



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원 저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리와 책임은 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)



석 사 학 위 논 문

노닐페놀 에톡실레이트 계면활성제
대체용 환경 친화적 비이온
계면활성제의 계면 특성에 관한 연구

Study on Interfacial Properties of Environmentally
Friendly Non-ionic Surfactants to Replace
Nonylphenol Ethoxylate Surfactants

지도교수 임 종 주

동국대학교대학원 화학공학과

예다난

2019

석사학위논문

노닐페놀 에톡실레이트 계면활성제 대체용 환경
친화적 비이온 계면활성제의 계면 특성에 관한 연구

예다난

지도교수 임종주

이 논문을 석사학위논문으로 제출함.

2019년 1월

예다난의 화학공학 석사학위 논문을 인준함.

2019년 1월

위원장 강택진 (인)

위원 박정훈 (인)

위원 임종주 (인)

동국대학교대학원

국 문 요 약

대표적인 비이온 계면활성제인 노닐페놀 에톡실레이트(NPE)는 우수한 물성으로 인해 산업, 유제 및 코팅, 세탁, 세제, 금속 청소 등 다양한 분야에서 사용되어 왔으나, 낮은 생분해성, 높은 독성 및 수생환경에 악영향을 끼치는 물질로 판명되어 그 사용이 제한되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 NPE를 대체하기 위한 아릴계, 비아릴계 및 실리콘계 계면활성제 9종의 CMC (critical micelle concentration), 표면장력, 계면장력, 거품 물성, 접촉각과 같은 기본적인 계면 특성과 세정제로의 적용을 위한 상평형, 유화력 및 세정력 실험이 수행되었다.

NPE 대체 비이온 계면활성제 9종의 CMC 값은 약 10^{-4} mol/L정도로 기존의 비이온 계면활성제의 평균적인 범위 안에 위치하였으며, CMC에서의 표면장력은 20.19 mN/m~43.91 mN/m로 다양하게 측정되었다. 계면활성제의 거품반감기는 500~1500 s로 NPE와 유사하거나 더 높은 거품 안정성을 가지며, n-hexadecane과의 24 h 후의 유화지수는 23.30%~58.00%로 비아릴계 및 실리콘계 계면활성제의 유화력이 아릴계 계면활성제에 비해 좀 더 높게 측정되었다. 한편, 공인기관에서 계면활성제의 세정력 실험을 진행한 결과, 비아릴계 계면활성제 E와 실리콘계 계면활성제 H의 세정력이 실제 세정제로 사용되는 PLA, LAS 계면활성제와 유사하거나 더 높은 세정력을 나타냈으며, 특히 비아릴계 계면활성제 E의 세정력은 66.5%로 64.5%인 NP10보다도 우수한 세정력을 보였다. 따라서 본 연구에서 소개된 NPE 대체 계면활성제 9종 중 비아릴계 계면활성제 E와 실리콘 계면활성제 H는 NPE를 대체할 만한 계면활성제라고 판단할 수 있으며, 특히 E는 NPE 대체 세정제로 적용할 수 있다고

판단된다.



목 차

| | |
|---|----|
| 제1장 서 론 | 1 |
| 제2장 이론적 배경 | 2 |
| 제1절 계면활성제 | 2 |
| 제2절 노닐페놀 에톡실레이트(NPE) | 4 |
| 제3절 계면활성제의 용액 내에서의 특성 | 8 |
| 1. 마이셀의 형성 및 CMC | 8 |
| 2. 용액 내 계면활성제의 확산 및 흡착 메커니즘 | 9 |
| 제4절 에멀젼(Emulsion) | 11 |
| 1. 마크로에멀젼과 마이크로에멀젼 | 11 |
| 2. 비이온 계면활성제 시스템의 상평형 | 13 |
| 제3장 실험재료 및 방법 | 15 |
| 제1절 실험 재료 | 15 |
| 제2절 실험 방법 | 18 |
| 1. NPE 대체 비이온 계면활성제의 기본 물성 측정 | 18 |
| 2. NPE 대체 비이온 계면활성제의 세정력 Test | 20 |
| 제4장 결과 및 고찰 | 22 |
| 제1절 계면활성제의 물성 측정 | 22 |
| 1. CMC Measurement and Static / Dynamic Surface Tension | 23 |

| | |
|---|----|
| 2. Foam Stability | 36 |
| 3. Emulsification Index, EI ₂₄ | 43 |
| 4. Dynamic Interfacial Tension | 45 |
| 5. Phase Equilibrium | 51 |
| 제2절 계면활성제의 세정력 Test | 56 |
| 제5장 결 론 | 57 |
| 참 고 문 헌 | 59 |
| ABSTRACT | 63 |

List of Tables

- Table 2.1 Examples of Various Types of Surfactants
- Table 2.2. Summary of Some Surfactants to Replace NPEs
- Table 2.3. Characterization of Macroemulsion and Microemulsion
- Table 4.1. Summary of Interfacial Properties of NPE Surfactants
- Table 4.2. Emulsification Index of NPE Surfactants
- Table 4.3. Emulsification Index of Surfactants
- Table 4.4. Phase Equilibrium of NPE Surfactants
- Table 4.5. Phase Equilibrium of Surfactants
- Table 4.6. Summary of Interfacial Properties of Surfactants
- Table 4.7. Detergency of Surfactants

List of Figures

- Figure 2.1. Structures of estradiol and NP.
- Figure 2.2. Surfactants in solution.
- Figure 2.3. Transport mechanism of surfactant monomer to the interface.
- Figure 2.4. Types of emulsions.
- Figure 3.1. Molecular structures of aryl surfactants (styrenated phenol ethoxylates, SPEs) ; (a) SPE surfactant 1(A), (b) SPE surfactant 2(B), (c) SPE surfactant 3(C).
- Figure 3.2. Molecular structures of non-aryl surfactants ; (d) Double chain surfactant 1(D), (e) Double chain surfactant 2(E), (f) Double chain surfactant 3(F).
- Figure 3.3. Molecular structures of silicone surfactants ; (g) Silicone surfactant 1(G), (h) Silicone surfactant 2(H), (i) Silicone surfactant 3(I).
- Figure 4.1. CMC measurement of surfactants using a Du Noüy ring tensiometer at 25°C ; (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, (e) E, (f) F, (g) G (h) H, (i) I.
- Figure 4.2. Dynamic surface tension of surfactants using a maximum bubble pressure tensiometer at 25°C ; (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, (e) E, (f) F, (g) G (h) H, (i) I.
- Figure 4.3. Foam stability of 1 wt% surfactant solutions using Foamscan at 25°C ; (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, (e) E, (f) F, (g) G (h)

H, (i) I.

Figure 4.4. Dynamic interfacial tension of 1 wt% surfactant solutions using a SDT at 30°C ; (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, (e) E, (f) F, (g) G (h) H, (i) I.

제1장 서 론

계면활성제란 친수기와 소수기를 동시에 가지고 있는 구조로, 계면에 선택적으로 흡착하여 계면장력을 낮춰주는 역할을 하며, 친수기의 대전성 유무에 따라 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 양쪽성이온 계면활성제, 비이온 계면활성제로 분류할 수 있다. 그 중 비이온 계면활성제는 낮은 CMC (critical micelle concentration), 낮은 기포력 및 높은 가용화력 등의 특징을 가지며, 대표적인 비이온 계면활성제로는 노닐페놀에톡실레이트(NPE)가 있다.

NPE는 탄소수가 9개인 알킬페놀에 에틸렌옥사이드(ethylene oxide, EO)가 부가된 대표적인 비이온 계면활성제로, 그 물성이 우수하여 농업, 가죽 가공, 금속 가공, 유전, 펄프 및 종이, 섬유가공, 수처리와 같은 산업, 도료 및 코팅제, 유화 중합, 접착제, 세탁 및 드라이클리닝 세제 등 많은 분야에 사용되어왔다. 하지만, 낮은 생분해성 및 높은 독성, 성호르몬 유사구조 등 내분비 교란 물질로 판명되어 사용이 제한되었으며, NPE를 대체할 여러 비이온 계면활성제가 개발되었지만, 그 물성이 NPE에 도달하지 못하는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 NPE 대체용으로 새롭게 합성된 아릴계, 비아릴계 및 실리콘계 계면활성제가 실제로 NPE 계면활성제를 대체 할 수 있는지에 대한 기초 데이터를 수집하고 평가하고자 한다. 이를 위하여 합성된 계면활성제의 CMC, 표면장력, 계면장력, 거품물성, 접촉각 등과 같은 기초적인 계면물성 데이터를 측정하고, 합성된 계면활성제를 세정제에 적용하기 위한 유화력, 상평형 실험 및 세정력 실험을 수행하였다.

제2장 이론적 배경

제1절 계면활성제

계면활성제(surface active agents, surfactants)란 한 분자 내에 친수기와 소수기를 동시에 가진 양친매성(amphiphilic) 화합물로, 일반적으로 친수기는 친수성 머리(hydrophilic head), 소수기는 소수성 꼬리(hydrophobic tail)라고 표현한다. 계면활성제가 용액 내에 들어가면 계면에 흡착하여 계면장력(액체-기체 계면이라면, 표면장력이라고 함)을 낮춰주는 역할을 하며, 화장품 및 세제 산업, 금속 공업, 제지 공업, 섬유 공업, 전기·전자 공업, 사진 공업, 고무·플라스틱 공업, 식품 공업, 광업, 각종 고분자 제품, 피혁 산업, 건설, 도료공업, 농약 및 제약 등 많은 분야에서 사용되고 있다[1]. 계면활성제는 친수기의 대전성 유무에 따라 친수기가 음이온인 음이온 계면활성제(anionic surfactants), 양이온인 양이온 계면활성제(cationic surfactants), pH에 따라 음이온 혹은 양이온이 되는 양쪽성이온 계면활성제(zwitterionic surfactants), 이온화 되지 않는 비이온 계면활성제(nonionic surfactants)로 분류할 수 있으며, Table 2.1에 종류별로 나타내었다.

Table 2.1 Examples of Various Types of Surfactants

| Surfactant Type | Examples | |
|-----------------|---|-----------------------------|
| Anionic | $\text{RSO}_3^- \text{M}^+$ | (Sulfonic Acid Salts) |
| | $\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$ | (Sulfonic Acid Ester Salts) |
| | $\text{RCOO}^- \text{M}^+$ | (Carboxyl Acid Salts) |
| Cationic | $\text{RNH}_3^+ \text{X}^-$ | (Amine Salts) |
| | $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+ \text{X}^-$ | (Quaternary Ammonium Salts) |
| Zwitterionic | $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ | (Alkylbetaines) |
| Nonionic | $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ | (Polyoxyethylene Ethers) |
| | $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ | (Polyoxyethylene Esters) |

그 중 비이온 계면활성제는 이온 계면활성제에 비하여 낮은 CMC, 낮은 기포력 및 높은 가용화력을 가지며, 경도(hardness)와 전해질(electrolyte) 농도에 덜 민감하지만 온도에는 민감한 성질, 특정 온도에서 마이셀 용액이 surfactant-rich phase와 surfactant-lean phase로 분리되는 운점(cloud point) 현상 등을 가지고 있다[2]. 대표적인 비이온 계면활성제로는 알킬페놀 에톡실레이트(alkylphenol ethoxylates, APEs)가 있으며, APE의 80% 이상은 노닐페놀 에톡실레이트(nonylphenol ethoxylates, NPEs)가 차지한다[3].

제2절 노닐페놀 에톡실레이트(NPE)

1940년대에 노닐페놀(nonyl phenol, NP)이 처음 합성되었으며, NP의 82%는 NPE 합성에 이용된다. NPE는 탄소수가 9개인 알킬기, 벤젠기와 히드록시기로 이루어져 있는 NP에 에틸렌옥사이드(ethylene oxide, EO)가 부가된 물질로, 표면장력을 감소시키는 계면활성제로 작용하여 세제, 유화제, 습윤제, 분산제, 정전기 방지제, 가용화제뿐만 아니라 산업용 세탁, 섬유 가공, 펄프 및 제지 가공, 코팅제, 도료 및 수지 제형, 오일 및 가스 회수, 해충 방제 및 발전과 같은 산업, 기관, 상업 및 가정에서 다양한 용도로 사용되어왔다[4,5].

NPE는 그 자체로도 수중 생물에 독성을 지니며 낮은 생분해성을 가지지만, NPE의 1차 생분해에서 얻어지는 NP는 보다 높은 독성, 낮은 생분해성뿐만 아니라 그 구조가 여성호르몬의 전구체인 에스트라디올(estriadiol)과 매우 유사하여 에스트로겐 수용체와 상호작용하여 성 호르몬을 모방할 수 있으며, 1991년에는 NP가 유방 종양 세포 증식을 유도한다는 사실을 발견하였다. 따라서 NP는 대표적인 내분비 교란물질로 수컷 물고기에서 고환 성장, 정자 형성 및 테스토스테론 수치를 감소시키는 등 유기체의 생식, 신진 대사, 성장 및 생존을 실질적으로 방해하며 간과 신장을 손상시키기도 한다[6,7].

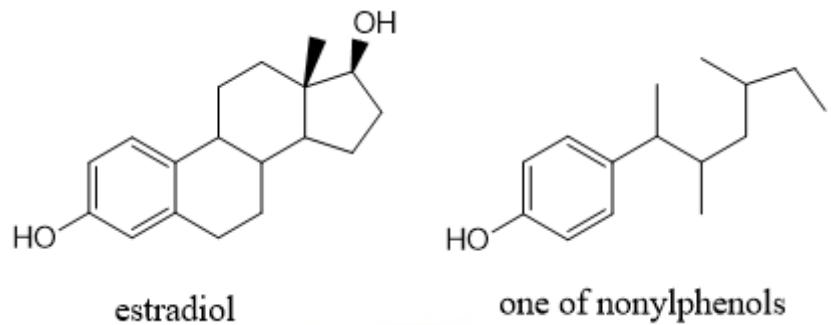


Figure 2.1. Structures of estradiol and NP.

이러한 이유로 EU에서는 NP와 NPE의 생산과 사용이 금지되고 있으며, 이의 대체품으로 알코올 에톡실레이트(alcohol ethoxylates, AEs)를 사용하도록 권장하고 있다. 또한 미국 EPA에서도 Table 2.2와 같은 NPE의 대체물을 제안하고 있다.

Table 2.2. Summary of Some Surfactants to Replace NPEs

| 화학 물질명 | 잔존량 | 위험 분해 물질 | 수생 독성 | | |
|--|-----|----------------|--------|----|-----------------------|
| | | | 급성 | 만성 | 분해 물질의 수생 독성 |
| Linear alcohol ethoxylates (LAE) | | | | | |
| [C9–11 Alcohols, ethoxylated (6 EO)] | VL | N | H | H | L |
| [C12–15 Alcohols, ethoxylated (9 EO)] | VL | N | V H | H | L |
| Ethoxylated/propoxylated alcohols [Oxirane, methyl-, polymer with oxirane, mono(2-ethylhexyl ether); Ecosurf EH-9] | L | N | M | M | L |
| Alkyl polyglucose (APG) [D-Glucopyranose, oligomeric, decyl octyl glycosides] | VL | N | M | M | L |
| Linear alkylbenzene sulfonates (LAS) [Benzenesulfonic acid, C10–13-alkyl derivs., sodium salt] | VL | N | H | H | L |
| Alkyl sulfate esters (AS) [Sodium lauryl sulfate] | VL | N | H | H | L |
| Alkyl ether sulfates (AES) [Polyoxy(1,2-ethanediyl), alpha-sulfo-omega-dodecyloxy-, sodium salt] | L | N | H | H | L |
| Sorbitan esters [Sorbitan monostearate] | L | N | H | H | L |

* 'VL = Very low hazard', 'L = Low hazard', 'M = Moderate hazard', 'H = High hazard', 'VH = Very high hazard', 'Y = Yes', 'N = No'

그러나 이들 대체품들은 NPE의 우수한 물성에 도달하지 못하고 그 또한 사용이 제한적이어서 NPE와 유사한 물성을 갖는 대체품의 개발이 필요한 실정이다.



