

수계에서 제타전위를 이용한 이산화티탄의 분산특성에 대한 평가

이 강 연[†] · 박 병 준 · 김 중 구 · 조 춘 구* · 김 봉 남

동아제약(주) 화장품생산사업부, *송실대학교 환경화학공학과
(2007년 5월 23일 접수, 2007년 6월 4일 채택)

The Evaluation for Characteristics of Titanium Dioxide Dispersion in Aqueous Medium by Zeta Potential

Kang-Yen Lee[†], Byung-jun Park, Joong-Koo Kim, Choon-Koo Zhoh*, and Bong-Nam Kim

Cosmetic Research Institute, Dong-A Pharmaceutical Co., Ltd, 240-1, Saeum-dong, Ichon-shi, Kyonggi-do 467-080, Korea

*Department of Chemical & Environmental Engineering, Soongsil University

(Received May 23, 2007; Accepted June 4, 2007)

요약: 제타전위를 이용하여 이산화티탄의 분산 안정성을 평가하고 이를 통하여 분산안정도 향상에 응용하고자 하였다. 본 연구에서는 제타전위와 관련된 전기이중층, 전기영동, 등전점 및 전기 침투에 대하여 설명하였으며 측정이론을 기술하였다. H-S equation을 이용하여 수계에 분산된 미립자 이산화티탄의 pH변화에 따른 제타전위 변화를 측정하였으며 제타전위는 pH 3.0 ~ 9.0에서 음의 값으로 측정되었다. 제타전위 값은 pH값 상승에 따라 절대값이 증가하였으며 분산액의 pH 8.0과 9.0에서는 지속적으로 분산이 유지되었다. 이를 통하여 제타전위가 이산화티탄의 분산에 영향을 미치며 제타전위의 절대값 크기가 수계에서 이산화티탄의 분산안정도에 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다.

Abstract: The stability of titanium dioxide dispersion was evaluated by zeta (ζ) potential and we intended to apply it for improvement of dispersion stability. Both theories related to ζ potential (electric double layer, electrophoresis, isoelectric point and electroosmosis) and a method to measure ζ potential were explained in this study. The change in ζ potential of TiO₂ dispersion was measured by means of Henry's function of Helmholtz-Smoluchowski's equation (H-S equation). The ζ potentials of TiO₂ dispersion were negative in all measured pH values (3.0 ~ 9.0), and absolute values of ζ potentials of TiO₂ increased as pH values increased. TiO₂ dispersion was maintained in pH 8.0 and 9.0 respectively. From these results, we suggest that ζ potentials have an effect on TiO₂ dispersion and absolute value of ζ potentials played an important role in the stability of TiO₂ dispersion in aqueous medium.

Keywords: zeta (ζ) potential, colloidal stability, Helmholtz-Smoluchowski's equation, electric double layer

1. 서 론

용액에 분산되어 있는 입자는 이온성 계면활성제의 표면흡착, 고체결정격자(solid crystal lattice)의 이온해리와 이온의 흡착 등에 의해 양(+) 혹은 음(-)의 전하를 가지게 되며 입자크기와 함께 입자의 표면전위는 분산 안정성에 중요한 역할을 한다[1-3]. 또한 콜로이드계의 안정성은 인접한 곳에서만 영향을 미치는 입자 사이의 인력인 반데르발스힘(van der Waals force)과 정전기적 반발

력(electrostatic repulsive force)에 의해 결정된다고 DLVO 이론은 말하고 있다[4]. 이처럼 콜로이드의 안정성에 중요한 역할을 하는 입자 사이의 반발력은 제타전위에 의해 측정될 수 있으며 제타전위의 절대값이 커짐에 따라 콜로이드 입자의 반발력은 증가하게 되고 콜로이드 용액은 더욱 안정하게 된다. 즉 제타전위의 절대값을 크게 해 줌으로써 콜로이드를 안정화시킬 수 있다[5,6]. 이런 제타전위의 특성은 약물서스펜션(drug suspension), 에멀전, 수계 혹은 유계에서의 입자의 분산특성을 파악하는 유용한 도구로 사용되기도 한다[7]. 표면전위보다 약간 작은 값을 나타내는 제타전위는 여러 분야에서 응용되고 있다. 특히

† 주 저자 (e-mail: lkyun@donga.co.kr)

화장품과 제약 분야에서 약물전달 시스템(drug delivery system), 바이오 콜로이드, 포스파티딜세린(phosphatidylserine), 콜레스테릴설페이트(cholesteryl sulfate)와 스테아릴아민(stearylamine)과 같이 전하를 띤 지질을 포함한 리포솜의 안정성 평가 등에 이용되고 있다. 그 외에 수처리 모니터링, 도자기, 안료, 잉크, 라텍스 등에서 부착(adhesion), 코팅(coating), 윤활(lubrication)의 원리로 제타전위가 사용되기도 있다[10- 13]. 또한 제타전위와 더불어 전기이중층은 하이브리드카(hybrid car)에 사용되는 대용량 축전기(capacitor)에 응용되고 있다.

