

# 코코넛 오일로부터 유래된 카르복실레이트계 음이온 계면활성제의 합성 및 계면 특성에 관한 연구

이예진 · 박기호 · 신희동 · 임종주<sup>†</sup>

동국대학교 공과대학 화학생명공학과  
(2021년 3월 25일 접수, 2021년 3월 27일 수정, 2021년 3월 30일 채택)

## Synthesis of Carboxylate-Based Anionic surfactant from Coconut Oil Source and Characterization of Interfacial Properties

Ye Jin Lee, Ki Ho Park, Hee Dong Shin and Jong Choo Lim<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea  
(Received March 25, 2021; Revised March 27, 2021; Accepted March 30, 2021)

### 초 록

본 연구에서는 코코넛 오일로부터 카르복실레이트계 음이온 계면활성제 SLEC-3을 합성하였으며, 합성된 계면활성제의 구조를 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 분석을 통하여 확인하였다. 합성한 계면활성제 SLEC-3에 대하여 임계 마이셀 농도, 정적 및 동적 표면장력, 유화력, 거품 안정성 등의 계면 물성을 측정하고, 기존 세제 제품에서 널리 사용되는 음이온 계면활성제 SLES와 비교하여 계면 활성이 보다 우수하고 계면 에너지를 낮추는데 더 효과적이었다. 또한 SLEC-3에 대한 생분해성, 급성 경구 독성 및 급성 피부자극 시험을 실시한 결과, 저자극 및 저독성을 가지고 있기 때문에 세제 및 세정제 제품에 적용할 수 있을 것으로 판단되었다.

### Abstract

In this study, a carboxylate-based anionic surfactant SLEC-3 was prepared from coconut oil and the structure was elucidated by using FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR analysis. Measurements of interfacial properties such as critical micelle concentration, static and dynamic surface tensions, emulsification index, and foam stability have shown that SLEC-3 is better in terms of interfacial activity and more effective in lowering interfacial free energy than those of SLES, which has been widely used as a conventional anionic surfactant in the detergent industry. Biodegradability, acute oral toxicity and dermal irritation tests also revealed that SLEC-3 surfactant possesses excellent mildness and low toxicity, indicating the potential applicability in detergents and cleaner products formulation.

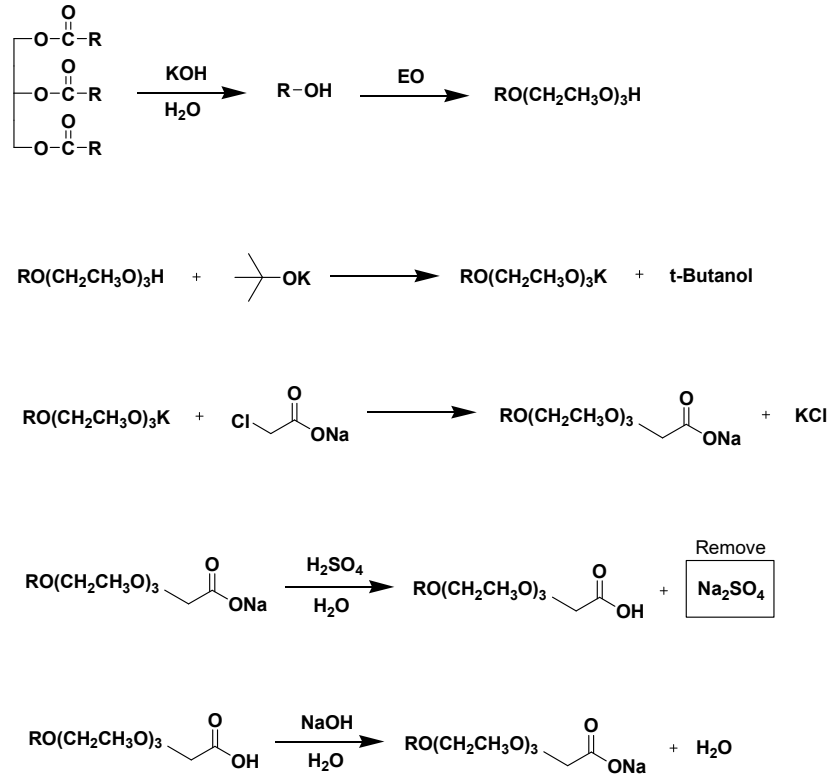
**Keywords:** Carboxylate-based, Anionic surfactant, Coconut oil, Interfacial property, Detergents and cleaner products

## 1. 서 론

계면활성제(surface active agent, surfactant)는 한 분자 내에 친수기와 소수기를 동시에 가지고 있는 대표적인 양친매성 물질로, 물 혹은 용매의 계면에 흡착 선택성을 가지는 물질이다. 계면활성제는 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC) 이상에서 구형, 타원형, 소포(vesicle), 막대형(rodlike) 등 다양한 형태의 응집체 구조를 갖는다[1,2]. 계면활성제는 친수기 이온화 여부에 따라서 이온(ionic) 계면활성제와 비이온(nonionic) 계면활성제로 분류되며, 이온 계면활성제는 친수

기의 전하 종류에 따라 음이온(anionic), 양이온(cationic) 및 양쪽성(zwitterionic 혹은 amphoteric) 계면활성제로 나눌 수 있다[1,2]. 음이온 계면활성제는 카르복실레이트(carboxylate), 설페이트(sulfate), 술포네이트(sulfonate), 포스페이트(phosphate) 등의 음이온을 띠고 있는 다양한 친수기로 구성되어 있다. 가장 널리 사용되는 음이온 계면활성제 종류로는 알킬황산염(alkyl sulfate), 알킬에스테르황산염(alkyl ester sulfate), 알코올에톡시황산염(alcohol ethoxy sulfate) 등의 설페이트계(sulfate-based) 음이온 계면활성제가 있으며, 이들은 우수한 세정력과 발포 특성으로 샴푸, 치약, 주방 세제, 피부 세정제 등의 다양한 제품에 사용되고 있다[3,4]. 그러나 설페이트계 음이온 계면활성제는 피부와 모발을 매우 건조하게 하며, 특히 널리 사용되고 있는 소듐라우릴 설페이트(sodium lauryl sulfate, SLS)와 소듐라우레스설페이트(sodium laureth sulfate, SLES) 등의 설페이트계 음이온 계면활성제는 아토피 피부염을 비롯한 다양한 피부 자극을 유발한다고 발표된 바 있다[5,6].

