

高分子 界面活性劑에 관한 研究 (第 4 報)

—나트륨 알파술폰 脂肪酸 알릴에스테르 올리고머類의 界面活性—

李承烈 · 金珍顯 · 南基大

忠北大學校 工科學 工業化學科

Studies on the Polymeric Surfactants (IV)

— Surface Activities of Sodium α -Sulfo Fatty Acid Allyl Ester Oligomers —

Lee, Seung-Yeoll · Kim, Jin-Heon · Nam, Ki-Dae

Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk National University

(Received Sep. 20, 1989)

ABSTRACT

A series of four sodium α -sulfo fatty acid allylester oligomers such as sodium α -sulfo lauric acid allylester oligomer, sodium α -sulfo myristic acid allyl ester oligomer, sodium α -sulfo palmitic acid allyl ester oligomer and sodium α -sulfo stearic acid allyl ester oligomer were examined for surface tension, defloculation effect and emulsifying power.

Also critical micelle concentration (cmc) was evaluated. Consequently, these sodium allyl α -sulfo aliphatic carboxylate oligomers show o/w type emulsifying agent and dispersion effect in 1g/100ml solution.

I. 序 論

界面活性劑는 오늘에 이르러서는 數千餘種에 이르고 그의 應用範圍도 매우 넓어서 相互界面이 存在하는 모든 産業分野에서 使用되고 있다. 더욱이 附加價値의 向上 및 製造工程의 合理化에 力을 擔當하고 오늘에 이르러서는 그 重要性이 더욱 增大되고 있다.¹⁾ 한편 界面活性劑의 組成도 低分子化合物로부터 텔로머, 올리고머 高分子界面活性劑, 바이오 界面活性劑, 실리콘系 界面活性劑 및 弗素系 界面活性劑 등이 새로이 出現되고 있고 새로운 構造를 갖는 新素材가 많이 研究되고 있다.²⁾

특히 高分子界面活性劑는 界面活性能을 갖고 있는 官能基를 結合시킨 것을 始作³⁾으로 石油資源에 각종 共重合物⁴⁾ 高分子天然物과 官能基를 갖는 것과 그라프트 重合物等 各種 올리고머, 合成高分子界面活性劑가 開發되어 그에 대한 應用研究도 많이 進行되어 各 産業分野에서 使用이 점차 增加되고 있다.⁵⁾

炭素數 12~18 範圍의 高級脂肪酸 아릴系 올리고머에 新水性 官能基를 導入시킨 α -술폰 脂肪酸鹽 陰이온性 高分子界面活性劑 즉 sodium α -sulfo lauric acid allyl ester oligomer, sodium α -sulfo myristic acid allyl ester oligomer, sodium α -sulfo palmitic acid allyl ester oligomer 및 sodium α -sulfo stearic acid allyl ester oligomer 등 4種

의 합성에 대한 것(第3報)에 發表하였고 本 研究에서는 이들에 대한 界面活性能을 試驗하였다. 즉 희박한 水溶液에서의 表面張力, 分散性 및 乳化力 등을 測定하여 比較檢討하였다.

II. 界面活性的 實驗

本 研究에서는 高分子界面活性劑에 관한 第3報의 方法으로 合成한 allyl α -sulfo aliphatic carboxylate oligomer 類 5種에 대하여 이들의 나트륨 黃酸鹽 水溶液에 대한 表面張力, 分散能 및 乳化力 등의 界面活性能을 다음과 같은 方法으로 實驗하였다.

II-1. 表面張力の 測定

알킬基의 炭素數 10~18 範圍의 sodium allyl α -sulfo aliphatic carboxylate oligomer 類의 表面張力은 Fisher surface tensiometer (Model 20) 를 使用하여 0.01~1.00 (g/100ml) 濃度範圍內에서 一定濃度の 水溶液에 대하여 ring method로 常溫 (25°C)에서 各各 測定하였다.

이때 使用한 platinum-irridium 合金고리는 測定에 앞서 벤젠, 아세톤, 크롬酸 混液 그리고 물 順으로 잘 씻고 gas burner로 赤熱한 다음, 다시 물로 잘 씻어 乾燥하였다. 여기서 測定한 값은 다음式에 의하여 補正하였다.

$$S = P \times F$$

여기서 S는 表面張力の 참값이고 P는 겉보기값이다. 그리고 F는 다음 關係式으로부터 算한 補正因子이다.

$$F = 0.7250 + \frac{0.01452p}{C^2(D-d)} + 0.04534 - \frac{0.679r}{R}$$

여기서 R은 platinum-irridium고리의 半徑, r는 고리 wire의 半徑, P는 表面張力の 겉보기값, D는 水液의 密度, d는 油相의 密度 그리고 C는 고리의 길이이다.

이 測定結果는 Fig. 1에 圖示하였다.

