

분광학적 방법에 의한 계면활성제의 친수성 표면에 대한 흡착양상 연구

김 동 수

이화여자대학교 공과대학 환경공학과

(2000년 8월 17일 접수, 2000년 10월 20일 채택)

Investigation of the Adsorption Phenomena of Surfactant on Hydrophilic Surface by Spectroscopic Method

Dong-Su Kim

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

ABSTRACT

Adsorption characteristics for homologous xanthates on quartz surface has been investigated by FT-IR spectroscopy to understand the adsorption mechanism in relation with verification of the influence of surfactants on the stability of hydrophilic suspended solids in aqueous system. Contact angle measurement for water droplets on quartz surface treated with xanthate was also conducted as a supplementary study for spectroscopic investigation to grant a reliability to the interpretation of experimental results. It has been observed that monolayer of ethyl xanthate was formed on quartz surface as the adsorption progressed and double layer of ethyl xanthate was formed eventually through the reverse oriented adsorption of xanthate molecules on the monolayer. Similar trend of adsorption to the case of ethyl xanthate was found for propyl and butyl xanthates and adsorption was observed to occur more rapidly as the number of carbon atom in alkyl group of xanthate homologs increased. Thermodynamic aspect of adsorption was discussed using Young's equation and the variation in adsorption rate was examined according to the concentration of ethyl xanthate. Based on the result, it has been concluded that the adsorption features of surfactant on substrate in aquatic system is governed by molecular structure and concentration of surfactant and its residual time in aqueous environment as dissolved state also influences greatly the stability of hydrophilic suspended particles.

Key Words : Xanthate, Hydrophilic Surface, FT-IR Spectroscopy, Contact Angle, Adsorption Mechanism

요 약 문

수중에서 친수성을 나타내는 부유물질의 안정성에 대한 계면활성제의 영향을 고찰하기 위해, quartz에 대한 잔세이트 homologs의 흡착양상을 FT-IR spectroscopy를 통해 조사함으로써 흡착반응 메카니즘을 규명하고자 하였다. 그리고, 이의 결과를 동일 조건에서의 접촉각의 측정 결과와 비교고찰함으로써 반응 메카니즘 해석에 대한 신뢰성을 부여하였다. 에틸 잔세이트의 경우 흡착시간에 따라 quartz 표면에 monolayer를 형성한 후에 계속하여 reverse orientation을 통한 흡착이 진행되어 double layer가 형성됨이 관찰되었다. 프로필과 부틸 잔세이트의 경우에도 유사한 경향이 나타났는데, alkyl group의 C 분자수가 증가함에 따라 흡착시간은 감소됨이 파악되었다. Young's equation을 통한 흡착반응의 열역학적 관점에 대해 논하였으며, 동일한 잔세이트의 경우 농도 변화에 따른 흡착속도의 변화에 대해서도 관찰하였다. 본 연구를 통해 수계에서 계면활성제가 부유성 물질에 작용하는 양상은 계면활성제의 농도와 분자구조, 그리고 수중에서 이 물질이 잔류하는 시간에 따라 크게 영향을 받음을 알 수 있었다.

주제어 : 잔세이트, 친수성 표면, 적외선 분광법, 접촉각, 흡착 메카니즘

1. 서 론

수질 환경에서 계면활성제에 의한 영향은 갈수록 증가하고 있는 추세이다. 계면활성제는 오래 전에 개발되어 현재 여러 산업 분야에서뿐만 아니라 일상 생활 중에 널리 사용되고 있는 물질인데, 전하를 띤 극성부분의 성격에 따라 분류하여 음이온성계, 양이온성계, 그리고 무극성이온계 등으로 분류될 수 있고 경우에 따라서는 양쪽성 이온계를 첨가하여 구분하기도 한다.¹⁾ 계면활성제의 역할은 상(phase)과 상의 경계에 이 물질이 존재함으로써 그 경계에서의 계면에너지를 줄여 계면의 면적이 증가하는데 기여하는 것이라고 말할 수 있다.²⁻⁴⁾ 예를 들어 기계의 절삭 가공에 있어 윤활유는 일반적으로 에멀전의 형태로 공급되는데 오일과 물이 혼합되어 균질한 상태의 에멀전을 형성하기 위해서는 오일/물 경계의 계면장력이 감소되어 한 상에 다른 상이 균일하게 분산되어야만 한다. 이러한 경우 계면활성제는 소량의 첨가만으로도 큰 폭으로 계면장력을 감소시키는 작용을 한다. 가정용으로 사용되는 계면활성제는 대표적으로 세탁이나 세척 등에 사용되는 세제류를 들 수 있다. 이렇게 계면활성제는 그 활용성이 다양하므로 환경으로 방출되는 양도 상당한데, 방출된 후에도 이 물질의 상대적으로 높은 분자량으로 인해

자연적으로 분해되기까지 일반적으로 상당한 기간이 소요된다. 따라서, 계면활성제가 잔류하는 기간 동안 수중 환경에 여러 가지 영향을 미칠 수 있는데, 예로서 수중 부유물질의 표면에 흡착할 경우 부유물질의 안정성에 직접적인 영향을 줄 수 있으며, 물과 공기 계면에 선택적으로 흡착되어 물에 대한 공기의 용해반응을 방해함으로써 인해 수중 용존산소의 농도를 감소시키는 작용을 하기도 한다.⁵⁾ 그러므로, 수계에서 계면활성제의 영향은 주로 흡착반응을 통하여 이루어지는 것이라고 말할 수 있다.⁶⁻⁸⁾

본 연구에서는 물에 대한 친화도가 큰 물질에 대하여 이러한 계면활성제의 흡착반응의 메카니즘을 분광학적인 방법을 통하여 규명하고자 하였다. 계면활성제로서는 광물질의 선택적 분류 등에 다량으로 사용되고 있으며,⁹⁾ 폐수처리공정 등에도 그 활용방안에 대한 연구가 점차 진행되고 있어¹⁰⁾ 수계로의 방출량이 높다고 판단되는 잔세이트(xanthate)를 선택하였으며, 소수성 부분(hydrophobic tail)의 탄소분자의 수에 따른 homolog로서 에틸, 프로필, 그리고 부틸 잔세이트를 선택하여 이들의 흡착반응성을 상호 비교 검토하였다. 흡착반응에 대한 기저물체(substrate)로는 친수성 물질로서 quartz를 사용하였고, 적용된 분광학적 방법은 FT-IR spectroscopy(Fourier Transform Infrared spectro-

scopy)였다. 본 연구의 의미는 수중에서 물과 친화력이 큰 고형물질의 표면에 대한 계면활성제의 흡착 반응을 계면화학적 측면에서 고찰함으로써 수계에 서의 친수성 부유성 고형물질의 안정성 변화를 예측 하고자 함이며, 이는 수중에서의 계면활성제의 거동 및 그에 따른 영향을 분석하는데 유용한 자료로 활용 될 수 있을 것으로 판단된다.

