

계면활성제의 특성과 공업적 이용

태평양 중앙연구소 수석연구원

이 옥 섭

1. 머릿말

계면활성제란 계면에 흡착하여 계면의 자유에너지를 낮추어 계면의 성질을 현저히 변화시키는 물질을 말한다. 화학적 구조로는 동일 분자내 친수성과 친유성 부분을 동시에 갖는 양친매성 물질이다. 이러한 계면활성제는 여러 공업 분야에 널리 이용되어 작업의 용이성, 제품의 품질향상 및 새로운 제품개발 등에 응용되고 있다. 또 새로운 계면활성제의 개발로 보다 효과적으로 계면활성제를 이용할 수 있으며 매년 계면활성제의 사용량은 증가되고 있다. 이에 따라 계면활성제에 의한 수질오염이 사회적 문제가 되고 있으며 특히 범용으로 사용되는 계면활성제인 경우 생분해성도 중요한 요소가 된다. 이러한 계면활성제에 관한 이해와 응용을 위하여 공업화학회에서 91,92년 계면활성제의 기본적인 물성, 합성 및 분석 방법 등에 관한 심포지움이 있었으며 올해는 이러한 계면활성제의 응용에 관하여 다룬다고 한다. 그러므로 여기서는 어떠한 특정 주제 보다는 앞으로의 세미나에 참조하기 위하여 여태까지 다루어 왔던 내용 즉 계면활성제의 기본적 물성 및 응용, 연구되고 있는 분야에 관하여 간략히 살펴보고자 한다. 그리고 참고로 하기 위하여 내용을 요약 형태로 기술하고자 하니 여기에 대한 상세한 내용은 문헌 등을 참조하기 바란다.

2. 계면활성제

계면활성제란: 계면에 흡착하여 계면의 자유에너지를 낮추어 계면의 성질을 현저히 변화시키는 물질, 동일 분자내 친수성과 친유성 동시에 갖는 양친매성 물질

용도: 유화제, 가용화제, 분산제, 습윤제, 기포제, 소포제, 세정제, 대전방지제, 응집제, 살균제, 보존제등

연구: 새로운 계면활성제의 합성 및 생산공정의 개선, 정제 및 분석 방법의 개발, 기본적 물성에 관한 연구, 이러한 물성을 산업적으로 응용하여 새로운 기술의 개발, 적절한 계면활성제의 선택과 농도의 결정 등

계면활성제의 종류: 저분자, 고분자 계면활성제

천연, 합성 계면활성제

양성이온, 음이온, 양이온, 비이온성 계면활성제

3. 범용 계면활성제의 개발

1910년이전 : Soap

1910년대 : Naphthalene Sulfonate

1940년대 : Alkylbenzene Sulfonate

1950년대 : Linear Alkylbenzene Sulfonate

1970년대 : Alkyl Sulfate, Alkyl Ether Sulfate

Olefin Sulfonate

1980년대 : Isothionate, Natural source AS, AES

1990년대 : Alkyl Polyglycoside, MES

The Great Colloid Schism

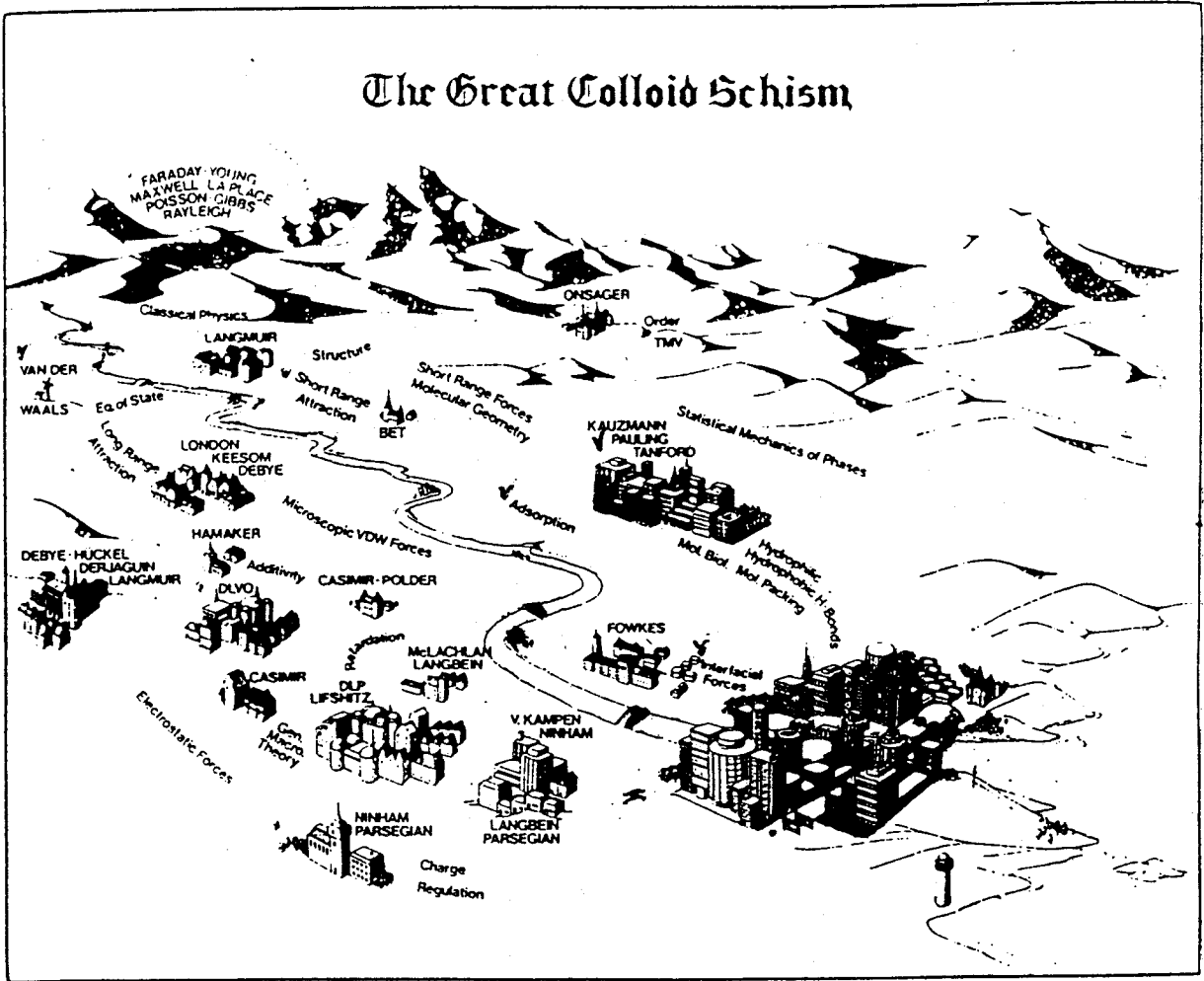


그림. 콜로이드, 계면 과학의 발전 경로

표. 계면, 콜로이드 과학의 연구 분야

Theoretical studies	<u>Surface energies</u> of solids, surface and interfacial tensions and the interfacial region, thermodynamics of colloidal systems, improved electrical double layer theory, adsorbed polymer layers and steric stabilization, relationships between surface energies and bulk properties
Surface chemistry	Equilibrium wetting and spreading processes, adhesion, dynamic wetting, physical adsorption, chemisorption and heterogeneous catalysis, spectroscopic and optical studies of surfaces, flow through porous media
Interparticle interactions	Measurement of forces between surfaces, effects of adsorbed layers, the role of solvation
Colloidal stability	Hydrodynamic and solvation factors, emulsion stability, <u>microemulsions, multiple emulsions</u> , coagulation and flocculation theory, foam stability, demulsification and defoaming, the effects of adsorbed polymers on stability and flocculation
Colloidal properties	Optical and spectroscopic properties of model colloids, rheological properties, electrophoretic properties
Chemical reactions at surfaces	<u>Heterogeneous catalysis</u> by colloids, chemical and biological reactions in colloidal systems, interfacial reactions, including those between body fluids and foreign surfaces
Lyophilic colloids	Association colloids, gels, studies of polymers in solution and adsorbed onto surfaces, microgels, liquid crystals
Aerosols	Methods of formation, stabilization, and destruction
Biocolloids	<u>Membranes</u> , cell and particle adhesion, cell-antibody interactions, drug delivery, transport phenomena

4. 계면활성제의 종류

표. 친유기의 종류

Hydrocarbons

1. Oils, fats
triglycerides, fatty acids, fatty alcohols, resin acids
fatty acid der. (R-Y, Y; -COOR', -COCL, -CONH₂, -NH₂, -SH)
2. Petrochemicals
n-paraffin, naphthenic acid, α -olefine, polyolefine, alkylbenzene,
alkylphenol, synthetic alcohol & acid, polyoxyalkyleneglycol
3. Fluorocarbons
Fluorated fatty acid & alcohols
4. Organosilicone (polysiloxanes)

표. 친수기의 종류

1. Amphoteric type
amino acid (-NHC₂H₄COOH), betaine (-N⁺(CH₃)₂CH₂COO⁻)
aminosulfate (-NHC₂H₄OSO₃⁻), sulfobetaine (-N⁺(CH₃)₂C₂H₄SO₃⁻)
2. Anionic type
carboxylate (-COO⁻Na⁺), sulfonate (-SO₃⁻Na⁺),
sulfate (-OSO₃⁻Na⁺), phosphate (OPO₃²⁻ 2Na⁺)
phdsphonate (-PO₃²⁻ 2Na⁺)
3. Cationic type
amine salt, quaternary ammonium salt (-N⁺(CH₃)₃ Cl⁻)
pyridinium salt (-N⁺C₆H₅ Cl⁻), sulfonium salt (-S⁺(CH₃)₂ Cl⁻),
phosphonium salt (-P⁺(CH₃)₃ Cl⁻),
polyethylenepolyamine (-NH(C₂H₄NH)_mH)
4. Nonionic type
polyhydric alcohol, glycerin, glucose, sorbitol, sucrose,
aminoalcohol (-N(C₂H₄OH)₂), polyethyleneglycol (-(C₂H₄O)_mH),

표. 계면활성제의 종류

Amphoteric;

- a. acyl-amino acids ($R-C(O)N^+HCH_2CH_2COO^-$)
- b. alkyl-amino acids
- c. alkylbetaines ($R-N^+(CH_3)_2CHCOO^-$)

Anionic;

- a. acyl-amino acids (and salts)
 - 1. acyl glutamates ($HOOC-CH_2CH_2CH-COONa$
 $\begin{array}{c} | \\ NH-C(O)-R \end{array}$)
 - 2. acyl peptides
 - 3. sarcosinates ($R-C(O)N(CH_3)CH_2COO^-$)
- b. carboxylic acids (and salts)
- c. phosphoric acid esters (and salts)
- d. sulfonic acids
 - 1. linear alkylbenzene sulfonate (LAS)
 - 2. α -olefin sulfonate (AOS) ($R-CH=CH-R'-SO_3^-$)
 - 3. sulfosuccinate esters ($ROOCCH_2CH(SO_3^- M^+)COOR$)
 - 4. taurates ($R-C(O)N(R')CH_2CH_2SO_3^-$)
 - 5. isothionates ($RCOOCH_2CH_2SO_3^-$)
- e. sulfuric acid esters (and salts)
 - 1. alkyl sulfates (AS) : 예 SLS
 - 2. alkyl ether sulfate (AES) : 예 SLES

