

QCM(Quartz Crystal Microbalance)을 이용한 Betaine 양쪽성 계면활성제의 등전점 측정

김지성 · 박준석 · 임종주[†]

동국대학교 공과대학 화공생물공학과
100-715 서울시 중구 필동 3가 26
(2008년 7월 2일 접수, 2008년 8월 3일 채택)

Measurement of Isoelectric Point of Betaine Zwitterionic Surfactant by QCM(Quartz Crystal Microbalance)

Ji Sung Kim, Jun Seok Park and Jong Choo Lim[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University,
26, Pil-dong, 3-ga Jung-gu, Seoul 100-715, Korea
(Received 2 July 2008; accepted 3 August 2008)

요 약

양쪽성 계면활성제는 등전점 이하의 pH 조건에서 양이온 계면활성제로 작용함으로써 유연력을 나타낼 수 있으며, 등전점 이상의 pH 조건에서는 음이온 혹은 비이온 계면활성제로 작용하여 세정력을 나타낼 수 있다. 따라서 pH에 따른 양쪽성 계면활성제의 특성을 활용하면 한 종류의 계면활성제 분자로 세정력과 유연력을 동시에 발휘할 수 있다. 본 연구에서는 betaine 양쪽성 계면활성제에 대하여 계면활성제의 기본적인 물성(CMC, 표면장력, 계면장력, 접촉각, 점도, 계면활성제 시스템의 상거동 등)을 측정하였으며, 또한 계면활성제 수용액에 대하여 QCM(quartz crystal microbalance) 실험과 zeta potential 측정을 통하여 양쪽성 계면활성제가 양이온 계면활성제에서 음이온 계면활성제로 작용이 전환되는 등전점을 결정하였다. Betaine 계면활성제의 CMC는 약 10^{-4} mol/L이며, CMC에서의 표면장력은 약 32 mN/m이었다. Spinning drop tensiometer를 사용하여 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-decane 오일 사이의 계면장력을 pH 2~10의 조건에서 측정한 결과, 계면장력은 pH 5까지 증가하다가 그 이후 감소하는 경향을 보였으며, 평형에 도달하는 시간도 유사한 경향을 나타내었다. 본 연구에서 사용한 betaine 양쪽성 계면활성제의 등전점을 QCM 실험을 통하여 측정할 결과, 등전점은 pH 3.0~3.3에 존재하였으며, 이 결과는 zeta potential 측정 결과와 동일함을 확인하였다.

Abstract – A zwitterionic surfactant shows not only detergency but also mildness effect since it shows characteristics of a nonionic or an anionic surfactant above an isoelectric point, while showing characteristics of a cationic surfactant below an isoelectric point. Therefore, a zwitterionic surfactant can serve as a dual function surfactant by a single molecule through the interconversion of cleaning and softening effects depending on pH variations of the aqueous solution. In this study, physical properties of betaine surfactant such as CMC, surface tension, interfacial tension, contact angle and viscosity were measured and phase behavior study was performed. Also dual function characteristics of betaine zwitterionic surfactant were investigated by measuring an isoelectric point using QCM(quartz crystal microbalance) and zeta potential measurement. The CMC of betaine surfactant was near 10^{-4} mol/L and the surface tension at CMC was about 32 mN/m. The interfacial tension between 1 wt% aqueous solution and n-decane measured by spinning drop tensiometer at pH 2~10 resulted in an increase in interfacial tension until pH 5 and a decrease with pH after 5 and equilibration time showed the similar trend with an increase in pH. The isoelectric point of betaine surfactant measured by QCM experiment was found to exist between 3.0 and 3.3, which is the same as the result determined by zeta potential measurement.

Key words: Zwitterionic Surfactant, Betaine, Isoelectric Point, Mildness, Cleaning

1. 서 론

가장 대표적인 양친성(amphiphilic) 물질인 계면활성제(surfactant)는 수용액 또는 용매 상에서 분자 내의 친수성-소수성 그룹사이의

상호작용에 의하여 일정한 질서를 갖게 되어 열역학적으로 안정된 콜로이드 상태의 초분자결집체를 형성할 수 있다. 예를 들면, 계면활성제의 종류와 제조 기술에 따라서 단분자층(monolayer), 이중층(double layer), 마이셀(micelle), 역마이셀(reverse micelle), 마이크로에멀전(microemulsion), 액정(liquid crystal), 리포솜(liposome) 등과 같은 다양한 종류의 초분자적 미세구조를 얻을 수 있으며,

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jongchoo@dongguk.edu

이러한 다양한 계면활성제 집합체들은 생활 주변의 섬유, 제지, 의약, 페인트, 접착제, 화장품, 생활용품, 식품, enhanced oil recovery (EOR) 등의 관련 산업에서 폭넓게 응용되어 사용되고 있다[1-6]. 특히 나노기술(nanotechnology)의 중요성이 대두되면서 계면활성제의 초분자적 미세구조(molecular assembly)를 고기능성 나노 입자와 분자 자기조립 박막 제조에 응용하는 기술에 관하여 연구가 활발하게 진행되고 있다. 고부가가치를 부여한 고기능성 나노 입자와 분자 자기조립 박막을 응용한 기술들은 레이저 프린터용 토너, 고밀도 자기 기록 매체용 자성입자, 광자기 기록 매체, 모니터에 사용되는 미립자 형광입자 등 컴퓨터 및 정보기록 소재를 비롯하여 생명공학이나 분자전자학 분야에서의 제품 생산에 적극 검토되고 있다.

