

알파술폰 고급지방산 폴리에틸렌글리콜 에스테르류의 계면물성

김 진현 · 연 영흠 · 윤 영균 · 남 기대

충북대학교 공과대학 공업화학과

Surfaces Properties of α -Sulfonated Fatty Acid Polyethylene Glycol Esters

J. H. Kim, Y. H. Yeon, Y. G. Yun and K. D. Nam

Dept. of Ind. and Eng. Chem., College of Eng., Chungbuk Nat. Univ., 361-763 Korea

ABSTRACT

All the surface activities including surface tension, foaming power, foam stability, emulsifying power, dispersion effect, and detergency were measured and critical micelle concentration(*cmc*) was evaluated in dilute aqueous solution. The *cmc* evaluated by the Ring method was $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mol/L in case of monoesters, and $10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-5}$ mol/L in case of diesters, respectively. Surface tension of the aqueous solution was decreased to 45~50 dyne/cm, showing the tendency that the ability of lowering the surface tension was dependent on increasing of carbon atom number in alkyl chain. Foaming power of all the monoesters was better than that of diesters, while foam stability of diesters was to the contrary. Emulsifying power of soybean oil or benzene was specially expected to be good for emulsifiers in industrial application fields. HLB values of monoesters and diesters evaluated by Griffin's method were in the range of 8 to 12. Dispersion property of ferric oxide was stable in the range of $4.5 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-4}$ mol/L in case of monoesters, and $10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol/L in case of diesters.

1. 서 론

요즘에 이르러 계면활성제 산업이 급성장기를 맞은 것은 석유화학 분야의 급속한 발달로 인하여 계면활성제 원료가 유지로부터 석유화학제품으로 대체됨에 따른 것이었으며 사용량도 크게 증가되었다. 그러나 이로 인한 수질오염으로 도시환경이 매우 심각한 사회적 공해문제로 대두됨으로써 보건위생 측면에서 이에 대한 시급한 안정성이 요구되었으며, 계면활성제 공업도 수질에 대한 생분해성이 우수한 소프트형으로의 전환이 모색되고 있

다[1]. 또한 합리적인 공업적 활용 측면에서 고려하여 보면 물성과 성능에 영향을 주는 계면활성제의 구조적 효과, 분자 설계의 개량, 새로운 기능의 모색, 그리고 공업적 응용에 있어서 고부가가치성의 향상 등에 대한 연구의 착안점이 요구되고 있다[2]. 그리고 1970년대 국제적인 석유파동으로 에너지 자원문제의 중요성이 재인식되어 계면활성제 공업분야에서도 석유 3차 회수의 약제나 COM(Coal Oil Mixture)과 CWM(Coal Water Mixture) 등의 연료용 분산제 개발에 대한 관심이 집중되었고, 특히 계면활성제의 개념도 새로운 방

향으로 넓어져서 광범위하게 연구 개발되고 있다 [3-5]. 더욱이 계면활성제의 합성원료를 석유에만 국한하지 않고 에너지 자원 절약과 환경오염 방지 측면에서 천연물질로부터 유도된 기능성을 갖는 화합물의 이용이 적극적으로 추진되어야 할 것이다.

일반적으로 계면활성제들은 분자량이 수백 정도의 저분자량을 갖는 것이 대부분이지만, 분자량이 수천 이상인 올리고머도 저분자 계면활성제와 같은 다양한 기능의 양친매성을 갖고 있다. 최근에 이르러 이 계통의 고분자 계면활성제들이 합성되고 있으며 모든 산업분야에서 이용되고 있다[6, 7].

본 연구에서는 알파솔폰 고급지방산 폴리에틸렌 나트륨염 에스테르류를 효율적으로 합성 분리정제 한 화합물 18종[8]을 시료로 택하여 이들 각각에 대한 표면장력, Krafft point, 기포 및 기포안정성, 유화성 및 분산성 등을 비교 검토하고 cmc를 추정하였다.

2. 실험

2-1. 시료

계면활성에 대한 물리적 실험에 대한 시료들은 다음과 같이 모두가 고급지방산의 α -탄소에 솔폰화된 나트륨염으로 된 음이온성 계면활성제의 유도체들이며 충분히 건조시켜 순수한 상태의 화합물로 사용하였다.

1. sodium α -sulfonated lauroyl triethylene glycol mono ester [PEG-monoSF(m=10, n=3)]
2. sodium α -sulfonated myristoyl triethylene glycol mono ester [PEG-monoSF(m=12, n=3)]
3. sodium α -sulfonated stearoyl triethylene glycol mono ester [PEG-monoSF(m=16, n=3)]
4. sodium α -sulfonated lauroyl pentaethylene glycol mono ester [PEG-monoSF(m=10, n=5)]
5. sodium α -sulfonated myristoyl pentaethylene glycol mono ester [PEG-monoSF(m=12, n=5)]
6. sodium α -sulfonated stearoyl pentaethylene glycol mono ester [PEG-monoSF(m=16, n=5)]
7. sodium α -sulfonated lauroyl decaethylene glycol mono ester [PEG-monoSF(m=10, n=10)]
8. sodium α -sulfonated myristoyl decaethylene glycol mono ester [PEG-monoSF(m=12, n=10)]
9. sodium α -sulfonated stearoyl decaethylene glycol mono ester [PEG-monoSF(m=16, n=10)]
10. sodium α -sulfonated lauroyl triethylene glycol diester [PEG-diSF(m=20, n=3)]
11. sodium α -sulfonated myristoyl triethylene glycol diester [PEG-diSF(m=24, n=3)]
12. sodium α -sulfonated stearoyl triethylene glycol diester [PEG-diSF(m=32, n=3)]
13. sodium α -sulfonated lauroyl pentaethylene glycol diester [PEG-diSF(m=20, n=5)]
14. sodium α -sulfonated myristoyl pentaethylene glycol diester [PEG-diSF(m=24, n=5)]
15. sodium α -sulfonated stearoyl pentaethylene glycol diester [PEG-diSF(m=32, n=5)]
16. sodium α -sulfonated lauroyl decaethylene glycol diester [PEG-diSF(m=20, n=10)]
17. sodium α -sulfonated myristoyl decaethylene glycol diester [PEG-diSF(m=24, n=10)]
18. sodium α -sulfonated stearoyl decaethylene glycol diester [PEG-diSF(m=32, n=10)]

decaethylene glycol diester
[PEG-diSF(m=32, n=10)]

2-2. 표면장력 측정

계면특성중 표면장력 저하능은 계면활성을 연구함에 있어서 기초적 자료가 되어 매우 중요성을 갖고 있다. 표면장력의 측정은 모든 시료를 10^{-5} ~ 10^{-3} mol/L 농도범위의 희박한 수용액에 대하여 일반적으로 많이 사용하고 있는 고리화법으로 25°C에서 각각에 대한 것을 측정하였다. 이 때 사용한 표면장력 측정장치는 Krüss Surface Tensiometer(K-12)로 이에 대한 오차범위 및 보정인자에 대하여는 자동제어가 가능하여 별도의 보정은 하지 않았다. 백금-이리듐 합금고리는 시험에 앞서 아세톤, 증류수 순서로 2~3회 잘 씻고, 알코올을 버너로 태우고 다시 증류수로 씻은 후 건조시켜 사용하였다.

