

Microemulsion

李 忠 男

(太平洋化學(株) 主任技師)

서 론

계면 활성제 용액의 내부 구조의 가장 본질적인 점은 계면 활성제 분자 또는 이온 또는 그 양자가 결합하여 콜로이드 크기의 열역학적으로 안정한 집합체 즉 micelles을 형성하고 있다는 것이다. 이멸선 내상의 입자의 직경 저한계치는 0.1μ 이상으로 정의될지라도 Bowcott와 Schulman은 비누나 긴 측쇄를 가진 지방 알코올에 의하여 안정화된 투명한 이멸선(수중유 또는 유중수)에서는 입자의 직경이 100내지 $500A^{\circ}$ 인 것을 발견했다.

기름과 물 양자의 상당량을 함유하고 있는 결정성 투명액체 또는 겔로된 화장품 및 의약품에 대한 관심이 증진되고 있으며 그들은 불투명한 크림색을 가진 보통의 이멸선에 비해 광학적 효과가 우수할 뿐만 아니라 분산된 입자의 크기가 대단히 작기 때문에 피부 흡수가 증진되어 유용성이 증가 될 것이고 제조 공정이 용이하고 열역학적으로 안정하다는 利點이 있다.

이와같은 이유로 mouthwash, cream soda, 설페이트 로손등의 향을 유화시키는데 microemulsion이 이용된다.

예를들면 원래 로손류의 제조에서 수성기제에 대한 부향이 문제거리였다. 유기 화합물의 집합체인 향료를 수성기제에 부향하기 때문에 종래에는 일정한 농도의 용제, 용해 보조제를 사용하여도 향료 각 성분의 차이 때문에 최종 제품의 냄새가 원래 향과 뚜렷이 다르고 이 제품을 청등하게 하기 위하여는 불용성의 향료 성분을 여과하여 제거하지 않으면 안 되었다. 이런 문

제들이 microemulsion에 의하여 해결될 수 있으며 향료의 전성분을 수 중에 투명하게 분산시킬 수 있다.

Schulman은 구상의 작은 입자로 분산된 그러한 이멸선을 팽창된 micelles계와 구분하기 위하여 microemulsion이란 항목을 만들었으며 microemulsion의 성질과 그들이 형성될 수 있는 조건들을 제시했으며 입자의 직경이 100에서 $600A^{\circ}$ 의 범위에있는 것이라고 서술했다.

$1400A^{\circ}$ 보다 입자의 직경이 작은 이멸선은 처음 2개의 불용인 액상을 분리시킨 macroemulsion 입자의 직경을 미분하여 평형을 이루게한 열역학적으로 안정한 미분된 이멸선이다.

투명한 유체와 점성이 있고, 탄력이있는 계는 microemulsion으로 취급될 수 있으며 농축된 계면활성 용액중의 가용화도 microemulsion과 가용화제를 명확히 구분할 수 없기 때문에 동일하게 취급될 수 있다.

가용화는 micelles을 팽윤시켜 그들의 직경이 microemulsion 직경 범위로 쉽게될 수 있으며 가용화와 microemulsion 생성 모두 유화 장치나 콜로이드 밀을 사용할 필요가 없으며 자연적으로 일어나고 열역학적으로 안정하며 입자의 직경이 광파의 $1/4$ 보다 작으므로 그 계는 투명하다.

광학적인 성질

microemulsion은 광학적인 성질에 의하여 쉽게 알수 있다. $2000A^{\circ}$ 보다 더 작은 입자는 광학현미경으로도 볼 수는 없지만 그들의 존재는 반사광 혹은 투과광으로 생기는 광산란 때문에 일어나는 틴달효과로 쉽게 알수 있으며 micro-

photometer에 의하여 측정된다.

입자가 100\AA 보다 더 작을 때 그 계는 보통, 광학적으로나 육안으로는 아무것도 볼 수 없고 그들 입자의 크기를 정확하게 측정하기란 어렵다. 그러나 X-Ray, 초 현상분리기등에 의하여 간접적으로 계산 될 수 있으며 어떤 특별한 경우에는 전자 현미경으로 직접 볼 수도 있다.

