J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.7, No.2, April 1996, 299-307

EO, PO가 부가된 도데실 에테르 황산화물의 계면성

유 영 창* · 김 상 춘 · 김 태 영 · 주 명 종 · 남 기 대

충북대학교 공업화학과, *LG화학 생활건강연구소
(1995년 10월 13일 접수, 1996년 1월 25일 채택)

Interfacial Phenomena of Dodecyl Ether Sulfates Containing Various Ethylene Oxide(EO) and Isopropylene Oxide(PO)

Young-Chang Yoo*, Sang-Chun Kim, Tae-Young Kim, Myung-Jong Ju, and Ki-Dae Nam

Dept. Industrial Chem., Chungbuk Nat'l., Univ., Cheongju 360-763, Korea
*LG Chem Cosmetics & Household Products R&D Center, Cheongju 361-290, Korea
(*Received October 13, 1995, Accepted January 25, 1996*)

요 약 : 10^{-6}~10^{-3} mol/ℓ 농도범위에서 PO가 먼저 부가된 sodium poly(oxyethylene(EO), oxyisopropylene(PO)) dodecyl ether sulfates의 표면장력은 EO가 부가된 화합물보다 낮게 나왔다. 그리고 대체적으로 일반적인 음이온성계면활성제보다도 낮게 나왔다. PO가 먼저 부가된 화합물에 대하여 Gibbs' 흡착등온선으로 계산한 흡착능($\Gamma=2.2\times10^{-10}$ mol/cm^2)은 EO가 부가된 화합물보다는 높지만 sodium dodecyl ether sulfate($\Gamma=3.2\times10^{-10}$ mol/cm^2)보다는 낮다. 이러한 현상은 PO가 부가된 화합물의 분자량이 크기 때문으로 사료된다. 기포력, n-hexane과 benzene에 대한 유화력, 돼지기름과 소기름에 대한 세정력 그리고 산화철에 대한 분산성은 PO 화합물이 EO 화합물보다 우수하게 나타났다. 이러한 현상들은 친수성과 소수성 부분이 각각 따로 따로 존재할 때 계면활성이 높음을 의미한다. 수계에서 n-hexane과 benzene에 대한 유화력 측정결과는 n-hexane보다 benzene에 대하여 높게 나왔으며, 불규칙적인 분산특성을 나타내었다.

Abstract: The surface tension of PO added sodium poly(oxyethylene(EO), oxyisopropylene(PO)) dodecyl ether sulfate firstly were slightly lower than EO added sulfate in the concentration range of 10^{-6}~10^{-3} mol/ℓ. And they had lower critical micelle concentration (10^{-4}~9×10^{-5} mol/ℓ) than general anionic surfactants. The adsorptivity (2.2×10^{-10} mol/cm^2) of sodium $(PO)_{10}(EO)_5$ dodecyl ether(compuond of PO addition firstly) calculated by Gibbs' adsorption isotherm were higher than that of sodium $(EO)_{10}(PO)_5$ dodecyl ether(compuond of EO addition firstly), but were lower than that of sodium dodecyl sulfate ($\Gamma=3.2\times10^{-10}$mol/cm^2). These could be understood that the adsorption areas of compounds were very large because of their high molecular weight. Moreover, PO compounds showed better properties than EO compounds in foamability, emulsifying power for organics (n-hexane, benzene), detergency for the lard, tallow oil mixture and dispersability for iron oxide. It was interpreted in terms of surface properties of the PO compounds. These showed that the interfacial activity become higher when hydrophilic and hydrophobic portion existed in aggoromerated state respectively. The test results of emulsifying power for organics (n-hexane, benzene) showed better for benzene than n-hexane. Eight kinds of sodium (EO, PO) dodecyl ether derivatives showed irregular dispersibilities for polar iron oxide in water dispersed media.

1. 서 론

일반적으로 계면활성제는 한 분자내에 친수성 부분과 소수성 부분이 공존하는 물질로서 양 성분이 균형있게 조합된 양친매성 구조를 갖거나 또는 그 친매성이 크게 다른 적어도 두개 이상의 작용기를 가진 물질이며 그들 특유의 물리적 특성을 지니고 있다. 그러므로 이 양 성분의 종류와 형태, 크기, 결합위치 및 결합의 균형상태 등 여러 가지 화학적 구조의 특징에 따라 서로 상이 다른 두 물질의 계면에서 양 성분의 기능부가 작용하여 선택적 배향을 일으킴으로써 상호 흡착이 일어나 계면의 물리적 성질을 크게 변화시키며 계면에너지 또한 크게 감소시키는 것이다. 이와 같이 계면에서 여러 가지 화학적 성질 즉 표면장력이나 계면장력의 저하능, 습윤침투력, 유화성, 분산성, 가용화능, 세정력, 윤활성, 점탄성, 기포성 및 그의 안정성, 소포성, 방청성, 방식성, 살균성 및 발수성 등을 나타내는 물질 등을 총괄하여 계면활성제라 칭한다. 그리고 이러한 계면활성제는 수중에서 이온해리 유무에 따라서 이온성계면활성제인 음이온성계면활성제, 양이온성계면활성제, 양쪽성계면활성제 및 비이온성계면활성제 그리고 고분자계면활성제로 분류된다.