2. 실험방법

2.1. 재료

실험에 사용된 잔세이트는 Aldrich Co.에서 구입 한 것을 특별한 정제과정을 거치지 않고 사용하였다. 에틸 잔세이트의 경우는 potassium salt를, 프로필 잔세이트와 부틸 잔세이트의 경우에는 sodium salt를 사용하였다. 이들 물질의 분자식과 분자량을 각각 Table 1에 나타내었다. Quartz의 경우 약 1×4 cm 크기의 두께 약 1 mm 정도의 평활도가 매우 높은 plate를 사용하였으며, 매 실험마다 0.05 μm의 알루미나로 조심스럽게 polishing한 다음 가열된 에탄올로 수 회 초음파 세척기 내에서 세척한 후 건조된 공기로 완전히 표면을 건조시켜 흡착반응에 사용하였다. 모든 용액은 전기전도도 18 MΩ 이상의 3 차 증류수를 사용하여 자연수와 유사한 조건을 설정 하고 pH 7.0의 완충용액을 조제하여 사용하였으며,¹¹⁾ 실험에 사용된 모든 시약은 분석급 이상이었다.

2.2. 적외선 분광법(FT-IR Spectroscopy)

잔세이트의 표준 FT-IR 스펙트럼은 KBr 펠렛을 제조하여 FT-IR spectrophotometer(Jasco, FT/IR-300E)로 투과 스펙트럼(transmission spec-

trum)을 측정하여 구하였다. 즉, KBr(Fisher Co., > 99.9% pure)을 105℃에서 2 hr 이상 충분히 건조시킨 후 데시케이터에서 냉각시킨 다음 이를 약 300 mg 정도 취해 이에 무게비로 약 0.1% 정도의 잔세이트를 첨가하였다. 이 혼합물을 agate mortar에서 충분히 섞은 다음 그 전량을 FT-IR용 펠렛 제조기를 이용하여 지름 약 1 cm 정도의 펠렛을 제조 하고 수분의 흡수를 최대한 방지하기 위해 즉시 스펙트럼을 측정하였다. Quartz에 대한 흡착반응의 경우 모든 잔세이트의 경우에 대해 농도를 1×10⁻⁵ M로 조절된 수용액에 substrate를 정한 시간만큼 침적시킨 후에 substrate 표면의 잔류용액을 주의 하여 제거한 다음 외부 반사 스펙트럼(external reflection absorption spectrum)을 측정하였다. Quartz의 경우 IR의 반사능을 높이기 위해 뒷면에 동일한 크기로 절단된 얇은 거울을 부착시켜 반사 스펙트럼을 얻었다. 반사 스펙트럼의 경우 반사각도 를 조절할 수 있는 sample holder를 사용하였으며, P-polarization과 S-polarization을 구분하기 위해 wire grid 타입의 polarizer를 설치하여 90° polarization된 상태에서 스펙트럼을 얻었다.

2.3. 접촉각(Contact Angle)

IR spectroscopy에 사용된 것과 동일한 형태의 substrate를 사용하여 잔세이트가 흡착된 시편에 대해 표면에 잔존하는 용액을 조심스럽게 제거한 후 미세주사기를 이용하여 substrate 상에 물로 지름 약 수 mm 정도의 렌즈를 형성시킨 다음 이 렌즈가 substrate 표면과 이루는 접촉각을 측정하였다. 접 촉각의 측정은 본 연구자들이 개발한 기하학적 측정 에 의한 방법을 사용하였으며,¹²⁾ 이를 다시 접촉각 측정용 goniometer의 결과와 비교하여 상호 측정 결과가 거의 일치함을 확인하였다.

Table 1. Molecular formulas, structural formulas, and molecular weights of homologous xanthates used in the experiment

Xanthate homologs	Molecular formula	Structural formula	Molecular weight
Potassium ethyl xanthate	C ₃ H ₅ OS ₂ K	C ₂ H ₅ OCS ₂ K	160.302
Sodium propyl xanthate	C ₄ H ₇ OS ₂ Na	C ₃ H ₇ OCS ₂ Na	164.221
Sodium butyl xanthate	C ₅ H ₉ OS ₂ Na	C ₄ H ₉ OCS ₂ Na	178.248

3. 결과 및 검토

Fig. 1은 에틸 잔세이트의 표준 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 결과를 살펴보면 $1,500\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 의 wavenumber 범위에서 전체적으로 세 영역에서 흡수 band가 관찰됨을 알 수 있다. 이 스펙트럼을 잔세이트의 분자구조와 관련하여 볼 때 $1,400\text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 나타나는 band는 alkyl chain을 구성하고 있는 C-H bond에 의한 것으로 판단된다.^{13,14)} 또한, $1,200\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 관찰되는 강한 band는 C와 S의 이중결합으로부터 기인하는 것을 알 수 있으며, $1,040\text{ cm}^{-1}$ 영역의 band는 C-O 결합을 구성하는 bond에 의한 것으로 간주할 수 있다.¹⁶⁾ 이와 함께 $3,000\text{ cm}^{-1}$ 부근에서도 흡수 band가 관찰되었는데, 이는 $1,400\text{ cm}^{-1}$ 영역의 경우와 마찬가지로 C와 H의 결합에 기인한 것으로 생각된다.¹⁵⁾ 결과로 나타내지는 않았으나 프로필 잔세이트와 부틸 잔세이트의 경우에도 에틸 잔세이트의 스펙트럼과 거의 유사한 표준 스펙트럼을 보였다. 즉, $1,200\text{ cm}^{-1}$ 과 $1,040\text{ cm}^{-1}$ 부근의 영역에서 각각 C=S bond와 C-O bond에 기인하는 강한 흡수 band가 관찰되었으며, $1,400\text{ cm}^{-1}$ 과 $3,000\text{ cm}^{-1}$ 영역에서는 C와 H의 결합 bond에 의한 흡수 band가 나타났다. 다만, $1,400$ 과 $3,000\text{ cm}^{-1}$ wavenumber에서 관찰된 band의 강도는 에틸 잔세이트의 경우에 비해 컸으며, 프로필 잔세이트와 부틸 잔세이트의 두 스펙트럼을 비교해 볼 때에는 부틸 잔세이트의 경우가 프로필 잔세이트의 경우보다 band가 강하게 관찰됨을 알 수 있었다. 에틸기에 비해서는 프로필기가, 그리고 프로필기에 비해서는 부틸기가 탄소원자를 많이 보유하고 있다. 따라서 C-H bond의 수도 증가하고 있으므로 이에 해당되는 흡수 band의 강도가 증가한 것으로 사료된다. 이러한 band의 강도는 표준 스펙트럼의 측정을 위한 KBr 펠렛을 제조할 때 첨가한 잔세이트의 양에 상당히 정량적으로 비례함을 알 수 있었다. 따라서 흡수 스펙트럼의 이러한 성질을 이용하여 외부 반사 스펙트럼의 경우 substrate에 흡착된 잔세이트 양을 흡수 band의 강도로부터 상대비교하여 고찰하였다.

