

올리고머형 음이온성계면활성제 수용액에서
안료의 분산안정성(제 3보)
—형광성이 큰 올리고머 계면활성제의 합성 및 그의 계면성—

이향우* · 이진희 · 주명종 · 남기대

충북대학교 공과대학 화학공학부 공업화학전공

*LG화학(주) 화장품연구소

Suspension Stability of Pigments in Aqueous Solution of
Anionic Oligo-Type Surfactants(part 3)
—Synthesis of Anionic Oligo Surfactant having Fluorescent
Intensity and Their Properties—

H. W. Lee* · J. H. Lee · M. J. Ju · K. D. Nam

School of Chem. Eng., Chungbuk Nat. Univ. Cheongju 360-763 Korea

*LG Chem. Cosmetics Research Institute

(Received Jan., 15, 1997)

ABSTRACT

Fluorescent anionic oligo surfactants were synthesized by the condensing products of long chain alkylvinylether-maleic anhydride cooligomers and resorcinol including dye structures. Their various surface activities and dispersing action were studied on the aqueous solution. These oligo surfactants exhibited a remarkable surface tension lowering property, lower foaming and a large dispersing action for the particles of α -copper phthalocyanine blue. Further it was ascertained that the binding of oligo surfactant onto the pigment surface caused the deviation towards lower wavelengths at the maximum fluorescent intensity as compared with aqueous oligo surfactant solutions. These surface active properties of the oligo surfactants may be attributed to rigid and hydrophobic structure of dye groups, besides surface-active groups of alkylether groups and carboxylic group of the anionic oligo surfactants.

I. 서 론

우선 제 1, 2보에서는 maleic diethyl ester와 장쇄 알킬기를 갖는 alkyl vinyl ether류와의 공중합에 따른 anionic oligo surfactant($n=4\sim 16$)를 합성하여, 이의 수용액중에 있어서 고체입자(안료)의 분산성에 대하여 연구하였으며, anionic oligo surfac-

tant(이하 AOS로 약함)는 안료입자의 표면에 알킬기를 개입시켜 올리고머 흡착층을 형성한 입자에 음전하를 부여함으로써 mono surfactant보다도 우수한 분산작용을 나타냄을 명시하였다^{1)~3)}.

제 3보에서는 몇 가지 AOS의 기능을 향상시킬 목적으로 maleic diethylester 대신 maleic anhydride를 사용한 AOS에 대하여 resorcinol을 축합반응시켜 분자내에 형광성이 큰 색소 구조를 함유한 새로운 형

태의 AOS를 합성하였다. 그리고 표면장력 등 기초적인 개면활성을 비교 검토하고 제 1, 2보와 동일한 방법으로 분산성에 대한 연구를 하였다.

이와 같은 AOS는 입자표면에 올리고머 흡착층을 형성함과 동시에 입자표면에 형광성을 부여하여 AOS의 흡착거동의 메카니즘을 살피고, 형광성이 일어나는 형광촉진제나 형광탐사 등 올리고머형 계면활성제들의 새로운 응용의 길을 열어두는 것도 흥미있는 일이다.

II. 실험방법

1. 시 료

올리고머 계면활성제는 축쇄 알킬기의 탄소수가 C₄~C₁₂ 범위인 alkylvinyl ether와 maleic anhydride의 동일한 몰수를 질소기류중에 약 80°C에서 20~30분 가열하여 중합도(n)가 수십 정도의 공중합 올리고머 물질을 얻었다.

분산질로는 α-copper phthalocyanine(Sumitomo, cyanine blue HB 특성치¹⁾로 이 안료는 소수성이 크기 때문에 수용액 중에서는 부상되어 분산이 잘 안되는 안료이다.

2. 색소구조를 함유한 올리고머 계면활성제의 합성

1.에서 합성한 올리고머 계면활성제와 resorcinol을

황산촉매하에 축합반응시켜 Fig. 1에 나타낸 것과 같은 화합물을 얻었다.

알킬기의 탄소수가 C₁₂인 실험은 다음과 같다.

〈실험〉; 30mL *o*-dichlorobenzene에 dodecylvinyl과 maleic anhydride를 동일 몰수로 공중합물(n=22) 6.2g에 resorcinol 5.5g(몰비=1:2.5)을 가하고 80°C로 가열하여 균일한 혼합물이 되도록 하고 황산 0.5g을 가한후 교반하면서 160~165°C에서 약 20분간 가열하였다. 적갈색의 생성물을 아세톤에 용해시켜 불용물을 여과후 전량을 에테르에서 재결정시켰다. 적갈색 분말로 용융점이 189°C이고, 생성물의 IR분석 결과 resorcinol의 방향환에 기인한 흡수가 1,610~1,520cm⁻¹에서 나타났고, 페놀성 히드록시기의 흡수가 3,400cm⁻¹, 그리고 치환방향환에서는 두 개의 인접된 수소의 C-H면 바깥 진동에 귀속되어 있는 흡수가 842cm⁻¹와 717cm⁻¹에서 나타났다. 그리고 ¹H-NMR에 의하여 벤젠고리의 6개의 프로톤(6037 ppm)과 알킬에테르기의 말단에 있는 메틸기의 프로톤(1.28ppm)의 흡수강도를 비교하여 resorcinol의 중합도를 계산한 결과, 올리고머 산무수물기의 80%가 resorcinol과 축합한 화합물의 색소구조를 형성하고 있는 것이 확인되었다.

