J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 1, February 2009, 9-14

QCM (Quartz Crystal Microbalance)을 활용한 Amine Oxide 양쪽성 계면활성제의 등전점 측정에 관한 연구

김지성 · 박준석 · 임종주†

동국대학교 공과대학 화공생물공학과
(2008년 7월 2일 접수, 2008년 8월 3일 채택)

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

JiSung Kim, JunSeok Park, and JongChoo Lim†

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

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 amine oxide 양쪽성 계면활성제에 대하여 계면활성제의 기본적인 물성(임계 마이셀 농도, 표면장력, 계면장력, 접촉각, 점도, 계면활성제 시스템의 상거동 등)을 측정하였으며, 또한 계면활성제 수용액에 대하여 zeta potential 측정과 QCM 실험을 통하여 양쪽성 계면활성제가 양이온 계면활성제에서 음이온 혹은 비이온 계면활성제로 작용이 전환되는 등전점을 결정하였다. 본 실험에서 사용한 amine oxide 양쪽성 계면활성제의 등전점은 7.35와 7.4인 것을 각각 zeta potential 측정과 QCM 실험을 통하여 확인할 수 있었으며, 이 결과는 문헌에 보고된 값과 유사한 결과를 나타냄을 알 수 있었다.

A zwitterionic surfactant shows not only detergency but also softening 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 inter-conversion of cleaning and softening effects depending on pH of the aqueous solution. In this study, the dual function characteristics of an amine oxide zwitterionic surfactant were investigated by measuring the zeta potential and the isoelectric point using quartz crystal microbalance (QCM). In addition, the physical properties of an amine oxide surfactant such as critical micelle concentration, surface tension, interfacial tension, contact angle and viscosity were measured and phase behavior study was also performed. The isoelectric point of an amine oxide surfactant determined by zeta potential measurement was near 7.35 and that obtained by QCM experiment was about 7.4, where both results were found to be close to the value reported in the literature.

Keywords: *zwitterionic surfactant, amine oxide, isoelectric point, quartz crystal microbalance (QCM), zeta potential*

1. 서　　론

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 수용액상에서 계면활성제의 친수성이 음전하를 띄고 있는 음이온 계면활성제(anionic surfactant)와 양전하를 띄고 있는 양이온 계면활성제(cationic surfactant), 그리고 pH 조건에 따라 음전하 또는 양전하를 띄는 양쪽성 계면활성제(zwitterionic 혹은 amphoteric surfactant)로 구별된다. 계면활성제는 용액의 표면장력 저하, 습윤, 유화, 가용화, 분산, 기포성 등의 특성을 가지며, 이러한 성질을 이용하여 섬유산업, 염색산업, 피혁산업, 제지, 화장품, 의약, 농약, 고분자, 플라스틱 관련 산업, 자동차, 도료, 금속 공업, 토목·건축 산업, 생활용품, 세정제 등 많은 분야에서 사용되고 있으며, 또한 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.

† 교신저자 (e-mail: jongchoo@dongguk.edu)

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 유화력, 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[1,2].

양쪽성 계면활성제는 피부, 눈 및 점막에 대하여 온화하며, 미생물에 의하여 쉽게 분해되므로 화장품, 샴푸, 목욕세제, 액체비누, 피부세정제, 화장 제거용 크림 등 다양한 분야에서 적용될 수 있다[3,4]. 또한 양쪽성 계면활성제는 한 분자 내에 양이온 기와 음이온 기를 갖고 있으므로 수용액의 pH 조건에 따라 양이온 혹은 음이온 계면활성제로 존재할 수 있으며, 이러한 양쪽성 계면활성제의 물리적 특성을 이해하는 데 있어서 등전점(isoelectric point)을 규명하는 것이 매우 중요하다[4-10]. 따라서 본 연구에서는 세정력과 유연력을 동시에 구현할 수 있는 양쪽성 계면활성제에 대하여 계면활성제의 기본적인 물성(임계 마이셀 농도, 표면장력, 계면장력, 접촉각, 점도, 계면활성제 시스템의 상거동 등)을 측정하고자 하였다. 또한 pH 조건에 따른 계면활성제 수용액의 제타전위(zeta potential) 측정과 quartz crystal microbalance (QCM) 실험을 통한 계면활성제 흡착량 측정으로부터 양쪽성 계면활성제가 양이온 계면활성제에서 음이온 혹은 비이온 계면활성제로 작용이 전환되는 등전점을 결정하였다.

