, cloud point등 **non-ionic surfactant**의 **solution characteristics**는 같은 물질로 만든 **emulsion**의 **PIT**와 연관되어있다. 일반적으로 **increasing in PEO chain**은 **PIT** 를 증가시킨다. 따라서 **PIT**는 **emulsion**의 안정성과 많은 연관이 되어있다. 이런 개념은 **HLB**보다 비교적 새로운 개념이고, 둘이 직선적인 연관성을 갖고 있다(주어진 **set** 에 같은 환경에서).

중요한 것은 **surfactant system**의 **HLB**가 높으면, 그것의 **PIT**도 높다는 것이다.

Application of HLB and PIT in Emulsion Formulation

주어진 **application**을 위한 특정한 **emulsifier system**을 고르는 데에는

Chemical Factors : optimum HLB, PIT 등등

Three “e” Factors : economic, environmental and esthetic factor

표 11.5에 **HLB** 수와 **application**이 잘 나와있다.

Table 11.5. HLB ranges and their general areas of application.

Range	Application
3--6	W/O Emulsions
7--9	Wetting
8--18	O/W Emulsions
3--15	Detergency
15--18	Solubilization

Application of HLB and PIT in Emulsion Formulation

Application에 적용하기에는 **surfactant**의 범위가 너무 넓다. **Becher**가 자세하게 **table**을 만들어 놓았다. 그러나, 실제적 적용하는데 요술 같은 **HLB** 수가 있는 것은 아니다. **Surfactant**를 섞으면 같은 **HLB** 값을 갖으나, 화학적 구조가 조금 다르고 **interfacial properties**도 약간만 달라도 상당히 다른 행동을 하는 경우가 많이 있다.

특히 중요한 것은 **interfacial complexes**, **liquid-crystalline phases** 등을 만들면 큰 영향을 받는다.

Additive의 역할은 넓은 영역에서 **linear** 하지 않기 때문에, 좁은 영역에서의 한 개 또는 두개의 **HLB** 단위를 이용하여 작업하는 것이 여러 가지 복잡한 문제를 줄일 수 있다.

Application에 한 방법으로 **surfactant**의 **HLB**값을 **oil phase**의 **HLB** 값과 **match** 시키는 것이다. **Oil**의 **HLB**값은 표 11.4를 이용하여 계산하거나, 실험적으로 구할 수 있다. **Oil**의 **HLB** 값이 결정되면 **surfactant**나 이들의 **mixture**의 **HLB** 값을 변화시키면서 최적조건을 찾는다. 표 11.6에 몇몇 **oil**의 **HLB** 값이 있다.

Application of HLB and PIT in Emulsion Formulation

Table 11.6. HLB numbers for typical oil phases.

Oil Phase	Nominal HLB
Lauric Acid	16
Oleic Acid	17
Cetyl Alcohol	15
Decyl Alcohol	14
Benzene	15
Castor Oil	14
Kerosene	14
Lanolin	12
Beeswax	9
Carnuba Wax	12
Paraffin Wax	10

이 값은 **O/W emulsion** 에 대한 값이고, **W/O**에 대한 값은 대부분 이보다 작다.

Application of HLB and PIT in Emulsion Formulation

HLB는 **non-ionic surfactant**에 주로 적용된다. **Ionic surfactant**의 경우에 전하때문에 **HLB**를 적용하기가 어렵게 되기 쉽다. 전하가 안정성에 기여하는 경우에는, 물에 제한적인 용해도를 갖는 **surfactant**를 사용하게 된다. 이들은 **micelle**로 효율적인 **packing**이 어려워서 유용한 **emulsifier**가 될 수 있다.

예: **sodium trialkylnaphthalene sulfonates** 와 **dialkylsulfosuccinates**

이들은 수용액에서 큰 **size**의 **micelle**을 만들지 못하고, **sodium dodecylsulfate** 같은 물질보다 안정하면서 **droplet size**에서 좋은 결과를 준다.

Some Other Factors Affecting Stability

Emulsion의 **stability** 를 따질 때에는

1. Possible mechanisms of stabilization
2. Time frame of the stability requirements

를 생각해야 한다.