한편 음이온성계면활성제의 대표적인 것으로는 폴리옥시에틸렌 알킬 설페이트, 알킬 포스페이트, N-아실 아미노산염 등이 있으며 이들에 대한 생물학적 특성[1], 분산제[2], 섬유 대전 방지제[3] 및 유화중합에서 유화제[4]로 사용되는 등의 공업적 응용과 이들의 우수한 기포성과 세정력을 이용한 비누, 세정용 크림, 샴푸, 치약 등 여러 산업분야에 다양하게 응용되고 있다. 한편 고급지방알코올을 황산화시킨 음이온성계면활성제[5]나 고급지방알코올에 EO나 PO를 각각 부가시킨 비이온성계면활성제[6, 7] 및 이들 각각의 화합물을 황산화시킨 음이온성계면활성제[8]는 많은 종류가 합성되었으나, 지금까지 고급지방알코올에 EO와 PO를 번갈아 부가[9]시키고 이를 다시 황산화시킨 음이온성계면활성제는 합성된바 없기 때문에 본 연구에서는 이점을 착안하여 고급지방알코올인 dodecanol에 EO와 PO 각각을 5 몰과 10몰 씩 번갈아 부가시키고 이를 황산화시켜 공업적 응용범위가 넓을 것으로 기대되는 새로운 유형의 음이온성계면활성제인 sodium poly(EO, PO)dodecyl ether sulfate 유도체[10] 8종을 시료로하여 계면화학적 성질의 비교 검토를 통해 고급지방알코올에 EO와 PO의 부가 후 황산화에 따른 계면특성을 비교 검토하였다.

2. 실험방법

2. 1. 시료 및 사용기기

본 연구에서는 Yoo가 합성한 후 분리정제[10]한 음이온성계면활성제인 sodium poly(EO, PO)dodecyl ether sulfate 유도체 8종을 시료로하여 일정농도의 수용액에 대한 계면화학적인 성질을 비교검토하였다.

표면장력은 Kruss Surfacetensiometer(K-12), 기포력은 Ross-Miles의 기포력측정장치를 이용하여 측정하였다. 유화력측정시 유화시험액으로서는 n-hexane과 benzene을 사용하였고, 분산성측정시 분산질로서는 산화철 분말을 그리고 세정력측정시에는 Terg-o-Tometer를 가지고 실험에 이용하였다.

실험에 사용한 화합물의 부가몰수 및 화합물의 기호를 다음과 같이 나타내었다.

$$R\text{-}O\text{-}(CH_2CH_2O)_n\text{-}(CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HO)_m\text{-}SO_3Na$$

Sodium pentaoxyethylene pentaoxyisopropylene dodecyl ether sulfate (R=dodecyl n=5, m=5, 이하 0505E로 약함)

Sodium pentaoxyethylene decaoxyisopropylene dodecyl ether sulfate (R=dodecyl n=5, m=10, 이하 0510E로 약함)

Sodium decaoxyethylene pentaoxyisopropylene dodecyl ether sulfate (R=dodecyl n=10, m=5 이하 1005E로 약함)

Sodium decaoxyethylene decaoxyisopropylene dodecyl ether sulfate (R=dodecyl n=10, m=10, 이하 1010E로 약함)

$$R\text{-}O\text{-}(\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H_2CHO)_n\text{-}(CH_2CH_2O)_m\text{-}SO_3Na$$

Sodium pentaoxyisopropylene pentaoxyethylene dodecyl ether sulfate (R=dodecyl n=5, m=5 이하 0505P로 약함)

Sodium pentaoxyisopropylene decaoxyethylene dodecyl ether sulfate (R=dodecyl n=5, m=10, 이하 0510P로 약함)

Sodium decaoxyisopropylene pentaoxyethylene dodecyl ether sulfate (R=dodecyl n=10, m=5, 이하 1005P로 약함)

Sodium decaoxyisopropylene decaoxyethylene dodecyl ether sulfate (R=dodecyl n=10, m=10, 이하 1010P로 약함)

2.2. 표면장력 측정

표면장력 측정은 모든 시료를 10^{-6}~10^{-3}mol/ℓ 농도 범위의 수용액에 대하여 고리화법으로 25℃에서 각각 측정하였다. 이때 사용한 Kruss Surface Tensiometer(K-12)는 오차범위 및 보정인자에 대해 자동제어가 가능하여 별도의 보정은 하지 않았다. Platinium-irridium 합금고리는 시험에 앞서 아세톤, 증류수의 순으로 잘 씻고, 알콜 버너로 태우고 다시 증류수로 씻은 후 건조시켜 사용하였다.

2.3. 기포력 및 그의 안정도 측정

기포력 및 그의 안정도 측정은 JIS K-3362 규정에 따라 Ross-Miles법[11]에 의하여 25℃에서 각각의 시료에 대해 일정농도의 수용액에 대하여 다음과 같이 측정하였다.

