

소듐알파솔폰 고급지방산 모노글리세리드의 세정성

노 윤 찬 · 이 승 열* · 윤 영 균** · 남 기 대

충북대학교 공과대학 공업화학과

*충남공업전문대학 산업안전공학과

** (주)한화 중앙연구소 정밀화학부

(1994년 3월 31일 접수, 1994년 7월 16일 채택)

Detergency Performance of Sodium Monoglycerol α -Sulfonated Alkanonates

Y. C. Ro, S. Y. Lee*, Y. K. Yun,** and K. D. Nam

Dept. of Ind. and Eng. Chem., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 360-763, Korea

*Chungnam Ind. College, Ind. Safty Eng., Taejon 305-343, Korea

**Han Hwa Group, Research and Eng. Center, Taejon 305-606, Korea

(Received March 31, 1994, Accepted July 16, 1994)

요 약 : 새로운 기능성을 갖는 sodium monoglycerol α -sulfonated alkanonate류에서 소수성 부분의 알킬기의 탄소수에 따른 세정력을 비교한 결과 $C_{16} > C_{18} > C_{14} > C_{12}$ 의 순으로 나타났고, 이들 중 세정력이 가장 우수한 sodium monoglycerol α -sulfonated hexadecanonate는 무공해 세정제로서 기대성이 있는바 현재 공업적으로 대량 사용하고 있는 sodium α -sulfonated alkanonic acid methyl ester와 sodium alkyl benzene sulfonate를 상대 비교한 결과, 보다 우수한 세정력을 나타내며 공업적 응용성에 기대성이 크다.

Abstract: The detergencies of these new functional anionic surfactants, sodium monoglycerol α -sulfonated alkanonates, were investigated and compared with those of two commercial surfactants, that is, sodium α -sulfonated alkanonic acid methyl ester and sodium alkyl benzene sulfonate. According to the variation of the hydrophobic alkyl chain length, the order of detergency was shown to be $C_{16} > C_{18} > C_{14} > C_{12}$. From the comparison experiment for the detergency and the various fundamental properties of two other surfactants, it was found that sodium monoglycerol α -sulfonated hexadecanonate has the most outstanding characteristics of detergency. Possibly this result shows light on its industrial application as a nonpolluting detergent.

1. 서 론

계면활성제의 세정성은 계면활성제가 세정성이라는 고유의 성질을 갖고 있는 것이 아니고 계면활성제의 흡착, 계면장력 저하능, 습윤, 유화, 분산기능이 복합적으로 이루어져 세정작용을 함으로써 나타나는 것이다[1]. 세정과정은 다양한 종류의 오염이 불규칙적으

로 부착되어 있고 이것을 제거하기 위한 세정제의 조성과 세정방법에 따라 기질로부터 오염을 제거하는 모든 과정을 포함한다. 따라서 세정의 메카니즘은 세정에 대한 기본적인 개념과 세정과정을 세분화하여 나타나는 현상으로 설명할 수 밖에 없다[2, 3]. 오염의 종류는 고체입자오염과 유성오염(액체오염)으로 크게 나눌 수 있으며 이들을 세정과정에서 기질로부터

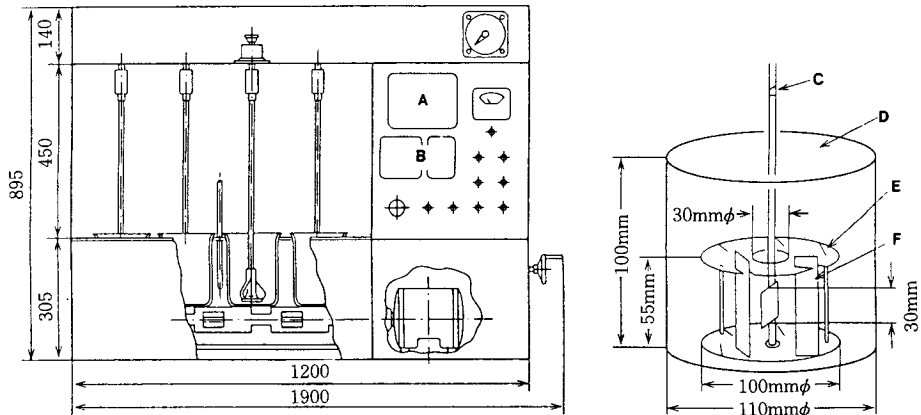


Fig. 1. Terg-o-Tometer and apparatus for the detergency. (A : Thermo controller, B : Timer, C : Agitator, D : Washing tank, E : Holder, F : Slide glass)

