

## Polyquaternium-10 / Sodium Cocoyl Alaninate 콤플렉스 용액의 상거동 및 유변학적 특성

송마리아\* · 진병석\*<sup>✉</sup>

동덕여자대학교 화학화장품학부, \*동덕여자대학교 보건향장학과  
(2023년 2월 18일 접수, 2023년 8월 16일 수정, 2023년 10월 4일 채택)

## Phase Behavior and Rheological Properties of Complex Solution of Polyquaternium – 10 and Sodium Cocoyl Alaninate

Maria Song\* and Byung Suk Jin<sup>✉</sup>

Division of Chemistry and Cosmetics, Dongduk Women's University, Seoul 02748, Korea

\*Department of Health and Cosmetics, Dongduk Women's University, Seoul 02748, Korea

(Received February 18, 2023; Revised August 16, 2023; Accepted October 4, 2023)

**초록:** 양이온 고분자인 polyquaternium-10(PQ-10)과 음이온 계면활성제인 sodium cocoyl alaninate(SCoA)간에 형성된 콤플렉스 수용액은 혼합비율에 따라 3 단계의 상태로 나뉘짐을 확인하였으며 이에 더하여 각 단계의 콤플렉스 수용액의 상거동을 살펴보았다. PQ-10 고분자 수용액과 PQ-10/SCoA 콤플렉스 수용액의 점도 및 탄성을 변화를 비교하고 이완 시간 등을 산출하였다. 또한 전단 응력-변형률 측정을 통해, 네트워크를 형성하는 콤플렉스 수용액의 썩소트로픽 거동을 확인하고, Herschel – Bulkley fluid 모델식을 적용하여 흐름거동 지수 값을 구하였다. 마지막으로 SCoA의 순수 물에서의 C.M.C 값과 PQ-10 수용액에서의 C.A.C 값을 비교하고, PQ-10과 SCoA 조합이 물의 젖음성에 주는 영향을 살펴보았다.

**Abstract:** The complex solutions formed between polyquaternium-10 (PQ-10), a cationic polymer, and sodium cocoyl alaninate (SCoA), an anionic surfactant, were in three different stages of dissolved state depending on the mixing ratio, and the phase behavior of complex solutions for each stage was examined. The viscosity and modulus changes of the PQ-10 polymer solution and the PQ-10/SCoA complex solution were compared, and a relaxation time was calculated. In addition, the thixotropic behavior of the complex solution forming the network was examined through shear stress-strain rate measurement, and the flow behavior index value was obtained by applying the Herschel – Bulkley fluid model equation. Finally, the C.M.C value of SCoA in pure water and the C.A.C value of SCoA in PQ-10 solution were compared, and the effect of the combination of PQ-10 and SCoA on the wettability of water was investigated.

**Keywords:** polyquaternium-10, sodium cocoyl alaninate, complex, rheological property, wettability.

## 서 론

샴푸, 손 세정제, 바디워시, 주방세제 등의 생활용품은 가정에서 세정을 위해 거의 매일 사용되는 필수품으로, 이 제품들을 구성하는 원료 중에 가장 주요한 성분은 계면활성제와 고분자 점증제이다. 이들 세정용 제품에 사용되는 계면활성제와 고분자는 대부분 전하를 띠는 이온성 물질이 주로 사용되는데, 예를 들어 샴푸의 경우, 계면활성제는 세정 기능을 위해 음이온성 또는 양쪽성 계면활성제가 많이 사용되고, 고

분자는 점증, 안정성, 헤어 컨디셔닝 효능을 위해 양이온성 고분자가 주로 배합되고 있다. 음이온성 계면활성제와 양이온성 고분자가 물속에 같이 혼합되면, 정전기적(electrostatic) 인력과 더불어 소수성(hydrophobic) 인력이 동시에 작용하고,<sup>1</sup> 이로 인해 계면활성제와 고분자 간 조성 비율에 따라 수용액 상에서 조합구조(association structure)를 달리하는 다양한 형태의 콤플렉스(complex)가 형성되기도 한다.<sup>2</sup> 양이온성 고분자가 용해된 수용액에 음이온성 계면활성제의 농도를 점점 높여가면 고분자-계면활성제 콤플렉스 조합은 다음과 같이 3 단계 과정을 거쳐 구조 변화가 진행된다.<sup>3-5</sup>

1 단계(stage 1)에서는 계면활성제가 정전기적 인력에 의해 고분자 사슬에 흡착이 일어나는 단계로, 흡착된 계면활성제가 가교제(cross-linker) 역할을 하여 고분자 사슬 분자 간 네

<sup>✉</sup>To whom correspondence should be addressed.  
bsjin@dongduk.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0003-0130-4703  
©2023 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

트위크(network)를 유도하기 때문에 고분자 단독의 수용액일 때 보다 점도가 증가하게 된다. 계면활성제 농도를 좀 더 증가시키면 2 단계(stage 2)에서는 계면활성제가 서로 모여 마이셀을 형성하고 고분자 사슬의 양전하는 계면활성제의 반대 전하에 의해 정량적으로 중화가 된다. 여기서 고분자 사슬은 전하를 상실하기 때문에 사슬이 수축, 붕괴(collapse)되어, 외관상 수용액에서 백탁, 상분리 침전이 일어나는데 이를 코아세르베이트(coacervate)라 한다. 정량적 중화 농도 이상으로 계면활성제 양을 더욱 늘리면, 앞서 침전되었던 콤플렉스가 과잉으로 존재하는 계면활성제에 의해 재용해(resolubilization)가 일어나는데, 이것이 3 단계(stage 3)이다. 3 단계에서 수용액은 다시 투명해지는데, 대부분의 가정용 세정 제품은 고분자에 비해 상대적으로 계면활성제의 함량이 많이 높기 때문에 대체로 3 단계인 재용해 과정에서의 콤플렉스를 형성하게 되는 경우가 많다. 3 단계의 조성 비율로 만들어지는 샴푸는 세척과 린스하는 과정에서 물에 의해 희석되고, 따라서 3 단계였던 계면활성제 농도가 2 단계로 낮아지면서 코아세르베이트가 발생한다. 코아세르베이트는 기포형성력, 모발 표면의 마찰력 감소, 콜로이드 입자의 흡착을 촉진하여 모발의 감촉에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.<sup>6-8</sup>

한편, 최근에 친환경 제품에 대한 소비자의 관심이 늘어나면서, 화장품, 인체 세정제, 주방 세제 등의 생활용품 업계에서는 친환경적이면서 생체 친화적인 원료로 석유계 합성원료를 대체하려는 움직임이 확산되고 있다. 특히 가정용 세정 제품은 코로나 사태 이후에 개인 위생에 대한 관심이 더욱 높아져 이들 제품 사용량이 더욱 폭발적으로 증가하고, 이로 인해 가정용 폐수에서 이들이 차지하는 비중이 높아지기 때문에, 이들 제품에 사용되는 원료들의 환경적 측면의 고려가 적극적으로 필요한 시점이 되고 있다.

