

글리콜산 에스테르계 양이온 계면활성제의 합성 및 물성

박종권 · 정노희[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과
(2013년 7월 27일 접수; 2014년 2월 4일 수정; 2014년 2월 6일 채택)

Synthesis and Properties of Glycolic Acid Ester Type Cationic Surfactant

Jong-Kwun Park · Noh-Hee Jeong[†]

*Department of Engineering Chemistry, College of Engineering
Chungbuk National University, Cheong-ju 361-763, Korea
(Received July 27, 2013; Revised February 4, 2014; Accepted February 6, 2014)*

요약 : 양이온 에스테르형 계면활성제인 *N*-2-hydroxy-3-(2-hydroxyacetoxy)propyl-N,N-dimethyl dodecylammonium chloride (HPDA)를 합성하였고, FT-IR 과 ¹H-NMR 분석으로 확인하였다. 합성화합물의 묽은 수용액에 대하여 표면장력을 측정하고, 임계미셀농도를 산정하였다. 표면장력은 10⁻³~10⁻² mol/L 농도 범위에서 33 ~ 34 dyne/cm 이었고, 표면장력법에 의해 산정한 임계미셀농도는 8.5 × 10⁻³ mol/L 이었다. 합성 계면활성제인 HPDA와 SLS, TTAB의 유화특성을 시험하였다. 그 결과 HPDA가 우수한 유화제로 확인되었다. 그리고 Ross-Miles 방법으로 기포력과 기포안정성도 측정하였다.

주제어 : 양이온 계면활성제, 표면장력, 임계미셀농도, 유화제

Abstract : A cationic ester type surfactant, namely *N*-2-hydroxy-3-(2-hydroxyacetoxy)propyl-N,N-dimethyldodecylammonium chloride(HPDA) was synthesized and confirmed by FT-IR and ¹H-NMR spectroscopy. Surface tensions on the diluted aqueous solutions of the synthetic compounds were measured and evaluated critical micelle concentration. Surface tension was 33 ~ 34 dyne/cm in the range of 10⁻³~10⁻² mol/L and critical micelle concentration(c.m.c) value was 8.5 × 10⁻³mol/L by surface tension method. Emulsifying properties of the synthetic surfactant(HPDA) and Sodium lauryl sulfate (SLS), tetradecyl trimethyl ammonium bromide (TTAB) was tested. As a results, synthetic glycolic acid ester type compounds(HPDA) has been confirmed as a good emulsifier. The foaming power and stability of synthesized ester type surfactant was measured by Ross-Miles method,

Keywords : cationic surfactant, surface tension, cmc, emulsifier

[†]Corresponding author
(E-mail: nhjeong@cbnu.ac.kr)

1. 서 론

양이온성 계면활성제는 소수기에 붙어있는 친수기의 전하가 양으로 하전된 계면활성제를 의미한다. 양이온성 계면활성제가 상업적으로 이용된 것은 1935년에 Domark가 살균효과를 가지고 있음을 발표하게 된 이후이다[2-5]. 양이온성 계면활성제의 용도는 소독제, 방부제, 대전방지제, 섬유유연제, 부식방지제, 역포제 등의 첨가제 및 보조제로 사용되고 있다[6]. 양이온 계면활성제의 기본적인 구조는 알킬아민형염 구조로 이러한 계면활성제는 알칼리 수에 분해되기 때문에 실용화가 어렵게 되었다. 현재 사용되는 양이온 계면활성제는 4차 암모늄(quarternary ammonium salt) 구조를 가지고 있으며, 보통 12~20개 정도의 탄소로 이루어진 알킬 체인을 분자 내에 하나 혹은 두 개를 포함하고 있다.[7] 특히 에스터 그룹이 존재하는 경우 높은 표면장력 저하능 및 물에 대한 좋은 용해성, 매우 우수한 기포력 및 유화력 등 계면활성제의 물성에 커다란 영향을 미친다고 알려져 있다.

