

EO가 부가된 아민 옥사이드 양쪽성 계면활성제의 유연력에 관한 연구

김지성 · 모다희 · 이진선 · 박준석* · 한동성* · 임종주†

동국대학교 화공생물공학과
100-715 서울특별시 중구 필동로 1길 30
*애경산업(주) 중앙연구소
305-805 대전광역시 유성구 신성동 217-2
(2012년 1월 27일 접수, 2012년 2월 26일 채택)

Study on Softness of an EO Adducted Amine Oxide Zwitterionic Surfactant

JiSung Kim, DaHee Mo, JinSun Lee, JunSeok Park*, DongSung Han* and JongChoo Lim†

Department of Chemical and Biochemical Eng., Dongguk University-Seoul, 30 Pildong-ro 1-gil, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea

*Central Research Laboratories, Aekyung, 217-2 Shinsung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-805, Korea

(Received 27 January 2012; accepted 26 February 2012)

요 약

본 연구에서는 에틸렌 옥사이드가 부가된 3 종류의 아민 옥사이드 양쪽성 계면활성제에 대하여 임계 마이셀 농도, 표면장력, 계면장력, 접촉각, 점도, 기포 안정성 등을 측정하였다. 또한 계면활성제 수용액에 대한 제타전위 측정과 QCM (quartz crystal microbalance) 실험을 통하여 양쪽성 계면활성제가 양이온 계면활성제에서 비이온 계면활성제로 작용이 전환되는 등전점을 결정하였다. 제타전위 측정을 통하여 결정한 양쪽성 계면활성제의 등전점은 QCM 실험을 통하여 결정한 등전점 결과가 거의 일치하였으며, 표면 마찰 시험기를 사용하여 측정한 유연력 측정 결과와도 일치하는 경향을 나타내었다. 본 연구에서 사용한 3종류 계면활성제 모두, pH가 중성인 조건에서 섬유 유연 효과가 큰 것을 확인하였는데, 이러한 결과는 등전점 보다 낮은 산성 혹은 중성 조건에서 양이온 계면활성제로 작용함으로써 세탁 후 린스 과정에서 유연제로서 효과적으로 작용할 수 있음을 의미한다.

Abstract – In this study, the measurement of physical properties of 3 different ethylene oxide adducted zwitterionic surfactants were measured such as critical micelle concentration, surface tension, interfacial tension, contact angle, viscosity and foam stability. Also, the dual function characteristics of the zwitterionic surfactants were investigated by determining an isoelectric point, which were obtained using zeta potential measurement and QCM (quartz crystal microbalance) experiments. The isoelectric point of the synthesized zwitterionic surfactant determined by zeta potential measurement was close to that obtained by QCM experiment and both results have shown almost the same trend as that determined by the frictional property measured using an automated mildness tester. In particular, it has been observed that all three surfactants used during this study provide better softening effect at a pH of neutral condition than at an acidic or an alkaline condition. This result indicates that the synthesized surfactants act as a cationic surfactant at a pH of neutral condition and thus provide good softening effect during a rinsing cycle in the detergency process.

Key words: EO Adducted Zwitterionic Surfactant, Amine Oxide, Softness, Interfacial Properties, Isoelectric Point

1. 서 론

계면활성제는 표면장력 저하, 유화, 가용화, 분산, 습윤, 기포성 등의 특성으로 인하여 섬유산업, 염색산업, 피혁산업, 제지, 화장품, 의약, 농약, 고분자, 플라스틱 관련 산업, 자동차, 페인트와 도료, 금속공업용, 토목-건축 산업, 생활용품, 세정제 등 많은 분야에서 사용되고 있으며, 이러한 계면활성제의 다양한 응용분야 중에서 가장 중요한 분야가 계면활성제 총생산량의 50% 이상이 소요되고 있는 세

제 및 생활용품 산업이다[1-15]. 세제 및 생활용품 업계에서는 계면활성제의 세정력, 유연력, 기포력 등을 조절하기 위하여 다양한 구조에 관한 연구를 진행하여 왔으며, 최근에는 세정, 유연, 대전방지, 저자극성 등의 기능을 동시에 구현하는 복합기능의 신규 계면활성제 개발의 필요성이 증대되고 있다[16-18]. 특히 세정과 피부 및 섬유의 보호기능을 동시에 확보하는 것이 매우 중요한데, 이는 세정력을 향상시키기 위해서는 세정제의 주원료로 사용되는 비이온 및 음이온 계면활성제 또는 계면활성제 보조제의 유효력, 침투력, 기포력 등이 증가되어야 하나, 세정력을 높이는 경우 오염뿐만 아니라 피부 또는 섬유의 보호 성분까지 모두 제거가 되어 피부와 섬유의

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

손상이 일어나게 되기 때문이다[16,17,19].

관련업계에서는 이러한 기술적인 문제를 해결하고자 많은 노력을 기울여왔고, 최근에는 양이온 계면활성제의 구조변경 및 아민류 유연 성분, 점토(clay), 변형된 고분자(modified polymer) 등을 이용한 많은 연구가 진행되어 그 결과로 섬유 보호 성분이 함유된 세탁세제가 출시되기도 하였다. 또한 피부 손상을 최소화하기 위한 노력으로 저자극 계면활성제를 사용한 세제가 개발되었으며, 최근에는 당유도체인 APG (alkyl polyglucoside)를 사용한 세제도 개발되었다. 그러나 경제성을 갖추면서 세정력과 섬유보호, 피부 저자극의 성능을 동시에 구현할 수 있는 세제는 개발되고 있지 않은 실정이다. 세정은 오염 제거의 개념인 반면, 피부 및 섬유보호의 개념은 보호성분을 부착시키는 다소 상반된 개념으로 세정제에 보호성분을 첨가하거나 세정력을 낮추는(자극성을 낮추는) 방법으로 연구된 기존의 방식은 성능 구현에 한계가 있기 때문이다[16,17,19].

양쪽성 계면활성제(zwitterionic 혹은 amphoteric surfactant)는 피부, 눈 및 점막에 대하여 온화하며, 미생물에 의하여 쉽게 분해되므로 화장품, 샴푸, 목욕세제, 액체비누, 피부세정제, 화장 제거용 크림 등 다양한 분야에서 적용될 수 있다[16-20]. 최근 수요량이 급증하고 있는 양쪽성 계면활성제의 연구 동향은 유연성(mildness) 등의 기능 뿐 아니라 환경과 인체에 무해하고 자극이 적으며, 생분해성이 우수한 안전성과 생분해성을 동시에 갖춘 제품의 개발에 관심이 집중되고 있다[17,18].

양쪽성 계면활성제는 한 분자 내에 양이온 기와 음이온 혹은 비이온 기를 갖고 있으므로 수용액의 pH 조건에 따라 양이온 계면활성제와 음이온 혹은 비이온 계면활성제로 존재할 수 있다. 즉, 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[21-23]. 따라서 이러한 pH에 따른 양쪽성 계면활성제의 특성을 잘 활용하면 한 종류의 양쪽성 계면활성제 분자로 세정력과 유연력을 동시에 발휘할 수 있다[16,17,19,23].