이 같은 추세에 따라 계면활성제는 세정용으로 기존에 많이 사용되었던 소듐 라우릴설페이트(SLS), 소듐 라우레스 설페이트(SLES)와 같은 합성 설페이계를 대신하여, cocoyl alaninate salt, cocoyl glycinate salt, lauryl glutamate salt 등의 아미노산 계열의 천연 유래 음이온성 계면활성제가 크게 부각되고 있다. 그리고 점증제로는 아크릴 계열의 기존 비닐계 고분자에서 생분해성이 있는 천연 다당류의 고분자로의 사용이 점점 늘고 있다.

본 연구에서 사용되는 sodium cocoyl alaninate(이하 SCoA으로 표기)는 코코넛 오일 지방산과 알라닌과의 반응으로 얻어지는 아미노산 계열 음이온성 계면활성제로, 설페이트 계

열로 합성된 음이온성 계면활성제에 뒤지지 않는 세정력, 기포력을 지니고 있으면서도 피부 자극이 적기 때문에, 생체 친화적이고 친환경적 원료로 많은 주목을 받고 있다.<sup>9,10</sup> 또한, polyquaternium-10(이하 PQ-10으로 표기)은 hydroxy ethyl cellulose에 3-chloro-2-hydroxy propyl trimethyl ammonium chloride를 반응시켜 얻게 되는 셀룰로오스 계 양이온성 고분자로, 물에 투명하게 잘 녹으면서 생분해성과 더불어 알레르기 유발 가능성이 낮은 안전성 때문에 정전기 방지와 점증, 피막 형성 등의 목적으로 샴푸, 린스, 헤어 트리트먼트 등의 모발 화장품에 사용이 증가하고 있다.<sup>11</sup>

환경과 안전을 고려하는 소비자들의 요구에 따라, PQ-10과 SCoA 같은 저자극의 친환경 원료들이 향후 생활 제품에 더욱 많이 사용될 것으로 예상됨에 따라, 본 연구에서는 위 두 원료가 혼합된 계에서의 상거동과 유변학적 특성을 살펴보았다. 제형의 점증을 위해 고분자를 사용하면 처방된 고분자 함량에 비례하여 제형의 점도가 증가하는 것이 일반적이지만, 양이온성 고분자는 제형에 존재하는 음이온성 계면활성제와 네트워크 구조 또는 코아세르베이트 형성 여부에 따라 점도가 크게 달라진다. 따라서 본 연구에서는 혼합 조성 비율에 따른 콤플렉스 구조의 상 변화를 관찰하면서 구조 변화에 따른 유변학적 특성의 변화를 살펴보았다. 또한 PQ-10 고분자 수용액에서 SCoA의 농도에 따른 회합 거동의 변화와 세정용 제품에서 중요 특성인 물의 젖음성 변화를 살펴보았다.

## 실 험

**사용 원료 및 콤플렉스 제조.** 본 연구에서는 양이온성 고분자 polyquaternium-10(상품명 MICONIUM PQ10)과 음이온성 계면활성제 sodium cocoyl alaninate(상품명 Miami SCA)는 모두 미원상사(한국) 제품을 사용하였다. PQ-10은 점도와 질소 함량이 각기 다른, 아래 Table 1과 같은 3종의 제품을 사용하였다. 계면활성제 SCoA는 전체 중 assay가 30% 비율로 생산된 제품이기 때문에, 정량을 할 때는 제품의 assay 비율을 기준으로 함량을 보정하여 실험을 실시하였다. 콤플렉스 수용액은 비이커에 증류수를 넣고 여기에 양이온 고분자와 음이온 계면활성제를 각각 정량하여 혼합한 후, 상온에서 자석 교반기(Misung, 한국)로 30분 간 300 rpm으로 교반을 진행하여 제조하였다. 본 실험에서 모든 원료는 중량단위로 정량 및 혼합되었다.

**유변학적 특성 및 모폴로지.** 점도는 상온에서 Brookfield

**Table 1. Viscosity and Nitrogen Content of 3 Types of PQ-10**

INCI name	Trade name	Viscosity (1% sol'n)	N content
Polyquaternium - 10	MICONIUM PQ10-J3000	1000-2500 cps	1.8-2.2%
	MICONIUM PQ10-J400	300-500 cps	1.8-2.2%
	MICONIUM PQ10-L3000	1250-2250 cps	0.8-1.1%

점도계를 사용하여 측정하였다. 시료에 따라 점도 차이가 많이 나기 때문에 저점도에서는 DV-II + 모델(LV spindle 3) 점도계를 사용하고, 고점도일 때는 DV2T 모델(RV spindle 6) 점도계를 사용하였다. 모든 시료는 비뉴턴 유체로 스피들 회전 속도에 따라 각기 다른 점도 값을 나타내므로 20 rpm에서 점도값을 대표 값으로 정하였다. 시료의 점탄성 측정은 회전 레오미터(rotational rheometer, TA instrument Ltd, ARES-G2)를 사용하였으며, 40 mm plate를 사용하여 상온에서 0.1에서 100 Hz까지 주파수를 변화시키며 측정하였다. 전단 응력-변형률 거동 측정은 DV2T모델 점도계에 샘플 아답터(SC4 13R)와 스피들(SC4-28)을 연결하여 측정하였다. 고분자 및 콤플렉스 수용액의 내부 구조를 살펴보기 위해, 수용액을 동결 건조시켜 수분을 완전 제거한 후에 FEI(Thermo Fisher, 미국) Nova Nano 주사 전자 현미경(scanning electron micro scopy, SEM)으로 모폴로지를 관측하였다.

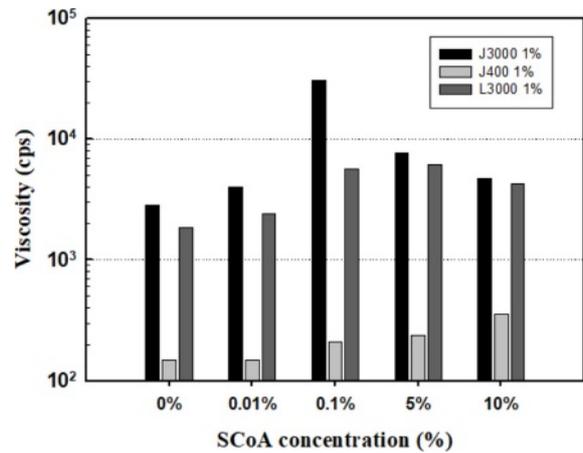
**표면장력 및 젖음성(wettability).** 표면장력은 상온에서 Du-Nouy ring 타입의 표면장력계(DST-30, SEO, 한국)를 사용하여 측정하였다. 물의 젖음성 비교를 위해 Draves wetting test를 ASTM D2281 방법을<sup>12,13</sup> 활용하여 실시하였다. 500 mL 메스 실린더에 물 또는 콤플렉스 수용액을 가득 채우고 난 후, 앵커가 부착된 면 소재의 실타래(skein)를 메스실린더에 담금과 동시에 시간을 재어 실타래에 부착된 앵커가 메스실린더 바닥에 도달하는데 걸리는 시간을 측정하였다.

