

섬유재료의 계면전위(Zeta potential) 측정 및 활용기술

이 기 품

염색기술연구소 염색가공팀

1. 서 론

섬유의 제조 및 염색가공 공정에서는 각각의 용도에 따라 여러가지 조제들이 필수적으로 사용되어지고 있으며 조제의 대부분을 차지하는 계면활성제들은 각각의 기능에 따라 사용방법이 매우 다양하다 하겠다. 이러한 계면활성제들은 이온성 또는 비이온성을 띠고 있으며, 온도, pH, 압력 등 각종 작업 인자들에 따라 계면활성제의 기능이나 성능 유지에 변화를 초래할 수 있어서 섬유제품의 품질관리 측면에서는 확실히 그 작용기구를 이해하여야 할 필요가 있겠다.

특히 염색공정은 용액 속에 물, 섬유, 염료, 조제, 산이나 염기 등이 상호 복합적으로 작용하여 착색이 이루어지는 공정이며, 작업 공정이 매우 복잡하고, 이와 더불어 섬유재료별 고유의 특성이 다양하고, 후가공 방법에 따라 재료 특성이 크게 변질되기도 하므로 공정변수에 따른 이들의 상관관계를 명확히 이해해둘 필요가 있는 것이다.

계면활성제의 주요 기능으로서의 습윤, 침투, 유화, 분산, 기포, 세정 기능 등이 있으며, 이외에도 부차적 성질로서 윤활성, 대전방지성, 방청성 및 균염성 등이 열거될 수 있다. 이들 계면활성제는 기능향상을 위해서 일정량을 서로 혼합하여 사용하는 경우가 대부분이다. 계면활성제의 이온성을 잘 확인하지 않으면 오히려 효과가 떨어지거나 제품결합의 요인이 될 수 있으므로 세심한 주의가 요구된다.

계면활성제는 미세한 미립자들이 용액 중에 침전되지 않고 분산되어 있거나, 물에 친화력이 있거나 기름에 친화력이 있는 물질들이 서로 섞여 녹아 있는 콜로이드 상태를 유지하고 있는데 사용조건이 고온이거나 고압 그리고 온도와 pH변화 등에 따라 침강이 생겨서 상분리가 일어나는 경우가 생길 수 있다. 계면활성제가 안정성이 좋다는 것 이러한 침강 현상 즉 상분리 현상이 나타나지 않는 것이라 할 수 있다. 침강의 원인은 콜로이드 상태를 유지하는 물질들의 결합이 깨어져서 발생된다 할 수 있으며, 상기의 공정변수들 외에도 가공공정 중 섬유재료의 표면 특성 변화도 이에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

이와 관련하여 염색 현장에서의 애로기술들로서는 폴리에스테르 섬유의 염색시 분산제의 안정성이 나빠서 불균염이 생기는 각종 얼룩사고, 세탁과정에서 적절한 세정제의 선정과 효율적인 세정공정 연구, 조제의 선정과 배합 및 적절한 사용법의

숙지, 계면활성제를 신규로 대체 사용했을 때 생기는 약품사고, 코팅가공물에 있어서 코팅 피막의 박리현상 및 변색사고, 천연 염료의 보관 또는 사용 안정화를 위한 에멀전 기술 등을 예로 들 수 있다.

본고에서는 이러한 사례들의 원인 규명, 사고방지 및 향후 연구개발에 적극적으로 활용될 수 있도록 사용을 권장하는 의미에서 최근에 염색기술연구소에 도입·설치중인 입도분포 및 제타전위(Zeta potential) 측정기의 원리와 활용 사례를 간략히 소개하고자 한다. 기존에는 측정 대상을 용액계에 한정하여 계면활성제, 염료 등의 미립자간의 제타전위를 측정하였지만, 이 장치는 섬유를 비롯한 각종 고체의 평활상 시료의 제타전위를 직접 측정할 수도 있어서 앞으로 연구개발에 적극 활용되기를 기대한다.

1.1. 제타전위의 개념

미립자들이 분산되어 있는 콜로이드상의 용액(Table 1)은 일상생활이나 산업용 제품에 이르기까지 매우 다양하다. Fig. 1에 입자표면의 전하상태를 나타내었다. 용액에 분산되어 있는 입자는 그 표면극성의 해리와 이온의 흡착에 의해 전기적으로 양(+) 또는 음(-)으로 대전하고 있다. 그 때문에 입자 주변에는 계면전위를 중화시키기 위하여 과잉으로 존재하는 반대부호를 가진 이온과 소량의 같은 부호를 가진 이온들이 확산적으로 분포되어 있어 Fig. 1과 Fig. 2에서와 같이 전기가중층을 형성하고 있다. 전기가중층의 용액 측에서는 stern면을 경계로 하여 고체 표면에 이온들이 흡착하여 고정된 고정층과 인접한 확산층으로 나누어진다. 확산층의 외측에는 양이온과 음이온이 균형을 이룬 용액의 대부분이 차지하고 있다. 또한 확산층 내에는 이온들의 균형 유지를 위해 이온들의 미끄럼 현상이 활발한 면이 있는데 이러한 미끄럼 면의 전위를 제타전위라 부른다. 소수성 콜로이드가 응집하는 경향은 그 입자를 구성하는 분자간의 인

