

QCM을 활용한 Amineoxide Type 양쪽성 계면활성제 시스템의 등전점 확인

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

Investigation on Isoelectric Point of Amineoxide Type Zwitterionic Surfactant System by QCM

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

1. 서론

많은 산업분야에서 세정력, 유연력, 기포력 등을 조절하기 위하여 다양한 용도로 사용되는 계면활성제는 소비량 측면에서 세제산업에서 가장 많은 양을 사용하고 있기 때문에, 세정, 유연, 대전방지, 저자극성 등의 기능을 동시에 구현하는 복합기능의 신규 계면활성제의 개발에 대한 요구가 증가되고 있다. 세정과 피부 및 섬유의 보호기능의 확보는 매우 중요한데, 세정력을 향상시키기 위해서는 세제의 주원료로 사용되는 계면활성제 또는 계면활성제 보조제의 유효력, 침투력, 기포력 등이 증가되어야 하나, 세정력을 높일 경우 오염뿐만 아니라 피부 또는 섬유의 보호 성분까지 모두 제거가 되어 피부와 섬유의 손상이 일어나게 된다. 따라서 세제에 있어 세정력과 더불어 피부 및 섬유의 보호기능의 확보는 매우 중요하다. 계면활성제의 세정력과 피부 및 섬유의 보호기능에 관한 각각의 연구는 많이 진행되었으나 복합 기능에 관한 연구는 전무하며, 특히 계면활성제의 세정력과 유연력의 상관관계에 관한 체계적인 연구는 수행된 적이 없다. 본 연구에서 사용되는 양쪽성 계면활성제는 등전점보다 pH가 높은 영역에서는 비이온 계면활성제 혹은 음이온 계면활성제로, pH가 낮은 영역에서는 양이온 계면활성제로 기능이 전환되는데 각각의 pH에서 계면활성제 수용액의 zeta potential 측정, QCM 실험을 통해 계면활성제의 등전점을 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 실험에서는 일반적인 양쪽성 계면활성제인 amineoxide와 amineoxide type의 일종으로 ethylene oxide와 propylene oxide가 부가된 계면활성제 A, B를 사용하였으며, 음이온 계면활성제로 TREM-LF 40(sodium alkyl allyl sulfosuccinate), 양이온 계면활성제로 imidazoline을 사용하였다. pH 조절을 위해서 HCl과 NaOH를 사용하였다.

2.2 실험방법

1) 시료 제조

농도 0.01 wt%의 양쪽성 계면활성제 수용액을 만든 다음 0.1M HCl과 0.1M NaOH로 적정하여 다양한 pH 조건의 시료를 만든다.

2) Zeta potential 측정을 통한 등전점 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 정의하며, 시료의 pH 조건에 따라 측정하여 zeta potential이 0인 pH 값을 등전점으로 하였다.

3) QCM(quartz crystal microbalance)을 활용한 등전점 및 표면 흡착량 확인

Zeta potential 실험에 사용된 동일한 계면활성제 수용액을 SiO₂와 gold quartz crystal 표면에 흘려주면서 frequency 변화량을 측정(Q-sense E4, Q-sense)한 후 진동수 변화를 q-tool 프로그램을 이용하여 무게 변화로 환산하여 등전점 및 표면 흡착량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 양쪽성 계면활성제의 등전점을 확인 하고자, zeta potential 과 QCM 측정을 수행하였으며, 양쪽성 계면활성제로서 amineoxide와 amineoxide type의 A, B 등 총 3가지 종류를 사용하였다.

먼저, 계면활성제 수용액의 등전점을 측정하였으며, 결과는 Table 1에 정리하였다. 양쪽성 계면활성제는 등전점 이하의 pH 조건에서 양이온 계면활성제로서 zeta potential이 (+)값을 갖으며, 등전점 이상의 pH 조건에서는 음이온 혹은 비이온 계면활성제로서 zeta potential이 (-)값을 갖는다. Amineoxide, A, B 계면활성제는 각각 pH 7.17, pH 7.20, pH 10.68에서 zeta potential이 0값을 갖으며 이때의 pH 값이 등전점이다. Amineoxide 와 A 계면활성제는 중성영역에서 등전점을 가지고 있으며, B의 경우는 알칼리 영역에서 등전점을 가지고 있는 것으로 나타났다.