<sup>†</sup> Corresponding Author: Dongguk University,  
Department of Chemical and Biochemical Engineering, Seoul 04620, Korea  
Tel: +82-2-2260-3707 e-mail: jongchoo@dongguk.edu



Scheme 1. Synthetic routes of SLEC-3 where R corresponds to C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>.

따라서 소비자들은 설페이트를 포함하지 않은(sulfate-free) 인체에 무해하고 저자극성의 음이온 계면활성제를 사용한 제품을 선호하고 있는 추세이다.

기존에는 계면활성제의 소수기로 석유계의 합성 알코올을 주로 사용해 왔으나, 이러한 석유계 계면활성제는 제조 단계에서 여러 부산물을 배출하고 재생 가능하지 않은 석유 화학 자원을 고갈시키며, 낮은 생분해성으로 인한 환경오염 및 유해성 등의 문제가 제기되고 있다 [7-10]. 또한 유가 상승으로 인한 제조 가격 인상으로 석유계 계면활성제를 대체할 수 있는 계면활성제의 개발이 절실히 요구되는 추세이며, 이러한 면에서 환경과 인체에 무해하고 자극이 적으며, 생분해성을 동시에 갖춘 계면활성제 개발에 많은 관심이 집중되고 있다[11-13].

지방 알코올 에테르 카르복실레이트(fatty alcohol ether carboxylate, AEC) 계면활성제는 한 분자 내에 에틸렌옥사이드(ethylene oxide, EO, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)와 카르복실레이트 그룹(-CH<sub>2</sub>COO-)으로 이루어진 두 개의 친수성 그룹을 포함하고 있어 음이온 및 비이온 계면활성제의 특성을 모두 가진다[14,15]. 이러한 특성으로 기존 계면활성제보다 우수한 표면 활성, 높은 생분해성, 우수한 발포성, 내염 및 내열성 등의 많은 장점들을 갖고 있으며, 다른 계면활성제와 혼합 시 우수한 상용성(compatibility)을 가지고 있어 세정제, 화장품 및 생활용품에 응용이 가능하다[15-17].

따라서 본 연구에서는 천연 유래의 코코넛 오일(coconut oil)을 원료로 하여 설페이트를 함유하지 않는 카르복실레이트계 음이온 계면활성제를 합성하였다. <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 및 FT-IR을 각각 사용하여 합성한 계면활성제의 구조적 특성을 분석하였으며, CMC, 정적 및 동적 표면장력, 유흲력, 접촉각, 거품 안정성 및 용액 안정성과 같은 계면 특성 및 세정력, 생분해성, 피부자극성 등의 성능 시험을 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

본 연구에서 카르복실레이트계 음이온 계면활성제 합성에 사용한 코코넛 오일은 LG생활건강(주)에서 구입하여 추가 정제과정 없이 그대로 사용하였으며, Scheme 1에 나타난 코코넛 오일의 알킬 사슬(alkyl chain) R은 질량 기준으로 2.0% 옥틸산(octyl acid), 1.0% 데칸산(decanoic acid), 52.0% 라우릭산(lauric acid), 20.0% 미리스틱산(myristic acid), 15.0% 팔미틱산(palmitic acid), 8.0% 스테아릭산(stearic acid) 그리고 2.0% 올레익산(oleic acid)으로 이루어져 있다. 수소화알루미늄 리튬(lithium aluminium hydride solution, LiAlH<sub>4</sub> 1.0M in THF 99%), 칼륨 터트-부톡사이드(potassium t-butoxide, 순도 97%) 및 클로로아세트산나트륨(sodium chloroacetate, 순도 98%) 등은 TCI에서 구입하여 사용하였다. 염산(hydrochloric acid, 순도 35%), 황산나트륨(sodium sulfate, 순도 99%), 수산화나트륨 용액(sodium hydroxide solution, 순도 50%) 및 수산화칼륨 용액(potassium hydroxide solution, 45 wt% 수용액) 등은 삼전화학에서 구입하였으며, 유흲력 측정 실험에 사용한 n-헥사데칸(n-hexadecane, 순도 97%)은 시스마알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 구입하여 별다른 정제과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다.

계면활성제 합성 및 계면활성제 수용액 제조에 사용된 증류수는 증류 및 이온 교환 장치를 거친 3차 증류수를 사용하였다. 본 연구에서 합성한 계면활성제 SLEC-3의 계면 물성 비교를 위하여 에틸렌 옥사이드 3몰이 부가된 소듐라우레스설페이트(sodium laureth-3 sulfate, SLES)를 에이케이캡텍에서 공급받아 별다른 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