Table 1. 콜로이드 용액과 제품의 종류

콜로이드의 상태	제품의 종류
분자콜로이드	단백질, 전해질고분자, 다당류
회합콜로이드	계면활성제
분산콜로이드	라텍스, 수지에멀전, 필트, 세라믹, 잉크, 시멘트, 도료, 염료, 화장품, 식품

Table 3. 각종 입자크기의 측정방법 비교

측정방법	측정항목	측정범위 (μm)	특징	비고
동적광산란법	산란강도변경	0.001~5	서브마이크론 이하 입경측정 가능. 용매의 굴절률, 점도만 필요. 시료의 영향인자가 없음.	산란강도에 의존하기 쉽다. 먼지등 오염물의 영향을 받기 쉽다.
원심침강 광산란법	투과광량	0.01~300	저렴, 간단.	입자밀도, 굴절률이 필요. 서브미크론 크기의 시료는 측정시간이 길다. 흡광계수의 보정이 필요.
Laser회절법	회절산란패턴	0.02~1000	간단, 넓은 범위의 입경측정이 가능.	입자의 굴절률 필요. 기종에 따라 입경의 계산방법이 다르다. 서브미크론 입자의 정밀도가 나오지 않는다.
FFF법	투과광량	0.01~1	서브미크론 이하 입경측정 가능. 고분해능.	입자밀도, 굴절률이 필요.
전기적검지대법	전류치 또는 전압치	0.1~1000	입자체적의 측정가능.	다이나믹 레인지가 좁다.

여기서는 입자의 크기 측정 영역이 서브미크론 영역이하(1 nm~5 μm)인 동적광산란법에 대하여 설명하기로 한다. 이 범위 안에 있는 입자들은 용액 안에서 병진·회전·굴절 등의 브라운운동(Brownian motion)에 의해 그 위치, 방위, 형태가 시시각각 바뀌고 있는데, 이 현상을 이용해 동적광산란법으로 입자의 크기나 그 분포도를 측정해낼 수가 있다.

현탁액과 용액중에 분산된 미립자는 보통 브라운 운동을 하고 있으며 그 움직임은 입자가 크면 느리고 작은 입자일수록 빨라지는데, 이 원리를 이용하여 브라운 운동을 하고 있는 입자에 Laser광을 쬐이면 입자로 부터의 산란광은 각각의 입자 크기에 상응한 산란을 하며, 편광계의 광자검출법을 사용하여 산란강도의 변동치를 측정하고 광자상관법으로 입자의 크기와 분포를 계산할 수 있다.

Table 3에 각종 입자크기 측정법을 비교하여 나타내었다. Table 3에서 ① 원심침강 광 산란법은 매체 안에서 침강하는 입자의 크기와 침강속도와와의 관계로부터 입자 크기를 측정한다. 이 방법은 조작성은 간단하지만 입자가 작아질수록(시료와 분산매의 비중차가 없어질수록) 측정시간이 길어지는 결점이 있다. ② Laser회절법은 광의 회절현상(Fraunhofer 현상)과 미립자의 산란현상을 이용하여 입자 크기를 구한다. 이 방법은 넓은 입자크기 범위에서 측정이 가능하지만, 입자의 굴절률 값을 알아

야 하는 번거로운 점이 있다. ③ FFF법(Field Flow Fraction)은 청정액을 채운 다트에 입자를 주입하고 거기에 외력으로 전기장을 작용시키면 외력에 반응하여 입자가 다트 위에 퇴적된다. 이 같은 퇴적입자에 층류의 흐름을 주게되면 유속이 빠른 위치에 있는 입자는 보다 멀리 운반되므로 이때 광투과법으로 입자를 검출하여 입자크기를 구한다. FFF법은 고분해능의 입자 크기분포를 얻을 수 있으나 입자의 밀도, 굴절률이 필요하다. ④ 전기적검지대법(콜터 카운터법)은 전해질 용액 안에서 작은 구멍을 통해 형성시킨 전기회로를 입자가 횡단으로 지나갈 때 생기는 전기 저항의 변동을 검출하여 입자의 체적과 개수를 구한다. 이 방법은 입자체적의 측정이 가능하지만, 다이나믹 레인

Table 4. 재료의 특성별 입자의 크기와 분포에 대한 응용

재료의 종류	입자크기 및 분포도의 활용 응용
라텍스	혼합비의 품질관리, 표면수식 효과의 판정, 표준입자의 검정
에멀전	안정화의 지표
세라믹스	미립자화의 지표, 분산성의 지표
무기졸·자성체	1차 2차입자, 응집안정성의 지표
초미립자	제작법의 검토, 안정성의 지표
미립자복합화 (표면개질)	응집·안정성의 지표