Fig. 2(a)는 에틸 잔세이트의 분자 구조를 표현한 것이다. 이 구조는 잔세이트가 수중에서 해리되어

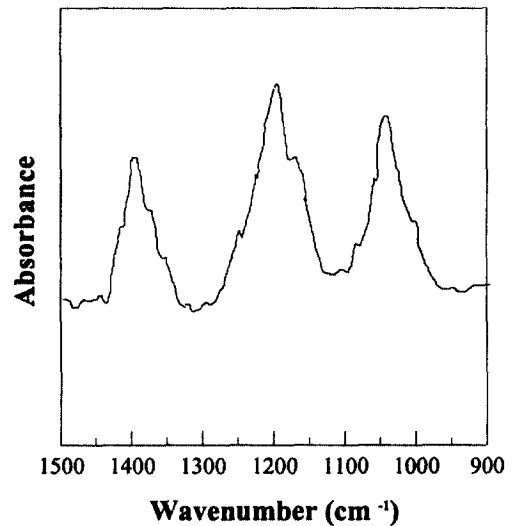


Fig. 1. Standard IR transmission spectrum of ethyl xanthate.

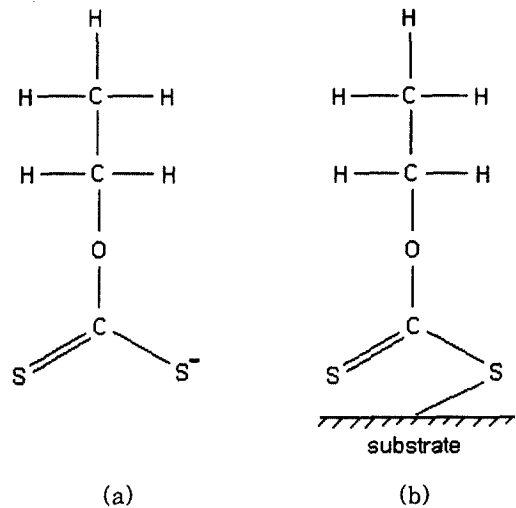
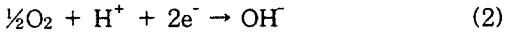
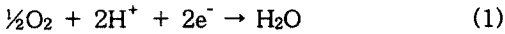


Fig. 2. Molecular structure of ethyl xanthate (a) and its structure in adsorbed state on the substrate (b).

금속 양이온이 해리된 상태의 것으로서 음의 전하를 띤 head 부분과 alkyl chain으로 구성된 소수성 tail의 두 부분으로 구분할 수 있다. 이러한 잔세이트의 구조는 프로필 잔세이트와 부틸 잔세이트의 경우 tail 부위의 탄소 원자수를 제외하면 동일하다. 잔세이트가 substrate에 흡착될 경우 head 부분에 있는 S 원자의 전자가 substrate에 대한 연결부위로 작용하여 (b)와 같은 구조를 형성하는 것으로 파

악되고 있다.¹⁶⁾ 이에 대한 또 다른 해석으로 head 부위의 S=C-S⁻ 결합이 substrate에 흡착될 때 공명구조로 변환되어 S⁻=C⁺=S의 형태를 띠게 된다는 의견¹⁷⁾도 제시되어 있으나 이에 대한 명확한 반응 메카니즘은 아직 완전히 규명되어 있지 않다. 이러한 두 경우의 해석에 있어 공히 head의 S 원자로부터 전자가 substrate로 이동하게 되므로 이에 상응하는 환원반응이 요구된다고 할 수 있다. 일반적으로 수중에서 형성될 수 있는 대표적인 환원반응으로서 식 (1)의 산소 환원반응을 생각할 수 있다.^{18,19)} 이 반응은 수계의 pH 조건에 따라 식 (2)의 형태로 일어나기도 한다.



그런데, 본 실험에서 substrate로 고려한 quartz는 부도체이므로 전자가 잔세이트로부터 substrate로 이동할 수 없기 때문에 수중에 존재하는 산소원자에 직접 전자가 전달되는 경로를 거쳐 흡착반응이 일어나는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 quartz에 대한 에틸 잔세이트의 흡착시간에 따른 1,200 cm⁻¹과 1,040 cm⁻¹에서의 흡수 band 강도변화를 나타낸 것이다. 여기에서 band 강도의 평균적 변화를 고려하기 위하여 1,200 cm⁻¹ band의 경우 이 wavenumber를 중심으로 ±5 cm⁻¹ 위치인 1,195~1,205 cm⁻¹ 범위의 스펙트럼의 면적을 planimeter로 측정하여 그 값의 변화를 고찰하였다. 1,040 cm⁻¹의 경우에도 동일한 내용을 적용하여 1,035~1,045 cm⁻¹ 범위의 면적을 측정하였다. 흡착성의 관찰에 적용된 반사 스펙트럼법의 경우 투과 스펙트럼법에 비해 여러 가지 장점이 있는데, 예를 들어 scattering 효과가 작으며 시료의 준비과정에 간편함과 더불어 수분의 간섭이 작은 것으로 파악되고 있다. 또한, 시료 물질의 구조가 파괴될 위험성도 낮은 것으로 알려져 있다. Fig. 3의 결과를 살펴보면 반응시간이 진행됨에 따라 1,200 cm⁻¹ band의 강도는 흡착반응의 초기 단계에서 일부 증가되는 것을 제외하고는 계속 감소하고 있는데 반해, 1,040 cm⁻¹ band의 강도는 꾸준히 증가하는 추세를 보이고 있음을 알 수 있다. 시간에 따른 band

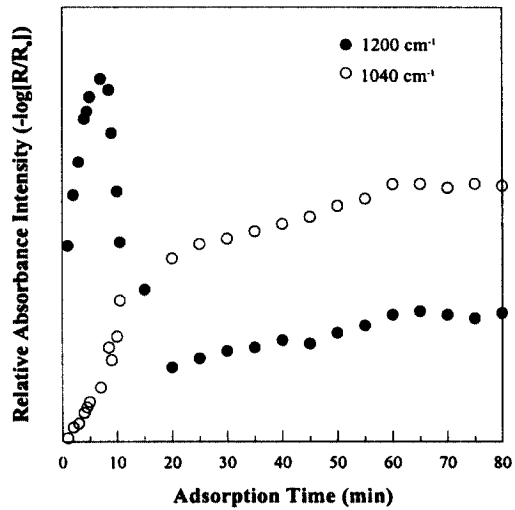


Fig. 3. Change in the relative absorbance intensity of IR spectra at 1,200 cm⁻¹ and 1,040 cm⁻¹ wavenumber for the adsorption of ethyl xanthate on quartz.