제3절 계면활성제의 용액 내에서의 특성

1. 마이셀의 형성 및 CMC

계면활성제가 용액 내로 들어가면(수용액의 경우) Figure 2.2와 같이 친수기는 용액 내로, 소수기는 공기 중으로 배열하여 계면에 흡착하게 된다. 계면활성제에 의해 계면이 포화되어 더 이상 흡착할만한 계면이 존재하지 않으면 용액 내에서 응집체를 형성하게 되는데 이때의 응집체를 마이셀(micelle)이라고 하며, 마이셀이 형성되는 농도를 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)라고 한다. 마이셀은 계면활성제 단분자의 친수기와 소수기 길이, 구조 등에 따라 구(sphere), 실린더(cylinder), 막대(rodlike), 소포(vesicle)형 등 다양한 형태로 응집되며, 이 때 용액 내에서 용해되지 않는 소량의 물질은 마이셀 내로 흡착되어 용해되는데, 이것을 가용화(solubilization)라고 한다[8].

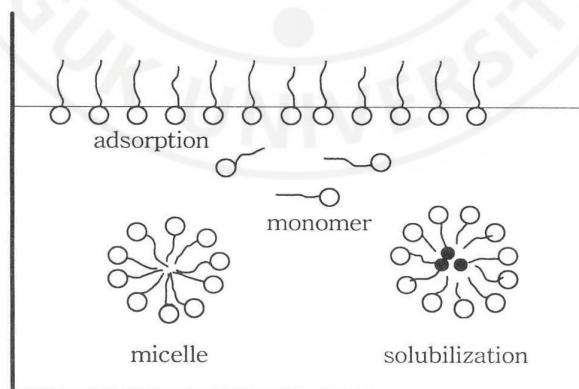


Figure 2.2. Surfactants in solution.

2. 용액 내 계면활성제의 확산 및 흡착 메커니즘

앞서 설명한 것처럼 계면활성제는 용액 내로 들어가면 계면에 흡착하게 되는데, 계면활성제가 공기/물 계면에 최대흡착이 일어나는 농도인 표면 과잉 농도(surface excess concentration (Γ , mol/m²)) 값은 깁스의 흡착식(Gibbs adsorption equation)을 통해 구할 수 있으며, 비이온 계면활성제의 경우 식은 다음과 같다.

$$\Gamma = - (1/RT)(d\gamma/d \ln C)$$

여기서 R은 기체 상수, T는 절대온도를 나타내며, $d\gamma/d \ln C$ 값은 농도에 따른 표면장력 그래프에서 CMC 이전 농도에서의 직선 영역의 기울기 값에서 결정된다[9,10]. 공기/물 계면에서 계면활성제 단분자가 차지하는 면적(σ , Å²)은 다음 식으로부터 구할 수 있다.

$$\sigma = 10^{20} / (N_A \Gamma)$$

여기서 N_A 는 아보가드로수이다.

한편, 계면활성제 단분자는 화학 페텐셜(chemical potential)차에 의해 벌크(bulk) 용액에서부터 계면으로 도달하여 회전 및 재배열을 통해 표면에너지가 최소가 되도록 정렬을 하게 되며, 이 때의 표면장력은 평형표면장력 값에 도달할 때까지 감소한다. 계면활성제 단분자가 계면에 도달하기 까지 걸리는 시간은 몇 초에서부터 몇 시간까지 매우 다양하며, 이를 측정하면 계면활성제의 이동도(mobility)를 평가할 수 있다[11,12].

Figure 2.3은 계면활성제 단분자가 벌크용액에서 표면 밑(subsurface), 공기/물 계면으로 이동하는 모식도를 나타낸 것으로, 벌크에서 표면 밑으로 확산되는 과정이 속도 제어 단계(rate determining 혹은 rate controlling step)인 확산 제어(diffusion controlled) 모델(1)과 흡착 장벽(adsorption barrier)을 넘어 계면에 흡착하는 단계가 속도 제어 단계인 혼합된 운동-확산(mixed kinetic-diffusion) 모델(2)이 있으며[13], 둑은 농도의 경우 대부분 확산 제어 모델을 이용하여 설명할 수 있다.

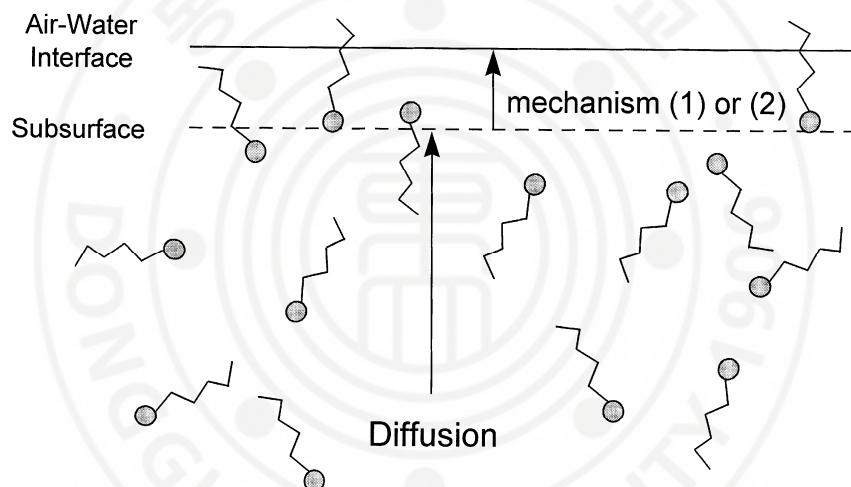


Figure 2.3. Transport mechanism of surfactant monomer to the interface.

제4절 에멀젼(Emulsion)

1. 마크로에멀젼과 마이크로에멀젼

에멀젼은 서로 다른 두 개의 불용성 액체가 혼합되어 한 액체(분산상)가 다른 액체(연속상)에 분산되어 있는 용액을 말하며, 이때 순수한 연속상과 분산상은 에멀젼을 형성할 수 없기 때문에 계면활성제와 같은 유화제가 첨가된다. 에멀젼은 화장품, 섬유세척 또는 기름제거, 마요네즈와 같은 식품, 연료 등의 안정한 유제 생산 및 약물의 가용화 등 다양한 공정에 이용된다[14].

Figure 2.4와 같이 에멀젼은 수용액 상에 오일 droplet이 분산된 oil-in-water (O/W) 에멀젼과 오일 상에 수용액 droplet이 분산된 water-in-oil (W/O) 에멀젼으로 구분할 수 있으며, 우유는 지방이 미세한 drop 형태로 분산되어 있는 O/W 에멀젼의 한 예라고 볼 수 있다 [15]. 에멀젼의 형태는 계면활성제의 종류 및 오일의 종류에 따라 달라지는데, 일반적으로 계면활성제가 오일보다 물에 더 잘 용해될 경우 O/W 에멀젼이 형성되고, 계면활성제가 물보다 오일에 더 잘 용해될 경우 W/O 에멀젼이 형성된다.

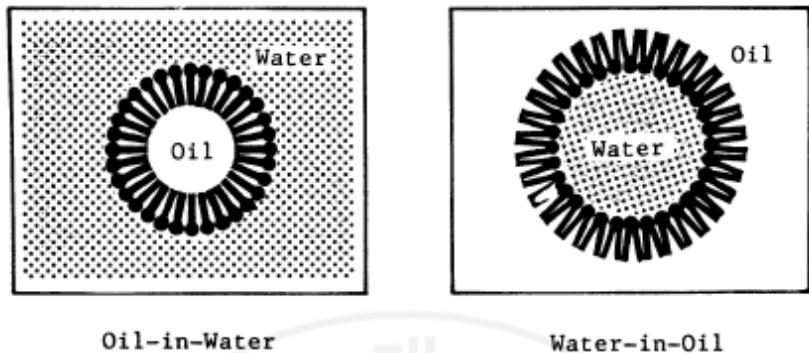


Figure 2.4. Types of emulsions.

이러한 에멀젼은 분산상의 입자의 크기에 따라 마크로에멀젼(macroemulsion)과 마이크로에멀젼(microemulsion, μ E)으로 나눌 수 있으며, 각 특성을 Table 2.3에 비교하여 나타내었다. 마크로에멀젼은 입자 크기가 $1\sim10\ \mu\text{m}$ 로 우윳빛을 띠며 열역학적으로 불안정하다. 1943년 Schulman 등에 의해 처음 소개된 마이크로에멀젼은 입자 크기가 $0.01\sim0.1\ \mu\text{m}$ 로 투명하게 보이고 열역학적으로 안정하며 혼합만으로도 자발적 형성이 가능하기 때문에 많은 장점을 가진다[14]. 따라서 마이크로에멀젼을 다양한 산업에 적용하기 위해서는 계면활성제, 물, 오일 3성분계의 상평형 실험이 필수적이다.

Table 2.3. Characterization of Macroemulsion and Microemulsion

| | Macroemulsion | Microemulsion |
|---------------------|--------------------|---------------------------|
| Droplet size | 1~10 μm | 0.01~0.1 μm |
| Appearance | turbid | clear |
| Stability | unstable | stable |
| Formation | mechanical energy | spontaneous |
| Additives | surfactant | surfactant & cosurfactant |
| Interfacial tension | 1~10 dyne/cm | 0.1~0.001 dyne/cm |

2. 비이온 계면활성제 시스템의 상평형

비이온 계면활성제, 물, 오일로 이루어진 3성분계의 상거동은 각 성분들의 조성과 계면활성제와 오일의 종류, 온도 등에 따라 달라진다. 앞서 설명했듯이 비이온 계면활성제는 염(salt), pH 등에는 그다지 민감하지 않으나 온도에는 민감한 성질을 가지고 있다. 비이온 계면활성제는 수용액 내에서 친수기 부분이 물과 수소결합을 하고 있는데, 온도가 증가하면 수소결합이 감소하여 소수성이 증가한다. 따라서 계면활성제, 물, 오일 3성분계의 상평형은 일반적으로 저온 영역에서는 O/W microemulsion (μE) 혹은 lower phase μE + excess oil이 평형을 이루는 2상 영역으로 존재하며, 온도가 증가함에 따라 소수성이 증가하여 고온 영역에서는 W/O μE 혹은 upper phase μE + excess water가 평형을 이루는 2상이 존재하게 된다. 그리고 그 사이 온도영역에서는 middle phase μE 이 excess oil, excess water와 평형을 이루는 3상 영역으로 존재하며, 특히 middle phase μE 이 같은 부피의 물과 오일을 포함하고 있을 때의 온도를 상전

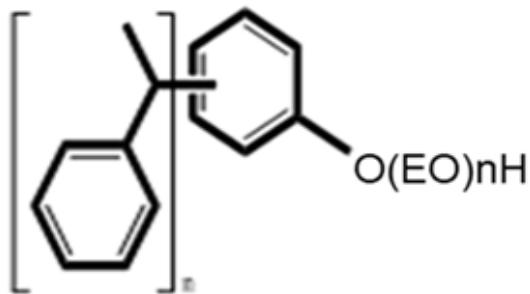
이 온도(phase inversion temperature, PIT) 또는 HLB (hydrophile lipophile balance) temperature라고 한다. PIT에서는 시스템의 친수성과 소수성이 균형을 이루며, 일반적으로 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ mN/m정도의 매우 낮은 계면장력을 가지며 오일이 middle phase μ E에 빠른 속도로 가용화되기 때문에 뛰어난 세정력을 가진다[14,16].

제 3장 실험재료 및 방법

제1절 실험 재료

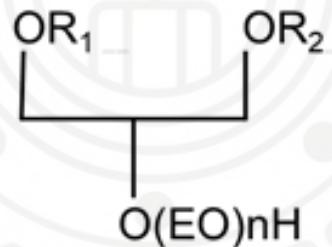
본 실험에서 사용한 NPE 대체 계면활성제는 아릴계 계면활성제, 비아릴계 계면활성제 및 실리콘 계면활성제로 모두 NH chemical에서 합성하여 제공하였으며, 합성된 계면활성제의 구조를 Figures 3.1~3.3에 나타내었다. 아릴계 계면활성제(A, B, C)는 styrenated phenol에 친수기인 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide, EO)를 부가한 계면활성제이며, 비아릴계 계면활성제는 서로 다른 길이의 두 소수기에 EO를 부가한 계면활성제 D, 같은 길이의 두 소수기에 EO를 부가한 계면활성제 E, F가 있다. 실리콘계 계면활성제(G, H, I)는 heptamethyl trisiloxane에 EO를 부가한 계면활성제이다.

에멀젼 제조와 상평형 실험에 쓰인 탄화수소 오일은 n-decane (anhydrous, $\geq 99\%$)과 n-hexadecane (anhydrous, $\geq 99\%$) 두 종류로, 모두 Sigma-Aldrich에서 구입하여 별다른 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 또한 수용액을 제조하기 위한 물은 이온 교환 시스템 및 증류를 거친 3차 증류수를 사용하였다.



(a) $n = 6$, (b) $n = 12$, (c) $n = 18$

Figure 3.1. Molecular structures of aryl surfactants (styrenated phenol ethoxylates, SPEs) ; (a) SPE surfactant 1(A), (b) SPE surfactant 2(B), (c) SPE surfactant 3(C).



(d) $R_1 = 2$, $R_2 = 6$, $n = 10$, (e) $R_1 = R_2 = 6$, $n = 10$,

(f) $R_1 = R_2 = 8$, $n = 8$

Figure 3.2. Molecular structures of non-aryl surfactants ; (d) Double chain surfactant 1(D), (e) Double chain surfactant 2(E), (f) Double chain surfactant 3(F).

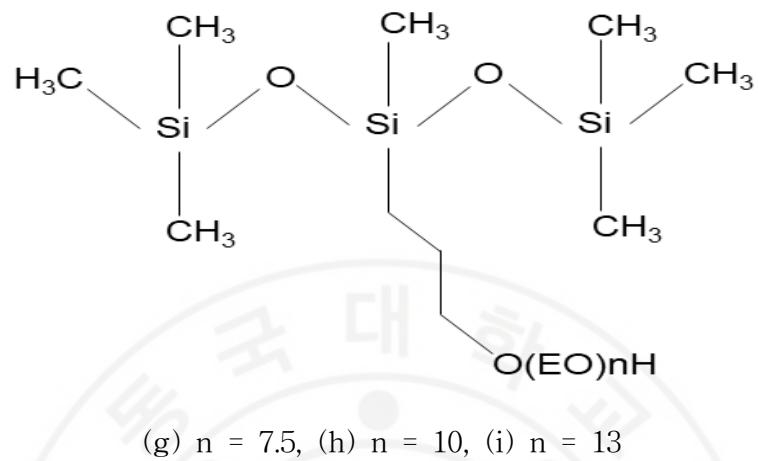


Figure 3.3. Molecular structures of silicone surfactants ; (g) Silicone surfactant 1(G), (h) Silicone surfactant 2(H), (i) Silicone surfactant 3(I).

제2절 실험 방법

1. NPE 대체 비이온 계면활성제의 기본 물성 측정

1) 정적/동적 표면장력 및 CMC측정

계면활성제의 농도에 따른 정적 표면장력은 독일 Kruss사의 Du Nuoy ring tensiometer (K1001)를 사용하여 측정하였으며, 일정 농도 이상에서 표면장력 값이 변하지 않는 지점을 CMC로 나타내었다. 또한 동적 표면장력은 정적 표면장력 값에 도달하는 시간을 나타내는 지표로 사용되며, 독일 Kruss사의 maximum bubble pressure tensiometer (BP2)를 이용하여 CMC 농도를 기준으로 측정하였으며, 기포가 터지는 속도를 나타내는 surface age는 10 ms~50,000 ms 범위로 설정하여 측정하였다.

