

# 계면활성제의 기초작용 (1)

(가용화, 유화 및 분산작용)

태평양 중앙 연구소

수석연구원 이옥섭

## 1. 머릿말

계면활성제 (surface active agent, surfactant)란 계면에 흡착하여 계면의 자유에너지를 낮추어 계면의 성질을 현저히 변화시키는 물질을 말한다. 화학적 구조로는 동일 분자내 친수성과 친유성 부분을 동시에 갖는 양 친매성 물질이다. 이러한 계면활성제는 세탁제, 유연제 등 우리 생활을 편리하게 할 뿐만 아니라 섬유, 도료, 식품, 화장품, 의약품 등 여러 공업 분야에서 널리 사용되고 있다. 계면활성제는 그 성질과 용도에 따라 유화제, 가용화제, 분산제, 습윤제, 기포제, 소포제, 세정제, 대전방지제, 응집제 등 여러 명칭으로 불리고 있다. 여기서는 이러한 계면활성제의 다양한 물성중 가용화, 유화, 분산에 대하여 기본적인 사항을 간략히 살펴보겠다.

## 2. 가용화

### 2-1. 가용화현상

물(용매)에 대한 용해성이 아주 적은 물질이 계면활성제(가용화제)에 의해 그 용해도 이상으로 용해되는 현상을 가용화(solubilization)라 한다. 가용화는 유화와는 달리 열역학적으로 안정한 계이며 계면활성제 용액과 유화의 중간 상태로 생각할 수 있다. 이러한 가용화현상은 계면활성제의 미셀에 의해 일어나므로 임계미셀농도(CMC:critical micell concentration) 이상에서 현저하게 일어난다. 예를 들면 물에 거의 불용인 ethyl benzene 은 0.3 mol potassium palmitate 수용액에는 5% (w/v) 까지 용해가 가능하다.

이러한 가용화는 비용해성인 물질의 용해, 세정제에서 유성 성분의 제거, 유기반응에서 촉매, 유화중합, oil recovery 또 비수용액에서는 dry cleaning 등 섬유, 의약, 농약, 식품, 화장품, 고분자 등의 여러 공업 분야에 응용되고 있으며 또 약물의 가용화는 지질 이중층 또는 세포막과 약물의 상호작용의 메카니즘의 연구하는 수단으로 사용하기도 한다. 이러한 가용화에 관한 연구는 가용화제와 피가용화 물질의 화학적인 구조, 조건의 변화 등에 의한 가용화 되는 량을 측정 상태변화와 X선 회절, UV분광계, NMR 등을 이용하여 미셀구조의 변화, 가용화되는 물질의 주위 환경의 변화 등에 관한 연구가 되고 있다. 여기서는 가용화에 대하여 살펴보기 위하여 우선 미셀 형성과 cmc에 관하여 간략히 살펴보고 또 조건의 변화에 따른 가용화 현상의 차이점에 관하여 살펴보겠다.

## 2-2 미셀 형성과 임계미셀농도

물에 계면활성제를 용해하였을 때 계면활성제의 소수성 부분은 가능한한 물과 접촉을 적게 할려고 할 것이며 희석 용액에서는 계면활성제는 주로 물과 공기의 표면에 단분자막 형태로 많이 존재할 것이다. 그러나 농도가 증가하면 계면활성제의 소수성 부분끼리 서로 모이게 될 것이며 집합체를 형성할 것이다. 이러한 집합체를 미셀(micell)이라 하며 미셀이 형성되기 시작하는 농도를 임계미셀농도 (CMC: critical micell concentration)이라 한다. 미셀의 존재는 1920년대 McBain등이 비누 수용액의 전기 전도도, 수소이온 농도를 측정할 때 일정한 농도에서 변곡점이 나타나는 실험 결과로부터 미셀의 존재를 가정하고 이러한 미셀은 2개 이상의 계면활성제 분자가 모여 있는 것으로 생각하였다. 이 이후 미셀에 관한 연구 결과 그림1과 같은 계면활성제 집합체의 구조가 밝혀졌다. 그러나 이러한 미셀은 일정한 모양으로 고정된 정적인 형태가 아니라 계면활성제가 항상 운동하고 있는 동적인 평형상태에 있다는 것을 미셀을 이용하고자 할 때 항상 염두에 두어야 한다.

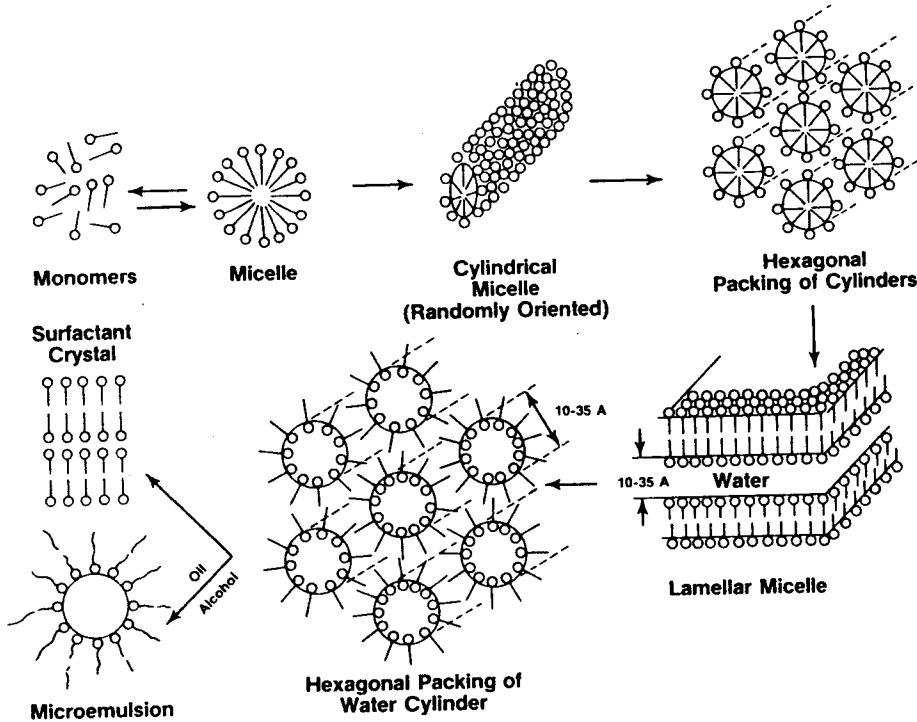


그림1. 미셀의 구조

일반적으로 이온성 계면활성제의 cmc는  $10^{-4} - 10^{-2}$  mol 정도이며 비이온성은  $10^{-4}$  mol 이하이며 미셀의 크기는 5nm 정도이다. cmc 이상에서 계면활성제 함량이 늘어나면 초기에는 미셀의 갯수가 늘어나며 점점 농도가 증가하면 집합체의 크기가 커져 구형에서 시린다형으로 다음에는 라멜라 형태로 바뀌는 것이 알려져 있다.

cmc에 도달하면 계면활성제 용액의 물리적 성질은 갑자기 크게 변화하며 그림2는 대표적인 물리적 성질의 변화를 보여준 것이다. 각 계면활성제의 cmc는 이러한 물리적 변화의 측정으로 부터 구해지며 현재 cmc를 구하는 방법은 20여가지 알려져 있으나 보편적으로 표면장력의 측정, 광산란법, 전기전도도의 측정 및 색소의 가용화 방법 등이 널리 이용된다.

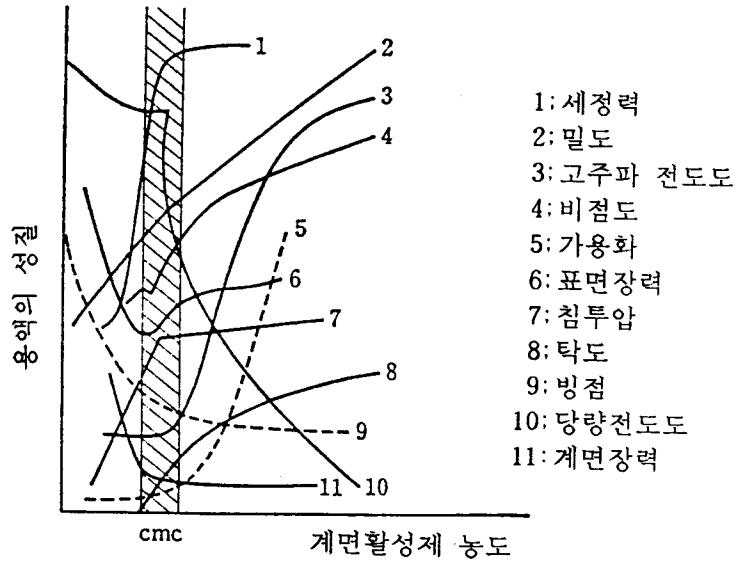


그림2. 농도와 물리적 성질 변화

그리고 미셀의 계면활성제 회합체의 수는 광산란법으로 평균 분자량을 구하거나 또는 형광물질의 퀸칭에 의해 측정되고 있다. 표1은 널리 사용되고 있는 계면활성제 들의 미셀의 회합수와 cmc를 나타낸 것이다.

