

고전하밀도 양이온성폴리머와 Sodium dodecyl sulfate가 만드는 콤플렉스에 대한 비이온계면활성제의 영향

이정노[†] · 강계홍^{*}

한국폴리텍바이오대학 바이오품질관리과

^{*} (주)아모레퍼시픽 기술연구원

(2008년 3월 10일 접수 ; 2008년 6월 20일 채택)

The transformation of the complex of high charge density cationic
polymer with sodium dodecyl sulfate into vesicles by nonionic surfactant

Jungno Lee[†] · Kye-Hong Kang^{*}

Dept. of Bio Quality Control, Korea Bio Polytechnic, Nonsan-si, Chungnam 320-905, Korea

^{}R&D Center, AmorePacific co., Yongin-si, Gyeonggi-do 446-729, Korea*

(Received March 10, 2008 ; Accepted June 20, 2008)

Abstract : The transformation of the liquid crystal complex made by binding of anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate (SDS), into high charge density cationic polymer, the homopolymer of diallyldimethylammonium chloride (PDADMAC) was induced by adding of nonionic surfactants and investigated by means of microscopy and FE SEM. Among nonionic surfactants in this experiments polyethylene glycol (3 mol) ether of lauryl alcohol (laureth-3) made variation in the complex. The laureth-3 transformed the complex into spherulite vesicle with the size of ca.100 μ m. This change increased the viscosity and the turbidity of the solution phase separated originally. Microscope showed that they are spherulite particles and polarized microscope suggested they are multi lamellar liquid crystals. FE-SEM also proved that explicitly.

Key words : liquid crystal complex, spherulite vesicle

1. 서론

양이온폴리머는 수용액상에서 양의 전하를 띠는 것으로 각 폴리머는 특유의 전하밀도를 갖는다. 샴푸를 할 때 젖은 모발의 환경은 일반적으로 pH가 등전점 3.67보다 높으므로 항상

음착에서 가장 큰 상호작용은 이 전기적 인력에 의해서이고 양이온 전하밀도가 클수록 더욱 흡착량이 많아지게 된다.

이온성 계면활성제와 반대의 전하를 가진 폴리머사이의 상호작용에 관한 연구는 최근 50여년간 활발히 이루어졌다. 여기에는 두가지 큰 연구줄기로 나눌 수 있다. 하나는 매우 낮은 농도의 수용액에서 폴리머와 계면활성제간에 일어나는 등온흡착이고 다른 하나는 상업적으로

[†]주저자 (e-mail : jungno2@kopo.ac.kr)

응용되는 고농도 수용액에서 둘 사이에 생성되는 콤플렉스에 관한 연구이다. 전자는 학계의 연구자들에 의해 주로 연구되었고, 후자는 상업적인 응용을 연구하는 분야에서 관심의 대상이 되었다.

등온흡착에 관한 연구는 Satake와 Yang[1]이 정규용액이론(regular solution theory)를 이용하여 일반적인 등온흡착식을 유도한 이래, 이 식은 계면활성제와 폴리머사이의 흡착에 관한 거의 모든 연구에서 사용되고 있다. Shirahama[2]는 계면활성제와 폴리머간의 흡착을 연구하는데 있어서, 양이온성계면활성제를 선택적으로 통과시키지 않는 전극막을 합성하여 적용하는데 성공하였다. Hayakawa[3]는 계면활성제와 폴리머간의 상호작용의 연구외에도 이들이 형성하는 콤플렉스의 염료가용화에 대한 연구를 하였다.

최근에는 Lee와 Moroi가 PDADMAC와 SDS 사이에 형성되는 콤플렉스를 정적형광소거법을 이용하여 계면활성제의 회합수를 구한 연구를 발표하였다[4]. 그들은 또 콤플렉스가 가용화시키는 알킬벤젠의 최대치를 연구하여 발표하였다[5].

고농도의 계면활성제와 폴리머가 형성하는 콤플렉스에 관한 연구는 Goddard와 Hannan [6]이 1970년대부터 많은 결과를 발표하였다. 상도(phase diagram)를 이용하여, 양이온성 폴리머의 농도가 일정한 조건에서, SDS의 농도를 증가시키면, 전기적으로 중성이 되는 농도에서 콤플렉스(베지클 등)가 생성되어 혼탁해지는 것을 발견하였다. 또, 콤플렉스가 전기적으로 중성이라는 것을 전기장하에서 움직임이 없는 것을 이용하여 증명하였다. 전기적 중성이 되게 하는 SDS농도 이상을 가하면, 콤플렉스는 쉽게 가용화되었다. 그리고 양이온성이 아닌 음이온성을 띄었고 이것은 전기영동을 통해 확인되었다. 폴리머의 전하밀도에 대해서는, 그들은 특정 전하밀도가 존재하는데, 이 이상의 전하밀도를 갖는 폴리머가 다른 전하를 갖는 계면활성제와 콤플렉스를 만들면, 계면활성제를 아무리 과량으로 투입하여도 콤플렉스가 가용화될 수 없다고 생각하였다.