본 연구에서는 제타전위와 관련된 기초이론과 측정방법에 대하여 소개하고 이산화티탄의 수계에서의 분산특성을 제타전위를 통해 파악하여 제타전위의 화장품 분야에서의 응용 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 전기이중층

콜로이드 입자가 전하를 가지면 입자 주위에 반대 전하를 가진 이온들이 모여 이온층을 형성하고 그 이온층 바깥으로 입자의 전하와 같은 이온층이 존재하게 되는데 이 층을 전기이중층(electric double layer)이라 한다.

Figure 1에서 처럼 이온의 밀도는 입자의 중심으로부터 거리가 멀어질수록 낮아지며, 입자표면에 단단하게 붙은 이온들의 층을 고정층(stern layer, fixed layer), 입자로부터 떨어져 있는 층을 확산층(diffuse layer)이라 한다. 정전기적 전위가 존재하는 입자를 둘러싸고 있는 지역을 보면 입자의 반대전하의 농도는 입자표면에서 가장 높으며 확산층의 외부 경계면으로 갈수록 감소한다.

2.2. 전기영동과 전기침투

전하를 가진 입자에 전장을 걸어주면 반대전극 쪽으로 입자가 이동하는데 이를 전기영동(電氣泳動, electrophoresis)이라 한다. 입자의 이동속도는 전장의 세기에 의해 영향을 받으며 단위 전장 안에서의 입자의 이동속도를 전기영동속도(electrophoretic mobility)로 정의한다. 오늘날 입자의 전기영동속도는 도플러 효과(Doppler effect)에 의해 측정되며 일반적으로 입자의 영동속도가 느리기 때문에 주파수변화(frequency shift)량은 1 kHz 미만이며 빛의 주파수(5×10^{12} Hz)에 비해 매우 작은 값을 가지게 된다. 따라서 이러한 작은 주파수의 차이를 검출하기 위해 입사광(비산란된 빛)의 일부와 산란광 모두를 동시에 관측하여 주파수의 차이를 측정하는 헤테로다인(heterodyne)법이 이용된다. 또한 움직이고 있는 입자에 빛을 산란시키면 그 주파수는 입자의 속도에 의해 변하게 되고 이러한 주파수의 변화는 v/c 로 주어지게 된다(v :

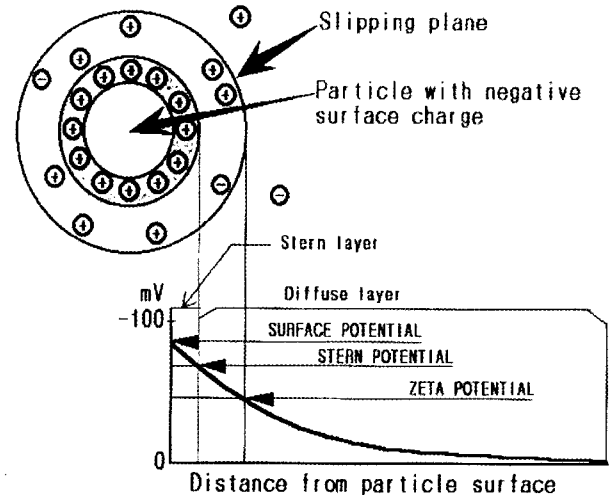


Figure 1. Schematic diagram of electric double layer.

particle velocity, c : light velocity).

고정된 전하를 띤 고체와 접촉하고 있는 액체의 전기장 내에서의 이동을 전기삼투(electroosmosis)라 한다. 밀폐된 셀 내에서의 전기영동에 있어 셀벽면의 전하에 의한 전기침투류의 발생을 피할 수 없다. 셀의 재질인 석영의 등전점은 pH 2 ~ 3이며 그 이상의 pH에서는 석영 셀 표면은 (-)으로 하전된다. 따라서 (+)로 하전된 이온이나 입자가 셀 벽면 부근에 모이게 되며 전장이 걸리면 벽면 부근에 있던 이온들이 (-)전극으로 이동하게 되어 셀의 중앙부에서는 그 흐름을 보상하기 위해 포물선형태의 역방향 흐름이 발생하게 되고 그 결과 관측되는 입자의 전기영동에는 전기침투류가 가산되어 입자의 전기영동속도는 전기침투에 의해 영향을 받게 된다. Figure 2는 석영 셀 내에서의 전기침투현상을 나타내고 있다.