이들 각종 색소를 함유한 올리고머들을 일정량의 수산화나트륨 수용액에서 중화하여 각각의 색소를 함유한 나트륨염을 갖는 올리고머 계면활성제를 얻었다.

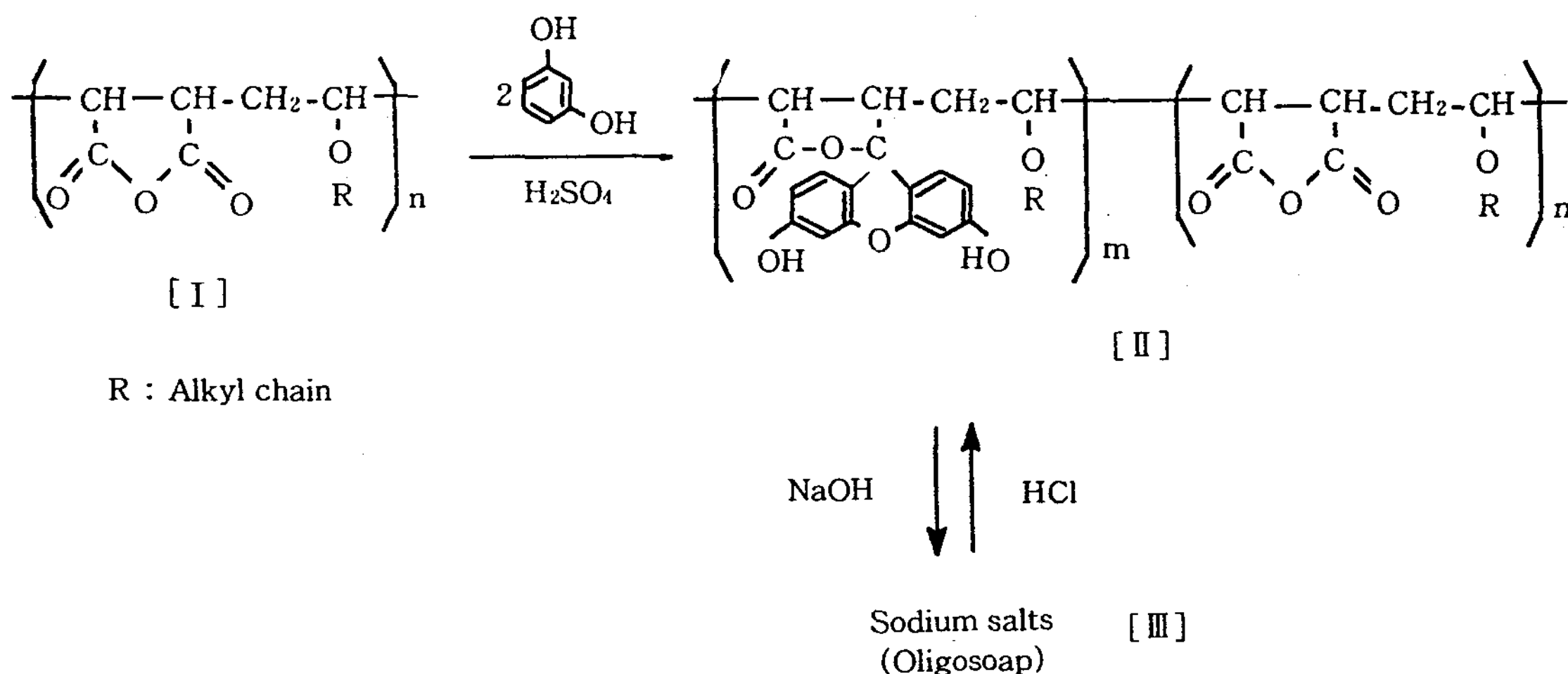


Fig. 1. Reaction scheme of oligosoap having a dye structure.

