

Imidazoline 양이온 계면활성제의 계면 특성

김지성 · 임종주[†]

동국대학교 공과대학 화학생명공학과
100-715 서울시 중구 필동 3가 26
(2008년 12월 19일 접수, 2009년 1월 7일 채택)

Interfacial Properties of Imidazoline Cationic Surfactant

Ji Sung Kim and Jong Choo Lim

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University,
26, Pil-dong, 3-ga, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea
(Received 19 December 2008; accepted 7 January 2009)

요 약

본 연구에서는 섬유 유연제, 분산제, 대전방지제, 표백 활성제, 유화제 등으로 널리 사용되고 있는 이미다졸린 양이온 계면활성제의 계면 특성을 측정하였다. 계면활성제의 CMC는 약 6×10^{-5} mol/L이고 CMC에서의 표면장력은 약 32 mN/m이며, 또한 이미다졸린 계면활성제의 표면장력은 계면활성제 농도에 관계없이 비교적 일정하고, 일정한 계면활성제 농도 조건 하에서 수용액의 pH가 증가하면 표면장력은 감소하였다. 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-dodecane 오일 사이의 계면장력은 약 0.01 mN/m이고 평형에 도달하는 시간은 pH에 관계없이 거의 일정하였다. 30~60 °C의 온도 범위에서 계면활성제 수용액은 pH에 관계없이 마이셀 수용액의 L₁만을 형성하였고 계면활성제-물-오일로 이루어진 3성분 시스템은 lower phase 마이크로에멀전을 포함한 2상 영역만이 존재하였다. 1 wt% 계면활성제 수용액의 거품 안정성은 수용액의 pH가 증가할수록 증가하며, 이러한 결과는 pH가 증가함에 따라 1 wt% 계면활성제의 표면장력이 감소하는 결과와 일관된 경향을 나타내었다. QCM(quartz crystal microbalance) 측정에 의하면 계면활성제 흡착은 농도 증가에 따라 증가하며, pH 증가에 따라 감소하였다. 또한 마찰 계수 측정으로부터 수용액의 pH가 알칼리 조건 하에서 이미다졸린 양이온 계면활성제의 섬유 유연 효과가 가장 우수함을 알 수 있었다.

Abstract – In this study, interfacial properties were measured for imidazoline type cationic surfactant system which has been widely used as a fabric softener, a dispersant, an anti-static agent, a bleach activator, and an emulsifier. The CMC of imidazoline surfactant was near 6×10^{-5} mol/L and the surface tension at CMC was about 32 mN/m. It was found that surface tension was not affected by surfactant concentration but decreased with an increase in pH. The interfacial tension between 1 wt% aqueous solution and n-dodecane was shown to be about 0.01 mN/m and equilibration time was not affected by pH. Phase behavior experiment in a binary aqueous surfactant system showed that only micellar solution of L₁ phase was found under conditions of temperature and pH investigated during this study. Only a two-phase region consisting of lower-phase microemulsion in equilibrium with excess oil phase existed under the same conditions, when oil was added to the binary surfactant system. The foam stability measured with 1 wt% surfactant solution increased with pH, which is consistent with surface tension measurement result. QCM(quartz crystal microbalance) measurement showed that surfactant adsorption increased with surfactant concentration but decreased with pH. According to the friction measurement, best fabric softening effect by imidazoline surfactant system was found under alkali conditions.

Key words: Imidazoline, Cationic Surfactant, Physical Property, pH, Softening Effect

1. 서 론

계면활성제의 표면장력(surface tension) 및 계면장력(interfacial tension) 저하, 습윤(wetting), 유화(emulsification), 가용화(solubilization), 분산(dispersion), 기포성(foaming ability), 소포성(defoaming ability)

등의 특성은 계면활성제의 친수성과 소수성의 균형에 따라 달라지며, 이러한 성질을 이용하여 계면활성제는 섬유산업, 염색산업, 피혁산업, 제지, 화장품, 의약, 농약, 고분자, 플라스틱 관련 산업, 자동차, 도료, 금속 공업, 토목·건축 산업, 생활용품, 세정제 등 많은 분야에서 사용되고 있다[1-6]. 특히 최근에 나노기술(nanotechnology)의 중요성이 대두되면서 계면활성제의 초분자적 미세구조를 고기능성 나노 입자와 분자 자기조립 박막 제조에 응

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

용하는 기술에 관하여 연구가 활발하게 진행되고 있다. 예를 들면, 고부가가치를 부여한 고기능성 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 생산 적용에 적극 검토되고 있다 [7, 8].

