

헤테로형 불소계 소화약제의 물리적 특성에 관한 연구

Synthesis and Surface Activites of Perfluoro Hetero Type compounds

이 승 열* · 박 노 춘**

Seung-Yeoll Lee · No-Chun Park

(1996년 12월 12일 접수, 1998년 2월 27일 채택)

ABSTRACT

Three kinds of N-fluoroacyl carboxy pyridinium chlorides were synthesized by the reaction of pyridine-carboxylic acid such as pyridine-2-carboxylic, pyridine-3-carboxylic and pyridine-4-carboxylic acid with long chain perfluoroacyl chloride.

The surface chemical properties including surface tension, foaming power, foam stability, effectiveness of wettability and solubilizing effect were measured.

These compounds showed good surface activities as emulsifying agent, solubilizing agent and fire-fighting agent.

1. 서 론

인류가 물을 사용한 이후 물은 가장 편리하고 값싼 소화제로서 사용되어 왔다. 그러나 물을 이용하기 나쁜 장소나 특수가연물의 경우는 각종소화약제가 개발되어 왔다. 또한 이들 소화약제와 물을 적절히 사용하여 각종 소화제로 사용하여 왔다. 특히 불소계 소화제는 산업이 발달함에 따라 응용범위가 점차 확대되어가고 있으며 특히 계면활성제로서의 사용에 대한 관심

이 높아지고 있으며, 화재의 진압에 소화약제로서 사용할 경우 상당한 위력이 있다고 보고되고 있다¹⁾.

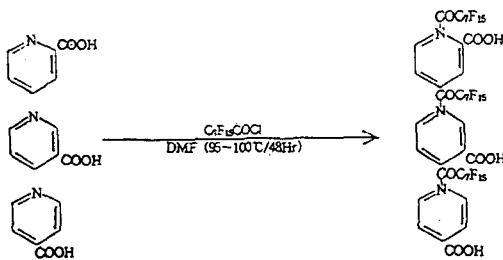
그러나 대부분 음이온, 양이온성 분자구조를 가지고 있으며 양쪽성 불소 계면활성제의 소화 특성에 관하여는 잘 알려지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 N-플루오로알킬화된 함질소 고리형유도체 3종을 합성하고 이들의 계면활성을 검사할 것을 목적으로 하였다. 함질소헤테로 고리형가운데 pyridine monocarboxylic acid류에는

* 충남전문대 산업안전과

** 순천공업전문대 산업안전과

α , β , γ 등 3종의 이성체가 있어 이들은 각각 picolinic acid, nicotinic acid 그리고 isonicotinic acid 등으로 불리워진다. 이들과 alkylhalide와의 반응은 일찍이 Kosower, Haake 및 Quast²⁻⁴⁾ 등에 의하여 연구된바 있으나 이들의 연구는 짧은 사슬 알킬유도체의 합성이었고 주로 N-alkyl pyridinium carboxylate 류의 탈탄산반응에 대하여 이용할 목적으로 합성되었다. 오늘날 양성계 면활성제의 합성소재의 개발이 발전되어 ammonium ion 또는 pyridinium ion 등의 질소원자와 amide 또는 sulfonamide 등의 질소원자가 직접결합된 형식의 질소 화합물이 합성되어 그 성상이 검사되었고 이들 유도체에 대한 쯔비터이온(zwitterion)화합물로서의 거동과 계면활성에 대하여 검사되었다⁵⁻⁸⁾. 그러나 친수성 부분으로 pyridine monocarboxylic acid류를 이용한 장쇄상알킬 유도체에 대하여 계통적으로 검사한 문헌은 아직 찾아 볼 수 없다.

따라서 본 연구에서는 pyridine monocarboxylic acid중에서 2, 3, 4-carboxylic acid 각각 3종에 perfluoroacyl chloride를 반응시켜 N-perfluoroacylpyridinium-2-carboxylic acid, N-perfluoroacylpyridinium-3-carboxylic acid 그리고 N-perfluoroacylpyridinium-4-carboxylic acid 의 3종을 합성하고 이들 화합물에 대한 몇가지 소화약제로서의 계면화학적 특성을 검사하였다.



