

Sorbitan Laurate 계면활성제 합성 및 계면 특성에 관한 연구

이 슬 · 김병조* · 이종기* · 임종주[†]

동국대학교-서울 공과대학 화공생물공학과, *에이케이캠텍(주) 중앙연구소
(2010년 8월 12일 접수, 2010년 9월 1일 채택)

Synthesis and Characterization of Interfacial Properties of Sorbitan Laurate Surfactant

Seul Lee, ByeongJo Kim*, JongGi Lee*, and JongChoo Lim[†]

Dept. of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University-Seoul, Seoul 100-715, Korea

*AK ChemTech Central Research Lab., DaeJeon 305-805, Korea

(Received August 12, 2010; Accepted September 1, 2010)

합성한 sorbitan laurate SP 20의 CMC 값은 약 7.216×10^{-4} mol/L로서 옥틸페놀 에톡실레이트 OPE 10에 비하여 약간 크지만, CMC에서의 표면장력은 26.0 mN/m로 OPE 10에 비하여 작았다. 또한 SP 20의 경우에는 OPE 10 계면활성제와 비교하며 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자에 의하여 포화되는 데 더 많은 시간이 소요되었다. SP 20 계면활성제 수용액의 접촉각은 계면활성제 농도가 증가함에 따라 감소하였으며, 동일한 계면활성제 농도에서 OPE 10에 비하여 접촉각이 큼을 알 수 있었다. OPE 10과 SP 20 계면활성제 수용액의 거품 반감기는 각각 770, 1268 s로서 SP 20 계면활성제가 OPE 10 계면활성제에 비하여 거품의 안정성이 크며, 이러한 결과는 표면장력 측정 결과와 일치하였다. OPE 10에 비하여 SP 20의 가용화 속도는 매우 낮으며, 이러한 결과는 foam stability, 접촉각 및 CMC 실험 결과와 일치하였다. OPE 10과 SP 20 시스템의 평형에서의 계면장력은 각각 0.659, 0.742 mN/m으로서 비슷한 값을 나타내었으나, OPE 10의 경우에는 비교적 짧은 시간 내에 계면장력이 평형에 도달하는 것에 비하여 SP 10의 경우에는 계면장력이 평형 값에 도달하는데 약 25 min이 소요되었다.

The critical micelle concentration (CMC) of sorbitan laurate SP 20 surfactant in this paper was near 7.216×10^{-4} mol/L and the surface tension at CMC was about 26.0 mN/m, which showed higher CMC and lower surface tension than those of octylphenol ethoxylate octylphenol ethoxylate (OPE) 10 surfactant. Dynamic surface tension measurement using a maximum bubble pressure tensiometer showed that the adsorption rate at the interface between air and surfactant solution was found to be slower with SP 20 surfactant, presumably due to a low mobility of SP 20 surfactant monomer. The contact angle of SP 20 surfactant solution was observed to decrease with an increase in surfactant concentration and showed a larger value than that of OPE 10 surfactant solution. Half-life time for foams generated with 1 wt% surfactant solution was also larger with SP 20 surfactant, which indicated higher foam stability with SP 20 surfactant. Dynamic behavior study reveals that the solubilization of n-decane oil was much lower with SP 20, which is in good agreement with experimental results of foam stability, contact angle and CMC. Dynamic interfacial tension measurement by a spinning drop tensiometer shows that interfacial tensions at equilibrium condition in both systems were almost the same but the time required to reach equilibrium was longer with SP 20.

Keywords: sorbitan laurate, nonionic surfactant, octyl phenol ethoxylate, interfacial property, phase behavior

1. 서 론

계면활성제는 일반적으로 세척력, 유화력, 분산력, 침투력, 기포력 등을 지니고 있어, 각기 그 특성에 따라 세척제, 유화제, 부유선광제, 기포제, 섬유처리제, 도료분산제, 윤활유 첨가제, 살균제 등의 용도로 사용되고 있다. 특히 비이온 계면활성제는 이온 계면활성제에 비하여 낮은 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)와 큰 회합수 (aggregation number), 높은 가용화력(solubilization capacity), 특정 온

분리되는 운점(cloud point) 현상, 낮은 기포력(foaming ability) 및 비교적 경도(hardness)와 전해질(electrolyte) 농도에 덜 민감한 성질 등의 장점을 갖고 있어서 다양한 산업에서 널리 사용되고 있다[1-10].

이러한 비이온 계면활성제 중에서 가장 넓게 사용되어 온 것이 알킬페놀 에톡실레이트(alkylphenol ethoxylate, APEOs)로서, 알킬페놀 에톡실레이트는 세정력이 좋고 가격이 저렴하여 국내·외에서 다양한 산업 분야에서 널리 사용되어 왔다. 그러나 알킬페놀 에톡실레이트 비이온 계면활성제가 생물학적으로 분해되는 과정에서 생성되는 알킬페놀류(alkylphenols, AP)가 난분해성 물질로서 내분비계 장애물질 (Endocrine disruptors, EDs), 일명 환경호르몬이라고 불리는 물질로 밝혀지면서 새로운 환경문제로 세계적 관심이 모아지고 있다[11-14].

[†] 교신저자 (e-mail: jongchoo@dongguk.edu)

특히, 옥틸페놀(octyl phenol, OP)과 노닐페놀(nonylphenol, NP)은 수계 환경에서 검출되는 대표적인 알킬페놀이며, 그 전구물질인 옥틸페놀 에톡실레이트(octylphenol ethoxylate, OPE)와 노닐페놀 에톡실레이트(nonylphenol ethoxylate, NEP)는 전세계적으로 상당량이 생산되어 세정제, 도료, 제초제, 살충제, 화장품에 이르기까지 다양한 산업분야에서 사용되고 있다[15-17]. 알킬페놀 에톡실레이트는 쉽게 분해되지 않으므로 그 잔류물이 하천으로 방출되어 해저 생물에 강한 독성을 가지며, 또한 알킬페놀 및 카르복실화된 알킬페놀 에톡실레이트(carboxylated alkylphenol ethoxylate)가 함유된 음용수를 염소로 소독할 때 mutagenic ring halogenated 유도체인 염소화된 알킬페놀이 생성되어 어류 및 기타 수산물 등에 estrogenic effect를 일으키고, 해저 퇴적물에 잔류되어 먹이 사슬로 전이 및 생체에 축적되어 환경오염을 일으킨다.

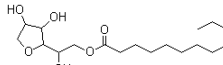
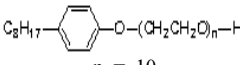
비이온 계면활성제의 중요한 원료인 옥틸페놀과 노닐페놀이 환경 호르몬 물질로 주목을 받음에 따라 환경적합성이 우수하고 우수한 생분해성과 함께 낮은 독성을 나타내는 비이온 계면활성제에 대한 연구 개발이 선진국을 중심으로 진행되어 왔다. 특히 안전을 추구하는 사회적 요구에 맞춰서 레시틴(lecithin), 사포닌(saponin) 등의 천연물 및 슈거에스테르(sugar ester), 폴리글리세린에스테르(polyglycerin ester), 솔비탄(sorbitan), 글루코스(glucose) 등의 천연 유래품을 사용한 천연 유래 자기분해성 계면활성제와 생체계면활성제(biosurfactant) 등에 관하여 일본, 미국, 영국, 독일 등의 선진국들을 중심으로 활발히 연구가 진행되고 있다[18].