표1. 계면활성제 미셀의 회합수 및 cmc

Compounds	Aggregation Number	Temp. (°C)	CMC (M)	Temp. (°C)
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> Na	25	23	1.6x10 <sup>-1</sup>	40
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> Na	50	23	4.3x10 <sup>-2</sup>	25
C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> Na	64	20	1.2x10 <sup>-2</sup>	25
C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>3</sub> Na	60	60	2.5x10 <sup>-3</sup>	40
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>3</sub> Na	54	40	1.1x10 <sup>-2</sup>	40
(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mg	51	23	"	-
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>6</sub> H	30	10	"	-
"	41	30	9.9x10 <sup>-3</sup>	25
"	51	40	-	-
"	210	60	-	-
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>6</sub> OH	260	35	9.0x10 <sup>-4</sup>	25
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>6</sub> OH	1400	35	3.3x10 <sup>-5</sup>	25
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>6</sub> OH	7500	35	1.0x10 <sup>-5</sup>	25
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>6</sub> OH	16600	34	-	-
"	2430	25	-	-
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>7</sub> OH	594	25	1.7x10 <sup>-6</sup>	25
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>9</sub> OH	219	25	2.1x10 <sup>-6</sup>	25
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>12</sub> OH	152	25	2.3x10 <sup>-6</sup>	25
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>21</sub> OH	70	25	3.9x10 <sup>-6</sup>	25

### 2-3 임계미셀농도에 영향을 주는 인자

각 계면활성제의 cmc는 그 계면활성제의 용해도와 밀접한 관계가 있으며 일반적으로 수용성이 크면 cmc는 크게된다. 알킬기만 다른 같은 종류의 계면활성제인 경우 cmc의 대수값과 알킬기의 탄소수 사이에는 직선관계를 이루며 아래와 같은 식으로 나타내어진다.

$$\log \text{cmc} = A - B m$$

여기서 A,B는 상수, m은 알킬기의 탄소수이다.

그리고 benzene 고리는 약 3-4개의 탄소수 정도이며 불포화기가 있을 경우는 친수성이 커지므로 cmc는 같은 탄소수의 직쇄 알킬기 보다 2-3 배 정도 cmc가 커진다. 또 친수성기의 이온성과 cmc와의 관계는 비슷한 분자량의 계면활성제인 경우 음이온성 > 양이온성 > 양쪽이온성 > 비이온성 순으로 크며 음이온성인 경우 Li > Na > K > Ca, Mg 순으로 양이온성인 경우 F > Cl > Br > I 순으로 cmc가 크다.

그리고 NaCl과 같은 염을 첨가할 때 음이온성인 경우 cmc는 현저히 감소한다. 이것은 이온이 미셀표면에 작용하여 이온사이의 반발력을 감소시켜 미셀을 안정화시켜 주기 때문이다. 그러나 비이온성인 경우는 약간 감소하나 첨가물의 영향을 그다지 받지 않는다. 이와는 반대로 온도에 대하여 이온성 계면활성제는 그다지 영향을 받지 않지만 비이온성인 경우 온도가 상승함에 따라 polyoxyethylene사슬과 물과의 수소결합이 저하되므로 친수성 성질이 감소하게되고 따라서 cmc도 급격히 감소하게 된다. 이렇게 온도 상승에 따라 비이온 계면활성제가 상 분리되는 온도를 운점(clouding point)이라고 한다. 운점은 소량의 이온성 계면활성제를 첨가하면 상당히 높아지기도 한다. 알코올과 같은 유기용매를 첨가할 때 저급 알코올을 첨가할 경우 cmc는 크게되고 고급알코올인 경우는 적게된다. 그러나 이상과 같은 사항은 일반적인 사항으로 예외도 많이 존재한다.

## 2-4 가용화 작용

가용화는 난용성 물질이 미셀 내부 또는 표면에 흡착되어 용해되는 것과 같이 보이는 현상으로 가용화력과 미셀 형성과는 밀접한 관계를 가지고 있다. 미셀에 가용화되는 위치는 그림3과 같으며 이러한 가용화 위치는 가용화제와 피가용화 물질의 분자구조, 친수-친유성의 바란스 등에 의해 결정된다. 즉 탄화수소와 같은 비극성 물질은 미셀의 내부에 (a), 지방산이나 지방 알코올 같은 물질은 내부와 표면에 걸쳐 (b)서 일어날 것이며 이 경우 미셀의 구조 자체도 바뀔 수 있다. 또 비이온 계면활성제인 경우 POE사슬은 나선형으로 꼬여 구름처럼 둘러싸고 있어 POE사슬에 의해 가용화될 수 있으며 (c) 또는 미셀 표면에 흡착되어 가용화 될 수도 있다 (d).

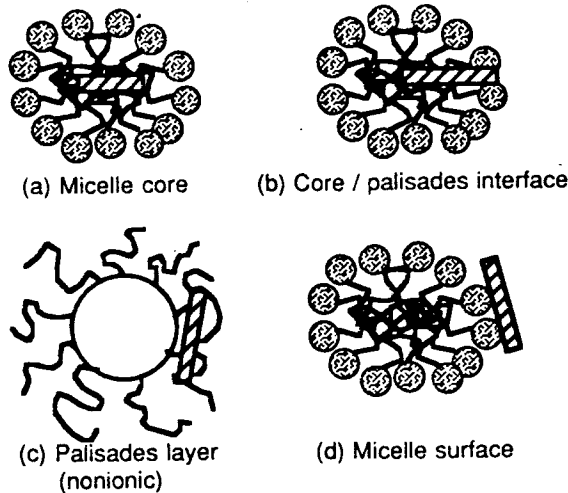


그림3. 가용화의 모형

이러한 가용화에 영향을 미칠 수 있는 요소로는 알킬기의 길이, 관능기의 종류 및 위치, 이온 효과, 친수-친유 바란스 등의 가용화제의 화학적 구조에 따른 영향, 피가용화 물질의 영향, 온도의 영향, 첨가물의 영향 등을 들 수 있다.

탄화수소를 가용화 시킬 때 이 물질은 미셀 내부로 들어가므로 당연히 미셀 크기가 커지면 가용화력도 커진다. 그러므로 미셀의 회합수를 늘리면 가용화력은 증가할 것이다. 일반적으로 동족의 계면활성제인 경우 친유 부분의 알킬 사슬 길이가 길어지면 회합수는 증가하므로 가용화력도 증가한다. 그리고 이온성 계면활성제 보다 비이온성인 경우 cmc가 낮으므로 가용화력은 크고 일반적으로 친유기가 같을 경우 비이온 > 양이온 > 음이온의 순으로 가용화력이 크다. 양이온이 음이온에 비하여 가용화력이 큰 것은 느슨한 분자 집합의 미셀을 형성하기 때문이다. 비이온성인 경우 물론 피가용화물에 따라 달라지겠지만 음이온에 비하여 대략 10여배의 가용화력을 갖는다. 그리고 피가용화물이 비슷한 구조를 가지고 있더라도 당연히 고상보다는 액상 물질의 가용화력이 크며 피가용화물과 성질과 유사한 친유기를 갖는 계면활성제가 가용화력이 크다. 전해질을 소량 첨가할 경우 이온성 계면활성제는 전기적 반발력이 적어져 cmc는 감소하고 회합수는 커져 탄화수소의 가용화는 잘 일어나나 더욱 단단한 미셀이 형성되므로 미셀 표면에 가용화되는 극성 물질들에 대한 가용화력은 감소한다. 비이온성 계면활성제의 경우도 소량의 전해질의 첨가는 회합수를 증가시켜 가용화력은 증가된다. 또 고급지방 알코올 같은 극성물질의 소량 첨가도 때때로 미셀의 크기를 증가시켜 탄화수소의 가용화력을 증가시킨다. 그리고 합성고분자 물질, 단백질, 녹말, 셀룰로오즈유도체 등의 고분자 물질은 계면활성제와 주로 전기적 또는 친유 부분끼리의 결합 등으로 콤플렉스를 형성한다. 이러한 콤플렉스의 가용화력은 계면활성제를 단독으로 사용한 경우보다 가용화력이 클 때도 있으며 때로는 cmc이하에서도 가용화력을 나타낸다.

음이온 계면활성제의 비이온성 고분자 물질에 대한 흡착은 대략 polyvinyl pyrrolidone ~ polypropylene glycol > polyvinyl acetate > methyl cellulose > polyethylene glycol > polyvinyl alcohol 순으로 강하게 일어난다. 그러나 이러한 콤플렉스와 피가용화물의 구조에 따른 가용화에 관하여 아직도 확실히 밝혀져 있지 않다. 때때로 피가용화 물질이 알코올과 같은 극성 용매에 용해될 경우 먼저 알코올에 용해시켜 가용화 시킬 경우 알코올에 의한 용해도의 증가 뿐만 아니라 알코올이 물에 용해될 때 피가용화 물질을 보다 미세하게 분산시켜주므로 가용화는 보다 잘 일어난다.

### 2-5 가용화의 예

가용화 기술은 많은 공업 분야에 활용되고 있으나 여기서는 화장품의 한 예를 들어 가용화에 대하여 설명하고자 한다. 투명한 화장수 등을 만들고자 할 때 향이나 기타 유성물질들을 가용화시켜 투명한 제품을 만든다.

fragrance	0.2	0.2
(POE) <sub>12</sub> nonyl phenyl ether	0.3	
methyl paraben	0.05	0.05
tocopheryl acetate	0.05	0.05
ethanol	10.0	10.0
water	to 100	to 100
polyvinyl alcohol	-	12.0
(POE) <sub>12</sub> nonyl phenyl ether	-	0.3
glycerine	5.0	5.0
others	적량	적량

여기서 others로는 수렴제, pH조절제, 향산화제, 치유제, 색소, 금속이온 봉쇄제, 비타민, 자외선차단제, 천연 동식물 추출물 등이다.