II-2. 分散能의 測定

分散能은 Maba의 實驗方法⁶⁾을 引用하여 sodium allyl α -sulfo aliphatic carboxylate oligomer 類 5種에 대하여 0.1% 및 1.0% 水溶液 400ml에 분

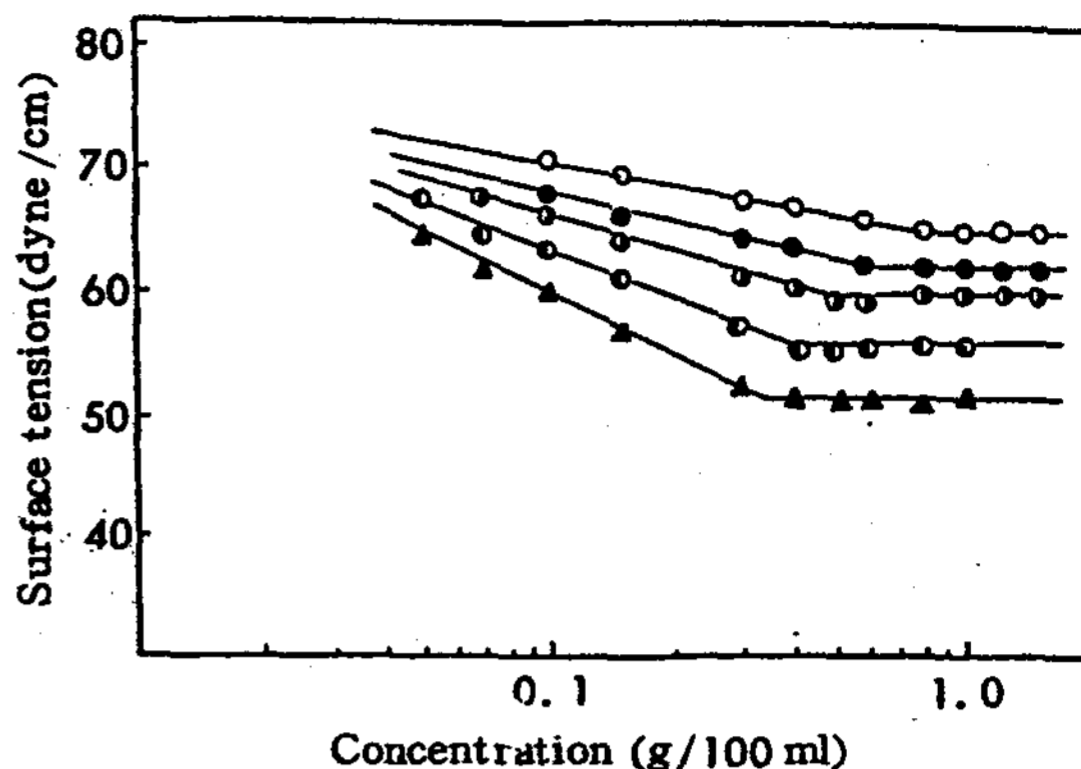


Fig. 1. Surface tension versus log concentration curves of sodium allyl α -sulfo aliphatic carboxylate oligomers at 25°C

- : Sodium allyl α -sulfo caprate oligomer
- : Sodium allyl α -sulfo laurate oligomer
- : Sodium allyl α -sulfo myristate oligomer
- : Sodium allyl α -sulfo palmitate oligomer
- ▲ : Sodium allyl α -sulfo stearate oligomer

散媒로 carbon black 과 탄산칼슘 各各 10g씩을 混合하여 30分間 激烈하게 혼든 다음 25±0.2°C의 恒溫水槽안에 조용히 놓아두고 一定時間동안 沈降되는 量을 測定하였다.

이 結果는 Fig. 2와 3에 各各 圖示하였다.

II-3. 乳化力の 測定

乳化力은 Kimura의 方法⁷⁾을 適用하여 植物性油인 大豆油와 石油에서 벤젠을 擇하여 各各 乳化力을 測定하였다. 즉 유리덮개로 密封할 수 있는 눈금이 새겨진 30cm길이의 메스실린더에 0.5% 濃度水溶液 10ml를 取하고 여기에 大豆油 및 벤젠 등 乳化實驗液 100ml를 加하여 30分間 激烈하게 흔들어서 乳化시키고 恒溫水槽안에서 (25±0.2°C) 一定時間마다 乳化相의 부피에 대한 比率을 求하여 乳化力으로 表示하였다.

이 結果는 Fig. 4와 5에 圖示하였다.