강도의 변화에서 약 20 min 정도의 흡착시간에 대해 1,200 cm⁻¹ band는 가장 낮게 나타났으며, 그 후로 미미한 증가를 보이다가 60 min 정도 후부터는 강도의 변화가 거의 없는 것으로 관찰되었다. 이에 비해 1,040 cm⁻¹의 경우에 대해서는 band의 강도가 약 20 min 정도에서 약간의 plateau 경향을 나타내지만 시간에 따라 계속적으로 증가하는 추세가 나타났으며 그 증가 정도가 약 60 min 정도에서 거의 중지되는 것으로 나타났다.

흡수 band 강도의 이러한 변화양상은 흡착시간에 따른 잔세이트 분자의 orientation의 변화에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, 흡착의 초기 단계에서 에틸 잔세이트의 흡착 형태는 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 길이 방향의 축이 quartz 표면에 평행인 상태일 것으로 간주할 수 있다. 이 경우 C와 S의 결합 bond는 substrate 표면에 대해 상당한 각도를 이루게 된다. 본 실험에서는 반사 스펙트럼 측정에 90° polarization된 상태의 IR이 조사되었으므로, 이는 substrate의 표면과 수직으로 배열되어있는 bond에 의해 흡수되는 band를 나타내게 된다. 따라서, Fig. 4와 같은 분자 orientation에 대해서는 선택적으로 C와 S 결합 bond가 강하게 흡수 band를 나타내게 된다. 이에 비해 C-O bond는 substrate 표면

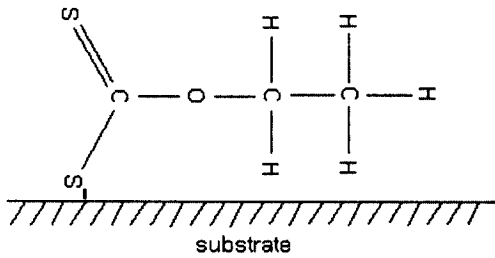


Fig. 4. Orientation of ethyl xanthate molecule on the substrate at the initial stage of adsorption.

과 거의 평행인 상태로 놓여있는 상태인 것으로 간주할 수 있으므로 이에 해당되는 흡수 band는 거의 관찰되지 않는 것으로 생각할 수 있다. 흡착이 진행됨에 따라 quartz 표면에 흡착되는 잔세이트의 양은 증가하게 되는데 quartz는 그 격자구조가 Si-O 사면체로 이루어져 있으므로 수중에서 그 표면은 silanol group(Si-OH)으로 구성되게 된다.²⁰⁾ 이 group의 -OH기가 친수성인 성질을 가지므로 잔세이트 분자에서 친수성을 나타내는 부분인 head 부위가 substrate 표면에 선택적으로 흡착된 상태를 유지하며, 흡착량의 증가에 따라 표면에 존재하는 잔세이트 분자수가 증가하게 되어 잔세이트 분자가 substrate와 이루는 각도는 점차 증가하는 것으로 간주할 수 있다. 잔세이트 흡착량이 계속 증가됨에 따라 궁극적으로 substrate 표면에는 잔세이트에 의한 monolayer가 형성될 것으로 예측할 수 있다 (Fig. 5).

Fig. 3의 결과를 Fig. 5에 제시된 흡착양상과 관련하여 고찰해보면, 흡착의 초기에는 잔세이트 분자가 flat한 상태로 존재하다가 흡착량이 증가하게 되면 점차 큰 각도를 이루게 되어 C와 S 결합 bond에 의한 흡수 강도는 감소하는 반면에 C-O bond의 흡수 band 강도는 증가하게 되는 것으로 사료된다. 흡착의 최초단계에서 $1,200\text{ cm}^{-1}$ 에서의 band 강도가 일부 증가하는 이유는, 이 시간 구간에서는 잔세이트 분자들이 substrate 표면에 flat 상태로서 흡착량이 증가되기 때문인 것으로 판단된다. 흡착시간 약 20 min 정도에서 $1,200\text{ cm}^{-1}$ 부근에서의 흡수 강도의 변화가 중지되고, $1,040\text{ cm}^{-1}$ 부근에서의 흡수 강도의 변화가 plateau 경향을 보이는 것은 잔세이트의 monolayer가 형성됨으로 인해 나타나는

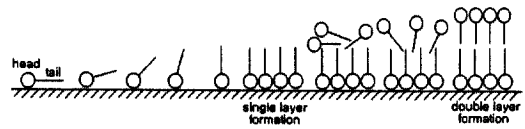


Fig. 5. Suggested scheme of xanthate adsorption on quartz substrate according to adsorption time.

현상으로 사료된다. 또한, 60 min 전후의 흡착시간에서 두 wavenumber에서의 흡수 band의 강도 변화의 양상이 달라지는 이유는 monolayer의 형성 후에 계속해서 잔세이트의 흡착이 이루어지지만, 이 경우에는 alkyl group간의 hydrophobic force²¹⁾에 의한 결합이 일어나게 되어 잔세이트 분자의 reverse orientation이 일어남으로 인해 double layer가 형성되기 때문인 것으로 생각된다(Fig. 5). 이러한 경우 전하를 띤 head 부위가 수용액 방향으로 배열됨으로 인해 quartz의 표면은 다시 친수성의 경향을 나타낼 것으로 예측되는 바, 이러한 흡착반응 메카니즘은 동일한 흡착시간 구간에서의 substrate 상의 물의 접촉각 측정 결과를 통해서도 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 흡착시간에 따른 quartz 표면에서의 물의 접촉각이 변화하는 양상을 측정된 결과이다. 이 결과를 살펴보면 흡착의 초기 단계에서 접촉각이 급격히 증가하고 있으며, 약 10 min이 경과한 후에는 그 값이 약 60° 정도로 최대값에 도달하고 있음을 알 수 있다. 그 후 거의 일정한 각도를 유지하다가 약 35 min 정도부터 접촉각이 계속적으로 감소하여 상당히 낮은 값에 도달하게 되는 것으로 나타났다. 임의의 substrate에 대해 물이 형성하는 접촉각의 크기는 substrate 표면의 친수도를 나타내는 중요한 지표로 간주되고 있다.²²⁾ 즉, 접촉각의 크기가 커질수록 그 친수도는 감소하고 반대로 소수도는 증가하게 됨을 의미한다. Fig. 6의 결과에서 흡착 초기에 접촉각이 증가하는 이유는 잔세이트의 흡착량이 이 시간 범위에서 증가하고 있음으로 인한 것으로 판단된다. 그런데, Fig. 3의 결과에 의거하면 흡착시간 약 20 min 정도에서 잔세이트의 monolayer가 형성되는 것으로 예측되었는 바, 이러한 monolayer의 형성은 quartz 표면의 소수도가 가장 커지게 되는 것을 의미하는 것이라고 생각할 수 있