제조방법은 향 등 알코올에 용해되는 물질은 먼저 알코올에 녹인 다음 이것을 수상에 가하고 혼합한다. 이때 사용되는 가용화제의 종류 및 그량은 피가용화물의 성질에 따라 가용화제의 친수-친유성 정도 및 분자구조를 임의 선정하여야 한다.



일반적으로 가용화제는 피가용화 물질과 함께 알코올에 용해시켜 사용하는 것이 효과적이거나 polyvinyl alcohol과 같은 고분자 물질이 가용화제의 POE 사슬과 수소결합을 하며 또 자체로도 어느정도 계면활성력을 갖는 물질은 가용화제와 이러한 고분자 물질을 먼저 물에 용해한 후 가용화시킬 때가 보다 가용화가 잘 일어나는 경우가 많다. 그리고 전술했듯이 가용화계에서 피가용화 물질이 미셀에 정적으로 잡혀있는 것이 아니라 계속적으로 미셀이 생성 파괴되는 동적인 평형상태이므로 피가용화물질이 결정성을 가졌을 때 초기에는 가용화되었다가도 시간이 경과함에 따라 결정이 석출될 수도 있다. 그러므로 이러한 결정성 파가용물을 가용화 시키고져 하는 경우 결정의 생성을 방지할 수 있는 첨가물을 가하거나 또는 가용화제의 량을 조정하여야 한다.

### 3. 유화

#### 3-1. 유화계

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  $0.1\mu\text{m}$  이상의 크기로 분산되어 있는 상태로 계면활성제, 미세고체입자 또는 액정 등에 의하여 일정 기간 이상 안정한 상태로 존재하는 것을 말한다. 유화의 종류는 유화 입자의 크기에 따라 일반적으로 유화라고 불리워지는 불투명하게 현탁되어 있는 입자 크기가 약  $0.4\mu\text{m}$  이상인 마크로 에멀전 (Macroemulsion) 을 말한다.

그리고 입자 크기가  $0.1\mu\text{m}$  이하로 최근 인공혈액이나 오일 리커버리(Oil recovery) 연구 등 여러 분야에서 연구되고 있는 투명하게 보이는 마이크로에멀전 (Microemulsion) 및 입자 크기가 대략  $0.1\text{-}0.4\mu\text{m}$  사이에 있는 청색-백색을 띤 약간 투명감이 있는 미니에멀전(Miniemulsion)이 있다.

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 오일 상은 비연속상(내상)이라고 불리며 수상은 연속상(외상)이라고 불리워진다. 이러한 O/W 또는 W/O형의 유화는 유화의 조건 즉 유화제의 종류, 두 액상의 조성비, 유화시 기계적 조건 등에 의해 결정된다. 유화가 O/W인가 W/O인가를 판정하는 방법으로는 전기 전도도에 의한 방법, 색소분산 방법, 물에 희석시켜보는 방법, 감촉 등에 의해 비교적 쉽게 판정 할 수 있다.

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 언젠가는 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 것일까 하는 것이 중요한 과제 중의 하나이다. 이러한 관점에서 여기서는 어떻게 안정한 유화를 만들까 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.

### 3-2. 계면활성제의 흡착과 유화의 생성

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. 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 Noüy형 장력계, 모세관법, 적수법 등으로 측정할 수 있다. 유화는 서로 섞이지 않는 두 액체중 한 액체가 다른 액체 속에 미세한 입자로 분산된 것이다. 이때 두 액체간의 계면장력은 항상 0보다 크기 때문에 두 액체간의 계면적의 엄청난 증가는 결국 계면자유에너지의 큰 증가를 가져오게 된다. 따라서 유화가 이루어지기 위하여는 두 액체 사이의 계면 장력을 낮추어 주어야 하며 이러한 역할을 하는 제3의 물질을 유화제(emulsifier)라고 한다. 즉 유화제(계면활성제)는 두 액체의 계면에 흡착되어 계면장력을 낮추어줌으로써 계면이 증가하는데 따른 자유에너지의 증가를 낮추어주며 또 계면에 흡착되어 유화의 입자-입자 사이에 정전기적 또는 물리적 보호막 역할을 하여 입자가 서로 합쳐지는 것을 방지하여 유화가 안정한 상태로 존재할 수 있도록 하여준다.

그러나 유화는 열역학적으로 불안정한 상태에 있으므로 시간이 경과함에 따라 결국 분리되며 그 분리되는 모양은 그림4와 같다.

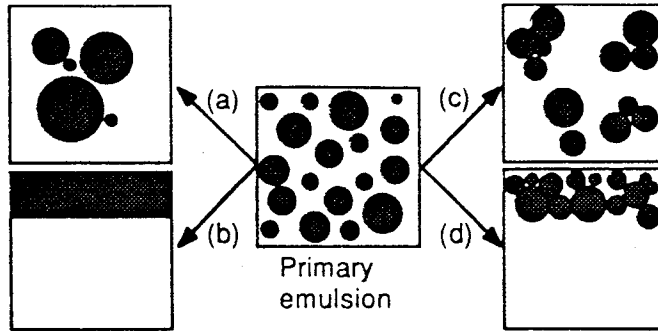


그림4. 유화의 파괴 모양

여기서 합일(coalescence)은 입자-입자가 서로 합쳐 보다 큰 입자로 되는 것을 말하며 이는 유화파괴(breaking)의 전 단계로 생각할 수 있다. 일단 유화가 합일이나 파괴가 일어나면 재유화를 하지 않으면 처음의 유화상태로 만들 수 없다. 그러나 유화 입자가 분산력에 의해 서로 결합하고 있는 상태를 응집(flocculation)이라 하며 이렇게 응집된 상태가 비중차에 의해 농도차가 생기는 것을 크림화(creaming)라 한다. 응집이나 크림화가 일어난 상태는 입자 사이의 인력이 약하므로 약간의 힘(교반)만으로도 쉽게 재 분산될 수 있는 상태인 것이다. 합일의 진행은 그림5과 같은 과정을 거친다.

### 3-3. 유화 안정도 요인

유화 안정도만을 연구할 경우 때때로 합일에 의한 유화의 파괴정도만 고려하고 응집이나 크림화 현상은 고려하지 않는 경우가 있다. 그러나 실제 산업적인 응용에서는 합일 뿐만 아니라 응집에 의한 크림화 현상이 더욱 문제가 되는 경우가 많다.

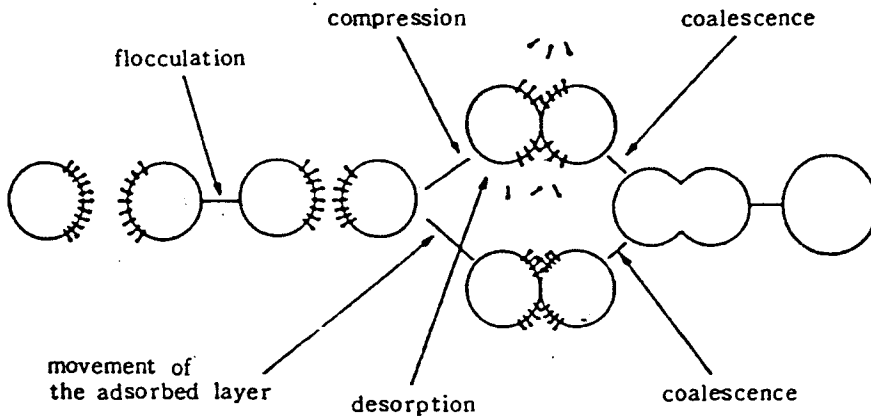


그림5. 유화의 파괴 과정

입자의 합일을 측정하는 방법으로는 단위 부피당 입자 갯수의 측정, 입자크기의 변화, 광산란법, 탁도법 등의 방법이 사용된다. 그리고 산업적으로는 온도의 변화 (대개 실온보다 10-30 °C 정도 높은 온도), 원심분리, cycling(고온-냉온), Freezing-Thaw법 등에 의해 유화파괴를 촉진시켜 단시간 내에 유화 안정도를 추정하는 방법 등이 사용된다. 일반적으로 유화의 안정성에 관계되는 요인으로는 계면막의 물리적 성질, 입자사이의 전기적 물리적 입체막 존재여부, 연속상의 점성, 입자크기의 분포, 연속상과 분산상의 비율, 보관온도 등이 있다.

### 3-3-1 계면막의 물리적 성질

유화입자는 계속 움직이고 있으며 결국 서로 충돌하게 된다. 충돌시 합일이 일어나지 않게 하기 위하여는 계면막의 물리적 강도가 안정도에 있어서 중요한 요인이 된다. 유화계에서 계면막의 물리적 강도를 높게 하기 위하여 계면활성제가 계면에 가능한한 촘촘히 흡착되어야 한다. 일반적으로 한 종류의 계면활성제만을 사용하는 것보다 친수성, 친유성의 두 종류 이상의 계면활성제를 혼합 사용하는 것이 보다 계면막을 단단히 하여 유화를 안정화시키는 것으로 알려져 있다.

