

PVA가 흡착된 수-중-알케인 나노에멀전의 안정성: Turbiscan 연구

조한빈[#] · 유승영[#] · 이주형[†]

명지대학교 화학공학과

(2022년 9월 12일 접수, 2022년 11월 21일 수정, 2022년 11월 23일 채택)

Stability of PVA-Adsorbed Alkane-in-Water Nanoemulsions: A Turbiscan Study

Hanbin Cho[#], Seoung Young Ryu[#], and Joohyung Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, 116 Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin, Gyeonggi-do 17058, Korea

(Received September 12, 2022; Revised November 21, 2022; Accepted November 23, 2022)

초록: 본 연구에서는 고분자 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA)을 안정화제로 초음파를 가해 제조한 다양한 탄소 수의 동종체 사슬형 알케인과 알케인 2종 혼합물들의 수-중-유 나노에멀전들의 안정성 거동을 연구하였다. 사용된 알케인들 간 유사한 화학구조 및 PVA 용액과의 유사한 계면장력에도 불구하고, 서로 다른 조성의 에멀전들의 안정성에 있어 구조적인 차이가 존재함을 Turbiscan 장비를 이용하여 불확실성 없이 확인할 수 있었다. 수용해성이 낮은 높은 탄소 수의 알케인을 포함한 조성일수록 에멀전 전체 안정성에 있어 뚜렷한 향상 경향을 확인할 수 있었으며, 이는 수-중-알케인 에멀전의 불안정화 메커니즘에 있어 분자 수준의 확산이 중요할 수 있음을 시사한다.

Abstract: In this study, the stability behaviors of oil-in-water nanoemulsions that were prepared via sonication using a polyvinyl alcohol (PVA) stabilizer, containing various homologous straight-chain alkanes and binary alkane mixtures, were investigated. Despite the similarity in the chemical structures of the studied alkanes and their similar interfacial tensions with the aqueous PVA solution, the resulting emulsions with various compositions revealed systematically different stability behaviors, confirmed without ambiguity using a Turbiscan instrument. Overall, emulsions containing higher-carbon-number alkanes, having lower solubility in the continuous phase, exhibited remarkably higher long-term stability, which suggested the significance of the molecular diffusion in destabilization mechanisms of the alkane-in-water nanoemulsions.

Keywords: emulsion, nanoemulsion, alkane, polyvinyl alcohol, stability.

서 론

에멀전(emulsion)은 한 액체상이 이와 비혼화성인 다른 액체상 안에 분산된 콜로이드 계로, 식품, 화장품, 의약품, 도료, 화학, 에너지를 포함한 여러 분야에서 다양한 생활 및 산업 용품들이 수-중-유(oil-in-water, O/W) 또는 유-중-수(water-in-oil, W/O) 에멀전의 형태로 존재한다.¹⁻⁴ 에멀전 계를 특성화하는 여러 파라미터 중에서 가장 중요한 것들 중 하나는 안정성으로,¹ 열역학적으로 안정한 마이크로에멀전과는 달리 일 반적인 매크로에멀전 및 미니(또는 나노)에멀전은 크리밍, 침전, 응집, 합일, 분리 등의 과정을 거쳐 점차 파괴되려는 경향이 있다. 이에 따라, 적절한 방법을 이용하여 시간에 따른

에멀전의 안정성 변화를 정확하게 관찰하고, 이의 기저 메커니즘을 이해하며, 응용목적에 따라 안정성을 조절할 수 있는 방법을 고안하는 것은 실용적 측면에서 유관 분야의 포물레이션 과학자 및 공학자들에게 매우 중요하다.

파라핀 계 오일들은 상기 언급된 여러 분야에서 O/W 에멀전의 분산상으로 널리 이용되어 왔다.⁵⁻⁸ 파라핀 계 오일이 분산된 O/W 에멀전의 안정성에 관한 기존의 연구들에서는 계면활성제,⁵ 고분자,^{6,7} 고체 미립자⁸ 등 유-수 계면에 흡착하는 에멀전 안정화제들의 종류에 따른 안정성 비교에 관한 것이 주류를 이루었다. 한편, 분산된 파라핀 계 오일의 종류, 즉 동종 포화탄화수소들의 탄소 수에 따른 안정성에 관한 연구는 상대적으로 드물다.⁹ 연속상인 물과의 계면장력이 약 50 mN/m에 이르는 비극성(nonpolar)의 파라핀 계 오일들의 경우 종종 탄소 수의 차이가 에멀전의 안정성에 미치는 영향이 크게 없는 것으로 가정된다. 그러나, 저분자 계면활성제인 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate, SDS)를 이

[#]These authors equally contributed to this work.

[†]To whom correspondence should be addressed.

ljbro@mju.ac.kr, ORCID[®]0000-0001-6007-1052

©2023 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

용한 기존의 연구에서,⁹ 분산된 오일상의 극성이 크게 다른 경우뿐만 아니라, 매우 유사하게 비극성인 서로 다른 탄소 수의 알케인들의 경우에도 탄소 수에 따라 에멀전의 안정성에 큰 차이가 발생할 수 있음이 제안된 바 있다. 해당 연구의 주요 결과로, 일반적으로 오일상의 탄소수가 증가할수록, 수-중-유 에멀전의 안정성은 크게 증가하였음이 보여졌다. 이때, 에멀전의 안정성은 광학 현미경을 이용하여 시간에 따른 오일 액적들의 평균적인 크기 변화를 관찰하여 판단하였는데, 이는 시료의 일부를 분취 및 희석하여 관찰을 진행한 것으로, 제조된 그대로의 에멀전의 안정성에 관한 데이터는 제시되지 않았다. 또한, 광학 현미경을 이용하였기 때문에, 나노 크기를 가진 미세액적들의 거동까지 관찰하는 것은 불가능하였을 것으로 추정된다. 오일 액적들의 크기에 더하여 추가적으로 시간에 따른 에멀전의 점도 변화 역시 측정되어 안정성 판단에 활용되었다. 그러나, 장시간 후 오일 액적들의 크리밍 현상으로 인해 신뢰성 있는 점도측정 결과를 얻기는 어려웠다고 기술되었다.