터 제거하는 경우, 우선 고체입자오염은 계면전기적인 입장에서 DLVO이론을 바탕으로 불균일 응집이론을 이용하여 설명할 수 있다[4-7]. 유성오염의 제거에 대해서는 롤링업, 유화, 가용화의 3가지 메카니즘의 현상들이 단독 또는 동시에 일어난다고 볼 수 있다[3-7]. 이때의 세정과정은 열역학적인 접근으로 설명할 수 있고 이를 통해 세정효과를 비교함에 있어 보다 물리화학적인 관점으로부터 해석이 가능하게 되었다[8-10]. 한편 세정제는 사용된 후 생활하수나 공장폐수를 통해 하천에 유입되므로 수질을 오염시킬 수 있으며 특히 계면활성제는 소수성 부분의 장쇄 알킬기를 갖는 유기물질로서 생분해성 등의 환경 안전성이 우수하여야 한다. 세정제의 목적으로 가장 많이 사용되는 계면활성제는 알킬벤젠술포산염이며 세계적으로는 연간 수백만톤 이상이 소비되고 있지만 환경오염의 심각성으로 점차 사용이 금지되고 있다[11].

1970년대 2차에 걸친 오일쇼크 이래 석유원료보다 천연원료로부터 제조된 계면활성제에 흥미가 있어 왔고 최근 화학물질의 환경에 대한 문제가 많이 거론되므로서 생분해성이 빠르고 세정성이 우수한 계면활성제의 필요성이 한층 높아지게 되었다[12].

본 논문은 새로이 합성한 소디움 글리세롤 α -술포 고급지방산 에스테르류(이하 α -RnG₁라 함)[13]의 세정 특성을 현재 공업용 세정제로 사용하고 있는 α -술포 고급지방산 메틸에스테르(이하 α -SFMe라 함) 및 sodium linear alkyl benzene sulfonate(이하 LAS라 함)와 각각 비교하였다. 이때의 세제 조성은 가혹한 조건에 감내할 수 있는(heavy-duty) 세제 조성

모델을 사용하였다.

2. 실험

2.1. 세정성 실험

세정력 실험은 한국공업규격의 주방용 세제 세정력 평가방법[14, 15]을 일부 변경하여 평가하였다.

세정제의 시료로는 본 연구실에서 합성한 소디움 글리세롤 알파술포 고급지방산 에스테르류(α -RnG₁)[15]로 그에 대한 세정 특성은 현재 공업적으로 사용하고 있는 음이온계면활성제인 α -SFMe 및 LAS와 heavy-duty 세정 조성 모델을 사용하여 비교 검토하였다. 세정력 실험은 Fig. 1에 나타난 Terg-o-Tometer(U. S., Testing Co., Hoboken, NJ.)를 사용하였다. 일정농도를 갖는 세제용액 900ml를 세정관에 넣고 교반속도 120rpm, 세정시간 10분, 온도 15±1℃, 액체비율 30:1, 행굼시간 10분씩 2회로 하여 실험포를 건조시킨 후 그 반사율을 Reflectance meter(Japan, Denshoku Kogyo Co., Ltd.)를 이용하여 측정하였다. 세정능은 다음과 같이 Kebelka-Munk식[16]을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Detergency}(\%) = \frac{[(K/S)_{\text{soiled}} - (K/S)_{\text{washed}}] / [(K/S)_{\text{soiled}} - (K/S)_{\text{initial}}] \times 100}{K/S = (1 - K/100)^2 / (2R/100)}$$

R : reflectance
K : extinction coefficient
S : scattering coefficient

이때 실험포는 한국공업규격 세정평가방법[15]에 의하여 아래와 같은 인공오염을 패딩(padding)하여 사용하였다. 인공오염의 조성은 올레산 28.3%, 트리올레인 15.6%, 콜레스테롤 올레이트 12.2%, 파라핀액 2.5%, 스쿠알렌 2.5%, 콜레스테롤 1.6%, 단백질 7.0%, 카본블랙 0.5% 그리고 점토 29.8%이었다.