2) 거품물성 측정

계면활성제에 대한 거품 물성은 독일의 IFAC사의 Foamscan을 사용하여 측정하였다. 이를 위하여 계면활성제 1 wt% 수용액 8 mL에 질소 가스를 유량 15 mL/min으로 주입시켜 거품을 생성시킨 후, 최대 거품 부피인 160 cm³에 도달하면 가스 주입을 멈추고 거품부피가 절반으로 감소하는데 걸리는 시간 즉, 거품반감기를 측정하여 거품의 안정성을 평가하였다.

3) 접촉각 측정

계면활성제 수용액과 slide glass 사이의 접촉각은 독일의 Kruss사의

pendant drop tensiometer (DSA 100)를 사용하였으며, 25°C에서 1 wt% 계면활성제 수용액 3.0 μL 를 전처리한 slide glass에 drop한 직후부터 10 초간 측정한 값을 평균 내어 계산하였으며, 3회 이상 측정하였다.

3) 동적 계면장력 측정

계면활성제와 오일의 동적 계면장력은 독일의 Kruss사의 SDT를 이용하여 30°C에서 측정하였다. 먼저 장치에 포함된 얇은 관에 1 wt% 계면활성제 수용액을 채운 후 10 μL 주사기를 이용하여 n-decane을 한 방울 주입하였다. 그 후 RPM 값을 증가시키면 관이 회전함에 따라 오일 drop의 가로 길이가 증가하는데, 오일 drop의 가로와 세로 길이의 비율이 4:1 이상이 될 때 다음 식에 의해 계면장력 값이 기록되었다.

$$\text{IFT} = 1/4 \times d^3 \times \omega^3 \times (\rho_1 - \rho_2)$$

여기서, d : 오일 액적의 직경

ω : 회전 각속도

ρ_1 : 계면활성제 수용액의 밀도

ρ_2 : 오일의 밀도

이며, 30 min 이상 측정하여 시간에 따른 계면장력 그래프를 작성하였다.

4) 유화력 측정

계면활성제의 유화력을 측정하기 위하여 내경 13 mm 시험관에 계면활

성제 5 wt% 수용액과 동일한 부피의 n-hexadecane을 넣은 후 3 min 동안 와류믹서(voltex mixter)를 사용하여 혼합하였다. 이후 25°C에서 방치 하여 6 h, 24 h, 48 h, 72 h 후의 전체용액의 높이와 생성된 에멀젼 높이를 측정하였으며, 유화지수 EI는 다음 식을 이용하여 산출하였다.

Emulsification Index (%)

$$= [\text{height of emulsified layer} / \text{height of liquid layer}] \times 100$$

5) 상평형 실험

계면활성제 3성분 시스템의 상평형 실험은 5 wt% 계면활성제 수용액과 n-decane 및 5 wt% 계면활성제 수용액과 n-hexadecane의 부피비를 1:1로 제조하여 내경 13 mm 시험관에 넣고 와류믹서를 이용해 3 min간 혼합 후, $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 범위까지 조절이 가능한 항온조에 넣고 평형에 도달한 상태에서의 상의 수와 종류를 관찰하였다. 25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C에서 실험을 수행하였고, 14일 이상 경과하여도 평형에 도달하지 않는 시료는 안정한 상태의 에멀젼이 존재하는 것으로 간주하였다.

2. NPE 대체 비이온 계면활성제의 세정력 Test

NPE 대체 비이온 계면활성제의 세정력 실험은 한국의류시험연구원(KATRI)에서 KS M 2709:2006 8.1에 따라 진행하였으며, 세탁 처리 전후의 오염포의 반사율을 측정한 후 계산식을 이용하여 세정력을 평가하였다. 오염포(pigment, sebum soiled on polyester/cotton)에 시료 1.33 g/L, 사용수 1L를 넣고 교반식 세척력 시험기(Terg-O-Tometer)를 사용

하여 10 min 동안 세척한다. 세척이 끝난 후 함수율 200% 이하가 되도록 가볍게 손으로 짜서 사용수 1L에 넣고 3 min간 헹군 후 건조한다. 시험포에 대한 세척 조작 전 백색도는 시험포 표면색에 대하여 광전 색채계를 이용하여 L, a, b 값을 측정한 후 다음 식으로 계산한다.

$$\text{백색도}(W) = 100 - \sqrt{(100-L)^2 + (a)^2 + (b)^2}$$

이때 광원은 CIE 표준광인 C2와 동등한 광원을 사용한다. 또한 L, a, b 값을 측정할 때 해당 시험포의 앞면과 뒷면의 중앙 부분에 대하여 각각 측정하여 백색도를 산출하며, 그 값들의 평균을 해당 시험포의 세척 전 백색도로 한다. 세정력(%)은 다음 식으로 계산한다.

$$\text{세정력}(\%) = (W_s - W_b) / (W_o - W_b) \times 100$$

여기서, W_o : 오염 전 면포의 백색도

W_b : 세척 전 시험포의 백색도

W_s : 세척 후 시험포의 백색도

제4장 결과 및 고찰

제1절 계면활성제의 물성 측정

NPE 대체 비이온 계면활성제의 물성측정에 앞서, 기존 NPE 계면활성제의 계면 물성을 Table 4.1에 나타내었다. NP8~10은 nonyl phenol에 EO가 각각 8, 9, 10 mole의 부가된 계면활성제로, CMC는 NP8 5.20×10^{-5} mol/L, NP9 7.17×10^{-5} mol/L 및 NP10 7.72×10^{-5} mol/L로 매우 낮은 농도에서 마이셀을 형성하였으며, CMC에서의 표면장력은 NP8 29.77 mN/m, NP9 30.32 mN/m 및 NP10 30.59 mN/m로 측정되었다. 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-decane의 평형 계면장력은 각각 0.239 mN/m, 0.319 mN/m 및 0.439 mN/m로 측정되었으며, NPE 계면활성제 3종 모두 10 min 내로 평형 계면장력 값에 도달하였다. 거품생성 후 거품 부피가 반이 될 때까지 걸린 시간은 700~800 s로 측정되었다. 24 h 후의 유화지수 EI_{24} 는 55~60 %를 기록하였다.

Table 4.1. Summary of Interfacial Properties of NPE Surfactants

| | CMC (mol/L) | Surface Tension (mN/m) | IFT (mN/m) | Foam Stability (sec) | EI_{24} (%) | Cloud point (°C) | HLB number |
|------|-----------------------|------------------------------|---------------|----------------------------|------------------|------------------------|---------------|
| NP8 | 5.20×10^{-5} | 29.77 | 0.239 | 815.4 | 55.45 | < 0 | 12.3 |
| NP9 | 7.17×10^{-5} | 30.32 | 0.319 | 787.8 | 58.41 | < 0 | 12.9 |
| NP10 | 7.72×10^{-5} | 30.59 | 0.439 | 737.2 | 60.39 | 20.9 | 13.2 |

1. CMC Measurement and Static / Dynamic Surface Tension

합성된 NPE 대체 비이온 계면활성제 9종에 대하여 계면활성제 수용액의 농도에 따른 표면장력을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 4.1에 나타내었다. Figure 4.1 (a)~(c)는 아릴계 계면활성제 3종(A, B, C)의 농도에 따른 표면장력 그래프이며, CMC는 (a) 1.19×10^{-4} mol/L, (b) 1.94×10^{-4} mol/L 및 (c) 6.65×10^{-4} mol/L로 측정 되었으며, CMC에서의 표면장력은 (a) 38.95 mN/m, (b) 40.06 mN/m 및 (c) 43.91 mN/m로 앞서 설명한 NPE 계면활성제의 값보다 높게 측정되었다. 일반적으로 계면활성제가 공기/물 계면에 배열될 때, 계면활성제의 EO 몰수가 증가할수록 계면활성제 친수부분의 부피가 증가하여 계면활성제 단분자가 계면에 느슨하게 패킹(packing)되며, 마이셀 형성이 어려워 CMC 및 CMC에서의 표면장력이 증가하게 된다[16,17]. 실제로 아릴계 계면활성제 A~C의 부가된 EO몰수는 각각 6 mole, 12 mole 및 18 mole로, EO부가 몰수가 증가할수록 CMC 및 CMC에서의 표면장력이 증가하는 결과를 나타내었다.

비아릴계 계면활성제 3종(D, E, F)의 농도에 따른 표면장력 결과는 Figure 4.1 (d)~(f)에 나타냈으며, CMC 및 CMC에서의 표면장력 결과는 (d) 9.07×10^{-3} mol/L, 33.76 mN/m, (e) 9.50×10^{-4} mol/L, 24.75 mN/m, (f) 1.21×10^{-5} mol/L, 28.52 mN/m로 측정되었다. EO부가 몰수가 같은 D 와 E의 경우, 소수성 사슬의 길이가 증가할수록 계면활성제 단분자간의 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)에 의해 공기/물 계면에 조밀하게 패킹하여 표면장력 감소능력이 뛰어나며, CMC 또한 감소한다[18]. 예외적으로, F의 경우 소수성 길이가 더 짧고, EO부가 몰수가 더 큰 E 보다 CMC에서의 표면장력이 크게 나타났는데, 이는 계면활성제의 소수

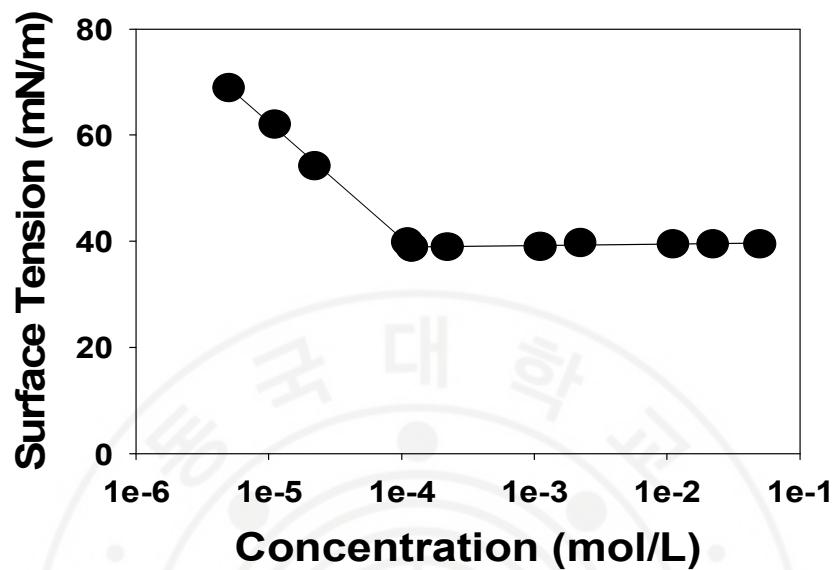
성 부피가 너무 클 경우, 소수기의 코일링(coiling)에 의해 분자들이 엉켜 공기/물 계면에 불균일한 분자 분포층을 형성시켜 계면에 흡착을 방해할 수 있으며, 결과적으로 표면장력이 증가할 수 있기 때문이다[19,20].

실리콘계 계면활성제 3종(G, H, I)의 표면장력 그래프 역시 Figure 4.1 (g)~(i)에 나타냈으며, CMC 및 CMC에서의 표면장력은 (g) 1.41×10^{-4} mol/L, 20.19 mN/m, (h) 1.46×10^{-4} mol/L, 20.62 mN/m, (i) 2.17×10^{-4} mol/L, 21.58 mN/m로, EO부가 몰수가 증가할수록 CMC 및 CMC에서의 표면장력이 증가하는 경향을 보인다.

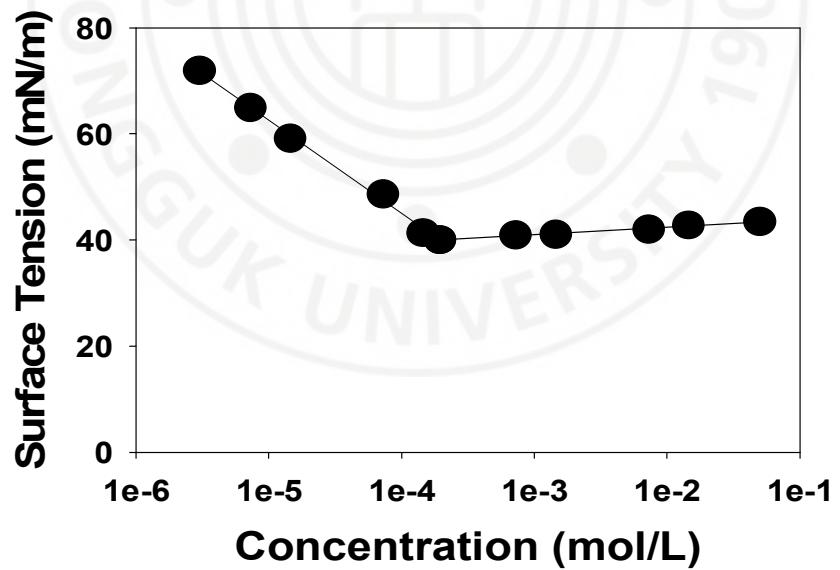
한편, 깁스의 흡착식에 의해 계산된 NPE 대체 비이온 계면활성제 9종의 표면 과잉 농도 Γ 및 σ 는 (a) 3.84×10^{-6} mol/m², 43.21 \AA^2 , (b) 3.04×10^{-6} mol/m², 54.63 \AA^2 , (c) 1.42×10^{-6} mol/m², 117.04 \AA^2 , (d) 2.03×10^{-6} mol/m², 81.55 \AA^2 , (e) 2.21×10^{-6} mol/m², 75.13 \AA^2 , (f) 3.08×10^{-6} mol/m², 53.85 \AA^2 , (g) 3.29×10^{-6} mol/m², 50.41 \AA^2 , (h) 3.06×10^{-6} mol/m², 54.22 \AA^2 , (i) 2.37×10^{-6} mol/m², 70.07 \AA^2 로, EO부가 몰수가 감소할수록, 혹은 소수성 사슬의 길이가 증가할수록 계면활성제 분자들이 공기/물 계면에 보다 가깝게 패킹하여 더 큰 Γ 및 더 작은 σ 를 가지며[18], 이는 실험 결과와도 일치함을 알 수 있다.