양이온 계면활성제는 1895년 Domagk에 의해 살균성이 있다는 연구 결과가 발표된 후부터 살균, 정전기 방지, 부식방지, 섬유처리 등에 이용되고 있으며, 그 사용량도 점차 증가하고 있다. 또한 양이온 계면활성제의 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 유용하고 사용되고 있다[9, 10]. 기존에 사용되는 대표적인 양이온 계면활성제로는 DDAC(dialkyl dimethyl ammonium chloride), 피리디니움염, 벤질암모늄염, 이미다졸린니움(imidazolinium)염, 에스테르형 사차(quaternary) 암모늄염, ester amide 사차 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[10]. 따라서 환경과 인체에 무해하고 자극이 적으며, 생분해성이 우수한 계면활성제의 개발을 위하여 천연 원료를 이용한 양이온 계면활성제를 제조하거나 혹은 천연 계면활성제와 유사한 제품을 제조하고 또한 이에 다양한 기능을 부여하여 탁월한 물성을 갖도록 하는 연구개발이 집중적으로 진행되고 있다[11-27].

특히 이미다졸린(imidazoline)계 양이온 계면활성제는 우수한 성능 뿐 아니라 눈, 피부 및 의류에 자극이 적고, 생분해성이 우수하므로 섬유 유연제(fabric softener), 분산제(dispersant), 대전방지제(anti-static agent), 표백 활성제(bleach activator), 유화제(emulsifier) 등으로 널리 사용되고 있다. 또한 이미다졸린계 양이온 계면활성제는 부식방지 성능을 갖고 있어 페인트와 윤활유 산업에서 중요성이 크게 대두되고 있으며, 이미다졸린계 유도체들은 생물학적 활성을 가지고 있어서 살균제 혹은 살충제 제품 등에 적용되고 있고 합성 화학(synthetic chemistry)에서 촉매나 중간체로 널리 쓰이고 있다. 그러나 이미다졸린계 양이온 계면활성제에 관해서는 많은 연구가 진행되었으나[22-27], 이미다졸린계 양이온 계면활성제의 물성 및 계면 특성에 관한 체계적인 연구가 수행된 적은 없다. 특히 양전하를 띠고 있는 양이온 계면활성제의 친수기가 음으로 하전된 표면이나 계면에 효율적으로 흡착되어 물질의 표면/계면 전하를 중화시킴에 따라 유연 효과를 부여하는 유연력(softening effect) 측정에 관한 체계적인 연구가 진행된 적이 없다. 따라서 본 연구에서는 이미다졸린계 양이온 계면활성제에 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 유연력에 관한 특성을 이해하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 실험에서는 양이온 계면활성제로 oleyl 지방산(올레일기)으로 이루어진 이미다졸린(순도 75%, 애경정밀화학)을 사용하였다. 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 이온교환 장치를 거친 3차 증류수를 사용하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 계면활성제 물성 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 물농도 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 측정된 후 평균한 값을 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 3초 후부터 10초간 측정된 평균값을 사용하였으며, 계면활성제 수용액의 점도는 20 °C의 항온조에서 모세관 점도계를 이용하여 측정하였다.

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 mL씩 각각 넣은 후 와류 믹서(vortex mixer)에서 약 30초 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 10일 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_c)는 cross polarizer를 이용하여 관찰하였다.

2-2-2. 제타 전위 측정

ELS-8000(Otsuka, Japan)을 사용하여 계면활성제 수용액의 제타 전위를 측정하였다. 이를 위하여 농도 0.01 wt%의 이미다졸린 계면활성제 수용액을 만든 다음 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH로 적정하

여 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 흘려주면서 진동수와 시간 변화를 측정하였다. 측정된 진동수 변화를 q-tool 프로그램을 이용하여 질량 변화로 환산하여 quartz crystal 표면에 흡착된 계면활성제의 질량을 구하였다.

2-2-4. 안정성 측정

계면활성제 수용액의 거품 안정성(foam stability)을 평가하기 위하여 Foamscan(IFAC, Germany)을 사용하였다. 계면활성제 수용액의 거품 안정성을 측정하기 위하여 1 wt% 이미다졸린 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.

계면활성제 수용액의 안정성을 평가하기 위하여 DualCON(IFAC GmbH, Germany)를 사용하였다. DualCON은 시료의 윗부분과 아랫부분의 전기 전도도를 시간에 따라 각각 측정함으로써 분산 안정성을 평가할 수 있는 장치로서 시간 경과에 따라 시료의 윗부분과 아랫부분의 전기 전도도 차이가 커질수록 에멀전이 불안정해짐을 의미한다. 이미다졸린 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 구하여 나타내었다.