계면활성제(surface active agent, surfactant)는 한 분자 내에 친수성과 소수성을 동시에 가진 양친매성(amphiphilic) 화합물로서 친수성의 대전성 유무에 의하여 이온 계면활성제(ionic surfactant)와 비이온 계면활성제(nonionic surfactant)로 분류되며, 이온 계면활성제는 수용액 상에서 계면활성제의 친수성이 음전하를 띠고 있는 음이온 계면활성제(anionic surfactant)와 양전하를 띠고 있는 양이온 계면활성제(cationic surfactant), 그리고 pH 조건에 따라 음전하 또는 양전하를 띠는 양쪽성 계면활성제(zwitterionic 혹은 amphoteric surfactant)로 구별된다.

계면활성제의 다양한 응용분야 중에서 가장 중요한 분야가 세계 계면활성제 생산량의 50% 이상이 소요되고 있는 세제 및 생활용품 산업이므로 계면활성제의 합성공정 및 구조 개발의 경우, 주로 세제 및 생활용품 관련 분야에서 연구가 진행되고 있다. 특히 생활용품 분야에서의 계면활성제는 세정력, 유연력, 기포력 등을 조절하기 위하여 다양한 구조로 연구가 진행되고 있으며, 최근 세정, 유연, 대전방지, 저자극성 등의 기능을 동시에 구현하는 복합기능의 신규 계면활성제의 개발에 대한 요구가 증가되고 있다. 특히 세정과 피부 및 섬유의 보호기능을 동시에 확보하는 것이 매우 중요하다. 이는 세정력을 향상시키기 위해서는 세정제의 주원료로 사용되는 비이온과 음이온 계면활성제 또는 계면활성제 보조제의 유효력, 침투력, 기포력 등이 증가되어야 하나, 세정력을 높일 경우 오염뿐만 아니라 피부 또는 섬유의 보호 성분까지 모두 제거가 되어 피부와 섬유의 손상이 일어나게 되기 때문이다. 계면활성제의 세정력과 피부 및 섬유의 보호기능에 관한 각각의 연구는 많이 진행되었으나 복합 기능에 관한 체계적인 연구는 수행된 적이 없다.

양쪽성 계면활성제는 피부, 눈 및 점막에 대하여 온화하며, 생분해가 높고 독성이 적으며, 강산 및 강염기 조건에서도 안정하므로 화장품, 샴푸, 목욕세제, 액체비누, 피부세정제, 화장 제거용 크림 등 다양한 분야에서 적용될 수 있다[7-9]. 또한 양쪽성 계면활성제는 수용액의 pH 조건에 따라 양이온과 비이온 혹은 음이온 계면활성제로 존재할 수 있으므로 한 분자를 가지고 세정, 유연, 대전방지, 저자극성 등의 기능을 동시에 구현하는 것이 가능하다. 이러한 복합 기능을 구현하기 위해서는 양쪽성 계면활성제의 물리적 특성을 이해하는 것이 필요하며, 특히 양쪽성 계면활성제가 양이온 계면활성제에서 음이온 혹은 비이온 계면활성제로 작용이 전환되는 등전점(isoelectric point)을 규명하는 것이 매우 중요하다[7-16]. 따라서 본 연구에서는 betaine 양쪽성 계면활성제에 대하여 계면활성제의 기본적인 물성(임계 마이셀 농도, 표면장력, 계면장력, 접촉각, 점도, 계면활성제 시스템의 상거동 등)을 측정하였다. 또한 QCM(quartz

crystal microbalance)을 활용하여 pH에 따른 계면활성제 흡착량을 측정함으로써 양쪽성 계면활성제가 양이온 계면활성제에서 음이온 계면활성제로 작용이 전환되는 등전점을 결정하였으며, 이 결과를 계면활성제 수용액의 제타전위(zeta potential) 측정에 의하여 결정한 결과와 비교하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 실험에서는 양쪽성 계면활성제로 산업체에서 널리 사용되어 온 betaine 혹은 2-trimethylammonioacetate($N^+(CH_3)_3CH_2COO^-$, 순도 35%, 애경정밀화학)를 사용하였으며, QCM 측정 비교를 위하여 음이온 계면활성제로 TREM-LF 40(sodium alkyl allyl sulfosuccinate, 순도 40%, Cognis), 양이온 계면활성제로 imidazoline($C_3H_6N_2$, 순도 75%, 애경정밀화학)을 각각 사용하였다. 계면활성제 수용액 제조에 사용된 물은 증류 및 이온교환 장치를 거친 3차 증류수를 사용하였으며, 수용액의 pH 조절을 위하여 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH를 사용하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 계면활성제 특성 측정

계면활성제 수용액의 농도는 각각 1, 3, 5 wt%로 하였으며, pH는 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH 수용액을 각각 사용하여 조절하였고 수용액의 pH는 Mettler Toledo사의 MP230 pH meter를 사용하여 측정하였다. 접촉각(contact angle)은 독일의 Kruss사의 pendant drop tensiometer DSA 100을 사용하여 시료 부피 3.0 μ L을 glass slide에 떨어뜨린 3초 후부터 10초간 측정된 후 평균값으로 하였으며, 점도는 20 °C의 항온조에서 Ostwald 점도계를 사용하여 측정하였다.

계면활성제의 표면장력(surface tension)은 ring & plate method tensiometer(K100, Kruss, Germany)와 maximum bubble pressure tensiometer(BP2, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였다. 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)는 계면활성제 농도에 따른 표면장력을 측정하여 더 이상 표면장력 값이 변하지 않는 점을 CMC로 결정하였다.