최근 광산란에 관한 실험적인 정리에서 Lothian과 Chappel은 K의 값, 즉 전산란계수와 입사광의 파장, 굴절율, 흡수, 그리고 입자의 크기 사용된 검출기사이의 함수관계를 조사하여 정확한 계산 방법과 최적 측정조건을 제시했다.

Langlois, Gullberg와 Vermeulen은 이멀션의 계면면적을 광학적인 방법으로 측정했으며 광투과의 광전적인 측정은 유체의 투명도에 비례하며 이멀션중에 투시된 광실험으로 행해졌다.

상대적인 광투과도는 다음 방정식과 같이 계면 면적에 관계된다.

$$I_0/I = 1 + \beta A$$

여기에서 I_0/I 는 투명한 액체를 통과하는 광강도 대 이멀션의 외상을 통과하는 광강도의 비이고 A는 전계면 면적이며 β 는 n_a/n_c (분산상과 연속상의 굴절율)의 비의 함수인 상수이다.

β 와 굴절율사이의 관계식은 실험으로 결정된다.

부장력 (negative tension)

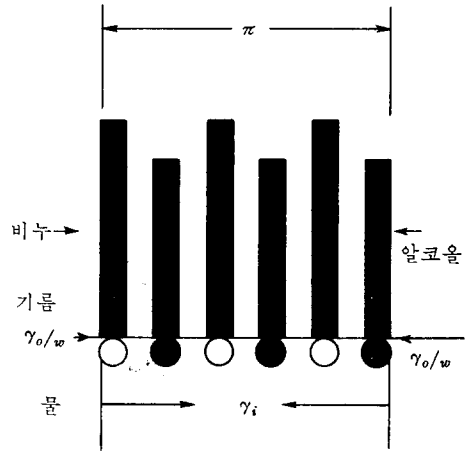
microemulsion의 형성은 계면에서의 순간적인 부장력의 개념으로 확실히 설명할 수 있다.

microemulsion을 형성하기 위하여는 유화제의 농도가 기름-물의 계면장력을 0으로 감소시키기 위하여 요구되는 것보다 더 커야만 한다. 이런 조건하에서 계면장력은 준안정 부장력 (metastable negative tension)를 가져야 하며 이것이 입자를 자연적으로 파괴시켜 분산상을 안정화하고 상분리를 방해한다. 유화된 입자가 작으면 작을수록 계면면적은 증가되고 유화제는 계면장력이 0으로 증가되어 평형에 도달될 때까지 흡수에 의하여 감소된다.

유화제는 어느 한 성분을 단독으로 사용하는 것보다 적당히 혼합하면 계면장력을 더욱 감소

시킬 것이다.

microemulsion 개념을 선명하게 하기 위하여 그림 (1)에서 처럼 평평한 기름/물 계면에서 흡수된 비누와 지방 알코올이 혼합된 단분자의 피막을 생각해 보자.



(그림 1) 기름/물 계면에서 비누와 알코올 혼합 피막의 도표

이 단분자 피막은 계면 또는 제삼상이라고 말할 수 있으며 이 계면에서 비누와 알코올 분자는 그들의 머리부분을 수상으로 꼬리 부분을 유상으로 향하게 된다. 단위 면적당 이들 분자수가 증가됨에 따라 그들은 서로서로 운집되기 시작하여 측면의 2차원의 압력 π 가 생성된다. 이러한 단분자 피막의 연구로 계면의 표면 장력 r_1 은 운집으로 생긴 압력이 증가함에 따라 감소됨을 알 수 있다.

이것을 열역학 방정식으로 표시하면,

$$r_1 = \gamma_o/w - \pi$$

이 관계식에 따르면 만약 π 가 γ_o/w 보다 크다면 r_1 은 부(negative)가 되며 그것은 압력이 될 것이다. 그래서 에너지 ($-r_1 dA$, A는 계면면적)은 자연적으로 내상을 확대시키는 데 이용된다.

