

수용액의 pH가 Triethanolamine-Ester Quaternary Ammonium Salt 양이온 계면활성제 시스템의 물성에 미치는 영향에 관한 연구

김지성 · 임종주[†]

동국대학교 공과대학 화공생물공학과
(2008년 12월 18일 접수, 2009년 2월 23일 채택)

Effect of pH on Physical Properties of Triethanolamine-Ester Quaternary Ammonium Salt Cationic Surfactant System

JiSung Kim and JongChoo Lim[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul, Korea
(Received December 18, 2008; accepted February 23, 2009)

본 연구에서는 triethanolamine-ester quaternary ammonium salt의 ASCO EQ85 양이온 계면활성제 시스템의 기본 물성을 측정하였으며, 제타 전위 측정 및 quartz crystal microbalance 실험을 통한 계면활성제 흡착량 측정으로부터 pH 조건에 따른 섬유 유연력에 관하여 살펴보았다. ASCO EQ85 계면활성제의 CMC는 약 3×10^{-3} mol/L이며, CMC에서의 표면장력은 약 40 mN/m이었다. 25 °C에서 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-dodecane 사이의 계면장력을 spinning drop tensiometer를 사용하여 pH에 따라 측정한 결과, pH 증가에 따라 계면장력은 약간 증가하였으나 평형에 도달하는 시간은 pH에 관계없이 거의 일정하였다. 계면활성제 흡착량은 농도에 비례하여 증가하는 경향을 보였으며, 수용액의 pH 조건에 따라 계면활성제 흡착량이 변화하였다. 계면활성제 수용액의 pH에 따라 유연력을 측정한 결과, pH 증가에 따라 양이온 계면활성제로 세정한 섬유의 마찰계수가 증가하였으며, 양이온 계면활성제 수용액의 pH가 산성 조건일 때 섬유의 유연 효과가 크다는 것을 확인할 수 있었다. 계면활성제 수용액의 거품 안정성을 측정한 결과, 수용액의 pH가 증가함에 따라 거품의 부피가 반으로 줄어드는데 걸리는 시간이 증가하고 거품 안정성이 증가하였다.

In this study, basic physical properties were measured for ASCO EQ85 cationic surfactant of triethanolamine-ester quaternary ammonium salt and effect of pH on softening performance on fabrics was investigated using zeta potential measurement and adsorption experiment by quartz crystal microbalance. The CMC of the surfactant was near 3×10^{-3} mol/L and the surface tension at CMC was about 40 mN/m. The interfacial tension measurement between 1 wt% aqueous solution and n-dodecane measured by spinning drop tensiometer showed that interfacial tension slightly increased with an increase in pH but the equilibration time was not affected by pH. The surfactant adsorption was found to increase with an increase in surfactant concentration and was also affected by pH of surfactant solution. The friction factor for fabrics treated with ASCO EQ85 surfactant was shown to increase with pH and better softening effect was found under acidic conditions. Half-life for foams generated with ASCO EQ85 surfactant solution increased with pH, which indicated an increase in foam stability with pH.

Keywords: triethanolamine-ester quaternary ammonium salt, cationic surfactant, physical property, pH, softening effect

1. 서 론

계면활성제(surface active agent, surfactant)는 한 분자 내에 친수기와 소수기를 동시에 가진 대표적인 양친매성(amphiphilic) 화합물로서 용액의 표면장력(surface tension) 저하, 습윤(wetting), 유화(emulsification), 가용화(solubilization), 분산(dispersion), 기포성(foaming ability) 등의 특성을 가지며, 분자 내의 친수성-소수성 그룹사이의 상호작용에 의하여 일정한 질서를 갖게 되어 열역학적으로 안정된 콜로이드 상태의 초분자결집체(supramolecular assembly)를 형성할 수 있다. 예

를 들면, 계면활성제의 종류와 제조 기술에 따라서 단분자층(mono-layer), 이중층(double layer), 마이셀(micelle), 역마이셀(reverse micelle), 마이크로에멀전(microemulsion), 액정(liquid crystal), 리포솜(liposome) 등과 같은 다양한 종류의 초분자적 미세구조를 얻을 수 있으며, 이러한 성질을 이용하여 섬유 산업, 염색 산업, 피혁 산업, 제지, 화장품, 의약, 농약, 고분자, 플라스틱 관련 산업, 자동차, 페인트와 도료, 금속 공업, 토목-건축 산업, 생활용품, 세정제 등 많은 분야에서 사용되고 있다[1-5]. 특히 최근에 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. 예를 들면, 고부가가치를 부여한 고

[†] 교신저자(e-mail: jongchoo@dongguk.edu)

가능성 나노입자와 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[6,7].

계면활성제의 구조는 1개의 친수기와 1개의 소수기, 1개의 소수기에 2개의 친수기, 목거리(pendant) 형태, 2개의 친수기와 2개의 소수기, 2개의 소수기와 1개의 친수기를 갖는 등 매우 다양하다. 이렇게 다양한 구조를 갖는 계면활성제들은 용액 속에서 서로 다른 계면활성(surface activity)을 나타내므로 표면장력 및 계면장력(interfacial tension) 저하능, 유화능, 분산능, 습윤성, 기포성, 소포성(defoaming ability) 및 가용화능 등의 물성에 많은 차이를 나타낸다. 일반적으로 1개의 소수기와 1개의 친수기를 가진 계면활성제는 분자 집합체로서 마이셀을 형성하며, 소수기가 2개이며 친수기가 1개인 계면활성제는 베시클(vesicle)을 잘 형성하고, 소수기의 부피가 크고 목걸이 형태를 갖는 계면활성제는 역마이셀을 잘 형성한다[8].