눈금이 표시되어 있는 내경 50mm, 높이 900mm의 기포력 측정장치를 수직으로 세우고 25℃의 물을 외관에 순환시켜 일정온도를 유지하면서 시료 10^{-5}~10^{-2}mol/ℓ 농도의 시험액 50ml를 내면 관벽을 따라 조심스럽게 흘러내린 다음 일정농도의 시험액 200ml를 기포력 측정장치 상단에 놓고 콕크를 열어서 시험액이 액면의 중심위치에 낙하하도록 30초 동안 전액을 낙하시킨 후 신속하게 거품의 양을 높이(mm)로 측정한다. 이와 같은 조작을 3회 반복 시행한 측정치의 평균을 기포력으로 표시하고 5분 후의 거품 높이(mm)를 측정하여 거품의 안정도로 측정하였다.

2.4. 유화력 측정

유화력 측정은 Rosano 및 Kimura의 방법[12, 13]을 개량하여 측정하였다. 즉 10^{-2}mol/ℓ 농도의 시료 수용액 50ml를 취하여 수상성분으로 하고 여기에 유기 용제인 헥산과 벤젠 50ml를 각각 유상성분으로 사용하여 25℃에서 10분간 3000rpm으로 교반·유화시키고, 항온 물중탕내에서 정치하여 일정시간마다 유화상의 전 용적에 대한 비율(%)을 구하여 유화력으로 표시하였다.

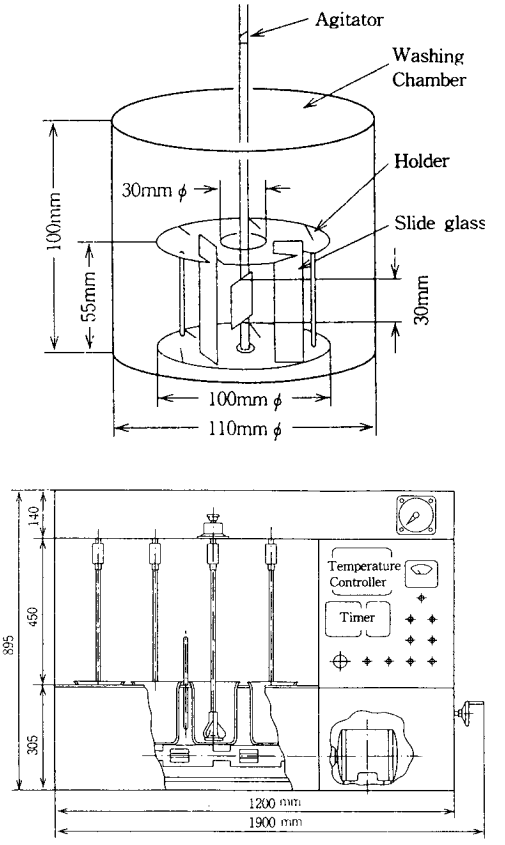

Fig. 1. Terg-o-Tometer and detergency test equipment.

2.5. 분산성 측정

분산성 시험은 Morriyama의 방법[14]으로 분산질로 산화철을 사용하여 각각 실험하였다. 산화철에 대한 실험은 눈금이 표시된 높이 30cm의 100ml 용량의 실린더에 10^{-4}~10^{-1}mol/ℓ에 해당하는 농도 범위의 수용액 100ml와 산화철 분말 1g을 넣고 3분간 격렬하게 교반시켜 분산시킨 다음 실온에서 정치하여 측정 시료용액 층과 분산액 층 사이에 경계가 생기기 시작하여 처음 높이의 반인 15cm의 높이에 도달 하였을 때의 시간 ($T_{1/2}$)을 측정하여 분산된 정도를 표시하였다.

2.6. 세정력 측정

세정력 측정은 한국공업규격의 주방용 합성세제 세

정력 평가법[15]을 일부 변경하여 Fig. 1에 도시한 기기를 이용하여 측정 하였다. 리낫츠 개량 세정력 시험기의 회전장치 대신 Terg-o-Tometer를 이용하였으며 그 외의 오염 유리시편 고정장치 및 모델 오염 유리시편 제작은 동일하게 시행하였다.

이때 tallow는 16g, lard는 4g을 혼합한 것에 유리시편에 평활하게 도포할 수 있도록 글리세릴 모노올레이트 0.25g을 혼합하고 착색제인 oil red (Sudan III : CI 26100) 0.1g을 혼합시킨 후 이것을 클로로포름 60ml에 녹여 오염물을 제조하였다. 사용된 물은 내경수 세정력 평가를 위해 무수염화칼슘 (Yakuri Chemical, 일급시약)으로 50, 100ppm의 경도로 조절하였다. 시험 조작은 각 세척조에 1000ppm의 시료 수용액을 각각 1ℓ씩 넣고 오염 유리시편을 4매 1조로하여 세척기를 이용하여 25℃, 100rpm으로 3분간 세정하고 헹굼은 동일한 물 1ℓ 속에서 동일한 조건으로 1분간 행하여 12시간 자연 건조시켰다. 세정력의 평가는 시편에 잔류된 오염을 각각 tetrachloroethylene 100ml에 녹여 오염의 착색제로 사용된 염료인 oil red의 OD 값에 의해 UV/VIS Spectrophotometer로 측정된 검량선상에서 그의 제거율을 계산하여 세정율을 산출하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 표면장력 저하능