2.2. 점토에 대한 계면활성제 흡착량 실험

인공오염 중 점토에 대한 계면활성제의 흡착량을 측정하기 위하여 일정농도를 갖는 시료의 계면활성제 용액에 3시간 동안 점토(0.4wt.%)를 넣고 교반하였다. 이때 점토에 흡착된 계면활성제의 양은 실험 전, 후의 계면활성제의 차이로 계산하였다.

2.3. 오일 성분 제타 포텐셜 실험

인공오염 성분 중 오일 성분에 대한 계면활성제의 흡착량을 측정하기 위하여 3종의 계면활성제 농도에 따른 오일 성분 0.04wt%를 유화시키고, 25±1.0℃에서 10V/cm의 포텐셜 구배를 구하여 제타포텐셜을 측정하였다.

이때 사용한 측정기기는 Micro-electrophoretic analyzer(Laser Zee model 501, perkem Inc. Bedford Hills, NY)를 사용하였다.

2.4. 오일 성분 오염의 유화능 측정

1ℓ 용량의 비이커에 계면활성제 일정농도 용액을 넣은 후 인공오염 성분 중 오일 성분 2g을 첨가하고 5분 동안 유화기 내에서 유화시킨다. 1시간 동안 방치한 후에 입자분포를 자동입자분석기를 이용하여 측정하였다.

2.5. 기름성 오염의 가용화능 측정

인공오염 조성 중 올레산의 가용화량을 측정하기 위하여 25±1.0℃, 각 계면활성제 5~20mM 농도범위의 300ml 수용액에 첨가한 올레산 0.3g을 넣고 유화기를 4000rpm 교반 중에 마이크로 피펫을 이용하여 용액의 탁도를 육안으로 판단하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 세정력

본 실험에서 세정능을 검토함에 있어 다양한 세정 조건하에서의 세정능에 대하여 비교 검토하였다.

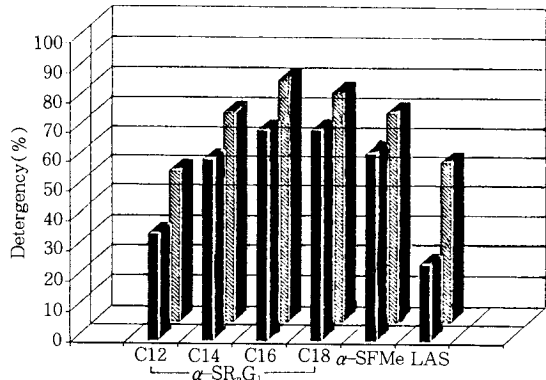


Fig. 2. Effect of carbon chain length of α -SRnG₁ on detergency Terg-O-Tometer artificial soil (cotton), 30% (liquor ratio); 200ppm (surfactant); 135ppm (Na₂CO₃) and 135ppm (silicate), at 25℃. CaCO₃; ▨; 54ppm, ▩; 270ppm.

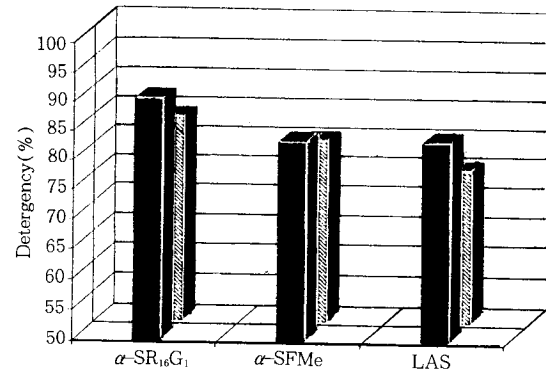


Fig. 3. Detergency for artificial soil (PE/Cotton). Terg-O-Tometer, 25℃ 30% (liquor ratio); water hardness, 54ppm (CaCO₃), 135ppm (Na₂CO₃) and 135ppm (silicate). Conc. of Surfactant: ▨; 200ppm, ▩; 300ppm.