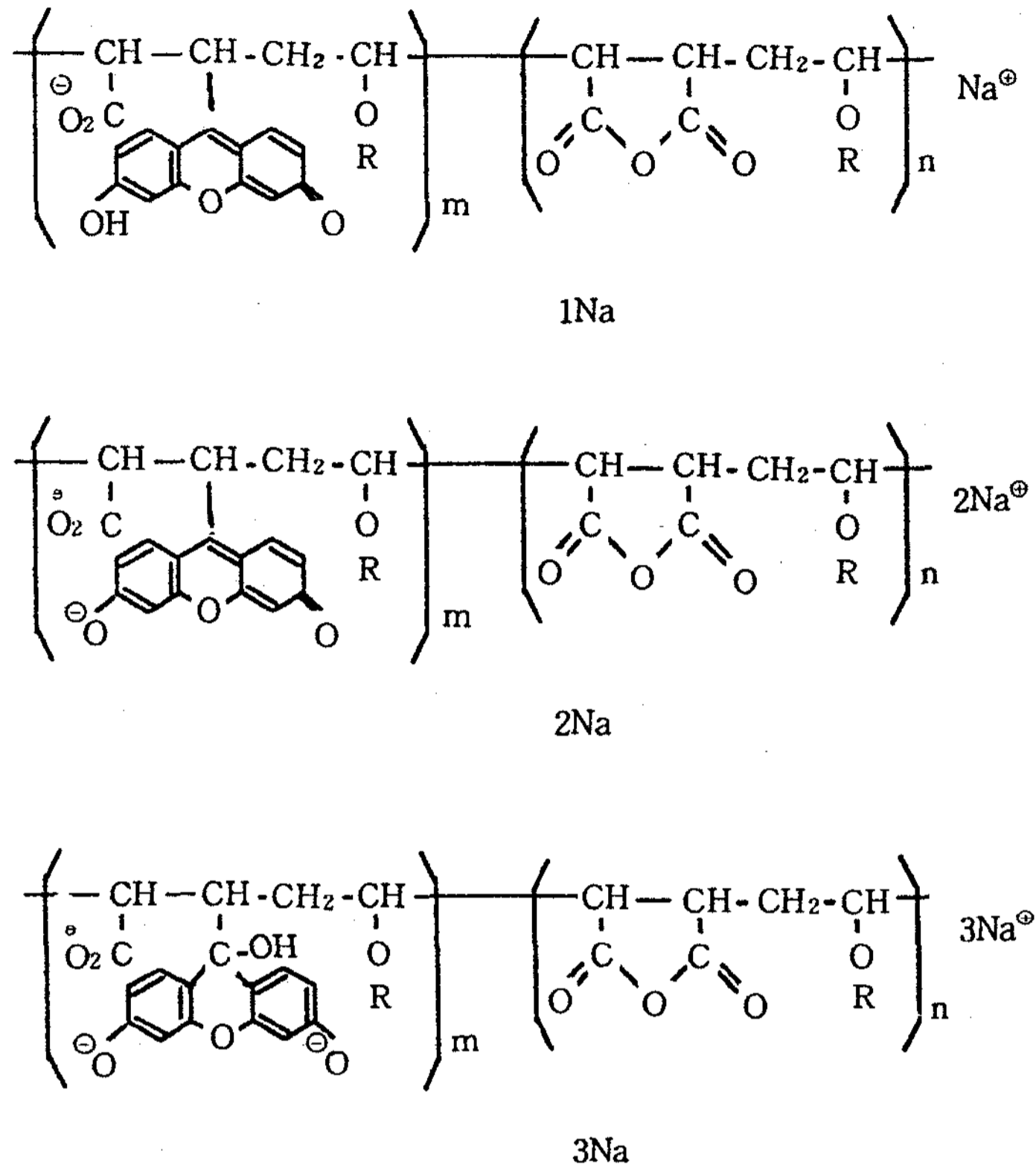


Fig. 2. Dissociations of oligo-soaps having dye structures.

Fig. 2는 나트륨 중화염의 화학구조를 추정하여 나타낸 것이다. 이때 중화도는 자동중화적정장치(RAT-11형)를 이용하였다. 이때 올리고머의 색소구조 부분은 락톤환이 알칼리에 개환되어 카르복시 이온을 형성하여 세 개의 염기성산으로 작용하는 것으로 본다. 즉 중화의 최초의 단계에서는 해리된 카르복시기가 강산으로 작용하여 나머지 두 개는 페놀성 히드록시기 때문에 약산성을 나타낸다. 그러므로 pH값이 높아지면 처음으로 프로톤을 소실하게 된다. 따라서 중화의 초기생성물로서는 우선 락톤고리가 개환된 1Na염 (pH 약 6.7)이 가능하고 더욱이 페놀성 히드록시가 중화된 2Na염(pH 약 9.8), 3Na염(pH 약 10.5)이 된다. 앞의 두 개의 염은 퀴논구조를 갖는 화합물이지만, 3Na염은 carbinol 유도체로 색소가 소실된다.

따라서 본 연구에서는 Fig. 2의 화학구조로부터 추정하여 가능한한 해당되는 pH값에서 구분한 시료를 조제하여 각종 물성을 비교·검토하였다.

3. 계면성 시험방법

1) 표면장력의 측정

일정 농도의 시료 0.1~1.0wt% 농도 범위의 수용액을 30±0.5℃ 온도에서 60분간 정치한 후에 Wilhelmy형 표면장력측정기로 표면장력값을 측정하였다.

2) 기포력의 측정

기포력은 개량 TK법⁴⁾에 준하여 측정하였다. 즉 체적 눈금이 있는 용기에 일정농도의 시료 수용액 5mL를 낙하시키면서 기포의 높이를 측정하였다. 그리고 5분후에 남아있는 기포의 높이를 측정하여 다음식에 의하여 소포율, 즉 기포의 안정성을 구하였다.

$$\text{소포율}(\%) = \frac{(\text{처음거품높이} - 5\text{분후 거품높이})}{\text{처음 거품높이}} \times 100 \quad (1)$$

3) 유화력의 측정

Isonokami의 유화력 측정 방법⁴⁾에 의하여 측정하

였다. 즉 마개가 달린 30mL용 눈금달린 시험관에 일정농도 시료의 수용액 10mL와 kerosine 10mL를 가하고 95℃ 일정한온도로 유지시키면서 일정시간 유화시킨 후 유화층의 백분율(%)로 유화력을 측정하였다.

4) 형광스펙트럼의 측정

형광스펙트럼은 분광형광광도계(MPF-4형)로 측정하였다. 측정조건은 형광성 측정용 표준석영관을 이용하였다. 이 때 slit폭을 10×10mm로 고정하였으며 모든 측정은 대기압하실온에서 행하였다. 측정시료는 색소를 함유한 올리고머 계면활성제를 건조된 분말 0.25g을 메스플라스크를 이용하여 증류수 100mL로 용해하여 표준용액으로 조제한 후 측정할 때마다 소량을 적당히 희석하여 표준석영관에 넣고 흡수 극대파장에서 흡광도를 측정하였다. 분산계의 시료의 경우는 표준용액에 미세한 안료분말을 분산시킨 후 위와 동일한 방법으로 희석하여 측정하였다.