계면활성제 수용액과 오일상 사이의 계면장력(interfacial tension)은 spinning drop tensiometer Site 04(Kruss, Germany)를 이용하여 측정하였다. 내경 3.5 mm의 원통형 모세관을 이용하여 측정하였고 모세관을 계면활성제 용액, 이온 정제수 순서로 세정한 후 다시 이온 정제수로 3회 행군 다음 건조시켜 사용하였다. 계면활성제 수용액을 관에 채운 후 10 μ L 주사기를 이용하여 오일을 주입하였으며, 3회 이상 측정된 후 평균하여 구하였다.

계면활성제-물 2성분 시스템에 대한 상평형(phase equilibrium) 실험을 위하여 pH를 각각 달리한 5 wt%의 계면활성제 수용액을 제조하였다. 제조한 시료들을 시험관에 10 mL씩 각각 넣은 후 외부믹서(vortex mixer)에서 약 30초 동안 교반하였다. 시료가 담긴 시험관을 온도가 ± 0.1 °C 범위까지 정확히 조절이 가능한 항온조에 넣고 30, 40, 50, 60 °C에서 각각 10일 동안 시료가 평형에 도달하도록 하였으며, 10일 이상이 지나도 상분리가 되지 않는 시료는 안정한 에멀전(stable emulsion) 상태로 간주하였다. 해당 온도에서 시료의 상의 외관과 부피의 변화가 없을 때를 시료가 평형에 도달한 것으로 간주하고 이때의 상의 수와 형태를 관찰하였다.

2-2-2. 등전점 측정

농도 0.01 wt%의 양쪽성 계면활성제 수용액을 만든 다음 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH로 적정하여 다양한 pH 조건의 계면활성제 수용액을 제조하였다. 제조한 계면활성제 수용액 시료를 SiO₂와 gold quartz crystal 표면에 각각 흘려주면서 계면활성제 흡착량과 흡착에 소요되는 시간을 측정하였다. 계면활성제 수용액이 QCM cell을 통과하면서 나타나는 진동수(frequency) 변화량을 측정(Q-sense E4, Q-sense, Sweden) 후 진동수 변화를 q-tool 프로그램을 이용하여 질량 변화로 환산하여 각각의 quartz crystal 표면에 흡착된 계면활성제의 질량을 구하였고, pH 조건에 따른 계면활성제 수용액의 흡착량 변화 추이로부터 등전점을 결정하였다. 또한 QCM 측정 실험에서 사용된 것과 동일한 계면활성제 수용액의 zeta potential(ELS-8000, Otsuka, Japan)을 측정하였으며, 계면활성제 수용액의 zeta potential이 0인 pH 값을 등전점으로 정의하였다. 등전점 실험은 동일한 조건의 계면활성제 수용액을 4회 측정하여 그 평균값으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 물성 측정

Ring & plate tensiometer를 사용하여 betaine 계면활성제 수용액의 물농도 변화에 따라 표면장력을 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 계면활성제 농도를 증가시키에 따라 표면장력은 급격히 감소하다가 농도가 약 10⁻⁴ mol/L에 도달하면 더 이상 표면장력이 변하지 않는 것을 볼 수 있으며, 따라서 betaine 양쪽성 계면활성제의 CMC는 약 10⁻⁴ mol/L이며, CMC에서의 표면장력은 약 32 mN/m인 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 다른 양쪽성 계면활성제의 CMC 측정 결과와 비슷한 값을 나타낸 것이다

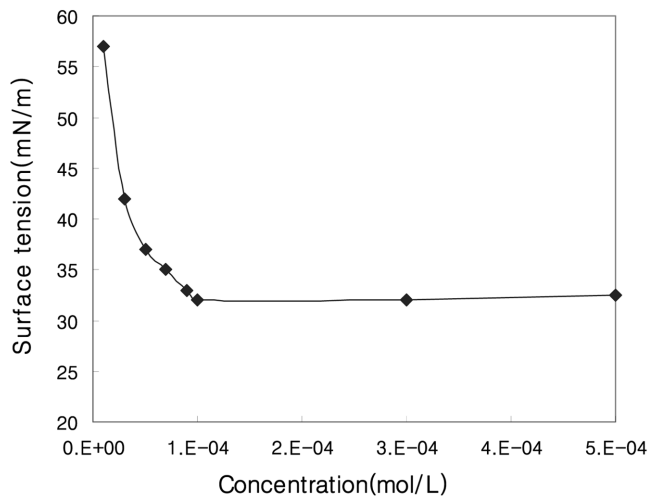


Fig. 1. Measurement of critical micelle concentration of betaine surfactant using ring & plate method tensiometer.

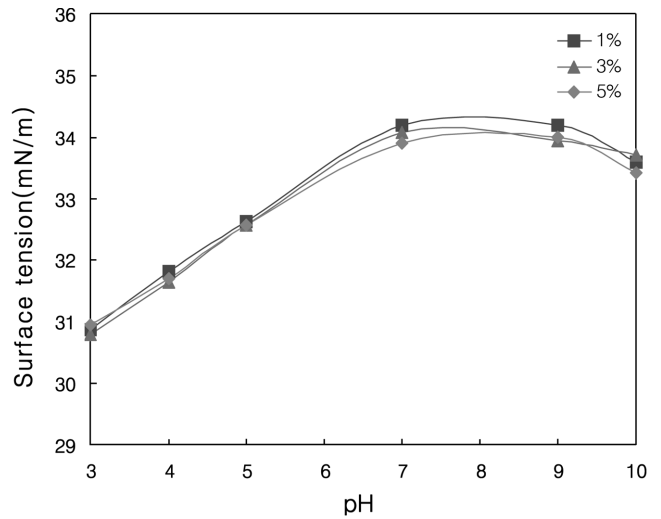


Fig. 2. Surface tension measurement of betaine surfactant with pH using ring & plate method tensiometer.