2-3. Krafft point 측정

Krafft point 측정실험은 시료 1g씩을 각각 취하여 100mL 용량의 시험관에 넣고 증류수를 채워 100mL로 하였다. 시험관에 온도계를 장치하고 항온수조 내에서 정치시킨 후 서서히 온도를 올려 갑자기 맑아질 때의 온도를 읽고 그 온도를 Krafft point로 하였다.

2-4. 기포력 및 그의 안정도 측정

기포력 및 그의 안정도 측정은 JIS K-3372 규정에 따라 Ross-Miles법(9)에 의하여 25°C에서 각각의 시료에 대해 일정농도의 수용액에 대하여 측정하였다. 3회 반복한 평균치를 기포력으로 표시하고 5분 후의 거품 높이를 측정하여 거품의 안정도로 하였다.

2-5. 유화력

유화력은 Rosano(10) 및 Kimura의 방법(11)을 적용하여 측정하였다. 즉 눈금이 새겨진 길이 약 30cm되는 유리마개로 막을 수 있는 메스실린더에 1wt% 농도의 시료수용액 50mL를 취하고 여기에 유기용매인 벤젠 및 식물유의 일종인 대두

유 등 유화시험액 50mL를 가하고 격렬하게 30분간 교반하여 유화시키고 25°C의 항온 물중탕내에서 정치하여 일정시간마다 유화상의 전 용적에 대한 비율을 구하여 유화력으로 표시하였다.

2-6. 분산성의 측정

분산성은 Morriyama의 방법(12)으로 산화철에 대하여 실험하였다. 산화철에 대한 실험은 눈금이 표시된 높이 30cm의 100mL 용량의 실린더에 시료 10^{-4} ~ 10^{-2} mol/L에 해당하는 농도범위의 수용액 100mL를 넣고 산화철 분말 1g을 넣었다. 격렬하게 5분간 흔들어 분산시킨 다음 실온에서 정치하고 측정시료 용액층과 서스펜션층 사이에 경계가 생기기 시작하여 처음 높이의 1/2인 15cm 높이에 도달하였을 때의 시간을 측정하여 분산된 정도로 표시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 표면장력 저하능

α -솔폰지방산 폴리에틸렌글리콜 에스테르 나트륨염류인 PEG-monoSF와 PEG-diSF는 10^{-4} ~ 10^{-2} mol/L 농도범위에서 25°C에서 측정결과를 서로의 분자형태가 다른 것을 비교검토하기 위하여 각각 Fig. 1~Fig. 4에 도시하였고 새로이 합성된 모든 화합물에 대한 임계표면장력과 임계미셀농도(cmc)값에 대해서는 Table 1에 일괄 도시하였다. 이들은 다소 차이는 있지만 표면장력 저하능을 나타내었다. 즉, Fig. 1과 Fig. 2에 보는 바와 같이 이들 α -솔폰지방산 폴리에틸렌글리콜 모노에스테르 나트륨염(PEG-monoSF)류로 기존의 α -SFME 보다는 저농도측에서 표면장력 저하능을 나타내었으며, 소수성기인 탄화수소의 탄소수가 증가함에 따라 보다 저농도측인 10^{-4} ~ 10^{-3} mol/L 농도범위에서 30~35dyne/cm의 표면장력 저하능을 가져왔고 폴리에틸렌글리콜의 EO의 단위증가에 따른 경우는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 소수성기인 고급지방산의 탄소수가 12로 동일한 경우 EO의 중합몰수(n)이 3, 5, 10의 순으로 증가되었지만, 거의 유사한 표면장력 저하능을 나타

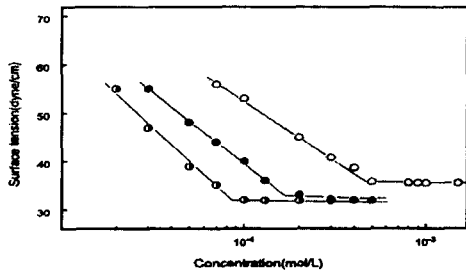


Fig. 1. Surface tension vs. concentration curves of sodium α -sulfonated fatty acid pentaethylene glycol monoesters (PEG-monoSF($n=5$)) at 25°C.
 ○ : [PEG-monoSF($m=10, n=5$)]
 ● : [PEG-monoSF($m=12, n=5$)]
 ◐ : [PEG-monoSF($m=16, n=5$)]

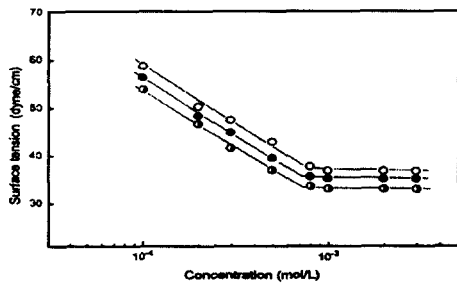


Fig. 2. Surface tension vs. concentration curves of sodium α -sulfonated lauric acid polyethylene glycol monoesters (PEG-monoSF($m=10$)) at 25°C.
 ○ : [PEG-monoSF($m=10, n=3$)]
 ● : [PEG-monoSF($m=10, n=5$)]
 ◐ : [PEG-monoSF($m=10, n=10$)]

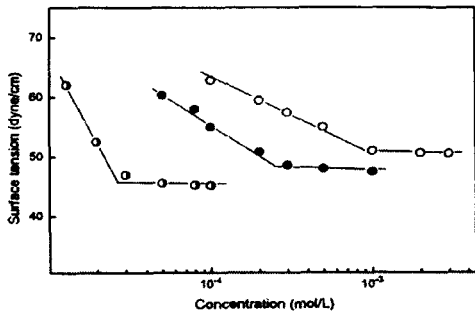


Fig. 3. Surface tension vs. concentration curves of sodium α -sulfonated fatty acid pentaethylene glycol diesters (PEG-diSF($n=5$)) at 25°C.
 ○ : [PEG-diSF($m=20, n=5$)]
 ● : [PEG-diSF($m=24, n=5$)]
 ◐ : [PEG-diSF($m=32, n=5$)]

내었다. 이는 폴리에틸렌글리콜에 중합된 EO의 중합몰수가 좁은 범위($n=3\sim 15$)에서는 별 차이가 없다고 말한 Okano 등의 연구결과[13]와 거의 일치하였다.

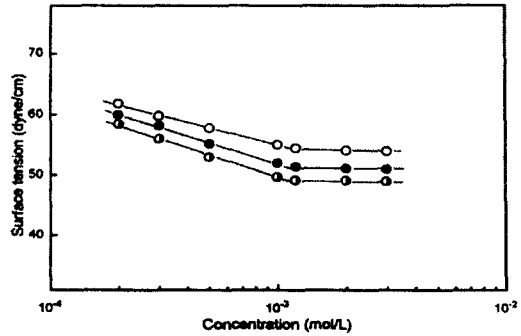


Fig. 4. Surface tension vs. concentration curves of sodium α -sulfonated lauric acid pentaethylene glycol diesters (PEG-diSF($m=20$)) at 25°C.
 ○ : [PEG-diSF($m=20, n=3$)]
 ● : [PEG-diSF($m=20, n=5$)]
 ◐ : [PEG-diSF($m=20, n=10$)]

Fig. 3과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 α -술폰 지방산 폴리에틸렌글리콜 디에스테르 나트륨염 (PEG-diSF)의 표면장력저하능의 변화성은 PEG-monoSF보다도 넓은 농도범위인 $5\times 10^{-4}\sim 5\times 10^{-2}$ mol/L에서, 보다 높은 임계표면장력, 즉 45~55 dyne/cm 범위의 표면장력저하능을 나타내 분자구조상 상대비교에 대한 참고자료가 된다.