NPE 대체 비이온 계면활성제 9종의 동적 표면장력을 maximum bubble pressure tensiometer (BP2)를 이용하여 측정하였으며 Figure 4.2 (a)~(i)에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 계면활성제 9종은 계면활성제의 농도가 증가할수록 표면장력이 감소하는 경향을 보였다. 동적 표면장력 그래프 x축의 surface age는 10 ms~50,000 ms 범위로 기포가 터지는 속도 즉, 새로운 계면이 생성되는 시간을 나타낸다. Figure 4.2 (a)~(i)에서 CMC 이전의 농도에서는 surface age가 증가함에 따라 표

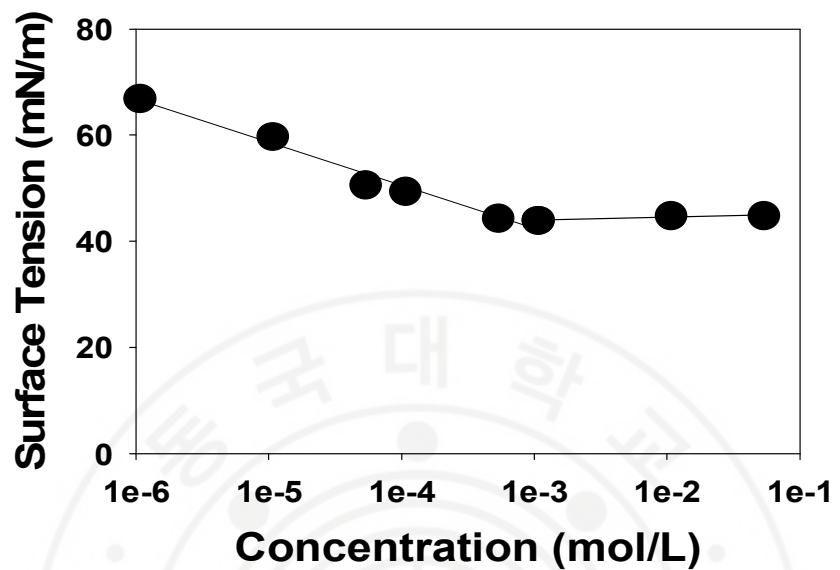
면장력 값이 감소하는 결과를 보이는데, 이는 계면활성제 단 분자가 벌크용액에서 공기/물 계면으로 이동하여 배열하는 데 즉, 평형 표면장력 값에 도달하는 데 시간이 소요된다는 것을 의미한다. 또한 CMC에서는 Double chain surfactant 3(F)을 제외한 8종의 계면활성제가 주어진 surface age안에 평형 표면장력 값에 도달하였음을 알 수 있는데, 이는 계면활성제 단분자가 벌크용액에서 계면에 도달하는 데 비교적 짧은 시간이 소요됨을 의미한다. 마지막으로 CMC 이상의 농도 조건에서는 계면활성제의 농도가 증가하여도 표면장력이 더 이상 감소하지 않는데, 이는 해당 농도에서 계면활성제 단분자에 의해 공기/물 계면이 포화되었음을 의미한다.



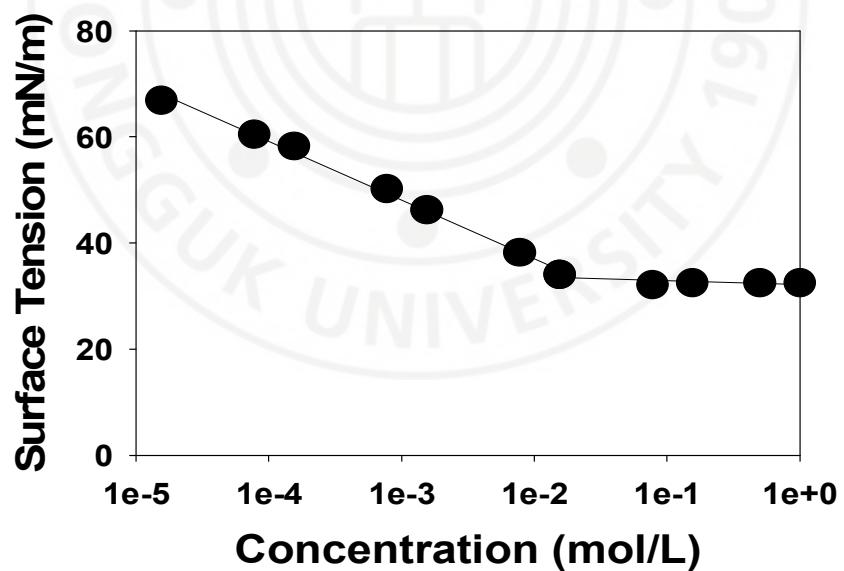
(a)



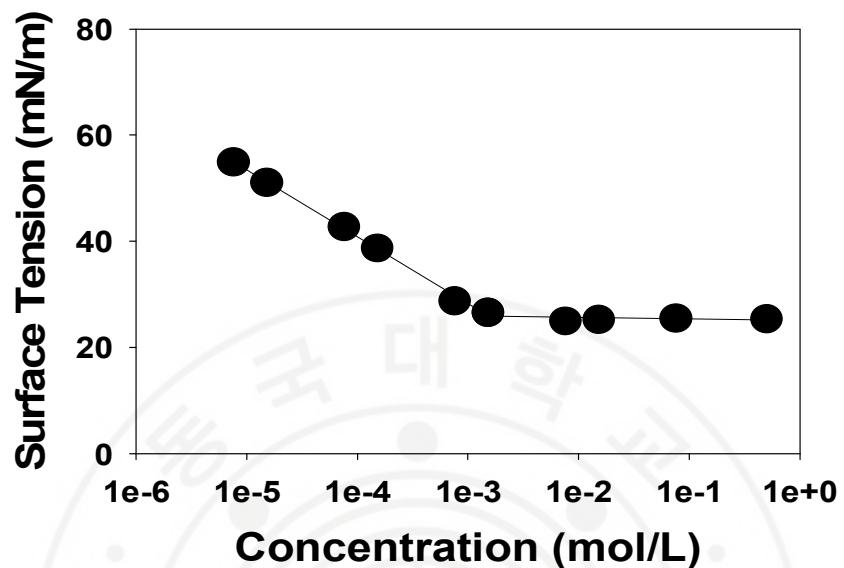
(b)



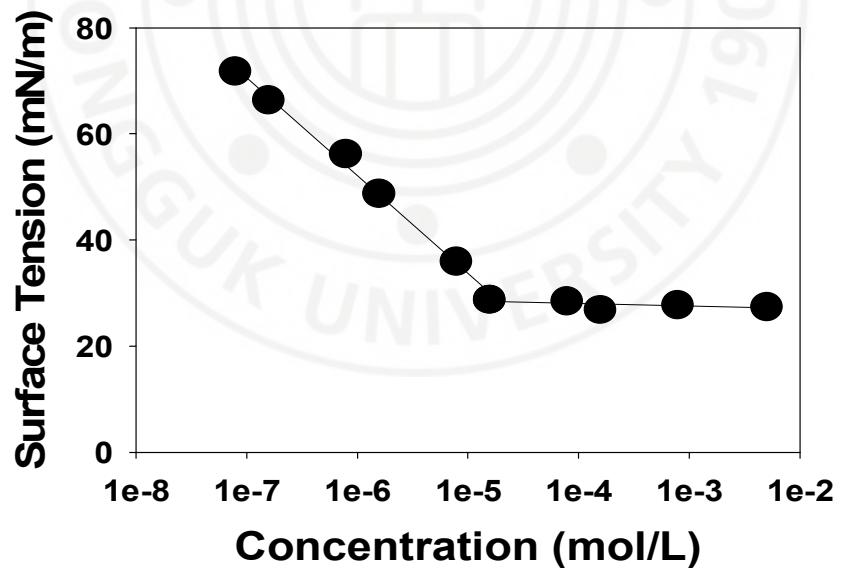
(c)



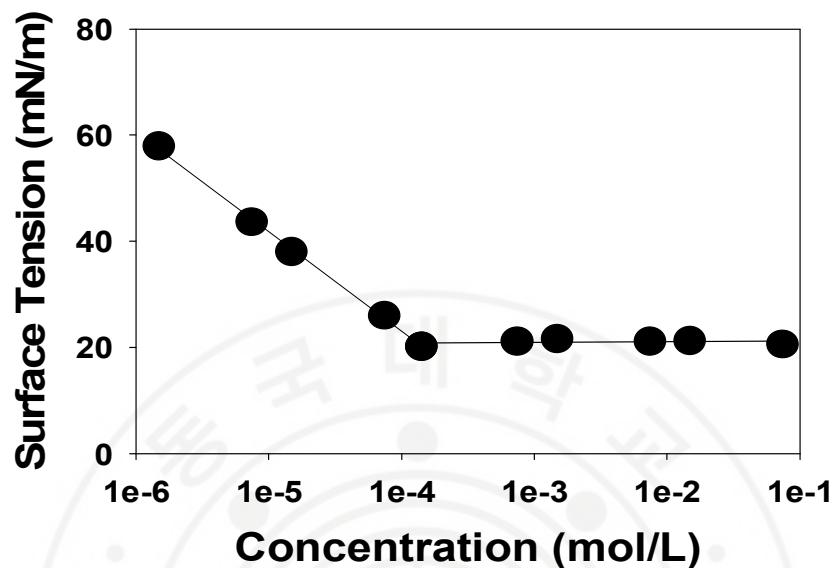
(d)



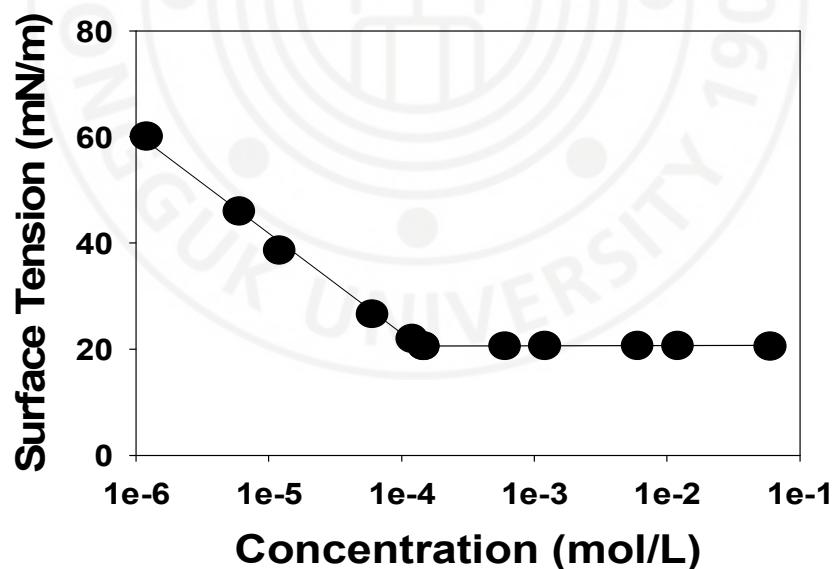
(e)



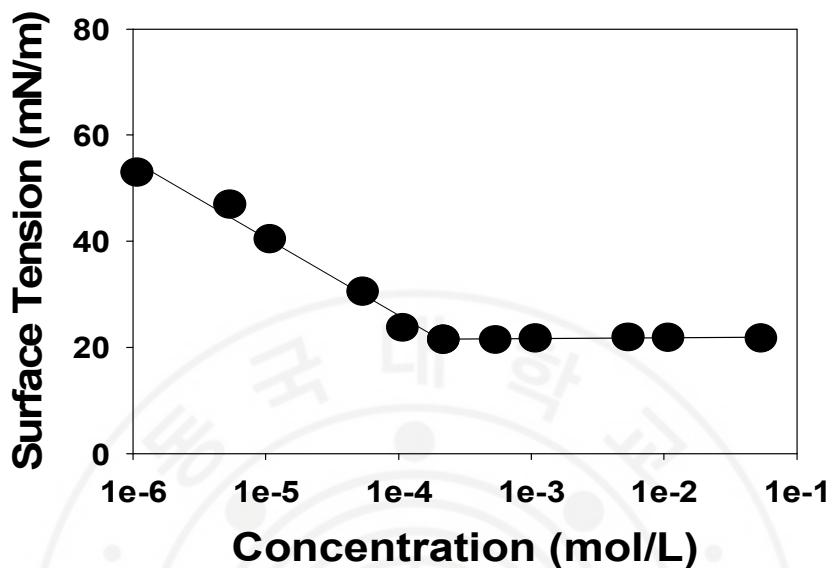
(f)



(g)

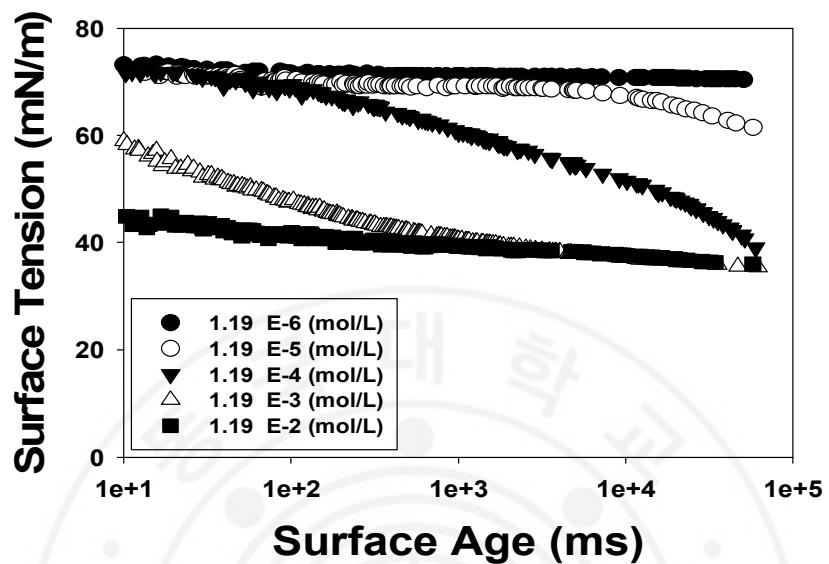


(h)

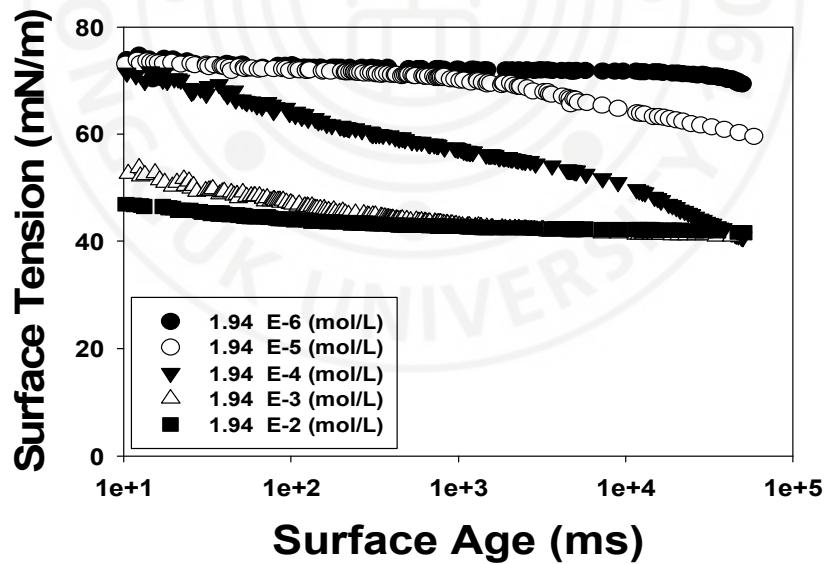


(i)

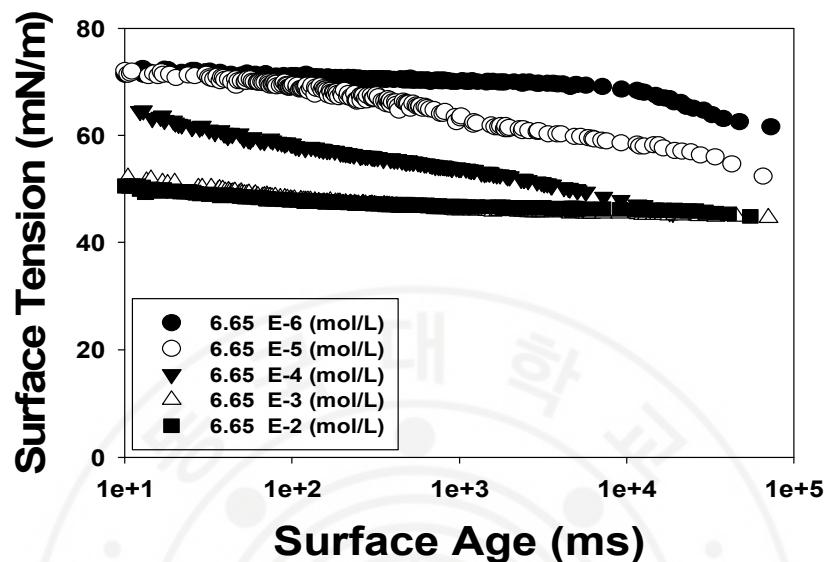
Figure 4.1. CMC measurement of surfactants using a Du Noüy ring tensiometer at 25°C ; (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, (e) E, (f) F, (g) G (h) H, (i) I.