독일의 Henkel사에서 개발한 APG (alkyl polyglucoside)는 옥수수과 야자열매 등 순식물성 식품 원료로부터 만들어지는 대표적인 환경친화형 계면활성제로서 지방알코올과 글루코스를 이용하여 합성된다. APG는 독성이 거의 없고 환경친화적이며, 음이온 계면활성제와 혼용 시 상승효과(synergistic effect)를 나타내는 것으로 알려져 있으나, APG 계면활성제는 알킬페놀 에톡실레이트와 비교해서 가격적인 측면에서 경쟁력이 없으므로 화장품, 의약품, 식품 등 특수한 용도에만 사용되고 있다.

일본에서는 노닐페놀의 환경호르몬 문제가 크게 대두되면서 최근 Sanyo Chemical Industry와 Nippon Shokubai가 노닐페놀계 대체품으로 옥사이드(oxide) 부가도 분포가 좁은 고급 알코올계 알킬렌 옥사이드 비이온 계면활성제(narrow-range ethoxylate, NRE)를 개발하였으며, 이들 제품은 종래의 알코올계 비이온 계면활성제에 비하여 동등 이상의 세정력과 우수한 표면장력 저하능, 우수한 생분해성 그리고 낮은 기포력의 특징을 갖고 있다. 또한 일본의 Kao사는 글루코사이드(glucoside) 계면활성제를 개발하였으며, 이 제품은 당으로부터 합성되어 매우 안전하고 환경에 대한 영향이 매우 적은 것으로 알려지면서 많은 관심을 끌고 있다. 그러나 NRE와 글루코사이드와 같은 원재료가 비싼 계면활성제의 경우, 알킬페놀 에톡실레이트와 비교해서 가격적인 측면에서 경쟁력이 없기 때문에 특수한 용도의 세정제 외에는 잘 사용되지 못하는 실정이다.

이에 따라 환경적으로 문제가 없는 환경친화적 계면활성제 원료 개발의 필요성이 제기되고 있으며, 환경독성을 대체할 수 있는 물질로 고급 알코올에 에틸렌옥사이드를 넣은 고급 알코올 에톡실레이트 화합물에 관심을 가지게 되었다. 이러한 고급 알코올에 에틸렌옥사이드를 부가한 고급 알코올 에톡실레이트는 식물성 원료로부터 유도된 물질이기 때문에 환경적으로는 알킬페놀 에톡실레이트보다는 우수하나, 직쇄상의 분자 구조를 가지고 분자 내에 폐닐기가 없기 때문에 성능 측면에서는 열등한 것으로 알려져 있고 비용적인 면에서도 경쟁력이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 따라서 직쇄상의 분자 구조를 가지는

Table 1. Physical Properties of OPE 10 and SP 20 Surfactants

	SP 20	OPE 10
Molecular structure		
Molecular weight	346.5	647.3
pH ^a	6.5	7.0
Specific gravity	1.021	1.067
Foam stability ^b (sec)	1268	770

^a Measured with 1 wt% surfactant concentration.

^b Time required to decrease initial foam by half for 1 wt% surfactant solution.

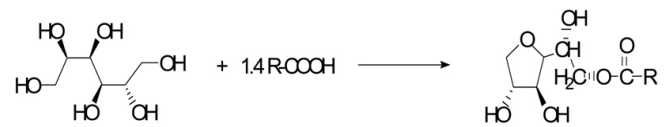


Figure 1. Synthesis of SP 20 surfactant.

기존 계면활성제의 한계를 극복하고, 좀 더 입체적인 구조를 가지며, 환경친화적인 뿐만 아니라 세정력, 유화력 등의 특성이 우수하고 생분해성이 우수한 계면활성제의 개발이 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 기존에 널리 사용되고 있는 알킬페놀류 비이온 계면활성제를 대체하기 위하여 천연 유래의 솔비탄을 원료로 한 계면활성제를 합성하고 합성한 계면활성제의 물성 및 특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서는 SP20 (sorbitan laurate, sorbitan monododecanoate) 비이온 계면활성제를 합성하여 실험에 사용하였으며, 합성한 계면활성제와의 물성 비교를 위하여 EO 10 mol이 부가된 polyoxyethylene octylphenol ether 비이온 계면활성제 OPE 10 (동남합성)을 사용하였다. 본 실험에서 사용한 계면활성제 OPE 10과 SP 20의 물성을 Table 1에 요약하여 나타내었다.

상평형 실험에 사용한 비극성 오일로는 순도 99% 이상의 n-decane, n-tetradecane, n-hexadecane 등을 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 별다른 정제과정 없이 그대로 사용하였으며, 보조계면활성제(cosurfactant)로는 순도 99% 이상의 n-butanol, n-hexanol, n-octanol, n-decanol의 알코올을 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 사용하였고 계면활성제 수용액 제조에 사용된 물은 증류 및 이온교환 장치를 거친 3차 증류수를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 계면활성제 합성

Figure 1에 나타난 것처럼 sorbitol과 lauric acid를 NaOH와 NaH₂PO₄ 촉매를 사용하여 230 °C, 진공도 500~600 mmHg의 감압 상태에서 반응하여 SP 20을 합성하였으며, 합성한 계면활성제는 ¹H NMR (Jeol-400 AL, Jeol)을 사용하여 분석하였다. 수율은 약 88.7%이었으며, SP 계면활성제의 자세한 제조 공정은 다음과 같다.

1) 질소 분위기 하에서 lauric acid 1.4 mol을 투입하여 90 °C까지 승온

2) Sorbitol 1 mol과 촉매(NaOH 50% 0.2%, NaH_2PO_2 0.4%, lauric acid와 sorbitol을 합한 총량을 기준으로 함)를 투입하고 230 °C까지 승온

3) 230 °C에서 6 h을 유지한 후 진공을 적용하고 산가(acid value, AV) 측정

4) 산가 4~10 이하에서 냉각을 시작하고 160 °C에 도달하면 인산 0.06% 투입

5) 100 °C에서 반응을 정지하여 1차로 하부 침강물질을 제거한 후, 80~90 °C에서 320 mesh에서 여과

6) 여과된 SP 20 계면활성제를 진공 evaporator를 사용하여 170~180 °C에서 진공도 650 mmHg로 1 h 동안 증류하여 정제함.

