

고분자 계면활성제에 관한 연구(제6보)
—알파 술폰 지방산 음이온성 올리고머 계면활성제의 계면성—

정 노 희 · 박 상 석 · 정 환 경 · 조 경 행* · 남 기 대

충북대학교 공과대학 공업화학과

*한국표준과학연구원

(1993년 2월 22일 접수, 1993년 6월 15일 채택)

Studies on the Polymeric Surface Active Agent(VI)
—The Surface Activities of Anionic Oligomer Surfactant
with α -Sulfo Alkanoic Acid—

No-Hee Jeong, Sang-Seok Park,
Hoan-Kyung Jeong, Kyung-Haeng Cho, and Ki-Dae Nam

Dept. of Ind. and Eng. Chem., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 360-736, Korea

*Korea Res. Inst. of Standards and Sci., Daejeon 305-340, Korea

(Received February 22, 1993, Accepted June 15, 1993)

요 약 : Sodium dodecyl polyoxyethylene α -sulfo alkanoates류 15종에 대하여 표면장력, 기포력 및 그 안정성, 유화력, 분산성, 습윤성 및 가용화능 등의 계면활성을 실험하였다. 이들 시료의 묽은 수용액에 대한 임계미셀농도는 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mol/l 범위였고 그 농도범위에서의 표면장력은 30~47dyne/cm였으며, 일정농도 수용액에 대한 기포력 및 그 안정성, 벤젠 및 대두유에 대한 유화력, 탄산칼슘 및 산화철에 대한 분산성, 그리고 습윤력과 Orange OT에 대한 가용화능을 실험하여 검토한 결과 O/W형 유제 및 분산제로서의 응용성이 기대된다.

Abstract: All the activities and physical properties including surface tension, foaming power, foam stability, emulsifying power, dispersion effect, wettability and solubilization of sodium dodecyl polyoxyethylene α -sulfo alkanoates aqueous solution were measured and critical micelle concentration was evaluated. Their *cmc* evaluated by the surface tension method was $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mol/l, and surface tension of the aqueous solution was decreased to 30~70dyne/cm. The experimental results for foaming power, foam stability, emulsifying power in benzene or soybean oil, dispersion effect in calcium carbonate, wettability and solubilization showed a good and efficient surface active properties, and then it would be expected that these products could be applied as O/W type emulsifier, dispersion agent.

1. 서 론

최근 천연유지로부터 제조할 수 있는 계면활성제에

관심이 쏠리고 있는 것은 1970년대 2차에 걸친 오일 파동과 화학물질에 의한 환경오염이 사회문제화되면서 계면활성제도 생분해성이 양호하면서도 내경수성,

분산성, 효소 안정성 및 가용화능 등 우수한 성능이 요구되기 때문이다. α -sulfo 지방산 메틸에스테르는 팜유 및 야자유 등의 천연유지를 에스테르 교환반응으로 얻어지는 지방산 메틸에스테르를 다시 술폰화하여 제조된다. 이 계면활성제는 합성출발원료로서 천연유지를 사용한다는 점과 생분해성이 비누에 버금갈 만큼 양호하다는 점[1, 2] 및 우수한 계면활성능[3]을 나타내며 내경수성, 분산성, 효소 안정성, 가용화능 등이 우수하다는 점에서 차세대 계면활성제로서 최근 특히 주목되고 있다. 천연유지를 원료로 한 여러 유형의 α -sulfo 지방산 유도체[4]는 위의 여러 가지 특성과 구조 변화에 따른 계면물성에 대한 공업적 응용성이 한층 기대된다.

본 연구에서는 고분자 계면활성제에 관한 연구(제5보)에서 합성한 알파술폰 지방산을 원료로 한 새로운 유형의 음이온성 올리거머 계면활성제 15종에 대한 묽은 수용액에서의 표면장력, 임계미셀농도(*cmc*), 기포력 및 그 안정성, 유화력, 분산력, 습윤력 및 가용화능 등 계면활성성을 측정 비교 검토하였다.

2. 실험방법

실험대상 화합물은 sodium dodecyl polyoxyethylene α -sulfo alkanoates(이하 SFEO로 약함)류 15종으로 다음과 같으며 제5보에서 제시한 바와 같이 순도는 술폰산기 정량결과 96% 이상, 에틸렌옥사이드 함량분석결과 98% 이상이었고, Davies 식에 의해 계산된 HLB가 []안에 제시하였다.

SFEO₅류 : [HLB]

Sodium dodecyl pentaoxyethylene α -sulfo decanoate(SF₁₀EO₅) [12.0]

Sodium dodecyl pentaoxyethylene α -sulfo dodecanoate(SF₁₂EO₅) [11.0]

Sodium dodecyl pentaoxyethylene α -sulfo tetradecanoate(SF₁₄EO₅) [10.1]

Sodium dodecyl pentaoxyethylene α -sulfo hexadecanoate(SF₁₆EO₅) [9.2]

Sodium dodecyl pentaoxyethylene α -sulfo octadecanoate(SF₁₈EO₅) [8.2]

SFEO₁₀류 :

Sodium dodecyl decaoxyethylene α -sulfo decanoate(SF₁₀EO₁₀) [13.7]