III. 界面活性的 試驗結果 및 考察

III-1. 表面張力

물 속의 물分子는 分子間引力으로 熱力學的으로 安定하고 에너지 準位가 낮은 凝集狀態를 이루고 있으

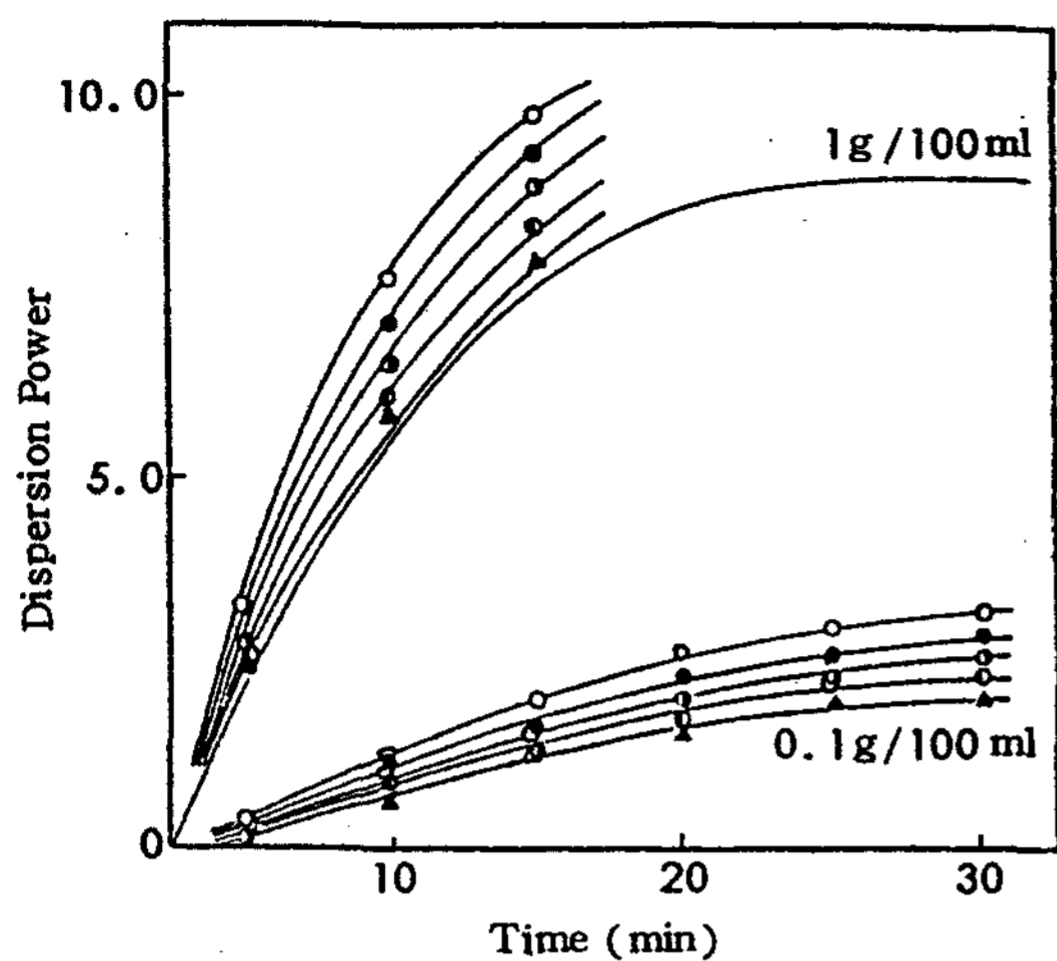


Fig. 2. Dispersion power of sodium allyl α -sulfo aliphatic carboxylate oligomers for calcium carbonate at 25°C

- : Sodium allyl α -sulfo caprate oligomer
- : Sodium allyl α -sulfo laurate oligomer
- ⊙ : Sodium allyl α -sulfo myristate oligomer
- ⊖ : Sodium allyl α -sulfo palmitate oligomer
- ▲ : Sodium allyl α -sulfo stearate oligomer