Table 5. 제타전위 측정법의 종류별 특징 비교

측정법	운동 대상물	측정 대상물	특징
1. 전기영동법	입자	입자의 속도	각종 검출법이 있다
- Laser Doppler법	입자	입자의 속도	제타전위 분포, 미립자의 제타전위 측정, 평균 샘플 표면의 제타전위 측정가능, 미립자의 입경도 측정가능
- 현미경법	입자	입자의 속도	직접법, 회전 그레이팅법, 회전프리즘법, 화상처리법
- 운송법	입자	입자의 속도	고농도 슬러리
- Free Fron법	입자	입자의 속도	분리, 분취가능 생체분자
2. 유동전위법	액체	전압	고농도입자, 섬유상태 물질
3. 초음파법	입자	전압	고농도 슬러리, 넓은 입경범위
4. ESA법	입자	음(音)압	고농도 슬러리, 입경범위

지가 좁아서 확대가 필요하다.

입자의 크기와 그 분포도는 재료의 특성에 따라 여러 가지 목적으로 사용될 수 있으며, Table 4에 정리하였다.

1.3. 제타전위 측정

제타전위를 측정하는 방법은 Table 5에서 보듯이 여러 가지 종류가 있다. 여기서는 전기영동법을 중심으로 살펴보고자 한다. 전기영동법에서는 대전된 콜로이드입자들이 분산되어 있는 계에 대하여 외부로부터 전장을 걸면 입자는 전극을 향하여 이동되며, 그 속도는 입자의 전하에 비례하기 때문에 그 입자의 이동속도를 측정하면 제타전위를 구할 수 있게 된다. 여기서 설명하는 전기영동산란측정법은 다른 명칭으로는 laser-doppler법으로 불리며, 「빛이나 음파가 움직이고 있는 물체에 부딪히거나 반사하거나 산란하면 빛이나 음파의 주파수가 물체의 속도에 비례하여 변화된다」고 하는 doppler효과를 이용하여 입자의 이동속도를 구하는 것이다. 전기영동되고 있는 입자에 laser를 쬐이면 입자로 부터의 산란광은 doppler효과에 의해 주파수가 shift된다. 그 shift량은 입자의 영동속도에 비례되기 때문에 이 shift량을 측정하면 입자의 영동속도를 알 수 있게 된다.

일반적으로 입자의 영동속도는 느리기 때문에 그 doppler-shift량(~100 Hz)은 입사광의 주파수에 비해 현저하게 작아진다. 이러한 작은 주파수의 차이를 검출하는 방법으로서, Fig. 4의 광학시스템과 같이 입사광의 일부(참조광)와 산란광을 혼합시키는 heterodain법을 이용한다. 이 방법에서는 영동입자의 doppler-shift하고 있는 산란광과 영동하고 있지 않는 입자에 상응하는 참조광이 동시에 관측된다. 즉 다른 주파수의 광을 혼합했을 때에 간섭에 의해 발생하는 bit를 산란광 강도의 변화(흔들림)로서 측정하면, 광자상관계에 의해 산란강도의 자기상관함수로써 나타낼 수 있다. 이 때 관측되는 입자는 brown운동을 하고 있기 때문에 이 자기상관함수는 감쇄되는 코사인파가 되면 그 주파수가 doppler-shift량에 비례한다. 그리고 얻어진 자기상관함수를 푸리에적분법으로 해석함으로써 주파수성분의 분포를 구할 수 있으며, 또한 영동속도의 분포를 구할 수 있게 된다.

실제로 임의의 굴절율(n)을 가진 용매에 분산시킨 시료에 파장(λ)의 laser광을 조사하고, 산란각(θ)으로 검출할 때의 영동속도(V)와 doppler-shift량(Δv)의 관계는 다음의 식으로 나타낼 수

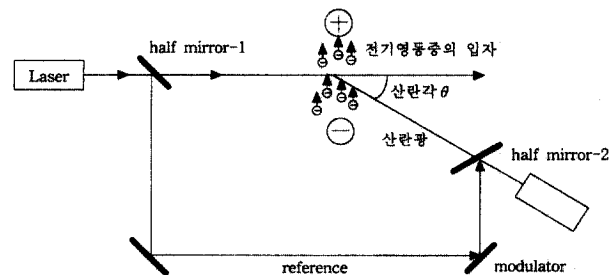


Fig. 4. Heterodain법에 의한 전기영동 광산란광도계 시스템.

있다.

$$\Delta v = \frac{2Vn \sin(\theta/2)}{\lambda} \tag{1}$$

(단, n: 용매의 굴절율, θ: 검출각도)

여기서 얻어진 영동속도(V)와 전장(E)에서 전기이동도(U)를 얻을 수 있다.

$$U = V/E \tag{2}$$

전기이동도(U)에서 제타전위(ζ)는 다음의 Smoluchowski의 식을 이용하여 대부분 구할 수 있다.

$$\zeta = \frac{4\pi\eta U}{\epsilon} \tag{3}$$

(단, η: 용매의 점도, ε: 용매의 유전율)

용매의 이온원자가와 이온농도로부터 구한 전기이중층의 두께 1/k과 입자반경 a가 ① 입자경에 비하여 전기이중층의 두께가 얇은 계(수계) (a > 1/k(ka > 1))이면 Smoluchowski의 식을, ② 입자경에 비하여 전기이중층의 두께가 두꺼운 계(유기용매계) (a < 1/k(ka < 1)) 이면 Huckel의 식을, ③ 지연효과를 고려한 경우 (a ≈ 1/k(ka ≈ 1))이면 Henry의 식을 이용하여 제타전위를 구할 수 있다.

