

Methoxy Polyoxyethylene Dodecanoate의 상거동과 세정성

강 윤 석* · 윤 영 균 · 이 진 희 · 남 기 대

충북대학교 공과대학 공업화학과, *(주) LG화학 생활과학연구소
(1998년 1월 24일 접수, 1998년 3월 16일 채택)

Phase Behavior and Detergency of Methoxy Polyoxyethylene Dodecanoate

Y. S. Kang*, Y. G. Yun, J. H. Lee, and K. D. Nam

Dept. of Ind. Chemistry Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 360-763, Korea

*LG Chem., Household & Personal Care Products R&D Institute, Taejon 305-353, Korea

(Received January 24, 1998, Accepted March 16, 1998)

요 약 : Methoxy polyoxyethylene dodecanoate류($C_{11}H_{23}COO(CH_2CH_2O)_nCH_3$)는 고체촉매를 이용하여 지방산 메틸에스테르에 에틸렌옥사이드를 부가시켜 얻어지는 비이온성 계면활성제의 일종이다. 이들은 지방알코올을 이용한 비이온성 계면활성제 polyoxyethylene dodecyl ether류($C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$)보다 경제성이 높은 이점을 가지고 있다. 이 연구는 이들 두 종류의 비이온성 계면활성제에 대하여 비이온성 계면활성제/물/오일의 3성분계에서 일어나는 상거동에 관련된 오일의 가용화량과 phase inversion temperature(PIT)에서의 계면장력 및 세정성을 비교하여 methoxy polyoxyethylene dodecanoate의 세제용 비이온성 계면활성제로서의 적용 가능성을 확인하기 위해 수행하였다. Methoxy polyoxyethylene dodecanoate는 3성분계의 상거동에서 hexadecane에 대해 10~18%의 오일가용화량을 나타내므로써 polyoxyethylene dodecyl ether보다 약 6%의 높은 가용화력을 보여주었다. 또한, 각각의 PIT 조건에서 methoxy polyoxyethylene dodecanoate는 0.0124~0.0176 dyne/cm, polyoxyethylene dodecyl ether는 0.0130~0.0163 dyne/cm의 계면장력을 나타내었고, 세정력에 있어서는 methoxy polyoxyethylene dodecanoate는 82.1~83.2%, 그리고 polyoxyethylene dodecyl ether는 76.5~77.3%로 methoxy polyoxyethylene dodecanoate가 polyoxyethylene dodecyl ether에 비해 높은 세정성을 나타내었다. methoxy polyoxyethylene dodecanoate의 우수한 세정 성능은 polyoxyethylene dodecyl ether에 비해 다소 높은 오일가용화력과 이에 관련된 PIT에서의 계면장력 저하효과에 기인된 것으로 판단된다.

Abstract : Methoxy polyoxyethylene dodecanoates are a kind of nonionic surfactants obtainable from reaction of fatty acid methyl ester with ethylene oxide utilizing a solid catalyst. Methoxy polyoxyethylene dodecanoates have economical advantage compared with polyoxyethylene dodecyl ethers using fatty alcohol. In this work, the solubilizing capacity concerned with phase behavior of ternary systems composed of nonionic surfactant/water/oil, interfacial tension and detergency at the phase inversion temperature(PIT) were investigated and compared with those of polyoxyethylene dodecyl ethers in order to confirm the applicability of methoxy polyoxyethylene dodecanoates in the detergents. Methoxy polyoxyethylene dodecanoates showed the solubilizing capacity of 10~18% for hexadecane which were about 6% higher than polyoxyethylene dodecyl ethers. At the PIT condition, methoxy polyoxyethylene dodecanoates' interfacial tension were 0.0124~0.0176 dyne/cm while polyoxyethylene dodecyl ethers have the value of 0.0130~0.0163 dyne/cm and methoxy polyoxyethylene dodecanoates showed higher detergency of 82.1~83.2% than polyoxyethylene dodecyl ethers of 76.5~77.3%. The good detergency performance of methoxy polyoxyethylene dodecanoates would be due to the higher oil solubilizing power and lower interfacial tension than polyoxyethylene dodecyl ethers at the PIT condition.

1. 서 론

methoxy polyoxyethylene dodecanoate는 고급지방산 메틸에스테르에 에틸렌옥사이드(ethylene oxide, EO)를 부가시킨 비이온성 계면활성제이다. 이 화합물은 지방산 메틸에스테르에 에틸렌옥사이드를 효율적이고 경제적으로 부가하는 합성방법이 개발되지 않았기 때문에 이에 관한 연구가 그다지 진전되지 못한 상태이다.

최근 산업전반에 걸쳐 환경보존과 에너지 절약에 대한 의식이 고조되어 있고, 세계 산업도 이에 대응하기 위해 천연계 계면활성제, 신규빌더 등 환경적응성 원료의 활용증대, 에너지 절감형 세정 시스템, 그리고 농축화 기술개발 등 처방과 제조방법에 있어서의 혁신을 이루고 있다[1, 2].

또한 의류의 소재가 천연 섬유와 합성 섬유와 같은 합성 섬유 또는 이들의 혼방 섬유로 대체되는 경향이 뚜렷해지고 있다[3]. 따라서

세제용 계면활성제중에서 저온 세정이나 합성 섬유에 대한 세정성, 농축화의 용이성 등이 우수한 비이온성 계면활성제의 사용량이 급격히 증가되는 추세에 있다.