Table 1. Zeta Potential of Zwitterionic Surfactants

종류 \ pH	5	6	7	8	9	10	10.5	11	Isoelectric point
Amineoxide	-	12.21	10.85	-8.88	-15.87	-	-	-	pH 7.17
A	26.19	12.09	-6.29	-22.11	-34.84	-	-	-	pH 7.20
B	-	-	-	27.6	26.64	15.95	4.01	-6.56	pH 10.68

다음으로 QCM 실험을 수행하였는데 양쪽성 계면활성제의 실험에 앞서, 먼저 실험에 사용되는 SiO₂와 gold quartz crystal의 표면전하를 확인하기 위해 음이온, 양이온 계면활성제를 사용해 실험을 진행하였다. 농도별로 제조한 음이온, 양이온 계면활성제를 SiO₂와 gold quartz substrate에 흘려주면서 시간에 따라 진동수 변화를 측정하였으며, 일정 시간이 흐른 후 더 이상 진동수의 변화가 없는 평형에 이를 때의 진동수 변화량을 q-tool 프로그램을 이용하여 질량 변화로 환산하여 주었다. 실험결과 SiO₂ quartz substrate 경우, 음이온 계면활성제는 거의 흡착되지 않았으며 반면에 양이온 계면활성제는 농도에 따라 흡착량이 증가하였으며, gold quartz substrate 경우는 음이온 계면활성제 보다는 양이온 계면활성제의 흡착된 질량 값이 크게 나타났다. 이로 미루어 보아 SiO₂와 gold quartz surface의 표면은 (-)전하를 띠는 경향이 있는 것으로 확인되었다.

QCM 실험은 위와 같은 실험결과를 바탕으로 (-)전하를 띠는 SiO₂와 gold quartz substrate의 표면에 양쪽성 계면활성제 수용액을 흘려주어 흡착된 질량을 측정하였을 때, 등전점 이하의 pH 조건에서 양이온 계면활성제로 작용하여 (-)표면과의 인력에 의해

계면활성제의 흡착량이 많으며, 상대적으로 등전점 이상의 pH 조건에서 음이온 혹은 비이온 계면활성제로 작용하여 (-)표면과의 척력에 의해 흡착량이 적다. 따라서 흡착되는 양이 변화로부터 등전점을 확인할 수 있다.