셀 내에서는 전기 침투류가 0이 되는 지점이 두 곳 존재하는데 이 지점을 정지면(stationary layer)이라 하며 각 벽으로부터 셀지름의 16% (혹은 17%)되는 지점이다. 따라서 콜로이드 입자의 전기영동속도를 측정하기 위해 전기 침투류의 영향이 미치지 않는 위치인 정지면에서 전기영동을 관찰하게 되며 이 점에서 측정된 입자의 속도가 실제 전기영동속도가 된다.

전기영동속도는 Eq. (1)에 의해 계산할 수 있으며 제타전위 측정 기기에서 실제로 전기영동속도 계산에 사용되고 있다.

$$\mu_E = \frac{v}{E} \tag{Eq. (1)}$$

$$\mu_E : \text{전기영동속도} \left[\frac{\mu\text{m} \cdot \text{cm}}{\text{V} \cdot \text{s}} = \frac{10^{-8} \text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} \right]$$

$$E : \text{전장강도}, \frac{e}{l} \text{ [V/cm]}$$

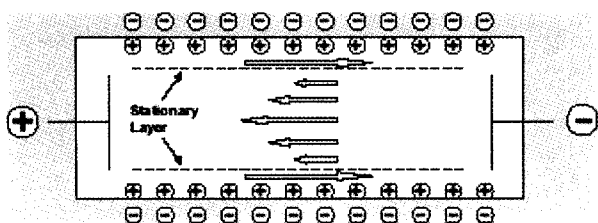


Figure 2. Schematic diagram of electroosmosis.

- l : 전극간의 거리(cm)
- e : 전극 간에 걸어준 전압(V)
- v : 전장 하에서 입자의 속도 [$\frac{\mu m}{s}$]

2.3. 제타전위(Zeta Potential)

전하를 가진 입자가 수계에 분산되었을 때 입자 주위에는 전기이중층이 생기게 되며 전장을 걸어주면 전하를 가진 입자는 반대 전극 쪽으로 이동한다. 입자의 이동시 고정층(stern layer)에 부착된 이온은 입자와 같이 이동하지만 확산층(diffuse layer) 내의 이온은 그 전체가 이동하지 않고 확산층 내에 형성되는 전단면(slipping plane or shear plane)이라고 하는 면을 경계로 하여 입자측 부분의 부착된 이온만이 고정층 이온과 같이 이동하게 된다. 제타전위는 전장 하에서 전하를 가진 입자의 이동시 바깥 층의 확산층에 존재하는 전단면에서의 전위를 말하며 전기영동속도를 이용하여 구할 수 있으며 이온의 전하수(원자가), pH, 전해질의 농도, 이온화 세기(ionic strength) 등에 영향을 받는다.

2.4. 제타전위의 계산

제타전위 측정에는 석영셀 내에서의 전기영동을 이용한 모세관 전기영동(capillary electrophoresis)이 사용된다. 석영 셀 내에 있는 시료에 전압을 걸어주면 시료 내의 입자들은 대전된 전하의 반대전극 방향으로 이동하고 이 때 이동하는 입자의 속도를 측정하여 제타전위 값을 얻는다. 초창기에는 현미경과 초시계를 사용하여 입자의 속도를 측정하였는데 시간이 너무 오래 걸리고 오차가 컸으나 현재는 레이저도플러법(laser Doppler method)에 의해 보다 쉽고 정확하게 입자의 이동속도를 측정할 수 있다. Figure 3에 제타전위 측정기기의 구성요소와 측정 원리를 나타내었으며 일반적으로 수계에서의 제타전위의 측정값은 +100 ~ -100 mV이다[1].

도플러 효과를 이용한 레이저도플러 전기영동(laser Doppler microelectrophoresis)을 통해 입자의 산란강도를 얻고 주파수를 측정함으로써 입자의 전기영동속도를 얻을 수 있으며 Eq.(2)를 통해 제타전위를 계산할 수 있다[2].