Stability는 **internal factor**도 있지만, **external factor**로 인한 영향도 생각할 수 있다.(예로 보관 통, 온도차- 얼음, **bacteria** 등)

Time frame의 범위는 너무 넓어서 어떤 수 하나로 이야기 할 수 없다.

불안정한 **emulsion**은 **Brownian motion, convection currents**, 그 외의 **random disturbance**에 의하여 작은 **droplet**이 합쳐지면서 파괴된다. 이들의 안정성은 수초에서 수분으로 매우 짧다.

안정한 **emulsion**의 경우에도 이런 작용들이 있으나, **continuous phase**의 **rheological** 한 성질이 이들을 느리게 하고, **interfacial barrier**가 견고해서 비교적 긴 시간동안 (수시간, 수일 이상) 안정성을 유지한다.

Some Other Factors Affecting Stability

Interface Energy 와 **mechanical action** 이외에도

“**Ostwald ripening**”으로 불리는 현상 : 작은 **droplet**을 희생하면서 큰 **drop**이 자라는 것.

이런 현상은 **crystal** 이나 **emulsion**에서 분자나 작은 입자의 **chemical potential**이 큰 것과 다르기 때문에 생기는 현상이다.

이런 차이는 **drop**의 안쪽 압력(Δp)가, **drop** 반경(r)에 반비례하기 때문에 생긴다. (**Laplace equn.**)

Kelvin의 식과 용해도를 기초로 하여, 이런 **process**에서 반경의 영향은

$$\ln(S_1 / S_2) = \sigma_i V / RT(1/r_1 - 1/r_2) \quad (11.9)$$

여기서 S_1 과 S_2 는 주 반경 r_1 과 r_2 인 입자의 용해도 이다. V 는 **drop** 이나 **crystal**의 내부 **molar volume**이다.

Some Other Factors Affecting Stability

Kelvin relationship의 영향은 **foam**과 같이 **gas**의 **solubility**가 용액에 상당히 큰 경우에는 크게 작용한다.

$$\ln(S_1/S_2) = \sigma_i V / RT(1/r_1 - 1/r_2) \quad (11.9)$$

용해도 차이 크기 때문에 V 가 빨리 커질 수 있다.

Emulsion의 경우 **solubility**는 작지만, 서서히 일어날 수 있다.

이 경우 **emulsifier**나 안정제를 넣어 주어서, **drop** 안에 있는 분자들이 **continuous phase**로 빠져나가지 못하게 하면 이 **process**를 잘 막을 수 있다. 특히 **multiple emulsion system**에서 중요하다. (다음 절에 나옴)

다른 외부 요인으로는 **bacteria**나 다른 미생물 그리고 **freezing**이다 (특히 **O/W system**에서). **Continuous phase**에서 **freezing**이 일어나 **ice**가 형성되면 **emulsion drop**을 큰 압력으로 끌어모으고, **interfacial film**을 깨뜨려서 **rupture**가 일어나 **coalescence**가 발생한다. 이런 일이 발생하는 것을 막으려면 **interfacial film**이 상당히 강해야 한다.

Some Other Factors Affecting Stability

Bacterial action은 음식, 의약품, 화장품과 같이 **protein**, 이나 **natural gum** 과 같은 것을 포함하는 **emulsion**에서 중요한 분야이다. **Anti-bacterial agents**나 **anti-oxidants**를 넣어서 해결한다.

Bacteria 작용으로 생기는 부산물이 문제가 되는 경우도 있다. 우유가 **curdling** 이 되는 경우에는 **bacteria** 가 작용하여 용액의 **pH**가 바뀌게 된다. 우유의 경우에는 **casein**이 **O/W emulsion**을 안정화하는 **stabilizer**로 작용하나, **pH**가 낮아지면 **ionization** 정도가 낮아지면서 안정화 작용을 못한다. **Milk**를 **coffee**에 넣으면 **coffee**가 **acidic**하기 때문에 **bacteria**가 한 것과 같은 작용을 하여 **milk**가 파괴된다.

