

계면활성제의 기본 물리화학적 성질

한국표준연구소 전기화학실

선임연구원 김 명 수

1. 서론

물질의 상태는 고체, 액체, 기체의 3 가지로 분류되며, 서로 불용성인 상태의 경계에는 반드시 계면이 존재하게 된다. 실제로 우리가 접할 수 있는 계면은 5 종류로서 기체-액체, 기체-고체, 액체-액체, 액체-고체, 고체-고체 등이며 통상적으로 기체와 접하는 경계면은 표면 (surface) 이라 부르고 그 외의 경우에는 계면 (interface) 이라고 불리운다. 일반적으로 물질의 계면에 위치하는 원자 또는 분자는 bulk에 있는 분자보다 높은 에너지를 갖고며 따라서 bulk에 있는 분자를 계면 (또는 표면) 으로 이동시키기 위해서는 외부로부터 일을 가해 주어야 한다.

계면활성제는 물질의 계면에 흡착되어 전체 system의 에너지를 낮추고 계면의 상호작용을 변화시키는 특성을 갖는 물질을 말한다. 계면활성제의 일반적인 형상은 Fig.1 에 나타낸 것과 같이 친수성의 머리 부분과 소수성의 꼬리 부분의 둘로 나뉘어지는 화학적 구조를 갖고 있다. 머리 부분은 극성 (polar) 또는 이온성으로서 수용액과 친화성을 갖고며, 꼬리 부분은 주로 탄화수소의 chain으로서 oil과 친화성을 갖고며 수용액내에서 물과는 거의 상호작용을 하지 않는다. 특히 수용액내에서는 머리 부분이 물분자와

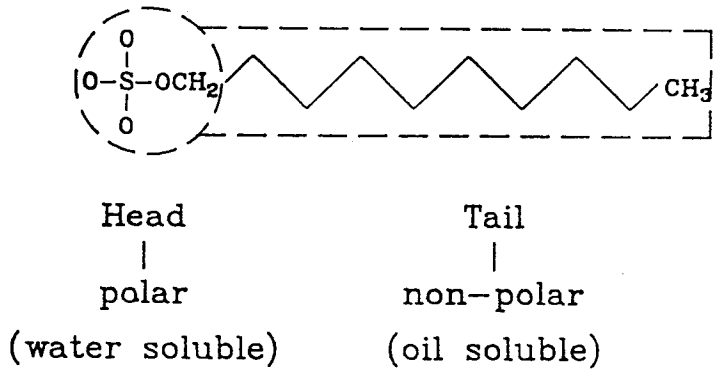


Fig. 1. Schematic diagram of surface active agent.

강한 상호작용으로 탄화수소의 꼬리 부분을 물분자로부터 밀어내게 되며, 따라서 계면활성제의 머리 부분은 hydrophilic (친수성) 이라 하며 꼬리 부분은 hydrophobic (소수성) 이라 부른다. 이러한 두 개의 서로 다른 성질을 갖고 있는 물질을 amphipathic이라 하며, 친수성과 소수성 부분의 균형에 따라 계면활성제의 surface activity가 달라지게 되는 것이다.

2. 계면활성제의 분류

계면활성제는 여러 가지 방법으로 분류할 수 있다. 예를 들면 응용 용도에 따라 emulsifier, foaming agent, wetting agent, dispersant 등으로 구별될 수 있으며 또한 물이나 oil에의 용해도 등과 같은 물리적 성질에 따라 분류될 수 있다. 그러나 가장 일반적으로 계면활성제를 분류하는 기준

은 용해될 수 있는 성질을 가진 head group의 특성에 따라 음이온성, 양이온성, 비이온성, 쌍이온성 등 4 종류로 구분한다. Table 1 에는 1989 년도 미국의 계면활성제의 총생산량을 종류별로 비교하였으며 음이온성이 전체의 2/3 이상을 차지하고 있다.