**결과 및 토론**

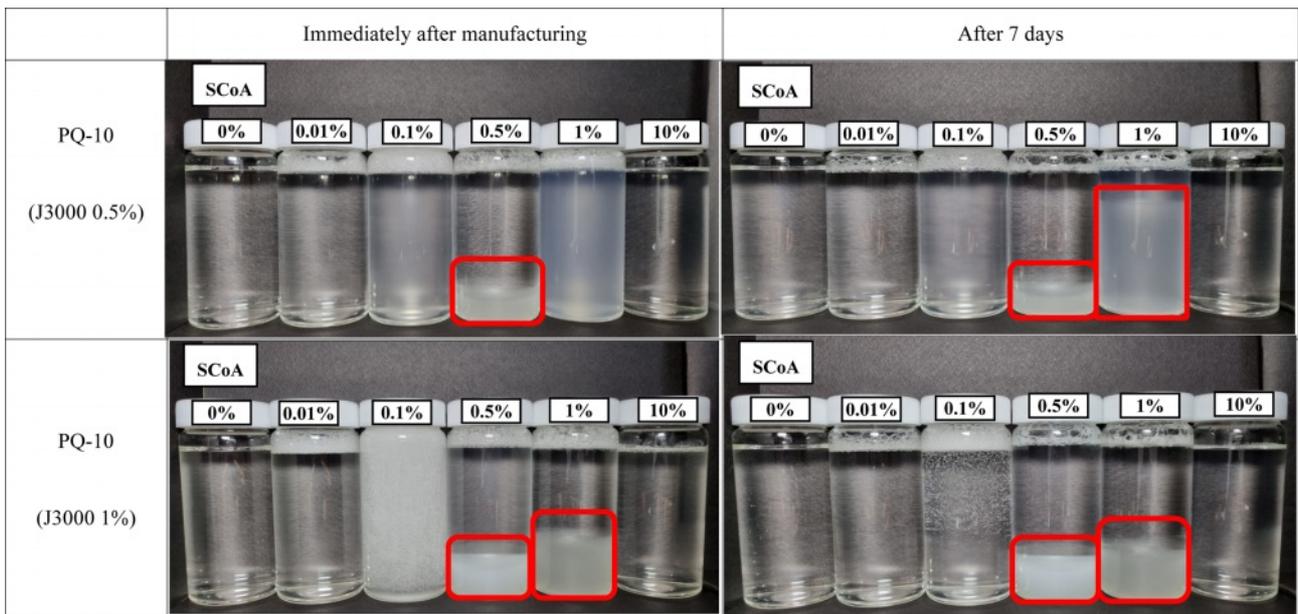
**외관 및 점도변화.** Figure 1은 고분자 점증제(PQ-10,

J3000)를 증류수에 0.5와 1% 농도로 각각 녹인 후, 여기에 음이온 계면활성제(SCoA)를 함량별로 첨가하여 혼합하였을 때의 수용액 외관을 비교한 사진이다. SCoA가 0.1% 이하에서는 외관 전체가 균일한 상을 유지하지만, 0.5%를 혼합하였을 때는, PQ-10 0.5와 1% 모두에서 콤플렉스 침전층이 생기면서 상이 분리되는 코아세르베이트가 발생하였다.

SCoA를 1%로 함량을 좀 더 높이면 PQ-10 1%에서는 코아세르베이트가 혼합 직후 바로 발생하지만, PQ-10 0.5%에서는 1주일 이 지난 후, 코아세르베이트가 서서히 형성되었다. PQ-10 1% 수용액에서 SCoA 0.1% 혼합 직후의 외관은 불투명한 백탁으로 보이지만, 1주일 후에는 투명하게 변하였다. 이는 혼합과정에서 발생했던 미세한 기포가 수용액의 높은



**Figure 2.** Changes in viscosity depending on the type of PQ-10 and the addition ratio of SCoA.



**Figure 1.** Appearance of complex solutions of PQ-10 and SCoA depending on the mixing ratio.

점도 때문에 바로 소멸되지 못하고 오랜 시간에 걸쳐 서서히 빠지기 때문에 나타난 현상이다.

Figure 2는 PQ-10 3종류의 1% 수용액에 음이온 계면활성제 SCoA를 함량별로 첨가하여 혼합하였을 때, 점도 변화를 비교한 그림이다. 계면활성제를 혼합하지 않은 고분자만의 수용액(SCoA 0%)을 비교할 때, PQ-10 3종류 중에서 분자량과 함께 치환된 암모늄의 질소 함량이 가장 많은 J3000의 점도가 가장 높게 나타났다. 분자량이 높을수록 수력학적 부피(hydrodynamic volume)가 커지고, 치환된 암모늄 함량이 많을수록 양전하 간 정전기적 반발력이 더욱 커져 고분자 사슬이 더욱 확대 팽창되어 때문에 점도가 높아지게 된다.<sup>14,15</sup> 분자량이 작은 J400를 제외하고, J3000과 L3000 수용액에서는 SCoA와의 혼합으로 인하여 점도가 크게 변하는데, 특히 J3000 수용액은 SCoA의 함량에 따라 점도 변화가 가장 크게 나타났다. SCoA를 0.1%를 첨가 했을 때 점도가 2850에서 30450 cps로 10배 이상 가장 크게 증가하였고, 5%, 10%로 함량을 늘리면 10000 cps 이하로 다시 크게 감소하는 현상이 나타났다. 시중의 샴푸, 주방 세제 등의 가정용 제품들의 점도는 대략 2000-15000 cps 범위이고, 제품에 처방되는 고분자 점증제 함량은 대략 0.5-1% 범위로 사용되고 있다. PQ-10 3종 중에서 J3000가 SCoA와의 혼합에 따른 점도 변화도 크게 나타나므로, 이후 진행된 실험은 모두 J3000만을 가지고 진행하였다.

