

지방알코올에특실레이트/알킬아민옥사이드 혼합물 계에서 세정효과

이향우 · 최성옥 · 강윤석* · 남기대

충북대학교 공과대학 화학공학부
*(주)LG화학 생활과학연구소
(1999년 7월 12일 접수, 1999년 9월 6일 채택)

The Detergent Effect of Mixed System with Fatty Alcohol Ethoxylate and Alkyl Amine Oxide

Hyang-Woo Lee · Seung-Ok Choi · Yun-seog Kang* · Ki-Dea Nam

School of Chem. Eng., Chungbuk Nat'l Univ., 361-763 Korea

* LG Chemical, Household & Personal Care Products R&D Institute, Taejeon, 305-353

(Received, July 12, 1999 ; Accepted September 6, 1999)

Abstract : Several instances of synergistic interaction have been identified between alkyl amine oxide and long chain fatty alcohol polyethoxylates in various surfactant formulation. The purpose of this study was to examine whether these benefits could be observed within the framework of generic hand-surface cleaning formulations. Comparative evaluation were also carried out to determine the performance characteristics of low-and zero-phosphate systems in which amine oxide and alcohol ethoxylates are used. Best cleaning was observed with 1:1 mixtures of the subject surfactants, but substantial improvements over fatty alcohol ethoxylate alone also were noted with formulations that contained lower ratios of amine oxide

1. 서론

최근 환경친화성에 대한 필요성이 대두되고 생분해성이 좋은 비이온성계면활성제의 수요량이 증가하고 그의 사용에 대한 필요성이 점차 높아지고 있다. 비이온성계면활성제는 보다 낮은 농도에서 세정효율이 뛰어나고 우수한 분산력과 오염 재부착 방지효과가 좋은 것으로 알려지고 있다. 구조적인 측면에서 보면 일반적인 이온성계면활성제와 다양한 조성을 갖는 비이온성계면활성제의 조합이 가능하여 이들의 혼합물이 세정제의 개발에 중요한 위치를 차지하게 되었다. 혼합하여 형성된 복합체는 각각의 계면활성제보다 활성이 강하게 나타나기 때문에 물리화학적 기능이 다른 세정 상승효과를 나타낸다. 계면활성제가 고분자나 무기염들과의 상호작용으로 상승효과를 나타내는 것이 Miller 및 Stellner 등에 의하여 보고되었다.^{1,2)}

또한 Zana³⁾, Scherlund⁴⁾, Penfold⁵⁾, Schubel⁶⁾ 및 Lopata⁷⁾ 등의 많은 논문이 공업적 세정용에 대한

보고가 있었으며 특히 Scamborn[®]는 혼합계면활성제의 세정효과에 대한 ACS심포지엄에서 매우 흥미 있는 것이 발표되고 앞으로 이에 대한 연구는 활발히 이뤄질 것으로 본다.

고체표면 세정제는 주방기와 가정용 및 공업적 응용분야에서 넓은 범위로 사용되어 왔다. 즉 목욕탕 세정제, 연마제, 유리, 마루바닥 및 오븐, 스프레이 세제 및 그외의 사용목적에 따라 다양한 분야에 응용되었다.

근래에 대량 사용되고 있는 자동차 세제 제품도 이에 속한다. 그리고 I&I(industrial/institutional markets)[®]의 공업적 응용분야에는 반도체 기판세제 및 금속 표면 탈지제 등이 있는데, 이는 고도의 기술을 요구하는 세제이며 특히 기판 세정제는 최첨단 세제제품으로서 최근 새로운 제품개발이 매우 활발히 이루어지고 있다.