표면장력은 대체로 분자간의 응집력이 클수록 크다. 따라서 물 분자는 분자간에 수소결합을 하기 때문에 다른 유기용매에 비해서 매우 큰 편이다. 일반적으로 표면장력이 큰 물에 계면활성제를 투입하면 공기/물 계면에 흡착되어 표면장력이 감소하게 되는데 같은 종류의 계면활성제에 있어서는 알킬기의 길이가 길 수록 흡착량이 많아 표면장력 저하능이 좋다는 Traube 법칙[16]을 따르지만, 본 실험에서는 알킬기의 길이는 고정시켜 놓고 EO, PO 부가몰수 및 부가위치에 따른 영향을 고찰하고자 하였다. 표면장력을 고리화법으로 측정한 결과 Fig. 2, 3과 같이 33~39 dyne/cm 이었으며 EO보다 PO가 먼저 부가된 것이 대체로 낮은 표면장력을 나타내었다. 이것은 친수성기인 EO나 황산기와 소수성기인 알킬기나 PO가 번갈아 배열하는 것보다는 친수성기는 친수성기, 소수성기는 소수성기로 모여 있는 것이 표면장력 저하능이 좋다는 것을 의미한다. 또한 EO 보다는 PO 부

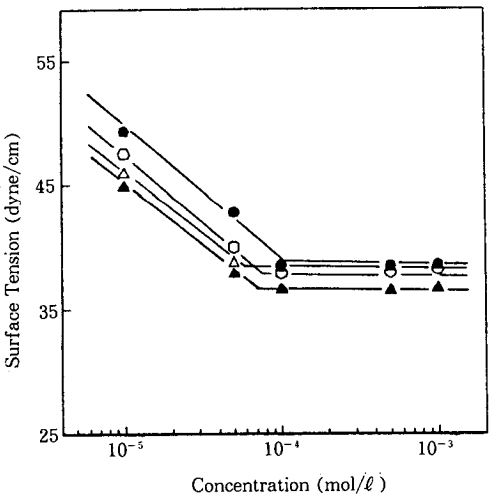

Fig. 2. Surface tension of sodium poly(EO, PO) dodecyl ether sulfate at 25℃.
○ : 0505E, △ : 0510E, ● : 1005E, ▲ : 1010E

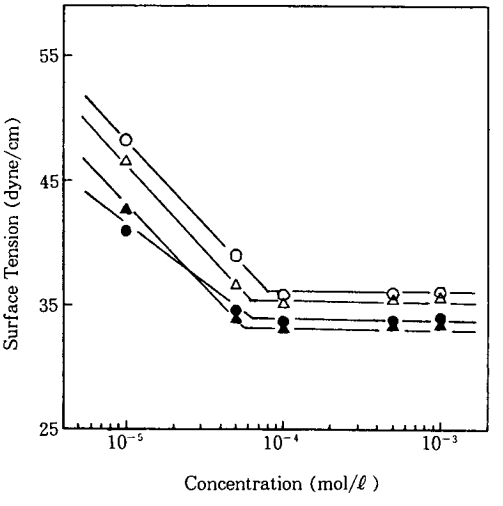

Fig. 3. Surface tension of sodium poly(PO, EO) dodecyl ether sulfate at 25℃.
○ : 0505P, △ : 0510P, ● : 1005P, ▲ : 1010P

가몰수에 큰 영향을 받으며 PO가 10몰 부가시 더 낮은 표면장력을 나타내었다.

3. 2. 임계미셀농도(critical micelle concentration : *cmc*)와 흡착량

계면활성제 수용액의 성질은 어느 농도 이상에서 급격하게 변화하는데 이 사실은 표면장력, 전기전도

Table 1. Surface Active Properties Measurement of Sodium Poly(EO, PO) Dodecyl Ether Sulfates

Compound	$cmc\times10^{-5}$ (mol/ℓ)	γ_{cmc} (dyne/cm)	$-d\gamma/d\log c$	$\Gamma\times10^{-10}$ (mol/cm²)	A(Å²)
0505E	6	38.0	10.7	2.4	89.3
0510E	8	38.6	10.5	1.8	90.8
1005E	10	38.3	10.3	1.8	92.8
1010E	7	36.6	11.5	2.0	83.1
0505P	9	35.8	14.2	2.5	67.1
0510P	7	35.2	12.2	2.1	78.0
1005P	3	33.6	12.8	2.2	74.6
1010P	4	33.0	13.6	2.4	70.1

도, 빙점강하, 증기압, 점도, 밀도, 용해도, 가용화능, 광산란 및 색소의 변화 등 여러 가지 성질의 변화로써 알 수 있다. 이와 같은 계면활성제 수용액의 성질의 특이한 변화는 계면활성제 분자 또는 이온이 농도의 증가로 급격하게 그리고 가역적으로 집합체가 형성되는 것으로 설명할 수 있다. 계면활성제가 *cmc* 이하에서는 단량체로 존재하고 있으나 *cmc* 이상의 용액에서는 단량체와 미셀이 공존하여 평형상태를 이룬다. 따라서 여기에서 일정온도, 압력하에서 여러 가지 물성을 측정하면 어느농도에서 급격하게 변화하는 것을 관찰할 수 있다. 본 연구에서는 *cmc*를 고리화법으로 구한 표면장력과 계면활성제 농도의 Fig. 2, 3의 변곡점으로부터 구하였고, Table 1에 일괄 표시하였다. Table 1에서 보는바와 같이 sodium poly(EO, PO)dodecyl ether sulfate 유도체들의 *cmc* 값들은 $1\times10^{-4}\sim3\times10^{-5}$mol/ℓ의 범위로 일반 음이온성계면활성제에 비해 아주 낮은 *cmc* 값을 나타내었는데 이것은 본 실험에 사용한 시료들의 분자량이 780~1300 정도[10]로 크기 때문인 것[10]으로 생각된다. 초기 농도에서 변곡점까지의 농도 증가에 따른 표면장력 감소값을 Gibbs' 식(1)[17]에서 흡착량을 구하고, 이로부터 분자당 차지하는 면적을 산출한 결과는 Table 1과 같다.