2-2-5. 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 면포를 넣고 10분 정도 충분히 계면활성제가 섬유에 흡착될 수 있도록 한 다음에 일반 상수를 이용해서 면포를 세정하였다. 세정을 마친 면포를 24시간 동안 완전히 건조시킨 후 표면 마찰 시험기를 사용하여 표면 마찰과 거칠기를 측정하였다. 평균 마찰계수 값을 나타내는 MIU 값과 표면의 거칠기를 측정된 값을 분석 프로그램을 활용하여 실험 조건과 유사한 섬유의 특성과 비교하여 상대적인 유연도를 구한 값을 나타내는 NUMERI 값을 산출하고, 이를 통하여 섬유 표면의 유연력을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 계면 특성

25 °C에서 ring & plate method tensiometer를 사용하여 계면활성제 농도 변화에 따라 이미다졸린 수용액의 표면장력을 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 이미다졸린 계면활성제의 CMC는 약 6×10^{-5} mol/L 혹은 0.045 g/L이고 CMC에서의 표면장력은 약 32 mN/m인 것을 확인할 수 있으며, 이러한 결과는 다른 양이온 계면활성제의 CMC 측정 결과와 비교하였을 때 상대적으로 낮은 값을 알 수 있다[23]. 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 계면활성제의 CMC를 감소시킬 수 있다[9].

계면활성제 수용액에 대하여 pH와 농도를 각각 변화시키면서 측정된 표면장력 값을 Fig. 2에 나타내었으며, 또한 그 결과를 정리하여 Table 1에 나타내었다. 우선 Fig. 2와 Table 1에 나타난 결과에서 알 수 있듯이 표면장력은 농도에 관계없이 비교적 일정한 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 1의 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. 또한 일정한 계면활성제 농도 조건 하에서 pH를 증가시키면 표면장력은 감소하는 경향을 나타내었다. 예를 들어 1 wt% 계면활성제 수용액의 pH를 4, 6, 8, 10으로 증가시킴에 따라 표면장력은 각각 34.85, 33.62, 31.50, 31.17 mN/m의 값을 나타내었다.

Pendant drop tensiometer와 모세관 점도계를 이용하여 계면활성제 농도에 따른 계면활성제 수용액의 접촉각과 점도를 측정하였다. 접촉각 측정은 1, 3, 5 wt% 계면활성제 시료 부피 3.0 μ L을 glass slide에 떨어뜨린 후 3초가 경과한 후부터 10초 동안 측정된 다음

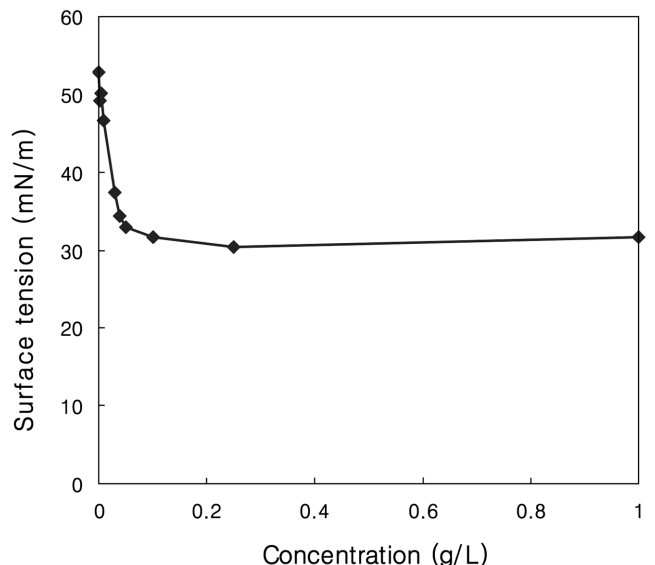


Fig. 1. Surface tension measurement for imidazoline surfactant solution with concentration at 25 °C.

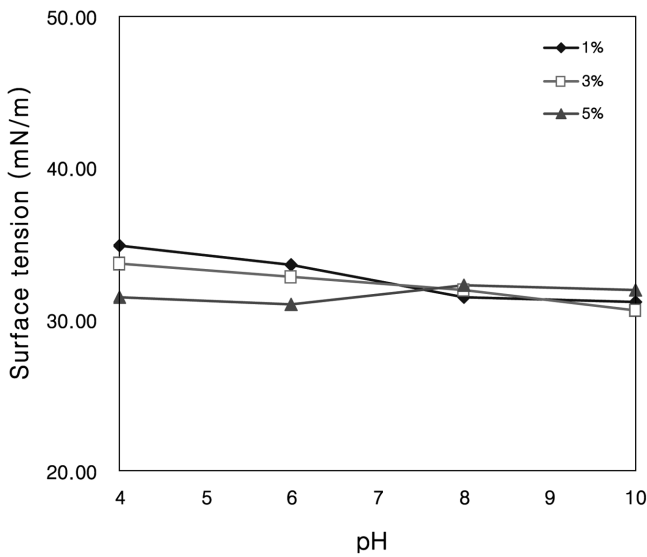


Fig. 2. Surface tension measurement for imidazoline surfactant solution with pH at 25 °C.