계면활성제는 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[1]. 이들 중에서 양이온 계면활성제는 1895년 Domagk에 의해 살균성이 있다는 연구 결과가 발표된 후부터 주목을 받기 시작하였다. 이로 인하여 양이온 계면활성제는 살균제, 진균제 등 살균 세제 및 세척제에 첨가제 또는 주원료로 사용되기 시작하였으며, 섬유 유연제에도 이러한 이유로 많이 사용되기 시작하였다. 또한 양이온 계면활성제는 소수기에 붙어 있는 친수기가 양전하를 띠고 있어 음으로 하전된 표면이나 계면에 효율적으로 흡착되어 물질의 표면/계면 전하를 중화시키면서 표면/계면 물성을 친수성에서 소수성으로 변화시키기 때문에 금속, 섬유 및 전자 산업 및 나노입자 등의 물질 제조에 매우 유용하다[8-11].

기존에 사용되는 대표적인 양이온 계면활성제로는 DDAC (dialkyl dimethyl ammonium chloride), 피리디늄염, 벤질암모늄염, 이미다졸린니움(imidazolinium)염, 에스테르형 4급(quaternary) 암모늄염, ester amide 4급 암모늄염 등이 있다. 최근의 양이온 계면활성제 연구 동향을 살펴보면 유연성, 대전방지성, 살균력 등을 동시에 구현하는 다기능(multi-function) 뿐 아니라 안전성, 생분해성도 동시에 갖춘 제품의 개발에 관심이 집중되고 있다[8]. 즉, 환경과 인체에 무해하고 자극이 적으며, 생분해성이 우수한 계면활성제의 개발을 위하여 식물성 또는 동물성 유지 등을 이용한 양이온 계면활성제를 제조하거나 혹은 천연 계면활성제와 유사한 제품을 제조하고 또한 이에 다양한 기능을 부여하여 탁월한 물성을 갖도록 하는 연구개발이 필요하다[8]. 특히 유럽 연합(EU), 미국, 일본 등의 선진국을 중심으로 REACH 제도 등 환경 규제가 강화되고 있어 친환경 제품이 아니면 수출 및 수입이 불가능해지므로 환경친화형 원료 및 제품 개발이 절실히 요구되고 있다. 이러한 면에서 ester quat는 다른 양이온 계면활성제에 비하여 생분해성이 매우 우수하여 현재 다양한 산업체에서 널리 사용되고 있다. 양이온 계면활성제에 관해서는 많은 연구가 진행되었으나[9-20], ester quat의 물성에 관한 체계적인 연구가 수행된 적은 없다. 따라서 본 연구에서는 stearyl, oleyl, palmityl의 혼합 지방산으로 이루어진 triethanolamine-ester quaternary ammonium salt의 ASCO EQ85 양이온 계

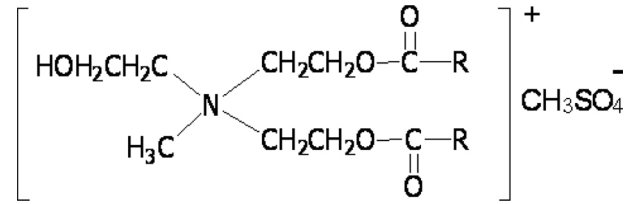


Figure 1. Molecular structure of ASCO EQ85 cationic surfactant of triethanolamine-ester quaternary ammonium salt.

면활성제에 대하여 기본적인 물성 자료(임계 마이셀 농도, 표면장력, 계면장력, 접촉각, 점도 등)를 확보하고자 하였다. 또한 온도 및 pH 조건에 따른 계면활성제 시스템의 상거동(phase behavior) 실험을 수행하고, 수용액의 제타 전위(zeta potential) 측정과 QCM (quartz crystal microbalance) 실험을 통한 계면활성제 흡착량 측정으로부터 양이온 계면활성제의 유연력(softening effect)에 관한 특성을 이해하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 실험에서는 양이온 계면활성제로서 stearyl, oleyl, palmityl의 혼합 지방산으로 이루어진 triethanolamine-ester quaternary ammonium salt의 ASCO EQ85 (순도 68%, 에경정밀화학)를 사용하였으며, 계면활성제의 구조를 Figure 1에 나타내었다. 상평형 실험에 사용한 비극성 오일로는 순도 99% 이상의 n-decane, n-tetradecane, n-hexadecane을 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 별다른 정제과정 없이 그대로 사용하였으며, 계면활성제 수용액 제조에 사용된 물은 증류 및 이온교환장치를 거친 3차 증류수를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 계면활성제 계면 특성 측정

계면활성제 물성 측정에 사용한 수용액의 농도는 각각 1, 3, 5 wt%로 하였으며, 수용액의 pH는 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH 수용액을 각각 사용하여 조절하였다. 수용액의 pH는 Mettler Toledo사의 MP230 pH meter를 사용하여 측정하였으며, 계면활성제 수용액의 표면장력은 ring & plate method tensiometer (K100, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였다. 계면활성제의 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)는 몰농도 변화에 따른 표면장력을 측정된 결과로부터 구하였으며, 계면활성제 농도 증가에 따라 더 이상 표면장력 값이 변하지 않는 농도를 CMC로 결정하였다.

계면활성제 수용액과 오일상 사이의 계면장력은 spinning drop tensiometer (Site 04, Kruss, Germany)를 이용하여 측정하였다. 내경 3.5 mm의 원통형 모세관을 계면활성제 용액, 이온 정제수 순서로 세정한 후 다시 이온 정제수로 3회 헹군 다음 건조시켜 사용하였다. 계면활성제 수용액을 모세관에 채운 후 10 μ L 주사기를 이용하여 오일을 주입하였으며, 3회 측정 후 평균값을 계면장력 값으로 하였다. 접촉각(contact angle)은 독일 Kruss사의 pendant drop tensiometer (DSA 100)를 사용하여 시료 부피 3.0 μ L을 glass slide에 떨어뜨린 3 s 후부터 10 s 간 측정된 평균값을 사용하였으며, 계면활성제 수용액의 점도는 20 $^{\circ}$ C의 항온조에서 모세관 점도계를 이용하여 측정하였다.

