

羊毛에 對한 음이온계면활성제의 吸着 및 그 영향에 관한 연구

崔 鍾 鉉

〈太平洋化學(株)〉

I. 서 론

화장품 중에서 모발에 사용하는 모발제품(hair product), 예를들어 샴푸, 린스, 컨디셔닝이나 식기, 과일류의 헹굼, 빨래등에 여러 종류의 계면활성제가 널리 쓰이고 있다. 샴푸등의 세정력을 목적으로 하는 제품에는 음이온계면활성제나 비이온성 계면활성제가 쓰이고, 린스 등의 최종 단계에서 모발이나 빨래를 부드럽게 하려는 목적으로 양이온성 계면활성제(cationic surfactant)가 첨가된다.

그러나 계면활성제에 의해 일어나는 피부나 모발의 자극에 관한 최근의 연구(9)에 따르면 stratum corneum과 케라틴에 흡수되는 계면활성제는 그 밑에있는 생체조직과 반응하는 것의 의해 자극이 일어난다고 한다.

물론 stratum corneum에 대해 계면활성제가 흡착(adsorption) 또는 흡수(absorption)되기는 하지만, 샴푸, detergent 또는 wool industry 대하여 모발이나 양모가 흔히 사용된다.

양모를 재료로 실험한 Alexander 등의 탄소 수별 음이온 계면활성제의 흡착이나(1), 음이온을 띠는 Orange II 등의 dye의 흡착량에 관한 연구(8)에 의하면, sodium dodecyl sulfate(이하 SDS로 약함)과 같은 음이온 계면활성제는 케라틴의 양성전하(positive charge)을 띠는 잔기와 전기적으로 결합함으로써 흡착이 일어난다고 한다(1).

그러나 위 실험들은 임계미셀농도(critical micelle concentration, 이하 cmc로 약함) 이하에서 행하여졌는데 이는 임계미셀농도 이상에서 형성

되는 미셀이 음이온을 띠지는 않지만, 50-100개의 음이온 계면활성제 이온(이하 monomer라 칭함)들에 의해 구성되는 공모양이기 때문에 아미노산 잔기에 들러붙기가 어렵다고 해석하였다(5). 이를 보완하기 위하여 zein이라는 단백질에 대한 작은 분자들의 결합에 대하여 이론이 개발되었고(1), 이를 응용하여 cmc 이상의 농도에서의 흡착에 관한 실험을 행하였다.

SDS/wool의 단순계를 실온에서 실험하면 여러가지 quasi-equilibrium 상태를 형성하여 흡착량의 결과가 일정치 않다.

따라서 본 실험에서는 37°C, 55°C로 온도를 올림으로써 흡착량을 비교하였고, NaCl이 첨가될 때의 SDS 수용액에서의 cmc 변화를 관찰하였다. 흡착실험이 끝난뒤, 양모샘플에서 흡착된 계면활성제를 제거하고 그때의 중량감소 및 tensile strength의 변화를 측정하여 계면활성제의 자극에 관한 고찰을 하였다.

II. 실험

1. 실험재료

1) 양 모

실험에 사용한 양모는 메리노양에서 staple 모양으로 직접 채취하였다. 공기중에 노출된 끝부분과 피부에 접촉되었던 부분을 잘라내고, 남은 부분에서의 지방성분을 제거하기 위하여 40°C-60°C에서 증류한 석유에테르로 추출한뒤 흐르는 물에 세척하였다. 양모샘플에 건조하면 붙어있는 찌꺼기 등을 손으로 빼어내고, 비이온성 계면활성제를 풀어 샴푸하였다. 마지막으로 여러 번 헹구어 며칠간 방치하고, 무게를 맞추어 양

끝을 잘라낸 뒤 고리를 하여 취급을 용이하게 한 뒤 상대습도를 65%로 유지한 상태에서 보관하였다(4).

2) 계면활성제

sodium dodecyl sulfate(SDS)는 대동화학(한국)에서 구하였고(Table 1), 이를 에탄올로 두 번 정제하였다. 양모의 샴푸에 사용한 비이온성 계면활성제는 Rohm & Haas Triton X-100을 사용하였다.

3) 염과 용제

소금(NaCl), 에탄올, 염산 및 석유에테르는 AR grade를 사용하였다.

Table 1. Spectrum of sodium dodecyl sulfate

	content (%)
active ingredient	99.47
water(Karl Fischer)	0.24
ethanol-insolubility	0.04
solubility in petroleum ether	0.25

2. 실험방법

1) 흡착실험

상대습도 65%에서 보관중이던 양모샘플 200 mg을 증류수에 침적시키고, 감압상태에서 끓여 샘플에 붙들려 있었던 공기를 제거시킨다. 대부분의 물을 따라내고 샘플에 남아있는 물의 양을 측정하여 농도별 계면활성제를 집어 넣을 때의 농도보정을 하였다.