Cationic;

- a. alkylamines ($R-CH_2NH_2$)
- b. alkyl imidazolines
- c. ethoxylated amines
- e. quaternaries
 - 1. alkylbenzyltrimethylammonium salts ($R-N^+(CH_3)_3-C_6H_5 Cl^-$)
 - 2. heterocyclic ammonium salts
 - 3. tetraalkylammonium salts ($R-N^+(CH_3)_3 Cl^-$)

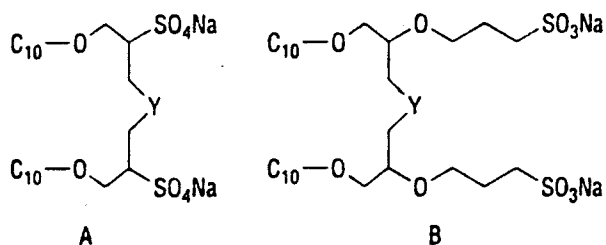
Nonionics;

- a. alcohols
- b. alkanolamides ($R-COOCH_2CH_2NH_2$)
- c. amine oxides ($R-N(CH_3)_2 -O$)
- d. esters
 - 1. ethoxylated carboxylic acids
 - 2. ethoxylated glycerides
 - 3. glycol esters
 - 4. monoglycerides
 - 5. polyglyceryl esters
 - 6. polyhydric alcohol esters and ethers
 - 7. sorbitan and sorbitol esters
 - 8. triesters of phosphoric acid
- e. ethers
 - 1. ethoxylated alcohols
 - 2. ethoxylated lanolin
 - 3. ethoxylated polysiloxanes
 - 4. propoxylated POE ethers

5. 새로운 계면활성제에 관한 연구

- 1) alpha-sulfo acid methyl ester (MES)
- 2) alkyl polyglycoside
- 3) Polysaccharide 유도체
- 4) crown ether 유도체
- 5) amino acid or protein 유도체
- 6) polymer 계면활성제
- 7) biosurfactant
- 8) POE monodisperse nonionic surfactant
- 9) gemini surfactant
- 10) 공정개발: 효소 이용, 일정 mol EO 부가 방법 등

표 Gemini계면활성제의 예와 물성



Type	Y	cmc (mM)	C ₂₀ (mM)	cmc/C ₂₀
A	-OCH ₂ CH ₂ O-	0.013	<u>0.0010</u>	13.0
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	—	8.2	3.1	2.6
B	-O-	0.033	0.008	4.1
B	-OCH ₂ CH ₂ O-	0.032	0.0065	4.9
B	-O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ -	0.060	<u>0.0010</u>	6.0
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	—	9.8	4.4	2.2

6. 계면활성제의 산업적 응용

- 1) 섬유산업 : 세정제, 염색보조제, 방사방적 급유제 등
* 고속방사 보조제, 섬유의 친수 또는 친유 처리
- 2) 제지산업 : 분산제, 소포제, 잉크제거제 등
* carbon의 microcapsule
- 3) 사진산업 : 소재분산용, 도포용, 대전방지제 등
* microemulsion을 이용한 감광제의 미세화
- 4) 도료산업 : 분산제, 유화제, 습윤제, 침강방지제 등
* emulsion polymerization 을 이용한 물성의 향상
- 5) 화장품 : 유화제, 가용화제, 세정제, 살균제 등
* 생리활성을 갖는 계면활성제
- 6) 의약품 : 유화, 가용화, 분산제 등
* 계면활성제에 의한 약물의 방출, 흡수 속도 조절
* 친수, 친유 성질의 변화에 의한 약효의 증대
- 7) 농약산업 : 유화제, 전착제, 수화제, 분산제 등
* 계면활성제에 의한 농약의 약효의 증강 방법
- 8) 금속공업 : 세정, 방청, 절삭 및 연삭유제 등
- 9) 토목건축 : 콘크리트용 감수 및 분산제, 응집제, 고화촉진제 등
- 10) 윤활유 : 청정분산제, 점도조절, 산화방지, 방청제, 소포제 등
- 11) 공해산업 : 유출유 처리, 에멀전 연소 등
* 계면활성제 막에 의한 폐기물의 처리
- 12) 식품산업 : 유화제, 노화방지제, 세정제 등
* 아미노산계 계면활성제의 항산화제 이용
- 13) 기타 : 합성고무, 플라스틱, 에너지, 피혁, 잉크 전자 산업 등

표. 계면, 콜로이드 과학의 산업적 응용

Surface phenomena	Colloidal phenomena
A. Products manufactured as colloids or surface-active materials:	
Soaps and detergents	<u>Latex paints</u>
Drugs	<u>Aerosols</u>
Emulsifiers and stabilizers	<u>Foods, eg, ice cream, butter, mayonnaise</u>
Herbicides and pesticides	<u>Cosmetics</u>
Fabric softeners	<u>Pharmaceuticals</u>
	<u>Inks</u>
	<u>Laquers, oil-based paints</u>
	<u>Oil and gasoline additives</u>
	<u>Adhesives</u>
B. Direct application of surface and colloidal phenomena:	
Lubrication	Control of rheological properties
Adhesion	Emulsions
Foams	Emulsion and dispersion polymerization
Wetting and waterproofing	Drilling muds
	Electrophoretic deposition (cataphoresis)
C. Use for the purification and/or improvement of natural or synthetic materials:	
Tertiary oil recovery	Mineral ore separation by flotation
Sugar refining	Grinding and comminution
	Sintering
	Sewage and wastewater treatment
D. Physiological applications:	
<u>Respiration</u>	Transport of lipophilic components in blood
Joint lubrication	Emulsification of nutrients
Capillary phenomena in plant liquid transport	Enzymes
Arteriosclerosis	Cell membranes

7. 계면현상 및 계면활성제 연구

- 1) 콜로이드에 관한 연구 : 안정성, 물성, 전기적 현상 등
- 2) 계면에 관한 연구 : 계면활성제의 수용액의 성질, 유화, 가용화, 분산, 세정, 습윤, 생분해성, 독성, 복합효과 등
- 3) 계면활성제의 합성공정, 분석, 정제 기술에 관한연구
- 4) 새로운 계면활성제의 개발 : 범용, 생리활성 기능 등

8. 계면활성제의 수용액의 성질

1) 미셀 형성과 임계미셀농도

표면장력: 액체 표면의 분자는 내부의 분자보다 여분의 자유에너지를 가지게 되며 이 자유에너지의 과잉량이 표면장력이다.

표면 또는 계면장력 값: Du Noüy형 장력계, 모세관법, 적수법 등 측정

흡착과 계면활성제의 농도와의 관계: Gibb's 등은 흡착식

$$\tau = - \frac{l}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C}$$

τ = 흡착된 계면활성제 량 (mol/cm²)

γ = 표면 또는 계면장력 (dyne/cm)

C = 계면활성제 농도 (mol)

Surface Tension at 20°C (dyne/cm)

Mercury :	485.0	Water :	72.8
Oleic acid :	32.5	Benzene :	28.8
Hexane :	18.4	Ethyl ether :	17.1
Olive oil :	35.8	Cottomseed oil :	35.4
Castor oil :	39.0	Petrolatum :	33.1

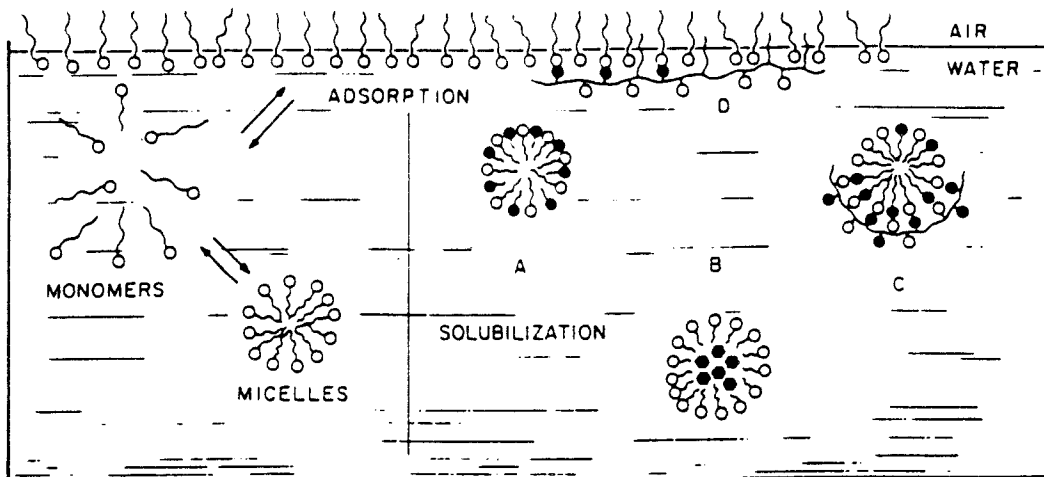


Figure . Adsorption, micelle formation, solubilization and interaction at the micelle surface.

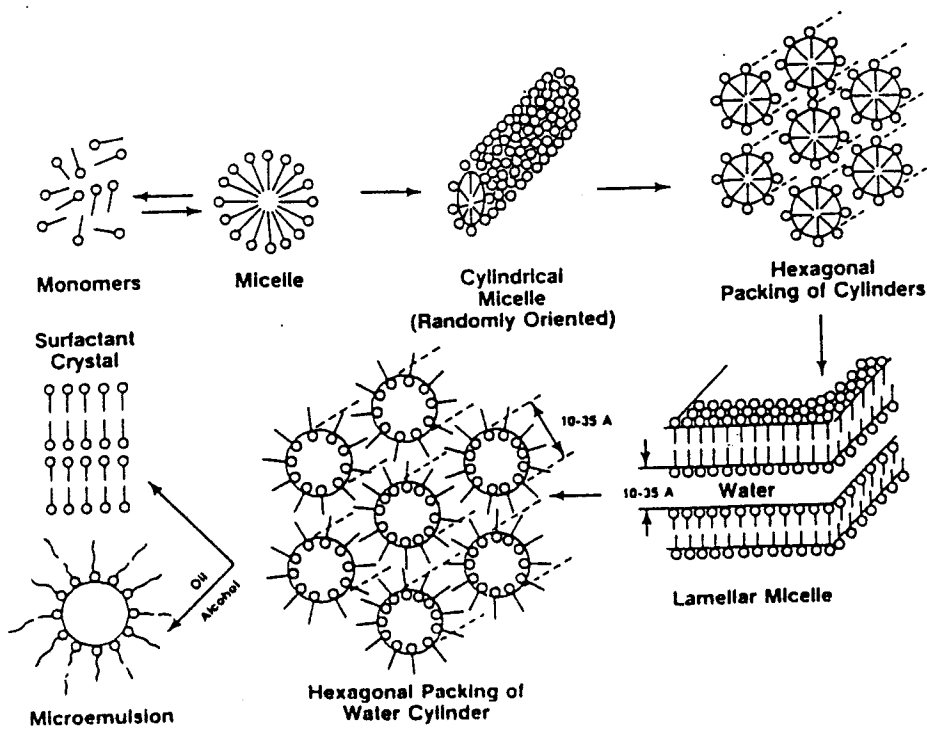


그림 . 미셀의 구조

Area per Molecule (Å^2)

Fatty acid	20.5
Amide	20.5
Triglyceride (per chain)	20.5
Alcohols	21.5
Phenols	24.0

미셀(micelle) : 계면활성제의 소수성 부분끼리 서로 모인 집합체

임계미셀농도(CMC: critical micell concentration); 미셀이 생성되는 최소
농도

이온성 계면활성제의 CMC : $10^{-4} - 10^{-2}$ mol 정도, 비이온성 10^{-4} mol 이하

미셀의 크기 : 5nm 정도

CMC : 계면활성제 용액의 물리적 성질은 갑자기 크게 변화

CMC 측정 : 표면장력의 측정, 광산란법, 전기전도도의 측정,

색소의 가용화 등

* cmc에 영향을 주는 인자

- (1). 수용성이 크면 CMC는 크게된다
- (2). 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.