## 2.2. 실험방법

### 2.2.1. 계면활성제 합성

Scheme 1에 나타낸 것처럼 생분해성, 용해성 및 안정성을 향상시키기 위하여 코코넛 오일에 클로로아세트산나트륨을 도입하여 카르복실레이트계 계면활성제 합성을 진행하였으며, 자세한 제조 공정은 다음과 같다. 코코넛 오일 1몰과 수산화칼륨 용액(45 wt% in water) 3몰을 약 80 °C에서 3 h 동안 반응시킨 다음, 반응기 하부에 발생하는 클리세롤과 물을 제거한 후 생성된 지방산에 수산화알루미늄리튬(lithium aluminium hydride solution, LiAlH<sub>4</sub> 1.0M in THF, 99%)을 투입하고 60 °C에서 2 h 동안 반응시키고 물로 수세를 진행한 후 생성되는 지방알코올을 분별 증류하여 라우릴알코올(lauryl alcohol)을 얻었다. 이후 130 °C 온도 조건의 가압 반응기에서 라우릴알코올에 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide, EO) 3몰을 부가하여 LAE-3(polyoxyethylene lauryl ether)을 얻었다. 라운드 플라스크에 LAE-3와 칼륨 터트-부톡사이드(potassium t-butoxide)를 1.0 : 1.1의 몰 비로 각각 투입하고 질소를 주입하여 반응기의 온도를 60 °C로 올린 후, 50 torr의 진공을 걸어 온도와 진공도를 유지하면서 8 h 동안 반응을 진행하였다. 반응의 부산물로 생성되는 t-부탄올(t-butanol)은 수집용 플라스크를 설치하여 회수·제거한 후, 칼륨 알콕사이드(potassium alkoxide) 형태의 중간체를 얻는다. 이후 칼륨 알콕사이드와 클로로아세트산나트륨을 1.0 : 1.1의 몰 비로 각각 투입 후 반응기 온도를 90 °C로 올리고 12 h 동안 반응을 진행하였으며, 반응 종료 후 하부 밸브가 달린 이중 재킷 반응기에 반응물을 투입 후 정제수를 넣고 60 °C로 온도를 올린 다음, 염산을 투입하여 반응물을 산 상태로 전환하였고 이때, 부산물로 염화칼륨(potassium chloride)이 생성된다. 반응기 온도를 90 °C로 올린 후 교반을 멈추고 반응물을 30 min 동안 정제시켜 제품 층과 물 층을 분리한다. 층 분리 시 산 상태의 제품 층은 상층, 염화칼륨이 포함된 물 층은 하층으로 분리하여 제거하였다. 남아있는 산 상태의 제품 층에 80 °C 이상의 고온의 물을 투입한 후 황산나트륨을 투입하여 10 min 동안 교반한 후 교반을 멈추고 30 min 동안 정제한다. 제품 층과 물 층이 분리되면 하부 물 층을 제거하고 동일한 수세 과정을 1회 더 추가로 진행하여 황산나트륨과 염화칼륨을 세척하였다. 최종적으로 남아있는 제품 층에 정제수를 투입한 후 순도 50%의 수산화나트륨 용액으로 중화하여 pH를 7~8로 조정하였다. LAE-3과 칼륨 터트-부톡사이드 반응부터 최종 단계까지에서의 SLEC-3의 수율은 93% 이상이었으며, SLEC-3 계면활성제의 구조를 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 및 FT-IR을 이용하여 분석하였다.

### 2.2.2. 계면활성제의 계면 특성

계면활성제 수용액의 pH는 Mettler Toledo사의 MP230 pH meter를 사용하여 측정하였다. 정적 표면장력은 ring & plate method tensiometer (K100, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였으며, 계면활성제 농도 증가에 따라 더 이상 표면장력 값이 변하지 않는 농도를 CMC로 결정하였다. 한편 깁스의 흡착식(Gibbs adsorption equation)을 통해 계면활성제 분자의 표면 과잉 농도(surface excess concentration ( $\Gamma$ , mol/m<sup>2</sup>))를 다음 식 (1)을 이용하여 구하였다.

$$\Gamma = - \left( \frac{1}{2} RT \right) \left( d\gamma / d \ln C \right) \quad (1)$$

여기서 R은 기체 상수, T는 절대온도,  $\gamma$ 는 표면장력, C는 수용액에서의 계면활성제 농도를 나타낸다. 또한 공기-물 계면에서 계면활

성제 단분자 한 개가 차지하는 면적( $\sigma$ , Å<sup>2</sup>)은 다음 식 (2)로부터 구할 수 있다.

$$\sigma = \frac{10^{20}}{(N_A \Gamma)} \quad (2)$$

여기서 N<sub>A</sub>는 아보가드로수이다.

시간에 따른 동적 표면장력은 maximum bubble pressure tensiometer (BP2, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였으며, 이를 통하여 계면활성제 단분자의 벌크 수용액으로부터 공기-수용액 계면으로의 이동성(mobility)을 판단하였다. 접촉각(contact angle)은 pendant drop tensiometer (DSA 100, Kruss, Germany)를 사용하여 1 wt% 계면활성제 수용액 3.0 μL을 glass slide에 떨어뜨린 후 3 s부터 10 s까지 접촉각을 측정하여 그 평균값을 구하였다.

계면활성제의 유화력을 측정하기 위하여 15 mL 부피의 시험관에 5 wt% 계면활성제 수용액과 헥사데칸을 각각 7.5 mL씩 넣은 후 와류믹서(vortex mixer)에서 약 5 min 동안 교반하였다. 혼합된 시료의 24 h 후의 전체 높이와 형성된 에멀전 부분의 높이를 측정한 후 아래의 식 (3)을 사용하여 유화지수(emulsification index, EI)를 구하였다.

$$EI = \left[ \frac{(24 \text{ h 후 유화된 오일 높이})}{(\text{시료의 초기 높이})} \right] \times 100 \quad (3)$$

계면활성제 수용액의 기포 안정성(foam stability)을 평가하기 위하여 Foamscan (IFAC, Germany)을 사용하였으며, 기기와 연결되어 있는 유리관에 1 wt% 계면활성제 수용액 8 mL를 주입한 후, 질소 가스를 이용하여 160 cm<sup>3</sup>까지 기포를 생성시켜 1,500 s 동안 기포 부피 감소율을 측정하였다. 또한 계면활성제 수용액의 안정성은 25 °C에서 독일의 IFAC GmbH사의 DualCON을 사용하여 시료가 담긴 시험관의 윗 부분과 아래 부분의 초기와 100 h 후의 전기 전도도 변화를 측정하여 평가하였다.

### 2.2.3. 계면활성제의 성능 평가

합성된 계면활성제에 대한 1차 생분해성 시험은 공인 기관인 한국건설생활환경시험연구원(KCL)에서 진행하였으며, KS I ISO 7827:2008에 근거한 수질-액상 배지에서 유기물의 “최종” 호기성 생분해도 평가방법(용존 유기탄소 분석법)에 의해 수행되었다[18]. 경구 독성 및 피부 자극성 평가는 공인기관인 바이오독스텍(biototech)에서 진행하였다. 경구 독성 평가는 OECD Guideline Test Chemicals 423 방법(acute oral toxicity-acute toxic class method)에 근거하여 측정되었으며, 수치를 반수치사량(lethal dose 50, LD<sub>50</sub>)으로 나타내었는데, 이는 피 실험 동물에 실험대상 물질 투여 시 절반이 죽게 되는 양을 말하며 피 실험 동물의 체중 kg 당 실험대상 물질 투여량(mg)으로 나타내었다[19]. 급성 피부 자극성 시험은 OECD guideline Test TG 404 (acute dermal irritation/corrosion)에 준하여 평가하였다[20]. 계면활성제의 세척력 시험은 KS M 2709에 근거한 Terg-o-tometer 시험으로 공인기관인 한국 의류시험연구원(KATRI)에서 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 계면활성제 분석