본 연구에서는 세정력과 유연력을 동시에 구현할 수 있는 양쪽성 계면활성제에 대하여 계면활성제의 기본적인 물성(임계 마이셀 농도, 표면장력, 계면장력, 접촉각, 점도, 기포 안정성 등)을 측정하였다. 또한 양쪽성 계면활성제의 물리적 특성을 이해하는 데 있어서 중요한 등전점(isoelectric point) 규명을 위하여 pH 조건에 따른 계면활성제 수용액의 제타전위(zeta potential) 측정과 QCM (quartz crystal microbalance) 실험을 수행하였다. 그리고 제타전위 측정과 QCM 실험으로부터 결정한 등전점을 유연력 측정에 의하여 결정한 값과 비교하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 실험에서는 애경산업에서 합성한 DE12-OSA28-AO, DE15-OSA28-AO 및 DE18-OSA28-AO의 양쪽성 계면활성제(N,N-di-[2-(alkylamido)ethyl]-N-polyoxyethylene amine oxide)를 실험에 사용하였다. 여기서 DEn-OSA28-AO는 에틸렌 옥사이드 EO (ethylene oxide, EO) n몰이 부가된 계면활성제를 나타낸 것으로, 예를 들어 DE12-OSA28-AO는 에틸렌 옥사이드 12몰이 부가된 계면활성제이다.

계면활성제 합성을 위하여 우선 지방산과 디에틸렌트리아민

(diethylenetriamine)을 몰 비로 1:2로 하여 200 °C에서 6시간 동안 반응을 진행하여 이미다졸린(imidazoline) 구조를 형성하였으며, 지방산으로는 스테아릴(stearyl) 지방산과 올레일(oleyl) 지방산을 몰 비로 8:2로 혼합한 혼합 지방산을 사용하였다. 이후 120~180 °C의 온도 조건에서 1시간 동안 물을 투입하여 이미다졸린 구조를 파괴함으로써 디알킬 아미도아민(dialkyl amidoamine)의 구조를 얻었다. 알칼리 촉매(KOH) 하의 150 °C 온도 조건에서 디알킬 아미도아민에 에틸렌 옥사이드를 부가하였다. EO가 부가된 디알킬 아미도아민은 3급 아민을 형성함으로 4급화 반응이 가능하며, 과산화수소(H₂O₂)를 사용하여 70 °C에서 8시간 동안 아민옥사이드 반응을 진행하였다. 합성에서 생성된 중간체 및 최종 계면활성제 합성물에 대한 분석과 합성 과정에 관한 자세한 내용은 이미 문헌에 기술된 바 있다[17,23].

2-2. 실험방법

계면활성제 수용액의 표면장력은 ring & plate method tensiometer (K100, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였으며, 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)는 농도 증가에 따라 더 이상 표면장력 값이 변하지 않는 농도를 기준으로 하여 결정하였다. 또한 계면활성제 수용액의 동적 표면장력(dynamic surface tension)은 maximum bubble pressure tensiometer (BP2, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였다. 계면활성제 수용액의 점도는 Ostwald 점도계를 사용하여 측정하였으며, 접촉각(contact angle)은 pendant drop tensiometer (DSA100, Kruss, Germany)를 사용하여 시료 부피 3.0 μL을 슬라이드 글라스에 떨어뜨린 3초 후부터 10초간 측정된 평균값으로부터 구하였다.

계면활성제 수용액과 n-decane 오일 사이의 시간에 따른 동적 계면장력(dynamic interfacial tension)은 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 행군 다음 건조시켜 사용하였다. 계면활성제 수용액을 관에 채운 후 10 μL 주사기를 이용하여 오일을 주입한 후 계면장력 값이 평형에 도달할 때까지의 시간에 따른 값을 측정하였다.

Foamscan (IFAC, Germany)을 사용하여 계면활성제 수용액의 거품 안정성(foam stability)을 평가하였다. 이를 위하여 1 wt% 계면활성제 수용액 10 mL를 투명한 유리관에 주입하고 공기의 압력을 이용하여 150 cm³의 거품을 형성하게 한 후 시간에 따른 거품의 부피 감소를 측정하였다. 본 연구에서는 거품의 초기 부피 150 cm³으로부터 700 sec 동안 거품의 부피가 감소한 비율을 측정하여 계면활성제 시스템에 대한 거품 안정성 여부를 판단하였다.

계면활성제 수용액에 대한 상평형(phase equilibrium) 실험을 위하여 pH를 4, 6, 8, 10의 조건으로 각각 달리한 5 wt%의 계면활성제 수용액을 제조한 후, 시료들을 시험관에 10 mL씩 각각 넣고 와류믹서(vortex mixer)에서 약 30초 동안 교반하였다. 시료가 담긴 시험관을 온도가 ±0.1 범위까지 정확히 조절이 가능한 항온조에 넣고 25, 30, 40, 50, 60 °C에서 각각 10일 동안 시료가 평형에 도달하도록 하였으며, 해당 온도에서 시료의 상의 외관과 부피의 변화가 없을 때를 시료가 평형에 도달한 것으로 간주하고 이때의 상의 수와 형태를 관찰하였다[4-9,12-16,21,22]. 계면활성제 수용액의 pH는 Mettler Toledo 사의 MP230 pH meter를 사용하여 측정하였으며, pH는 0.1N HCl과 0.1N NaOH 수용액을 각각 사용하여 조절하였다.

농도 0.01 wt%의 계면활성제 수용액을 0.1N HCl과 0.1N NaOH로

적정하여 다양한 pH 조건의 계면활성제 수용액을 제조하였다. 제조한 계면활성제 수용액의 제타전위(ELS-8000, Otsuka, Japan)를 25의 온도조건에서 측정하였으며, 계면활성제 수용액의 제타전위 값이 0인 pH 값을 등전점으로 결정하였다.

또한 제타전위 측정 실험에서 사용한 동일한 계면활성제 수용액을 실리카(SiO_2)와 Au(gold)가 각각 코팅된 석영 결정(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 석영 결정 표면에 흡착된 계면활성제의 질량을 구하였고, pH 조건에 따른 계면활성제 수용액의 흡착량 변화 추이로부터 등전점을 결정하였다[16,19,21-25].

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 이용하여 면포를 세정하였다. 세정을 마친 면포를 24시간 동안 완전하게 건조시킨 후 표면 마찰 시험기를 사용하여 표면 마찰과 거칠기를 측정하였다. 평균 마찰계수 값을 나타내는 MIU 값과 표면의 거칠기를 측정한 값을 분석 프로그램을 활용하여 실험 조건과 유사한 섬유의 특성과 비교하여 상대적인 유연도를 구한 값을 나타내는 NUMERI 값을 산출하고, 이를 통하여 섬유 표면의 유연력을 평가하였다[24,25].