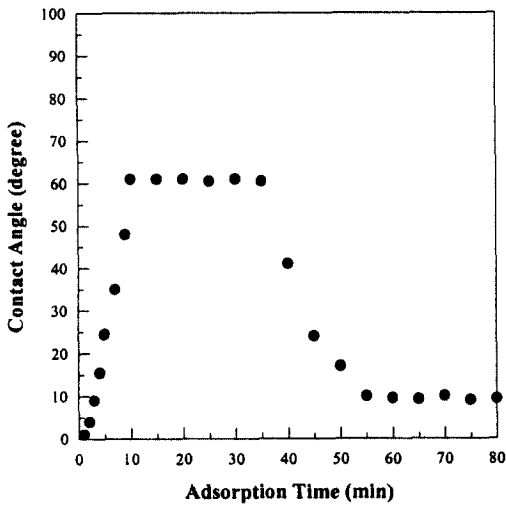


Fig. 6. Change in the contact angle formed by water lens on quartz substrate according to adsorption time for ethyl xanthate.

는데 접촉각 측정의 결과는 이보다 빠른 흡착시간내에 접촉각이 최대치에 도달하는 것으로 관찰되고 있다. 이러한 결과는 접촉각이 가지는 특성에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, 임의의 표면이 소수성 물질로 전체가 덮히지 않아도 표면의 소수성은 최대에 도달할 수 있는 것으로 알려져 있다.²³⁾ 예를 들어 광석의 부유선별 과정에서 포집제에 의한 표면도힘률(surface coverage)이 1 미만의 조건에서도 회수율은 최고치를 보이게 된다. Fig. 6의 접촉각의 변화 과정에서 약 35 min 후부터 그 크기가 감소하기 시작하는 이유는 앞서 언급한 바와 같이 잔세이트 분자의 reverse orientation을 통한 흡착에 의한 것이라고 사료되며, 이 경우에 있어서도 double layer의 형성이 완료되기 전에 접촉각이 최소치로 감소되는 것을 파악할 수 있다. 이러한 결과로부터 수중에서 잔세이트가 substrate에 흡착하여 그 표면의 친수도에 영향을 주는 정도는 시간에 따른 함수임을 알 수 있다. 즉, 흡착시간에 따라 표면이 원래 친수성이던 고형물이 소수성으로 변화하고 이것이 다시 친수성으로 변화하기도 한다. 실제 수계에서 이러한 현상은 중요한 의미를 가질 수 있는데, 임의의 계면활성제가 유입되었을 때 수중 부유물질의 안정성에 영향을 미치는 정도는 계면활성제의 양뿐만 아니라, 그것이 수계에서 잔류하는 시간에 따라서도 달라질

수 있음을 의미한다고 할 수 있다. 또한, 물과 공기의 계면에 선택적으로 계면활성제가 흡착되어 수표면에 대한 공기의 용해반응에 영향을 미치는 양상도 잔류시간에 따라 달라질 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 3의 결과에서 나타내지는 않았으나 80 min 이상의 흡착시간에 대해서 1,200 cm^{-1} 과 1,040 cm^{-1} wavenumber에서의 흡착 band의 강도의 변화는 거의 관찰되지 않았다. 즉, 일단 double layer의 형성이 이루어진다고 여겨지는 시간 조건 이상에서는 더 이상의 흡착에 따른 IR 스펙트럼의 변화는 없었다. 이는 Fig. 6의 접촉각 측정에 대한 결과에서도 관찰할 수 있는 현상이었는데, quartz substrate에 잔세이트의 흡착이 진행됨에 따라 그 표면이 소수성으로 변화하였다가 다시 친수성으로 전환된 후 더 이상의 변환은 이루어지지 않았다. 따라서, quartz에 대한 잔세이트의 흡착반응은 monolayer 위에 reverse orientation으로 double layer가 형성된 후 새로운 흡착반응은 진행되지 않는 것으로 사료된다. Fig. 5의 흡착 메커니즘에 대한 모델을 보면 monolayer 위에 double layer가 형성되는 추진력은 C-H group간의 인력에 기인한다고 여겨지고 double layer의 형성시에는 잔세이트의 전하를 띤 head 부위가 표면으로 노출된 상태이므로 잔세이트 분자 head 간의 정전기적 반발력으로 인해 더 이상의 흡착은 진행되지 않는 것으로 사료된다.

Fig. 7은 프로필 잔세이트와 부틸 잔세이트의 경우에 있어서 흡착시간에 따른 1,200 cm^{-1} 과 1,040 cm^{-1} wavenumber 부근의 흡수 band 강도의 변화를 나타낸 것이다. 전체적인 양상은 에틸 잔세이트의 경우와 유사하나 monolayer가 형성되는 것으로 판단되는 흡착시간이 짧아지고 있음을 관찰할 수 있다. 또한, 프로필 잔세이트에 비해 부틸 잔세이트의 경우에 있어 더욱 짧은 흡착시간내에 monolayer가 형성되는 것을 알 수 있는데, 이는 alkyl group의 길이가 길어짐에 따라 잔세이트 분자의 소수성은 더욱 강해져서 substrate 표면으로의 흡착성이 증대됨으로 인한 결과로 사료된다. 이는 일반적인 homolog series 계면활성제의 흡착성은 alkyl group에 포함되어 있는 C 원자의 수가 증가함에 따라 상승한다는 Traube's rule²⁴⁾과도 관련되는 현상인 것으로 생각된다. 본 실험에서 프로필 잔세이트와 부틸 잔세이트의 경우 에틸 잔세이트에 비해 상

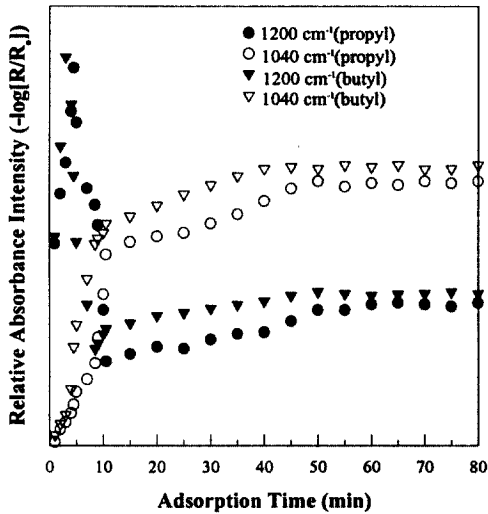


Fig. 7. Change in the relative absorbance intensity of IR spectra at $1,200\text{ cm}^{-1}$ and $1,040\text{ cm}^{-1}$ wavenumber for the adsorption of propyl and butyl xanthate on quartz.

