

글리시돌을 원료로 한 비이온 계면활성제 합성에 관한 연구

임종주[†] · 김병조* · 최규용*

동국대학교-서울 화공생명공학과
100-715 서울특별시 중구 필동3가 26
*에이케이캡텍(주) 중앙연구소
305-805 대전광역시 유성구 신성동 217-2
(2011년 7월 21일 접수, 2011년 8월 15일 채택)

A Study on Synthesis of Glycidol Based Nonionic Surfactant

Jong Choo Lim[†], Byeong Jo Kim* and Kyu Yong Choi*

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, 26 Pil-dong 3-ga, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea
*AK ChemTech Central Research Lab., 217-2 Sinseong-dong, Yuseong-gu, DaeJeon 305-805, Korea
(Received 21 July 2011; accepted 15 August 2011)

요 약

글리시돌과 라우릭산으로부터 PGLE와 PGLE3 비이온 계면활성제를 합성하였으며, 합성한 계면활성제들의 구조를 ¹H 및 ¹³C NMR 분석을 통하여 확인하였다. PGLE와 PGLE3 비이온 계면활성제의 CMC는 각각 3.59×10^{-2} mol/L, 8.80×10^{-2} mol/L이며, CMC에서의 표면장력 값은 각각 26.09 mN/m과 28.68 mN/m이었다. 동적 표면장력 측정 결과에 의하면 PGLE와 PGLE3 비이온 계면활성제 모두, 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자에 의하여 비교적 짧은 시간 내에 포화되었으며, 1 wt% PGLE와 PGLE3 계면활성제 시스템들의 접촉각은 각각 25.5°와 9.5° 나타내었다. 비극성 오일 n-decane과 1 wt% 계면활성제 수용액 사이의 계면장력은 시간에 따라 감소하며, PGLE와 PGLE3 시스템 모두 20분 이내에 평형에 도달하였고, 평형에서의 계면장력 값은 각각 0.42 mN/m과 0.53 mN/m를 나타내었다. PGLE 비이온 계면활성제가 PGLE3 비이온 계면활성제에 비하여 거품 안정성이 큼을 확인하였으며, 이러한 거품 안정성 측정 결과는 표면장력 측정 결과와도 일치하였다. 계면활성제, 물, 비극성 탄화수소 오일로 이루어진 3성분 시스템에 보조계면활성제를 첨가하여 25~60 °C의 온도에서 상평형 실험을 수행한 결과, lower phase 마이크로에멀전 혹은 oil in water 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역만이 관찰되었다.

Abstract – The PGLE and PGLE3 nonionic surfactants were synthesized from the reaction between glycidol and lauryl acid and their structures were confirmed by ¹H and ¹³C NMR analysis. The CMCs of PGLE and PGLE3 surfactants were found to be 3.59×10^{-2} mol/L and 8.80×10^{-2} mol/L respectively and the surface tensions at their CMC conditions were 26.09 mN/m and 28.68 mN/m respectively. Dynamic surface tension measurement has shown that the adsorption rate of surfactant molecules at the interface between air and surfactant solution was found to be relatively fast in both surfactant systems, presumably due to high mobility of surfactant molecules. The contact angles of PGLE and PGLE3 nonionic surfactants were 25.5° and 9.5° respectively. Dynamic interfacial tension measurement showed that both surfactant systems reached equilibrium in 20 minutes and the interfacial tensions at equilibrium condition in both systems were 0.42 mN/m and 0.53 mN/m respectively. The PGLE surfactant system has indicated higher foam stability than the PGLE3 surfactant system, which is consistent with surface tension measurement. The phase behavior experiments performed at 25–60 °C in systems containing nonionic surfactant, water, n-hydrocarbon oil and cosurfactant showed a lower phase or oil in water microemulsion in equilibrium with excess oil phase at all conditions investigated during this study.

Key words: Glycidol Nonionic Surfactant, Critical Micelle Concentration, Surface Tension, Interfacial Tension, Contact Angle

1. 서 론

계면활성제는 세척력, 유화력, 가용화력(solubilization capacity), 분산력, 침투력, 기포력(foaming ability) 등의 특성에 따라 섬유, 제

지, 사진, 도료, 화장품, 의약품, 농약, 금속, 토목·건축, 윤활유, 식품, 전자 등 많은 산업 분야에서 다양한 용도로 사용되고 있다. 계면활성제는 친수성의 대전성 유무에 의하여 이온 계면활성제(ionic surfactant)와 비이온 계면활성제(nonionic surfactant)로 분류되며, 이온 계면활성제는 친수성이 음전하를 띠고 있는 음이온 계면활성제(anionic surfactant)와 양전하를 띠고 있는 양이온 계면활성제

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jongchoo@dongguk.edu

(cationic surfactant), 그리고 pH 조건에 따라 음전하 또는 양전하를 띠는 양쪽 계면활성제(zwitterionic surfactant)로 구별된다.

특히 비이온 계면활성제는 이온 계면활성제에 비하여 낮은 임계마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)와 큰 회합수(aggregation number), 높은 가용화력, 특정 온도에서 마이셀 용액이 surfactant-rich phase와 surfactant-lean phase로 분리되는 운점(cloud point) 현상, 낮은 기포력 및 비교적 경도와 전해질 농도에 덜 민감한 성질 등의 장점들을 갖고 있어서 세제, 샴푸, 세정제 등의 생활 용품을 비롯한 다양한 산업에서 널리 사용되고 있다[1-11]. 또한 비이온 계면활성제의 CMC는 비교적 낮아서 낮은 농도의 계면활성제를 물에 첨가하여도 계면활성제 집합체(aggregate)를 쉽게 형성하게 된다. 예를 들면, 계면활성제의 종류와 특성에 따라 단분자층(monolayer), 이중층(double layer), 마이셀(micelle), 역마이셀(reverse micelle), 마이크로에멀전(microemulsion), 액정(liquid crystal), 리포솜(liposome) 등과 같은 다양한 종류의 초분자적 미세구조(molecular assembly)를 얻을 수 있으며, 이러한 계면활성제의 초분자적 미세구조를 고기능성 나노 입자와 분자 자기조립 박막 제조에 응용하는 기술에 관하여 연구가 활발하게 진행되고 있다[10-13].

세계적으로 화학물질이 환경에 미치는 영향과 화학물질의 안정성이 사회문제화 되면서 계면활성제의 생분해성, 독성이 환경에 미치는 악영향들이 알려지고 관련 환경규제 조치가 확대되었다. 이에 따라서 환경친화적인 계면활성제 합성 방법과 기술 개발에 관하여 많은 관심이 집중되었으며, 또한 산업기술이 미세화, 고도화되고 생활수준이 향상되면서 자원 및 에너지 절약 등에 노력을 기울이면서 부가가치가 높은 정밀화학 제품 생산을 위한 더욱 진보된 기술 및 성능을 갖는 새로운 계면활성제의 개발에 대한 요구가 높아지고 있다. 최근 계면활성제 기술개발 동향은 특수한 용도의 계면활성제를 적용하는 응용기술 개발과 환경오염을 적게 하는 생분해성 계면활성제, 기능성을 높여 상승효과를 유발시키는 다기능성 계면활성제, 인체의 안전성을 높여 주는 저자극성 및 무독성 계면활성제, 기존의 합성품과는 다른 미생물을 이용한 계면활성제, 그리고 신소재로 각광을 받고 있는 불소 및 실리콘 계통 계면활성제 등이 주류를 이루고 있다. 최근 세계적으로 화학물질의 안전성, 환경에 미치는 화학물질의 영향이 사회문제화됨에 따라 우수한 침투력, 분산력, 유화력 등의 고기능 계면활성능력을 가지며, 소량으로 효과가 발휘되어 자원 절약이 가능하고, 안전성과 생분해성이 높은 계면활성제의 개발이 주목을 받고 있다[12,13].

