

## 형광구조를 갖는 올리고머형 음이온성 계면활성제의 합성 및 계면성

박선영 · 김상춘 · 정환경\* · 남기대

충북대학교 화학공학부 공업화학전공, \*삼성전자 천안반도체 AMLCD  
(2002년 1월 29일 접수 ; 2002년 5월 2일 채택)

### A Synthesis and Surface-Active Characteristics of Oligomer Type Anionic Surfactants with Fluorescent Structure

Seon-Young Park · Sang-Chun Kim · Hwan-Kyeng Jeong\* · Ki-Dae Nam

School of Chem. Eng., Chungbuk Nat'l. Univ., Cheongju 361-763, Korea,  
\*AMLCD Division Semiconductor Sam Sung Electronics Chunan, 330-300, Korea  
(Received January 29, 2002 ; Accepted May 2, 2002)

**Abstract** : Oligomer type anionic surfactants(RmM-Na or RmD-Na) were synthesized from C<sub>8</sub>~C<sub>16</sub> long chain alkylvinylether and maleic anhydride (or maleic diethylether). And also their fluorescent anionic surfactants (RmF-Na) were obtained from alkali neutralization which opens the lactone ring of the condensing materials produced by maleic anhydride alkylvinylether copolymer and 3-aminophenol. The measurement results for the surface active properties of water soluble oligomer type anionic surfactants with fluorescent structure (RmF-Na) exhibited a remarkable surface tension lowering property, foam breaking property, and a emulsing power.

**Keywords** ; oligomer type anionic surfactants(having fluorescent structure),  
foam breaking property.

### 1. 서 론

요즈음에 이르러 분산제 개발은 고부가가치성이 크고 환경친화성이 있는 제품 개발이란 중요성 때문에 계통적이고 체계적인 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 그리고 분산제 내의 고체미립자의 분산안정성에 관한 이론적 배경에는 DLVO 이론, 전기이중층에 관한 개념 및 입체장에 반발력이론 등 많은 이론이 제안되고 있다 [1].

현재 분산안정성을 목적으로 사용하는 분산제

는 통상 모노머 계면활성제가 사용되고 있지만 이 경우는 계면활성제의 특성인 기포성이 있어 여러 공업적 응용분야에서 생산성을 떨어뜨리는 경우가 많으며 또한 공존물질, PH 및 온도 등의 변화로 인해 분산제가 불안정하게 되는 단점도 있다[2-4].

그리하여 이러한 결점을 보완하기 위하여 중합체형 분산제의 사용이 기대되고 있지만 아직까지 이 계통에 대한 구체적인 연구는 진행되고 있지 않은 상태이다. 다만 예를 들어 sodium naphthalene sulfonate와 formaldehyde의 축합

물[5,6], styrene과 maleic anhydride의 공중합물 [7] 및 아크릴산나트륨염이나 그 유도체의 중합물[8,9]등 안료에 대한 분산화가 보고되어 있을 뿐이다. 더욱이 형광구조를 갖는 올리고머형 음이온성 계면활성제에 관한 연구는 거의 진행된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 alkylvinylether류와 maleic anhydride와의 올리고머형 공중합물을 합성하고, 이 화합물에 형광성물질을 축합시켜 기존의 연구에서는 찾아볼 수 없는 형광구조를 갖는 올리고머형 음이온성 계면활성제를 계통적으로 합성하였다. 또한 표면장력, 기포력 및 유효력등의 계면성의 기초물성을 비교검토하여 형광구조를 갖는 올리고머형 계면활성제와 다른 계면활성 용액의 발광에 대한 연구와 점도 변화에 대한 연구로 PH와 염 응답성을 확인 함으로써 화장품 공업이나 도료, 안료 및 염료공업에 적용될 때 새로운 형광성을 갖는 분산 안정제의 기초적 자료로 기대한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 사용기기

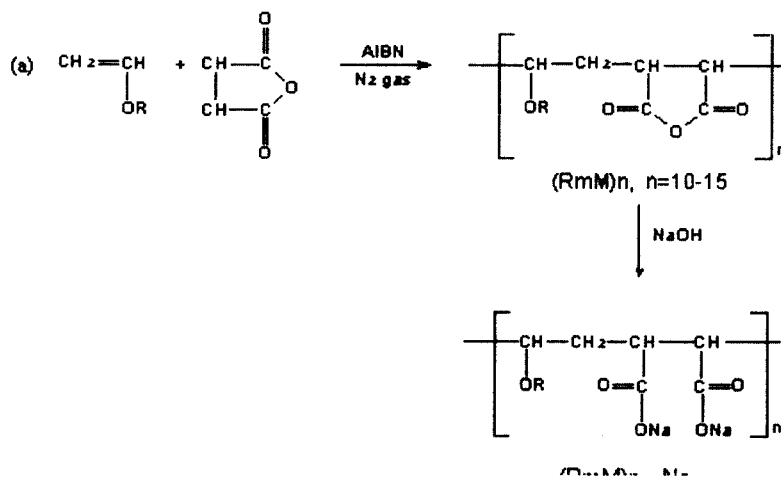
형광성 색소구조를 갖는 비닐계 올리고머형 음이온성 계면활성제의 합성은 소수성 측쇄 알킬기의 탄소수 C<sub>8</sub>~C<sub>16</sub> 범위인 alkylvinylether와 maleic anhydride의 동일한 몰수로 취하여