2. 실 험

2.1. 실험재료

본 실험에서는 양쪽성 계면활성제로 산업체에서 널리 사용되어 온 lauryl dimethyl amine oxide ($C_{12}H_{25}N(CH_3)_2O$, 순도 32.5%, 애경정밀화학)를 사용하였으며, QCM 측정 비교를 위하여 음이온 계면활성제로 TREM-LF 40 (sodium alkyl allyl sulfosuccinate, 순도 40%, Cognis), 양이온 계면활성제로 oleyl 지방산이 붙어있는 imidazoline (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 물성 측정

계면활성제 수용액의 농도는 각각 1, 3, 5 wt%로 하였으며, pH는 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH 수용액을 각각 사용하여 조절하였다. 수용액의 pH는 Mettler Toledo사의 MP230 pH meter를 사용하여 측정하였으며, 계면활성제의 표면장력은 ring & plate method tensiometer (K100, Kruss, Germany)와 maximum bubble pressure tensiometer (BP2, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였다. 점도는 Ostwald 점도계를 사용하여 측정하였으며, 접촉각(contact angle)은 pendant drop tensiometer (DSA100, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였다. 몰농도 변화에 따른 표면장력을 maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 측정하였으며, 더 이상 표면장력 값이 변하지 않는 점을 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)로 결정하였다.

계면활성제 수용액과 오일상 사이의 계면장력은 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 헹군 다음 건조시켜 사용하였다. 계면활성제 수용액을 관에 채운 후 10 μL 주사기를 이용하여 오일을 주입하였으며, 3회 이상 측정한 후 평균하여 구하였다.

접촉각은 시료 부피 3.0 μL을 glass slide에 떨어뜨린 3 s 후부터 10 s간 측정한 평균값을 사용하였으며, 계면활성제 수용액의 점도는 20 ℃의 항온조에서 Ostwald 점도계를 이용하여 측정하였다.

2.2.2. Zeta potential 측정을 통한 등전점 확인

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 수용액의 zeta potential (ELS-8000, Otsuka, Japan)을 측정하였으며, 계면활성제 수용액의 zeta potential이 0인 pH 값을 등전점으로 정의하였다. 동일한 조건의 계면활성제 수용액을 4회 측정하여 그 평균값으로 나타내었다.

2.2.3. QCM을 활용한 등전점 및 표면 흡착량 확인

Zeta potential 측정 실험에서 사용된 것과 동일한 계면활성제 수용액을 SiO_2와 gold quartz crystal 표면에 각각 흘려주면서 진동수(frequency) 변화량을 측정한(Q-sense E4, Q-sense, Sweden) 후 진동수 변화를 q-tool 프로그램을 이용하여 질량 변화로 환산하여 각각의 quartz crystal 표면에 흡착된 계면활성제의 질량을 측정하였고, pH 조건에 따른 계면활성제 수용액의 흡착량 변화 추이로부터 등전점을 결정하였다.

2.2.4. 상평형 실험

계면활성제-물 2성분 시스템에 대한 상평형 실험을 위하여 pH를 각각 달리한 5 wt%의 계면활성제 수용액을 제조하였다. 제조한 시료들을 13 mm-ID flat-bottomed 시험관(test tube)에 10 μL씩 각각 넣은 후 와류믹서(vortex mixer)에서 약 30 s 동안 교반하였다. 시료가 담긴 시험관을 온도가 ± 0.1 ℃ 범위까지 정확히 조절이 가능한 항온조에 넣고 30, 40, 50, 60 ℃에서 각각 10일 동안 시료가 평형에 도달하도록 하였으며, 단 10일 이상이 지나도 상분리가 되지 않는 시료는 안정한 에멀젼(emulsion) 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_α)는 cross polarizer를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양쪽성 계면활성제 물성 측정