- (3). benzene 고리는 약 3-4개의 탄소수 정도이며 불포화기가 있을 경우는 친수성이 커지므로 CMC는 같은 탄소수의 직쇄 알킬기 보다 2-3 배

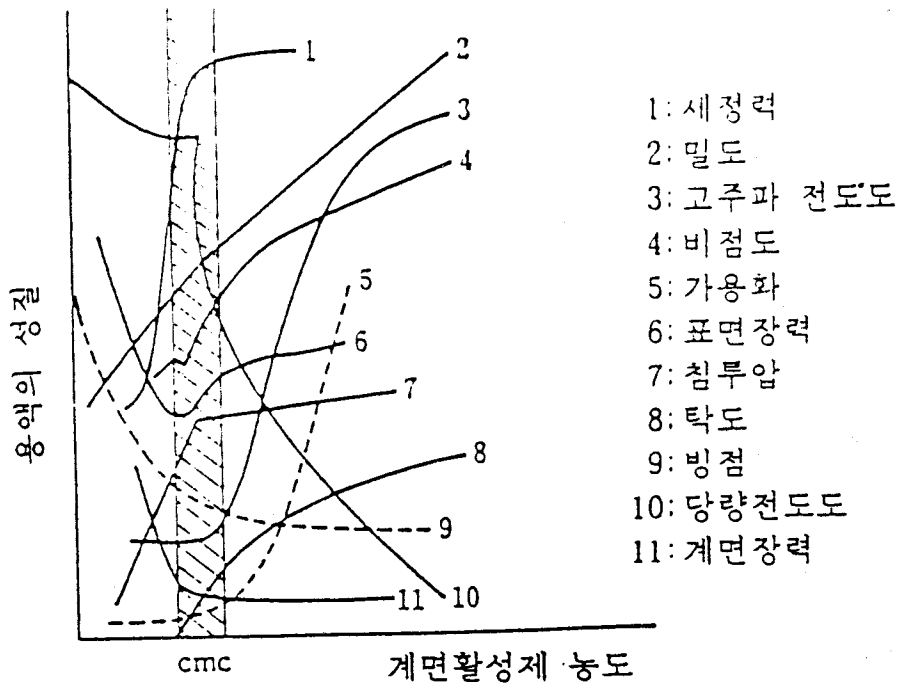


그림 . 농도와 물리적 성질 변화

표 . 계면활성제 미셀의 회합수 및 cmc

Compounds	Aggregation Number	Temp. (°C)	CMC (M)	Temp. (°C)
$C_8H_{17}SO_3Na$	25	23	1.6×10^{-1}	40
$C_{10}H_{21}SO_3Na$	50	23	4.3×10^{-2}	25
$C_{12}H_{15}SO_3Na$	64	20	1.2×10^{-2}	25
$C_{14}H_{25}SO_3Na$	60	60	2.5×10^{-3}	40
$C_{12}H_{25}SO_3Na$	54	40	1.1×10^{-2}	40
$(C_8H_{17}SO_3)_2Mg$	51	23	"	-
$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$	30	10	"	-
"	41	30	9.9×10^{-3}	25
"	51	40	-	-
"	210	60	-	-
$C_{10}H_{21}(C_2H_4O)_6OH$	260	35	9.0×10^{-4}	25
$C_{12}H_{25}(C_2H_4O)_6OH$	1400	35	3.3×10^{-5}	25
$C_{14}H_{29}(C_2H_4O)_6OH$	7500	35	1.0×10^{-5}	25
$C_{16}H_{33}(C_2H_4O)_6OH$	16600	34	-	-
"	2430	25	-	-
$C_{16}H_{33}(C_2H_4O)_7OH$	594	25	1.7×10^{-6}	25
$C_{16}H_{33}(C_2H_4O)_9OH$	219	25	2.1×10^{-6}	25
$C_{16}H_{33}(C_2H_4O)_{12}OH$	152	25	2.3×10^{-6}	25
$C_{16}H_{33}(C_2H_4O)_{21}OH$	70	25	3.9×10^{-6}	25

정도 CMC가 커진다.

- (4). 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.
- (5). NaCl과 같은 염을 첨가할 때 음이온성인 경우 CMC는 현저히 감소한다. 이것은 이온이 미셀 표면에 작용하여 이온사이의 반발력을 감소시켜 미셀을 안정화시켜 주기 때문이다. 그러나 비이온성인 경우 CMC는 약간 감소하나 첨가물의 영향을 그다지 받지 않는다.
- (6). 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.

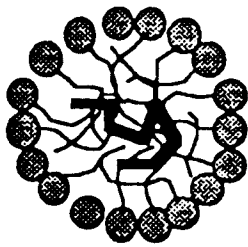
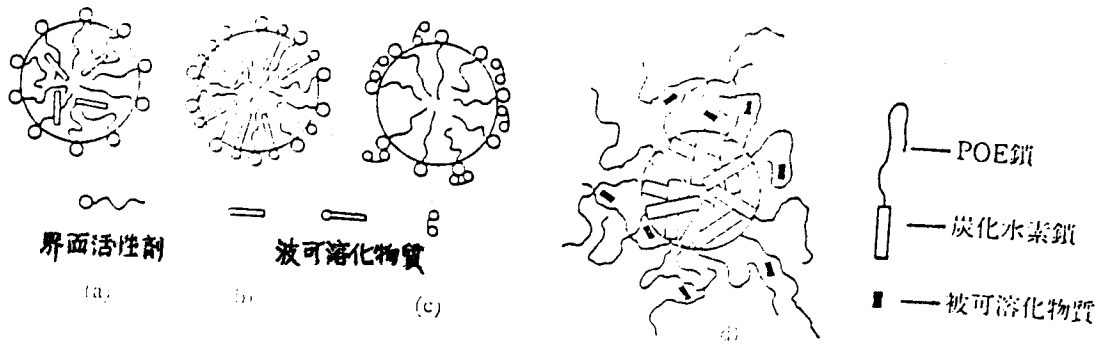
운점(clouding point): 비이온 계면활성제가 온도 상승으로 상 분리현상
운점은 소량의 이온성 계면활성제를 첨가하면 상당히 높아지기도 한다.

- (7). 알코올과 같은 유기용매를 첨가할 때 저급 알코올을 첨가할 경우 CMC는 크게되고 고급알코올인 경우는 적게된다.

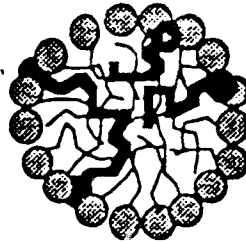
9. 가용화(solubilization)

가용화란 : 물(용매)에 대한 용해성이 아주 적은 물질이 계면활성제(가용화제)에 의해 그 용해도 이상으로 용해되는 현상

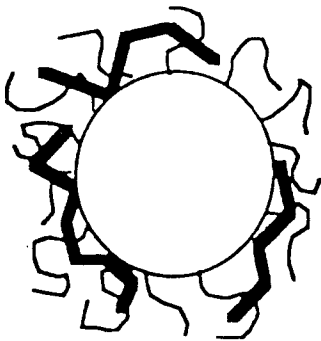
- (1). 가용화는 열역학적으로 안정한 계이며 계면활성제 용액과 유화의 중간 상태로 볼 수 있다
- (2). 가용화는 비용해성인 물질의 용해, 세정제에서 유성 성분의 제거, 유기 반응에서 촉매, 유화중합, oil recovery 또 비수용액에서는 dry cleaning 등에 응용되고 있으며 또 약물의 가용화는 지질 이중층 또는 세포막과 약물의 상호작용의 메카니즘의 연구하는 수단으로 사용



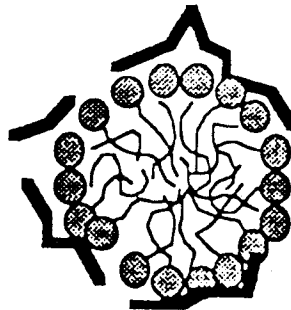
(a) In the micellar core.



(b) At the core/palisades interface.



(c) In the palisades layer.



(d) On the micelle surface.

그림. 가용화 모델

- (3). 가용화에 관한 연구 : 가용화제와 피가용화 물질의 화학적인 구조, 조건의 변화 등에 의한 가용화 되는 양을 측정한다. 또 상태변화와 X선 회절, UV 분광계, NMR 등을 이용하여 미셀구조의 변화, 가용화되는 물질의 주위 환경의 변화 등에 관한 연구가 되고 있다.

* 가용화에 영향을 미칠 수 있는 요소:

알킬기의 길이, 관능기의 종류 및 위치, 이온 효과, 친수-친유 밸런스 등의 가용화제의 화학적 구조에 따른 영향, 피가용화 물질의 영향, 온도의 영향, 첨가물의 영향 등

- (1). 탄화수소를 가용화 시킬 때 이 물질은 미셀 내부로 들어가므로 당연히 미셀 크기가 커지면 가용화력도 커진다.
- (2). 일반적으로 동족의 계면활성제인 경우 친유 부분의 알킬 사슬 길이가 길어지면 회합수는 증가하므로 가용화력도 증가한다.
- (3). 이온성 계면활성제 보다 비이온성인 경우 CMC가 낮으므로 가용화력은 크고 일반적으로 친유기가 같을 경우 비이온 > 양이온 > 음이온의 순으로 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 물질 들에 대한 가용화력은 감소한다.
- (4). 비이온성 계면활성제의 경우도 소량의 전해질의 첨가는 회합수를 증가시켜 가용화력은 증가된다.
- (5). 고급지방 알코올 같은 극성물질의 소량 첨가도 때때로 미셀의 크기를 증가시켜 탄화수소의 가용화력을 증가시킨다.