중합도가 m>10인 [RmM-Na]의 공중합형 올리고머형 화합물을 사용하여 합성하였다. 각 합성 공정에 사용된 시약들은 Aldrich 및 시그마제 시약들을 사용하였다. 형광성을 갖는 3-aminophenol은 Aldrich제를 정제하지 않고 사용하였다. 그리고 합성물의 구조확인을 위하여 다음과 같이 기기분석을 행하였다. GPC-Chromatogram은 Alliance 2000 System (Waters Co., USA)을 사용하였으며, 원소분석기는 EA 1110(CE Instrument, Italy)을 이용하였다. 적외선 분광광도계는 FA-IR IFS-66 Type(Bruker Co., Germany)과 수소핵자기공명 분광광도계는 <sup>1</sup>H NMR Bruker 300MHz(Bruker Co., Germany)를 각각 사용하였다. 한편 색소구조를 갖는 올리고머형 음이온성 계면활성제의 형광성을 검토하기 위한 콘포칼영상 분석기는 MRC-1024 Type(Bio-rad Co., U.K.)을 사용하였다.

### 2.2. 올리고머형 계면활성제의 합성

#### 2.2.1. 올리고머형 계면활성제의 합성

고급 지방알킬비닐에테르와 maleic anhydride의 공중합체에 의하여 얻어진 올리고머형 음이온성 계면활성제는 Ishiue의 합성방법[10]을 이용하여 합성하였으며, 합성과정은 Scheme 1에 나타내었다. 즉 콘덴서, 온도계, 밀폐교반기가 부착된 둥근바닥 플라스크(500ml)에 잘 정제된



Scheme 1. Synthetic steps of oligomer type anionic surfactants (RmM)<sub>n</sub>-Na.

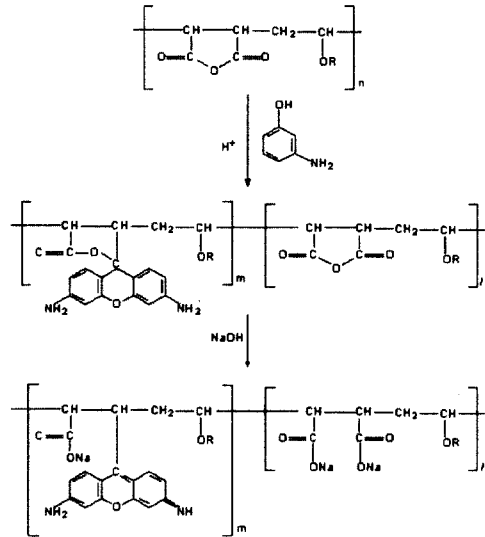
maleic anhydride와 알킬기의 탄소수가  $m=8\sim 16$ 인 장쇄 노르말 알킬기를 갖는 alkylvinylether를 같은 몰수로 취하여 사염화탄소-클로로포름 혼합용매(연쇄이동제, 1:1v/v)에 용해시키고 여기에 중합개시제인  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyro-nitrile(AIBN)을 첨가하고 질소가스 기류 하에  $70^\circ\text{C}$ 에서 2~3시간 공중합시켜 중합도가 10~15 범위인 반죽된 형태의 올리고머형 고분자물질( $(RmM)n$ )을 얻었다. 일반적으로 maleic anhydride를 출발물질로 한 중합 공정에서는 보통 수십 이상의 중합도를 갖는 공중합체가 얻어지나 중합도가 너무 커지는 것을 방지하고 중합도가 10~15 범위인 텔로머형 올리고머 화합물을 얻기 위하여 연쇄이동제(중합조절제)로 사염화탄소를 사용하였으며, 이 공중합물질을 메탄올에서 재결정하고 벤젠으로 용해한 후 용매를 제거하는 재정제방법을 사용하여 얻었다.

이와 같이 합성한 고급 알킬비닐계 올리고머형 공중합물 ( $(RmM)n$ )을 에탄올에 용해시키고 NaOH 수용액을 가하여 가열환류함으로써 비누화시켜 Scheme 1에 나타나 있는 구조의 올리고머형 음이온성 계면활성제( $(RmM)n\text{-Na}$ )를 얻었다. 이때 미반응 모노머를 감압하에 제거시킨 후 에탄올에 녹는 것을 추출하여 비누화도가 높은 물질은 물에 용해한 후 에탄올 중에서 침전시키는 조작을 3회 반복하여 얻었다.

### 2.2.2. 형광구조의 올리고머형 계면활성제의 합성

앞서 합성한  $(RmM)n$  올리고머형 공중합체와 3-aminophenol을 황산촉매하에 축합반응 시켰다. 이에 대한 중합공정은 Scheme 2에 나타나 있다. 즉 대표적인 예로 알킬탄소수가 8인 *n*-octylvinylether와 maleic anhydride를 공중합시킨 물질( $n=10$ ) 15.8g과 13.6g의 3-aminophenol(올리고머형 산무수물기의 당량대 3-aminophenol의 몰비 = 1 : 2.5)을 60ml의 *o*-dichlorobenzene에 용해시킨 다음,  $80^\circ\text{C}$ 로 가열하여 균일한 혼합물이 되도록 하고 여기에 진한 황산 0.5g을 가하고  $160\sim 165^\circ\text{C}$ 에서 약 30분간 교반가열하여 점유상 미황갈색 생성물을 얻었다. 이 생성물에서 용매를 감압증류로 제거하고 미황색 고체물질을 얻은 후 이를 아세톤에 용해하여 미반응 물질을 여과 제거한 후 에테르에서 재침전시키는 조작을 반복하여 정제시키고

마지막으로 수분 약 10%인 함수에탄올(90%에탄올)로 세척하였다. 이렇게 합성한 공중합체를 비누화 방법으로 중화하여 형광성 색소기를 갖는 올리고머형 음이온성 계면활성제를 얻었다.