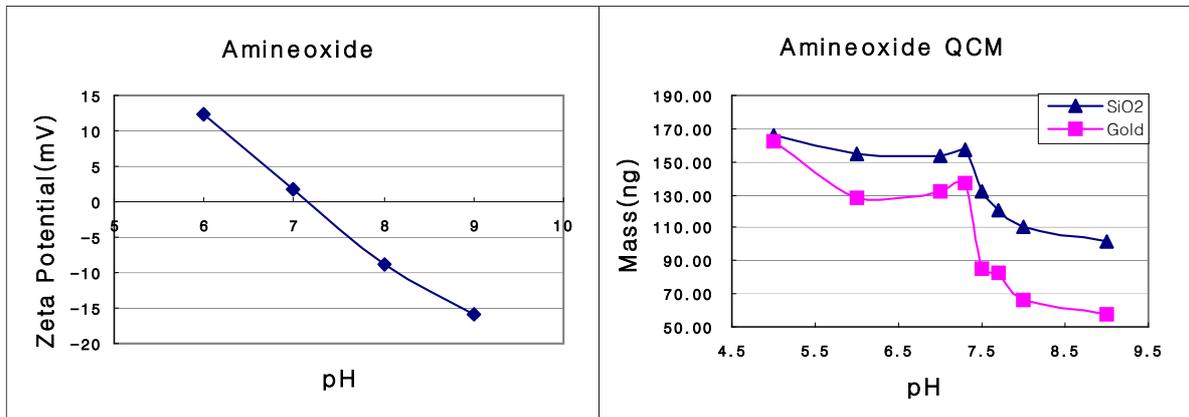


Fig. 1 Zeta Potential and QCM of Amineoxide

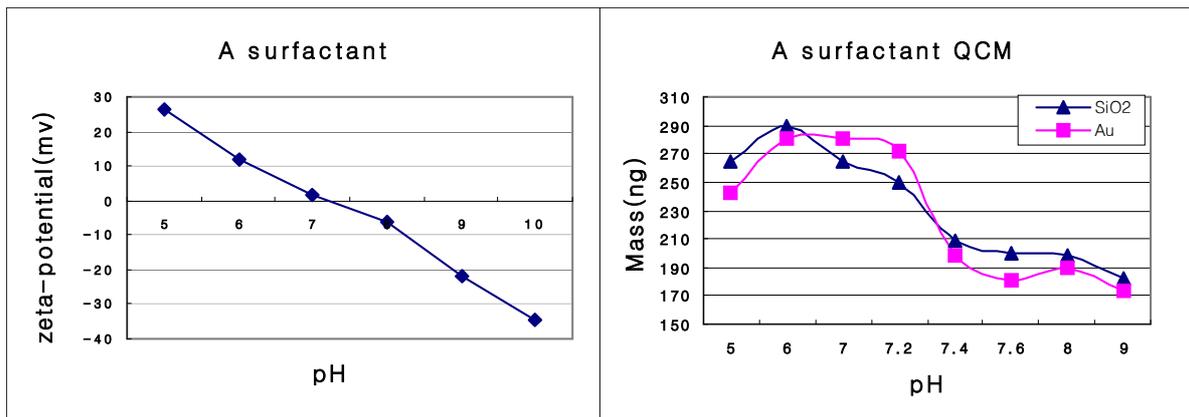


Fig. 2 Zeta Potential and QCM of A Surfactant

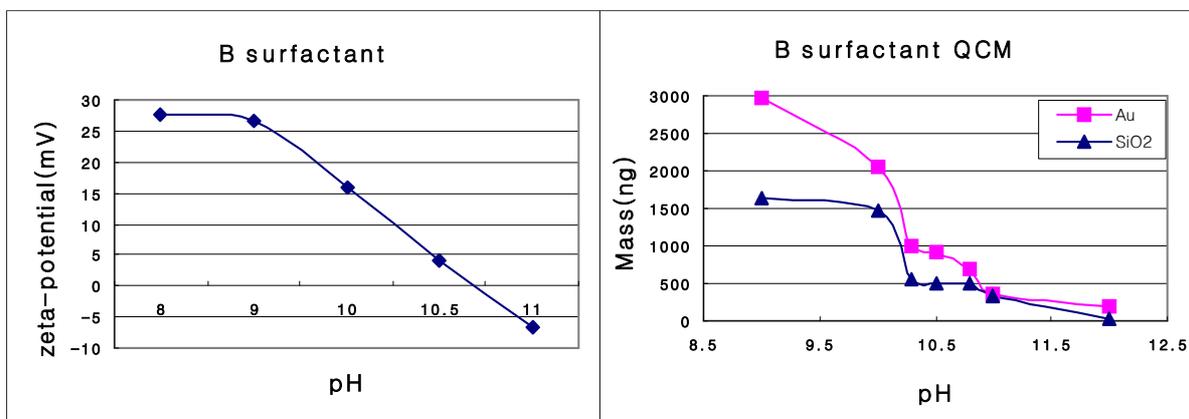


Fig. 3 Zeta Potential and QCM of B Surfactant

Figures 1, 2, 3은 각각 amineoxide, A, B 계면활성제의 QCM 결과를 zeta potential 과 비교해서 나타낸 그림이다. 세 그래프 모두 pH 값에 따라 흡착되는 양의 값이 변화를 나타내는데 앞서 실험한 zeta potential 측정결과 찾은 등전점 근처에서 질량변화가 뚜렷이 나타남을 확인할 수 있다. Amineoxide의 경우 pH 7.5를 기준으로 pH 7.5 이하에서는 질량 값이 크며, pH 7.5 이상에서는 질량 값이 급격히 감소한다. A 계면활성제의 경우 pH 7.4 부근을 기준으로 흡착되는 질량 값의 변화가 크며, B 계면활성제 역시 pH 10.3 부근을 기준으로 질량 변화가 큼을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 실험에서는 먼저 양쪽성 계면활성제의 등전점을 찾기 위해 일반적으로 사용되는 zeta potential을 측정하였으며, 또 다른 방법으로 등전점을 확인하기 위하여 QCM 실험을 진행하였다. 계면활성제 역시 일반적인 양쪽성 계면활성제인 amineoxide를 이용하여 zeta potential과 QCM 측정결과에 대해서 연구하였다. 실험결과 문헌상에서의 amineoxide의 등전점과 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 이 결과를 토대로 하여 amineoxide type의 합성 계면활성제 A와 B에 대해서도 동일한 시스템을 적용하여 실험을 진행하였으며, 이 역시 zeta potential과 QCM 사이에 유사한 결과를 확인할 수 있었다. 즉, 양쪽성 계면활성제는 pH 변화에 따라 zeta potential값과 QCM 측정값이 크게 변화하며, 이는 계면활성제가 등전점을 전후하여 양이온계면활성제에서 음이온 계면활성제 혹은 비이온 계면활성제로 변화됨을 나타낸다.

Zeta potential과 QCM 실험을 통해 양쪽성 계면활성제의 등전점을 규명함으로써 양쪽성 계면활성제의 기능 전환에 대해 확인 할 수 있으며, 등전점은 복합기능 양쪽성 계면활성제를 연구함에 있어서 중요한 물성이 된다.

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.
- (3) Susanna Falt, Lars Wagberg, and Eva-lotta Vesterlind, Langmuir 19, 7895-7903(2003).