일반적으로 물 속의 물분자는 분자간 인력으로 말미암아 열역학적으로 안정하고 에너지 준위가 낮은 응집상태를 이루고 있으나 계면에서의 물분자는 대기로부터 이러한 인력을 받지 못하므로 물 속의 물 분자들 보다는 약하게 구속되어 있다고 볼 수 있다. 따라서 계면활성제 수용액에서는 에너지 준위가 비교적 높고 열역학적으로 불안정하므로 표면적을 축소시키려 한다. 이와 같은 현상이 표면장력으로 나타나는 것이며 표면에서 분자간에 작용하는 응집력의 크기라고 할 수 있다. 따라서 응집력이 큰 물질은 표면장력도 크게 나타난다. 일반적으로 고체의 응집력은 액체의 응집력보다 크기 때문에 고체의 표면장력, 즉 표면에너지

Table 1. Structures and Properties of PEG-monoSF and PEG-diSF

Structure		Krafft point(°C)	cmc (10 ³ mol/L)	γ_{cmc} (dyn/cm)	Γ_{max} (mol/m ² ×10 ¹⁰)	A (nm ² /molecule)	[-∂r/∂logc] _T
m	n						
10	3	<0	7.00	36.2	3.43	49.2	32.2
10	5	<0	7.60	34.8	3.22	52.3	27.6
10	10	<0	9.30	33.6	2.96	58.7	24.1
12	3	<0	1.70	35.3	3.07	55.0	21.6
12	5	<0	1.90	33.5	2.94	58.4	19.2
12	10	<0	2.20	31.8	2.61	63.0	25.3
16	3	<0	0.09	35.6	2.60	63.0	21.6
16	5	<0	0.10	32.4	2.42	69.0	28.3
16	10	<0	0.13	32.5	1.98	80.3	30.1
20	3	<0	1.10	51.5	2.91	58.4	33.0
20	5	<0	1.20	50.8	2.72	61.1	31.1
20	10	<0	1.30	49.0	2.46	67.5	28.1
24	3	<0	0.29	50.6	2.52	63.6	28.8
24	5	<0	0.32	48.2	2.40	68.7	27.2
24	10	<0	0.35	45.6	2.08	79.2	23.6
32	3	12	0.019	47.6	2.10	77.8	24.0
32	5	<0	0.021	45.3	1.90	87.2	21.4
32	10	<0	0.025	43.7	1.55	108.2	17.2

도 크다. 물은 분자간 수소결합으로 말미암아 응집력이 크기 때문에 다른 액체와 비교하여 상대적으로 표면장력도 크다. 그러나 여기에 계면활성이 있는 물질을 가하면 물 표면 즉, 액체와 기체간 계면에 흡착하여 분자간 친수성기는 분자구조상 분포된 분자배열에도 많은 영향을 가져올 뿐만 아니라 분자간의 반발력과 친화력의 역학관계를 이루고 있다.

3-2. Krafft Point

PEG-monoSF와 PEG-diSF의 Krafft point (이하 KP라 함)값을 n=1일 경우 및 소수성알킬기의 탄소수(m)의 변화에 대해 기존의 알킬술포산염(SAS), 알킬황산염(AS), AES(n=1), α-SFME에 대한 KP[14~18]를 Fig. 5에 비교하여 나타내었다.

모든 PEG-monoSF 시료는 물에 쉽게 용해하고, KP도 m=10~16, n=3, 5, 10에서 동일 탄화수소를 가진 α-SFME의 KP보다 매우 낮아 0°C이하의 값을 갖는다. 또한 폴리에틸렌글리콜기를 결사술로 계면활성제 분자에 도입시키면 KP값을 감소시킨다는 결과를 나타내었다. PEG-monoSF의 KP값이 같은 수의 EO기를 가진 AES의 KP보다 35°C 낮다는 것도 또한 주목할

만하다. 이는 PEG-monoSF와 AES에서 술포산기의 치환위치의 구조적 차이에 기인되는 것으로 본다. 즉, PEG-monoSF는 일종의 음이온기인 술포산기로 고급지방산의 α-탄소에 부가된 술포산염이고, AES의 술포산기는 황산염으로서 가용성 차이가 있다. 그러나 Fig. 5에서 보는 바와 같이 알킬술포산염의 KP 값과 알킬황산염의 KP값을 비교하여 볼 때 일반적으로 술포산염기는 황산염기보다 높은 KP값을 가지고 있다는 것을 볼 때

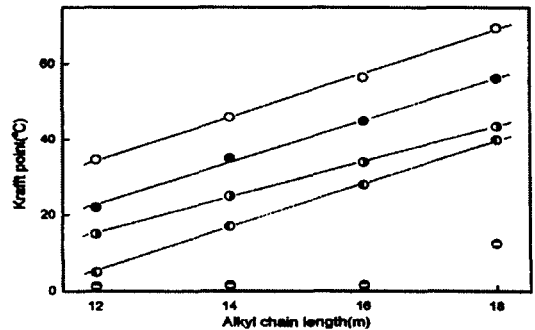


Fig. 5. Relationship between Krafft point and alkyl chain length of surfactants.
 ○ : C_mH_{2m+1}SO₃Na, ● : C_mH_{2m+1}OSO₃Na,
 ○● : AES, ○● : α-SFME,
 ● : [PEG-monoSF, n=3], ● : [PEG-diSF, n=3]

PEG-monoSF의 비교적 낮은 KP값은 이 구조적인 차이 때문만은 아닌 것 같다. 두 번째는 계면활성제 분자에서 알킬사슬, EO사슬, 그리고 음이온기의 위치적 차이이다. PEG-monoSF의 술폰산염기는 EO사슬과 같은 탄소에 위치하고 있다. 그에 반하여 AES의 황산염기는 EO사슬의 끝에 위치하고 있다. 즉 PEG-monoSF 분자는 가지달린 구조를 가지고 있고 AES분자는 선형구조를 가지고 있다.

알킬황산염과 같은 계면활성제의 KP값과 관련해서 가지달린 분자 구조의 KP값은 선형구조의 것보다 훨씬 낮다는 것은 Gotte[19]가 말한 것과 일치한다. 따라서 PEG-monoSF의 가지 달린 분자구조가 훨씬 낮은 KP값을 갖는다고 추측된다.

PEG-diSF의 KP값은 PEG-diSF($m=16$, $n=3$)의 KP값은 12°C 를 제외하고는 0°C 이하이다. 이는 두 개의 소수성 알킬사슬과 한 개의 음이온기를 가진 α -술폰지방 알콜 에스테르 나트륨염의 KP값은 상대적으로 높다는 것을 Okano[20]가 지적한 바 있다. 그러나 한 분자내에 두 개의 소수성 알킬사슬과 두 개의 친수기를 가지고 있기 때문에 PEG-diSF도 매우 낮은 KP값을 가지고 있다. 두 개의 소수성 사슬과 두 개의 친수기를 갖는 양쪽성계면활성제에 낮은 KP값은 Okahara등이 보고한 바 있다[21~24]. PEG-diSF의 분자구조는 마치 두 개의 α -SFME분자들이 결합되어있는 것처럼 행동한다. 그러나, PEG-diSF의 KP값은 α -SFME보다 훨씬 낮은 결과는 연결된 EO사슬이 분자의 입체적 성질을 제한함으로써 KP값이 낮다는 것을 의미한다.