Heavy duty 세제의 주요 구성 성분으로서 본 연구에서 합성한 sodium monoglycerol α -sulfo alkanoate(α -SRnG₁)만을 택하여 α -SFMe와 LAS의 성능과 비교 검토하였다. α -SRnG₁은 세정능에서 고려되어질 구조적인 특성이 있기 때문에 이 세 종류에 대한 세정 성능을 여러 가지 세정조건하에서 측정하였다. 결과치를 명확하게 하기 위하여 sequestering 증점제를 포함하지 않는 일반 전형적인 알칼리 증점제 2종과

270ppm CaCO₃을 함유한 단순모델 세제용액이 사용되었다. 우선 세정능에서 α-SRnG₁의 탄화수소 사슬 탄소수의 증가에 대한 세정능 변화를 경수조건과 온도조건하에서 측정된 결과를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 α-SRnG₁의 탄화수소 탄소수의 증가에 따른 최대의 세정능은 위의 두 개의 조건을 비교하여 볼 때 C₁₂, C₁₄, C₁₈, C₁₆의 순으로 커졌다. 여기에서 α-SRnG₁는 별차이가 없으나 LAS의 경우 세정능은 높은 경수에서 큰 감소를 보였다. 그리고 세정성이 가장 우수한 sodium monoglycerol α-sulfonated hexadecanolate(α-SR₁₆G₁)의 세정능은

cotton/polyester 실험포를 사용하여 표준세정 인공 오염 조건하에서 α-SFMe와 LAS의 세척력을 비교하여 Fig. 3에 나타내었고, 이때 α-SR₁₆G₁의 세척력은 α-SFMe, LAS보다 다소 우수하게 나타났다. 이와 같은 조건하에서 섬유 오염 시험포에 대하여 실험한 결과는 Fig. 4에 도시하였다. 이 결과 α-SR₁₆G₁은 α-SFMe보다는 좋은 세정능을 보여주었고, LAS는 가장 낮은 세정능을 보여주었다. 또한 Fig. 5에서 보는 바와 같이 α-SR₁₆G₁은 액체의 비율이 증가함에 따라 다소 세정능이 증가함을 보여 주었는데 이것은 α-SR₁₆G₁가 낮은 기계적 작동에서도 좋은 세정 효율을 갖는다는 것을 뜻한다.

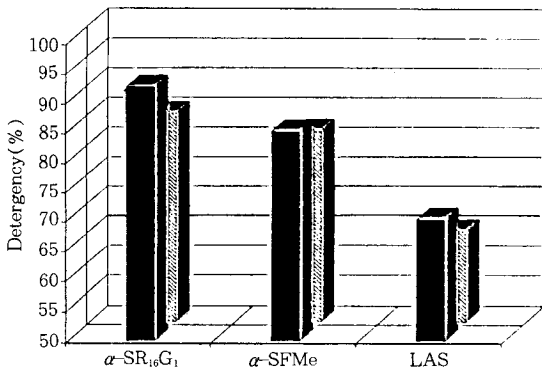


Fig. 4. Detergency for natural soil(cotton), 25°C, liquor ratio, 30%, water hardness, 54ppm (CaCO₃); 135ppm (Na₂CO₃) and 135ppm(silicate). Concn. of Surfactant : ▨ ; 200ppm, ■ ; 300ppm.

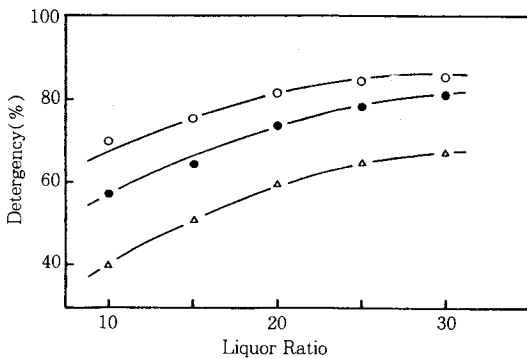


Fig. 5. Effect of liquor ratio on detergency. Terg-O-Tometer, artificial soil, 25°C, water hardness, 54ppm(CaCO₃); 270ppm(surfactant), 135ppm(Na₂CO₃) and 135ppm(silicate). ○ ; α-SRG, ● ; α-SFMe, △ ; LAS.