최근의 계면활성제 기술 개발동향은 계면활성제가 가지는 환경에 대한 독성과 낮은 생분해도와 산업기술의 고도화되고 생활수준이 향상되어서 환경친화적 계면활성제 합성방법과 기술개발에 관하여 많은 관심이 지속적으로 집중되어 고기능성을 가지며 소량으로 효과 발현, 높은 안정성을 가지는 계면활성제의 개발이 요구되고 있다[8-11]. 2008년에, Graciani 등은 중간 사슬길이의 알코올 존재 하에 양이온 계면활성제의 미셀화와 미셀의 성장에 대해 연구하였으며[12], 2010년에 Miao 등은 생분해성 고급지방산을 이용한 4차 암모늄계 양이온 계면활성제의 합성 및 물성을 연구하였다[13]. 이러한 양이온 계면활성제의 연구 및 개발은, 비단 원료 화학제조업체에만 국한된 것이 아니라, P&G, Unilever, KAO 등 완제품을 만드는 다국적 기업도 독자적 원료를 개발하여 품질을 차별화하고 있으며, 특허를 통해 산업적 독점력을 확보하고 있다.

본 연구에서는 글리콜산 나트륨을 에피클로로하이드린과 연결부로 *N,N*-디메틸도데실아민을 사용하여 글리콜산 에스테르계 양이온 계면활성제를 합성하였다. 그리고 이들 합성화합물들을 FT-IR, ¹H-NMR 등으로 구조를 확인하였으며, 합성화합물의 계면 물성을 검토할 목적으로 일정 농도의 수용액에 대한 표면장력, 임계미셀농도, 유화력 및 기포력을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 장치

본 연구에서 합성하고자 하는 글리콜산 에스테르계 양이온 계면활성제인 HPDA의 합성에 있어서 출발물질로 Kento사의 특급 시약인 글리콜산과 Shinyo 사의 수산화나트륨 (98 %)을 사용하였고, 반응성을 부여하기 위해 Sigma-Aldrich의 에피클로로하이드린 (99 %)를 사용하였으며 촉매로 사용된 염산은 Sigma Aldrich의 Extra pure 등급을 사용하였고, Alfa Aesar 사의 *N,N*-디메틸도데실아민(97 %)을 사용하였다. Table 1에 제조사, 등급 및 평균 분자량을 표시하였다. 합성을 위한 장치는 Fig. 1에 도시한 바와 같이 파이렉스 유리 재질의 용량이 500 ml인 반응기, 냉각기, 적하깔대기, 교반기, 온도계 등으로 구성되어 있다.

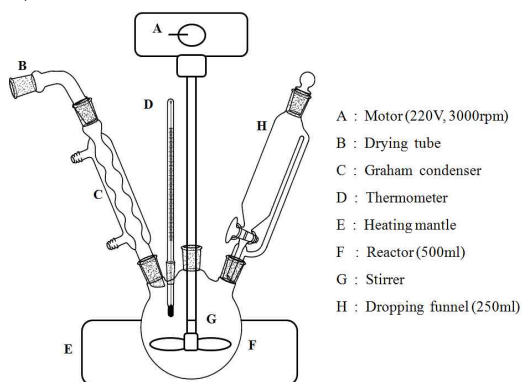
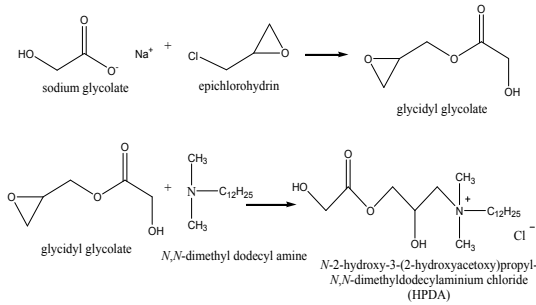


Fig. 1. Reaction apparatus for ester type cationic surfactant.

Table 1. Reagents for Glycolic Acid Ester Synthesis

Materials	Grade	Molecular Weight (g/mol)	Makers
Glycolic acid	Guaranteed Reagent	76.05	kanto
sodium hydroxide	98.0%	40.00	Shinyo
Epichlorohydrin	99+%	92.52	Sigma Aldrich
Hydrochloric acid	Extra pure	36.46	Sigma Aldrich
<i>N,N</i> -dimethyl didecyl amine	97%	36.46	Alfa Aesar



Scheme 1. Synthesis of ester type cationic surfactant

2.2. 글리콜산 에스테르계 양이온 계면활성제의 합성

출발물질은 글리콜산을 수산화나트륨으로, 25 °C 온도조건에서 반응하여 생성된 글리콜산나트륨과 에피클로로히드린과 *N,N*-디메틸도데실아민과의 반응을 Scheme 1 에 나타내었다.