Scheme 2. Synthetic steps of oligomer type anionic surfactants having fluorescent structure( $(RmF)n\text{-Na}$ ).

### 2.3. 계면성 측정

$(RmM)n\text{-Na}$ 와  $(RmF)n\text{-Na}$ 의 표면장력 저하는 모든 시료를 0.01~1.0wt% 농도범위의 수용액으로 제조하여 대기온도보다 높은  $30\pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 60분간 정치한 후에 온도를  $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지하여 고리화법으로 일정농도 범위 내에서 각각의 표면장력을 측정하여 행하였다.

계면활성제 수용액에서 생성되는 기포력 측정은 일찍부터 사용된 ASTM D 1173-53의 규정에 따라 Ross-Miles법[11]에 의하여 기포력 측정장치를 사용하여 기포가 생성된 직후 0분, 1분, 2분 및 5분 경과시의 기포의 체적을 읽고 이를 3회 측정하여 평균값을 구한 후 다음 식에 의하여 기포의 안정성을 구하였다.

$$FR(\%) = [(H_0 - H_t)/H_0] \times 100 \quad (1)$$

여기서 FR은 기포의 안정을 즉 소포율(Foam Breaking Ratio, %)이다.  $H_0$ 는 발포직후 생성된

기포의 높이, 그리고  $H_t$ 는  $t$ 분 후에 남아있는 기포의 높이를 나타낸다.

본 실험에서 사용된 유평력은 Kimura의 방법 [12]에 의하여 측정하였다. 즉 마개가 달린 30ml 눈금이 매겨진 실린더에 1wt%의 시료 수용액 10ml와 kerosine이나 soybean oil을 10ml 씩 넣고 95°C 일정한 온도를 유지시키면서 이를 진동계에서 격렬하게 진동(30초, 진폭 25cm, 120회)시켜 유평시킨 후 시간별(2~10hr)로 분리된 오일층, 유평층, 분리된 수층의 부피를 측정하였다. 이 경우 시험관 중의 용액은 아래부터 수층, 유평층, 오일층의 순서가 되는데, 유평층의 백분율(%)을 구하여 유평력으로 표시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 올리고머형 계면활성제의 합성 결과

알킬기의 탄소가  $C_8 \sim C_{16}$  범위의 alkylvinylether류와 maleic anhydride를 같은 몰수로 공중합시킨 (RmM) $_n$ 는 중합도 차이에 따라 구분된 화합물로 메탄올을 가하여 미반응된 흰색 침전물을 제거하고 벤젠에 용해한 후에 에탄올에서 재추출하여 점유상을 얻는 조작을 반복하여 정제였고, (RmM) $_n$ 에 대한 GPC 분석 결과 이에 대한 GPC 크로마토그램을 Fig. 1에 도시하였다. 이때 분석조건은 THF 용매내 1 ml/min이고 30°C에서 사용된 폴리스티렌겔 칼럼의 포아사이지는 60, 100, 500Å이고 칼럼크기는 4ft×3.3/8in. 직경을 사용하였다. 이때 얻어진 분자분포도에 따른 분자량은 (RmM) $_n$ -Na계의 분자량은 3,200~6,600 범위였다.

#### 3.2. 형광구조의 올리고머형 계면활성제의 합성결과

형광구조를 함유한 올리고머형 음이온성 계면활성제는 미황갈색 분말로써 Büchi사(스위스)의 용점측정기 Melting Point B-545를 사용하여 각 합성물의 용점을 측정해 본 결과 160~190°C 범위인 것으로 확인되었다. 이들 형광성 색소기를 함유한 음이온성 계면활성제들은 수산화나트륨 수용액에서 중화하여 아미노기가 이미드기로 전환하면서 각각의 특유한 형광 색소를 함유하고 나트륨 염을 갖는 올리고머형 음이온성 계면활성제를 얻게 된다. 이때 올리고머의 산무수물 부분은 이염기성산이 되고 색소구조를 갖는 부분은 락톤환이 알칼리에서 개환되어 카르복시염의 이온을 형성하면서 세 개의 염기성산이 단위체를 형성하여 이루어진다.

#### 3.3. IR 스펙트럼에 의한 분석 확인

장쇄 알킬비닐 올리고머형 이염기성산염류 계면활성제(RmM-Na)와 형광성 색소구조를 함유한 올리고머형 음이온성 계면활성제(RmF-Na) 중  $R_{12}M-Na$ 의 IR분석 결과를 Fig. 2에 제시하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이  $1630\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타나야 할 출발물질의 불포화탄화수소기의 흡수피크가 나타나지 않았으므로 공중합체 중의 미반응 모노머가 함유되지 않고 공중합이 잘 이루어진 것을 확인할 수 있다. 그리고 장쇄 탄화수소기의 흡수피크가  $2880 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3$ -기는  $1450\text{cm}^{-1}$ , 카르보닐기( $\text{C}=\text{O}$ )는 약  $1725\text{cm}^{-1}$  부근에서 관찰되었다. 또한 형광성 색소구조를 갖는 화합물의 IR분석 결과를 Fig. 3에 제시하였는데, 그림에서 관찰되듯이 축합된