MULTIPLE EMULSIONS

Multiple emulsion 에 대한 연구는 그리 많지 않았다.

Multiple emulsion : droplets of one liquid dispersed in larger droplets of a second liquid, which is dispersed in a final continuous phase.

일반적으로 **internal droplet**은 **continuous phase**와 같거나 녹는 물질이다.
W/O/W 와 같은 **system**으로 그림 11.6 과 같은 형태이다.

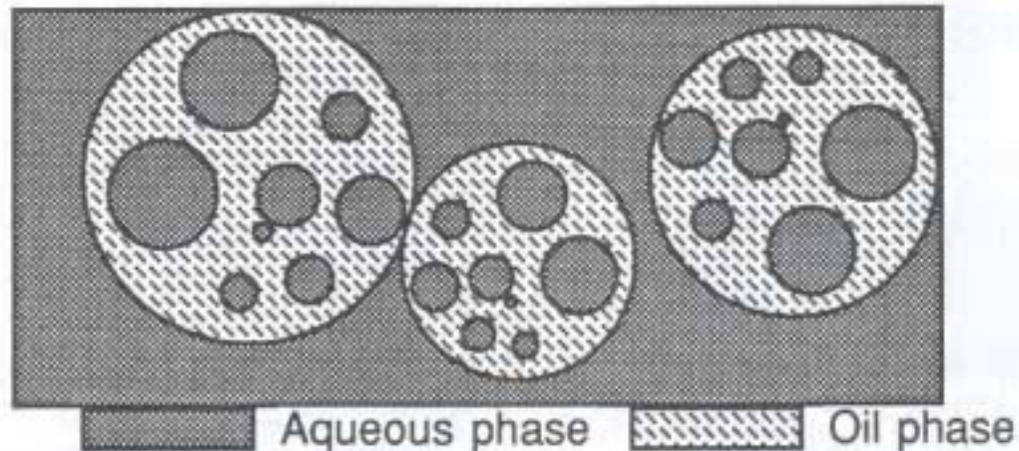


Figure 11.6. Schematic illustration of a water-in-oil-in-water multiple emulsion.

MULTIPLE EMULSIONS

O/W/O와 같은 **system**도 가능하다.

최근에 와서 이런 **system**이 실용화에 적용되었다:

drug delivery, emergency drug overdose treatment, wastewater treatment and separation technology.

이 **system**은 여러 종류의 **interface**를 갖고 있기 때문에 근본적으로 불안정성을 갖고있다. **Long-term stability**를 갖도록 하기 위해서는 여러 **phase**와 **surfactants**에 대한 특성을 잘 고려하여야 한다.

Nomenclature for Multiple Emulsions

복잡한 **system** 이므로 명명이 중요하다.

W/O/W의 경우 마지막 **W**가 **continuous phase**를 의미한다. **Primary emulsion**은 **W/O emulsion**이다. 이 **primary emulsion**을 만드는데 쓰인 **surfactant**를 **primary surfactant**라고 부른다.

이런 복잡한 **system**에서 오는 혼란을 막기 위해, **subscript**를 사용할 수 있다.

W/O/W의 경우 **primary emulsion**, W_1/O , 의 **aqueous phase**, W_1 으로 표시할 수 있다. **The second aqueous phase**는 W_2 로 표시한다. 따라서, 전체 **system**은 $W_1/O/W_2$ 으로 표시한다.

같은 방법으로 $O_1/W/O_2$ 으로 표시할 수 있다.

Preparation and Stability of Multiple Emulsions

Multiple emulsion은 기존의 **emulsion** 을 만드는 방법을 그대로 사용할 수 있다: **sonication, agitation and phase inversion.**

만드는 방법은 상당히 주의를 요한다.

Primary emulsion을 만드는 **vigorous treatment**를 **secondary emulsion**을 만드는데 사용하게 되면 **primary emulsion**을 파괴할 수 있다.

Multiple emulsion을 만드는 편리한 방법으로는 **phase inversion technique**을 이용하는 것이다. 그러나, 부서지지 않는 **system**을 만드는데에는 제한적이다. 안정된 **system**을 만들기 위해서는 현명한 **surfactant**를 선택하여야 한다.