2.2.2. 계면활성제 계면 특성 측정

계면활성제 수용액의 pH는 Mettler Toledo사의 MP230 pH meter를 사용하여 측정하였으며, 표면장력은 ring & plate method tensiometer (K100, Kruss, Germany)와 maximum bubble pressure tensiometer (BP2, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였다. 계면활성제의 임계마이셀 농도 CMC는 농도 변화에 따른 표면장력을 측정한 결과로부터 구하였으며, 계면활성제 농도 증가에 따라 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 계면활성제 용액, 이온 정제수 순서로 세정한 후 다시 이온 정제수로 3회 헹구 다음 건조시켜 사용하였다. 계면활성제 수용액을 모세관에 채운 후 10 μL 주사기를 이용하여 오일을 주입하였으며, 3회 측정 후 평균한 값을 계면장력 값으로 하였다.

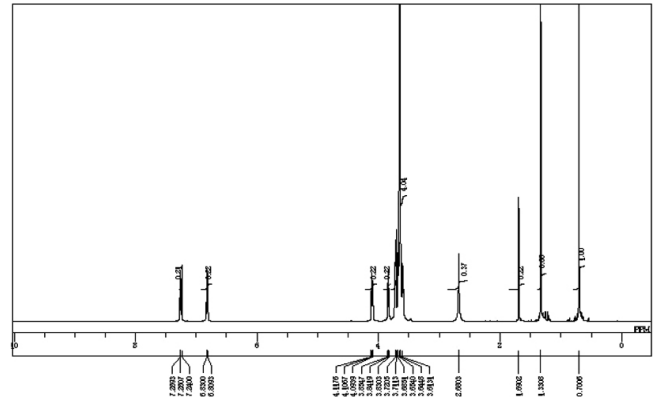
접촉각(contact angle)은 독일 Kruss사의 pendant drop tensiometer (DSA 100)를 사용하여 시료 부피 3.0 μL 을 glass slide에 떨어뜨린 3 s 후부터 10 s 간 측정된 평균값을 사용하였다. 계면활성제 수용액의 점도와 밀도는 모세관 점도계와 KEM사의 밀도측정기(WBA-505, Japan)를 각각 사용하여 측정하였다. 또한 계면활성제 수용액의 거품 안정성(foam stability)을 평가하기 위하여 Foamscan (IFAC, Germany)을 사용하였으며, 이를 위하여 거품을 생성시킨 후 생성된 거품이 파괴되는데 걸리는 시간을 측정하여 거품의 안정성을 측정하였다.

2.2.3. 상평형 실험

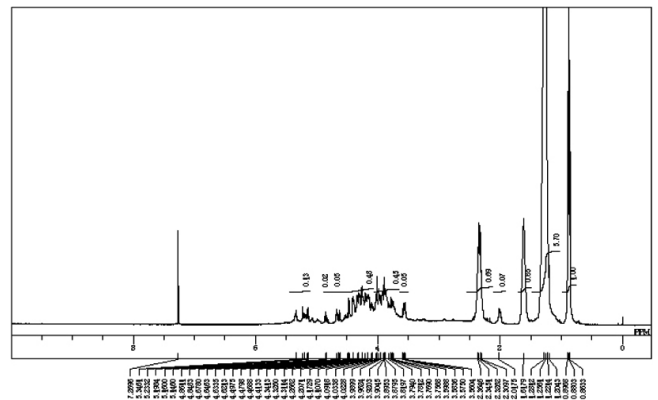
계면활성제-물의 2성분 시스템에 대한 상평형 실험을 위하여 5 wt%의 계면활성제 수용액을 제조하였으며, 계면활성제-물-오일의 3성분 시스템에 대한 상평형 실험을 위하여 물과 오일의 비율이 부피 기준으로 1이 되도록 시료를 준비하였다. 준비한 시료들을 13 mm-ID flat-bottomed 시험관에 10 mL씩 각각 넣은 후 와류 믹서(vortex mixer)에서 약 30 s 동안 교반하였다. 시료가 담긴 시험관을 온도가 ± 0.1 °C 범위까지 정확히 조절이 가능한 항온조에 넣고 25, 30, 40, 50, 60 °C의 각 온도 조건에서 약 14일 동안 시료가 평형에 도달하도록 하였으며, 단 14일 이상이 지나도 분리가 되지 않는 시료는 안정한 에멀전 상태로 간주하였다. 해당 온도에서 시료의 상의 외관과 부피의 변화가 없을 때를 시료가 평형에 도달한 것으로 간주하고 이때의 상의 수와 형태를 관찰하였다.

2.2.4. 동적 거동 실험

동적 거동 실험은 비평형(nonequilibrium) 상태의 상들이 접촉하였을 때 두 상 사이의 확산에 의한 중간상(intermediate phase)의 생성,



(a)



(b)

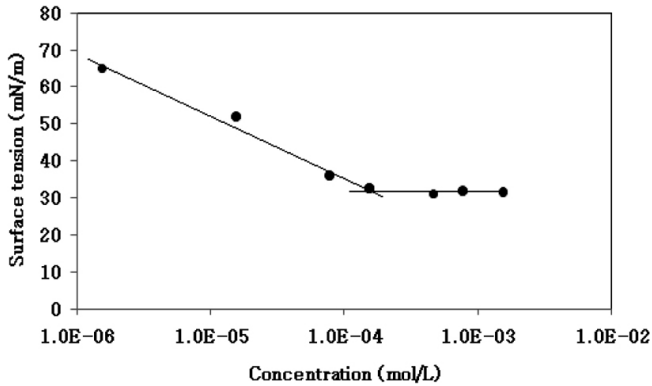
Figure 2. ^1H -NMR spectrum of the surfactant; (a) OPE 10 and (b) SP 20.

자발적 유화(spontaneous emulsification) 현상 및 계면의 이동을 관찰하기에 적합한 horizontal stage microscopy를 이용하여 관찰하였다. 이를 위하여 두께(diffusion path) 400 μm 인 장방형(rectangular) glass capillary cell (W2540, Vitrodynamics Inc. USA)에 안정화된 계면활성제 수용액을 채운 뒤, 실험실에서 glass blowing에 의하여 자체 제작한 약 50 μm 이하의 마이크로피펫(micropipette)과 microinjection 시스템인 Picospritzer III (Parker Hannifin Corp., USA)를 이용하여 약 50~100 μm 의 직경을 갖는 단일 오일 drop을 계면활성제 수용액에 주입하여 오일과 계면활성제 수용액 상의 계면에서 일어나는 현상을 videomicroscopy를 이용하여 관찰하였다[19-26].