3. 결과 및 고찰

3-1. 계면활성제 특성

합성한 계면활성제 DE12-OSA82-AO, DE15-OSA82-AO 및 DE18-OSA82-AO의 3 종류에 대하여 CH_3I (iodomethane)를 이용하여 수율을 측정할 결과, 81.0~88.4% 이었으며, 합성한 계면활성제의 성분 조성을 Table 1에 요약하여 각각 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 3종의 계면활성제 모두 활성 성분은 질량 기준으로 50% 이상이며, 분자량은 1012~1276이었다. 아민 옥사이드 양쪽성 계면활성제 수용액의 물농도 변화에 따라 표면장력을 측정할 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타낸 결과에서 볼 수 있듯이 DE12-OSA82-AO, DE15-OSA82-AO 및 DE18-OSA82-AO 계면활성제의 CMC는 각

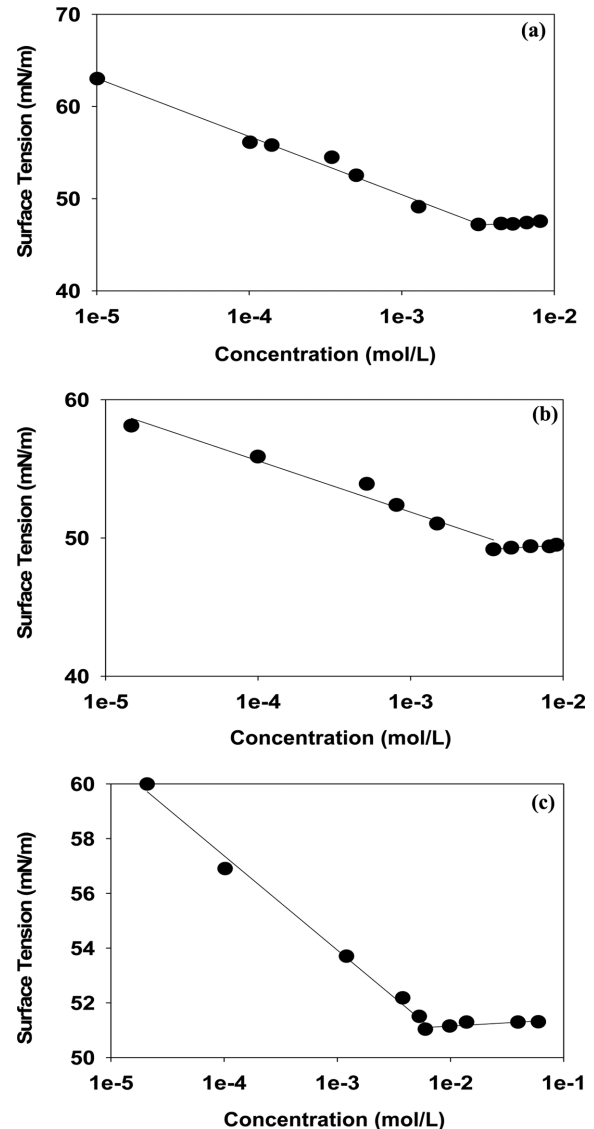


Fig. 1. CMC measurement of DE-OSA28-AO surfactant at 25 °C: (a) DE12-OSA28-AO; (b) DE15-OSA28-AO; (c) DE18-OSA28-AO.

각 3.19×10^{-3} , 3.50×10^{-3} 및 6.02×10^{-3} mol/L이며, 또한 CMC 조건에서의 표면장력 값은 각각 47.20, 49.16, 51.03 mN/m 이었다. 이러한 결과는 다른 양쪽성 계면활성제의 CMC 및 CMC에서의 표면장력 측정 결과와 비슷한 값을 나타낸 것이다[16,21-23].

Du Nuoy ring tensiometer를 사용하여 아민 옥사이드 양쪽성 계면활성제 수용액의 pH와 농도를 변화시키면서 측정한 표면장력 값을 Table 2에 정리하여 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 계면활

Table 1. Composition of DE-OSA28-AO surfactant in weight percent used during this study

	DE12-OSA28-AO	DE15-OSA28-AO	DE18-OSA28-AO
Active Component	50.8	50.7	50.6
Propylene Glycol	15.0	15.0	15.0
Ethanol	10.0	10.0	10.0
Water	24.2	24.3	24.4
Average Molecular Weight	1012.5	1144.3	1276.7
pH ^a	6.84	6.91	7.02

^a 1 wt% surfactant solution

Table 2. Surface tension measurement for DE-OSA28-AO surfactant at 25 °C

		(dyne/cm)			
		pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
DE12-OSA28-AO	1 wt%	47.3±0.2	47.1±0.3	47.2±0.1	47.1±0.3
	3 wt%	47.3±0.2	47.0±0.3	47.1±0.2	47.2±0.1
	5 wt%	47.2±0.3	47.1±0.2	47.1±0.2	47.1±0.2
DE15-OSA28-AO	1 wt%	49.2±0.1	49.3±0.2	49.1±0.2	49.3±0.3
	3 wt%	49.1±0.2	49.2±0.1	49.0±0.1	49.2±0.2
	5 wt%	49.1±0.2	49.1±0.2	49.1±0.2	49.1±0.1
DE18-OSA28-AO	1 wt%	51.2±0.2	51.1±0.3	51.0±0.2	51.0±0.3
	3 wt%	51.0±0.2	51.1±0.1	51.1±0.3	50.9±0.3
	5 wt%	51.1±0.2	50.9±0.2	50.9±0.3	50.8±0.2

성제의 농도를 증가시키기에 따라 표면장력은 약간 감소하는 경향을 나타내었으나 비교적 큰 차이가 없었다. 이는 CMC 조건에서는 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자들로 포화되어 있어서 계면활성제 농도를 CMC 이상으로 증가하여도 계면에 존재하는 계면활성제 분자 개수는 더 이상 증가하지 않기 때문이다. 또한 일정한 계면활성제 농도 조건에서 pH 변화에 관계없이 비교적 일정한 표면장력 값을 갖는 것으로 보아 pH 변화에 따른 계면활성제의 계면활성은 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

계면활성제 시스템의 동적 표면장력 측정은 평형에 도달했을 때의 표면장력 값 뿐 아니라 계면활성제가 수용액 상으로부터 공기와 액체의 계면에 도달하는 데 필요한 시간에 대한 자료를 제공하므로 세제 및 샴푸 등의 생활용품, 세정제, 코팅 및 프린팅, 전기도금, 스프레이 공정, 나노입자 제조 등 다양한 산업 분야에서의 계면활성제 적용 가능성에 관한 중요한 정보를 제공한다[15]. 따라서 본 연구에서는 합성한 아민 옥사이드 계면활성제 수용액에 대하여 maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 동적 표면장력을 각각 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2의 (a), (b), (c)에 각각 나타내었다.