Table 1. Surface tension of imidazoline surfactant solution at 25

Conc. (w/w)	pH			
	4	6	8	10
1%	34.85	33.62	31.50	31.17
3%	33.71	32.83	31.95	30.57
5%	31.50	31.00	32.28	31.94

평균값을 구하여 나타내었으며, 점도는 20의 항온조에서 측정하였다. 이미다졸린 계면활성제 수용액의 점속각은 pH에 따라 큰 변화가 없으나 계면활성제 농도를 1, 3, 5 wt%로 증가시키기에 따라 각각 1.85, 4.99, 11.68로 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 계면활성제 1, 3, 5 wt% 수용액의 점도는 각각 32.3, 31.5, 31.4 cP로서 계면활성제 농도 변화에 관계없이 거의 일정하였다.

Spinning drop tensiometer를 사용하여 각각의 pH 조건에서 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-dodecane 오일 사이의 계면장력을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 계면장력 값은 약 0.01 mN/m로서 모든 pH 조건에서 유사하며, pH 변화에 따라 계면장력의 변화는 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 또한 계면장력 값이 평형에 도달하는 시간은 약 30~40분이 소요되었으며, pH에 관계없이 거의 일정하였다.

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[28-30]. 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 3상은 형성되지 않았다. 실험조건

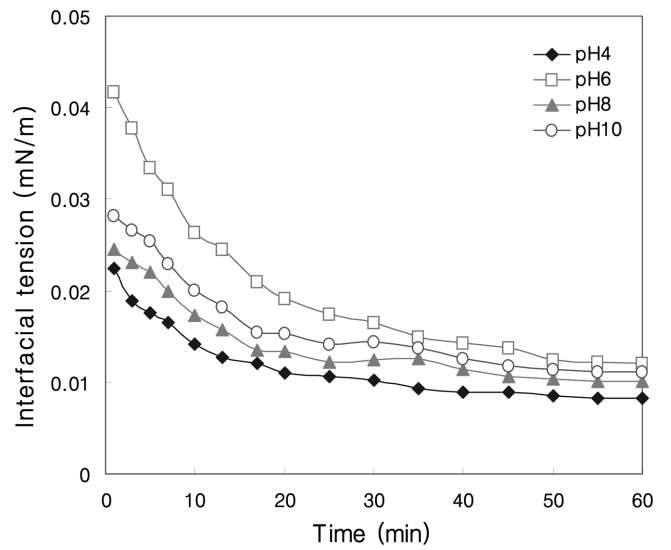


Fig. 3. Interfacial tension measurement between 1 wt% imidazoline surfactant solution and n-dodecane with pH at 25 °C.

하에서 middle-phase microemulsion을 포함한 3상을 형성하기 위해서는 계면활성제 시스템에 소수성 보조계면활성제를 첨가하여 계면활성제 시스템을 보다 소수성으로 만들어 주어야 할 것이다.

3-2. 제타 전위 측정과 QCM을 활용한 흡착량 측정

이미다졸린 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 증가시키기에 따라 제타 전위는 62.57, 51.65, 53.82, 60.58 mV의 값을 각각 나타내었다. 이러한 결과로부터 이미다졸린 계면활성제는 pH 조건에 상관없이 표면 전하 값이 양전하를 띠는 것을 확인할 수 있으며, pH 조건에 따라 표면 전하가 바뀌며 양이온에서 음이온 혹은 비이온으로 전환되는 양쪽성 계면활성제와는 달리 양이온 계면활성제는 어떠한 pH 조건에서도 양이온 계면활성제로서 작용함을 알 수 있다[7, 8].

pH 조건에 따른 계면활성제의 흡착 특성을 살펴보기 위하여 QCM을 사용하여 진동 주파수의 변화량 측정으로부터 표면에 흡착된 물질의 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[31-33]. QCM 실험을 위하여 gold와 SiO₂가 각각 코팅되어 있는 quartz crystal을 사용하였으며, gold와 SiO₂가 각각 코팅된 quartz crystal의 등전점은

Table 2. Zeta potential measurement for imidazoline surfactant solution at 25 °C

pH	4	6	8	10
Zeta Potential (mV)	62.57	51.65	53.82	60.58

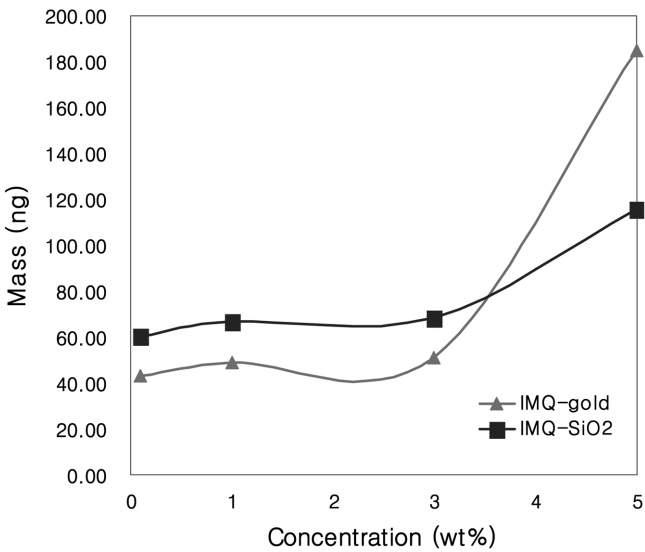


Fig. 4. Adsorption measurement of imidazoline surfactant with concentration at 25 °C.