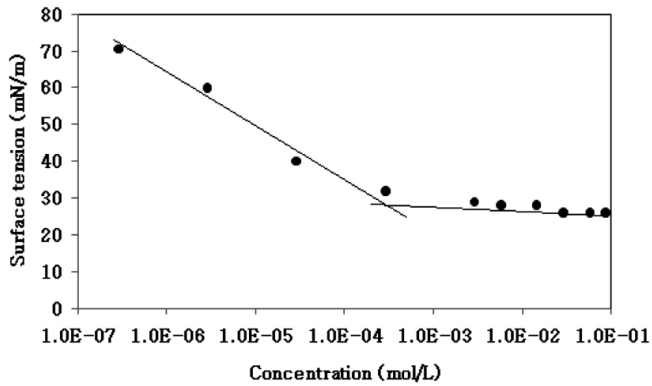
3. 결과 및 고찰

3.1. 합성한 계면활성제 분석

본 연구에서 합성한 SP 20 계면활성제와의 물성 비교를 위하여 사용한 옥틸페놀 에톡실레이트 OPE 10 계면활성제의 NMR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 2(a)에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 7.26 ppm의 doublet은 benzene ring (C_6H_4) 중에서 C_8H_7 에 가까운 프로톤의 피크를 나타내고 7.24 ppm에는 singlet의 CDCl_3 용액 피크를 나타내고 있다. 또한 에톡실화된 부분과 인접한 benzene ring의 2개의 프로톤 피크는 6.83 ppm (doublet)으로 나타나 있다. 에틸렌옥사이드 중 benzene에 가까운 프로톤이 down field쪽 4.11, 3.84 ppm에



(a)



(b)

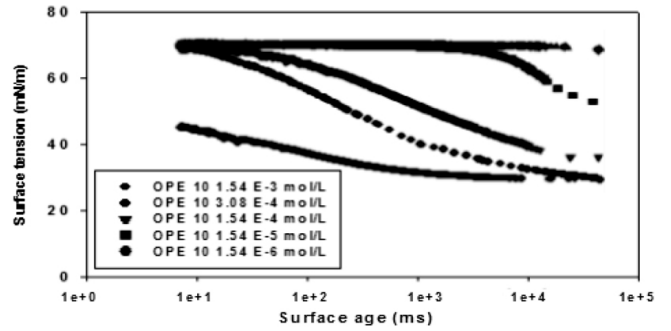
Figure 3. CMC measurement for surfactant at 25 °C; (a) OPE 10 and (b) SP 20.

나타나며, 3.72~3.5 정도에서 10 mol의 에틸렌옥사이드의 프로톤 피크가 나타나 있다. 그리고 2.68 ppm에서는 에틸렌옥사이드의 미반응 OCH₂CH₂가 나타나 있으며(피크 아래가 두툽한 모양 참조), 1.69, 1.33, 0.7 ppm에서는 C₈H₁₇의 알킬기 피크가 나타나 있다. N-Octyl의 경우, Figure 2(a) 첫번째와 같이 1.33 ppm에서 피크가 더 많이 나타나아 되지만, NMR data에서는 0.7 ppm, 즉 CH₃- 피크인 methyl 피크가 더 크므로 선형 알킬기가 아닌, 결합지된 형태일 가능성이 높다.

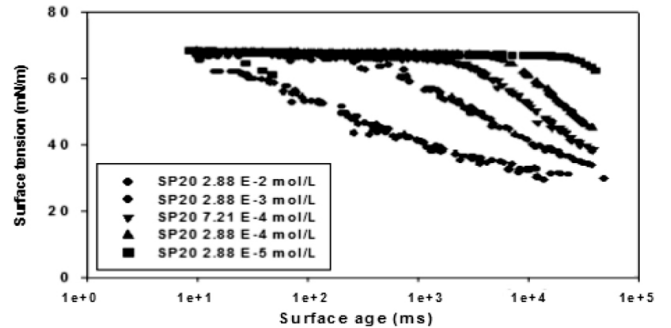
Sorbitol 1 mol과 lauric acid 1.4 mol을 NaOH와 NaH₂PO₂ 촉매를 사용하여 230 °C, 진공도 500~600 mmHg의 감압 상태에서 반응하여 SP 20을 합성하였으며, 합성한 SP 20 계면활성제는 ¹H NMR (Jeol-400 AL, Jeol)을 사용하여 분석하였으며, 그 결과를 Figure 2(b)에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 sorbitol의 OH에 지방산 COOH가 반응하여 에스테르 반응을 하는 반응물로 sorbitol의 경우 OH기가 6개 이므로, 지방산과의 반응물은 mono-, di-, tri-를 형성할 수 있다. 그리고 지방산과 반응을 하지 않은 sorbitan의 형태도 존재하기 때문에 여러 개의 피크가 나타난다. Mono- sorbitan laurate의 경우에는 sorbitan ring과 에스테르 결합 4.23, 4.13 ppm 그리고, ring에 3.90, 3.66, 3.65 ppm의 피크가 나타난다. Di-, tri-의 경우 down field인 4.23, 4.13 보다 수치가 높은 쪽에서 나타나고, ring에서 보이는 피크도 높은 쪽에서 나타나게 된다.

3.2. 계면 특성

OPE 10과 SP 20 계면활성제 수용액에 대하여 농도를 변화시키면서 측정한 표면장력 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에 나타낸



(a)



(b)

Figure 4. Dynamic surface tension measurement by a maximum bubble pressure tensiometer at 25 °C; (a) OPE 10 and (b) SP 20.

결과에서 볼 수 있듯이 OPE 10의 CMC는 약 3.090×10^{-4} mol/L 혹은 0.020 wt%이며, CMC에서의 표면장력은 32.5 mN/m이다. 한편 SP 20의 CMC 값은 약 7.216×10^{-4} mol/L 혹은 0.025 wt%로서 OPE 10에 비하여 약간 크지만, CMC에서의 표면장력은 26.0 mN/m로 OPE 10에 비하여 작음을 알 수 있다. 이러한 CMC 측정 결과는 일반적으로 비이온 계면활성제의 CMC가 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ mol/L인 것과 일치하는 것이다 [4-10].

Maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 계면활성제 수용액에 대하여 동적 표면장력을 측정된 결과를 Figure 4에 나타내었다. 우선 Figures 3과 4에 나타낸 결과에서 알 수 있듯이 표면장력은 CMC 농도 이상의 조건에서는 농도에 관계없이 비교적 일정한 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이는 Figure 3의 결과에서 볼 수 있듯이 CMC 이상의 농도 조건에서는 계면활성제 농도가 증가하여도 계면이 이미 계면활성제로 포화되어 있으므로 표면장력 값이 더 이상 감소하지 않고 일정한 값을 유지하기 때문이다. 또한 Figure 4(a)에서 볼 수 있는 것처럼 OPE 10 계면활성제의 경우, CMC에 해당하는 농도 조건에서 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자에 의하여 비교적 짧은 시간에 포화되는 것을 알 수 있다. 이는 계면활성제의 이동도(mobility)가 비교적 커서, 계면활성제가 수용액 상으로부터 계면까지 비교적 짧은 시간 내에 이동할 수 있다는 것을 의미한다. 반면에 SP 20의 경우에는 OPE 10 계면활성제와 비교하여 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자에 의하여 포화되는 데 더 많은 시간이 소요되는 것을 볼 수 있다. 즉, Figure 4(b)에서 볼 수 있듯이 SP 20의 CMC에 해당하는 7.216×10^{-4} mol/L 보다 높은 농도 조건인 2.880×10^{-2} mol/L의 조건에서 동적 표면장력을 측정된 경우에도 CMC에서의 표면장력 값인 26.0 mN/m 보다 높은 표면장력 값을 나타내었다.