Table 1. Relative amounts of various surfactant types used in the US in 1989.
(total production = 3.08×10^6 ton)

Surfactant type	% of total
<u>Anionics</u> (total)	66
Sulfonic acids & salts	35
Carboxylic acids & salts	16
Sulfuric acid esters & salts	14
Other	1
<u>Cationics</u> (total)	9
Amines	3
Amine oxides	3
Quaternary ammonium salts	2
Other	1
<u>Nonionics</u> (total)	24
Ethers	17
Carboxylic acid esters	5
Carboxylic acid amides	1
Other	1
Zwitterionics	1

2.1. 음이온성 (Anionics)

계면활성 부분인 head group이 음()전하를 갖는 계면활성제.

예) Sulfonic Acid Salts : $RSO_3^-M^+$

Carboxylic Acid Salts : $RCOO^-M^+$

Sulfuric Acid Ester Salts : $ROSO_3^-M^+$

2.2. 양이온성 (Cationics)

계면활성 부분인 head group이 양(+)전하를 갖는 계면활성제.

예) Amine Salts : $RNH_3^+X^-$

Quaternary Ammonium Salts : $RN(CH_3)_3^+X^-$

2.3. 비이온성 (Nonionics)

Head group이 전하를 갖지 않으나 polar group으로 된 계면활성제.

예) Polyoxyethylene Ethers : $RO(CH_2CH_2O)_nH$

Polyoxyethylene Esters : $RCOO(CH_2CH_2O)_nH$

2.4. 쌍이온성 (Zwitterionics)

계면활성 부분이 조건에 따라 (용액의 pH 등) 음이온성 또는 양이온성을 갖는 계면활성제.

예) pH sensitive : 높은 pH 에서는 음이온성, 낮은 pH 에서는

양이온성

Alkylbetaines : $RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$

3. 계면활성제의 용액내에서의 특성

계면활성제는 화학적 구조가 친수성 group과 소수성 group을 동시에 갖고 있으므로 어떤 system의 계면에 농축되는 경향이 있으며, 따라서 계면의 흡착에 의해 전체 에너지를 낮추게 된다. 그 결과 표면에너지인 표면장력을 낮추게 되고, 어느 농도 이상에 도달하면 더 이상 표면에 존재할 수 없으므로 용액내에 응집체인 micelle을 형성하게 된다 (Fig.2).

통상의 계면활성제는 hydrophobic tail의 길이, head group의 성질, counter ion 등에 따라 달라지기는 하나 수용액에 어느 정도 용해성을 갖는다. 따라서 소량의 계면활성제 분자는 monomer 상태로 용액내에 존재하게 되며, 어느 농도 이상에서는 응집체인 micelle을 형성하게 되는데 이를 critical micelle concentration (CMC) 이라 한다.

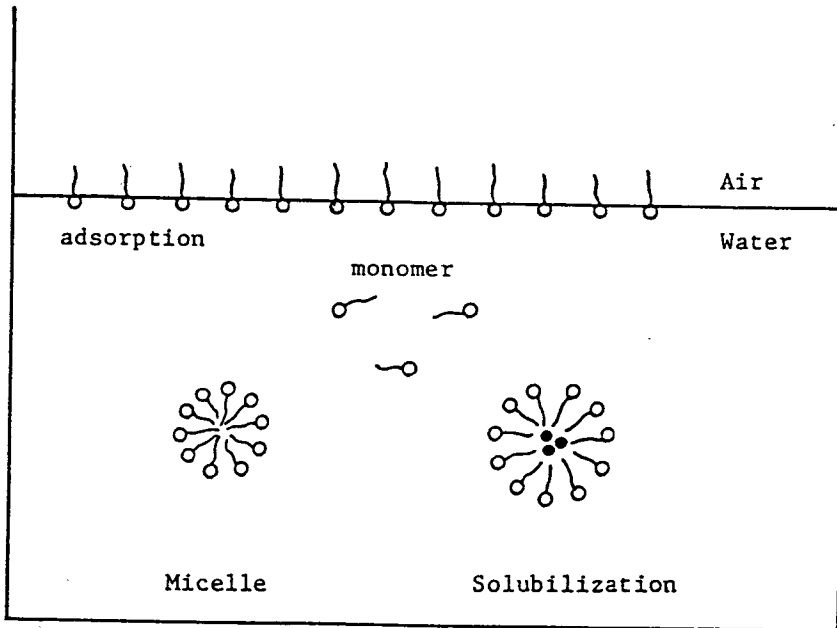


Fig. 2. Surfactants in solution.