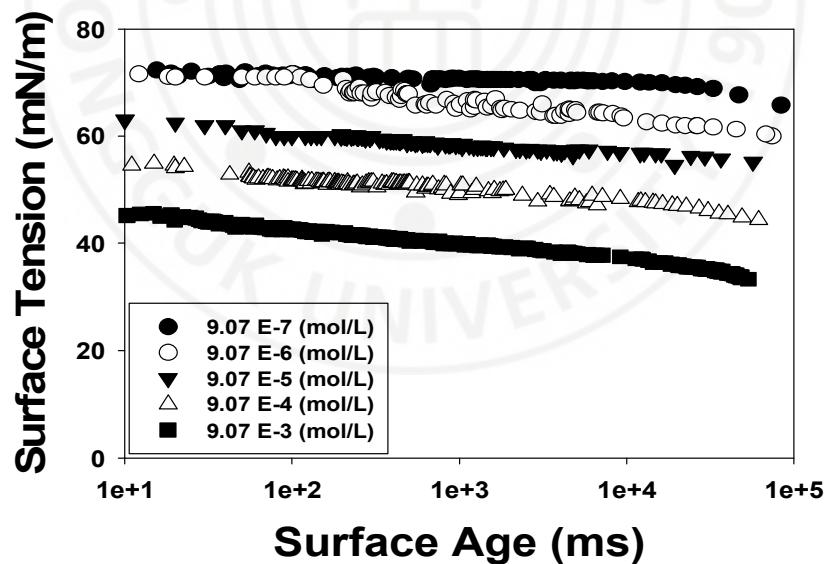
(a)



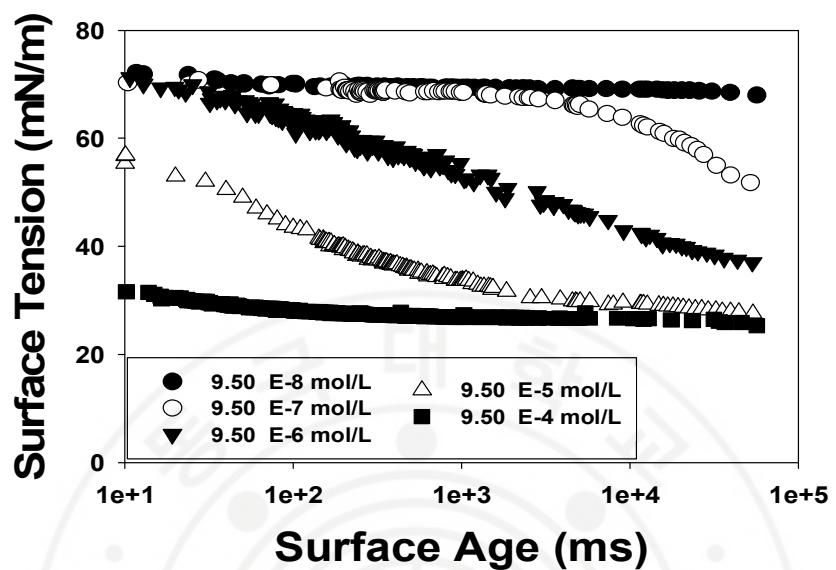
(b)



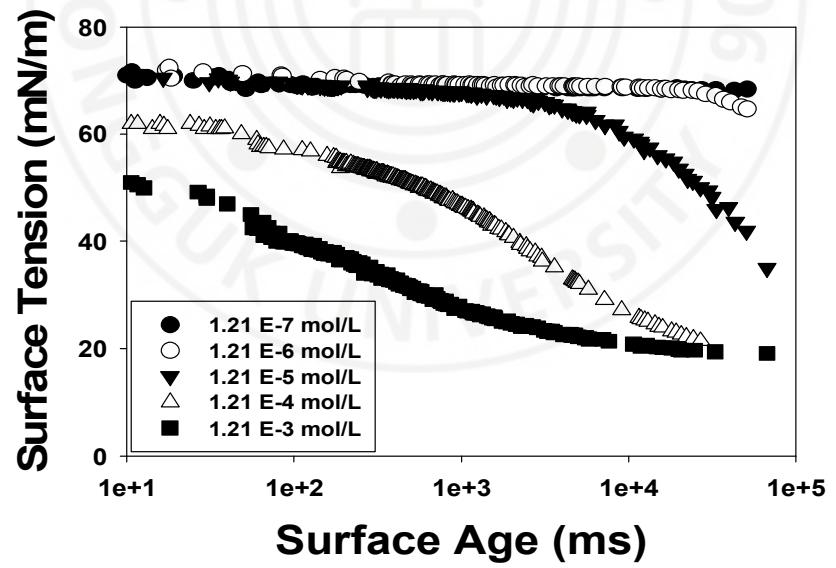
(c)



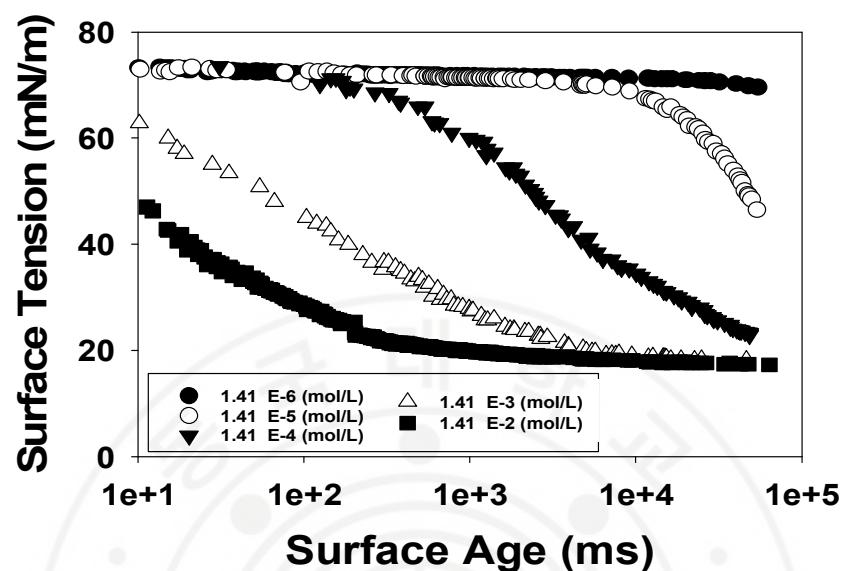
(d)



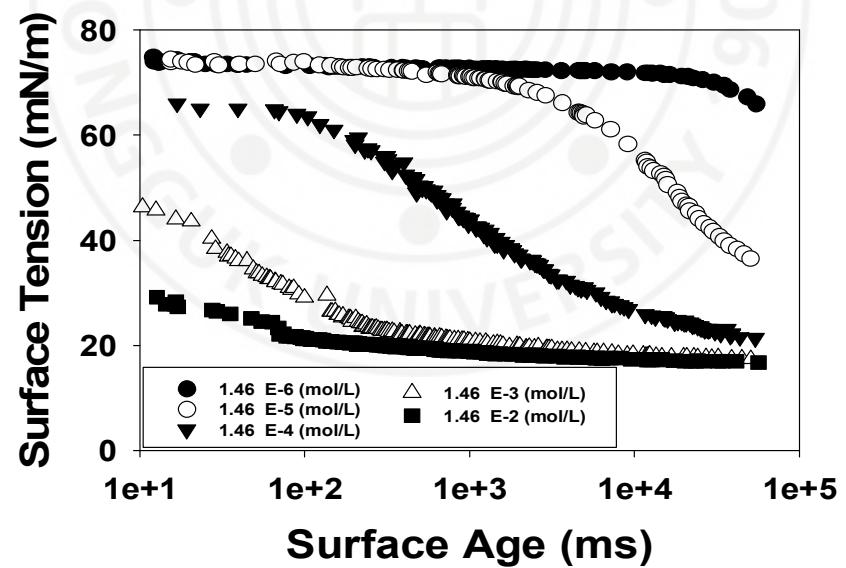
(e)



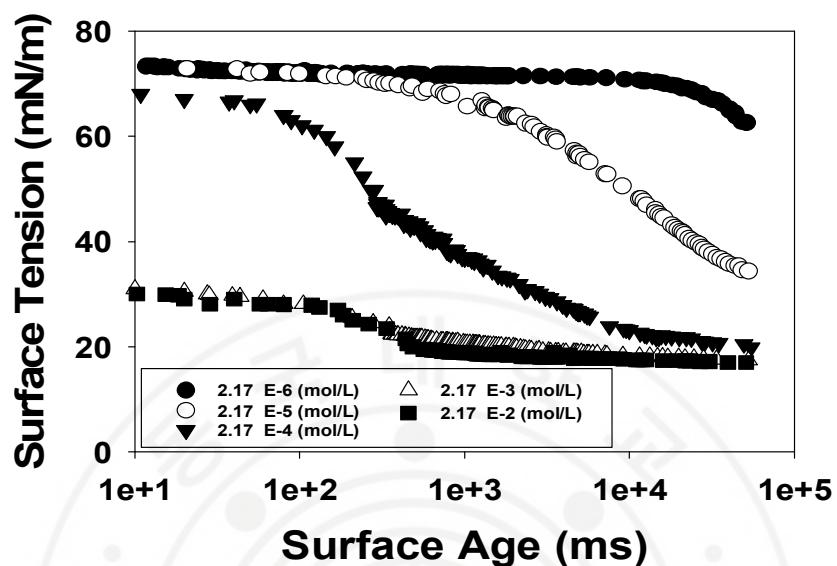
(f)



(g)



(h)



(i)

Figure 4.2. Dynamic surface tension of surfactants using a maximum bubble pressure tensiometer at 25°C ; (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, (e) E, (f) F, (g) G (h) H, (i) I.

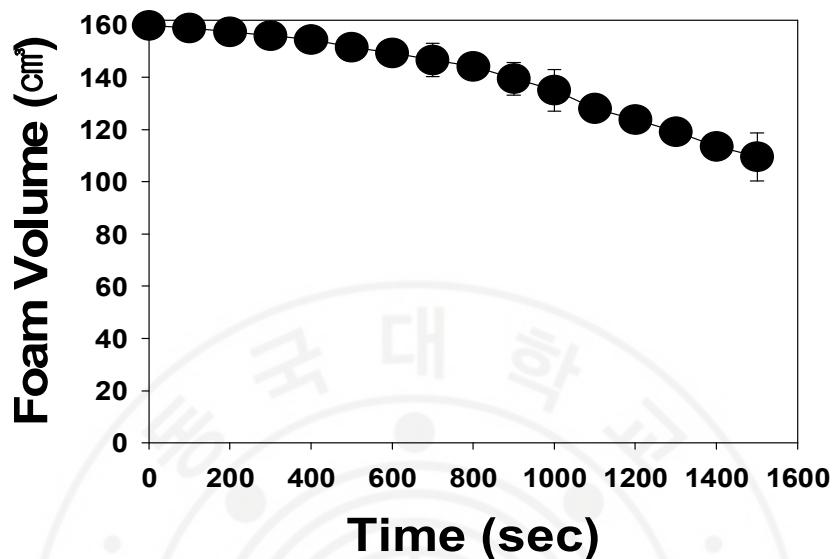
2. Foam Stability

거품은 생활용품, 음식, 세제, 건축용품, 소화기, EOR (enhanced oil recovery) 등 여러 분야에 사용되고 있으며, 특히 거품 안정성은 각 제품마다 요구하는 기간이 다르기 때문에 계면활성제의 거품 안정성을 평가하는 것은 매우 중요하다. 예를 들어 샴푸, 주방세제 등의 경우에는 거품이 일정 기간 동안 유지 되어야 하며, 콘크리트나 정포제로 사용되는 경우 거품이 짧은 기간 동안 파괴되어야 한다[21].

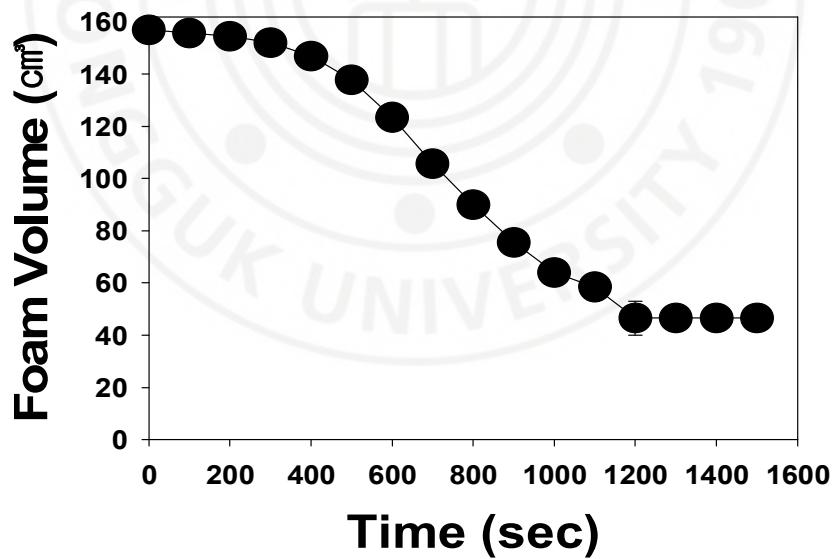
거품은 열역학적으로 불안정하며, 중력 및 모세관 흐름으로 인해 거품 막 (foam film)이 배수(drainage)에 의해 파괴된다. 큰 표면적을 가진 계면활성제는 계면에 느슨하게 패킹된 막을 생성하여 불안정한 거품을 만들고, 반대로 작은 표면적을 가진 계면활성제는 안정한 거품을 생성한다. 따라서 일반적으로 계면활성제 분자 당 면적과 거품안정성은 반비례한다. 배수로 인해 거품 막이 인접해 지는 경우, 막이 늘어나(stretched) 표면적이 증가하기 때문에 그렇지 않은 부분(unstretched region)보다 계면활성제 흡착량이 적으며 따라서 더 높은 표면장력을 가진다. 결과적으로 계면활성제가 unstretched region에서 stretched region으로 확산하여 거품 막의 두께가 복원되며 이로 인해 거품이 안정화된다. 이때 막 두께의 복원력은 계면활성제 농도에 따른 표면장력 감소 기울기에 비례하기 때문에 표면장력 기울기가 너무 크거나 작으면, 즉 표면장력 감소율이 너무 크거나 작으면 거품붕괴가 일어난다[22].

