

계면활성제 회합체를 이용한 화장품용 무기소재 제조

오 성 근

한양대학교 응용화학공학부 화학공학과

1. 서 론

계면활성제는 한 분자내에 친수성 부분과 친유성 부분이 동시에 존재하여 서로 다른 두 상간에 형성된 계면에 흡착하여 계면의 물성을 크게 변화시키거나, 구조적인 특성으로 인하여 용액 내에서 특정 형태의 aggregate (회합체)를 형성한다. 형성되는 회합체의 모양과 크기는 계면활성제의 종류, 농도, 염의 존재유무, 온도, 수용액의 경우 pH등에 따라 구형미셀, 실린더형 미셀, hexagonal micelle, lamellar 구조 또는 vesicle 등이 형성된다. 또한 물/계면활성제/오일 혼합물에서는 그림 1과 같이 normal microemulsion, liquid crystal, cubic phase, reverse microemulsion 등 다양한 구조의 회합체가 형성된다.

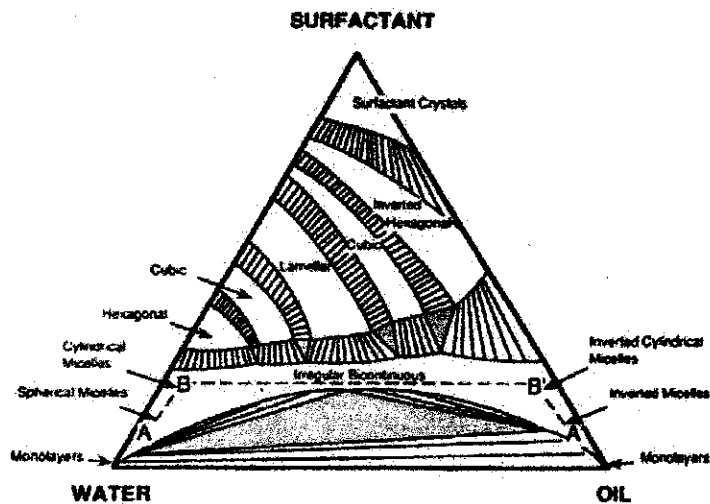


그림 1. 물/오일/계면활성제 혼합계에서 나타날 수 있는 미세구조 종류

이러한 계면활성제 회합체를 반응 매개체로 이용하여 여러 형태의 미세입자를 제조 하고자하는 연구가 최근 많이 보고되고 있다. 일례로 reverse microemulsion 또는 vesicle을 이용하여 Pt 또는 Pb와 같은 금속입자, CdS 같은 반도체 입자, $YBa_2Cu_4O_8$ 의 초전도체 입자, barium ferrite 같은 자성체 입자들이 제조 연구되었다. 한편 고분자 latex 들이 microemulsion내에서 중합반응을 실행하여 합성된 보고도 많이 있다. 계면활성제 회합체 내에서 제조된 입자들은 입자크기 분포가 매우 균일하고 크기도 대략 수십에서 수백 nm에 이며 이는 회합체 크기와도 같은 수준이다.

화장품에 입자 형태로 이용되는 무기소재로는 산화철, 산화티탄, 산화아연, 카올린, 초크, 함수규산 알루미늄 등 주로 색조화장품의 안료, 기초제품의 자외선 차단제로 이용되는 소재들과 특수 기능을 부여한 소재로 이용되는 경우가 있다. 이 때 사용되는 무기소재의 크기, 크기분포, 입자모양은 무기소재들이 제품에서 나타나는 성능과 외관에 커다란 영향을 준다.

또한 입자의 크기가 매우 작은 경우 입자의 부피에 대한 표면적의 비가 커서 입자의 물성은 입자 bulk 물성이 아닌 표면 물성에 좌우되어 비록 화학적 조성이 같더라도 큰 입자의 경우와는 매우 다른 물성을 갖는 소재를 제조할 수 있다. 입자의 성능이 표면적에 비례하는 경우 입자의 크기가 작을수록 같은 질량의 입자에서 표면적이 증가됨으로 입자의 효능은 증가된다.