3-3. cmc의 추정

PEG-monoSF($m=10$)와 PEG-diSF($m=10$)의 cmc와 EO의 n값에 대한 그래프가 동일한 소수성 탄화수소의 구조를 AES($m=10$)[24]와 지방알콜 폴리에틸렌글리콜(AE)[25]의 EO 부가물수(n)에 대한 cmc를 Fig. 6에 일괄 도시하였다.

PEG-monoSF($m=10$)와 PEG-diSF($m=10$)의 cmc값은 EO의 n값이 증가함에 따라 점차적

로 증가하는 경향을 보여주었다. 이와 같은 성질은 AE에 대해서는 유사한 경향을 나타내었지만, AES($m=12$)는 오히려 반대의 현상을 나타내었다.

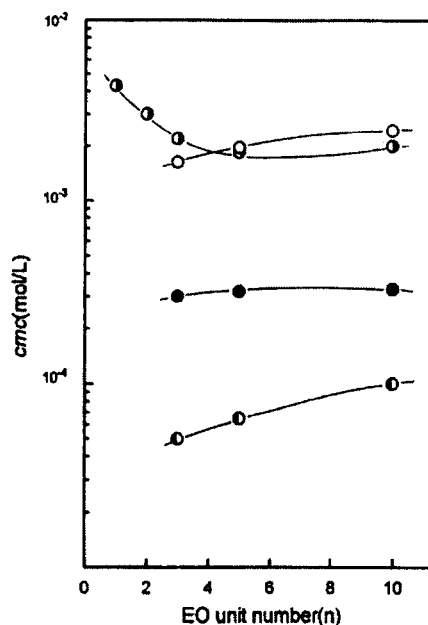


Fig. 6. Relationship between cmc value and EO unit number of various types of surfactants.

- : [PEG-monoSF($m=10$, $n=3, 5, 10$)]
- : [PEG-diSF($m=10$, $n=3, 5, 10$)]
- with dot : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{SO}_3\text{H}$ (AES)($m=12$, $n=3$)
- with dot : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ (AE)($n=9$)

일반적으로 EO기가 수용액에서 친수기로 작용하기 때문에 AE의 cmc값은 EO의 부가물수가 증가함에 따라 증가한다. 그러나 AES의 경우 소수성기인 알킬사슬과 황산염기 사이에 첨가된 EO기가 조금밖에 수화되지 않아 수용액에서 EO기는 부분적으로 소수기로 작용한다. EO의 n 이 $n > 5$ 인 경우에는 n 이 증가함에 따라 AES의 cmc값이 다소 증가하는 경향은 Ohki[26]가 발표한 것과 거의 동일한 결과를 가져왔다.

술폰산염기가 존재하더라도 PEG-monoSF와 PEG-diSF의 EO들은 수화되고 수용액에서 친수

기로 작용하는 것으로 본다. 따라서, cmc값은 EO 부가물이 증가함에 따라 점차 증가한다. n≤5에서 PEG-monoSF의 cmc값은 AES의 것보다 작다. 더욱이 PEG-diSF의 cmc값은 PEG-monoSF의 cmc값보다 거의 반 정도 작다. 이는 잘 알려진 Hartley효과[27]로서 두 개의 소수성 사슬이 있는 계면활성제에 대한 cmc값이 낮은 것을 설명할 수 있다. Fig. 7는 소수성 알킬기의 탄소수(m)에 대한 cmc와의 관계를 나타낸 것으로 소수성 알킬기의 탄화수소의 길이 사이에는 다음과 같은 관계식이 성립한다[28].

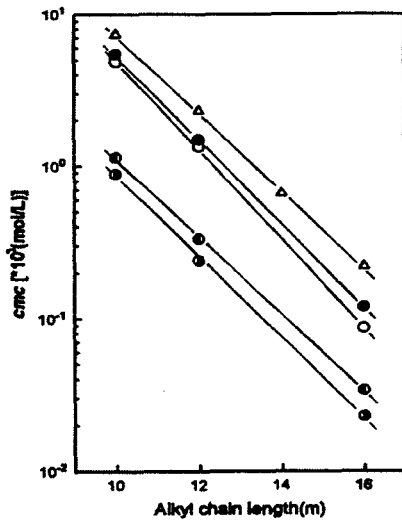


Fig. 7. Relationship between cmc value and alkyl chain length of various types of surfactants.

- : [PEG-monoSF(m=10, 12, 16, n=3)]
- : [PEG-monoSF(m=10, 12, 16, n=10)]
- ⊙ : [PEG-diSF(m=10, 12, 16, n=3)]
- ⦿ : [PEG-diSF(m=10, 12, 16, n=10)]
- △ : α-SFME(m=10, 12, 14, 16)

$$\log[cmc] = A - Bm \quad (1)$$

여기서 A는 특수한 동족체와 온도의 고유상수이다[29,30]. B는 한 개의 메틸렌기가 미셀화에 의해 자유에너지를 얼마나 감소시키는가를 나타내는 것이며 이는 다음과 같이 정의된다.

$$B = [W/(1 + Kg)] 2.303 kT \quad (2)$$

여기서 W는 소수적인 환경에서 하나의 메틸렌기를 원추형 계면활성제의 미셀에서는 큰 친수성기가 머리 부분의 근처에서 넓은 면적을 점유하고 소수성 알킬사슬은 중심부에 모여 있다는 Israelachvili의 설[31]과 유사하게 설명된다. 더욱이 KP에서 설명한 바와 같이 PEG-monoSF의 EO기는 수용액에서 쉽게 수화되어 친수기로서 작용한다. 그 다음 친수기의 음이온의 전하는 약해지고 음이온기(KP값)의 정전기적 반발에너지 변화는 줄어든다. 그러므로 PEG-monoSF의 B값은 다른 계면활성제보다 큰 값을 갖게 된다. 이에 반하여 PEG-diSF의 B값은 전형적인 계면활성제인 AB이나 AES와 같은 0.294였다. 이 결과는 두 개의 친수기와 두 개의 소수성알킬기 사슬로 구성된 PEG-diSF의 입체구조가 AE나 AES와 유사하며 W와 Kg값은 같다는 것을 의미한다. 수용성 매개체에 전달하기 위한 용집에너지 변화이다. Kg는 음이온기의 전기적 반발에너지 변화에 의하는 특이한 계면활성제의 실험상수이다.

k는 Boltzmann 상수이고 T는 절대온도이다.

PEG-monoSF와 PEG-diSF 그리고 α-SFME의 B값이 Table 2에 표시하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 PEG-monoSF(n=3)의 B값은 0.336이고 PEG-diSF(n=10)의 B값은 0.294이었다.

이 값은 알킬황산나트륨염과 같은 전형적인 음이온성 계면활성제의 것들보다 다소 큰 값을 갖는 것이다. 이것은 PEG-monoSF 미셀이 상대적으

Table 2. B Values of PEG-monoSF, PEG-diSF, and Other Surfactants

Comp'd.	Temperature (°C)	B Value	Method of Measurement
{PEG-monoSF(n=3)}	25	0.336	A
{PEG-monoSF(n=10)}	25	0.357	A
{PEG-diSF(n=3)}	25	0.294	A
{PEG-diSF(n=10)}	25	0.292	A
α-SFME	25	0.293	A,B
AE	40	0.296	B,C
AES	40	0.295	A,B

A=Dye method, B=Refraction method, C=Conductive method

로 강한 응집력이나 약한 전기반발력을 가졌음을 의미한다. 분자구조의 입체적 관점에서 볼 때 PEG-monoSF는 알킬황산나트륨염보다 비교하여 상대적으로 큰 친수성기를 가지고 있다.

