

계면활성제의 용액거동과 응용

애경산업(주) 중앙연구소

수석연구원 김 혁

목 차

1. 계면활성제의 회합체
 - 1) 계면활성제의 용해도와 Krafft Point, Cloud Point
 - 2) 계면활성제의 회합체, Micelle
 - 3) 미셀형성의 열역학
 - 4) 계면활성제 기하학적 구조와 회합체
 - 5) 계면활성제의 구조-특성관계
; Structure-Property Relationship
 - 6) 계면활성제의 다른 회합체들
2. 계면활성제의 액정 (liquid crystal)
3. 계면활성제의 혼합계
4. 계면활성제 용액에서의 Hydrotrope 의 효과
5. 계면활성제용액의 Structuring
6. 참고문헌

1. 계면활성제의 회합체

오늘날의 주거생활에 있어서, 비누, 세제 등의 세정제는 없어서는 안될 존재가 되었다. 그러나 이러한 세정제의 유용성이 계면활성제라는 물질로부터 비롯되어 나타난다는 사실을 잘 이해하고 있는 사람들은 그리 흔하지 않은 듯하다. 계면활성제가 이렇게 우리의 일상생활에 유용한 역할을 하는 이유는 아마도 우리가 경험하고 있는 세계가 무수히 많은 계면들 (액체/기체, 액체/고체, 액체/액체 등) 로 이루어져 있어 계면활성제가 다른 물질과는 달리 계면에 집중하려는 성질이 있기 때문일 것이다. 이러한 특성으로 인하여 계면활성제는 계면에 흡착하여 계면의 성질을 변화시켜 독특한 현상들을 만들어낸다. 예를 들면, 액체/기체 계면 (표면) 에 흡착하여 표면장력을 낮추어 기포를 발생시키며, 액체/고체 계면에 흡착하여 고체입자들을 분산시키거나 고체로부터 액체를 분리시키며, 액체/액체계면에 흡착하여 상용성을 증가시키거나 유화상태로 분산시킨다. 뿐만 아니라 계면활성제는 계면에 흡착하려는 성질 이외의 또다른 중요한 특성을 갖고 있는데 그것은 계면활성제가 스스로 회합하려 한다는 것이다. 계면활성제가 회합하려는 성질이 있다는 것이 알려진 후, 많은 연구결과들로부터 계면활성제 회합체들의 구조와 성질이 밝혀지게 되었으며, 회합체이론을 이용하여 계면활성제가 이루는 시스템들을 보다 과학적으로 해석할 수 있게 되었다.

계면활성제는 하나의 분자내에 친수성과 소수성의 원자단을 동시에 가지고 있어 용액중에서 다른 solute 와는 다른 독특한 성질들이 나타난다. 계면활성제의 친수기는 carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate, sugar, quaternary ammonium, polyoxyethylene 등으로 다양하지만 소수기는 대부분이 탄화수소사슬이며 최근에는 siloxane 이나 fluorocarbon 정도가 알려져 있다. 그중 우리가 접하는 범용계면활성제는 친수기의 종류가 다양하지만 소수기는 대부분 탄화수소사슬 (지방족 또는 방향족) 로 이루어져 있다. 계면활성제의 특성에 대한 연구는 본질적으로 구조-성질의 관계성 (structure-property relationship) 으로부터 비롯되며, 이러한 관점에서 다양한 회합체들의 특성이 관찰될 필요가 있다.

1) 계면활성제의 용해도와 Krafft Point, Cloud Point

보통의 이온성 계면활성제들은 물에 대하여 제한된 용해성을 가지고 있는데, 어떠한 온도영역 이상에서는 용해도가 급격히 증가하게 된다. 이러한 현상은 1895 년 Krafft 가 비누의 용해도를 관찰하면서 발견된 것으로 1935 년 Lawrence 에 의하여 Krafft point 로 불리게 되었으며, MTR (micelle temperature range), CMT (critical micellar temperature) 등으로 표현되기도 한다.

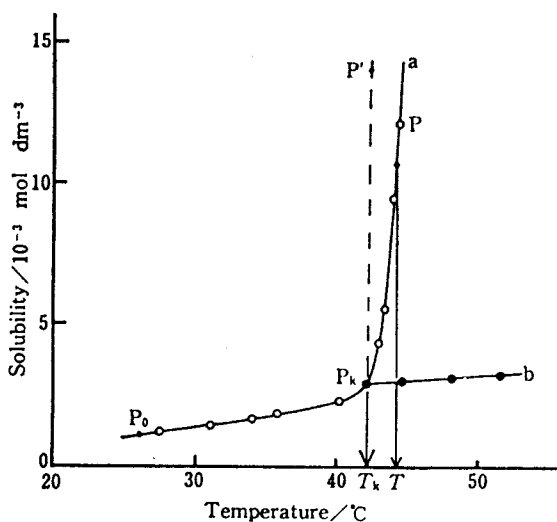


그림 1. 온도에 따른 용해도 (a), 임계미셀농도 (b)

Krafft point 는 미셀, 단분자, 수화된 계면활성제결정들이 공존하는 영역으로 다음과 같이 여러가지로 정의된다. 즉, 이온성 계면활성제의 용해도가 갑자기 증가하는 온도, 계면활성제의 용해도가 cmc (critical micelle concentration) 와 같아지는 온도, 또는

실험적인 의미에서 1% 계면활성제용액이 맑게 되는 온도로 정의된다. Shinoda 와 Hutchinson 은 Krafft point 를 수화된 계면활성제결정의 용점으로 정의하기도 하였다. Krafft Point 에 영향을 주는 인자는 궁극적으로 계면활성제의 용해도에 영향을 주는 것으로서 소수성사슬길이, 친수성기의 종류 및 polyoxyethylene 사슬길이, 양이온의 종류(원자량, 전하), 소수성사슬의 분기도 등이 있다.

수용액에서 비이온 계면활성제의 Krafft point 는 정의되지 않지만, 유기용매에서는 용해도가 급격히 증가하는 온도가 존재하여 Krafft point 와 유사한 개념으로 정의되는 CST (critical solution temperature) 가 있다. Polyoxyethylene 계 비이온 계면활성제는 EO 사슬이 물분자와 수소결합하여 친수성이 나타나는데 온도가 상승하면 수소결합이 감소한다. 그결과 비이온 계면활성제는 수용액에서 용해성이 감소하여 특정온도 이상에서 상분리가 일어나 불투명해진다. 온도의 증가로 소수성기의 용해도가 증가하는 것보다 친수성기의 친수성이 감소하여 clouding 현상과 같은 상분리가 일어난다. 이러한 온도를 c.p (cloud point) 라고 한다. 비이온 계면활성제의 EO 부가물수가 높을 수록, 친수성이 크고 c.p 도 상승하게 된다.

2) 계면활성제의 회합체, Micelle

계면활성제는 친수성과 소수성기를 다 가지고 있는 양쪽친화성때문에 수용액에서 용액 bulk 에 위치하기 보다는 주로 여러가지 계면에 먼저 흡착하려는 성질을 가진다. 이러한 성질들은 당연히 전체적인 자유에너지를 낮추려는 이유때문이다. 그리고 계면이 모두 포화가 되어 더이상 계면활성제가 흡착할 계면이 없어지면 계면활성제분자들은 서로 회합하려고 하지만 어느 정도의 농도에 이르기까지는 단분자상태의 용액으로 존재한다. 그러나 어느정도의 농도(임계미셀농도) 가 되면 단분자와는 성질이 다른 계면활성제의 회합체, 즉, 미셀(micelle) 이 생기기 시작한다.

