

양이온 계면활성제 시스템의 pH 조건에 따른 특성 연구

김지성, 임종주*
 동국대학교 화학공학과
 (jongchoo@dongguk.edu*)

Study on Characteristics of Cationic Surfactant System with pH

Ji-Sung Kim, Jong-Choo Lim*
 Department of Chemical Engineering, Dongguk University
 (jongchoo@dongguk.edu*)

1. 서론

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 띄고 있어 음으로 하전된 표면이나 계면에 효율적으로 흡착되어 물질의 표면/계면 전하를 없애주면서 표면/계면 물성을 친수성에서 소수성으로 변화시켜주기 때문에 금속 산업, 섬유 산업, 전자 산업 및 나노 입자 등의 물질 제조에 매우 유용하다.

최근의 양이온 계면활성제 연구 동향을 살펴보면 유연성, 살균력 등을 동시에 구현하는 다기능(multi-function) 뿐 아니라 안전성, 생분해성도 동시에 갖춘 제품의 개발에 관심이 집중되고 있다. 이러한 면에서 ester quat는 다른 양이온 계면활성제에 비하여 생분해성이 매우 우수하여 현재 다양한 산업체에서 널리 사용되고 있다. 양이온 계면활성제에 관해서는 많은 연구가 진행되었으나, ester quat의 물성에 관한 체계적인 연구가 수행된 적은 없다. 따라서 본 연구에서는 ester quat 양이온 계면활성제에 대하여 pH 조건에 따른 기본적인 물성 자료를 확보하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 실험에서는 양이온 계면활성제로 산업체에서 널리 사용되어 온 ester quat를 사용하였으며 계면장력 측정 시 n-dodecane을 사용하였다. pH 조절을 위해서 HCl과 NaOH를 사용하였고 계면활성제 수용액 제조에 사용된 물은 증류 및 이온교환 장치를 거친 3차 증류수를 사용하였다.

2.2 실험방법

1) 계면활성제 계면 특성 측정

계면활성제 물성 측정에 사용한 계면활성제 수용액의 농도는 각각 1, 3, 5 wt%로 하였으며, 수용액의 pH는 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH 수용액을 각각 사용하여 조절하였다. 계면활성제 수용액의 표면장력은 ring & plate method tensiometer (K100, Kruss, Germany)을 사용하여 측정하였다. 계면활성제의 임계 마이셀 농도

(critical micelle concentration, CMC)는 몰농도 변화에 따른 표면장력을 측정된 결과로부터 구하였으며, 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 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 측정한 후 평균하여 구하였다.

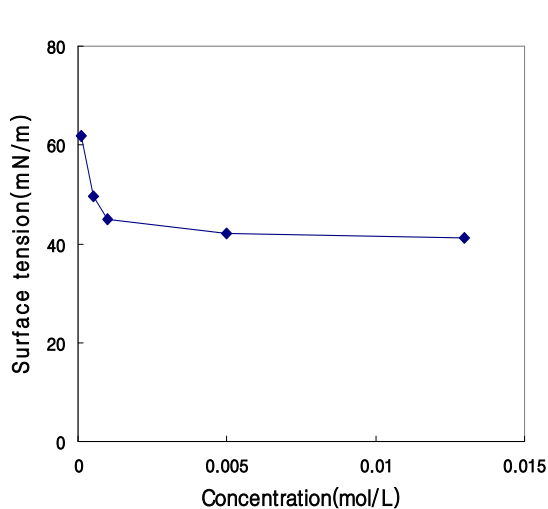
2) Zeta potential과 QCM을 활용한 등전점 및 표면 흡착량 확인

각각의 pH 값을 갖는 0.01 wt% 계면활성제 수용액을 zeta potential (ELS-8000, Otsuka) 측정을 하였으며, 이때 동일한 조건의 시료를 4번 정도 측정하여 그 평균값을 zeta potential 값으로 정의하였다.

Zeta potential 실험에 사용된 동일한 계면활성제 수용액을 gold quartz crystal 표면에 흘려주면서 frequency 변화량을 측정(Q-sense E4, Q-sense)한 후 진동수 변화를 q-tool 프로그램을 이용하여 무게 변화로 환산하여 표면 흡착량을 측정하였으며 흡착량이 평형에 도달하는 시간을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Ester quat 계면활성제 수용액의 몰농도 변화에 따라 측정된 표면장력 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에 나타낸 결과에서 볼 수 있듯이 ester quat 계면활성제의 CMC는 약 3×10^{-3} mol/L이며, CMC에서의 표면장력은 약 40 mN/m인 것을 확인할 수 있으며, 이러한 결과는 다른 양이온 계면활성제의 CMC 측정 결과와 비슷한 값을 나타낸 것이다. 또한 계면활성제 수용액에 대하여 각각 pH와 농도를 변화시키면서 측정된 표면장력을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 알 수 있듯이 표면장력은 농도에 관계없이 비교적 일정한 값을 갖는 것을 알 수 있다. 반면에 수용액의 pH를 증가시키기에 따라 계면활성제 수용액의 표면장력은 감소하는 경향을 보이는 것을 알 수 있다.



measurement for ester quat surfactant with concentration at 25°C.