Amine oxide 계면활성제 수용액의 몰농도 변화에 따라 표면장력을 측정한 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에 나타낸 결과에서 볼 수 있듯이 amine oxide 양쪽성 계면활성제의 CMC는 약 10^{-4} mol/L이며, CMC에서의 표면장력은 약 30 mN/m인 것을 확인할 수 있다. 이

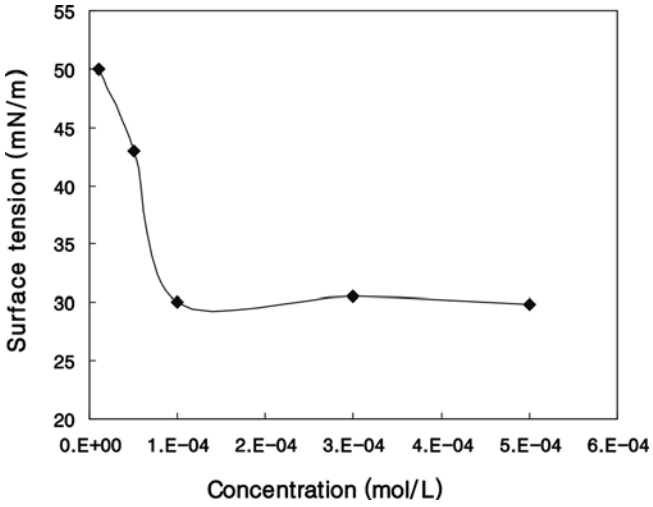

Figure 1. Surface tension measurement of amine oxide surfactant with concentration at 25 ℃.

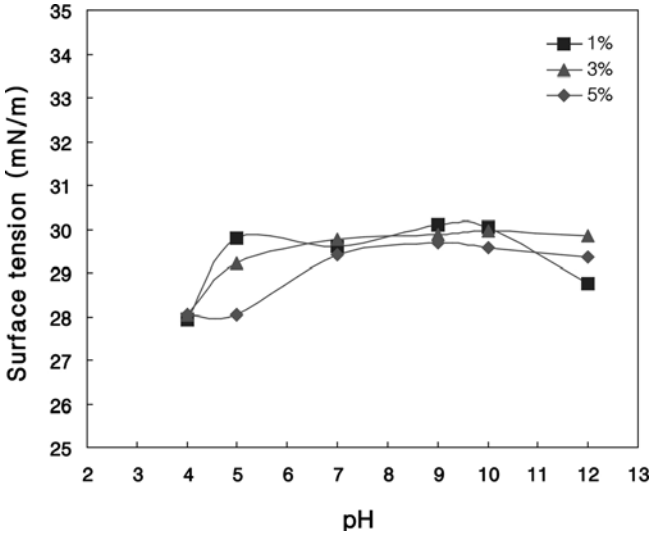

Figure 2. Surface tension measurement of amine oxide surfactant with pH at 25 ℃.

러한 결과는 다른 양쪽성 계면활성제의 CMC 측정 결과와 비슷한 값을 나타낸 것이다[11-16]. 또한 1, 3, 5 wt% 계면활성제 수용액에 대하여 각각 pH와 농도를 변화시키면서 측정한 표면장력을 Figure 2에 나타내었으며, 그 결과를 Table 1에 정리하여 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 표면장력은 농도에 관계없이 비교적 일정한 값을 갖는 것을 알 수 있다. 또한 수용액의 pH를 증가시킴에 따라 계면활성제 수용액의 표면장력은 증가하다가 pH 9 이상의 조건에서는 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 Figure 3에 나타내었다. Figure 3의 결과에서 볼 수 있듯이 평형에 도달하였을 때의 표면장력 값은 약 30 mN/m이며, 계면활성제의 몰농도에 비례하여 CMC에 도달하는 속도가 증가함을 확인할 수 있으나 수용액 상의 계면활성제 농도가 낮은 조건에서는 평형에 도달하는 데 많은 시간이 소요되는 것을 알 수 있다. Figure 3과 Table 1에서 알 수 있듯이 계면