Sodium dodecyl decaoxyethylene α -sulfo dodeca-

noate(SF₁₂EO₁₀) [12.7]

Sodium dodecyl decaoxyethylene α -sulfo tetradecanoate(SF₁₄EO₁₀) [11.8]

Sodium dodecyl decaoxyethylene α -sulfo hexadecanoate(SF₁₆EO₁₀) [10.9]

Sodium dodecyl decaoxyethylene α -sulfo octadecanoate(SF₁₈EO₁₀) [9.9]

SFEO₂₀류 :

Sodium dodecyl eicosaoxyethylene α -sulfo decanoate(SF₁₀EO₂₀) [17.0]

Sodium dodecyl eicosaoxyethylene α -sulfo dodecanoate(SF₁₂EO₂₀) [16.0]

Sodium dodecyl eicosaoxyethylene α -sulfo tetradecanoate(SF₁₄EO₂₀) [15.1]

Sodium dodecyl eicosaoxyethylene α -sulfo hexadecanoate(SF₁₆EO₂₀) [14.2]

Sodium dodecyl eicosaoxyethylene α -sulfo octadecanoate(SF₁₈EO₂₀) [13.2]

이들 화합물은 충분히 건조시켜 시료로 사용하였다. 물은 과망간산칼륨을 가하여 2시간 동안 끓인 다음 증류하고, 다시 이온교환수지를 통과시켜 사용하였고, 분산성을 시험하기 위한 탄산칼슘은 초미립 #100을 100°C에서 3시간 건조하여 사용하였다. 그밖의 시약들은 특급 또는 일급시약을 그대로 사용하였다.

2. 1. 표면장력 측정

표면장력 측정[5]은 시료인 SFEO류 15종에 대하여 10⁻⁵~10⁻³mol/l 농도범위의 수용액 각각에 대하여 유폴법으로 25°C에서 측정하였다.

2. 2. 기포력 및 그의 안정도의 측정

기포력 및 그의 안정도 측정은 JIS K-3362에 규정된 Ross-Miles법[6]에 따라 각각의 시료에 대한 일정농도의 수용액에 대하여 40°C에서 측정하였다.

2. 3. 유화력의 측정

본 연구에서 유화력은 Rosano[7] 및 Kimura[8]의 방법을 개량하여 측정하였다. 즉 눈금이 새겨진 길이 약 30cm의 유리 마개로 막을 수 있는 메스플라스크에 1% 농도의 시료 수용액 50ml를 취하고 여기에 유기용제인 벤젠 및 식물유인 대두유 등 유화시험액 50ml씩을 취하여 격렬하게 30분간 흔들어 유화시키고 25°C의 항온 물중탕 내에서 정치하여 일정시간마다 유화상의 전용적에 대한 비율을 구하여 유화

력으로 표시하였다.

2.4. 분산성의 측정

분산성 시험은 Morriyama의 방법[9]으로 산화철에 대하여, 그리고 Maba의 방법[10]을 인용하여 탄산칼슘에 대하여 각각 실험하였다. 산화철에 대한 실험은 눈금이 표시된 높이 30cm의 100ml 용량의 실린더에 15종의 SFEO류 $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{mol/l}$ 에 해당하는 농도범위의 수용액 100ml를 넣고 산화철 분말 1g을 넣었다. 격렬하게 5분간 흔들어 분산시킨 다음 실온에서 정치하여 측정시료 용액층과 분산액 층 사이에 경계가 생기기 시작하여 처음 높이의 반인 15cm의 높이에 도달하였을 때의 시간 $T_{1/2}$ 를 측정하여 분산된 정도를 표시하였다.

탄산칼슘(NS#100)에 대한 실험은 각 시료에 대하여 0.1g/100ml와 0.01g/100ml의 두 농도 용액에 대하여 탄산칼슘 2.5g을 분산시켜서 실온에서 일정시간 동안 침강되는 양을 측정하였다.

2.5. 습윤력의 측정

AATCC 습윤력 표준시험법[11]에 따라 15종의 SFEO류 각각에 대하여 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{mol/l}$ 농도에 범위의 희박한 수용액에 대하여 25°C에서 자연침강법을 적용하여 측정하였다. 즉 5g의 스케인 끝에 3g의 후크를 부착시키고 여기에 3/4" 거리에 나이론 실로 40g의 추를 매달았다. 25°C의 물중탕 내에서 일정농도의 시험 수용액 500ml를 측정용 메스플라스크에 넣고 기포가 완전히 소포되었을 때 추가 매달린 스케인을 메스플라스크에 넣었다. 스케인이 시험수용액에 접촉되는 때부터 스케인이 침강되어 끝이 추에 접촉되는 때까지의 시간을 초시계로 측정하였다. 각 농도의 시험수용액에 대하여 이같은 조각을 각각 3회 반복하여 측정치의 평균을 습윤력으로 하였다.