Pendant drop tensiometer를 사용하여 계면활성제 수용액의 접촉각

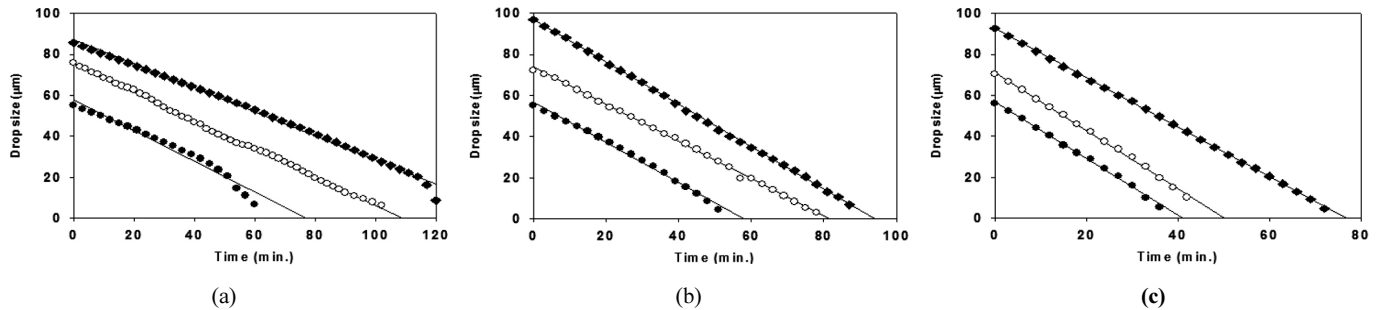


Figure 5. Measurement of oil drop size with time in aqueous surfactant solution of OPE 10 at 25 °C; (a) 3 wt%, (b) 4 wt%, and (c) 5 wt%.

Table 2. Measurement of Contact Angle and Viscosity for Aqueous Surfactant Solution at 25 °C

	Contact angle (°)	Viscosity (cP)
OPE 10	1 wt%	10.40 ± 0.69
	3 wt%	14.23 ± 0.72
	5 wt%	18.74 ± 0.71
SP 20	1 wt%	25.07 ± 0.40
	3 wt%	19.97 ± 0.38
	5 wt%	12.71 ± 0.23

을 측정하였다. 접촉각은 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때의 각으로 액체, 고체 및 기체의 접합점(contact point)에서 물방울 곡선의 끝점과 고체 표면의 접촉점으로부터 측정한다. 접촉각은 주로 고체 표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도로서 접촉각이 낮으면 젖음성이 높으며, 고체 표면은 친수성으로 높은 표면 에너지 값을 갖는다. 반면에 접촉각이 높으면 젖음성이 낮고 소수성으로 인하여 표면의 에너지가 낮음을 의미한다. Table 2에서 볼 수 있듯이 OPE 10 계면활성제 수용액의 접촉각을 측정할 결과, 계면활성제 농도가 증가함에 따라 접촉각이 증가함을 알 수 있는데 이는 계면활성제를 물에 첨가함에 따라 소수성이 증가하여 젖음성이 낮아지고 따라서 접촉각이 커짐을 의미한다. 반면에 SP의 경우, 농도 증가에 따라 접촉각이 감소함을 알 수 있으며, 동일한 계면활성제 농도에서 OPE 10에 비하여 접촉각이 큼을 알 수 있다. 계면활성제 수용액의 점도를 25 °C의 항온조에서 모세관 점도계를 이용하여 측정하였다. Table 2에서 볼 수 있듯이 점도를 측정할 결과, 동일한 농도에서 SP 10의 점도가 OPE 10의 점도에 비하여 큼을 알 수 있다.

3.3. 계면활성제 수용액의 거품 안정성

OPE 10과 SP 20 계면활성제 수용액의 거품 안정성을 Foamscan을 사용하여 25 °C에서 각각 측정하였다. Foamscan은 거품의 안정성과 용액의 거품 발생효율(foamability)을 자동으로 측정하는 기기로서 CCD 카메라를 이용하여 거품의 부피를 측정할 수 있으며, 액체와 거품의 전기 전도도를 이용하여 거품의 밀도, 액체로 다시 회수되는 거품의 꺼짐 정도가 측정 가능하여 거품의 안정도, 액체의 전기 전도도 측정, 계면활성제에 의한 거품의 안정도 측정, 거품 양, 거품 안정성 조절, 폐수 처리장의 거품 제거제(defoamer) 성능 평가 등에 활용할 수 있다[27]. 계면활성제 수용액의 거품 안정성을 측정하기 위하여 농도 1%의 계면활성제 수용액을 제조한 후 해당 시료 10 mL를 투명한 유리관에 주입한 다음, 질소 가스를 이용하여 거품을 형성한 후 거품이 최대 형성되었을 때부터 거품의 부피 변화를 측정하여 부피가

처음의 반이 되었을 때의 시간에 해당하는 반감기(half-life)를 측정하여 거품의 안정성 여부를 판단하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있듯이 OPE 10과 SP 20의 반감기는 각각 770, 1268 s로서 SP 20 계면활성제가 OPE 10 계면활성제에 비하여 거품의 안정성이 크며, 이러한 거품 안정성 측정 결과는 Figure 3에 나타난 표면장력 측정 결과와 밀접한 관계가 있다. 즉, 계면활성제의 표면장력이 큰 경우에는 공기와 수용액의 계면에 흡착하는 계면활성제의 표면에너지 저하 효과가 낮으므로 계면은 상대적으로 높은 에너지 상태를 유지하게 되어 거품이 불안정하여 쉽게 깨지게 된다. 반면에 계면활성제의 표면장력이 작은 경우에는 계면활성제가 공기와 수용액의 표면에너지를 급격히 낮추게 되므로 계면은 낮은 에너지 상태를 유지하게 되어 거품이 안정하게 유지된다. 물론 거품의 안정성은 계면에 흡착된 계면활성제의 표면장력 저하 효과 뿐 아니라 수용액으로부터 계면까지 이동하는 데 소요되는 계면활성제의 이동도(mobility)에 의해서도 영향을 받는다[27].

3.4. 상평형

계면활성제, 물, 비극성 탄화수소 오일로 이루어진 3성분 시스템에 대하여 25~60 °C의 온도에서 상평형 실험을 수행하였다. 계면활성제 농도는 5 wt%로 하였고 물과 오일의 비율은 동일한 부피로 고정하여 상평형 실험을 진행하였다. 계면활성제 시료를 25, 30, 40, 50, 60 °C의 항온조에 각각 넣고 약 14일 동안 각각 관찰한 결과, 실험에서 사용한 온도 조건 하에서 lower phase 마이크로에멀전(microemulsion) 혹은 oil in water (O/W) 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역만이 관찰되었을 뿐, lamellar liquid crystalline phase 혹은 middle-phase 마이크로에멀전을 포함한 3상 영역은 나타나지 않았다. 따라서 middle-phase 마이크로에멀전을 포함한 3상 영역의 형성을 위하여 소수성의 보조 계면활성제로서 n-butanol, n-hexanol, n-octanol, n-decanol 등의 알코올을 계면활성제 질량 기준으로 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 10 되도록 각각 첨가하였으나 25~60 °C의 온도 조건에서 lower phase 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역만이 존재하였다.