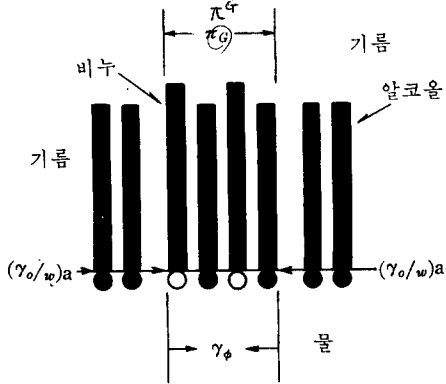
처음 장력 γ_o/w 보다 더 큰 순간적인 피막 압력 π 는 계면면적을 증가시키는 에너지가 없어질 때까지 일정한 용적의 기름입자의 크기를 감소시키는 추진력이며 분자가 분리되어 계면에서 압력이 손실되어 부장력이 0로 돌아올 때 평형에 달한다. 이와 같은 개념에 따르면 부장력이란 기

름과 물 사이의 높은 처음의 피막 압력이라기보다는 원래 장력이 크게 감소되는 결과라고 말할 수 있다. 이것은 유상과 계면의 양방에 용해되는 세틸알코올과 같은 알코올은 이들 상 사이에서 분할되며 유상에 잔류하는 성분이 원래의 장력을 γ_o/w 로 부터 $(\gamma_o/w)_a$ 까지 감소시키기 때문에 일어난다.

이것은 그림 (2)에서 보여주고 있으며 방정식으로 예시하면

$$r_\phi = (\gamma_o/w)_a - \pi\bar{c}$$

여기에서 r_ϕ 는 평평한 계면의 순간적인 장력이고 $\pi\bar{c}$ 는 만곡 전의 피막 압력을 나타낸다. 그러나 이와같은 피막압력은 계면활성제와 알코올의 혼합피막에서만 인정될 수 있다.



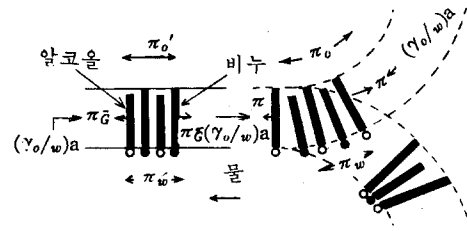
(그림 2) 알코올의 분할이 일어날때 기름/물 계면에서의 비누와 알코올의 혼합 피막 도표

평평한 계면에서 비누는 유상으로 부터 분리된 알코올에 의하여 침투되어 평평한 피막을 확대하려는 경향이 있음으로 피막 압력을 증가시킨다. 유상에 남아있는 알코올은 동일한 방향 이외의 또 하나의 방향으로 행동함으로써 기름/물 계면을 흡수하여 계면 장력을 감소시켜 수축되려는 경향이 있다. $(\gamma_o/w)_a$ 가 $\pi\bar{c}$ 보다 클 때, 이 힘이란 사실상 총계면 면적을 줄이는 힘이라는 것을 microemulsion에서 알 수 있고 결과적으로 두상을 분리시키는 원인이 된다.

microemulsion에 관한 이 개론은 수중유와 유중수 이멸선과 만곡의 크기를 설명해 주는 피막 만곡(film curvature)의 메카니즘이다. Bancroft

는 이멸선 계면에서 곡선으로된 비누 피막은 각각의 방향으로 다른 장력을 가진, 즉 성질이 이중임을 제창했다. 장력이 더 큰편은 오목하게될 것이며 그 편액체가 내상이 될 것이다.