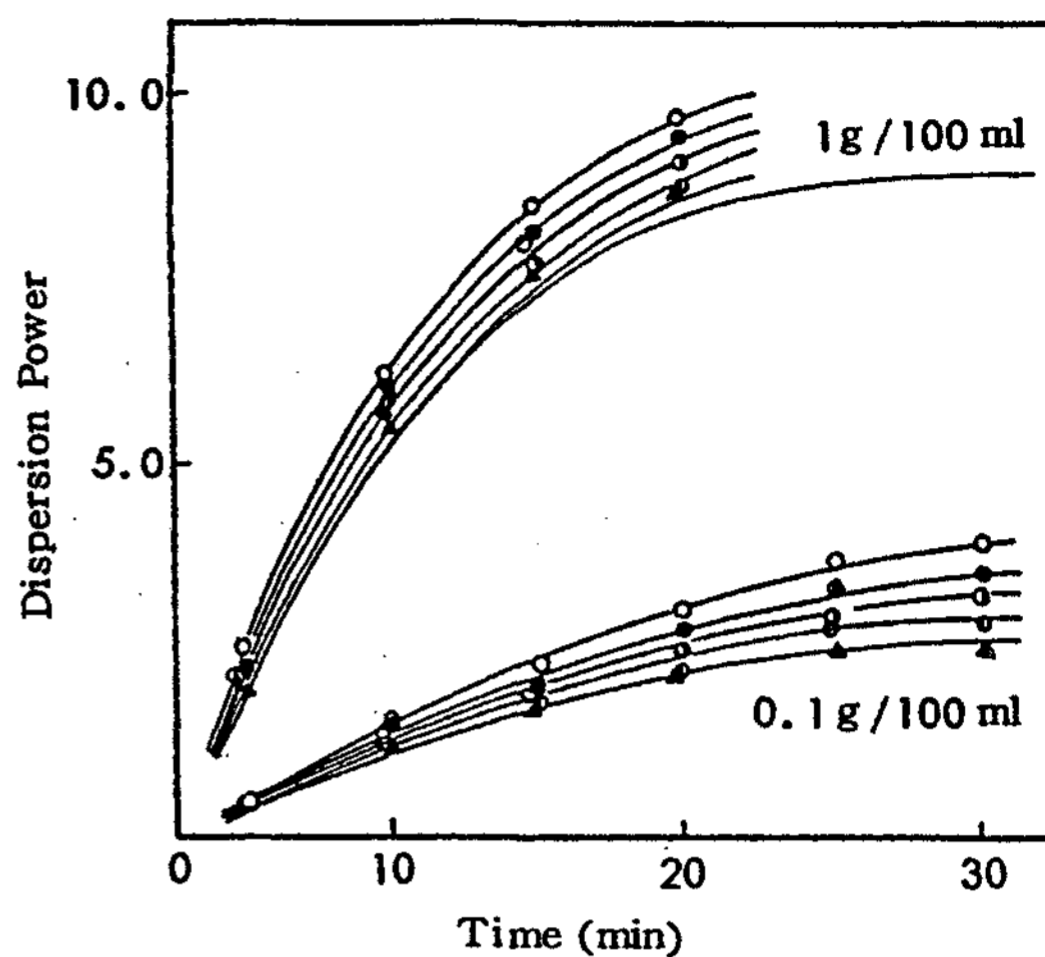


Fig. 3. Dispersion power of sodium allyl α -sulfo aliphatic carboxylate oligomers for carbon black at 25°C

- : Sodium allyl α -sulfo caprate oligomer
- : Sodium allyl α -sulfo laurate oligomer
- ⊙ : Sodium allyl α -sulfo myristate oligomer
- ⊖ : Sodium allyl α -sulfo palmitate oligomer
- ▲ : Sodium allyl α -sulfo stearate oligomer