Figure 3은 PQ-10 0.5와 1% 각각의 수용액에서, SCoA 혼합 비율을 늘려나갈 때, 점도 값 변화를 나타낸 것으로, 양이온 고분자 단독인 수용액보다, 음이온 계면활성제가 혼합되었을 때 점도가 상승하는데, 특히 SCoA 0.01-0.1% 구간에서 점도가 급격히 상승하였다. SCoA 함량을 좀 더 높여 0.5-1%가 혼합되었을 때는 코아세르베이트 형성으로 수용액 상에 층 분리가 일어나 점도 측정이 불가능하지만, 2% 이상으로 SCoA 함량을 늘리면, 층 분리가 없어지고 균일한 투명 상이

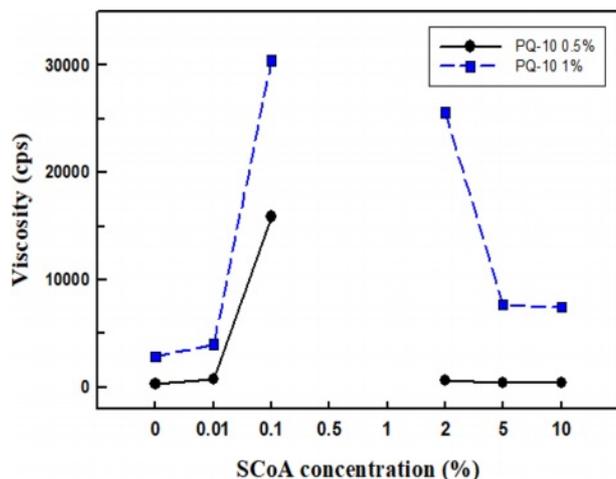


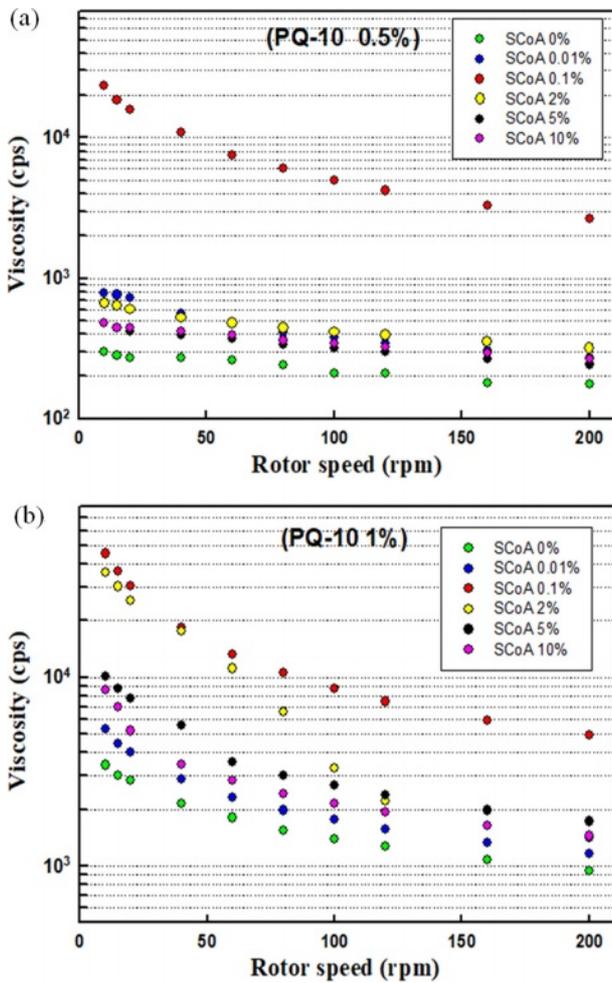
Figure 3. Viscosity comparison between PQ-10 (J3000) 0.5 and 1% complex solution as a function of SCoA concentration.

유지되어 다시 점도 측정이 가능하였다. 양이온 고분자 수용액에 SCoA를 0.1%까지의 함량으로 혼합했을 때는, 앞서 서론에서 언급한 콤플렉스 1단계 구조에 해당하는 것으로, 양이온 고분자 사슬에 흡착된 음이온 계면활성제가 가교제 역할을 하여 고분자 사슬 분자 간 네트워크를 유도하기 때문에, 고분자 단독의 수용액일 때보다 점도가 크게 증가하게 된다. SCoA함량을 좀더 높여 0.5-1%로 혼합되었을 때는 2단계 구조로, 고분자 사슬의 양전하가 SCoA의 음전하에 의해 정량적으로 중화되어 전하를 상실하기 때문에 사슬이 수축, 붕괴되어 상분리 침전이 일어나면서 코아세르베이트가 형성되는 것이다. SCoA를 2% 이상으로 첨가하면 과잉으로 존재하는 계면활성제가 마이셀을 많이 형성하면서 침전된 콤플렉스가 재용해되는 3단계 구조가 되었다. 3단계 구조에서는 일부 마이셀들이 고분자 사슬과의 흡착에서 벗어나 돌아다니면서(이하 자유마이셀로 표기) 네트워크 구조를 약화시키기 때문에 점도가 1단계에 비해 낮아지게 된다.

위와 같은 콤플렉스 구조의 단계적 변화에 대해 PQ-10의 양전하와 SCoA의 음전하 간 물비를 추정해 보았다. 전체 수용액 100 g을 기준으로 할 때, J3000은 양전하를 띠는 N 함량이 대략 평균 2% 정도 되기 때문에, 0.5와 1% 수용액에서 양전하의 몰 수는 각각  $0.7 \times 10^{-3}$ ,  $1.4 \times 10^{-3}$ 이 된다. SCoA의 경우는 알라닌(alanine)과 결합된 지방산의 종류가 다양하기 때문에 정확한 분자량 값이 없고, 따라서 음전하의 몰수를 구하기 어렵다. 하지만 코코넛에서 얻은 비교적 짧은 지방산임을 고려해서, 대략 지방산 알킬기 수 평균이 12라고 가정하면, 분자량이 대략 293 정도가 되고, SCoA가 0.1%인 경우, 음전하의 몰수는 대략  $0.34 \times 10^{-3}$ 이 된다. 따라서 SCoA가 0.1%로 첨가될 때는, SCoA의 음전하가 정량적 중화점보다 낮은 몰수의 농도이기 때문에, SCoA가 PQ-10 고분자 사슬에 흡착되어 사슬 간 네트워크 구조를 유도하게 된다. 그러나 SCoA를 0.5% 이상으로 높게 되면, 음전하의 몰수가 PQ-10 양전하의 몰수보다 많아지므로, 고분자 사슬의 모든 양전하는 정량적으로 중화되면서 침전이 일어나게 된다.