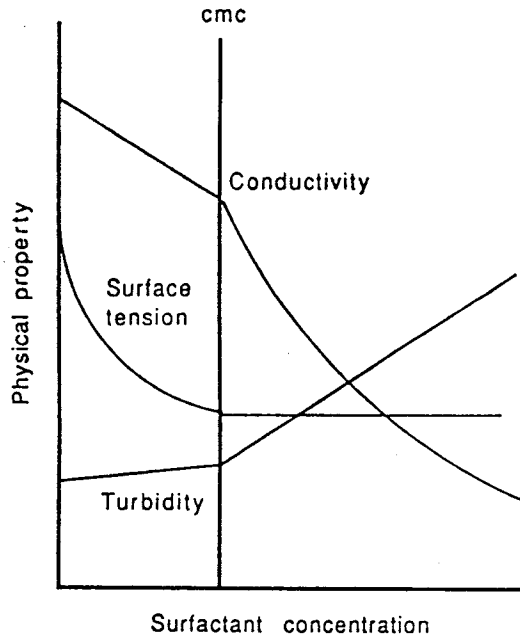


Fig. 3. Effects of micelle formation on the physical properties of surfactant solutions.

용액의 bulk 성질은 CMC를 전후하여 급격하게 변화하게 된다. 따라서 CMC 값의 결정은 이러한 물리적 성질의 변화를 이용하여 표면장력, 전기전도도, 광산란 등과 계면활성제 농도와의 curve로부터 구할 수 있다 (Fig.3). 계면활성제가 용액내에서 micelle을 형성하게 되면 정상적으로는 용해되지 않는 제 3의 물질을 micelle 내부에 용해시킬 수 있는 성질을 갖게 되며 이런 현상을 solubilization 이라 한다. Solubilization 현상은 실제 응용에 있어 매우 중요한 의미를 갖는다. 예를 들어 세척 작용에서 기름과 같은 때를 제거하는 현상은 바로 계면활성제의 solubilization 능력을 이용하는 것이다.

3.1. Micelle의 구조와 형상

Micelle의 정확한 구조와 micelle을 형성하는 세부 과정에 대하여는 아직도 논란의 대상이 되고 있으나, 일반적으로 수용액에서 다른 첨가제가 존재하지 않을 경우에는 그 형상은 구형으로서 소수성의 탄화수소 chain은 내부에 위치하고 친수성의 head group이 외부로 둘러싸는 구조로 이루어진다. Oil 용액에서는 구조는 비슷하나 친수성과 소수성 부분의 위치가 반대로 되어 역 micelle을 형성하게 된다. 계면활성제의 농도가 CMC 보다 훨씬 큰 경우에는 micelle의 형상이 구형보다는 cylinder 형이나 평행한 층상의 lamellar 구조를 갖게 되며 (Fig.4) 또한 이온성 계면활성제의 경우 용액내의 salt 농도에 따라 rod 형상을 갖게 된다.

이와 같은 계면활성제 응집 구조의 여러 형상은 기하학적 변수인 "packing parameter" 로 설명할 수 있다. Packing parameter는 계면활성제의 머리 및 꼬리 부분의 부피비로서 다음과 같이 표시된다.

$$R = \frac{V_H}{a_0 l_c}$$

V_H = 탄화수소 꼬리부분의 부피

a_0 = 머리부분의 단면적

l_c = 탄화수소 꼬리부분의 길이

여기서 $V_H = n (27.4 + 26.9 n_c) [\text{\AA}^3]$, $l_c = 1.5 + 1.265 n_c [\text{\AA}]$ 로 계산되며 n 은 micelle의 응집체수, n_c 는 탄화수소 chain의 탄소수이다. 실제적으로 packing parameter에 의해 예상되는 응집체의 구조는 Table 2 에 나타내었으며 일반적인 경향은 다음과 같다.