Scheme

2. 실험방법

2.1 시약 및 기구

본 연구에서 사용한 시약은 Tokyo Kasei제 일급 또는 특급시약이다. 이들의 끓는점 또는 녹는점 등은 문헌과 잘 일치하고 종이크로마토

그래피 또는 기체크로마토그래피등으로 분석하여 순도를 확인하였다. 플루오르아실화반응은 적가칼대기, 온도계, 밀폐된 짓개, 무수염화칼슘 충전 아답터를 붙인 환류냉각기구를 장치한 1L 용량 등근바닥 플라스크를 상온 물중탕내에 조립하여 반응시켰다. 종이크로마토그래피는 크로마토그래피용 Whatman No.1 거름종이(10×40 cm)를 사용하고 적외선 스펙트럼은 JASCO A-120형 적외선 분광광도계, 비색정량은 Perkin Elmer 202분광광도계, 녹는점은 Electrothermal 미량측정장치(영국제)를 사용하여 각각 측정하였다. 표면장력은 JIS K 3362로 규정된 Traube의 stalagmometer를 사용하고 기포력은 Ross-Miles법의 장치 그리고 습윤력은 AATCC 표준 시험법의 장치에 의하여 각각 측정하였다.

2.2 N-perfluoroacylpyridinium carboxylate류의 합성

Haake³⁾ 및 Quast⁴⁾ 방법을 참고하여 DMF (N,N-Dimethylformamide) 용매하 pyridine monocarboxylic acid류 0.4 mole과 perfluoroacyl chloride류 0.4 mole을 95~100°C에서 48시간 반응시켜 얻은 것을 methanol-acetone 혼합용제에서 재결정하여 N-perfluoroacylcarboxypyridinium chloride류를 얻었다.(scheme 참조) 다음 이것 0.1 mole씩을 취하여 methanol 100 ml와 물 20 ml 혼합용제에 용해하고 용액이 중성이 될 때까지 amberlite IRA-400 OH형 이온교환수지를 가하고 실온에서 24시간 잘 저어주고 흡인하여 거르고 거른액을 감압하농축하고 나머지에 ether를 가하여 저으면 미세한 결정이 석출된다. 이 결정을 걸러내어 acetone-methanol동량혼합용제에서 3회 재결정하여 다음 3종의 N-perfluoroacylpyridinium carboxylate류를 합성하였다.

N-fluoroacylpyridinium-2-carboxylate(OF2C)
: 홍백색 고체, mp. 98~100°C(dec.), 수율76%

N-fluoroacylpyridinium-3-carboxylate(OF3C)
: 홍백색 고체, mp. 103~110°C(dec.), 수율 71%

N-fluoroacylpyridinium-4-carboxylate(OF4C)
: 홍백색 고체, mp. 99~101°C(dec.), 수율 86%

2.3 반응생성물의 분리 및 확인

반응생성물은 Itai의 방법⁹⁾에 의한 종이크로마토그래피 및 컬럼 크로마토그래피 등으로 분리하여 확인하고 적외선 스펙트럼을 얻어 검사하였다. 종이크로마토그래피의 전개용매는 butanol-acetic acid-water(4:1:2 v/v)계 용제를 사용하고 발색시약은 Thormahlen 시약¹⁰⁾을 사용하여 청색점적으로 관찰하였다. 컬럼 크로마토그래피는 silicagel G-butanol-water계를 이용하였고 이동상은 물 포화 butanol 1000 ml를 사용하여 1 ml/min의 유속으로 용리하고 용리액은 15 ml씩 분할하여 취하였다. 종이 크로마토그래피로 분석하여 각각 해당하는 R_f 값인 용리액을 모아 감압농축하여서 목적하는 화합물을 각각 얻었다. 적외선스펙트럼은 KBr disk method로 JASCO A-120형 적외선 분광광도계를 사용하여 검사하였다.

2.4 계면활성제의 특성조사

N-fluoroacetylpyridinium carboxylate류 3종에 대하여 조사하였다. 표면장력은 JIS K 3362로 규정된 계면활성제시험방법에 따라 $8 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$ mole/l농도범위에서 일정농도 용액에 대하여 25°C에서 측정하고 기포력과 포말의 안정도는 JIS K 3362로 규정된 장치를 사용하여 Ross-Miles법¹¹⁾으로 일정농도의 수용액에 대하여 25°C에서 측정하고 분산성은 Maba의 측정방법을 적용하였고 젖음력은 AATCC표준시험법으로 규정된 Draves test¹²⁾에 의하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성결과 및 생성물의 확인

반응생성물 N-fluoroacetylpyridinium carboxylate류 3종에 대한 종이크로마토그래피의 결과는 Table1과 같다.