1.4. 전기침투효과의 고찰(고체평판시료의 제타전위)

실제로 제타전위를 측정할 경우, 밀폐된 셀(cell) 내에서의 전기영동에 있어, 셀 벽면의 전하에 의한 전기침투류의 발생은 피할 수 없다. 석영의 등전점은 pH 2~3이며, 그 이상의 pH에서는 석영 셀의 표면은 음(-)을 띠게 된다. 이 때문에 양(+)의 이온이나 입자가 셀 벽면 부근에 모여, 전장이 걸리면 이동이 온에 의해 벽면 부근에서 마이너스 전극 측으로 흐름이 발생되는데 그 흐름을 보상하기 위하여 셀의 중앙부에서는 반대 방향으로 흐름이 발생된다. 그 결과 관측되는 입자의 외관 전기영동에는 전기침투류가 가산되게 된다(Fig. 5).

Fig. 5는 측정용 셀 벽면의 전하가 비대칭인 경우의 전기침투 효과를 나타내기 위한 개념도로서 Fig. 5에서 보듯이 셀 벽면에서 입자의 외관이동속도(U_{obs}(Z))는 입자의 실제 영동속도(U_p)와 셀의 위치(Z)에서 전기침투류의 속도(U_{osm})의 합으로 나타나게 된다.

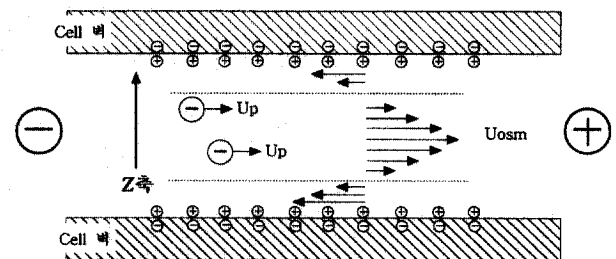


Fig. 5. 측정용 셀 벽면의 전하가 비대칭인 경우의 전기침투 효과.

이 침투류가 셀 안에서 어떠한 분포를 가지는지는 셀의 형태에서 森・岡本の (4)식을 이용하여 유체역학적으로 해석되며, 그 결과 콜로이드입자의 전기영동에 전기침투류의 영향이 미치지 않는 위치, 즉 정지면의 위치를 구할 수 있다.

$$U_{obs}(Z) = AU_0(z/b)^2 + \Delta U_0(z/b) + (1-A)U_0 + U_p \quad (4)$$

(단, Z: Cell 중심에서의 거리, $U_{obs}(Z)$: 위치 y에 있어 측정되는 외관 이동도, $A=1/(2/3) - (0.420166/k)$, $k=a/b$: Cell 단면 부근의 길이 a, b의 비($a>b$), U_p : 입자의 실제 이동도, U_0 : Cell 상하 면에서 용매의 유속 평균, ΔU_0 : Cell 상하 면에서 용매의 유속 차)

그렇지만 측정용 셀의 표면전위는 용액의 pH, 시료나 첨가제의 흡착, 입자의 침강 및 셀의 세척방법 등에 의해 변화되며, Fig. 5에서와 같이 비대칭적인 전기침투 형태를 보여주는 경우가 자주 있다. 이 같이 비대칭이 되면 일반적 측정방법인 정지면에서의 측정으로는 실제 이동도를 구할 수 없을 것이다.

그러므로 전기영동 광산란 장치에서 전기침투류에 실린 입자의 외관 전기이동도를 셀 내의 여러 점에서 관측하여, (4)식으로부터 정지 면을 구함으로써 전기침투류의 프로파일도 비대칭적인 계에 대해서도 실제의 이동도를 구할 수 있게 된다. 이 측정법을 이용하면 영동 셀 표면의 하전 상태를 구할 수 있으므로, 셀의 한쪽 면에 섬유상의 평판시료를 장치하도록 특수 설계된 측정용 셀을 사용하면, 장치된 평판시료의 표면전위를 반영한 전기침투류가 관측되며, 이를 해석함으로써 평판시료의 제타전위를 구할 수 있게 되는 것이다.