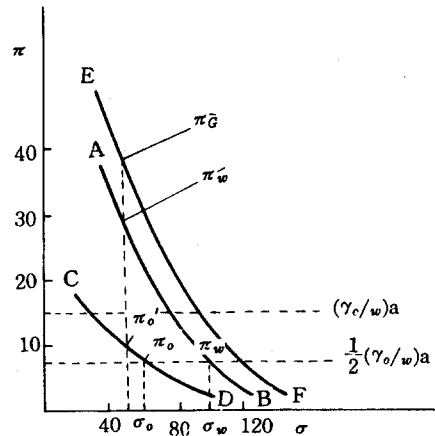
그림 (3)에서 그러한 이중 피막은 각편에서 다른 장력 혹은 압력을 가진 평평한 계면으로 취급되며 이들 응력때문에 양방이 결국 동일한 압력 또는 장력이 될때까지 압력 기울기가 감소되어 만곡이 생긴다. 이 공정동안은 압력에 대항하는 원래 장력은 변화하지 않는다.



(그림 3) micro emulsion의 평면 이중피막의 만곡의 메카니즘의 도표.

π'_o 와 π'_w 에 의한 압력 기울기의 응력은 $\pi_o = \pi_w$ 또는 $\pi = (\gamma_o/w)_a$ 가 될 때까지 곡선을 만든다. 만곡의 방향은 π'_o 와 π'_w 의 상대적인 크기에 의하여 결정된다.

이들 피막에 있어서의 전압은 각편의 압력의 합과 같으며 $\pi\bar{c}$ 는 평평한 피막에서 π'_o 와 π'_w 에 의하여 압력 기울기로부터 생성되는 처음의 순간적인 압력이고 π 는 π_o 와 π_w 의 합이다.



(그림 4) 기름/물 microemulsion의 혼합피막의 π - σ 곡선

이 관계식에 따라 만곡의 메카니즘은 계면의 각편에 대한 압력-면적($\pi-\sigma$)을 그래프로 나타낼 수 있다.

그림(4)에서 곡선 AB와 CD는 Octadecane in-water의 micromulsion의 계면의 물과 기름각편에서의 $\pi-\sigma$ 관계식의 가상적인 곡선이다. 이 이멀션은 Octadecanol과 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) stearate의 혼합 피막에 의하여 안정화되어 있다. 곡선 EF는 Langmuir trough에서 측정된 이 혼합 피막의 실제 $\pi-\sigma$ 관계식이고 곡선 AB와 CD의 합이다. 이 개념에 따라 평평한 계면은 좌측 수직 점선으로 표시되고 지방산 분자당 면적은 50\AA^2 으로 압력 π'_w 와 π'_o 에 대응하며 π'_w 의 값은 30dynes/cm , π'_o 의 값은 10dynes/cm 가 되며 이들 압력의 응력으로 계면의 양편에서는 자연적으로 확대가 일어난다. 이들 압력이 동일하게 되고 피막의 전압 π 가 $(\gamma_o/\omega)_a$ 의 값으로 감소될 때까지 각편에서 다른 정도로 확대가 계속될 것이다. 즉 계면의 양편에서는 $\pi = \pi_o + \pi_w$ 이므로 $\pi_o = \pi_w = 1/2(\gamma_o/\omega)_a$ 가 될 때까지 확대가 일어나며 그래프를 보면 수평에서 압력은 곡선 AB를 따라 $\frac{1}{2}(\gamma_o/\omega)_a$ 로 감소되었고 유쪽의 압력도 곡선 CD를 따라 동일치로 감소되어 $\pi = (\gamma_o/\omega)_a$ 이기 때문에 $r=0$ 이며 그 계는 열역학적으로 안정하다.

소요 액상계면

부장력에 부가해서 혼합 계면 피막이 너무 크게 농축된다면 microemulsion은 형성되지 않을 것이다. microemulsion 제조에 사용되는 수용액은 일반적으로 10~40%의 유화제를 함유하고 있으며 이 수용액 중에 존재하는 micelles은 얇은 층의 구조를 가지고있고 이 구조는 기름과 물사이의 계면이라 생각할 수 있다.