알킬디메틸아민옥사이드(C_nAO)가 고체표면 세정제로 이용되는 것은 일반적으로 알려진 사실이다. 이 계통의 계면활성제는 cmc가 낮고, 습윤성이

좋고, 탁월한 유화성, 석회비누 분산성 및 피부에 온화한 효과를 갖는 특이성이 있는 화합물이기 때문이다. 요즈음에는 시장성 제품에 있어서 화장 크림의 기초적 원료로 유용하다는 결과가 발표되었고 주방 세정액에 실질적으로 사용되는 화합물로 확인되었다. 고체표면세정 분야 이외에 있어서 아민옥사이드는 가정세제로서의 허용범위가 제한되었으며, 여러 계면활성제 응용에 있어 내부상승효과를 향상시키기 위하여 아민옥사이드와 고급지방 알코올폴리에틸렌 혼화성에 대하여 Smith가 보고하였다.¹⁰⁾

그리고 알킬페놀에톡실레이트(APEOn)와 부틸셀로솔브(BC)의 혼합물도 일반적으로 고체표면 세정용 계면활성제로 사용되고 있는데, 생분해성 문제로 인하여 가정제품으로서 폭넓게 사용되지는 못하였지만 다양한 성능과 저렴한 비용으로 고체표면세정제의 제조에 사용되었다. BC는 그리이스 세정성질이 있어 APEOn의 기초적 세정제에 첨가되었으며 이 증진효과는 BC의 용매효과 결과로 입증되었다.¹¹⁾

또한 에틸렌옥사이드(EO)의 다양한 부가물수에 따른 비이온성계면활성제의 혼합물도 고체표면에 대한 보편적 계면활성제로 사용되고 있는데, 보통 기름에 가용성이 있는 에톡실레이트는 기름오염물 제거효율을 개선하는데 첨가되고, 물에 가용인 비이온성계면활성제는 입자오염물을 세정하고 물에 불용인 에톡실레이트를 가용화시키는 성질이 있다. 이러한 사실은 기름오염물과 입자오염물을 세정함에 있어서 최적조건을 갖는 비이온성계면활성제는 서로 다르다는 것을 입증하는 것이며 이러한 두 가지 효과를 만족하는 세정용 계면활성제는 그리 흔하지 않다.

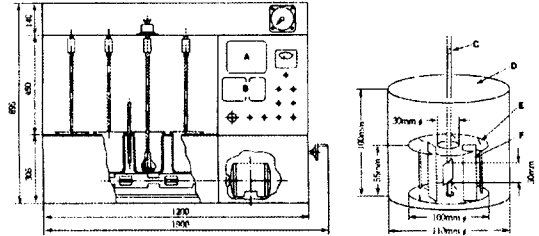
따라서 본 연구에서는 고체표면에서 세정 상승효과를 계통적으로 비교 검토하기 위하여 알킬디메틸아민옥사이드(CmAO)와 장쇄 고급지방 혼합조성에 따른 계면활성제의 세정 상승효과를 비교 검토하여 고기능성 세제제품 개발에 기초적 응용자료를 제시한다.

2. 실험

2-1. 세정 시험 장치 및 시료

고체표면 크리닝에 있어 세정성 평가를 위한 시험기기는 Fig.1에 도시한 Terg-O-Tometer(United States Testing Company Inc.)를 사용하였다. 그리고 계면활성제로는 decylhexaethoxylate (C₁₀EO₆),

dodecylhexaethoxylate(C₁₂EO₆), dodecyl decaethoxylate(C₁₂EO₁₀), dodecyl dimethylamineoxide(C₁₂AO) 및 nonyl phenyl nonaethoxylate(NPEO₉)를 사용하였고 세정제의 보조 재료는 sodium triphosphate(STPP), 구연산나트륨, 구연산나트륨 및 탄산나트륨 등을 사용하였다.



A : Thermo Controller, B : Timer, C : Agitator
D : Washing Tank, E : Holder, F : Slide Glass

Fig. 1. Terg-O-Tometer and Apparatus for The Detergency

2-2. 오염물 제조

세정성을 평가하기 위한 오염물의 조성은 Table 1에 표시한 바 같이 ASTM D4488법 준하여 제조하여 이를 일정량 취하여 세정성이 평가되도록 하였다.

2-3. 세정성 평가

세정성 평가는 국제적으로 ASTM D4488법¹²⁾이 미국에서 시행되고 있으나, 국내적으로 시행되고 있는 KSM 2709 시험법¹³⁾에 준하여 세정력 평가를 실시하였다.

기본 오염물을 부착시킨 프라스틱 템플릿(0.008 in × 2.5 in)무게를 측정후 시편 4매를 1조로하여 Fig. 1에 도시한 홀더에 끼우고 세척조에 넣은 후 계면활성제 혼합시료액을 넣은 다음 Terg-O-Tometer에 세척조와 교반기를 장착한 후 120rpm으로 10분간 교반시켰다.