pH 5와 2이다. Quartz crystal 표면의 특성을 확인하기 위하여 oleyl 지방산이 붙어있는 양이온 계면활성제 이미다졸린과 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[7,8]. QCM을 사용하여 quartz crystal의 표면에 흡착된 계면활성제의 질량과 흡착속도를 측정한 결과에 의하면 SiO₂와 gold가 각각 코팅된 quartz crystal의 표면이 음전하를 띄고 있음을 확인할 수 있었다.

제타 전위 측정 실험에서 사용된 동일한 계면활성제 수용액 시료를 SiO₂와 gold로 각각 코팅된 quartz crystal 표면에 흘려주면서 진동 수 변화를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 SiO₂와 gold quartz crystal의 경우에 있어서 계면활성제 흡착량은 농도가 증가함에 따라 모두 증가하는 경향을 나타내었으며, 특히 gold quartz crystal을 사용하였을 경우가 SiO₂ quartz crystal을 사용한 경우와 비교하여 두드러진 경향을 나타내었다. 예를 들어, gold로 코팅된 quartz crystal을 사용한 경우에 계면활성제 농도를 0.1, 1, 3, 5 wt%로 증가시키기에 따라 흡착량은 43.37, 49.03, 50.98, 184.61 ng으로 각각 증가함을 알 수 있다. 또한 계면활성제 농도 조건에 따라 측정된 흡착량과 흡착 시간을 Table 3에 정리하여 나타내었다. Table 3의 결과에서 볼 수 있듯이 양이온 계면활성제 수용액의 흡착량이 평형에 도달하는 시간은 모든 농도 조건에서 7~13 분으로 비교적 빠른 시간에 평형에 도달하는 것을 확인할 수 있다. 또한 SiO₂ quartz crystal의 경우에는 계면활성제 농도 증가에 따라 흡착량과 흡착 시간이 증가하는 것에 반하여 gold로 코팅된 quartz crystal

Table 3. Adsorption time and amount of imidazoline surfactant with concentration at 25 °C

	Gold		SiO ₂	
	Mass (ng)	Time (min)	Mass (ng)	Time (min)
0.1%	43.37	10.43	60.71	7.07
1%	49.03	9.38	67.08	8.65
3%	50.98	9.75	68.68	9.00
5%	184.61	9.62	115.94	13.13

Table 4. Adsorption time and amount of imidazoline surfactant with pH at 25 °C

Gold	pH	4	6	8	10
	Mass (ng)		100.18	92.57	84.08
Time (min)		9.76	21.06	25.00	8.66

을 사용한 경우에는 계면활성제 농도 증가에 관계없이 흡착 시간이 9.4~10.4 분으로 비교적 일정하였다.

계면활성제 농도를 1 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 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, pH를 4, 6, 8, 10으로 각각 증가시키기에 따라 흡착량은 각각 100.18, 92.57, 84.08, 76.64 ng의 값을 나타내었다. 또한 흡착이 평형에 도달하는 시간은 실험에서 사용한 모든 pH 조건에서 약 8~25분 정도 소요되었으며, 특히 중성 조건 근처에서 평형에 도달하는 시간이 오래 걸리는 것을 확인할 수 있었다.

또한 SiO₂가 코팅된 quartz crystal은 일반적으로 mimic cellulose로서 사용되고 있으며, 섬유 특성상 QCM 실험에 직접 사용하기 어려운 점을 고려하여 이처럼 섬유와 유사한 SiO₂ quartz를 사용하여 표면에 흡착되는 계면활성제 양의 측정을 통하여 양이온계면활성제가 유연제로 작용하여 섬유에 흡착되는 여부를 판단하는 하나의 지표로서 실험을 진행하였다. 이전의 실험결과에 의하면 음이온 계면활성제의 경우 SiO₂ quartz에 거의 흡착되지 않는 것을 확인할 수 있다[7,8]. 반면에 양이온 계면활성제인 이미다졸린의 실험결과에 의하면 계면활성제의 농도 증가에 따라 흡착되는 양이 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해 유연제로 주로 양이온 계면활성제가 사용되고 있으며, 섬유표면에 효과적으로 흡착되어 유연효과를 나타내는 것을 알 수 있다.