$$\Gamma=(-1/RT)\times d\gamma/d\ln C=(-1/2.303\ RT)\times d\gamma/d\log c \quad (1)$$

Table 1에서 보는 바와 같이 PO를 먼저 부가할 때 *cmc* 값은 낮아지고 흡착량은 증가하게 되는데 이는 한 분자당 점유면적이 적게됨을 의미한다. 즉 공기/물 계면 보다 조밀하게 흡착되므로써 우수한 계면활성을 나타냄을 알 수 있다.

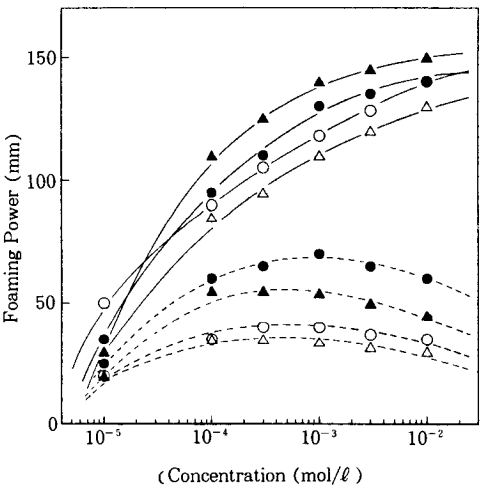

Fig. 4. Ross-Miles foaming power *vs.* concentration curves of sodium poly(EO, PO) dodecyl ether sulfate at 25℃.
○ : 0505E, △ : 0510E, ● : 1005E, ▲ : 1010E,
— : Foaming Power, --- : Foaming Stability

3.3. 기포력 및 그의 안정도

기포는 계면활성제 용액중에 공기가 주입되면 소수성기는 공기, 친수성기는 물 방향으로 흡착되어 기포를 만들게 되는데 분자내의 친수성기가 분자중심에 존재하면 끝부분에 존재할 때 보다 계면에서의 정교한 배양이 불가능하므로 계면에 흡착되어 있는 계면활성제 한 분자가 차지하는 면적이 커져서 결국 흡착량이 감소하게 되고, 기포 안정성도 떨어진다.

Ross-Miles법[11]으로 측정한 기포력 및 그의 안정성은 Fig. 4, 5에 도시하였고, PO가 먼저 부가시, 10몰 보다는 5몰 부가시 기포력 및 그의 안정도는 좋았다. 즉 좋은 기포력을 나타내기 위해서는 공기/물 계면에 흡착량도 많아야 되지만, 기포 안정성을 위해서는 친수성기와 소수성기의 균형이 맞아야 될 것이다. 또한 (PO, EO)순서로 부가된것보다 (EO, PO)순서로 부가된것들이 기포 안정성이 보다 급격하게 감소하게 되는데 이것은 기/액간에 배향성이 고르지 못하여 기포막을 곧 배수시켜 소포되기 때문이다.

3.4. 유화력

유화현상은 혼합되지 않는 두 액상의 한쪽을 연속

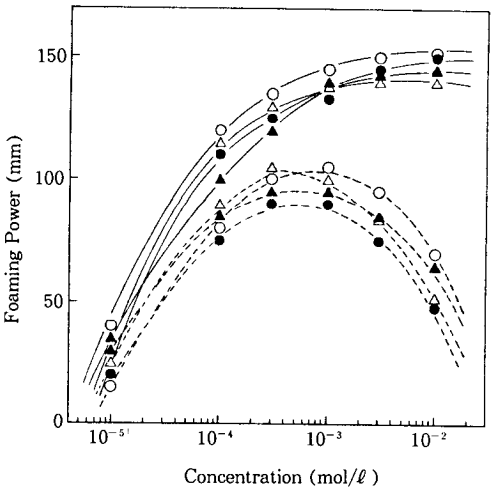

Fig. 5. Ross-Miles foaming power *vs.* concentration curves of sodium poly(PO, EO) dodecyl ether sulfate at 25℃.
○ : 0505P, △ : 0510P, ● : 1005P, ▲ : 1010P, — : Foaming Power, --- : Foaming Stability