2. 각종 콜로이드입자의 제타전위 측정

상이한 계면활성제에 의한 분산안정화: Fig. 6은 산화티탄(TiO_2)분말을 여러 가지 종류의 계면활성제 용액으로 희석시켜 에멀전 용액을 만들어 방치하였을 때, 계면활성제의 종류에 따

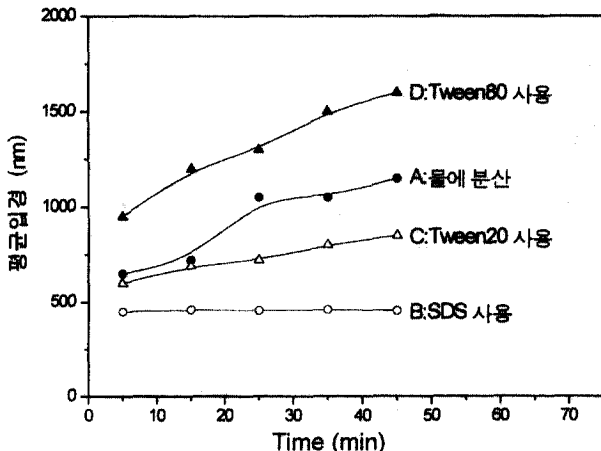


Fig. 6. 계면활성제에 의한 산화티탄(TiO_2)의 입자 크기의 경시변화에 따른 분산 안정화.

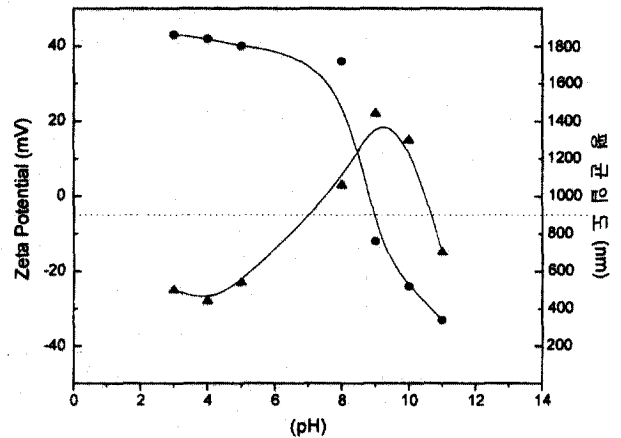


Fig. 7. 알루미늄의 pH 변화에 따른 제타전위 및 입자 크기의 영향 (●: 제타포텐셜, ▲: 입자크기).

라 분산 안정성이 달라서 입자들이 커지면서 서서히 침강되는 현상을 보여주고 있다. 산화티탄 분말을 물에 분산시킨 상태에서는 제타전위 값이 -17.34 mV, 핵사메탄산나트륨 용액에서는 -48.86 mV였다. 일반적으로 제타전위 값이 큰 계에서는 장기적으로 보존하더라도 입자들의 응집이 잘 일어나지 않아 에멀전 용액의 안정성이 높고 현탁인 상태가 오래가지만, 제타전위 값이 낮은 계에서는 입자가 응집을 하면서 커져서 침강이 쉽게 이루어져 장기보존이 어렵다고 알려져 있다.

알루미늄 입자의 pH에 따른 제타포텐셜의 변화: Fig. 7은 알루미늄과 같은 무기산화물입자들이 용액의 pH값이 변화되면 어떠한 경향을 보이는지에 대한 결과를 보여주고 있다. 무기산화물 입자들은 용액의 pH에 따라 제타전위가 큰 폭으로 변화되며, 특정 pH값에서는 표면전위가 0이 되고, 전기영동 등의 계면동전현상이 보이지 않는 등전점을 갖고 있다. 이 등전점에는 정전기적인 반발력이 감소되기 때문에 입자는 응집력이 강하여 현저하게 입자의 크기가 증대된다. 따라서 알루미늄이 사

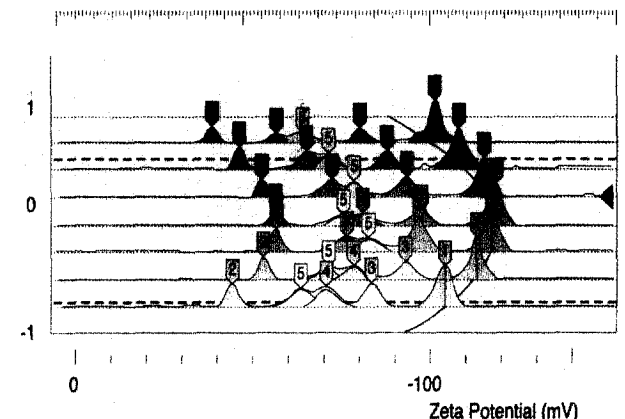


Fig. 8. 측정용 셀 내에서 관측되는 라텍스 혼합시료의 겔보기 제타전위분포.

용되는 분산계를 안정화 시키기 위해서는 계의 pH를 동전점에서 가능한한 멀리하고, 제타전위의 절대값을 높여주는 것이 중요하다라는 것을 시사하고 있다.