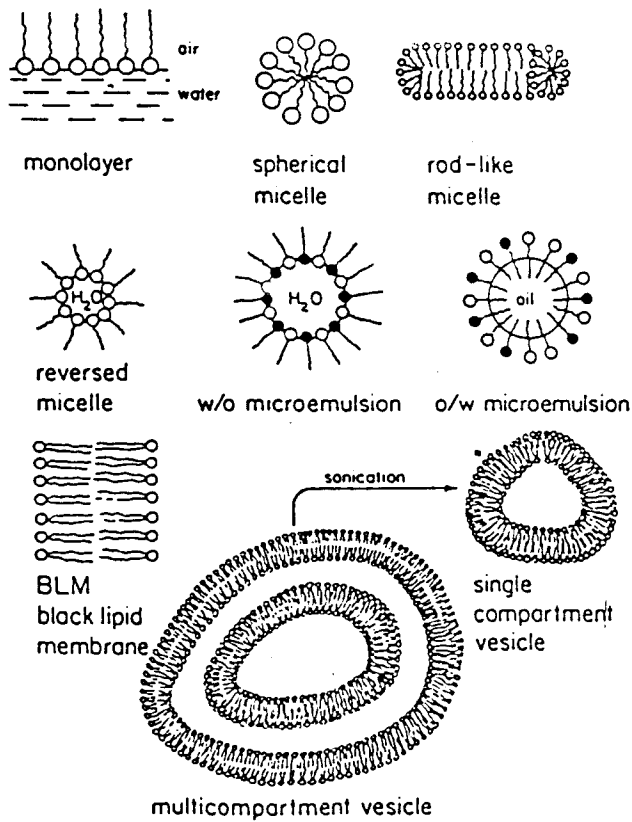


Fig. 4. Surfactant aggregate structures.

- 1) Head group이 작은 분자의 경우 R 값이 커지게 되며 층상 또는 역 micelle의 구조를 갖게 된다. 음이온계의 경우 pH 변화, salt 농도 증가 또는 Ca⁺⁺ 등 다가의 양이온이 첨가될 때 생길 수 있는 구조이다.

- 2) 탄화수소 꼬리 부분이 불포화일 경우 l_c 값이 작게되므로 층상 또는 역구조를 형성하는 경향을 갖게 된다.
- 3) 온도가 높아지면 탄화수소 chain의 motion 증가로 l_c 의 유효값이 작아지게 되며 응집체의 구조 변화가 수반된다.

Table 2. Expected aggregate characteristics in relation to surfactant packing parameter

Packing parameter	General surfactant type	Expected aggregate structure
$< 1/3$	Simple surfactants with single chains and relatively large head groups	Spherical or ellipsoidal micelles
$1/3 - 1/2$	Simple surfactants with relatively small head groups, or ionics in the presence of large amounts of electrolyte	Relatively large cylindrical or rod-shaped micelles
$1/2 - 1$	Double-chain surfactants with large head groups and flexible chains	Vesicles and flexible bilayer structures
1	Double-chain surfactants with small head groups or rigid, immobile chains.	Planar extended bilayers
> 1	Double-chain surfactants with small head groups, very large and bulky hydrophobic groups	Reversed or inverted micelles

이상의 일반적인 경향은 응집체의 구조와 계면활성제 분자의 기하학적 특성에 따른 근본적인 상관 관계만을 고려한 것으로 실제적인 분자의 packing에 따른 변형이나 곡률 (curvature) 등은 고려되지 않은 것이다.