본 연구에서는, 고분자 안정화제인 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA)을 이용하여 제조한 다양한 탄소 수를 가진 알케인 및 알케인 혼합물의 수-중-유 에멀전들의 장시간 안정성을 관찰하였다. 연구된 시료들은 모두 초음파를 통해 제조되어, 기존 연구의 광학 현미경을 이용한 방법으로는 그 안정성의 거동을 파악하기가 어려운 나노크기의 미세한 알케인 액적들을 포함하였다. 에멀전의 안정성은 시료에 시간 별로 조사한 808 nm 근적외선(near infrared, NIR)의 투과 및 후방산란 세기를 분석하는 방식으로 평가하였으며, 이는 시료의 일부분에 대한 국지적 평가가 아닌 제조된 그대로의 전체 시료에 대한 비파괴 검사로서 높은 신뢰성을 갖는다. 이와 같은 실험을 통해 수계 연속상과 유사한 계면장력을 갖는 다양한 동종 포화탄화수소 및 이들의 혼합물들이 분산된 수-중-유 나노에멀전들이 나타내는 구조적 안정성 거동 차이를 확인할 수 있었고, 이의 원인에 대해 고찰해보았다.

실 험

시약 및 재료. 유화제로 사용한 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA, 22000 Da) 및 헥산(hexane, C_6H_{14})은 대정화금(대한민국)에서 구입하였다. 옥탄(octane, C_8H_{18})은 삼전순약공업(대한민국)에서 구입하였다. 도데칸(dodecane, $C_{12}H_{26}$)은 Kanto(일본)에서 구입하였다. 헥사데칸(hexadecane, $C_{16}H_{34}$) 및 도코산(docosane, $C_{22}H_{46}$)은 Alfa Aesar(미국)에서 구입하였다. 마지막으로, 18.2 MΩ·cm의 탈이온수(Direct-Q)가 활용되었다.

시료 제조. 본 연구에서는 연속상으로 고정된 농도(5 wt%)의 PVA 수용액을 사용하였다. 알케인과의 유화에 앞서, 사전에 PVA를 계량 및 탈이온수에 투입 후, 70 °C에서 자석

교반하여 완전히 용해시킨 후 상온에서 천천히 식혔다. 수용액이 충분히 안정화된 후, 연속상:분산상 부피비율을 90:10으로 하여 알케인 또는 알케인 혼합물을 수용액에 투입 후 20 kHz의 프로브 초음파(Bandelin HD 4200)를 이용하여, ~38 μm의 진폭으로 10분 동안 분산 및 유화시켰다.

측정 및 분석. 분산상 및 연속상 사이의 계면장력은 Sigma-701 장력계(Biolin Scientific, 스웨덴)를 이용, Du Nouy Ring 법을 통해 측정하였다. 에멀전 초기 입도의 분석을 위해 제조된 에멀전을 동일한 PVA 수용액에 희석 후 Zetasizer Nano ZS(Malvern, 영국)를 이용하여 동적 광 산란법(dynamic light scattering, DLS)을 수행하였다. 에멀전의 안정성은 Turbiscan Lab(Formulation, 프랑스) 장비를 이용하여, 808 nm의 NIR을 일정 시간 별로 시료의 높이에 따라 조사, 투과 및 후방산란 된 빛의 세기를 측정하여 분석하였다. 밀도가 낮은 오일 액적들이 수계 연속상에서 시간에 따라 위로 떠올라(크리밍) 상분리가 진행된다면 입자의 농도가 낮은 시료 용기 하단에서부터 투과된 빛의 세기가 증가하게 되며, 이의 시간에 따른 추적을 통해 서로 다른 에멀전 사이의 상대적 안정성을 비교할 수 있다. 후방산란 빛의 세기는 분산된 입자의 농도 및 크기의 함수로, 입자의 농도가 감소할수록 산란되는 빛의 세기는 약해지며, 입자들의 크기가 작을 경우(Rayleigh 산란영역)에는 입자 크기가 증가할수록 산란된 빛의 세기가 증가하는 한편, 입자들의 크기가 클 경우(Mie 산란영역)에는 입자 크기가 증가할수록 빛의 세기는 감소한다. 따라서, 후방산란된 빛의 세기의 시간에 따른 추적 결과를 투과된 빛의 세기와 함께 비교함으로써, 에멀전 불안정화의 메커니즘을 자세하게 알아볼 수 있다.

결과 및 토론

본 연구에서는 일련의 사슬형 알케인들 및 2중 알케인 혼합물들을 일정 농도(5 wt%)의 PVA 수용액에 10:90의 부피비로 분산하여 제조한 나노에멀전들의 장시간 안정성 거동을 관찰하였으며, 사용된 각 화학 종들의 구조와 연구된 시료들의 각 조성은 각각 Figure 1 및 Table 1에 제시되어 있다. 분산상이 2중 알케인들의 혼합물일 경우(시료 S4-S7), 주성분으로 80 vol%의 $C_{12}H_{26}$ 이 사용되었고, 이와 다른 탄소



Figure 1. Chemical structures of straight-chain alkanes (dispersed phase) and PVA (stabilizer) used in the emulsion formulations.

Table 1. Emulsion Formulations and Interfacial Tensions between the Dispersed and Continuous Phases

Sample	Dispersed phase (10 vol%)	Continuous phase (90 vol%)	Interfacial Tension (mN/m)
S1	C ₈ H ₁₈	Aqueous PVA (5 wt.%) solution	12.1
S2	C ₁₂ H ₂₆		12.6
S3	C ₁₆ H ₃₄		13.0
S4	C ₁₂ H ₂₆ (80)+C ₆ H ₁₄ (20)		12.2
S5	C ₁₂ H ₂₆ (80)+C ₈ H ₁₈ (20)		12.5
S6	C ₁₂ H ₂₆ (80)+C ₁₆ H ₃₄ (20)		13.0
S7	C ₁₂ H ₂₆ (80)+C ₂₂ H ₄₆ (20)		13.0