그림6은 2종류의 계면활성제에 의해 유화가 안정화 되는 모델을 가상적으로 보여준 것이다. 즉 2종류의 계면활성제가 계면에 경쟁적으로 흡착되어 촘촘한 계면막을 형성하여 유화가 안정화됨을 나타내고 있다.

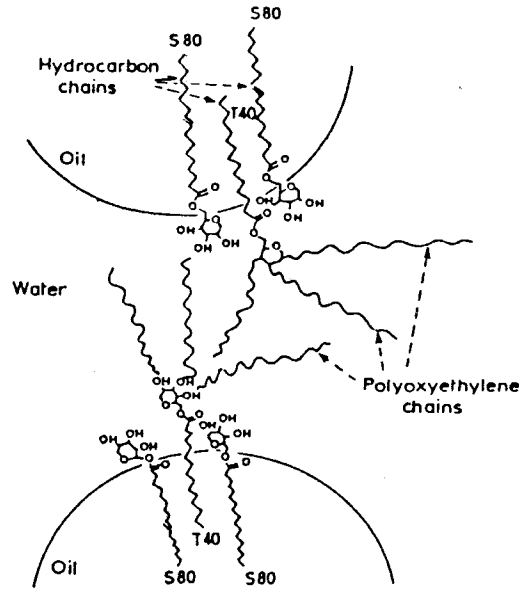


그림6. 유화제의 계면막 흡착 모형

그리고 계면활성제와 고급지방 알코올 등을 혼합 사용할 경우 유화입자 주위에 계면활성제-고급지방 알코올의 액정상(liquid crystal phase)이 형성되며 이러한 액정상이 형성될 경우 점도는 높아지며 유화는 극히 안정하게 된다. 이것은 유화 입자 주위에 대단히 점성이 높은 (물리적 강도가 큰) 부분이 존재함으로써 입자가 서로 합일되는 것을 막아주기 때문이다. 그림7은 계면활성제 - 고급지방알코올이 계면에서 다중층의 액정상이 형성되는 모양을 가정적으로 보여준 것이며, 그림8은 액정상이 형성된 유화 입자의 현미경 사진이다.

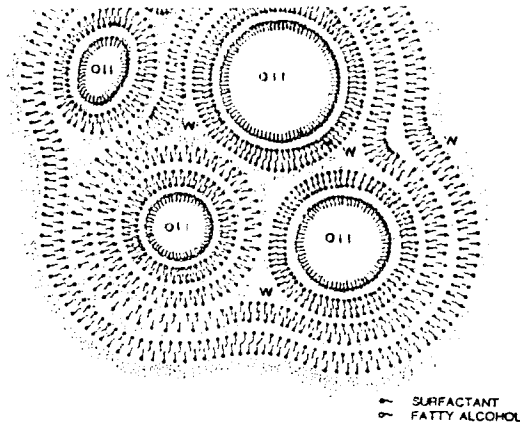


그림7. 액정형성 모형

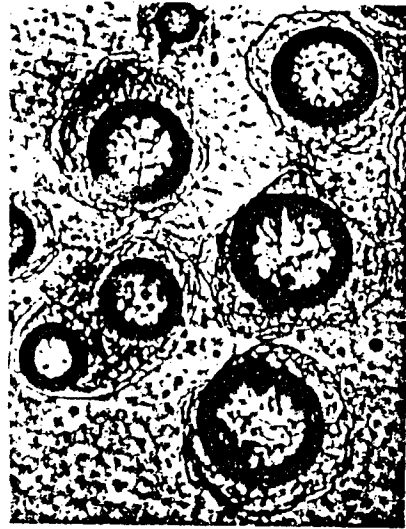


그림8. 유화의 액정형성 모양사진

### 3-3-2. 기타 유화 안정화 요인

O/W 유화의 경우 이온성 계면활성제의 사용 등으로 유화입자 표면에 전하를 띄게할 경우 각 입자간은 전기적으로 서로 반발하게될 것이며 이것은 유화 안정도에 크게 기여할 것이다. 또 계면에 고분자 물질 등이 흡착될 경우 입자와 입자가 충돌하는 것을 막아주어 유화의 안정도를 높혀줄 것이다. 즉 전기적으로나 물리적인 입자가 합일되지 않게할 수 있는 막을 형성시켜 주어 유화를 안정하게 하여 준다. 또 연속상의 점도도 유화 안정성에 관계되는 주요 요인 중의 하나이며 Stoke 법칙에서 연속상의 점성이 크게 되면 오일의 부유에 의한 크림화 현상은 줄어들게 된다. 그리고 유화입자의 운동도 감소하게 되어 입자간의 충돌 횟수도 적어져 유화는 안정화 된다. 그러므로 고분자 물질 등의 점증제(thickner)를 사용하여 유화를 안정화 시키며 사용성 등을 고려하여 thixotropy한 성질을 줄 수 있는 점증제가 많이 사용되고 있다. 이외에도 일반적으로 분산상의 비율이 증가하면 계면적은 증가하고 유화계는 불안해지는 경향으로 가기 쉽다. 그리고 분산상이 극단적으로 증가하게되면 결국 전상(phase inversion)이 일어날 것이다. 또 온도가 상승하게 되면 입자들의 운동이 증가되고 또 점성의 변화도 생기며 특히 비이온성 계면활성제를 사용할 경우 유화제의 친수-친유 정도도 달라지므로 유화의 안정도에 큰 영향을 주어 유화가 불안하게 된다.

### 3-4. 유화제의 선택 방법

주어진 유화계에서 가장 적절한 유화제를 선택한다는 것은 안정한 유화를 만드는 중요한 요소이다. 그러나 아직 어떤 유화계에 있어 어떠한 유화제가 가장 적당하며 그 량은 어느정도를 사용하여야 한다는 정확한 이론은 없다. 단 어떤 유화계에 있어 적절한 유화제를 선택하는 기준으로 아래와 같은 방법 등이 보고되어 있다.

#### 3-4-1. HLB값 법

유화제의 특성을 파악하는 중요한 요소로서 1949년 Griffin은 유화제의 친수성과 친유성의 균형을 HLB (hydrophilic-lipophilic balance)로 나타내었다. HLB값은 비이온성 유화제인 경우 가장 친유성을 0, 친수성을 20으로 하여 수치가 높을수록 친수성 성질이 큰것으로 하였다. 그림9는 계면활성제의 HLB값과 그 용도를 개략적으로 보여준 것이다.

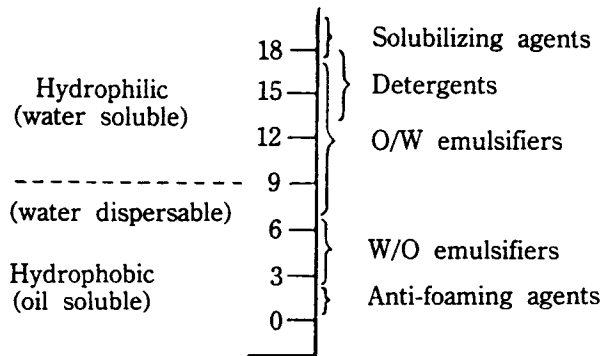


그림9. HLB값에 따른 용도

유화제의 HLB를 구하는 방법으로는 다가 알코올 지방산 에스터인 경우

$$HLB = 20 \left[ 1 - \frac{S}{A} \right]$$

S: 에스터화 값, A: 지방산의 중화값

위의 식으로 구한다.



검화가가 구해지지 않는 지방산 에스터인 경우는

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

E: oxyethylene의 중량 분율

P: alcohol의 중량 분율

의 식을 사용하여 HLB 값을 구한다.

그리고 조성을 알고 있는 비이온 계면활성제인 경우 아래와 같은 실험식도 제안되어 있다.

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

$M_w$  : 친수기의 분자량

$M_o$  : 친유기의 분자량

Davis는 계면활성제의 친수기와 친유기의 수를 구하여 HLB값을 구하였다.

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

표2는 대표적인 친수기와 친유기의 수를 나타낸 것이다.

Hydrophilic groups	Group number	Lipophilic groups	Group number	Derived groups	Group number
-SO <sub>4</sub> -Na <sup>+</sup>	+ 38.7	-CH-	- 0.475	-(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-	+ 0.33
-COO-K <sup>+</sup>	+ 21.1	-CH <sub>2</sub> -	- 0.475	-(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-	- 0.15
-COO-Na <sup>+</sup>	+ 19.1	-CH <sub>3</sub>	- 0.475		
-SO <sub>3</sub> -Na <sup>+</sup>	+ 11.0	=CH-	- 0.475		
N (tertiary amine)	+ 9.4	-CF <sub>2</sub> -	- 0.870		
Ester (sorbitan ring)	+ 6.8	-CF <sub>3</sub>	- 0.870		
Ester (free)	+ 2.4				
-COOH	+ 2.1				
-OH (free)	+ 1.9				
-O- (ether group)	+ 1.3				
-OH (sorbitan ring)	+ 0.5				

표2. 대표적인 친수기, 친유기수

표3은 몇몇 널리 사용되는 비이온 계면활성제의 HLB값이다.

표3. 계면활성제들의 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

그리고 오일을 유화시킬 때 가장 안정한 유화가 형성되는 유화제의 HLB값을 오일의 요구 HLB(required HLB)라 하며 표4는 몇몇 오일의 요구 HLB값을 보여준 것이다.