[11-14]. 또한 계면활성제 수용액에 대하여 각각 pH와 농도를 변화시키면서 측정한 표면장력을 Fig. 2에 나타내었으며, Table 1에 계면활성제 수용액의 pH와 농도에 따른 표면장력 값을 정리하여 표시하였다. 결과에서 볼 수 있듯이 일정한 pH 조건에서 계면활성제 수용액의 표면장력은 농도에 관계없이 비교적 일정한 값을 갖는 것을 알 수 있다. 또한 수용액의 pH를 증가시키에 따라 계면활성제 수용액의 표면장력은 증가하다가 pH 7 이상의 조건에서는 약간 다시 감소하나 그 변화는 매우 작은 것을 볼 수 있다. Maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 계면활성제 수용액의 시간에 따른 표면장력(dynamic surface tension)을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 결과에서 볼 수 있듯이 평형에 도달하였을 때의 표면장력 값은 약 34 mN/m이며, 계면활성제의 물농도에 비례하여 CMC에 도달하는 속도가 증가함을 확인할 수 있으나 수용액 상의 계면활성제 농도가 낮은 조건에서는 평형에 도달하는 데 많은 시간이 소요되는 것을 알 수 있다. Fig. 1~3의 결과에서 알 수 있듯이 계면활성제 수용액의 표면장력은 CMC 이상의 농도에서 약 32~34 mN/m의 값을 가지며, 측정된 pH 조건에 따라 큰 차이는 없었으나 pH가 중성인 조건에서 최대값을 나타내었다. 따라서 수용액의 pH에 따른 표면장력 측정을 통하여 pH 변화에 따라 양쪽성 계면활성제의 특성이 변화되더라도 양쪽성 계면활성제의 계면활성(surface activity)은 크게 변화하지 않는 것을 확인할 수 있다. 또한 pH 7의 1 wt% betaine 계면활성제 수용액에 대하여 접촉각과 점도를 측정된 결과, 각각 57.1°, 0.988 cP이었으며, 계면활성제 농도와 pH를 변화시켜도 큰 변화가 없었다[17, 18].

Spinning drop tensiometer를 사용하여 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-decane 오일 사이의 계면장력을 pH 조건에 따라 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 pH 2의

Table 1. Surface tension of betaine surfactant solution with pH and concentration

		pH					
		3	4	5	7	9	10
Concentration	1%	30.874	31.806	32.630	34.185	34.193	33.587
	3%	30.803	31.634	32.561	34.073	33.927	33.705
	5%	30.943	31.699	32.567	33.902	33.985	33.414

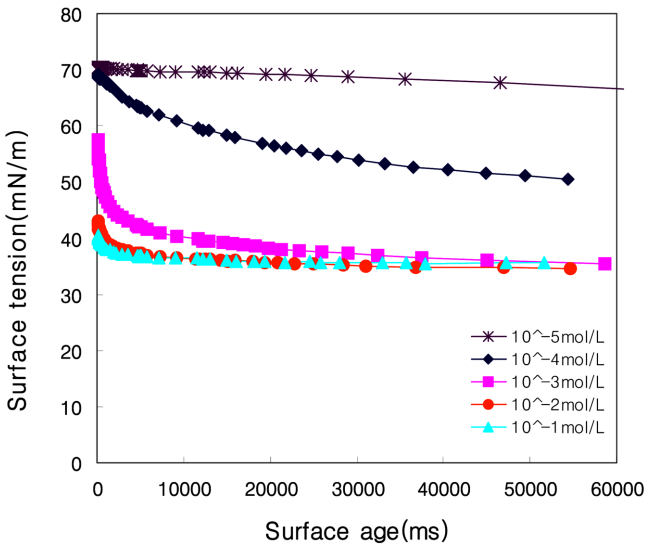


Fig. 3. Dynamic surface tension measurement of betaine surfactant using maximum bubble pressure tensiometer.

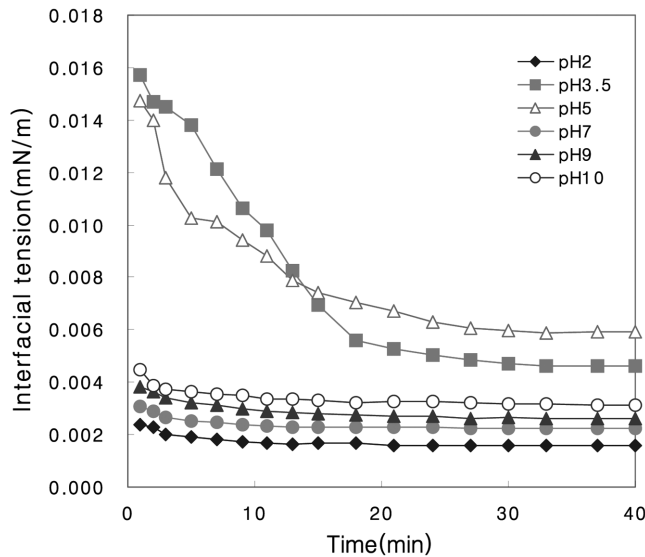


Fig. 4. Interfacial tension measurement of betaine surfactant with pH using spinning drop tensiometer.