3.5. 계면활성제 시스템의 동적 거동

계면활성제 OPE 10과 SP 20을 각각 사용하여 n-decane 탄화수소 오일에 대한 가용화 속도(-dD/dt)를 oil drop contacting 실험을 이용하여 25 °C의 온도 조건에서 측정하였다. OPE 10과 SP 20 계면활성제 각각의 CMC 보다 높은 농도 조건의 계면활성제 수용액에 n-decane 오일 drop을 주입하여 시간에 따른 오일의 크기를 측정하였으며, 그 결과를 Figures 5와 6에 나타내었다. Figure 5의 결과에서 볼 수 있듯

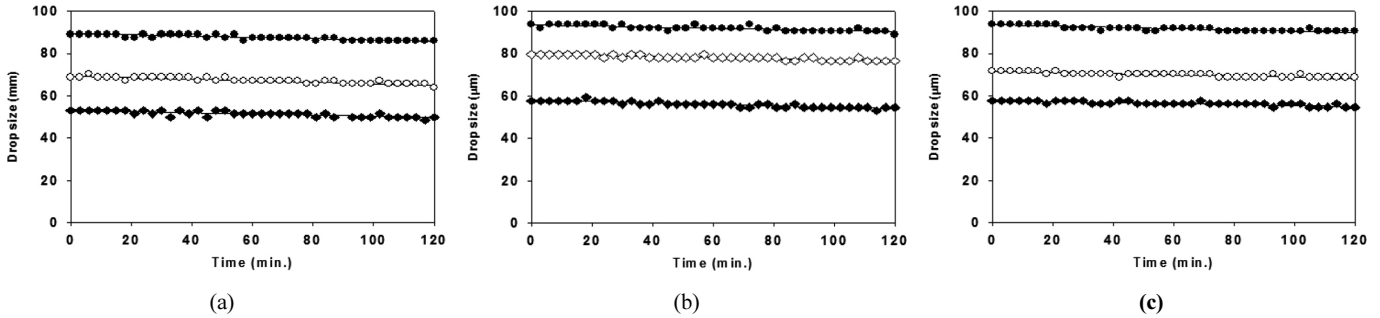


Figure 6. Measurement of oil drop size with time in aqueous surfactant solution of SP 20 at 25 °C; (a) 3 wt%, (b) 4 wt%, and (c) 5 wt%.

이 OPE 10 계면활성제 시스템의 경우, CMC 보다 높은 농도 조건에서 오일이 계면활성제 수용액 상에 존재하는 마이셀에 가용화됨에 따라서 오일의 크기는 시간에 따라 감소하였으며, 실험에 사용한 계면활성제의 농도와 초기 오일 크기에 관계없이 오일의 크기는 시간에 따라 선형적으로 감소함을 알 수 있다. 반면에 Figure 6에 나타낸 SP 20 시스템의 경우에는 가용화 속도가 매우 낮은 것을 알 수 있는데 이는 SP 20의 HLB 값이 8.6으로서 HLB 값이 13.6인 OPE 10에 비하여 상대적으로 소수성이 크기 때문이며, 이러한 결과는 Tables 1, 2와 Figure 3에 각각 나타낸 거품안정성, 접촉각 및 CMC 측정 결과와도 일치하는 것을 알 수 있다. 따라서 SP 20을 가용화제로 사용하기 위해서는 계면활성제의 친수성을 증가시켜야 하며, 이를 위하여 에틸렌옥사이드를 추가로 부가시키는 실험을 현재 진행 중에 있다.

Figures 5와 6의 결과에서 볼 수 있듯이 계면활성제 마이셀에 의한 n-decane 오일의 가용화 속도 ($-dD/dt$)는 초기 오일의 크기에 관계없이 일정하므로 Figures 5와 6에 나타낸 각 농도 조건에서의 시간에 따른 오일 크기의 측정 결과를 초기의 오일 직경 D_0 으로 각각 나눈 (D/D_0) 표시하여 시간에 따른 변화로 표시할 수 있으며, 또한 각각의 계면활성제 농도 조건에서 해당 직선 기울기의 절대값으로부터 가용화 속도를 구하여 계면활성제 농도에 대하여 표시한 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에 나타낸 결과로부터 OPE 10 계면활성제 시스템의 가용화 속도는 계면활성제 농도에 거의 선형적으로 비례하여 증가하는 것에 반하여 SP 20 시스템의 경우에는 계면활성제 농도에 관계없이 매우 느림을 알 수 있다.

가용화에 대해서 최근 단일 성분의 피가용화물에 대한 2가지 가용화 메커니즘이 대표적으로 제시되었다[23,24,28-30]. 즉, 오일과 계면활성제 수용액의 계면에 마이셀이 흡착 또는 탈착되는 과정이 속도결정 단계(rate-determining step)인 interface-controlled 메커니즘과 계면활성제 수용액 상에 용해 혹은 유화된 오일이 계면활성제 마이셀과 수용액의 계면으로 확산되는 과정이 속도결정 단계인 diffusion-controlled 메커니즘에 관한 2가지 모델이 제시되었다. Interface-controlled 및 diffusion-controlled 등에 관한 가용화 메커니즘은 가용화 속도(solubilization rate)와 초기 drop 크기, 계면활성제 농도의 관계를 분석함으로써 확인할 수 있다[23,24,28-30]. 예를 들어, 계면활성제 마이셀에 의한 가용화가 interface-controlled 메커니즘을 따르는 경우, 가용화 속도는 초기 drop 크기에 관계없이 일정하며, 계면활성제 농도에 선형적으로 비례한다[28]. 반면에 가용화가 diffusion-controlled 메커니즘을 따르는 경우, 가용화 속도는 초기의 오일 drop 크기에 반비례하게 되어 가용화 속도는 시간에 따라 지수적으로(exponentially) 감소하며, 계면활성제 농도의 제곱근에 비례한다[29,30]. 이는 diffusion-controlled 메커니즘의 경우, 오일의 가용화는 계면활성제 수용액에 용해 또는 유화된 오일이 bulk 수용액으로부터 마이셀 상으로 확산되는 과정에