- (6). 합성고분자 물질, 단백질, 녹말, 셀룰로오스유도체 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 CMC 이하에서도 가용화력을 나타낸다.
- (7). 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 잘 일어난다.
- (8). 극성 용매에 녹는 난용성 물질을 미세하게 물에 분산시키는 방법

표. 실리콘 오일의 분산 예

alcohol	10.0 (wt.%)
phenyl dimethicone surfactant	5.0%
thickner solution	2.0%
water	q. s to 100

유의사항: 계면활성제의 선정, 공정 차이에 의한 영향, 입자크기와 안정도, 점증제 사용, 혼합시 기포발생 시 변화 등

9. 리포솜(liposome)

- 인지질같이 친수 부분에 친유 그룹이 2개가 붙어 있어 분자의 모양이 평면상에 직사각형 모양으로, 물에 분산시키면 구상의 미셀이 아니라 2분자막(bilayer)을 형성하고 이러한 폐쇄소포체를 vesicle이라 하며 이러한 vesicle 중 특히 인지질로 형성된 것을 리포솜이라고 한다.
- 미셀과 리포솜의 차이점 중의 하나는 미셀은 희석시켰을 때 분자 형태로 물에 용해되겠으나 리포솜은 희석하더라도 리포솜 상태로 존재한다
- 리포솜은 2분자막의 폐쇄소포체 내에 수용성, 지용성 물질 모두를 내포

시킬 수 있고 크기 및 변형이 용이하고 또 인지질의 사용으로 생체내 독성이 거의 없다는 장점으로 약물전달매개체 (drug delivery system) 으로 이용하려고 연구된다

- 4). 상품화된 분야는 임상용 진단시약과 화장품에서 응용되고 있고 아직 의약품에서는 안정도가 문제가 되므로 상업적으로 응용되지 못하고 있다.
- 5). 리포솜은 크기와 형태에 따라 다막리포솜 (MLV : multilamella vesicle) 과 단막리포솜 (ULV : unilamella vesicle)로 구분되고 ULV는 다시 LUV (large unilamella vesicle)과 SUV (small unilamella vesicle) 로 구분된다.
- 6). LUV와 SUV의 경계는 100nm로 구분하고 있다.
- 7). 크기는 대략 MLV는 400-3500nm이고 LUV는 100-1000nm, SUV는 20-50nm 정도고 내포시킬 수 있는량은 MLV는 5-15%, LUV는 35-65%, SUV는 0.5-1.0% 이다.

* 리포솜을 제조하는 방법:

- 1). 기계적인 힘에 의한 방법, 세제제거방법, 용매사출방법, 역상증발방법 등
- 2). 생산방법 : 다가알코올이 함유된 계에서는 인지질을 다가알코올에 용해시킨 후 수용액에 분산시키거나 휘발성 용매에 녹인 후 분무 건조하여 표면적을 넓게한 후 이를 수용액에 분산시키거나 microfluidizer와 같은 강한 압력으로 밀어주어 제조하는 방법들이 사용된다.

표. 리포솜의 제조방법

종 류	제조방법	내 용	크기(nm)	보유율(%)
MLV	vortexing (Bangham법)	인지질을 유기용매에 용해시킨 후 플라스크내에서 용매를 제거 유리표면에 얇은 피막 형성 여기에 물을 가하고 T_c 이상의 온도에서 기계적 혼합으로 제조	100 - 3000	2-20
SUV	sonication	MLV를 T_c 이상에서 초음파 처리	20 - 50	0.1 -1.0
	ethanol injection	에탄올에 녹인 인지질을 가는 관을 통해 수용액 상에 주입	30 - 110	소 량
LUV	Ca^{2+} induced fusion	PC와 같은 산성인지질의 SUV에 Ca^{2+} 를 가하고 융합시킨 후 EDTA를 가하여 Ca^{2+} 을 제거한다	200 -1000	10 -15
	ether fusion	인지질을 ether에 용해 수용액중에서 증기로 제거	100 - 400	
	freeze -thaw	SUV를 동결시킨 후 용해하면서 초음파 처리 융합으로 LUV 제조	20 -200	
	reverse -phase evaporation	인지질의 ether용해, 수용액을 W/O emulsion을 만든 후 ether를 증발 제거한다	200 -1000	30 -60

* 리포솜의 응용

- 1). 생체막의 특성을 연구하는데 있어 리포솜이 생체막의 모델로 활용
- 2). 생체막을 통한 물질의 이동, 생체전기현상, 생체막의 융합 등 연구
- 3). 예로는 항생제와 마취물질 등의 약물 및 금속이온이 생체막에 미치는 영향에 관한 연구와 최근에는 미각 및 취각에 관한 연구 등

- 4). 리포솜의 지질 2분자막의 막유동성 변화와 막전위의 변화 또는 막사이에 내포된 인식기능 등에 관한 연구로 부터 검토.
- 5). 마취제와 금속이온을 함유한 약제가 생체막과의 상호작용 모델로서는 Sheetz-Singer의 모델이 알려져 있다. 이것은 지질 2분자막의 내측과 외측의 전하가 다른 것으로, 예를 들면 포유동물의 세포막의 경우 내측은 음이온성의 PS이고 막의 외측은 중성의 PC와 PE로 구성되어 있어 약제의 전하의 차이에 의해 막의 내외측에 작용을 달리하여 막의 변형을 가져오게 한다고 설명하고 있다.
- 6). 화장품에서 1986년 6월 리포솜을 함유한 화장품이 판매된 것이 최초
- 7). 의약품인 경우 어떤 약물 특히 독성이 강한 약물인 경우 리포솜에 내포되지 약물은 겔여과 크로마토그래피 (gel filtration chromatography), 초원심 분리 (ultracentrifugation), 투석(dialysis) 등의 방법으로 제거하여 주어야 하나 화장품에서는 내포되지 않은 물질을 꼭 제거하여야 할 필요가 없다.
- 8). 의약품에서는 리포솜 내의 물질이동이 있어서는 안되지만 화장품에서는 그다지 문제가 되지 않는다.
- 9). 의약품은 주로 경구투여나 혈관주사로 투약하므로 생체내 리포솜을 분해 효소 등에 대한 대책 및 혈액내의 항원항체반응에 대하여 고려하여야 한다.
- 10). 화장품에서 리포솜의 이용 : 인지질이 생체막의 유동성을 증가시켜 물질의 신진대사를 보다 원활히하고 또 성분의 피부 흡수를 증가시키려는 것이다.
- 11). 피부에 대한 유효성분 (생체추출 단백질)을 리포솜화하여 세포의 조직 배양으로 실험한 결과 세포의 생존기간이 길어졌다, 리포솜을 함유한 겔에서 약물의 피부흡수를 실험한 결과 리포솜화하지 않은 경우보다 표피에서는 농도가 5배, 진피에서는 3배 증가되었다, 비타민 A를 리포

숨하여 여드름 치유효과를 비교한 결과 치유효과가 10배 증가하였다는 보고도 있다.

- 12). 의약품에서의 리포솜을 응용하려는 것은 특정세포의 targeting이 목적
- 13). 어떤 약물을 리포솜 내에 내포시켜 정맥에 투여할 경우 혈중에서 소실되는 약제의 양이 감소한다는 보고도 있다.
- 14). 리포카인, 인터페론 등의 면역조절제 및 독성이 강한 항종양제를 리포솜화하여 사용함으로써 특정세포에만 작용하게하여 그 효과를 극대화하려는 연구가 되고 있다.
- 15). DDS는 약물의 방출속도의 제어, 표적화, 자극응답의 3가지 요소로 이루어지며 온도감수성, pH감수성, 빛감수성 리포솜의 개발도 보고되고 있다.
- 16). 리포솜의 약물의 서방성에 대한 연구로는 인슐린, 성장호르몬을 리포솜화하여 동물의 근육내에 투여하면 액상으로 투여한 경우보다 방출속도가 지연 되었다.
- 17). 단백질 펩타이드 등의 고분자 약제는 경구 투여로 생체내 흡수시킬 수 없다는 점에 착안하여 이러한 약제의 리포솜화로 경구투여가 가능하게 하는 연구도 보고되고 있다.

10. 유화

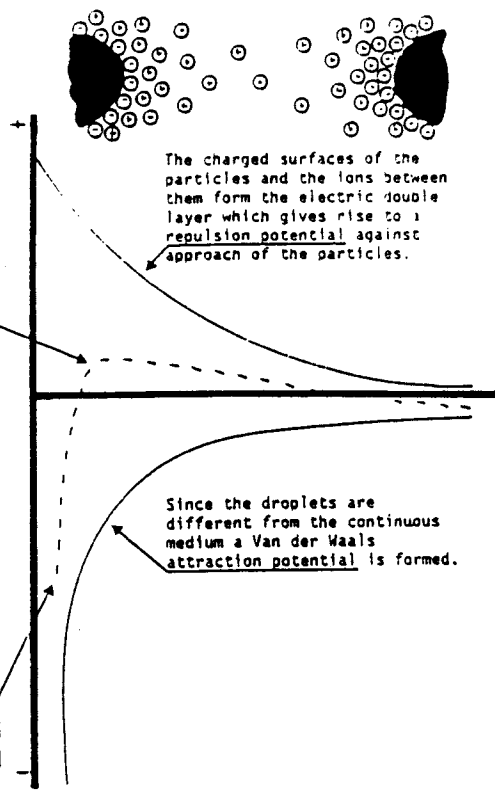
유화란: 두 섞이지 않는 액체가 한 액체가 다른 액체 속에 대략 $0.1\mu\text{m}$ 이상의 크기로 분산되어 있는 상태로 계면활성제, 미세고체입자 또는 액정 등에 의하여 일정 기간 이상 안정한 상태로 존재하는 것을 말한다.

유화의 종류: 유화 입자의 크기에 따라 입자 크기가 약 $0.4\mu\text{m}$ 이상인

마크로 에멀전(Macroemulsion), 입자 크기가 $0.1\mu\text{m}$ 이하로

투명하게 보이는 마이크로 에멀전 (Microemulsion) 및 입자

The resulting potential, obtained by adding the repulsion and attraction potentials, is always negative at small distances but may be positive at intermediate distances.



The charged surfaces of the particles and the ions between them form the electric double layer which gives rise to a repulsion potential against approach of the particles.

Since the droplets are different from the continuous medium a Van der Waals attraction potential is formed.

그림 . 유화제 흡착에 의한 안정화

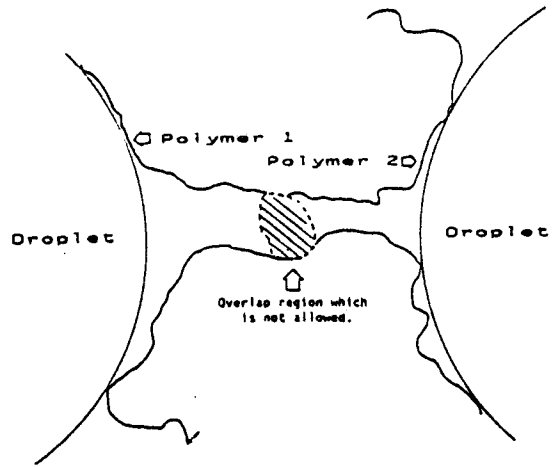
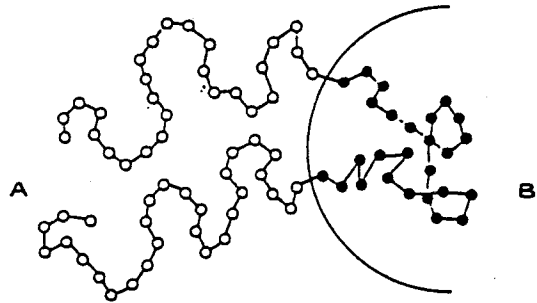


그림 . 고분자물질 의한 안정화



그림 . 미세입자에 의한 안정화



Block A is soluble in the continuous phase and block B is soluble in the dispersed phase, hence the polymer remains at the interface.