혼합시료의 전기이동도분포 측정 : 전기영동 광산란법을 이용하면 측정하는 시료의 표면상태가 단일성분으로 이루어져 있지 않아도 전기이동도의 분포를 복수의 피크 값으로 분석해낼 수가 있다. 예를 들면 표면상태가 서로 다른 5종류의 라텍스들을 섞은 시료를 예를 들자 한다. Fig. 8에는 셀 내의 다른 위치에서 측정된 겔보기의 이동도 분포를 측정하여 나타낸 결과이다. Fig. 8에서 보듯이 라텍스 혼합시료일지라도 각각의 구성성분들은 서로 독립적으로서 셀 내의 전기 침투류에 의해 관측되는 셀 위치에 따라 제타전위 분포가 평행 이동되는 것을 볼 수 있다. Fig. 8로부터 측정된 제타전위 값을 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에서 볼 수 있듯이 각각 고유의 제타전위 값들이 판독 가능해지며 이들의 제타전위는 단독으로 실험한 결과와 일치함을 알 수 있다. 거꾸로 미지의 시료를 측정하면 제타전위만으로도 표면의 화학조성이 복합적인지 단일성분계인지에 대한 해

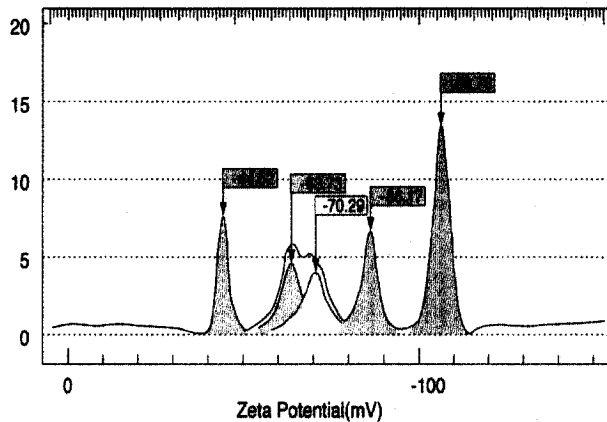


Fig. 9. 라텍스 혼합시료의 제타전위 분포.

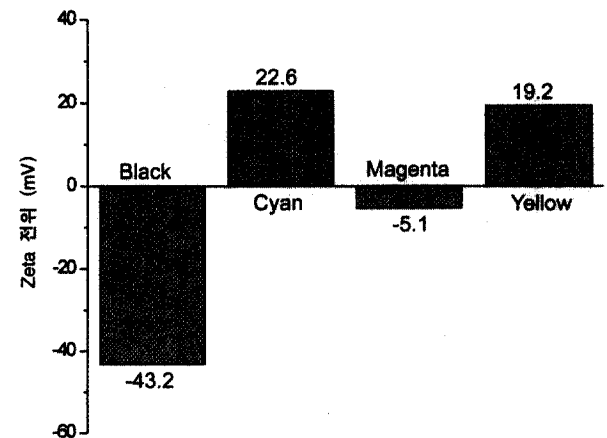


Fig. 10. 프린팅용 컬러잉크의 색상별 제타전위.

석도 가능할 것으로 기대된다.

프린팅용 컬러 잉크의 제타전위 : Fig. 10에는 프린팅용 컬러 잉크를 색의 종류에 따라 제타전위 값을 측정된 결과이다. Fig. 10에서 보듯이 잉크의 색상별 제타전위 값이 음(-)과 양(+) 또는 그 절대치에 있어서도 크게 차이가 없을 수 있다. 따라서 각각의 색에 따라 잉크의 분산안정성을 별도로 대책을 세우지 않으면 잉크가 굳어지거나 제트식인 경우 분사노즐이 막혀서 프린터 헤드의 수명이 짧아지는 원인이 될 수 있다. 또한 최근에 무제판 날염기술의 대명사로서 각광받고 있는 잉크제트 날염기술의 상용화를 위하여 염료의 개발외에도 원단의 전처리에 대한 연구도 활발히 전개되고 있는바, 전처리 원단과 잉크의 상관관계를 명확하게 밝히는 데에도 적극 활용될 것으로 기대된다.

3. 평판 시료의 고체표면 제타전위 측정

산성캐티온 혼합염료 용액에서의 양모 및 아크릴 섬유의 계면동전위와 염색성 : 김삼수 등(1991)은 양모 및 아크릴 섬유에 대하여 산성염료 및 캐티온 염료 용액 중에서 염색의 pH, 염료농도 및 염색온도를 변화시키면서 염색성과 계면동전위의 상관관계를 연구하였다. 그 결과에 의하면 산성염료 염색중의 양모 섬유의 제타전위는 섬유표면의 전하가 양(+)일 때는 염료 음이온의 결합이 저해되었고, 양모섬유의 제타포텐셜은 pH 또는 염료농도(포화흡착량 이하)가 증가될수록 감소되지만 염색온도가 올라가면 제타전위는 증가된다고 보고하였다. 또 염색의 pH가 낮아질수록 양모섬유의 표면전하밀도와 표면 염착량은 증가되었다. 그러나 캐티온염료 염색 중의 아크릴 섬유의 제타전위는 섬유 표면의 전하가 음(-)의 극성을 가지므로 염료 양이온이 결합하여 증가되며 양모 섬유와는 반대 현상이 나타남을 보고하였다. 또 상반된 이온성을 갖는 산성염료와 캐티온 염료를 혼합한 혼합염료에 대해 비이온성 계면활성제를 첨가하여 염료의 입자크기 변화를 살펴보았다(김삼수 등, 1992) 염색의 입도측정 결과 혼합염료 염색에 비이온성 계면활성제를 첨가하면 염료의 입도분포가 감소되었고, 이들 혼합염료의 중량분포로부터 염색의 농도에 따른 계면활성제의 최적 사용 농도를 산출할 수 있었다. 그리고 혼합염료 염색에 첨가한 비이온성 계면활성제는 산성염료와는 complex를 형성하지만, 캐티온 염료와는 complex를 형성하지 않았다. 그리고 염색의 pH 변화에 따른 염색내 섬유의 제타전위는 단독 염색에서보다는 낮은 편이지만 같은 경향을 보였고, 침전 방지제를 염색내 첨가할 경우 표면전하밀도와 표면 염착량이 증가되어 실제 염착량도 증가되었다(김삼수 등, 1992).