한편 micelle을 형성하는 응집체수도 계면활성제의 head group 과 소수성기의 구조 등의 내부 변수나, 온도, pH, 전해질량 등 외부 변수에 따라 달라지게 된다. 일반적으로 수용액의 경우 소수성 chain의 길이가 길어지거나 head group의 친수성 경향이 작아지게 되면 응집체수는 증가하는 경향을 나타낸다. 예를 들어 이온성 계면활성제 용액에 전해질을 첨가하면 head를 둘러싸고 있는 전기 이중층이 압축되므로 상호 반발이 줄어들어 응집체수가 증가되며, 비이온성계의 경우 ($C_{2}H_{4}O-$) 기의 수가 줄면 유사한 결과를 나타낸다. 온도의 증가는 이온성계의 경우 응집체수의 감소를 보이거나, 비이온성계의 경우 응집체수가 증가하게 된다.

3.2. CMC에 영향을 주는 인자

용액의 성질은 micelle을 형성하기 시작하면 급격히 변화하게 되며 수용액에서 CMC는 계면활성제의 구조, 전해질 또는 유기 첨가제의 유무, 용액의 온도 등에 따라 영향을 받게 된다.

1) 계면활성제의 구조

계면활성제의 탄화수소 chain의 길이는 CMC를 결정하는 주된 요소이다. 일반적으로 CMC는 chain의 탄소수에 따라 대수적으로 감소하는 것으로 알려졌으며 다음 식으로 표시될 수 있다.

$$\log \text{CMC} = A - B n_c$$

여기서 A 는 동종의 계면활성제계의 head group에 따라 정해지는 상수이며 B 는 상수(≈ 0.3) 이다.

또한 친수성 head group도 CMC에 영향을 미치게 되며 동일한 소수성기를 가진 경우 이온성 head group은 비이온성계 보다 훨씬 높은 CMC를 갖는다. 이온성계에서는 $\text{COO}^- > \text{SO}_3^- > \text{OSO}_3^-$ 순으로 CMC가 감소되며, 비이온성계에서는 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)$ 기의 수가 감소함에 따라 소수성이 커지므로 CMC는 감소하게 된다.

2) 첨가제

이온성계에서는 전해질의 첨가에 따라 head group의 전기적 반발이 줄어들어 CMC가 감소하게 된다. Micelle 형성에 변화를 주는 정도는 첨가 이온의 수화 반경과 관련되며 수화 반경이 작을수록 CMC에 미치는 영향이 크다. 따라서 CMC를 감소시키는 정도는 음이온일 경우 $\text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{BrO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$ 순이고, 양이온은 $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 순이다.

3) 온도

용액의 온도 변화가 CMC에 미치는 영향은 상당히 복잡한 양상을 보인다. 예를 들어 이온성계의 경우 온도를 0°C 에서 70°C 까지 변화시킬 때 CMC가 초기에는 감소하여 최소값을 지나 다시 증가하는 경향을 가지며, 비이온성계는 50°C 근방에서 CMC의 최소값을 갖는다. 온도가 증가하면 친수성 head의 수화 정도가 감

소되어 micelle 형성을 선호하는 경향을 갖으나 한편으로는 주위의 물 분자간의 상호 작용도 감소시켜 micelle 형성을 방해하게 된다. 따라서 두 개의 서로 상반된 작용 때문에 온도의 증가는 이 두 작용의 상대적 크기에 따라 CMC를 증가 또는 감소시키게 된다.

3.3. Solubilization

Solubilization 현상은 용액내에 정상적으로는 불용성인 물질이 계면활성제의 첨가에 의해 용해되어 열역학적으로 안정하고, isotropic한 용액이 되는 것을 말한다. 불용성인 물질의 용해도를 계면활성제의 농도에 따라 측정하면 CMC를 지나 급격히 증가함을 보게 되며 이로부터 micelle 내에 물질이 용해됨을 알 수 있다.