그림 . Block copolymer에 의한 안정화

크기가 대략 0.1-0.4 μ m 사이에 있는 청색-백색을 띤 투명감이 있는 미니에멀전(Miniemulsion)으로 분류하고 있다
친수형, Oil-in-Water (O/W), 또는 수중유형
친유형, Water-in-Oil(W/O), 또는 유중수형
다상 에멀전 (multiple emulsion)

유화형 판정 : 전기 전도도, 색소분산, 물에 희석, 감촉 등에 의한 방법

유화제품을 만드는 기계적 조작: 공업적인 유화의 방법으로는 batch식과

연속식으로 구분할 수 있으며 여기에 사용되는 교반기로는 propella mixer, paddle mixer, disperer mixer, homogenizer, ultra mixer, colloid mill, pipe linemixer, ultrasonic homogenizer, microfluidizer 등이 사용되고 있다

* 유화의 분리

- 1). 합일(coalescence)은 입자-입자가 서로 합쳐 보다 큰 입자로 되는 것을 말 하며 이는 유화파괴(breaking)의 전 단계로 생각할 수 있다.
- 2). 유화 입자가 분산력에 의해 서로 결합하고 있는 상태를 응집(flocculation)이라 하며 이렇게 응집된 상태가 비중차에 의해 농도차가 생기는 것을 크림화(creaming)라 한다
- 3). 입자의 합일을 측정하는 방법은 단위 부피당 입자 갯수의 측정, 입자크기의 변화, 광산란법, 탁도법 등의 방법이 사용된다.
- 4). 온도의 변화 (대개 실온보다 10-30 $^{\circ}$ C 정도 높거나 낮은 온도), 원심분리, cycling(고온-냉온), Freezing-Thaw법 등에 의해 유화파괴를 촉진시켜 단시간 내에 유화 안정도를 추정하는 방법 등이 사용된다.

* 유화의 안정성에 관계되는 요인:

- 1). 계면막의 물리적 전기적 물리적 입체막 존재여부, 연속상의 점성, 입자

크기의 분포, 연속상과 분산상의 비율, 보관온도

- 2). 한 종류의 계면활성제만을 사용하는 것보다 친수성, 친유성의 두 종류 이상의 계면활성제를 혼합 사용하는 것이 보다 계면막을 단단히 하여 유화를 안정화시키는 것으로 알려져 있다.
- 3). 이온성 계면활성제의 사용 등으로 유화입자 표면에 전하를 띄게할 경우 각 입자간은 전기적으로 서로 반발하여 유화 안정도에 기여 한다.
- 4). 계면에 고분자 물질 등이 흡착될 경우 입자와 입자가 충돌하는 것을 막아주어 유화의 안정도를 높여줄 것이다.

* 액정에 의한 안정화

- 1). 계면활성제와 고급지방 알코올을 혼합 사용할 경우 유화입자 주위에 계면활성제-고급지방 알코올의 액정상(liquid crystal phase)이 형성되며 이러한 액정상이 형성될 경우 점도는 높아지며 유화는 극히 안정하게 된다.
- 2). 이러한 계는 냉각 조건 (급냉 또는 서냉)에 따라 제품의 점도 변화가 심하게 일어나며 또 보관 조건(온도차)에 따라서도 차이가 일어난다.
- 3). 고급 지방알코올의 결정 모양은 hexagonal 상태의 α 형태와 monoclinic 상태의 β 및 γ 형태가 있다.
- 4). 액정을 형성하기 위하여는 결정이 α 형으로 존재하여야 하며 β 나 γ 형은 고급지방알코올의 자체 결정 형태로 이런 형태가 되면 액정상태는 파괴되고 펄 효과가 나는 결정상태로 된다.
- 5). 액정상으로 존재하는 α phase가 가장 넓은 온도 영역은 cetyl alcohol 과 stearyl alcohol이 약 4:6정도로 혼합된 cetostearyl alcohol임을 알 수 있다.
- 6). 유화에서 액정의 형성은 고온에서 오일에 용해되어 있던 cetostearyl alcohol이 냉각되면서 결정형태로 석출하면서 입자의 계면으로 이동하

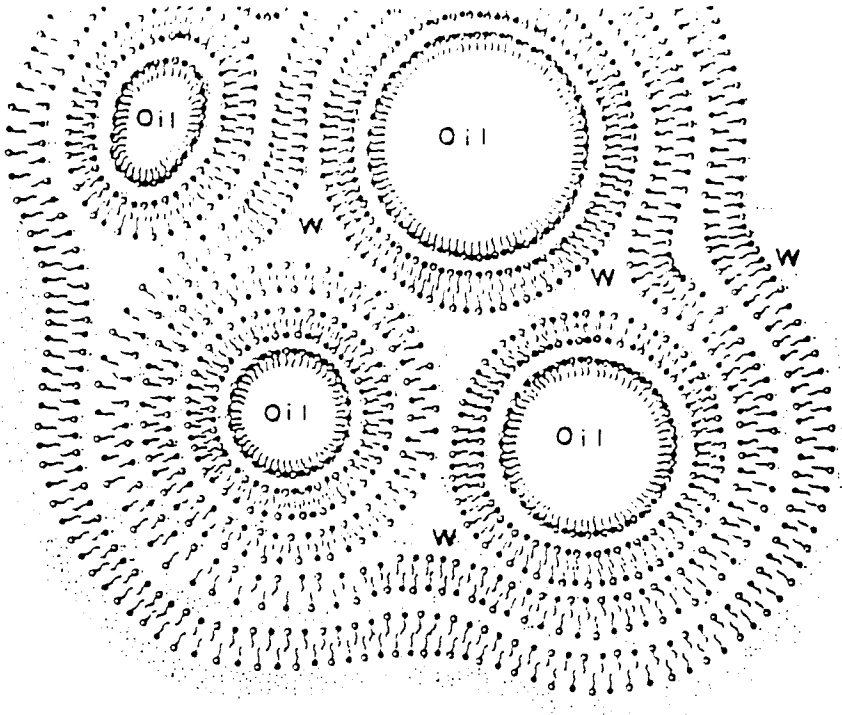
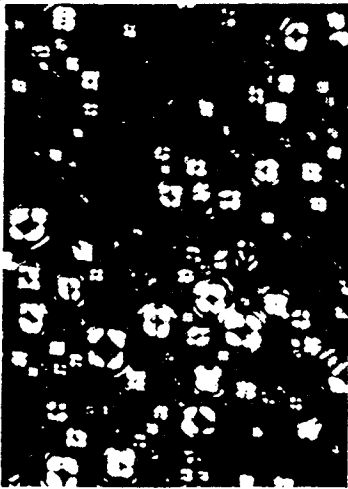


그림. 액정 형성 모형

● SURFACTANT
○ FATTY ALCOHOL



(A)



(B)

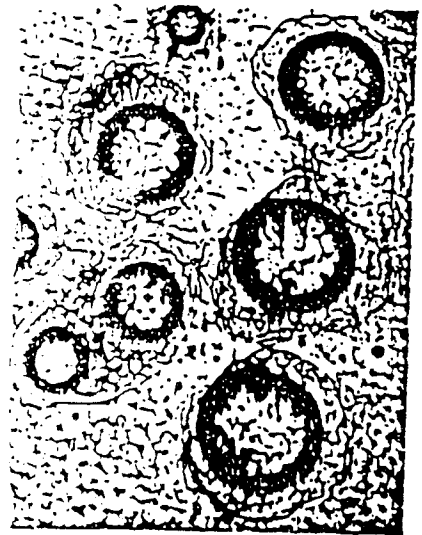


그림. 수화계의 액정 사진

그림. 3성분계의 액정 사진

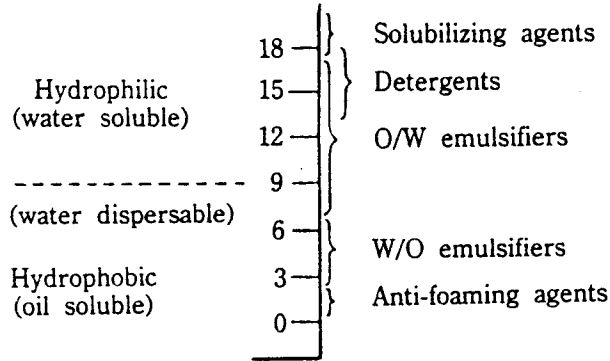
여 생긴다.

- 7). 급냉조작을 행한다면 오일에 cetostearyl alcohol은 계면으로 이동하지 못하고 과포화 상태로 오일에 존재하며 액정의 형성은 적어져 점도가 낮아질 것이다.
- 8). 액정의 형성은 당연히 cetostearyl alcohol이 오일의 용해도 이상 함유되어 있어야 나타난다.
- 9). 동일량의 cetostearyl alcohol을 사용하더라도 liquid paraffin이나 squalane 같은 hydrocarbon계의 오일을 사용하는 것보다 IPM(isopropyl myristate) 같이 cetostearyl alcohol의 용해도가 큰 오일을 사용하면 점도가 낮아진다.
- 9). 유화제품인 경우 제조 후보다 몇시간이 경과한 후 최고 점도를 나타내며 이것은 불규칙적인 액정상이 규칙적으로 또 미처 형성되지 못한 액정상의 생성에 기인하는 것으로 생각된다.
- 10). 최고 점도를 나타낸 후로는 점차 점도가 하락하는 경향이 있다.

* HLB

- 1). HLB값은 비이온성 유화제인 경우 가장 친유성을 0, 친수성을 20으로 하여 수치가 높을수록 친수성 성질이 큰것으로 하였다.