W/O/W multiple emulsion을 만드는 일반적인 **procedure**는 **water-in-oil primary emulsion**을 만드는 **surfactant**를 적당한 **surfactant**를 선택하여 **emulsion**을 만든다. 일반적으로 **oil soluble surfactant (HLB (2—8))**를 사용한다. 이 **emulsion**을 **second aqueous solution**에 **disperse**시킨다. 이 경우 **surfactant**는 **(HLB 6—16)**을 사용한다.

Preparation and Stability of Multiple Emulsions

Primary emulsion이 불안정 할 수 있기 때문에 **secondary dispersion method** 선택에 주의를 기울여야 한다. **High speed mixer** 나 **sonication** 은 **primary emulsion**을 **coalescence** 하게하여 알맹이 없는 **oil droplet**을 만드는 결과를 낳게 한다.

Multiple emulsion 안의 **droplet**의 성격은 **primary emulsion**의 **stability** 와 **size**에 달려있다. **Florence**와 **Whitehill**은 **W/O/W system** 에서 세가지 종류의 **droplet**있다고 분류하였다.

Type A (그림 11.7a): one large internal drop encapsulated by the oil phase

Type B (그림 11.7b) contains several small, well-separated internal drops

Type C (그림 11.7c) contains many small internal drops in close proximity

어떤 **system**에서나 이들 모두를 발견할 수 있으나, 한 가지가 주된 **system** 이 된다.

Preparation and Stability of Multiple Emulsions

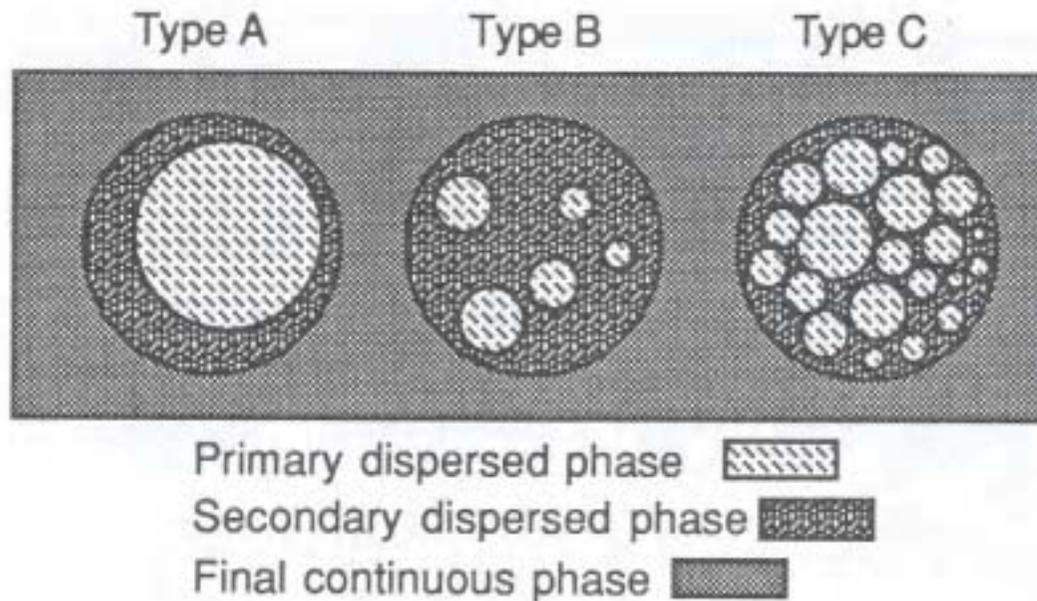


Figure 11.7. Classification of multiple emulsions according to the nature of drop dispersion in the primary emulsion.

Primary Emulsion Breakdown

Multiple emulsion이 파괴되는 데에는 **several pathway**가 있다.

이중 일부가 그림 11.8에 소개되어 있다.

여러 가지 길이 있으나, 항상 **interfacial area**를 줄여서 **free energy**를 줄이는 방향으로 진행된다. 계면 활성제는 표면에 흡착하여 **free energy**를 줄이는 역할을 한다.