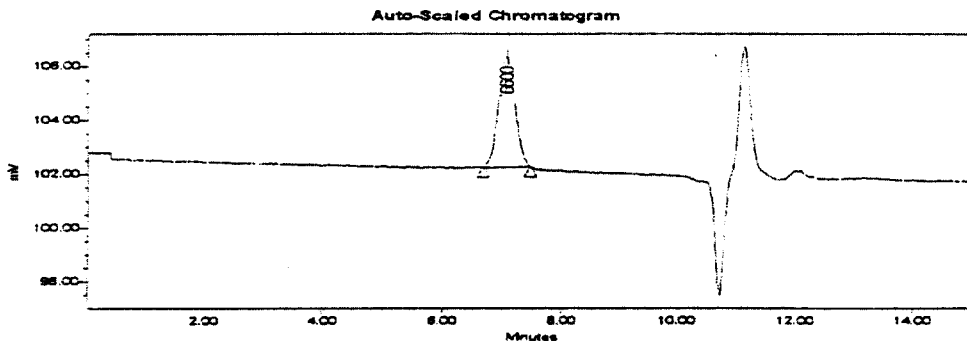


Fig. 1. GPC chromatogram of oligomer type anionic surfactant( $R_{16}M$ ) $_n=14$ .

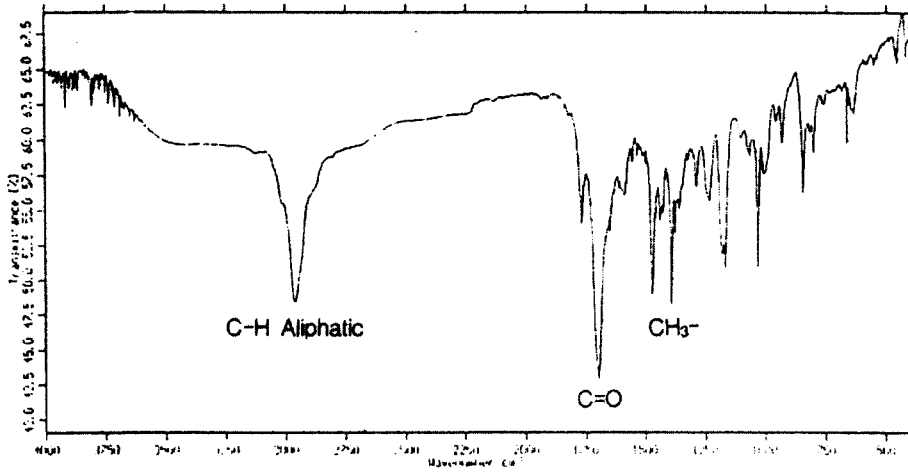


Fig. 2. IR-spectrum of oligomer type anionic surfactant( $R_{12}M-Na$ ).

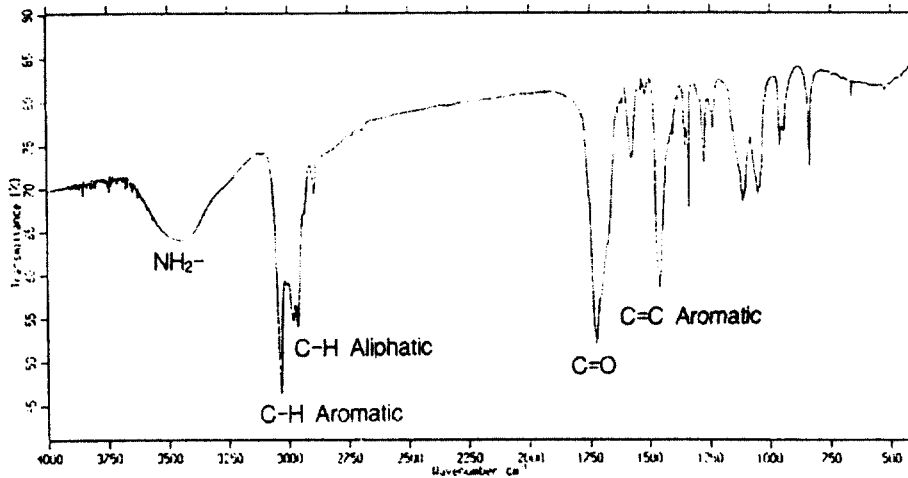


Fig. 3. IR-spectrum of oligomer type anionic surfactant having fluorescent structure( $R_{12}F-Na$ ).

3-aminophenol의 방향족 고리에 기인된 탄소-탄소 이중결합의 피크가  $1600\text{cm}^{-1}$ 과  $1475\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났고, 결합된 아민기의  $\text{NH}_2$  흡수피크가  $3300\text{cm}^{-1}$ , C-N 흡수피크가  $1510\text{cm}^{-1}$ 에서 확인되었다.

### 3.4. NMR 스펙트럼에 의한 분석 확인

올리고머형( $R_mM-Na$ ) 및 형광성 색소구조를

함유하는 올리고머형 음이온성 계면활성제( $R_mF-Na$ )중  $R_{12}M-Na$ 와  $R_{12}F-Na$ 의  $^1\text{H-NMR}$  분석 결과를 Fig. 4, Fig. 5에 도시하였고, 다음에 각 화합물의 화학구조에 따른 chemical shift의 위치와 형태를 Table 1에 나타내었다. Fig. 4,5에서 관찰되는 바와 같이 수소핵자기공명 스펙트라에서  $\delta=1.29\sim 1.46$  범위의 시그날은 고급지방산기의 알킬사슬기에 해당한다.

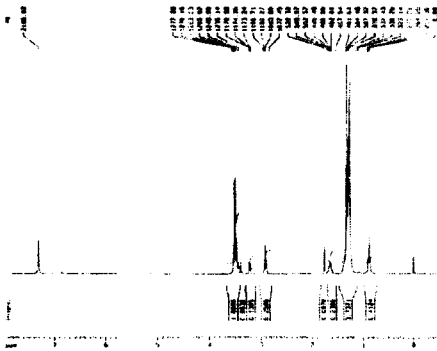


Fig. 4. <sup>1</sup>H-NMR chemical shift of oligomer type anionic surfactant(R<sub>12</sub>M-Na).