Table 1. Surface Tension of Amine Oxide Surfactant Solution with pH and Concentration at 25 ℃

Conc. \ pH	4	5	7	9	10	12
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

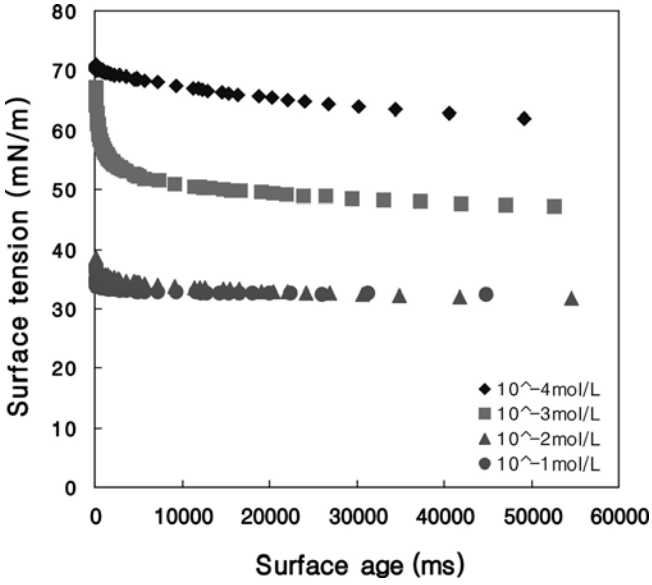

Figure 3. Dynamic surface tension measurement of amine oxide surfactant using maximum bubble pressure tensiometer at 25 ℃.

활성제 수용액의 표면장력은 CMC 이상의 농도에서 약 30 mN/m로서 일정한 값을 가지며, pH 변화에 따라서도 큰 변화를 나타내지 않았다. 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% 계면활성제 수용액에 대하여 접촉각과 점도를 측정한 결과, 각각 42.2°, 1.019 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 Figure 4에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 pH 5와 9의 조건에서는 계면장력이 1.2×10^{-4} mN/m로서 거의 동일한 값을 가지며, 평형에 도달하는 시간도 약 8분이 소요되는 유사한 결과를 나타내었다. 반면에 수용액의 pH가 7인 조건에서는 계면장력은 1.5×10^{-4} mN/m을 나타내었다. 이 측정값은 초기 수용액의 pH가 각각 산성과 알칼리 조건인 경우들과 비교하여 조금 높은 값이지만 큰 차이를 나타내지는 않았다. 다만 수용액의 pH가 7인 조건에서는 평형에 도달하는데 약 30 min의 시간이 소요되어 pH가 각각 5와 9인 경우들과 비교하여 오래 걸리는 경향을 나타내었다.

3.2. Zeta potential 측정을 통한 등전점 측정

양쪽성 계면활성제는 등전점을 기준으로 등전점 이하의 pH 조건에서 양이온 계면활성제로 작용하며, 등전점 이상의 pH 조건에서는 음

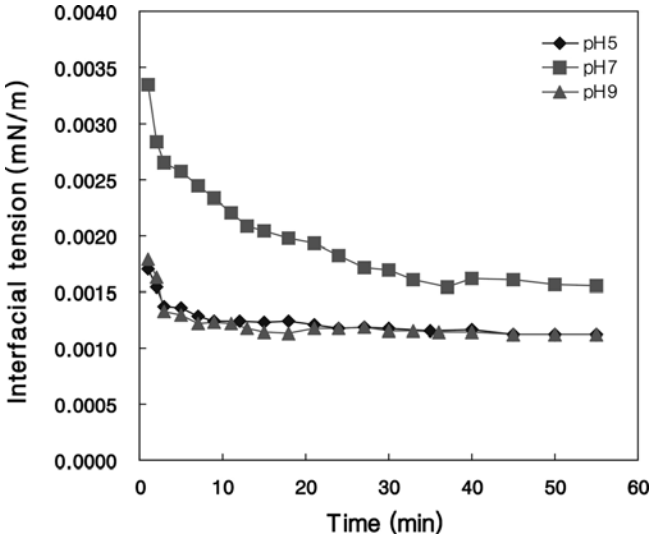

Figure 4. Interfacial tension measurement of amine oxide surfactant with pH at 25 ℃.