반응기에 글리콜산 나트륨을 9.8 g(0.1 몰)을 증류수 20 ml에 녹인 후 에피클로로히드린 9.25 g(0.1 몰)과 용매로 사용한 THF 70 ml 을 혼합하여 적하깔대기에 투입 후, 적하하면서 반응 온도는 50 °C에서 300 rpm으로 교반하면서 4시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 증류수로 3 회 수세를 통하여 반응 후 남아 있는 나트륨을 제거하였다. 수세 후 감압증류를 통하여 합성화합물에 남아있는 물과, 용매를 제거하고, 얻어진 글리시딜글리콜레이트를 *N,N*-디메틸도데실아민 21.3 g(0.1 몰)과 염산 3.6 g(0.1 몰)을 촉매로 투입 후 반응온도 80 °C에서 300 rpm으로 교반하면서 4시간 동안 반응시키고 얻어진 합성화합물을 아세트산에틸로 3회 재결정하고 헥산과 아세톤으로 3회 세척하여 최종 합성화합물을 얻었다.

2.3. 기기분석

2-2의 방법으로 합성한 글리콜산 에스테르계 양이온 계면활성제의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR Spectrophotometer(Jasco, 480 plus)을 사용하여 에스테르의 흡수진동피크의 변화를 분석하였으며, 시료는 KBr 디스크에 코팅 처리하여 측정하였다. ¹H-NMR 측정은 Bruker 사의 Avance 500 MHz를 이용하였고, 내부 표준물질로는 TMS(tetramethyl silane)를 사용하였고, 용매로는 CDCl₃을 사용하였다.

2.4. 물성평가

2-2의 방법으로 합성하여 얻은 합성화합물의 표면장력 측정은 일정농도의 수용액에 대하여 25 °C에서 표면장력계 (Kaowa, CBVP-A3)를 사용하여 측정하였다. 이 때 사용한 백금판은 시험하기에 앞서 아세톤, 증류수 순으로 잘 세척하고, 알코올 버너로 태우고 다시 증류수로 씻은 후 건조시켜 사용하였으며, 표면장력 측정시 정확도를 위해 6회 이상 반복하여 평균값으로 하였다[15]. 합성화합물의 임계미셀농도(cmc)는 표면장력의 변곡점으로부터 구하여 산정하였으며 3종의 화합물을 각각 비교하였다.

HLB 산정은 이온성 계면활성제의 경우에 폭넓게 이용되는 Davies 방정식을 통하여 계산하였다.

$$\text{HLB value} = 7 + \sum (\text{hydrophilic group nos}) - \sum (\text{lipophilic group nos})$$

2.5. 기포력 및 안정성

기포력 및 그의 안정도 측정은 KS 규격의 KS M ISO 696 (2007) 규정에 따라 Ross-Miles법에 의해 기포력 측정장치를 사용하여 25 °C에서 각각 측정하였다. 즉, 눈금이 표시되어 있는 내경 50 mm, 높이 900 mm의 기포력 측정 장치를 수직으로 세우고 외관에 25 °C의 물을 순환시켜 온도를 일정하게 유지시켰다. 합성화합물을 일정 농도 범위로 만든 각각의 시험액 50 mL를 25 °C로 유지하면서 내관 벽의 전체가 잘 젖도록 조심하여 흘러내리게 한다. 또한 시험액 200 mL를 피펫으로 취하여 기포력 측정 장치에 부착시켜 30 초 동안 시험액을 떨어뜨린 다음, 신속하게 거품의 높이(cm)를 측정하였다. 이와 같은 조작을 3회 반복 시행하여 측정치의 평균 기포력을 표시하였고, 5 분후의 기포 높이(cm)를 각각 측정하여 거품의 안정도로 표시하였다. Fig. 2에는 기포력 측정장치를 도시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 글리콜산 에스테르계 양이온 계면활성제의 합성

글리콜산의 나트륨과 에피클로로히드린을 앞의 방법으로 글리시딜글리콜레이트를 합성하고, *N,N*-디메틸도데실아민과 염산 촉매 하에 4시간

동안 반응시킨 후 3회 재결정하여 에스테르계 양이온 계면활성제를 합성하였다. 반응이 완료되는데 까지 걸린 합성시간은 1단계 4시간, 2단계 4시간, 총 8시간이었다. 재결정 후 합성수율은 78~82%로 얻어졌으며, 합성화합물 모두 상온에서 백색 분말이었다. 합성화합물에 대하여 구조 및 관능기를 확인하기 위해 FT-IR 과 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 하였다.