수를 가진 보조 성분 알케인이 20 vol%로 사전에 주 성분과 완전히 혼합된 후, 초음파를 통해 PVA 수용액과 유화되었다. 각 시료 조성에 활용된 분산상(알케인)과 연속상(PVA 수용액)간에 측정된 계면장력은 Table 1의 우측 컬럼에 나타내었다. 모든 조합들에 대하여 순수한 물과 알케인의 계면장력 (~50 mN/m) 대비 훨씬 감소된 계면장력 (~12-13 mN/m)을 확인할 수 있었으며, 이는 문헌에 보고된 값들과¹⁰ 유사하다. 알케인의 탄소 수에 따른 계면장력 차이에 관해 고찰해보면, 순수한 물-알케인의 경우 알케인의 탄소수에 따라 수 mN/m 정도의 계면장력 차이가 보고된 바 있다.^{9,11} 그러나, Table 1에 나타낸 바와 같이 PVA 수용액-알케인의 경우, 탄소 수의 증가에 따라 계면장력 값이 상승하는 경향은 유사하나, 절대 값에 있어 1 mN/m 미만의 작은 차이만이 존재함을 확인할 수 있었으며, 이는 물-알케인의 계면에 과량의 PVA가 흡착함에 따른 것으로 보인다. 관련하여, 본 실험들에서와 같이 과량의 PVA가 존재할 경우, 유-수 계면으로의 PVA 흡착은 확산에 의해 제한되지 않고, 거의 즉시적으로 일어날 수 있으며, 계면에 흡착된 PVA는 열역학적으로 가장 안정한 입체 형태를 형성하기 위해 재배열 될 수 있다고 보고된 바 있다.¹⁰ 초음파를 통해 수계 연속상에 분산된 알케인들은 에멀전 내 나노크기 분산상으로 존재하여 육안 뿐만 아니라 광학 현미경을 통해서도 그 형상을 관찰하기가 어려웠다. 따라서, 초기 입도 분포의 결정을 위해, DLS를 이용, 시료에 조사 및 산란된 633 nm 빛의 자기상관함수(autocorrelation function)로부터 계산된 수력학적 지름(hydrodynamic diameter)을 사용하였다. Figure 2는 시료 S1, S2, S3에 분산된 C₈H₁₈, C₁₂H₂₆, C₁₆H₃₄ 알케인 액적들의 수력학적 지름 분포이다. PVA 수용액과의 유사한 계면장력에도 불구하고, 알케인의 탄소 수가 증가함에 따라 전반적으로 액적들의 크기가 감소함을 알 수 있는데, 이는 저분자량 계면활성제 SDS⁹ 및 광물 산화물들을 pickering 유화제로 이용하여 제조한 수-중-유 파라핀 에멀전들에¹² 대한 기존의 문헌들에서 관찰된 경향들과 유사하다. 특히, Z-average 값이 약 160 nm로 유사한 시

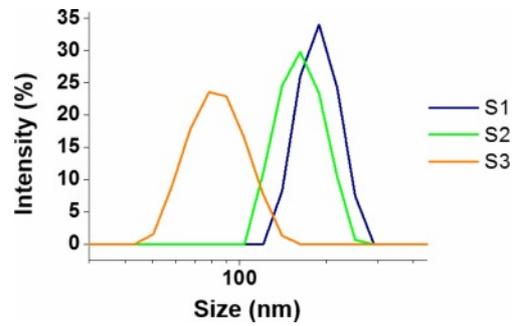


Figure 2. Hydrodynamic diameter distributions of the emulsion droplets dispersed in samples S1, S2, and S3.

료 S1 및 S2 대비 시료 S3의 경우 Z-average 값이 약 80 nm로 특징적으로 작은 입도를 나타냈다는 점은 주목할 만하다. 이제, 동일한 에멀전들의 시간에 따른 안정성을 관찰하기 위해, Turbiscan 장비를 이용, 880 nm NIR을 각 시료의 높이 방향으로 일정한 시간 별로 조사하여 투과 및 후방산란된 빛의 세기를 측정하였으며, 측정된 결과들을, 별도의 용기에 분취하여 같은 시간 동안 저장한 시료들의 육안 관찰 사진

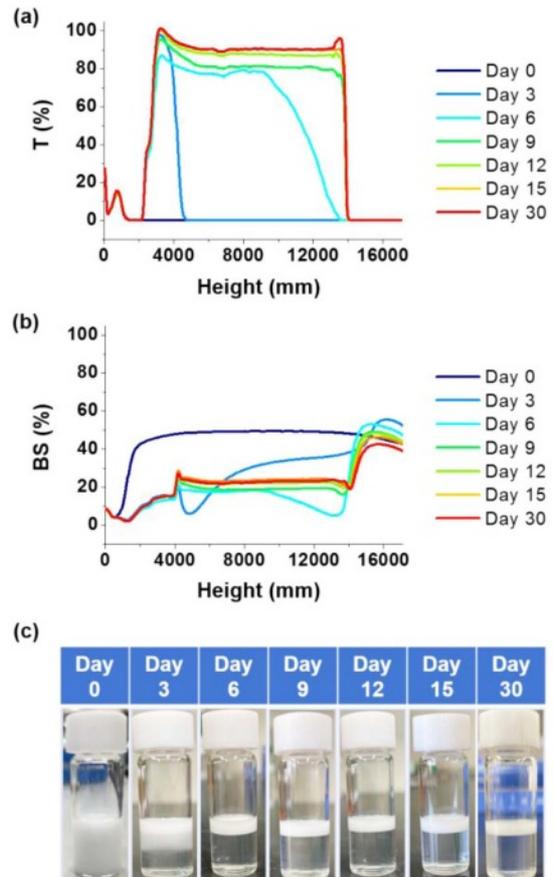


Figure 3. Stability of the emulsion S1: (a) NIR transmittance; (b) backscattering results; (c) visual observation for 30 days.

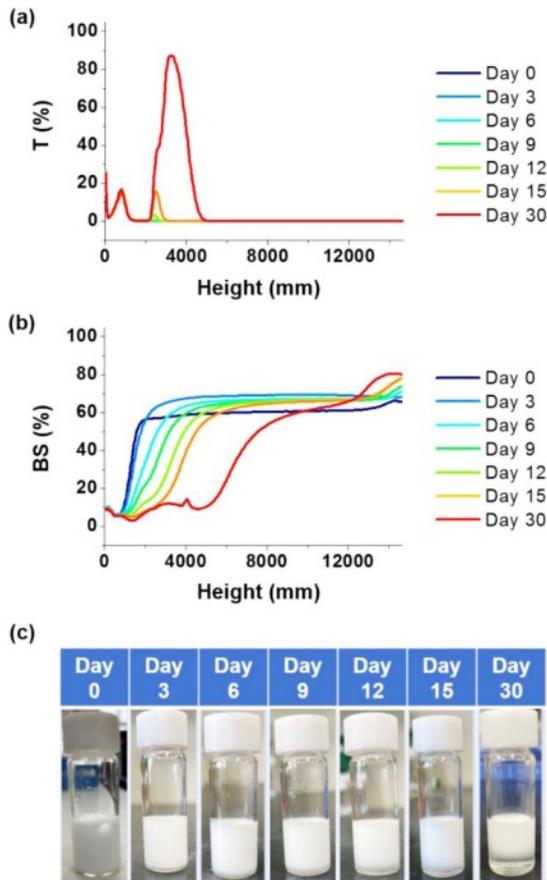


Figure 4. Stability of the emulsion S2: (a) NIR transmittance; (b) backscattering results; (c) visual observation for 30 days.