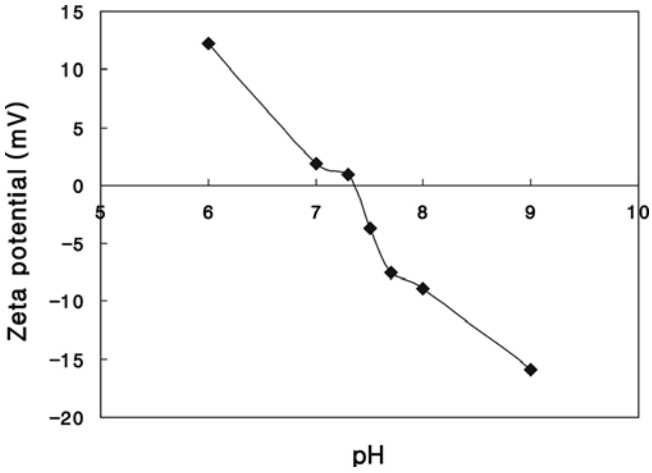

Figure 5. Zeta potential measurement of amine oxide surfactant solution with pH at 25 ℃.

이온 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 가능하다. 이러한 점에서 양쪽성 계면활성제의 등전점을 측정하는 것이 필요하며, 또한 실제로 등전점을 기준으로 하여 양쪽성 계면활성제의 특성이 변화되는지 여부를 확인하는 것이 매우 중요하다.

수용액의 pH 조건에 따른 계면활성제 수용액의 zeta potential 측정을 통하여 등전점을 결정하였으며, zeta potential 측정은 등전점을 결정하기 위하여 일반적으로 많이 사용되는 방법이다[19]. 이를 위하여 pH 조건에 따라 0.01 wt% 계면활성제 수용액의 zeta potential을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 5와 Table 2에 각각 나타내었다. Figure 5와 Table 2의 결과에서 볼 수 있듯이 pH가 약 7.35인 조건에서 zeta potential 값이 0을 가지며, pH 7.35 이하의 조건에서는 zeta potential이 양의 값을 갖고 pH 7.35 이상의 조건에서는 zeta potential이 음의 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로 미루어 보아 실험에서 사용한 amine oxide 양쪽성 계면활성제는 중성 영역에서 등전점을 가지며, 이는 amine oxide의 등전점이 pH 8 이하라고 문헌상에 보고된 것과도 일치하는 결과이다[20].

Table 2. Zeta Potential Measurement of Amine Oxide Surfactant Solution with pH at 25 ℃

pH	6	7	7.3	7.5	7.7	8	9
Zeta Potential (mV)	12.21	10.85	0.91	-3.67	-7.54	-8.88	-15.87

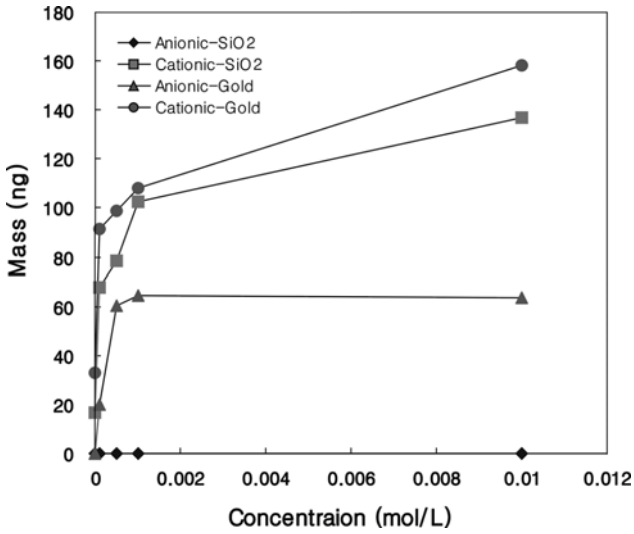

Figure 6. Measurement of adsorption of ionic surfactants with concentration at 25 ℃.