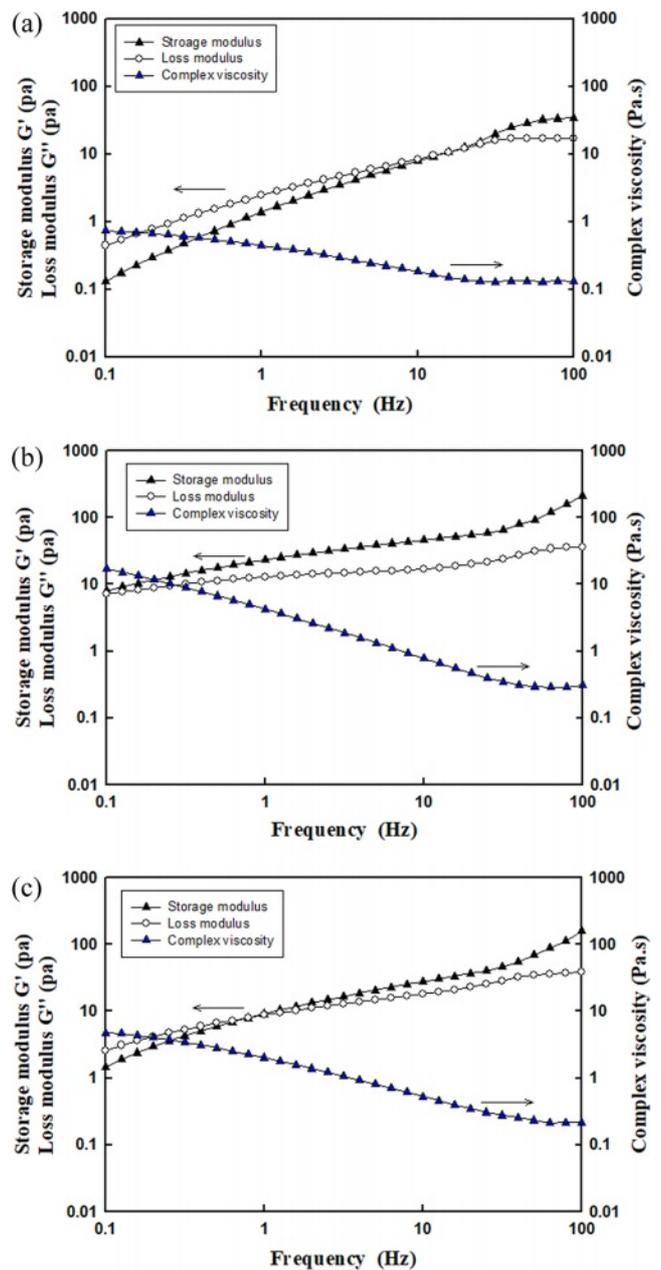
**유변학적 특성 비교.** Figure 4는 PQ-10 0.5, 1% 수용액에 SCoA를 함량별로 혼합했을 때, rotor 속도를 증가시켜 가면서 전단 속도 증가에 따른 콤플렉스의 점도 감소, 즉 전단희박(shear thinning) 현상을 비교한 그림이다. PQ-10 0.5%에서는 SCoA 0.1% 혼합에서만 23400에서 2600 cps로 10배 가량의 큰 점도 감소가 나타나고, 나머지 SCoA 혼합 함량에서는 모두 1000 cps 미만의 점도를 나타내면서 점도 감소가 그다지 크지 않았다(a). 이에 반해 PQ-10 1%에서는 대부분 점도 변화가 크게 일어났다(b). 이중 SCoA 0.1%와 2% 혼합에서 점도 감소가 두드러지는데, 특히 SCoA 2% 혼합에서는 점도가 36000에서 1400 cps로 25배 가량의 매우 큰 점도 감소가 나타났다.

Figure 5는 PQ-10 1%에 SCoA 0, 0.1, 2%를 각각 혼합한



**Figure 4.** Viscosity comparison between PQ-10: (a) 0.5%; (b) 1% complex solution depending on SCoA concentration as a function of rotor speed.

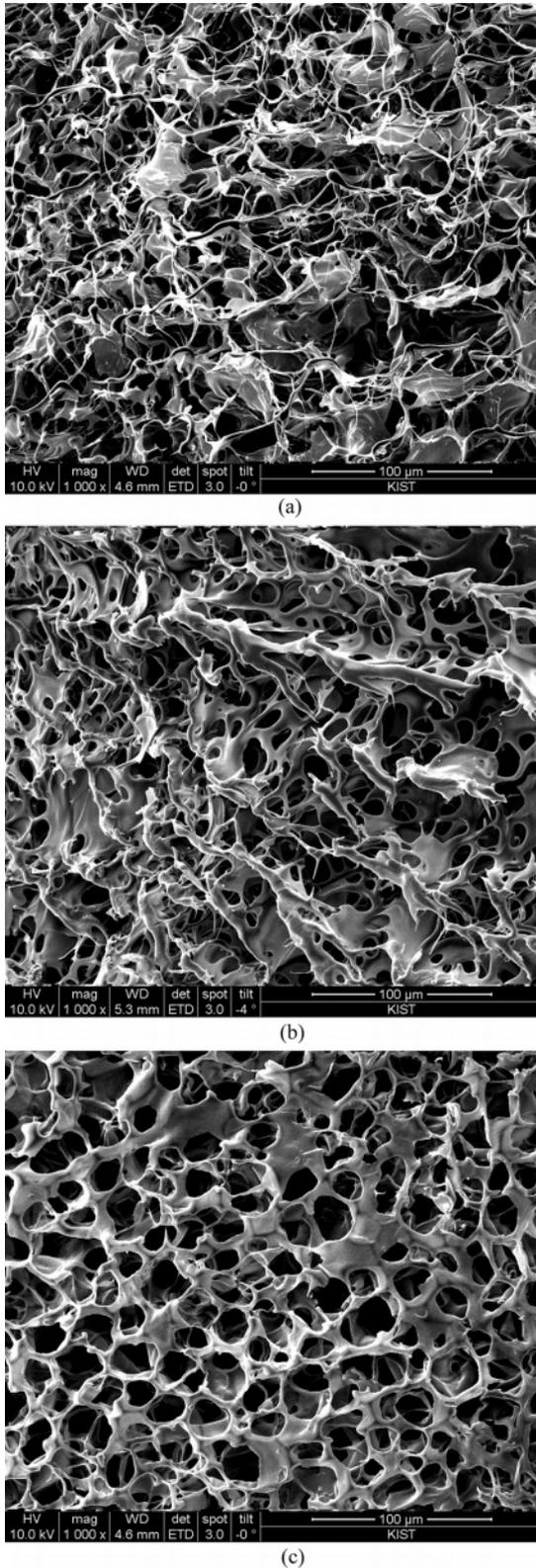
수용액의 진동수 변화에 따른 점탄성, 복소점도(complex viscosity) 변화를 비교한 그림이다. 진동수 0.1-100 Hz까지의 전 영역에 걸쳐 SCoA를 0.1% 혼합한 수용액의 저장탄성률( $G'$ )과 손실탄성률( $G''$ ), 복소 점도 값들이 전반적으로 가장 높게 나타나고, 고분자 단독일 때 값들이 가장 낮게 나타났다. 고분자 단독과 SCoA 2% 혼합한 수용액에서는, 낮은 진동수 영역에서는  $G''$  값이  $G'$  값보다 높지만, 진동수가 커지면서  $G''$  값보다  $G'$  값이 높아지는 교차점(crossover)이 나타났다. 이에 반해 SCoA 0.1% 혼합 수용액에서는 교차점이 없이 진동수 측정범위 전 구간에서  $G'$  값이  $G''$  값보다 항상 높게 나타났다. 고분자 사슬을 직렬 연결의 맥스웰 모형으로 기술한다면, 낮은 진동수에서는 사슬에서의 점성적 영역( $G''$ )이 탄성적 영역( $G'$ )보다 변형에 더 크게 대응하여 사슬 특성을 지배하지만, 반대로 높은 진동수의 변형에서는 점성적 영역보다는 탄성적 영역이 변형에 더 크게 작용함을 의미한다. SCoA 0.1% 혼합 수용액에서는 고분자와 계면활성제 간 정전기적



