

## 연구개발 지상강좌<49>

### 마이크로에멀션 12

지금까지 화장품 제형 연구와 관련해 많은 설명을 했지만 한번도 계면장력과 관계없는 설명이 없을 정도로 계면장력은 제형의 연구에서 중요하다고 할 수 있다.

마이크로에멀션을 형성하는 오일-물 계의 가장 기본적인 성질의 하나는 오일과 물 사이의 계면장력이다. 앞서서도 여러 번 언급했지만 마이크로에멀션은 아주 작은 입자를 가지고 있다. 직경 10nm의 입자들



김 영 대

(공학박사·영코스메틱기술연구소장)

사실 계면장력 요구조건은 마이크로에멀션 형성의 자유 에너지와 전체 분산 상을 나누어 아주 작은 입자로 만들 때의 배열(configuration) 엔트로피 변화( $\Delta S_{conf}$ )를 고려함으로써 추측해 볼 수 있다.  $\Delta S_{conf}$

### 마이크로에멀션의 계면장력

의 경우  $1\text{cm}^3$  부피의 총 계면 면적은  $600\text{m}^2$ 이나 된다. 열역학 제 2법칙에 의하면 자발적으로 마이크로에멀션이 형성되기 위해서는 형성의 자유 에너지가 음(-)이 되어야 한다. 만약 계면장력이 작더라도 양(+)의 값이면 앞에서 말한 아주 큰 계면적의 생성 때문에 마이크로에멀션 형성의 자유 에너지가 아주 큰 양의 값을 갖게 되는 것이다. 이것 때문에 Schulman 등은 마이크로에멀션에서 계면장력은 0 또는 음의 값이며 코-스펙트럼의 주요 역할 중의 하나는 계면장력을 이렇게 낮은 값으로 낮춰주는 것이라고 생각하였다.

에 대한 대략적인 표현은

$$\Delta S_{conf} = -n\kappa [\ln \Phi + (1-\Phi)/\Phi \cdot \ln(1-\Phi)] \quad (1)$$

이때 여기서  $n$ 은 분산 상의 입자 수이며  $\kappa$ 는 볼츠만 상수이고  $\Phi$ 는 분산 상의 부피 분율이다. 이 간단한 마이크로에멀션 형성모델을 이용하여 자유에너지 변화는 생성된 계면적  $A$ (입자당  $4\pi a^2$ )를 생성하는 자유에너지와 배열 엔트로피의 합으로서 표현될 수 있는데 다음 식과 같다.

$$\Delta G_{form} = n \cdot 4\pi a^2 \cdot \sigma_{12} - T \Delta S_{conf} \quad (2)$$

여기서  $\sigma_{12}$ 는 상 1과 2 사이의 계면장력이고  $a$ 는 분산 상의 입자의 반경이다.

## 연구개발 지상강좌<50>

### 마이크로에멀션 13



김 영 대

(공학박사·영코스메틱기술연구소장)

앞에서 설명한 분자배열의 엔트로피 변화식(1) 및 자유에너지 변화식(2)는 대략적인 식들이므로 입자들 사이의 상호작용과 또한 상 성분간의 보다 구체적인 상호작용을 고려한다면 두 식에 다른 항이 더해지거나 식들이 보다 정밀하게 수정되어야 한다. 그럼에도 불구하고 분산 상을 미세하게 나누어 요구되는 계면장력의 자유 에너지를 보상하기에 충분한 배향 엔트로피가 증가한다는 개념은 마이크로에멀션 때

대적인 단면적의 크기에 따라 계면의 곡률반경이 결정되는데 이 자연적인 곡률로부터의 편기 즉, 다른 입자 반경은 계면의 휘임계수에 의존되는 에너지의 유입을 요구하게 된다. 이 효과가 전회의 식(2)속에 추가 항을 도입하게 된다. 왜

### 마이크로에멀션의 계면장력 측정

카니즘의 유용한 설명이다.

마이크로에멀션의 계면장력은 스펀닝드롭 방법 및 표면 레이저광 산란법 등으로 측정되는데 측정된 계면장력은 마이크로에멀션과 과잉오일 및 수상 간의 평면 계면에서의 값이다. 마이크로에멀션 계면장력의 한가지 흥미 있고 중요한 점은 평면 계면에서 측정된 값과 입자 표면에서 측정된 값이 서로 다르다는 것이다. 이것은 평형에서 계면활성제의 화학포텐셜은 평면 단분자층에서와 입자표면에서 모두 같으며 입자표면의 화학포텐셜은 곡률에 의존한다는 것이다. 계면활성제의 머리와 꼬리기의 상

나하면 장력  $\sigma_{12}$ 는 입자의 크기에 의존하기 때문이다.

자연적인 반경  $R_0$ 의 경우 입자표면의 계면장력은 0에 가깝고 자연반경이 작으면 작을수록 평면 계면을 만들기 위하여 보다 많은 휘임 에너지가 필요하다고 볼 수 있다. 평면 계면에서 측정된 계면장력과 측정된 입자 크기간의 상관관계가 얻어질 수 있는데 아래 식(3)은 de Gennes 등이 1982년 발표한 대략적인 상관관계식이다.  $\sigma_{12} = K/2a^2$  (3) 여기서  $K$ 는 탄성 휘임계수이고  $a$ 는 현재의 조건에서 계면에 대한 자연 곡률반경에 가까운 입자의 직경이다.