2.2.2. 제타 전위 측정

ELS-8000 (Otsuka, Japan)를 사용하여 계면활성제 수용액의 제타

전위를 측정하였다. 이를 위하여 농도 0.01 wt%의 계면활성제 수용액을 만든 다음 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH로 적정하여 다양한 pH 조건의 계면활성제 수용액을 제조하였다. 제조한 계면활성제 수용액의 제타 전위를 pH 조건에 따라 측정하였으며, 동일한 조건의 계면활성제 수용액을 4회 측정하여 그 평균값을 계면활성제 수용액의 제타 전위 값으로 하였다.

2.2.3. QCM을 활용한 표면 흡착량 측정

pH 조건에 따른 계면활성제의 흡착 특성을 살펴보기 위하여 QCM (Q-sense E4, Q-sense, Sweden)을 사용하였다. Q-sense E4는 crystal은 표면에 흡착된 물질의 질량을 진동 주파수(frequency)의 변화량을 이용하여 측정하는 장치로서 본 연구에서는 pH 조건에 따라 crystal 표면에 흡착되는 계면활성제의 질량과 흡착 속도를 측정하였다.

제타 전위 측정 실험에서 사용한 동일한 계면활성제 수용액 시료를 SiO₂와 gold로 각각 코팅된 quartz crystal 표면에 흘러주면서 진동수와 시간 변화를 측정하였다. 측정된 진동수 변화를 q-tool 프로그램을 이용하여 질량 변화로 환산하여 quartz crystal 표면에 흡착된 계면활성제의 질량을 구하였다.

2.2.4. 유연력 측정

유연력을 측정하기 위하여 자동 표면마찰 시험기 KESFB4-AUTO-A (Kato, Japan)를 사용하여 마찰계수(friction factor)를 측정하였다. KESFB-AUTO는 섬유, 종이, 필름 등과 같은 시료의 인장, 전단 특성, 굽힘 정도, 압축 특성 등의 측정이 가능하며, 또한 시료의 표면 특성을 측정하여 표면 거칠기(surface roughness)와 마찰 특성 등을 측정할 수 있다.

pH 조건에 따른 계면활성제의 유연력 측정을 위하여 농도 1%의 계면활성제 수용액에 세탁 시험용 면포(KS K 0905 규격 100% 면, KATRI)를 넣고 10 min 정도 충분히 계면활성제가 섬유에 흡착될 수 있도록 한 다음에 일반 상수를 이용해서 면포를 세정하였다. 세정을 마친 면포를 24 h 동안 완전하게 건조시킨 후 표면마찰 시험기를 사용하여 표면 거칠기를 측정하였으며, 이를 통하여 섬유 표면의 유연력을 평가하였다.

2.2.5. 안정성 측정

계면활성제 수용액의 안정성을 평가하기 위하여 DualCON (IFAC GmbH, Germany)을 사용하였다. DualCON은 화장품, 음료, 생활용품 등의 콜로이드 시료 윗부분과 아랫부분의 전기 전도도를 시간에 따라 각각 측정함으로써 분산 안정성을 평가할 수 있는 장치로서 시간 경과에 따라 시료의 윗부분과 아랫부분의 전기 전도도 차이가 커질수록 에멀전 상이 불안정해짐을 의미한다. 계면활성제 수용액의 안정성을 평가하기 위하여 농도 1, 3, 5 wt%의 계면활성제 수용액 시료를 시험관에 각각 넣고 5일 동안 일정한 시간 간격에 따라 시료의 윗부분과 아랫부분의 전기 전도도를 각각 측정하여 그 차이 값을 구하였다.

계면활성제 수용액의 거품 안정성(foam stability)을 평가하기 위하여 Foamsan (IFAC, Germany)을 사용하였다. Foamsan은 거품의 안정성과 용액의 거품 발생효율(foamability)을 자동으로 측정하는 기기로서 CCD 카메라를 이용하여 거품의 부피를 측정할 수 있으며, 액체와 거품의 전기 전도도를 이용하여 거품의 밀도, 액체로 다시 회수되는 거품의 꺼짐 정도가 측정 가능하여 거품의 안정도, 액체의 전기 전도도 측정, 계면활성제에 의한 거품의 안정도 측정, 거품 양, 거품 안정성 조절, 폐수 처리장의 거품 제거제(defoamer) 성능 평가 등에 활

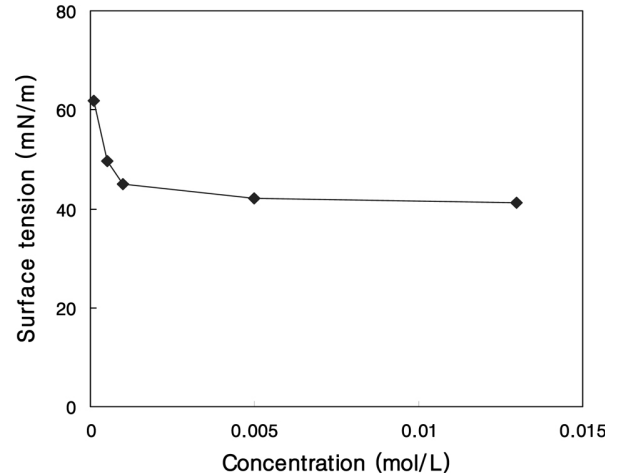


Figure 2. Surface tension measurement for ASCO EQ85 surfactant solution of initial pH 6.5 with concentration at 25 °C.