5) 분산력의 측정

제 1, 2보와 동일한 방법으로 실험하였다. 즉 안료분말을 분산제 수용액에 가하여 일정조건으로 분산시킨 후 4시간 동안 정치하여 분산액의 광투과율(%)로부터 분산력(%)을 산출하였다. 이 때 비색측정은 적분구식 Base meter(VDK-200형)를 이용하였고, 본 실험에서의 분산력은 색소를 함유한 올리고머 음이온성계면활성제 수용액에 안료를 가하여 입자의 응집, 침강 및 현탁액의 상태를 측정함으로써 입자의 분산, 분산속도 및 분산안정성을 비교·검토하였다.

6) ζ-전위의 측정

전보(제 1보)와 동일한 방법으로 Pen Kem 500형 Zeta potential meter를 사용하여 실온에서 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 색소구조를 함유한 올리고머형

음이온성계면활성제의 계면성

2.의 방법으로 합성하여 얻은 각종 색소 구조를 함유한 올리고머형 음이온성계면활성제 수용액에 대한 계면성을 비교·검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

즉 표면장력의 측정결과는 Fig. 3에 도시하였다. 여기서 C₁₂-2Na(여기서 2Na는 Fig. 2의 이염기성산염

에 해당되고 C₁₂(R=C₁₂H₂₅, 이하 모든 것은 동일한 약자로 표시한 것임)는 1.0wt% 수용액에서 약 31dyne/cm까지 표면장력이 저하되었으며, 전반적으로 표면장력이 저하되는 경향을 확인하였다. 제 1보의 시료 C₁₄M-2Na이나 C₁₂M-2Na인 경우는 약 0.3% 수용액이 57dyne/cm 표면장력을 가져온 바 방향족성질의 색소구조의 도입에 따라 표면장력 저하능은 현저하게 증가되는 것을 알 수 있었다.

기포력은 Table 1에 일괄표시하였다. C₁₂-3Na는 1wt% 수용액에서 5분후의 소포율은 86%이며 비교시료인 sodium dodecyl sulfate(이하 SDS라 함)는 5분후 4%이었기 때문에 본 연구에서 합성된 시료들은 모두가 매우 낮은 기포성을 갖는 것을 알 수 있다. 그리고 원료의 올리고머의 나트륨염 C₄M-2Na나 C₁₂M-2Na은 전혀 기포가 일어나지 않았고, 색소 구조의 도입으로 기포안정성이 크며 94mL의 기포용적을 나타내는 C₁₂M-2Na도 있지만, 소포성이 양호하였다. 계면활성제는 일반적으로 기포성이 큰 것이 많은데 일반적으로 알킬사슬길이가 12~14인 음이온성계면활성제가 가장 크다. 본 연구에 있어서 측쇄 알킬기가 C₁₂인 것의 표면장력저하능이 C₄인 것보다 크므로 거품이 발생되기 쉬운 것으로 나타났다.

