

# 계면활성 물질을 이용한 화장품용 나노소재 제조

오 성 근

한양대학교 화학공학과

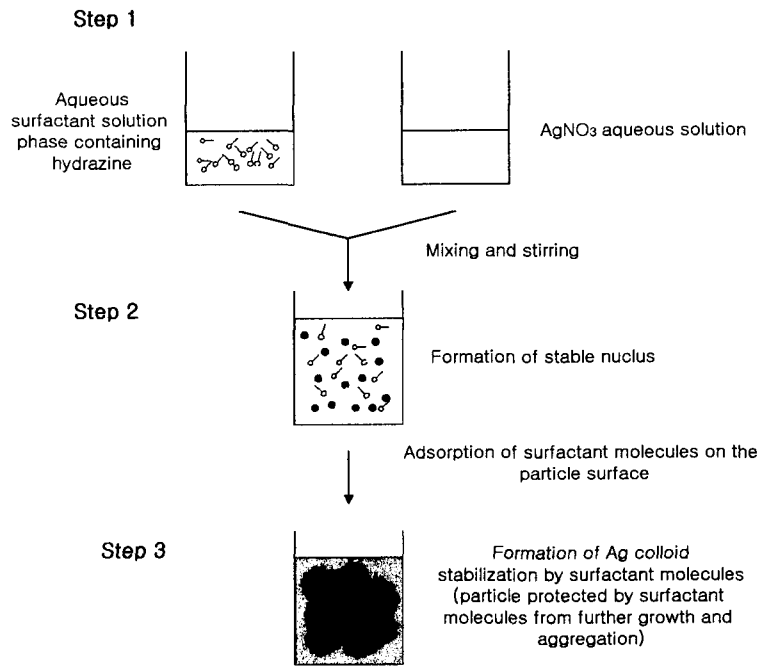
## 1. 계면활성제의 흡착 특성을 이용한 나노 입자 제조

입자의 활용기술에서 입자의 크기가 미세단위 (300 nm이하)로 작게 되면 입자의 물성 및 성능이 입자 크기가  $\mu\text{m}$  이상인 경우와는 매우 다르게 된다. 이는 입자의 표면 대 질량의 비율이 증가되어 단위 질량당 표면적이 증가되어 입자의 성능이 향상되고 입자의 용점이 감소되는 등 물성이 변화되며 입자의 색상까지 크기에 따라 변화되는 등 큰 입자의 경우와는 다른 성질을 나타낸다.

또한 입자의 활용기술에서 입자를 작게 하는 것만큼 형성되는 입자의 크기를 균일하게 하는 것도 매우 중요하다. 입자의 크기가 불균일하면 각각의 입자마다 성능 및 물성이 다르므로 첨단분야에의 응용에 제한을 받게 된다. 일례로 입자형태의 소재는 촉매, 센서, 정보기록 매체 (자성체), 연마제 (Chemical Mechanical Polishing 포함), 향균 및 살균 입자, 의약품, 전자파 차단목적, Display 분야 (형광체) 등 넓은 분야에 이용됨으로 입자의 크기를 작고 균일하게 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

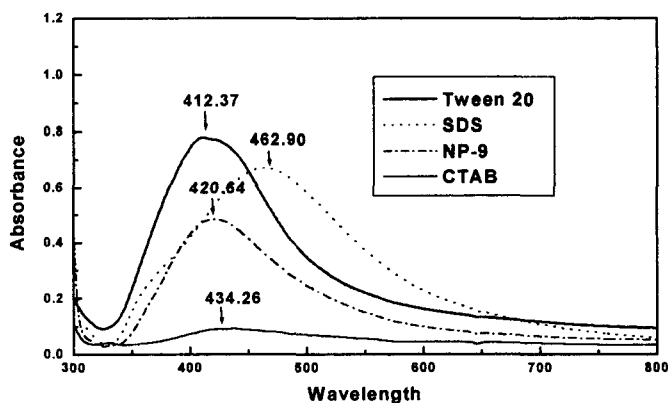
현재까지 알려진 미세 금속입자 제조방법에는 기계적으로 grinding 하는 방법, 공침법, 분무법, 졸-겔법, 전기 분해법, 역상 마이크로에멀전 이용법 등 다양한 종류가 존재하나 이러한 제조방법은 형성되는 입자의 크기를 제어하기 힘들거나 미세 금속입자 제조 시 경비가 많이 필요한 문제점이 있다. 일례로 공침법은 수용액 상에서 입자를 제조함으로 입자의 크기, 모양, 크기분포의 제어가 불가능하나 현재 많이 이용되고 있는 금속입자 제조기술이다. 전기분해법과 졸-겔법은 제조경비가 비싸고 대량생산이 어려우며, 역상 마이크로에멀전법은 입자의 크기, 모양, 크기분포의 제어가 쉬우나 제조 공정이 매우 복잡하여 실용화되지 못하고 있다.

그러나 계면활성제가 함유된 용액 내에서 금속 이온을 환원시키면 계면활성제 분자는 계면에 흡착하고자 하는 고유의 성질 때문에 금속입자가 형성되는 용액 내에서 금속입자 핵의 표면에 흡착하여 핵끼리의 용합을 막아주며 환원된 금속원자가 핵 표면으로의 결합을 지연 또는 막아 크기분포가 균일한 미세 금속입자가 제조되도록 하는 역할을 한다. 이를 도식적으로 표시하면 그림 1과 같다 (은 입자 제조의 경우).