계면활성제의 회합체의 존재는 19세기말 비누용액의 비이상적인 거동을 관찰하면서 예견되었으나, 계면활성제가 회합체를 이룬다고 처음으로 설명한 것은 McBain (1913) 에 의해서였다. McBain 은 계면활성제의 특이한 성질은 특정농도이상에서 회합체를 이루는 경향에 기인한 것이라고 제안하였고, 스테아린산칼륨용액의 삼투압 측정으로 회합체의

존재를 지적하고 이러한 회합체를 미셀이라고 명명하였다. McBain 은 삼투압과 전도도 측정으로부터 이온성계면활성제와 비이온성계면활성제의 회합체에 대하여 2 가지로 나누어 제안하였는데, 이온성 계면활성제는 구형 미셀을 형성하고, 비이온성 계면활성제는 라멜라 구조의 미셀을 형성한다는 것이다.

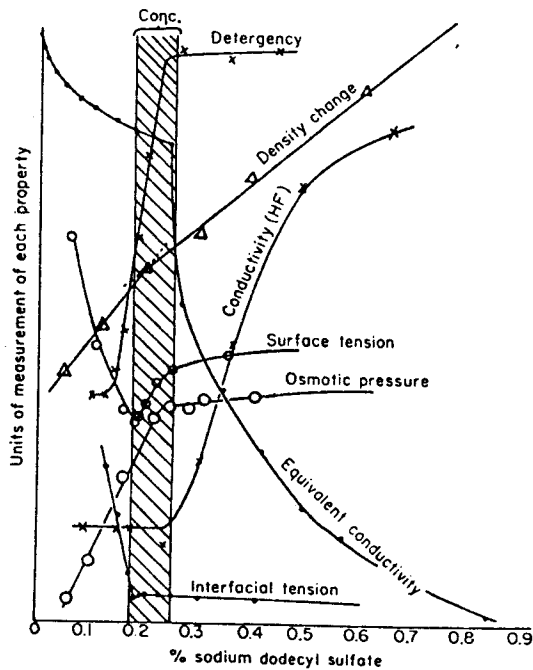


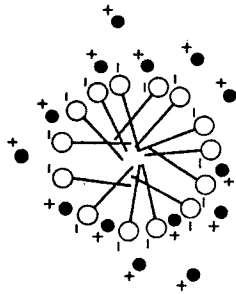
그림 2. Sodium dodecyl sulfate 의 미셀형성에 따른 물리화학적 성질의 변화

1936 년 Hartely 는 미셀을 한가지의 형태로 해석하였다. 미셀은 구형이며, 직경이 소수성사슬길이의 두배가 되고, 미셀이 50~100 개 정도의 계면활성제분자로 이루어져 있으며, 상대적으로 좁은 영역의 농도에 걸쳐 회합과정이 진행된다고 제안하였다. 미셀내부는 소수성 탄화수소, 표면은 친수기가 배향되어 있으며, 이온성 친수기들이 서로 아주 근접해 있기 때문에 반대전하이온 들이 단단하게 결합되어 친수기간에 반발력이 감소하여, 그결과 유통성이 줄어서 전도도가 감소한다고 설명하였다. Hartely 의 고전적

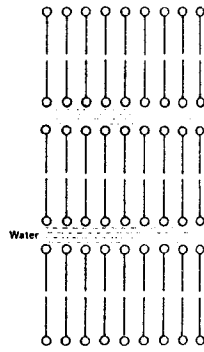
인 미셀모델은 오늘날에도 계면활성제 회합체 구조를 설명하는데 널리 이용되고 있다. Hartely 는 미셀형성과정의 driving force 에 대하여 다음과 같이 설명하였다. 소수성 사슬간의 강한 상호작용때문에 회합하는 것이 아니라, 계면활성제의 단분자적 용해로 인한 물구조의 파괴 (물은 단단한 수소결합을 하고 있음) 에 의한 높은 자유에너지상태가 회합으로 인하여 보상받게 되는 것 때문에 일어난다. 계면활성제가 물에 용해되면 물분자들은 자신들의 단단한 수소결합을 깨뜨리고 계면활성제의 소수기를 수화시켜야 하지만 친화성이 없기 때문에 소위 'iceberg' 라는 상태가 되어 열역학적으로 불안정하다. 계면활성제가 일정한 농도 (임계미셀농도) 에 도달하면 자발적으로 미셀이 형성되는 것은 계면활성제의 소수기들이 서로 회합하여 물의 안정한 수소결합을 파괴하지 않기 때문이다. 벌크용액으로부터 계면활성제의 이탈은 자유에너지의 감소를 가져오는 한편, 물분자들의 수소결합으로 entropy 의 증가를 경험하게 된다. 또한 친수기도 벌크상에 존재할때는 자유에너지의 감소효과를 주지만 미셀형성시 벌크상으로부터 제거되므로 자유에너지의 증가를 가져온다. 이러한 상반되는 힘들은 농도, 온도, 용매 등 여러가지 인자들에 따라 변하므로 overall force 가 균형을 이루는 점에서 미셀이 형성된다. 결론적으로, 미셀의 형성시 여러가지 에너지적으로 부분적인 측면에서 불리한 점이 있음에도 불구하고, 자발적으로 미셀이 형성되는 것은 결국 물구조파괴의 감소가 가장 큰 원동력이 된다는 사실이다.

Hartley 이후, 구형미셀 이외에도 여러가지 형태의 미셀들이 제안되었는데, Harkins (1949) 는 구형 미셀이외에 disc, cylindrical 미셀을 제안하였고, Philippoff (1950) 는 lamellar model, Debye (1951) 는 rodlike (cylindrical) 미셀을 제안하였다. 이후에도 Hartely 의 기본적인 미셀개념에 보완적인 해석이 발표되어 왔다.

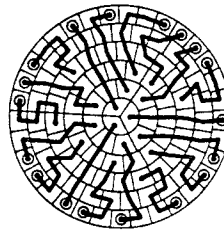
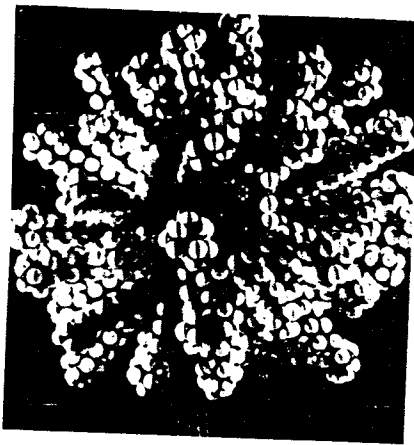
1979 년, Menger 는 Hartely 모델과는 아주 상이한 미셀구조를 제안하였는데, Menger 미셀에는 더 많은 양의 물분자가 침투할 수 있고 내부핵의 공간은 더욱 작다. 이러한 Menger 모델은 소수성물질의 첨가에 따른 가용화실험결과와 미셀내부의 microviscosity 를 설명하는데 적합하다. 또한 많은 micelle catalysed reaction 을 설명하는데 장점이 있다.