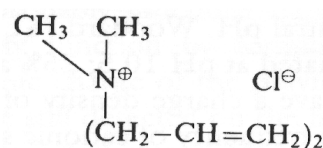
비교적으로 고전하밀도를 갖는 폴리머의 계면활성제와의 상호작용을 다룬 논문은 적게 존재하는데, Bechthold[7]는 이들이 생성하는 콤플렉스는 라멜라 액정이며, 폴리머가 친수성 측

사이에 끼어 존재하고, 희석하여도 수화가 진행되지 않도록 막는다는 것을 X lay diffraction과 cryo TEM을 통하여 발견하였다. 또한 Kotz는 [8] Na polyarylate와 poly(diallyldimethylammonium chloride)가 형성하는 콤플렉스가 SDS/decanol/Water로 구성된 층들 사이로 들어가 존재한다는 것을 X lay diffraction과 cryo SEM을 통하여 발표하였다. 우리는 고전하밀도 양이온폴리머인 PDADMAC와 SDS가 형성하는 콤플렉스의 변형, 즉 이온간 결합력의 약화를 유도하여 친수성의 콤플렉스생성에 대하여 연구하였고 특히 비이온성 계면활성제의 역할에 대해 연구하여 이 논문에 보고한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에 사용된 양이온성 폴리머 PDADMAC (Polyquaternium-6, McINTYRE 40% aq. sol.)의 단량체는 Scheme 1.과 같다.



Scheme 1. Monomer structure of PDADMAC (N,N Dimethyl N 2 Propenyl 2 Propen 1 aminium Chloride)

이 폴리머는 비음이온성 계면활성제 베이스의 두발화장품에서 컨디셔너로서 사용되어 모발이 서로 엉키지 않게 하고 그리지한 감이 없이 젖은 상태, 마른상태에서 빗질을 향상시킨다고 알려져 있다. 그러나, 이것은 두발화장품에서 가장 많이 사용되는 양이온성폴리머인 polyquaternium-10(1.2 meq/g) 보다 전하밀도가 훨씬 높아서(5.2 meq/g), 음이온성 계면활성제를 주 기제로 하는 두발화장품에 사용하는데 많은 제약을 받고 있다[9]. 현재까지도 이를 해결한 특별한 방법이 제시되어 오지 못하고 있다.

음이온성계면활성제로는 샴푸등에서 흔히 사용되는 sodium dodecyl sulfate (Nacalai

Tesque, 99%)를 구입하여 사용하였다.

위 두 성분으로 만들어진 콤플렉스를 변형시키기 위한 실험에 사용된 비이온계면활성제는 HLB(hydrophilic lipophilic balance)별로 선정하였고, 화장품에 사용되는 시료를 사용하여 실험하였다.

2.2. 콤플렉스 형성과 변형

콤플렉스를 형성시키기 위해 사용된 양이온성폴리머와 음이온계면활성제의 함량은 Table 1. A와 같다. 이 함량은 일반적으로 샴푸에 사용되는 함량으로서, 본 실험에 기준함량으로 도입하였다. SDS 12wt%를 물에 녹여 수용액을 먼저 만들고 PDADMAC를 0.4wt%까지 서서히 첨가하여 두 성분간의 흡착이 이루어지게 하였다. 콤플렉스는 첨가 즉시 생성된다.

Table 1. Composition for preparation of complex

ingredient	A (wt%)	B (wt%)
D.I. water	87.6	81.6
SDS	12.0	12.0
Polyquaternium 6	0.4	0.4
Laureth 3		6.0

양이온계면활성제와 음이온계면활성제 사이의 상호작용은 둘간의 몰비 또는 전체 용

액에서 두계면활성제의 총 농도에 따라 혼합미셀이 형성되거나 콤플렉스가 발생한다[10]. 상도해상에서 이 콤플렉스가 생기는 영역을 줄여주기 위해 에틸렌옥사이드가 부가된 비이온계면활성제가 쓰일 수 있다는 보고[10]를 참고하고, 콤플렉스의 변형인자로서 다양한 HLB대의 계면활성제, salt 함량별, ethoxylated fatty acid의 종류별, ethoxylated fatty alcohol의 EO부가 몰수 별로 조사하였다.