유화력 측정 결과는 Table 2에 표시되었다. C₄-2Na의 1wt% 수용액에서 kerosine에 대하여 93

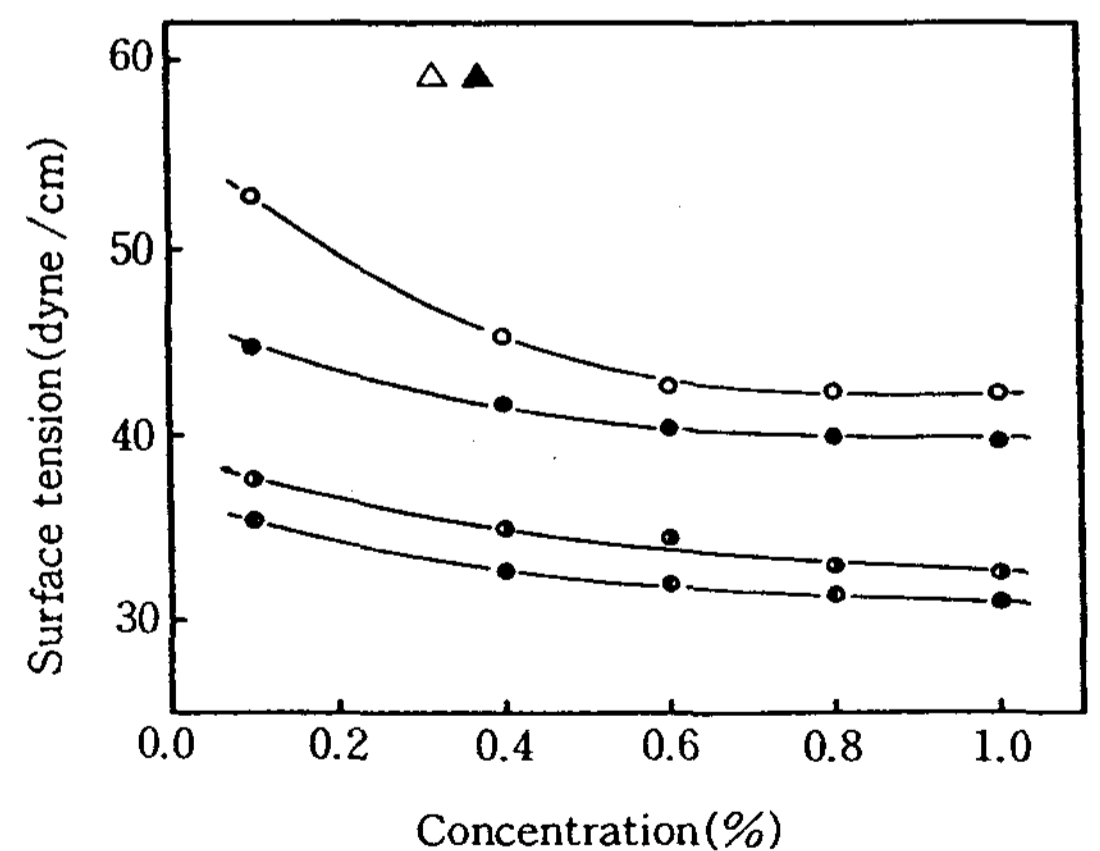


Fig. 3. Surface tension versus concentration of anionic oligo-type surfactant having fluorescence intensity.
○ ; C₄-3Na, ● ; C₄-2Na, ● ; C₁₂-3Na, ○ ; C₁₂-2Na, ▲ ; C₄M-2Na, △ ; C₁₂-2Na

Table 1. Foaming Properties of Oligo Surfactants(1% Solution)

Comp'd	Foam volume(mL)				Foam breaking ratio(%)
	0min.	1min.	2min.	5min.	
C ₁₂ -3Na	70	14	9	9	85
C ₁₂ -2Na	95	69	10	10	88
C ₁₂ -1Na	62	6	4	3	96
C ₄ -3Na	15	0	0	0	100
C ₄ -2Na	10	0	0	0	100
C ₄ -1Na	13	1	1	1	93
C ₁₂ M-2Na	0	0	0	0	-
C ₄ M-2Na	0	0	0	0	-
SDS	268	267	265	258	4

Table 2. Emulsifying Action of Oligo Surfactant for Kerosine(1% Solution)

Comp'd	Emulsifying ratio(%)
C ₁₂ -3Na	65
C ₁₂ -2Na	88
C ₁₂ -1Na	82
C ₄ -3Na	69
C ₄ -2Na	95
C ₄ -1Na	83
C ₁₂ M-2Na(1.8%)	7
C ₄ M-2Na(1.3%)	9
SDS	90

% 이었다. 비교·검토된 SDS의 유화력이 90%로 거의 같은 유화성을 갖지만, 원료 올리고머 나트륨염들은 7~9%에서 거의 유화작용이 없었지만, 색소구조를 갖는 resorcinol의 도입에 따라 표면장력저하능이 우수해지므로 유화력이 증가한 것으로 나타났다.

형광성은 일반적으로 용액의 pH변화와 형광스펙트럼 강도의 변화의 이동으로 나타나지만, 본 연구에서는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 일정농도의 수용액에서는 pH변화에 따른 높은 영역에서 UV 흡수영역이 다소 증가하는 경향을 가져왔으며, 또한 Fig. 5에서 보는 바와 같이 pH변화에 따른 형광강도는 약간 감소하는 경향이 있다. 그리고 C₁₂-Na인 경우 흡수스펙트럼의 이동은 대부분 형광스펙트럼의 이동으로 형광성을 알 수 있다. Fig. 6은 각 시료들의 pH 변화들에 형광강도를 나타낸 것으로 최대 형광스펙트럼 강도는 pH