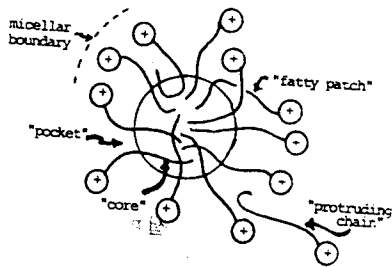
Hartley



McBain



Dill-Flory



Menger



Fromherz

그림 3. 미셀의 구조

한편, 미셀의 구조를 계면활성제의 응진의 개념으로 설명하기도 하였는데, Fromherz (1981) 는 계면활성제 분자가 가장 잘 응진되는 형태로 입방형 미셀이 형성된다고 제안하였으며, Dill-Flory 는 (1981) 미셀의 내부를 격자구조로 설명하였다. Dill-Flory 는 미셀내부가 동등한 부피를 가진 격자들로 이루어져 있고 계면활성제들이 이들 격자를 응진하고 있으며, 내부는 고체와 같다고 하였다.

그러나 아직도 미셀의 구조를 설명하는데 있어서, 내부구조의 성질과 미셀내부의 어느 지점까지가 물분자와 접촉할 수 있는가에 대해서는 명확하지 않다.

3) 미셀형성의 열역학

임계미셀농도 (CMC) 이상의 계면활성제 수용액에서는 미셀의 회합과 해리가 동적평형 (dynamic equilibria) 을 이루고 있는데, 이러한 미셀을 하나의 화학적 복합체로 보는 견해와 계면활성제의 분리된 상으로 보는 견해가 있다. 이중 미셀을 화학적 복합체로 보는 견해는 미셀형성과정을 mass action model 로 해석하고 계면활성제의 회합에 중점을 두는 반면, 분리된 상으로 보는 견해는 미셀형성과정을 phase separation model 로 해석한다.

Mass-action model	Phase separation model
$nS \rightleftharpoons M$ $K_m = [M]/[s]^n$ $[M] = cx/n$ c: 총계면활성제의 농도 x: 미셀에 있는 모노머의 비율 n: aggregation number $[S] = c(1-x)$ $K_m = cx/n[c(1-x)]^n$ $\Delta G_m = -RT/n \ln K_m$ $= RT/n \{n \ln [c(1-x)] - \ln (cx/n)\}$	$\mu_s = \mu_m$ $\mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln a_s$ $\Delta G_m = RT \ln X_s$ $\Delta G_m = RT (\ln c_{mc} - \ln w)$ a_s : 계면활성제 단분자농도 X_s : 계면활성제 물분율 w : water molarity

4) 계면활성제의 기하학적 구조와 회합체

미셀의 고전적인 모델은 구형으로 가장 촘촘한 회합체이며 가장 작은 회합수를 가지고 여러가지 에너지론적 관점에서 가장 열역학적으로 유리한 구조이다. 미셀의 모양을 고려할때 계면활성제의 화학적구성뿐만 아니라 분자구조도 알아야 한다. 즉 구성원자들이 어떤 공간배치를 하는가를 이해해야 한다. 이러한 기하학적 개념은 계면활성제의 회합성질을 이해하는데 아주 유용하다. 대개의 경우 물분자가 미셀핵과 접촉하고 있지 않고 생각하지만 약간 정도는 미셀계면이라고 하는 가상의 표면에서 물과 미셀핵이 접촉하고 있다. X-ray 결과에 따르면 계면활성제의 부피가 미셀이 형성되는 동안 불변이라는 것을 밝혀 냈는데 이것은 미셀핵의 부피가 보통의 탄화수소의 부피와 동일하다는 것을 의미한다. 미셀핵의 부피는 다음과 같다.

$$V = n'(27.4 + 26.9n_c')$$

n' : effective micellar aggregation number

n_c' : 소수성사슬중의 탄소원자수 (총탄소수에서 1을 뺀 것)

미셀핵은 빈 공간을 가질 수 없으므로 미셀반경은 계면활성제의 소수성사슬길이를 초과할 수 없다. 계면활성제분자의 최대길이 (l_{max}) 는 다음과 같다.

$$l_{max} = 1.5 + 1.265n_c \text{ \AA}$$

[C-C-C 2.53 \AA, terminal C-C-H 2.1 \AA, 1/2 (친수기-C) 0.6 \AA]

실제의유효길이 l_{eff} 는 l_{max} 의 75% 로 이는 소수성사슬이 최대로 퍼질 수 없음을 의미하는 것이다. 또한 분자자체의 gauche conformation 과 비틀림 때문에 l_{max} 는 이론적 최대의 80% 정도이다. Israelachvili 는 회합체의 기하구조를 계면활성제의 입체구조로부터 해석하였는데 critical packing parameter (v/a_0l_c) 를 이용하여 회합체를 형성하는 계면활성제의 구조와 회합체의 기하구조에 대한 일반적인 원칙을 제시하였다. 친수기가 작은 경우는 extended bilayer, large vesicle, inverted micelle 을 형성하며, 음이온 계면활성제에 pH 변화를 주거나 고전해질, 다가 양이온을 가하면 생성될 수 있다. 이중결합을 가지고 있는 경우 (특히 여러개의 cis 결합인 것) 는 larger vesicle, inverted micelle 을 형성한다. 여러개의 사슬을 갖는 경우는 탄화수소의 녹는점 이상의 온도에서 사슬의 분자운동증가로 trans-gauche chain-isomeration 이 일어

나고 l_c 가 감소하여 구조변화가 일어난다.

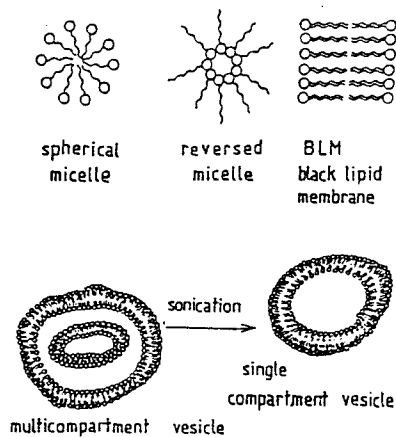
표 1. 계면활성제의 구조에 따른 회합체의 기하구조

Critical packing parameter, v/a_0l_c	계면활성제의 종류	회합체의 구조
< 0.33	하나의 소수성사슬과 상대적으로 큰 친수기를 가진 계면활성제	구형 또는 타원체의 미셀
$0.33-0.5$	친수기가 상대적으로 작은 계면활성제 또는 고농도의 전해질에서의 이온성 계면활성제	실린더 또는 rod-like 형 미셀
$0.5-1.0$	큰 친수기와 두개의 유동성 소수성 사슬을 가진 계면활성제	베시클 또는 유동성 이중층
1.0	작은 친수기 또는 두개의 경직된 소수성 사슬을 가진 계면활성제	확장된 이중층
> 1.0	작은 친수기와 상대적으로 큰 두개의 소수성 사슬을 가진 계면활성제	역미셀

v : volume of hydrophobic portion of molecule

a_0 : optimum head group area

l_c : critical length of hydrophobic tail



5) 계면활성제의 구조-특성 관계 : Structure-Property Relationship

① 소수성기의 효과

계면활성제의 탄소사슬길이에 따른 cmc 의 변화는 모든 계면활성제에서 유사하게 나타나며 (nonspecific) 탄소길이가 증가함에 따라 cmc 는 감소한다. (Klevens)

$$\log \text{CMC} = A - Bn_c$$

소수성사슬이 측쇄형으로 되어 있을 때 실제 탄소수보다 1/2 개 감소하는 효과를 보이며, 같은 탄소수의 직쇄형보다 cmc 가 크다. Aromatic ring (phenyl) 은 지방족의 경우보다 친수성이 강하여 실제의 효과로는 3.5 개의 methylene 에 해당한다. 소수성사슬이 불포화된 것은 포화된 경우보다 cmc 가 3~4 배 증가하며, cis 는 trans 보다 cmc 가 더 높다. 이것은 cis 가 packing 하는데 제약을 더 받아서 미셀화하는 경향이 작아지기 때문이다.