대적으로 빠른 흡착속도를 보이기 는 하나 흡수 band의 강도는 상호 크게 다르지 않음을 관찰할 수 있었는데, 이는 비록 hydrophobic tail의 길이는 서로 차이가 나나 head 부분은 그 구조가 동일하기 때문에 잔세이트 분자 하나가 substrate 표면에서 차지하는 면적은 크게 달라지지 않기 때문인 것으로 사료된다. 흡수 band의 강도는 bond의 수에 의해 결정되고, bond의 수는 그 bond를 포함하는 분자의 수에 의해 정해지는 것이므로 head 부위의 bond에 의한 흡수 band는 상호 유사한 흡수 강도를 보이고 있는 것으로 파악된다.

Fig. 8은 프로필 잔세이트와 부틸 잔세이트에 대해 흡착시간에 따른 quartz 표면에서의 물의 접촉각 변화양상을 관찰한 결과이다. 두 경우 모두 에틸 잔세이트의 흡착에서 시간에 따른 흡수 band 강도의 변화와 물의 접촉각의 변화와의 관계성과 유사한 경향이 관찰되고 있음을 알 수 있다. 즉, monolayer가 형성되기 전에 접촉각은 최대치를 보이고 있는데, 특히 부틸 잔세이트의 경우에 있어서는 1 min 정도의 흡착시간에서도 90° 이상의 접촉각이 측정됨으로써 흡착속도가 매우 빠른 것으로 관찰되었다. 에틸 잔세이트의 흡착과 비교하여 흡수 스펙트럼의 경우에 있어서는 프로필과 부틸 잔세이트는

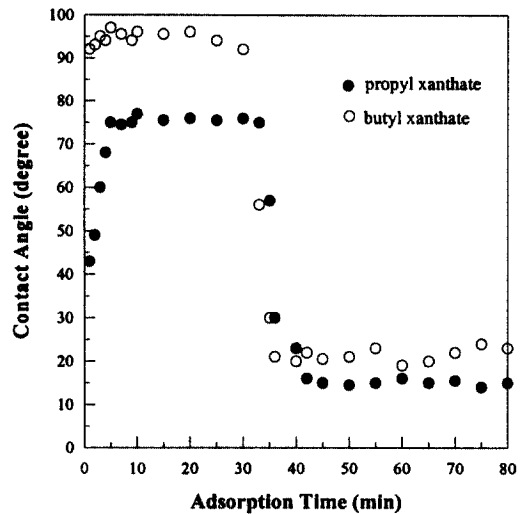


Fig. 8. Change in the contact angle formed by water lens on quartz substrate according to adsorption time for propyl and butyl xanthate.

그 흡착속도가 상대적으로 상승하는 것으로 나타났으나, band의 강도는 크게 변화가 없어 흡착량의 차이는 미소한 것으로 간주되었는데 반해, 접촉각에 대해서는 흡착속도의 상승과 더불어 접촉각의 크기 또한 상당히 증가하는 것으로 나타났다. 이에 대한 설명으로서 접촉각의 경우에 있어서는 흡착질의 분자수 뿐만 아니라 분자구조의 영향도 크게 받는다는 사실을 고려할 수 있다. 즉, 본 실험의 경우 흡착분자의 수가 증가하면 흡착 alkyl group의 수 또한 증가하여 접촉각이 증가하게 되는데, 이와 더불어 잔세이트 분자내의 alkyl group에 존재하는 C 원자의 수에 따라서도 접촉각의 크기는 상당히 달라질 수 있다. 따라서, 실제 수계에서 계면활성제의 유입에 따른 고형부유물의 안정성은 계면활성제의 농도뿐만 아니라 그 구조로부터도 크게 영향을 받는다는 것을 파악할 수 있으며, 계면활성제의 작용에 소요되는 시간도 구조에 따라 달라지게 될 것이라는 것을 예측할 수 있다.

Substrate 표면에서 물이 형성하는 접촉각의 측정을 통해 잔세이트로 인한 substrate의 wettability의 변화를 열역학적으로 고찰하는 것이 가능하다. Young's equation²⁵⁾에 의해 고상 표면에 액상이 기상 분위기에서 평형상태로 존재할 때 3 상이 만나는 점에서의 힘의 평형 관계식은 다음과 같다(Fig. 9).

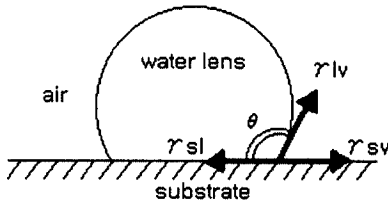


Fig. 9. The interfacial forces at the contact point of liquid, solid, and vapor phase.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \times \cos \theta + \gamma_{sl} \quad (3)$$

여기서, γ_{sv} , γ_{lv} , 그리고 γ_{sl} 은 각각 고상/기상, 액상/기상, 그리고 고상/액상 계면에서의 계면장력이고, θ 는 액상이 고상면에 대해 이루는 접촉각이다. 액상이 초기에 고상과 접촉해 있는 상태에서 고상으로부터 액상을 떨어지게 하는데 소요되는 일을 흡착일²⁶⁾(work of adhesion, W_a)이라고 하는데 단위면적의 계면에 대해서는 W_a 를 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$W_a = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (4)$$

위의 두 식을 결합하면, W_a 는 식 (5)로 표현된다.

$$W_a = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (5)$$

본 실험에서 접촉각의 측정은 공기 분위기하에서 상온에서 수행하였으므로 γ_{lv} 의 값은 물의 상온에서의 표면에너지인 72.8 erg/cm²를 사용할 수 있다. 따라서, 이 관계식을 앞서 각 잔세이트에 대해 흡착 시간에 따른 접촉각을 측정된 결과에 적용하여 시간이 변화함에 따른 W_a 의 변화양상을 고찰할 수 있다. Fig. 10은 각 잔세이트에 대해 흡착시간에 따른 W_a 의 변화로 나타낸 것이다.