조건에서는 계면장력이 1.57×10^{-3} mN/m, pH 3.5의 조건에서는 4.62×10^{-3} mN/m, pH 5의 조건에서는 5.91×10^{-3} mN/m로서 pH 증가에 따라 계면장력 값도 증가하다가 pH가 7에서는 계면장력이 약간 감소하다가 그 이후 pH 증가에 따라 계면장력이 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 평형에 도달하는 시간은 pH 2의 조건에서 15분, pH 3.5의 조건에서 25분, pH 5의 조건에서 30분으로 pH 증가에 따라 평형에 도달하는 시간도 증가하다가 그 이후에는 짧은 시간 내에 평형에 도달하였다.

양쪽성 계면활성제와 물로 이루어진 2성분 시스템에 대하여 30~60 °C의 온도 범위에서 상평형 실험을 수행하였다. 상평형 실험은 5 wt% 계면활성제 시료를 사용하였고 수용액의 pH를 각각 4, 6, 8, 10의 조건으로 하여 수행하였다. 계면활성제 수용액은 30, 40, 50, 60 °C에서 각각 10일 동안 관찰한 결과, 실험에서 사용한 온도 범위와 pH 조건 하에서 마이셀 수용액(micellar solution)의 L_1 상만

이 관찰되었으며, 그 이외의 상은 나타나지 않았다. 이러한 결과는 다른 연구에서도 보고된 바 있다[19-21].

3-2. 등전점 측정

아미노산·단백질·핵산의 양쪽성 전해질이나 콜로이드 입자 등에서 분자의 전하(charge)는 용매의 pH에 의해서 가장 뚜렷하게 변화한다. 따라서 이들 용액의 전기이동(electrokinetic) 현상에서 용질 입자 또는 분자의 이동도(mobility)는 pH와 관계가 있으며, 적당한 pH에서 이동도가 0이 된다. 이때의 pH를 양쪽성 전해질의 등전점 혹은 전하가 0이 되는 점(point of zero charge, PZC)이라 한다. 등전점의 정확한 측정은 특별한 주의를 요하며, 또한 어려운 일로 알려져 있다. 일반적으로 등전점은 산용액과 알칼리 용액을 사용하는 적정하는 방법(titration method)이나 electrokinetic 현상을 이용한 zeta potential 측정 등의 방법을 이용하여 측정한다[7, 8, 22].

양쪽성 계면활성제는 등전점을 기준으로 등전점 이하의 pH 조건에서는 양이온 계면활성제로 작용하며, 등전점 이상의 pH 조건에서는 음이온 혹은 비이온 계면활성제로 작용하는 특성을 가지고 있다. 이러한 양쪽성 계면활성제의 특성을 활용하여 등전점 이하의 pH 조건에서는 양이온 계면활성제로 작용함으로써 유연력의 효과를 지닐 수 있으며, 등전점 이상의 pH 조건에서는 음이온 혹은 비이온 계면활성제로 작용함으로써 세정력을 구현할 수 있다. 따라서 이와 같은 양쪽성 계면활성제의 특성을 잘 활용하면 양쪽성 계면활성제 하나로 세정력과 유연력의 두 가지 기능을 동시에 구현하는 것이 가능하며, 이러한 점에서 양쪽성 계면활성제의 등전점을 측정하는 것이 필요하며, 또한 실제로 등전점을 기준으로 하여 양쪽성 계면활성제의 특성이 변화되는지 여부를 확인하는 것이 매우 중요하다.

Betaine 양쪽성 계면활성제의 등전점 측정과 등전점을 기준으로 한 양쪽성 계면활성제의 특성 변화를 확인하기 위하여 QCM 실험을 수행하였다. QCM 실험은 표면이 음전하를 띠는 quartz crystal 표면에 계면활성제 수용액을 흘려주면서 진동수 변화 추이를 살펴보는 것으로 quartz crystal 표면에 계면활성제 분자가 흡착되면 진동수가 감소하게 되고 이때 진동수 감소를 질량 변화로 변환함으로써 음전하를 띤 표면에 흡착된 계면활성제의 양을 알 수 있는 방법이다[17, 18, 23]. 본 실험에서는 SiO_2 가 코팅된 quartz crystal을 사용하였으며, SiO_2 가 코팅된 quartz crystal의 등전점은 pH 2이다.

우선 본 실험에서 사용한 SiO_2 가 코팅된 quartz crystal의 표면 전하가 음전하를 띠고 있는 것을 확인하기 위하여 양이온 계면활성제 imidazoline과 음이온 계면활성제 TREM-LF 40(sodium alkyl allyl sulfosuccinate)을 각각 사용하여 QCM 실험을 진행하였다. 계면활성제 농도별로 제조한 시료를 SiO_2 가 코팅된 quartz crystal에 흘려주면서 시간에 따라 진동수 변화를 측정하였으며, 일정 시간이 흐른 후 더 이상 진동수의 변화가 없는 평형 상태에 도달할 때의 진동수 변화량을 q-tool 프로그램을 이용하여 질량 변화로 환산하였다. 결과를 나타낸 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 SiO_2 quartz crystal의 경우, 음이온 계면활성제는 거의 흡착되지 않았으며, 반면에 양이온 계면활성제는 농도에 따라 흡착량이 증가하였다. 이 결과로부터 SiO_2 가 코팅된 quartz crystal의 표면은 음전하를 띠고 있는 것을 확인할 수 있었다.