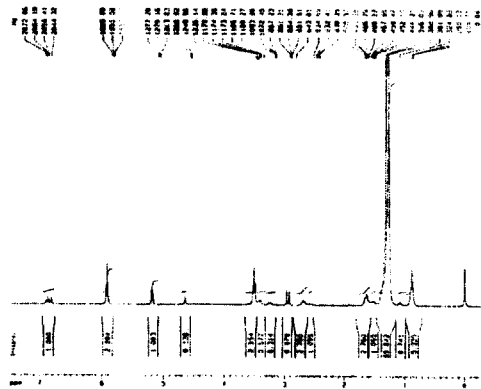
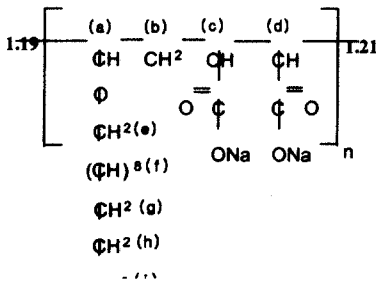


Fig. 5. <sup>1</sup>H-NMR chemical shift of oligomer type anionic surfactant having fluorescent structure(R<sub>12</sub>F-Na).

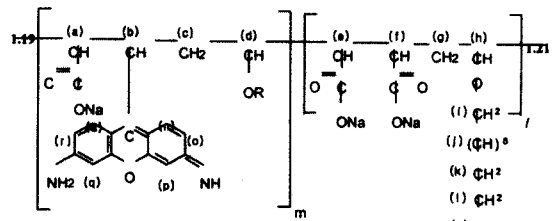
Table 1. <sup>1</sup>H-NMR Spectral Characteristics of Oligomer Type Anionic Surfactant (R<sub>12</sub>M-Na) and Having Fluorescent Structure (R<sub>12</sub>F-Na)

Com'd.	Chemical shift(ppm)
[ I ] R <sub>12</sub> M-Na	(a) δ = 3.01(m), (b) δ = 1.65(dd), (c) δ = 2.94(dt), (d) δ = 3.12(m), (e) δ = 3.37(t), (f) δ = 1.46(m), (g) δ = 1.29(m), (h) δ = 1.33(m), (i) δ = 0.96(t),
[ II ] R <sub>12</sub> F-Na	(a) δ = 2.52(m), (b) δ = 2.79(dt), (c) δ = 1.29(dd), (d) δ = 3.46(dt), (e) δ = 3.26(d), (f) δ = 2.94(dt), (g) δ = 1.65(dd), (h) δ = 3.01(m), (i) δ = 3.37(t), (j) δ = 1.46(m), (k) δ = 1.31(m), (l) δ = 1.33(m), (m) δ = 0.96(t), (n) δ = 1.42(d), (o) δ = 5.20(d), (p) δ = 4.70(s), (q) δ = 5.88(s), (r) δ = 5.97(d), (s) δ = 6.88(d)

R<sub>12</sub>M-N



R<sub>12</sub>F-Na [ II ]



한편 장쇄 알킬사슬의 말단 메틸기의 피크는  $\delta=0.96$ 에서 관찰되었으며, 기본 고분자 주사슬의 탄화수소 시그날은  $\delta=1.19, 1.21$  영역에서 확인되었다. 그리고  $R_{12}M-Na$ 의 카르보닐기에 인접한  $-CH-$ 기의 chemical shift는  $\delta=2.94, 3.12$ 에서 나타났는데,  $R_{12}F-Na$ 에서  $\delta=3.26$ 의 피크는 형광성 방향족고리의 도입으로 분자량이 큰 인접분자의 영향을 받은 것이다. 또한 형광성 색소고리에 해당하는 방향족고리의 chemical shift는  $\delta=4.7\sim 6.88$  범위에 걸쳐 나타났다. 이상에서 알 수 있듯이 본 화합물에 대한 chemical shift 강도의 비율로 수소원자수의 분포를 알 수 있으며 목적인 화합물이 합성된 것을 확인할 수 있었다.

### 3.5. 콘포칼영상 분석(Confocal Imaging System)

형광성 색소구조를 함유하는 올리고머형 음이온성 계면활성제( $R_mF-Na$ )에 대해 콘포칼영상 분석을 행하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

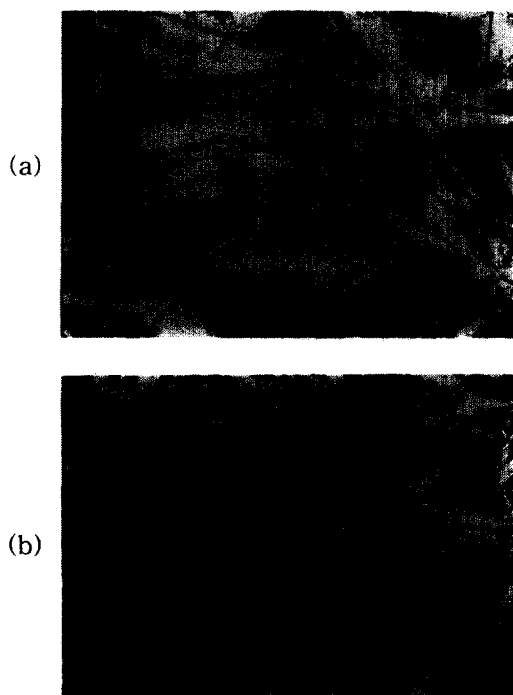


Fig. 6. Confocal images of oligomer type anionic surfactants having fluorescent structure. (a)  $R_{12}F-Na$  and (b)  $R_{16}F-Na$