미세입자들을 제조하는 방법에는 기계적으로 grinding 하는 방법이 있는데 이는 제조공정이 간단하고 대량생산이 가능한 장점이 있으나 입자의 모양을 제어하기 힘들고 입자 분쇄과정중 입자간 마찰력에 의하여 열이 발생되므로 미세입자들이 용해되어 서로 다시 합체되므로 일정크기 이하의 입자를 얻기가 어렵다.

한편 입자제조 방법에 화학적 반응이 수반되는 공침법, sol-gel 법, 분무법 등이 있으며 각각에는 장단점이 존재한다. 최근에는 입자의 크기와 분포를 제어하기 위하여 미셀, 마이크로에멀전, vesicle, lamellar 구조와 같은 계면활성제 회합체를 반응기로 이용하여 미세입자를 제조하는 방법들이 많이 연구되고 있다.

역상 마이크로에멀전은 반응물을 함유한 수용액이 오일상에 미세입자 형태로 분산되고 분산된 수용액 방울들이 계면활성제에 의하여 안정화되어 형성된다. 마이크로 에멀전은 외관상 투명하고 열역학적으로 안정하며 형성되는 과정이 자발적이다. 비록 외관상 투명할지라도 microscopic 범위에서는 수상과 오일상이 별개로 존재함으로 한 용액내에 water-soluble 물질과 oil-soluble 물질을 동시에 용해시킬 수 있다.

반응물 A를 수용액에 용액에 녹여 이 수용액을 오일상에 미세 크기 droplet로 분산시켜 마이크로에멀전 I을 제조하고 또 다른 반응물 B를 수용액에 용해시켜 오일에 분산시킨 마이크로에멀전 II를 각각 제조한다. 이 두 마이크로에멀전 I과 II를 혼합하면 반응물을 함유한 수용액 방울들이 서로 충돌, 합체, 분리를 거듭하며 이 과정에서 반응물 A과 B가 서로 만나 반응을 일으키므로 입자들이 제조된다. 이 때 형성되는 입자 형성을 위한 반응이 수용액 방울내로 제한되므로 입자의 크기는 분산된 수용액 방울의 크기를 넘지 못하고 입자의 모양도 분산된 수용액 방울의 모양과 같게된다. (그림 2)

역상 마이크로에멀전으로 제조된 입자들은 크기가 100 nm 범위이고 모양이 구형이며 크기분포도 매우 균일하다. 한편 입자 제조조건도 상온, 상압이므로 작업 조건도 비교적 안전하나 제조된 입자 표면에 흡착된 계면활성제를 제거하기가 어려우며 비용이 많이 들고 대량생산이 어려운 단점이 있어 현재로는 실용화되지 못하고 있으나 이를 해결 하고자 하는 연구들이 많이 진행되고 있다.