샘플과 계면활성제 용액을 15ml cap tube에 넣는다.

일주일 동안 37°C와 55°C에서 하루에 한번씩 흔들면서 평행에 도달하게 한 뒤, 샘플을 50ml 증류수로 세번 세척하고, 50°C오븐에서 건조시킨다. 그 다음날, 건조된 샘플을 핀셋으로 집어 내어 무게를 측정하였다.

2) SDS의 임계미셀농도(cmc)측정

SDS의 cmc는 Fisher Autotensiomat Model No. 215로 표면장력을 측정하여 결정하였고, Conductometer E518(Swiss)로 전기 전도도를 측정하여 보정하였다.

소금을 전해질로 첨가하였을 때의 CMC변화는

표면장력을 재어 결정하였다.

3) 불용성 성분의 건조량 측정

조작이 끝난 샘플을 물로 헹구어 과량으로 흡착되어 있는 음이온 계면활성제를 제거하고, 95% 에탄올용액에 넣어 2시간동안 reflux시켜 친유성결합을 하고 있는 음이온 계면활성제를 제거하기 위하여, reflux시킨 샘플을 1N HCl에 집어넣어 2시간동안 방치시켰다. 샘플을 상대습도 65%에서 건조시킨 뒤 무게를 재었다(1).

4) 15% elongation에서의 tensile strength 측정

22±2°C 65% R·H에서의 15% elongation을 측정하기 위하여, Yokogawa Electric Works, Ltd.의 Rheometer를 사용하여 tensile strength를 측정하였다. 이때 샘플의 초기길이는 50mm로 하고, elongation 속도는 1mm/sec, full scale을 200g으로 하였다.

양모 한가닥을 물리는 곳에서 손상되지 않도록 고무로 특수 제작한 screw clamp를 사용하여 단단히 고정시켰다(6).

III. 실험 결과 및 고찰

모발실험과 마찬가지로 양모도 매우 흡습성이 크기 때문에 무게를 측정하는데 있어서 문제가 많다. 완전히 건조시킨 양모를 무게 재려고 저울에 올려놓고 단 몇분의 시간동안 공기중에 노출되어도 수분을 흡수하기 때문에 무게의 오차를 가져온다.

그러므로 수증기 상태로 되어있는 상대습도를 고려하여 같은 조건에서 무게를 재는 것이 매우 중요하다.

그러나 P₂O₅로 상대습도를 유지시킨 desiccator 내에서 건조시키는 것은 많은 시간을 요하고 온도를 높이면 단백질은 비가역적으로 변성시킬 수 있다. 한편 상대습도에 따라 두 조절을 모두 고려하여 각각의 온도에서 평행에 도달하도록 방치하는 것도 또한 만족스럽지 못하므로 본 실험에서는 50°C에서 건조시키는 방법을 택하였다.

또한 샘플의 무게가 100—200mg 정도이기 때문에 흡착량이 1—10% 정도되면 1—20mg이 증

가되고 이 양은 화학적평으로 쉽게 측정할 수 있는 범위가 된다.

SDS 수용액의 여러농도에서 양모에 흡착되는 양을 Fig. 4에 나타내었다. 이 경우 SDS농도는 물농도로 계산하고, 흡착량은 건조한 양모 1g에 흡착된 SDS의 물로 나타내었다. 흡착이 일어날 때 CMC는 중요한 역할을 한다. 흡착된 물질의 확산에 따른 이론에 의하면 단백질 등의 기질을 통과할 수 있는 것은 monomer species라 한다.

37°C에서 표면장력과 전기전도도도 측정된 SDS의 cmc는 Fig. 1 & 2와 같이 약 8.3mM 즉 0.24% 정도가 된다.

상온에서 물의 표면장력은 대략 78dyne/cm를 보이고 에탄올은 20dyne/cm을 갖는다. 계면활성제가 첨가되면 수용액의 표면장력은 낮아지기 시작하여 cmc에 도달하면 34dyne/cm으로 고정된다(Fig. 1).

음이온계면활성제는 물에서 음이온으로 해리되므로 농도가 증가하면 전기전도도는 증가하고 cmc를 넘어서게 되면 증가율은 약간 감소한다(Fig. 2). 이상에서 cmc에 관련된 수용액의 상태를 Fig. 3에서 살펴보면, cmc가 첨가됨에 따라 음이온으로 해리되는 monomer의 양이 증가하고(b, c, d) cmc에 도달하면(a) 50에서 100개 정도의 monomer분자들이 공모양의 미셀을 형성한다.