3. 2. 점토에 대한 계면활성제 흡착량

α-SR₁₆G₁를 오염에서의 분산 및 가용화 실험을 α-SFMe 및 LAS와 비교하였다. 이들은 모두가 세정과정에서 오염에 직접적으로 영향을 주는 요소들로 본다. 먼저 점토를 이용하여 계면활성제의 흡착을 조사한 결과가 Fig. 6이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 α-SR₁₆G₁의 흡착량은 α-SFMe와 비슷하였고 LAS의 흡착량은 낮은 결과를 가져온 바 수용성 분산계의 안정도에 좋은 효과를 준다는 것을 알 수 있다.

3. 3. 오일 성분 제타 포텐셜

기름에서의 계면활성제 흡착량 측정은 유화가 진행됨에 따라 기름방울의 비표면적이 변화하기 때문에 수용성 계면활성제 용액에서는 분산된 기름방울의 제타 포텐셜을 측정하여 산출하여야 한다. 인위적으로

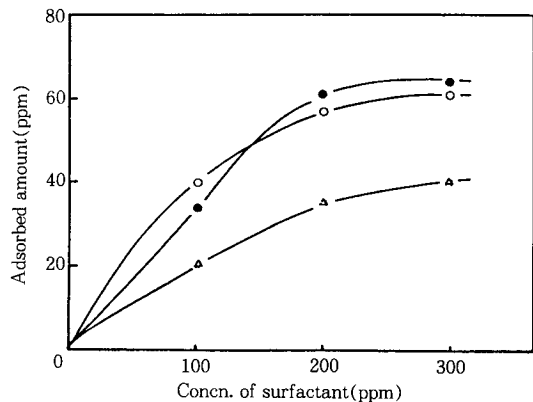


Fig. 6. Adsorption of surfactant onto particle soil, 25°C, 0.4% (clay); and 170ppm(Na₂CO₃). ○ ; α-SRG, ● ; α-SFMe, △ ; LAS.

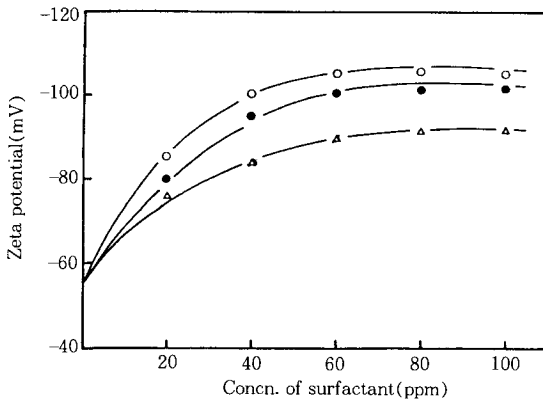


Fig. 7. Effect of surfactants on the zeta-potential of oily soil. 0.04wt% (Artificially oily soil), 25°C and applied potential gradient, 10V/cm. ○ ; α-SRG, ● ; α-SFMe, △ ; LAS.

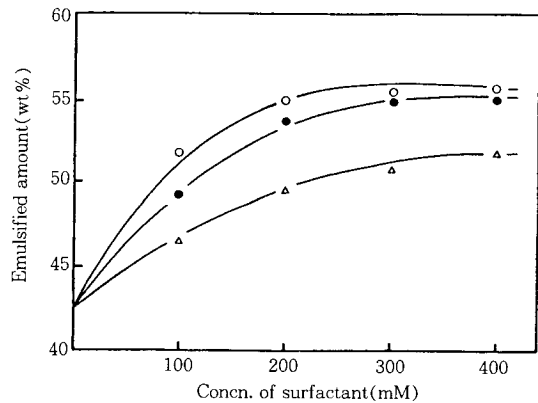


Fig. 9. Emulsification of oily soil by surfactants. Artificially oily soil, 0.2wt% and Na₂SO₄, 170ppm. ○ ; α-SRG, ● ; α-SFMe, △ ; LAS.