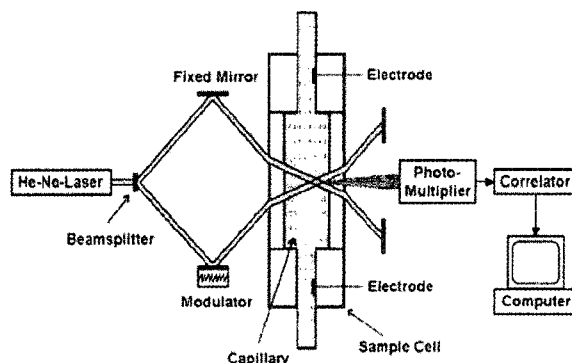


Figure 3. Schematic illustration of the measurement of zeta potential by Malvern Zetasizer 2000.

$$\mu_E = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} f(ka) \tag{Eq. (2)}$$

- $f(ka)$: Henry's function
- ka : the ratio of particle radius to double layer thickness
- a : particle radius [nm]
- k : Debye-Hückel constant [nm^{-1}],
 $k = 3.288(I)^{0.5}$, reciprocal particle radius
- I : ionic strength [M]
- ζ : zeta potential [mV]
- μ_E : electrophoretic mobility [$\frac{\mu m \cdot cm}{V \cdot s} = \frac{10^{-8} m^2}{V \cdot s}$]
- η : viscosity [cP]
- ϵ : dielectric constant

2.5 Henry's Function, $f(ka)$

전기 이중층의 두께에 대한 입자의 반지름 비(ratio)인 ka 에 의해 $f(ka)$ 가 구해지며 ka 는 Eq. (3)과 같이 표현된다. 또한 $f(ka)$ 는 입자의 형태, 크기, 반지름 등에 영향을 받는다[12,13]. Table 1에 ka 에 따른 $f(ka)$ 의 값을 나타내었다.

$$ka = \frac{\text{particle radius}}{\text{double layer thickness}} \tag{Eq. (3)}$$

- a : particle radius [nm]
- $1/k$: double layer thickness [nm]

Table 1. The Relation of ka and $f(ka)$

ka	$f(ka)$
0	1.000
1	1.027
2	1.066
3	1.101
4	1.133
5	1.160
10	1.239
25	1.370
100	1.460
∞	1.500

2.6. Hückel's Equation

$ka < 0.1$ 인 경우 $f(ka) = 1$ 이 되어 Eq. (2)는 Eq. (4)와 같이 표현된다. Eq. (4)는 Hückel's equation이라 알려져 있으며 입자 경에 비하여 전기이중층의 두께가 두꺼운 계(유기용매계, 비극성계), 낮은 농도의 염이 포함된 계 등에서 제타전위를 측정할 때 이용된다.

$$\mu_E = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} f(ka) \rightarrow \mu_E = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} \quad \text{Eq. (4)}$$

2.7. Helmholtz-Smoluchowski's Equation

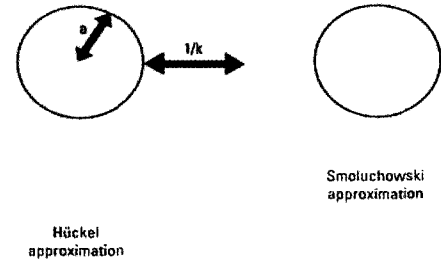
$ka > 100$ 인 경우 $f(ka) = 3/2$ 가 되어 Eq. (2)는 Eq. (5)와 같이 표현된다. Eq. (5)는 Helmholtz-Smoluchowski's equation이라 알려져 있으며[2,14] 입자경에 비하여 전기이중층의 두께가 얇은 계(수계, 극성계), 높은 농도의 염이 포함된 계 등에서 제타전위를 측정할 때 이용된다.

$$\mu_E = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} f(ka) \rightarrow \mu_E = \frac{\epsilon\zeta}{\eta} \quad \text{Eq. (5)}$$

이중층의 두께에 대한 입자의 반지름 비에 의해 제타전위 측정에 적용되는 식이 Eq. (4) 혹은 Eq. (5)로 결정되며 Figure 4에 입자 경에 대한 전기이중층의 두께관계를 나타내었다.