Micelle 내에 용해되는 물질의 위치는 주로 첨가제의 화학적구조에 따라 결정된다. 수용액의 경우 탄화수소와 같은 nonpolar 물질은 micelle의 core 내에 위치하며, 약간 polar한 성질의 지방산, 알코올 등은 core와 head의 경계에 위치하게 된다 (Fig.5-a,b). 이 외에도 비이온성 계면활성제의 경우 head group이 거대하므로 용해물질이 전적으로 micelle의 표면에 위치할 수도 있다 (Fig.5-c,d).

수용액에 매우 낮은 용해도를 갖는 탄화수소나 극성 유기 화합물이 solubilization에 의해 micelle 내에 용해되는 현상을 보이며, 용해되는 양은 micelle의 크기에 따라 증가된다. 앞서서도 언급한 바와 같이 탄화수소 chain의 길이가 길어지면 CMC는 작아지나 응집체수는 커지고 따

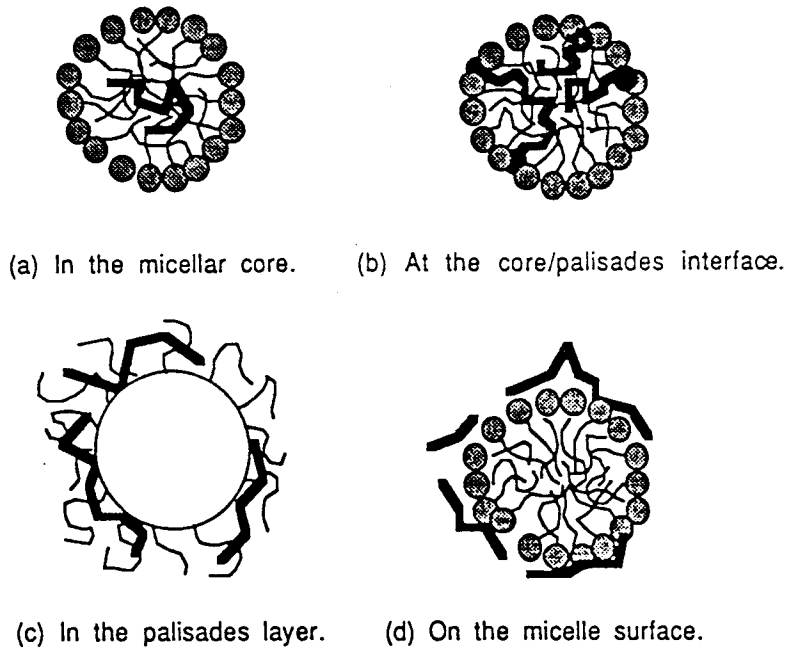


Fig. 5. Possible loci for the solubilization of additives in micelles.

라서 용해능도 커지게 된다. 또한 탄화수소 chain이 가지 달린 구조의 계면활성제는 직선 구조보다 유효 chain 길이가 짧으므로 용해능도 작아진다. 일반적으로 비이온성 계면활성제는 동일한 탄화수소 chain일 경우 이온성계 보다 낮은 CMC를 가지므로 용해능이 크며, 그 순서는 비이온성 > 양이온성 > 음이온성의 순이다.

4. 유탁액 (Emulsion)

유탁액은 두 개의 서로 불용성인 액체가 혼합되어 한 액체는 drop 형상으로 다른 액체에 분산되어 있는 용액을 말한다. 실제로 두 개의 순수한

불용성 액체는 유탁액을 형성할 수 없으며 제 3의 물질인 계면활성제에 의해 안정한 유탁액을 형성하게 된다.

유탁액은 분산상의 성질에 따라 oil-in-water (O/W) 와 water-in-oil (W/O) 의 두 종류로 구분한다 (Fig.6). O/W 의 경우 oil이 분산상이고 water가 연속상으로서 oil droplet이 수용액에 분산되어 있는 형태를 말한다. 유탁액의 형태가 결정되는 것은 주로 유화제인 계면활성제의 성질에 의존하게 된다. 일반적으로 O/W 는 유화제가 oil보다 물에 잘 용해될 때 형성되고 반대로 W/O 은 유화제가 물보다 oil에 잘 용해될 때 형성된다. 이러한 두 종류의 유탁액은 다음과 같은 방법으로 쉽게 구별할 수 있다.