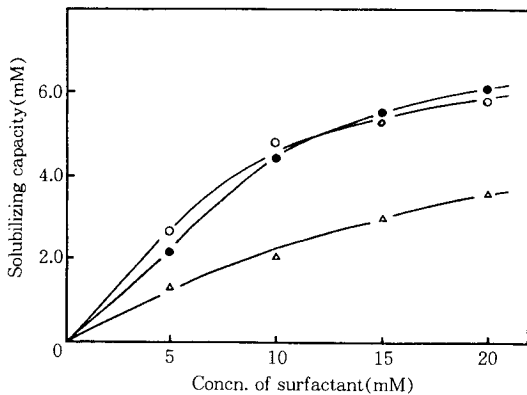


Fig. 8. Solubilizing capacity of surfactants for oleic acid. ○ ; α-SRG, ● ; α-SFMe, △ ; LAS.

만든 기름의 오염에 있어 계면활성제의 농도 변화에 따른 제타 포텐셜 측정 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 이 결과 제타 포텐셜은 음의 값을 지니고 있고 계면활성제의 농도가 증가하면서 유적 표면의 음전하는 증가한다.

3. 4. 오일 성분 오염의 유화성 및 가용화능

계면활성제 농도 40ppm 이상에서 이 값은 거의 동일한 결과를 가져왔고, α-SR₁₆G₁은 α-SFMe와 거의 동일한 값을 지니며 LAS는 기름성 오일에서 보다 높은 흡착거동을 가지고 있음을 Fig. 8에서 보여준다. 이러한 결과들은 유화의 안정에 플러스효과를

줄 것이 분명하다. Fig. 9은 여러 계면활성제들의 세정능 산출에 사용된 인공적 오염 기름성분의 유화에 의해 만들어진 유화안정도 실험 결과이다. 그 결과 α-SR₁₆G₁은 다른 두 개의 계면활성제보다 유화 안정성을 보여 주며 이는 흡착 특성과 유화 안정성간의 일치를 보여주는 것이다.

가용화능은 계면활성제 농도가 증가함에 따라 현격하게 증가하였고, 20mM의 농도에서 세 종류의 계면활성제를 비교해 볼 때 α-SR₁₆G₁은 LAS에 비해 약 두 배를 가용화시킬 수 있다.

4. 결 론

새로운 조성을 갖는 신기능성 음이온계면활성제인 sodium monoglycerol α-sulfonated alkanate 소수성 부분의 탄화수소의 탄소수 증가에 따른 세정성을 인공오염이나 천연오염에서 비교 검토한 결과 고급지방산의 탄소수가 16인 sodium monoglycerol α-sulfonated hexadecanoate가 가장 우수하였다. 이를 현재 공업적으로 대량 사용하고 있는 sodium α-sulfonated alkanic acid methyl ester나 sodium alkyl benzene sulfate에 각각 세정성 및 그의 기초적 성질 즉 점토의 흡착량의 변화로 수용성 분산계의 안정도, 오일 성분에 대한 제타 포텐셜의 음하전 변화량, 유화성 및 가용화능을 측정 비교한 결과 우수한 세정력을 나타내었다.

참고문헌

1. 남기대, “계면활성제(1)-기초적 물성-”, 193 수서원(1991).
2. 荻野圭三, 第16會 洗淨に関するシンポジウム, 日本(1984).
3. A. M Schwartz, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 566 (1971).
4. W. Gale Cutler and Erik Kissa, “Detergency theory and Technology”, 493 Marcel Dekker, Inc., New York(1972).
5. 北原文雄, 第2會 洗淨に関するシンポジウム, 日本(1970).
6. 美濃順元亮, 第11會 洗淨に関するシンポジウム, 日本(1979).
7. 井進之助, 第9會 洗淨に関するシンポジウム, 日本(1977).
8. 劑藤昌子等, 油化學, **28**, 328(1979).
9. 劑藤昌子等, 第16會 洗淨に関するシンポジウム, 日本(1984).
10. 美山雄二, 第20會 洗淨に関するシンポジウム, 日本(1988).
11. Samrearing Kriengprathana, World Conference on Oleochemical, AOCS(1990).
12. Ahn Hojeong, 3rd Chemical Week Asia/Pacific Conference(1993).
13. 윤영균, 공학박사 학위논문, 충북대학교, 14~15 (1994).
14. 한국공업규격: 의류용 합성세제, KS M 2716 (1980).
15. 日本工業規格: 台所用 合成洗劑, JIS K 3370 (1979).
16. P. Kubelka, *Z. Tech. Physik*, **12**, 593(1931).