최근의 비이온 계면활성제 시장은 환경 및 건강에 대한 인식이 높아지면서 친환경 제품에 대한 관심이 크게 증대됨에 따라 천연 원료를 사용한 천연계 계면활성제 시장이 성장세를 나타내고 있다. 천연계 계면활성제는 석유계 계면활성제와 비교하여 제조 원가가 상대적으로 높지만 선진기술력을 적용하여 가격을 낮춤으로써 본격적인 시장이 형성될 것으로 예상된다. 특히 안전을 추구하는 사회적 요구에 맞춰서 레시틴(lecithin), 사포닌(saponin) 등의 천연물 및 슈거에스테르(sugar ester), 폴리글리세린에스테르(polyglycerin ester), 솔비탄(sorbitan), 글루코오스(glucose) 등의 천연 유래품을 사용한 천연 유래 자기분해성 계면활성제와 생체계면활성제(biosurfactant) 등에 관하여 일본, 미국, 영국, 독일 등의 선진국들을 중심으로 활발히 연구가 진행되어 왔다[12,13]. 예를 들어, 환경독성을 대체할 수 있는 대표적 비이온 계면활성제로서 고급 알코올에 에틸렌옥사이드(ethylene oxide, EO)를 부가시킨 고급 알코올 에톡실레이트

(alcohol ethoxylate) 화합물이 개발되어 다양한 산업 분야에서 사용되고 있다. 이러한 고급 알코올 에톡실레이트는 식물성 원료로부터 유도된 물질이기 때문에 환경적 측면에서는 기존에 다양한 용도로 사용해오던 알킬페놀 에톡실레이트(alkylphenol ethoxylate)보다는 우수하나, 직쇄상의 분자 구조를 가지고 분자 내에 페닐기가 없기 때문에 성능 측면에서는 열등한 것으로 알려져 있고 비용적인 면에서도 경쟁력이 떨어지는 것으로 알려져 있다[12,13]. 따라서 직쇄상의 분자 구조를 가지는 기존 계면활성제의 한계를 극복하고, 좀 더 입체적인 구조를 가지며, 환경친화적일 뿐만 아니라 세정력, 유화력 등의 특성이 우수하고 생분해성이 우수한 계면활성제의 개발이 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 글리시돌(glycidol)과 라우릭산(lauryl acid)을 원료로 한 환경친화적 비이온 계면활성제를 합성하고 합성한 계면활성제의 CMC, 표면장력, 계면장력, 점도, 접촉각(contact angle) 및 거품 안정성(foam stability) 등의 계면 특성을 평가하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

2,3-dihydroxypropyl dodecanoate(PGLE, $C_{15}H_{30}O_4$, 분자량 274.39) 비이온 계면활성제와 2,3-dihydroxy-propyl 3-(2-(2-(undecyloxy)-ethoxy)ethoxy)propanoate(PGLE3, $C_{21}H_{42}O_7$, 분자량 406.55) 비이온 계면활성제 합성에 사용한 글리시돌(glycidol $C_3H_6O_2$, 순도 99%)과 라우릭산(lauric acid $C_{12}H_{24}O_2$, 순도 99%), 라우릭산 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide, EO) 3몰($C_{18}H_{36}O_5$, 순도 98%)은 (주)한농화성과 Sigma-Aldrich에서 구입하여 별다른 정제과정 없이 그대로 실험에 사용하였다.

상평형 실험에 사용한 비극성 오일로는 순도 99% 이상의 데칸(n-decane), 도데칸(n-dodecane), 테트라데칸(n-tetradecane), 헥사데칸(n-hexadecane) 등을 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 사용하였으며, 보조계면활성제(cosurfactant)로는 순도 99% 이상의 부탄올(n-butanol), 헥산올(n-hexanol), 옥탄올(n-octanol), 노난올(n-nonanol) 등의 알코올을 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 사용하였다. 계면활성제 시료 제조에 사용된 물은 증류 및 이온교환 장치를 거친 3차 증류수를 사용하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. PGLE 비이온 계면활성제 합성

500 mL 5구 둥근바닥 플라스크에 라우릭산(200.32 g, 1.00 mole)과 KOH(2.8 g, 0.05 mole)를 넣고 70 °C에서 1시간 정도 교반시킨 후에, 글리시돌(74.08 g, 1.23 mole)을 넣고 교반하였다. 이 혼합물을 150 °C에서 5시간 동안 교반한 후에, 온도를 180 °C로 올려서 3시간 더 교반을 하였다. 이때의 반응혼합물을 기체크로마토그래피(GC)로 분석하여 라우릭산의 양이 10% 미만임을 확인하였으며, 반응 혼합물을 감압증발기를 이용하여 완전히 농축하여 생성물 257 g (수율 93.6%)을 얻었다. 그 중의 일부 1.2 g을 silica 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(25 ID×250 mm, 3:2 hexane/EtOAc)를 통과시켜 분석용 시료(1.01 g)를 얻었다. TLC, NMR과 FT-IR 등을 이용하여 시료를 분석하였으며, 분석 조건은 다음과 같다. TLC(1:1 hexane/EtOAc) R_f 0.28; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 4.16-4.03 (2H, m), 3.82-3.79 (1H, m), 3.55-3.53 (2H, m), 2.36-2.32 (2H, m), 1.63-1.59

(2H, m), 1.30-1.28 (16H, m), 0.91-0.87 (3H, t, $J=6.8$ Hz) ppm; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 175.6, 71.2, 66.6, 64.1, 35.0, 33.2, 30.8, 30.7, 30.5, 30.3, 30.2, 26.1, 23.8, 14.5 ppm.

2-2-2. PGLE3 비이온 계면활성제 합성

500 mL 5구 둥근바닥 플라스크에 라우릭산에 EO 3몰을 부가시킨 라우릭산 에틸렌 옥사이드(332.48 g, 1 mole)과 KOH (2.8 g, 0.05 mole)를 넣고 70 °C에서 1시간 정도 교반시킨 후에, 글리시돌(81.48 g, 1.36 mole)을 넣고 교반하였다. 이 혼합물을 150 °C에서 5시간 동안 교반한 후에, 온도를 180 °C로 올려서 3시간 더 교반을 하였다. 이때의 반응 혼합물을 GC로 분석하여 라우릭산 에틸렌 옥사이드의 양이 10% 미만임을 확인하였다. 반응 혼합물을 감압 증발기를 이용하여 완전히 농축하여 생성물 372 g(수율 91.5%)을 얻었다. 그 중의 1.1 g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(25 ID×250 mm, 3:2 hexane/EtOAc)를 통과시켜 분석용 시료 1.02 g을 얻었다. TLC, NMR과 FT-IR 등을 이용하여 시료를 분석하였으며, 분석 조건은 다음과 같다. TLC(2:3 hexane/EtOAc) R_f 0.22; ^1H -NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 4.17-4.03(2H, m), 3.84-3.72(2H, m), 3.71-3.63(6H, m), 3.69-3.62(1H, m), 3.49-3.45(2H, m), 2.39-2.32(6H, m), 1.69-1.57(2H, m), 1.31-1.24(16H, m), 0.93-0.86(3H, t, $J=6.8$ Hz) ppm; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 174.1, 72.2, 71.0, 70.7, 70.2, 69.7, 65.0, 62.9, 62.6, 33.7, 33.5, 31.6, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 28.7, 25.7, 24.5, 22.3, 13.0 ppm.

2-2-3. 상평형 실험

계면활성제-물-탄화수소 시스템에 대한 상평형 실험을 위하여 5 wt%의 계면활성제 수용액 시료를 제조하였으며, 계면활성제-물-탄화수소 오일의 3성분 시스템에 대한 상평형 실험을 위하여 5 wt% 계면활성제 수용액의 물과 오일의 비율이 부피 기준으로 1이 되도록 시료를 준비하였다. 준비한 시료들을 13 mm-ID 시험관에 10 mL 씩 각각 넣은 후 와류 믹서(vortex mixer)에서 약 30초 동안 교반하였다. 교반된 시료가 담긴 시험관을 온도가 ± 0.1 °C 범위까지 정확히 조절이 가능한 항온조에 넣고 25, 30, 40, 50, 60 °C의 각 온도 조건에서 약 10일 동안 시료가 평형에 도달하도록 하였으며, 단 10일 이상이 지나도 분리가 되지 않는 시료는 안정한 상태의 에멀전으로 간주하였다. 해당 온도에서 시료의 상의 외관과 부피의 변화가 없을 때를 시료가 평형에 도달한 것으로 간주하였다[4-12].