Cholesterol과 Straight-chain alkyl sulfate에 의하여 안정화된 이멀션의 경우, 계면은 크게 농축되지만 그것은 직경이 약 1μ 보다 더 작은 입자를 형성하기에 충분히 큰 만곡이라고는 생각할 수 없다. 크게 농축된 계면을 액상 계면으로 전환시키는 방법은 그 계에 측쇄 길이가 중간인 알코올을 가하는 것이다. 얇은 층의 이온 micelles

을 함유한 수용액에 탄소원자 5~8을 함유한 알코올을 부가하면 micelles은 물과 기름 양방에 제한없이 거의 팽윤될 것이고 측쇄 길이가 중간인 알코올에 의하여 micelles은 침투되어 액상계면을 만든다. 만약 알코올의 측쇄 길이가 탄소원자 10보다 더 크다면 알코올이 역시 micelles의 계면으로 침투되지만 계면은 강하게 농축되어 팽윤하지 못한다. 계면은 온도 상승이나 alkanol amine soap와 같은 많은 수의 이온을 가진 이온 계면활성제를 사용하여 역시 덜 강하게 농축시킬 수 있다.

비극성 기름의 계면 침투

Schulman에 따르면 비극성 기름도 계면 피막에 침투되어 계면 피막과 결합해야 한다는 것이다. 주어진 유화제를 결합하여 microemulsion을 형성시키기 위하여 사용될 수 있는 기름이란 구조상으로 유화제와 유사하고 탄화수소 측쇄 길이가 동일하거나 더 적어야한다.

예를 들면 유화제가 alkanolamine oleate와 oleyl alcohol의 결합으로 구성되어 있다면 벤젠과는 microemulsion을 형성하지 않을 것이며 oleyl alcohol이 구조상으로 유사한 P-methyl cyclohexanol로 대체된다면 투명한 이멀션이 형성될 것이다.

alkanolamine oleate-oleyl alcohol 결합물은 탄소원자 18 혹은 그보다 더 적은 탄화수소 측쇄 길이를 가지는 비극성 기름과 microemulsion을 형성할 것이다.

만약 기름의 탄화수소 측쇄 길이가 18 탄소원자보다 더 크다면 microemulsion은 형성되지 않을 것이다. 알코올 측쇄 길이가 탄화수소 측쇄보다 더욱 크도록 증가 된다면 microemulsion은 다시 형성될 것이다.

입자 크기

이멀션 외관에 대한 입자크기의 효과는 다음과 같다.

표(1) 이멀션 외관에 대한 입자 크기의 효과

| 입자 크기 | 외 관 |
|----------------|--------------|
| macro gloubles | 두상이 뚜렷이 구분 |
| 1μ 보다 더 클때 | 우유빛갈의 백색 이멀션 |

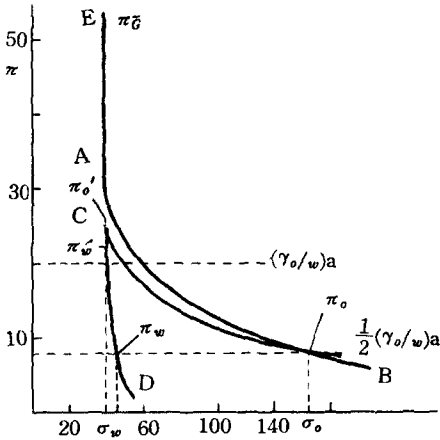
1~0.1 μ 청백색 이멀션
 0.1~0.05 μ 회색, 반투명
 0.05 μ 이하 투명

만곡의 메카니즘의 그래프상 설명은 입자의 크기를 결정할 수 있는 방법을 제시해 준다. 피막의 압력이 동일하게 된 후에는 곡선으로 된 피막 양측의 면적/분자는 σ_w 와 σ_o , 또는 더욱 일반적으로 곡선으로 된 계면의 외측과 내측에서 σ_e 와 σ_i 이다. 계면 각측의 면적은 계면 중의 지방산의 수를 포함한 값이며 곡선으로 된 계면의 외측과 내측의 면적비, $(R/R-T)^2$ 으로써 피막 만곡을 표시할 수 있다. 여기에서 R는 구상 입자(내상+계면)의 외측 반경이고 T는 계면의 두께이다.