Figure 1. Surface tension

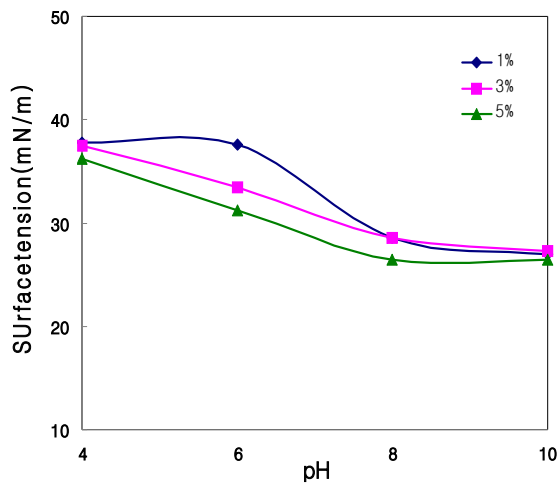


Figure 2. Surface tension measurement for ester quat surfactant with pH and concentration at 25°C.

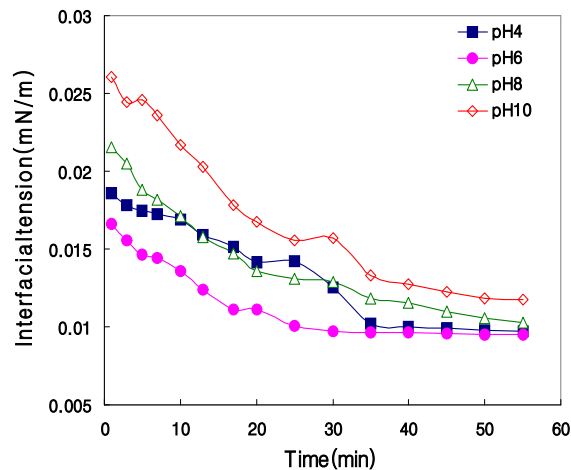


Figure 3. Interfacial tension measurement for ester quat surfactant with pH at 25°C.

Spinning drop tensiometer를 사용하여 각각의 pH 조건에서 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-dodecane 오일 사이의 계면장력을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 계면장력 값은 0.01~0.013 mN/m로서 pH 조건에 상관없이 거의 유사하며, 평형에 도달하는 시간은 약 30~40분이 소요되었다.

pH 조건에 따라 0.01 wt% 계면활성제 수용액의 zeta potential을 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1의 결과에서 볼 수 있듯이 실험에서 사용한 모든 pH 조건에서 zeta potential이 양의 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로 미루어 보아 ester quat 계면활성제는 pH 조건에 상관없이 양이온 계면활성제로 작용함을 확인할 수 있다.

Table 1. Zeta Potential and Adsorption Time and Amount of Ester Quat Surfactant Solution with pH at 25°C

| pH | 4 | 6 | 8 | 10 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| Zeta Potential(mV) | 56.61 | 54.12 | 60.21 | 60.58 |
| Mass (ng) | 48.85 | 79.83 | 47.44 | 45.84 |
| Gold Time (min) | 8.57 | 8.28 | 8.82 | 9.50 |

음전하를 띄고 있는 gold의 quartz crystal 표면에 각각의 pH 조건을 달리한 ester quat 양이온 계면활성제 수용액을 흘려주면서 흡착된 계면활성제의 질량을 측정하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타내었듯이 계면활성제 흡착량은 pH6 일 때 흡착량이 다른 조건에 비하여 약간 크지만 전반적으로 pH 조건에 따라 큰 변화를 보이지 않았으며, 흡착에 도달하는 속도는 8~10분 사이로 큰 차이를 보이지 않았으며 비교적 빠른 시간 안에 평형에 도달하였다.

4. 결론

양이온 계면활성제는 친수기가 양전하를 띄고 있어 음으로 하전된 표면에 효과적으로 흡착되어 작용하게 된다. 이러한 특성으로 인하여 유연성, 대전방지성, 살균력 등을 구현하며 금속 산업, 섬유 산업, 전자 산업 및 나노입자 등의 물질 제조에 유용하게 사용된다. 최근에는 이뿐 아니라 안전성, 생분해성도 갖는 양이온 계면활성제 연구개발이 이루어지고 있으며, 향후 환경규제 강화로 인하여 친환경 제품의 개발이 요구되고 있다. Ester quat는 다른 양이온 계면활성제에 비하여 생분해성이 우수하여 현재 다양하게 사용되고 있다. 그러나 ester quat에 대한 체계적 물성 연구가 수행되지 않아 본 연구에서는 ester quat 양이온 계면활성제에 대한 기본적인 물성 자료 (임계 마이셀 농도, 표면장력, 계면장력등)를 확보하였으며, 또한 pH 조건에 따른 계면활성제 시스템의 제타전위(zeta potential) 측정과 QCM실험을 통한 계면활성제 흡착량 측정으로부터 양이온 계면활성제의 특성변화에 대한 실험을 수행하였다.

Ester quat 계면활성제 수용액의 농도 변화에 따라 표면장력을 측정한 결과, CMC는 약 3×10^{-3} mol/L이며, CMC에서의 표면장력은 약 40mN/m인 것을 확인하였다. 1wt%의 계면활성제 수용액과 n-dodecane 사이의 계면장력은 0.01mN/m이었다. ester quat 양이온 계면활성제는 pH 조건에 상관없이 zeta potential 값이 양전하를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한 gold가 코팅된 quartz crystal을 사용하여 QCM 측정 실험을 수행한 결과, 계면활성제 흡착량은 pH 조건에 큰 영향을 받지 않으며 수용액상에서 계면활성제가 양전하로 작용함을 확인할 수 있었다.

5. 참고문헌

- (1) F. Mori, J. C. Lim and C. A. Miller, Progress in Colloid and Polymer Science 82, 114-121(1990).
- (2) K. H. Raney, W. J. Benton, and C. A. Miller, "Macro and Microemulsion", D.O Shah Ed., ACS Symp. Ser. #272, American Chemical Society, Washington D.C., 1985.