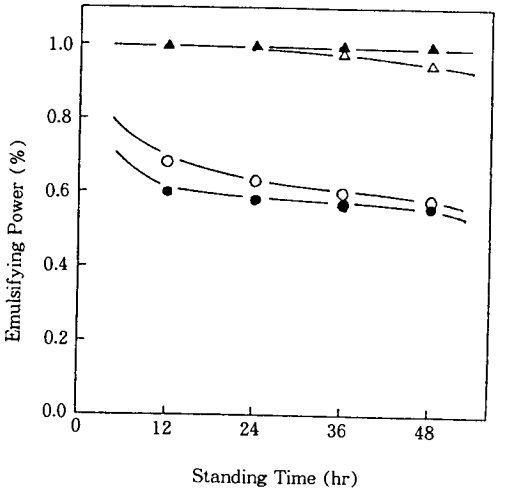

Fig. 6. Emulsifying power of sodium poly(EO, PO) dodecyl ether sulfate for benzene at 25℃.
○ : 0505E, △ : 0510E, ● : 1005E, ▲ : 1010E

상내에 미세한 크기로 분산시키는 것으로써 분산상이 된 액체의 표면적이 아주 커지게 되므로 스스로 안정성을 찾기 위해서 가급적이면 표면적을 줄이는 방향

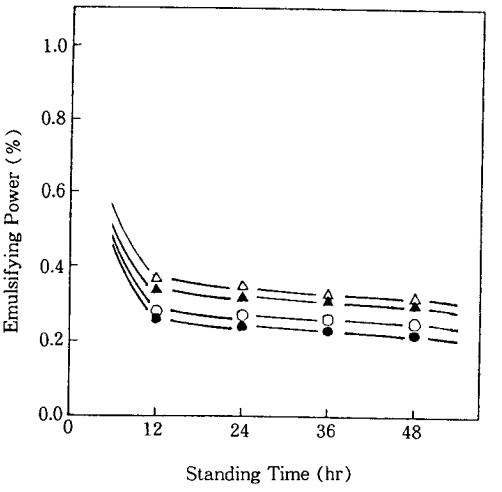

Fig. 7. Emulsifying power of sodium poly(EO, PO) dodecyl ether sulfate for n-hexane at 25℃.
○ : 0505E, △ : 0510E, ● : 1005E, ▲ : 1010E

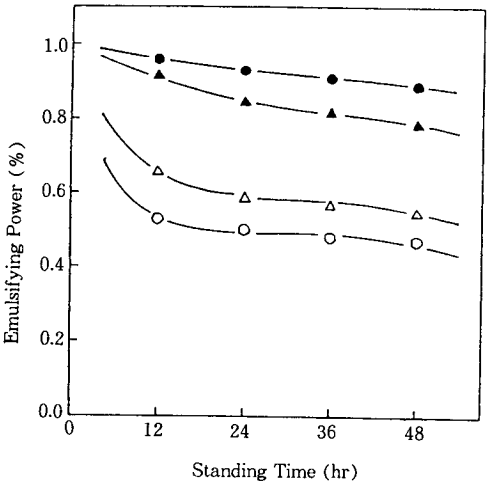

Fig. 8. Emulsifying power of sodium poly(PO, EO) dodecyl ether sulfate for benzene at 25℃.
○ : 0505P, △ : 0510P, ● : 1005P, ▲ : 1010P

으로 가려고 한다. 따라서 유화시스템은 열역학적으로 불안정한 계이며 오랜시간이 경과되면 상분리가 일어나게 된다. 본 연구의 목적은 요구하는 시간까지 분리되지 않고 그대로 유지되는 유화시스템을 개발하고자 하는 것인데, 이것은 계면활성제, 기름, 교반기,

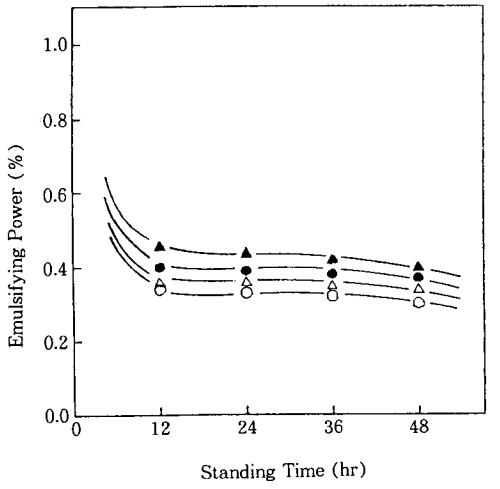

Fig. 9. Emulsifying power of sodium poly(PO, EO) dodecyl ether sulfate for n-hexane at 25℃. ○ : 0505P, △ : 0510P, ● : 1005P, ▲ : 1010P

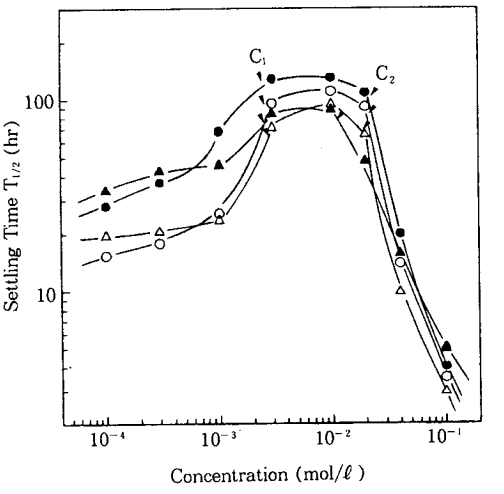

Fig. 10. Settling time for ferric oxide *vs.* concentration of sodium poly(EO, PO) dodecyl ether sulfate at 25℃. ○ : 0505E, △ : 0510E, ● : 1005E, ▲ : 1010E

온도, 점도 등 수많은 요소들에 의해서 좌우되므로 최적의 유화계를 찾는다는 것은 쉬운 일이 아니다. 유화입자의 크기가 일정하다면 Ostwald[18]에 의해 전체 부피의 74%까지 유화시킬 수 있으나 모든 유화입자는 어느 정도 입자 분포를 가지게 되므로 더 많은 양을 연속상에 유화시킬 수 있다.