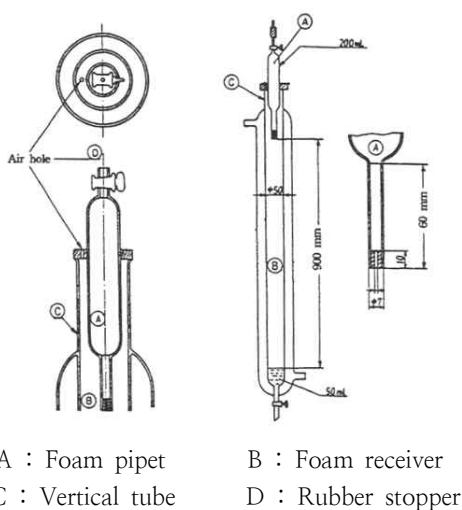


Fig. 2. Apparatus for Ross-Miles foaming power test.

3.2. 분석 결과

3.2.1. 적외선 스펙트럼

2-2의 방법으로 합성하여 얻은 합성화합물의 구조를 확인하기 위하여 합성된 에스테르계 글리시딜글리콜레이트와 반응 후의 화합물인 HPDA의 분석 결과를 각각 Fig. 3, 4에 나타내었다. 반응 후 화합물인 HPDA에서는 에스테르의 C=O기의 신축진동피크가 1747cm^{-1} 부근에서 강하게 나타났다. 또한 에스테르의 C-O-C 신축진동피크는 1004cm^{-1} 파장에서 나타난 것을 확인할 수 있었다. 이러한 사실들로부터 에스테르계 양이온 계면활성제가 합성되었음을 확인하였다.

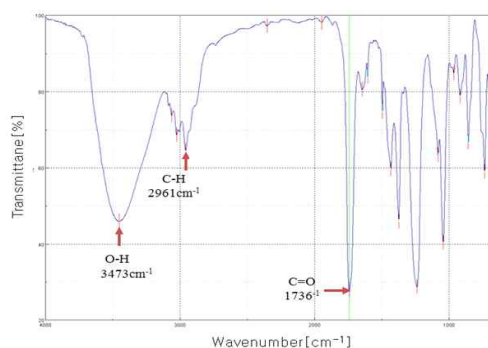


Fig. 3. FT-IR spectrum of glycidyl glycolate.

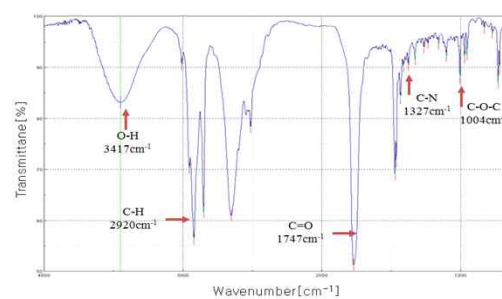
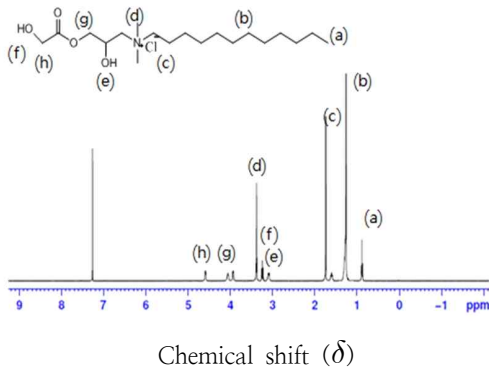


Fig. 4. FT-IR spectrum of HPDA.

3.2.2. 수소핵 자기공명스펙트럼

2-2의 방법으로 합성하여 얻은 양이온성 제미니 계면활성제의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 결과를 Fig. 5에 도사하였다. 수소핵 자기공명 스펙트럼에서 관측되는 0.88 ppm 범위의 시그널은 고급 지방산 말단 메틸기의 수소에 해당하고, 1.25~1.27 ppm 범위의 시그널은 장쇄 메틸렌기의 수소에 해당된다. 에스테르의 α -수소는 인접한 카르보닐기 -C=O의 비등방성 때문에 벗겨지며 4 ppm 범위에서 확인하였다. 또한 에스테르로 판별하는데 가장 중요한 피크인 산소에 결합된 탄소위의 수소는 4.60 ppm 범위에서 확인하였다. 각 합성 화합물의 중요 시그널은 Fig. 5에 도사하였다. 이와 같이 적외선 스펙트럼과 수소핵(^1H)자기공명스펙트럼으로 확인한 결과, 목적한 합성화합물이 합성되었음을 알 수 있었다.