SDS가 더욱 첨가되면(e) 미셀의 갯수가 증가하므로 표면장력의 변화는 없애지고, 전기전도도는 서서히 증가하는 경향을 보인다. 따라서 monomer에 의해 흡착이 일어나는 Fig. 4를 볼 때, SDS가 계속 첨가됨에 따라 흡착량은 증가하고 있다. 그리고 cmc를 넘어서게 되면 흡착량의 증가는 37°C에서나 55°C에서나 눈에 띄지 않는다. 이는 형성된 공모양의 미셀은 이미 구조적으로 볼 때 크고, 공의 외부가 음전하를 띠기 때문에 서로 밀어내는 힘이 커져 케라틴을 투과하지 못하게 되는 것으로 간주한다(6).

첨가된 전해질에 의한 영향을 볼때 염이 첨가되지 않은 Fig. 4와 염이 첨가된 SDS+0.1 NaCl(Fig. 5)를 비교하여 보면 두가지의 상이점이

발견된다.

즉 SDS농도가 1.5mM이 될때 최대로 흡착이 일어나며, 이 농도는 0.1M NaCl이 존재할 때의 cmc에 해당한다. NaCl은 salting out을 일으키는 물질로 Fig. 6에서 보이는 것처럼 NaCl이 첨가되면 SDS의 cmc가 낮아진다.

cmc가 낮아지기 때문에 monomer로 존재하는 양이 작아지고 대신에 미셀로 존재하는 양이 전해질이 없을 때보다 많아진다.

그러나 monomer의 양이 적더라도 흡착량은 증가한다.

이는 NaCl의 Cl이온과 계면활성제 농도가 낮을 때에는 monomer가 이온으로 해리하려는 경향이 낮으며 따라서 표면에 접근하려는 경향이 낮고, 흡착량도 적다(Fig. 7). 계면활성제의 농도가 증가하여 NaCl과의 친화도가 증가하면 흡착이 잘 일어난다.

전해질이 존재할 때의 흡착량은 전해질이 존재하지 않을 때의 경우보다 낮을 수는 있지만, 어느 농도에서 결과가 반전되는 지는 정확히 측정할 수는 없었다. 다만 이러한 경향을 비교하여 보고자 Fig. 7에서 SDS자체만 존재할 때와 NaCl+SDS일 경우의 흡착도를 cmc와 관련하여 상대적 농도로 다시금 plot하여 보았다.

그림에 의하면 monomer에 의한 흡착이 계속 일어나 cmc에서 최대에 도달하고, cmc이후 계면활성제의 증가에도 일정하게 유지되고 있다.

단백질 분자에 음이온 계면활성제를 처리하였을 때 흡착되는 과정을 생각하여 보면, 우선 단백질 구조의 양성화전을 띠는 아미노산잔기와 계면활성제의 음이온과 전기적으로 이온 결합을 하여 계면활성제가 한 층을 형성하게 된다. 다음에 첨가되는 계면활성제는 형성된 층이 외부로 노출되어 있는 부분이 친유성-친유성 결합이 일어나 두 층을 형성하게 된다. 또한 고유의 단백질의 소수기와 계면활성제의 소수기와 친유성-친유성 결합도 일어날 수 있다(Fig. 8 & 9).

이온결합이 친유성결합보다 빨리 반응이 일어나므로 수용액에서 두가지 결합상태에 대한 안

정성은 폴리펩타이드쇄와 그 표면에 계면활성제가 고정될 수 있게 한다.

참고로 베이온성 계면활성제의 경우에는 오직 친유성결합이 일어나기 때문에 Fig. 10에서 처럼 계면활성제와의 결합과는 상이한 모양을 갖는다.

계면활성제가 단백질과 결합하게 되면, 단백질의 등전점(isoelectric point)과 용해도가 변화한다. 특히 zein이나 양모, 인체의 피부등 복합적인 단백질 조성을 갖는 heterogeneous물질은 용해도에서 일관성을 갖지 않을 수도 있다. 아무튼 단백질을 음이온 계면활성제와 반응시키고 여러 다른 온도에 방치하게 되면, 등전점의 변화와 용해도의 변화에 따라 일부의 *protenic fraction*이 가용화하게 된다.

따라서 계면활성제가 흡착된 뒤의 물성변화를 알아보기 위해서 실험을 행하는데 있어서는 먼저 흡착된 계면활성제를 제거하여야 하는 데 본 실험에서는 에탄올+물 용액을 사용하여 흡착된 계면활성제를 제거하고 불용성분의 무게를 측정하여 가용화된 단백질의 양을 비교하였다.

Table 2.에 의하면 37°C, 55°C에서의 cmc는 0.2~0.3% SDS 사이로써 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 감소되는 것을 볼 수 있다. 양모를 물에 장시간 잠겨 두면 수후되면서 수용성 성분은 추출되어 나오게 된다. 그러나 흡착된 monomer는 Fig. 8 & 9에서 처럼 양모를 소수성으로 만들기 때문에 수화(swellig)되는 것에서 양

모를 보호한다. 따라서 cmc이하에서의 무게감소는 blank보다 반 정도 작은 것으로 해석한다.