동적 표면장력 측정 결과는 평형에 도달했을 때의 표면장력 값 뿐 아니라 Fig. 2에 나타난 동적 표면장력 측정 결과에서 알 수 있듯이 DE-OSA82-AO 계면활성제 시스템은 유사한 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 즉, 계면활성제 농도를 증가시키기에 따라 표면장력은 감소하며, CMC 혹은 CMC 보다 큰 농도 조건에서는 Fig. 1에 나타난 CMC에서의 표면장력 측정값에 도달하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 수용액 상으로부터 공기와 수용액 계면으로의 계면활성제 분자의 이동도(mobility)가 비교적 크기 때문에 계면활성제가 비교적 짧은 시간 내에 이동하여 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자에 의하여 비교적 짧은 시간에 포화되는 것을 의미한다.

Spinning drop tensiometer를 사용하여 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-decane 오일 사이의 시간에 따른 계면장력을 측정하였다. Fig. 3에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 DE12-OSA82-AO, DE15-OSA82-AO 및 DE18-OSA82-AO 계면활성제 시스템의 평형에서의 계면장력은 각각 0.3512, 0.3875, 0.5743 mN/m이었다. 또한 계면장력 값이 평형에 도달하는 데 약 7~8분의 비교적 짧은 시간이 소요되었고 계면활성제 종류에 따라 큰 차이를 나타내지 않았다. 본 실험에서 사용한 아민 옥사이드 계면활성제 시스템의 평형에서의 계면장력은 계면활성제의 마이셀 용액과 탄화수소 오일 사이의 계면장력과 비슷한 크기의 값을 갖는 것을 알 수 있다[5-15,19-25].

계면활성제 수용액의 농도를 변화시키면서 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 주로 고체 표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도로

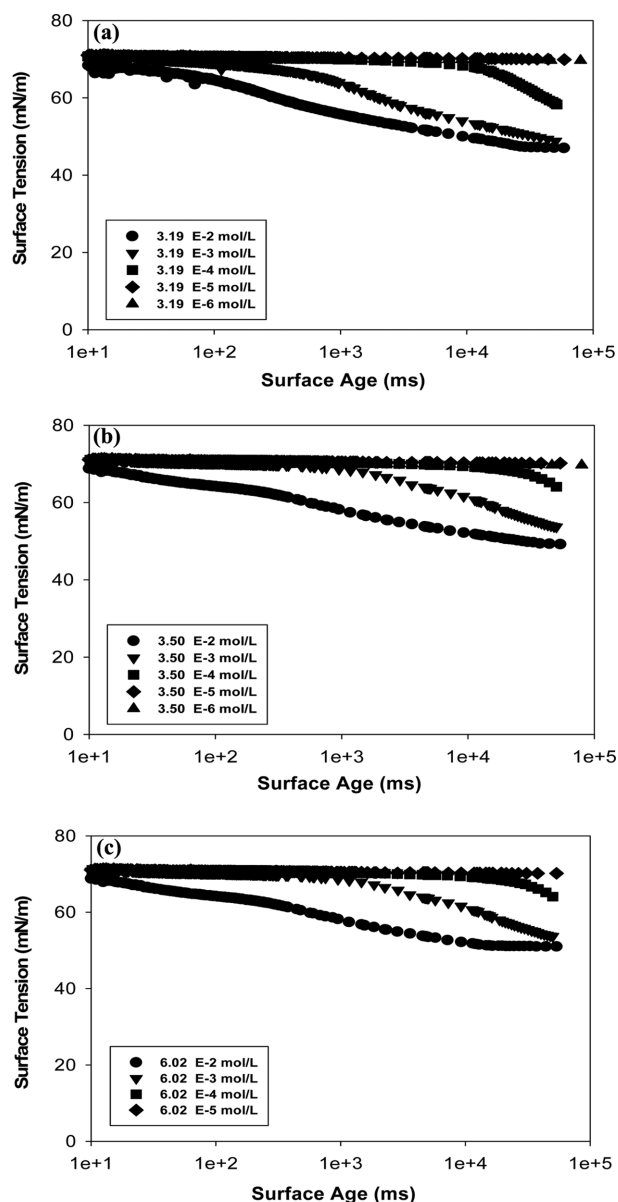


Fig. 2. Dynamic surface tension measurement for DE-OSA28-AO surfactant of initial pH at 25 °C: (a) DE12-OSA28-AO; (b) DE15-OSA28-AO; (c) DE18-OSA28-AO.

서 접촉각이 낮으면 젖음성이 높으며, 고체 표면은 친수성으로 높은 표면에너지 값을 갖는다. 반면에 접촉각이 높으면 젖음성이 낮

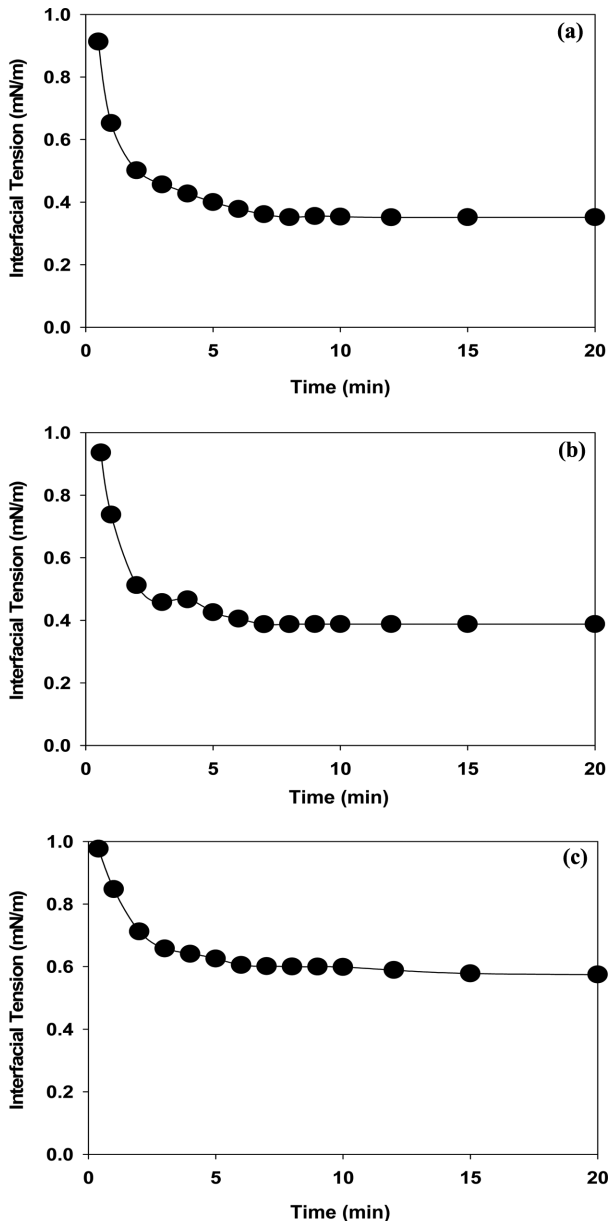


Fig. 3. Interfacial tension measurement between 1 wt% DE-OSA28-AO surfactant solution of initial pH and n-decane at 25 °C: (a) DE12-OSA28-AO; (b) DE15-OSA28-AO; (c) DE18-OSA28-AO.