2-2-4. 계면활성제 물성 측정

합성한 계면활성제 PGLE와 PGLE3에 대하여 CMC, 표면장력, 계면장력, 점도, 접촉각 및 거품 안정성 등을 각각 측정하였다. 계면활성제 수용액의 표면장력은 DuNuoy ring tensiometer(K100, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였으며, 계면활성제의 임계 마이셀 농도 CMC는 농도 변화에 따른 표면장력을 측정한 결과로부터 계면활성제 농도를 증가시키기에 따라 더 이상 표면장력이 감소하지 않는 농도를 CMC로 결정하였다. 또한 계면활성제 수용액의 동적 표면장력(dynamic surface tension)은 maximum bubble pressure tensiometer(BP2, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였다.

계면활성제 수용액과 오일상 사이의 동적 계면장력(dynamic interfacial tension)은 spinning drop tensiometer(Site 04, Kruss, Germany)를 이용하여 측정하였다. 내경 3.5 mm의 원통형 모세관을 계면활성제 용액, 이온 정제수 순서로 세정한 후 다시 이온 정제수로 3회 행군 다음 건조시켜 사용하였다. 계면활성제 수용액을 모세관에 채운 후 10 μL 주사기를 이용하여 오일을 주입하여 시간에 따른 계

면장력을 측정하였다.

접촉각은 Kruss 사의 pendant drop tensiometer(DSA 100)를 사용하여 시료 부피 3.0 μL 을 유리 슬라이드 위에 떨어뜨린 3초 후부터 10초 간 측정된 평균 값을 사용하였다. 또한 계면활성제 수용액의 거품 안정성을 평가하기 위하여 Foamsan(IFAC, Germany)을 사용하였으며, 이를 위하여 1 wt% 계면활성제 수용액 시료 10 mL를 투명한 유리관에 주입한 다음, 질소 가스를 이용하여 거품을 형성시킨 후 시간에 따른 거품의 부피 감소를 측정하여 거품 안정성을 결정하였다. 계면활성제 수용액의 점도와 밀도는 모세관 점도계와 KEM 사의 밀도측정기(WBA-505, Japan)를 각각 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 합성한 계면활성제 분석

글리시돌을 원료로 한 비이온 계면활성제를 Fig. 1에 나타낸 방법을 사용하여 합성하였다. KOH 촉매를 사용하여 글리시돌과 라우릭산을 각각 반응시켜 150 °C 이상의 온도 조건에서 PGLE 비이온 계면활성제를 합성하였으며, 동일한 합성 방법으로 글리시돌과 3-(2-(2-(undecyloxy)ethoxy)ethoxy)propanoic acid를 반응시켜 PGLE3 비이온 계면활성제를 합성하였다. 합성된 계면활성제에 대하여 NMR 분석을 수행하여 구조를 확인하였으며, 그 결과를 Figs. 2와 3에 각각 나타내었다.

Figs. 2와 3에 나타낸 NMR 분석 결과에서 보면 반응에 참여한 라우릭산과 3-(2-(2-(undecyloxy)ethoxy)ethoxy)propanoic acid의 양만 다르기 때문에 기본적으로 같은 chemical shift 피크의 형태를 보이고 단지 assign한 양성자의 비율 차이만 있음을 알 수 있다. 4.16-4.03, 4.17-4.03 ppm 피크의 경우는 반응에 참여한 글리시돌의 탄소에 붙어있는 양성자를 나타내며, 3.29, 3.30, 4.58, 4.61 ppm 피크의 경우는 글리시돌의 OH 양성자이다. 또한 1.31-1.24, 1.69-1.57 ppm과 2.36-2.32, 3.49-3.45 ppm의 피크들은 반응에 참여한 라우릭산의 알킬 체인의 양성자이고 0.93-0.86, 0.91-0.87 ppm 피크의 경우는 라우릭산 알킬 체인의 말단 탄소에 붙어있는 양성자를 나타낸다.

합성한 PGLE와 PGLE3 계면활성제에 대하여 FT-IR 측정한 결과를 Fig. 4의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이 3351.36 cm^{-1} 와 1,640.13 cm^{-1} 에서의 스펙트럼은 각각 OH peak와 C=O peak이다. 마찬가지로 Fig. 4 (b)에 나타낸 PGLE3의 3,360.02 cm^{-1} 와 1,640.23 cm^{-1} 에서의 스펙트럼은 각각 OH peak와 C=O peak이다.

3-2. 상평형

계면활성제, 물, 비극성 탄화수소 오일로 이루어진 3성분 시스템에 대하여 25~60 °C의 온도에서 상평형 실험을 수행하였으며, 탄화수소 오일로는 데칸, 도데칸, 테트라데칸, 헥사데칸을 각각 사용하였다. 계면활성제 농도는 5 wt%로 하였고 물과 오일의 비율은 동

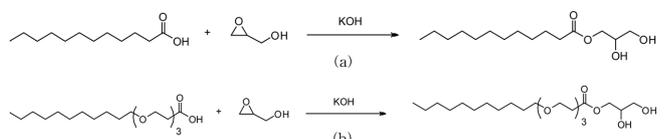
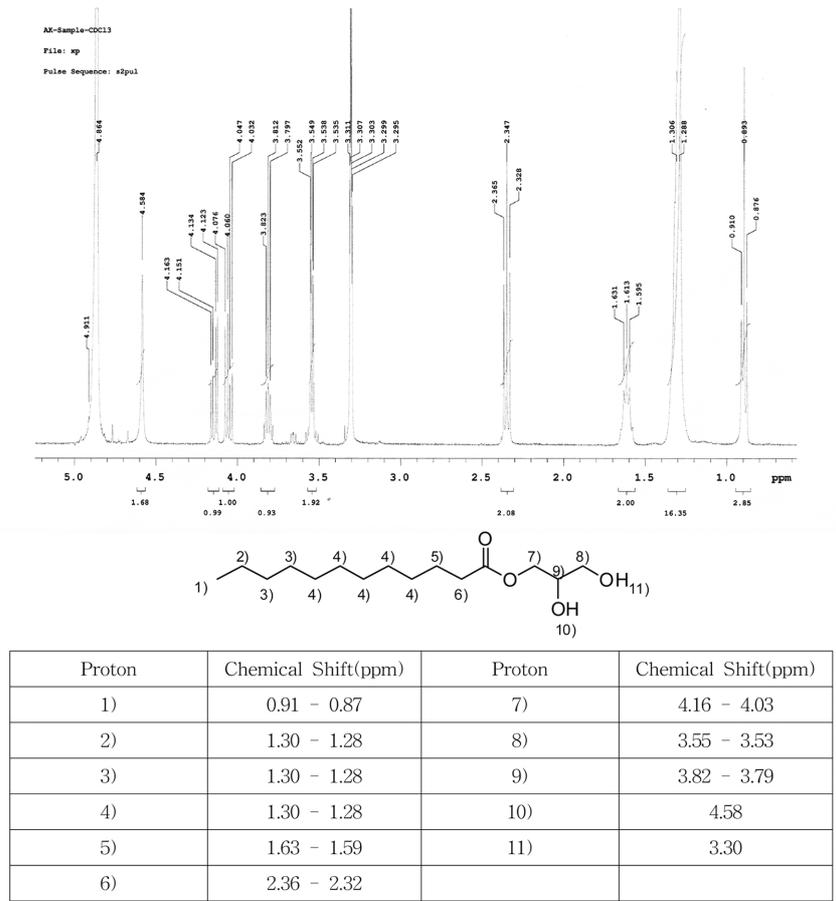
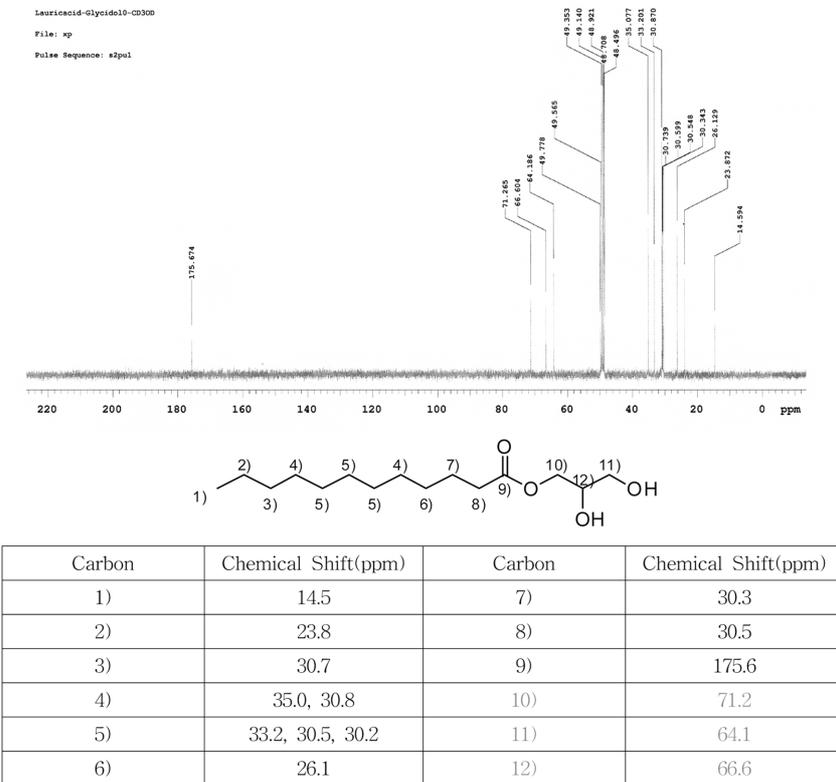