(δ : 0.88(3H), 1.28(8H), 1.72(2H), 3.1(1H), 3.23(1H), 3.52(10H), 4.08(2H), 4.48(2H))

Fig. 5. ^1H -NMR chemical shift of HPDA.

3.3. 물성 평가 결과

3.3.1. 표면장력

본 연구에서는 2-2의 방법으로 합성한 글리콜산 에스테르계 양이온 계면활성제의 표면 장력을 측정하였으며 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 합성 화합물은 33~34 dyne/cm의 표면장력을 나타내었다. 따라서 본 연구에서 합성된 글리콜산 에스테르계 양이온 계면활성제의 경우 기존의 양이온 계면활성제에 비하여 낮은 표면장력을 가짐으로써 기존의 단일사슬 양이온 계면활성제를 사용한 정포제에 비해 높은 기포안정성이 기대된다.

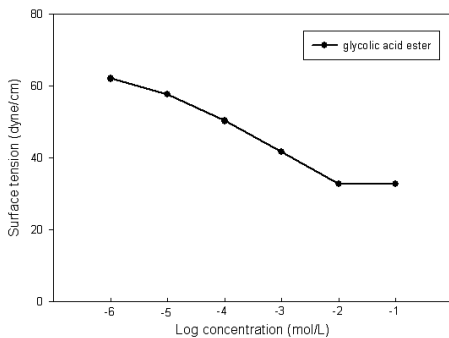


Fig. 6. Surface tension of HPDA.

3.3.2. 임계미셀농도의 산정

본 연구에서의 임계미셀농도는 표면장력 저하능을 나타낸 변곡점을 확인하고 그 값을 구하였다. 본 연구에서 합성화합물의 임계미셀농도는 8.5×10^{-3} mol/L 이며 이 값은 단일사슬 계면활성제에 비해 낮은 값을 갖는데 이는 히드록실기의 첨가로 물에 대한 친수성이 높아지기 때문인

것으로 판단된다.

3.3.3. HLB 산정

계면활성제는 표면 및 계면에 흡착하여 그 성질을 바꾸는 것이기 때문에 당연히 표면 또는 계면의 성질에 변화가 있을 때 계면활성 측, 계면효과를 나타내는 것이다. 따라서 계면활성제로서 좋은 기능을 가지려면 친수성과 소수성이 균형을 이루어야 한다. 일반적으로 소수성 부분이 작아지면 물에 대한 용해도는 증가하지만 계면활성제의 작용은 반대로 저하되며, 너무 크면 물에 용해되기가 어렵게 된다. 따라서 일반적으로 계면활성제의 화학 구조에서 가장 중요한 것은 친수성 부분의 수화성과 소수성 부분의 친유성에 대한 균형이다. 이 균형 정도에 따라서 계면활성제의 기능이 크게 변화하게 되는데 일반적으로 물에 대한 친수성이 기름에 대한 친유성 보다 작은 것은 유흥력, 소포력이 강하고, 비등한 것은 세척력, 침투력이 크다. 그리고 친수성이 친유성보다 크면 분산력, 가용화능이 강하게 나타난다. 이와 같이 친수성과 친유성의 균형은 계면활성제의 사용목적에 따라 잘 고려하여야 한다. 본 연구에서 합성화합물에 대한 HLB 산정은 Davies 방정식을 이용하여 계산한 결과 14.05 였다.

3.3.4. 기포력 및 안정성

계면활성제 용액의 가장 특징적인 성질 중의 하나가 기체-액체 간 기포성을 갖는 현상이다. 계면활성제 용액의 기포성은 다른 성질과 마찬가지로 계면활성제의 화학구조에 크게 의존한다. 순수한 액체는 기포를 만들지 않지만 특정한 물질이 용해된 수용액은 기포를 만들 수가 있다. 이러한 기포성은 고지의 세정, 탈묵, 삼푸, 세정제 및 면도 크림 등 다양한 산업분야에 이용되어지고 있다. 본 연구에서는 합성화합물의 농도별 초기 기포의 높이를 측정하였다. 또한 생성된 기포를 방지하면 시간이 경과함에 따라 기포가 서서히 소멸되는데 본 실험에서 초기 기포의 높이를 측정된 것과 5분 후의 기포의 높이를 비교 측정된 것을 Fig. 7에 나타내었으며 합성된 글리콜산 에스테르 양이온계면활성제의 기포안정성이 매우 안정함을 보이는 것을 확인하였다.