현재 가장 많이 활용되는 비이온성 계면활성제는 고급 지방알코올에 에틸렌옥사이드를 부가시킨 polyoxyethylene dodecyl ether이다. 일반적으로 고급 지방알코올의 제조과정은 촉매 존재하의 고온·고압 조건에서 지방산에 수소를 첨가하는 반응에 의해 이루어지므로[4, 5], 고가의 시설투자비와 제조비용으로 인하여 지방산이나 지방산 메틸에스테르보다 2~3배의 높은 원료가격을 형성하고 있다. 따라서 methoxy polyoxyethylene dodecanoate와 같은 비이온성 계면활성제가 동등한 수준의 계면화학적 물성, 특히 세정성에서 동등한 기능을 갖출 수 있다면 경제성이 높은 계면활성제로서의 위치를 차지할 수 있게 된다. 종전까지의 methoxy polyoxyethylene dodecanoate의 에톡시화 반응은 고온·고압 조건에서 두 단계의 반응으로 가능했으며 다량의 디에스테르나 폴리에틸렌글리

를 등의 부산물이 생성된다[6]. 따라서 에틸렌옥사이드를 직접 부가하는 경제적인 방법에 관심이 높아졌고 최근 미국의 CONDEA Vista와 일본의 Lion사가 각기 새로운 촉매의 개발로 지방산 메틸 에스테르의 직접 에톡시화가 가능하게 되었다[7-9].

계면활성제 수용액은 어떤 농도에서 물리화학적 성질이 급변한다. Krafft[10]는 물리화학적 성질이 급변하는 것은 미셀이 형성되기 때문이라고 제안하였으며, Debye[11]는 계면활성제 수용액에서 소수부와 물, 친수부와 물과의 수소결합 등에 관한 연구로 미셀구조에 대한 이론을 정립하였다. 즉, 계면활성제는 수소결합에 의한 수화와 입체적 상호작용으로 미셀이 형성된다고 알려지고 있으며, 비이온성 계면활성제 수용액은 이온성 계면활성제의 수용액보다 더 낮은 농도에서 *cmc*가 나타나며, 그 농도는 소수기와 친수기의 길이에 좌우된다. 그러므로 분자구조에 따라 각 상의 구조도 달라지며 친수기와 소수기의 특성에 의해 상거동이 달라진다고 할 수 있다. 또한 농도나 온도의 변화에 따라 상의 변화가 다양하게 나타난다. 계면활성제의 특성으로서 수용액에 난용성인 제 3의 물질을 가했을 때 형성된 계는 가용화, 에멀전 및 마이크로에멀전 등을 나타낸다. 가용화는 용매에 불용성인 물질이 계면활성제의 미셀에 의해 그 용해도 이상으로 용해되는 현상으로서 이 계는 열역학적으로 안정하며, 불용성 물질의 성질에 따라 미셀에 의해 가용화되는 방법도 상이하다. 에멀전은 계면활성물질 존재하에 오일과 물의 두 액상이 각각 미세한 입자형태, 즉 분산상과 연속상으로 되어 일정 시간 동안 안정하게 분산된 상태라고 정의되고, water-in-oil (W/O)형과 oil-in-water(O/W)형 등의 에멀전으로 분류되며 열역학적으로 불안정한 계이다.

마이크로에멀전은 계면활성제/물/오일 계로 이루어진 에멀전에 지방알코올과 같은 co-surfactant를 가하면 투명하고 계면장력이 극도로 낮아져 아주 미세한 입자로 분산되어 다량의 물 또는, 다량의 오일이 가용화되면 팽윤된 미셀 수용액을 형성하거나[12], W/O형이나 O/W형의 에멀전 상태로 된다.

비이온성 계면활성제에 의해 형성된 마이크로에멀전은 오일의 성질과 온도에 의해 상당한 영향을 받는다. 특히 폴리옥사이드에틸렌 비이온성 계면활성제계의 마이크로에멀전은 PIT(phase inversion temperature)와 밀접한 관계가 있다[13]. 저온에서 비이온성 계면활성제는 물에 가용이며, 오일의 가용화가 미셀 내부에서 일어나고 가용화의 안정성은 오일의 농도에 의해 좌우된다. 즉, 계면활성제는 미셀 내부의 오일과 외부 수상간의 계면에 흡착층을 형성한다. 온도가 상승되면 수상으로부터 마이크로에멀전은 분리되고 3상 영역이 형성된다. 여기서 고립된 영역을 계면활성제상이라고 정의하며 최소량의 계면활성제로 마이크로에멀전을 형성한다. 온도가 PIT 이상이 되면 계면활성제상은 오일쪽으로 이동하고 계면활성제상은 오일-계면활성제 용액으로 혼화된다. 따라서, PIT는 비이온성 계면활성제/물/오일로 이루어진 3성분계가 중간상 마이크로에멀전, 과잉의 물과 과잉의 오일로 이루어진 3상이 존재하는 평형조건하에서 중간상 마이크로에멀전에 같은 양의 물과 오일이 가용화되는 온도를 의미한다.