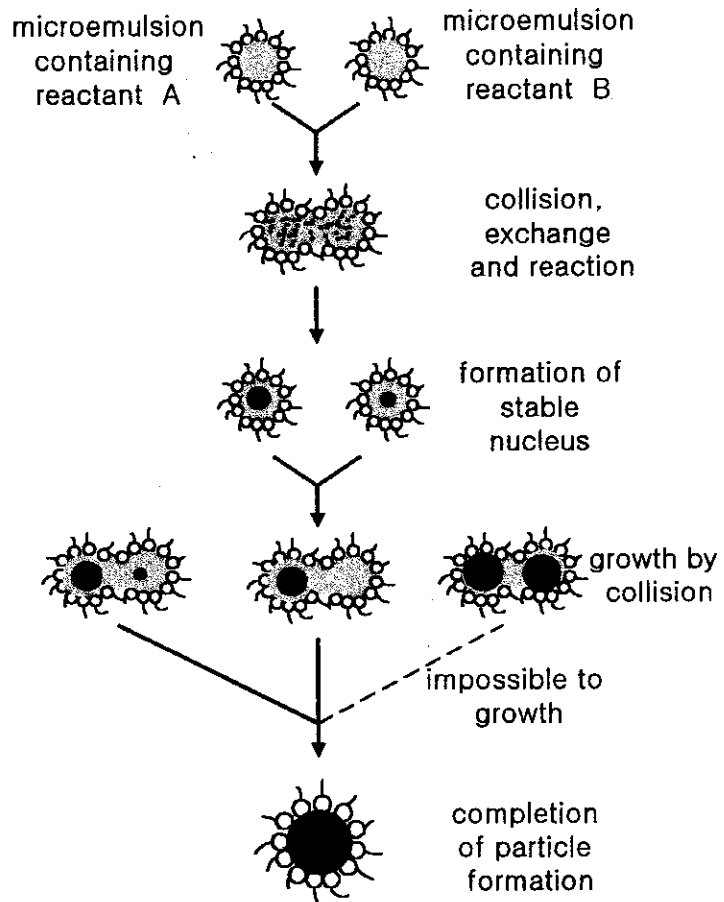


그림 2. 역상 마이크로에멀전내에서 입자 형성 과정

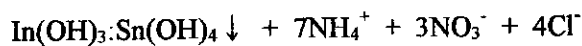
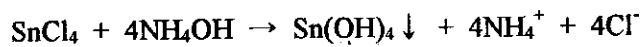
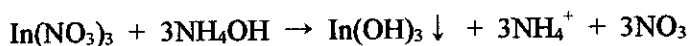
2. 계면활성 화합체를 이용한 미세입자 제조 예

1. Reverse microemulsion을 이용한 ITO 입자제조

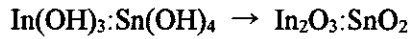
* 실험 방법*

계면활성제로 AOT (dioctyl sulfosuccinate sodium salt), iso-octane을 오일상으로, 증류수를 수상으로 하여 reverse microemulsion I과 II를 제조하였다. 일반적으로 마이크로에멀전을 제조하기 위하여는 물/오일/계면활성제 이외에 cosurfactant를 첨가하여야 되나 AOT는 하나의 친수부에 두 사슬의 소수부가 존재하여 보조 계면활성제 없이도 넓은 농도 범위에서 마이크로에멀전 형성이 가능하므로 마이크로에멀전을 이용한 미세입자 제조시 많이 이용되고 있다. Reverse microemulsion I의 수상으로 0.1 M의 indium nitrate penta hydrate와 0.099 M의 tin chloride pentahydrate를 1 L의 증류수에 녹인 용액을 사용하였고 microemulsion II의 수상은 침전제인 NH₄OH가 함유된 0.5 M 수용액을 사용하였다. Microemulsion I과 II를 혼합하여 입자를 제조하고 용액에 분산된 미세입자를 아세톤을 가하여 침전시킨 후 hexane과 증류수로 입자들을 세정하였다. 이 때 얻어진 indium tin hydroxide 입자들을 700 °C에서 2시간 소성하여 ITO 입자들을 얻었다. 제조된 입자들을 SEM과 light Scattering을 이용하여 입자크기 분포를, DTA/TGA를 통하여 소성속도를, EDS를 통하여 입자의 화학조성을 측정하였다.

Indium nitrate와 Tin chloride로부터 ITO 입자가 형성되는 반응 과정은 다음과 같다.



침전된 indium-tin hydroxide를 고온에서 소성하면 ITP로 다음과 같이 전환된다.