2.6. 가용화능의 측정

색소가용화법[12]을 적용하여 orange OT에 대한 가용화량을 구하였다. 즉 시료의 여러 농도의 수용액 20ml에 유용성 색소인 orange OT 20mg을 가하고 35ml 용량인 L자 시험관에 넣고 25°C에서 진탕기를 사용하여 45분간 흔들어 가용화가 평형에 도달하게 한다. 그리고 남아 있는 색소를 원심분리한 다음 상등액 일정량을 취하여 동량의 에탄올로 희석하고 λ_{max} 497nm에서 분광광도법으로 흡광도를 측정하

여 미리 작성한 검량선으로부터 가용화량을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 표면장력

2.1의 방법으로 15종의 SFEO류에 대하여 표면장력을 측정된 결과는 Fig. 1~Fig. 3에서 보는 바와 같다.

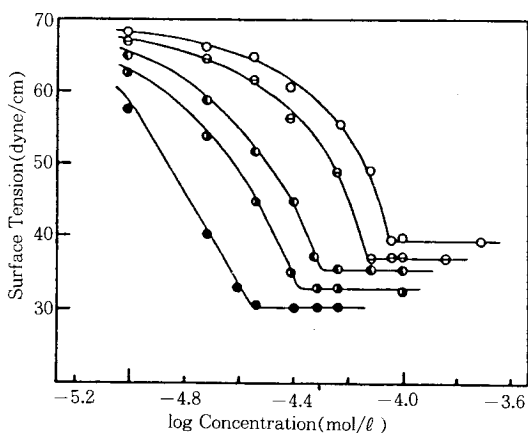


Fig. 1. Surface tension of sodium dodecyl penta-oxyethylene α -sulfo alkanoates at 25°C.

○ : SF₁₀EO₅ ◻ : SF₁₂EO₅ ● : SF₁₄EO₅
 ◐ : SF₁₆EO₅ ● : SF₁₈EO₅

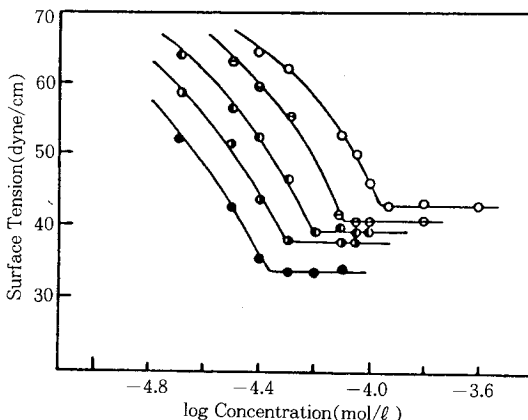


Fig. 2. Surface tension of sodium dodecyl deca-oxyethylene α -sulfo alkanoates at 25°C.

○ : SF₁₀EO₁₀ ◻ : SF₁₂EO₁₀ ● : SF₁₄EO₁₀
 ◐ : SF₁₆EO₁₀ ● : SF₁₈EO₁₀

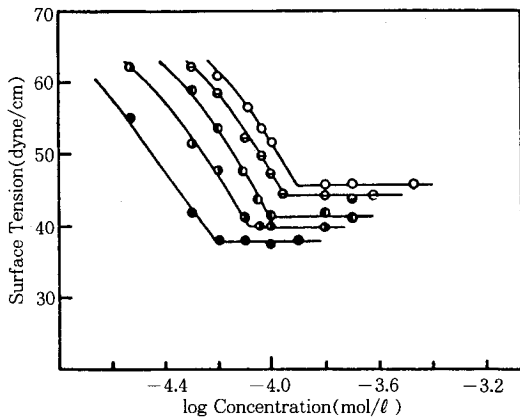


Fig. 3. Surface tension of sodium dodecyl eicosoxyethylene α -sulfo alkanooates at 25°C.

○ : SF₁₀EO₂₀ □ : SF₁₂EO₂₀ ● : SF₁₄EO₂₀
 △ : SF₁₆EO₂₀ ■ : SF₁₈EO₂₀

Fig. 1에서 SFEO₅류의 표면장력은 31~39dyne/cm였으며, Fig. 2에서 SFEO₁₀류는 32~42dyne/cm, Fig. 3에서 SFEO₂₀류는 40~47dyne/cm이었다. 모든 시료에 대하여 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 일정할 때 소수성 부분인 알킬기의 탄소수 증가에 따라 표면장력이 저하되었고, 알킬기의 탄소수가 일정한 경우에 에틸렌옥사이드의 부가몰수가 증가하면 표면장력 저하능이 감소하였다.

탄소수 변화에 따른 이러한 경향은 물속의 계면활성제가 기/액 계면에 흡착하여 친수성기는 물방향으로, 소수성기는 대기방향으로 배향하게 되므로 물표면은 마치 유기용액의 표면처럼 되어 원래의 물표면보다 표면장력이 저하되고 소수성기로 작용하는 알킬기의 사슬이 길수록 이러한 배향이 쉽게 이루어지기 때문이다. 또한 SFEO₂₀류가 SFEO₅와 SFEO₁₀류보다 표면장력 저하능이 감소한 것은 분자 양끝에 배열된 소수성기에 비하여 친수성인 에틸렌옥사이드의 사슬 길이가 상대적으로 길어서 소수성기의 규칙적 배향이 어렵기 때문이라 생각된다.