2가지 이상의 계면활성제의 HLB는 아래식으로 구한다.

$$HLB = \frac{(W_A \times HLB_A) + (W_B \times HLB_B)}{W_A + W_B}$$

$W_A$ : A의 무게 비,  $W_B$ : B의 무게 비

그림10은 유동파라핀(liquid paraffin)을 유화제를 조합하였을 때의 유화제의 종류와 HLB 변화에 따른 유화의 합일이 일어나는 정도를 보여준 것이다. 그림에서와 같이 유화제의 종류에 관계없이 오일에 따라 가장 안정한 HLB값이 존재하며 이 HLB값이 그 오일의 요구 HLB이다.

### 3-4-2. PIT 법

물, 오일, 비이온 계면활성제 3성분계에 있어서 계면활성제는 온도가 상승함에 따라 친수기인 에칠렌옥사이드와 물과의 수소결합이 감소하여 친수성 성질이 줄어들게 된다. 물, 오일, 비이온 계면활성제 3성분계에 있어서 어떤 온도 이하에서는 O/W, 또 어떤 온도 이상에서는 W/O형 유화가 형성된다. 이 전상 온도를 PIT(phase inversion temperature)라 부른다

표4. 오일들의 요구 HLB

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

( ) 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).

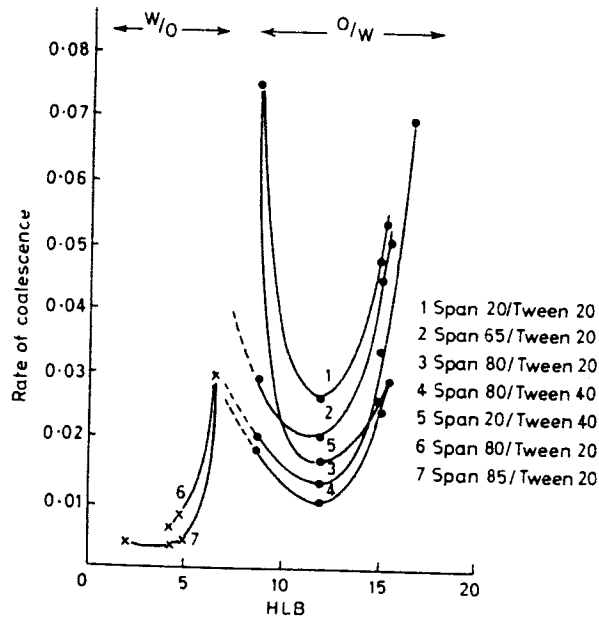


그림10. HLB-유화 안정도 변화

즉 PIT는 유화계에 있어서 친수-친유 성질이 평형을 이루는 온도라 할 수 있다. 그리고 이 온도 부근에서는 오일-계면활성제-물과의 계면장력은 극히 낮아지는 온도라고도 할 수 있으며 조그만 힘만 가하여도 오일과 물은 쉽게 혼화되며 또 비중차에 의하여 분리도 쉽게 일어날 수 있는 온도이다. 또 동일한 유화제인 경우에도 오일의 종류에 따라 계면활성제와 오일의 상호작용이 다르기 때문에 PIT는 달라진다. 일반적으로 안정한 O/W유화가 형성되기 위하여는 실제 보관 온도보다 PIT가 30-40°C 정도 높은 계면활성제를, W/O인 경우는 PIT가 20-40°C 정도 낮은 계면활성제를 선정하는 것이 좋다. 그리고는 동일한 PIT의 계면활성제들을 사용하여 유화를 만들어 제일 안정한 계면활성제 조합을 택한다. PIT는 HLB보다 계면활성제에 관한 보다 많은 정보를 제공해주는 점으로는 HLB가 전해질 등의 첨가물에 대한 영향, 내상과 외상의 비율, 계면활성제의 농도, 온도에 관한 정보를 줄 수 없다.

이에 비하여 PIT는 계면활성제의 친수성과 친유성의 균형 및 오일 종류에 따른 영향은 물론 상기 HLB가 줄 수 없었던 정보를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 그림 11은 전기전도도법에 의한 PIT를 구한 실험 예이다.

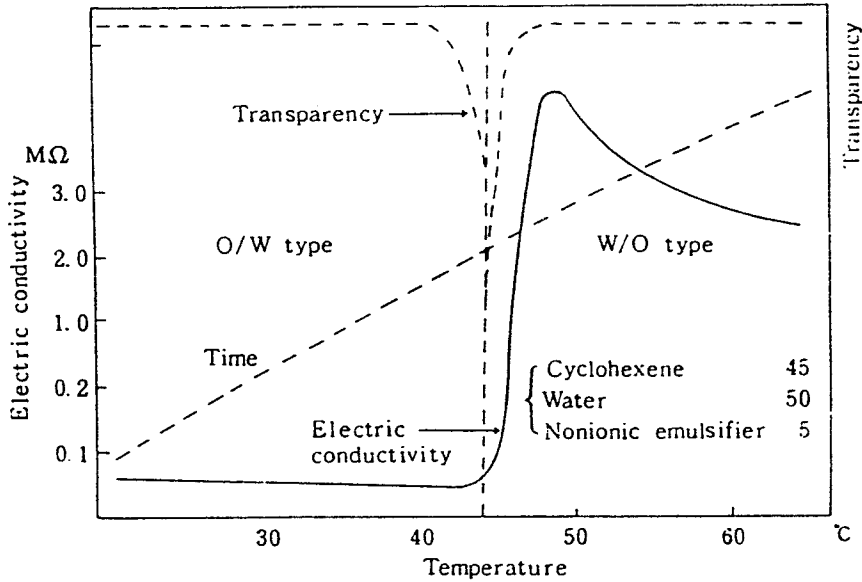


그림11. 전기전도도로 PIT 측정

### 3-4-3. 기타 유화제 선정법

HLB값이나 PIT를 이용하여 어떤 계에서 적절한 유화제를 대략적으로 선정할 수 있을 것이다. 그러나 사용되는 오일의 종류가 많아진다고 전해질 물질이 첨가된다고 그 계가 복잡해지면 HLB값을 적용하는데도 한계가 있다. 즉 HLB나 PIT는 단지 유화제의 친수-친유성을 평가하는 것으로 유화제의 구조나 량에 관한 정확한 정보는 얻을 수 없다. 그래서 제안된 방법으로는 가용화법(solubilization method), EIP(emulsion inversion point), 유기-무기 개념도 이용법 등의 방법이 제안되어 있다. 그러나 이러한 방법들도 실제 어떤 유화제를 선정하는 초기단계에서 어떤 유화제를 선정하는 것이 효과적이며 또 실험을 계획하는데 이용될 수 있으나 실제 복잡한 유화계에 있어서 가장 적절한 유화제의 선정 및 그 량의 결정은 많은 시행착오적 실험에 의하여 결정지을 수 밖에 없다.

가용화 방법은 오일 성분에 계면활성제를 가하고 여기에 물을 소량씩 첨가할 때 물은 계면활성제의 역 미셀에 의하여 가용화되어 투명하게 된다. 사용된 계면활성제의 HLB를 바꾸면서 가용화되는 물의 량을 적정할 때 가용화되는 물의 량이 가장 많은 HLB값의 유화제가 그 계의 가장 적절한 유화제의 조합으로 판정하는 방법이다. 그림12는 유화제의 HLB값을 변화 시킬 때 가용화 되는 물의 량과 유화 입자 크기를 보여주고 있다.

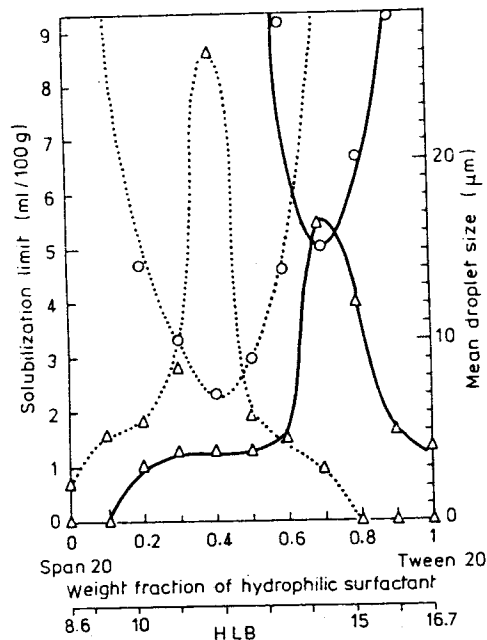


그림12. HLB에 따른 유화상태 변화  
(..... 유동파라핀, — +라우르 알코올)

그리고 EIP법은 오일과 계면활성제 혼합물에 물을 가하면서 혼합하면 처음에는 물이 가용화 되었다가 점차 물의 량이 증가 하면 W/O 유화가 된다 여기에 계속하여 물의 량을 증가 시키면 결국 O/W 유화로 바뀌게 된다. 계면활성제의 HLB값을 바꾸어 가면서 물로 적정할 때 최소량의 물로 전상이 일어나는 HLB값이 그 유화계의 가장 적절한 유화제의 조합으로 하는 방법이다.