합성물 SLEC-3의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 및 FT-IR 분광 광도

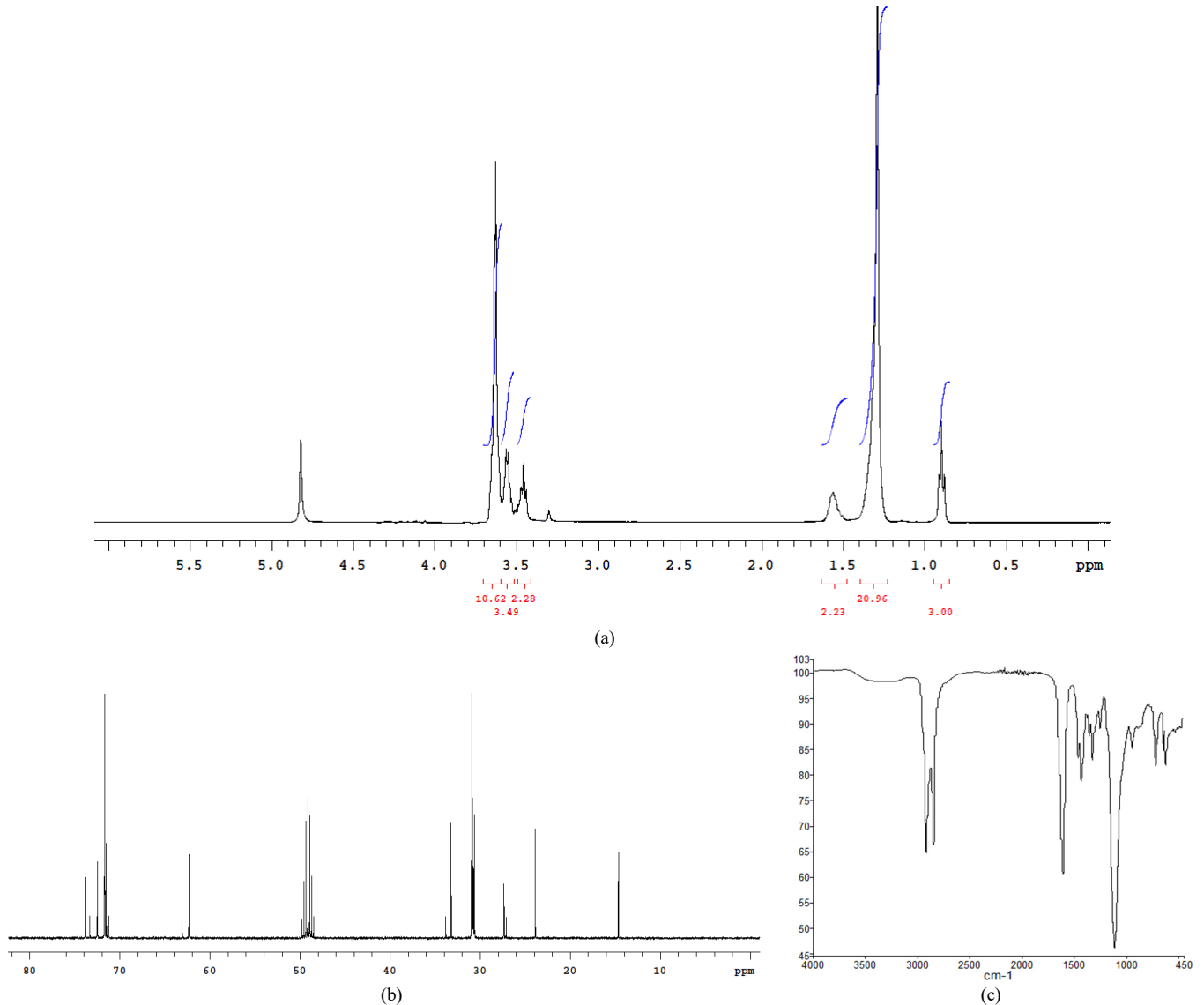


Figure 1. Spectral data of SLEC-3; (a)  $^1\text{H-NMR}$  spectrum in  $\text{CDCl}_3$ , (b)  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum in  $\text{CDCl}_3$ , (c) FT-IR spectrum.

계를 사용하여 분석하였으며, 각각의 결과를 Figure 1에 나타내었다.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$  : 0.89, 3H( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ , t) 1.22~1.40, 18H( $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ , m) 1.58, 2H( $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$ , quintet, 6.8) 3.46, 2H ( $\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$ , t, 6.8) 3.55~3.69, 4H( $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$ , m) 3.87~3.89, 2H ( $\text{-CH}_2\text{-CO-}$ , m)

$^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  : 14.6, 23.9, 27.1~27.4, 30.6~30.8, 30.8, 33.2, 70.4~71.8, 71.2~71.8, 72.3~72.7, 177.5, 177.6, 177.7, 177.8, 177.9, 178.3

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )의 결과에서 볼 수 있듯이 1.22~1.40 ppm 피크의 경우는 SLEC-3의 알킬기를 나타내며, 3.55~3.69 ppm의 피크는 알코올에 부가된 EO의 proton( $\text{O-CH}_2$ )을 나타낸다. 또한, 3.87~3.89 ppm의 피크는 카르복실기 전단의 알파 프로톤( $\text{CH}_2\text{COO-}$ )을 나타낸다. SLEC-3의 적외선 스펙트럼에서는 Figure 1(c)에서와 같이, C-H stretching band ( $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ), C=O-O- 카르복실레이트계 ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ), C-O stretching band ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ) 등이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 계면 특성