그러나 cmc이상에서는 양모의 소수성필름 형성 이외에 소수성아미노산 잔기와 결합하는 과정을 Fig. 8에서 예상하였으므로, 흡착된 계면활성제를 제거시킬 때, cmc이전 농도와는 반대로 소수성성분이 제거되고, 따라서 blank보다 50%정도 중량감소가 늘어난다.

따라서 감량에 따른 양모의 물성의 변화에 이어 양모의 유연성변화를 비교함으로써 자극에 대한 결과를 얻을 수 있다.

양모의 mechano-chemical 특성변화에 관한 실험중에서 Speakman 등의 연구(10)에 의해 개발된 tensile strength를 측정하였는데, 이는 양모의 유연성에 따른 특성을 간단하고 손쉽게 비교할 수 있다.

양모를 Rheometer에 부착하여 잡아다니게 되면 (Fig. 11) 작동하는 힘에 따라 양모의 elongation curve의 모양이 여러가지로 나타나며, 초기 증가분(initial lope), 안정지대(yield point) 후반증가분(post yield slope), 끊어지는 점(break point) 등이 관찰된다(Fig. 12). 끊어지는 점은 그림에서 제외하였다.

양모는 건조시에도 또는 수화되어 젖어 있는 상태에서든 곧 바로 퍼져 있는 상태가 아니므로 초기의 elongation을 측정하는에는 문제성이 많다. 또한 tensile strength에서 가장 큰 역할을 하는 힘은 양모의 각 펩타이드사이에 존재하는 S-S 결합이다. S-S 결합이 끊어지게 되면 15% elongation때의 힘도 1-2g 정도의 stress를 필요로 한다. 그러나 음이온 계면성제의 흡착에 대하여 S-S 결합이 끊어지지 않는다(1, 4).

본 실험에서는 15% elongation을 택하였는데, 이는 천천히 load를 증가함에 따라 비교적 안정하게 결과를 측정할 수 있기 때문이다. 결과는 Table 3에 수록하였다.

결과 및 토의 컷머리에서 밝혔듯이 양모는 tensile strength를 재는 동안에 대기 중의 수분을 흡수하기 때문에 양모의 친수기와 수분과의 수화(swellig) 및 인접 펩타이드와의 수소결합이

Table 2. Weight loss after removal of surfactants adsorbed

surfactant conc. (%)	weight loss(mg/g. dry wool)	
	37°C	55°C
blank	80.1	41.45
0.05	33.85	21.6
0.1	43.0	28.95
0.2	97.85	40.5
0.3	100.9	44.8
0.4	104.65	69.1
0.5	103.35	81.85

Table 3. stress needed to extend 15% elongation

surfactant con. c. (%)	stress	
	37°C	55°C
blank	8.8	8.8
0.05	1.7	8.0
0.1	8.0	8.0
0.2	8.0	7.6
0.25	9.0	9.0
0.3	9.2	10.6
0.4	9.6	11.2
0.5	10.1	12.0

형성될 수 있다.

그러나 blank는 수용성 성분이 많이 제거되었기 때문에 상호간의 수소결합하려는 경향이 커져 stress에 대하여 저항성이 커지게 된다. cmc 이하에서 양모는 monomer에 의해 보호되었기 때문에 탄력성이 있으므로 쉽게 elongation된다.

cmc이상에서는 양모의 소수성기까지 제거되었으므로 친수성의 비율이 blank 보다 더 커지며 따라서 필요한 stress는 증가하게 된다.

IV. 결 론

양모에 대한 SDS의 흡착량에 관하여 농도와 전해질을 첨가하고 흡착된 계면활성제를 제거한 뒤 가용화되어 제거된 감량 및 tensile strength의 변화를 실험한 결과는 다음과 같다.

1. 임계미셀농도에 도달하기 전까지 계면활성제의 농도가 증가하면 흡착량은 계속 증가하였고, 임계미셀 농도 이상에서는 일정하게 유지되었는데 그때의 흡착량은 양모의 10%에 해당하였다.

2. 전해질이 첨가되면 임계미셀 농도는 낮아

지지만 monomer에 의한 흡착량의 증가는 1에서와 같이 임계미셀농도에 도달하기 까지 증가하였으며, 0.1M NaCl의 경우 최대 흡착량은 전해질이 없을 때 보다 1.6배 증가하였다.

3. 흡착된 계면활성제를 제거하여 무게감량을 비교하였을 때 임계미셀농도 이전은 기준치보다 적게, 이후는 많이 제거되었다.

4. 또한 tensile strength에 대해서는 양모의 유연성의 변화에 따라 임계미셀농도 이전에서는 기준치 보다 적은 힘이, 이후에서는 많은 힘이 들었다.