용할 수 있다. 계면활성제 수용액의 거품 안정성을 측정하기 위하여 농도 1%의 계면활성제 수용액을 pH 조건에 따라 제조한 후 해당 시료 10 mL를 투명한 유리관에 주입하였다. 공기의 압력을 이용하여 거품을 형성하게 한 후 거품 부피가 최대가 되었을 때부터 CCD 카메라를 통하여 시간에 따른 거품의 부피 변화를 촬영하였다.

2.2.6. 상평형 실험

계면활성제-물의 2성분 시스템에 대한 상평형 실험을 위하여 5 wt%의 계면활성제 수용액을 제조한 후 pH를 각각 달리하여 시료를 제조하였으며, 계면활성제-물-오일의 3성분 시스템에 대한 상평형 실험을 위하여 물과 오일의 비율이 부피 기준으로 1이 되도록 시료를 준비하였다. 준비한 시료들을 13 mm-ID flat-bottomed 시험관에 10 mL 씩 각각 넣은 후 와류 믹서(vortex mixer)에서 약 30 s 동안 교반하였다. 시료가 담긴 시험관을 온도가 ± 0.1 °C 범위까지 정확히 조절이 가능한 항온조에 넣고 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C에서 각각 약 10 일 동안 시료가 평형에 도달하도록 하였으며, 단 10일 이상이 지나도 분리가 되지 않는 시료는 안정한 에멀전 상태로 간주하였다. 해당 온도에서 시료의 상의 외관과 부피의 변화가 없을 때를 시료가 평형에 도달한 것으로 간주하고 이때의 상의 수와 형태를 관찰하였으며, liquid crystalline phase (L_a)는 cross polarizer를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 계면 특성

초기 pH가 6.5인 ASCO EQ85 계면활성제 수용액에 대하여 계면활성제 농도를 변화시키면서 측정된 표면장력 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 ASCO EQ85 계면활성제의 CMC는 약 3×10^{-3} mol/L 혹은 0.21 wt%이고 CMC에서의 표면장력은 약 40 mN/m인 것을 확인할 수 있으며, 이러한 결과는 다른 양이온 계면활성제의 CMC 측정 결과와 비슷한 값을 나타낸 것이다[12-15]. 일반적으로 비이온 계면활성제의 CMC가 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ mol/L인 것에 비하여 이온 계면활성제의 CMC는 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ mol/L로서 비이온 계면활성제보다 크다. 이는 이온 계면활성제의 친수기 사이에 작용하는 전기적 반발력(electrostatic repulsion)에 기인하는 것으로 전해질(electrolyte)을 첨가하여 전기적 반발력을 감소시킴으로써 이온 계면

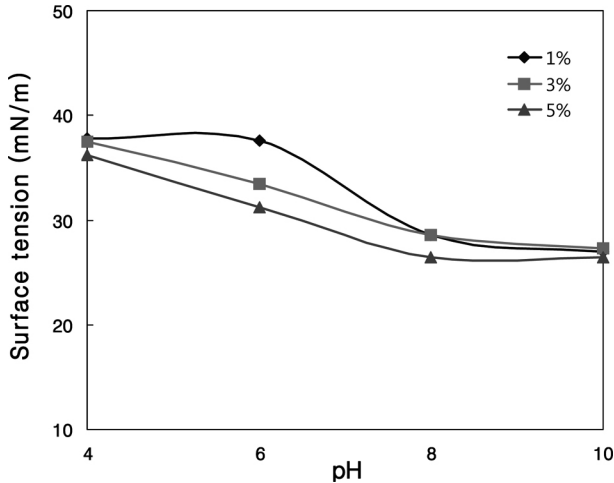


Figure 3. Surface tension measurement for ASCO EQ85 surfactant solution with pH at 25 °C.

Table 1. Surface Tension for ASCO EQ85 Surfactant Solution at 25 °C (mN/m)

Conc.	pH			
	4	6	8	10
1%	37.85	37.61	28.62	27.01
3%	37.53	33.41	28.52	27.26
5%	36.16	31.27	26.43	26.40

활성제의 CMC를 감소시킬 수 있다[1].

계면활성제 수용액에 대하여 pH와 농도를 각각 변화시키면서 측정 한 표면장력 값을 Figure 3에 나타내었으며, 또한 그 결과를 정리하여 Table 1에 나타내었다. 우선 Figure 3와 Table 1에 나타낸 결과에서 알 수 있듯이 표면장력은 농도에 관계없이 비교적 일정한 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이는 Figure 2의 결과에서 볼 수 있듯이 CMC 이상의 농도 조건에서는 계면활성제 농도가 증가하여도 계면이 이미 계면활성제로 포화되어 있으므로 표면장력 값이 더 이상 감소하지 않고 일정한 값을 유지하기 때문이다. 반면에 일정한 계면활성제 농도 조건 하에서 수용액의 pH를 증가시키에 따라 계면활성제 수용액의 표면장력은 감소하는 경향을 볼 수 있다. 예를 들면, 1 wt% 계면활성제 농도의 경우, pH를 4, 6, 8, 10으로 각각 증가시키에 따라 표면장력 값은 37.85, 37.61, 28.62, 27.01로 각각 감소하였다. 이는 pH 조건이 계면활성제의 head group에 미치는 영향이 다르기 때문이다. 즉, 양이온 계면활성제의 경우, 친수기의 head group이 양전하를 띄므로 알칼리 조건 하에서는 수용액 상에 존재하는 OH⁻ 이온에 의하여 계면활성제 친수기의 양전하가 중화되어 친수성이 감소하게 되며, 또한 양전하가 중화되어 정전기적 반발력이 감소함에 따라 계면 또는 표면에 보다 많은 계면활성제 분자가 packing되어 계면장력이 감소한 것으로 생각 된다.