**Figure 5.** Elastic modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ) and complex viscosity of (a) PQ-10 1% solution; (b) PQ-10 1% + SCoA 0.1% complex solution; (c) PQ-10 1% + SCoA 2% complex solution.

인력에 의해 형성된 물리적 가교(crosslinking)로 강력한 3차원적 네트워크 구조가 형성되면서, 사슬 특성의 탄성적 영역이 진동수 전 구간에 걸쳐 점성적 영역보다 우월하게 된다.

교차점( $G' = G''$ )이 일어나는 진동수의 역수를 사슬 이완시간(chain relaxation time)이라고 하는데,<sup>16</sup> 고분자 단독 수용액에서는 이완시간이 대략 0.07초 이고, SCoA 2% 혼합 수용액은 1초로 나타났다. 이완 시간이란, 고분자 사슬이 외부 힘에 의해 변형된 상태에서 외부 힘 제거 후 평형상태의 입

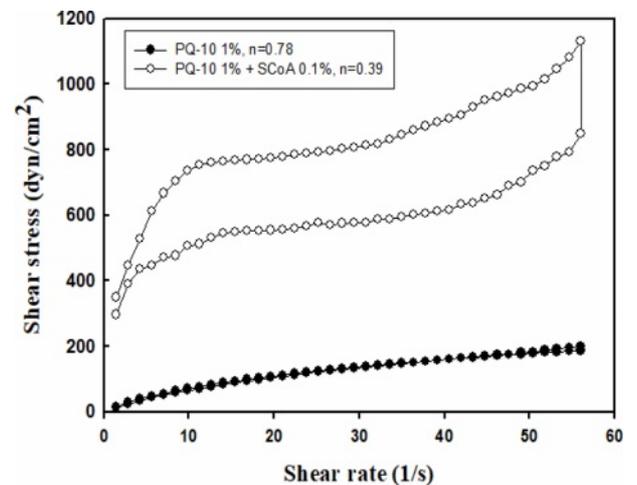


**Figure 6.** Scanning electron micrographs of film formed by freeze-drying: (a) PQ-10 1% solution; (b) PQ-10 1% + SCoA 0.1% complex solution; (c) PQ-10 1% + SCoA 2% complex solution.

체형태(equilibrium conformation)로 이완되는데 필요한 시간으로, 고분자 용액과 같은 점탄성 유체의 특성을 파악하는데 도움을 주는 하나의 매개변수이다. 고분자 단독의 수용액에서는 고분자 사슬 간 엉킴(entanglement) 구조만 존재하지만, 고분자에 계면활성제가 혼합되면, 3차원 네트워크 구조가 더해지면서 수용액의 점도 및 탄성을 값들도 높아지고, 또한 변형 후 다시 평형에 도달하는 이완시간도 더욱 늘어나게 된다.<sup>17</sup> SCoA 2% 혼합 수용액보다도 0.1% 혼합 수용액이 더욱 강한 네트워크 구조가 형성되는 것으로 예측되지만, 강한 네트워크 형성으로 사슬에서의 탄성적 영역이 점성적 영역을 압도하기 때문에, 본 실험에서의 진동수 측정 범위(0.1-100)에서는 교차점을 관측할 수 없었고 따라서 이완시간 측정이 불가능하였다.

복합액 수용액의 내부 구조를 비교하기 위하여 시료를 동결건조시킨 후 SEM으로 모폴로지를 관찰하였다(Figure 6). Figure 6(a)는 PQ-10 고분자만의 수용액 사진으로 고분자 사슬끼리 어지럽게 엉켜져 있는 모습인데 반해, (b)와 (c)에서는 고분자와 계면활성제가 네트워크 구조를 형성하고 네트워크 안에 갇혀있던 물분자들이 빠져나가 형성된 홀구멍의 모습을 볼 수 있다. (c)는 홀구멍이 크고 비교적 균일하여 벌집 구조 유사한 구조를 보여주고, 이에 반해 (b)는 강한 네트워크 형성으로 홀구멍 크기가 작고 균일하지 않으며 홀 주위가 두껍고 거친 단면의 모습이 많이 보였다.

PQ-10 1% 고분자 수용액과 PQ-10 1% + SCoA 0.1% 복합액 수용액의 전단응력-변형률 거동(S-S 곡선, Shear stress-strain curve)을 비교하여 Figure 7에 나타내었다. 고분자 단독 수용액과 달리 SCoA를 혼합한 수용액에서는 네트워크 구조 형성으로 인하여, 전단 속도를 증가시킬 때 다시 감소시킬 때, 전단응력 값 차이가 크게 벌어지는 썩소트로피(thixotropic)



**Figure 7.** Comparison of shear stress- shear rate curve between PQ-10 1% solution and PQ-10 1% + SCoA 0.1% complex solution.

현상을 볼 수 있었다. 전단속도를 높여갈 때의 전단 응력 거동에 다음과 같은 Herschel-Bulkley fluid 모델식을 적용하여 비뉴턴 유체의 흐름 특성값인  $n$ 을 구하였다.  $n$ 값이 1이면 뉴턴 유체에 가깝고, 1보다 작고 0에 가까울수록 전단 희박 현상이 나타나는 의기소성(pseudoplastic) 유체로 표현되는데,<sup>18-20</sup> 고분자 수용액은  $n$ 값은 0.78로 구해지고, PQ-10+SCoA 콤플렉스 수용액은 이보다 적은 0.39의 값이 구해졌다.