참 고 문 헌

1. Balagueer, F., J. G. Domingues, J. L. Parra & C. M. Pelejero, The IFSCC 8th Intl. Congr. B7, 11-35, 1974.
2. Beyak, R., C.F. Meyer & G. S. Kass, *J. Soc. cosmet. Chem.* 20, 615-626, 1969.
3. Dickinson, J.C. *Wool Sci. Rev.* 51, 43-59, 1975.
4. Domingues, J. G., J. L. Parra, M.R. Infante, C. M. Pelejero, F. Balaguer & T. Sastre, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 28, 165-182, 1977.
5. Faucher, J. A. & E. D. Goddard, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 29, 323-337, 1978.
6. Griffith, June C. & A. E. Alexander, *J. Colloid Interface Sci.* 25, 311-316, 1967.
7. Kim, C. K., S. J. Yang & O. S. Lee, *J. Soc. Cosmet. Chem. Korea*, 7, 1-18, 1979.
8. MacLaren, J. A., *Arch. Biochem. Biophys.* 86, 175-178, 1960.
9. Polano, M., *J. Soc. Cosmet. Chem.* 19, 3-20, 1968.
10. Speakman, J. B. *J. Text. Inst. Trans.* 38, 11 02-1126, 1947.

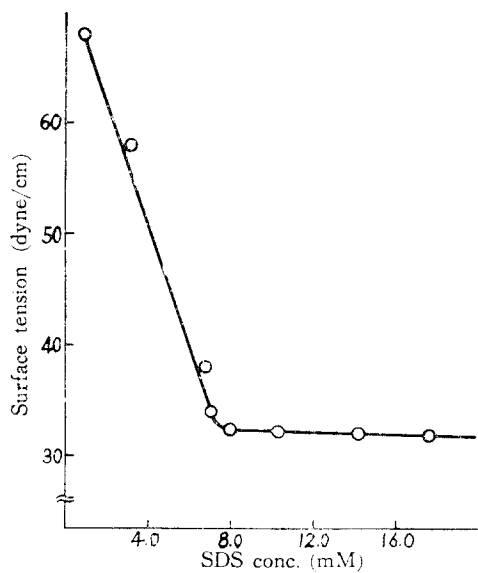


Fig. 1. cmc determination by surface tension method

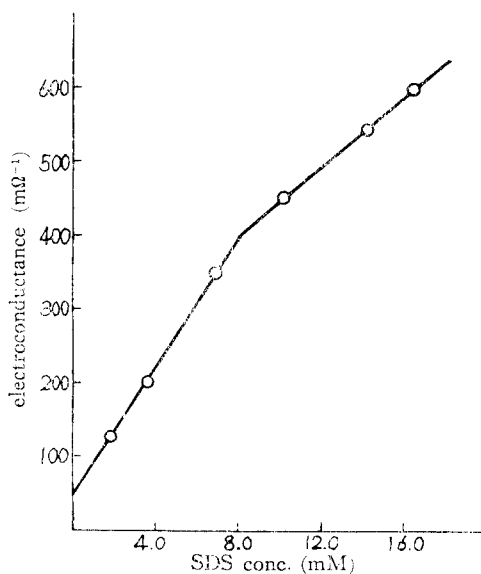


Fig. 2. cmc determination by electroconductance at 37°C

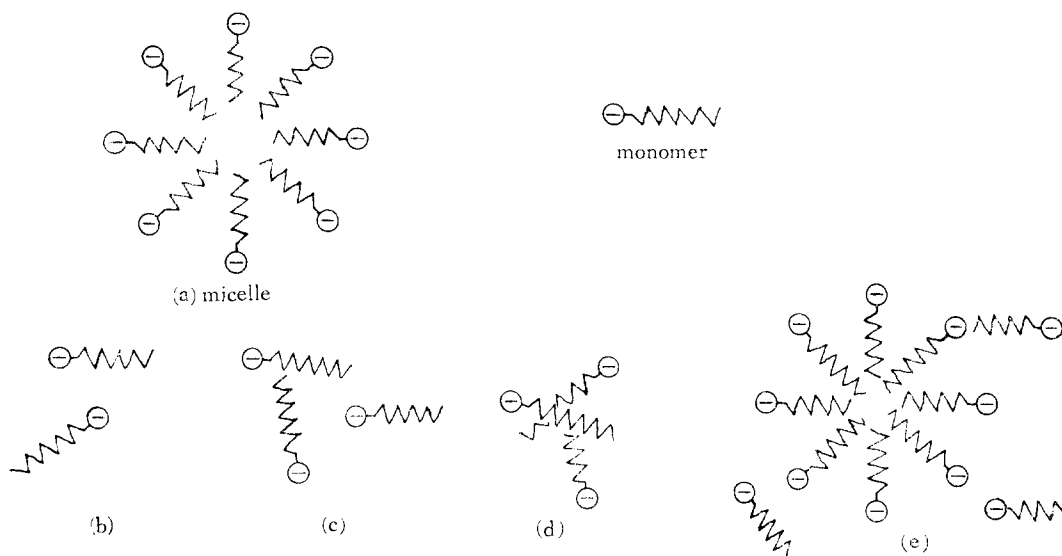


Fig. 3. Schematic micelle (a) formation in solution

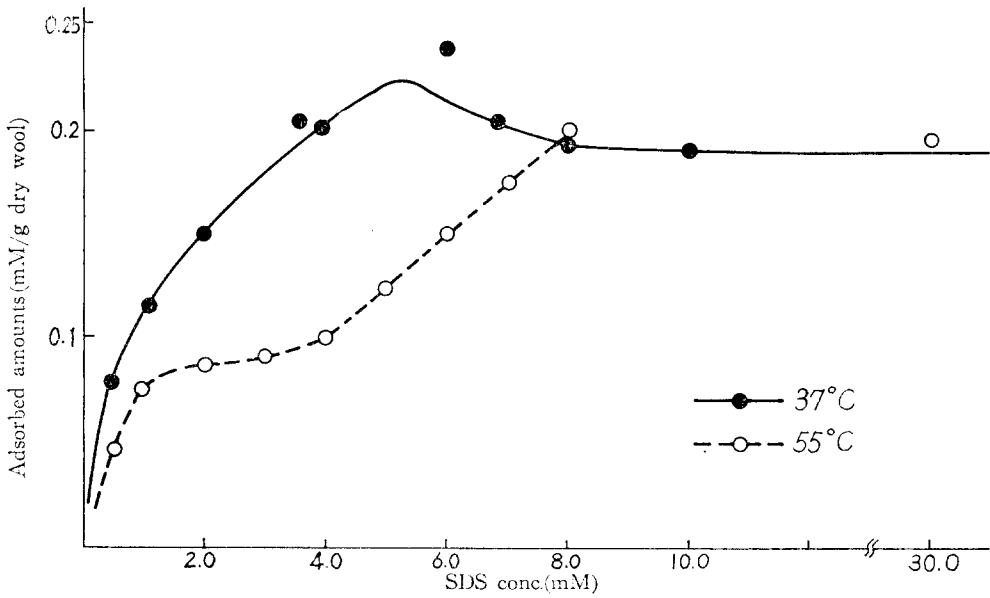


Fig. 4. Isotherms for the adsorption of SDS by wool