세척을 마친 유리시편은 진공건조시켜 무게를 측정하였으며 이들 각각에 대한 세정효율은 다음 식에 의하여 산정하였다.

$$CE(\%) = (Lo - Lc) / (Lo - Ls) \times 100$$

CE : cleaning efficiency

Ls : weight of plastic template before soiling

Lo : weight of soiled plastic template after soiling

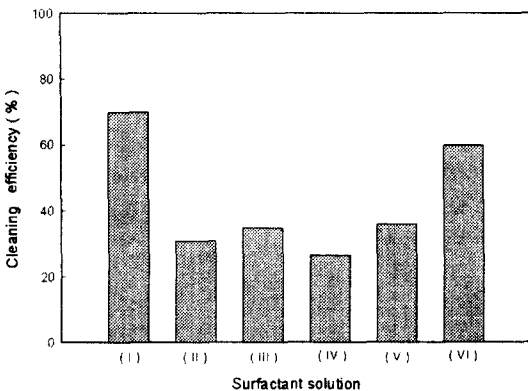
Lc : weight of soiled plastic template after cleaning

Table 1. Composition of Soil (ASTM D4488)

Comp'd. (Particulate soil)	wt(%)	Comp'd. (Oily soil)	wt(%)
Hyperhumus	38	Kerosene	30.7
Cement	15	Mineral spirits (substituted for solvent)	30.7
Low-furnace carbon black	1.5	Mineral oil (substituted for paraffin oil)	2.6
Synthetic red iron oxide	0.3	SAE 10 motor oil	2.6
Powdered silica(200-300mesh)	15	Vegetable shortening	7.7
Bandy black clay	16.7	Olive oil	7.7
Stearic acid	1.5	Linoleic acid	7.7
Oleic acid	1.5	Squalene	
Palm oil	3.0	1618 α -olefin	
Cholesterol	1		
Vegetable oil	1		
N-octadecane(Technical Grade)	1		
1-octadecene(Technical Grade)	1		
Linoleic acid(Technical Grade)	2		
White mineral oil	1.5		

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 알코올에톡실레이트 혼합물의 세정상승효과
알코올에톡실레이트 혼합물의 세정성을 비교검토하기 위하여 일반적으로 금속표면 세정제로 대부분 사용하는 NPEO₆와 STPP 혼합비가 1:1인 것을 기초적으로 응용하였으며 실험에 사용된 모든 계면활성제 수용액은 0.2wt%로 제조하여 사용하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 고체표면에서 세정용 계면활성제를 단독 사용하였을 경우보다는 STPP를 혼합하여 사용한 경우가 더욱 세정효과가 좋은 것은 사실이다. STPP가 존재하지 아니한 비이온성계면활성제인 C₁₀EO₆, C₁₂EO₆, C₁₂EO₁₀ 및 NPEO₆들의



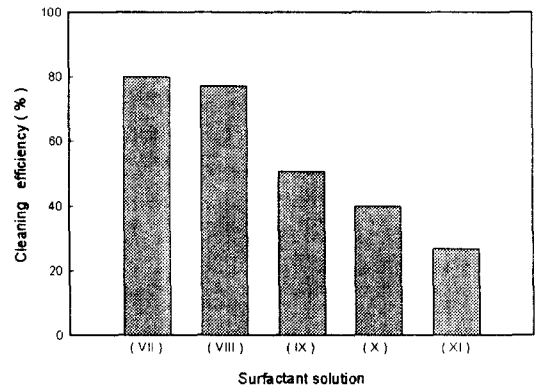
(I) : NPEO₆/STPP(1:1)(wt%) (II) : NPEO₆ (III) : C₁₀EO₆ (IV) : C₁₂EO₆ (V) : C₁₂EO₁₀ (VI) : C₁₂AO

Fig. 2. Cleaning performance of selected surfactants alone. (0.2wt% solution)

단독세정효과는 매우 낮았다. 그 중 C₁₂AO는 단독으로 사용된 여러 비이온성계면활성제에 비해 세정효과가 우수하였으나, NPEO₆와 STPP 혼합물질보다는 낮은 세정효과를 나타냈다.