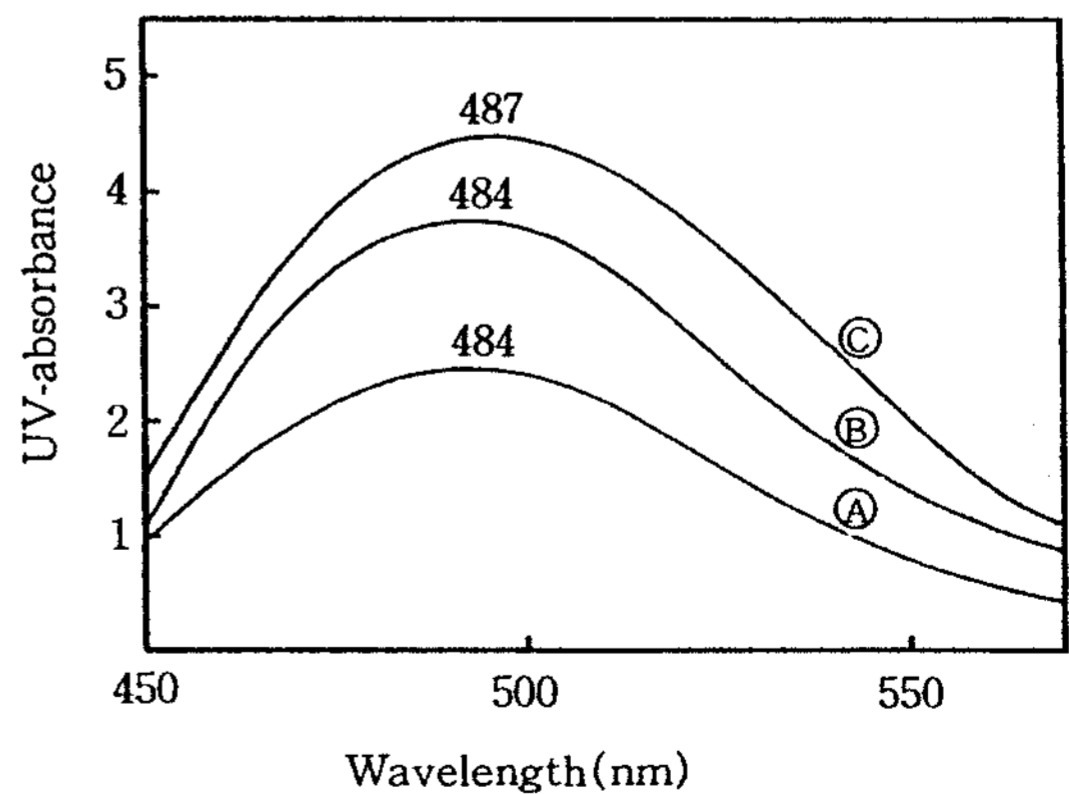


Fig. 4. UV-absorbance versus various pH of C₁₂-Na (concentration ; 2.63×10^{-4} mol /L, solvent : water)
 (A): pH 7.0, (B) : pH 9.0, (C): pH 9.8

Table 3. Dispersing Action of Oligo Surfactant for α -Copper Phthalocyanine Blue(α -Pc) in Aqueous Solution(0.5wt% Solution)

Comp'd	Dispersing power(%)	pH
C ₁₂ -3Na	61	9.8
C ₁₂ -2Na	75	9.7
C ₁₂ -1Na	84	9.0
C ₄ -3Na	77	9.9
C ₄ -2Na	75	9.8
C ₄ -1Na	88	8.2
C ₁₂ M-2Na	30	10.4
C ₄ M-2Na	22	10.4
SDS	66	6.2

값이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었고, C₁₂-Na의 형광강도가 다른 것에 비하여 큰 것은 측쇄 알킬기의 소수성 부분의 회합 때문에 분자전체가 수축하여 색소구조 부분이 고분자의 섬유상 연속적으로 봉쇄되고 일정한 배향구조를 갖기 때문이라고 생각된다.

Table 3은 시료인 C₄-Na와 C₁₂-1Na를 이용하여 안료의 분산력을 측정된 결과이다. 소수표면을 갖고 있기 때문에 분산성이 어려운 α -copper phthalocyanine(α -Pc로 약함)에 대한 분산력은 Table 3에서 알 수 있듯이 C₄-1Na인 경우 88%로 가장 큰 분산력을 나타내었다. 그러나 나트륨염 2나 3의 염의 경우는 pH값이 근소하기 때문에 별 차이가 없다. 그리고

C₄M-2Na이나 C₁₂-2Na인 경우, 즉 색소구조를 함유하지 않는 올리고머 계면활성제의 것들은 분산력이 20~30%이며, 색소구조의 도입에 의해 분산력에서는 별 차이가 없는 것은 흡착된 올리고머 계면활성제의 색소구조가 분산이 어려운 α -Pc의 분산에 기여하는 것으로 추정된다.

더욱이 분산력에 관하여 안료표면에 형광성 올리고머 계면활성제가 강하게 흡착한 것을 형광스펙트럼의 변화에서 추적한 경우 다음과 같은 현상이 관찰되었다. 즉 C₁₂-2Na의 0.5% 수용액(pH 10.4)에 분산시킨 분산계를 물에 13.5배 희석하여 489nm의 형광분광측정을 행한 경우 분산계의 형광스펙트럼의 극대파장이