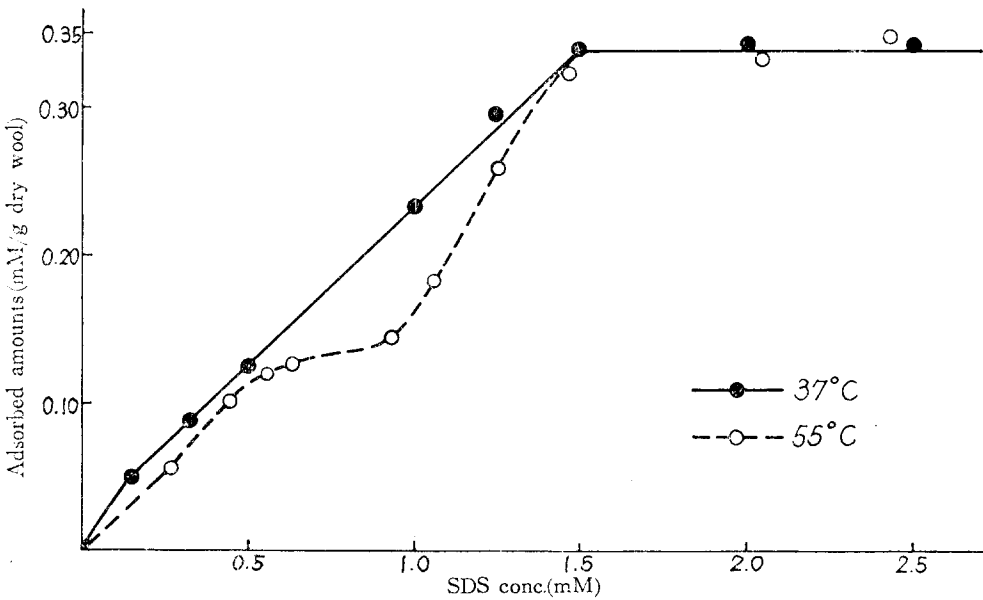


Fig. 5. Isotherm for the adsorption of SDS in the presence of 0.1M NaCl

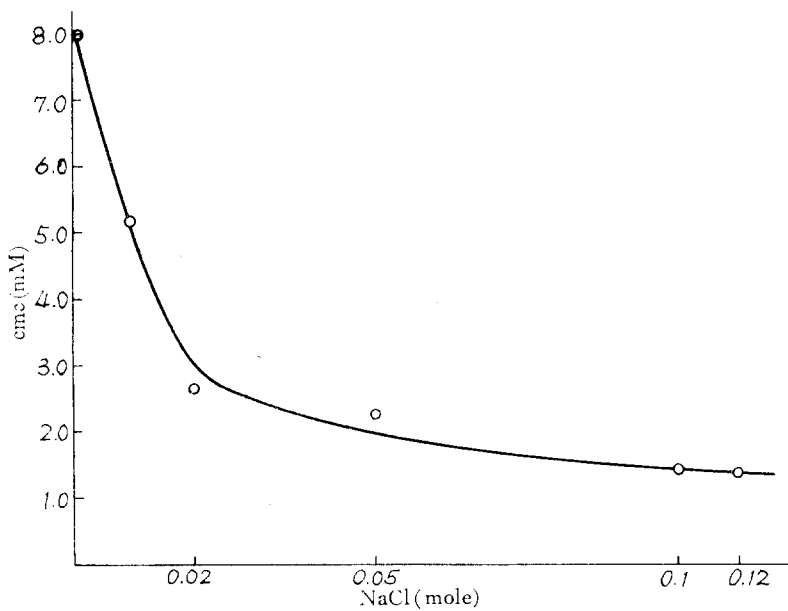


Fig. 6. Effect of NaCl to cmc of SDS solution

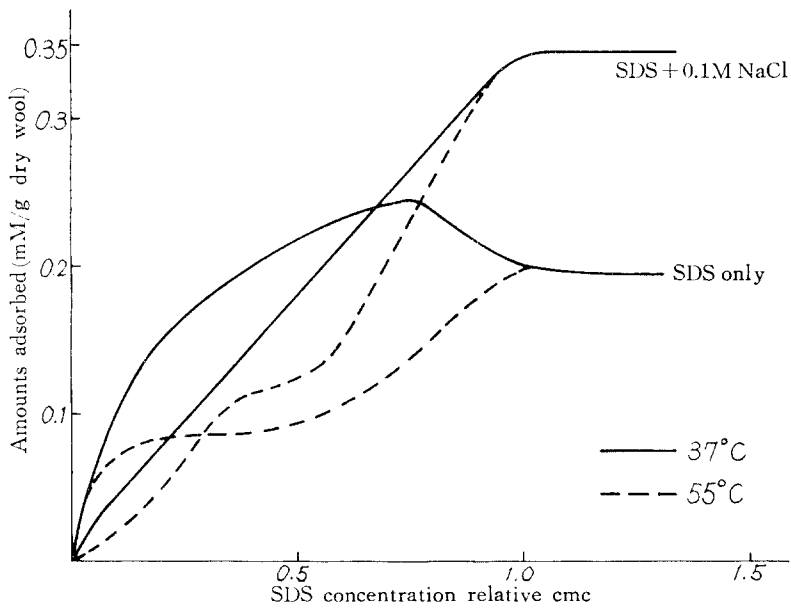


Fig. 7. Isotherms for the adsorption of SDS at 37°C(—) and 55°C(...) relative to cmc

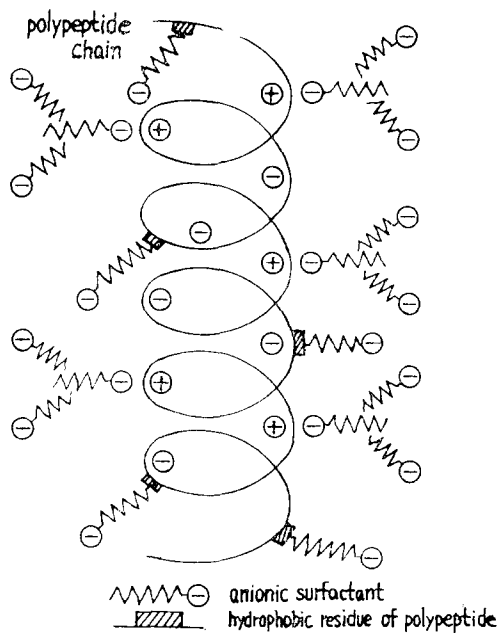


Fig. 8, Schematic disposition of anionic surfactant adsorbed on a protein through ionic and hydrophobic links

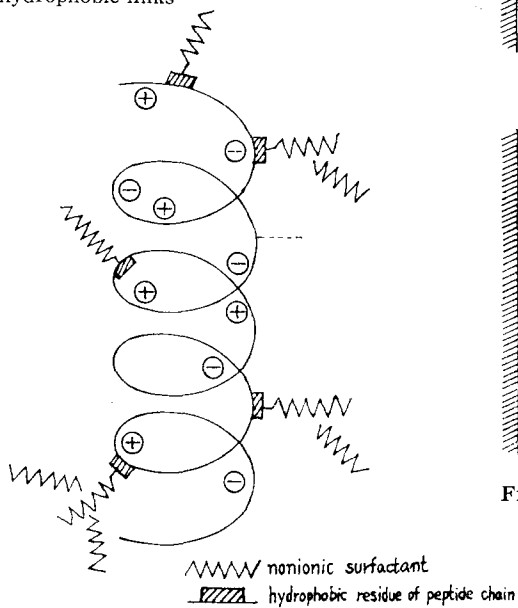


Fig. 10, Schematic disposition of a nonionic surfactant adsorbed on a protein through hydrophobic links