Fig. 10의 결과를 살펴보면, 흡착 초기단계에 있어 에틸 잔세이트의 경우 가장 높은 W_a 값을 보이고 있는데, 이는 다른 잔세이트에 비해 에틸 잔세이트의 quartz에 대한 흡착성이 떨어짐을 의미한다. 따라서, quartz의 표면이 소수성으로 전환되는 정도가 상대적으로 낮아 표면에 흡착된 물을 분리하기가 어렵게 된다. 흡착이 진행될수록 에틸과 프로필 잔

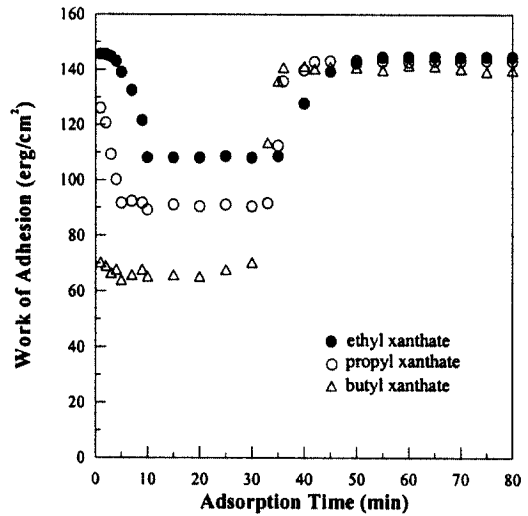


Fig. 10. Variation of work of adhesion of xanthate homolog solutions for quartz substrate according to adsorption time.

세이트의 경우에는 W_a 가 상당히 감소하는 경향을 보이는데 반해, 부틸 잔세이트의 경우에 있어서는 초기치가 큰 변화없이 유지되고 있음을 알 수 있는데, 이는 부틸 잔세이트의 흡착성이 우수하여 흡착 반응의 초기단계에서 substrate 표면에 강하게 흡착되어 표면을 소수성으로 변화시키는 것으로 생각할 수 있다. 흡착의 중간단계에서 W_a 값이 일정하게 유지되는 것은 잔세이트의 monolayer 형성과 관련하여 해석할 수 있으며, W_a 가 다시 증가하여 quartz의 표면이 소수성으로 변환되는 현상은 잔세이트 분자의 reverse orientation 흡착을 통한 double layer 형성에 관련되는 사항이다. Double layer 형성 단계에서 W_a 는 각 잔세이트에 대해 상호 큰 차이없이 140~150 erg/cm² 범위의 값을 나타내고 있는데, 순수한 물의 W_c (work of cohesion) 값이 이 범위내의 값을 감안한다면, 잔세이트가 quartz 표면에서 double layer를 형성한 상태는 계면화학적 관점에서 수중에 잔세이트가 존재하지 않는 상태와 동일한 상황이라고 할 수 있다. 따라서, 실제로 수계환경에서 이러한 조건이 형성되면 계면활성제의 존재 여부와는 관계없이 부유물의 안정도에는 변화가 일어나지 않을 것으로 예측할 수 있으며, 이 경우에는 계면활성제의 분해에 따른 용존산소량의 저감이나 계면활성제 자체의 독성 등이 더욱

주요한 사항으로 간주될 수 있을 것이다.

에틸 잔세이트의 경우에 대해 그 농도가 변화함에 따라 quartz 표면의 친수성에 미치는 영향이 차이가 나는지의 여부를 살펴보기 위해 5×10^{-5} M과 10×10^{-5} M의 두 농도 조건에 대하여 흡착시간에 따른 접촉각의 변화양상을 관찰하였다. 수용액의 pH 조건은 7.0을 유지한 상태에서 시간에 따른 각 농도에서의 접촉각의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 이 결과를 살펴보면 Fig. 6의 1×10^{-5} M 조건의 경우와 거의 유사한 양상으로 접촉각이 변화함을 알 수 있다. 다만 농도가 증가함에 따라 접촉각의 크기가 최대치에 도달하는 시간이 상대적으로 줄어들고 있음을 파악할 수 있으며, double layer 형성에 의한 접촉각의 감소가 관찰되기 시작하는 시간에 대해서도 농도증가에 따른 감소 현상이 나타났다. 프로필 잔세이트 및 부틸 잔세이트의 경우에서와 같이 monolayer 형성시 접촉각이 에틸 잔세이트의 경우에 비해 증가하는 현상은 이 경우에 나타나지 않았는데, 이는 접촉각의 크기는 hydrophobic tail의 구조에 따라 크게 달라지게 됨을 의미한다고 할 수 있다. 다만, 농도증가에 따라 흡착에 소요되는 시간이 다소 감소되는 경향이 나타난 것은 수중에서 잔세이트의 농도가 증가함에 따라 이들 분자의 diffusivity가

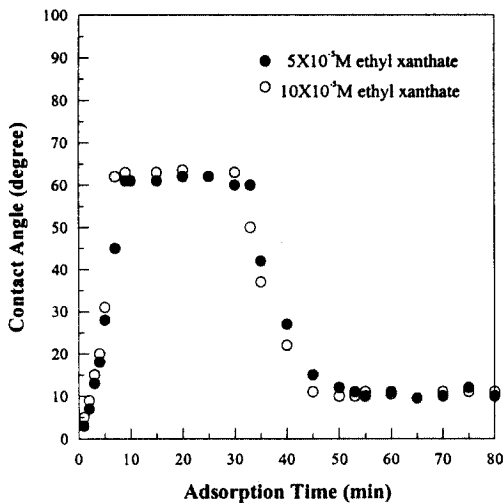


Fig. 11. Change in the contact angle of water lens on quartz substrate treated with ethyl xanthate of different concentrations according to adsorption time.

커짐으로 인한 결과로 사료된다. 따라서, 수중에서의 계면활성제 흡착의 속도론적인 경향은 계면활성제의 구조뿐만 아니라 동일 구조의 물질일 경우 그 농도에 따라라도 영향을 받을 수 있다.