3.2. cmc의 산정

입계미셀농도의 측정방법에는 전기전도도법, 밀도법, 점도법, 표면장력법, 광산란법, X선회절법, 막전위법 및 유동복굴절법 등 여러 가지 방법[13, 14]이 있다. 본 연구에서는 표면장력법에 의해 Fig. 1, 2, 3에서의 변곡점으로부터 구하였다. 그 결과를 Table 1

Table 1. Surface Tension and Critical Micelle Concentration of Sodium Dodecyl Polyoxyethylene α -Sulfo Alkanooates

Compound	cmc (mol/l × 10 ⁵)	γ cmc (dyne/cm)
SF ₁₀ EO ₅	9.10	39.4
SF ₁₂ EO ₅	8.91	37.2
SF ₁₄ EO ₅	5.00	35.7
SF ₁₆ EO ₅	3.56	33.2
SF ₁₈ EO ₅	2.84	30.6
SF ₁₀ EO ₁₀	10.80	44.5
SF ₁₂ EO ₁₀	8.00	42.3
SF ₁₄ EO ₁₀	6.21	41.2
SF ₁₆ EO ₁₀	4.87	39.6
SF ₁₈ EO ₁₀	3.20	38.2
SF ₁₀ EO ₂₀	12.50	47.0
SF ₁₂ EO ₂₀	11.23	45.4
SF ₁₄ EO ₂₀	9.72	43.2
SF ₁₆ EO ₂₀	7.94	41.6
SF ₁₈ EO ₂₀	5.96	39.7

에 일괄 표시하였다.

Table 1에서 보는 바와 같이 SFEO류 15종에 대한 cmc는 SFEO₅류가 $2.84 \times 10^{-5} \sim 9.10 \times 10^{-4}$ mol/l 범위이고, SFEO₁₀류가 $3.20 \times 10^{-4} \sim 1.08 \times 10^{-3}$ mol/l 범위, 그리고 SFEO₂₀류는 $5.96 \times 10^{-5} \sim 1.25 \times 10^{-4}$ mol/l 농도 범위로 산정하였다. 알킬기의 탄소수가 증가함에 따라서 cmc는 감소하였고 계면활성제 수용액에서 친수성인 에틸렌옥사이드의 분자내의 함량이 커지면 cmc는 증가하는데 이는 미셀 형성 직전까지의 단량체의 용해량이 증가하기 때문이라 생각된다.

3.3. 기포력 및 그의 안정성

Ross-Miles법으로 40°C에서 실험한 기포력 측정 결과 및 그 안정성을 Table 2에 일괄 표시하였다.

에틸렌옥사이드 부가몰수가 5인 SFEO₅류는 $1 \times 10^{-2} \times 10^{-1}$ mol/l의 농도범위에서 거품높이 110~150mm로 기포력은 양호하였으며 이 농도 범위 이상에서의 기포력은 변화가 없었다. 에틸렌옥사이드 부가몰수 10인 SFEO₁₀류에 있어서는 거품높이가 50~100mm로 기포력이 저하되었으며, 부가몰수 20인 SFEO₂₀류의 50mm 이하로 에틸렌옥사이드 부가몰수의 증가에 따라 기포력은 감소하였다. 이것은 합성화합물의 구조상 친수성기가 분자의 중심에 위치하기 때문에 계면에서의 소수성기의 배향이 친수성기가 분자의 끝부분

Table 2. Ross-Miles Foam Heights and Stabilities of Sodium Dodecyl Polyoxyethylene α -Sulfo Alkanoates

Compound	Concentration(mol/ ℓ)			
	1×10^{-1}	1×10^{-2}	1×10^{-3}	1×10^{-4}
SF ₁₀ EO ₅	149(124)	141(121)	60(44)	24(12)
SF ₁₂ EO ₅	137(112)	129(108)	50(38)	20(10)
SF ₁₄ EO ₅	130(115)	120(104)	42(24)	19(7)
SF ₁₆ EO ₅	124(104)	114(98)	39(20)	15(4)
SF ₁₈ EO ₅	120(100)	112(92)	35(18)	13(4)
SF ₁₀ EO ₁₀	90(88)	84(70)	58(39)	22(0)
SF ₁₂ EO ₁₀	86(70)	78(62)	51(30)	10(0)
SF ₁₄ EO ₁₀	84(68)	72(52)	55(28)	14(0)
SF ₁₆ EO ₁₀	75(60)	68(44)	45(24)	11(0)
SF ₁₈ EO ₁₀	73(54)	66(42)	36(20)	10(0)
SF ₁₀ EO ₂₀	62(48)	40(10)	26(6)	10(0)
SF ₁₂ EO ₂₀	44(24)	32(8)	20(2)	4(0)
SF ₁₄ EO ₂₀	36(20)	28(6)	14(2)	8(0)
SF ₁₆ EO ₂₀	29(10)	26(2)	11(0)	4(0)
SF ₁₈ EO ₂₀	22(8)	22(2)	17(0)	4(0)

Unit : mm

Parentheses are foam stability at 40°C

에 위치할 경우보다 비교적 불안정하고 에틸렌옥사이드 부가몰수 5몰에서 10몰, 20몰로 증가함에 따라 계면활성제 한 분자가 차지하는 면적이 커지고 또한 각 부가몰수에서 소수성 알킬기의 탄소수 증가에 따라 분자의 길이가 상대적으로 길어져서 거품막을 형성하는 분자 상호간의 정교한 배향이 어렵기 때문에 기포력이 약해진 것이라 생각된다.