소수성기내에 친수기(알콜, 케톤, 아마이드 등)가 있을 때에도 cmc 가 증가한다. 소수성사슬내에 존재하는 알콜기는 친수기와 알콜기사이의 탄소수효과를 반으로 경감시킨다. 친수성치환기와 친수기가 같은 탄소에 있으면 그 탄소는 소수기에 아무런 기여를 못한다. 새로운 계면활성제의 소수성 사슬로는 silicon 계와 fluorocarbon이 있는데, fluorocarbon 은 독특한 계면활성으로 cmc 가 아주 낮고 표면장력도 아주 낮게 한다. 탄화수소보다 소수성효과가 훨씬 크다.

소수성사슬들의 소수성 효과 : hydrocarbon < silicones < fluorocarbon

② 친수기의 영향

소수성기가 cmc 에 영향을 주는 주인자이고 친수성기의 종류는 소수성사슬의 구조변화보다 cmc 에 대한 영향이 작다. 이온성 친수기가 물에서 완전히 해리될때 미셀형성에 주는 영향의 차이는 거의 없다. 이것은 미셀형성의 원동력이 물과 소수성사슬사이의 상호작용에 기인하여 일어나기 때문이다. 물론 친수기의 수화정도, size, 반대전하이온효과에 따라 cmc 에 대한 영향이 다르게 나타날 수 있다. 그러나 친수성기의 위치는(소수성 사슬에서의) cmc 에 중요한 영향을 미친다.

Polyoxyethylene 계 비이온 계면활성제 (AEO) 는 EO 부가몰수가 증가하면 친수성이 증가하여 cmc 가 증가한다.

$$\ln \text{CMC} = A' + B'y \quad [y: \text{EO 부가몰수}]$$

표 2. 계면활성제의 cmc (25℃)

계면활성제	cmc (10^{-3} M)
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Li}$	8.9
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	8.1
$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2\text{Mg}$	1.8
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$	10
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CO}_2\text{K}$	12.5
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}$	14.7
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	17
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	16
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$	0.046
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$	0.087
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$	0.109
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_2\text{N}\rightarrow\text{O}$	2.1
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$	3.6
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	5.3

비이온에서 EO 는 친수성을 증가시켜 주는 역할을 하여 EO 부가 몰수가 증가할 때 cmc 가 증가하지만 AES 에서는 EO 부가몰수가 증가할 수록 cmc 가 감소하는 상반된 효과를 보여준다. 즉, AES 에서 EO 사슬은 소수성으로 작용했다는 것을 의미한다. 전해질의 효과도 AES 에 대해서는 특이성이 나타나는데 EO 가 부가된 비이온계면활성제가 전해질에 영향을 거의 받지 않고 반면에 이온성계면활성제는 전해질에 민감한데 AES 는 AS 보다 전해질에 더욱 민감한 영향을 받는다. 이러한 AES 의 특이성은 EO 사슬이 sulfate

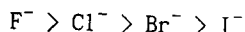
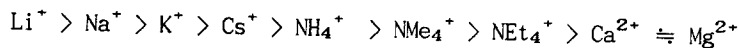
때문에 수화정도가 감소하여 소수성이 나타나고 한편 친수성기와 적절히 조화를 이루어 미셀형성시 친수성기의 공간적 제약을 줄여주기 때문이라고 설명된다.

친수기가 2개인 계면활성제는 같은 소수기를 갖는 단일 친수성 계면활성제보다 cmc 가 훨씬 크다.

③ 반대전하이온의 영향

반대전하이온의 결합정도가 ΔG_m 에 영향을 준다. 반대전하이온이 해리될수록 친수성기 간의 정전기적 반발력이 강해지기 때문에, 반대전하이온의 결합이 증가하면 cmc 는 감소한다. 반대전하이온의 polarizability, 원자가가 증가하면 ion pairing 정도가 증가하고, 반대전하이온의 수화반경이 증가하면 ion separation 정도가 증가한다.

같은 원자가에서 수화반경이 cmc 에 대하여 약간의 영향을 주지만 원자가의 변화는 cmc 에 큰 영향을 준다.



→ cmc 감소

표 3. cmc 에 대한 반대전하이온의 효과

계면활성제	반대전하이온	cmc ($10^{-3}M$)
Lauryl sulfate	Na ⁺	8.32
	K ⁺	7.17
	Cs ⁺	6.09
	(CH ₃) ₄ N ⁺	5.52
	(n-C ₃ H ₇) ₄ N ⁺	2.24
Dodecyl triammonium	F ⁻	8.4
	Cl ⁻	3.8
	Br ⁻	1.9
	NO ₃ ⁻	0.8

④ 첨가제의 효과

이온성계면활성제에 전해질을 첨가하면 cmc 가 감소하지만, 비이온이나 양성계면활성제는 전해질효과가 작다. cmc 가 감소하는 이유는 첨가된 전해질이 친수성기의 반발력을 줄여주기 때문이다. 즉, ΔG_m 을 감소시켜 미셀화를 촉진한다.

비이온계면활성제의 전해질 영향은 전해질이 용매의 성질을 바꾸어 소수성기에 영향을 주기때문에 일어나는 것으로 보인다. 전해질을 첨가하면 물의 구조가 더욱 더 구조화되는데, 계면활성제가 단분자로 용해될때 더욱더 물의 구조를 파괴하기가 어려워지므로 단분자로 분산되기 보다는 미셀을 형성하는 것이 더 유리해진다. 결국은 salting-out 과 cmc 저하가 나타난다.

Polyoxyethylene 계 비이온 계면활성제는 EO 사슬이 특정양이온을 배위하는 소위 psuedo crown ether 형태를 이룰 수 있다. 이러한 현상은 미셀화 과정에 영향을 줄 수 있다고 알려져 있다.

⑤ 유기물질의 영향

수불용성 유기물의 첨가는 미셀표면의 곡면을 변화시키고 회합체의 크기를 변화시킬 수 있다. 이러한 변화는 계면활성제간의 상호작용에 변화가 일어나기 때문이며 소수성사슬 간의 상호작용에도 변화가 일어난다. 이러한 가용화물질의 첨가는 cmc 를 낮춘다. 그러나 전해질보다는 효과가 작다.

6) 계면활성제의 다른 회합체들

① 비수계 용액에서의 미셀형성

비수계 용액에서는 역미셀 (reversed micelle) 이 형성되는데, normal micelle 의 hydrophobic 효과와는 달리 electrostatic 효과에 의하여 형성된다. 즉, 친수기와 용매 사이의 불리한 상호작용을 피하기 위하여 미셀이 형성된다. (hydrophilic effect) 대체로 수용성 미셀보다 회합수가 작다.

② 베시클과 세포막

친수성기는 작고 소수성기가 너무크거나 이중사슬 또는 측쇄가 많아서 보통의 미셀형태로 packing 하기가 어려운 것은 extended planar bilayer 를 형성한다.