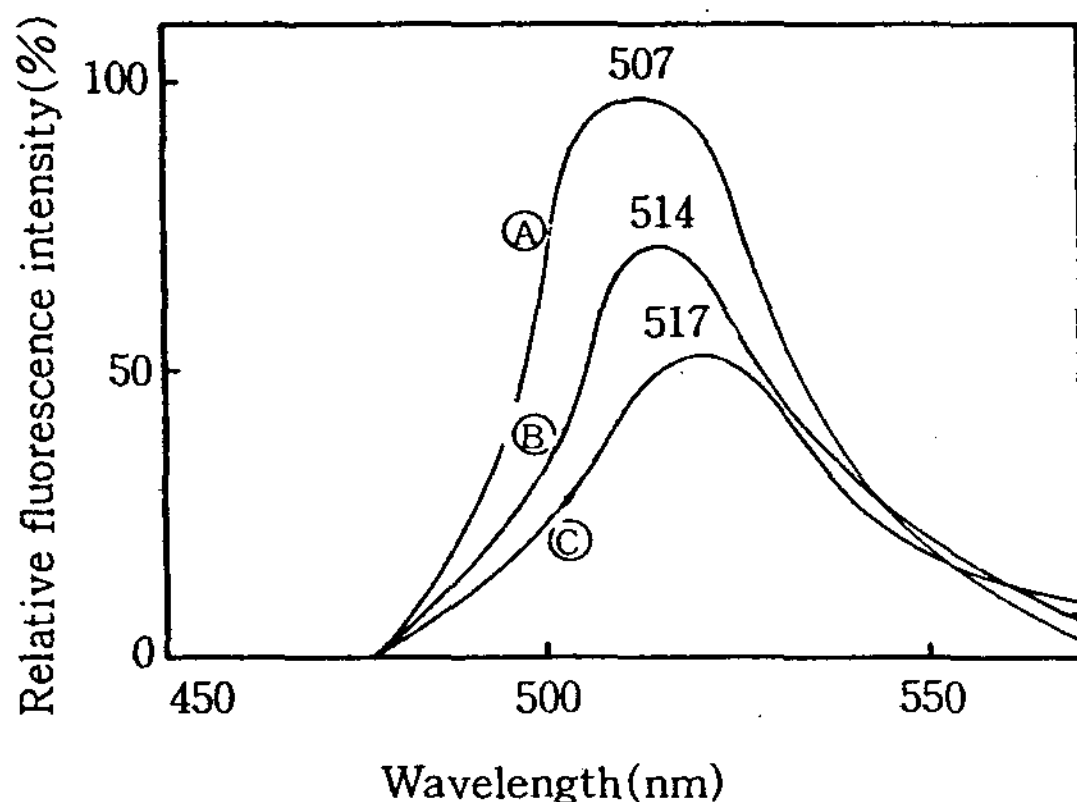


Fig. 5. Fluorescent spectra of various pH of C₁₂-Na (concentration : 2.62×10^{-4} mol/L, solvent : water)
 (A): pH 7.0, (B) : pH 9.0, (C): pH 10.0

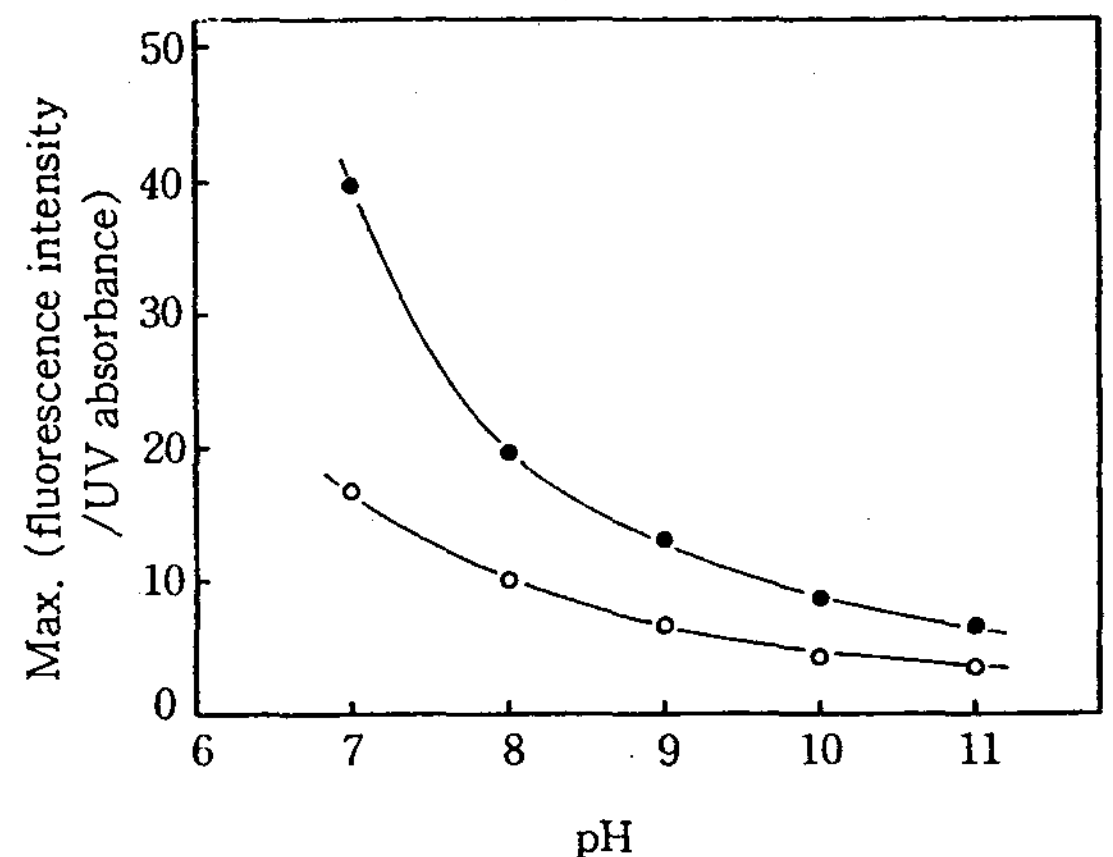


Fig. 6. Maximum (fluorescent intensity/UV relative intensity) versus various pH.
 ○ : C₄-Na, ● : C₁₂-Na

분산질을 함유하지 않는 C₁₂-2Na의 0.5%의 13.5배 희석용액의 극대파장보다도 단파장측에 약 5nm 이동한다. 따라서 색소를 함유한 올리고머 계면활성제 α-Pc표면에 강하게 흡착하여 보다 큰 분산작용을 발휘하는 것으로 나타났다. 이는 색소구조를 함유한 올리고머 계면활성제의 소수부가 α-Pc에 친화성이 있기 때문에 주위의 물분자를 끌어 분리시켜 장파장측에 있는 형광을 단파장측에 이동시킨 것으로 생각된다.