본 연구에서는 α -술폰지방산 폴리에틸렌글리콜 에스테르 나트륨염류인 PEG-monoSF와 PEG-diSF만을 택하여 25°C의 묽은 수용액에 대하여 2-2의 방법으로 표면장력을 측정하여 나타난 기울기에서 흡착량 Γ 을 구하고 위의 표면에 흡착된 계면활성제 한 분자가 차지하는 면적 A 를 산출하여 그 결과를 Table 1에 일괄 표시하였다.

PEG-monoSF류와 PEG-diSF류의 분자구조적 측면에서 좀더 세밀한 구조적 비교검토가 요구되어 다음과 같은 유도식에서 관찰하였다. 즉 일정한 온도와 압력상태에서 계면활성제 수용액 농도변화와 흡착량의 관계는 Gibbs의 흡착식으로 다음과 같은 관계식을 정량적으로 표시할 수 있다 [32].

$$d\gamma = -\Gamma_0 d\mu_0 - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (3)$$

γ : surface tension, Γ_0 : mole of solvent for unit surface area(mole/cm²),

Γ_1, Γ_2 : mole of solute 1 and 2 for unit surface area(mole/cm²),

μ_0, μ_1, μ_2 : chemical potential,

이 때 $\Gamma_0 = 0$ 이고, 한 종류의 용질만 존재한다면

$$d\gamma/RT = -\Gamma d\ln x_1 \quad (4)$$

여기서 x_1 은 한 종류의 용질의 몰분율이다.

본 연구에서 음이온성 전해질의 묽은 이상용액이라고 가정하면 수용액이 1가 음이온과 1가 양이온으로 이온화되는 것으로 다음과 같이 표시된다.

$$d\gamma/RT = -2\Gamma d\ln c_1 \quad (5)$$

여기서 c_1 은 묽은 용액에서 음이온성계면활성제의

몰농도(mol/L)이다.

$$\begin{aligned} \text{따라서 } \Gamma &= (1/2RT) \cdot (-d\gamma/c_1) \\ &= (1/2 \times 2.303RT) \cdot (-d\gamma/d \log c_1) \end{aligned} \quad (6)$$

PEG-monoSF류와 PEG-diSF류의 농도에 대한 표면장력의 곡선에서 그 계면활성제의 표면흡착량을 산출할 수 있다. 그리고 표면에 흡착된 계면활성제의 한 분자가 차지하는 면적을 다음과 같은 관계식에서 계산할 수 있다.

$$A = (1/N_0\Gamma) \cdot 10^{16}(\text{\AA})^2 \quad (7)$$

여기서, A 는 표면에 흡착된 계면활성제 분자의 점유면적(\AA)²이다

본 실험에서 Gibbs 흡착식은 기울기 $-(d\gamma/d \log c)$ 가 거의 직선인 포화흡착 상태에서 유용하고 cmc 이상의 농도에서는 기울기가 0 이었다.

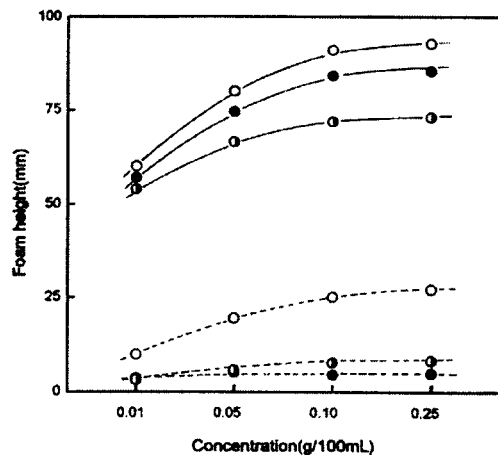


Fig. 8. Ross-Miles foam height vs. concentration curves of sodium α -sulfonated lauroyl Polyethylene glycol monoester (PEG-monoSF(m=10, n=3, 5, 10)) at 25°C.

- : {PEG-monoSF(m=10, n=3)}
- : {PEG-monoSF(m=10, n=5)}
- ◐ : {PEG-monoSF(m=10, n=10)}
- : foam height
- - : foam stability

3-4. 기포력 및 그의 안정성

서로간 분자구조와 친수성기의 슬폰기가 EO의 부가물수가 다른을 택하여 Ross-Miles법으로 상온에서 일정농도의 수용액에 대한 기포력 및 그의 안정성을 측정한 결과를 Fig. 8~Fig. 11에 도시하였다. 기포력 및 안정성에 대한 이론적 배경을 설명하면 대체적으로 회박한 계면활성제의 수용액과 대기간 즉 기-액간 계면에서 나타나는 물리적 성질중의 하나가 기포를 생성시키는 것이다. 이와 같은 현상은 서로간 계면장력의 이상적 저하능과 계면에서 흡착으로 말미암아 나타나는 성질중 하나이다. 이는 계면활성제 분자내 소수성기 즉 탄화수소는 기포의 내부로 배열되고 친수성기 즉, 슬폰산기나 EO 부가물들은 용액상으로 배열되어 순간적으로 흡착현상이 일어나는 것이다.

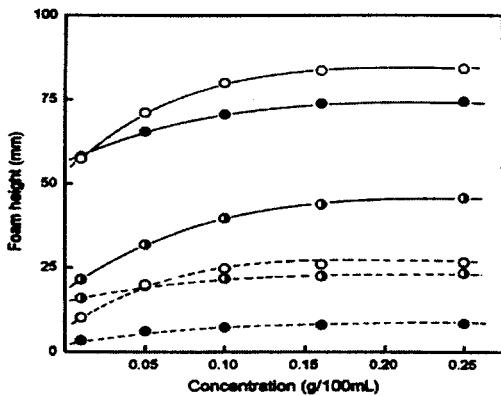


Fig. 9. Ross-Miles foam height vs. concentration curves of sodium α -sulfonated fatty acid pentaethylene glycol monoester (PEG-monoSF(m=10, 12, 16, n=5)) at 25°C.

- : [PEG-monoSF(m=10, n=5)]
- : [PEG-monoSF(m=12, n=5)]
- : [PEG-monoSF(m=16, n=5)]
- : foam height
- - : foam stability

Fig. 8~Fig. 11에서 보는 바와 같이 전반적으로는 소수성기의 알킬기의 탄소수 증가에 따라 기포성이 현저하게 떨어지는 경향을 보였으며 PEG-monoSF의 경우 Fig. 8, 9에서 보는 바와 같이 기포의 부피는 m값과 n값이 많은 경향을 가

지고 있다. 즉 m값과 n값이 증가할수록 기포의 부피는 현저하게 감소하는 결과를 가져와 PEG-monoSF에서 m=12이고 n=3일 때 80mm이상의 부피를 얻어 세정제로 응용되는

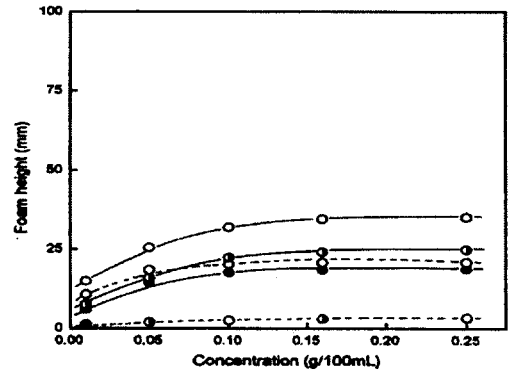


Fig. 10. Ross-Miles foam height vs. concentration curves of sodium α -sulfonated lauroyl polyethylene glycol diester (PEG-diSF(m=20, n=3, 5, 10)) at 25°C.