* HLB 에 따른 계면활성제의 용도



* HLB를 구하는 방법

1). 다가 알코올 지방산 에스터인 경우

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

S: 에스터화 값, A: 지방산의 중화값

2). 검화가가 구해지지 않는 지방산 에스터인 경우

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

E: oxyethylene의 중량 분율

P: alcohol의 중량 분율

3). 조성을 알고 있는 비이온 계면활성제인 경우 실험식

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

M_w : 친수기의 분자량

M_o : 친유기의 분자량

계면활성제의 친수기와 친유기의 수를 구하여 HLB값 계산

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

표. 대표적인 친수, 친유기 수

Group	HLB Number
Hydrophilic	
-SO ₄ Na	38.7
-COOK	21.1
-COONa	19.1
-N (tertiary amine)	9.4
Ester (sorbitan ring)	6.8
Ester (free)	2.4
-COOH	2.1
-OH (free)	1.9
-O-	1.3
-OH (sorbitan)	0.5
Hydrophobic	
-CH-	-0.475
-CH ₂ -	-0.475
-CH ₃	-0.475
=CH-	-0.475
-CF ₂ -	-0.870
-CF ₃ -	-0.870
Miscellaneous	
-(CH ₂ CH ₂ O)-	0.33
-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ O)-	-0.15

4). 계면활성제의 친수기와 친유기의 수를 구하여 HLB값 계산

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

5). Requirid HLB : 오일을 유화시킬 때 가장 안정한 유화가 형성되는 유화제
의 HLB값

6). 2가지 이상의 계면활성제 혼합물의 HLB

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

W_A : A의 무게 비, W_B : B의 무게 비

* PIT(phase inversion temperature)

- 1). 비이온 계면활성제는 온도가 상승함에 따라 친수기인 에칠렌옥사이드와 물과의 수소결합이 감소하여 친수성 성질이 줄어들게 된다.
- 2). 어떤 온도 이하에서는 O/W, 또 어떤 온도 이상에서는 W/O형 유화가 형성 된다. 이 전상 온도를 PIT(phase inversion temperature)라 부른다.
- 3). PIT는 유화계에 있어서 친수-친유 성질이 평형을 이루는 온도이다
- 4). 이 온도 부근에서는 오일-계면활성제-물과의 계면장력은 극히 낮아진다
- 5). 안정한 O/W유화가 형성되기 위하여는 실제 보관 온도보다 PIT가 20-40°C 정도 W/O 인 경우는 PIT가 20-40°C 정도 낮은 계면활성제를 선정

* 가용화법(solubilization method)

가용화법 : 오일 성분에 계면활성제를 가하고 가용화되는 물의 량을 적정할 때 가용화되는 물의 량이 가장 많은 HLB값의 유화제가 그 계의 가장 적절한 유화제의 조합으로 판정하는 방법

HLB와 PIT의 비교

Oil	Required HLB		PIT***(°C)
	HLB-number method	HLB-temperature* method	
Mineral oil (paraffin type)	10	10	110
Kerosene	14	11	94
Carbon tetrachloride	16	12	53
Cyclohexane	15	11.5	70
Xylene	14	13.5	46
Toluene	15	16	38
Benzene	15	16	21

Table . Comparison between the PIT (HLB Temperature) and the HLB Number in Regard to the Information on Various Factors

PIT (HLB temperature)	Factors	HLB number
○ ^a	Hydrophilic-lipophile balance of surfactant	● ^b
○	Types of hydrophilic moiety of surfactant	▲ ^c
○	Types of lipophilic moiety of surfactant	▲
○	Types of oils	●
○	Additives in water and/or oil phase	▲
○	Concentration of emulsifier	*
○	Phase volume	*
○	Temperature	*
○	Emulsion types	●
○	Correlation with other properties	▲
▲ ^d	In the case of ionic surfactant	▲

^a○: Information is available accurately.

^b●: Information is available less accurately.

^c▲: Crude information is available.

^d▲: Almost no information is available.

* EIP(emulsion inversion point),

EIP법 : 오일과 계면활성제 혼합물에 물로 적정할 때 최소량의 물로 전상이 일어나는 HLB값이 그 유화계의 가장 적절한 유화제의 조합으로 하는 방법

11. 다상 에멀전

- 1). W/O/W형의 다상에멀전을 만들려면 우선 안정한 W/O 에멀전을 만들고 이것을 다시 친수성 유화제 수용액에 재분산시키는 방법으로 만든다.
- 2). 다상 에멀전의 불안정한 요인 아직까지 DDS(drug delivery system)에 있어 다상 에멀전이 상품화되지 못하고 있다
- 3). 안정한 다상 에멀전을 만들기 위하여 내부 수상을 젤라틴이나 한천 같은 고분자 물질을 사용하여 일종의 마이크로 캡슐 형태와 유사한 효과를 갖도록 하는 연구도 진행되고 있다.
- 4). 다상 에멀전의 종류; 분산된 상의 최종 형태로 A,B,C 형태로 구분된다.
- 5). 다상에멀전에 관한 연구는 내부에 포함될 수 있는 수상의 함량 즉 효율을 증가시킬 수 있을까 하는 점과 또 안정도를 증가시키는 방향으로 연구

12. 마이크로 에멀전

- 1). 극히 낮은 계면장력을 이용하여 암반에서의 원유의 채취
- 2). 산소를 용해하는 성질이 큰 불화탄소를 이용하여 인공혈액의 제조
- 3). 마이크로 유화 상태에서의 유기 물질의 합성 등의 연구

* 마이크로 에멀전의 응용:

- 1). 외관상 투명하여 상품적 가치를 있게하는 것
- 2). 가용화계보다 가용화 시킬 수 있는 량이 극히 많다.
- 3). 미세한 입자상태이므로 표면적이 아주 크다.

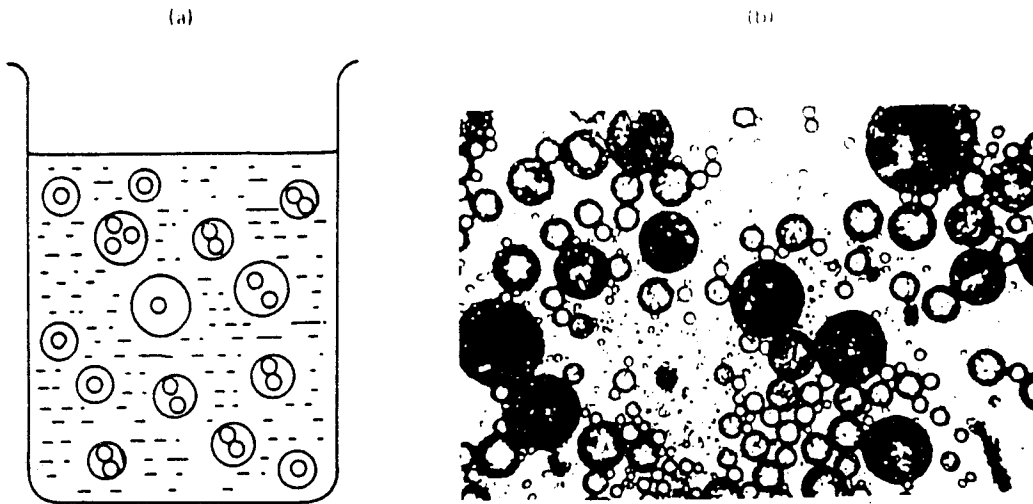


Figure . Multiple emulsion. (a) Diagrammatic representation. (After Ref. 151.)
 (b) Experimental multiple-emulsion system: oil phase: liquid paraffin; emulsifiers: Arlancel 83 and Tween 80. (After Ref. 159.)

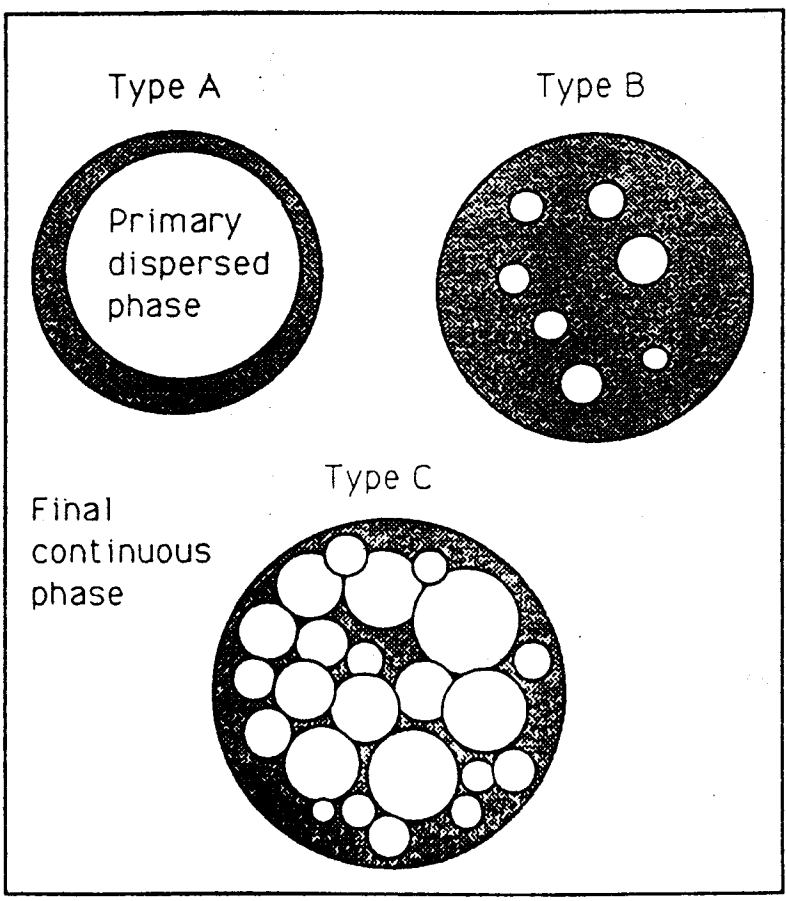


그림. 다상 에멀전 형태
 -32-

* 마이크로 에멀전의 성질

- 1). 마이크로 에멀전 마크로 에멀전과 마찬가지로 O/W형과 W/O형이 존재한다
- 2). 열역학적으로는 미셀과 마찬가지로 안정한 상태
- 3). 투명한 유화상태로 대략적인 입자 크기는 5-40nm이다.
- 4). 마이크로 에멀전 : 아주 미세한 입자인 유화 상태로 보아야 할 것인지 또는 부푸른 미셀(swollen micelle)용액인가 하는 논란이 계속되고 있다.
- 5). 마이크로 유화를 만들기 위하여는 보통의 유화보다 사용되는 유화제의 양이 많아야하며 (대략 10-20%) 여기에 hexanol, oleyl alcohol 등과 같은 알코올류, 또는 polyol류, 또는 다른 종류의 계면활성제 등과 같은 보조 유화제(cosurfactant)와 전해질 물질을 사용한다.
- 6). cosurfactant 선택은 중요하며 일반적으로 오일이나 물에 모두 친화력이 작아 계면에 계면활성제와 함께 mixed film을 형성할 수 있어야 한다.
- 7). surfactant와 cosurfactant의 비도 매우 중요하며 원하는 계에서 좁은 영역만 마이크로 에멀전을 형성할 수 있다.

13. 분산 (dispersion)

- 1). 분산이란 : 넓은의미로는 어떤 분산매가 분산상에 퍼져있는 현상 좁은 의미로는 고체가 액체 속에 퍼져 있는 현상에 국한
- 2). 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 불리워 진다.
- 3). 고체 입자의 크기는 분산계의 안정도와 제품의 품질에 직접적인 영향을 미치므로 가능한한 미세한 입자로 분쇄하여야 한다.
- 4). 분쇄기로서 주로 이용되는 것은 ball mill, colloid mill, sand mill, roll mill, agitator mill 등이다.