합성한 SLEC-3 계면활성제와 SLES의 농도 변화에 따른 표면장력을 각각 측정하여 Figure 2에 나타내었으며, 이 결과로부터 결정된 CMC 및 CMC에서의 표면장력  $\gamma_{\text{CMC}}$ 를 Table 1에 요약하여 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 계면활성제 SLES와 SLEC-3의 CMC는 각각  $9.44 \times 10^{-4}$ ,  $2.46 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 이었으며, CMC 조건에서의 표면장력  $\gamma_{\text{CMC}}$ 는 각각 35.82, 26.08 mN/m이었다. 특히, SLEC-3의 CMC 값이 SLES에 비하여 매우 작은 것을 알 수 있는데 이는 SLES와 SLEC-3 모두 동일한 알킬 사슬 길이 및  $\text{Na}^+$  반대 이온(counterion)을 갖고 있으며, 부가된 에틸렌옥사이드 평균 몰수가 3몰로 비슷하지만 카르복실레이트가 설페이트와 비교하여 소수성이 크기 때문이다. 일반적으로 계면활성제의 친수성 및 친유성 정도를 나타내는 척도를 HLB (hydrophile-lipophile balance)라 하며, 그 수치가 높을수록 친수성 성질이 크다는 것을 의미한다. HLB 값 산출에는 계면활성제 분자의 화학기 개수와 그 분포를 기반으로 계산하는 다음 식 (4)로 주어진 Davis의 계산법이 널리 사용되어 왔다[21,22].

Table 1. Summary of Physical Properties of Surfactants

	MW	pH	CMC (mol/L)	$\gamma$ CMC <sup>a</sup> (mN/m)	$\Gamma^b$ (mol/m <sup>2</sup> )	$\sigma^c$ (Å <sup>2</sup> )	Emulsification index <sup>d</sup> (%)	Contact angle <sup>e</sup> (°)	Foam stability <sup>f</sup> (%)	Solution stability <sup>g</sup> (1/V)	
										Top	Bottom
SLES	431	6.01	$9.44 \times 10^{-4}$	35.82	$1.11 \times 10^{-6}$	149.12	55.72	10.73	14.16	4.72	4.68
SLEC-3	430	6.75	$2.46 \times 10^{-4}$	26.08	$1.84 \times 10^{-6}$	90.28	54.34	36.25	0.30	6.68	6.67

<sup>a</sup> Surface tension measured at CMC. <sup>b</sup> Surface excess concentration calculated using Gibbs adsorption equation. <sup>c</sup> Area occupied per surfactant molecule at the air-water interface. <sup>d</sup> Percentage of emulsion height with 1 wt% surfactant solution and n-hexadecane after 24 h. <sup>e</sup> Measured with 1 wt% surfactant concentration. <sup>f</sup> Percentage of foam volume decrease during 1,500 s, initially generated with 1 wt% surfactant concentration. <sup>g</sup> Measured with 5 wt% surfactant concentration.

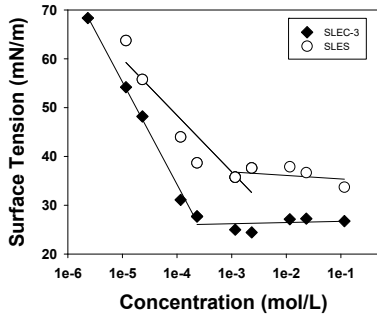


Figure 2. Surface tension measurement of SLES and SLEC-3 surfactant solutions using a Du Nouy ring tensiometer at 25 °C.

$$HLB = 7 + \sum (\text{친수기의 수}) - \sum (\text{친유기의 수}) \quad (4)$$

여기서 친유기의 수는 일반적으로 -CH<sub>2</sub>-기의 개수에 0.475를 곱한 값으로 나타낸다[22]. 위에 주어진 식 (4)를 사용하여 산출한 SLEC-3와 SLES의 HLB값은 각각 22.69, 40.99로서 SLEC-3이 SLES과 비교하여 소수성이 큰 것을 알 수 있으며, 따라서 SLEC-3 계면활성제 분자 사이의 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)이 증가하여 마이셀 형성이 촉진되고 수용액 내에서 응집수(aggregation number)는 증가하며, CMC는 감소하게 된다.

표면 과잉 농도(surface excess concentration)  $\Gamma$ 는 Figure 2에 나타난 계면활성제 농도에 따른 표면장력 측정 결과로부터 CMC 조건에서의 직선 영역 기울기 값을 사용하여 결정하였으며[23,24], 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 SLES 및 SLEC-3의  $\Gamma$ 는 각각  $1.11 \times 10^{-6}$  및  $1.84 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>이었으며, 식 (2)로부터 구한 계면활성제 단분자가 계면에서 차지하는 면적  $\sigma$ 는 각각 149.12와 90.28 Å<sup>2</sup>이었다. 일반적으로 계면활성제의 표면장력은 표면의 단위면적당 계면활성제 분자의 개수에 의존하므로 표면에서 계면활성제 분자의 농도가 높을수록 표면장력이 낮아진다[25]. SLEC-3가 보다 소수성을 띄고 있기 때문에 단위 면적당 차지하는 계면활성제의 수가 증가하여 SLEC-3가 SLES에 비해  $\Gamma$  값이 크고  $\sigma$  값이 작다. 즉, SLEC-3 계면활성제 단분자가 공기-물 계면에서 좀 더 조밀하게 패키징되어 있다는 것을 의미한다.

시간에 따른 동적 표면장력 측정을 통하여 수용액 속의 계면활성제 분자가 확산에 의해 계면까지 도달하여 배향하는데 소요되는 시간을 예측할 수 있으며, 이는 세제 및 샴푸와 같은 생활용품, 화장품, 세제, 코팅, 잉크 등 많은 산업 공정 및 생물학적 시스템에서 매우 중요한 정보를 제공한다[26,27]. 따라서 maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 합성한 계면활성제 SLEC-3 시스템에 대한 동적 표면장력을 측정하였으며, 아울러 비교를 위하여 SLES에 대해서도 측정을

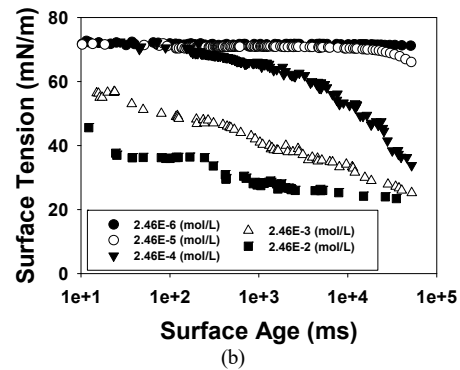
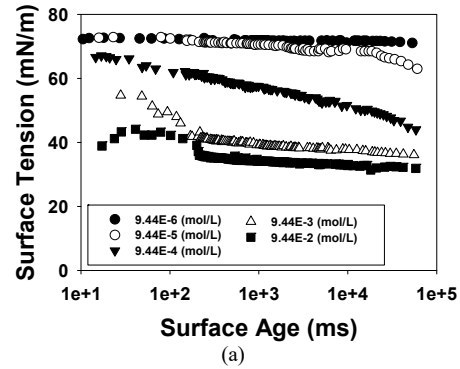


Figure 3. Dynamic surface tension measurement at 25 °C using a maximum bubble pressure tensiometer; (a) SLES, (b) SLEC-3.