3. 4. 유화력

Rosano 및 Kimura법을 개량하여 15종의 SFEO류에 대한 유화력 실험결과는 유화상이 벤젠인 경우는 Fig. 4, 대두유인 경우는 Fig. 5에 도시하였다.

에멀전은 분산상, 연속상 및 유화제로 이루어지는 계이며 연속상이 물이나 기름이나에 따라 O/W형과 W/O형으로 분류한다. 에멀전의 형태를 지배하는 요인은 물과 기름과의 용적비[15], 온도 및 유화상의 제조방법, 유화용기의 재질 등이며 유화제의 성질이 특히 중요하다. Davis식[16]에 의해 산출한 HLB가는 에틸렌옥사이드 부가몰수가 5인 SFEO₅류는 HLB가 12.0~8.2, 부가몰수가 10인 SFEO₁₀류는 HLB가가 13.7~9.9, 그리고 부가몰수 20인 SFEO₂₀류는 HLB가가 17.0~13.2이었고, 시료 15종의 HLB

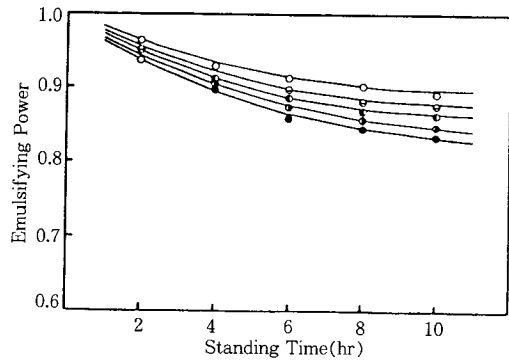


Fig. 4. Emulsifying power of sodium dodecyl decaoxyethylene α -sulfo alkanoates for benzene at 25°C.

○ : SF₁₀EO₁₀ □ : SF₁₂EO₁₀ △ : SF₁₄EO₁₀
 ◇ : SF₁₆EO₁₀ ▽ : SF₁₈EO₁₀

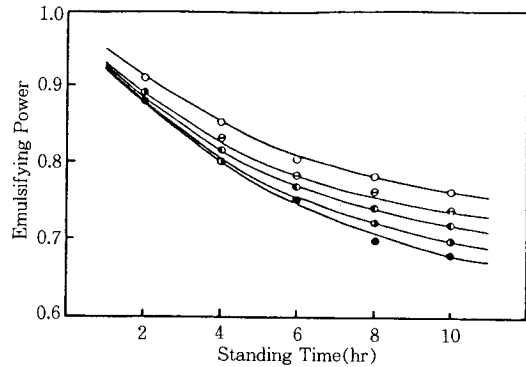


Fig. 5. Emulsifying power of sodium dodecyl decaoxyethylene α -sulfo alkanoates for soybean at 25°C.

○ : SF₁₀EO₁₀ □ : SF₁₂EO₁₀ △ : SF₁₄EO₁₀
 ◇ : SF₁₆EO₁₀ ▽ : SF₁₈EO₁₀

가가 8.2~17.0의 범위이므로 O/W형 유화제로서 적합하다고 판단되며 유화상의 소요 HLB가에 따라 선택의 여지가 크다고 생각된다. 이들은 에틸렌옥사이드 부가몰수에 관계없이 소수성 알킬기의 메틸렌기 2개 증가당 HLB가의 감소분은 0.9~1.0으로 일정하였다. Fig. 4와 Fig. 5에서 보는 바와 같이 전반적으로 벤젠에 대한 유화력이 대두유에 대한 유화력보다 좋았으며 소수성 성분인 알킬기 탄소수 증가에 따라 유화력이 감소하는 경향을 보였다. 친수성인 에틸렌옥사이드 부가몰수가 10몰일 때 유화 안정성이 우수한 결과를 나타냈는데 이것은 에틸렌옥사이드 부가몰

수가 10몰일 경우의 친수, 친유 구조적 배향이 에틸렌 옥사이드 5몰 및 20몰이 부가된 화합물에 비하여 유화 안정성에 유리하게 작용했기 때문이라 생각된다.

3.5. 분산성

본 실험에서는 Morriyama 방법에 따라 산화철 분말을 이용하여 15종의 SFEO류 각각의 일정농도 수용액의 분산상을 만들어 농도의 대수값과 분산상의 부피가 1/2로 되는 침강시간($T_{1/2}$)의 대수값을 plot 하여 SFEO류에 대한 결과를 Fig. 6에 도시하였다.