Fig. 1. Synthetic route; (a) PGLE, (b) PGLE3.

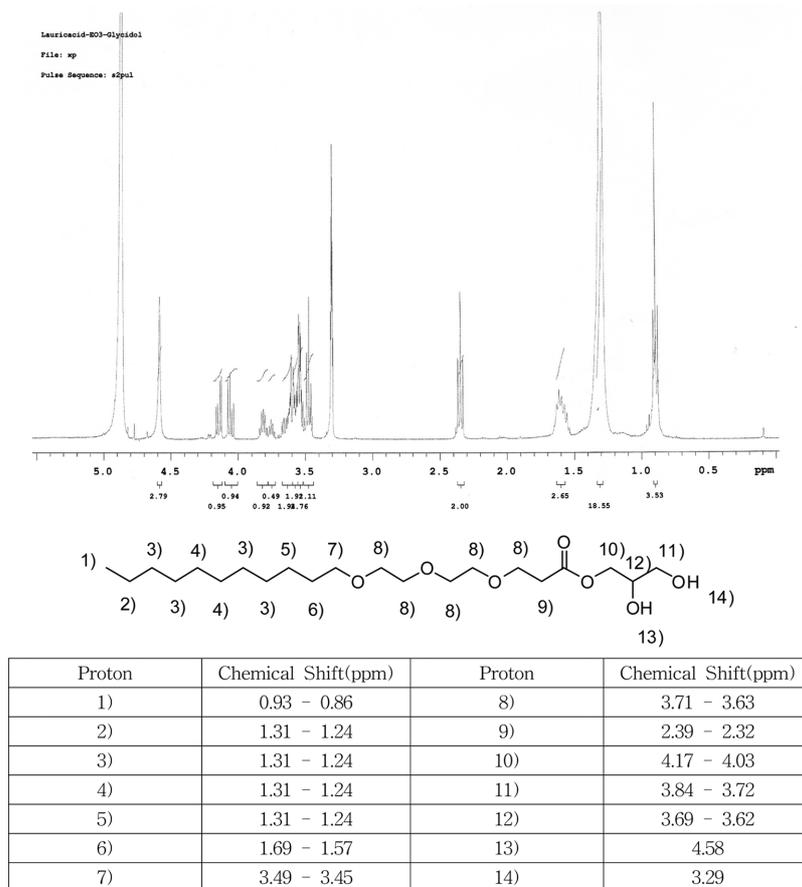


(a)

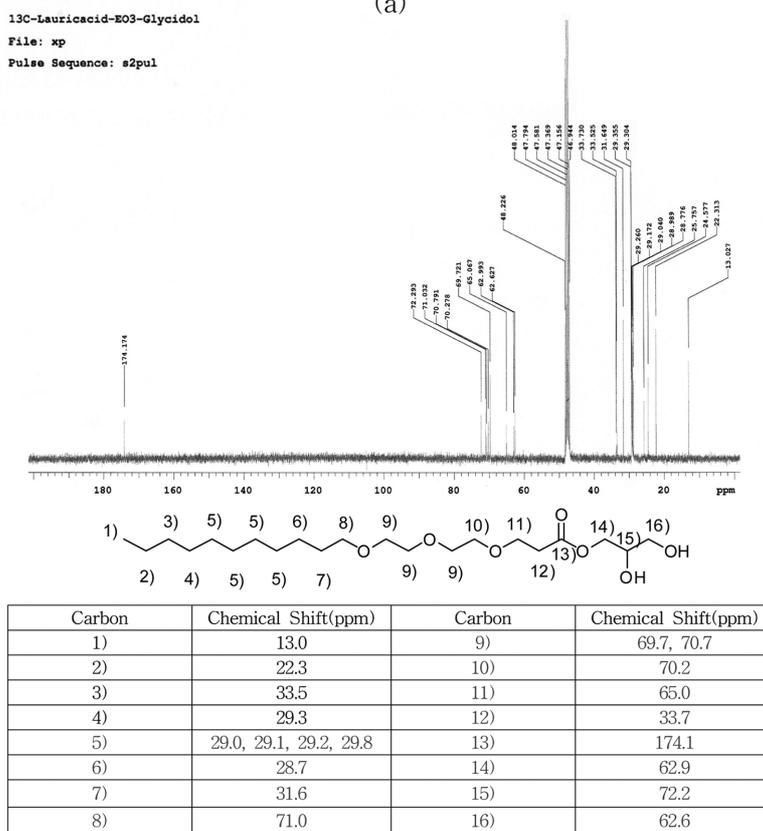


(b)

Fig. 2. NMR spectra of PGLE surfactant; (a) ¹H-NMR spectrum, (b) ¹³C-NMR spectrum.



(a)



(b)

Fig. 3. NMR spectra of PGLE3 surfactant; (a) ¹H-NMR spectrum, (b) ¹³C-NMR spectrum.