수행하여 그 결과를 Figure 3(a)과 (b)에 각각 나타내었다. Figure 3에서 알 수 있듯이 SLES와 SLEC-3 모두 계면활성제 농도의 증가에 따라 동적 표면장력이 감소하나, SLES와 SLEC-3 계면활성제 모두 각각의 CMC 조건에서 평형 표면장력 값인 35.82와 26.08 mN/m에는 도달하지 못하며, 각각의 CMC 10배 농도 조건에서 평형 표면장력 값에 도달하는 것을 알 수 있다. 이는 SLES와 SLEC-3 계면활성제 모두 수용액으로부터 계면으로의 이동 속도가 비교적 빠르지 않아서 계면활성제 단분자가 공기-물 계면에 배향하는데 비교적 오랜 시간이 소요된다는 것을 의미한다.

접촉각은 액체가 고체 표면 위에서 열역학적 평형을 이룰 때의 각을 말하며, 액체에 대한 고체 표면의 젖음성(wettability)을 평가하는 척도로 사용된다[23]. Table 1에서 볼 수 있듯이 SLES와 SLEC-3 계면활성제의 접촉각은 각각 10.73, 36.25°로서 SLEC-3 계면활성제가 SLES 계면활성제에 비하여 접촉각이 더 큰 것을 알 수 있다. 이는 상대적으로 소수성이 큰 SLEC-3 계면활성제가 젖음성이 낮고 표면 에너지가 낮음을 의미한다.

Table 2. Summary of Performance of SLEC-3 Surfactant

	Biodegradability <sup>a</sup> (%)	Toxicity (LD <sub>50</sub> ) <sup>b</sup> (mg/kg)	Detergency <sup>c</sup> (%)	Skin irritation score <sup>d</sup> (%)
SLEC-3	80	> 2,000	84.5	Slightly irritant

<sup>a</sup> Evaluated using an activated sludge test based on KS I ISO 7827. <sup>b</sup> The amount of substance required to kill 50% of the test rats within 24 h. <sup>c</sup> Measured at 25 °C using an agitation/mixing type detergency tester where the artificial soil for a detergency test consists of 0.5% of carbon black, 28.3% of oleic acid, 15.6% of triolein, 2.5% of paraffin, 2.5% of squalene, 1.6% of cholesterol, 12.2% of cholesterolate, 7.0% of ceratin, 29.8% of mud on a mass basis. <sup>d</sup> The primary skin irritation category measured 72 h after patch removal according to globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS).

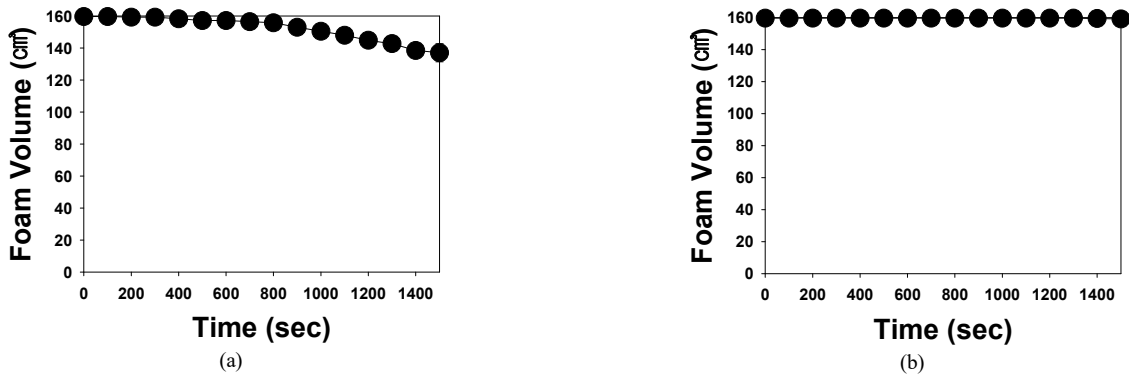


Figure 4. Foam stability measurement at 25 °C by using Foamscan; (a) SLES, (b) SLEC-3.

SLES와 SLEC-3 계면활성제 시스템들에 대한 기포 안정성을 Foamscan을 사용하여 25 °C에서 측정하였으며, 그 결과를 Figure 4와 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 1500 s 동안 감소한 SLES와 SLEC-3의 기포 부피 분율은 각각 14.16과 0.30%를 나타내었으며, 이는 SLEC-3가 SLES와 비교하여 기포 안정성이 보다 우수함을 의미한다. 일반적으로 표면장력이 낮은 계면활성제의 기포 안정성이 좋으며, 이는 낮은 표면장력을 갖는 계면활성제는 기포 필름에 보다 조밀하게 패킹하여 안정한 기포를 형성하기 때문이다. 반대로, 높은 표면장력을 갖는 계면활성제는 공기-수용액 표면에서 높은 에너지 상태를 유지하기 때문에 기포 필름에 계면활성제 단분자들이 느슨한 패킹을 형성하여 기포는 불안정한 상태로 지속된다. SLES과 비교하여 SLEC-3 계면활성제가 보다 소수성인 특성을 갖기 때문에 SLEC-3 계면활성제 단분자가 계면에서 차지하는 면적( $\sigma$ )과 표면장력이 SLES보다 작기 때문에 기포 필름에 더욱 조밀하게(compact) 배열할 수 있다[28,29]. 따라서 소수성이 증가할수록 조밀한 패킹으로 계면활성제 용액의 표면 점도를 높여주기 때문에 배수율을 감소시킬 수 있으며, 기포 안정성 또한 크다는 것을 의미한다.