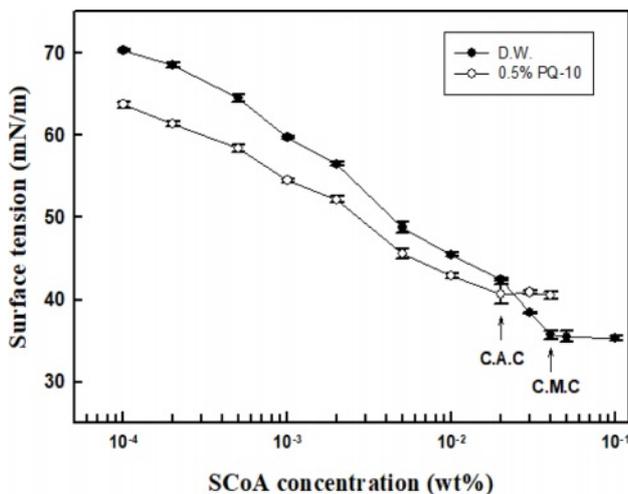
$$\sigma = \sigma_0 + K\dot{\gamma}^n$$

$\sigma$ : 전단응력,  $\sigma_0$ : 항복전단응력,  $\dot{\gamma}$ : 전단속도,  $K$ : 일관성 인자(consistency index),  $n$ : 흐름거동인자(flow behavior index)

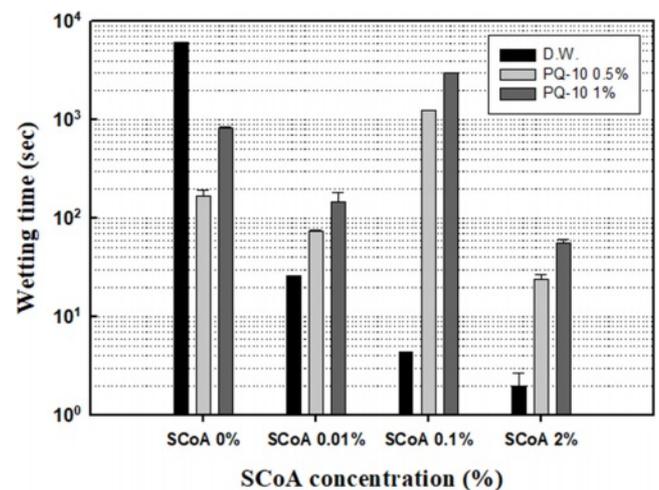
**표면장력 및 젖음성.** 양이온 고분자가 계면활성제의 회합에 미치는 영향을 살펴보기 위해, 증류수와 PQ-10 0.5% 수용액 각각에 SCoA 농도를 늘려가며 첨가했을 때 표면장력 변화를 살펴보았다(Figure 8). PQ-10 고분자 자체도 표면활성의 기능이 있기 때문에 증류수에 0.5%를 용해시키면, 증류수 표면장력이 72에서 69 mN/m로 낮아졌다. SCoA 농도를 서서히 늘려나갈 때, 증류수보다는 고분자 수용액에서 표면장력 값이 더 낮게 나오는데, 이 같은 현상은 수용액 표면에 위치한 계면활성제의 음전하와 고분자의 양전하가 중화되면서 수용액 표면의 소수성이 더 커지기 때문으로 설명되고 있다.<sup>21,22</sup> 증류수에서 SCoA 계면활성제의 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, C.M.C)는 0.04%에서 나타나고, PQ-10 0.5% 수용액에서는 C.M.C보다 낮은 농도 0.02%에서 임계 회합 농도(critical aggregation concentration, C.A.C)가 나타났다. C.A.C는 계면활성제 농도를 높여갈 때, 계면활성제가 수용액 표면을 먼저 다 채우고 난 후 내부에 위치하면서 고분자 사슬에 흡착되고 회합이 시작되는 농도를 의미한다.<sup>23</sup> C.A.C는 순수 물에서 마이셀 형성이 시작되는 농도인 C.M.C

보다 더 낮은 농도에서 나타나는데, 이는 고분자 수용액에서 고분자와 계면활성제 간 정전기적 인력에 의해 회합체를 형성하는 것이, 순수 물에서 계면활성제만 모여 자체적으로 마이셀을 형성하는 것보다 에너지적으로 더 유리함을 의미하는 것이다.<sup>21</sup> 고분자 존재 시 C.M.C보다 적은 농도에서도 회합체가 빨리 형성되면, 회합체에 속하지 않고 단독으로 자유롭게 움직이는 계면활성제 양이 적어지는데,<sup>24</sup> 제품에 이러한 자유 계면활성제 양이 적을수록 피부자극을 줄일 수 있는 이점이 있게 된다.<sup>25</sup>

PQ-10 고분자와 SCoA 계면활성제의 혼합이 물의 젖음성(wettability)에 주는 영향을 살펴기 위해, Draves 테스트를 통해 면소재의 실타래가 물 또는 혼합 수용액에서 젖어 스며드는데 걸리는 시간(이하 젖음 시간)을 측정해 보았다(Figure 9). SCoA가 첨가되지 않은 물에서는 실타래가 완전히 젖어 드는데 6000초가 넘는 긴 시간이 소요되지만, PQ-10 수용액에서는 시간이 168초(0.5%), 831초(1%)로 젖음 시간이 상당히 줄어들었다. 이는 앞서 표면장력 측정에서 PQ-10 고분자도 표면활성 기능이 있음을 증명하는 것으로, 다만 0.5%보다 1%에서 소요 시간이 더 길어진 것은 고분자 함량이 증가하면서 표면장력은 감소하지만, 이를 상쇄할 만큼 점도가 더욱 높아져 실타래에 수용액이 젖어 스며들기 어렵기 때문이다. SCoA를 0.01, 0.1%로 혼합하면 물의 표면장력 감소로 젖음 시간이 크게 감소하지만, PQ-10 수용액에서는 고분자와 계면활성제와의 네트워크 형성으로 인해 점도가 크게 높아져 젖음 시간이 크게 증가하였다. SCoA 농도가 2%일 때는, 자유 마이셀의 영향으로 네트워크 구조가 약화되면서 점도가 감소하기 때문에 젖음 시간이 수십초 내로 크게 감소하였다.