* 결 과 *

Reverse microemulsion내에서 분산 수상의 입자크기는 Bedeaux 이론에 따라 계산하면 약 9.54 nm이며 microemulsion내에서 제조된 indium tin hydroxide의 입자크기를 light scattering을 이용하여 측정한 결과 평균 10.5 nm의 크기를 얻었다. 제조된 hydroxide의 크기가 water droplet의 크기보다 큰 이유는 반응중에 water droplet의 직경에 영향을 미치는 indium 또는 tin의 양이온이 제거되기 때문으로 추정된다. 한편 hydroxide입자를 700 °C에서 2시간 소성하면 그림 1에 나타난 바와같이 입자크기가 매우 균일하며 약 25 nm로 성장함을 알 수 있었다. 한편 기존의 공침법으로 같은 입자를 제조 소성한 경우에는 입자크기와 모양이 불균일 하였다 (그림 3).

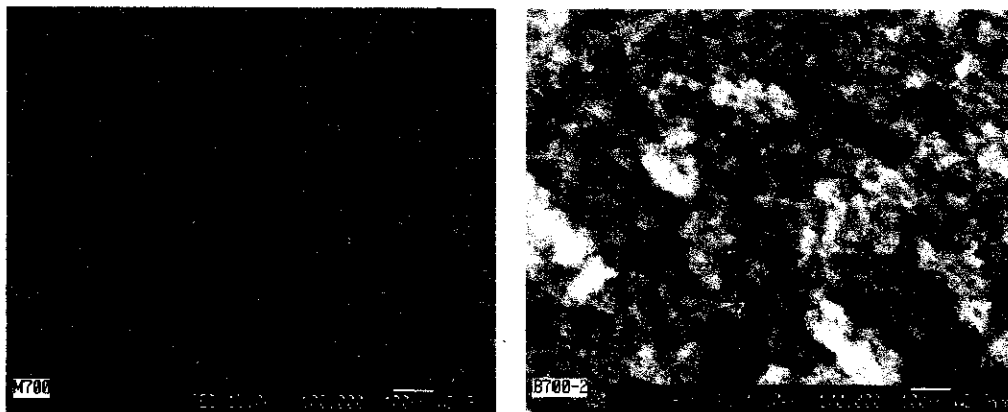


그림 3. 역상 마이크로에멀전에서 제조된 ITO 입자(오른쪽)와 수용액내에서 공침법으로 제조된 경우 (왼쪽)

2. Reverse microemulsion을 이용한 형광체 ($Y_2O_3:Eu$)제조

* 실험 방법*

비이온성 계면활성제인 polyoxyethylene(5 mole) nonylphenol ether(NP-5)과 polyoxyethylene (9 mole) nonylphenol ether (NP-9)을 2:1의 무게비로 혼합하여 0.1 M yttrium nitrate hexahydrate과 0.0042 M의 europium nitrate hexahydrate의 수용액을 cyclohexane에 microemulsion형태로 안정화 시켰다. 또 다른 microemulsion은 0.5 M NH_4OH 수용액을 같은 계면활성제 혼합물로 오일에 분산시킨 후 두 microemulsion을 혼합하여 입자를 제조하고 세정하여 700, 900 °C에서 소성하여 미세입자 형태의 형광체를 제조하였다.

* 결 과*

비이온성 계면활성제로 제조된 reverse microemulsion을 이용하여 제조된 $Y_2O_3:Eu$ 입자들도 기존의 공침법으로 제조된 입자보다 크기가 매우 작고 균일하며 이로 인하여 Photoluminescence를 측정하였을 때 기존의 입자보다 높은 성능을 보였다.

3. 구형 미셀내에서 polyaniline 미세입자 제조

* 실험 방법*

0.0043 gmole의 아닐린 모노머를 0.034 gmole의 계면활성제(Sodium dodecyl sulfate 또는 polyethylene oxide(9 mole) nonyl phenol ether)를 100 ml의 0.1 M HCl 수용액에 첨가한 후 0.0021 gmole의 ammonim peroxydisulfate를 중합 개시제로 이용하여 반응을 진행 시켰다. 중합반응 속도는 800 nm 파장에서 UV의 측정으로 형성된 입자의 크기는 각각 전자 혹은 광학 현미경으로 측정하였다.