입자 미세구조나 입자표면의 형광성을 관찰할 수 있는 콘포칼영상 분석기로 단일 파장의 레이저 광원을 사용하여 초점영역에 놓여진 부분만 선택적으로 감지함으로써 본 연구에서 합성한 올리고머형 화합물의 형광성에 대한 보다 선명한 이미지를 얻을 수 있었다. Fig. 6에 나타나 있는 바와 같이 입자구조가 광학적인 절편영상(optical section image)으로 관찰됨으로서 합성과정에서 형광구조를 갖는 방향족 고리가 잘 축합되었음을 알 수 있었다.

### 3.6. 표면장력 및 임계미셀농도의 추정

장쇄알킬 올리고머형 음이온성 계면활성제( $R_mM-Na$ )와 형광성 색소구조를 함유한 올리고머형 음이온성 계면활성제( $R_mF-Na$ )에 대한 표면장력을 측정된 결과는 Fig. 7과 Fig. 8에 일괄 도시하였다.

장쇄 알킬기의 탄소수가  $m=8\sim 16$ 이고 중합도  $n=10\sim 15$ 범위인  $R_mM-Na$ 는  $30\sim 35$ dyne/cm 표면장력 저하능을 가져왔으며 그의  $cmc$  추정치를 Table 2에 표시하였다. 그리고 형광 구조를 갖는 새로운 조성을 갖는  $R_mF-Na$ 염류는 장쇄 알킬기의 탄소수는 위와 같고 3-aminophenol과의 커플링에 의하여 이루어진 형광성 올리고머형으로 이들에 대한 표면장력 저하능은  $25\sim 30$ dyne/cm이고  $0.06\sim 0.1$ wt% 농도범위에서 이

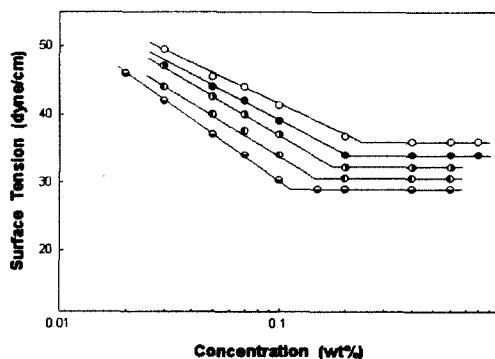


Fig. 7. Surface tension vs. concentration of oligomer type anionic surfactants.

- ;  $R_8M-Na$ , ●;  $R_{10}M-Na$ ,
- ◐;  $R_{12}M-Na$ , ◑;  $R_{14}M-Na$ ,
- ◒;  $R_{16}M-Na$

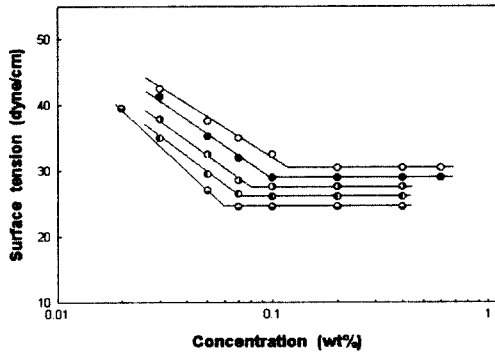


Fig. 8. Surface tension vs. concentration of oligomer type anionic surfactants having fluorescent structure.

- ; R<sub>8</sub>F-Na,      ●; R<sub>10</sub>F-Na,
- ◐; R<sub>12</sub>F-Na,    ◑; R<sub>14</sub>F-Na,
- ◒; R<sub>16</sub>F-Na

Table 2. Surface Tension( $\gamma$ ) and *cmc* for Oligomer Type Anionic Surfactants and Having Fluorescent Structures

Compound	$\gamma_{cmc}$ (dyne/cm)	<i>cmc</i> (wt%)
R <sub>8</sub> M-Na	35.5	0.24
R <sub>10</sub> M-Na	33.8	0.20
R <sub>12</sub> M-Na	32.5	0.17
R <sub>14</sub> M-Na	31.4	0.14
R <sub>16</sub> M-Na	29.0	0.11
R <sub>8</sub> F-Na	30.0	0.12
R <sub>10</sub> F-Na	29.2	0.10
R <sub>12</sub> F-Na	27.5	0.08
R <sub>14</sub> F-Na	26.0	0.07
R <sub>16</sub> F-Na	24.5	0.06

루어졌으며 각각의 표면장력과 *cmc*의 측정값은 Table 4에 표시하였다. 이 결과 에서 보면 전반

적으로 소수성 부분의 탄소수가 증가할수록 임계미셀농도가 저농도측으로 이행됨을 알 수 있다. 그리고 형광성 색소구조를 함유하지 않은 올리고머형 음이온성 계면활성제 R<sub>m</sub>M-Na와 R<sub>m</sub>F-Na를 비교하면, 방향족 성질의 형광성 색소구조를 도입함에 따라 표면장력 저하능이 현저하게 증가되었으며 본 형광구조의 올리고머형 화합물의 계면활성제로서의 작용이 우수함을 알 수 있다.

### 3.7. 기포력 및 그 안정성

본 실험에서는 발포 직후의 기포력과 5분 후의 기포력으로 각 시료들의 소포율을 구하였다. 기포력은 Table 3에 일괄 표시하였다. 그리고 기포성의 변화에 대해서는 Fig. 9에 도시하였다. 이염기성염인 R<sub>12</sub>M-Na는 1wt% 수용액의 5분 후의 소포율이 70%인데 반하여 그의 형광성 색소기를 갖는 R<sub>12</sub>F-Na의 소포율은 100%였다.