최근의 비이온성 계면활성제를 포함하는 계의 상평형 및 동적 거동 연구 결과에 의하면 유기오일들은 PIT 조건에서 생성되는 중간상 마이크로에멀전(middle phase microemulsion)에서 최대량이 가용화될 수 있음이 알려졌다[14, 15]. PIT에서 계는 소수성과 친수성이 균형을 이룸으로서 오일이 가용화되는 속도가 매우 빠를 뿐 아니라 중간상 마이크로에멀전과 과잉의 오일상 사이에 존재하는 매우 낮은 계면장력으로 인하여 많은 양의 오일이 중간상 마이크로에멀전에 가용화될 수 있다. 중간상 마이크로에멀전에서의 가용화 현상을 이용하여 가용화-유화에 의한 새로운 세정 메커니즘이 제안되고 있다[16, 17].

Table 1. Analysis for Ingredients of Methoxy Polyoxyethylene Dodecanoates

EO Adduct Number	5	7	9
$C_{11}H_{23}COO(EO)_nCH_3$ (wt%)	92.7	96.8	98.5
$C_{11}H_{23}COOCH_3$ (wt%)	7.3	3.2	1.5
Average Molecular Weight	442.8	526.4	623.2
Average EO Number	5.2	7.1	9.3

본 연구는 비이온성 계면활성제 고유의 특성인 온도와 농도의 변화에 따른 비이온성 계면활성제/물/오일의 3성분계에서의 가용화 특성을 관찰하고, PIT에서의 계면장력과 세정성의 관계를 검토하여 methoxy polyoxyethylene dodecanoate의 세제산업에서의 응용가능성을 알아보기 위해 수행하였다.

2. 실험

2.1. 시료

본 실험에 사용된 비이온성 계면활성제로서 methoxy polyoxyethylene dodecanoate류(이하 $C_{12}ME \cdot nEO$ 로 약함)는 Lion사가 개발한 고체촉매[8]를 이용하여 methyl dodecanoate에 에틸렌 옥사이드를 각각 5, 7, 9몰 부가 합성시킨 methoxy pentaoxyethylene dodecanoate($C_{12}ME \cdot 5EO$), methoxy heptaoxyethylene dodecanoate ($C_{12}ME \cdot 7EO$), methoxy nonaoxyethylene dodecanoate($C_{12}ME \cdot 9EO$)등 3종을 사용하였고, ^1H-NMR 스펙트럼 분석 결과 각각 5.2, 7.1, 9.3의 평균 에틸렌옥사이드 부가몰수를 나타내었으며 이를 근거로 산출한 평균 분자량은 각각 442.8, 526.4, 623.2이었다. 또한 HPLC, GC를 이용한 조성분석 결과 92.7~98.5%의 순도를 나타내었다(Table 1). 비교 물질로 사용된 비이온성 계면활성제 polyoxyethylene dodecyl ether류(이하 $C_{12}OH \cdot nEO$ 로 약함)는 pentaoxyethylene dodecyl ether($C_{12}OH \cdot 5EO$)와 heptaoxyethylene dodecyl ether($C_{12}OH \cdot 7EO$)등 2종을 일본 Nikko Chemical에서 순도 99% 이상의 시약을 구입하여 별도의 정제없이 그대로 사용하였다. 이들 비이온성 계면활성제에 대한 표면장력 측정 및 *cmc*의 추정 결과를 Table 2에 나타내었다. 계면활성제/물/오일의 삼성분계의 조제와 세정력 시험의 오염물로 사용된 오일인 hexadecane(Aldrich, USA)은 모두 특급시약이고 오염포 중의 잔류 오염물 추출용 용매로 사용된 톨루엔 등의 시약들도 특급시약으로 모두 정제없이 사용하였다. 용액 제조용 물은 증류 및 이온교환장치를 2차 통과시킨 것을 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

비이온성 계면활성제의 오일에 대한 가용화력을 산출하기 위한 5wt% 계면활성제 및 물/오일 3성분계의 조제는 전체의 95%에 해당하는 물과 오일의 중량분율이 0에서 1까지 0.05의 간격으로 20가지의 혼합용액을 조제한 후, 전체의 5wt%에 해당하는 비이온성 계면활성제를 각각 주입하여 55°C에서 자석식 교반기로 교반시켜 조제하였다. 상분리 온도 및 PIT는 온도를 $\pm 0.1^\circ C$ 범위에서 정확히 조절할 수 있는 항온조(Lauda, Swiss)를 사용하여 측정하였고, 이때 사용된 시료는 5wt% 계면활성제 수용액과 오일을 13 ml-ID flat bottomed 시험관에 넣고 총 무게가 10mg이 되게 한 후 와류믹서(vortex mixer)에서 약 30초간 균일하게 혼합하여 사용하였으며 비이온성 계면활성제와 오일을 변화시키면서 이들 3성분계에서의 각각의 가용화력과 PIT를 측정하였다. 여기서 계면활성제 수용액과 오일의 양의 비율이 동일한 경우의 온도를 PIT로 하였다.