### 3-5. 다중 유화와 마이크로 유화

다중 유화는 약 100여년 전부터 관찰되었으나 최근에서야 폐수처리, 약물 전달 수단의 한 방법으로 관심이 가져지고 있다. W/O/W형의 다중유화를 만들려면 우선 안정한 (친유성 계면활성제를 많이 사용한) W/O 유화를 만들고 이것을 다시 소량의 친수성 유화제 수용액 (안정도를 높여주기 위하여 수용성 고분자 물질을 함께 사용하기도 한다) 에 재분산시키는 방법으로 만든다. 이러한 다중 유화의 경우 내부의 수상과 외부 수상과의 물질 이동이 일어나거나 또는 내부-외부 수상이 겹쳐 단순한 O/W 형으로 변화될 수도 있다. 그러므로 보다 안정한 다중 유화를 만들기 위하여 내부 수상을 젤라틴이나 한천 같은 고분자 물질을 사용하여 일종의 마이크로 캡슐 형태와 유사한 효과를 갖도록 하는 연구도 진행되고 있다. 그림13은 다중 유화의 입자 분포의 한 실험예를 보여준 것이다. 또 그림 14는 다중 유화의 종류를 보여주는 것으로 초기에 분산된 상의 최종 형태에 따라 A, B, C 형태로 구분된다.

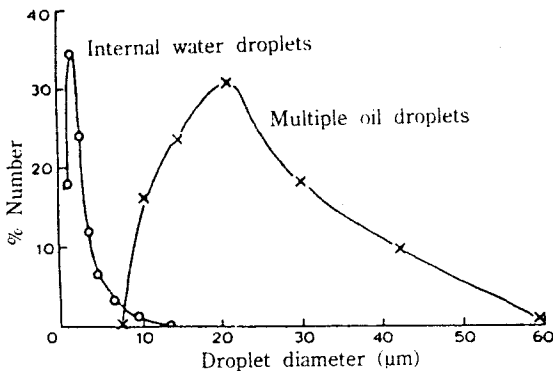


그림13. 다중유화의 입자분포 예

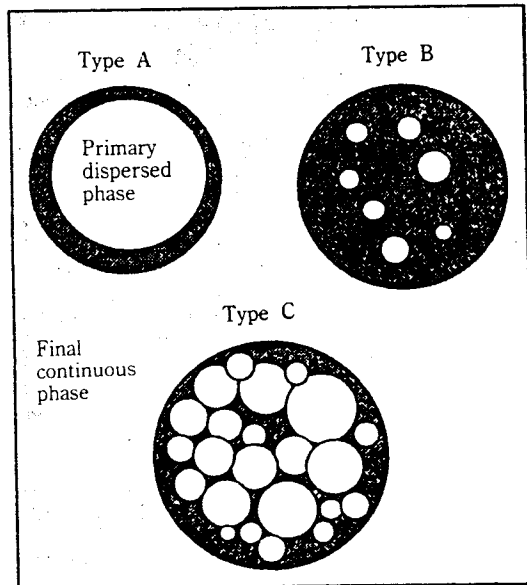


그림14. 다중유화의 종류

그리고 마이크로 유화는 마이크로 유화를 응용한 제품이 1930년대 이미 만들어졌으나 마이크로 유화의 성질에 관한 연구의 상당 부분은 최근에서야 이루어지고 있다. 최근의 마이크로 유화의 응용 연구 부분으로는 극히 낮은 계면장력을 이용하여 암반에서의 원유의 채취라든지 산소를 용해하는 성질이 큰 불화탄소를 이용하여 인공혈액의 제조하고자하는 연구 또는 마이크로 유화 상태에서의 유기 물질의 합성 등의 연구가 이루어지고 있다. 마이크로 유화는 마크로 유화와 마찬가지로 O/W형과 W/O형이 존재하며 열역학적으로는 미셀과 마찬가지로 안정한 상태로 볼 수 있다. 그러나 아직도 마이크로 유화에 관한 여러 연구자 사이에는 이것이 아주 미세한 입자인 유화 상태로 보아야 할 것인지 또는 부푸른 미셀(swollen micelle)용액인가 하는 논란이 계속되고 있다. 일반적으로 마이크로 유화를 만들기 위하여는 보통의 유화보다 사용되는 유화제의 양이 많아야하며 (대략 10-20%) 여기에 hexanol, oleyl alcohol 등과 같은 보조 유화제 (cosurfactant)와 전해질 물질을 사용하여 만들어지고 있다. 이러한 마이크로 유화는 물로 희석시키면 대개 마크로 유화 상태가 된다.

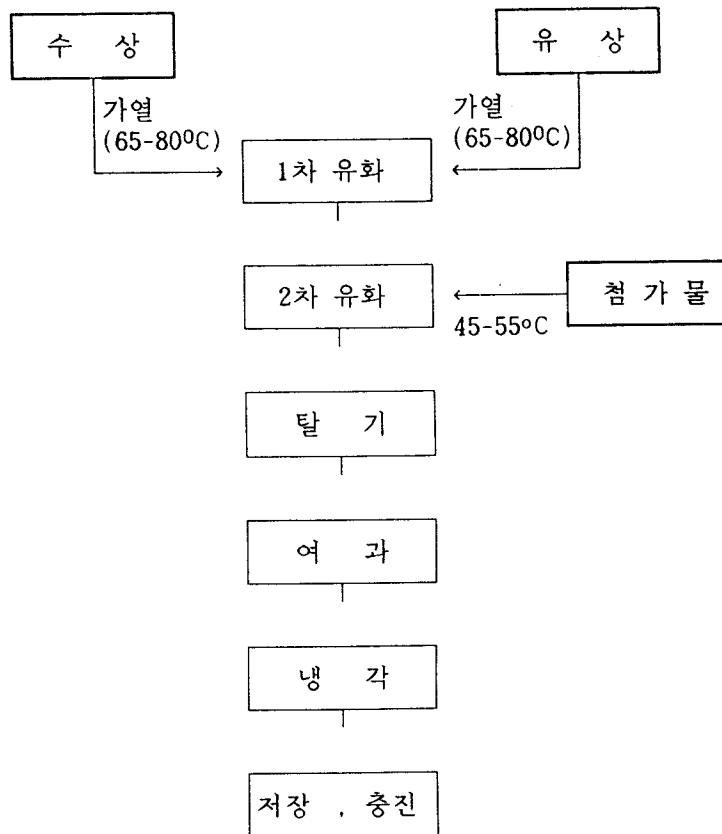
### 3-6. 유화의 예 (O/W형 크림)

beeswax	1.0%
glyceryl monostearate	3.0%
cetostearyl alcohol	3.0%
squalane	17.0%
isopropyl myristate	7.0%
silicone oil #200	0.3%
(POE) <sub>20</sub> sorbitan monostearate	2.5%
sorbitan monostearate	0.5%
propyl paraben	0.05%
methyl paraben	0.2%
glycerine	8.0%
others	q. s
water	to 100



여기서 사용되는 왁스 및 오일은 제조하고자 하는 제품의 특성에 맞게 적절히 그 종류 및 량을 정하며 여기에 따라 알맞는 계면활성제를 선택하게 된다. 이러한 계면활성제의 선택은 제품의 물성에도 많은 영향을 미치므로 여러가지 요건들을 검토되어야 한다. 전술한 바와 같은 이론적 근거를 감안하여 계면활성제를 선정하겠으나 아직 유화는 재현성 문제 등으로 이론이 확립되지 않은 부분이 많고 결국 최종적인 유화제의 선정 및 그 량을 결정하는 것은 실험을 통한 시행착오에 의해 결정되게 된다.

### 3-7. 제조공정



유화시 사용되는 혼합기는 일반적으로 호모저나이지저가 많이 사용되고 있으나 이외에도 필요에 따라 콜로이드 밀, 제트 밀, 마이크로 플루다이지저, 초음파 유화기 등이 사용된다. 열에 대한 불안정한 물질이 있을 때는 1차 유화 후 냉각시켜 첨가하여 재유화 시켜준다. 기포의 제거는 대개 진공 탈기 방법을 사용하며 여과는 메쉬 체를 이용한다. 냉각 방법은 냉각수를 이용한 배취식 서냉 방법과 온레이트(onlator)나 플레이트 (plate)등의 열 교환 장치를 이용한 급냉 방법이 사용된다.

#### 4. 분산

##### 4-1 분산계

분산 (dispersion) 이란 넓은 의미로 어떤 분산매가 분산상에 퍼져있는 현상을 말하며 이들중 액체가 액체 속에 분산된 경우를 유화 (emulsion)라 하며 기체가 액체 속에 분산된 경우를 거품 (foam) 이라 한다. 그러나 좁은 의미의 분산은 고체가 액체 속에 퍼져 있는 현상에 국한하고 있다. 이러한 분산계는 도료, 잉크, 고무, 화장품, 의약품, 고분자공업, 종이 코팅 등 여러 공업 분야에 널리 이용되고 있다. 분산계는 고체 입자의 크기에 따라 대략 1 - 10 nm 정도의 입자가 분산된 계를 콜로이드 (colloid) 이라 하며 100nm 상의 입자가 분산된 계를 서스펜전 (suspension)이라 불리워진다. 이러한 분산계는 유화계와 마찬가지로 열역학적으로 불안정한 계이다. colloid계는 입자끼리의 응집이 없다면 Brown 운동에 의하여 안정화 될 것이며 suspension 영역은 비중차에 의하여 침강할 것이다. 여기서는 이러한 분산계의 안정화 요인과 계면활성제의 작용에 대해 살펴 보겠다. 특히 고체 입자의 크기는 분산계의 안정도와 제품의 품질에 직접적인 영향을 미치므로 가능한한 미세한 입자로 분쇄하여야 한다. 공업적으로 제품의 특성에 따라 여러가지의 분쇄기를 사용하고 있으며 이러한 분쇄기로서 주로 이용되는 것은 ball mill, colloid mill, sand mill, roll mill, agitator mill 등이 이용된다.