본 실험에서는 8종의 sodium poly(EO, PO)dodecyl ether sulfate를 탄소수가 같은 벤젠과 헥산에 대하여 유화력을 측정하여 그 결과를 Fig. 6~9에 도시하였다. 헥산보다는 벤젠이 그리고 PO 부가몰수가 큰 화합물이 우수한 유화력을 보였는데 이것은 이중결합이 있는 벤젠이 헥산보다 유화력이 우수하며, PO와 같이 소수성이 있는 것이 계면을 형성하면서 흡착 배향이 효과적으로 일어나기 때문이며 PO 부가몰수가 많을 수록 기름상의 계면에 있는 계면활성제가 녹아들어가는 것을 방지하는 역할을 하여 계면의 안정성을 유지시키기 때문이다.

3.5. 분산성

분산계의 안정성 측정방법은 최근에 Nam[19] 등이 분산제가 이온성을 가질 때 계면활성제 수용액의 농도변화에 따른 ζ-potential 측정과 농도변화에 따른 탁도(turbidity)를 측정하여 초기기울기(initial slope)방법을 적용해서 분산의 안정성을 평가하였고,

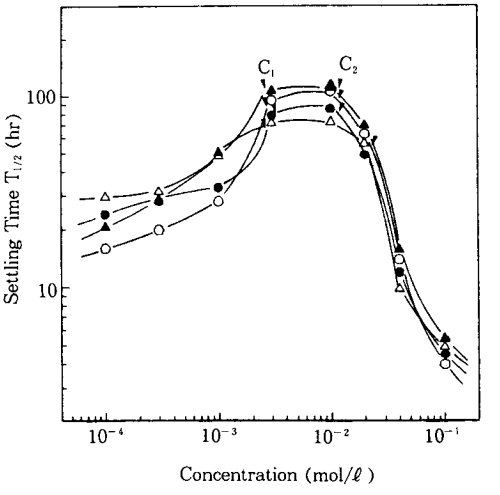

Fig. 11. Settling time for ferric oxide *vs.* concentration of sodium poly(PO, EO) dodecyl ether sulfate at 25℃. ○ : 0505P, △ : 0510P, ● : 1005P, ▲ : 1010P

또한 입자크기 및 분포로부터 분산 안정성을 측정하기도 하는 등 여러 방법이 적용되고 있다. 본 실험에서는 Morriyama 방법[14]을 선택하여 시료들의 일

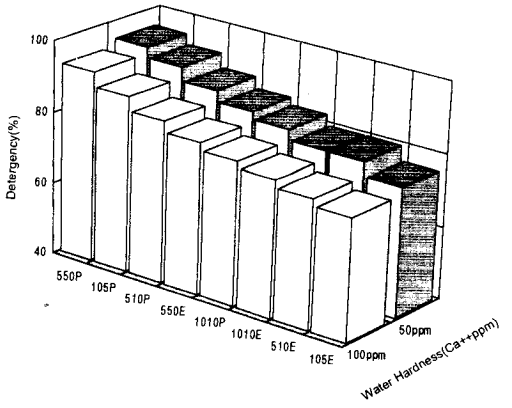

Fig. 12. Detergency for oily by sodium poly(PO, EO) dodecyl ether sulfate at 1000ppm of water hardness.

정농도(10^{-4}~10^{-1}mol/ℓ) 수용액 (pH : 7~7.5)에서 산화철을 균일하게 잘 분산시킨 다음 분산된 경계면의 부피가 1/2이 되는 침강시간 ($T_{1/2}$)의 대수값을 도시한 결과를 Fig. 10, 11에 나타내었다. 이 결과로부터 농도가 증가함에 따라 침강시간이 증가하여 일정값을 유지하다가 고농도 영역에서는 급속히 감소하는 경향을 볼 수 있다.

즉 Fig. 10, 11을 보면 저농도에서 분산성이 급격하게 증가하는 농도 C_1과 고농도 부근에서 분산성이 크게 떨어지는 변곡점 C_2가 존재하게 되는데 농도 C_1 부근에서는 흡착량이 증가하여 표면전위가 높아지게 되므로 분산 안정성이 증가 하다가 농도 C_2 부근에서는 이온의 농도가 증가함에 따라, 대전된 두 계면 근처에 전기 이중층이 생성되면 어떠한 사태가 일어나는지의 문제에 대한 대답을 구하기 위해서 제시되고 콜로이드 분산계에 대한 연구를 비약적으로 진보시킨 DLVO(Derjaguin and Landau, Verwey and Overbeek의 약자) 이론[20]에 의하여 확산전기 이중층이 압축되므로 C_2 농도 이상에서는 분산입자간의 전기 반발력이 감소하여 분산 안정성이 떨어진다. 분산안정성은 EO, PO 부가몰수 및 위치에 따른 큰 변화는 없으나 대체로 EO가 먼저 부가된 시료들이 양호한 분산성을 나타내고 있는데 이것은 Fe_2O_3의 등전점(pH : 6.7)보다 높은 수용액(pH : 7~7.5)상에서 산화철의 표면전하가 음하전을 띠기 때문에 음이온성 계면활성제의 친수부가 흡착할 수 없고 EO가 터미널 방향(EO, PO순서로 부가된것)으로 갈 수록 분산제의 이온 밀도는 높아져 분산제의 흡착이 더욱 어려워지기 때문이다.