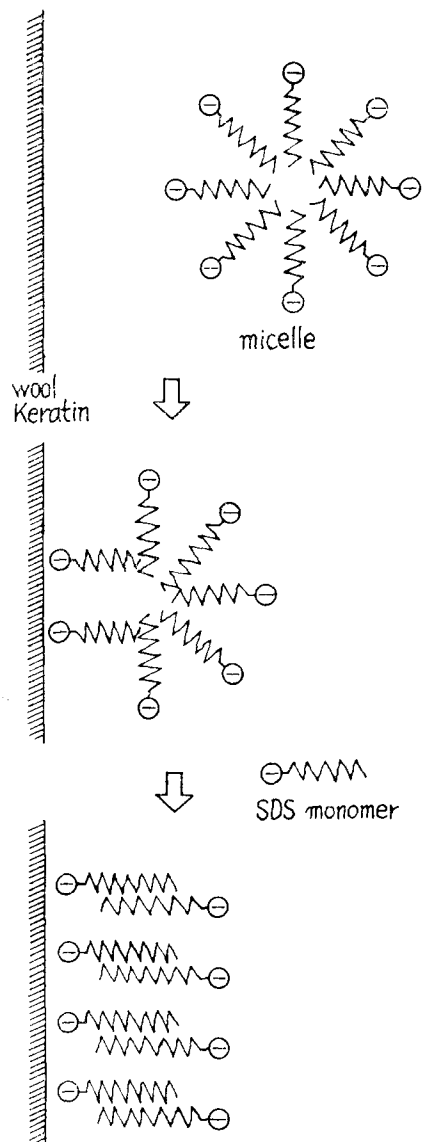


Fig. 9, Schematic mechanism of micellar adsorption

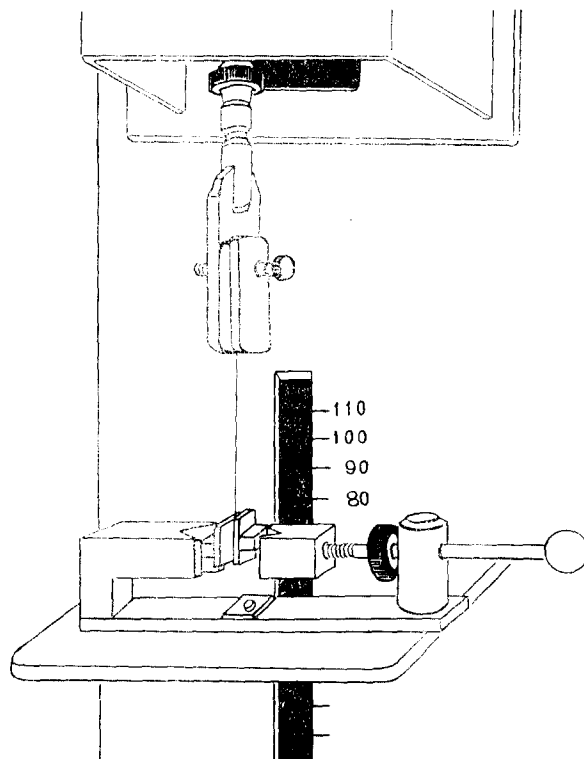


Fig. 11, Sample mount for Rheometer test

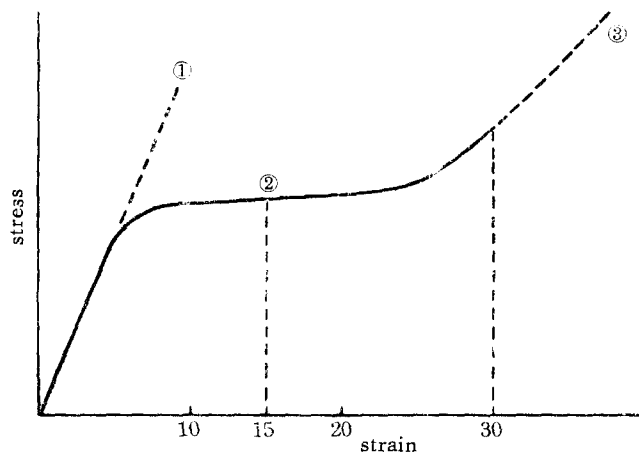


Fig. 12, Typical load-elongation curves: ① initial slope
 ② yield point 15% strain
 ③ post yield slope