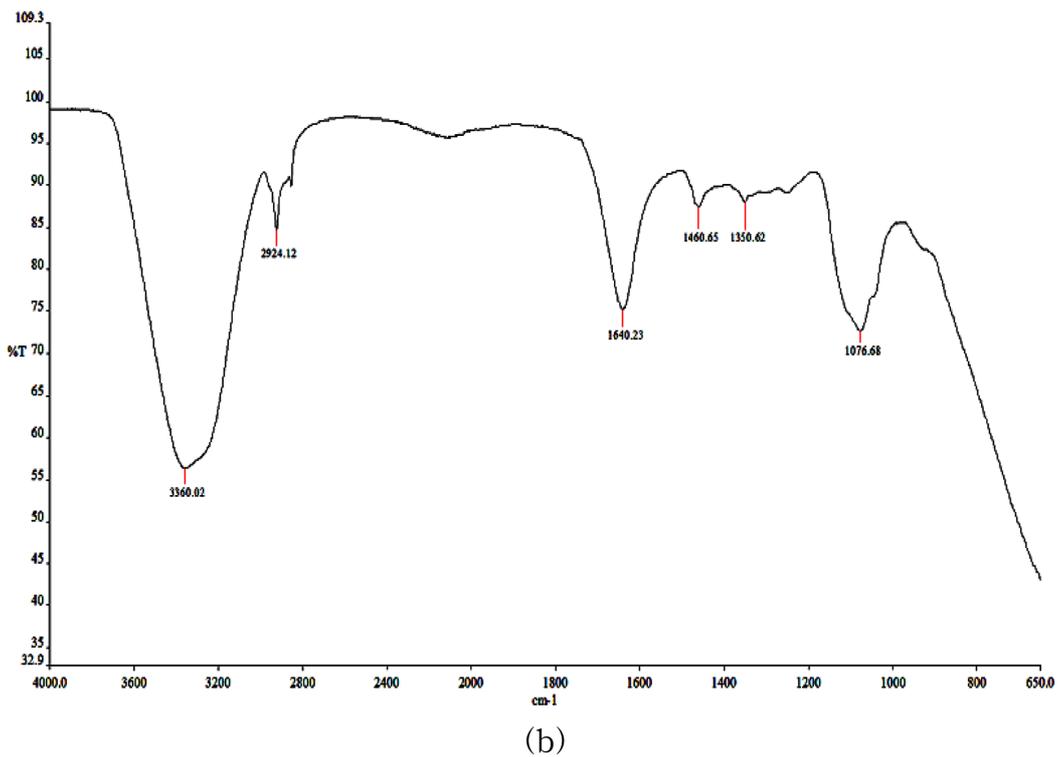
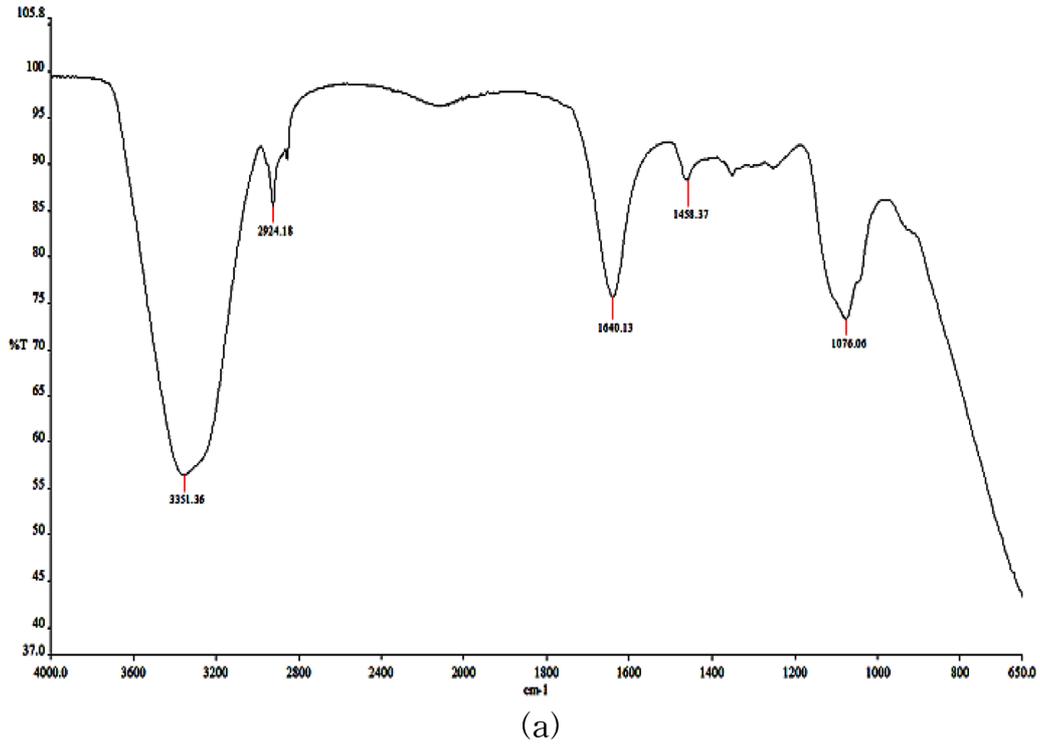


Fig. 4. FT-IR spectra of surfactant; (a) PGLE, (b) PGLE3.

일한 부피로 고정하여 상평형 실험을 진행하였다. PGLE와 PGLE3 계면활성제 시료를 25, 30, 40, 50, 60 °C의 항온조에 각각 넣고 약 10일 동안 관찰한 결과, 실험에서 사용한 온도 조건 하에서 PGLE와 PGLE3 계면활성제 모두 lower phase 마이크로에멀전 혹은 oil in water(O/W) 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역만이 관찰되었다. 따라서 middle-phase 마이크로에멀전 혹은

액정상을 형성하기 위해서는 계면활성제 시스템이 보다 소수성을 가지도록 하여야 하며, 이를 위해서는 온도를 증가시켜 비이온 계면활성제 시스템의 소수성을 증가시키거나 소수성을 띤 사슬 길이가 긴 알코올을 보조계면활성제로 첨가하는 방법 등을 적용할 수 있다[14-16].

계면활성제 시스템의 소수성을 증가시키는 방법으로서 계면활성

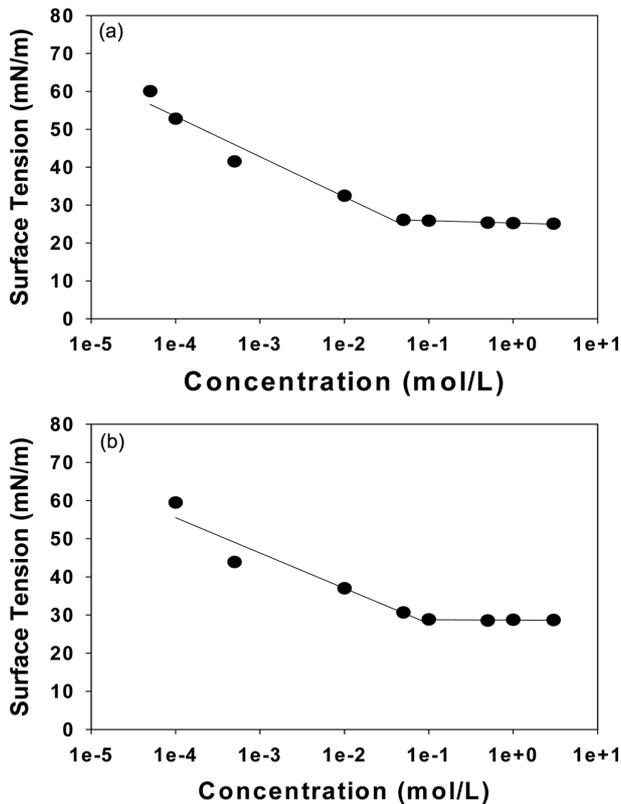


Fig. 5. Measurement of critical micelle concentration at 25 °C; (a) PGLE, (b) PGLE3.

제, 물, 비극성 탄화수소 오일로 이루어진 3성분 시스템에 보조계면활성제를 첨가하여 25~60 °C의 온도에서 상평형 실험을 수행하였다. 보조계면활성제로는 부탄올, 헥산올, 옥탄올, 노난올 등을 각각 사용하였으며, 질량 기준으로 계면활성제 대비 보조계면활성제의 비율인 A/S가 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0이 되도록 보조계면활성제를 각각 첨가하였다. 상평형 실험을 수행한 결과, 가장 소수성의 실험 조건인 PGLE-물-데칸의 3성분 시스템에 노난올을 보조계면활성제로 A/S=1.0 만큼 첨가한 경우에도 lower phase 마이크로에멀전 혹은 O/W 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역만이 관찰되었다. 즉, 물과 오일이 각각 연속상으로 존재하는 bicontinuous한 middle-phase 마이크로에멀전은 형성되지 않았으며, 이 결과로부터 본 실험에서 합성한 PGLE와 PGLE3의 계면활성제는 가용화제 혹은 O/W 유화제에 적합함을 알 수 있다.