**그림 1. Schematic diagram of size control and stabilization of Ag particles by adsorption of surfactant on the surface of particles.**

위의 방법으로 제조된 금속 미세입자들의 크기 및 크기 분포는 전자 현미경 이외에 UV-Spectroscopy를 많이 이용하는데 peak는 높이는 용액 내 입자 수에 비례하며 peak의 위치가 장파장 쪽에 위치할수록 입자의 크기가 크며, 짧은 파장에 위치할수록 입자의 크기가 작음을 의미한다. 또한 peak의 모양이 sharp할수록 입자 크기 분포가 균일함을 나타낸다. 그림 2는 여러 계면활성제 수용액에서 제조된 은 입자의 UV-Spectra를 보여주고 있다.



**그림 2. UV absorbance of silver colloids prepared in presence of various surfactants as stabilizers.**

그림 3은 이들 입자의 실제 전자 현미경(TEM) 사진을 보여주고 있다.

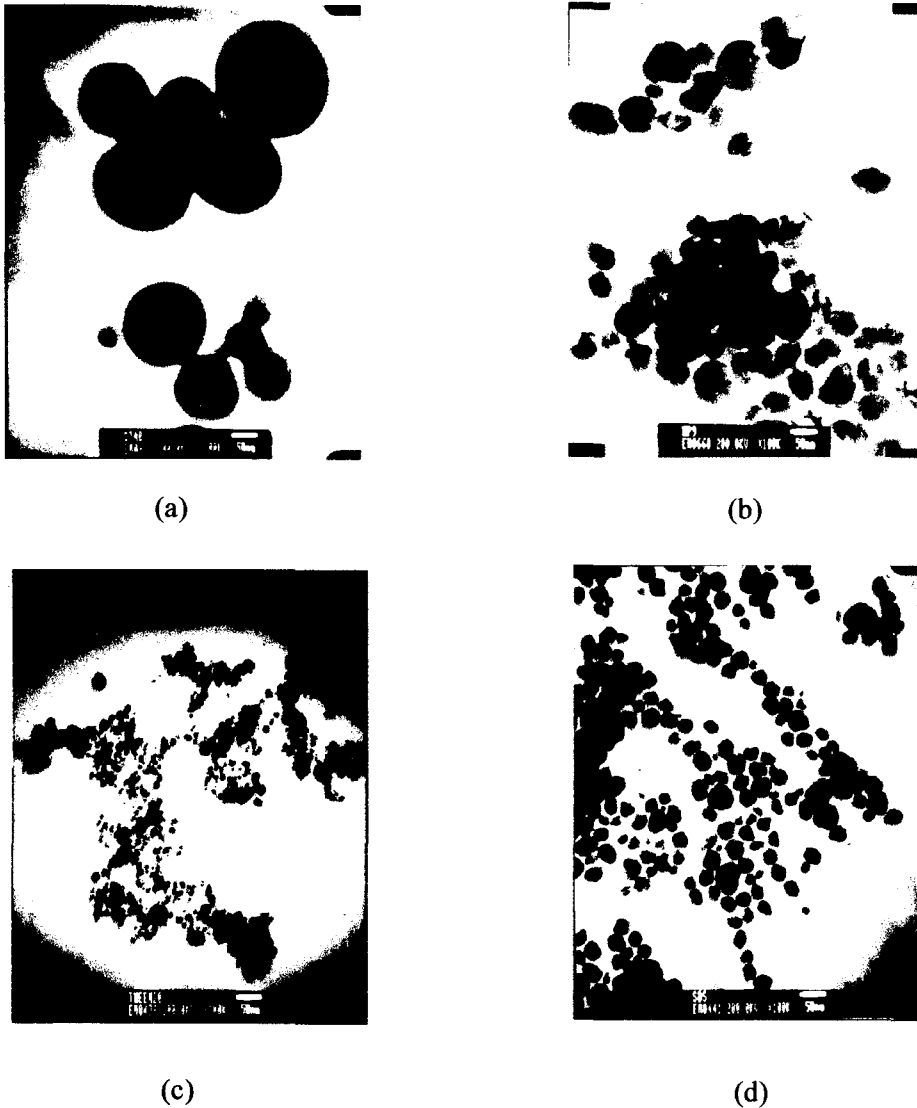


그림 3. TEM pictures of silver particles prepared in various surfactants as stabilizers.

a) CTAB (b) NP9 (c) Tween20 (d) SDS

이와 같이 계면활성제 수용액 내에서 금속 입자를 제조하면 다음과 같은 장점을 얻을 수 있다.

a) 경제적인 미세 금속입자의 제조

크기 분포가 균일한 미세 금속입자를 경제적이고 간단한 공정으로 대량 생산 하는 것을 이루고자 한다. 기존의 미세 금속입자 제조 기술은 대량생산과 원가면에서 매우 불리하

나 본 발명은 미세 금속입자 제조공정이 간단하고 형성되는 입자의 크기도 계면활성제의 종류, 농도, 작업온도, 수용액의 조건 (pH)등의 간단한 변화로 쉽게 조절한다.

b) 효과적인 미세금속 입자의 활용

위의 방법으로 제조된 미세 금속입자들을 고분자 막이나 다른 매개체내에 분산시켜 항균 및 살균목적, 연마제, 의약품, 대전방지성 필름 또는 포장재, 전자파차단 필름과 고분자 필름위에 부착시켜 감광 목적으로 이용 시 입자의 성능을 극대화시킨다.