분산제의 ζ-전위를 측정하여 그 결과를 Fig. 7에 도시하였다. ζ-전위는 표면전하밀도에 비례하기 때문에 Fig. 6에서 보는 바와 같이 색소구조를 함유한 올리고머 계면활성제도 흡착에 의하여 안료입자에 음의 전하를 부여하여 안료의 표면전위를 증대시킨다. 따라서 본 연구의 분산제에 있어 분산질이 α-Pc인 경우 ζ-전위는 올리고머 계면활성제의 농도가 0.1%까지는 증가하지만, 그 이상에서는 -50mV로 일정하다. 이와같이 올리고머 계면활성제의 측쇄알킬기의 소수부와 색소부가 α-Pc표면위에 다수의 것들이 결합에 의하여

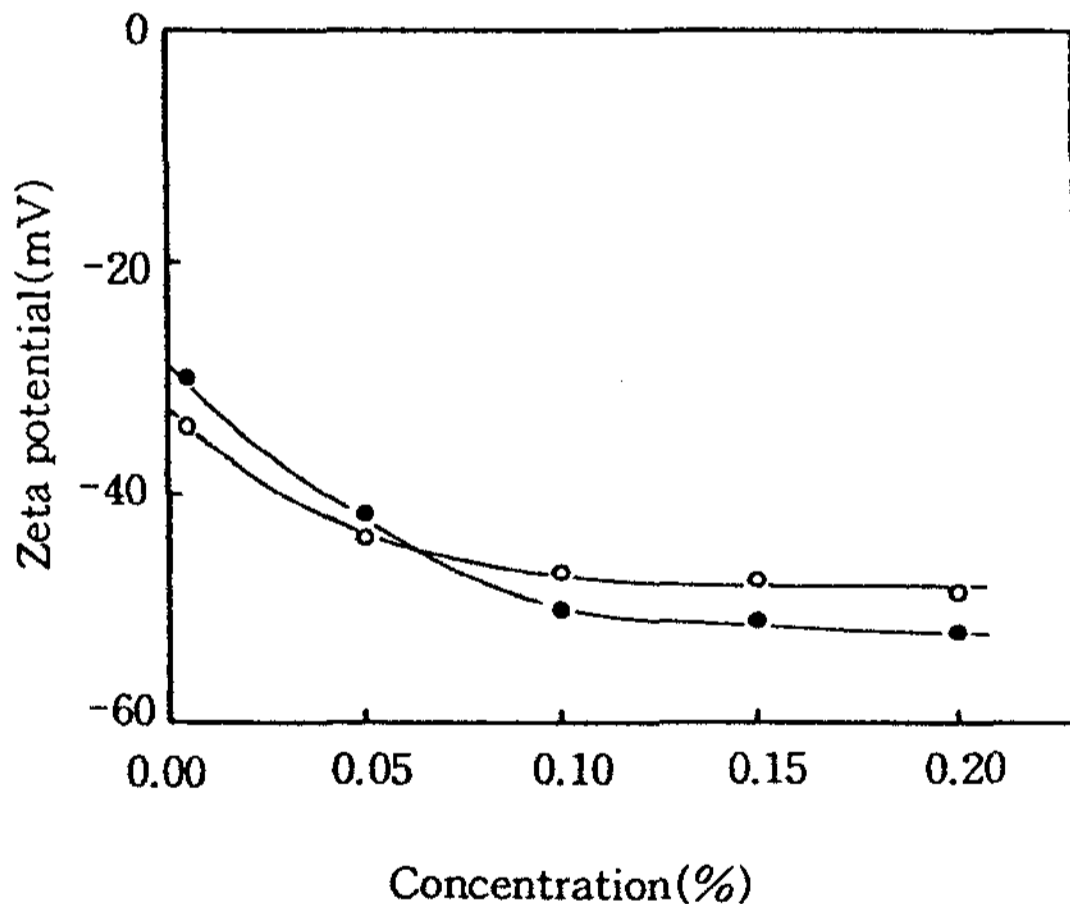


Fig. 7. Zeta potential of aqueous suspensions of α-Pc in oligo surfactant having dye structures.
○ : C₁-3Na, ● : C₁₂-3Na

안료미립자에 음(-)의 전하를 주며 서로 탈착하기 어렵기 때문에 분산제를 안정화시키는 것으로 본다.

IV. 결 론

측쇄 알킬기의 탄소수가 C₄~C₁₆범위의 장쇄알킬비닐에테르와 무수말레인산의 무축매하에서 상호 공중합하여 얻은 중합도가 수십 정도의 올리고머형 화합물을 합성하고, 여기에 색소구조를 갖는 resorcinol과 축합반응시켜 색소구조를 함유한 형광성 올리고머 음이온성계면활성제를 계통적으로 합성하였다. 그리고 이에 비누화 반응으로 락톤고리를 개환시켜 음이온성계면활성을 갖는 새로운 조성을 갖는 수용성 올리고머형 음이온성계면활성제를 얻었다. 이와같은 색소구조를 함유한 올리고머 화합물의 계면성을 비교·검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 0.01~1.0wt% 농도 범위에서 표면장력저하능이 현저하였으며, 대부분의 것들이 낮은 기포성을 가져왔고, α-copper phthalocyanine blue의 난용성 유기안료에 대하여 매우 우수한 분산작용을 나타냈다. 더욱이 안료분산제의 형광스펙트럼의 강도 및 shift 측정에 의하여 안료표면에 있어서 색소구조를 함유한 형광성 올리고머형 음이온성계면활성제의 흡착거동에 대한 메카니즘을 밝혀 그의 공업적 응용성에 기대가 크다.

문 헌

1. 石上, 鈴木, 山崎, 色村, 54, p.671(1981)
2. 小林, 色村, 68(6), p.362(1995)
3. E. J. Verwey, J. Th. G. Overbeck, "Theory of Stability of Lyophobic Colloids" Elsevier Amsterdam, 1948
4. 矢野, 木村, 油化學, 11, p.138(1962)
5. 石上, 油化學, 26, p.781(1977)