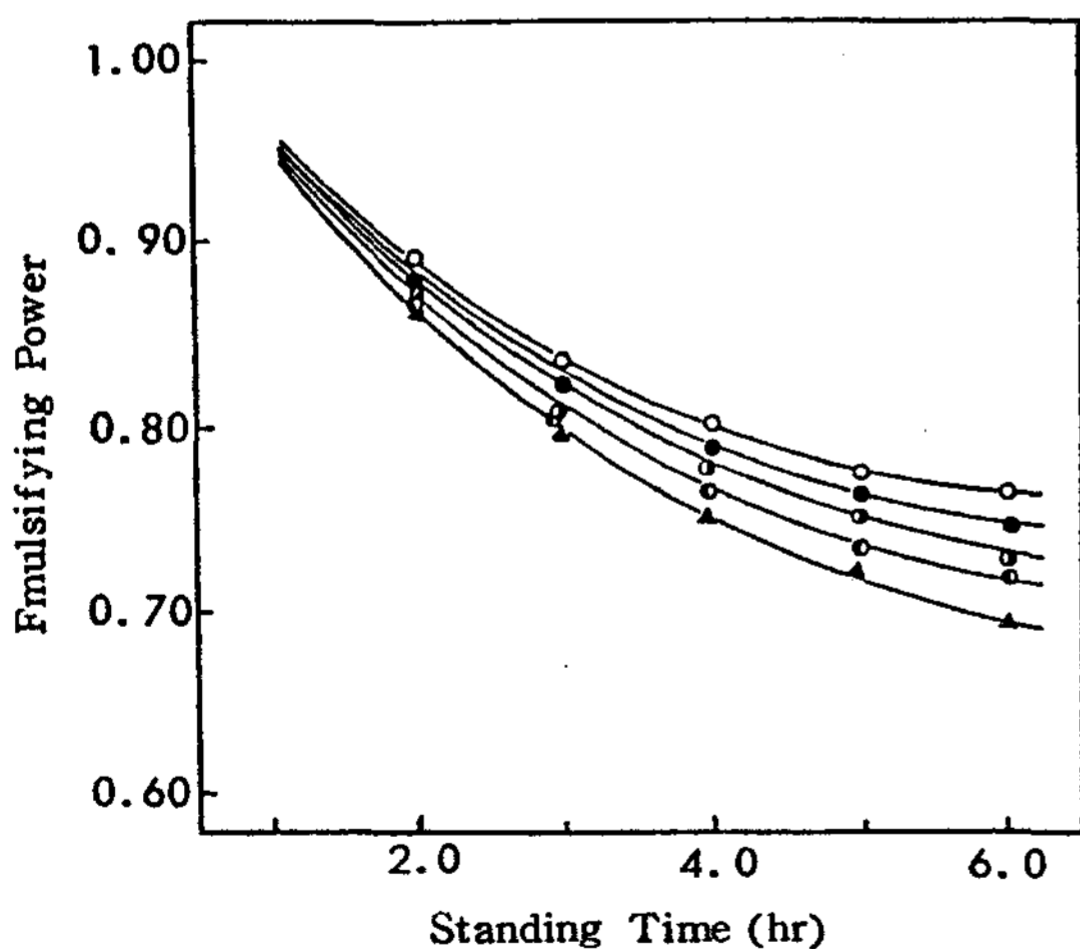


Fig. 4. Emulsifying power of sodium allyl α -sulfo aliphatic carboxylate oligomers for benzene at 25°C

- : Sodium allyl α -sulfo caprate oligomer
- : Sodium allyl α -sulfo laurate oligomer
- ⊙ : Sodium allyl α -sulfo myristate oligomer
- ⊖ : Sodium allyl α -sulfo palmitate oligomer
- ▲ : Sodium allyl α -sulfo stearate oligomer

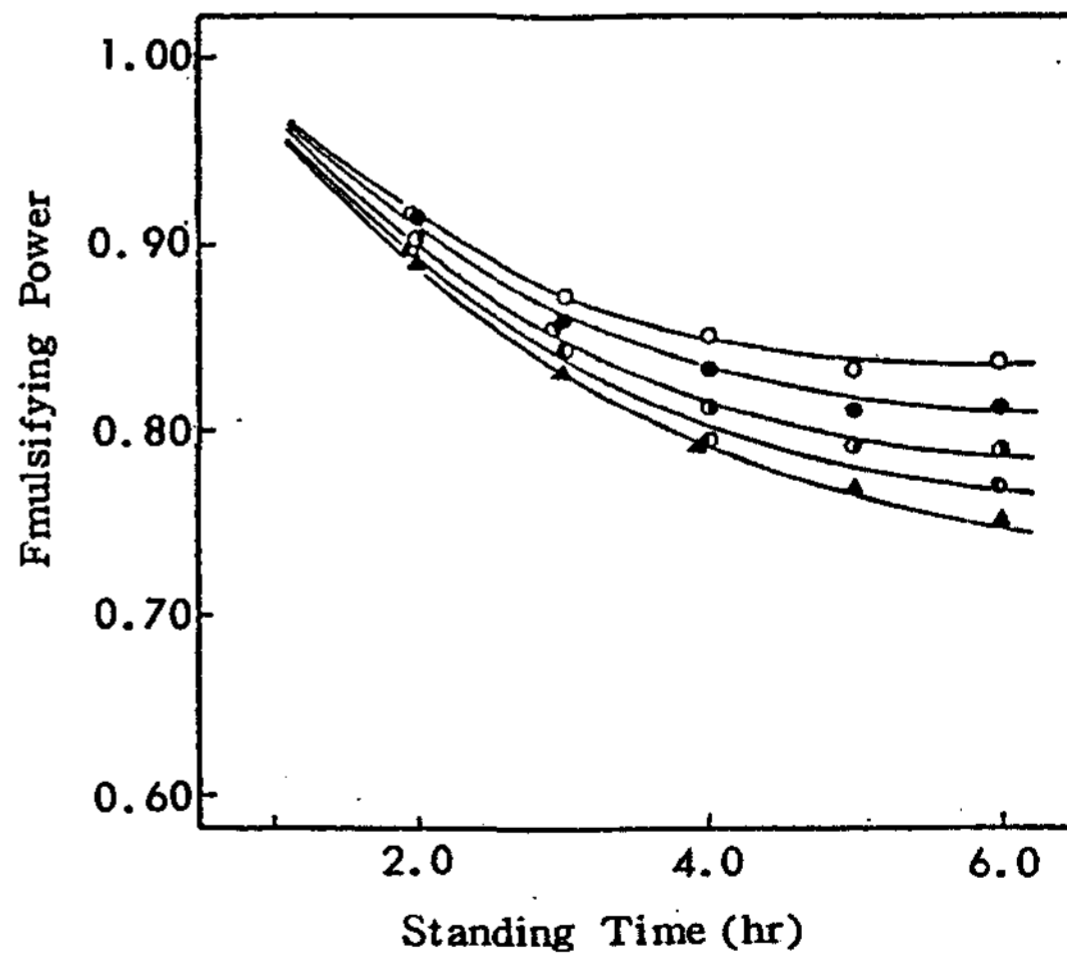


Fig. 5. Emulsifying power of sodium allyl α -sulfo aliphatic carboxylate oligomers for soybean oil at 25°C