비교 시료인 SDS(Sodium dodecyl sulfate)는 5%이고 일반적으로 사용되는 비누는 2%이기 때문에 이와 비교해보면 본 연구의 화합물들은 모두가 매우 낮은 기포성을 갖는 것을 알 수 있다. 그리고 형광성 색소구조를 함유하지 아니한 R<sub>m</sub>M-Na형 올리고머들의 소포율은 70~80%으로 나타났다.

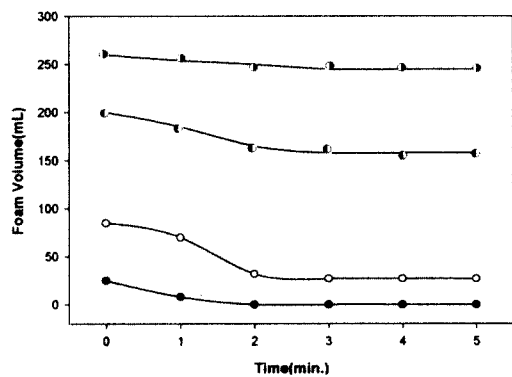


Fig. 9. The change in foam volume of oligomer type anionic surfactants and having fluorescent structure, SDS and SOAP.

- ; R<sub>12</sub>M-Na,    ●; R<sub>12</sub>F-Na,    ◐; SDS,
- ◑; SOAP



Table 3. Foaming Properties of Oligomer Type Anionic Surfactants and Having Fluorescent Structures

Com'd	Foam volume(mm)				Foam breaking ratio(%)
	0 min	1 min	2 min	5 min	
R <sub>8</sub> M-Na	95	83	30	27	72
R <sub>10</sub> M-Na	90	80	32	25	72
R <sub>12</sub> M-Na	82	75	26	24	70
R <sub>14</sub> M-Na	65	50	20	12	82
R <sub>16</sub> M-Na	60	47	18	10	83
R <sub>8</sub> F-Na	30	10	4	0	100
R <sub>10</sub> F-Na	28	9	2	0	100
R <sub>12</sub> F-Na	25	8	0	0	100
R <sub>14</sub> F-Na	19	9	0	0	100
R <sub>16</sub> F-Na	18	8	0	0	100
SDS	260	254	250	245	5
SOAP	200	185	165	158	2

### 3.8. 유화력

각 화합물의 일정시료 1wt% 수용액에 대한 유화력을 측정한 결과 kerosine의 경우를 Fig. 10, 11에 도시하였고 soybean oil인 경우 Fig. 13, 14에 각각 나타냈다. 이들은 모두 유기용매나 식물성 오일에 대하여 우수한 유화력을 가졌으며, 그림에서 관찰되는 바와 같이 소수성 부분의 탄소수 증가에 따라 유화력은 감소하는 경향을 나타내었다. 전반적으로 유기용매에 대한 유화력이 식물성 기름에서 보다 양호한 결과가 관찰되었다. kerosine인 경우에는 Fig. 10과 Fig. 11에서 보는 바와 같이 형광성 색소구조를 갖는 경우보다 이염기성산 염류를 갖는 경우가 유화안정성이 좋았지만 soybean oil의 경우에는 오히려 반대의 유화성을 나타내었다. 그리고 소수성인 알킬기의 탄소수가 증가함에 따라 유화력이 떨어지는 경향을 나타내는 것은 일반적인 경향과 매우 유사한 결과를 가져왔다.

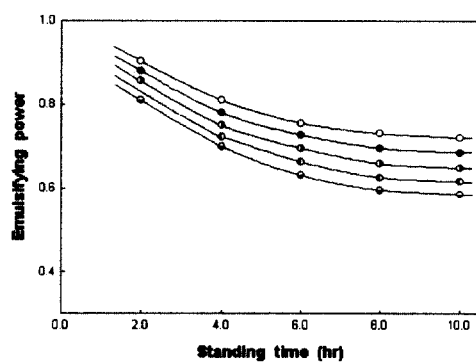


Fig. 10. Emulsing power of oligomer type anionic surfactants for kerosine at 35°C.

○; R<sub>8</sub>M-Na, ●; R<sub>10</sub>M-Na,  
 ○; R<sub>12</sub>M-Na, ●; R<sub>14</sub>M-Na,  
 ○; R<sub>16</sub>M-Na, ●; R<sub>16</sub>M-Na

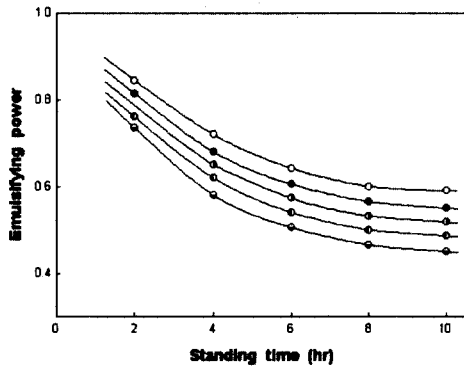


Fig. 11. Emulsifying power of oligomer type anionic surfactants having fluorescent structure for kerosine at 35°C.