3-3. 계면활성제 수용액의 안정성 및 거품 안정성

25 °C에서 pH 조건에 따른 1 wt% 계면활성제 수용액의 거품 안정성을 측정하였다. 이를 위하여 계면활성제 수용액 10 mL를 투명한 유리관에 주입한 다음 질소 가스를 이용하여 거품을 형성한 후 거품이 최대로 형성되었을 때부터 거품의 부피 변화를 측정하여 거품의 부피가 초기의 반이 되었을 때의 시간에 해당하는 반감기(half-life)를 측정하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 볼 수 있듯이 거품 반감기는 이미다졸린 계면활성제 수용액의 pH가 증가함에 따라 급격하게 증가함을 알 수 있다. 예를 들어 계면활성제 수용액의 pH를 4, 6, 8, 10으로 각각 증가시키기에 따라 반감기는 35, 169, 358, 564 sec로 각각 증가하였다. 거품의 반감기가 길수록 거품의 안정성이 증가하므로 수용액의 pH가 증가할수록 거품의 안정성이 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 1 wt% 계면활성제의 pH 조건에 따른 표면장력 측정 결과와 비교해 보았을 때, pH가 증가함에 따라 표면장력이 감소하고, 거품의 안정성이 증가하

Table 5. A Half-life measurement for foams generated with imidazoline surfactant with pH at 25 °C

pH	4	6	8	10
Half-life (sec)	35	169	358	564

Table 6. Electrical conductivity measurement for imidazoline surfactant solution with concentration and temperature

Temp. (°C)	Conc. (wt%)	Top (mV)	Bottom (mV)	Difference (mV)
20	1	1.038	0.989	0.05
	3	0.989	1.021	0.03
	5	1.029	1.586	0.58
30	1	1.021	1.019	0
	3	0.833	0.8	0.03
	5	0.996	0.99	0
50	1	1.115	0.887	1.117
	3	1.113	1.111	1.206
	5	0.002	0.224	0.089

는 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 계면까지 이동하는 데 소요되는 계면활성제의 이동도(mobility)에 의해서도 영향을 받을 수 있다.

계면활성제 수용액의 안정성을 측정하기 위하여 계면활성제 농도 1, 3, 5 wt%의 수용액을 시험관에 넣고 5일 동안 일정 시간 간격으로 시료의 윗부분과 아랫부분의 전기 전도도를 측정하여 그 차이 값을 통하여 안정성을 측정하였으며, 그 측정 결과를 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 볼 수 있듯이 30 °C와 50 °C에서는 양이온 계면활성제의 안정성은 농도 조건에 관계없이 비교적 안정한 상태를 유지하였다. 반면에 20 °C의 온도 조건에서는 계면활성제 농도에 의해 수용액의 안정성이 영향을 받는 것을 볼 수 있다. 즉, 계면활성제 농도 1, 3 wt%의 조건에서는 계면활성제 수용액이 안정한 상태를 유지하는 것에 반하여 5 wt%의 조건에서는 상대적으로 안정성이 저하되는 것을 알 수 있다.

3.4. 유연력

이미다졸린 계면활성제의 유연력을 측정하기 위하여 1 wt% 계면활성제 수용액에 세탁 시험용 면포를 넣고 10분 정도 충분히 계면활성제가 섬유에 흡착될 수 있도록 한 다음에 일반 상수를 이용하여 2분 동안 면포를 세정하였다. 이 과정을 2차례 반복한 후 면포를 24시간 동안 완전하게 건조시킨 후 유연력 측정 장비를 사용하

여 면포의 표면 특성을 측정하였다. 섬유결의 특성상 씨실(weft)과 날실(warp) 방향으로 각각 3번씩 측정하였고 이를 평균하여 값을 구하였으며, 그 결과를 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 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 MIU 값이 크며, 반대로 섬유 표면이 부드러울수록 마찰계수 MIU 값이 작은 점으로 미루어 보아 수용액의 pH가 알칼리인 조건에서 이미다졸린 양이온 계면활성제의 섬유 유연 효과가 가장 우수한 것을 알 수 있다.

표면 마찰과 거칠기를 측정한 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 7에 나타낸 결과로부터 pH가 증가할수록 NUMERI 수치가 커지지만 큰 차이를 보이지는 않는다. 마찰 계수 값과 유연도 값을 통해서 이미다졸린 양이온 계면활성제가 섬유 표면에 작용하여 유연성을 주는 것을 확인할 수 있었으며, 마찰계수 측정으로부터 수용액의 pH가 알칼리 조건에서 유연 효과가 가장 좋다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

이미다졸린계 양이온 계면활성제는 우수한 성능 뿐 아니라 눈, 피부 및 의류에 자극이 적고, 생분해성이 우수하므로 섬유 유연제, 분산제, 대전방지제, 표백 활성제, 유화제 등으로 널리 사용되고 있으며, 부식방지 성능을 갖고 있어서 페인트와 윤활유 산업에서 중요성이 크게 대두되고 있다. 따라서 본 연구에서는 이미다졸린계 양이온 계면활성제에 대하여 기본적인 물성 자료를 확보하고, 수용액의 제타 전위 측정과 QCM 실험을 통한 계면활성제 흡착량 측정으로부터 양이온 계면활성제의 유연력에 관한 특성을 이해하고자 하였다.