- : [PEG-diSF(m=20, n=3)]
- : [PEG-diSF(m=20, n=5)]
- : [PEG-diSF(m=20, n=10)]
- : foam height
- - : foam stability

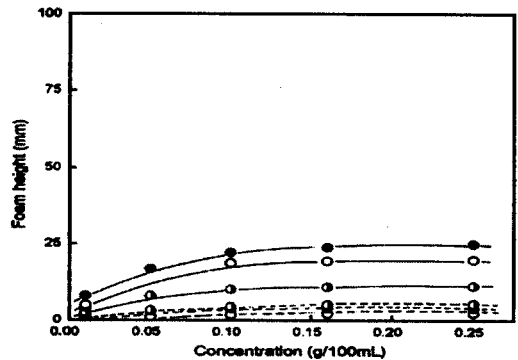


Fig. 11. Ross-Miles foam height vs. concentration curves of sodium α -sulfonated fatty pentaethylene glycol diester (PEG-diSF(m=20, 24, 32, n=5)) at 25°C.

- : [PEG-diSF(m=20, n=5)]
- : [PEG-diSF(m=24, n=5)]
- : [PEG-diSF(m=32, n=5)]
- : foam height
- - : foam stability

SDS가 80mm로 이와 대등하고 SDES(n=3) 63mm에 보다는 월등이 높았지만, PEG-monoSF가 m=16, n=5인 경우는 기포력이 매우 낮은 특이한 현상이 나타났다. 또한 기포의 안정성을 비교검토한 바 PEG-monoSF류의 기포는 매우 빠르게 감소한다는 것은 매우 특이한 현상으로 주목할만하다. 예를 들어 PEG-monoSF의 m=10, n=5의 경우 0.10g/100mL, 초기의 기포력은 75mm 이상이었지만 30분 후에는 5mm로 감소하였는데 SDS는 80mm, SDES(n=3)는 60mm로 대부분 음이온성 계면활성제는 우수한 기포안정성 뿐만아니라 좋은 기포력을 갖는데 비하여 PEG-monoSF는 일반적으로 기포력은 우수하지만 기포안정성은 매우 낮았다. 그에 반하여 Fig. 10과 Fig. 11에서 보는바와 같이 PEG-diSF의 기포력은 m값과 n값에 의존하고 구조적인 효과는 PEG-monoSF의 기포력보다 상대적으로 매우 낮았다. 그러므로 PEG-diSF의 뛰어난 기포특성은 확실히 매우 낮은 기포능을 가지고 있음은 앞절에서 설명한 흡착력에도 나타났다.

3-5. 에멀전의 안정성

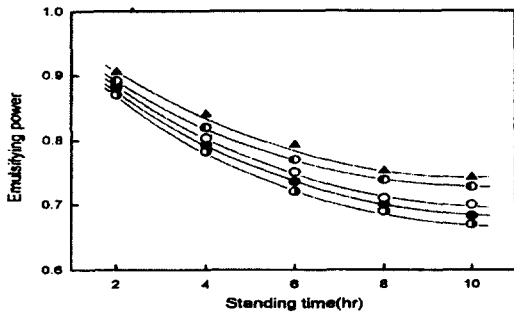


Fig. 12. Emulsifying power of sodium α -sulfonated fatty acid polyethylene glycol monoester (PEG-monoSF) for benzene at 25°C.

- ; [PEG-monoSF(m=10, n=3)]
- ; [PEG-monoSF(m=12, n=3)]
- ⊙ ; [PEG-monoSF(m=16, n=3)]
- ⦿ ; [PEG-monoSF(m=10, n=5)]
- ▲ ; [PEG-monoSF(m=10, n=10)]

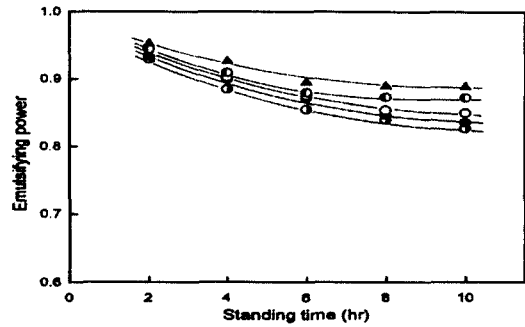


Fig. 13. Emulsifying power of sodium α -sulfonated fatty acid polyethylene glycol diesters(PEG-diSF) for benzene at 25°C.

- ; [PEG-diSF(m=20, n=3)]
- ; [PEG-diSF(m=24, n=3)]
- ⊙ ; [PEG-diSF(m=32, n=3)]
- ⦿ ; [PEG-diSF(m=20, n=5)]
- ▲ ; [PEG-diSF(m=20, n=10)]

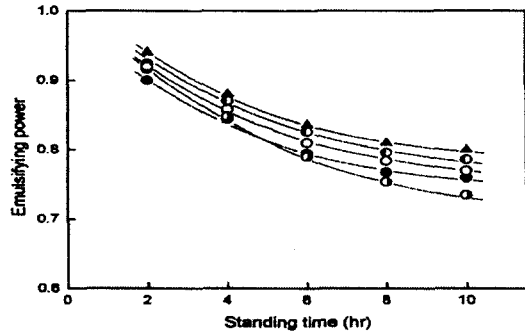


Fig. 14. Emulsifying power of sodium α -sulfonated fatty acid polyethylene glycol monoesters (PEG-monoSF) for soybean oil at 25°C.

- ; [PEG-monoSF(m=10, n=3)]
- ; [PEG-monoSF(m=12, n=3)]
- ⊙ ; [PEG-monoSF(m=16, n=3)]
- ⦿ ; [PEG-monoSF(m=10, n=5)]
- ▲ ; [PEG-monoSF(m=10, n=10)]

2-5의 방법으로 PEG-monoSF 와 PEG-diSF 를 일정 농도에서 유기용매인 벤젠 및 식물성 기름인 대두유에 대하여 기초적인 유화에 대한 실험한 결과 Fig. 12~Fig. 15에 나타내었다.

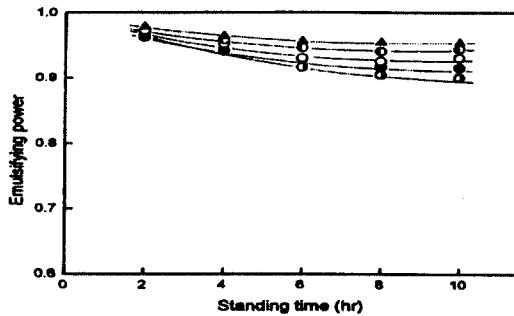


Fig. 15. Emulsifying power of sodium α -sulfonated fatty acid polyethylene glycol diesters (PEG-diSF) for soybean oil at 25°C.