○; R<sub>8</sub>F-Na, ●; R<sub>10</sub>F-Na,  
 ◐; R<sub>12</sub>F-Na, ◑; R<sub>14</sub>F-Na,  
 ◒; R<sub>16</sub>F-Na

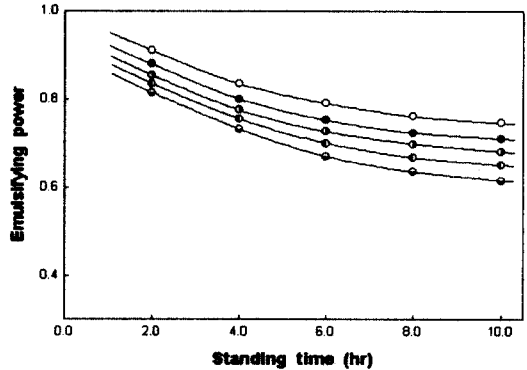


Fig. 13. Emulsifying power of oligomer type anionic surfactants having fluorescent structure for soybean oil at 35°C.

○; R<sub>8</sub>F-Na, ●; R<sub>10</sub>F-Na,  
 ◐; R<sub>12</sub>F-Na, ◑; R<sub>14</sub>F-Na,  
 ◒; R<sub>16</sub>F-Na

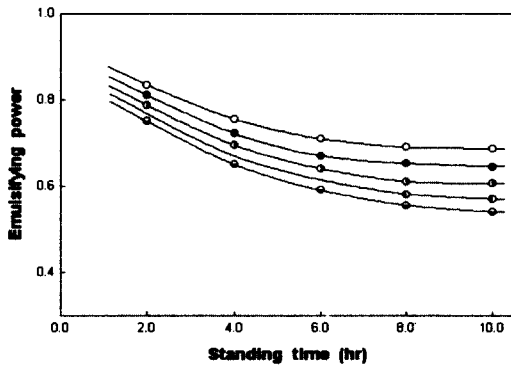


Fig. 12. Emulsifying power of oligomer type anionic surfactants for soybean oil at 35°C.

○; R<sub>8</sub>M-Na, ●; R<sub>10</sub>M-Na,  
 ◐; R<sub>12</sub>M-Na, ◑; R<sub>14</sub>M-Na,  
 ◒; R<sub>16</sub>M-Na

#### 4. 결 론

1. 소수성부인 알킬기의 탄소수가 8~16 범위인 *n*-alkylvinylether와 maleic anhydride로부터  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyronitrile(AIBN) 촉매 하에 공중합 반응으로 합성한 장쇄알킬 올리고머형 공중합물을 알칼리로 가수분해하여 이염기성산 염류인 올리고머형 음이온성 계면활성제 (R<sub>m</sub>M-Na)를 제조하였다. 그리고 형광구조를 갖는 올리고머형 음이온성 계면활성제 (R<sub>m</sub>F-Na)는 maleic anhydride *n*-alkylvinylether 공중합물과 3-amino phenol 을 산촉매하에 *o*-dichlorobenzene에서 축합반응 하여 얻은 락톤형의 고리화합물을 알칼리 매질 하에 개환하여 합성하였다.

2. 장쇄 알킬 올리고머형 음이온성 계면활성제 (R<sub>m</sub>M-Na)의 화학구조를 분석한 결과 R<sub>m</sub>M 형의 분자량은 3,200~6,600 범위인 것으로 나타났다. IR, NMR, 원소분석등으로 목적인 화합물이 잘 합성되었음을 확인하였다. 또한 형광성 색소구조를 갖는 올리고머형 음이온성 계면활성제 (R<sub>m</sub>F-Na)의 콘포칼영상 분석 결과 합성과정에서 형광구조를 갖는 방향족고리가 잘 축합되었음을 알 수 있었다.

3. 형광구조를 갖는 올리고머형 음이온성 계면활성제(RmF-Na)에 대한 표면장력을 측정한 결과 25~30dyne/cm였고, 그 임계미셀농도는 0.06~0.1wt% 범위인 것으로 확인되었으며, 이는 형광성 색소구조를 함유하지 않은 올리고머형 음이온성 계면활성제(RmM-Na)보다 표면장력 저하능이 큰 것으로 나타났다.

4. 기포성 측정결과 RmM-Na형의 올리고머들의 5분 후의 소포율은 70~80%로 나타났으며 형광성 색소구조가 도입된 RmF-Na형의 소포율은 100%로써 분산제로서의 공업적 적용을 기대할 수 있었다. 또한 유화성 실험결과 kerosine의 경우 RmM-Na 올리고머형이, soybean oil의 경우 형광구조를 갖는 올리고머형이 우수한 각각 유화성을 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구과제는 1999년도 한국학술진흥재단의 신진연구인력 연구장려금 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

### 참고문헌

1. T. Sato and R. Ruch, "Stabilization of Colloidal Dispersion by Polymer Adsorption" Surfactant Science Series Vol. 9, Maecel Dekker Inc. NewYork (1980).
2. 腹部, 美田, 油脂, **17(4)**, 80 (1964).
3. 山下, 油脂, **14(11)**, 79 (1961).
4. 山本, 大恒, 色材, **39**, 223 (1966).
5. F. Tokiwa and T. Iwamura, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **46**, 571 (1969).
6. 竹内, 常盤, 工化, **74**, 2,239 (1971).
7. N. Moriyama, *Colloid & Polymer Sci.*, **254**, 726 (1976).
8. 伊藤, 色材, **44**, 102 (1971).
9. 鈴木, 石上, 武本, 色材, **57**, 541 (1984).
10. 石上, 鈴木, 油化學, **26**, 774 (1977).
11. J. Ross and G. D. Miles, *J. Phys. Chem.*, **48**, 280 (1944).
12. 木村, 柏谷, 油化學, **24**, 121 (1975).