25 °C에서 ring & plate method tensiometer를 사용하여 계면활성제 농도 변화에 따라 이미다졸린 수용액의 표면장력을 측정한 결과, CMC는 약 6×10^{-5} mol/L 혹은 0.005 wt%이고 CMC에서의 표면장력은 약 32 mN/m인 것을 확인할 수 있었다. 또한 이미다졸린 계면활성제의 표면장력은 계면활성제 농도에 관계없이 비교적 일정한 값을 가지며, 일정한 계면활성제 농도 조건 하에서 수용액의 pH를 변화시켜도 계면활성제 수용액의 표면장력은 크게 변하지 않았다. 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-dodecane 오일 사이의 계면장력과 평형에 도달하는 시간은 각각 약 0.01 mN/m과 약 30~40분으로 pH에 관계없이 거의 일정하였다.

Table 7. Friction factor (MIU) and smoothness (NUMERI) measurement for fabric treated with imidazoline surfactant solution with pH at 25 °C

pH		4		6		8		10	
		MIU	NUMERI	MIU	NUMERI	MIU	NUMERI	MIU	NUMERI
Warp	1	0.134	15.25	0.139	15.28	0.133	14.77	0.134	17.11
	2	0.149	15.14	0.135	15.02	0.135	14.83	0.142	16.18
	3	0.142	15.91	0.14	14.74	0.131	15.07	0.119	17.3
Weft	1	0.159	15.47	0.145	17.06	0.131	16.99	0.134	16.37
	2	0.142	16.43	0.138	16.92	0.136	17.63	0.130	16.87
	3	0.14	16.31	0.141	17.43	0.072	20.16	0.131	16.92
Average		0.144	15.75	0.140	16.08	0.123	16.58	0.132	16.79

계면활성제 수용액의 접촉각은 pH에 따라 큰 변화가 없으나 계면활성제 농도 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 반면에 계면활성제 수용액의 점도는 농도 변화에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었다. 계면활성제와 물로 이루어진 2성분 시스템에 대하여 30~60 °C의 온도 범위에서 상평형 실험을 수행한 결과, 실험에서 사용한 온도 범위와 pH 조건 하에서 마이셀 수용액의 L₁ 상만이 관찰되었다. 또한 계면활성제-물-오일로 이루어진 3성분 시스템에 대하여도 동일한 상평형 실험을 수행한 결과, 실험에서 사용한 온도 범위와 pH 조건 하에서 lower phase 마이크로에멀전을 포함한 2상 영역만이 관찰되었을 뿐, lamellar liquid crystalline phase 혹은 middle-phase 마이크로에멀전을 포함한 3상은 형성되지 않았다.

30 °C와 50 °C에서의 양이온 계면활성제 수용액은 농도 조건에 관계없이 비교적 안정한 상태를 유지한 반면에 20 °C에서는 계면활성제 농도에 의해 수용액의 안정성이 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 또한 1 wt% 계면활성제 수용액의 거품 안정성은 수용액의 pH가 증가할수록 증가하며, 이러한 결과는 pH가 증가함에 따라 1 wt% 계면활성제의 표면장력이 감소하는 결과와 일관된 경향을 나타내었다.

이미다졸린 양이온 계면활성제의 표면 전하 측정을 위하여 제타 전위를 측정된 결과, 이미다졸린 계면활성제는 pH 조건에 상관없이 표면 전하 값이 양전하를 띠는 것을 확인할 수 있다. 계면활성제 농도가 증가함에 따라 흡착량은 증가하였으며, 양이온 계면활성제 수용액의 흡착량이 평형에 도달하는 시간은 계면활성제 농도 증가에 관계없이 비교적 빠른 시간에 평형에 도달하였다. 계면활성제 농도를 1 wt%로 고정한 상태에서 pH 조건을 달리하여 흡착된 계면활성제의 질량과 흡착 속도를 측정된 시험 결과에 의하면 계면활성제 흡착량은 pH 증가에 따라 감소하였고 또한 흡착이 평형에 도달하는 시간은 실험에서 사용한 모든 pH 조건에서 약 8~25분 정도 소요되었으며, 특히 중성 조건 근처에서 평형에 도달하는 시간이 오래 걸리는 것을 확인할 수 있었다. 또한 마찰 계수 값과 유연도 값을 통해서 이미다졸린 양이온 계면활성제가 섬유 표면에 작용하여 유연성을 주는 것을 확인하였으며, 알칼리 조건 하에서 섬유 유연 효과가 가장 우수하였다.