**Figure 8.** Changes in surface tension of water and PQ-10 0.5% solution depending on SCoA concentration.



**Figure 9.** Changes in wetting time of water, PQ-10 0.5%, and 1% complex solution depending on SCoA concentration.

## 결 론

PQ-10 0.5, 1% 고분자 수용액 각각에 계면활성제 SCoA를 0.1% 혼합했을 때, 고분자 양이온과 계면활성제 음이온 간 정전기적 인력에 의한 강력한 네트워크 형성으로, 점도가 크게 상승하고, 전단 변형을 가했을 때 탄성적 특성이 크게 나타났다. 또한 S-S 곡선의 분석을 통해 전단 희박과 씹소트로피 현상이 크게 나타남을 확인했다. SCoA 함량을 0.5와 1%로 높여 혼합했을 때는 PQ-10과 SCoA 간 정량적 중화점에 가까워져 코아세르베이트가 형성되었고, SCoA를 2% 이상으로 혼합하면 코아세르베이트가 재용해되면서 수용액이 다시 투명해 지지만, 자유 마이셀에 의한 네트워크 구조의 약화로 점도 및 탄성률 값들이 크게 낮아졌다. 순수 물에서의 SCoA의 C.M.C는 0.04%이지만, PQ-10 0.5% 수용액에서 C.A.C는 C.M.C보다 낮은 0.02%에서 나타났다. PQ-10 고분자와 SCoA 계면활성제가 혼합된 수용액에서는 표면장력 감소보다는 점도의 증감이 수용액의 젖음성에 큰 영향을 미치게 된다.

**감사의 글:** 본 연구는 2022년 동덕여자대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

**이해상충:** 저자는 이해상충이 없음을 선언합니다.

## 참 고 문 헌

- Khan, N.; Brettmann, B. Intermolecular Interactions in Polyelectrolyte and Surfactant Complexes in Solution. *Polymers*. **2018**, *11*, 1-28.
- Leung, P. S.; Goddard, E. D.; Han, C.; Glinka, C. J. A Study of Polycation—anionic-surfactant Systems. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **1985**, *13*, 47-62.
- Goddard, E. D.; Hannan, R. B. Polymer/surfactant Interactions. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1977**, *54*, 561-566.
- Ohbu, K.; Hiraishi, O.; Kashiwa, I. Effect of Quaternary Ammonium Substitution of Hydroxyethylcellulose on Binding of Dodecyl Sulfate. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1982**, *59*, 108-112.
- Pojják, K.; Bertalanits, E.; Mészáros, R. Effect of Salt on the Equilibrium and Nonequilibrium Features of Polyelectrolyte/surfactant Association. *Langmuir*. **2011**, *27*, 9139-9147.
- Goddard, E. D.; Gruber, J. V. *Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care*; Dekker, New York, 1999.
- Jordan, S. L.; Zhang, X.; Amos, J.; Frank, D.; Menon, R.; Galley, R.; Ladika, M. Evaluation of Novel Synthetic Conditioning Polymers for Shampoos. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2009**, *32*, 239-250.
- Lepilleur, C.; Mullay, J.; Kyer, C.; McCalister, P.; Clifford, T. Use of Statistical Modeling to Predict the Effect of Formulation Composition on Coacervation, Silicone Deposition, and Conditioning Sensory Performance of Cationic Cassia Polymers. *J. Cosmet. Sci.* **2011**, *62*, 161-177.
- Song, M.; Jin, B. S. Optimization of Surfactant Mixture Composition for Cleansing Using Mixture Experiment Design. *Appl. Chem. Eng.* **2021**, *32*, 574-580.
- Tackie-Otoo, B. N.; Ayoub Mohammed, M. A.; Owusu, E. B. Investigation of the Enhanced Oil Recovery Potential of Sodium Cocoyl Alaninate: an Eco-friendly Surfactant. *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* **2022**, *12*, 2785-2799.
- Cumming, J.; Hawker, D.; Chapman, H.; Nugent, K. The Fate of Polymeric Quaternary Ammonium Salts from Cosmetics in Wastewater Treatment Plants. *Wat. Air And Soil Poll.* **2011**, *216*, 441-450.
- American Society for Testing and Materials, Arlington, Method ASTM-D-2281/68, 1968.
- Yu, G.; Long, S. A.; Karinshak, K. A.; Grady, B. P.; Harwell, J. H.; Arhancet, G. B. Synthesis and Characterization of Novel Surfactants Based on 2-hydroxy-4-(methylthio) butanoic acid: 1. Anionic Surfactant. *J. Surfactants. Deterg.* **2015**, *18*, 895-903.
- Ritacco, H.; Kurlat, D.; Langevin, D. Properties of Aqueous Solutions of Polyelectrolytes and Surfactants of Opposite Charge: Surface Tension, Surface Rheology, and Electrical Birefringence Studies. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 9146-9158.
- Nagarajan, R. Polymer-surfactant Interactions. In *New Horizons: Detergents for the New Millennium Conference Invited Paper*; American Oil Chemists Society and Consumer Specialty Products Association: Fort Myers, 2001; pp 1-18.
- Agrawal, P.; Silva, M. H. A.; Cavalcanti, S. N.; Freitas, D. M. G.; Araújo, J. P.; Oliveira, A. D. B.; Mélo, T. J. A. Rheological Properties of High-density Polyethylene/linear Low-density Polyethylene and High-density Polyethylene/low-density Polyethylene Blends. *Polym. Bull.* **2022**, *79*, 2321-2343.
- Goddard, E. D.; Leung, P. S.; Padmanabhan, K. A. Novel Gelling Structures Based on Polymer/surfactant Systems, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1991**, *42*, 19-34.
- Caenn R.; Darley, H. C.; Gray, G. R. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluid*, 6th Edition; Gulf Professional Publishing: Huston, Texas, 2011.
- Irgens, F. *Rheology and Non-Newtonian Fluids*, 1st Edition, Eds.; Springer international: New York, 2014.
- Lee, S. Y.; Jin, B. S. Effect of Particulate Gel Formation on the Rheological and Textural Properties of O/W Emulsion Creams Containing Xanthan and Locust Bean Gum. *Polym. Korea* **2016**, *40*, 483-488.
- Goddard, E. D. Polymer/surfactant Interaction: Interfacial Aspects. *J. Colloid Interface. Sci.* **2002**, *256*, 228-235.
- Goddard, E. D.; Hannan, R. B. Cationic Polymer/anionic Surfactant Interactions. *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, *55*, 73-79.
- Badoga, S.; Pattanayek, S. K.; Kumar, A.; Pandey, L. M. Effect of Polymer-surfactant Structure on its Solution Viscosity. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2011**, *6*, 78-84.
- Goddard, E. D. Polymer/surfactant Interaction—its Relevance to Detergent Systems, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71*, 1-16.
- Rhein, L.; Robbins, C.; Fernee, K. Surfactant Structure Effects on Swelling of Isolated Human. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1986**, *37*, 125-139.

**출판자 공지사항:** 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.