종이크로마토그래피의 결과 R_f값 0.62~0.83범위의 작은 점적과 0.47~0.61범위의 큰점적이 관찰되었으나 판크로마토그래피에 의하여 분리한 것들은 R_f값 0.47~0.61범위에서 각각 단일 점적이 관찰되었다. 적외선 스펙트럼인 Fig. 1을 검

Table 1 R_f Values of Reaction Products of Pyridine Monocarboxylic Acids with perfluoroacetyl chlorides

Compounds	R _f Value × 100	
OF2C	85	56
OF3C	82	63
OF4C	89	69

Paper : Whatman No. 1(10×40 cm for chromatography)

Developer : butanol-acetic acid-water(4:1:2 v/v) system solvent

Condition : ascending development at 25°C, relative humidity, 40~45%

Detection : spray with Thormahlens reagent

토하면 출발물질[A]에서는 찾아볼 수 없는 1600 cm⁻¹부근의 pyridinium의 흡수¹³⁾를 [C]에서는 관찰할 수 있고 [B]등에서 관찰할 수 있는 1700 cm⁻¹부근의 카르복시기의 C=O의 강한 stretching vibration을 [C]에서는 1400 cm⁻¹ 및 1500 cm⁻¹부근에서 carboxylate의 흡수로 관찰되며 1100 cm⁻¹~1300 cm⁻¹사이에서 CF의 흡수특성이 관찰된다.

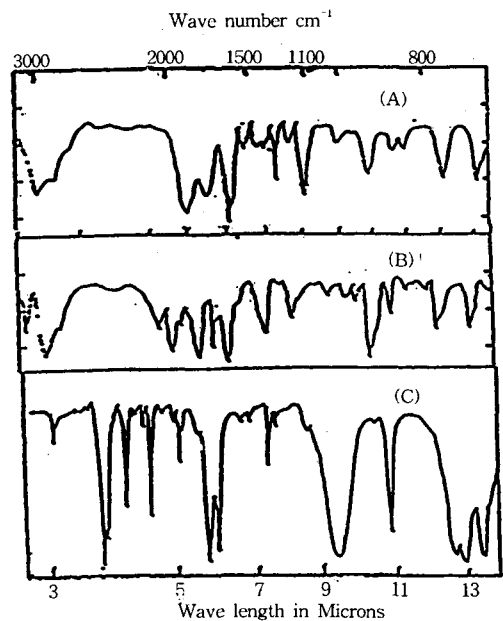


Fig. 1 IR spectra of A : perfluoroacetyl chloride, B : N-pyridine-4-carboxylic acid, C : N-fluoroacetylpyridinium-4-carboxylate (Kbr pellet disk method)

3.2 표면장력

N-fluoroacylpyridinium carboxylate(OF2C, OF3C, OF4C)등에 대한 표면장력의 측정장치와 결과는 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 도시하였다. 전반적으로 우수한 표면장력의 저하능을 보였고 대체적으로 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mole/l농도 범위에서 일반 연료유의 표면장력보다 낮은 15~30 dyne/cm까지 표면장력을 저하시킨다.

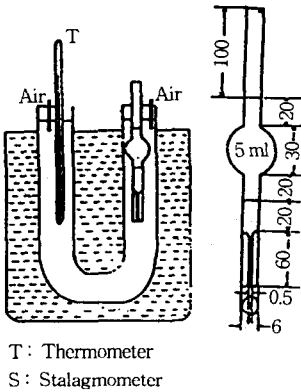


Fig. 2 Stalagmometer for the determination of the surface tension (Unit : mm)