각 처방별로 제조된 샘플은 실온에서 24시간 교반한 후 50℃ 항온조에 1주일간 보관하여 콤플렉스의 변형을 촉진하였고 다시 실온에 24시간 방치하고 최종결과를 우선 눈으로 판단하였다. 시각적으로 변형이 일어난 시료는 광학현미경으로 모양을 관찰하였고, 편광현미경으로 내부구조를 추찰하였다.

마지막으로, 보다 확실히 변형된 콤플렉스의 모양과 크기를 판단하기 위해 시료를 동결건조시킨 후 FE-SEM(Hitachi S-4700)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비이온계면활성제의 HLB에 따른 영향

비이온계면활성제의 HLB에 따른 변형 생성능을 비교하였다. 계면활성제는 현재 화장품에 흔히 쓰이는 것 중에서 HLB별로 선정하였고 (Table 2.), 함량을 0에서 10%까지 변화시켰다. 이온간의 결합으로 친수성이 줄어든 콤플렉스에 친수성을 증가시키려면 EO부가몰수가 많은

Table 2. Nonionic surfactants and the result of test

ingredient	HLB	result
Toconics 10s	1.7	no effect
Sorbitan sesquioleate	3.7	a little
Laureth 4	9.5	turbid
Olive oil PEG 7 esters	11.0	no effect
PEG 20 sorbitan monostearate	14.9	no effect
PEG 20 sorbitan laurate	16.7	no effect
PEG 6000 distearate	18.4	no effect

계면활성제가 더 좋을 것으로 생각되었으나 실험결과는 대체로 고HLB보다 저HLB 쪽이 더 효과적이었고, HLB가 9.5정도에서 가장 효과적이었다. Laureth-4 는 SDS와 비슷한 구조를 이루고 있어서 콤플렉스를 변형시키는 성질이 큰 것으로 생각된다.

3.2. 고급알콜의 영향

고급알콜(Cetostearyl alcohol)이 계면활성제와 함께 액정을 생성한다는 것은 익히 오래전부터 알려져 왔다. 고급알콜은 계면활성제, 물과 함께 적절한 비로 혼합하면 M상(maltese cross)이나 D상(lamellar liquid crystal)이 생성된다. 그러나 이런 상들은 고급알콜과 계면활성제가 과량으로 사용될 때 나타나는 현상이고 샴푸제형에서 이들은 등방성 용액으로 존재한다.

본 실험에서 고급알콜 1% 이하 사용하에서 콤플렉스는 미미한 변화만을 나타내었다.

3.3. Salt의 영향

Unilever사는 PDADMAC (0.25%)와 SLES (0.65%)간에 형성된 콤플렉스용액에 salt(NaCl)를 12% 사용하여 반투명하게 만들고 용매 propanol을 6% 추가 투입하여 투명하게 용해시켜 만든 린스에 대해 특허를 가지고 있다[11]. 이에 비해 본 시스템은 SLES가 과량존재하는 샴푸시스템이어서 salt를 3.4%까지만 투입하며 현미경으로 관찰하였다. 실험결과 salt가 1.7%가 되면 콤플렉스가 약간 풀렸고, 2.11%가 되면 탁한 용액이 되기 시작하였으며, 3.4%에 이르면 백탁이 되었지만, 광학현미경상으로는 아직 덩어리진 채로 존재한다. 이 실험에서 실제 응용할만한 범위내에서 salt는 콤플렉스에 약간의 변형(dissociation)만을 주는 것으로 판단되었다.

3.4. EO부가 고급지방산의 영향

비록 EO가 부가된 구조이지만 C12 15 Pareth 7 Carboxylic Acid와 C12 15 Pareth 12 Carboxylic Acid를 투입해본 결과 전혀 콤플렉스에 영향을 주지 못하였다.

3.5. EO부가 고급알콜의 영향

3.1.의 비이온성계면활성제 투입 실험에서 laureth-4가 가장 효과적이었다. 따라서 ethoxylated fatty alcohol들 중에서 가장 효과

적인 EO부가몰수를 확인하는 실험을 하였다. 현재 응용되고 있는 것들 중에서 EO부가몰수는 2~4가 콤플렉스의 변형에 영향을 미쳤다. Laureth-2는 고온(50℃이상)에서 액정을 형성하였으나 실온으로 냉각하면 상분리가 일어났고, Laureth-4는 우수하였으나 laureth-3에 비해 많은 양이 소요되었다. EO부가 몰수가 4 이상인 다른 성분은 전혀 액정을 생성시키지 못하였다.