탄소섬유의 표면 개질공에 의한 표면에너지 변화 : Bismarck 등(1999)은 탄소섬유에 메타아크릴계 모노머를 그래프팅시키거나 산소플라즈마 처리를 하였을 때 각각의 경우에 있어서의 섬유의 표면접촉각을 측정하여 표면에너지 변화를 고찰하였는데, 친수성 물질이 그래프팅된 소재는 물에 대한 젖음특성이 좋아

Table 6. 제타전위의 정보 활용 가능 분야

연구분야	세부분야 예시
고분자 · 화학공업분야	에멀전(도료 · 접착제 등)의 분산 · 응집제어, 라텍스(의약진단용 · 공업용 등)의 표면개질, 종이 · 필름의 제지공정제어 및 필프첨가제의 연구
세라믹 · 염료 · 안료공업분야	세라믹(실리카 · 알루미늄 · 산화티탄 등) 무기질의 표면개질 · 분산성 · 응집제어, 안료(카본블랙 유기 안료 등)의 분산 · 응집제어, 부유선광물의 체질재흡착의 연구
의약품 · 식품공업분야	에멀전(식품 · 향료 · 의료 · 화장품 등)의 분산 · 응집제어, 단백질의 기능성, 리포솜 · 베시클의 분산 · 응집제어, 계면활성제(미셀)의 기능성 연구

짐을 볼 수 있었고, pH와 전해질 농도에 따라 측정된 제타전위에 있어서도 미처리와 비교할 때 많은 차이를 볼 수가 있었다. 특이한 것은 표면접촉각을 측정하여 계산된 고체의 표면 에너지값들과 제타전위들의 변화 경향이 일치하여 상호보완적인 해석이 가능하다는 결론을 얻었다.

Ana 등(1997)은 탄소섬유를 산소기체로 저온 플라즈마 처리하여 이에 대한 개질 효과를 살펴보았다. 산소플라즈마 처리에 의하여 탄소섬유는 표면에 산성의 작용기가 형성되었음을 분석하였고, 이로 인하여 탄소섬유의 등전점(isoelectric point)은 낮은 pH 쪽으로 이동되는 것을 볼 수가 있었다. 기기분석에 의하여 탄소섬유의 작용기를 비교 분석하였고, 제타포텐셜을 측정함으로써 섬유표면의 화학적인 성질 변화에 대한 예측 및 결과 검증이 가능함을 알 수 있었다.

Leacril의 전처리에 따른 염색성 변화 : Espinisa 등(1998)은 Leacril을 탄닌산으로 전처리하고, 캐티온성의 Rhodamine B염료로 염색할 때의 표면자유에너지의 변화를 연구하였다. 이들의 electrokinetics에 대한 거동을 제타전위로 평가하였는데, 용액 상태의 염료농도 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ mol 범위에서는 제타전위는 음(-)의 값을 보이며, 탄닌산으로 전처리를 하지 않고 염색한 섬유의 경우는 낮은 염료농도($10^{-6} \sim 10^{-5}$ mol) 범위에서 염료와 섬유의 수소성 작용기간에 흡인력이 생겨 제타전위의 절대치는 중대되며, 탄닌산으로 전처리를 행한 섬유를 염색하는 경우에는 탄닌산의 친수기(phenolic hydroxyl groups)와 Leacril 섬유의 말단기(sulfonate and sulfate end groups) 사이에 수소결합이 생겨서 제타전위가 증가된다고 하였다.

또한 염료의 흡착은 염료 농도 및 염색온도에 따라 증가됨을 볼 수가 있었으며 온도의 상승과 더불어 염착량이 중대되는 것은 섬유상의 말단기의 이온화가 촉진되어 나타나는 결과로 해석되었다.

유리표면의 계면활성제(CTAB) 흡착의 영향 : 용매로서 1 mM NaCl용액을 사용하여 유리판 표면의 제타전위 값을 측정하면 그 값은 -58.4 mV로서 원래의 유리표면은 마이너스 전하를 많이 갖고 있음을 알 수 있다. 이 용액에 양이온 계면활성제인 CTAB를 첨가(1×10^{-5} mol)하여 처리하면 유리의 표면전하 값이 1.3 mV로 변화되었다. 그리고 양이온 계면활성제의 용액에 오래 침지시켜 유리 표면에 과잉의 CTAB가 흡착하게 되면 표면전위 값이 48.4 mV로 양의 값으로 크게 증가됨을 알 수 있었다.