Table 2. Surface Tension and CMC of Nonionic Surfactants

Surfactants	γ (dyne/cm)	cmc(m mol/ℓ)
C ₁₂ ME · 5EO	29.1	0.94
C ₁₂ ME · 7EO	29.5	0.96
C ₁₂ ME · 9EO	30.1	0.98
C ₁₂ OH · 5EO	31.0	0.77
C ₁₂ OH · 7EO	33.4	0.80

Table 3. Analysis Condition of Gas Chromatography for Oil

GC Model	HP-6890
Column	HP-5
Injection Mode	Split
Oven Temperature	200°C
Detector	FID
Retention Time (min.)	19.9

비이온성 계면활성제 수용액과 오일사이의 계면장력은 spinning drop tensiometer(Krüss, Site 04)를 이용하여 측정하였다[18]. 모든 측정은 3.5 mm I.D. cylindrical capillary tube를 사용하였고 계면활성제 용액, 이온정제수 순서로 세정 후 다시 이온정제수로 3회 헹구어 건조시켜 사용하였다. 관은 계면활성제 수용액을 먼저 채운 후 주사기를 이용하여 오일을 주입하였으며 시험의 경과시간은 오일액적 주입시간으로부터 기록하였고 다음 식에 의해 계면장력을 산출하였다.

$$r = \frac{1}{4}d^3 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot \omega^2 \quad (1)$$

r : 계면장력 (dyne/cm)

d : 오일액적의 직경 (cm)

ρ_1 : 계면활성제 수용액의 밀도 (g/cm³),

ρ_2 : 오일의 밀도 (g/cm³)

ω : 회전 각속도 (m sec/rev.)

세정력 시험에 사용된 오염포는 65/35 비율의 폴리에스테르/목면 섬유(EMPA 213, unsoiled test cloths, EMPA Test Materials, Swiss)를 이용하여 오염물로 hexadecane을 각각 톨루엔에 28:1의 비율로 용해시킨 후, 5×5 cm²의 섬유에 마이크로피펫으로 29 mg의 오염물을 부착시키고 톨루엔은 건조제거시켜 28 mg의 오염물이 잔류되도록 하는 방법으로 제작하였다[19]. 여기서 오염물의 양을 28 mg으로 고정한 것은 Sherbs 등[20]의 연구내용에서 계면활성제 농도와 오염물 양의 최적 세정관계를 참고로 하였다. 세정력 시험은 KSM 2715의 세탁용 세제 세정력 시험방법[21]을 이용하였으며 Terg-O-Tometer를 사용하여 0.05 wt%의 계면활성제 수용액 700 ml를 필요한 온도로 조절하여 세정용 급속비커에 넣고 오염포를 3매씩 투입한 후 교반속도 100 rpm, 세정시간 15분, 헹굼시간 5분씩 2회로 행하였다. 이때 Terg-O-Tometer 내의 온도 조절기로 세정액의 온도를 유지하였다. 세정과 헹굼을 거친 오염포를 각각 5분간 탈수시킨 후 24시간 자연건조하고, 오염포에 잔류된 오염물은 톨루엔을 이용하여 4시간 동안 microsoxhlet에서 추출하고 톨루엔을 증류제거한 후 가스크로마토그래피로 그 함량을 구하였다. 모든 실험은 3회 반복하여 행하였으며 그 평균치로 값을 구하였다. Table 3에 나타낸 것과 같이 오염물의 분석조건은 운반가스로 질소를 사용하였으며, 오븐 온도는 200°C, 주입온도는 230°C, 감지기 온도는

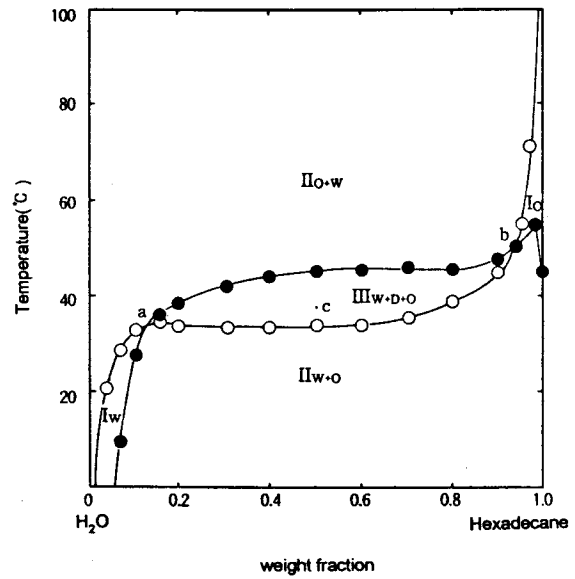


Fig. 1. The phase diagram of the water-hexadecane system containing 5 wt% C₁₂ME · 5EO: (I_w) oil-swollen micellar solution; (I₀) water-swollen micellar solution of hexadecane; (II_{w-o}) O/W microemulsion; (II_{o-w}) W/O microemulsion; (III_{w-D-o}) water + surfactant + oil.

340°C로 유지하였다. 이들 오염물로 사용된 hexadecane의 칼럼내 체류시간은 19.9분이었다.

세정력은 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$W = \frac{C_s - C_w}{C_s} \times 100 \quad (2)$$

W : 세정력 (%)

C_s : 초기의 섬유에 부착된 오염물의 양 (mg)

C_w : 세정 후 섬유에 잔류된 오염물의 양 (mg)

3. 결과 및 고찰

3.1. 3성분계의 상거동에서 오일 가용화량과 PIT의 측정

5 wt% 비이온성 계면활성제 수용액과 오일의 혼합계에서의 상거동을 온도 및 오일의 중량분을 변화에 따른 영향에 대해 관찰하였다. 본 실험의 목적은 비이온성 계면활성제의 종류별, 그리고 에틸렌옥사이드 부가량의 차이에 따라 중간상 마이크로에멀전이 형성되는 온도범위와 오일이 가용화되는 경향을 비교하기 위한 것이다. 오일이 계면활성제상에 최대 가용화되는 온도범위가 계면활성제/오일 사이에 가장 낮은 계면장력을 나타낼 것이고 세정력도 최대값을 보일 것으로 예상된다. Fig. 1은 C₁₂ME · 5EO/물/hexadecane으로 이루어진 3성분계에서의 상거동을 나타낸 것이다.