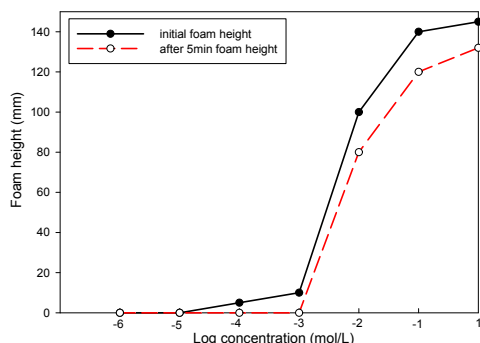


Fig. 7. Foam height of HPDA.

4. 결 론

본 연구에서는 에스테르계 양이온 계면활성제를 합성하였다. 합성화합물에 대하여 물성 및 특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 분석을 통해 중간 생성물의 합성과 최종 생성물인 에스테르계 양이온 계면활성제의 구조적 특성을 확인하였고, 이때 성상은 모두 백색 분말 상이었다.
2. 합성한 양이온성 계면활성제의 표면장력은 25°C 에서 $10^{-3}\sim 10^{-2}$ mol/L 농도범위 내에서 $33\sim 34$ dyne/cm의 값을 가지며 임계미셀농도 (c.m.c)는 8.5×10^{-3} mol/L 이었다.
3. 합성화합물에 대한 HLB 산정은 Davis 방정식을 이용하여 계산한 결과 14.05 였다.
4. 기포력 측정결과, 합성한 에스테르계 양이온 계면활성제 농도 범위 10^{-2} mol/L $\sim 10^{-1}$ mol/L 에서 생성되었으며 5분 후에 정한 기포의 높이가 변하지 않아 기포안정성이 우수하였다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 충북대학교 학술연구지원 사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음

References

1. M. J. Schick., "Surface Science Series, No. 1 ~ 100", Marcel Dekker Inc., New York. (2001).
2. M. J. Schick., "Surface Science Series, Vol. 1 ~ Vol. 81", Marcel Dekker, New York, U.S.A. (1996).
3. R. D. Swisher, "Surfactant Biodegradation", Marcel Dekker, New York, U.S.A. (1987).
4. J. W. McBain, "Advances in Colloid Science", Wiley, New York, 5, (1972)
5. W. M. Linfield, J. C. Sherrill, G. A. Davis and R. M. Raschke, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 35, 590 (1958).
6. D. T. Lee, H. Kim and H. S. Cho, "Gemini surfactants", *J. of Korean Oil Chemist' Soc.*, 11, 1 (1994).
7. F. M. Menger and J. S. Keiper, "Gemini surfactants", *Angewandte Chemie International Edition*, (2000).
8. D. H. Cho and W. S. Kim. "Effect of Ethanol as a Dispersant and pH on the Particle Size and Phase Faomation in the Synthesis of $K^+-\beta$ - Al_2O_3 by Solution state Reaction". Konkuk. Univ, (2004).
9. E. Jungermann, Cationic surfactants, *organic chemistry of cationic surfactant*, Vol 14, (1970).
10. Zongcheng Miao, Synthesis of biodegradable lauric acid ester quaternary ammonium salt cationic surfactant, *Materials Letters*. (2008).
11. Maria del Mar Graciani, Micellization and micellar growth of cation surfactants in the presence of medium-chain linear alcohols, *Journal of Colloid and Interface Science*. (2010).
12. W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 1, 311 (1949).
13. R. C. Pasquali, M. P. Taurozzi and C. Bregni, "Consideratons about the Hydrophlic-Lipophlic Balance System", *International J. of Pharmaceutics*, 356, 44 (2008).

14. H. L. Rosano, D. Jon and J. H. Whittam, "Free energy, enthalpy, and entropy changes during the formation of a *n*-hexadecane/potassium stearate/water/1-pentanol microemulsion system", *J. of Am. Oil Chemist Soc.*, **59**, 360(1982).
15. R. M. Hill, Silicone surfactants-new developments, *J. Colloid and Interface Science*, **7**, 255-261 (2002).