이 결과로부터 농도가 증가함에 따라 침강시간($T_{1/2}$)이 증가하며 일정한 값을 유지하다가 고농도 영역에서는 급속히 감소하는 경향을 관찰할 수 있다. 그리고 15종의 SFEO류 중 에틸렌옥사이드 부가몰수가 10인 SFEO₁₀류가 가장 좋은 안정성을 내었으며 알킬기의 탄소수 증가에 따라 분산 안정성이 증가되었다. 이는 sodium alkyl sulfate수용액에 대한 산화철 분말의 분산에서도 소수성 부분의 탄소수소의 알킬기의 길이가 길수록 안정성이 증가한다는 Morriyama의 연구[8]와도 일치한다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 곡선은 모두가 두 개의 변곡점을 나타내고 있다. 저농도 부근에서의 변곡점을 C_1 으로 하고 고농도 부근에서의 변곡점을 C_2 로 하

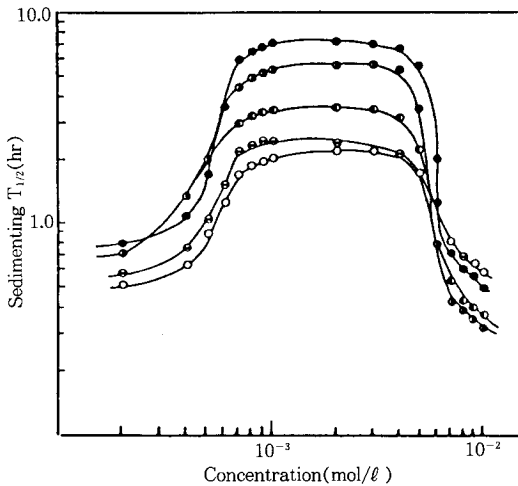


Fig. 6. Sedimenting time for ferric oxide versus concentration of sodium dodecyl decaoxyethylene α -sulfo alkanooates at 25°C.

○ : SF₁₀EO₁₀ ⊖ : SF₁₂EO₁₀ ● : SF₁₄EO₁₀
 ● : SF₁₆EO₁₀ ● : SF₁₈EO₁₀

여 이들 농도를 Table 3에 일괄하여 표시하였다.

$C_1 \sim C_2$ 의 농도 범위 내에서는 분산 안정성이 크며 C_1 농도 이하 또는 C_2 이상의 농도에서는 상대적으로 불안정한 분산 상태이다. C_1 이하의 농도 영역에서는 농도가 증가함에 따라 고체입자 표면에 대한 흡착량이 증가하고 이때 확산전기이중층이 형성되므로 분산입자 사이의 응집이 억제되어 분산 안정성이 증대되고 에틸렌옥사이드 사슬에 의한 입체장애효과도 분산 안정성에 기여한 것으로 생각된다.

그러나 D. L. V. O 이론[17]에 의하면 확산전기이중층의 두께는 수용액중의 이온의 농도가 커짐에 따라 압축되므로 C_2 이상의 농도에서는 분산입자 간의 전기적 반발이 감소하며 분산 안정성이 떨어지며 농도 증가에 따른 monolayer 흡착 후 double layer로의 흡착에 따른 입자간 응집현상으로 인하여 분산 안정성이 감소된 것으로 생각된다. 그리고 일반적으로 고체분말의 계면활성제 일정농도의 수용액에서의 침강속도는 이른바 Stokes의 법칙에 지배되며 분산능력이 있는 계면활성제는 분산입자 표면에 흡착된다. 이것은 계면활성제 수용액에서 분산입자 주위에 용매화층을 형성하여 분산작용을 나타내는 것이라 생각되기 때문이다.

SFEO₁₀류 일정농도의 수용액에 대하여 탄산칼슘

Table 3. Most Stable Concentration Range from the Curves Sedimenting Times Versus Concentration of Sodium Dodecyl Polyoxyethylene α -Sulfo Alkanooates

Compound	$C_1(\text{mol}/\ell) \times 10^2$	$C_2(\text{mol}/\ell) \times 10$
SF ₁₀ EO ₅	0.8	6.1
SF ₁₂ EO ₅	0.9	6.2
SF ₁₄ EO ₅	0.8	6.4
SF ₁₆ EO ₅	1.0	5.8
SF ₁₈ EO ₅	1.0	5.6
SF ₁₀ EO ₁₀	0.7	5.0
SF ₁₂ EO ₁₀	0.7	5.0
SF ₁₄ EO ₁₀	0.8	4.8
SF ₁₆ EO ₁₀	0.7	4.9
SF ₁₈ EO ₁₀	0.8	5.1
SF ₁₀ EO ₂₀	0.5	3.5
SF ₁₂ EO ₂₀	0.5	3.6
SF ₁₄ EO ₂₀	0.5	3.5
SF ₁₆ EO ₂₀	0.6	3.7
SF ₁₈ EO ₂₀	0.5	3.8

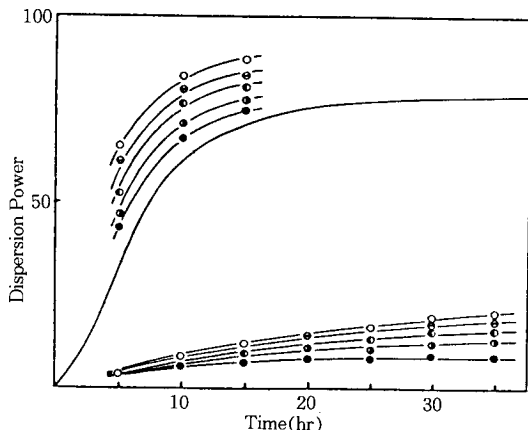


Fig. 7. Dispersion power for the calcium carbonate of sodium dodecyl decaoxyethylene α -sulfo alkanooates at 25°C.