C₁₂ME · 5EO는 저온에서 수상에 용해되어 미셀용액(I_w: oil-swollen micellar solution)을 형성하고, 이 미셀용액(I_w)은 보다 많은 오일이 가용화됨에 따라 연속적으로 계면활성제상(O/W microemulsion)으로 변화되었다. 온도의 증가에 따라 비이온성 계면활성제의 소수성이 증가되어 33°C에서 수상이 O/W microemulsion으로부터 분리되었다. 또한 고온에서는 오일상에 용해되어 역미셀용액(I₀: water-swollen micellar solution of hexadecane)을 형성하고, 보다 많은 물이 가용화됨에 따라 이 역미셀용액(I₀)은 연속적으로 계면활성제상(W/O microemulsion)으로 변화되었다. 온도가 감소

Table 4. Temperature and Wt. Fraction of Oil or Water for the Phase Separation in Nonionic Surfactant/Water/Oil Ternary Systems

Surfactants	a		b		c
	Temp. (°C)	wt. Frac. of Oil	Temp. (°C)	wt. Frac. of Water	Temp. (°C)
C ₁₂ ME · 5EO	33	0.10	51	0.06	38
C ₁₂ ME · 7EO	43	0.16	60	0.10	50
C ₁₂ ME · 9EO	63	0.18	82	0.11	71
C ₁₂ OH · 5EO	42	0.10	57	0.04	52
C ₁₂ OH · 7EO	68	0.12	84	0.02	79

되면 이 계면활성제상에서 오일의 용해도도 감소되어 51°C에서 오일상이 분리되었다. 따라서 물/오일/계면활성제의 3상영역이 33~51°C의 영역에서 나타나며 이 3상 영역에서 온도의 증가에 따라 O/W형에서 W/O형으로 에멀전의 형태가 전환된다.

Fig. 1에 나타낸 a, b는 각각 계면활성제상(W/O, 또는 O/W microemulsion)에서 수상과 오일상이 분리되는 온도 및 물 또는 오일의 양을 나타내며, c는 물과 오일의 중량분율이 5:5일때의 온도로서 이 계에서의 PIT가 된다. 따라서 이들 a, b 두점은 오일과 물의 최대 가용화 조건이 된다. Shinoda[22]는 온도의 증가와 함께 비이온성 계면활성제의 친수성-소수성 경향이 친수성으로부터 소수성으로 변화되며, 이에 따라 O/W 마이크로에멀전에서 W/O 마이크로에멀전으로 상변화가 일어난다고 보고하고 있다.

Fig. 1의 예와 같이 작성된 각각의 비이온성 계면활성제에 대한 a, b, c 값을 Table 4에 일괄적으로 나타내었다.

C₁₂ME · 5EO는 33°C에서 오일의 최대 가용화량(10%)을, 51°C에서 물의 최대가용화량(6%)을 나타냈고 33~51°C 사이에 3상 영역이 형성되었다. C₁₂ME · 7EO는 43°C에서 16%의 최대 오일가용화량과 60°C에서 10%의 최대 물가용화량을 나타내었고 3상 영역은 43~60°C의 범위에서 형성되었으며, C₁₂ME · 9EO는 63°C에서 오일에 대해 18%의 최대 가용화량을, 그리고 82°C에서 11%의 최대 물가용화량을 나타내었고 3상 영역의 범위는 63~82°C이었다.

한편, C₁₂OH · 5EO는 42°C에서 오일의 최대 가용화(10%)가 나타났고 42~57°C에서 3상 영역이 관찰되었으며, C₁₂OH · 7EO는 68°C에서 오일(12%)의 최대 가용화를 나타냈고 3상 영역의 범위는 68~84°C에서 나타났다.

전반적으로 C₁₂ME · 7EO와 C₁₂OH · 5EO, 그리고 C₁₂ME · 9EO와 C₁₂OH · 7EO는 오일에 대한 가용화 온도범위에 있어서 유사한 경향을 보여주었으며, 이는 이들 비이온성 계면활성제의 분자구조의 차이에서 오는 효과에 기인되는 것으로 폴리옥시에틸렌 사슬의 말단에 있는 메틸기의 영향으로 Conroy 등[23]은 메틸기를 Capping 하였을 때 담점(cloud point) 등의 저하현상에 의해 말단 메틸기의 소수성 정도는 하이드록실기보다 2~3몰의 에틸렌옥사이드에 해당하는 친수성의 감소효과에 상당하는 것으로 보고하고 있다. C₁₂ME · nEO류가 C₁₂OH · nEO류보다 높은 가용화량을 나타내는 것은 C₁₂ME · nEO류가 갖고 있는 ester carbonyl moiety에 의해 계면활성제 분자의 입체적 부피 증가 및 말단 메틸기에 의한 소수성의 증가 등으로 인하여 3상 영역의 계면활성제상에서 보다 많은 오일이 가용화되는 것으로 추정된다[24]. 비이온성 계면활성제/물/오일의 3성분계에서 각각의 3상 영역이 형성되는 온도와 이 온도에서 나타나는 가용화의 경향은 비이온성 계면활성제의 최적 세정온도 및 세정효과를 예측할 수 있는 기본 정보가 된다.