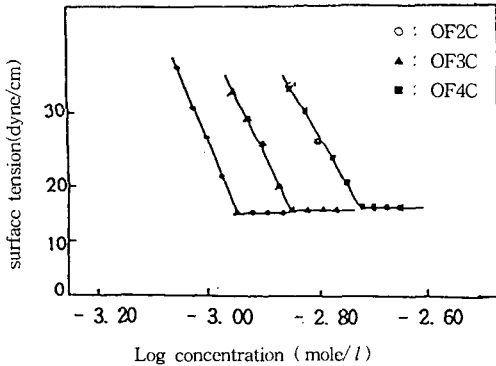


Fig. 3 Surface tension of N-fluoro acylpyridinium-carboxylates

소수성 부분의 탄소원자수의 증가에 따라 비교적 작은 차이를 나타내는 것은 탄소원자에 H 대신 불소치환 되어 있기 때문이라 생각되며 C₁₂인 경우에는 C₈인 경우와 비교하여 1/100의 농도에서 표면장력의 저하능이 크게 관찰되었다. 이와같은 결과는 음이온성 계면활성제에 속

하는 dodecyl benzene sulfonate보다는 약하나 비이온성 계면활성제에 속하는 sucrose ester 그리고 양이온성 계면활성제에 속하는 acetyltrimethyl ammonium bromide 등에 필적할 정도이다.¹⁴⁻¹⁷⁾

3.3 기포력 및 포말의 안정도

기포력 및 기말의 안정도를 측정한 결과는 Table 2와 같다.

전반적으로 기포력이 우수하고 계면활성제의 농도 0.05 g/100 ml~1.0 g/100 ml 범위내에서는 농도의 증가에 따라 기포력이 커지고 포말의 안정도도 커지는 경향이다. 이것들의 기포력은 비이온성 계면활성제에 속하는 sucrose ester보다 우수하고 양이온성 계면활성제의 기포력에 필적한다.

Table 2 Foaming Power and Foam Stability at 25°C

Comps	Concentration (g / 100 ml)				
	0.05	0.01	0.25	0.50	1.00
OF2C	46(42)	53(44)	57(50)	62(58)	68(60)
OF3C	41(36)	42(36)	48(43)	52(49)	60(52)
OF4C	48(45)	51(47)	58(54)	65(60)	69(63)

Unit: min

Parentheses are foam stabilities at 25°C

3.4 분산력

분산능력의 실험은 Table 3에 도시하였다.

불소계 계면활성제의 소화약제로서의 사용할 때 첨가량은 4~10%(v/v)정도이므로, 분산능력이 좋아야 분무시 효력을 크게 할 수 있다.

Table 3 Dispersion Effect CaCO₃/500 ml H₂O

Compounds	precipitation time (hr)			
	10(%)	30(%)	60(%)	80(%)
OF2C	9.4	20.1	25.4	30.6
OF3C	10.2	20.8	23.9	32.4
OF4C	9.4	21.8	25.2	30.2

Compounds concentration : 0.015 mol/v

본 연구에서 합성된 N-perfluoroacyl-4-carboxylate의 입계미셀농도이하에서의 분산력은 탄소수증가에 따라 큰차이가 보이지 않는데 이

것은 F원자의 극성에 기인하는 것으로 생각되어진다.

3.5 젖음능력

젖음력의 실험결과는 Table 4와 같다.

젖음 및 침투능력은 계면활성제의 일반적인 성질이지만 소화약제로서 경우는 가연물의 표면에 막을 형성하여 연쇄적인 연소반응을 억제할 수 있는 중요한 물성이다.

표에서 보는 바와 같이 탄화수소계에서 관찰되기 어려운 젖음능력을 보이며 탄소수 증가에 따라 약간의 감소를 보여주고 있다.

Table 4 Wettability Effect

Compounds	precipitation time (min)			
	0.01 mol/l	0.015 mol/l	0.02 mol/l	0.025 mol/l
OF2C	25	24	24	38
OF3C	20	23	29	47
OF4C	23	25	35	43

3.6 온도 변화에 따른 표면장력 변화

물에 첨가하여 살포하는 첨가약제는 주변 환경에 따라 물의 온도가 일정하지 않으므로 물의 온도에 따라 계면활성을 나타내는 물리적 특성에 차이가 있을 수 있다.

따라서, 5~25° 사이에서의 표면장력을 측정하였다. 기울기가 급격히 변환점이 임계미셀농도로서 이 변곡점 이상의 농도에서는 표면장력에 변화가 없다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 각각의 온도에서 측정된 임계미셀농도로 미루어 온도변화에 따른 커다란 차이는 찾아볼 수 없으나 온도증가에 따라 $10^{-3} \times 1.3 \sim 10^{-3} \times 3.9$ mol 범위에서 적은 차이가 관찰되었다.