Foamscan 장치를 이용해서 1 wt% 계면활성제 수용액의 거품 물성을 측정 하였으며, Figure 4.3 (a)~(i)에 나타내었다. 최대 거품부피인 160 cm^3 에서 거품부피가 80 cm^3 로 감소하였을 때의 시간을 측정하여 거품안정성을 평가

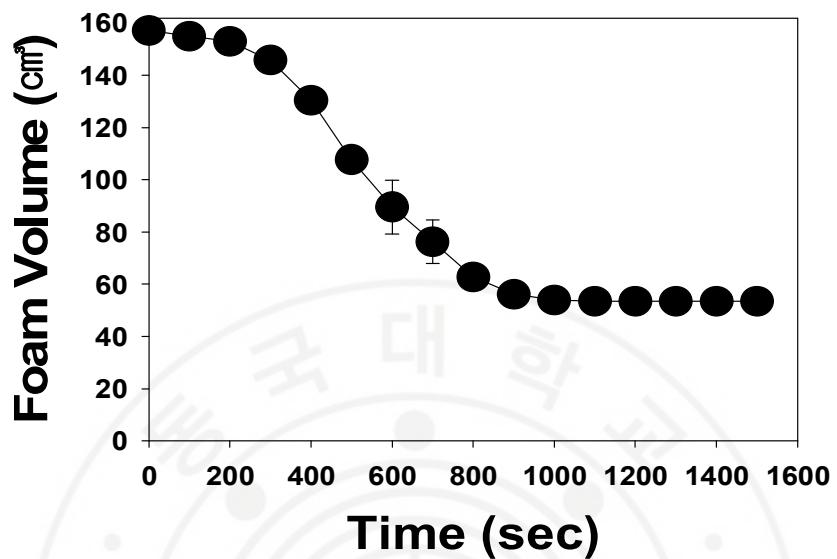
하였다. 먼저 아릴계 계면활성제의 경우 거품반감기는 (a) 1559.61 s, (b) 684.82 s, (c) 554.89 s로 EO부가 몰수가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 앞서 설명한 것과 마찬가지로 EO부가 몰수가 증가할수록 계면활성제의 분자당 면적 (σ)이 증가하여 느슨한 패킹을 하기 때문이며, 이는 비아릴계 계면활성제 3종(D, E, F)의 결과가 (d) 1066.64 s (e) 1088.42 s (f) 1358.0 s 인 것과 일치한다. 실리콘계 계면활성제의 거품반감기는 (g) 657.57 s (h) 1331.12 s (i) 1330.29 s로, EO부가 몰수가 가장 적은 G의 거품 안정성이 가장 낮은 결과를 보였는데, G의 경우 표면장력 감소율이 너무 크기 때문에 거품 막이 과도하게 얇아져 파괴된 것으로 보인다.



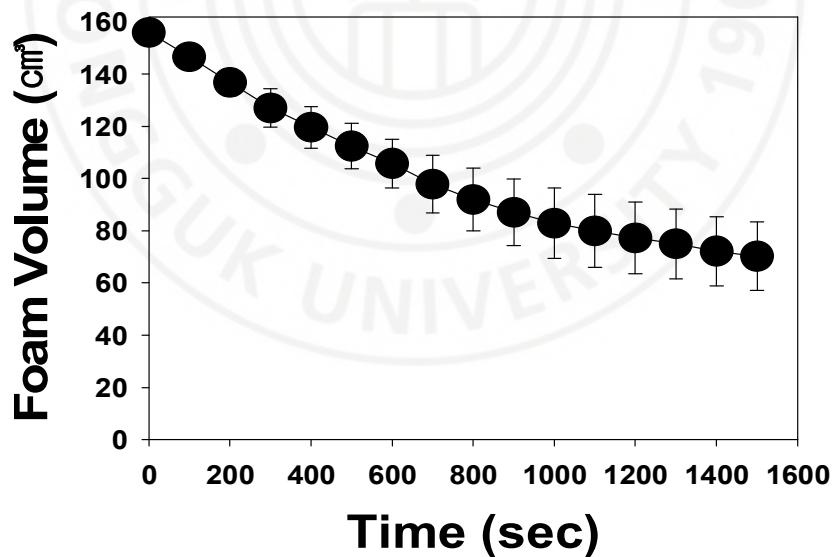
(a)



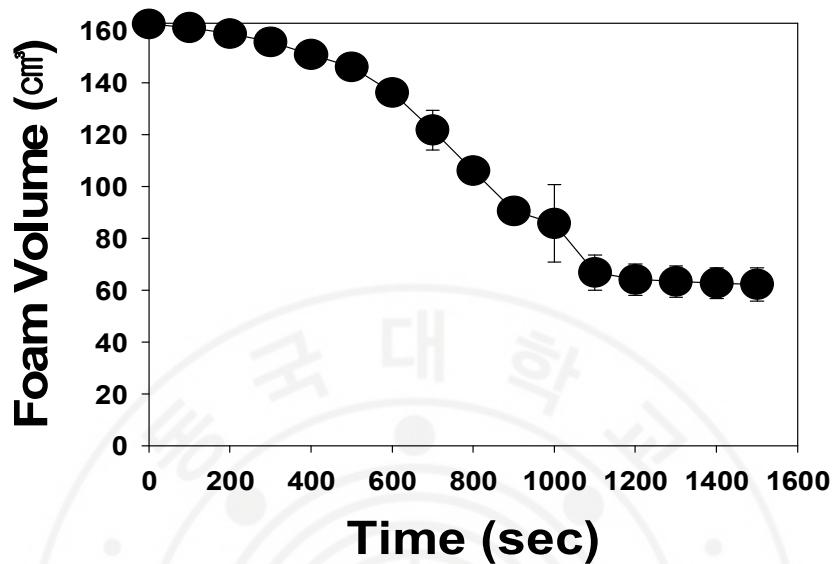
(b)



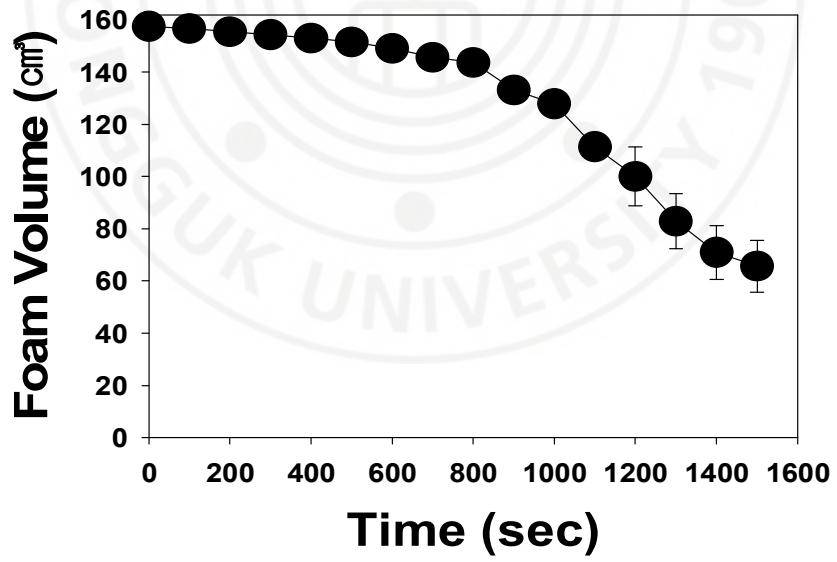
(c)



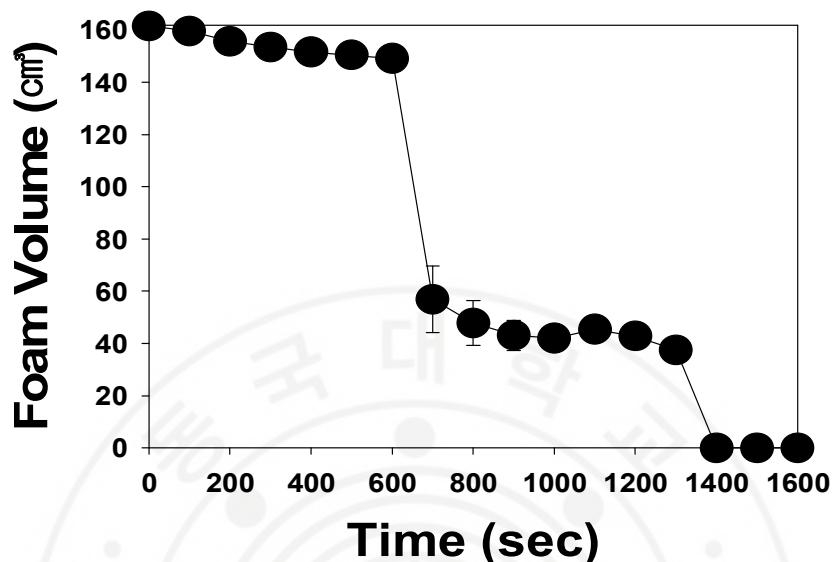
(d)



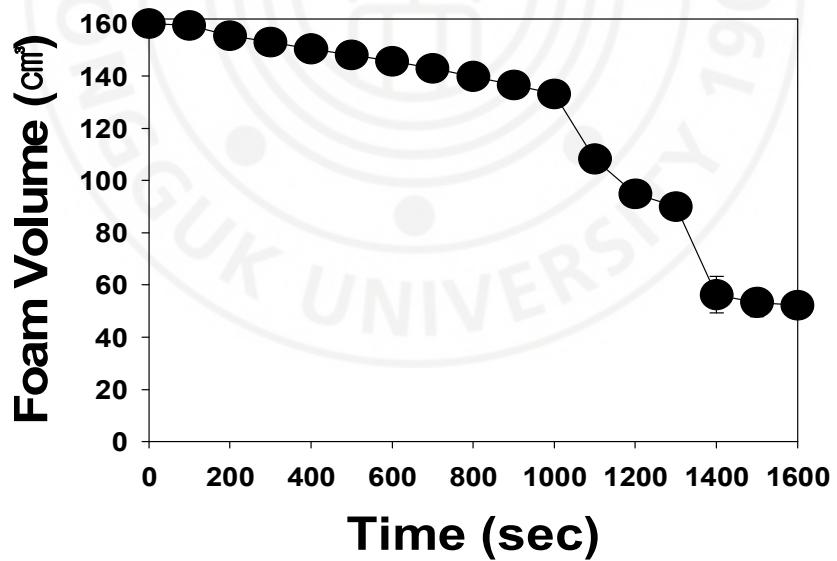
(e)



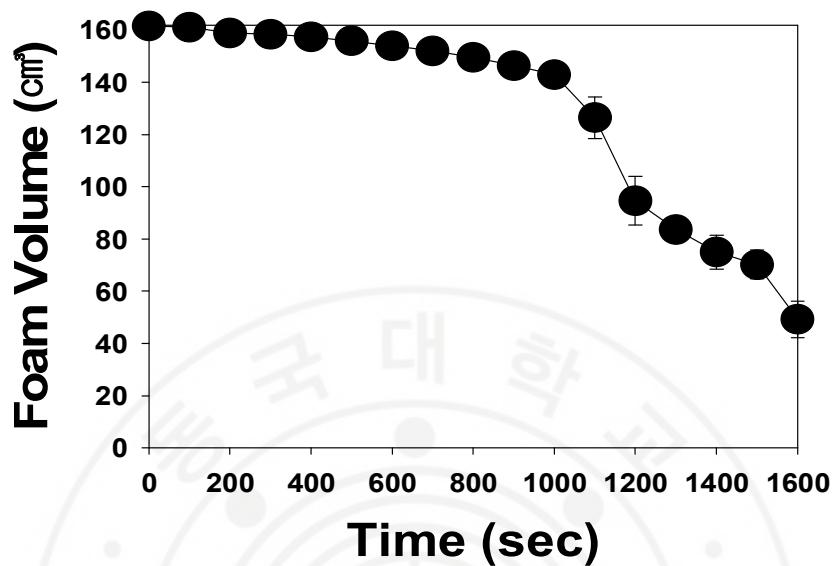
(f)



(g)



(h)



(i)

Figure 4.3. Foam stability of 1 wt% surfactant solutions using Foamscan at 25°C ; (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, (e) E, (f) F, (g) G (h) H, (i) I.

3. Emulsification Index, EI₂₄

계면활성제의 유화력 측정은 5 wt% 계면활성제 수용액과 n-hexadecane을 동일 부피로 섞어 와류믹서를 이용해 3 min간 혼합한 후 25°C에서 6 h, 24 h, 48 h, 72 h 동안 관찰하여 용액에 남아있는 애밀전의 길이를 측정함으로써 진행하였으며, 결과는 Table 4.2 및 4.3에 나타내었다. 먼저 NPE 계면활성제의 24 h 후의 유화지수는 55~61%로 나타났으며, 아릴계 계면활성제는 23~46%로 NPE에 비해 낮은 유화력을 보였다. 한편, 비아릴계 및 실리콘계 계면활성제의 24 h 후의 유화력은 53~58%로 NPE와 유사한 값을 보였다.

Table 4.2. Emulsification Index of NPE Surfactants

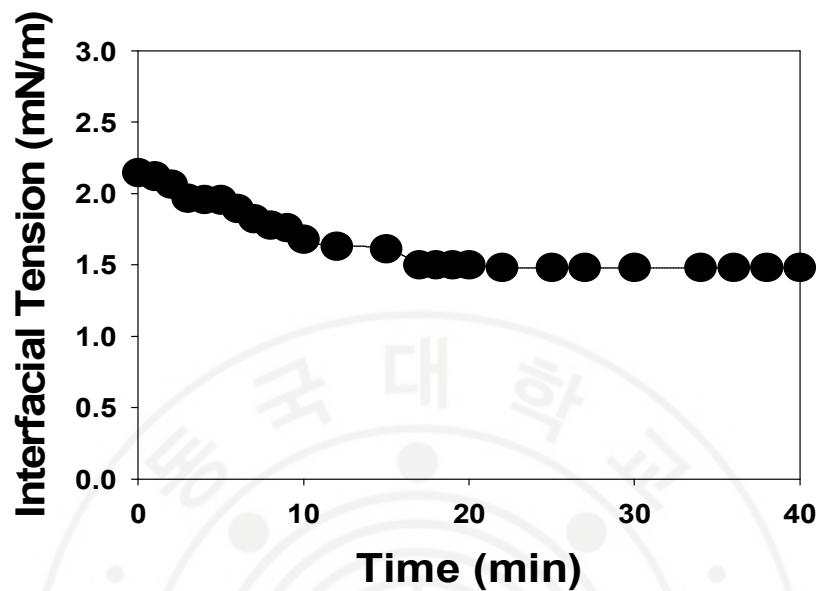
| Time (h) | Emulsification Index, EI (%) | | |
|----------|------------------------------|-------|-------|
| | NP8 | NP9 | NP10 |
| 1 h | 66.00 | 69.00 | 71.00 |
| 6 h | 58.00 | 67.00 | 61.00 |
| 24 h | 55.45 | 57.42 | 61.00 |
| 48 h | 55.45 | 57.42 | 60.75 |
| 72 h | 55.44 | 58.41 | 60.39 |

Table 4.3. Emulsification Index of Surfactants

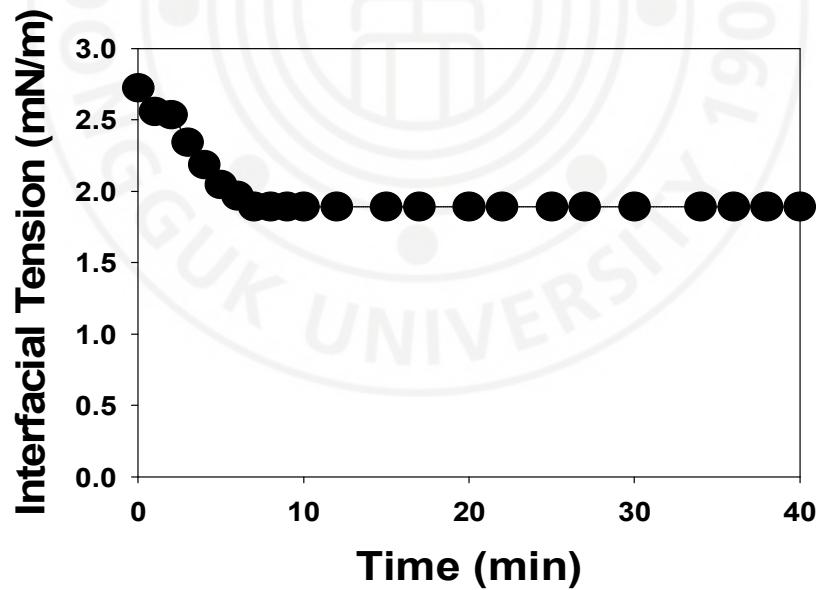
| Time (h) | Emulsification Index, EI (%) | | | | | | | | |
|----------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 아릴계 | | | 비아릴계 | | | 실리콘계 | | |
| | A | B | C | D | E | F | G | H | I |
| 1 h | 60.19 | 50.49 | 33.01 | 63.36 | 81.19 | 81.19 | 72.00 | 77.00 | 59.00 |
| 6 h | 57.28 | 49.51 | 33.98 | 56.43 | 64.36 | 64.36 | 56.00 | 62.00 | 55.00 |
| 24 h | 46.60 | 44.66 | 23.30 | 53.46 | 54.46 | 54.46 | 55.00 | 58.00 | 55.00 |
| 48 h | 45.63 | 42.72 | 23.30 | 21.81 | 18.49 | 12.87 | 54.00 | 57.00 | 55.00 |
| 72 h | 44.66 | 38.83 | 23.30 | 6.24 | 9.90 | 4.95 | 54.00 | 57.00 | 55.00 |