위의 실험결과를 바탕으로 음전하를 띠고 있는 SiO_2 의 quartz crystal 표면에 betaine 양쪽성 계면활성제 수용액을 흘려주면서 흡

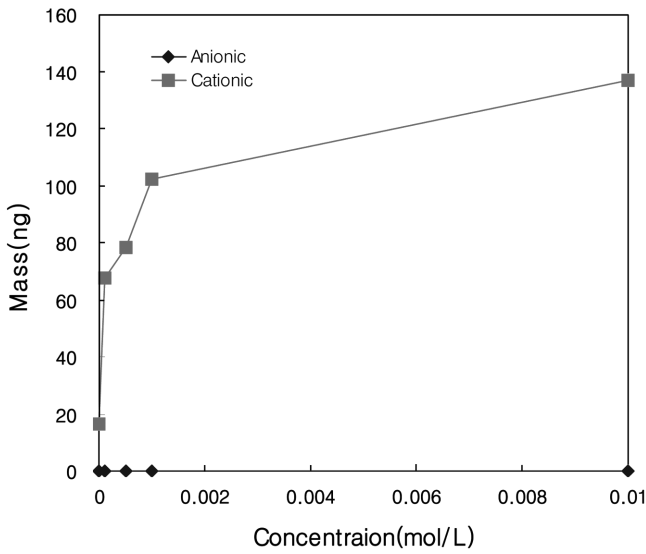


Fig. 5. Measurement of adsorption of anionic and cationic surfactants with concentration using QCM(quartz crystal microbalance).

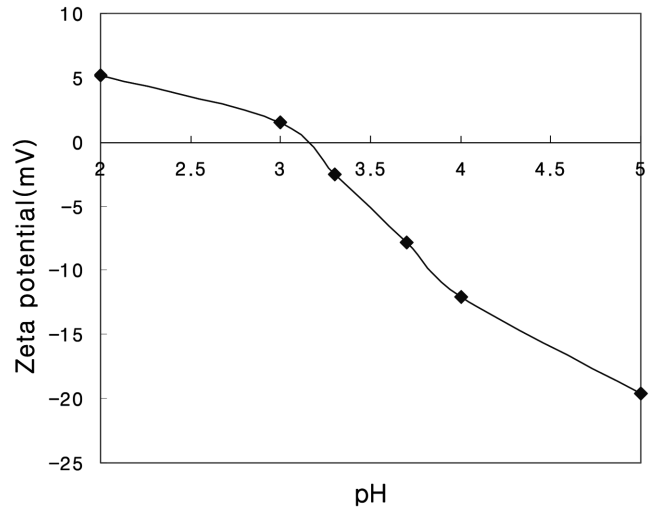


Fig. 7. Zeta potential measurement of betaine surfactant solution with pH.

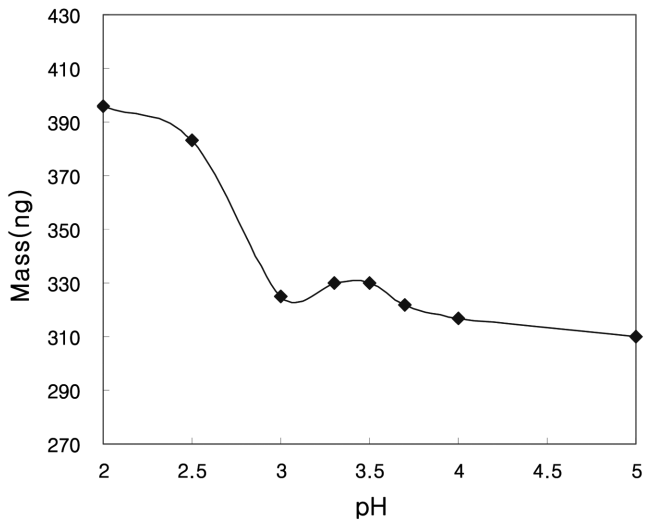


Fig. 6. Measurement of adsorption of betaine surfactant with pH using QCM(quartz crystal microbalance).

착된 계면활성제의 질량을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 결과에 볼 수 있듯이 계면활성제 흡착량은 pH 3까지는 급격히 감소하다가 pH를 더 증가시키에 따라 흡착량이 약간 증가하다가 다시 감소하는 것을 확인할 수 있다. 양쪽성 계면활성제는 등전점 이하의 pH 조건에서는 양이온 계면활성제로 작용하여 음전하를 띤 표면과의 인력(attraction)에 의해 계면활성제의 흡착량이 많으며, 상대적으로 등전점 이상의 pH 조건에서는 음이온 계면활성제로 작용하여 음이온을 띤 표면과의 전기적 척력(electrostatic repulsion)에 의해 흡착량이 적게 된다. 따라서 양쪽성 계면활성제의 흡착량의 변화로부터 등전점을 확인할 수 있으며, QCM 측정 결과로부터 본 실험

험에서 사용한 betaine 양쪽성 계면활성제의 등전점은 pH 3.0~3.3에 존재함을 알 수 있다.

Table 2에 pH 조건에 따른 계면활성제 흡착량과 흡착 속도를 정리하여 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 양쪽성 계면활성제 수용액의 흡착량이 평형에 도달하는 시간은 모든 pH 조건에서 5~8 분으로 비교적 빠른 시간에 평형에 도달하며, pH 3.7의 조건에서 흡착 속도가 가장 느린 것을 알 수 있다.

계면활성제 수용액의 pH 조건에 따른 zeta potential 측정을 통하여 등전점을 결정하였고, 이 값을 QCM 측정에 의하여 결정된 등전점 값과 비교하였다. Zeta potential 측정은 등전점을 결정하기 위하여 일반적으로 많이 사용되는 방법이다[22]. 이를 위하여 pH 조건에 따라 0.01 wt% 계면활성제 수용액의 zeta potential을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 7과 Table 3에 각각 나타내었다. Fig. 7과 Table 3의 결과에서 볼 수 있듯이 pH가 약 3.1 인 조건에서 zeta potential 값이 0을 가지며, pH 3.1 이하의 조건에서는 zeta potential이 양의 값을 갖고 pH 3.1 이상의 조건에서는 zeta potential이 음의 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로 미루어 보아 실험에서 사용한 betaine 양쪽성 계면활성제는 산성 영역인 pH 3.0~3.3에서 등전점을 갖는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 5와 7에 각각 나타낸 betaine 양쪽성 계면활성제 수용액의 zeta potential과 QCM 측정 결과를 비교해 보면, 등전점 측정 결과가 매우 유사함을 확인할 수 있으며, 따라서 QCM 측정을 통하여 등전점 측정이 가능한 것을 확인할 수 있다.