- 1) 유탁액은 연속상에 의해 쉽게 희석된다. 즉 O/W 의 경우 물에는 잘 분산되나 oil에는 분산되기 힘들다.
- 2) 전기전도도를 측정하면 O/W 의 경우 물과 비슷하나 W/O 의 경우 전류를 잘 통하지 않는다.

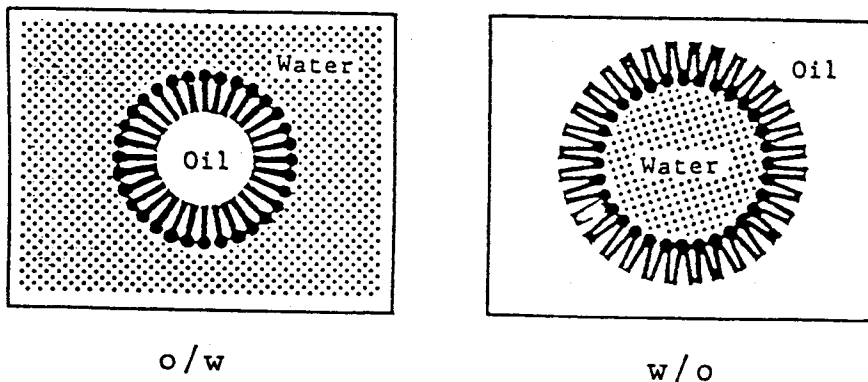


Fig. 6. Type of emulsions.

3) W/O 의 경우 oil-soluble dye에 의해 쉽게 변색되며 O/W 의 경우 water-soluble dye에 의해 변색된다.

4) 여과지에 O/W 유탁액의 drop을 떨어뜨리면 즉시 넓게 퍼지게 된다.

한편 유탁액은 분산상의 입자 크기에 따라 macroemulsion 과 microemulsion으로 구별한다. Macroemulsion은 입자 크기가 1-50 μm 범위로서 육안으로 보면 우유빛을 나타내고, microemulsion은 입자 크기가 0.01-0.1 μm 범위로서 육안으로는 투명하게 보이며 열역학적으로 안정한 system이다 (Table 3 참조).

Table 3. Comparison of emulsions

	Macroemulsion	Microemulsion
Droplet size	1 - 10 μm	0.01 - 0.1 μm
Appearance	turbid	clear
Stability	unstable	stable
Formation	mechanical energy	spontaneous
Additives	surfactant	surfactant & cosurfactant
Interfacial tension	1 - 10 mN/m	0.1 - 0.001 mN/m

5. HLB (Hydrophile - Lipophile Balance)

계면활성제를 용도에 맞게 선정하려면 유탁액의 형태와 oil의 성질을 고려하여야 하며 계면활성제를 유화제로 선정하기 위하여 가장 널리 사용되는 방법이 HLB를 이용하는 것이다. HLB는 계면활성제의 친수성과 친유성 (즉 소수성)의 화학적 구조에 따라 0 부터 20 까지의 scale을 부여한 것이다. 즉 HLB가 커지면 친수성 계면활성제로 물에 잘 용해되어 O/W의 유화제로 사용되고, HLB가 작아지면 친유성으로서 물에 용해도가 작아 W/O의 유화제로 사용된다 (Table 4 참조). 따라서 주어진 계면활성제의 유화제로서의 효용성은 계면활성제와 oil의 HLB 값의 균형에 의존하게 된다. HLB 값은 이온 물질들이 용액내에서 매우 복잡한 성질을 갖는 이온성 계면활성제보다는 주로 비이온성 계면활성제에 많이 이용된다.

Table 4. HLB ranges and their application

Range	Application
3 - 6	W/O emulsifier
7 - 9	wetting agent
8 - 18	O/W emulsifier
13 - 15	detergent
15 - 18	solubilizer