4. Dynamic Interfacial Tension

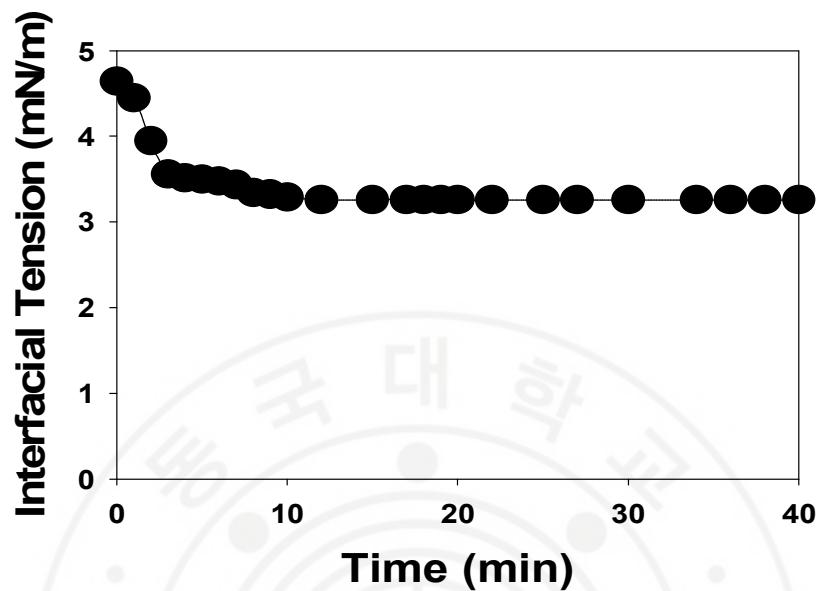
SDT를 통해 1 wt% 계면활성제 수용액과 n-decane사이의 시간에 따른 계면장력을 측정하였으며, Figure 4.4에 나타내었다. 아릴계 계면활성제 3종의 평형 계면장력은 각각 (a) 1.480 mN/m, (b) 1.892 mN/m, (c) 3.259 mN/m로 NPE에 비해 높은 값을 가지며, 아릴계 계면활성제 A의 경우 평형 계면장력 값에 도달하는 데 20 min 정도가 소요되었다. 비아릴계 계면활성제 3종의 평형 계면장력은 (d) 2.278 mN/m, (e) 0.326 mN/m, (f) 0.223 mN/m로 비아릴계 계면활성제 D의 경우 NPE 계면활성제에 비해 높은 계면장력을 가지지만, 나머지 두 계면활성제(E, F)는 NPE와 비슷한 계면장력을 가지며, 평형에 도달하는 시간도 10 min 내로 측정 되었다. 마지막으로 실리콘 계면활성제 3종의 계면장력은 (g) 0.152 mN/m, (h) 0.148 mN/m, (i) 0.822 mN/m로 측정되었으며, 특히 G와 H 두 계면활성제는 NPE 계면활성제에 비해 낮은 계면장력 값을 가지며, 평형에 도달하는 시간도 10 min이 채 소요되지 않았다.



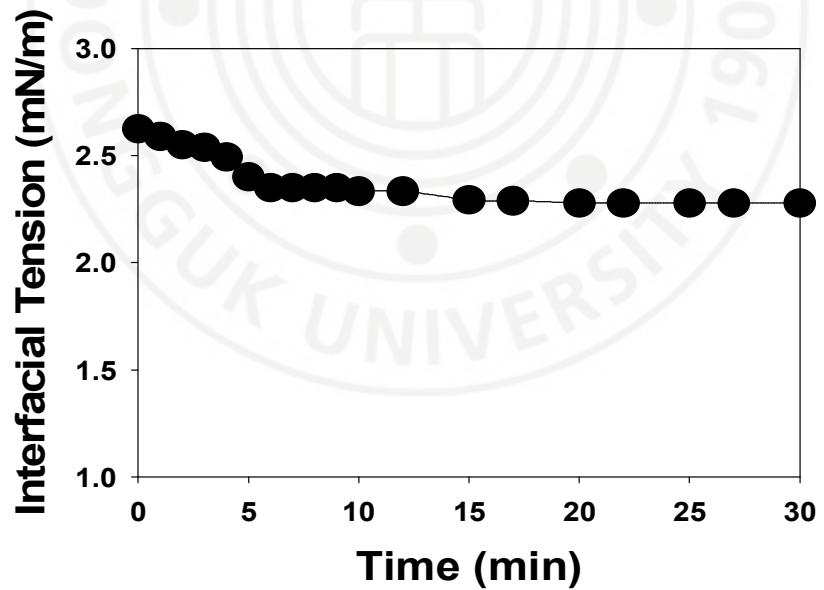
(a)



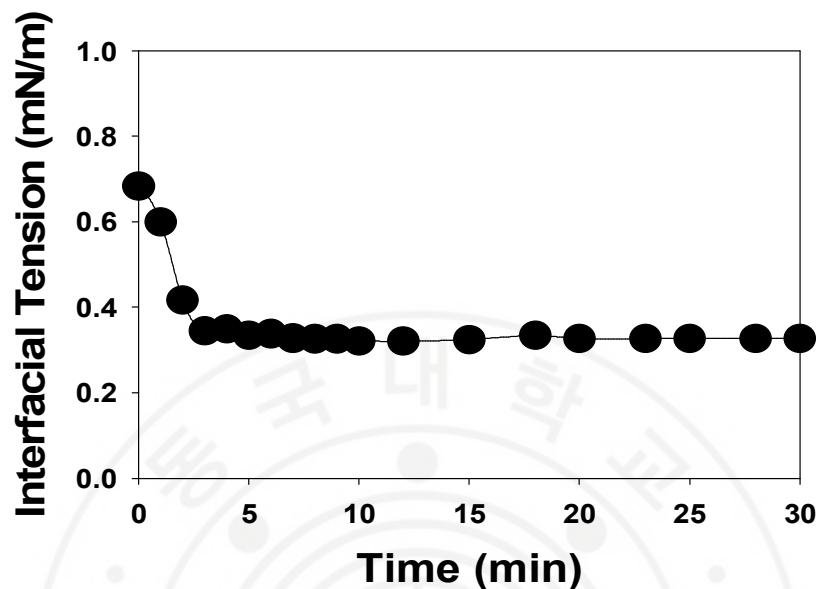
(b)



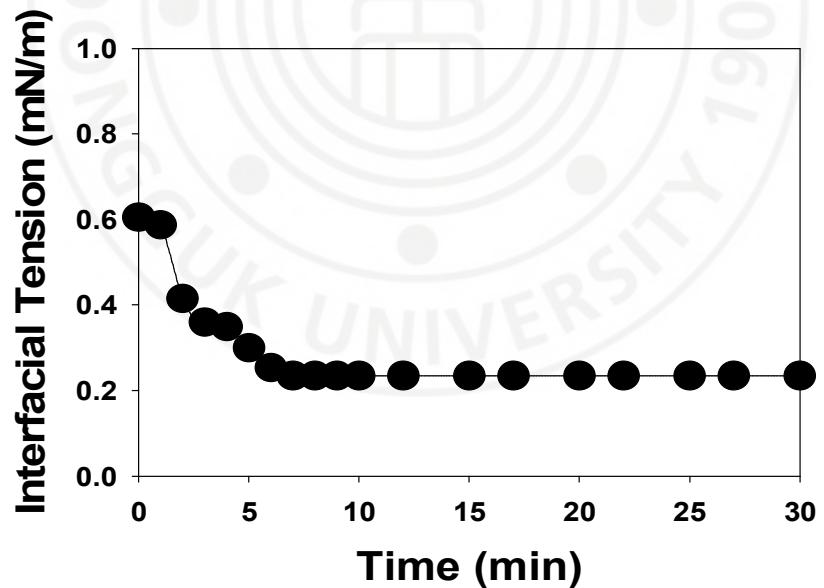
(c)



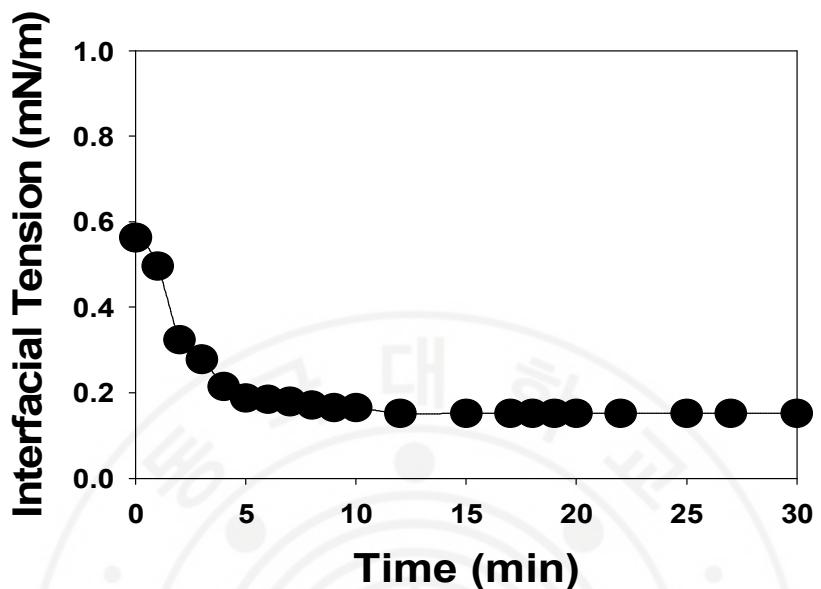
(d)



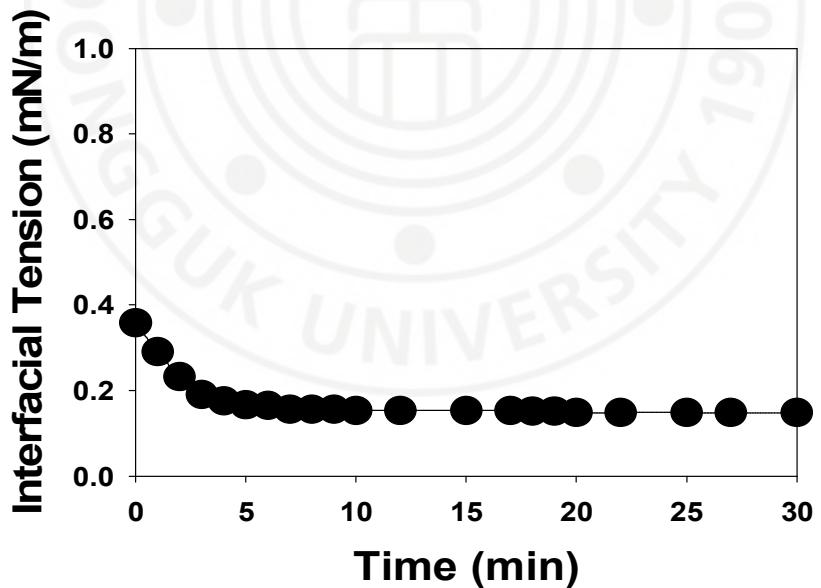
(e)



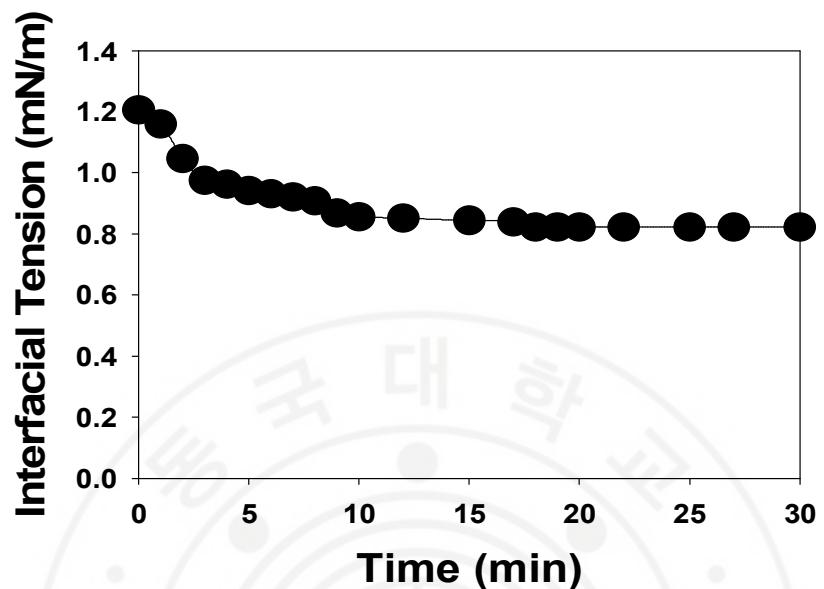
(f)



(g)



(h)



(i)

Figure 4.4. Dynamic interfacial tension of 1 wt% surfactant solutions using a SDT at 30°C ; (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, (e) E, (f) F, (g) G (h) H, (i) I.

5. Phase Equilibrium

계면활성제 수용액과 오일의 계면장력 값과 계면활성제, 물, 오일로 이루어진 3성분계의 상 거동은 큰 관련이 있다. Lower phase μE + excess oil 2상이 존재하는 영역 및 middle phase μE 과 excess oil, excess water 3상이 존재하는 영역에서는 시간이 지남에 따라 오일이 마이크로에멀젼에 가용화되며, 특히 3상 영역에서는 오일이 마이크로에멀젼에 빠른 속도로 가용화되기 때문에 가장 낮은 계면장력 값을 갖는다. 대조적으로 upper phase μE 과 excess water가 존재하는 2상 영역에서는 오일이 마이크로에멀젼에 가용화되는 것이 아니라 물과 계면활성제가 오일상으로 확산된다. 따라서 이때의 계면장력 값은 3상이나 2상에서의 계면장력 값보다 높은 값을 가지게 된다 [14,16,23,24].