2. 계면활성제 회합체를 이용한 나노입자 제조

계면활성제는 분자의 구조적인 특성으로 인하여 용액 내에서 특정모양의 회합체 (aggregate)를 형성한다. 형성되는 회합체의 모양과 크기는 계면활성제의 종류, 농도, 염의 존재 유무, 온도, 수용액의 pH에 따라 그림 4와 같이 구형 미셀, 실린더형 미셀, hexagonal micelle, lamellar구조 또는 vesicle등이 형성된다. 계면활성제 모든 회합체들이 나노입자 제조의 중간 매개체로 이용될 수 있으며 이들 각각의 특징이 표 1에 나타나 있다.

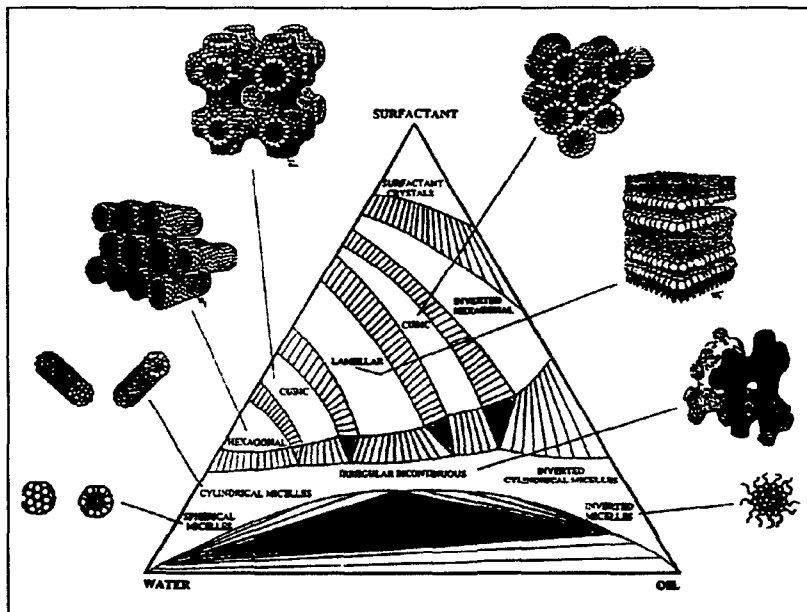


그림 4. 물/오일/계면활성제 혼합계에서 나타날 수 있는 회합체의 모양

	Aqueous micelle	Reverse micelle	Microemulsion	Monolayers	BLMS	Vesicles
Method of preparation	Dissolving appropriate (above the CMC) concentration of surfactant in water	Dissolving appropriate concentration of surfactant in an apolar solvent and adding small amounts of water	Dissolving appropriate concentration of surfactant and co-surfactant in water or oil	Spreading the surfactant (or a dilute solution of it in an organic solvent) on water surface	Painting a dilute surfactant on a Teflon pin hole	Shaking thin films of lipids(or surfactants) in water or ultrasonication, of alcohol injection, or detergent dilution
Weight-averaged MW	2000-6000	2000-6000	$10^4-10^7$	Depends on area covered and density of coverage	Depends on area covered and density of coverage	$>10^7$
Hydrodynamic diameter(A)	40-100	40-100	50-5000	Depends on area covered and density of coverage	Depends on area covered and density of coverage	300-10000
Time scale of monomer aggregate formation, breakdown	$10^4-10^6$ s	$10^4-10^6$ s	$10^4-10^6$ s	Monomer to sub phase, minutes-hours	Monomer to plateau, minutes-hours	Monomer to bulk, minutes-hours
Stability	Months	Months	Months	Days, weeks	Hours	Week-months
Dilution by water	Destroyed	Water pools, enlarges W/O microemulsion formed	Depends on the phase diagrams			Unaltered
Number of reactants	Few	Few	Large	Large	Large	Large
Solubilization sites	Distributed around and within the Stern layer, no deep penetration	Aqueous inner pool, inner surface, surfactant tail	Aqueous inner pool, inner surface, surfactant tail	Intercalation and surface	Either or both sides of the bilayer or with the bilayer	Inner pool, outer surface, bilayer

Table 1. Properties of organized surfactant assemblies

## 2-1 역상 마이크로 에멀전을 이용한 미세입자 제조

반응물 A를 수용액에 용해시켜 이 수용액을 오일상에 미세 크기의 droplet 형태로 분산시켜 마이크로 에멀전 I을 제조하고 또 다른 반응물 B를 수용액에 용해시켜 오일에 분산시킨 역상 마이크로 에멀전 II를 각각 제조한다. 이 두 마이크로 에멀전 I과 II를 혼합하면 반응물을 함유한 수용액 방울들이 서로 충돌, 합체, 분리를 거듭하며 이 과정에서 반응물 A와 B가 서로 만나 반응을 일으켜 입자들이 형성된다. 이 때 입자 형성 반응은 수용액 방울내로 한정되므로 입자의 크기는 분산된 수용액 방울의 크기를 넘지 못하고 입자의 모양도 분산된 수용액 방울의 모양과 같게 된다 (그림 5). 이 방법으로 제조된 입자의 크기는 100 nm 범위이고 모양이 구형이며 크기 분포도 매우 균일하다 (그림 6).