- : Sodium allyl α -sulfo caprate oligomer
- : Sodium allyl α -sulfo laurate oligomer
- ⊙ : Sodium allyl α -sulfo myristate oligomer
- ⊖ : Sodium allyl α -sulfo palmitate oligomer
- ▲ : Sodium allyl α -sulfo stearate oligomer

나, 界面에서의 물분자는 大氣로부터 이러한 引力을 받지 못하므로 물속의 분자들 보다는 弱하게 拘束되어 있다고 생각할 수 있다. 따라서 에너지 準位가 比較的 높고 熱力學的으로 不安定하므로 表面積을 縮小시키려 한다. 이와 같은 現象이 表面張力으로 나타나는 것이다. 表面張力은 表面에서 分子間 作用하는 凝集力의 크기라고 할 수 있다. 따라서 凝集력이 큰 物質은 表面張力도 크게 나타난다. 一般的으로 固體의 凝集力은 液體의 凝集力보다 크기 때문에 固體의 表面張力 다시 말하면 表面에너지도 크다. 물은 分子間 水素結合으로 말미암아 凝集력이 크기 때문에 다른 液體와 比較하여 相對적으로 表面張力도 크다. 그러나 여기서 界面活性劑를 加하면 물 表面 즉 液體와 氣體間 界面에 吸着하여 分子間的 親水性基는 물 方向으로 그리고 疎水性基는 大氣 方向으로 向하게 되므로 물 表面은 마치 界面活性劑와 같은 有機物 溶液 表面처럼 되어 元來의 물 表面보다 表面張力이 減少한다. 表面張力의 測定은 一般的으로 JIS로 規定된 界面活性劑의 工業規格에 따른 滴下法을 널리 利用되어 왔지만 本 實驗에서는 一定濃度の 水溶液에 대하여 ring method法으로 一定溫度(25°C)에서 測定하였다. 순수한 물의 表面張力은 溫度에 따라 다르다. 즉 0°C에서 75.6 dyne/cm, 20°C에서 72.6 dyne/cm, 40°C에서 69.6 dyne/cm 및 100°C에서 58.9 dyne/cm⁸⁾이고 陰이온性 界面活性劑인 C₁₀~C₁₈ 範圍의 나트륨 α-술폰 脂肪酸 에틸에스테르의 0.1% 水溶液의 表面張力은 常溫에서 30~40 dyne/cm이다. 本 研究에서 合成한 5種의 나트륨 α-술폰 脂肪酸 알릴 에스테르 올리고머의 表面張力을 II-1의 方法으로 測定한 結果는 Fig. 1이다. 이 結果 대부분 55~65 dyne/cm를 나타내었다. 이는 親水性部分의 炭素數보다 5~8의 重合도를 갖는 올리고머의 特性을 나타내는 것으로 다른 一般的 界面活性劑보다 表面張力 低下能이 떨어지지 않는 것이다.

III-2. 臨界미셀濃度

界面活性劑의 水溶液은 어느 濃度範圍에서 粘度, 溶解度, 界面張力, 表面張力, 끓는점 오름, 어는점 내림 및 蒸氣壓等 物理化學的 性質이 크게 變化한다.⁹⁾ 이와같은 變化로부터 미셀이 形成되는 臨界미셀濃度 (Critical Micelle Concentration, CMC로 略함)

를 推定할 수 있다.

臨界미셀濃度の 測定에 關하여 여러가지 方法이 있다. 즉 可溶化法, 스펙트럼染料法, 擴散法, 浸透係數法, 電氣傳導法, 密度法, 粘度法, 表面張力法, 光散亂法, X線濃析法, 膜電位法 등이 있으며^{10,11)}이 중 에서 測定 精度가 가장 좋은 方法은 光散亂法, 可溶化法 및 表面張力法이다. 本 研究에서는 表面張力法을 適用하여 Fig. 5의 變曲點에서 測定하여 Table 1에 表示하였다. 미셀의 形成은 CMC와 密接하게 關係되나 臨界미셀濃度は 熱力學的 舉動으로 여러 因子의 影響을 받는다. 즉, 一般的으로 界面活性劑의 界面活性이 크면 미셀은 쉽게 形成되고 CMC도 낮다. 그리고 Harkins의 主張¹²⁾에 의하면 미셀表面의 吸着이라고 보고 미셀크기가 一定하게 되는 것이 아니고 低濃度로부터 점차 生盛되는 것이라 한다.