고 소수성으로 인하여 표면의 에너지가 낮음을 의미한다. 결과를 요약하여 나타낸 Table 3에서 볼 수 있듯이, 계면활성제 수용액의 접촉각은 계면활성제 농도가 증가함에 따라 약간 감소함을 알 수 있다. 또한 동일한 계면활성제 농도에서 DE18-OSA28-AO가 DE12-OSA28-AO와 DE15-OSA28-AO에 비하여 접촉각이 큼을 알 수 있으며, 이러한 결과는 CMC 측정 결과와 일치함을 알 수 있다. 한편 25 °C의 항온조에서 모세관 점도계를 이용하여 계면활성제 수용액의 점도를 측정된 결과, Table 3에서 보듯이 동일한 농도 조건에서 DE18-OSA28-AO 수용액의 점도가 다른 계면활성제 수용액의 점도에 비하여 약간 큼을 알 수 있다.

거품(foam)은 가스 버블이 액체 필름에 의해서 분리되어 분산되어 있는 콜로이드 시스템의 하나로서 식품, 생활용품, 세제, 건축용품(콘크리트), 소화기, 살충제, 제초제 등과 제품 외에도 광업(forth ore

Table 3. Contact angle and viscosity measurement for DE-OSA28-AO surfactant solution at 25 °C

		Contact Angle (°)	Viscosity (cP)
DE12-OSA28-AO	1 wt%	49.1±0.5	0.98±0.03
	3 wt%	48.7±0.4	2.98±0.02
	5 wt%	48.5±0.3	4.97±0.03
DE15-OSA28-AO	1 wt%	46.4±0.4	1.01±0.03
	3 wt%	46.1±0.5	3.02±0.03
	5 wt%	45.6±0.3	5.03±0.02
DE18-OSA28-AO	1 wt%	39.7±0.6	1.02±0.01
	3 wt%	39.3±0.4	3.04±0.02
	5 wt%	39.1±0.5	5.07±0.02

flotation), 환경(flotation, soil remediation), 제지 탈묵(deinking), EOR (enhanced oil recovery) 등 광범위한 산업분야에 적용되어 사용되고 있으며, 이러한 다양한 분야에서 고려하여 할 가장 중요한 특성 중의 하나가 거품 안정성 문제이다[15,23-25]. 계면활성제 수용액의 거품 안정성은 표면장력 값과 밀접한 관계가 있다. 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 받는다[15,23-25].

Foamscan을 사용하여 계면활성제 수용액에 대한 거품 안정성을 25 °C에서 각각 측정하였다. 이를 위하여 1 wt% 계면활성제 수용액 시료 10 mL를 투명한 유리관에 주입한 다음, 질소 가스를 이용하여 거품을 150 cm³ 형성시킨 후 시간에 따른 거품의 부피 감소를 측정하였으며, 거품을 150 cm³ 형성시킨 후로부터 700 sec 동안 거품의 부피가 감소한 비율을 측정하여 계면활성제 시스템에 대한 거품 안정성 여부를 판단하였다. DE12-OSA28-AO, DE15-OSA28-AO 및 DE18-OSA28-AO 계면활성제 시스템에서 측정된 거품 부피 감소율은 각각 16.2, 20.7, 26.9%이며, 에틸렌 옥사이드 부가 물수가 증가할수록 거품 안정성은 감소하며, 이는 표면장력 측정 결과와 일치하는 경향을 나타냄을 알 수 있다.

5 wt% 계면활성제 수용액에 대하여 30~60 °C의 온도 범위에서 pH를 변화시키면서 상평형 실험을 수행한 결과, 모든 계면활성제 시스템 모두에서 마이셀 수용액(micellar solution)의 L₁ 상만이 관찰되었다. 이러한 결과는 다른 양쪽성 계면활성제 시스템에 대한 상평형 실험에서도 보고된 바 있다[19-21].

3-2. 유연력 특성

양쪽성 계면활성제는 등전점 이하의 pH 조건에서는 양이온 계면활성제로 작용함으로써 유연력의 효과를 나타낼 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 pH 조건에 따라 세정력과 유연력의 두 가지 기능을 동시에 구현하는 것이 가능하며, 이러한 면에서 양쪽성 계면활성제의 등전점을 측정하는 것은

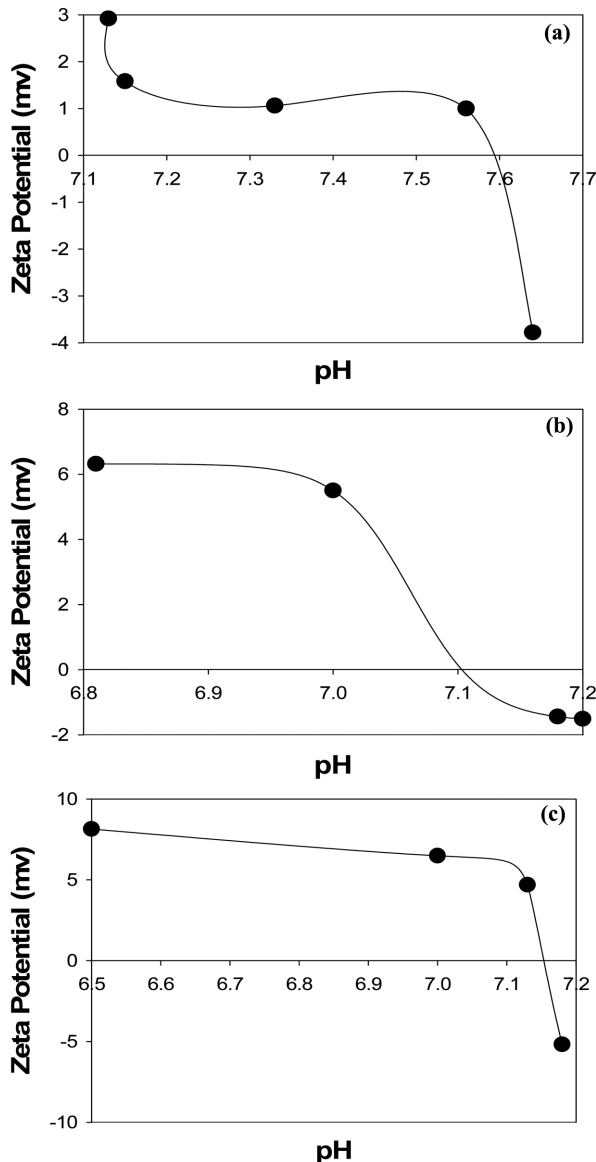


Fig. 4. Zeta potential measurement for 0.01 wt% DE-OSA28-AO surfactant solution at 25 °C: (a) DE12-OSA28-AO; (b) DE15-OSA28-AO; (c) DE18-OSA28-AO.

중요하다[16,17,21-23].