Pendant drop tensiometer를 사용하여 계면활성제 수용액의 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때의 각으로 액체, 고체 및 기체의 접합점(contact point)에서 물방울 곡선의 끝점과 고체 표면의 접촉점으로부터 측정한다. 접촉각은 주로 고체 표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도로서 접촉각이 낮으면 젖음성이 높으며, 고체 표면은 친수성으로 높은 표면 에너지 값을 갖는다. 반면에 접촉각이 높으면 젖음성이 낮고 소수성

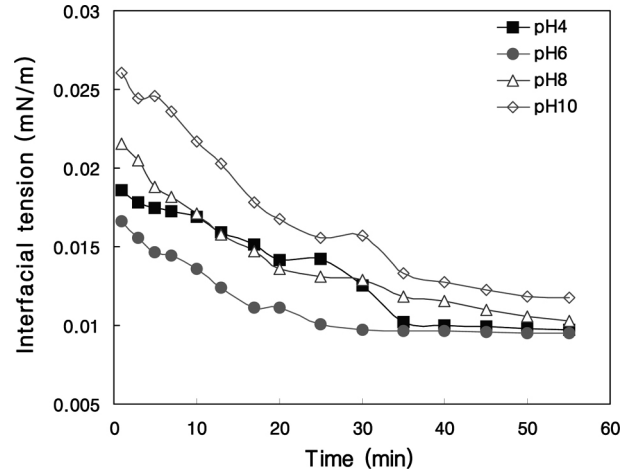


Figure 4. Interfacial tension measurement between 1 wt% ASCO EQ85 surfactant solution and n-dodecane with pH at 25 °C.

Table 2. Zeta Potential Measurement for 0.01 wt% ASCO EQ85 Surfactant Solution at 25 °C

pH	4	6	8	10
Zeta Potential (mV)	56.61	54.12	60.21	60.58

으로 인하여 표면의 에너지가 낮음을 의미한다. 접촉각 측정을 위하여 1 wt% 계면활성제 시료 부피 3.0 μL을 glass slide에 떨어뜨린 후 3 s가 경과한 후부터 10 s 동안 측정한 다음 평균값을 구하여 나타내었다. ASCO EQ85 계면활성제 수용액의 접촉각을 측정 한 결과 38.8°로서 물의 접촉각 9° 보다 증가함을 알 수 있었다. 이는 계면활성제를 물에 첨가함에 따라 소수성이 증가하여 젖음성이 낮아지고 따라서 접촉각이 커지게 된다. 계면활성제 수용액의 점도를 20 °C의 항온조에서 모세관 점도계를 이용하여 측정하였다. 점도를 측정 한 결과, 2.39 cP이며, 계면활성제 농도와 pH를 변화시켜도 점도에는 큰 변화가 없었다.

Spinning drop tensiometer를 사용하여 각각의 pH 조건에서 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-dodecane 오일 사이의 계면장력을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 계면장력 값은 0.010~0.013 mN/m로서 pH 증가에 따라 계면장력은 증가하였으나 그 변화는 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 또한 계면장력 값이 평형에 도달하는 시간은 약 30~40 min이 소요되었으며, pH에 관계없이 거의 일정하였다.

3.2. 제타 전위 측정과 QCM을 활용한 흡착량 측정

ASCO EQ85 양이온 계면활성제의 표면 전하 측정을 위해 제타 전위를 측정하였으며, pH 조건에 따라 표면전하 값의 영향을 알아보기 위하여 농도 0.01 wt% 계면활성제 수용액을 NaOH와 HCl로 각각 적정하여 수용액의 pH 조건을 달리하여 실험을 수행하였다. 제타 전위 측정 결과를 나타낸 Table 2의 결과에서 볼 수 있듯이 실험에서 사용한 모든 pH 조건에서 제타 전위가 양의 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 예를 들어, 수용액의 pH를 4, 6, 8, 10으로 증가시키에 따라 제타 전위는 각각 56.61, 54.12, 60.21, 60.58 mV의 값을 나타내었다. 이러한 결과로부터 ASCO EQ85 계면활성제는 pH 조건에 상관없이 표면 전하 값이 양전하를 띄는 것을 확인할 수 있었다.

pH 조건에 따른 계면활성제의 흡착 특성을 살펴보기 위하여 QCM을 사용하여 진동 주파수의 변화량 측정으로부터 표면에 흡착된 물질

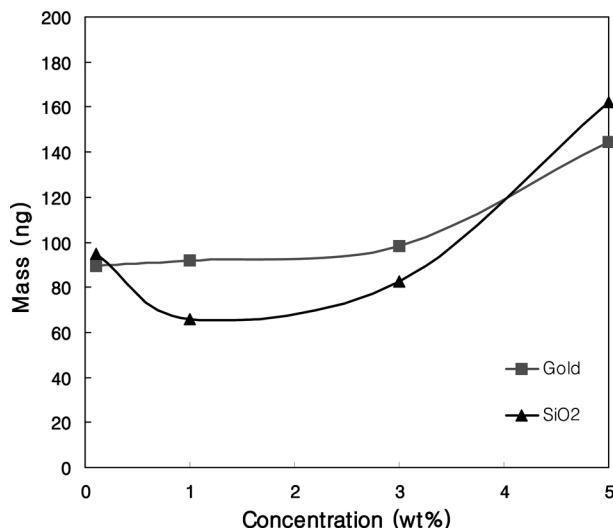


Figure 5. Adsorption measurement for ASCO EQ85 surfactant solution of initial pH 6.5 with concentration at 25 °C.