本 研究에서 合成한 나트륨 α-술폰 脂肪酸 알릴 에스테르 올리고머類의 CMC는 0.35g/100 ml ~ 0.75 g/100 ml 濃度範圍이고 脂肪酸의 炭素數增加에 따라 增加되는 現象을 가져왔다.

III-3. 分散能

一般的으로 高分子界面活性劑는 濃度變化에 따라 그 舉動이 다르다. 低濃度에서는 分散粒子의 表面에 吸着하여 粒子사이에 相互連結이 可能하여 凝集力이 作用하고 高濃度에서는 粒子表面을 올리고머가 둘러싸기 때문에 粒子사이에 立體障壁가 생기고 粒子사이에 會合에 의해 凝集이 防害받기 때문에 分散劑로서의 效果를 나타낸다.

水溶液中에서 疎水性의 固體粒子를 分散하는 경우 陰이온性 界面活性劑가 特히 效果가 있고 固體表面에 吸着配向하여 親水化하는 대로 分散粒子에 荷電을 일으켜 電氣二重層의 形成을 이루어 安定한 分散體를 얻게 된다.

顔料 등의 固體粒子의 分散性を 測定하는 간단한 方法으로는 沈降法이 있다. 一般的으로 分散法이 좋은 것은 沈降速度가 느리고 平衡에 이르면 沈降體積은 粒子가 細分되어 密着하여 堆積하는 것이 적게 된다. 本 研究에서 分散媒가 炭酸칼슘인 경우에 Fig. 2에 카본블랙인 경우는 Fig. 3에 圖示하였다. 이들은 모두가 0.1g/100 ml의 低濃度에서 뛰어난 凝集效

Table 1. Critical micelle concentration of sodium allyl α -sulfo aliphatic carboxylate oligomers

Comp'd	CMC (g/100ml)	Γ_{cmc} (dyne/cm)
Cs	0.75	65
Ls	0.55	62
Ms	0.48	60
Ps	0.40	56
Ss	0.35	52

Compound:

- Cs : Sodium allyl α -sulfo caprate oligomer
- Ls : Sodium allyl α -sulfo laurate oligomer
- Ms : Sodium allyl α -sulfo myristate oligomer
- Ps : Sodium allyl α -sulfo palmitate oligomer
- Ss : Sodium allyl α -sulfo stearate oligomer

果에 의해 沈降速度가 상당히 빠름을 보여주고 있으며 1g/100ml 보다 高濃度의 경우는 分散粒子 사이에 會合에 의해 우수한 分散效果를 나타내고 있음은 義治의 研究¹⁴⁾와 잘 一致한다.

이 實驗에서 나타난 凝集作用과 分散作用은 陰이온性 高分子界面活性劑가 갖는 注目할 만한 特性이다. 또한 低濃度에서는 一般的으로 凝集性이 커서 多分子層 吸着으로 말미암아 疎水性을 갖는 것으로 본다.

一般的으로 粉體의 沈降速度는 이른바 Stoke의 法則에 支配되며 分散能力이 있는 界面活性劑는 分散表面에 吸着된다. 이것은 界面活性劑가 分散粒子의 周圍에 溶媒和層을 形成하여 分散作用을 나타내는 것이라 생각되기 때문이다. 그리고 高濃度에서의 良好한 分散性은 飽和吸着을 나타내어 Langmuir型 吸着等溫線이 얻어짐을 알았다.

III-4. 에멀션의 安定度

分散相을 그것과 混合되지 않는 連續相內에 微細한 粒狀으로 分散시키는 것이 乳化現象이며 여기서 生成된 分散系가 에멀션(emulsion)이다. 에멀션에 대한 Alexander의 主張¹⁵⁾에 의하면 서로 混合되지 않는 두 液相의 한쪽을 다른相에 分散시키면 두 液相의 界面의 面積이 커지므로 系는 熱力學的으로 不安定하게 된다. 따라서 이 系를 安定化시키기 위하여는 두 液相에 대하여 各各 親和性이 있는 라디칼을 分子內에 共有하고 系의 安定性을 높이는 作用을 하는 第

三의 成分을 添加할 必要가 있으며 이것이 乳化劑(emulsifier)이다. 따라서 에멀션은 分散相, 連續性 및 乳化劑 등으로 이루어진 系이다.