과 함께 Figures 3-5에 나타내었다. 세 시료 모두 측정 초기에 시료의 최하단부를 제외하고 투과되는 빛의 세기 (transmittance, T)는 조사된 NIR 세기(100%) 대비 0%이며, 이는 초기에 시료 전 부피에 걸쳐 모든 종류의 알케인 액적들이 균일하게 분산될 수 있었음을 가리킨다. 가장 낮은 탄소수를 가진 C_8H_{18} 이 분산된 시료 S1의 경우 후방산란된 빛의 세기(backscattering, BS)가 초기에 약 49%로 측정되었다. 이후 약 30분간 매 2분마다 지속된 측정에서 BS는 점차 감소하는 경향을 나타내었다(Figure 6). 시료 상단의 BS가 증가하지 않는 것으로 보아, 초기 30분 동안에는 크리밍 현상이 크게 일어나지 않는 것으로 판단되고, 따라서, 이 시간동안 시료 전반에 걸친 BS의 감소는 Mie 산란 영역에서 에멀전 액적들의 평균 입도의 증가에 기인한다고 보여진다.¹³ 한편, $C_{12}H_{26}$ 이 분산된 시료 S2의 경우 DLS를 통해 시료 S1과 초기 액적의 크기는 비슷했던 것으로 확인되었으나, Turbiscan을 이용하여 측정된 초기 BS 값이 약 61%로 시료 S1 대비 크게 나타났고, 이후 30분간 BS의 값은 시료 S1에서와 반대로 점차 증가하는 경향을 나타냈다(Figure 7). 이후 3일이 지난 이후의 측정에서 BS 값이 약 69%이고(Figure 4), 그 이

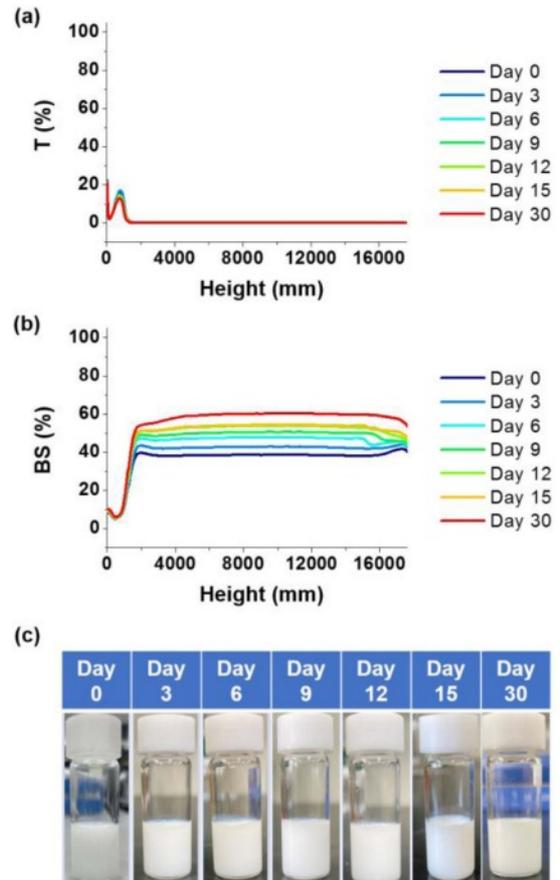


Figure 5. Stability of the emulsion S3: (a) NIR transmittance; (b) backscattering results; (c) visual observation for 30 days.

후 측정된 BS 값은 시료 S1에서와 같이 감소하는 경향을 나타냈다. 따라서, 시료 S2의 경우 Day 0에서 시료 S1에서보다 전반적으로 오일 액적들의 크기가 작아 Rayleigh 산란 영역에서 평균 입도가 증가했던 것으로 해석할 수 있고, 시료 S1의 경우에는 시료 제조 후 안정성 평가를 시작하기 전 사이의 시간 동안 Rayleigh 산란영역에서 Mie 산란 영역에 이르기까지 이미 상당한 정도의 액적 입도 상승이 발생하였을 가능성이 있음을 유추해볼 수 있다. 이와 같이 불안정한 시료 S1의 경우 저장시간 3일 후 이미 상당한 정도의 크리밍이 발생하여 시료 하단의 T 값이 급격히 상승했음을 확인할 수 있고, 시료 상단의 BS 값은 상승, 상단 이하의 BS 값은 크게 감소하였음을 확인할 수 있었다(시료 최하단에서 BS의 약한 상승은 시료 용기 앞쪽 벽을 투과한 빛이 뒤쪽 벽에 의해 다시 산란됨에 따른 것으로 추정됨).¹⁴ 저장시간 6일 후 시료 상단에서 BS 값은 이후 30일 이상에 이르기까지 지속적으로 감소하는데, 이는 시료 상단에 운집된 오일 액적들 간의 합일(coalescence)에 의한 결과로 사료된다. 시료 S1 대비 상대적으로 안정한 시료 S2의 경우, 앞서 언급했던 바와 같이, 3일 이후 시료 전반에 걸친 BS 값의 감소로부터 Mie

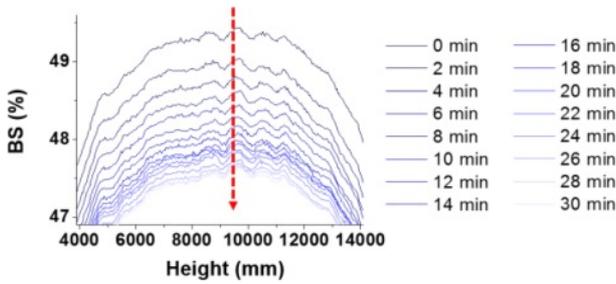


Figure 6. NIR backscattering results for the emulsion S1 within the initial 30 min.