수용액의 pH 조건에 따른 계면활성제 수용액의 제타전위 측정을 통하여 등전점을 결정하였다. 제타전위 측정은 등전점을 결정하기 위하여 일반적으로 많이 사용되는 방법이며[26], 제타전위 측정에 의한 계면활성제 수용액의 등전점 결정의 적합성에 관해서는 이미 밝혀진 바 있다[16,21-23]. 이를 위하여 0.01 wt% 계면활성제 수용액의 제타전위를 pH 조건에 따라 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)의 결과에서 볼 수 있듯이 DE12-OSA28-AO 계면활성제 수용액은 pH가 약 7.58인 조건에서 제타전위 값이 0을 가지며, pH 7.58 이하의 조건에서는 제타전위가 양의 값을 갖고 pH 7.58 이상의 조건에서는 제타전위가 음의 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이는 DE12-OSA28-AO 계면활성제가 pH 7.58 보다 높은 조건에서는 비이온 계면활성제로 작용하며, 반면에 pH 7.58보다 낮은 조건에서는 양이온 계면활성제로 작용함을 의미한다. 또한 DE15-

OSA28-AO와 DE18-OSA28-AO 계면활성제 시스템의 등전점은 Figs. 4(b)와 (c)에서 각각 볼 수 있듯이 각각 약 7.14와 7.15로서 비슷한 값을 가짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 아민옥사이드의 등전점이 pH 8.0 근처라고 문헌상에 보고된 것과 비슷한 결과이다[16,21-23,27].

pH 조건에 따른 계면활성제의 흡착 특성을 살펴보기 위하여 QCM 실험을 수행하였다. QCM 실험은 표면이 음전하를 띠는 석영 결정 표면에 계면활성제 수용액을 흘려주면서 진동수 변화 추이를 살펴보는 것으로서 석영 결정 표면에 계면활성제 분자가 흡착되면 진동수가 감소하게 되고 이때 특정한 진동수 감소를 q-tool 프로그램을 이용하여 질량 변화로 변환함으로써 표면에 흡착된 계면활성제의 양을 측정할 수 있는 방법이다[16,19,21-25]. 본 연구에서는 제타전위 측정에 의하여 결정된 등전점을 확인하기 위하여 QCM 실험을 수행하였으며, QCM 측정에 의한 계면활성제 시스템의 등전점 측정 방법 타당성은 다른 계면활성제 시스템에서도 확인된 바 있다[16,21-25]. 본 실험에서는 Au와 실리카가 각각 코팅된 석영 결정을 기질(substrate)로 각각 사용하였으며, QCM 실험을 수행한 이전 결과들에 의하면 Au와 실리카가 각각 코팅된 석영 결정 표면은 음전하를 띠고 있는 것을 확인하였다[16,21-23].

실리카와 Au가 코팅되어 있는 석영 결정 표면에 각각 DE12-OSA28-AO, DE15-OSA28-AO 및 DE18-OSA28-AO 계면활성제 수용액을 흘려주면서 흡착된 계면활성제 질량을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 계면활성제 수용액의 흡착량이 평형에 도달하는 시간은 모든 pH 조건에서 10분 이내로서 비교적 빠른 시간에 평형에 도달하였다. Fig. 5(a)에 나타낸 DE12-OSA28-AO 시스템의 결과에서 볼 수 있듯이 실리카와 Au 기질의 경우 모두, 계면활성제 흡착량이 pH 7.47부터는 pH를 증가시킴에 따라 감소하였다. 이는 양쪽성 계면활성제는 등전점 이하의 pH 조건에서는 양이온 계면활성제로 작용하여 음전하를 띤 표면과의 전기적 인력(attraction)에 의해 계면활성제의 흡착량이 증가하며, 반면에 등전점 이상의 pH 조건에서는 비이온 계면활성제로 작용하여 흡착량이 감소하는 것으로 생각할 수 있다[16,21-23]. 따라서 QCM 측정 결과로부터 본 실험에서 사용한 DE12-OSA28-AO 양쪽성 계면활성제의 등전점은 pH 7.47과 7.56 사이에 존재함을 알 수 있다. 이러한 결과는 제타전위 측정에 의하여 결정된 등전점 7.58의 결과와 비교적 잘 일치하였다.

DE15-OSA28-AO 및 DE18-OSA28-AO 계면활성제 시스템에 대하여 동일한 방법으로 QCM 실험을 수행한 결과를 Figs. 5(b)와 (c)에 각각 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 실리카와 Au 모두 동일한 흡착 경향을 나타내었다. 즉, DE15-OSA28-AO 계면활성제 흡착량은 pH 7.05에서 최대를 보이다가 그 이상의 pH 조건에서는 흡착량이 급격하게 감소하며, DE18-OSA28-AO 계면활성제는 pH 7.09의 조건에서 최대 흡착량을 나타낸 후 pH 증가에 따라 흡착량이 감소하였다. 따라서 Figs. 5(b)와 (c)의 결과로부터 DE15-OSA28-AO의 등전점은 7.05와 7.18 사이에 존재하며, DE18-OSA28-AO의 등전점은 7.09와 7.16 사이에 존재함을 알 수 있다. 또한 Fig. 5에 나타낸 QCM 측정에 의한 계면활성제 흡착량으로부터 결정된 DE15-OSA28-AO 및 DE18-OSA28-AO 시스템의 등전점은 제타전위 측정에 의하여 결정된 등전점 측정 결과인 7.14 및 7.15와 일치하였다.

유연력을 측정하기 위하여 자동 표면마찰 시험기 KESFB4-AUTO-A (Kato, Japan)를 사용하여 마찰계수(friction factor)를 측정하였다.