3-3. 계면 특성 측정

PGLE와 PGLE3 비이온 계면활성제 수용액에 대하여 농도를 변화시키면서 측정한 표면장력 결과를 Fig. 5의 (a)와 (b)에 각각 나타

내었으며, Fig. 5의 결과로부터 결정된 CMC 값과 CMC에서의 표면장력 값을 Table 1에 요약하여 나타내었다. Fig. 5와 Table 1에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 PGLE 비이온 계면활성제의 CMC는 3.59×10^{-2} mol/L이며, CMC에서의 표면장력은 26.09 mN/m이다. 한편 PGLE3 비이온 계면활성제의 CMC 값은 8.80×10^{-2} mol/L이며, CMC에서의 표면장력은 28.68 mN/m이다. 이러한 PGLE와 PGLE3 비이온 계면활성제의 CMC 측정 결과는 일반적으로 비이온 계면활성제의 CMC가 $10^{-2} \sim 10^{-5}$ mol/L인 것과 일치하는 것을 알 수 있다[4-12,14]. 또한 PGLE3 비이온 계면활성제의 CMC 값과 CMC 조건에서의 표면장력 값이 PGLE 비이온 계면활성제에 비하여 모두 크게 나타난 것은 PGLE3 비이온 계면활성제는 PGLE 비이온 계면활성제에 에틸렌 옥사이드 3몰을 부가시켜 친수성을 증가시켰기 때문이다.

계면활성제 시스템의 동적 표면장력(dynamic surface tension) 측정은 평형에 도달했을 때의 표면장력 값 뿐 아니라 계면활성제가 수용액 상으로부터 공기와 액체의 계면에 도달하는 데 필요한 시간에 대한 자료를 제공하므로 세제 및 샴푸 등의 생활용품, 세정제, 코팅 및 프린팅, 전기도금, 스프레이 공정, 나노입자 제조 등 다양한 산업 분야에서의 계면활성제 적용 가능성에 관한 중요한 정보를 제공한다. 따라서 본 연구에서는 PGLE와 PGLE3 비이온 계면활성제 수용액에 대하여 maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 동적 표면장력을 각각 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 6의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다.

Fig. 6의 (a)와 (b)에 나타난 동적 표면장력 측정 결과에서 알 수 있듯이 PGLE와 PGLE3 계면활성제 시스템 모두 유사한 경향을 나타내며, 계면활성제 농도를 증가시키기에 따라 표면장력은 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 PGLE와 PGLE3 계면활성제 각각의 CMC 조건에 근접한 농도 조건에서는 Fig. 5에 나타난 CMC에서의 측정 값과 근접한 값을 가지며, CMC 이상의 농도 조건에서는 계면활성제 농도가 증가하여도 표면장력 값이 더 이상 감소하지 않고 일정한 값을 유지하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 PGLE와 PGLE3 비이온 계면활성제 시스템 모두, 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자에 의하여 비교적 짧은 시간에 포화되는 것을 나타낸다. 즉, 수용액 상으로부터 공기와 수용액 계면으로의 계면활성제 분자의 이동도(mobility)가 비교적 크기 때문에 계면활성제가 비교적 짧은 시간 내에 이동하며, 이는 짧은 시간 내에 공정이 완결되는 많은 산업 분야에서 PGLE와 PGLE3 계면활성제가 적용될 수 있음을 의미한다[12].

1 wt% 계면활성제 수용액과 비극성 탄화수소 오일 데칸 사이의 시간에 따른 동적 계면장력(dynamic interfacial tension)을 spinning drop tensiometer를 사용하여 25 °C에서 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 7의 (a)와 (b)에 나타내었다. 계면장력 측정 결과에서 볼 수 있

Table 1. Summary of physical properties of the synthesized surfactants measured at 25 °C

	CMC (mol/L)	Surface Tension ^a (mN/m)	IFT ^b (mN/m)	Contact Angle ^c (°)	Viscosity ^d (cP)	Foam Stability ^e (sec)
PGLE	3.59×10^{-2}	26.09	0.42	25.5	1.288	3862
PGLE3	8.80×10^{-2}	28.68	0.53	9.5	1.178	3200

^aMeasured at CMC.

^bInterfacial tension measured between 1 wt% surfactant solution and n-decane using a spinning drop tensiometer.

^cMeasured with 1 wt% surfactant concentration.

^dMeasured with 5 wt% surfactant concentration.

^eTime required to decrease foam volume by half where foams were initially generated with 1 wt% surfactant concentration.

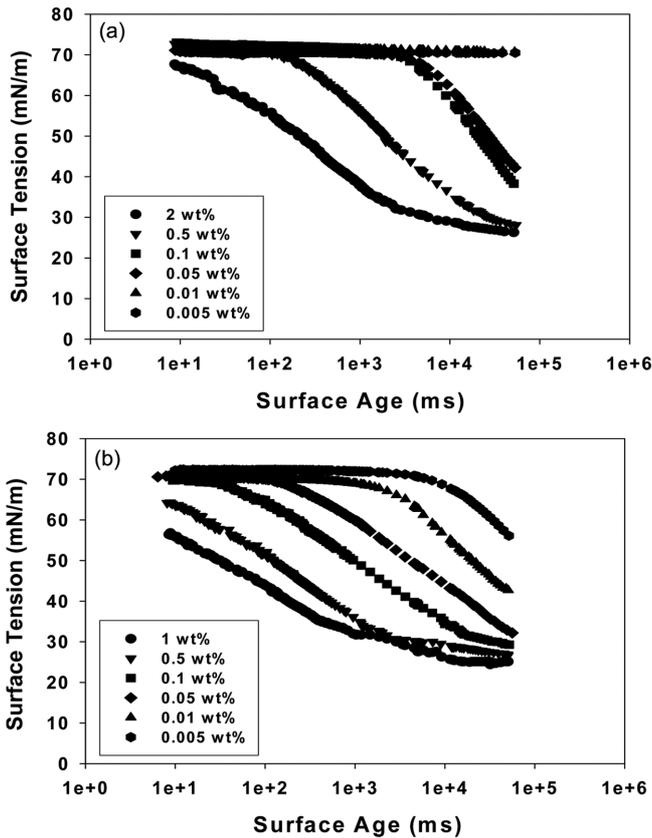


Fig. 6. Dynamic surface tension measurement at 25 °C by a maximum bubble pressure tensiometer; (a) PGLE, (b) PGLE3.

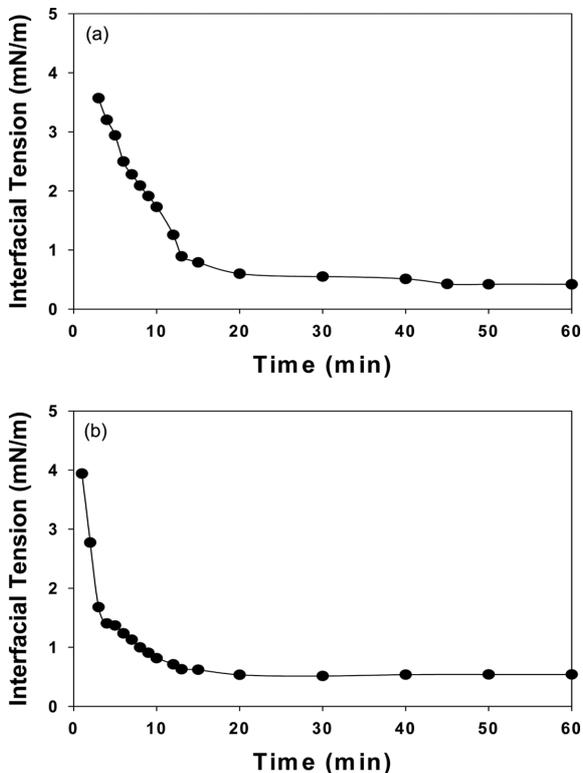


Fig. 7. Dynamic interfacial tension between 1 wt% surfactant solution and n-decane at 25 °C by a spinning drop tensiometer; (a) PGLE, (b) PGLE3.