방정식으로 표시하면

$$\left(\frac{R}{R-T}\right)^2 = \frac{\sigma_e}{\sigma_i}$$

그림(4)에서 O/W이멀션에 대한 $\sigma_w/\sigma_o=100/60$ 이다. Stearic Acid 피막의 두께가 $25A^\circ$ 이라면 R는 $110A^\circ$ 이 된다. 이 값은 floor polish emulsion과 같은 약한 틈달분포를 나타내는 반투명한 이멀션에 대한 적절한 값이며 피막의 두께가 $25A^\circ$ 이 되게 한 그림(5)에서 $\sigma_o/\sigma_w=168/42=4$ 의 비로 표시되는 가상적인 W/O이멀션 피막에



(그림 5) 물/기름 microemulsion의 混和피막의 π - σ 곡선. 곡선 AB는 기름쪽을 CD는 수쪽을 대표하며 곡선 EF는 AB와 CD의 합이다. σ_o/σ_w 의 비가 크면 CD가 농축되고 면적/분자이 커진다.

시의 R는 $50A^\circ$ 이다. 이 입자 크기는 투명한 유중수 microemulsion에 상당한다.

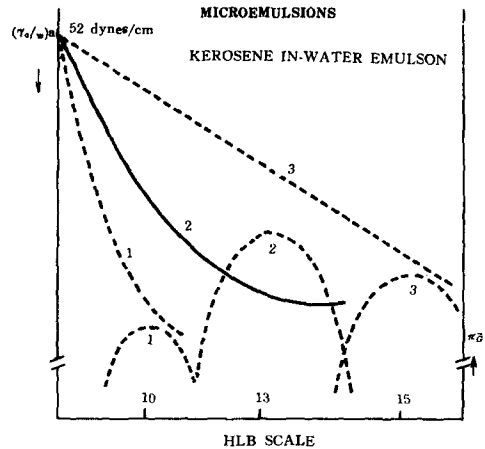
HLB 도식의 설명

이 고찰은 유화 공정에서 π_C 와 $(\gamma_o/w)_a$ 에 대한 HLB의 특성을 도표상으로 표시한 것이며 그림(6)은 종축으로 π_C 와 $(\gamma_o/w)_a$ 대 횡축으로 HLB 곡선을 그린 것이다.

비누와 알코올과 같이 한쌍의 유화제가 유화제의 성질을 어떻게 결정하는가에 대한 개념은 Griffin의 Hydrophilic-Lipophilic Balance(HLB) 도식이 그러한 계에서 행해지는 법칙으로, 직접적으로 설명되며 Griffin에 따르면 유화제의 HLB란 물과 기름에 대한 상대적이고 동시적인 인력의 표시 즉 두상을 분할하는 HLB의 Potential이다. 비누-알코올 쌍과 Polyoxyethylene系의 간단한 비이온성 유화제의 유사함은 비이온성 유화제의 대부분이 짧고 긴 측쇄의 ethylene oxide 유도체의 혼합물임을 생각하면 명백하다.

그래서 더욱 적게 물에 용해되는 짧은 측쇄부분은 알코올로써 행동하고 반면에 물에 다량 용해되는 긴 측쇄부분은 비누와 같이 행동하며 이 비누와 같은 유화제의 대부분은 흡수 평형을 유지하기 위한 소수의 부분만을 수상에 남겨두고 계면으로 분리된다.

결과적으로 HLB란 유상과 계면사이를 분할하는 유화제의 Potential을 측정하는 것이라 말하



(그림 6) $(\gamma_o/w)_a$ 와 π_C 대 HLB곡선에 의한 Kerosene-in-water의 유화공정의 특성

는 것이 합리적이다.