3.3. QCM을 활용한 등전점 및 흡착량 측정

양쪽성 계면활성제의 등전점 측정과 등전점을 기준으로 한 양쪽성 계면활성제의 특성 변화를 확인하기 위하여 QCM 실험을 수행하였다. QCM 실험은 표면이 음전하를 띄는 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[17-19]. 본 실험에서는 gold와 SiO_2가 각각 코팅된 quartz crystal을 사용하였으며, gold가 코팅된 quartz crystal의 등전점은 5이며, SiO_2가 코팅된 quartz crystal의 등전점은 2이다.

우선 본 실험에서 사용한 SiO_2와 gold가 각각 코팅된 quartz crystal의 표면 전하가 음전하를 띄고 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_2와 gold가 각각 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 Figure 6에서 볼 수 있듯이 SiO_2 quartz crystal의 경우, 음이온 계면활성제는 거의 흡착되지 않았으며, 반면에

Table 3. Adsorption Time and Amount of Amine Oxide Surfactant with pH at 25 ℃

	pH	5	6	7	7.3	7.5	7.7	8	9
Gold	Mass (ng)	161.70	128.70	132.00	136.95	85.80	82.50	66.00	57.75
	Time (min)	7.17	6.38	9.43	15.68	7.58	7.67	14.43	7.75
SiO_2	Mass (ng)	166.65	155.10	153.45	156.75	132.00	120.45	110.55	102.30
	Time (min)	7.80	6.88	7.33	8.58	5.88	5.87	6.25	8.08

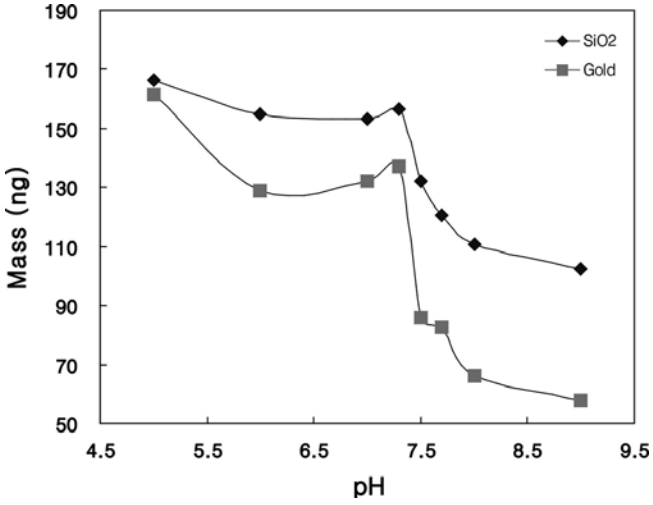

Figure 7. Measurement of adsorption of amine oxide surfactant with pH at 25 ℃.

양이온 계면활성제는 농도에 따라 흡착량이 증가하였다. Gold quartz crystal의 경우에는 SiO_2 quartz crystal의 경우와 달리 음이온 계면활성제의 농도를 증가시킴에 따라 흡착량이 증가하다가 1×10^{-3} mol/L 이상의 농도 조건에서는 흡착량이 일정한 값을 나타내었으며, 양이온 계면활성제 흡착량이 음이온 계면활성제 흡착량과 비교하여 매우 크게 나타났다. 이 결과로부터 SiO_2와 gold가 각각 코팅된 quartz crystal의 표면은 음전하를 띄고 있는 것을 확인할 수 있었다.