듯이 시간에 따라 계면장력 값은 감소하며, PGLE와 PGLE3 시스템 모두 평형에 도달하는데 약 20분의 시간이 소요되는 것을 알 수 있다. Table 1에서 볼 수 있듯이 PGLE와 PGLE3 시스템의 평형에서의 계면장력 값은 각각 0.42 mN/m, 0.53 mN/m로서 일반적인 비이온 계면활성제 시스템의 lower phase 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역에서의 계면장력 측정 값과 비슷한 것을 알 수 있다[4-12,17,18]. 또한 소수성의 PGLE 비이온 계면활성제가 PGLE3와 비교하여 약간 작은 계면장력 값을 나타낸 결과는 상평형 실험 결과와 동일한 경향을 나타내었다. 즉, 계면활성제, 물, 비극성 탄화수소 오일의 3성분 시스템에서 lower-phase 마이크로에멀전이 excess 오일상과 평형을 이루는 비교적 친수성의 조건 하에서는 계면활성제 시스템의 소수성이 증가함에 따라 계면장력 값이 감소하는 것으로 알려져 있다[3,12].

Pendant drop tensiometer를 사용하여 1 wt% 계면활성제 수용액의 접촉각을 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 PGLE와 PGLE3 비이온 계면활성제 시스템들의 접촉각은 각각 25.5, 9.5°로서 PGLE3이 PGLE에 비하여 접촉각이 작음을 알 수 있는데 이는 PGLE3 비이온 계면활성제가 PGLE 비이온 계면활성제보다 에틸렌 옥사이드 3몰을 추가시킨 친수성이 큰 계면활성제이기 때문이다. 5 wt% 계면활성제 수용액의 점도를 25 °C의 항온조에서 모세관 점도계를 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 요약하여 나타내었다. Table 1의 결과에서 볼 수 있듯이 PGLE와 PGLE3 계면활성제 시스템들의 점도는 각각 1.288, 1.178 cP로서 PGLE의 점도가 PGLE3의 점도와 비교하여 약간 크지만 큰 차이는 없었다.

거품은 가스 버블이 액체 필름에 의해서 분리되어 분산되어 있는 콜로이드 시스템의 하나로서 식품, 생활용품, 세제, 건축용품(콘크리트), 소화기, 살충제, 제초제 등과 제품 외에도 광업(forth ore flotation), 환경(flotation, soil remediation), 제지 탈묵(deinking), EOR (enhanced oil recovery) 등 광범위한 산업분야에 적용되어 사용되고 있으며, 이러한 다양한 분야에서 고려하여 할 가장 중요한 특성 중의 하나가 거품 안정성 문제이다. 예를 들면 샴페인, 소다, 맥주, whipping 크림 등의 음식물과 면도용 크림, 샴푸, 목욕용 거품, 주방세제 등과 같은 생활용품의 경우에는 각 제품마다 요구되는 기간 동안에 거품이 파괴되지 않고 안정한 상태로 유지되어야 하며, 반면에 콘크리트와 일반세제 등과 같은 경우에는 거품이 짧은 기간 동안에 파괴되어야만 한다. 또한 증류탑 내에 존재하는 거품의 경우에도 열전달 효율을 저하시키므로 가능한 한 빠른 시간 내에 거품이 소멸되어야 한다[19-22].

계면활성제 수용액의 거품 안정성은 표면장력 값과 밀접한 관계가 있다. 계면활성제의 표면장력이 큰 경우에는 공기와 수용액의 계면에 흡착하는 계면활성제의 표면에너지 저하 효과가 낮으므로 계면은 상대적으로 높은 에너지 상태를 유지하게 되어 거품이 불안정하여 쉽게 깨지게 된다. 반면에 계면활성제의 표면장력이 작은 경우에는 계면활성제가 공기와 수용액의 표면에너지를 급격히 낮추게 되므로 계면은 낮은 에너지 상태를 유지하게 되어 거품이 안정하게 유지된다. 물론 거품의 안정성은 계면에 흡착된 계면활성제의 표면장력 저하 효과뿐 아니라 수용액으로부터 계면까지 이동하는 데 소요되는 계면활성제의 이동도(mobility)에 의해서도 영향을 받는다[12].

Foamsan을 사용하여 PGLE 및 PGLE3 비이온 계면활성제 수용액에 대한 거품 안정성을 25 °C에서 각각 측정하였다. 계면활성제

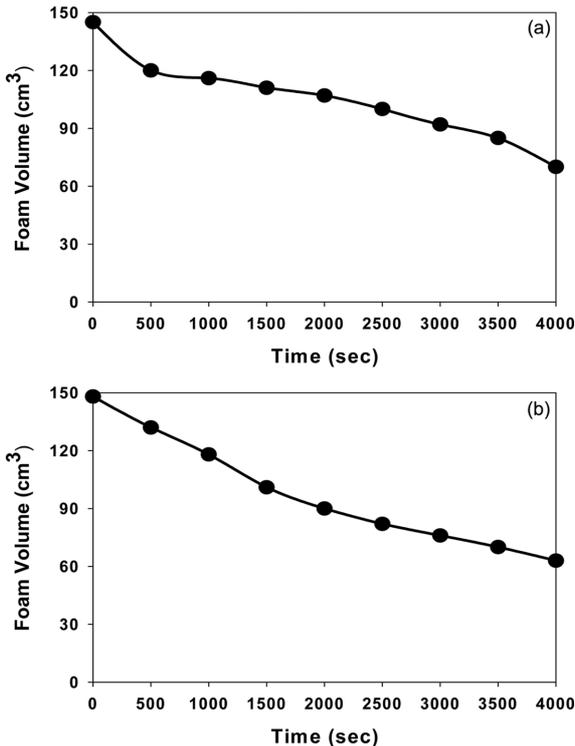


Fig. 8. Measurement of foam volume with time for 1% surfactant solution at 25 °C; (a) PGLE, (b) PGLE3.

수용액의 거품 안정성을 측정하기 위하여 150 cm³의 거품을 형성시킨 후 시간에 따른 거품의 부피 감소를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 또한 초기 형성된 거품의 부피가 반으로 감소하는데 소요되는 시간을 측정하여 계면활성제 시스템에 대한 거품 안정성 여부를 판단하였으며, 그 결과를 Table 1에 요약하여 나타내었다. Fig. 7의 결과에서 볼 수 있듯이 PGLE 비이온 계면활성제의 경우, PGLE3 비이온 계면활성제와 비교하여 시간에 따른 거품의 부피 감소가 천천히 일어나는 것을 볼 수 있다. 또한 Table 1에서 볼 수 있듯이 PGLE와 PGLE3 계면활성제 시스템에서 초기 형성된 거품의 부피가 반으로 감소하는데 소요되는 시간이 각각 3,862 초와 3,200초로서 PGLE 시스템의 거품 안정성이 더 큼을 알 수 있으며, 이러한 거품 안정성 측정 결과는 PGLE의 표면장력 값이 PGLE3에 비하여 작게 측정된 표면장력 결과와도 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 글리시도를 라우릭산과 3-(2-(2-(undecyloxy)ethoxy)ethoxy)propanoic acid를 반응시켜 PGLE와 PGLE3 비이온 계면활성제를 각각 합성하였으며, 합성된 계면활성제들에 대하여 ¹H 및 ¹³C NMR 분석을 수행하여 그 구조를 확인하였다. 계면활성제, 물, 비극성 탄화수소 오일로 이루어진 3성분 시스템에 대하여 25~60 °C의 온도에서 상평형 실험을 수행한 결과, lower phase 마이크로에멀전 혹은 O/W 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역만이 관찰되었을 뿐, 액정상 혹은 middle-phase 마이크로에멀전을 포함한 3상 영역은 나타나지 않았다. 계면활성제 시스템의 소수성을 증가시키는 방법으로서 계면활성제, 물, 비극성

탄화수소 오일로 이루어진 3성분 시스템에 보조계면활성제를 첨가하여 25~60 °C의 온도에서 상평형 실험을 수행한 결과, 가장 소수성의 실험 조건인 PGLE-물-데칸의 3성분 시스템에 노난올을 보조계면활성제로 A/S=1.0 만큼 첨가한 경우에도 lower phase 마이크로에멀전 혹은 oil in water(O/W) 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역만이 관찰되었다.