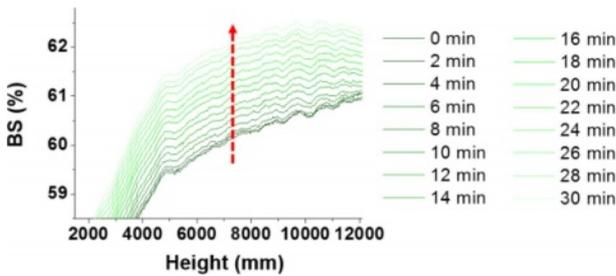


Figure 7. NIR backscattering results for the emulsion S2 within the initial 30 min.

산란 영역에서 액적들의 크기가 증가함을 예측할 수 있고, 시료 상단부 BS 값의 증가로부터 크리밍 현상이 천천히 진행되고 있음을 예측해볼 수 있었으나, 1주일 이상의 저장기간 동안 육안으로는 크리밍에 의한 상분리 현상을 식별하지 못할 정도의 안정성을 나타내었으며, 이는 측정된 T 값의 변화없음과도 일치한다. 그러나 10일에서 15일 정도의 저장시간 후 시료 하단부에 투명한 영역이 뚜렷하게 나타나기 시작했으며, 이 영역은 약 한달 후 시료 전체 부피의 약 30%를 차지하게 된다. 마지막으로 가장 탄소수가 큰 C₁₆H₃₄가 분산된 시료 3의 경우 초기 BS 값이 39% 정도로 가장 낮게 측정되었으며, 이는 DLS에서 측정되었던 해당 시료의 가장 작은 초기 입도와 일치한다. 이후 BS 값은 지속적으로 증가하여 30일 이후에서야 시료 S2의 초기 BS 값에 가까운 60%에 도달하였다. 이는 해당 시료에서도 입도가 증가한 것은 사실이나, 이러한 증가는 오직 Rayleigh 산란 영역에서 이루어졌으며, 다시 말해, 3가지 시료 중 시료 S3에서 오일 액적들의 평균 입도가 장시간 동안 가장 작게 유지되었음을 가리킨다. 같은 기간 동안 시료 전반에 걸쳐 T 값은 0%를 유지함을 알 수 있으며, 이는 육안을 이용한 관찰로부터도 확인할 수 있었다. 이처럼 3가지 비극성 알케인 중 C₈H₁₈, C₁₂H₂₆, C₁₆H₃₄의 유사한 화학구조 및 PVA 수용액과의 유사한 계면장력에도 불구하고, 이를 PVA 수용액에 분산시킨 수-중-유 에멀전 S1, S2, S3의 안정성에는 큰 차이가 있음을 알 수 있다. Table 2에 요약된 각 알케인 종들의 물에서의 상대

Table 2. Water Solubilities of Various Alkanes

Alkanes	Water solubility (mg/kg)
C ₆ H ₁₄	9.5 × 10 ⁰
C ₈ H ₁₈	6.6 × 10 ⁻¹
C ₁₂ H ₂₆	3.7 × 10 ⁻³
C ₁₆ H ₃₄	2.1 × 10 ⁻⁵
C ₂₂ H ₄₆	7.8 × 10 ⁻⁷

적으로 큰 용해도 차이를 고려할 때, 세 에멀전에서 일어나는 오스왈트 라이프닝(Ostwald ripening) 과정의 속도 차이가 이러한 상대적 안정성 차이를 유발함에 있어 주요한 요인이 될 수 있었을 것으로 추측된다.

상기 기술한 분산상의 연속상 내 용해도와 에멀전 안정성 간의 상관관계에 기초하여, 선행 연구에서는 분산상 오일에 상대적으로 낮은 수용해도를 가진 알케인을 소량 첨가함으로써 수-중-유 에멀전의 안정성을 크게 향상시킬 수 있다고 제안된 바 있다.^{9,15} 이에, 고분자인 PVA에 의해 안정화된 알케인 에멀전에 대해서도 유사한 결과를 얻을 수 있는지 Turbiscan을 이용하여 확인해보고자 하였다. 앞서 묘사하였던 것과 같이, 총 분산상 중 80 vol%의 C₁₂H₂₆을 주 성분으로 이와 탄소 수가 다른 보조 성분 알케인들이 20 vol%씩 섞여 있는 2성분계 알케인 혼합물들을 동일한 농도의 PVA 수용액과 유화시켜 수-중-유 에멀전들을 제조하였으며, 그 세 부조성들은 Table 1의 조성 S4-S7과 같다. 조성 S4 및 S5의 경우 주 성분인 C₁₂H₂₆보다 탄소 수가 적은 C₆H₁₄ 및 C₈H₁₈가 각각 보조 성분으로 사용되었으며, 조성 S6 및 S7의 경우 보조 성분으로 주 성분보다 탄소 수가 많은 C₁₆H₃₄ 및 C₂₂H₄₆이 각각 사용되었다.

Figure 8에 시료 S4 및 S5에 분산된 2성분계 알케인 혼합물 액적들의 수력학적 지름 분포도를 나타내었으며, 비교를 위해 S1 및 S2 에멀전에 대한 분포도를 함께 나타내었다. 주 성분인 C₁₂H₂₆보다 적은 탄소 수의 보조 성분 알케인을 포함

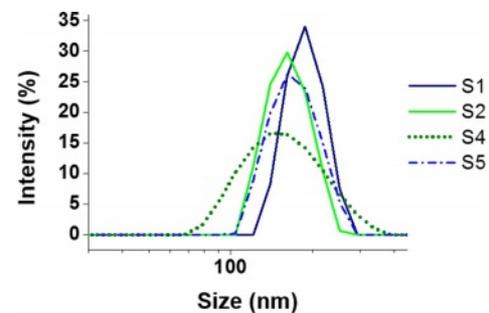


Figure 8. Hydrodynamic diameter distributions of the emulsion droplets dispersed in samples S4 and S5 (those of S1 and S2 were also plotted for comparison).