Table 3. Zeta potential measurement of betaine surfactant solution with pH

pH	2	3	3.3	3.7	4	5
Zeta Potential(mV)	5.19	1.52	-2.54	-7.86	-12.11	-19.63

Table 2. Measurement of adsorption time and amount of betaine surfactant solution with pH using QCM(quartz crystal microbalance)

pH		2	2.5	3	3.3	3.5	3.7	4	5
SiO ₂	mass (ng)	396	383	225.1	330.2	330	321.8	316.8	310.2
	time (min)	7.16	7.42	7.28	7.80	7.02	5.78	7.08	6.63

4. 결 론

참고문헌

양쪽성 계면활성제는 피부, 눈 및 점막에 대하여 온화하며, 생분해가 높고 독성이 적으며, 강산 및 강염기 조건에서도 안정하여 화장품, 샴푸, 목욕세제, 액체비누, 피부세정제, 화장 제거용 크림 등 다양한 분야에서 적용될 수 있으므로 세계적으로 사용량이 증가하고 있다. 또한 양쪽성 계면활성제는 수용액의 pH 조건에 따라 양이온과 비이온 혹은 음이온 계면활성제로 존재할 수 있으므로 한 분자를 가지고 세정, 유연, 대전방지, 저자극성 등의 기능을 동시에 구현하는 것이 가능하다. 이러한 복합 기능을 구현하기 위해서는 양쪽성 계면활성제의 물리적 특성을 이해하는 것이 필요하며, 특히 양쪽성 계면활성제가 양이온 계면활성제에서 음이온 혹은 비이온 계면활성제로 작용이 전환되는 등전점을 규명하는 것이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 betaine 양쪽성 계면활성제의 양쪽성 계면활성제에 대하여 계면활성제의 기본적인 물성(임계 마이셀 농도, 표면장력, 계면장력, 접촉각, 점도, 계면활성제 시스템의 상거동 등)을 측정하였으며, 또한 계면활성제 수용액에 대하여 QCM 실험과 zeta potential 측정을 통하여 양쪽성 계면활성제가 양이온 계면활성제에서 음이온 계면활성제로 작용이 전환되는 등전점을 결정하였다.

Betaine 계면활성제 수용액의 농도 변화에 따라 표면장력을 측정한 결과, CMC는 약 10^{-4} mol/L이며, CMC에서의 표면장력은 약 32 mN/m인 것을 확인하였다. 또한 계면활성제 수용액의 pH를 증가시키면 따라서 계면활성제 수용액의 표면장력은 증가하다가 pH 7이상의 조건에서는 다시 감소하나 그 변화는 비교적 매우 작았다. 계면활성제 수용액의 시간에 따른 표면장력(dynamic surface tension)을 maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 측정한 결과에 의하면 평형에 도달하였을 때의 표면장력 값은 약 34 mN/m이며, 계면활성제의 농도에 비례하여 CMC에 도달하는 속도가 증가하나 수용액 상의 계면활성제 농도가 낮은 조건에서는 평형에 도달하는 데 많은 시간이 소요되었다. 또한 pH 7의 1 wt% betaine 계면활성제 수용액에 대하여 접촉각과 점도를 측정한 결과, 각각 57.1° , 0.988 cP이었으며, 계면활성제 농도와 pH를 변화시켜도 큰 변화가 없었다.

Spinning drop tensiometer를 사용하여 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-decane 오일 사이의 계면장력을 pH 2~10의 조건에서 측정한 결과, 계면장력은 pH 5까지 증가하다가 그 이후 감소하는 경향을 보였으며, 평형에 도달하는 시간도 유사한 경향을 나타내었다. 또한 계면활성제 수용액은 30~60 °C에서 pH 조건에 관계없이 마이셀 수용액(micellar solution)의 L_1 상이 존재하였다.

SiO_2 가 코팅된 quartz crystal을 사용하여 QCM 측정 실험을 수행한 결과, 계면활성제 흡착량은 pH 7.3까지는 약간 감소하다가 pH를 더 증가시키면 따라 크게 감소하며, 따라서 등전점은 pH 3.0~3.3에 존재함을 알 수 있었다. 또한 pH 조건에 따른 계면활성제의 흡착이 평형에 도달하는 시간은 모든 pH 조건에서 5~8분으로 비교적 빠른 시간에 평형에 도달하며, pH 3.7의 조건에서 흡착 속도가 가장 느린 것을 확인할 수 있었다. 또한 zeta potential 측정을 통하여 본 실험에서 사용한 betaine 양쪽성 계면활성제의 등전점도 pH 3.0~3.3에 존재함을 확인할 수 있었다. Zeta potential과 QCM 측정 결과를 비교해 보면, 등전점 측정 결과가 매우 유사함을 알 수 있으며, 따라서 QCM 측정을 통하여 등전점 측정이 가능함을 확인할 수 있었다.