Table 3. Adsorption Time and Amount for ASCO EQ85 Surfactant Solution of Initial pH 6.5 with Concentration at 25 °C

	Gold		SiO ₂	
	Mass (ng)	Time (min)	Mass (ng)	Time (min)
0.1%	89.39	9.68	94.70	10.87
1%	92.04	10.75	66.02	9.75
3%	98.06	10.55	82.48	8.53
5%	144.26	11.88	162.31	11.32

의 질량을 결정하였다. QCM 실험은 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 표면에 흡착된 계면활성제의 양을 결정할 수 있는 방법이다[20-22]. QCM 실험을 위하여 gold와 SiO₂가 각각 코팅되어 있는 quartz crystal을 사용하였으며, quartz crystal 표면의 특성을 확인하기 위하여 oleyl 지방산이 붙어있는 양이온 계면활성제 imidazoline과 음이온 계면활성제 TREM-LF 40 (sodium alkyl allyl sulfosuccinate)을 각각 사용하여 pH 조건에 따라 SiO₂와 gold가 각각 코팅된 quartz crystal의 표면에 흡착된 계면활성제의 질량과 흡착속도를 측정하였다[18,19]. QCM을 사용하여 quartz crystal의 표면에 흡착된 계면활성제의 질량과 흡착속도를 측정된 결과에 의하면 SiO₂와 gold가 각각 코팅된 quartz crystal의 표면이 음전하를 띠고 있음을 확인할 수 있었다.

제타 전위 측정 실험에서 사용된 동일한 초기 pH 6.5의 계면활성제 수용액 시료를 SiO₂와 gold로 각각 코팅된 quartz crystal 표면에 흘려주면서 진동수 변화를 측정하여 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 볼 수 있듯이 gold quartz crystal의 경우, 계면활성제 농도가 증가함에 따라 흡착량은 증가하였으며, SiO₂ quartz crystal의 경우에는 흡착량이 초기에 다소 감소하였다가 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 예를 들어, gold로 코팅된 quartz crystal을 사용한 경우에 계면활성제 농도를 0.1, 1, 3, 5 wt%로 증가시킴에 따라 흡착량은 89.39, 92.04, 98.06, 144.26 ng으로 각각 증가함을 알 수 있다. 또한 계면활성제 농도 조건에 따라 측정된 흡착량과 흡착 시간을 Table 3에 정리하여 나

Table 4. Adsorption Time and Amount for 0.01 wt% ASCO EQ85 Surfactant Solution with pH at 25 °C

	pH	4	6	8	10	
		Gold	Mass (ng)	48.85	79.83	47.44
		Time (min)	8.57	8.28	8.82	9.50

타내었다. Table 3의 결과에서 볼 수 있듯이 양이온 계면활성제 수용액의 흡착량이 평형에 도달하는 시간은 모든 농도 조건에서 9~12 min으로 비교적 빠른 시간에 평형에 도달하는 것을 확인할 수 있다. 계면활성제 농도를 0.01 wt%로 고정하고, pH 조건을 달리하여 gold quartz crystal 표면에 계면활성제 수용액을 흘려주면서 흡착된 계면활성제의 질량과 흡착 속도를 측정하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 계면활성제 흡착량은 pH 6에서 급격하게 증가하였다가 pH 8에서 다시 감소하였다. 또한 흡착이 평형에 도달하는 시간은 실험에서 사용한 pH 조건에서 약 8~9 min으로 비교적 빠른 시간에 평형에 도달하는 것을 확인할 수 있다.

3.3. 유연력

다양한 pH 조건을 가진 1 wt% 계면활성제 수용액에 세탁 시험용 면포를 넣고 심분 정도 충분히 계면활성제가 섬유에 흡착될 수 있도록 한 다음에 일반 상수를 이용해서 면포를 세정하였다. 24 h 동안 완전하게 건조시킨 후 유연력 측정 장비를 사용하여 면포의 표면 특성을 측정하였다. 섬유결의 특성상 씨실(weft)과 날실(warp) 방향으로 각각 3번씩 측정하였고 이를 평균하여 값을 구하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 볼 수 있듯이 pH 조건에 따라 양이온 계면활성제로 세정한 섬유의 평균 마찰계수 값을 나타내는 MIU 값에 차이가 있음을 알 수 있다. 섬유 표면의 마찰이 클수록 마찰계수 값이 커지며, 반대로 섬유 표면이 부드러울수록 마찰계수 값은 작아지는 점으로 미루어 보아 수용액의 pH가 산성 조건일 경우가 알칼리성 조건에 비하여 ASCO EQ85 양이온 계면활성제의 섬유 유연 효과가 크다는 점을 확인할 수 있다. 이는 실제 세정에 사용되는 상수의 pH가 6~7의 중성에서 약한 산성이라는 사실과 관련해 볼 때 세정 과정에서 ASCO EQ85 양이온 계면활성제 성분이 유연제로서 보다 효과적으로 작용할 수 있음을 의미한다.

표면 마찰과 거칠기를 측정할 값을 분석 프로그램을 활용하여 실험 조건과 유사한 섬유의 특성과 비교하여 상대적인 유연도를 구한 값을 나타내는 NUMERI 값은 일반적으로 smoothness를 나타내는 값으로 사용되며, NUMERI 수치가 클수록 유연도가 큼을 의미한다. Table 6에 나타난 결과로부터 각각의 pH 조건에서 NUMERI 수치는 큰 차이를 나타내지 않는 것을 알 수 있는데, 이는 실험에 사용한 섬유의 거칠기가 일정하지 않은 것에 기인하는 것으로 생각된다. 마찰 계수 값과 유연도 값을 통해서 ASCO EQ85 양이온 계면활성제가 섬유 표면에 작용하여 유연성을 주는 것을 확인할 수 있었으며, 마찰계수 측정으로부터 pH 조건이 산성인 경우가 알칼리성인 경우와 비교하여 유연 효과가 더 좋다는 것을 알 수 있다.