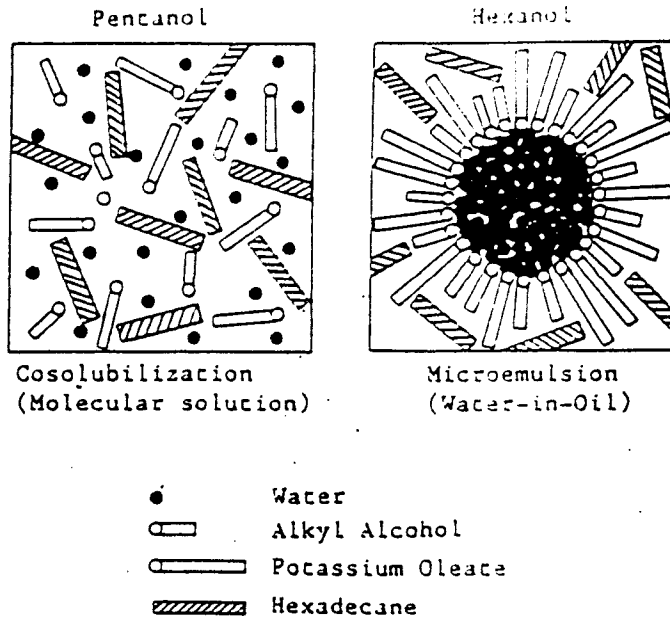


그림. Cosolubilization 과 Microemulsion

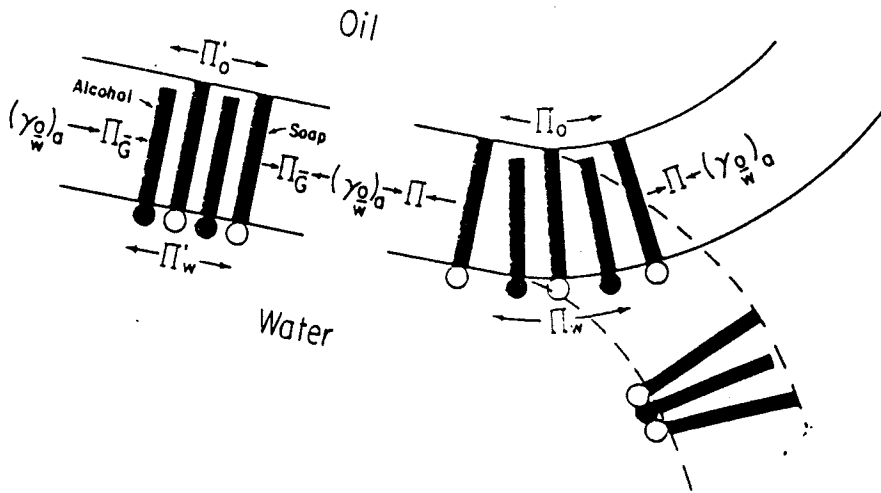


그림. Oil-Water간의 계면장력

- 5). 입자를 분쇄할 때 계면활성제를 첨가하여 분쇄하는 경우도 있으며 이 때 계면활성제의 작용은 입자의 표면에 흡착되어 계면의 자유에너지를 감소 시킴으로서 파쇄시간을 단축하고 또 입자가 분산매에 쉽게 습윤되어 분산성을 개선함과 아울러 각 입자끼리의 응집을 방지하는 효과를 가지기 때문이다.
- 6). 분산의 안정성을 평가하는 방법: 매질속에 분산된 입자의 크기와 응집 상태를 관찰하는 직접평가 방법과 분산계의 물성 변화를 측정하여 평가하는 간접적인 평가 방법을 이용한다.
- 7). 분산계의 입자의 침강은 입자가 응집이 일어나지 않고 독립적으로 침강하는 자유침강인 경우와 응집이 일어나 침강하는 응집 침강의 2종류로 나눌 수 있다.
- 8). 자유침강인 경우 침강초기에 상층에 투명층이 쉽게 나타나지 않으며 투명층과 현탁층의 경계도 분명하지 않다. 그러나 응집침강인 경우 투명층과 현탁층의 구분은 확실하나 침적층은 잘 나타나지 않는다.

* 침강속도 (u)와 침강체적 (V)는 아래와 같은 식으로 나타내어진다.

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

* 입자의 운동

- 1). Brown 운동은 입자의 침강을 막아준다.
- 2). 부유 또는 침강되는 속도는 Stoke 식으로 나타내어진다.

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

(U ; 입자의 부유 또는 침강 속도)

(ρ ; 비중, μ ; 점도, dp ; 입자크기)

- (a). 입자의 침강 또는 부유되는 속도는 비중차, 입자크기의 제곱에 비례하며 점도에 반비례 한다.

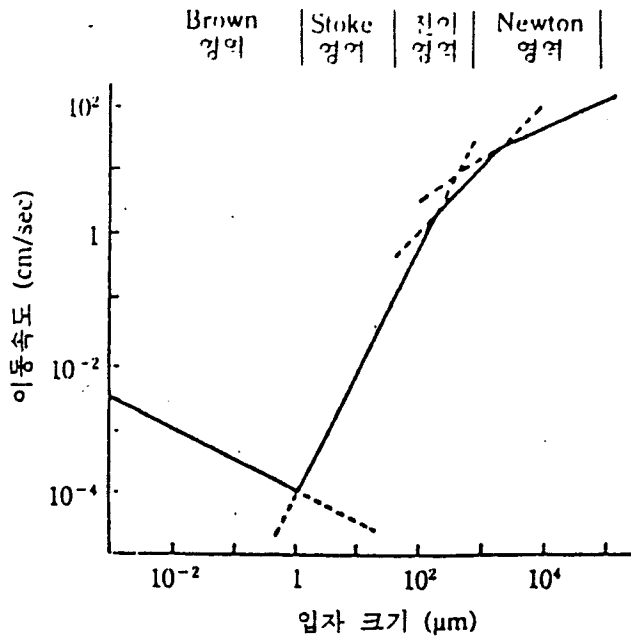


그림 . 입자크기와 운동과의 관계

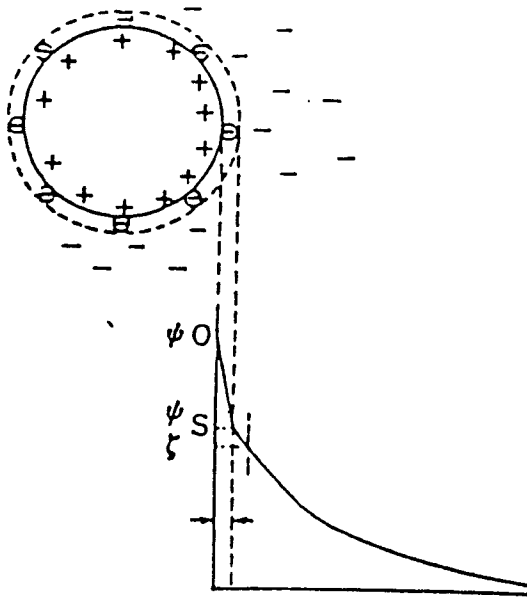


그림 . 계면 전기 이중층

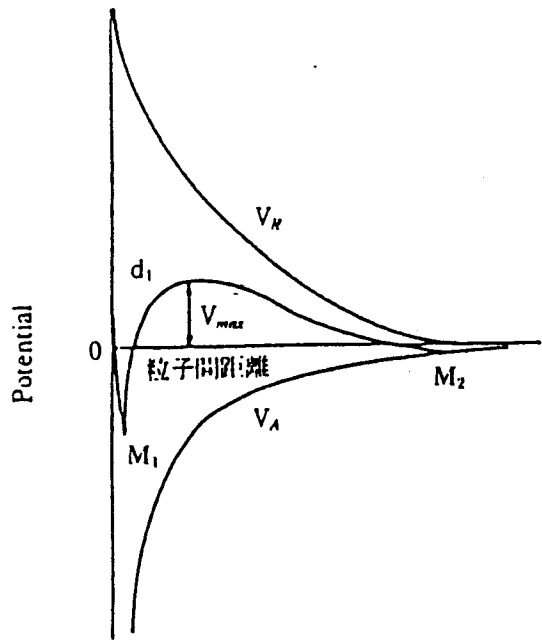


그림 . 입자의 정전기적 상호작용

- (b). 입자의 크기가 $1\mu\text{m}$ 이하에서는 Brown운동에 의해 입자 상호간의 충돌로 인한 응집이 일어나지 않는다면 침강은 일어나지 않을 것이다.
- (c). 이 영역에서 안정도는 입자의 계면의 성질이 큰 요인으로 작용한다. 이보다 입자가 큰 영역에서는 침강은 내-외상의 비중차와 외상의 점도에 더욱 영향을 받게 된다.

* 입자의 전기적 상호작용

- 1). 입자에 작용하는 힘은 중력장 이외에도 전기장에 의해서도 일어난다.
- 2). 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.
- 3). 입자 주위의 대전 현상은 Stern이 제안한 전기2중층 모델로 설명되고 있다
- 4). 대전하고 있는 2입자 사이에는 정전기적 척력 포텐셜에너지 (V_R)과 London-Van der waals인력 포텐셜에너지(V_A)가 작용하며 이러한 상호작용 관계는 DLVO이론으로 설명하고 있다.
- 5). DLVO이론은 입자간의 작용하는 힘을 potential energy로 나타낸 것이다.
- 6). DLVO 이론은 유전율, 입자크기, 표면전위(zeta전위), 입자간 거리의 함수로 입자간 작용하는 힘을 potential energy 로 나타낸다

DLVO 식

$$V = \frac{1}{2} \frac{\epsilon a \psi_0^2}{4\pi\epsilon_0} \ln(1 - e^{-KH}) - \frac{1}{12} \cdot \frac{Aa}{H}$$

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

ϵ : 유전율, a : 입자반경, H : 입자간 거리, k : Boltzmann정수,
 T : 절대온도, C_i : 1 l중의 이온 몰수 Z_i : 이온의 전자가수,
 ψ_0 : 표면전위, e : elementary charge

척력 포텐셜은 전위의 절대치에 비례하고 이온농도에 반비례 한다.

- (a). 이산화티탄(1wt%)을 SDS용액에 분산시켰을 때 SDS농도와 분산 안정도 관계는 계면활성제를 첨가하면 분상이 안정화되다가 일정 농도 이상으로 첨가하면 불안해지는 것을 알 수 있고 대부분의 계면활성제는 이런 형태를 나타낸다.
- (b). 이것은 저농도에서는 zeta전위의 효과로 안정화되는데 반하여 고농도에서 불안해지는 것은 전기이중층의 압축효과로 인하여 zeta전위가 감소하기 때문이다.

* 분산안정도에 미치는 인자

- 1). 분산계가 안정화: 입자끼리의 충돌에 의한 응집을 방지해 주어야 한다.
- 2). 응집을 방지하기 위하여 분산제가 사용되며 분산제는 입자 표면에 흡착하여 입자에 전하를 주며 또 입체적인 보호막 구실을 하여 입자의 응집을 막아준다.
- 3). 전해질을 첨가할 경우 소량인 경우 분산 효과를 증가하기도 하나 전해질 농도가 높아지면 오히려 분산제의 효과를 볼 수 없게 된다.
- 4). 고체 입자의 해리도는 수소이온 농도에 의해 영향을 받으며 등전점을 가지고 있는 입자인 경우 등전점 보다 높은 pH에서는 음으로 하전되고 낮은 pH에서는 양으로 하전된다.