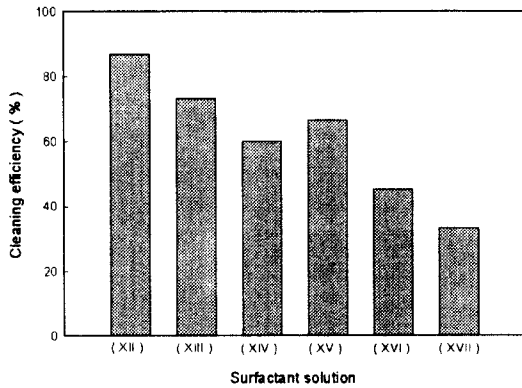
그리고 NPEO₆와 C₁₂AO의 혼합비율에 따른 세정효과는 Fig. 3에 나타내었는데 혼합비가 1:1일 경우 가장 우수하였고, NPEO₆의 혼합비율이 높아짐에 따라 감소하였다. 즉 C₁₂AO의 증량비율이 높아지면 세정상승효과도 매우 좋은 결과를 가져왔다.

Fig. 4는 C₁₀EO₆과 C₁₂AO, C₁₂EO₆과 C₁₂AO 혼합비(wt%)를 각각 1:1, 4:1, 8:1로 변화시켰을 때 세



Ratio of NPEO₆/C₁₂AO(wt%) : (VII):(1:1), (VIII):(2:1), (IX):(4:1), (X):(8:1), (XI):(16:1)

Fig. 3. Cleaning performance of ratio of nonylphenol ethoxylate/alkyldimethyl amine oxide(0.2wt% solution).



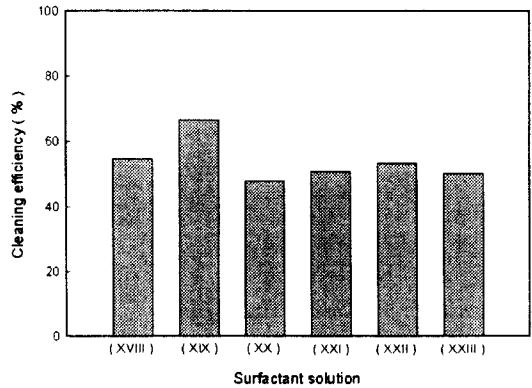
Ratio of $C_{10}EO_6/C_{12}AO$ (wt%) : (XII) : (1:1), (XIII) : (4:1), (XIV) : (8:1)
 Ratio of $C_{12}EO_6/C_{12}AO$ (wt%) : (XV) : (1:1), (XVI) : (4:1), (XVII) : (8:1)

Fig. 4. Cleaning performance with combination of fatty alcohol poly oxyethylene and alkyldimethyl amine oxide(0.2wt% solution).

정상상승효과를 실험한 결과로서 1:1의 혼합비율일 때 가장 우수하였으며, $C_{10}EO_6$ 과 $C_{12}EO_6$ 의 혼합비율이 커짐에 따라 감소하는 경향을 가져왔고 $C_{10}EO_6$ 이 $C_{12}EO_6$ 보다 세정효과가 우수하여 탄화수소의 알킬기가 큰 것이 더욱 세정효과가 낮았다. 특히 $C_{10}EO_6$ 과 $C_{12}AO$ 혼합비율이 1:1일 때 세정효과가 가장 우수하였으며 Fig. 3의 NPEO₃와 $C_{12}AO$ 의 혼합비율이 1:1일 때 보다도 좋은 세정상승효과를 나타내었다.

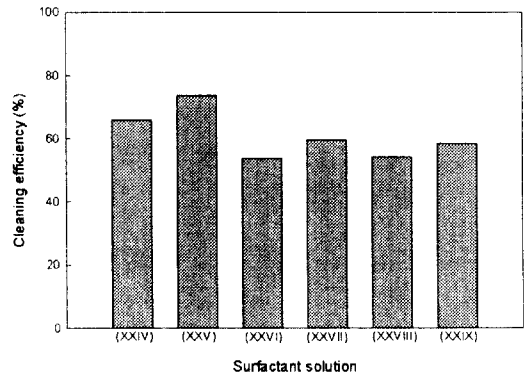
이와 같은 결과는 인산염이 없는 계면활성제들도 혼합비율을 잘 조절한다면 인산염의 보조제를 사용하지 않아도 고체표면에서의 세정효과를 높일 수 있을 것으로 기대된다.