계면활성제 수용액의 안정성을 측정하기 위하여 25 °C에서 5 wt% 계면활성제 수용액을 시험관에 넣고 6,000 min 후에 시료의 윗부분과 아랫부분의 전기전도도를 측정하였으며, 이 차이를 통해 계면활성제 수용액의 안정성을 나타내었다. Table 1에 결과를 요약하였으며 윗부분과 아랫부분의 전기전도도 차이 값은 SLES와 SLEC-3 각각 0.04, 0.01 1/V으로 계면활성제 두 종 모두 비교적 안정한 상태를 유지한다고 판단할 수 있다.

SLES와 SLEC-3 계면활성제의 유화력은 헥사데칸과 같은 부피의 5 wt% 계면활성제 수용액을 와류믹서를 사용하여 5 min 동안 혼합한 후에 24 h 후 에멀전 높이를 측정하는 방법으로 진행하였으며, 앞서 언급한 식 (3)을 이용하여 유화지수 EI를 결정하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 SLES 및 SLEC-3 계면활성제의 24 h 후 유화지수는 각각 55.72 및 55.34%로 측정되었으며, 두 계면활성제의 유화력은 큰 차이가 없었다.

### 3.3. 성능 시험

합성된 카르복실레이트계 계면활성제 SLEC-3의 환경 적합성 및 인체 안전성 평가를 위하여 생분해성, 세척력, 급성 경구 독성 및 피부 자극 등의 성능 시험을 수행하였으며, 그 결과를 Table 2에 요약하여 나타내었다. KS I ISO 7827에 근거하여 평가된 SLEC-3의 1차 생분해도는 80%의 생분해도를 나타냈으며, 이 결과는 KS I ISO 7827에 근거하여 평가된 계면활성제의 1차 생분해도가 70% 이상인 경우 세제 배합에 사용할 수 있는 기준으로 미루어 보아 본 연구에서 합성한 SLEC-3 계면활성제가 세제 제품 적용이 가능함을 나타내는 것이다.

SLEC-3 계면활성제에 대한 세척력 평가는 한국의류시험연구원에서 KS M 2709에 근거하여 Terg-O-tometer 시험법으로 진행한 결과, SLEC-3의 세척력은 84.5%로 측정되었다. 이는 기존 세제에 사용되었던 도데실벤젠설포산나트륨(sodium dodecylbenzenesulfonate)와 4급디아킬아미도암모늄염(oleyl dioleamidoamine methosulfate) 계면활성제의 세척력 시험 결과가 각각 70.2 및 14.7%인[24,29] 것과 비교하여 SLEC-3 계면활성제가 우수한 세척력을 가지고 있는 것으로 판단할 수 있다.

본 연구에서 합성한 SLEC-3 계면활성제에 대한 경구 독성 측정 결과, SLEC-3의 LD<sub>50</sub>는 2000 mg/kg으로 폴리옥시에틸렌라우릴에테르(polyoxyethylene lauryl ether) LD<sub>50</sub> 1.19 mg/kg와 도데실벤젠설포산나트륨의 LD<sub>50</sub> 650 mg/kg과 비교할 때 SLEC-3 계면활성제의 독성이 매우 낮은 것을 확인할 수 있다[24,29]. 또한 SLEC-3 계면활성제에 대한 급성 피부 자극 평가 결과, 약한 자극성(slightly irritating)이 있는 것으로 나타났으며, 세제 및 세정제 제품 적용에는 문제가 없는 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 천연 유래 코코넛 오일을 원료로 하여 카르복실레이트계 계면활성제 SLEC-3을 합성하였으며, 합성한 계면활성제의 구조를 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 분석을 통하여 확인하였다. 합성한

계면활성제 SLEC-3의 CMC, 정적 및 동적 표면장력, 접촉각, 기포 안정성, 유희력 등과 같은 계면 물성을 측정된 결과, 기존에 널리 사용되는 계면활성제 SLES에 비하여 계면 활성이 우수하고 계면 에너지를 낮추는데 효과적임을 알 수 있었다. 이는 SLEC-3 계면활성제가 SLES 계면활성제와 비교하여 동일한 알킬 사슬 길이와 반대 이온을 가지고 있으나, SLEC-3 계면활성제가 보다 소수성인 특성을 가져 상대적으로 많은 개수의 계면활성제 단분자가 계면에 효율적으로 배향하여 우수한 계면 활성과 낮은 계면 에너지를 갖기 때문이다.

Terg-O-tometer 시험법을 사용하여 SLEC-3 계면활성제에 대한 세척력 측정 실험을 수행한 결과, 84.5%의 우수한 세척력을 나타냈으며, KS I ISO 7827에 기준하여 생분해도를 측정된 결과, 80%의 우수한 생분해도를 갖고 있는 것으로 평가되었다. 또한 경구 독성 측정 LD<sub>50</sub> 결과는 2000 mg/kg으로 기존 세제에 사용되는 계면활성제들에 비하여 독성이 매우 낮았고 급성 피부 자극 평가 결과는 약한 자극성이 있는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 합성한 SLEC-3 계면활성제는 계면 활성 및 생분해성이 우수하고 저자극 및 저독성을 가지고 있기 때문에 세제 및 세정제 제품에 적용이 가능할 것으로 판단되었다.