○ : SF₁₀EO₅ ◐ : SF₁₂EO₅ ● : SF₁₄EO₅
 ◑ : SF₁₆EO₅ ● : SF₁₈EO₅

고체분말의 분산성은 Fig. 7에 도시한 바와 같다. 이들은 0.01g/100ml의 묽은 수용액에서는 침강속도가 빠르지만 0.1g/100ml인 수용액에서는 매우 느린 결과가 관찰되어 이 농도영역에서는 매우 양호한 분산성이 기대된다. 0.01g/100ml 이하의 농도영역에서는 일반적으로 응집성이 커서 다분자층의 흡착으로 말미암아 분산성보다 응집성이 큰 것으로 판단된다.

3.6. 습윤력

2.5의 AATCC 표준시험법으로 SFEO류 15종에 대하여 습윤침투력을 측정한 결과 중 SFEO₁₀에 대한 결과를 Fig. 8에 도시하였다.

이 결과로 보아 어느 경우나 1×10^{-4} mol/l 이상의 농도에서는 양호한 습윤효과를 나타냈으며 그 이상의 농도 증가에 따른 습윤효과의 차이는 관찰되지 않았다. 습윤성은 계면활성제의 농도와 관련이 있고 한계농도가 있으나 표면장력-농도곡선과 같이 예민하게 변화하는 것은 아니며 cmc와도 일치하지 않고 고농도쪽에 한계농도가 있는 경우도 있다[18]. 1×10^{-4} mol/l의 농도 이하에서는 습윤효과의 현저한 감소 현상을 보였으며, 같은 농도에서 시료의 소수성 부분의 탄소원자수 증가에 따라 습윤효과의 감소폭이 현저하였다. 일반적으로 계면활성제의 소수성 부분의 알킬기의 길이가 길수록 흡착에 필요한 에너지는 크다고 알려져 있다[19].

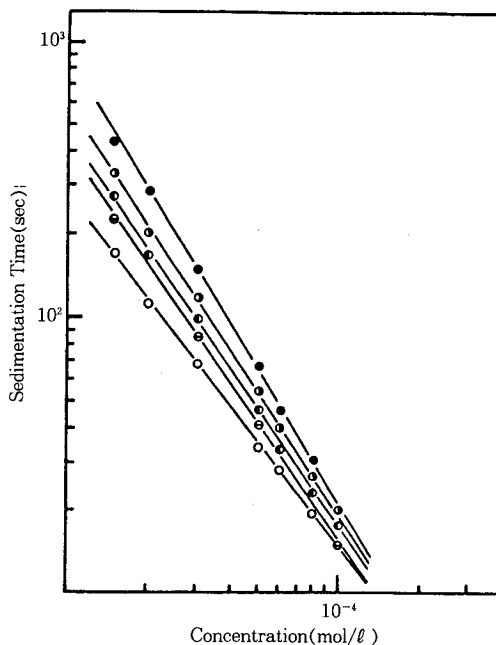


Fig. 8. The effectiveness of wettability for sodium dodecyl decaoxyethylene α -sulfo alkanooates at 25°C.

○ : SF₁₀EO₁₀ ◐ : SF₁₂EO₁₀ ● : SF₁₄EO₁₀
 ◑ : SF₁₆EO₁₀ ● : SF₁₈EO₁₀

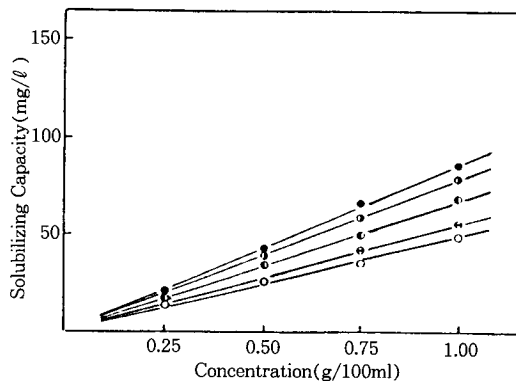


Fig. 9. Solubilizing capacity of sodium dodecyl pentaoxyethylene α -sulfo alkanooates for the orange OT at 25°C.

○ : SF₁₀EO₅ ◐ : SF₁₂EO₅ ● : SF₁₄EO₅
 ◑ : SF₁₆EO₅ ● : SF₁₈EO₅

따라서 소수성 부분의 알킬기의 길이가 길어짐에

따라 습윤 침투력이 감소한다고 생각할 수 있다. 여기서 얻은 결과는 이러한 계면활성제의 습윤작용에 대한 일반적 성상과 잘 일치된다.