이외에도 PET필름의 저온 플라즈마 처리시 처리 전후의 필름 표면의 제타전위를 측정하면 미처리의 경우 -41.0 mV이며, 산화처리의 경우 -93.4 mV로 변화는 것으로부터 섬유 표면에 산성기의 형성을 확인하는 연구, 세포배양용인 폴리스틸렌의 표면에 Ne^{+} 이온빔을 조사하거나 또는 산소플라즈마로 처리하였을 때, 표면처리에 의하여 폴리스틸렌의 세포접착성과 제타전위의 상관성 연구, 실리콘 웨이퍼 상의 산화막의 표면전위 측정 및 계면활성제의 흡착 세정에 있어서의 표면전위의 고찰 등 많은 연구사례가 있으며, Table 6에 고체상 시료의 제타포텐셜의 정보가 활용될 수 있는 분야를 예시하였다.

4. 결 론

계면활성제의 용도나 기능성은 기본적으로 잘 알려져 있고, 작업공정이나 적용 제품에 따라 여러 가지의 형태로 잘 사용되어지고 있는 편이라 생각된다. 그러나 계면활성제의 이온성, HLB, cmc, 담점(cloud point) 등 주요 항목에 대해서는 관심을 크게 기울이고 대책을 세우지만, 주지하다시피 염색가공 용액 속에는 너무나 다양한 이온성분들이 복합적으로 구성되어 있어 선불리 사고원인과 대책을 세우기란 매우 어려울 것이다. 계면활성제의 이온성 평가방법만을 보더라도 KS, JIS, ASTM, AATCC 등 세계 규격을 보면 고가의 장비를 사용하여야 하거나, 아니면 육안 관찰에 의존할 수 밖에 없는 현실인 것이다. 더구나 섬유 또는 각종 고분자 재료의 신소재가 속속 개발되면서 이들의 표면 특성에 대한 자료 수집이 더욱 중요하게 거론되는 시점인 것이다.

고체상 시료 표면의 제타전위의 측정은 이미 논한 바와 같이 향후 여러 연구분야에서 계의 상태(온도, 압력, pH, 첨가약품류 등)와 계면활성제의 특성 및 안정성을 관련짓는데 매우 중요한 정보를 제공해줄 것으로 보이며, 이러한 결과는 나아가서 제품의 고급화, 작업 재현성 및 생산성 확보 등에 크게 기여할 것으로 기대 된다.

참고문헌

김삼수·김노수 (1991) 산성/캐티온 혼합염료 용액에서의 양모 및 아크릴 섬유의 계면동전위와 염색성(I)-산성, 캐티온 염액에서 양모 및 아크릴 섬유의 계면동전위. *한국섬유공학회지*, 28(8), 61-69.

김삼수 · 김성동 · 김노수 · 고석원 (1992) 산성/캐티온 혼합염료 용액에서의 양모 및 아크릴 섬유의 계면동전위와 염색성(II)-산성/캐티온 혼합염료 염액의 성질. *한국섬유공학회지*, **29**(9), 43-49.

김삼수 · 김성동 · 김노수 · 고석원 (1992) 산성/캐티온 혼합염료 용액에서의 양모 및 아크릴 섬유의 계면동전위와 염색성(III)-혼합염액에서 양모 및 아크릴 섬유의 계면 동전위. *한국섬유공학회지*, **29**(9), 50-59.

Bismarck A., Pfaffermoschke M. and Sprincer J. (1999) Grafted carbon fibers and their physicochemical properties. I. Grafting of methacrylic acid onto carbon fibers. *J. Appl. Poly. Sci.*, **71**, 1175-1185.

Ana B. G., Ana. C. M., Miguel. A., Amelia M. A. and Juan M. D. T. (1997) Zeta potential as a tool characterize plasma oxidation of carbon fibers. *J. Colloid. Inter. Sci.*, **192**, 363-367.

Espinisa J. M., Gimenez M. E. and Ontiveros O. A. (1998) Effect of Tannic acid on the zeta potential, sorption, and surface free energy

in the process of dyeing of leacril with a cationic dye. *J. Colloid. Inter. Sci.*, **207**, 170-179.

日本化学會編 (1995) "콜로이드과학 I. 기초 및 분산, 흡착". 동경화학동인, pp.166-268.

일본유지주식회사 (1968) "계면활성제 핸드북". 공학도서주식회사, pp.192-223.



이기풍 (Lee Ki Poong)

한양대학교 섬유공학과 졸업
한양대 대학원 섬유공학과(공학석사)
한양대 대학원 섬유공학과(공학박사)
현재 염색기술연구소 염색가공팀장
Tel. +82-53-350-3730, Fax. +82-53-350-3888

E-mail: lkp@dyetec.or.kr