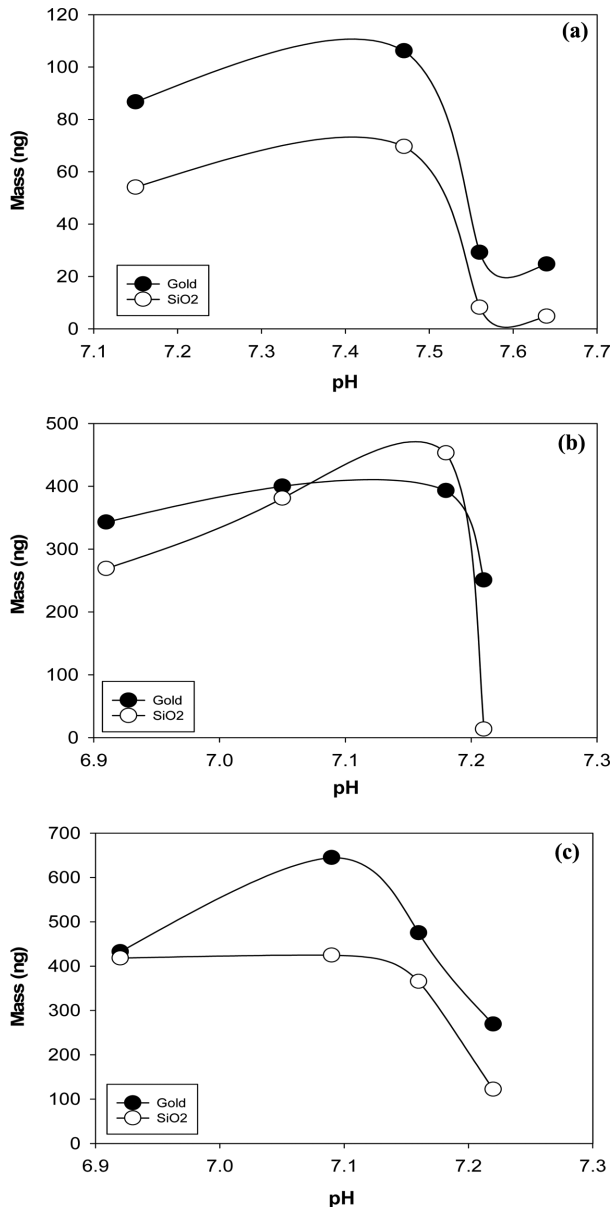


Fig. 5. Effect of pH on adsorption of DE-OSA28-AO surfactant on two different solid substrates of SiO₂ and gold at 25 °C where initial surfactant concentration was 0.01 wt%: (a) DE12-OSA28-AO; (b) DE15-OSA28-AO; (c) DE18-OSA28-AO.

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[29,30].

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 이용하여 면포를 세정하였다. 세정을 마친 면포를 24시간 동안 완전하게 건조시킨 후 표면 마찰 시험기를 사용하여 표면 마찰과 거칠기를 측정하였다. 섬유결의 특성상 씨실(weft)과 날실(warp) 방향으로 각각 3번씩 측정하였고 이를 평균하여 값을 구하였다. 평균 마찰계수 값과 표면의 거칠기를 측정한 값을 분석 프로그램을 활용하

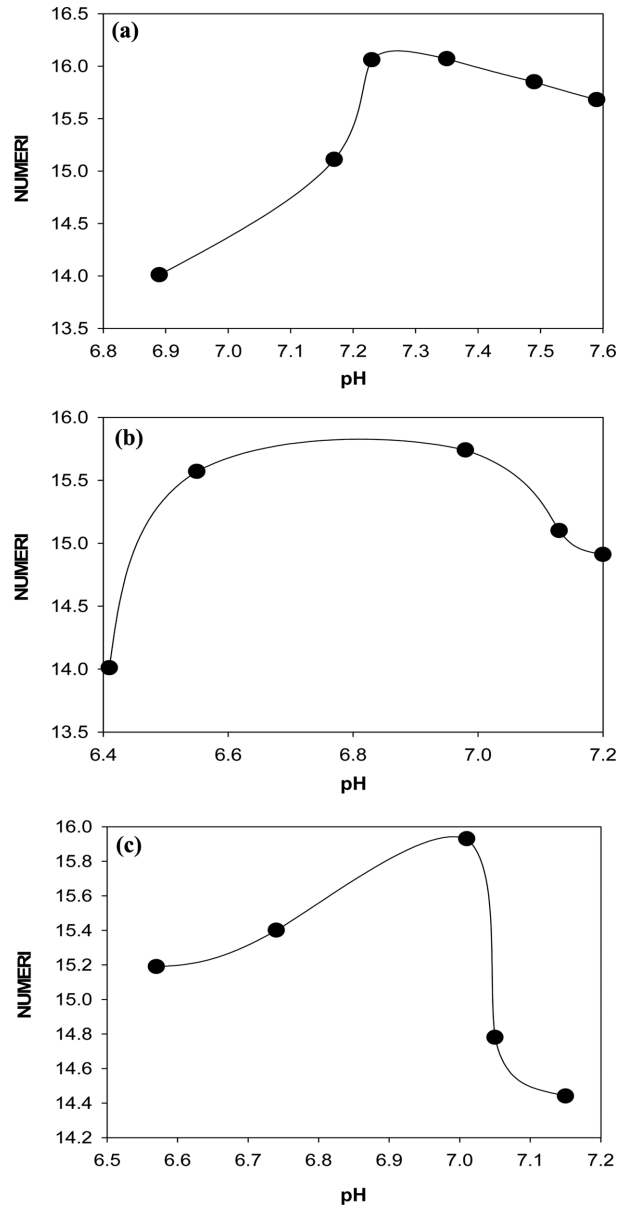


Fig. 6. Effect of pH on NUMERI value for 0.01 wt% DE-OSA28-AO surfactant solution measured by Kawabata system at room temperature: (a) DE12-OSA28-AO; (b) DE15-OSA28-AO; (c) DE18-OSA28-AO.

여 실험 조건과 유사한 섬유의 특성과 비교하여 상대적인 유연도를 구한 값을 나타내는 NUMERI 값을 산출하고, 이를 통하여 섬유 표면의 유연력을 평가하였다. NUMERI 값은 일반적으로 평활도(smoothness)를 나타내는 값으로 사용되며, NUMERI 수치가 클수록 유연도가 큼을 의미한다[16,23-25].

Fig. 6에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 DE12-OSA28-AO, DE15-OSA28-AO 및 DE18-OSA28-AO 계면활성제 시스템 모두, 중성에 가까운 pH 조건에서 섬유 유연 효과가 큼을 알 수 있다. 이러한 결과는 제타전위와 QCM 측정을 통하여 결정된 등전점 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 예를 들어 제타전위와 QCM 측정을 통하여 7.47과 7.58 사이의 pH 조건에서 등전점을 갖는 것으로 밝혀진 DE12-OSA28-AO 계면활성제는 등전점 이하의 pH 조건에서 양이

은 계면활성제로 작용하여 섬유 표면에 흡착되어 유연력을 부여할 수 있으므로 NUMERI 값이 큰 것으로 해석할 수 있다. 또한 DE15-OSA82-AO 및 DE18-OSA82-AO 계면활성제 시스템의 경우에도 제타전위와 QCM 측정을 통하여 결정한 각각의 등전점 조건에서 유연력이 우수하였다. 이러한 결과는 실제 세탁 후 린스 과정에서 pH가 거의 중성에 가깝다는 점과 관련하여 볼 때, DE12-OSA82-AO, DE15-OSA82-AO 및 DE18-OSA82-AO 계면활성제는 모두 린스 과정에 섬유 표면에 흡착하여 유연제로서 효과적으로 작용할 수 있음을 의미한다.

4. 결 론

본 실험에서 사용한 DE12-OSA82-AO, DE15-OSA82-AO 및 DE18-OSA82-AO 계면활성제의 CMC는 각각 3.19×10^{-3} , 3.50×10^{-3} 및 6.02×10^{-3} mol/L이며, 또한 CMC 조건에서의 표면장력 값은 각각 47.20, 49.16, 51.03 mN/m이었다. Maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 동적 표면장력을 측정한 결과, 수용액 상으로부터 공기와 수용액 계면으로의 계면활성제 분자의 이동도(mobility)가 비교적 크기 때문에 계면활성제가 비교적 짧은 시간 내에 이동하여 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자에 의하여 비교적 짧은 시간에 포화되는 것을 확인하였다. Spinning drop tensiometer를 사용하여 측정한 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-decane 사이의 평형에서의 계면장력 값은 0.3512~0.5743 mN/m로서, 비이온 계면활성제 마이셀 용액과 탄화수소 오일 사이의 계면장력과 비슷한 크기의 값을 가졌다.