連續相이 水相인 경우에는 O/W型 에멀션, 그리고 油相인 경우에는 W/O型 에멀션이 되며 이러한 型態를 支配하는 要因은 물과 기름의 容積比, 溫度 및 乳化過程에 있어서의 機械的 操作, 乳化容器 壁의 물 또는 기름에 대한 性質 그리고 特히 乳化劑의 種類이다. 一般的으로 乳化劑가 많이 溶解하는 液相이 連續相이 되기 쉽다는 Bancroft 規則¹⁶⁾이 잘 알려져 있다. 에멀션은 液體가 分裂하여 微細한 液滴이 되는 過程과 이 液滴이 再結合하여 元來의 液體로 되돌아가는 過程等 두가지 競爭過程의 均衡으로 이루어진다.¹⁷⁾ 分裂은 빠른 過程이고 再結合 즉 凝集過程은 느린 過程이므로 分裂過程에서는 攪拌機의 種類, 攪拌速度 粘度等 動的 性質이 작용하고 凝集過程에서는 乳化劑의 種類 및 濃度 등의 平衡的 性質이 작용한다. 그리고 界面化學的 性質 등이 各各 乳化에 있어서 重要하게 關與한다. 또한 에멀션의 安定性은 分散相과 連續相의 相分離가 일어나는 時間을 測定하여 評價할 수 있다.

本 研究에서 5種의 나트륨 α -술폰 脂肪酸 알릴 에스테르 올리고머類에 대하여 2-3의 方法에 의하여 一定濃度의 水溶液을 連溶液을 連續相으로 하고 有機溶媒인 벤젠과 植物性 기름인 大豆油를 分散相으로 하여 에멀션形成과 相對的인 安定度를 測定하여 그 結果를 Fig. 4와 5에 各各 圖示하였다. Fig.에서 보는 바와 같이 이 高分子 界面活性劑의 水溶液은 매우 優秀한 乳化力을 갖고 있음을 알 수 있고 安定한 에멀션을 形成할 수 있기 때문에 여러 用途의 乳化劑로서 價値있는 利用이 期待된다.

이 化合物들의 乳化力은 疎水性部分의 炭素數 增加에 따라 乳化力이 떨어지는 傾向을 나타내었고 또한 식물성기름인 大豆油가 有機溶媒인 벤젠보다 良好하게 觀察되었으며 전반적으로 乳化傾向은 重合度가 없는 單分子形 界面活性劑보다 優秀한 O/W型 乳化劑임을 보여주고 있다.

IV. 結 論

炭素數 12~18인 sodium α -sulfo aliphatic allyl ester oligomer類 5種의 臨界미셀濃度(CMC)

는 0.35g/100ml~0.75g/100ml 濃度範圍였고 表面張力 低下能 55~56 dyne/cm이다.

특히 0.1g/100ml 의 低濃度에서는 凝集력이 좋았고 1g/100ml 高濃度에서는 分散성이 뛰어나 安定한 에멀션을 얻을 수 있었다. 粉體의 沈降速度는 이른바 stoke의 法則에 支配되며 分散能力이 있는 界面活性劑는 低濃度에서는 分散表面에 吸着되어 일어나는 것이고 高濃度에서는 分散粒子的 表面에서 會合에 의하여 일어남을 確認하였고 大豆油나 벤젠에서 O/W型 乳化劑로 良好한 結果를 나타내었다.

文 獻

1. M. J. Schick, F. M. Fowkes: "Surfactant Science Series", Vol. 1-Vol. II, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel (1980)
2. 李學教, 朴英緒: "界面活性劑工業의 現況과 技術開發動向", 産業研究員(1986)
孫周煥, 蘇富永: "界面活性劑의 研究開發 및 技術開發動向", 대한화학회지 투고증,(1989)
3. U. P. Strauss, H. L. Jorgenson, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1873 (1961)
4. R. G. Bistline et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **33**, 44 (1956)
5. 谷崎義治, 油化學, **34**(11), 973.(1985)
6. 馬場, 竝木, 前田, 工化, **67**, 2077(1964)
7. 高矯, 大矯, 桑村, 油化學, **24**, 43(1975)
8. International Critical Tables, **4**, 432 (1928)
9. W. M. Linfield, *Surfactant Science Series*, **7**, 470, Nonionic Surfactant, Marcel Dekker Inc., New York and Basel (1976)
11. N. Sata and K. Kyuzyo: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 177 (1953)
12. K. A. Wright, A. D. Abbott, V. Siverts and H. V. Tartar, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 549 (1939), M. L. Carrin and W. D. Harkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 679 (1947), S. H. Herjfield: *J. Phys. Chem.*, **56**, 953 (1952)
13. W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, **15**, 763 (1947)
14. 谷崎義治, 油化學, **34**(11), 9 (1985)
15. J. Alexander: *Colloid Chemistry*, p. 102 Reinhold Publisher's Corp., New York, U.S.A. (1924)
16. W. D. Bancroft, *J. Phys. Chem.*, **17**, 501 (1913)
17. P. Shermann, *Emulsion Science*, Academic Press, New York, U.S.A. (1968)