* 결 과*

미셀 용액내에서 얻어진 전도성 고분자 폴리아닐린 입자들은 크기와 모양이 계면활성제의 종류에 크게 영향을 받았다. 음이온성인 SDS는 크기가 작고 균일한 입자를 형성시키나 비이온성인 NP-9은 크기 분포가 bimodal 형태를 보이며 중합 속도도 매우 늦었다. 이는 비이온 계면활성제에 존재하는 ethylene oxide 사슬이 개시제인 peroxydisulfate 이온의 접근을 방해하기 때문으로 추정된다. (그림 4)

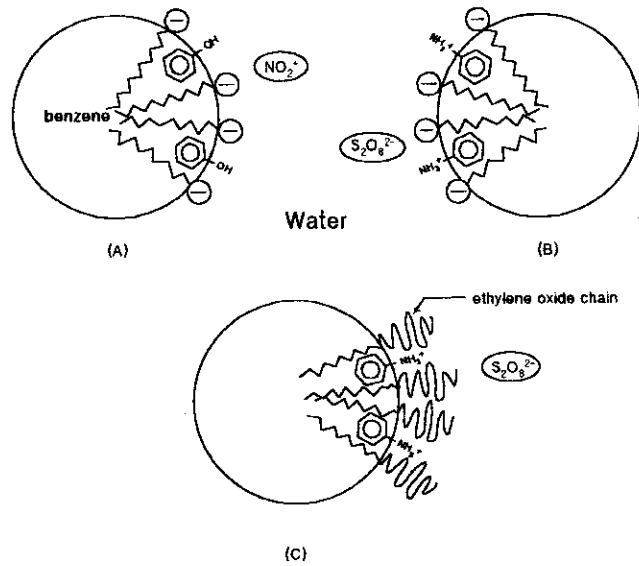
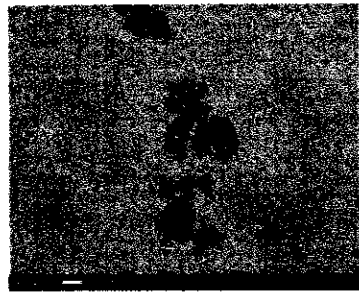
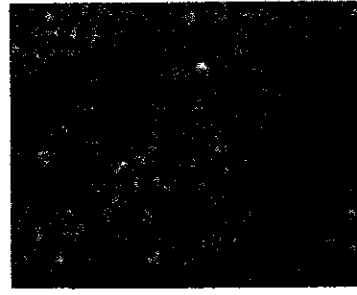


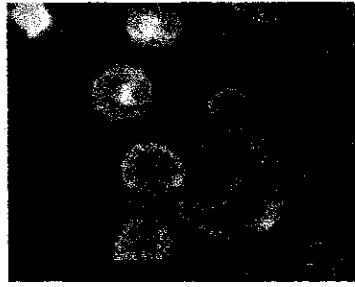
그림 4. 미셀내 아닐린 모노머의 배열 상태



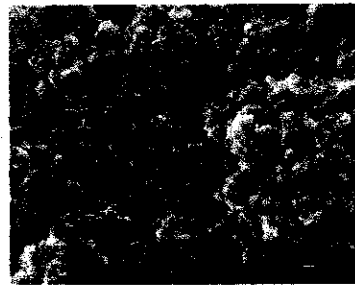
(A)



(B)



(C)



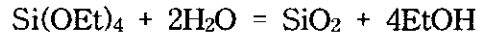
(D)