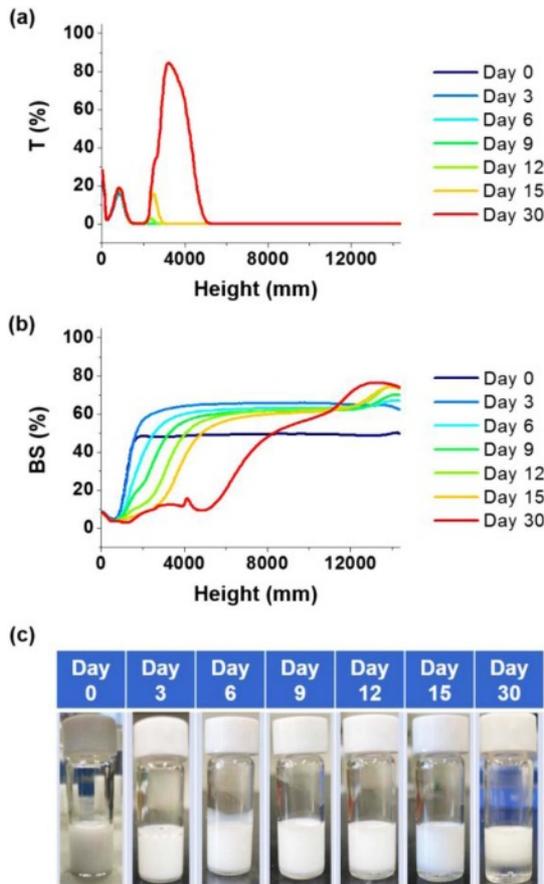


Figure 9. Stability of the emulsion S4: (a) NIR transmittance; (b) backscattering results; (c) visual observation for 30 days.

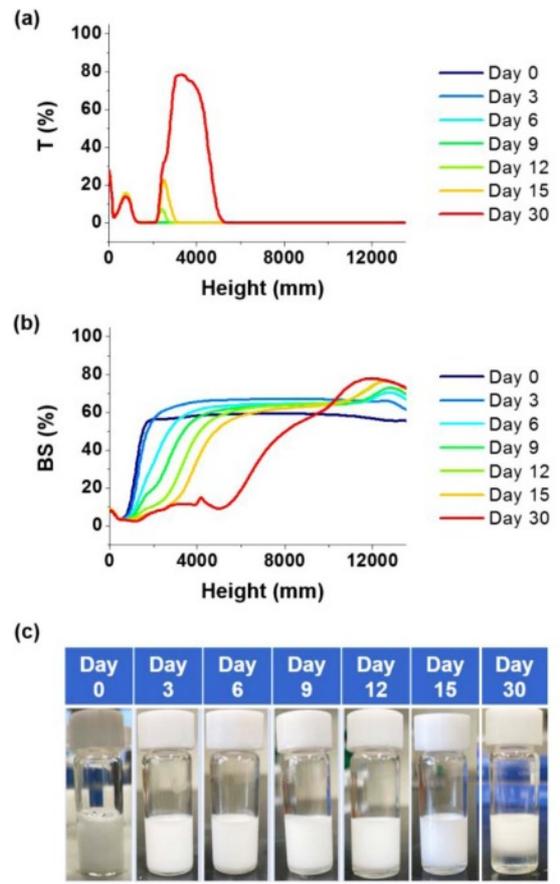


Figure 10. Stability of the emulsion S5: (a) NIR transmittance; (b) backscattering results; (c) visual observation for 30 days.

한 S4 및 S5 에멀전 액적들의 경우 순수한 주 성분 $C_{12}H_{26}$ 으로만 이루어진 에멀전 S2와 유사한 수준의 Z-average값 (150-160 nm)을 나타내었으나, 입도 분포는 눈에 띄게 넓어 짐을 확인할 수 있었으며, 이는 주 성분보다 탄소 수가 적은 보조 성분 C_6H_{14} 및 C_8H_{18} 의 상대적으로 높은 수용해성에 의한 초기 분산 시 에멀전 액적의 크기 불균등화 과정의 가속화에 따른 것으로 사료된다.

위와 유사한 방식으로, 시료 S4 및 S5의 안정성을 Turbiscan을 이용하여 관찰하였으며, T 및 BS 측정결과를 시료 용기에 저장된 에멀전 시료들의 실제 모습 촬영 사진과 함께 각각 Figure 9 및 Figure 10에 제시하였다. 초기 입도 분포의 차이에도 불구하고, 약 한 달 이상의 평가기간 동안 조사된 NIR의 투과 및 후방산란 세기 변화 경향은 에멀전 S2에서와 모두 유사하게 나타났으며, 이는 에멀전의 안정성이 보조 성분보다 상대적으로 수용해도가 낮은 주 성분 $C_{12}H_{26}$ 에 의해 결정되었음을 가리킨다.

Figure 11는 시료 S6 및 S7에 분산된 2성분계 알케인 혼합물 액적들의 수력학적 지름 분포이며, 비교를 위해 S2 및 S3 에멀전에 대한 분포도를 함께 나타내었다. 주 성분인

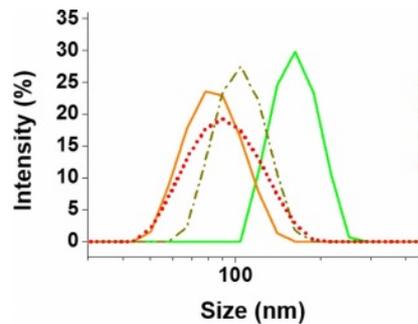


Figure 11. Hydrodynamic diameter distributions of the emulsion droplets dispersed in samples S6 and S7 (those of S2 and S3 were also plotted for comparison).

$C_{12}H_{26}$ 보다 많은 탄소 수의 보조 성분 알케인을 포함한 S6 및 S7 에멀전 액적들의 경우 모두 순수한 주 성분 $C_{12}H_{26}$ 으로만 이루어진 에멀전 S2보다 작은 수준의 Z-average 값을 나타냈다. 먼저, $C_{12}H_{26}+C_{16}H_{34}$ (80:20)을 분산상으로 갖는 에멀전 S6의 Z-average 값은 약 100 nm이고, 입도 분포는 순수한 $C_{12}H_{26}$ 및 순수한 $C_{16}H_{34}$ 을 분산상으로 갖는 에멀전 S2

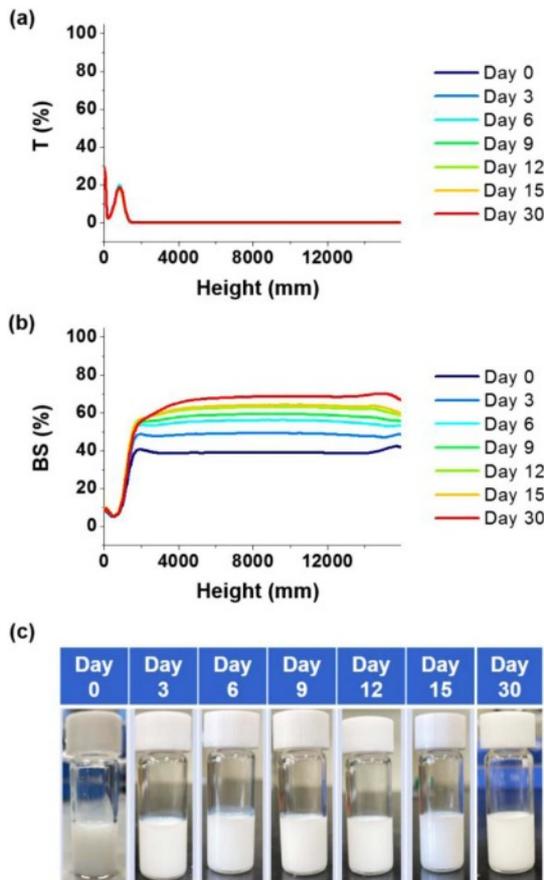


Figure 12. Stability of the emulsion S6: (a) NIR transmittance; (b) backscattering results; (c) visual observation for 30 days.