3.6 SDS/Polyquaternium-6 콤플렉스와 Laureth-3에 의한 베지클생성

Laureth-3가 콤플렉스변형인자 중 가장 효과가 크다는 결과를 얻었으므로, Polyquaternium-6의 함량을 0.4%로 고정된 상태에서 Laureth-3와 SDS의 함량을 변화시켜가며 계 안정적으로 베지클을 생성하는 영역을 구하였다(Fig. 1). Fig. 1에 타원형으로 둘러싸인 영역이 베지클을 안정적으로 형성하는 영역이었고, 그 이외 영역에서는 베지클을 형성하지 못하고 콤플렉스 상태로 있거나 액정상과 몰상으로 상분리가 일어나는 영역이었다.

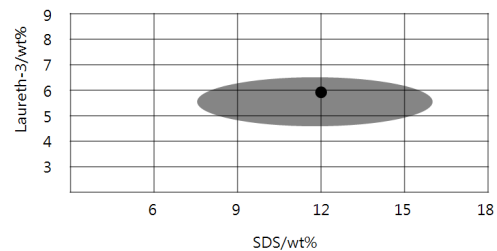


Fig. 1. Stable vesicle forming area when the concentration of Polyquaternium-6 is 0.4wt%.

Fig. 1의 베지클 형성영역 중 Table 1. B에 써있는 특정처방(●)과 여기서 Laureth-3만 제외한 처방 Table 1. A의 샘플을 만든 후 외관을 관찰하였다(Fig.2).

Fig 2.에서 알 수 있듯이 Laureth-3를 투입함에 따라 콤플렉스는 dissociate해져서 결국 계진체의 점도가 올라가고 균일한 상을 형성하였다.

Fig. 3.는 B처방의 200배 광학 현미경 사진이다. 콤플렉스는 Laureth-3첨가에 의해 구형의 입자로 변해있는 것을 알 수 있다(a). 이 구형 입자를 편광하에서 관찰하면(b) Multi-lamellar

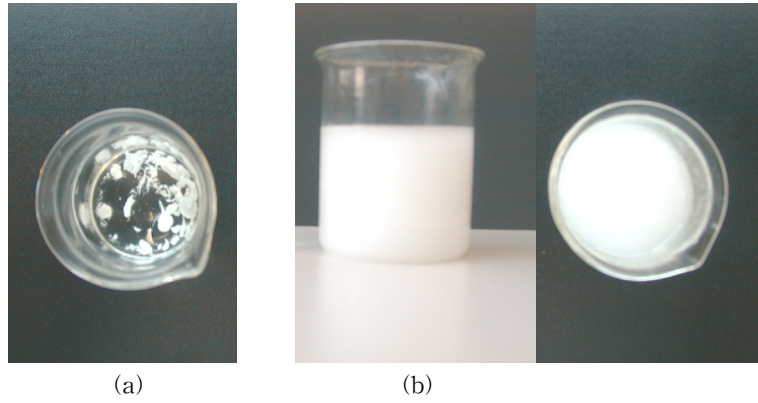


Fig. 2. Photos of solutions: (a) A in Table 3, (b) B in Table 3.

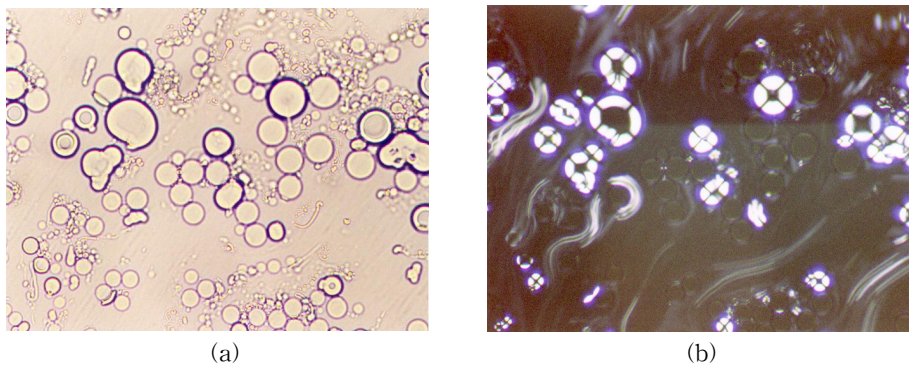


Fig. 3. Microscopes of B in Table 3: (a) 200-fold , (b) 200-fold and polarized.