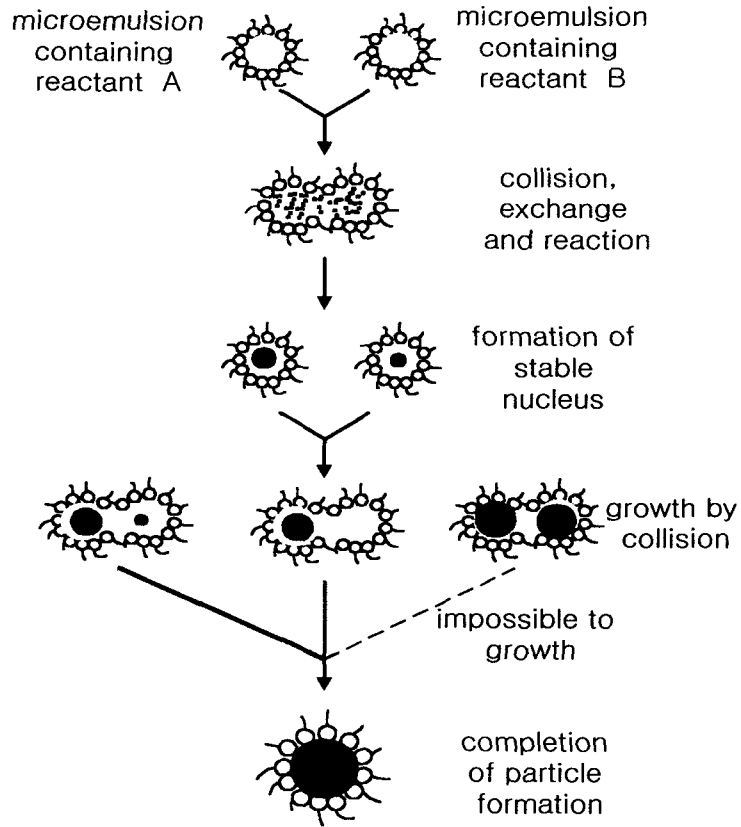


그림 5. 역상 마이크로 에멀전 내에서 입자의 형성과정



그림 6. 역상 마이크로 에멀전에서 형성된 ITO 입자(오른쪽)와 수용액내에서 형성된 입자(왼쪽) 비교.

위의 실험에서 계면활성제로 AOT(dioctyl sulfosuccinate sodium salt), iso-octane을 오일상으로, 증류수를 수상으로 하여 reverse microemulsion I과 II를 제조하였다. 일반

적으로 마이크로 에멀전을 제조하기 위하여 물/오일/계면활성제 이외에 cosurfactant를 첨가하여야 되나 AOT의 경우 보조 계면활성제 없이도 넓은 농도 범위에서 마이크로 에멀전 형성이 가능하므로 마이크로 에멀전을 이용한 미세입자 제조시 많이 이용되고 있다. 이는 AOT가 두 개의 탄소사슬을 갖고 있으므로 분자구조가 역상 마이크로 에멀전을 형성하기에 적당한 분자구조를 갖고 있기 때문이다.

Reverse microemulsion I의 수상으로는 0.1 M의 indium nitrate와 0.99 M의 tin chloride를 1 L의 증류수에 녹인 용액을 사용하였고, microemulsion II의 수상은 침전제인  $\text{NH}_4\text{OH}$ 가 0.5 M 함유된 수용액을 사용하였다. Microemulsion I과 II를 혼합하여 입자를 제조하고 용액에 분산된 나노입자들을 침전시키기 위하여 아세톤을 첨가하였다. 침전된 입자들을 회수하여 hexane과 증류수를 이용하여 입자 표면에 존재하는 계면활성제와 미반응물들을 세정하였다. 이 때 얻어진 indium tin hydroxide 입자들을 700 °C에서 2시간 소성하여 indium tin oxide 입자들을 얻었다.

## 2-2. 미셀 수용액에서의 폴리 아닐린 합성

전도성 고분자인 폴리 아닐린은 많은 장점에도 불구하고 가공이 용이하지 않아 실제적인 응용에 많은 어려움을 겪고 있다. 이를 해결하기 위해 유기산을 도펀트로 사용하여 일반 유기 용매에 대한 용해도를 높이는 방법과 극성 또는 비극성 용매에 각각 잘 분산될 수 있는 입자로 만드는 두 가지 방법에 대한 연구가 가장 활발히 이루어지고 있다. 폴리 아닐린을 입자화 하는 경우 100nm 이하의 나노 입자로 만듦으로써 필름의 제조 시 투명도를 높이고 고분자 매트릭스 내에서의 네트워킹을 용이하게 하여 낮은 percolation threshold 를 얻을 수 있을 것으로 기대되어진다.

본 실험에서는 폴리 아닐린 나노 입자를 얻기 위해 계면 활성제의 회합체인 미셀을 이용하였다. 계면 활성제로는 SDS (sodium dodecylsulfate)가 사용되었고 구형의 나노 입자를 얻기 위해 비교적 낮은 농도에서 실험이 이루어 졌다. 계면 활성제의 선택에 있어서 비이온성 계면 활성제를 사용하는 경우 반응 속도의 측정에 의해 아래의 그림 1에서 보여진 대로 긴 친수기에 의해 반응이 억제 되는 것이 확인 되었고, 또한 아닐린에 대한 가용화 능력이 음이온성 계면 활성제인 SDS 에 비해 떨어져 반응 중 침전이 관찰되었다.