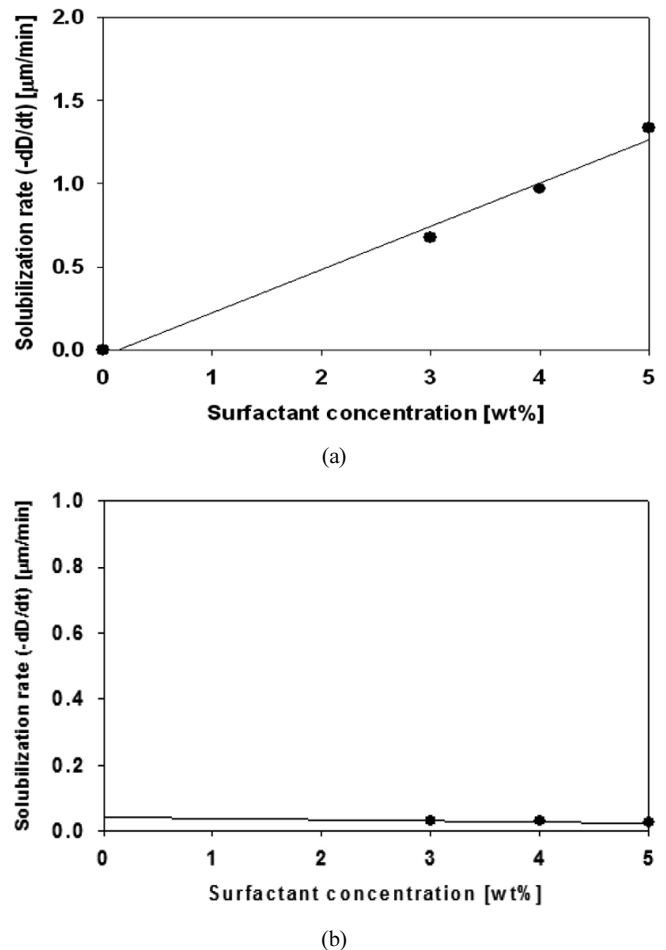
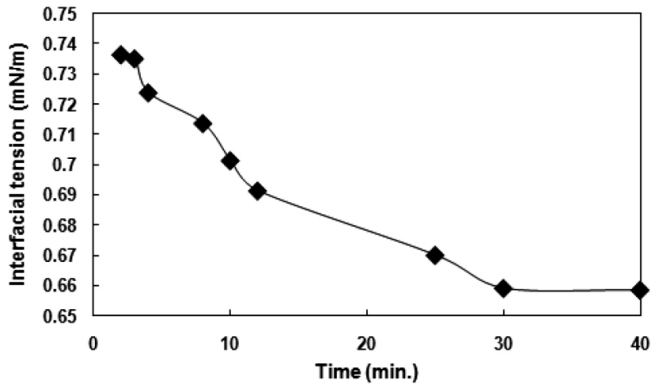
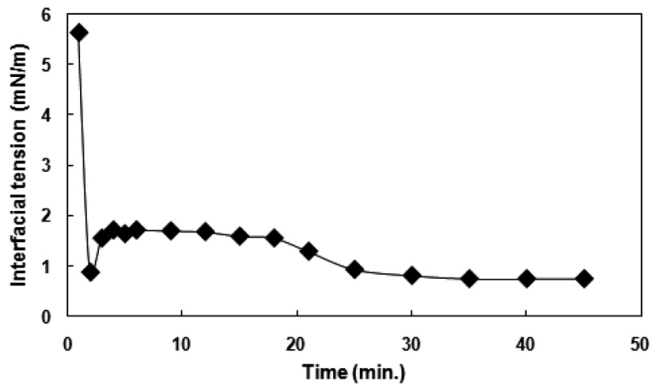


Figure 7. Effect of surfactant concentration on solubilization rate of n-octane at 25 °C; (a) OPE 10 and (b) SP 20.

의하여 일어나게 되는데 구형을 띤 오일의 확산 속도는 오일의 크기에 반비례하기 때문이다. 반면에 가용화가 interface-controlled 메커니즘을 따르는 경우, 가용화 속도는 마이셀이 오일과 수용액의 계면에 흡탈착되는 속도에 의하여 결정되므로 초기 수용액 상에 존재하는 오일의 크기와는 무관하다. 또한 속도결정 단계가 interface-controlled인 경우에는 가용화 속도가 계면활성제 농도에 선형적으로 비례하는 것에 비하여 diffusion-controlled의 경우에는 계면활성제 농도의 제곱근에 비례하는데, 이는 interface-controlled의 경우 가용화는 계면에 흡착되는 마이셀의 개수에 의해 결정되므로 diffusion-controlled의 경우보다 계면활성제 농도의 영향을 더 받기 때문이다[23,24].



(a)



(b)

Figure 8. Interfacial tension measurement between 1 wt% surfactant solution and n-decane at 25 °C; (a) OPE 10 and (b) SP 20.

앞에 나타낸 Figures 5와 7(a)의 결과로부터 OPE 10 계면활성제 마이셀에 의한 오일의 가용화 속도는 초기 오일의 크기에 영향을 받지 않으며, 구형의 오일 크기는 시간에 따라 선형적으로 감소하고 또한 계면활성제 농도에 선형적으로 비례함을 알 수 있다. 따라서 OPE 10 계면활성제 시스템의 마이셀에 의한 n-decane 오일 가용화는 diffusion-controlled 메커니즘이 아닌 interface-controlled 메커니즘을 따르는 것을 알 수 있다.

Spinning drop tensiometer를 사용하여 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-decane 오일 사이의 계면장력을 측정된 결과를 Figure 8에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 OPE 10 계면활성제의 경우, 약 10 min의 비교적 짧은 시간 내에 계면장력 값이 평형값에 도달하는 것에 반하여 SP 10 계면활성제의 경우에는 계면장력이 평형값에 도달하는데 약 25 min이 소요되었으며, 이 결과는 Figure 4에 나타낸 동적 표면장력 측정 결과와 일치함을 알 수 있다. 또한 OPE 10과 SP 20 계면활성제 시스템의 평형에서의 계면장력은 각각 0.659, 0.742 mN/m으로서 비슷한 값을 나타내었으며, 일반적인 비이온 계면활성제 시스템의 lower phase 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역에서의 계면장력 측정값과 비슷한 것을 알 수 있다[4-10,23-26].

4. 결 론

알킬페놀 에톡실레이트 비이온 계면활성제는 세척제, 유화제, 분산제, 세정제 등의 용도로 널리 사용되어 왔으나 내분비계 장애물질, 일

명 환경호르몬 물질로 밝혀지면서 새로운 환경문제로 세계적 관심이 모아지고 있으며, 사용이 제한되고 있다. 따라서 본 연구에서는 천연 유래의 솔비탄을 원료로 한 계면활성제를 합성하고 합성한 계면활성제의 기본적인 물성(임계 마이셀 농도, 표면장력, 계면장력, 접촉각, 점도, 기포 안정성, 상거동 등) 측정 및 동적 거동 실험을 수행하였다.