3.4. 계면활성제 수용액의 안정성 및 거품 안정성

농도 1, 3, 5 wt%의 계면활성제 수용액을 시험관에 넣고 5일 동안 일정 시간 간격으로 시료의 윗부분과 아랫부분의 전기 전도도를 측정하여 그 차이 값을 통하여 계면활성제 수용액의 안정성을 측정하였으며, 그 측정 결과를 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 볼 수 있듯이 양이온 계면활성제의 안정성은 농도 조건에 따라 큰 영향을 받지 않

Table 5. Friction Factor (MIU) and Smoothness (NUMERI) Measurement for Fabric Treated with 1 wt% ASCO EQ85 Surfactant Solution with pH at 25 °C

	pH	4		6		8		10	
		MIU	NUMERI	MIU	NUMERI	MIU	NUMERI	MIU	NUMERI
Warp	1	0.136	16.63	0.135	15.58	0.151	16.82	0.144	14.10
	2	0.122	16.75	0.148	15.21	0.147	17.68	0.148	14.48
	3	0.123	15.75	0.144	15.29	0.158	17.01	0.142	13.32
Weft	1	0.140	16.32	0.143	17.94	0.149	16.35	0.150	16.29
	2	0.142	17.74	0.140	18.37	0.143	17.29	0.149	16.53
	3	0.142	17.23	0.144	17.88	0.143	17.24	0.148	16.21
Average		0.134	16.74	0.142	16.71	0.149	17.07	0.147	15.16

Table 6. Electrical Conductivity Measurement for ASCO EQ85 Surfactant Solution of Initial pH 6.5 with Concentration and Temperature

Temp. (°C)	Conc. (wt%)	Top (mV)	Bottom (mV)	Difference (mV)
20	1	1.032	1.069	0.037
	3	1.196	1.193	0.003
	5	1.057	1.024	0.033
30	1	1.010	0.984	0.026
	3	0.990	1.091	0.101
	5	1.037	1.040	0.003
50	1	1.334	1.538	0.204
	3	1.428	1.538	0.110
	5	1.012	1.419	0.407

지만 온도 조건에 따라서는 큰 영향을 받는 것을 확인할 수 있다. 또한 20 °C와 30 °C의 온도 조건에서는 모든 농도의 계면활성제 수용액 상이 안정성을 유지한 반면에 비교적 고온인 50 °C에서는 상대적으로 불안정함을 알 수 있다.

농도 1 wt% 계면활성제 수용액을 pH 조건에 따라 제조하여 상온의 조건에서 거품 안정성을 측정하였다. 계면활성제 수용액 10 mL를 투명한 유리관에 주입한 다음 질소 가스를 이용하여 거품을 형성한 후 거품이 최대로 형성되었을 때부터 거품의 파괴 변화를 측정하여 파괴가 처음의 반이 되었을 때의 시간에 해당하는 반감기(half-life)를 측정하여 거품의 안정성 여부를 판단하였으며, 그 결과를 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 볼 수 있듯이 ASCO EQ85 계면활성제 수용액의 거품은 pH 조건이 증가할수록 파괴가 반으로 줄어드는데 걸리는 시간이 길어지는 경향을 보였다. 즉, 반감기가 길수록 거품을 유지하는 안정성이 크므로 수용액의 pH가 증가할수록 거품의 안정성이 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Table 1에 나타난 1 wt% 계면활성제의 pH 조건에 따른 표면장력 측정 결과와 비교해 보았을 때, pH가 증가함에 따라 표면장력이 감소하고, 거품의 안정성이 증가하는 현상과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 즉, 계면활성제의 표면장력이 큰 경우에는 공기와 수용액의 계면에 흡착하는 계면활성제의 표면에너지 저하 효과가 낮으므로 계면은 상대적으로 높은 에너지 상태를 유지하게 되어 거품이 불안정하여 쉽게 깨지게 된다. 반면에 계면활성제의 표면장력이 작은 경우에는 계면활성제가 공기와 수용액의 표면에너지를 급격히 낮추게 되므로 계면은 낮은 에너지 상태를 유지하게 되어 거품이 안정하게 유지된다. 물론 거품의 안정성은 계면에 흡착된 계면활성제의 표면장력 저하 효과 뿐 아니라 수용액으로부터 계

Table 7. A Half-life Measurement for Foams Generated with 1 wt% ASCO EQ85 Surfactant Solution with pH at 25 °C

pH	4	6	8	10
Half-life (s)	241	365	1163	934

면까지 이동하는 데 소요되는 계면활성제의 이동도(mobility)에 의해서도 영향을 받는다.

3.5. 상평형

양이온 계면활성제와 물로 이루어진 2성분 시스템에 대하여 30~60 °C의 온도 범위에서 상평형 실험을 수행하였다. 상평형 실험은 5 wt% 계면활성제 시료를 사용하였고 수용액의 pH는 각각 4, 6, 8, 10의 조건으로 하여 수행하였다. 계면활성제 수용액은 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C에서 약 7~10일 동안 관찰한 결과, 실험에서 사용한 온도 범위와 pH 조건 하에서 마이셀 수용액(micellar solution)의 L₁ 상만이 관찰되었으며, 그 이외의 상은 나타나지 않았다. 이러한 결과는 다른 연구에서도 보고된 바 있다[23,24]. 또한 계면활성제-물-오일로 이루어진 3성분 시스템에 대하여도 동일한 상평형 실험을 수행한 결과, 실험에서 사용한 온도 범위와 pH 조건 하에서 lower phase 마이크로에멀전(microemulsion)을 포함한 2상 영역만이 관찰되었을 뿐, lamellar liquid crystalline phase 혹은 middle-phase 마이크로에멀전을 포함한 3상 영역은 나타나지 않았다. 따라서 middle-phase 마이크로에멀전을 포함한 3상 영역의 형성을 위해서는 소수성의 보조 계면활성제의 첨가가 필수적임을 알 수 있다[2,3,5].

4. 결 론

본 연구에서는 안전성 및 생분해성이 우수하여 널리 사용되고 있는 ASCO EQ85 양이온 계면활성제에 대하여 기본적인 물성(임계 마이셀 농도, 표면장력, 계면장력, 접촉각, 점도, 상거동 등) 측정 실험을 수행하였다. 또한 계면활성제 수용액의 제타 전위 측정 및 QCM 실험을 통한 계면활성제 흡착량 측정으로부터 pH 조건에 따른 양이온 계면활성제의 유연력에 관하여 살펴보았다.