무한히 확장된 planar bilayer 는 edge effect 와 entropy 의 문제점을 안고 있어 vesicle 이 형성되는 원동력이 된다.

최근에 주목받고 있는 계면활성제 회합체중의 하나인 vesicle 은 phospholipid 나 자발적으로 vesicle 을 형성하는 계면활성제를 용해시켜 multilayer vesicle (liposome) 을 얻은후, sonication 및 agitation 으로 unilamellar vesicle 을 얻는다.

Unilamellar vesicle 의 특징은 bilayer 로 구성되어 있으며 등근 공모양을 하고 있고, 크기는 30~100nm 이며 vesicle 내에 물을 encapsulation 하고 있다. 이것은 vesicle 의 응용에 유용하다. Vesicle 은 또한 유용성물질을 가용화시킬 수도 있다. vesicle 내부에 약효성분을 encapsulation 시키고 dialysis 나 기타의 정제방법으로 정제하면 vesicle 외부에는 약효성분이 없고 내부에만 encapsulation 된 것을 얻을 수 있다. 이 때문에 수용성 약효성분과 유용성약효성분을 동시에 전달할 수 있어, drug-delivery system 에 응용될 수 있다. 보통의 vesicle 은 비교적 안정성이 크긴 하지만, 장기적으로는 안정성이 없으며, 다른 계면활성제와 상호작용으로 vesicle 구조가 붕괴될 수 있다. 따라서 vesicle 을 사용한 경구투여용 DDS 는 한계가 있고 vesicle 이 붕괴될 경우 너무 빠른 속도로 약물이 전달된다. 이에 대한 개선방안으로 polymerized vesicle 등이 개발되고 있는데, 계면활성제분자들이 crosslinking 되어 vesicle 의 안정성이 크게 증가한다. polymerize 하는 기능기들은 계면활성제의 여러 곳에 위치할 수 있다.

생체막이 인지질계의 계면활성제가 이중층을 이루고 있는 (Singer 와 Nicolson, 1972) 점에서 계면활성제로 만들어진 인공적인 membrane 과 이의 응용이 주목을 받고 있다.

2. 계면활성제의 액정 (liquid crystal)

앞에서도 살펴보았듯이 계면활성제는 스스로 회합하려는 성질이 있어 계면활성제의 농도가 증가하면 미셀과 같은 회합체를 형성한다. 계면활성제의 농도가 계속 증가하여 미셀의 공간점유가 커지면 미셀간의 상호작용이 증가된다. 이들 미셀들 사이에는 정전기적 또는 입체적 반발력이 작용하는데 용액이 미셀들로 가득차게 되면 실린더형의 미셀을 형성하거나 입방구조의 배열을 하게 된다. 계면활성제의 농도가 더욱 증가하면 hexagonal 또는 lamellar 상의 배열을 하는 액정구조가 생기기 시작한다. 계면활성제의 액정에는 thermotropic liquid crystal 과 lyotropic liquid crystal 의 두가지 종류가 있는데, thermotropic liquid crystal 은 구조와 성질이 온도에 의존적이며, lyotropic liquid crystal 은 용매와의 상호작용에 의하여 구조와 성질이 결정된다. Soap 을 제외한 모든 계면활성제들이 lyotropic liquid crystal 을 형성하는 것으로 알려져 있다. 계면활성제의 액정상은 계면활성제의 농도가 20~80% 의 넓은 영역에서 형성될 수 있어 계면활성제의 응용에 있어서 대단히 중요한 의미를 가질 뿐만 아니라 계면활성제의 성질을 이해하는데 있어서도 아주 중요하다.

“계면활성제를 완전히 이해하는 것은 계면활성제가 이를 수 있는 가능한 모든 상태를 아는 것에 달려 있다.” (Lauglin) 라고 하였듯이 계면활성제용액의 거동을 이해하기 위해서는 많은 phase diagram 을 이용하는 것이 필요하다. 특히 구조-용해성, 특정목적에 따른 최적선택, 계면활성제에 대한 세부적인 이해, 새로운 계면활성제의 design 에 대한 이해가 있어야 한다.

계면활성제의 액정구조에는 18 가지의 형태가 있을 수 있는데 흔히 나타나는 형태는 lamellar, hexagonal, cubic 의 세가지이다.

Lamellar phase 는 액정중에서 유동성이 있는 구조로 소수성사슬의 불규칙한 영역이 존재하고 (보통의 액정구조에서는 C-C conformation 이 모두 trans) 불규칙정도가 경우에 따라 상당히 차이가 있어 여러가지 라멜라 구조가 존재한다. uniaxial 의 규칙성을 가지며 기본구조는 bilayer 이다.

표 4. 주요 계면활성제 액정구조

기호	구조	별칭
I1	Cubic	Viscous isotropic
H1	Hexagonal	Middle
V1	Cubic (bicontinuous)	Viscous isotropic
L α	Lamellar	Neat
V2	Reversed cubic (bicontinuous)	
H2	Reversed hexagonal	
I2	Cubic	

Hexagonal phase 는 cylindrical micelle 이 밀집충진된 것으로 고점성 유체이다. Cubic phase 는 점도가 높으면서 투명하고 광학적으로 등방성인 액정구조여서 characterize 하기가 가장 까다로우면서 잘 알려져 있지 않은 구조이지만 가장 흔한 액정구조이다. 계면활성제 수용액에서 발견되는 주요 액정상이다. 보통의 계면활성제 LC 는 lyotropic 하며 넓은 농도에 걸쳐 존재하고 물을 계속 첨가하면 결국은 isotropic 용액으로 전이한다.

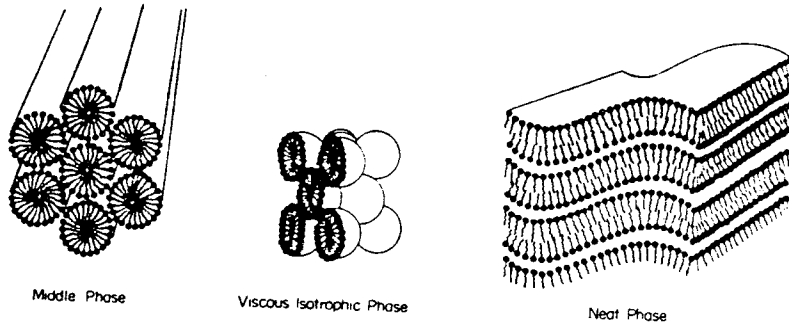


그림 4. 주요 액정구조

3. 계면활성제의 혼합계

계면활성제가 실제 응용될 때, 많은 경우에 있어서 단순계면활성제보다 혼합 계면활성제가 사용된다. 그 이유는 계면활성제의 원료가 한종류의 물질이 아니라 여러가지 물질의 혼합계이기때문이기도 하지만 상이한 종류의 계면활성제들의 조합의 경우가 많기 때문이다. 계면활성제의 혼합계가 중요한 이유는 단일계면활성제의 경우보다 우수한 성능을 발휘하기 때문이다. 한종류의 유화제보다는 두종류 이상의 유화제를 사용할 경우 유화의 안정성이 증가하며 세제의 경우 음이온계면활성제와 비이온계면활성제의 조합은 각각의 경우보다 우수한 성능을 발휘할 뿐만아니라 음이온 계면활성제의 자극성이 크게 낮아진다. 일반적으로 계면활성제의 혼합계가 나타내는 계면활성의 증가를 상승효과 (synergism) 라는 용어로 표현한다. 상승효과는 정성적인 의미이지만 mixed micelle의 열역학적 고찰로부터 상승효과를 표현하는 변수를 도출해낼 수 있다. 계면활성제 혼합계는 non-ideal 거동을 보이므로 non-ideality parameter, β (synergism의 의미를 갖는다.) 를 도입하여 표현할 수 있다. (Corkill, 1974)

surfactant 1, 2의 혼합계에서 성분 1의 activity coefficient 를 f_1 이라하면, 성분 1의 단분자농도와 활동도계수는 다음과 같이 표현된다.