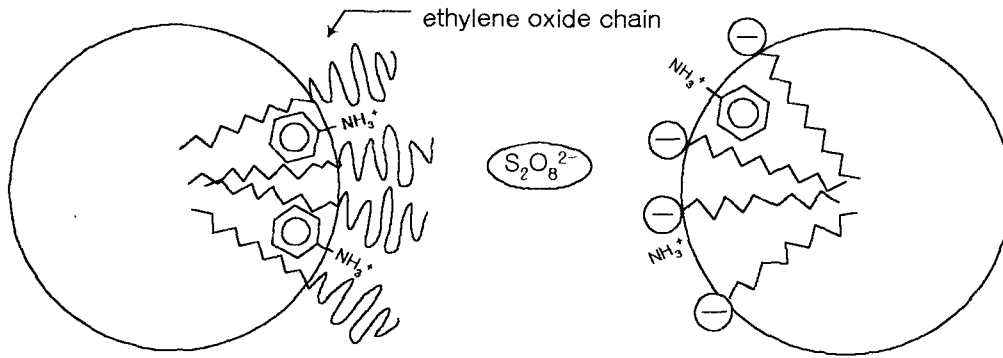


그림 7. 수용액 내에서 아닐린이 가용화된 비이온(왼쪽), 음이온 계면 활성제 미셀

따라서 중합은 아닐린을 pH 1~3 사이의 SDS 용액에 가용화 시킨 후 산화제인 APS(ammonium peroxydisulfate) 를 서서히 가하여 이루어 졌으며 SDS 미셀의 크기에 해당하는 10~20nm 의 구형 폴리 아닐린 나노 입자가 얻어졌다.

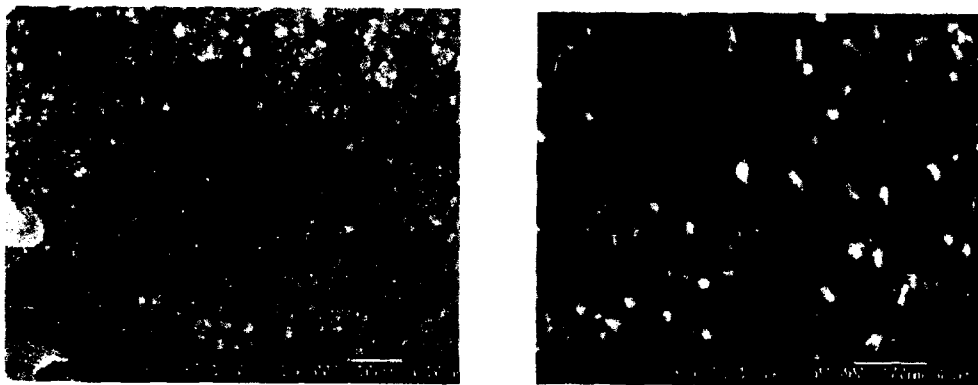


그림 8. 수상 미셀에서 형성된 폴리 아닐린 나노 입자의 SEM image

SDS 의 농도를 0.2M 로 고정 한 후 아닐린의 농도를 0.03M 에서부터 0.1M 까지 높은 경우 농도의 증가에 따라 미셀의 형태가 구형에서 벗어나기 시작한 것으로 보이며 위의 그림 2 의 오른쪽에서처럼 구형의 입자를 얻을 수 없었다. 얻어진 입자를 pellet 의 형태로 만들어 전도도를 측정한 결과 4~20 S/cm 정도의 값이 얻어졌으며 원소 분석과 XPS, XRD, TGA 분석에 의해 전체적인 도핑 레벨이 0.4 정도이고 HCl 뿐만 아니라 부분적으로 SDS 에 의한 도핑도 이루어졌음을 확인 할 수 있었다.

추가적으로 그림 1에서와 같이 반응이 미셀 내에서 이루어짐을 확인하기 위해  $^1\text{H-NMR}$  을 이용하여 아닐린의 가용화 위치를 조사하였다.



일반적으로 방향족 분자들이 미셀 내에 가용화 되는 경우 그 위치에 따라 벤젠 링 내의 고리 전류로 인해 계면 활성제 분자 내의 수소의 피크가  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서 높은 자장 (upfield shift) 쪽으로 이동되는 것으로 알려져 있다. 이 경우에는 그림 3에서와 같이 아닐린의 농도가 증가함에 따라 친수기와 가장 가까운  $\alpha$ -,  $\beta$ - 위치에 있는 수소의 NMR 피크가 이동되는 것으로 보아 아닐린 분자들은 수상과 미셀의 경계면에서부터 미셀 중심 쪽으로 두세번째 탄소까지의 범위, 즉 palisade layer 에 가용화 되는 것이 확인되었다. 따라서 반응은 에멀전 중합에서와는 달리 수상에서 시작되는 것이 아니라 아닐린 모노머들이 미셀 내에 가용화 되어진 상태에서 수상과 미셀의 경계면에서 시작되어 최종적으로 미셀 크기 정도의 입자가 생성되는 것으로 보인다.