전형적인 **multiple emulsion system**에서 **short term instability**는 **primary emulsion**의 **coalescence**에 있다. 따라서 **primary emulsion**의 안정성을 확보할 수 있는 **surfactant**나 **mixture**를 선택하는 것이 중요하다.

“**filled**” **emulsion droplet**을 잃는 두 번째로 중요한 **pathway**는 **oil phase**가 합쳐지면서, 특히 큰 **size**의 **water droplet**을 **continuous phase**로 잃어버리는 **mechanism**이다. 완전히 섞이지 않는 **system**이 아니라면, **internal phase**와 **continuous phase** 사이에 압력차가 존재하여 **bulk phase**로의 **mass transfer**가 이루어진다. 작은 **drop**일수록 압력이 높아서 큰 **drop**이나 **continuous phase**로의 이동이 이루어진다.

Primary Emulsion Breakdown

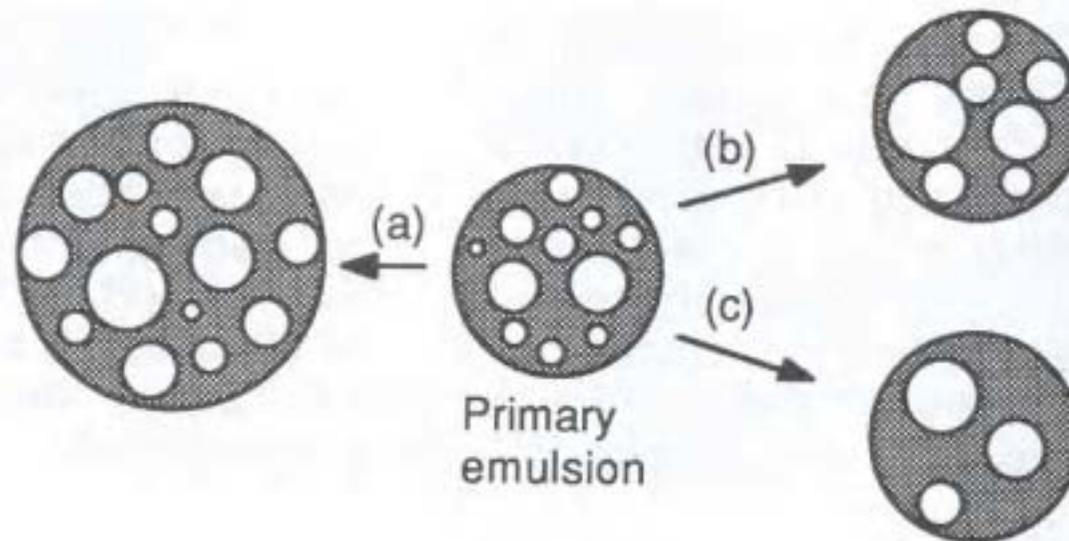


Figure 11.8. Important pathways for the breakdown of the primary emulsion: (a) coalescence of secondary emulsion drops; (b) coalescence of primary emulsion drops; (c) loss of primary emulsion dispersed phase to external phases.

Primary Emulsion Breakdown

마지막으로, **oil soluble surfactant**가 존재한다는 것은 항상 **reversed micelle**형성이 가능하다는 것이다. 이로 인해서, **internal aqueous phase**가 **oil**에 녹을 수 있다는 것이다.

이런 **solubilization process**는 물질 전달을 위한 유용한 **mechanism**을 제공한다.

예: 약물전달의 경우에 이렇게 녹는 **mechanism**은 **diffusion control** 방법으로 전달되어야 할 약물이 갑자기 많이 전달되게 되어서 위험한 일을 만들 수도 있다.

이 모든 것을 합치면:

System은 **oil phase**의 성격과, **primary and secondary emulsifier system**의 특성, **internal and continuous phase** 사이의 관계에 의존된다는 것이다.

The Surfactant and Phase Components

Non-ionic 이 많이 쓰인다.

응용 분야에 따라, 독성, 생분해성, 축적 등을 고려해야 한다.