## 감 사

본 연구는 산업통상자원부 소재부품기술개발-소재부품패키지형(과제번호 20011027, 반도체 디스플레이 공정용 불소계 계면활성제 제조 기술 개발)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## References

1. P. R. Darapureddi and R. R. Nayak, Synthesis, surface properties and effect of an amino acid head group of 11-(2-methoxy-4-vinylphenoxy)undecanoic acid-based anionic surfactants, *J. Surfactants Deterg.*, **19**, 1133-1142 (2016).
2. A. S. Mohamed and M. Z. Mohamed, Preparation of novel cationic surfactants from epichlorohydrin: Their surface properties and biological activities, *J. Surfactants Deterg.*, **13**, 159-163 (2010).
3. V. C. Robinson, W. F. Bergfeld, D. V. Belsito, R. A. Hill, C. D. Klaassen, J. G. Marks Jr, R. C. Shank, T. J. Slaga, P. W. Snyder, and F. A. Andersen, Final report of the amended safety assessment of sodium laureth sulfate and related salts of sulfated ethoxylated alcohols, *Int. J. Toxicol.*, **29**, 151S-161S (2010).
4. C. Cowan-Ellsberry, S. Belanger, P. Dorn, S. Dyer, D. McAvoy, H. Sanderson, D. Versteeg, D. Ferrer, and K. Stanton, Environmental safety of the use of major surfactant classes in north america, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **44**, 1893-1993 (2014).
5. S. R. M. Youssef, K. M. George, C. R. Elmasry and A. Elde Youssef, Clear sulfate-free surfactant based cleanser composition with thickener, *US Patent* 2019 262 248A1 (2019).
6. A. F. Moore, Final Report on the Safety assessment of sodium laureth Sulfate and ammonium laureth sulfate, *Int. J. Toxicol.*, **2**, 1-34 (1983).
7. M. Henkel, M. M. Müller, J. H. Kugler, R. B. Lovaglio, J. Contiero, C. Sylatk and R. Hausmann, Rhamnolipids as biosurfactants from renewable resources: Concepts for next-generation rhamnolipid production, *Process Biochem.*, **47**, 1207-1219 (2012).
8. E. Haba, M. J. Espuny, M. Busquets, and A. Manresa, Screening and production of rhamnolipids by *Pseudomonas aeruginosa* 47T2 NCIB 40044 from waste frying oils, *J. Appl. Microbiol.*, **88**, 379-

- 387 (2000).
9. S. Vijayakumar and V. Saravanan, Biosurfactants-types, sources and applications. research, *Res. J. Microbiol.*, **10**, 181-192 (2015).
10. H. Maag, Fatty acid derivatives: Important surfactants for household, cosmetic and industrial purposes, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **61**, 259-267 (1984).
11. M. J. Rang, Trend on development and application of high performance surfactants for detergents, *Appl. Chem. Eng.*, **20**, 126-133 (2009).
12. S. M Lee, J. Y. Lee, H. P. Yu, J. C. Lim, Synthesis of environment friendly biosurfactants and characterization of interfacial properties for cosmetic and household products formulations, *Colloids Surf. A*, **536**, 224-233 (2018)
13. I. Johanssona and M. Svensson, Surfactants based on fatty acids and other natural hydrophobes, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **6**, 178-188 (2001)
14. Z. Y. Liu, L. Zhang, X. L. Cao, X. W. Song, Z. Q. Jin, L. Zhang, and S. Zhao, Effect of electrolytes on interfacial tensions of alkyl ether carboxylate solutions, *Energy Fuels*, **27**, 3122-3129 (2013).
15. X. Yue, X. Fan, Q. Li, X. Chen and C. Wang, Aggregation behaviors of alkyl ether carboxylate surfactants in water, *J. Mol. Liq.*, **227**, 161-167 (2017).
16. W. Tang, T. Geng, Y. Jiang, H. Ju, and Y. Wang, Properties of didecyltrimethylammonium formate and sodium fatty alcohol ether carboxylate mixed systems, *J. Surfactants Deterg.*, **19**, 399-404 (2016).
17. J. C. Zhang, L. Zhang, X. C. Wang, L. Zhang, S. Zhao, and J. Y. Yu, A surface rheological study of polyoxyethylene alkyl ether carboxylic salts and the stability of corresponding foam, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **32**, 372-379 (2011).
18. ISO 7827-1984(E), Water quality-evaluation in an aqueous medium of the ultimate aerobic biodegradability of organic compounds-methods by analysis of dissolved organic carbon (DOC), Geneva (1984).
19. OECD 423 Guideline for testing of chemicals: Acute oral toxicity (2002).
20. OECD/OCDE, 404 Guideline for testing of chemicals: Acute dermal irritation/corrosion (2015).
21. X. Guo, Z. Rong, and X. Ying, Calculation of hydrophile-lipophile balance for polyethoxylated surfactants by group contribution method, *J. Colloid Interface Sci.*, **298**, 441-450 (2006).
22. J. T. Davis, A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent, *Proceedings of the 2th International Congress of Surface Activity, Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface*, 426-438, London (1957).
23. H. Ju, Y. Jiang, T. Geng, Y. Wang, and C. Zhang, Equilibrium and dynamic surface tension of quaternary ammonium salts with different hydrocarbon chain length of counterions, *J. Mol. Liq.*, **225**, 606-612 (2017).
24. S. M Lee, J. Y. Lee, H. P. Yu, and J. C. Lim, Synthesis of environment friendly nonionic surfactants from sugar base and characterization of interfacial properties for detergent application, *J. Ind. Eng. Chem.*, **38**, 157-166 (2016).
25. S. Pandey, R. P. Bagwe, and D. O. Shah, Effect of counterions on surface and foaming properties of dodecyl sulfate, *J. Colloid Interface Sci.*, **267**, 160-166 (2003).
26. T. Tamura, Y. Takeuchi, and Y. Kaneko, Influence of surfactant structure on the drainage of nonionic surfactant foam films, *J.*

- Colloid Interface Sci.*, **206**, 112-121 (1998).
27. Y. Gao, J. Chai, J. Xu, G. Li, and G. Zhang, Dynamic surface tension and adsorption mechanism of surfactant benzyltrimethylammonium bromide at the air/water Interface, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **27**, 1059-1063 (2006).
28. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Force*, Academic Press, Ch.4, New York (1992).
29. D. N. Yea, S. M. Lee, S. H. Jo, H. P. Yu, and J. C. Lim, Preparation of environmentally friendly amino acid-based anionic surfactants and characterization of their interfacial properties for detergent products formulation, *J. Surfactants Deterg.*, **21**, 541-552 (2018).

#### Authors

- Jong Choo Lim; Ph.D, Professor, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea; jongchoo@dongguk.edu
- Ye-jin Lee; MS, Graduate Student, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea; yejin9949@gmail.com
- Ki-ho Park; MS, Graduate Student, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea; pkh@aekyung.kr
- Hee-dong Shin; Graduate Student, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea; wonhyoprince@naver.com