ASCO EQ85 계면활성제 수용액의 농도 변화에 따라 표면장력을 측정된 결과, CMC는 약 3×10^{-3} mol/L이며, CMC에서의 표면장력은 약 40 mN/m인 것을 확인하였으며, 계면활성제 수용액의 접촉각과 점도는 계면활성제 농도와 pH 조건에 따라 큰 차이 없이 각각 38.8°, 2.39 cP의 일정한 값을 나타내었다. 25 °C에서 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-dodecane 사이의 계면장력을 pH에 따라 측정된 결과, pH 증

가에 따라 계면장력은 증가하였으나 평형에 도달하는 시간은 pH에 관계없이 거의 일정하였다. 또한 계면활성제와 물로 이루어진 2성분 시스템의 상평형 실험을 수행한 결과, 30~60 °C의 온도 범위에서 pH 조건에 관계없이 마이셀 수용액(micellar solution)의 L_1 상이 존재하였다. 계면활성제-물-오일의 3성분 시스템에 상평형 실험결과에서는 lower phase microemulsion을 포함한 2상 영역만 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

본 실험에서 사용한 ASCO EQ85 계면활성제는 pH 조건에 상관없이 제타 전위 값이 양전하를 갖는 것을 알 수 있었다. 또한 SiO_2 와 gold가 각각 코팅된 quartz crystal을 사용하여 QCM 측정 실험을 수행한 결과, 수용액상에서 계면활성제가 양전하로 작용함을 확인할 수 있었다. 또한 계면활성제 흡착량은 농도에 비례하여 증가하는 경향을 나타내었으며, 수용액의 pH 증가에 따라 증가하다가 pH 6의 조건에서 최대를 나타낸 후 다시 감소하였다. 계면활성제 수용액의 pH에 따라 유연력을 측정할 결과, pH 증가에 따라 양이온 계면활성제로 세정된 섬유의 마찰 계수 값이 증가하는 경향을 보였으며, 이러한 결과를 통해 양이온 계면활성제 수용액의 pH가 산성 조건일 때 섬유의 유연 효과가 크다는 것을 확인할 수 있었다. 반면 마찰계수 값과 거칠기 값을 통해 구한 NUMERI 값은 pH 조건에서 큰 차이를 보이지는 않았다.

계면활성제 수용액의 안정성 측정 결과에 따르면 계면활성제의 농도는 안정성에 큰 영향을 미치지 않았다. 반면에 온도는 계면활성제 수용액의 안정성에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 고온의 조건에서 계면활성제 수용액이 불안정해지는 경향을 나타내었다. 계면활성제 수용액의 거품 안정성을 측정한 결과, 수용액의 pH가 증가함에 따라 거품의 부피가 반으로 줄어드는데 걸리는 시간이 증가하며, 따라서 거품 안정성이 증가함을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. C. A. Miller and P. Neogi, *Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects*, Surfactant Science Series, **17**, 140, Marcel Dekker, New York, (1985).
2. J. C. Lim, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **6**, 610 (1995).
3. J. C. Lim, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 473 (1997).
4. S. K. Lee, J. W. Han, B. H. Kim, P. G. Shin, S. K. Park, and J. C. Lim, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 537 (1999).

5. H. K. Ko, B. D. Park, and J. C. Lim, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 679 (2000).
6. S. I. Shin and S. G. Oh, *KICNEWS*, **4**, 40 (2001).
7. J. D. Kim, *KICNEWS*, **4**, 48 (2001).
8. M. J. Rang, J. D. Kim, S. G. Oh, B. M. Lee, J. C. Lim, J. D. Hong, H. H. Kang, and J. G. Lee. *Recent Research Trends in Colloid and Interface Chemistry*, **80**, The Korean Federation of Science and Technology Societies, Seoul (2007).
9. L. H. Huber, *JAOCs*, **61**, 377 (1984).
10. J. Cross and E. J. Singer, *Cationic Surfactants*, **53**, 6, Marcel Dekker, New York (1994).
11. B. Milwidsky, *Happi*, **9**, 40 (1987).
12. C. A. Kim, H. J. Choi, H. K. Yoon, S. Y. Park, and J. Y. Kim, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 149 (1998).
13. S. B. Rho and M. A. Lim, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 177 (1998).
14. H. S. Bak, K. Y. Choi, J. D. Lee, Y. K. Kim, and H. J. Ahn, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 404 (1998).
15. S. G. Lyu, D. H. Lee, G. S. Sur, and T. J. Lee, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 1096 (1999).
16. K. H. Kang and K. H. Lim, *Applied Chemistry*, **3**, 172 (1999).
17. J. H. Oh, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 80 (2000).
18. J. S. Kim, J. S. Park, and J. C. Lim, Accepted for Publication at *J. Kor. Ind. Eng. Chem.* (2008).
19. J. S. Kim, J. S. Park, and J. C. Lim, Accepted for Publication at *Korean J. Chem. Eng.* (2008).
20. H. U. Kim, K. H. Kang, and K. H. Lim, *Applied Chemistry*, **4**, 280 (2000).
21. K. Y. Lim, K. H. Lim, and H. Y. Kwak, *Applied Chemistry*, **5**, 171 (2001).
22. H. U. Kim, J. K. Lee, and K. H. Lim, *Applied Chemistry*, **8**, 5 (2004).
23. P. G. Nilsson, W. F. Pacynko, and G. J. T. Tiddy, *Current Opinion Colloid Int. Sci.*, **9**, 117 (2004).
24. Z. Limin, L. Ganzuo, and S. Zhiwei, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **190**, 275 (2001).