그림 5. 수용액내 (A), SDS 미셀내 (B)와 NP-9 미셀내 (C, D)에서 제조된 PANI 입자

4. 역상 마이크로에멀전을 이용한 실리카 미세입자 제조

실 험 방 법

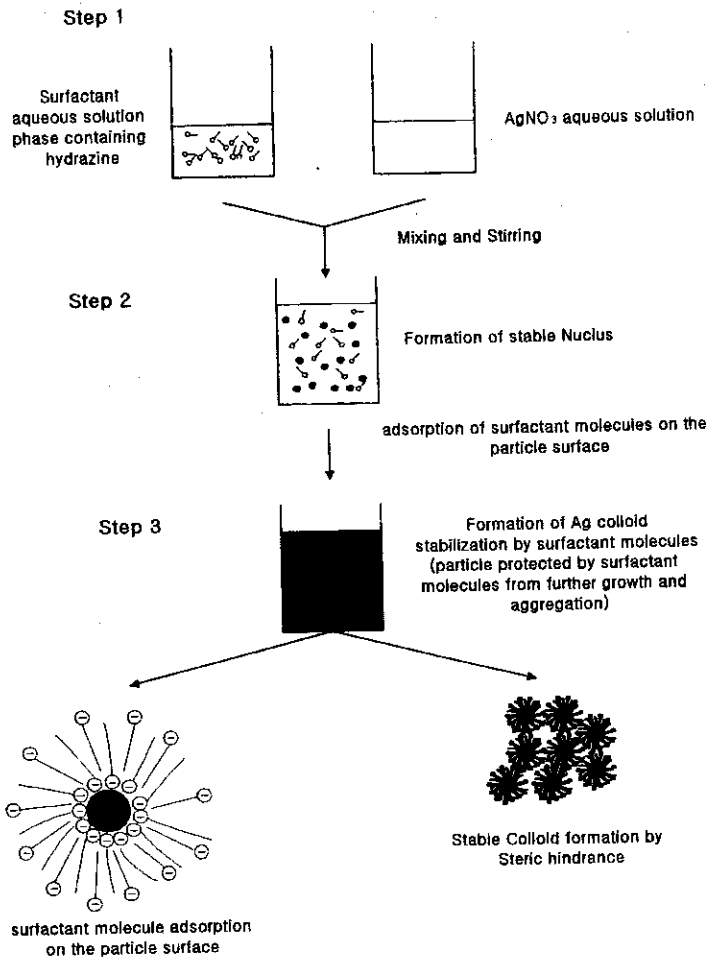
계면활성제/오일/Ammonium hydroxide 역상마이크로에멀전에 TEOS (Tetraethoxysilane)를 첨가하면 수용액내에서 다음 반응에 의하여 실리카 미세입자가 제조된다.



이 때 입자형성은 역상마이크로에멀전내 미세 water droplet내로 제한됨으로 형성되는 입자의 크기는 물방울의 크기 이상이 되지 않는다. 실제로 이용되는 계면활성제로는 AOT, HLB 수가 10인 Nonylphenol ethoxylate (NP-5) 등이 있다.

5. 계면활성제의 흡착 성질을 이용한 Silver Colloid의 제조

은 입자는 항균성이 우수하여 화장품에서 여드름 치료제 및 미생물, 박테리아, 곰팡이와 관련된 피부 의약품에 널리 이용되었다. 은과 미생물의 접촉면적이 넓을수록 은이 갖는 항균력은 증가되며 은 입자의 크기가 작을수록 은 입자와 미생물과의 접촉면적이 증가되어 은의 항균력은 향상된다. Colloidal Silver는 이미 외국에서는 상업화 되어있으나 가격이 비싸고 원하는 입자 크기의 은 입자를 구하기가 어렵다. 은 입자의 제조는 전기방전법, 역상마이크로에멀전법이 있으나 본 연구실에서는 다음 그림에 나타난 바와 같이 계면활성제가 고체 표면에 흡착되는 성질을 이용하여 은 입자의 크기를 제어하는 연구를 수행하고 있다.