- ; [PEG-diSF(m=20, n=3)]
- ; [PEG-diSF(m=24, n=3)]
- ⊙ ; [PEG-diSF(m=32, n=3)]
- ◌ ; [PEG-diSF(m=20, n=5)]
- ▲ ; [PEG-diSF(m=20, n=10)]

에멀전은 한 액체가 파괴되어 미세한 액정이 되는 과정과 그 액정이 재결합하여 원래의 액체로 돌아가려는 성질 등이 상호경쟁과정의 균형에서 이루어진다고 Sherman[33]이 언급하였으며, 유화제인 계면활성제가 많이 용해하는 액상이 연속상이 되기 쉽다는 것은 Bancroft 규칙[34]이라 하여 잘 알려져 있다. 분열의 빠른 과정이 용집이고 이런 재결합은 느린 과정이므로 분열과정에서는 교반기 종류, 속도 및 점도 등 동적 요인이고, 유화제인 계면활성제의 종류, 농도 등 평형적인 성질과 계면화학적 성질 등이 각각 유화에 있어서 중요한 요소로 관여하게 된다. 그리하여 일반적으로 에멀전의 안정성은 연속상의 상분리가 일어나는 시간을 측정하여 에멀전의 안정성을 평가할 수 있다.

Fig. 12는 α -술폰지방산 폴리에틸렌글리콜 에스테르에서 PEG-monoSF류를 상온에서 일정농도의 수용액에서 벤젠과의 유화력을 나타낸 그림으로 알킬기의 탄소수 증가에 따라 유화력은 감소하였고 EO의 부가몰수가 증가함에 따라서 유화력은 보다 안정한 경향을 나타내었다. 이는 친수성을 갖는 EO의 구조적인 배향이 EO의 부가몰수가 증가함에 따라 안정하기 때문에 유화안정성에

유리하게 작용했기 때문이라고 생각된다. 그리고 모노에스테르류에 비해 디에스테르류가 보다 유화안정성을 나타냄은 알킬기의 배열이 서로 뒤엎겨 분산상인 벤젠이나 대두유에 쉽게 회합되는 형태임을 인식할 수 있다. 그리고 Fig. 12과 13의 연속상이 벤젠인 경우보다 Fig. 14와 15의 연속상이 식물성 용매의 대두유인 경우가 매우 예멸전 안정성을 가져옴은 알킬기의 친화력에 기인된다.

3-6. 분산성

Morriyama의 방법에 따라 산화철 분말을 이용하여 α -술폰지방산 에스테르 나트륨염류 각각의 일정농도 수용액(pH 7.5~8.0)의 서스펜션을 만들어 농도의 대수값과 서스펜션상의 부피가 반으로 되는 침강시간($T_{1/2}$)의 대수값을 도시하여 Fig. 16와 17에 각각 나타내었다. 두 그림에서 보는 바와 같이 농도가 증가함에 따라 침강시간($T_{1/2}$)은 증가하고 어느 농도에 이르러 일정한 값을 유지하다가 어느 고농도에 이르러서는 급속히 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 그리고 대체적으로 PEG-monoSF보다 PEG-diSF가 저농도 측으로 이행되었으며 소수성부분의 탄소원자수 중

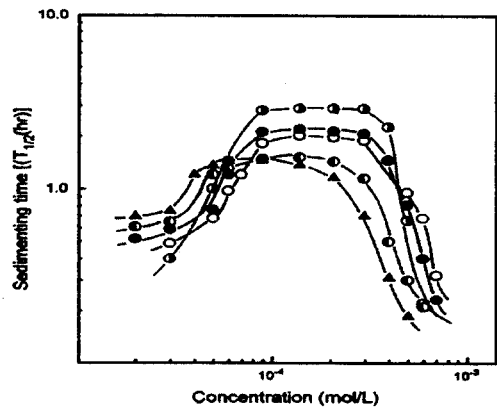


Fig. 16. Sedimenting time for ferric oxide vs. concentration of sodium α -sulfonated fatty acid polyethylene glycol monoesters at 25°C.

- ; [PEG-monoSF(m=10, n=3)]
- ; [PEG-monoSF(m=12, n=3)]
- ⊙ ; [PEG-monoSF(m=16, n=3)]
- ◌ ; [PEG-monoSF(m=10, n=5)]
- ▲ ; [PEG-monoSF(m=10, n=10)]

가에 따라 서스펜션 안정성이 증가하며 EO의 단위몰수가 증가함에 따라 다소 저농도측으로 이행되어 분산안정성을 보이고 있다.

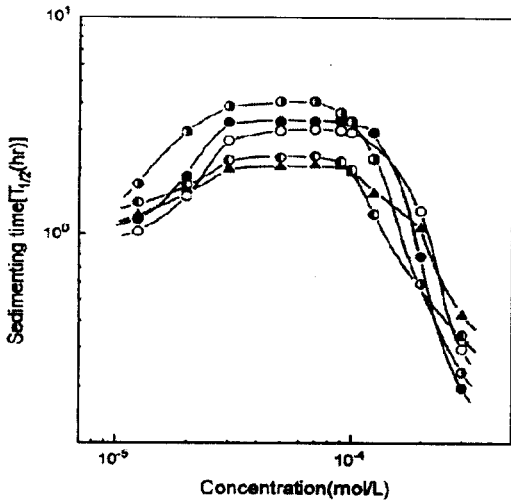


Fig. 17. Sedimenting time for ferric oxide vs. concentration of sodium α -sulfonated fatty acid polyethylene glycol diesters at 25°C.

- : [PEG-diSF(m=20, n=3)]
- : [PEG-diSF(m=24, n=3)]
- ⊙ : [PEG-diSF(m=32, n=3)]
- ⊖ : [PEG-diSF(m=20, n=5)]
- ▲ : [PEG-diSF(m=20, n=10)]

이는 알킬 황산나트륨 수용액에 대한 산화철 분말의 분산에서도 소수성부분인 알킬기의 탄소수가 증가하면 할수록 분산 안정성이 증가한다는 Morriyama의 연구[12]와도 일치하며 Griffin법[36]에 의한 HLB값은 8~12 범위였다. 그러나, PEG-monoSF에 비해 PEG-diSF인 경우 두 개의 소수성기가 서로 중첩된 결과로 그다지 큰 변화성을 나타내지 않았지만 저농도측에서 보다 분산의 안정성을 보인 점은 특이한 현상이다. 또한 Fig. 16과 17 모두 각각의 곡선에서 두 개의 변곡점을 나타내고 있다. 저농도부근에서의 변곡점을 C_1 으로 하고 고농도 부근에서의 C_2 로 하여 이들 농도를 Table 3에 일괄 표시하였다. 이 결과로 부터 서스펜션의 안정성은 두 개의 변곡점 C_1 및 C_2 는 서로 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수

있다. 즉, $C_1 \sim C_2$ 의 농도범위에서는 서스펜션의 안정성이 크다고 할 수 있는데 이것은 C_1 이하의 농도영역에서는 농도가 증가함에 따라 고체입자표면에 대한 흡착량이 증가하고 이 때 확산전기이중층이 형성되므로 분산입자사이의 응집이 억제되어 분산안정성이 증대된다고 생각할 수 있다. 그러나 Stein[35]과 마찬가지로 DLVO 이론에 의하면 확산전기이중층의 두께는 수용액중에 이온의 농도가 커짐에 따라 압축되므로 C_2 이상의 농도에서는 분산 입자간에 전기적반발이 감소하며 분산안정성이 떨어진다고 생각할 수 있다. 그리고 일반적으로 고체분말의 계면활성제의 일정농도 수용액에서의 침강속도는 이른바 Stokes의 법칙에 지배되며 분산능력이 있는 계면활성제는 분산입자표면에 부착된다. 이것은 계면활성제 수용액에서 분산입자의 주위에 용매화층을 형성하여 분산작용을 나타낸 것이라고 생각된다.