3. 6. 세정력

한국공업규격 주방용 합성세제 세정력 평가법을 일부 변경하여 8종의 시료에 대한 세정력 평가를 한 결과 Fig. 12에서 보는 바와 같이 연수, 경수에서 PO가 먼저 부가된 시료들이 높은 세정력을 나타내었는데 이것은 PO가 먼저 부가된 시료들이 기/액에서 단위 면적당 흡착량이 많았던 것과 일치한다. 유리시편에 부착된 오염이 유성오염이기 때문에 표면, 계면장력, 유화력, 세척조건 등에 크게 영향을 받을 것으로 사료된다.

4. 결 론

Dodecanol에 ethyleneoxide(EO)와 isopropyleneoxide(PO)를 각각 5, 10몰 씩 부가하고, EO 부가물에는 PO를, PO 부가물에는 EO를 5, 10몰 씩 부가시킨 다음 클로로술폰산으로 황산화를 시켜 8종의 음이온성계면활성제에 대한 *cmc* 농도 부근인 묽은 수용액상에서 각종 계면성을 EO, PO 부가위치 및 몰수변화에 따라 비교 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 8종에 대하여 10^{-6}~10^{-3}mol/ℓ 농도 범위에서 표면장력을 측정한 결과 *cmc* 농도 이상에서 33~39 dyne/cm의 표면장력저하능을 나타냈고, dodecanol에 EO 보다는 PO가 먼저 부가된 것이, 5몰 보다는 10몰 부가된 것이 대체로 더 낮은 표면장력을 나타냈다.

2. 계면활성제 농도 변화에 따른 표면장력 측정값으로부터 구한 *cmc* 값은 1×10^{-4}~3×10^{-5}mol/ℓ 의 범위였고, 단위 면적당 흡착량은 평균 2.2×10^{-10}mol/cm^2 였는데 이는 PO가 먼저 부가된 것이 흡착량이 많으며, 이는 표면장력 저하능과도 대체로 일치하는 결과이다. 즉 친수성기와 소수성기가 번갈아 배열하는것보다는 친수성기는 친수성기 끼리, 소수성기는 소수성기 끼리 모이는 것이 기/액간에 더욱 효과적인 흡착을 하는 것을 알 수 있다.

3. 기포력 및 그의 안정도, oily soil인 lard, tallow 혼합물에 대한 세정력은 PO가 먼저 부가된 화합물들이 공기나 소수성 부분이 큰 기름에 더 효과적으로

흡착되는 것을 알 수 있으며, 유화력은 헥산보다는 벤젠이 그리고 PO 부가몰수가 큰 화합물이 우수하였다.

참고문헌

1. W. stein and H. Baumann, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **52**, 323(1975).
2. R. G. Bistline, Jr, W. R. Noble, J. K. Weil, and W. M. Linfield *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **49**, 63 (1972).
3. A. Loewenstein, W. stein, H. Weiss, and O. Koch, D. B. P., 1,174, 739(1962).
4. a) L. Kuhnen, DOS., 1,720, 493(1969).
   b) H. Jadamus, DOS., 2,054, 103(1970).
5. Edward. A. Knaggs, Deerfield, and Marvin. L. Nussbaum, skokic, U. S. Patent 3,544, 613 (1970).
6. J. M. G. Cowie and A. F. Sirianni, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **43**, 572(1966).
7. D. R. Weimer and D. E. Cooper, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **43**, 440(1966).
8. J. K. Weil, A. J. stirton, and Elizabeth. A. Barr, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **43**, 157(1966).
9. Carter. G. Naylor, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1201(1986).
10. 유영창, 공학석사학위논문, 충북대(1995년 8월).
11. J. Ross and G. D. Miles, *Oil and Soap*, **18**, 99 (1941).
12. H. L. Rosano, D. Jon, and J. H. whittan, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **59**, 360(1982).
13. Kimure, *J. Japan Oil Chemists Soc.*, **24**, 121 (1975).
14. N. Morriyama, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 142 (1975).
15. 한국 공업 규격, 주방용 합성세제 , KS M **2716** (1980).
16. Kao Co, "Surfactants-A Comprehensive Guide-" 1st Edition 18.
17. K. D. Nam and T. Y. Kim., *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **6**, 785(1995).
18. Wo. Ostwald, *Kolloid-Z*, **6**, 103(1910), **7**, 64 (1910).
19. K. D. Nam and T. Y. Kim., *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **6**, 767(1995).
20. J. Th. G. Overbeek, *Advances in Colloid Sci.*, **3**, 97(1950).