제타전위 측정으로부터 DE12-OSA82-AO, DE15-OSA82-AO 및 DE18-OSA82-AO 계면활성제 시스템의 등전점은 각각 7.58, 7.14 및 7.15인 것을 확인하였으며, 이 결과는 QCM 측정 실험으로부터 결정한 값과 유사한 결과를 나타내었다. 또한 표면 마찰 시험기를 사용하여 계면활성제로 세정한 섬유의 평균 마찰계수 값을 측정한 결과, 등전점 부근의 중성 조건에서 섬유 유연 효과가 큼을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과는 제타전위와 QCM 측정을 통하여 결정한 등전점 결과와 일치하였다. 이러한 결과는 실제 세탁 후 린스 과정에서 pH가 거의 중성에 가깝다는 점과 관련하여 볼 때, DE12-OSA82-AO, DE15-OSA82-AO 및 DE18-OSA82-AO 계면활성제는 모두 린스 과정에 섬유 표면에 흡착하여 유연제로서 효과적으로 작용할 수 있었다.

감 사

본 연구는 보건복지부 보건의료연구개발사업의 지원에 의하여 이루어진 것입니다(과제고유번호: A103017).

참고문헌

- Cutler, W. G. and Kissa, E., Detergency : Theory and Technology, Surfactant Science Series, **20**, 1, Marcel Dekker, New York (1987).
- Schwartz, A. M., The Physical Chemistry of Detergency ed. E. Matijevic, Surface Colloid Sci., 195, Wiley, New York (1972).
- Miller, C. A. and Neogi, P., Interfacial Phenomena : Equilibrium and Dynamic Effects, Surfactant Science Series, **17**, 150, Mar-

- cel Dekker, New York (1985).
- Lee, S. K., Han, J. W., Kim, B. H., Shin, P. G., Park, S. K. and Lim, J. C., "Solubilization of Sulfur Compounds in the Diesel Oil by Nonionic Surfactants," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**(4), 537-542(1999).
- Ko, H. K., Park, B. D. and Lim, J. C., "Studies on Phase Behavior in Systems Containing NP Series Nonionic Surfactant, Water, and D-Limonene," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(6), 679-686(2000).
- Ko, H. K., Lee, J. K., Park, S. J., Park, B. D., Hong, J. K., Park, S. K. and Lim, J. C., "Phase Behavior Study in Systems Containing AEO Nonionic Surfactant, Cosurfactant, Water, and Oil," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **40**(3), 316-323(2002).
- Lee, J. G., Bae, S. S., Cho, I. S., Park, S. J., Park, B. D., Park, S. K. and Lim, J. C., "Effect of Cosurfactant on Microemulsion Formation and Cleaning Efficiency in Systems Containing Alkyl Ethoxylates Nonionic Surfactant, D-Limonene and Water," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(5), 664-671(2005).
- Lee, J. G., Bae, S. S., Cho, I. S., Park, S. J., Park, B. D., Park, S. K. and Lim, J. C., "Effect of Solvents on Phase Behavior and Flux Removal Efficiency in Alkyl Ethoxylates Nonionic Surfactant Based Cleaners," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(5), 677-683(2005).
- Lim, J. C., "Effect of Cosurfactant on Intermediate Phase Formation in Systems Containing Alkyl Ethoxylate Nonionic Surfactant, Water and Lubricant," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(6), 778-784(2005).
- Lim, J. C., "Solubilization of Hydrocarbon Oils by C₁₂E₈ Nonionic Surfactant Solution," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **45**(3), 219-225(2007).
- Bae, M. J. and Lim, J. C., "Solubilization Mechanism of Hydrocarbon Oils by Polymeric Nonionic Surfactant Solution," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **47**(1), 24-30(2009).
- Bae, M. J. and Lim, J. C., "Dynamic Behavior Study in Systems Containing Nonpolar Hydrocarbon Oil and C₁₂E₅ Nonionic Surfactant," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **47**(1), 46-53(2009).
- Bae, M. J. and Lim, J. C., "Dynamic Behavior Study Using Videomicroscopy in Systems Containing Nonpolar Hydrocarbon Oil and C₁₀E₅ Nonionic Surfactant Solution," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **20**(5), 473-478(2009).
- Bae, M. J. and Lim, J. C., "Solubilization Mechanism of n-Octane by Polymeric Nonionic Surfactant Solution," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **20**(1), 15-20(2009).
- Lee, S., Kim, B. J., Lee, J. G. and Lim, J. C., "Synthesis and Characterization of Interfacial Properties of Sorbitan Laurate Surfactant," *Appl. Chem. Eng.*, **22**(1), 37-44(2011).
- Lim, J. C., Kim, J. S. and Lee, J. S., "Measurement of an Isoelectric Point and Softness of a Zwitterionic Surfactant," Accepted at *Appl. Chem. Eng.*, (2012).
- Baik, I. S., Cho, I. S., Chi, G. Y. and Han, D. S., "Aminooxide Type Surfactant and Detergent Composition Comprising It" U.S. Patent No. 7,538,248(2009).
- Rang, M. J., Kim, J. D., Oh, S. G., Lee, B. M., Lim, J. C., Hong, J. D., Kang, H. H. and Lee, J. G., The Recent Research Trends in Colloid and Surface Chemistry, 45, KOSFT, Seoul(2007).
- 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," *Appl. Chem.*, **11**(1), 229-232(2007).
20. 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).
21. Kim, J. S., Park, J. S. and Lim, J. C., "Measurement of Isoelectric Point of Amineoxide Zwitterionic Surfactant by QCM(Quartz Crystal Microbalance)," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **20**(1), 9-14(2009).
22. Kim, J. S., Park, J. S. and Lim, J. C., "Measurement of Isoelectric Point of Betaine Zwitterionic Surfactant by QCM(Quartz Crystal Microbalance)," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **47**(1), 31-37(2009).
23. Lim, J. C. and Han, D. S., "Synthesis of Dialkylamidoamine Oxide Surfactant and Characterization of Its Dual Function of Detergency and Softness," *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **389**(1-3), 166-174(2011).
24. Kim, J. S. and Lim, J. C., "Effect of pH on Physical Properties of Triethanolamine-Ester Quaternary Ammonium Salt Cationic Surfactant System," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **20**(5), 479-485(2009).
25. Kim, J. S. and Lim, J. C., "Interfacial Properties of Imidazoline Cationic Surfactant," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **47**(1), 38-45(2009).
26. Chiu, T. Y. and James, A. E., "Microfiltration of Amphoteric Surfactant Using Ceramic Membranes," *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **280**(1-3), 58-65(2006).
27. 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. Asp.*, **181**(1-3), 247-253(2001).