1. McBain, M. E. L. and Hutchinson, E., *Solubilization and Related Phenomena*, Academic Press, New York(1955).
2. Oh, S. G., Kim, J. G. and Kim, J. D., "Phase Behavior and Solubilization of 1-Hexanol in the Water-Continuous Phases Containing Surface-Active Compounds," *Korean J. Chem. Eng.*, **4**(1), 53-59(1987).
3. Park, S. J., Yoon, H. H. and Song, S. K., "Solubilization and Micellar-Enhanced Ultrafiltration of o-Cresol by Sodium Dodecyl Sulfate Micelles," *Korean J. Chem. Eng.*, **14**(4), 233-240(1997).
4. Su, Y. L. and Liu, H. Z., "Temperature-Dependent Solubilization of PEO-PPO-PEO Block Copolymers and Their Application for Extraction Trace Organics from Aqueous Solutions," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(2), 343-346(2003).
5. Baek, K., Lee, H. H., Cho, H. J. and Yang, J. W., "Headspace Solid-Phase Microextraction for Determination of Micellar Solubilization of Methyl Tert-Butyl Ether(MTBE)," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(4), 698-701(2003).
6. Cutler, W. G. and Kissa, E., *Detergency: Theory and Technology*, Marcel Dekker, New York(1987).
7. Ro, Y. C. and Nam, K. D., "Chemical Structural Characteristics of the Amphoteric Imidazoline Surfactants," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**(5), 749-755(1994).
8. Ro, Y. C., Kim, T. Y., Jeong, J. K. and Nam, K. D., "Synthesis and Surface Active Properties of Amphoteric Surfactant Derivatives(6) - Thermodynamics of Micellization of Amphoteric Surfactant Derivatives -," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**(2), 215-220(1996).
9. Ro, Y. C., Lee, S. J. and Nam, K. D., "Synthesis and Surface Active Properties of Amphoteric Surfactant Derivatives(5) - Basic Properties of Derivatives from Imidazoline -," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**(4), 548-555(1995).
10. Rendall, K., Tiddy, G. J. T. and Trevethan, M. A., "An Investigation of the Interactions between Electrolytes and a Zwitterionic Surfactant using ^{23}Na and ^2H NMR Measurements," *J. Colloid Interface Sci.*, **98**(2), 565-571(1984).
11. Rosen, M. J., Gao, T., Nakasuji, Y. and Masuyama, A., "Synergism in Binary Mixtures of Surfactants 12. Mixtures Containing Surfactants with Two Hydrophilic and Two or Three Hydrophobic Groups," *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **88**(1), 1-11(1994).
12. Rang, M. J., Lim, J. C., Miller, C. A., Thunig, C. and Hoffmann, H. H., "Dynamic Behavior of Alcohol Drops in Dilute Solutions of an Amine Oxide Surfactant," *J. Colloid Interface Sci.*, **175**(2), 440-447(1995).
13. Harwigsson, I., Tiberg, F. and Chevalier, Y., "Nature of the Adsorption of Zwitterionic Surfactants at Hydrophilic Surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, **183**(2), 380-387(1996).
14. Maria, P. D., Fontana, A., Gasbarri, C. and Siani, G., "The Effects of Cationic and Zwitterionic Micelles on the Keto-Enol Interconversion of 2-Phenylacetyl furan and 2-Phenylacetylthiophene," *Tetrahedron*, **61**(30), 7176-7183(2005).
15. Yaseen, M., Lu, J. R., Webster, J. R. P. and Penfold, J., "Adsorption of Single Chain Zwitterionic Phosphocholine Surfactants: Effects of Length of Alkyl Chain and Head Group Linker," *Biophysical chemistry*, **117**(3), 263-273(2005).

16. Yaseen, M., Wang, Y., Su, T. J. and Lu, J. R., "Surface Adsorption of Zwitterionic Surfactants: n-Alkyl Phosphocholines Characterised by Surface Tensiometry and Neutron Reflection," *J. Colloid Interface Sci.*, **288**(2), 361-370(2005).
17. Park, J. S. and Lim, J. C., "Investigation on a Zwitterionic Surfactant Having Ethylene Oxide," *Applied Chem.*, **10**(2), 605-608 (2006).
18. Han, D. S., Yoo, K. M., Park, J. S., Chi, G. Y., Lee, K. M., Cho, I. S. and Lim, J. C., "Development of Multi-functional Amine Oxide Type Surfactants," *Applied Chem.*, **11**(1), 229-232(2007).
19. Hoffmann, H., Thunig, C. and Miller, C. A., "The Different Phases and Their Macroscopic Properties in Ternary Surfactant Systems of Alkyldimethylamine Oxides, Intermediate Chain n-Alcohols and Water," *Colloid Surf.*, **67**, 223-237(1992).
20. Nilsson, P. G., Pacynko, W. F. and Tiddy, G. J. T., "Clouding in Zwitterionic Surfactant/Water Systems - the Influence of Additives on the Upper Consolute Loop of the Decyldimethylammonioethane Sulfate/Water System," *Current Opinion Colloid Interface Sci.*, **9**(1-2), 117-123(2004).
21. Limin, Z., Ganzuo, L. and Zhiwei, S., "Spontaneous Vesicle Formation in Aqueous Solution of Zwitterionic and Anionic Surfactant Mixture," *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **190**(3), 275-283(2001).
22. Jeong, M. W., Oh, S. G. and Kim, Y. C., "Effects of Amine and Amine Oxide Compounds on the Zeta-Potential of Emulsion Droplets Stabilized by Phosphatidylcholine," *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **181**(1-3), 247-253(2001).
23. Chiu, T. Y. and James, A. E., "Microfiltration of Amphoteric Surfactant Using Ceramic Membranes," *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **280**(1-3), 58-65(2006).