옥틸페놀 에톡실레이트 OPE 10과 sorbitan laurate SP 20 계면활성제 수용액에 대하여 표면장력을 측정된 결과, OPE 10의 CMC는 약 3.090×10^{-4} mol/L 혹은 0.020 wt%이며, CMC에서의 표면장력은 32.5 mN/m이었다. 한편 SP 20의 CMC 값은 약 7.216×10^{-4} mol/L 혹은 0.025 wt%로서 OPE 10에 비하여 약간 크지만, CMC에서의 표면장력은 26.0 mN/m로 OPE 10에 비하여 작았다. 또한 maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 동적 표면장력을 측정된 결과에 따르면 OPE 10 계면활성제의 경우, 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자에 의하여 비교적 짧은 시간에 포화되는 것에 비하여 SP 20의 경우에는 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자에 의하여 포화되는 데 더 많은 시간이 소요되었다. 이는 SP 20이 OPE 10에 비하여 계면활성제의 이동도가 작음을 의미한다.

OPE 10 계면활성제 수용액의 접촉각은 계면활성제 농도가 증가함에 따라 증가하는 반면에 SP의 경우에는 농도 증가에 따라 접촉각이 감소하였으며, 동일한 계면활성제 농도에서 OPE 10에 비하여 접촉각이 큼을 알 수 있었다. 또한 계면활성제 수용액의 점도를 측정된 결과, 동일한 농도에서 SP 10의 점도가 OPE 10의 점도에 비하여 큼을 알 수 있었다. OPE 10과 SP 20 계면활성제 수용액의 거품 안정성을 측정된 결과, 수용액의 거품의 부피가 반으로 줄어드는데 걸리는 시간인 반감기는 각각 770, 1268 s로서 SP 20 계면활성제가 OPE 10 계면활성제에 비하여 거품의 안정성이 크며, 이러한 거품 안정성 결과는 표면장력 값과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

계면활성제, 물, 비극성 탄화수소 오일로 이루어진 3성분 시스템에 대하여 25~60 °C의 온도에서 상평형 실험을 수행한 결과, lower phase 마이크로에멀전 혹은 O/W 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역만이 관찰되었을 뿐, lamellar liquid crystalline phase 혹은 middle-phase 마이크로에멀전을 포함한 3상 영역은 나타나지 않았다. 따라서 middle-phase 마이크로에멀전을 포함한 3상 영역의 형성을 위하여 소수성의 보조 계면활성제로서 알코올을 첨가하였으나 25~60 °C의 온도 조건에서 lower phase 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역만이 존재하였다.

OPE 10과 SP 20 시스템에 대한 동적 거동 실험 결과에 의하면 OPE 10에 비하여 SP 20 계면활성제의 가용화 속도가 매우 낮았다. 이는 SP 20이 OPE 10에 비하여 상대적으로 소수성이 크기 때문이며, 이러한 결과는 거품안정성과 CMC 측정 결과와도 일치하였다. Spinning drop tensiometer를 사용하여 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-decane 오일 사이의 계면장력을 측정된 결과에 따르면 OPE 10과 SP 20 계면활성제 시스템의 평형에서의 계면장력은 각각 0.659, 0.742 mN/m으로서 비슷한 값을 나타내었다. 그러나 OPE 10 계면활성제의 경우, 약 10 min의 비교적 짧은 시간 내에 계면장력 값이 평형에 도달하는 것에 반하여 SP 10 계면활성제의 경우에는 계면장력이 평형값에 도달하는데 약 25 min이 소요되었으며, 이 결과는 동적 표면장력 측정 결과와도 일치하였다.

감 사

이 논문은 2010년도 동국대학교 연구년 지원에 의하여 이루어졌으며,

이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. G. Cutler and E. Kissa, *Detergency : Theory and Technology*, Surfactant Science Series, 20, 1, Marcel Dekker, New York (1987).
2. A. M. Schwartz, *The Physical Chemistry of Detergency* ed. E. Matijevic, *Surface Colloid Sci.*, 195, Wiley, New York (1972).
3. C. A. Miller and P. Neogi, *Interfacial Phenomena : Equilibrium and Dynamic Effects*, Surfactant Science Serie, 17, 150, Marcel Dekker, New York (1985).
4. J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**, 610 (1995).
5. J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 473 (1997).
6. S. K. Lee, J. W. Han, B. H. Kim, P. G. Shin S. K. Park, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 537 (1999).
7. H. K. Ko, B. D. Park, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 679 (2000).
8. J. G. Lee, S. S. Bae, I. S. Cho, S. J. Park, B. D. Park, S. K. Park, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 664 (2005).
9. J. G. Lee, S. S. Bae, I. S. Cho, S. J. Park, B. D. Park, S. K. Park, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 677 (2005).
10. J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 778 (2005).
11. M. Franska, R. Franski, A. Szymanski, and Z. Lukaszewski, *Water Res.*, **37**, 1005 (2003).
12. P. F. X. Corvini, A. Schaffer, and D. Schlosser, *App. Microbiol Biotechnol.*, **72**, 223 (2006).
13. C. A. Staples, C. G. Naylor, J. B. Williams, and W. E. Gledhill, *Environ. Toxicol. Chem.*, **20**, 2450 (2001).
14. A. Soares, B. Guieysse, B. Jefferson, E. Cartmell, and J. N. Lester, *Environ. Int.*, **34**, 1033 (2008).
15. M. S. Holt, E. H. McKerrill, J. Perry, and R. J. Watkinson, *J. Chromatogr.*, **362**, 419 (1986).
16. M. Antonio and G. Walter, *Anal. Chem.*, **59**, 1709 (1987).
17. S. H. Im, H. S. Bak, S. H. Noh, S. K. Han, M. J. Rang, and Y. K. Yoon, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 371 (2003).
18. M. J. Rang, J. D. Kim, S. G. Oh, B. M. Lee, J. C. Lim, J. D. Hong, H. H. Kang, and J. G. Lee, *The Recent Research Trends in Colloid and Surface Chemistry*, 45, KOSFT, Seoul (2007).
19. F. Mori, J. C. Lim, and C. A. Miller, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **82**, 114 (1990).
20. J. C. Lim and C. A. Miller, *Langmuir*, **7**, 2021 (1991).
21. J. C. Lim, C. A. Miller, and C. H. Yang, *Colloids Surf.*, **66**, 45 (1992).
22. M. J. Rang, J. C. Lim, C. A. Miller, C. Thunig, and H. H. Hoffmann, *J. Colloid Interface Sci.*, **175**, 440 (1995).
23. M. J. Bae and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 15 (2009).
24. M. J. Bae and J. C. Lim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 24 (2009).
25. M. J. Bae and J. C. Lim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 46 (2009).
26. M. J. Bae and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 473 (2009).
27. J. S. Kim, J. S. Park, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 479 (2009).
28. B. J. Carroll, *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 126 (1981).
29. A. S. Kabalnov and J. Weers, *Langmuir*, **12**, 3442 (1996).
30. S. R. Dungan, B. H. Tai, and N. I. Gerhardt, *Colloids Surf. A.*, **216**, 149 (2003).