이렇게 입자를 분쇄할 때 계면활성제를 첨가하여 분쇄하는 경우도 있으며 이 때 계면활성제의 작용은 입자의 표면에 흡착되어 계면의 자유에너지를 감소시킴으로서 파쇄시간을 단축하고 또 입자가 분산매에 쉽게 습윤되어 분산성을 개선함과 아울러 각 입자끼리의 응집을 방지하는 효과를 가지기 때문이다.

#### 4-2 분산 안정성의 평가

분산의 안정성을 평가하는 방법은 분산계에 따라 달라지겠지만 일반적으로 매질속에 분산된 입자의크기와 응집상태를 관찰하는 직접평가 방법과 분산계의 물성 변화를 측정하여 평가하는 간접적인 평가 방법을 이용한다. 입자의 크기는 직접 현미경으로 관찰하거나 Coulter counter 등을 이용하여 크기와 분포를 측정하며 침강법에 의해 침강속도와 침강체적을 구하는 방법 등이 이용된다. 그리고 분산계의 유동특성의 변화라든지 전기적 성질의 변화를 측정하여 간접적으로 평가하기도 한다. 분산계의 입자의 침강은 입자가 응집이 일어나지 않고 독립적으로 침강하는 자유침강인 경우와 응집이 일어나 침강하는 응집 침강의 2종류로 나눌수 있으며 이것은 침강되는 모양으로 쉽게 구분된다. 자유침강인 경우 침강초기에 상층에 투명층이 쉽게 나타나지 않으며 투명층과 현탁층의 경계도 분명하지 않다. 그러나 응집침강인 경우 투명층과 현탁층의 구분은 확실하나 침적층은 잘 나타나지 않는다.

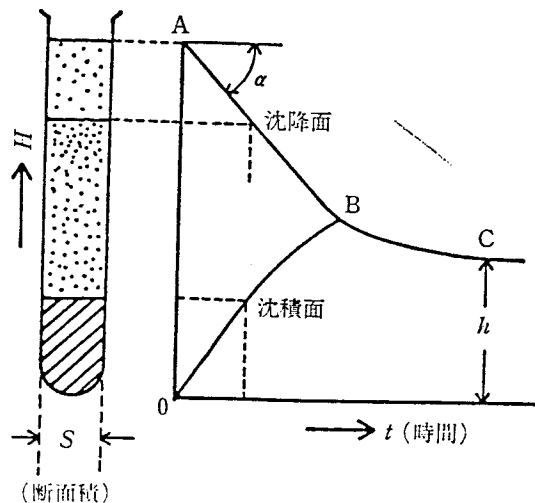


그림15. 입자의 침강 모형

그림15는 입자의 침강모형을 나타낸 것이다. 여기서 침강속도 (u)와 침강체적 (V)는 아래와 같은 식으로 나타내어진다.

$$u = \tan a \quad V = h \times S$$

즉 응집성이 큰 입자는 침강속도와 침강체적이 크므로 이 관계로 부터 분산의 안정성의 척도로 이용할 수도 있다.

#### 4-3. 분산 안정성에 관한 기초 이론

##### 4-3-1. 입자의 크기와 운동특성

입자의 운동(이동)은 2가지 경우로 생각할 수 있다. 즉 입자 - 입자 사이에 충돌에 의해 응집이 일어나지 않는다고 가정할 경우 Brown 운동은 입자의 침강을 막아줄 것이다. Brown운동의 입자의 변위는 아래의 식으로 주어진다.

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

$\Delta x^2$  : 단위 시간에 있어서의 입자 변위

$\mu$  : 연속상의 점도

$dp$  : 입자 크기

그러나 입자가 어느정도 이상 크게되면 Brown 운동에 의한 입자의 운동은 적어지고 입자의 비중차에 의한 침강 또는 부유 현상이 나타나게 된다. 입자의 크기와 부유 또는 침강되는 속도는 Stoke 식으로 나타내어지며 아래와 같다

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

( U : 입자의 부유 또는 침강 속도 )

(  $\rho$  : 비중,  $\mu$  : 점도,  $dp$  : 입자크기 )

이 식에서 입자의 침강 또는 부유되는 속도는 비중차, 입자크기의 제곱에 비례하며 점도에 반비례함을 알 수 있다.

입자의 크기와 이동속도와의 상관관계는 그림16에 나타내었다.

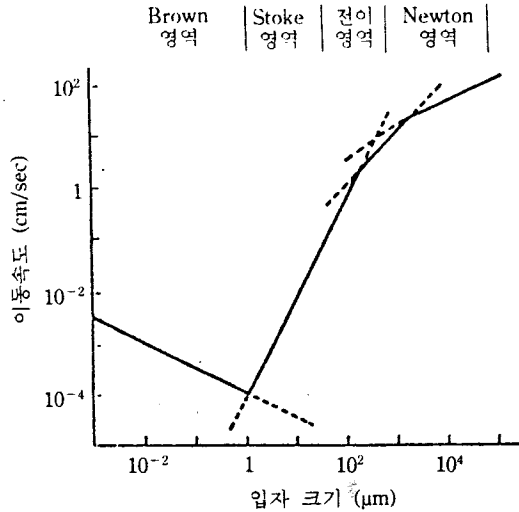


그림16. 입자크기와 운동과의 관계

이 그림에서 보는 바와 같이 입자의 크기가  $1\mu\text{m}$  이하에서는 Brown운동에 의해 입자 상호간의 충돌로 인한 응집이 일어나지않는다면 침강은 일어나지 않을 것이다. 즉 이 영역에서의 안정도는 입자의 계면의 성질이 큰 요인으로 작용한다. 그러나 이보다 입자가 큰 영역에서는 침강은 내-외상의 비중차와 외상의 점도에 더욱 영향을 받게 된다.

#### 4-3-2. 입자의 전기적 상호작용

분산상태인 입자에 작용하는 힘은 중력장 이외에도 전기장에 의해서도 일어난다. 입자가 전하를 띠는 것은 입자 자체가 해리하여 이온으로 되는 경우, 다른 이온이 입자 주위에 흡착되어 있는 경우 및 입자와 연속상의 유전율이 큰 차이가 있는 경우 등을 들 수 있다. 입자 주위의 대전 현상은 Stern이 제안한 그림17과 같은 전기2중층 모델로 설명되고 있다.

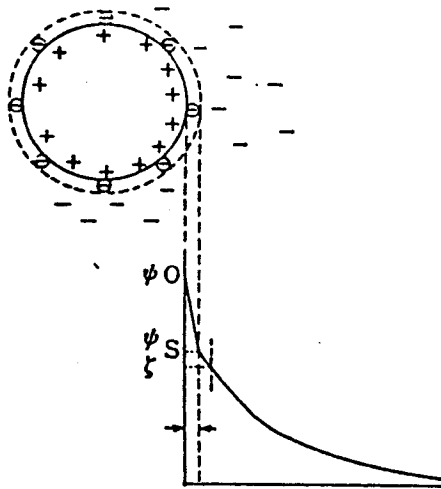


그림17. 계면전기 이중층

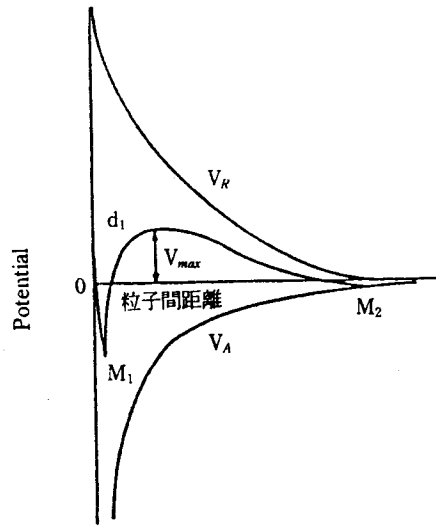


그림18. 입자의 정전기적 상호작용

그리고 이러한 대전하고 있는 2입자 사이에는 정전기적 척력 포텐셜에너지 ( $V_R$ )와 London-Van der waals인력 포텐셜에너지( $V_A$ )가 작용하며 이러한 상호작용 관계는 DLVO이론으로 설명하고 있으나 그러나 계면활성제 특히 비이온이 경우가 입자에 흡착되어 있는 경우와 비극성 용매를 사용한 경우는 아직도 DLVO이론에 의한 안정성에 관한 논의는 아직 많은 검토해야 할 점이 남아 있다. 입자 사이의 거리와 인력과 척력과의 상관관계는 그림18에서 보여준다. DLVO 이론은 유전율, 입자크기, 표면전위(zeta전위), 입자간 거리의 함수로 입자간 작용하는 힘을 potential energy 로 나타낸 것으로 아래와 같은 식으로 계산된다.

$$V = \frac{1}{2} \epsilon a \psi_0^2 \ln(1 - e^{-KH}) - \frac{1}{12} \cdot \frac{Aa}{H}$$

$$K^2 = \frac{4\pi N e^2}{1000 \epsilon k T} \sum C_i Z_i^2$$

$\epsilon$ : 유전율,  $a$ : 입자반경,  $H$ : 입자간 거리,  $k$ : Boltzmann정수,  $T$ : 절대온도  
 $C_i$ :  $i$ 종의 이온 몰수  $Z_i$ : 이온의 전자가수  $\psi_0$ : 표면전위  
 $e$ : elementary charge