참고문헌

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. Kim, J. S., Park, J. S. and Lim, J. C., "Measurement of Isoelectric Point of Betaine Zwitterionic Surfactant by QCM," Accepted for Publication at *Korean J. Chem. Eng.*, (2008).
8. Kim, J. S., Park, J. S. and Lim, J. C., "Measurement of Isoelectric Point of Amine Oxide Zwitterionic Surfactant by QCM," Accepted for Publication at *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, (2008).
9. Miller, C. A. and Neogi, P., *Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects*, Marcel Dekker, New York(1985).
10. Cross, J. and Singer, E. J., *Cationic Surfactants*, Marcel Dekker, New York(1994).
11. Takano, S. and Tsuji, T., "Analysis of Cationic and Amphoteric Surfactants: III. Structural Analysis of Imidazolium Cationic Surfactants," *JAOCS*, **60**(4), 870-874(1983).
12. Takano, S. and Tsuji, T., "Analysis of Cationic and Amphoteric Surfactants: V. Structural Analysis of the Amphoteric Surfactants Obtained by the Reaction of 1-(2-Hydroxyethyl)-2-Alkyl-2-Imidazole with Ethyl Acrylate," *JAOCS*, **60**(10), 1798-1806(1983).
13. Takano, S. and Tsuji, T., "Analysis of Cationic and Amphoteric Surfactants: V. Structural Analysis of the Amphoteric Surfactants Obtained by the Reaction of 1-(2-Hydroxyethyl)-2-Alkyl-2-Imidazole with Sodium Monochloroacetate," *JAOCS*, **60**(10), 1807-1815(1983).
14. Huber, L. H., "Ecological Behavior of Cationic Surfactants from Fabric Softeners in the Aquatic Environment," *JAOCS*, **61**(2), 377-382(1984).
15. Ro, Y. C. and Nam, K. D., "Chemical Structural Characteristics of the Amphoteric Imidazole Surfactants," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **5**(5), 749-755(1994).
16. 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 Imidazole-," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **6**(4), 548-555(1995).
17. Levinson, M. I., "Rinse-Added Fabric Softener Technology at the Close of the Twentieth Century," *J. Surfact. Deterg.*, **2**(2), 223-235(1999).
18. Oh, J. H., "Study on the Micellization of Cetyltrimethylammonium Bromide in Diol Solution," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **11**(1), 80-86(2000).
19. Friedli, F. E., Keys, R., Toney, C. J., Portwood, O., Whittlinger, D. and Doerr, M., "Novel New Ester Quaternaries for Improved Performance Benefits as Rinse Cycle Fabric Softeners," *J. Surfact. Deterg.*, **4**(4), 401-405(2001).
20. Earl, G. W., Weisshaar, D. E., Paulson, D., Hanson, M., Uilk, J., Wineinger, D. and Moeckly, S., "Quaternary Methyl Carbonates: Novel Agents for Fabric Conditioning," *J. Surfact. Deterg.*, **8**(4), 325-329(2005).
21. Mishra, S. and Tyagi, V. K., "Synthesis and Performance Properties of Cationic Fabric Softeners Derived from Different Fatty Acids and 1(2-Hydroxyethylpiperazine)," *J. Surfact. Deterg.*, **11**(2), 167-173(2008).
22. Bistline, R. G., Hampson, J. W. and LinField, W. M., "Synthesis and Properties of Fatty Imidazolines and Their N-(2-Aminoethyl) Derivatives," *JAOCS*, **60**(4), 823-828(1983).
23. Bak, H. S., Choi, K. Y., Lee, J. D., Kim, Y. K. and Ahn, H. J., "Analysis of Imidazole Type Cationic Surfactants," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **9**(3), 404-406(1998).

24. Trubnikova, L. I., "Chemical Reactions of Surfactants with Acid-Base Dyes and Determination of Imidazolines in the Air of the Working Area," *J. Analytical Chemistry*, **56**(3), 243-248(2001).
25. Shi, S. C., Wang, X. Y., Yi, P. G., Cao, C. Z., Deng, T. T. and Su, J. S., "Influence of Alkyl Group of Imidazoliny-Quaternary-Ammonium-Salt on Corrosion Inhibition Efficiency," *J. Central South Univ. of Tech.*, **13**(4), 393-398(2006).
26. Lisitskii, V. V., Akhmetchenko, Z. A., Alekhina, I. E. and Murinov, Y. I., "Hydrolysis of 2-Substituted and 1,2-Disubstituted Imidazolines," *Russian J. Applied Chem.*, **80**(5), 782-797(2007).
27. Bajpai, D. and Tyagi, V. K., "Microwave Synthesis of Cationic Fatty Imidazolines and their Characterization," *J. Surfact. Deterg.*, **11**(1), 79-87(2008).
28. Nilsson, P. G., Pacynko, W. F. and Tidty, 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 Int. Sci.*, **9**(1-2), 117-123(2004).
29. 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**, 275-283(2001).
30. Kim, J. S. and Lim, J. C., Unpublished Data.
31. Park, J. S. and Lim, J. C., "Investigation on a Zwitterionic Surfactant Having Ethylene Oxide," *Applied Chem.*, **10**(2), 605-608(2006).
32. 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).
33. 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).