4. 결 론

수중에서 계면활성제가 친수성 물질 표면에 흡착되는 반응 메카니즘을 파악하기 위해 잔세이트 homolog에 대해 quartz 표면에 흡착되는 양상을 분광학적인 방법으로 검토하였다. 에틸 잔세이트의 경우 IR spectroscopy에 의한 표준 스펙트럼에서 $1,500 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ wavenumber에서 C와 S의 Bond 및 C-O bond, 그리고 alkyl group에 의한 흡수 band가 강하게 관찰되었다. 프로필과 부틸 잔세이트의 경우에도 alkyl group 흡수 band의 강도가 증가한 것을 제외하고는 에틸 잔세이트의 경우와 유사한 스펙트럼이 관찰되었다. 에틸 잔세이트의 경우 1×10^{-5} M 조건에서 quartz 표면에 대해 약 20 min와 60 min 정도의 흡착시간에서 monolayer 및 double layer를 형성하는 것으로 파악되었다. 이러한 반응 메카니즘은 접촉각의 변화양상을 통해서도 확인할 수 있었으며, IR spectroscopy 분석은 접촉각 측정의 결과와 상호 잘 일치하는 결과를 나타내었다. 에틸 잔세이트의 double layer의 형성은 잔세이트 분자의 reverse orientation을 통한 흡착으로 형성되는 것으로 사료되었다. 일단 double layer가 형성된 후에는 더 이상의 흡착반응은 일어나지 않는 것으로 관찰되었는데, 이는 잔세이트 분자의 구조에서 전하를 띤 head 부위간의 정전기적 반발에 기인하는 것으로 생각되었다. Homolog series에서 alkyl group에 포함된 C 분자의 수가 증가함에 따라 quartz substrate에 대한 흡착반응의 속도가 증가하는 것으로 관찰되었으며, 흡착에 따른 표면의 소수성도 C 분자수가 많아짐에 따라 증대되는 것으로 파악되었다. 그러나, IR 스펙트럼의 흡수강도는 상호 큰 차이가 나지 않는 것으로 나타났으며, 따라서 흡착속도와 흡착량은 상호 다른 요인의 영향을 받는 것으로 사료되었다. 접촉각 측정의 결과와 Young's equation의 결합으로 흡착반응에 따른 W_a

를 산출할 수 있었으며, 이를 통해 각 잔세이트의 흡착성을 열역학적인 관점에서 해석할 수 있었다. 또한, 실질적으로 double layer가 형성된 상태에서의 quartz의 표면은 계면화학적 관점에서 잔세이트가 존재하지 않는 경우와 동일함을 파악할 수 있었다. 동일한 잔세이트에 대해 그 농도가 증가함에 따라 substrate 표면에 흡착되는 속도가 증가함이 관찰되었으며, 이는 농도 증가에 따른 잔세이트 분자의 수중에서의 diffusivity가 커짐에 따른 결과로 사료되었다. 이들 결과를 통해 수중 친수성 부유물질의 안정성은 계면활성제의 영향을 크게 받으며, 특히 계면활성제와 접촉하는 시간 및 계면활성제의 구조, 그리고 계면활성제의 농도 등이 주요한 변수로 작용하고 있음을 파악할 수 있었다.

사 사

본 연구는 BK연구지원사업에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Shaw, D. J., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 3rd Ed., Butterworths, p. 74(1980).
- Birdi, K. S., Handbook of Surface and Colloid Chemistry, CRC Press, pp. 324~325(1997).
- Hanley, H., Muzny, C. D., and Butler, B. D., "Surface adsorption in a surfactant/clay mineral solution," *Int. J. Thermophys.*, **19**(4), 1155~1164(1998).
- Campanelli, J. R. and Wang, X. H., "Dynamic interfacial tension of surfactant mixtures at liquid-liquid interfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, **213**(2), 340~351(1999).
- Krishiman, R. and Ibanez, J. G., Environmental Electrochemistry, Academic Press, p. 21(1997).
- Kartio, I., Laajalehto, K., and Suoninen, E., "Characterization of ethyl xanthate adsorption layer on galena(PbS) by excited photoelectron spectroscopy," *Colloids Surf.*, **154**(1), 97~101(1999).
- Kumar, A., Rao, N. N., and Kaul S. N., "Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbents for heavy metal removal-preparation, characterization and application," *Bioresour. Technol.*, **71**(2), 133~142(2000).
- Baltus, J. P. and Diehl, J. R., "Surface spectroscopic studies of factors influencing xanthate adsorption on coal pyrite surfaces," *Surf. Interface Anal.*, **25**(2), 64~70(1997).
- Nishimura, S., Scales, P. J., Biggs, S., and Healy, T. W., "An electrokinetic study of the adsorption of dodecyl ammonium amine surfactants at the muscovite mica-water interface," *Langmuir*, **16**(2), 690~694(2000).
- Shen, J. F., Yang, Y. M., and Maa, J. R., "Surfactant effects on gas absorption in a coke-oven gas treatment process," *Can. J. Chem. Eng.*, **77**(5), 1013~1020(1999).
- David, R., Handbook of Chemistry and Physics, 73rd Ed., CRC Press, pp. 8~36(1992).
- Kim, D., Pyo, N., Seo, S., Choi, W., and Kwon, Y., "Development of a contact angle measurement method based upon geometry," *J. of the Korean Institute of Resources Recycling*, **7**(5), 41~45(1998).
- James, W., Practical Handbook of Spectroscopy, CRC Press, p. 528(1991).
- Skoog, D. and Leary, J., Principles of Instrumental Analysis, 4th Ed., Saunders College Publishing, pp. 276~279(1992).
- Skoog, D., West, D., and Holler, F., Fundamentals of Analytical Chemistry, 6th

- Ed., Saunders College Publishing, pp. 586~589(1992).
16. Rao, S. R., Xanthates and Related Compounds, Marcel Dekker, Inc., p. 181(1971).
 17. Sawyer, D., Heineman, W., and Beebe, J., Chemistry Experiments for Instrumental Methods, John Wiley & Sons, p. 232(1984).
 18. Snoeyink, V. L. and Jenkins, D., Water Chemistry, John Wiley & Sons, pp. 346~347(1980).
 19. Stumm, W. and Morgan, J., Aquatic Chemistry, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, pp. 423~436(1996).
 20. Yoda, E., Kondo, J. N., Wakabayashi, F., and Domen, K., "Shape selective adsorption of olefins on Bronsted acidic OH (OD) groups on ferrierite studied-by FT-IR," *Appl. Catal., A*, **194**, 275~283(2000).
 21. Solomon, T., Organic Chemistry, 5th Ed., John Wiley & Sons, p. 81, pp. 1050~1051(1992).
 22. Porter, M., Handbook of Surfactants, 2nd Ed., Blackie Academic & Professional, pp. 84~88(1994).
 23. Osasere, O. F., "Relation of contact angle data to Hallimond tube flotation of coal with coagulants and flocculants," *Fuel*, **79**(2), 193~199(2000).
 24. Adamson, A. W., Physical Chemistry of Surfaces, 5th Ed., John Wiley & Sons, Inc., Los Angeles, pp. 136, 444(1990).
 25. Hiemenz, P. C., Principles of Colloid and Surface Chemistry, 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, p. 411(1986).
 26. Stumm, W. and Morgan, J., Aquatic Chemistry, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, p. 611(1996).