Size control and Stabilization of Ag particle by adsorption of surfactant on the surface of Particle

3. 참고문헌

1. Segal, D. *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*: Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1989.
2. Hayashi C *Phys. Today* 1987, December, 44.
3. Matijevic, E. *Langmuir* 1994, 10, 8.

4. Sjblom, J; Lindberg, R; Friberg, S.E. *Adv. in Colloid and Interf. Sci.* **1996**, 95, 125.
5. Pileni, M.P. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6961.
6. Bandyopadhyaya, R.; Kumar, R.; Gandhi, K.S. *Langmuir* **1997**, 13, 3610.
7. Boutonnnet, M.; Kizling, J ; Stenius, P. *Colloids and Surfaces* **1982**, 5, 209.
8. Kandori, K.; Kon-no, K.; Kitahara, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, 115, 579.
9. Stathatos, E.; Lianos, P.; Del Monte, F.; Levy, D.; Tsiourvas, D. *Langmuir* **1997**, 13, 4295.
10. Esquena, J.; Tadros, Th.F.; Kostarelos, K.; Solans, C. *Langmuir* **1997**, 13, 6400.
11. Modes, S.; Lianos, P. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5854.
12. Antonietti, M.; Bremser, W.; Muschenborn, D.; Rosenauer, C.; Schupp, B.; Schmidt, M. *Macromolecules* **1991**, 24, 6636.
13. Ayyub, P.; Maitra, A.N.; Shah, D.O. *Physica C* **1990**, 168, 571.
14. Kumar, P.; Pillai, V.; Bates, S.R.; Shah, D.O. *Materials Lett.* **1993**, 16, 68.
15. Tondre, C; Zana, R. *J. Dispersion Sci. Technology* **1980**, 1, 179.
16. Lopez-Quintela, M.A.; Rivas, J. *J. of Colloid and Interf. Sci.* **1993**, 158, 446.
17. Zana, R.; Lang, J. in *Microemulsions: Structure and Dynamics*, (Friberg, S.E.; Bothorel, P. eds.), p. 153; CRC Press: Boca Raton,

Florida, 1987.

18. Rouviere, J.; Couret, J.M.; Lindheimer, M.; Dejardin, J.L.; Marrony, R. *J. Chim. Phys.* **1979**, 76, 289.
19. Koper, G.J.M.; Sager, W.F.; Smeets, J.; Bedeaux, D. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 13291.
20. Frazer, D.B. *Proc. IEEE* **1973**, 61, 1013.
21. DuBow, J.B.; Burk, D.E. *Appl. Phys. Lett.* **1976**, 29, 494.
22. Lehmann, H.W.; Widmer, R. *Thin Solid Films* **1975**, 27, 359.
23. Frank, G.; Kstlin, H. *Applied Physics A* **1982**, 27, 197.
24. Monnoyer, Ph.; Fonseca, A.; Nagy, J.B. *Colloids and Surfaces A* **1995**, 100, 233.
25. Heslop, R.B.; Jones, K. *Inorganic Chemistry: A Guide to Advanced Study*; Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam. **1976**.
26. Hilfiker, R.; Eicke, H.F.; Hammerich, H. *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 1531.
27. Nagy, J.B.; Barette, D.; Fonseca, A.; Jeunieu, L.; Monnoyer, Ph.; Piedigrosso, P.; Ravet-Bodart, I.; Verfaillie, J.P. and Wathélet, A. *Nanoparticles in Microemulsions: A General Approach in Nanoparticles in Solids and Solutions*, Fendler, J.H. and Dekany, I. Eds., NATO ASI Series 3/18, Kluwer, Dordrecht, 1996.
28. Kingery, W.D.; Bowen, H.K.; Uhlmann, D.R. *Introduction to Ceramics*; John Wiley & Sons: Toronto, **1991**.
29. Pillai, V.; Kumar, P.; Hou, M.J., Ayyub, P.; Shah, D.O. *Adv. in Colloid and Interface Sci.* **1995**, 55, 241.