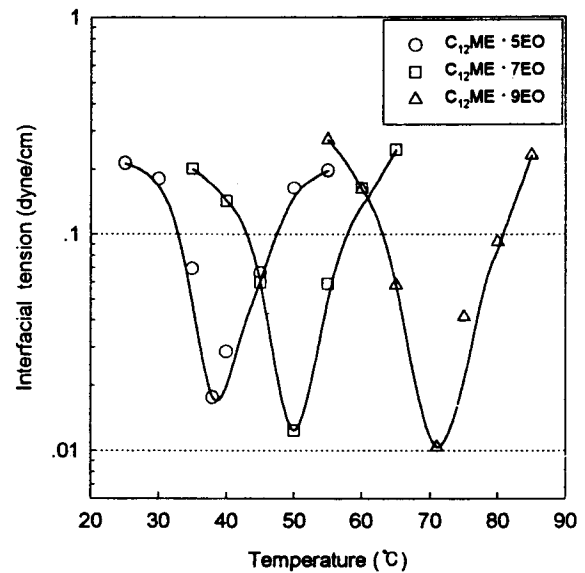


Fig. 2. Interfacial tension for 1 wt% methoxy polyoxyethylene dodecanoates with hexadecane.

3.2. 계면장력

온도의 변화에 따른 1 wt%의 비이온성 계면활성제 수용액과 오일 사이의 계면장력을 Spinning drop tensiometer를 사용하여 측정하였고 일정온도에서 시간의 경과 후 평형에 도달했을 때의 계면장력값을 각각 Fig. 2, 3에 나타내었다. 계면장력의 측정에 있어서 비이온성 계면활성제 수용액의 밀도는 0.9986~0.9988 g/cm³의 범위에 있었으며, hexadecane의 밀도는 0.7730 g/cm³이었다. 계면장력 측정은 내부의 관에 계면활성제 수용액을 채운 후 3~4 μl의 오일을 주입하여 3,000 rpm 속도로 회전시켜 수행하였다.

Fig. 2는 C₁₂ME · nEO류와 hexadecane 사이의 계면장력을 나타낸 것으로 C₁₂ME · 5EO, C₁₂ME · 7EO와 C₁₂ME · 9EO 모두 각각의 PIT인 38°C, 50°C, 그리고 71°C에서 가장 낮은 계면장력값인 0.0176 dyne/cm, 0.0124 dyne/cm와 0.0104 dyne/cm를 나타내었다.

Fig. 3은 C₁₂OH · nEO류와 hexadecane 사이의 계면장력을 나타낸 것으로 C₁₂OH · 5EO, C₁₂OH · 7EO 역시 각각의 PIT인 52°C와 79°C에서 가장 낮은 계면장력값인 0.0163 dyne/cm, 0.0130 dyne/cm를 나타내었다.

여기서 C₁₂OH · 5EO와 hexadecane 사이의 계면장력값은 Mori 등[25]의 연구결과와 거의 일치하였다. 각각의 PIT에서 얻어진 비이온성 계면활성제 수용액과 오일 사이의 계면장력값을 Table 5에 정리하였다.

이들 모두 동일하게 각각의 PIT에서 최저값을 나타내었으며 유사한 PIT를 갖고 있는 C₁₂ME · 7EO와 C₁₂OH · 5EO, 그리고 C₁₂ME · 9EO와 C₁₂OH · 7EO는 계면장력값에서도 유사한 경향을 보여주었다. 이것은 C₁₂ME · nEO류가 갖는 ester carbonyl moiety와 메틸기의 영향으로 소수성이 높아지므로서 C₁₂OH · nEO류에 2몰 이상의 에틸렌옥사이드를 추가했을때와 유사한 친수성-소수성 균형을 나타내는 것으로 판단되며, 동일한 에틸렌옥사이드 부가물인 C₁₂ME · 5EO가 C₁₂OH · 5EO보다 높은 계면장력을 나타내는 것도 같은 맥락의 원인으로 사료된다.

3.3. 세정력

비이온성 계면활성제류의 오일에 대한 세정력 시험 결과를 Fig. 4, 5에 나타내었다. 세정온도는 비이온성 계면활성제류의 각각의

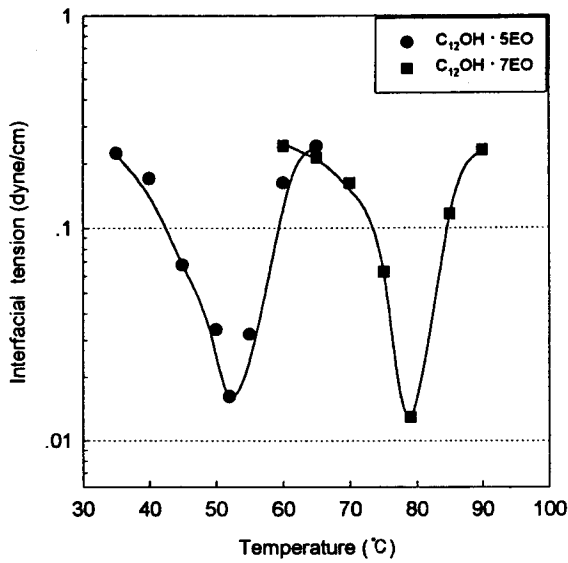


Fig. 3. Interfacial tension for 1 wt% polyoxyethylene dodecyl ethers with hexadecane.