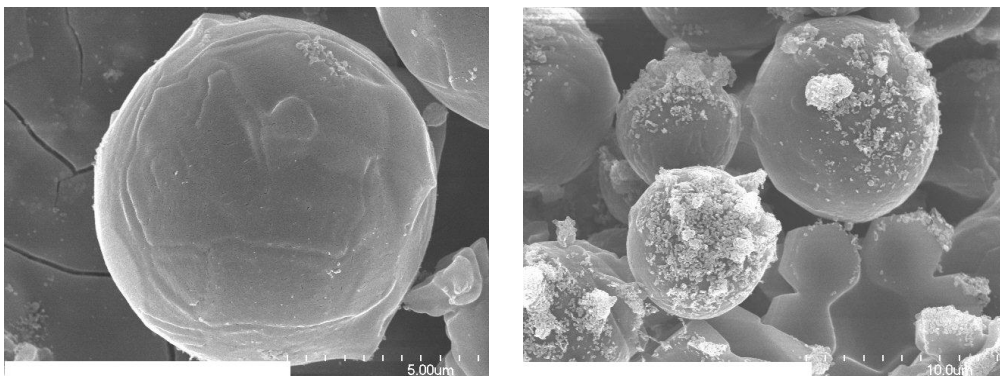


Fig. 4. FE-SEM micrographs of B in Table 3.

vesicle의 특징인 maltese cross가 뚜렷하게 나타나므로 multi-lamellar vesicle인 것으로 예측되었다.

광학현미경으로 추정된 결과를 확인하기 위해 샘플을 동결건조시킨 후 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다. 그 결과 구형의 지름이 약 100 μ m인 입자인 것을 알 수 있었다(Fig. 4).

4. 결론

고전하밀도를 갖는 양이온성 폴리머 Polyquaternium-6와 음이온성 계면활성제 SDS가 수용액상에서 형성하는 콤플렉스에 대한 변형인자를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이 콤플렉스는 강한 이온결합을 이루고 있어서, 고급알콜과 EO가 부가된 고급지방산의 투입은 콤플렉스에 전혀 영향을 미치지 못했다.
2. Salt는 3.4wt%로 과량 투입하여도 약간의 탁도만 생길 정도였고, 비이온계면활성제의 HLB는 친수성보다 약간 친유적 성질을 띠는 범위에서 효과가 가장 높았다.
3. 본 연구에서 가장 효과가 큰 비이온계면활성제는 laureth-3였고, 이것의 투입은 콤플렉스를 spherulite vesicle로 변형시킴을 편광현미경과 FE-SEM을 통하여 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. I. Satake and J. T. Yang, Interaction of sodium decyl sulfate with poly(L-ornithine) and poly(L-lysine) in aqueous solution, *Biopolymers*, **15**, 2263 (1976).
2. K. Shirahama, Proc. 46th Symposium on Colloid and Interface Chemistry, CSJ, Tokyo, 1993.
3. K. Hayakawa, "Polymer surfactant systems", MARCEL DEKKER, New York, pp. 455, Jan C. T. Kwak (1998).
4. J. Lee and Y. Moroi, Investigation of the Interaction between Sodium Dodecyl Sulfate and Cationic Polymers, *Langmuir*, **20**, 4376 (2004).
5. J. Lee and Y. Moroi, Solubilization of n-Alkylbenzenes in Aggregates of Sodium Dodecyl Sulfate and a Cationic Polymer of High Charge Density (II), *Langmuir*, **20**, 6116 (2004).
6. E. D. Goddard and R.B. Hannan, Cationic polymer/anionic surfactant interactions, *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 73 (1976).
7. N. Bechthold, B. Tiersch, J. Kotz, and S. E. Friberg, Structure Formation in Polymer-Modified Liquid Crystals, *J. Colloid Interface Sci.*, **215**, 106 113 (1999).
8. J. Kotz, Polyelectrolyte Complex Formation in Lamellar Liquid Crystalline Systems *J. Colloid Interface Sci.*, **186**, 141 (1997).
9. A. L. L. Hunting, Opacifiers and pearling agents in shampoos, *Cosmet. Toilet.*, **96**, 65 (1981).
10. K.-H. Kang, M.S. Thesis, Chung-Ang University, 92 (1999).
11. M. F. Walsh, Unilever, UK Patent GB 2 122 898A (1983).