2.8. 등전점(Isoelectric Point, IEP)

제타전위가 0이 되는 점을 등전점(isoelectric point, IEP)이라 하며 등전점은 금속산화물(metal oxides)이나 안료의 분산안정성에 영향을 미친다. 금속산화물이 수계에 분산되었을 때 pH에 따라 금속산화물의 제타전위는 양(+)이나 음(-)의 값 혹은 0이 될 수 있다. 또한 금속산화물의 등전점 pH보다 금속산화물이 분산된 수계의 pH를 높

**Figure 4.** Relationship of electric double layer and particle radius.**Table 2.** The pH of Metal Oxides in the IEP

Oxides	pH value of IEP
Silicon dioxide (SiO ₂)	2
Zirconium oxide (ZrO ₂)	4
Titanium dioxide (TiO ₂)	4~6
Iron oxide (Fe ₂ O ₃)	8
Zinc oxide (ZnO)	9
Lead oxide (PbO)	10
Magnesium oxide (MgO)	12

이거나 낮추어 제타전위의 절대값을 증가시킴으로 분산안정성을 증가시킬 수 있다[15]. 금속산화물이 수계에 분산되었을 때 수계의 pH가 등전점에서의 pH보다 낮은 경우 입자의 표면은 양으로 하전되며 반대로 수계의 pH가 등전점에서의 pH보다 높은 경우 입자의 표면은 음으로 하전된다. 또한 수계에서 금속산화물의 표면전위는 전해질과 계면활성제의 농도에도 많은 영향을 받는다. Table 2에 금속산화물들의 등전점을 나타내었다.

3. 실험재료 및 방법

화장품에서 널리 사용되는 이산화티탄(TiO₂)을 수계에 분산시켜 pH값에 따른 제타전위를 측정하였다. pH범위는 화장품의 기준인 3.0 ~ 9.0로 하였으며, pH값은 구연산과 트리에탄올아민으로 조절하였다. 이산화티탄(Maker : Sunchemical, Belgium)은 결정구조가 아나타제(anatase)형으로 산화알루미늄(aluminum oxide)과 이산화규소(silicon dioxide)에 의해 표면처리된 것을 사용하였다. 실험에 사용된 시약은 분석용이며 물의 평균 제타전위는 -2.2 ± 6.4 mV이었다.

제타전위는 25 ± 2 °C에서 Zetasizer 2000 (Malvern Inc., UK)을 이용하여 측정하였으며 광원은 633 nm He-

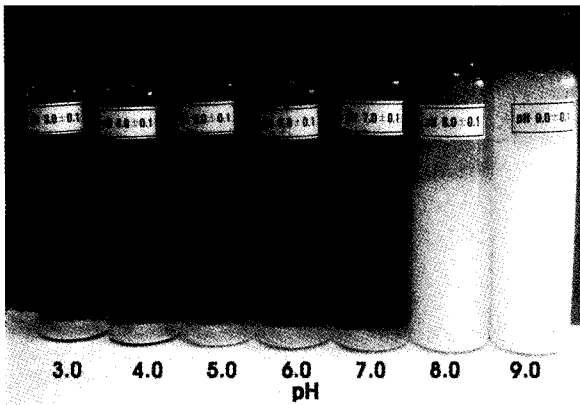


Figure 5. The pictures of TiO₂ dispersions as a function of pH after 2 days.

Ne 램프를 사용하였다. 이산화티탄의 분산농도는 0.1 g/100 mL water이며 15 min간 초음파처리한 후 3 h 방치하여 상등액을 취하여 측정하였다. 상등액의 이산화티탄 분산 농도가 높은 경우(3,500 KCps 이상)에는 적정농도 ($3,000 \pm 500$ KCps)로 희석하여 측정하였다. 측정된 이산화티탄 분산액의 제타전위는 3회 측정하여 평균값을 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

파우더 유화 제품에서는 음폐력(opacity), 색상조절(whiteness), 명도조절(brightness)의 용도로, 선케어 제품에서는 자외선차단제로 사용되는 미립자 이산화티탄의 분산안정성 향상을 위하여 분산계 점증(thickening), 스웰링(swelling), 표면처리[16]와 같은 방법 이외에 제타전위의 응용가능성을 검토하였다.

이산화티탄을 수계에 pH값에 따라 분산시킨 후 제타전위를 측정하였다. 모든 pH범위에서 제타전위는 음의 값으로 측정되었으며 pH값이 3.0에서 9.0으로 상승함에 따라 제타전위의 절대값이 증가하였다. 분산 2일 경과 후 촬영한 사진인 Figure 5에서 처럼 pH 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0에서는 분산된 이산화티탄의 침전이 이루어졌고 반면에 pH 8.0, 9.0에서는 이산화티탄의 분산이 유지되었다. Figure 6에는 pH값에 따라 측정된 제타전위 값을 나타내었다. 분산이 지속된 pH 8.0과 9.0에서의 제타전위 값은 -38.3 mV, -44.7 mV이었다. 이산화티탄의 등전점인 pH 4.0 ~ 6.0을 중심으로 양과 음의 제타전위 값을 나타내지 않고 분산액의 제타전위가 모두 음의 값을 나타낸 것은 이산화티탄이 산화알루미늄과 이산화규소에 의해 표면 처리되었기 때문이라 생각된다.