이 식에서 척력 포텐셜은 전위의 절대치에 비례하고 이온농도에 반비례함을 알 수 있다. 그림18은 거리에 대한 DLVO식을 임의로 구한 것을 나타낸 것으로 여기서 입자간의 작용하는 힘은 그 값이 양이면 입자간 반발하는 것을, 음이면 응집되는 것이 에너지적으로 안정한 것을 의미한다. 만약 두꺼운 흡착층이 존재한다면 입자간 거리가 흡착층 두께의 2배보다 근접하면 흡착층 분자간의 반발이 일어나고 포텐셜 에너지는 증가하게 된다. 따라서 에너지의 극소점이 생기게 되고 그 크기가 입자간의 응집을 지배하게 된다. 이산화티탄(1wt%)에 SDS용액에 분산시켰을 때 SDS농도와 분산 안정도 관계는 그림19와 같다. 여기서 계면활성제를 첨가하면 분상이 안정화되다가 일정 농도 이상으로 첨가하면 다시 불안해지는 것을 알 수 있고 대부분의 계면활성제는 이런 형태를 나타낸다. 이것은 저농도에서는 zeta전위의 효과로 안정화 되는데 반하여 고농도에서 오히려 불안해지는 것은 전기이중층의 압축효과로 인하여 zeta전위가 감소하기 때문이다. 그러므로 분산제의 사용에 있어 적당한 농도의 선정이 중요하다.

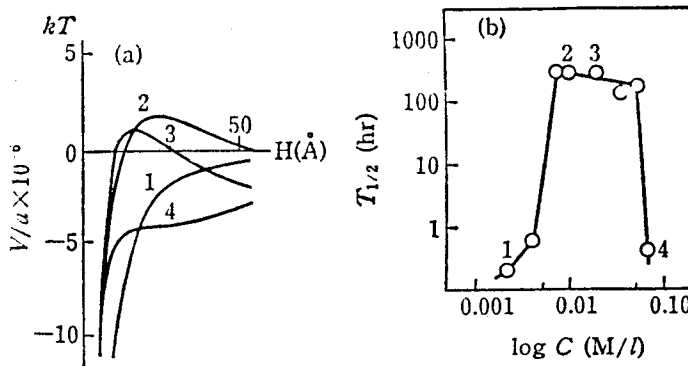


그림19. SDS농도와 분산 안정성

#### 4-4. 분산안정도에 미치는 인자

분산계가 안정화 되기 위하여는 입자끼리의 충돌에 의한 응집을 방지해 주어야 한다.

이러한 응집을 방지하기 위하여 분산제가 사용되며 분산제는 입자 표면에 흡착하여 입자에 전하를 주며 또 입체적인 보호막 구실을 하여 입자의 응집을 막아준다. 분산매가 수성인 경우와 유성인 경우는 분산의 특성은 전혀 다르다. 수성계에서는 전술한 바와 같이 분산제를 적절한 농도로 사용할 때 가장 안정한 분산계를 얻을 수 있으며 분산계의 점도를 낮추어 주어 작업성을 용이하게 해 준다. 그리고 전해질을 첨가할 경우 소량인 경우 분산 효과를 증가하기도 하나 전해질 농도가 높아지면 오히려 분산제의 효과를 볼 수 없게 된다. 또 고체 입자의 해리도는 수소이온 농도에 의해 영향을 받으며 등점점을 가지고 있는 입자인 경우 등점점 보다 높은 pH에서는 음으로 하전되고 낮은 pH에서는 양으로 하전된다. 그리고 흡착반응은 대개 발열반응이므로 온도가 올라가면 분산 안정성이 나빠진다. 그러므로 고온에서 작업할 필요성이 있을 때는 고온에서도 분산성을 가지는 분산제를 사용하여야 한다. 유성 분산계에는 전기적 척력에 의한 분산 안정화 효과는 기대할 수 없으므로 분산제의 흡착에 의한 안정화 효과 밖에 기대할 수 없다. 이때 특히 극성을 갖는 입자인 경우 표면에 수분을 함유할 수 있고 미량의 수분도 입자끼리의 응집을 촉진시키는 요인이 될 수도 있다. 이와같이 분산계를 안정화시키기 위하여는 당연히 입자의 크기를 가능한한 작게 해주어야 하며 전기적 척력이나 분산제의 흡착 보호막의 형성이 필요하며 작업성에 문제가 없는 범위 내에서 분산계의 점성을 올려주어야 한다. 그러므로 점증제를 사용하게 되고 특히 틱소트로피한 성질이 큰 점증제를 사용하여 분산 안정성과 작업성을 동시에 주도록 한다. 일반적으로 극성이 큰 입자는 극성 용매에 비극성이면 비극성 용매에 분산이 잘 되므로 분산시키고자하는 입자의 표면을 개질하여 분산안정성을 높이는 방법도 응용된다. 이러한 예로 이산화티탄 표면을 실리카로 코팅하거나 또는 극성인 입자의 표면을 금속 비누로 처리하여 비극성 입자로 변환시키는 방법 등이 사용되고 있다.



#### 4-5 분산제의 선택

일반적으로 분산제는 표면장력 저하능, 미셀 형성능 등의 성질은 떨어지지만 고-액 계면의 성질을 현저히 변화시키는 물질로서 기포성이 적고 내후성, 내열성, 내경수성 등의 성질도 요구되는 경우도 많다. 주로 사용되는 분산제로서는 알킬 나프탈렌 술폰산 나트륨이나 이의 포르말린 축합물, 폴리 아크린산 나트륨, 축합 인산염, 폴리옥시에틸렌 알킬(알릴) 에테르 및 아민 유도체 등이 사용된다. 이러한 분산제의 역할은 입자의 적심, 파쇄를 도우며 재응집하는 것을 방지하는 것이다. 일반적으로 무기 극성 입자인 경우 극성이 높은 분산제를 사용하고 유기 고체 입자인 경우 비이온성 분산제 중에서 적절한 것을 선택한다. 때로는 비이온성과 이온성 분산제를 동시에 사용하기도 한다. 그러나 분산계에서 각각의 사용 목적에 따라 분산매와 분산상이 다르므로 가장 적절한 분산제의 선택에 관한 법칙은 없으며 최적 분산제의 선정과 그 농도의 결정은 결국 실험을 통한 시행착오적인 방법에 의해 선택하지 않으면 안된다.

#### 5. 맺음말

이상과 같이 계면활성제의 기본적인 성질 중 가용화, 유화, 분산에 대하여 개략적으로 살펴 보았다. 계면활성제는 계면에 흡착되어 그 성질을 변화시키는 물질로서 현재 가정용이나 공업용으로 많은 량이 사용되고 있다. 모든 반응(현상의 변화)은 우선 계면에서 부터 일어나므로 계면활성제에 관한 연구는 앞으로도 활발히 진행될 것으로 예측되며 또 특수한 기능을 갖는 계면활성제의 합성도 기대된다. 화학적인 반응에 있어서도 계면활성제 촉매를 이용하여 보다 마일드한 조건에서의 선택적 반응, 폐기물의 처리, 리포솜 같은 선택적 약물 전달 수단으로의 응용 등 점차 그 응용 범위는 증대될 것으로 생각된다. 끝으로 자세하게 다루지 못하였고 미비한 점이 많지만 계면활성제의 성질을 이해하는데 조금이나마 도움이 되었으면 한다.

## 참 고 문 헌

- 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, New York, 1983
- 6) D.O. Shah "Marco & Microemulsions", ACS Co, Washington DC, 1985
- 7) P. Becher "Encyclopdiaia of Emusion Technology", Marcel Dekker, INC., New York, 1983
- 8) M. G. deNavarre, "The Chemistry and Manufacture of Cosmetics", vol. 3,4, D. Van Nostrand Company Inc., New Jersey, 1962
- 9) M.S. Balsam & E. Sagarin, "Cosmetics : Science and Technology", Willey Interscience, New York, 1972
- 10) K.J.Lissant "Emulsion and Emulsion Technology", part I & II, Marcel Dekker, INC., New York, 1974
- 11) M.M.Rieger, "Surfactant in Cosmetics", Marcel Dekker, INC., New York, 1985
- 12) H.L.Rosano & M.Clausse, "Microemulsion systems", Marcel Dekker, Inc., New York, 1987
- 13) M.J.Schick, "Nonionic surfactants", Marcel Dekker, INC., New York, 1987
- 14) M.Bourrel & R.S.Schechter "Microemulsion and related Systems", Marcel Dekker, INC., New York, 1988

- 15) D. Myers "Surfaces, Interfaces, and Colloids : Principles and Applications" VCH Pub. Inc., New York, 1991
- 16) K.L. Mittal, "Micellization, Solubilization, and microemulsions" vol.2, Plenum Press, New York, 1977
- 17) 日本化粧品 技術者會編, "最新化粧品科學", 藥事日報社, 1988
- 18) 日光 chemical 株式會社 "コロイド 化學 の 進歩 と 實際" 1985
- 19) 南 基大 "界面活性劑(1)-基礎的 物性-", 修書院, 1991
- 20) 小西 良士 외, "經皮 適用 製劑 開發 マニュアル", 清至書院, 1988
- 21) 北原 文雄 외, "界面活性劑 : 物性 應用, 化學 生態學" 講談社, 1986