와 S3의 중간 범위에 있음을 확인할 수 있다. 한편, Figure 12에 나타낸 해당 시료의 안정성을 보면, 30일 이상 T 값은 0%로 유지되었으며, BS는 지속적으로 증가하나, 한달 이상의 장시간 동안 입도는 Rayleigh 산란 영역에 머물고 있음을 알 수 있다. 즉, 시료 S6의 경우, 분산상의 80 vol%가 $C_{12}H_{26}$ 임에도 불구하고, 종합적인 안정성은 순수한 $C_{12}H_{16}$ 가 분산된 S2가 아닌, 순수한 보조성분 $C_{16}H_{34}$ 가 분산된 S3와 유사한 거동을 보임을 알 수 있다. 한편, $C_{12}H_{26}+C_{22}H_{48}(80:20)$ 을 분산상으로 갖는 시료 S7에 대해 측정된 Z-average 값은 약 82 nm로, 순수한 $C_{16}H_{34}$ 가 분산된 S3의 값과 유사하나, 입도 분포가 상대적으로 넓고, 보다 큰 액적들이 많이 분산되어 있는 것으로 확인되었으며(Figure 11), 이는 S7의 경우 $C_{16}H_{34}$ 보다 상대적으로 수용해성이 높은 $C_{12}H_{26}$ 을 주 성분으로 80 vol%나 포함하였음에 기인할 것이다. 그러나, 이러한 조성 및 이에 따른 상대적으로 심화된 초기 입도의 불균등성에도 불구하고, 시료 S7의 경우 S3 및 다른 어떤 시료들보다도 훨씬 더 우수한 안정성을 가짐을 확인할 수 있었다(Figure 13). 구체적으로, 30일 동안 측정된 T 값은 0%로 유지되었을 뿐만 아니라, BS의 경우 지속적으로 증가하는 경향이 나타났

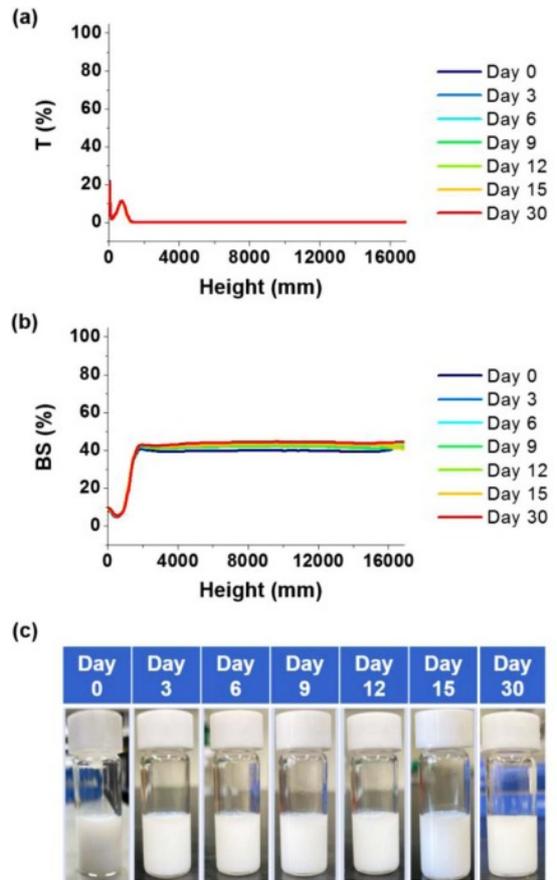


Figure 13. Stability of the emulsion S7: (a) NIR transmittance; (b) backscattering results; (c) visual observation for 30 days.

으나, 유사하게 Rayleigh 산란 영역에서 지속적인 BS 증가를 보였던 시료 S3 및 S6 대비 장시간 동안 가장 작은 변화 폭을 나타냈다.

정리하면, 고분자 PVA에 의해 안정화된 상기의 2성분계 알케인 혼합물들의 수-중-유 에멀전 S4, S5, S6, S7 모두에서 에멀전의 안정성은 탄소수가 높은 알케인 종에 의해 결정되는 것으로 확인되었으며, 이러한 결과는 기존의 저분자량의 양친매성 계면활성제에 의해 안정화된, 유사한 동종계 알케인 혼합물들의 수 마이크론 이상의 비교적 큰 액적을 가진 수-중-유 에멀전들의 안정성 거동에 관한 연구결과와⁹ 일치한다.

마지막으로, 실험의 재현성 확인을 위해 추가적으로 시료들을 제조하여 보다 장시간 동안 크리밍 안정성에 관한 육안 관찰을 실시하였다. Figure 14 및 Figure 15은 서로 다른 날 제조된 조성 S2, S3, S6, S7의 독립된 시료들에 대한 관찰 사진을 나타내며, Figure 14의 경우 제조 후 약 3개월, Figure 15의 경우 제조 후 약 9개월 후 사진에 각각 해당한다. Figure 14를 보면, 순수한 $C_{12}H_{26}$ 만을 포함한 에멀전 S2의 경우 3개월 이내 크리밍 현상이 큰 폭으로 진행되었음을



Figure 14. Long-term (3 months) stability observation of the emulsions S2, S3, S6, and S7.



Figure 15. Long-term (9 months) stability observation of the emulsions S2, S3, S6, and S7.