PGLE와 PGLE3 비이온 계면활성제 수용액에 대하여 농도를 변화시키면서 표면장력을 측정한 결과, PGLE 비이온 계면활성제의 CMC는 3.59×10^{-2} mol/L이며, CMC에서의 표면장력은 26.09 mN/m이며, PGLE3 비이온 계면활성제의 CMC 값은 8.80×10^{-2} mol/L이며, CMC에서의 표면장력은 28.68 mN/m이었다. 또한 maximum bubble pressure tensiometer를 사용하여 PGLE와 PGLE3 비이온 계면활성제 수용액에 대하여 동적 표면장력을 측정한 결과, PGLE와 PGLE3 계면활성제 시스템 모두, 계면활성제 분자의 이동도 (mobility)가 비교적 커서, 계면활성제가 수용액 상으로부터 계면까지 비교적 짧은 시간 내에 이동하여 공기와 수용액의 계면이 계면활성제 단분자에 의하여 비교적 짧은 시간에 포화되는 것을 알 수 있었다.

Spinning drop tensiometer를 사용하여 1 wt% 계면활성제 수용액과 비극성 탄화수소 오일 데칸 사이의 시간에 따른 계면장력을 측정한 결과에 따르면 계면장력은 시간에 따라 감소하며, PGLE와 PGLE3 시스템 모두 20분 이내에 평형에 도달하였다. PGLE와 PGLE3 시스템의 평형에서의 계면장력 값은 각각 0.42, 0.53 mN/m로서 일반적인 비이온 계면활성제 시스템의 lower phase 마이크로에멀전이 excess oil 상과 평형을 이루는 2상 영역에서의 계면장력 측정값과 비슷하며, 소수성의 PGLE 비이온 계면활성제가 PGLE3와 비교하여 약간 작은 계면장력 값을 나타내었다.

Pendant drop tensiometer를 사용하여 1 wt% 계면활성제 수용액의 접촉각을 측정한 결과, PGLE와 PGLE3 비이온 계면활성제 시스템들의 접촉각은 각각 25.5, 9.5°이었으며, 5 wt% 계면활성제 수용액의 점도는 PGLE와 PGLE3 시스템이 각각 1.288, 1.178 cP로서 PGLE이 PGLE3과 비교하여 약간 크지만 큰 차이는 없었다. 또한 Foamsan을 사용하여 PGLE 및 PGLE3 비이온 계면활성제 수용액에 대한 거품 안정성을 25 °C에서 각각 측정된 결과, PGLE 비이온 계면활성제가 PGLE3 비이온 계면활성제에 비하여 거품의 안정성이 크며, 이러한 거품 안정성 측정 결과는 표면장력 측정 결과와도 일치하였다.

감 사

이 논문은 2010년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(Np. 2010-0021117).

참고문헌

1. Cutler, W. G. and Kissa, E., "Detergency : Theory and Technology, Surfactant Science Series," **20**, 1, Marcel Dekker, New York (1987).
2. Schwartz, A. M., "The Physical Chemistry of Detergency ed. E. Matijevic," Surface Colloid Sci., 195, Wiley, New York(1972).
3. Miller, C. A., Neogi, P., Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects, Surfactant Science Series, **17**, 150, Marcel Dek-

- ker, New York(1985).
4. Ko, H. K., Park, B. D. and Lim, J. C., "Studies on Phase Behavior in Systems Containing NP Series Nonionic Surfactant, Water, and D-Limonene;" *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **11**(6), 679-686(2000).
 5. Ko, H. K., Lee, J. K., Park, S. J., Park, B. D., Hong, J. K., Park, S. K. and Lim, J. C., "Phase Behavior Study in Systems Containing AEO Nonionic Surfactant, Cosurfactant, Water, and Oil;" *HWAHAK KONGHAK*, **40**(3), 316-323(2002).
 6. Lee, J. G., Bae, S. S., Cho, I. S., Park, S. J., Park, B. D., Park, S. K. and Lim, J. C., "Effect of Cosurfactant on Microemulsion Formation and Cleaning Efficiency in Systems Containing Alkyl Ethoxylates Nonionic Surfactant, D-Limonene and Water;" *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **16**(5), 664-671(2005).
 7. Lee, J. G., Bae, S. S., Cho, I. S., Park, S. J., Park, B. D., Park, S. K. and Lim, J. C., "Effect of Solvents on Phase Behavior and Flux Removal Efficiency in Alkyl Ethoxylates Nonionic Surfactant Based Cleaners;" *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **16**(5), 677-683(2005).
 8. Lim, J. C., "Effect of Cosurfactant on Intermediate Phase Formation in Systems Containing Alkyl Ethoxylate Nonionic Surfactant, Water and Lubricant;" *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **16**(6), 778-784(2005).
 9. Lim, J. C., "Solubilization of Hydrocarbon Oils by C₁₂E₈ Nonionic Surfactant Solution;" *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **45**(3), 219-225(2007).
 10. Bae, M. J. and Lim, J. C., "Solubilization Mechanism of Hydrocarbon Oils by Polymeric Nonionic Surfactant Solution;" *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **47**(1), 24-30(2009).
 11. Bae, M. J. and Lim, J. C., "Dynamic Behavior Study in Systems Containing Nonpolar Hydrocarbon Oil and C₁₂E₅ Nonionic Surfactant;" *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **47**(1), 46-53(2009).
 12. Lee, S., Kim, B. J., Lee, J. G. and Lim, J. C., "Synthesis and Characterization of Interfacial Properties of Sorbitan Laurate Surfactant;" *Appl. Chem. Eng.*, **22**(1), 37-44(2011).
 13. Rang, M. J., Kim, J. D., Oh, S. G., Lee, B. M., Lim, J. C., Hong, J. D., Kang, H. H. and Lee, J. G., *The Recent Research Trends in Colloid and Surface Chemistry*, 45, KOSFT, Seoul(2007).
 14. Bae, M. J. and Lim, J. C., "Dynamic Behavior Study Using Videomicroscopy in Systems Containing Nonpolar Hydrocarbon Oil and C₁₀E₅ Nonionic Surfactant Solution;" *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **20**(5), 473-478(2009).
 15. Mitchell, D. J., Tiddy, G. J. T., Waring, L., Bostock, T. and Macdonald, M. P., "Phase Behaviour of Polyoxyethylene Surfactants with Water. Mesophase Structures and Partial Miscibility (Cloud Points);" *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79**(1), 975-1000(1983).
 16. Ghosh, O. and Miller, C. A., "Liquid-Crystalline and Microemulsion Phase Behavior in Alcohol-Free Aerosol-OT/Oil/Brine Systems;" *J. Phys. Chem.*, **91**(17), 4528-4535(1987).
 17. Lee, S. K., Han, J. W., Kim, B. H., Shin, P. G., Park, S. K. and Lim, J. C., "Solubilization of Sulfur Compounds in the Diesel Oil by Nonionic Surfactants;" *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **10**(4), 537-542(1999).
 18. Bae, M. J. and Lim, J. C., "Solubilization Mechanism of n-Octane by Polymeric Nonionic Surfactant Solution;" *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **20**(1), 15-20(2009).
 19. Lim, J. C., "Effect of Formation of Calcium Soap or Calcium Carbonate on Foam Stability in Aqueous Surfactant Systems;" *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **15**(8), 929-935(2004).
 20. Lai, K. Y. and Dixit, N., *Foams: Theory, Measurements, and Applications*, eds. Prudhomme, R. K. and Khan, S. A. **57**, 315, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York(1996).
 21. Exerowa, D. and Kruglyakov, P. M., *Foam and Foam Films: Theory, Experiment, Application*, **5**, 1, Studies in Surface Science, Elsevier, Amsterdam(1988).
 22. Garrett, P. R., *Defoaming: Theory and Industrial Application*, ed. Garrett, P. R. **45**, 1, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York(1993).