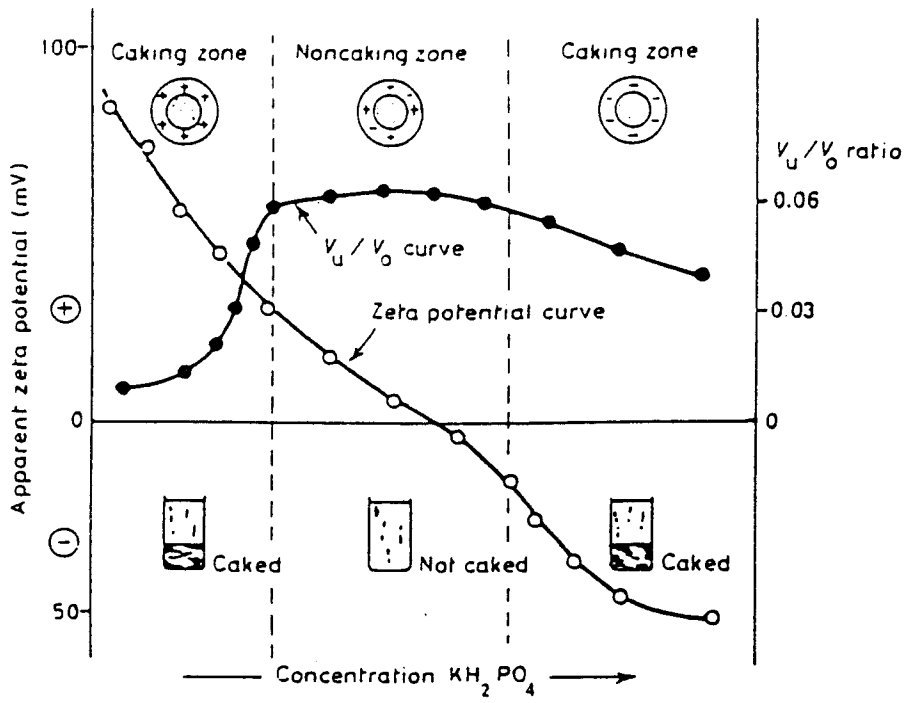
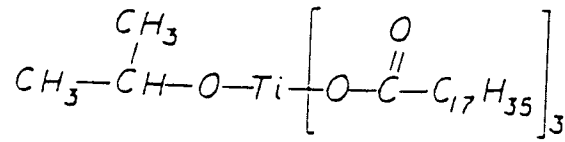


그림 . 응집제 첨가에 의한 변화

- 5). 흡착반응은 대개 발열반응이므로 온도가 올라가면 분산 안정성이 나빠진다. 그러므로 고온에서 작업할 필요성이 있을 때는 고온에서도 분산성을 가지는 분산제를 사용하여야 한다.
- 6). 유성 분산계에는 전기적 척력에 의한 분산 안정화 효과는 기대할 수 없으므로 분산제의 흡착에 의한 안정화 효과 밖에 기대할 수 없다.
- 7). 이때 특히 극성을 갖는 입자인 경우 표면에 수분을 함유할 수 있고 미량의 수분도 입자끼리의 응집을 촉진시키는 요인이 될 수도 있다.

* 분산계를 안정화시키는 방법

- 1). 틱소트로피한 성질이 큰 점증제를 사용하여 분산 안정성과 작업성을 동시에 주도록 한다.
- 2). 점증제로서 유용성인 경우는 금속비누 (예:알루미늄 또는 마그네슘의 지방산 에스터) 나 Bentone (Bentonite에 cation 치환체) 등이 이용된다.
- 3). 수용성 점증제로서는 천연 또는 합성 검류가 많이 사용된다
- 4). 극성이 큰 입자는 극성 용매에 비극성이면 비극성 용매에 분산이 잘 되므로 분산시키고자하는 입자의 표면을 개질 분산안정성을 높이는 방법도 응용된다.
- 5). 입자를 표면처리하는 목적은 일반적으로 친수성에서 친유성으로 바꾸는 것으로 입자의 분산성을 향상시켜 안정도를 높이고자 하는 것이다.
- 6). 안료의 표면처리 방법으로는 화학적인 반응, 전기적 반응, 기계적-화학적 공정, 기계적인 방법의 4가지 방법의 유형으로 나눌 수 있다.
- 7). 화장품에 사용되고 있는 안료의 표면처리 방법: 안료를 용제에 분산시킨 후 여기에 hydrogen polysilan을 가하고 가열하여 안료 표면에 methyl hydrogen polysilan이 생긴 Silicon-treated pigment가 있다.
- 8). Metal alkoxides 를 이용하는 방법으로 그 예로 organic titanate를



Isopropyl triisostearoyl titanate.

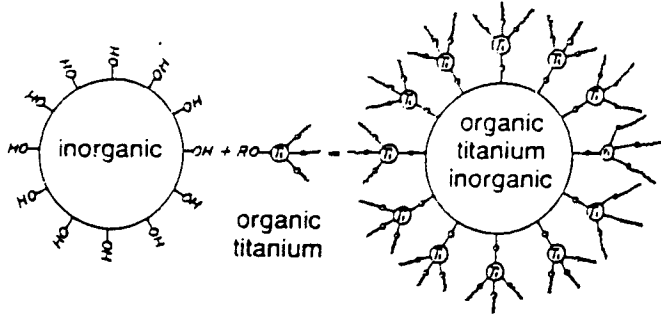


그림 . 유기티탄 처리 안료 모형

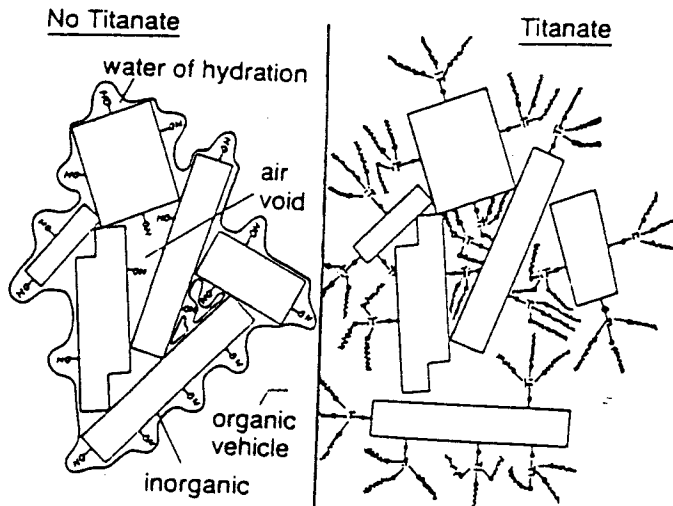


그림 . 유기티탄 처리 안료 분산 모형

- 9). 이 외에도 Lecithin-treated pigment, Metal soap-treated pigment, Amino acid-treated pigment 등이 개발되어 현재 이용되고 있다.
- 10). 이산화티탄을 aluminum nitrate 수용액에 분산시켜 표면이 음전하를 띠는 이산화티탄에 양전하인 알루미늄 이온과 정전기적으로 결합하여 양전하로 되게한다. 여기에 sodium dodecylbenzene sulfonate와 같은 음이온 계면활성제를 첨가하면 이것이 알루미늄과 결합하여 안료표면에 불용성 알루미늄 음이온 계면활성제 피막이 형성된다
- 11). Hybridization 또는 Mechanofusion 방법: 나일론과 같은 core물질에 미세 이산화티탄 분체를 입히는 것 등이다. 이 방법은 우선 2분체를 혼합하여 정전기적으로 표면에 부착하게 한 다음 기계적인 힘과 열 에너지를 가하여 표면속으로 끼여 들어가거나 필름 형태로 부착시키는 방법이다.

* 분산제의 선택

- 1). 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.
- 2). 주로 사용되는 분산제로서는 알킬 나프탈렌 술폰산 나트륨이나 이의 포르말린 축합물, 폴리 아크린산 나트륨, 축합 인산염, 폴리옥시에틸렌 알킬(알릴) 에테르 및 아민 유도체 등이 사용된다.
- 3). 분산제 역할은 입자의 적심, 파쇄를 도우며 재응집하는 것을 방지하는 것이다.
- 4). 일반적으로 무기 극성 입자인 경우 극성이 높은 분산제를 사용하고 유기 고체 입자인 경우 비이온성 분산제 중에서 적절한 것을 선택한다. 때로는 비 이온성과 이온성 분산제를 동시에 사용하기도 한다.

14 맺는말

계면활성제는 서로 섞이지 않는 물질 사이의 계면에너지를 낮추어 주는 역할을 함으로 물질의 혼합, 물질과 물질과의 반응 등 응용될 수 있는 영역이 다양하다고 할 수 있다. 일반적으로 계면활성제라고 하면 가장 먼저 생각하게 되는 것이 detergent일 것이며 또 실제 생산되는 많은 량의 계면활성제가 세탁제, 샴푸, 식기세정제 등의 용도로 사용되고 있다. 그러나 공업적으로는 이러한 용도 이외에 유화제품, 분산제품, 가용화제품 등의 제조 및 대전 방지, 방청, 기포 및 소포 등의 목적으로 사용되고 있으며 어떠한 계면활성제의 사용 또는 복합화 및 여기에 첨가제를 가하여 물성을 향상시킬 수 있는가 하는 것 자체가 상당한 know-how로 되어 있다. 여기서는 이러한 계면활성제의 여러 물성 중 계면활성제 수용액의 기본적 성질, 유화, 가용화, 분산작용에 관하여 개략적으로 살펴보았다. 생명체의 생명현상도 결국 계면활성에 의해 유지된다고 하여도 지나치지 않을 것이며 그러므로 이러한 계면활성제의 집합체를 잘 이용하면 효소와 같은 선택적화학 반응의 촉매로서도 사용 가능할 것으로 생각된다. 그리고 의약 분야에서도 새로운 의약품의 개발은 물론 또 기존 의약품의 생체 이용률을 증가시키는데도 이용될 것으로 생각된다. 또 새로운 계면활성제로서 이러한 특수한 기능을 갖는 계면활성제의 합성 및 사용도 기대되며 그 한예로서 GEMINI 형태의 계면활성제도 생각해 볼 수 있다. 끝으로 자세히 다루지는 못하였고 미비한 점이 많지만 계면활성제의 성질을 이해하는데 조금이나마 도움이 되어 앞으로 있을 여러 강의 즉 유화중합, 분리 계면활성제 sensor개발 등 여러 계면활성제 응용 분야를 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 "Macro & Microemulsions", ACS Co, Washington DC, 1985
- 7) P. Becher "Encyclopedia of Emulsion 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. Clause, "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) L.M.Prince,"Microemulsions theory and practice" Academic press, INC.,New
York, 1977
- 18) H.Honda, K.Ono, T.Ishizaka, T.Matsuno, T>Katano and M.Koishi, J.Soc.
Power Technol. Japan, 24(9), 25 (1987)
- 19) G. Gregoriadis, "Liposome Technology" CRC press NY.(1984)
- 20) Janos H. Fendler,"Membrane Mimetic Chemistry" John Wiley & Sons, Inc.
NY.(1973)
- 20) 野島, 砂本, 井上編,"The Liposomes" 南江堂 (1986)
- 21) 日本化粧品 技術者會編, "最新化粧品科學", 藥事日報社, 1988
- 22) 日光 chemical 株式會社 "コロイド 化學 の 進歩 と 實際" 1985
- 23) 南 基大 "界面活性劑(1)-基礎的 物性-", 修書院,1991
- 24) 小西 良士 외, "經皮 適用 製劑 開發 マニュアル", 清至書院, 1988
- 25) 北原 文雄 외, "界面活性劑 : 物性 應用, 化學 生態學" 講談社, 1986