알 수 있는 반면, $C_{12}H_{26}$ 보다 탄소 수가 많은 $C_{16}H_{34}$ 의 에멀전 S3, $C_{16}H_{34}$ 를 분산상 내 20 vol% 포함한 S6, $C_{22}H_{46}$ 을 20 vol% 포함한 S7의 경우, 같은 기간 동안 육안으로는 상대적인 안정성 차이가 확인이 안될 정도로 높은 크리밍 안정성을 유지함을 확인할 수 있다. 그러나, Figure 15에 나타낸 것처럼, 약 9개월의 장시간 후 안정성을 보면, S3, S6, S7 사이에 안정성의 상대적 차이가 발생함을 알 수 있고, 이 중에서도 특히 가장 높은 탄소의 $C_{22}H_{46}$ 을 포함한 S7의 경우, 육안으로는 크리밍 현상을 식별할 수 없을 정도로 높은 안정성을 유지함을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과는 30일 간 Turbiscan을 이용하여 관찰한 T 및 BS의 변화를 통해 예측할 수 있었던 경향과 일치할 뿐만 아니라, 관찰된 현상의 높은 재현성을 확인시켜 주었다.

결 론

본 연구에서는 고분자 PVA를 안정화제로 사용, 초음파를 이용해 제조한 다양한 탄소 수의 사슬형 알케인 및 알케인 2종 혼합물들의 수-중-유 나노 에멀전들의 안정성 거동을 연구하였다. 사용된 알케인들 간의 유사한 화학구조와 연속상 PVA 용액과의 유사한 계면장력에도 불구하고, 서로 다른 조성의 에멀전 간 안정성에 있어 구조적인 차이가 존재함을, 시간 별로 시료에 조사한 808 nm NIR의 투과 및 후방산란

세기의 측정을 통해 불확실성 없이 확인할 수 있었다. 순수한 알케인의 경우, 알케인의 탄소 수가 높을수록 안정성에 있어 뚜렷한 향상 효과를 관찰하였고, 2종 알케인 혼합물의 경우, 제조된 에멀전 전체의 안정성은 혼합물 중 탄소 수가 높은 알케인에 의해 결정되었으며, 이는 저분자량 계면활성제를 이용하여 제조한 입도가 수 마이크론 정도로 비교적 큰 파라핀 수-중-유 에멀전들에 대해서 관찰되었던 현상과 일치한다. 관찰된 안정성 거동 경향은 사용한 알케인 종들의 사용해도와 정성적으로 잘 연관지어지며, 이는 조사된 수-중-유 에멀전의 불안정화 메커니즘에 있어 분자 수준의 확산이 중요할 수 있음을 시사한다. 추가적으로, 유-수 계면에 형성될 수 있는 높은 점탄성의 알케인 필름이 에멀전 안정성에 미치는 영향에 대한 추가적인 연구가 필요하며, 이를 통해 보다 정확한 안정화 메커니즘에 대한 이해를 달성할 수 있을 것이다.

감사의 글: 본 연구는 2021년도 산학협동재단의 지원을 받아 수행되었음.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

1. Goodarzi, F.; Zendejboudi, S. A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries. *Can. J. Chem. Eng.* **2018**, *97*, 281-309.
2. Gutierrez, J. M.; Gonzalez, C.; Maestro, A.; Sole, I.; Pey, C. M.; Nolla, J. Nano-emulsions: New Applications and Optimization of Their Preparation. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, *13*, 245-251.
3. Solans, C.; Izquierdo, P.; Nolla, J.; Azemar, N.; Garcia-Celma, M. J. Nano-emulsions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, *10*, 102-110.
4. Anton, N.; Vandamme, T. F. Nano-emulsions and Micro-emulsions: Clarification of the Critical Differences. *Pharm. Res.* **2011**, *28*, 978-985.
5. Liu, W.; Sun, D.; Li, C.; Liu, Q.; Xu, J. Formation and Stability of Paraffin Oil-in-water Nano-emulsions Prepared by the Emulsion Inversion Point Method. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *303*, 557-563.
6. Nguyen, D.; Balsamo, V. Emulsification of Heavy Oil in Aqueous Solutions of Poly(vinyl alcohol): A Method for Reducing Apparent Viscosity of Production Fluids. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 1736-1747.
7. Lankveld, J. M. G.; Lyklema, J. Adsorption of Polyvinyl Alcohol on the Paraffin-Water Interface. III. Emulsification of Paraffin in Aqueous Solutions of Polyvinyl Alcohol and the Properties of Paraffin-in-Water Emulsions Stabilized by Polyvinyl Alcohol. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *41*, 475-483.

8. Jiang, J.; Cao, J.; Wang, W.; Shen, H. Preparation of a Synergistically Stabilized Oil-in-Water Paraffin Pickering Emulsion for Potential Application in Wood Treatment. *Holzforschung* **2018**, *72*, 489-497.
9. Davis, S. S.; Smith, A. The Influence of the Disperse Phase on the Stability of Oil-in-Water Emulsions. In *Theory and Practice of Emulsion Technology*; Smith, A. L., Eds.; Academic Press: London, 1976; pp 325-346.
10. Lankveld, J. M. G.; Lyklema, J. Adsorption of Polyvinyl alcohol on the Paraffin-Water Interface. II. Spread and Adsorbed Monolayers. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *41*, 466-474.
11. Zeppieri, S.; Rodriguez, J.; Ramos, A. L. L. Interfacial Tension of Alkane + Water Systems. *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 1086-1088.
12. Kwak, C.; Park, H.; Kim, J. H.; Lim, S.; Yang, J.; Kim, J.; Kim, J.; Lee, J. H.; Lee, J. Surfactant-free Fabrication of Phase Change Material Emulsions (PCMEs) Using Mineral Oxide Pickering Emulsifiers. *Korean J. Chem. Eng.* **2020**, *37*, 736-741.
13. Buron, H.; Mengual, O.; Meunier, G.; Cayre, I.; Snabre, P. Optical Characterization of Concentrated Dispersions: Applications to Laboratory Analyses and On-line Process Monitoring and Control. *Polym. Int.* **2004**, *53*, 1205-1209.
14. Kim, J.; Jeong, J.; Hyun, Y.; Chung, S. K.; Lee, J. Electrostatic Stabilization of Nano Liquid Metals in Doped Nonpolar Liquids. *Small* **2021**, *17*, 2104143.
15. Tokiwa, Y.; Sakamoto, H.; Takiue, T.; Aratono, M.; Matsubara, H.; Bain, C. D. Effect of Surface Freezing on Stability of Oil-in-Water Emulsions. *Langmuir* **2018**, *34*, 6205-6209.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.