$$C_1^m = f_1 x_1 CMC_1 \quad [x_1: \text{co-micelle 에서의 성분 1의 분율}, CMC_1: \text{성분 1의 순수 CMC}]$$

$$f_1 = \exp [\beta(1-x_1)^2]$$

으로 표현된다. 혼합계의 CMC 에서, $C_1^m = \alpha CMC$ [α : 성분 1의 분율] 이므로

$$x_1 \exp [\beta(1-x_1)^2] = \alpha CMC / CMC_1$$

$$(1-x_1) \exp [\beta x_1^2] = \alpha CMC / CMC_2$$

이 두방정식의 해를 구하면 계면활성제의 분율과 비이상성변수인 β 의 관계를 구할 수 있다. β 의 물리적 의미는 계면활성제간의 synergism 또는 compatibility 이다. 음(negative)값으로 크게 커질 경우, 두 성분간사이에 attractive interaction 이 존재하고, 두 성분의 화학적 성질이 유사할 경우, β 의 절대값이 작다. 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제의 조합은 비교적 큰 non-ideality 를 보여, 큰 β 값이 얻어진다. 비이온 계면활성제가 음이온 계면활성제사이의 전기적 반발력을 차단하고 ion-dipole interaction 에 의하여 친화성이 증가하기 때문이다. 가장 큰 β 값은 양이온계면활성제

와 음이온 계면활성제의 혼합계에서 발견된다.

계면활성제 조합간의 상승효과를 경험적인 순서로 나타내면 다음과 같다.

anionic-cationic > anionic-amphoteric > anionic-nonionic > the same ionics

표 5. 계면활성제 혼합계의 non-ideality parameter

Mixture	β
furorocarbon soap/AS	1.07
AEO /AO	-0.8
SLS/LAS	-0.9
AES/LAS	-0.85
SLS/AEO	-3.6
sulfosuccinate/NPE	-3.7
SLS/AO	-4.4
AES/betaine	-11.8
C10 AS/C10 TAB	-13.2

표 6. Betaine 와 SLES 의 혼합계에서의 cmc

mole fraction of betaine	CMC of mixture ($\times 10^{-3}$ M)	monomer concentration of SLES
0	2.0	2.0
0.001	-	0.572
0.01	-	0.273
0.02	-	0.210
0.05	0.149	0.142
0.1	0.114	0.103
0.3	0.077	0.054
0.5	0.07	0.036
1.0	0.9	0

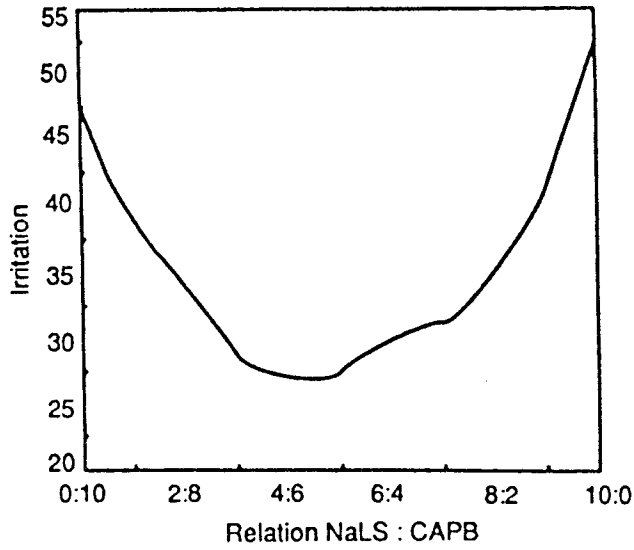


그림 5. SLS 와 cocoamido propylbetaine 의 혼합계의 mild 효과

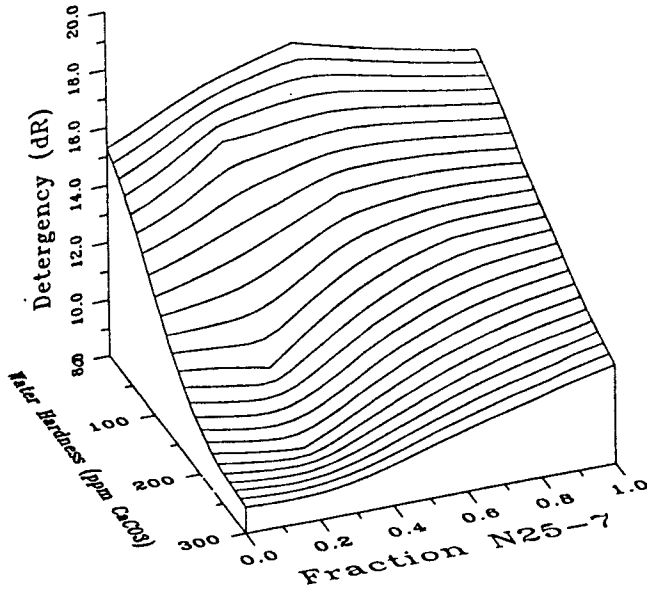


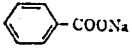
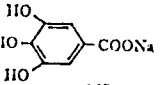
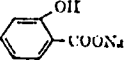
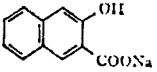
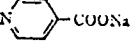
그림 6. LAS 와 AEO 혼합계의 세정력

4. 계면활성제 용액에서의 Hydrotrope 의 효과

일반적으로 하이드로트로프 (hydrotrope) 라는 물질들은 물에 잘 녹지 않는 물질의 용해도를 증가시키는 물질을 말하는데 Neuberg (1917) 가 hydrotrope 라는 용어를 처음으로 도입하였다. 그후 Lawrence (1964) 가 hydrotrope 라는 용어를 사용하였을때는 작용 메커니즘이 처음과는 약간 다른 의미로 사용되었는데, 그는 단쇄의 계면활성제 (hydrotrope) 가 고농도의 계면활성제용액에서 나타나는 액정상 (gel)의 형성을 지연시키는 효과가 있음을 지적하였다. Friberg 와 Rydhag (1970) 는 지방산 또는 지방알콜의 존재하에서 생성되는 계면활성제의 액정상, lamellar phase 의 형성을 hydrotrope 가 방해한다고 설명하여, 처음으로 hydrotrope 의 메커니즘을 제안하였다. 그당시에 알려져 있던 hydrotrope 는 xylene sulfonate, toluene sulfonate, cummene sulfonate 와 같은 단쇄의 aromatic sulfonate 인데, Friberg 는 hydrotrope 효과를 기하구조로 설명하였다. 즉, 단쇄의 aromatic sulfonate 들이 긴 소수성사슬을 가진 계면활성제의 액정구조 (소수성 영역, palisade) 에 위치하여 평행하게 잘 충전되어 있던 소수성 사슬들의 배열을 불안정하게 하여 액정구조의 생성을 방해하고 등방성 용액으로 만든다.