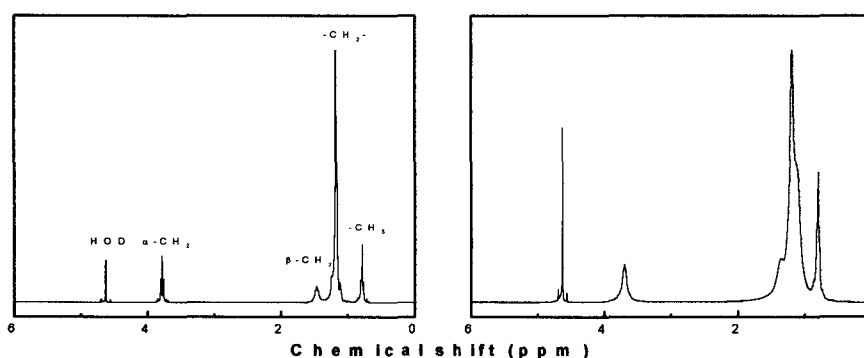


그림 9. 아닐린이 가용화 되어 있는 SDS 용액의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트라

얻어진 입자는 건조 후에는 대부분의 용매에서 재분산이 어려운 것으로 보이며 세정 과정을 거친 후 건조가 이루어지지 않은 상태에서 적절한 용매에 분산되어진 형태로 부식 방지용 페인트나 전자파 차폐, 대전 방지용 필름 또는 코팅 등의 분야에 응용되어질 수 있을 것으로 보인다.

### 2-3 Hexagonal phase를 이용한 은 입자의 제조

EO(ethylene oxide)기를 포함한 계면활성제는 금 혹은 은 이온과 같은 메탈이온을 환원시킨다고 알려져 있다. 비록 hydrazine,  $\text{NaBH}_4$  그리고  $\text{LiAlBH}_4$  와 같은 환원제를 사용할 때보다 얻어지는 파우더의 양이나 반응시간은 오래 걸리지만, 환원제 없이 계면활성제만으로 원하는 금속입자를 제조할 수 있다는 점에서 많은 연구가 진행되고 있다. 따라서 은 이온이 포함된 수용액과 EO가 부과된 계면활성제를 이용하여 자기 회합체를 형

성하면, 원하는 크기와 모양은 가진 입자를 제조할 수 있다.

Hexagonal phase를 이용한 입자 제조 방법은 다음과 같다. Triton X-100과 0.03M AgNO<sub>3</sub>를 50/50 wt% 비율로 혼합하고, vortex mixer로 섞는다. 혼합물을 약 37°C로 유지하고, 원심분리기를 이용하여 구조 내부에 있는 기포를 제거한다. 이때 샘플이 균일하게 섞이지 않으면 두 층으로 분리되고, 균일하게 섞이면 투명하고 점성이 높으며 편광판으로 볼 때 무지개 빛의 편광이 일어난다. 얻어진 샘플을 20°C로 유지하여 hexagonal structure를 유지하고, 시간이 지남에 따라 은 이온이 환원되어 원하는 금속입자가 생성된다. 반응이 끝난 후 에탄올을 이용하여 구조를 깨고 입자표면에 존재하는 계면활성제와 미 반응물을 제거한다.

Hexagonal phase는 투명하지만 이방성(nonisotropic)이므로 편광이 되고 점도가 매우 높다. 일반적으로 hexagonal phase는 편광현미경, SAXS(small-angle X-ray scattering) 그리고 NMR등을 사용하여 계면활성제에 의해 얻어진 상(phase)을 구분하고 또한 구조를 자세하게 분석할 수 있다.

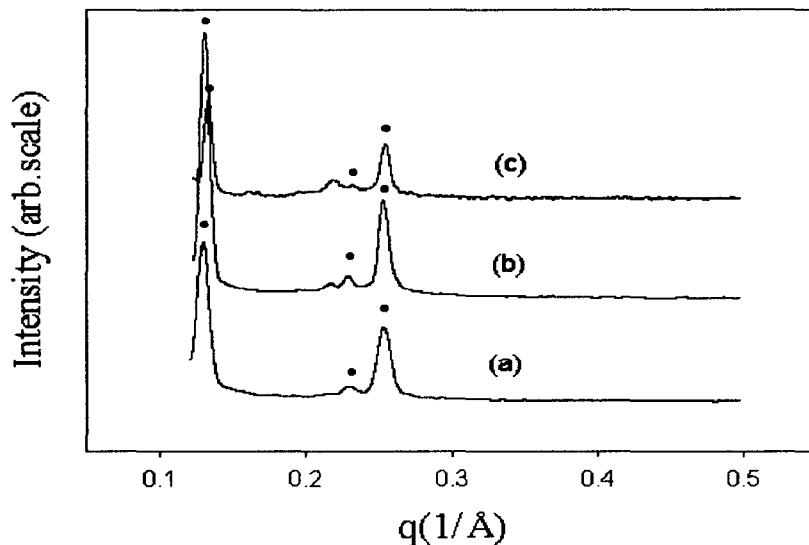
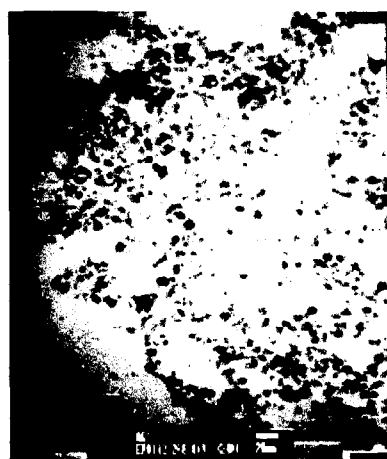