본 연구에서는 NPE 대체 비이온 계면활성제 9종 중 계면장력 값이 NPE와 유사한 5종(E, F, G, H, I)의 계면활성제, 물, 오일 3성분 시스템의 상평형 실험을 진행하였으며, 5 wt% 계면활성제 수용액과 오일(n-decane, n-hexadecane)의 부피비를 1:1로 제조하여 와류믹서를 이용해 3 min간 혼합 후, $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 범위까지 조절이 가능한 항온조에 넣고 25°C , 30°C , 40°C , 50°C , 60°C 에서 실험을 수행하여 평형에 도달한 상태에서의 상의 수와 종류를 관찰하였다. 먼저 Table 4.4에 나타난 NPE의 상평형 결과, 모든 온도 조건에서 오일의 종류와 상관없이 O/W μE 혹은 lower phase μE + excess oil 2상 영역(2)이 존재하였다. Table 4.5의 NPE 대체 비이온 계면활성제 상평형 결과 중 비아릴계 계면활성제 E, F는 25°C ~ 40°C 까지는 오일 종류에 상관없이 2상 영역이 존재하며, F의 경우 50°C 에서 계면활성제, 물, n-decane과 3상이 존재함을 확인하였다. 60°C 에서는 오일의 종류에 상관없

이 E, F 모두 3상 영역이 나타났다. 이때 비아릴계 계면활성제 E, F에 소수성 보조계면활성제를 첨가하여 마이크로에멀젼을 제조하면 60°C보다 낮은 온도에서 3상 영역이 형성될 수 있다. 실리콘계 계면활성제 G, H의 경우 25°C~50°C에서 n-decane과 3상 영역이 존재하며, 60°C에서 n-decane 및 모든 온도에서 n-hexadecane과 2상 영역이 나타났다. 실리콘계 계면활성제 I는 모든 온도조건에서 오일의 종류와 상관없이 2상 영역이 나타났다. Figure 4.4. (g)~(i)에 나타난 실리콘계 계면활성제 G, H, I의 계면장력 값과 30°C에서 n-decane과 상평형 결과를 비교해 보면, 2상 영역이 나타난 계면활성제 I 보다 3상 영역이 나타난 G, H의 계면장력 값이 더 낮은 것을 확인 할 수 있다.

Table 4.4. Phase Equilibrium of NPE Surfactants

| | | 25°C | 30°C | 40°C | 50°C | 60°C |
|-------|--------------|------|------|------|------|------|
| NP-8 | n-decane | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | n-hexadecane | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| NP-9 | n-decane | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | n-hexadecane | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| NP-10 | n-decane | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | n-hexadecane | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

Table 4.5. Phase Equilibrium of Surfactants

| | | 25°C | 30°C | 40°C | 50°C | 60°C |
|---|--------------|------|------|------|------|------|
| E | n-decane | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| | n-hexadecane | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| F | n-decane | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| | n-hexadecane | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| G | n-decane | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| | n-hexadecane | 2 | 2 | 3 | 3 | 2 |
| H | n-decane | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| | n-hexadecane | 2 | 2 | 3 | 3 | 2 |
| I | n-decane | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | n-hexadecane | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

Table 4.6. Summary of Interfacial Properties of Surfactants

| | | CMC (mol/L) | Surface Tension (mN/m) | IFT (mN/m) | EL ₂₄ (%) | Contact Angle (°) | Foam Stability (sec) | Cloud point (°C) |
|------------------|---|-----------------------|------------------------------|---------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|------------------------|
| 아 릴 계 | A | 1.19x10 ⁻⁴ | 38.95 | 1.480 | 46.60 | 38.0 | 1559.61 | <10 |
| | B | 1.94x10 ⁻⁴ | 40.06 | 1.892 | 44.66 | 32.2 | 684.82 | 78 |
| | C | 6.65x10 ⁻⁴ | 43.91 | 3.259 | 23.30 | 28.4 | 554.89 | 95 |
| 비 아 릴 계 | D | 9.07x10 ⁻³ | 33.76 | 2.278 | 53.46 | 35.1 | 1066.64 | 85 |
| | E | 9.50x10 ⁻⁴ | 24.75 | 0.326 | 54.46 | 36.0 | 1088.42 | 42 |
| | F | 1.21x10 ⁻⁵ | 28.52 | 0.223 | 54.46 | 45.4 | 1358.0 | <13 |
| 실 리 콘 계 | G | 1.41x10 ⁻⁴ | 20.19 | 0.152 | 55.00 | 11.5 | 657.57 | <4 |
| | H | 1.46x10 ⁻⁴ | 20.62 | 0.148 | 58.00 | 11.1 | 1331.12 | 40 |
| | I | 2.17x10 ⁻⁴ | 21.58 | 0.822 | 55.00 | 8.4 | 1330.29 | 66 |

NPE 대체 비이온 계면활성제 9종의 계면물성 결과를 Table 4.6에 나타내었다. 접촉각은 액체에 의한 고체 표면의 젖음성(wettability)를 평가하는 척도로 사용되며[25, 26], 친수성 표면인 slide glass와 1 wt% 계면활성제 수용액의 접촉각을 측정한 결과 아릴계, 비아릴계, 실리콘계 계면활성제 모두 EO 부가 몰수가 증가할수록 접촉각이 감소하였으며, 이는 표면장력 값이 감소하는 경향과도 일치하였다.

제2절 계면활성제의 세정력 Test

NPE 대체 비이온 계면활성제의 세정력을 알아보기 위해 한국의류시험연구원(KATRI)에서 세정력 실험을 진행하였다. NPE 대체 비이온 계면활성제 9종 중 표면장력 및 계면장력이 낮은 비아릴계 계면활성제 3종 (D, E, F)과 실리콘계 계면활성제 H를 후보물질로 선정하였으며, NPE 계면활성제로는 EO가 10 mole 부가된 NP10을 사용하였고, 실제 세정제로 사용되는 비이온 계면활성제인 PLA (polyoxyethylene lauryl ether)와 음이온 계면활성제인 LAS (linear alkylbenzene sulphonic acid)의 세정력 실험을 함께 진행하여 결과 값을 비교하였다. 실험 방법은 KS M 2709:2006 8.1에 따라 진행하였으며, 실험결과를 Table 4.7에 나타내었다. Table 4.7에 나타난 것처럼 NPE 대체 비이온 계면활성제의 세정력은 8.0~66.5%로 다양하게 나타났다. 그 중 실리콘계 계면활성제 H는 37.4%로 LAS와 유사한 세정력을 보였으며, 비아릴계 계면활성제 E는 66.5%로 64.5%인 NP10보다도 우수한 세정력을 보였다.

Table 4.7. Detergency of Surfactants

| | NP10 | LAS | PLA | D | E | F | H |
|---------|------|------|------|-----|------|------|------|
| 세정력 (%) | 64.5 | 37.5 | 44.4 | 8.0 | 66.5 | 24.8 | 37.4 |

제5장 결 론

본 연구에서는 우수한 물성을 가졌으나 낮은 생분해성, 높은 독성 및 성호르몬 유사구조를 가진 노닐페놀 에톡실레이트 계면활성제를 대체할 비이온 계면활성제 9종의 계면물성 및 세정력을 측정하였다. 합성된 계면활성제의 CMC는 아릴계 계면활성제 1.19×10^{-4} mol/L, 1.94×10^{-4} mol/L, 6.65×10^{-4} mol/L, 비아릴계 계면활성제 9.07×10^{-3} mol/L, 9.50×10^{-4} mol/L, 1.21×10^{-5} mol/L, 실리콘계 계면활성제 1.41×10^{-4} mol/L, 1.46×10^{-4} mol/L, 2.17×10^{-4} mol/L로 기존 NPE 계면활성제의 CMC와 유사하거나 조금 높은 값을 나타냈으며, CMC에서의 표면장력은 아릴계 계면활성제는 38.95 mN/m, 40.06 mN/m, 43.91 mN/m로 NPE보다 높은 값을, 비아릴계 계면활성제는 33.76 mN/m, 24.75 mN/m, 28.52 mN/m로 NPE와 유사한 값을, 실리콘계 계면활성제는 20.19 mN/m, 20.62 mN/m, 21.58 mN/m로 NPE보다 낮은 값을 측정되었다. 계면활성제의 거품반감기는 $500 \sim 1500$ s로 NPE와 유사하거나 더 높은 거품 안정성을 가지며, n-hexadecane과의 24 h 후의 유화력은 $23.30\% \sim 58.00\%$ 로 다양하게 나타났으며, 아릴계 계면활성제에 비해 비아릴계 및 실리콘계 계면활성제의 유화력이 좀 더 높게 측정되었다. n-decane과 계면활성제 수용액의 시간에 따른 계면장력 측정 결과로 보아 비아릴계 계면활성제 2종 및 실리콘계 계면활성제 3종의 평형 계면장력 값이 $0.152 \sim 0.822$ mN/m로 $0.239 \sim 0.439$ mN/m인 NPE와 유사한 값을 가지며, 이들의 계면활성제, 물, 오일 3성분 시스템의 상평형 실험결과 다양한 온도에서 2상 영역 및 3상 영역으로 존재함을 확인하였다.

한편, NPE 대체 비이온 계면활성제의 세정력 실험을 진행한 결과, 세

정력은 8.0~66.5%로 비아릴계 계면활성제E와 실리콘계 계면활성제 H의 세정력이 실제 세정제로 사용되는 PLA, LAS 계면활성제와 유사하거나 더 높은 세정력을 나타냈으며, 특히 비아릴계 계면활성제 E의 세정력은 66.5%로 64.5%인 NP10보다도 우수한 세정력을 보였다. 따라서 본 연구에서 소개된 NPE 대체 계면활성제 9종 중 비아릴계 계면활성제 E와 실리콘 계면활성제 H는 NPE를 대체할 만한 계면활성제라고 판단할 수 있으며, 특히 E는 NPE 대체 세정제로 적용할 수 있다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. 이수민, “식물성 오일계 생체 계면활성제의 물질 특성 및 환경 독성에 관한 연구”, 동국대학교 석사 학위 논문, 2017.
2. H.K Lim, S. Lee, D.H Mo, J.C Lim, “Effect of cosurfactant on microemulsion phase behavior in NP7 surfactant system”, *Appl. Chem. Eng.*, Vol 22(4), 2011.
3. A. Goel, M.B. Müller, M. Sharma, F.H. Frimmel, “Biodegradation of nonylphenol ethoxylate surfactants in biofilm reactors”, *Acta hydrochim. hydrobiol.*, Vol 31(2), 2003.
4. A. Soares, B. Guiyesse, B. Jefferson, E. Cartmell, J.N. Lester, “Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters”, *Environ. Int.*, Vol 34, 2008.
5. G.G. Ying, B. Williams, R. Kookana, “Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates—a review”, *Environ. Int.*, Vol 28, 2002.
6. J. Lu, Q. Jin, Y. He, J. Wu, “Biodegradation of nonylphenol polyethoxylates under Fe(III)-reducing conditions”, *Chemosphere*, Vol 69, 2007.
7. J. Hoponick, “Nonylphenol ethoxylates : A safer alternative exists to this toxic cleaning agent”, *Sierra*, 2005.
8. 모다희, “Amineoxide 양쪽성 계면활성제 첨가가 리포좀 특성에 미치는 영향에 관한 연구”, 동국대학교 석사 학위 논문, 2013.

9. H. Ju, Y. Jiang, T. Geng, Y. Wang, C. Zhang, "Equilibrium and dynamic surface tension of quaternary ammonium salts with different hydrocarbon chain length of counterions", *J. Mol. Liq.*, Vol 225, 2017.
10. X. Liu, Y. Zhao, Q. Li, T. Jiao, J. Niu, "Surface and interfacial tension of nonylphenol polyethylene oxides sulfonate", *J. Mol. Liq.*, Vol 216, 2016.
11. D.N. Yea, S.H. Jo, J.C. Lim, "Synthesis of amino acid-based anionic surfactants from coconut oil and characterization of interfacial properties", *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 29, 2018.
12. D.N. Yea, S.M. Lee, S.H. Jo, H.P. Yu, J.C. Lim, "Preparation of environmentally friendly amino acid-based anionic surfactants and characterization of their interfacial properties for detergent products formulation", *J. Surfact. Deterg.*, Vol 21, 2018.
13. J. Eastoe, J.S. Dalton, "Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air|water interface", *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol 85, 2000.
14. 고현길, "비이온 계면활성제/물/오일의 3성분계 시스템의 상평형 및 세정력에 관한 연구", 동국대학교 석사 학위 논문, 1999.
15. M.K. Sharma, D.O. Shah, "Introduction to macro- and microemulsions", Shah; *Macro- and Microemulsions, ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, 1985.
16. H.K. Lim, S. Lee, D.H. Mo, J.C. Lim, "Effect of cosurfactant on phase equilibrium and dynamic behavior in ternary systems containing nonylphenol ethoxylate surfactant system, water and

- hydrocarbon oil”, *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol 50(6), 2012.
17. C.A. Miller, P. Neogi, “Interfacial phenomena : equilibrium and dynamic effects”, *Surfactant Sci. Ser.*, Marcel Dekker, New York, 17, 150, 1985.
18. Z. Jin, J. Zhang, X. Yang, Y. Zhou, “Synthesis of alkyl monoglucoside citric monoester and properties of its sodium salt”, *J. Surfact. Deterg.*, Vol 19, 2016.
19. Y. Bao, J. Guo, J. Ma, P. Liu, Q. Kang, J. Zhang, “Cationic silicon-based gemini surfactants: Effect of hydrophobic chains on surface activity, physic-chemical properties and aggregation behaviors ”, *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol 53, 2017
20. L.H. Lin, C.C. Wang, K.M. Chen, P.C. Lin, “Synthesis and physicochemical properties of silicon-basedgemini surfactants”, *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.*, Vol 436, 2013.
21. J.C. Lim, “Effect of formation of calcium soap or calcium carbonate on Foam stability in aqueous surfactant systems”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol 15(8), 2004.
22. D.T. Nguyen, “Fundamental surfactant properties of foamers for increasing gas production”, *Pet. Sci. Technol.*, Vol 27, 2009.
23. M.J. Bea, D.W. Kim, S.Y. Cho, J.C. Lim, “Effect of cosurfactant on solubilization of hydrocarbon oils by Pluronic L64 nonionic surfactant solution”, *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol 52(2), 2014.
24. J.C. Lim, “Solubilization of hydrocarbon oils by C12E8 nonioinc surfactant solution”, *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol 45(3), 2007.

25. M.J. Bae, J.C. Lim, Synthesis and characterization of interfacial properties of sorbitan laurate surfactant, *J. Kor. Chem. Eng. Res.*, Vol 47, 2009.
26. P. Mukerjee, "The nature of the association equilibria and hydrophobic bonding in aqueous solutions of association colloids", *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol 1, 1967.



ABSTRACT

Study on Interfacial Properties of Environmentally Friendly Non-ionic Surfactants to Replace Nonylphenol Ethoxylate Surfactants

Yea, Da Nan

Department of Chemical Engineering
Graduate School of Dongguk University

Nonylphenol ethoxylates (NPEs), a representative non-ionic surfactants, have been used in various fields such as industrial, emulsion and coating, washing, detergent and metal cleaning due to its excellent physical properties. However, since it is adversely affected by low biodegradability, high toxicity and aquatic environment, the use thereof is limited. In this study, the basic interfacial properties such as critical micelle concentration (CMC), surface tension, interfacial tension, foam properties and contact angle of 9 kinds of aryl type, non-aryl type and silicone type surfactant to replace NPEs. Phase equilibrium, emulsifying force and washing test were performed.

The CMC values of nonionic surfactants to replace NPEs were

about 10^{-4} mol/L, which were within the average range of the conventional nonionic surfactants. The surface tension in CMC was 20.19 mN/m to 43.91 mN/m. The surfactants have a foam half-life of 500~1500 s, similar to or higher foam stability than NPEs, and have emulsification index of 23.30%~58.00% after 24 hr with n-hexadecane, the emulsification power of the non-aryl and silicone surfactants was higher than that of the aryl surfactants. Meanwhile, as a result of washing test of surfactants, the detergency of non-aryl surfactant E and silicone surfactant H showed similar or higher detergency than the PLA or LAS surfactant used as the actual cleaner. In particular, detergency of surfactant E is 66.5%, which is better than NP10 of 64.5%. Therefore, it can be concluded that non-aryl surfactant E and silicon surfactant H can be applied as an cleaning agent to replace NPE surfactants.