3. 7. 가용화능

2. 6의 방법으로 15종의 SFEO류에 대하여 orange OT에 대한 가용화능을 측정된 결과중 SFEO₁₀류 5종에 대한 결과를 Fig. 9에 도시하였다. 이 결과로 보아 이들 각각에 대한 가용화능은 0.25~1.00g/100ml 농도 범위 내에서 양호한 직선 관계를 이루었다. 에틸렌옥사이드 부가몰수가 5인 SFEO₅류는 시료농도 1g/100ml인 경우 orange OT의 가용화량은 SF₁₀EO₅가 40mg/l 이고 SF₁₈EO₅ 78mg/l 이었으며, 에틸렌옥사이드 부가몰수 10인 SFEO₁₀류는 Fig. 9에서 보는 바와 같이 SF₁₀EO₁₀은 46mg/l, SF₁₈EO₁₀은 80mg/l 이었고 에틸렌옥사이드 부가몰수가 20인 SFEO₂₀류는 SF₁₀EO₂₀이 55mg/l, SF₁₈EO₂₀이 106mg/l 의 가용화량을 나타냈다. 에틸렌옥사이드 부가몰수가 일정할 때 알킬기의 탄소수 증가에 따라 가용화량은 증가하였으며 이는 orange OT에 대한 가용화가 탄화수소의 사슬길이에 비례하여 의존한다는 일반적 경향과 일치하며 에틸렌옥사이드 부가몰수가 5인 SFEO₅류와 10°C SFEO₁₀류의 가용화량은 거의 비슷한데 비하여 에틸렌옥사이드 부가몰수가 20인 SFEO₂₀류의 가용화량이 많은 것은 친수기가 분자의 중간에 위치한 구조에서 에틸렌옥사이드가 5몰, 10몰 부가된 경우 염료를 가용화할 수 있는 미셀의 구조 배향이 비슷하고 부가몰수가 20인 경우는 미셀이 형성되었을 때 분자의 가운데 위치한 친수기의 길이가 길어서 소수성기끼리의 구조에 배향이 양성하여 염료가 가용화될 수 있는 공간이 비교적 크기 때문이라 판단된다.

비이온성 계면활성제의 가용화는 폴리옥시에틸렌사슬의 탄화수소 부분에 면밀하게 밀착되어 일어나며 orange OT와 같은 염료는 일반적으로 비이온성 계면활성제가 이온성 계면활성제보다 더 큰 가용화능을 갖는다는 Tokiwa의 연구[20] 보고가 있는데 본 실험에서는 비이온성의 친수기를 갖는 폴리옥시에틸렌알킬에테르와 이온성 친수기를 갖는 α -술폰 지방산의 에스테르화에 의한 계면활성제의 구조가 상호 관련되어 물과 염료인 유기물이 계면활성제 사이에 일정한 비율로 자유로이 가용화된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서 탄소수 C₁₀~C₁₈ 범위의 α -술폰 지방산 유도체인 15종의 Sodium dodecyl polyoxyethylene α -sulfo alkanoates류의 시료에 대한 계면활성 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시료의 묽은 수용액에서 임계미셀농도는 $5 \times 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{mol/l}$ 이었고, 표면장력은 30~47dyne/cm 범위였으며 알킬기의 탄소수 증가에 따라 표면장력 저하능은 증가하였고 에틸렌옥사이드의 부가몰수 증가에 따라서는 표면장력 저하능이 다소 감소하였다.
2. 기포력 및 그 안정성은 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{mol/l}$ 의 범위에서 양호한 결과를 얻었고 시료 1% 수용액에 대한 유화력은 벤젠이 대두유보다 양호하였으며 분산성은 산화철의 경우 전반적으로 $6 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 농도범위에서 분산 안정성이 양호하였고, 탄산칼슘에 대하여는 0.1g/100ml의 농도에서 우수한 분산능을 가졌으며 습윤 침투력은 알킬기의 탄소수 증가에 따라 감소하고 0.2~1.00g/100ml 농도범위에서 양호한 가용화능을 나타내었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구지원(1991년도)에 의하여 이루어진 연구의 일부이며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. E. A. Kuagg et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 805(1965).
2. E. W. Maurer et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 582(1977).
3. E. A. Boucher et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 49(1968).
4. W. Stein and H. Baumann, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **52**, 323(1975).
5. KS M-0000, P48(1991).
6. J. Ross and G. D. Miles, *J. Phys. Chem.*, **48**, 280(1944).
7. H. L. Rosano, D. Jon, and J. H. Whittam, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **59**, 360(1982).
8. 木村, 栢谷, 油化學, **24**, 121(1975).
9. N. Moriyama, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 142(1975).

10. 馬場, 竝木, 前田, 工化, **67**, 2077, 2081(1964).
11. AATCC Test Method-17(1980).
12. I. M. Kolthoff and W. Stricks, *J. Phys. & Colloid Chem.*, **52**, 915(1948).
13. W. M. Linfield, "Anionic Surfactants", Marcel Dekker, Inc. New York and Basel(1976).
14. N. Sata and K. Kyuzyo, *Bull Chem. Soc., Japan*, **26**, 177(1953).
15. W. D. Bancroft, *J. Phys. Chem.*, **17**, 501(1913).
16. R. Sowada and J. C. Magowan, *Tenside Surf. Det.*, **29**, 109(1992).
17. J. Th. G. Overbeek, *Advances in Colloid Sci.*, **3**, 97 (1950).
18. H. Kolber and Horing, *Angew. Chem.*, **71**, 691 (1959).
19. L. I. Osipow, "Surface Chemistry", Chapter 10, Reinhold Publishing Corp., New York, U. S. A. (1962).
20. F. Tokiwa, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1214(1968).