용해도와 관련된 또다른 용어로는 가용화 (solubilization) 가 있는데, micelle 이나 계면활성제의 회합체의 존재하에서 물에 잘 용해되지 않는 물질이 회합체에 의하여 용해도가 증가하는 현상을 가리킨다. 일반적으로 가용화는 미셀과 같은 회합체를 매개로 용해도가 증가하는 것을 설명하는 것이지만, hydrotrope 는 미셀형성이 필요하지 않는 점에서 구별된다. 그러나 최근에는 계면활성력이 있는 hydrotrope 들이 등장하면서 이러한 개념의 구분도 명확하지 않게 되었다.

표 7. Riboflavin 의 가용화효과

<i>Hydrotropic compound</i>	<i>Conc. of hydrotrope</i>				
	1%	2%	3%	5%	10%
 -COONa	0.38	0.48	0.64	1.10	3.10
 -COONa	0.67	0.92	1.46	2.85	7.34
 -COONa	0.53	0.96	1.30	2.90	7.70
 -COONa	5.60	12.50	19.60	34.30	97.80
 -COONa	0.37	0.50	0.66	1.10	2.40

Hydrotrope 의 개념이 계면활성제의 수용액에서 정립되었듯이, 액체세제 (기본적으로 계면활성제의 수용액) 에서 유용한 특성을 나타낸다. 계면활성제가 고농도일 때, 액정이 형성되고 점도가 상승해서 다루기 어렵거나 물에 희석되기 어려운 경우가 종종 발견된다. 이때 hydrotrope 를 첨가하면 고농도의 계면활성제 수용액에서도 액정형성이 지연되거나 파괴되어 적당한 점도의 투명한 액체조성물을 얻을 수 있다. 뿐만 아니라 저온에서도 계면활성제의 용해성을 향상시켜 저온 상분리현상이 일어나지 않게 할수 있고, 고온에서는 polyoxyethylene 계 비이온 계면활성제의 용해성을 증가시켜 cloud point 를 증가시키는 효과도 있다. 한편, 섬유로부터 유성오염이 제거될 때, rolling-up 의 경로이외에도 유성오염-계면활성제의 액정구조가 형성되면서 제거되는데, hydrotrope 는 물-계면활성제-유성오염의 등방성영역을 확장함으로써, 즉 유성오염-계면활성제의 액정구조를 지연시킴으로써 세정력을 증가시킬 수 있는 효과도 보고된 바 있다.

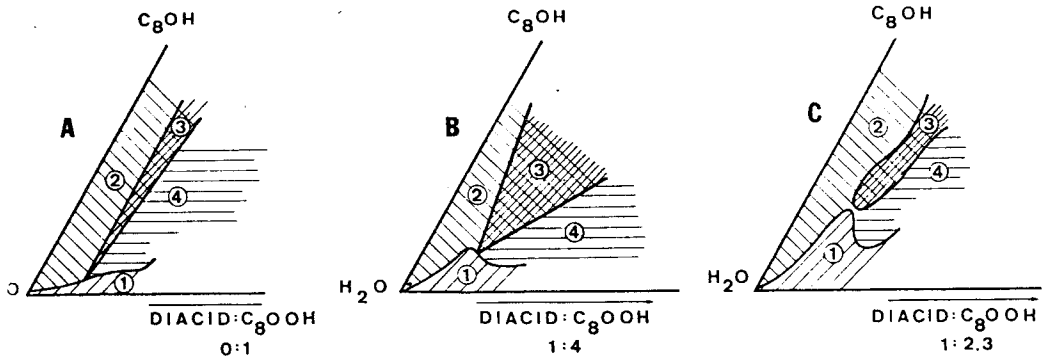


그림 7. Hydrotrope 의 액정형성 방해에 의한 세정성의 증가

- ① 등방성 수용액 ② 등방성수용액 + octanol
- ③ 등방성수용액 + octanol + lamellar liquid crystal
- ④ 등방성 수용액 + lamellar liquid crystal

Aromatic sulfonate 이외에도 여러가지 물질들이 계면활성제에 대한 hydrotrope 효과가 있는 것으로 알려져 있는데 전통적인 hydrotrope 로는 요소를 들 수 있다. 요소의 hydrotropic 효과는 aromatic sulfonate 와는 다른 것으로, 이온성계면활성제의 액정구조에서 water phase 의 유전상수를 증가시켜 반대전하이온의 친수성기에 대한 결합력을 감소시킴으로써 친수성기간의 반발력을 증대시켜 액정형성을 지연시키는 것으로 이해되지만, 효과는 크지 않다. 최근에는 새로운 형태의 hydrotrope 들이 등장하고 있는데, 계면활성력이 있으면서 기존의 aromatic sulfonate 보다 뛰어난 효과를 가진 것으로 보고되고 있다.

표 8. 상업적으로 판매되는 hydrotrope 들

화학명	상품명	제조회사
Sodium xylene sulfonate	SXS	Aldrich Chemical Co.
Phosphate ester	TRITON H-66	Union Carbide
Alkyl naphthalene sulfonate	PETRO BA	Deseto Chemical
Diphenyl ether sulfonate	DOWFAX 2A-1	Dow Chemical Co.
Butyl glycoside	Simulsol SL-4	SEPPIC
C21 Diacid	DIACID 1550	Westvaco Corp.

C21 diacid 는 linoleic acid 와 acrylic acid 가 Diels-Alder 반응에 의하여 고리화합물을 형성하여 얻어지는 것으로 비교적 긴 소수성 사슬을 가지고 있지만 분자의 중간위치와 말단에 두개의 carboxylate 가 있어 두개의 carboxyl 기 사이의 탄화수소사슬은 액정 구조내에서 활처럼 굽어져 액정구조의 형성을 더욱 어렵게 만드는 것으로 알려져 있다.

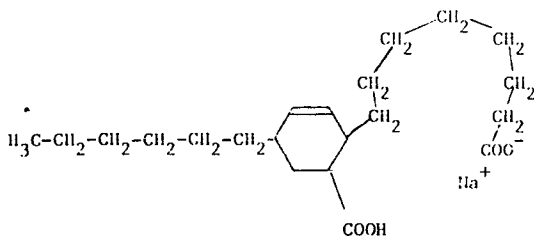


그림 8. Diacid 의 conformation

Hydrotrope 효과가 없는 계면활성제들의 혼합계에서도 서로간의 hydrotrope 효과가 나타날 수 있는데 예를 들면 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제인 polyoxyethylene alkyl ether 사이에는 점도가 감소하고 cloud point 가 상승하는 효과가 나타난다. 이러한 현상을 pseudo hydrotropic 효과라고 하기도 한다.

Hydrotrope 는 계면활성제의 수용액에서 앞에서 살펴본 바와 같이 여러가지 효과를 가지고 있어 액체세제의 제조에서 필수적인 성분으로 인식되어 왔다. 또한 분무건조 (spray-drying) 방식으로 건조되는 분말세제의 경우, 건조전에 슬러리의 점도를 낮추어 분무건조를 용이하게 하기 위하여 hydrotrope 를 사용하기도 한다. 최근에는 환경 등의 문제로 액체세제가 농축화되는 추세에 따라 액체세제에서 hydrotrope 의 중요성이 날로 증가되고 있다.