4. 결론

본 연구에서 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) α , β , γ pyridine carboxylic 등의 3종의 이성체에 perfluoroacyl chloride를 DMF용매에

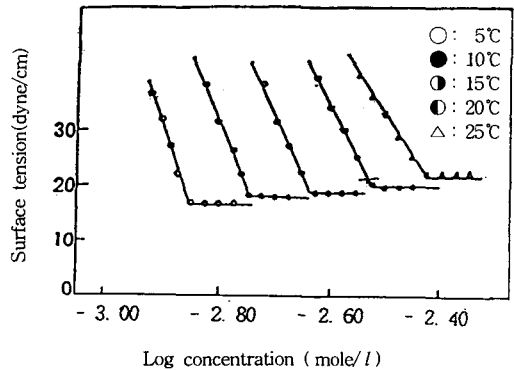


Fig. 4 Relation of surface tension of OF2C and concentration of each temperatures

반응시켜 3종의 N-perfluoroacyl pyridinium carboxylic acid류를 합성하였다.

2) 합성 3종에 대하여 소화약제로서 지배적인 특성인 표면장력, 기포력 및 안정도, 습윤력 등을 측정 한 결과

① $10^{-1} \sim 10^{-3}$ mol/v 농도에서 15~25 dyne/cm 까지 표면장력 저하능력을 나타낸다.

② 기포력 및 안정도는 SDS계면활성제보다는 떨어지나 농도에 따라 40~60의 안정도를 나타낸다.

③ 분산력 측정결과 9~30 sec의 일반 탄화수소계에서 찾을 수 없는 불소계의 특유한 성질이 확인되었다.

3) 젖음력, 분산력이 특히 우수하여 소화약제로서 첨가시 물의 pH에 큰 영향을 받지 않고 가연물의 표면에 부착 또는 침투되어 연소 억제에 효과가 기대되어진다.

참고 문헌

- 1) Kikuji Hirayama, 유화학, 35, p. 582-4, 1986.
- 2) E. M. Kosower and J. W. Patton, J. Org. Chem., 28, p. 1318-20, 1961.
- 3) P. Haake and J. Mantecon, J. Am. Chem. Soc., 86, p. 5230-35, 1964.
- 4) H. Qusat and E. Schmide, Liebigs Ann. Chem., 732, pp. 43-47, 1970.
- 5) A. W. Johnson, Ylid Chemistry, p. 266-69,

- Academic Press, New York, U.S.A., 1966.
- 6) W. J. McKillip, E. A. Sedor, B. M. Culbertson and S. Wawzonek, Chem. Rev., 73, p. 255-59, 1973.
 - 7) A. E. Tschitohibabin and J. G. Bylinkin, Chem. Ber, 55, pp. 998~1000, 1922.
 - 8) 구산, 유화학, 27, pp. 197~201, 1978.
 - 9) T. Itai, T. Oba and S. Kamiya, Eisei Shikenjo Hokoku, 72, pp. 87~90, 1954.
 - 10) G. Zweig and J. Sherma, Hand Book of Chromatography, Vol. II, p. 149, CRC press, Ohio, U.S.A., 1972.
 - 11) G. D. Miles and J. Ross, J. Phys. Chem., 48, p. 280-4, 1944.
 - 12) E. Draves and A. Clarkson, Amer. Dyes Repter, 20, p. 201-5, 1931.
 - 13) B. B. Witkop, J. Amer. Chem. Soc., 76, pp. 5597~5600, 1954.
 - 14) W. Griess, Fette and Seifen, 57, 24(1955); L. Osipow, F. D. Snell and A. Finehler, Ind. Eng. Chem., 84, p. 1454-9, 1956.
 - 15) 西村基彦, 洗淨設計, Winter, 8, 1992.
 - 16) M. Sadek, A. A. Borayi, N. O. Shaker, and E. M. Kandeel, Oriental J. Chem., 8(2), p. 136-42, 1992.
 - 17) Bilyk, A., A. J. Piazza, R. G. Bistline, Jr. and M. J. haas, Lipids, 26(5) p. 405-9, 1991.
-