Table 5. Interfacial Tension for 1 wt% Nonionic Surfactants with Hexadecane at PIT

Surfactants	Interfacial Tension (dyne/cm)
C ₁₂ ME · 5EO	0.0176
C ₁₂ ME · 7EO	0.0124
C ₁₂ ME · 9EO	0.0104
C ₁₂ OH · 5EO	0.0163
C ₁₂ OH · 7EO	0.0130

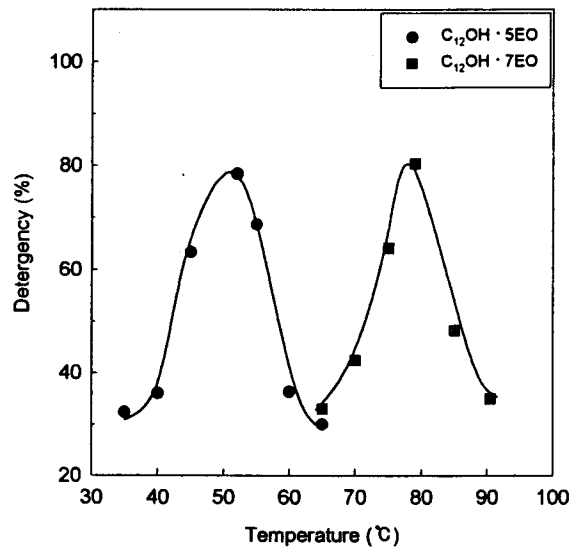


Fig. 5. Detergency of 0.05 wt% polyoxyethylene dodecyl ether solutions for hexadecane.

Table 6. Detergency of 0.05 wt% Nonionic Surfactant Solutions for Hexadecane at PIT

Surfactants	Detergency (%)
C ₁₂ ME · 5EO	76.1
C ₁₂ ME · 7EO	82.1
C ₁₂ ME · 9EO	83.2
C ₁₂ OH · 5EO	78.5
C ₁₂ OH · 7EO	80.4

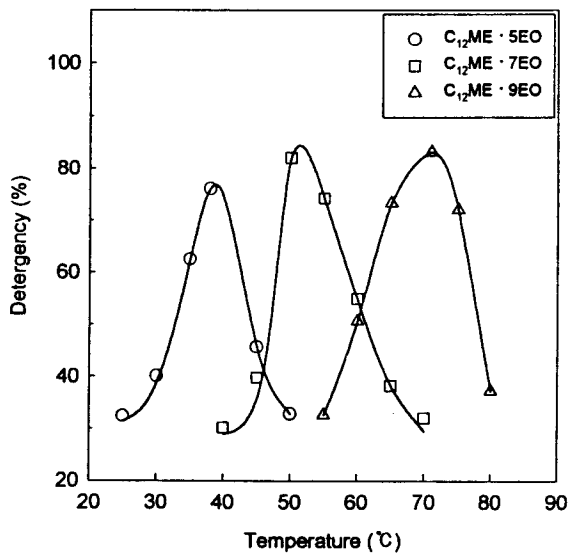


Fig. 4. Detergency of 0.05 wt% methoxy polyoxyethylene dodecanoate solutions for hexadecane.

PIT 부근의 온도범위를 선정하여 5°C의 간격을 두었으며 이들 온도가 PIT와 간격차이가 작은 경우는 PIT에서만 행하였다.

Fig. 4, 5와 같이 C₁₂ME · nEO류와 C₁₂OH · nEO류 모두 각각의

PIT에서 최대의 세정력을 보여주었으며 대체로 Fig. 2, 3에 나타난 비이온성 계면활성제 수용액과 오일 사이의 계면장력값에 반비례하여 세정력의 정도를 나타내는 경향을 보였다. 이것은 비이온성 계면활성제/물/오일의 3성분계에서의 중간상 마이크로에멀전상이 형성되는 3상 영역의 온도범위 내에서 가장 낮은 계면장력값을 갖게 되고, 이에 따라 오일의 가용화가 최대로 일어나므로서 가장 높은 세정력을 나타내는 것으로 판단된다.

Table 6에 비이온성 계면활성제류의 hexadecane에 대한 각각의 PIT에서의 세정력을 정리하여 나타내었다.

오일에 대한 비이온성 계면활성제 각각의 PIT가 다르므로서 동일량의 에틸렌옥사이드가 부가된 비이온성 계면활성제간의 세정력 비교는 큰 의미가 없으나 각각의 PIT에서의 세정력은 C₁₂ME · 9EO > C₁₂ME · 7EO > C₁₂OH · 7EO > C₁₂OH · 5EO > C₁₂ME · 5EO의 순으로 나타났다. 이러한 경향은 비이온성 계면활성제와 오일 사이에 나타내는 계면장력의 값이 낮은 순서와 거의 일치하고 있으며, Table 4에 나타난 비이온성 계면활성제의 오일에 대한 가용화력의 정도와도 거의 일치하고 있다.