또한 세정제로서의 공업적 응용에 있어서 STPP 보조제는 환경오염을 유발시켜 사용이 불가하므로 그 이외의 보조제인 구연산나트륨, 탄산나트륨 및 규산나트륨을 사용하고 있다. 따라서 STPP의 대체물로서 구연산나트륨, 탄산나트륨 및 규산나트륨등과 이들 각각에 대한 혼합비를 1:1로 한 혼합물 등을 비이온성계면활성제인 NPEO₃, $C_{10}EO_6$, $C_{12}EO_6$ 및 $C_{12}AO$ 등과 단독 또는 일정혼합비로 혼합하여 세정성을 비교 검토한 결과를 Fig. 4, 5, 6에 각각 도시하였다. NPEO₃를 각각의 보조제와 2:1의 혼합비(wt%)로 혼합하여 세정 상승효과를 비교 검토한 결과는 Fig. 5에 나타내었는데, STPP의 보조특징을 갖는 구연산나트륨을 실험보조제로 사용했을 때 가장 세정효과가 우수하였고, 다른 보조제와 혼합한 것들은 전체적으로 세정성 효과가 상승되는 것으로 나타났다.



(XVIII) : Na_2CO_3 , (XIX) : Na-citrate
 (XX) : Na-silicate, (XXI) : $Na_2CO_3/Na-silicate$ (1:1)
 (XXII) : Na-citrate/Na-silicate (1:1)
 (XXIII) : $Na_2CO_3/Na-citrate$ (1:1)

Fig. 5. Influence of builder type on cleaning performance of nonylphenol ethoxylate(0.2wt% solution). Surfactant/builder ratio: 2:1(wt%), Builder/builder ratio(wt%)



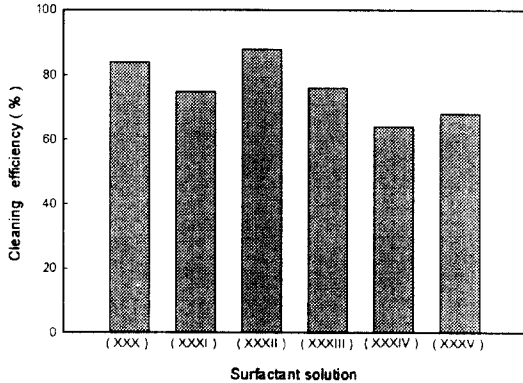
(XXIV) : Na_2CO_3 , (XXV) : Na-citrate
 (XXVI) : Na-silicate, (XXVII) : $Na_2CO_3/Na-silicate$ (1:1)
 (XXVIII) : Na-citrate/Na-silicate(1:1)
 (XXIX) : $Na_2CO_3/Na-citrate$ (1:1)

Fig. 6. Influence of builder type on cleaning Performance fatty alcohol polyoxyethylene(0.2wt% solution). Surfactant/builder ratio:2:1(wt%), Builder/builder ratio(wt%)

Fig. 6은 $C_{10}EO_6$ 와 보조제 6종을 2:1의 비율(wt%)로 혼합하여 세정성을 비교검토한 결과로서 보조제로는 단독보조제 3종 및 이들 각각의 단독보조제를 1:1로 혼합한 3종의 보조제를 사용하였다. 실험결과 구연산나트륨을 단독보조제로 사용했을 때 가장 세정상승효과가 우수하였지만 그 외의 단독 또는 혼합 보조제를 사용하였을 때는 Fig. 5의

경우와 같이 특이성은 관찰되지 않았다. 그러나 C₁₂AO를 C₁₀EO₆ 및 C₁₂EO₆와 각각 1:2로 혼합 (wt%)한 계면활성제를 3종의 단독 보조제와 혼합하여 세정효과를 비교 검토한 결과 Fig. 7과 같이 사용한 모든 보조제에서 거의 동등하게 높은 세정 상승효과를 나타냈으며, 특히 그 중에서도 C₁₀EO₆과 C₁₂AO의 혼합물에 보조제인 Na-silicate를 첨가하였을 때 가장 우수한 세정상승효과를 나타냈다.