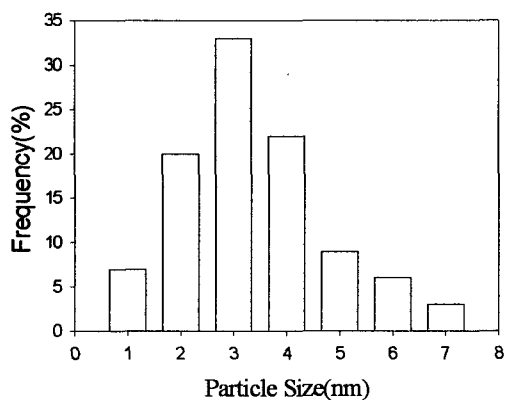
그림 10. Small Angle X-ray Diffraction patterns obtained in binary Triton X-100 /aqueous solution(containing silver nitrate) system at 20°C after the following reaction time: (a) 30 min, (b) 1 day and (c) 7 days. The three resolved peaks marked with black circles exhibit the hexagonal structure (peak positions of 1 :  $\sqrt{3}$  : 2)

앞의 X-ray 데이터를 이용하여 peak 의 상대적인 위치에 의해 30분 지난 후의 샘플은 hexagonal structure (2-dimension)을 형성하고 있음을 알 수 있고, 시간이 지남에 따라 2차원적인 구조가 3차원적인 구조로 변함을 알 수가 있다. 이는 입자의 성장에 따라 원래의 구조가 변함을 의미한다. 또한 first order bragg peak에 의해 반응 매체의 최대 지름이 42.68Å임을 알 수 있다.

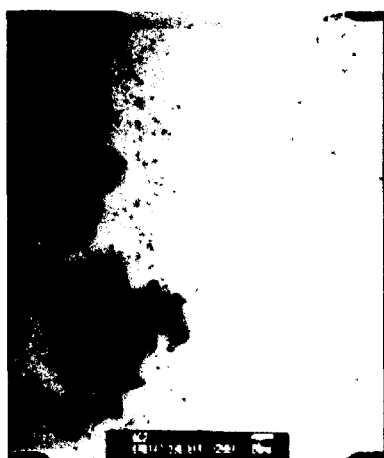
그림 11은 이들 입자의 실제 전자현미경(TEM) 사진을 보여준다.



(a)



(b)



(c)



(d)

그림 11. Transmission electron micrographs of silver metallic particles prepared in hexagonal structure at 20°C: after (a) 1 day, (c) 5 days and (d) 1 month. (b) is the corresponding particle size distribution of sample in (a).

하루가 지난 후에 얻어진 입자는 크기가 1-7nm로 매우 작았지만, 시간이 지남에 따라

coalescence와 Ostwald ripening에 의해 40nm 까지 입자가 성장하였다. 이는 앞의 SAXS데이터에서 얻은 결론과 일치하며, 유연한 계면활성제 회합체가 입자의 성장이나 응집을 완전히 막을 수 없음을 알 수 있다. 이렇게 계면활성제 그 자체를 이용하여 금속 입자를 얻으려 할 때, 시간에 따라 쉽게 입자 크기를 제어할 수 있다는 장점을 갖는다.

#### 2-4 계면활성제를 이용한 메조포러스 분자체의 제조

촉매나 흡착매개체와 같은 물질은 보통 기공의 크기에 의해 두 가지로 구분된다. 기공의 지름이 20Å 미만일 경우를 microporous solid라 하고 20-500Å일 경우를 mesoporous solid라 한다. 촉매의 활성과 흡착능력을 증가시키기 위해서는 기공 내부의 표면적이 커야 한다. 따라서 1992년 mobil사의 연구진에 의해 계면활성제를 이용하여 mesoporous molecular sieve인 M41군(M41S family)이 처음으로 합성된 후 많은 연구가 진행되고 있다.

합성과정은 아직까지 명확하게 밝혀지지 않았지만 최근에 가장 설득력 있는 방법은 다음과 같다. 우선 계면활성제를 cmc(critical micelle concentration) 이상으로 첨가하여 실린더형 미셀을 형성한다. 그리고 알콕사이드 형태를 갖는 전구체를 첨가하면 전구체가 가수분해 되면서 미셀의 친수성 부분과 결합한다. 이러한 실린더 모양의 미셀들은 둘러싸고 있는 전구체에 의해 hexagonal형태로 재배열되고, 축합반응에 의해 계면활성제의 친유성 부분을 기공으로 하는 porous한 물질이 합성된다.

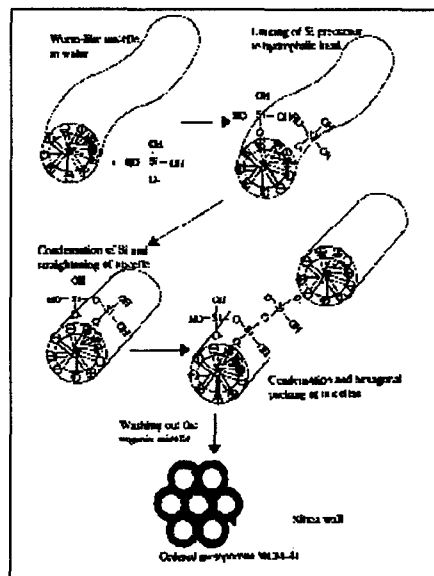


그림 12. Formation mechanism of a MCM 41. Adapted from Cor(Chem. Rev. 97 (1997)2373)

이때 template를 구성하는 계면활성제로 양이온이 많이 쓰였다. 실린더형 미셀의 친수성 부분과 가수분해 된 전구체 사이에 결합이 이온 결합으로 이루어졌을 때 쉽게 우리가 원하는 물질을 얻을 수 있기 때문이다. 하지만 최근에는 비이온 계면활성제를 이용하여 만듦으로써, 전구체와 계면활성제 사이의 결합은 수소결합(hydrogen bonding)으로 비교적 약하지만, 후에 세정과정에서 계면활성제를 쉽게 분리해 낼 수 있다는 점에서 큰 장점을 지닌다.