그림(6)에서 유화제의 전량이 증가됨에 따라 처음에는 πC 가 증가된다. 그러나 비이온성 유화제는 짧고 긴 측쇄의 ethylene oxide 함유부분으로 구성되어 있음으로 유상에서 분할된 짧은 측쇄부분은 긴 측쇄부분의 얼마를 부수적으로 용해시키며 이것을 계면으로 부터 이동시킨다. 그래서 유화제의 전량이 증가함에 따라 계면에서의 짧은측쇄 대 긴측쇄 부분의 비가 가속적인속도로 증가한다. 이 알코올/비누 비가 증가됨에 따라 πC 가 급속히 감소되는 점에 도달하며 이 점은 물론 유화제 중의 짧은 측쇄 대 긴 측쇄의 ethylene oxide부분의 처음의 비 즉 그것의 HLB에 의존한다.

microemulsion은 사용된 과잉량에 관계 없이 잘 못된 HLB(또는 틀린 화학적인 형)의 유화제로는 생성되지 못하는 것이 실험적인 관찰로 분석 확인된다.

이와 같은 조건 하에서 그림(6)의 HLB 눈금은 유화제의(올바른 화학의 형의) HLB가 상승하거나 감소 함에 따라 분리 평형이 Kerosene-in-water emulsion에서 일어날 수 있는 방향을 제시 해 준다. 일반적으로 HLB가 15보다 더 클 때 대부분의 유화제는 계면이 될 것이며 곡선 3-3의 쌍에 의하여 예시된 것처럼(r_0/w)₀의 감소가 피막 압력보다 더 느리다. 곡선 1-1의 쌍에서 처럼 HLB 10에서는 비이온성 유화제의 대부분은 (γ_0/ω)₀를 저하시킬 수는 있으나 πC 를 증가시키는데는 그리 효과적이지 못하며 유상중에 존재하게 된다. 가장 효과적인 값은 곡선 2-2의 쌍에 의하여 예시되어 있다. 이것은 높고 낮은 HLB의 혼합 유화제가 광범위하게 사용되는 실례이다.

이와같은 유화제는 πC 를 상승시킬 수 있음은 물론 (r_0/w)₀를 감소시킬 수 있다는 것이며 낮은 값의 r_0 로 micro 또는 macroemulsion을 형성시킬 수 있는 가장 효과적인 것이다. 이 곡선의 교점은 microemulsion을 생성할 수 있음을 표시하고 교점이 없는것은 macroemulsion의 생성을 의미한다.

결 론

microemulsion에 관한 이론은 로션, 크림 및 젤의 제조에 대한 이론적 원리를 제시해 주며 이들 제품은 열역학적으로 안정하며 유화장치나 고전단장치없이도 내상을 microemulsion으로 쉽게 분산시켜 제조할 수 있다는 이점이 있다. 그리고 투명 이멀션에서는 분산된 입자의 크기가 작기 때문에 생물학상 활성 성분이 분산상에 쉽게 흡수될 것이다. 그러나 종래의 화장품 성분들이 이와 같은 방법으로 제조되었을 때 아주 무해하다고는 할 수 없으므로 충분한 검토가 요망된다. 또 이 이론은 계면의 물리적인 상태에 기초를 두고 있으며 Schulman의 microemulsion이론과 부합된다. 단지 비극성 기름의 탄화수소 측쇄길이가 유화제의 그것보다 더크더라도 microemulsion이 형성 될 수 있다는 벗어남이 있으나 이것은 그 이론의 범위를 넓혀주는 실험적 발견의 확장이다.

이멀션을 규정하기 위한 이론적 해석이 제시되었으며 HLB란 유화제의 유상과 수상 사이에서 보다 오히려 유상과 계면에서의 유화제의 분할을 측정하는 것임을 말해 주며 이러한 조건하에서 평면 피막 압력, 기름/물 계면장력과 HLB 사이의 상호관계가 형성된 이멀션의 특성을 결정지운다는 것이다.

참 고 문 헌

- (1) Journal of Society of Cosmetic chemists. microemulsion, Leon M. March '70.
- (2) " " " " Transparent emulsion. LLOYD I. June '63.
- (3) Emulsions: Theory and Practice. PAUL BECHER.
- (4) 界面活性劑便覽 西一郎外 2 共編.
- (5) 界面活性劑의 合成과 其應用 小田良平, 寺村一廣 共著.