Hexadecane에 대해 유사한 PIT를 갖는 C₁₂ME · 7EO와 C₁₂OH · 5EO, 그리고 C₁₂ME · 9EO와 C₁₂OH · 7EO는 각각 82.1%와 78.5%, 83.2%와 80.4%의 세정력을 나타내어 C₁₂ME · nEO류가 PIT에서 C₁₂OH · nEO류보다 다소 우수한 세정력을 보여주고 있으며, 이는 C₁₂ME · nEO류가 3상 영역 범위에서 오일에 대한 가용화력이 높으므로서 나타나는 결과로 판단된다.

4. 결 론

소수성기로 탄화수소의 탄소원자수가 12인 고급지방산 메틸에스테르에 새로운 고체촉매를 이용하여 에틸렌옥사이드를 5, 7 및 9몰씩 직접 부가 반응시킨 비이온성 계면활성제인 methoxy polyoxyethylene dodecanoate류에 대하여 세제산업에서의 주 계면활성제로서 그 응용 가능성을 알아보기 위해 계면활성제/물/오일 혼합계에서의 온도에 따른 상거동에 관련된 오일의 가용화력과 오일과 계면활성제 수용액간의 계면장력 등을 연관시킨 세정성을 polyoxyethylene dodecyl ether류와 비교하여 검토하였다.

비이온성 계면활성제/물/오일 3성분계에서의 상거동을 온도 및 오일의 증량분을 변화 따라 관찰한 결과 3상이 형성되는 온도범위에서 최대의 오일가용화가 나타났으며, 유사한 PIT를 갖는 비이온성 계면활성제간 비교에서 methoxy polyoxyethylene dodecanoate가 polyoxyethylene dodecyl ether보다 약 6%의 높은 오일가용화량을 나타내었다. 또한 PIT조건에서의 계면장력 비교에서 methoxy polyoxyethylene dodecanoate가 다소 낮은 계면장력값을 보여주고 이들 조건에서 세정력은 계면장력이 낮은 순서로 높게 나타났다.

비이온성 계면활성제/물/오일의 3성분계에서 검토된 상전이 온도(PIT), 3상이 형성되는 온도범위, 3상 영역에서의 오일과 물의 가용화량, 비이온성 계면활성제 수용액과 오일 사이의 계면장력 등의 실험 결과로 온도가 비이온성 계면활성제의 계면물성에 지배적인 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있었으며, 마이크로에멀전상에서의 가용화가 이 계에서 세정의 주 메카니즘으로 작용하고 있음을 알 수 있었다.

종합적으로 methoxy polyoxyethylene dodecanoate는 지방산 메틸에스테르를 기초원료로 이용하므로서 경제성이 높고, 오일에 대한 높은 가용화력과 세정성 등을 갖추므로서 미래의 세제 산업에서 중요한 천연계 비이온성 계면활성제로서의 위치를 차지할 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. J. T. Weizerick, "New Horizons", An AOCs/CSMA Detergent Industry Conference, AOCs Press, 154(1995).
2. D. L. Smith, Pre. the 88th AOCs Annual Meeting & Expo, AOCs Press, 11(1997).
3. E. J. Smulders and P. Kings, Pre. the 3rd Chemical Week Asia/Pacific Conference(1993).
4. 남기대, 정노희, 권석기, "유기공업화학", 보성각, 141(1997).
5. E. F. Hill, G. R. Wilson, and E. C. Steinle, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 9, 1917(1954).
6. I. Hama, T. Okamoto, E. Hidai, and K. Yomada, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 19(1997).
7. Leach, Bruce, Mark Shannon, and Donald Wharry, U.S. Patent No. 4,775,653(1988).
8. Yuju Fujimori, Hama Itsuo, and Nakamoto Yuichi, U.S. Patent No. 5,374,750(1994).
9. Weerasooriya, Upali, Cynthia, and John Lin, U.S. Patent No. 5,220,046(1993).
10. F. Krafft, *Ber. Deutsch. Chem. Gesell.*, **32**, 1896(1899).
11. P. Debye, *J. Colloid Sci.*, **3**, 407(1948).
12. K. Shinoda and H. Arai, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3485(1964).
13. K. Shinoda and H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 70 (1968).
14. K. H. Raney, W. J. Benton, and C. A. Miller, *J. Colloid Interface Sci.*, **117**, 282(1987).
15. W. J. Benton, K. H. Raney, and C. A. Miller, *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 363(1986).
16. K. H. Raney and H. Benson, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 722 (1990).
17. K. Shinoda, H. Kunieda, T. Arai, and H. Saijo, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5126(1984).
18. The Manual of the Krüss Spining Drop Tensiometer(Krüss Ltd.).
19. W. G. Cutler and E. Kissa, "Detergency Theory and Tech." Vol. 20, 28, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York(1987).
20. W. T. Sherbs and B. E. Gordon, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 378(1968).
21. 한국공업규격 : 의류용합성세제, KS M 2715-1988.
22. K. Shinoda, "Solvent Properties of Surfactant Solution", 12 1~135, Marcel Dekker, New York(1967).
23. J. P. Conroy, C. Hall, C. A. Leng, K. Rendall, G. J. T. Tiddy, J. Walsh, and G. Lingblom, *Pro. Colloid & Polymer Sci.*, **82**, 253(1990).
24. M. F. Cox and U. Weerasooriya, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 847(1997).
25. F. Mori, J. C. Lim, and C. A. Miller, *Pro. Colloid & Polym. Sci.*, **82**, 144(1990).