Surfactant type	Inorganic species	Linking type	Examples
Cationic S <sup>+</sup>	Anionic C <sup>-</sup>	S <sup>+</sup> C <sup>-</sup>	- Aluminosilicate M41S - Aluminosilicate MCM-48 - Antimony oxide - Tungsten oxide (Ph<7)
Cationic S <sup>+</sup>	Cationic C <sup>+</sup>	S <sup>+</sup> X <sup>-</sup> C <sup>+</sup>	- Silica (pH <2 ) - Zinc phosphate (Ph<3)
Anionic S <sup>-</sup>	Cationic C <sup>+</sup>	S <sup>-</sup> C <sup>+</sup>	- Iron oxide - Lead oxide - Aluminum oxide
Anionic S <sup>-</sup>	Anionic C <sup>-</sup>	S <sup>-</sup> A <sup>+</sup> C <sup>-</sup>	- Zinc oxide (Ph >12.5)

Table 2. Ordered mesoporous materials made with surfactant template  
Adaped from Corma (Chem. Rev. 97 (1997) 2373)

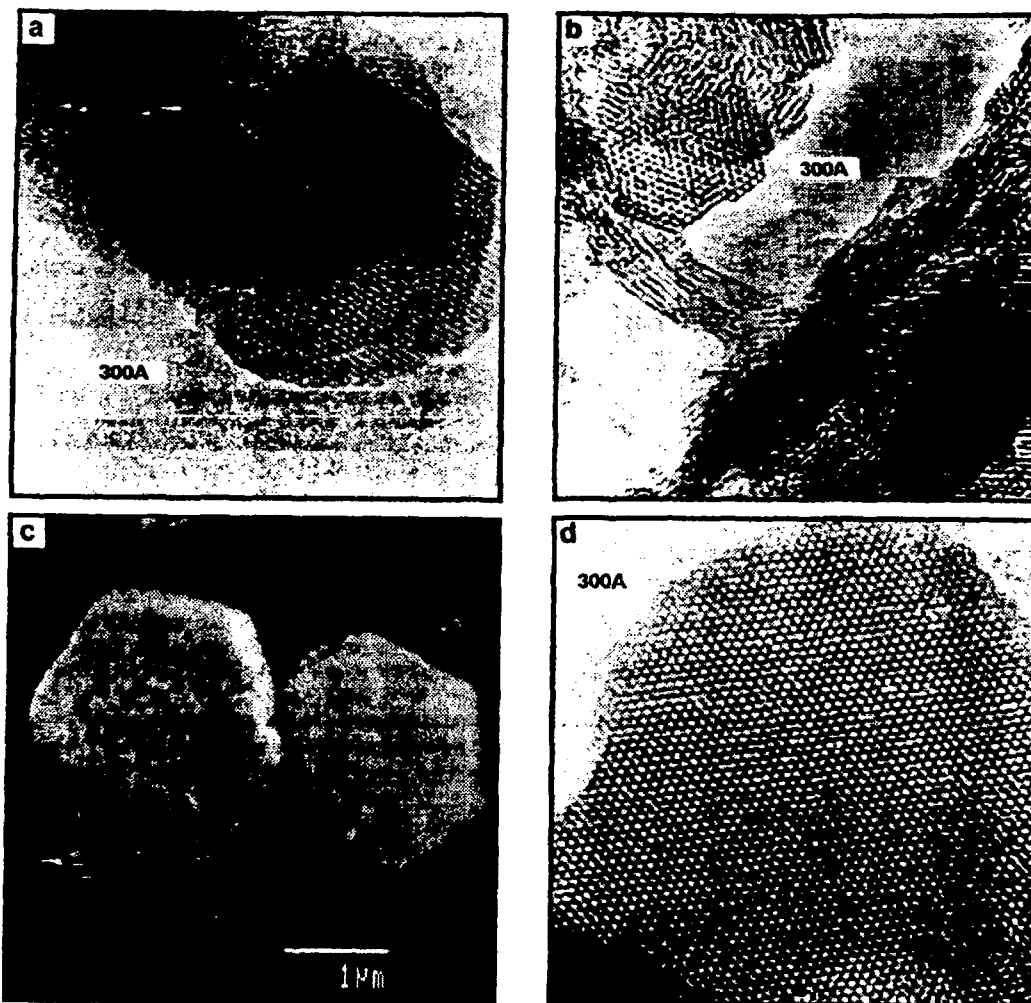


그림 13. Transmission electron micrographs ( a, b, and d ) and scanning electron micrograph ( c ) of MCM-41. (J. Am. Chem. Soc. 144 (1992) 10834)

## 참고문헌

1. 김종득, “계면현상론”, 도서출판 아르케, 1999
2. Seong-Geun Oh 외, Chemistry of Materials 12, 996-1002 (2000).
3. Seong-Geun Oh 외, J. of Colloid and Interface Sci. 226, 65-70 (2000).
4. Seong-Geun Oh 외, Langmuir 16, 5841-5845 (2000).
5. Seong-Geun Oh 외, J. of The Electrochemical Society 147, 3139-3142 (2000)
6. Seong-Geun Oh 외, Langmuir 15, 1599-1603 (1999).