위의 실험결과를 바탕으로 음전하를 띄고 있는 SiO_2와 gold의 quartz crystal 표면에 각각 amine oxide 양쪽성 계면활성제 수용액을 흘려주면서 흡착된 계면활성제의 질량을 측정하여 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에 나타내었듯이 SiO_2와 gold의 경우 모두, 계면활성제 흡착량이 pH 7.3까지는 약간 감소하다가 pH를 더 증가시킴에 따라 크게 감소함을 알 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, 특히 계면활성제 흡착량이 급격하게 감소하는 pH를 등전점이라고 할 수 있다. 따라서 QCM 측정 결과로부터 본 실험에서 사용한 amine oxide 양쪽성 계면활성제의 등전점은 pH 7.3~7.5에 존재하며, 약 7.4임을 알 수 있다.

Table 3에 pH 조건에 따른 계면활성제 흡착량과 흡착 시간을 정리하여 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있듯이 양쪽성 계면활성제 수용액의 흡착량이 평형에 도달하는 시간은 모든 pH 조건에서 6~16 min으로 비교적 빠른 시간에 평형에 도달하며, pH 7.3의 조건에서 흡착 속도가 가장 느린 것을 알 수 있다. 특히 흡착 속도가 pH 7.3의 조건에서 가장 느린 결과는 Figure 4에 나타낸 계면장력 측정에서 가장 높은 계면장력 값을 나타낸 pH 7의 조건과 매우 근접함을 알 수 있다. 또한 Figures 5와 7에 각각 나타낸 양쪽성 계면활성제 수용액의 zeta potential과 QCM 측정 결과를 비교해 보면, 등전점 측정 결과가 유사함을 확인할 수 있다.

3.4. 계면활성제-물 2성분 시스템의 상평형 실험

양쪽성 계면활성제와 물로 이루어진 2성분 시스템에 대하여 30~60 ℃의 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 ℃에서 각각 10일 동안 관찰한 결과, 실험에서 사용한 온도 범위와 pH 조건 하에서 마이셀 수용액(micellar solution)의 L_1 상만이 관찰되었으며, 그 이외의 상은 나타나지 않았다. 이러한 결과는 다른 연구에서도 보고된 바 있다[21,22].

4. 결 론

양쪽성 계면활성제는 등전점 이하의 pH 조건에서 양이온 계면활성제로 작용함으로써 유연력을 나타낼 수 있으며, 등전점 이상의 pH 조건에서는 음이온 혹은 비이온 계면활성제로 작용함으로써 세정력을 구현할 수 있으므로 양쪽성 계면활성제의 특성을 잘 활용하면 세정력과 유연력의 두 가지 기능을 동시에 구현하는 것이 가능하다. 이러한 점에서 양쪽성 계면활성제의 등전점을 측정하는 것이 필요하고 또한 등전점을 기준으로 하여 양쪽성 계면활성제의 특성이 변화되는지 여부를 확인하는 것이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 amine oxide 양쪽성 계면활성제에 대하여 계면활성제의 기본적인 물성(임계 마이셀 농도, 표면장력, 계면장력, 접촉각, 점도, 계면활성제 시스템의 상거동 등)을 측정하였으며, 또한 계면활성제 수용액에 대하여 zeta potential 측정과 QCM 실험을 통하여 양쪽성 계면활성제가 양이온 계면활성제에서 음이온 혹은 비이온 계면활성제로 작용이 전환되는 등전점을 결정하였다.

Amine oxide 계면활성제 수용액의 농도 변화에 따라 표면장력을 측정한 결과, CMC는 약 10^{-4} mol/L이며, CMC에서의 표면장력은 약 30 mN/m인 것을 확인하였다. 또한 계면활성제 수용액의 pH를 증가시킴에 따라서 계면활성제 수용액의 표면장력은 증가하다가 pH 9 이상의 조건에서는 다시 감소하나 그 변화는 매우 작았다. Maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 계면활성제 수용액의 표면장력(dynamic surface tension)을 측정한 결과에 의하면 평형에 도달하였을 때의 표면장력 값은 약 30 mN/m이며, 계면활성제의 농도에 비례하여 CMC에 도달하는 속도가 증가하나 수용액 상의 계면활성제 농도가 낮은 조건에서는 평형에 도달하는 데 많은 시간이 소요되었다.