Table 3. The Most Stable Concentration Range from the Curves Sedimenting Time vs. Concentration of Sodium α -Sulfonated Fatty Acid Esters

Compound	C_1 (mol/L)	C_2 (mol/L)
	$\times 10^5$	$\times 10^4$
[PEG-monoSF(m=10, n=3)]	8.5	3.2
[PEG-monoSF(m=12, n=3)]	7.5	3.0
[PEG-monoSF(m=16, n=3)]	7.0	4.5
[PEG-monoSF(m=10, n=5)]	5.0	2.5
[PEG-monoSF(m=10, n=10)]	4.5	2.0
[PEG-diSF(m=20, n=3)]	2.0	1.3
[PEG-diSF(m=24, n=3)]	1.8	1.2
[PEG-diSF(m=32, n=3)]	1.5	1.0
[PEG-diSF(m=20, n=5)]	1.0	0.9
[PEG-diSF(m=20, n=10)]	0.8	1.2

4. 결 론

알파솔폰고급지방산 폴리에틸렌 에스테르나트륨염 중 모노 및 디에스테르 18종에 대한 계면성을 비교검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이들 화합물들의 수용액에 대하여 표면장력을 측정 한 결과 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mol/L 범위에서 모노에스테르류는 30~35 dyne/cm, 디에스테르류는 45~50 dyne/cm 범위로 표면장력을 저하시켰고, 전반적으로 소수성기의 탄소원자 증가로 표면장력 저하능에 보다 큰 영향을 가져왔고 에틸렌옥사이드의 부가단위몰수의 증가로는 같은 소수성기를 갖는 경우보다 표면장력저하능이 감소하는 경향을 가져왔다.

2. 표면장력 측정법에 의하여 구한 이들 화합물들의 *cmc*는 모노에스테르인 경우, $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mol/L이고, 디에스테르인 경우 $10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5}$ mol/L이며, 이들은 모두가 고급지방산의 탄소수 증가에 따라 *cmc*는 저농도측으로 이행되며 모노에스테르나 디에스테르인 경우 EO 부가몰수 증가로 고농도측으로 이동되며 *cmc*에서의 표면장력이 증가함에 따라 기/액 계면에서의 흡착량은 감소하나 분자당 접촉면적은 증가한다. 그리고 모노에스테르와 디에스테르의 Krafft point는 0°C 이하였다.

3. 최종화합물의 기포력 및 안정도 측정결과는 모노에스테르인 경우, 기포력은 좋으나 기포의 안정성은 매우 낮은 반면에, 디에스테르인 경우는 그 반대현상을 나타내었다. EO 부가몰수에 따라 기포의 안정도가 더욱 감소하는 것을 알 수 있었다. 그리고 대두유 및 벤젠에 대한 유화력은 대체적으로 우수하였고 산화철에 대한 분산안정도의 범위는 모노에스테르인 경우는 $4.5 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-4}$ mol/L였고, 디에스테르인 경우는 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol/L였다.

문헌

1. 손주환, 소부영, "화학공업의 진보", 30(1), 21 (1990).
2. 李學放, 朴英緒, "界面活性劑 工業의 現況과 技術開發動向", 1991.
3. 山本榮造, 佐左保英, "界面活性劑의 最近의 動向", 油脂, 36(6), 35, 1983.
4. 錦木, 直父, 比村, 眞浪, "界面活性劑工業의 新たな展開", 1987.
5. Y. Tanijaki, 油化學, 34, 973 (1985).
6. E.H. Lucassen-Reynders, "Anionic Surfactants Physical Chemistry of Surfactant Action", Surfactant Science, Vol. 11, p109, Marcel Dekker Inc., N.Y., U.S.A., 1980.
7. M.J. Schick, and F.K. Fourkes, "Nonionic Surfactants" Surfactant Science, Vol. 1, Marcell Dekker, Inc., N.Y., U.S.A. 1962.
8. J.H. Kim, Y.H. Yeon, Y.G. Yun and K.D. Nam, *J. of Korea Oil Chemists' Soc.*, 15(2), (1998)
9. J. Ross and G.D. Miles, *J. Phys. Chem.*, 28, 280 (1944).
10. H.L. Rosano, D. Jon and J.H. Whittan, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 59, 360 (1982).
11. 木村, 柏谷, 油化學, 24, 121 (1975).
12. N. Moriyama, *J. Colloid Interface Sci.*, 53, 142 (1975).
13. T. Okano, N. Egawa, M. Fujiwara and M. Fukuda, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 73(1), 31 (1996).
14. J.K. Weil, F.S. Smith, A.J. Stirton and R.G. Bistline, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 40, 538 (1963).
15. M. Raison, in Processings of 2nd International Congress of Surface Activity, Vol. 1, Butterworths, London, p374, 1957.
16. E. Gotte, *Fette Seiffen Anstrichn.*, 71, 219 (1969).
17. J.K. Weil, A.T. Stirton, R.G. Bistline and E.W. Mauer, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 36, 241 (1959).
18. M. Fujiwara, M. Miyake and Y. Abe, *Colloid and Polymer Sci.*, 271, 780

- (1993).
29. E. Gotte and M.J. Schwuger, *Tenside Detergent*, **6**, 131 (1969).
 20. T. Okano, N.M. Suchasski, J.K. Weil and A.T. Stirton, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **49**, 90 (1972).
 21. Y.P. Zhu, A. Masuyama, Y. Kobata, Y. Nakatsuji, M. Okahara and M.J. Rosen, *J. Colloid and Interface Sci.*, **158**, 40 (1993).
 22. Y.P. Zhu, A. Masuyama and M. Okahara, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **67**, 459 (1990).
 23. Y.P. Zhu, A. Masuyama, T. Nagata and M. Okahara, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **40**, 473 (1991).
 24. H. Lange and M.J. Schwuger, *Colloid and Polymer Sci.*, **258**, 1264 (1980).
 25. M.J. Rosen, A.W. Cohen, M. Dahanayuke and X.Y. Hua, *J. Phys. Chem.*, **86**, 541 (1982).
 26. F. Tokiwa and K. Ohki, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1343 (1967).
 27. G.S. Hartley, *Trans Faraday Soc.*, **37**, 130 (1941).
 28. H.B. Klevens, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **30**, 74 (1953).
 39. K. Shinoda, "The Formation of Micelles, Colloidal Surfactants", Academic Press, N.Y., p42, 1963.
 30. M.J. Rosen, "Micelle Formation by Surfactants. Surfactants and Interfacial Phenomena", 2nd edn, Wiley-Interscience, N.Y., p108, 1989.
 31. J.N. Israelachvili, "International and Surface Force", Academic Press, London, p25, 1985.
 32. A.P. Bardy, *J. Phys. Chem.*, **53**, 56 (1949)
 33. P. Shermann, "Emulsion Science", Academic Press, N.Y., 1968.
 34. W.D. Bancroft, *J. Phys. Chem.*, **19**, 275 (1915).
 35. W. Stein and J. Baumann, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **52**, 323 (1975).
 36. W.G. Griffin, *J. Soc. Cosm. Chem.*, **1**, 311 (1949).