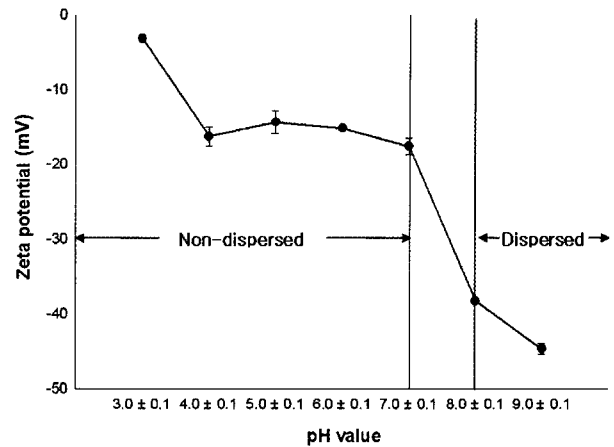


Figure 6. The zeta potentials of TiO₂ dispersion as a function of pH.

5. 결 론

제타전위를 이용하여 이산화티탄 분산액의 특성을 평가하고 이를 통하여 분산 안정성에 미치는 제타전위의 영향을 평가하고자 하였다.

이산화티탄이 분산된 수계의 pH값이 증가함에 따라 이산화티탄의 제타전위 절대값이 증가하였으며 pH 8.0, 9.0에서는 이산화티탄의 분산도 지속적으로 유지되었다. 따라서 제타전위 절대값의 증가가 수계에 분산된 이산화티탄의 분산안정성 향상에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 또한 이산화티탄과 같은 무기안료인 산화아연, 산화철의 분산 특성에도 제타전위가 활용될 수 있으며 지속적인 연구개발을 통해 화장품에서 실제로 제타전위가 응용될 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. C. Washington, Zeta potential in pharmaceutical formulation, 55, Malvern instruments, United kingdom (1999).
2. R. Hunter, Zeta potential in colloid science, 64, Academic press (1984).
3. A. Fernandez-Nieves and F. J. de las Nieves, Colloids and surfaces A : physicochem, Eng. Aspects, **148**, 231 (1999).
4. E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier science, Amsterdam (1948).
5. H. Matsumura and K. Furusawa, Electrical phenomena at the surface of phospholipid membranes

- relevant to the sorption of ionic compounds, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **30**, 71 (1989).
6. D. J. Crommelin, Influence of lipid composition and ionic strength on the physical stability of liposomes, *J. Pharm. Sci.*, **73**(11), 1559 (1984).
 7. M. Minor, A. J. Linde, H. P. Leeuwen, and J. Lyklema, Dynamic aspects of electrophoresis and electroosmosis: a new fast method for measuring particle mobilities, *J. Colloid Int. Sci.*, **189**, 370 (1997).
 8. J. Sunamoto, K. Iwamoto, M. Takada, T. Yuzuriha, and K. Katayama, Improved drug delivery to target specific organs using liposomes anchored with polysaccharides, *Polymer Sci. Technol.*, **23**, 157 (1983).
 9. A. Zachowski, Phospholipids in animal eukaryotic membranes: transverse asymmetry and movement, *Biochem. J.*, **294**, 1 (1993).
 10. D. J. Shaw, *Electrophoresis*, **2**, 29, Academy, New York (1969).
 11. B. K. Sidhu, C. Washington, S. S. Davis, and T. S. Purewal, Electrophoretic properties of lactose and salbutamol sulfate suspensions in halogenated solvents, *Langmuir*, **9**(3) 839 (1993).
 12. J. Th. G. Overbeek, *Philips research report*, **1**, 315 (1946).
 13. G. Ceve, *Chem. Phys. Lipid*, **64**, 163 (1993).
 14. S. McLaughlin and H. Harary, The hydrophobic adsorption of charged molecules to bilayer membranes: a test of the applicability of the stern equation, *Biochem.*, **15**(9), 1941 (1976).
 15. Paul C. Hiemenz, *Principle of colloid and surface chemistry*, **4**, 781, Marcel Dekker, New York (1986).
 16. M. Nara, *Cosmetics & Toiletries*, **94**, 23 (1979).