계면활성제 수용액의 접촉각과 점도는 계면활성제 농도와 pH 조건에 따라 큰 변화가 없이 각각 42.2°, 1.019 cP의 일정한 값을 나타내었으며, 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-decane 사이의 계면장력은 실험에서 사용한 pH 조건하에서 $1.2 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ mN/m의 값을 가졌다. 또한 계면활성제 수용액은 30∼60 ℃에서 pH 조건에 관계없이 마이셀 수용액(micellar solution)의 L_1 상이 존재하였다.

Zeta potential 측정을 통하여 본 실험에서 사용한 amine oxide 양쪽성 계면활성제의 등전점이 7.35임을 확인할 수 있었다. 또한 SiO_2와 gold가 각각 코팅된 quartz crystal을 사용하여 QCM 측정 실험을 수행한 결과, 계면활성제 흡착량은 pH 7.3까지는 약간 감소하다가 pH를 더 증가시킴에 따라 크게 감소하므로 등전점은 pH 7.3∼7.5에 존재함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. W. G. Cutler and E. Kissa, Detergency, Theory and Technology, Surfactant Science Series, **20**, 1, Marcel Dekker, New York (1987).
2. A. M. Schwartz, The Physical Chemistry of Detergency, ed. E. Matijevic, Surface Colloid Sci., **195**, Wiley, New York (1972).
3. D. S. Han, K. M. Yoo, J. S. Park, G. Y. Chi, K. M. Lee, and J. C. Lim, *Applied Chemistry*, **11**, 229 (2007).
4. K. Rendall, G. J. T. Tiddy, and M. A. Trevethan, *J. Colloid Interface Sci.*, **98**, 565 (1984).
5. H. Hoffmann, C. Thunig, and C. A. Miller, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **67**, 223 (1992).
6. Y. C. Ro and K. D. Nam, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**, 749 (1994).
7. M. J. Rosen, T. Gao, Y. Nakasuji, and A. Masuyama, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **88**, 1 (1994).
8. M. J. Rang, J. C. Lim, C. A. Miller, C. Thunig, and H. H. Hoffmann, *J. Colloid Interface Sci.*, **175**, 440 (1995).
9. I. Harwigsson, F. Tiberg, and Y. Chevalier, *J. Colloid Interface Sci.*, **183**, 380 (1996).
10. P. D. Maria, A. Fontana, C. Gasbarri, and G. Siani, *Tetrahedron*, **61**, 7176 (2005).
11. Y. C. Ro, T. Y. Kim, J. K. Jeong, and K. E. Nam, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 215 (1996).
12. Y. C. Ro, S. J. Lee, and K. D. Nam, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**, 548 (1995).
13. M. Yaseen, Y. Wang, T. J. Su, and J. R. Lu, *J. Colloid Interface Sci.*, **288**, 361 (2005).
14. M. Yaseen, J. R. Lu, J. R. P. Webster, and J. Penfold, *Biophysical chemistry*, **117**, 131 (2005).
15. A. Pandit, C. A. Miller, and L. Quintero, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **98**, 35 (1995).
16. I. Baquerizo, M. A. Ruiz, J. A. Holgado, M. A. Cabrerizo, and V. Gallardo, *Il Farmaco*, **55**, 583 (2000).
17. J. S. Park and J. C. Lim, *Applied Chem.*, **10**, 605 (2006).
18. D. S. Han, K. M. Yoo, J. S. Park, G. Y. Chi, K. M. Lee, I. S. Cho, and J. C. Lim, *Applied Chem.*, **11**, 229 (2007).
19. T. Y. Chiu and A. E. James, *Colloid Surf. A: Physicochem, Eng. Aspects*, **280**, 58 (2006).
20. M. W. Jeong, S. G. Oh, and Y. C. Kim, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **181**, 247 (2001).
21. P. G. Nilsson, W. F. Pacynko, and G. J. T. Tiddy, *Current Opinion Colloid Interface Sci.*, **9**, 117 (2004).
22. Z. Limin, L. Ganzuo, and S. Zhiwei, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **190**, 275 (2001).