5. 계면활성제용액의 structuring

액체세제는 제품의 소구점에 따라 다양한 형태가 있는데, light-duty 액체세제, 대표적인 것으로는 주방용세제의 경우 계면활성제들로만 이루어져 있으며 투명한 등방성 계면활성제 수용액으로 이루어져 있다. 한편, 특수한 목적의 액체세제, 예를 들면 불용성 연마제를 함유한 액체세제나 빌더의 함량이 많은 농축 액체세탁세제, 다목적 세제 등은 계면활성제이외에 다량의 전해질, 점토, 연마제 등을 함유하고 있어 이들을 안정하게 분산시켜 침전이 되지 않도록 해야 할 필요가 있다. 이러한 효과를 얻기 위해서는 액체의 점도를 아주 높이거나 thixotropic 액체를 이용하는 방법이 있으나, 현재, 가장 널리 주목받고 있는 것은 바로 structured liquid 이다.

보통의 액체세제가 등방성의 계면활성제 수용액인 반면, structured liquid 는 일종의 액정구조를 갖는 계면활성제 조성물이며 순수한 의미의 용액은 아니다.

Structured Liquid	Isotropic Liquid
<ul style="list-style-type: none"> - 계면활성제의 액정상이 structuring 하고 있다. - 불용성 입자를 분산시키는 능력이 있다. - 외관이 불투명하다. - 점도가 1000 cps 이상이다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 계면활성제가 단일상의 등방성용액을 이루고 있다. - 불용성입자의 분산능력이 없다. - 외관이 투명하다. - 계면활성제농도의 한계가 있다.

Structured liquid 는 계면활성제의 lamellar 상이 spherulite (multi-lamellar vesicle) 를 이루며 용이한 흐름성을 갖고, 고체입자의 분산성을 갖는 액체이다. lamellar 상의 안정화된 structured liquid 를 얻기 위해서는 spherulite 의 부피분율이 0.6 이상이어야 하고, 고체입자를 분산시키기 위해서는 훨씬 더 커야 한다. (Steric stability) Lamellar 상의 droplet 은 계면활성제의 이중층과 물층이 교대로 된 라멜라 상이 양파구조와 같이 동심원을 이루고 있는 구조로 평균 lamellar droplet 의 크기는 0.5 μ 정도이며 이중층간의 거리는 10nm, 이중층의 겹질수는 평균 25 이다.

표 10. Structured liquid 의 구성

음이온 계면활성제	비이온 계면활성제	전해질	불용성 물질
LAS AES AS Soap	AEO APG alkanol amide	sodium carbonate sodium chloride sodium sulfate sodium citrate	calcite zeolite
5~20%	5~10%	1~10%	10~50%

lamellar 상의 structured liquid 는 일반적으로 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성

제의 조합으로 친수기간의 반발력을 감소시키고 적정량의 전해질을 첨가하여 생성된다. 안정한 lamellar 상의 영역은 유기용매, 고분자, hydrotrope 의 첨가에 의하여 변동될 수 있으며, 유기용매나 hydrotrope 는 lamellar 상을 불안정하게 하는 효과가 있다. 유기용매나 hydrotrope 은 lamellar 층의 core 또는 palisade 영역에 가용화되어 hydrotrope 의 효과처럼 액정구조를 파괴하여 lamellar 상을 불안정하게 한다.

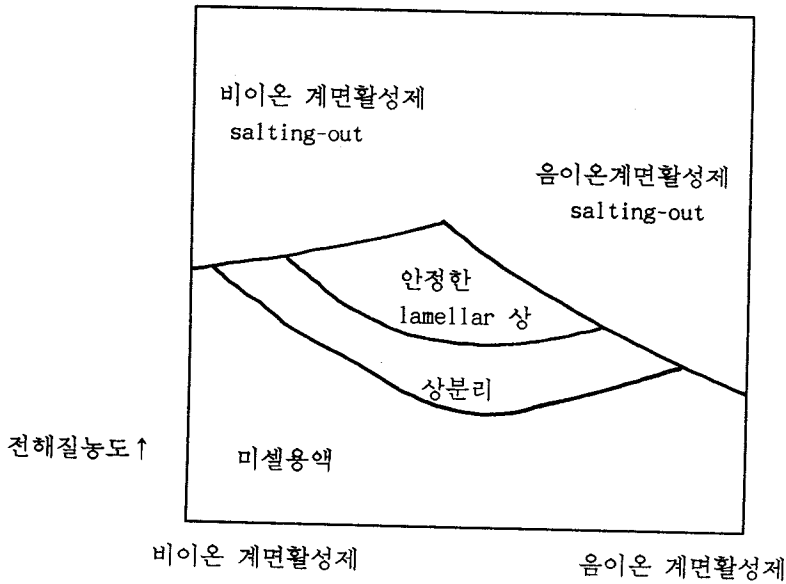


그림 9. Structured liquid 의 상평형도

Lamellar 상은 spherulite들의 flocculation에 의하여 안정성이 감소할 수 있어, 증점제 또는 보조 structuring agent 로써 점토나 고분자가 첨가되기도 한다. Montmorillonite, smectite 와 같이 thixotropic 점성을 갖는 점토들은 자체적으로도 structuring 을 할 수 있어 lamellar 상의 structuring 에 기여할 수 있다. Spherulite 의 분산안정성을 위해 고분자가 첨가되는데, 고분자는 spherulite 간의 접근을 막고 분산성을 향상시킨다. 이러한 효과를 가지는 것으로 알려진 고분자로는 polyacrylate, polyacrylamide, cationic modified vinyl polymer, modified cellulose 등이 있다.

6. 참고 문헌

1. J. H. Clint, "Surfactant Aggregation", Chapman & Hall, New York (1992)
2. D. Myers, "Surfactant Science and Technology", VCH Publishers, Inc., New York (1988)
3. Proceedings of the 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, AOCS (1993)
4. D. F. Williams, W. H. Schmitt, "Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry", Blackie Academic & Professional, London (1994)
5. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces, 5th Ed.", John Wiley & Sons, Inc., New York (1990)
6. K. Ogino, M. Abe, "Mixed Surfactant Systems, S. S. No. 46", Marcel Dekker Inc., New York (1993)
7. Y. Moroi, "Micelles", Plenum Press, New York (1992)
8. P. H. Elworthy, A. T. Florence, C. B. Macfarlane, "Solubilization by Surface-active Agents", Chapman & Hall, London (1968)
9. "Mixed Surfactant Systems", 65th Colloid and Surface Science Symposium (1991)
10. "Structure/Performance Relationship in Surfactants", ACS 186th Meeting (1983)
11. Milton J. Rosen, et al., JAOCS, 69(1), 30 (1992)
12. J. M. Cox, S. E. Friberg, JAOCS, 743 (1981)
13. B. F. Ward, et al., JAOCS, 52(7), 219 (1975)
14. Michael F. Cox, JAOCS, 63(4), 559 (1986)
15. P. L. Robinson, JAOCS, 69(1), 52 (1992)
16. Th. F. Tadros, "Surfactants", Academic Press, Washington D.C. (1984)
17. M. Dahanayake, W. Kristoff, HAPPI, 2, 150 (1992)

18. W. W. Schmitt, W. Lilienthal, K. H. Raney, S. T. Dubey, JAACS, 71(7), 695
(1994)
19. M. M. Rieger, Cosmetics & Toiletries, 101, 23(1993)
20. B. Milwidsky, HAPPI, 5, 68(1986)
21. D. J. Dell, Cosmetics & Toiletries, 108, 79 (1993)