이와 같이 고체표면에서 일정 오염물에 대한 세



C₁₂AO/C₁₀EO₆ or C₁₂AO/C₁₂EO₆, 1:2 (wt%), Surfactant/builder ratio, 2:1(wt%)
 (X Y I) : C₁₂AO/C₁₀EO₆ : Na₂CO₃
 (X Y II) : C₁₂AO/C₁₀EO₆ : Na-citrate
 (X Y III) : C₁₂AO/C₁₀EO₆ : Na-silicate
 (X Y IV) : C₁₂AO/C₁₂EO₆ : Na₂CO₃
 (X Y V) : C₁₂AO/C₁₂EO₆ : Na-citrate
 (X Y VI) : C₁₂AO/C₁₂EO₆ : Na-silicate

Fig. 7. Influence of builder type on cleaning performance of an alkyl dimethyl amine oxide and fatty alcohol ethoxylate blend(0.2wt% solution).

정효과를 실험한 결과는 C₁₀EO₆와 C₁₂AO를 적당한 혼합비로 혼합함으로써 매우 우수한 세정효과를 얻는 결과를 가져왔다.

특히 본 연구에서는 STPP의 첨가 없이도 오일과 입자를 제거하는 타고난 능력을 가지고 있다는 것이 비교 검토되어 이 계통을 연구함에 있어 기초적 자료가 될 것으로 판단된다.

4. 결론

1. NPEO₉와 C₁₂AO 및 C_mEO_n와 C₁₂AO 각각의 혼합비율을 1:1, 4:1, 8:1등으로 변화시키면서 실험한

결과 1:1의 비율에서 세정성이 가장 우수하였고 C₁₂AO에 대하여 NPEO₉ 및 C_mEO_n의 혼합비율이 높을수록 세정성은 감소하였으며, C_mEO_n과 C₁₂AO의 혼합비율이 1:1인 용액에 STPP를 첨가하지 않아도 NPEO₉와 STPP를 1:1로 혼합한 용액에 비하여 더욱 세정상승효과가 우수하였다.

2. 전체적으로 C_mEO_n에 CmAO가 2:1의 저비율로 함유되고, 이 혼합 계면활성제 수용액에 Na₂CO₃ 또는 Na-citrate 또는 Na-silicate 보조제를 각각 2:1의 비율로 첨가하였을 때 더욱 우수한 오염물제거 성능을 보여 주었으며, 특히 그 중에서도 C₁₀EO₆과 C₁₂AO의 2:1 혼합물에 보조제인 Na-silicate를 2:1의 비율로 첨가하였을 때 가장 우수한 세정상승효과를 나타냈다. 이러한 결과는 고체표면오염물질에 대한 세정제의 개선책으로서 산업분야에 기초적 자료가 될 수 있는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. J. H. Miller, D. A. Quebede and J. D. Sauer, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **72**(7), 857(1995)
2. K. L. Stellner and J. F. Scameborn, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **63**(4), 566(1986)
3. R. Zana, H. Levy and K. Kwetkal, *J. Colloid & Interface Sci.*, **187**, 370(1998)
4. M. Scherlund, M. Malmsten and A. Brodine, *Int'l. J. Pharmaceutics*, **173**, 103(1998)
5. J. Penfold, J. Hines and J. R. Lu, *Langmuir*, **11**, 2496(1995)
6. D. Sch bel and G. Ilgentritz, *Langmuir*, **13**, 4246(1997)
7. J. J. Lopata, S. Thieu and J. F. Scameborn, *J. Colloid & Interface Sci.*, **186**, 215(1997)
8. J. F. Scamehorn, *Phenomena in Mixed Surfactant System ACS Symposium Series*, Washington. D. C., 1-23(1986)
9. M. F. Cox and T. Matson, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **61**(7), (1984)
10. K. R. Smith, J. Borland, T. Crutcher and J. Sauer, *AOCS Annual Meeting & Expo* (1992)
11. American Society of Testing and Materials, *Annual Book of ASTM Stanards*. Vol. 15. 04. Arlington, 1993, p475 Method D4488-89(A5)
12. 김형년, 정노희, 노승호, 남기대 공업화학회지 투고중(1999)
13. KSM 2709(1991)